

# ダム湖集水域における水田からの殺菌剤の 流出量と流出特性

永淵修<sup>1</sup>・井上隆信<sup>2</sup>・海老瀬潜一<sup>3</sup>・浮田正夫<sup>4</sup>

<sup>1</sup>正会員 福岡県保健環境研究所 環境科学部 (〒818-01 福岡県太宰府市大字向佐野39)

<sup>2</sup>正会員 工博 国立環境研究所 水圏環境部 (〒305 茨城県つくば市小野川16-2)

<sup>3</sup>正会員 工博 摂南大学教授 工学部土木工学科 (〒572 大阪府寝屋川市池田中町17-8)

<sup>4</sup>正会員 工博 山口大学教授 工学部社会建設工学科 (〒755 山口県宇部市常盤台2557)

1992年, 1993年にRダム湖の流域で詳細なフィールド調査を行い, 4種の水田施用殺菌剤の河川への流出特性および流出量を明らかにした. 水溶解度の大きいピロキノンの流出特性は, 散布直後の晴天時と降雨時にピークを持ち, 他の殺菌剤は降雨時に流出するパターンであった. また, 散布量が把握できたピロキノンの流出率は15~20%であった. ピロキノンの流出特性について, 水田内および河川内での挙動を検討し, 田面水中の濃度変化は一次反応速度式に従うことを明らかにした. この結果を分配平衡モデルであるファガシティモデルに組み込み, 大部分が水相に存在することを確認した. これらの結果を物質収支式に代入することにより, ピロキノンの散布後の晴天時の流出量が全流出量の50~60%に達することを確認した.

**Key Words :** *fungicide, paddy field, pyroquilon, river water, runoff, degradation, fugacity model, irrigation water management*

## 1. はじめに

近年, わが国ではゴルフ場から水環境への農業の流出が注目され, 大きな社会問題になった. しかし, ゴルフ場施用農業は全農薬使用量の1%程度で, 98%以上は他の農林業用に使用され, その内の約50%は水田で使用されている<sup>1)</sup>. したがって, 環境水中に排出される農業に関してはゴルフ場施用農業に偏らず水田施用農業の環境水中への流出を評価することも重要である.

水田への農業の散布は水稻移植後の除草剤散布期と夏季の殺菌剤, 殺虫剤散布期に集中している. また, 農業従事者の減少から育苗箱に施用する農業も増加している. その上, 大部分の農家は兼業農家であり, 特定の時期の週末に農業散布が集中しやすい. したがって, 河川水中の農業の濃度は週末から週の前半に高くなる傾向がある<sup>2)</sup>.

農業の農耕地から水系への流出率は, 畑地からは散布直後に激しい降雨がない限り, 5%を越えることは少ないが, 水田からは20~30%に達する例も報告

されている<sup>3)</sup>. さらに, 水田の用排水管理の不備による農業の流出も懸念される. また, わが国の水道水源の80%は表流水であり, これら水源の上流域に農耕地が分布していることが多い. そのため, 表流水が農業に汚染されることが懸念されている. これらのことから, 表流水を化学物質による汚染から守ることは水環境の生態系の保全および水源汚染の両面から重要な課題である.

水田から河川への農業の流出は, 散布後の短い期間に限られ, また, 散布後の降雨および水管理に大きく影響される. したがって, 農業の流出負荷量を正確に把握するためには頻度の高いフィールド調査が必要である. また, 連続測定が不可能なため農業単体毎の流出パターンのモデル化を行い, 濃度変化, 負荷量変化の推定を行うことが重要である. このような観点から, 著者らは水道水源ダム湖の集水域をフィールドに選定し, 流域内の水田から流出する農業の流出形態, 流出パターン, 殺菌剤の流出量評価およびダム湖への負荷量を明らかにしてきた<sup>4)7)</sup>.

本研究は, モデル化の基礎資料を得るため行ったも

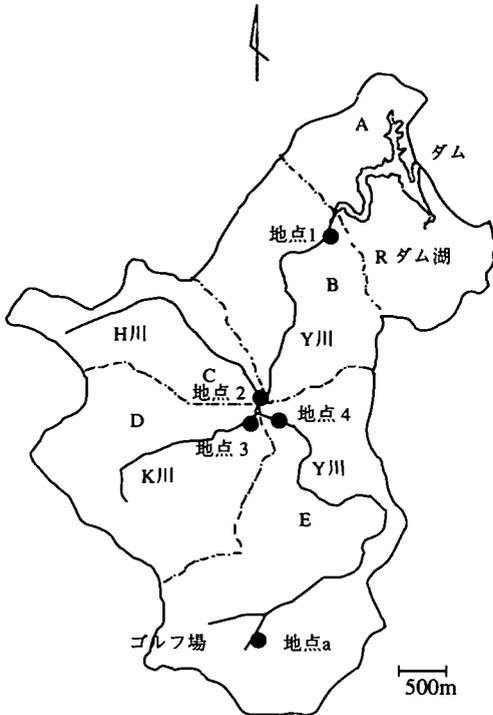


図-1 調査地点

表-1 調査地点の流域面積と耕地面積

	A	B	C	D	E	Total
流域面積(km <sup>2</sup> )	5.62	5.93	4.44	7.01	11.1	34.1
水田面積(km <sup>2</sup> )	0.00	0.09	0.12	0.03	0.32	0.56
畑地面積(km <sup>2</sup> )	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.05
果樹園面積 or 樹園地面積(km <sup>2</sup> )	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04
森林面積(km <sup>2</sup> )	5.15	5.45	4.12	6.91	9.27	30.9
その他面積(km <sup>2</sup> )	0.47	0.38	0.19	0.06	1.45	2.55
耕地比率(%)	0.00	1.69	2.93	0.57	3.42	1.91
水田比率(%)	0.00	1.52	2.71	0.43	2.88	1.64
森林比率(%)	91.6	91.9	92.8	98.6	83.5	90.6

のであり、今回はモデル化の前段として調査結果のみを用い、水田からの農業流出に関して、夏季の殺菌剤をターゲットにし、流出特性および流出量、特に殺菌剤ピロキロンについて水田内の分解特性、分配平衡モデルを用いた各相への分配率を考慮した流出量の評価を行い、水田の用排水管理にも言及しようとするものである。

## 2. 研究方法

### (1)調査流域および調査流域の水文、気象条件

研究対象とした河川は、山地、畑地、水田地帯を流

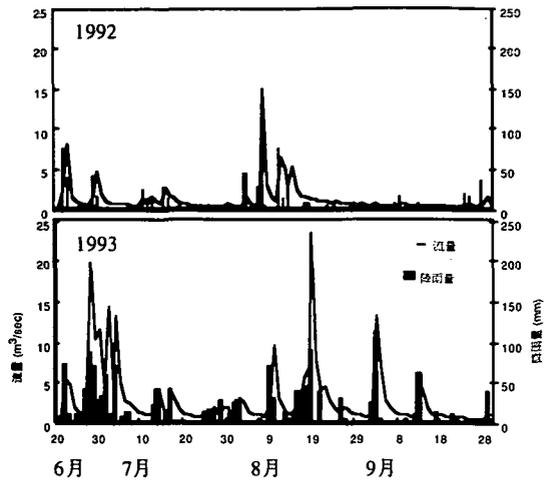


図-2 地点1における河川流量と降水量の変動

下し、Rダム湖に流入する流域面積34km<sup>2</sup>のY川である。調査地点は、図-1に示すように、本川の中・下流の2地点(地点4、地点1)と2支川の本川への合流直前の地点(地点2、地点3)である。本川のY川はダム湖流入までの流程約9.5km、高低差160m、K川は流程2.5km、高低差210m、H川は流程3.7km、高低差315mの河川である。表-1には、図-1に示した各流域毎の土地利用形態別流域面積を示す。全流域面積に占める水田の面積比は約1.6%である。各流域別では、A流域0.0%、B流域1.5%、C流域2.7%、D流域0.4%およびE流域2.9%である。特にD流域はほとんどが山林である。しかし、各流域とも水田の位置は、河川沿いの両側に分布しており、水田から河川への農業流出が容易な形態をしている。なお、Y川の源流部には18ホールのゴルフ場が1ヶ所存在している。

調査した流域の最下流にあるRダム湖は1965年に完成した。したがって、流域の降水量と地点1における河川流量のデータは1965年以降のものがある。1992年、1993年の調査期間における地点1の日平均河川流量と日降水量の変動を図-2に示す。調査流域の過去27年間の平均降水量2,031mmであり、平均降水日数は140日であった。また、地点1における平均流量は1.04m<sup>3</sup>/secであった。調査した1992年、1993年における降水量はそれぞれ1,562mm、2,381mm、降水日数は140日、144日であり、平均流量は0.87m<sup>3</sup>/sec、1.27m<sup>3</sup>/secであった。1992年の降水量は過去27年間の平均値の77%で、過去、最小雨量の1,456mmに近い値であり、かなり少雨の年であった。しかし、1993年は2,381mmであり、過去27年間の平均降水量の117%であった。特に、夏季

表一 2 農薬の回収率, 検出限界と物性値

農薬	回収率 %	C.V %	検出限界 ng/l	水溶解度 mg/l	オクタノール・水分配 係数(logKow)	蒸気圧 mPa	ヘンリー則定数 Pa·m <sup>3</sup> /mol	土壌有機炭素 定数(Koc)
殺菌剤								
クロロチア	83.1	6.9	0.05	8	3.43	400	10.4	1700
エポキシノール	91.1	5.4	0.05	50	-	-	-	-
EDDP*	119.1	30.7	0.50	56	2.66	13	0.07	244
フルトラン*	90.3	7.0	0.10	9.6	3.7	1.77	0.06	457
フチリド*	71.8	8.0	0.50	2.49	3.85	0.0027	0.00029	738
IBP	92.0	17.3	0.10	430	3.21	0.3	0.0002	132
イブリン	106.1	13.0	0.35	13	3.1	<.133	0.0033	410
イブリン	100.3	4.1	0.35	48	2.81	18.7	0.133	258
メブニル	85.7	6.7	0.20	12.7	3.66	0.056	0.00092	414
PCNB	79.1	7.6	0.15	0.6	4.23	12.7	6.26	9584
ペンシクロン	149.7	12.0	0.30	0.3	4.48	5.00E-07	5.50E-07	24
ビロキロン*	85.6	7.3	0.05	4000	1.57	0.16	6.90E-06	53
トリクロリスチル	91.9	3.3	0.05	1.1	4.56	57	15.6	1400
TPN	105.2	5.6	0.05	0.6	4.34	0.076	0.22	1200
除草剤								
アケロール	80.6	21.4	0.10	20	3.02	0.6	0.0094	740
CAT*	99.0	13.8	0.05	5	3.43	0.00081	0.000041	580140
CNP	87.0	2.3	0.50	0.25	3.71	3.2	4.08	1600
メスチオ	123.2	4.6	1.00	4	3.23	6.40E-06	4.80E-06	3063
メスチオ	93.1	0.4	0.75	120	3.01	-	-	186
モリネート	80.9	2.4	0.10	880	2.88	746	0.25	84
ペンチメタリン	94.7	3.7	0.05	0.3	5.18	4	3.8	1570
プロピキニド	86.3	6.6	0.10	15	3.28	0.058	0.001	800
ジメリン	92.0	12.9	0.10	450	2.6	0.09	0.000055	333
チオベンチル*	101.9	3.7	0.20	30	3.42	2200	18.9	676
殺虫剤								
クロロピリフェス	79.1	8.1	0.25	1.4	4.7	2.7	0.44	1900
クロロピリフェス*	103.1	7.4	0.05	4	4.23	5.6	0.45	625
a-CVP	107.3	7.0	0.10	145	2.43	0.53	0.0013	174
b-CVP	102.5	14.6	0.15	145	2.43	0.53	0.0013	174
DDVP	63.5	10.7	0.25	8000	0.96	1600	0.035	39
ディン	102.3	6.5	0.15	40	3.15	18.6	0.061	251
エンドスルファン(a)	93.5	6.1	0.40	0.32	4.58	1.33	1.69	1571
エンドスルファン(b)	110.3	6.3	0.40	32	4.58	1.33	1.69	1571
EPN	87.3	3.8	2.50	不溶	3.85	0.13	0.01	1327
マラソン	90.0	6.3	0.35	145	2.89	5.3	0.01	174
MEP	93.9	5.7	0.30	21	3.45	7.2	0.095	424
MPP*	93.9	5.7	0.30	4.2	3.92	0.37	0.025	1500

\*: 1992年, 1993年とも測定 (\*印以外は1993年のみ測定)

の6, 7, 8月で1, 234mmの降水量があり, 年降水量の約50%を占めていた. 調査流域は山間部にあることから元来, いもち病の発生しやすい土地柄であるが, 1993年は冷夏, 長雨のため特にいもち病の発生が激しかった.

## (2) フィールド調査

調査は夏季(1992年6月26日~9月10日, 1993年7月11日~9月22日)における殺菌剤および殺虫剤散布期, 特に7月20日~8月10日の間に集中して行い, それぞれ12回, 16回行った. 調査期間中の水田における農薬の主な散布時期は7月10日から30日であり, その後も8月末まで散発的に散布されていた. また, 1992年は7月18日から8月3日, 1993年は7月18日から7月24日の期間は無降雨日が継続した(図-2). なお, 試料採取の際, 気温, 水温, 溶存酸素および流量を測定し, 流量は, 各調査毎に流水断面積の計測とプロベラ型流速計あるいは電磁流速計による流速測定値から算出した. 試料は水冷して持ち帰り, 直ちにろ過操作を行った.

## (3) 農薬の分析

試料1lをアセトンで洗浄したGF/Cガラス繊維ろ紙(Whatman)でろ過し, 溶存態成分と懸濁態成分それぞれについて, 農薬の分析を行った. 溶存態成分はろ液1lを1.4lの分液ロートに採取し, 塩化ナトリウム50gおよびジクロロメタン100mlを加え, 振とう機で10分間抽出し, 静置してジクロロメタン層を分取した. 再び, 水層にジクロロメタン100mlを加えて, 同様な抽出操作を繰り返した. ジクロロメタン抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水し, ナス型フラスコに移し, ロータリーエバポレータを用いて, 水温約30℃で乾固した後, アセトン3mlに転溶した. これを窒素気流下で1mlまで濃縮し, 内部標準としてアントラセン-d<sub>10</sub>(1992年調査), フェナンスレン-d<sub>10</sub>, フルオランテン-d<sub>10</sub>およびクリセン-d<sub>12</sub>(1993年調査)を添加した後, GC/MSで測定した. 懸濁態成分はろ紙にアセトン30mlを加え, 氷冷しながら超音波抽出を15分間行なった. 同様な抽出を3回行ない, 抽出液はナス型フラスコに移し, ロータリーエバポレータを用いて水温約30℃で1mlまで濃縮した. アセトン抽出液を水300mlに移し, 塩化ナトリウム15g

表一 懸濁態の農薬濃度

農薬	濃度 (ng/l)	検出率 (%)		
			範囲	平均
殺菌剤	EDDP	n.d.-25.9	3.45	64
	71)326	0.16-22.2	2.18	100
	79)11'	n.d.-1.17	0.28	71
	79)12)12)	n.d.-4.00	0.68	64
	ビロキロン	n.d.-3.26	1.21	92
除草剤	CAT	n.d.-1.41	0.23	28
	71)287'	n.d.-1.25	0.15	28
殺虫剤	71)17)71)17)17)	n.d.-0.49	0.04	14
	MPP	n.d.-0.23	0.02	21

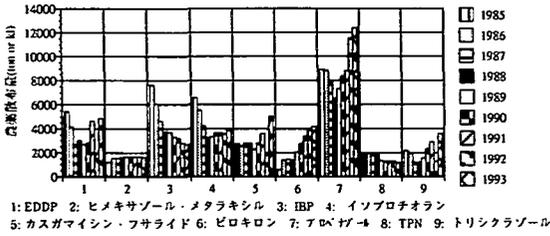


図-3 水田施用殺菌剤の出荷量の経年変化

およびジクロロメタン 50ml を加え、溶存態成分と同様な抽出操作を行い、GC/MS で測定した。GC/MS はバリアン GC3400 を装着したフィニガン・マツト MAT-90 を使用した。キャピラリーカラムは J&W 製 DB-1 (30m × 0.25mm i.d., 0.25 μm) を使用した。カラム温度条件は、100℃ で 1 分間保持し、150℃ まで毎分 20℃ で昇温し、ついで 150℃ より 280℃ まで毎分 10℃ で昇温した。さらに、280℃ で 7 分間保持した。注入口温度およびトランスファーライン温度は 260℃ に設定した。質量分析計は EI イオン化モードで、イオン化電圧 70eV、加速電圧 5kV、イオン化電流 1000 μA に調整し、分解能は 5000 で行った。

分析した農薬の回収率、検出限界濃度および物性値を表一に示す<sup>9),10)</sup>。なお、後述する農薬濃度は回収率による補正は行っていない。

#### (4) ビロキロンの生分解性試験方法<sup>11)</sup>

ビロキロンの生分解試験を有機栄養培地を用いて行った。Y 川の河川水を微生物源とし、この微生物源と、pH7 に調整した 0.2% 滅菌ポリペプトン溶液を等量混合し、この溶液を共栓付試験管に 10ml ずつ分注した。これらの試験管にビロキロンの初濃度が 0.1mg/l になるようにビロキロン標準溶液を加え、各試験管を暗所で 30℃、120rpm の往復振とう培養を行い、一定時間経過後のビロキロンの残存濃度と微生物濃度を測定した。ビロキロンの分解率はビロキロンの減少率から算出した。

### 3. 殺菌剤の使用状況

農薬使用量の統計値としては、農薬要覧<sup>12)</sup>に種類ごとの出荷量が各都道府県別に記載されている。殺菌剤についてみると、殺菌剤と殺虫・殺菌剤の項に分けて記載されているが、今回は使用量の傾向をみるために殺菌剤の項のみで検討した。1992 年における殺菌剤の総出荷量は、液状の殺菌剤 1l を 1kg で換算すると、全国で 298 種類、96,729ton であり、1,000ton または 1,000kl 以上の出荷量を持つ殺菌剤は 18 種類

であった。この中で、その対象作物に稲が含まれるものは 9 種類であった。この 9 種類の最近 8 年間の出荷量の推移を示したものが図-3 である。出荷量が增大しているのは、ビロキロン粒剤であった。全殺菌剤に占める割合は、4.0% であり、9 種類の中では 1992 年では第 2 位となった。また、調査した R ダム湖のある F 県において出荷量の多かった水稲用の殺菌剤は、カスガマイシン・フサライド粉剤 DL (133.7ton)、ペンシクロン粉剤 DL (78.2ton)、IBP 粉剤 (67.6ton)、ビロキロン粒剤 (55.3ton)、イソプロテオラン粒剤 (47.9ton)、プロベナゾール (46.0ton) 等であった。しかし、使用される農薬の種類は、農協や集落毎に大きく異なるため、この値を用いて流域の正確な使用量を推定することはできない。なお、調査対象流域での殺菌剤使用量がある程度正確に把握できたのは E 流域のビロキロン粒剤であり、E 流域におけるビロキロン粒剤の出荷量は 1992 年は 78kg、1993 年は 102kg であった。

## 4. 結果と考察

### (1) 河川水中における農薬の存在形態

調査した農薬は有効成分では、表一に示すように 1992 年は 9 種類、1993 年は 36 種類である。

一般に、農薬は水溶解度が 10 mg/l 以上であれば水中で懸濁粒子等に吸着することなく溶存態成分として存在し、懸濁粒子の沈降に伴った底泥への移動はないと言われている<sup>13),15)</sup>。今回調査した農薬の水溶解度を表一に示す。また、1992 年に調査した 9 種類の農薬の懸濁態成分について検討を行った。分析は高分解能高感度法で行ったため、懸濁態成分の農薬は、9 種類全てについて降雨時以外の晴天時にも検出されている (表一)。しかし、濃度がかなり低く、定量限界に近い農薬も多く、いずれの農薬も懸濁態成分での流出割合は 5% 未満であった<sup>4)</sup>。この結果は、渡辺ら<sup>16)</sup>、沼辺ら<sup>2)</sup>、井上ら<sup>17)</sup>、須戸ら<sup>18)</sup>の報告と同様な結果であった。井上ら<sup>17)</sup>は懸濁態成分の流出は、溶存態成分に比較して濃度は低いものの、降雨

表-4 農薬の最大, 最少および平均濃度

農薬	1992				1993				
	地点1		地点4		地点1		地点4		
	範囲	平均濃度 (ng/l)	範囲	平均	範囲	平均濃度 (ng/l)	範囲	平均	
殺菌剤	クロネブ				n.d.-0.65	0.14	n.d.-0.09	0.04	
	エクロモノール				n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	EDDP	n.d.-10.2	1.44	n.d.-22.1	5.30	n.d.-15.9	1.06	n.d.-2.21	0.20
	フルトラニル	5.81-1236	204	24.1-5320	195	6.25-127	37.4	36.6-258	114
	アサライト	n.d.-3.06	0.56	n.d.-14.6	1.89	n.d.-5.31	1.33	0.22-2.82	0.99
	IBP					n.d.-17.9	1.47	n.d.-5.38	1.34
	イブリン					n.d.-6.33	0.39	n.d.	n.d.
	イソプロチオラン	18.4-1272	269	19.4-184	68.7	9.05-215	69.0	21.9-485	213
	メブニル					n.d.-8.72	1.76	n.d.-3.86	0.74
	PCNB					n.d.-0.34	0.03	n.d.	n.d.
	ベンシクロン					4.10-313	73.3	6.22-747	156
	ピロキロン	6.13-687	103	10.3-1965	354	10.9-522	235	26.3-2187	587
	トリクロアセチル					n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	TPN					n.d.-0.80	0.10	n.d.	n.d.
	除草剤	アタロール				n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		CAT	0.01-10.3	4.77	0.05-10.3	3.95	0.61-28.4	4.99	3.35-46.3
CNP						n.d.-15.3	1.60	n.d.-12.7	2.95
メフェソット						1.78-24.3	6.66	7.40-28.2	14.7
メチルイムロン						n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
モリネート						n.d.-3.76	0.40	n.d.-5.07	0.54
ベンチメタリン						n.d.-0.35	0.02	n.d.	n.d.
プロピサミト						n.d.-0.70	0.24	0.09-1.21	0.50
シメトリン						n.d.-8.55	1.40	0.13-0.45	0.28
オキサベン		n.d.-10.2	1.44	n.d.-15.8	2.55	n.d.-4.01	1.01	n.d.-5.54	57.2
クロルピリファス						n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
クロルピリファス メチル		n.d.-1.09	0.13	n.d.-1.11	0.15	n.d.-0.36	0.08	n.d.-0.23	0.03
α-CVP						n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
β-CVP					n.d.-14.2	1.47	0.85-9.86	2.93	
DDVP					n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
ダイアジノン					0.45-3.97	1.34	0.69-33.6	6.11	
エントサルファンα					n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
エントサルファンβ					n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
EPN					n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
マラソン					n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
MEP					n.d.-7.93	1.97	n.d.-20.1	5.21	
MPP	n.d.-7.25	0.98	n.d.-3.54	0.45	n.d.-0.75	0.12	n.d.-1.18	0.21	

n.d.: 不検出

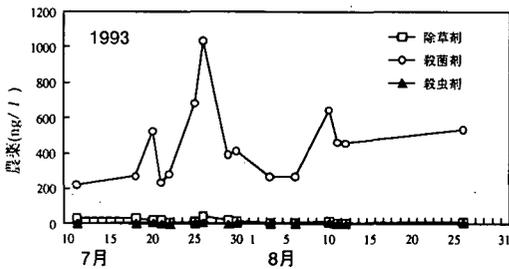


図-4 地点1における各農薬濃度の変動

に伴う流量増大時には濃度が高くなり、底質中では残留性が高いことから重要であると報告しているが、今回の農薬流出の解析は、全て溶存態成分の濃度を用いて行った。

(2) 河川水中の農薬濃度

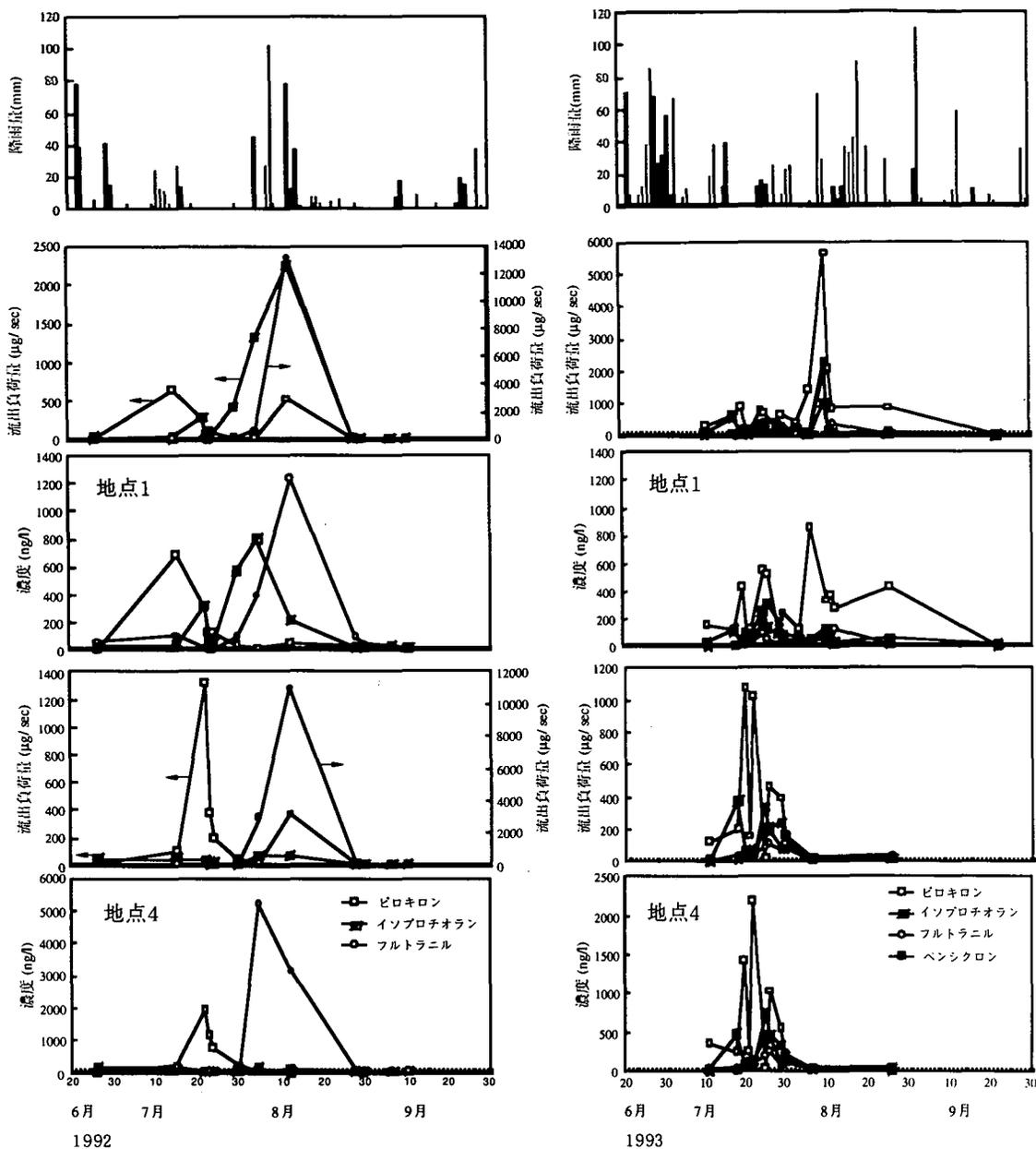
調査期間における殺菌剤、殺虫剤および除草剤の濃度変化を図-4に示す。この期間の農薬の流出はほぼ

全てが殺菌剤であることが明らかである。

1992年、1993年の各調査地点におけるそれぞれの農薬の平均値、最大値および最小値を表-4に示す。平均濃度で、高い値を示した農薬は、殺菌剤のピロキロン、イソプロチオラン、フルトラニルであった。調査期間は約2ヶ月間の短期間であったが、濃度変動幅は非常に大きかった。地点1と地点4を比較すると地点4で濃度が高い農薬が半数以上であった。しかし、平均負荷量では、地点1の方が大きくなった。これは、Y川支流のK川およびH川の農薬の濃度が本川の地点4に比較してかなり低いこと、流下過程での分解による減少等が考えられる。

(3) 殺菌剤の流出特性・流出負荷量の評価

分析した36種類の農薬の中で十分な感度で検出されたものはイソプロチオラン、ピロキロン、フルトラニルおよびベンシクロンであり、すべて殺菌剤であった。これら殺菌剤の流出特性については1992年の結果を一部報告しているが、ここでは、他の殺菌



図一五 地点1 および地点4 における殺菌剤濃度ならびに流出負荷量の経日変化

剤とは異なり、晴天時と降雨時両方に流出する特性を持っていたピロキロンについて詳細に検討を行った。

ピロキロンは1985年に農薬登録され、最近出荷量が増大しているいもち病専用の殺菌剤である。特に、1993年のいもち病大発生の際に、病気に対する効果が大きく、稲に対する薬害の少ないことが認められた。さらに、散布方法が簡便な投げ込みパックが開発されており、今後、使用量が大幅に増加するこ

とが考えられる農薬である。しかし、ピロキシロンの環境中での挙動に関する報告<sup>4)6)</sup>はほとんどない。

a) 殺菌剤の河川流出特性および流出負荷量

図一五に、1992年および1993年の2年間の殺菌剤ピロキロン、イソプロチオラン、フルトラニルおよびベンシクロン(1993年のみ)の河川濃度および負荷量の経日変化を地点1ならびに地点4を例に示した。両年ともピロキロンは散布直後の晴天時と降雨時にピークを持つパターンであり、他の3種類の殺菌

表-5 殺菌剤の流出負荷量

流域 地点	1992				1993		
	B, C, D, E 地点1	C 地点2	D 地点3	E 地点4	B, C, D, D 地点1	E 地点4	
ピロキロン (g)	a	860	92	20	780	4400	810
	b	320 (37%)	36 (39%)	8.8 (44%)	510 (65%)	250 (5.6%)	407 (50%)
イソプロチオラン(g)	a	2300	61	1300	130	610	330
	b	250 (11%)	16 (26%)	11 (0.9%)	31(21%)	140 (24%)	93 (28%)
フルトラニル(g)	a	8500	870	440	8300	820	270
	b	70 (0.8%)	8.7 (1.0%)	0.7 (0.2%)	28 (0.3%)	33 (4.0%)	35 (13%)
ペンシクロン(g)	a					820	220
	b					27 (3.3%)	18 (8.1%)

a: 全期間, b: 無降雨期間: 1992年は7/18-8/3; 1993年は7/18-7/24, ( ): 全期間に対する無降雨期間の流出負荷量比

剤は降雨時にピークを持つパターンであった。但し、1993年の濃度変動は1992年に比較して激しかったが、これは、この期間の降雨量が1992年は443mm、1993年は763mmと1993年の降雨量が多く、いもち病が大発生したため、殺菌剤の散布が複数回行われたことによる。

1992年のE流域末端の地点4における最大濃度の出現時期をみると散布直後に出現している。E流域では水田が集落毎に集中しているため、農薬の購入は集落毎に行われている。さらにピロキロンは基幹防除農薬に指定されているため、散布時期が決められており、1992年は7月20日よりほぼ一斉に散布されている。このように、散布状況がはっきりしているE流域におけるピロキロンの流出パターンは、散布直後の最大濃度から徐々に減衰している。さらに、8月4日、12日の降雨時における濃度は27.2~106ng/lであり、降雨時流出による濃度の急激な上昇もみられず、散布直後の濃度の1/20以下であった。しかし、1993年のように異常気象のためいもち病が大発生すると、通常1~2回散布する除草剤と異なり、殺菌剤は病気の発生状況により散布回数が増える。さらに、各水田で病気の発生状況が異なるため、詳細な調査を行わなければ、河川流出特性および流出負荷量を正確に把握することが困難になる。

1992年、1993年の調査結果から殺菌剤の流出負荷量を計算した。期間は1992年が7月15日から9月10日まで、1993年が7月11日から9月10日までとした。なお、計算は、調査間隔毎に、測定流量と測定濃度の積として求めた負荷量を日単位で近似的に積分した形で表し、それぞれの期間の負荷量の

総和として算定した。但し、8月中旬の調査間隔が粗い部分では降雨量、流量から判断し、他の調査日の負荷量を推定値として用いた。すなわち、毎日の流量データがある地点1の流量が2.0m<sup>3</sup>/secを境に、それ以上の時は8月12日の負荷量を用い、それ以下の時は8月4日の負荷量を用いた。また、8月下旬から9月の調査結果には、流出がほぼ終了しているため補正は行っていない。表-5に計算結果を示す。1992年の各地点の流出負荷量をみるとピロキロンとフルトラニルは大部分がE流域からであり、イソプロチオランはB流域とD流域からの流出であった。Ebise et al.<sup>19)</sup>、井上ら<sup>17)</sup>、沼辺ら<sup>2)</sup>は水田からの農薬の降雨時流出の重要性を指摘している。しかし、ピロキロンの無降雨期間(1992年は7月18日から8月3日、1993年は7月18日から7月24日)の流出負荷量と全期間の流出負荷量比をみると地点4では、1992年が65%、1993年が50%であり、地点1では、1992年が37%、1993年が5.6%であった(表-5)。1992年のE流域ではピロキロンは一回の散布であり、調査は散布直後から晴天時、降雨時と一定間隔で行っているため流出負荷量の全体像は表していると考えられる。したがって、ピロキロンは散布後に降雨がなくても全流出負荷量の約60%はこの期間に流出しているであろう。1993年における地点4の結果もほぼ同じであった。これは、1993年の地点4における調査がほとんど7月であり、2回目以降の散布のあった8月の調査をほとんど行っていないため見かけ上7月の1回散布と同じ結果になっている。そのためピロキロンの散布直後の全流出負荷量に占める無降雨時流出負荷量比が1992年と同じになっている。しかし、地点1では7月、8月と一定間隔で調査を行ったため、複数回の散布によ

る流出負荷量を含んでいる。このため、全期間の流出負荷量が大きくなり、結果として散布直後の無降雨時流出負荷量の全流出負荷量に占める割合が小さくなったと考えられる。

殺菌剤の散布直後における晴天時流出負荷量の全流出負荷量に対する比率は、その水溶解度と関係がある結果となった。すなわち、水溶解度の小さいフルトラニル（水溶解度：9.6mg/l）が最も小さく、次いでイソプロチオラン（水溶解度：48mg/l）、ピロキロン（水溶解度：4000mg/l）の順になり、1992年、1993年とも同様な結果であった。この結果については、丸<sup>20)</sup>、海老瀬ら<sup>21)</sup>が水田のような表面流出における農薬の流出濃度、あるいは流出負荷量と水溶解度との間に相関関係がみられ、両対数グラフ上で良好な直線回帰が得られると報告しており、今回の結果は、これらと符合するものであった。

#### b) 殺菌剤流出負荷量の定量評価

農薬の流出率の算出にあたっては、正確な農薬流出量の見積りと調査流域での農薬施用量の把握が必要である。そこで、E流域において、出荷量が把握できたピロキロンを用いて1992年、1993年の流出率の算定を試みた。3.で述べたように、ピロキロンはコラトップ粒剤として1992年は78kgが、1993年は102kgが出荷されている。この出荷量は、基幹防除のための出荷量であり、期間中に発生した病気に対する追加購入分や別系統から購入して不定期に散布した量を含んでないが、E流域では農協の農薬販売シェアが高いことから、これらの値を用いてもよいと判断した。

農薬の流出率は式(1)で示すように流出負荷量と農薬施用量の比である。

$$\text{流出率} = (\text{流出負荷量} / \text{農薬施用量}) \cdot 100 \quad (1)$$

農薬施用量は前述した農協からの出荷量をそのまま与えた。散布されたコラトップ粒剤は5%のピロキロンを含有しており、1992年、1993年におけるピロキシロンの施用量はそれぞれ3.9kgおよび5.1kgである。したがって、流出負荷量から計算された流出率は1992、1993年についてそれぞれ20.1%および15.9%であった。1993年は、8月の調査回数が少なかったため1992年に比較して流出負荷量が小さくなったと考えられる。このピロキシロンの流出率は沼辺ら<sup>20)</sup>の算定した流出率の高い農薬に該当する。

丸<sup>22)</sup>はライシメータを用いた実験結果から得られた20種の農薬の流出率と水溶解度の関係から式(2)を導いている。

$$\log(Y) = 0.513 + 0.327 \cdot \log WS \quad (2)$$

Y：表面排水による平均流出率 (%)

WS：水溶解度 (mg/l)

式(2)から計算されるピロキシロンの流出率は51.1%となり、本研究で得られた流出率よりかなり大きな値であった。この一因は、丸のライシメータの試験が、一般の水田とは異なる掛け流し状態で行ったため流出率が高くなったと考えられる。

ピロキシロンの河川中での濃度は散布直後に最大濃度となり、その後急速に減衰している(図-5)。したがって、正確な流出負荷量を得るためには、散布直後からできるだけ短い調査間隔で流出量を把握する必要がある。1992年は散布後無降雨日が約2週間継続し、さらに、この間にピロキシロンの全流出負荷量の60%以上が流出している。おそらく、散布直後の調査頻度を密にすることにより流出負荷量はさらに高くなるものと考えられる。

#### (4) ピロキシロンの晴天時流出の一考察

ピロキシロンの負荷量流出パターンは他の農薬と異なり、散布直後の晴天時と降雨時の二山型となっている(図-5)。ちなみに、他の農薬は大部分降雨時流出のみの一山型である。ピロキシロンは、散布後4~5日間は水田から落水してはならないことになっている<sup>24)</sup>。しかし、ピロキシロンは散布直後の晴天時に河川水中で高濃度で検出されている。そこで、ピロキシロンの散布直後の晴天時流出について、ピロキシロンの生、物理化学的分解性およびファガシティモデル<sup>25)</sup>による環境中動態を考慮した水田内を含む環境中のピロキシロンの定量評価を行った。

##### a) ピロキシロンの分解性

1995年2月に採水した河川水(地点1, 地点a)を用いたピロキシロンの生分解性試験において吸光度で測定した微生物濃度の経日変化とピロキシロンの分解性試験結果を図-6に示す。微生物源として用いた河川水とも微生物濃度は1, 2日目で最高値に達し、その後徐々に減少した。ピロキシロンの分解率はほとんど0%であり、7日間では生分解性が認められなかった。ただし、微生物源とした河川水がピロキシロンの散布される夏季のものではなく、ピロキシロンに馴化された菌が少ないことが考えられる。しかし、菌数は十分に存在することからピロキシロンは生分解性の低い農薬であることが認められる。さらに、pHおよび温度の影響、光による分解、オゾンによる分解試験の結果(図-7)からピロキシロンはオゾンで分解することが明らかになっている<sup>26)</sup>。この時の実験条件は、

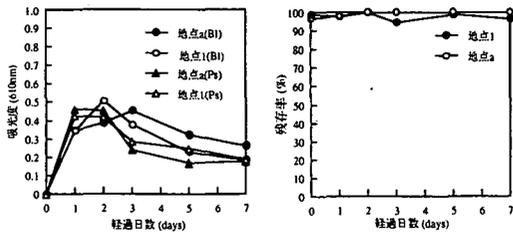


図-6 ピロキロンの生分解試験における微生物濃度の経日変化と生分解性

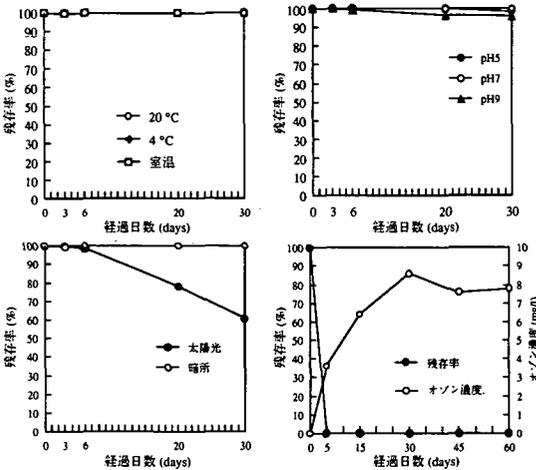


図-7 ピロキロンの物理化学分解性<sup>26)</sup>

蒸留水にピロキロン(1mg/l)を標準添加し、攪拌しながらオゾンを入力しており、反応液のオゾン濃度は注入開始から15分後ではほぼ一定値の7mg/lになっている。しかし、自然環境中の条件ではピロキロンは散布後1~2週間程度は分解しないことが明らかになった。

b) モデル水田におけるピロキロンの濃度変化特性

14aのモデル水田にコラトップ粒剤5(ピロキロン5%含有粒剤)を散布し、その濃度変化特性を検討した。散布量は標準散布量の3kg/10a(ピロキロンとして150g/10a)である。調査期間は約2週間である。薬剤散布後3日間は止め水とし、期間中の田面水の減水深は0.3cm/日であった。水尻の濃度は散布後2日目に最大となった。最大濃度に達した後の濃度変化は指数関数的に減少した(式(3))。この結果は、渡辺ら<sup>16)</sup>のモデル水田における他の農薬の濃度変化と同様であった。

$$C_{pp} = 3541 \cdot e^{-0.265t} \quad (n = 4, r = 0.997) \quad (3)$$

ここで、 $C_{pp}$  は田面水の濃度、 $t$ は最大濃度に達した後の経過時間(日)である。

表-6 ファガシティモデルによるピロキロンの水田内分布

	仮想環境容量 ( $V_i, m^3$ )	濃度 ( $C_i, mol/m^3$ )	総貯量 ( $M_i, mol$ )	ファガシティ容量 ( $Z_i, mol/m^3 \cdot Pa$ )	分布率 (%)
大気	10000	$4.00 \cdot 10^{-11}$	$4.00 \cdot 10^{-7}$	$4.04 \cdot 10^{-4}$	0
土壌	5	0.022	0.113	$2.28 \cdot 10^{-3}$	13
水	50	0.014	0.715	$1.44 \cdot 10^{-3}$	82.5
稲			0.039		4.5

c) ピロキロンの環境中での動態

環境中に放出された農薬は、環境を構成する大気、土壌、水、生物、懸濁質や底質の各相に分配し各相の界面を通して移動し、やがて平衡に達し、各相に一定の割合で分布することになる。ここでは、マッケイの分配平衡論モデルであるファガシティモデル<sup>25)</sup>のレベルIを用いてピロキロンの水田中での各相(田面水、水田土壌、大気、生物)の分配率を求めた。レベルIモデルは環境中に放出された化学物質が分解、代謝などの変換を受けないと仮定している。ピロキロンは4-(3)-aの結果より散布後1~2週間は生分解、物理、化学分解はないと仮定できる。仮想水田としては10aの水田、散布時期は出穂期とし、散布量は標準散布量(3kg/10a)とした。田面水の水深5cm、土壌相0.5cm、大気相を10mと仮定し、ヘンリー定数と土壌吸着平衡定数は以下の式を用いて算定した<sup>3)</sup>。

$$H = P/S_1 \quad (4)$$

$$\log K_{oc} = 3.01 - 0.356 \cdot \log S_2 \quad (5)$$

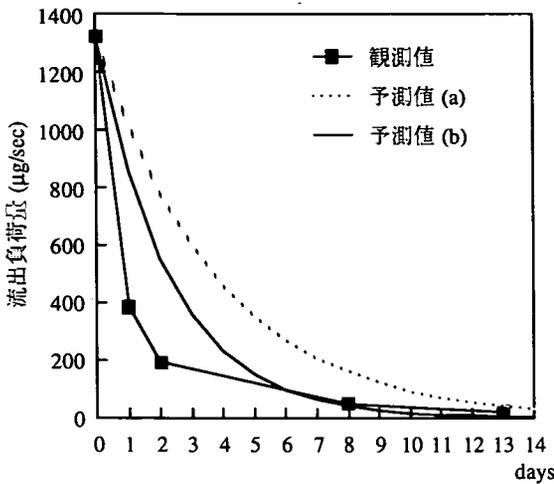
$$K_d = K_{oc} \cdot OC/100 \quad (6)$$

ここで、 $H$ はヘンリー定数( $Pa \cdot m^3/mol$ )、 $P$ は蒸気圧( $Pa$ )、 $S_1$ は水溶解度( $mol/m^3$ )、 $K_{oc}$ は土壌有機炭素平衡定数、 $S_2$ は水溶解度( $mg/l$ )、 $K_d$ は吸着平衡定数、 $OC$ は土壌有機物含量(2.8%)である。計算に用いた値は表-2に示している。

生物相とは稲のことであり、稲中のピロキロン濃度は散布後3日目の値<sup>27)</sup>を用い、稲の乾物重量および含水率はそれぞれ520g/m<sup>2</sup>、75.1%<sup>28)</sup>を用いた。これらの値から計算される稲への移行量を標準散布量3kgから差し引いたピロキロンのモル数が大気、土壌、水各相に分配されるとした。その結果、稲へ4.5%、土壌相へ13.0%、水相へ82.5%、大気相へ0.00%の分配率が得られた(表-6)。

d) ピロキロンの晴天時流出量評価

ピロキロンの晴天時流出量評価を行うために、E流域において散布後の晴天時の負荷量の物質収支を検討した。前述したようにピロキロンの生、物理化学分解はないと仮定した。また、ファガシティモデルの計



図一八 地点4におけるピロキロンの流出負荷量の観測値と予測値

算結果より散布量の82.5%が水相に移行するとした。E流域におけるピロキロンを散布した水田面積は式(7)から計算した。

$$PSR_{ji}(\%) = [X_{ji} / PS_j / SAV_i] \cdot 100^{29)} \quad (7)$$

ここで、 $PSR_{ji}$  はj流域におけるi農薬を使用した水田面積比率、 $X_{ji}$  はj流域におけるi農薬の出荷量、 $PS_j$  はj流域の水田面積、 $SAV_i$  はi農薬の標準使用量である。この結果、 $PSR$  は8.19%となり、水田面積は  $25.9 \cdot 10^3 \text{ m}^2$  となる。田面水の水深を5cmとすると田面水量は  $1.295 \text{ m}^3$  になる。したがって、田面水のピロキロン濃度は  $2.47 \text{ mg/l}$  となる。E流域における河川水中のピロキロンは散布された水田からだけ負荷されるとすると次式が成立する。

$$C_{S4} Q_{S4} = C_{UR} Q_{UR} + C_P Q_P + C_{PP} Q_{PP} \quad (8)$$

ここで  $C_{S4}$ 、 $C_{UR}$ 、 $C_P$ 、 $C_{PP}$  および  $Q_{S4}$ 、 $Q_{UR}$ 、 $Q_P$ 、 $Q_{PP}$  はそれぞれ地点4、水田からの影響を受けない河川水、ピロキロンを散布していない水田およびピロキロンを散布した水田のピロキロンの濃度および流出流量である。ここで、 $C_{UR} = 0$ 、 $C_P = 0$  である。したがって、式(8)は式(9)となる。

$$C_{S4} Q_{S4} = C_{PP} Q_{PP} \quad (9)$$

この式(9)を用いて地点4におけるピロキロンの流出負荷量を予測した。田面水のピロキロン濃度 ( $C_{PP}$ ) はモデル水田における水尻の濃度変化から求めた式

(3)を修正した式(10)を用いて計算した。

$$C_{PP} = C_{P0} \cdot e^{-kt} \quad (10)$$

ここで、 $C_{P0}$  は前述したピロキロンの最大理論濃度 ( $2.47 \text{ mg/l}$ ) を与えた。 $k$  はピロキロンの減少速度定数、 $t$  はピロキロンが最大濃度に達した日からの経過時間 (日) である。ただし、水尻の濃度は散布後2日目に最大となっている。しかし、実際のフィールドでは、ピロキロンの散布情報から3日目に最大濃度となっている。これは農家によって散布状況がまちまちであったためと考えられる。そこで、田面水の初期表面流出流量は、ピロキロン散布後3日目の表面流出流量とした。すなわち、式(9)の左辺にはピロキロン散布後3日目の地点4の値を、右辺の  $C_{PP}$  には  $C_{P0}$  である  $2.47 \text{ mg/l}$  を代入し計算した。その結果、水田からの初期表面流出流量は  $41.7 \text{ m}^3/\text{day}$  となり、これはピロキロン散布後3日目における地点4の河川水量の0.07%に相当する。流出負荷量の予測は、水田からの表面流出流量が毎日一定 (初期表面流出流量) とし、水田から流出するピロキロンの濃度は、式(10)に式(3)の速度定数を与えた式(11)に従って濃度変化するとした (予測(a))。

$$C_{PP} = C_{P0} \cdot e^{-0.265t} \quad (11)$$

その結果を図一8に観測値とともに示す。予測(a)は観測値より減少曲線が緩やかになった。今回のモデル水田では水は常時流出させていないが、実際の水田では田面水は流出し、新たに濃度ゼロの水が供給されると仮定すると、実際の水田の濃度変化はモデル水田で求めた濃度減少速度より早いはずであり、予測結果もそのようになっている。前述したようにモデル水田での実験は田面水を流出させてない。また、田面水の減水深は  $0.3 \text{ cm/日}$  であった。この減水深分の水量をピロキロンの濃度がゼロの水で補給したときのモデル水田の濃度変化から  $k$  を求め式(12)を得、地点4の流出負荷量を予測した (予測(b))。

$$C_{PP} = C_{P0} \cdot e^{-0.437t} \quad (12)$$

予測(b)の結果を図一8に示す。予測(a)より観測結果に近似しているが散布後の数日が若干高めになっている。モデル水田の濃度変化を求める際、濃度は式(3)のままで、単純に減水深分の水量を供給し、毎日の濃度を計算したこと、さらに、実際の流域内の水田群では田面水の抜けが激しいため掛け流しを行っている水田もあることが、予測値が観測値より高く

なった原因と考えられる。この予測結果および観測結果からピロキロンは散布後に降雨がなくても短期間に水田から水環境中に流出することが明らかになった。すなわち、ピロキロンのような水溶解度の大きい農薬の水田から河川への流出は、畦流出（不可避的流出）と用排水管理の不備による流出（可避的流出）の二つが考えられる。したがって、前者については、用水の循環利用等の効率的な水利用の必要性、後者については、散布後、少なくとも1週間は厳しい水管理の必要性が示唆された。

## 5. 結語

水田からの殺菌剤の流出特性についてRダム湖の集水域で調査を行った結果、以下のことが明らかになった。水田からの農薬の流出形態は、大部分溶存態であった。したがって、農薬流出の解析はすべて溶存態で行った。

水田施用農薬は、ゴルフ場施用農薬、畑地施用農薬と異なり田面水に直接散布されるため降雨時以外でも水溶解度の大きい農薬は水環境中で高濃度で検出される可能性が認められた。ピロキロンの場合、調査期間中の流出率は15～20%程度と見積もられ、1992年は散布後無降雨期間が2週間継続したがその間に全流出負荷量の60%以上が流出した。このように散布後の晴天時に河川水中で高濃度のピロキロンが検出されたことは、水田の用排水の効率的利用法と水管理の問題を提起している。すなわち、ピロキロンのような水溶解度の高い農薬は、用水の効率的な水利用と水田の用排水管理の良否により水環境への負荷量が左右されることが示唆された。今回の調査流域での水田の占める割合は全体の約1.6%に過ぎない。しかし、調査流域の下流にあるダム湖においても水田施用農薬は検出されている<sup>4)7)</sup>。したがって、飲用原水の微量化学物質によるリスクを減少するためには、水源地の集水域において農耕地、特に、水田における用排水の効率的利用と水管理が重要であることが示唆された。

謝辞：本研究を行うにあたり、(株)日本チバガイギー社には、農薬標準品を提供していただいた。また、福岡県保健環境研究所専門研究員松枝隆彦氏、田中義人氏にはGC/MSによる農薬分析で御協力を賜った。ここに記して感謝の意を表します。

## 参考文献

1) 金澤純：農薬と水質，水質汚濁研究，14，69，1991。

- 2) 沼辺明博，井上隆信，海老瀬潜一：田園地河川における水稲移植後の農業流出量の評価，水環境学会誌，15，662-671，1992。
- 3) 金澤純：農薬の環境科学，合同出版，1992。
- 4) Nagafuchi, O., Inoue, T. and Ebise, S.: RUNOFF PATTERN OF PESTICIDES FROM PADDY FIELDS IN THE CATCHMENT AREA OF RIKIMARU RESERVOIR, JAPAN, *Water science and Technology*, 30, 7, 137-144, 1994.
- 5) Nagafuchi, O., Inoue, T. and Ebise, S.: ESTIMATION ON THE RUNOFF AMOUNTS OF FUNGICIDES FROM PADDY FIELDS TO DRAINAGE RIVERS AND RESERVOIR IN JAPAN, *Proceeding of the 2nd International IAWQ Specialized Conference and Symposia on Diffuse Pollution, Brono & Prague*.
- 6) Nagafuchi, O., Inoue, T. and Ebise, S.: FATE OF PESTICIDES APPLIED TO PADDYFIELDS IN THE RIKIMARU RESERVOIR, JAPAN, 6th International Conference on the Conservation and Management of Lakes Kasumigaura '95, *Proceeding*, 3, 1354-1357, 1995.
- 7) Nagafuchi, O., Inoue, T., Ebise, S. and Ukita, M.: Behaviour of the runoff pesticides from paddy fields to rivers and reservoir, 18th Biennial IAWQ International Conference, 1996.
- 8) 福岡県力丸ダム管理事務所，月報，1965-1993。
- 9) 松枝隆彦，中村又善，高田智，黒川陽一，深町和美，永淵修：HRGC/HRMSによる環境水中の農薬類の分析，第28回水環境学会年會講演集，698-699，1994。
- 10) 金澤純：農薬の環境特性と毒性データ集，合同出版，1996。
- 11) 近藤雅臣，西原力，島本隆光，渡部一仁，藤井正美：水圏における化学物質分解性スクリーニングテスト法・迅速・簡易な微生物分解性テスト法（培養法），*衛生化学*，34，115，1988。
- 12) 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，1989-1993。
- 13) 福島実：化学物質の環境中での挙動—淀川水系における長期実態調査を例として—，*環境技術*，16，275-281，1989。
- 14) 田辺信介，立川涼（1981）沿岸域および河口域における人工有機化合物の動態，*沿岸海洋研究ノート*，19，9-19，1981。
- 15) Wauchope, R.D: The pesticide content of surface water draining from agricultural fields-A review, *J. Environ. Qual.*, 7, 459-472, 1978.
- 16) 渡辺貞夫，渡辺重信，伊藤和敏：モデル水田における除草剤の水系への流出と土壤中での消長，*日本農薬学会誌*，9，33-38，1984。
- 17) 井上隆信，海老瀬潜一：水田施用農薬の懸濁態成分の河川流出特性，*土木学会第49回年次学術講演会*，1994。
- 18) 須戸幹，國松孝男：ゴルフ場からの農薬の流出・Dゴルフ場からの農薬の流出濃度，流出率と流出特性，*環境科学会誌*，8，261-274，1995。

- 19) Ebise, S., Inoue, T. and Numabe, A. : Runoff characteristics and observation methods of pesticides and nutrients in rural rivers, *Water Science and Technology*, 28, 589-593, 1993.
- 20) 丸論: 水田ライシメーターからの農薬流出と水溶解度の関係, 日本農業学会誌, 15, 385-394, 1990.
- 21) 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.
- 22) 丸論: 水系環境における農薬の動態に関する研究, 千葉県農業試験場特別報告, 18, 1991.
- 23) 丸論: 千葉県内河川の農薬モニタリング, 生態化学, 8, 3-10, 1985.
- 24) 香月繁孝, 飯塚慶久, 後藤宗玄, 数賀山靖: 農薬便覧 (第7版), 農山漁村文化協会, 1989.
- 25) Mackay, Donald and Paterson, Sally: CALCULATING FUGACITY, *Environmental Science and Technology*, 15, 1006-1014, 1981.
- 26) 環境庁報告書, 水道水源水域及び利水過程における親水性利水障害物質の適正管理に関する研究, 1995.
- 27) 高松英明: 新しいいもち病防除剤 (コラトップ粒剤) について, 新農業, 60-66, 1985.
- 28) 福岡県農業試験場作物部会, 平成4年度夏作試験成績書, 1992.
- 29) 井上隆信, 海老瀬潜一, 田園地河川における水田からの農薬流出量の定量評価, 国立環境研究所研究報告, 133, 87-100, 1994.

(1996. 7. 25 受付)

## RUNOFF AMOUNTS AND RUNOFF CHARACTERISTICS OF FUNGICIDES FROM PADDY FIELDS IN THE WATERSHED OF A RESERVOIR

Osamu NAGAFUCHI, Takanobu INOUE, Senichi EBISE and Masao UKITA

Based on detailed field observation, runoff characteristics and runoff loadings of fungicides to a river from paddy fields were investigated in this study. In addition, the authors calculated the runoff rate of pyroquilon of which applied amount was obviously grasped. Behaviors of pyroquilon which differed from those of other three kinds of fungicides (flutolanil, isoprothiolane, pencycuron) in a paddy fields and rivers were examined in detail. Using a fugacity model, the distribution rate of pyroquilon in each phase was calculated. It is clarified that pyroquilon is one of low degradable fungicide and the grater part of the applied pyroquilon residues in a water phase. According to the results, the runoff loadings of the fungicides from paddy fields caused by deficiency of water management were clearly characterized.