

(30) 水田からの農薬流出による河川水質
汚染のモデル解析

PREDICTING THE FATE AND EFFECTS OF PESTICIDES RUNOFF FROM PADDY
FIELD TO A RIVER

李 適宇*, 右田 順一*
Shiyu LI*, Junichi MIGITA*

ABSTRACT: A mathematical model has been developed to predict the fate of pesticides runoff of from paddy field and the effects on river water quality. The model included the chemical exchange between water column to soil or sediment via adsorption and desorption, evaporation from water body to atmosphere and kinetic degradation for organic chemicals. The model was verified by field data. Results of model application revealed that pesticides with middle residual character in soil appear higher ratio of runoff than the other chemicals and that appropriate method of irrigation can help control the release from paddy field. Model output also provided concentration levels of pesticide in river water. A four-step evaluation system was proposed to estimate the effects of pesticide on drinking water by taking account of applied amount of pesticide, runoff ratio, toxicity and treatability by water purification processes.

KEYWORDS: pesticides, runoff, paddy field, model, river quality

1. はじめに

最近、ゴルフ場農薬による水道水源汚染に対する懸念が高まっている中で、厚生省がゴルフ場で使用されている主な農薬21種について、水道水としての暫定的な水質目標値を決めた。これに追隨して、環境庁がゴルフ場からの排水指針値をこれらの水質目標値の10倍と定め、これをゴルフ場における農薬使用に対する行政指導の目安としている。しかし、一つのゴルフ場に散布される農薬量は年間平均で約 2.2 t で、全国1700のゴルフ場で年間3740 t が使用されているが、これは農薬全出荷量¹⁾の 0.7%に過ぎない。したがって、ゴルフ場の農薬規制だけでは水道水源の農薬汚染の抜本的な改善はあまり期待できない。

一方、農薬出荷額のうち、水稲用農薬の比率は40%以上も占めており、特定の地域を除き明らかに水田が水源農薬汚染の最大の発生源である。また、水田からの農薬流出は降雨時だけでなく、晴天時にもかんがい水とともに排出され、その流出率は林地、畑、ゴルフ場よりも大きいことが考えられる。

このような事情を踏まえて、本研究では水田から河川に流出する農薬の挙動を調べるための環境運命予測モデルを提案し、それを実測データによって検証し、農薬の性質および稲作の水管理方式と流出との関連を調べた。また、このモデルをA川流域に適用し、稲作シーズン中河川水の農薬汚染レベルを推定するとともに、飲料水の安全性保障という視点から農薬の監視システムを提案した。

* 鋼建設技術研究所大阪支社 Osaka Branch, CIT Engineering Co., Ltd.

2. 農業流出モデルの構築

水田に散布された農薬は、散布地域からの流出および河道での流下などの過程をたどって水道水源に進入する。それぞれの過程においては、水、土壌、大気との相間移動、分解などの遷移と変化が生じる。したがって、農業流出モデルはこれらの過程を反映し、水田流出モデルと河道流下モデルの二つのサブモデルによって構成される。

2. 1 水田流出モデル

図-1に示すように、水田に散布された農薬の物質収支を水中と土壌に分けて考察すれば、次の式が得られる。

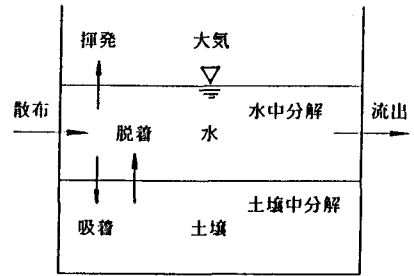


図-1 水田流出モデル

水田水中の物質収支

$$A_w h_w \frac{dC_w}{dt} = p A_w - q A_w C_w - K_w A_w h_w C_w - K_{ws} A_w h_w C_w + K_{sw} A_w h_s \gamma_s C_s - K_{ws} A_w h_w C_w \quad (1)$$

水田土壌中の物質収支

$$A_w h_s \gamma_s \frac{dC_s}{dt} = -K_s A_w h_s C_s - K_{sw} A_w h_s \gamma_s C_s + K_{ws} A_w h_w C_w \quad (2)$$

ここに、 C_w 、 C_s ：水田水、土壌中の農薬濃度 (mg/m^3 、 mg/t)、 A_w ：水田面積 (m^2)、 h_w 、 h_s ：湛水深、土壌有効吸着厚さ (m)、 t ：時間 (day)、 p ：農薬進入速度 ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$)、 q ：単位面積の流出水量 (m/d)、 K_w 、 K_s ：水中、土壌中の総括分解速度定数 ($1/\text{d}$)、 K_{ws} 、 K_{ws} 、 K_{sw} ：揮発、土壌吸着・脱着速度定数 ($1/\text{d}$)、 γ_s ：土壌比重 (t/m^3) である。

ここでは、土壌中と水中の間の農薬の吸着・脱着が短期間で平衡状態に達すると仮定する。この場合、次の関係式が成立する。

$$C_s = K_{oc} M_s C_w \quad (3)$$

ここに、 K_{oc} ：土壌中の有機性炭素への吸着平衡定数 (m^3/t)、 M_s ：土壌中の有機性炭素含有率である。

式(2)と(3)を式(1)に代入して整理すれば、次の水田流出モデルが得られる。

$$(h_w + h_s \gamma_s K_{oc} M_s) \frac{dC_w}{dt} = p - q C_w - K_w h_w C_w - K_{ws} h_w C_w - K_s h_s \gamma_s K_{oc} M_s C_w \quad (4)$$

2. 2 河道流下モデル

河川水質が完全混合し、またSSによる沈降と巻き上げ効果が無視しうると仮定し、水田流出と同じ考え方に基づいて、河道流下モデルは次のように表現できる。

$$(V_r + A_r h_{sr} \gamma_s K_{oc} M_s) \frac{dC_r}{dt} = P_r - (Q_r + K_w V_r + K_{ws} V_r + K_s A_r h_{sr} \gamma_s K_{oc} M_s) C_r \quad (5)$$

ここに、 C_r ：河川水中の農薬濃度 (mg/m^3)、 P_r ：河川への農薬流入速度 (mg/d)、 V_r 、 Q_r ：河道中の水体積 (m^3)、流量 (m^3/d)、 A_r 、 h_{sr} ：河道の底面積 (m^2)、底質の有効吸着厚さ (m) である。

2. 3 モデルの環境関係係数

モデルの中での諸環境関係係数は次のように決定する。

(A) 吸着平衡定数

吸着平衡定数 K_{oc} と水溶解度との間には負の相関がある。本研究では式(6)に示す回帰式²⁾を用いて K_{oc} を推定する。

$$\log K_{oc} = -0.55 \log WS + 3.64 \quad (6)$$

ここに、WSは農薬の水溶解度(ppm)である。

(B) 分解速度定数

金沢³⁾は使用量の比較的多い8種類の農薬に対して、その水中での生分解速度を実験で調べた。それによると、生分解速度定数と分配係数(オクタノール/水)との間には次の関係が存在する。

$$\log K_w = -1.02 (\log P_{ow})^2 + 4.96 \log P_{ow} - 5.23 \quad (7)$$

ここに、 K_w : 水中生分解速度定数($10^{-3}h^{-1}$)、 P_{ow} : 分配係数である。

一方、土壤中の分解速度定数についての報告が少ないため式(7)のように推定できない。土壤中の微生物活動が水中より活発なので分解速度が早いと考えられる。ここでは、その値が水中の2倍として計算する。

(C) 揮発速度定数

液・気相界面での分子拡散としてとらえた二層薄膜理論^{4)、5)}を用いて揮発速度定数が次のように表現できる。

$$K_{wb} = \frac{1}{L_w} \left(\frac{1}{K_L} + \frac{1}{H \cdot K_g} \right)^{-1} \quad (8)$$

$$K_L = 4.752 (44/MW)^{1/2} \quad (9)$$

$$K_g = 720 (18/MW)^{1/2} \quad (10)$$

$$H = 16.04 \cdot VP \cdot MW / (WS \cdot T) \quad (11)$$

ここに、 K_{wb} : 揮発速度定数(1/d)、 K_L 、 K_g : 化学物質の液相、気相質量移動係数(m/d)、 L_w : 液相の深さ(m)、MW: 化学物質の分子量、H: 無次元ヘンリー則定数、16.04: 気体定数から求めた係数、VP: 蒸気圧(mmHg)、T: 絶対温度(°K)である。

本研究の対象となる農薬の物理化学的性状および環境関連係数を表-1に示す。

表-1 農薬の物理化学的性状および環境関連係数

農 薬	MW	WS ppm	$\log P_{ow}$	VP(20°C) mmHg	$K_{oc}^{a)}$ m^3/t	K_w 1/d	K_g 1/d
MPP	278.3	55	2.77	$3.0 \cdot 10^{-5}$	482	$1.16 \cdot 10^{-1b)}$	$2.32 \cdot 10^{-1}$
MEP	377.2	14	2.04	$6.1 \cdot 10^{-6}$	1022	$3.16 \cdot 10^{-2c)}$	$6.32 \cdot 10^{-2}$
ダイアzinon	304.3	40	3.14	$1.4 \cdot 10^{-4}$	574	$3.72 \cdot 10^{-2c)}$	$7.44 \cdot 10^{-2}$
IBP	288.3	400	2.08	$2.3 \cdot 10^{-6}$	162	$1.13 \cdot 10^{-1b)}$	$2.26 \cdot 10^{-1}$
イソプロピル	290.4	48	2.81	$1.4 \cdot 10^{-4}$	519	$4.47 \cdot 10^{-3c)}$	$8.94 \cdot 10^{-3}$
CNP	318.5	0.25	2.67	$1.7 \cdot 10^{-6}$	9357	$2.51 \cdot 10^{-3c)}$	$5.02 \cdot 10^{-3}$
モリネート	187.3	800	1.84	$5.6 \cdot 10^{-3}$	110	$6.66 \cdot 10^{-2b)}$	$1.33 \cdot 10^{-1}$
ベンチカール	257.8	30	3.42	$1.5 \cdot 10^{-6}$	672	$8.52 \cdot 10^{-3c)}$	$1.70 \cdot 10^{-2}$
シメトリン	241.4	450	2.04	$7.1 \cdot 10^{-7}$	152	$1.06 \cdot 10^{-1b)}$	$2.12 \cdot 10^{-1}$
オキサzinon	345.2	0.7	4.28	$1.0 \cdot 10^{-6}$	5311	$6.67 \cdot 10^{-3b)}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$
プロチアクロール	325.9	50	2.80	$1.0 \cdot 10^{-6}$	508	$1.59 \cdot 10^{-2b)}$	$3.18 \cdot 10^{-2}$

a)式(6)より推定; b)式(7)より推定; c)実測値³⁾

2. 4 かんがいと農業散布のパターン化

水稻栽培期間において各農家が米の品種、土壌の性質および気象条件などを参考しながら個人の経験で各成育期の水管理を行っている。農業流出解析の便利のためにはかんがい方式のパターン化が望ましい。そこで、ここでは最も一般的なかんがい方式⁶⁾と水稻の成育期と比較することによって、図-2のようなかんがいパターンが得られた。

水田からの流出水量は流出解析によって求めることもできるが、ここでは簡単のため次のように計算する。

$$q = \begin{cases} f(d - \delta), & \text{晴天時および } d \geq R \text{ の時} \\ f(R - \delta), & d < R \text{ の時} \end{cases}$$

ここに、 d : 減水深 (m/d)、 R : 降雨量 (m/d)、 δ : 蒸発散量 (m/d)、 f : 水田流出係数である。

一方、農業の散布実態を正確に把握することが非常に困難のため、本研究では、対象地域内の農業散布面積の時間的分布が標準正規分布に従うと仮定し、これによってシーズン中の1日散布量を推定する。

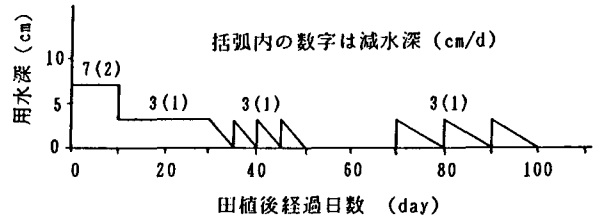


図-2 かんがいパターン

3. モデルの検証と考察

3. 1 モデルの検証

水田域からの農業流出に関する調査は従来多く実施されていた。その中で、飯塚ら⁷⁾が神奈川県内にある渋田川流域で行った水田除草剤調査が比較的完全な結果を備えているため、ここではその結果を用いて本モデルを検証する。

調査対象地域は中流部より上流の地域で、その面積が27.6km²、うち水田面積が700ha (25%)を占めている。河川流量が調査期間を通じて2.0m³/sとほぼ一定である。ただし、採水地点是水田群の直下流に位置するため、河道流下モデルの検証までには至らず、水田流出モデルのみの検証となる。

調査の対象農薬はCNP、ベンチオカーブおよびシメトリンの3項目である。その使用時期は場所によりいくらかずれているが、一般的には田植直後の1~2週間内に行われる。散布後の三日間は水を止める。これらの農薬の使用量は、同年度の神奈川県に出荷された原体量に県の稲作面積を占める対象流域の水田面積の比率をかけることによって推定された。

モデルによる計算結果と実測値との比較を図-3に示す。調査期間の降雨資料が得られないため無降雨条件で計算した。また土壌中の有機性炭素含有率 $M_s = 4\%$ 、土壌有効吸着厚さ $h_s = 3\text{cm}$ とした。図-3の結果によれば、CNPの計算値は実測値より大きいが、流出パターンが一定の程度で再現されている。CNPは土壌吸着性が強く、分解速度が遅いため、中干し後のかんがい再開に伴い土壌中の残留分が流出する現象は計算

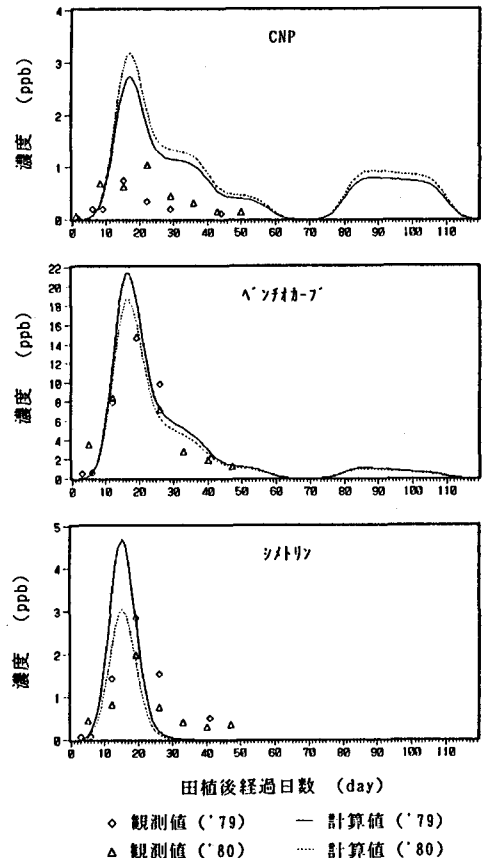


図-3 計算結果と実測値との比較

結果に反映されているが、この時期に対応する実測データがないため、検証することができない。ベンチオカーブについての計算結果は全観測期間にわたって実測値とよく一致している。流出パターンだけでなく、ピーク濃度の値とその出現時期も相当正確に再現されている。シメトリンはベンチオカーブの場合ほど正確ではないが、概ね実際の流出現象を表していると言える。

3. 2 農薬の物理化学的性状と流出率

水溶解度が農薬流出の容易さをはかる指標としてよく使われている。千葉県における水田除草剤の調査⁹⁾では、流出率と水溶解度の対数値との間、ある程度の直線相関関係が認められた。ここでは6項目の水田除草剤について散布後同じかんがい条件下での流出率を本モデルを用いて計算し、水溶解度との関係を調べてみた。その結果を図-4に示す。これによると、流出率と水溶解度との間は単純な線形関係となっておらず、三つのグループに分かれていることがわかった。水に難溶のグループ(CNP、オキサジアゾン)の流出率は最も低い、流出率最大のが水溶解度最大のグループ(モリネート、シメトリン)ではなく、中間のグループ(ベンチオカーブ、プレチラクロール)である。この現象は農薬の流出が水溶解度だけでなくそれ以外の物性値にも支配されていることを示唆している。CNPとオキサジアゾンは分解速度は遅いが、土壌吸着性が強いので流出しにくい。一方、モリネートとシメトリンは土壌吸着性は弱い、分解速度が早いので流出の前はかなり減少している。これに対して、流出率の大きいベンチオカーブとプレチラクロールは中間的性質を有する。すなわち、①水溶解度 $WS > 10 \text{ ppm}$ 、②半減期 $> 30 \text{ 日}$ 、③土壌吸着平衡定数 $K_{oc} < 100$ 。これらの特徴は流出しやすい農薬の共通点ともいえる。

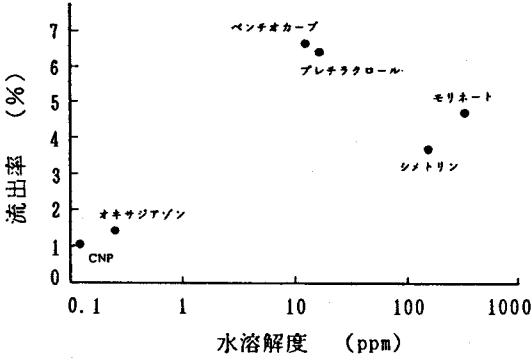


図-4 流出率と水溶解度との関係

3. 3 水管理と流出率

水管理方式は農薬流出の大きな影響要因と考えられる。農薬ハンドブックでは、湛水下で田面に散布する場合、使用後の3日間水を止めるように指示している。しかし一方、かけ流しのような手抜きの水管理方式もある。表-2に示すのは普通の場合(散布後3日間水を止める)とかけ流しの場合との流出率の比較である。かけ流しでは農薬の流出が大幅に増加することがわかる。特に、水溶解度の高い物質はかけ流しによる初期流出が非常に大きいので、このようなかんがい法を極力避けるべきである。その反面、用水の高度利用をはかる反復かんがいや還元かんがいなどの水管理方式は、排水の減少により農薬の流出を抑制し、水源の農薬汚染を軽減する役割が期待される。

表-2 水管理と流出率(%)

農 薬	かけ流し	普通
CNP	1.20	1.05
モリネート	9.22	4.67
ベンチオカーブ	8.02	6.64
シメトリン	7.67	3.77
オキサジアゾン	1.62	1.37
プレチラクロール	8.12	6.40

4. モデルの適用

ここでは、前節で検証したモデルを近畿地方を流れるA川流域に適用し、河川水中の農薬濃度レベルを推定する。A川の水理諸元および流域面積を表-3に示す。河川流量は一定として低水流量を採用した。また、降雨量は流域で観測された日平均降雨量を用いた。

解析の対象農薬は9項目で、いずれもA川流域において使用量の

表-3 流域と河川諸元

流域面積 (km ²)	1,643
水田面積 (ha)	16,473
平均流量 (m ³ /s)	20
流下距離 (m)	40,000
平均水深 (m)	1.0
平均幅 (m)	40

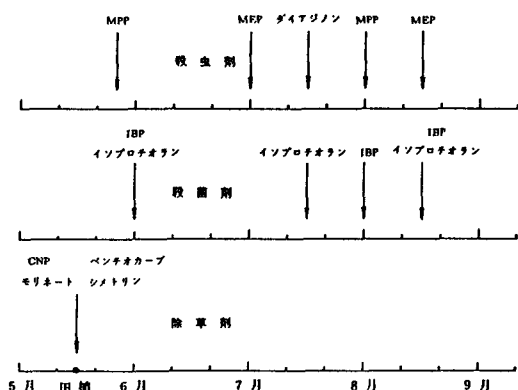


図-5 農薬散布時期と回数

上位のものである。そのうち、殺虫剤は3項目、殺菌剤は2項目、除草剤は4項目である。地元の病害虫防除暦などを調べた結果によれば、これらの農薬の散布時期と平均的な散布回数を図-5のように表すことができる。一方、農薬の実際使用量の把握が困難のためここでは出荷量をもって代表する。対象物質のうち、殺菌剤と除草剤はともに水田が主な使用場所であるため、全出荷量が水田に散布されると考えてよいが、殺虫剤は水田以外の農地や林地などにも多く使用されており、水田への使用量は特定できない。ここでは殺虫剤の出荷量の50%が水田用と仮定した。表-4には農薬の使用量と散布面積を示している。その推定方法としては、 $\text{原体散布量} = \text{標準散布量} \times \text{原体含有率} \times \text{散布回数}$ 、また、 $\text{散布面積} = \text{原体出荷量} / \text{原体散布量}$ 、である。

計算結果は図-6に示す。散布直後の強い降雨が高濃度の流出を引き起こすことがわかった。土壌残留性

表-5 流出率と流達率(%)

農 薬	流出率		流達率	
	無降雨	降雨	無降雨	降雨
MPP	1.49	1.84	0.78	0.96
MEP	0.87	4.02	0.50	2.31
ダイアジノン	0.94	1.88	0.53	1.06
IBP	1.50	3.85	0.77	1.99
イソプロチオラン	3.56	10.86	2.07	6.31
CNP	1.05	2.39	0.64	1.38
ベンチオカブ	4.67	4.72	2.45	2.48
モリネート	6.64	9.56	3.89	5.61
シメトリン	3.77	3.83	1.96	1.99

表-4 農薬の使用量と散布面積

農 薬	原体 出荷量 kg	標準 散布量 kg/ha	原体 含有率 %	原体 散布量 kg/ha	散布 面積 ha
MPP	3,866	35	2	1.4	2,761
MEP	3,063	35	2	1.4	2,188
ダイアジノン	1,408	35	3	1.05	1,341
IBP	10,531	40	17	20.4	516
イソプロチオラン	3,505	40	12	14.4	243
CNP	1,099	35	8	2.8	392
モリネート	2,666	35	8	2.8	952
ベンチオカブ	4,507	35	8	2.8	1,610
シメトリン	1,324	35	1.5	0.53	2,522

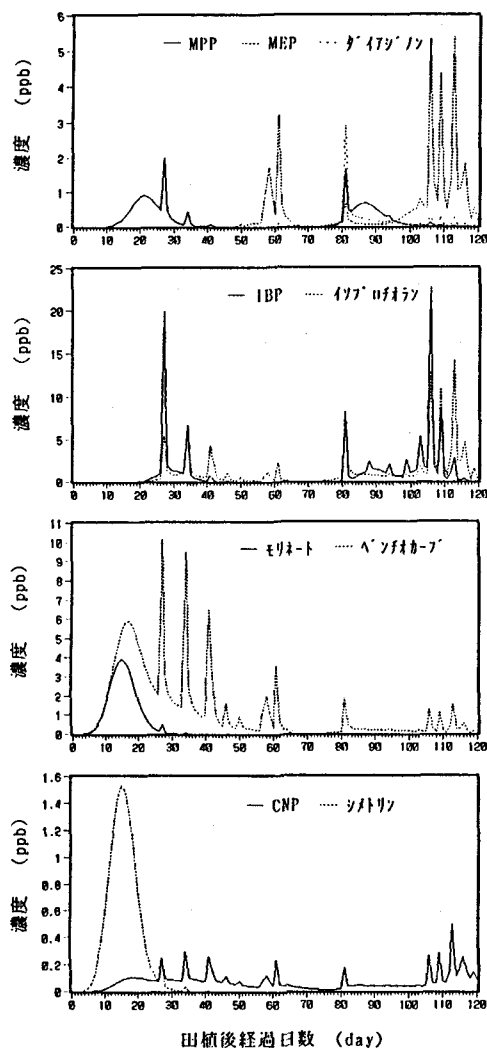


図-6 計算結果

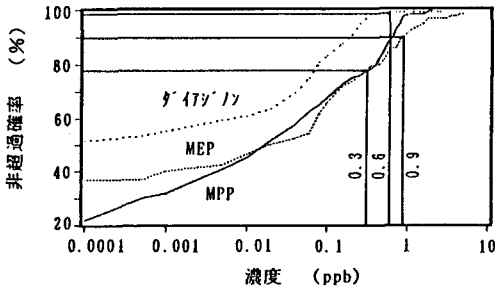
の比較的強いMEP、イソプロチオラン、CNPおよびベンチオカーブは長期間にわたって降雨によってたたき出されていることも、モデルの解析によって明らかになった。したがって、水田の貯留能力を利用して降った雨を一旦溜め、その後ゆるやかに放流することが、水田農薬流出制御の手法の一つと考えられる。

各項目の農薬の流出率と流達率が表－5の通りである。ここでは、流出率とは水田から流出した農薬量と散布量との比率を言い、流達率とは河川の観測断面まで到達した農薬量と散布量との比率を言う。流達率は流出率の50～60％に相当する値となっており、その差が河道流下過程においての吸着、揮発および分解作用により減少したものである。

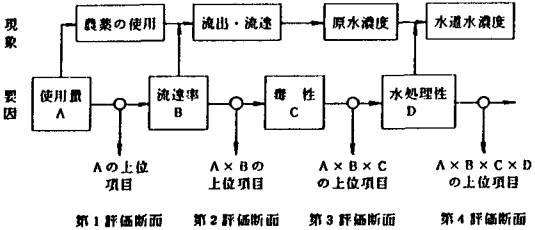
5. 影響評価

A川のような水道水源として利用されている河川の場合、農薬流出による汚染の影響に対して評価を行うことがきわめて重要である。最も一般的な評価法は原水中の農薬濃度と飲料水の許容濃度（DWPL）との比較である。ここでは、DWPLがすでに提案されている3項目の殺虫剤について、シーズン中のA川の河川水中濃度の非超過確率を図－7に示す。MPP、MEP、ダイアジノンの1%ADIに対応するDWPLはそれぞれ0.3ppb、0.9ppb、0.6ppbであるが、これに対する非超過確率はそれぞれ78%、90%、99%である。

飲料水の安全性確保のために、農薬に対する監視体制を立てることが必要である。しかし、農薬の種類が非常に多く、すべての物質を監視対象とすることがほとんど不可能である。そこで、ここでは図－8に示すように農薬の使用から浄水までの間4つの評価断面を置き、入手可能な情報に基づいて影響の大きい物質を選び出して集中的に監視するシステムを提案する。第1評価断面では、まず流域内での農薬使用量を調べ、上位の物質を把握しておく。次の第2断面では、水道水源への進入量を使用量と流達率の積で表し、この値の大きい物質に注目する。しかし、進入量の多いものが必ずしも危険性の高いものには限らないので、人体に対する毒性を含めた評価指標の導入が必要である。したがって、第3断面では、使用量×流達率×毒性という尺度を用いて潜在リスクの高い物質選出し、それに対してより深い注意を払う。毒性値はいろいろあるが、慢性毒性を対象する場合には1/DWPL（1%ADI）が一案と考えられる。最後の評価断面は、浄水処理により除去されにくく、健康に影響の大きい物質をチェックするために設置したものである。農薬の水処理性



図－7 水質非超過確率



図－7 農薬監視システム

表－6 農薬監視の優先順位についての評価例

農薬	使用量 A kg	流達率 B %	A × B kg	毒性 C m ³ /mg	A × B × C Q	評価断面		
						第1	第2	第3
MPP	3866	0.96	37.11	3.333	0.596	1	2	1
MEP	3063	2.31	70.75	1.111	0.379	2	1	2
ダイアジン	1408	1.06	14.92	1.667	0.120	3	3	3

値としては、全浄水プロセスを通しての残存率（1－除去率）を用いることが妥当である。

この適用例として、A川の殺虫剤について第3断面まで評価を試みた。その結果は表－6である。Qは対象期間の全流量である。農薬使用量は、MPP>MEP>ダイアジノンという順番となっているが、流達率を考慮した水源への進入量はMPPよりもMEPの方が多い。さらに毒性を含めて評価すると、MPPが再び1位となる。

6. おわりに

本研究では、環境運命予測モデルを用いて水田からの農薬流出を解析し、その河川水質に及ぼす影響の評価を行った。研究を通じて得られた結果をまとめて次のように述べる。

（1）提案したモデルが実測データによって検証できた。

（2）流出率は複数の物理化学的性状に支配され、流出しやすい農薬が水溶解度>数十ppm、半減期>30日、土壌吸着平衡定数<数百、という性質をもつことが明らかになった。

（3）かんがい期の適正な水管理は農薬流出を抑制することができる。その効果が本モデルによって評価できる。

（4）農薬の使用量、流達率、毒性および水処理性の4つの断面を含めた評価システムを提案し、農薬の環境進入から飲料水までの各段階における影響を評価する方法を示した。

最後に、本研究の遂行にあたって、ご指導、ご助言を頂いた大阪大学工学部末石富太郎教授、同東海明宏助手に対し、厚く御礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 農林水産省農蚕園芸局植物防疫課監修：農薬要覧，日本植物防疫協会，1990.
- 2) Kenaga, E. E. and Goring, A. I.: Relationship between Water Solubility Soil Sorption, Octanol-water Partitioning, and Concentration of Chemicals in Biota, In Aquatic Toxicology edited by Eeton, J. G. et al., ASTM STP, 707, 667, 1979.
- 3) 金沢 純：農薬の水中における生分解性の予測，農薬環境技術研究所年報，No.4, 1987.
- 4) Liss, P. S. and Slater, P. G.: Flux of Gases across the Air-Sea Interface, Nature, Vol.247, Jan., 1974.
- 5) Mackay, D. and Leinonen, P. J.: Rate of Evaporation of Low-solubility Contaminants from Water Bodies to Atmosphere, Environmental Science and Technology, Vol.9, No.13, 1975.
- 6) 農文協 編：全天候型イナ作増収—新しい見方・技術の革新，農山漁村文化協会，1984.
- 7) 飯塚宏栄，岩撫才次郎：水田除草剤の河川水への流出，用水と廃水，Vol.24, No.6, 1982.
- 8) 丸 論：千葉県内河川の農薬モニタリング，生態化学，Vol.18, No.3, 1985.