淀川本川の高頻度定時調査と出水時調査による農薬流出評価

海老瀬 潜 一* 川 村 裕 紀**

Evaluation of Runoff Pesticides by High-Frequency Observation and Flooding-Stage Observations in Yodo River

Senichi EBISE* and Hironori KAWAMURA**

* Faculty of Engineering, Setsunan University, 17-8 Ikeda-Nakamachi, Neyagawa, Osaka 672-8508, Japan

** Kyowa Co., 1-13-20 Minami-Senba, Tyuoh-ku, Osaka, 542-0081, Japan

Abstract

The runoff behavior characteristics of pesticides were analyzed every three days and five flooding-stage observations were carried out for five months at three traverse points in the Yodo River. The differences in pesticide concentration among the three traverse points were particularly seen during the flooding-stages. The total runoff loads of pesticides for about five months from late April to late September were larger according to both the regular and flooding-stage observations than according to only the regular observation. The total runoff loads of many pesticides in 2005, which was a dry year, were smaller than in 2004, which was a rainy year and 2001, which had a average amount of rain among the three regular observations. Most pesticide loads estimated using monthly and bimonthly observations in 2005 were smaller than those estimated using observations every three days during the observation period. Those estimated using semimonthly and monthly observations were 0.5- to 2.0-fold those estimated every three days. The change in the DI of a tap water quality standard was found to be less than 0.37 in 2005 according to the every-three-day-observation data and the five-flooding-stage-observation data.

Key words: pesticide, runoff characteristics, high frequency observation, flooding-stage observation, Yodo River

1. 緒 言

農薬流出は、ゴルフ場農薬の流出問題からは久しく、環境ホルモン問題が沈静化した今日では、水道水源となっている河川等での水道水質基準改正による総農薬方式の検出指標値 (DI 値) での検討が話題となっている程度である。しかし、河川での農薬流出は今も続いており、その環境リスク評価は、依然として重要な問題である。河川での農薬流出のほとんどは、面源負荷からの流出のため、その高精度での濃度の流出特性把握に基づいた環境リスク評価や流出負荷量算定には、高頻度の定時負荷量調査や降雨時流出負荷量調査が必要である¹⁻⁵⁾。

そこで、大規模流域の河川の、水道水源として極めて重要な淀川本川で、3日に1度の高頻度で横断分布に配慮した定時調査と5回の降雨による出水時 (増水時) 調査を併せて実施して、水田施用農薬の濃度と負荷量の流出特性を高い精度で明らかにし、定期調査頻度と流出負荷量の関係、DI 値による評価を行った。淀川本川は、桂川・宇治川・木津川の三川合流後の楠葉から柴島までわ

ずか25kmの流下区間に大阪市、大阪府、阪神水道企業団、京阪・阪神間諸都市の水道・工業用水道の取水が集中し、水道だけでおよそ1,100万人分の最大で約689万 $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ (約80 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) の取水水源となっている大規模流域河川である。

淀川での農薬の定期調査は、水道水源として各浄水場での原水水質試験と公共用水域の環境モニタリング調査のほかには、灌漑期間の淀川本川と木津川上流の福島らのほぼ毎週調査がある^{6,7)}。しかし、長期にわたって、広い流水幅の横断分布をカバーした調査や高頻度定時調査は、著者らの2001年の調査⁸⁾が初めてであった。その3年後の2004年と2005年に同様の3日に1度の定時調査と、2005年には5回の出水時調査も併せて実施し、2001年の調査結果との比較も含めて、水文量との関係から農薬流出特性を明らかにし、期間総流出負荷量の算定評価を行った。本論文では、定時・出水時調査を行った2005年の調査結果を主に、面源負荷としての農薬流出の濃度と負荷量の両面から検討を行った。

* 摂南大学工学部 〒672-8568 大阪府寝屋川市池田中町17-8
 ** キョーワ株式会社 〒542-0081 大阪市中央区南船場1-13-20

Fig. 1 Map of Sampling sites (Distance: km)

2. 調査概要

淀川本川の淀川新橋(Fig. 1: 河口から24.5km 上流, 三川合流の約14km 下流; 流水幅230m; 寝屋川市・高槻市・摂津市)の左岸側・中央・右岸側の横断方向3地点(3等分のそれぞれの中央)で、灌漑期間を中心とする約5ヶ月間に3日に1度定時(9:10~9:40(右岸側から中央そして左岸側へ))の定時調査と5回の出水時調査を併せて行った。3日に1度の調査頻度は、公共用水域の水質モニタリング頻度より1オーダー高く、兼業農家の土日曜日等休日農作業を考慮して調査曜日の順次入れ替わりにも配慮した。横断方向3地点での調査は、淀川本川の低水敷の流水幅が200~300mで、横断方向の流水混合が十分でないこと⁸⁾を考慮したものである。定時調査は2年間で、期間は2004年は5月6日から9月15日、2005年は4月21日~9月24日であった。なお、2001年にも淀川新橋横断方向3地点での3日に1度の同様の定時調査(5月10日~9月10日)を行っており⁸⁾、そのデータとの比較検討も併せて行う。

出水時調査は2005年のみで、1回目が5月6~9日(7回調査)、2回目が5月30日~6月5日(6回)、3回目は6月11~14日(12回)、4回目は6月29日~7月11日(19回)、5回目は9月3~18日(30回)であった。合計5回の出水時調査は、淀川本川の三大支川の桂・宇治・木津川の三川流域全てでまとまった降雨となった出水を全て捉えた結果となったが、三川の一部流域のみの豪雨は調査対象とはしなかった。なお、淀川の流量データ(枚方大橋地点(淀川新橋より3.6km 上流))は、国土交通省近畿整備局淀川河川事務所から提供を受けた⁹⁾。

また、2004、2005年とも淀川新橋の上流で流入する左岸側支川の穂谷川・天野川、右岸側支川の芥川での3日に1度定時の農薬負荷量調査と、毎月1度の淀川の三川合流前の桂・宇治・木津川から合流後の淀川本川で鳥飼大橋までの流下過程の縦断・横断方向13地点(Fig. 1)の農薬濃度変化調査を併せて実施し、農薬以外に一般水質の測定も併せて行っている。

採水は橋上よりロープ付きバケツで行い、褐色ガラスびんにて直近の大学研究室に持ち帰り、試水500mlをWhatman GF/Cガラス繊維ろ紙でろ過後、Bond Elut C18とアセトンで固相抽出し、窒素ガス吹きつけによる濃縮後、島津GC/MS 5050Aにより、以下の分析条件で定量分析を行った。定量限界以下の濃度は0としたが、その負荷量への影響は小さい。

カラム: RTX-5 MS, 内径0.53mm, 長さ30m, 膜厚0.25 μm

カラム温度: 60°C (2分)→20°C/分→290°C (0.75分)

注入口温度: 270°C, キャリアガス: He, 2 ml/分

分析対象農薬は、除草剤の Bensulfuron-methyl(定量限界10ng), Bifenox (10ng), Bromobutide (20ng), Butachlor (5 ng), Dimethametryn (5 ng), Dymron (20 ng), Esprocarb (5 ng), Mefenacet (10ng), Molinate (5 ng), Oxadiazon (50ng), Piperophos (10ng), Pretilachlor (20ng), Pyrazosulfuron-ethyl (20ng), Pyributicarb (5 ng), Simazine (5 ng), Simetryn (15 ng), Thiobencarb (5 ng), 殺虫剤の Diazinon (5 ng), Fenitrothion (10ng), Fenobucarb (30ng), Malathion (10ng), Pyridaphenthion (30ng), 殺菌剤の Fthalide (20 ng), Iprobenfos (10ng), Isoprothiolane (10ng), Pyroquilon (5 ng) の26種類である。

3. 定時調査による変化特性

3.1 濃度変化

2005年の3日に1度の左岸側・中央・右岸側の横断方向3地点での定時調査において、除草剤の中でも多くの頻度で検出され、高濃度ピークを呈した Bromobutide, Mefenacet, Simetryn の横断方向3地点の平均濃度変化を Fig. 2(a) に示す。前の2つが6月14日、琵琶湖流域での施用量の多い^{10~13)}後者が流出の遅れで6月23日を最大濃度ピークとする流出変化パターンであった。これらは、左右両岸部と中央とも全般的な増減はほぼ同じで、それらの濃度差は小さく、豊水年であった2001年の Mefenacet の例⁸⁾と比べて濃度は低かった。

Fig. 2(b) に示す Thiobencarb は、Esprocarb と同様に、1つの大きなピークの前後に小さな濃度ピークが合わさった流出変化パターンであった。Thiobencarb の最大濃度ピーク前後に濃度ピークとして別に分離できるほどのピークも存在するが、Esprocarb のそれは最大濃度ピークに包含されそうなすぐ両脇の小さなピークの位置にとどまった違いがあった。しかし、これら濃度ピークのうち、小さな濃度ピークは、後述の流出負荷量変化では流量の大きさの影響が大きく、負荷量ピークとしては埋没する場合も多い。Pretilachlor は早期除草剤で、最大濃度ピークは Dimethametryn より2週間以上、Thiobencarb より1ヶ月以上早く、その後小さめの多くのピークが断続的に現れた。これら除草剤の流出時期は、広大な流域内の4月末~6月末と幅の広い水稻移植期に伴う農薬施用期のブロード化に起因することが多い。

殺虫剤の Diazinon の濃度変化 (Fig. 2(c)) は、6月上旬より小さな濃度ピークから徐々に大きくなる濃度ピークが繰り返し出現して、8月上旬の最大濃度ピーク後も増減を繰り返し、9月上旬には検出されない濃度まで下がる。Fenitrothion は7月中旬の最大濃度ピークのほ

か、4月末から9月まで断続的に小さな濃度ピークが見られた。**Fig. 2(d)**の殺菌剤の Isoprothiolane は6月初めから微量で出現して8月上旬に最大濃度ピークとなり、Pyroquilon は6月中旬以降から比較的大きな濃度ピークを繰り返し、両者とも9月下旬の微量濃度まで減少して行った。とくに、Pyroquilon は広大な流域内での水稻移植期の違いに伴う施用期の違いから、左右両岸部の濃度ピーク時のズレや濃度レベルの差が目立った。これは、流水幅の広い淀川で、とくに横断方向に混合し難い出水時はむしろのこと、平水時でも、左右両岸部の水は簡単には混ざり難いことを示している⁸⁾。ただ、Diazinon 等の流出濃度の低い農薬では、横断方向の濃度差は目立たなかった。

広大な流域で広範囲で施用されている¹⁰⁾除草剤の Bromobutide と Simetryn、殺菌剤の Pyroquilon はこれらの農薬の流出率や残留性の高さ^{11~14)}とも関連して、長期間継続的に検出される流出特性を呈した。水稻の生育

Fig. 2 Changes in concentrations of pesticides and flow (a) Bromobutide, Simetryn and Mefenacet, (b) Thiobencarb, Dimethametryn and Pretilachlor, (c) Diazinon and Fenitrothion, (d) Pyroquilon and Isoprothiolane

環境条件にもよって施用量等が変わる Pyroquilon や Diazinon 等の殺菌剤・殺虫剤を除いて、農薬の大きな濃度ピークのは半分は、規模の大きな出水時であり、小さな濃度ピークのほとんどが小規模な増水時に生じており、同時に測定した栄養塩や有機物の流出パターン⁸⁾からも、農薬の面源負荷としての流出特性を示す結果となった。ちなみに、2005年(調査期間総降水量798mm, 平均流量 $157\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$)は、降水量が多かった2004年(同1482mm, $448\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$)や平年並みの2001年(同1,021mm, $295\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$)と比較する^{9,15)}と、かなりの増水年であって、農薬の濃度レベルや後述の流出負荷量がともに小さくなった。

3.2 流出負荷量変化

農薬の流出負荷量は、淀川新橋の横断方向3地点毎に測定した農薬濃度の平均値を淀川本川の農薬濃度とし、枚方大橋地点の淀川流量を用いて算出した。除草剤の Bromobutide と Simetryn の流出負荷量変化を **Fig. 3(a)** に、Esprocarb と Thiobencarb の例を **Fig. 3(b)** に流量変化とともに示す。Bromobutide と Simetryn の最初の負荷量ピークや、Esprocarb や Thiobencarb の大きな負荷量ピークの多くは、施用最盛期とその直後の小さな流量ピークによるもので、各地域の施用期に応じて大きな出水時と一致しない負荷量ピークの存在もあった。

殺虫剤 Diazinon と殺菌剤 Isoprothiolane の流出負荷量変化を併せて流量変化とともに **Fig. 3(c)** に示す。Diazinon は7月上旬の出水時のほか8月の降雨による増水時に3回の負荷量ピークを示し、9月の出水時には極く小さな負荷量ピークに終わった。Isoprothiolane は7月

Fig. 3 Changes in loadings of pesticides and flow (a) Bromobutide and Simetryn, (b) Esprocarb and Thiobencarb, (c) Diazinon and Isoprothiolane

と9月の両出水時の大きな負荷量ピークの間に2つの小規模増水時の負荷量ピークが見られた。Pyroquilonは7月の出水時の負荷量ピークが極めて高く、6月末と、8月中2回の小規模な増水時および9月の出水時の負荷量ピークは小さかった。したがって、農薬の施用最盛期と降雨の時期と規模の組み合わせに左右された負荷量ピークの出現となった。

4. 出水時調査による濃度・負荷量変化特性

5回の出水時調査は、1回目が5月6～9日（7回調査）、2回目が5月30日～6月5日（6回）、3回目は6月11～14日（12回）で、これらは主として除草剤の流出時期であった。4回目は（19回）で、除草剤・殺虫剤・殺菌剤のいずれの流出も見られた。5回目（30回）は、主に殺菌剤の流出が見られた。なお、調査間隔は最大流量ピークまでは狭い間隔で、その後徐々に間隔を広げて行った。

1回目の5月6～9日の出水時は、6日午前から7日午前の桂・宇治・木津川流域で39～66mm（京北（桂川上流）、大津（琵琶湖岸）、上野（木津川上流）、枚方（淀川本川左岸）：AMeDAS¹⁵地点）とまとまった規模の降雨があったが、5月7日に流下距離の短い京阪・京奈間の諸都市と京都市街地からの降雨直後の流出影響のみが顕著で、流量ピークは7日に増水が見られただけであった。上流域では水稻移植期と重なって灌漑用水の取水で渇水気味の上、ダムでの貯留もあり、出水の規模も小さく正味2日間の変化で終わった。Bromobutide等の除草剤の濃度と負荷量の小さなピークが7日から8日にかけて出現した。水稻移植後の初期除草剤の施用最盛期はこの1～2週間後のこともあって、濃度と負荷量とも定時調査での6月11日を最大ピークとする長期上昇への開始初期でもあった。

2回目の5月30日～6月5日の出水時は、6月2日の

午前から4日夜の間に10～15mm程度と小規模な降雨による出水であった。5月中・下旬はまとまった降雨がなく、淀川本川は灌漑期ながら大渇水状態で、28日からの天ヶ瀬ダム（宇治市上流側）の放流で流量がそれ以前のレベルをかなり上回る流量状態で推移しており、その影響に埋没しかねない小さな流量ピークが認められる程度で、6月2～3日だけの出水で終わった。そのため、Esprocarbだけでは濃度と負荷量に小さなピークが見られたが、他の除草剤のBromobutide、Thiobencarb、Mefenacetは、その後の6月中旬の施用最盛期による濃度と負荷量ピークの立ち上がりの位置を占めるにとどまった。

3回目の6月11～14日の出水時は、11日午前から夜にかけての9～16mmの小規模な降雨で、11～12日に小さな出水が見られた。上記4つの除草剤とも高濃度を呈し、Simetrynを除いた3つは負荷量の大きなピークの一部や鋭いピークを呈した。Fig. 4(a)にThiobencarbの濃度と負荷量変化を流量変化とともに示す。流量ピークが過ぎた減水段階で右岸側の濃度ピークが出現し、流量ピーク後に負荷量ピークが現れた。これは、三川上流域等では農薬の施用最盛期に当たっていて、上流域からの流出時間遅れの流達によるものと考えられる。また、殺虫剤のDiazinonやFenitrothionの小さな負荷量ピークも出現した。

4回目の6月29日～7月11日と5回目の9月3～18日の出水時は、前述3回の小規模出水とは異なり、瀬田洗堰（琵琶湖の瀬田川への流出端）と天ヶ瀬ダムの協調放流によって桁違いの出水規模になった。4回目は、6月28日夜から7月11日朝まで断続的に123～197mmの降雨があり、7月3日23時からの瀬田洗堰・天ヶ瀬ダムの放流により一旦流量ピークがあった後の減水過程からの大出水状況となった。Diazinonの濃度と負荷量および流量変化をFig. 4(b)に示す。初期流出で濃度ピークが出

Fig. 4 Changes in concentrations, loading and flow during flooding-stage
(a) Thiobencarb, (b) Diazinon, (c) Simetryn, (d) Isoprothiolane

現し、左右両岸部や中央での濃度レベルの違いや濃度ピークの出現時刻に違いが見られたほか、濃度変化では目立たなかった後半の流量ピーク時に2つ目の負荷量ピークが出現した。**Fig. 4(c)**に示すSimetrynの濃度と負荷量および流量変化では、濃度の大きな変化が見られなかったが、天ヶ瀬ダム等の放流による流量ピーク時に負荷量ピークが出現した。これは、琵琶湖・宇治川流域を経て流出する農薬の中でも、Simetrynは残留性が指摘されていて¹⁴⁾、その流出負荷量の大きさから下流側への影響が懸念される^{11~13)}。

5回目の9月3~18日の出水時は、9月4日午後から10日午後にかけて断続的に93~147mmの降雨があり、8月30日のまとまった降雨後の減水過程から増水に転じ、6日12時からの瀬田洗堰・天ヶ瀬ダムの放流で大規模な出水となった。**Fig. 4(d)**にIsoprothiolaneの濃度と負荷量および流量変化を示す。6日未明の流量の最初のピークと7日昼の最大ピークの2回に殺菌剤のPyroquilonとIsoprothiolaneの濃度・負荷量ピークが出現した。しかし、Pyroquilonは4回目の出水時の負荷量ピークが圧倒的に大きく、Isoprothiolaneは4回目と5回目の負荷量ピークがほぼ同じ大きさであった。ちなみに、4回目と5回目の最大流量はそれぞれ約 $1,230\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ と約 $1,223\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ で、2005年の流量変化では突出した出水規模となっており、2005年は渇水年で、他にこれらに近い規模の出水はなかった⁹⁾。

淀川本川の出水時には、降雨に対するそれぞれの流域内の土地利用による流出応答の時間遅れや、流下距離と流下時間の関係に応じた各地点の水位・流量変化⁹⁾から、ほぼ同じ時間帯にほぼ同様の降雨があれば、京阪間や京奈間の諸都市の支川とそれに続いて京都市街地からの支川の出水影響がまず左右両岸側に到達し、遅れて桂川上流域の影響が右岸側に、木津川の影響が左岸側に出現する。また、過去10年間の本川支川（天野川・穂谷川・船橋川・芥川）や本川の三川合流前からの流下過程調査結果⁹⁾からも支持される^{17,18)}。宇治川の大部分の影響は天ヶ瀬ダムの放流によって淀川本川中央に現れ、そして左右両岸側にもその影響を及ぼす。また、日吉ダム（桂川上流）と高山ダム（木津川上流）の存在も、淀川本川での流量変化にはかなりの影響を及ぼすが、それらの上流域の農地面積が比較的小さいので農薬流出への影響は大きくない⁷⁾と考えられる。なお、琵琶湖からの一定量の流出水は瀬田洗堰直上流部から関西電力発電所を経て天ヶ瀬ダム下流地点に常時放流されており、琵琶湖での滞留を経た農薬の一部は宇治川をショートカットして淀川本川の中央へ影響を与えていると考えられる。琵琶湖からの残りの流出や瀬田・宇治川へ流入する大戸川等の天ヶ瀬ダム上流域の流出はダムの放流の有無の影響を受けている。また、琵琶湖南湖西部からの疎水は京都市水道局の水道原水取水後、残余は鴨川を経て桂川に流出しているがその影響は小さいと考えられる。

5. 定期調査頻度による総流出負荷量への影響度

5.1 期間総流出負荷量

水道水源や水域生態系に対しての農薬は、濃度レベルの大きさとその継続時間がリスク評価では重要と考えられる。淀川本川は、河川長としては短い、淀川全流域

としての水質管理上で農薬流出は重要な問題であり、大阪湾への、あるいは、瀬戸内海への流入河川で最大流域規模であり、その下流の流出先の閉鎖性水域への流入負荷量として、農薬も関心事の1つである。したがって、3日に1度の定時調査および出水時調査で、ある調査から次の調査までそれぞれの農薬濃度および流量の大きさが直線的に変化するとして、その間に流出した負荷量と流量を推定し、出水期間や全調査期間全体について積算して、積算負荷量や期間総流出負荷量を算定した。

2005年4月21日から9月24日まで(156日間)の3日に1度の定時調査による期間総流出負荷量は、大きい順にPyroquilon (274kg), Bromobutide (261kg), Dymron (179kg), Simetryn (127kg), Isoprothiolane (124kg)の5つであった。これらの農薬は、広大な流域内の広範囲で施用され¹⁰⁾、流出率が高いこと¹⁾から予想通りの結果となったが、渇水年でもあり流出負荷量の大きさが全体的に例年より小さかった。次いで、Mefenacet, Fenitrothion, Iprobenfos, Thiobencarb, Prethilachlorは60kg未満で、他はさらに小さな値であった。

しかし、豊水年の2004年は、Prethilachlor (753kg), Pyroquilon (732kg), Bromobutide (618kg), Diazinon (570kg), Isoprothiolane (524kg)の5つの期間総流出負荷量が500kgを超え、Mefenacet (440kg), Simetryn (411kg)が続く、他は100kg未満であった。ちなみに、平水年に近い2001年は8月下旬から9月中旬の降雨の影響で施用最盛期の殺菌剤の流出が目立ち、Isoprothiolane (1,820kg)が突出して大きく、Iprobenfos (881kg), Pyroquilon (780kg)が700kgを超えた。除草剤ではMefenacet (579kg), Simetryn (509kg), Bensulfuron-methyl (459kg), Pyrazosulfuron-ethyl (414kg), Molinate (325kg)の順で300kgを超え、殺虫剤ではFenobucarb (144kg), 除草剤のBromobutide (138kg)とThiobencarb (116kg)が100kgを超え、他は100kg未満だった。

各農薬の施用量には経年的、かつ、地域的に変化が見られる¹⁰⁾ほか、近年の農薬施用量は漸減傾向に^{10,15)}にある。施用量が同じであれば、面源負荷である農薬の流出は、降水量や流量の水文量の影響が大きい。前述の3.1で述べた3年の降水量や流量の大きさの変化を詳しく見て

Fig. 5 Correlations of total runoff pesticide loads and flows for the observation periods among 2001, 2004 and 2005

みると、豊水年の2004年の期間総流出負荷量は、2001年の平水年や2005年の渇水年のそれらより全般に大きく、5～7月の降雨の規模と回数で除草剤 (Fig. 3(a), (b) の Bromobutide, Mefenacet, Thiobencab のように) の流出負荷量に大きく影響が現れ、7～9月の降雨の規模と回数が殺菌剤 (Fig. 3(d) の Isoprothiolane ように) の流出負荷量に影響を与えることが明らかになった。経年的に施用量の多い農薬について、淀川での3年の期間総流出流量と期間総流出負荷量の関係を両対数紙上に示したのが Fig. 5 である。各年の施用量に違いがあるものの、図中で経年的な変化を追うと、多くの農薬で流出負荷量が流量とともに大きくなる傾向が認められる。

5.2 定時調査と出水時調査の負荷量比較

5回の出水時調査期間の積算負荷量と、3日に1度の定時調査のみにより推定したその間の積算負荷量を比較した。1回目の出水時は農薬濃度レベルがまだ低く、かつ、渇水状況であったが、3つの農薬で定時調査の積算負荷量がわずかに上回ったものの、多くの農薬で出水時調査の方が大きくなった。しかし、その負荷量差は小さかった。2回目の出水時は、渇水状況での天ヶ瀬ダム放流下で出水の規模も小さくて、流量ピークさえ放流による増水に埋没した状況であったため、ほとんどの農薬で定時調査の積算負荷量が出水時調査のそれを上回ったが、両者の差はごくわずかであった。

3回目の出水時は、降雨の規模は小さかったが、除草剤の流出時期に当たり、期間総流出負荷量の10%前後の流出となった。ほとんどの農薬で出水時調査の積算負荷量が定時調査のそれを大きく上回る結果となった。ただ、検出頻度の少ない Dimethametryn と Butachlor でわずかに、Dymron で少し、定時調査の積算負荷量が出水時調査のそれを上回った。4回目の出水時は、除草剤・殺虫剤・殺菌剤とも高濃度の時期に当たり、出水規模も大きくその出水期間も長かったので、多くの農薬で出水時調査の積算負荷量が定時調査のそれを上回り、期間総流出負荷量の13～43%の流出となった。ただ、Esprocarb, Diazinon, Fenitrothion, Pyroquilon は、定時調査の負荷量の方が少し大きくなった。

5回目の出水時は、規模が大きく出水期間も長かったが、殺菌剤を除くと多くの農薬の流出はピークを過ぎており、最大流量や出水期間が似た4回目と比べて、多くの農薬の積算負荷量は少なかった。しかし、残留性の強い Bromobutide, Thiobencarb, Dymron, Mefenacet, Fenitrothion, Pyroquilon, Iprobenfos, Isoprothiolane がわずかの差で定時調査の積算負荷量が出水時調査のそれを上回った。

出水時調査5回分の合計負荷量を、総流出負荷量の大きかった6つの農薬について Table 1 に示した。ほとんどの農薬で、その間の定時調査のみによる合計負荷量を

上回る結果であったが、主に4月下旬～5月上旬に流出する Dymron と、6月下旬～9月中旬まで長期間かつ大量に流出する Pyroquilon は定時調査の方の合計負荷量が少し大きくなった。これらの2つの農薬での差は、8月16日～28日の期間に三川上流域で共通でなかった個々の豪雨による流出を含むその間の定時調査の積算負荷量と同程度であった。したがって、2005年は渇水年で、大きな降雨規模の流出が少なかったが、大規模流域河川の淀川でも、出水時の多くの農薬の合計流出負荷量はその間の3日に1度の定時調査の合計流出負荷量を上回ると推定できる。

5.3 定時調査頻度の期間総流出負荷量への影響

農薬は、作物の生育段階に合わせた施用が行われ、大きな一水系内では栽培期間に大きな幅があるが、小さな一流域程度になると栽培期間が集中することが多く、施用時期の一致による流出負荷量の大きさが目立つようになる¹⁻⁵⁾。したがって、公共用水域の水質モニタリングのように1ヶ月に1度のような粗い調査頻度では、農薬濃度や負荷量の評価には適当ではないと考えられる。河川流域の規模の大きさや形状によっても流量や水質の流出特性は違ってくるので、それに対応した調査頻度の確保が必要になる。

3日に1度の定時調査結果をもとに、6日に1度、9日に1度、15日に1度、30日に1度と、調査間隔を粗くしたときの期間総流出負荷量の大きさの相対的な比較を行った。除草剤、殺虫剤、殺菌剤にも配慮して、検出頻度が高く期間総流出負荷量の大きかった農薬について、渇水年だった2005年の例を Fig. 6(a1), (a2) に、豊水年の2004年の例を Fig. 6(b) に、平水年の2001年の例を Fig. 6(c) に示す。

2005年は、最初の調査日の設定と総調査回数（調査期間）の維持に配慮して、4月21日 (Fig. 6(a1)) と4月27日 (Fig. 6(a2)) を最初の調査日とした2つを示した。3日に1度が最も正確であるとすれば、淀川の場合6日に1度や9日に1度の定時調査でも、いずれの農薬も、期間総流出負荷量は少し過小評価になるが、かなりの精度で推定可能であることがわかる。2005年の場合は15日や30日の頻度ではおよそ3日のその0.5～2倍の違いに差が広がり、これらの頻度による推定の不正確さがわかる。例えば、15日や30日頻度の最初の調査日をどこに設定するかで、期間総流出負荷量の推定値は変わる。検出頻度は低いですが、短期的な高濃度ピークを呈した Dymron は、当該調査日の取り方で最大で約10倍の差になるケースもあった。6日や9日の頻度でも同様であるが、調査間隔が狭い方は、大規模流域河川ゆえ、総流出負荷量が大きく、検出頻度の高い農薬では大きな相違は見られなかった。ちなみに、Fig. 6の推定値は、調査頻度からの便宜上、調査開始日 (Fig. 6(a) は4月21日) から

Table 1 Comparison of total runoff loads of pesticides during five flooding periods between data using flooding-stages observations and every three days observation (flow: 10⁶m³, pesticide: kg)

	Flow	Bromobutide	Pyroquilon	Simetryn	Isoprothiolane	Mefenacet	Dymron
Flooding-stage Obs.	1158	109.2	101.2	75.1	48.4	27.9	20.1
Every three days Obs.	947	108.9	125.4	67.5	48.9	21.7	24.0

の15日間や30日間のそれぞれ9日目と15日目を選んでいる。

2005年は渇水年であり、降雨イベントの少なさや降雨規模の小さなイベントで、調査間隔が広がっても平水年の2001年と比べて、3日に1度の頻度に対して差が小さかった。また、併行して実施した穂谷川・天野川・芥川の小規模流域河川では、その差が大きくなり、頻度が粗くなると過小評価や過大評価の可能性が高くなった。

6. 総農薬方式 DI 値の変化

6.1 定期調査の DI 値変化

淀川本川は大阪府・大阪市、京阪間の諸都市、神戸市および阪神間の諸都市の水道水源である。農薬は水道水質基準の水質管理目標設定項目であり¹⁹⁾総農薬方式で評価される。著者らのこれまでの多くの中小規模流域河川

Fig. 6 Comparison of total runoff pesticide loads estimated using every three days, six days, nine days, semimonthly and monthly observations in (a1), (a2): 2005; (b): 2004 and (c): 2001

での調査経験から¹⁻⁵⁾, 水田が河川沿いに立地する農地河川では水稻移植時期とその1~2週間後の農薬施用時期の一致で、流出農薬の高濃度ピークが出現して、1つの農薬だけでも、あるいは、数種の農薬で一時的にはDI値が1を超えることは十分推測できる。

2001年, 2004年および2005年とも, 同じ試水量で, Bond Elut C18の固相抽出後, 島津のGC/MS 5050Aで定量分析を行って検出された26種の定量限界以上の農薬のみで, DI値の検討を行った。なお, 有機リン系監視項目のDiazinon, EPN, Fenitrothion, Isoxathionのオキシソ体は, 各回の分析時には測定しなかったが, 後で, それらの濃度ピーク時期の試水の測定チェックを行った。DiazinonやFenitrothionのオキシソ体の存在の可能性が考えられたが, 最大でもFenitrothionのオキシソ体が4 ng·l⁻¹以下の濃度と無視できるか, 検出されない濃度であり, そのオキシソ体を含めたDI値への寄与は極く小さい。

実際に, 2005年に併せて実施した3日に1度の淀川本川に直接流入する小規模流域河川の三支川の調査では, 渇水年ながら穂谷川と芥川では農薬のDI値(各農薬種の目標値は厚生省案)¹⁷⁾が合計6回殺虫剤と殺菌剤の1種で1を超えた。しかし, 大規模流域河川の淀川本川では, Fig. 7に2005年の3日に1度の定時調査の淀川新橋横断方向3地点のDI値の変化を示すが, いずれもDI値が1を超えることはなかった。また, 毎月1回の縦断方向13地点調査においても1を超えなかった。DI値は, 3日に1度の定時調査での最大値は8月上旬の右岸側での0.25であった。DI値のピークは, 定時調査では, 6月下

Fig. 7 Change in DI using every three days observation in (a) 2005, (b) 2004 and (c) 2001

Fig. 8 Change in DI using the 4th flooding-stage observation in 2005

旬から7月中旬にかけて左岸側で5回0.1を超えていたのが目立った程度であった。ちなみに、2005年は最大値では中央が最も低く0.17で、左岸側の最大値は0.21であった。

2004年は豊水年であり、灌漑期間に多くの出水もあり、2005年より全般にDI値は高く、その最大値は6月下旬の左岸側で0.49であった。次いで中央で0.46と高く、右岸側では0.26とかなり低い値となった。水道水質基準改正前の2001年の場合は、経年的には2004年や2005年より農薬施用量が多かったことが推定される¹⁰⁾ほか、灌漑期間にかなり大きな出水が数回見られたので、DI値は2005年よりも全体的に高く、最大値は中央で7月下旬に0.32、次いで左右両岸部で0.24であった。2001年(調査期間123日)、2004年(132日)は2005年(156日)と若干調査期間に違いがあるが、DI値の平均は横断方向3地点で2001年が0.049～0.064、2004年が0.079～0.103、2005年が0.042～0.051と、渇水年の2005年が最も小さかった。2005年は渇水年であり、大きな出水時が2回しかなかったこと、農薬の施用最盛期と降雨イベントの時期とその規模の影響から、前述の期間総流出負荷量だけでなく、DI値も低かったと考えられる。

6.2 洪水時調査のDI値変化

2005年に実施した5回の出水時調査のいずれにおいても、淀川新橋横断方向の3地点でDI値は1を超えることはなかった。5回の出水時調査のDI値の最大値は、Fig. 8に示す4回目の出水時調査の7月5日の左岸側で約0.16であり、特に高い値ではなかった。残りの出水時調査では3回目の6月12日に約0.14くらいが目立ったDI値ピークであった。他の3回は灌漑期の初めや終盤であったり、降雨規模があまり大きくなかったり、農薬施用最盛期と降雨イベントのタイミングのずれにより小さかったと考えられる。

大規模流域河川の淀川本川での出水時調査において、3日に1度の定時調査よりDI値が低かったのは、小規模流域河川の穂谷川・天野川・芥川の例とは異なり、流域の広さや奥行き長さの違いによる流出の時間遅れ効果による水質濃度の平滑化によることが考えられる。むしろ、農薬の施用最盛期に豪雨のような規模の大きい出水がなかったことも影響していると考えられるが、流域内での位置とそこからの流下時間の時間的ずれによる影響が大きいことの現れと考えられる。

7. 結論

多くの水道水源として大量取水される淀川本川で、流水幅の広さを考慮した横断方向3地点での3日に1度の高頻度定時調査を約5ヶ月間実施し、その間に上流三大支川(桂・宇治・木津川)流域で降雨のあった5回の出水時調査も併せて実施して、水田施用農薬の流出評価を行った。淀川のような大規模流域の河川では、小規模流域支川のような鋭い農薬の濃度ピークや短時間の変動はなく、農薬の濃度・負荷量ピークの幅は広がった。しかし、出水初期の左右両岸部では、上流側で流入する本川支川からの影響が推定される濃度ピークが出現した。淀川本川の大半の流域面積を占める瀬田川・宇治川の瀬田洗堰や天ヶ瀬ダムの同時放流が見られると、淀川本川での農薬の濃度・負荷量のピークはとくにブロード化し、長期間継続した。

5回の出水時調査は、三川共通での全てのまとまった降雨イベントを捉えていた。各回出水時の積算負荷量は、農薬施用期と降雨のタイミングおよび降雨の規模と天ヶ瀬ダムの放流の有無で大きな影響を受けた。2005年は渇水年であったが、ほとんどの農薬の5回の出水時調査の合計負荷量とその間の定時調査の積算負荷量を上回り、農薬の面源負荷としての流出特性を示した。

2004、2005年の調査結果に2001年の調査結果も加え、調査期間内の平均流量と総降水量の関係から検討すると、淀川でも、降水量と流量の少ない年の農薬の濃度レベルや期間総流出負荷量の小ささから、農薬の面源負荷としての流出特性が裏付けされ、農薬施用期と降雨イベントの規模や時間的一致度の影響の大きさが示唆された。また、3日に1度の調査頻度を、6日、9日、15日、30日の調査間隔での総流出負荷量で評価したところ、淀川本川は大きな流域規模ゆえ、3日に1度の調査頻度と比べて6日や9日に1度の頻度でも総流出負荷量をかなりの精度で推定できるが、過小評価する可能性があった。また、渇水年ほど調査頻度の影響は小さいが、調査頻度の粗さは期間総流出負荷量の推定精度に影響し、15日や30日の調査頻度では出水時の負荷量増大時に調査日が当たるかどうかの影響が大きく、農薬によって0.5～2倍とかなりの違いが見られた。

水道水質基準の水質管理目標設定項目での、総農薬方式の検出指標値(DI値)の評価を行った。農薬濃度レベルが比較的低かった渇水年の2005年は豊水年の2004年や2001年よりDI値が低く、出水時調査のDI値も高頻度定時調査の大きさに大きな違いは見られなかった。DI値は豊水年の方が大きい、面源負荷の流出特性から施用時期とその直後の降雨の間隔と大きさに左右されることが推測された。

(原稿受付 2006年5月30日)

(原稿受理 2006年9月28日)

参考文献

- 1) 沼辺明博, 井上隆信, 海老瀬潜一(1992) 田園地河川における水稲移植後の農薬流出量の評価, 水環境学会誌, 15, 662-671.
- 2) 海老瀬潜一, 井上隆信(1994) 水環境中の農薬流出量評価のための調査研究, 資源環境対策, 30, 859-867.
- 3) Ebise, S., T. Inoue and A. Numabe (1993) Runoff characteristics and observation methods of pesticides and nutrients in

- rural rivers, *Water Science & Technology*, **28**, 589-593.
- 4) Ebise, S., T. Inoue and A. Numabe (2002) Runoff characteristics of pesticides from paddy fields and reduction of risk to the aquatic environment, *Water Science & Technology*, **45**, 127-131.
 - 5) T. Inoue, Ebise, S. and A. Numabe (2002) Runoff characteristics and particulate pesticides in a river from paddy fields, *Water Science & Technology*, **45**, 121-126.
 - 6) Yamaguchi, Y., M. Fukushima, T. Fujita, T. Yamamoto and A. Yamada (1991) Distribution and seasonal variation of pesticide residues in Yodo River basin, *Proc. of 1st IA WPRC Intern. Sympo. on Hazard Assessment and Control of Environment Contaminations in Water*, 74-81.
 - 7) 福島実, 奥村為男 (2000) 農薬汚染 (淀川水系), 日本の水環境 5 近畿編 (p.267, 技報堂), 145-148.
 - 8) 海老瀬潜一, 福島勝英, 尾池宣佳 (2003) 淀川本支川の農薬の流出特性と流出リスク評価, 水環境学会誌, **26**, 699-706.
 - 9) 国土交通省淀川河川事務所 (2001, 2004, 2005) 淀川流量観測値.
 - 10) 農林水産省農産園芸局植物防疫課監修 (2004) 農薬要覧—2004—, 植物防疫協会.
 - 11) M. Sudo, T. Kunimatsu and T. Okubo (2002) Concentration and loading of pesticide residues in Lake Biwa basin, *Water Research*, **36**, 315-320.
 - 12) Sudo M., T. Okubo, T. Kunimatsu, S. Ebise, M. Nakamura and R. Kaneki (2002) Inflow and outflow of agricultural chemicals in Lake Biwa, *Lakes Resev. Res. Management*, **7**, 301-307.
 - 13) Sudo M., T. Kawachi, Y. Hida and T. Kunimatsu (2004) Spacial distribution and seasonal changes of pesticides in Lake Biwa, Japan, *Limnology*, **5**, 77-86.
 - 14) 気象庁 HP (2005) AMeDAS の降水量観測値.
 - 15) 植村振作, 河村宏, 辻万千子, 富田重行, 前田静夫 (2002) 農薬毒性の事典 (改訂版), p.612, 三省堂.
 - 16) 園田正則 (2004) 農薬の施用技術と環境負荷, 280-284, 農薬の環境科学最前線 (日本農薬学会編, ソフトサイエンス社, p.349).
 - 17) 海老瀬潜一, 三木一克 (2001) 高頻度調査による淀川本支川の重金属の流出特性, 水環境学会誌, **24**, 715-723.
 - 18) 海老瀬潜一, 尾池宣佳, 福島勝英 (2004) 高頻度調査による淀川本川の溶存態重金属流出特性の統計解析, 環境科学会誌, **17**, 49-59.
 - 19) 筒井誠二 (2003) 水道水質基準見直しと改正水質基準, 資源環境対策, **39**(1), 50-57.