

国立環境研究所研究報告 第 133 号

Research Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan, No. 133, 1994

R-133-'94

水環境における農薬流出に関する研究報告

Studies on Runoff of Pesticides in Water Environment

海老瀬 潜一 編

Edited by Senichi EBISE

NIES

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

環境庁 国立環境研究所

水環境における農薬流出に関する研究報告

Studies on Runoff of Pesticides in Water Environment

海老瀬 潜一 編

Edited by Senichi EBISE

水土壤環境部

Water and Soil Environment Division

環境庁 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

序

本研究は、国立環境研究所で平成2年度より行われている経常研究「耕地や芝地からの農薬の流出過程に関する研究」と、国立環境研究所と地方公害研究所との共同研究「芝地散布農薬の流出特性（平成3～4年度、石川県保健環境センター）」、及び、「河川における農薬流出量の定量評価の研究（平成4～5年度、北海道環境科学研究センター、神奈川県環境科学センター、長野県衛生公害研究所、福岡県保健環境研究所）」の研究成果をまとめたものである。平成5年の公共用水域の水質に関する環境基準の改正によって、要監視項目も含めて農薬が基準項目に入ることになった。これまでのゴルフ場排水に対する農薬だけでなく、水田で施用される農薬も新たに加わっている。このような時期に、水田や畑地の農地及びゴルフ場から河川へ流出する農薬に対して、その流出特性の実態調査結果に基づいた研究成果は、公共用水域における流出農薬のモニタリングの方法や結果の定量評価にとって、たいへん有益な研究情報になるものと考えられる。

水環境における化学物質による微量汚染は水道水源に対して健康リスクを増大し、水域生態系への影響が懸念されるため、社会問題化している。新しく農薬も含められた公共用水域での水質環境基準の調査も始まろうとしている。このような時に、農薬の水環境中への流出に関する実態調査研究を中心にした研究資料としてまとめられた本冊子は、まことに時機を得たものといえる。とくに、農薬流出の野外調査や定量分析には困難を伴うことが多い。貴重な研究成果ゆえ、農薬の水環境中での挙動の実態把握や影響評価のお役に立てれば幸いである。

平成6年3月

国立環境研究所

水土壤圏環境部長 渡辺正孝

目 次

Abstract	1
概 要	3
はじめに	5
海老瀬潜一	
1. 水環境中の農薬流出量評価のための調査研究	7
海老瀬潜一・井上隆信	
2. ゴルフ場からの降雨時農薬流出	17
堀 秀朗・加藤充哉・塚林 裕	
3. ゴルフ場散布農薬の流出（雪腐病予防殺菌剤の流出特性）	31
沼辺明博	
4. 神奈川県内ゴルフ場での農薬散布による環境汚染	45
伏脇裕一	
5. 野菜栽培地域における殺菌剤ペンタクロロニトロベンゼン及び分解代謝物質の動態	51
伏脇裕一	
6. 河川における農薬モニタリングと農地からの流出量の評価	57
佐々木一敏・月岡 忠・寺沢潤一・清水重徳	
7. 力丸ダム湖集水域における水田からの農薬の流出特性	67
永淵 修	
8. 田園地河川における水田からの農薬流出量の定量評価	87
井上隆信・海老瀬潜一	
おわりに	101
海老瀬潜一	

CONTENTS

Abstract	1
Outline	3
Introduction	5
Senichi EBISE	
1. Research on Estimating Amounts of Runoff Pesticides in River and Lake Waters	7
Senichi EBISE and Takanobu INOUE	
2. Runoff of Pesticides from the Golf Links	17
Shuro HORI, Mituya KATO and Hiro TUKABAYASHI	
3. Runoff Loadings of Pesticides Applied to Golf links	31
Akihiro NUMABE	
4. Environmental Pollution by Pesticides from Golf Courses in Kanagawa Prefecture	45
Yuichi FUSHIWAKI	
5. Behaviour of Fungicide Pentachloronitrobenzene and Intermediates in an Intensive Farming Area in Japan	51
Yuichi FUSHIWAKI	
6. River Water Monitoring Survey for Pesticides and Estimation on the Runoff Amounts from Agricultural Fields	57
Kazutoshi SASAKI, Tadashi TUKIOKA, Jun-ichi TERASAWA, and Shigenori SHIMIZU	
7. Runoff Characteristics of Pesticides from Paddy Fields in watershed of Rikimaru Reservoir	67
Osamu NAGAFUCHI	
8. Estimation on Amounts of Pesticides from Paddy Fields to Rural Rivers	87
Takanobu INOUE and Senichi EBISE	
Conclusion	101
Senichi EBISE	

Abstract

This research describes the results obtained in the following three research projects: [1] "Runoff processes of pesticides, herbicides and germicides from cultivated and lawn fields (1990-1994)", an ordinary research in National Institute for Environmental Studies (NIES); [2] "Runoff characteristics of pesticides applied in lawn field (1991-1992)", a joint research project between NIES and Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science; and [3] "Research on estimation of amounts of runoff pesticides in rivers (1992-1993)", a joint research project between NIES, Hokkaido Institute of Environmental Sciences, Environmental Research Center of Kanagawa Prefecture, Nagano Research Institute of Health and Pollution and Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences.

The report delineates the runoff characteristics of pesticides from golf links, cultivated fields, and paddy fields based on the interrelationships between sampling methods, chemical properties of pesticides, and hydrological conditions. The contents of this report are arranged in order of course of river. First, general relationship between runoff characteristics of pesticides in river and lake waters and sampling methods is described. The results observed in rural rivers are illustrated as an example. Secondly, the runoff characteristics of pesticides in golf links located in Ishikawa Prefecture on during a storm event are presented. In addition, experiment results as to the runoff behaviour of pesticides applied to a lysimeter with lawn on the surface. Thirdly, the observed results are presented that describe the amounts of runoff pesticide from a golf links to a river through a year and during a storm event in Hokkaido Prefecture. The observed results as to the behaviour of the runoff pesticides from all golf links to water areas in Kanagawa Prefecture are reported. Fourthly, the runoff characteristics of germicides, including their degradation products, applied in vegetables fields of Central Japan highlands are reported together with their adsorption properties to soil particles. In terms of paddy fields, the observed runoff amounts of pesticides from paddy field areas to rivers in Nagano Prefecture are reported. And then, the runoff characteristics of pesticides from paddy field areas to rivers and reservoir in Fukuoka Prefecture are presented along with water solubilities of pesticides. Lastly, this report describes a method for estimating the amounts of pesticides applied in wide field area and the relationship between the pesticide runoff characteristics from paddy fields to rivers and the water solubilities of pesticides.

The observed results reported in all the projects include the measurement of flow in rivers and waterways; thus, changes of runoff loadings of pesticides can be analyzed. Therefore, the data presented in this report can be utilized for analyzing the runoff characteristics of pesticides, estimating total runoff amounts of pesticides, and predicting the concentrations of pesticides in water environment.

概 要

この研究報告は、国立環境研究所での経常研究「耕地や芝地からの農薬の流出過程に関する研究」（平成2～6年度）と、国立環境研究所と地方公害研究所との共同研究「芝地散布農薬の流出特性（平成3～4年度、石川県保健環境センター）」、及び、「河川における農薬流出量の定量評価の研究（平成4～5年度、北海道環境科学研究センター、神奈川県環境科学センター、長野県衛生公害研究所、福岡県保健環境研究所）」の研究成果をまとめたものである。

ゴルフ場・畑地・水田等の種々のフィールドから河川に流出する農薬の流出特性を、調査手法と、流出濃度・流出負荷量・農薬の物性特性との関係から検討した研究報告となっている。各フィールドの河川流域で立地する順に、上流側から研究報告をまとめている。

具体的な内容は、最初に、水環境中への農薬の流出特性と調査手法の関係の全般的な特徴を、農地河川での調査結果を例に示している。ゴルフ場については、石川県でのゴルフ場での降雨時流出における農薬流出特性と、芝地ライシメータでの散布農薬の流出・残留実験結果と農薬物性との関係を検討した研究報告である。次いで、

北海道のゴルフ場から河川への年間を通した、また、降雨時流出の農薬流出調査結果の研究報告である。さらに、神奈川県での全ゴルフ場を対象にした農薬排出の定期濃度調査結果のまとめとその特徴が示されている。畑地については、中部地方の高原野菜栽培地域から河川への殺菌剤の代謝分解産物まで含めた流出特性と農薬の吸着特性に関する研究報告である。水田については、長野県での水田から河川への農薬流出特性の研究報告である。次いで、福岡県での水田から河川・ダム貯水池への農薬流出特性と農薬の水溶解度の関係の研究報告である。さらに、国立環境研究所の茨城県での流下とともに水田面積が増加する河川流域での散布農薬量の推定法と、農薬流出特性と水溶解度との関係についての研究報告である。いずれの調査研究とも、農薬濃度だけでなく、河川等の流量観測を併せて実施しており、農薬流出負荷量としての解析ができる調査形態となっている。したがって、農薬の水環境への流出特性の解析、農薬流出量の定量評価、農薬流出のモデル化のデータとして利用できる内容となっている。

はじめに

Introduction

海老瀬潜一¹

Senichi EBISE¹

本報告書は国立環境研究所の経常研究「耕地や芝地からの農薬の流出過程に関する研究」(平成2～6年度)と、石川県保健環境センターとの共同研究「芝地散布農薬の流出特性」(平成3～4年度)、北海道環境科学研究センター・神奈川県環境科学センター・長野県衛生公害研究所・福岡県保健環境研究所との共同研究「河川における農薬流出量の定量評価」(平成4～5年度)の研究成果をまとめたものである。

ゴルフ場から水環境中に排出された農薬による水質汚染問題が端緒となって、多方面で化学物質による水環境の微量汚染が人の健康リスク・水域生態系への影響等で社会問題化している。とくに、耕地や芝地等のフィールドには、多種多様の農薬が毎年繰り返し多量に散布されている。したがって、これら散布地域の下流側では、農薬流出に伴う水環境への影響が懸念されている。このような状況の中で、18年ぶりに平成5年の公共用水域の水質に関する環境基準の改正が行われ、要監視項目を含めて農薬が環境基準項目に入ることになった。また、農薬等化学物質や生活排水等による水道水源の汚染に対処するための立法化や、水道水源の農薬汚染に対する人の健康リスクの疫学評価も話題となっている。

この研究報告の著者らは、それぞれ農薬が多用される水田・畑地・ゴルフ場から河川へ流出する農薬に対して、その流出特性を明らかにして、モニタリング手法を確立し、精度の良い流出濃度・負荷量を把握し、流出を抑制する対策を講じたりするための調査研究を進めて来た。それぞれが個々に検討しているだけでは、多種多様

な農薬の流出挙動に対して対処しきれないことが多くあり、同種の調査結果を持ち寄って共通の場で議論し、検討するために共同研究を始めることとなった。とくに、農薬の多くの部分が降雨によって高濃度・高負荷量で流出することが明らかになっており、これも考慮した水環境への農薬流出の実態調査を実施し、その流出量を精度良く定量評価することを研究目的とした。

以下の研究報告は、実際のフィールドにおける農薬流出の詳細な実態調査研究に基づいて、水環境中での農薬流出の流出特性を中心にまとめた内容となっている。まず最初に、農薬流出の調査研究の全般的な問題点と調査手法について、農地河川を例とした研究報告を、以降を河川の上流域から下流域に向かって存在するフィールドの立地順に従って、ゴルフ場・畑地・水田をフィールドとする研究報告の流れにしてある。

農薬が施用されるフィールドによって、またそのフィールドの立地する地形や気象・水文条件によって、あるいは、そのフィールドの用排水管理によって、農薬の水環境への流出特性は微妙に異なることも予測される。しかし、基本的な農薬の流出挙動は共通であり、支配される因子を十分検討する必要がある。そのためにも、同様の調査手法に基づいた同程度の精度を有する多様なフィールドでの実態調査結果の比較研究が必要である。その基本的な研究成果をまとめた報告となっている。

この研究では、それぞれの著者らが所属する部署において、共同研究者ばかりでなく多くの研究協力者の御協力を得ていることを記して、謝意を表する次第である。共同研究者の主たる構成は、以下のようになっている。

1. 国立環境研究所 水土壤環境部
〒305 茨城県つくば市小野川16-2
Water and Soil Environment Division, National Institute for
Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305,
Japan.

石川県保健環境センター化学調査室 堀 秀朗
北海道環境科学研究センター環境科学部 沼辺 明博
神奈川県環境科学センター水質環境部 伏脇 裕一

海老瀬潜一

長野県衛生公害研究所水質部

佐々木一敏

国立環境研究所水圏環境部

海老瀬潜一

(平成4年度) 寺沢 潤一

井上 隆信

福岡県保健環境研究所水質課

永淵 修

1 水環境中の農薬流出量評価のための調査研究

Research on Estimating Amounts of Runoff Pesticides in River and Lake Waters

海老瀬潜一¹・井上隆信¹

Senichi EBISE¹ and Takanobu INOUE¹

1 はじめに

ここ10年ほどの全国的なゴルフ場建設ラッシュは、環境破壊とまで言われるほどの社会問題化した。ゴルフ場から公共用水域への農薬流出問題は、水道水源への農薬汚染あるいは健康リスクの増大化だけでなく、水環境あるいは水域生態系への農薬をはじめとする化学物質の影響全般に、市民の目を向けさせる結果となった。新しい水質の環境基準には、その要監視項目も含めて、農薬が加えられることになった。一方、現代の日本の農業は、農作業の機械化、多肥投入、農薬施用、用排水管理の省力化に支えられている。とくに、農地の中でも水田で施用される農薬は全農薬使用量のおよそ半分を占め、多くの水田が大都市の上流側流域に立地するため、水田からの農薬流出は都市上水源の化学物質による微量汚染として、ゴルフ場排水とともに注目される所以である。

農薬は、水田のほか山林や畑地・樹園地での施用はむろんのこと、ゴルフ場や公園、一般家庭の庭・菜園や家屋等でも使用され、山口ら¹⁾による寝屋川・淀川のような都市河川でもその流出の見られることが明らかにされている。とくに、農耕地での農薬の散布は、水田や特産地化した単一栽培作物生産地での農薬散布のように散布時期が集中する場合、水田や林地への農薬の空中散布の例とともに、環境への影響が懸念される。これら農薬の排出源は負荷の種別では面源負荷であり、降雨を介して流出する特性を有している。しかし、散水や用排水の管理の不十分さ等の人為的な要因によって流出する部分も多い。

ここに、用排水管理の人為的な制御や散布時期・散布方法の工夫等によって、十分改善する余地があり、降雨時流出を含めて水環境への農薬負荷の軽減化を計ることが可能である。このような認識のもとに、ここでは水田群から河川への農薬の濃度・負荷量の流出特性と流出率の特徴を例示的に明らかにし、水環境への農薬負荷の軽減化のための提言を目指して行ったこれまでの研究成果をまとめてみた。

2 農薬の水環境中での挙動特性

山林・ゴルフ場・畑地・樹園地・水田は、その土地利用形態としての立地条件から、河川の上・中流部等の大都市の上流側流域に分布するものが多い。これらの地域で施用され、一部排出された農薬は、河川での流下過程での変化を経て、河川下流部まで達する。一部には、ダム湖や湖沼に流入する場合がある。農薬が散布される周辺地域だけでなく、流出経路の水域生態系や、下流地域の水利用に対する短期・長期的影響から、流出農薬の濃度レベルとその継続期間だけでなく、流出負荷量や流出率も問題となる。また、水域生態系への影響を考慮する場合は、水中を溶存態で流出するもののみならず、懸濁態として流出したり底質に残留するものの変化についても留意が必要で²⁾、常に物質収支を視野に入れた取扱いでなければならない。

農薬には、除草剤・殺虫剤・殺菌剤・植物成長調整剤等があり、散布された場所あるいは流下過程で、植生や土壌への吸着、水中懸濁粒子への吸着、大気へ蒸散、光分解、生分解、加水分解等により原剤形態のまま、あるいは、分解代謝産物として環境中にも放出される。この過程には、個々の農薬の物性特性に加えて、日射量、気温・水温・地温、湿度、風向・風速、降水量など種々の気象因子が関係するが、散布対象とする植生の生長段階

1. 国立環境研究所 水士環境部
〒305 茨城県つくば市小野川16-2
Water and Soil Environment Division, National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

に応じた季節特性があるため、施用される時期の気象条件はかなり限定されたものとなる。

流域内農地での同一作物の同時期栽培は、栽培地域全体での一斉散布による効果もねらって、農薬の散布時期が一致することが多い。この散布時期の集中は、これら農地から一部排出される農薬の水環境中の濃度・負荷量を一時的に上昇させる結果となっている。この一例として、図1に示す霞ヶ浦集水域内の田園地河川における1991年水稻移植後の水田からの農薬の流出特性を、図2に示す³⁾。この例の恋瀬川流域では、兼業の農家が多いため、水稻の移植作業が4月末から5月始めの連休中に集中する。したがって、除草剤の散布作業も、移植後の7~10日後頃までの週末に集中した結果である。

周囲を高地の山林に囲まれた盆地内で、流域中央部の低地を占める水田群を貫流する田園地河川恋瀬川の流下過程、および、その流入先の霞ヶ浦河口部から沖合部までの除草剤・殺菌剤濃度の経時変化について1993年の調査例を、水田の田面水中の濃度変化を含めて流下順に図3、4に示す。流域内の水田すべてが同一の除草剤・殺虫剤・殺菌剤を使用することはないため、流下方向に流量が増加する度に希釈されること、流下過程で分解されること、底質や懸濁物質に吸着されて形態変化して沈殿・堆積することもあるため、流下順に減少して行くことが推測されるが、湖内でもかなりの濃度レベルに達し、減少して行く状況が明らかとなった。

図3の除草剤のメフェナセットの場合は、除草剤として水稻移植後7~10日後頃までに散布が集中するため、田面水中と河川水中とで同程度の濃度レベルの状態にまでなっている。図4の殺菌剤のIBP(イプロベンホス)は、5月の中旬に1つの大きな濃度ピークを呈するが、散布時期がばらつくことや数回散布されることがあるほか、残留性が強いこともあって、湖水中でも微量ながら長期間残存する傾向にあることが分かる。

また、長野県内の高原野菜の特産地畑に散布された土壌殺菌剤PCNB(キントゼン)が分解して河川に流出する現象を追跡した研究が伏脇ら⁴⁾によって行われている。農薬が原剤形態から、次々と分解代謝産物を経て変化しても、その分解代謝産物がまた毒性を有していることも多いため、生物体内への蓄積とともに、その後の変化を追跡して行くことが必要である。水田除草剤でも、CNPのアミノ体での霞ヶ浦底泥中の長期的な残留も明らかにされている⁵⁾。

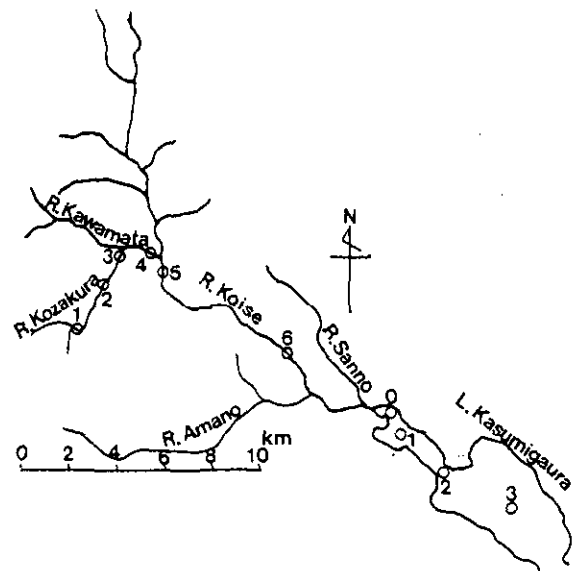


図 1 恋瀬川および霞ヶ浦での観測地点
Fig. 1 Observation points in R. Koise and L. Kasumigaura

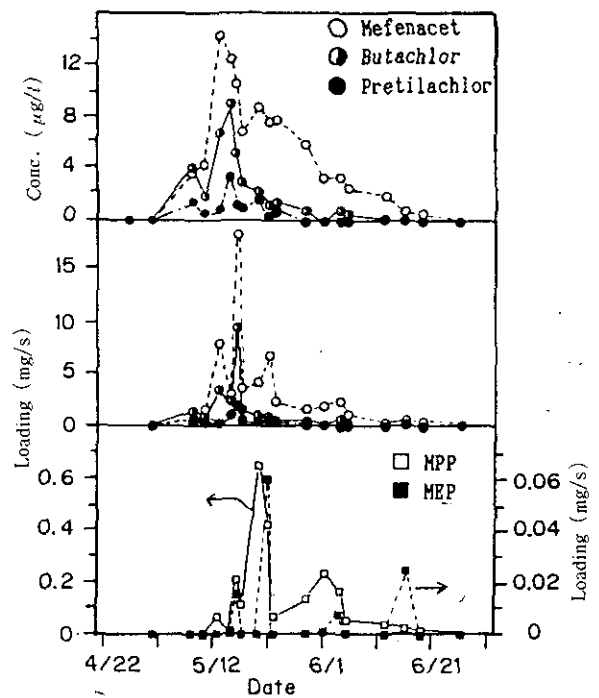


図 2 農薬流出濃度および負荷量の変化(St.3)³⁾
Fig. 2 Changes in concentration and loading of pesticides at St.3³⁾

3 農薬の流出特性

空中散布された農薬が散布対象地域内および付近の水路上等に落下して、短期間高濃度で流出する場合を除けば、対象地域内の水分の動きによって移動するため、降雨に伴う流出や、散水や用・排水の人為的な管理・制御

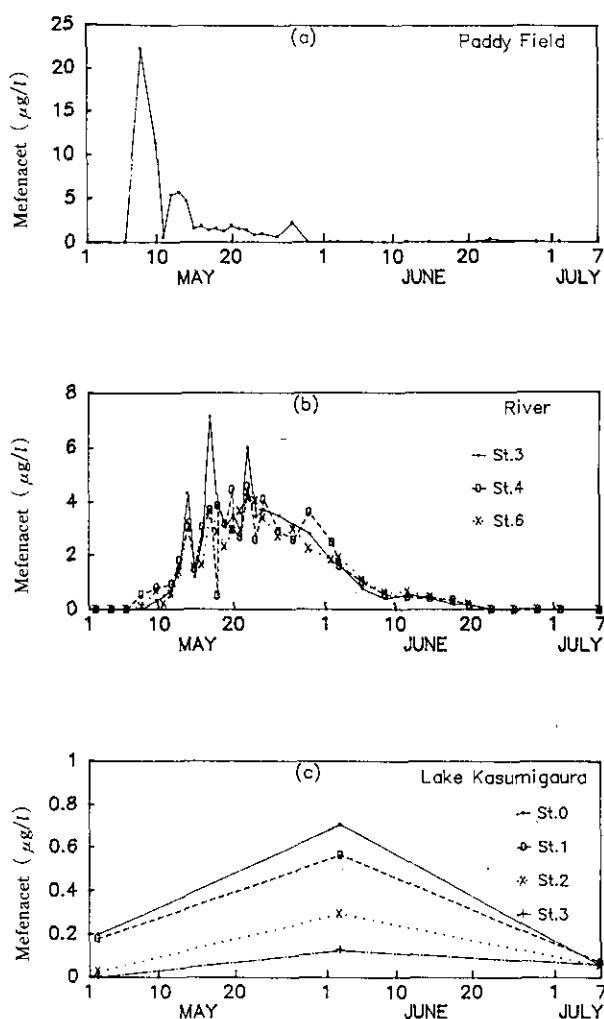


図 3 田面水、恋瀬川および霞ヶ浦の流下過程における除草剤濃度の変化
 Fig. 3 Change of herbicide concentrations in a paddy field and during flowing-down of R. Koise and L. Kasumigaura

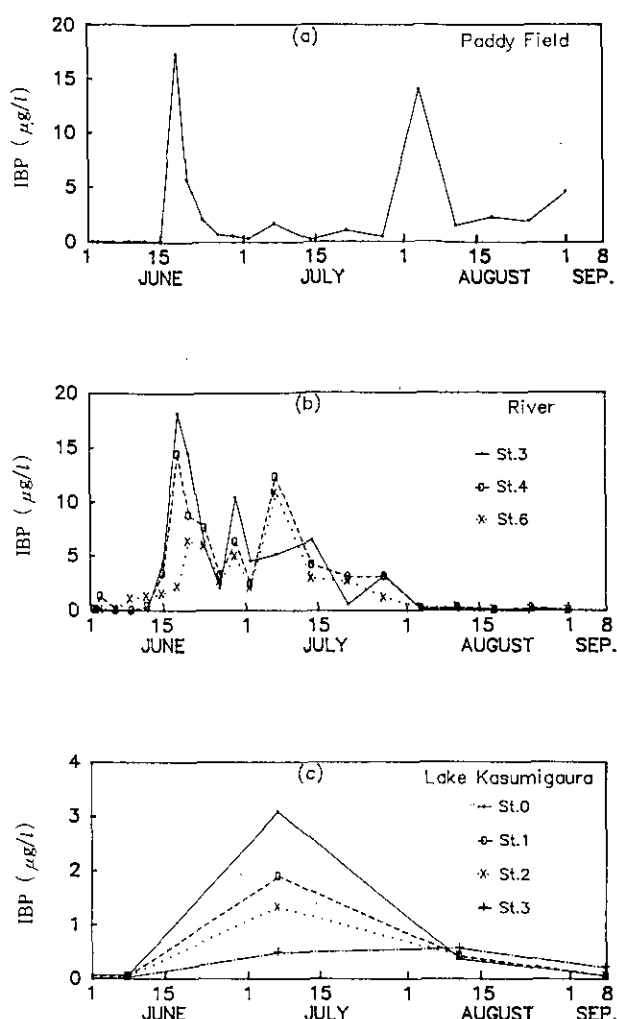


図 4 田面水、恋瀬川および霞ヶ浦の流下過程における殺菌剤濃度の変化
 Fig. 4 Change of fungicide concentrations in a paddy field and during flowing-down of R. Koise and L. Kasumigaura

によっても流出する。とくに、植生の上から散布されて、植生表面上など地表面に付着した農薬の多くは、降雨や散水によって初めて水体中へ移動することになる。すなわち、降雨の場合、表面流出によって移動を始めることになる。水田の田面水や水路内の水表面に直接落下した農薬とは、最初の存在位置やその後のその位置での変化の状態が異なり、流出の初期条件の違いとなる。土壤に散布された農薬も、土壤の直上水や間隙水等への溶解等の移動を経て、水体としての移動になり、これも他とは流出の初期条件が異なる。

各時点でこれらのいずれからかのものが支配的となつて、流出を始めることになるが、各位置での存在量は有限であり、水体への移動速度はそれぞれの状態によって、また、吸着特性や溶解度等によって規定されるため、水

理・水文条件だけで一律的に流出すると仮定し難い。この点が土壤層中に大量に存在する硝酸態窒素をはじめとする無機イオンの流出とは異なっている。

水田に散布された農薬の頻度の高い1992年調査による流出負荷量の経日変化と、降雨時流出調査による流出負荷量の経時変化の一例として図5と図6を流量変化とともに示す⁶⁾。2つの図の流出負荷量のピークの高さが、降雨時流出の場合に高くなっているのが注目される点である。河川では濃度についても流量の増加に対して減少するとは限らず、かえって増加するものもあるため、流出負荷量としては突出したピークを呈することになる。農薬散布後の最初の降雨時流出が、散布後の早い時期に、かつ、大きな規模であった場合に、農薬の流出負荷量を最も大きくすることになる。図5の定時調査には、図6

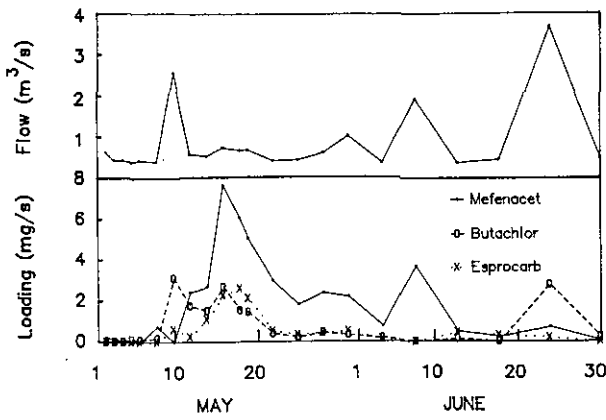


図 5 定時調査による除草剤負荷量の変化(St.3)
Fig. 5 Changes of herbicide loadings by regular observation at St.3

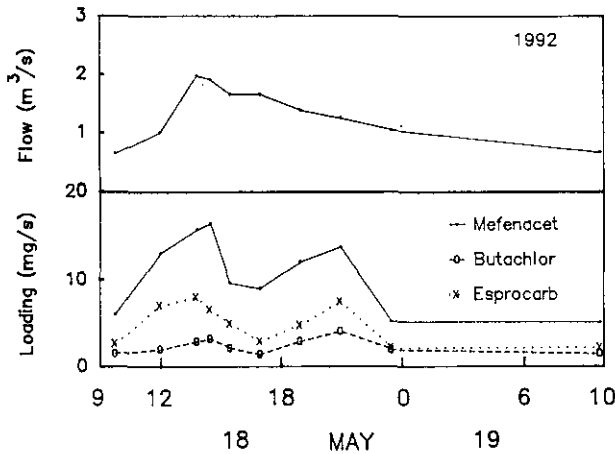


図 6 降雨時流出による除草剤負荷量の変化(St.3)
Fig. 6 Changes of herbicide loadings by storm runoff observation at St.3

の流量増加時の観測値は含めていない。

除草剤の集中的散布後の初めての15mmを超える規模の降雨の降雨時流出負荷量調査における24時間の流出負荷量の長期間の定時調査による総流出負荷量(5~6月の2ヶ月間)に占めるウエイトをSt.3について表1に示す⁷⁾。農薬の集中的な散布日から調査降雨までの経過日数やその間の先行降雨の影響、調査降雨の規模、農薬の種類などによって異なるけれども、20%に近いウエイトを有する大きさにもなる。農薬散布後の個々の農薬流出負荷量のピーク出現時で、その前後の流出負荷量レベルの高い2週間における流出負荷量の2ヶ月間の定時調査による総流出負荷量に占めるウエイトを表2に示す⁷⁾。水稲移植作業と除草剤散布作業が集中した場合、

流出負荷量ピークの前後2週間で全期間流出負荷量の60~80%を占める大きさとなっており、空中散布でない場合の農薬流出も短期間に集中する結果を生むことを示している。

表 1 降雨時流出負荷量の総流出負荷量に占める比率

Table 1 Ratio of runoff loadings of pesticides during the storm event to observed two months

Year	1991	1992	1993
Date	15~16	17~18	14 May
Rainfall	29mm	18mm	26mm
Flow	4.7%	2.9%	4.2%
Butachlor	19.8%	6.4%	17.1%
Pretilachlor	17.4%	15.7%	15.4%
Mefenacet	14.3%	9.9%	8.8%
Esprocarb	14.5%	14.4%	12.6%
BPMC	8.2%	0.5%	0.0%
MPP	8.9%	1.2%	0.0%

表 2 ピーク時2週間流出負荷量の総流出負荷量に占める比率

Table 2 Ratio of runoff loadings of pesticides during the two weeks at peak loading stage to the observed two months

Year	1991	1992	1993
Flow	12~25 73mm 26.6%	12~25 63mm 20.3%	11~24 86mm 27.0%
Butachlor	9~22 82mm 80.7%	10~23 76mm 72.4%	10~23 103mm 83.2%
Mefenacet	12~25 73mm 69.0%	12~25 63mm 67.1%	11~24 86mm 54.5%
Esprocarb	10~23 72mm 70.1%	14~27 65mm 67.5%	12~25 48mm 64.4%

4 農薬流出のモニタリング

流域内のどの農地で何の作物等が栽培されていて、あるいは、公園・ゴルフ場・林地等の緑地で、どの時期にどのような種類の農薬が散布されるかは、予備知識として知っていた上で、何の農薬がどれだけ使用されたかが分かれば、調査や分析上は好都合である。しかし、流域の規模が大きくなれば、これらを把握することは困難とな

るが、基礎知識としては重要である。モデル調査地域には、これらの情報が入手でき得る地域を選定することが望ましい。

農薬の水生生物への直接的な影響を検討するには、一般に、各種農薬の濃度レベルとその高濃度の継続時間を監視すれば良いと思われがちであるが、水域生態系への影響まで評価するには、残留性や蓄積性等まで追跡でき、収支の取れる形での負荷量としての流量観測を含めた監視でなければならない。そして、農薬の原剤の形態だけでなく、その分解代謝産物までの監視も併せて必要である。

したがって、毒性の強い農薬、大量に施用される農薬、年を通じて繰り返し使用される農薬、残留性の強い農薬等についての監視は、とくに重要である。これは、溶存態で流出するものだけでなく、懸濁態で流出する農薬もチェックする必要があることを意味している。このように、散布時期・散布方法・用排水管理・施用農薬の変更・改善等の流出抑制策のフィードバックが可能な形を有していることが重要なのである。

ここでは、実際の河川等流れの場での農薬流出監視の基本形態を考えてみる。農薬流出監視にも、基本的に、頻度の高い定期調査と降雨時調査を併せて行うことが必要である。これまで実験水田や水田ライシメータ等での調査研究は多いが⁸⁾、実際の河川での流出負荷量としての頻度の高い調査研究例は少ない。水田群等からの農薬流出の監視には、かんがいの用排水管理と水文条件の両方に配慮した流出負荷量調査が必要なため、その精度はまちまちである。とくに、流出率の算定には累積流出負荷量が必要なため、高濃度で高負荷量となる散布直後の降雨時流出をいかに正確にとらえているかが算定精度を左右することになる。

流域内で同一の農薬が空中散布のように集中散布された場合の例で見てみることにする。霞ヶ浦（西浦）に流入する田園地河川の恋瀬川本流（St.5, 流域面積127.5km²）、その支流の川又川（St.4, 同39.8km²）、そのまた支流の小桜川（St.3, 同18.2km²）での4月下旬から6月末までの水稲移植に伴う水田群からの農薬の流出負荷量調査結果から、モニタリングの手法および調査頻度の農薬流出量の種々の統計値に与える影響から考察することにする。

毎週1回定時の流出負荷量調査、10mmを超える降雨中および降雨後増水中の定時の追加負荷量調査と毎週定

時負荷量調査、さらに、5月中旬の降雨時流出負荷量調査と追加負荷量調査と毎週定時負荷量調査の3種類の調査の場合について、St.3での後者（毎週+追加+降雨調査）の結果を1.00として、三者の違いをまとめて表3に示した³⁾。この流域では、前述のように兼業農家が多く、4月末から5月上旬の連休中に水稲移植、その後1週間あるいは10日後頃までの除草剤等の散布、6月上旬前後の殺虫剤等の散布が集中的に行われている。そのため、調査頻度と散布後の降雨時調査の有無やタイミングの違いで、大きな差の出る結果となった。

表 3 種々の調査方法による総流出負荷量の相違
Table 3 Difference in total runoff loadings of pesticides by three observation methods

Observation method	Weekly + addi. + Storm	Weekly + Ad diitional	Weekly Observa.
Flow	1.00	1.01	0.86
Butachlor	1.00	1.03	0.87
Pretilachlor	1.00	1.03	1.14
Mefenacet	1.00	1.02	0.88
Esprocarb	1.00	1.03	0.82
Pyrazoxyfen	1.00	1.82	2.62
BPMC	1.00	0.96	1.25
MPP	1.00	0.95	1.79
MEP	1.00	1.02	0.93

この表3から毎週1回定時調査のみでは、80%から2.6倍まで大きく変動しており、検出期間も比較的短時間であることから、定時調査のみでは流出負荷量を定量的に評価することは難しい。毎週1回定時調査のみと、毎週調査に降雨流出ごとの追加調査を加えた場合は、その総流出負荷量としては農薬によって過大評価になることもありうる。降雨中あるいは降雨後の負荷量のちょうどピークをとらえていた場合は、それがその前後の期間の測定値を代表することになるからである。

同様の調査を同じ時期に同一の地点で、1991年に続いて1992年と1993年にも調査頻度を年ごとに増加させて行った。その結果として、全地点で観測を実施した定時の調査結果のみについて各年、各地点での比較を行った。1991年は毎週1回水曜日定時と降雨時流出の影響のある日の追加定時調査であり、1992年は1991年の場合よりさらに散布後の晴天時にも定時調査を追加した。1993年は、水曜日に限らず散布後の調査頻度をさらに高めた定時調査にした。全般的には、水稲移植が行われる5月の調査

表 6 流域面積および水田面積と St. 3 を 1 とした流出率の比

Table 6 Catchment and paddy field areas and ratios of pesticide runoff rates as 1 at St.3

	Catchment area(km ²)	Paddy Field area(km ²)	Flow	Buta-chlor	Pretila-chlor	Mefena-cet.	Espro-carb	BPMC	iBP	MPP
St.1	9.4	0.29	0.68	0.88	1.48	0.59	3.82	1.13	0.92	0.69
St.2	16.5	1.16	1.01	1.11	2.20	1.03	1.51	1.22	1.14	1.13
St.3	18.2	1.66	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
St.4	39.8	4.19	1.10	0.81	0.86	0.95	1.40	0.86	0.77	0.94
St.5	127.5	15.6	1.10	0.70	1.38	0.84	1.18	0.88	0.60	1.11
St.6	147.4	19.0	0.89	0.56	1.15	0.72	0.86	0.63	0.32	0.55

る。ゴルフ場のように、種々の農薬がほぼ1年中施用される場合もある。したがって、これらの期間を調査が十分カバーできたかどうかのチェックが必要である。

上記の調査期間における降水量・流量など農薬流出を左右する気象・水文条件の統計値を整理し、同一期間の平年値との大小関係を明らかにし、農薬流出のバックグラウンドの状態を正確に把握しておくことも必要である。その上で、農薬流出調査の時期と頻度が適当であったかの評価を行うことになる。もちろん、人為的な要因である農地やゴルフ場の用排水管理がどのようになっていたかも調査しておき、他の地域との比較の際には常にその違いのチェックが必要である。

また、通常の調査では、水中の溶存態成分のみが分析されることになるが、懸濁態成分として土壌粒子あるいは有機物質に吸着されて流出する農薬が存在することに留意しなければならない。これは、沈殿あるいは抑留されて底質に一時的に滞留する場合、農薬の残留性・蓄積性との関係から、水域生態系、とくに底生生物に蓄積される可能性が非常に高いからである。これは、農薬の個々の物性から、留意すべき農薬はおのずと限定され、その量が無視できないものがある。降雨時流出における懸濁態成分での農薬の流出を、濃度、負荷量およびSS中の農薬濃度の経時変化の観測例を図7に示した。懸濁態成分での農薬の流出パターンは、SSのそれと同様であった³⁾。

農薬の流出率は、散布された農薬の物質収支を明らかにし、水環境への影響度を知る上で最も重要な因子である。それも、河川の上流域から下流域までの流下過程での増減、流達率をも定量評価したものが望ましい。これまで、丸⁸⁾によって水田用ライシメーターでの調査結果に基づいた流出率が農薬の水溶解度に支配されるという結果は、実際の霞ヶ浦集水域の恋瀬川流域でも図8のように確認されている³⁾。

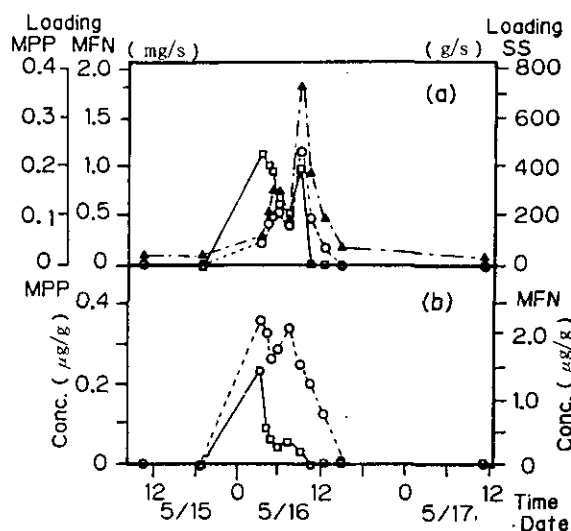


図 7 降雨時流出における農薬懸濁態成分濃度・負荷量の変化(▲:SS, ○: Mefenacet, □: MPP)³⁾

Fig. 7 Changes of loadings of insoluble pesticides and concentrations of pesticides in suspended solids³⁾

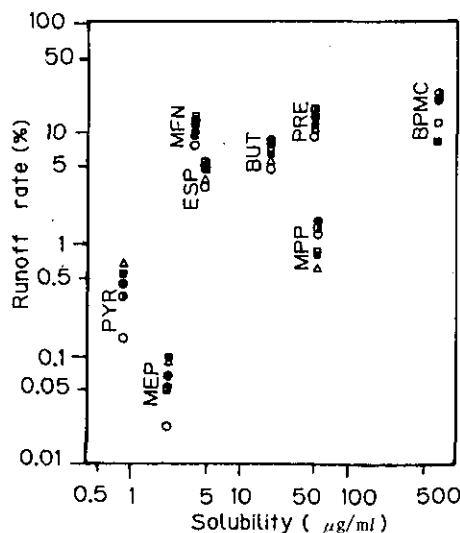


図 8 農薬の流出率と水溶解度との関係³⁾
Fig. 8 Relationship between solubility and runoff rate of pesticides³⁾

6 農薬流出量評価のモデル化に向けて

農薬の散布地からの流出は、降雨時流出によって流出するほか、用排水管理の不十分さによっても流出するが、それぞれの条件の違いによってその流出負荷量が左右される。さらに、農薬ごとの物性の違いに基づいて流出特性が異なる¹³⁾。その上、散布される農薬の施用量、したがって、流出量は有限量であり、分解・蒸散等により減少し、土壌や底質、生物体に残留し、収支をとることが容易でない。

河川の流下過程においては、繰り返しの水利用によっても減少する。また、中間の分解代謝産物の流出挙動まで明らかにしておく必要がある。

農薬流出のモデル化においても、可能な限り一般性を持たせることが必要である。まず、用排水管理状態を分類した上で、散布方法、原剤形態、地形的な条件、気象条件等の相違のチェックが必要である。その上で、総流出率のような統計的なモデル、あるいは、流出の経時変化を記述するモデルの基本構造を構築することになる。

7 おわりに

農薬の排出源の農地・林地・ゴルフ場・公園等の緑地は、面源負荷の排出源でありながら、降雨時流出による高流量時を含めた頻度の高い詳細な調査がこれまで実施されて来なかった。このため、精度の高い農薬の流出負荷量や濃度の変化特性も、統計的には母集団からのサンプリングの不十分さから、十分な定量評価とはいえない状況にあった。それゆえ、降雨時流出等の高流量時にも十分配慮した頻度の高い調査を行い、精度の高い農薬流出量の定量評価を実施した。この結果、散布時期、散布方法、用排水管理等条件の違いにもよるが、散布後の降雨時流出のタイミング・規模等の農薬流出への影響が大きく、面源負荷としての挙動特性を重視したアプローチの重要性が鮮明となった。

ここでは、個々の農薬の流出濃度・負荷量の流出特性の定量評価をまとめてみたが、水環境中では多種の農薬

の流出が同時に見られ、その複合影響にも留意する必要がある。これに関しては、まだまだ研究が進んでいないが、ガスクロマトグラフィ・マススペクトリーによる分析の発展・固層抽出法の展開等の進歩によって、多種の農薬の検出・定量が容易になっている。今後は、この分野の研究にも取り組む必要がある。

引用文献

- 1) 山口之彦・福島 実・藤田忠雄・山田明男 (1990) : 淀川水系における農薬の分布特性と河口域に対する負荷量の評価, 大阪市立環境科学研究所報告, **53**, 13-19.
- 2) 伏脇裕一・浦野紘平 (1992) : 農薬による環境汚染の現状と課題, 用水と廃水, **34**, 1003-1014.
- 3) 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**, 662-671.
- 4) 伏脇裕一・田瀬則雄・浦野紘平 (1990) : 殺菌剤 PCNB による環境汚染, 用水と廃水, **32**, 1049-1058.
- 5) Ono, H., and Nakanishi, J. (1987): Herbicide, CNP contamination in the Lake Kasumigaura basin, Water Research, **21**, 669-675.
- 6) 海老瀬潜一・井上隆信 (1993) : 河川詳密調査による水稻移植後の農薬・栄養塩の流出挙動, 第27回水環境学会講演集, 114-115.
- 7) 井上隆信・海老瀬潜一 (1993) : 水稻移植後の河川水質調査頻度と農薬流出量の評価, 第27回水環境学会講演集, 116-117.
- 8) 丸 論 (1991) : 水系環境における農薬の動態に関する研究, 千葉県農業試験場特別報告, **18**, p.82.
- 9) 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評価, 河川における農薬流出量の定量評価, 本報告書.
- 10) 金澤 純 (1992) 農薬の環境科学, p.310, 合同出版.
- 11) 井上隆信, 海老瀬潜一 (1993) : 環境保全型耕地としての水田群システムの将来設計, 環境科学会1993年会講演要旨集, p.78.
- 12) 海老瀬潜一, 井上隆信 (1991) : 支川の合流を伴う河川の流下過程における水質変化量の定量評価, 水質汚濁研究, **14**, 243-252.
- 13) 森田昌敏, 寺沢潤一 (1991) : 農薬の物性, 水質汚濁研究, **14**, 75-78.

2 ゴルフ場からの降雨時農薬流出

Runoff of Pesticides from the Golf Links

堀 秀朗¹・加藤充哉¹・塚林 裕¹

Shuro HORI¹, Mitsuya KATO¹ and Hiro TUKABAYASHI¹

1 はじめに

ゴルフ場の抱える諸問題の1つに、場内でグリーン、フェアウェイの緑を保つため、芝の病害虫駆除・予防の目的で、頻繁に使用される農薬の下流水域への流出がある。この問題は下流域に水道水源が控えている場合はより深刻で、石川県でも山間部のゴルフ場開発に絡んで、この点が大きな問題となり県民の注意をひくこととなった。人の健康を守る立場から、ゴルフ場での農薬の乱用を規制し、ゴルフ場での農薬の適正使用指導を行う場合でも、科学的根拠に立脚した対応が求められ、ゴルフ場からの流出実態を十分に把握しておく必要があった。しかし、農薬散布量に対する流出割合の把握や流出しやすい農薬の情報は乏しく、自らそれらに関する知見、情報の蓄積を図らざるを得なかった。

そこでわれわれは、手始めにゴルフ場芝地に散布された農薬の降雨に伴う流出状況（流出濃度と流出負荷量）の現地調査から実施し、次に現地調査では分からなかった農薬の流出に関する物理化学的性状のかかわりについて、簡易型ライシメーターを用いた実験等から検討した。

一般に河川に流入する汚濁物の負荷量は、その大部分が降雨時負荷であるといわれている。従って、農薬の流出状況調査を行う場合でも、まず降雨時の調査を抜きにしては正しくその流出実態を把握できない。そのため降雨時に焦点を絞り、ゴルフ場芝地に散布された農薬の流出状況を細かく経時調査することで、流出実態をとらえることとした。この現地降雨時調査は平成2年6月から10月にかけて実施された。

現地調査では、農薬が限定されること、表面流出に関しての知見は得られるが、中間流出にみられる土壌とのかかわりに関する知見は得にくいなどの欠点が予想される。特に、中間流出による流出負荷量への寄与をみると、土壌と水と農薬の関係は非常に重要と考えられる。そこで、降雨時の土壌/水系での相互作用が働くなかで、農薬がどのような挙動をとるか、もしくは状態にあるのかを調査・検討するため、簡易型ライシメーターによる流出実験（人工または自然降雨により、芝面に散布した農薬がライシメーター下部から土壌浸透水に伴って流出する様子の経時観測）をすることにした。

2 ゴルフ場における農薬の降雨時流出調査

2.1 調査地域の概要

石川県内の平均的な規模、中程度の管理状態にあるゴルフ場の中から、調査の合目的性、利便性を考慮し、調査区域を選んだ。選定の要件は以下に示すとおりである。

- (1) 集水域区分、排水経路が明確な集水域であること。
- (2) 集水域内にティグランド、フェアウェイ、ラフ、グリーンなどゴルフコースとして最低1ホールの構成要素をすべて含むこと。
- (3) 排水路出口での流量観測、採水が容易であること。
- (4) 区域内に調整池があり、集水域からの排水が調整池に流入すること。

選定されたゴルフ場は山間部に位置し、そのうちの調査対象区域の概要を図1に示す。集水面積は平面図から38,700m²と計算された。

1. 石川県保健環境センター 化学調査室

〒920-11 石川県金沢市太陽が丘一丁目11番地
Chemicals Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science, Taiyogaoka 1-11, Kanazawa, Ishikawa 920-11, Japan.

2.2 調査方法

調査対象区域に、一連の総降雨量で20mm以上の降雨が予想される時に降雨時調査を開始し、計4回の調査を行うことができた。調査の項目は降雨量の観測、流出水

量と調整池水位の観測、及び流出水中の農薬分析で、その方法の詳細を以下に示す。また、降雨時調査に関連した項目の聞き取り調査結果等は表1のとおりである。

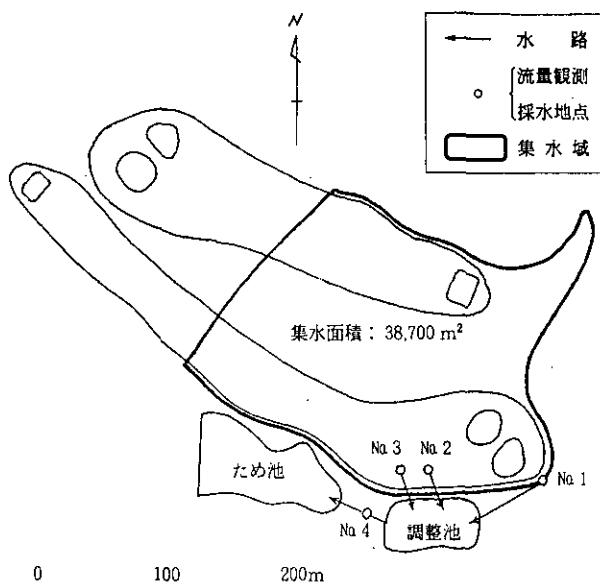


図 1 調査区域の概要
Fig. 1 Outline of investigation area

表 1 降雨時調査に係る諸条件

Table 1 Several conditions concerned with sampling in the rain

調査区分	期 間	降雨量 (mm)	有効降雨量 (mm)	対象農薬	散布量 (kg)	散布日
1	7/1~7/4	13.55	4.11	SAP	10.5	4/24
				イプロジオン	0.5	6/29
2	9/3~9/4	26.56	2.11	ダイアジノン	0.5	7/30
				イプロジオン	0.3	8/18
3	9/24~9/27	10.91	5.20	SAP	1.4	9/23
				CAT	0.8	9/23
				ペンディメタリン	2.6	9/23
4	10/13~10/15	33.36	12.79	同 上		

2.2.1 降雨量の観測

図1のNo.4地点に接する調整池の堤上に設置した貯水型指示雨量計で各流量観測時点間の雨量を、転倒樹型自記雨量計で積算雨量として観測した。

2.2.2 流量の観測

図1のNo.1~3地点が集水域から調整池へ流入する排水路末端の流量観測及び採水箇所、No.4は調整池からゴルフ場外への流出経路での流量観測及び採水箇所である。

流量観測は各地点で直角三角堰を設置し、越流水位を

観測し、トムソンの計算式¹⁾で流量に換算した。越流水位の観測は、降雨時の流量変動が急激な時は30分間隔で行い、流量変動の緩慢な時は1時間間隔で、また無降雨時で流量変動がはっきりしない時や、降雨前の先行観測時は適宜2~4時間間隔で行った。

2.2.3 試料の採取と農薬分析

分析用試料は、流量観測時に同時に採取することを原則としたが、流量変化の緩慢な時には適宜採取を間引いた。分析対象農薬は降雨時調査前に散布された農薬とした(表1参照)。

分析方法は、試料採取後12時間以内に前処理を行い、処理液をガスクロマトグラフ分析法で分析した。多数の検体を迅速に分析する必要から、前処理はすべての農薬について共通の基本的操作(水試料1lに対し、食塩50gを溶解させ、これをジクロロメタン100mlずつ2回抽出を行い、ジクロロメタン抽出液を濃縮した後、n-ヘキサン溶液1mlに定容したものを検液とする方法)とした。各農薬の検出下限は、イプロジオン、SAP(ベンスリド)、ダイアジノンの3農薬が $0.01 \mu\text{g/l}$ 、CAT(シマジン)が $0.02 \mu\text{g/l}$ 、ペンディメタリンが $0.05 \mu\text{g/l}$ であった。

2.3 調査結果

第1~4回の各々の降雨時調査結果を表2a~dに示した。ゴルフコースから調整池へ流入する経路はNo.1~3の3経路あり、各々を個別に評価することは煩雑であるので、表中のゴルフコースからの流出水の農薬濃度は、各経路流出水の農薬濃度を流量比により加重平均した値で示した。

2.3.1 第1回降雨時調査

第1回降雨時調査は7月1~4日に行った。毎正時を基本とした降雨時調査は、7月1日の16時から開始したが、1日には調査開始時まで約2mmの降雨があり、これが先行降雨として観測された。2日の夜半から3日の夜半にかけて弱い雨(最大時間降雨量3.75mm)が降り続き、4日7時までの総降雨量は13.55mmであった。降雨に伴って1日16時~4日7時に集水域から調整池へ流入した水量は 159m^3 であり、これから計算される雨水流出率は30%であった。また調整池からの排水量は 253m^3 であった。この間に調整池の水位は徐々に下がり、減水深は17mmであった。

調査前に散布された農薬は、SAPとイプロジオンで

表 2a 第1回降雨時調査結果

Table 2a Results of measurement for 1st period of sampling in the rain

月日	時刻	雨量 (mm/h)	ゴルフコースからの流出水			調整池からの流出水		
			流出水量 (l/min)	農薬濃度 ($\mu\text{g/l}$)		流出水量 (l/min)	農薬濃度 ($\mu\text{g/l}$)	
				SAP	イプロジオン		SAP	イプロジオン
7/1	16:30	—	31.2	0.93	0.01	83.7	11.5	0.03
	22:00	0.0	26.1	0.26	0.00	77.2	10.1	nd
7/2	2:00	0.0	23.4	0.36	0.00	74.1	14.9	nd
	6:00	0.0	23.7	0.20	0.00	59.6	12.1	nd
	10:00	0.0	15.9	0.31	0.00	68.1	12.4	nd
	14:00	0.0	15.4	0.26	0.00	68.1	8.7	nd
	18:00	0.0	16.0	0.22	0.00	62.3	10.1	nd
	19:30	—	18.7	0.22	0.00	74.1	15.6	nd
	22:00	0.0	16.4	0.31	0.00	68.1	14.9	0.02
7/3	1:30	—	19.4	0.46	0.01	68.1	14.9	0.02
	2:00	0.5	18.1	0.29	0.15	68.1	14.9	0.03
	2:30	—	29.4	0.85	0.23	74.1	11.0	nd
	3:00	1.0	29.0	0.43	0.14	74.1	14.1	nd
	4:00	0.0	34.4	1.60	0.19	71.0	16.1	nd
	5:00	1.0	42.0	4.04	1.01	68.1	23.1	0.06
	6:00	0.0	35.5	1.85	0.29	68.1	14.1	nd
	7:00	0.5	41.3	2.74	0.40	71.0	13.2	nd
	8:00	0.0	34.8	2.70	0.04	65.2	11.0	nd
	9:00	2.0	113.6	7.63	0.45	71.0	12.1	nd
	10:00	0.5	62.2	16.86	0.55	62.3	9.0	nd
	11:00	0.0	49.0	13.43	0.47	68.1	10.0	nd
	12:00	0.5	69.7	8.14	0.53	59.6	14.1	nd
	13:00	0.0	50.9	7.70	0.41	62.3	12.7	nd
	14:00	0.0	37.3	4.96	0.28	62.3	13.2	0.03
	15:00	0.0	30.2	5.25	0.19	62.3	9.8	nd
	16:00	0.0	30.1	5.51	0.13	62.3	9.5	nd
	17:00	0.0	26.0	6.00	0.09	68.1	10.0	nd
	18:00	2.0	150.0	17.88	1.01	59.6	16.2	nd
	18:30	—	632.0	21.79	17.50	59.6	12.5	nd
	19:00	3.5	388.0	22.70	18.00	59.6	13.9	nd
	19:30	—	192.1	24.72	12.27	68.1	13.7	nd
20:00	0.0	136.6	14.77	7.54	65.2	14.8	0.08	
21:00	0.0	93.1	19.22	7.42	71.0	12.5	nd	
22:30	—	55.0	10.08	1.94	65.2	12.3	0.18	
7/4	0:00	0.0	39.0	8.34	1.56	62.3	12.3	0.15
	2:00	0.0	31.4	5.61	1.33	62.3	13.3	0.20
	4:00	0.0	29.6	3.91	1.02	62.3	13.9	0.18
	7:00	0.0	25.0	4.65	0.65	62.3	13.0	0.14
	17:30	—	31.9	2.37	0.25	65.2	9.6	0.15

あった。SAPはかなり以前(4月24日)にラフ、フェアウェイを対象に多量に散布されていたので調査開始時からゴルフコースや調整池排水に $10\mu\text{g/l}$ を超える濃度で検出された。降雨によるゴルフコースからの流出水量ピーク時には最高値 $24.7\mu\text{g/l}$ の濃度であった。しかし、調整池からの流出水の濃度はほとんどが $14\mu\text{g/l}$ 前後で変動は緩慢であった。イプロジオンは流量増加時に検出

され、最高値 $18\mu\text{g/l}$ が観測された。調整池からの排水については降雨後に $0.2\mu\text{g/l}$ 以下の濃度で検出されたが、ほとんどが検出下限以下であった。

2.3.2 第2回降雨時調査

第2回降雨時調査は9月3~5日に行った。3日13時から4日19時までの総降雨量は 26.56mm で、先行降雨は2日から3日の調査開始時までの 2.6mm であった。

表 2b 第2回降雨時調査結果

Table 2b Results of measurement for 2nd period of sampling in the rain

月日	時刻	雨量 (mm/h)	ゴルフコースからの流出水			調整池からの流出水		
			流出水量 (l/min)	農業濃度 ($\mu\text{g/l}$)		流出水量 (l/min)	農業濃度 ($\mu\text{g/l}$)	
				イプロジオン	ダイアジノン		イプロジオン	ダイアジノン
9/3	13:00	0.0	6.4	0.01	nd	0.3	0.02	-
	14:00	0.0	3.8	0.02	nd	0.3	nd	-
	16:00	1.0	5.1	0.11	nd	0.3	0.10	-
	16:30	-	20.9	0.37	0.02	0.3	nd	-
	17:00	4.5	80.0	0.25	nd	0.3	nd	-
	17:30	-	122.9	5.82	nd	0.5	nd	-
	18:00	3.0	35.2	6.04	nd	0.3	nd	-
	18:30	-	21.3	5.02	nd	0.2	nd	-
	19:00	0.0	15.7	3.77	nd	0.3	nd	-
	20:00	1.0	15.7	2.77	nd	0.4	nd	-
	21:00	0.0	13.6	1.56	nd	0.3	nd	-
	22:00	0.0	10.4	1.97	nd	0.3	nd	-
	23:00	1.5	31.2	1.02	nd	0.3	nd	-
23:30	-	74.4	3.55	0.01	0.3	nd	-	
9/4	0:00	3.0	70.8	6.79	nd	0.4	nd	-
	1:00	0.0	25.4	3.31	nd	0.4	nd	-
	2:00	0.5	17.8	2.21	nd	0.3	nd	-
	3:00	1.0	22.2	1.47	nd	0.3	nd	-
	5:00	0.0	14.4	0.79	nd	0.3	0.02	-
	7:00	0.0	11.4	0.41	nd	0.3	0.02	-
	9:00	0.0	10.0	0.23	nd	0.6	0.02	nd
	10:00	3.0	81.4	0.55	nd	0.4	nd	nd
	10:30	-	581.3	2.77	0.06	0.6	nd	nd
	11:00	4.0	241.7	2.81	0.13	0.5	nd	nd
	12:00	0.0	59.7	1.68	0.08	0.4	0.02	nd
	13:00	0.0	32.8	0.99	0.03	0.4	0.03	nd
	13:30	-	35.2	0.56	0.02	0.5	0.02	nd
14:00	1.0	35.2	3.70	0.01	0.2	0.02	nd	
15:00	0.0	26.5	0.33	nd	0.1	0.04	nd	
17:00	0.0	16.9	0.12	nd	0.4	0.03	nd	
19:00	0.0	13.6	0.11	nd	0.2	0.04	nd	
9/5	8:00	0.0	8.8	0.02	nd	0.4	0.04	nd

雨は3日夕方から4日昼頃まで降り続き最大時間降雨量は5.0mmであった。降雨に伴う流出水量は81.6m³、雨水流出率は8%と1回目の調査に比べて非常に低い結果であった。調整池からの排水は斜樋が修理中だったので漏れ出てくる程度の水量でしかなく、調整池での水収支は計算しなかった。

調査前に散布された農薬は、イプロジオンとダイアジノンであった。イプロジオンは第1回調査と同様の傾向で、ゴルフコースからの流出水量増加時に濃度が高くなり、調整池からの排水については、ほとんどが検出下限以下で推移し、降雨後にごく低濃度で検出された。ダイアジノンは調査期間中、調整池排水からは検出されず、

ゴルフコースからも流出水量増加時にごく低濃度(0.01~0.13 $\mu\text{g/l}$)で検出されたにすぎなかった。散布後1ヵ月余も経過しているのに、この間の分解、大気揮散による残存量の減少が、イプロジオンよりも大きかったものと思われる。

2.3.3 第3回降雨時調査

第3回降雨時調査は9月24~27日に行った。24日19時~27日8時までの総降雨量は10.91mmで、24日には調査開始時までに8.12mmの先行降雨があった。調査期間内の調整池への流入量は降雨強度が弱かったため変動は少なく、総流入水量は205m³で雨水の流出率は49%であった。調整池からの総排水量は159m³で、この間の

表 2c 第3回降雨時調査結果

Table 2c Results of measurement for 3rd period of sampling in the rain

月日	時刻	雨量 (mm/h)	ゴルフコースからの流出水				調整池からの流出水			
			流出水量 (l/min)	農業濃度 ($\mu\text{g/l}$)			流出水量 (l/min)	農業濃度 ($\mu\text{g/l}$)		
				SAP	CAT	ベンディメタリン		SAP	CAT	ベンディメタリン
9/24	19:00	2.0	104.7	2.75	19.65	6.17	42.3	5.55	1.94	1.19
	20:00	2.0	129.5	8.94	29.34	7.80	42.4	-	-	-
	21:00	1.5	136.9	8.26	92.39	13.28	44.6	5.33	2.05	1.31
	22:00	0.5	125.9	5.99	80.81	8.05	47.2	-	-	-
	23:00	0.5	100.8	4.54	76.61	5.58	50.7	6.26	2.32	1.14
9/25	0:00	0.0	85.6	3.16	24.27	3.48	52.0	-	-	-
	1:00	0.0	77.7	2.07	24.91	2.37	50.7	6.60	1.82	1.18
	2:00	0.0	70.0	1.60	19.30	1.93	50.7	-	-	-
	3:00	0.5	78.5	1.74	27.72	2.25	52.7	5.69	4.77	1.10
	4:00	0.5	79.6	1.70	20.86	2.30	54.0	-	-	-
	5:00	0.5	75.7	1.47	11.97	1.87	54.0	4.85	4.13	1.11
	6:00	0.0	77.7	1.72	31.43	2.07	52.0	-	-	-
	7:00	0.5	77.7	1.26	29.72	1.71	54.0	5.02	4.07	1.09
	9:00	0.0	66.2	0.99	19.75	1.10	47.0	5.10	4.19	1.18
	11:00	0.0	60.3	0.77	14.45	2.25	49.5	-	-	-
	13:00	0.0	65.0	1.20	32.63	1.72	46.4	5.04	4.28	1.15
	15:00	0.0	59.7	0.52	14.66	0.91	46.4	-	-	-
	17:00	0.0	53.0	0.52	8.44	0.68	46.4	4.36	3.99	1.09
	19:00	0.0	43.7	0.32	5.92	0.53	46.1	-	-	-
	21:00	0.0	41.3	0.32	4.85	0.43	45.1	3.92	4.04	1.08
	23:00	0.0	42.7	0.29	4.51	0.41	44.2	-	-	-
9/26	1:00	0.0	43.7	0.17	3.85	0.39	43.3	4.42	3.68	0.99
	3:00	0.0	39.2	0.14	3.82	0.32	42.3	-	-	-
	5:00	0.0	40.6	0.19	3.68	0.30	42.4	4.52	3.47	0.99
	7:00	0.0	39.2	0.44	4.22	0.83	42.4	-	-	-
	9:00	0.0	47.0	0.17	4.54	0.33	41.4	3.89	3.19	0.92
	11:00	0.0	47.5	0.12	3.37	0.35	43.3	-	-	-
	13:00	0.0	45.2	0.10	2.96	0.28	42.4	4.84	3.65	1.11
	15:00	0.0	42.0	0.09	3.85	0.52	39.7	-	-	-
	17:00	0.0	41.0	0.08	3.13	0.40	39.0	4.43	3.64	1.05
	18:00	0.0	40.3	0.08	3.04	0.40	39.7	4.22	3.65	1.05
9/27	8:00	0.0	37.2	0.05	1.92	0.21	31.8	4.14	3.28	1.01

表 2d 第4回降雨時調査結果

Table 2d Results of measurement for 4th period of sampling in the rain

月日	時刻	雨量 (mm/h)	ゴルフコースからの流出水				調整池からの流出水			
			流出水量 (l/min)	農業濃度 ($\mu\text{g/l}$)			流出水量 (l/min)	農業濃度 ($\mu\text{g/l}$)		
				SAP	CAT	ベンディメタリン		SAP	CAT	ベンディメタリン
10/12	17:30	-	66.7	0.21	2.15	0.32	52.1	4.24	10.3	0.28
10/13	6:00	1.0	59.0	0.22	2.26	0.15	48.0	4.14	11.3	0.27
	12:00	1.0	98.4	0.46	3.17	0.27	49.0	4.61	12.6	0.37
	18:00	0.5	65.9	0.70	3.35	0.32	61.0	5.69	10.4	0.31
10/14	1:00	4.0	420.4	4.63	9.08	3.05	81.6	3.89	10.1	0.75
	6:00	0.0	188.2	2.24	9.46	1.50	112.3	5.09	14.0	0.39
	12:00	0.5	251.2	3.72	11.77	1.84	147.8	4.86	11.7	0.57
	18:00	0.0	153.5	1.54	6.68	0.82	147.8	4.88	12.9	0.41

調整池の減水深は10mmであった。

調査前に散布された農薬は、SAP、CATとペンディメタリンであった。ゴルフコースからの農薬流出について、3種の農薬とも調査開始時の降雨による流出水量の最も多いとき(9/24, 21時, 136.9l/min)に濃度の極大を示し、その後の流量漸減期に徐々に濃度が減少している。これらの極大濃度はそれぞれ8.26, 92.4, 13.3 μ g/lであり、とくにCATの濃度が高いことが注目される。調整池からの排水についても、3種の農薬とも濃度変動の余りない状況で明瞭に検出されている。また、調整池からの排水中の農薬濃度レベルがゴルフコース流出水の定常流量時の濃度より高いことは、調査時以前に高濃度の流出水が調整池に流入し、それが貯留されていたためと思われる。

2.3.4 第4回降雨時調査

第4回降雨時調査は10月12~15日に行った。この時の調査は、主に降雨と流出水量の関係を検討するために行ったものである。調査期間中(13日6時~14日18時)の降雨量は12日夕方からの約1mmの先行降雨を含めて26.54mmで弱い雨(最大時間降雨量3.40mm)が降り続いた。15日11時までの総降雨量は33.36mmであった。

調査対象の農薬は、第3回降雨時調査と同じである。ゴルフコースからの流出水については、降雨による流量増加時に検出された極大濃度は前回に比べて低く目であるが、前回調査とそれほど日が離れていないため、流出の傾向は同じであった。ただ、調整池排水の農薬濃度は三者三様の推移をみせた。前回調査時と比較すると、SAPは同レベルで推移し、CATは3倍程高くなっており、ペンディメタリンは1/3程度の濃度になっていた。

3 簡易型ライシメーターによる流出実験

3.1 方法

3.1.1 簡易型ライシメーター

調査に用いた簡易型ライシメーターを図2に示す。その概要は幅1m、奥行き2m、深さ0.5mの方形槽の内壁面をポリエチレンシートで内張りし、内部には底から15cmまで黒曜石パーライトを敷き、その上に30cmの厚さの試験土壌を詰め、さらに表面に高麗芝を植えつけたものである。設置に際しては、長辺側に20/1,000の傾斜を設け、土壌層通過水が一方の短辺に集まるようにした。また、その土壌層通過水を採取するため、その底部外側に排水用コックをつけた。試験土壌としては山土(金沢

市深谷町で採取)と川砂(石川県手取川産)を2対1の割合で混合したものを用いた。炭素含有量はともに0.04%であった。

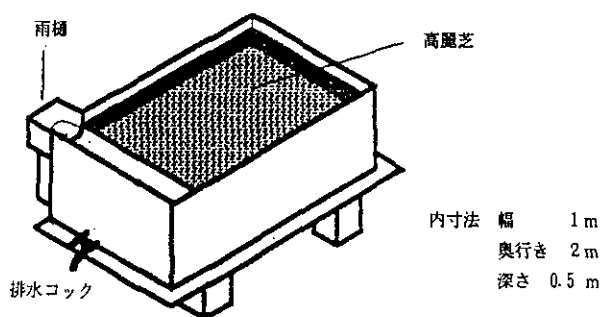


図 2 簡易型ライシメーターの略図

Fig. 2 Schema of simple lysimeter

3.1.2 使用農薬

調査対象とした農薬は石川県ゴルフ場農薬使用基準(平成3年度)に定められた27農薬成分のうち、固相抽出-GC/MS法による一斉分析が可能な19成分(殺虫剤8種類, 殺菌剤6種類, 除草剤5種類)を選定した。散布方法はこれらの薬剤を含む市販品を有効成分量換算で適量混合した濃厚水溶液を混合農薬原液とし、散布時にはさらに水道水で数百倍に希釈し、ジョウロで均等にまく方法である。散布薬剤の概要を表3に示す。

3.1.3 農薬分析方法

試料(土壌層通過水)500mlをエムポアディスク(C18)による固相抽出法で処理し、得られた前処理液(酢酸エチル溶液)に内部標準溶液(ナフタレン-D₈, フルオラテン-D₁₀, ベンゾ(a)ピレン-D₁₂)を一定量添加し、窒素吹きつけによる定容後、GC/MS(SIM)測定法により、19成分の一斉分析で定量した。

3.1.4 人工降雨による農薬流出試験

混合農薬を有効成分換算で1gずつを5lの水で希釈し、降雨実験開始1時間前にジョウロでまいた。人工降雨には水道水を用い、時間雨量に相当する量を1時間当たり4回に分けて降らせた。実験条件は降雨強度20mm/hで降雨継続時間6時間としたため、ライシメーターには15分ごとに10lずつ、6時間に計240lの水を降らせた。ライシメーター底部から流出する土壌層通過水は、流出開始から順次約20lずつに区分し1サンプルとした。降雨実験とそれにつながる流出水の採取は平成3年7月15日午前11時30分から開始し、翌日午前9時10分に最後の

表 3 散布農薬一覧

Table 3 List of pesticides sprayed on the simple lysimeter

	農薬名	商品名	剤型	含有率 (%)	成分散布量 (g/2m ²)	
殺虫剤	トリクロロホン (DEP)	ディブテレックス	乳	50	1	
	モノクロトホス	アルフェート	粒	5	1	
	クロルフェンピホス (CVP)	ビニフェート	乳	24	1	
	ピリダフェンチオン	オフナック	乳	40	1	
	ダイアジノン	ダイアジノン	乳	40	1	
	フェニトロチオン (MEP)	スミチオン	乳	50	1	
	クロルピリホス	ダーズバン	乳	25	1	
	イソキサチオン	カルホス	乳	50	1	
	殺菌剤	イソプロチオラン	フジワン	乳	40	1
		イプロジオン	ロブラール	水	50	1
フルトラニル		モンカット	水	25	1	
キャプタン		オーソサイド	水	80	1	
クロロタロニル (TPN)		ダコニール	フ	40	1	
トルクロホスメチル		グランサー	水	75	1	
除草剤		ナプロパミド	クサレス	水	50	1
	プロピザミド	カーブ	水	50	1	
	ブタミホス	タフラー	乳	50	1	
	シマジン (CAT)	シマジン	水	50	1	
	ペンディメタリン	ゴーゴーサン	乳	30	1	

注) 水:水和剤, 乳:乳剤, 粒:粒剤, フ:フロアブル

流出水を採取して終了した。ライシメーターはその後排水コック開いたまま、屋外に翌年の調査まで自然風雨にさらしたまま放置した。それから、約1年後の平成4年6月24日から7月1日の間に、自然降雨によるライシメーターからの農薬流出量を調査した。

3.2 実験結果

3.2.1 降水量と流出水量

実験に用いた水道水の量は全部で240l (雨量換算で120mmに相当)に達し、採取した総流出水量は242lであった。ただし、15日午後8時56分頃から13mmの自然降雨があり、この降雨前に採取できた流出水量は221lであった。この時の簡易型ライシメーターにおける降水量と流出水量の対応を図3に示す。人工降雨開始前のライシメーター内の水分量は測定していないが、実験開始2日前に132.5mmの大雨があって、その流出水がきき、実験開始時には止まっていたことから、土壌間隙には余剰の水分がなく、土壌の湿り気を保つ十分の水がある状態であった。降雨直後や長期間連続の乾燥時等の特殊な状況を除けば、大部分の期間は実験開始前の水分保持量と大差無い状態と考えられるので、実験開始直前の状態を基底として、ライシメーター内の水分量変化を図

示した。すなわち、降水強度20mmが継続して起きた場合は、降水開始から35分後(基底状態から30lの水負荷)に流出し始め、1時間30分後にライシメーター中の貯留量は基底状態から40~50lの水分保持量範囲で水の収支バランスがとれた状態に達し、以後この状態が降水停止時まで継続した。流出水は1時間30分後から6時間15分後まで一定速度で流出した。この間土壌中の水は一定速度で下方に移動を続け、ライシメーターは土壌カラムの様相を呈していたと思われる。

3.3.2 流出農薬濃度

実験で得られた流出水中の農薬濃度の分析結果を表4に、そのうち0.01mg/l以上の濃度で流出が確認された9農薬についての濃度変化を図4に示す。散布農薬の流出は第5分画からみられ、流出の初期の80lには農薬の流出はなかった。農薬の種類によりその速度に差はあるが、最も移動の速い農薬で30cmの厚さの土壌層の最下部にまで分布するのに散布後の有効降水量が40mmは必要であった。また、大部分の農薬は第7分画以降にみられており、散布後の有効降水量が60mmを超えると多くの農薬の流出が発現する特性が当該ライシメーターにあることが分かった。

人工降雨実験での流出農薬濃度を農薬ごとにみていく

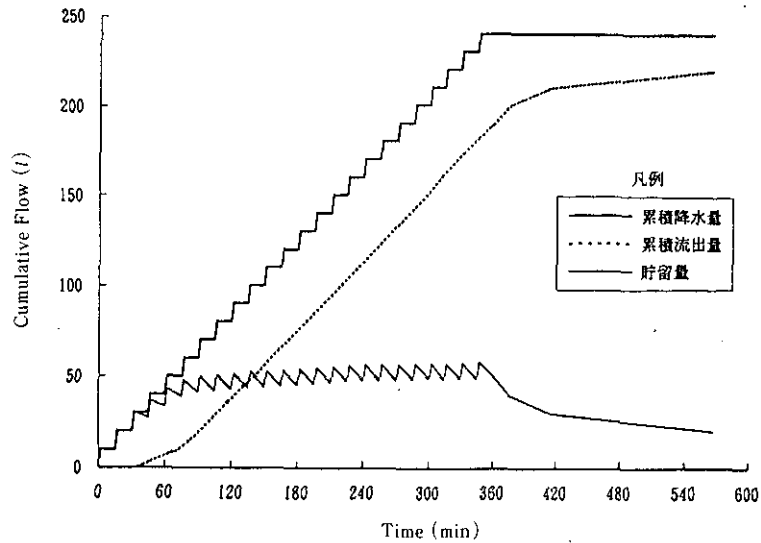


図 3 簡易型ライシメーターの流出曲線
Fig. 3 Runoff curve of the simple lysimeter

表 4 ライシメーター流出水中の農薬濃度と流出水量
Table 4 Concentration of pesticides and amount of flux out of the simple lysimeter

(単位: mg/l)

農薬名	分画番号											自然降雨 (1992/06/24-07/01)		
	人工降雨実験 (1991/07/15)											No.14	No.15	No.16
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11			
DEP	nd	nd	nd	0.0006	0.0071	0.0423	0.114	0.191	>0.288	>0.272	>0.295	-	-	-
モノクロトホス	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.0003	0.0025	0.0183	0.0407	>0.0739	-	-	-
CVP	0.0011	0.0007	0.0005	0.0004	0.0005	0.0004	0.0004	0.0005	0.0005	0.0005	0.0008	0.0325	0.0577	0.0535
ピリダフェンチオン	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.0003	0.0007	0.0015	0.0030	0.0045	nd	nd	nd
ダイアジノン	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MEP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
クロルピリホス	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
イソキサキチオン	nd	0.0005	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
イソプロチオラン	0.0080	0.0046	0.0042	0.0036	0.0038	0.0037	0.0046	0.0073	0.0145	0.0280	0.0453	0.109	0.156	0.152
イブロジオン	nd	0.0002	nd	nd	nd	0.0005	0.0029	0.0135	0.0381	0.0816	0.124	0.0116	0.0121	0.0095
フルトラニル	nd	nd	nd	nd	0.0002	0.0018	0.0112	>0.0277	>0.0389	>0.0536	>0.0579	0.0829	0.110	0.0993
キャブタン	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.0002	0.0003	0.0003	0.0008	0.0009	0.0010
TPN	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
トルクロホスメチル	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.0003	0.0004	0.0004
ナプロバミド	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.0003	0.0008	0.0017	nd	nd	nd
プロピザミド	nd	nd	nd	0.0010	0.0181	>0.119	>0.158	>0.228	>0.265	>0.353	>0.409	0.0081	0.0093	0.0065
ブタミホス	nd	0.0002	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.0030	0.0095	0.0108
CAT	nd	0.0008	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.0678	0.104	0.103
ベンディメタリン	nd	0.0002	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
流出水量 (t)	20.05	19.9	20	19.99	19.92	20.05	20.1	20.05	20	21	19.65	20.62	14.31	69.96

注) ndは0.0002mg/l未満 不等号(>)は数値を超えていることを示す。

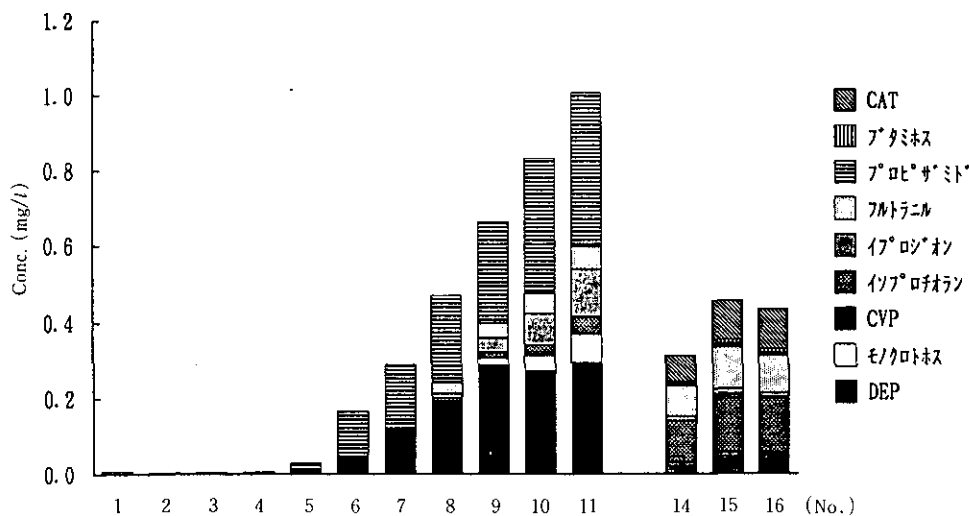


図 4 簡易型ライシメーターからの流出農薬濃度の推移
Fig. 4 Transition of concentration of pesticides runoff the simple lysimeter

と、DEP (トリクロホン)、プロピザミドの流出が特に顕著で、フルトラニル、モノクロトホス、イプロジオン、イソプロチオラン等もはっきりと流出が確認された。その他にピリダフェンチオン、ナプロバミド、CVP (クロルフェンビンホス)、キャプタンの流出がわずかに認められた。

翌年調査で0.001mg/l以上で流出濃度変化をとらえることができた農薬は、イソプロチオラン、フルトラニル、CAT (シマジン)、クロルフェンビンホス、イプロジオン、プロピザミド、ブタミホスの7農薬でCAT、ブタミホス以外は前年の実験で流出が確認された農薬であった。キャプタン、トルクロホスメチルも極微量検出された。DEP、モノクロトホスは分析操作上の障害で測定できなかったため、それらの挙動は不明であった。

4 考察

4.1 降雨量と流出水量

4回の降雨時調査で得られた各調査期間中の総降雨量、流出水量及び雨水流出率を表5に示した。第2回目調査を除けば、調査期間(約2日間)の雨水流出率は30~49%であった。残りの51~70%の雨量は大気蒸散分を考慮しても、大部分が中間、基底流量として土中に保持されたままと考えられる。第2回調査の8%は異常値の可能性が高い。第2回調査前に20日間程の無降雨期間が続き、土壌が乾いていたため雨水流出率が低いとも考えられたが、むしろ第2回調査終了後の流量測定堰の点検

で、流量測定用の三角堰の底部に大きな水漏れが発見されたことから、この回の流量観測値が過小に見積られたことが主因と思われる。したがって、流量や負荷量などの量的な考察については、第2回調査結果を除き、第1、3及び4回調査結果で検討する。

表 5 各調査時の雨水流出率
Table 5 Runoff ratio in each period of sampling in the rain

調査区分	集水域降雨量 (m ³)	流出水量 (m ³)	雨水流出率 (%)
第1回調査	524	159	30.3
2	1,028	81.6	7.9
3	422	205	48.5
4	1,027	383	37.3

3降雨時調査の降雨量とゴルフコースからの流出水量の推移を図5に示す。図から明らかなように、降雨に対する流出水の応答は非常に敏感で、時間雨量1mm程度の降雨量の増加に対しても、30分以内に流量の増加が観測され、降雨量の低減に対しても速やかに流量減少がみられ、流量減衰に要する時間は長くても4時間程度であった。これは調査区域内の集水域が3.87haと狭く、流量観測位置が集水域に接しており距離が短いという規模・位置的側面と、集水域自体の環境が、排水路等の排水、集水設備の整ったゴルフコースであるという機能面が大きく作用しているであろう。

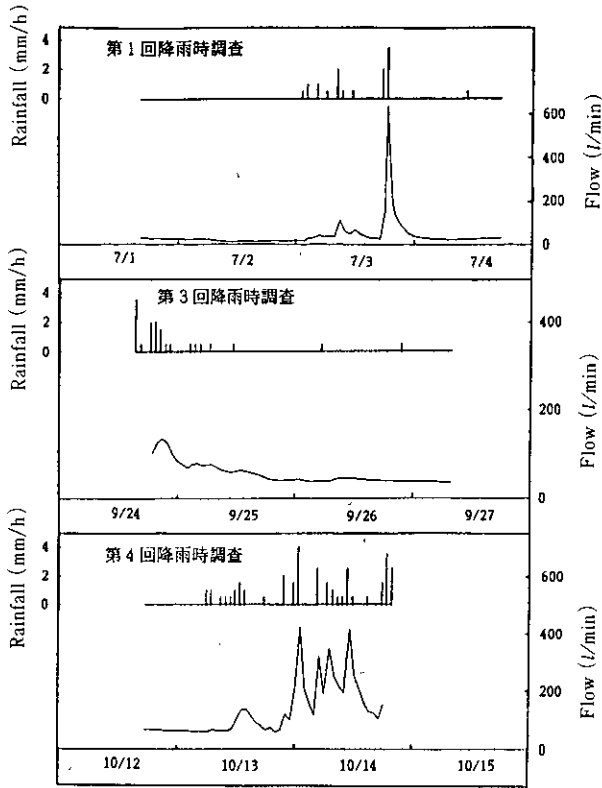


図 5 調査区域の降雨曲線と流量曲線
Fig. 5 Hyetograph and hydrograph in investigation area

しかし、雨水が迅速に排水されても、調査期間内の雨水流出率はたかだか50%未満(表5)で、降雨終了後の期間も継続して15~50l/min程度の流量が観測されている(図5)ことから、降雨時に土壤中に浸透した降水が、中間流出分として集水され、徐々に流出していることがわかった。

すなわち、この調査区域のようなゴルフ場芝地では、降雨時に発現する流量ピーク群を構成する水量はほとんどが迅速に土壤のごく表面を流れる表面流出水であり、さらに土壤上層部を浸透して徐々に流出する中間流出を形成する流出水があると考えられた。

4.2 流出水量と農薬流出負荷量

3降雨時調査での流出水量と農薬流出負荷量との関係を図6に示した。それぞれの調査期間は2~3日間であり、この短い期間において、流出水量と農薬流出負荷量はいずれの農薬についても両対数上で直線関係がみられ、大筋において河川でみられる $L=kQ^n$ (L:負荷量, Q:流量, k, n:定数)の関係^{2,3)}が成立していた。

3降雨時調査で共通に調査された農薬SAPについて、流出水量と流出濃度の関係を図7に示した。流出水量と濃度の間にも両対数上で直線関係が得られ、農薬濃度の流出水量への依存性がみられる。しかし、その程度は様々で各回調査ごとに直線の傾きが異なっている。第3回調査が最も傾きが大きく、流出水量への応答が最も敏感になっており、第4、第1の順に傾きが小さくなり、流出水量への応答が弱くなっている。このような応答の相違は、降雨態様の違いと降雨で生起する表面流出水によって洗われる農薬現存量の差が原因と考えられる。さらに、これら3調査時における農薬現存量の差は、散布してから降雨調査までの期間の差と対応しているように思われる。単純に散布から調査開始までの期間をみると、第1回は70日、第3回は1日、第4回は19日である。すな

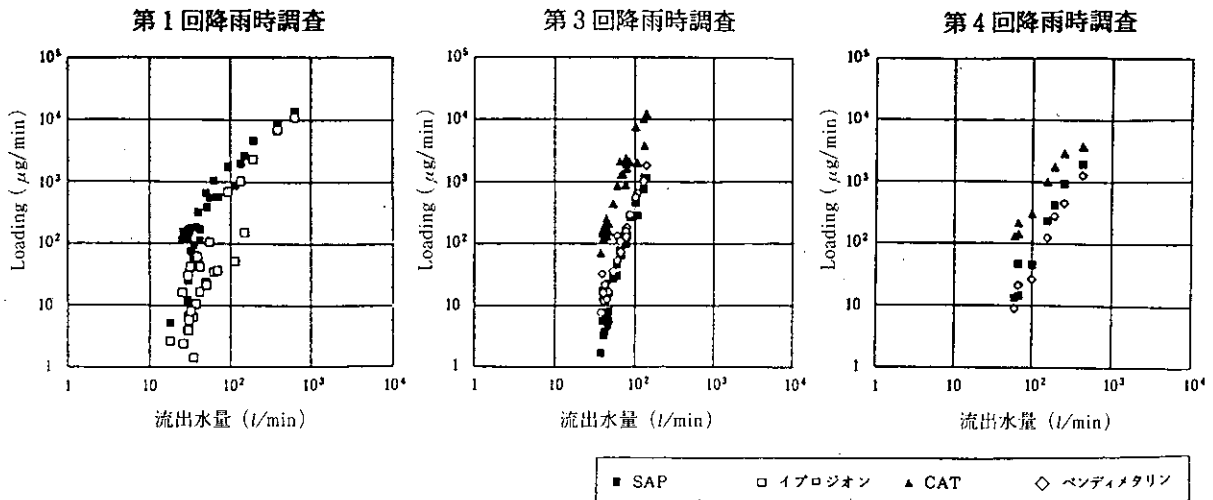


図 6 流出水量と農薬負荷量との関係
Fig. 6 Relationship between the flow and discharged load of pesticide

わち、散布後の経過日数が短い時に傾きが大きく、長い時に小さくなっており、散布後の経過日数が長くなるほど流出水量への応答が弱まっている。散布農薬は、散布直後土壌表面のみに存在していたものが、時を経て徐々に下方に浸透、拡散して鉛直方向の分布を持っているのであろう。したがって、鉛直方向への分布の幅ができることにより、流出水中に占める土壌表面からの農薬の寄与が相対的に低くなって、降雨時の流出水量への応答が弱くなると考えられる。

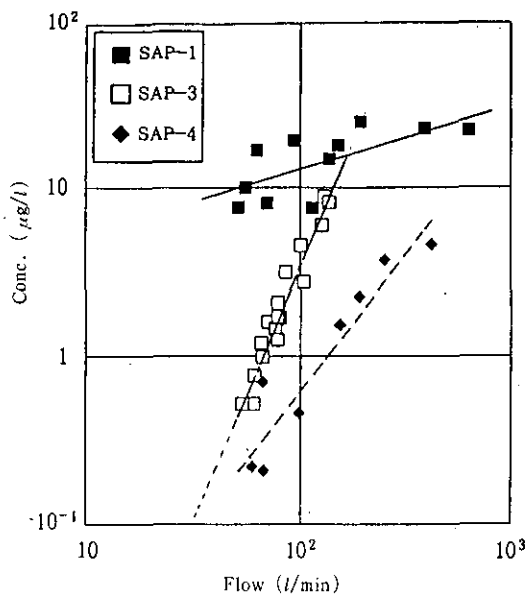


図 7 流出水量と農薬濃度との関係
Fig. 7 Relationship between the flow and concentration of pesticide

どの調査時においても流出水から常にSAPが明瞭に検出されている(表2 a, c, d)ことは、時間経過に伴う鉛直方向分布形成により、無降雨時の定常流量を形成する中間流出部分からSAPが溶出してくるためであろう。SAPが4月24日フェアウェイ(約21,000m²)に多量(0.5g/m², 表1参照)にまかれたことから、鉛直方向に浸透分布するだけの量と時間は充分あったと思われる。図7において定常流量状態に近い50 l/minでの流出水の農薬濃度は、第1回調査時が最も高い。この時期、土壌の中間流出関与部分に残存するSAPの量が最も多かったためであり、時間の経過に従って分解も進行するので、中間流出部分を含めて全体のSAP残存量が漸減し、第3, 4回と調査ごとに定常流出濃度が低くなったと考えられる。このことから一般に、散布された農薬の流出は主として、表面流出に伴う部分と中間流出による

部分とで構成されており、定常時は主として中間流出部分の寄与で農薬の流出があり、降雨時には表面流出による影響が強くなる現われるのであろう。

4.3 農薬の流出係数

降雨によるゴルフ場からの農薬の水系流出量(流出割合, 流出率)の把握が調査の主な目的であるが、4.2項で考察したように降雨による農薬流出量は土壌中に残存する農薬の残存量とその鉛直分布(散布後の経過時間)に依存している可能性が強いことから、農薬の流出割合(流出負荷量/残存量)も調査の時期によって様ではない。また、いつでも降雨直前の土壌中の農薬残存形態や残存量を把握することは現実には困難であるので、限られた条件下での検討にならざるを得ない。ここでは、表面流出の影響が強く、残存量がはっきりしている散布直後(土壌表面にのみ農薬が分布している。残存量も散布量に近似できる)の場合、すなわち第3回降雨時調査について流出割合を検討した。

図6の第3回調査時の流出水量と負荷量の関係において、CAT, ペンディメタリン, SAPの傾きはほぼ同じである。3農薬とも降雨直前に散布されており、いずれもごく表面に残留している量が多く表面流出の影響が強い。そのような場合、流出水量変動に伴う流出負荷量の変動率には、物性差が表れにくいことがうかがえる。しかしながら、流出負荷量そのものの値でみれば、3農薬の中でCATが、散布量が最も少ないにもかかわらず、最も高い流出負荷量で推移し、流出割合が3農薬の中で最も高くなっている。この結果は水への移行力の差等の農薬の物理化学的な性質が関与していると考えられるのが自然である。すなわち、表面流出での農薬の流出割合は、降雨量と農薬の水への移行力を表す性状値の関数と考えられる。

そこで、流出割合を表面流出水高(=期間中の有効降雨量)で除して、単位降雨量で規準化したものを「農薬の流出係数⁴⁾とすれば、これは農薬の水に対する移行力を表すことになり、農薬の性質としての流出難易を反映する尺度になると考えられる。第1回降雨時調査のSAP, イプロジオン, 第3回調査のSAP, CAT, ペンディメタリンについて、調査期間中の農薬流出量から農薬の流出係数を求めたものを表6に示す。最も流出しやすい農薬のCATが 9.64×10^{-4} となり、有効降雨1 mmで約1/1,000量が流出することが分かる。

表 6 降雨時調査で求められた農薬の流出係数
Table 6 Coefficient of runoff of pesticides estimated from the results of field work

調査区分	農薬名	流出量 (g)	流出割合 (%)	農薬の流出係数
第1回	SAP	1.65	0.02	3.82×10^{-5}
	イプロジオン	0.78	0.16	3.81×10^{-4}
第3回	SAP	0.34	0.03	4.77×10^{-5}
	CAT	4.14	0.51	9.64×10^{-4}
	ベンディメタリン	0.47	0.02	3.35×10^{-5}

4.4 農薬の土壌残留

簡易型ライシメーター流出水の翌年調査において、流出水中に顕著に検出された農薬はイソプロチオラン、フルトラニル、シマジン、クロルフェンピホスで、およそ0.15~0.03mg/lの範囲で、15l中の負荷量換算で2.25~0.45mgに相当した。平成2年度調査⁵⁾で当該ライシメーターを用いた農薬の流出係数(=流出負荷量/現存量/有効降雨量)はイソプロチオラン、クロルフェンピホスがそれぞれ 6.51×10^{-4} 、 3.14×10^{-5} と算出されている。今回、農薬の流出係数を $1 \times 10^{-3} \sim 10^{-4}$ と仮定して土壌中の農薬残存量を推算すると、流出水15lは有効降水量換算で7.5mmに相当するからイソプロチオランで300mg(流出負荷量2.25mg, 流出係数 10^{-3})~クロルフェンピホスで600mg(流出負荷量0.45mg, 流出係数 10^{-4})となる。散布量はすべて1gであるので、約1年経過後も30~60%の量が土壌中に残存していると推定された。これは当該ライシメーターが実際のゴルフ場芝地とは異なった土壌状態、流出形態にあることに起因するものであろうが、予想外の数値であった。

4.5 農薬の流出と物理化学的性状

農薬の流出に関与している水への移行力を代表する農薬の物理化学的性状として、水溶解度(S)が考えられる。水田のような表面排水における農薬の流出濃度、または流出負荷量と水溶解度との間に相関関係がみられ、両対数グラフ上で良好な直線回帰が得られるという報告⁶⁾がある。本ライシメーター実験で農薬が土壌層に鉛直方向の分布をもっていると思われる翌年調査結果(第15分画)においても、この対応は正の相関(図8)が推定でき、溶解度の高い農薬は土壌層通過水中でも流出濃度が高いという傾向がみられた。用いた農薬の物性値を表7に示す。水溶解度は文献値⁷⁾を採用したが、オクタ

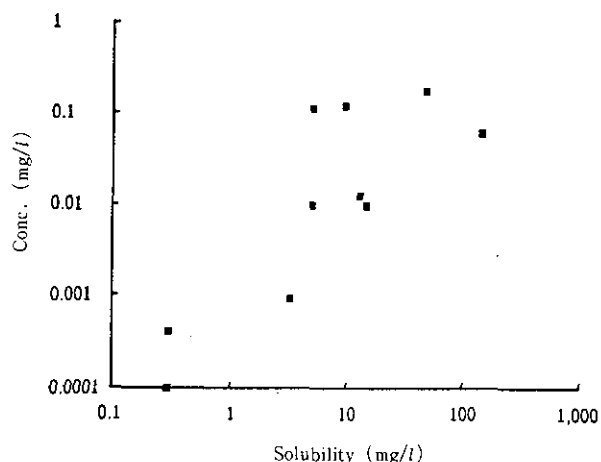


図 8 水溶解度と流出農薬濃度との関係

Fig. 8 Relationship between the water solubilities and the concentrations of pesticides discharged out of the simple lysimeter

表 7 流出農薬の物性値

Table 7 Properties of the pesticides runoff the lysimeter

農薬名	水溶解度 (A)	Pow (B)	比 (A/B)
プロピザミド	15	575	0.026087
シマジン	5	51.3	0.097466
トルクロホスメチル	0.3	7,590	0.000040
キャプタン	3.3	174	0.018966
ベンディメタリン	0.3	56,200	0.000005
β -CVP	145	2,400	0.060417
イソプロチオラン	48	427	0.112412
フルトラニル	9.6	186	0.051613
ブタミホス	5.1	3,890	0.001311
イプロジオン	13	11,220	0.001159

注) 水溶解度は文献値

Powはオクタノール/水分配係数で、HPLC法による実測値

ノール/水分配比はHPLC法で測定した。

また、土壌層通過水中の農薬は表面排水以上に土壌による吸脱着の作用を強く受けるので、土壌/水系における農薬の挙動が流出濃度に強い影響を及ぼしていると考えられるのは当然である。したがって、土壌層通過水中の農薬濃度は土壌吸着平衡定数と何らかの関係をもつと思われる。しかし、土壌吸着平衡定数はその測定に多大の労力を要する難点があり、簡単にそれらの関係を検討することは難しい。そこで、化学物質に関して有機物と水の間の存在平衡を表すオクタノール/水分配係数(log Pow)が、土壌との吸着との間に高い相関をもっているといわれていること、水溶解度に次いでデータがそろっ

ているか、または容易に測定可能な物理化学的性質であることから、土壌-水系における土壌と農薬の親和性の程度を反映するものとして、オクタノール/水分配係数の利用を考えた。翌年調査結果（第15分画）を例にすると、農薬の流出濃度とオクタノール/水分配係数の対応（図9）では、負の相関の可能性がみられることから、土壌通過水中の農薬濃度の発現には、土壌吸着力などの農薬の水中への移行を抑制する因子が働いていることが確認された。

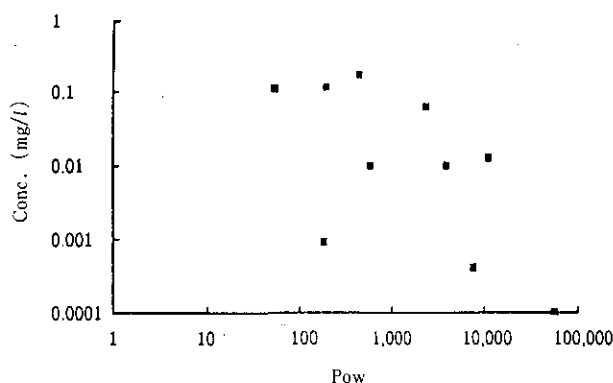


図 9 オクタノール/水分配比と流出農薬濃度との関係
 Fig. 9 Relationship between the octanol-water partition coefficients and the concentrations of pesticides discharged out of the simple lysimeter

土壌層通過水中の農薬濃度は、水溶解度、オクタノール/水分配係数のいずれとも相関傾向がみられたが、この2つの物理化学的性状値同士も相関があるといわれていることから、当然の帰結かも知れない。いずれがパラメーターとして適切かと言えば、土壌層通過水に関しては間接的ではあるが土壌の影響を考慮してあるオクタノール/水分配係数ではなかろうか。しかし、降雨時の短時間しか土壌層と接しない通過水においては、水への移行速度パラメーター的な水溶解度の影響が卓越しているとも考えられる。そこで、農薬の流出濃度に関する因子として水溶解度は正に、オクタノール/水分配係数は負に作用する力として、これのバランスの上で農薬の水中濃度が発現するという考えから、〔水溶解度〕/〔オクタノール/水分配比〕と流出農薬濃度を対応（図10）させてみた。その結果、直線グラフ上で良好な正の相関が得られた。〔水溶解度〕/〔オクタノール/水分配比〕は土壌層通過水に含まれる農薬の流出の難易度について、

相対的な目安としての使用が可能ではないだろうか。たとえば、このライシメーターの農薬流出はゴルフ場におけるグリーンへの雨水流出と似ているので、ゴルフ場グリーンで使用される農薬の流出の相対程度を推定できるだろう。

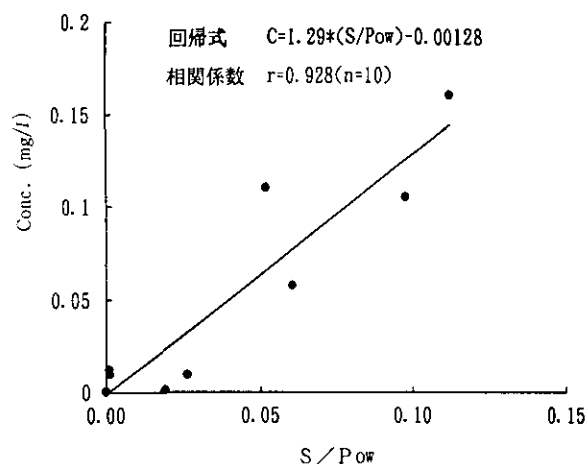


図 10 S/Powと流出農薬濃度との関係
 Fig. 10 Relationship between S/Pow and the concentrations of pesticides discharged out of the simple lysimeter

5 まとめ

ゴルフ場における農薬の降雨時流出調査及び簡易型ライシメーターによる流出実験の結果、ゴルフ場農薬流出に関し、以下の知見が得られた。

- 1) 平成2年7月から10月中旬にかけて実施した降雨時調査において、調査対象となった農薬は、SAP、イプロジオン、ダイアジノン、CAT、及びペンディメタリンの5種類であった。いずれの農薬も降雨直後の流出水流量ピーク時に流出濃度の最高値をみせた。その時の濃度は、それぞれSAPは24.7、イプロジオンは18、ダイアジノン0.13、CATは92.4、ペンディメタリンは13.3 $\mu\text{g/l}$ であった。しかし、無降雨時などの定常流量時の濃度はCAT以外はすべて1 $\mu\text{g/l}$ 未満の低レベルであった。
- 2) 降雨時のゴルフコース流出水の流量ピークを形成する水は、ほとんどが迅速に土壌表面を流れる水と考えられ、降雨終了後継続して少量の中間流出に支えられた分がある。
- 3) ゴルフコースからの流出水も、流出水量と農薬の流出負荷量との間に、 $L=kQ^n$ の関係が成立し、流出農

葉濃度変動は流出水量変動に対応していた。反面、鉛直方向への農薬分布で土壌表面農薬の流出水への寄与が相対的に低くなっている場合は（農薬散布後の経過日数が長い程）、降雨時の流出水量変動への応答が弱くなる。

- 4) 農薬の性質としての流出の難易を反映する尺度として農薬の流出係数を求めた結果、調査で対象とした農薬では、降雨で最も流出しやすいCATが農薬の流出係数 9.64×10^{-4} と算出された。
- 5) 簡易型ライシメーターの特性として、有効降水量が40mm（初期流出水80l）までは散布農薬の流出はなく、大部分の農薬は散布後の有効降水量が60mmを超えると、流出の発現がみられることが分かった。
- 6) 散布後早期に流出が顕著な農薬は、DEP、プロピザミド、フルトラニル、モノクロトホス、イプロジオン、イソプロチオランで、その他にピリダフェンチオン、ナプロパミド、CVP、キャプタンの流出がライシメーター実験で僅かに認められた。散布後1年経過後の自然降雨による流出水中には、早期にはみられなかったCATとブタミホスが確認された。
- 7) 約1年にわたるライシメーター実験からは、半減期が約1年以上と推定された調査農薬もあった。おそらく、これは当該ライシメーターに特有な土壌状態、流出形態に起因するものであろう。
- 8) 農薬の流出に関与する物理化学的性状として、水溶解度とオクタノール/水分配係数等があるが、これら

を単独で検討するより、〔水溶解度〕/〔オクタノール/水分配比〕と流出濃度の間に良い相関がみられた。

〔水溶解度〕/〔オクタノール/水分配比〕は土壌層通過水に含まれる農薬の流出の難易度について、相対的な目安としての使用が可能ではないだろうか。

謝 辞

本調査を実施するにあたり、石川県ゴルフ場協議会、石川県グリーンキーパー連絡協議会、並びに調査区域を提供されたゴルフ場の関係者の多大な御協力に対し、感謝いたします。

引 用 文 献

- 1) 桜井盛雄（1972）：三角形ぜき「わかりやすい水理学と計算例」, 65-66, 現代社, 東京.
- 2) 國松孝男・村岡浩爾（1989）：§1 汚濁負荷の発生および排出「河川汚濁のモデル解析」, 47-49, 技報堂.
- 3) 合田 健（1985）：§5.2 河川水質のダイナミックス「水質環境科学」, 329-330, 丸善, 東京.
- 4) 荒川流域水道水源保全研究所, システム科学研究所（1990）：甲府市荒川流域における水道水源保全に関する調査報告書, 82-83.
- 5) 堀 秀朗・加藤充哉・塚林 裕・矢田峯子・橋場久雄（1992）：簡易型ライシメーターを用いたゴルフ場農薬の降雨時流出挙動の検討, 全国公害研会誌, 17, 23-28.
- 6) 丸 論（1990）：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, 日本農薬学会誌, 15, 385-394.
- 7) Worthing, C. R. and Walker, S. B. (1987): The Pesticide Manual, 8th Ed., The British Crop Protection Council.

3 ゴルフ場散布農薬の流出 (雪腐病予防殺菌剤の流出特性)

Runoff Loadings of Pesticides Applied to Golf Links

沼辺明博¹

Akihiro NUMABE¹

1 はじめに

ゴルフ場は河川の上流部に造成されることが多く、ゴルフ場の排水が流入した河川水は、下流で水道水源や農業用水など様々な目的で利用されている。また、ゴルフ場では多くの種類の農薬が使用されることから、農薬の流出による環境汚染が大きな社会問題として取り上げられるようになった。このため、環境庁と厚生省は、1990年にゴルフ場で多く使用される農薬21種について、排水中の暫定指針値¹⁾及び水道水中の暫定水質目標値²⁾を設定し、翌年、さらに9種の農薬が追加された。

北海道のゴルフ場における農薬使用量は、1989年11月の有機銅流出事故を契機に年々減少し、1992年の18ホール当たりの平均使用量は400kg (表1)であった。この量は神奈川県における年平均使用量 (約2トン) の1/5と少ないが、北海道では全農薬使用量の8~9割を殺菌剤が占め、しかも、その大半が積雪直前の数日の間に雪腐病予防の目的で散布されている。

表 1 北海道のゴルフ場における農薬使用量
 Table 1 Amounts of pesticides applied to golf links in Hokkaido

	殺虫剤	殺菌剤	除草剤	計
1990年 全使用量 (kg)	4,510	79,489	3,883	87,883
(%)	5.1	90.5	4.4	100
18ホール平均 (kg)	30	524	26	580
1991年 全使用量 (kg)	5,747	66,954	4,720	77,421
(%)	7.4	86.5	6.1	100
18ホール平均 (kg)	36	417	29	489
1992年 全使用量 (kg)	4,097	63,202	4,823	72,122
(%)	5.7	87.6	6.7	100
18ホール平均 (kg)	27	350	23	400

(ゴルフ場数: 1990年: 141 1991年: 148 1992年: 167 6ホール以上対象)

1. 北海道環境科学研究センター
 〒060 北海道札幌市北区北19条西12丁目
 Hokkaido Institute of Environmental Sciences, Kita 19 Nishi
 12, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060, Japan.

ゴルフ場からの農薬の流出に関しては、数多く報告されているが³⁻⁵⁾、積雪地帯における冬期間も含めた長期流出調査についての報告はみられない。ここでは、積雪直前に散布される殺菌剤の、降雨・積雪・融雪等の気象条件を考慮した流出調査について報告する。

2 調査地域の概要

調査を実施したゴルフ場の概要を図1に示す。

当ゴルフ場は標高20~85mの丘陵に位置し、東西約1.5km、南北約1km、総面積938,000m²の18ホールを有するゴルフ場である。ゴルフ場の南・北の敷地境界付近及び中央部には東から西に流下する3つの沢があり、場内は4つの集水域に区分される (図1(b))。各集水域の面積とその割合を表2に示す。中央の沢には、下流の農地へ農業用水を供給するため、ゴルフ場内に貯水量29,030m³の農業用ダムが設けられている。このダムは、ゴルフ場における場内散水のための取水ダムとしても使用されており、調整池としての機能も果たしている。ダム堰堤の中央には、標高25mの溢流口のほか、1mの水位間隔で4つの放流口が設けられ、バルブで貯水レベルと放流水量の調整が行われている。放流口の概略図を図2に、各レベルごとの貯水容量を表3に示す。

採水地点は集水域ⅡとⅢからの排水が流入する中央の沢に4地点を定めた。St.1 (標高約30m) はゴルフ場の最上流部、St.2 (標高約20m; ゴルフ場集水面積93,100m²) はダム放流水、St.3 (約18m; 117,200m²) は集水域Ⅱからの排水、St.4 (約14m; 190,800m²) は集水域Ⅱ・Ⅲからの排水が流入し、全ゴルフ場面積の約70%をカバーしている。

なお、St.1の上流には笹と低灌木の台地が広がり、特に土地利用はされていない。St.3と4の間には休耕田と畑地がわずかに存在する。

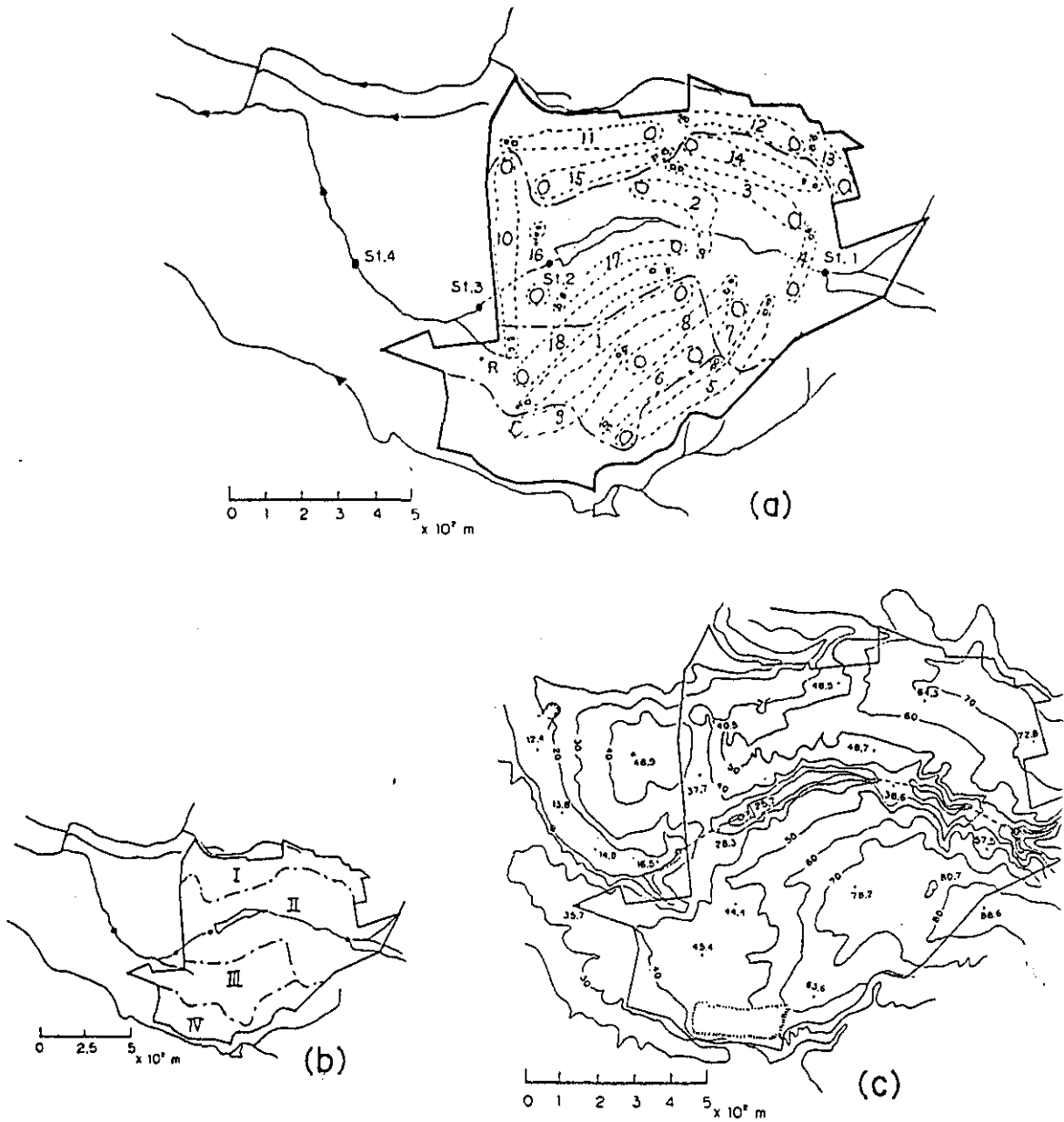


図 1 調査地域の概要と調査地点 (a) 配置図, (b) 集水域, (c) 地形図
 Fig. 1 Location of observed golf links and sampling points (a) layout, (b) watershed, (c) topographical map

表 2 ゴルフ場の流域別面積とその割合
 Table 2 Area of subbasins in golf links

集水域	ティ		グリーン		フェアウェイ		セミラフ		全面積	
	m ²	%	m ²	%	m ²	%	m ²	%	m ²	%
I	1,641	21.5	2,917	23.3	27,150	19.1	21,560	19.8	158,000	16.9
II	4,010	52.6	5,620	44.9	60,910	42.8	46,660	42.9	465,000	49.5
	(3,104)	(40.7)	(4,340)	(34.7)	(47,970)	(33.7)	(37,690)	(34.7)	(377,000)	(40.2)
III	1,566	20.5	3,257	26.1	37,670	26.5	31,150	28.7	183,000	19.5
IV	408	5.4	717	5.7	16,480	11.6	9,312	8.6	132,000	14.1
計	7,625	100	12,511	100	142,210	100	108,682	100	938,000	100

集水域IIの()内はSt.2の集水面積

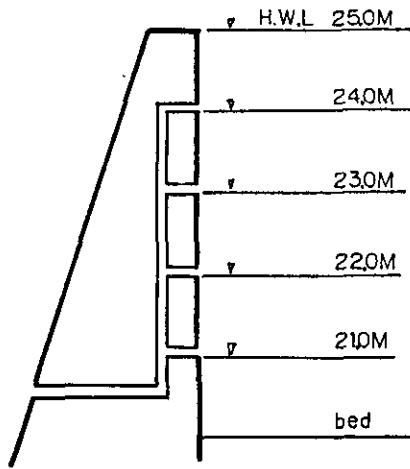


図 2 農業用ダム放流口の構造
Fig. 2 Structure of irrigation dam

表 3 農業用ダムの貯水容量
Table 3 Capacity of irrigation reservoir with drainage level

		貯水量 (m ³)
1層	H.W.L 25.0~24.0m No.1 取水口	8556
2層	24.0~23.0m No.2 取水口	7436
3層	23.0~22.0m No.3 取水口	6312
4層	22.0~21.0m No.4 取水口	4339
有効貯水量		26643
5層	21.0m~河床	2387
総貯水量		29030

3 農薬の散布状況

当ゴルフ場における1992年の農薬使用量は、除草剤2種（MCPP乳剤：50.5kg、バンベルD液剤：20kg；6月下旬から10月上旬に散布）、殺虫剤（トクチオン乳剤：14kg；8月3日に散布）、殺菌剤2種（ブラウザー水和剤：84.8kg、グランサー水和剤：165.5kg）の計334.8kgで全道平均使用量より少なかった。殺菌剤の散布状況を表4に示す。殺菌剤は全農薬使用量の約75%を占め、8月3日にブラウザー水和剤14kgが全グリーンに散布された以外は、グランサー水和剤の全量が11月16~19日の4日間に、残りのブラウザー水和剤70.8kgが11月25日に散布され、殺菌剤の94.4%が雪腐病予防に用いられた。各集水域ごとの農薬散布量は、ゴルフ場の記録をもとに、各集水域の散布面積比から各調査地点ごと

表 4 集水域別農薬散布量
Table 4 Amounts of applied fungicides to golf links

月/日	散布量	I	II	III	IV	
グランサー水和剤						
11/16	グリーン	13.3	3.1	6.0(4.6)	3.4	0.8
11/17	グリーン周辺	18.0	4.2	8.1(6.2)	4.7	1.0
11/18	ティ	10.0	2.1	5.3(4.1)	2.1	0.5
	フェアウェイ	55.7	23.1	32.6(21.5)		
11/19	フェアウェイ	68.5		18.3(18.3)	34.9	15.3
計		165.5	32.5	70.3(54.7)	45.1	17.6
ブラウザー水和剤						
8/03	グリーン	14.0	3.3	6.3(4.8)	3.6	0.8
11/25	グリーン	42.0	9.8	18.9(14.6)	10.9	2.4
	ティ	28.8	6.2	15.1(11.7)	5.9	1.6
計		84.8	19.3	40.3(31.1)	20.4	4.8

()内はSt.2の散布量(単位:kg)

に算出した。なお、11月17日散布のグリーン周辺への散布量は、グリーンの面積比をもとに算出した。

今回の調査は、雪腐病予防に散布されたグランサー水和剤（トルクロホスメチル75%）とブラウザー水和剤（フルトラニル25%、プロピコナゾール2%、メタラキシル3%）を対象農薬とし、トルクロホスメチル（TOL）とフルトラニル（FLU）の2成分の流出について検討を行った。

4 調査方法

調査期間は農薬散布前の1992年10月29日から1993年8月26日までの301日間である。散布前の調査は10月29日と11月12日に2回行った。その後は、グランサー水和剤散布開始当日の11月16日18時から調査を開始し、11月24日までは毎日、11月26日から12月24日までは2~7日間隔、積雪期は月2回、融雪期の3月中旬から4月は3~8日間隔、5月以降は月2回の頻度で実施した。調査時刻はできるだけ定時(10:00~13:00)となるように行った。

降雨時流出調査はグランサー水和剤散布直後の11月20日13mmの降雨について、St.4の地点で行った。降雨前の採水は19日17時に行い、降雨開始後は降雨状況と河川流量の変化に応じ、20日4時50分から21日10時まで30分から3時間の間隔で22回行った。

調査は採水と同時にpH、水温、流量の測定を行った。農薬分析用の試料は1lのガラス瓶、SS等の分析用は1l

のポリ瓶に採取した。試料は実験室に持ち帰り、直ちにろ過等の処理を行い、分析まで冷蔵庫に保存した。

集水域ⅢのR地点(図1参照)に雨雪量計を、St.2, 4に水位計を設置し、時間降水量と河川水位の連続観測(10分間隔)を行った。降水量は11月12日から観測を開始し、12月16日から4月26日の間は計器トラブルのため観測できなかった。また、St.4の水位も12月24日から1月28日まで結水のため欠測となった。流量は採水時の流水断面の計測と電磁流速計による流速測定結果から求め、実測流量(Q)と水位(L)の連続観測データから水位-流量換算式を得た(図3)。

農薬は既報⁶⁾と同様にガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C)を用い、溶存態(D-)と懸濁態(P-)に分けて分析を行った。溶存態は、ろ液500mlをアセトンによりコンディショニングしたODSカラム(Bond Elut C-18; 500mg)にアスピレーターで吸引しながら農薬を吸着させ、約3000rpmで15分間遠心脱水後、アセトン6mlで農薬を溶離した。次に遠心濃縮器により約1mlまで濃縮後、窒素ガス吹き付けでアセトンを揮散させ、0.5mlヘキサン溶液としてGC-MS(島津 QP-2000)により定量した。懸濁態は、フィルターを100mlの三角フラスコに入れ、アセトン10mlで3回超音波抽出を繰り返し、約3mlまで濃縮後、蒸留水で約300mlとして溶存態と同様にカラム処理を行い定量した。試料調整後のヘキサン溶液は分析まで冷凍庫内に保存した。なお、定量下限値はTOL, FLUとも0.02μg/lである。

農薬の他に懸濁物質量(SS)、ナトリウム(Na)、カ

リウム(K)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、塩化物イオン(Cl)、硫酸イオン(SO₄)、総窒素・リン(T-N, T-P)、溶存態窒素・リン(DTN, DTP)についても分析を行った。T-N・T-P以外の分析にはすべてガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C)によるろ液を用い、T-N・T-PとDTN・DTPの差を懸濁態窒素・リン(PTN, PTP)とした。

5 結果と考察

5.1 長期流出変動

採水時の実測流量の変化と日降水量を図4に示す。流量の変化は、ダムの放流水であるSt.2と最下流のSt.4の測定結果について示した。12月15日頃より積雪期に入り、本格的な融雪は3月中旬から4月中旬にかけてであった。

調査期間中の降水量は積雪直前に多く、観測を開始した11月12日から12月11日までの1ヶ月間に109mmの降雨があった。とくに、12月7日から11日の5日間に61.5mmと集中して降り、12月7日から8日には期間中の一降雨としては最大の39mm(継続時間38時間)が観測された。月間降水量は6, 8月にそれぞれ85mm, 79mmと多く、7月は16日(17mm)の一降雨のみで少なかった。観測期間中に1mm以上の降雨が観測された日数は162日中46日で、8時間以上連続して降雨0が続いた場合に別の降雨とみなすと、1mm以上の降雨回数は39回であった。

採水時の最大流量は、St.2, 4とも12月8日(St.2:

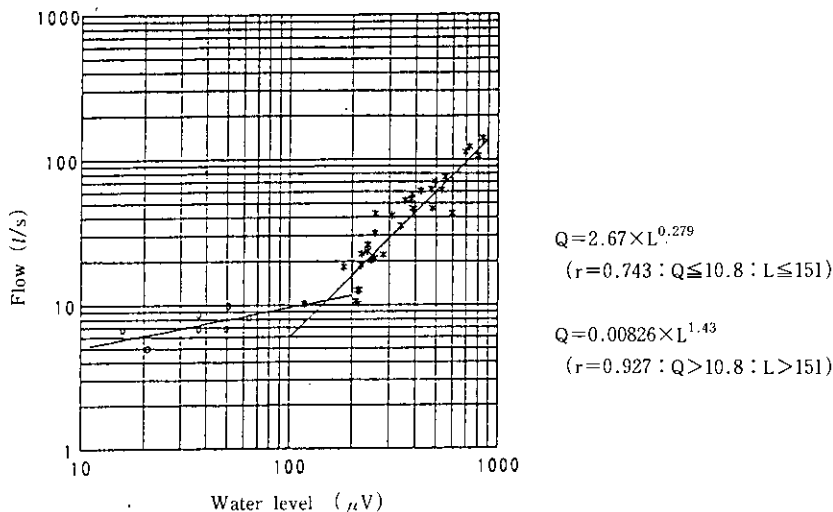


図 3 実測流量と水位の関係 (St.4)

Fig. 3 Relationship between observed river discharge and water level at St.4

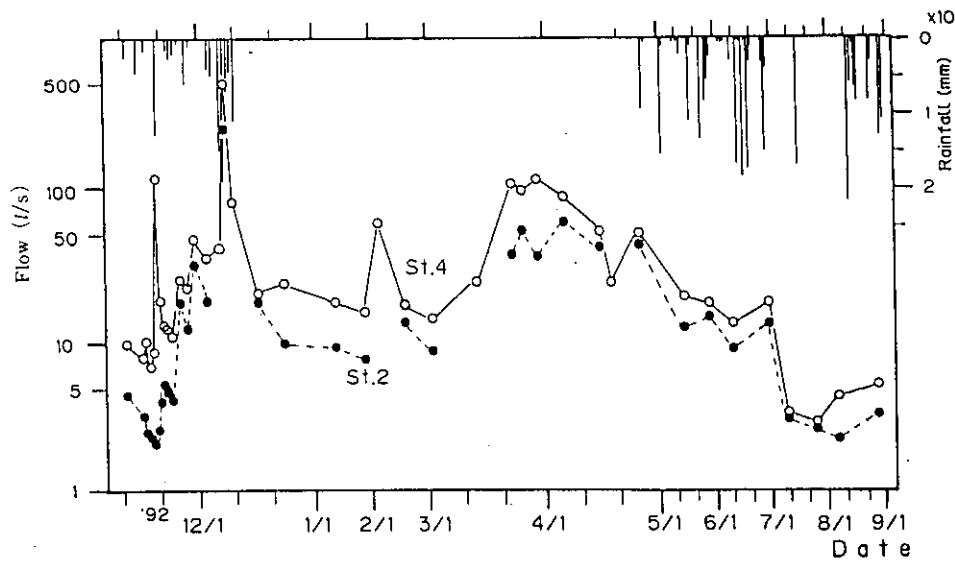


図 4 日降水量と河川流量の変化（降水量：'92.12.16～'93.04.26は欠測）
Fig. 4 Changes of daily rainfall and river flow (St.2 and St.4)

245 l/s, St.4 : 497 l/s) に観測され、次いで、St.4では3月30日 (115 l/s), 11月20日 (111 l/s), 3月23日 (102 l/s), 3月26日 (101 l/s) の順で、3月下旬の融雪期に100 l/sを超える高い流量が観測された。St.3はSt.4と同様の変動パターンを示した。St.2は4月7日 (59 l/s) と3月26日 (52 l/s) に50 l/sを超え、3月下旬から4月上旬の融雪期に高流量であった。最上流のSt.1では3月中に大きな増水はみられず、4月7日にピークがみられ、ゴルフ場より上流域の融雪はゴルフ場内より遅いことが分かった。

調査地域の河川流出の特徴は積雪前の流量変動によく現れている。11月20日の降雨では、St.3と4の流量は降雨開始から数時間で急激に増加した。しかし、St.2では降雨前のダム水位が低く (22m-L, 貯水量約6,700m³)、かつ放流口のバルブが絞られていたために、ダムが降雨流出のバッファーとして機能し、ダム水位の上昇 (約2.5m) に伴わずかな流量増加にとどまった。St.2における26日の流量増加は放流口バルブの操作によるものである。30日の増水は、26日からの積雪が28日からの暖気で融け、ダムが満水となってオーバーフローしたものである。12月7日から8日の降雨では、ダムがほぼ満水状態にあったため、St.2においてもSt.4とほぼ同時に流量の増加がみられた。2月3日のSt.4の増水は1月27日からの暖気と降雨の影響である。

このように、河川流量はダム放流水量の影響を受けながら、降雨時や融雪期に増加し、夏期の渇水期に減少す

る変動パターンを示し、積雪期においてもSt.2で約10 l/s, St.4で約15 l/sの流量が維持されていた。

St.1, 2, 4における無機イオンの濃度変動を図5に示す。St.1は積雪が多く冬期間の調査が困難であった。Clは1992年の積雪前と1993年6月以降に下流ほど濃度が高くなる傾向がみられ、特にSt.1と2の間の濃度上昇が大きい。積雪期におけるSt.1の調査データが少なく、十分な比較はできないが、下流ほど濃度が高い傾向がみられた。ゴルフ場内の融雪が進んだ3月の増水時には下流の方が低濃度となる傾向がみられるが、4月になると各地点ともほぼ同濃度となった。K, Ca, Mgの3成分は、融雪期も含め常に下流ほど濃度が高い傾向を示すが、融雪や降雨による増水時には下流の3地点の濃度差は小さい。SO₄の濃度はSt.1から3の間ではあまり変化しないが、St.4で大きな濃度上昇がみられた。Naは調査日ごとに様々な濃度変化を示し特定の傾向は見られない。

以上の無機イオンの流出結果から、次のことが示された。陽イオンのK, Ca, Mgと陰イオンのClは下流ほど濃度が高くSt.1と2の間で濃度変化が大きいこと、CaとMgは土壌改良剤として、Kは肥料の主要な成分として、Clはこれらの陽イオンと対をなす陰イオンとして多く使用されること等から、この4成分はゴルフ場からの流出負荷量が高いものと思われる。SO₄はSt.2, 3で濃度上昇を示さず、St.4で急上昇することから、主要な負荷源はゴルフ場以外にあると考えられる。Naは他

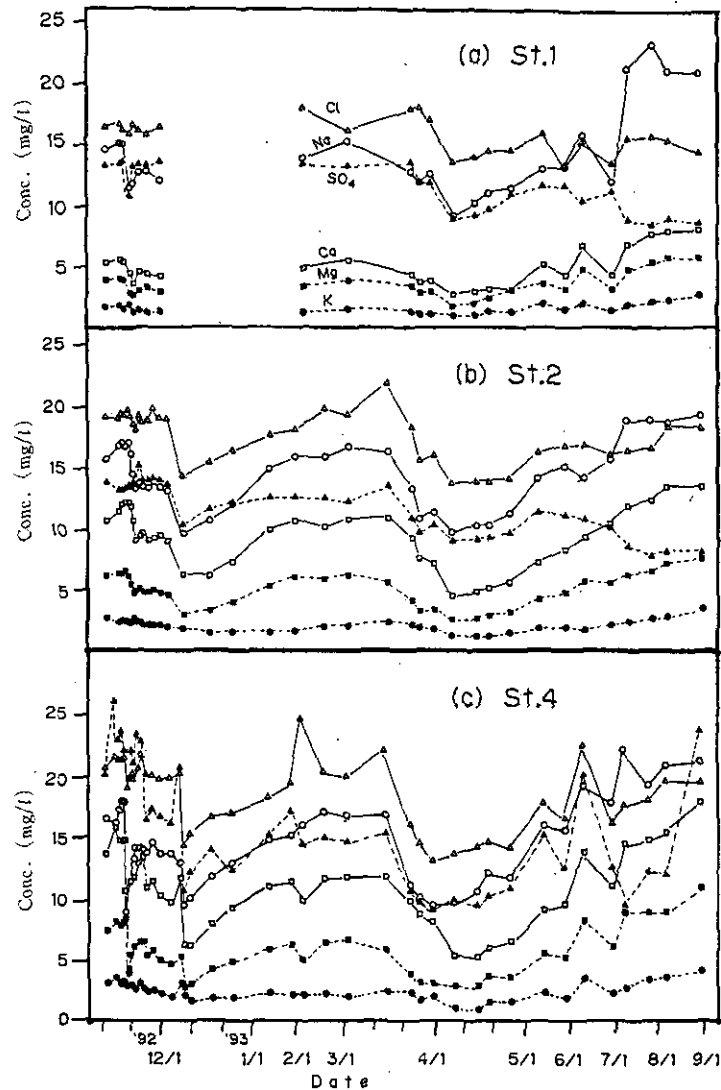


図 5 河川水中の無機イオンの濃度変動
Fig. 5 Changes of inorganic ion concentrations in river water

の陽イオンと異なり、ゴルフ場等からの特異的な負荷はなく、流域全体から負荷されていると考えられる。

St.2と4におけるD-TOLとD-FLU濃度の経日変化を図6(a), (b)に示す。

D-TOLは、グランサー水和剤散布開始当日の11月16日18時には検出されないが、翌17日からSt.3と4で検出され始めた(St.3: 13.20; 0.125 $\mu\text{g/l}$, St.4: 13.50; 0.144 $\mu\text{g/l}$)。18日には濃度はいったん減少し、St.3で検出されなくなったが、19日には再び微量ながら検出された。St.2の最初の検出は、St.3, 4より遅く19日からであった。20日の降雨では、St.3, 4とも河川流量の増加に伴い濃度は高くなり、期間中の最高濃度(St.3: 61 $\mu\text{g/l}$, St.4: 112 $\mu\text{g/l}$)を記録した。しかし、St.2では20日に急激な濃度上昇はみられず、濃度はダム水位の

上昇に対応して増加し、22日にピークがみられた(8.5 $\mu\text{g/l}$)。12月7日から8日の降雨では、St.2, 3, 4ともほぼ同時に濃度は上昇し、St.2では12月8日に最高濃度(9.4 $\mu\text{g/l}$)を検出した。

積雪期には暖気による降雨や融雪の影響で一時的な濃度上昇(2月3日; St.4)がみられたが、本格的な融雪が始る3月まで濃度は徐々に低下した。しかし、積雪期にもD-TOLは常に検出され続けた。

融雪期には流量の増加に伴い最高17 $\mu\text{g/l}$ (St.4)まで濃度が上昇し、融雪によって農薬の流出量の増加することが明らかとなった。融雪終了後も降雨*)による濃度

*) 4月26日まで現地での降水量は欠測であるが、近くのアメダスデータによると、4月23~27日に降雨が観測され、とくに、23日と25日に10mmを超える雨があった。

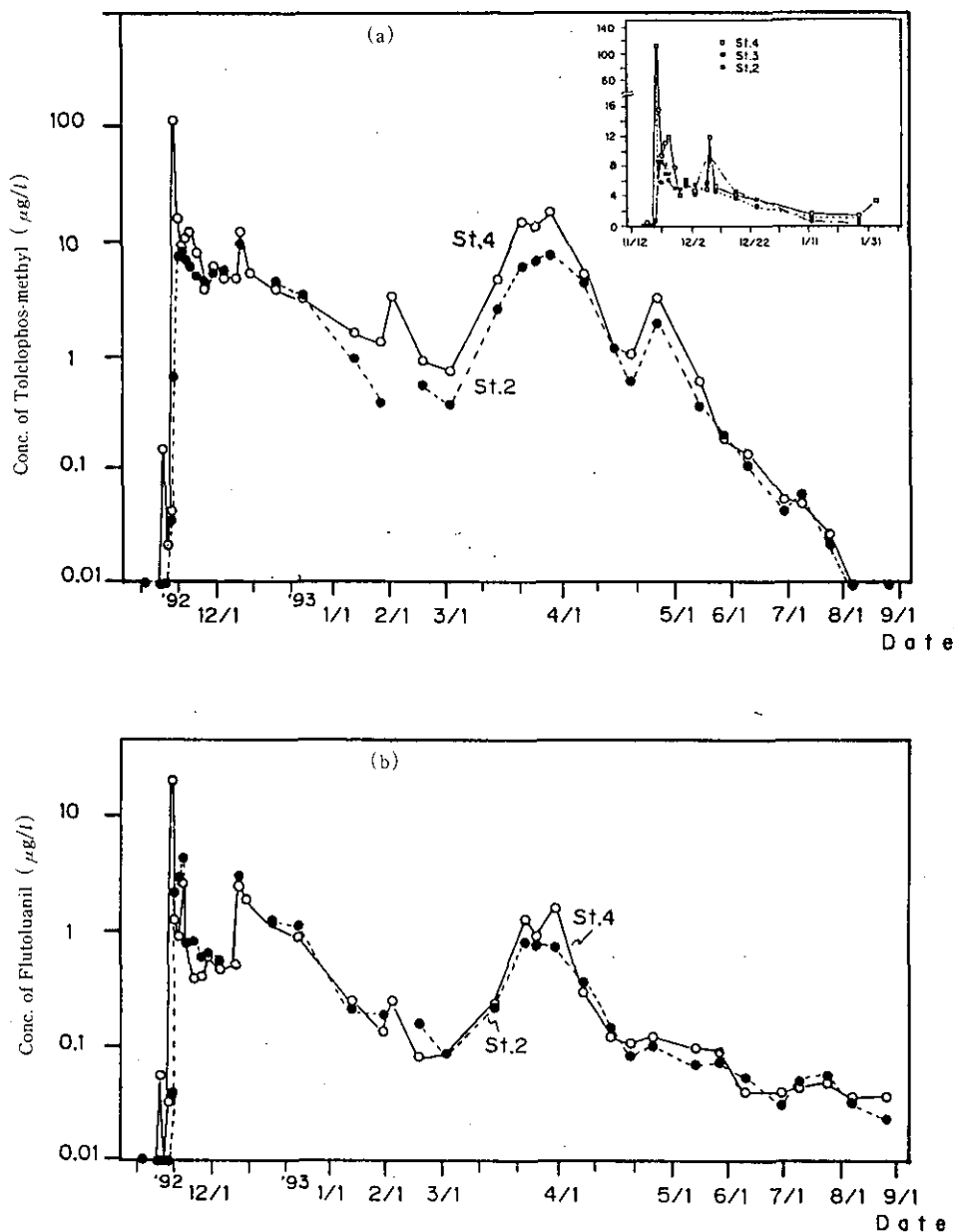


図 6 (a) 河川水中の D-TOL の濃度変動, (b) 河川水中の D-FLU の濃度変動
 Fig. 6 (a) Change of concentration for dissolved Tolclophos-methyl (D-TOL), (b) Change of concentration for dissolved Flutoluanil (D-FLU)

上昇がみられ（4月26日）、その後も7月末まで検出され続けた。

D-FLUもD-TOLと類似した流出変動を示し、散布量の少ないFLUは、全般的にTOLより低濃度で推移した。D-FLUはD-TOLと同様、St.3と4で11月17日から微量ながら検出された（St.3:0.05 µg/l, St.4:0.03 µg/l）。18日には両地点とも検出されなくなったが、St.4では19日に再び検出され、20日にはSt.3, 4でそれぞれ11

µg/l, 20 µg/lの最高濃度を記録し、降雨による大きな流出が認められた。St.2では20日の降雨時から検出が始まったが、0.03 µg/lと濃度は低かった。しかし、21日には2.1 µg/lまで上昇し、ピークはD-TOLより1日遅れて23日に4.3 µg/lが検出され、これが期間中の最高濃度であった。St.4におけるD-FLUの濃度は、D-TOLより速くSt.2の濃度レベル以下に減少した。その後もD-TOLと同様の変動を示しながら融雪期には濃度・負

荷量とも増加するが、4月26日の濃度上昇はD-TOLほど顕著ではない。融雪後の濃度減少はD-TOLより遅く、7月末にはD-TOL濃度を上回り、8月末にも検出され、TOLよりさらに長期間の流出が確認された。

以上の結果から、農薬の流出は、散布後の降雨や融雪による増水時に濃度・負荷量とも大きく増加することが明らかになった。これは、多くの無機イオン類が増水時に濃度低下を示すのとは著しい違いである。

St.2の農薬の検出はSt.3, 4より遅れて始まった。St.3と4では、上流からの流水が少ない(ダムの放流水がコントロールされていた)上に、農薬を高濃度含んだゴルフ場からの流出水が直接河川に流入するため、散布直後の比較的早い時期から検出された。一方、St.2ではゴルフ場から流出する農薬は、ダム貯留水により希釈されるため、St.3, 4より遅く検出が始まる。この現象は降雨時に最も顕著に現れ、11月20日の降雨時にその典型がみられた。11月20日の降雨では、ゴルフ場の流出水の増加とともにSt.3と4において農薬濃度は急激な上昇を示した。降雨停止後は農薬の流入負荷が減少するため、ダムの濃度レベル付近まで急速に減少し、その後、St.2の濃度を下回るようになった。St.2ではSt.3, 4に比べ濃度の増減がゆっくりしている。最近、新たにゴルフ場を造成する場合、調整池が設置されるようになった。ここで示されたように、調整池は一時的な高濃度流出による環境への影響をコントロールすることはできるが、池の濃度がいったん上昇すると、高い濃度の流出が長く続くことになる。したがって、農薬の流出をコントロールするためには調整池の管理方法も含めて検討することが必要である。

11月20日の降雨時にFLUの高濃度流出が確認されたが、雪腐病予防としてのプラウザー水和剤の散布は11月25日で、まだこの時点では散布されていない。したがって、この流出は3ヶ月以上前の8月3日にグリーンに散布されたものが流出してきたことになる。また、11月25日の散布に伴う流出は、すでにダム貯留水のFLU濃度が高くなっていたため確認することができなかった。

大野ら⁷⁾は6月から数回に分けて散布されたFLUの濃度が、最終散布から1ヶ月以上経過した降雨後に調整池で急上昇し、長期間検出されたことを報告している。一方、寺沢ら⁸⁾はゴルフ場グリーンに散布した農薬の挙動を調べ、6月下旬に散布された殺菌剤のFLUとインプロチオラン(ISP)が7月1~2日の降雨初期及び降

雨後に高濃度流出し、散布後4ヶ月を経過したグリーン土壌からも下層(18cm)に比較的高い残留を認めた。高石ら⁹⁾はグリーン土壌中の農薬の移動性について調べ、ISPとFLUは、表層からは散布後10~20日ではほぼ消失するが、徐々に下層へと移行し、長期間土壌中に保持されていることを報告している。これらの報告は、殺菌剤は殺虫剤等と比較し土壌残留性が高く、長期間流出し続けることを指摘しており、今回のTOLとFLUの調査結果と合わせると、殺菌剤の流出を評価するには、散布直後だけでなく数か月経過後の降雨流出についても考慮することが必要と思われる。

5.2 降雨時流出特性

採水時の実測流量と水位の連続観測結果を降水量とともに図7に示す。

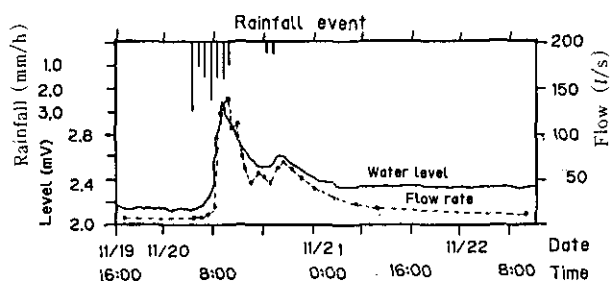


図 7 降雨時における河川実測流量と水位変動
Fig. 7 Changes of observed river discharge and water level during rainfall event

降雨は11月20日4時から5時の最大時間降雨3mmで始まり、降雨開始から11時までの7時間に12mmを記録した。最終降雨は16時から18時の2時間に1mmであった。降雨流出の開始を雨の降り始めの20日4時と推定し、21日10時までの30時間を一降雨流出とした。初期値には19日17時の調査データを用いた。先行降雨としては12日2.5mm、15日4.5mm、17日1.5mmで、あまり強い降雨はみられない。

河川流量は降雨開始直後からゆっくりと増加し始め、8時から9時に18 l/sから120 l/sまで急増し、10時5分にはピークである140 l/sまで増加した。また、水位観測から得られた最大流出は20日9時20分の約160 l/sで、実測流量(破線)と水位(実線)の変動パターンはよく一致していた。

農薬を除く成分の濃度変化を図8に示す。SSは河川

の増水と共に急激に増加し、流量ピークの少し前にピークが現われた (9:00:224mg/l)。その後、急速に減少し、18~19時の増水時に再び増加する傾向がみられるが、最初の増水時に比べるとその変化はわずかである。最終値は11mg/lで初期値 (7 mg/l) より若干高い値を示した。

Ca, Mg, Clは降雨流出初期に濃度が一時的に高くなり、流量ピーク前 (8:00) に濃度ピークが現れた。しかし、その後の急速な濃度低下により初期濃度より低く推移し、最終濃度も初期濃度より低くなった。SO₄はCa等と同様に初期流出による急激な濃度上昇がみられた。しかし、その後は初期濃度と同程度か若干高めに推移し、Ca等とは異なった濃度変動を示し、最終濃度は初期濃度とほぼ同程度となった。Naは流出初期のピークはみられず、流量の増加とともに濃度は低下し、流量の通減期に上昇するが、最終濃度は初期濃度より低くなった。KはNaと異なり流量の増加とともに濃度は上昇し、通減期には濃度も下がり、ほぼ初期値に近づいた。

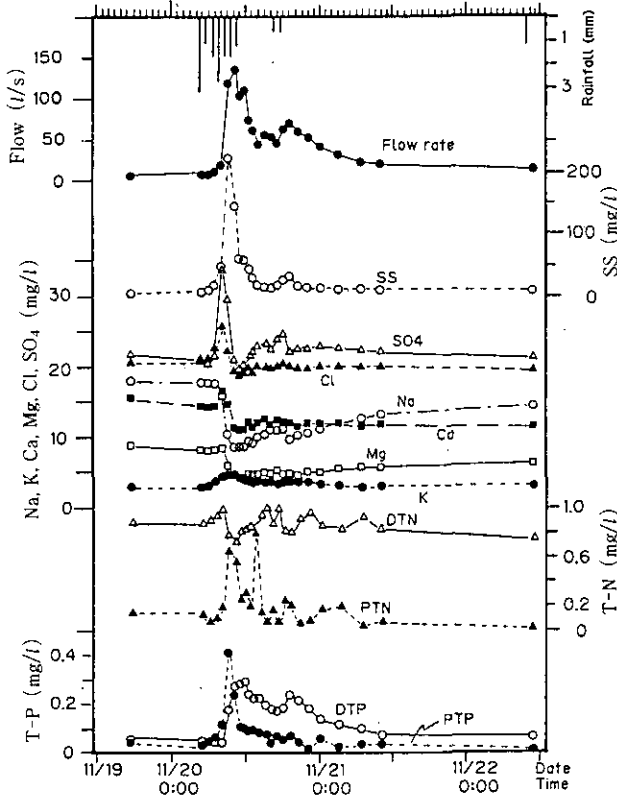


図 8 無機イオン等の降雨流出特性
Fig. 8 Runoff characteristics of some elements during a rainfall event

DTNは、SO₄と同様に初期流出で濃度上昇がみられ、その後増水時に濃度低下、通減時に濃度上昇の傾向がみられた。PTNはDTNの濃度が増加すると減少し、減少すると高くなり、DTNと逆の濃度変化を示した。DTPは流量、PTPはSSの増加に伴い濃度が上昇し、ともに初期濃度より高く推移した。最終濃度はDTP、PTPとも初期濃度とほぼ同レベルまで回復した。

海老瀬¹⁰⁾は流域特性の異なる数河川で、平田ら¹¹⁾は森林地帯の溪流で行った降雨流出調査で、ほぼ同様の流出パターンを得たが、いずれの成分も降雨後初期濃度に回復するとしている。今回の調査で、Ca等のいくつかの成分は降雨後の最終濃度が初期濃度より低下した。これは低濃度の降雨流出水が降雨後ダムに貯留され、濃度の回復が遅れたためである。

図9にD-TOL, P-TOL, D-FLU, P-FLUの濃度と負荷量の変化を示す。

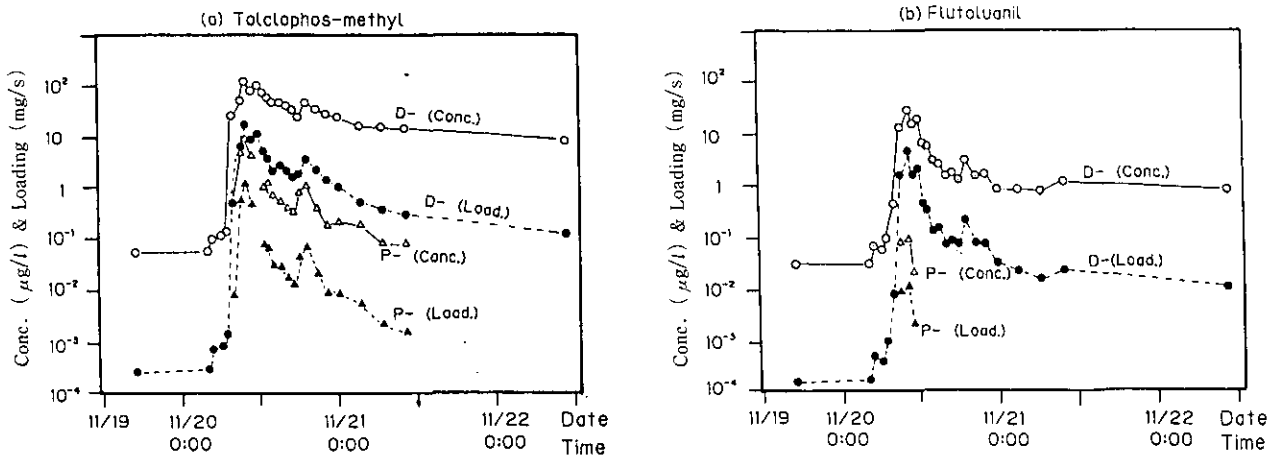


図 9 殺菌剤の降雨流出特性
Fig. 9 Runoff characteristics of fungicides during a rainfall event

D-TOLの濃度と負荷量は降雨開始後、流量の増加とともに上昇し、7時から8時に濃度は0.15から28.5 $\mu\text{g/l}$ に、負荷量は0.002から0.5mg/sに急上昇し、流量ピークの10時5分にはそれぞれ136 $\mu\text{g/l}$ 、18.8mg/sの最高値となった。その後、流量の増減に対応して濃度・負荷量とも変化し、降雨終了後流量の減少とともに減少するが、21日10時には15.8 $\mu\text{g/l}$ 、0.55mg/s、22日10時40分には9.55 $\mu\text{g/l}$ 、0.37mg/sと初期濃度に比べ大きく上昇した。D-FLUもD-TOLと同様の流出パターンを示すが、D-TOL濃度が急上昇した7時から8時には0.11から0.47 $\mu\text{g/l}$ への上昇にとどまり、9時に14 $\mu\text{g/l}$ へ急上昇した。ピーク値(32.2 $\mu\text{g/l}$)はD-TOLと同様10時5分にみられ、最終濃度も高くなった。負荷量も濃度と同じ変動パターンを示した。当ゴルフ場では、前述のように、場内からの流出水がダムに流入する部分とダム下流の河川に直接流入する部分がある。このため、降雨時の急激な濃度上昇はゴルフ場からの流出水が直接河川に流入することにより起こり、調整池がない場合にはこのような流出特性を示すと考えられる。降雨後の最終濃度の大幅な上昇はダム貯留水の濃度上昇による影響で、調整池経由の有無による2つの流出特性が重なって現れている。

P-TOLはD-TOL濃度が急上昇した8時より検出され、D-TOL濃度が最高であった10時5分にP-TOLも最高濃度(9.3 $\mu\text{g/l}$)となった。その後も検出され続け、溶存態に対する懸濁態流出の割合は0.5~8.7%の範囲であった。P-FLUの検出はD-FLU濃度の高い9時から11時の3回のみで、最高濃度も0.1 $\mu\text{g/l}$ (10:05)と低く、大部分が溶存態として流出していることが明らかとなった。

図10に単位SS重量当たりのTOL濃度(SSのTOL濃度)の変化を示す。SSのTOL濃度は7.3~74 $\mu\text{g/g}$ で、SSの流出ピークやD-TOLの流出ピークより遅れて11時に最高濃度が得られた。SSは晴天時や低流量時に地表面や河道内に堆積した物質が初期の増水により一気に押し流され、高濃度・高負荷を生じる¹²⁾ことが知られている。初期流出で増加するSSは、農薬の濃度が低い河床堆積物や路面等からの流出の割合が多く、ゴルフ場フィールドからのSSは若干遅れて流出してくるものと思われる。20日11時40分と22日の懸濁態農薬は欠測であるが、その前後の値からみて、20日11時40分のP-TOLの流出負荷量が多いものと考えられる。

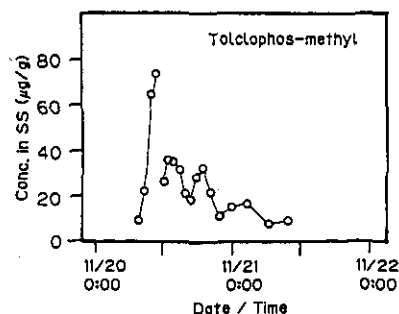


図 10 SS中のTOL濃度の変化

Fig. 10 Change of concentration of tolclophos-methyl in SS

家合ら¹³⁾は、12種の農薬の土壌吸着性について検討し、水溶解度と土壌吸着性との間に負の相関があることを認めた。すなわち、水溶解度の大きいFLUはTOLに比べ懸濁態として流出する割合が小さいものと考えられる。

5.3 農薬の流出量・流出率の評価

以上の調査結果より求めた各水質成分の流出負荷量を表5に示す。農薬については各調査地点ごとの流出率も併せて示した。St.4の全期間の流出負荷量は2つの方法を用いて算出した。Aの流出負荷量は11月20~21日の降雨時調査データのうち、定時調査データ(20日:11時40分;21日10時)をその日の代表値とし、調査の間隔を日単位として求め、Bは22回の全降雨時データを含め、時間単位で求めた流出負荷量である。また、Cは11月20日4時から21日10時までの一降雨流出負荷量である。

農薬の流出率は、表4の農薬散布量に各有効成分含有率を乗じて得られた各調査地点毎の散布量をもとに算出した。なお、FLUの流出率は、A・Bについては8月3日と11月25日の散布量の合計から、Cについては8月3日の散布量から算出した。

この表から、流出負荷量・流出率に関して次のような特徴がみられる。

第一に、St.4においてBで得られた流出負荷量はAで得られた量より常に少なかった。その結果、Aに対するBの流出割合は、流量と無機イオンでは98%以上とわずかに減少する程度であったが、農薬ではD-TOLが85%、D-FLUが78%と少ない流出負荷量が得られた。

第二に、St.2と3の流出負荷量について、D-FLUを除く各成分はSt.2と3においてほぼ同じ流出負荷量が

得られ、Clなどではわずかながら減少する傾向がみられた。D-FLUはSt.2の606gに対しSt.3では307gと大きく減少している。

次に、これらの流出負荷量より求められた農薬の流出率は、最大St.2のD-FLUの7.8%から最小St.3のD-FLUの3.1%の範囲であった。St.4の流出率は、降雨時調査のデータを加味することにより、D-TOLが6.3%から5.4%、D-FULは4.9%から3.8%へ約1%低くなった。11月20日の降雨時流出では、D-FLUは1.6%と高い流出率が得られたが、D-TOLは0.3%と低かった。懸濁態農薬の流出負荷量は、懸濁態量が増加した降雨時においても、P-TOLが9.9g、P-FLUが0.1gで、溶存態の流出負荷量に対し、TOLで3.5%、FLUで0.2%と小さく、大部分が溶存態として流出していることが明らかとなっ

た。

以上の結果から、流出負荷量算定に当たっては、以下の点を考慮することが重要と思われる。

(I) 定点観測における降雨及び融雪時の流出特性の把握とサンプリング時期

降雨時や融雪期のように流出負荷量の時間変動が大きい場合、どの時点で調査を行いその間の代表値として用いるかは、流出量や流出率を求める上で重要なことである。

降雨時流出におけるSt.2と4の水位の連続観測結果を図11に示す。(a)は11月19～22日、(b)は12月7～14日の時間降水量と水位変動パターンを示し、下向きの矢印は定時観測における採水時を示している。

表5のAでは、11月20日は11時40分の降雨時データ

表 5 各水質成分の流出量と農薬の流出率
Table 5 Runoff amounts of fungicides and other elements

	St.1	St.2	St.3	A	St.4 B	C
流出水量 (m ³)	357,000	540,000	512,000	752,000	742,000	5,080
Na (kg)	4,310	6,610	6,490	9,570	9,490	52.6
K (kg)	454	939	943	1,560	1,530	17.9
Ca (kg)	1,390	4,020	4,150	6,560	6,480	60.8
Mg (kg)	986	2,060	2,100	3,340	3,310	25.3
Cl (kg)	5,510	8,660	8,240	12,600	12,500	101
SO ₄ (kg)	4,130	5,860	5,640	9,580	9,450	115
D-TOL (g)		2,360	2,370	5,490	4,640	285
(%)		5.8	4.5	6.3	5.4	0.33
D-FLU (g)		606	307	744	582	40.7
(%)		7.8	3.1	4.9	3.8	1.6

A：1日1回の調査結果から算出した全流出量
B：降雨時流出調査結果を含めて算出した全流出量
C：降雨時流出量

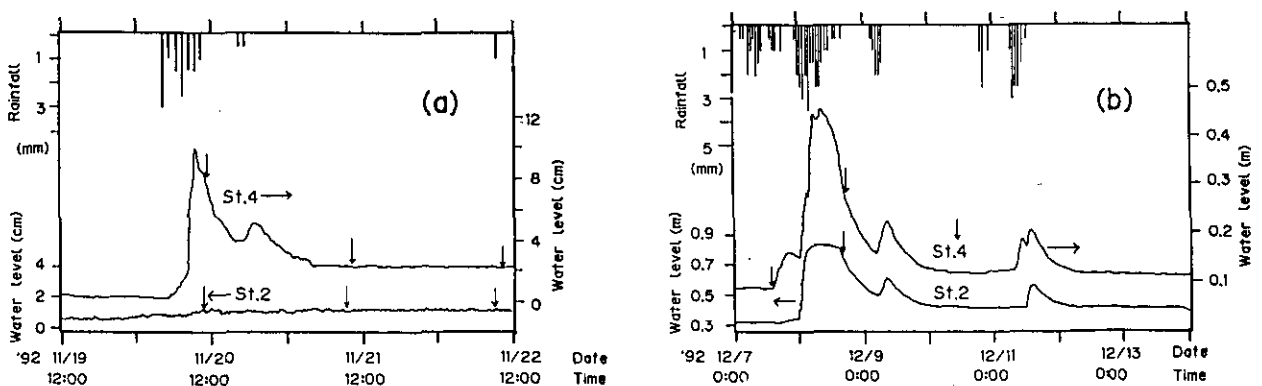


図 11 降雨時の水位変動パターンとサンプリング時期
Fig. 11 Changes of river water level and sampling times during rainfall events
(a) Nov. 19 to 21, 1992, (b) Dec. 7 to 13, 1992

を20日の代表値として用いて流出負荷量を算出したが、これは流出ピークに近い時期のデータである(図9, 11(a)参照)。一般的に降雨時の高負荷は数時間しか継続せず、ピーク値に近いデータを代表値として用いた場合、流出負荷量を過大に見積もることになる。とくに、負荷変動の大きい農薬ではその影響は大きく、St.4においてAにより算出された流出負荷量がBより高い値を示したのは、このような理由によると考えられる。先に著者らが報告した⁶⁾水田からの農薬流出量の評価では、A・B両パターンから算出した流出負荷量はほぼ一致している。この報告では、流出ピークから数時間経過後の調査データが代表値として用いられており、この負荷量は降雨時の平均流出負荷量に近い値であったため、A、Bの流出負荷量はほぼ一致したと思われる。12月7～8日の降雨における8日のデータは、流出ピークから数時間経過後の逓減過程のものであり、増水期の前後にも調査が行われていることから、この降雨流出に関しては、ほぼ妥当な流出負荷量が得られているものと考えられる。

図12に融雪期のSt.4における水位変動の一例を示す。

融雪に伴う流出の時間変動は、昼頃から流量の増加が始まり、夕方にピークとなり、翌日の午前中には極小となる規則正しい変動を示した。

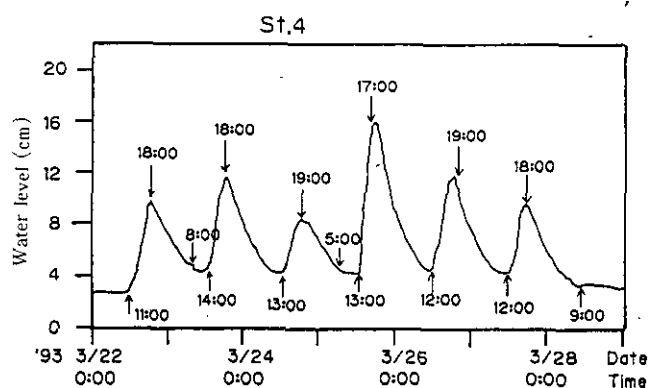


図 12 融雪時における河川水位変動

Fig. 12 Change of water level at St.4 during thawing season

融雪期の農薬濃度・負荷量はともに増加し、高負荷量が1ヶ月近く継続した。融雪開始の兆候がみられた3月15日から河川流量が減少した4月19日までの約1か月間に流出した量を融雪に伴う流出量と仮定し、表5のBから求めたSt.4における融雪時の流出割合は、水量で

約30%、無機イオンでMgの22%からKの27%と全調査期間の約1/4を占めた。農薬ではD-FLUは約35%、D-TOLは55%にのぼり、年間を通しての最大流出負荷量を与えている。今回の調査は11～14時の間の低流量時に行われており、融雪期の流出負荷量を過小に評価していると考えられ、実際の流出負荷量はさらに多くなるものと思われる。したがって、融雪期の流出特性を把握することは、農薬の流出負荷量を評価する上で重要な課題の一つである。

(II) 降雨流出前後の調査間隔及び調査頻度

降雨時には各水質成分の流出負荷は増加するが、継続時間は比較的短い。このため、降雨前後の調査間隔は流出負荷量の算定に大きく影響する。

12月7～8日の降雨は大きな流出負荷を与えている。St.2における降雨前の調査は12月3日、降雨後は17日で前後合わせて2週間の調査間隔があった。この間の農薬の流出負荷量はD-TOLで1450g、D-FLUで490gであった。St.3と4では降雨流出前後の7日と10日にも調査が行われ、その結果、St.3のD-TOLとD-FLUの流出負荷量はそれぞれ516, 125g、St.4は903, 260gと、ともにSt.2の流出負荷量より少ない。しかし、St.2と同様に7日と10日の調査を行わなかったとして流出負荷量を見積もると、St.3で1670, 352g、St.4で3760, 888gと、2.8～4.2倍の過大な流出負荷量が得られる。このSt.3, 4における過大評価分をそのままSt.2に当てはめると、St.2の流出負荷量はおおよそD-TOLで1,000g、D-FLUで300g少なくなり、流出率はともに3～4%程度に見積もられる。したがって、St.2においては降雨前後の調査間隔が開きすぎたために流出負荷量を過大に算定し、St.2と3の流出負荷量が増加していない(一部で逆転している)要因の一つと考えられる。

(III) 流域調査における各調査地点間の流出の遅れと、それに伴うサンプリング時刻

図7, 11に示したように、降雨時の河川流量は流出ピークの前後で短時間に急激な変化を示す。この時期には負荷量の変動も大きく、採水時刻のわずかなズレで流出負荷量に大きな誤差を生じることとなる。とくに、中小河川においてこの変動は大きく、調査地点間の流出負荷量を評価する場合には、流下時間の把握が必要となる。

(IV) 流量測定と分析における誤差

ここでは流量測定と分析における精度について言及する。分析精度は分析者の努力である程度改善が可能であ

るが、5～10%程度の分析誤差はさげられず、環境試料ではさらに大きくなると考えられる。流量測定においても、一般の河川に流量堰等を設けることは不可能で、数～数十%の誤差はさげられない。特に、調査地点間の流入負荷量が小さい場合、測定誤差の影響は大きくなる。今回の調査でも、St.2と3の間は流下距離が短く、流域もゴルフ場内の狭い地域に限定されることから、St.3の流量・水質はダム放流水に依存することが多い。このため、これらの測定誤差はSt.2と3の流出負荷量の算定に大きな影響を与え、(Ⅱ)とともにSt.2と3の流出負荷量の逆転した要因の一つと考えられる。したがって、水位観測（可能であれば連続観測）を補助的に行い、この結果を用いて実測流量の補正を行うことは有効であると思われる。

6 まとめ

長期観測による総流出負荷量及び流出率を定量的に評価するには、降雨などに伴う負荷量増加の前後及びこの間の平均流出負荷量を的確につかまえることが必要で、農薬のように汚濁源が特定され、高流出期間が限定される成分に関しては特に重要である。しかし、降雨のたびに、これらを的確におさえて調査を行うことは事実上不可能である。したがって、調査地域の流出特性を把握した上で、流出パターンのモデル化を試み、得られた流出モデルにより実測された結果を補正再評価することは、流出負荷量を定量的に評価する上で有効な手法である。今後、農薬等においても流出モデルの作成が重要な課題の一つと考えられる。

なお、今回の結果から、降雨時においても懸濁態農薬の流出負荷量は小さく、水田用農薬の流出調査⁶⁾でも大部分が溶存態として流出することが示されており、溶存態の流出を調査することで農薬流出量の評価が可能であることが示された。

謝 辞

本研究を行うに当たり、北海道環境科学研究センターの井上恒則、有末二郎、村田清康、中島敏秋、近藤秀治の各氏には現地調査、特に夜間も含めた降雨時の採水に

において多大な御協力をお願いした。北海道立地下資源調査所の丸谷薫氏には冬期間の採水をはじめ、降雨量や水位観測のデータを提供していただいた。また、本調査を実施したゴルフ場の職員の各位にはゴルフ場内の調査に際しては多大な御便宜を計っていただき、さらに農薬散布状況を詳細に記録していただいた。この他にも様々なかたちで多くの方々の協力を得たことを記して、深く感謝する次第である。

引 用 文 献

- 1) 環境庁水質保全局(1990):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。
- 2) 厚生省生活衛生局(1990):ゴルフ場で使用される農薬に係る水道の安全対策について。
- 3) 石黒靖尚・大野健治・北森成治(1990):ゴルフ場の農薬による水質汚染調査, 全国公害研究会誌, 15, 145-148.
- 4) 辻正彦・中野武・奥野年秀(1991):ゴルフ場農薬の流出モニタリング, 環境化学, 1, 71-75.
- 5) 堀秀朗・清水靖男・加藤充哉・塚林裕・矢田峯子・橋場久雄・石田喜朗(1991):芝地散布農薬の降雨時流出について, 石川県衛公研年報, 28, 251-261.
- 6) 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, 662-671.
- 7) 大野健治・石黒靖尚・鳥羽峰樹・田中義人・北森成治(1991):環境中の農薬—ゴルフ場の農薬汚染(Ⅱ), 第25回水質汚濁学会講演集, 42-43.
- 8) 寺沢潤一・武田洋一・掛川英男・月岡忠(1992):ゴルフ場における農薬の流出について, 第26回日本水環境学会年会講演集, 462-463.
- 9) 高石豊・中野武・藤森一男・奥野年秀(1993):ゴルフ場農薬の土壌中における濃度変動, 兵庫県公害研研究報告, 24, 80-85.
- 10) 海老瀬潜一(1988):流域からの無機イオン流出負荷原単位と流出特性, 国立公害研究所研究報告, 116, 111-131.
- 11) 平田健正・村岡浩爾(1988):渓流水質からみた森林の浄化機能に関する研究(第3報)溶存物質の流出機構, 国立公害研究所研究報告, 116, 53-74.
- 12) 海老瀬潜一・井上隆信(1993):河川における懸濁物質の組成, 水環境学会誌, 16, 469-473.
- 13) 家合浩明・土田由里子・谷川義夫(1993):新潟県内土壌を用いた環境汚染物質の土壌吸着性に関する検討(Ⅱ), 第27回日本水環境学会年会講演会, 188-189.

4 神奈川県内ゴルフ場での農薬散布による環境汚染

Environmental Pollution by Pesticides from Golf Courses in Kanagawa Prefecture

伏脇裕一¹

Yuichi FUSHIWAKI¹

1 はじめに

最近の農薬による環境汚染問題として、ゴルフ場で使用される農薬が散布後にゴルフ場外の水環境へ流出することによって、河川の水生生物等の生態系に与える影響¹⁾及び飲料水源への農薬の混入による健康への影響などが心配されてきた。

事実、ゴルフ場で使用されている農薬による直接的な環境汚染例としては、1988年に奈良県山辺郡山添村で、ゴルフ場下流の河川水及び簡易水道からオキサジアゾン等の農薬が検出され²⁾、1989年には札幌市近郊のゴルフ場で芝の雪腐れ防止のために散布したオキシシン銅が降雨によって流出し、下流の養魚場のヤマメ等が大量死する事件が起きた。しかし、今まではゴルフ場における農薬散布行為に対する法律の適用や行政指導が十分に行われていなかったために、周辺地域住民の不安が増加してきている。

そこで、農林水産省ではゴルフ場に対しても登録農薬使用の適正化の指導を行うこととし、また、厚生省及び環境庁ではゴルフ場で使用される農薬による河川等への汚染を防止し、また水道水の安全性を高めるために、ゴルフ場で使用する農薬についての暫定的な水質指針値を設定した。これら国の動きを受けて地方自治体においてもゴルフ場農薬安全使用要綱や指導指針等を制定し、ゴルフ場に対し農薬使用に関する行政指導を行ってきた。

以上の経過により、ここ数年間でゴルフ場排水及び周辺河川での農薬調査が全国的に実施され、ゴルフ場での農薬汚染実態が把握され、飲料水水質基準、環境基準、排水基準の改正が行われることになった。そこで、ゴル

フ場農薬による環境汚染の現状について、神奈川県内ゴルフ場を対象に水質環境調査を実施し、その汚染実態の把握を行った。

2 神奈川県内ゴルフ場での農薬使用実態

神奈川県内全ゴルフ場(52カ所)の1989年1月から12月までの農薬使用量のまとめによると、農薬の総使用量は約140トンで、殺菌剤及び除草剤の使用が多かった³⁾。標準的な規模である18ホールのゴルフ場の平均使用量は2.2トンであった。ゴルフ場の1ヘクタール当たりの平均使用量は31kgで、殺菌剤及び除草剤の使用が多く、特に殺菌剤はグリーンでの使用が多かった。

3 神奈川県内ゴルフ場での環境汚染実態⁴⁾

3.1 調査方法

3.1.1 調査地点

神奈川県内35ゴルフ場を対象に、施設内にある排水路の最終排水口、調整池、井戸を対象として、1990年7月から12月にかけて11施設で2回、1991年10月から12月にかけて24施設で1回それぞれ採水した。なお、採水は農薬散布後1週間以内に行った。さらに、35施設のうちで起伏の富んだゴルフ場1カ所を選び、1992年7月から11月にかけて経時的(7日に1回の割合)に最終排水口、調整池および排水が流入する小河川で採水した。

3.1.2 調査対象農薬

県内のゴルフ場を対象に行った農薬の使用実態アンケート調査結果から殺虫剤、殺菌剤および除草剤の項目別に使用量の多い農薬を選んだ。すなわち、殺虫剤としてイソキサチオン、イソフェンホス、クロルピリホス、ダイアジノン、フェニトロチオン、エチルチオメトン、殺菌剤としてインプロチオラン、キャプタン、クロロタクロニル、トルクロホスメチル、フルトラニル、エクロメ

1. 神奈川県環境科学センター 水質環境部
〒254 神奈川県平塚市中原下宿842
Environmental Research Center of Kanagawa Prefecture. 842
Nakaharashimajuku, Hiratsuka, Kanagawa 254, Japan.

ゾール、クロロネブ、除草剤としてシマジン、ナプロバミド、ブタミホス、プロピザミド、ペンディメタリン、ベンフルラリンの19種類を調査対象とした。

3.1.3 試薬

農薬標準品は和光純薬工業製残留農薬試験用を使用した。また、有機溶媒のアセトン、ジクロロメタン、n-ヘキサンは和光純薬工業製残留農薬試験用を使用した。

3.1.4 分析方法

水試料 2 l をジクロロメタン 100 ml で 2 回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水、クデルナ・ダニッシュ濃縮器を用いて濃縮後、その一定量をガスクロマトグラフで分離定量した。ガスクロマトグラフの条件は次のとおりである。GC：島津 GC-14A、カラム：Ultra 2 25m × 0.2mm φ × 0.11 μm、カラム温度：80℃ (0.3min) → 280℃ (16℃/min)、注入口温度：250℃、検出器温度：280℃、キャリアガス：He、検出器：ECD および FTD。

3.1.5 農薬の土壌及び粘土鉱物への吸着容量の測定⁵⁾

300 ml の共栓フラスコに農薬の一定濃度の溶液 100 ml と粘土鉱物としてモンモリロナイト及び黒ボク土壌、灰色低地土壌の 3 種類の所定量を加えて密栓し、25 ± 0.5℃

で 24 時間振とう後、遠心分離によって粘土鉱物または土壌と溶液を分離し、溶液中の農薬濃度をガスクロマトグラフで定量した。初濃度と測定濃度との差から、粘土鉱物または土壌 1 kg 当たりの吸着量を計算し、吸着等温線を求めた。

4 結果および考察

4.1 ゴルフ場での農薬濃度

ゴルフ場内の最終排水、調整池水、井戸水中での 1990 年農薬調査結果を表 1 に示す。調査した農薬 19 種類のうち、エチルチオメトンおよびエクロメゾールを除いた 17 種類の農薬が検出された。検出された農薬のうち最高濃度はイソプロチオランの 33 μg/l であった。他に高濃度で検出された農薬はプロピザミド 30 μg/l、フルトラニル 27 μg/l、シマジン 20 μg/l であった。

ゴルフ場別にみると、検出農薬の多いゴルフ場は A カントリークラブで 1990 年 11 月 16 日に採水した調整池水では、10 種類の農薬が検出され、最高濃度はシマジンの 20 μg/l であった。B カントリー倶楽部の 1990 年 10 月 15 日に採水した最終排水では、9 種類の農薬が検出され、

表 1 1990年におけるゴルフ場農薬調査結果
Table 1 Concentrations of pesticides in water samples at golf courses in 1990

Pesticides	Detection Ratio (Detections/Samples)	Concentration (μg/l)		
		Pond Water	Wastewater	Groundwater
Insecticides				
Isoxathion	4/40	<0.004~0.01	<0.004~0.03	<0.004
Isofenphos	5/40	<0.002~0.01	<0.002~0.04	<0.002
Chlorpyrifos	4/40	<0.002~0.004	<0.002~0.90	<0.002
Diazinon	21/40	<0.002~3.4	<0.002~0.51	<0.002~0.004
Fenitrothion	2/40	<0.01~0.02	<0.01~0.1	<0.01
Ethylthiometon	0/40	<0.002	<0.002	<0.002
Fungicides				
Isoprothiolane	20/40	<0.04~33	<0.04~0.8	<0.04
Captan	3/40	<0.03~0.4	<0.03~0.5	<0.03
Chlorothalonil	6/40	<0.008~0.08	<0.008~0.12	<0.008
Tolclophosmethyl	8/40	<0.002~2.7	<0.002~1.0	<0.002
Flutolanil	19/40	<0.08~27	<0.08~4.7	<0.08
Echlomezole	0/40	<0.04	<0.04	<0.04
Chloroneb	1/40	<0.1	<0.1~2.0	<0.1
Herbicides				
Simazine	20/40	<0.1~20	<0.1~16	<0.1
Napropamide	1/40	<0.04	<0.04~0.2	<0.04
Butamifos	5/40	<0.003~3.0	<0.003~3.8	<0.003
Propyzamide	13/40	<0.07~24	<0.07~30	<0.07
Pendimethalin	3/40	<0.02~0.65	<0.02	<0.02
Benflurafin	2/40	<0.03~0.2	<0.03~0.1	<0.03

最高濃度はプロピザミドの2.7 $\mu\text{g/l}$ であった。Cゴルフコースの1990年9月25日に採水した調整池水では、8種類の農薬が検出され、最高濃度はイソプロチオランの33 $\mu\text{g/l}$ であった。なお、今回調査した井戸からはダイアジノンがわずかながら検出(0.004 $\mu\text{g/l}$)されたのみであった。

一部のゴルフ場では農薬散布直後に水質および大気調査を行った。Cゴルフコースでは1990年9月19日にフェアウェイ全域に殺菌剤グラスデン粒剤(フルトラニルとイソプロチオランの混合されたもの)を散布した。散布後の9月25日の調整池水ではフルトラニル27 $\mu\text{g/l}$ 、イソプロチオラン33 $\mu\text{g/l}$ と高濃度で検出されており、散布直後に多量の降雨があったために散布農薬が調整池に流入して濃度を高めたものと考えられる。一方、ゴルフ場内売店付近2ヵ所で農薬散布直後から大気中農薬濃度の測定を行ったが、両物質とも検出されなかった。Dカントリークラブでは1990年10月9~15日にかけてフェアウェイ全域に除草剤シマジンおよびベンフルラリンを散布した。また、ブタミホスをグリーン周辺に散布した。散布後の10月15日に水質調査を行ったが、最終排水口でシマジンは1.5 $\mu\text{g/l}$ 、ブタミホスが0.02 $\mu\text{g/l}$ 、調整池でシマジンは0.2 $\mu\text{g/l}$ 検出された。ベンフルラリンは調整池および最終排水口ともに検出されなかった。なお、調査期間中の10月8日に台風の影響および10月13日に低気圧の接近によりそれぞれ降雨が観測された。したがって、

10月15日の採水によってシマジン、ブタミホスが検出されたのは降雨による影響で農薬が流入したものと考えられる。一方、大気調査は1990年10月9~19日までゴルフ場内3ヵ所で連続して行ったが、シマジンは調査期間中全地点で検出され、とくに10月16日に0.012 $\mu\text{g/m}^3$ と調査期間中最高濃度を示した。ベンフルラリンも調査期間中全地点で検出され、10月17日に1.1 $\mu\text{g/m}^3$ と最高濃度を示した。ブタミホスはクラブハウス地点で1検体のみ検出(0.003 $\mu\text{g/m}^3$)された。

ゴルフ場内の最終排水口、調整池、井戸水中の1991年農薬調査結果を表2に示す。調査した農薬12種類のうち、フェニトロチオン、キャプタンおよびブタミホスを除いた9種類の農薬が検出された。検出された農薬のうち最高濃度はシマジンの18 $\mu\text{g/l}$ であった。他に比較的高濃度で検出された農薬はトルクロホスメチルの8.2 $\mu\text{g/l}$ 、フルトラニルの5.0 $\mu\text{g/l}$ であった。

ゴルフ場別にみると、検出農薬の多いゴルフ場はEカントリークラブで1991年10月31日に採水した調整池水では、5種類の農薬が検出され、最高濃度はトルクロホスメチルの1.8 $\mu\text{g/l}$ であった。また、このときの調査井戸からは農薬は検出されなかった。

表3に環境中で検出率の高かった農薬の物性値を示す。他の農薬と比べて水溶解度が高いイソプロチオラン、フルトラニル、ダイアジノンなどは今回の調査でも水環境中で検出されやすかった。また、表3に活性汚泥微生物

表 2 1991年におけるゴルフ場農薬調査結果
Table 2 Concentrations of pesticides in water samples at golf courses in 1991

Pesticides	Detection Ratio (Detections/Samples)	Concentration ($\mu\text{g/l}$)		
		Pond Water	Wastewater	Groundwater
Insecticides				
Isoxathion	3/55	<0.03~0.36	<0.03~0.12	<0.03
Chlorpyrifos	2/55	<0.01~0.12	<0.01~0.02	<0.01
Diazinon	4/55	<0.03~1.1	<0.03	<0.03
Fenitrothion	0/55	<0.1	<0.1	<0.1
Fungicides				
Isoprothiolane	8/55	<0.03~1.6	<0.03~0.42	<0.03
Captan	0/55	<0.03	<0.03	<0.03
Chlorothalonil	1/55	<0.01~0.045	<0.01	<0.01
Tolclophosmethyl	4/55	<0.06~8.2	<0.06	<0.06
Flutolanil	5/55	<0.1~5.0	<0.1~0.40	<0.1
Herbicides				
Simazine	22/55	<0.02~18	<0.02~0.18	<0.02
Butamifos	0/55	<0.03	<0.03	<0.03
Benfluralin	2/55	<0.01~0.24	<0.01	<0.01

による生分解速度定数、半減期およびオクタノール・水分配係数を示す。金澤⁶⁾は150日以上半減期を持つ農薬は水中持続性が高いと判断している。イソプロチオランは半減期がこの値を超えており、また生分解速度定数も低いことから、水系で高頻度で検出された本結果もこれを支持するものである。また、オクタノール・水分配係数 (Pow) は土壌吸着定数と相関があることが知られており⁶⁾、イソプロチオラン、ダイアジノンでは Pow が小さい値を示すことから、土壌に吸着されにくく水系で検出されやすかったと推察される。

イソプロチオラン等農薬の吸着実験において、フロインドリッヒ式 ($Q=KC^{1/n}$) の K 値及び n 値を表 4 に示す。K 値が大きいことは、土壌等への吸着性が高いことを意味しており、イソプロチオランが他の農薬と比べて土壌吸着性が低いことから、水に移行しやすいことを裏付けている。

以上から、農薬の環境中での残留濃度はその散布量、地形、気象条件、生分解性、土壌吸着性などの要因が関与するが、基本的には水溶解度、蒸気圧、揮発速度などの農薬の持つ物性値と関係すると考えられる。このように、農薬の種類によって環境での残留性に違いがみられるものと推察される。

今回の神奈川県内ゴルフ場調査結果では環境庁が定めたゴルフ場排水中の農薬についての暫定指導指針値を超える濃度は検出されなかった。1990年に都道府県で実施したゴルフ場排水口などにおける農業水質調査結果を環境庁がまとめたものと比べてみると⁷⁾、定量下限値の違いがあるため単純には比較できないが、全国的に検出率の高いシマジン、フルトラニル、イソプロチオランは神奈川県でも高い検出率および濃度を示していた。一方、全国的には検出率が比較的低いダイアジノンが神奈川県では52%と高い検出率を示したのが特徴的であった。神奈川県内で特にダイアジノンの使用量が多かったためと思われる。

1990年と1991年を比較すると1991年は各農薬ともに検出率および濃度が低い傾向にあり、行政指導などにより農薬の使用量が減ったものと推定される。しかし、シマジン、フルトラニル、イソプロチオランなどの水環境中で検出されやすい農薬については、今後も監視を続けていくことが必要と考えられる。また、農薬の一部には比較的分解されやすい物質もあるために、今後は農薬の分解代謝物質の動態にも注目していかなければならないと考えられる。

表 3 ゴルフ場農薬の物性値及び物理化学的特性値
Table 3 Physicochemical and biological constants of pesticides

Name	Solubility (mg/l)	Vapour Pressure (Torr/°C)	Volatilization Rate (d ⁻¹)	K ^{a)} (kb×10 ⁻³ h ⁻¹)	Half Life (d)	log Pow ^{b)} (-)
Isoprothiolane	50	1.4×10 ⁻⁴ /20	0.03	0.19	152.0	2.81
Flutolanil	9.6	1.3×10 ⁻⁵ /20	0.00	—	—	3.37
Simazine	5.0	6.1×10 ⁻⁹ /20	0.03	—	—	3.60
Chlorothalonil	0.6	<0.01 /40	—	—	—	4.34
Diazinon	40	6.4×10 ⁻³ /20	0.47	1.55	18.6	2.88
Benfluralin	Insoluble	3.9×10 ⁻⁴ /30	2.04	—	—	2.68
Fenitrothion	Insoluble	6.0×10 ⁻⁶ /20	0.12	1.32	21.9	3.24

a) Aerobic biodegradation rate constant.
b) Octanol-water partition coefficient.⁶⁾

表 4 フロインドリッヒ式の k 値および n 値
Table 4 Values of k and n

Pesticide	k (10 ³ μg ^{1-1/n} l ^{1/n} /kg)			n		
	A	B	C	A	B	C
Chlorothalonil	0.7	0.5	1	1.4	1.5	1.4
Isoprothiolane	0.04	0.05	0.07	1.2	1.4	1.2
Tolclophosmethyl	0.3	0.3	0.15	1.0	1.1	0.91

A: ando soil, B: gray lowland soil, C: montmorillonite

4.2 農薬の降雨時流出特性

Fカントリークラブの調整池および排水溝中の水試料を1992年7月22日からほぼ毎週1回採取し散布農薬濃度を測定した。散布農薬は殺虫剤ダイアジノン(1992年8月7日, 9月7日), カルホス(1992年8月10日, 9月14日), 殺菌剤トルクロホスメチル(1992年9月28, 29日), 除草剤ナプロバミドおよびシマジン(1992年11月2~4日)であった。トルクロホスメチル以外の農薬はすべての試料で検出限界以下であった。トルクロホスメチルは試料採取前日に降雨のあった場合も含めて散布前にはいずれの試料からも検出されなかったが, ラフおよびフェアウェイに散布された一週間後の10月6日(前日28mmの降雨)に排水溝で7.4 $\mu\text{g/l}$, 調整池では2週間後の10月19日(10月15日に36mm, 19日に9mmの降雨)に11 $\mu\text{g/l}$ が検出された。さらに, 調整池では前6日間4mm以上の降雨がなかったので, 10月27日の調査時には一旦検出限界以下となったが, 4日前に15mm以上の降雨のあった11月2日および当日20mmの降雨のあった11月9日には再びそれぞれ3.6 $\mu\text{g/l}$, 3.5 $\mu\text{g/l}$ が検出された。そして, それ以降は降雨に関係なく検出されなかった。このことはトルクロホスメチルが散布後に降雨によりラフおよびフェアウェイから流出して調整池などに流入したことを示唆するものである。調整池水と排水溝とで検出時期に違いがみられたのは排水溝がフェアウェイの中にあるため散布後の降雨で直接トルクロホスメチルが混入し, また, 調整池は比較的大きく, 一定量貯留されたのちに流出するために時期的な遅れが生じたものと思われる。ゴルフ場排水が流入する小河川では湧水などで希

釈されるためか農薬も検出されなかった。

沼辺ら⁸⁾は北海道内ゴルフ場の調整池からの流出水中のトルクロホスメチルの濃度変化を報告しているが, トルクロホスメチルは降雨後長期間にわたって検出され, 最高濃度は4.1 $\mu\text{g/l}$ であり, 散布後2ヵ月経過しても2.3 $\mu\text{g/l}$ の濃度で残存していたという。筆者らの調査でも沼辺らの結果と同様に散布後40日経過しても調整池で検出されており, トルクロホスメチルは降雨時に土壤中に浸透して徐々に流出する経路もあるものと考えられる。

引用文献

- 1) 畠山成久(1993): セレナストラム・ヌカエビの生物試験による除草剤・殺虫剤の潜在的生態影響モニタリング, 用水と廃水, 35(4), 39.
- 2) 藤原 信(1991): ゴルフ場の抱える諸問題, 公害研究, 21(2), 26.
- 3) 神奈川県(1990): ゴルフ場農薬使用状況等について, 記者発表資料.
- 4) 伏脇裕一・浜村哲夫・長谷川敦子・浦野紘平(1993): 神奈川県内ゴルフ場での農薬散布による環境汚染実態, 衛生化学, 39, 543.
- 5) Fushiwaki, Y. and Urano, K. (1994): Adsorption of pesticides on clay minerals and soils, 投稿中.
- 6) 金澤 純(1992): 農薬の環境科学, 合同出版, 東京.
- 7) 浦山隆雄(1991): 第20回日本水環境学会セミナー, 化学物質による環境汚染の現状と今後の動向(第3回)講演資料集, 日本水環境学会.
- 8) 北海道(1992): 平成3年度共同研究(重点)報告書, ゴルフ場の環境保全対策技術に関する研究開発, 北海道立衛生研究所他.

5 野菜栽培地域における殺菌剤ペンタクロロニトロベンゼン 及び分解代謝物質の動態

Behaviour of Fungicide Pentachloronitrobenzene and Intermediates in an Intensive Farming Area in Japan

伏脇裕一¹

Yuichi FUSHIWAKI¹

1 はじめに

キャベツ、レタス等の野菜集約栽培地域では、連作による根こぶ病の発生が著しく、これら病原菌防除の目的でペンタクロロニトロベンゼン (PCNB) 等の殺菌剤が広く使用されている。現在、PCNBの国内年間使用量は20%粉剤として約5,400トンである¹⁾。PCNBについては急性毒性は低いが、催奇形性があることが指摘されており²⁾、さらにその製造過程で化審法の第一種特定化学物質であるヘキサクロロベンゼン (HCB) を不純物質として含んでいるために³⁾注目されている農薬である。

PCNBの環境汚染については、一部の地域で大気汚染の実態が明らかになっているが^{4,5)}、河川環境でのPCNBの残留実態及びその挙動の報告例⁶⁻⁸⁾は少なく、十分な情報がない。そこで、農薬を多量に散布した場合に河川等の環境にどの程度の影響を及ぼすか、また、PCNBの降雨時における流出特性を把握する目的で、PCNBを多量に使用している長野県菅平高原での実態調査を行った。

2 実験方法

2.1 調査地域の概要

研究対象地域は長野県真田町にある菅平高原で、長野県北東部の標高1250mから1400mに位置する日本を代表する高冷地集落である。約300ヘクタールの農地では、レタス、キャベツ、ニンジン等の野菜栽培が営まれている。近年、菅平高原の地域特性として、サマースポーツ

やウインタースポーツの観光地としての開発も盛んである。菅平高原の中心には湿地が存在しており、その中央を菅平川が各支川を集めて流れ、高原直下にある菅平ダム湖に流入している。このダム湖は下流の上田市の飲料水源となっている。また、宿泊施設地域の下水道はほぼ完備しているために、現在は主に農業系の負荷が高原中央の河川や湿地に集まって流出している。研究の主な対象は、高原出口から上流の流域面積9.96km²で、現在の湿原植生地域が0.55km² (5.5%)、畑地が1.94km² (19.4%)を占めている。その他は林地、草地、グラウンド、宅地・別荘地などである。

PCNBおよび分解代謝物質は河川、湧水、地下水を採水して分析した。調査期間は1988年より1992年までで、31回の調査を行った。また、降雨時期に2回経時的な調査を行った。

2.2 分析方法

2.2.1 試薬

ペンタクロロニトロベンゼン、ペンタクロロアニリン、ペンタクロロチオアニソール、ペンタクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼンは和光純薬工業製及びアルファプロダクト製の農薬標準品をアセトンで希釈したものをを用いた。その他の一般試薬は和光純薬工業製の残留農薬試験用を用いた。

2.2.2 PCNB, 分解代謝物質及びHCBの分析方法⁹⁾

水試料2lをn-ヘキサン100mlで2回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水、クデルナ・ダニッシュ濃縮器を用いて濃縮後、ガスクロマトグラフで分離定量した。ガスクロマトグラフの条件は次のとおりである。GC: 島津GC-14A, カラム: 3% SiliconeOV-17, UniportHP, φ

1. 神奈川県環境科学センター 水質環境部
〒254 神奈川県平塚市中原下宿842
Environmental Research Center of Kanagawa Prefecture. 842
Nakaharashimajuku, Hiratsuka, Kanagawa 254, Japan.

2.6mm×3m, カラム温度:210℃, 注入口温度:250℃, 検出器温度:250℃, 検出器:ECD, キャリアーガス流量:N₂15ml/min.

2.2.3 全有機ハロゲン (TOX) の分析方法¹⁰⁾

TOXは有機ハロゲン化合物の総量をハロゲン量として表すもので, 水中の有機ハロゲン化合物を活性炭へ吸着濃縮し, 硝酸塩水溶液によって塩化物イオンを除去した後, 酸素を含むガス流中で加熱してハロゲン化水素とし, これをマイクロローメトリーで検出するものである。

水試料50mlを活性炭40mgを充てんしたカラムに通し, 吸着した活性炭を三菱化成工業(株)製TOX10-Σの反応管に導入してTOX(塩素換算μg/l)を求めた。

2.2.4 懸濁物質 (SS) の分析方法

水試料20~200mlを吸引ろ過したろ紙を105~110℃で2時間加熱し, デシケーター中で放冷後, 重量を測定してSS(mg/l)を求めた。

2.2.5 比負荷量の算定

菅平川河川調査地点で流速計を用いて流量を計測し, その流量と農業濃度を乗じた値を流域面積で除することにより, 単位面積当たりの負荷量を算出した。

2.2.6 PCNBの土壌及び粘土鉱物への吸着容量の測定

300mlの共栓フラスコにPCNBの一定濃度の溶液100mlと粘土鉱物(モンモリロナイト, Na-ベントナイト, Ca-ベントナイト, アロフェン, カオリナイトの5種類)及び土壌(黒ボク土壌, 淡色黒ボク土壌, 灰色低地土壌の3種類)の所定量を加えて密栓し, 25±0.5℃で24時間振とう後, 遠心分離によって粘土鉱物または土壌と溶液を分離し, 溶液中のPCNB濃度をガスクロマトグラフで定量した。初濃度と測定濃度との差から, 粘土鉱物または土壌等1kg当たりの吸着量を計算し, 吸着等温線を求めた。

3 結果及び考察

3.1 PCNB及び分解代謝物質の時空間分布

菅平高原における水質は, 基本的には土地利用を反映したものとなっているが, PCNB等の濃度は変動幅の大きいことが調査結果から明らかとなった。これらはPCNBを使用する場所, 時間により大きく影響されるためであり, 同一地点においても10~100倍のオーダーで変動していた。PCNBの河川水中の最高値は1987年7月13日の菅平河川水で5.3μg/lであった。また, 菅平川でのPCNB及びPCAの1990年5月から1992年12月までの経月濃度変化の一例を図1に示す。通常, 菅平高原ではPCNB粉剤は5月から6月にかけて土壤中に散布される。PCNBの散布に伴って河川中のPCNB濃度の増加がみられ, それぞれ7月及び8月に濃度の最高値を示した。一方, 分解代謝物質のPCAの最高値はPCNBと同じ時期に現れるが, PCNBの濃度が低くなる12月から散布前の4月にかけてはPCA濃度がPCNB濃度より高い傾向を示していた。このことは, PCAはPCNBよりも分解しにくく, かつ蓄積性が高いことを意味しており, これらの点はPCAの河川水中の微生物を用いた生分解性試験結果でPCAが難分解性であることから明らかにされている⁷⁾。

菅平高原の畑地の脇に設置した井戸水(1.0m)の最高濃度は1989年7月26日の5.5μg/lであった。一般に, 井戸水ではPCNB濃度よりも分解代謝物質のPCA濃度が高い傾向にあった。また, 畑地直下の湧水ではPCNBは検出されなかったがPCAが長期間にわたって観測されており, 代謝物質の一部は難分解性であることを裏付けている。

不純物質であるHCBが多くの調査地点で検出されていることから, 今後も非意図的に生成される化学物質の存在に注目していく必要がある。また, 水道水源となっ

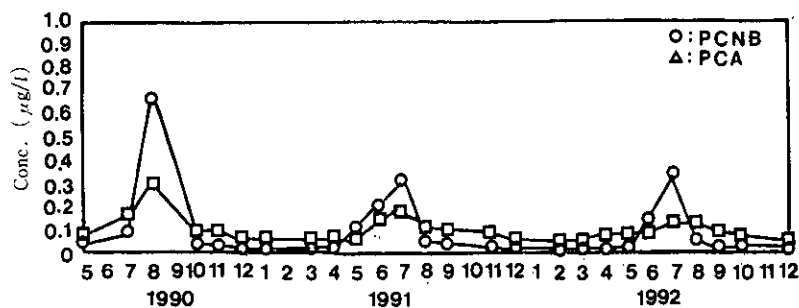


図 1 菅平川におけるPCNB, PCAの経月濃度変化
Fig. 1 Changes of concentrations of PCNB and PCA in Sugadaira River

ている菅平湖水中にPCNB及びPCAが常に検出されており、PCNB等が飲料水にも残留する可能性があることが明らかになった。このために、今後は水道水源に流入する農薬類の監視、制御及び管理について検討する必要がある。

菅平高原の調査結果と1987年に実施した群馬県嬭恋村の調査結果⁸⁾とを比べると、調査時期の違いで単純に比較できないが、分解代謝物質のPCAのPCNBに対する濃度比(PCNA/PCNB)は菅平高原の方が10倍程高い値を示している。この結果はそれぞれの地域の微生物を用いた生分解性試験で嬭恋村でのPCNBの生分解は遅く、PCAの生成が少ないこと、一方、菅平高原ではPCNBの生分解は早く、分解に伴いPCAの生成率が高いという結果と一致する^{7,8)}。

3.2 PCNB及び分解代謝物質の負荷量

菅平川上流から下流の4地点(下流から上流に向かってR-a, R-b, R-c, R-dの順序)におけるPCNB, PCAの濃度と比負荷量(単位面積当たりの負荷量)を表1に示す。PCNB及びPCAは上流のR-dからR-bまで、濃度及び比負荷量とも減少しているが、最下流のR-aで再び増加した。これはR-bの下流で比較的大きな支流が流入していること、またR-bの下流では耕地面積の増加に対して湿地面積の増加がないことなどによるものと考えられる。また、R-cとR-bの間には湿地が存在しており、R-cとR-bの間に存在する湿地帯でのPCNB濃度と負荷量が約1/2程度に減少していた。一方、PCAの濃度及び負荷量は減少しないか、減少してもその割合は小さかった。すなわち、湿地付近ではPCNBはかなり分解されるが、PCAはPCNBほど分解されない。このことはR-b地点での河川水中の微生物を用いたPCNB及びPCAの生分解性試験を行った結果でPCNBの分解速度は早い、PCAは難分解であったことと一致する⁷⁾。

3.3 降雨流出時の水質変化

散布されたPCNBがどのような経路で水系へ流出するかを明らかにしておくことは、農薬汚染問題を解決するために必要であり、農薬の河川水中での濃度変動及び降雨時における畑地等からの農薬の流出量を把握する目的で、降雨時の水質変化を菅平川で調査を実施した。

第1回の調査は1991年11月8日からで、当日は15時から降雨が始まり18時まで3.5mm、20時から9日1時まで

6.0mmの降雨があった。この間、2時間間隔で24時間の採水を行った結果を図2に示す。降雨に対し水位は2~3時間の遅れをもって応答していた。降雨時にはPCNB, PCA及びSSの濃度が上昇しており、PCNB及びPCAの最高値は11月9日の0時でそれぞれ0.21 $\mu\text{g/l}$ 、0.17 $\mu\text{g/l}$ であった。PCNB, PCA及びSSの濃度は水位と比例関係にあり、土壌粒子あるいは底泥に付着した形態でPCNB等が供給されていることを示している。

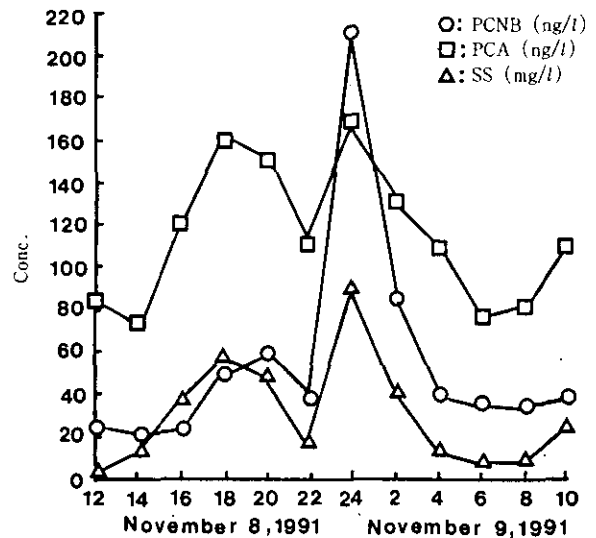


図 2 1991年11月におけるPCNB, PCA, SSの濃度変化

Fig. 2 Changes of concentrations of PCNB, PCA and SS in Sugadaira River in November 1991

第2回の調査は1992年6月5日14時30分から15時00分にかけて16mmと集中降雨があり、全降雨量は20mmであった。この降雨時に30分から60分間隔で採水し、TOXおよびSSの分析を行った。その結果を図3に示す。短時間に高強度の降雨が発生したため、水位のピークは1時間ほどの遅れで出現した。水位の上昇とともに、SSが急上昇し、またTOXも同時期に上昇した。すなわち、降り始め前の6月5日14時30分のTOX濃度は22 $\mu\text{g/l}$ であったが、16時では51 $\mu\text{g/l}$ 、16時30分で59 $\mu\text{g/l}$ と降り始め前の2倍以上に増加し、その後TOX濃度は徐々に減少し、6月6日12時には27 $\mu\text{g/l}$ とほぼ降り始め前の値に戻った。SSについてもTOXと同様な増減傾向を示している。

PCNBの土壌への吸着性についての実験結果を図4に示す。畑土壌である黒ボク土壌へのPCNBの吸着性が高いことが明らかとなった。菅平高原の土壌中ではかなり

表 1 菅平川河川中のPCNB, PCAの濃度および比負荷量

Table 1 Variations of concentrations and specific loadings of PCNB and PCA in the river Water

	R-d	R-c	R-b	R-a
Area of River Basin (km ²)	1.63	3.92	7.34	9.96
JUN. 30. 1991				
Flow Quantity (l/s)	50	170	343	568
Concentration of PCNB ($\mu\text{g/l}$)	0.39	0.31	0.17	0.20
Load of PCNB ($\mu\text{g/s/km}^2$)	12	13	7.9	11
Concentration of PCA ($\mu\text{g/l}$)	0.20	0.20	0.13	0.16
Load of PCA ($\mu\text{g/s/km}^2$)	6.1	8.7	6.1	9.1
AUG. 27. 1991				
Flow Quantity (l/s)	17	38	95	158
Concentration of PCNB ($\mu\text{g/l}$)	0.41	0.15	0.088	0.038
Load of PCNB ($\mu\text{g/s/km}^2$)	4.3	1.5	1.1	0.60
Concentration of PCA ($\mu\text{g/l}$)	0.25	0.18	0.13	0.11
Load of PCA ($\mu\text{g/s/km}^2$)	2.6	1.7	1.7	1.7
SEP. 27. 1991				
Flow Quantity (l/s)	55	135	250	332
Concentration of PCNB ($\mu\text{g/l}$)	0.065	0.055	0.046	0.041
Load of PCNB ($\mu\text{g/s/km}^2$)	2.2	1.9	1.6	1.4
Concentration of PCA ($\mu\text{g/l}$)	0.097	0.098	0.10	0.10
Load of PCA ($\mu\text{g/s/km}^2$)	3.3	3.4	3.4	3.3
NOV. 07. 1991				
Flow Quantity (l/s)	42	104	182	295
Concentration of PCNB ($\mu\text{g/l}$)	0.031	0.15	0.025	0.021
Load of PCNB ($\mu\text{g/s/km}^2$)	0.80	3.98	0.62	0.62
Concentration of PCA ($\mu\text{g/l}$)	0.081	0.081	0.072	0.080
Load of PCA ($\mu\text{g/s/km}^2$)	2.1	2.1	1.8	2.4
DEC. 03. 1991				
Flow Quantity (l/s)	32	81	125	248
Concentration of PCNB ($\mu\text{g/l}$)	0.044	0.027	0.023	0.019
Load of PCNB ($\mu\text{g/s/km}^2$)	0.86	0.56	0.39	0.47
Concentration of PCA ($\mu\text{g/l}$)	0.075	0.067	0.058	0.051
Load of PCA ($\mu\text{g/s/km}^2$)	1.5	1.4	0.99	1.3
FEB. 23. 1992				
Flow Quantity (l/s)	12.7	51.1	70	122
Concentration of PCNB ($\mu\text{g/l}$)	0.035	0.014	0.0089	0.0070
Load of PCNB ($\mu\text{g/s/km}^2$)	0.27	0.18	0.08	0.09
Concentration of PCA ($\mu\text{g/l}$)	0.10	0.056	0.037	0.036
Load of PCA ($\mu\text{g/s/km}^2$)	0.78	0.73	0.35	0.44
APR. 15. 1992				
Flow Quantity (l/s)	104.5	235.8	282.3	588
Concentration of PCNB ($\mu\text{g/l}$)	0.021	0.013	0.011	0.012
Load of PCNB ($\mu\text{g/s/km}^2$)	1.4	0.78	0.42	0.71
Concentration of PCA ($\mu\text{g/l}$)	0.063	0.078	0.058	0.079
Load of PCA ($\mu\text{g/s/km}^2$)	4.0	4.7	2.2	4.7

高濃度でPCNBが存在している¹¹⁾。これらの土壌と平衡な水中PCNB濃度は約1.5~15 $\mu\text{g/l}$ で、この値は菅平高原河川水中濃度の数倍から百倍程度となる。したがって、土壌と吸着平衡になった地下水が農地から流出して数倍から百倍に希釈されて河川を流れていると考えられる。

桜井ら¹²⁾は1977年に菅平河川水中の窒素及びリンの

流出特性を解明しており、硝酸性窒素は主に農耕地に施用された肥料が供給源で融雪水の地下浸透に伴って浅層地下水を通して流出すること、一方、リン酸態リンは降雨時における農耕地域全体の地表面からの流出によるとしている。農業のPCNBについても今回の調査から地下水汚染が進んでいるので、浅層地下水経由の農業流出も無視できないが、桜井らのリン酸態リンの結果と同様に

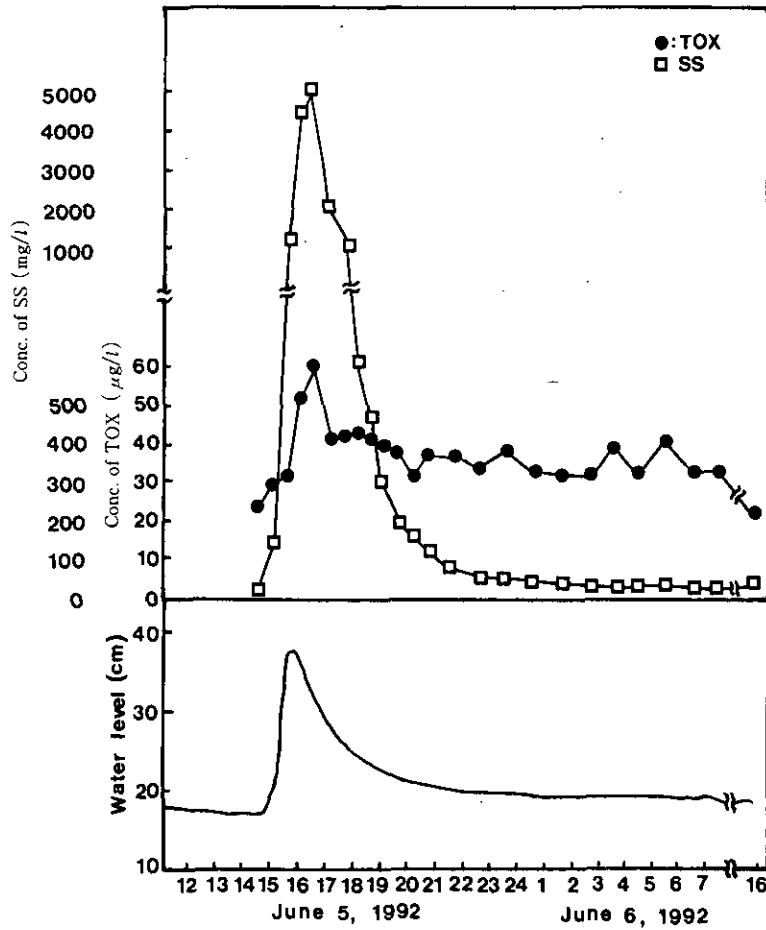


図 3 1992年6月におけるTOXおよびSSの濃度変化
 Fig. 3 Changes of concentrations of TOX and SS in Sugadaira River in June 1992

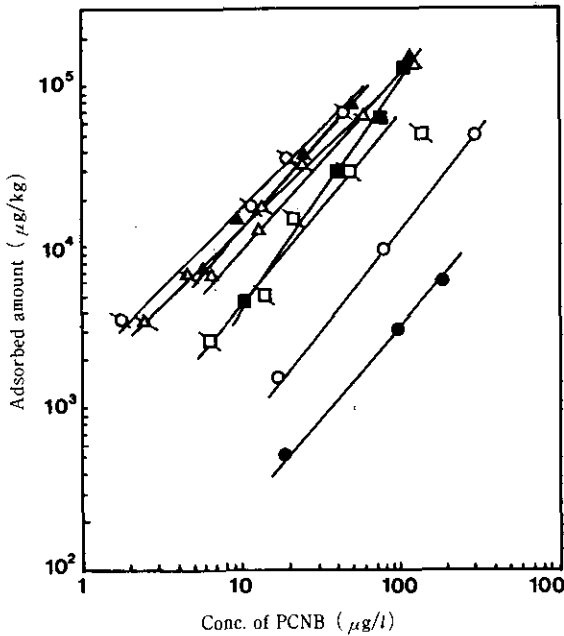


図 4 PCNBの吸着等温線
 Fig. 4 Adsorption isothermal curve of PCNB

- ▲ : Na-Bentonite, ■ : Ca-Bentonite,
- △ : Montmorillonite, ○ : Allophane,
- : Kaolinite, △ : Gray lowland soil,
- : Ando soil, □ : Light ando soil

降雨時における農地からの流出が大きいものと考えられる。

以上の調査結果から、降雨により農薬を含む畑地土壌の河川への流出や底泥の巻き上げが起これば農業負荷が高まることが明らかになったので、土壌の侵食防止が菅平高原の環境保全上重要な課題であることが指摘できる。

4 まとめ

野菜栽培地域を対象とした殺菌剤PCNB及びその分解代謝物質の水環境調査を行ったところ以下の知見が得られた。

- 1) PCNBの濃度は土地利用を反映しており、農耕地付近の河川で高濃度を示した。また、濃度の時空間分布についてはその変動幅が大きかった。調査期間中の水環境中PCNBの最高濃度は12 µg/lであり、河川水中及び地下水では年間を通して検出された。さらに時期によっては降水中からも検出され、PCNBは広く環

境中に残留していた。

- 2) 河川水中のPCNB濃度はPCNBを散布後1カ月程経過して最高値を示し、その後は急速に減少した。一方、分解代謝物質のPCAの濃度変化はPCNB程大きくななく、10月から散布前の4月頃にかけてはPCNB濃度より高い傾向を示した。これはPCAがPCNBと比べて難分解性であった結果と符合していた。
- 3) 菅平高原内の湿地付近では、PCNBの濃度及び負荷量の減少がみられ、PCNBの分解が進行していると考えられる。
- 4) 降雨時における水質調査結果より、一定量の降雨により農薬を含む畑地土壌の河川への流出や底泥の巻き上げ現象により河川水中の農薬負荷が高まることが明らかになった。

謝 辞

本研究の一部は筑波大学地球科学系田瀬則雄助教授、古藤田一雄教授との1991年度及び1992年度日本生命財団の研究助成による共同研究の成果であり、筑波大学環境科学研究科流域環境研究室の院生の協力によつて行われた。ここに記して感謝致します。

引 用 文 献

- 1) 農林水産省農蚕園芸局植物防疫課(1992): 農薬要覧, 日本植物防疫協会, 東京.
- 2) 渋谷政夫・山添文雄・尾形 保・能勢和夫(1975): 環境汚染と農業, 種類・影響・検定・対策, 博友社, 東京.
- 3) 齊藤公和・柘植茂晃・渡辺 信・目崎岳郎(1976): 農薬中の不純物 HCB の定量, 農薬検査所報告, **16**, 58.
- 4) 加藤龍夫・花井義道・槌田 博(1986): 野菜単作農業地帯の大気中農薬汚染, 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, **13**, 15.
- 5) 槌田 博・花井義道・佐川房江・加藤龍夫(1987): 土壤殺菌剤 PCNB の環境動態, 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, **14**, 1.
- 6) 伏脇裕一・田瀬則雄・浦野紘平(1990): PCNB による環境汚染, 用水と廃水, **32**(12), 1049.
- 7) 伏脇裕一・田瀬則雄・古藤田一雄・浦野紘平(1993): 殺菌剤ペンタクロロニトロベンゼン水系中で生分解特性, 衛生化学, **37**, 529.
- 8) Fushiwaki, Y., Tase, N., Saeki, A. and Urano, K. (1990): Pollution by the Fungicide Pentachloronitrobenzene in an Intensive Farming Area in Japan, *Sic. Total Environ.*, **92**, 55.
- 9) Fushiwaki, Y., Tase, N. and Urano, K. (1994): Gas Chromatographic Method for the Determination of Fungicide PCNB in Water Environment, *Chemosphere*, 投稿中.
- 10) 浦野紘平・三谷真人・芳賀伸之(1983): 水中の全有機ハロゲン量及び揮発性有機ハロゲン量の測定方法, 水道協会雑誌, **52**(7), 29.
- 11) 伏脇裕一・田瀬則雄(1989): 野菜集約栽培地帯における殺菌剤 PCNB の汚染実態とその挙動(第2報), 第23回水質汚濁学会講演集, 295.
- 12) 桜井善雄・中本信忠(1982): 融雪期における菅平高原からの窒素およびリンの流出量とその流出特性について, 水温の研究, **26**(3), 11.

6 河川における農薬モニタリングと農地からの流出量の評価

River Water Monitoring Survey for Pesticides and Estimation on the Runoff Amounts from Agricultural Fields

佐々木一敏¹・月岡 忠¹・寺沢潤一²・清水重徳¹

Kazutoshi SASAKI¹, Tadashi TSUKIOKA¹, Jun-ichi TERASAWA² and Shigenori SHIMIZU¹

1 はじめに

長野県内で使用される農薬量は殺虫剤、殺菌剤、除草剤を合わせると年間約15,000トンであるが、このうち、ゴルフ場等で使用される割合は1%程度で大部分は農林業用である¹⁾。今や、農薬は農産物の安定供給や労力の軽減のために必要不可欠となっているが、一方で、環境への流出による水道水源の汚染や自然生態系への影響が懸念されている^{2,3)}。

このため河川等環境水中における農薬成分のモニタリング調査が各地で行われ、流出負荷量と施用量の見積もりから、農薬の流出率を推定した報告もいくつかみられる⁴⁻⁶⁾。しかし、これらは比較的規模の大きな河川での広流域を対象とした場合が多い。

われわれは、1990年より河川の流程が短く、集水域も比較的限定される扇状地を対象とし、農用地に散布された農薬成分の流出特性について、調査を行ってきた。

調査はやや断片的な面もあるが、ここではこれまでの調査結果から、この地域での農薬成分の流出特性を検討した。また、地域に出荷された農薬量の集計から、農薬成分の農地からの流出率を試算した。

2 調査概要

2.1 調査地域

調査対象地域及び調査地点を図1に示す。調査対象地

域は長野県北部の標高約1000mの山地から流下する河川に沿って開けた扇状地で、上部の傾斜地は果樹地帯、下部の低地では主に水田地帯となっている。中央部を流れる河川(S川)は、背後の山系に源を発した2河川がそれぞれ扇状地上部の果樹地帯を通過した後合流し、水田地帯のかんがい用として利用され、最終的に千曲川に合流している。水田はほ場整備が完了しているが、一部休耕田となっている部分もみられる。

一方、西方向から合流する支川(I, J川)は千曲川の上流約15km付近で用水として取水され、一部かんがい用に利用された後、調査地域西側の市街地を通過し、そこで2手に分かれて扇状地下部の農地をかんがいでいる。両河川の流域面積は約32km²、農用地は約4.4km²である。

2.2 調査方法

調査地域での農地利用は、杏を中心とした春先の果樹栽培から始まる。水田は、麦、たまねぎ等の裏作が行われ、6月頃これらが収穫された後、水稻の作付が行われる。このため、水稻の移植が行われるのは、6月中旬から下旬にかけてであり、全国的にみてもかなり水稻の移植の遅い地域である。

これまでに対象とした調査地点を図1に示す。調査は1990年より行っている。調査頻度、調査地点は年により多少異なっているが、全体としては、S川最下流部の千曲川合流点付近のC地点を主に調査を行った。

対象地域は果樹園、水田、畑地が混在しており、水田からの負荷を把握するためA, Bを調査地点とした。この場合、S川東側の水田18ヘクタールを対象としており、A地点は流入前、B地点は流出後に当たる。なおS川西側の水田水はI川に排出されており、AB間でS川西側

1.長野県衛生公害研究所

〒380 長野県長野市安茂里米村1978

Nagano Research Institute for Health and Pollution, Kome-mura 1978, Amori, Nagano 380, Japan.

2.長野消費生活センター

〒380 長野県長野市中御所岡田98-1

Nagano Consumer Information Center, Okada 98-1, Nakagosyo, Nagano 380, Japan.

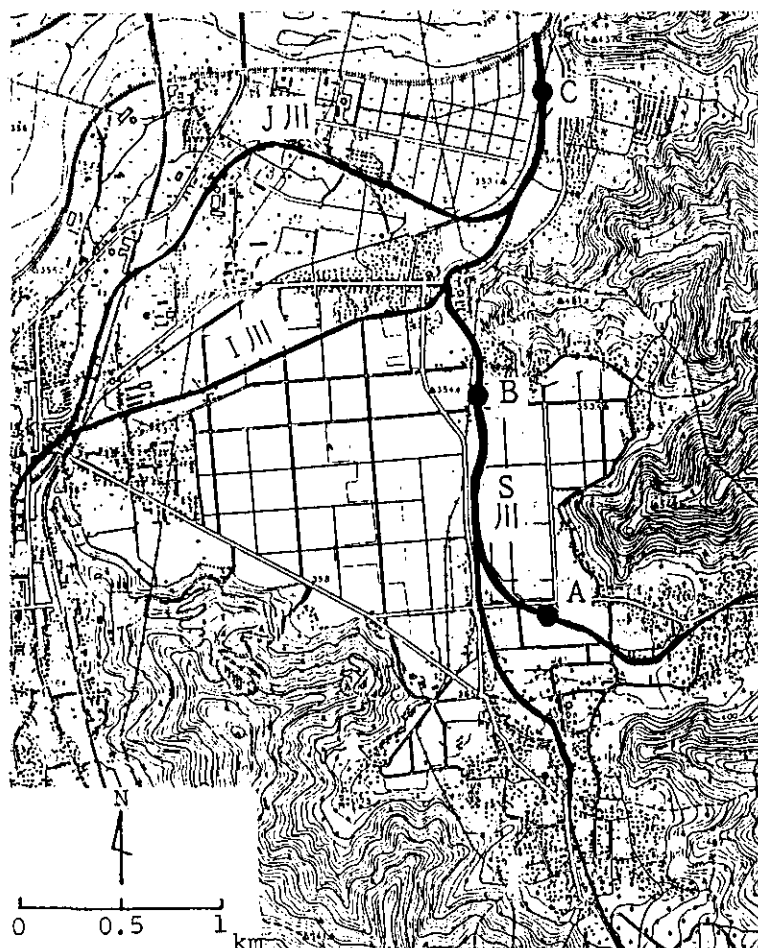


図 1 調査対象地域及び調査地点
Fig. 1 Study area and observation sites

の水田からの負荷はない。

採水は、原則として河川中央部から行い、4～9月にかけて1～2週間間隔で行った。1lのガラスビンに採取後、実験室に持ち帰り、直ちに抽出までの操作を行った。ただし、空中散布時等における数時間毎のサンプリングには自動採水器 (ISCO. 1680) を用い、容量400mlのガラスビンに採取した。

河川の流量は原則として採水時に流水断面積と流速を測定し算出したが、調査地点は、マス型に河川整備がなされており、川幅が比較的広いことから、水位が多少変動しても流速はほぼ一定であったので、通常は、水位のみ測定し流量を算出した。

また、調査地域における農薬散布量を把握するため、地域内に販売された農薬量を手当てできた資料について集計したが、把握できなかった販売ルートもいくつかあるため、これがどの程度実態を把握しているかは明らかでない。

なお、1993年には水田内での消長及び流出状況を把握するため、I川上流の面積720m²の水田を対象に実際に散布された農薬成分の濃度変化を追跡した。

2.3 分析方法等

調査対象農薬は県内全域での使用量 (出荷量) と地域の特徴を考慮し、この地域で比較的使用量が多いと思われる成分を選択した。年により多少変動はあるが、これまでに調査対象とした成分は、殺虫剤8種: Carbaryl (NAC), Fenobucarb (BPMC), Cyanophos (CYAP), Diazinon, Fenitrothion (MEP), Fenthion (MPP), Chlorpyrifos, Dichlorvos (DDVP)、殺菌剤4種: Isoprothiolane, Iprobenfos (IBP), Quintozene (PCNB), Chlorothalonil (TPN)、除草剤11種: Molinate, Thiobencarb, Simetryn, Simazine (CAT), Oxadiazon, Butachlor, Chlormethoxynil, Chlornitrofen (CNP), Bifenox, MCP, MCPBである。なお殺虫剤のMPPについては、酸化生成物であるMPP-

Sulfoxide, MPP-sulfone についても測定対象とした。

対象成分の測定は中性成分については試料 1 l (オートサンプラーで採取した試料は 400 ml) に NaCl を 5 % 加えた後、ジクロロメタンで 2 回抽出した。無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮乾固した。抽出物をアセトン 1 ml に転溶し、GC-MS-SIM 法により定量した。

また酸系除草剤については、HCl で試料水を pH 3 以下に調整後、中性物質と同様にジクロロメタンに抽出した。濃縮乾固後ペンタフロロベンジル化⁸⁾し、GC-MS-SIM 法により定量した。

なお本調査では、ろ過等による懸濁物質の分離は行わず、一括して処理した。

3 結果及び考察

3.1 河川での濃度変化

調査した 23 成分のうち比較的高頻度で検出された成分は殺虫剤が Diazinon, MEP, BPMC, MPP, CYAP, 殺菌剤では Isoprothiolane, IBP, 除草剤では Molinate, Thiobencarb, Simetryn, Butachlor, Oxadiazon, CAT であり, NAC, PCNB, Bifenox は全く検出されなかった。

図 2 に C 地点において 1991 年 4 ~ 9 月にかけて測定された主な農薬成分の濃度変化を示す。なお、図中では

不検出のデータは除いてある。河川中の農薬成分の濃度変化は調査対象地域の農薬使用状況によく対応していた。

すなわち、この地域では扇状地上部を中心に杏を主とした果樹栽培が盛んであり、殺虫剤が早くから使用されるが、これを反映して MEP, Diazinon 等が 4 月当初から比較的高い濃度で検出されている。とくにこの地域に出荷されている MEP 製剤はスミチオン水和剤、ラビキラー乳剤等畑作、果樹園で使用されるものが多いが、河川中濃度も水稻栽培が始まる前をピークに減少しており、使用状況に対応していた。また、Diazinon は 4 月から 7 月中旬までいくつかのピークがみられるが、6 月初旬までは畑地、果樹園で、それ以降は水田で使用されたものが起因していると考えられる。BPMC も比較的早くから検出され、5 月下旬から 6 月上旬、7 月下旬から 8 月上旬にかけてピークがみられたが Diazinon, MEP に比べると濃度は低かった。

殺菌剤は Isoprothiolane, IBP が 5 月下旬頃から検出されはじめ、7 月下旬から 8 月中旬にかけてピークを示したが、これらは主に水稻のイモチ病予防に使用されており、梅雨明け前後に集中して使用されることに対応している。なお、河川中の濃度は Isoprothiolane の方がやや

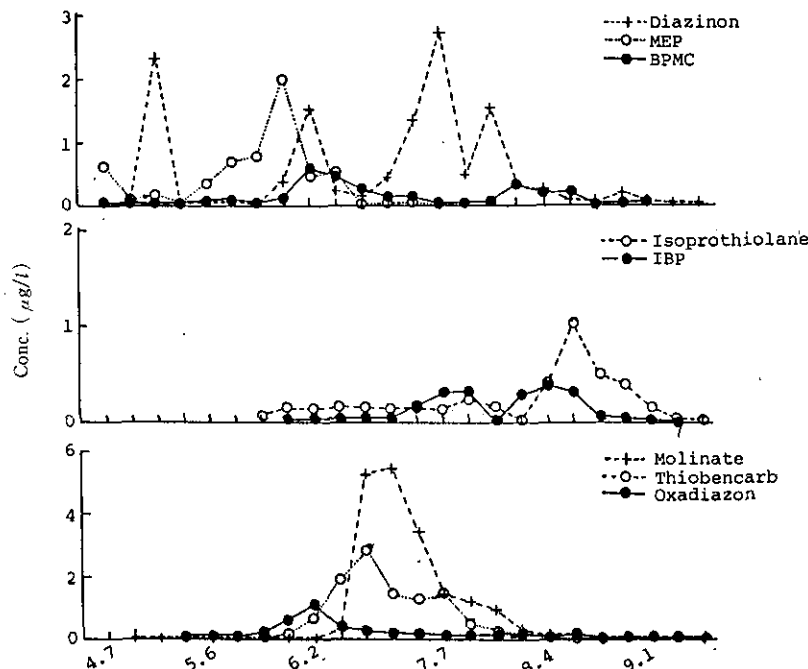


図 2 河川水中における農薬成分濃度の推移 (C 地点)
Fig. 2 Changes in concentrations of pesticides at St. C

遅れて上昇する傾向にあるが、これはIBPは予防効果が
高く、主に発病前に使用されるのに対し、
Isoprothiolaneは治療効果も比較的高い⁹⁾ことから発病
後も使用されるためではないかと考えられる。

除草剤ではOxadiazonが6月初旬、Molinate、
Thiobencarbは6月中旬から下旬にかけて急上昇してい
る。これはこの地域では水稻の移植は6月中旬から下旬
に集中して行われるが、Oxadiazonは初期除草剤として
移植前の植え代時に使用されるのに対しMolinate等は
移植後に使用されることを反映している。

その他、CATは主に畑地、果樹園等で雑草発生前か
ら使用されるため水田除草剤よりかなり早くから検出さ
れたが、濃度は水田除草剤に比べかなり低かった。また、
Simetryn、MCPBはMolinate等と同様に6月中旬から下

旬にピークを示したがButaclorはやや遅れて、7月
にもピークがみられた。

3.2 河川への流出負荷量

図3に降水量とC地点での河川水位の変化を、図4
に流出負荷量の変化を示す。なお、降水量は調査地域で
は観測しなかったため調査地域に最も近い気象観測
所¹⁰⁾のデータを用いた。C地点での水位は台風の影響に
より上流域で大量の降雨があった8月下旬を除き、梅雨
期にやや上昇しているものの降水量の変化に対してそれ
ほど敏感ではなかった。これは川幅が広く、また流量の
多いI川が千曲川から取水された用水であり、取水部で
取水量が調節されていること等によると考えられる。こ
のため、河川中の濃度と河川流量から算出した流出負荷

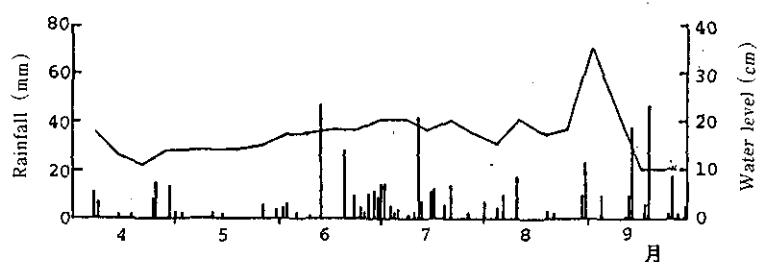


図 3 降水量と河川水位の変化 (C地点)
Fig. 3 Changes of precipitation and water level at St. C

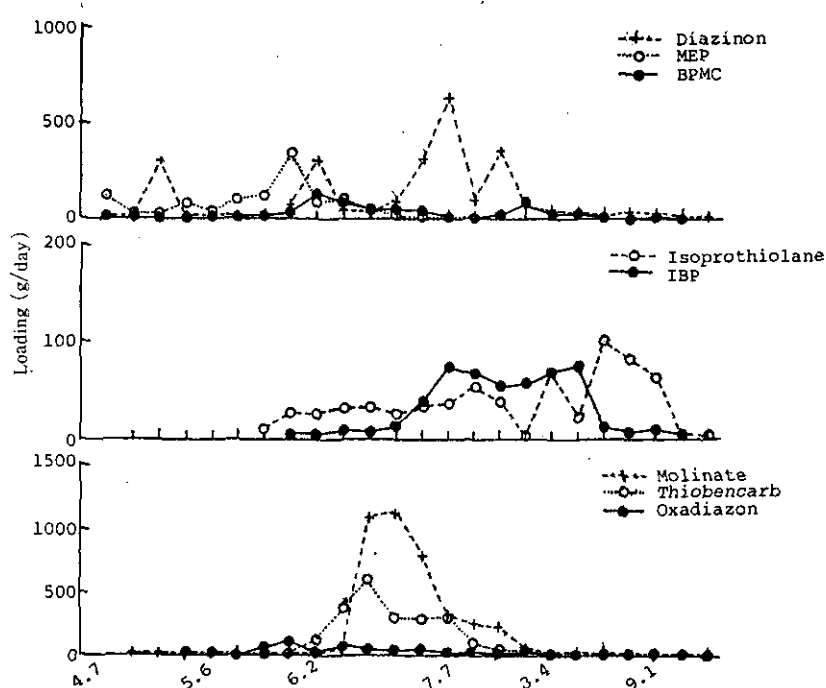


図 4 河川への農薬成分流出負荷量の推移 (C地点)
Fig. 4 Changes in loadings of pesticides at St. C

量の変化は濃度の変化とよく一致していた。

1日当たりの最大流出負荷量が多い順に殺虫剤では Diazinon 630g (7月上旬), MEP 350g (5月上旬), 殺菌剤は Isoprothiolane 100g (8月中旬), IBP 75g (8月中旬), 除草剤では Molinate 1120g (6月中旬), Thiobencarb 580g (6月中旬), Oxadiazon 105g (5月中旬)であった。

農用地に散布された農薬成分の河川への流出負荷量を見積もるためには使用された農薬量を把握する必要がある。しかし、実際には使用量を正確に把握することは困難なので農薬販売量を集計し、流出率の算出を試みた。ただし、把握できなかった販売ルートもあるため、今回の販売量の集計量は実際の使用量よりやや低めになっていると考えられる。

調査期間中の総流出負荷量と調査地域への農薬販売量及び両者から求めた流出率を文献値と比較して表1に示す。なお、表中に示した計算値は丸¹¹⁾によって示されたライシメータでの流出率と水溶解度との回帰式から求めた値であり、算出に当たっての水溶解度は農薬ハンドブック⁹⁾より引用した。

流出率はMEP, CYAP等、畑地や果樹園で主に使用される成分は低く、水田用農薬の成分で高く当然ながら水田からの流出負荷量の大きいことを示している。

農薬の流出率については水田除草剤を中心に比較的多くの報告例がある。表1に示したとおり今回得られた流

出率は他の河川でのモニタリング結果から得られた値と比較するとかなり高く、モデル水田やライシメータによる測定結果から得られた値に近かった。これは前述したように使用農薬量を実際より低めに見積もっている可能性があること、本調査地域は比較的狭く、また流程が短い(平均流速から計算すると最上流部から千曲川合流点まで数時間で到達する)ために流下する過程での分解・吸着による減少が少ないこと、流量の多い1川は千曲川から取水された用水のため千曲川上流部からの負荷を受けていること等の要因によると考えられるが、今後、検証する必要がある。

なお、今回得られた流出率では Butaclor, IBP が極端に高い値を示している。これらは県内ではかなり使用量の多い農薬であるが販売量の集計ではこの地域での使用量が非常に少ない。このため、千曲川を經由して流入した量の割合が高くなり、結果として高い流出率となったのではないかと考えられる。

3.3 空中散布時の濃度変化と流出

調査対象地域では、例年水田を対象にニカメイチュウ、イネツトムシの防除を目的とした空中散布が行われる。1991年までは、バイジット乳剤(MPP 50%含有)、1992年以降は、デイクレックス乳剤(DEP 40%含有)が使用されている。

図5にバイジット乳剤が散布された1990年におけるB

表 1 農薬成分の流出率
Table 1 Runoff rates of pesticides from observation area

成分名	総流出負荷量 (kg)	成分出荷量 (kg)	流出率 (%)	流出率の文献値 (%)		
				水系調査 ⁴⁾⁻⁷⁾	ライシメータ, ⁶⁾⁻¹¹⁾ モデル水田	計算値 ¹¹⁾
BPMC	3.4	17.3	19.7	1.4-25	17.1	28.4
CYAP	1.5	79.1	1.9	-	-	11.8
Diazinon	17.1	188.5	9.1	-	-	11.3
MEP	7.9	485.2	1.6	0.02-3.4	3.1	8.1
Isoprothiolan	4.8	23.1	20.8	-	22.0	12.2
IBP	3.5	8.2	42.7	-	-	32.5
Flutriail	0.02	1.6	1.3	-	-	3.4
Molinate	28.2	95.6	29.5	6.0-26	23-27	32.5
Thiobencarb	16.1	199.4	8.1	0.5-2.1	7.1-28	10.3
CAT	2.3	21.2	10.8	-	-	5.7
Oxadiazon	4.7	38.8	12.1	4.3	-	3.0
Butachlor	23.5	35.4	66.4	2.3-8.0	6.3-23	9.0
MCPB	0.8	14.2	5.6	-	-	11.7

計算値: $\log(y) = 0.531 + 0.327 \log(x)$, y: 流出率(%), x: 水溶解度(ppm)

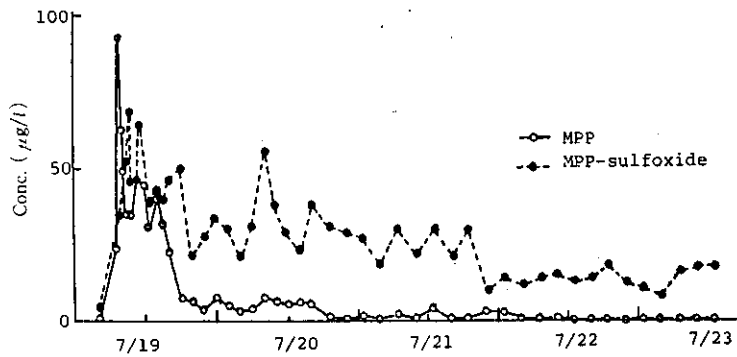


図 5 空中散布後の河川中における MPP, MPP-sulfoxide 濃度の経時変化 (B 地点)
 Fig. 5 Time variations of MPP and MPP-sulfoxide concentrations at St. B after aerial spray

地点での散布直後からの MPP 及び MPP の酸化生成物である MPP-sulfoxide の濃度変化を示す。なお、散布量はバイジット乳剤 30 倍液が 1 ヘクタール当たり 30 l であった。

MPP 濃度は、散布直後約 100 μg/l を示したが、数時間で半減し、半日後には約 1/10 程度まで減少した。さらに 3 日後には 0.1~0.2 μg/l 程度となった。これに対し、MPP の酸化生成物である MPP-sulfoxide は、MPP よりやや遅れてピークを示し、最大値は約 70 μg/l であった。その後徐々に減少するが、減少速度は MPP に比べるとかなりゆるやかであり、散布後 MPP 濃度が 0.5 μg/l 以下となった 4 日目になっても 10 μg/l 程度の濃度で検出された。この MPP と MPP-sulfoxide の河川での濃度変化は、後述する水田内での変化とよく一致していた。

B 地点では、S 川東側の水田 18 ヘクタールからの流出水をカバーしている。空中散布では、バイジット乳剤 30 倍液を 1 ヘクタール当り 30 l 散布しているの、18 ヘクタールへの MPP 散布量は 11.25 kg (MPP の比重は 1.25 として算出) である。

A 地点においても定量下限を上回る濃度が検出されているので、A 及び B 地点における濃度と河川流量から、18 ヘクタールからの MPP の流出負荷量を求めると、流出負荷量は 0.31 kg となり、流出率は 2.7% であった。これは沼辺ら⁷⁾が、恋瀬川流域で地上散布の測定結果から求めた値 (1.1%) よりやや高く、丸¹¹⁾が水田用ライシメータから求めた流出率 (2.2%) にほぼ等しい値であった。

MPP は環境中では MPP としての残留性は低いわりに残効性が高い¹²⁾。これは MPP の分解生成物も殺虫効果を有していることを示す。そこで、同様に MPP の酸化

生成物である MPP-sulfoxide について流出負荷量を求めると、1.46 kg となる。これを MPP に換算すると、1.38 kg であり、MPP と合わせた流出率は 15.0% とかなり高い値となった。

空中散布の場合当然ながら、水路や草地等にも散布され、これらも河川濃度に影響する。とくに水路等では短時間ではあっても高濃度で流出するため、一概にはいえない面もあるが、当空中散布の場合、少なくとも散布農薬量の 10% 以上が水系に流出したものと考えられる。

3.4 水田内での濃度変化と流出

農用地からの農薬成分の流出負荷量を見積もろうとする場合、対象面積 (地域) が広ければ広い程、散布された農薬量の正確な把握が困難となる。また、流下する過程での分解・消失も問題となる。このためモデル水田やライシメータを使用した調査が行われ、前述したように除草剤を中心に比較的多くの農薬について、流出率が求められている。今回の調査結果から得られた流出率は、水田用農薬についてはこれらとほぼ一致し、流域での調査としてはかなり高い結果となったが一般には実フィールドで求められた流出率よりモデル水田等で得られた流出率の方がかなり高い。これは、水管理や流程の違いにもよるものと考えられている⁶⁾。

ここでは、この地域で比較的使用量の多い水田農薬について、実際の水田 (約 720 m²) に散布された後の水田内での農薬濃度の変化と流出について検討した。散布農薬は移植直後にダイアジノン粒剤 (Diazinon 5% 含有)、ウルフェース粒剤 (Thiobencarb 5%, Mefenacet 1%, Bensulfuron-methyl 0.15%), 梅雨明け後にバイジット乳剤 (MPP 5%), プラエス乳剤 (Blasticidin S 1%)

である。測定はDiazinon, Thiobencarb, MPPを対象に行った。これらはいずれも3.1における対象地域で使用量の多い物質あるいは空中散布に使用された物質である。

採水は水田流出口に直径20cmの柵を設置し、水田からの流出水はこの柵を経て、直径5cmのパイプから流出するようにした。採水はオートサンプラーを用い、3時間ごとに行った。また、流出水量はパイプからの流出水を電接計を接続した転倒柵に受け、その転倒数からの算出を試みた。

しかし、この水田はかけ流しは行わず、水田の貯水がある程度減少したところで、水門を開け水を供給している。また、水田土壌の下層が砂地のため、貯水が地下へ浸透しやすい。このため、水田からの流出水は通常は非常に少なく、流出負荷量を一般化するには不向きであったので、ここでは、流出水（水田内）の濃度変化についてのみ考察する。

図6にDiazinonとThiobencarbの濃度変化を示す。図

中の●印はサンプルの回収日に採取した水田内での濃度を示す。

図から分かるように当然ながら流出水中の濃度は、その時の水田内の濃度とほぼ一致する。農薬散布量は水田面積に対しダイアジノン粒剤、ウルフェース粒剤とも2.1kgであり、Diazinon, Thiobencarb量も同じで105gであった。

Diazinon, Thiobencarbとも散布直後は350 $\mu\text{g/l}$ 程度を示したが、以後急激に減少し、散布2日後には約1/3と、両物質はほぼ同程度の減少率を示した。しかし、散布10日後の濃度を比較するとDiazinonは約0.4 $\mu\text{g/l}$ であったのに対し、Thiobencarbは4~5 $\mu\text{g/l}$ と約10倍の濃度を示し、長期的にはThiobencarbの方が残留性が高い傾向にあった。このことは環境水中での半減期がThiobencarbの方がかなり長い¹³⁾ことと一致する。

バイジット乳剤散布後の調査では流出口の他、水田内の貯水についても12時間間隔で連続サンプリングを行った。図7にMPPとその酸化生成物のMPP-sulfoxide,

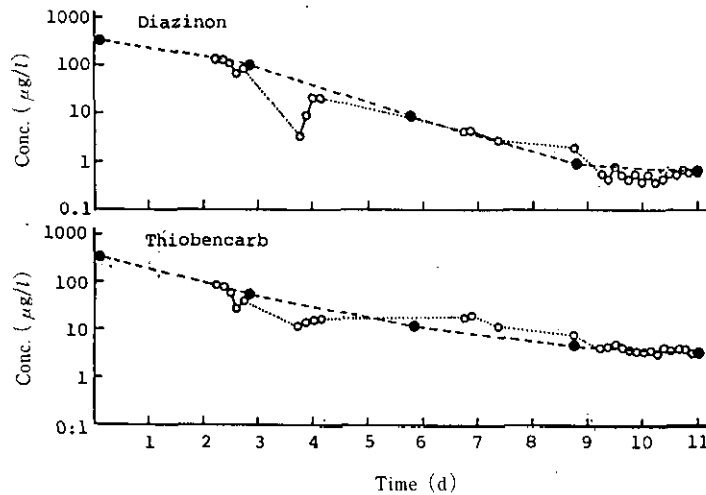


図 6 Diazinon, Thiobencarb の水田内における濃度変化 (●:水田内, ○:流出水)
Fig. 6 Changes in concentrations of Diazinon and Thiobencarb (●: Paddy Field, ○: Outflow)

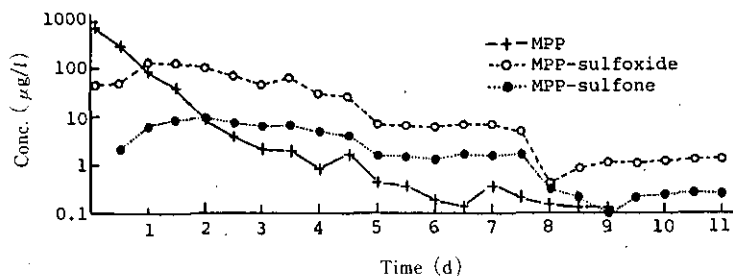


図 7 MPP 及び酸化生成物の水田内における濃度変化
Fig. 7 Changes in concentrations of MPP and its oxidized products in paddy field water

MPP-sulfoneの水田内での変化を示す。農薬散布量は水田面積に対してバイジット乳剤70ml、成分量に換算すると43.8gであった。これは水田内の水深が10cmとすれば水田水中の濃度は608 $\mu\text{g/l}$ となるが、散布直後の濃度は670 $\mu\text{g/l}$ であり散布されたMPPはほぼ100%水中に存在していたことになる。

MPPの濃度は散布後急激に減少し、約半日で1/6以下となった。一方、MPP-sulfoxideはMPPの減少に伴って増加し、散布1日後に最大(130 $\mu\text{g/l}$)となった後、徐々に減少した。また、MPP-sulfoneはMPP-sulfoxideよりさらに1日程度遅れて最大となった。各物質の最大濃度を比較するとMPP-sulfoxideはMPPの約1/2、MPP-sulfoneはMPP-sulfoxideの約1/10であった。

MPPの塩素あるいはオゾン処理実験の結果¹⁴⁾によればMPPは主にMPP-sulfoxideに酸化される。MPP-sulfoxideはさらに酸化されMPP-sulfoneになるが、この時Oxon-MPP-sulfoxideも生成され、MPP-sulfoneよりOxon-MPP-sulfoxideの生成の方が優先すると報告されている。本調査ではOxon体の測定は行わなかったが、MPP-sulfoxide、MPP-sulfoneの生成量からみて水田内でもほぼ同じ過程で酸化反応が進行しているものと考えられる。

なお、MPP濃度は散布5日後には0.5 $\mu\text{g/l}$ 以下になったが、MPP-sulfoxideは散布後10日以上経っても数 $\mu\text{g/l}$ のオーダーで存在した。また、先のオゾン処理結果によればMPP-sulfoneあるいはOxon-MPP-sulfoxideはさらにOxon-MPP-sulfoneに酸化されたあと比較的安定することも示している。このことは散布された農薬成分そのものは減少し消滅しても、その分解生成物が薬効性を持続したまま環境中に存在していることになり、環境中における流出、残留性を評価する場合、これら分解生成物も加えて議論する必要性を示唆していると考えられる。

4 まとめ

比較的流れの短い河川に沿って開けた扇状地に位置し、果樹園、水田、畑地が混在する農用地を対象にこの地域を集水域とする河川での農薬成分のモニタリング調査を行い、流出特性について検討するとともに農薬販売量を集計し、流出率を試算した。

また、地域内で使用量の多い農薬成分について水田内での濃度変化を追跡し、以下の結果を得た。

- 1) 河川中の農薬成分の濃度変化はこの地域での農薬使用状況によく対応した。果樹園、畑作用の農薬は、4月初めから検出され、6月初旬頃には減少した。水田用除草剤は水稻の移植が集中する6月中～下旬に急上昇し、1ヶ月程度で減少したのに対し、Isoprothiolane等のイモチ病用の殺菌剤は梅雨明け後に上昇した。
- 2) 農薬の流出負荷量の変化は、河川流量の変化が小さかったため、濃度の変化とよく対応した。総流出負荷量及び流出率とも水田用除草剤が高く、果樹、畑作用の農薬は低かった。
- 3) 得られた流出率を文献値と比較すると、モデル水田やライシメータでの値に近く、実際のフィールド測定から報告される値に比べると比較的高い値であったが、この結果については散布量の正確な把握も含め、さらに検討する必要がある。
- 4) 空中散布されたMPPの流出率は2%程度であるが、酸化生成物も含めると、10%以上となった。農薬成分は分解しても分解生成物がさらに薬効を持続するものも多く、環境への影響評価には、これらも含めて検討する必要があると思われる。
- 5) 水田に散布された農薬成分は、指数関数的に減少したが、成分により減少速度に違いがみられた。また、MPPについて、その酸化生成物も含めて検討したところ、MPPの減少に伴って、MPP-Sulfoxide、MPP-Sulfoneの濃度が上昇し、この変化はオゾン処理による実験結果等とよく一致していた。

引用文献

- 1) 長野県(1992):長野県水環境保全総合計画。
- 2) 丹保憲仁(1991):水道における農薬汚染問題、水質汚濁研究, 14, 503。
- 3) 茂岡忠義(1991):農薬の水生生態系への影響評価、水質汚濁研究, 14, 88-91。
- 4) 中村又善・大崎靖彦(1984):環境における農薬に関する研究(第2報)一筑後平野の河川水系における農薬の実態調査一、全国公害研究会誌, 9, 35-39。
- 5) 丸 論(1985):千葉県河川の農薬モニタリング、生態化学, 8, No.3, 3-11。
- 6) 飯塚宏栄(1989):水田除草剤の水系における動態、農業環境技術研究所報告, 6, 1-18。
- 7) 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, 662-671。
- 8) Tsukioka, T. and Murakami, T. (1989): Capillary gas chromatographic-mass spectrometric determination of

- acid herbicides in soils and sediments, J. Chromatogr., **469**, 351-359.
- 9) 日本植物防疫協会 (1992) : 農薬ハンドブック.
 - 10) 日本気象協会長野県支部 (1991) : 長野県農業気象月報, **41**.
 - 11) 丸 論 (1990) : 水田用ライシメータからの農薬流出と水溶解度の関係, 日本農業学会誌, **15**, 385-394.
 - 12) 武藤聰雄 (1970) : 農薬概説, 技報堂, p.787-789.
 - 13) 金沢 純 (1992) : 農薬の環境科学, 合同出版, p.150-160.
 - 14) 笹野英雄・大橋則雄 (1992) オゾン処理による農薬の分解スクリーニングと分解生成物の検索, 公共用水域における開放系使用化学物質の動態及び安全性等に関する研究報告, 平成3年度環境保全成果集.

7 力丸ダム湖集水域における水田からの農薬の流出特性

Runoff Characteristics of Pesticides from Paddy Fields in Watershed of Rikimaru Reservoir

永淵 修¹

Osamu NAGAFUCHI¹

1 はじめに

最近、我が国ではゴルフ場から水環境への農薬の流出が注目されている。しかし、その使用量は全農薬使用量の1%程度で、98%以上は他の農林業用に使用され、その内、約50%は水田で使われている¹⁾。したがって、ゴルフ場のみならず、農地からの農薬の流出を評価することも重要である。また、水田への農薬の散布で水稲移植後の除草剤散布と夏季の殺菌剤散布が時期的に集中している。その上、大部分の農家は兼業農家であり、ある特定の週末に農薬散布が集中する傾向がある。したがって、河川水中の農薬の濃度は週末から週の前半に高くなる傾向がある²⁾。さらに、水田の用排水管理の不備による農薬の流出の問題がある。また、水田それ自身がノンポイント汚染源であるため、農薬の大部分は降雨時に流出する傾向がある。

農耕地からの農薬の水系への流出率は畑地からは散布直後に激しい降雨がない限り、5%を超えることは少ないが、水田からは20~30%に達する例も報告されている³⁾。

我が国の水道水源の80%は地表水であり、これら水源の上流に農耕地が分布していることが多い。そのため、地表水が農薬に汚染されることが懸念されている。したがって、地表水を化学物質による汚染から守ることは重要な課題である。

本報告は、このような観点から、水田における農薬流出について、夏季の殺菌剤散布期の農薬濃度および負荷量の流出特性ならびに水稲移植期後の除草剤の降雨時流

出について水田の用排水管理も含めて検討したものである。

2 調査の概要

2.1 調査地域の概要

研究対象とした河川は、表1に示すようにその土地利用形態が山地、畑地、水田の田園地帯を流下し、力丸ダム湖に流入する流域面積34km²の八木山川である。調査地点は図1に示すように、本川の上・中・下流の3地点と2本の支川の本川への合流直前の地点およびダム湖内1地点である。本川の八木山川はダム湖流入までの流程約9.5km、高低差160m、小谷川は流程2.5km、高低差210m、縁山川は流程3.75km、高低差315mの河川である。全流域面積に占める水田の面積比は約2.2%である。各流域別では、A流域0.3%、B流域2.5%、C流域3.8%、D流域1%およびE流域3.1%である。とくに小谷川流域はほとんどが山林である。しかし、それぞれの流域における水田の位置はその河川沿いの両側に分布しており、水田から河川への農薬流出が容易な形態をしている。なお、八木山川の源流部には18ホールのゴルフ場が1ヶ所存在している。

表 1 力丸ダム湖集水域の土地利用形態

Table 1 Area of landuse-type in the watershed of Rikimaru Reservoir

流域	流域面積 (ha)	水田面積 (ha)	山林面積 (ha)	その他面積 (ha)
A	548	2.0	990*	134*
B	593	14.9		
C	444	17.3	387	40
D	701	6.9	654	40
E	1090	34.6	927	128
Total	3376	75.4	2958	342

* A+B

1. 福岡県保健環境研究所 水質課
〒818-01 福岡県太宰府市向佐野迎田39
Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences.
Dazaifu, Fukuoka 818-01, Japan.

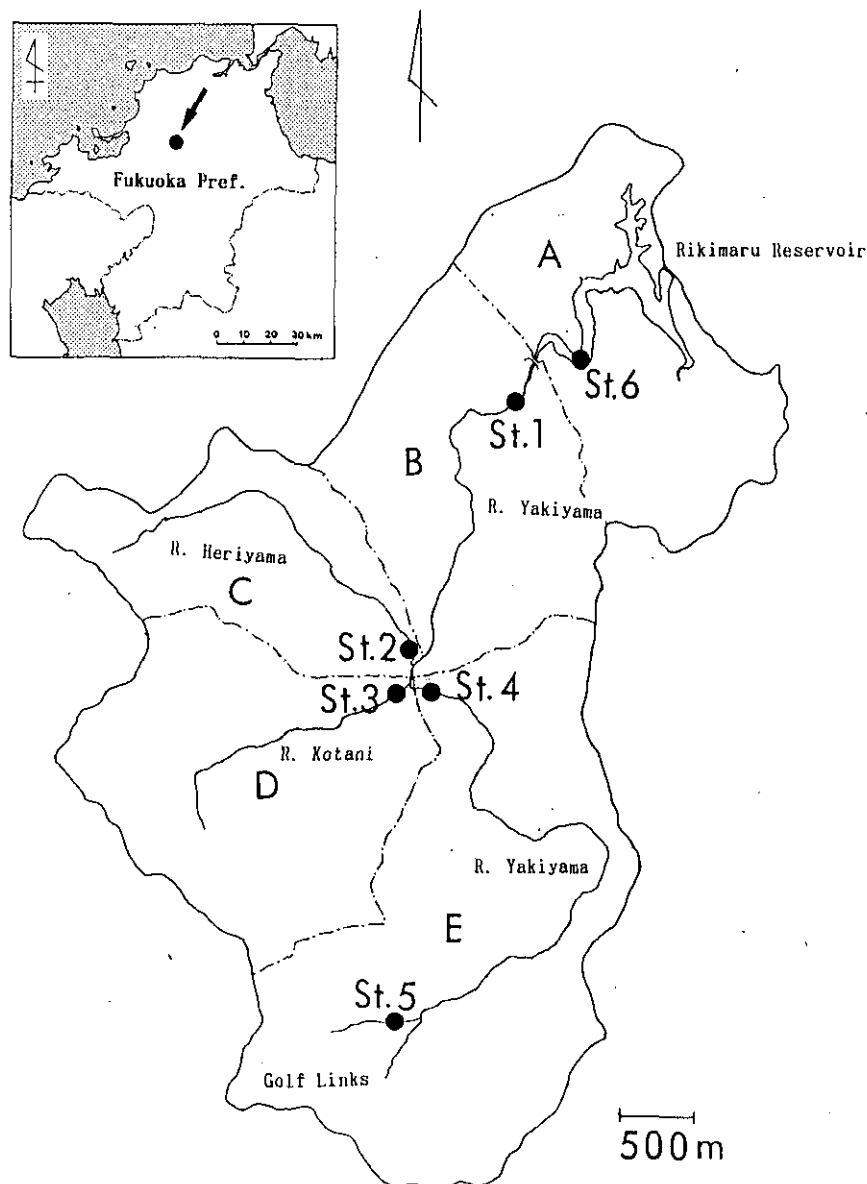


図 1 力丸ダム湖集水域における調査地点
Fig. 1 Sampling site in watershed of Rikimaru Reservoir

2.2 調査方法

調査は1992年6～9月の夏季における殺菌剤および殺虫剤散布期に12回および1993年4～5月に水稲移植後の除草剤の降雨時流出調査を行った。1992年の調査時期の主な農薬の散布は7月10～30日であった。さらに、流域によっては8月下旬にも散布された形跡がある。1993年の調査では水稲移植後に初期除草剤の散布が行われている。調査流域の水稲の移植期は、E流域と他の流域では異なっている。E流域では5月上旬であり、他の流域では5月下旬から6月上旬である。したがって、1993年の調査はE流域の末端であるSt.4で行った。また、流域によって水稲移植の時期が異なるため、夏季の農薬散布

も流域によって若干時期的なズレがある。なお、試料採取の際、気温、水温、DO、および流量の測定は、現場で行った。流量は各調査毎に流水断面積の計測とプロベラ型流速計あるいは電磁流速計による流速測定を行った。試料は氷冷して持ち帰り、直ちにろ過操作を行った。

2.3 分析方法

試料1lをGF/Cガラス繊維ろ紙(Whatman)でろ過し、溶存態と懸濁態それぞれについて、農薬の分析を行った。溶存態はろ液1lを1.4lの分液ロートに採取し、塩化ナトリウム50gおよびジクロロメタン100mlを加え、振とう機で10分間抽出し、静置してジクロロメタン層を分取

する。再び、水層にジクロロメタン100mlを加えて、同様な抽出操作を繰り返す。ジクロロメタン抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱し、ナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレータを用いて、約30℃で乾固し、アセトン3mlに転溶し、窒素気流下で1mlまで濃縮し、内部標準としてアントラセン-d₁₀を添加した後、GC/MSで測定を行った。懸濁態はろ紙にアセトン30mlを加え、超音波抽出を15分間を行った。同様な超音波抽出を3回行い、抽出液はナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレータで30℃で約1mlまで濃縮した。アセトン抽出液を水300mlに移し、塩化ナトリウム15gおよびジクロロメタン50mlを加え、溶存態と同様な抽出操作を行い、GC/MSで測定を行った。

2.4 測定条件

GC/MSはバリアンGC3400を装着したフィニガン・マットMAT-90を使用した。キャピラリーカラムはHP製DB-1(30m×0.25mmi.d., 0.25μm)を使用した。カラム温度条件は、100℃で1分間保持し、150℃まで毎分20℃で昇温し、ついで150℃より280℃まで毎分10℃で昇温した。さらに、280℃で7分間保持した。注入口温度およびトランスファーライン温度は260℃に設定した。質量分析計の設定条件は次のとおりである。EIイオン化モードにて、イオン化電圧70eV、加速電圧5kV、イオン化電流1000μAに調整し、分解能は5000で行った。

3 結果と考察

3.1 調査流域の水文、気象条件

調査した流域の最下流にある力丸ダム湖は1965年に完成した。したがって、流域の降水量とSt.1における河川流量のデータは1965年以降のものがある⁴⁾。St.4における降水量およびSt.1における河川流量を表2、3に示す。調査流域の過去27年間の平均降水量は2031mmであり、平均降水日数は140日であった。また、平均流量は1.04m³/sであった。調査した1992年と1993年におけるそれぞれの平均降水量は1562mm、2381mm、平均降水日数は140日、144日であり、平均流量は0.87m³/s、1.27m³/sであった。1992年の降水量は過去27年間の平均値の77%であり、過去、最小雨量の1456mmに近い値であり、かなり少雨の年であった。しかし、1993年度は2381mmであり、過去27年間の平均降水量の117%であり、とくに夏季の6、7、8月で1234mmの降水量があり、年間降水量の50%を占めていた。このように調査を行った1992、1993年は少雨と多雨の年であり、平均的な水文、気象条件の年ではなかった。

3.2 河川水中における農薬の存在形態

1992年に調査した農薬は、EDDP(エジフェンホス)、フルトラニル、フサライド、クロロピリホスメチル、ピロキロン、イソプロチオラン、MPP(フェンチオン)、チオベンカーブおよびCAT(シマジン)の9種類である。

表 2 力丸ダム湖集水域における降雨特性 (St.4)
Table 2 Rainfall characteristics in the watershed of Rikimaru Reservoir (St.4)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total	
	Month													
Rainfall (mm)	94	143	291	119	129	207	97	328	110	57	129	93	1562	
Rainfall days (1992)	13	8	22	12	12	10	10	14	9	8	12	12	140	
Rainfall (mm)	112	73	99	139	127	431	360	443	265	87	170	75	2381	
Rainfall days (1993)	13	8	16	6	12	16	17	17	11	5	12	11	144	
Annual rainfall (mm)													Annual rainfall days	
Average annual rainfall	2031					Mean			140					
Maximam annual rainfall	3323 (1980)					Maximan			193 (1985)					
Minimum annual rainfall	1456 (1978)					Minimum			113 (1978)					
Miximam monthly rainfall	839 (July 1980)													
Minimum daily rainfall	215 (26 August 1978)													

表 3 八木山川の流量特性 (St.1)
Table 3 River flow characteristics of Yakiyama River (St.1)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Annual mean
	Month												
1992 Max	3.09	27.0	11.6	2.87	9.20	13.0	4.80	36.5	4.73	1.35	6.70	1.47	
1992 Min	0.27	0.38	0.47	0.42	0.40	0.17	0.29	0.27	0.28	0.19	0.21	0.33	
1992 Mean	0.55	0.90	2.22	0.88	0.71	0.93	0.73	1.74	0.47	0.30	0.47	0.46	0.87
1993 Max	4.59	1.54	3.35	13.0	4.23	52.7	22.6	43.8	22.9	6.75	10.3	2.04	
1993 Min	0.35	0.34	0.30	0.22	0.81	0.25	0.77	1.01	0.51	0.37	0.39	0.37	
1993 Mean	0.75	0.47	0.56	0.63	0.31	2.41	2.77	3.34	1.86	0.78	0.82	0.55	1.27
1986 Max	5.76	27.0	17.3	26.5	17.6	137	245	123	122	12.2	10.1	5.00	
~ Min	0.15	0.07	0.11	0.11	0.08	0.06	0.16	0.07	0.06	0.21	0.09	0.13	
1992 Mean	0.56	0.69	0.95	1.02	0.91	1.95	2.45	1.12	1.28	0.64	0.48	0.46	1.04

unit : m³/s

一般に水溶解度が10mg/l以上あれば、水中で懸濁粒子等に付着することなく溶存態として存在し、懸濁粒子の沈降に伴った底泥方向への移動はないといわれている⁵⁻⁷⁾。水田使用農薬の多くは水溶解度が30~40mg/l以上である。1992年に調査した9種類の農薬の水溶解度⁸⁾を表4に示す。分析は高感度法で行ったため、懸濁態の農薬は、9種類すべてについて降雨時以外の晴天時にも検出されている。しかし、濃度がかなり低く、定量限界に近いため、懸濁態の流出割合の評価はフルトラニル、イソプロチオランおよびピロキロンで行った。これら3種類の懸濁態の流出割合は5%未満であり、大半が溶存態として流出していることが明らかになった。したがって、今回の農薬流出の解析は、すべて溶存態濃度を用いて行った。

表 4 農薬の水溶解度
Table 4 Water solubility of investigated pesticides

Pesticide	Water solubility (mg/l)
Thiobencarb	30
Simazine	5
Flutolanil	Slightly soluble
Isoprothiolane	50
Pyroquilon	4000
Fthalide	Slightly soluble
Edifenphos	5
Chlorpyrifos-methyl	insoluble
Fenthion	55

3.3 河川水中の農薬濃度

1992年および1993年の調査期間中のSt.1における河川流量と降水量の変動を図2(a), (b)に示す。1992

年の調査は、夏季の殺菌剤散布期に焦点を絞り、6月26~9月10日までの間に12回行った。この間の水田における農薬の散布時期は上記したように7月10~30日であり、その後も8月末まで散発的に散布されている。その間、7月18~8月3日までは晴天が続いた。

各調査地点におけるそれぞれの農薬の平均値、最大値および最小値を表5に示す。これら9種類の農薬の中で十分な感度で検出されたものはフルトラニル、イソプロチオランおよびピロキロンであった。平均濃度は、大部分のものがSt.4で最高値を示している。しかし、単位面積当たりの平均負荷量では、大部分St.1が最高値であった。平均濃度における、この現象はSt.4の流域の水田面積、畑地面積の比率が大きいこと、八木山川支流の小谷川および縁山川の農薬濃度が本川に比較してかなり低いこと、St.1までの流下過程において農薬負荷量の累積増加分より流量の累積増加分が卓越するためと考えられる。さらに農薬ごとの最大濃度の出現にもそれぞれ違いが認められた。大部分の農薬は8月12日の降雨時に最大濃度が認められたが、水稲移植後に散布されるチオベンカーブは、6月26日に最大濃度、水溶解度の大きいピロキロンはSt.2以外は7月20日前後にピークがあり、St.2では8月後半にピークがあった。調査流域ではイモチ病発生のため7月20日からコラトップ粒剤(ピロキロン5%)散布の情報が入っていたが、C流域ではさらに、8月下旬にもコラトップ粒剤を散布した可能性がある。このように散布時期がこれらとは別の時期であるチオベンカーブ以外は降雨時に最大濃度のピークがあるが、ピロキロンだけは、最大濃度が散布時期と一致していた。

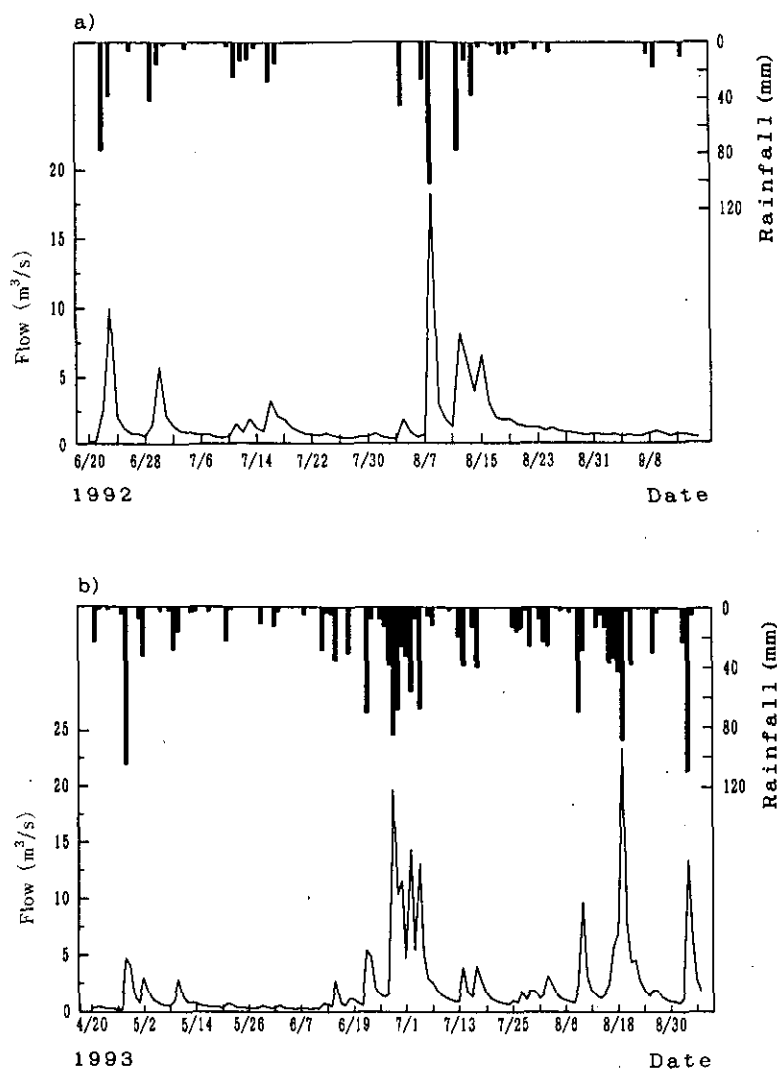


図 2 St.1における河川流量と降水量の経日変化
Fig. 2 Changes of flow and rainfall at St.1

表 5 河川水中の農薬の濃度
Table 5 Concentrations of pesticides in river water

		Thiob.	CAT	Flut.	Isop.	Pyr.	Ftha.	EDDP	Chlor.	MPP
		(ng/l)								
St.1 (n=14)	Mean	1.44	4.77	204	269	103	0.56	1.95	0.13	0.98
	Min	0.00	0.01	5.81	18.4	6.13	0.00	0.00	0.00	0.00
	Max	10.2	10.1	1236	1272	687	3.06	10.8	1.09	7.25
St.2 (n=12)	Mean	0.83	1.83	79.0	12.0	30.8	0.72	3.01	0.05	0.13
	Min	0.00	0.00	1.00	3.25	2.46	0.00	0.00	0.00	0.00
	Max	7.27	16.1	566	38.46	84.6	4.28	19.0	0.48	0.73
St.3 (n=12)	Mean	0.47	0.38	78.2	131	13.1	0.70	2.14	0.08	0.34
	Min	0.00	0.00	1.06	2.03	1.38	0.00	0.00	0.00	0.00
	Max	2.40	2.13	445	898	51.4	3.06	13.0	0.56	2.70
St.4 (n=13)	Mean	2.55	3.95	1095	68.7	354	1.89	5.30	0.15	0.45
	Min	0.00	0.05	24.5	19.4	10.3	0.00	0.00	0.00	0.00
	Max	15.8	10.3	5320	184	1965	14.6	22.1	1.11	3.54

Thiob.: Thiobencarb, CAT: Simazine, Flut.: Flutolanil, Isop.: Isoprothiolane, Pyr.: Pyroquinone, Ftha.: Fthalide, EDDP: Edifenphos, Chlor.: Chlorpyrifos-methyl

3.4 農薬の流出特性

1992年の夏季における各農薬の濃度の経日変化および負荷量の経日変化を図3、4に示す。除草剤のチオベンカーブとCATでは、流出パターンが異なっていた。チオベンカーブは全流域の水田において、水稻移植後に散布されている。したがって各調査地点で同様な流出パターンが出現している。調査流域における水稻移植はE流域が5月上旬、他の流域が5月下旬から6月上旬である。したがって調査を開始した6月26日は、河川水中のチオベンカーブの濃度は減衰期に入っていたと考えられ、7月20日前後にはほとんど消失している。しかし、8月4日、12日の降雨時には小さなピークが認められる。一方、CATは8月4日、12日の降雨以外では低濃度で推移しているが、St.4における流出パターンから、水田以外の影響と考えられる。

殺菌剤の5種類の農薬の中で高濃度であった3種類の農薬について流出パターンを検討した。フルトラニルとイソプロチオランはほぼ似かよったパターンであった。しかし、イソプロチオランの方が散布後の河川中への流出は早いようである。一方、ピロキロンは他の農薬とは異なった流出パターンを示した。調査期間、降雨時以外に大きなピークが認められた。とくにSt.4における7月20日以降の大きなピークは7月18日から8月4日までの晴天時流出のものであり、他の地点も含め8月4日、12日の降雨時より濃度が高いものはピロキロンのみであった。とくにE流域では7月20日以降にピロキロンを散布したことが明らかになっており、ピロキロンの水溶解度(表4)の大きいことによる水田からの流出が問題になる。St.3における8月後半のピークもピロキロンを散布したとの情報は得てないがSt.4の7月20日以降と同様の理由によるものと考えられる。したがって、ピロキロンの負荷量流出パターンは他の農薬と異なり、散布時期と降雨時の二山型となっている。ちなみに、他の農薬は大部分降雨時流出のみの一山型である。ピロキロンは、散布後4～5日間は水田から落水してはならないことになっている⁹⁾。しかし、ピロキロンは降雨のない時期に河川水中で検出されている。なお、ピロキロンは、コラトップ粒剤として散布されており大気経由で水環境に流出してくることはほとんどないと考えられる。したがって、ピロキロンのように水溶解度の高い農薬は水田の用排水管理を正しく行わないと水環境への負荷が問題になる。このことは水田の用排水管理の不十分さの

問題を提起している。

3.5 農薬の降雨時流出特性

農薬の降雨時の流出特性は1993年の5月13～14日にSt.4で行った。E流域では5月10日頃に水稻移植が終了し、調査時期は初期除草剤の散布時期であり河川水中の除草剤濃度が最も高くなる時期である。調査降雨はE流域の水稻移植がすべて終了後、最初の降雨である。しかし、降水量としては10mm未満であり、河川水量もそれほど大きくなく、河川水中の濃度、負荷量ともに他の時期と比べて最大のピークではないと考えられる。

溶存態のチオベンカーブ、CAT、イソプロチオランおよびフルトラニルの濃度と流出負荷量の経時変化を図5、6に示す。降雨は14日の6:00過ぎから降り始め11:30まで時間雨量1～2mmで断続的に降り続いた。河川流量は10:30にピークに達し、12:00までピークに近い流量が維持された。また、11:45から濁水が出始めた。

図に示した農薬の流出パターンは除草剤と殺菌剤のそれぞれで異なっており、さらに、除草剤のチオベンカーブとCATでも流出パターンが異なっていた。

チオベンカーブはE流域で水田除草剤として使用されている。水稻移植直後は、田面水の水位が満水状態であり、少量の降雨により田面水がオーバーフローすると考えると、この流出パターンは説明できる。降雨に伴う河川流量の急激な増大が7:40頃にみられるが、チオベンカーブの濃度はそれほど増加していない。しかし、8:20から9:30の間に数ng/lから約100ng/lの濃度レベルに急増している。その後、流量はピークに近い状態を維持しているがチオベンカーブ濃度は11:30と12:00に数ng/lに急落している。すなわち、8:20～9:30の間に田面水がオーバーフローを始め、降雨が小雨でかつ断続的であったため、11:30と12:00の濃度の落ち込みは降雨が降り止んだ時に田面水の流出が一時的に止まったためと考えられる。このため、チオベンカーブは田面水の流出の応答に速やかに反応していることがうかがえた。一方、CATは、降雨流出期間中濃度の変動はなかった。殺菌剤のイソプロチオランとフルトラニルの流出パターンはチオベンカーブと若干異なっており、濃度増加の立ち上がりは河川流量の増加と一致している。さらに、一旦、河川中の濃度が増えたとそれほど変動はなかった。したがって、水稻移植後の初期除草剤は田面水の水位が満水の場合、少量の降雨によっても流出するこ

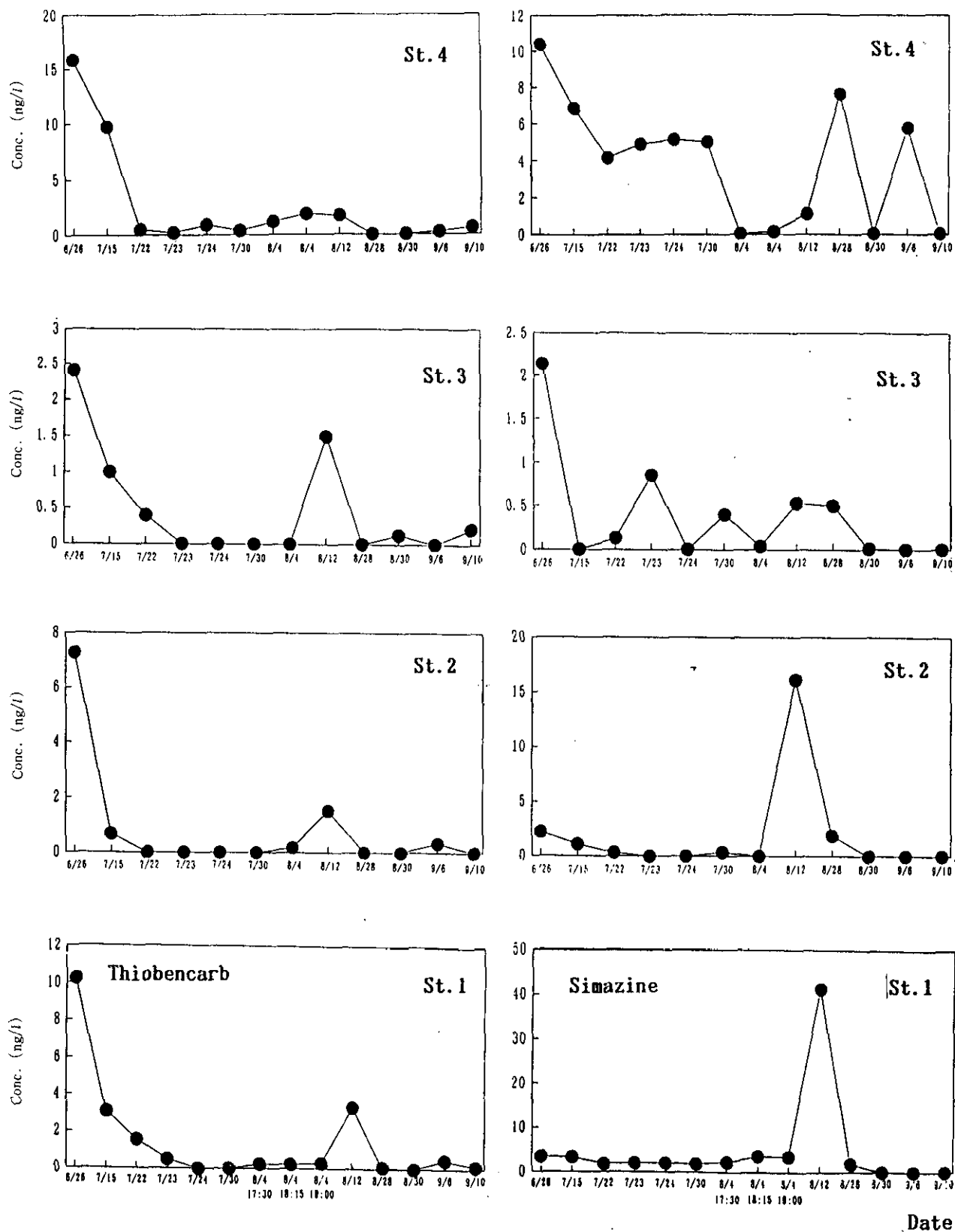


図 3 各調査地点における溶存態農薬濃度の経日変化
 Fig. 3 Changes in concentrations of dissolved pesticides at each site

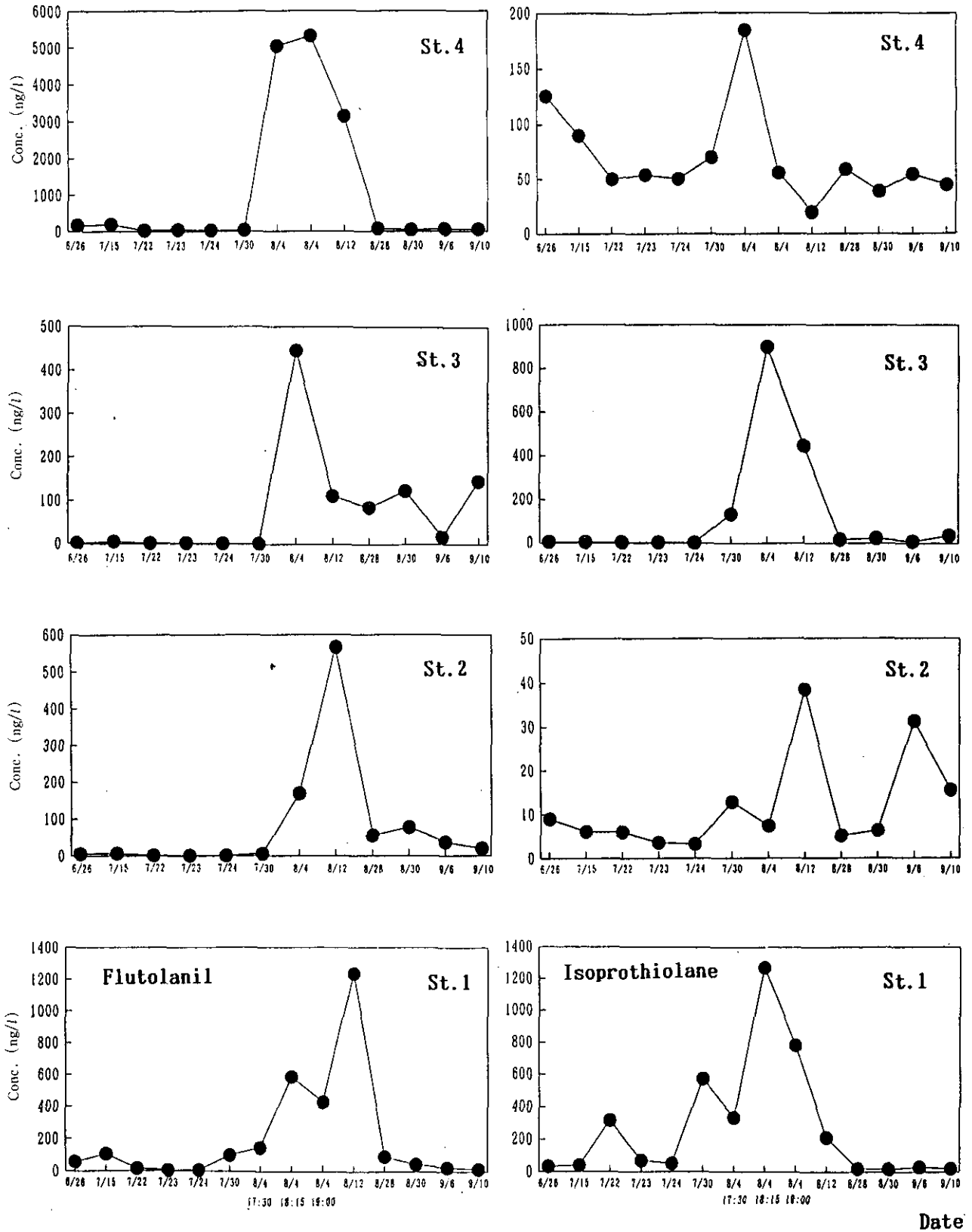


図 3 (つづき)
Fig. 3 (Continued)

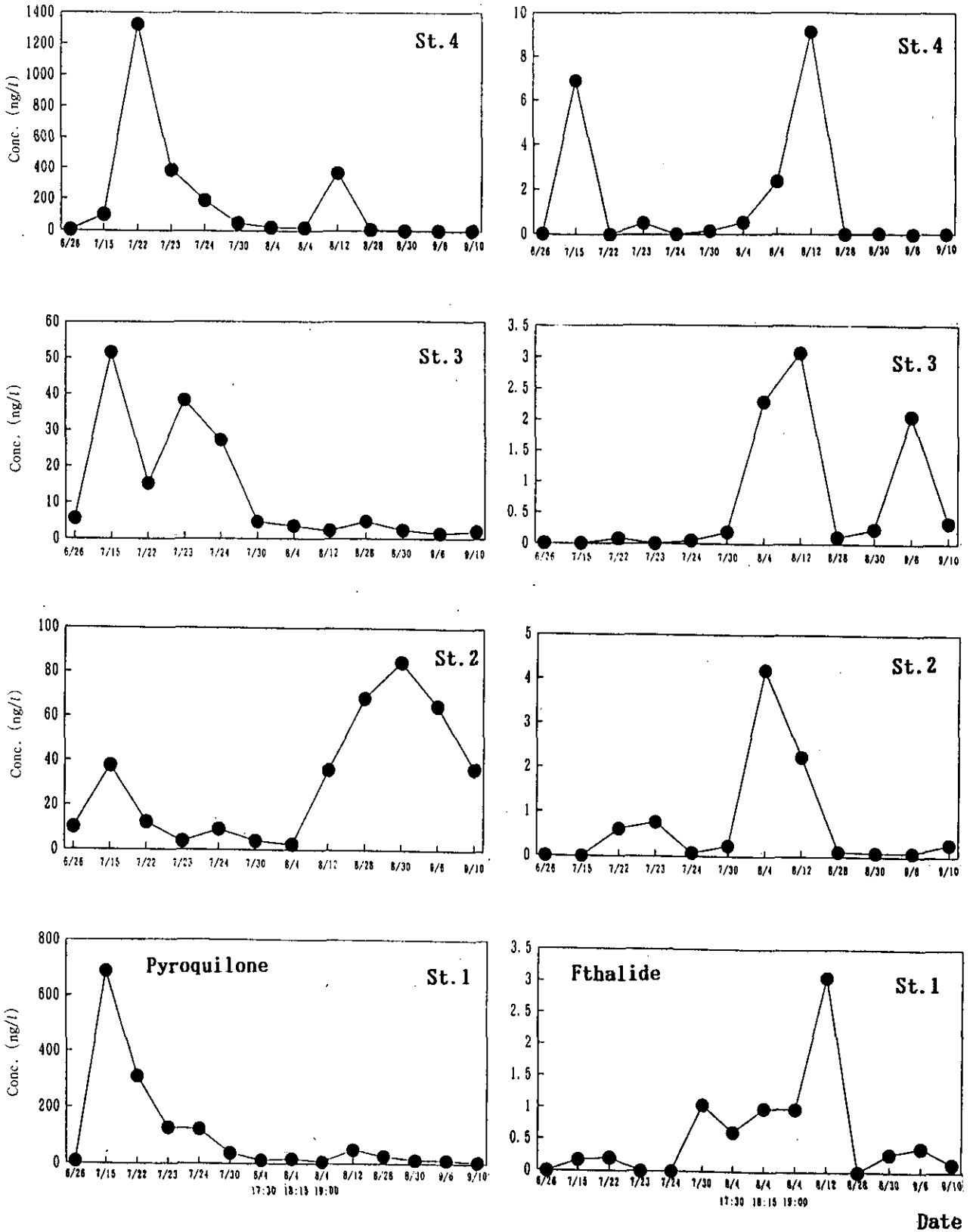


図 3 (つづき)
Fig. 3 (Continued)

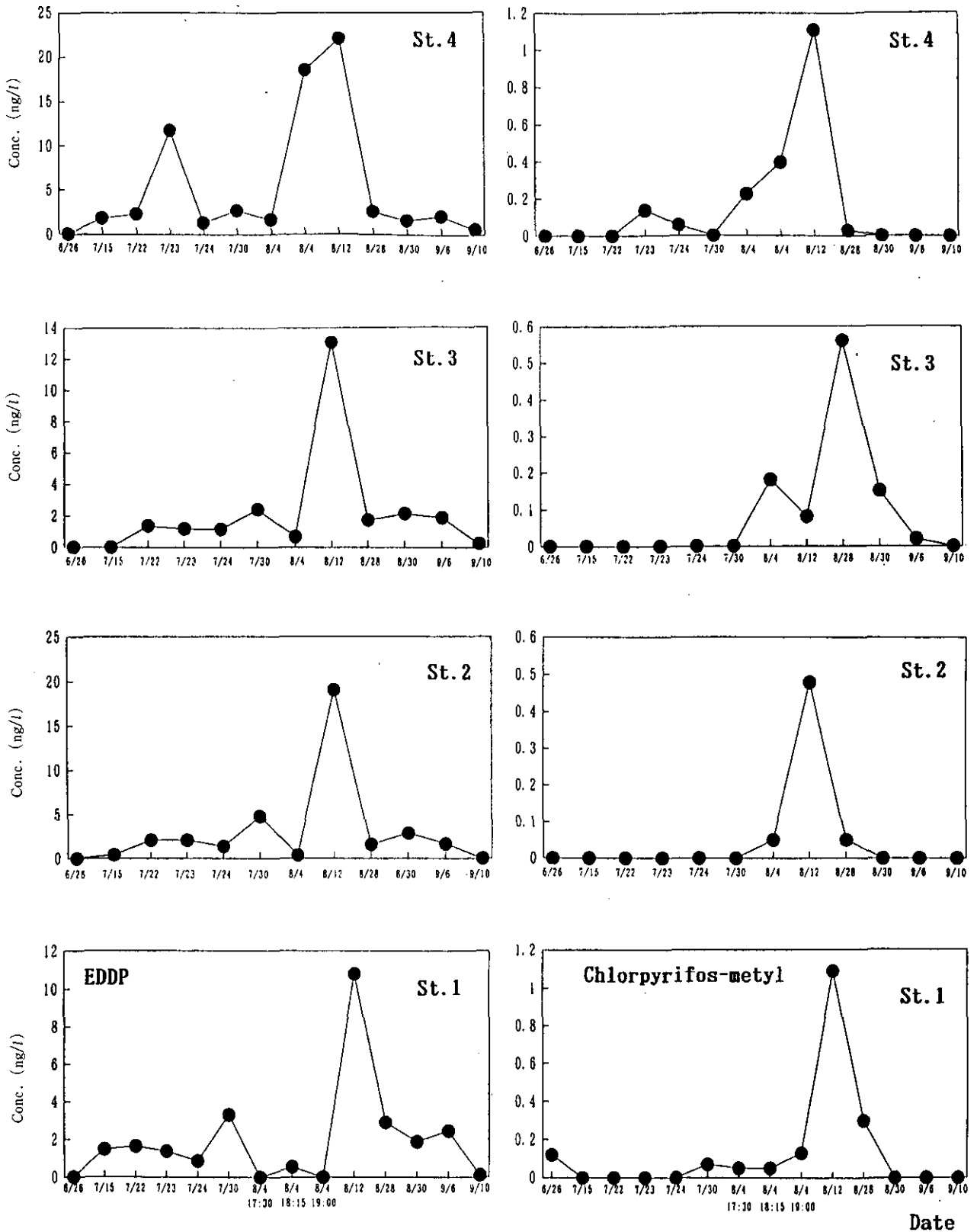


図 3 (つづき)
Fig. 3 (Continued)

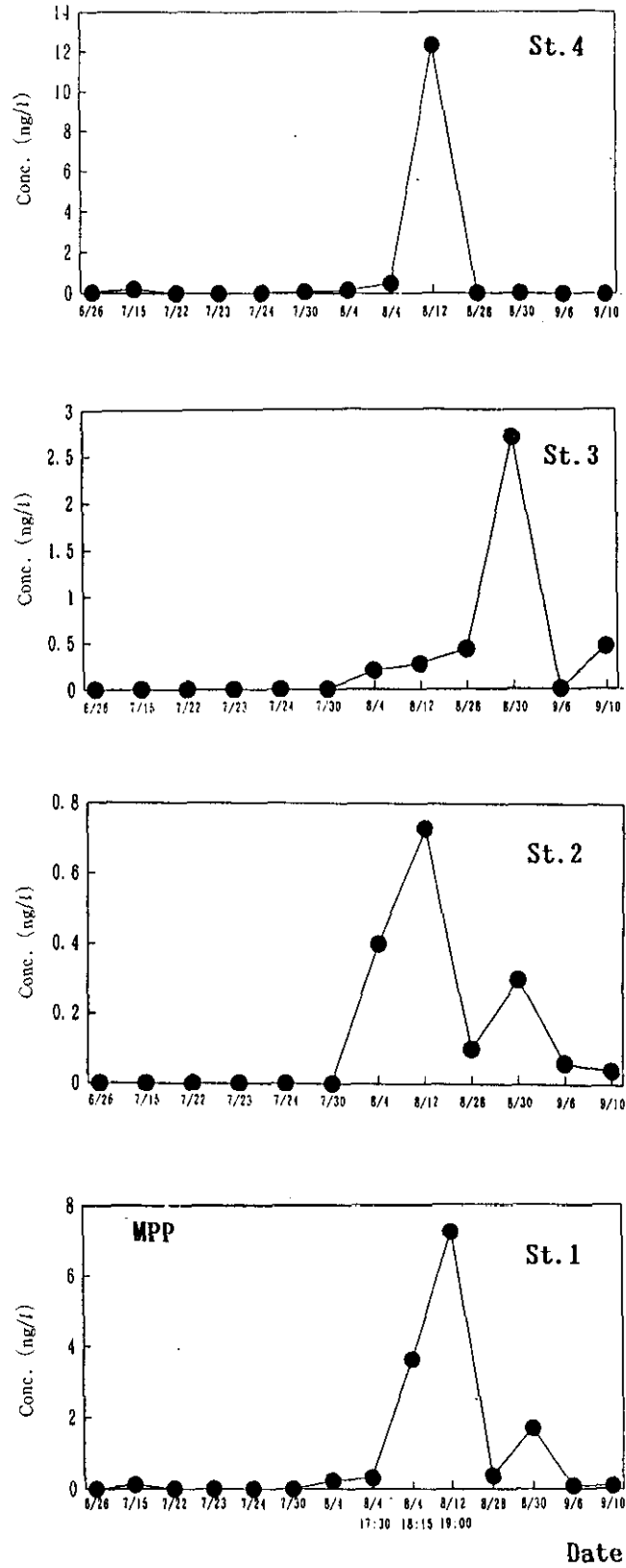


図 3 (つづき)
Fig. 3 (Continued)

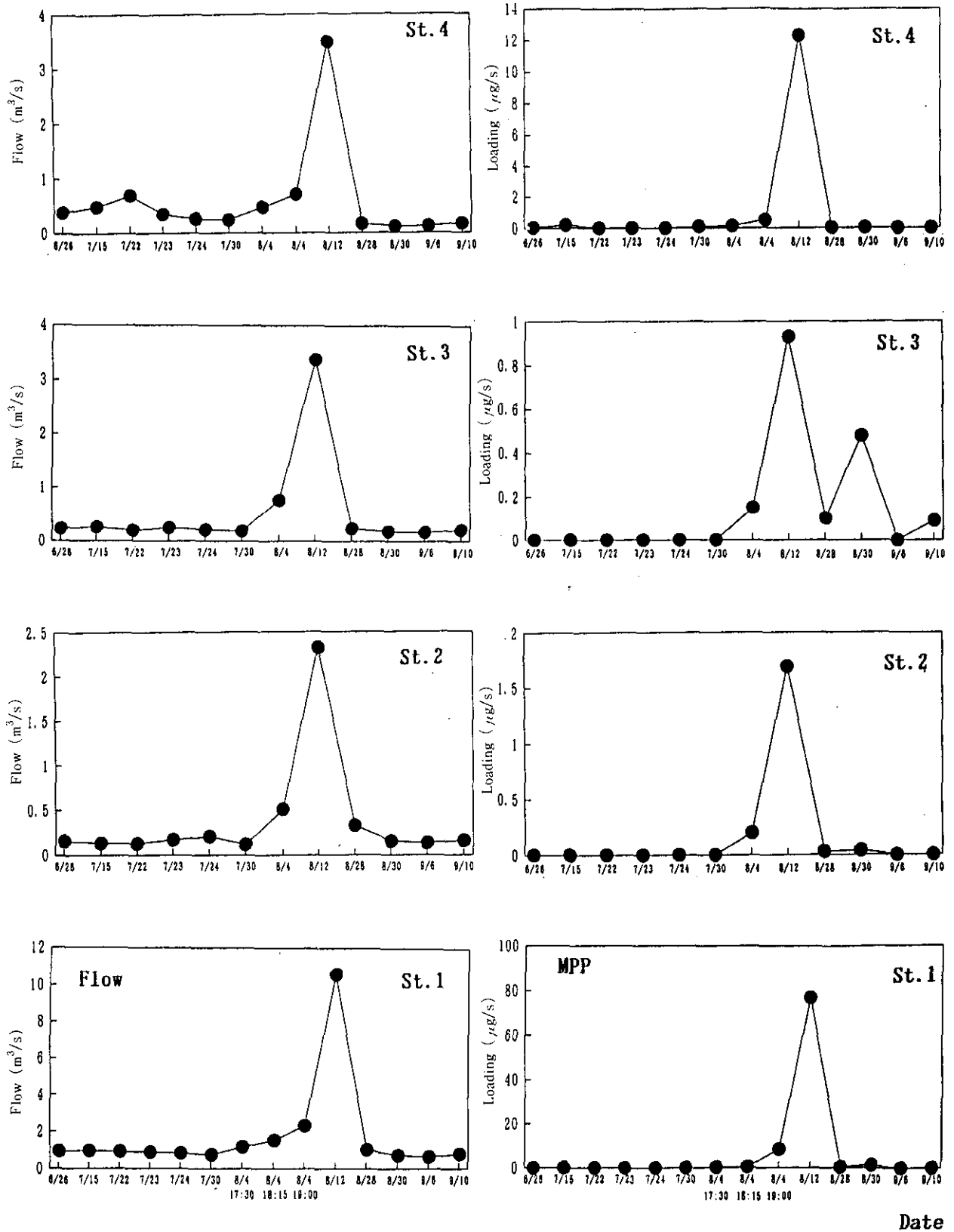


図 4 各調査地点における流量および溶存態農薬の流出負荷量の経日変化
 Fig. 4 Changes in Flow and loadings of dissolved pesticides at each site

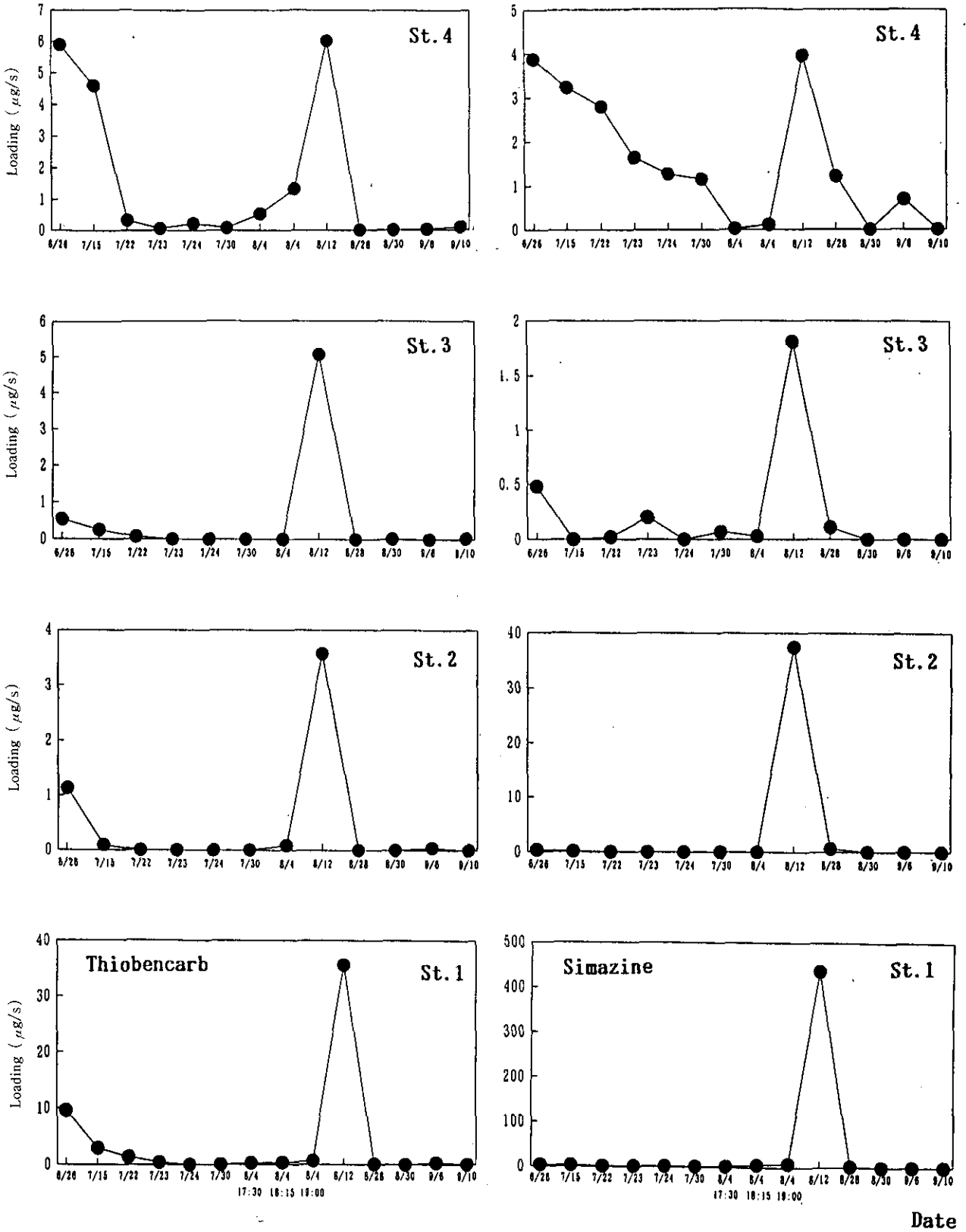


図 4 (つづき)
Fig. 4 (Continued)

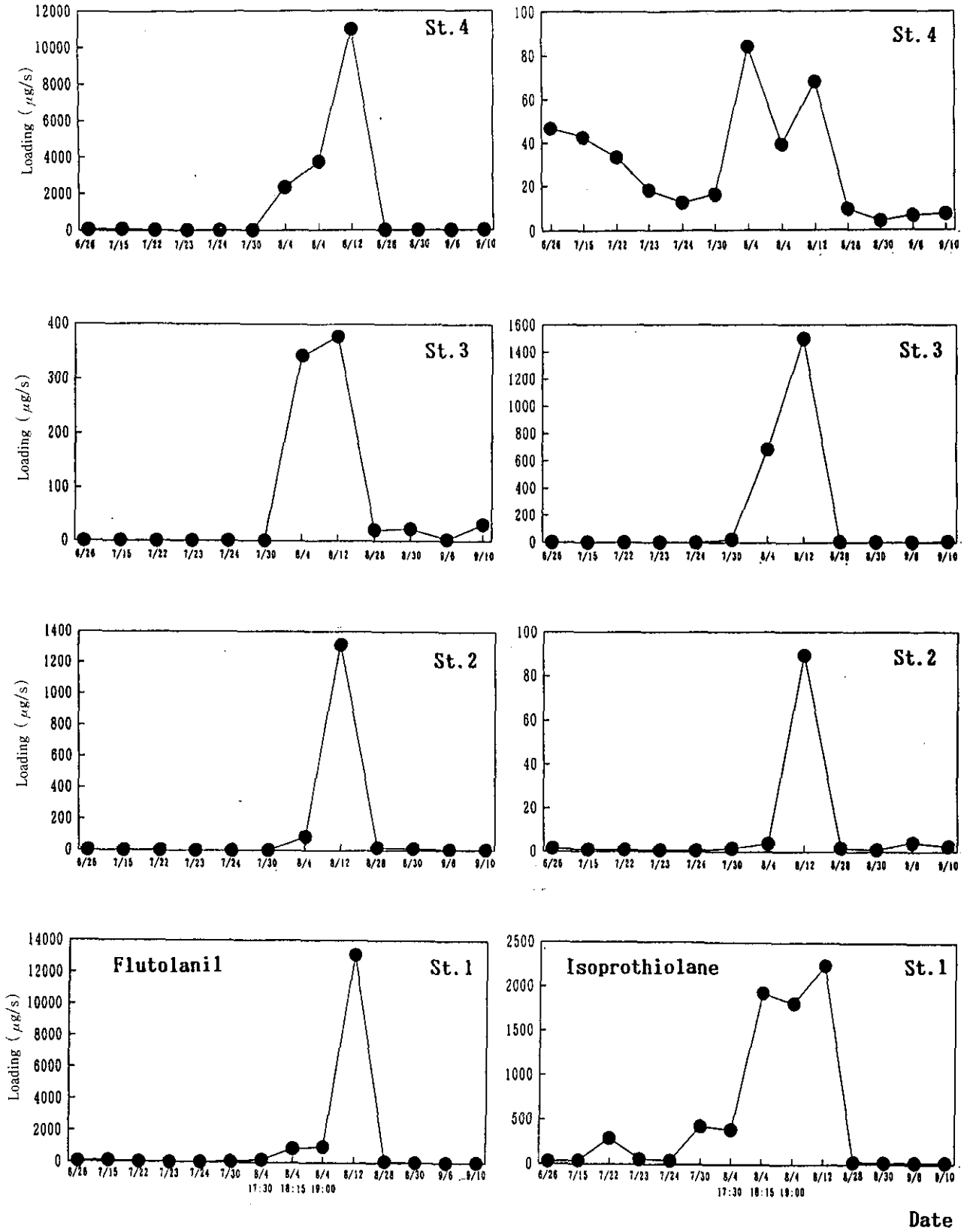


図 4 (つづき)
Fig. 4 (Continued)

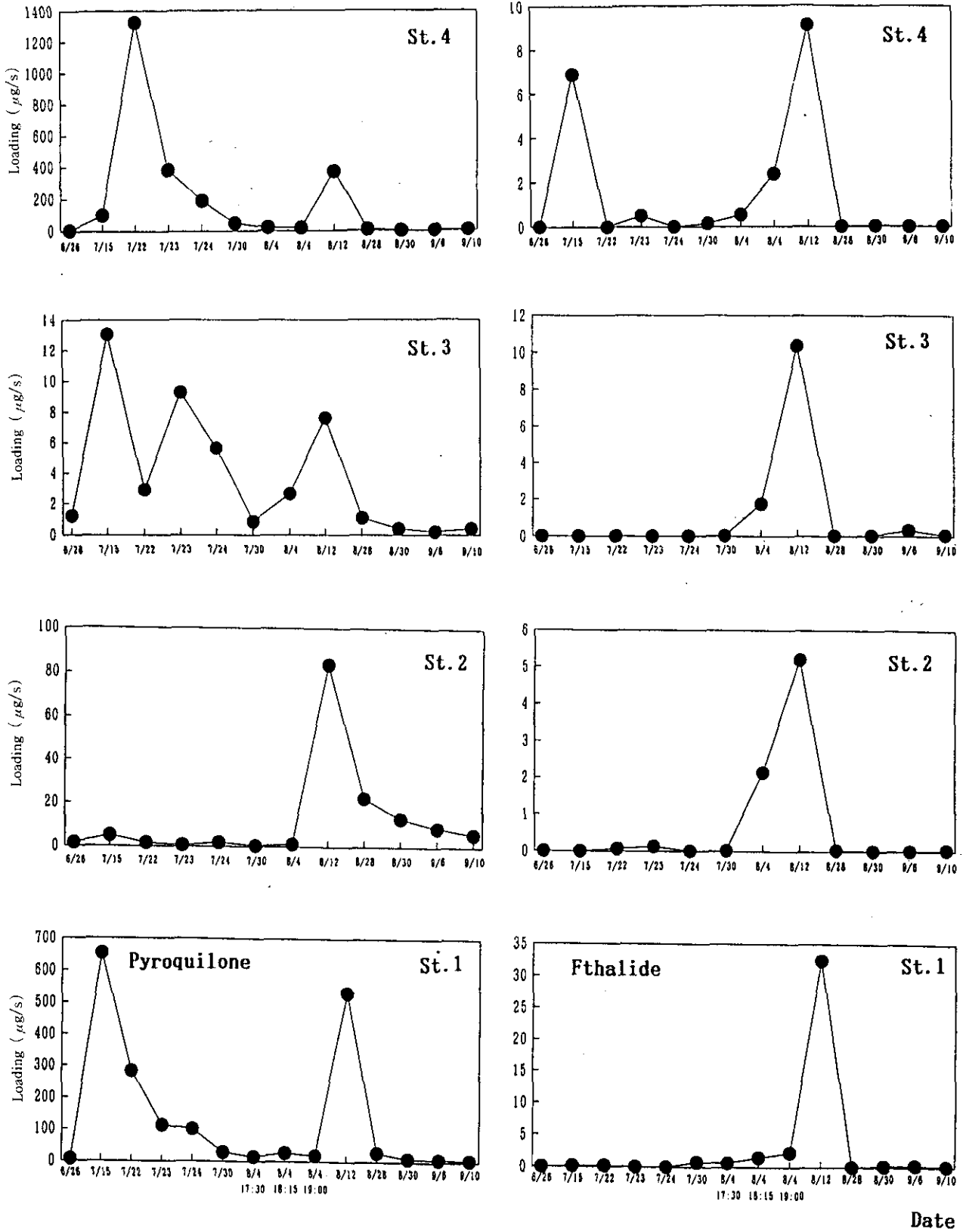


図 4 (つづき)
Fig. 4 (Continued)

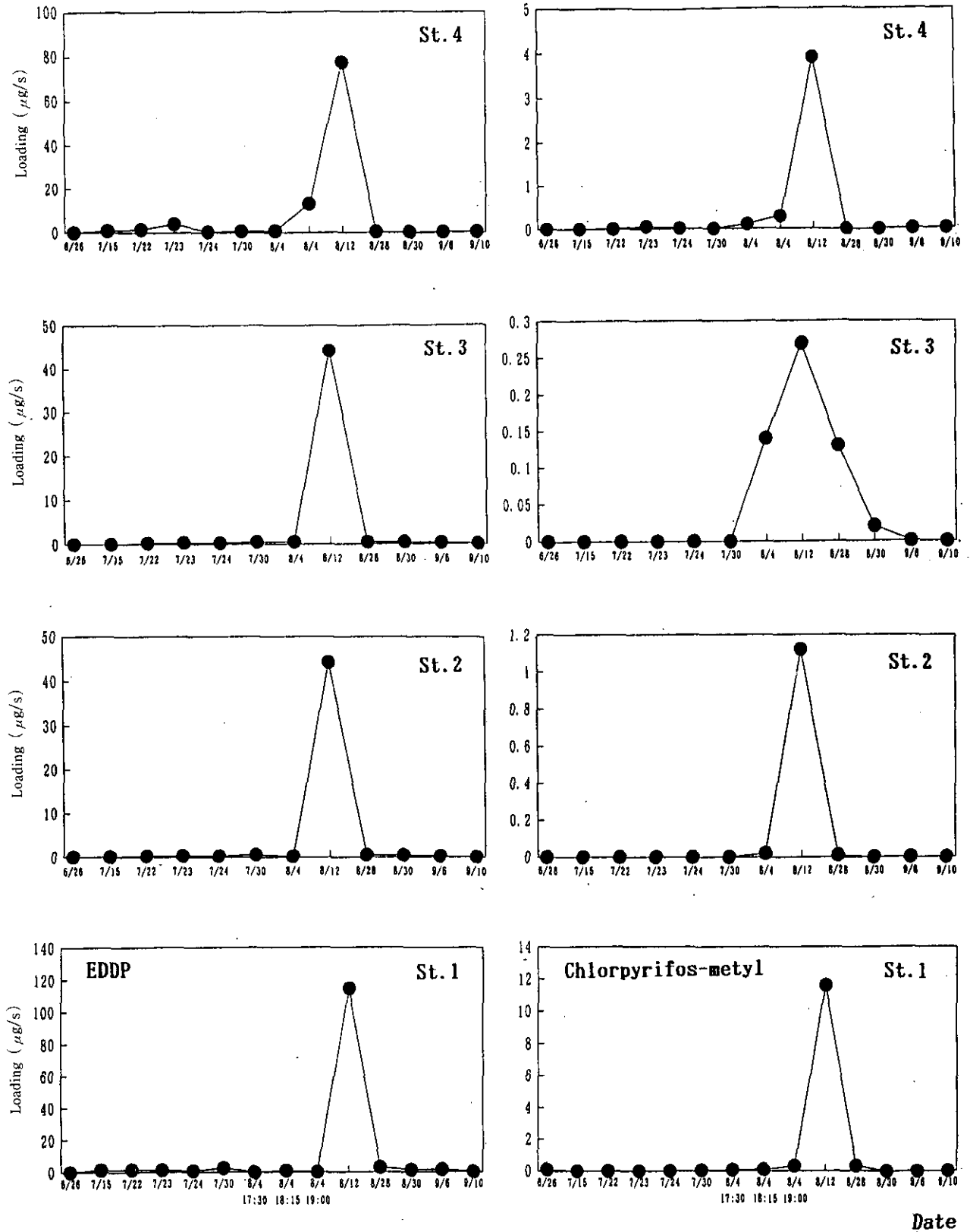


図 4 (つづき)
Fig. 4 (Continued)

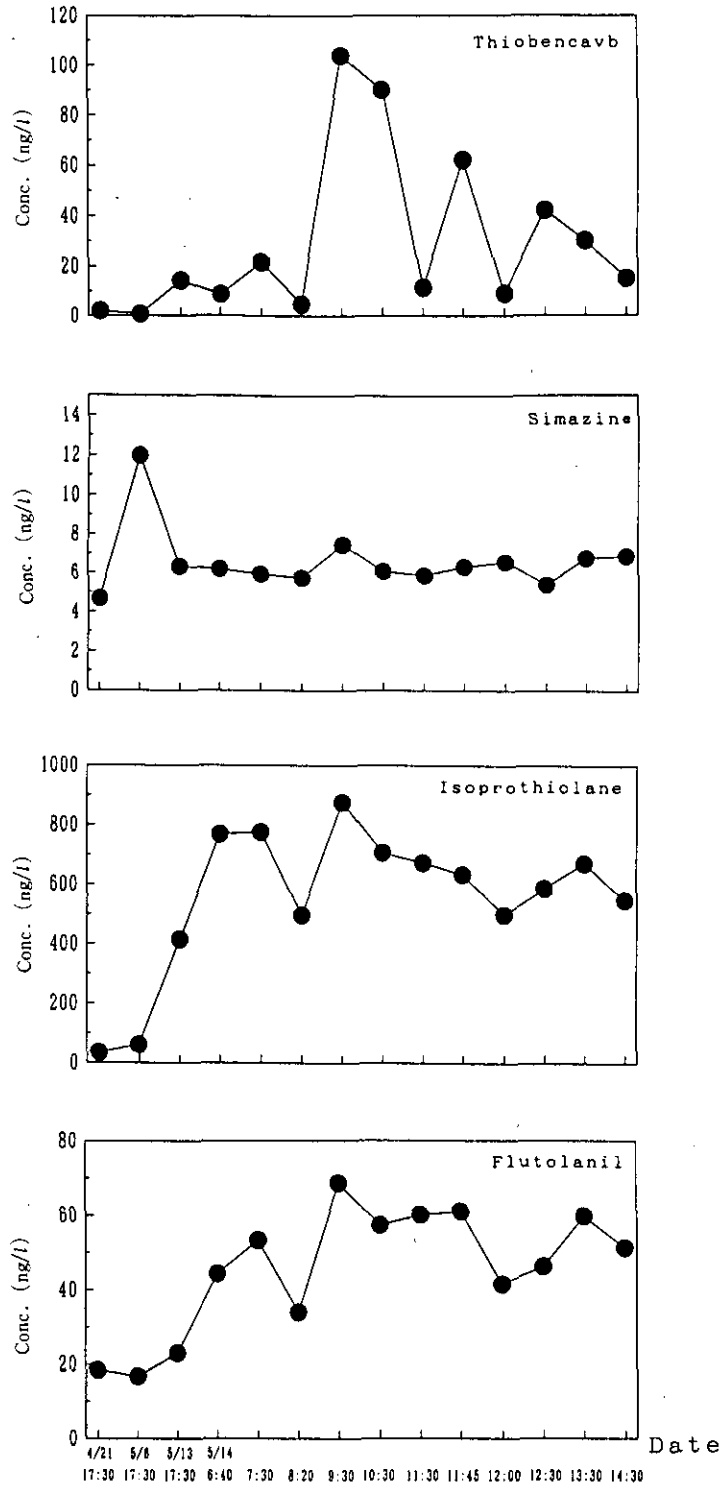


図 5 St.4における溶存態農薬濃度の降雨時経時変化
 Fig. 5 Changes in concentrations of dissolved pesticides during the rainfall event

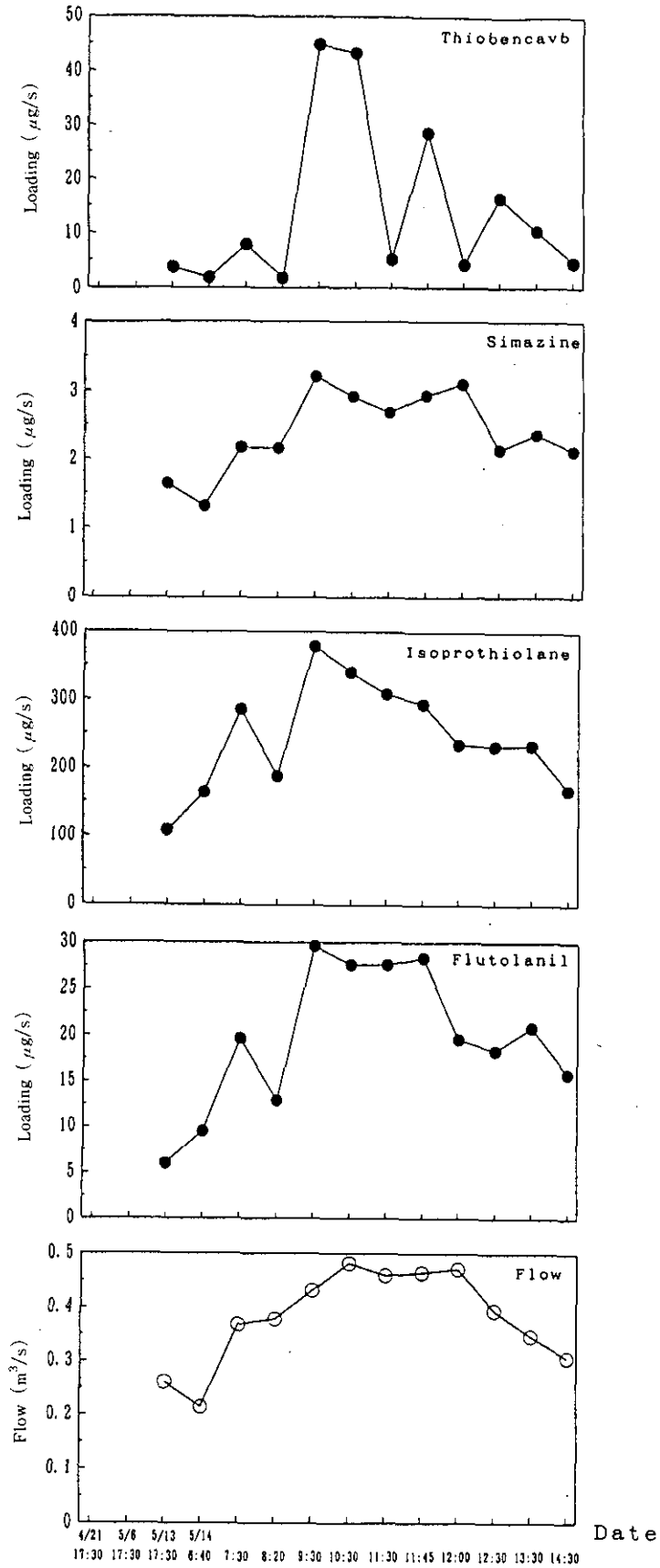


図 6 St.4における流量および溶存態農薬の流出負荷量の降雨時経時変化
 Fig. 6 Changes in flow and loadings of dissolved pesticides during the rainfall event

とが明らかになった。

3.6 農薬の流出率

農薬の流出率は、正確な農薬流出量の見積もりと調査流域での農薬使用量の把握が必要である。1992年の調査は降雨時の調査が詳細でなく正確な流出負荷量の見積もりが不可能である。さらに、農薬の使用実態を正確に把握することはたいへん困難である。そこで非常に粗い見積もりであるが、E流域において、3.4の流出特性の項で記した降雨時流出より晴天時流出の傾向が強いピロキロンを用いて農薬の流出率の算定を試みた。なお、農薬の使用量は農協からの出荷量を基にした。ピロキロンは7月20日前後にコラトップ粒剤として75kgが散布されている。7月22日から9月10日までの間の総流出負荷量から求めたピロキシロンの流出率は約12%であった。このピロキシロンの流出率は沼辺ら²⁾の算定した流出率の高い農薬に該当する。1992年の調査は調査頻度もそれほど多くなく、降雨時調査も詳細でなかったにもかかわらずピロキシロンの流出率は高い値を示した。この理由はピロキシロンの水溶解度が4000mg/lであるため、晴天時流出の割合が大きいことに因っている。すなわち、農薬の流出率は水溶解度と相関が高いことが報告¹⁰⁻¹²⁾されており、ピロキシロンの結果は、このこととよく一致している。

3.7 St.1における農薬の流達率

調査流域の末端であるSt.1と各支川の末端で流出負荷量を調査しているため、ダム湖に流入する農薬負荷量の流達率が計算できる。調査は、夏季のみであり、調査頻度もそれほど多くないが、St.1における9種類の農薬の流達率を次式¹³⁾から求めた。

$$\text{流達率} = (\text{St.1の流出負荷量}) / \left\{ \sum_{i=1}^4 (\text{St.iの流出負荷量}) \right\}$$

その結果を表6に示す。海老瀬ら¹³⁾の調査と同程度の流達率を示したのはEDDP、フルトラニル、チオベンカーブ、ピロキロン、フサライドの5種類であった。他の農薬の流達率はかなり大きな値であった。この理由として考えられるのは、調査回数が少ないこと、河川の流下時間に合わせて流量測定と採水を行ってないこと、イソプロチオラン以外の農薬の濃度が検出限界近くであり、かなり誤差が認められること等が考えられる。

表 6 農薬の流達率

Table 6 Flowing-down rates of pesticides

Pesticide	Flowing-down rate
Thiobencarb	1.06
Simazine	7.45
Flutolanil	0.86
Isoprothiolane	1.71
Pyroquiltone	0.67
Fthalide	0.67
Edifenphos	0.69
Chlorpyrifos-metyl	2.14
Fenthion	4.66

4 まとめ

水田からの農薬の流出特性について力丸ダム湖の集水域で調査を行った結果、以下のことが明らかになった。

水田からの農薬の流出については降雨時流出は制御不可能な面があるが、晴天時流出については用排水管理によりかなりの部分が制御可能と考えられる。また、降雨時流出も、田面水の水位管理により少量の降雨の場合は制御可能な部分があるものと考えられる。

水田使用農薬は、ゴルフ場使用農薬、畑地使用農薬と異なり田面水に直接供給されるため降雨時以外でも用排水管理を誤れば、水溶解度の大きい農薬は水環境中で高濃度で検出される可能性が認められた。海老瀬¹⁴⁾、井上¹⁵⁾、沼辺²⁾らは水田からの農薬の降雨時流出の重要性を指摘している。しかし、晴天時の農薬の流出負荷量も農薬の種類によっては降雨時と同様に重要であることが明らかになった。今回の調査流域での水田の占める割合は全体の約2.2%に過ぎない。しかし、ダム湖では水田使用農薬は検出されている(未発表)。したがって、水源地の集水域において農耕地、特に、水田における用排水管理の重要性が示唆された。

引用文献

- 1) 金澤 純 (1991) : 農薬と水質, 水質汚濁研究, 14, 69.
- 2) 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.
- 3) 金澤 純 (1992) 農薬の環境科学, 合同出版.
- 4) 福岡県力丸ダム管理事務所, 月報.
- 5) 福島 実 (1989) : 化学物質の環境中での挙動—淀川水系における長期実態調査を例として—, 環境技術, 16, 275-281.

- 6) 田辺信介・立川 涼 (1981) : 沿岸域および河口域における人工有機化合物の動態, 沿岸海洋研究ノート, **19**, 9-19.
- 7) Wauchope, R.D. (1978): The pesticide content of surface water draining from agricultural fields-A review, *J. Environ. Qual.* **7**, 459-472.
- 8) 富澤長次郎・上路雅子・腰岡政二 (1989) : 最新農薬データブック, ソフトサイエンス社.
- 9) 香月繁孝・飯塚慶久・後藤宗玄・数賀山靖 (1989) : 農薬便覧 (第7版), 農山漁村文化協会.
- 10) 飯塚宏栄 (1989) : 水田除草剤の水系における動態, 農業環境技術研究所報告, **6**, 1-18.
- 11) 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.
- 12) 渡辺貞夫・渡辺重信・伊藤和敏 (1984) : モデル水田における除草剤 (CNP, Molinate, Simetryne) の水系への流出と土壌中での消長, 日本農薬学会誌, **9**, 33-38.
- 13) 海老瀬潜一・井上隆信 (1991) : 支流の合流を伴う河川流下過程における水質変化量の定量評価, 水質汚濁研究, **14**, 243-252.
- 14) Ebise, S., Inoue, T. and Numabe, A. (1993): Runoff characteristics and observation methods of pesticides and nutrients in rural rivers, *Wat. Sci. Tech.*, **28**, 589-593.
- 15) 井上隆信・海老瀬潜一 (1993) : 水稻移植後の河川水質調査頻度と農薬流出量の評価, 第27回水環境学会講演集, 116-117.

8 田園地河川における水田からの農薬流出量の定量評価

Estimation on Amounts of Pesticides from Paddy Fields to Rural Rivers

井上隆信¹・海老瀬潜一¹

Takanobu INOUE¹ and Senichi EBISE¹

1 はじめに

近年、河川・湖沼等の水域の環境問題として、富栄養化に加えて化学物質による微量汚染が取り上げられている。わが国において多量に使用されている化学物質の一つとして農薬があり、その多くが水田で使用されている。水田農薬の使用に関しては、除草剤・殺虫剤・殺菌剤等多種類の農薬が使用されていること、毎年新しい農薬が開発されるため多量に使用される農薬の種類が変化していること、水稲移植後にその使用が集中することが特徴となっている。この水稲移植後の水田農薬の河川や下流域の閉鎖性水域の生態系に及ぼす影響を明らかにするためにも、河川での流出特性・流出負荷量を定量的に評価する必要がある。

水田農薬の水域での動態に関する研究は数多く行われているが、濃度としての測定が多く¹⁻⁴⁾、流出負荷量として評価した研究は少ない。また、ライシメータを用いた研究によって農薬の流出率は水溶解度が大きいほど高くなることが明らかにされている⁵⁾が、実際のフィールドでは水溶解度に加えて、さらにいろいろな要因が影響していると考えられる。

水稲移植後の河川での農薬の流出特性を定量的に評価することを目的として、フィールド調査を主体とした研究を実施した。まず、農薬の使用量の調査手法に関して検討を行い、調査河川流域の農薬使用量を明らかにした。次に、河川での水稲移植後の長期間の農薬流出特性、降雨時の流出特性を明らかにし、個々の農薬の流出特性と流出負荷量について検討を加えた。最後に、農薬の流出

率とそれに影響を与える要因について考察を加えた。なお、1991年の調査結果についてはすでに報告している⁶⁾。

2 調査概要

2.1 調査地点・調査期間

調査は、図1に示した茨城県の霞ヶ浦流入河川である恋瀬川とその支川の川又川、および、さらにその支川の小桜川で、1991～1993年までの3年間実施した。調査地点は、1992年と1993年が、小桜川で上流・中流・末流の3地点、川又川で恋瀬川合流直前の1地点、恋瀬川で川又川流入直後と霞ヶ浦流入直前の2地点であり、図1に示したようにSt.1からSt.6とした。なお、1991年は、St.6ではSt.1～5と同様の調査は実施しなかった。この流域では、4月末から5月初めの連休中に水稲移植が集中するため、調査は4月中旬から始めた。調査期間及び回数、1991年が4月27日から6月26日まで18回、1992年が4月17日から6月30日まで28回、1993年が4月24日から9月1日まで48回であった。その他に降雨時流出調査を1991年と1992年は1回、1993年は6回実施した。

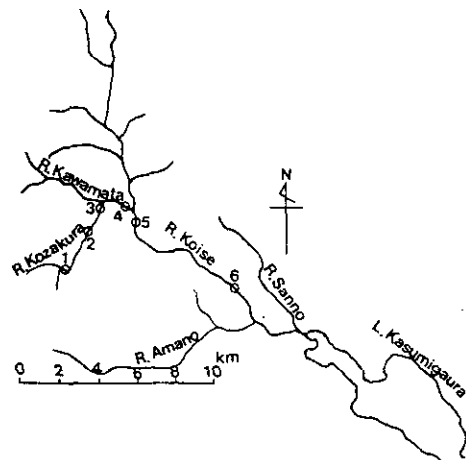


図1 調査地点

Fig. 1 Location of sampling stations

1. 国立環境研究所 水土壤環境部
〒305 茨城県つくば市小野川16-2
Water and Soil Environment Division, National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

表1は、各調査地点までの流域面積と耕地面積を示した。耕地面積は、農業センサスのデータをもとに、流域内の各集落の面積の総和として求めた。耕地面積の流域面積に対する比率は、下流に行くに従って増加し、St.1の5.5%からSt.6の25.1%となっている。水田面積の流域面積に占める比率も3.1%から12.9%と下流に行くほど高くなっている。また、耕地の中では水田面積の占める比率が高い。水田以外では樹園地が多いことも特徴であり、小桜川や川又川流域では、畑地と同程度の面積となっている。樹園地では主に梨や栗等が栽培されている。

表 1 調査地点の流域面積と耕地面積
Table 1 Classified area by land use types in observation basin

	St.1	St.2	St.3	St.4	St.5	St.6
流域面積 (km ²)	9.4	16.5	18.2	39.8	127.5	147.4
耕地面積 (km ²)	0.52	2.02	2.93	8.23	31.8	37.0
水田面積 (km ²)	0.29	1.26	1.66	4.19	15.6	19.0
畑地 (km ²)	0.07	0.28	0.46	1.61	8.75	10.1
樹園地 (km ²)	0.05	0.29	0.46	1.63	4.28	5.5
耕地比率 (%)	5.5	12.2	16.1	20.7	24.9	25.1
水田比率 (%)	3.1	7.0	9.1	10.5	12.2	12.9

2.2 調査・分析方法

調査は上流のSt.1から下流のSt.6まで毎回同時刻に順次実施し、現地では流量算定のための流水断面積と流速の測定、pH・電気伝導度・水温の測定、および採水を行った。

流水断面積は、川幅に応じて20cmから2m間隔に実施した水深測定から台形公式を用いて算定した。流速測定は、プロベラ式流速計を用い、横断方向に川幅に応じて3点から7点で実施した。流量は、横断方向に流速測定地点の midpoint で区切った部分断面積とその区間の流速の積の総和として求めた。流量増大時で、川の中での測定が不可能であった場合は、表面流速と水位から推定した断面積から算出した。

農薬分析用の試水は、褐色ガラス瓶に採水し氷冷して持ち帰った。試水は、あらかじめアセトンで洗浄したガラス繊維フィルター(Whatman, GF/C)を用いてろ過し、ろ液500mlを、コンディショニングした固相抽出カートリッジ(Bond Elut, C18)に通した後、アセトン6mlで溶出させた。このアセトン溶液を、遠心濃縮機で1ml程度に濃縮した後、窒素ガスを吹き付けアセトンを

気散させ、ヘキササン1mlを正確に加えた。その後、冷凍庫で水分を凍結させ、ヘキササン溶液を測定用試料保存瓶に移し変えて冷凍保存し分析用試料とした。GF/Cろ紙上の懸濁物質中の農薬を測定する場合は、ろ紙をアセトン10ml溶液の中に入れ、氷冷しながら15分間の超音波抽出を3回行った。抽出ろ液は、GF/Cろ紙でろ過した後、遠心濃縮機で1ml程度に濃縮し、純水500mlを加えた後、ろ液と同様の操作を行い分析試料とした。

農薬の分析は、ガスクロマトグラフ(島津GC-17A)を用い、検出器はFTDで検量線法で定量分析した。カラムは、ワイドボアカラム(DB-1またはDB-5, 0.53mm, 30m)を用い、1 μ lを注入した。また、ガスクロマトグラフ質量分析計(島津QP-5000)を用いてマススペクトルの確認を行った。解析対象とした農薬は、除草剤がメフェナセット、エスプロカルブ、ブタクロール、殺虫剤がBPMC(フェノブカルブ)、MPP(フェンチオン)、殺菌剤がIBP(イプロベンホス)である。それぞれの農薬の回収率と検出限界濃度を表2にまとめて示したが、70%以上の回収率が得られている。なお、後述する農薬濃度は回収率で補正は行っていない。

表 2 農薬の回収率と検出限界

Table 2 Detection limits and recovery of pesticides

	回収率 (%)	検出限界 (μ g/l)
Mefenacet	92.4	0.1
Esprocarb	74.9	0.1
Butachlor	86.1	0.2
BPMC	85.9	0.1
MPP	70.5	0.005
IBP	95.4	0.006

3 流域の農薬使用量

3.1 農薬の使用量

農薬使用量の統計値としては、農薬要覧⁷⁾に種類ごとの出荷量が都道府県別に記載されている。しかし、同一県内においても地域によって使用量が異なることが予想されることから、流域の正確な使用量を求めるために、流域内および周辺地区の農協で農薬の出荷量調査を実施した。農薬の農協での取り扱い額は全国平均で約70%である⁷⁾ため、まず、調査流域の農協の取り扱い量を使用量と等しいとすることの妥当性について検討した。

農業は、1991年9月末現在で、殺虫剤2,567種、殺菌剤1,225種、殺虫殺菌剤1,100種、除草剤844種等合計で6,197種が登録されている⁷⁾。この数は商品名として扱われているものであり、これらの農業には、1種類から数種類の有効成分が含まれている。また、この商品ごとに対象作物・面積当たりの標準使用量・使用時期・使用回数が決められている。対象作物も、稲1種類のものからスミチオンのように30種類を超えるものまであり、標準使用量も農業によって異なる。使用回数も年一回のものから数回のものまであり、その使用方法・使用量は多種多様であり、単純な数量の比較ができない。そのため、一つの作物のみを対象とし年に一度だけ使用される農業として、水稻移植後に水田に散布される除草剤を取り上げた。除草剤の出荷量は、液状の農業1lを1kgで換算すると、全国で1990年が14.4万トン、1991年が13.3万トンであった。このうち、主に水田で使用される農業を抽出すると、1990年で9.5万トン、1991年が8.8万トンとなり、全除草剤使用量の66%程度が水田で使用されていることになる。さらに、標準的に水稻移植後5日後から15日後の間に散布される農業は、1990年で7.8万トン、1991年で7.4万トンであった。種類数は、除草剤が265種、水田使用除草剤が82種、水稻移植後5日から15日の間に散布される農業が57種となり、水稻移植後に使用される農業は、使用量も種類数も多い。

この水稻移植後に散布される除草剤に限っても、種類数が多く面積当たりの標準使用量も農業によって異なることから、単純に数量を合計することはできない。そのため、比較可能な指標として、農業の使用水田面積比率を考えた。使用水田面積比率は、農業の出荷量とその地区の水田面積、標準使用量から、それぞれの農業ごとに

$$\text{使用水田面積比率(\%)} = \left\{ \frac{\text{出荷量(kg)}}{\text{水田面積(a)}} \right. \\ \left. / \frac{\text{標準使用量(kg/a)}}{\text{水田面積(a)}} \right\} \times 100$$

で算定した値である。この使用水田面積比率は、ある農業のその地区での散布面積の全水田面積に対する比率を示した値であり、農業ごとの比較が可能となる。また、通常、重複的な使用はないので各農業の比率の合計が100%になるかどうかで、使用量の全量を把握できているかどうかを検証できる。標準使用量は農業便覧⁸⁾の値を用い、使用量に幅がある場合は最大使用量を用いた。水田面積は、農業要覧および茨城農林統計の値⁹⁾を用いて算定した。

表3には、使用量の多い農業について使用水田面積比率を上段に示した。また、下段には、その地区の使用水田面積比率の合計を100%とした時の、それぞれの農業のシェアを示した。農業名は取り扱い会社によってそれぞれ異なるため、会社名を除いた代表的な商品名で示した。また、ウルフエースのように使用地域によって、ウルフエース粒剤17とウルフエース粒剤25の2種類が使い分けられている農業は、それぞれの使用水田面積比率を加算して示した。

使用水田面積比率の合計値は、農業要覧による全国の値、茨城県の値は100前後となり、使用水田面積比率での比較が可能であることが分かる。調査対象流域のA地区と周辺のBからG地区では、28%から103%となり地区によるばらつきがあった。地区名は伏せてあるが、傾向としては都市部は低く農村部では高い値となった。調査対象流域のA地区では3年間ともほぼ100%となり、農協の出荷量でこの地区の農業使用量が正確に把握できていると考えられる。

農業ごとのシェアを1991年で比較すると、全国ではウルフエース粒剤が18.3%で一番多いのに対して、茨城県ではアクト粒剤が21.9%で一番多く使用されている。また、ゴルボ粒剤の比率も全国より高くなっている。A地区では、アクト粒剤の比率が47.4%とさらに高くなり、クサカリン粒剤、フジグラス粒剤のシェアも全国や茨城と比較して高くなっている。周辺地区ではB、C、G地区のザークD粒剤、D、E地区のゴルボ粒剤のシェアが他の地区と比較して高くなっている。また、F地区では、アクト粒剤が75.2%と圧倒的なシェアとなっている。全国から茨城、調査各地区と対象面積が小さくなると、主要な数種類の占めるシェアが大きくなり、使用される農業の種類数も少なくなる。

年による違いをみると、ウルフ粒剤からウルフエース粒剤へ交代し、アクト粒剤のシェアが伸びている。この傾向は、茨城県でさらに顕著となっている。A地区では、アクト粒剤のシェアが高くなり、逆にクサカリン粒剤、フジグラス粒剤のシェアが低下している。また、全国的にはシェアの低いシーゼットフロアブルのシェアが高くなってきている。

A地区の農協は、いくつかの支所に分かれており、支所ごとの農業出荷量についても調査を行った。図2は、A地区とA地区内の水田面積が2km²程度の5つのa～e支所の水稻移植後の農業のシェアを1991年と1992年に

表 3 除草剤の使用水田面積比率
Table 3 Applied ratios of paddy field area

単位 (%)	MO	アクト	ウルフ エース	ウルフ	クサカ リン	ゴルボ	ザーク D	ザーク	シーゼット	フジ グラス	マメット SM	ワンオール	その他	全体
1990 全国	9.8 8.7	1.4 1.2	4.0 3.5	15.5 13.7	6.3 5.5	4.0 3.5	12.9 11.4	9.3 8.2	0.2 0.2	9.5 8.3	7.9 7.0	2.5 2.2	30.2 26.6	113.4 100
1991 全国	9.8 8.8	7.1 6.4	20.4 18.3	2.1 1.9	4.7 4.2	3.9 3.5	12.3 11.0	7.1 6.4	0.8 0.8	9.9 8.9	6.7 6.0	1.7 1.5	24.8 22.3	111.4 100
1990 茨城	3.2 3.9	0.6 0.8	0 0	11.0 13.3	5.0 6.0	9.3 11.3	11.1 13.5	1.2 1.4	0.5 0.6	7.1 8.5	9.8 11.8	4.7 5.6	19.2 23.3	82.6 100
1991 茨城	2.7 2.7	21.7 21.9	11.8 11.9	0 0	4.3 4.4	10.9 11.0	12.3 12.4	0 0	1.5 1.5	7.3 7.4	8.4 8.5	3.2 3.2	15.4 15.5	99.1 100
1991 A地区	0.5 0.5	45.3 47.4	0 0	0 0	18.7 19.6	0 0	0 0	1.6 1.7	1.3 1.4	15.0 15.7	0.9 0.9	6.4 6.7	5.8 6.0	95.5 100
1992 A地区	0.6 0.5	56.7 55.3	0 0	0 0	13.6 13.2	0 0	0 0	0.1 0.1	11.0 10.7	9.2 8.9	0.9 0.8	4.2 4.1	6.6 6.4	102.7 100
1993 A地区	0.1 0.1	65.0 59.7	0 0	0 0	13.0 11.9	0 0	0 0	0.1 0.1	8.9 8.2	7.6 7.0	0.2 0.2	3.9 3.6	10.2 9.4	108.9 100
1991 B地区	0.5 0.8	15.0 25.6	0 0	0 0	5.1 8.6	10.3 17.5	12.0 20.5	0 0	0.6 1.1	13.2 22.5	0 0	1.0 1.7	1.1 1.9	58.8 100
1991 C地区	0.3 0.9	9.9 29.0	0 0	0 0	1.0 3.0	6.8 20.1	12.9 38.1	0 0	0.4 1.3	0.9 2.7	0 0	0.2 0.6	1.4 4.2	34.0 100
1991 D地区	0 0	4.9 17.3	0 0	0 0	4.7 16.6	14.5 51.5	0 0	0 0	0.9 3.3	1.8 6.5	0 0	1.0 3.6	0.3 1.1	28.1 100
1991 E地区	0 0	22.1 25.4	0 0	0 0	5.1 5.9	42.4 48.6	0.3 0.4	0 0	0 0	16.2 18.6	0 0	0 0	1.1 1.2	87.3 100
1991 F地区	0.7 1.2	47.5 75.2	0 0	0 0	5.3 8.4	0 0	0 0	0 0	1.4 2.2	3.9 6.3	0 0	3.5 5.5	0.8 1.2	63.1 100
1991 G地区	0.1 0.2	21.1 49.3	0 0	0 0	3.1 7.1	0.1 0.3	10.2 23.9	0 0	1.4 3.2	4.9 11.5	0 0	0.3 0.6	1.6 3.7	42.7 100

ついて示した。1993年は、農協の出荷システムが変更となり、支所ごとの使用量調査が行えなかった。支所ごとの使用面積比率の合計値は、1991年が84～107%、1992年が94～119%となり、支所別でも正確な使用量が把握できている。しかし、支所によっても、1991年のフジグラスは6～16%、ワンオールは4～12%と3倍程度の差があり、隣接した地域においても使用される農薬のシェアは異なっている。

殺虫剤と殺菌剤は、水田に年数回散布され、病害虫の発生状況によっても使用量が大きく異なる。また、使用場所に水田だけでなく畑地や樹園地も含まれる農薬が多いため、水稲移植後に散布される除草剤のように使用水田面積比率での比較が難しい。このため、水稲移植後の水田が散布対象に含まれる農薬のみを抽出し、その使用量の農薬ごとの比率で示した。

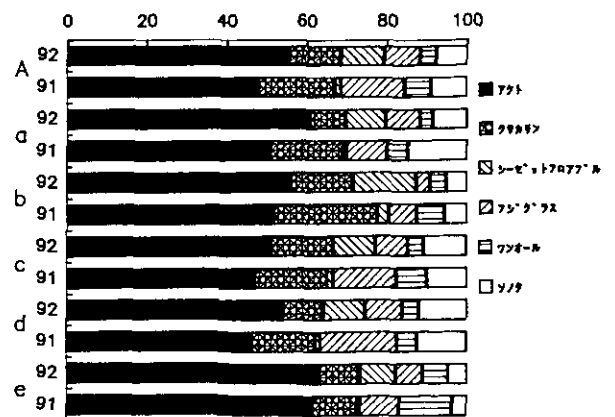


図 2 除草剤の使用比率
Fig. 2 Shares of herbicides

表 4 は殺虫剤について比率の高いものを示したが、このうち対象作物が稲のみの殺虫剤は、トレボン粒剤、ト

レボンバッサ粒剤、バサジット粒剤、リルダンS粒剤で、他の殺虫剤は畑地作物も対象となっている。使用量の比率は、除草剤に比べて地区によるバラツキが多くなっている。1991年の使用比率の最も高い殺虫剤も、A地区がバサジット粒剤、B、D、F地区はダイシストン粒剤、C地区がダイアジノン粒剤3、E地区がレルダンS粒剤、G地区がダイアジノン粒剤5と地区によって異なる。1991～1993年の間にA地区ではトレボン粒剤とバサジット粒剤が減少し、トレボンバッサ粒剤が増加している。また、ダイシストン粒剤が各地区とも比率が高くなっている。

殺菌剤については表5に示した。いもち病対策のものが多く、表中ではキタジンP粉剤30DL、キタジンP粒剤、

タフジンP粉剤DL、ブラエス乳剤、ブラエス粉剤DLが、その適用病害虫がいもち病のみで水田に散布される。ラブサイドバリダシン粉剤DLはいもち病と紋枯病に、モンカット粒剤が紋枯病が対象となっており、ともに水田のみに散布される。キタジンP粒剤の比率が圧倒的に高くなっているのが特徴である。このほかに、殺虫殺菌剤のヒノバイジット粉剤の使用量も多い。

このように、使用される農薬の種類は地区によって大きく異なるため、流域の使用量の把握には、流域の大きさと同程度かそれより小さい面積単位で用量調査を実施する必要がある。農薬要覧に記載されている県単位の用量から水田面積比率を用いて算定したのでは、流域の正確な使用量は把握できないと考えられる。また、毎

表 4 殺虫剤の使用比率
Table 4 Shares of insecticides

単位 (%)	1991	1992	1993	1991	1991	1991	1991	1991	1991
	A地区	A地区	A地区	B地区	C地区	D地区	E地区	F地区	G地区
アルフェート粒剤	0	0	0.3	18.0	0	0	0	0	6.7
スミチオン乳剤	3.2	5.1	6.6	0.6	0.4	0.4	1.2	0.6	1.7
ダイアジノン粒剤3	0.2	0.1	0.3	0.2	39.2	0	0	0	0
ダイアジノン粒剤5	4.1	2.7	5.3	12.0	1.6	3.9	4.0	7.5	26.4
ダイシストン粒剤	18.2	22.6	26.5	46.5	20.5	37.8	9.8	32.4	19.1
ディブテレックス粉剤	0.5	0.5	0.7	0.8	0.2	13.3	1.7	30.1	0
トレボン粒剤	12.2	3.5	0.8	0	2.3	0.4	0	0.3	0
トレボンバッサ粒剤	0	30.7	28.4	0	0	0	0	0	0
バサジット粒剤	43.6	12.1	2.6	3.5	10.9	31.9	0	6.5	15.3
レルダンS粒剤	0	0	0	1.3	0	0	44.5	0	0
その他	18.0	22.7	28.5	17.3	25.0	12.3	38.6	22.6	30.7
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100

表 5 殺菌剤の使用比率
Table 5 Shares of fungicides

単位 (%)	1991	1992	1993	1991	1991	1991	1991	1991	1991
	A地区	A地区	A地区	B地区	C地区	D地区	E地区	F地区	G地区
キタジンP粉剤30DL	3.8	2.8	3.2	0	0	0	0	11.1	3.3
キタジンP粒剤	66.7	72.0	47.5	41.1	69.6	84.0	93.0	66.7	52.6
タフジンPDL粉剤	4.8	3.7	4.5	2.7	0	0	0	0	3.3
バシタック水和剤	0.1	0.1	0.4	0.5	6.7	0.3	3.5	0	0.5
バリダシン粉剤DL	0	0.3	0.3	8.6	5.5	2.5	2.9	1.7	9.9
フジワン粒剤	7.6	4.8	3.8	3.7	8.3	1.4	0	7.8	9.9
ブラエス乳剤	0.8	1.0	3.5	0.1	0	0	0	0	0
ブラエス粉剤8DL	7.5	7.2	26.7	0	0	0	0	0	0
モンカット粒剤	3.2	2.5	1.5	11.1	0	2.6	0	5.0	6.6
ラブサイドバリダシンDL	0	0	0	7.6	0	0	0	0	6.6
その他	5.5	5.5	8.6	24.7	0	9.3	0.5	7.7	7.5
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100

年新しい農薬が開発され、多量に使用される農薬が年とともに変化することも考慮する必要がある。河川流域の使用量調査としては、農協の協力が得られる場合は、農協での出荷量調査が正確な情報となる。この出荷量を使用量とすることの妥当性は、水稻移植後に水田に散布される除草剤の使用水田面積比率を指標とすることで検証が可能である。しかし、表3に示したように、農協を通じた農薬の販売の比率が低い地区もあり、正確な使用量が把握できる地区は少ない。さらに、全国的な傾向として農協の合併が進み、小さな面積単位での出荷量の把握は難しくなっている。今回調査を実施した流域では、農協の協力により出荷量調査を行えたこと、農協の農薬販売シェアが高かったことから正確な使用量を推定することができた。

3.2 有効成分ごとの使用量

農薬は商品名で流通しているが、通常はその中に含まれる有効成分名で区別され、環境水中の農薬も有効成分としての測定が普通である。このため、商品名としての使用量から有効成分毎の使用量に換算する必要がある。

農薬ごとの有効成分の比率は農林水産省に登録されており、農薬要覧⁷⁾・農薬便覧⁸⁾等にまとめられている。各調査地点までの流域面積の境界線と農協各支所の境界が異なるため、流域毎の各有効成分の使用量を算定した。1991年と1992年については、流域内の各集落単位毎の水田面積を農業センサスデータをもとに求め、

$$a \text{ 流域の使用量} = \sum (a \text{ 流域中 } i \text{ 支所の水田面積} / i \text{ 支所の水田面積} \times i \text{ 支所の出荷量})$$

の式を用いて算定した。しかし、1993年は、農協の出荷システムが変更となり、各支所ごとの出荷量のデータが得られなかった。このため、各流域の使用量は農薬ごとに、1991年と1992年の各流域の使用量とA地区の使用量の比の平均値と、1993年のA地区の出荷量の積として算定した。

St.3からSt.5の各流域までの殺菌剤・殺虫剤・除草剤の使用量を、水稻移植後の水田で使用される代表的な農薬について表6に示した。表7には、表6に示した有効成分が含まれる代表的な商品名と、有効成分比で全体に占める比率を1993年のA地区について示した。

表 6 農薬の使用量
Table 6 Amounts of applied pesticides

単位 (kg)	St.3			St.4			St.5		
	1991	1992	1993	1991	1992	1993	1991	1992	1993
除草剤									
ピラゾレート	95.0	67.8	65.1	216.9	155.2	149.0	647.2	476.0	450.9
エスプロカルブ	69.7	60.6	42.7	109.5	85.7	63.2	468.7	299.1	242.6
メフェナセット	65.3	78.6	84.1	182.9	216.9	233.7	784.0	923.4	998.5
ブタクロール	39.1	28.2	27.2	90.2	64.7	62.5	273.8	199.0	191.0
CNP	30.4	22.1	20.6	48.3	36.3	33.2	236.7	161.6	155.0
ピラゾキシフェン	18.8	12.2	11.3	52.3	34.3	31.8	239.5	152.1	143.3
ナプロアニリド	13.5	8.5	0.4	33.9	21.3	0.9	138.9	92.3	4.0
ダイムロン	10.8	8.0	8.3	23.3	17.8	18.3	167.5	107.1	119.9
プロモブチド	9.8	18.9	12.3	26.6	59.4	35.9	99.3	219.3	133.5
プレチラクロール	5.0	3.0	2.9	13.4	8.6	8.0	60.2	38.1	35.8
ベンゾフェナップ	2.5	16.9	15.3	8.7	56.6	51.8	24.0	199.9	160.8
殺虫剤									
MPP	50.5	17.7	46.3	148.9	70.8	154.9	387.4	237.4	455.0
MEP	42.2	49.3	61.3	168.6	166.3	226.3	378.9	408.9	529.9
BPMC	27.8	26.6	18.2	89.1	70.6	53.0	230.6	179.5	136.0
エチルチオメトン	8.7	10.2	12.6	34.3	32.3	44.4	152.2	154.6	204.3
ダイアジノン	6.6	8.5	16.2	35.2	27.4	64.2	77.3	60.4	141.4
エトフェンブロックス	1.8	7.0	4.4	3.7	14.0	9.0	28.8	45.2	41.7
殺菌剤									
IBP	204.8	200.6	258.4	532.8	571.8	703.5	2163.5	2242.2	2806.5
イソプロチオラン	15.9	7.0	23.4	45.3	15.1	60.0	138.6	66.7	212.4
EDDP	8.8	7.6	25.9	21.3	22.4	68.2	78.1	105.7	281.0
フルトラニル	5.6	5.7	14.1	9.9	9.0	23.4	37.8	25.5	77.8

表 7 有効成分が含まれる農薬の商品名と比率
Table 7 Commodities of pesticides

商品名 (比率, %)	
除草剤	
ピラゾレート	クサカリン粒剤 (100)
エスプロカルブ	フジグラス (100)
メフェナセット	アクト粒剤 (99.7), シンザン粒剤 (0.2), ザーク粒剤 (0.1)
ブタクロール	クサカリン粒剤 (98.5), デルカット乳剤 (1.5)
CNP	ショウロンM粒剤 (95.5), MO粒剤9 (4.5)
ピラゾキシフェン	ワンオール粒剤 (100)
ナプロアエリド	シンザン粒剤 (100)
ダイムロン	ショウロンMM粒剤 (100)
プロモブチド	シーゼットフロアブル (98.3), シンザン粒剤 (1.7)
プレチラクロール	ワンオール粒剤 (99.9), クサホープD粒剤 (0.1)
ベンゾフェナップ	シーゼットフロアブル (100)
殺虫剤	
MPP	ヒノバイジット粉剤1.5% (44.5), ヒノバイジット乳剤 (40.6), バイジット乳剤 (6.2)
MEP	スミチオン乳剤 (62.3), スミチオン水和剤40 (26.2), パーマチオン水和剤 (6.3)
BPMC	トレボンバッサ粒剤 (90.6), バサジット粒剤 (8.4), マイトサイシジンB乳剤 (0.7)
エチルチオメトン	ダイシストン粒剤 (93.0), エカチンTD粒剤 (3.7), バジノン粒剤6 (3.2)
ダイアジノン	ランダイヤ粒剤 (37.2), ダイア粒剤5% (27.8), ダイアジノン水和剤34 (23.2)
エトフェンブロックス	トレボンバッサ粒剤 (94.6), トレボン粒剤 (4.2), トレボン乳剤 (1.1)
殺菌剤	
IBP	キタジンP粒剤 (97.2), タフジンP粉剤30DL (1.6), キタジンP粉剤30DL (1.2)
イソプロチオラン	フジワン粒剤 (51.4), フジワンモンカット粒剤 (25.2), グセラステン水和剤 (14.7)
EDDP	ヒノバイジット粉剤1.5% (51.3), ヒノバイジット乳剤 (41.7), ヒノザン乳剤 (7.0)
フルトラニル	フジワンモンカット粒剤 (41.9), モンカット粒剤 (34.7), テンホープ水和剤 (23.0)

除草剤の使用量は、1991年のSt.3とSt.4では、クサカリン粒剤に含まれているピラゾレートが最大となった。1992年からアクト粒剤に含まれるメフェナセットがどの地点でも最大となり、ピラゾレート、エスプロカルブ、ブタクロール、CNP等の使用量が減少している。また、シーゼットフロアブルに含まれるプロモブチド、ベンゾフェナップの使用量が1992年から増加している。

殺虫剤では、MPP、MEP、BPMC、エチルチオメトン、ダイアジノンの使用量が多くなっている。1992年にバサジット粒剤の使用量の減少によってMPPの使用量も減少したが、1993年はMPPが含まれる殺虫殺菌剤のヒノバイジット粉剤が増加したことによって再びMPPの使用量が増加している。ヒノバイジット粉剤に含まれる殺菌剤のEDDPも1993年は使用量が増加した。MEPの使用量が殺虫剤の中では最大となっているが、MEPは水田だけではなく畑地や樹園地などで使用されているものも多い。また、BPMCはバサジット粒剤としての使用量は減少したが、トレボンバッサとしての使用量が増加したため、使用量にあまり変化がなかった。

殺菌剤は、キタジンP粒剤やタフジンP粉剤に含まれ

るIBPの使用量が、除草剤や殺虫剤を含めても最も多くなっており、次いでイソプロチオラン、EDDPの使用量が多い。また、1993年はいもち病の発生が多かったため、前の2年に比べて殺菌剤の使用量が増加している。

このように、3年間を比較しても、商品としての使用量に変化があるため、有効成分でみた使用量にも大きな変化がある。このため、使用量を把握するためには、毎年の詳細な使用量調査が必要となる。

4 水稲移植後の農薬の河川流出特性・流出負荷量の評価

4.1 農薬の河川流出特性

農薬は水田での使用量に応じて河川に流出するため、点源負荷のような取り扱い方も可能であるが、使用場所である水田は面源としての特性を有するため、面源からの流出特性に沿ったものとなる。

農薬の分析は、懸濁態と溶存態に分けて行った。しかし、懸濁態の農薬は、降雨時など河川懸濁物質濃度の高い場合に検出されたが、通常は濃度が低いことと検出回数が少ないことから、ここでは溶存態の流出特性について検討を行った。図3には、1991～1993年まで3年間の

除草剤のメフェナセット、ブタクロール、エスプロカルブの河川濃度の経日変化を、St.3を例に示した。また、**図4**には同様にSt.3における流量の変化を示した。最大濃度は、1991年のメフェナセットで $14.6 \mu\text{g/l}$ 、ブタクロールで $9.0 \mu\text{g/l}$ 、エスプロカルブで $6.0 \mu\text{g/l}$ となった。最大濃度の時期を比較すると、1991年は1992年や1993年より4日程度早く出現している。これは、1991年の連休期間が4月27～29日の前半と5月3～6日の後半に二分されたのに対して、1992年は4月29日と5月2～5日、1993年は4月29日と5月1～5日と後半にまとまったために、後者の2年間はその後半に水稻移植作業も集中し、水稻移植後の除草剤散布時期もそれに対応してずれた結果である。3種類の農薬の濃度ピークを比較すると、ブタクロールの濃度ピークが最初に現れ、その後、メフェナセット・エスプロカルブの濃度ピークが出現した。ブタクロールが含まれるクサカリン粒剤の使用時期が移植後1～10日であるのに対して、メフェナセットが含まれるアクト粒剤、エスプロカルブが含まれるフジグラス粒剤の使用時期が移植後5～15日と遅いためこのような結果となった。これらの除草剤は、5月初めから濃度が上昇し、6月末にはほぼ検出されなくなった。また、流域で同時期に一度だけ散布されるため、降雨時等に変動があるが全般的に滑らかな濃度の経日変化を示している。

3年間の最大濃度を比較すると1993年が他の2年に比べて低くなっている。図4に示したように、1993年の流量は河川水中の除草剤濃度が最も高くなる5月下旬に1991年や1992年に比べて30%程度とかなり少なくなっ

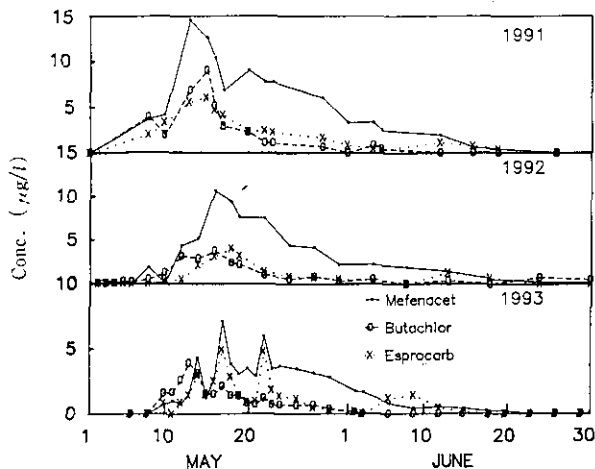


図 3 St.3における除草剤濃度の経日変化
Fig. 3 Changes in concentrations of herbicides at St.3

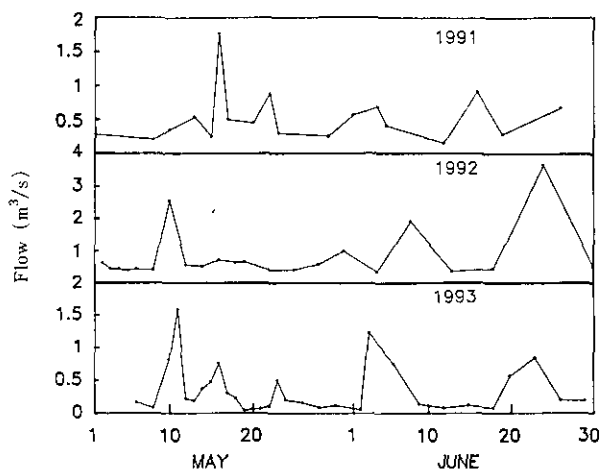


図 4 St.3における流量の経日変化
Fig. 4 Changes in flow rate at St.3

た。このため、水田からの流出が少なくなり、除草剤のピーク濃度が1993年で低くなったものと考えられる。

殺虫剤は、測定可能であったMPPとBPMCについて**図5**に示した。1991年は、BPMCとMPPの混合剤であるバサジット粒剤としてそのほとんどが散布された。そのため、MPPとBPMCの挙動はほぼ一致している。また、バサジット粒剤の散布時期が、ニカメイチュウに対しては移植後7～14日後、または発蛾最盛期の7～14日後となっているため、他の2年に比べて早く5月下旬に濃度がピークとなり、BPMCは $10 \mu\text{g/l}$ 、MPPは $1.5 \mu\text{g/l}$ となった。1992年は、バサジット粒剤の使用量が減少し、MPPの使用量も1991年の35%に減少した。このため、1992年のMPPの濃度は低くなっている。1993年になると、MPPはヒノバイジット粉剤としての使用量が多くなり、 $0.5 \mu\text{g/l}$ のピーク濃度も出現するようになった。BPMCが含まれる商品がバサジット粒剤からトレボンバッサ粒剤に変わったことによって、1992年や1993年はBPMCの濃度のピークは6月初旬となり、流出期間も長くなった。このように、同じ農薬でもそれが含まれる商品によって使用時期・使用方法が異なるため、異なる流出特性を示す。

殺菌剤は使用量が多いIBPの測定が可能であった。IBPは、6月初旬から濃度が上昇するため、9月1日まで調査を実施した1993年について、St.3、St.4、St.6の経日変化を**図6**に示す。IBPは、水田に数回散布されるため濃度の変動は大きく、6月中旬から7月下旬まで高濃度であった。また、上流のSt.3で濃度は高く、下流のSt.4、St.6で低くなっているが、7月7日のように

散布された地区によって、下流の濃度が高くなっている場合もある。

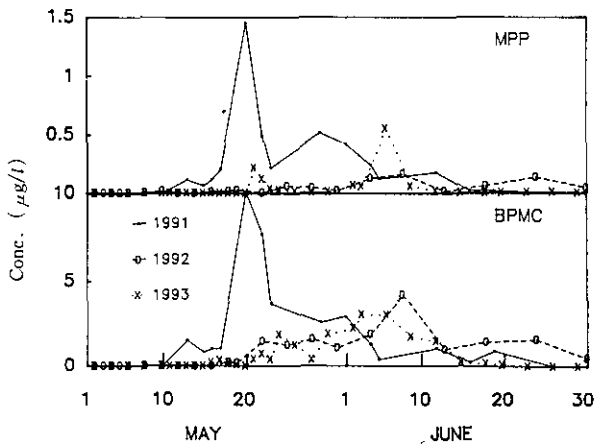


図 5 St.3における殺虫剤濃度の経日変化
Fig. 5 Changes in concentrations of insecticides at St.3

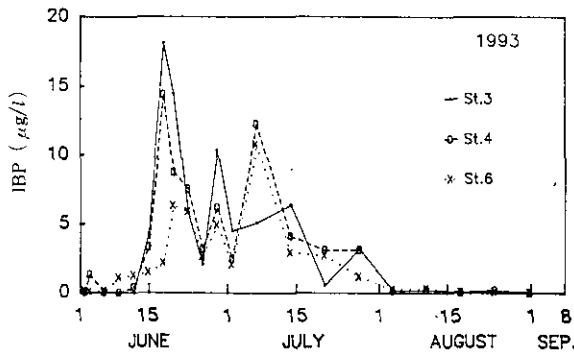


図 6 IBP濃度の経日変化
Fig. 6 Changes in concentration of IBP

殺虫剤、殺菌剤は病害虫の発生状況によって使用時期・使用量が異なるため、毎年同様の流出特性や濃度となるとは限らない。また、流域で一斉に散布されないことと年数回散布されることから、濃度の経日変化は除草剤と比較して変動の幅が大きくなっている。

上流から下流までの濃度変化を1993年の濃度の高い調査日について図7に示した。小桜川上流のSt.1から末流のSt.3までは、下流ほど濃度が高くなっている。St.1の上流は山林が多く下流は水田地帯が広がっているため、表1に示した水田面積の流域面積に対する比率もSt.1の3%からSt.3の9%に増加している。このため、流域から農業の流出量が多くなり、農業濃度も上昇したと考えられる。除草剤は5月17日の例を示したが、

St.3からSt.6の間では変化がないか減少している。流域面積が大きくなると流下時間も長くなり、途中での分解等による減少の影響が考えられる。殺虫剤のBPMCと殺菌剤のIBPでは、除草剤と同様の傾向を示す場合と、下流のSt.4以降で濃度が高くなる場合とがあった。除草剤と違って、流域全体で散布が同時期に行われていないことが原因となっている。

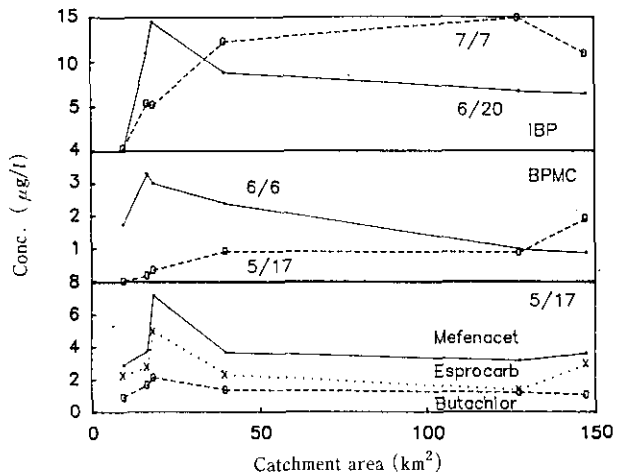


図 7 農業濃度の河川流下過程での変化
Fig. 7 Changes in concentrations of pesticides during flowing-down

4.2 農業の降雨時流出特性

農業は面源からの流出特性を示すため、降雨時に負荷量だけでなく濃度も上昇する。このため、水稻移植後の除草剤の流出が最も多いと考えられる降雨について、降雨時流出調査を3年間実施した。また、1993年には、その他5回の降雨時流出調査を実施した。図8~10には、3年間の降雨時の流量と除草剤のメフェナセット、ブタクロール、エスプロカルブの負荷量変化を示した。調査を実施した降雨は、1991年が5月15~16日の29mm、1992年が5月17~18日の18mm、1993年が5月14日の26mmの降雨と、ほぼ同じ時期の同程度の降雨量であった。この3回の降雨時流出は、降雨パターンが異なったけれども、いずれの場合も2m³/s前後と同じ流量レベルとなった。しかし、流出負荷量の最大値は1991年、1992年、1993年の順に小さくなり、その差が著しい。図11、12には、1993年に実施した他の2回の降雨時流出負荷量変化について示した。この2回の降雨時流出調査では流量の増加が少なかったこともあるが、除草剤の負荷量の増加はそれほど大きくなかった。また、5月10日の

降雨では、この時期に濃度ピークであったブタクロールの負荷量の増加が他の農薬に比べて大きくなっている。しかし、22日の降雨では、ブタクロールの濃度ピークが過ぎていたため負荷量の増加はみられなかった。このように、降雨時の負荷量は除草剤濃度の経日変化の中での降雨直前の濃度レベルの高さによって異なる。この降雨時直前の濃度レベルは、散布からの経過日数とその間の先行降雨の影響によって定まると考えられる。メフェナセットでみると1991年と1992年は、ほぼ経日変化でピーク濃度に達したときの降雨の調査結果のため負荷量が大きくなっているが、1991年には、5月5日以降、5月9日に10mm、12~13日に18mmの降雨があっただけなのに対して、1992年は除草剤がピーク濃度になっていた15

~16日に23mmの降雨があったため、この降雨で流出したのも多くなり調査降雨時の負荷量が1991年に比べて小さくなったものと考えられる。さらに、1993年には、9~10日に17mm、10~11日に38mmの降雨があったため降雨時調査の負荷量が小さくなった。このように、散布後の降雨量が、農薬の流出に最も影響を与えている。さらに、降雨の規模、降雨パターン、先行晴天日数によっても流出特性は異なると考えられる。

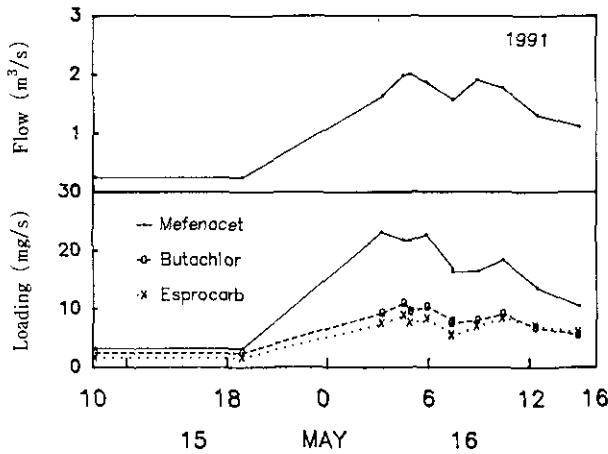


図 8 降雨時における除草剤流出負荷量の変化 (1991/5/15-16)
Fig. 8 Changes in loadings of herbicides during the storm event (1991/5/15-16)

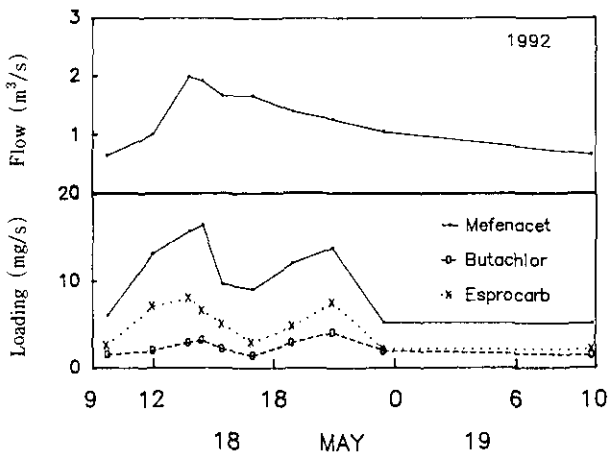


図 9 降雨時における除草剤流出負荷量の変化 (1992/5/18-19)
Fig. 9 Changes in loadings of herbicides during the storm event (1992/5/18-19)

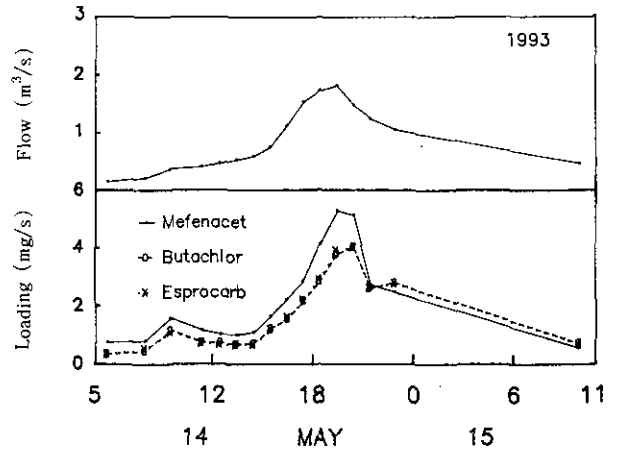


図 10 降雨時における除草剤流出負荷量の変化 (1993/5/14-15)
Fig. 10 Changes in loadings of herbicides during the storm event (1993/5/14-15)

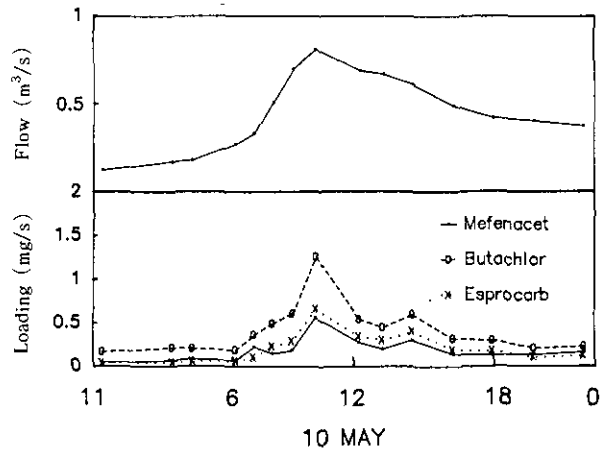


図 11 降雨時における除草剤流出負荷量の変化 (1993/5/10)
Fig. 11 Changes in loadings of herbicides during the storm event (1993/5/10)

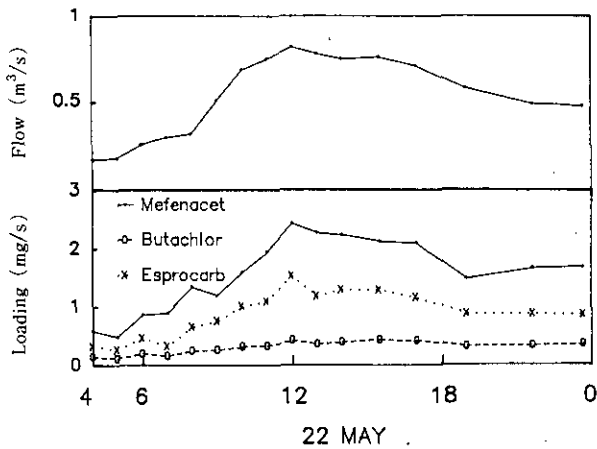


図 12 降雨時における除草剤流出負荷量の変化 (1993/5/22)
 Fig. 12 Changes in loadings of herbicides during the storm event (1993/5/22)

4.3 農業の流出負荷量

水田からの農業の流出特性としては、流出が散布後の短い期間に限られることと、経日変化の中で濃度ピーク時の降雨により多量に流出することが上げられる。これらの農業の流出負荷量を正確に算定するためには、頻度の高い負荷量としての流出調査が必要である。また、連

続測定が不可能なため、農業ごとの降雨時を含めた流出パターンモデル化を行い、調査時以外の濃度変化の推定を行うことも重要となる。ここでは、その前段階として、調査結果のみを用いて全流出負荷量の算定を行った。

流出負荷量は、調査間隔に台形公式を用いて、それぞれの期間の負荷量の総和として算定した。表 8 には、5月1日～6月30日までの期間について3年間の農業の水田面積当たりの流出負荷量と流出流量を示した。この期間の総降雨量は1992年が多く次いで1991年、1993年となっており、流出流量も1992年が多くなっている。流出負荷量はメフェナセットが多く、次いでBPMCとなった。年度の比較では、1991年は1992年に比べると流出流量は少なくなっているが除草剤の流出負荷量は同程度であった。しかし、1993年の除草剤の流出負荷量は半分以下となった。MPPは、1992年に使用量が減少しているため流出負荷量も減少した。

1993年の流出負荷量が少なくなった原因として、1993年は、5月15～31日までの降雨量が22mmと、1991年の83mm、1992年の107mmと比べて極端に少なくなったことが考えられる。表 9 には、この5月16～31日の流量と除草剤の流出負荷量を St.3, St.4, St.5 について示した。除草剤は、1991年や1992年ではこの期間に全流出負荷量

表 8 農業の流出負荷量
 Table 8 Amounts of pesticide loadings in rivers

	Flow (10 ⁶ m ³)	Mefenacet (g/10a)	Butachlor (g/10a)	Esprocarb (g/10a)	BPMC (g/10a)	MPP (g/10a)
1991						
St.1	0.84	2.9	1.2	1.3	3.6	0.36
St.2	2.27	3.4	1.3	1.7	2.7	0.31
St.3	2.38	5.7	2.0	2.2	2.3	0.27
St.4	5.38	4.8	1.3	1.2	2.0	0.28
St.5	16.8	5.1	1.0	1.1	1.4	0.15
1992						
St.1	1.20	2.6	1.5	5.6	2.1	0.055
St.2	3.12	4.0	1.8	2.1	2.1	0.082
St.3	3.40	4.4	1.7	1.4	1.9	0.094
St.4	8.17	4.6	1.3	1.1	1.7	0.101
St.5	26.2	4.6	0.89	0.85	1.2	0.072
St.6	24.5	4.2	0.76	0.62	1.0	0.062
1993						
St.1	1.66	0.98	0.26	0.33	2.2	0.032
St.2	1.72	1.8	0.43	0.52	1.6	0.121
St.3	1.71	1.2	0.47	0.66	0.93	0.078
St.4	4.84	1.2	0.47	0.43	1.1	0.078
St.5	17.8	1.2	0.44	0.37	0.60	0.046
St.6	18.6	0.91	0.28	0.27	0.43	0.037

の40~60%が流出している。1993年はこの期間の流量が1992年の約1/3になり、除草剤の流出負荷量は1/4~1/5となった。図3に示したようにこの期間の除草剤の濃度も他の2年に比べて低下しているため、流量以上に負荷量が減少している。流量が少なくなったため、水田からの流出負荷量が少なく水田中での分解量が多くなったこと、晴天が続いたため河川水のポンプアップによる水田への引水量が増えたこと等が原因ではないかと考えられる。

農薬が高濃度で流出している時期の降雨時には流出負荷量が増加する。表10には、降雨調査時の一降雨の流出負荷量を示した。調査時が濃度のピークとなる場合は、一回の降雨で全流出負荷量の10%以上が流出することとなり、降雨時の流出負荷量も無視できないものとなる。また、調査間隔に台形公式を用いると、調査間隔が長くなった場合一回の調査時の負荷量の重みが増す。このため、調査頻度と調査時の流量状況が流出負荷量の算定には大きく影響を与える。

表8に示した流出負荷量には、降雨時の流出負荷量を加えていないが、高頻度の流出負荷量調査の結果であり、十分に流域の流出負荷量を算定できていると考えられる。今後、農薬流出パターンのモデル化を行い、モデル式を用いた流出負荷量の推定も必要となる。

4.4 農薬流出率の定量評価

農薬の流出負荷量は、流域での使用量によって異なる。このため、農薬の河川流出負荷量の評価のためには、使用量も考慮に入れた評価が必要となる。ここでは、農薬の流出負荷量を流域の使用量で除した流出率で評価を行った。流出率を用いることで、農薬の種類、流域の大きさの違いによる比較が可能となる。表11には、それぞれの農薬の3年間の流出率を示した。調査地点までの使用量は、3.2で示した手法で求めたもので、一部は表6に示してある。流出負荷量は定時調査をもとに算定した5月1日~6月30日までの値を用い、単位水田面積当たりの流出負荷量を表8に示してある。降雨時流出負荷量は、St.3以外では求められていないので、調査地点ごとの比較を行うことから計算には入れなかった。除草剤では、1993年の流出率が1991年や1992年に比べて低くなった。これは、4.3でも示したように流出負荷量が少なくなったことが原因である。また、農薬の流出率は、ライシメータ実験によって水溶解度に比例することが報告されている⁵⁾。今回の調査結果を同様に水溶解度との関係でSt.3についてプロットしたのが図13である。農薬の水溶解度は丸の用いた値¹⁰⁾とした。図中には、丸によるライシメータで求められた関係式⁵⁾も示している。図に示したように、実際の河川においても水溶解度

表 9 5月下旬の流出負荷量

Table 9 Amounts of Pesticide loadings (5/16-5/30)

	1991			1992			1993		
	St.3	St.4	St.5	St.3	St.4	St.5	St.3	St.4	St.5
Flow (10^6m^3)	0.68	1.19	3.96	0.82	1.94	6.09	0.27	0.64	2.43
Mefenacet (kg)	5.35	8.54	41.4	4.87	12.1	46.0	0.97	2.10	7.87
Butachlor (kg)	1.34	1.56	5.63	1.14	2.68	7.11	0.29	0.46	1.70
Esprocarb (kg)	1.97	1.95	7.99	1.43	2.31	7.90	0.57	0.64	1.99

表 10 降雨時の農薬流出量 (St.3)

Table 10 Amount of pesticide loadings during the storm events

	1991	1992	1993	1993	1993	1991
	5/15-16	5/18-19	5/10	5/14-15	5/22	5/1-6/30
Flow (10^3m^3)	111	99	40	74	47	2380
Mefenacet (g)	1310	748	16	183	142	9480
Butachlor (g)	610	186	35	157	22	3250
Esprocarb (g)	509	340	18	157	79	3720

表 11 農薬の流出率
Table 11 Runoff rate of pesticides

単位 (%)	Mefenacet			Butachlor			Esprocarb			BPMC			MPP		
	1991	1992	1993	1991	1992	1993	1991	1992	1993	1991	1992	1993	1991	1992	1993
St.1	8.0	5.5	1.9	4.8	8.9	1.6	3.0	14.4	1.2	23.2	13.4	20.4	1.27	0.56	0.12
St.2	12.2	9.5	3.7	7.7	11.1	2.7	5.2	5.7	1.8	23.9	14.4	15.0	1.49	0.99	0.47
St.3	14.5	9.3	2.3	8.3	10.1	2.8	5.3	3.8	2.6	13.5	11.8	8.5	0.87	0.88	0.28
St.4	10.9	8.9	2.1	6.0	8.2	3.2	4.5	5.3	2.9	9.5	10.2	8.6	0.79	0.60	0.21
St.5	10.0	7.8	1.8	6.0	7.0	3.6	3.7	4.5	2.4	9.5	10.4	6.9	0.60	0.47	0.16
St.6		6.7	1.3		5.6	2.1		3.2	1.7		7.5	4.5		0.38	0.12

が高くなると流出率が大きくなることが確認できた。流出率はライシメータで求められた関係式よりも低くなっているものが多いが、流出負荷量の算定に降雨時の負荷量を加算すると流出率はもう少し高くなると考えられる。また、年による流出率のバラツキも大きく、流出率は農薬散布後の降雨量や水田での水管理手法などによって異なり、とくに、分解速度の早い農薬では、散布後の最初の降雨までの間隔・その降雨の降雨量や降雨パターンによって大きく影響を受けるものと考えられる。

小さくなったため、その地区内での農薬の使用量が必ずしも一定でないことが考えられる。ブタクロールでは St.4, St.5 で大きくなっているが、他の農薬では、St.3 より下流での減少傾向がみられた。この傾きは農薬の分解速度が早いと大きくなると考えられる。

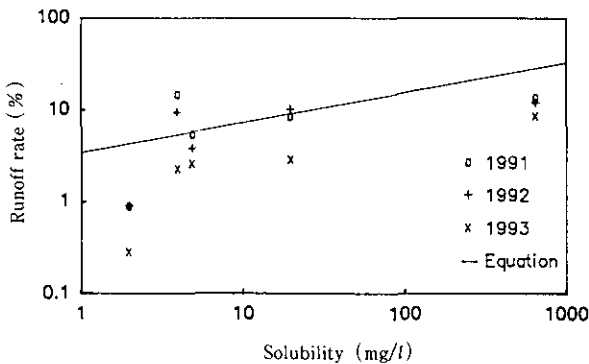


図 13 水溶解度と流出率の関係
Fig. 13 Relationship between solubility and runoff rate

農薬の流出率は、水田面積が大きく流下距離が長くなるほど分解、蒸散等によって低くなることが指摘されている¹¹⁾。流出率は農薬によって異なるため、流域の大きさによる流出率の違いが比較できるように各調査地点の流出率を St.3 の流出率で除した、St.3 に対する流出率の比を用いた。図14には、この St.3 に対する流出率の比と流域面積との関係を1993年についてプロットした。St.1 や St.2 では、この St.3 に対する流出率の比はバラツキが大きくなった。この原因としては、St.1 や St.2 では、流域面積が使用量調査を実施した面積より

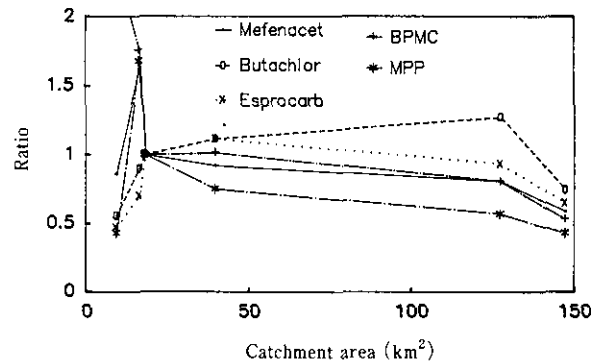


図 14 流出率の流下過程での変化
Fig. 14 Changes in runoff rate during flowing-down

5 まとめ

田園地河川における水田からの農業流出量の定量評価を行うために、3年間のフィールド調査を中心とした研究を実施した。

水田で使用される農薬は種類数が多く地域によって異なる。このため正確な使用量を把握するためには、調査対象の流域面積と同程度の面積単位で使用量調査を実施する必要がある。農協の出荷量が精度の高い統計値となるが、農協の販売シェアは地区によって異なる。このため、農協の出荷量を販売量と等しいとすることの妥当性は、移植後に散布される水田除草剤を指標にした水田面積比率を用いて検証することができる。

調査流域の除草剤の使用量は、メフェナセット、ピラ

ゾレート、エスプロカルブ、ブタクロールが多く、メフェナセットの使用量は増加しているが、他の農薬は減少している。殺虫剤の使用量は、MPP、MEP、BPMC、エチルチオメトン、ダイアジノンが多くなっている。このうち、MEPは、水田以外での使用量が多くなっている。1991～1993年の間にMPPは、含有されている商品がバサジット粒剤からヒノバイジット粉剤へ、BPMCはバサジット粒剤からトレボンバサ粒剤へと変化した。殺菌剤の使用量は、IBPが除草剤や殺虫剤と比較しても非常に多くなっている。また、インプロチオラン、EDDPの使用量も多い。農薬の種類ごとの使用量は年によって変動が大きく、また、殺虫剤や殺菌剤は病害虫の発生状況によっても大きく異なる。

河川での農薬の検出期間は、農薬散布後の短期間である。流域ではほぼ一斉に一度だけ散布される水稲移植後の除草剤は濃度の経日変化は大きな変動が少ないのに対して、散布時期が異なり年数回散布される除草剤や殺菌剤では濃度の変動が大きい。降雨時の流出特性は、降雨直前の濃度レベルによって異なり、濃度が高いときの降雨では負荷量の増加は大きくなる。さらに、降雨量や降雨パターンによっても異なる。農薬の流出負荷量は高頻度の負荷量調査を実施することで算定することが可能である。しかし、散布直後の降雨時の流出負荷量も大きいいため、正確な流出負荷量の把握のためには、降雨時流出負荷量も考慮する必要がある。

農薬の河川流出負荷量は使用量によって異なるため、流出率を用いることで農薬間の比較が可能となる。流出率は水溶解度に大きく依存しているが、散布後の降雨までの間隔や降雨パターン、流域面積の大きさ等の自然条件、河川水のポンプアップによる水田への引水・落水の仕方等水田の水管理手法による人為的な条件、水溶解度

や分解特性、吸着特性などの農薬自体の物理・化学的条件によっても大きく異なる。

毎年新たな農薬が開発され使用されている現状を考えると、農薬の物理化学的条件が分かれば、河川流出特性・濃度変化が推定可能なモデル式の構築が必要となる。さらに、河川水中の濃度変化に対応した生態系への影響を評価する手法の開発も必要となる。農薬の流出負荷量は、水田の水管理手法によっても大きく左右されるため、環境への影響の少ない管理手法についても検討する必要があると考えられる。

引用文献

- 1) 中村又善・大崎靖彦(1984)：環境における農薬に関する研究(第2報)―筑後平野の河川水系における農薬の実態調査―, 全国公害研究誌, 9, 35-39.
- 2) 堀 克也・中路正紹(1982)：熊本県内水圏における農薬汚染, 生態化学, 5(2), 3-13.
- 3) 鈴木 学(1981)：北九州地方河川の農薬汚染の実態, 生態化学, 4(4), 3-10.
- 4) 丸 諭(1985)：千葉県内河川の農薬モニタリング, 生態化学, 8(3), 3-10.
- 5) 丸 諭(1990)：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, 日本農薬学会誌, 15, 385-394.
- 6) 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.
- 7) 農林水産省農蚕園芸局植物防疫課監修(1991, 1992)：農薬要覧, 日本植物防疫協会.
- 8) 香月繁孝・飯塚慶久・後藤宗玄・数賀山靖(1989)：農薬要覧第7版, 農山漁村文化協会.
- 9) 茨城県企画部統計課(1991)：茨城の農林業(1990年世界農林業センサス結果報告書)
- 10) 丸 諭(1991)：水系環境における農薬の動態に関する研究, 千葉県農業試験場特別報告, 18.
- 11) 飯塚宏栄(1989)：水田除草剤の水系における動態, 農業環境技術研究所報告, 6, 1-18.

おわりに

Conclusion

海老瀬潜一¹

Senichi EBISE¹

著者らがゴルフ場、畑地、水田をそれぞれの調査フィールドとし、そこから河川への農薬流出の詳細な実態調査を実施して、多くの農薬の流出特性を明らかにした。その結果、とくに、降雨を介した農薬の高濃度・高負荷量での流出実態が定量化された。さらに、農薬の水環境への流出濃度・負荷量は、散布後の経過日数、農薬の水溶解度等に左右されている実態が、流出特性として明らかにされている。また、これらの農薬流出は、農薬の施用時期や用排水管理などの人為的な管理の不十分さによって生じている点にも注意が払われるべきであり、ここにその抑制の対策等により水環境への農薬流出を軽減化できる余地が残されている。

農薬は、大気中に蒸散したり、光分解、生分解、加水分解等によって減少して行くだけでなく、散布された場

所や流下途中で吸着される変化を伴う。さらに、対象とするフィールドの地域的な特性(地形、水文・気象条件)もあり、このように複雑な農薬の流出変化の現象の全てを精度良く記述できるモデル式はまだ存在しない。この研究報告は、濃度だけでなく、流量を併せて観測し、農薬の流出負荷量としての水環境への影響のとらえ方をしている点が特徴となっている。また、土粒子に吸着され懸濁態で流出する農薬成分や、分解過程でもまだ毒性を有する代謝分解産物の流出挙動についての調査結果も含んだものとなっている。

この研究報告の著者らは、詳細な調査を実施して、調査結果と調査手法等については、十分検討を行っているが、モデル化までまだ検討する課題も残されている。今後は、農薬流出の主たる支配因子をうまく取り込んだモデル化に向かうことを考えている。読者におかれても、この報告書を基に、自前の実態調査データとの比較対照され、さらに精度の良い農薬流出量の評価手法やモニタリング手法を確立され、水環境における農薬等による人の健康リスク・水域生態系への影響を軽減できる対策に結び付けられることを期待する。

1. 国立環境研究所 水土壤環境部
〒305 茨城県つくば市小野川16-2
Water and Soil Environment Division, National Institute for
Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305,
Japan.

国立公害研究所特別研究成果報告

※第1号 陸水域の富栄養化に関する総合研究—霞ヶ浦を対象域として—昭和51年度.(1977)

※第2号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究—昭和51/52年度 研究報告.(1978)

(改称)

国立公害研究所研究報告

※第3号 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae).(1978)

(日本産ユスリカ科 *Chironomus* 属9種の成虫, サナギ, 幼虫の形態の比較)

※第4号 スモッグチャンバーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究—昭和52年度 中間報告.(1978)

※第5号 芳香族炭化水素—窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及ぼす影響に関する研究—昭和51,52年度 研究報告.(1978)

※第6号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(II)—霞ヶ浦を中心として—昭和53年度.(1979)

※第7号 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera).(1979)

(日本産ユスリカ科20種の成虫, サナギ, 幼虫の形態学的研究)

※第8号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究—昭和52,53年度 研究報告.(1979)

※第9号 スモッグチャンバーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究—昭和53年度 中間報告.(1979)

※第10号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究—昭和51~53年度 特別研究報告.(1979)

※第11号 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity.(1980)

(大気汚染物質の植物影響およびその植物毒性の機構に関する研究)

※第12号 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation.(1980)

(コンピュータ制御装置を利用したフレイムおよび誘導結合プラズマ分光法による多元素同時分析)

※第13号 Studies on chironomid midges of the Tama River.(1980)

Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.

Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.

(多摩川に発生するユスリカの研究)

—第1報 その一支流に見出されたユスリカ各種の分布と下水による汚染度との関係

—第2報 その一支流に見出された Chironominae 亜科の20種について)

※第14号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究—昭和53,54年度 特別研究報告.(1980)

※第15号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究—昭和54年度 特別研究報告.(1980)

※第16号 計測車レーザーレーダーによる大気汚染遠隔計測.(1980)

※第17号 流体の運動および輸送過程に及ぼす浮力効果—臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究—昭和53,54年度 特別研究報告.(1980)

※第18号 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material.(1980)

(環境標準試料「リョウブ」の調整, 分析および保証値)

※第19号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(III)—霞ヶ浦(西浦)の湖流—昭和53,54年度.(1981)

※第20号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(IV)—霞ヶ浦流域の地形, 気象水文特性およびその湖水環境に及ぼす影響—昭和53,54年度.(1981)

※第21号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(V)—霞ヶ浦流入河川の流出負荷量変化とその評価—昭和53,54年度.(1981)

※第22号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(VI)—霞ヶ浦の生態系の構造と生物現存量—昭和53,54年度.(1981)

※第23号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(VII)—湖沼の富栄養化状態指標に関する基礎的研究—昭和53,54年度.(1981)

※第24号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(VIII)—富栄養化が湖利用に及ぼす影響の定量化に関する研究—昭和53,54年度.(1981)

※第25号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(IX)—Microcystis (藍藻類)の増殖特性—昭和53,54年度.(1981)

※第26号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(X)—藻類培養試験法による AGP の測定—昭和53,54年度.(1981)

※第27号 陸水域の富栄養化に関する総合研究()—研究総括—昭和53,54年度.(1981)

※第28号 複合大気汚染の植物影響に関する研究—昭和54,55年度 特別研究報告.(1981)

※第29号 Studies on chironomid midges of the Tama River.(1981)

Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.

Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.

(多摩川に発生するユスリカ類の研究)

—第3報 夏期の調査で見出されたエリユスリカ亜科 Orthoclaadiinae 各種の記載と, その分布の下水汚染度との関係について

—第4報 南浅川の冬期の調査で見出された各種の分布と記載)

※第30号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究—昭和54,55年度 特別研究報告.(1982)

※第31号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究—昭和55年度 特別研究報告.(1981)

※第32号 スモッグチャンバーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究—環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究1)—昭和54年度 特別研究中間報告.(1982)

- ※第33号 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究—大気運動と大気拡散過程のシミュレーション—昭和55年度 特別研究報告.(1982)
- ※第34号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究—昭和55年度 特別研究報告.(1982)
- ※第35号 環境面よりみた地域交通体系の評価に関する総合解析研究.(1982)
- ※第36号 環境試料による汚染の長期モニタリング手法に関する研究—昭和55,56年度 特別研究報告.(1982)
- ※第37号 環境施策のシステム分析支援技術の開発に関する研究.(1982)
- ※第38号 Preparation, analysis and certification of PQND SEDIMENT certified reference material.(1982)
(環境標準試料「池底質」の調整, 分析及び保証値)
- ※第39号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究—昭和56年度 特別研究報告.(1982)
- ※第40号 大気汚染物質の単一及び複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究—昭和56年度 特別研究報告.(1983)
- ※第41号 土壌環境の計測と評価に関する統計学的研究.(1983)
- ※第42号 底泥の物性及び流送特性に関する実験的研究.(1983)
- 第43号 Studies on chironomid midges of the Tama River.(1983)
Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June with description of 15 new species.
Part 6. Description of species of the subfamily Orthoclaadiinae recovered from the main stream in the June survey.
Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
(多摩川に発生するユスリカ類の研究
—第5報 本流に発生するユスリカ類の分布に関する6月の調査成績とユスリカ亜科に属する15新種等の記録
—第6報 多摩本流より6月に採集されたエリユスリカ亜科の各種について
—第7報 多摩本流より3月に採集されたユスリカ科の各種について)
- 第44号 スモッグチャンパーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究—環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究2)—昭和54年度 特別研究中間報告.(1983)
- ※第45号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究—昭和53~55年度 特別研究総合報告.(1983)
- ※第46号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究—昭和54,55年度 特別研究報告 第1分冊.(1983)
- ※第47号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究—昭和54,55年度 特別研究報告 第2分冊.(1983)
- ※第48号 水質観測点の適正配置に関するシステム解析.(1983)
- 第49号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究—昭和57年度 特別研究報告.(1984)
- ※第50号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(I)—霞ヶ浦の流入負荷量の算定と評価—昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- ※第51号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(II)—霞ヶ浦の物質循環とそれを支配する因子—昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- ※第52号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(III)—霞ヶ浦高浜入における隔離水界を利用した富栄養化防止手法の研究—昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- 第53号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(IV)—霞ヶ浦の魚類及び甲かく類現存量の季節変化と富栄養化—昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- ※第54号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(V)—霞ヶ浦の富栄養化現象のモデル化—昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- 第55号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(VI)—富栄養化防止対策—昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- ※第56号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(VII)—湯ノ湖における富栄養化とその防止対策—昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- ※第57号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(VIII)—総括報告—昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- 第58号 環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究—昭和55~57年度 特別研究総合報告.(1984)
- 第59号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究—光化学スモッグチャンパーによるオゾン生成機構の研究—大気中における有機化合物の光酸化反応機構の研究—昭和55~57年度 特別研究報告(第1分冊).(1984)
- 第60号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究—光化学エアロゾル生成機構の研究—昭和55~57年度 特別研究報告(第2分冊).(1984)
- 第61号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究—環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究1)—昭和55~57年度 特別研究報告(第3分冊).(1984)
- ※第62号 有害汚染物質による水界生態系のかく乱と回復過程に関する研究—昭和56~58年度 特別研究中間報告.(1984)
- ※第63号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究—昭和56年度 特別研究報告.(1984)
- ※第64号 複合大気汚染の植物影響に関する研究—昭和54~56年度 特別研究総合報告.(1984)
- ※第65号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 1.(1984)
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響—第1分冊)
- ※第66号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 2.(1984)
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響—第2分冊)
- ※第67号 環境中の有害物質による人の慢性影響に関する基礎的研究—昭和54~56年度 特別研究総合報告.(1984)
- ※第68号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究—昭和56~57年度 特別研究報告.(1984)
- ※第69号 中津寺湖の富栄養化現象に関する基礎的研究.(1984)

- ※第70号 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park.(1984)
Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park.
Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the
Nikko National Park.
(日光国立公園の湖沼のユスリカに関する研究
—第1部 日光国立公園の湖のユスリカの生態学的研究
—第2部 日光国立公園の湖沼に生息するユスリカ類の分類学的, 生態学的研究)
- ※第71号 リモートセンシングによる残雪及び雪田植生の分布解析.(1984)
- 第72号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究—環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究
(フィールド研究2)—昭和55~57年度 特別研究報告(第4分冊).(1985)
- ※第73号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究—昭和55~57年度 特別研究総合報告.(1985)
- ※第74号 都市域及びその周辺の自然環境に係る環境指標の開発に関する研究. 環境指標—その考え方と作成方法—昭和59年度
特別研究報告.(1984)
- 第75号 Limnological and environmental studies of elements in the sediment of Lake Biwa.(1985)
(琵琶湖底泥中の元素に関する陸水学及び環境化学的研究)
- 第76号 A study on the behavior of monoterpenes in the atmosphere.(1985)
(大気中モノテルペンの挙動に関する研究)
- ※第77号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究—昭和58年度 特別研究報告.(1985)
- 第78号 生活環境保全に果たす生活者の役割の解明.(1985)
- 第79号 Studies on the method for long term environmental monitoring—Research report in 1980-1982.(1985)
(環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究)
- ※第80号 海域における赤潮発生モデル化に関する研究—昭和57/58年度 特別研究報告.(1985)
- ※第81号 環境影響評価制度の政策効果に関する研究—地方公共団体の制度運用を中心として.(1985)
- ※第82号 植物の大気環境浄化機能に関する研究—昭和57~58年度 特別研究報告.(1985)
- 第83号 Studies on chironomid midges of some lakes in Japan.(1985)
(日本の湖沼のユスリカの研究)
- ※第84号 重金属環境汚染による健康影響評価手法の開発に関する研究—昭和57~59年度 特別研究総合報告.(1985)
- 第85号 Studies on the rate constants of free radical reactions and related spectroscopic and thermochemical
parameters.(1985)
(フリーラジカルの反応速度と分光学的及び熱力学的パラメーターに関する研究)
- ※第86号 GC/MSスペクトルの検索システムに関する研究.(1986)
- 第87号 光化学二次汚染物質の分析とその細胞毒性に関する研究—昭和53~58年度 総合報告.(1986)
- ※第88号 都市域及びその周辺の自然環境等に係る環境指標の開発に関する研究II. 環境指標—応用例とシステム—昭和59年
度 特別研究報告.(1986)
- 第89号 Measuring the water quality of Lake Kasumigaura by LANDSAT remote sensing.(1986)
(LANDSATリモートセンシングによる霧ヶ浦の水質計測)
- ※第90号 ナショナルトラスト運動にみる自然保護にむけての住民意識と行動—知床国立公園内100平方メートル運動と天神崎
市民地主運動への参加者の分析を中心として.(1986)
- ※第91号 Economic analysis of man's utilization of environmental resources in aquatic environments and national
park regions.(1986)
(人間による環境資源利用の経済分析—水環境と国立公園地域を対象にして)
- ※第92号 アオコの増殖及び分解に関する研究.(1986)
- ※第93号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究(I)—昭和58~59年度 特別研究総合報告 第1分冊.(1986)
- ※第94号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究(II)—昭和58~59年度 特別研究総合報告 第2分冊.(1986)
- ※第95号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(I)—汚濁負荷の発生と流出・流達—昭和58~59年度 特別研究報
告.(1986)
- ※第96号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(II)—水草帯・河口域・池沼の生態系構造と機能—昭和58~59年
度 特別研究報告.(1986)
- ※第97号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(III)—水路及び土壌による水質の浄化—昭和58~59年度 特別研究
報告.(1986)
- ※第98号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(IV)—自然浄化機能を活用した処理技術の開発と応用—昭和58~
59年度 特別研究報告.(1986)
- ※第99号 有害汚染物質による水界生態系のかく乱と回復過程に関する研究—昭和56~59年度 特別研究総合報告.(1986)
- ※第100号 バックグラウンド地域における環境汚染物質の長期モニタリング手法の研究—特定汚染選択的検出法及び高感度分
析技術の開発—昭和58~60年度 特別研究報告.(1986)
- 第101号 複合ガス状大気汚染物質の生体影響に関する実験的研究—昭和57~60年度 特別研究報告.(1986)
- ※第102号 地球規模大気質変動に関する予備的研究.(1986)
- 第103号 環境調和型技術としての電気自動車の評価に関する基礎的研究.(1987)
- ※第104号 Studies on chironomid midges in lakes of the Akan National Park.(1987)
(北海道阿寒国立公園の湖におけるユスリカ相の研究)
- ※第105号 畑地土壌における水分と諸元素の動態.(1987)
- ※第106号 筑波研究学園都市における景観評価と景観体験に関する研究.(1987)
- 第107号 遠隔計測による環境動態の評価手法の開発に関する研究—昭和59~60年度 特別研究報告.(1987)

- 第108号 植物の大気環境浄化機能に関する研究—昭和57～60年度 特別研究総合報告.(1987)
- ※第109号 地域環境評価のための環境情報システムに関する研究.(1987)
- 第110号 海域における赤潮発生のモデル化に関する研究—昭和59～60年度 特別研究総合報告.(1987)
- 第111号 Application of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of silicate minerals.(1988)
(ケイ酸塩鉱物研究へのX線光電子分光法の応用)
- 第112号 光化学汚染大気中における有機エアロゾルに関する研究—有機エアロゾルの生成と挙動に関する研究—昭和58～61年度 特別研究報告.(1988)
- ※第113号 光化学汚染大気中における有機エアロゾルに関する研究—昭和58～61年度 特別研究総合報告.(1988)
- 第114号 水界生態系に及ぼす有害汚染物質の影響評価に関する研究—昭和60～61年度 特別研究報告.(1988)
- ※第115号 複合ガス状大気汚染物質の生体影響に関する実験的研究—昭和57～61年度 特別研究総合報告.(1988)
- 第116号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(V)—汚濁負荷の発生と流出・流達—昭和58～61年度 特別研究報告.(1988)
- ※第117号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(VI)—湖沼の生態系構造と自然浄化—昭和60～61年度 特別研究報告.(1988)
- ※第118号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(VII)—自然浄化機能を活用した水路・土壌による浄化と処理技術の開発—昭和60～61年度 特別研究報告.(1988)
- ※第119号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(VIII)—自然浄化システムの評価方法—昭和60～61年度 特別研究報告.(1988)
- ※第120号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(IX)—昭和58～61年度 特別総合研究報告(1988)
- 第121号 Studies on the chironomid midges of lakes in Southern Hokkaido.(1988)
(北海道南部の湖におけるユスリカ相の研究)
- 第122号 擬似ランダム変調CWライダーの開発とフィールド観測への応用.(1989)
- 第123号 バックグラウンド地域における環境汚染物質の長期モニタリング手法の研究(II)—離島及び山岳地における大気汚染成分濃度とその変動—昭和58～62年度 特別研究報告.(1989)
- ※第124号 環境科学研究用に開発したニホンウズラの遺伝学的及び微生物学的特性.(1989)
- 第125号 Chironomidae of Japan: checklist of species recorded, key to males and taxonomic notes.(1989)
(日本及び東アジア産ユスリカ科のカタログと雄成虫の検索表)
- 第126号 バックグラウンド地域における環境汚染物質の長期モニタリング手法の研究(III)—摩周湖における水試料の代表性と底質中の汚染記録—昭和58～62年度 特別研究報告.(1989)
- 第127号 新潟県六日町における消雪用揚水に伴う地盤沈下性状.(1990)

(改称)

国立環境研究所研究報告

- 第128号 Development of an intelligent decision support system for environmental modeling and planning.(1991)
(環境のモデリングと計画のための知的意思決定支援システムの開発)
- 第129号 先端技術における化学環境の解明に関する研究(I)—塩化ジベンゾフランとダイオキシン—昭和62年度～平成元年度 特別研究報告.(1991)
- 第130号 都市型環境汚染による健康影響・リスクの環境保健モニタリング手法に関する研究.(1993)
- 第131号 アスベストの新分析法に関する研究.(1993)
- 第132号 自由記述法による生活環境に関する地域住民の意識の調査と分析.(1994)
- 第133号 水環境における農薬流出に関する研究報告.(1994)

※ 残部なし

Report of Special Research Project of the National Institute for Environmental Studies:

- ※No. 1* Man activity and aquatic environment—with special references to Lake Kasumigaura—Progress report in 1976.(1977)
- ※No. 2* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants—Progress report in 1976-1977.(1978)

Research Report from the National Institute for Environmental Studies*:

- ※No. 3 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus Chironomus (Diptera, Chironomidae).(1978)
- ※No. 4* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system—Progress report in 1977.(1978)
- ※No. 5* Studies on the photooxidation products of the alkylbenzene-nitrogen oxides system, and on their effects on cultured cells—Research report in 1976-1977.(1978)
- ※No. 6* Man activity and aquatic environment—with special references to Lake Kasumigaura—Progress report in 1977-1978.(1979)
- ※No. 7 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera).(1979)
- ※No. 8* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants—Research report in 1977-1978.(1979)
- ※No. 9* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system—Progress report in 1978.(1979)
- ※No. 10* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants—Progress report in 1976-1978.(1979)
- ※No. 11 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity.(1980)
- ※No. 12 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation.(1980)
- ※No. 13 Studies on chironomid midges of the Tama River.(1980)
 - Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
 - Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
- ※No. 14* Studies on the effects of organic wastes on the soil ecosystem—Progress report in 1978-1979.(1980)
- ※No. 15* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants—Research report in 1979.(1980)
- ※No. 16* Remote measurement of air pollution by a mobile laser radar.(1980)
- ※No. 17* Influence of buoyancy on fluid motions and transport processes—Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region—Progress report in 1978-1979.(1980)
- ※No. 18 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material.(1980)
- ※No. 19* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Lake current of Kasumigaura(Nishiura)—1978-1979.(1981)
- ※No. 20* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Geomorphological and hydrometeorological characteristics of Kasumigaura watershed as related to the lake environment—1978-1979.(1981)
- ※No. 21* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Variation of pollutant load by influent rivers to Lake Kasumigaura—1978-1979.(1981)
- ※No. 22* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Structure of ecosystem and standing crops in Lake Kasumigaura—1978-1979.(1981)
- ※No. 23* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Applicability of trophic state indices for lakes—1978-1979.(1981)
- ※No. 24* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Quantitative analysis of eutrophication effects on main utilization of lake water resources—1978-1979.(1981)
- ※No. 25* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Growth characteristics of Blue-Green Algae, Mycrocystis—1978-1979.(1981)
- ※No. 26* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Determination of algal growth potential by algal assay procedure—1978-1979.(1981)
- ※No. 27* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Summary of researches—1978-1979.(1981)
- ※No. 28* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Progress report in 1979-1980.(1981)
- ※No. 29 Studies on chironomid midges of the Tama River.(1981)
 - Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.
 - Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
- ※No. 30* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment—Progress report in 1979-1980.(1982)
- ※No. 31* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants—Research report in 1980.(1981)

* Starting with Report No.3, the series title was changed.

- ※No. 32* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system—Progress report in 1979—Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 1).(1982)
- ※No. 33* Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region—Simulation of atmospheric motions and diffusion processes—Progress report in 1980.(1982)
- ※No. 34* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution—Research report in 1980.(1982)
- ※No. 35* Comprehensive evaluation of environmental impacts of road and traffic.(1982)
- ※No. 36* Studies on the method for long term environmental monitoring—Progress report in 1980-1981.(1982)
- ※No. 37* Study on supporting technology for systems analysis of environmental policy—The Evaluation Laboratory of Man-Environment Systems.(1982)
- ※No. 38 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material.(1982)
- ※No. 39* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution—Research report in 1981.(1983)
- ※No. 40* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants—Research report in 1981.(1983)
- ※No. 41* Statistical studies on methods of measurement and evaluation of chemical condition of soil—with special reference to heavy metals—.(1983)
- ※No. 42* Experimental studies on the physical properties of mud and the characteristics of mud transportation. (1983)
- No. 43 Studies on chironomid midges of the Tama River.(1983)
 - Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June, with description of 15 new species.
 - Part 6. Description of species of the subfamily Orthocladiinae recovered from the main stream in the June survey.
 - Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
- No. 44* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system—Progress report in 1979—Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere(Part 2).(1983)
- ※No. 45* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem—Outlines of special research project—1978-1980.(1983)
- ※No. 46* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem—Research report in 1979-1980,Part 1.(1983)
- ※No. 47* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem—Research report in 1979-1980,Part 2.(1983)
- ※No. 48* Study on optimal allocation of water quality monitoring points.(1983)
- No. 49* The development and evaluation of remote measurement method for environmental pollution—Research report in 1982.(1984)
- ※No. 50* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—Estimation of input loading of Lake Kasumigaura—1980-1982.(1984)
- ※No. 51* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—The function of the ecosystem and significance of sediment in nutrient cycle in Lake Kasumigaura—1980-1982.(1984)
- ※No. 52* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—Enclosure experiments for restoration of highly eutrophic shallow Lake Kasumigaura—1980-1982.(1984)
- No. 53* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—Seasonal changes of the biomass of fishes and crustacia in Lake Kasumigaura—1980-1982.(1984)
- ※No. 54* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—Modeling the eutrophication of Lake Kasumigaura—1980-1982.(1984)
- No. 55* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—Measures for eutrophication control—1980-1982.(1984)
- ※No. 56* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—Eutrophication in Lake Yunoko—1980-1982.(1984)
- ※No. 57* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—Summary of researches—1980-1982. (1984)
- No. 58* Studies on the method for long term environmental monitoring—Outlines of special research project in 1980-1982.(1984)
- No. 59* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system—Photochemical ozone formation studied by the evacuable smog chamber—Atmospheric photooxidation mechanisms of selected organic compounds—Research report in 1980-1982, Part 1.(1984)
- No. 60* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system—Formation mechanisms of photochemical aerosol—Research report in 1980-1982, Part 2.(1984)
- No. 61* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system—Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere(Part 1)—Research report in 1980-1982, Part 3.(1984)

- ※No. 62* Effects of toxic substances on aquatic ecosystems—Progress report in 1980-1983.(1984)
- ※No. 63* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment—Progress report in 1981.(1984)
- ※No. 64* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Final report in 1979-1981.(1984)
- ※No. 65 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 1.(1984)
- ※No. 66 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 2.(1984)
- ※No. 67* Studies on unfavourable effects on human body regarding to several toxic materials in the environment, using epidemiological and analytical techniques—Project research report in 1979-1981.(1984)
- ※No. 68* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil—Research report in 1981-1983.(1984)
- ※No. 69* Fundamental studies on the eutrophication of Lake Chuzenji—Basic research report.(1984)
- ※No. 70 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park.
Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park.
Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park.(1984)
- ※No. 71* Analysis on distributions of remnant snowpack and snow patch vegetation by remote sensing.(1984)
- No. 72* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system—Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere—Research report in 1980-1982, Part 4.(1985)
- ※No. 73* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system—Final report in 1980-1982.(1985)
- ※No. 74* A comprehensive study on the development of indices system for urban and suburban environmental quality—Environmental indices—Basic notion and formation.(1984)
- No. 75 Limnological and environmental studies of elements in the sediment of Lake Biwa.(1985)
- No. 76 A study on the behavior of monoterpenes in the atmosphere.(1985)
- ※No. 77* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution—Research report in 1983.(1985)
- No. 78* Study on residents' role in conserving the living environment.(1985)
- No. 79 Studies on the method for long term environmental monitoring—Research report in 1980-1982.(1985)
- ※No. 80* Modeling of red tide blooms in the coastal sea—Research report in 1982-1983.(1985)
- ※No. 81* A studies on effects of implementing environmental impact assessment procedure—With particular reference to implementation by local governments.(1985)
- ※No. 82* Studies on the role of vegetation as a sink of air pollutants—Research report in 1982-1983.(1985)
- No. 83 Studies on chironomid midges of some lakes in Japan.(1985)
- ※No. 84* A comprehensive study on the development of assessment techniques for health effects due to environmental heavy metal exposure—Final report in 1982-1984.(1985)
- No. 85 Studies on the rate constants of free radical reactions and related spectroscopic and thermochemical parameters.(1985)
- ※No. 86* A novel retrieval system for identifications of unknown mass spectra.(1986)
- No. 87* Analysis of the photochemical secondary pollutants and their toxicity on cultured cells—Research report in 1978-1983.(1986)
- ※No. 88* A comprehensive study on the development of indices systems for urban and suburban environmental quality II—Environmental indices—Applications and systems.(1986)
- No. 89 Measuring the water quality of Lake Kasumigaura by LANDSAT remote sensing.(1986)
- ※No. 90* National trust movement in Japanese nature conservation—Trustworthy or illusion?.(1986)
- ※No. 91 Economic analysis of man's utilization of environmental resources in aquatic environments and national park regions.(1986)
- ※No. 92* Studies on the growth and decomposition of water-bloom of Microcystis.(1986)
- ※No. 93* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil(I)—Research report and papers(Part 1)in 1983-1984.(1986)
- ※No. 94* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil(II)—Research report and papers(Part 2)in 1983-1984.(1986)
- ※No. 95* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management(I)
—Drainage and flowing down of pollutant load—Research report in 1983-1984.(1986)
- ※No. 96* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management(II)
—Structure and function of the ecosystems of littoral zone—Research report in 1983-1984.(1986)
- ※No. 97* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management(III)
—Self-purification in stream and soil—Research report in 1983-1984.(1986)
- ※No. 98* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management(IV)
—Development and application of wastewater treatment technologies utilizing self-purification ability
—Research report in 1983-1984.(1986)
- ※No. 99* Effects of toxic substances on aquatic ecosystems—Final report in 1981-1984.(1986)
- ※No.100* Studies on the methods for long-term monitoring of environmental pollutants in the background regions

-Development of highly sensitive and selective analytical methods for measurement of pollutants in the background regions-Progress report in 1983-1985.(1986)

- No.101* Experimental studies on the effects of gaseous air pollutants in combination on animals.(1986)
- ※No.102* A review on studies of the global scale air quality perturbation.(1986)
- No.103* Technological assessment of electric vehicle from the environmental protection viewpoint.(1987)
- ※No.104 Studies on chironomid midges in lakes of the Akan National Park.(1987)
 - Part I .Distribution of chironomid larvae in Lake Akan, Lake Panke and Lake Kussyaro.
 - Part II.Chironomid midges collected on the shore of lakes in the Akan National Park, Hokkaido (Diptera, Chironomidae)
- ※No.105* Formulation of the dynamic behavior of water and solutes leaching through the field soil.(1987)
- ※No.106* Appraised landscape and their environmental value in Tsukuba Science City.(1987)
- No.107* Studies on remote sensing for spatial and temporal analysis of environment-Research report in 1984-1985.(1987)
- No.108* Studies on the role of vegetation as a sink of air pollutants-Final report in 1982-1985.(1987)
- ※No.109* Studies on environmental information system for regional environmental evaluation.(1987)
- No.110* Modeling of red tide blooms in the coastal sea-Final report in 1984-1985.(1987)
- No.111 Application of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of silicate minerals.(1988)
- No.112* Study on the organic aerosols in the photochemically polluted air-Studies on formation and behavior of organic aerosols-Research report in 1983-1986.(1988)
- ※No.113* Study on the organic aerosols in the photochemically Polluted air-Final report in 1983-1986.(1988)
- No.114* Studies on the assessment of the hazard of chemical substances to aquatic ecosystems-progress report in 1985-1986.(1988)
- ※No.115* Experimental studies on the effects of gaseous air pollutants in combination on animals-Final report in 1982-1986.(1988)
- No.116* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management(V)
 - Drainage and flowing down of pollutant load-Research report in 1983-1986.(1988)
- ※No.117* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management(VI)
 - Lake restoration and ecosystems-Research report in 1983-1986.(1988)
- ※No.118* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management(VII)
 - Use of self-purification in soil and stream, and development of biological waste water treatment technology-Research report in 1985-1986.(1988)
- ※No.119* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management(VIII)
 - Evaluation methods of self-purification water treatment system-Research report in 1985-1986.(1988)
- ※No.120* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management(IX)
 - Final report in 1983-1986.(1988)
- No.121 Studies on the chironomid midges of lakes in Southern Hokkaido.(1988)
- No.122* Development of pseudo-random modulation CW lidar and its application to field measurements.(1989)
- No.123* Studies on the methods for long-term monitoring of environmental pollutants in the background regions (II)
 - Atmospheric pollutants on the remote island and mountains : concentrations and variations-Research report for FY 1983-1987.(1989)
- ※No.124* Studies on the genetic and microbiological characteristics of the Japanese quail exploited for the research of environmental science.(1989)
- No.125 Chironomidae of Japan : checklist of species recorded, key to males and taxonomic notes.(1989)
- No.126* Studies on the methods for long-term monitoring of environmental pollutants in the background regions (III)
 - Representativeness of water samples and historical change of pollutants in sediment of Lake Mashu-Research report for FY 1983-1987.(1990)
- No.127* Land subsidence caused by pumping for melting snow in Muika-machi, Niigata Prefecture.(1990)
- No.128 Development of an intelligent decision support system for environmental modeling and planning.(1991)
- No.129* Studies for a systematic evaluation of chemosphere under highly advanced technologies (I)-Chlorinated dibenzofurans and chlorinated dibenzodioxins-Research report for FY 1987-1990.(1991)
- No.130* A comprehensive study on the methods of monitoring on the health effects/risk of environmental pollutions in urbanized area.(1993)
- No.131* Studies on the new methods of asbestos analysis.(1993)
- No.132* Analysis of Local Residents' Awareness of the Life Environment through Free Response Data.(1994)
- No.133* Studies on Runoff of Pesticides in Water Environment.(1994)

* in Japanese

※ out of stock

編集小委員会

委員長	高松 武次郎	委員	瀬山 春彦
委員長代理	松本 幸雄	〃	鈴木 明
委員	栗原 崇	〃	鵜野 伊津志
〃	原島 省	〃	田中 浄
〃	永田 尚志	〃	大坪 国順
〃	高橋 慎司	事務局	名取 美保子
〃	山形 与志樹		

【平成6年2月10日編集小委員会受付】

【平成6年3月3日編集小委員会受理】

RESEARCH REPORT FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

No. 133

国立環境研究所研究報告 第133号
(R-133-'94)

平成6年3月31日発行

発行 環境庁 国立環境研究所

〒305 茨城県つくば市小野川16番2

電話 0298-51-6111 (代表)

印刷 株式会社 イセブ

〒305 茨城県つくば市天久保2-11-20

Published by the National Institute for Environmental Studies

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan

1994

本報告書は再生紙を使用しています。