

(19) 閉鎖性水域への農業地域からの
農薬流出モデルについて

THE ENVIRONMENTAL FATE PREDICTION MODEL OF PESTICIDES RUN-OFF
FROM AGRICULTURAL WATERSHED TO CLOSED WATER BODIES

奥村充司*

松岡譲**

Mitsushi OKUMURA*, Yuzuru MATSUOKA**

ABSTRACT; The fate of chemicals such as pesticides is discussed. Many factor may affect the behavior and fate of pesticides after application in paddy fields. Major pathways of disappearance of pesticides in paddy fields are volatilization and run-off from flooding water, and degradation in soil. The run-off of pesticides from paddy fields to river mainly through irrigation drain and partly by overflow is an important factor in their fate in environment. The behavior of herbicides CNP and oxadiazon in surface water was investigated by using the environmental fate prediction model. It was estimated that the total amount of which flowed out from the paddy field with surface water was 0.07% at agricultural watershed of Lake Biwa or 0.18% at that of Lake Kitagata in CNP of applied one. Climatic condition and soil properties seem to be critical. And this results was compared with the field investigation from 1987 to 1988.

KEYWORDS; pesticide run-off, herbicide, CNP, Oxadiazon, environmental fate prediction model

1. はじめに

環境中に放出された化学物質に対する生態系の安全性を評価する上でその運命を予測することが重要である。化学物質は環境を構成する大気、土壌、水、生物などのコンパートメント間を移動し、さらにさまざまな変換プロセスによって環境中から消失する。本報では、対象化学物質の水系における代表的濃度、平均的濃度を把握し、その流域へ供給されている化学物質の量とそれらの環境濃度および流出量の関係を知ることを目的に湖沼集水域の地域水系モデルを構築した。さらに、対象化学物質として水田除草剤のCNP、Oxadiazonを選び、著者らが昭和62年～63年にかけて計16回、琵琶湖湖南流域（守山市、草津市および栗東町）の水田群を流れる河川、農業排水路を対象に行った除草剤流出調査の結果^{1) 2)}との検証を行い、モデルに使用するパラメータの有効性と他の地域での適用性を検討した。

2. モデルの概要

除草剤が水田群へ散布されてから湖沼へ流出する量は、水田群での各相への分配プロセスとさまざまな変換プロセスによって決定される水田排水中の濃度と水田水の河川への流出量によって規定される。この過程で除草剤の消長に影響を及ぼすと考えられる主な要因として大気への蒸発、土壌への吸着、土壌内部での分解、水田からの水流出の4つのプロセスが挙げられる。これらの過程を考慮してモデルを構築する。

* 福井工業高等専門学校 Fukui National College of Technology, ** 京都大学 Kyoto University

2. 1 大気への蒸発について

$$\frac{d(A \cdot Z \cdot C_w)}{dt} = -K_L \cdot A \cdot C_w \quad (1)$$

A: 大気と水の境界面積 (cm²)、Z: 水深 (cm)、K_L: 総括物質蒸発係数 (cm/day)
C_w: 除草剤水中濃度 (μg/cm³)

2. 2 土壌への吸着について

$$x/m = K \cdot C_w^{1/n} \quad (2)$$

x: 土壌への吸着量 (μg)、m: 土壌の乾燥重量 (g-dry)、K, n: 定数

2. 3 土壌内部での分解について

$$dC_s/dt = -k_b \cdot C_s \quad (3)$$

k_b: 土壌中生物分解速度定数 (1/day)、C_s: 土壌中濃度 (μg/g-dry)

2. 4 モデルの構築⁹⁾

(A) 土壌における収支式

$$10^6 \cdot \rho_s \cdot V_s \cdot Z_s \cdot (df_s/dt) = k_{sw}^s \cdot A \cdot (f_w - f_s) \cdot Z_s \cdot 10^6 \cdot \rho_s - V_s \cdot k_1 \cdot 10^6 \cdot \rho_s \cdot Z_s \cdot f_s \quad (4)$$

(B) 水田水中における収支式

$$V_w \cdot Z_w \cdot (df_w/dt) = k_{sw}^w \cdot A \cdot (f_w - f_s) \cdot Z_w + W - Q \cdot Z_w \cdot f_w - k_2 \cdot A \cdot Z_w \cdot f_w \quad (5)$$

ここで、(4)式と(5)式の右辺第1項は等しいから

$$k_{sw}^s \cdot Z_s \cdot 10^6 \cdot \rho_s = k_{sw}^w \cdot Z_w \quad (6)$$

ただし、f_w: 水中の除草剤のフガシティ [Pa]、f_s: 土壌中除草剤のフガシティ [Pa]、W: 除草剤の散布量 [g/day]、V_s, V_w: 土壌および水の体積 [m³]、A: 土壌と水の境界面積 [m²]、k_{sw}^s, k_{sw}^w: 土壌および水相からみた移動速度 [g/m]、k₁: 土壌内部での除草剤分解速度定数 [1/day]、k₂: 水相からの除草剤蒸発速度定数 [g/day]、Q: 水田からの水流出量 [m³/day]

(4)式右辺第1項は、水と土壌の間の除草剤の吸着・脱着を表す項、第2項は土壌内部分解の項、

(5)式の右辺第2項は、除草剤散布の項、第3項は水田からの流出項、第4項は大気への蒸発の項である。ここで、対象とする地域の水田を1つの水田群と考え、農薬の散布量、用排水量は一定と考え、

(5)、(6)式を対象地域の面積で除して、地域の平均的な除草剤流出について考える。さらに、1) 単位面積当りの物質保持能力は水より土壌の方が大きい。2) 土壌・水間の平衡状態はきわめて短時間に成立する。という仮定によってモデル式の最終形は次式で示される。

$$\frac{df_s}{dt} = - \left\{ \frac{\rho_w \cdot K_s}{\rho_s} \cdot \frac{(q + k_2)}{h_s} + k_1 \right\} \cdot f_s + \frac{P \cdot K_s \cdot w \cdot \rho_w}{S \cdot M \cdot h_s \cdot \rho_s} \quad (7)$$

ここで、h_s: 除草剤が土壌に残留する有効深さ [m]、h_w: 水深 [m]、w: 単位面積当りの除草剤散布量 [g/m³]、q: 単位面積当りの水田からの水流出量 [m³/m²/day]、P: 蒸気圧 [atm]、S: 水溶解度 [mol/m³]、M: 分子量 [g/mol]

2. 5 モデルに使用するパラメーターの値の決定

(A) 物性

(1) 物理化学的性質

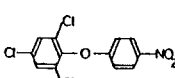
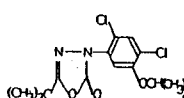
表-2に、対象除草剤の物理化学的性質ならびにモデル解析に用いるパラメータの値を示す。分子量、

水溶解度、沸点および蒸気圧は、物質の化学的構造より算出した。⁴⁾

(2) 土-水吸着分配定数

(2) 式において、 $n=1$ の場合は $K_d = C / (x/m)$ となるがそうでない場合はある濃度に対して $K_d = 1/K/C^{1-n}$ より算出した。CNPについては脇本の実験値を用いた。²⁾ Oxadiazon については、分配係数 K_d の値は、滋賀県農業試験場の土壌を用いた実験結果より0.0496 とした。⁵⁾

表-1 運命予測モデルに使用するパラメータ

1. Compound		CNP 2,4,6-trichloro-1-(4-nitrophenoxy)benzene	Oxadiazon 2-tert-butyl-4-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazolin-5-one	Ref.	
2. Formula		$C_{12}H_6Cl_3NO_3$	$C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_3$	5)	
3. Structure				5)	
4. Molecular weight	M	[g/mol]	318.55	345.23	5)
5. Transition temperature					
a. Melting point		[°C]	107	91	5)
b. Boiling point		[°C]	325.0	387.8	5)
6. Vapor pressure	P	[Pa]	2.27×10^{-4}	7.18×10^{-7}	2)
7. Water Solubility	S	[mol/m ³]	7.85×10^{-4}	19.99×10^{-4}	5)
8. Partition coefficients	K				
a. Adsorption					
① Soil	K_d		—	0.0496(0.031ppm)	5)
	K		113.14	26.42	2)
	$1/n$		0.68	0.63	
② Henry's law	K_h		2.856×10^{-6}	3.456×10^{-9}	2)
9. Rate reaction	k				
a. Volatilization	k_v	[m/day]	0.00655	0.0	2)
b. Biodegradation	k_b	[1/day]	0.0496	0.0970	2)
			0.693~0.347	—	9)
			0.115~0.0365	—	7),8)
10. Water density	ρ_w	[g-wet/cm ³]	1.0	1.0	
11. Soil density	ρ_s	[g-dry/cm ³]	0.8	0.8	
12. Soil depth	h_s	[cm]	7.5	2.5	

(B) 移動プロセスの速度定数

(1) 蒸発速度定数

蒸発速度定数 k_v の算定は、二重境界膜モデルによって行った。⁴⁾

(C) 変換プロセスの速度定数

(1) 湛水土壤中生物分解速度定数

CNPの湛水土壤中での分解すなわちニトロ基還元は、そのほとんどが硝酸還元菌などによる微生物分解である。土壌中の半減期は湛水条件下の室内試験で7日~35日⁷⁾、圃場試験で6日~19日⁸⁾である。小山田ら⁹⁾の室内実験結果によれば、好氣的湛水下では6~7日、嫌氣的湛水下では1~2日という報告もある。この違いは、その分解が、土壌の酸化還元電位に依存することに起因する。これらの結果から、モデル解析に用いる値は、水田の湛水状態によって変化するとして、半減期の値として田植直後の湛水期が2日、間断期間が6日とし、中干し期は分解がないとした。

(D) 有効土壌深さ

Oxadiazonについては、2~3 cm⁵⁾、CNPについては、5~10 cm¹⁰⁾とした。

(E) 対象地域の水流出特性

本モデルでは、水田群からの水流出量を考慮しなければならない。したがって、地域の降水ならびにかんがい期の用水の河川への流出量を算出する必要がある。単位面積当りの河川流量および水田からの水流出量は次式で示される。

$$q_t = 1000 \cdot \frac{Q_t}{A_t} = \alpha \cdot R + \beta \cdot I + \gamma \quad (8) \quad q_p = 1000 \cdot \frac{A_t}{A_p} = \alpha \cdot R + \beta \cdot I \cdot \frac{A_t}{A_p} \quad (9)$$

ここで、 q_t 、 q_p ：ブロック総面積および水田面積当りの河川流量 (mm/day)、 Q_t ：河川の流量 (m³/day)、 A_t 、 A_p ：ブロック総面積およびブロック水田面積 (m²)、 R ：日降水量 (mm/day)、 I ：ブロック総面積当りの日用水量 (mm/day)、 α 、 β ：係数、 γ ：基底流量 [mm/day] ($\gamma = \delta + \varepsilon \cdot r_A$)、 r_A ：水田面積比 ($= A_p / A_t$)、 δ 、 ε ：係数

各係数は、重回帰分析によって求めた。対象地域の降水量および守山市の用水パターンは野洲川用水機場 (監視センター)、草津市の用水パターンは草津用水土地改良区の運転記録を用いた。その結果を表-1に示す。図-1に守山ブロックにおける水田水流出プロフィールを示す。

(F) 除草剤散布量および散布時期

対象除草剤の散布量は農協から経済連への予約量から推定し、それを全水田に占める各除草剤使用水田の割合に換算した。その結果を図-2に示す。また、その散布時期についてはCNPが田植の時期とOxadiazonが代かきの時期に一致するとした。各作業の実施状況を図-3に示す。

3. モデル解析の結果と考察

3.1 調査結果による検証

(A) 琵琶湖湖南地域

上で説明したパラメータの値および入力データを用いて、モデル解析を行った。解析は用水パターンの異なる守山ブロックと草津ブロックにおいてかんがい期間である4月20日から150日間について行った。図-4～図-7にその結果と調査結果をあわせてプロットした。縦軸は単位面積当り1日あたりの除草剤流出量 [$\mu\text{g/day/m}^2$] を横軸に

表-2 回帰式の係数

	α	β	γ	δ	ε
守山ブロック	0.775	0.554	8.262	73.75	-122.6
草津ブロック	0.780	0.648	4.527	-3.18	15.7

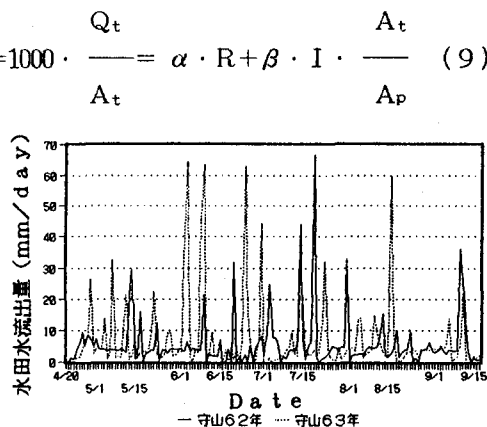


図-1 守山ブロック水田水流出プロフィール

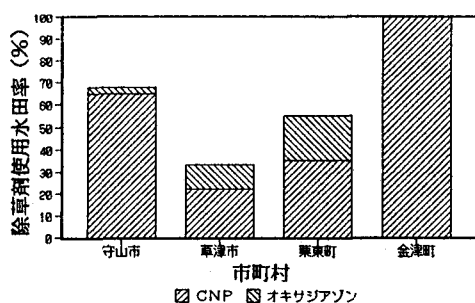


図-2 CNP・Oxadiazon使用水田面積率

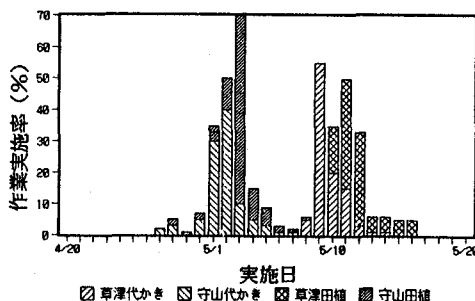


図-3 代かきおよび田植の実施状況

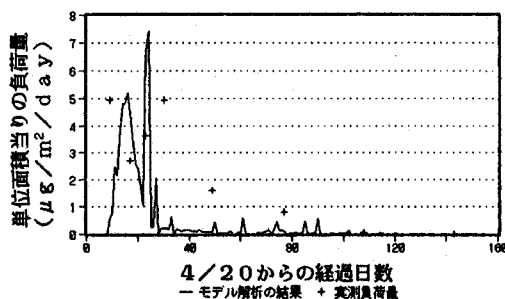


図-4 モデル解析結果(62年守山・CNP)
流出率 0.037%

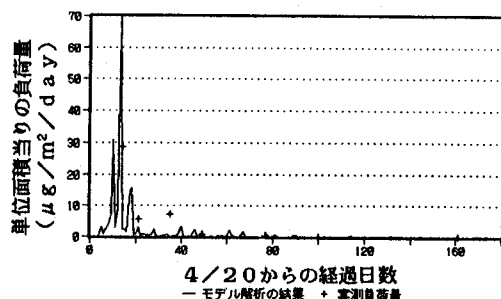


図-5 モデル解析結果(63年守山・CNP)
流出率 0.072%

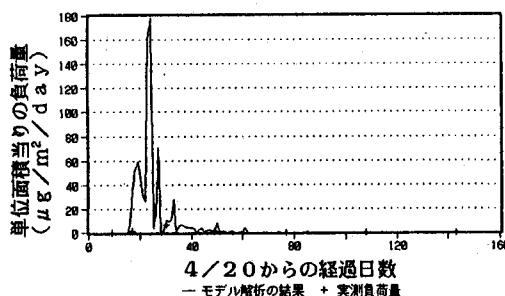


図-6 モデル解析結果(62年草津・Oxadiazon)
流出率 13.86%

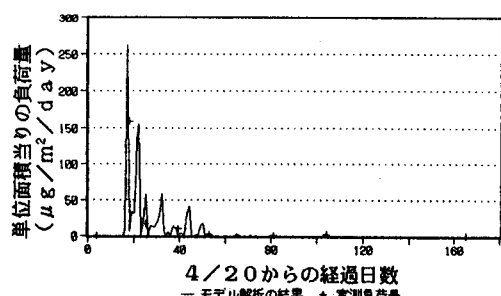


図-7 モデル解析結果(63年草津・Oxadiazon)
流出率 14.01%

は4月20日よりの経過日数をとった。図中に単位面積当りの実測負荷量をあわせてプロットした。昭和62年度と63年度では流出プロフィールが大きく異なったが、それは、水田からの水流出すなわち降水プロフィールに大きく左右されたためである。流出率でみると、Oxadiazonが62年と63年でさほど違いがないのに対して、CNPは63年度が約2倍となった。すなわち、63年は降水量が多く、¹⁾ 散布直後の調査日の5月7日にもまとまった雨があり、調査においてもその現象を確認できた。

(B) 北潟湖観音川流域

本モデルに使用するパラメータは琵琶湖流域と同様値を用いた。入力データのうち、対象流域により異なるものは、除草剤散布量とその時期および水田からの水流出量である。調査結果より当地域のCNP使用水田率はほぼ100%で、田植の時期は4月24日から29日であった。水流出量は降水データと農業排水専用水路の流量データより求めた。解析結果を図-8に示す。流出率は約0.177%で、飯塚らの調査結果と同様の値となった。¹⁾

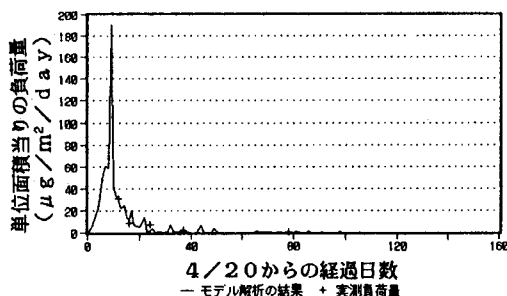


図-8 モデル解析の結果(63年北潟湖・CNP)
流出率 0.177%

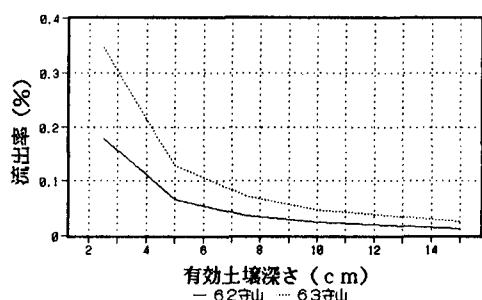


図-9 有効土壌深さと流出率

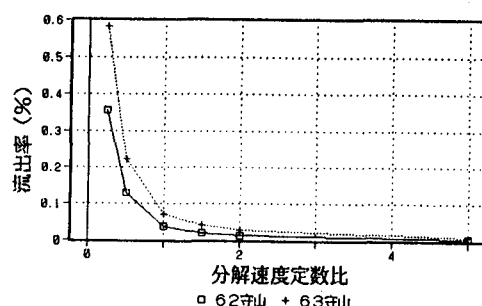


図-10 土壌内分解半減期と流出率

3.2 感度解析

各パラメータ値の変動による流出率の変動を求めた。感度解析に用いるパラメータは a) 有効土壌深さ、b) 土壌内部分解速度定数、c) 除草剤使用水田面積率である。結果を図-9～図-11に示す。a) は土壌の除草剤保持容量を表し、これが大きいと土壌内部での分解量が増し、結果として水田からの流出量が減少する。また、対象除草剤の使用率が高いほど流出率が高くなった。

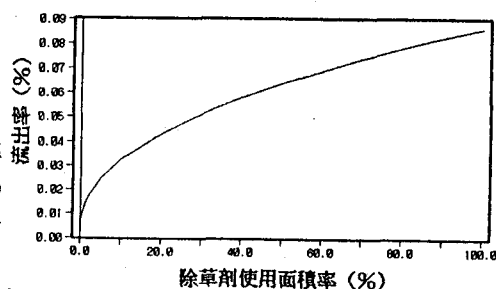


図-11 対象除草剤使用面積率と流出率

4. まとめ

- (1) 本モデルによって、琵琶湖湖南地域の平均的な除草剤 (CNP・Oxadiazon) の流出特性を把握できた。
- (2) 各パラメータの感度解析を行い、とくに土壌内分解プロセスが流出率に大きく影響することが明らかとなった。
- (3) 異なる2つの集水域で、本モデルの適用性が確認された。
- (4) 除草剤の流出プロフィールには、水田からの水流出特性がとくに降水時の流出が問題となることが、調査ならびにモデル解析で明らかとなった。

参考文献

- 1) 奥村充司・松岡譲・伊藤慎彦；京都大学環境衛生工学研究会シンポジウム講演論文集、Vol.11(1989)
- 2) 脇本春樹；京都大学工学部修士論文、1988
- 3) 日本環境協会；化学物質環境運命予測手法開発調査、1982
- 4) Warren J. Lyman, William F. Reehl, David H. Rosenblatt 『Chemical Property Estimation Method-Environmental Behavior of Organic Compounds』, McGraw-Hill Book Company(1982)
- 5) 竹松哲夫；『除草剤研究総覧』, 博友社, 434-435(1982)
- 6) 日本植物調節剤研究協会；『最新除草剤解説』, 1987
- 7) 飯塚昭三；農薬誌 2, 201(1977)
- 8) 遠山輝彦・玉川重雄；農薬科学 3, 178(1976)
- 9) M. OYAMADA & S. KUWATSUKA: Degradation of CNP, a Diphenyl Ether Herbicide, in Flooded Soil under Oxidative and Reductive Conditions: J. Pesticide Sci. 4(2), May 1979
- 10) 日本土壌肥科学会；土壌の吸着現象, 博友社, 1981
- 11) 飯塚宏栄・岩撫才次郎；用水と排水 24, 629(1982)