

Ⅱ-662

水田における農薬の吸着・分解特性

国立環境研究所 水士環境部 正員 井上 隆信
 摂南大学 土木工学科 正員 海老瀬潜一

1. はじめに

水田施用農薬は、我が国で大量に使用される化学物質の一つで、生態系への影響が懸念されている。この水田施用農薬の河川生態系への影響を評価するためには、毒性評価とともに、河川における濃度・負荷量変化を明らかにすることも必要である。河川における濃度・負荷量変化は、農薬施用量と施用時期、降雨や気温等の気象条件、吸着特性や分解特性等の農薬特性、水田土壌や水管理手法等の水田特性、水田の占める比率や排水路等の流域特性によって異なると考えられる。このため、河川調査を中心に農薬の流出特性について研究を進めてきており、溶存態の比率が高いこと¹⁾、施用直後の降雨時には面源からの流出特性を示すこと²⁾を明らかにしてきた。農薬の河川流出特性には、排出源である水田内での施用後の濃度変化も重要であるため、水田における農薬濃度変化の調査を実施した。その結果を基に、水田内での農薬濃度変化に与える影響が大きいと考えられる水田土壌への吸着と水田内での分解による減少について検討を行った。

2. 調査・分析概要

調査は、茨城県の霞ヶ浦流域の3水田で1994年4月24日より7月6日まで、農薬の散布状況に応じて半日から3日間隔で実施した。調査を実施した水田は区画整理が行われており、各水田には河川水をポンプアップした用水をパイプラインで供給するための蛇口が設けられている。水田では、水尻から排出されている場合は排水、排出されていない場合は水尻の田面水を採取し、これを水田排水とした。また、散布後の降雨時には、約3時間間隔で採水を行った。田面水中の農薬は、ガラス繊維フィルター（Whatman, GF/C）によるろ過水を固相抽出（Bond Elut, C18）した後ヘキサンに転溶し、測定用サンプルとした。水田土壌中の農薬は、アセトンによる15分間の振とう抽出を3回行い、抽出液をろ過し1ml程度に濃縮した後蒸留水500mlを加え、田面水と同様に固相抽出を行った。農薬の定量は、GC-MS（島津WQP-5000, DB-5）SIM法を用い、内部標準法で25種類の農薬について行った。水田排水からは、除草剤のOxadiazon、Butachlor、Mefenacet、Esprocarb、Pretilachlor、Simetryn、殺虫剤のFenobcarb (BPMC)、殺菌剤のIprobenfos (IBP)、Isoprotiolaneの9種類が検出された。また、水田土壌からは、SimetrynとButachlorを除く7種類の農薬が検出された。

3. 農薬の水田土壌への吸着

水田に散布された農薬は、田面水と水田土壌の間で吸着平衡になると考えられる。Fugacityモデル³⁾のレベル1を用いて、田面水相・水田土壌相・大気相の分配を求めた。水相を20cm、土壌相を2cm、大気相を10mと仮定し、ヘンリー一定数と土壌吸着平衡定数は以下の式⁴⁾を用いて算定した。

$$H = P/S \quad H: \text{ヘンリー一定数 (Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}), P: \text{蒸気圧 (Pa)}, S: \text{水溶解度 (mol/m}^3\text{)}$$

$$\log K_{oc} = 3.01 - 0.356 \cdot \log S \quad K_{oc}: \text{土壌有機炭素平衡定数, } S: \text{水溶解度 (ppm)}$$

$$K_d = K_{oc} \cdot OC/100 \quad K_d: \text{吸着平衡定数, } OC: \text{土壌有機物含量 (\%)}$$

表-1は、それぞれの相の比率を計算に用いたデータとともに示す。これらの農薬は蒸気圧が小さいため、大気相の比率は低く、土壌相と水相にその多くが分配される。水相の比率は農薬によって異なり22%から89%となった。図-1は、表-1に示したFugacityモデルによって求めた水相の比率と、水田土壌中の農薬濃度と水田排水水の濃度の実測値から求めた水相の比率との関係を示した。実測値から求めた比率が高い農薬が多いが、計算式から求めた水相の比率とほぼ等しくなり、実際の水田においても、上記の式によって水田土壌と田面水の吸着平衡を求めることが可能であると考えられる。

表-1 Fugacityモデルによる各相の比率（％）

農薬名	分子量 ^{a)}	溶解度 mol/m ³	蒸気圧 Pa	ヘンリー定数 Pa・m ³ /mol	吸着定数	水相 %	土壌相 %	大気相 %
Oxadiazon	345.2	0.0020 ^{a)}	$1.3 \times 10^{-4a)}$	0.066	46.5	22.3	77.7	0.0
Butachlor	311.9	0.064 ^{a)}	$6.0 \times 10^{-4c)}$	0.0094	14.1	48.6	51.4	0.0
Esprocarb	265.4	0.018 ^{a)}	$1.0 \times 10^{-2a)}$	0.55	23.2	36.3	63.3	0.4
Mefenacet	298.4	0.013 ^{a)}	$6.4 \times 10^{-9d)}$	4.8×10^{-7}	25.0	34.8	65.2	0.0
Pretilachlor	311.9	0.16 ^{a)}	$1.3 \times 10^{-4a)}$	8.3×10^{-4}	10.2	56.7	43.3	0.0
Simetryn	257.8	1.7 ^{b)}	$1.0 \times 10^{-4b)}$	5.5×10^{-5}	10.0	57.1	42.9	0.0
Fenobcarb	207.3	0.43 ^{b)}	$4.7 \times 10^{-2b)}$	0.11	1.6	89.1	10.7	0.2
Iprobenfos	288.3	1.4 ^{b)}	$1.7 \times 10^{-2b)}$	0.013	3.9	77.4	22.7	0.0
Isoprotiolane	290.4	0.17 ^{b)}	$7.0 \times 10^{-4a)}$	0.0041	10.3	56.4	43.6	0.0

a) 農薬データブック, ソフトサイエンス社 b) 参考文献4) c) 農薬ハンドブック1994年版, 日本植物防疫協会
d) 日本農薬学会誌, Vol. 13, p633

4. 農薬の分解による減少

図-2に水田に散布された農薬の水田排水の濃度変化の例を、大きな降雨がない場合について示した。1日間は濃度の変化がなく、その後減少する傾向が見られた。農薬は粒剤として散布されており、田面水中への溶出に時間がかかるためと考えられる。図-3は調査水田の他の施用農薬も含めて、水田排水の濃度変化を片対数で示した。どの農薬も直線関係が成り立ち、水田排水の農薬濃度変化は、一次反応速度式で近似することができた。農薬は田面水中では、光分解・生分解、土壌中では生分解を受けていると考えられ、また、吸脱着反応もあり複雑であるが、包括的には田面水中の農薬濃度の減少は一次反応速度式に従うと考えられる。このことから、大きな降雨がない場合は、一次反応速度定数を用いて、田面水中の農薬濃度変化を表すことが可能であると考えられる。

図-4は、農薬施用後2日目から11時間に23mmの降雨があった場合の水田排水の濃度変化を示した。降雨初期に濃度がいったん減少するものの、降雨後に増加する傾向が見られた。土壌からの脱着によるものと考えられ、降雨があった場合の農薬濃度変化はより複雑になる。

5. おわりに

水田内での農薬濃度の変化は複雑であるが、水田土壌への吸脱着と分解を考慮することで、水田排水の濃度変化を予測することは可能であると考えられ、今後モデル化を行い、河川農薬流出モデル式について検討を進めていきたい。

参考文献

- 1) 井上・海老瀬(1994)第49回年講, 1216-1217
- 2) 井上・海老瀬(1994)第31回環境工学研究フォーラム講演集, 91-93
- 3) D. Mackey・S. Paterson(1981)Environment Science & Technology, 1006-1014
- 4) 金沢純(1990)植物防疫, 27-32

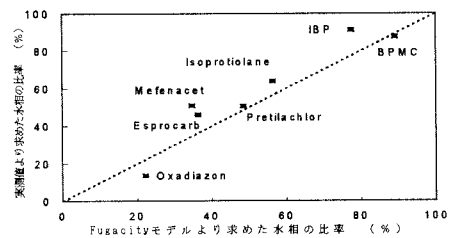


図-1 水相の比率の計算値と実測値の関係

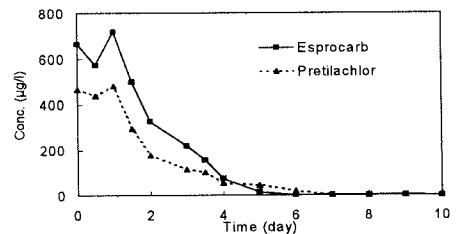


図-2 農薬施用後の濃度変化

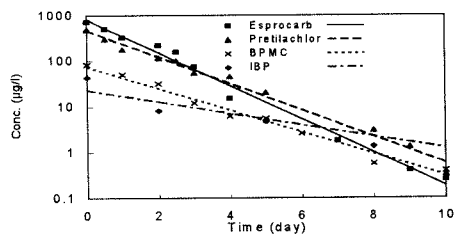


図-3 農薬施用後の濃度変化（片対数）

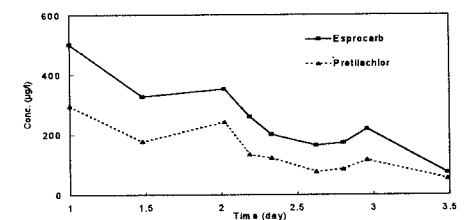


図-4 降雨があった場合の濃度変化