

# 農薬と金属の生態リスク評価について

農研機構・農業環境変動研究センター 永井孝志

## 1. はじめに

近年、農薬等の不適切な使用によって生物多様性が劣化する可能性が指摘されるようになった。このような生物多様性の劣化への懸念に基づき、農林水産省では環境保全型農業として農薬の使用等による環境負荷の軽減に配慮した持続的な農業を推進している。現在の環境保全型農業においては、例えば慣行の栽培体系に比べて（化学合成）農薬の使用を5割低減することによって、特別栽培という表示が可能となる。このように、現時点の環境保全型農業では、農薬使用量（使用回数）の低減が優先的に行われているが、この科学的根拠は薄弱である。使用する農薬の種類毎にそれぞれリスクの大きさは異なり、また同じ農薬であっても使用方法や流出防止対策などによりリスクは変化する。ところが、現状では農薬は使用回数のみで評価されるため、どんな農薬をどう使おうと同じ一回とカウントされる。生産現場では農薬の使用をなるべく減らす努力を行っているが、例えば種子消毒などの残留も少なく環境中への流出もない、つまり一番農薬使用のリスクが低いと考えられる使用方法から減らしている例もある。よって、農薬を減らす努力がそのままリスクの低減に貢献するとは限らない。

そもそも生態系保全を目的とした場合、低減の対象は「農薬使用量」ではなく、農薬使用に伴う「生態リスク」でなければならない。過剰な減農薬の推進は農業生産のリスクを増大させるため、本来の環境保全型農業の目的である「持続的な農業生産」と矛盾する。したがって、「農薬の使用量を減らす」、「より低毒性の農薬に切り替える」、「農薬の流出防止対策をとる」などの様々な環境保全型農業の体系における、生物多様性の保全効果と農業の生産性を定量的に解析していく事が望ましい。このような情報が得られるようになれば、農業生産への負の影響を抑え、効率的にリスクを減らす対策を主体的に選択することが可能となる。そこで本稿では、生態リスクを定量的に比較できるような新しいリスク評価方法について、これまでの研究を紹介しながら解説を行う。

## 2. 種の感受性分布

リスクを定量化するためには確率論的リスク評価を行うのが有効である。これは、毒性や曝露などの様々な不確実性を確率的に表現し、環境中濃度が生物の毒性値を超過する確率はどのくらいかを定量的に評価する方法である。図1に示した概念図では、生物種による感受性の変動性と、環境中濃度（PEC）の地域差による変動性を考慮し、6生物種の感受性と5地域の環境中濃度を総当たりで評価した場合の「環境中濃度>毒性値」になってしまう確率を表している。30通りの組み合わせのうち、3つの組み合わせで影響ありとな

ってしまうので、影響を受ける確率は  $3/30 = 10\%$  という事になる。この確率の大小によって、生態リスクの大きさを相互比較できることになる。

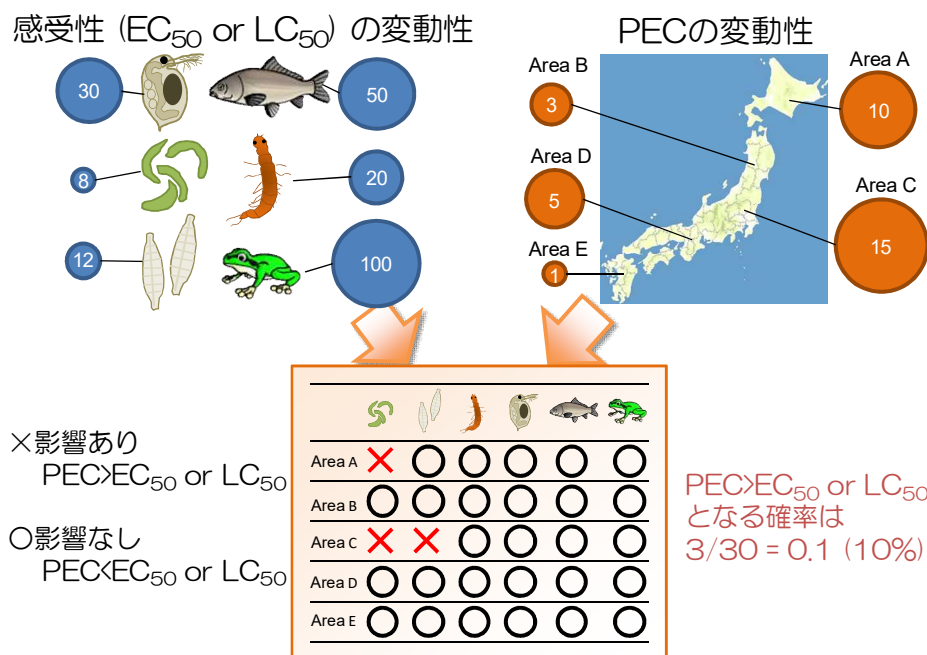


図 1. 確率論的リスク評価の概念図

確率論的リスク評価を行う際にキーとなる概念が、種の感受性分布 (Species Sensitivity Distribution, SSD) である (Posthuma et al. 2002)。農薬はその作用機作の特殊性により、毒性が生物種によって極端に異なるため、種間の感受性差を考慮したリスク評価を行うことが望まれる。しかしながら、環境中に生息する全ての幅広い生物種に対する毒性試験を行って、毒性データを得ることは現実的には不可能である。一方で経験則により、多数の生物種の感受性は対数正規分布に適合することが知られており、図 2 のように累積確率分布で表現できる。このように種間の感受性差を統計学的に表現したものが SSD である。すなわち、ある一定数以上の毒性データが揃っていれば、環境中濃度と影響を受ける種の割合との関係を推定して表現できることになる。これが種の感受性分布の基本的な考え方である。「影響を受ける種の割合」は生物多様性 (種の多様性) に対する影響度指標と見なすことができ、定量的なリスク評価に有効である。日本で使用される様々な水稲用除草剤についても、SSD を用いて評価したリスクの比較を行った事例がある (永井ら 2010)。

また、米国や欧州、オーストラリアなどでは、SSD の 5 パーセントイル値に相当する濃度 (5%の種が影響を受ける濃度、言い換えれば 95%の種が保護される濃度) を HC5 (5% Hazardous Concentration) と表現し、これを無影響濃度とすることで、水生生物保全のための水質基準値の設定根拠として用いている (US EPA 1985; RIVM 2001; ANZECC 2000)。これは、95%以上の種を保護できれば、種の多様性には大きな影響は無い、という仮定に基

づいている。HC5の値を無影響濃度とすることの妥当性については、隔離実験水界を用いた模擬生態系試験（メソコスム・マイクロコスム試験）との比較により、様々な農薬についてHC5がおおむね安全側に立った評価となっていることが確認されている（Maltby et al. 2005; Maltby et al. 2009; Nagai and Yokoyama 2012; van den Brink et al. 2006）。

SSDを農薬に適用する場合には、除草剤では藻類やウキクサ等水生植物に対する毒性が特徴的に高いため、一次生産者とそれ以外で分布が分かれ、殺虫剤は節足動物に対する毒性が特徴的に高いため、節足動物とそれ以外で分布が分かれることが知られている（図3; 永井ほか 2008; Nagai and Yokoyama 2012）。

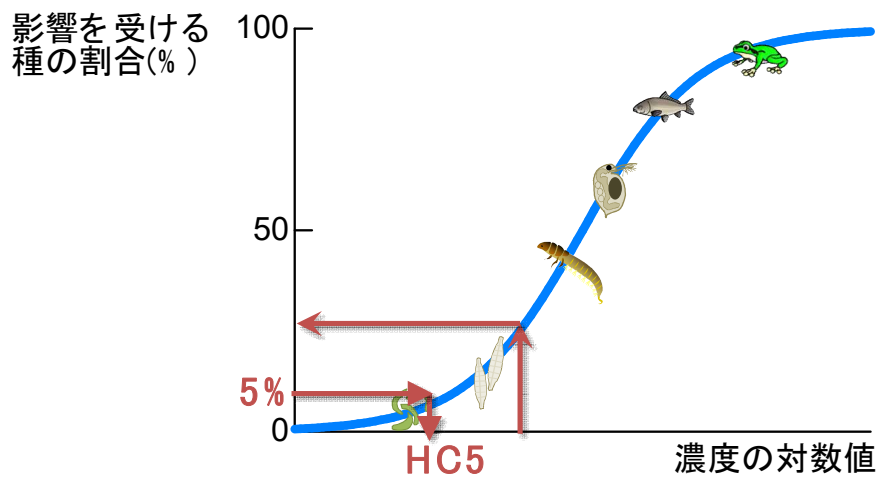


図 2. 種の感受性分布の概念図。6生物種の毒性値のバラツキを対数正規分布（図中の曲線）に適合させている。濃度から影響を受ける種の割合を計算する活用法と、95%の種を保護する濃度（HC5）を逆推定する活用法がある。

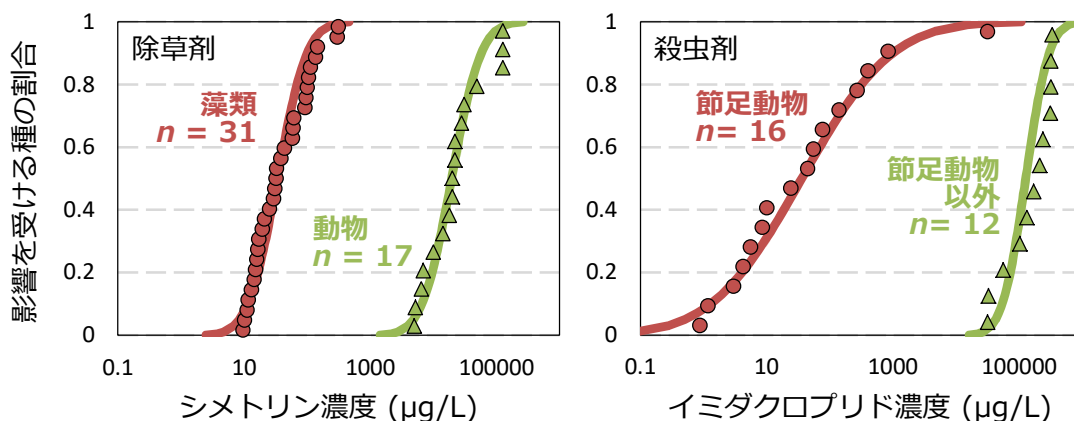


図 3. 除草剤シメトリンと殺虫剤イミダクロプリドの種の感受性分布の解析例

### 3. 農薬の生態リスク評価の研究事例

農薬インベントリーは、影響評価や曝露評価に必要となる各種データベースから構成される（図 4）。影響評価においては、農薬の水生生物に対する毒性（EC50 等）を収集・整理した農薬生態毒性データベースを構築した。曝露評価においては、水溶解度や土壌吸着性などの物理化学性データベース、農薬毎・地域毎・用途毎・年毎の農薬普及率（農地全体の何%でその農薬が使用されているか）データベース、水田における農薬の消長を表す用途毎の水田環境動態データベース、環境中濃度予測のための土地利用・河川流量データベースを構築した。

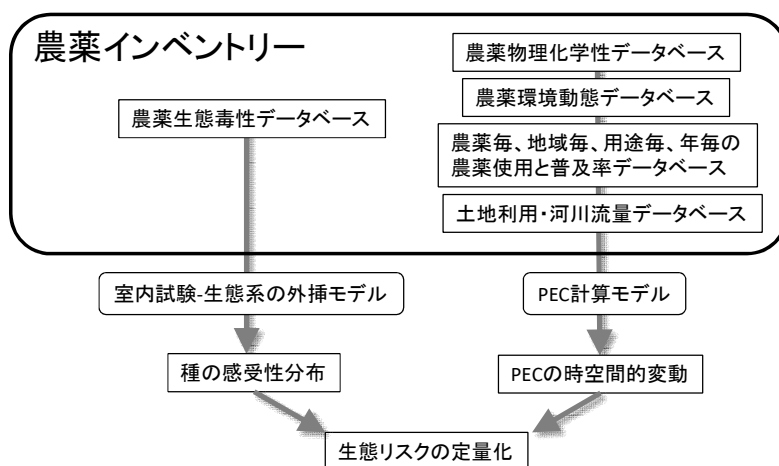


図 4. 農薬インベントリーを構成する各種データベースとその生態リスク評価への活用の流れ

#### 3. 1. 農薬生態毒性データベース

日本国内における農薬使用の特徴として、水稲用農薬の使用が多いことが挙げられる。特に水稲用除草剤は日本独特のものが多く、欧米での使用がほとんどないことから生態毒性データの蓄積が少ない。一方、水稲用農薬を対象とした日本国内での毒性試験の和文文献などは海外のデータベースには採用されにくく、これらの毒性データベースの整備は遅れている。さらに、水田で使用された農薬は灌漑用水を通じて河川に流出しやすく、生態リスク評価の優先度も高い。そこで筆者は、日本で主に使用されている水稲用農薬を対象とした生態毒性データベースの構築を行ってきた（永井 2013）。本データベースの構築に当たっては SSD の活用を念頭に置いているため、なるべく多種類の生物のデータを収録するようにしている。データの収集にあたっては、データの信頼性の確保が重要である。そこで、全ての得られたデータについては、OECD の高生産量化学物質点検マニュアルに従って、以下のように 4 段階の信頼性スコアを付けた：1 信頼性有り、2 信頼性有り（制限付き）、3 信頼性なし、4 評価不能。特に、原著論文などの各種文献の毒性試験データの信

頼性の評価は Hobbs et al. (2005) に従いスコア法によって行った。

収録データは、2016年6月の時点で2221レコード（殺虫剤1261、殺菌剤176、除草剤784）を収録し、農薬数は70種類（殺虫剤27、殺菌剤9、除草剤34）である。生物の分類群別に見ると、藻類と水草を合わせた一次生産者で476レコード、甲殻類と水生昆虫を合わせた水生節足動物が984レコード、魚類と両生類を合わせた脊椎動物が592レコード、その他（貝類、貧毛類、絨毛虫類、ワムシ類、ヒル類など）が169レコードである。総生物種数は216種であり、中でも藻類が50種、甲殻類が31種、昆虫が75種、魚類が33種であった。

SSD解析に必要なデータ数（種数）は各国のガイドライン等によって異なるが、OECD（1995）においては5種以上とされている。農薬の場合は、感受性の高い分類群のデータを用いて解析する必要があり、殺虫剤で5種以上の節足動物、除草剤で5種以上の藻類の毒性データが必要となるが、この条件を満たす農薬は非常に限られている。このような、多種類の毒性データが無い場合に行う効率的な多種類同時毒性試験法（Nagai et al. 2013; Nagai et al. 2016）など、データギャップを補完する手法の開発を行った。この結果として、現在までに68種類の代表的な水稲用農薬のSSDを構築しており、生態リスクを迅速に評価できる状況にある（Nagai 2016）。それでもデータが無い場合農薬の場合においても、単一種の毒性データからSSDを推定するためのモデル（Nagai and Taya 2015）を開発し、ほとんどの農薬についてSSDを用いたリスク評価が可能な状況にある。

### 3. 2. 曝露評価のためのデータベース

生態リスク評価における曝露評価では、環境中濃度を予測することがゴールである。現在、農薬取締法における生態リスク評価で使用される環境中濃度算定モデルでは、架空の流域において農薬を使用した場合の流出量を計算し、河川流量から濃度を計算する。この架空の流域における水田面積や、農薬の普及率、河川流量などは予めシナリオが決まっており、水質汚濁性試験による田面水中農薬動態データ、農薬の土壌吸着性や分解性などの物理化学性データを入力すれば農薬毎の環境中濃度が計算される。

このうち、農薬の環境動態に大きく影響する水溶解度や土壌吸着性、環境中分解性などの、物理化学性についてのデータベースを構築した。また、水田における農薬の消長を表す農薬環境動態データベースについても構築した。有効成分が同じ農薬でも、製剤の形状（粉剤、粒剤、水和剤など）によって動態は変化し、また散布方法（本田散布、育苗箱施用、無人ヘリコプターによる散布など）によっても動態は大きく変化する。このため、それぞれの用途毎にデータを整備する必要があった。実際の試験データが得られない場合には、水田環境における農薬の挙動予測モデル（PADDY, 稲生 2004）を用いて推定を行うなど、データギャップを埋める体制を整えた。

農薬の普及率については、農薬毎、地域毎、用途毎、年ごとに異なっているため、この

実態をデータベースとしてまとめている。農薬の用途毎の使用量は統計データが無いため、都道府県別の農薬出荷量をベースとして、農薬適用一覧などから用途毎の使用量を推定する手法を開発した（谷地ほか 2016）。また、流域における土地利用や河川流量も環境中濃度に大きく影響する。具体的には水田面積率が大きく、河川流量が少ない流域が環境中濃度の高くなりやすい地点となる。そこで、流量年表に記載されている 350 地点の河川平水流量をデータベース化し、さらに、その流量観測地点から上流域における水田面積率を、GIS 上で国土数値情報を解析することで計算した。整備したデータベースを利用して、全国 350 地点の流量観測地点における環境中濃度を予測して、全国的な空間的変動を示すことができた。最終的に、種の感受性分布と環境中予測濃度の空間的変動を統合することで生態リスクを定量化することが可能となる（図 4）。

## 4. 金属の生態リスク評価の研究事例

### 4. 1. 金属スペシエーションと Biotic Ligand Model

重金属は自然由来のほか、多種多様な産業、製品に使用されているため様々なルートで水系に流入する。流入した金属は水生生物にとって必須元素でもあるが、過剰に存在すれば毒性を発現し水圏の生態系に影響を与える。そのため金属の生態リスク評価は重要な課題である。天然水中では金属は多種多様な形態で存在する。フリーイオンの  $Me^{2+}$  以外にも、 $Cl^-$ 、 $OH^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$  などと結合した無機錯体、水中の溶存有機物の一種であるフミン物質（フミン酸 HA とフルボ酸 FA）と結合した有機錯体、懸濁物質の表面に吸着した状態、藻類の体内に取り込まれている状態など、様々な状態で存在している。このように存在形態を分別すること、もしくは単に存在形態のことを「スペシエーション」と呼ぶ。また、水生生物による金属の生物利用性（Bioavailability）と毒性はそのスペシエーションに依存することが広く知られている。よって、金属の生態リスクの評価と管理はトータルの濃度のみではなくスペシエーションを考慮して行われる必要がある。

魚、甲殻類に対する急性毒性のメカニズムは不明な点も多いが、まずえらの表面または内部に重金属イオン（ $Me^{2+}$ ）が吸着し、えらからの  $Ca^{2+}$  の取込みが阻害され、血中カルシウム濃度が致死レベルまで減少することが主要な部分と考えられている。つまり、重金属の急性毒性はえら表面に吸着する重金属の量が重要になり、その吸着量はえら表面の金属結合サイト（biotic ligand, BL）における、金属イオンと水素イオンやカルシウムイオンの競合によって決まる、という考え方が biotic ligand model（BLM, Di Toro et al. 2001）である（図 5）。BLM を用いることで、様々な水質条件での毒性試験結果を説明することが可能となる。例えば、pH が上昇すると  $LC_{50}$  値も上昇するという現象は、水素イオン濃度が減少することで水中の溶存有機物の金属結合配位子（ligand, L）と結合する水素の量も減少し、その代わりに金属と L の結合量が増えるため金属のフリーイオン濃度が減少し、毒性が下がる。BL における水素イオンと金属イオンの競合の影響で逆の作用をする場合もある。

また、硬度が上昇すると LC<sub>50</sub> 値も上昇する現象は、BL におけるカルシウムと金属イオンの競合が変化し、BL に結合するカルシウム量は増加し金属の結合量は減少し、その結果として毒性が下がる。さらに、溶存有機物 (L) 濃度が上昇すると LC<sub>50</sub> 値も上昇するという現象は、金属と L との結合量が増加して金属のフリーイオン濃度を減少させ、結果として毒性が下がる。

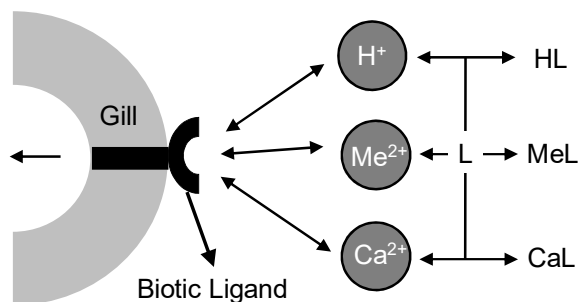


図 5. Biotic Ligand Model (BLM) の概念図

BLM の計算は、水中の金属スペシエーションを推定するところから始まる。河川水や湖水などの環境水中で重金属と結合する溶存有機物として、最も重要なものが溶存フミン物質と考えられている。溶存フミン物質は河川水中溶存有機物の約半分を占め、複数の芳香環とカルボキシル基やフェノール基などの官能基を持ち金属と強力に錯形成する。ところがこのフミン物質は単一の物質ではなく、疎水性、酸性、難分解性という操作上の定義で分別される有機物の総称であるため、単一の安定度定数  $K$  を設定することができない。このため、環境水中の金属スペシエーションの推定は非常に困難を伴ってきた。これまでに、経験則によってフミン物質の安定度定数がある分布に乗ると仮定し、金属とフミン物質の結合がモデル化されてきた。代表的なモデルに、humic ion binding model (Tipping 1998)、non-ideal competitive adsorption(NICA)-donnan model (Benedetti et al. 1995) の二つがあり、これらのモデルはそれぞれ WHAM、Visual MINTEQ という化学平衡計算プログラムの中で利用できる。これらのプログラムの中では、金属の錯形成の pH 依存性、カルシウムやマグネシウムなど他の陽イオンとの競合等を考慮して金属スペシエーションを推定することができる。

#### 4. 2. BLM を用いた日本の水質における金属の生態リスク評価

EU の生態リスク評価を用いられた手法 (BLM 補正×Eco-region アプローチ) を日本の水質に適用した。金属として亜鉛、銅、ニッケルを対象とし、毒性に影響するファクターとして硬度、pH、有機炭素濃度を考慮した。これらの濃度が全て得られる水質データベースとして水道水質データベースを選定し、2011 年における関東 7 都県 182 地点の水道原水

(表層水のみ)の年間平均値データを解析に用いた。金属毎に、藻類、節足動物、魚類で別々のBLM(計9種)を設定した。各分類群内でBLMの種間外挿ができると仮定し、亜鉛で22種128データ、銅で28種135データ、ニッケルで31種214データの各慢性毒性NOECを、182地点の水質データでBLM補正を行った。地点毎に補正した毒性データを用いて、SSD解析を行い、地点特異的SSDを得た。これにより、水域毎の予測無影響濃度を評価することが可能となる。各金属のSSDは地点毎に大きく変動していた(図6)。予測無影響濃度に相当するSSDの5パーセンタイル値(HC5)を計算すると、亜鉛で5.6~40.7、銅で0.2~22.0、ニッケルで0.6~16.6  $\mu\text{g/L}$ であった。HC5値と水質との相関を調べると、3金属全てで有機炭素濃度との相関が最も高く、有機物と金属の錯形成による影響が非常に大きいことが示唆された。さらに、複合影響予測モデル(Zwart and Posthuma 2005)を用いて、亜鉛、銅、ニッケルの3金属による累積リスクを評価したところ、金属累積リスクのほとんどは銅に由来しているという結果が得られた。

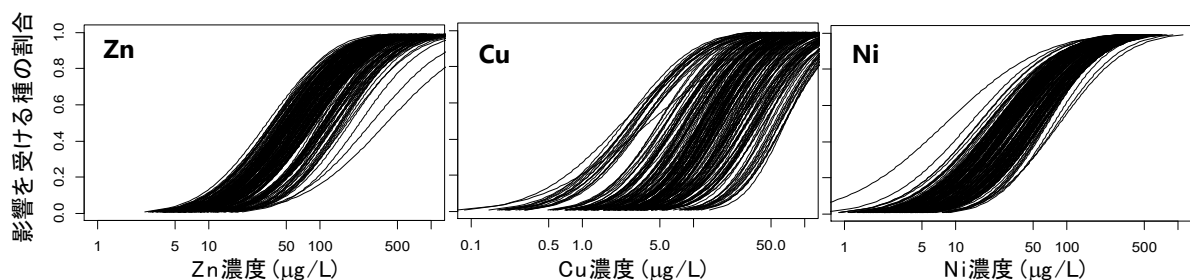


図 6. 関東 182 地点の地点特異的 SSD

## 参考文献

- ANZECC (2000) Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council.
- Benedetti MF, Milne CJ, Kinniburgh DG, van Riemsdijk WH, Koopal LK (1995) Metal ion binding to humic substances: Application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ Sci Technol*, 29, 446-457.
- De Zwart Z, Posthuma L (2005) Complex mixture toxicity for single species and multiple species: proposed methodologies. *Environ Toxicol Chem*, 24:2665-2676.
- Di Toro DM, Allen HE, Bergman HL, Meyer JS, Paquin PR, Santore RC (2001) Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis. *Environ Toxicol Chem*, 20, 2383-2396.
- Hobbs DA, Warne MSJ, Markich SJ (2005) Evaluation of criteria used to assess the quality of aquatic toxicity data. *Integr Environ Assess Manag*, 1, 174-180.
- 稲生圭哉 (2004) 水田環境における農薬の挙動予測モデルの開発と有効性の検証. 農業環境技術研究所報告, 23, 27-76.
- Maltby L, Blake N, Brock TCM, van den Brink PJ (2005) Insecticide species sensitivity distributions: The importance of test species selection and relevance to aquatic ecosystems. *Environmental Toxicology and*



*Chemistry*, 24, 379–388.

Maltby L, Brock TCM, van den Brink PJ (2009) Fungicide risk assessment for aquatic ecosystems: importance of interspecific variation, toxic mode of action and exposure regime. *Environmental Science and Technology*, 43, 7556–7563.

永井孝志, 稲生圭哉, 堀尾剛 (2008) 不確実性を考慮した農薬の確率論的生態リスク評価：水稲用除草剤シメトリンのケーススタディー. *日本農薬学会誌*, 33, 393-402.

永井孝志, 稲生圭哉, 横山淳史, 岩船敬, 堀尾剛 (2010) 11 種の水稲用除草剤の確率論的生態リスク評価. *日本リスク研究学会誌*, 20, 279-291.

Nagai T, Yokoyama A (2012) Comparison of ecological risks of insecticides for nursery-box application using species sensitivity distribution. *J Pestic Sci*, 37, 233-239.

永井孝志 (2013) 農薬生態毒性データベースの構築とその活用. *インベントリー*, 11, 58-69.

Nagai T, Taya K, Annoh H, Ishihara S (2013) Application of a fluorometric microplate algal toxicity assays for riverine periphytic algal species. *Ecotox Environ Saf*, 94, 37-44.

Nagai T, Taya K (2015) Estimation of herbicide species sensitivity distribution using single-species toxicity data and information on the mode of action. *Environ Toxicol Chem*, 34(3), 677-684

Nagai T (2016) Ecological effect assessment of 68 pesticides used in Japanese paddy field using species sensitivity distribution. *J Pestic Sci*, 41, 6-14.

Nagai T, Taya K, Yoda I (2016) Comparative toxicity of twenty herbicides to five periphytic algae and the relationship with mode of action. *Environ Toxicol Chem*, 35, 368-375.

OECD, Manual for investigation of HPV chemicals. Organization for Economic Cooperation and Development, Paris.

OECD (1995) Guidance document for aquatic effects assessment. Organization for Economic Cooperation and Development, Paris.

Posthuma L., Suter, G. W., Traas, T. P. (Eds) (2002) Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology (Environmental and Ecological Risk Assessment), Lewis Publishers, CRC Press.

RIVM (2001) Guidance document on deriving environmental risk limits. National Institute of Public Health and the Environment.

Tipping E (1998) Humic Ion Binding Model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat Geochem*, 4, 3-48.

USEPA (1985) Guidelines for deriving numerical national water quality criteria for the protection of aquatic organisms and their uses. US Environmental Protection Agency.

van den Brink PJ, Blake N, Brock TCM, Maltby L (2006) Predictive value of species sensitivity distributions for effects of herbicides in freshwater ecosystems. *Human and Ecological Risk Assessment*, 12, 645–674.

谷地俊二、永井孝志、稲生圭哉 (2016) 水田使用農薬の県別用途別使用量の簡便な推定方法の開発. *日本農薬学会誌*, 41, 1-10.