

ダム貯水池内に流入した水田散布農薬の濃度鉛直分布からの定量評価

永淵修¹・浮田正夫²・海老瀬潜一³・井上隆信⁴

¹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)

²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)

³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)

⁴正会員 工博 国立環境研究所 水土壤圈環境部 (〒305 茨城県つくば市小野川16-2)

水田かんがい期間中のダム貯水池における水田散布農薬濃度変化特性の定量評価のための調査を行った。ダム貯水池への農薬流入負荷量は、調査期間中（5月～10月）でメフェナセット140g、チオベンカルブ30.2g、ダイムロン55.9gであった。ダム貯水池内の農薬現存量は、調査期間末の10月下旬でそれぞれ1.64g、0.12g、3.05gであった。ダム貯水池内の農薬の分布状態は、ダム貯水池が温度成層しているため、流入河川水は自身の密度と等密度層に潜り込み密度流として進入していた。成層期には中層での農薬濃度が高くなり、農薬現存量は中層に50-60%が存在し、メフェナセットは0.0297(1/日)の速度定数の一次式で分解減少した。

Key Words : herbicides, paddy field, reservoir, thermal stratification, river water, lake water, runoff, density currents

1. 緒言

ダム貯水池水質は、表流水を長期間貯留するという性格やダム貯水池固有の流入・流出特性に従って、水深方向および流下方向に分布を有し、その水質分布の時間変化に特色がある¹⁾。一般に、貯水池水質の観測は、ダムサイトあるいは湖心における表層・中層・底層の3層であることが多い、水深および流下方向についての詳細な定期観測データが蓄積されている場合は少なく、その平均値や代表値の算定方法も測定機関によって測定頻度、測定点等が異なるため、まちまちである。

ダム貯水池の水質に関する研究の歴史をみると、水温や濁水の問題^{2), 3)}から、植物プランクトンの異常発生（水の華の出現）^{4), 5)}あるいは水道水の異臭味問題等^{6), 7)}の富栄養化問題、さらに、深水層での溶存酸素の枯渇によるマンガンおよび鉄の溶出など⁸⁾、水処理に弊害をもたらす問題を多く含んでいた。しかし、最近になって、これらの問題に加えて化学物質、特に農薬による貯水池の微量汚染問題⁹⁾⁻¹³⁾が取りざたされ、人の健康リスク、水域生態系への影響に関する社

会問題としてクローズ・アップされている。しかし、ダム貯水池における農薬を含めた化学物質の調査は、ほとんどの場合環境基準のモニタリングとして表層のみで行われることが多く、化学物質の流入負荷量、流出負荷量さらに、貯水池内での時間的、空間的分布を明らかにし、集水域から流出する化学物質が貯水池内でどのような消長をし、どのように下流域あるいは水道水源へと移動していくかを定量的に評価する研究は少ない。特に、わが国の自然湖沼を含めて、湖沼内の農薬の鉛直分布を含む詳細な研究例¹³⁾はほとんどない。このような観点から、著者らは、Rダム貯水池流域等を調査対象に、殺菌剤の流出特性およびダム貯水池への負荷量や、水田から河川への除草剤、殺菌剤の流出特性を明らかにしてきた¹⁴⁾⁻¹⁹⁾。

一般的に水源ダム貯水池における水道原水の水管理は、藻類活動の活発な時期においては、浄水場でのろ過障害を避けるため中層から取水することが多い。しかし、本研究の結果では、この時期貯水池での農薬は、中層密度流により表層より中層に高濃度で存在することが明らかになった。ここに、取水（水道水源等）に関わる貯水池の水管理の問題がみえてくる。すなわ

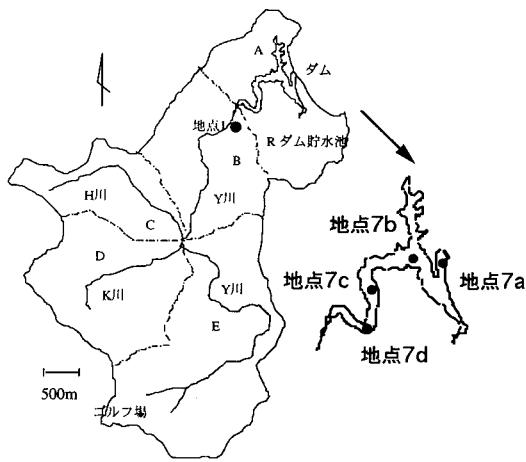


図-1 調査地点

表-1 調査流域の土地利用形態

	A	B	C	D	E	Total
流域面積(km ²)	5.62	5.93	4.44	7.01	11.1	34.1
水田面積(km ²)	0.00	0.09	0.12	0.03	0.32	0.56
畑地面積(km ²)	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.05
果樹園面積	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04
森林面積(km ²)	5.15	5.45	4.12	6.91	9.27	30.9
その他面積(km ²)	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

ち、水道原水の取水を中層から行うことにより、富栄養化に起因する問題に関しては回避策を与えていたが、農薬汚染に関しては最大濃度の部分を取水する結果となっている。しかし、現状の湖沼における農薬の環境モニタリング法ではこれらの問題点が見えてこない。

本研究では、農薬のダム貯水池内での時間的、空間的分布および流入負荷量、流出負荷量からダム貯水池内、特に中層での農薬の消長を明らかにし、水稻作付け期間中の農薬の定量評価を行い、さらに水道原水の取水方法についても言及すものである。

2. 研究方法

(1) 調査対象貯水池の概要

調査対象としたRダム貯水池とその集水域を図-1に示す。Rダム貯水池は洪水調節、工業用水、上水道用水の確保を目的とする多目的貯水池として1965年に完成した。ダム貯水池の諸元は、有効貯水量1,250万m³、湛水面積0.79km²、最大水深40m、平均水深

16.7m、平均滞留時間約90日である。ダム地点における計画洪水量350m³/秒のうち150m³/秒の洪水調節を行い、工業用水および上水道用水として153×10³m³/日を供給している。今回の調査期間における義務放流量と取水量の日平均値はそれぞれ0.58m³/日および0.78m³/日であった。ダム貯水池流入する主河川はY川であり、ダム貯水池流入までの流程約9.5km、高低差160mの河川である。集水面積は34km²であり、その土地利用形態を表-1に示す。全集水面積に対する耕地面積比率は1.91%、水田面積比率は1.64%であり、耕地の大部分が水田で占められている。近年、日本における稲の作付け面積は約200万haであり、日本の国土の5.5%を占めている。したがって、本調査流域における水田面積は日本の平均より低い値である。

(2) 調査方法

図-1に示すY川の地点1においては1995年5月～6月、Rダム貯水池についてはダムサイトの地点7a、ダムサイトから上流側の7b、7c、7dにおいて、5月から10月まで調査を行った。なお、試水採取の際、気温、水温、溶存酸素および河川では流量を現場で測定した。流量は各調査毎に流水断面積の計測とプロペラ型流速計あるいは電磁流速計による流速測定から算出した。ダム貯水池からの流出負荷量は、Rダム管理月報から抽出した²⁰⁾。試水は氷冷して持ち帰り、農薬分析用として試料1Lをアセトンで洗浄したGF/Cガラス纖維ろ紙（ワットマン）で直ちにろ過操作を行った。

(3) 農薬の分析

既報¹⁹⁾で示したように、懸濁態の農薬は降雨時流出等濁質濃度の高い場合検出されるが、通常は濃度が低く、検出限界に近い農薬が多いため、ここでは溶存態の農薬についてのみ分析を行った。

溶存態の農薬は、前記したろ液1Lをジクロロメタン、メタノールおよび純水でコンディショニングした固相抽出カートリッジ（Sep-Pak Plus PS-2）をSep-Pak Concentratorにセットし、流速20mL/minで加圧濃縮した。濃縮後、固相抽出カートリッジに固相抽出用Sep-Pak Dry（Waters）を連結し、ジクロロメタン7mLで溶出した。ジクロロメタン溶液に窒素ガスを吹き付けてジクロロメタンを気散させ、アセトン1mLを正確に加え、分析試料とした。

農薬の分析は、ガスクロマトグラフ質量分析計（島津QP-5000）を用いて行い、分析条件は表-2に示す通りである。分析対象とした農薬は、12種類である。なお、解析対象とした農薬は、除草剤のメフェナ

表-2 GC/MS の分析条件

装置	QP-5000 (島津)
カラム	DB-1 (30m×0.25mmφ, df=0.25 μm)
カラム温度	50°C (2min.) -(20°C/min.)-100°C -(10°C/min.)-270°C(8.5min.)
注入口温度	260°C
インター	280°C
フェース温度	
イオン電圧	70eV
注入方法	スプリットレス, 1 μL

表-4 地点1および地点7aにおける農薬濃度

農薬	農薬 (ng/L)		農薬 (ng/L)	
	地点1 範囲	平均	地点8 範囲	平均
除草剤 エスプロカルブ	n.d.-0.13	0.03	0.01-0.09	0.03
ダイムロン	1.01-25.4	9.17	0.28-11.3	2.05
チオベンカルブ	n.d.-20.8	7.01	n.d.-33.6	5.05
ブタクロール	n.d.-2.58	0.85	0.03-0.60	0.13
プロモブチド	n.d.-0.07	0.02	0.01-0.11	0.05
プレチラクロール	n.d.-20.7	1.98	0.58-6.57	1.86
メフェナセット	4.79-56.6	19.8	0.22-44.1	4.94
殺菌剤 イソプロチオラン	n.d.-1.57	0.75	0.10-7.58	0.69
トリシクラゾール	n.d.-1.52	0.48	0.05-7.16	0.62
ピロキロン	n.d.-0.02	0.00	0.01-0.03	0.01
フルトラニル	n.d.-1.42	0.48	0.08-3.69	0.53
ベンシクリン	n.d.-1.89	0.52	0.02-0.15	0.09

表-3 農薬の物性値

物性値	農薬		
	メフェナセット	ダイムロン	チオベンカルブ
水溶解度(mg/L)	4	1.7	30
カクテル・水分配係数(logKow)	3.23	2.7	3.42
蒸気圧(mPa)	6.40E-06	0.0005	2200
γH-則定数(Pa・m³/mol)	4.80E-06	7.90E-05	18.9
土壤有機炭素定数(Koc)	3063	847	676

セット、ダイムロン、チオベンカルブであり、その物性値を表-3に示す。この分析法での各農薬の回収率は、75%以上を得ている。

3. 結果と考察

(1) 貯水池および流入河川の農薬濃度

調査期間中（1995年5月～6月）の地点1および地点7a（表層）における12種類の農薬濃度の平均値、最大値、最小値を表-4に示す。平均、最大濃度で高い値を示した農薬は、除草剤のメフェナセット、ダイムロン、チオベンカルブであり、地点1における平均値は、それぞれ19.8ng/L、9.2ng/L、7.0ng/L、最大値は56.6ng/L、25.4ng/L、20.8ng/Lであり、地点7aにおける平均値は、それぞれ4.9ng/L、2.1ng/L、5.1ng/L、最大値は44.1ng/L、11.3ng/L、33.6ng/Lであった。1995年のこの流域での農薬販売量は、ザークD粒剤（60kg：ベンスルフロンメチル；0.17%，ダイムロン；1.5%，メフェナセット；3.5%），ウルフェース粒剤（240kg：ベンスルフロンメチル；0.17%，チオベンカルブ；5%，メフェナセット；1%），アクト粒剤（333kg：ピラゾスルフロンエチル；0.07%，メフェナセット；3.5%），ザークD1kg粒剤（83kg：ベンスルフロンメチル；0.17%，ダイムロン；4.5%，メフェナセット；10%），ウルフェース1kg粒剤（3kg：ベンスルフロンメチル；0.17%，チオベンカルブ；15%，メフェナセット；4.5%）が多

かった。このため河川においてもこれらの農薬の主要構成成分が高濃度で検出され、水田から流出したものであることが明らかである。また、プレチラクロールも最高濃度で20.7ng/Lを示しているが、これは1994年までE流域で使用されていた水田除草剤ソルネットの構成成分であり、農家によっては昨年の残りを使用した可能性がある。

著者らの水田内における散布農薬の動態に関する調査によって、田面水中濃度は、農薬散布後1～2日で最大となり、その後、一次反応速度式 ($C = C_0 e^{-kt}$) で近似される式にしたがって減少すること、降雨時には田面水と土壤の間で脱着反応が起こること、水溶解度の大きな農薬は水相への分配率も大きいことを明らかにしている²¹⁾⁻²³⁾。この田面水は、晴天時には畦畔からの流出により、降雨時には水尻からの表面流出により河川へと流出することになる。したがって、水田散布農薬の河川への流出特性は、農薬散布後の経過日数、散布後の降雨のタイミングとその大きさ、農薬の水溶解度等に影響される。

図-2a、図-2bに地点1におけるメフェナセット、チオベンカルブ、ダイムロン濃度の経日変化および河川流量変化、降水量を示す。図-2bに示すように5月に2回の農薬濃度ピーク、6月にプロードのピークが認められる（矢印）。これらのピーク特に5月のピークは降雨時流出によるものではない（図-2a）。前報で示したように田面水中の農薬濃度は散布後1～2日で最高濃度に達し、その後、一次反応速度式に従って減少する¹⁹⁾。また、水田から河川への農薬の流出は表面流出による部分が大きく、したがって、河川水中の農薬濃度は田面水の農薬濃度変化に依存することになる。Rダム貯水池集水域では、水稻移植時期がそれぞれの流域で異なっており、E流域では5月初旬から5月中旬に集中しており、B、C、D流域では6月初旬に行われている。したがって、地点1における除草剤の流出特性は、それぞれの流域の水稻移植時期を反映している。すなわち、5月はE流域における水稻移植後の除草剤散布を、同様に6月は他流域での散布

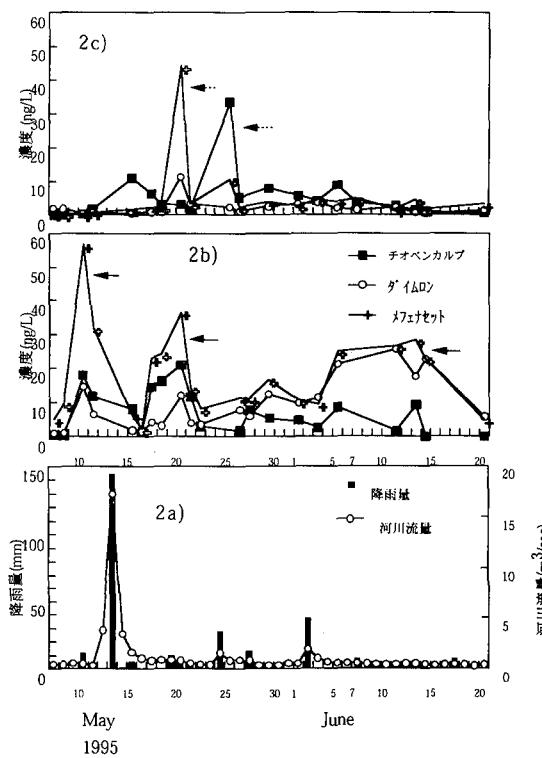


図-2 地点1における河川流量、降雨量(2a)および農薬濃度(2b)ならびに地点7aの表層における農薬濃度(2c)

を表している。また、除草剤散布直後に高濃度を示し、その後、漸次減少しているほか、降雨時流出で大きなピークを示すことが明らかになっている。5月にみられる2回の濃度ピークは、E流域において水稻移植の時期が少なくとも2回はあったことを示している。

1995年5月～6月の地点7a(表層)におけるメフェナセット、ダイムロン、チオベンカルブ濃度の経日変化を図-2cに示す。地点7aの濃度は地点1の濃度と比較するとかなり低くダム貯水池内で消失したように見える。また、地点1における5月の2回の濃度ピーク後、地点7aにおいて約1週間の時間遅れで濃度ピークが認められる。この時間遅れについては後述する。

(2) ダム貯水池内での除草剤、殺菌剤濃度の鉛直分布

5月17日、5月24日、6月21日、8月28日、9月25日、10月31日のダム貯水池内での除草剤および水温の鉛直・水平分布を図-3に示す。

農薬の貯水池内での動態を検討するとき、貯水池

の水理流動特性を考慮することはきわめて重要なことである。農薬を含む流入水の貯水池内の流下経路を規定するのは密度で、農薬濃度等は低いため水温に支配された挙動となる。

Rダム貯水池は、比較的水深も大きく、受熱期において水温成層を形成する²⁴⁾。貯水池の水文学的特徴を示すパラメータとして、安芸・白砂²⁵⁾は年間総流入(出)量 Q_0 と総貯水容量 V_0 との比、すなわち年間平均回転率 a ($a = Q_0/V_0$) を用い、貯水池の成層型を分類し、 a が10以下であれば安定した成層が形成され、20以上であれば混合型であると分類している。この式にRダム貯水池の値を代入すると、3.5となる。実際、水田かんがい期におけるRダム貯水池では、温度成層しており(図-3)、計算結果と一致している。水田散布農薬の貯水池内での動態は、農薬散布時期が貯水池の温度成層形成時期と一致することから、流入河川水の水温(密度)と貯水池内の水温分布(密度分布)に従って進入することが予測できる。また、温度成層は、図-4に示すように貯水池の流入端から堰堤部までの全延長にわたって、ほぼ水平であることから貯水池を適当な厚さの層に分割できる。したがって、湖水中農薬の定量評価は、図-5のように貯水池を水平方向に層毎に分割したモデルで検討することにした。

図-3の鉛直分布をみると地点1の濃度と同程度の濃度が中層に存在している。特に、5月から6までの除草剤散布時期は、ダム貯水池内の特定の層に高濃度で存在している。さらに、5月17日の水平分布を例にみると、地点7dの表層の濃度は47ng/Lであり、他の7a, 7b, 7cの表層濃度より高い。7a, 7b, 7cの濃度ピークは中層にあり、中層の水温も安定している。したがって、地点7dと7cの間に潜り込み点があり、農薬を含んだ水塊は、中層の流動層を密度流として進みながら、一部は拡散現象により濃度減衰を起こしダム貯水池堰堤に到着する。ただし、5月17日の地点1の濃度に比較して貯水池内の濃度が高いのは5月15日の145mmの降雨による影響および地点1の最初のピークの影響と考えられる。このように、表層だけの調査では見逃してしまう現象が濃度鉛直分布からみえてくる。ただし、6月21日の地点7bの例のように単純に表層、中層、底層というサンプリングの方法ではピークを逃してしまう恐れもある。したがって、サンプリング現場では、水温の鉛直分布測定を密に行い、流入河川水温に近い層の湖水は確実に採取するようにすることが必要であることが示唆される。

これは、貯水池水理モデルで示したように温度成層期には貯水池は水平方向に等密度の層を形成して

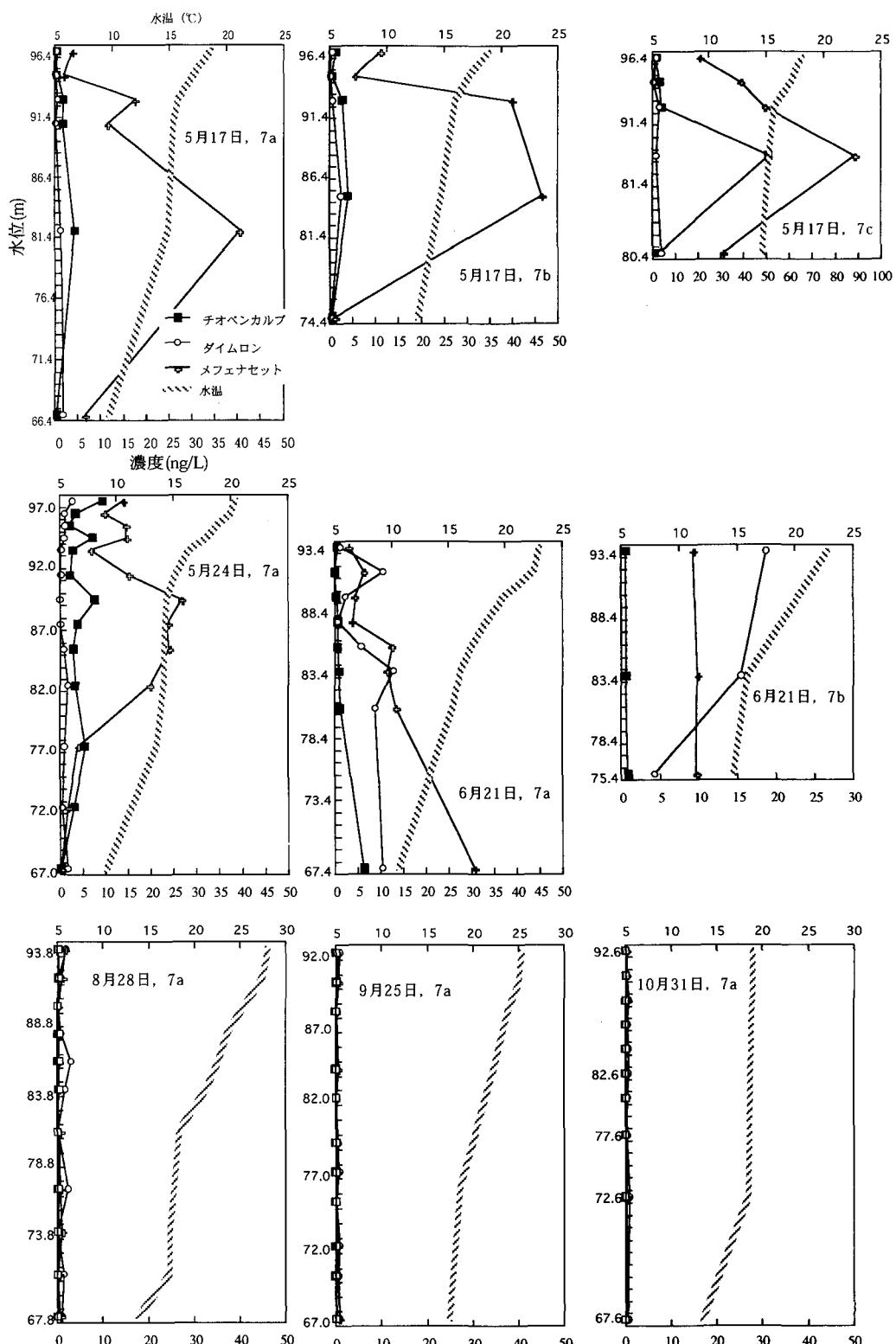


図-3 地点7a, 7b, 7cにおける農薬濃度および水温の鉛直分布

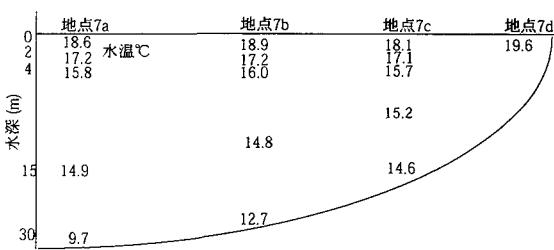


図-4 ダム貯水池内の水温の鉛直・水平分布

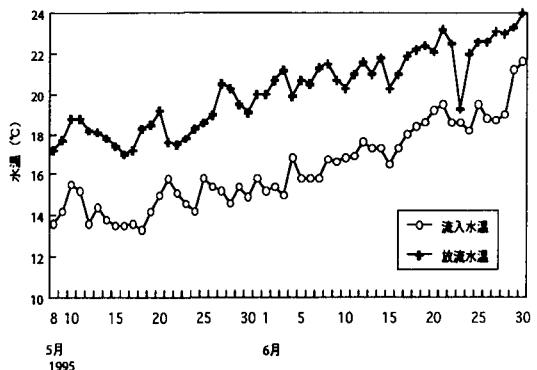


図-6 地点1と地点7a（表層）における水温の経日変化

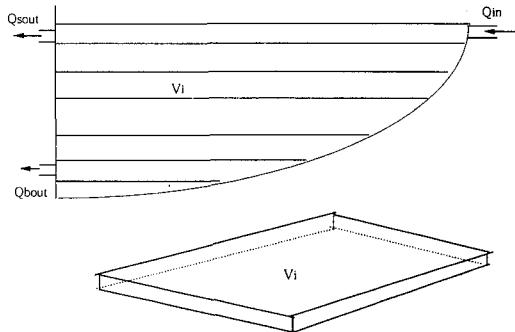


図-5 ダム貯水池の層分割モデル

おり、したがって、河川水は流入後、ダム貯水池の貯留水とある程度混合した後、同じ密度層へ進入することになる。また、降雨時に流入する河川水は濁質を持っており、密度躍層面に到達した河川水の一部は中層密度流を形成するが、周囲より密度の大きな濁質部分は、下層密度流を形成する²⁾。今回の調査におけるダム貯水池表層と流入河川の水温の経日変化を図-6に示すが、5月～6月は常に流入水温がダム貯水池表層水温より数度低い。ダム貯水池の水温分布は、図-3に示しており、この時期の流入水温は、ダム貯水池の中層付近にあることがわかる。実際、5月の濃度鉛直分布でピーク状を示す層の水温は、流入河川の水温とほぼ同じであった。したがって、ダム貯水池内での農薬の濃度鉛直分布は、晴天時は、中層に、降雨時は中層か、それより少し下層にピークを持つ流動パターンとなることが予想される。このようなダム貯水池内での農薬の鉛直分布は、ダム貯水池における農薬のモニタリングの難しさを示唆している。

(3) ダム貯水池内での除草剤の現存量と定量評価

ダム貯水池内での除草剤の物質保存式は、式(1)

で示される。

$$dS/dt = L_{in} - L_{out} - D \quad (1)$$

ここで S 、 L_{in} 、 L_{out} 、 D はそれぞれある時間 t における現存量、流入負荷量、流出負荷量および分解量である。 S は貯水池層分割モデル（図-5）の水平方向の各プロック毎に 1m 間隔で容積を算出し、各プロックに実測からの除草剤濃度を与えて積算した。各プロックの濃度については水平層を流れ方向に分割していないため地点 7a の値を代表値として計算した。 L_{in} は地点 1 における河川流量と河川中濃度の積から算出し、 L_{out} はダム貯水池の放流量および取水量とそれぞれの濃度の積から算出した。なお、Rダム貯水池は、通年底層取水を行っており、取水による流出負荷量は底層の濃度を用いた。物質保存式(1)を用いてダム貯水池内定量評価を試みた。メフェナセット、チオベンカルブ、ダイムロンの計算結果について表-5に示す。ただし、計算結果は各調査期間毎の積分値として表している。メフェナセットを例に計算結果を検討すると、 S は 5 月 17 日に 157g、5 月 24 日に 126g であり 6 月 21 日は 72g となっている。これらに対応する地点 1 からの流入負荷量は、5 月 17 日までが 97.9g、5 月 24 日までが 107g、6 月 21 日までが 138g であった。5 月 24 日における L_{in} と S は、ほぼ一致するが 6 月 21 日になると S は L_{in} の 52% になっている。 S と $L_{in} - L_{out}$ を比較検討してみると散布直後の 5 月においては $L_{in} - L_{out}$ が S より少なく、除草剤散布から時間の経過した 6 月 21 日では S より $L_{in} - L_{out}$ の方が大きな値になっている。この結果は、河川からの降雨時流入負荷量が低く見積もられていること、さらに、滞留時間が長くなると湖内では分解が起こり、貯水池での農薬の現存量の減少が考えられる。ただし、ダ

表-5 ダム貯水池への除草剤の流入負荷量、流出負荷量、現存量

	期間	メフェナセット	チオベンカルブ	ダイムロン
L in	~5月17日	97.9	17.9	31.3
	~5月24日	107	23.7	33.8
	~6月21日	138	29.8	54.7
	~8月28日	138	29.8	54.9
	~9月25日	140	30.2	55.5
	~10月31日	140	30.2	55.9
L sout	~5月17日	0.23	0.99	0.19
	~5月24日	2.33	2.07	0.87
	~6月21日	6.47	6.60	2.98
	~8月28日	13.9	7.01	5.48
	~9月25日	14.5	7.01	6.40
	~10月31日	14.7	7.01	6.59
L bout	~5月17日	0.25	0.02	0.07
	~5月24日	0.81	0.07	0.28
	~6月21日	14.1	5.36	11.4
	~8月28日	28.8	7.61	18.3
	~9月25日	29.9	7.81	19.7
	~10月31日	30.3	7.91	20.3
S	5月17日	157	18.1	6.41
	5月24日	126	36.9	7.86
	6月21日	71.7	8.28	45.4
	8月28日	3.72	1.50	8.23
	9月25日	2.13	0.30	2.59
	10月31日	1.64	0.12	3.05
D	~5月17日	—	—	—
	~5月24日	—	—	—
	~6月21日	45.7	8.62	—
	~8月28日	91.6	14.2	20.9
	~9月25日	93.5	15.1	26.8
	~10月31日	122	15.1	25.9

単位：グラム(g)

イムロンについては、図-2、表-5からもわかるように5月末から6月初旬に5月初旬と同程度の量が散布されているためメフェナセット、チオベンカルブとは少し異なった結果になっている。

次に、ダム貯水池内での各層における農薬現存量の存在割合を算出した。その結果(図-7)、メフェナセットについてみると現存量の50-60%が中層に存在していることが明らかになった。なお、他の除草剤も散布直後の流出負荷量の大なる時には、同様の結果であった。この中層に蓄積された除草剤の消長については後段で議論する。

図-8にメフェナセットの流入負荷量と流出負荷

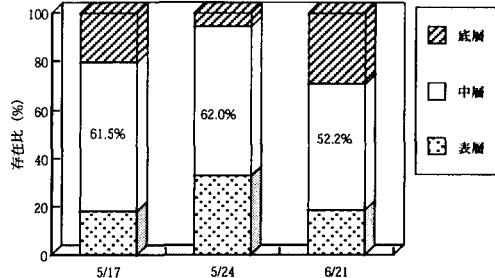


図-7 ダム貯水池各層におけるメフェナセットの存在比

量の累積量を示す。常に流入負荷量が多く流出負荷量が少ない。累積量でみると、流出負荷量は流入負荷量の32.1%になる。すなわち、ダム貯水池に流入したメフェナセットのうち、飲料水源へは、21.6%、下流域へは、10.5%が流出したことになる。したがって、河川から貯水池へ流入したメフェナセットの一部は流出するが、残りは湖水中に貯留されているはずである。しかし、6月21日の現存量は累積量の52%しか残留していない。また、流入負荷量のピークを示す時点と流出負荷量のピークを示す時点に約1週間のずれがみられる。流入の鋭いピークは5月15日の145mmの降雨時流出のものであり、河川流入負荷量は $1.49 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{日}$ 、水位から求めたダム貯水池容量は $8.21 \times 10^6 \text{ m}^3$ である。したがって、滞留時間は5.5日となり、ピークのずれに近い値になっている。しかし、中層の流動層を密度流にしたがって河川水が進入したとすると滞留時間は変わってくる。中層を7mから17mとすると容量は $3.22 \times 10^6 \text{ m}^3$ となり滞留時間は2.2日となり速くダムサイトに到達することになる。したがって、この結果のように145mmの降雨時流出では温度成層を破壊するするような流れが生じたと考えられる。実際、降雨時に流入する濁質を含んだ河川水は、流量・流速とも大きなために、その流動の慣性に従つてダム貯水池流入端では河床方向に広がって流入しようとして貯留水とかなりの混合を生じ、温度成層が崩されることが認められている。また、中層の平均滞留時間を5月、6月の平均河川流量および平均水位から求めた。その結果、33日となり、降雨時とは異なり、穏やかな流れとなっている。

このような、ダム貯水池内でのメフェナセットの現存量の消長について定量的に検討した。5月8日から10月31日までの総流入負荷量は140gであり、その内45.0gが取水と放流により流出している。残り95.0gの内1.64gが現存量としてダム貯水池内に残留している。したがって、93.4gが行方不明となってい

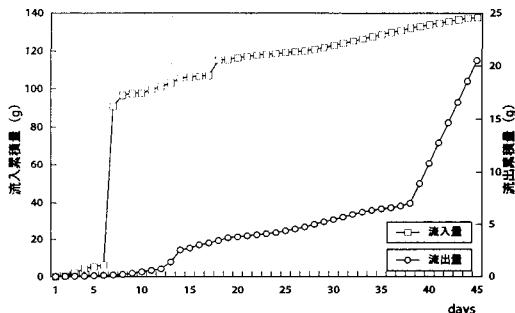


図-8 メフェナセットの累積流入負荷量
と累積流出負荷量

る。農薬のダム貯水池全層における消長で考えられるプロセスは、蒸発、沈降、分解（光、化学、生分解等）であるが、蒸発については大部分の農薬は蒸気圧が小さくファガシティの平衡モデルを用いた計算結果^{21), 23)}からも無視できる。また、沈降については、農薬の定量を溶解性としてろ過水で行っているためほとんどの無視できる。したがって、93.4gの大部分は分解により消失したものと考えられる。

ダム貯水池の集水域における除草剤の散布は5月初旬と6月初旬である。したがって、6月21日以降には、メフェナセット、チオベンカルブ、ダイムロンの流入は、ほとんどない（表-5）。このことから、6月下旬以降のこれら3種の除草剤の湖内での消長は、分解、沈降、流出の三つのプロセスと仮定できる。ダム貯水池内の農薬濃度変化は、各プロセスで一次反応あるいは一次反応に近似できる速度定数を示すものとする。ここで、 k_s は沈降速度定数、 k_{deg} は分解速度定数である。ただし、 k_{deg} は k_c （化学分解）、 k_p （光分解）、 k_b （生分解）を含んだ包括的な速度定数である。このうち、 k_s は前述した理由により無視できる。流入負荷がない場合の貯水池全層における分解量（D(t)）は、以下の式で表される。

$$D = L_{in} - (L_{out} + S) \quad (2)$$

ここで L_{in} は累積流入負荷量である。式（2）から計算した6月21日以降の流出、分解、現存量の比率を図-9に示す。6月21日の時点では、累積流入負荷量の15%が流出し、32.9%がすでに分解し、52.1%が現存量として存在している。しかし、8月28日になると30.9%が流出し、現存量は2.7%で、66.4%が分解している。この割合は、9月25日、10月31日においても変化がなかった。したがって、メフェナセットは、連続的な流入が終了した後、少なくとも

2ヶ月間で湖内に残留している分の分解が終了している。6月21日以降のメフェナセットの分解速度定数（ k_{deg} ）を分解量の計算値から求めた。その結果、図-10に示すように一次反応速度式にしたがって減少し、式(3)が得られ、 k_{deg} は0.0297（1/日）となった。なお、同様の方法で求めたチオベンカルブ、ダイムロンの k_{deg} の値はそれぞれ、0.0398（1/日）（ $r=0.937$ ）、0.0201（1/日）（ $r=0.903$ ）であった。ただし、この速度定数は温度に依存するため、当該調査期間の6月～8月の水温約20°C前後の場合のものである。

$$C_t = C_0 \cdot e^{-0.0297t} \quad (r=0.964) \quad (3)$$

また、前記したように田面水濃度も一次反応速度式にしたがって減少することを明らかにしているが、その速度定数はメフェナセット、ダイムロン、チオベンカルブそれぞれ0.350（1/日）（ $r=0.941$ ）、0.376（1/日）（ $r=0.977$ ）、0.315（1/日）（ $r=0.961$ ）であり、貯水池での減少速度に比較して約10倍の速度であった。次に、本研究で議論の中心としている中層密度流におけるメフェナセットの消長について定量評価を試みた。モデルの概略を図-11に示す。中層における農薬の消長で重要なプロセスは流入、拡散、分解、沈降である。ここで k_d は拡散速度定数、 k_s 、 k_{deg} は前述の通りであり、 k_s は同様に無視できる。

表-6に表層（0-7 m層）、中層（7-17 m層）、底層（17 m以深）における各農薬の存在比を示す。前述したように6月21日以降のこれら3種の農薬の流入はほとんど認められず、分解は8月28日までにはほぼ終了している。したがって、6月21日から8月28日の間でメフェナセットの中層における定量評価を行った。 k_{deg} は前述した全層の値を用いた。6月21日におけるメフェナセットの中層における現存量は37.4gである。これが $k_{deg} = 0.0297$ （1/日）で分解すると8月28日には中層の現存量は4.96gとなる。表-6より8月28日の中層の現存量は0.98gであるから3.98gが表層と底層に拡散したことになる。ただし、本ダム貯水池は前記したように通年底層取水を行っており中層からの取水はない。したがって、ここでは中層から表層、底層への農薬の輸送を拡散しているが、表層、底層からの放流、取水に伴う移流を含んだものとして評価している。6月21日の表層と底層の現存量の合計は34.3gであり、中層からの拡散分を加えると38.3gになる。この間、表層からは放流で7.47g、底層からは取水で14.7gが流出し、8月28日の現存量は2.14gと0.60gである。したがって、表層と底層の物質収支からみた分解量は13.4gとなる。表層と底層の分解量を k_{deg} を用いて算出した。表層と

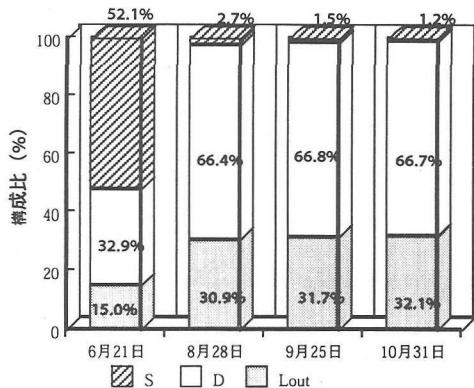


図-9 貯水池内におけるメフェナセットの現存量、分解量、流出負荷量

底層の現存量は34.3gと中層からの拡散分3.98gを加えた38.3gであり、このうち22.2gが流出している。残りの16.1gについて分解が起こったとした。その結果、14.0gが分解し、物質収支の結果と良い一致を示した。

このように、メフェナセットは流入が終了した6月21日以降、中層における現存量のうち分解で86.7%、拡散で10.7%が消失する結果となり、図-9にも示すように全期間、全層においては流出で32.1%、分解で66.7%が消失している。このように、メフェナセットのRダム貯水池での消長は分解プロセスに依存していることが示唆された。

一般的に水源ダム貯水池は、藻類の光合成活動が活発な時期においては、中層取水するところが多い。しかし、この取水方法では富栄養化に起因する問題については、ある程度避けることができるが、化学物質による水道原水の微量汚染という観点からは、逆の結果をもたらすことになる。しかし、Rダム貯水池のような取水方法を採用すると貯水池に流入した農薬の少なくとも50%は中層で滞留し、分解で消失していくことになる。

4. 結語

水田で施用される農薬の河川流出特性およびダム貯水池内挙動を調査した結果、以下のことが明らかになった。農薬の水環境への流出濃度・負荷量は、散布後の経過日数、農薬の水溶解度等に左右されていることが流出特性として明らかになった。さらに、水田かんがい期におけるRダム貯水池では、温度成層をしており、河川水は温度成層したダム貯水池に流入

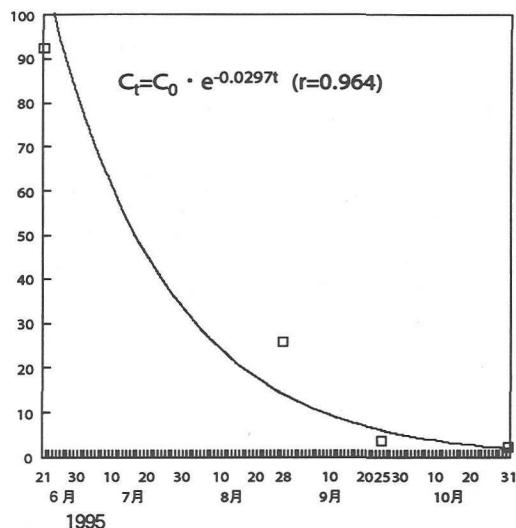


図-10 地点7aにおけるメフェナセットの分解曲線

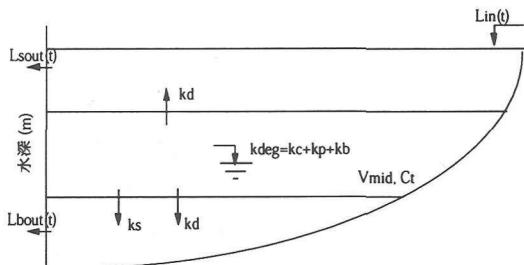


図-11 ダム貯水池の中層における農薬消長の3ボックスモデル

しその等密度層内の貯留水層の中層で水平方向に流下運動を始め中層密度流を形成する。したがって、ダム貯水池内での農薬濃度の鉛直分布は、中層にピークを持つパターンとなり、Rダム貯水池においても中層に50-60%が存在していた。ここに、湖沼、ダム貯水池における農薬の環境モニタリングの問題点が提起される。すなわち、湖心あるいはダムサイト部分の表層水のモニタリングだけでは過小評価になる危険性がある。さらに上水源となっているダム貯水池では、成層の形成される時期においては、中層あるいは底層取水を行っており、この時期は水田農薬の施用時期とも一致していることから水源の化学物質による微量汚染の問題も提起している。しかし、Rダム貯水池のように、放流は表層、取水は底層から行うことによりダム貯水池からの流出が50%未満に押さえられる結果となっている。すなわち、温度成層を破壊する大出水でもなければ中層密度流として流入した農

表-6 表層、中層、底層における各農薬の存在比

		5月17日	5月24日	6月21日	8月28日	9月25日	10月31日
メフェナセット	表層	28.8(18.3%)	41.4(32.8%)	13.5(18.8%)	2.14(57.5%)	0.90(42.5%)	0.90(54.9%)
	中層	96.3(61.5%)	78.4(62.1%)	37.4(52.2%)	0.98(26.3%)	0.90(42.5%)	0.54(32.9%)
	底層	31.7(20.2%)	6.45(5.1%)	20.8(29.0%)	0.60(16.1%)	0.32(15.0%)	0.20(12.2%)
ベンチオカーブ	表層	3.73(17.5%)	15.3(41.4%)	1.27(15.3%)	0.20(13.3%)	0.08(27.6%)	0.00(0.0%)
	中層	11.1(52.3%)	15.3(41.5%)	3.24(39.2%)	1.03(68.7%)	0.13(44.8%)	0.00(0.0%)
	底層	6.41(30.1%)	6.33(17.1%)	3.77(45.5%)	0.27(18.0%)	0.08(27.6%)	0.12(100%)
ダイムロン	表層	1.19(18.6%)	3.91(49.7%)	12.2(26.7%)	2.22(27.0%)	1.24(48.1%)	1.08(35.4%)
	中層	3.00(46.8%)	2.36(30.3%)	25.0(55.0%)	4.96(60.3%)	0.93(36.0%)	1.42(46.6%)
	底層	2.22(34.6%)	1.59(20.2%)	8.30(18.3%)	1.04(12.7%)	0.41(15.9%)	0.55(18.0%)

単位：グラム (g)

薬は中層を分解層とし、メフェナセットでは $k_{deg}=0.0297$ (1/日) の一次反応速度定数で分解することが明らかになった。したがって、湖沼、ダム貯水池での農薬のモニタリングは、時間的・空間的な調査が重要であることが示唆される。

参考文献

- 1) 海老瀬潜一, 勝部利之:多変量解析による貯水池水質の評価, 土木学会論文報告集, 269, 81-95, 1978.
- 2) 宮永洋一, 安芸周一: 濁質粒度が貯水池濁水現象に及ぼす影響について, 土木学会論文報告集, 296, 49-60, 1980.
- 3) 岩佐義朗, 松尾直規: 貯水池水理の解析モデルとその水温予測への適用, 土木学会論文報告集, 308, 59-68, 1981.
- 4) 坂本充: 湖沼の富栄養化と植物プランクトンの異常増殖, 淡水赤潮, pp.129-139, 1987.
- 5) Smith, V. H.: Low nitrogen to phosphorus ratios favor dominance by bluegreen algae in lake plankton, *Science*, **221**, 669-670, 1983.
- 6) 衛生常設委員会:水道水のカビ臭の原因と対策, 水道協会雑誌, 532, 67-90, 1979.
- 7) L. D. LinÅF :Sources of tastes and odors in water, part 1., *Water and Sewage Works*, **123**, 101-104, 1976.
- 8) 北九州市水道局, 水質試験年次報告, 1980.
- 9) Markus, M. U., Stephan, R. M., Heinz, P. S., Dieter, M. I. and Rene, P. S.: Input and Dynamic Behavior of the Organic Pollutants Tetrachloroethene, Atrazine, and NTA in a Lake: A Study Combining Mathematical Modeling and Field Measurements, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1674-1685, 1994.
- 10) Shawn, P. S. and Steven J. Eisenreich: Herbicides in the Great Lakes, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 2228-2232, 1994.
- 11) Nagafuchi, O., Inoue, T. and Ebise, S.: Runoff pattern of pesticides from paddy fields in the catchment area of Rikimaru Reservoir , Japan, *Water Sceience and Technology*, **30**, 7, 37-144, 1994.
- 12) Nagafuchi, O., Inoue, T. and Ebise, S.: Estimation on the runoff amounts of fungicides from paddy fields to drainage rivers and reservoir Japan, Proceeding of the 2nd International IAWQ Specialized Conference and Symposia on Diffuse Pollution, Brno & Prague, II, 610-611, 1995.
- 13) Nagafuchi, O., Inoue, T. and Ebise, S.: Fate of pesticides applied to paddy fields in the Rikimaru reservoir, Japan, 6th International Conference on the Conservation and Management of Lakes Kasumigaura 95, Proceeding Vol. 3, 1354-1357, 1995.
- 14) 沼沢明博, 井上隆信, 海老瀬潜一: 田園地河川における水稻移植後の農薬流出負荷量の評価, 水環境学会誌, 15, 662-671, 1992.
- 15) 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.
- 16) 海老瀬潜一, 井上隆信: 水環境中の農薬流出負荷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.
- 17) 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負荷量の定量評価, 国立環境研究所研究報告, 133, 87-100, 1994.
- 18) 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.
- 19) 永淵修, 井上隆信, 海老瀬潜一, 浮田正夫: ダム湖集水域における水田からの殺菌剤の流出負荷量と流出特性, 土木学会論文集, 566 / VII-3, 49-60, 1997.
- 20) 福岡県力丸ダム管理事務所, 月報, 1965-1995.
- 21) 井上隆信, 海老瀬潜一: 水田からの農薬流出の定量評価, 農業環境科学研究会, Vol. 14, 13-25, 1996.
- 22) 永淵修, 井上隆信, 海老瀬潜一, 浮田正夫: 水田各層における散布農薬の濃度特性, 環境工学フォーラム講演集, 151, 1996.
- 23) 永淵修, 井上隆信, 海老瀬潜一, 浮田正夫: 水田散布農薬の土壤による吸着・脱着および垂直移動, 日本水環境学会年会講演集, 445, 1997.
- 24) 永淵修, 笹尾教子, 松尾宏, 中村又善, 永淵義孝: 力

(1997. 4.16 受付)

VERTICAL DISTRIBUTION OF PESTICIDES IN A RESERVOIR ORIGINATED FROM PADDY FIELDS APPLICATION

Osamu NAGAFUCHI, Masao UKITA, Senichi EBISE and Takanobu INOUE

Based on vertical distribution of the pesticides in a reservoir, quantitative evaluation of pesticides residues originated from paddy field application were investigated in this study. Runoff loadings of herbicides, which were mefenacet, thiobencarb and daimron, into the reservoir were 138g, 29.8g and 54.7g, respectively. The spatial distribution of pesticides in thermally stratified water clearly show that concentrations of the pesticides residues were same levels as in the inlet part of the reservoir. The dominant residues of the pesticides (ca. 50-60 %) were present in the middle water layer accompanied with temporal distribution in the reservoir. The inflow mefenacet may be remaining and degrading in the middle layer of R. Reservoir. The average first-order rate constant for mefenacet is 0.003 d^{-1} for the observed period. The results of the study indicate that spatial monitoring as well as periodical monitoring is essential for the accurate evaluation of the pesticide residues in the lake and reservoir water.