

# シミュレーションモデル(PADDY-Large) を用いた水稲用農薬の河川流域における挙動予測:千曲川支流域への適用

誌名	Journal of pesticide science
ISSN	1348589X
著者名	稲生,圭哉 北條,敏彦 安納,弘親 宮崎,さとえ 斎藤,武司 朴,虎東
発行元	日本農薬学会
巻/号	36巻3号
掲載ページ	p. 413-427
発行年月	2011年8月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## シミュレーションモデル (PADDY-Large) を用いた水稲用農薬の 河川流域における挙動予測：千曲川支流への適用

稲生 圭哉<sup>†,\*</sup>, 北條 敏彦<sup>††</sup>, 安納 弘親<sup>††</sup>, 宮崎さとえ<sup>††</sup>,  
斎藤 武司<sup>†††</sup>, 朴 虎東<sup>††††</sup>

<sup>†</sup> 独立行政法人農業環境技術研究所

<sup>††</sup> 株式会社エスコ

<sup>†††</sup> 社団法人農林水産航空協会

<sup>††††</sup> 信州大学理学部

(平成 23 年 2 月 28 日受付, 平成 23 年 5 月 23 日受理)

Predicting the behavior of paddy pesticides in a river basin using a simulation model  
(PADDY-Large): Application to a tributary of the Chikuma River under rice cultivation

Keiia INAO,<sup>†,\*</sup> Toshihiko HOJYO,<sup>††</sup> Hirochika ANNO,<sup>††</sup> Satoe MIYAZAKI,<sup>††</sup>  
Takeshi SAITO<sup>†††</sup> and Ho-Dong PARK<sup>††††</sup>

<sup>†</sup> National Institute for Agro-Environmental Sciences, Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305–8604, Japan

<sup>††</sup> Eco-Science Corporation, Tomitake, Nagano 381–0006, Japan

<sup>†††</sup> Japan Agricultural Aviation Association, Hirakawa-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102–0093, Japan

<sup>††††</sup> Faculty of Science, Shinshu University, Asahi, Matsumoto, Nagano 390–8621, Japan

Eleven paddy pesticides and 3 of their metabolites were monitored in Hiroi stream (a tributary of the Chikuma River in Japan) during rice cultivation season for 5 years (2001–2005). An improved simulation model for predicting pesticide behavior in drainage canals and rivers based on PADDY-Large was developed to include the metabolic pathways and drift process following aerial and unmanned helicopter spraying and applied to herbicides as well as nursery-box- and foliage-applied fungicides and insecticides. The nursery-box-applied insecticide carbo-sulfan was rarely detected in stream water during the monitoring period, whereas a clear peak for its metabolite (carbofuran) was observed. Detection of herbicides other than cyhalofop-buthyl was dependent on the timing of herbicide application. The fungicide tricyclazole, the insecticide trichlorfon, and the trichlorfon metabolite (dichlorvos) were detected at a few dozen  $\mu\text{g L}^{-1}$  immediately after aerial spraying and the concentrations decreased rapidly. In contrast, these peak concentrations sprayed by unmanned helicopter were one-tenth to one-half of those by aerial application. The improved PADDY-Large model successfully simulated changes in concentrations of paddy pesticides and 3 of their metabolites in stream water during the rice cultivation season, although there were some discrepancies between simulated and measured concentrations. © Pesticide Science Society of Japan

*Keywords:* environmental fate, mathematical model, paddy pesticide, metabolite, river basin, runoff and drift.

### 緒 言

\* 〒 305–8604 茨城県つくば市観音台 3–1–3  
E-mail: keinao@affrc.go.jp  
元環境省水環境部土壌環境課農薬環境管理室  
© Pesticide Science Society of Japan

近年、農耕地等で使用される農薬が河川や湖沼へ移行し、飲料水源の汚染や生態系へ悪影響を及ぼしているのではないかと懸念が強まっている。このような中、わが国で

は農薬による水域生態系への影響を評価するための新たな制度の検討が進められ、2003年に水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準が改正された。その評価は、農薬の水生生物（魚類、甲殻類、藻類）に対する急性影響濃度（AEC）と一定の環境条件下での河川水中予測濃度（PEC）との比較により行われ、 $AEC > PEC$ である場合にリスクは懸念レベル以下と判定され農薬登録が可能となる<sup>1)</sup>。しかし、この評価スキームにおけるPEC算定のシナリオは一つに限定され、地域差や年次変動などによるPECの不確実性は考慮されていない。

生産現場において、水稲用農薬の河川生態系を対象とした適切なリスク管理を行うためには、地域特性や農薬の使用条件などを考慮し、一作物を通した河川における農薬の濃度レベル、検出期間およびこれらの変動性を把握する必要がある。河川や湖沼における水稲用農薬の残留実態を把握するため、これまでに多くのモニタリング調査が行われており<sup>2-14)</sup>、田植え期前後にまとめて広範囲に使用される除草剤や、出穂期前に有人ヘリコプターにより空中散布（以下、「航空防除」という）される殺虫剤や殺菌剤が高頻度で検出されることが確認されている。一方、わが国においてもごく最近になり、水稲用農薬の環境動態を予測する数理モデルの開発研究が進められている<sup>15-23)</sup>。しかし、これらのモデルは除草剤への適用を試みた事例がほとんどであり、近年使用量が増加している育苗箱施用の殺虫剤や殺菌剤、および航空防除や地上防除による茎葉散布剤への適用は行われていない。また、予測の対象は農薬成分（親化合物）のみであり、環境中で生成する代謝分解物の動態を予測できるモデルはほとんど開発されていない<sup>24,25)</sup>。代謝分解物の中には親化合物と同等かそれ以上の生物活性（毒性）を有する場合や、環境中での残留性が高くなる場合も想定され、親化合物のみならず主要な代謝分解物の曝露評価は不可欠である。

本研究では、長野県飯山市の水稲栽培地域を流れる千曲川支流において、当該地域での使用割合が高い11種の水稲用農薬（代謝分解物3種を含む）を対象とし、一作物を通したモニタリングを5年間実施することにより、河川水中における当該農薬の濃度レベル、検出期間およびこれらの年次変動を把握した<sup>26)</sup>。また、これまでに開発した河川流域における農薬動態予測モデル（PADDY-Large）<sup>17)</sup>について、育苗箱処理剤や茎葉散布剤へ適用を拡大するとともに、親化合物に加え代謝分解物の動態も予測できるように改良を行い、予測値の不確実性を含む妥当性の検証をモニタリングによる実測値を用いて行った。さらに、モニタリングの対象外であって使用量の多い農薬について、改良モデルによる河川水中濃度の推定を行った。以上により、河川生態系を対象とし、生産現場における水稲用農薬の適切なリスク管理を行うための、地域特性を考慮した曝露評価に関

する基礎データを得ることを目的とした。

## 実験方法

### 1. 農薬モニタリング

#### 1.1. 調査地域

長野県北部の飯山市を流れる広井川（千曲川支流）を対象とし、2001～2005年に農薬のモニタリングを実施した（Fig. 1）。広井川は約2200haの流域面積を持ち、川に沿って約700haの水田が分布しており、5月中旬から10月上旬にかけて約6割の水田で水稲栽培が行われていた。広井川は地域の水田排水を集水する幹線排水路として機能しており、流域の末端で千曲川に合流する。

水稲栽培における農薬の使用状況は、田植え期前後に除草剤、初期病害虫の防除に育苗箱施用剤が使用され、さらに出穂期前にウツカ類およびいもち病の防除が慣行として行われていた。また、発生状況に応じてイナゴ防除も行われていた。出穂期前の防除は2001年までは航空防除により行われていたが、2002年以降は無人ヘリコプターによる散布（以下、「無人ヘリ防除」という）に変更されていた。

#### 1.2. 調査方法

試料採取は調査地域のほぼ中央にあたる地点（St.2）で行った（Fig. 1）。また、広井川の上流部（St.1）およびSt.2の直前で合流する湧水（滝沢川）の上流部（St.a）についても調査を行った。河川水の採水は、対象地域で農薬が使用される直前の4月下旬、および代かきが始まり農薬が使用される5月上旬から8月下旬までは原則として週1回行い、その後は落水が終了する9月中旬と刈り取りが終了する10月中旬にそれぞれ行った。試料採取は約1000mLの河川水

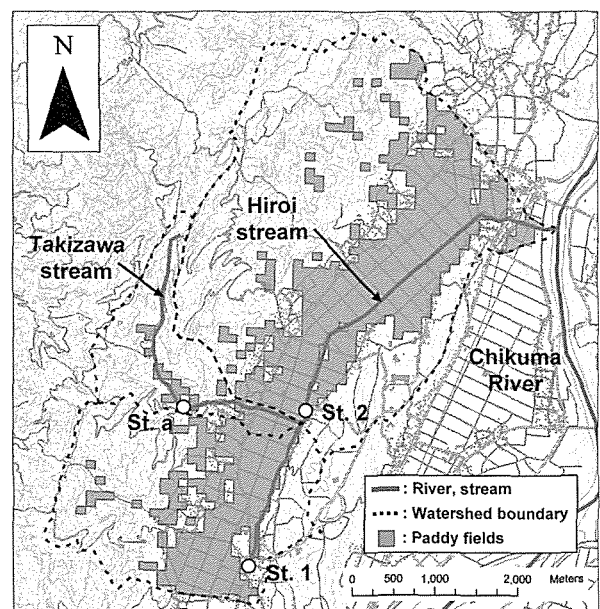


Fig. 1. Map of studied watershed and monitoring stations.

をガラス容器に入れクーラーボックスに保存し、農薬の分析に供した。また、各調査地点において採水時の流速、流量を測定した。なお、出穂期前の防除が行われる8月上旬には、自動採水器による採取も行った。

### 1.3. 対象農薬

調査地域で使用される水稲用農薬について、地元農業団体の協力を得て農家（圃場）単位でアンケート調査（回収率11~24%）を実施し使用実態を把握した（防除対象圃場を把握できた航空防除および無人ヘリ防除で使用された農薬を除く）。アンケート調査結果から分析対象とした農薬をTable 1に示す。これらは、使用面積割合が高い除草剤7種（ブタクロール、カフェンストロール、シハロホップブチル、プレチラクロール、ピラゾスルフロンエチル、シメトリン、

テニルクロール）、育苗箱施用剤として約4割の圃場で使用される殺虫剤カルボスルファン、イナゴ防除のための殺虫剤ピリダフェンチオン、および出穂期前に当該地域の8割以上の水田に散布される殺虫剤トリクロルホン、殺菌剤トリシクラゾールである。なお、カフェンストロール、カルボスルファンおよびトリクロルホンについては、それぞれの主要な代謝分解物（カフェンストロール脱カルバモイル体<sup>27)</sup>、カルボフラン<sup>28)</sup>、ジクロルボス<sup>28)</sup>）についても分析した（Table 1）。分析方法は、ジクロロメタンによる分配またはポリマー系ミニカラムによる固相抽出、シリカゲルによる精製の後、ガスクロマトグラフまたは液体クロマトグラフにより定量を行った。詳細については既報を参照されたい<sup>14)</sup>。

Table 1. Pesticides for analysis on the monitoring survey

Pesticide	Chemical name	Application method	Timing of application	Limit of quantification ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Year of analysis
<b>Insecticide</b>					
Carbofuran <sup>a)</sup>	2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-methylcarbamate	—	—	0.05	2001–2005
Carbosulfan	2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-(dibutylaminothio)-methylcarbamate	Nursery box app.	Mid to late May	0.05	2001–2005
Dichlorvos <sup>b)</sup>	2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate	—	—	0.05	2001–2005
Pyridaphenthion	<i>O</i> -(1,6-dihydro-6-oxo-1-phenylpyridazin-3-yl) <i>O,O</i> -diethyl phosphorothioate	Aerial app.	Early July	0.1	2001
Trichlorfon	dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl phosphonate	Aerial or unmanned helicopter app.	Early August	0.05	2001–2005
<b>Fungicide</b>					
Tricyclazole	5-methyl-1,2,4-triazolo[3,4- <i>b</i> ][1,3]benzothiazole	Aerial or unmanned helicopter app.	Early August	0.05	2001–2005
<b>Herbicide</b>					
Butachlor	<i>N</i> -butoxymethyl-2-chloro-2',6'-diethylacetanilide	—	Early to late May	0.05	2005
Cafenstrole	<i>N,N</i> -diethyl-3-mesitylsulfonyl-1 <i>H</i> -1,2,4-triazole-1-carboxamide	Submerged app.	Late May to mid June	0.05	2001–2005
Cafenstrole-descarbamoyl <sup>c)</sup>	3-(2,4,6-trimethylphenylsulfonyl)-1,2,4-triazole	—	—	0.05	2001, 2003–2005
Cyhalofop-buthyl	butyl ( <i>R</i> )-2-[4-(4-cyano-2-fluorophenoxy)phenoxy] propionate	Submerged app.	Late May to late June	0.05	2005
Pretilachlor	2-chloro-2',6'-diethyl- <i>N</i> -(2-propoxyethyl)acetanilide	Submerged app.	Mid May to early June	0.05	2005
Pyrazosulfuron-ethyl	ethyl 5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoyl-sulfamoyl)-1-mehtylpyrazole-4-carboxylate	Submerged app.	Mid May to mid June	0.2	2004, 2005
Simetryn	4,6-bis(ethylamino)-2-methylthio-1,3,5-triazine	Submerged app.	Late May to mid June	0.05	2001–2005
Thenylchlor	2-chloro- <i>N</i> -(3-methoxy-2-thenyl)-2',6'-dimethylacetanilide	Submerged app.	Early to mid May	0.05	2001–2005

<sup>a)</sup> Metabolite of carbosulfan. <sup>b)</sup> Metabolite of trichlorfon. <sup>c)</sup> Metabolite of cafenstrole.

## 2. PADDY-Large モデルの改良

広井川における農薬濃度を推定するため、調査地域を水田一筆である耕区 (field plot), 20 筆程度の耕区と支線排水路で構成される農区 (farm block), および幹線排水路に沿って多くの農区が集まった支流域 (branch watershed) に分類し、既報の PADDY-Large モデル<sup>17)</sup> により水田排水、支線排水路、幹線排水路の順に農薬濃度の計算を行った。本研究によるモデルの改良点を以下に示す。

### 2.1. 育苗箱施用剤の挙動予測

調査地域では初期の病虫害防除を目的とした育苗箱施用剤の使用が増加しており、特にカルボスルファンを含むガゼット粒剤が多く使用されていた。本剤は移植3日前から移植当日に育苗箱に均一に散布し、水稻移植時に育苗培土とともに本田の土壌表層に埋められる。そこで、このような育苗箱施用剤 (粒剤) の耕区内における挙動を予測するため、以下の仮定を適用した (Fig. 2)。①移植時に処理量の5%に相当する粒剤が土壌表面に落下し、農薬成分が粒剤から田面水に溶出する。②処理量の95%に相当する粒剤が土壌表層2cm (稚苗移植の植え付け深さ) に均一分布し、農薬成分が土壌粒子に吸着した後、土壌孔隙水との間で分配が起こる。③表層2cmの土壌粒子に吸着した農薬のうち、田面水との間で吸着/脱着が有効に行われる土壌層を表層の0.5cmとする。以上の条件を考慮し、育苗箱施用剤の田面水および土壌中における農薬濃度を計算できるように既報の PADDY モデル<sup>15,16)</sup> の改良を行った。なお、稲体による根からの農薬の取り込みは考慮しなかった。

### 2.2. 茎葉散布剤の挙動予測

調査地域では、出穂期前の航空防除または無人ヘリ防除において茎葉散布剤 (ディフテックス乳剤およびビームゾル) が使用されていた。茎葉散布されるこれらの薬剤の多くは稲体に付着し、その一部が田面へ落下する。茎葉散布剤 (乳剤、水和剤、粉剤など) の田面への落下量は、剤型、水稻の栽植密度や生育状況に大きく依存するほか、散

布条件や気象条件によっても大きく影響する。航空防除および無人ヘリ防除による茎葉散布剤の散布量に対する落下率は、調査地域内にある標準的な水田圃場 (25 a) において、散布直後の田面水中濃度を測定した結果<sup>26)</sup> により20%に設定した。田面に落下した農薬は直ちに田面水に均一に分布すると仮定し、その後の挙動は既報の PADDY モデル<sup>15,16)</sup> により計算した。なお、稲体に付着した農薬の降雨による田面水への洗い出し (washoff) はないと仮定した。

粒剤や水和剤 (フロアブル) などを湛水散布する除草剤の場合、水田圃場外への移行・拡散は水田排水に伴う表面流出 (runoff) がほとんどである。しかし、乳剤などを茎葉散布する殺虫、殺菌剤の場合は、散布時の飛散 (ドリフト) も無視できない。そこで、茎葉散布剤の動態を予測するため、散布時の支線排水路および幹線排水路へのドリフトを考慮した計算が行えるようにモデルの改良を行った。

農薬散布  $i$  日における支線排水路へのドリフト量  $[M_{drift,BC}(i), g]$  は (1) 式で表される。

$$M_{drift,BC}(i) = M_{app} A_{BC} Drift_{BC} \frac{N(i)}{N_{Total}} \quad (1)$$

ここで、添字  $BC$  = 支線排水路 (branch canal) を表す。また、 $M_{app}$  = 農薬散布量 (a.i.  $g m^{-2}$ )、 $A_{BC}$  = 支線排水路の面積 ( $m^2$ )、 $Drift_{BC}$  = 支線排水路へのドリフト率、 $N(i)$  = 農区内で  $i$  日に農薬が散布される耕区数、 $N_{Total}$  = 農区内の総耕区数である。なお、調査地域の標準的な農区の構造を調査した結果により、支線排水路の面積 ( $A_{BC}$ ) は農区内の水田圃場面積に対し 1/150 とした。航空防除において支線排水路は防除の対象となるため、ドリフト率を 100% に設定した。一方、無人ヘリ防除のドリフト率は、当該地域で 2002 年に実施したドリフト調査結果<sup>26)</sup> により、散布境界からの距離 1 m での平均値 6.1% に設定した。

幹線排水路 (広井川) へのドリフト量  $[M_{drift,MC}(i), g]$  は (2) 式で表される。

$$M_{drift,MC}(i) = M_{app} A_{MC} Drift_{MC} \frac{N(i)}{N_{Total}} \quad (2)$$

ここで、添字  $MC$  = 幹線排水路 (main canal) を表す。また、 $A_{MC}$  = ドリフトに寄与する幹線排水路の面積 ( $m^2$ ) である。幹線排水路へのドリフト率 ( $Drift_{MC}$ ) は、当該地域で実施したドリフト調査結果<sup>26)</sup> により、散布境界からの距離 10 m での平均値を用い、航空防除では 4% (2001 年実施)、無人ヘリでは 0.95% (2002 年実施) に設定した。

### 2.3. 代謝分解物の挙動予測

カフェンストロール、カルボスルファンおよびトリクロルホンの代謝分解物の生成および消失を逐次の一次反応と仮定すると、水田の表層における代謝分解物の生成および消失は次式で表される。

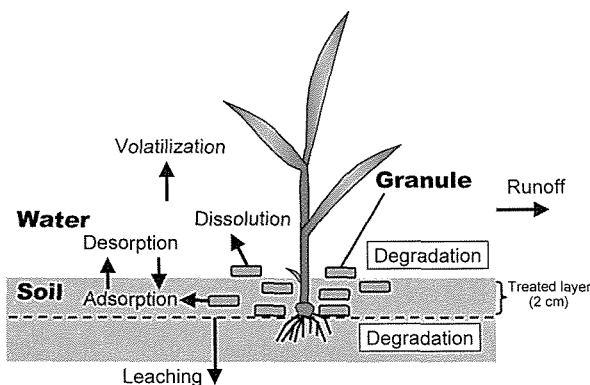


Fig. 2. Schematic diagram of pesticide behavior in a paddy field according to the improved PADDY model for nursery box application. Arrows (→) indicate pesticide transport.

田面水コンパートメント

$$\frac{dC_{M,W,FP}}{dt} = f_{dw}k_{dw,P}C_{P,W,FP} \frac{MW_M}{MW_P} - k_{dw,M}C_{M,W,FP} \quad (3)$$

土壌コンパートメント

$$\frac{dC_{M,S,FP}}{dt} = f_{ds}k_{ds,P}C_{P,S,FP} \frac{MW_M}{MW_P} - k_{ds,M}C_{M,S,FP} \quad (4)$$

ここで、各添字  $P$ =親化合物 (parent compound),  $M$ =代謝分解物 (metabolite),  $W$ =水相,  $S$ =土壌相,  $FP$ =耕区を表す。また、 $C_{W,FP}$ =田面水中の化合物濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_{S,FP}$ =土壌中の化合物濃度 ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $f_{dw}$ =水中での代謝分解物の生成率,  $k_{dw}$ =水中での一次分解速度定数 ( $\text{day}^{-1}$ ),  $f_{ds}$ =土壌中での代謝分解物の生成率,  $k_{ds}$ =土壌中での一次分解速度定数 ( $\text{day}^{-1}$ ),  $MW$ =分子量 ( $\text{g mol}^{-1}$ ) である。水田の表層における代謝分解物の挙動は、既報の PADDY モデル<sup>15,16)</sup> に (3), (4) 式を適用することで、田面水および土壌中における代謝分解物の濃度変化が求められる。詳細については既報<sup>25)</sup> を参照されたい。

#### 2.4. 支線排水路における挙動予測

支線排水路における親化合物および代謝分解物の挙動は、既報の PADDY-Large モデル<sup>17)</sup> をベースにし、茎葉散布剤を対象とする場合は前述のドリフトを考慮した計算が可能なようにモデルを改良した。また、本研究では水中での分解半減期が非常に短い農薬 (カルボスルファン: 約 0.5 日など) を対象とすることから、既報では考慮しなかった大気への揮発および水中分解を考慮した計算が可能なようにモデルを改良した。農区内での農薬散布が複数日にわたって行われる場合 (散布初日を  $t=0$  とする),  $t$  日における支線排水路での親化合物および代謝分解物の収支は次式で表される。

親化合物の収支式

$$A_{BC}h_{BC} \frac{dC_{P,W,BC}}{dt} = M_{Drift,BC}(i) + Q_{BC} \times \sum_{i=0}^{T_{end}} \left( C_{P,W,FP}(t-i) \times \frac{N(i)}{N_{Total}} \right) - Q_{BC}C_{P,W,BC} - K_{L,P}A_{BC}C_{P,W,BC} - A_{BC}h_{BC}k_{dw,P}C_{P,W,BC} \quad (5)$$

代謝分解物の収支式

$$A_{BC}h_{BC} \frac{dC_{M,W,BC}}{dt} = Q_{BC} \times \sum_{i=0}^{T_{end}} \left( C_{M,W,FP}(t-i) \times \frac{N(i)}{N_{Total}} \right) - Q_{BC}C_{M,W,BC} - K_{L,M}A_{BC}C_{M,W,BC} + A_{BC}h_{BC} \left( f_{dw}k_{dw,P}C_{P,W,BC} \frac{MW_M}{MW_P} - k_{dw,M}C_{M,W,BC} \right) \quad (6)$$

ここで、 $C_{W,BC}$ =支線排水路における化合物濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $h_{BC}$ =水深 (m),  $Q_{BC}$ =流量 ( $\text{m}^3 \text{day}^{-1}$ ),  $C_{W,FP}(t-i)$ =散布  $i$  日における耕区から支線排水路への流入濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $T_{end}$ =農区内での農薬最終散布日,  $K_L$ =揮発速度定数 ( $\text{m day}^{-1}$ ) である。また、(5), (6) 式において  $t-i < 0$  の場合、 $C_{W,FP}(t-i)=0$  である。なお、支線排水路における底質への吸着はないと仮定した。

#### 2.5. 幹線排水路における挙動予測

幹線排水路は水の流れに沿って多数の区画 (表流水および底質コンパートメント) で構成され、調査地域における水田の分布状況を考慮し、農区からの排水が支線排水路を経由して各区画に流入するとした (Fig. 3)。幹線排水路における親化合物および代謝分解物の挙動は既報のモデル<sup>17,25)</sup> をベースとし、茎葉散布剤の場合は前述のドリフトを考慮して計算した。各区画の表流水および底質における親化合物および代謝分解物の収支は以下の式で表される。

表流水コンパートメント

親化合物

$$A_{MC,i}h_{MC,i} \frac{dC_{P,W,MC,i}}{dt} = M_{drift,MC}(i) + \sum_{j=1}^{N_{BC,i}} (Q_{BC,i,j}C_{P,W,BC,i,j}) + Q_{MC,i-1}C_{P,W,MC,i-1} - Q_{MC,i}C_{P,W,MC,i} - A_{MC,i}d_{MC,i} \rho_b (k_{ads,P}K_{f,P}C_{P,W,MC,i}^{1/n,P} - k_{des,P}C_{P,S,MC,i}) - K_{L,P}A_{MC,i}C_{P,W,MC,i} - A_{MC,i}h_{MC,i}k_{dw,P}C_{P,W,MC,i} \quad (7)$$

代謝分解物

$$A_{MC,i}h_{MC,i} \frac{dC_{M,W,MC,i}}{dt} = \sum_{j=1}^{N_{BC,i}} (Q_{BC,i,j}C_{M,W,BC,i,j}) + Q_{MC,i-1}C_{M,W,MC,i-1} - Q_{MC,i}C_{M,W,MC,i} - A_{MC,i}d_{MC,i} \rho_b (k_{ads,M}K_{f,M}C_{M,W,MC,i}^{1/n,M} - k_{des,M}C_{M,S,MC,i}) - K_{L,M}A_{MC,i}C_{M,W,MC,i} + A_{MC,i}h_{MC,i} \left( f_{dw}k_{dw,P}C_{P,W,MC,i} \frac{MW_M}{MW_P} - k_{dw,M}C_{M,W,MC,i} \right) \quad (8)$$

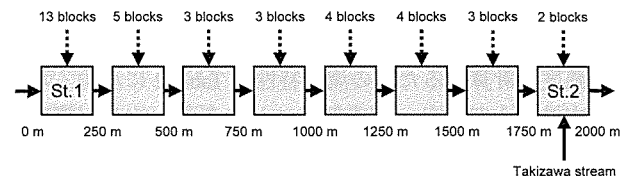


Fig. 3. Schematic diagram of Hiroi stream according to the improved PADDY-Large model. (→) stream flow; (---) drainage from farm blocks.

底質コンパートメント  
親化合物

$$A_{MC,i} d_{MC,i} \rho_b \frac{dC_{P,S,MC,i}}{dt} = A_{MC,i} d_{MC,i} \rho_b (k_{ads,P} K_{f,P} C_{P,W,MC,i}^{1/n,P} - k_{des,P} C_{P,S,MC,i} - k_{ds,P} C_{P,S,MC,i}) \quad (9)$$

代謝分解物

$$A_{MC,i} d_{MC,i} \rho_b \frac{dC_{M,S,MC,i}}{dt} = A_{MC,i} d_{MC,i} \rho_b (k_{ads,M} K_{f,M} C_{M,W,MC,i}^{1/n,M} - k_{des,M} C_{M,S,MC,i}) + A_{MC,i} d_{MC,i} \rho_b \left( f_{ds} k_{ds,P} C_{P,S,MC,i} \frac{MW_M}{MW_P} - k_{ds,M} C_{M,S,MC,i} \right) \quad (10)$$

ここで、各添字  $i=i$  番目の区画、 $j=$  区画  $i$  に流入する支線排水路を表す。また、 $C_{W,MC}$  = 表流水中の化合物濃度 ( $\text{mg L}^{-1}$ )、 $C_{S,MC}$  = 底質中の化合物濃度 ( $\text{mg kg}^{-1}$ )、 $N_{BC,i}$  = 区画  $i$  に流入する支線排水路の数、 $A_{MC} = 1$  区画の表面積 (= 川幅  $w \times$  区画長  $l$ ,  $\text{m}^2$ )、 $h_{MC}$  = 水深 ( $\text{m}$ )、 $d_{MC}$  = 底質の深さ ( $\text{m}$ )、 $\rho_b$  = 底質の仮比重 ( $\text{g cm}^{-3}$ )、 $Q_{MC}$  = 流量 ( $\text{m}^3 \text{day}^{-1}$ )、 $k_{ads}$  = 吸着速度定数 ( $\text{day}^{-1}$ )、 $k_{des}$  = 脱着速度定数 ( $\text{day}^{-1}$ )、 $K_f$  = 底質への吸着係数 ( $\text{mL g}^{-1}$ )、 $1/n$  = 非線形度を表す。

(7) から (10) 式をすべての区画に適用し数値解法を用いて解くことにより、表流水および底質における農薬濃度が求められる。計算用のコンピュータプログラムは、Microsoft Excel の Visual Basic for Application を用いて作成した。

### 3. 改良 PADDY-Large モデルによる計算

数理モデルによる計算結果の不確実性は、モデルそのものの不正確さとモデル計算に必要な入力データの不確実性とに起因する。改良 PADDY-Large モデルで使用する入力データのうち、農薬の物理化学性は文献値を用いたが、土壌吸着定数 ( $K_{oc}$ ) や土壌中分解半減期は土壌の種類により大きく異なる場合がある。また、水田における水収支や土壌の特性、河川の流況などの環境要因は、時間的、空間的な変動が大きい。本研究では、調査地域の特性を考慮し極力適切な値を選定することとした。以下に具体的な設定根拠を示す。

#### 3.1. 環境条件の設定

改良 PADDY-Large モデルにより St.2 (中流域) における農薬濃度を計算するための流域特性を Table 2 に示す。水田一筆内での水収支は、調査地域における平均的な水管理状況などを考慮し、以下の仮定を適用した。①田面水深 = 一定 (5 cm)、流入水量 = 流出水量 + 蒸発散量 + 浸透量の定常状態とする。②農薬散布後、製剤ごとに定められた期間 (3~4 日) は、落水、掛け流しを行わないとする (止水

Table 2. Conditions in the watershed of the Hiroi stream for simulation

Specific conditions	Unit	Value
Total area of paddy fields under rice cultivation <sup>a)</sup>	ha	125.8
Area of field plot <sup>b)</sup>	ha	0.17
Total number of field plots in the watershed		740
Number of farm blocks in the watershed		37
Number of field plots in a farm block ( $N_{Total}$ )		20
Stream conditions		
Total length from upstream to St.2	m	2000
Length of a segment ( $l$ )	m	250
Number of segments		8
Width ( $w$ )	m	0.7–2.3
Depth of water ( $h_{MC}$ ) <sup>b)</sup>	m	0.15
Depth of sediment ( $d_{MC}$ )	m	0.01

<sup>a)</sup> Covered from upstream to St.2. <sup>b)</sup> Average value.

期間)。④止水期間終了後、田面水は一定の表面排水量で流出する。⑤田面水の降下浸透量は  $1 \text{ cm day}^{-1}$  とする。

河川における農薬濃度を精度良く予測するためには、水田からの農薬流出量を的確に推定する必要がある。本モデルによる水田一筆からの農薬流出量の計算結果に対し、各入力データによる影響の大きさを把握するための感度分析を行った結果、田面水の表面排水量が最も感度の高いパラメータであることが示されている<sup>29)</sup>。しかし、調査地域の水田における表面排水量に関する詳細な測定データがなく、本研究において計算結果の不確実性に最も影響を与えるパラメータとなっている。これまでに水田における水収支を詳細に調査した結果によれば、表面排水量は  $1.2 \sim 5.5 \text{ mm day}^{-1}$  であると報告されている<sup>30,31)</sup>。本研究では、これらの報告値を踏まえ、表面排水量を  $2.5$  および  $5.0 \text{ mm day}^{-1}$  の 2 条件で計算することとした。

支線排水路からの流入を含む広井川における水収支の概況を Fig. 3 に示す。広井川の流量は対象農薬の使用時期に対応した平均値を用いた (Table 3)。すなわち、育苗箱処理剤および除草剤には 5~6 月の値を、出穂期前に使用される殺虫、殺菌剤には 8 月の値を用いた。

#### 3.2. 農薬に関する条件の設定

シミュレーションの対象とした農薬の使用量 (割合) および使用時期は、前述のアンケート結果を基に設定した。なお、調査地域内における農薬の使用に偏りはないものとし、設定した条件を基に (1), (2), (5), (6) 式で用いる「農区内で  $i$  日に農薬が散布される耕区数、 $N(i)$ 」を設定した。

水田内での挙動予測に用いる農薬の物理化学性に関するデータは Table 4 に示す文献値を用いた。このうち、 $K_{oc}$  の報告値に範囲をもつ場合は平均値を用いた。また、土壌中

**Table 3.** Precipitation and flow rate of the Hiroi stream in the watershed

Specific conditions	Unit	2001	2002	2003	2004	2005
<b>Precipitation<sup>a)</sup></b>						
May	mm	52	43	38	199	37
June	mm	173	44	66	69	92
July	mm	59	178	96	91	184
August	mm	131	76	203	44	322
<b>Flow rate</b>						
Average from May to June						
St.1	m <sup>3</sup> hr <sup>-1</sup>	368.3	273.6	309.6	501.5	489.6
St.2	m <sup>3</sup> hr <sup>-1</sup>	868.7	717.1	1027.8	997.2	673.2
St.a	m <sup>3</sup> hr <sup>-1</sup>	219.2	78.1	237.2	496.8	190.8
Average for August						
St.1	m <sup>3</sup> hr <sup>-1</sup>	335.5	257.8	230.4	121.7	621.4
St.2	m <sup>3</sup> hr <sup>-1</sup>	953.3	760.0	1240.6	630.0	1054.8
St.a	m <sup>3</sup> hr <sup>-1</sup>	145.8	122.4	225.7	131.8	183.6

<sup>a)</sup> Observed by Automated Meteorological Data Acquisition System at Iiyama, Nagano, Japan.

分解半減期について、土壌タイプごとに報告されている場合は、調査地域の水田土壌の特性を勘案して選定した。さらに、水中および土壌中での代謝分解物の生成率 ( $f_{dw}$ ,  $f_{ds}$ ) は、文献<sup>27,28,33,40)</sup>により次のように設定した。カルボフラン： $f_{dw}=f_{ds}=1$ 、ジクロロボス： $f_{dw}=f_{ds}=1$ 、カフェンストロール脱カルバモイル体： $f_{dw}=f_{ds}=0.4$ 。なお、支線および幹線排水路における農薬の吸着性や分解性などは水田内と同様であると仮定し、計算には前述の値を用いた。

## 結果および考察

### 1. 農薬モニタリング結果

調査地域における水田表層の土壌は、主に中粗粒グライトに分類され<sup>51)</sup>、有機炭素含有率約 2%、仮比重 1.2 g cm<sup>-3</sup>、孔隙率 0.54 であった。河川水の pH は各年とも 7~8 の範囲で推移した。降水量を比較すると、除草剤の使用時期である 5~6 月は 2001 および 2004 年に多く、出穂期前防除が行われる 8 月は 2003 および 2005 年に多かった (Table 3)。

Figs. 4~7 に St.2 (中流域) における 2001~2005 年の測定結果を示す。St.1 (上流域) での各農薬の検出時期および濃度レベルは、各年ともに St.2 とほぼ同様の傾向を示し

**Table 4.** Model input parameters for pesticides

Pesticide	Molecular weight ( <i>MW</i> , g mol <sup>-1</sup> )	Water solubility (mg L <sup>-1</sup> )	Vapor pressure (Pa)	Soil adsorption constant ( $K_{oc}$ , mL g <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>	Half life in water (day)	Half life in soil (day)	Reference
<b>Insecticide</b>							
Carbofuran	221.25	351 (25°C)	$7.2 \times 10^{-5}$ (25°C)	46	121	45	33), 34)
Carbosulfan	380.6	3 (25°C)	$3.6 \times 10^{-5}$ (25°C)	2386 <sup>b)</sup>	0.5	16.5	33)
Dichlorvos	221.0	191,000 (25°C)	$2.1 \times 10^0$ (25°C)	50	2.1	0.5	33–35)
Pyridaphenthion	340.34	55.2 (20°C)	$1.5 \times 10^{-6}$ (25°C)	5260	7	20	33), 35), 36)
Trichlorfon	257.4	120,000 (20°C)	$5.0 \times 10^{-4}$ (25°C)	20	1.9	3	33), 37)
<b>Fungicide</b>							
Tricyclazole	189.2	596 (20°C)	$1.4 \times 10^{-6}$ (25°C)	1619	315	21	34), 35)
<b>Herbicide</b>							
Bifenox	342.1	0.35 (25°C)	$3.2 \times 10^{-4}$ (30°C)	11,750	stable	2	33), 38)
Butachlor	311.9	16 (20°C)	$2.5 \times 10^{-4}$ (25°C)	2880	66.4	17.9	35), 39)
Cafenstrole	350.4	2.5 (20°C)	$1.0 \times 10^{-4}$ (25°C)	3366	7.36	8.9	40)
Cafenstrole-descarbamoyl	251.31	102 (20°C)	$1.8 \times 10^{-5}$ (80°C)	162	42.3 <sup>c)</sup>	42.3	40)
Cyhalofop-buthyl	357.3	0.44 (20°C)	$1.2 \times 10^{-6}$ (20°C)	5962	1	0.13	35), 41)
Daimuron	268.4	0.79 (20°C)	$4.5 \times 10^{-7}$ (20°C)	940	2.68	77	42)
Indanofan	340.8	17.1 (25°C)	$2.8 \times 10^{-6}$ (25°C)	827	11.7	3	43)
Molinate	187.3	800 (20°C)	$7.5 \times 10^{-1}$ (25°C)	232	stable	51	34), 35), 44)
Pretilachlor	311.9	74 (25°C)	$6.5 \times 10^{-4}$ (25°C)	1613	14	8	45)
Pyrazosulfuron-ethyl	414.39	9.76 (20°C)	$4.2 \times 10^{-8}$ (25°C)	371	5.6	15	33), 46)
Simetryn	213.3	482 (20°C)	$5.0 \times 10^{-5}$ (25°C)	6915	stable	53	47, 48)
Thenylchlor	323.8	14 (25°C)	$2.8 \times 10^{-5}$ (20°C)	1663	stable	14	33), 35), 49)
Thiobencarb	257.8	16.7 (20°C)	$2.4 \times 10^{-3}$ (25°C)	1602	21	39	50)

<sup>a)</sup> Average value except simetryn (median value). <sup>b)</sup> Calculated by the Kenaga and Goring equations.<sup>32)</sup> <sup>c)</sup> Assumed to be equal to half life in soil.



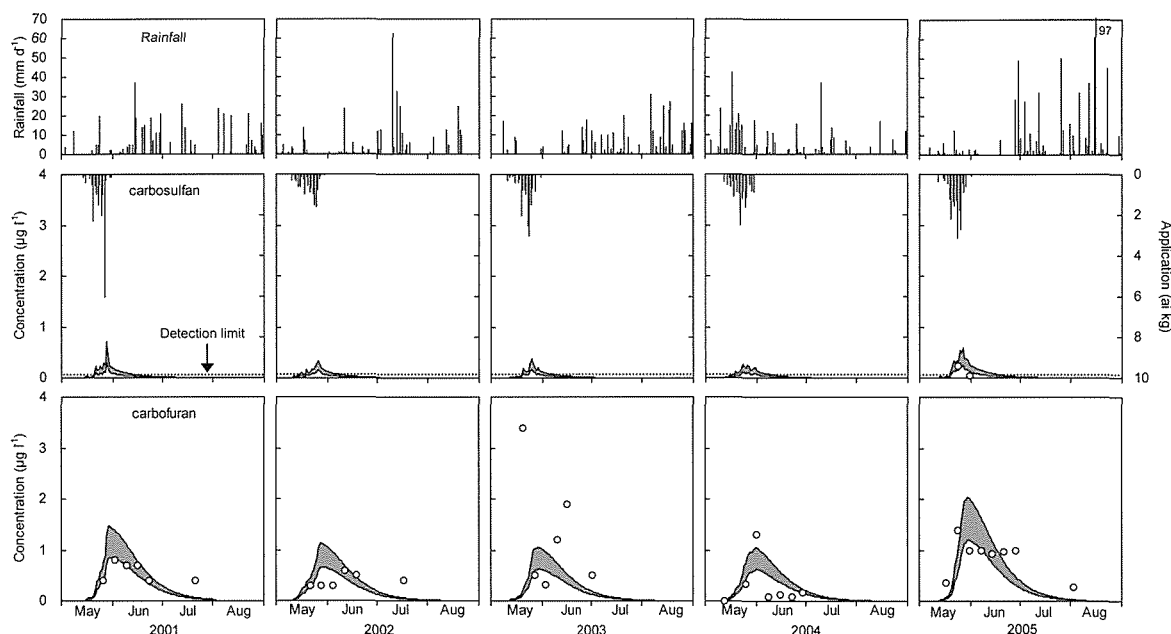


Fig. 4. Measured (○) and simulated concentrations of carbosulfan and carbofuran in the stream water at St. 2. Simulation results were obtained under the condition of drainage rate of paddy water =  $2.5 \text{ mm day}^{-1}$  (□) and  $5.0 \text{ mm day}^{-1}$  (■). Downward bar graphs represent the daily applied amount of active ingredients (ai) of the pesticides.

た<sup>14,26</sup>). このことから、調査地域内における農薬の使用状況に大きな偏りはなかったものと考えられる。一方、滝沢川の上流域において水稲作付け水田は非常に少なかったため、St.aでは対象農薬がほとんど検出されなかった。以下にSt.2における各農薬の検出状況を示す。

### 1.1. 育苗箱施用剤

田植え時に使用される育苗箱施用剤カルボスルファンは2001~2004年は検出されず ( $<0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ )、2005年のみ最高濃度  $0.23 \mu\text{g L}^{-1}$  で検出された (Fig. 4)。一方、代謝分解物のカルボフランは5月下旬から6月上旬に最高濃度 ( $0.60 \sim 3.4 \mu\text{g L}^{-1}$ ) に達し、その後6月下旬頃まで検出された (Fig. 4)。これはカルボスルファンの加水分解半減期が0.5日 (pH 7)<sup>33</sup> と非常に短く、水田内で速やかにカルボフランに分解したためと考えられた。

### 1.2. 除草剤

各除草剤の最高濃度は調査年によって異なったが、検出される時期は各年ともに同様であった。テニルクロールは代かき時に初期剤として使用され、5月中旬に最高濃度 ( $0.26 \sim 5.4 \mu\text{g L}^{-1}$ ) に達した後、急速に減少した (Fig. 5)。また、テニルクロールの使用割合が年々減少したことに伴い、ピーク濃度は年々減少する傾向を示した。2004年から初期剤としての使用が増加したブタクロールは5月上旬から6月下旬にかけて検出され、5月中旬にピーク ( $6.9 \mu\text{g L}^{-1}$ ) が確認された (Fig. 6)。プレチラクロールは代かき時または田植え1~2週間後に使用され、ピークは5月下旬 ( $1.8 \mu\text{g L}^{-1}$ ) と6月上旬 ( $4.2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) の2回確認された

(Fig. 6)。

田植え1~3週間後に初・中期剤として使用されるカフェンストロールおよびピラゾスルフロンエチルは5月下旬頃より検出され、6月上旬にピーク (カフェンストロール:  $0.28 \sim 1.6 \mu\text{g L}^{-1}$ , ピラゾスルフロンエチル:  $0.6 \sim 1.1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) となり、6月下旬以降は検出されなかった (Fig. 5, 6)。カフェンストロールの代謝分解物である脱カルバモイル体は、親化合物とほぼ同様の検出状況であった (Fig. 5)。これは水田内でカフェンストロールが脱カルバモイル体に徐々に分解し (自然水中光分解半減期: 7.36日, 土壌中半減期: 8.9日)<sup>40</sup>、生成した脱カルバモイル体が比較的安定であるためと推察された。

田植え3週間以降に中期剤として使用されるシメトリンは、6月上旬より検出されはじめ、6月中旬に他の除草剤に比べて高濃度 (最高値:  $2.4 \sim 17 \mu\text{g L}^{-1}$ ) で検出されるとともに、減衰も緩やかで2005年は9月下旬まで低濃度 ( $0.16 \mu\text{g L}^{-1}$ ) で検出された (Fig. 5)。これは、シメトリンの水溶解度が高く ( $482 \text{ mg L}^{-1}$ )、水中や土壌中での分解性が小さいこと (水中で安定, 土壌中分解半減期: 53日)<sup>47,48</sup> によるものと推察され、これまでに報告されている検出実態と同様の傾向を示した<sup>2,3,8,12</sup>。

2005年に調査対象としたシハロホップブチルは、初・中期、中期および後期剤として長い期間使用される除草剤であるが、調査期間中検出されなかった ( $<0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ )。これはシハロホップブチルの半減期が非常に短く (自然水中光分解: 約1日, 土壌中分解: 約3時間)<sup>35,41</sup>、水田内で速

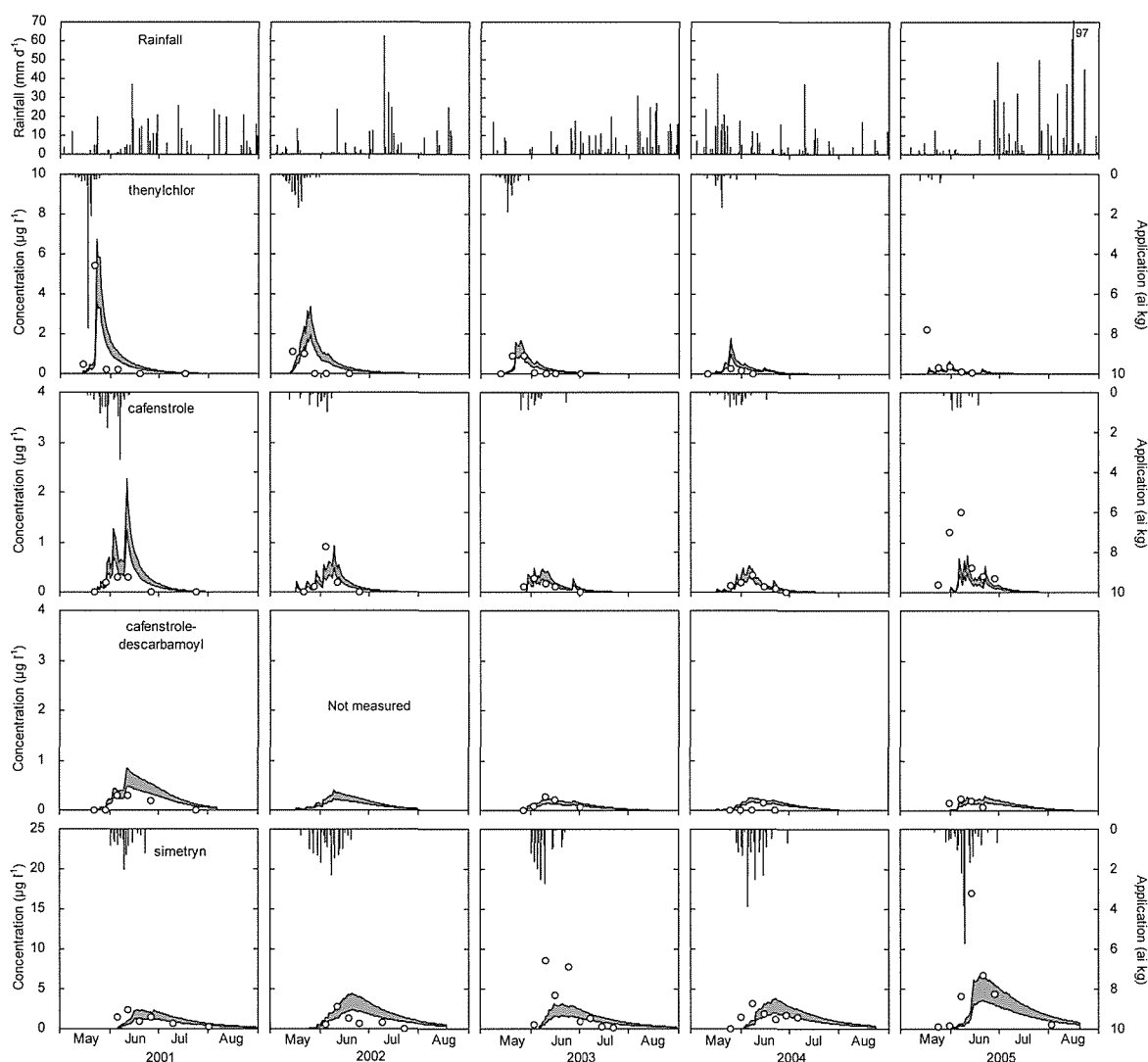


Fig. 5 Measured (○) and simulated concentrations of thenylchlor, cafenstrole, cafenstrole-descarbamoyl and simetryn in the stream water at St. 2. Simulation results were obtained under the condition of drainage rate of paddy water =  $2.5 \text{ mm day}^{-1}$  (□) and  $5.0 \text{ mm day}^{-1}$  (■). Downward bar graphs represent the daily applied amount of active ingredients (ai) of the pesticides.

やかに分解したためと推察された。

### 1.3. イナゴ防除剤

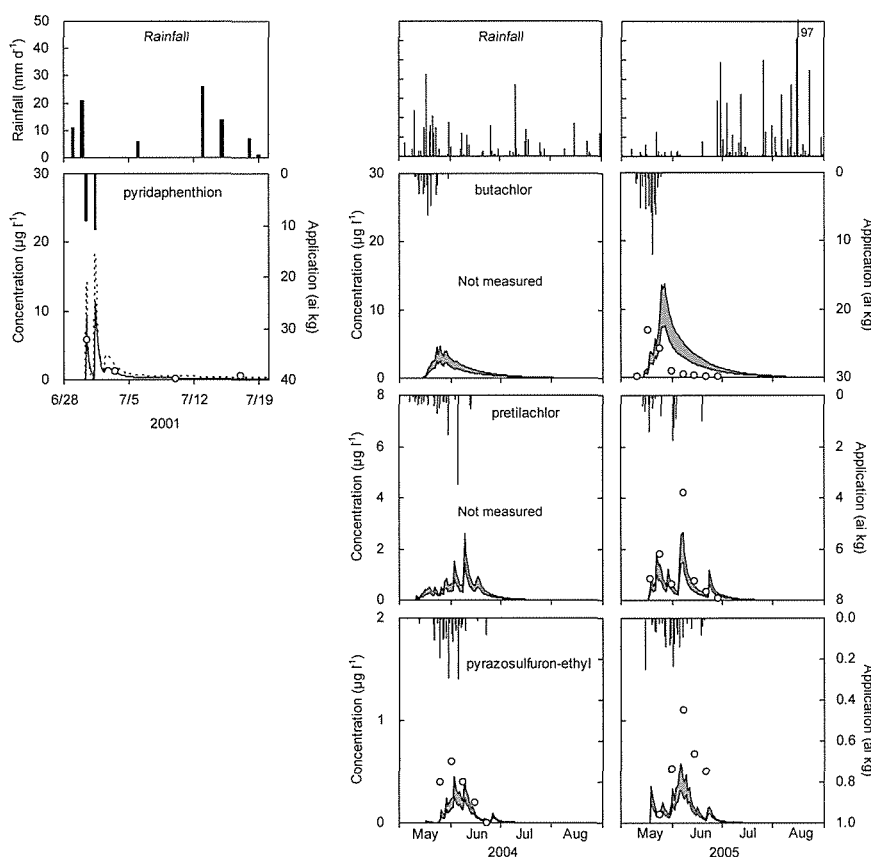
イナゴ防除は2001年のみ上流域 (St.1 周辺) の約 100 ha を対象に行われ、航空防除により殺虫剤ピリダフェンチオンが2日に分けて散布された。ピリダフェンチオンは散布当日にピーク ( $5.9 \mu\text{g L}^{-1}$ ) に達した後、急速に減少した (Fig. 6)。これは、ピリダフェンチオンの土壌吸着性が高く ( $K_{oc}$ : 5260)、比較的半減期が短いため (自然水中光分解: 7日, 土壌中分解: 20日)<sup>35,36</sup> と考えられた。

### 1.4. 出穂期前防除剤

航空防除が行われた2001年のトリクロルホンおよび代謝分解物のジクロロボスは、散布直後にピーク (トリクロルホン:  $28.3 \mu\text{g L}^{-1}$ , ジクロロボス:  $12.7 \mu\text{g L}^{-1}$ ) となり、その後急速に減少した (Fig. 7)。これは、トリクロルホン

からジクロロボスが速やかに生成され (加水分解半減期: 1.9日 (pH 7, 25°C), 土壌中半減期: 3日)<sup>33,37</sup>, 生成したジクロロボスも速やかに分解 (加水分解半減期: 2.1日 (pH 7, 22°C), 土壌中半減期: 0.5日)<sup>33,35</sup> したためと考えられた。また、トリシクラゾールはトリクロルホンと同様に散布直後にピーク ( $19.0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) となり、その後はトリクロルホンおよびジクロロボスに比べて緩やかに減少した (Fig. 7)。これは、トリシクラゾールの分解半減期がこれらの化合物に比べて長い (自然水中光分解: 315日, 土壌中分解: 21日)<sup>34,35</sup> と考えられた。

一方、2002年以降の3化合物の最高濃度は2001年と比べて1/10~1/2程度であり、ピークも明確には見られなかった (Fig. 7)。これは、①2001年は航空防除により1日 (早朝の2時間程度で完了) で調査地域の水田全てを対象とし



**Fig. 6** Measured (○) and simulated concentrations of pyridaphenthion, pyrazosulfuron-ethyl, butachlor and pretillachlor in the stream water at St. 2. Simulation results were obtained under the condition of drainage rate of paddy water = 2.5 mm day<sup>-1</sup> (—, □) and 5.0 mm day<sup>-1</sup> (---, ■). Downward bar graphs represent the daily applied amount of active ingredients (ai) of the pesticides.

て農薬散布が行われたのに対し、2002年以降は無人ヘリ防除により3日に分けて行われ、実施面積も全体の8~9割程度であったこと、②無人ヘリ防除による河川、排水路へのドリフト量が航空防除に比べて少ないこと、などによるものと推察された。

## 2. 改良 PADDY-Large モデルによる計算結果

Figs. 4~8に改良 PADDY-Large モデルによる St.2 (中流域)における農薬濃度の計算結果を示す。計算値は田面水の表面排水量が2.5および5.0 mm day<sup>-1</sup>の2条件で得られたものである(以下、それぞれ「Case L」および「Case H」とする)。本研究では、水田における農薬の挙動プロセスに関するさまざまな仮定や、不確実性の大きい入力データを用いて計算を行ったため、モデルによる予測の妥当性を明確に判断することは困難である。そこで、前述の2条件で得られた計算結果の範囲をモデルによる予測値の不確実性の大きさ(予測誤差)と見なし、実測値の濃度レベルや消長パターンとを比較することにより妥当性を考察した。

### 2.1. 育苗箱施用剤

カルボスルファンの計算値(最高濃度)は、Case Lで

0.12~0.30 µg L<sup>-1</sup>となり、実測値のほとんどが0.05 µg L<sup>-1</sup>以下であったのに比べて2~6倍程度の過大評価となった(Fig. 4)。しかし、カルボスルファンの加水分解半減期が非常に短く、試料採取から分析操作に至るまでの分解を考慮すれば、計算結果は妥当であると考えられた。一方、代謝分解物カルボフランは2003年においてCase Lで1/3程度低く見積もったが、それ以外の実測値の濃度レベルや消長パターンをほぼ再現しており、本モデルにより河川水中における代謝分解物の濃度予測が可能であることが示唆された(Fig. 4)。

育苗箱施用剤の田面水中濃度は、移植時の植付け深さや土壌表面への製剤の落下量、さらには土壌の種類などにより変動し、結果として河川水中濃度変動することが想定される。これまでの調査結果によれば、育苗箱施用剤の田植え時の落下量は処理量の1~5%程度<sup>52-54)</sup>、稲体による根からの農薬の取り込み量は処理量の1%以下と報告されている<sup>52)</sup>。また、田面水との間で吸着/脱着が有効に行われる土壌層を表層0.5 cmとし、PADDYモデルにより育苗箱施用剤の田面水中濃度を計算した結果は、実測値の濃度推移をほぼ再現していた<sup>53)</sup>。以上により、本研究で適用した育苗箱施用剤の挙動プロセスに関する仮定はおおむね妥当で

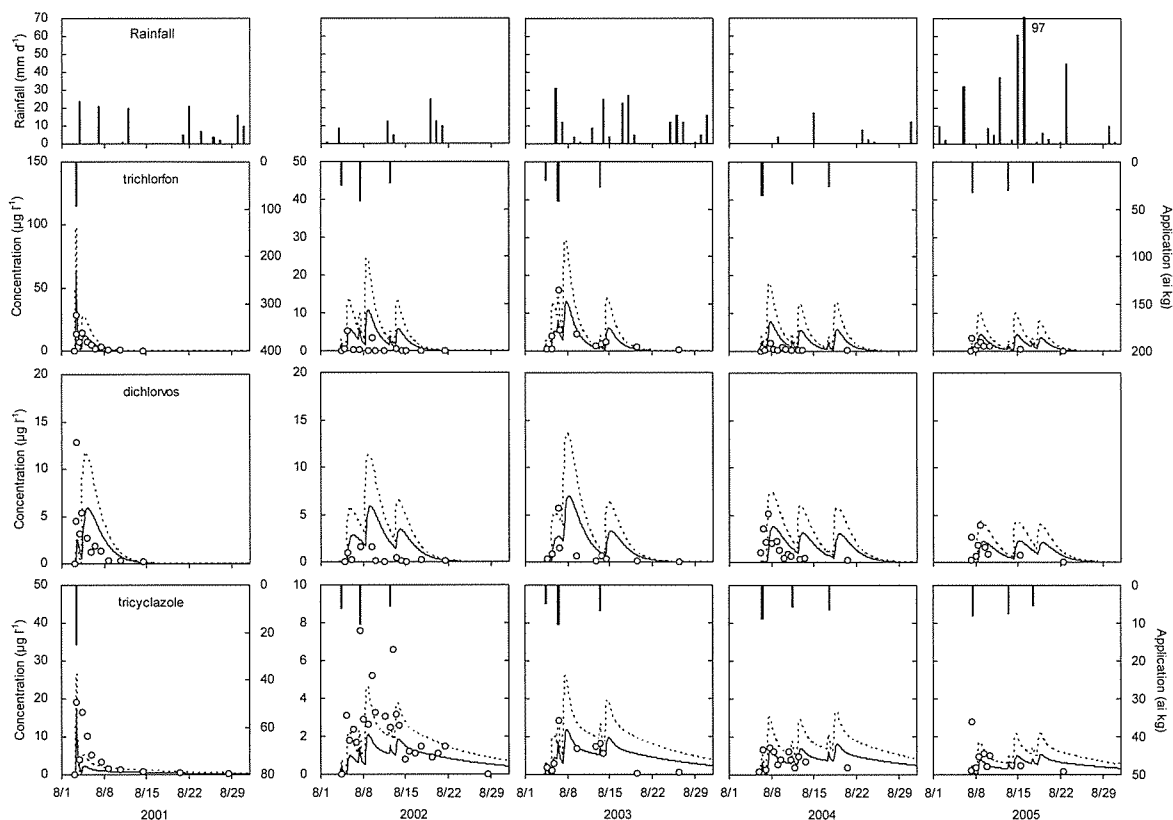


Fig. 7. Measured (○) and simulated concentrations of trichlorfon, dichlorvos and tricyclazole in the stream water at St. 2. Simulation results were obtained under the condition of drainage rate of paddy water =  $2.5 \text{ mm day}^{-1}$  (—) and  $5.0 \text{ mm day}^{-1}$  (---). Downward bar graphs represent the daily applied amount of active ingredients (ai) of the pesticides.

あると考えられるが、PADDY モデルについて、稲体への農薬の取り込みプロセスを考慮した検討や、水田圃場における実測値を用いた更なる検証が必要である。

## 2.2. 除草剤

Figs. 5, 6 に示す各除草剤の濃度レベルを年度ごとに比較すると、2005 年の計算値 (Case H) は、6 剤のうち 5 剤 (テニルクロール、カフェンストロール、シメトリン、プレチラクロール、ピラゾスルフロンエチル) が実測値に比べて  $1/2 \sim 1/3$  の過小評価となった。このことから、2005 年の田面水の表面排水量は、想定した値に比べて大きかったのではないかと推察された。それ以外は、2003 年のシメトリンを除き実測値はおおむね予測誤差の範囲内に分布した。

テニルクロールの計算値は、実測値の濃度レベルの経年的な減少傾向と一致した (Fig. 5)。前述のカルボフランと同様に、カフェンストロールの代謝分解物である脱カルバモイル体についても、実測値はおおむね予測誤差の範囲内に分布し、代謝分解物の予測が可能であることが示された (Fig. 5)。シメトリンの  $K_{oc}$  の報告値は幅広い範囲をもち ( $642 \sim 205,000$ )<sup>47)</sup>、土壌の種類により大きく異なることが報告されている<sup>55)</sup>。  $K_{oc}$  に平均値 ( $102,821$ ) を用いた場合の計算値 (Case H) は、各年とも実測値に比べて  $1/10$  以下と

大きく過小評価する結果となった。このため、 $K_{oc}$  に中央値 ( $6915$ ) を用いて計算したところ、濃度レベルや消長パターンは実測値の傾向に近い結果となった。このように、 $K_{oc}$  の値に 2 桁以上の幅広い範囲をもつ農薬の場合、入力データによる予測誤差が非常に大きくなることから、対象地域の土壌の特性を十分考慮した値の選定が重要であることが示された。シハロホップチルの 2005 年の計算値 (最高濃度) は、Case L で  $0.05$ 、Case H で  $0.09 \mu\text{g L}^{-1}$  であり、実測値が常に  $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$  以下であったことと一致した。これは、シハロホップチルの水中や土壌中での易分解性が、モデル計算において適切に反映されたためと判断された。

対象地域における除草剤の使用量はアンケート結果により推定したが、回収率が  $11 \sim 24\%$  と低いため予測誤差を大きくする要因となっている。しかし、テニルクロールの推定使用量の経年的な減少と濃度レベルの減少傾向が一致していることを考慮すれば、各農薬の使用量の推定値に大きな誤差はなかったものと考えられた。

本研究において、計算結果の不確実性に最も影響を与えるパラメータである表面排水量は、降雨条件のみならず、農薬散布後の水管理 (かけ流しの有無、止水板の設置高さなど) や畦畔の整備状況 (畦塗り方法、波板の設置の有無

など) などの人為的要因により大きく変動する。また、除草剤は散布後の止水期間が定められており、この遵守の程度により農薬流出量が増減し、河川水中の濃度レベルに大きく影響を及ぼす。本研究では、除草剤散布後の止水期間内(2001~2005年の一般的な期間である3~4日)は水田排水が起らないと仮定し、止水期間終了後は文献値による一般的な表面排水量<sup>30,31)</sup>を考慮して計算を行ったが、予測誤差の少ない濃度予測を行うためには、降水量や水管理状況などを考慮した水田における水収支を日単位で推定し、表面排水量の日変動を反映したシミュレーションを行う必要がある。

### 2.3. イナゴ防除剤

ピリダフェンチオンの計算濃度(1日目散布の最高値)は、Case Lで $9.1 \mu\text{g L}^{-1}$ となり、実測最高濃度( $5.9 \mu\text{g L}^{-1}$ )とよく一致した。その後もCase Lで実測値の傾向に一致した(Fig. 6)。本モデルで茎葉散布剤の挙動予測を行う場合、散布時の支線排水路や河川へのドリフト率や田面への落下率が入力データとして必要となるが、これらは変動が大きいパラメータである。しかし、航空防除の場合は、早朝の無風時に短時間で均一な散布が行われることから、ドリフト率や田面への落下率のばらつきは比較的小さいことが推察される。モデル計算に用いたドリフト率および田面への落下率は、対象地域での調査結果を基に設定しており、農薬の使用実態も把握していたことから、除草剤の場合と比較すると予測誤差の少ない計算結果が得られたと判断された。

### 2.4. 出穂期前防除剤

航空防除が行われた2001年のトリクロロホンおよびトリシクロゾールの計算値は、前述のピリダフェンチオンと同様に実測濃度の傾向をほぼ再現することができた(Fig. 7)。トリクロロホンの代謝分解物ジクロロポスについて、濃度レベルはほぼ一致したが、検出ピークは若干のずれが生じた(Fig. 7)。この原因として、①防除日は真夏の高温期(最高気温:  $32.8^\circ\text{C}$ )であったため、トリクロロホンおよびジクロロポスの大気への揮発および加水分解が設定条件(蒸気圧は $25^\circ\text{C}$ 、加水分解半減期は22または $25^\circ\text{C}$ の値)よりも寄与が大きかったこと、②これらの化合物はアルカリ性条件下(pH 9)で加水分解がさらに促進されるが(トリクロロホン:  $<30$ 分、ジクロロポス: 1.4日)<sup>33,35)</sup>、防除時期の河川水は弱アルカリ性(pH 7~8)であったため、加水分解が設定条件(pH 7の値)よりも促進されたこと、などによると推察された。

一方、2002年以降の3化合物の計算値は実測値の濃度レベルをほぼ再現できたが、2001年と比較すると予測誤差の範囲内に当てはまらない場合が多かった。これは前述の揮発性や分解性に関する設定条件の違いに加え、無人ヘリ防除が複数日にかけて実施されたため、散布条件や気象条件の違いによる田面への落下量や、河川、排水路へのドリフ

ト量が流域内で大きく変動したことが想定され、これらの設定値が実態と一致していなかったことも影響したと考えられた。

### 2.5. 分析対象外の除草剤濃度の推定

モニタリング調査で分析対象としなかった使用実績のある農薬のうち、使用面積割合が高い、または有効成分換算の使用量が多い5種の除草剤(ビフェノックス、ダイムロン、インダノファン、チオベンカルブ、モリネート)を対象とし、改良モデルによる河川水中濃度の推定を行った(Fig. 8)。

ビフェノックスはテニルクロールとの混合剤(プレカット乳剤)での使用がほとんどであるため、テニルクロールと同様の消長パターンを示したが、濃度レベルは1オーダー低い結果となった。これは、ビフェノックスの土壌吸着定数( $K_{oc}$ : 11,750)<sup>33)</sup>がテニルクロール( $K_{oc}$ : 1663)<sup>35)</sup>に比べて7倍程度大きいことから、水田土壌に強く吸着されることにより水田からの流出量が少なくなったためと考えられた。

ダイムロンはカフェンストールとの混合剤(クラッシュ1キロ粒剤など)での使用が多いが、カフェンストールに比べて濃度は10倍程度高くなることが推定された。これは、ダイムロンがカフェンストールに比べて、①10aあたりの使用量が約7倍であること、② $K_{oc}$ が1/3程度であること、③土壌中の分解半減期が長いこと(77日)<sup>42)</sup>などによると推察され、推定値は既報の濃度レベルと同程度であった<sup>2,3,13)</sup>。

インダノファンはピラゾスルフロニエチルとの混合剤(キリフダ1キロ粒剤など)での使用がほとんどであり、濃度レベルや検出期間はピラゾスルフロニエチルとほぼ同様であると推定された。

チオベンカルブおよびモリネートは、シメトリンとの混合剤(クミリードSM粒剤およびマメットSM1キロ粒剤)として使用され、濃度ピークはシメトリンとほぼ同じ時期に見られたが、シメトリンに比べて速やかに減少した。これは、チオベンカルブの分解半減期が比較的短いこと(水中光分解: 21日、土壌中分解: 39日)<sup>50)</sup>、モリネートの蒸気圧が高いこと、などによると推察され、これらの計算値は既報の濃度レベルと同程度であった<sup>2,3,5,8,12)</sup>。なお、流域内でのチオベンカルブの使用割合は小さいが(3.4~9.9%)、最高濃度はシメトリンに比べて高い傾向を示した。これは、10aあたりの使用量がシメトリンに比べて約7倍多く、単位面積あたりの流出量が多くなったことによるものと推察された。

## ま と め

本研究において、一作期を通じた水稲用農薬の河川における残留実態をモニタリングにより把握した結果、濃度レ

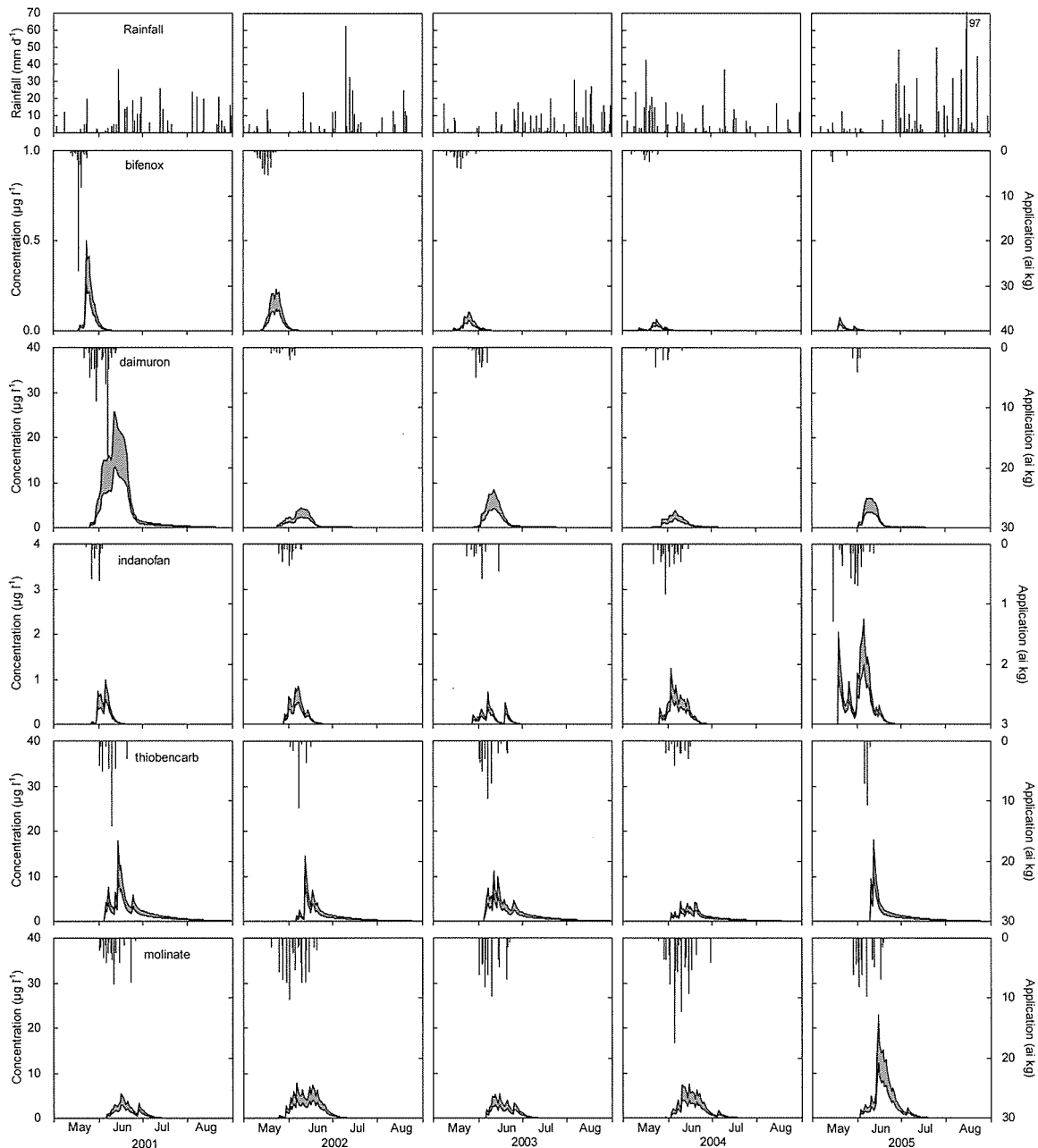


Fig. 8 Simulated concentrations of bifenox, daimuron, indanofan, thiobencarb and molinate in the stream water at St. 2. Simulation results were obtained under the condition of drainage rate of paddy water =  $2.5 \text{ mm day}^{-1}$  ( $\square$ ) and  $5.0 \text{ mm day}^{-1}$  ( $\blacksquare$ ). Downward bar graphs represent the daily applied amount of active ingredients (ai) of the pesticides.

ベルや検出期間は農薬の物理化学性、剤型、使用方法・時期などにより異なり、農薬使用量や気象要因などによる年次変動も大きいことが示された。一方、改良した PADDY-Large モデルは、不確実性の大きい入力データを用いて計算を行ったため、モデルによる予測の妥当性を明確に示すことはできなかった。このような予測結果の不確実性を含めた数理モデルの妥当性を検証するためには、入力データの変動を統計学的な分布として表現し、モンテカルロシミュレーションによる計算結果のばらつき（濃度の分布特性）

を解析した上で、実測値と比較する必要がある<sup>56,57)</sup>。今後、このような解析を含むモデルの検証は必要であるが、改良した PADDY-Large モデルは、一作期を通じた水稲用農薬の濃度予測が可能であることが示された。本研究で得られた結果は、生産現場における水稲用農薬の適切なリスク管理を行うための、地域特性を考慮した曝露濃度の推定に有効に活用できるものと考えられる。

## 要 約

河川に生息する水生生物を対象とした農薬の曝露評価の基礎データを得るため、水稻栽培地域を流れる千曲川支流において、11種の水稲用農薬（代謝分解物3種を含む）を対象としたモニタリングを2001~2005年に実施した。また、これまでに開発した河川流域における農薬動態予測モデル（PADDY-Large）について、育苗箱処理剤や茎葉散布剤への適用拡大や、親化合物に加え代謝分解物の動態も予測できるように改良を行った。育苗箱に処理された殺虫剤カルボスルファンは河川水中からほとんど検出されず、代謝分解物のカルボフランのみ検出された。田植え期前後に使用された除草剤は、シハロホップチルを除き使用時期に対応した検出ピークが確認され、特にシメトリンが比較的高濃度（最高値：2.4~17  $\mu\text{g L}^{-1}$ ）で検出された。出穂期前の航空防除に使用された殺虫剤トリクロロホン（代謝分解物ジクロロボスを含む）および殺菌剤トリシクラゾールは、散布直後に数十  $\mu\text{g L}^{-1}$  となり、その後急速に減少した。一方、無人ヘリ防除ではこれらの化合物の最高濃度は航空防除に比べて1/10~1/2程度となり、ピークも明確には見られなかった。改良PADDY-Largeモデルにより各農薬の河川水中濃度を計算した結果、一部で実測値とのかい離が見られ、さらなるモデルの検証は必要であるが、一作期を通した水稲用農薬の濃度予測が可能であることが示された。

## 謝 辞

本研究は、平成13~17年度に実施された環境省請負事業「農業生態影響野外調査（環境中残留調査）」の一部であり、関係諸氏に感謝申し上げます。なお、内容については筆者の責任に負うものであり、環境省の見解ではない旨を記します。また、GISによる広井川の流域特性の解析にご協力いただいた（独）農業環境技術研究所岩崎典典博士に感謝いたします。

## 引用文献

- 環境省：水産動植物に対する毒性に係る登録保留基準の設定について。 <http://www.env.go.jp/water/dojo/sui-kaitei.pdf/> 2011年2月16日閲覧。
- 丸 諭：千葉農試特報 **18**, 1-62 (1991)。
- 中村幸二：埼玉農試研報 **46**, 30-71 (1993)。
- T. Iwakuma, H. Shiraishi, Seiichi Nohara and K. Takamura: *Chemosphere* **27**, 677-691 (1993)。
- 井上隆信, 海老瀬潜一：国立環境研究所研究報告 **133**, 87-100 (1994)。
- 水戸部英子, 茨木 剛, 田辺顕子, 川田邦明, 板井正昭, 貴船育英：環境化学 **9**, 311-320 (1999)。
- 市原 勝, 大崎佳徳, 榎本哲也, 島本文子：高知農技セ研報 **1**, 23-30 (1999)。
- 長崎洋子：島根農試研報 **33**, 87-103 (2000)。
- 築地邦晃, 中南真理子, 井藤美穂：岩手農研セ研報 **1**, 1-8 (2000)。
- 近藤秀治, 福山龍次, 劉 愛民：環境化学 **11**, 253-266 (2001)。
- A. Tanabe, H. Mitobe, K. Kawata, A. Yasuhara and T. Shibamoto: *J. Agric. Food Chem.* **49**, 3847-3852 (2001)。
- M. Sudo, T. Kunimatsu and T. Okubo: *Water Res.* **36**, 315-329 (2002)。
- 石原 悟, 石坂眞澄, 堀尾 剛, 小原裕三, 上路雅子：雑草研究 **51**, 69-81 (2006)。
- 宮崎さとえ, 朴 虎東, 横山淳史, 北條敏彦：水環境学会誌 **30**, 589-596 (2007)。
- K. Inao and Y. Kitamura: *Pestic. Sci.* **55**, 38-46 (1999)。
- K. Inao, Y. Ishii, Y. Kobara and Y. Kitamura: *J. Pestic. Sci.* **26**, 229-235 (2001)。
- K. Inao, Y. Ishii, Y. Kobara and Y. Kitamura: *J. Pestic. Sci.* **28**, 24-32 (2003)。
- H. Watanabe and K. Takagi: *Environ. Technol.* **21**, 1379-1391 (2000)。
- H. Watanabe and K. Takagi: *Environ. Technol.* **21**, 1393-1404 (2000)。
- H. Watanabe, K. Takagi and H. S. Vu: *Pest Manag. Sci.* **62**, 20-29 (2006)。
- 岐部香織, 高野浩至, 亀屋隆志, 浦野紘平：水環境学会誌 **23**, 343-351 (2000)。
- Y. Matsui, S. Itoshiro, M. Buma, T. Matsushita, K. Hosogoe, A. Yuasa and T. Inoue: *Water Sci. Technol.* **45**, 141-148 (2002)。
- Y. Nakano, T. Yoshida and T. Inoue: *Water Res.* **38**, 3023-3030 (2004)。
- D. G. Karpouzas and E. Capri: *Paddy Water Environ.* **4**, 29-38 (2006)。
- K. Inao, H. Mizutani, Y. Yogo and M. Ikeda: *J. Pestic. Sci.* **34**, 273-282 (2009)。
- 環境省：農業生態影響野外調査（環境中残留調査）報告書（平成13~17年度）。
- 食品安全委員会：農業評価書「カフェンストロール」。 <http://www.fsc.go.jp/fscii/evaluationDocument/show/kya20081030037/> 2011年2月16日閲覧。
- T. Roberts and D. Huston (ed.): *Metabolic Pathways of Agrochemicals Part 2: Insecticides and Fungicides*, The Royal Society of Chemistry, UK, 1999。
- 稲生圭哉：農環研報 **23**, 27-76 (2004)。
- 山本幸洋, 澤川 隆, 金子文宜, 高橋 強：千葉農試研報 **40**, 51-54 (1999)。
- 宇土顕彦, 笠 文彦, 大久保卓也, 中村正久：水環境学会誌 **23**, 298-304 (2000)。
- E. E. Kenaga and C. A. I. Goring: "Aquatic Toxicology, ASTM STP 707" ed. by J. G. Eaton, P. R. Parrish and A. C. Hendricks, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 78-115, 1980。
- C. D. S. Tomlin (ed.): "The Pesticide Manual", 14th edition, The British Crop Protection Council Publication, UK, 2006。
- USDA ARS Pesticide Properties Database. <http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=14199/> 2011年2月16日閲覧。
- 日本植物防疫協会：農業ハンドブック 2005年版（改訂新版），東京，2005。
- 環境省：水質汚濁に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料。 [http://www.env.go.jp/council/10dojo/y101-15/mat\\_04](http://www.env.go.jp/council/10dojo/y101-15/mat_04)。

- pdf/ 2011年2月16日閲覧.
- 37) 高瀬 巖：環境中における農薬の挙動とその影響評価. レギュラトリーサイエンス **2**, 67–78 (1996).
- 38) H. Ohyama and S. Kuwatsuka: *J. Pestic. Sci.* **3**, 401–410 (1978).
- 39) 食品安全委員会：農薬評価書「ブタクロール」(案). <http://www.fsc.go.jp/fsciis/meetingMaterial/show/kai20101020no1/> 2011年2月16日閲覧.
- 40) 農薬抄録「カフェンストロール」. <http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/cafenstrole/index.htm/> 2011年2月16日閲覧.
- 41) 農薬工業会：新農薬情報 No. 13 「シハロホップブチル」, 農薬時報 **468**, 15–19 (1996).
- 42) 農薬抄録「ダイムロン」. <http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/daimuron/index.htm/> 2011年2月16日閲覧.
- 43) 農薬抄録「インダノファン」. <http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/indanofan/index.htm/> 2011年2月16日閲覧.
- 44) 食品安全委員会：農薬評価書「モリネート」(案). [http://www.fsc.go.jp/senmon/nouyaku/kanjikai\\_dai56/index.html/](http://www.fsc.go.jp/senmon/nouyaku/kanjikai_dai56/index.html/) 2011年2月16日閲覧.
- 45) 農薬抄録「プレチラクロール」. <http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/pretilachlor/index.htm/> 2011年2月16日閲覧.
- 46) 環境省：水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料「ピラゾスルフロンエチル」. [http://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun/rv/h03\\_pyrazosulfuron-ethyl.pdf](http://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun/rv/h03_pyrazosulfuron-ethyl.pdf) 2011年2月16日閲覧.
- 47) 環境省：水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料「シメトリン」. [http://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun/rv/s02\\_simetryn.pdf](http://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun/rv/s02_simetryn.pdf) 2011年2月16日閲覧.
- 48) 伊沢岳男, 藤井保男, 浅香司郎：農薬誌 **6**, 223–226 (1981).
- 49) 農薬工業会：新農薬情報 No. 9 「テニルクロール」, 農薬時報 **436**, 28–30 (1994).
- 50) 農薬抄録「ベンチオカーブ」. <http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/benthiocarb/index.htm/> 2011年2月16日閲覧.
- 51) 農業環境技術研究所：土壌情報閲覧システム. [http://agrimesh.dc.affrc.go.jp/soil\\_db/](http://agrimesh.dc.affrc.go.jp/soil_db/) 2011年2月16日閲覧.
- 52) 堀尾 剛, 岩船 敬, 稲生圭哉：日本農薬学会第35回大会講演要旨集, 97 (2010).
- 53) 稲生圭哉, 堀尾 剛, 岩船 敬：日本農薬学会第35回大会講演要旨集, 98 (2010).
- 54) D. Q. Thuyet, H. Watanabe, and T. Motobayashi: *J. Pestic. Sci.* **36**, 9–15 (2011).
- 55) 川寄悦子, 須戸 幹, 三木俊和, 柴原藤善：水環境学会誌 **31**, 677–683 (2008).
- 56) 永井孝志, 稲生圭哉, 堀尾 剛：農薬誌 **33**, 393–402 (2008).
- 57) 永井孝志, 稲生圭哉, 横山淳史, 岩船 敬, 堀尾 剛：日本リスク研究学会誌 **20**, 279–291 (2010).