石狩川水系における農薬の多成分同時分析と その季節変動

近藤 秀治, 福山 龍次, 劉 愛民*

北海道環境科学研究センター (〒060-0819 札幌市北区北19条西12丁目)

*帯広畜産大学 (〒080-8555 帯広市稲田町)

[平成13年 1 月12日受理]

Simultaneous Determination of Pesticides and their Seasonal Variation in Ishikari River Basin

Hideharu KONDOH, Ryuji FUKUYAMA and Ai-Min LIU*

Hokkaido Institute of Environmental Science
(N19W12, Kita, Sapporo 060-0819)

*Obihiro University of Agriculture and Veterinary Medicine
(Inadacho, Obihiro 080-8555)

[Received January 12, 2001]

Summary

Distribution and seasonal variation of 81 compounds (pesticides and transformation products) in approximately 200 water samples of Ishikari river were monitored during two years (1998. 4~2000. 3) at two sampling sites. In this monitoring, 20 herbicides, 12 fungicides, 13 insecticides and 3 transformation products were detected from the river at $0.001 \mu\text{g}/\ell \sim 0.821 \mu\text{g}/\ell$ in median. The total pesticides concentrations in all river water samples increased during and after their application. There was a distinct seasonal peak in herbicide concentrations during June and July, while those fungicide and insecticide concentrations during July and August.

The load of a compound is the mass of that compound transported in a stream during a specified period. The load can be estimated as the product of the concentration of the compound and the flow volume of the river measured at the Ishikariohashi Bridge and Karikiohashi Bridge.

The total annual loads of pesticides in Ishikari river streams was estimated as 4.53 tons.

Key words: pesticide, Ishikari river basin, seasonal variation, pesticide distribution, annual loads

1. はじめに

日本における農薬の単位耕地面積あたりの使用量は国際的にも突出して大きいと言われている¹⁾。残留農薬に

よる人や生態系についてのリスクアセスメントを行うためには、実際の調査に基づいた農薬暴露量データの収集と解析が不可欠である。

国内において一般環境水中の農薬の法規制としては、

たとえば、環境基準、要監視項目として16物質が常時監視されている。しかし、農業有効成分登録数は454物質もあり²⁾、しかも新規農業が毎年開発されてくる状況では、法で規制されている農業と現状で使用されている農業とは一致しない可能性がある。

したがって、日本有数の大河川である石狩川流域を対象に、環境中に放出されている農業の現況を把握するため研究を行ったこの流域での農業使用量は、農業流通ルートの一部となっている農業協同組合（JA）の農業販売量調査結果を用いた。そして農業の流出実態の把握を試みた。

農業は環境に対して開放系で用いられ、特に水田農業は湛水状態で用いられることが多い。水田は直接、環境水とリンクしているため、環境水中³⁻⁵⁾での農業検出例は多い。

国外では、米国地質調査所の大規模な水環境中の残留農業調査があり^{6,7)}、濃度レベル、流出負荷量、流出率や毒性評価など広範囲な領域にわたり調査が行われている。

石狩川水系での農業濃度調査はいくつか行われている⁸⁾が、多種類の農業についての残留濃度や流出負荷量に関する報告例はない。

我々は、先に、石狩川流域で流通量の多い農業88物質についての水環境中での多成分同時一斉分析法を開発した⁹⁾。本研究ではこの多成分同時一斉分析法を用いて、1998年4月から2000年3月までの2年間、石狩川水系で実態調査を行い¹⁰⁾、残留農業分布やその季節変動および流出負荷量について得られた知見を報告する。

2. 調査方法

2. 1 調査地点および調査時期

調査対象とした石狩川は、大雪山系に端を発し、北海道の水田地帯である上川、空知、石狩地方を流域として、日本海に注いでいる。また、同じく石狩川支流の千歳川は、支笏湖西部に端を発し、水田地帯である空知、石狩地方を流下して、江別市内で石狩川に合流している。調査地点は、石狩川最下流の石狩河口橋と石狩川支流の千歳川最下流の東光橋である。河川流量観測地点は、石狩川については、今回の農業分析地点の石狩河口橋より約15km上流の石狩大橋である。また、途中で合流する札幌市内を流れる豊平川については、豊平川最下流の雁来大橋である。採水地点と流量観測地点を Fig. 1 に示す。

調査時期は、1998年4月から2000年3月までの2年間であり、採水頻度は、作物生育期間で農業散布される時期には1週間に2回、それ以外は、ほぼ1週間間隔である。

Fig. 1 Map of the sampling locations

- A: Ishikarikako Bridge
- B: Ishikariohashi Bridge
- C: Toko Bridge
- D: Karikiohashi Bridge

2. 2 試薬および水試料分析方法

農業標準品は林純薬工業製の標準試薬を用い、内部標準物質はPAHのd体(CIL)を使用した。溶媒は関東化学製の残留農業試験用を用いた。固相抽出材はSDB-XD (3M)、ガラス繊維ろ紙はWhatmann GF/C、ろ過助材のガラス微粒子はFA400 (3M)、フロリジルカートリッジはSep-pak Florisil plus (waters)を用いた。GC/MS測定条件をTable 1に、測定対象物質の一覧をTable 2に示す。

農業の一斉分析は、著者らの方法^{9,12)}を用いて行った。すなわち、サンプル採取後、直ちに実験室に持ち帰り、試料1ℓをディスク型固相抽出材の上に、ガラス繊維ろ紙とろ過助材のガラス微粒子20gを順次重ねたものに、減圧下通水した。これを44mlバイアルびんに移し、アセトン10mlにて超音波抽出し、ヘキサン40mlを加え、分液ロートにて析出した水分を分離後、溶媒を濃縮し、フロリジルカラムクリーンアップを行った。フロリジルカラムクリーンアップはヘキサン10mlで洗浄後、30%アセトン／ヘキサン10mlで溶出した。これを遠心エバポレーターと窒素ガスバージを用いて乾固直前にまで濃縮し、内部標準物質混合溶液を0.2ml加えGC/MSの試料とした。この分析法の目的は、多種類の農業をできるだけ低濃度まで一斉分析することなので、必ずしもすべての物質について最適ではない。また、河川水をこの程度までに濃縮し、そのままGC/MSへ注入すれば分離キャピラリーカラムはすぐにハングアップし

Table 1 GC/MS operation conditions

Column : DB-1 (J&W), 0.25 mm i.d. x 15m x 0.25 μ m
Column oven temperature : 40°C (2 min) $\rightarrow$ 30°C/min $\rightarrow$ 170°C $\rightarrow$ 1.5°C/min $\rightarrow$ 180°C $\rightarrow$ 40°C/min $\rightarrow$ 280°C (3 min)
Carrier gas : He, constant flow at 1.63 ml/min
Injection mode : splitless (purge on time 2 min)
Injection temperature : 240 °C
Ion source temperature : 230 °C
Interface temperature : 260 °C
Ionization current : 400 μ A
Ionization energy : 70 eV
Photomultiplier voltage : 800 V
Scan mass range : m/z 50-420
Scan speed : 400 msec/scan

てしまうので、フロリジルカラムによるクリーンアップを分析工程に加えた。フロリジルカラムで回収できなかったジメトエート、ペンシクロン、チオメトン、フェンチオン、ジスルフォトン、2,6-ジクロロベンズアミド、メチルダ임ロンの7化合物を除いた81化合物を調査対象とした。実際の河川水に0.25~0.5 μ g/lの濃度になるように添加した4回の繰り返しの平均回収率と変動係数を Table 2に示す。また河川水中から検出された農薬の濃度はこれらの回収率で補正を行わなかった。

また、各農薬の検出限界 (MDL)¹¹⁾は、対象農薬のマスキングマトグラム上でS/Nが3~10程度の低濃度標準物質を、GC/MSへ6回繰り返し注入した際の標準偏差より求めた装置検出限界 (IDL)をもとに、実際の水サンプル濃縮率より計算した。その結果、分析対象農薬の95%以上が10 ng/l以下であった。GC/MSでの分析は、マスキングマトグラム法により常時MSスペクトルを確認しながら内部標準法で定量した。農薬混合物のGCでの分離の最適化とPTRIの計算は、Pro ez GC¹²⁾ (Restek)で行った。

2. 3 河川流量調査

Fig. 1に示すように、石狩川の石狩大橋での流量¹³⁾と、途中で合流する豊平川の雁来大橋での流量¹⁴⁾の合計を石狩河口橋での流量とした。各大橋での平成10年度の時刻流量をもとに日流量を算出し、これと平成10年度の石狩河口橋での濃度データの積を日毎に算出してその総和を求め、各農薬の流出負荷量とした。なお、千歳川 (東光橋) では河川流量データが得られず、各農薬の流出量は割愛した。

3. 結果と考察

3. 1 農薬の販売量調査

環境中の農薬残留調査を実施する場合、その地域で使われている農薬の種類、量を正確に把握することが重要である。そのためには、個々の農家での聴き取り調査により農薬使用実態を調査するのが最適であるが、調査地域が広範囲の場合は不可能である。そのため、対象水域の農協での農薬流通量を農薬使用状況とした。

石狩川支流の千歳川については、流域の長沼農協、南幌農協から得た平成8年度の農薬製剤販売量調査結果から、成分割合を乗じて有効成分量を算出した。なお乳剤、液剤は比重を1とみなした。結果を Table 3に示す。この農協の販売量調査の除草剤、殺菌剤、殺虫剤の各上位30位から、GC/MSで分析可能な調査対象農薬を選定した。

石狩川については、流域面積が広大であり、地域により気象条件や対象作物が異なることから、各地域における個々の農協からの聴き取り調査を基に対象農薬を選定すべきである。しかしながら実行上は難しく、ここでは、上述の千歳川流域での選定結果を調査対象とした。

なお、1997年版農薬要覧から計算した各県別農薬原体総販売量調査¹⁵⁾では北海道は数量的には第一位となっているが、単位耕地面積当たりの農薬原体総販売量では、水田面積割合が多いため、全国的には低い部類に属している。2農協での平成8年度の総有効成分販売量は、約66 tonであり、今回のGC/MS法での一斉分析では、量的には殺虫剤で80%、除草剤で48%、殺菌剤で43%がモニター可能であった。

3. 2 除草剤、殺菌剤、殺虫剤の分布状況

石狩河口橋では、2年間の調査中、検出限界値 (MDL)

Table 2 Target compounds and their PTRI, method detection limit, water solubility, recovery test and annual loads of pesticides in Ishikari river streams

NO	Pesticide	USE	PTRI	MDL (ng/l)	Water solubility (mg/l)	Recovery (%)	c.v. (n=4)	Loads (kg) (1998.4-1999.3)
1	alachlor	HB	1857	0.6	242	45	10	-
2	alpha-chlorfenvinphos	IN	2003	0.8	145	67	15	-
3	ametryn	HB	1849	0.7	185	67	12	-
4	atrazine	HB	1697	0.2	33	82	18	9.65
5	benfluralin	HB	1660	0.2	0.1	58	21	-
6	benfuresate	HB	1804	0.2	190	83	7	476.52
7	bensulde	HB	2654	17	25	110	17	-
8	bifenox	HB	2402	2.6	0.35	108	21	-
9	bromobutide	HB	1834	0.2	3.54	59	7	79.89
10	bromobutide-debromo	Met	1657	0.1	3.54	77	15	0.24
11	buprofezin	IN	2137	0.3	0.9	75	17	-
12	butachlor	HB	2080	0.6	23	69	11	-
13	butamifos	HB	2076	1.4	5.1	81	19	-
14	captan	FN	1933	3.8	3.3	96	7	133.45
15	carbaryl	IN	1828	6.8	120	70	6	13.94
16	carbofuran	IN	1676	0.7	700	36	12	7.14
17	carbosulfuran	IN	2396	5.4	0.3	73	10	-
18	chlomethoxynil	HB	2290	3.5	0.3	108	22	-
19	chlornitrofen	HB	2227	1.3	0.25	93	17	-
20	chlorobenzilate	IN	2181	0.1	13	80	14	0.69
21	chloroneb	FN	1468	0.1	8	60	21	0.71
22	chlorothalonil	FN	1839	12	0.9	67	12	31.60
23	chlorpyrifos	IN	1923	0.3	2	54	10	-
24	cimethylin	HB	1879	0.3	63	92	8	-
25	cyhalofop-butyl	HB	2500	3.8	0.7	80	21	-
26	daimuron	HB	2264	5.3	1.7	82	21	999.30
27	diazinon	IN	1760	0.2	40	47	10	8.16
28	dichlobenil	HB	1293	0.1	25	55	23	25.59
29	dichlofenthion	IN	1828	0.3	0.25	61	10	0.15
30	dichlorvos	IN	1214	4	10000	33	16	3.22
31	dimepiperate	HB	1994	0.5	20	91	12	6.02
32	dimethametryn	HB	1993	0.4	50	81	10	25.45
33	echlomezol	FN	1448	0.3	50	55	21	-
34	edifenphos	FN	2236	1.5	56	81	15	42.83
35	EPN	IN	2366	1.2	0.003	86	22	0.64
36	esprocarb	HB	1906	0.7	4.9	32	12	113.25
37	ethofenprox	IN	2825	0.2	1	70	18	1.07
38	fenitrothion	IN	1882	2.0	21	67	10	137.58
39	fenobucarb	IN	1567	0.2	660	69	14	231.88
40	ferimzone	FN	2015	6.6	162	70	23	511.35
41	flutolanil	FN	2086	0.3	9.6	55	11	-
42	fthalide	FN	1921	1.1	2.49	77	11	109.83
43	iprobefos	FN	1796	3.7	430	92	8	-
44	iprodione	FN	2361	1.2	13	73	17	5.95

Table 2 Target compounds and their PTRI, method detection limit, water solubility, recovery test and annual loads of pesticides in Ishikari river streams (continued)

NO	Pesticide	USE	PTRI	MDL (ng/l)	Water solubility (mg/l)	Recovery (%)	c.v. (n=4)	Loads (kg) (1998.4-1999.3)
45	isofenphos	IN	2010	7.4	18	56	14	-
46	isoprothiolane	IN	2055	2.5	48	94	10	268.85
47	isoxathion	IN	2156	3.2	1.9	104	20	-
48	linuron	HB	1894	6.5	75	66	20	-
49	malathion	IN	1913	0.7	145	43	3	-
50	mefenacet	HB	2473	7.2	4	96	20	171.85
51	mepronil	FN	2189	0.1	12.7	67	13	61.67
52	methidathion	IN	2016	1.4	240	56	10	-
53	mollinate	HB	1500	0.2	800	51	18	222.62
54	mpp sulfone	Met	2170	6.5		105	8	22.85
55	mpp sulfoxide	Met	2162	6.2		85	19	156.28
56	napropamide	HB	2073	2.3	73	56	14	-
57	oxadiazon	HB	2154	0.1	0.7	60	7	-
58	pendimethalin	HB	1969	1.4	0.5	72	11	-
59	phenthoate	IN	2009	4.8	11	48	10	48.12
60	phosalone	IN	2411	0.1	3	80	20	-
61	piperophos	HB	2379	1.9	25	112	20	18.99
62	prethlchlor	HB	2094	1.0	50	62	7	422.47
63	probenazole	FN	1864	1.7	150	75	8	9.50
64	propiconazole-1	FN	2239	24	110	109	16	-
65	propiconazole-2	FN	2276	4.1	110	108	20	-
66	propoxur	IN	1563	0.1	1750	42	9	52.92
67	propyzamide	HB	1746	0.1	15	88	14	-
68	pyrazoxyfen	HB	2925	15	900	110	10	-
69	pyributicarb	HB	2366	0.1	0.32	46	17	22.71
70	pyridaphenthion	IN	2352	18	74	100	12	-
71	quintozone	FN	1725	0.2	0.1	46	17	-
72	silafiuofen	IN	2849	0.3	0.001	65	10	-
73	simazine	HB	1678	0.7	5	62	9	-
74	simetryn	HB	1836	0.4	450	84	10	148.88
75	tebufenozide	IN	2547	1.3	0.83	83	12	-
76	terbucarb	HB	1846	0.1	6.5	63	8	-
77	tetrachlorvinphos	IN	2019	2.1	11	75	6	-
78	thienylchlor	HB	2278	0.1	11	56	24	27.85
79	thiobencarb	HB	1909	0.1	27.5	49	9	44.04
80	tolclofos-methyl	FN	1839	0.1	0.4	57	10	27.66
81	trifluralin	HB	1654	0.1	1	65	18	-

IN : Insecticide, HB : Herbicide, FN : Fungicide, Met : Pesticide Metabolite, MDL: method detection limit

以上で最低 1 回以上検出されたものは、対象とした81種類のうち48種類であった。また、北海道中部の代表的な稲作地帯を流域に持つ中河川の千歳川最下流部にある東光橋でも、2年間の調査中、同じく81種類中48種類が検出された。同一日調査のため、農薬の検出パターンは、石狩河口橋と東光橋は類似していたが、同じ物質でも濃

度レベルは東光橋の方が若干高い傾向を示した。例えば、1998年3月から2000年3月までの石狩河口橋での除草剤の濃度変化を Fig. 2に示す。また、同じく殺虫剤、殺菌剤の濃度変化を Fig. 3に示す。

除草剤は、2年間の調査で石狩河口橋では36種類中19種類が検出された。東光橋では36種類中20種類が検出さ

Fig. 2 Pesticide concentrations in the river water sample collected from ishikarikakou Bridge from March (1998) to April (1999) (Herbicide)

れた。

初期除草剤と言われているプレチラクロール、ピリブチカルブが5月中下旬と6月中旬に流出ピークがみられた。また、一発処理剤で使用されることの多いエスクロカルブ、メフェナセット、ベンフレセットをはじめ、テニルクロール、プロモブチド、ジメタメトリン、ジメピペレートが6月中旬に流出ピークがみられた。中期除草剤といわれているモリネート、シメトリン、ピペロフォ

スが6月下旬から7月初旬に流出ピークがみられた。いずれの農薬もその施用時期とよく対応することが示された。水戸部⁹⁾による新潟県内の河川水調査でも、初期除草剤と中期除草剤がそれぞれの施用時期に対応して検出されていることが示されている。

最大検出濃度が $1 \mu\text{g/l}$ 以上を示したのは、石狩河口橋では、平成10年度調査でダイムロンが $2.27 \mu\text{g/l}$ 、東光橋では、プレチラクロールで $1.7 \mu\text{g/l}$ 、ベンフレセー

Fig. 2 Pesticide concentrations in the river water sample collected from ishikarikakou Bridge from April (1999) to March (2000) (Herbicide) (continued)

トが $2.0\mu\text{g/l}$ 、モリネートが $1.0\mu\text{g/l}$ であった。他の除草剤はいずれも $1\mu\text{g/l}$ 未満であった。またこれら除草剤のうち、シメトリン、ベンフレセート、プロモブチドなどは5月から9月まで長期にわたり河川水中から検出されるのが特徴的であった。除草剤代謝物では、プロモブチドの脱臭素体が検出された。

殺菌剤は、石狩河口橋では16種類中12種類が検出された。東光橋では16種類中11種類が検出された。フサライ

ド、エディフェンフォス、フェリムゾン、イプロベンフォス、フルトラニルなどは7月から8月にかけて濃度ピークがあらわれたが、クロロタロニールは10月から11月に、トルクロフォスメチルは、3月と11月下旬に流出ピークがみられた。トルクロフォスメチルについては、3月は融雪期でのピーク、11月下旬はゴルフ場での一斉散布のためと考えられる。最高検出濃度は、平成10年度の調査で石狩河口橋からフェリムゾンが $2.4\mu\text{g/l}$ であつ

Table 3 Pesticides retailed by JA Naganuma and JA Nanporo agricultural cooperative association. (1996.4～1997.3)

Herbicide	Total (kg)	Fungicide	Total (kg)	Insecticide	Total (kg)
alachlor	225	anilazine	326	acephate	587
benfuresate	823	captan	130	BPMC	1457
bensulfuron-methyl	230	copper	526	carbosulfan	64
bentazone	2028	Cu-nonylphenolsulfonate	138	cartap	898
benzofenap	461	EDDP	2858	CVP	20
butachlor	213	ferimzone	1349	DDVP	76
daimuron	456	fluazinam	232	DEP	27
DBN	272	ftalide	2108	diazinon	2060
dimepiperate	150	hymexazol	820	dimethoate	83
dimethametryn	175	iminocadine	152	disulfoton	1208
dimetryn	178	isoprothiolane	280	ECP	209
diquat	210	kasugamycin	98	endosulfan	66
esprocarb	2694	mancozeb	2112	EPN	26
glufosinate	261	maneb	993	ethiofencarb	66
glyphosate	3340	mepronil	175	etofenprox	611
ioxynil.octanoate	169	metalaxyl	116	fenvalerate	57
IPC	277	oxine-copper	75	imidacloprid	34
linuron	176	oxolinic.acid	80	MEP	3946
MCP	1379	PCNB	580	methomyl	65
mefenacet	1839	polycarbamate	150	MPP	4524
molinate	397	procymidone	267	NAC	180
pendimethalin	885	propiconazole	245	oxamyl	22
phenmedipham	156	propineb	81	PAP	399
pretilachlor	2071	pyroquilon	66	PHC	35
prometryn	160	sulfur	4201	primicarb	30
pyrazolynate	4637	thiophanate-methyl	235	profenofos	33
pyributicarb	1102	thiram	87	prothiofos	220
sodium perchloride	790	TPN	716	pyrididaphenthion	134
thienylchlor	240	validamycin.A	242	thiocyclam	1610
thiobencarb	1582	zineb	242	thiometon	128

た以外は1 $\mu\text{g}/\ell$ 以下であった。

殺虫剤は、石狩河口橋、東光橋とも26種類中14種類が検出された。両採水地点ともプロボキシルは5月に濃度ピークがみられ、フェノブカルブ、イソプロチオラン、ダイアジノン、カルバリル、フェニトロチオン、エトフェンプロックス、フェントエート、イソキサチオンは7月から8月にかけて流出ピークがあらわれた。そのうち石狩河口橋ではフェノブカルブ、フェニトロチオン、エトフェンプロックス、フェントエートは7月と8月に流出ピークがあらわれた。除草剤に比較して流出ピークが単一でなく、複雑になるものが多い。

これについては、山口ら³⁾による淀川水系での農薬調査でも、殺虫剤のフェニトロチオンは濃度ピークが単一にならないことが示されている。

最高検出濃度はいずれも1 $\mu\text{g}/\ell$ 以下の濃度であった。

ただ、フェノブカルブは5月から12月まで検出され、

その期間が非常に長いことが特徴的であった。農薬代謝物では、フェンチオンの酸化体で酸素原子が二ヶ付加したMPPスルフォキシド、おなじく二ヶ付加したMPPスルフォンが検出された。これらの結果、農薬は明瞭にその施用時期に対応して河川水中から検出されることが明らかになった。また、これらの事実は、農薬散布後の水管理が不十分であることを示唆しているものと考えられる。今回、両採水地点で検出された農薬濃度は最大検出濃度でも水質環境基準値等を越えることはなかったが、東光橋上流500mには浄水取水口があることなどから、作物生育期間で農薬散布される時期にはモニタリングを継続する必要があると考えられる。また、たとえ低濃度ではあっても、これらの時期には、多種類の農薬が同時に検出されており、国際的にはLC₅₀やEC₅₀の100分の1程度が無影響濃度とされていることから、これら検出農薬の相加的、相乗的作用による河川水中の藻類や甲殻

Fig. 3 Pesticide concentrations in the river water sample collected from Ishikarikakou Bridge from March (1998) to April (1999) (Insecticide, Fungicide)

類などの水生生物に対する潜在的影響¹⁶⁾も十分に考えられる。

3. 3 石狩河口橋での農薬の検出率

石狩河口橋での除草剤の検出率、検出濃度を Table 4 に示す。ダイムロンは検出率が低いが高濃度で検出され、ベンフレセートは検出率も最高検出濃度も高く、ジクロベニルは検出濃度は低いが出率が非常に高いことが示された。同様に、殺虫剤の検出率、検出濃度を Table 5 に示す。フェノブカルブ、フェニトロチオン、イソプロチオランなどは検出率も検出濃度も高い結果であった。また、殺菌剤の検出率、検出濃度を Table 6 に示す。殺菌剤の場合、全般的に最高検出濃度は除草剤、殺虫剤に比べて低い、フェリムゾン、エディフェンフォスは検出率

は低いが高濃度で検出され、トルクロフォスメチル、フサライドなどは、検出濃度は低いものの検出率が高かった。

3. 4 農薬の季節変動

石狩河口橋と東光橋 2 地点での 1998 年 4 月から 2000 年 3 月までの 2 年間について、検出された農薬数の月別変化、季節変動を Fig. 4 に示す。

5 月から 9 月にかけて河川水中の農薬数が増大し、例えば多くの農薬がピークを示す 8 月では、25% のサンプルは 23 個以上の農薬が検出されることがわかる。これは水田地帯を流域に多く持つ石狩川では、この時期に検出される殺虫剤に加えて、田面水の落水により一挙に農薬が河川に流入するためと考えられる。

Fig. 3 Pesticide concentrations in the river water sample collected from ishikarikakou Bridge from April (1999) to March (2000) (Insecticide, Fungicide) (continued)

石狩河口橋と東光橋2地点での1998年4月から2000年3月までの2年間について、検出された全農薬の濃度について月別変化、季節変動をFig. 5に示す。5月、6月、7月、8月が他の期間に比べて全農薬の濃度が圧倒的に高かった。これらの4ヶ月間では約25%のサンプルが1 $\mu\text{g}/\text{l}$ に近いかそれ以上であり、ピークの6月ではサンプルの10%近くの全農薬の濃度が5 $\mu\text{g}/\text{l}$ 以上であった。これら以外の期間では、90%以上のサンプルが0.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ 以下の濃度であった。

これらの結果から、石狩川水系については、5月、6月、7月、8月が河川に農薬が多く流入し、濃度の上昇するクリティカルな期間と言える。

3. 5 石狩川の農薬流出負荷量

石狩大橋と雁来大橋での1998年4月から1999年3月の流量の合計をFig. 6に示す。4月の大きなピークは融雪によるものである。各農薬の流出負荷量はTable 2に示した。年間100kg以上の流出負荷量があったのは、除草

Table 4 Concentrations and detection frequencies of Herbicide in the river water sample collected from Ishikarikakou Bridge

Pesticides	1998.4~1999.3 (n=50)			1999.4~2000.3 (n=60)		
	Concentration ($\mu\text{g/l}$)		Frequency	Concentration ($\mu\text{g/l}$)		Frequency
	Maximum	Median	(%)	Maximum	Median	(%)
alachlor	—	—	—	0.021	0.021	1.6
atrazine	0.018	0.008	8	0.041	0.005	6.6
benfuresate	0.622	0.014	52	0.808	0.011	68
bromobutide	0.132	0.026	24	0.151	0.036	40
butachlor	—	—	—	0.009	0.007	6.6
daimuron	2.270	0.400	14	0.758	0.432	5
dichlobenil	0.013	0.001	98	0.008	0.001	88
dimepiperate	0.015	0.005	12	0.006	0.005	6.6
dimethametryn	0.042	0.014	16	0.055	0.018	28
esprocarb	0.273	0.011	26	0.162	0.014	25
linuron	—	—	—	0.031	0.031	1.6
mefenacet	0.271	0.059	20	0.160	0.062	16
mollinate	0.238	0.018	30	0.204	0.057	30
piperophos	0.016	0.013	4	0.011	0.007	13
prethilachlor	0.721	0.095	24	0.857	0.068	36
pyributicarb	0.043	0.020	12	0.022	0.015	3.3
simetryn	0.236	0.050	26	0.175	0.013	43
thenylchlor	0.069	0.015	10	0.116	0.021	21
thiobencarb	0.098	0.050	8	—	—	—
bromobutide-debromo	0.001	0.001	2	0.004	0.002	16

Table 5 Concentrations and detection frequencies of Insecticide in the river water sample collected from Ishikarikakou Bridge

Pesticides	1998.4~1999.3 (n=50)			1999.4~2000.3 (n=60)		
	Concentration ($\mu\text{g/l}$)		Frequency	Concentration ($\mu\text{g/l}$)		Frequency
	Maximum	Median	(%)	Maximum	Median	(%)
carbaryl	0.019	0.007	8	0.005	0.005	3.3
carbofuran	0.022	0.016	4	—	—	—
diazinon	0.020	0.016	6	0.056	0.007	13
dichlofenthion	0.001	0.001	2	—	—	—
dichlorvos	0.006	0.004	4	0.008	0.006	3.3
ethofenprox	0.004	0.001	8	0.004	0.003	11
fenitrothion	0.249	0.025	24	0.088	0.031	26
fenobucarb	0.638	0.020	32	0.344	0.007	53
isofenphos	—	—	—	0.080	0.080	1.6
isoprothiolane	0.553	0.135	18	0.544	0.027	40
isoxathion	—	—	—	0.004	0.003	5
phenthoate	0.050	0.025	18	0.066	0.015	26
propoxur	0.136	0.009	22	0.173	0.006	25
mpp sulfoxide	0.382	0.055	14	0.129	0.013	23
mpp sulfone	0.036	0.012	12	0.010	0.008	13

Table 6 Concentrations and detection frequencies of Fungicide in the river water sample collected from Ishikarikakou Bridge

Pesticides	1998.4~1999.3 (n=50)			1999.4~2000.3 (n=60)		
	Concentration ($\mu\text{g/l}$)		Frequency (%)	Concentration ($\mu\text{g/l}$)		Frequency (%)
	Maximum	Median		Maximum	Median	
captan	0.407	0.066	8	—	—	—
chloroneb	0.002	0.002	4	—	—	—
chlorothalonil	0.003	0.002	22	0.004	0.001	18
edifenphos	0.110	0.032	12	0.166	0.022	13
ferimzone	2.410	0.317	8	0.116	0.022	10
flutolanil	0.003	0.003	2	0.034	0.002	45
fthalide	0.088	0.008	32	0.050	0.006	40
iprobefos	—	—	—	0.106	0.025	5
iprodione	0.011	0.011	2	—	—	—
mepronil	0.018	0.006	30	0.041	0.004	20
probenazole	0.041	0.041	2	—	—	—
tolclofos-methyl	0.012	0.003	30	0.007	0.001	36

Fig. 4 Distribution of the number of different compounds detected in each sample collected from the 2 sites each month during 1998-2000

* The box part of the figure encompasses data points between the 25 % and 75 % of the data.

The median of the data is shown as a horizontal line through the box.

Vertical line extend from the box down to the 10 % and up to the 90 %.

Points below the 10 % and above the 90 % are indicated by asterisk.

剤ではダイムロン、ベンフレセート、プレチラクロール、モリネート、メフェナセート、シメトリン、殺虫剤ではイソプロチオラン、フェノブカルブ、mpp-スルフォキシド、フェニトロチオン、殺菌剤ではフェリムゾン、キャプタン、フサライドであった。初期除草剤のプレチラクロールと同時に散布されるピリブチカルブは、流出負荷量がプレチラクロールの15分の1以下であり、低い水溶解度が影響している可能性がある。また、ベンフレセート、モリネート、シメトリンは水溶解度が大きい、ダイムロンは検出率や水溶解度が低いにもかかわらず、

大きな流出負荷量であった。これら除草剤は一時期に広範囲に使用されて残効性もあるため、散布後の水管理には十分な配慮が必要である。フェノブカルブは検出率も流出負荷量も高く、流出しやすい農薬と考えられる。

フェリムゾンは低い検出率にもかかわらず高い流出負荷量を示した。年間の総負荷量は除草剤で2815.32kg、殺虫剤で953.49kg、殺菌剤で934.55kgであり、総計4530.44kgであった。これらの流出負荷量の高い農薬や使用量の多い農薬については散布後の水管理に十分な注意が必要

Fig. 5 Distribution of total pesticide concentrations in all samples collected from 2 sites each month during 1998.3~2000.3

* The box part of the figure encompasses data points between the 25 % and 75 % of the data.
The median of the data is shown as a horizontal line through the box.
Vertical line extend from the box down to the 10 % and up to the 90 %.
Points below the 10 % and above the 90 % are indicated by circles and asterisk.

Fig. 6 Combined streamflow data of Ishikariohashi Bridge and Karikiohashi Bridge., April 1998~ March 1999

と考えられる。

要 約

石狩川水系 2 地点において、約200検体の河川水サンプル中の農薬について 2 年間モニタリングを行った。その結果、48種類（除草剤20種類、殺菌剤12種類、殺虫剤13種類、農薬代謝物 3 種類）が検出された。これらは明瞭に農薬の施用時期に対応して検出された。すなわち、除草剤は 6 月～7 月に、殺菌剤、殺虫剤は 7 月～8 月に濃度ピークがみられた。また、除草剤は殺菌、殺虫剤に比べて高濃度で検出された。農薬の流出負荷量は各農薬濃度と河川流量の積から求めた。そしてこれらの河川水

中への年間総流出負荷量は約4.53t であった。

文 献

- 1) 岐部香織：世界の農薬使用の概況と日本の特徴，化学物質と環境，**25**，1-2（1997）
- 2) 日本植物防疫協会：農薬要覧，pp492-503（1997）
- 3) 山口之彦，福嶋 実，藤田忠雄，山田明男：淀川水系における農薬の分布および季節変動，環境化学，**1**，56-63（1991）
- 4) 水戸部英子，茨木 剛，田辺顕子，川田邦明，坂井正昭，貴船育英：水田地域を流域とする河川水中における農薬濃度の変動，環境化学，**9**，311-320

- (1999)
- 5) 山口之彦, 福嶋 実: 河川における農薬流出の機構解明 (木津川における農薬の収支について), 第7回環境化学討論会講演要旨集, pp212-213 (1998)
 - 6) Larson, J., Gilliom, J. and Capel, D.: Pesticides on Streams of the United States-Initial Results from the National Water-Quality Assessment Program, Water-Resources Investigations Report 98-4222 (U.S. Geological survey) (1999)
 - 7) Kimbrough, A. and Litke, W.: Pesticides in Streams Draining Agricultural and Urban Areas in Colorado. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 908-916 (1996)
 - 8) 武内伸治, 小林 智, 神 和夫, 小川 広, 富田信夫: 石狩川水系における水田除草剤の流出状況 (2), 第9回環境化学討論会講演要旨集, pp370-371 (2000)
 - 9) 近藤秀治, 中嶋敏秋: ディスク型固相抽出法による環境水中の88農薬の分析法の検討, 第7回環境化学討論会講演要旨集, pp30-31 (1998)
 - 10) 近藤秀治, 劉 愛民: 河川水中の水田農薬の濃度変化, 第9回環境化学討論会講演要旨集, pp374-375 (2000)
 - 11) 環境庁環境保健部環境安全課: 第16回環境科学セミナー講演要旨集, pp155-169 (1999)
 - 12) 近藤秀治, 中嶋敏秋: ガスクロマトグラフィー質量分析法による公共用水域規制農薬45物質の分離の検討, 環境化学, **5**, 241-246 (1995)
 - 13) 国土交通省石狩川開発建設部河川管理課提供資料
 - 14) 国土交通省石狩川開発建設部計画課提供資料
 - 15) 風間ふたば: 日本における農薬原体販売量の県別比較, 第34回日本水環境学会年会講演集, pp206 (2000)
 - 16) 国立環境研究所: 国立環境研究所特別研究報告, SR-19-'95 (1995)