

# 水系環境における農薬の動態に関する研究

誌名	千葉県農業試験場特別報告
ISSN	03864278
著者名	丸,諭
発行元	千葉県農業試験場
巻/号	18号
掲載ページ	p. 1-62
発行年月	1991年3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



水系環境における農薬の  
動態に関する研究

# 目 次

第1章 序 論 .....	1
第2章 水系における農薬動態調査法の検討 .....	3
第1節 河川水中農薬の濃度測定に必要なサンプル数 .....	3
1. ま え が き .....	3
2. 調 査 方 法 .....	3
3. 調査結果および考察 .....	3
第2節 降雨時における水田排水路の流量と農薬濃度の変動 .....	5
1. ま え が き .....	5
2. 調 査 方 法 .....	5
(1) 調 査 地 域 .....	5
(2) 試料水の採取方法 .....	5
(3) 調査対象農薬と分析方法 .....	5
3. 調査結果および考察 .....	5
(1) 降雨時の水路流量の推移 .....	5
(2) 農薬濃度の推移 .....	6
(3) 流出農薬量 .....	7
第3章 河川水中における農薬の動態 .....	9
1. ま え が き .....	9
2. 調 査 方 法 .....	9
(1) 調査地点と採水方法 .....	9
(2) 分 析 方 法 .....	9
3. 調 査 結 果 .....	11
(1) 除草剤の濃度推移 .....	11
(2) 殺虫剤および殺菌剤の濃度推移 .....	12
4. 考 察 .....	14
(1) 除草剤の流出 .....	14
(2) 除草剤の流出率と水溶解度の関係 .....	15
(3) 殺虫剤および殺菌剤の流出 .....	16
(4) 河川水中における農薬濃度の評価 .....	17
第4章 水田用ライシメーターからの農薬流出と水溶解度の関係 .....	18
1. ま え が き .....	18
2. 実験材料および方法 .....	18
(1) ライシメーターの構造および性能 .....	18
(2) 供 試 農 薬 .....	20
(3) 試料水の採取方法 .....	20
(4) 分 析 方 法 .....	20
3. 試 験 結 果 .....	20
(1) 表面排水中における農薬の濃度推移 .....	20

(2) 浸透排水中における農薬の濃度推移 .....	24
4. 考 察 .....	25
(1) 表面排水による農薬の流出 .....	25
(2) 浸透排水による農薬の流出 .....	26
第5章 水田表面水中における農薬の濃度推移 .....	27
1. ま え が き .....	27
2. 試 験 方 法 .....	27
(1) 試 験 圃 場 .....	27
(2) 調査対象農薬 .....	28
(3) 試料水の採取方法 .....	28
(4) 分 析 方 法 .....	28
3. 試 験 結 果 .....	28
(1) 水田表面水中における農薬の濃度推移 .....	28
(2) 農薬の各種パラメーターの算出 .....	28
4. 考 察 .....	32
(1) 水田表面水中における最高濃度 .....	33
(2) 減少に要する期間 .....	33
(3) 濃 度 日 数 .....	33
第6章 現地一定地域からの農薬流出 .....	34
第1節 現地一定地域からの農薬流出率 .....	34
1. ま え が き .....	34
2. 調査地域および調査方法 .....	34
(1) 調 査 地 域 .....	34
(2) 試料水採取法 .....	35
3. 調 査 結 果 .....	35
(1) 水路流水量の推移 .....	35
(2) タンクモデルの作成 .....	35
(3) 農薬濃度の推移 .....	35
(4) 農薬の流出量および流出率 .....	37
4. 考 察 .....	40
(1) タンクモデル .....	40
(2) 農薬の流出率 .....	40
第2節 水田からの農薬流出に関与する要因の検討 .....	42
1. ま え が き .....	42
2. 試 験 方 法 .....	42
3. 試 験 結 果 .....	42
(1) 空中散布農薬の流出に関与する要因の検討 .....	42
(2) 地上散布農薬の流出に関与する要因の検討 .....	44
(3) 空中散布と地上散布を合わせた検討 .....	45
4. 考 察 .....	46
(1) 降雨が農薬流出におよぼす影響 .....	46
(2) 最高濃度および水溶解度と農薬流出の関係 .....	47

(3) 田面水中における減少速度と農業流出の関係 .....	48
(4) 田面水中における濃度日数と農業流出の関係 .....	48
(5) 農薬の使用時期が農業流出に及ぼす影響 .....	48
(6) 農薬の剤型および散布方法と農業流出の関係 .....	49
(7) 農業流出を予測する重回帰式 .....	49
第7章 総 合 考 察 .....	50
摘 要 .....	53
謝 辞 .....	55
引用文献 .....	56
Summary .....	60

## 第1章 序 論

戦後のわが国における食糧の増産に農薬が果たした役割はきわめて大きい<sup>80,103</sup>。現在も農業は安定した農業生産を行うために必要不可欠な資材である。しかし、農薬は害虫や病原体あるいは雑草などに対する生物学的な活性を有する化学物質であるから、非標的生物に対してもなんらかの影響を及ぼす可能性がある。

水田では、湛水状態で農薬が使用されること、水田が河川等の水系と密接なつながりを持つことなどから、畑地や果樹園などに比べ、農薬がより流出し易いと考えられる。水田から流出した農薬による水棲生物の被害としては1953年に有明海においてパラチオンによるオキアミの減少が、1960年から1962年に除草剤PCPによる琵琶湖や有明海における魚介類の大量斃死事故が発生している<sup>24</sup>。PCPは1971年に水質汚濁性農薬に指定され、1973年には水田での使用が中止された。しかし、これ以後も農薬の流出による魚介類の死亡事故は多く発生している<sup>24,44,58,61</sup>。千葉県では1970年頃より吸汁性カメムシ類による水稻の斑点米が問題となり、これを防除するために殺虫剤の空中散布が行われた。この空中散布の後に汽水域でボラが死亡する事故が発生した<sup>51</sup>。このため空中散布後の河川水中における殺虫剤の水中濃度の推移を1975年に調査したのが千葉県における農薬の流出に関する研究の始まりであった<sup>29</sup>。その後、1975年には除草剤モリネートによる養殖鯉の被害が福島県、長野県で発生した<sup>24,76</sup>。モリネートを含む除草剤は千葉県でも多く使用されていたことから、県内の河川水中における農薬の濃度推移を1977年から調査し、モリネートの最高濃度が80ppbに達することを報告した<sup>30</sup>。

また、水中に溶存する農薬は水棲生物の呼吸と食餌により生物体内に取り込まれ、体内から排泄・分解されにくい農薬は体内に蓄積し生物濃縮される<sup>22</sup>。生物濃縮による魚介類の農薬汚染については、Rachel Carsonが紹介した米国クリアー湖におけるDDDの食物連鎖による生物濃縮<sup>23</sup>の例が著名であるが、国内では東京湾産の魚介類について山岸ら<sup>99</sup>、仙台市における玉川ら<sup>92</sup>、小島湖産の魚類についてImanakaら<sup>15,16</sup>

の報告があり、他にも多くの研究がなされている。水棲生物の鰓を通じた農薬の濃縮については農薬の水オクタノール分配係数によって予測することが可能である<sup>21</sup>。また、農薬の分子量や急性毒性値からも予測する事が可能である<sup>26</sup>。

水系に流出した農薬が飲料水とともに人体に取り込まれることも考慮する必要がある。水道水中からの農薬の検出例はCNP、BPMC、オキサジアゾン、クロメトキシニル、ダイアジノン、ブタクロール、IBP、MEP、NIPなどがある<sup>38,52,90</sup>。飲料水の農薬濃度の規制値としては水道法によっていくつかの規制がなされているが、現在使用されている農薬についてはほとんど基準が定められていない。1990年にはゴルフ場で使用される21農薬の水中濃度の目標値が厚生省から示された<sup>35</sup>。

農薬による魚介類の被害や水道の源水としての河川汚染あるいは生物濃縮による魚介汚染を回避し、河川等の水系における生態系への影響をできるだけ少なくするには、農薬が水田から河川等の水系に流出するメカニズムを解明し、流出を低減させる使用方法や水田の水管理技術を開発する必要がある。散布された農薬の自然環境中における挙動については多くの研究があり、水系環境中における農薬の挙動を予測するモデル<sup>9,51,77,102</sup>や散布後の降雨までの日数から流出農薬の濃度を予測するモデルも作られている<sup>97</sup>。しかし、現場水田からの農薬流出を解析した例は少ない。

そこで本研究においては、水田で使用される農薬の河川流出を検討する場合に、まず、重要と考えられる水田における動態を調査した。さらに、現地の一定地域を対象に多くの農薬の流出状況を調査しその結果から流出率を算出し、流出に関与する要因の解析を行った。また、農薬による河川水系汚染の実態を把握し、現況を評価することも重要と考えられたので、県内の主要河川の農薬汚染の実態調査を実施した。これらの結果をとりまとめ、農薬による河川汚染の現況を評価するとともに、問題点を摘出し、対策を講じるために必要な基礎資料として役立つよう本論文をとりまとめた。

本論文では、農薬の名称は農林水産省に登録された種類名を用いた。研究対象とした農薬のInternational

Standards Organization (ISO) によって承認 度を第1表に示した。  
 された名称, 主要な商品名および文献による水溶解

第1表 調査対象農薬の種類名とISO名および水溶解度

種類名	ISO名 <sup>85)</sup>	主な商品名 <sup>3,59,60,85)</sup>	水溶解度	引用文献
CAT	Simazin	シマジン	5ppm	85
CNP	Chlornitrofen	MO, ショウロンM	0.25	60
オキサジアゾン	Oxadiazon	ロンスター, デルカット	0.7	85
クロメトキシニル	(Chlomethoxyfen)	エックスゴーニ	0.3	60
除	ダイムロン (Dymron)	ショウロンM	1.7	60
トリフルラリン	Trifluralin	トレファノサイド	<1	85
ジメタメトリン	Dimethametryn	アピロサン	50	85
シメトリン	Simetryn	サターンS, マメットSM	450	89
草	ジメピペレート Dimepiperate	プッシュ	20	60
ピラゾレート	(Pyrazolate)	サンバード, クサカリン	0.05	60
ビフェノックス	Bifenox	モーダウン	0.35	89
ピペロホス	Piperophos	アピロサン	12-15	85
剤	ブタクロール Butachlor	マーシュレット, デルカット	23	60
ベンスルフロンメチル (Bensulfuron methyl)		フジグラス, プッシュ等	12-120	85
ベンチオカーブ	Thiobencarb	サターンS	30	89
メフェナセット	Mefenacet	ザーク	4	60
モリネート	Molinate	マメットSM	900	60
BPMC	(Fenobucarb)	バッサ	660	89
DDVP	Dichlorvos	DDVP	10000	85
殺	DEP Trichlorfon	ディブテレックス	154000	85
MEP	Fenitrothion	スミチオン	14	98
MPP	Fenthion	バイジット	2	98
虫	PAP Phenthoate	エルサン	11	85
PHC	Propoxur	サンサイド	2000	89
エトフェンプロックス	Ethofenprox	トレボン	<0.001	85
剤	シクロプロトリン (Cycloprothrin)	シクロサール	0.091	85
ダイアジノン	Diazinon	ダイアジノン	40	85
プロパホス	Propaphos	カヤホス	125	85
EDDP	Edifenphos	ヒノザン	5	85
殺	IBP Iprofenfos	キタジンP	1000	85
菌	イソプロチオラン Isoprothiolane	フジワン	50	89
トリシクラゾール	Tricyclazole	ビーム	700	89
剤	フサライド (Fthalide)	ラブサイド	2.49	85
メプロニル	(Mepronil)	バシタック	12.7	89

注: ISO名( )内はISO名がないため農林水産省の登録名を示した。

## 第2章 水系における農薬動態調査法の検討

本研究を実施するにあたって必要な試料水の採取間隔とサンプル数などを検討した。

### 第1節 河川水中農薬の濃度測定に必要なサンプル数

#### 1. ま え が き

河川水中の農薬濃度を測定するために試料水を採取する場合、1調査地点でも川岸近くや中央部などの採取位置によって濃度が異なる可能性が考えられる。このため、1調査地点での農薬濃度の変動の程度および信頼できる平均値を得るために必要なサンプル数について検討した<sup>39)</sup>。

#### 2. 調 査 方 法

千葉県夷隅郡を流れる夷隅川において、上流より増田、大野、万木の3地点で1978年5月31日から6月7日までそれぞれ8回のサンプリングを行った。サンプリングにあたってはそれぞれの地点で小型舟を用いて、川の右岸近く、左岸近くおよび中央部の表面水をバケツで採取し試料瓶に2ℓ採取した。採取した試料はただちに持ち帰り分析に供した。

調査対象農薬は5月31日および6月1日に夷隅川流域に空中散布されたDEPおよび地上散布の使用盛期にあたるモリネートとした。分析法は、試料水500mlに塩化ナトリウムを30g加え、DEPおよびその代謝物であるDDVPはエチルエーテルで、モリネートはジクロロメタンで2回振とう抽出した。抽出液は無水硫酸ナトリウムを加え脱水した後、ロータリーエバポレーターで濃縮した。この際、DDVP用の抽出液には流動パラフィンの1%アセトン溶液を1ml加えた。溶媒を留去した後、窒素気流下で

乾固し、アセトンで定容としてガスクロマトグラフに注入した。ガスクロマトグラフは日本電子製20K (FPD)を用い、DEPは20%PEG-20M on ガスクロムQカラム(3mm×1m)を、DDVPおよびモリネートは10%シリコンDC200 on ガスクロムQカラム(3mm×1m)を装着し、DEPは200℃、DDVPは120℃、モリネートは180℃の定温条件で定量した。

#### 3. 調 査 結 果 お よ び 考 察

モリネートは使用盛期にあたるため、検出された濃度は19~46ppbと比較的高かった。また、調査期間中の濃度変動が少なく、調査地点間の差も少なかった。各調査地点の右岸、左岸および中央の3箇所の濃度を比較しても差が少なく、同日に採取した1調査地点の3箇所の分析値によって算出した変動係数は3.4~35%と少なかった(第2表)。3箇所の分析値から算出した変動係数で検討を進めることには問題があるため、各調査地点ごとに3箇所の分析値を組として8回の調査結果をこみにした変動係数<sup>75)</sup>を算出し第2表に示した。こみにした変動係数は上流から下流にゆくほど低下する傾向が認められた。これは流下にともなって河川水が攪拌され均一化したためと考えられる。

標準偏差(S)が判明している場合には許容誤差をLとして必要なサンプル数Nは5%の危険率とすると $N = 4S^2/L^2$ によって算出できる<sup>76)</sup>。ここで平

第2表 河川水中におけるモリネート濃度のばらつき

調査地点	増 田	大 野	万 木
濃度の範囲	16.1~46.0ppb	19.0~31.8	22.4~40.2
平均濃度	26.9 ppb	27.1	30.5
CVの範囲 <sup>a)</sup>	3.4~35.1%	4.5~23.9	5.3~26.4
こみにしたCV <sup>b)</sup>	20.7 %	16.0	12.9
必要サンプル数 <sup>c)</sup>	2.8	1.6	1.1

注) a : 各調査日の3点の分析値より算出

b : 各調査日ごとの3点を組として8回の調査結果をこみにして算出

c : 許容誤差25%、危険率5%で算出



第3表 河川水中におけるDEP濃度のばらつき

調査地点	増田	大野	万木
濃度の範囲	<0.1~0.8ppb	<0.1~19.5	<0.1~10.1
平均濃度	0.20 ppb	4.16	3.71
CVの範囲 <sup>a)</sup>	0~90.1 %	0~25.7	14.7~49.9
こみにしたCV <sup>b)</sup>	65.0 %	38.2	42.6
必要サンプル数 <sup>c)</sup>	27.0	9.3	11.6

注) a : 各調査日の3点の分析値より算出

b : 各調査日ごとの3点を組として8回の調査結果をこみにして算出

c : 許容誤差25%, 危険率5%で算出

均値を $\bar{X}$ , 変動係数をCVとして $CV = 100 S / \bar{X}$ であるから, 容易にNを算出できる。ただし, この場合には標準偏差ではなくこみにしてもめた変動係数をもとにして算出したことを考慮する必要があるが, Sを平均値の25%としてNを算出すると, 増田地点では2.8, 大野地点では1.6, 万木地点では1.1となった。除草剤のように流域全体で平均的に使用される農薬の河川水中濃度のばらつきは小さく, 1調査地点あたり3箇所の試料水を採取し分析すれば高い精度が期待できることが示された。

DEPの河川水中濃度は, 空中散布の直後に採取した試料であってもモニネートの濃度より低かった。散布後日数の経過ともなって急速に濃度が低下し, 増田地点および大野地点では散布7日後には検出限界以下となった。また, 調査地点間の濃度の差および右岸, 左岸, 中央の差も大きく, 同一地点で同一時刻に採取した3箇所の分析値から算出した変動係数は最大では90%に達した(第3表)。また, モリネートと同様にしてこみにして求めた変動係数はモニネートの場合より大きかった。また, 最も上流の増田地点の変動係数が最も大きかったが, モリネートの場

合と異なり, 最も下流の万木地点よりも中流の大野地点の変動係数が小さかった。許容誤差をモニネートと同様に25%として, 5%の危険率で信頼できる平均値を得るために必要なサンプル数を算出したところ, モリネートの場合より大きくなり, 増田地点では27.0, 大野地点では9.3, 万木地点では11.6となった。空中散布などの広域一斉防除に由来する河川水のモニタリングにあたって, 精度の高い数値を得ようとする場合には, 多くの位置から試料水を採取しなければならないことが示された。

農薬の空中散布は, 全流域ではなく一部の片寄った地域で行われる。このため, 散布区域からの水田排水が流入する側の水中DEP濃度が高くなり, 変動係数が大きくなったと考えられる。河川水の採取位置の相違による空中散布農薬の濃度差については河野らも報告している<sup>34)</sup>。また, 河川水が流下しても変動係数が小さくならなかった理由として, 3カ所の調査地点の間に散布区域および非散布区域から流入する支流があったことが考えられる。また, モリネートに比べてDEPの分解消失速度が速いことも一因と考えられる。

## 第2節 降雨時における水田排水路の流量と農薬濃度の変動

### 1. ま え が き

河川における農薬の流下量を算出しようとする場合、河川水中の農薬濃度の推移と河川流量の推移を調査する必要がある。河川の流量は降雨直後に大幅に変動する。河川流量が変動する際には、水中に溶存する物質の濃度が変動することが知られており<sup>7)</sup>、農薬の濃度も変動することが予想される。しかし、降雨時における河川水中の農薬濃度の変動については、平松ら<sup>7)</sup>および大前ら<sup>8)</sup>が空中散布されたMEPの河川水中濃度が降雨によって上昇したことを報告しているのみである。このため、1988年に水田排水路において水路流量と水中の農薬の濃度推移を調査し、降雨によって水路流量が変動する際に行うべき調査の間隔を検討した。

### 2. 調 査 方 法

#### (1) 調査地域

千葉県ほぼ中央部に位置する長生郡長柄町味庄地区の水田地帯を流れる用排水路を調査地点とした。調査地域の状況は第6章に詳述した。調査地点の水路はコンクリート製で方形の断面を持ち、水面幅は195cmであった。流域の水田では、4月下旬から5月上旬にかけて田植が行われ、この前後に初期除草剤が、5月中旬から6月上旬にかけて中期除草剤とイネミズゾウムシ防除剤が散布された。また、調査を行った1988年には6月20日にMPPとEDDPの乳剤が空中散布された。

#### (2) 試料水の採取方法

前述の調査地点で5～6月の降雨時に分析用試料水を採取し、同時に水路流量を測定した。分析用試料水は、試料ビン水路の水面下に没し採取した。試料水採取地点は狭い乱流であったため、試料水採取点数は1点とした。水路流量は、水深、水面幅および流速の積として算出した。流速は、ポリ洗浄ビンに食用色素(赤色102号)の水溶液を入れ、水路水面に色素による横断一文字を描き、これが1または2mを流下する時間をストップウォッチで測定した。流速は3回測定し、中央値を採用した。

水路流量の測定と試料水採取の時間間隔は特定せず、流量の変動が大きいと思われる際にはより

細かな間隔にした。調査地点には雨量計を設置し降雨量を測定した。

#### (3) 調査対象農薬と分析方法

調査対象農薬は以下の分析方法で75%以上の添加回収率がえられ、調査地域で使用され水路水中から検出された農薬とした(第4表)。

採取した試料水はただちに持ち帰り、抽出処理した。試料水は落葉等の大きなゴミを除き、濾過せず、懸濁した土壌等も試料水とともに振りまぜて抽出処理に供した。抽出は、試料水400mlに塩化ナトリウム50gを加え、n-ヘキサン50mlで3分間の振とうを2回行った。抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水したのち、濃縮し、通風乾固後n-ヘキサン3mlで定容とし、機器分析に供した。機器分析にはガスクロマトグラフ(ECD付きおよびNPD付き)と高速液体クロマトグラフを用いた。

ガスクロマトグラフは島津GC-7A(ECD)、Hewlett Packard HP-5710(NP-FID)およびHP-5890(NPD)の3種類を用いた。オキサジアゾン、ブタクロール、CNPおよびクロメトキシニルはGC-7Aに3% Silicone OV-101 on Chromosorb WAW カラム(3mm i.d.×1.3m)を装着し、200℃または220℃で定量した。モリネート、シメトリン、ベンチオカーブ、MEP、BPM C、MPP、MPPスルホン体、MPPスルホンオキンド体、ジメピペレート、メプロニル、メフェナセットおよびトリシクラゾールはHP-5890にDB-5 Mega Bore Column(10m)を装着し、140℃から250℃までの昇温条件で定量した。また、PHCはHP-5710にUltra Bond 20Mカラム(3mm i.d.×0.9m)を装着し、150℃で定量した。ダイムロンは高速液体クロマトグラフにZorbax ODSカラムを装着し、244nmの紫外吸光度検出器により定量した。展開溶媒には、20%含水アセトニルを用いた。

### 3. 調査結果および考察

#### (1) 降雨時の水路流量の推移

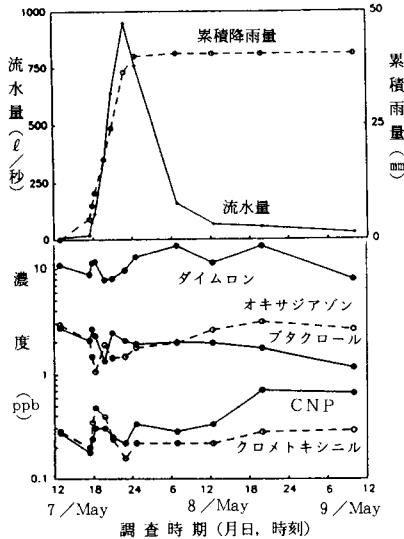
降雨時の水路流量の変動と降雨量の推移を5月から6月にかけて5回調査した。これらの調査結果のうち、5月7日から9日の調査結果(以下7/Mayとする)を第1図に、6月8日から10日の調査結果

(以下8/ Junとする)を第2図に示した。なお第1図の降雨量は溜水式降雨計による調査結果を示したが、第2、3図では自記降雨計による調査結果を示した。水路流量は降雨開始直後から増加し、降雨終了後は急激に減少した。これらの変動は急速であり、降雨が終了する前であっても、時間当り降雨量が減少すると水路流量が減少した。7/ May, 8/ Junの最多降雨時には、それぞれ1時間に3~4回の観測を行ったが、この調査の間にも水路流量が大幅に変動した。

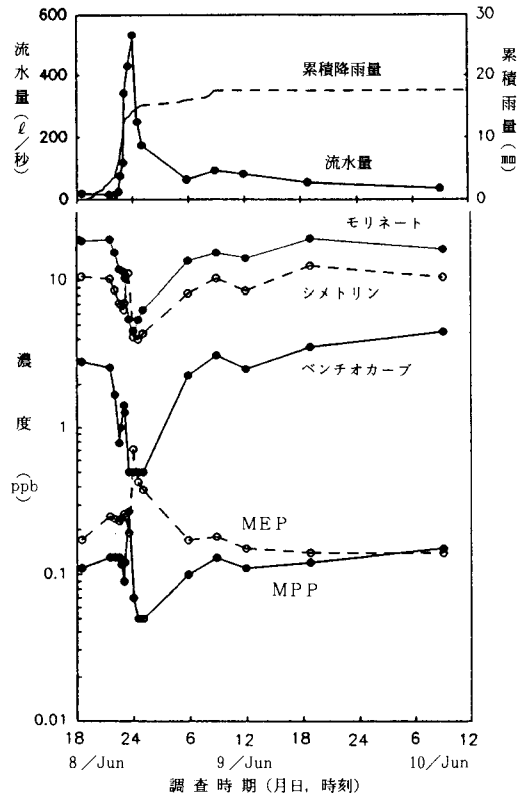
6月24日から26日の調査結果(以下24/ Junとする)を第3図に示した。6月2日から4日の調査結果(以下2/ Junとする)および6月27日から29日の調査結果(以下27/ Junとする)は示さなかったが、これらは降雨が断続的に長時間続いたこと、および調査回数が不十分であったことから流量の変動を十分には把握できなかった。しかし、7/ May, 8/ Junと同様に降雨開始直後には水路流量が増加し、降雨終了後には流量が減少した。小地域からの流出量は短時間に変動することが知られており<sup>6)</sup>、本試験のような小地域における降雨時の流量変動を把握するためには密な間隔で観測を行う必要があることが示された。

(2) 農薬濃度の推移

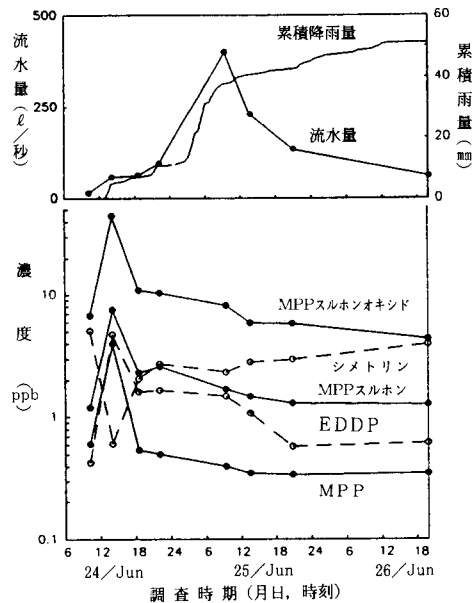
水中における農薬の濃度範囲は農薬の種類によって、また、調査時期によって大幅に異なった。調査時に検出された主な農薬の濃度推移を第1~3図に示した。



第1図 5月7日の降雨による水路流量と農薬濃度の変動



第2図 6月8~9日の降雨による水路流量と農薬濃度の変動



第3図 6月24~26日の降雨による水路流量と農薬濃度の変動

降雨時の農薬濃度の推移には2通りのパターンが認められた。まず、除草剤では、降雨開始後の流水流量増加時には水中濃度が低下し、降雨が終了し、流水流量が減少に転ずると同時に水中濃度は増加に転じ、流水流量が降雨前のレベルまで減少すると農薬濃度も降雨前のレベルに回復することが多かった。ただし、流水流量が急増する際に短時間の濃度上昇が認められた。このようなパターンは8/Jun(第2図)で最も顕著に認められた。増水時の濃度低下は希釈によると考えられる。降雨初期の流水流量急増時に認められた短時間の濃度上昇の原因は、水田からの排水、漏水の増加が考えられる。また、流底に沈降した物質の流出では、ファーストフラッシュ時に濃度が上昇することが知られている<sup>7)</sup>ことより、農薬を吸着した底質土壌が流水流量の急増によって水中に懸濁し、これを水と一緒に分析に供したことも一因と考えられる。

一方、24/Junの、空中散布されたEDDP、MPPおよびその代謝物(第3図)や8/JunのMEP(第2図)では、降雨による増水時にも濃度が低下せず、むしろ降雨初期から降雨最盛期にかけて濃度が上昇した。降雨による河川水中の農薬濃度の上昇は、空中散布されたMEPについて平松ら<sup>10)</sup>および大前ら<sup>6)</sup>も報告している。これらの農薬の濃度推移が除草剤の場合と異なった原因は、散布方法と製剤形態が異なったためと考えられる。これらの農薬は乳剤が茎葉に散布されたため、降雨によって茎葉から洗い流されたことが考えられる。8/Junに検出されたMPP(第2図)は5月下旬にイネミズゾウムシ防除のため水田水面に散布された粒剤に由来するが、降雨時の濃度推移パターンが除草剤のそれと一致したことがこれを裏付けている。

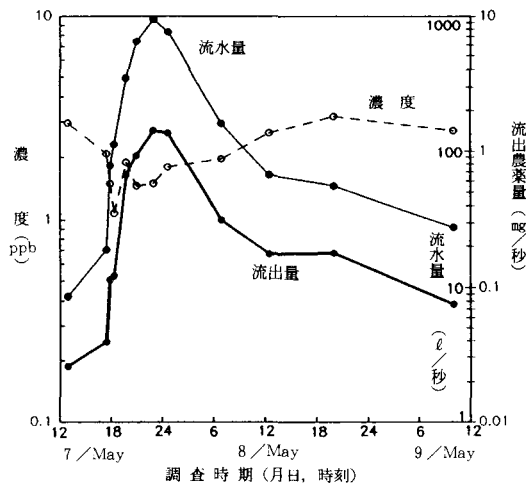
なお、濃度の低下と上昇の時期および変動の幅は農薬の種類と調査時期によって差異が認められた。また、同一製剤に含まれる7/Mayのオキサジアゾンとブタクロール、あるいは8/Junのモリネートとシメトリンの降雨初期の濃度変動は一致せず、一方の濃度が上昇している間に他方が低下していることがあった。これらの相違の原因は不明であるが農薬の理化学性との関係などについて今後さらに検討を要する。

2/Jun, 27/Junでは調査間隔が広がったため、農薬濃度の推移を十分には把握できなかったが、7/May, 8/Junと同様に降雨時に農薬の濃度が上昇する傾向が認められた。

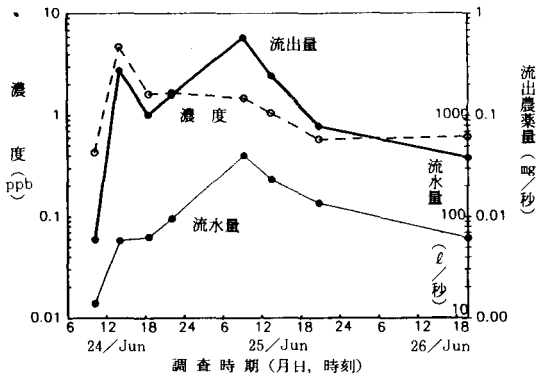
### (3) 流出農薬量

水路流水流量と農薬濃度の積としてそれぞれの農薬の単位時間当たり流出量を算出した。ほとんどの農薬の単位時間あたり流出量の推移は第4図に例として示した7/Mayのオキサジアゾンと同様のパターンを示した。流出農薬量の変動を農薬の水中濃度および水路流水流量の変動と対比すると、流出農薬量が流水流量の増減に対応して増減しており、明らかに単位時間当たり流出農薬量は短期的な農薬の濃度変動よりも流水流量の変動に支配されていた。この原因は、降雨時のこれら農薬濃度の変動幅が初期濃度の1/3から3倍程度の範囲内であるのに対して、水路流水流量の変動幅が10~200倍にもなること、および降雨による濃度変動が大きく起こるのは降雨開始直後であり、この時点では水路の流水流量があまり増加していないためである。ただし、空中散布4日後に調査した24/JunのEDDPの単位時間あたりの流出量の推移を例として第5図に示したが、MPPとその代謝物およびEDDPでは、降雨初期の濃度上昇幅が大きかったため、降雨初期の高濃度時と流水流量増加時の2回にわたって単位時間あたり流出農薬量のピークが認められたが、単位時間あたり流出農薬量は流水流量変動の影響を強く受けていた。

流出農薬量の変動が濃度の変動よりも流水流量の変動に支配されていること、および、粒剤を散布された農薬であっても増水時の希釈による農薬濃度の低下時に単位時間当たり流出農薬量が増加していることから、降雨時には水田からの農薬流出が増加していることが明らかとなった。



第4図 降雨時のオキサジアゾン流出量の推移



第5図 降雨時のEDDP流出量の推移

単位時間当たり流出農薬量は農薬濃度の変動よりも流量の変動に強く影響されることが示されたことから、機械計測やシュミレーションモデル等<sup>45)</sup>によって降雨時の流量の変動が把握できれば、水中農薬濃度の分析回数が少なくとも流出農薬量が算出できると考えられるので、以下の検討を行った。

調査期間内の流出農薬量は、単位時間当たり流出農薬量と調査間隔の積和として算出でき、7/Mayのオキサジアゾンでは、5月7日12時55分から9日10

時の間に58.15gとなった。これに対し、降雨時の水路流量と農薬濃度の変動を調査しなかった場合には、降雨前および降雨終了後の測定値のみから算出することとなる。7/Mayのオキサジアゾンでは、調査を開始した5月7日12時55分の濃度は2.96ppb、流量は8.67ℓ/秒であり、調査を終了した9日10時では濃度が2.72ppb、流量が28ℓ/秒であったので、これから流出量を試算すると8.26gとなる。これより、降雨時の調査をしなかった場合には、実際の流出量58.15gに対して8.26gしか捕捉できず、この比率は14.2%である。これを捕捉率とし、それぞれの調査で検出された農薬について算出し第4表に示した。流出水量についても降雨の前後の測定値から捕捉率を算出し、あわせて示した。それぞれの農薬の捕捉率は調査の時期によって異なったが、同一の時期に調査した農薬では、水量の捕捉率とほぼ一致し、濃度推移のパターンが異なった除草剤と空中散布剤であっても、大きな差異が認められなかった。

これより、降雨時の流量変動が把握できれば、降雨前後の農薬濃度から降雨時の流出農薬量を推定できるので農薬濃度の調査回数は流量の測定回数より少なくても良いことが示された。

第4表 降雨時に農薬濃度調査を行なわなかった場合の流出農薬量の捕捉率

農薬名	7/May	2/Jun	8/Jun	24/Jun	27/Jun
CNP	12.03				
クロメトキシニル	17.20				
ダイムロン	7.12	67.34			
オキサジアゾン	14.21	51.06	32.73		
ブタクロール	7.46	67.16	47.43		
ジメピペレート		53.56			
ベンチオカーブ		48.04	54.40		21.71
モリネート		48.64	49.75	27.18	22.60
シメトリン		41.41	43.81	36.00	18.27
プロパホス	10.37				
BPMC		42.00	20.72	26.15	17.86
MPP		50.13	42.88	21.81	16.70
MPPスルホンオキシド				19.42	17.07
MPPスルホン				21.58	
PHC				28.20	
EDDP				11.39	8.35
平均	11.40	52.15	41.67	23.97	17.51
水量捕捉率	9.57	57.36	35.44	28.18	12.45



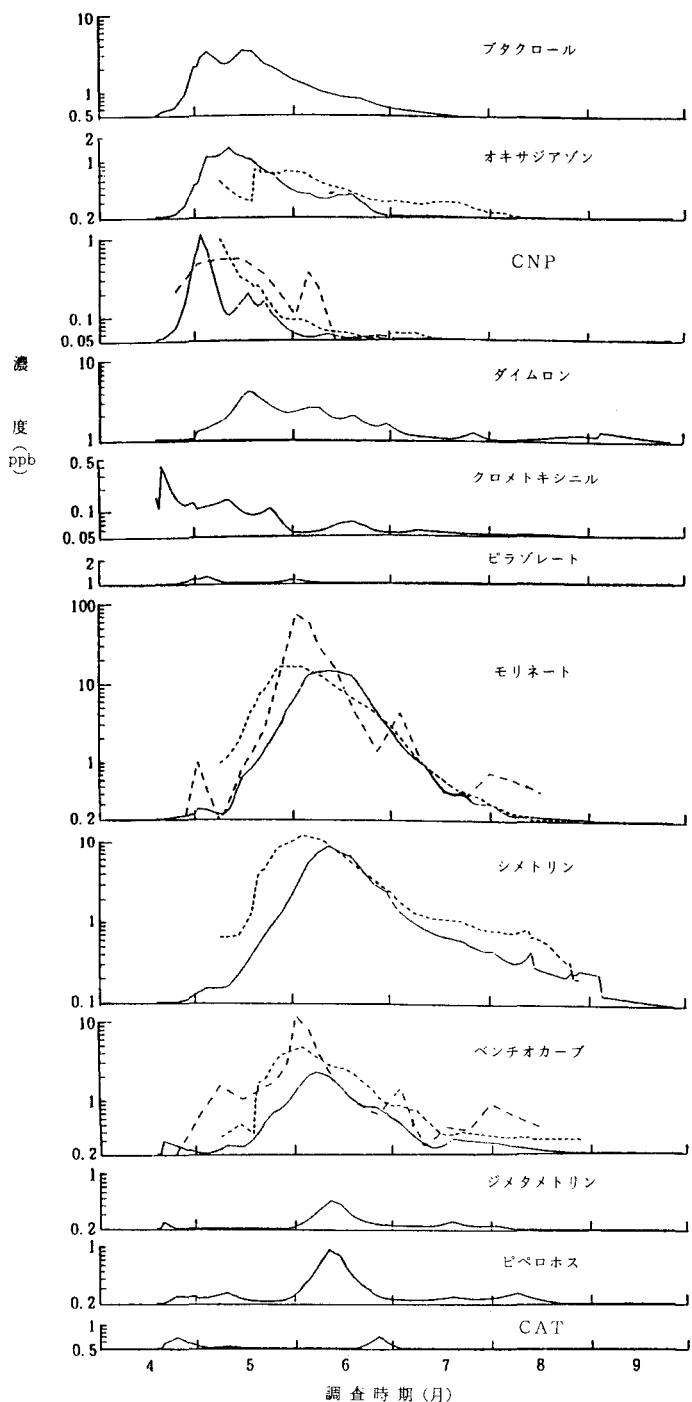
採取した試料水は1978年以前および1980年の小櫃川の調査では採水当日に抽出処理したが、病害虫防除所にサンプリングを依頼した1980年以降の調査では、採取後ガラス製試料ビンにいれ、密栓して冷蔵庫に保管し、後日一括して抽出処理した。これらに

ついては保存期間が最長では30日近くなったものもあった。また、抽出液はローヘキサンで定容として-20℃のフリーザーに保存した。ガスクロマトグラフあるいは高速液体クロマトグラフに注入するまでの保存期間は長いものでは10カ月を越えた。

第5表 現地実態調査の調査地点と調査対象農薬

年次	河川名	地点名	地点番号	調査時期	調査回数	調査対象農薬
1976	小櫃川	金木橋	1	6.7-8.30	15	ダイアジノン, MPP, MEP, PAP
1978	小櫃川	下流2点	1, 2	4.24-8.16	19	モリネート, ベンチオカーブ, CNP
1980	小櫃川	中下流4点	1-4	7.31-8.15	7-13	PAP, BPMC, DEP, DDVP
	一宮川	中の橋	12	7.22-8.18	11	BPMC
	養老川	浅井橋	6	7.24-8.12	12	BPMC
	丸山川	古川橋	16	7.21-8.4	6	MPP
	黒部川	小見川	10	7.23-8.14	10	BPMC, DDVP
	加茂川	加茂川橋	15	7.21-8.4	8	MPP
	1981	養老川	浅井橋	6	5.21-8.13	13 <sup>a)</sup>
一宮川		中の橋	12	5.19-8.25	15	
丸山川		古川橋	16	5.8-8.12	15	
加茂川		加茂川橋	15	5.8-8.12	15	
小糸川		八千代橋	17	5.8-8.12	15	
新川		八千代橋	7	5.20-8.12	13	
夷隅川		落合橋	14	5.19-8.25	14	
大須賀川		関橋	8	5.19-8.24	14	
黒部川		小見川	9	5.20-8.25	14	
木戸川		小池橋	11	5.22-8.28	15	
1984		養老川	浅井橋	8	4.19-8.24	15
	一宮川	中の橋	12	4.20-9.26	19	
	丸山川	古川橋	16	5.1-9.3	17	
	加茂川	加茂川橋	15	5.1-9.3	17	
	小櫃川	西原橋	5	5.1-9.3	17	
	新川	八千代橋	7	4.20-8.27	17	
	大須賀川	関橋	8	4.27-8.24	13	
	黒部川	小見川	10	4.18-8.20	15	
	夷隅川	江東橋	13	4.20-9.26	19	

注) 地点番号は第6図に対応する。a): イソプロチオラン b) フサライド



第7図 河川水中における農薬の濃度推移

---- 1978年 (2地点の平均)  
 ..... 1981年 (10地点の平均)  
 ——— 1984年 (9地点の平均)

### 3. 調査結果

6カ年間の調査の結果25農薬について、300余りの濃度推移曲線が得られた。これらをすべて図示する事はできないため、各年次ごとの平均濃度推移曲線を求め第7、8図に示した。平均濃度曲線の算出にあたっては、調査月日が必ずしも同一ではないため、調査日間の全日について片対数補間法による推定値を算出し、これを当該年次の全調査地点について平均値を算出した。補間にあたって無検出は検出限界値を用いた。

各年次の調査結果から各分析成分の最高検出濃度、検出日数および流出農薬量算出の基礎となる濃度日数を検出濃度と調査間隔日数の積和として算出し、これらを第6、7表に示した。

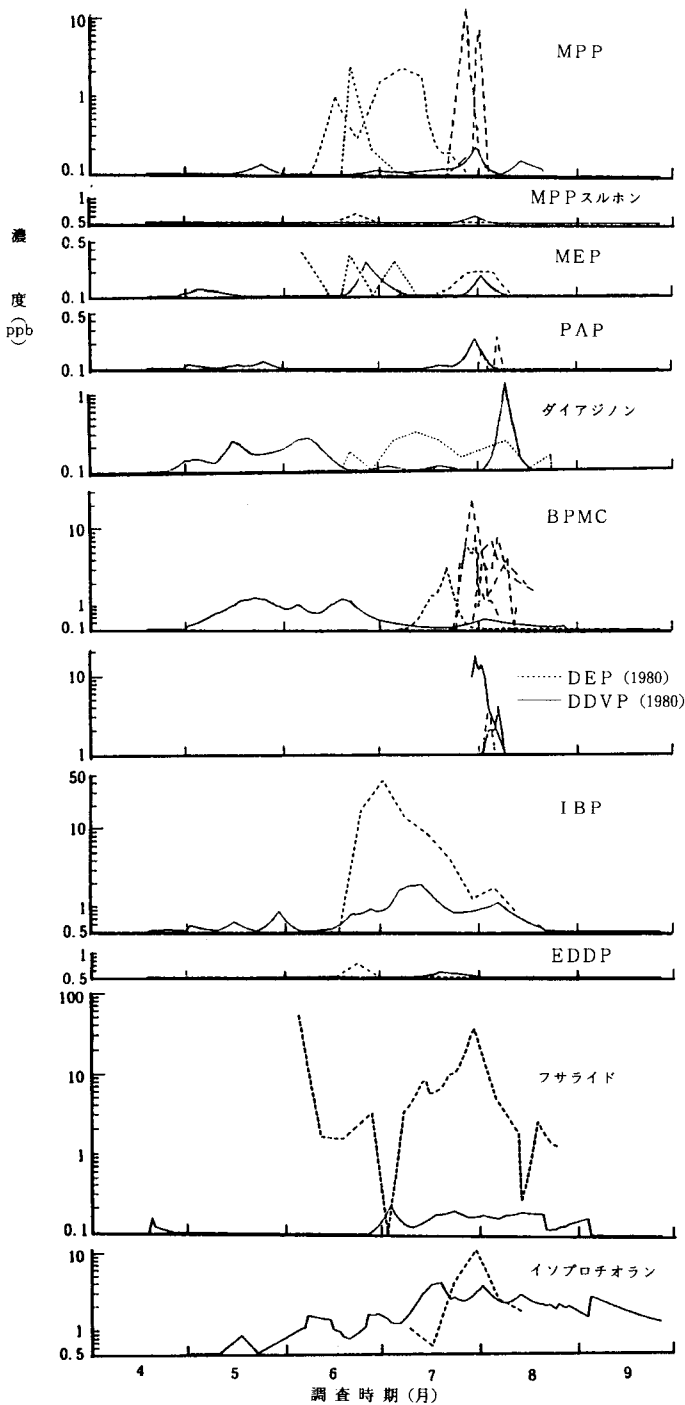
#### (1) 除草剤の濃度推移

初期除草剤の河川水中における濃度は5月上旬に最も高くなった。ただし1984年のダイムロンは5月中旬にピークが認められた。ダイムロンはCNPとの混合剤として用いられるが、同年のCNPは5月上旬にピークが認められた。ブタクロールも5月上旬と中旬にピークが認められた。なお、1981年は5月中旬に調査を開始したため、CNPやオキサジアゾンなどの初期除草剤のピーク濃度を捉えることができなかった。

初期除草剤の最高検出濃度はブタクロールが最も高く1ppb以上の濃度で検出された日数も長かった。除草剤の中で千葉県への出荷量が最も多かったCNPの濃度は低かった。ピラゾレートおよびクロメトキシニルは使用量が少ないため、明確な傾向を捉えることができなかった。ピラゾレートは2地点でそれぞれ2回検出されただけであり、濃度も低かった。

中期除草剤は5成分について調査したが、モリネート、シメトリンおよび





第8図 河川水中における農薬の濃度推移

..... 1976年  
 ---- 1980年  
 ..... 1981年 (1~8地点の平均値)  
 ——— 1984年 (9地点の平均値)

ベンチオカーブが高濃度で検出された。特にモリネートは高濃度であり、その河川水中における最高濃度は1978年に小櫃川で検出された84ppbであった。これらの3成分は調査したほとんどの河川で検出されたが、1981年の木戸川ではモリネートが全く検出されなかった。これは木戸川の流域で、モリネートを含む除草剤の使用を自粛しているためである<sup>3)</sup>。

1984年はモリネート、シメトリンおよびベンチオカーブのピーク時期が他の年度より遅くなった。また、これら農薬の最高検出濃度も低かった。使用量が少なかったジメタメトリンおよびピペロホスは検出頻度および検出濃度が低かった。ジメタメトリンおよびピペロホスも含めた5種類の中期除草剤のピーク時期は使用盛期と一致する5月下旬から6月上旬であった。なお、ベンチオカーブは4月下旬から一部の河川で低濃度ではあるが検出された。

畑地用除草剤は、CATおよびトリフルラリンについて調査したが、トリフルラリンは全く検出されなかった。CATは流域に住宅地や畑地が多い新川において短期間検出されただけであった。

(2) 殺虫剤および殺菌剤の濃度推移

1980, 1981年は空中散布された殺虫剤を分析対象とした。1981年の調査では調査地点によって農薬の散布時期と調査時期が異なったので平均濃度推移曲線は算出せず、各調査地点の濃度推移を第8図に示した。なお、1976年に調査したPAPおよび1984年に調査したプロパホスはすべて検出されなかったため図を示さなかった。

1976年, 1980年および1981年に空中散布されたMPP, BPMC, DEPは散布直後に河川水から高濃度で検出されたが、その後は速やかに濃度が減少した。ただし、1981年6月に一宮川流域に散布されたMPPは長期間検出

された。1981年および1984年には空中散布されたM E Pについて調査したが、検出濃度および検出頻度が低かった。1984年の調査ではいずれの殺虫剤も低濃度であり、空中散布の影響が明確でなかった。

1976年および1984年は空中散布農薬だけではなく地上散布された殺虫剤についても調査対象とした。1984年の5～6月にBPMCが1～数ppbの範囲で、各調査地点で検出された。また、ダイアジノンには、1976年には小櫃川において調査を行った6月から8月にかけて、1984年には調査を行った9河川の全てで5～6月にそれぞれ検出されたが低濃度であった。ただし、1984年8月には黒部川で11.7ppbが検出された。地上散布農薬ではプロパホスおよびP A Pについても調査したが、いずれも低濃度であった。

殺菌剤は1981、1984年にI B P、E D D P、フサ

ライドおよびイソプロチオランについて調査した。E D D Pは調査した合計13地点の内3地点しか検出されず検出濃度も低かった。I B Pは1981年に1地点で調査した結果では最高濃度が44.5ppbであった。1984年の調査では最高濃度が5.5ppbと低かった。フサライドは調査対象とした全地点から検出された。フサライドの検出濃度は1981年が高く、最高値は104 ppbと本調査の対象とした24農薬の中で最も高かった。1984年のフサライドの検出濃度は低く、I B Pと同様の傾向を示した。イソプロチオランもフサライド、I B Pと同様に1981年の検出濃度が高く、1984年のそれが低い傾向であったが、1984年の濃度はI B P、フサライドよりも高かった。殺菌剤の検出期間はE D D Pのみが短く、他の3種は検出濃度が低かった1984年であっても長期間検出された。

第6表 現地河川における除草剤の検出状況

	農 薬 名	調査	検出	調査	検出	最高検	平均最	平均	検出	1 ppb	10ppb
		年次	限界	地点数	地点数	出濃度 (ppb)	高濃度 (ppb)	濃度 日数	日数	以上 日数	以上 日数
初 期 除 草 剤	ブタクロール	1984	0.05	9	9	17.4	4.69	107.6	57	25.2	2
	オキサジアゾ	1981	0.2	10	10	2.4	1.04	24.63	59.1	7.5	0
		1984	0.05	9	9	7.1	2.05	40.28	75.1	11.4	0
	C N P	1978	0.06	2	2	0.53	0.42	13.18	44.5	0	0
		1981	0.03	10	9	1.75	0.45	5.06	44.7	0.4	0
		1984	0.05	9	9	7.8	1.34	13.25	55.6	2.1	0
	ダイムロン	1984	1	9	9	10	5	122.6	54.6	36.9	0
クロメトキシニル	1984	0.05	9	9	1.6	0.34	5.43	56.3	0.3	0	
ピラゾレート	1984	1	9	2	3	0.6	5.27	5.9	1.8	0	
中 期 除 草 剤	モリネート	1977	2	1	1	44	30	637.5	42	42	30
		1978	0.03	2	2	84.1	74.9	911.2	115	58.5	22
		1981	0.1	10	9	34	17.8	469.6	78.6	47.3	15.9
		1984	0.2	9	9	52.6	18.19	403.2	91.8	49.7	12
	シメトリン	1981	0.2	10	10	58	14.49	362.3	91.5	62.2	7.5
		1984	0.1	9	9	39.9	11.39	232.6	125.6	43.8	3.2
	ベンチオカーブ	1977	2	1	1	21	9	202	15	15	9
		1978	0.2	2	2	14.6	11.4	174.7	99.5	51	2
		1981	0.3	10	10	14.1	5.22	125.6	67.1	28.4	0.9
		1984	0.2	9	9	5.9	2.66	58.5	49.1	19.6	0
	ジメタメトリン	1984	0.2	9	5	1.9	0.46	7.33	24.1	1.3	0
ビペロホス	1984	0.2	9	5	4.7	1.04	17.22	33.4	3	0	
畑用	トリフルラリン	1984	2	9	0	<2	<2	0	0	0	0
除草剤	C A T	1984	0.5	9	1	2.4	0.24	3.22	3.9	1	0

## 4. 考 察

## (1) 除草剤の流出

千葉県の水田では4月下旬から5月上旬に田植が行われ、この前後に初期除草剤が散布される。また、5月中旬から6月上旬にかけて中期除草剤が散布される。河川に流出したこれら除草剤の最高濃度の検出時期は使用盛期と一致し、散布後短時間で河川に流出することが明らかである。また、最高濃度に到達した後の濃度の低下は後述の空中散布された殺虫剤などに比べ緩慢であり、散布後長期間にわたって流出することがわかる。検出濃度は中期除草剤の

モリネート、シメトリンが高く、使用量が最も多かったCNPは低かった。これらの原因には水溶解度が関与していると考えられる。

1984年にはダイムロンの最高濃度検出時期がCNPよりも遅くなった。1984年の4、5月は低温であったため、一部の水田では田植時期が5月中旬に遅延した。これらの水田ではCNPとダイムロンの混合剤が多く使用され、5月上旬までに田植が行われた水田ではCNPの単成分製剤が多く使用されたと考えられる。ダイムロンの最高濃度が検出された時期にはCNPの濃度も上昇していることがこれを裏付けている。また、これらの除草剤が使用された1984

第7表 現地河川における殺虫剤および殺菌剤の検出状況

農 薬 名	調査 年次	検出 限界	調査 地点 数	検出 地点 数	最高検 出濃度 (ppb)	平均最 高濃度 (ppb)	平均濃 度 日数	検出 日数	1ppb 以上 日数	10ppb 以上 日数	
殺	MPP	1975	0.1	1	1	10.2	1	19.32	8	6	1
		1976	0.05	1	1	2.6	2.6	16.33	31	6	0
		1980	0.2	2	1	14.6	11.4	24.15	7	3.5	0.5
		1981	0.03	4	3	4.6	1.32	24.84	25.5	8	0
		1984	0.1	9	4	1.2	0.27	2.89	13.3	0.3	0
殺	MPPスルホン体	1981	0.1	4	4	0.8	0.41	3.62	17.5	0	0
		1984	0.5	9	1	1.5	0.17	1.17	1.4	0.6	0
虫	MEP	1976	0.04	1	1	0.33	0.33	7.27	42	0	0
		1981	0.05	8	5	0.35	0.11	1.68	21.2	0	0
		1984	0.1	9	4	1.6	0.31	2.67	8.4	0.7	0
	PAP	1975	0.01	1	1	0.26	0.26	0.44	16	0	0
虫		1976	0.2	1	0	<0.2	<0.2	0	0	0	0
		1980	0.01	4	4	0.4	0.25	1.04	13	0	0
		1984	0.1	9	4	1.4	0.22	1.91	8.9	0.4	0
	剤	ダイアジノン	1976	0.02	1	1	0.31	0.31	12.18	70	0
殺		1984	0.1	9	9	11.7	1.64	16.58	41.3	1.4	3
	BPMC	1980	0.2	7	7	25.5	10.32	56.49	16.7	14.7	0.7
		1981	0.1	7	7	16	3.22	30	38.1	3.9	0.9
		1984	0.5	9	9	4.7	2.33	58.9	67.2	22	0
	プロバホス	1984	0.5	9	0	<0.5	<0.5	0	0	0	0
	DEP	1980	1	4	4	4	1.6	7.1	2.5	2.5	0
	DDVP	1980	1	5	5	18	6.4	21	3.8	3.8	0.6
	I BP	1981	0.1	1	1	44.5	23	693	64	61	23
		1984	0.1	9	8	5.5	3.16	65.29	75	22.7	0
	E DDP	1981	0.1	4	1	1	0.25	1.75	3.2	0	0
殺		1984	0.5	9	2	1.2	0.2	1.77	3.4	0.3	0
	フサライド	1981	0.1	5	5	104	49.4	447	39.0	29.0	12.5
		1984	0.1	9	7	1.2	0.41	8.78	37.1	0.4	0
	イソプロチオラン	1981	0.05	1	1	10.2	10.2	56.1	36	28	1
殺		1984	0.5	9	9	10.9	5.33	167	76.7	45	0.2

年の4月下旬から5月にかけての降雨量を県中央部に位置する農業試験場の観測値から見ると、4月20日から5月10日までの総降雨量は10.3mmに過ぎないが、5月11日から31日までの間には53.4mmと多かった。CNPは水溶解度が0.25ppm<sup>60)</sup>と低いため降雨による影響を受けにくい、ダイムロンは水溶解度が1.7ppm<sup>60)</sup>と約7倍高い。さらに、ダイムロンは第4、6章で後述するように、水溶解度が低い割には水田から流出しやすいことが明らかになっている。これより、5月中旬に河川水中のダイムロン濃度のピークが認められた原因の一つとして降雨の影響も考えられる。ブタクロールも5月上旬と中旬にピークが認められたが、ブタクロールはオキサジアゾンとの混合乳剤および単成分粒剤として使用されている。ブタクロールの濃度推移とオキサジアゾンの濃度推移が異なっただけでなく、ダイムロンと同様に2種の製剤の使用時期が異なっただけが一因と考えられる。

1984年には中期除草剤の検出時期が1981年より遅れ、シメトリンおよびベンチオカーブの検出濃度が低くなった。この原因は1984年の水稲栽培初期の気温が低く経過したため水稲の生育が遅れ、中期除草剤の使用時期が5月下旬から6月中旬の間に拡散したことによると考えられる。なお、ベンチオカーブは4月下旬から一部の河川で低濃度ではあるが検出された。このように中期除草剤が使用開始時期以前に検出される例は、後述の第6章の現地一定地域の調査におけるシメトリン等でも認められ、前年使用された農薬が土壌中に残留し、代かき時に土壌粒子とともに流出したと考えられる。ベンチオカーブについても植え代時の流出が考えられるが、ベンチオカーブは初期除草剤としても使用されることも一因と思われる。

畑地用除草剤であるCATおよびトリフルラリンは河川水中からほとんど検出されなかった。CATは添加回収率が30%と低かったため、回収率がより高い分析方法を採用すれば検出頻度がより高くなる可能性がある。しかし、回収率が高い分析方法を採用しても、その濃度は本調査結果の3倍に過ぎない。CATの千葉県への出荷成分量はモリネートやCNPよりも多い<sup>61)</sup>ことから、畑地や果樹園等で使用された農薬が河川に流出する割合は水田で使用された農薬より低いと思われる。

(2) 除草剤の流出率と水溶解度の関係

水田で使用された農薬の河川への流出率を算出す

るためには、流域における農薬の使用量と流出農薬量を知る必要がある。このうち各河川の流域で使用されたそれぞれの農薬の使用量を正確に把握することは困難である。そこで、1984年に千葉県に出荷された農薬量<sup>62)</sup>を基に調査対象とした水田用除草剤の成分別出荷量を算出し、これを千葉県における総使用量とした。

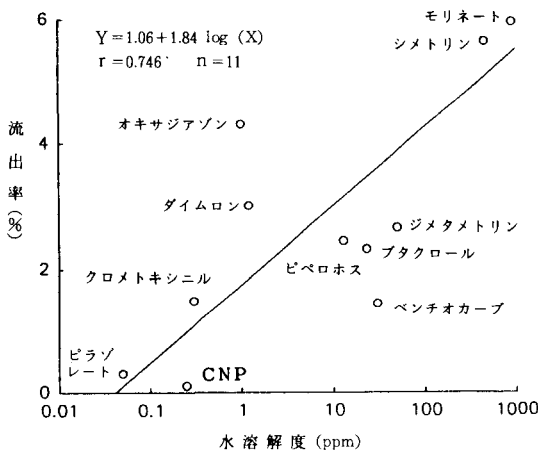
流出農薬量を求めるためには農薬の濃度と河川流水量の推移データが必要であるが、本調査では河川流水量を測定しなかった。そこで、千葉県環境部が月1回ずつ測定しているデータ<sup>63)</sup>を利用した。河川の流水量は降雨の影響によって大幅に変動するため、月1回の測定値を当該月の代表値とすることは不適当と考えられるので年間の平均値を採用した。1984年の調査地点に最も近い地点で測定された流水量データを用い、これに各地点における各除草剤の濃度日数(検出濃度と調査間隔日数の積和)を乗じて各調査地点を流下した農薬量を算出した。

一方、千葉県内のみを源とする主要河川の総流水量を千葉県環境部の測定値より算出すると110m<sup>3</sup>/秒であり、その流域面積は3,700km<sup>2</sup>となった<sup>64)</sup>。千葉県の総面積は5,146km<sup>2</sup>であるから、流域面積と流水量が比例関係にあるとすれば県全体の流水量は150m<sup>3</sup>/秒となる。これに対して、1984年の9調査地点の合計流水量は28.95m<sup>3</sup>/秒であった。これより1984年の9カ所の調査地点の上流域面積は千葉県全体の19%に相当する。

前述の千葉県への出荷成分量に19%を乗じ、これを調査地点の上流域全体の使用量とし、1984年の全調査地点をこみにした流出率を算出した(第8表)。

第8表 千葉県内河川における除草剤の流出率

農薬名	出荷成分量	流出農薬量	流出率	水溶解度 <sup>65)</sup>
ブタクロール	37.3 t	164.7kg	2.32%	23ppm
オキサジアゾン	11.3	92.7	4.31	0.98
CNP	77.96	16.1	0.109	0.25
ダイムロン	43.76	250.4	3.01	1.2
クロメトキシニル	6.87	19.5	1.49	0.3
ピラゾレート	15.07	8.91	0.31	0.05
モリネート	63.09	714.0	5.96	900
シメトリン	38.61	414.8	5.65	450
ベンチオカーブ	37.56	102.6	1.44	30
ジメタメトリン	1.58	7.96	2.64	50
ピペロホス	5.98	27.8	2.45	12-15



第9図 現地実態調査による流出率と農薬の水溶解度の関係

以上の計算にはいくつかの仮定を含むため絶対値の信頼性は劣り、同一の手法で1981年に調査した除草剤の流出率を算出したところ、モリネート11.3%、シメトリン6.7%、ベンチオカーブ2.2%となり、1984年の結果とは異なった。しかし、各成分間の相対的な比較は可能である。

農薬の流出率は水溶解度の高いモリネート、シメトリンが高く、水溶解度の低いCNP、クロメトキシニルが低かった。このため各成分の流出率と水溶解度の関係を見たところ、1%の危険率で有意な相関が認められた(第9図)。これより水田用除草剤の流出にはその水溶解度が大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

なお、第9図においてオキサジアゾンが回帰直線から最も離れた。オキサジアゾンの使用法は他の除草剤とは異なり、乳剤を代かき直後の水田水面に散布する。このため散布直後の水田水中のオキサジアゾン濃度が高くなり、漏排水による流出量が多くなったと考えられる。オキサジアゾン乳剤の流出が水溶解度が低いにもかかわらず高かったことおよび、オキサジアゾンの水生生物による生物濃縮係数<sup>(15,16)</sup>が高いことから、オキサジアゾンを含む乳剤の施用後は、水田からの漏排水を止めて、農薬の流出を防止する努力が必要であり、実地指導に移す必要がある。なお、ブタクロールもオキサジアゾンとの混合剤として同様に使用されるが、ブタクロールは粒剤としての使用量が乳剤としての使用量よりはるかに多かつ

た<sup>9)</sup>こと、およびブタクロールの水溶解度がオキサジアゾンに比べて高いことから、第9図では回帰線に近かった。ベンチオカーブも回帰線から離れており、その原因は不明であるが、農薬の分解消失の早さなどの影響が考えられる。

殺虫剤および殺菌剤については水稲以外の農作物にも使用されるため水田での使用量が不明なこと、地域によって使用農薬が異なることおよび空中散布と地上散布では流出率が異なると考えられることなどから、除草剤と同一の手法では流出率を算出できない。

### (3) 殺虫剤および殺菌剤の流出

水稲の病害虫防除は千葉県では空中散布によることが多い。水田に空中散布された殺虫剤の河川水中における濃度は、散布直後に急激に上昇したが、その後の濃度低下もまた急激なことが多かった。これは農業用水路や河川水面に落下した農薬が流下し検出されたと考えられる。最高濃度に到達した後の急激な濃度の低下は、河川水面に落下した農薬の流出が速やかであること、および水田からの流出が少ないことを示している。ただし、1981年に一宮河流域に散布されたMPPは長期間検出された。これは散布後の降雨によって水田内のMPPが流出したものと考えられる。このような降雨によるMPPの流出は1975年にも認められている<sup>29)</sup>。

MEPは千葉県への出荷成分量が殺虫剤の中では最も多い<sup>9)</sup>が、河川水中からの検出濃度が低く、空中散布後であっても明確な濃度ピークが認められなかった。空中散布後に明確なピークが認められなかった原因としては調査間隔日数が7日と長かったことも一因と考えられる。しかし、調査地点が7カ所と多かったことから全ての地点でピークを全く捉えられなかったのは、調査間隔日数が長かったためだけとは考えられない。また、MEPの河川水面への落下量が他の農薬より少ないとも考えられない。これらのことからMEPは河川を流下中に急速に減衰したために検出濃度が低くなったと考えられる。

1984年は1981年よりも空中散布された農薬の濃度が低かった。1984年は空中散布が行われた7月上旬および下旬の降雨量が少なく、水田からの流出が少なかったこと、および調査間隔が7日と長かったため、ピークを十分に捉えることができなかったと考えられる。

1980, 1981年に調査した空中散布された殺虫剤の

最高濃度は、MPP14.6ppb, BPMC16.0ppb, DEP (DDVPとの合計) 18ppbであった。空中散布区域内の河川水の調査ではより高い濃度も検出されているが、河川流下による希釈と時間的拡散によって下流域では低濃度になることから、空中散布された殺虫剤の河口付近における最高濃度は20ppb程度と考えられる。

地上散布された殺虫剤の河川水中からの検出濃度は空中散布農薬よりも低かった。この原因は総散布農薬量が空中散布よりも少ないことと、散布時期が拡散することによって考えられる。1984年にはBPMCが各調査地点で検出されたが、これは急激に分布を拡大したイネミズゾウムシの防除のためにBPMC剤が広範に使用されたためである。また、イネヒメハモグリバエなどの防除に用いられるダイアジノンの検出濃度は低いことが普通であるが、1984年に黒部川で11.7ppbが検出された。しかし、この前後に採取した試料水からは全く検出されなかった。また、同時期に採取した他の河川水からも検出されなかった。これらのことから、黒部川におけるダイアジノンの高濃度検出は、水田に散布されたダイアジノンが流出したのではなく、薬液の直接流入などの特異な事故と考えられる。

殺菌剤は1981, 1984年に4成分の分析を行ったが、この中ではEDDPの検出濃度が低かった。EDDPの千葉県への出荷成分量は多くはない<sup>69)</sup>が、空中散布後であってもほとんど検出されなかったことから、MEPと同様に水系環境中における減衰が早いことが伺われる。IBP, フサライドおよびインプロチオランは1981年には高濃度で長期間検出されたが、1984年の検出濃度が低かった。この年次間の相違は殺虫剤の場合と同様に、散布後の降雨に起因すると考えられる。検出濃度が低かった1984年においても、これら3種の殺菌剤の検出期間が長かった。これらの殺菌剤は殺虫剤に比べ毒性が弱い<sup>85)</sup>ものが多いが環境における安定性が高く、河川に流出しやすいと考

えられる。IBPが環境中で安定であることは掘らも指摘している<sup>13)</sup>。

#### (4) 河川水中における農薬濃度の評価

本調査の結果、県内主要河川の水中農薬濃度がおおむね把握された。河川水中における農薬濃度の評価にあたって、基となる環境基準がわが国ではほとんどの農薬について未設定であった。しかし、1990年に厚生省によって21農薬の水道水中における暫定的水質目標(以下目標値とする)が設定された<sup>36)</sup>。また、環境庁によって、同じ農薬について排水中の暫定指導指針(以下指針値とする)が設定された<sup>28)</sup>。この中には本調査で対象とした水田用の殺虫剤3種(MEP, ダイアジノン, DEP) 殺菌剤1種(インプロチオラン) および畑作用除草剤1種(CAT)が含まれている。これらの基準値は主としてゴルフ場で用いられる農薬を対象として定められているが、水田で使用された農薬にも適用できると考えられる。調査の結果として得られた該当農薬の河川水中濃度を評価してみると、ほとんどの調査結果が目標値より低い濃度であった。この中で、ダイアジノンが唯一1回だけ黒部川において目標値(5ppb)を上回る11.7ppbで検出されたが、指針値よりも低かった。また、CATの最高検出濃度は目標値の3ppbより低い2.4ppbであったが、添加回収率が30%と低かったことから、実際的水中濃度は目標値を越えていたと考えられる。しかし、ダイアジノンの場合と同様に指針値よりも低い濃度であった。また、目標値を上回る濃度の期間は極く短いと考えられる。一方、河川水を水道に用いる場合には、沈澱およびろ過による浄水と塩素の添加による殺菌処理が行なわれる。これらの浄水過程では農薬の除去が期待できる。また、塩素の添加によって多くの農薬が分解する<sup>8)</sup>ことが知られている。本調査を行った河川水を水道の源水として用いたとしても、水道水中の農薬濃度が目標値を上回る可能性は少ないと考えられる。

## 第4章 水田用ライシメーターからの農薬流出と水溶解度の関係

### 1. ま え が き

水田で使用された農薬による河川等の水系汚染を未然に防止するためには、流出に関与する要因を知る必要がある。農薬流出に関与する要因として、水管理や土性等の圃場の条件、水溶解度や蒸気圧等の農薬成分の特性、および製剤としての特性が考えられる。これらのうち、農薬成分の特性としては、水溶解度が重要と考えられ、河川のモニタリングやモデル試験により、水溶解度の高い成分は流出しやすいとの報告<sup>14,45,52,55,96)</sup>がなされている。第3章では、千葉県内河川の実態調査を行い、11農薬の流出率を試算し、水溶解度との相関が高いことを明らかにした<sup>41)</sup>。しかし、河川本流の調査では、流域で使用された農薬を詳細には把握できないことと、河川流水量の測定が困難なことから、正確な農薬の流出率を算出するのはきわめて難しい。

一方、給排水量を制御し実測することが可能なライシメーターでは、流出率を確実に算出できる。そこで、大型の水田土壌を充填したライシメーターを用いて21農薬の流出状況を調査したところ、農薬の水溶解度が表面排水による流出率に大きく関与していた。また、ほとんどの種類の農薬が浸透排水から検出され、水溶解度の高い農薬ほど浸透しやすいことも明らかになった<sup>42,43)</sup>。

### 2. 実験材料および方法

本章では以下に述べる大型の水田用ライシメーターを用い、1983年から1988年までの6カ年間に、散布した農薬の排水による流出について調査し、流出に関与する要因を解析した。

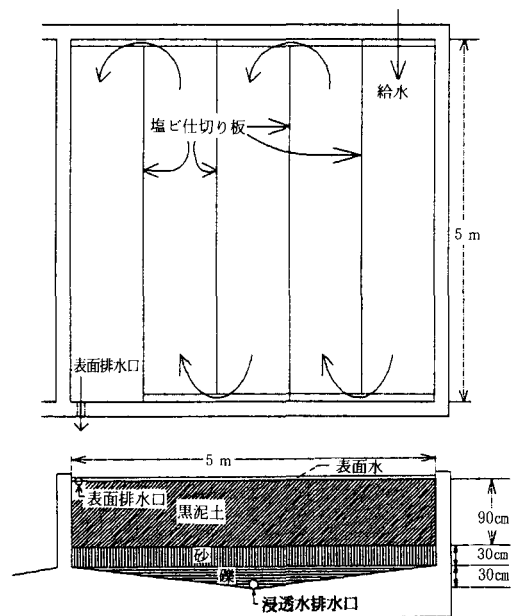
#### (1) ライシメーターの構造および性能

ライシメーターは1980年に建造され、以後毎年水稲の単作を行なってきた。表面から深さ90cmまでは黒泥土の水田土壌を、その下層には海砂および礫を60cm充填した(第10図)。黒泥土の主な理化学性は、pH6.49、電気伝導度0.06mS/cm、全炭素含量2.88%、塩基置換容量21.6me/100g乾土、塩基飽和度63.7%、リン酸吸収係数1024、腐植含量4.96%であり、千葉県を代表する典型的な河成沖積の黒泥土である。

表面積は25m<sup>2</sup>(5m×5m)であり、塩化ビニール製厚板を用い幅1mの流路を設定した。表面水の流れる方向は、1986年まではライシメーター表面をジグザクに25mの流程で、1987年からは北側の5m全体から給水し5mの流程で平行に流れるようにした。厚板は土壤中に約30cm差し込んでおり、隣接区画に表面水が移動する恐れは無かった。

給水は自動化し、年次によって異なるが、表面の水深が2cmまたは1cmとなると水深4cm相当の井戸水を灌漑した。注水時の土壌の舞い上がりを防ぐため、注水口には細孔をあけた雨樋を設置した。

排水は表面排水および深さ1.5mのライシメーター底部からの浸透排水とした。ただし、1983年は浸透水のみを排水した。排水量はそれぞれ1日あたり125ℓ(減水深5mm相当)となるように、表面排水はベレスタポンプで、浸透排水はバルブにより調整し、均一かつ強制的に行った。それぞれの排水量と給水量は自動記録した。



第10図 ライシメーターの構造

第9表 ラシメーターへの散布農薬

調査年次	散布農薬商品名	散布月日	分析成分名	散布成分量 (g/25㎡)
1983	エックスゴーニ粒剤	5. 2	クロメトキシニル	5.25
	サターンS粒剤	5. 25	ベンチオカーブ	5.25
	バサジット粒剤	5. 28	シメトリン	1.13
			BPMC	3.00
			MPP	4.00
1984	ショウロンM粒剤	5. 10	CNP	6.75
			ダイムロン	5.25
	バサジット粒剤	6. 1	BPMC	2.25
			MPP	3.00
	マメットSM粒剤	6. 12	モリネート	6.00
			シメトリン	1.13
	スミチオン乳剤	6. 15	MEP	2.78
	フジワン乳剤	7. 6	イソプロチオラン	2.96
1985	モーダウン粒剤	5. 13	ビフェノックス	5.25
	サターンS粒剤	6. 3	ベンチオカーブ	5.25
			シメトリン	1.13
	フジワン乳剤	7. 8	イソプロチオラン	4.44
	フジワン乳剤	7. 30	イソプロチオラン	2.22
1986	サンバード粒剤	5. 9	ブタクロール	4.50
			ピラゾレート	6.00
	バサジット粒剤	6. 4	BPMC	2.25
			MPP	3.00
	マメットSM粒剤	5. 27	モリネート	6.00
			シメトリン	1.13
1987	ショウロンM粒剤	5. 8	CNP	3.38
			ダイムロン	2.63
	エックスゴーニ粒剤	5. 8	クロメトキシニル	2.63
	トレボン粒剤	5. 20	エトフェンプロックス	1.13
	マメットSM粒剤	6. 1	モリネート	6.00
			シメトリン	1.13
1988	シクロサルU粒剤	5. 18	シクロプロトリン	1.00
	プッシュ粒剤17	5. 24	ジメピベレート	3.75
			ベンスルフロンメチル	0.13
	ザーク粒剤17	5. 24	メフェナセット	1.31
	バイジットサンサイド粒剤	6. 22	PHC	2.25
			MPP	3.00
	スミチオン乳剤	7. 19	MEP	1.50
	バシタックゾル	7. 19	メプロニル	2.25
	ビームゾル	7. 19	トリシクラゾール	0.60
フジワン乳剤	8. 4	イソプロチオラン	4.71	



## (2) 供試農薬

6年間の水稻栽培で慣行に準じて散布した農薬の中から、後述の分析方法で75%以上の添加回収率の得られた成分を調査対象とした。ただし、1987、1988年は除草剤2種を慣行の半量ずつ同時に散布した。供試した21農薬の散布量と散布時期を第9表に示した。供試した農薬の多くは粒剤であったが、MEPとイソプロチオランは乳剤、トリシクラゾールとメプロニルは水和剤、エトフェンブロックスとシクロプロトリンは拡散浮遊型の粒剤であった。農薬の散布法は慣行に準じ、粒剤は水面に、液剤は動力噴霧器で茎葉に散布した。なお、1985年に調査対象としたイソプロチオランは2回散布した。

## (3) 試料水の採取方法

分析用の表面排水および浸透排水は、排水管から0.7~1ℓを直接試料ビンに採取した。採取間隔は、調査農薬の散布直後は短く、散布後日数を経過するに従って長くした。水田の水尻または浸透排水口から試料水採水口までの距離は約2mであり、塩化ビニール製の水道管とダイゴンチューブで結ばれていた。

## (4) 分析方法

試料水は濾過せず分析に供した。抽出溶媒としては、1985年まではn-ヘキサンを、1986年以降はジクロロメタンを用いた。試料水に10%相当の塩化ナトリウムを溶解させた後、3分間の振とう抽出を2回行った。抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水処理後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去した。通風乾固後、アセトンまたはn-ヘキサンで定容とし、機器分析に供した。カラムクロマトグラフィーなどの精製操作や誘導体化は行わなかった。ただし、1988年に調査したベンスルフロメチルについては散布量が極めて少なかったため、シリカゲルカラムにより精製した。

抽出液は-25℃のフリーザーに保存し、ガスクロマトグラフまたは高速液体クロマトグラフによる分析は当該年次の9月から12月に行った。

ガスクロマトグラフは島津GC-7A (ECD)、Hewlett Packard HP-5710 (NP-FID) およびHP-5890 (NPD) の3機種を用いた。ブタクロール、CNP、クロメトキシニル、ピフェノックスおよびイソプロチオランはGC-7Aに3% Silicone OV-101 on Chromosorb WAWカラム (3mm i.d.×1.3m) を装着し、200℃または220℃で定量した。シクロプロトリンはGC-7Aに長さ0.3mの同カラム

を装着し、230℃で定量した。モリネート、シメトリン、ベンチオカーブ、MEP、MPP、BPMC、ジメピペレート、メプロニル、メフェナセットおよびトリシクラゾールはHP-5710に3% Silicone OV-101 on Chromosorb WAWカラム (3mm i.d.×0.9m) を装着し、分析成分によって異なるが150℃から250℃の定温条件 (1986年まで) およびHP-5890にDB-5 Mega Bore Column (10m) を装着し140℃から250℃までの昇温条件で (1987年以降) 定量した。またPHCはHP-5710にUltra Bond 20Mカラム (3mm i.d.×1.3m) を装着し150℃で定量した。ダイムロン、エトフェンブロックス、ピラゾレートおよびベンスルフロメチルは高速液体クロマトグラフで紫外吸光度検出器により定量した。展開溶媒には、含水アセトニトリルを用いた。各化合物に対する使用カラム、展開溶媒含水率および検出波長は、それぞれダイムロン: Zorbax ODS, 20%, 244nm, エトフェンブロックス: Zorbax ODS, 6%, 220nm, ピラゾレート: LiChrosorb RP-18, 25%, 218nm, ベンスルフロメチル: Inatosil ODS-2, 40%, 236nmとした。カラムはいずれも内径4.5mm, 長さ25cm, 粒径5μmであった。なお、エトフェンブロックスの定量には、蛍光検出器 (励起波長 275nm, 検出波長300nm) も用いた。

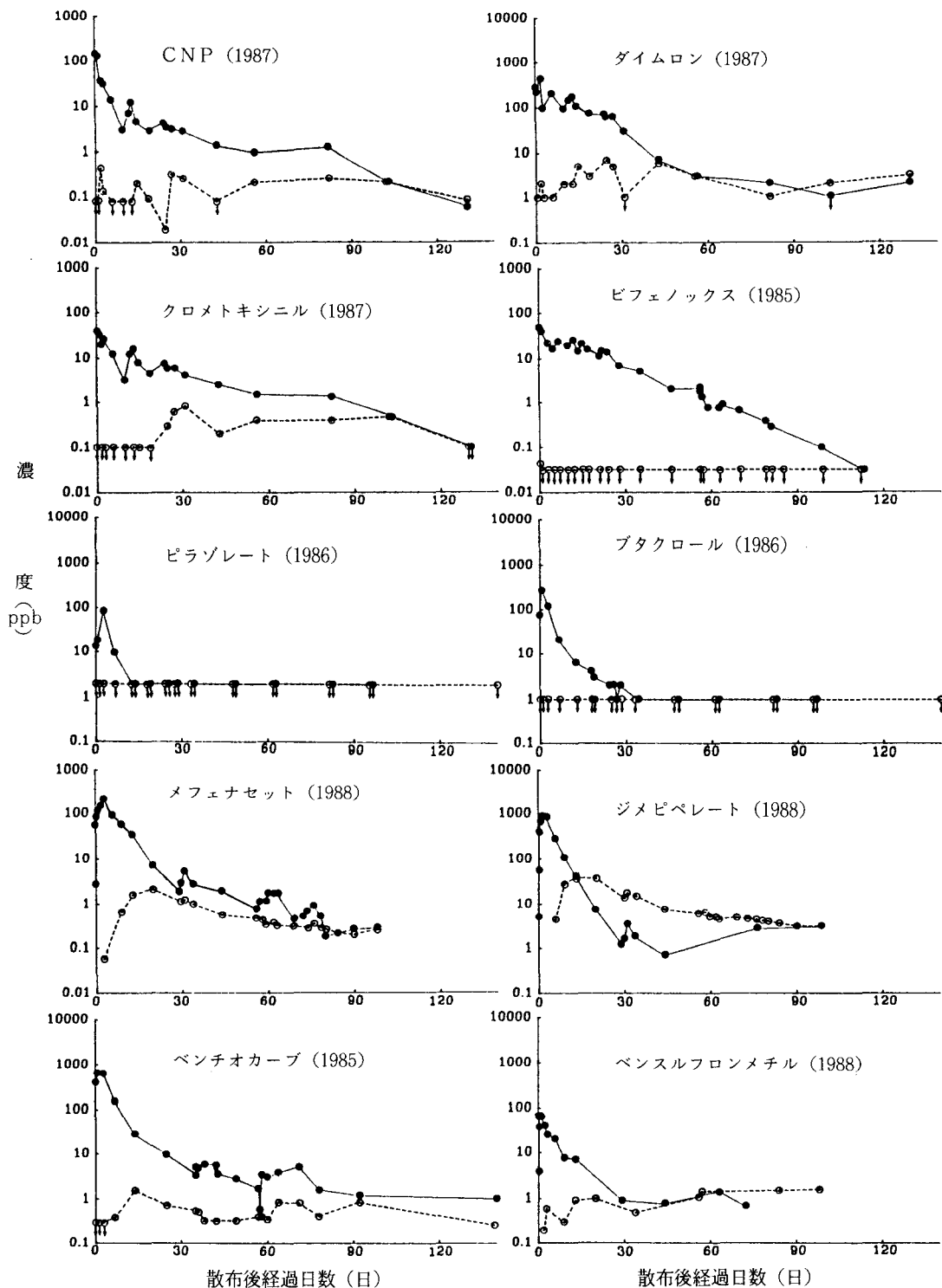
## 3. 試験結果

### (1) 表面排水中における農薬の濃度推移

調査対象とした21農薬の濃度推移曲線を第11、12図に示した。

水面施用した粒剤の表面排水中の濃度推移は、塚本ら<sup>27)</sup>の提唱したモデルに適合し、散布直後の粒剤からの溶出、最高濃度到達後の土壌吸着による急激な濃度低下、およびその後の緩慢な減少というパターンが得られた。ただしモリネート、CNP、エトフェンブロックス等では、散布当日に最高濃度が検出され、製剤からの溶出による濃度上昇過程はとらえられなかった。また、クロメトキシニル、ピフェノックスでは散布直後から採水終了時まで、ほぼ一定の比率で減少し、散布直後の急激な濃度変動が認められなかった。

最高検出濃度は、水溶解度が高い農薬ほど高くなる傾向が認められた。最高濃度と水溶解度の関係を第13図に示したが、両者の相関は $r = 0.815$  ( $n = 20$ )

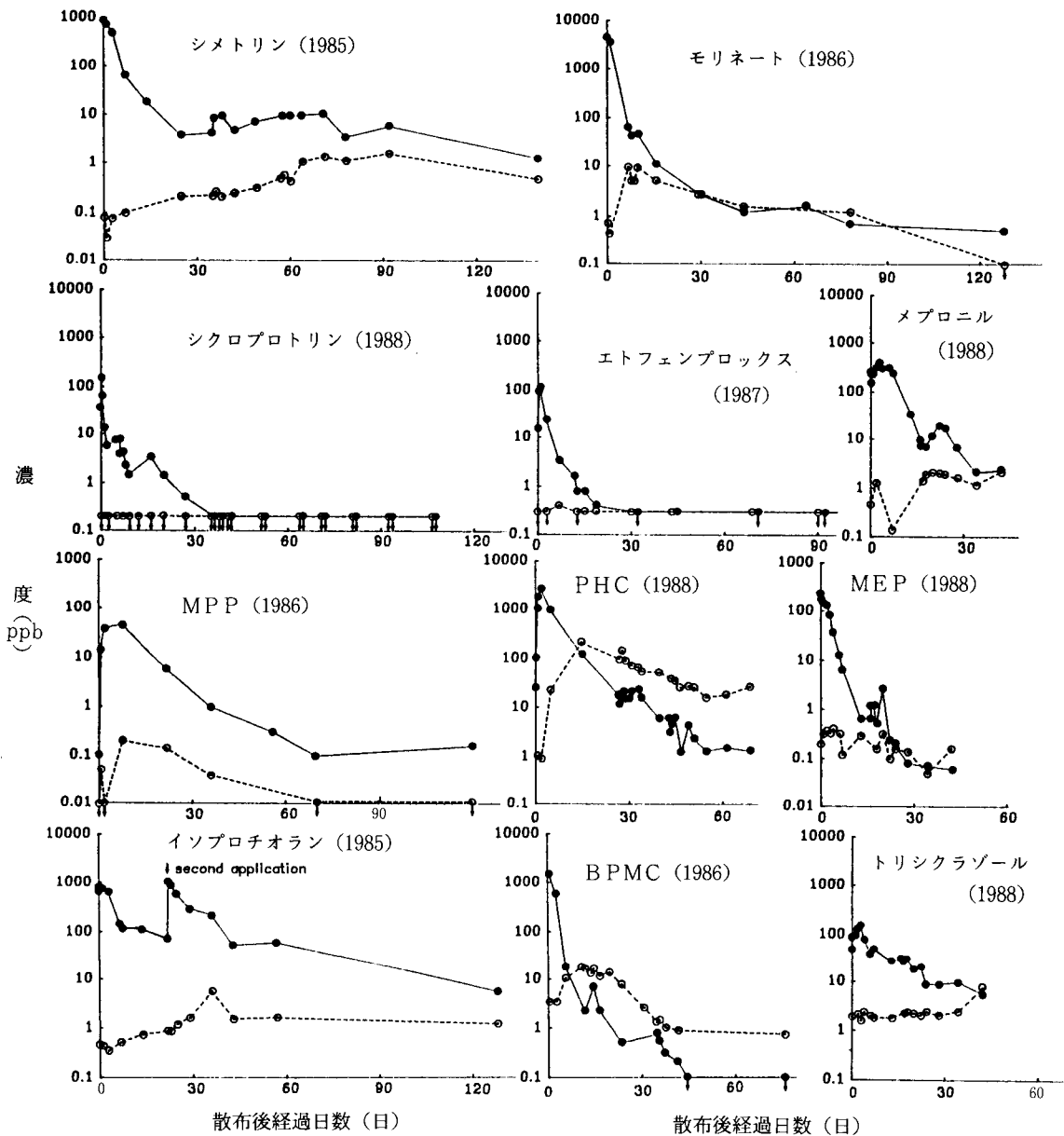


第11図 ライシメーター排水中における農薬の濃度推移

● : 表面排水    ○ : 浸透排水    ↓ : 検出限界以下

であり、1%の危険率で有意であった。なお、第13図では農薬ごとに散布成分量が異なるため、最高検出濃度を散布成分量で除し、ライシメーターあたり1g処理した場合の最高濃度として示した。複数の年次に渡って調査した農薬では平均値を示した。水溶解度は文献値(第1表)によった。ただし、ベンスルフロンメチルの水溶解度はpHによって変動し、

pH6では12ppm、pH7では120ppmとなる<sup>85)</sup>。表面排水のpHは、稲作期間を通じてほぼ6.5であったので、対数補間法により水溶解度は40ppmとした。エトフェンプロックスは水溶解度が不明(0.001ppm以下<sup>85)</sup>)であったため、回帰、相関の計算には採用しなかった。第13~16図ではエトフェンプロックスの水溶解度を0.001ppmとして示したが、回帰線から離れた。



第12図 ライシメーター排水中における農薬の濃度推移

●: 表面排水 ○浸透排水 ↓: 検出限界以下

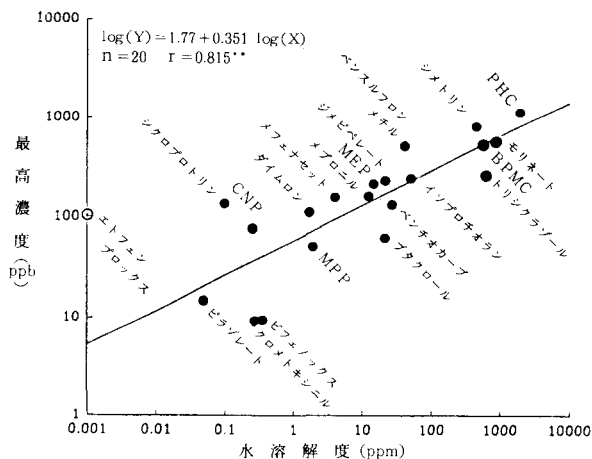
農薬の流出量は、農薬の濃度と調査日間の表面排水量の積和として算出した。流出量の算出に当たって、調査日間の濃度の変化は直線で補間し、表面排水量は実測値を用いた。流出量を散布量で除して算出した各農薬の流出率を第10表に示した。流出率についても最高濃度の場合と同様に、水溶解度の高い農薬の流出率が高い傾向が認められた(第14図)。表面排水による流出率の平均値(Y<sub>i</sub>)と水溶解度(X)の関係は、r=0.872(n=20)と1%の危険率で有意な相関が認められ、下記の回帰式が得られた。

$$\log(Y_i) = 0.531 + 0.327 \log(X)$$

エトフェンブロックスは最高濃度の場合と同様に回帰線から離れた。また、ダイムロンも回帰線から離れた。

本試験で得られた表面排水による流出率(Y<sub>i</sub>)と県内河川の実態調査による流出率<sup>1)</sup>(Y<sub>R</sub>)の相関を検討したところ r=0.870(n=8)と、1%の危険率で有意であり、下記の回帰式が得られた。

$$\log(Y_R) = -0.546 + 0.874(Y_i)$$

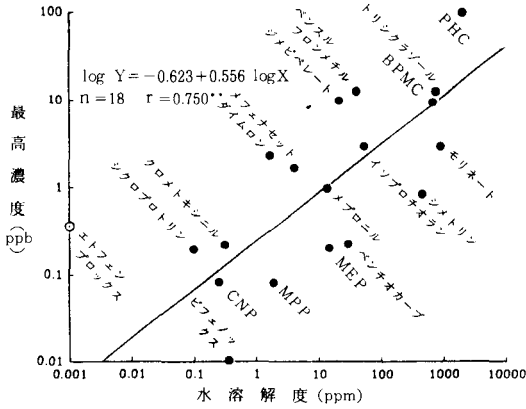


注) 最高検出濃度は25㎡あたり1g 散布に換算  
第13図 表面排水中の最高濃度と水溶解度の関係

第10表 表面排水によるラインメーターからの農薬の流出率(%)

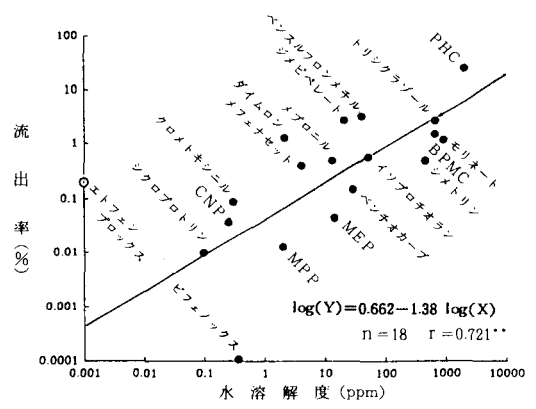
農薬名 \ 年	1984	1985	1986	1987	1988	平均	水溶解度 (ppm)
CNP	1.35			1.80		1.58	0.25
ダイムロン	14.5			18.9		16.7	1.7
クロメトキシニル				2.03		2.03	0.3
ビフェノックス		1.75				1.75	0.35
ブタクロール			6.29			6.29	23
ピラゾレート			0.96			0.96	0.05
ベンスルフロンメチル					23.0	23.0	12-120
ジメビペレート					12.3	12.3	20
メフェナセット					9.10	9.10	4
シメトリン	19.0	56.7	41.8	60.0		44.4	450
モリネート	16.5		31.4	26.3		24.7	900
ベンチオカーブ		7.07				7.07	30
エトフェンブロックス				3.09		3.09	<0.001
シクロプロトリン					1.68	1.68	0.091
MPP	1.67		2.21		2.63	2.17	2
MEP	4.53				1.75	3.14	14
BPMC	14.8		19.3			17.1	660
PHC					50.9	50.9	2000
イソプロチオラン	20.5	32.3			13.1	22.0	50
トリシクラゾール					13.8	13.8	700
メプロニル					13.0	13.0	12.7





注) 最高検出濃度は25㎡あたり1g散布に換算

第15図 浸透排水中の最高濃度と水溶解度の関係



第16図 浸透排水による流出率と水溶解度の関係

浸透排水による流出率を表面排水と同様にして算出し、第11表に示した。浸透排水による流出率は全般に低く、表面排水による流出率の1/2から1/100であった。

浸透排水による流出率と水溶解度の関係についても、表面排水の場合と同様に  $r = 0.721$  ( $n = 18$ ) と、1%の危険率で有意な相関が認められた(第16図)。また、浸透排水と表面排水による流出率の合計値( $Y_T$ )と水溶解度( $X$ )の関係は

$$\log(Y_T) = 0.543 + 0.343 \log(X) \quad r = 0.875, \quad (n = 20)$$

であり、表面排水のみによる流出率と水溶解度の関係(第14図)と差がなかった。

表面排水と浸透排水による流出率の合計値( $Y_T$ )と実態調査による流出率<sup>11)</sup>( $Y_R$ )の関係を検討したところ、

$$\log(Y_R) = -0.555 + 0.874 \log(Y_T) \quad r = 0.869, \quad (n = 8)$$

であり、表面排水のみによる流出率と実態調査による流出率の関係とほとんど同一であった。

#### 4. 考 察

(1) 表面排水による農薬の流出  
モデル水田からの流出率として、渡辺ら<sup>95,96)</sup>はCN

P1.3~1.6%、シメトリン22~26%、モリネート23~27%、クロメトキシニル2.7~3%、ベンチオカーブ12~14%を、飯塚<sup>97)</sup>はベンチオカーブ26.7%、シメトリン30.8%、CNP1.55%を報告しており、第12表の結果とおおむね一致した。

水田で使用された農薬の流出については、水溶解度の高い農薬が流出しやすいとの報告がなされている<sup>14,41,45,54,56,94)</sup>。水溶解度が低い農薬は、製剤からの溶出後、ただちに水田表面の土壤に吸着され、表面水中の濃度が低くなる。このため、最高濃度、流出率とも、水溶解度の影響を強く受けるのであろう。

多くの農薬の水溶解度が公表されていることから、得られた回帰式により、掛け流し水田の表面排水による流出率および排水中の最高濃度が予測可能である。

クロメトキシニルおよびピフェノックスでは散布直後の急激な濃度変動が認められなかった。クロメトキシニルとピフェノックスの水溶解度はCNPとほぼ同等であることから、クロメトキシニルとピフェノックスの散布直後の濃度推移パターンがCNPと異なったのは、製剤特性の相違によるものと推察される。

エトフェンプロックスは流出率、最高濃度とも水溶解度との回帰線から最も離れた。これは、拡散浮遊型の製剤を供試したため、製剤に含まれる油状成

分中にエトフェンプロックスが溶解し、油状成分とともに流出したと考えられる。製剤の特性に由来する流出率の上昇は、第3章において述べたようにオキサジアゾンでも認められている<sup>41)</sup>。なお、1988年に調査したシクロプロトリンも拡散浮遊型の製剤であったが、回帰直線に近接していた。これはシクロプロトリン粒剤とエトフェンプロックス粒剤の製剤特性が異なるためであろう。これらのことは、農薬の流出には成分の水溶解度のみならず、中村<sup>57)</sup>が指摘した製剤の特性も関与することを示している。

なお、第14図では、ダイムロンも回帰線から離れたが、同一製剤中に含まれるCNPは回帰線に近かった。これより、ダイムロンが回帰線から離れたのは製剤の特性ではなく他の要因によるものと考えられる。

一般の河川で調査した水田からの農薬の流出率は、飯塚<sup>4)</sup>、半川<sup>10)</sup>、築地<sup>80)</sup>および中村<sup>64)</sup>が報告している。また、第3章において除草剤11種の流出率を算出した。これらはいずれも本試験の流出率よりも低かった。ライシメーターの表面排水による流出率が、現地の流出率よりも高くなった一因は、一般の水田とは異なる掛け流し状態で試験を実施したためと考えられる<sup>96)</sup>。また、河川では、水中農薬の底質土壌への吸着、および、農薬を吸着した土壌粒子の川底への沈降により、流下農薬量が減少することが考えられる。なお、河川流下に要する時間が短い(中小河川では1~3日で河口に達する)ことから、分解による減少は少ないと考えられる。加藤ら<sup>29)</sup>は小河川の上流域で散布されたPAPの流下について調査し、水中濃度は流下にともなって減少したが、流下成分量はあまり減少していないことを報告している。

本試験で得られた表面排水による流出率と、県内河川の実態調査による流出率の間に、高い相関が認められた。これより、ライシメーター試験の結果から現地水田における農薬流出を予測することが可能と考えられる。なお、ライシメーター水田では水管理が均一に行なえるが、現地水田では栽培時期や降雨等により排水量が変動し、農薬流出に影響を及ぼすと考えられる。より正確な農薬の流出の予測を行うためには、これらの要因を検討する必要がある。

## (2) 浸透排水による農薬の流出

飯塚<sup>37)</sup>によれば、土壌吸着性が強い農薬であっても、土壌中の孔隙を通り深部まで到達しうる。また、中村ら<sup>55)</sup>および大谷<sup>80)</sup>らがライシメーター、あるいは土壌カラム試験で、浸透水に農薬が流出した土壌を分析し、表面土壌中に多くの農薬が残留したと報告している。本試験でも、検出限界値が高かったブタクロールとピラゾレートを除く全ての農薬が、浸透排水中から検出された。これらのことから、浸透排水に伴って流出した農薬は、ライシメーターに充填した土壌中を吸脱着を繰り返しつつ浸透したのではなく、植物根や動物によって土壌中に形成された粗大孔隙および亀裂中を降下したものと考えられる。

本試験により得られた浸透排水による流出率には、水溶解度の影響が強いことが示された。土壌浸透試験による移動性<sup>1,68)</sup>やライシメーターからの浸透排水による流出<sup>55)</sup>は水溶解度の高い農薬ほど大きいことが報告されており、本試験の結果と一致した。また、浸透排水中の最高濃度についても農薬の水溶解度の影響を強く受けることが示された。

なお、農薬の土壌への浸透は、土壌の物理化学性によって大幅に変動することが知られている<sup>37,55,72)</sup>。また、土壌中の孔隙量の影響も大きいであろう。このため、得られた回帰式によって、現場水系における浸透排水による流出率や最高濃度を予測することは困難である。本試験における浸透排水による流出率は農薬成分間の相対的比較値として理解すべきであろう。

また、本試験の浸透排水は、地下水へへの浸透ではなく、地下浸透を経由した河川への流出を想定している。そして浸透排水による流出は表面排水の1/2から1/100と少なかった。このため、表面排水による流出率に浸透排水による流出率を加算しても水溶解度との関係はあまり変わらなかった。また、県内河川の実態調査による流出率との関係も、表面排水による流出率に浸透排水による流出率を加算してもほとんど変わらなかった。以上より、表面排水による流出が予測できれば、さらに浸透排水による流出まで予測して加算する必要性は低いと考えられる。

## 第5章 水田表面水中における農薬の濃度推移

### 1. ま え が き

水田で使用された農薬の河川流出に關与する要因として農薬の水溶解度が重要であることは、第4章のライシメーター試験<sup>43)</sup>および第3章の現地実態調査<sup>41)</sup>によって明らかにした。しかし農薬の流出には降雨<sup>10)</sup>や水管理<sup>50,101)</sup>、土壌等<sup>72)</sup>の圃場条件とともに水環境中における農薬の減少速度が影響を及ぼす可能性が考えられる。水田表面水中における農薬の濃度推移については、多くの報告がある<sup>10,14,36,46,47,50,54,88,101)</sup>。しかし、水田表面水中における農薬の濃度推移は圃場土壌の影響を受けることが明らかであり<sup>72)</sup>、農薬の河川流出を検討しようとする場合には、流域の水田と異なる土壌条件の圃場における試験結果では有効な検討を行うことは難しい。

千葉県内河川における水田からの農薬流出を検討するための基礎資料を得ることを目的として、土壌特性が比較的類似している現地水田、大型ライシメーターおよび小型有底水田を用いて27農薬の水田表面水中における濃度推移をのべ354例調査した。この結果から水田表面水中における農薬の残留性を表示するパラメーターとして最高濃度、減少に要する期間及び検出濃度と調査間隔の積和として濃度日数を算出した。

また、圃場スケールがこれらパラメーターにおよぼす影響や、パラメーター相互の相関等について検討した。

### 2. 試 験 方 法

#### (1) 試験圃場

以下に示す3種の調査圃場において27農薬の濃度推移を調査した。圃場種ごとの農薬の調査例数は第12表に示した。

##### ① 現地水田における調査

千葉県小喰土地区(1981年)、長生郡長柄町味庄地区(1982年および1986年~1989年)および千葉市刈田子地区(1983年~1984年)の3地域の現地水田において水稲栽培中に散布された農薬の表面水中における濃度推移を調査した。小喰土地区および味庄地区では農家が散布した除草剤を調査対象とした。ただし、味庄地区では空中散布された殺虫剤と殺菌剤

も調査対象とし、小喰土地区では地上散布されたPHCも調査対象とした。これらの圃場で使用された農薬の種類、時期および量は水田耕作者にアンケート調査した。千葉市刈田子地区は当場の水田圃場とその周辺の農家圃場であり、これらの水田では調査対象とする除草剤を散布し、その濃度推移を調査した。なお、これらの現地水田の土壌の理化学性の分析は行わなかったが、いずれの水田も河成沖積の千葉県の標準的な水田土壌であり、後述のライシメーターおよび粹水田の土壌特性に近似していた。

第12表 圃場における農薬濃度推移調査例数

農薬名	圃場種	現地	ライシメーター	1 m <sup>2</sup> 粹水田
ベンスルフロンメチル			1	
ピフェノックス			1	
ブタクロール		7	1	8
クロメトキシニル		2	9	11
CNP		8	6	12
シクロプロトリン			1	
ジメピペレート			1	
ジメタメトリン		1		8
ダイムロン		2	4	12
EDDP		7		
エトフェンブロックス			1	
MEP		7	4	
BPMC		4	11	9
MPP		7	14	10
フサライド		2		
イソプロチオラン			4	
メフェナセット			1	
メプロニル		4	1	
モリネート		9	7	20
オキサジアゾン		7		
ピペロホス		6		8
PHC		2	3	8
ピラゾレート		2	1	12
シメトリン		15	16	23
ベンチオカーブ		9	9	11
DEP		2		
トリシクラゾール		2	1	
合 計		105	97	152



## ② ライシメーターにおける調査

当場の大型ライシメーター（表面5m×5m、深さ1.5m）を用い、水稻を栽培し、千葉県の慣行<sup>9)</sup>に準じて農薬を散布し、以後、経時的に表面水を採取し分析した。第4章に記したライシメーター表面排水中の農薬濃度の推移も水田表面水中濃度として本章の検討対象とした。ライシメーターの構造および表面排水中における濃度推移については第4章に記した。なお、第4章に記したライシメーターに隣接して設置された同型のライシメーターの表面水も採水し分析した。

## ③ 小型有底水田における調査

農業試験場内の小型有底水田（表面1m×1m、深さ40cm、以下粋水田という）を年次によって異なるが、4基～8基を供試して水稻を栽培し、除草剤および殺虫剤を散布し、以後経時的に表面水中における散布農薬の濃度推移を調査した。水稻の肥培管理および水管理は千葉県の慣行<sup>9)</sup>に準じて行った。供試した粋圃場の土壌の理化学性はPH（H<sub>2</sub>O）6.38～6.71、電気伝導度0.073～0.141mΩ/cm、全炭素（Turin法）1.52～3.14%、全窒素0.20～0.29%、塩基置換容量19.62～23.86me、塩基飽和度68.3～80.8%、磷酸吸収係数1024～1478、腐植含量2.86～5.41%であった。

### (2) 調査対象農薬

調査対象農薬は第12表に示したが、年次、調査圃場によって異なった。調査圃場と農薬の組合せは351例におよび、すべての散布条件をここに示すことはできないため、概略を以下に示す。現地圃場では除草剤、殺虫剤、殺菌剤を調査対象としたが、除草剤の多くは粒剤が水面施用された。ただし、ブタクロールおよびオキサジアゾンは乳剤が使用された。殺菌剤、殺虫剤はすべて空中散布された乳剤または水和剤を調査対象とした。小型有底水田では調査対象とした全ての農薬は粒剤を水面施用した。散布量は年次、圃場、農薬の種類によって異なった。大型ライシメーターへの散布農薬は第4章に記した。

### (3) 試料水の採取方法

水田表面水は原則として、試料ピンを表面土壌を舞い上げないように注意しながら水面下に没して採取した。水深が少ない場合には駒込ピペットで採取した。試料水の採取量は700～1000mlとした。大型ライシメーターの表面排水の採取法は第4章に記した。

### (4) 分析方法

表面水の分析方法は第4章に準じた。第4章で扱

わなかった農薬成分のうち、DEPの分析方法は第2章第1節に、フサライド、オキサジアゾン、ピペロホス、ジメタメトリンおよびEDDPの分析方法は第3章に準じた。

## 3. 試験結果

### (1) 水田表面水中における農薬の濃度推移

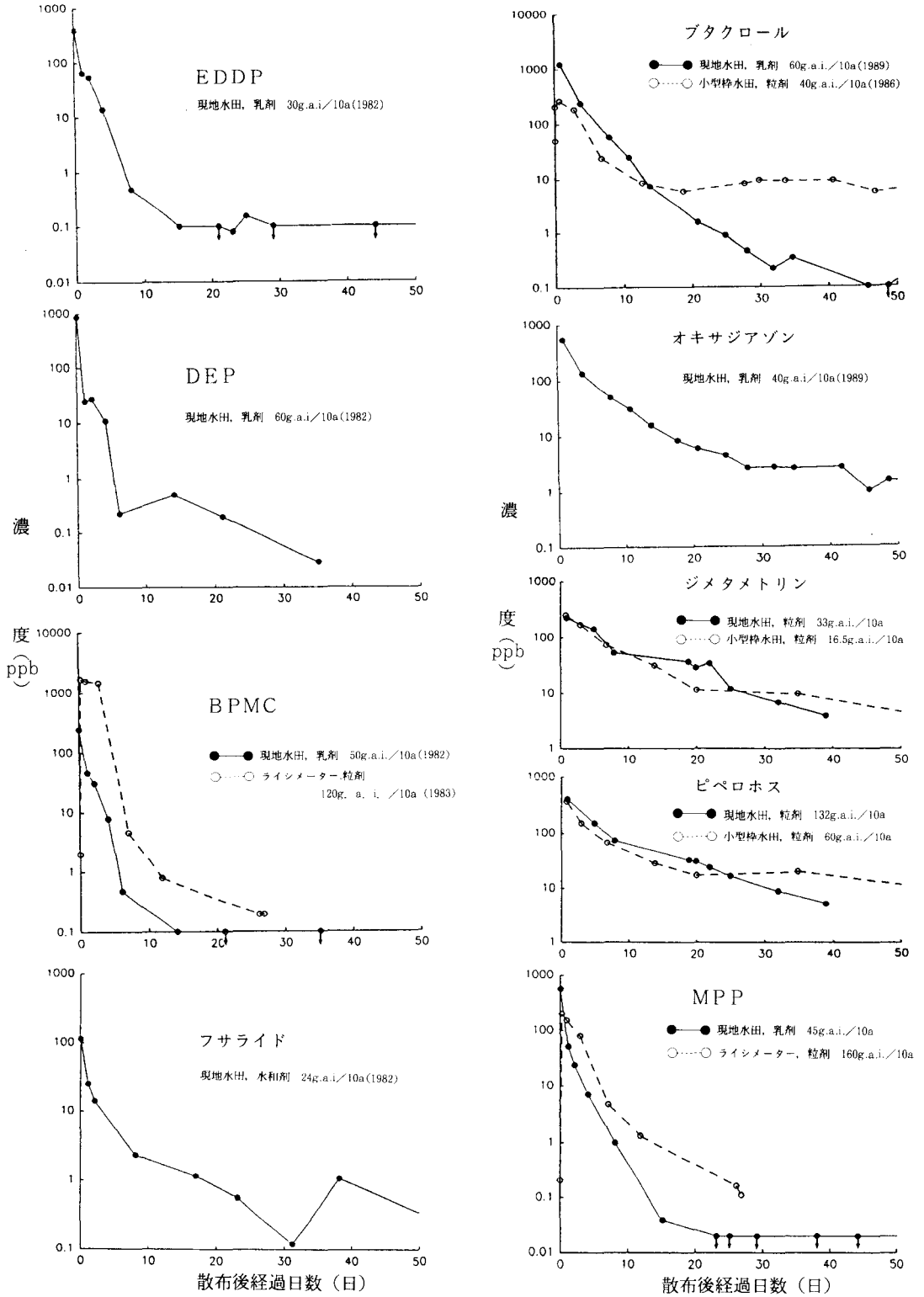
各種水田から合計354組の濃度推移曲線が得られたが、これらを全て示すことはできないため、一部の農薬の代表的な濃度推移曲線を第17図に示した。なお、大型ライシメーター排水中における濃度推移は第4章に記した。水中における農薬の濃度推移は片対象グラフ紙上で一折れの直線に近似することが多かった。粒剤を水面施用した場合には、散布1～2日後まで濃度上昇があり、その後は片対象グラフ紙上で一折れの直線に近似する指数型の減少をすることが多かった。ただし、BPMCでは最高濃度に到達した後の数日間はほとんど減少せず、その後急激に減少する例が認められた。このような減少開始までの時間遅れはPHCでも認められた。

### (2) 農薬の各種パラメーターの算出

水田表面水中における農薬の減少速度を表示するために有効と考えられる以下の3種7通りのパラメーターを算出した。

#### 1) 最高濃度

最高濃度は農薬の単位面積当り散布量の影響を強く受けるので、処理農薬量が異なる数値を比較しても意味が無いと考えられる。そこで、検出された最高濃度を処理農薬量で除し、10aあたり1g散布した場合の補正最高濃度とし、調査圃場の条件ごとに平均値を算出し第13表に示した。また、複数回の調査を行った農薬についてスチューデントのtによる有意差検定（危険率5%）<sup>70)</sup>を行い、第13表に示した。多くの農薬で圃場間に有意な差異が認められたが、その多くは現地の最高濃度がライシメーターあるいは粋水田より低いことを示していた。ただし、現地とライシメーター、粋圃場の使用農薬の製剤形態が異なったブタクロールおよびMPPでは現地の方が高濃度であった。ライシメーターおよび粋水田における最高濃度の平均値と現地水田における最高濃度の平均値の両対数による相関係数および回帰式を第14表に示した。いずれも1%の危険率で有意な相関が認められた。また、各農薬の最高濃度の平均値と



第17図 水田表面水中における農薬の濃度推移

水溶解度の関係を第18図に示したが、1%の危険率で有意な相関が認められた。なお、水溶解度は文献値(第1表)によった。

2) 減少に要する期間

散布後、水中濃度が最高検出濃度の半分になる日数を半減期として算出した。算出は、最高濃度をMppbとして、M/2よりも低濃度になった初めの分析値をE、その散布後の経過日数をTE、その前の分析値をF、その散布後経過日数をTF、半減期をHLとして次式によった。

$$HL = (\log(M/2) - \log(F)) \times (TE - TF) / (\log(E) - \log(F)) + TF$$

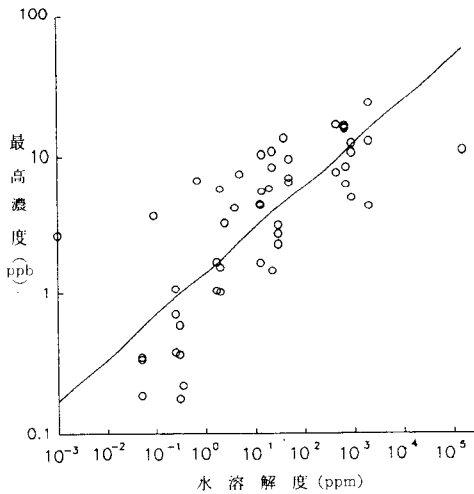
これは片対数グラフ紙上に描いた濃度推移図から、濃度が最高検出濃度の1/2になる時点を読み取るのと同じである。同様にして最高検出濃度の10%ま

で低下に要する日数(以下90%減期という)および最高濃度の5%まで低下に要する日数(以下、95%減期という)を算出した。このうち半減期と95%減期について調査圃場の条件ごとに平均値を算出し第13表に示した。また、最高濃度の場合と同様に差の検定を行い第13表に示したが、多くの農薬で圃場間に有意な差異が認められた。とくに殺虫剤であるBPMCとMPPは、現地圃場の半減期および95%減期が短かった。90%減期は表に示さなかったが、95%減期との関係を見たところ、両対数相関係数は $r = 0.962$   $n = 54$ であり、95%減期をX、90%減期をYとする回帰式は $\log(Y) = -0.080 + 0.962 \log(X)$ であり両者はほとんど一致した。また、半減期と95%減期の両対数相関係数は0.631となり、1%の危険率で有意ではあったが、両者の間に差異が認められた。

第13表 水田水中における農薬の減衰を表わすパラメーター

パラメーター 農薬名\圃場	最高濃度 / lg.a.i./10a			半減期 (日)			95%減期 (日)			95%濃度日数 (ppb日)		
	現地	ライシメーター	梓	現地	ライシメーター	梓	現地	ライシメーター	梓	現地	ライシメーター	梓
ベンスルフロンメチル		12.86			2.49			18.97			60.21	
ビフェノックス		0.22			2.94			44.15			2.88	
ブタクロール	10.62	1.50	8.34	3.62	2.59	3.35	7.37	8.75	8.00	33.17	4.59	28.64
クロメトキシニル	0.59	0.18	0.38 <sup>c</sup>	1.20	0.82	2.83 <sup>f</sup>	15.08	24.62	31.17 <sup>f</sup>	1.86	1.40	2.11 <sup>f</sup>
CNP	0.71	1.07	0.40 <sup>b</sup>	2.00	0.70	1.41 <sup>f</sup>	6.94	13.74	23.93 <sup>d</sup>	1.15	1.54	1.32 <sup>f</sup>
シクロプロトリン		3.52			0.33			1.76			1.60	
ジメピベレート		5.70			4.87			12.82			29.66	
ジメタメトリン	6.94		9.47	5.58		5.26	25.46		31.23	54.41		72.16
ダイムロン	1.04	1.73	1.73 <sup>d</sup>	9.79	2.40	6.20 <sup>d</sup>	48.11	56.10	62.71 <sup>f</sup>	16.64	23.88	33.28 <sup>f</sup>
EDDP	7.43			0.70			3.01			6.71		
エトフェンプロックス		2.59			1.64			5.77			4.73	
MEP	10.11	5.38 <sup>f</sup>		0.93	1.05 <sup>e</sup>		2.41	4.12 <sup>f</sup>		5.74	6.21 <sup>f</sup>	
BPMC	15.71	15.26	14.82 <sup>f</sup>	0.43	3.00	3.52 <sup>c</sup>	2.44	5.00	9.25 <sup>a</sup>	7.20	44.07	56.36 <sup>a</sup>
MPP	5.62	1.59	1.01 <sup>b</sup>	0.65	2.25	2.81 <sup>c</sup>	2.48	7.20	8.73 <sup>c</sup>	3.38	4.26	3.30 <sup>f</sup>
フサライド	3.10			1.09			7.22			2.56		
イソプロチオラン		6.39			4.04			37.43			79.57	
メフェナセツト		3.99			5.45			18.34			26.07	
メプロニル	4.19	4.30		2.17	7.87		10.81	14.42		16.43	31.93	
モリネート	4.80	11.95	10.42 <sup>c</sup>	3.50	1.62	2.51 <sup>d</sup>	9.79	6.25	8.89 <sup>f</sup>	15.47	25.14	34.69 <sup>c</sup>
オキサジアゾン	6.65			3.25			11.36			22.12		
ピベロホス	1.71		4.17 <sup>e</sup>	3.02		4.19 <sup>f</sup>	12.41		19.82 <sup>f</sup>	8.98		24.36 <sup>e</sup>
PHC	4.14	12.34	23.18	3.89	3.89	3.41	11.80	14.64	7.59	50.77	140.02	80.67
ピラゾレート	0.19	0.35	0.36	2.61	3.98	1.83	82.82	9.65	46.58	2.28	1.20	2.02
シメトリン	7.67	15.76	15.90 <sup>c</sup>	3.74	1.70	3.22 <sup>c</sup>	18.83	9.89	14.80 <sup>c</sup>	36.07	45.36	68.48 <sup>d</sup>
ベンチオカーブ	2.25	3.02	2.63 <sup>d</sup>	3.32	4.39	6.04 <sup>d</sup>	11.34	12.92	22.65 <sup>b</sup>	10.47	16.79	18.40 <sup>c</sup>
DEP	10.83			0.41			1.42			4.32		
トリシクラゾール	8.38	6.22		1.45	4.05		12.30	22.44		31.70	13.82	

注) X>Y>Zなる2または3個の平均値の比較において a : X>Y, Y>Z, X>Yが有意差あり b : X>Y, X>Zが有意差あり c : Y>Z, X>Zが有意差あり d : X>Zが有意差あり e : X>Yが有意差あり f : いずれの比較も有意差無し g : ブタクロールはいずれの指数も現地圃場と梓水田間に有意差無し。ライシメーターは調査例が少なく比較できない。

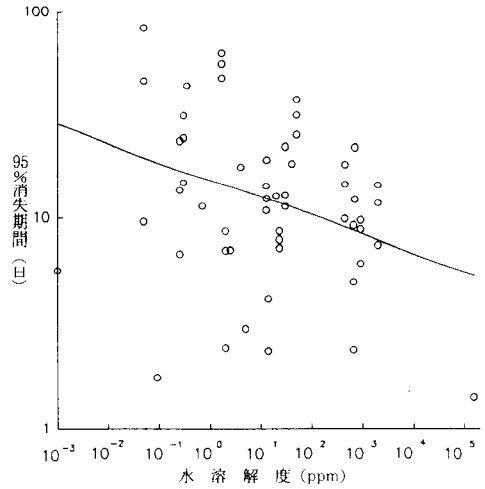


注) 最高濃度は10aあたり1g散布に換算  
第18図 水田表面水中における農薬の最高濃度と水溶解度の関係

ライシメーターおよび小型有底水田における半減期や95%減期と現地水田における半減期、95%減期の間の相関は第14表に示した通り低く、90%減期のみが5%の危険率で有意であった。また、水溶解度と減少に要する期間の相関は、半減期では $r=0.076$ 、90%減期では $r=-0.313$ 、95%減期では $r=-0.360$ であり、95%減期の場合のみが5%の危険率で有意であった(第19図)。

### 3) 濃度日数

水田からの農薬流出には、水田表面水中の農薬濃度とその持続期間が関与すると考えられる。このため、水中濃度と調査間隔日数の積和として濃度日数を算出した。濃度日数は最高濃度の場合と同様に散布成分量の影響を受けるので、積和として得られた値を散布成分量で除し、10a当り1g散布した場合の濃度日数とした。また、濃度日数は調査期間の長



第19図 水田表面水中の農薬が95%消失する期間と水溶解度の関係

短によって変動するため、算出期間を半減期、90%減期、95%減期とした(以下それぞれ50%濃度日数、90%濃度日数および95%濃度日数という)。これらのうち95%濃度日数を第13表に示した。最高濃度の場合と同様にして圃場の種類間の差の検定を行ったところ、モリネート、シメトリン、ベンチオカーブ、ピペロホスなどの中期除草剤では、有意な差異が認められた。

50%濃度日数および90%濃度日数は表に示さなかったが90%濃度日数と95%濃度日数との両対数相関係数は $r=0.990$ 、 $n=54$ であり、50%濃度日数と95%濃度日数の両対数相関係数は $r=0.946$ 、 $n=54$ であり、95%濃度日数は90%濃度日数および50%濃度日数と両対数による直線関係にあった。また、水溶解度および半減期と各濃度日数の相関は、いずれも1%の危険率で有意であった(第15表)。

第14表 圃場種間の相関回帰関係

パラメーター	回帰式		Y: 現地圃場		X: 梓水田		Y: 現地圃場	
	A	B	r	n	A	B	r	n
最高濃度	0.105	0.719	0.778**	12	-0.047	0.739	0.907**	11
半減期	0.325	0.262	0.310	12	0.144	0.734	0.646*	11
90%減期	0.228	0.818	0.610*	12	0.150	0.805	0.680*	11
95%減期	0.312	0.719	0.538*	12	0.170	0.800	0.731*	11
50%濃度日数	0.273	0.628	0.768**	12	-0.021	0.815	0.965**	11
90%濃度日数	0.357	0.662	0.814**	12	0.057	0.823	0.970**	11
95%濃度日数	0.308	0.705	0.843**	12	-0.013	0.868	0.972**	11

Y: 現地圃場の指数 X: ライシメーターまたは梓水田として、回帰式  $\log Y = A + B \log X$  における A, B および相関係数 r とデータ数 n

第15表 パラメーター相互の相関行列

	水溶解度	最高濃度	半減期	90%減期	95%減期	50%濃度日数	90%濃度日数	95%濃度日数
水溶解度	1,000							
最高濃度	0.798**	1,000						
半減期	0.076	0.033	1,000					
90%減期	-0.313*	-0.441**	0.698**	1,000				
95%減期	-0.360**	-0.489**	0.613**	0.963**	1,000			
50%濃度日数	0.715**	0.837**	0.533**	0.016	-0.084	1,000		
90%濃度日数	0.975**	0.757**	0.575**	0.208	0.103	0.959**	1,000	
95%濃度日数	0.669**	0.746**	0.585**	0.228	0.150	0.946**	0.990**	1,000

#### 4. 考 察

水田表面水中における農薬の濃度推移を現わすモデルとしては、塚本ら<sup>87)</sup>が提唱した数学的モデルがある。各農薬の濃度推移は塚本らのモデルに適合する曲線となることが多かった。これより、塚本らのモデルによる曲線回帰式が算出できれば、各パラメーターを回帰式から求めることができる。しかし、本試験では、塚本らのモデルへの回帰式を算出できるほどには散布直後の濃度上昇過程を捉え得なかった。

初期の濃度上昇過程を無視すれば片対数グラフ紙上で一折れの直線に近似することが多かった。片対数グラフ紙上で一折れの直線に近似する曲線回帰式は非線形最小自乗法<sup>33,86)</sup>により算出することが可能である。一折れの曲線回帰を適用した場合には散布直後の濃度上昇過程を無視することになるが、農薬の流出を検討するための本試験では、水田表面水中濃度が最も高くなる散布直後の濃度推移を捉えることが重要と考えられ、一折れの曲線回帰式を適用することも不適当と考えられる。また、片対数の直線回帰式も不適当と考えられる。このことから水田表面水中における農薬の残留性を示す指標として、単位量散布時の最高濃度、半減期、95%減期、濃度日数などのパラメーターは実測値を対数補間して算出した。

水田表面水中における農薬の濃度推移については、多くの報告があるが、相対的な比較を行うために必要と考えられる濃度日数に言及した報告は少ない。本報で扱った農薬の半減期については、御厨ら<sup>46,47)</sup>がオキサジアゾン(乳剤)2.1, 2.5日, CNP2.4日, シメトリン2.3, 2.9日, BPMC(水和剤)0.6日, トリシクラゾール(水和剤)6.3日を、築地ら<sup>88)</sup>がベ

ンチオカーブ4.1~5.5日を、半川<sup>10)</sup>がモリネート0.6~4.4日を報告している。これらの半減期は片対数回帰式から算出されており、第13表に示した半減期とは算出方法が異なるため、厳密な比較を行うことはできないが、オキサジアゾン, BPMCでは第13表が長く、トリシクラゾールでは第13表の半減期が短かった。

最高検出濃度については多くの報告があるが、散布農薬量が異なるため、報告による最高濃度を散布農薬量で除し、1g/10aあたりの最高濃度とすると、御厨の報告<sup>46,47)</sup>ではクロメトキシニル0.10ppb, オキサジアゾン0.53~1.32ppb, ピラゾレート2.12ppb, ベンチオカーブ0.14ppb, CNP0.12~0.48ppb, シメトリン5.55~11.56ppb, 小島ら<sup>36)</sup>の報告では空中散布されたフサライド0.84ppb, 築地らの報告<sup>88)</sup>ではベンチオカーブ6.67ppb, 山谷らの報告<sup>10)</sup>では空中散布されたMEP0.96~21.0ppb, BPMC1.67, 3.71ppb, 水沢らの報告<sup>50)</sup>では空中散布されたBPMC粉剤29~69ppb, 中村の報告<sup>55)</sup>ではCNP0.26ppb, ベンチオカーブ2.04ppb, シメトリン2.39ppb, 半川の報告<sup>10)</sup>ではモリネート7.5~11.6ppb, 飯塚の報告<sup>10)</sup>では図から読みとったため正確ではないがCNP0.12, 0.13ppb, ベンチオカーブ3.5, 4.8ppb, シメトリン10.3ppb, ブタクロール(粒剤)6.46ppbとなった。これらを第13表に示した最高濃度と比較すると、御厨らの報告による最高濃度の多くは第13表よりも低かった。他の報告による最高濃度もモリネート, シメトリン, ベンチオカーブが第13表の最高濃度に近かった他は差異が認められたが、一定の傾向は認められなかった。水田表面水中への農薬散布後には製剤からの農薬成分の溶出による濃度上昇と土壌吸着による濃度低下が急速に起こる。土壌による農薬吸着は

土壌中の粘土含量や有機質含量の多寡によって吸着量や吸着速度が変動することが知られている<sup>73)</sup>。また、山谷ら<sup>10)</sup>や水沢ら<sup>50)</sup>は散布の前後の降雨や水田の水管理条件が水田表面水中濃度に影響することを報告している。前記の報告による半減期や最高濃度が本試験の結果と異なったのは試験圃場の土壌特性や水管理条件の相違が原因と考えられる。本試験は土壌条件があまり変わらない水田で行っているため、水田の土壌条件による差異は上記の報告より軽微になったと考えられる。

#### (1) 水田表面水中における最高濃度

水田表面水から検出された最高濃度を散布農薬量で除して得られた、10 a 当り散布農薬量を1 g とする補正最高濃度は、農薬の水溶解度と高い相関関係にあった。農薬の水溶解度は、散布された農薬の水の中への溶解に影響するとともに、水溶解度と土壌吸着関数が逆相関の関係にある<sup>27)</sup>ので、土壌吸着による濃度低下にも関与すると考えられる。このため、水溶解度と最高濃度の相関が高くなったのは当然であろう。また、ブタクロール、オキサジアゾンおよび空中散布農薬の現地圃場における最高濃度が水溶解度から予想される最高濃度より高かった。これらの農薬は乳剤あるいは水和剤が散布されたため、農薬成分の水溶解度が低くとも製剤に含まれる乳化剤などの働きによって水中に懸濁し水中濃度が高くなったと考えられる。ライシメーター水田からの流出(第4章)や現地実態調査による水田用農薬の流出率(第3章)でも、製剤特性に由来する流出率の上昇が確認されている。

ライシメーターあるいは粋水田における最高濃度と現地水田における最高濃度の間には1%の危険率で有意な相関が認められた。これよりライシメーターあるいは小型有底水田を用いた試験の結果から現地水田における水中の最高濃度を推定できる。

#### (2) 減少に要する期間

MPPおよびBPMCの現地水田における減少期

間はライシメーター、粋圃場の減少期間より短い傾向が認められた。これらは現地水田では乳剤が空中散布されたが、ライシメーターおよび粋水田では粒剤を水面施用した。ライシメーターおよび粋水田では粒剤からの溶出に時間がかかったため、現地水田より減少速度が遅くなったと考えられる。

現地圃場における半減期、90%減期および95%減期とライシメーターおよび粋圃場におけるそれとの相関係数は最高濃度や濃度日数の場合と異なり、低かった。この原因は散布後短時間に起こる水中濃度の急激な変動を十分には掌握できなかったことが一因と考えられる。また、山谷ら<sup>10)</sup>が指摘したように降雨や灌水の影響も考えられるが詳細は不明であり、今後の検討を要する。

水溶解度と半減期あるいは90%減期の間に有意な相関が認められなかった。また、95%減期と水溶解度の相関係数は5%の危険率で有意ではあったが、第19図に示すとおり、95%減期におよぼす水溶解度の影響は小さいことが明らかである。

#### (3) 濃度日数

濃度日数は最高検出濃度の場合と同様に水溶解度との相関が高かった。濃度日数は濃度と検出期間の積和であり、濃度は水溶解度の影響を強く受けることが原因である。ただし、減少の速さの影響も受けるため、半減期との相関も1%の危険率で有意である。

また、ライシメーターおよび粋水田と現地水田の関係は減少速度や最高濃度の場合より高い相関が認められ(第14表)、ライシメーターあるいは粋水田による試験から現地水田の濃度日数を推定することができる。これらのことから、濃度日数は水田表面水中における農薬の残留性を表すパラメーターとして適していると考えられる。

以上によって得られた水田表面水中における農薬の減少の早さなどを表すと考えられるパラメーターと流出率の関係については第6章で検討する。

## 第6章 現地一定地域からの農薬流出

### 第1節 現地一定地域からの農薬の流出率

#### 1. ま え が き

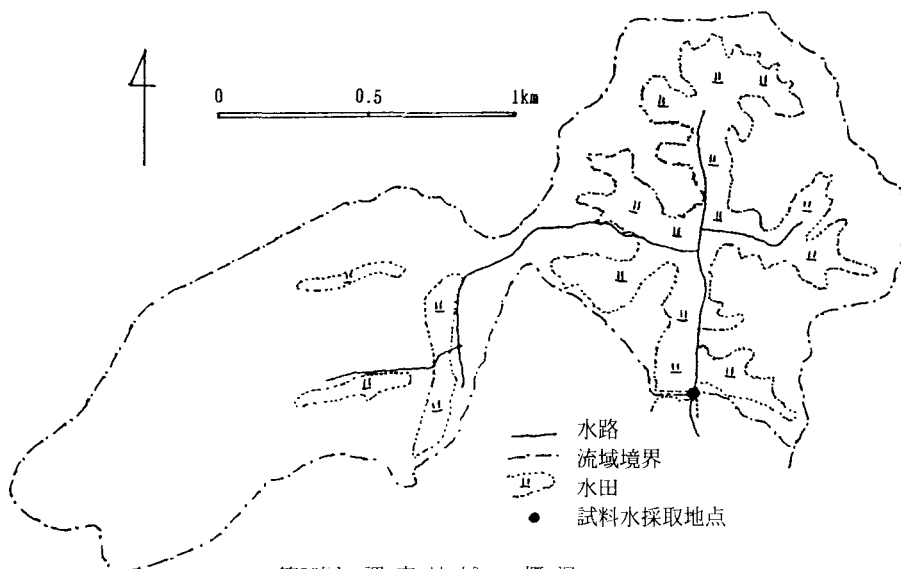
水田で使用された農薬の河川水中における濃度は農薬の使用量<sup>23)</sup>や使用時期の集中度に影響される。このため、河川モニタリングの結果得られる水中の最高濃度や検出期間はこれら人為的要因の影響を強く受ける。これらの人為的な要因を排除して流出に関与する要因を解析するためには、農薬の流出率を用いて検討することが望ましいと考えられる。農薬の流出率は、ライシメーターなどのモデル水田を用いた試験<sup>14, 55, 96)</sup>と現地の水田群での調査<sup>10, 14, 46, 47, 54, 88)</sup>によって算出されている。得られた流出率を用いて流出に関与する要因を検討する場合に、モデル試験では農薬の特性などのあらかじめ設定した要因の評価が行える<sup>43)</sup>が現地での流出に関与する要因が把握できない。一方、現地調査では農薬の使用状況や農薬の流出量を算出するために不可欠な流量のデータを得難いという問題がある。しかし、降雨による流量変動時の流出農薬量の変動が農薬濃度の変動よりも流量変動の影響を強く受け、流量変動が把握できれば、降雨時の農薬濃度の変動が把握できなくとも流出農薬量が算出できることが第2章で明らかになっ

た。このため、本調査を実施した水路の流量を推定するタンクモデル<sup>7, 48)</sup>を作成した。現地一定地域の排水路において1982, 1986, 1987, 1988, 1989年に農薬濃度の推移を調査し、タンクモデルによって水路流量を算出し、流域内に水田を耕作する全農家にアンケートによる農薬使用調査を行い、使用された農薬量を算出し、23農薬の流出率を算出した。

#### 2. 調査地域および調査方法

##### (1) 調査地域

千葉県のほぼ中央に位置する、長柄町味庄、八反目、中野台地区を調査地域とした(第20図)。当該地域は九十九里平野に至る一宮川の支流が房総丘陵に入り込んだ谷津田地帯である。流域の総面積は260haであり、そのうち、水田が25ha、畑地15ha、山林200ha、宅地道路など20haである。地域内の水路は最も長い部分で2kmであり、調査地域の中央部の500mのみがコンクリート製有底水路であり、そのほかは有底化されていない。流域内の水田を耕作する農家約60戸の全てを各年次ごとに戸別に訪問し、農薬の使用時期、種類および使用量をアンケート調査した。



第20図 調査地域の概況

(2) 試料水採取法

本調査は農薬濃度の推移を捉えることを目的としたため、農薬濃度の変動が大きいと予想される農薬使用盛期を中心に密なサンプリング間隔を採った。空中散布農薬を調査対象とした場合には散布直後から1, 3, 7日後のごとくしたが、除草剤等のように個々の農家が散布する農薬を調査対象とした場合には、週2回を最短期間とした。なお、1988年は第2章第2節の調査とあわせて調査したため、降雨時に密なサンプリング間隔を採用した。

各年次の調査は、水稻の作期である4月から8月末まで行った。ただし、1982年は空中散布農薬のみを調査対象としたため、6月から調査を開始し、1987年は地上散布農薬のみを対象としたため、4月下旬から5月を中心に試料採取と流量の観測を行った。調査回数は年次によって異なるが、20から110回とした。

試料水の採取方法および分析方法は第2, 3, 4章に準じた。ただし、1982年は水路の表層および中層(水面と水路底の間)の2カ所で同時に試料水を採取した。水路流量の測定方法は第2章第2節に準じた。

3. 調査結果

(1) 水路流量の推移

水路流量は降雨の直後に大幅に増加し、降雨終了後は迅速に減少した。5カ年間の調査の結果、測定流量の最大値は1300ℓ/秒、最小値は2ℓ/秒であり、約650倍の差があった。なお、年次間の流量の差異は、調査時期によって流量が大きく変動したため、不明確であった。

(2) タンクモデルの作成

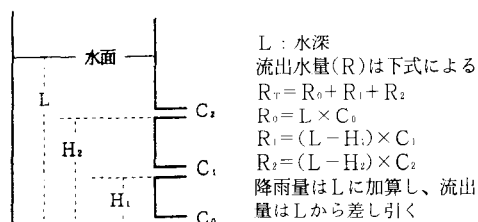
水路流量の変動を推定するためのモデルとして簡単なタンクモデルを想定した(第21図)。第21図に示した各係数(C<sub>0</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>および初期水深L<sub>0</sub>)は、3孔からの流量の合計値(R<sub>T</sub>)の推移パターンと水路流量の実測値の推移パターンが適合するように、非線形最小自乗法<sup>39)</sup>を用いて選択した。係数の選択基準には、R<sub>T</sub>と実測値の両対数による相関係数を採用した。各係数の選択基準に相関係数を用いたので、モデルによる推定値は流量とは異なるので、両者の回帰式を算出し、回帰式の逆推定によって推定流量を補正した。これらの検討には、

最も多回数の調査を行った1988年の水路流量と降雨データを用いた。以上によって得られたタンクモデルの各係数はC<sub>0</sub>=0.001166, C<sub>1</sub>=0.01345, C<sub>2</sub>=0.1839, H<sub>1</sub>=15.01, H<sub>2</sub>=26.30であり、実測値をX, 推定値をYとする回帰式はlog Y = -2.610 + 1.043 log X, n = 153, r = 0.898であった。流量の実測値とモデルによる推定流量は、一部では一致しない場合があったが、全体としてはよく一致し、時間的な差異も認められなかった(第22図)。実測による流量とモデルによる当該時刻の推定値の両対数による相関係数はr = 0.898であった。また、1988年以外の年次について、AMEDASによる降雨データからそれぞれの年次の水路流量を推定したところ、実測値とよく一致し、その両対数相関係数は、1982年では0.937, 1986年では0.792, 1987年では0.898, 1989年では0.763であった。1982年への適用例を第23図に示した。

(3) 農薬濃度の推移

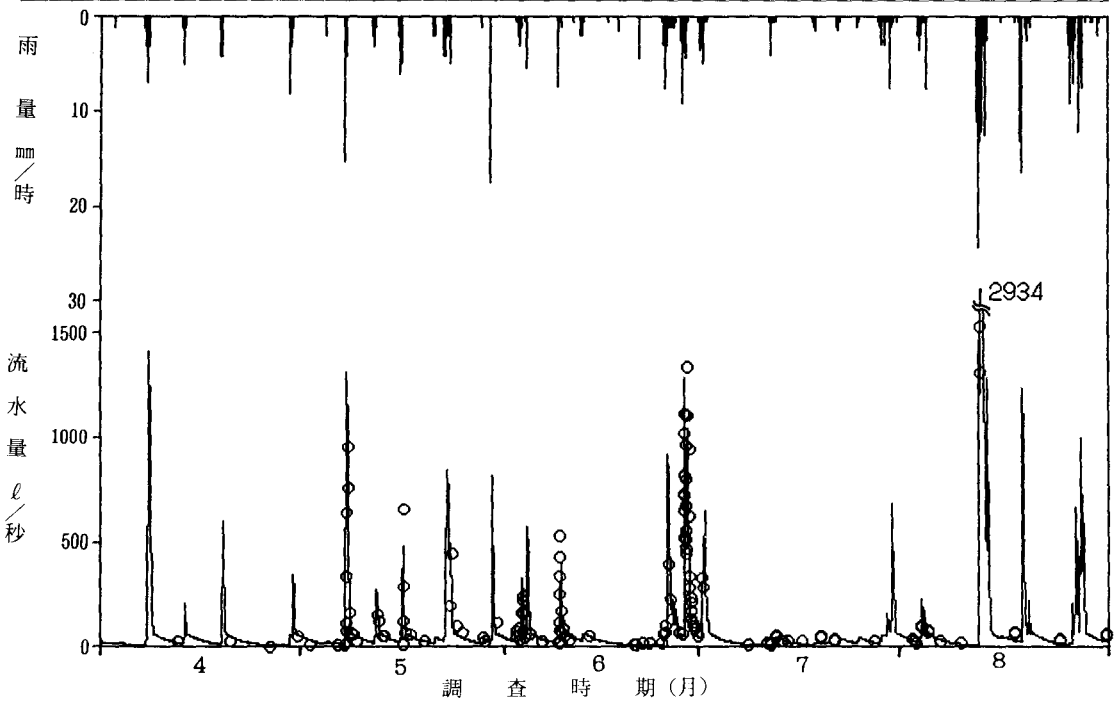
5カ年間の調査で23農薬について3~5ヶ月間の濃度推移曲線が合計70本得られた。それぞれの農薬について代表的な例を第24, 25図に示した。農薬使用アンケートはほとんどが回収できた。第24, 25図にはアンケート結果による地上散布農薬の使用時期を合わせて示したが、各農薬はそれぞれの使用の後に最高濃度が検出された。空中散布農薬は散布直後に急激に濃度が上昇し、減少も急速なことが多かったが、減少の速度は農薬の種類によって異なった。除草剤等の地上散布農薬では濃度の上昇、低下とも空中散布農薬よりも緩やかであり、最高濃度の検出時期が使用盛期よりやや遅れる傾向が認められた。

農薬の水中濃度を比較すると、空中散布農薬が高く、CNP, クロメトキシニル等の初期除草剤は使用量が多かったが、濃度は低かった。



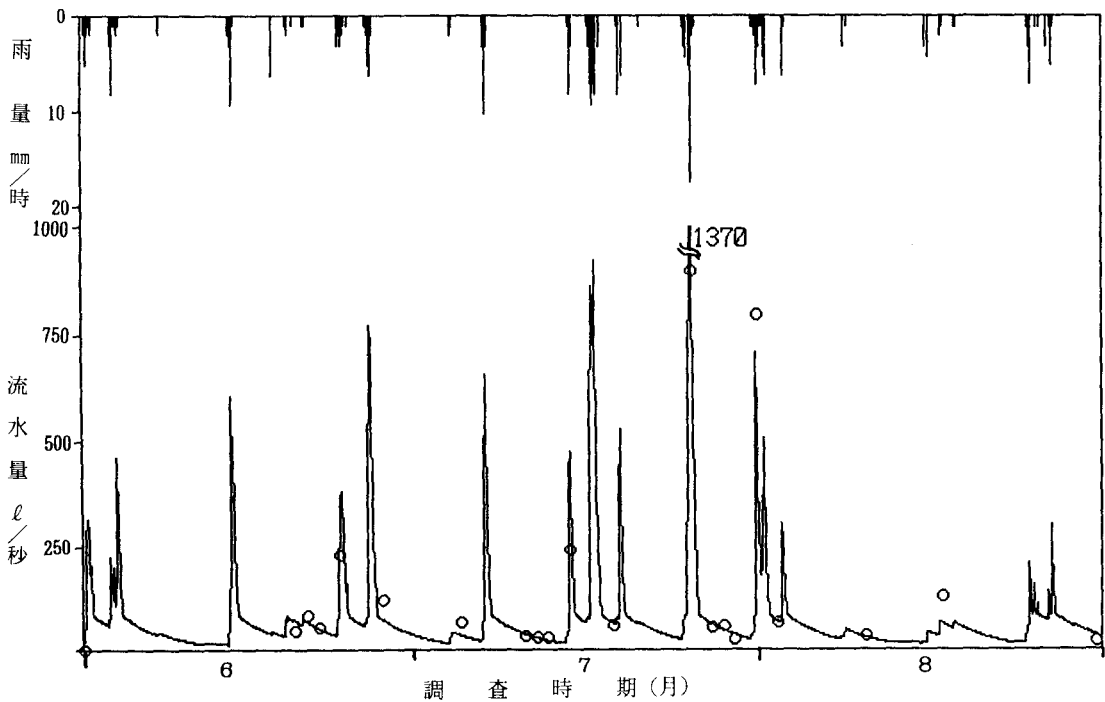
第21図 想定したタンクモデル





第22図 タンクモデルによって推定した水路流量と降雨の推移 (1988年)

○: 実測値



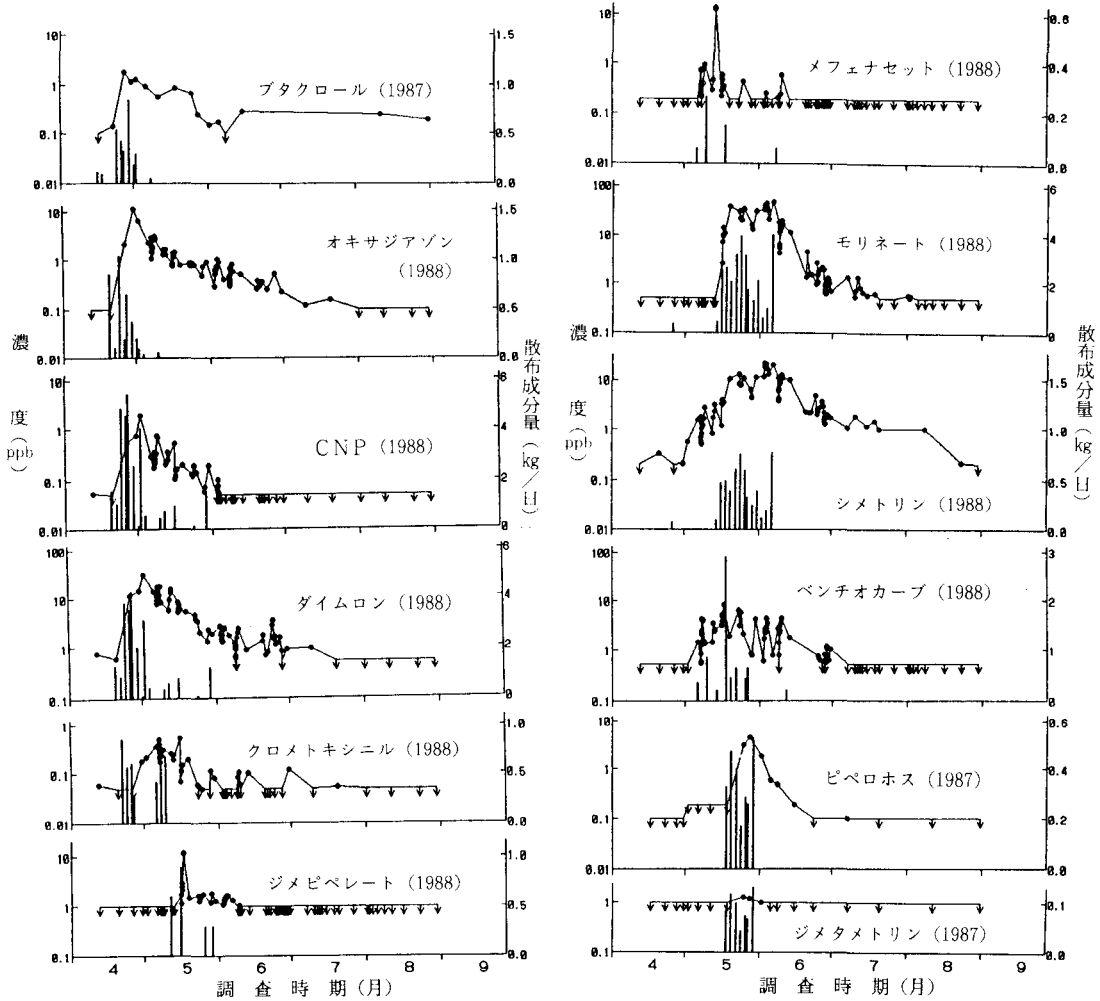
第23図 タンクモデルの他年次への適用 (1982年の水路流量と降雨の推移)

○: 実測値

1982年に水路の表層と中層で採取した水の分析値にはほとんど差異が認められなかった(第25図)。1982年に調査対象とした6農薬の中で表層と中層の間の濃度差が最も大きかったのはフサライドであったが、両者の濃度はいずれが高いというような傾向が認められず、その差異も僅かであった。また、同時に散布されたMEPの表層および中層の濃度には差異が認められなかった。

(4) 農薬の流出量および流出率

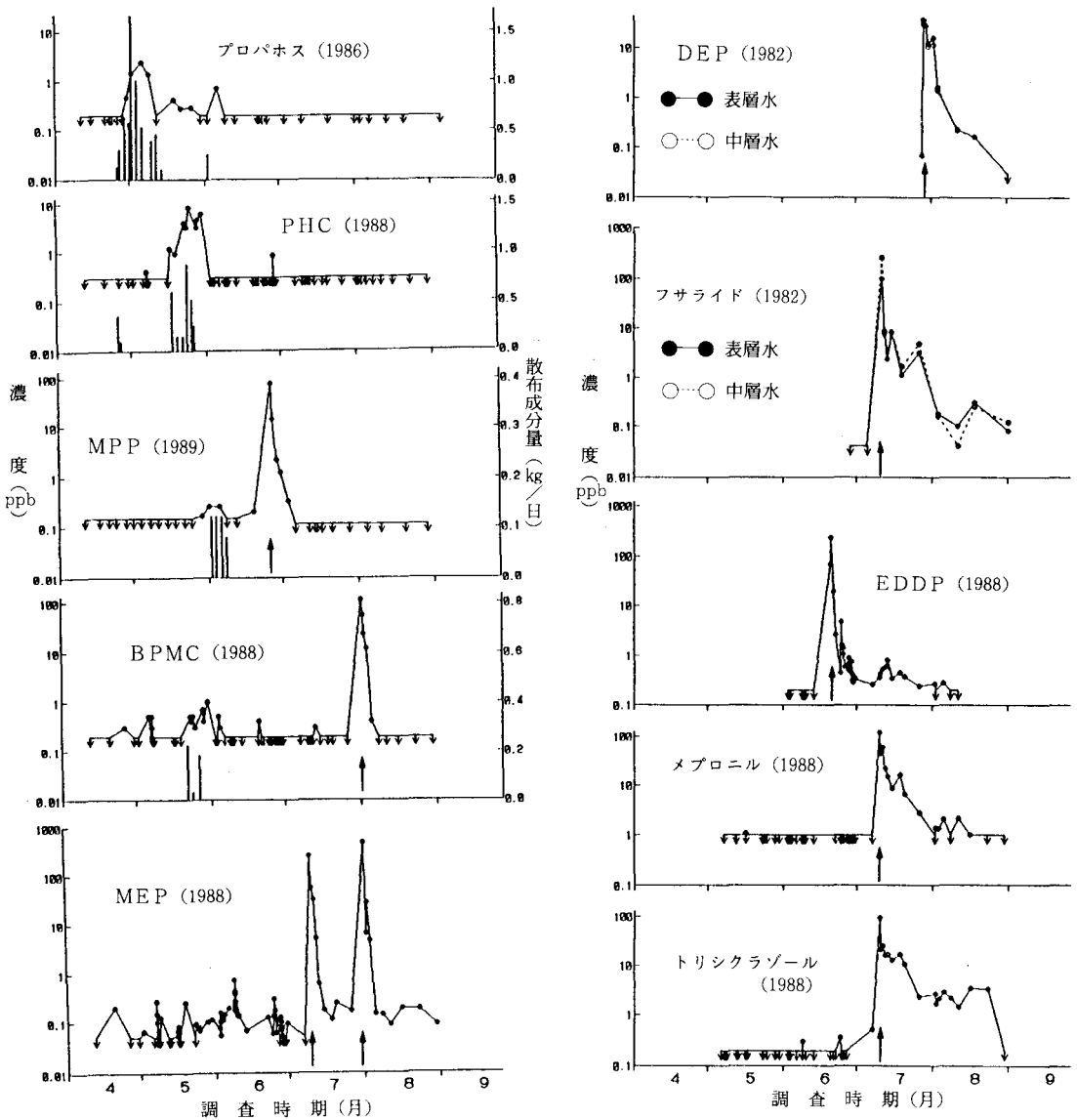
前記の(2)項で検討したタンクモデルを用いて算出した調査期間中の時間ごとの水路流水量の推定値と農薬濃度の分析値から農薬の流出量を算出した。流出農薬量の算出に当たって、調査間の農薬濃度は片対数法により補間した。検出限界以下はゼロとした。5年間の調査結果について流出農薬量を算出し、これをアンケートによって調査した農薬使用量で除し、



第24図 農業用排水路における除草剤の濃度推移  
↓ 検出限界以下

それぞれの農薬の流出率を算出した (第16表)。空中散布農薬の散布量は散布事業の実施主体である長柄町役場の散布記録を用いた。MPPおよびBPMCは地上散布および空中散布で用いられたが、地上散布がより早い時期に行われ、空中散布が行われた時点ではこれらの農薬の水中濃度が低下していたため、空中散布直前までに検出された農薬を地上散布由来とし、空中散布後に検出された農薬は空中散布由来としてそれぞれ別個に流出率を算出した。また、M

EPは空中散布が2回行われたが、第2回散布時には初めに散布されたMEPの水中濃度が低下していたため、第2回散布の直前までに検出されたMEPを第1回散布由来とし、第2回散布以降に検出されたMEPを第2回散布由来としてそれぞれ別個に流出率を算出した。流出率は農薬によって異なり、また、同一の農薬であっても年次によって流出率が異なった。

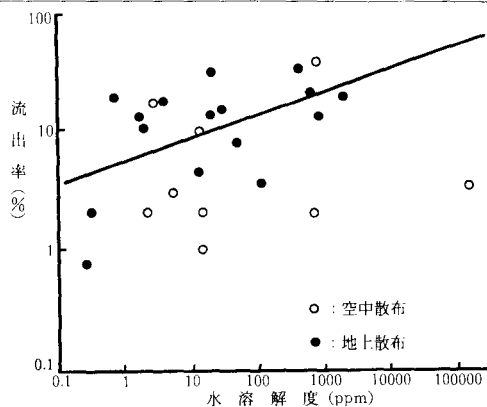


第25図 水田排水路水中における殺虫剤および殺菌剤の濃度推移

↓ 検出限界以下    ↑ 空中散布

各農薬について5カ年間の調査で得られた流出率の平均値を算出し、水溶解度との関係を見たところ、両対数における相関係数は全体で  $r = 0.234$ ,  $n = 25$ , 空中散布農薬では  $r = 0.063$ ,  $n = 9$ , 地上散布農薬では  $r = 0.515$ ,  $n = 16$  であり、地上散布農薬のみが5%の危険率で有意であった。相関係数が有意であった地上散布農薬の流出率 (Y) と水溶解度 (X) の回帰式は次の通りであった (第26図)。

$$\log(Y) = 0.778 + 0.182 \log(X)$$



第26図 現地一定地域における農薬の流出率と水溶解の関係

第16表 味庄地区水田からの農薬流出率

農薬名	散布方法 <sup>a)</sup> 使用剤型 <sup>a)</sup>	流出率 (%)					平均
		1982	1986	1987	1988	1989	
オキサジアゾン	地 乳		32.53	13.40	15.49	18.60	20.00
ブタクロール	地 乳		60.92	10.99	21.59	33.48	31.75
CNP	地 粒		0.87	0.73	0.25	1.38	0.81
ダイムロン	地 粒		15.48	15.06	9.40		13.32
クロメトキシニル	地 粒		4.20	1.37	1.28	1.79	2.16
メフェナセット	地 粒				17.77		17.77
ジメピベレート	地 粒				14.07		14.07
モリネート	地 粒		20.63	5.69	16.58	12.37	13.82
シメトリン	地 粒		38.30	27.27	50.50	19.19	33.82
ベンチオカーブ	地 粒		23.18		14.81	9.19	15.73
ジメタメトリン	地 粒		6.83	9.49			8.16
ピペロホス	地 粒		3.51	5.76			4.63
プロバホス	地 粒		2.67	1.61	4.68	5.23	3.55
PHC	地 粒				18.98		18.98
BPMC	地 粒		26.36	20.55	16.52		21.14
BPMC	空 乳	2.90	1.14		2.54		2.19
MPP	地 粒		1.20	5.72	22.70	12.68	10.57
MPP	空 乳	3.25	0.30		2.06	3.23	2.21
MEP 1 <sup>b)</sup>	空 乳	1.12	0.53		1.31	1.25	1.05
MEP 2 <sup>b)</sup>	空 乳		1.56		2.87		2.21
DEP	空 乳	3.46					3.46
EDDP	空 乳	4.60	0.41		3.37	3.91	3.07
フサライド	空 水	18.65					18.65
メプロニル	空 水		11.34		11.77	8.07	10.39
トリシクラゾール	空 水		49.31		27.97		38.64

注) a : 地 ; 地上散布 空 ; 空中散布 粒 ; 粒剤 乳 ; 乳剤 水 ; 水和剤 (ゾル剤)

b ; 2 回行なわれた空中散布の 1 回目と 2 回目を表わす。

## 4. 考 察

### (1) タンクモデル

タンクモデルによって算出した1988年の流水量の推定値と実測値はよく適合した。また、モデル作成に用いた1988年以外の年次に適用した場合にもよく適合した。このようなモデルの評価方法を相関係数のみに頼ることはできないが、モデルによる流水量の推移が実測値と一致したこととあわせて考察すれば、本モデルは当該地域の他年次の流水量推定に際しても適用できると考えられる。

流水量の推定値と実測値の間には若干の相違があったが、簡易なモデルを採用したため、差異が生じるのはやむを得ないと考えられる。より正確に流水量を推定するためには、簡易なタンクモデルではなく、複数のタンクを組み合わせた高度なモデルを検討する必要がある。

以上によって得られたタンクモデルの各定数は、算出の基礎となる流水量データを測定した長柄町味庄地区の水路にのみ適用でき、他の地域には適用できない。しかし、本調査の目的とした当該地域からの農薬流出量を算出するためには有用である。

### (2) 農薬の流出率

本調査を開始した1982年に、水路の表層と中層の両者から採取した水試料の分析値には大きな差異が認められなかった。第2章第1節では、河川水中における空中散布農薬の濃度測定にあたっては多くのサンプルを採取する必要があることが示された。しかし、本調査を実施した水路は川幅が狭く乱流であったため、流下に伴ってよく攪拌され、試料採取位置による濃度の差異が殆ど無かったと考えられる。本結果を踏まえて、以後の調査時の試料採取は1点のみとした。

タンクモデルによる水路流水量と農薬濃度から算出した農薬の流出率は年次および農薬によって異なった。現地水田からの農薬の流出率については多くの報告があるが、本報で扱った農薬については、加藤らが<sup>29)</sup>空中散布されたMPP1%を、飯塚<sup>31)</sup>がCNP0.1~0.2%、ベンチオカーブ1.7~2.1%、シメトリン1.4~4.2%を、中村ら<sup>56)</sup>はCNP0.45~0.58%、シメトリン15~17%、ベンチオカーブ4.1~5.8%、クロメトキシニル0.55%を、中村<sup>54)</sup>はCNP0.2%、ベンチオカーブ3.1%、モリネート2.6%、シメトリン11.6%を、築地ら<sup>85)</sup>はベンチオカーブ2.5%を、御厨らはB

PMC1.4%、トリシクラゾール1.6~5.6%<sup>65)</sup>、クロメトキシニル0.06~0.17%、オキサジアゾン0.16~2.5%、ピラゾレート0.22~3.4%、ベンチオカーブ0.07~0.13%、CNP0.01~0.74%、シメトリン4.8~5.6%<sup>47)</sup>を、半川<sup>10)</sup>はモリネート3~4%を報告している。第3章では千葉県内9河川の調査結果からブタクロール2.32%、オキサジアゾン4.31%、CNP0.109%、ダイムロン3.01%、クロメトキシニル1.49%、ピラゾレート0.31%、モリネート5.96%、シメトリン5.65%、ベンチオカーブ1.44%、ジメタメトリン2.64%ピペロホス2.45%を算出した。また石井<sup>17)</sup>は10農薬について愛知県内の3河川への流出量と流域における使用量を報告している。使用量と流出量の関係図から流出率を読みとったため正確ではないがシメトリン13%、ベンチオカーブ6.4%、BPMC5.5%、オキサジアゾン3.6%、モリネート2.3%、MPP0.4%、クロメトキシニル0.31%、MEP0.31%、CNP0.11%となった。これらと16表に示した味庄地区における流出率を比較すると、ほとんどの農薬では第16表に示した流出率が高かった。また、モデル水田からの農薬流出率としては渡辺ら<sup>95,96)</sup>および飯塚<sup>11)</sup>の報告があり、第4章でも23農薬の流出率を明らかにした。これらによる流出率は前述の現地における流出率よりも第16表の結果に近い。本調査の対象とした排水路は水田から流出した直後であり、河川流下距離が短かったこと、および採取した試料水をろ過せず、懸濁する土壌粒子も一緒に分析に供したことなどが流出率が高くなった原因と考えられる。

第4章ではライシメーター水田からの農薬の流出率が農薬の水溶解度と高い相関関係にあることを明らかにした。また、第3章では県内9河川の実態調査の結果から算出した農薬の流出率が水溶解度と高い相関関係にあることを明らかにした。本調査の結果についても水溶解度との関係を検討したが、相関係数が低かった。本調査の結果が第3、4章と異なり、水溶解度との相関が低かった原因として、ライシメーター試験では均一な速度の排水条件を設定し、県内実態調査では河川流水量に年間の平均値を採用したことが考えられる。すなわち、いずれの試験でも流水量の変動を一定として流出農薬量を算出したため、降雨等による河川流水量の変動の影響が評価できなかったと考えられる。このことは現地における農薬の流出量の測定には河川流水量の変動を正確に把握しなければならないことと、流出に關与する

要因は水溶解度のみではなく、降雨等による河川流水量の変動も関与していることを示唆する。

地上散布農薬の流出率は水溶解度との間に5%の危険率で有意な相関が認められたが、空中散布農薬の流出率では水溶解度との相関が認められなかった。空中散布農薬は地上散布された除草剤などに比べ

と水田表面水中における減少速度が早く、この影響が強かったことが一因と考えられる。すなわち、農薬流出に関する農薬の特性として、水溶解度だけではなく水田などの環境中における農薬の消失速度も重要なことが伺われる。

## 第2節 水田からの農薬流出に関与する要因の検討

### 1. ま え が き

水田で使用された農薬の河川流出による危被害を未然に防止するためには河川流出に関与する要因を把握する必要がある。流出に関与する要因としては水田の水管理<sup>90,101)</sup>、散布後の降雨<sup>101)</sup>および農薬の水溶解度<sup>94,96)</sup>などが指摘されている。第3章および第4章では、現地実態調査の結果およびライシメーター試験の結果から水溶解度が流出に大きな影響を及ぼしていることを明らかにした。農薬の河川流出には農薬の水溶解度の他に、水田表面水中における農薬の減少速度や農薬の剤型なども関与していると考えられるが、これらを含めて解析した報告は無いようである。このため、第1節で得られた現地の水田群からの農薬流出率とこれらのパラメーターの関係を重回帰の手法によって検討した。

### 2. 試 験 方 法

現地一定地域からの農薬流出に関与する可能性が考えられる因子として、農薬の水溶解度、農薬散布時の降雨、農薬の剤型、散布時期、および第1節で測定した農薬の水田表面水中における最高濃度（1g/10a散布当りに換算）、減少期間（最高検出濃度の1/2、1/10、1/20に低下するまでに要する日数、以下、半減期、90%減期、95%減期とする）、濃度日数（濃度と調査間隔日数の積和を3種の減少期間について算出した。以下、それぞれ50%濃度日数、90%濃度日数、95%濃度日数とする）をあげ、重回帰の手法で要因解析を行った。これらの因子の値は以下によった。なお、空中散布農薬とそれ以外の農薬では降雨量の積算方法が異なるため、それぞれ別個に解析した。解析に用いたデータ数は空中散布農薬24個、地上散布農薬44個であった。

農薬の流出率は第1節の、長柄町味庄地区の水路における測定値を用いた。水田表面水中における農薬の減少速度を表すと考えられるパラメーターは第5章の現地水田における値を採用した。ただし、第1節において流出率が得られた農薬のなかで現地圃場における調査を行わなかった7種類については、ライシメーターの測定値を基に推定した。すなわち、ライシメーターおよび現地圃場におけるパラメーター

の間に有意な相関が認められた最高濃度、3種の濃度日数および90%減期と95%減期は、両対数回帰式を用いて現場水田の値を推定し解析に用いた。現地水田とライシメーター水田試験の結果に有意な相関が認められなかった半減期については、ライシメーターと梓水田の平均値を現地水田における推定値として用いた。ただし、プロパホスは第1節で流出率が得られたが、水田表面水における調査を実施しなかったため検討には用いなかった。

農薬の水溶解度は第1章に準じて文献値を用いた。

降雨量は、現地で降雨観測を行った1988年の6月2日以降については現地の観測値を用いたが、1988年以外の年次および1988年の6月2日以前については茂原市で測定されたAMEDASの降雨量データを用いた。農薬流出に関与するのは農薬散布時期に近接した降雨と考えられるので、空中散布農薬の解析にあたっては、散布の前10、7、5および3日間、散布後1、2、3、5、7および10日間の合計降雨量を算出した。除草剤などの個人によって地上散布された農薬は、散布期間が数日から二十数日におよぶため空中散布農薬のような細かな区分けを行うことが困難である。このため、アンケートによって得られた農薬の使用開始から使用終了までの間について1日当たり平均降雨量を算出して用いた。

地上散布された農薬の剤型はアンケートによって掌握したが、剤型の影響解析にあたっては乳剤および水和剤を0、粒剤を1とするダミー変数<sup>69)</sup>を用いた。

農薬の散布時期は初期除草剤（CNP、オキサジアゾン、クロメトキシニル、ダイムロン、ブタクロール）を1とし、他の農薬を0とするダミー変数によった。

解析にあたってダミー変数を除く各因子および流出率は対数変換した。対数は常用対数を用いた。なお、降雨量が0の場合には対数変換できないため、全ての降雨量は1を加えた後に対数変換した。

### 3. 試 験 結 果

#### (1) 空中散布農薬の流出に関与する要因の検討

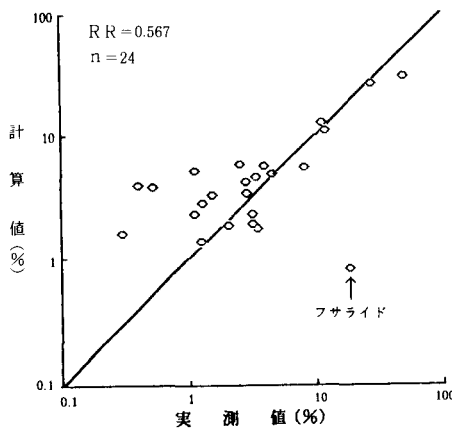
空中散布農薬の解析では散布前の降雨量計測期間を3、5、7、10日間の4通り算出した。また散布後の降雨についても6通りの期間について算出した。

明らかになったことから、濃度日数を含む検討では水溶解度および最高濃度は除外した。濃度日数を用いた場合の寄与率は減少期間を用いた場合より大幅に低くなったが、このなかで最良の寄与率を示した重回帰式(3式)による推定値と実測値の関係を第28図に示した。第28図ではフサライドが回帰線から著しく離れていた。このため、フサライドを除外し再度同様の検討を行ったところ、寄与率が上昇し、減少に要する期間を用いた場合に近い値となった(第18表4式)。得られた重回帰式からそれぞれのパラメーターの比重をt値によって評価すると、減少

期間および濃度日数は流出率に強く影響していたが、これらに比較して降雨は散布前、後とも影響が小さかった。また、農薬の水溶解度が流出におよぼす影響は有意でなかった。

(2) 地上散布農薬の流出に関する要因の検討

地上散布農薬についても空中散布農薬の場合と同様にして解析を行い、各パラメーターを含む重回帰式の最も高い寄与率を第19表に示した。地上散布農薬では降雨の積算方法が一通りであったため、寄与率による比較は水溶解度と最高濃度、減少期間および濃度日数の3組とした。



第28図 濃度日数を含む重回帰式(第3式)によって推定した空中散布農薬の流出率と実測値の関係

第19表 寄与率による地上散布農薬の各パラメーターの評価

パラメーター	寄与率 <sup>a)</sup>
水溶解度	0.696
最高濃度	0.684
半減期	0.666
90%減期	0.696
95%減期	0.693
50%濃度日数	0.708
90%濃度日数	0.723
95%濃度日数	0.716

注) a: パラメーターを用いて得られた最大の寄与率

第20表 地上散布農薬の重回帰式

式分類	パラメーター	偏回帰係数	t
5式 R R = 0.696 n = 44	定数項	0.856	2.352*
	降雨量	0.287	1.116
	剤型	-0.799	-5.167**
	散布時期	-0.490	-2.922**
	水溶解度	0.146	2.635*
6式 R R = 0.684 n = 44	90%減期	0.661	3.496**
	定数項	0.538	1.117
	降雨量	0.131	1.190
	剤型	-0.423	-1.509
	散布時期	-0.451	-2.210*
7式 R R = 0.723 n = 44	最高濃度	0.493	2.174*
	90%濃度日数	0.558	2.870**
	定数項	0.570	1.535
	降雨量	0.260	1.076
	剤型	-0.356	-1.891
	散布時期	-0.301	-2.005
	90%濃度日数	0.629	4.838**

注) \*: 5%の危険率で有意, \*\*: 1%の危険率で有意



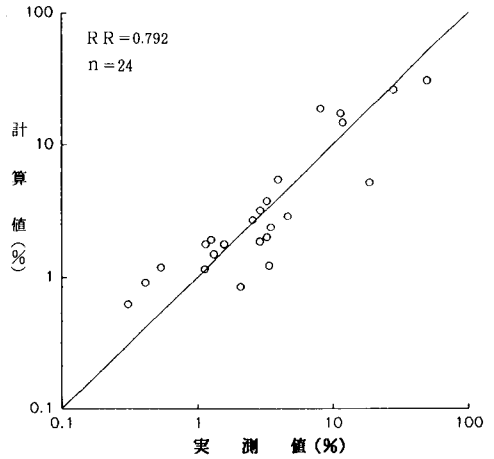
さらに減少期間および濃度日数についてもそれぞれ3通りの期間について算出した。これらのパラメーターは算出期間を変えただけの同種のもので1つの重回帰式に複数採用されることがあってはならない。このため、以下の2通りのセットについて全ての組合せについて重回帰式とその寄与率を算出した。そのセットは、散布前降雨量、散布後降雨量、水溶解度か最高濃度の方および減少期間の合計4個のパラメーターを用いた場合および散布前降雨量、散布

後降雨量および濃度日数の3種のパラメーターを用いた場合とした。この結果から、それぞれのパラメーターを用いて得られた重回帰式の中から最も高い寄与率を第17表に示した。また、最も高い寄与率を与えるパラメーターを用いて得られた重回帰式を第18表に示した。この中で最も高い寄与率が得られた第1式による推定流出率と実測流出率の関係を第27図に示した。第5章における検討の結果、水溶解度および最高濃度が濃度日数と高い相関を有することが

第17表 寄与率による空中散布農薬の各パラメーターの評価

パラメーター	寄与率
散布前3日間の降雨	0.7615
散布前5日間の降雨	0.7696
散布前7日間の降雨	0.7316
散布前10日間の降雨	0.7918
散布後1日間の降雨	0.766
散布後2日間の降雨	0.768
散布後3日間の降雨	0.792
散布後5日間の降雨	0.767
散布後7日間の降雨	0.767
散布後10日間の降雨	0.772
水溶解度	0.792
最高濃度	0.756
半減期	0.552
90%減期	0.740
95%減期	0.792
50%濃度日数	0.180 (0.565) <sup>a)</sup>
90%濃度日数	0.544 (0.773) <sup>a)</sup>
95%濃度日数	0.564 (0.783) <sup>a)</sup>

注) a : ( ) 内はフサライドを除外して算出

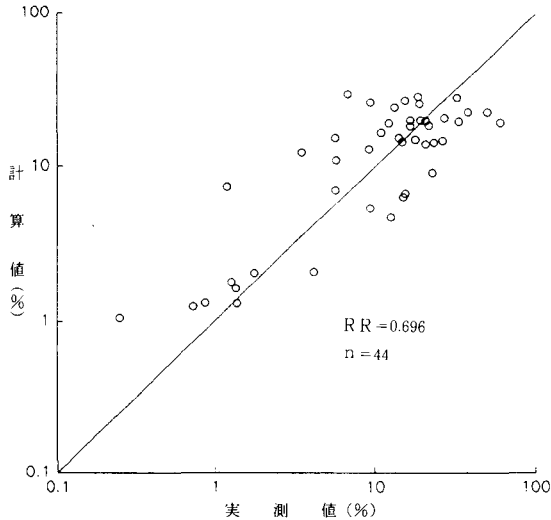


第27図 減少速度を含む重回帰式(第1式)によって推定した空中散布農薬の流出率と実測値の関係

第18表 空中散布農薬の重回帰式

式分類	パラメーター	偏回帰係数	t	
1式	定数項	-1.269	-4.596**	
	水溶解度	0.095	1.823	
	散布後3日間の降雨	0.170	1.560	
	散布前10日間の降雨	0.411	2.640	
R R = 0.792 n = 24		95%減期	1.525	7.329**
2式	定数項	-1.369	-2.697*	
	最高濃度	0.123	0.303	
	散布後3日間の降雨	0.124	1.076	
	散布前10日間の降雨	0.494	3.053**	
R R = 0.757 n = 24		95%減期	1.593	6.045**
3式	定数項	-1.618	-5.428**	
	散布後3日間の降雨	0.318	2.960	
	散布前10日間の降雨	0.368	2.590	
	95%濃度日数	1.410	6.832**	
R R = 0.567 n = 24				
4式	定数項	-1.618	-5.428**	
	散布後3日間の降雨	0.318	2.960**	
	散布前10日間の降雨	0.368	2.590*	
	フサライド除外	1.410	6.832**	
R R = 0.783 n = 23				

注) \* : 5%の危険率で有意 \*\* : 1%の危険率で有意



第29図 重回帰式（第5式）によって推定した地上散布農薬の流出率と実測値の関係

空中散布農薬の場合と同様に、水溶解度を用いた場合の寄与率は最高濃度を用いた場合の寄与率より高かったが、両者の差異はわずかであった。

減少速度では空中散布の場合と異なり、90%減期を用いた場合に最も高い寄与率が得られた。ただし、95%減期を用いた場合との差は小さかった。また、濃度日数についても減少期間と同様に90%濃度日数を用いた場合に95%濃度日数を用いた場合よりも高い寄与率が得られたが、両者の差はわずかであった。

最も高い寄与率が得られたパラメーターを用いて算出した重回帰式を第20表に示した。また、第20表に示した重回帰式の内でも最も高い寄与率が得られた第7式による推定値と実測値の関係を第29図に示した。いずれの式においても流出率に対して統計的に有意な影響が認められたのは減少速度あるいは濃度日数であった。製剤形態および使用時期は減少期間を含む重回帰式では流出率に対して統計的に有意な影響が認められたが、濃度日数を含んだ重回帰式では有意とならないことがあった。降雨の影響はいずれの重回帰式でも有意ではなかった。

③ 空中散布と地上散布を合わせた検討

前述の1、2項の検討では空中散布剤と地上散布剤のパラメーターの数が異なるため別個に検討を行ったが、空中散布農薬の流出に関与する降雨の影響が散布前10日間と散布後3日間であることが判明した。このため、この間の平均降雨量を算出し、空中散布と地上散布を一括して重回帰の手法による検討を行っ

第21表 寄与率による空中散布農薬と地上散布農薬を合わせた各パラメーターの評価

パラメーター	寄与率 <sup>a)</sup>
水溶解度	0.734
最高濃度	0.706
半減期	0.692
90%減期	0.730
95%減期	0.734
50%濃度日数	0.598
90%濃度日数	0.686
95%濃度日数	0.686

注) a: パラメーターを用いて得られた最大の寄与率

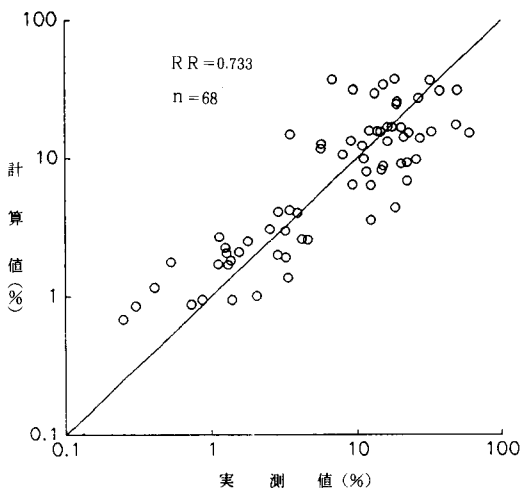
た。両者をあわせることによってデータ数は68個となった。両者を併合するに際して、降雨量は空中散布剤では散布前10日から散布後3日までの平均降雨量を、地上散布剤では農薬使用期間中の平均降雨量を用いた。水溶解度、最高濃度、減少期間および濃度日数は前記のパラメーターをそのまま用いた。農薬の剤型は地上散布では2.項に準じ、空中散布ではすべて液剤が用いられたため、ダミー変数は全て0とした。農薬の使用時期は初期、中期および後期に分類し、それぞれについて該当する農薬を1、該当しない農薬を0とするダミー項を設けた。各農薬の使用時期は、初期剤は前項の地上散布に準じた。中期剤は5、6月に散布された農薬とし、地上散布農薬の初期剤を除く全てと空中散布農薬のMPPおよびEDDPとした。後期剤はMPPおよびEDDPを除く全ての空中散布農薬とした。さらに、散布方法の相違が流出に及ぼす影響も考慮する必要があるので空中散布を1、地上散布を0とするダミー項を設けた。これらのパラメーターを用い、前記(1)、(2)項に準じて解析を行った結果を第21表に示した。

減少期間は前記1項の結果と同様に、95%減期を用いた場合に最も高い寄与率が得られた。また、最高濃度よりも水溶解度を用いた場合により高い寄与率が得られた。濃度日数についても第1項と同様に95%濃度日数を用いた場合に最も高い寄与率が得られたが、水溶解度を用いた場合よりも寄与率が低かった。

第22表 空中散布農薬と地上散布農薬を合わせた重回帰式

式分類	パラメーター	偏回帰係数	t
8式 RR=0.734 n=68	定数項	-4.613	0.000
	降雨量	0.409	2.587*
	剤型	-0.941	-6.038**
	初期散布	0.440	0.000
	中期散布	5.074	0.000
	後期散布	5.008	0.000
	散布法	-0.989	-4.018**
	水溶解度	0.116	2.612*
	95%減期	1.058	6.686**
9式 RR=0.686 n=68	定数項	-24.595	0.000
	降雨量	0.405	2.402*
	剤型	-0.223	-1.068
	初期散布	24.541	0.000
	中期散布	24.729	0.000
	後期散布	24.801	0.000
	散布法	-0.664	-2.209*
10式 RR=0.733 n=68	定数項	0.501	1.836
	降雨量	0.404	2.603*
	剤型	-0.947	-6.200**
	初期散布	0.686	-4.698**
	散布法	-1.051	-5.372**
	水溶解度	0.108	2.700**
11式 RR=0.685 n=68	定数項	0.096	0.268
	降雨量	0.414	2.509*
	剤型	-0.209	-1.026
	初期散布	-0.176	-1.088
	散布法	-0.597	-2.309*
	95%濃度日数	0.788	6.051**

注) \* : 5%の危険率で有意 \*\* : 1%の危険率で有意



第30図 空中散布と地上散布をあわせた重回帰式 (第10式) によって推定した農薬の流出率と実測値の関係

これらのより高い寄与率が得られたパラメーターを用いて算出した重回帰式を第22表8, 9式に示した。8, 9式では剤型および農薬の使用時期が流出率におよぼす影響が有意ではなかった。これらの有意ではなかったパラメーターのうち、初期使用および剤型を残し、中期および後期使用に関するダミー項を除外して再度重回帰式を算出し、第22表10, 11式に示した。第10式では計算に用いた全てのパラメーターが有意となり、寄与率は第8式と同等であった (第30図)。第11式では有意とならないパラメーターがあったが寄与率は第9式と同等であった。

#### 4. 考 察

(1) 降雨が農薬流出におよぼす影響

空中散布農薬は散布時期が明白であるため、散布

前後の降雨の影響を詳細に検討することができた。散布前の降雨では、最も長期の算出期間を採用した散布前10日間の合計降雨を用いたときに最も寄与率が高くなった。一方、散布後の降雨では、いずれの組合せにおいても散布後3日間の合計降雨を用いたときに最も寄与率が高くなった。散布前の降雨量が有意となったのは散布前の降雨によって水田の表面水深の多寡が決定されることを意味すると考えられる。このことは山谷ら<sup>10)</sup>が報告した水田の深水管理と浅水管理による流出の差異と一致する。すなわち、散布前の降雨量が多ければ散布時の水田の水深が深くなり、散布後の漏排水も増加し農薬流出が多くなると考えられる。

空中散布後の降雨量については、いずれの組合せでも比較的短期間の散布後3日間の合計値を用いた場合に最も高い寄与率が得られた。散布後の降雨は降雨時に水田表面水中あるいは水稻の茎葉に農薬が残留していなければ流出を増加させないためと考えられる。

散布前10日間の降雨量が有意となったのは4式の内、3回であり、1回は有意とならなかった。また、散布後の降雨が有意となったのは4式の内1回に過ぎず、散布後の降雨は他の要因に比べ、影響が小さいことが示された。平松ら<sup>12)</sup>および大前ら<sup>17)</sup>は空中散布後の降雨による河川水中の農薬濃度の上昇を報告しており、第2章第2節でも、降雨時における空中散布農薬の水中濃度の上昇が確認されている。これより散布後の降雨が農薬流出に及ぼす影響が大きいことが予想されたが解析の結果は異なった。この原因は、本試験において降雨時の水路水中の農薬濃度の変動が十分には把握できていなかったことが考えられ、降雨時の濃度変動調査がより緻密に行われれば、散布後降雨の影響がより明確になると考えられる。なお本試験では、タンクモデルを用いて推定した水路流量を用いて流出率を算出しているため、降雨による水路流量の増加が農薬の流出率に及ぼす影響は加味されている。

地上散布農薬では降雨の影響が統計的に有意ではなかった。地上散布ではほとんどの農薬で粒剤が用いられた。粒剤を散布した場合の降雨時における水路水中の農薬濃度は河川流量極大時に低下することが第2章第2節で確認されていることから降雨の影響が空中散布農薬より少なかったと考えられる。また、農薬の散布月日を基準とした降雨の積算期間

を正確に定めることができなかったことも地上散布農薬における降雨の影響が有意でなかったことの一因と考えられる。

空中散布農薬の流出に及ぼす降雨の影響は散布前10日間および散布後3日間の範囲であることが検討の結果明らかになった。散布前と散布後の降雨が農薬流出に及ぼす影響の強さは異なった。しかし、第18表に示した各重回帰式の偏相関係数を降雨量の積算期間で除すことによって平均降雨量が流出に及ぼす影響を相対的に比較することができる。この値は、最も高い寄与率が得られた1式では散布前0.056、散布後0.041となる。これら偏回帰係数の統計的意味が比較的低いので、両者は等価と見なしても大きな問題が無いと考えられる。このことから、空中散布農薬の流出に関与する降雨量の積算には散布10日前から散布3日後までの間の1日当たり平均値を用いても大きなあやまりが無いと考えられたので、空中散布農薬と地上散布農薬の合併解析では空中散布農薬の降雨量にはこの平均値を用いた。合併解析の結果によると、減少速度あるいは濃度日数を用いた場合のいずれも降雨の影響が有意であり、降雨が多い場合には流出農薬量が増加することが示された。

## (2) 最高濃度及び水溶解度と農薬流出の関係

水田表面水中における農薬の最高濃度は水溶解度および濃度日数と高い相関を有することが第5章で明らかになった。このため、これらのパラメーターは同時に式に採用しなかった。空中散布農薬について別個に算出した1式と2式を比較すると、最高濃度を用いた2式では水溶解度を用いた1式より寄与率が低くなった。また、地上散布農薬についても同様に最高濃度を用いた場合より水溶解度を用いた場合に重回帰式の寄与率が大きくなった。最高濃度は水溶解度と高い相関を有するが、散布後の土壌吸着や水稻の茎葉への付着などの未測定のパラメーターを包含していると考えられることから、水溶解度より高い寄与を期待したが、最高濃度のt値は水溶解度のt値より小さかった。このことは後述の3式のフサライドの場合に示されるように1~2例に過ぎない水田の最高濃度測定値では、流域全体の水田の平均値を得られなかったと考えられる。これより、農薬の河川流出を検討する場合には水田における最高濃度よりも水溶解度がより有用であることが示された。

水溶解度が農薬流出に及ぼす影響が大きいことは

すでに第3, 4章で明らかになった。しかし, 本章第1節では地上散布農薬の流出率に及ぼす水溶解度の影響が5%の危険率で有意であった他は空中散布農薬および両者をこみにした検討では流出率におよぼす水溶解度の影響が有意ではなかった。これに対して, 本検討では重回帰の手法を用いたため, 単回帰の手法で検討した場合に有意ではなかった水溶解度の農薬流出に及ぼす影響が他の因子を除外することによって明白となった。

### (3) 田面水中における減少速度と農薬流出の関係

空中散布農薬では半減期および90%減期よりも95%減期が農薬流出をよく説明した。また, 地上散布農薬では90%減期が農薬流出を最もよく説明した。半減期が劣った原因は, 水田表面水中における農薬の濃度が最高濃度の50%まで低下した後であっても水田からの農薬流出が少なからずあったためと考えられる。空中散布農薬では製剤に含まれる乳化剤などの働きによって, 農薬の水溶解度が低くとも水田表面水中の農薬濃度が高くなること, および水田表面水中における減少が地上散布された除草剤よりも速やかであるため, 最も長期になる95%減期が農薬流出をよく説明したと考えられる。地上散布農薬では95%減期より90%減期を用いたときにより高い寄与率が得られた。地上散布農薬の最高濃度は空中散布農薬の最高濃度より低くその1/20が検出限界値より低いことがあった。このため, 95%減期の精度が低下し, 95%減期を用いた重回帰式の寄与率が低下したと考えられる。

本検討に用いた減少速度は, 最高検出濃度を基準にしたので農薬の散布量の影響を受けない。このため空中散布農薬などの散布むらの影響を受ける濃度日数よりも安定的に農薬流出を説明できたと考えられる。

### (4) 田面水中における濃度日数と農薬流出の関係

濃度日数は水田表面水中における濃度と検出期間の積であるから, その水溶解度, 最高濃度および減少期間と高い相関を有するので, これらと一緒に解析は行わなかった。このため空中散布農薬では, 散布前後の降雨と濃度日数の3つのパラメーターについて検討した。濃度日数の算出期間をその濃度が最高濃度の50, 90, 95%に減少するまでとしたが, この中で95%減期が最も高い寄与率が得られた。濃度日数についても減少に要する期間と同様に算出期間をもっとも長くなるようにしたものが最も高い寄与

率が得られた。この原因も減少期間と同様に考えられ, 水田表面水中濃度が最高濃度の50%以下に低下した後の流出量が決して無視できるものでは無いことを示している。なお, 第3式は寄与率が0.56と低かったが, この原因は1981年に調査したフサライドの測定値の適合が悪かったためであった。1981年に調査した2箇所の水田表面水中におけるフサライドの濃度は, 同時に調査した地域内2箇所の水路水中濃度より低かったことから, 散布むらによる低落下量水田を調査対象にしたと考えられる。このため, フサライドを除いて第4式を算出したところ0.79と高い寄与率が得られた。すなわち, 1982年のフサライドを異常値として除去することによってよい解析ができたと考えられる。また, このことは空中散布農薬の水田表面水中における濃度推移の調査にあたっては散布むらを考慮して多くの地点で行う必要があることを示している。

空中散布農薬の濃度日数を用いた重回帰式の寄与率は, 水溶解度と減少期間を用いた重回帰式の寄与率よりも低かった。この原因は, 最高濃度がそうであったように, 限られた水田における調査によって得られた濃度日数は, 農薬の散布むらの影響を強く受けるので流域全体の濃度日数を十分には把握できないことが考えられる。しかし, 地上散布農薬の場合には90%濃度日数を用いることによって減少期間と水溶解度を用いた場合より高い寄与率が得られた。地上散布農薬では空中散布農薬に比べ, 散布が均一に行えるので濃度日数の値は空中散布のそれより現地の実態を反映していたと考えられる。これらのことから, 農薬流出の検討にあたって信頼できるデータが得られれば濃度日数を用いることによってより精度の高い予測が可能だが, 農薬の散布量が正確に把握できない場合には濃度日数よりも減少期間が有用になることが示された。

### (5) 農薬の使用時期が農薬流出に及ぼす影響

使用時期が農薬流出に及ぼす影響は, 地上散布農薬では減少速度を用いた重回帰式では有意となったが, 最も高い寄与率が得られた90%濃度日数を用いた場合には有意とならなかった。また, 空中散布と地上散布をあわせて検討した場合には中期と後期は有意で無く, 初期剤のみが有意であり, その偏回帰係数は負であった。使用時期にはダミー変数を用い, 初期に散布された農薬に1をそれ以外に0を与えたので初期に散布された農薬は流出が抑制されること

が示された。農薬の使用時期が流出に及ぼす影響は使用時期の圃場の状態と当該時期の水管理状態が考えられる。このうち水管理については降雨の影響をうけ、降雨量がパラメーターとしてすでに採用されていることから重要とは考えられない。圃場の状態としては水稻の生育段階および土壌の構造が考えられる。水稻の生育段階の影響についてはこれによる影響を最も強く受けると考えられる農薬使用時期のうち中期、後期の影響が有意ではなかったことから重要ではないと考えられる。土壌の構造は、初期には耕耘および代かきによって柔軟にされた土壌表面が中期以降は落ち着き、土壌表面積が低下すると考えられる。特に初期に使用される初期除草剤は水溶解度が低く、土壌に吸着しやすいものが多いため、土壌表面の安定していない初期に使用されるとより多く土壌に吸着し河川流出が抑制されると考えられる。

#### (6) 農薬の剤型および散布方法と農薬流出の関係

剤型および散布方法の偏回帰係数はいずれも負であった。剤型は粒剤に1をその他の液剤に0を用いたので粒剤よりも液剤を用いると流出し易いことが示された。第3章の現地実態調査ではオキサジアゾンが水溶解度が低いにもかかわらず比較的高い流出率を示したことから、乳剤が用いられた影響が伺われていたが、本結果はこれを裏づけた。製剤形態の影響は減少速度と水溶解度を用いた場合には1%の危険率で有意であったが、最高濃度あるいは濃度日数を用いた場合には有意とならないことが多かった。乳剤あるいは水和剤を用いた場合には水溶解度が低くとも最高濃度を上昇させ、また、濃度日数も上昇させると考えられるので、これらのパラメーターと同時に用いた場合には有意性が低下したと考えられる。

散布方法の影響についてもダミー変数を用いて検討し、空中散布に1を地上散布に0を与え、負の偏回帰係数が得られた。散布方法の影響はいずれの重回帰式でも有意であった。これより空中散布は地上散布に比べ流出しにくいことが示された。空中散布では水路や小河川にも水田と区別することなく農薬が散布され、また飛散によって河川水面に直接落下する農薬があることから流出率は地上散布農薬より高くなることが予想された。しかし、本検討の結果

は異なり空中散布農薬の流出率が低くなった。この原因は空中散布された農薬は水稻の茎葉に付着する量が多いことと畦畔や道路および散布区域外など水田外への落下があり、水田の水面に到達する量が少ないことが考えられる。これに対して地上散布農薬では多くの農薬で粒剤が用いられ、乳剤が用いられたオキサジアゾンおよびブタクロールは植え代時に水面に散布された。これら地上散布農薬では散布された農薬がほとんど水田水面に到達し、空中散布農薬より流出率が高くなったと考えられる。

#### (7) 農薬流出を予測する重回帰式

農薬の流出率と各パラメーターとの関係式は、濃度日数を主体とする場合および減少期間を主体とする場合の2通りが考えられる。また使用場面から空中散布、地上散布および両者を併合した場合について重回帰式が得られた。これらの内、空中散布農薬では95%減期を用いた式の寄与率が最も高かった。また、地上散布農薬では90%濃度日数を用いた重回帰式の寄与率が最も高かった。空中散布農薬で得られた重回帰式の寄与率は得られた重回帰式の中では最も高かったが、解析に用いたデータ数が24と少なかった。また、地上散布農薬の解析に用いたデータ数は空中散布農薬の解析に用いたデータ数よりは多かったが、寄与率が低かった。これらのことから空中散布農薬と地上散布農薬をあわせて得られた95%減期を用いた第12式はデータ数が68と多く寄与率も70%を越えていた。第12式には危険率を5%まで上げなければ有意ではないパラメーターも含まれている。しかし、農薬流出に関与することが明らかなパラメーターは偏回帰係数に明らかな誤りが無い場合には導入しておいた方が良いと考えられる。次に示す第10式によって現地一定地域からの農薬流出率の変動を70%以上説明でき、現地水田からの流出予測が可能と考えられた。

$$\log Y = 0.501 + 0.404 \log(1 + X_1) - 0.947 X_2 - 0.686 X_3 - 1.051 X_4 + 0.108 \log X_5 + 1.043 \log X_6$$

ただし、Y: 流出率,  $X_1$ : 降雨量,  $X_2$ : 剤型 (粒剤を1, 液剤を0とする),  $X_3$ : 初期散布効果 (初期除草剤を1, その他を0とする),  $X_4$ : 散布方法 (空中散布を1, 地上散布を0とする),  $X_5$ : 水溶解度,  $X_6$ : 水田水中濃度が最高濃度の5%まで減少に要する日数である。

## 第7章 総 合 考 察

本研究は水田および水路や河川における農薬の動態を明らかにすることを目的とした。水田および河川水中における農薬の動態についてはそれぞれの章で考察したので、ここでは本研究の成果から演繹される河川水中における農薬が人および生態系におよぼす影響と今後の問題点について考察する。

農薬は化合物が持つ病虫害や雑草に対する毒性を利用して、その密度を低下させることを目的として散布される。しかし、農薬は、全ての生物に対して一様な毒性を有するのではなく、標的とする害虫、病原菌あるいは雑草に対して強い毒性を有するが、非標的生物、とくに温血動物に対する毒性が弱い化合物が選択され、用いられている。一方、いかなる化学物質であっても、過剰に体内に取り入れればなんらかの悪影響をおよぼす可能性がある。人に対する毒性が弱い化合物として選択された農薬であっても、過剰量が河川に流出すれば、河川水を利用する人や環境生物になんらかの影響をおよぼす可能性が考えられる。

第3章では実態調査によって確認された現地の河川水中における農薬濃度を1990年5月に定められた暫定的水質目標値<sup>53)</sup>および暫定的指導指針値<sup>28)</sup>をもとにして評価したが、目標値が定められたのは第3章で調査対象とした25農薬の中で5農薬に過ぎず、20農薬は評価できなかった。本章では基準値が定めら

れていない農薬について若干の検討を試みることにする。飲料水中の農薬は農産物中の農薬と同様に消化器を経由して体内に取り込まれるので、農産物において定められている農薬の残留基準に準じて水中の農薬の許容濃度が設定できると考えられる。農薬の残留基準は人体許容1日摂取量（以下ADIとする）をもとに算定される<sup>49,64)</sup>。ADIはFAOおよびWHOの合同委員会から各国に勧告された値が公表されている<sup>53,63,65)</sup>が、わが国の残留基準算定に採用している値は公表されていない。このため、公表されたADIによって検討を進める。ADIの10%を飲料水に割り当て、飲料水の一日常摂取量を2ℓとして試算した許容濃度を試算値として第23表に示した。試算値は厚生省の目標値に近い値であった。目標値は毒性に関する専門家が多くの毒性に関する試験成績を検討して設定したものであるから、これにより近く、かつ内輪な値となる試算値を用いて河川水中濃度を評価すれば大きな誤りがないと考えられる。河川水中の最高検出濃度をこれらの試算値によって評価してみると、ほとんどの農薬では問題が無いことが示される。一部の農薬については河川水中の最高濃度が試算値より高くなっている。しかし、試算値を越える濃度が検出されたのは散布直後の短期間であり、試算値は厚生省の定めた目標値と同様に年間平均値として評価されるべきである<sup>55)</sup>。第3章の

第23表 農薬の飲料水中許容濃度の試算 (ppb)

農 薬 名	ADI <sup>65)</sup> mg/kg/日	試算値	目標値 <sup>35)</sup>	最高検出濃度	平均濃度
DDVP	0.004	10		18	1.12
DEP	0.01	25	30	4	0.44
MEP	0.003	7.5	10	1.6	0.02-0.09
MPP	0.0005	1.25		14.6	0.02-0.19
PAP	0.003	7.5		1.4	0.01
ダイアジノン	0.002	5	5	11.7	0.12-0.14
EDDP	0.003	7.5		1.2	0.01-0.02
イソプロチオラン			40	10.9	0.67-1.25
CAT			3	2.4	0.02

注) 試算値:  $ADI^{65)} \times 10\% / \text{水摂取量 } 2 \ell$  として算出

平均濃度: 濃度日数 (第8, 9表) を調査期間で除して求めた。

調査結果から調査期間中の平均濃度を算出し、第23表に示したが、いずれの農薬の平均濃度も試算値より低かった。また、河川水がそのまま水道に給水されるわけではなく、沈澱、濾過などの浄水処理を行い、さらに塩素を添加してから給水される。これらの浄化過程で農薬の減少が期待でき、塩素添加によってかなりの種類の農薬が分解消失する<sup>8)</sup>。なお、第3章の調査の結果、比較的高い濃度で検出された中期除草剤や殺菌剤の多くはADIが公表されていないため、このような水中濃度の評価ができない。しかし、一般に殺菌剤や除草剤は殺虫剤に比べ温血動物に対する毒性が低い<sup>85)</sup>。以上より、現在の河川水中の農薬が原因となって、これを飲料水として利用する人の健康に影響をおよぼすとは考えられず、飲料水中の農薬の安全性は確保されていると考えられる。しかし国民の一部には飲料水中の農薬が危険な濃度になっているかのごとき受け取り方をしているものも少なくない。この原因の一つとして飲料水における農薬の残留基準が設定されていないことがあげられる。このため、飲料水について、農作物と同様に農薬の残留基準を早急に策定することが望まれる。

河川に流出した農薬は河川に棲息する水生生物に蓄積され、淡水魚介類汚染の原因となる可能性がある<sup>22)</sup>また、河川から海洋に流出した農薬は海産水産物汚染の原因となりうる。いくつかの有機リン系やカーバメート系の殺虫剤については生物濃縮係数<sup>22)</sup>が報告されているが、いずれもDDTのような高い値ではない。また、これらの殺虫剤の河川水中における濃度は一般的に低いことが多く、これによる水産物汚染が人の健康に影響をおよぼすことはないと考えられる。例外的に空中散布農薬では、散布直後の極めて短期間に河川水中濃度が高濃度になることがあるが、このような場合でもその後急速に水中濃度が低下する。農薬の水中濃度が低下した場合には生物体内の農薬濃度が急速に低下する<sup>21)</sup>ことから、空中散布農薬によって河川水中の魚介類が高濃度に長期間汚染されることはない。また、これらの水田で使用される殺虫剤は有機塩素系の殺虫剤や除草剤などに比べて環境中での減少が早いことが第6章で明らかになっていることから、湖沼や内湾などに流入した場合にも大きな汚染の原因にはなりにくく、空中散布農薬による湖沼や内湾産の魚介類汚染がADIを越えるほどの濃度に達するとは考えられない。一方、除草剤では、CNP<sup>93,94,99)</sup>、オキサジアゾン<sup>15,16)</sup>および

ベンチオカーブ<sup>20)</sup>が淡水産あるいは内湾産の魚介類から検出されている。これらの除草剤の魚介類における残留許容濃度は定められておらず、ADIも公表されていない。しかし、温血動物に対する除草剤の毒性が低く、かつ、食料全体に占める淡水産および内湾産魚介類の割合が低いので、魚介類中の農薬が人の健康に影響をおよぼしているとは考えられない。しかし、飲料水の場合と同様に水産物中の農薬が人の健康に影響をおよぼしているのではないかとの危惧を有する者が少なくない。水産物についても、飲料水と同様に早急に残留基準を策定することが望まれる。多くの農薬について魚介類による生物濃縮係数が明らかにされており、農薬の特性から生物濃縮係数を予測する式もいくつか報告されている<sup>21,26)</sup>。魚介類中の許容濃度が設定されれば、濃縮係数を用いて許容できる水中濃度を逆算することができる。

河川水中の農薬は、河川に生息する水生生物に対して影響をおよぼす可能性が考えられる。河川水中における農薬の評価基準としては、1990年に定められた環境庁の指針値があるが、これは人の健康の保護に関する視点を考慮したもの<sup>28)</sup>であり、水生生物に対する影響を評価するためには不相当である。水田で使用されている農薬が魚介類におよぼす影響を考慮した河川水の基準は定められていない。魚介類に対する農薬の影響を明らかにするために、多くの魚介類を用いた魚毒性の試験が行われている<sup>62,83)</sup>ので、これによって河川水中の農薬濃度の評価を試みる。第3章で調査対象とした農薬のコイに対する48時間後の半数致死濃度は、ブタクロール0.46~0.62ppm、オキサジアゾン3.2~3.3ppm、CNP3.7~40ppm以上、ダイムロン40ppm以上、モリネート34~73ppm、シメトリン25.5~28ppm、ベンチオカーブ1.5~2.8ppm、MEP2.8~8.6ppm、MPP2.8~3.6ppm、ダイアジノン1.7~10ppm以上、DDVP10~40ppm以上、DEP6.2~48ppm、BPMC1.2~22ppm、イソプロチオラン3.5~7.3ppm、フサライド40ppm以上、EDDP1.2~2.9ppm、IBP6.7~16ppmである<sup>83)</sup>。これらの半数致死濃度と比較すると、いずれの農薬も第3章で明らかになった最高検出濃度が大幅に低かった。これにより、河川に生息するコイに対する直接的な農薬の影響は少ないと考えられる。なお、魚介類に対する農薬の影響は、致死のみではなく変形魚の発生や成長速度の低下<sup>25)</sup>なども有り得る。このような影響も考慮した水生生物に対する水中農



薬の安全濃度は、96時間後の半数致死濃度に安全係数として0.01を乗じて算出するとの考えがある<sup>100)</sup>。ほとんどの農薬の最高検出濃度は前述した半数致死濃度の最低値の1%以下であった。なお、ブタクロール、ベンチオカーブ、BPMCの最高検出濃度は半数致死濃度の1%を越えたことがあったが、1.4~3.8%にとどまった。これより、これらの農薬が河川に生息する淡水魚におよぼす影響は少ないと考えられる。なお、農薬の魚介類に対する毒性発現濃度は、魚介類の種類によって異なり、PAPでは、コイに比べて海水魚のブリおよびボラの感受性が著しく高く、ダイアジノンでは、冷水魚であるニジマスの感受性が高いことが知られている<sup>83)</sup>。千葉県ではダイアジノンおよびPAPは、空中散布に採用しておらず、水田での使用量が少ないため、河川水中の濃度が低く保たれている。また、海に流出した河川水は大量の海水によって急速に希釈されるので、これらの農薬による海水魚への影響は少ないと考えられる。

水系に流出した農薬は漁業対象魚介類のみならず、その餌となるミジンコ等のプランクトンに影響をおよぼしている可能性がある<sup>64)</sup>。殺虫剤のミジンコ類に対する3時間後の半数致死濃度は、ダイアジノンでは1.4~650ppb、BPMCでは20~2700ppb、DEPでは0.8~750ppb、MEPでは1~2100ppb、MPFでは2~10000ppb、PHCでは11~370ppbである<sup>83)</sup>。これらの半数致死濃度と第3章で明らかになった河川水中の農薬濃度を比較すると、いくつかの殺虫剤がミジンコ類に対して影響をおよぼしていると考えられる。また、ホタルやトンボなどのように人の経済活動に関与しない生態系への影響も考慮する必要がある。しかし河川等の水系における生態系に対する農薬の影響については不明な部分が少なくない。このため、生態系におよぼす農薬の影響を明確にし、生態系に対する影響を考慮した農薬の許容濃度を策定する必要があると思われる。

河川水中における農薬の濃度について、飲料水としての残留基準、食用魚介類の汚染を考慮した水質基準および生態系への影響を考慮した許容濃度が策定されれば、第3章の調査結果をもとに、河川水中における多くの農薬の濃度が安全な範囲にあることが示されると考えられる。一部の農薬については生

態系におよぼす影響を考慮した許容濃度に抵触する可能性が考えられる。このような農薬については、河川水中の農薬濃度を低減させるための対策を講ずる必要がある。

第6章における検討の結果、水田からの農薬流出には散布時の水田水深が関与していることが明らかとなった。これより、農薬の散布前に落水して散布時の水田水深をできるだけ浅くし、散布後の排水を行わないことによって農薬流出を抑制することができる。農薬散布時に浅水にし、散布後の排水を極力回避し、農薬流出を抑制する水管理の徹底指導が望まれる。また、このような浅水管理を可能にするために水田の灌漑施設を整備する必要がある。ただし、水田の水管理は気候の影響を強く受け、浅水管理や散布後の止水を行おうとしても多量の降雨があった場合には水田からの流出を完全に止めることが困難な場合がある<sup>81)</sup>。農薬の河川流出には農薬の剤型や散布方法が影響していることが第6章で明らかになったことから、流出抑制を目的とした製剤形態の改良や散布方法の改善も検討する必要がある。一方、第4章において得られた回帰式や第6章において得られた重回帰式によって農薬の河川流出を予測することが可能になったことから、河川水中における農薬濃度が許容濃度を越えないように、流域における使用農薬量の上限值を設定することが可能と考えられる。また、現在使用されている農薬に問題があった場合には他の農薬への切り替えも検討する必要がある。ただし、農薬の流出率は水溶解度と正の相関関係にあるが、その生物濃縮係数は水溶解度と負の相関関係にある<sup>21)</sup>。このように散布農薬の選定に当たっては、病害虫の防除効果のみならず、水田からの流出しやすさ、流出した農薬の環境中における動態や生態系におよぼす影響も考慮する必要がある。

水稲の稚苗移植技術や施肥技術などと同様に、現在の水稲栽培を支える基幹技術の一つである、農薬による雑草および病害虫の防除技術を廃止した場合には、現在の日本の水稲栽培が成立しないことは明らかである。本研究によって農薬の河川流出が予測可能になったことから、今後の水稲栽培技術の研究方向として、環境影響をも考慮した最適農薬の選択と、その使用方法の改善が重要な課題となろう。

## 摘 要

水田は河川等の水系と密接な関係を有する。また、水田では湛水状態で農薬が散布されることが多い。これらのことから、水田では畑地などに比べ農薬が河川等に流出しやすい。また、水田では空中散布や除草剤など、特定の時期に多くの水田に同一の農薬が使用されることが多く、流出した農薬の河川水中濃度が高くなる条件を備えている。水田で使用された農薬の河川流出による危被害の発生を未然に防止するために水田および河川等の水系における農薬の動態を調査した。水田で使用された農薬による河川汚染の現状を調査するとともに、農薬の河川流出に関与する要因を検討し、農薬の流出を予測する重回帰式を作成した。本論文はこれらの結果を論述したもので、その概要は次のとおりである。

### 1. 河川水中農薬の濃度測定に必要なサンプル数

現場河川における調査結果をもとに、河川において農薬の水中濃度を測定するために必要とする試料数を算出した。許容誤差を25%、統計的な危険率を5%とした場合に1地点で採取すべき試料数は、モリネートでは1~3点、空中散布されたDEPでは9~27点となった。流域全体で平均的に使用される農薬ではサンプリング数が少なくともよいが、空中散布のように片寄った地域に集中的に散布される農薬の調査で高い精度の分析値を得ようとする場合には多くのサンプルを採取する必要があることを明らかにした。

### 2. 降雨時における水田排水路の流量と農薬濃度の変動

河川における農薬のモニタリング法を検討するために、降雨時の河川流量と農薬濃度がどの様に変動するか調査した。流域面積2.6km<sup>2</sup>、水田面積25haの地域から流出する排水路において、降雨時の流量と農薬濃度の変動を調査した。

水路流量は降雨時に急激に増加し、降雨終了後には迅速に減少し降雨前の状態に回復した。

粒剤として水田に散布された農薬の水中濃度は降雨による増水にとまって低下したが、ファースト

フラッシュ時に短期間の濃度上昇が見られた。降雨終了後の流量の減少に伴って農薬濃度が上昇した。空中散布された農薬とその代謝物の濃度は増水時にも低下せず、むしろ急激に上昇し、降雨後も降雨前より高い濃度が持続した。

降雨時の単位時間あたり流出農薬量は農薬濃度の変動よりも流量変動の影響を強く受け、水路流量が最大となった時に流出農薬量も最大となった。降雨時の農薬濃度と流量の調査を行わなかった場合には、増水による農薬の流出量の増加を捕捉できないが、流量の変動が把握できれば補正計算が可能であった。

### 3. 河川水中における農薬の動態

千葉県内の主要河川を対象に1980, 1981, 1984年に農薬の濃度推移を調査した。

初期除草剤は全般に低濃度であったがその中で検出濃度が高かったのはブタクロールであり、ダイムロンがこれについだ。使用量が最も多かったCNPの検出濃度が低かった。中期除草剤ではモリネート、シメトリン、ベンチオカーブが高濃度で長期間検出された。水田以外の畑地等で使用される除草剤の検出濃度、検出頻度は低かった。

殺虫剤および殺菌剤は空中散布された場合には10ppbを越える高濃度で検出された。殺虫剤は空中散布後比較的速やかに濃度が低下したが、梅雨期の散布では長期間検出された例もあった。殺菌剤は殺虫剤よりも長期間、より高濃度で検出される傾向が強かったが、農薬の種類によってことなり、EDDPの濃度低下は速やかであった。地上散布された殺虫剤の水中濃度は低かった。

水田用除草剤を対象に千葉県への出荷成分量とともに流出率を算出した。流出率は水溶解度との間に高い相関を有した。

### 4. 水田用ライシメーターからの農薬流出と水溶解度の関係

ライシメーター水田に使用された農薬の流出について検討し、流出には水溶解度が支配的な影響を及

ばしていることを明らかにした。

1983年から1988年までの6年間にわたり、21農薬の流出を測定したところ、農薬の流出率とその水溶解度の間には高い正の相関が認められた。表面排水および浸透排水中の最高濃度と水溶解度の間にも高い相関が認められた。表面排水中の濃度には製剤の影響も関与し、拡散浮遊型製剤を散布したエトフェンプロックスの流出率は水溶解度に比し高率であった。ライシメーター表面排水による流出率と現地河川への流出率は高い相関を有し、本試験の結果から現場での流出率を予測できると考えられた。

## 5. 水田表面水中における農薬の濃度推移

水田からの農薬流出解析を目的として27農薬の水田表面水中における濃度推移を現場水田、ライシメーターおよび小型有底水田でのべ354例に渡って調査した。

流出に関与すると考えられる水田表面水中における農薬の最高濃度、減少に要する期間および濃度と調査期間の積和として濃度日数をとりまとめた。散布農薬量で補正した最高濃度および濃度日数は水溶解度と高い相関関係にあった。調査圃場の大きさに平均値を算出し、相互に比較したところ、多くの農薬で圃場種間に有意な差異が認められた。圃場種別間の最高濃度、減少に要する期間および濃度日数の相関関係を検討し、最高濃度と濃度日数はライシメーターまたは小型有底水田における調査結果から現場水田におけるこれらのパラメーターを予測することができると思われた。

## 6. 現地一定地域からの農薬の流出率

水田からの農薬流出を解析するための基礎資料とするために、現地一定地域からの農薬の流出率を調査した。

まず、流出農薬量算出に必要な水路流量を推定するタンクモデルを作成した。1988年に長柄町味庄地区の水路流量を153回測定し、現地および茂原市で観測した降雨量から最小自乗法によってタンクモデルを作成した。モデルによる推定流量と実測流量はよく一致し、他年次への適用も良好であった。

現地一定地域における排水中の農薬濃度の推移を5カ年間に渡って調査し、タンクモデルによる流水

量推定値と地域に水田を栽培する全農家に対するアンケートをもとに22農薬の流出率を算出した。算出した流出率は報告されている一般河川の流出率より高く、モデル水田からの流出率に近かった。流出率と水溶解度の関係は、地上散布農薬では5%の危険率で有意な相関が認められたが、空中散布農薬では両者の相関が有意ではなかった。

## 7. 水田からの農薬流出に関与する要因の検討

現地一定地域からの農薬流出に関与する要因を検討し、流出率を予測する重回帰式を作成した。降雨が農薬の流出率に及ぼす影響は、空中散布農薬では散布前10日間と散布後3日間が有意であり、流出率を増加させた。地上散布された農薬では降雨の影響が有意ではなかった。地上散布と空中散布をこみにして検討した場合には降雨の影響が有意であった。水田表面水中における農薬の減少速度などのパラメーターが農薬の流出に及ぼす影響は、空中散布農薬では95%減期と水溶解度を用いた場合に高い寄与率が得られた。また、濃度日数では95%減少するまでの濃度日数を用いた場合に高い寄与率が得られた。地上散布農薬では90%減期と水溶解度、または95%濃度日数を用いた場合に高い寄与率が得られた。半減期および半減期までの濃度日数を用いた重回帰式の寄与率はこれらよりも劣った。散布された農薬の製剤型が農薬流出に及ぼす影響を検討し、乳剤または水和剤を用いた場合に、粒剤を用いた場合より流出率が高くなることを明らかにした。空中散布農薬は地上散布農薬よりも流出率が低くなった。田植の前後に散布された初期除草剤は中期除草剤や空中散布農薬などに比べ流出率が低下する傾向が認められた。

以上の要因を組み込んだ重回帰式は現地一定地域からの農薬流出率の変動を70%以上説明でき、現地水田からの流出予測が可能と考えられた。

## 8. 総合考察

以上の研究成果から演繹される河川水中の農薬濃度の評価をおこない、今後環境保全のために取るべき対応策について考察した。

河川水中の農薬について、飲料水および生物濃縮による水産物汚染を考慮して評価したところ、人の健康に影響をおよぼしてはいないと考えられた。ま

た、コイや海産魚介類などに対する影響も少ないと考えられた。ただし、一部の殺虫剤はミジンコなどの環境生物に対してなんらかの影響をおよぼしている可能性が認められた。国民の一部にある飲料水および水産物の農薬汚染に対する不安を払拭するために、飲料水および水産物における残留基準を早急に策定すること、および、環境生物に対する影響を明らかにし、社会的に承認される環境生物に対する影響を考慮した水質基準の策定が望まれる。これらの基準が策定されれば、本研究の成果によって、水田で使用された農薬の河川流出と環境への影響を回避するための対策を検討できる。

## 謝 辞

本研究の実施にあたっては千葉県農業試験場元場長沼田巖氏、同現場長飯田佐武郎氏、同元発生予察研究室長遠藤亘紀氏、農林水産省農業環境技術研究所農薬管理研究室元室長金沢純博士のご指導をいただいた。本研究の取りまとめにあたっては神戸大学教授松中昭一博士、同教授加藤肇博士、同教授豊国

永二博士、同教授東順三博士、千葉県農業試験場生産環境研究室高崎強室長のご指導をいただいた。調査の実施にあたっては千葉県農業試験場元発生予察研究室、生産環境研究室および千葉県病虫害防除所の職員各位からの御助力をいただいた。調査を行った千葉市小喰土、大金沢地区、および長生郡長柄町味庄、八反目、中野台地区の農家各位から協力をいただいた。分析にあたって農業製造・販売会社からは分析用農薬標準品および試験用薬剤の提供および残留分析法の教示をいただいた。タンクモデルの係数算出にあたっては農業環境技術研究所大気保全研究室小林和彦主任研究官からBASICによるSIMPLIFEXサブルーチンプログラムの提供をいただいた。分析の補助を担当していただいた当场生産環境研究室麻生公子女史、本研究の端緒を作られた当场元発生予察研究室技師加藤三奈子女史の各位に深い感謝の意を表す。また、本研究の実施にあたって施設の貸与を許され多くのご指導とご協力をいただきながら志し半ばにして夭折された千葉県農業試験場公害研究室元研究員森川昌記氏のご冥福を祈るとともに深い感謝の意を表す。

## 引用文献

- 1) 安藤由紀子・牛谷勝典・土井茂幸・行本峰子：除草剤の土壌中での移動性について。農業検査所報告 27：19-25 (1987).
- 2) CARSON Rachel: Silent Spring, (1962): 青木築一訳：沈黙の春。47-50, 新潮社, 東京 (1987).
- 3) 千葉県：農作物病害虫雑草防除基準。千葉県農林部農産課 (1985).
- 4) 千葉県環境部：公共用水域水質測定結果。(1985).
- 5) 千葉県植物防疫事業30周年記念事業実行委員会：千葉の植物防疫三十年のあゆみ。139 (1980).
- 6) 海老瀬潜一・宗宮 功・大楽尚史：市街地河川における降雨時流出負荷量の変化特性。水質汚濁研究 2(1): 33-44 (1979).
- 7) ————：面源負荷の流出に及ぼす水文条件の影響。国立公害研究所研究報告 95：57-69 (1986).
- 8) 後藤真康：河海水中の有機リン剤等の多成分分析。農業残留分析研究会 (第4回), 8-12 (1980).
- 9) HATH Douglas A.: Simulated Regional Variations in Pesticide Runoff. J. Environ. Qual. 15(1): 5-8 (1986).
- 10) 半川義行：田面水および河川水におけるモリネートの消長。農業誌 10: 107-112 (1985).
- 11) 橋本 康：農薬の水生生物とその環境に及ぼす影響。農業誌 7: 281 (1982).
- 12) 平松禮治・古谷扶美枝・柳良 實・岡日出生・田坂美和子：松くい虫防除のために空中散布されたMEPの自然環境における動態。農業誌 15: 23-30 (1990).
- 13) 堀 克也・中路正紹：熊本県内水圏における農薬汚染。生態化学 5(2): 3 (1982).
- 14) 飯塚宏栄：水田除草剤の水系における動態。農環研報 6: 1-18 (1989).
- 15) IMANAKA Masaaki, Kazuyoshi MATUNAGA, Ayamichi SHIGETA and Tatsuo ISHIDA: Oxadiazon Residues in Fish and Shellfish, J. Pesticide Sci. 6: 413-417 (1981).
- 16) ————, Seiji HINO, Kazuyosi MATUNAGA and Tatsuo ISHIDA: Oxadiazon Residues in Surface Water and Crucian Carps (*Carassius Cuvieri*) of Lake Kojima, J. Pesticide Sci. 10: 125-134 (1985).
- 17) 石井吉夫：農薬の三河湾への流出と安全性評価の考え方。生態化学 7(2): 19-31 (1984).
- 18) 石川完爾：生体および環境中における除草剤ベンチオカーブの挙動に関する研究。農業誌 5: 287-293 (1980).
- 19) ————・大石利治・本島健治・浅野 譲・遊佐義男：佐賀県城原川水中の除草剤ベンチオカーブの消長。農業残留分析研究会 (第4回), 15-16 (1980).
- 20) ————：水田散布農薬の河川への流出。第1回農業環境科学研究会講演要旨集, 24 (1983).
- 21) 金沢 純：農薬の製剤・残留分析に関する研究。農業誌 3: 185-193 (1978).
- 22) ————：水生生物を用いる農薬の生物濃縮性試験 (I)。生態化学 2(1): 41-50 (1979).
- 23) ————・田中二良 編著：水生生物と農薬—理論応用編。38, サイエнтиスト社, 東京 (1979).
- 24) ————・—————：—————。—————, 61-63, サイエнтиスト社, 東京 (1979).
- 25) ————・—————：—————。—————, 133-154, サイエнтиスト社, 東京 (1979).
- 26) KANAZAWA, J.: Relationships between the molecular weights of pesticides and their bioconcentration factors by fish, Experimentia 38: 1045-1046 (1982).
- 27) ————：Relationship between the soil sorption constants for pesticides and their physicochemical properties. Environmental Toxicology and Chemistry 8: 477-484 (1989).
- 28) 環境庁水質保全局長：ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針について。(環水土第77号) (1990).
- 29) 加藤三奈子・丸 論：空中散布による農薬の河川への流出。関東病虫研報 23: 128 (1976).

- 30) ———・———：水田用除草剤使用時における河川水中のベンチオカーブとモリネートの消長. 千葉農試研報 19:127 (1978).
- 31) ———・———：水田除草剤使用時におけるベンチオカーブ, モリネート, CNPの水系での消長. 日本農薬学会第4回大会講演要旨集, 339 (1979).
- 32) 川原哲城：作物および土壤に残留する有機塩素剤に関する研究第11報 山林の土壤および河川中のBHC. 農薬検査所報告 11:76 (1971).
- 33) 小林和彦：シンプレックス法による多変数関数の最小値を求めるためのサブルーチン. 農林水産研究計算センター報告 A17:51-71 (1981).
- 34) 河野謙一・春元三郎・中村信夫：航空防除による散布薬剤の水質に及ぼす影響. 宮崎農試研報 12:1-10 (1977).
- 35) 厚生省生活衛生局水道環境部長：ゴルフ場使用農薬に係る水道水の安全対策について (衛水第152号) (1990).
- 36) 小島秀次郎：航空散布農薬 (Rabcide) の残留調査について. 滋賀農試研報 17:66-69 (1975).
- 37) 鍬塚昭三：土壤中における農薬の移動・吸着. 日本土壤肥料科学会編, 土壤の吸着現象-基礎と応用-, 134, 博友社, (1981).
- 38) 巻淵 進・園田正則・井上道代：平塚市周辺河川水中の農薬残留実態調査. 第9回農薬残留分析研究会講演要旨集, (1985).
- 39) 丸 論・加藤三奈子：河川水中の農薬のサンプリング. 関東病虫研報 26:154 (1979).
- 40) ——：空中散布農薬の河川への流出. 日本農薬学会第6回大会講演要旨集, 215 (1981).
- 41) ——：千葉県内河川の農薬モニタリング. 生態化学 8(3):3-10 (1985).
- 42) ——：水系における農薬の動態. 第7回農薬環境科学研究会講演要旨集, 1-10 (1989).
- 43) ——：水田用ライシメーターからの農薬流出と水溶解度の関係. 農薬誌 15:385-394 (1990).
- 44) 三上敬二・山口 昭・平岩謙治：魚類斃死原因の究明について. 生態化学 3(2):31 (1980).
- 45) 御厨初子・宮原和夫：佐賀県における水田地帯のクリーク水の農薬による汚染. 生態化学 6(2):23-33 (1983).
- 46) ———・———：農薬の水系における動態—  
第1報 農薬の一斉防除時の飛散状況とその水系における消長. 九州病虫研報 30:91-96 (1984).
- 47) ———・———：———  
第2報 除草剤とダイアジノンの水系における消長. 九州病虫研報 31:119-123 (1985).
- 48) 宮原正己：流出解析法 (水文学講座7). 岩波書店, 東京 (1975).
- 49) 宮沢 香・手塚 満：食品中の化学物質の安全性評価. 植物防疫 32:100-104 (1978).
- 50) 水沢芳名・竹沢秀夫・相原次郎・岩撫才次郎・齊藤祐司・戸塚 武：空中散布農薬の環境における動態. 関東病虫研報 24:146-147 (1977).
- 51) 盛岡 通：化学物質の環境内での運命予測に関するモデル. 生態化学 5(3):31 (1982).
- 52) 中南 元：ジフェニルエーテル系除草剤による琵琶湖淀川水系, 筑後川および有明海周辺の水系汚染. 生態化学 8(1):3 (1985).
- 53) 中村廣明：国際食品企画計画における農薬の毒性と残留性の検討. 植物防疫 32:105-108 (1978).
- 54) 中村幸二：水田周辺における除草剤の消長. 植物防疫 36:251-256 (1982).
- 55) ——・柴 英雄・長谷川英世：水田および水田周辺における数種除草剤の消長. 埼玉農試研報 41:73-93 (1985).
- 56) 中村 稔・小林正幸・長谷川清善：水田における循環かんがいと水質汚濁成分の収支 (第2報) 水田排水再利用地区における農薬残留実態調査. 滋賀農試研報 24:79-86 (1982).
- 57) 中村利家：農薬製剤の剤形と環境中の挙動. 第1回農薬環境科学研究会講演要旨集, 45 (1983).
- 58) 奈良正人：農薬による魚類斃死事故防止の努力とその成果. 生態化学 1(4):39 (1979).
- 59) 日本植物防疫協会 (農林水産省農産園芸局植物防疫課監修)：農薬要覧. 154-277, 日本植物防疫協会, 東京 (1985).
- 60) 日本植物調節剤研究協会：最新除草剤解説. 27, 219, 254, 376, 878, 912, 植調編集印刷事務所, 東京 (1985).
- 61) 西尾 健：沿岸漁業から見た農薬の問題点. 生態化学 1(3):3-20 (1978).
- 62) 西内康弘：続水生生物と農薬-急性毒性資料編II. サイエンティスト社, 東京 (1983).



- による有機塩素系農薬汚染の追跡. 農業誌 6 : 31 (1981).
- 93) ———・———— : 琵琶湖水系における有機塩素系化合物の追跡. 生態化学 6(3) : 28 (1983).
- 94) WATANABE Sadao, Shigenobu WATANABE and Kazutosi ITO : Investigation on the Contamination of Freshwater Fish with Herbicides (CNP, Chlomethoxynil, Bentiocarb and Molinate). J. Pesticide Sic. 8 : 47-53 (1983).
- 95) 渡辺貞夫・渡辺重信・伊東和敏 : モデル水田における除草剤 (CNP, molinate, simetryn) の水系への流出と土壤中での消長. 農業誌 9 : 33-38 (1984).
- 96) ———・————・———— : モデル水田における除草剤クロメイトキシニルおよびベンチオカーブの水系への流出と土壤中での消長. 農業誌 10 : 529-533 (1985).
- 97) WAUCHOPE R. D. and R. A. LEONARD: Maximum Pesticide Concentration in Agricultural Runoff. J. Environ. Qual. 9 (4) : 665-672 (1980).
- 98) WORTHING Charles R., B.Sc., M.A., D. phil : The Pesticide Manual Eitici Edition. 3, 73, 387 (1987).
- 99) 山岸達典 : 有機塩素系化合物の魚介類の汚染. 生態化学 4(2) : 11 (1981).
- 100) 山村克美 監修 : 水質環境アセスメントのための基礎資料集, 189, 月間「水」発行所, 東京 (1977).
- 101) 山谷正治・水野要蔵 : 空中散布された農薬の水系における消長. 秋田農試研報 24 : 29-52 (1980).
- 102) 吉田喜久雄・山内文雄 : 予測に使用するパラメータの整備. 化学物質環境運命予測手法開発調査 (昭和57年度環境庁公害防止等研究委託費による報告書). 178-201, 日本環境協会, 東京 (1983).
- 103) 湯嶋 健・桐谷圭二・金沢 純 : 現代科学選書, 生態系と農薬. 9-11, 岩波書店 東京 (1973).



## Study on the Behavior and Fate of Pesticides in Aquatic Environment

Satoshi MARU

### Summary

Paddy field is closely related with aquatic environment. And in the paddy field, pesticides are ordinarily applied under flooded condition. From those situations in the paddy field, pesticides are apt to runoff to water system compared with upland field. Moreover, in the paddy field, like such as aerial applied pesticides and herbicides, the same pesticide tends to applied to expansive area and between limited time. Therefore, the pesticide concentrations in aquatic system are apt to increased by runoff from paddy field.

In order to prevent beforehand the occurrence of dangerous damage by runoff of pesticides applied to paddy field, the behavior and fate by runoff of pesticides were investigated. With monitoring research on the present status of river water contamination by pesticides applied to paddy field, the factors concerning pesticide runoff to river water investigated, and the multi-regression equation was made to predict pesticide runoff. The outlines of this were as follows.

1. The necessary sample numbers for measurement of pesticides concentrations in river water were estimated. As for the sample numbers should be taken, molinate was 1 to 3, DEP applied by aeroplane was 9 to 27 (allowable error 25%, probability 95%). The sample numbers of pesticide use meaningly at all of basin was allow to less. But, many samples were necessary for the pesticides applied by aeroplane to the limited area.

2. The variations of flow water volumes and the pesticides concentrations in paddy field drainages in the rainy times were investigated. The basin area of the researched drainage was 260ha and the area of the paddy field was 25ha. The pesticide concentration applied to paddy field as granule decreased when water volume increased. However, when fast flashed it is observed the pesticide concentration increased between short times. After rain the pesticide concentration increased with decreasing of the flow water volume. The pesticide concentration applied by aeroplane not decreased rather than increased rapidly when water volume increased. The runoff amount of pesticides per unit time was influenced by the variation of flow water volume rather than the variation of pesticide concentration. When rainfall, in the case of if the pesticide concentrations and flow water volumes could not be measured, the increasing of pesticide runoff amounts could not caught, if the variation of flow water volumes could be understand, the corrected calculation was enabled.

3. The change of pesticide concentration for main river in Chiba prefecture researched in 1980, 1981 and 1984. The concentrations of the early stage applied herbicides were generally low. But, among of them, the detected concentrations of butachlor was high, and followed by dymron. In spite of a large amounts used, the detected concentration of CNP was low. Among the middle stage used herbicides, molinate, simetryn and thiobencarb were found at high concentration levels between long term. The concentration and frequency detected of herbicides used in upland field except paddy field, was low. The runoff percentages of herbicides used in paddy field were estimated based on the active ingredient amounts shipped forward to Chiba prefecture. A significant correlation was obtained between the runoff percentages and the water solubilities of herbicides. A high concentration of insecticides and fungicides were found more than 10 ppb in the case of aerial application. The insecticides concentratione in river water were decreased

relatively rapid after aerial application. But, those concentrations were persisted for long term when their application in rainy season. Fungicides tend to found for more long term and higher than insecticides. But, the EDDP concentration decreased rapidly. The pesticides in river water are not presumed to be influenced on human health.

4. The outflow of pesticides due to runoff or leaching by rainfall and irrigation water was investigated with lysimeters with Chiba muck paddy soil from an alluvial plain of the Tone River. Runoff or leaching of pesticides was closely related to the water solubility. For six years from 1983 to 1988, runoff and leaching of 21 pesticides were measured with lysimeters. The runoff percentages and the water solubility were significantly related statistically ( $r=0.872$ ,  $p<0.01$ ,  $n=18$ ). Maximum concentrations of pesticides in runoff and leaching water were closely correlated with the water solubility. Furthermore the runoff percentages of pesticides from lysimeters and those from actual paddy fields to river were also related significantly ( $r=0.870$ ,  $p<0.01$ ,  $n=8$ ). We have found that runoff percentages of pesticides from actual paddy fields are predictable.

5. For the purpose of runoff analysis of pesticide, the variations of 27 pesticides concentrations in surface water were investigated in the paddy fields and the model paddy fields. As the parameters related with runoff, the maximum concentrations of pesticides in surface paddy water, necessary times for decrease and the concentration days due to multiply the concentrations and research terms were summarized.

The maximum concentrations and concentration days corrected with the application amounts were closely related with the water solubilities. The mean values of each parameters divided based on the sizes of the research fields were estimated and compared mutually.

A significant difference in parameters recognized among the research fields. The correlation in the maximum concentrations the necessary times for decrease and concentration days were searched between each research fields. From the research results on the model paddy fields, the maximum concentrations and the concentration days were able to predict by the date from the spot of paddy fields.

6. In order to estimate the pesticide runoff amounts in the certain area on the spot, the Tank-Model was applied to estimate the flow water volumes of drainage by using the rainfall data. In 1989, the flow water volume of drainage in Misyuu area of Nagaratown measured 153 times, and the Tank-Model was made from rainfall volumes by SIMPLEX method (non-linear least squares method). A significant correlation obtained between the flow water volumes estimated by Tank-Model and that measured volumes ( $r=0.898$ ). The adaptation results of this Tank-Model to the other years was also good.

7. The runoff percentages of pesticides from the spot paddy fields to river were investigated, the parameters related with runoff searched and multi-regression equation were made for prediction of runoff. Runoff variations of pesticides concentrations in the drainage water in the spot paddy fields were investigated during five years. The runoff percentages of 25 pesticides were calculated with the estimated flow water volumes and results on the used amounts of pesticides by the farmers in these area. The runoff percentages of pesticides calculated were more higher than that on the general river, near that of the model paddy fields. A significant with 95 probability recognized between the runoff percentages of upland used pesticides and their water solubilities.

8. The parameters related with pesticide runoff from the spot paddy fields in the certain area were investigated, and the multi-regression equation was made for prediction of the runoff percentages. The runoff percentages of the aerial applied pesticides were increased by rain during 10 days before and 3 days after application. Rain is not clearly influenced on the runoff percentages of upland applied pesticides. Each parameters related with pesticides runoff in surface paddy water were investigated. On the aerial applied pesticides, the 95% decrease terms and the water solubilities were explained on the runoff percentages. The runoff percentages of aerial applied pesticides were lower than upland applied pesticides. The runoff percentages of pesticides of herbicides applied during before and after rice transplanting tend to lower than the middle stage applied herbicide and aerial applied pesticides.

The multi-regression equation containing the factors as previous mentioned was explained on the variation of runoff percentages of pesticides from the spot of paddy fields, and was able predict the runoff percentages from actual paddy fields.

The countermeasures for the present evaluation of pesticides runoff and environmental preservation proposed based on the above study results.