琵琶湖集水域水田群における除草剤の流出と流出率予測簡易モデルの開発

川 寄 悦 子* 大久保 卓 也** 須 戸 幹***

Herbicide Discharge from Paddy Fields Located Around Lake Biwa Basin and Development of Simple Model for Estimation of Herbicide Loss

Etsuko KAWASAKI*, Takuya OKUBO** and Miki SUDO***

* Environmental Science Graduate School, The University of Shiga Prefecture, 2500 Hassaka, Hikone, 522-8533, Japan

** Lake Biwa Environmental Research Institute, 5-34 Yanagasaki, Otsu, Shiga 520-0022, Japan

*** School of Environmental Science, The University of Shiga Prefecture, 2500 Hassaka, Hikone, 522-8533, Japan

Abstract

The concentrations and loadings of herbicides were investigated in paddy fields (40.5ha) located around Lake Biwa from May to October in 2005 and 2006. The herbicide losses from the basin determined from the cumulative load from May to July and the application amount determined by the questionnaire method by Japan Agricultural Cooperatives (JA) were estimated in 2005 and 2006, respectively, to be 26.3% and 36.5% for Daimuron, 24.5% and 30.8% for Bomobutide, 21.5% and 18.6% for Simetryn, 15.7% and 9.30% for Benfresate, 9.14% and 11.3% for Pretilachlor, 5.49% and 5.33% for Mefenacet, and 0.32% and 0.84% for Esprocarb, and in 2005 to be 5.52% for Thenylchlor and 4.74% for Cafenstrol. A simple model was developed to estimate herbicide losses by multiple regression analysis. The specific loss, which is calculated from the total loss and the average discharge on nonrainy days, was used as the criterion variable. The water solubility, Henry's law constant and soil adsorption constant were used as explanatory variables. The most important contributor to herbicide losses is the adsorption constant of soil. The specific losses calculated from the result of multiple regression analysis were consistent with the observed values. The errors between the observed and calculated values were within $\pm 0.5\%$ for four herbicides and almost $\pm 1.0\%$ for five herbicides.

Key words: herbicide, water contamination, paddy fields, specific loss, simple model

1. はじめに

農薬は病害虫や雑草対策として使用されることにより、安定した収量の確保や省力化に一定の効果をもたらしている。その一方で、過去には農地に散布された農薬が水環境中へ流出、残留することにより、PCPによるシジミの大量斃死¹⁾やCNPによるオイカワ、アユの汚染²⁾など貝類や魚類に影響を及ぼす事例が報告された。近年、毒性が低く残留性の少ない農薬が開発されているが、それでもなお淀川^{3, 4)}、信濃川⁵⁾、石狩川⁶⁾など全国各地の主要河川⁷⁾や琵琶湖⁸⁾などの湖沼の各水質、さらに湖沼底質⁹⁾などにおいて、農薬成分の残留が報告されている。また農薬は面的な広がりをもつ農地に広範囲に散布されることから、その流出負荷は面源負荷あるいは非特定汚染源負荷として、大きな関心がもたれている。

琵琶湖は日本最大の湖であり、近畿地方に住む1400万人の貴重な水資源であることから、その水質保全は重要な課題である。現在、琵琶湖への汚濁負荷源として問題とされているのが琵琶湖集水域の約17%を占める農地、中でも農地の95%以上を占める水田からの面源負荷である。これま

で琵琶湖流域では、流域水田群、流入小河川、代表的な流入河川、琵琶湖から流出する唯一の自然河川である瀬田川などで、農薬濃度^{10, 11)}、流出負荷量^{12, 13)}、流出率¹⁴⁾などが報告されている。

農薬は、いったん散布されると環境中に流出し、農水産物や飲料水、空気などを汚染することにより人間の健康にリスクを与え、生態系へも影響を及ぼす可能性がある。そのため、ポジティブリスト制度の導入や水道水質基準、水質汚濁および水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準などの見直しが相次いでいる。また生産現場については、国は2007年、「農地・水・環境保全向上対策」事業を開始し、県レベルでも滋賀県が2003年、「環境こだわり農業推進条例」を制定するなど、環境負荷および農作物への残留の低減を目的とした減農薬栽培や有機無農薬栽培が注目されている。減農薬栽培では、散布農薬の原体数を実施基準とする場合が多いため、少ない原体数でより高い効果を追求することになる。例えば水稻除草体系において初期剤 - 中期剤の2回散布・合計6原体が、初中期剤の1回散布・3原体へと変更される。その結果、散布農薬が特定の原体に集中する事態が予想され、仮にその原体の水環境

* 滋賀県立大学大学院環境科学研究科 〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町2500

** 滋賀県琵琶湖環境科学研究センター 〒520-0022 滋賀県大津市柳が崎5-34

*** 滋賀県立大学環境科学部生物資源管理学科 〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町2500

への流出特性が大きいと、結果として環境負荷の増大を招くことになる。

そこで求められるのが農薬の水系への流出を予測するモデルの開発である。農薬の流出濃度や流出率を推定できれば、環境負荷の少ない農薬をあらかじめ選択して散布することができる。農薬流出予測モデルには、主として日単位で濃度を予測する短期（経時）予測型モデルと、シーズンを通した農薬流出率を予測する長期予測型モデルの2通りがある。短期モデルは短期間の暴露による影響を把握するため環境中の最高検出濃度を予測することを目的としていることが多い。一方、長期モデルは農薬が散布されてから検出されなくなるまでの全期間の流出率を予測することにより、長期的な影響を把握しようとするものである。水田からの農薬流出モデルは、これまでいくつか提案^{15~19)}されているが、そのほとんどが短期モデルであり、予測精度を高めるために環境中の農薬の動態を詳細な現象に区分し、個々のパラメータを用いて複雑な計算を行う。しかしこれらを長期型モデルに適用しようとすると、パラメータが多いことや検証となる実態調査の精密さに問題があるなど、必ずしも実用性を満足するものではなかった。実際の農業現場において除草剤を選択する際には、概算ではあるがパラメータが少なく簡易な計算で得られる予測モデルの必要性も大きいと考えられる。

本研究は、琵琶湖集水域にある水田群において2年間、除草剤の散布量、流出濃度、流出量を精度高く調査した実測データと、農薬の流出率に影響を及ぼすと考えられる土壌吸着定数を室内実験で求めた。これらと他の物性値を重回帰分析に適用することで、シーズンを通した長期的な流出率を簡易に予測できるモデルを開発することを目的とした。

Fig. 1 Layout of sampling area

2. 調査方法

2.1 調査地点の概要

滋賀県中部に位置し、琵琶湖へ東岸より流入する白鳥川流域のA地区を調査地点とした（Fig.1）。白鳥川は琵琶湖に流入する代表的な河川のひとつで、特に農地からの汚濁負荷量の多い河川として知られている²⁰⁾。

A地区は北東および南東側を山地、南西側を一級河川の堤防で囲まれており、40.5haの水田と38.0haの山林および住宅地からなる。土壌はグライ土壌（全炭素含量1.24%, pH(H₂O) 5.8）で、圃場整備はすでに完了しており、用排水系統は分離している。水田群からの排水は、最終的に全て北西側の排水路末端一箇所に集まっており、ここで採水を行なった。排水路はコンクリートの三面張りであった。

2.2 試料の採取と水文調査

採水は2005年と2006年の4月末から10月末まで行なった。いずれの年もA地区の排水路の流域末端における表層水を、原則として5月1日から6月20日、7月21日から8月20日までの期間は毎日、9月以降は週1回、それ以外は週2回の頻度で採水した。採水は排水路末端に設置した自動採水機（ISCO社製Water Sampler Model 6100）により、毎回定時（原則12:00）に、ガラス容器に約1,000mL採取した。

5月以降の採水時に流量測定または水位の目視調査を行なった。採水地点には自記式水位計（Sensor Technik SirmachAG社製 MC-1100W）を設置し、調査期間中10分間隔で水位を記録した。流量は、予め作成した水位—流量曲線（HQ式）より算定した。降水量は、調査地から約6kmの距離にある最も近接した気象庁地域気象観測システム（AMeDAS）のデータを用いた。

2.3 農薬使用実態調査

調査地区における散布農薬の種類、散布日、散布量はJ Aトレサビリティシステムの栽培管理日誌を集計した。農薬の使用実態が把握できた水田面積は、作付け面積に対して2005年は89%、2006年は95%であった。

2.4 農薬の同定と定量

採取した検水中の農薬は既報²¹⁾に従って抽出と定量を行なった。分析対象農薬は除草剤、殺虫剤、殺菌剤合わせて46種類であったが、このうち検出割合や濃度が高かった除草剤9種類、Daimuron(Dai)、Bromobutide(Bro)、Simetryn(Sim)、Benfresate(Ben)、Pretilachlor(Pre)、Mefenacet(Mef)、Thenylchlor(The)、Cafenstrol(Caf)、Esprocarb(Esp)を解析対象とした。定量限界値はDaimuronとCafenstrolが $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、その他は $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ であった。

2.5 農薬の水田土壌への吸着特性

農薬の土壌への吸着試験は、OECDガイドライン106²²⁾に準じた。実験は、流域内の全筆のうち約半数の水田から一筆ごとに5地点で採取した後、それらを混合したコンポジットサンプルを試料として行なった。

予備実験として、既知濃度($1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)の農薬を含むCaCl₂溶液を風乾土壌4gに加えて振とうし、1~24時間後の上澄み液中の農薬濃度の変動を求め、その結果から土壌吸着平衡到達時間を3時間とした。本実験では、4種類の濃度（0.1, 0.2, 0.5, 1.0 または 1, 2, 5, 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）に調整した農薬のCaCl₂溶液を風乾土壌と共に3時間振とうし、各上澄み液中の農薬濃度を測定した。上澄み中の濃度と土壌吸着量より、各濃度段階における土壌吸着分配係数(平衡

Table 1 Monthly precipitation and height of daily water discharge

Month	2005			2006		
	precipitation	total	dryweather flow	precipitation	total	dryweather flow
	mm·mon ⁻¹	mm·day ⁻¹		mm·mon ⁻¹	mm·day ⁻¹	
May	102	12.5	10.6	126	12.6	9.4
June	51	8.4	8.0	141	11.3	10.3
July	194	5.0	3.7	437	49.3	11.7
Aug.	159	6.0	4.9	25	12.9	11.9
Sep.	102	7.1	6.0	143	23.3	7.0
Oct.	120	4.4	3.6	108	4.7	4.2
Total	May—Oct	728	—	980	—	—
Average	May—Oct	—	8.1	—	19.5	10.3
	May—July	—	9.5	—	22.2	10.2

Table 2 Application amount, detection frequencies and maximum concentrations of observed herbicides

Common name	Chemical name	Application*		Frequency		Maximum Concentration		Standards**
		2005	2006	2005	2006	2005	2006	
		kg	kg	% (n=111)	% (n=119)	μg·ℓ ⁻¹	μg·ℓ ⁻¹	μg·ℓ ⁻¹
Daimuron	1-(α,α-dimethylbenzyl)-3-(p-tolyl)urea	2.11	1.55	53	46	38.0	13.5	8000
Bromobutide	2-bromo-3,3-dimethyl-N-(1-methyl-1-phenylethyl) butyramide	10.8	4.31	94	97	78.5	49.4	400
Simetryn	2,4-bis(ethylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazine	6.11	3.30	100	96	49.8	12.7	300
Benfresate	2,3-dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuranyl ethanesulfonate	3.56	3.05	87	98	27.3	12.4	700
Pretilachlor	2-chloro-2',6'-diethyl-N-(2-propoxy-ethyl)acetanilide	3.21	3.02	78	60	15.6	13.6	400
Mefenacet	2-(1,3-benzothiazol-2-yl)oxy-N-methylacetanilide	9.53	3.30	96	90	22.6	3.89	90
Thenylchlor	2-chloro-N-(3-methoxy-2-thenyl)-2',6'-dimethylacetanilide	0.23	0	50	0	0.88	<0.01	2000
Cafenstrol	1-(diethylcarbamoyl)-3-(2,4,6-trimethylphenylsulfonyl)-1,2,4-triazole	0.75	0	15	0	4.02	<0.05	80
Esprocarb	S-benzyl-N-(1,2-dimethylpropyl)-N-ethylthiocarbamate	2.66	3.32	14	35	0.68	2.38	100

* Total amount of active ingredient

**Standards to withhold registration of pesticide concerning water pollution

時の溶液中濃度に対する土壤中濃度の比, K_d)を求めた。

3. 結果

3.1 降水量と流出高

調査期間中(5月～10月)の降水量と採水時の日平均流出高, および降雨の影響を除外するため日降雨量が1mm以上の日を除いた晴天時流出高の月ごとの平均値をTable1に示した。なお採水地点では土砂の堆積により断面が変動したので, 状況に応じてHQ式を使い分けた。また目視の範囲では, 調査地域の水田においてかけ流し灌漑は行なわれていなかった。

降水量は, 2005年の728mmに対して2006年が980mmで, 約1.3倍多かった。月別の日平均流出高をみると, 台風の影響で降水量の多かった2006年7月は49.3mmとなり, 2005年および2006年の他の月と比較すると2～10倍多かった。晴天時流出高の5～10月の平均値は, 2005年が7.2mm·d⁻¹,

2006年が10.3mm·d⁻¹, 5～7月は2005年が8.4mm·d⁻¹, 2006年が10.2mm·d⁻¹でいずれも2006年がやや多かった。これは前年度の水田の状況(特に転作田の場合)や代掻き作業による止水の程度によって, 同じ水田でも年度が異なると減水深が異なることや, 大きな降雨が直後の晴天時流出高に与える影響が年度によって異なっていたことが原因であると考えられる。

3.2 散布除草剤

J A トレーサビリティシステムの栽培管理日誌を用いた農薬使用実態調査の結果, A地区に除草剤として散布された農薬の製剤数および含有される原体数は, それぞれ2005年が14製剤・22種類, 2006年が14製剤・20種類であった。製剤の種類は2005年, 2006年とも大部分が粒剤またはジャンボ剤で, 一部がフロアブル剤または乳剤であった。

水田施用除草剤は, 移植日を基準にして移植数日後に散布する初期剤, 1～2週間後に散布する初中期剤, 2～

Fig.2 Seasonal changes in herbicide concentration

3週間後に散布する中期剤に大別される。調査の結果、2005年、2006年ともに初期剤と中期剤の2回散布、または初中期剤の単独散布が多かった。また移植前の散布はいずれの除草剤でも行なわれなかった。移植は大部分の水田で4月下旬から5月中旬にかけて行われたので、同じ除草剤でも散布時期に1～2週間前後の幅が生じた。

3.3 解析対象除草剤の検出率と最高検出濃度

解析対象農薬の散布量と検出頻度、最高検出濃度をTable2に示した。2005年と比べて2006年は、Esprocarbを除くほぼ全てが、散布量、最高検出濃度ともに減少した。なおThenylchlorとCafenstrolは2006年に散布実績がなかった。最高検出濃度を、農薬の環境影響指標のひとつである水質汚濁に係る農薬登録保留基準値と比較すると、2005年のMefenacetが基準値の4分の1となった他は、Bromobutide, Simetryn, Benfresate, Pretilachlor, Cafenstrolが1オーダー、それ以外の除草剤が2～3オーダー低い値であった。

3.4 除草剤の濃度変動

Fig.2に除草剤の濃度変動と散布量を示した。濃度の経時変動は散布時期により3種類に分類できた。

Pretilachlorは5月初めから6月初めまで散布され、これに対応する濃度ピークが5月半ば前後にみられた。その後徐々に減少し6月半ば以降は明瞭なピークはみられなかった。

Bromobutide, Esprocarb, Daimuron, Mefenacet, Thenylchlor, Cafenstrolは5月中旬から下旬にかけて散布され、濃度ピークは同じく5月中旬から下旬にかけてみられた。その後急速に減少し、6月中旬以降はほとんど検出されなかった。

SimetrynとBenfresateは5月中、下旬から6月半ばにかけて散布された。濃度ピークは6月初めに見られ、その後7月初めにかけて徐々に減少し、それ以降は検出されなかった。

3.5 土壌吸着特性実験

各農薬の土壌吸着等温線をFig.3に示した。いずれも土壌

Fig.3 Adsorption isotherm of herbicides

吸着量と吸着平衡溶液濃度は直線関係にありFreundlich式に従った。

添加した農薬濃度の実測値と土壌吸着分配係数の関係をFig.4に、各農薬の土壌吸着等温線の非線形度(1/n)、Freundlich吸着係数(K_F^{ads})をTable3に示した。農薬の土壌への吸着分配係数は、 $1/n \approx 1$ の場合は濃度によらずほぼ一定となるため、各添加濃度における分配係数の平均値によって表すことができる。しかし1/nが1より大きく外れる場合は、濃度によって変動するため、平均値では表すことはできない。

本研究では、SimetrynとBenfresate以外の除草剤は、 $0.8 < 1/n < 1.2$ であったため(Table3)、各添加濃度における土壌分配係数の平均値を土壌吸着分配係数(K_d)とした。SimetrynとBenfresateについては、水深5cmの田面水に標準施用量が全量溶解した場合の濃度(理論最高濃度)における土壌分配係数を、Fig.4より一次補間法を用いて求めて K_d とした。得られた K_d を他の農薬の物性値と共にTable3に示

Fig.4 Relationship of Initial concentration and Soil-water partition coefficient

Table 3 Physical properties of observed herbicides

Common name	Water solubility mg·l ⁻¹ (°C)	logK _{ow} *	K _d **	Adsorption isotherm		
				Freundlich constant logK _s ^{ads}	1/n	Coefficient
Daimuron	0.79 (20)	-7.21	3.64	0.50	0.98	0.94
Bromobutide	3.54 (25)	-5.68	1.42	-0.03	0.81	0.95
Simetryn	428 (20)	-8.00	47.4	1.22	0.68	0.99
Benfresate	261 (25)	-5.97	6.59	0.65	0.63	1.00
Pretilachlor	74 (25)	-5.96	14.9	1.27	1.12	0.99
Mefenacet	5.0 (25)	-7.96	19.1	0.97	0.81	0.99
Thenylchlor	14 (25)	-6.58	8.19	0.90	0.99	0.99
Cafenstrol	2.5 (20)	-5.51	17.5	1.26	1.00	0.99
Esprocarb	4.92 (20)	-3.66	19.3	1.62	1.21	0.99

*Partition coefficient of Henry's law constant (Pa·m³·mol⁻¹) (obtained from ref. 23).

**Measured value.

した。K_dが最も大きかったのはSimetrynで47、最小だったのはBromobutideの1.4で、約40倍の差があった。

4. 考 察

2005, 2006年のA地区における除草剤の採水時(t_i)の濃度(C_i)と流出水量(Q_i)から(1)式で求めた総流出負荷量(L)と、Lと散布量(A)から(2)式で求めた流出率(R)をTable 4に示した。なお、Lは除草剤の主な流出期間である5～7月で計算した。

$$L = \sum C_i \cdot Q_i (t_{i+1} - t_{i-1}) / 2 \quad (1)$$

$$R = L / A \cdot 100 \quad (2)$$

これまで排水路や河川中における除草剤の流出率はDaimuron²⁴⁾が27.6～38.6%, Bromobutide^{14,21)}が1.6～25.5%, Mefenacet^{21,24～29)}が1.1～14.5%, Esprocarb^{24～26)}が1.2～14.4%, Thenylchlor^{21,24)}が0.9～20.6%, Pretilachlor^{24～26)}が2.7～25.2%, Benfresate²⁴⁾が10.7～41.9%, Simetryn^{21,24,28,29)}

Fig.5 Relationship between herbicide specific loss and water solubility

が6.6～44.1%, と報告されている。本研究で得られた流出率は既報とほぼ同程度であった。

次に除草剤の流出率を推定するためのパラメーターの検討を行なった。

湛水状態の水田では浸透流出水量の変動は小さく、晴天時の排水路流量は浸透流出水が大部分を占める。一方、降雨時の排水路流量は住宅や山地からの影響を受けるが、水田では規模の大きな降雨で田面水が止水板を越流する場合を除いて、その影響は小さい。調査地区内の本流域ではかけ流しが行なわれなかったことから、水田に散布された除草剤が排水路へ流出する主な経路は、畦畔からの浸透によると考えられる。そこで、水田から排水路へ流出する水量が除草剤の流出率(R)に及ぼす影響を標準化するため、除草剤の流出率(R)と流出率を計算した期間の日平均晴天時流出高($\bar{Q}_d$)より、(3)式で比流出率(R_s)の計算を行った(Table 4)。なお、晴天時における山地および住宅から排水路への総流入水量は流域末端流量の2.5%以下(2回測定)であったため、 $\bar{Q}_d$ に対する山地と住宅地からの流入水量は補正しなかった。これ以降の解析では、目的変数に比流出率(R_s)を用いた。

$$R_s = R / \bar{Q}_d \quad (3)$$

2005年と2006年に測定した7種類のうち、Rの差が5%以上のものが3種類あったが、標準化により多くの除草剤で年度間の差は小さくなった。一方、SimetrynとBenfresateはR_sに1%近くの差があった。これは後述するように、土壌吸着性の非線形度が大きかったことや、中干し後の気象条件の違いなどによると考えられた。

農薬の物性値と流出率の関係については、これまで水溶解度の高い農薬は流出率が大きい傾向にあることが指摘されている^{12,30)}。本研究においても、水溶解度(対数値)と2005, 2006年の2年間の比流出率(R_s)の間の相関を求めたところ(Fig. 5)、水溶解度が10mg·l⁻¹以上の農薬については水溶解度と流出率の間にある程度の相関がみられたが、水溶解度が10mg·l⁻¹未満の農薬のうち、2農薬(DaimuronとBromobutide)は、この相関関係から大きく乖離した。この原因のひとつとして、この2農薬は水溶解度は小さいものの、K_d値が他の農薬に比較して小さいことが考えられる(Table 3)。

Table 4 Herbicide loads, losses and specific losses

	Load (L)		Herbicide loss (R)		Specific loss (R _s)	
	kg		%		%(mm·d ⁻¹) ⁻¹	
	2005	2006	2005	2006	2005	2006
Daimuron	0.55	0.56	26.3	36.5	3.13	3.58
Bromobutide	2.65	1.33	24.5	30.8	2.92	3.02
Simetryn	1.32	0.61	21.5	18.6	2.57	1.82
Benfresate	0.56	0.28	15.7	9.30	1.86	0.91
Pretilachlor	0.29	0.34	9.14	11.3	1.09	1.10
Mefenacet	0.52	0.18	5.49	5.33	0.65	0.52
Thenylchlor	0.013	—	5.52	—	0.66	—
Cafenstroile	0.036	—	4.74	—	0.56	—
Esprocarb	0.009	0.028	0.32	0.84	0.04	0.08

—: not calculated.

R and R_s: calculated from L/A and R/Q_d, respectively.

L: Total load.

A: Total amount of active ingredient applied in the basin.

Q_d: Arithmetic mean of dryweather flow during the calculation period, shown in Table 1.

そこで、水溶解度にその他の物性値を加えて重回帰分析を行うためのパラメータを検討した。説明変数には、既存の文献値や室内実験などで簡易に入手できるものを選定することにした。すなわち水相への移行のしやすさの指標となる水溶解度 (W_s)、土壌との相互作用の指標となる有機炭素含量で補正した土壌吸着定数 (K_{oc})、気相と水相の相互作用を示すヘンリー則定数 (K_{aw}) を用いた。なお、本モデルで用いた除草剤は、いずれも散布原体がある程度の期間土壌中に残留し、有効成分として作用する物質であったため、田面水中や土壌中での分解性の指標となるパラメータは採用しなかった。また K_{oc} は K_d と A 地区の土壌の有機炭素含量 (OC, %) で (4) 式より求めた。各農薬の変数を Table 3 に示す。

$$K_{oc} = K_d / OC \cdot 100 \quad (4)$$

説明変数のパラメータは全て対数値に変換し、2005年、2006年の全データを用いて重回帰式を求めた。その結果、重相関係数は $R=0.77$ 、自由度修正済み決定係数は 0.49 で、1% の危険率で有意であった。なお統計解析ソフトである SPSS を用いて解析したところ、重相関係数は $R=0.77$ であった。Table 5 に、これら 3 変数による重回帰分析の結果を示す。標準回帰係数より、除草剤の流出率に最も大きい寄与を示したのは K_{oc} 、続いて K_{aw} 、 W_s の順であった。

次に回帰係数からモデル式 (5) 式を作成した。

水田除草剤の比流出率 [R_s]

$$= 4.07 - 1.84[\log K_{oc}] - 0.418[\log K_{aw}] + 0.141[\log W_s] \quad (5)$$

(5) 式において、 $[\log W_s]$ の係数が正であることから水溶解度の大きい農薬は流出率が大きくなる。一方 $[\log K_{oc}]$ と $[\log K_{aw}]$ の係数が負となったことから、 K_{oc} と K_{aw} の大きい農薬は流出率が小さくなる。すなわち土壌に吸着されやすい、または大気中へ揮散しやすい農薬は水田から水系への流出が少なくなることが示された。

(5) 式で計算した実測値と予測値の関係を Fig. 6 に示す。予測値と実測値の差が $\pm 0.5\%$ 以内であったものは Bromobutide, Pretilachlor, Cafenstroil, Esprocarb の 4 種類で、残りの 5 種類もほぼ $\pm 1.0\%$ 以内であった。ただし Simetryn

Table 5 Regression coefficient and standard regression coefficient

	Regression coefficient	standard error	Standard regression coefficient
$\log K_{oc}$	-1.837	0.533	-0.727
$\log K_{aw}$	-0.418	0.160	-0.493
$\log W_s$	0.141	0.258	0.116

は、2006年の実測値と予測値の差が $+0.5\%$ であったが 2005年は $+1.3\%$ と大きくなり、Benfresate は 2005年の実測値と予測値はほぼ一致したが 2006年は -1.1% であった。この 2 つの除草剤は 2 年間の実測値の差が大きかったが、その原因として、中期剤であるため流出期間が長く、中干し後の気象条件の影響を受けやすいこと、さらに土壌吸着性の非線形度が大きいこと、土壌と水への分配が降雨や灌漑条件に強く影響を受けたことなどが考えられる。

これまでの知見では、一般的に水溶解度の高い農薬は流出率が高く、水溶解度の低い農薬の流出率は低いと考えられてきた。しかしながら本研究では、水溶解度の低い農薬が水溶解度の高い農薬よりも流出率が大きくなることが実測データで示された。さらに、得られた簡易モデル式でこのような現象を初めて精度良く再現することができた。

本研究で得られた簡易モデル式のパラメータの中で、寄与度が最も大きかったのが有機炭素含量で補正した土壌吸着定数 (K_{oc}) であったことから、農薬の流出率において土壌との相互作用に注目することの重要性が示された。これまでも、一筆実験圃場での表面流出 (止水板の越流や、かけ流し灌漑) による除草剤流出量の調査結果ではあるが、同様に農薬の流出性に対する K_{oc} の重要性に言及した報告も見られる³¹⁾。 K_{oc} に次いで寄与度が大きかったのがヘンリー則定数 (K_{aw}) であったことから、水環境中への流出において、気相への移行度も考慮する必要があることが示された。

今後は、本研究で得られたモデル式が、土壌の性質や減水深、あるいは圃場の水管理方法の異なる地域でも適用することが可能かを検討する必要がある。また、本モデルは分解性のパラメータを考慮しなかったことから、散布後直ちに分解・代謝される除草剤には適用できない。さらに、

Fig. 6 Relationship between observed specific loss and calculated specific loss

中干し以降も流出する除草剤や土壌吸着性の非線形度が大きい除草剤に対しては、状況によって実測値との差が大きくなる可能性があり、これらの改良も今後の課題である。また、本モデルを発展させることにより、殺虫剤や殺菌剤の流出への応用、さらには生態系影響モデルとリンクした生物影響予測モデルの開発等も可能であると考えている。

5. まとめ

琵琶湖流入河川である白鳥川流域のA地区排水路において、2005年と2006年の5～10月に9種類の除草剤の流出濃度と流出量を測定した。さらにJAトレサビリティシステムの栽培管理日誌集計により測定期間の散布量の調査を行った。これらの結果を基にして、除草剤の流出率予測簡易モデルの開発を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

1) 2005, 2006年5～7月の除草剤の流出率はDaimuronが26.3%, 36.5%, Bromobutideが24.5%, 30.8%, Simetrynが21.5%, 18.6%, Benfresateが15.7%, 9.30%, Pretilachlorが9.14%, 11.3%, Mefenacetが5.49%, 5.33%, Esprocarbが0.32%, 0.84%で、Thenylchlor, Cafenstrolは2005年にそれぞれ5.52%, 4.74%であった。水溶解度が大きい除草剤の流出率は比較的大きかったが、水溶解度が低い農薬でも流出率が大きい場合があった。

2) 重回帰分析を用いて流出率を予測する簡易モデル式を求めた。目的変数には、流出水量を標準化するため流出率と日平均晴天時流出高より求めた比流出率を、説明変数には水溶解度、有機炭素含量で補正した土壌吸着定数、およびヘンリー則定数を用いた。9種類の除草剤のうち、予測値と実測値の差は4種類で±0.5%以内、他の5種類もほぼ±1.0%以内であった。2年間測定した7種類の年度間の差を見ると、実測値にばらつきが大きかったSimetrynとBenfresateは、2年のうち1年は±1%前後の差があったが、他の1年は±0.5%以内であった。

3) 得られた簡易モデル式より、水溶解度の低い農薬でも流出率が大きくなる現象を精度良く再現することができた。またモデル式より、除草剤の水環境中への流出に最も大きく関与したのは土壌との相互作用であった。

謝辞

本研究を行なうにあたり滋賀県立大学環境科学部須戸研究室の卒業生、特に佐藤三訓君には多大なご助力を頂いた。また、調査に関係していただいた農家の方々、土地改良区、JA、県関係の諸氏には多大なるご協力を頂いた。ここに記して謝意を表します。

本研究の一部は、農林水産省研究高度化事業（2005～2007年）「近畿地域の水稲の環境負荷低減技術の体系化と負荷予測モデル開発」（研究代表者：柴原藤善、課題番号1727）の補助で行った。（原稿受付日 2007年10月19日）（原稿受理日 2008年 5月16日）

参考文献

- 1) 水本三朗, 小林吉三, 田沢茂吉, 原利雄, 村長義雄, 水沼栄三, 箕田冠一, 有馬武司, 尾崎久雄 (1962) セタシジミの異常死に関する研究, 滋賀県水産試験場研究報告, 15, 1-41.
- 2) 中南元 (2001) 農薬原論, 北斗出版.
- 3) 海老瀬潜一, 福島勝英, 尾池宣佳 (2003) 淀川本支流の農薬の流出特性と流出リスクの評価, 水環境学会誌, 26(11), 699-706.
- 4) Fukushima M., Yamaguchi Y. and Yamada A. (1995) Temporal trend of pesticide pollution in river water as a source of potable water, *IWSA Specialized Conference on Advanced Treatment and Integrated Water System Management into the 21st Century*, Osaka, Japa, May 15-17, 158-163.
- 5) Tanabe A., Mitobe H., Kawata K., Yasuhara A. and Shibamoto T. (2001) Seasonal and spatial studies on pesticide residues in surface waters of the Shinano River in Japan, *J. Agric. Food Chem.*, 49, 3847-3852.
- 6) 近藤秀治, 福山龍次, 劉愛民 (2001) 石狩川水系における農薬の多成分同時分析とその季節変動, 環境化学, 11(2), 253-266.
- 7) 水戸部英子, 茨木剛, 田辺頼子, 川田邦明, 坂井正昭, 貴船育英 (1999) 水田地域を流域とする河川水中における農薬濃度の変動, 環境化学, 9(2), 311-320.
- 8) Sudo M., Kawachi T. and Okubo T. (2004) Spatial distribution and seasonal changes of pesticides in Lake Biwa, Japan, *Limnology*, 5, 77-86.
- 9) Kawakami T., Ishizaka M., Ishi Y., Eun H., Miyazaki J., Tamura K., (2005) Concentration and Distribution of Several Pesticides Applied to Paddy Fields in Water and Sediment, from Sugao Marsh, Japan, *Environmental Concentration and Toxicology*, 74, 954-961.
- 10) Tsuda T., Kojima M., Harada H., Nakajima A. and Aoki S. (1997) Herbicides in Water and Fish from Rivers Flowing into Lake Biwa *Toxicological and Environmental Chemistry*, 61, 243-249.
- 11) 笹川容宏, 松井三郎, 山田春美 (1996) 琵琶湖南湖流域における水田除草剤の流出に関する調査, 水環境学会誌, 19(7), 547-556.
- 12) Yamaguchi Y., Fukushima M., Fujita T., Yamamoto T. and Yamada A. (1992) Distribution and seasonal variation of pesticide residues in Yodo River basin, Japan, *Water Sci. Technol.*, 25(11), 61-68.
- 13) Sudo M., Kunimatsu T. and Okubo T. (2002) Concentration and loading of pesticide residues in Lake Biwa basin (Japan), *Water Research*, 36, 315-329.
- 14) Sudo M., Okubo T. and Kaneki R. (2005) Paddy herbicide inputs in the entire river inflow reaching Lake Biwa, Japan, *Limnology*, 6, 91-99.
- 15) 渡邊裕純, 高木和広 (2000) 水田土壌における農薬の動態予測モデル (PCPF-1) によるプレチラクロールの動態予測と農薬流出管理への応用, 農業土木学会論文集, 209, 43-50.
- 16) 岐部香織, 高野浩至, 亀屋隆志, 浦野純平, (2000) 水田除草剤

- シメトリンの水環境への流出負荷のモデル予測, 水環境学会誌, 23 (6), 343-351.
- 17) Nakano Y., Yoshida T. and Inoue T. (2004) A study on pesticide runoff from paddy fields to a river in rural region-2: developmen and application of a mathematical model, *Water Research*, 38, 3023-3030.
 - 18) 稲生圭哉 (2004) 水田環境における農薬の挙動予測モデルの開発と有効性の検証, 農業環境研究所報, 23, 27-76
 - 19) 永淵修, 伊利沙汀, 井上隆信, 海老瀬潜一, 浮田正夫 (2006) 除草剤メフェナセットの流出量評価のための簡易モデルの検討, 水環境学会誌, 29(12), 809-813.
 - 20) 滋賀県琵琶湖研究所 (1988) 滋賀県地球環境アトラス, 琵琶湖データカタログ, III汚濁負荷.
 - 21) 須戸幹, 川地武 (2006) 琵琶湖流域の水田群における除草剤の流出とその要因, 水環境学会誌, 29(11), 715-721.
 - 22) OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method, OECD Guideline 106, adopted 21st January 2000.
 - 23) 日本植物防疫協会(2005) 2005年版(改定新版) 農薬ハンドブック, 日本植物防疫協会.
 - 24) 北海道環境科学研究センター (2000) 環境中における農薬の動態及び環境影響の通減に関する研究, 平成11年度共同研究報告, 29-61.
 - 25) 井上隆信, 海老瀬潜一 (1999) 水田から湖沼までの農薬流出特性, 国立環境研究所報告, 144, 49-58.
 - 26) 沼辺明博, 井上隆信, 海老瀬潜一 (1992) 田園地河川における水稻移植後の農薬流出量の評価, 水環境学会誌, 15(10), 662.
 - 27) 井上隆信, 海老瀬潜一 (1994) 田園地河川における水田からの農薬流出量の定量評価, 国立環境研究所報告, 113, 87-100.
 - 28) 西澤憲彰, 次田啓二, 落井勲 (1998), 福井県内河川における農薬汚染実態調査(第5報) —三方湖流域における実態調査—, 福井県環境科学センター年報, 57, 85-94.
 - 29) 長崎洋子 (2000) 水田で使用された数種農薬の動態, 島根県農業試験場研究報告, 33, 87-103.
 - 30) 丸論 (1990) 水田ライシメーターからの農薬流出と水溶解度の関係, 日本農薬学会誌, 15, 385-394
 - 31) Watanaba H., Nguyen H.M., Komany S., Vu H.S., Thai, K.P., Tournebise J., Ishihara S. (2007) Effect of water management practice on pesticide behavior in paddy water, *Agricultural Water Management*, 88, 132-140.