

田面水および土壌中における水田除草剤の 経時的濃度変化に基づく止水期間の検討

石井康雄*・稲生圭哉**・小原裕三***

(2004年2月13日受理)

除草剤散布後の水田の止水期間を検討するためにアクト粒剤[®] (ピラゾスルフロンエチル・メフェナセット粒剤) およびザークD粒剤[®] (ダイムロン・ベンスルフロンメチル・メフェナセット粒剤) の散布後の田面水と土壌中の除草剤成分の濃度分布の変化を継続調査した。測定は、HPLCおよびGCを用いた。田面水中の有効成分濃度は、粒剤散布1 - 3日後に最高に達した。最高濃度は、ダイムロン360 ng/ml、メフェナセット950 ng/ml (アクト粒剤の場合)、ベンスルフロンメチル74 ng/mlおよびピラゾスルフロンエチル25 ng/mlであった。表層土壌中の最大濃度は、それぞれ、1440 ng/g、2480 ng/g、136 ng/gおよび28 ng/gであった。田面水中および土壌表層のDT₉₀は、ダイムロン：7日および99日、ベンスルフロンメチル：9.4日および15日、ピラゾスルフロンエチル：6.3日および38日、メフェナセット：9.7日および41日 (アクト剤) 6日および69日 (ザーク剤) であった。除草剤散布後の止水期間を従来の3 - 4日から7日にすることにより、流出する田面水中の除草剤濃度を減少させることが可能であると判断した。

はじめに

わが国では、5月初旬から7月初旬ごろにかけて河川水中から複数の水田除草剤が検出されることが報告されている (丸, 1990; 中村, 1990; 環境と農薬科学研究会, 1994; 石井ら, 1996; Okamotoら, 1998; 伊藤ら, 1999; 伊藤ら, 2002)。5月から6月にかけて代掻と田植えが行われ、その後、数日を経て除草剤が散布される。それらの水田除草剤はベンスルフロンメチル、ピラゾスルフロンエチルに代表されるスルホニルウレア系除草剤を中心に複数の活性成分を含む混合粒剤の形態が主流を占めている (植物防疫協会, 1995 - 2000)。スルホニルウレア系除草剤は単位面積当たりの施用量が少ないため田面水、排水路、河川の水中濃度は極めて低く、我々が調査を行った茨城県南部の水田地帯では水田直近の排水路でさえも ng/ml の濃度に達することはまれであった (石井ら, 1996; Okamotoら, 1998)。しかし、それらの活性は著しく高く、単位面積当たりの投下量と比較すると従来型の除草剤の十倍以上であることから環境

濃度を監視しなければならない農薬の一つである (伊藤ら, 1998; 相田ら, 2002)。

除草剤の効果を維持し、環境負荷を軽減するため除草剤散布後の3 - 4日間は水田水の流入と流出を止めることが一般に行われている。しかし、降雨により増水した水田水が畦を越えての流出、あるいは畦からの漏水、かけ流し灌漑などにより水田水が水路に流出し、水田水に溶けている除草剤が流出することが懸念される。除草剤散布後の適正な水管理を行い、かけ流し灌漑を行わないことにより除草剤の流出を最小限に抑制できるものと想定される。

我々は、除草剤散布後の水田内での除草剤の有効成分の濃度変化を調査し、水田除草剤の系外流出の抑制の観点から散布後の止水期間を検討した。

実験方法

- 1 分析操作
 - (1) 試薬類

*元農業環境技術研究所環境化学分析センター長 (現農業環境技術研究所嘱託非常勤職員)

**元農業環境技術研究所資材動態部 (現農薬検査所)

***農業環境技術研究所化学環境部

アセトン、酢酸エチル、ヘキサン、無水硫酸ナトリウム
：残留農薬分析用試薬

アセトニトリル、水：高速液体クロマトグラフィー用溶
媒

酢酸、磷酸、水酸化ナトリウム：特級試薬

揮散防止剤 A：1%ジエチレングリコール・アセトン溶
液

揮散防止剤 B：1%流動パラフィン・ヘキサン溶液

シリカゲル：和光ゲルC200

ガラス繊維ろ紙：ワットマンGF・B、60 mm

メンブランフィルター：水系フィルター、0.45 μ m

(2) 器具類

桐山漏斗、ろ過鐘、振とう機、アスピレーター、ロー
タリーエバポレーター、定流量ポンプ (Waters Sep-Pak
Concentrator System)

(3) 固相抽出用カートリッジ

セップパックPS-2[®]を、酢酸エチル8 ml、メタノー
ル8 ml、水20 mlで順次洗浄した後使用した。

(4) カラムの調製

シリカゲルを110 で1昼夜加熱活性化した後、デシ
ケーター中で放冷した。このシリカゲル100 gを共栓付
き三角フラスコに計り取り、水4 mlを滴下した後、栓
をして固まりがなくなるまで振り混ぜ、さらに一夜放置
した後使用した。この含水シリカゲルは密栓をして3ヶ
月以上使用可能であった。

4%含水シリカゲル700 mgを、予め下端に脱脂綿を固
く詰めたガラス管(下端を絞った管で内径8 mm、長さ
300 mm)に乾式で充填し、その上に無水硫酸ナトリウ
ム1.5 gを乗せた。使用直前にヘキサン10 mlを流してカ
ラムを洗浄した。

(5) 高速液体クロマトグラフ (HPLC) の操作条件

操作条件はFig. 1の脚注に記載した。

(6) ガスクロマトグラフ (GC) の操作条件

操作条件はFig. 2の脚注に記載した。

(7) 水試料の分析

試料水をガラス繊維ろ紙でろ過後、試料水のpHを稀
りん酸溶液(約50倍希釈液)および約1 M 水酸化ナト
リウム溶液を用いて6.5に調整した。その試料水50 - 500

mlをとり、定流量ポンプを用いて毎分10 mlの速度で固
相吸着用カートリッジを通過させた。カートリッジ内の
水分を1分間通気して除いた後、吸着させた残留農薬を
酢酸エチル8 mlで溶出させた。酢酸エチル溶出液を無
水硫酸ナトリウムにより脱水した。この溶液に揮散防止
剤Aを2 ml添加し、ロータリーエバポレーターを用い
て40 以下で数mlまで減圧濃縮し、さらに通気して乾
固させた。残留物をアセトン2 mlに溶解させ、その2
 μ lをGCに注入して測定した。HPLCで測定する場合は、
残留物をアセトニトリルおよび水の(50 + 50, v/v)混
合液2 mlに溶解させ、この液を0.45 μ mのメンブランフ
ィルターでろ過し、その20 μ lをHPLCに注入した。

(8) 土壌試料の分析

採取した水田土壌25 - 50 gを共栓付三角フラスコに
取り、水50 mlおよびアセトン150 mlを加えて1時間振
とうした。ハイフロスーパーセルを約1 cmの厚さに載
せたガラス繊維ろ紙を敷いた桐山漏斗で抽出液を吸引ろ
過した。漏斗上の残留物をアセトン50 mlで洗浄し、ろ
液と洗浄液を合わせて500 mlのなす型フラスコに移し、
ロータリーエバポレーターを用いて40 以下でアセトン
を減圧溜去した。フラスコ内に残った水溶液を、吸引し
ながら固相吸着用カートリッジを通過させた。フラスコ
内を水で洗浄し、洗浄液を同様にカートリッジに注入し
て通過させたのち、このカートリッジに空気を1分間通
して水分を除いた。カートリッジを酢酸エチル8 mlで
溶出した。酢酸エチル溶出液を無水硫酸ナトリウムで脱
水し、なす型フラスコに移した。この溶液に揮散防止剤
Bを2 ml添加し、40 以下で数mlまで濃縮し、通気によ
り乾固させた。フラスコ内の残留物を10%アセトン含
有ヘキサン3 mlに溶解させ、駒込ピペットを用いて予
め用意してあるシリカゲルカラムに注入した。フラスコ
内を10%アセトン含有ヘキサン3 mlずつでさらに2回
洗浄し、洗浄液をカラムに注入した。このシリカゲルカ
ラムを、10%アセトン含有ヘキサン10 mlを用いて溶出
し、溶出液を50 mlのなす型フラスコに集めた(画分1)。
次いで、ヘキサン、アセトンおよび酢酸の(80+20+0.2,
v/v)混合液20 mlでシリカゲルカラムを溶出し、溶出液
を50 mlなす型フラスコに集めた(画分2)。画分1およ
び2を40 以下で数mlまで減圧濃縮し、さらに空気を
吹き付けて乾固させた。フラスコ内の残留物をアセトン
2 mlに溶解させた。この溶液の2 μ lをGCに注入して測
定した。画分2をHPLCで測定する場合は、残留物をア
セトニトリルおよび水の(50 + 50, v/v)混合液2 mlに

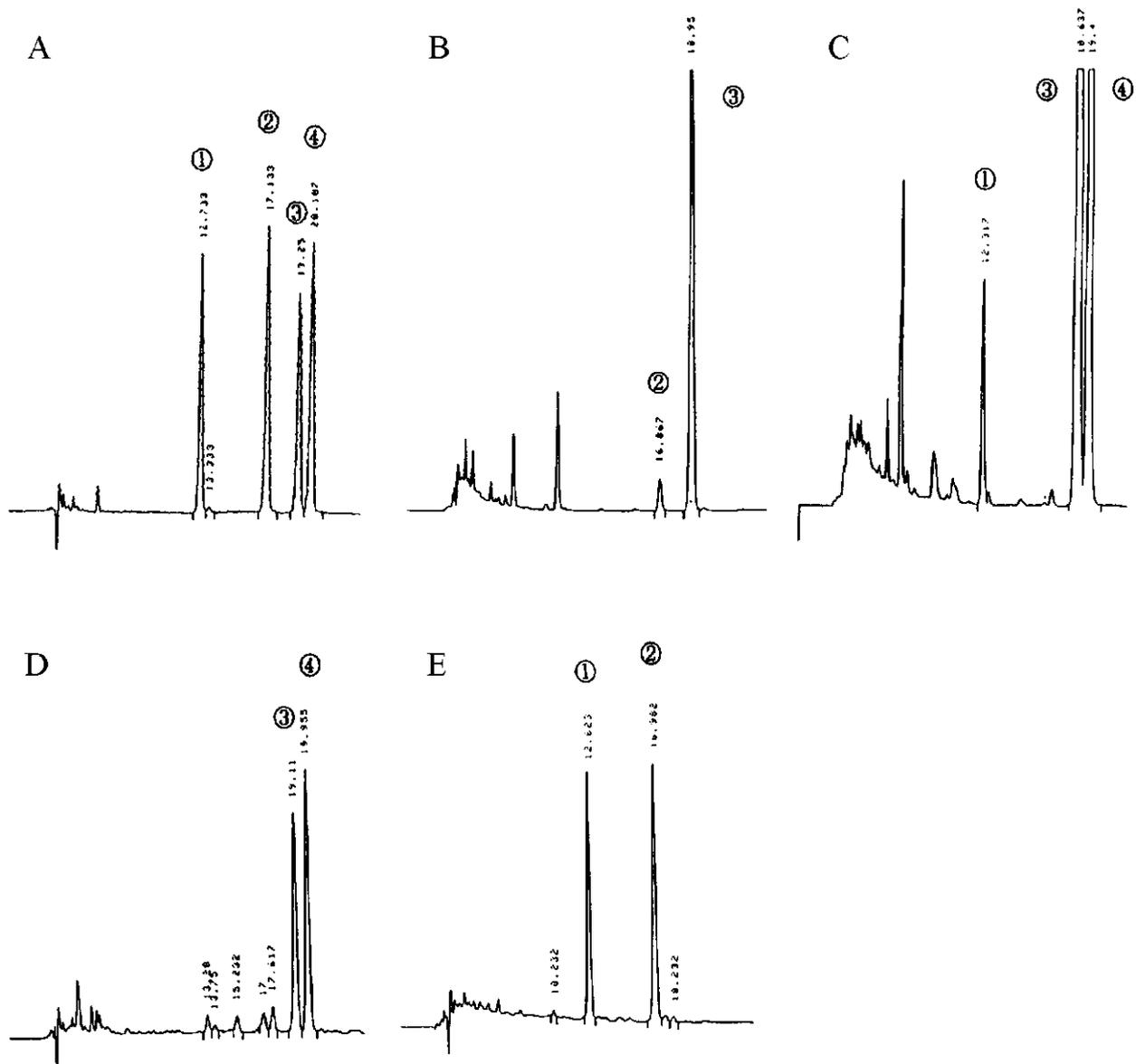


Fig. 1. HPLC chromatograms of a standard mixture and sample extracts of water and soil.

Peak identities: chromatogram A was obtained from standard mixture of bensulfuron-methyl 60 ng, pyrazosulfuron-ethyl 69 ng, mefenacet 58 ng and dymron 60 ng; chromatogram B obtained from 200 ml water sample collected at 3 days after application of Act granule (pyrazosulfuron-ethyl and mefenacet); chromatogram C from 200 ml water sample at 3 days after application of Zark D granule (bensulfuron-methyl, mefenacet and dymron); chromatogram D from fraction 2 effluent of silicagel column chromatography for soil sample fortified at 600 ng/g level of mefenacet and dymron.; chromatogram E from fraction 1 effluent of silicagel chromatography for soil sample fortified at 120 ng/g level of bensulfuron-methyl and pyrazosulfuron-ethyl.

Operating conditions: injection volume, 20 microliters; column: ODS, 4.6 mm I.D., 250 mm length; detector, UVD, 235nm, 0.016 AUFS ; mobile phase, solvent A water (pH 3, phosphoric acid)/acetonitrile (7 + 3, v/v), solvent B water (pH 3, phosphoric acid) / acetonitrile (3 + 7, v/v); linear gradient elution from 30% B to 60% B at 1.5% B/min, then to 100%B at 20%B/min, held at 100%B for 10 min, allowed to reequilibrate for 20min to the next injection; flow rate 1 ml/min; column temperature: 40

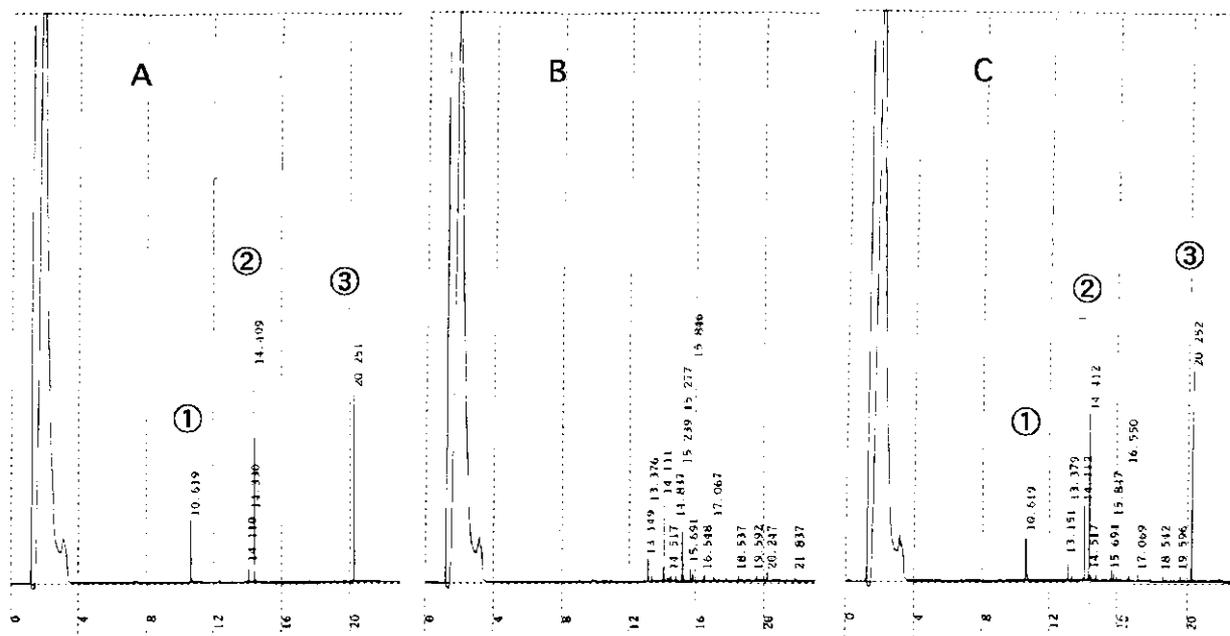


Fig. 2 . Gas chromatograms of a herbicide standard mixture and sample extracts of water and soil

Peak identities: chromatogram A, standard mixture of peak 1 and 2: thermal decomposition products of 1.39 ng pyrazosulfuron-ethyl, peak 3: 1.16 ng mefenacet; chromatogram B obtained from a control soil sample; chromatogram C obtained from soil fortified with 280 ng/g pyrazosulfuron-ethyl and 230 ng/g mefenacet.

Peak 1 was the thermal decomposition product common to bensulfuron-methyl and pyrazosulfuron-ethyl and estimated to be 2-amino-4,6-dimethoxypyrimidine by GC-MS. It was used to quantify bensulfuron-methyl in GC. Peak 2 was one of thermal decomposition products of pyrazosulfuron-ethyl, which was used for quantification of pyrazosulfuron-ethyl in GC. It was not identified.

Operating conditions: column: DB-5 (J&W), 0.32mm i.d., 30 m length, 250 μ m film thickness; injection volume: 2 μ l; Inlet temperature 270 $^{\circ}$ C; column temperature, initially held at 70 $^{\circ}$ C for 3 min, then programmed 20 $^{\circ}$ C/min to 130 $^{\circ}$ C, then 10 $^{\circ}$ C/min to 270 $^{\circ}$ C and held at 270 $^{\circ}$ C for 3 min.; carrier gas, He, initially held at 100 kPa for 1.5 min, programmed -90 kPa/min to 10 kPa, held at 10 kPa for 0.5 min, then 8 kPa/min to 146 kPa and held at 146 kPa for 3min.; detector, alkaline flame ionization detector (AFID); detector temperature, 290 $^{\circ}$ C; H₂ 1 ml/min, air 230 ml/min, make-up gas He 30ml/min; instrument, Shimadzu GC-17A

溶解させてメンブランフィルターでろ過後、その20 μ lをHPLCに注入した。

2 圃場試験

(1) 予備試験

1995年5月、40 m²と500 m²の水田に慣行により田植えを行い、1週間後にそれぞれの圃場にスパークスター3 kg粒剤[®] (エスプロカルブ 5%、ジメタメトリン 0.2%、ピラズスルフロンのエチル 0.07%、プレチラクロール 1.5%) を3 kg/10aおよびアクト3 kg粒剤[®] (ピラズスルフロンのエチル 0.07%、メフェナセット 3.5%) を3.75 kg/10aの割合で散布した。田面水の水位は杭に付けた目盛りにより水深を約5 cmに調節した。水田水の

採取は、外径1/8インチのフッ素樹脂管、シリコンゴム栓付き1リットルガラス瓶、手動減圧ポンプを組み合わせた採水器を使用した。試料水は、水田内の5箇所から水面下1 - 2 cmから採取し、混合して速やかに除草剤の抽出を行った。

(2) 本試験

A. アクト1 kg粒剤[®] (ピラズスルフロンのエチル 0.3%、メフェナセット 10%) 散布試験: 実験圃場は500 m²のコンクリート水田を使用した。1996年5月14日、田植え、5月21日に除草剤を1 kg/10aの割合で散布した。田面水の水位は杭に付けた標識を目安に水深が約5 cmになるように調節し、かけ流しは行わなかった。

Table 1 . Physical and chemical characteristics of soil in the test field*

soil texture	moisture content	M.W.C**.	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	Total-C (%)	Total-N (%)	C/N ratio
LiC	19.8	60.8	5.2	4.1	1.83	0.15	11.9

* : cited from reference 12 (Takagi et.al,1996)

** : Maximum water holding capacity given as grams H₂O/100 g dry soil

B. ザークD 3 kg 粒剤[®] (ダイムロン 1.5%、ベンスルフロンメチル 0.17%、メフェナセット 3.5%) 散布試験：実験圃場はと同じ敷地内の40 m²のコンクリート砕水田を用いた。田植えは6月5日、除草剤の散布は6月11日に行った。施用量は3 kg/10aであった。水管理はAと同様に行った。

(3) 田面水の採取

田面水を効率よく採取するために、肉厚のフッ素樹脂管を用いた採水器を作製した。採水方法および採水後の操作は予備試験と同様に行った。

(4) 土壌の採取

直径20 cm、高さ30 cmのポリ塩化ビニル製円筒を10 cmの深さまで土壌に差し込み、円筒内の水層を上記の採水器を用いて静かに排水した。円筒内の土壌に10 cmの深さまで採土器を差し入れて土壌を採取し、0 - 2.5 cmおよび2.5 - 5 cmに切り分けた。土壌は1回の採取ごとに4箇所から採取し、土壌は層ごとに混合して分析試料とした。採取した土壌は速やかに除草剤の分析に供した。

なお、試験圃場の土壌特性をTable 1に示した。

結 果

1 田面水および土壌中の残留農薬の分析

水試料中の残留農薬の抽出は、樹脂系の固相抽出カートリッジを用いて行った。田面水中の除草剤のGCおよびHPLCの測定は、クロマトグラム上に妨害ピークもなく、固相抽出のみで測定が可能であった。

土壌試料では、メフェナセットをGCで測定する場合は固相抽出のみで妨害ピークはなかった。しかし、スルホニルウレア系除草剤およびダイムロンを同時にHPLCで測定する場合はシリカゲルカラムによる追加の精製操作が必要であった。シリカゲルカラムを用いることで、スルホニルウレア系除草剤以外(画分1)とスルホニルウレア系除草剤(画分2)との分離が可能であった。抽

出精製した試料は、分析するまでアセトン溶液で保存した。HPLC測定では、測定直前に保存試料溶液のアセトンを除き、HPLCの移動相に近い組成とするためにアセトニトリルおよび水の(50 + 50, v/v)混合液の一定量に溶解させた。

14日以降の試料についてはダイムロン以外の除草剤は主にGCにより測定した。HPLCにおけるダイムロン、ベンスルフロンメチル、ピラゾスルフロンエチルおよびメフェナセットの最小検出量は、それぞれ1 ngであった。最終液量を2 mlとした場合、検出限界は200 mlの水試料の場合0.5 ng/mlであった。25 gの土壌試料の場合の検出限界は4 ng/gであった。

GC - AFIDの最小検出量はエスプロカルブ、ジメタメトリン、ベンスルフロンメチル、ピラゾスルフロンエチル、プレチラクロールおよびメフェナセットでそれぞれ0.04 ng、0.02 ng、0.1 ng、0.08 ng、0.1 ngおよび0.06 ngであった。200 mlの試料水から抽出して最終液量を2 mlにし、その2 μlをGCに注入した場合の原水当たりの検出限界は、0.2 ng/ml、0.1 ng/ml、0.5 ng/ml、0.4 ng/ml、0.5 ng/mlおよび0.3 ng/mlであった。同様に、土壌試料の場合には2 ng/g、0.8 ng/g、2 ng/g、4 ng/g、3 ng/g、4 ng/gおよび2 ng/gであった。

水および土壌からの添加回収試験の結果を、除草剤名試料名 / 測定法 / 添加濃度 / 回収率の順に記載した。1回の分析に用いた試料量は水200 - 500 mlおよび土壌25 - 50 gであった。

エスプロカルブ 水 / GC / 1 - 3 ng/ml / 89 - 94% ; ジメタメトリン 水 / GC / 0.8 - 2 ng/ml / 89 - 95% ; ダイムロン 水 / HPLC / 3 - 34 ng/ml / 92 - 93% ; 土壌 / HPLC / 15 - 90 ng/g / 93 - 94% ; ベンスルフロンメチル 水 / GC / 3 ng/ml / 76%、水 / HPLC / 46 ng/ml / 73%、土壌 / 15 - 70 ng/g / 85 - 91% ; ピラゾスルフロンエチル 水 / GC / 2 ng/ml / 95%、水 / HPLC / 30 ng/ml / 83%、土壌 / HPLC / 17 - 69 ng/g / 83 - 90% ; プレチラクロール 水 / GC / 5 ng/ml / 91% ; メフェナセット 水 / GC / 2 ng/ml / 95%、水 / HPLC / 21 ng/ml / 98%、土壌 / HPLC / 3

ng/g / 106%、土壌 / HPLC / 87 ng/g / 97%

2 水田水および土壌中の除草剤の濃度の経時変化

予備試験の結果をFig. 3 - 4に示した。各除草剤の水中濃度は粒剤散布後1 - 3日後に最大になり、その後、急速に減衰したが、15日後にもなお水中から除草剤が検出された。このことから本試験では試験期間を30日以上とした。

アクト1 kg粒剤[®]およびザークD 3 kg粒剤[®]の水田水中および表層土壌中の濃度変化をそれぞれFig. 5およびFig. 6に示した。

アクト1 kg粒剤[®]の場合 (Fig. 5)、活性成分の投下量は10 a当たりピラゾスルフロンエチル3 gおよびメフェナセット100 gであるが、全量を深さ5 cmの水に溶解した場合には、それぞれ60 ng/mlおよび2000 ng/mlとなる。しかし、現実には最高濃度は2日後の21 ng/mlおよび236 ng/mlであった。ピラゾスルフロンエチルの乾土当たり濃度は散布1日後が最大値を示し、上層28 ng/g、下層15 ng/g、メフェナセットは、散布1日後にそれぞれ916 ng/gおよび433 ng/gであった。土壌中の最大濃度値は散布3日後の上層で1180 ng/gを示した。このときの下層濃度は146 ng/gであった。土壌相ではピラゾスルフロンエチルの濃度が、14日以降は検出限界 (4 ng/g) 付近であり、変化が把握できなかった。アクト1 kg粒剤[®]を散布した後、1日後に5.5 mmの降雨があった以外にその後の降雨量は少なく、田面水が畦畔から溢れ出ることはなかったのでFig. 5はアクト1 kg粒剤[®]の有効成分の挙動を反映していると考えられる。

ザークD 3 kg粒剤[®]の場合 (Fig. 6)は、10 a当たりの有効成分としてダイムロン45 g、ベンスルフロンメチル5.1 gおよびメフェナセット105 gを散布した。全量が水深5 cmの田面水に溶けた場合、それぞれの濃度は900 ng/ml、102 ng/mlおよび2100 ng/mlとなるはずであるが、現実には最高濃度は3日後に現れ、それぞれ361 ng/ml、73 ng/mlおよび934 ng/mlであった。上層および下層の土壌中の濃度はダイムロンが1440 ng/gおよび46 ng/g、ベンスルフロンメチルが84 ng/gおよび検出限界以下、メフェナセットが1980 ng/gおよび100 ng/gであった。Fig. 7の気象特性に示すように、除草剤の散布後21日までの降水量は10 mm以下であり、田面水が畦畔から溢れ出ることはなかった。このため、散布したザークD 3 kg粒剤[®]の有効成分のすべてがこれらの挙動に反映されていると考えられる。

土壌試料の水分比は、上層土壌の (0 - 2.5 cm) の重

量比で約45%、下層土壌 (2.5 - 5 cm) で約40%であった。なお、土壌中の除草剤濃度は乾燥土当りの濃度で表した。

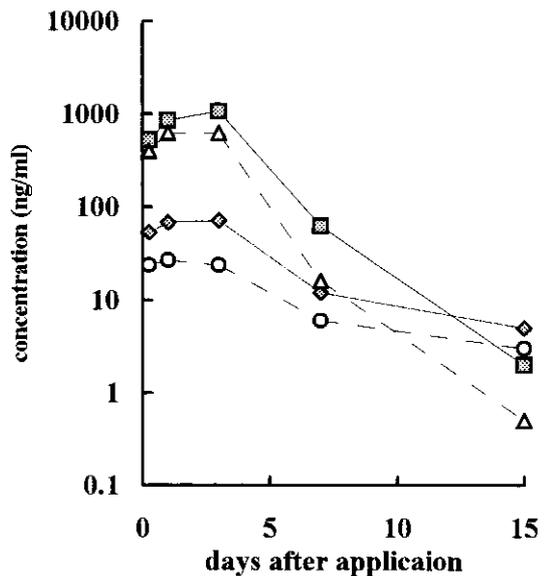


Fig. 3. Concentrations of dimethametryn, esprocarb, pretilachlor and pyrazosulfuron-ethyl in paddy water after application of Spark-Star-3-kg-granule formulation.
 ◇ : dimethametryn, □ : esprocarb,
 △ : pretilachlor, ○ : pyrazosulfuron-ethyl,

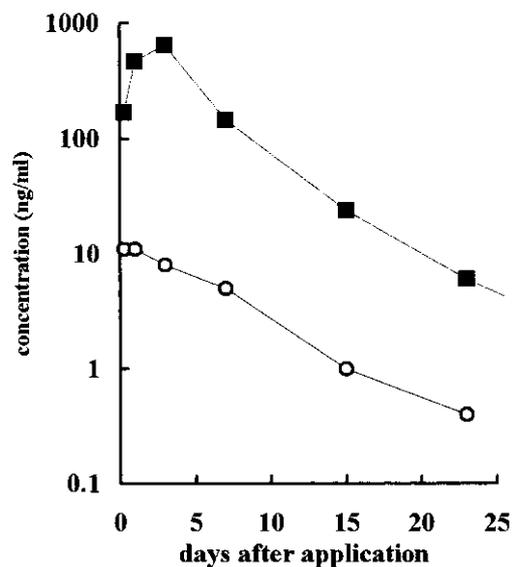


Fig. 4. Concentrations of mfenacet and pyrazosulfuron-ethyl in paddy water after application of Act-3-kg-granule formulation.
 □ : mfenacet, ○ : pyrazosulfuron-ethyl

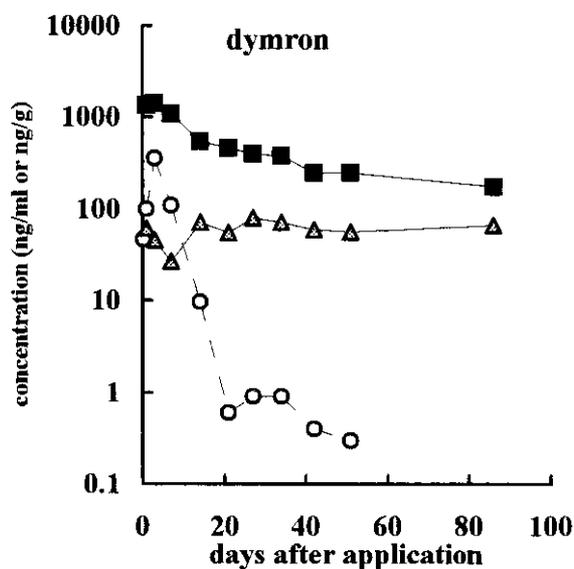
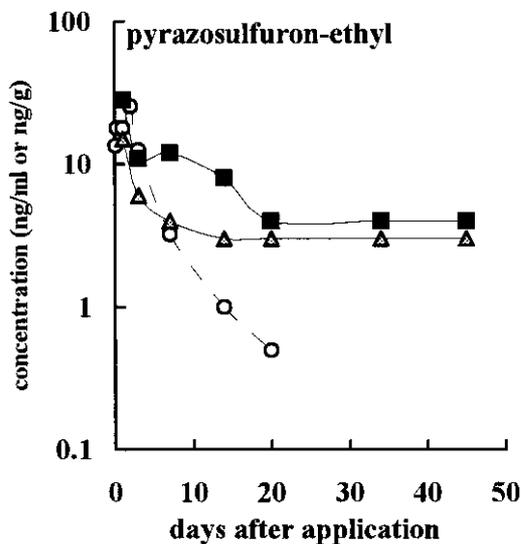
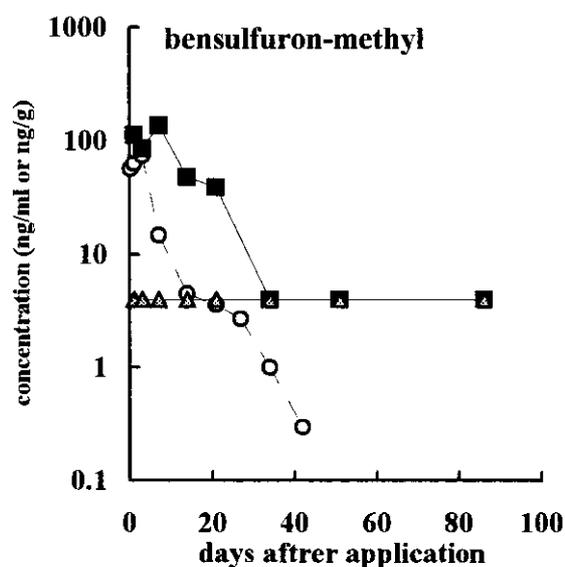
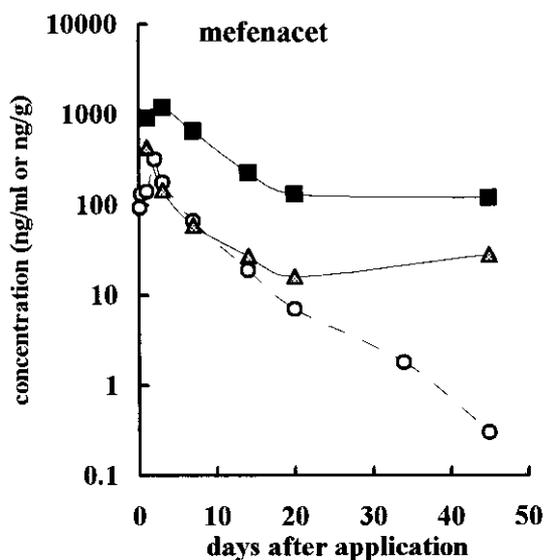
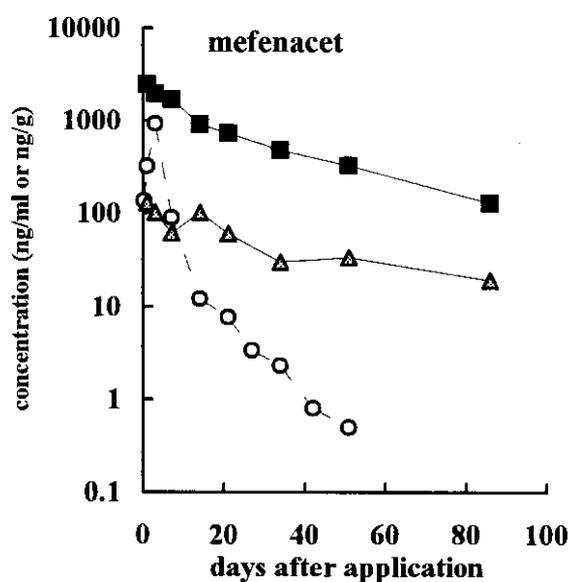


Fig. 5. Concentrations of mefenacet and pyrazosulfuron-ethyl in water and soil of a rice field after application of Act-1-kg-granule formulation.

- : surface water (5 cm deep)
- : soil 1 (0-2.5 cm, deep)
- △ : soil 2 (2.5-5 cm deep)

Fig. 6. Concentrations of bensulfuron-methyl, dymron and mefenacet in paddy water and soil after application of Zark-3-kg-granule formulation.

- : surface water (5 cm deep)
- : soil 1 (0-2.5 cm, deep)
- △ : soil 2 (2.5-5 cm deep)



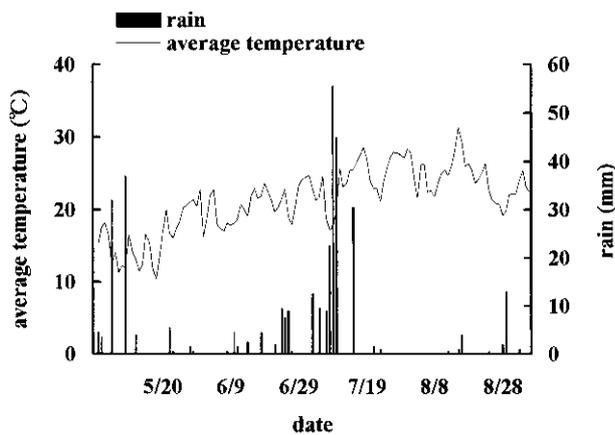


Fig. 7. Relationship of daily average climate conditions from May through August in 1996.

The figure was drawn according to reference (11).

考 察

1 残留農薬の分析法

一般に使用されているODSカートリッジは、セップパックPS・2[®]と比べて極性の農薬の回収が劣るので田面水中の残留農薬の抽出は、樹脂系のセップパックPS・2[®]カートリッジを使用した。(小原ら, 1995; 石井ら, 1996)。スルホニルウレア系除草剤は試料水のpHを3にすると80%以上の回収率が期待できるが、pH 6-7の場合は回収率がやや低くなった。しかし、酸性側では農薬の抽出と共に試料由来の妨害物質が抽出されることおよびスルホニルウレア系除草剤は酸性状態で不安定であるため中性付近で抽出操作を行った。

エスプロカルブ、ジメタメトリン、ダイムロン、ベンスルフロンメチル、ピラゾスルフロンエチル、プレチラクロール、メフェナセットは、HPLCおよびGCを併用することにより共存していても互いに分離測定が可能であった。

HPLC測定の場合、試料溶液注入時の移動相溶媒と試料溶液の溶媒組成が同一であること望ましい。ダイムロンとメフェナセットは水を含む溶液中で安定であったが、ベンスルフロンメチルとピラゾスルフロンエチルは不安定で、1日に5%程度の分解が見られた。このため抽出精製した試料溶液はアセトン溶液として保存し、測定直前にアセトニトリルおよび水の(50 + 50, v/v)混合液に置換した。

ダイムロン、ベンスルフロンメチル、ピラゾスルフロンエチルおよびメフェナセットの紫外線吸収特性が異なるので、HPLCのUVDの測定波長は、これらの除草剤の

同時測定が可能な235 nmを選択した。

本実験のHPLC測定条件では、ダイムロンの溶出位置より後ろに多くの妨害物が溶出したため、グラディエント溶出を行い、カラムを洗浄した。HPLCの移動相を初期条件に戻し、約20分間初期状態を維持する必要がある。

HPLC・UVDは試料由来の妨害物の影響を強く受けるために微量のスルホニルウレア系除草剤の測定が困難であった。このため、スルホニルウレア系除草剤のGC-AFIDによる測定を試みた。スルホニルウレア系除草剤はGC内で熱分解し、クロマトグラム上に特有の分解物のピークが観察された。質量分析計検出器付GCの解析から、ベンスルフロンメチルおよびピラゾスルフロンエチルの共通の熱分解物 (Fig. 2のピーク) を2-amino-4,6-dimethoxypyridineであると推定した。ベンスルフロンメチルあるいはピラゾスルフロンエチルのみを含む試料の場合は、この熱分解ピーク (Fig. 2のピーク) を利用してそれぞれの濃度測定は可能である。一方、ピラゾスルフロンエチルは、ベンスルフロンメチルにはない熱分解ピーク (Fig. 2のピーク) が観察され、ピラゾスルフロンのGC測定ではピーク を使用してGC測定が可能であった。

2 水田内での除草剤の挙動

粒剤を水田に散布した後の1-3日間は水中の除草剤成分濃度が急速に高まった(第1相)。その後、除草剤成分の水中での消失速度が粒剤から水への溶出・拡散速度を上回り水中濃度は減少に転じた(第2相)。散布後10-14日を経過する時期から水中濃度の減少速度が低下した(第3相)。この現象は、2コンパートメントモデルにより予測されたことであり(鈴木, 1985; Hillら, 1986)、速い消失現象と遅い消失現象が同時に進行し、速い消失は短時間で消滅し、遅い消失現象のみが残ったと考えることができる。

この第2相以降の水中および土壌中の濃度変化から回帰式を求め、回帰式から50%分解時間(DT₅₀)および90%分解時間(DT₉₀)を算出し、Table 2に示した。水中濃度の第2相の速やかな減少に対して土壌での濃度減少は緩やかに進行した。このことは土壌粒子に吸着された除草剤成分の微生物による代謝・分解が遅くなっていること、土壌相では光分解が起こりにくいことおよび水相から土壌相へ除草剤成分の移行により土壌上部での減少速度(分解と移行)が見かけ上緩やかに進行したことによると考えられる。

水相の残留農薬の消失が時間の経過とともに緩やかに
なっている現象は、土壌相からの水相への再脱着による
と解釈できる。Table 2 に示す減衰曲線の傾きからみると、
ベンスルフロンメチルのみが土壌中の消失速度が水中消失
速度の第3相よりも速かった。このことはベンスルフロン
メチルが高いpHでイオン化して水溶性が飛躍的に高まる
特性を持ち、pH 7では120 ng/ml、pH 8では1200 ng/ml
の水溶解度を持つことに起因する（British Crop Protection
Council, 2000）。本圃場の水管理に用いた用水のpHは8
近くであり、夏季の水田水のpHは9に達する。このため、
土壌に吸着されていたベンスルフロンメチルは水中へ再溶
出し、水中で光分解や微生物分解により分解され、土壌
表層でのベンスルフロンメチルの濃度の減衰が速くなった
と考えられる。ピラゾスルフロンエチルの土壌相での消失
速度は、ベンスルフロンメチルよりも緩やかであったが、
メフェナセットとダイムロンよりは速く、ベンスルフロン
メチルと同様の分解機構が働いたと考えら

れる。

土壌下層（soil・2）では除草剤濃度の減少が初期に観
察されたが、後半は濃度変化が少なく、明確な減少傾向
が見られず、メフェナセットとダイムロンは土壌上層か
らの浸透による濃度上昇が見られた。なお、ピラゾスル
フロンエチルは散布27日以降の観測値はすべて検出限
界以下となった。

水田用除草剤の使用方法として散布後、薬効の維持と
環境負荷を低減させるために3 - 4日間の止め水が指示
されている。本実験結果から、粒剤型の除草剤では散布
3 - 4日後の水田水中濃度は依然として高く、環境への
負荷低減のため止め水期間をより長く設定する必要があ
った。ちなみに、7日間の止水管理を行うことにより水
田水中の除草剤濃度はアクト1 kg粒[®] 剤のピラゾスル
フロンエチルとメフェナセットの場合、粒剤散布3日後
のそれぞれの濃度の11 ng/mlから2 ng/mlに、160 ng/ml
から60 ng/mlにまで減少した。ザークD 3 kg粒剤[®] の
場合、ベンスルフロンメチル、メフェナセットおよびダ

Table 2 . Regression analysis of herbicides in surface water and soil in a rice field by using the first order reaction.

formulation / active ingredient	matrix	regression equation*1	R ²	calculation range*2	DT ₅₀ *3 (days)	DT ₉₀ *4 (days)	
Act-1-kg-granule							
mefenacet	water	phase2	Y = 315.12exp(- 0.2065X)	0.9646	2~14days	3.4	9.7
		phase3	Y = 126.16exp(- 0.1217X)	0.9845	14~43days	5.7	19
	soil-1 soil-2		Y = 1197.2exp(- 0.0558X) *5	0.9517	1~43days	12	41
pyrazosulfuron-ethyl		water	phase2	Y = 40.832exp(- 0.366X)	0.9432	2~7days	1.9
	phase3		Y = 5.8129exp(- 0.0918)	0.9957	7~27days	7.6	25
	soil-1 soil-2		Y = 19.494exp(- 0.061X) *5	0.8292	1~27days	11	38
Zark D-3-kg-granule							
bensulfuron-methyl	water	phase2	Y = 119.11exp(- 0.2441X)	0.9405	3-14days	2.8	9.4
		phase3	Y = 21.938exp(- 0.0938X)	0.9626	14-51days	7.4	11
	soil-1 soil-2		Y = 155.53exp(- 0.152X) *5	0.8776	1-21days	4.6	15
dymron		water	phase2	Y = 1025.4exp(- 0.3308X)	0.9984	3-14days	2.1
	phase3		Y = 8.8071e(- 0.0721X)	0.5704	14-51days	9.6	32
	soil-1 soil-2		Y = 974.68exp(- 0.0232X) *5	0.8289	3-86days	30	99
mefenacet		water	phase2	Y = 2251.4exp(- 0.3838X)	0.9702	3-14days	1.8
	phase3		Y = 44.624exp(- 0.0905X)	0.9852	14-51days	7.7	25
	soil-1 soil-2		Y = 1894exp(- 0.0335X) *5	0.9515	1-86days	21	69

water phase-2: rapid dissipation phenomenon that happens to the first stage of dissipation of herbicide concentration in paddy water.; water phase-3: slow dissipation phenomenon that happens to the second stage of dissipation.; soil-1: upper layer of paddy soil, 0-2.5 cm deep; soil-2: lower layer of paddy soil, 2.5-5.0 cm deep; *1: Dependent variable Y = concentration of herbicide in paddy water, (ng/ml) or paddy soil (ng/g); X = days after application.; *2: Period used to obtain regression equations were described in days after application. Herbicide concentration reached maximum at 1-3 days after application and declined.; *3: The time estimated for a 50% dissipation in the maximum concentration of each pesticide residue in water and soil; *4: The time estimated for a 90% dissipation in the maximum concentration of each pesticide residue in water and soil; *5: The bad correlations in regression analyses were obtained by using the first order reactio.

イムロンは、粒剤散布3日後のそれぞれの濃度が70 ng/mlから15 ng/ml、940 ng/mlから90 ng/ml、360 ng/mlから110 ng/mlに減少した。止水期間を3日から7日に延長による水田水中の除草剤成分の濃度の減少程度は、除草剤の剤型や除草剤の有効成分の物理化学的性質により異なるが、水田水中濃度を1/2 - 1/10に減少させることができた。

結 論

田面水および土壌中のスルホニルウレア系除草剤を含む混合除草剤の同時測定法を用いて水田で使用される除草剤の散布後の田面水と土壌相の除草剤の濃度変化を調査した。その結果から、止水期間を従来の3 - 4日から1週間程度に延長することにより用水路への排出濃度を1/2 - 1/10に減少させることが可能になると判断した。

引用文献

- 1) 相田美喜・伊藤一幸・石井康雄・臼井健二(2002): 水生シダ数種類のペンスルフロンメチル剤に対する感受性比較. 雑草研究, 47(別), 260-261
- 2) British Crop Protection Council (editor: C D S Tomlin) (2000): *Pesticide Manual*, 12th ed., pp. 76-77, 247, 593-594, 795-797, London
- 3) Hill, Bernard D. and G. Bruce Shaalje (1985): A Two-Compartment Model for the Dissipation of Deltamethrin on Soil. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 1001-1006
- 4) 石井康雄・小原裕三(1996): 水田および排水路の水中農薬のモニタリング. 日本農薬学会第21回大会講演要旨集, 143
- 5) 伊藤一幸・西村誠一・石坂真澄・高木和広(1999): ジュンサイを用いたスルホニルウレア系水稲用除草剤のモデリング手法の開発. 雑草研究, 44(別), 312-313
- 6) 伊藤一幸・石坂真澄(2002): 水生植物の奇形葉による水田からの除草剤流出の検出法. 農業環境研究成果情報, 18, 16-17
- 7) 環境と農薬科学研究会(1994): 水系での農薬の残留実態およびその影響評価について. 植物防疫, 48, 73-79
- 8) 小原裕三・石井康雄(1995): 困ったことはありませんか? 「水中の残留農薬分析」. 第19回農薬残留分析研究会資料集, 33-39
- 9) 丸 論(1990): 水田ライシメーターからの農薬の流出と水溶解度の関係. 日本農薬学会誌, 15, 385-389
- 10) 中村幸二(1990): 土壌等環境における農薬の動態. 日本農薬学会誌, 15, 271-281
- 11) 農業環境技術研究所: 農業環境技術研究所気象観測資料(1996)
- 12) Okamoto, Y., R. L. Fisher, K. L. Armbrust and C. J. Peter (1998): Surface Water Monitoring Survey for Bensulfuron Methyl Applied in Paddy Fields. *J. Pesticide Sci.*, 23, 235-240
- 13) 植物防疫協会(1995-2001): 農薬要覧(1995年 - 2001年版)
- 14) 鈴木照磨(1984): 水系での除草剤の安全性について. 植調, 18, 2-16
- 15) 高木和広・稲生圭哉・北村恭朗(1996): 水田環境中での農薬動態予測数理モデルとコンピュータシミュレーション - 文献パラメーターと実測パラメーターによる予測制度の違いを中心に - . 第14回農薬環境科学研究会シンポジウム講演集, 65-80

Dissipation of Some Herbicides in a Flooded Rice Field and Increase of Water-Holding Times after Application of Herbicides

Yasuo Ishii, Keiya Inao and Yusuo Kobara

Summary

Many kinds of herbicides are applied to rice fields in Japan, each year during May through June. These herbicides are of concern because of their adverse effects on water quality and their potential adverse effects on aquatic life. Therefore, to protect fresh water environments for aquatic life and to maintain the quality of drinking water and the effect of the herbicides, the water holding times for rice fields was recommended to be 3 to 4 days according to the standards for safe use of herbicides applied in rice fields. Actually, many kinds of herbicide residues were often detected in river water from early May through late June. However, the lack of data regarding the persistence of herbicides used in Japanese rice production is of concern. Studies were conducted to develop multi-residue analysis methods of herbicides in surface water and soil in a rice field by using HPLC and GC. Also, the dissipation characteristics in field studies of two common used herbicide formulations were examined.

Two kinds of granule formulations were applied in the separate rice fields after planting rice. One formulation contained two active ingredients of 0.3% pyrazosulfuron-ethyl and 10% mefenacet. The application rate was 1 kg/10a. The other formulation contained three active ingredients of 0.17% bensulfuron-methyl, 1.5% dymron and 3.5% mefenacet. The application rate was 3 kg/10a. Regression analyses were used to describe dissipation and determine half lives. The concentration of dymron, mefenacet, bensulfuron-methyl, and pyrazosulfuron-ethyl in surface water of the rice fields reached 360 ng/ml, 950 ng/ml, 74 ng/ml, and 20 ng/ml, respectively, within 1 to 3 days after application. The maximum concentrations of the four herbicides in the soils were 1440, 1980, 84 and 28 ng/g, respectively, in 1 to 3 days after application. The time estimated for 50% and 90% reduction in maximum concentration (DT_{50} and DT_{90}) in flooded water calculated according to first-order dissipation model for examined active ingredients were as follows: bensulfuron-methyl, 2.8 days and 9.4 days; dymron, 2.1 and 7.0 days; mefenacet, 3.4 days and 9.7 days (Act granule), 1.8 days and 6.0 days (Zark D granule); pyrazosulfuron-ethyl, 1.9 days and 6.3 days. Corresponding DT_{50} and DT_{90} in paddy soil were 4.6 days and 15 days for bensulfuron-methyl, 30 days and 99 days for dymron, 12 days and 41 days for mefenacet in Act granule, 21 days and 61 days for mefenacet in Zark granule, and 11 days and 41 days for pyrazosulfuron-ethyl.

The concentrations of herbicides in surface water of a rice field were still in a high level 3-4 days after application. To reduce the environmental burden of the herbicides it is necessary to increase the water holding times from previously recommended times of 3-4 days to one week and more before discharging drainage water from the rice field.