

## 水田内における農薬濃度の時間変化特性

原田昌佳\*・小林祐子\*\*・吉田 勲\*

平成13年6月11日受付

\* 鳥取大学農学部生環境学講座, \*\* 静岡県浅羽町役場

## Daily Change in the Concentration of Pesticides in a Paddy Field

Masayoshi Harada\*, Yuko Kobayashi\*\* and Isao Yoshida\*

\* *Department of Environmental Engineering, Faculty of Agriculture, Tottori University, Tottori 680 - 8553, Japan*

\*\* *Asaba town office, Shizuoka 437 - 1192, Japan*

In this study, the dynamic behavior of Mefenacet, a type of herbicide, was examined based on the daily change in its concentration in the pooled water of a paddy field. First, the dissolution characteristics of Mefenacet into the water were examined by indoor experiments. Next, we collected the pooled water during the observation period, from the dispersion of pesticides to the mid-summer drainage, and measured the concentration of Mefenacet. To grasp the dynamic behavior of the pesticides, the time series of the concentration and its variable rate were calculated from discrete observed values by a smoothing spline of three orders. As a result, the peak concentration in the pooled water was lower than a value estimated by throwing pesticides into a paddy field, due to strong adsorption in the soil. In addition, the concentration decreased with the fluctuation of the water level in the paddy field, and Mefenacet distributed into the vapour phase, liquid phase, and soil phase reached the equilibrium state 200 hours after throwing the pesticides.

(Received 11 June 2001)

*key words* : GC - MS, paddy fields, pesticides, smoothing spline

### 緒 言

近年の水稻栽培において、農薬は、労力軽減、農産物の安定供給、品質保持に大きく寄与している。しかし、その一方で、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。農薬の使用目的は病虫害防除や雑草防除にあるため、環境中への放出・拡散は避けられない。しかし、農薬が目的以外の生物に作用することにより、生態系への影響や人間の健康リスクの増大が

大きな問題となる。とくに、農薬成分の中に内分泌攪乱性物質としての危険性をもつものが存在することが懸念される。農薬の環境問題としてゴルフ場での農薬散布が社会的に大きな問題となったが、わが国の農薬使用量をみると、ゴルフ場散布農薬は全体の1~2%にしか過ぎず、その他は農林業用として使用されている。そのうちの約半分が水田に施用されており、水田散布農薬の環境への流出は非常に重要な問題となる。

これまでの水田散布農薬に関する研究は、流域レベル

での農薬動態を対象としたものが多い。例えば、海老瀬・井上 [1] は、霞ヶ浦集水域内の田園地河川における水田群から河川への農薬の濃度および負荷量の流出特性と流出率の特徴を明らかにした。佐々木ら [7] は、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た。一方、水田レベルでの農薬動態に関する研究は少ないように思われる [4]。流域への農薬流出量および流出特性を明らかにする上では、散布された農薬の環境への排出源である水田内の農薬の動態を明らかにすることが重要である。また、農薬は多種多様な性質を有するため、水田内における濃度変化を系統的に調べることが要求される。

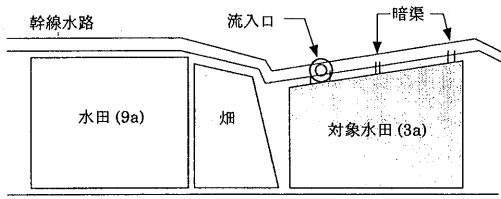
本研究では、除草剤の成分であるメフェナセットを対象に、田面水内の動態について検討した。まず、対象とした農薬が粒剤であったことから、室内実験によりその成分の水中への溶解特性について検討した。ここでは、特に水田土壌の存在がメフェナセットの溶解に及ぼす影響に注目した。次に、圃場調査から田面水中の農薬濃度の時間推移を把握し、さらに3次の平滑化スプラインを用いて農薬濃度の時間変化率を算出した。濃度およびその時間変化率の経時変化と田面水位の変動との関係に着目し、メフェナセットの時間変化特性について検討した。

## 実験方法

### 1. 水田調査

第1図に調査対象水田（水田面積：3a）とその周辺の概略図を示す。対象水田の田植え時期は周辺水田より遅く、除草剤散布時期に一月以上隔たりがあったため、周辺水田から流出した農薬成分の影響は小さいと思われる。水田の立地条件と周辺水田との田植え時期の違いから、調査水田はほぼ独立田とみなすことができる。

対象農薬は、田植えから6日後に散布された除草剤のプロスパー粒剤（散布量：400g）である。この中に含まれ



第1図 調査水田の概要

る成分は、ピリミノバックメチル0.03%、ベンスルフロメチル0.50%、およびメフェナセット2.25%である。採水方法は、水環境保全のための農業環境モニタリングマニュアル [5] に従い、水田内の4ヶ所以上から採水を行った。また、田面水の水温、pH、DO、ECおよび水位の測定もあわせて行った。採水期間は、平成12年6月27日の農薬散布から中干しまでの35日間とした。第1表に採水日を農薬散布後経過時間と併せて示す。

### 2. 室内実験

散布農薬が粒剤であったことから、農薬成分の溶解特性について室内実験により検討した。自然環境下での農薬の溶解速度は、その水溶解度に加えて、気温や水温などの気象的条件さらに水田土壌の存在の影響も強く受けると考えられるが、本研究では土壌相の影響のみに注目し以下の実験を行った。水のみを入れた恒温水槽と対象水田から採取した土壌を敷き詰めた恒温水槽のそれぞれに実際に散布された農薬量に相当する量を投入し、農薬濃度の経時変化を調べた。以下では、前者の実験をケースI、後者の実験をケースIIと呼ぶ。両ケースともに、水温を30℃一定に保ち、密閉状態にすることで大気の影響を低減した。また、農薬成分の光分解が起こらないように暗所で実験を行った。

### 3. 農薬の分析

農薬の抽出・濃縮は、SepPak PS-2を用いる固相抽出法を採用した。すなわち、試料水をガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液400mlを10～20ml/minの流量でSepPak PS-2に通水させたのち、アセトン2mlでその中の農薬成分を溶出した。この操作によって農薬濃度を200倍に濃縮することができる。農薬成分の同定・定量には、ガスクロマトグラフ-質量分析装置を用いた。第2表に分析条件

第1表 田面水採取の日時

|          |       |       |       |       |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 調査日      | 6/27  |       |       |       | 6/28  |
|          | 12:00 | 13:00 | 15:00 | 18:00 | 7:00  |
| 経過時間 (h) | 0     | 1.0   | 3.0   | 6.0   | 19.0  |
| 調査日      |       | 6/29  | 6/30  | 7/1   | 7/3   |
|          | 13:00 | 11:00 | 11:00 | 11:30 | 11:00 |
| 経過時間 (h) | 25.0  | 47.0  | 71.0  | 95.5  | 143.0 |
| 調査日      | 7/6   | 7/12  |       |       | 7/13  |
|          | 11:00 | 11:00 | 13:00 | 18:00 | 11:00 |
| 経過時間 (h) | 215.0 | 359.0 | 361.0 | 366.0 | 383.0 |
| 調査日      | 7/14  | 7/15  | 7/17  | 7/18  | 7/19  |
|          | 11:00 | 11:00 | 11:00 | 11:00 | 11:00 |
| 経過時間 (h) | 407.0 | 431.0 | 480.0 | 503.0 | 527.0 |
| 調査日      | 7/21  | 7/26  | 8/1   |       |       |
|          | 11:00 | 11:00 | 11:00 |       |       |
| 経過時間 (h) | 575.0 | 695.0 | 840.0 |       |       |

第2表 ガスクロマトグラフ-質量分析の条件

|          |  |
|----------|--|
| 装置       | GC : GC-17A(SHIMAZU)<br>MS : Automass-Sun(JEOL)      |
| カラム      | UA-5, 30m×0.25mm, φ:0.25mm                           |
| カラム温度    | 35℃(1min.)~(20℃/min.)~200℃<br>~(5℃/min.)~280℃(5min.) |
| キャリアガス   | ヘリウム, 1.0ml/min.                                     |
| 注入口温度    | 290℃   |
| インターフェイス | 250℃   |
| イオン源温度   | 230℃   |
| イオン化電圧   | 70eV   |
| イオン化電流   | 400μA  |
| 検出器電圧    | 700V   |
| 注入方法     | splitless, 2μL                                       |

を示す。上述の濃縮処理により、メフェナセットの定量限界は0.003ppmであった。

## 結果と考察

### 1. 解析方法

田面水中の農薬濃度の経時変化をより詳細に検討するために、離散的な濃度値の時系列から濃度の時間変化率を算出した。ところで、離散化されたデータにおいてある1点の傾きを計算する場合、一般に差分法を利用してその値が求められる。しかしながら、データの間隔が大きく、その現象が非線形で複雑である場合、計算値に大きな誤差が生じる。そこで、複雑に変動するデータ群に対して有効な補間方法の一つであるスプライン関数を利用し、農薬濃度の時間変化率を求めた。

$n$ 個の離散化したデータ $\{(x_i, y_i), i = 1, 2, \dots, n\}$ に対して、 $m$ 階微分まで可能な関数 $f(x)$ で近似することを考える。ただし、 $f(x)$ は閉区間 $[a, b]$ で定義されるものとする。この近似曲線が、測定点にいかにかに忠実であり、いかにかに滑らかであるかの尺度 $\sigma$ は、次式で与えられる[6]。

$$\sigma = \sum_{i=1}^n w_i \{f(x_i) - y_i\}^2 + g \int_a^b \{f^{(m)}(x)\}^2 dx \quad (1)$$

ここで、 $w_i (0 \leq w_i \leq 1)$ は重みを表し、 $g$ は非負の定数である。 $g$ の値が大きいかほど近似曲線は滑らかになり、平滑化パラメータと呼ばれる。考えるべき問題は、上式の $\sigma$ の値を最小にするような $f(x)$ を決定することである。ところで、最も滑らかな関数は次式で定義される $(2m-1)$ 次

の自然スプラインで与えられる[6]。

$$f(x) = p_{m-1}(x) + \sum_{i=1}^n c_i (x - x_i)_+^{2m-1} \quad (2)$$

ここで、 $(x - x_i)_+^{2m-1}$ は $(2m-1)$ 次のせつ断べき関数を表し、 $c_i$ は次式の条件を満足する定数係数である。

$$\sum_{i=1}^n c_i x_i^j = 0 \quad (j = 0, 1, \dots, m-1) \quad (3)$$

また、 $p_{m-1}(x)$ は $(m-1)$ 次の多項式を表す。

$$p_{m-1}(x) = \sum_{j=0}^{m-1} a_j x^j \quad (4)$$

式(2)の自然スプライン $f(x)$ が次の $n$ 個の条件式を満足するとき、式(1)の $\sigma$ を最小にする[6]。

$$f(x_i) + (-1)^m g (2m-1)! c_i w_i^{-1} = y_i \quad (i = 1, \dots, n) \quad (5)$$

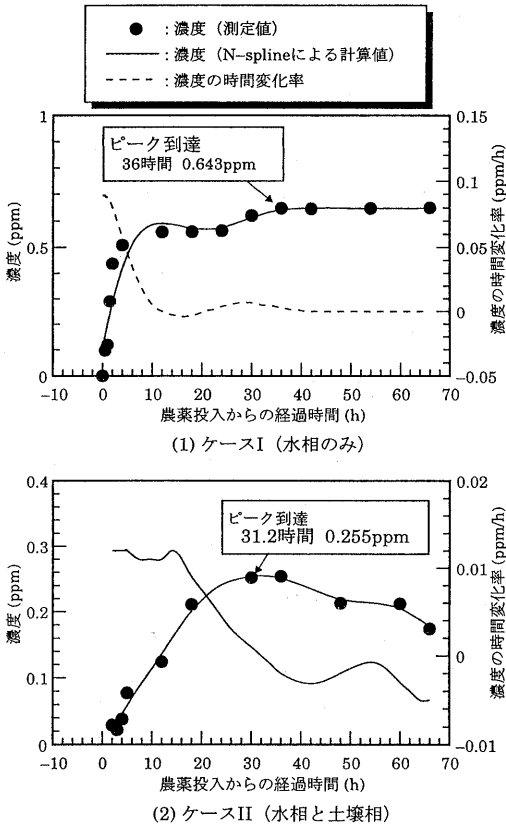
与えられた重み $w_i$ と平滑化パラメータ $g$ に対して、式(3)と式(5)から構成される連立方程式を解くことで、式(2)の自然スプライン $f(x)$ が決定される。計算方法の詳細については文献[8]を参照されたい。この自然スプラインが求められると、容易に任意の $x$ に対する一階微分の値を計算することができる。

重み $w_i$ はそのデータ点 $(x_i, y_i)$ の信頼度に応じて決定される。本研究では分析装置を安定させてから測定を行うなどをしたため、極端に信頼度が低い測定値はないと考えられる。よって全ての重みは1とした。平滑化パラメータの値が大きいかほど、測定点に対して滑らかな曲線が得られる。しかし、 $g$ の値が大きすぎると $f(x)$ は周期の長い曲線となり、 $w_i = 1$ と設定したにもかかわらず測定値と関数値の隔差が大きくなる。本研究では、このような現象が生じないような平滑化パラメータを試行錯誤的に決定し、 $g = 10.0$ とした。なお、自然スプラインの次数は3とした。

### 2. 室内実験による粒剤からの溶解特性

第2図に、室内実験より得られたメフェナセットの濃度とその時間変化率の経時変化を示す。第2図(1)と第2図(2)はそれぞれケースIとケースIIの実験結果である。同図中のプロット点は濃度の測定値を表し、実線と破線はそれぞれ濃度とその時間変化率の経時変化を表す。

ピーク到達時間はケースIが36時間、ケースIIが31.2時間であり、ケースIIのほうが早い。また、ピーク到達時濃度はケースIが0.643ppm、ケースIIが0.255ppmであり、ケースIIのほうが低い。なお、これらは、それぞれ投入量の107.2%、42.5%に相当する。ケースIで検出率



第2図 メフェナセットの粒剤からの溶解速度

が100%を超えているが、これは農薬が粒剤であることから含まれる成分に若干の偏りが存在するためと考えられる。次に時間変化率に着目すると、両ケースとも散布後からピーク到達時間にかけて濃度は増加しているが時間変化率は等加速度的に減少している。ケースIでは農薬投入後急激に低下しているが、ケースIIでは緩やかな変動を示している。さらに、ケースIではピーク到達後に濃度が一定値に収束しているが、ケースIIではピーク到達後に濃度の低下がみられる。

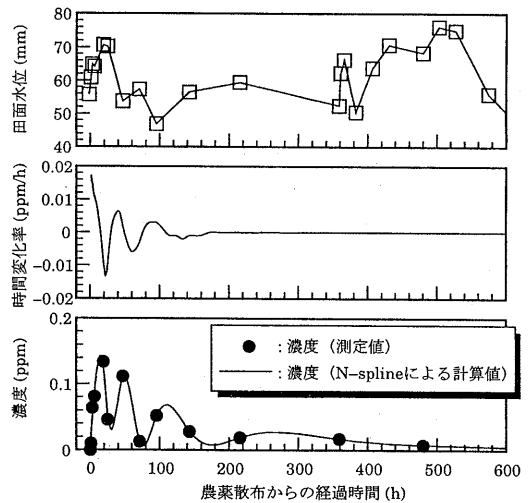
以上のように、土壌相の存在によって粒剤から溶解したメフェナセットの濃度およびその時間変化率の経時変化に違いが見られた。ところで、メフェナセットの土壌有機炭素吸着定数は3063であり、他の農薬成分と比べてその値は大きい[3]。これは、メフェナセットが土壌に吸着されやすい性質をもつことを意味する。このことを考慮すると、粒剤から水中へメフェナセットが溶解する間にその一部が速やかに土壌に吸着されるため、水中濃度のピーク値が水相のみの場合のそれと比べて小さくなり、またピーク到達後も土壌への吸着により水中濃度が低下した

と考えられる。この結果として、水中濃度のピーク到達時までの濃度時間変化率も緩やかな変動を示したと考えられる。

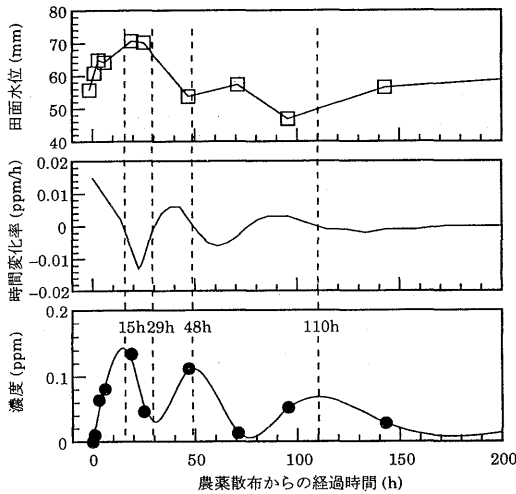
3. 田面水中の農薬濃度の変化特性

第3図に、調査期間内の田面水中の濃度とその時間変化率の経時変化、および田面水位の変動を示す。これから、田面水中の濃度は上昇・下降を繰り返しながら一定濃度に収束することが分かる。ケースIIと比較すると、ピーク到達時間は田面水の方が早く、ピーク到達時濃度は田面水の方が低いことがわかる。これらの違いは大気、降雨、生物等の自然的要因の影響を受けているためと考えられる。以下では水位変動のみに着目して考察する。

まず、田面水濃度の変動が見られる散布後200時間までの経時変化について考察する(第4図)。農薬成分の粒剤からの溶出により、散布14.8時間後までは濃度の増加が見られるが、29.4時間後にかけて濃度は減少している。この間の濃度の時間変化率は減少しているが、散布14.8時間後でその傾き、すなわち加速度の値は大きくなっている。散布時から田面水位は上昇しており、散布14.8時間後から29.4時間後にかけて、農薬の溶出よりも水位上昇による希釈効果の方が大きいため、このような結果となったと考えられる。また、散布48.0時間後と110.0時間後で濃度のピークが再度見られる。ケースIIの結果より、粒剤から溶解した濃度のピーク到達時間が31.2時間後であったことを考慮すると、散布48.0時間後にかけての濃度上昇は水位の低下と農薬成分の粒剤からの溶解によるものであり、それ以降の変動については主に水位の変化に起因するものと考えられる。さらに、散布後200時間



第3図 調査期間内の田面水中濃度の経時変化



第4図 農薬散布後200時間までの田面水中濃度の経時変化

までの間では、田面水位が上昇すると時間変化率は減少し、一方、水位が低下すると時間変化率は増加していることから、農薬濃度の経時変化は田面水の変動の影響を鋭敏に受けることがわかる。

散布114.5時間後以降の時間変化率は水位変動に関係なくほぼ0である。このときの田面水中濃度は0.067ppmであり、これは投入量の11.2%に相当する。ところで、農薬濃度はさまざまな自然的要因の影響を受けて変動するが、最終的には平衡状態に達すると予想される。そこで、Fugacity model level Iを用いてこのことについて検討した。本モデルの特徴は、環境中に放出された化学物質の濃度の推移を化学平衡論で表現することであり、以下の仮定が成立するものとして構築される[2]。

- (1) 環境は大気相、水相、土壌相、生物相、懸濁質相、底質相より構成される閉鎖系である。
- (2) 各相内および各相間で化学物質は熱力学的な平衡に達している。
- (3) 各相内で化学物質は分解や代謝などの変換を受けず、安定に存在する。

このような仮定の下では、各相において化学物質が各相の外に出ようとする傾向、すなわち fugacity が等しいとみなせる。本研究では、環境は大気相、水相、土壌相より構成されるものと仮定する。fugacity を  $f$ 、大気相、水相、土壌相をそれぞれ添え字  $a$ 、 $w$ 、 $s$  で表すと、上記の仮定から  $f = f_a = f_w = f_s$  が成り立つ。fugacity と濃度  $C$  は正比例の関係にあるので、次式が得られる。

$$C_i = Z_i \times f \quad (i = a, w, s) \quad (6)$$

ここで、 $Z_i$  は各相の fugacity 容量を表し、それぞれの値は対象とする物質の化学的特性値によって決定される。各相の fugacity 容量の算定式は以下のとおりである、

$$Z_a = 1/RT \quad (7)$$

$$Z_w = 1/H \quad (8)$$

$$Z_s = Kd \times \rho_s/H \quad (9)$$

ここで、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $H$  はヘンリー一定数、 $Kd$  は土壌吸着平衡係数、 $\rho_s$  は土壌の密度である。環境中に投入した化学物質の総モル数を  $Mt$ 、各相の容量を  $V_i$  で表すと、fugacity は次式によって計算される。

$$f = \frac{Mt}{\sum Z_i V_i} \quad (10)$$

式(6)と式(10)から、化学物質の各相への分布率  $P_i$  は次式により求められる。

$$P_i = \frac{C_i \times V_i}{\sum Z_i V_i} \times 100 = \frac{f \times Z_i \times V_i}{\sum Z_i V_i} \times 100 \quad (11)$$

第3表の計算条件に対するメフェナセツの大気相、水相、土壌相への分布率は、それぞれ0%、13.3%、86.7%であった。これから、Fugacity model level Iにより求められた水相への分布率は、散布114.5時間後の田面水中に溶存するメフェナセツの分布率とほぼ一致していることが分かる。すなわち、散布114.5時間以降では、大気相、水相、土壌相の各相間でメフェナセツは熱力学的な平衡に達していると考えてよい。

第3表 Fugacity model level I の計算条件

|                                  |                       |
|----------------------------------|-----------------------|
| 分子量 (g/mol)                      | 298.37                |
| 水溶解度 (mg/l)                      | 4.0                   |
| 蒸気圧 (Pa)                         | $6.40 \times 10^{-7}$ |
| 土壌吸着平衡係数                         | 12.5                  |
| オクタノール・水間分配係数                    | 3.23                  |
| ヘンリー則定数 (Pa·m <sup>3</sup> /mol) | $4.77 \times 10^{-5}$ |
| 温度 ℃                             | 25.0                  |
| 気体定数                             | 8.314                 |
| 土壌密度 (g/cm <sup>3</sup> )        | 2.6                   |
| 大気相の厚さ (m)                       | 10.0                  |
| 水相の厚さ (m)                        | 0.05                  |
| 土壌相の厚さ (m)                       | 0.01                  |

本研究では、除草剤の成分であるメフェナセットを対象に、田面水中の農薬濃度およびその時間変化率の経時変化について考察した。その結果、農薬成分の粒剤からの溶解特性として、メフェナセットの土壌への吸着性が強いため、水中濃度のピーク値が投入量から推定される値より小さくなり、ピーク到達時間も早くなることが挙げられた。また、田面水中の農薬濃度の時間変化は田面水位の変動に鋭敏に対応しながら減少し、ある経過時間以降では大気相、水相、土壌相の各相間への濃度の分布は熱力学的な平衡に達することが分かった。最後に、農薬濃度の時間変化特性を検討するにあたり、3次の平滑化スプラインの有効性が示された。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、福本タキエ氏に水田を調査地として提供して頂いた。ここに記して謝意を表します。

- 1) 海老瀬潜一，井上隆信：水環境中の農薬流出量評価のための調査研究．国立環境研究所研究報告，133：7-15（1994）
- 2) 金澤 純：農薬の環境化学，合同出版，東京（1992）pp.39-53
- 3) 金澤 純：農薬の環境特性と毒性データ集，合同出版，東京（1996）p.220
- 4) 永淵 修：水田内における農薬濃度の変化および流出特性．国立環境研究所研究報告，144：25-36（1999）
- 5) 農業環境技術研究所：水環境保全のための農業環境モニタリング，農林水産省農業環境技術研究所，茨城（1999）
- 6) 桜井 明編著：スプライン関数入門，東京電気大学出版局，東京（1981）pp.68-86
- 7) 佐々木一敏，月岡 忠，寺沢潤一，清水重徳：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．国立環境研究所研究報告，133：57-65（1994）
- 8) 吉村和美，高山文雄，桜井 明：パソコンによるスプライン関数，東京電気大学出版局，東京（1988）pp.174-192