

ゴルフ場グリーンに散布された農薬の降雨に伴う 移流分散量と土中残留量に関する定量分析

Experimental Analysis on Moving Characteristics of
Pesticides Scattered in Putting-greens by Heavy Rain

尾島 勝*・松浦史登**・堀 勝也***

By Masaru OJIMA, Fumito MATSUURA and Katsuya HORI

The purpose of this study is to investigate the moving characteristics of pesticides scattered in putting-greens caused by heavy rain.

The experimental research was carried out with sand-layer column models. The hydraulic characteristics of unsaturated infiltration were discussed with the experimental results of tensiometers and thermometers. The pesticides concentrations of pore-water and soil-samples were determined by method of gas chromatography (FTD).

Most of the scattered pesticides were adsorbed into soil particles of the shallow layer and therefore the squeezed amounts into groundwater were very little.

Keyword: Groundwater Contamination, Pesticides, Dispersion, Adsorption, Model Experiment,

1. まえがき 水道水の塩素処理に伴うトリハロメタン等の有機溶剤の使用による地下水汚染など、微量化学物質の使用に伴う種々の水環境の汚染問題が、人々に強く意識され、健康への関心が高まるとともに、現状では農業・林業で多量に使用されている農薬による汚染の危惧が高まり、とくに リゾート志向の下に、乱開発とみられがちなゴルフ場での農薬使用量とその管理問題が非難的となった。そこで、厚生省は、1988年8月からゴルフ場での使用農薬も農薬取締法の適用を受けることと定め、1990年5月には、安全性の目安となる水道原水水質目標値を示した。これに基づき環境庁もゴルフ場排水口での流出許容指針値として、水質目標値の10倍の値と定めた。また、厚生省は、ゴルフ場使用農薬の検査方法、留意事項についても示している¹⁾。

ゴルフ場における農薬汚染問題は、現状では社会的風評の方が先行しており、科学的、学術的論拠をもった解析例や調査結果の公表は極めて少ない²⁾³⁾。すなわち、農薬の水中や土壌中における空間的分布や時間的消長ならびに流出機構は、農薬の化学物質としての特性や植物種や土壌特性、風雨・日照等の自然条件等が複雑にかかわるために不明の点も多く、その学術的研究は緒についたばかりであり、実態把握のための計測項目の選定と計測法の確立や解析モデルの開発に努力している段階にあるといえる。

著者らは、すでに3年間の基礎的研究を遂行し、その成果を公表している⁴⁾⁵⁾。本研究はそれらの成果に基づき、さらに一歩進んだ説明をめざすものであり、その特色は次の点にある。

- 1) 実際の砂グリーン構造とほぼ同サイズの砂層カラムを形成し、砂層内の温度分布、水分分布、農薬濃度分布および浸透流出流量を同時計測できるような実験方法を示したこと。
- 2) 模型砂層カラムを所定の層片に分割し、各層からの土壌試料を採取可能にしたこと、ならびに土壌からの農薬抽出法を十分な精度の下に提示し、農薬の時間的、空間的分布と物質収支を明らかにしたこと。

*正会員 工博 福山大学教授 工学部土木工学科 **理博 福山大学教授 工学部生物工学科

(〒729-02 広島県福山市学園町)

***工修 エン지니어リング代表取締役社長

(〒113 東京都文京区本郷2-10-9 第一富士ビル)

2. 砂層から実験の概要

砂層模型実験装置及び計測機器の大略は既存のものと同じであるが、降雨流出終了後の土壌中の残留農薬を分析するための試料採取を行うよう、図-1の砂層模型は下部から20cm、10cm、10cm、10cm、20cmの5つのセグメントに分断できる。砂層模型は、ガラスの底より10cmの位置にある櫛式フィルターの上に、9cm厚の小砂利、18cm厚の粗砂（相馬標準砂： $G_s=2.65$ 、 $D_{10}=0.45\text{mm}$ 、 $U_c=1.38$ ）、18cm厚の細砂（豊浦標準砂： $G_s=2.62$ 、 $D_{10}=0.12\text{mm}$ 、 $U_c=1.50$ ）、3~4cm厚の芝および芝土を、飽和状態の下に下部より順次敷きつめて形成し、全層厚を48~49cmとした。

土中温度および土中水圧を計測するために、それぞれ5個のサーモメータおよびテンジメータを図に示したようにガラス底面より25cmの位置を最深部測点（St.5）として、所定の位置に設置した。テンジメータは、 $\phi 5\text{mm} \times L 50\text{mm}$ の感知部をもった全長100mmの針型（大起理化工業製）であり、計測部は測定範囲 $pF \leq 2.9$ の直管水銀マノメータである。感応時間は数分以内であり、

今回の最小計測時間間隔15分に問題はない。土壌間隙水を採取するための9本の注射針は、ガラス底面より17.5cmの位置を最深部測点（S-8）、57.5cmの位置を最上部測点（S-0）として5cm間隔に設置しており、浸透流出水を S-Qとして、合計10測点で採取できる。実験の手順、計測手法の詳細は割愛するが、自然排水を行って初期不飽和状態を作った後所定量の農薬を散布し、20~30分後に降雨を開始した。降雨は、ノズルから鉛直上方に噴出させた微細水粒を自然落下させ、ほぼ20mm/hrの強度で1時間継続して芝面に降らせる。降雨継続中は15分間隔の計測とし、その後2時間は30分間隔、それ以後は1時間間隔とし、24時間後の計測を浸透流出実験の最終値とした。ひき続き、計測機器を取りはずし、砂層

ガラスを上層から解体しながら、各層から各々3つの土壌試料（ $\phi 21\text{mm} \times L 50\text{mm}$ ）の採取を行った。

3. ガスクロマトグラフによる農薬の定量分析法 厚生省は、77年7月使用農薬の分析方法の検討を続け、平成3年2月に検査方法を示したが、本研究で用いた分析法は、その中にもあげられているGC-FTD法である。この方法は、有機リン、有機窒素化合物に対する分析感度を高めたものである。実際の分析に当たっては、前処理（クリアップ）の方法とその精度が問題であり、著者らはここに示すような方法を提案する。

農薬濃度の分析手順を簡潔に示せば次のようである。

3-1 水からの抽出・分析法

- 1) 対象農薬の分析すべき濃度範囲に対する標準液（スタンダード）について、所定のクリアップを完了後、GC-FTDにかけて検量線を作成する。なお、今回のクリアップ手法による回収率は85.4%~89.5%であり、十分の精度である。
- 2) 農薬を含むと考えられる採水試料のクリアップを行う。
- 3) クリアップ後のアセトン溶液の所定量をGC-FTDにかけ、ガスクロマトグラフィーを得る。得られたガスクロマトグラフィーを標準液検量線と比較校正し、算出式により農薬濃度を計算する。

3-2 土からの抽出・分析法

- 1) 対象農薬の標準液のクリアップ法を確立する。その手順は次の通り。①実験用砂を正確に20.0gを取り、100ppmの農薬（スタンダード）アセトン溶液 2.0ml加える。②アスピレーターで留去する。③水とアセトンを加え、かく拌

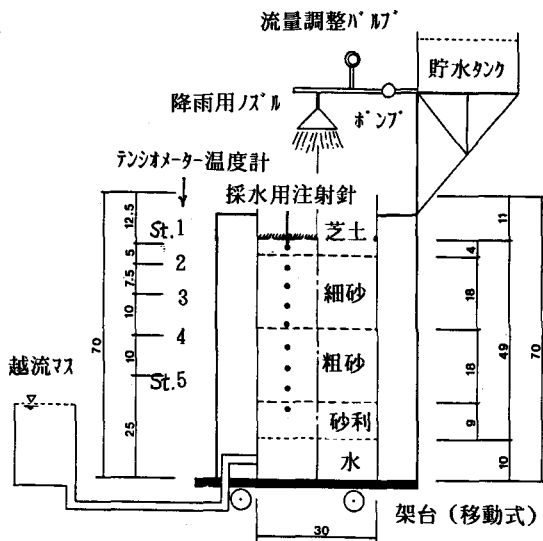


図-1 砂層模型実験装置 (cm)

し沈澱物をろ過、この過程を2回繰り返す、IA⁺オレタにかけ、④水 200mlを加え、さらにジクロロメタン200mlを加え、分液 ロートによりジクロロメタン層を抽出する。⑤残留液にさらにジクロロメタン 200mlを加え、分液した後ジクロロメタン層を抽出する。⑥無水硫酸ナトリウムを加え、ろ過脱水する。⑦残留物をIA⁺オレタにかけ、アセトンを加えて50mlとする。

2) クリアアップ後のアセトン溶液の所定量をGC-FTDにかけ、ガスロマトグラフより検量線を作成する。この手法によるダイジンの回収率は93.4%と極めて良い精度である。なお、実験継続中である除草剤 シジジンについては、回収率88.3%とやや低くなる。

3) 農薬が残留すると考えられる採土試料20.0gを取り、上述のクリアアップ手順に従いGC-FTDにかけアセトン溶液を作る。その全行程に要する時間はおよそ24時間である。

4) GC-FTDのガスロマトグラフより、土中残留農薬の濃度を計算する。

4. 実験結果の考察

4-1 降雨に伴う砂層内温度、テンジ値および流出流量の変化

1) 砂層内温度 図-2にCase 2の砂層内温度の経時変化を示した。測点4と5ではほとんど温度差は無く、降雨による影響も及んでいない。しかし、測点1から測点4までは温度分布をもち、外気温の影響を受けて表層部ほど温度は低いが、その差は0.6~0.8℃程度にすぎない。降雨開始とともに表層から深さ17cmの測点 3までは、時間経過とともに温度低下の様相が明確に現れる。温度低下量は芝土表面に近いほど大きく、最低温度となる時刻も深部ほど遅くなっている。すなわち、砂層下方への熱伝導とともに低温の降雨水が下方へ浸透していることを示すものである。

したがって、水中溶解物質や混入物質の間隙移流も測点 3の深度までは生じていることが予測される。

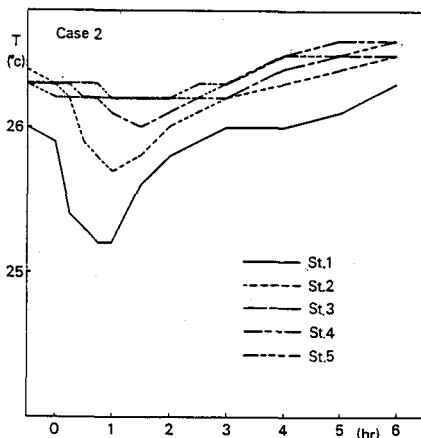


図-2 砂層内温度の変化

2) テンジ値 図-3~図-5に砂層内 カンシオン分布を示すテンジ値の経時変化を示した。

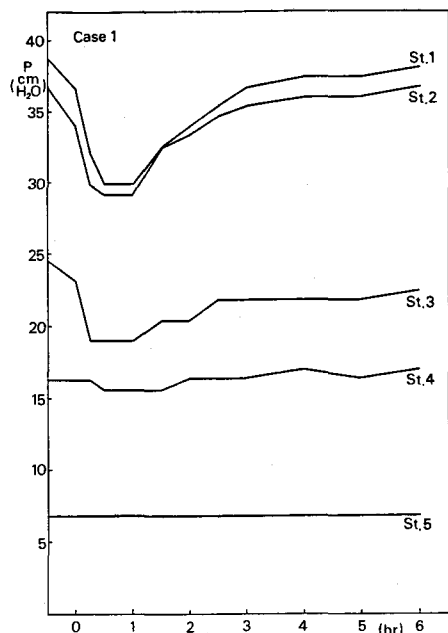


図-3 テンジ値の経時変化

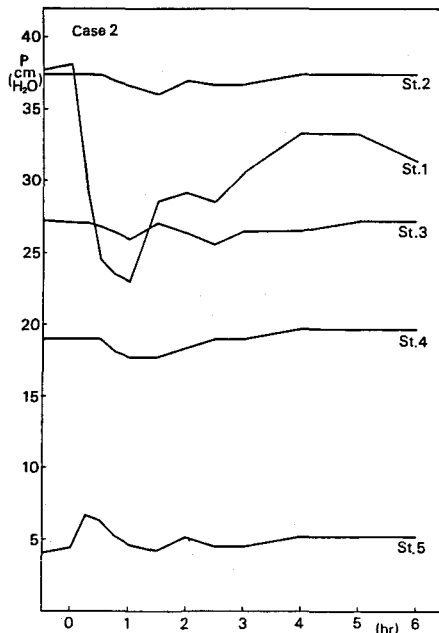


図-4 テンジ値の経時変化

約16時間の自然排水後の初期不飽和状態における各測点における実測値をみれば、ケース2および3のst.2、st.4では越流75の高さ18cmを自由地下水面とした計算値よりやや大きな値を示しているが、全体的にはほぼ上記の値により一致を示しているといえる。

ケース1(図-3)では、降雨浸透に伴う含水率の増加によってst.4の深度までフシ値の低下がみられ、その程度は砂層上層部ほど大きい。降雨停止、浸透流出に伴い時間の経過とともにフシ値は上昇するが、6時間後にはまだ初期状態には回復していない。しかし、ここには示していないが23時間後の計測値では初期状態に復している。

ケース2(図-4)では、降雨浸透に伴いst.4までのフシ値の低下がみられるが、st.5では逆にフシ値の上昇がみられる。芝土内のst.1では、降雨開始1時間後には15cm水柱の圧力低下が生じているのに対し、さらに5cm下部の細砂層内のst.2では圧力低下量はごくわずかである。したがって、芝土層内の含水量が急激に増大し、それより下部の砂層に対しては載荷圧の増大として作用することになる。初期フシ値が4cmと飽和度が高い状態にあるst.5では、この載荷圧の伝播によって、間隙水の押し出しが起こり、上部層からの間隙水の流下との収支バランスが逆転したことになる。

ケース3についてみれば、st.1では15cm水柱の急激な圧力低下に対し、st.2では圧力低下はまったくなく、st.3、st.4ではフシ値の明らかな上昇がみられる。初期フシ値はそれぞれ27.9cm、19.7cmを示しており、初期飽和度がそれほど高い状態ではない。しかしながら、1時間の降雨が終了した直後にこのような生じていることから、ケース2で説明したのと同様に載荷圧の増大に伴う間隙水の押し出しであると考えられる。

3) 流出流量 図-6に15分当りの砂層から流出流量の経時変化を、図-7にはその累積流出量を示している。各実験における約16時間の自然排水量は、ケース1で2550ml、ケース2で867ml、ケース3で444mlである。すなわち砂層形成時の締め固め度や成層状態によって、初期不飽和状態(含水分布)はそれぞれ異なるが、降雨継続中の流出流量の経時変化には大きな差異はみられない。ケース1とケース3の流出流量の経時変化は15分程度の時間ずれがあるがよい一致を示している。ケース2の流出状態は他の2つに比べて若干異なる。

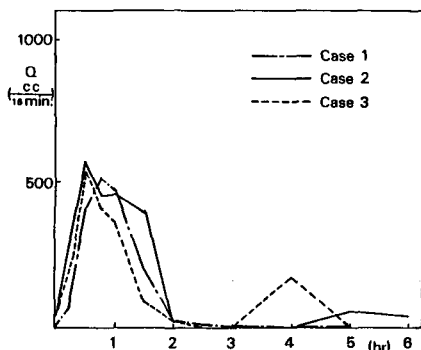


図-6 流出流量の経時変化

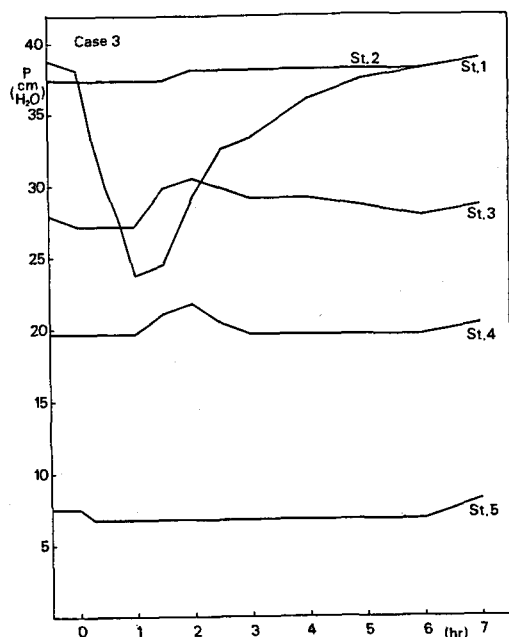


図-5 フシ値の経時変化

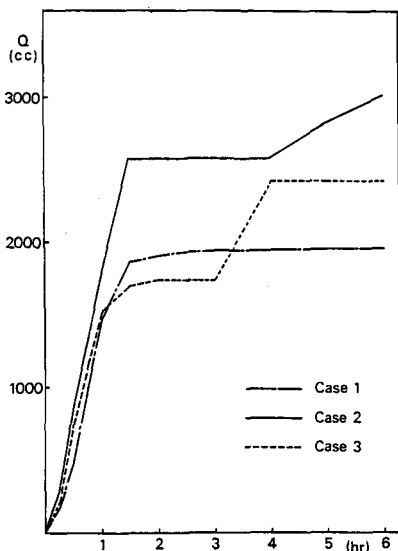


図-7 累積流出量

4-2 水中の農薬濃度の変化

表-1にケース3の採水試料のガス分析結果を示し、図-8、図-9に農薬濃度の経時変化を示した。表中の欠測は採水不能を意味し、0は農薬が検出されなかったことを表す。濃度値の単位はppmである。図中に示した一点鎖線は、J77場排水口許容指針値、二点鎖線は水道水質目標値である。

ケース2の実験では、表層部測点の欠測により、かんじんのことがわからないが、下層部測点に高濃度値が検出されていることが注目される。図-6に示した流出流量の経時変化と対応するような変化を示していることがわかる。

流出開始2時間後の深さ32cmの測点6や流出水に濃度のピーク値が検出されており、農薬の下方移流が砂層から全体に及んでいることになる。また、欠測の表層部ではさらに高濃度の農薬が残留していることが想像できる。したがって、このような状態にさらに降雨があり、間隙水の流出が起これば高濃度農薬が流出する危険性があるといえよう。

ケース2の散布農薬は7.42ppmであるが、流出水の濃度値の最大値は0.0164ppmであり、水道水質目標値は超えているが、排水指針値0.05ppmに比べればかなり小さいといえる。

ケース3は、ケース2に比べて検出値は全般的に小さく、流出水の最大値は0.0023ppmであり、水道水質目標値よりも十分小さい。しかし、測点6では流出開始7時間後に0.0082ppmと最も大きな値が検出され、その経時変化はさらに増大する傾きを示しており、農薬の下方移流が生じていることがわかる。

ケース3の散布農薬は22.72ppmであるが、降雨継続時の芝土内間隙水の濃度値は5.2～7.2ppmの高濃度値を示しており、深度12cmの測点2の濃度値も流出開始6時間後までは急激に増大していることから、農薬の下方移流が続いているといえる。しかし24時間後の検出値はいずれの測点においても減少しており、移流は停止したと考えられる。

表-1 水中農薬のガス分析値 (ppm)

Time (hr)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	---	---	0.0020	0.0016	---	0.0016	0.0012	0.0000	0.0000	0.0000
1 (1')	---	---	0.0023	0.0016	---	0.0011	0.0026	0.0013	0.0000	0.0000
2 (15')	7.2438	---	0.0034	0.0024	---	0.0032	0.0005	0.0003	0.0011	0.0023
3 (30')	5.2105	---	0.0011	0.0029	---	---	0.0030	0.0021	0.0013	0.0015
4 (45')	5.3045	---	0.0033	0.0067	---	---	0.0039	0.0014	0.0017	0.0001
5 (60')	---	---	0.0014	0.0000	---	---	0.0005	0.0007	0.0006	0.0000
6 (90')	---	---	0.0011	0.0000	---	---	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000
7 (120')	---	---	0.0033	0.0013	---	---	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000
8 (150')	---	---	0.0045	0.0000	---	---	0.0012	0.0000	0.0000	---
9 (180')	---	---	0.0117	0.0000	---	---	0.0005	0.0000	0.0000	---
10 (240')	---	---	0.0277	---	---	---	0.0016	0.0000	0.0019	0.0015
11 (300')	---	---	0.0208	0.0025	---	---	0.0012	0.0022	0.0014	---
12 (360')	---	---	0.0537	0.0045	---	---	0.0015	0.0004	0.0007	---
13 (420')	---	---	0.0575	0.0032	---	---	0.0062	0.0022	0.0037	---
14 (480')	---	---	0.0585	0.0033	---	---	0.0038	0.0019	0.0015	---

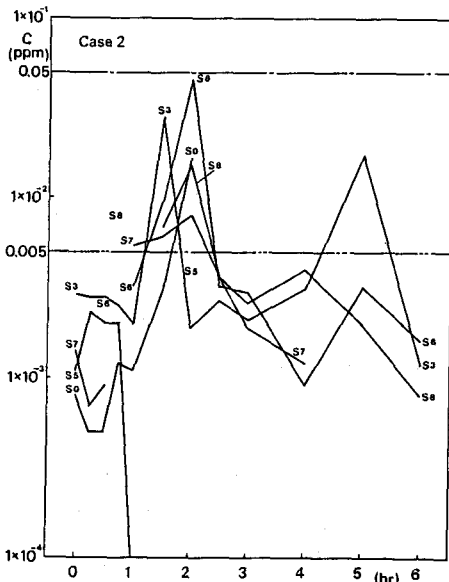


図-8 水中の農薬濃度の変化

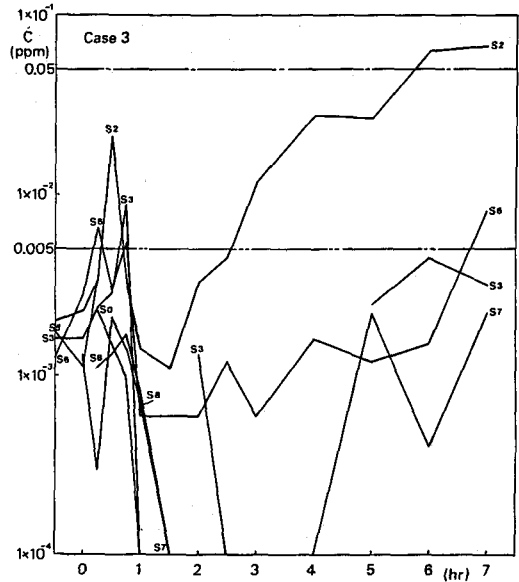


図-9 水中の農薬濃度の変化

4-3 土壌中の残留農薬の分布

表-2にケ-33の残留農薬の分布を示した。

採土層を上部からL1～L5と記したが、これらはそれぞれ採水測点 S0, S1, S2, S3, S6 の深度に対応している。ここに示した値は土1g当りの農薬濃度値 (ppm) であり、表-1の値と対比させるには2.65倍すればよい。

芝・芝土からの検出値が予測した値よりも全然小さいが、この原因はフグリング試料のJ7 (φ21cm×L50mm) 中の土量が他のフグリング試料に比して極端に少ないことにあったと考えられる。したがって、採土法を改良する必要がある。

細砂表層のL2の濃度値は、0.1036ppmと排水口許容指針値 (0.05) のほぼ20倍の値であるが、それよりもわずかに4cm深い同じ細砂層のL3では0.0074ppmと急激な減少を示しており、水道水質目標値 (0.005) に近い。さらに10cm深い細砂層下部のL4では、さらに1オーダー小さな値となり0.005よりもはるかに小さい。芝面から、28cmの深さの粗砂層中部のL5ではさらに値は小さくなる。したがって、実質的には農薬の土壌残留は、深度10cm以内の表層部のみであると結論してもよい。

5. あとがき 本研究で取り組んだ農薬による地下水汚染の問題は、その本質的解明が急務となりつつあるが、困難な点も多い。本研究は、J77場 グリーンに散布された農薬の強降雨に伴う移流分散量と土壌残留量を解明するために、砂層 からの実験を実施し、不飽和浸透特性を考察するとともにGC-FTD法による農薬量の定量分析を行ったものである。得られた成果を簡潔にまとめれば、次のようである。

- 1) 砂層内温度、含水値および流出流量の経時変化について考察し、多成層構造のJ77場 グリーンの不飽和浸透特性を明らかにした。
- 2) ガスリフト法による水中および土壌中からの農薬の抽出法を確立し、それに基づき含有農薬量の定量分析を行った。
- 3) 不飽和浸透状態にあっても降雨量が多くなれば、農薬の下方移流が生じるが、標準農薬量の散布であれば、流出水の濃度が排水指針値を超える危険性は少ない。散布農薬の大部分は深度10cm以内の表層部土壌に吸着残留している。今後は、時間的な減衰や微生物による分解などを考慮した物質収支について検討していく必要がある。

参考文献

- 1) 安藤正典：厚生省におけるJ77場使用農薬の検査方法について、水質汚濁研究、Vol.14, No.8, pp.14～18, 1991
- 2) 山本広基：環境中での農薬の挙動、農薬と環境と安全性シンポジウム, 第3回, pp.7～14, 1991
- 3) 環境庁公害一括研究グループ：特集 水道における農薬汚染問題、水質汚濁研究, Vol.14, No.8, pp.2～33, 1991
- 4) 尾島勝、他：J77場グリーンにおける散布農薬の降雨に伴う土中浸透と拡散に関する実験的研究、水工学論文集, 第35巻, pp.635～640, 1991
- 5) 尾島勝、他：芝地上の散布農薬の表面流出と土中浸透に関する基礎的実験、水工学論文集, 第35巻, pp.627～634, 1991

表-2 土中残留農薬のガスリフト分析値 (ppm)

	sample 1	Sample 2	Sample 3	平均値	採水測点
L1(芝・芝土)	0.4794	0.8329	0.5592	0.6238	S-0
L2(細砂表層)	0.0137	0.1405	0.1566	0.1036	S-1
L3(細砂上部)	0.0042	0.0099	0.0080	0.0074	S-2
L4(細砂下層)	0.00049	0.00161	0.00063	0.00091	S-3
L5(粗砂中層)	0.00058	0.00020	0.00023	0.00034	S-6