

公益信託エスベック地球環境研究・技術基金

平成15年度研究報告書

研究テーマ

懸濁物質による水および底質間での農薬挙動に関する研究

筑波大学大学院 生命環境科学研究科

生物圏資源科学専攻 土壌環境化学研究室 河上強志

### 研究背景および目的

我が国では、環境中での農薬の挙動について、特に、水田内での挙動・流出（沼辺ら，1992；山本ら，1999）、河川でのモニタリング調査（丸，1985；笹川ら，1996；近藤ら 2001）などの研究が多くなされてきた。本研究が主眼とする、水圏における農薬の挙動には、底質への吸着や残留等という観点が重要である。従来、水中から底質への農薬の移行に関しては、懸濁物質の沈降による移行が指摘され、懸濁物質の沈降による農薬の底質への移行に関して、流速の低下する地点での底質の性状変化と底質中の農薬濃度の上昇が報告されている（中村ら，1985；Long et al., 1998）。しかし、懸濁物質中の農薬濃度の変動傾向に関しては、田植え後の降雨イベント時に研究がされているものの（沼辺ら，1992；笹川ら，1996）平水時には懸濁物質量が少ないため、田辺ら（1998）による河川水の分析など、ごくわずかしか研究例が無く、年間を通じて変動傾向を研究した例はほとんど無い。そして、底質中の農薬濃度に対して、実際にはどの程度寄与するかは全く明らかにされていない。

そこで、本研究では、湖沼内の水 - 懸濁物質 - 底質系の農薬濃度変動に関する基礎的なデータの収集とそれに係る変動要因の解明のために、農薬を含む化学物質の水圏での移動媒体として重要視されている懸濁物質について注目し、懸濁物質中の農薬濃度の変動傾向、および底質中の農薬濃度との関連性を明らかにすることを目的とする。なお、本研究では茨城県の菅生沼を調査対象地とした。

### 測定対象農薬

調査対象地域が位置する、茨城県県西地域のJAにおける農薬販売量等を参考に、シメトリン、エスプロカルブ、チオベンカルブ、ジメタメトリン、プレチラクロールの5種類の水田用除草剤を本研究の研究対象とした。農薬の物理化学性は表1に表した。

### 調査対象地点および試料採取

菅生沼は、茨城県南西部の岩井市と水海道市の境界に位置し、1級河川利根川水系飯沼川に属する。流入河川は飯沼川、東仁連川および江川である。菅生沼は面積約232haであり、その開水面は約20%（1996年現在）である（ミュージアムパーク茨城県自然博物館，1996）。試料採

取は、飯沼川が流入する付近と沼内のふれあい橋の計2地点で行った(図1)。懸濁物質試料の大量捕集の為、1回の調査で100L採水した。底質試料は、ふれあい橋にて柱状採泥器を使用し、不攪乱表層コア試料(0-5cmおよび5-15cm)を採取した。また、飯沼川では柱状採泥器の使用が困難であり、簡易的な方法でバルク試料を採取した。水田用除草剤が研究対象農薬であることを考慮して、水田農作業に伴う農薬の流出が予想される4月から6月まで、約1週間に1回調査を行った。そして、研究全体としては、2003年4月23日から2004年3月10日まで計16回の試料採取を行った。

## 分析方法

### 水試料

試料水500mLを1.0 $\mu$ mおよび0.5 $\mu$ mガラスフィルターでろ過し、ろ液を酢酸エチル抽出した。その後、脱水し、フロリジルミニカラムを用いて精製、アセトンで定容してGC-MSで分析した。内標準物質にはフェナンスレン-d<sub>10</sub>を用いた。

### 懸濁物質試料

100L採水した試料のうち、農薬の分析は、80Lを1.0 $\mu$ mおよび0.5 $\mu$ mガラスフィルターでろ過捕集した。そして、それぞれの粒子径画分試料を、フィルターごとアセトン超音波抽出し、抽出液を濃縮後、5%塩化ナトリウム水溶液と混合し、酢酸エチルで抽出した。さらに脱水後、シリカゲルミニカラムとグラファイトカーボンカートリッジで精製、アセトンで定容して、水試料と同様に測定した。また、別に試料水20Lをメンブランフィルターでろ過し、懸濁物質を捕集して凍結乾燥後に、NCアナライザー(住化分析センター製)で炭素・窒素含量を測定した。なお、0.5 $\mu$ m以上1.0 $\mu$ m未満の試料については、試料量が分析可能な量より少ないため、炭素・窒素含量の測定は行っていない。

### 底質試料

湿状態で2mmメッシュのステンレス製ふるいを通させ、よく混合した後、3000rpmで20分遠心分離した。そして、上澄み液を捨ててもう一度良く混合した後、乾土重量として約5~10g相当量の底質をネジ蓋付三角フラスコに取り、アセトン振とう抽出し、抽出液を濃縮後、5%塩化ナトリウム水溶液を加えた後、酢酸エチル抽出した。そして、銅カラム処理を行った後、懸濁物質と同様の方法で精製・測定した。また、農薬分析以外に、底質試料は風乾させた後、粒径組成および炭素・窒素含量の測定を行った。粒径組成は、ピペット法にて測定した。炭素・窒素含量は、さらに0.5mmのふるいを全通させた後、懸濁物質と同様の方法で測定した。

### GC-MS条件

GCはHP6890、MSは5973Nを用いた。カラムはDB-5(0.25mm $\times$ 30m $\times$ 0.25 $\mu$ m)を用い、SIM(Selected Ion Monitoring)モードで行った。回収率は水、懸濁物質、底質試料でそれぞれ、99-93%(C.V.=4.4-8.3%)、86-105%(C.V.=0.29-6.4%)、79-93%(C.V.=9.3-14%)であった(n=5)。

## 結果および考察

水試料中の農薬は既存研究（丸，1985；笹川ら，1996；近藤ら 2001）と同様に、農薬の散布時期等を反映していた（図 2）。

懸濁物質試料中の農薬濃度変動は、水試料中の農薬濃度変動と同様な傾向を示すこと、農薬の散布時期ではない秋以降も、低濃度ながら検出され続けることが明らかとなった（図 3）。また、粒子径の違いによる農薬濃度の差異が認められ、1.0 μm 以上の試料と 0.5 μm 以上、1.0 μm 未満の二つの粒径別画分試料（以後、SS<sub>1.0</sub>、SS<sub>0.5</sub>とそれぞれ表記する）では、細かい粒子である SS<sub>0.5</sub> ほど農薬濃度は上昇する傾向が認められた（図 3）。これは単位重量あたりの表面積の差異によるものと推察できる。

懸濁物質への分配率を  $\text{分配率}(\%) = \text{懸濁物質試料} / (\text{水試料} + \text{SS}_{1.0} + \text{SS}_{0.5})$  として算出し、その中央値、平均値および最高値を表 2 に示した。その結果、懸濁物質への農薬の分配率は、全懸濁物質として中央値で 0.37 ~ 2.6% であった。田辺ら（1998）では、本研究の値よりも高い分配率の中央値が報告されているが、これは試料採取量の違いによる検出頻度の違いに起因していると考えられる。本研究における分配率は、10% を超える場合も認められた。これは、溶存態の農薬の濃度が低下している夏以降に、懸濁物質中から農薬がある程度の濃度で検出されているためである。また、水中の農薬のほとんどは、溶存態として存在していたが、溶存態が検出されないときに、懸濁物質中から農薬が検出されることが認められた。また、懸濁物質量として SS<sub>0.5</sub> は少ないが、分配率では最高で 2% 近くを占めるときもあり、この画分からのみ検出される場合もあった。

懸濁物質濃度と、懸濁物質中の農薬濃度の関係性について調べた（表 3）。その結果、既存研究（田辺ら，1998）における室内実験では両者に関係性が認められているが、本研究のような環境中では SS<sub>1.0</sub> と SS<sub>0.5</sub> とともにその農薬濃度との間には、関係性が認められなかった。この原因は、農薬の吸脱着時のヒステリシスが報告されており（Gao et al., 1998）、農薬が水田で田面水と作土間で平衡状態に達した後、脱着しにくい状態で流出し、室内実験のように常に平衡条件の成立する条件とは異なる状態で懸濁物質に吸着して存在しているからだと考えられる。

懸濁物質中の炭素含量変動と、その農薬濃度変動の間には相関は認められず（表 4）、農薬の懸濁物質への吸着要因として、有機物への吸着以外の要因があるものと考えられた。

底質試料中の農薬濃度は懸濁物質より低い濃度を示した（図 4）。ふれあい橋の底質は、0-5cm および 5-15cm では、4~5 月にかけては 5-15cm 試料の方が、若干高い濃度を示すが、全体としては 0-15 cm までの底質の深さでは、農薬の鉛直分布には差異はなかった（図 4）。水、懸濁物質および底質試料中の農薬濃度変動を比較すると、飯沼川では、水試料中に対し底質試料中の濃度の上昇が遅くなるという以前の結果（河上ら，2003）と同じになったが、ふれあい橋ではほぼ同じ時期に、水、懸濁物質および底質試料中の農薬濃度の上昇が認められた（図 2 および図 4）。この原因としては、ふれあい橋の底質の性状が泥質から砂質へと変化した為と考えられる（図 5）。炭素含量および粒径組成の結果では、ふれあい橋では底質の炭素・粘土含量が共に経時的に減少傾向を示した（図 5）。そして、底質中（0-5cm）の農薬濃度変動と炭素・粘土含量に

は相関が認められること(表5)および4月の試料で懸濁物質中の農薬濃度が低いのに対して、底質中の農薬濃度、炭素・粘土含量が高いことから(図4および図5)底質表層中の農薬濃度変動の主要因は、その炭素・粘土含量であると考えられた。

水および懸濁物質試料中の農薬濃度変動には関係性があり、底質試料では認められなかった(図2~4)。この理由としては、仮説に近いが、水田に散布された農薬が水田作土に吸着され、作土の一部が流出し、懸濁物質として水と同時に流下してくると考えられ、その過程において吸着平衡状態ではないが、見かけ上濃度変動は同様の傾向を示したものと考えられる。また、懸濁物質はフロック形成などにより、沈降速度が低下する(牧野, 2003)。このため、農薬を吸着した懸濁物質が河床の底質へとゆるやかに堆積し、農薬濃度の上昇にずれが生じたものと推察された。

最後に、今後はこの懸濁物質の沈降現象や、農薬の吸脱着についてより詳細な研究を行い、水-底質間における農薬の挙動に対する懸濁物質の影響をさらに解明していきたいと考えている。

## 謝辞

本研究はエスプレック地球環境研究・技術基金の助成により行われました。関係各位に感謝します。また、現場調査に関して、茨城県自然博物館ならびに筑波大学生命環境科学研究科生物圏資源科学専攻土壌環境化学研究室の皆さんの御協力をいただきました。また、農薬の分析に関して、独立行政法人農業環境技術研究所環境分析センター環境化学物質分析研究室の皆さんに御協力をいただきました。ここに謝意を表します。

## 引用文献

- British Crop Protection Council. 2000 The Pesticide Manual 12th, British Crop Protection Council., UK
- Gao J.P. Maguhn J. Spitzauer P. and Kettrup A. 1998 Distribution of pesticides in the sediment of the small Teufelsweiher pond (Southern Germany). :Equilibrium Assessments, Effect of Organic Carbon Content and pH. Water Research, 32, 1662-1672
- 河上強志・石坂真澄・石井康雄・殷熙洙・石原悟・宮崎淳司・田村憲司・東照雄 2003 平野部小湖沼における水および底質中の農薬濃度変動について - 茨城県菅生沼における事例 - , 第12回環境化学討論会講演要旨集, 124-125
- 近藤秀治・福山龍次・劉愛民 2001 石狩川水系における農薬の他成分同時分析とその季節変動, 環境化学, 11, 253-266
- Long J.L.A., House W.A., Parker A. and Rae, J.E. 1998 Micro-organic compounds associated with sediments in the Humber rivers. The Science of the Total Environment, 210/211, 229-253
- 牧野知之 2003 凝集促進剤によるダイオキシン類流出防止, 独立行政法人農業環境技術研究所

- 編，第 20 回土・水研究会資料 懸濁態負荷物質の農耕地から水域への流出，pp.17-21，独立行政法人農業環境技術研究所
- 丸論 1985 千葉県内河川の農薬モニタリング，生態化学，1985，8，3-10
- ミュージアムパーク茨城県自然博物館 1996 菅生沼の自然-1996，ミュージアムパーク茨城県自然博物館，茨城
- 中村幸二・柴英雄・長谷川英世 1985 水田および水田周辺における数種除草剤の消長，埼玉県農業試験場研究報告，41，73-93
- 沼辺明博・井上隆信・海老瀬潜一 1992 田園地河川における水稻移植後の農薬流出量の評価，水環境学会誌，15，662-671
- 笹川容宏・松井三郎・山田春美 1996 琵琶湖南湖流域における水田除草剤の流出に関する調査，水環境学会誌，19，547-556
- 田辺顕子・水戸部英子・川田邦明・坂井正昭 1998 環境水中における農薬の粒子状物質への分配，環境化学，8，227 - 235
- 山本幸洋・澤川隆・金子文宣・高崎強 1999 除草剤チオベンカルブの水田からの流出特性および流出抑制対策，千葉県農業試験場研究報告，40，51 54

## 本助成研究に基づく成果

### 学会発表

- 1) 河上強志・殷 熙洙・上路雅子・荒尾知人・遠藤正造・宮崎淳司・田村憲司・東 照雄  
平水時における懸濁物質中の農薬濃度変動について  
日本農薬学会，神戸大学・大学教育研究センター，神戸，2004 年 3 月
- 2) 河上強志・殷 熙洙・上路雅子・荒尾知人・遠藤正造・宮崎淳司・田村憲司・東 照雄  
湖沼における懸濁物質および底質表層コア試料中の農薬濃度変動について  
日本環境化学会，グランシップ，静岡，2004 年 7 月
- 3) 河上強志・殷 熙洙・荒尾知人・遠藤正造・宮崎淳司・田村憲司・東 照雄  
茨城県菅生沼における水、懸濁物質および底質中の農薬長期モニタリング  
日本土壌肥料学会，九州大学箱崎キャンパス，福岡，2004 年 9 月

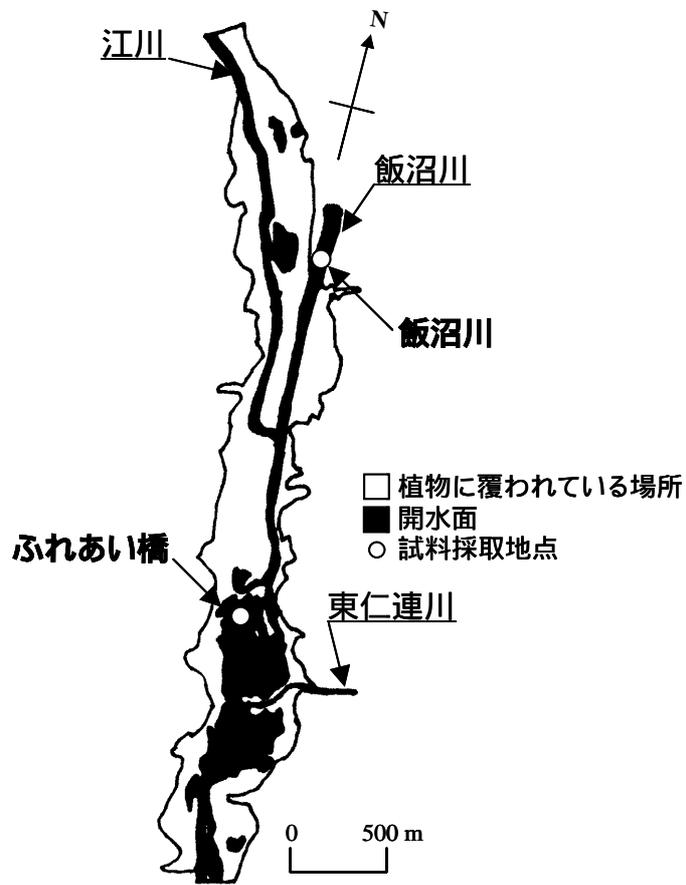


図1 試料採取地点

\*ミュージアムパーク茨城県自然博物館(1996)を元に作成

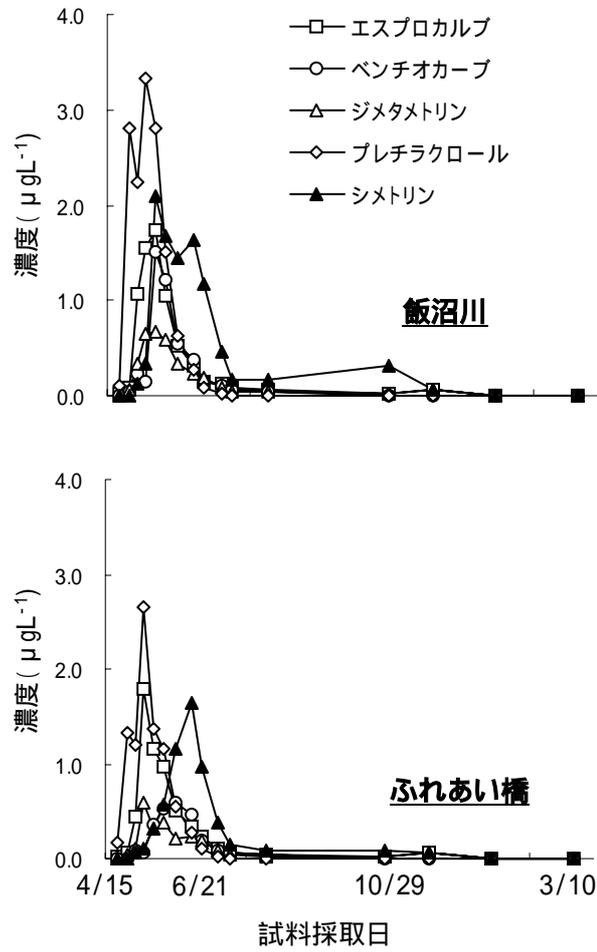


図 2 水試料中の農薬濃度変動

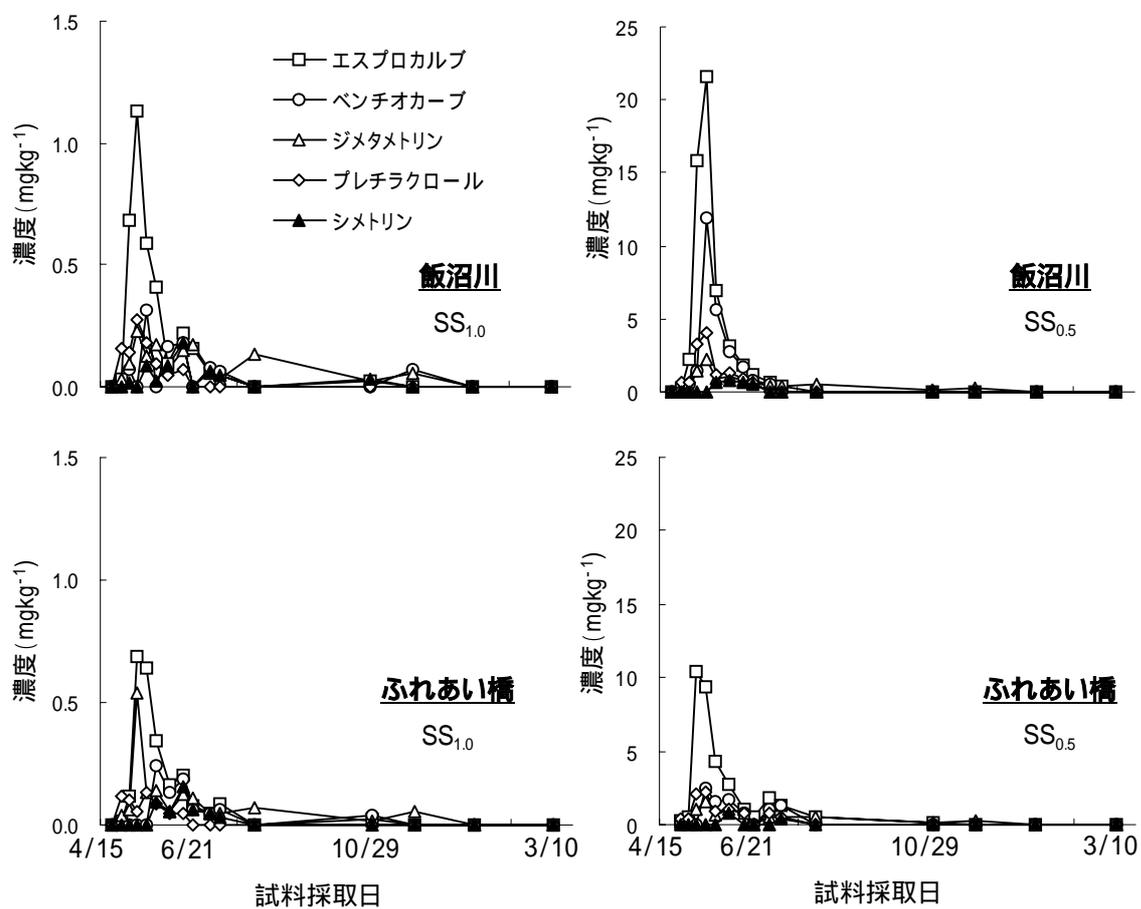


図3 懸濁物質試料中の農薬濃度変動

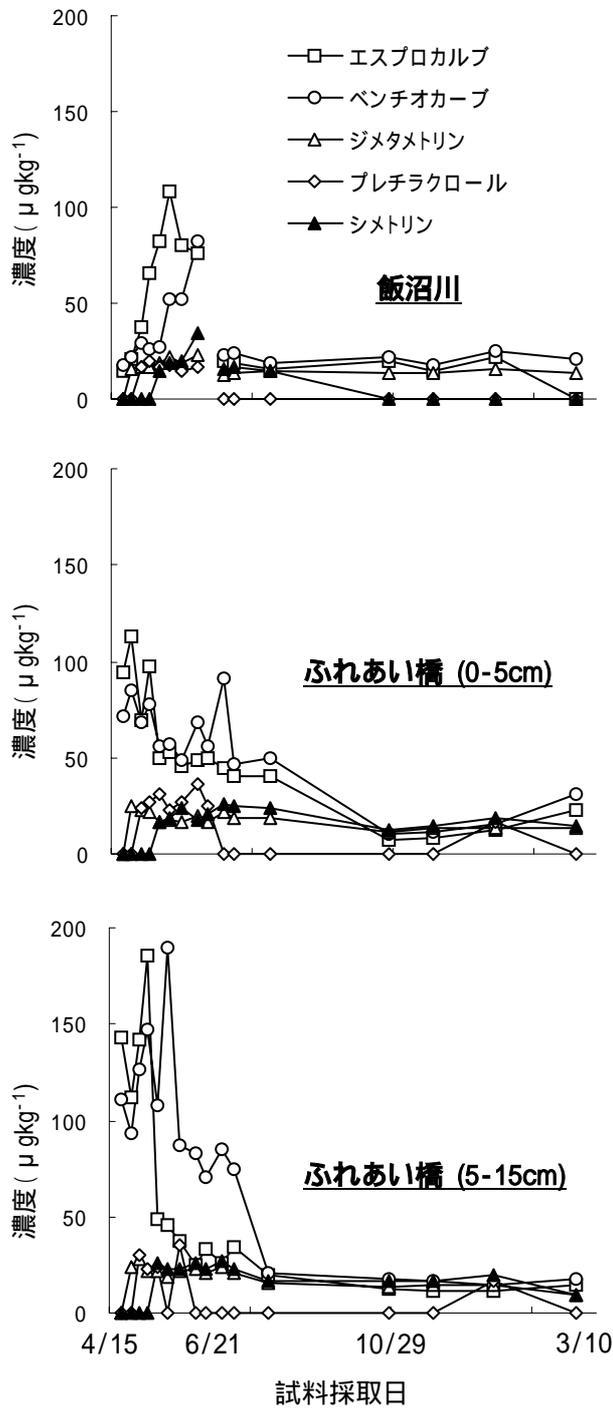


図4 底質試料中の農薬濃度変動

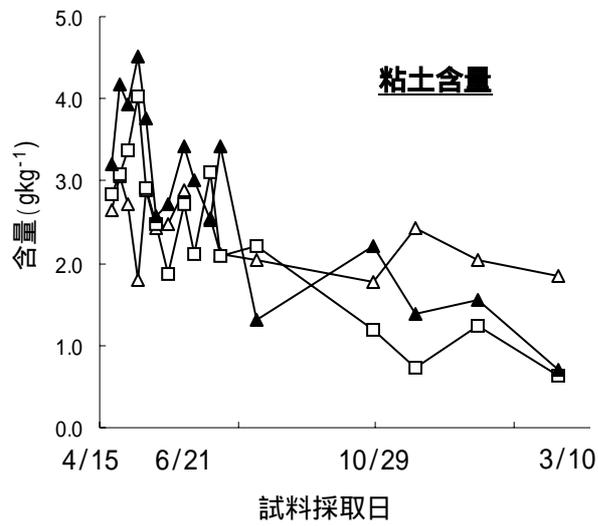
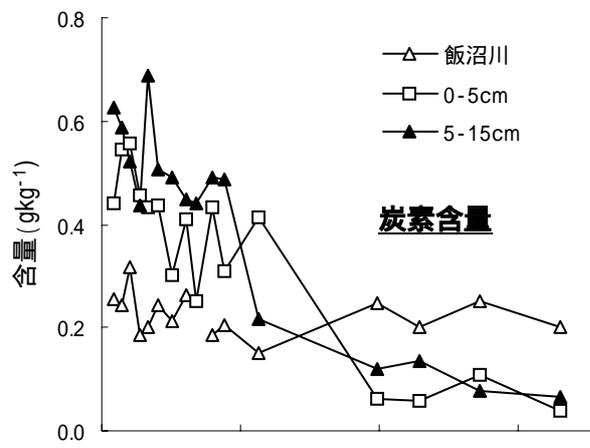


図5 底質試料中の炭素・粘土含量の変動

表1 測定対象農薬の物理化学性<sup>a</sup>

農薬	化学式	分子量	水溶解度 (20°C) (mgL <sup>-1</sup> )	Kow <sup>b</sup>
エスプロカルブ	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NOS	265.4	4.9	4.6
チオベンカルブ	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> CINOS	257.8	30	3.42
ジメタメトリン	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> S	255.4	50	3.8
プレチラクロール	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> CINO <sub>2</sub>	311.9	50	4.08
シメトリン	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> S	213.3	400	2.6

<sup>a</sup>The Pesticide Manual 12th. (2000)より引用

<sup>b</sup>1-オクタノール・水分配係数

表2 懸濁物質試料への分配率 (%)<sup>b</sup>

懸濁物質試料 <sup>a</sup>	農薬	中央値	平均	最高値
SS <sub>1.0</sub> +SS <sub>0.5</sub>	エスプロカルブ	2.3	3.3	8.6
	チオベンカルブ	2.4	17	100
	ジメタメトリン	2.6	3.9	13
	プレチラクロール	0.57	6.6	100
	シメトリン	0.37	0.47	1.2
SS <sub>1.0</sub>	エスプロカルブ	1.9	2.5	7.0
	チオベンカルブ	2.0	22	100
	ジメタメトリン	2.2	3.3	13
	プレチラクロール	0.37	0.36	0.53
	シメトリン	0.35	0.46	1.2
SS <sub>0.5</sub>	エスプロカルブ	0.73	0.98	2.6
	チオベンカルブ	0.62	0.91	2.5
	ジメタメトリン	0.60	0.67	1.7
	プレチラクロール	0.12	6.3	100
	シメトリン	0.064	0.12	0.35

<sup>a</sup>SS<sub>1.0</sub>=試料<sub>≥1.0 μm</sub>, SS<sub>0.5</sub>=0.5 μm<sub>≤</sub>試料<sub><1.0 μm</sub>

<sup>b</sup>分配率 (%) = 対象とする試料 / (水試料 + SS<sub>1.0</sub> + SS<sub>0.5</sub>)

**表3** 各画分の懸濁物質濃度と農薬濃度との関係

農薬	SS <sub>1.0</sub>		SS <sub>0.5</sub>	
	試料数	相関係数	試料数	相関係数
エスプロカルブ	22	0.010	22	0.018
チオベンカルブ	14	-0.240	15	0.182
ジメタメトリン	26	-0.106	25	-0.192
プレチラクロール	14	0.223	17	-0.074
シメトリン	14	-0.637	6	0.110

**表4** 懸濁物質試料中の炭素量と  
その農薬濃度変動との関係<sup>a</sup>

農薬名	試料数	相関係数
エスプロカルブ	22	-0.087
チオベンカルブ	14	-0.146
ジメタメトリン	26	0.306
プレチラクロール	14	-0.537
シメトリン	14	0.236

<sup>a</sup>試料はすべてSS<sub>1.0</sub>

**表5** 底質試料中の炭素量とその農薬濃度変動との関係<sup>a</sup>

農薬名	炭素量				粘土量			
	表層 0-5cm		全試料		表層 0-5cm		全試料	
	試料数	相関係数	試料数	相関係数	試料数	相関係数	試料数	相関係数
エスプロカルブ	16	0.820 <sup>***</sup>	46	0.559 <sup>***</sup>	16	0.828 <sup>***</sup>	46	0.674 <sup>***</sup>
チオベンカルブ	16	0.889 <sup>***</sup>	47	0.803 <sup>***</sup>	16	0.889 <sup>***</sup>	47	0.689 <sup>***</sup>
ジメタメトリン	15	0.910 <sup>***</sup>	44	0.826 <sup>***</sup>	15	0.877 <sup>***</sup>	44	0.791 <sup>***</sup>
プレチラクロール	8	0.480	19	0.611 <sup>**</sup>	8	0.423	19	0.289
シメトリン	12	0.629 <sup>*</sup>	31	0.654 <sup>***</sup>	12	0.588 <sup>*</sup>	31	0.623 <sup>***</sup>

<sup>a</sup>表層 0-5cm はふれあい橋、全試料はふれあい橋0-5、5-15cmおよび飯沼川

\*p<0.5 \*\*p<0.1 \*\*\*p<0.01