

水田環境における農薬の挙動予測モデルの開発と有効性の検証

稲生圭哉*

(2004年2月13日受理)

水田における農薬の主要な挙動要因を考慮した農薬濃度予測モデル (PADDY) を開発した。本モデルの有効性を水田圃場における実測データと比較することにより検証したところ、田面水および土壌中ともに農薬濃度の予測値と実測値はよく一致した。その後、気象条件や水管理方法の違いによる水収支を要因として組み込み、水田中の農薬濃度を予測できるように PADDY モデルを改良 (PADDY-2) した結果、より精度の高い予測が可能となった。さらに、これらのモデルをベースにし、水田から流出した農薬の幹線排水路における濃度予測モデル (PADDY-Large) を開発し、水稻栽培地域での農薬モニタリング調査結果を基にモデルの検証を行った結果、農薬濃度レベルおよび検出期間の予測値は、実測値とよく一致した。また、PADDY モデルを生態リスク評価に適用したところ、農薬の水生生物に対する潜在的なリスク評価も可能であることが示唆された。

目次

緒言	28	5 PADDY モデル検証のための水田圃場試験 ...	37
水田における農薬濃度予測モデル (PADDY) の開発と検証	30	(1) 試験条件	37
1 緒言	30	(2) 試料の採取	37
2 PADDY モデルの原理	31	(3) 水収支の測定	37
(1) 基本概念	31	6 結果および考察	38
(2) 異相間における物質移動	31	(1) 水田における水収支	38
(3) 分解過程	33	(2) 計算に用いる農薬データ	38
(4) 輸送過程	33	(3) 水田における農薬濃度の推移	39
(5) 水田における農薬の収支	33	(4) PADDY モデルの検証	40
(6) 数値解法による計算	33	(5) 水田における農薬挙動要因の寄与	40
3 PADDY モデルの検証に用いる農薬	35	(6) PADDY モデルの感度解析	41
(1) 検証に用いる農薬	35	(7) 有効土壌層の厚さに関する考察	43
(2) 農薬の分析	35	水田における水収支を考慮した農薬濃度の推定	43
4 入力パラメータの測定および推定方法	35	1 緒言	43
(1) 粒剤からの溶出速度定数	35	2 水田における水収支を考慮した農薬濃度予測モデル (PADDY-2) の原理	43
(2) 脱着速度定数および有効土壌層の厚さ	35	(1) 水田における水収支	43
(3) 水面からの揮発速度定数	36	(2) 水田における水収支を考慮した農薬の収支	44
(4) 土壌吸着係数	36		
(5) 田面水中および土壌中分解速度定数	36		

* 元農業環境技術研究所資材動態部 (現独立行政法人農薬検査所)

3 水管理方法の異なる条件下での水田における農薬濃度の測定	44
(1) 検証に用いる農薬	44
(2) 水田圃場試験	44
(3) 試料の採取	44
(4) 水収支の測定	45
(5) 農薬の分析	46
4 結果および考察	46
(1) 水田圃場試験	46
(2) 水田における農薬の分布	48
(3) PADDY-2モデルの検証	48
水田から流出した農薬の幹線排水路における濃度の推定	50
1 緒言	50
2 水稻栽培地域における農薬濃度予測モデル (PADDY-Large) の原理	50
(1) 評価のための標準シナリオ	50
(2) 「耕区」および「農区」における濃度予測	51
(3) 「地区」および「広域」における濃度予測	52
3 PADDY-Largeモデルの検証	53
(1) 検証に用いる農薬	53
(2) 「耕区」および「農区」における検証	53

(3) 「地区」における検証	54
4 結果および考察	55
(1) 水稻栽培地域におけるモニタリング結果	55
(2) PADDY-Largeモデルの検証結果	56
水稻栽培における農薬の環境負荷量推定と水生生物に対するリスク評価	58
1 緒言	58
2 評価方法	59
(1) 評価の対象とする水稻の栽培体系	59
(2) 評価する際のシナリオ	59
(3) 農薬の環境負荷量の推定	60
(4) 水生生物に対するリスク評価	61
3 結果および考察	61
(1) 各栽培体系における農薬の使用実態	61
(2) 農薬の環境負荷量の推定	61
(3) 水生生物に対するリスク評価	63
総合考察	64
摘要	68
使用記号一覧	69
謝辞	70
引用文献	71
Summary	75

緒 言

わが国の水稻栽培において、夏期の高温多湿は、稲の生育を害する多種多様な病害虫や雑草を発生させ、これらの防除に農薬は必要不可欠な資材となっている。その一方で、農薬は病害虫あるいは雑草に対して生理活性を持つ化学物質であることから、近年、農耕地やゴルフ場等で使用される農薬が河川や湖沼等の公共用水域に流出し、飲料水源の汚染や生態系へ悪影響を及ぼしているのではないかという社会的懸念が強まっている。このような農薬使用の結果として起こりうる環境への影響を未然に防止する対策を講じることは極めて重要である。

近年、いわゆるリゾート法の施行によりゴルフ場が山間部に造成されることに伴い、山間部の水源地帯で農薬が使用されることが多くなった。1988年頃よりゴルフ場で使用された農薬が河川等の公共用水域へ流出し、それを原水とする水道水汚染の危惧が全国的な社会問題となった。多くのゴルフ場は傾斜地にあり、また、排水のしやすさを考慮し暗渠が整備されていることから、表面流出が生じやすい環境にある。しかし、ゴルフ場で使用さ

れる農薬の水系における残留実態は近年までほとんど調査されていなかった。須戸ら(1995)はゴルフ場からの農薬の流出実態を詳細に調査し、降雨時の直接流出によって流出しやすい農薬が、水溶解度の高い傾向にあることを示すなど、ゴルフ場からの排水中での農薬の検出状況および流出率について明らかにした。ゴルフ場農薬問題に対応するため、環境庁(現在は環境省)は、1990年に「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」を、また、厚生省(現在は厚生労働省)は「水道水の暫定水質目標」を21農薬について設定し、都道府県に対し適切な対応を図るように通達した。これを契機に排水中および水道原水中の農薬濃度の監視が行われ、農薬の使用場面から水道水に至るまでの監視・指導体制が整備された。また、1992年に厚生省が水道法に基づく「水道水質基準」の改正を行い、これに連動して1993年に環境庁が公害対策基本法(現在は環境基本法)に基づく「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準」の改正を行うなど、農薬の水質汚濁の防止に係る法制度が拡充された。

ゴルフ場農薬問題を発端として、ゴルフ場のみならず農耕地に使用される農薬による水質汚濁への懸念が高ま

ることとなった。わが国では農耕地の半分近くが水田で占められており、水田からの排水が農業排水路を經由して河川等の公共用水域に直結していることから、畑地に比較して水田使用農薬は散布区域外に流出しやすい状況にある。水田における農薬の挙動を解明するため、水田用ライシメーターを用いた農薬の消長に関する多くの研究が行われてきた。丸（1991）は5 m × 5 mのライシメーターを用いて、水田からの21農薬の流出状況について調査し、農薬の流出率と水溶解度との間に高い相関が見られることを報告している。また、中村（1993）は1 m × 1 mのライシメーターを用いて11種類の水田除草剤の水田土壌中における移動と溶脱について調査し、除草剤の溶脱量は水溶解度と極めて高い相関を示し、水溶性の高いものほど浸透水による溶脱量が多くなることを明らかにしている。これらの水田用ライシメーターを用いた農薬の消長に関する研究成果は、「農薬の登録申請に係る試験成績について」（農林水産省，2000）によりテストガイドラインとして位置づけられている水質汚濁性試験（ライシメーター等のモデル水田に農薬を施用し、田面水中の農薬濃度を経時的に測定する試験）の方法を策定する上で重要な役割を果たした。このほか、水田圃場におけるモデル試験により、田面水中における農薬の挙動が把握されるようになった（築地ら，1982；半川，1985；飯塚，1989）。さらに、水系における農薬の残留実態に関しても多くの調査が行われており（築地ら，1982；半川，1985；山田，1985；飯塚，1989；丸，1991；麓，1992；下村ら，1992；中村，1993；水戸ら，1999；近藤ら，2001；天野ら，2001）。水田から排水路を經由して河川へ至るまでの農薬濃度レベルの推移が把握されるようになった。これらの調査結果によれば、特に、水稻栽培地域を流れる河川においては、田植え時期の前後に集中して使用される除草剤の検出頻度、検出濃度が殺虫剤や殺菌剤に比較して高い傾向を示している。このような問題への取組みとして、環境庁では1993年の「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準」の改正に伴い、環境基準の定められていない水田使用農薬について、農薬取締法に基づく「水質汚濁に係る農薬登録保留基準」の設定を開始し、2002年8月までに130農薬について当該基準が設定されている。

水、土壌等を經由した農薬による人の健康や生態系への影響を評価するためには、「農薬の生物に対する毒性」と「人や生態系を構成する生物が暴露すると想定される農薬濃度（以下、環境中予測濃度（Predicted Environmental Concentration, PEC）という）」の両者を把

握する必要がある。わが国では農薬の登録申請に際し、農薬取締法の規定に基づき人や水産動植物（魚類、ミジンコ類および藻類）、更には水産動植物以外の有用生物（ミツバチ、蚕、天敵昆虫、鳥類）に対する農薬の毒性に関する試験成績の提出が義務づけられている（農林水産省，2000）。一方、環境中予測濃度の算出には、水田で使用される農薬について一律に水質汚濁性試験を実施し、その結果に基づき水質汚濁に係る農薬登録保留基準との比較を行っている。しかし、水質汚濁性試験のような野外試験は多大な時間、経費、労力を必要とするほか、得られた結果は農薬の使用条件や自然要因等様々な要因に依存したある特定の条件における結果でしかなく、それらの要因により大きく変動する。また、これら農薬の環境動態を支配する個々の要因および要因間の関連性をすべて把握することは困難であった。

このような問題点に対応するため、欧米諸国では1980年頃より農薬の物理化学的性状、土壌特性、気象要因等を用いて畑地条件下での農薬の環境挙動を予測する数理モデル（Mathematical model）の開発研究が進められ、現在では農薬登録の際の環境リスク評価に活用されている。数理モデルはその利用目的に応じて、比較の入力データが少なくシンプルなスクリーニングモデルから、土壌の特性、気象条件等を考慮したより精度の高い予測が可能な高次モデル（1次および2次モデル）に分類される。米国環境保護庁（USEPA）および農薬工業会の共同プロジェクトであるFEMVTF（Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act Exposure Model Validation Task Force）では、農薬登録のための数理モデルが推奨されており、表1に示すように既に数多くのモデルが利用可能となっている（USEPA，1997）。このうち、Carselら（1998）により開発されたPRZM（Pesticide Root Zone Model）は、土壌の根圏および不飽和層（土壌孔隙が水により飽和されていない土壌層）における農薬の挙動を予測するモデルであり、本モデルをベースとした土壌中における農薬の挙動を予測する数理モデルがEU諸国で開発されている。また、Burns（1997）により開発された、水系に流出した農薬の挙動を予測するEXAMS（Exposure Analysis Model System）は、水生生物への影響評価および飲料水からの暴露量評価に利用されている。農薬の環境リスク評価において、数理モデルを利用する利点として、一定の評価シナリオにおいて農薬の環境挙動を迅速に予測できる、他の条件（気象条件、土壌条件、散布方法等）での予測ができる、野外試験を実施する際、適切な試験設計が行える、圃場試験に

表1 FEMVTFによる米国農薬登録に推奨されるモデル

モデルの種類	溶脱 (Leaching)	表面流出 (Runoff)	ドリフト ^{a)}	表層水 Receiving Model	表層水 Watershed Model
スクリーニング	CHEMRANK CMLS (AF/RF) PATRIOT SCIGROW ^{b)}	GENEEC	AGDRIFT (Tier I)	GENEEC	-
1次モデル	PRZM3	PRZM3	AGDRIFT	EXAMS	SWAT
2次モデル	LEACHM/LEACHP	EPICWQ	FSCBG	WASP5	SWRRBWQ
	GLEAMS	RICEWQ	AGDISP	RIVMWQ	HSPF
	MACRO	GLEAMS			

a) 評価進行中。b) FQPA (Food Quality Protection Act) において、Tier 1モデルに規定されている。

かかる時間・経費を低減できるなどが挙げられる。その反面、数理モデルの利用に当たっては、数理モデルに入力するデータの信頼性の確保、数理モデルの原理と限界を理解した上での適切な計算結果の活用、圃場試験等による十分な検証などが必要とされており、現在でも欧米諸国において各種数理モデルの検証作業が進められている。

このように、畑地における多くの数理モデルが開発されている一方、わが国の主要な農耕地である水田における農薬の挙動を予測する数理モデルの開発研究は非常に少ない。RICEWQ (Pesticide Runoff Model for Rice Crops) は、Williamsら(1996)により開発された水田からの農薬流出量を算出する数理モデルであり、FEMVTFにより農薬登録のための数理モデルとして推奨されている。しかし、わが国の環境条件で適用が可能かどうかの検証は十分に行われていない。ごく最近になり水田モデルの開発が進められてきている(Watanabeら, 2000; 岐部ら, 2000)が、水田一筆から農業排水路、河川に至るまでの農薬の挙動を包括的に予測する数理モデルの開発およびその検証はほとんど行われていないのが実状である。

そこで本研究では、水田環境における農薬の挙動予測モデルの開発を目的とし、以下の研究を行った。

- 1 水田で多く使用されている粒剤に着目し、田面水中および土壌中濃度を予測するための農薬濃度予測モデル(PADDY)を開発した。また、本モデルで使用する農薬の物理化学的性状に関する測定法についての検討を行った。さらに、水田圃場において農薬を散布し、田面水中および土壌中における農薬濃度を経時的に測定し、この結果を用いて開発したモデルの有効性を検証した(Inaoら, 1999)。
- 2 水田における農薬の挙動をより正確に予測するため、

気象条件や水管理方法の違いによる水収支を考慮し、水田における農薬濃度を予測できるようにPADDYモデルの改良(PADDY-2)を行った。また、水田圃場において水管理方法の異なる条件で農薬濃度を測定し、この測定値とPADDY-2モデルによる計算値を比較することにより、改良したモデルの検証を行った(Inaoら, 2001)。

- 3 PADDYおよびPADDY-2モデルをベースとし、水田から表面流出した農薬の幹線排水路における濃度予測モデル(PADDY-Large)を開発した。また、水稻栽培地域において農薬モニタリング調査を行い、調査結果を用いて開発したモデルの妥当性を検証した(Inaoら, 2003)。
- 4 PADDYモデルの生態リスク評価への適用を試みた(稲生ら, 1999)。

なお、本論文は鳥取大学大学院連合農学研究科に提出した博士論文を一部加筆修正したものである。

水田における農薬濃度予測モデル (PADDY)の開発と検証

1 緒言

近年、農耕地やゴルフ場で使用される農薬が公共用水域へ流出することにより、飲料水源の汚染や生態系へ悪影響を及ぼしているのではないかと社会的関心が高まっている。わが国において、農薬の水質汚濁防止に係る各種規制、基準等が設定されており、これに伴い、河川や湖沼等の公共用水域における農薬のモニタリングが実施されている。しかし、モニタリングにはかなりの費用と時間を要し、また、得られた結果はある特定の農薬利用および環境条件における結果でしかなく、農薬の環境動態およびその動態を支配する要因をモニタリングの

みで把握することは困難である。数理モデルの使用は、このようなモニタリングデータを補い、環境の異なる条件での農薬の挙動を予測する上で有効である。

農薬以外の一般化学物質については、環境中濃度を予測するための様々な数理モデルが開発されており（Mackayら，1985；Yoshidaら，1987）その多くは環境放出が連続的かつ放出量が多く、比較的長期にわたって環境中に残留する物質を対象とし、地球規模での汚染の可能性について評価することを主な目的としている。一方、農薬は病害虫および雑草などの防除目的に応じて各種の製剤があり、使用方法・場所・時期が異なることから、環境中での農薬の挙動を予測するには、農薬が使用される場面（水田、畑地、果樹園等）ごとに考える必要がある。欧米諸国では農薬の環境リスクを評価する際に、種々の数理モデルを用いた暴露解析が行われている。しかし、欧米では畑地が主要な農耕地であるため、水田における農薬の挙動を予測するための数理モデルはほとんど開発されていない。

本章では、わが国における主要な農耕地である水田での農薬、特に水田において多く使用されている粒剤に着目し、田面水中および土壌中濃度を予測するための農薬濃度予測モデル（PADDY）を構築した。また、このモデルで使用される農薬の物理化学的性状に関する測定法について検討を行った。さらに、水田圃場に農薬を散布し、田面水中および土壌中での農薬濃度を経時的に測定し、この結果を用いて開発したモデルの有効性を検証した。

2 PADDYモデルの原理

（1）基本概念

水田に粒剤を散布した場合の挙動を図1に示す。PADDYモデル（Pesticide Paddy Field Model）を構築するにあたり、農薬の挙動プロセスとして、製剤からの農薬有効成分の溶出、土壌への吸着、田面水への脱着、水田水尻からの表面流出、鉛直浸透、大気への揮発、および田面水中および土壌中での分解を考慮した。ただし、農薬の稲体への付着、吸収は考慮しないこととした。

これらの挙動プロセスをコンパートメントモデルで表記すると図2のようになる。PADDYモデルでは、各挙動プロセスを数学的に表現するにあたり、以下の仮定を適用した。水田は、表層と下層で構成される。表層は、田面水コンパートメントと表層土壌（田面水との間で農薬の吸着／脱着が有効に行われる土壌層、詳細は後述）で構成され、湛水条件下において表層土壌は孔隙水

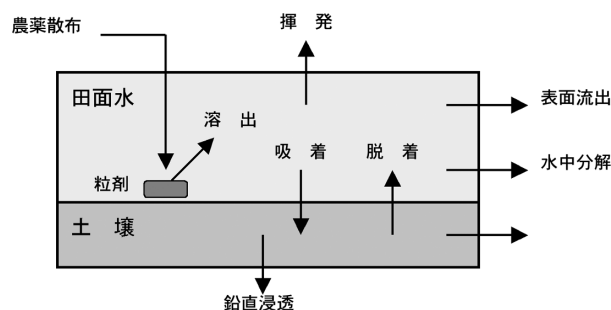


図1 水田における農薬の挙動（粒剤の場合）
→：農薬挙動プロセス

コンパートメントと土壌粒子コンパートメントで構成される。表層土壌の厚さは5 mmとし、表層土壌の孔隙水は田面水に含まれるとする。下層は孔隙水コンパートメントと土壌粒子コンパートメントで構成され、5 mm厚さの複数の層から成るものとする。各コンパートメント間の物質移動は、濃度勾配により生ずるものとする。農薬が各コンパートメントに流入した場合、瞬時に混合され均一に分布する（完全混合状態）。

（2）異相間における物質移動

1）製剤 - 水相

製剤からの農薬有効成分（以下農薬と表す）の溶出は、NernstとBrunnerによる二層薄膜移動理論（Two-film theory）により式（1）の一次反応速度式で表すことができる（和田，1989；Grantら，1990）。

$$\frac{dC_w}{dt} = \frac{DS}{V\delta} (C_{ws} - C_w) \quad (1)$$

ここで、

C_w = 水中の農薬濃度（g/m³）

C_{ws} = 農薬の水溶解度（g/m³）

t = 時間（day）

D = 農薬の水中における拡散係数（m²/day）

S = 有効表面積（製剤中の農薬と媒体の接する表面積、m²）

V = 水の体積（m³）

δ = 拡散層の厚さ（m）

である。農薬の水中における拡散係数（ D ）と農薬の水溶解度（ C_{ws} ）は温度が一定であれば定数である。また、水の体積（ V ）と拡散層の厚さ（ δ ）は水の流入、流出がなく、攪拌条件が一定であれば定数である。しかし、有効表面積（ S ）は製剤からの農薬の溶出に従い減少する。ここでは、有効表面積の変化による農薬の溶出プロセスに与える影響は小さいと仮定し、一定値として取り

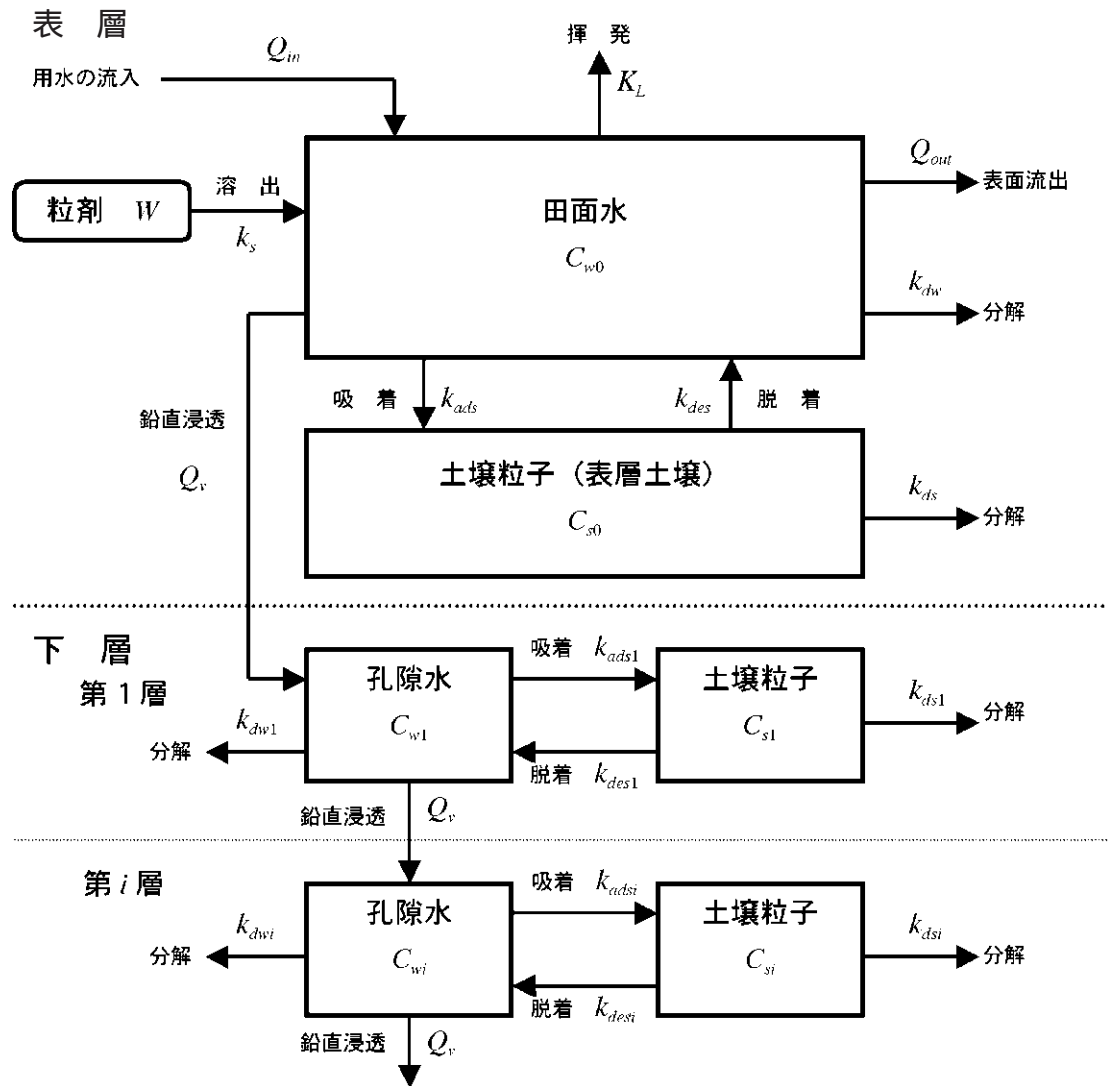


図2 水田のコンパートメントモデル
→ : 農薬挙動プロセス。使用記号は本文参照。

扱うこととする。従って、式(1)は次式のように一次反応式で表すことができる(板井, 1987)。

$$\frac{dC_w}{dt} = k_s(C_{ws} - C_w) \quad (2)$$

ここで、

k_s = 製剤からの溶出速度定数 (= $DS/V\delta, \text{day}^{-1}$)

である。

2) 水相 - 土壌

水と土壌粒子間での吸着/脱着は一次反応速度論で表されると仮定し、Freundlichの吸着等温式を用いることにより、土壌中の農薬濃度変化は次式のように表される(Davidsonら, 1973)。

$$\frac{dC_s}{dt} = k_{ads}K_f C_w^{1/n} - k_{des}C_s \quad (3)$$

ここで、

C_s = 土壌中の農薬濃度 (g/ton)

k_{ads} = 吸着速度定数 (day^{-1})

k_{des} = 脱着速度定数 (day^{-1})

K_f = フロインドリッヒ吸着係数 (m^3/ton)

$1/n$ = 非線形度 (-)

である。

3) 水相 - 気相

水相と気相間の物質移動は、LewisとWhitmanによる二層薄膜移動理論により式(4)のように表される(Lewisら, 1926)。

$$V \frac{dC_w}{dt} = - K_L A C_w \quad (4)$$

ここで、

A = 水田面積 (m²)

K_L = 水面からの揮発速度定数 (m/day)

である。

(3) 分解過程

水中および土壌中の分解プロセスは一次反応として取り扱うこととし、それぞれ式(5)および(6)で表される。

$$\frac{dC_w}{dt} = - k_{dw} C_w \quad (5)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = - k_{ds} C_s \quad (6)$$

ここで、

k_{dw} = 水中での一次分解速度定数 (day⁻¹)

k_{ds} = 土壌中での一次分解速度定数 (day⁻¹)

である。なお、水中および土壌中での分解速度定数は、化学的(加水分解、光分解)および生物学的な一次反応速度の和とする。

(4) 輸送過程

農薬の流入、表面流出および鉛直浸透は次式で表される。

$$V \frac{dC_w}{dt} = Q_{in} C_{in} - Q_{out} C_w - Q_v C_w \quad (7)$$

ここで、

C_{in} = 用水中の農薬濃度 (g/m³)

Q_{in} = 用水の流入量 (m³/day)

Q_{out} = 田面水の流出量 (m³/day)

Q_v = 田面水の降下浸透量 (m³/day)

である。

(5) 水田における農薬の収支

水田における水収支は、「田面水量 = 一定」で「流入水量 = 流出水量 + 降下浸透量 + 蒸発量」の定常状態を仮定する。また、土壌層の孔隙は土壌水で満たされており、さらに、流入水中に農薬は含まれないとすると、水田の表層における物質収支はコンパートメントごとに以下の式で表される。

製剤コンパートメント

$$\frac{dW}{dt} = - Ahk_s (C_{ws} - C_{w0}) \quad (8)$$

田面水コンパートメント

$$\begin{aligned} Ah \frac{dC_{w0}}{dt} = & Ahk_s (C_{ws} - C_{w0}) - Q_{out} C_{w0} - Q_v C_{w0} \\ & - Ad_0 \rho_{b0} k_{ads} K_f C_{w0}^{1/n} + Ad_0 \rho_{b0} k_{des} C_{s0} \\ & - K_L A C_{w0} - Ahk_{dw} C_{w0} \end{aligned} \quad (9)$$

土壌粒子コンパートメント

$$\begin{aligned} Ad_0 \rho_{b0} \frac{dC_{s0}}{dt} = & Ad_0 \rho_{b0} k_{ads} K_f C_{w0}^{1/n} - Ad_0 \rho_{b0} k_{des} C_{s0} \\ & - Ad_0 \rho_{b0} k_{ds} C_{s0} \end{aligned} \quad (10)$$

また、下層における物質収支は以下の式で表される。

i 層における孔隙水コンパートメント

$$\begin{aligned} Ad_i \phi_i \frac{dC_{wi}}{dt} = & Q_v C_{wi-1} - Q_v C_{wi} - Ad_i \rho_{bi} k_{adsi} K_{fi} C_{wi}^{1/n} \\ & + Ad_i \rho_{bi} k_{desi} C_{si} - Ad_i \phi_i k_{dwi} C_{wi} \end{aligned} \quad (11)$$

i 層における土壌粒子コンパートメント

$$\begin{aligned} Ad_i \rho_{bi} \frac{dC_{si}}{dt} = & Ad_i \rho_{bi} k_{adsi} K_{fi} C_{wi}^{1/n} - Ad_i \rho_{bi} k_{desi} C_{si} \\ & - Ad_i \rho_{bi} k_{dsi} C_{si} \end{aligned} \quad (12)$$

ここで、添え字 i は i 番目の下層の土壌層を表す。また、

W = 製剤中の農薬量 (g)

h = 田面水深 (m)

d_0 = 表層の土壌厚さ (m)

d_i = 第 i 層の土壌厚さ (m)

ρ_{b0} = 表層の土壌乾燥密度 (ton/m³)

ρ_{bi} = 第 i 層の土壌乾燥密度 (ton/m³)

ϕ_i = 第 i 層の孔隙率 (-)

C_{w0} = 田面水中農薬濃度 (g/m³)

C_{s0} = 表層の土壌粒子中の農薬濃度 (g/ton)

C_{wi} = 第 i 層における孔隙水中の農薬濃度 (g/m³)

C_{si} = 第 i 層における土壌粒子中の農薬濃度 (g/ton)

である。製剤からの農薬有効成分が完全に溶出した場合 ($W = 0$)、式(8)と式(9)の溶出速度定数 (k_s) を 0 に設定する。これらの常微分方程式は、初期条件を用いて数値解法 (Runge-Kutta-Gill法) (片桐ら, 1995) により解くことで、表層では田面水および土壌粒子での農薬濃度が、また、下層では孔隙水および土壌粒子での農薬濃度が時間の関数として求められる。

(6) 数値解法による計算

PADDY モデルのコンピュータプログラムは、Microsoft[®] Visual Basic[®] を用いて作成した。図3に数値計算のフローチャートを示す。Runge-Kutta-Gill法は、連立常微分方程式に対して有効な解法の一つであることから、PADDY モデルのコンピュータプログラムの構築に本方法を採用した。

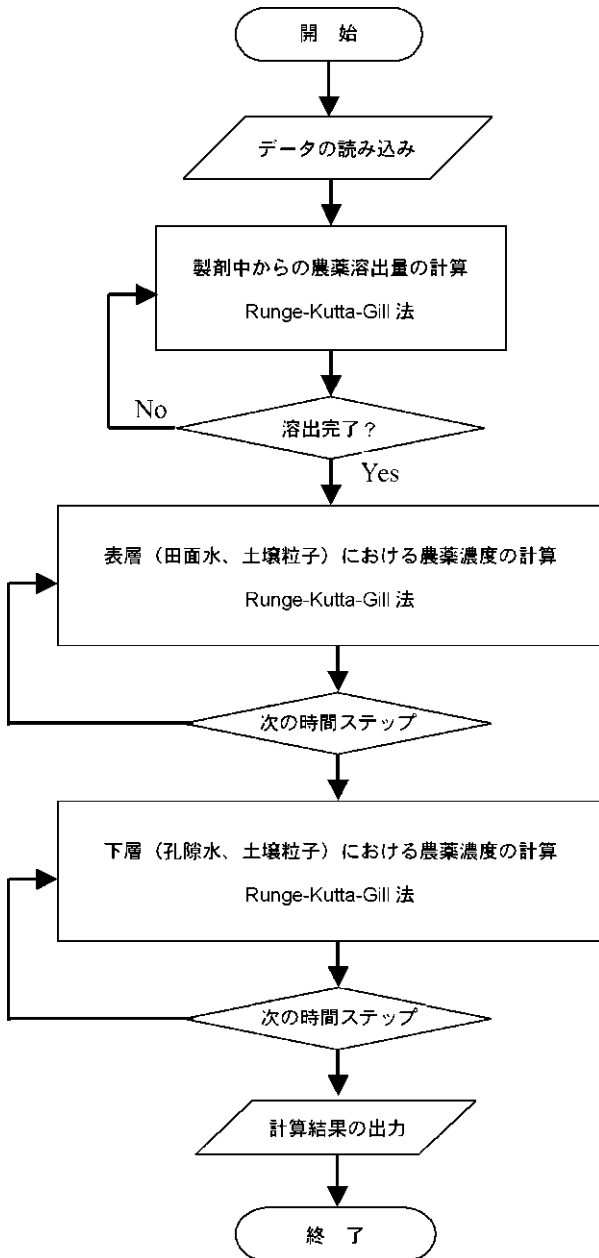


図3 数値計算のフローチャート

一般に、次式で表される2元連立常微分方程式、

$$\begin{cases} \frac{dy}{dx} = f(x, y, z) \\ \frac{dz}{dx} = g(x, y, z) \end{cases} \quad (13)$$

において、初期条件 $y(x_i) = y_i$ および $z(x_i) = z_i$ が与えられているとき、Runge-Kutta-Gill法の公式により、刻み幅 h だけ進んだ時の値 y_{i+1} および z_{i+1} は以下のように表される。

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6} [k_1 + (2 - \sqrt{2})k_2 + (2 + \sqrt{2})k_3 + k_4] \quad (14)$$

$$z_{i+1} = z_i + \frac{1}{6} [l_1 + (2 - \sqrt{2})l_2 + (2 + \sqrt{2})l_3 + l_4] \quad (15)$$

ここで、

$$k_1 = hf(x_i, y_i, z_i) \quad (16)$$

$$k_2 = hf(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}, z_i + \frac{l_1}{2}) \quad (17)$$

$$k_3 = hf(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{\sqrt{2}-1}{2}k_1 + \frac{2-\sqrt{2}}{2}k_2, z_i + \frac{\sqrt{2}-1}{2}l_1 + \frac{2-\sqrt{2}}{2}l_2) \quad (18)$$

$$k_4 = hf(x_i + h, y_i - \frac{\sqrt{2}}{2}k_2 + \frac{2+\sqrt{2}}{2}k_3, z_i - \frac{\sqrt{2}}{2}l_2 + \frac{2+\sqrt{2}}{2}l_3) \quad (19)$$

$$l_1 = hg(x_i, y_i, z_i) \quad (20)$$

$$l_2 = hg(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}, z_i + \frac{l_1}{2}) \quad (21)$$

$$l_3 = hg(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{\sqrt{2}-1}{2}k_1 + \frac{2-\sqrt{2}}{2}k_2, z_i + \frac{\sqrt{2}-1}{2}l_1 + \frac{2-\sqrt{2}}{2}l_2) \quad (22)$$

$$l_4 = hg(x_i + h, y_i - \frac{\sqrt{2}}{2}k_2 + \frac{2+\sqrt{2}}{2}k_3, z_i - \frac{\sqrt{2}}{2}l_2 + \frac{2+\sqrt{2}}{2}l_3) \quad (23)$$

である。式(9)および(10)において、 $t = x$ 、 $C_{w0} = y$ 、 $C_{s0} = z$ とおくと、式(9)および(10)は、それぞれ式(24)および(25)のように表せる。

$$\begin{aligned} f(x_i, y_i, z_i) = & k(C_{ws} - y_i) - \frac{Q_{out}}{h}y_i - \frac{Q_v}{h}y_i \\ & - \frac{d_0\rho_b k_{ads} K_f}{h}y_i^{1/n} + \frac{d_0\rho_b k_{des}}{h}z_i \\ & - \frac{K_L}{h}y_i - k_{dw}y_i \end{aligned} \quad (24)$$

$$g(t_i, y_i, z_i) = k_{ads}K\rho_i^{1/n} - k_{des}z_i - k_{ds}z_i \quad (25)$$

式(24)を式(26)~(19)に、また、式(25)を式(20)~(23)に適用し、式(14)および(15)に代入することにより、時間刻み幅 h 後の濃度が求められる。同様に式(11)および(12)についても適用する。なお、時間の刻み幅は0.1 dayに設定した。

3 PADDYモデルの検証に用いる農薬

(1) 検証に用いる農薬

後述の「4. 入力パラメータの測定および推定方法」および「5. PADDYモデル検証のための水田圃場試験」において使用する農薬として、水溶解性が高く、河川における検出頻度が高いことや、水田からの流出率が高いことなどが報告されている（丸，1991）モリネート（*S*-ethyl hexahydro-1*H*-azepine-1-carbothioate）およびシメトリン [4,6-bis(ethylamino)-2-methylthio-1,3,5-triazine] を選定した。また、試験にはマメットSM3キロ粒剤（モリネート8.0%、シメトリン1.5%、MCPBエチル0.8%）を用いた。マメットSM3キロ粒剤は水稻移植15～20日後に使用される中期除草剤であり、水田一年生雑草およびマツパイ、ホタルイ、ウリカワ、ミズガヤツリなどの防除に広く使用されている。

(2) 農薬の分析

水試料は固相抽出カートリッジ（ウォーターズ社、SEP-PAK tC18）に通水し、農薬成分をカートリッジに吸着させた後、ジクロロメタン5mlで溶出した。溶出液をロータリーエバポレーターで約1mlまで濃縮し、窒素ガスを緩やかに吹き付けて乾固させた後、ヘキサンに溶解した。土壌試料はアセトンで2回振とう抽出し、抽出液中のアセトンをロータリーエバポレーターで留去後、ジクロロメタンに分配し、固相抽出カートリッジ（ウォーターズ社、SEP-PAK FLORISIL）によりクリーンアップを行った。農薬の分析には窒素リン検出器（NPD, nitrogen-phosphorus detector）付きガスクロマトグラフ（ヒューレットパカード社、GC5890A）により行った。検出下限値はモリネート、シメトリンともに水試料で $0.1\mu\text{g/l}$ 、土壌試料で $10\mu\text{g/kg}$ であった。なお、農薬の分析は2連で行った。

4 入力パラメータの測定および推定方法

(1) 粒剤からの溶出速度定数

粒剤からの農薬有効成分の溶出速度はバッチ法により測定した。円筒形ガラス容器（高さ150mm、直径200mm）に水深5cmに相当する蒸留水（1500ml）を入れ、面積比で適正使用量に相当する農薬製剤（0.1g）を添加した。水の蒸発を防ぐため容器をガラス板で覆い、20または30の暗条件下でインキュベーター内に放置した。農薬添加後（0.5、1、3、6、24および48時間後）ピペットを用いて容器の中心において水深2.5cmより採水し（5～10ml）、-3-(2)に準じて農薬

濃度を測定した。溶出速度定数（ k_s ）の算出方法は、-6-(2)-1)において実験結果と併せて述べる。

(2) 脱着速度定数および有効土壌層の厚さ

脱着速度は図4に示す土壌カラムを用いて測定した。

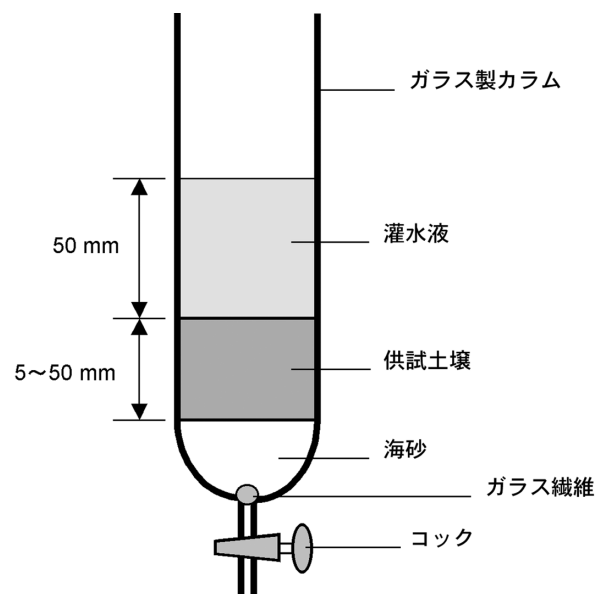


図4 脱着速度を測定するための土壌カラム

下部にコックを取り付けたガラス製のカラム（長さ250mm、直径40mm）の下端にガラス繊維を詰め、海砂を充填した後、土壌を最終的に厚さ5～50mmになるように湿式充填した。試験に用いた土壌は、後述の圃場試験を実施した水田から採取したものを使用した（表2参照）。土壌の厚さは5～50mmに設定した。土壌カラム全体をアルミ箔で覆い、室温で放置した。各農薬の標準品を添加した水溶液62ml（約5mg/l）を各土壌カラムの上部に加え（水深5cmに相当）、下部のコックを開き、土壌カラム中を1日程度かけてゆっくりと全量浸透させた。溶出液量および溶出液中の農薬濃度を測定し、土壌に吸着された農薬量を推定した。その後、下部のコックを閉じてから供試農薬を含まない蒸留水62mlを加え、6時間後に土壌粒子を巻き上げないように注意しながら上部の水をゆっくりと採取した。採取した水中における農薬濃度を測定し、土壌からの脱着量および土壌中濃度を推定した。農薬を含まない蒸留水を加えて採取する操作を経時的（24、51、および75時間後）に繰り返し、土壌中における農薬濃度の経時変化を求めた。脱着速度定数（ k_{des} ）は、縦軸に土壌中濃度の自然対数、横軸に時間をプロットし直線回帰により求めた。

表層土壌の厚さは、田面水との間で農薬の吸着/脱着

が有効に行われる土壌厚さ(「有効土壌層」と定義)に着目して設定することとした。前述の方法により、土壌の厚さを5~50mmに設定した場合の土壌からの脱着量を比較することにより、有効土壌層の厚さを推定した。

(3) 水面からの揮発速度定数

Lissら(1974)およびMackayら(1975)は、LewisとWhitmanの二層薄膜移動理論に基づいた水面からの揮発速度定数の推定方法について報告している。これらによれば、水面からの揮発速度定数(K_L)は式(26)~(28)により求められる。

$$K_L = \left(\frac{1}{k_l} + \frac{1}{Hk_g} \right)^{-1} \quad (26)$$

$$k_l = 4.752 \times \sqrt{\frac{44}{MW}} \quad (27)$$

$$k_g = 720 \times \sqrt{\frac{18}{MW}} \quad (28)$$

ここで、

H = 無次元数のヘンリー定数(-)

k_g = 気相側物質移動係数(m/day)

k_l = 液相側物質移動係数(m/day)

MW = 分子量(g/mol)

である。また、無次元数のヘンリー定数(H)はDilling(1977)の式により求められる。

$$H = \frac{16.04 \times MW \times VP}{C_{ws} \times T_a} \quad (29)$$

ここで、

T_a = 絶対温度(K)

VP = 農薬の蒸気圧(mmHg)

である。

(4) 土壌吸着係数

フロインドリッヒ吸着係数(K_f)および非線形度($1/n$)は、OECDテストガイドライン106(OECD, 1981)に準拠して求めた。試験土壌は、圃場試験を行った水田から採取したものをを用いた(表2参照)。

フロインドリッヒの吸着等温式が得られない場合、土壌吸着係数(K_d , m^3/ton : 平衡状態における溶液中の農薬濃度に対する土壌中の農薬濃度の比)を用いる。この場合、非線形度 $1/n = 1$ である。実験値が利用できない場合には、有機炭素含有率で補正した土壌吸着定数(K_{oc} , m^3/ton)をKenagaら(1980)の式(30)により水溶解度を用いて推定が可能である。

$$\log K_{oc} = -0.55 \times \log C_{ws} + 3.64 \quad (30)$$

土壌吸着係数(K_d)は土壌中の有機炭素含有率(oc)を用いて次式により計算される。

$$K_d = K_{oc} \times \frac{oc}{100} \quad (31)$$

なお、式(30)は106種類の非解離性の農薬のデータに基づき導かれた推定式であるため、解離性を示す農薬については推定誤差が大きくなることが想定される。また、本式の推定に使用した K_{oc} は海外の畑地土壌による測定値であるため、わが国の水田土壌への適用に関する検証は十分に行われていないことに留意する必要がある。

(5) 田面水中および土壌中分解速度定数

田面水中における農薬の分解速度の測定は、以下に示すパッチ法により行った。水田圃場から採取した田面水500mlを、ろ過および滅菌処理をせずに1000mlのガラス製ビーカーに入れた(水深5.5cmに相当)。そのビーカーにアセトンに溶解した各農薬の標準品を濃度が1 mg/lになるように添加した(なお、田面水に対する最終的なアセトン濃度は1%以下)。水の蒸発を防ぐためにガラス製シャーレでビーカーを覆い、野外の水田圃場に設置した。経時的(処理0、1、3、7、14、28、45および60日後)にビーカーの水5 mlをピペットにより採取し、農薬濃度を測定した。田面水中における分解速度定数(k_{dw})は、縦軸に水中濃度の自然対数、横軸に時間をプロットし直線回帰により求めた。なお、水中における分解半減期が文献から推定できる場合、 k_{dw} は次式で求められる。

$$k_{dw} = \frac{0.693}{DT_{50water}} \quad (32)$$

ここで、

$DT_{50water}$ = 水中の農薬分解半減期(day)

である。

また、土壌中における分解速度の測定は、「農薬の登録申請に係る試験成績について」で定められている「土壌残留性試験(容器内試験)」(農林水産省, 2000)により求められる。土壌中での分解速度定数(k_{ds})は、前述の試験法などから得られた土壌中の分解半減期($DT_{50soil, day}$)から次式で求められる。

$$k_{ds} = \frac{0.693}{DT_{50soil}} \quad (33)$$

ここでは、モリネートとシメトリンの土壌中における分解速度定数を、水田土壌を用いた湛水状態における室内試験結果の文献値(伊沢ら, 1981; Imaiら, 1982)を用いて推定した。

なお、水中における分解半減期は、日射量、水温、pHおよび溶存有機物の種類などにより大きく変動する。また、土壌中における分解半減期は、気象要因の他、土壌の種類、有機炭素含有率および土壌微生物の活性などにより大きく変動する。従って、文献値を利用する場合には、予測する場合の条件を十分に把握した上で利用することが必要である。

5 PADDYモデル検証のための水田圃場試験

(1) 試験条件

開発したPADDYモデルの検証を行うため、東京都内の水田圃場（828m²）において試験を実施した。試験圃場の概要を図5に、また、水田土壌の特性を表2に示す。田植え10日後（1991年6月24日）にマメットSM3キロ粒剤（シメトリン1.5%、モリネート8%およびMCPBエチル0.8%）を散布した。粒剤は3kg/10aの割合で湛水散布し、試験期間中は水深を約3cmに保った。

(2) 試料の採取

田面水および土壌の採取は図6に示すスケジュールで行った。田面水の採取は、水田内の5ヶ所（図5参照）

より200mlビーカーを用いて行い、混合して分析試料とした。土壌の採取は、水田内の2ヶ所（図5参照）より長さ50mm、内径50mmの採土管を用いて行った。採取した土壌は、0～20mmと20～40mmの2層に分割し、深さごとに混合してそれぞれを分析した。なお、農薬の分析は - 3 - (2) に準じて行った。

(3) 水収支の測定

試験期間中、水深、用水の流入量、水尻からの田面水の流出量、減水深および蒸発量を測定した。水深は、水田内の5ヶ所（図5参照）において測定した。用水の流入量および田面水の流出量は、水田の水口および水尻付近において食紅の水溶液を滴下し、その移動速度を測定することにより把握した。減水深は、水田内の2ヶ所にポリ塩化ビニル製の円筒（長さ30cm、内径20cm）を深さ約15cmに埋め込み、円筒内の水位差を測定することにより把握した。蒸発量は、圃場内に設置した500mlのプラスチック製容器（有底）内の水位差を測定することにより把握した。なお、田面水の降下浸透量は、減水深から蒸発量を差し引くことにより求めた。降水量は、調査圃場近傍に設置してある気象観測装置により把握し

表2 PADDYモデルの検証に用いた試験圃場における土壌の特性

項 目	値
土性*	軽塩土（LiC）
粘土（%）	33.8
シルト（%）	34.2
砂（%）	32.0
有機炭素含有率（%）	4.62
pH（H ₂ O,1:2.5）	6.0
陽イオン交換容量（me/100g）	23.4
土壌乾燥密度（ton/m ³ ）	
土壌層0～2cm	0.60
土壌層2～4cm	0.71
土壌孔隙率（-）	
土壌層0～2cm	0.56
土壌層2～4cm	0.46

* 国際土壌学会法（ISSS）の分類による

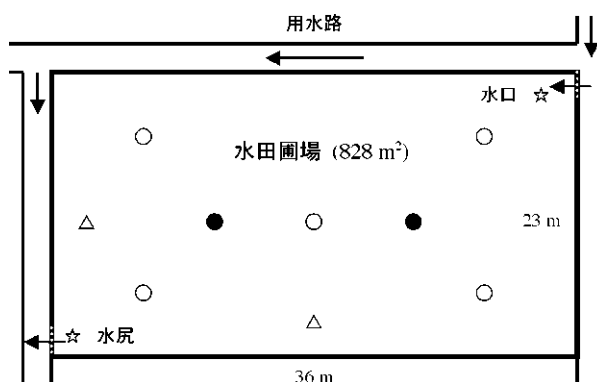


図5 PADDYモデルの検証に用いた試験圃場の概要

- ：田面水採取および田面水深測定地点
- ：土壌採取地点
- △：流量測定地点
- △：減水深および蒸発量測定地点

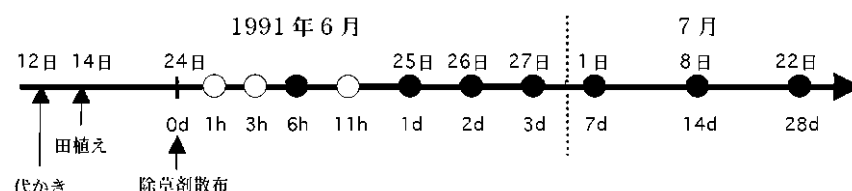


図6 PADDYモデル検証のための試料採取の概要

- ：田面水採取日、●：田面水および土壌採取日、
- d：処理後日数、h：処理後時間

表3 PADDYモデルの計算に用いる水田圃場条件

データ項目	値
面積 (A, m^2)	828
田面水深 (h_0, m)	0.032*
土壌表層の深さ (d_0, m)	0.005
土壌下層の厚さ (1層あたり、 d_i, m)	0.005
水の体積 (m^3)	
田面水 (Ah_0)	26.5*
孔隙水 (土壌層0 ~ 2cm、1層あたり)	2.3
孔隙水 (土壌層2 ~ 4cm、1層あたり)	1.9
土壌固相重量 (ton)	
土壌表層 ($Ad_0\rho_{b0}$)	2.5
土壌下層0.5 ~ 2 cm (1層あたり)	2.5
土壌下層2 ~ 4 cm (1層あたり)	2.9
田面水の流出量 ($Q_{out}, m^3/day$)	14.7*
田面水の降下浸透量 ($Q_v, m^3/day$)	7.9*

* 試験期間中における平均値

表4 PADDYモデルの計算に用いる農薬データ

パラメータ	モリネート	シメトリン
物理化学的性状		
分子量 (MW)	187.3 ^{a)}	213.3 ^{a)}
水溶解度 ($C_{ws}, g/m^3$)	800 (20) ^{a)}	450 (20) ^{a)}
蒸気圧 ($VP, mmHg$)	5.7×10^{-3} (25) ^{a)}	7.1×10^{-7} (20) ^{a)}
平衡定数		
ヘンリー定数 (H , 無次元数)	$7.2 \times 10^{-3b)}$	$1.8 \times 10^{-8b)}$
土壌吸着係数 ($K_f, m^3/ton$)	7.9 ^{c)}	13.1 ^{c)}
[非線形度 ($1/n$)]	0.96 ^{c)}	0.75 ^{c)}
速度定数		
溶出速度定数 (k_s, day^{-1})	$3.1 \times 10^{-2c)}$	$9.6 \times 10^{-3c)}$
吸着速度定数 (k_{ads}, day^{-1})	$2.9 \times 10^{-1d)}$	$1.5 \times 10^{-1d)}$
脱着速度定数 (k_{des}, day^{-1})	$2.9 \times 10^{-1c)}$	$1.5 \times 10^{-1c)}$
揮発速度定数 ($K_L, m/day$)	$1.6 \times 10^{-2e)}$	$3.8 \times 10^{-6e)}$
水中分解速度定数 (k_{dw}, day^{-1})	$1.9 \times 10^{-2c)}$	$4.7 \times 10^{-3c)}$
土壌中分解速度定数 (k_{ds}, day^{-1})	$1.7 \times 10^{-2f)}$	$1.4 \times 10^{-2g)}$

a) 文献値 (USDA, 1987) b) 式 (29) による計算値、c) 測定値、d) 脱着速度定数に等しいと仮定、

e) 式 (26) ~ (28) による計算値、f) 文献値 (Imaiら, 1982) g) 文献値 (伊沢ら, 1981)

た。

6 結果および考察

(1) 水田における水収支

計算に使用する水田圃場条件を表3に示す。田面水深および水田における水収支 (流出量および降下浸透量) は実測値により設定した。試験期間中の流出量および降下浸透量の平均値は、それぞれ1.77cm/dayおよび0.95cm/dayであった。

(2) 計算に用いる農薬データ

表4にモリネートおよびシメトリンの物理化学的性状、平衡定数および速度定数を示す。これらの値は - 4の方法により求めた値である。なお、吸着速度定数は脱着速度定数に等しいと仮定した。さらに、土壌の下層 (0.5 ~ 4 cm) における農薬の挙動を予測する際、土壌吸着係数、脱着速度定数、水中分解速度定数および土壌中分解速度定数は表層と同じであると仮定し計算を行った。

1) 粒剤からの溶出速度定数 (k_s)

図7にモリネートの20および30における粒剤から

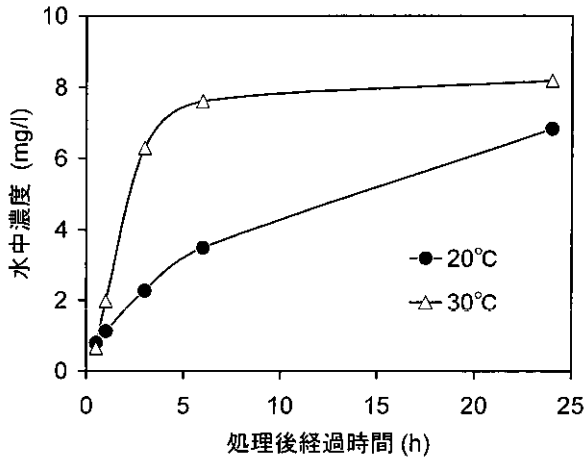


図7 粒剤からのモリネートの溶出に及ぼす温度の影響

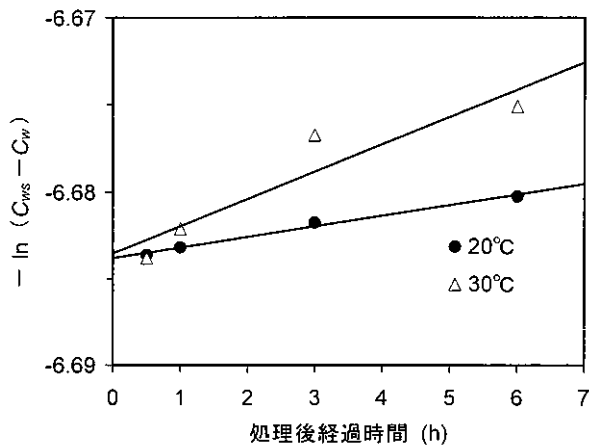


図8 モリネートの溶出速度定数の推定

C_{ws} ：水溶解度 (mg/l)、 C_w ：水中濃度 (mg/l)

の溶出による濃度の経時変化を示す。溶出速度は水温に依存し、水温が高くなるほど粒剤からの農薬の溶出が速くなることが観察された。粒剤からの溶出は、30 においてモリネートが約3時間、シメトリンが約6時間（データ省略）でほぼ完了した。特に、溶出の初期において溶出速度が速く、その後時間の経過とともに遅くなった。従って、溶出速度は濃度の一次反応式で表すことができない。しかし、図8に示すように、溶出の初期段階においては一次式で近似することが可能であったことから、縦軸に $[-\ln(\text{水溶解度} - \text{水中濃度})]$ 、横軸に時間をプロットし、直線回帰により溶出速度定数 (k_s) が求められ、30 ではモリネートが 0.031day^{-1} 、シメトリンが 0.0096day^{-1} となった。

2) 脱着速度定数 (k_{des}) および有効土壌層の厚さ (d_0)

- 4 - (2) で述べた方法により得られた、脱着によるモリネートおよびシメトリンの土壌中濃度の経時変

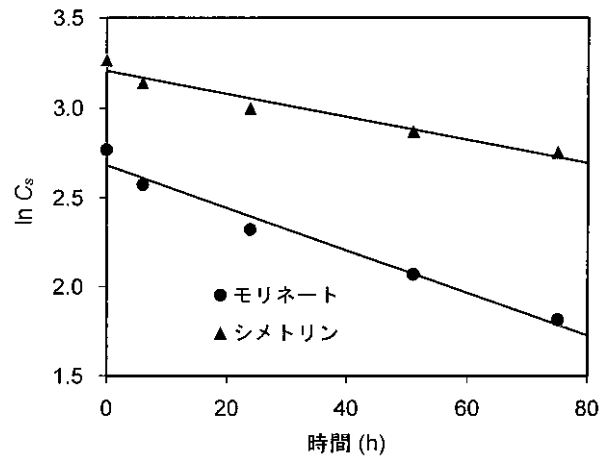


図9 土壌カラムを用いた脱着試験における土壌中濃度の経時変化（土壌の厚さ：5 mm）

C_s ：土壌中濃度 (mg/kg)

表5 土壌厚さの違いによる農薬の総脱着量の比較

土壌層の厚さ (mm)	総脱着量* (μg)	
	モリネート	シメトリン
5	40.3	43.8
10	39.9	36.5
20	38.6	35.8
30	38.9	41.7
50	40.1	44.5

*処理75時間後の脱着量の総和

化を図9に示す。脱着速度は一次反応式で表され、モリネートおよびシメトリンの脱着速度定数は、 0.29 および 0.15day^{-1} と推定された。

表5に土壌の厚さを5～50mmに設定した場合の、処理75時間後における農薬の土壌からの総脱着量を示す。その結果、5～50mmの範囲では、土壌の厚さによらず農薬総脱着量は変わらなかったことから、有効土壌層の厚さは5 mmかそれよりも薄い層であることが推定された。従って、PADDYモデルでは、表層土壌の厚さを5 mmに設定した。

(3) 水田における農薬濃度の推移

水田におけるモリネートおよびシメトリンのPADDYモデルを用いた計算値と実測濃度の比較を図10および11に示す。田面水中における実測濃度は、両農薬とも散布直後に増加し、モリネートは散布3時間後に最高濃度 5.27mg/l 、シメトリンは散布6時間後に最高濃度 1.06mg/l に達し、その後、両農薬ともに濃度は急速に減少した。しかし、散布1週間後には減少速度が小さくなった。

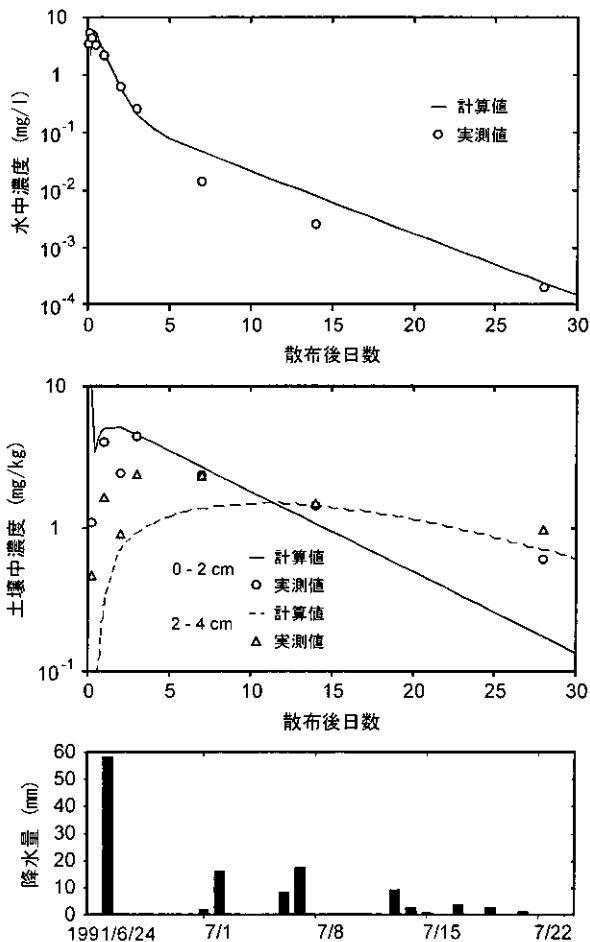


図10 水田におけるモリネートのPADDYモデルを用いた計算値と実測値の比較
上段：田面水中濃度、中段：土壌中濃度、下段：降水量

土壌中における実測濃度は0～2 cmの土壌層において、散布直後から急激に上昇し、3日後に最高濃度（モリネート4.41mg/kg、シメトリン1.24mg/kg）に達し、その後徐々に減少した。一方、2～4 cmの土壌層において、モリネートは散布3日後に最高濃度2.40mg/kgに達し、その後徐々に減少した。シメトリンの濃度は散布後徐々に上昇し、30日後には0～2 cmの土壌層における濃度と同程度になった。

(4) PADDYモデルの検証

田面水および土壌深さ4 cmまでの各コンパートメントにおける農薬濃度の計算は、表3および4に示す入力データを用いて行った。0～2 cmおよび2～4 cmの土壌層における平均濃度は、孔隙水および土壌粒子コンパートメントにおける濃度の総和で求めた。さらに、粒剤からの農薬の溶出が完了していない場合には、製剤中に残っている農薬量を0～2 cmの土壌層に加算し、0～

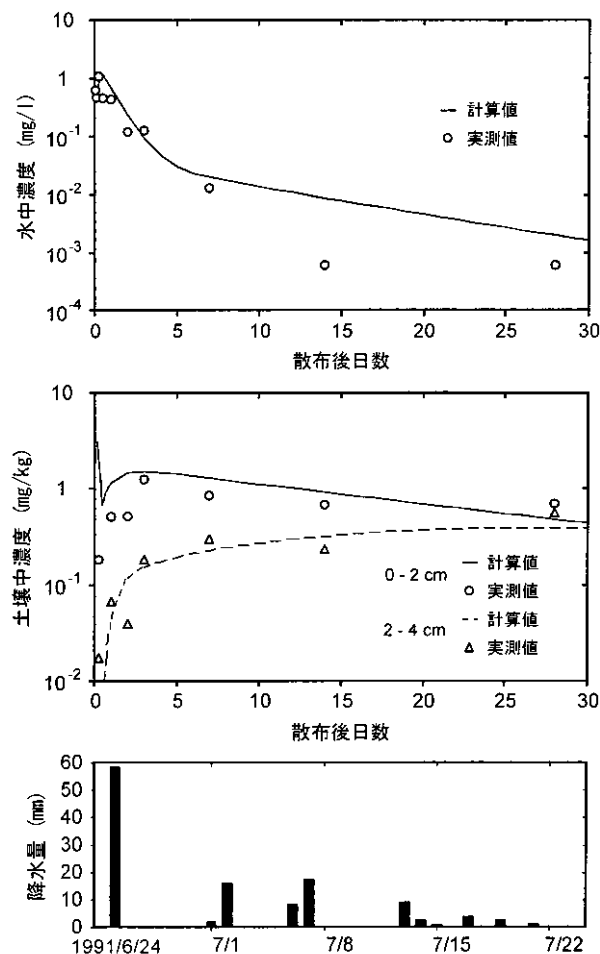


図11 水田におけるシメトリンのPADDYモデルを用いた計算値と実測値の比較
上段：田面水中濃度、中段：土壌中濃度、下段：降水量

2 cmの土壌層の平均濃度とした。

図10および11に示すように、PADDYモデルは水田圃場試験で得られた田面水および土壌中での実測濃度の消長を予測することができた。予測の精度を評価するために、実測濃度（図中の“実測値”）に対する予測濃度（図中の“計算値”）の比を見たところ、その比はほとんどが3倍以内であった。しかし、2～4 cmの土壌層におけるモリネートの予測濃度は、散布後3日間では実測値に比べ低い値であった。これは、モリネートの水溶解度（800mg/l）がシメトリン（450mg/l）より高く、さらに、モリネートの土壌吸着性（ $K_f = 7.9$ ）がシメトリン（ $K_f = 13.1$ ）より小さいため、試料採取時および2層分割時における高濃度の上層から低濃度の下層へのコンタミネーションが原因と考えられた。

(5) 水田における農薬挙動要因の寄与

PADDYモデルでは、水田における農薬の各挙動プロ

表6 水田における各挙動要因の寄与 (PADDYモデルによる推定値)

挙動要因	寄与率 ^{a)} (%)	
	モリネート	シメトリン
大気への揮発	37.0	0.0
表面流出	40.6	61.9
40mm以下の土壌層への浸透	12.2	1.8
田面水中における分解	1.4	0.5
0～40mmの土壌層における分解 ^{b)}	6.8	13.1

a) 散布量に対する割合、b) 孔隙水と土壌粒子における分解の和

セスの寄与率を算出することが可能である。表6に散布後30日間におけるモリネートおよびシメトリンの各挙動プロセスの寄与率を示す。その結果、モリネートの主な減衰要因は、表面流出 (40.6%) および揮発 (37.0%) であり、シメトリンでは表面流出 (61.9%) であった。これら2農薬の表面流出率は、これまでに報告されている農薬の流出率に比べて非常に大きく見積もられた。これは圃場試験を実施した際、散布当日に58.5mmの豪雨がかったため、田面水の流出量 (Q_{out}) の多かったことが原因であると考えられた。

1日当たりの田面水の表面排水率を、田面水量に対する1日当たりの流出水量の比と定義すると、今回の圃場試験における表面排水率は平均で55.4%/dayであった。通常の水管理においては10%/day程度であるとされている。表面排水率を10%/day ($Q_{out} = 3.2\text{m}^3/\text{day}$) と設定した場合、その他の入力データを表3および4と同様に設定してPADDYモデルで試算した結果、モリネートおよびシメトリンの流出率は11%および23%と推定された。さらに、農薬散布後3日間は止水管理が行われたとして試算すれば、モリネートおよびシメトリンの流出率はさらに減少し、2%および11%と推定された。

モデル水田からの流出率として、丸 (1991) は、表面排水率約10%/dayの掛け流し管理の条件で試験を実施し、モリネート24.7% (3年間の平均値)、シメトリン44.4% (4年間の平均値) であったと報告している。また、渡辺ら (1984) は、散布3日間の止水管理の後、掛け流し管理の条件 (表面排水率205～410%/day) で試験を実施し、モリネート23～27%、シメトリン22～26%と報告している。前述の試算結果は、これらの値と概ね同程度に見積もられた。

モリネートおよびシメトリンの田面水中における分解の寄与はそれほど大きくなかった。これは、水中分解半減期がモリネートで36日、シメトリンで136日と長かったためである。さらに、Soderquistら (1977) は、モリネートの水田における挙動要因について報告している。

これによれば、モリネートの水田における主要な減衰要因は揮発であると評価しており、PADDYモデルによる推定結果と一致した。

なお、通常、散布直後に降雨が予想される場合には農薬散布は行われない。さらに、湛水散布する除草剤 (主に粒剤) は、除草効果の持続および環境負荷低減のため、散布後3～5日間程度は水深を約5cmに保ち、落水、掛け流しは行わないよう使用上の注意事項が定められている。

(6) PADDYモデルの感度解析

PADDYモデルの感度解析は、個々の入力パラメータを標準値から±10%変動させた場合の農薬流出量の変動を求めることにより行った。本解析を行うにあたり、感度指標 (SI, Sensitivity Index) を次式のように定義した (Schnoorら, 1996)。

$$SI = \frac{\Delta M_{runoff} / M_{runoff}}{\Delta Z / Z} \times 100 \quad (34)$$

ここで、

ΔM_{runoff} = 入力パラメータ値を変化させた場合の農薬流出量の変動

M_{runoff} = 標準シナリオにおける農薬流出量

ΔZ = 入力パラメータ値の変化

Z = 標準シナリオにおける入力パラメータ値

である。この感度指標 (SI) の値が大きいほど農薬流出量に対し感度の高い入力パラメータであることを示す。

本解析において、環境条件、土壌条件および農薬データの標準値を表7、8および9のように設定した。環境条件については、一般的な栽培管理状況を想定し、1日あたりの田面水の表面流出量および降下浸透量を設定した。土壌条件については、わが国の水田土壌の約65%を占める灰色低地土およびグライ土の平均値を採用した。農薬データについては、水田用除草剤として広く使用されている農薬のうち、モリネートとメフェナセットを選定した。モリネートは水によく溶解し (800mg/l)、

蒸気圧が高い ($5.7 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$) のが特徴である。一方、メフェナセットは、モリネートに比較して水溶解度が低く (4 mg/l)、蒸気圧は非常に低い ($4.8 \times 10^{-11} \text{ mmHg}$)。

これらの入力パラメータの標準値および標準値から $\pm$

表7 感度解析における環境条件および土壌条件の標準値

データ項目	標準値
環境条件	
水田面積 (A, m^2)	1000 (固定値)
田面水深 (h, m)	0.05 (固定値)
田面水の表面流出量 ($Q_{out}, \text{m}^3/\text{day}$)	5
田面水の降下浸透量 ($Q_v, \text{m}^3/\text{day}$)	10
止水期間 (day)	3 (固定値)
土壌条件	
有機炭素含有率 ($oc, \%$)	2.2
土壌乾燥密度 ($\rho_{b0}, \text{ton/m}^3$)	1.0

10%変動させた場合の値を用いて、PADDYモデルにより農薬散布後60日間の流出量を算出した。その結果を表8および9に示す。両農薬とも、環境条件および土壌条件のうち、田面水の降下浸透水量および表面流出量が農薬流出量に対し感度の高い入力パラメータであることが示された。メフェナセットでは、水溶解度および溶出速度定数が農薬流出量に対し感度の高い入力パラメータであることが示された。その理由として、これらのパラメータは粒剤からの有効成分の溶出状況を決し、水溶解度の低いメフェナセットの場合、溶出が完了するまでに3日程度要する(図24を参照)。従って、これらのパラメータの変動が止水終了日(散布3日後)の田面水中濃度に大きく影響し、その結果として農薬流出量の変動が大きくなったものと考えられた。一方、モリネートでは、揮発速度定数が最も感度の高いパラメータであることが示された。その他のパラメータについては、2農薬

表8 入力パラメータを $\pm 10\%$ 変動させた場合の農薬流出量および感度指数の変動(モリネート)

データ項目	標準値 ^{a)}	農薬流出量 ^{b)} (g)		感度指数	
		+10%	-10%	+10%	-10%
田面水の流出量 ($Q_{out}, \text{m}^3/\text{day}$)	5	9.74	8.23	82.67	- 85.33
田面水の降下浸透量 ($Q_v, \text{m}^3/\text{day}$)	10	8.30	9.74	- 77.33	82.67
有機炭素含有率 ($oc, \%$)	2.2	9.10	8.90	10.67	- 10.67
土壌乾燥密度 ($\rho_{b0}, \text{ton/m}^3$)	1	9.12	8.88	13.33	- 13.33
水溶解度 ($C_{ws}, \text{g/m}^3$)	800	8.81	8.98	- 21.33	- 2.67
土壌吸着係数 ($K_f, \text{m}^3/\text{ton}$) ^{c)}	2.4	9.10	8.90	10.67	- 10.67
溶出速度定数 (k_s, day^{-1})	3.1×10^{-2}	8.78	9.02	- 24.00	2.67
脱着速度定数 (k_{des}, day^{-1}) ^{d)}	2.9×10^{-1}	9.10	8.88	10.67	- 13.33
揮発速度定数 ($K_L, \text{m/day}$)	1.6×10^{-2}	7.92	10.22	- 120.00	136.00
水中分解速度定数 (k_{dw}, day^{-1})	1.9×10^{-2}	8.93	9.07	- 8.00	8.00
土壌中分解速度定数 (k_{ds}, day^{-1})	1.7×10^{-2}	8.98	9.02	- 2.67	2.67

a) 表3参照、b) 農薬散布量は240 g/10 aに設定。標準値における農薬流出量は9.00 g、c) $K_{oc} \times oc$ により算出されるため、 oc の変動に対応 ($K_{oc} = 110$)、非線形度 ($1/n$) は1に固定、d) 吸着速度定数は脱着速度定数に等しいと仮定

表9 入力パラメータを $\pm 10\%$ 変動させた場合の農薬流出量および感度指数の変動(メフェナセット)

データ項目	標準値 ^{a)}	農薬流出量 ^{b)} (g)		感度指数	
		+10%	-10%	+10%	-10%
田面水の流出量 ($Q_{out}, \text{m}^3/\text{day}$)	5	19.05	16.45	71.04	- 74.80
田面水の降下浸透量 ($Q_v, \text{m}^3/\text{day}$)	10	16.29	19.48	- 84.24	95.25
有機炭素含有率 ($oc, \%$)	2.2	17.56	18.02	- 12.80	13.18
土壌乾燥密度 ($\rho_{b0}, \text{ton/m}^3$)	1	17.56	18.02	- 12.80	13.18
水溶解度 ($C_{ws}, \text{g/m}^3$)	4	17.24	18.45	- 30.51	37.39
土壌吸着係数 ($K_f, \text{m}^3/\text{ton}$) ^{c)}	22	17.56	18.02	- 12.80	13.18
溶出速度定数 (k_s, day^{-1})	3.0×10^{-1}	17.38	18.30	- 22.84	29.12
脱着速度定数 (k_{des}, day^{-1}) ^{d)}	4.0×10^{-2}	17.77	17.82	- 0.99	1.96
揮発速度定数 ($K_L, \text{m/day}$)	3.5×10^{-8}	17.78	17.78	0	0
水中分解速度定数 (k_{dw}, day^{-1})	2.8×10^{-2}	17.56	18.01	- 12.80	12.59
土壌中分解速度定数 (k_{ds}, day^{-1})	2.8×10^{-2}	17.62	17.96	- 9.26	9.64

a) 表14参照、b) 農薬散布量は105 g/10 aに設定、標準値における農薬流出量は17.78 g、c) $K_{oc} \times oc$ により算出されるため、 oc の変動に対応 ($K_{oc} = 1000$)、非線形度 ($1/n$) は1に固定、d) 吸着速度定数は脱着速度定数に等しいと仮定

とも農薬流出量に対し感度は高くなかった。

(7) 有効土壌層の厚さに関する考察

土壌中での農薬の挙動を考える場合、土壌の均一性をどのように捉えるかが重要である。例えば、土壌の物理的性質（三相分布、土性、容積重等）に着目する場合、化学的性質（有機炭素含有率、pH、Eh等）に着目する場合、土壌微生物の活性に着目する場合など様々である（鏑塚ら，1998）。本研究ではPADDYモデルの構築にあたり、田面水と土壌粒子間での農薬の吸着／脱着が有効に関与する土壌層の厚さ（有効土壌層）に着目し、土壌層を取り扱うことを考えた。まず、有効土壌層の厚さを決定するための測定方法を検討し、その結果、5 mmより深い層における農薬の吸脱着は、水溶解度の高い農薬であっても田面水中濃度に寄与しないことから、有効土壌層の厚さは5 mmかそれよりも薄い層であることが推定された。従って、PADDYモデルでは、土壌表層の厚さを5 mmに設定し、その孔隙水は田面水に含まれるとする仮定は妥当であると考えた。

以上のように、本章では、農薬の物理化学的性状および環境条件等に関するデータを用いて水田における農薬濃度の経時変化および主要な挙動プロセスを解析するPADDYモデルを開発し、その妥当性を検証するため、水田圃場試験結果の実測値と比較したところ、モデルによる計算値は実測値の傾向を予測できることを示した

水田における水収支を考慮した 農薬濃度の推定

1 緒言

前章において、農薬濃度予測モデル（PADDY）の開発および検証を行い、農薬の物理化学的性状（水溶解度、土壌吸着係数および分解速度定数等）および土壌の特性を入力データとして用いることにより、田面水および土壌中における農薬濃度の経時変化が予測できることを示した。農耕地等に使用された農薬の公共用水域（河川や湖沼等）における農薬濃度を精度よく予測するためには、農耕地から系外への農薬流出経路（散布区域外へのドリフト、表面流出等）について十分把握することが重要である。水田環境においては、水田からの排水が農業排水路を経由して河川等の公共用水域に直結していることから、特に、田面水の表面排水に伴う農薬の流出量を正確に把握する必要がある。前章で述べたPADDYモデルでは、水田における水収支は定常状態と仮定し、気象条件

や水管理方法等の違いによる水田排水量の経時的な変化は考慮していなかった。しかし、実際の野外においては、水田排水量は気象条件や水管理方法により刻々と変化する。従って、前章のモデルでは水収支が変動要因である実際の圃場における農薬流出量を正確に予測できない。

そこで、水田における農薬の挙動をより正確に予測するため、実際の水田圃場における水収支を考慮し、水田中の農薬濃度を予測できるようにPADDYモデルの改良を試みた。また、水田圃場において水管理方法の異なる条件において農薬濃度を測定し、この測定値と改良したモデルによる計算値を比較することにより、改良したモデルの検証を行った。

2 水田における水収支を考慮した農薬濃度予測モデル (PADDY-2) の原理

(1) 水田における水収支

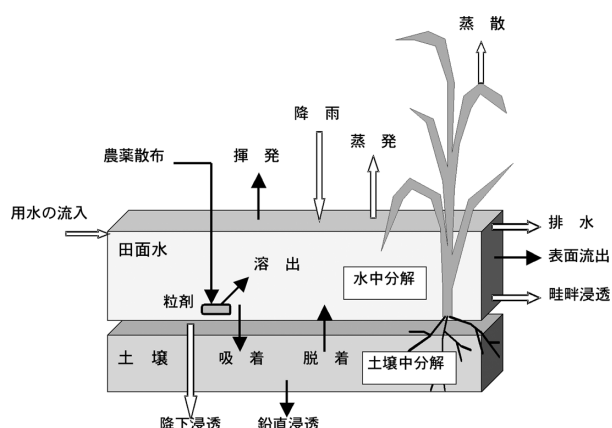


図12 水田における水収支および農薬の挙動
→：農薬挙動プロセス、⇄：水の移動

図12に水田における水収支および農薬の挙動を示す。水田における水収支を決定する要因として、用水の流入（灌漑）、降雨、田面水からの蒸発、稲体からの蒸散、水尻からの排水（オーバーフロー）、降下浸透および畦畔浸透を考慮した。水田における水収支は式（35）で表される。

$$A \frac{dh}{dt} = Q_{in} - Q_{out} + A(P - E - T) - Q_v - Q_h \quad (35)$$

ここで、

A = 水田面積 (m^2)

h = 水深 (m)

Q_{in} = 用水の流入量 (m^3/day)

Q_{out} = 田面水の排水量 (m^3/day)

P = 降水量 (m/day)

E = 田面水からの蒸発量 (m/day)

T = 稲体からの蒸散量 (m/day)

Q_v = 田面水の降下浸透量 (m³/day)

Q_h = 田面水の畦畔浸透量 (m³/day)

である。水深 (h) が水尻の高さ (h_{out}) より小さい場合には、排水量 (Q_{out}) を0に設定する。水深が水尻高さを超えた場合、排水が発生する。このような条件下において、用水流入量、降水量、蒸発量、蒸散量、降下浸透量および畦畔浸透量を用いて、式(35)を差分法(後進差分法)により解くことにより、水深および排水量が求められる。なお、式(35)に対し数値解法を適用する際、用水流入量、降水量、蒸発量、蒸散量、降下浸透量および畦畔浸透量は、時間 $t-1$ から t における1日の平均値として処理され、時間 t における水深が算出される。

(2) 水田における水収支を考慮した農薬の収支

図12に水田における農薬の挙動要因を示す。各挙動要因は前章で述べたとおりである。用水中の農薬濃度を0と仮定した場合、水田の表層における農薬の収支式は次のように表される。

田面水コンパートメント

$$\begin{aligned} Ah \frac{dC_{w0}}{dt} = & Ahk(C_{ws} - C_{w0}) - Q_{out}C_{w0} - Q_vC_{w0} \\ & - Q_hC_{w0} - Ad_0\rho_{b0}k_{ads}K_fC_{w0}^{1/n} \\ & - Ad_0\rho_{b0}k_{des}C_{s0} - K_LAC_{w0} - Ahk_{dw}C_{w0} \\ & - AC_{w0}\frac{dh}{dt} \end{aligned} \quad (36)$$

土壌粒子コンパートメント

$$\begin{aligned} Ad_0\rho_{b0}\frac{dC_{s0}}{dt} = & Ad_0\rho_{b0}k_{ads}K_fC_{w0}^{1/n} - Ad_0\rho_{b0}k_{des}C_{s0} \\ & - Ad_0\rho_{b0}k_{ds}C_{s0} \end{aligned} \quad (37)$$

式(36)および(37)の各使用記号および製剤から田面水への農薬有効成分溶出の取り扱いについては、2-(5)と同様である。なお、式(36)の右辺最終項は、田面水深の日変動による農薬濃度変化への影響を考慮したものである。PADDY-2モデルでは、この要因による計算結果に及ぼす影響は無視できると仮定し、考慮しなかった。

前章で述べたPADDYモデルでは、気象条件や水管理方法等の違いによる水田からの表面排水量の経時的な変化は考慮しておらず、田面水深および表面排水量は一定として取り扱った。本章で述べるPADDY-2モデルでは、式(35)により経時的な田面水深および表面排水量が求められ、これらの値を式(36)および(37)に代入し、初期条件を用いて数値解法(Runge-Kutta-Gill法)により

解くことにより、水収支を考慮した田面水中および土壌中での農薬濃度の経時変化が求められる。なお、PADDY-2モデルのコンピュータプログラムの構築については、2-(6)と同じである。

3 水管理方法の異なる条件下での水田における農薬濃度の測定

(1) 検証に用いる農薬

圃場試験等にはモリネート(S-ethyl hexahydro-1H-azepine-1-carbothioate)およびシメトリン[4,6-bis-(ethyl-amino)-2-methylthio-1,3,5-triazine]を用いた。また、試験には、マメットSM1キロ粒剤(モリネート24.0%、シメトリン4.5%、MCPBエチル2.4%)を用いた。モリネートおよびシメトリンの物理化学的性状を表10に示す。

(2) 水田圃場試験

PADDY-2モデルの検証を行うため、農業環境技術研究所(茨城県つくば市観音台)内の水田圃場で試験を行った。試験圃場の概要を図13に示す。水田圃場はコンクリート枠で囲まれており、面積は一筆あたり40m²である。用水はパイプラインで水田一筆ごとに供給され、用水を供給するための蛇口が取り付けられている。また、田面水深を調節するための落水口がある。水田土壌は軽埴土(粘土47%、シルト19%、砂34%)であり、有機炭素含有率は約2%、pHは5.2(H₂O)であった。試験は1996年7月1日から8月1日にかけて行った。試験期間中の平均気温は24.4(16.2~35.1)、田面水のpHは6.6~7.9であった。

田植え26日後(1996年7月1日)にマメットSM1キロ粒剤を1kg/10aの割合で湛水散布した。試験は水管理方法の異なる2つの条件で行った。具体的には、平均の減水深に相当する用水量を供給し、田面水深を約4cmに保つ止水管理区(試験区1)と、田面水深が最大約4cmになるように落水口を調節し、用水を一定の流量で連続的に供給する掛け流し管理区(試験区2)の条件下で試験を実施した。

(3) 試料の採取

田面水の採取は、試験区1および試験区2において、農薬散布3、6時間、1、2、4、7、14、22および31日後に行った。採取方法は、フッ素樹脂製のチューブを1000ml褐色採水瓶に接続し、手動減圧ポンプを用いて水田内の5ヶ所(図13参照)において水面下1~2cm

表10 PADDY-2モデルの計算に用いる農薬データ

パラメータ	モリネート	シメトリン
物理化学的性状		
分子量 (MW)	187.3 ^{a)}	213.3 ^{a)}
水溶解度 (C_{ws} , g/m ³)	800 (20 ⁻¹) ^{a)}	450 (20 ⁻¹) ^{a)}
蒸気圧 (VP , mmHg)	5.7×10^{-3} (25 ⁻¹) ^{a)}	7.1×10^{-7} (20 ⁻¹) ^{a)}
平衡定数		
ヘンリー定数 (H , 無次元数)	7.2×10^{-3} ^{b)}	1.8×10^{-8} ^{b)}
有機炭素含有率で補正した土壌吸着係数 (K_{oc})	110 ^{c)}	347 ^{c)}
土壌吸着係数 (K_f , m ³ /ton)	2.2 ^{d)}	6.9 ^{d)}
[非線形度 (1/ n)]	1	1
速度定数		
溶出速度定数 (k_s , day ⁻¹)	9.6×10^{-3} ^{e)}	3.9×10^{-3} ^{e)}
吸着速度定数 (k_{ads} , day ⁻¹)	2.9×10^{-1} ^{f)}	1.5×10^{-1} ^{f)}
脱着速度定数 (k_{des} , day ⁻¹)	2.9×10^{-1} ^{e)}	1.5×10^{-1} ^{e)}
揮発速度定数 (K_L , m/day)	1.6×10^{-2} ^{g)}	3.8×10^{-6} ^{g)}
水中分解速度定数 (k_{dw} , day ⁻¹)	1.9×10^{-2} ^{e)}	4.7×10^{-3} ^{e)}
土壌中分解速度定数 (k_{ds} , day ⁻¹)	1.7×10^{-2} ^{h)}	1.4×10^{-2} ⁱ⁾

a) 文献値 (USDA, 1987) b) 式 (29) による計算値、c) 文献値 (山本ら, 1979) d) 有機炭素含有率を2%として K_{oc} より推定、e) 測定値、f) 脱着速度定数に等しいと仮定、g) 式 (26) ~ (28) による計算値、h) 文献値 (Imaiら, 1982) i) 文献値 (伊沢ら, 1981)

の所より採水し、混合して分析した。土壌の採取は、試験区1の圃場において農薬散布1、4、7、14、および31日後に行った。採取方法は、水田内の2ヶ所 (図13参照) においてポリ塩化ビニル製円筒 (長さ30cm、内径20cm) を土壌に差し込み、円筒内の水を排水した後、直径5cm、長さ20cmの採土器により深さ5cmまでの土壌を採取した。採取した土壌は0~2.5cmと2.5~5cmに分割し、深さごとに混合してそれぞれを分析した。

(4) 水収支の測定

試験期間中、田面水深、用水量、降下浸透量および蒸発散量を測定した。田面水深は、試験区内の5ヶ所 (定点、図13参照) で測定した。直径20cm、長さ30cmのポリ塩化ビニル製円筒を、試験区1の2ヶ所 (図13参照) に深さ約20cmまで差し込み、円筒内の1日当たりの水位差を測定することにより1日当たりの降下浸透量+蒸発散量を把握した。また、1日当たりの降下浸透量は、測定した降下浸透量+蒸発散量から蒸発散量を差し引くことにより推定した。さらに、1日当たりの畦畔浸透量は、水田圃場内の1日あたりの田面水深の差から、蒸発散量および降下浸透量を差し引くことにより推定した。1日当たりの降水量および水面からの蒸発量は、研究所内で測定している気象観測データを用いた。

一般に、水面からの蒸発量は、稲の生育ステージが初期の頃は相対的に大きく、稲体が生育するに従って減少

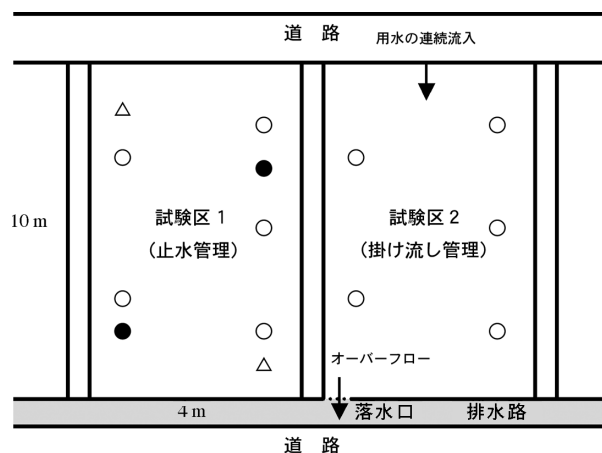


図13 PADDY-2モデルの検証に用いた試験水田圃場の概要

○：田面水採取および水深測定地点、●：土壌採取地点
：減水深測定地点、→：水の移動

する。一方、稲体からの蒸散量は稲体の表面積に依存し、稲体の生育に従って大きくなることが報告されている (足らら, 1995)。しかし、蒸発散量 (= 蒸発量 + 蒸散量) は、水稻栽培期間内において蒸発計で測定した蒸発量の0.96~1.22倍の範囲であったことが報告されている (蒸発散研究グループ, 1967)。従って、蒸発散量は気象観測データの蒸発計で測定した蒸発量に等しいと仮定した。

(5) 農薬の分析

水試料50または200mlを固相抽出カートリッジ(ウォーターズ社、SEP-PAK PS-2)に通水し、農薬成分をカートリッジに吸着させた後、酢酸エチル10mlで溶出した。溶出液をロータリーエバポレーター(40℃)で約1mlまで濃縮し、窒素ガスを緩やかに吹き付けて乾固させた後、アセトンに溶解した。

土壌試料25gを200mlの水/アセトン溶液(1:3, v/v)で2回振とう抽出し、抽出液のアセトンを留去した後、固相抽出カートリッジ(ウォーターズ社、SEP-PAK PS-2)に通し、10mlの酢酸エチルで溶出した。溶離液を乾固した後、アセトン10%含有ヘキサン溶液2mlに転溶した。クリーンアップ操作は、シリカゲルミニカラムを用いて行った(石井ら, 1997)。シリカゲルは130℃で一昼夜加熱活性化した後、デシケーター内で放冷し、このシリカゲル100gを共栓付き三角フラスコに量り取り、水4mlを滴下しよく混合した。調製した4%含水シリカゲル630mgを予め下端に脱脂綿を詰めたガラス管(長さ30cm、直径0.8cm)に乾式で充填し、その上に無水硫酸ナトリウム1.5gを積層した。カラムには使用する直前に10mlのヘキサンを流した。このカラム上部に土壌抽出液を注入し、アセトン10%含有ヘキサン溶液10mlで溶出し、溶離液を乾固後アセトンに転溶した。農薬の分析は、DB-5カラム(0.32mm I.D. × 30m)を装着した水素炎熱イオン化検出器(FTD, flamethermionic detector)付きガスクロマトグラフ(島津製作所、GC-17A)を用いて行った。検出下限値はモリネート、シメトリンともに水試料0.1μg/l、土壌試料1μg/kgであった。添加回収率は、水試料88~94%、土壌試料89~93%であった。なお、農薬の分析は2連で行った。

4 結果および考察

(1) 水田圃場試験

1) 水田における水収支

表11に試験圃場の条件を示す。水田圃場における試験期間中の降下浸透および畦畔浸透は、平均で0.4および0.3cm/day、容積換算で0.16および0.12m³/dayであった。試験区2(掛け流し管理区)において、用水の平均流入量は0.92m³/dayであった。これは、水深を1日あたり2.3cm増加させる量に相当する。降水量、排水量(計算値)および止水管理区の水深(実測値および計算値)を図14に示す。試験区2において、田面水の排水率(田面水量に対する1日当たりの排水量の比)は、降雨がない場合は1日あたり約30%であった。農薬散布8~9日後に40mm/dayを超える降雨があり、止水管理区にお

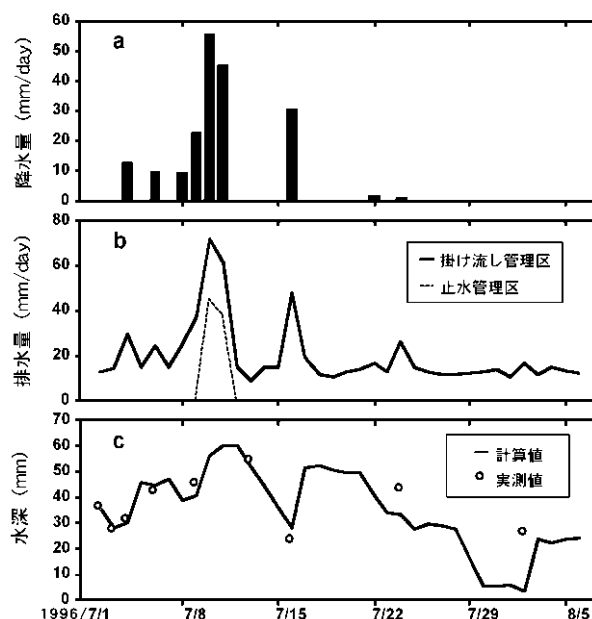


図14 試験期間中における環境条件の変化
(a)降水量、(b)PADDY-2モデルによる排水量の計算値、
(c)水深(止水管理区)

表11 PADDY-2モデルの計算に用いる水田圃場条件

データ項目	値	
	止水管理区	掛け流し管理区
面積 (A , m ²)	40	40
水尻の高さ (h_{out} , m)	0.060	0.043
試験開始時の田面水深 (m)	0.036	0.043
降下浸透速度 (Q_v , m ³ /day)	0.16 ^{a)}	0.16 ^{a)}
畦畔浸透速度 (Q_h , m ³ /day)	0.12 ^{a)}	0.12 ^{a)}
用水流入速度 (Q_{in} , m ³ /day)	- ^{b)}	0.92 ^{a)}
土壌の乾燥密度 (ρ_b , ton/m ³)	0.9	0.9
土壌の孔隙率 (ϕ)	0.4	0.4

a) 試験期間中における平均値、b) 田面水深が約4cmになるように減水深に相当する用水を適宜供給

いても8～9日後に水田排水があったと推定された。PADDY-2モデルにより試験区1（止水管理区）における田面水深を推定した結果、実測値の傾向とよく一致した。このことから、PADDY-2モデルは、水田圃場における水収支をよく反映していることが示された。

宇土ら（2000）は、水田水尻にパーシャルフリュームを設置し、経時的に表面排水量を測定したところ、水稻栽培期間の表面排水率は4.5～11.0%/dayであったことを報告している。また、山本ら（1999）は、水田水尻にせき式流量計を設置し、水田排水が発生しやすい水管理と、オートイリゲーターによる過剰な用水の流入を抑えた水管理の2条件で試験を行った結果、水稻栽培期間の排水率は、前者の水管理では2.3～6.3%/day、後者の水管理では0.6%/dayとなり、水田排水がかなり抑制されたことを報告している。本研究においても、止水管理区においては、水田排水はかなりの降雨があった2日間のみ発生し、平均的減水深分を用水として流入させることが水田排水を抑制する有効な方法と考えられた。

2) 田面水中における農薬濃度の推移

図15にモリネートとシメトリンの田面水中における濃度の実測値および計算値を示す。止水管理区において、農薬濃度は散布直後速やかに上昇し、モリネートは散布3時間後に最高濃度1.05mg/l、シメトリンは散布6時間後に最高濃度0.30mg/lに達した。その後、時間の経過とともに濃度は急速に減少し、散布後31日にはモリネートは0.7 μ g/lに、シメトリンは4 μ g/lにまで減少した。掛け流し管理区の農薬濃度は、散布後1日以内では止水管理区と同程度であった。両区において濃度の差が見られなかった理由として、粒剤からモリネートおよびシメトリンが完全に溶出するまでに1日程度かかることによるものと推定された。しかし、2日後以降、掛け流し管理区の方が止水管理区に比べて濃度は低い傾向を示した。この濃度の差は、田面水の掛け流しに伴う農薬の表面流出によるものと推察された。

3) 土壌中における農薬濃度の推移

止水管理区における土壌中の農薬濃度の実測値および

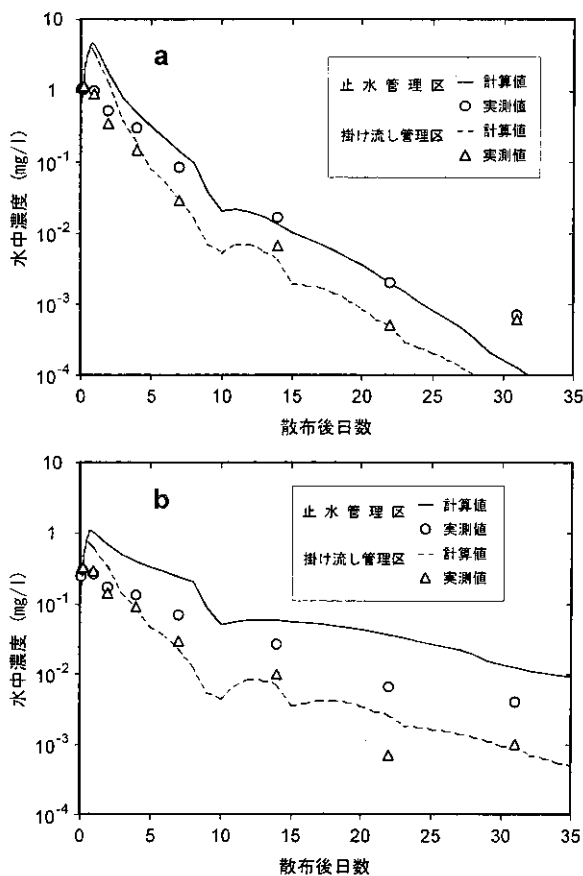


図15 田面水中における農薬濃度のPADDY-2モデルによる計算値と実測値の比較
(a) モリネート、(b) シメトリン

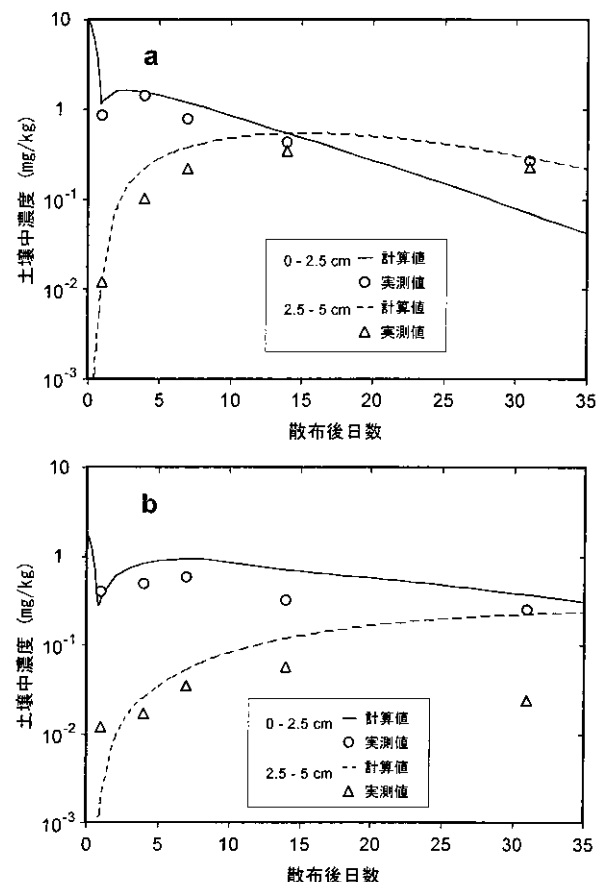


図16 止水管理区の土壌中における農薬濃度のPADDY-2モデルによる計算値と実測値の比較
(a) モリネート、(b) シメトリン

計算値を図16に示す。0～2.5cmの土壌層において、農薬濃度は散布直後速やかに上昇し、モリネートは4日後に最高濃度1.42mg/kg、シメトリンは7日後に最高濃度0.59mg/kgに達し、その後徐々に減少した。2.5～5.0cmの土壌層では、濃度は徐々に増加し、散布14日後に最高濃度に達し（モリネート0.35mg/kg、シメトリン0.057mg/kg）、その後ゆっくりと減少した。2つの土壌層における最高濃度に達するまでの時間の差は、農薬が土壌層を浸透する時間により生じたと考えられた。このことは、試験期間中における田面水の降下浸透速度が平均で0.4cm/dayであり、田面水が2.4cmまで浸透するのに6日間、4.8cmまで浸透するのに12日間かかることを考慮することにより、各土壌層における農薬のピーク濃度出現時期にほぼ一致した。

(2) 水田における農薬の分布

止水管理区における田面水および土壌中の農薬濃度の実測値を用いて、水田における農薬の分布を計算した。その結果を表12に示す。散布3時間後において、モリネートは散布量の約16%が田面水中に存在していたが、散布4日後には5%に減少し、22日後には0.1%以下になった。シメトリンでは、散布6時間後に散布量の約23%が田面水中に存在していたが、その後はモリネートに比べて減衰は遅かった。この2農薬の減衰パターンの違いは、モリネートの揮発速度がシメトリンに比べて非常に大きいことに起因すると考えられた。また、シメトリンの土壌中における分布率がモリネートに比べて高いが、これは土壌吸着係数に依存するものと考えられた（表10参照）。

(3) PADDY-2モデルの検証

PADDY-2モデルの検証は、水田圃場試験結果を用いて行った。本モデルに入力するパラメータ（農薬パラメータおよび圃場条件）は、表10および表11に示す値を用いた。田面水中での結果を図15に示す。PADDY-2モデルによる田面水中の予測濃度（図中の“計算値”）は、実測濃度（図中の“実測値”）に比べて過大評価する傾向を示した。実測濃度に対する予測濃度の比は、散布後2日以内では約5倍の差が見られた。このモデルでは、田面水は1つの均一なコンパートメントとして取り扱い、完全混合状態を仮定しているため、田面水の上層と下層の間における農薬の拡散は考慮していない。このような実際の挙動プロセスをPADDY-2モデルでは考慮していないため、実測値と乖離が生じたものと考えられた。また、図16に土壌中での結果を示す。PADDY-2モデルによる土壌中の予測濃度は、0～2.5cmおよび2.5～5.0cmにおいて、モリネートおよびシメトリンともに実測値の濃度推移をほぼ予測することができた。

散布約12日後に、田面水中予測濃度曲線において濃度の上昇が見られている。これは、散布8～9日後に40mm/dayを超える降雨による田面水中の農薬が急速な希釈と、その後、土壌から田面水への農薬の脱着による濃度の上昇を反映したと考えられる。このように、水田圃場における水収支を含めたPADDY-2モデルは、精度の高い水田中農薬挙動の予測が可能であることが示された。

PADDY-2モデルを用いて、散布後32日間における農薬の表面流出量を推定した。その結果を図17に示す。掛け流し管理区において、散布量に対する累積流出率は、

表12 止水管理区における農薬の分布の経時変化^{a)}

散布後日数	農薬の分布率（散布量に対する割合、%）					
	モリネート			シメトリン		
	田面水 ^{b)}	土壌 ^{c)} (0～2.5cm)	土壌 ^{c)} (2.5～5cm)	田面水 ^{b)}	土壌 ^{c)} (0～2.5cm)	土壌 ^{c)} (2.5～5cm)
3時間	15.8	- ^{d)}	-	19.5	-	-
6時間	15.2	-	-	23.2	-	-
1	11.1	8.0	0.1	15.8	20.1	0.6
2	6.7	-	-	11.6	-	-
4	5.2	13.3	1.0	12.3	24.7	0.9
7	1.6	7.3	2.1	6.8	15.7	1.1
14	0.2	4.1	3.2	1.3	16.1	2.9
22	< 0.1	-	-	0.6	-	-
31	< 0.1	2.5	2.1	0.2	12.6	1.2

a) 試験区1（止水管理区）の田面水および土壌中における農薬濃度の実測値により算出、b) 田面水中の分布率 = 田面水量 × 田面水中農薬濃度 ÷ 農薬散布量 × 100、c) 土壌中の分布率 = 土壌容積 × 乾燥密度 × 土壌中の農薬濃度 ÷ 農薬散布量 × 100、d) 測定せず

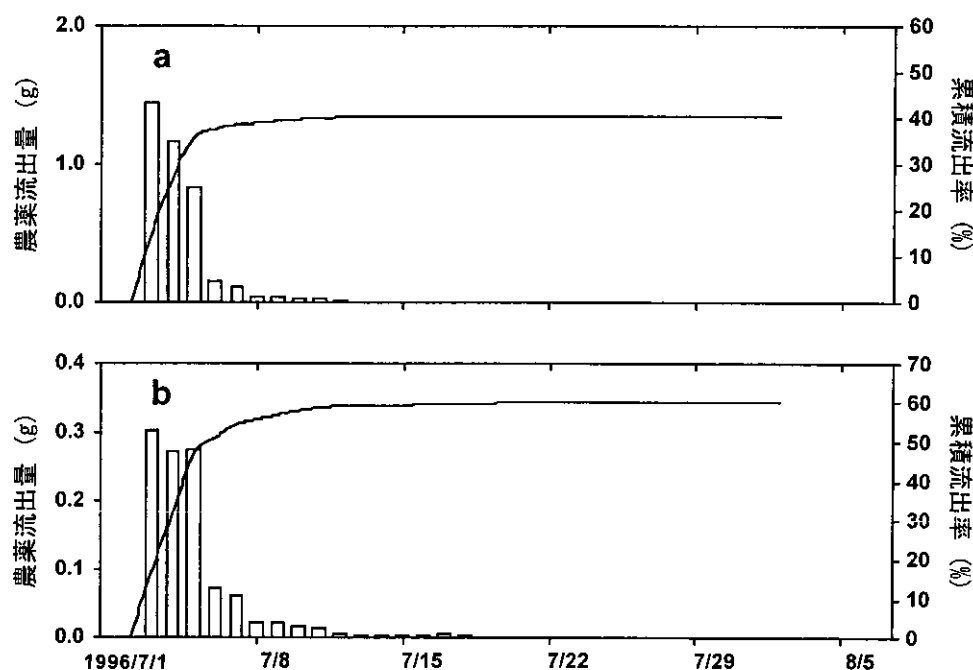


図17 PADDY-2モデルによる掛け流し管理区における農薬の表面流出量および累積流出率の推定
(a) モリネート、(b) シメトリン、—：散布量に対する累積流出率、□：1日あたりの農薬の表面流出量

モリネートが40.5%、シメトリンが60.4%と推定された。一方、止水管理区においては、農薬散布8～9日後の落水口からのオーバーフローに伴う流出のみであり、流出率はモリネート1.5%、シメトリン18.7%と推定され（データ省略）掛け流し管理に比較して農薬の流出が顕著に抑制されることを示した。

一般に、水田で用いられる除草剤は、効果の持続性および環境負荷低減の観点から、散布後3～5日間の止水期間が注意事項として定められている。Rossら（1986）は、止水期間の長さが除草剤の環境負荷低減にどの程度影響するかについて報告しており、その中で、揮発性が低くかつ分解性の低い農薬については、注意事項で推奨されている止水期間3～5日間では、田面水中の農薬濃度を低減させるのに十分な期間ではないと報告している。本研究においても、止水管理区の結果から、揮発性

が低くかつ分解性の低いシメトリンの田面水中濃度の減少速度は小さいことが示され（表12および図15参照）、Rossらの報告の妥当性が確認された。モリネートおよびシメトリンについて止水期間を0～14日に設定し、本モデルにより30日間の両剤の流出率を推定した結果、表13に示すようにモリネートでは3日間の止水期間により流出がかなり抑制されるが、シメトリンでは最低でも10日程度は落水、掛け流しを行わないことが必要であることが示された。このように、表面流出による農薬の環境負荷低減の観点から、止水期間における田面水の流出を抑制することが重要であり、さらに、止水期間終了後においても、水溶解性が高く、揮発性および分解性の低い農薬については排水を極力抑制するような水管理を行うことが必要であることが示唆された。

以上のように、PADDY-2モデルでは、水田における1日ごとの流出量を計算できるように改良を行った結果、水田における実際の水収支を考慮し、農薬の表面流出量をより正確に予測することが可能であることを示した。従って、PADDY-2モデルは、水田一筆における農薬濃度および流出量を精度よく予測することが可能であることが示された。

表13 PADDY-2モデルによる止水期間の違いによる農薬流出率の推定*

農薬名	農薬流出率 (%)					
	処理後日数					
	0日	3日	5日	7日	10日	14日
モリネート	19.1	6.2	2.7	1.2	0.4	0.1
シメトリン	53.1	41.7	34.9	29.2	22.3	15.4

* 田面水深5 cm（一定）、田面水の表面排水率10%（一定）で計算。農薬の物理化学的性状および水田圃場条件は、表10および11に同じ。

水田から流出した農薬の幹線排水路における濃度の推定

1 緒言

環境省（当時は環境庁）は、1998年に農薬生態影響評価検討会を設置して「農薬の生態影響のあり方」について技術的な検討を進め、1999年1月にその基本的な考え方について中間報告を取りまとめた。この報告書の中で、農薬の環境中予測濃度を効率的に求めるために、わが国の実態（水田環境）に合う数理モデルの開発および検証が必要であると報告されている。さらに、2002年5月には第2次中間報告が取りまとめられ、この中で、環境基準点が設定されているような公共用水域におけるPECを詳細に求める方法が提案されている。

および 章において、水田一筆での農薬濃度および流出量を予測するPADDYおよびPADDY-2モデルの開発および検証について述べ、水田一筆における実測濃度の傾向を予測することが可能であることを検証した。しかし、本モデルでは水稻栽培地域の幹線排水路や河川における農薬の挙動を予測することはできなかった。水稻栽

培地域における農薬の挙動に関する調査に関しては多数報告されているが、その挙動プロセスについて詳細に解析した事例は少なく、また、水田群規模での農薬の濃度を予測するシミュレーションモデルは開発されていない。

そこで、本章ではPADDYおよびPADDY-2モデルをベースにし、水田から表面流出した農薬の幹線排水路における濃度予測モデル（PADDY-Large）を開発した。また、モデルの検証を行うため、水稻栽培地域において農薬モニタリング調査を行い、得られた結果とモデルによる計算値を比較することによって開発したモデルの妥当性を検証した。

2 水稻栽培地域における農薬濃度予測モデル（PADDY-Large）の原理

（1）評価のための標準シナリオ

わが国の一般的な水稻栽培地域では、灌漑用水として主に河川水を利用しており、その割合は88%にも達する（Tabuchiら，1995）。灌漑用水は堰により河川から幹線用水路に導かれた後、支線用水路に分配され水田各筆

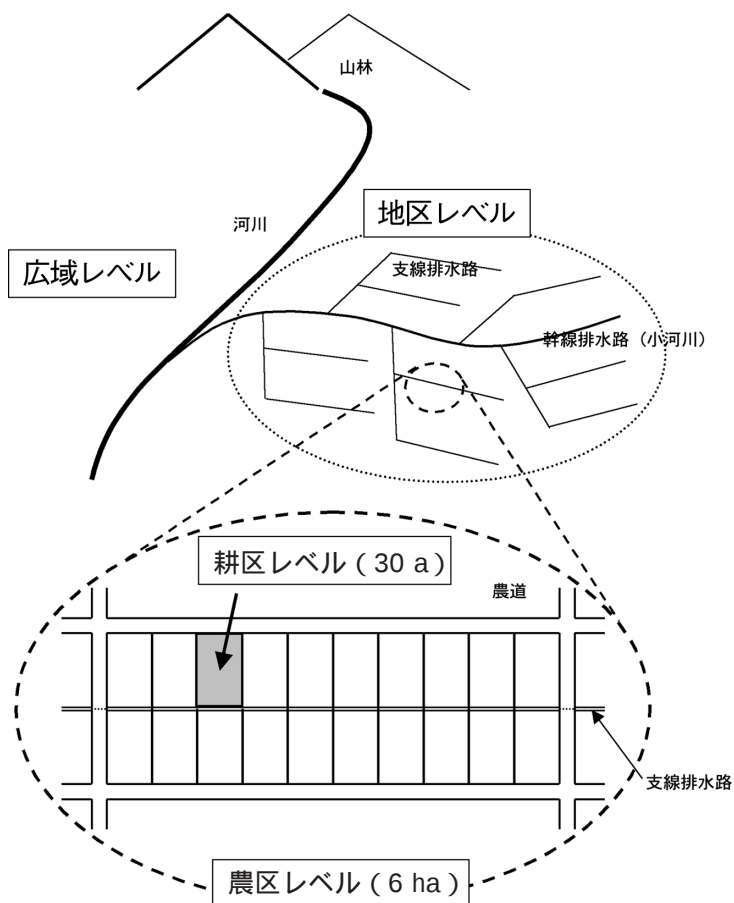


図18 水稻栽培地域における農薬の挙動予測のための標準シナリオ

に供給される。水田からの排水は、支線排水路を経由し幹線排水路に集められ、再び河川に流出し下流域の水田地帯で用水として利用される。このような灌漑システムにおいては、河川水は反復利用されている。

幹線排水路および河川における農薬の挙動は、以下の考え方により推定した。図18に示すように、農業水利の観点から稲栽培地域の水田を「耕区」、「農区」、「地区」および「広域」の4つのレベルに分類した標準シナリオを設定した（丸山ら，1986；Tabuchiら，1995）。「耕区」は、湛水状態を維持するための畦畔で囲まれた水田一筆を表す。圃場整備後の標準的な面積は30a（ $30 \times 100\text{m}$ ）であり、用水を流入するための取水口と田面水を排水させるための落水口が設けられている。標準的な「農区」は、20筆の耕区と支線排水路で構成され、通常、農道で囲まれている（面積6ha）。「地区」は、幹線排水路（小川）に沿って多くの農区が集まったもので、その面積は圃場の立地条件により様々である。「広域」は、地区からの農業排水が流入する比較的大きな河川流域を表す。このように、水田排水は、支線排水路および幹線排水路を経由して河川へと流下する。

（2）「耕区」および「農区」における濃度予測

耕区レベルにおける農薬濃度予測は、および章で述べたPADDYまたはPADDY-2モデルにより、水田一筆からの水田排水中における経時的な農薬濃度を算出する。

圃場整備前の伝統的な農区では、灌漑用水は用排水兼用の水路から供給されるか、または、田越し灌漑により供給される（図19（a）参照）。このような状況下では、個々の耕区への用水供給量を制御することは困難であった。近年、農林水産省の圃場整備事業により水田の区画整備が行われ、図19（b）に示すように、灌漑用水は専用の用水路またはパイプラインにより供給され、各耕区からの排水は支線排水路に集められる。パイプラインで供給される場合、水田一筆ごとに用水供給用の蛇口が取り付けられている。現在、わが国では区画整備済みの水田が大半を占めることから、PADDY-Largeモデルの構築にあたり、区画整備前の農区については考慮しなかった。

病虫害防除のために農薬が地上散布される場合、通常、農区内の各耕区に対して農薬は一斉に散布されない。本研究では、農薬散布日が正規分布に従ってばらつくと仮定し、地区内における農薬の使用量および散布時期を考慮することにより、農区内において時間 t に農薬が散布

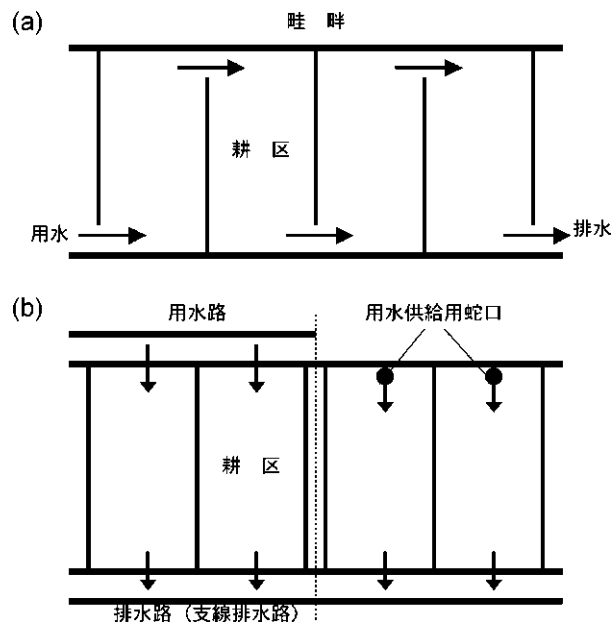


図19 農区における灌漑システム

(a) 田越し灌漑、(b) 基盤整備済み圃場における灌漑
→：水の流れ

される耕区数 $[N_P(t)]$ を推定した。農区内において農薬散布の初日を $t = 0$ とすると、 t 日における支線排水路中の農薬濃度 $[C_{\text{drain}}(t) \text{ g/m}^3]$ は式（38）で求められる。

$$C_{\text{drain}}(t) = C_{\text{Pw}}(t) \times \frac{N_P(0)}{N_{\text{Ptotal}}} + C_{\text{Pw}}(t-1) \times \frac{N_R(1)}{N_{\text{Ptotal}}} + \dots + C_{\text{Pw}}(t-t_{\text{end}}) \times \frac{N_R(t_{\text{end}})}{N_{\text{Ptotal}}} \quad (38)$$

$$= \sum_{i=0}^{t_{\text{end}}} C_{\text{Pw}}(t-i) \times \frac{N_R(i)}{N_{\text{Ptotal}}}]$$

ここで、

$C_{\text{Pw}}(t)$ = PADDYまたはPADDY-2モデルにより、耕区内における田面水中農薬濃度の計算結果から導かれた、 t 日における耕区からの水田排水中の農薬濃度（ g/m^3 ）

N_{Ptotal} = 農区における耕区の総数

t_{end} = 農区における農薬最終散布日

である。式（38）の右辺第1項、第2項および最終項は、それぞれ $t = 0$ 、 $t = 1$ および $t = t_{\text{end}}$ に農薬が散布される耕区からの水田排水が集積した支線排水路中の農薬濃度を表す。また、式（38）において、 $t - i < 0$ の場合、 $C_{\text{Pw}}(t - i) = 0$ である。なお、支線排水路における農薬の分解および揮発は、支線排水路における農薬の滞留時間が非常に短いことから、本モデルでは考慮しなかった。さらに、区画整備済みの支線排水路は、コンクリート製のU字溝で構成され、通常、底質がほとんど存在しないことから、底質への吸着も考慮しないこととした。

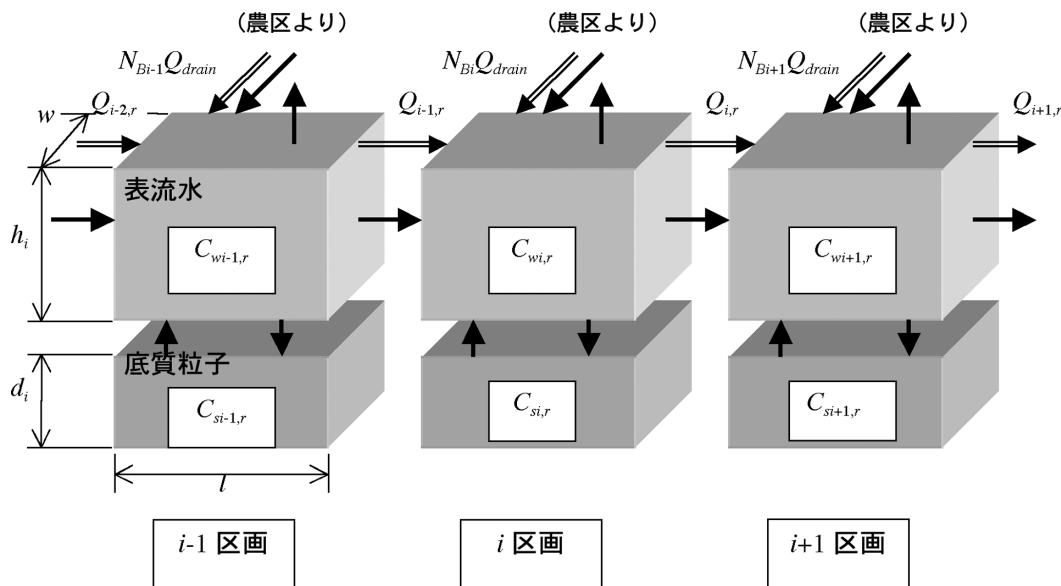


図20 連続式攪拌槽で表した幹線排水路の模式図

→: 農薬の移動、⇒: 水の移動

(3) 「地区」および「広域」における濃度予測

幹線排水路中の農薬濃度の予測は、完全混合槽型反応モデル (Completely-Mixed Reactor Model) の概念を適用した (Neely ら, 1976)。幹線排水路を連続式攪拌槽として表すと図20のようになる。モデルの構築にあたり、以下の仮定を適用した。幹線排水路は、表流水と底質で構成され、底質は孔隙水と底質粒子で構成される。孔隙水は表流水に含まれる。幹線排水路は流れに沿って多数の区画 (セグメント) で構成され、1つの区画は幅 (w)、長さ (l)、水深 (h)、底質深さ (d) である。各区画において、上流部の区画あるいは農区から流入した農薬は瞬時によく混合され、均一に分布する (完全混合状態)。

表流水および底質粒子における農薬の収支はそれぞれ式 (39) および式 (40) で表される。

区画 i の表流水コンパートメント

$$A_{i,r} h_{i,r} \frac{dC_{wi,r}}{dt} = Q_{i-1,r} C_{wi-1,r} + N_{Bi} Q_{drain} C_{drain}(t) - Q_{i,r} C_{wi,r} - A_{i,r} d_{i,r} \rho_{b,r} k_{ads,r} K_{f,r} C_{wi,r}^{1/n,r} + A_{i,r} d_{i,r} \rho_{b,r} k_{des,r} C_{si,r} - K_{L,r} A_{i,r} C_{wi,r} - A_{i,r} h_{i,r} k_{dw,r} C_{wi,r} \quad (39)$$

区画 i の底質粒子コンパートメント

$$A_{i,r} d_{i,r} \rho_{b,r} \frac{dC_{si,r}}{dt} = A_{i,r} d_{i,r} \rho_{b,r} k_{ads,r} K_{f,r} C_{wi,r}^{1/n,r} - A_{i,r} d_{i,r} \rho_{b,r} k_{des,r} C_{si,r} - A_{i,r} d_{i,r} \rho_{b,r} k_{ds,r} C_{si,r} \quad (40)$$

ここで、

添字 i は i 番目の区画を、添字 r は排水路であることを示す。また、

$C_{wi,r}$ = 表流水中の農薬濃度 (g/m^3)

$C_{si,r}$ = 底質粒子中の農薬濃度 (g/ton)

$A_{i,r}$ = 1 区画の表面積 ($= w \times l, \text{m}^2$)

$h_{i,r}$ = 水深 (m)

$d_{i,r}$ = 底質の深さ (m)

$\rho_{b,r}$ = 底質の乾燥密度 (ton/m^3)

N_{Bi} = i 番目の区画に対応する農区の数

Q_{drain} = 1 農区からの水田排水量 (m^3/day)

$Q_{i,r}$ = 流量 (m^3/day)

$k_{ads,r}$ = 吸着速度定数 (day^{-1})

$k_{des,r}$ = 脱着速度定数 (day^{-1})

$K_{f,r}$ = フロインドリッヒ吸着係数 (m^3/ton)

$1/n_r$ = 非線形度

$K_{L,r}$ = 水面からの揮発速度定数 (m/day)

$k_{dw,r}$ = 表流水中の一次分解速度定数 (day^{-1})

$k_{ds,r}$ = 底質粒子中の一次分解速度定数 (day^{-1})

を表す。農区からの水田排水中の農薬濃度 [$C_{drain}(t)$] は式 (38) により求められ、式 (39) に代入する。幹線排水路のある区画において、農区からの水田排水が流入しない場合は式 (39) において、

$N_{Bi} = 0$ 、 $Q_{drain} = 0$ および $Q_{i,r} = Q_{i-1,r}$

である。一方、農区からの水田排水が流入する場合は式 (39) において、

$Q_{i,r} = Q_{i-1,r} + N_{Bi} Q_{drain}$

である。地区における水田の立地条件を考慮し、農区が

ら幹線排水路への水田排水が流入する地点および箇所数を設定する。これらの常微分方程式は数値解法（Runge-Kutta-Gill法）を用いて解くことにより、排水路の各区画における表流水および底質粒子における農薬濃度が時間の関数として求められる。なお、PADDY-Largeモデルのコンピュータプログラムの構築については、2 - (6)と同じである。

なお、大河流域の広域レベルでの農薬濃度予測は、地区レベルでの考え方に準じて算出が可能である。

3 PADDY-Largeモデルの検証

(1) 検証に用いる農薬

検証に用いる農薬は、アクト粒剤やザークD粒剤などの除草剤に含有する有効成分の一つであるメフェナセット（2-benzothiazol-2-yloxy-N-methylacetanilide）を対象とした。アクト粒剤やザークD粒剤は水稻移植5～15日後に使用される初期一発処理体系の除草剤であり、ノビエをはじめとする水田一年生雑草およびマツバイ、ホタルイ、ウリカワ、ミズガヤツリなどの多年生雑草の防除に広く使用されている。

(2) 「耕区」および「農区」における検証

耕区レベルにおける農薬の挙動について本モデルの検証を行うため、農業環境技術研究所内の水田圃場（40m²）において圃場試験を行った。田植え6日後（1996年6月

11日）に、ザークD粒剤17（ベンスルフロンメチル0.17%、ダイムロン1.5%およびメフェナセット3.5%）を湛水状態で3kg/10aの割合で散布した。除草剤散布後は、水深約5cmの湛水状態を保ち、落水、掛け流しを行わない水管理を行った。試験および農薬分析の詳細については、3と同様である。耕区における試験で得られた農薬濃度の実測値と、表14に示す実測および推算による入力データ（Lissら，1974；Dilling，1977；坂本ら，1989；高瀬，1994）を用いてモデルによる計算値を比較し、本モデルの妥当性を検証した。なお、これらの入力データのうち、吸着速度定数は脱着速度定数に等しいと仮定した。また、メフェナセットは水中で化学的に安定であり（Tomlin，1998）大気への揮発も無視できるほど小さいことから、水中における主要な消失要因は微生物分解であると推定される。ここでは、水中と土壌中における微生物による分解速度が等しいと仮定し、よって、水中分解速度は湛水状態における容器内土壌残留試験結果（高瀬ら，1996）から得られた土壌中分解速度に等しいと仮定した。

本モデルでは、支線排水路における農薬の挙動プロセス（分解、揮発および底質への吸着）は考慮しないこととしている。従って、農区内の農薬を散布する耕区数および散布日のばらつきに応じて、耕区から流出した農薬が希釈されるのみであることから、農区レベルにおける農薬濃度の検証は行わなかった。

表14 PADDY-Largeモデルの計算に用いるメフェナセットの入力データ

入力データ	値
物理化学的性状	
分子量（g/mol）	298.4 ^{a)}
水溶解度（C _{ws} , g/m ³ ）	4（20 [°] ） ^{a)}
蒸気圧（mmHg）	4.8 × 10 ⁻¹¹ （20 [°] ） ^{a)}
平衡定数	
ヘンリー定数（-）	2.0 × 10 ⁻¹⁰ ^{b)}
有機炭素含有率で補正した土壌吸着係数（K _{oc} ）	1000 ^{c)}
フロインドリッヒ吸着係数（K _{f,r} , m ³ /ton）	20 ^{d)}
[非線形度（1/n）]	1
速度定数	
溶出速度（k _{s,r} , 1/day）	3.0 × 10 ⁻¹ ^{e)}
吸着速度（k _{ads,r} , 1/day）	4.0 × 10 ⁻² ^{f)}
脱着速度（k _{des,r} , 1/day）	4.0 × 10 ⁻² ^{g)}
揮発速度（K _{L,r} , m/day）	3.5 × 10 ⁻⁸ ^{h)}
水中分解速度（k _{dw,r} , 1/day）	2.8 × 10 ⁻² ⁱ⁾
底質粒子中分解速度（k _{ds,r} , 1/day）	2.8 × 10 ⁻² ^{j)}

a) 文献値（Tomlin，1998）b) 式（29）による計算値、c) 文献値（坂本ら，1989）

d) 土壌中有機炭素含有率（2%）を用いてK_{oc}より算出、e) 実測値、f) k_{des}に等しいと仮定、

g) 図27の相関式による推定値、h) 式（26）～（28）による計算値、i) k_{ds}に等しいと仮定、

j) 水田土壌を用いた土壌残留性試験（容器内試験、湛水状態）結果の値（高瀬ら，1996）

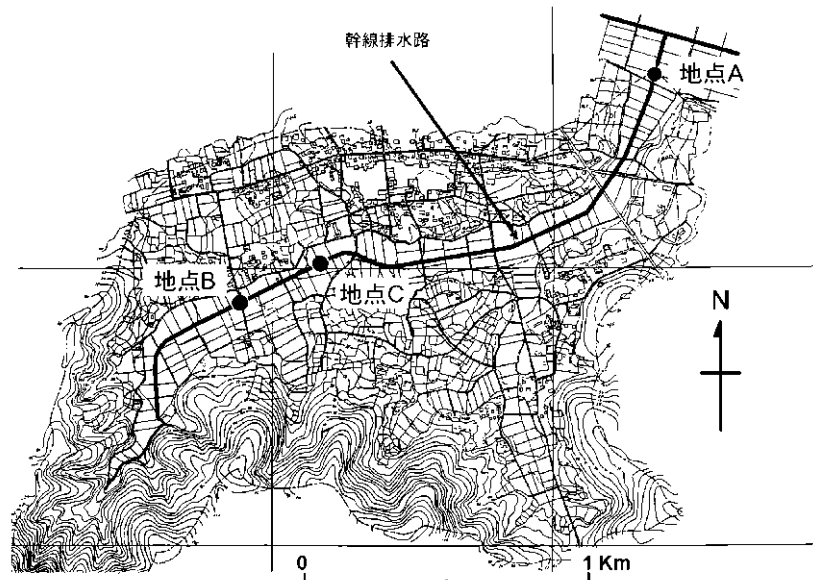


図21 PADDY-Large モデル検証のためのモニタリング調査地域における試料採取場所

(3)「地区」における検証

1) 調査地域

地区レベルにおけるPADDY-Largeモデルの検証を行うため、図21に示す茨城県南部の水稲栽培地域において農薬のモニタリング調査を行った。調査地域の中央部を、幹線排水路として利用されている小河川が流れており、流域面積は271haであった。この小河川に沿って水田が分布し、水稲作付面積は55haであった。川の上流部は森林であり、川堤はコンクリートで構成されていた。川幅は、地点Aおよび地点Bでそれぞれ2.9mおよび1.7mであった。川の流量が少ないため、近隣の湖から用水をパイプラインでこの地域に導き、地点Cより幹線排水路に供給していた。調査地域においては、水田一筆ごとに用水をパイプラインで導き、各圃場に設置された蛇口より用水を供給する構造となっていた。

2) 環境条件の把握

幹線排水路の地点Aおよび地点Bに水位計を設置し、水深を経時的に測定した。排水路の流量は、水位・流量曲線により推定した。降水量は地点Bに設置した気象観

測装置により測定し、また、地点Cより排水路へ流入する用水量についても測定した。さらに、農薬の使用量および使用時期を知るため、調査地域の水稲栽培農家に対してアンケート調査を行った。

3) 農薬濃度のモニタリング

調査地域においては、4月下旬から5月上旬にかけてのゴールデンウィークに田植えが集中的に行われ、9月中旬に稲刈りが行われていた。通常、一発処理体系の除草剤は田植え5～15日後に散布されるため、農薬濃度のモニタリングは1996年および1997年の4月下旬から8月下旬にかけて2年間実施した。調査地域における農薬の使用状況を勘案し、表15に示す6種類の除草剤を分析対象とした。

幹線排水路の地点Aは、調査地域における水田排水がすべて集積することから、地点Aにおいて排水を採取した。また、地点Cから幹線排水路へ流入する用水を採取し、分析対象の除草剤のバックグラウンドを測定した。サンプリングは1週間ごとに行い、水試料はステンレス製の柄杓で底質を巻き上げないように採取した。水試料

表15 モニタリング調査における分析対象除草剤

農薬名	化学名	検出限界 ($\mu\text{g/l}$)	回収率 (%)
ジメピペレート	S(1-methyl-1-phenylethyl)piperidine-1-carbotioate	0.2	90.4
ジメタメトリン	2-ethylamino-4(1,2-dimethylpropylamino)6-methylthio-1,3,5-triazine	0.05	86.1
エスプロカルブ	S-benzyl 1,2-dimethylpropyl(ethyl)thiocarbamate	0.2	86.7
メフェナセット	2-benzothiazol-2-yloxy-N-methylacetanilide	0.1	93.7
プレチラクロール	2-chloro-2',6'-diethyl-N(2-propoxyethyl)acetanilide	0.3	89.1
シメトリン	4,6-bis(ethylamino)2-methylthio-1,3,5-triazine	0.05	83.2

500mlを固相抽出カートリッジ（ウォーターズ社、SEP-PAK PS-2）に通水し、農薬成分をカートリッジに吸着させた後、酢酸エチル10mlで溶出した。溶離液を液層分離ろ紙（ワットマン社、1PS）を通した後、溶離液をロータリーエバポレーター（40℃）で約1mlまで濃縮し、窒素ガスを緩やかに吹き付けて乾固させた後、アセトン5mlに溶解した。農薬の分析は、DB-5カラム（0.32mm I.D.×30m）を装着した水素炎熱イオン化検出器（FTD, flame thermionic detector）付きガスクロマトグラフ（島津製作所、GC-17A）を用いて行った。農薬の分析は2連で行った。

4) 検証方法

モニタリング調査結果を用いてPADDY-Largeモデルの検証を行う際に、以下の仮定を適用した。耕区における水収支は定常状態とする（すなわち、田面水量＝一定、流入水量＝流出水量＋蒸発散量＋浸透量）。耕区では減水深に相当する用水を供給し、田面水深5cmの

湛水状態を保つ。農薬散布後4日間は、落水、掛け流しを行わない（止水期間）。止水期間終了後、田面水の表面排水率（田面水量に対する1日あたりの排出水量）は5%/dayとする。農薬の使用条件（使用量および使用時期）は地区内の農区において同一である。農薬散布日は正規分布に従ってばらつく。農区は幹線排水路に沿って一様に分布する。幹線排水路の各区画における土壌吸着係数、吸着・脱着速度定数および水中分解速度定数は、水田における値に等しい。底質粒子における分解速度は水田土壌中における分解速度に等しい。

4 結果および考察

(1) 水稻栽培地域におけるモニタリング結果

1) 環境条件

調査地域における水田表層の土壌は、灰色低地土またはグライ土に分類され、いずれも有機炭素含有率約2%、乾燥密度0.75g/ml、孔隙率72%であった。田面水の降下浸透量は0～12mm/day（平均7.3mm/day）であった。図22に降水量および幹線排水路における流量を示す。モニタリング期間中、日降水量20mmを超える降雨が数回発生した。また、幹線排水路末端のA地点における水深は5～28cm（平均約10cm）であった。排水のpHを測定したところ、1996年は6.4～7.3、1997年は6.7～7.2の範囲であった。

アンケート調査の結果により、水稻作付面積の50%以上の水田について農薬の使用量が把握でき、この結果から調査地域における農薬の総使用量を推定した。主な除草剤の使用実態を表16に示す。この地域では、一発処理体系の除草剤が広く使われており、特に、アクト粒剤（ピラゾスルフロンエチル0.07%、メフェナセット3.5%）は、1994年において5月中旬に水稻作付面積の61%で使用されていたと推定された。

2) 幹線排水路における農薬濃度

幹線排水路末端の地点Aにおける検出された除草剤濃度の実測値を図23に示す。除草剤の濃度は5月上旬に上昇し、5月中旬頃にピークに達し、その後7月上旬までに検出下限値以下にまで減少し、除草剤濃度の推移は1996年と1997年でほぼ同様の傾向を示した。調査地域において、メフェナセットを有効成分に含む除草剤が広く使用されたことから、メフェナセットの濃度が他の除草剤に比べて高いレベルで検出された。メフェナセットの最大濃度は、1996年および1997年にそれぞれ6.8および11.4μg/lであった。また、農薬濃度と流量の実測値を

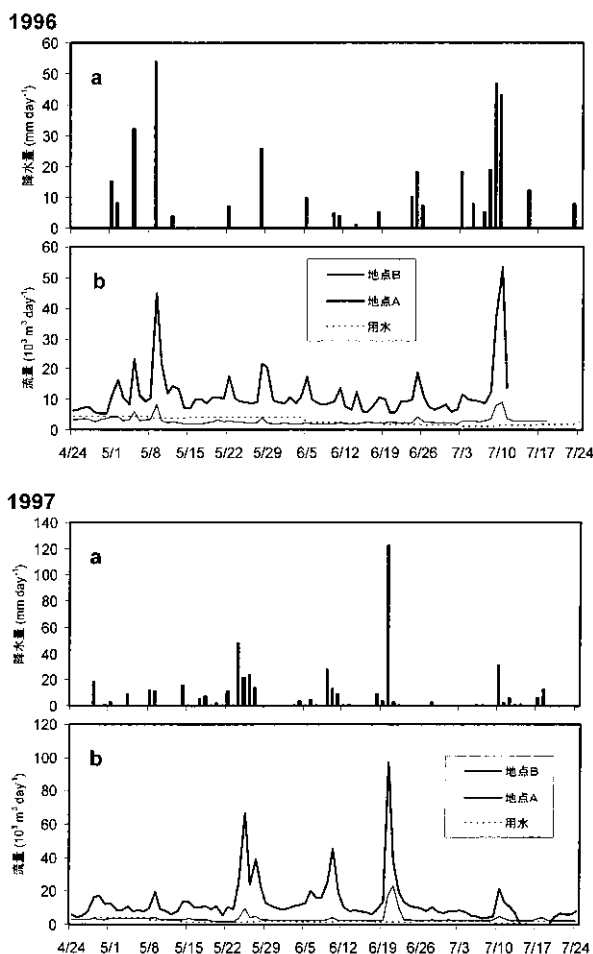


図22 PADDY-Largeモデル検証のためのモニタリング調査地域における環境条件
(a) 降水量、(b) 流量

表16 PADDY-Largeモデル検証のためのモニタリング調査地域における主な除草剤の推定使用量(1994年)

農薬製剤名	農薬有効成分名	含有量 (%)	平均 実使用量 (g/10a) ^{a)}	普及率 (%) ^{b)}	推定 総使用量 (kg) ^{c)}	使用時期
アクト粒剤	ピラゾスルフロンエチル	0.07	1,832	61.1	1,034	5月中旬
	メフェナセット	3.5				
クサカリン粒剤	ブタクロール	2.5	438	14.6	247	5月上、中旬
	ピラゾレート	6				
ワンオール粒剤	プレチラクロール	1.5	279	9.3	158	5月上、中旬
	ピラゾキシフェン	6				
ダイセック-SM粒剤	MCPB	0.8	212	7.1	120	5月中、下旬
	シメトリン	1.5				
	SAP	9				
スパークスター粒剤	ジメタメトリン	0.2	142	4.7	80	5月中旬
	エスプロカルブ	5				
	プレチラクロール	1.5				
	ピラゾスルフロンエチル	0.07				
リーダール粒剤	ピフェノックス	6	119	4.0	67	5月上、中旬
	SAP	5				
ゴルボ粒剤	ベンスルフロンメチル	0.17	106	3.5	60	5月中旬
	プレチラクロール	2				

a) 水稻栽培農家に対するアンケート調査結果に基づく、調査地域における製剤の平均実使用量、b) 栽培面積あたりの当該除草剤の利用割合。全ての農薬製剤の慣行使用量を3000 g/10 aと仮定し算出、c) 平均実使用量に基づく調査地域における製剤の推定総使用量。

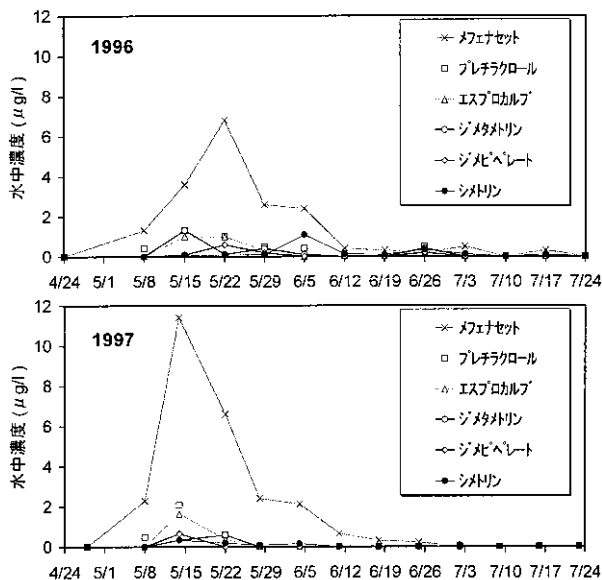


図23 幹線排水路の地点Aにおける除草剤の濃度(実測値)

用いて散布量に対する累積流出率を推定した結果、1996年および1997年にそれぞれ4.2%および6.9%と算出された。なお、地点Cから流入する用水中の除草剤濃度は、調査期間を通して検出下限値以下か、又は検出下限値と同レベルの低い濃度であった。

水田群から河川への農薬の流出率については多数報告

されており、丸(1991)は、25haの水田群からのメフェナセットの流出率を17.8%であったと報告している。また、長崎(2000)は、120haの水田群からのメフェナセットの流出率を1.2~4.0%と推定している。さらに、井上ら(1996)は、本研究でモニタリング調査した流域と同じ地域において農薬の流出について3年間調査を実施し、調査流域水田(156ha)からのメフェナセットの流出率を1.8~10.0%と推定している。このように水田群からの農薬の流出率は、現地水田での水管理状況、気象条件等により大きく変動するが、本調査結果から推定したメフェナセットの流出率は、これまでの報告の範囲内であった。

(2) PADDY-Largeモデルの検証結果

1) 圃場試験結果による検証

耕区レベルにおけるモデルの検証は、圃場試験結果による実測濃度を用いて行った。その結果を図24に示す。田面水中におけるメフェナセットの実測濃度(図中の“実測値”)は、散布後速やかに上昇し、散布3日後に最高濃度0.95mg/lに達し、その後急速に減少した。0~2.5cmと2.5~5.0cmの土壌層において、最高濃度は散布1日後にそれぞれ2.75および0.13mg/kgに達し、その後徐々に減少した。図23に示すように、PADDY-2モデル

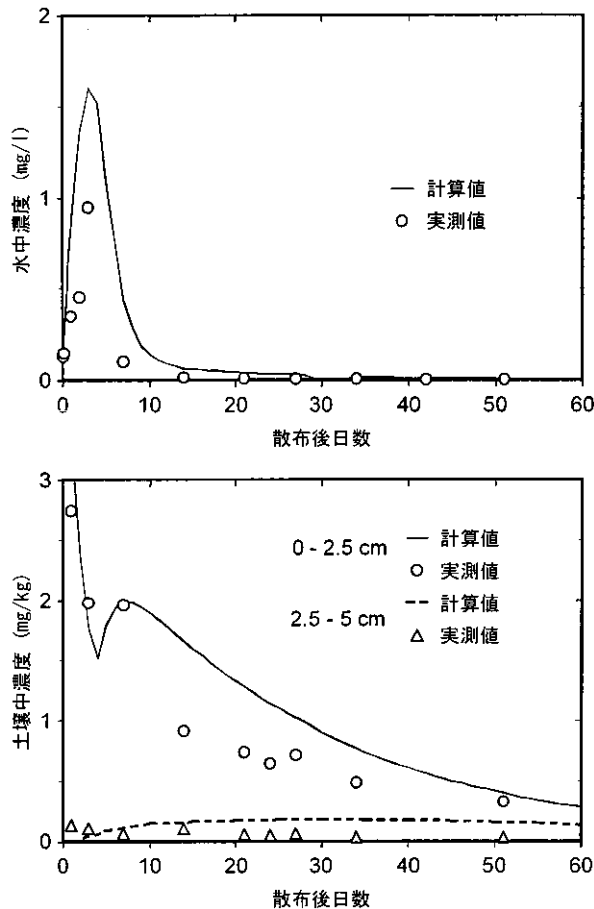


図24 耕区におけるメフェナセットのPADDY-2モデルによる計算値と実測値の比較
上段：田面水中濃度、下段：土壌中濃度

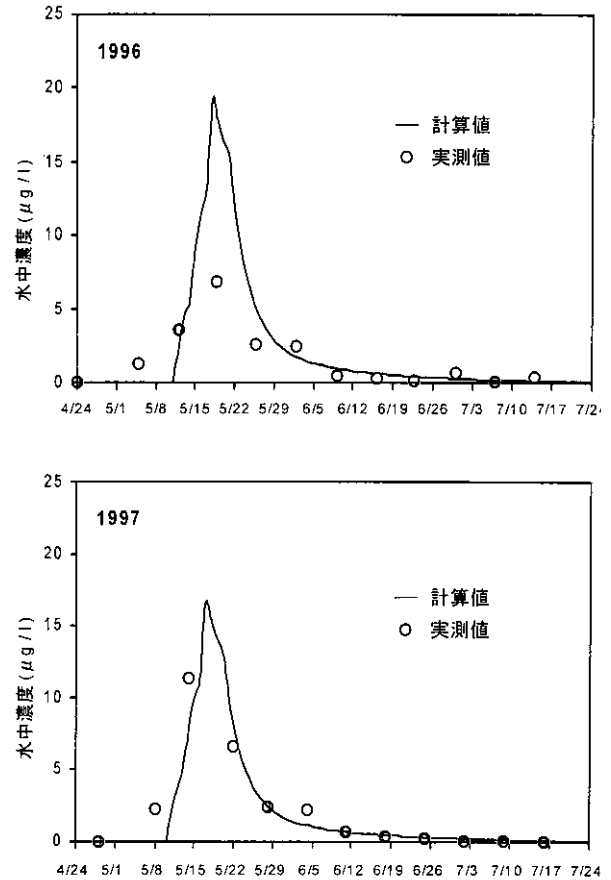


図25 幹線排水路の地点AにおけるメフェナセットのPADDY-Laregモデルによる計算値と実測値の比較

による計算値は田面水および土壌中における実測濃度の傾向とよく一致した。

2) モニタリング調査結果による検証

分析対象とした除草剤のうち、メフェナセット以外の農薬の普及率は低く（10％以下）、検出濃度および頻度も低いことから、PADDY-Laregモデルの検証にはメフェナセットを用いて行った。農薬特性データ（表14）地区における農薬使用量（表16）および環境条件（図22および表17）を用い、PADDY-Laregモデルにより幹線排水路におけるメフェナセットの濃度を推定した。図25に示すように、PADDY-Laregモデルは幹線排水路における農薬濃度の推移をよくシミュレートすることができた。なお、実測値に対する計算値の比は、0.41～2.62の範囲であった。1996年において、最大濃度の計算値は実測値に比べて2倍以上過大評価した。この理由として、止水期間終了後の田面水の表面排水率を一律5%/dayに設定して計算を行ったが、メフェナセットが使用される5月中旬に降雨が少なかったこと（5/10～20に日降水量

4および0.5mmの降雨のみ）から、実際の排水量は設定値よりも少なかったためではないかと考えられる。また、5月上旬の検出され始める時期が計算値と実測値で若干のずれが生じている。これは、調査地域における田植え時期を考慮し、当該農薬の散布日が正規分布に従うとして設定したが、アクト粒剤の使用時期は移植後5～15日の幅があることから、設定した散布日と実際の散布日にずれがあったためではないかと考えられる。

PADDY-Laregモデルを用いて、耕区におけるメフェナセットの散布量に対する累積流出率を計算した結果、11.2％と見積もられた。一方、調査地区全体からの累積流出率は、1996年および1997年でそれぞれ6.5％および6.0％と推定され、耕区からの流出率に比べて半分程度にまで減少した。また、幹線排水路におけるメフェナセットの最高濃度は、耕区の田面水中に比較して1/50に減少し、ピーク形状もブロードになった。これらの結果は以下のことを考慮することにより妥当性が示された。調査地域におけるメフェナセットの普及率は61％であった。メフェナセットを含有する除草剤の散布が2週

表17 PADDY-Large モデルによるシミュレーションのための調査地域特性

項 目	1996	1997
水稻移植日の最頻値	5/3	5/2
除草剤の散布時期(アクト粒剤*)		
散布日のばらつき	正規分布	
散布日の最頻値	5/13	5/12
散布日の標準偏差(day)	3.5	3.5
止水期間(day)	4	
水田圃場の条件		
耕区の面積(m ²)	1627	
調査地域における耕区の総筆数	338	
調査地域における農区数	13	
1農区における耕区数(N_{Ptotal})	26	
幹線排水路に対する農区の分布状況	一様分布	
幹線排水路の条件		
総延長(m)	2000	
水田排水が流入する地点数	8	
流入地点の間隔(m)	250	
排水路1区画の条件		
長さ(l , m)	50	
幅(w , m)	1-3	
水深(h , m)	0.1-0.2	
底質深さ(d , m)	0.03	
底質の乾燥密度($\rho_{b,r}$, ton/m ³)	1.0	
地点Aにおける平均流量(m ³ /day)	11,587	12,487

*アクト粒剤は水稻移植5～15日後に使用され、散布後3～4日間の止水期間が定められている。

間程度にわたっていた。水田排水中の農薬は幹線排水路に流入する際、8～9倍に希釈された(調査地域の水田からの総排水量の推定値は1375m³/dayであり、幹線排水路の地点Aにおける平均流量は、1996年および1997年でそれぞれ11,587および12,487m³/dayであった)。水田から流出した農薬は、幹線排水路において分解および底質粒子への吸着により減少した。

以上のようにPADDY-Largeモデルは、水稻栽培地域における農薬の使用量、散布時期および環境条件等を考慮することにより、幹線排水路における農薬濃度予測に有効であることを示した。従って、PADDY-Largeモデルは本章で示した同様の手法を用いて、河川水中における農薬濃度を精度良く予測できる。さらに、本モデルを農薬の生態影響評価にあたっての暴露量推定に適用することが十分に期待される。

水稻栽培における農薬の環境負荷量推定と水生生物に対するリスク評価

1 緒言

欧米諸国では農薬の生態影響評価スキームにおいて、

農薬固有の各生物種に対する毒性の強さと、生物種が暴露されると推定される農薬濃度を個別に検討し、その結果を比較することによりリスク評価を行っている。および章において、水田における農薬の濃度予測モデル(PADDYおよびPADDY-2)の開発および検証について、また、章ではPADDYおよびPADDY-2モデルをベースに、水田から流出した農薬の幹線排水路における濃度予測モデル(PADDY-Large)の開発および検証を行った。その結果、本研究で開発したモデルは、水田で使用した農薬の水域における生物種への暴露濃度の推定に有効であることを論述した。

本章では、PADDYモデルの生態リスク評価への適用を試みるため、岡山県における水稻の栽培体系のうち、稚苗移植および不耕起乾田直播栽培における農薬の使用実態を基に、PADDYモデルを用いて両栽培体系における水田からの農薬の表面流出による環境負荷量を推定した。さらに、河川等の水環境における環境中予測濃度を算出し、コイおよびミジンコ類の急性毒性値と比較することにより、これらの生物に対する潜在的なリスク評価を行った。

表18 岡山県における水稻の栽培体系別面積割合
(1997年)

栽培体系	面積 (ha)	割合 (%)
移植水田	(37,750)	(89.1)
手植え	31	0.1
乳苗移植	25	0.1
稚苗移植	25,072	59.2
中苗移植	9,408	22.2
成苗移植	3,214	7.6
乾田直播水田	(4,600)	(10.9)
耕起	3,620	8.5
不耕起	980	2.3
湛水直播水田	30	0.1

2 評価方法

(1) 評価の対象とする水稻の栽培体系

岡山県における栽培体系別の水田面積を表18に示す(1997年)。当該県の水稲栽培体系は移植栽培が89%を占め、このうち約7割が稚苗移植である。乾田直播栽培は11%で、このうち約8割が耕起直播、約2割が不耕起直播となっている。本研究では、最も一般的に行われている稚苗移植栽培および、不耕起乾田直播栽培を対象とした。後者は、面積は小さいが当該県において水稻栽培の省力化と規模拡大を目的とした栽培体系に位置づけられている。両栽培体系で使用される標準的な農薬の種類および、10a当たりの使用量を、当該県で策定している病害虫・雑草防除基準により調査した(表21参照)。前提条件として、種子消毒用農薬は使用量が少なく直接環境に放出しない、有効成分のうち、抗生物質(カスガマイシン、バリダマイシンA)は土壌に落下すると直ちに分解されることから、両者については環境負荷がないと仮定して評価対象から除外した。

(2) 評価する際のシナリオ

わが国において農耕地等で発生した表流水は、そのほとんどが河川等の公共用水域に流入する。特に、わが国

の農耕地の約半分を占める水田は、農業排水路を経由し河川に直結していることから、水田排水に伴う農薬の表面流出が特に重要な暴露経路である。ここでは、水田で使用された農薬の河川への表面流出量を環境負荷量と定義し、農薬散布時の河川へのドリフトは考慮しないこととした。評価の対象とする水田は畦畔で囲まれた10aとした。なお、農薬の環境負荷量を推定する際には、農薬の使用量が重要なパラメータとなるが、本評価では農薬の普及率100%を想定して行った。また、田面水中と河川水中の農薬濃度を比較すると、希釈、底質への吸着、分解等により希釈率は100~1000倍程度になると報告されている(金澤, 1992)。しかし、水稻栽培地域の小河川においては希釈率がこれより小さい場合も考えられるので、ここではワーストケースを想定して水田から河川への希釈率を10に設定した。

PADDYモデルを用いて、水田における農薬の挙動を予測する際に必要な環境条件および農薬の物理化学的性状に関するデータは、以下のように設定した。移植水田における田面水の浸透量は、当該県における平均的な減水深(石橋ら, 1998)および蒸発散量(丸山ら, 1986)を考慮し、1日あたり10mmと設定した。一方、不耕起乾田直播水田では、乾田期に生じる土壌の亀裂等により、減水深は入水初期では移植水田の約3倍、入水1週間後には約1.5倍となり、その後は移植水田と同程度まで減少すると報告されている(石橋ら, 1998)。入水後の除草剤の散布は、入水直後は水持ちが悪いため減水深が安定してから行われている(平均的には入水後5日以降)。そこで、入水1週間後の減水深を考慮し、浸透量は移植水田の1.5倍とした。

農薬の土壌への吸着性には土壌中の有機炭素含量が密接に関係し、一般に有機炭素含量の増加により土壌吸着係数が大きくなる。岡山県における代表的な耕起水田土壌の特性を表19に示す。この表から、全炭素含有率の平均値2.15%を稚苗移植水田の有機炭素含有率とした。不耕起水田では水稻収穫時に稲わらを地表面に還元する

表19 岡山県における主な水田土壌の特性

土壌群名	土性*	乾燥密度 (g/ml)	腐植含量 (%)	全炭素 (%)	pH (H ₂ O)
中粗粒灰色低地土	CL	1.01	3.7	2.17	6.3
細粒灰色低地土	SiCL	1.07	4.1	2.39	4.9
中粗粒強グライ土	SL	1.12	2.9	1.68	5.6
細粒強グライ土	SL	1.20	3.5	2.03	5.6
細粒グライ土	SiC	1.13	4.3	2.47	5.7
平均		1.11	3.7	2.15	5.6

* 国際土壌学会法 (ISSS) の分類による

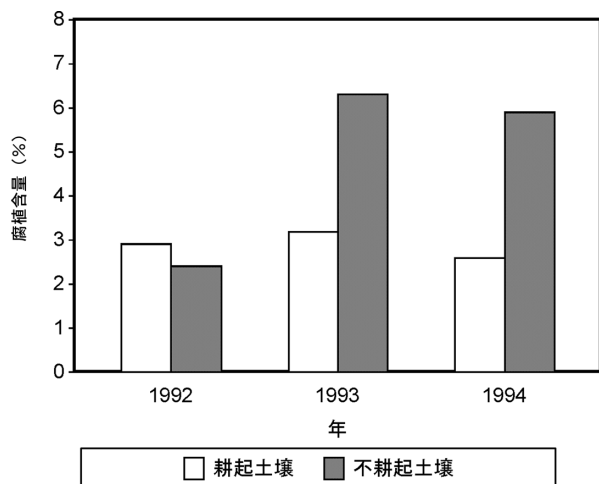


図26 収穫後の耕起および不耕起水田土壌（深さ0～1 cm）における腐植含量の推移（石橋ら，1998）

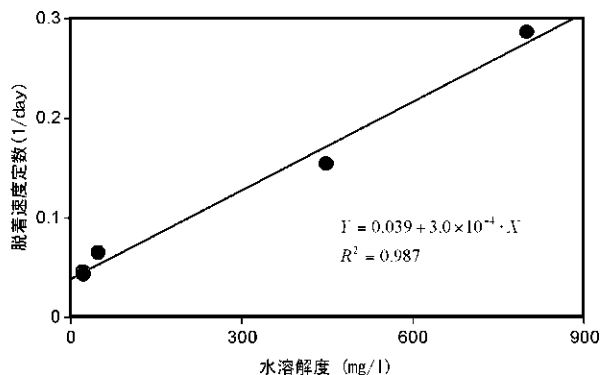


図27 農薬の水溶解度と脱着速度定数の関係

ため、この栽培体系を継続すると4年後には有機物層の厚さが1 cm程度になると報告されている（石橋ら，1998）。土壌層0～1 cmの腐植含量は、図26に示すように移植水田ではほとんど変化しないが、不耕起継続水田では不耕起2作終了時（1993年）には約2倍に増加した。そこで、不耕起栽培を継続している水田土壌の有機炭素含有率を移植栽培水田の2倍の4.30％に設定した。

水収支に関する条件として、田面水量＝一定、流入水量＝流出水量＋浸透量＋蒸発散量、田面水の交換率は1日あたり10％（流出水量＝5 m³/day）、田面水の止水期間（農薬を散布してから田面水を落水、掛け流しを行わない期間）は3日間、とした。以上の条件を考慮し、評価する水田の環境条件を設定した（表20）。

農薬の物理化学的性状等は文献値（山本ら，1979；高瀬，1994；高瀬，1996；Tomlin，1998；USDA，1987；財団法人日本植物調節剤研究協会，1987；農薬工業会，1992，1995，1996，1997）および推算値を用いた。水溶解度がpHに依存する農薬はpH 7の値を用いた。土壌吸

表20 水生生物に対するリスク評価を行うためのPADDYモデルの計算に用いる水田圃場条件

データ項目	値
面積（m ² ）	1000
田面水深（m）	0.05
土壌表層の深さ（m）	0.005
田面水の体積（m ³ ）	50
土壌固相重量（kg）	5550
土壌乾燥密度（g/ml）	1.11
有機炭素含有率（％）	
移植水田	2.15
不耕起乾田直播水田	4.30
田面水の流出量（m ³ /day）	5
田面水の降下浸透量（m ³ /day）	
移植水田	10
不耕起乾田直播水田	15
止水期間（day）	3

着係数（ K_d ）は、有機炭素含有率で補正した土壌吸着定数（ K_{oc} ）の文献値より、当該土壌中の有機炭素含有率を用いて式（31）により補正した。 K_{oc} の文献値がない場合には、Kenagaら（1980）の推算式により水溶解度（ C_{ws} ）を用いて算出した（式（30）参照）。製剤からの農薬の溶出速度定数は、溶出が1日程度で完了する値を設定した。脱着速度定数は、水溶解度の異なる5農薬（シメトリン、ジメタメトリン、ブタクロール、ピペロホス、モリネート）について測定した結果、図27に示すように脱着速度定数と水溶解度との間に正の相関が見られたことから、この関係を用いて推算した。揮発速度定数はLissら（1974）の方法により推算した（式（26）～（28）参照）。水中分解速度定数はpH 7における加水分解速度と光分解速度の和とし、分解しない場合およびデータがない場合は0とした。土壌中分解速度定数は、分解反応を一次速度と仮定して水田状態における容器内試験結果の半減期から算出した。また、散布された農薬は100％が水面に落下すると仮定した。

（3）農薬の環境負荷量の推定

水田で使用された農薬の水田系外への環境負荷量の推定は、PADDYモデルにより田面水の表面流出に伴う農薬流出率（農薬散布量に対する流出量の比）を算出し、次式により求めた。

$$M_{load} = M_{app} \times \text{Runoff} \quad (41)$$

ここで、

M_{load} = 環境負荷量（g）

M_{app} = 農薬散布量（g/10a）

Runoff = 農薬流出率 (-)

を表す。なお、土壤中で下方へ浸透した農薬は、河川へは流出しないと仮定し、環境負荷量に含まれないとした。

湛水状態で農薬を使用する稚苗移植水田では、「2. (2) 評価する際の標準シナリオ」でPADDYモデルにより散布後60日間の農薬流出率を計算し、環境負荷量を推定した。

一方、不耕起乾田直播水田では、乾田状態で使用する農薬と湛水状態で使用する農薬があるので、入水前と入水後の2段階に分けて農薬の挙動を考えることとした。入水前に使用する農薬については、分解反応を一次速度と仮定し、入水直前の土壤中の農薬濃度を式(42)により求めた。

$$C_{us} = C_{us0} \times \exp \left(- \frac{\ln 2 \times t_f}{DT_{50us}} \right) \quad (42)$$

ここで、

C_{us} = 入水直前の土壤中農薬濃度 (g/ton)

C_{us0} = 散布直後の土壤中農薬濃度 (g/ton)

DT_{50us} = 畑地条件での土壤中分解半減期 (day)

t_f = 散布後入水までの日数 (day)

である。式(42)で計算した C_{us} を入水直後における土壤中濃度とし、PADDYモデルにより入水後60日間の流出率を計算し環境負荷量を推定した。なお、畑地に散布された農薬の大部分は、特に溶脱しやすい一部の農薬を除き、土壌表層の深さ1～3cmの土壌粒子に吸着され、次第に分解を受ける(山本ら, 1979)。本研究で評価の対象となる乾田状態で使用される農薬の土壌吸着性は、比較的高いこと(表22を参照)から、散布直後に深さ5cmまでの土壌層に均一に分布すると仮定し、入水までの期間中、降雨による流出および下方への浸透は起こらないものとした。入水後に使用する農薬については、稚苗移植水田と同様の方法で計算を行った。

(4) 水生生物に対するリスク評価

水田から河川などの水系に流出した農薬を曝露することによる水生生物への影響を、コイおよびミジンコの急性毒性試験結果を用いて評価した。一般に、農薬の短期曝露による各種生物に対するリスク指数は次式で表される(Lindersら, 1997)。

$$RQ = \frac{PEC}{LC_{50}} \quad (43)$$

ここで、

RQ = リスク指数 (Risk Quotient)

PEC = 環境中予測濃度 (Predicted Environmental Concentration, g/m³)

LC_{50} = 半数致死濃度 (Median Lethal Concentration, g/m³) を表し、リスク指数の値が大きいほどリスクが大きいと判断される。本評価では、「 PEC = 表面流出水中における農薬の最高濃度 (g/m³) ÷ 水田から河川への希釈率 (10)」¹⁾、「 LC_{50} = コイ (*Cyprinus carpio*) の48時間の半数致死濃度 (g/m³) およびミジンコ (*Daphnia pulex*) の3時間の半数致死濃度 (g/m³)」により行った(田中, 1978; 農薬工業会, 1992, 1995, 1996, 1997; 金澤, 1996)。なお、OECDテストガイドラインにおいて、暴露期間が魚類急性毒性試験では96時間、ミジンコ類急性遊泳阻害試験では48時間と規定されている(OECD, 1981)。また、環境中予測濃度はこれらの暴露期間を考慮した平均濃度として算出している。わが国では、近年になってこれらの試験方法についての国際調和が図られたため、これまでに実施されてきた試験は、国際的な標準試験に比べて暴露期間が短い。そこで、本評価では環境中予測濃度を算出する際、より安全側に立った評価を行う観点から、平均濃度ではなく最高濃度で評価するものとした。

3 結果および考察

(1) 各栽培体系における農薬の使用実態

農薬の使用実態は、当該県の病害虫・雑草防除基準に基づいてJA吉備路が作成した、「1998年産優良米栽培ごよみ」により把握した(表21)。その結果、農薬の使用回数は、稚苗移植体系では除草1回、病害虫防除3回の計4回であった。不耕起乾田直播体系では除草4回、害虫防除2回および病害虫防除2回の計8回であった。不耕起乾田直播体系において除草剤の使用回数が多いのは、耕起を行わず乾田期間が長く、作物と雑草の生育ステージが近いことから、除草を頻繁に行う必要があるためである。

10a当たりの農薬の全使用量(有効成分量換算)は、稚苗移植水田では401g、不耕起乾田直播体系では1530gであり、稚苗移植水田の約4倍であった。

(2) 農薬の環境負荷量の推定

表22に農薬環境負荷量の推定に使用した農薬の物理化学的性状を示す。水田からの田面水の排水に伴う環境負荷量は、表23に示すように稚苗移植体系では45g、不耕起乾田直播体系では51gと計算された。流出率はそれぞれ11.2%および3.3%となり、使用量の多かった不耕

表21 移植水田および不耕起乾田直播水田における水稻の栽培管理状況

作業	日付	使用農薬
移植水田		
播種(育苗箱)	5/21	
入水	6/10	
代かき	6/13	
病害虫防除(1回目)	6/15	ピームプリンス粒剤(フィプロニル1%、トリシクラゾール4%)
田植え	6/15	
雑草防除	6/22	プロスパー1キログラム剤51(ピリミノバックメチル0.3%、ベンスルフロンメチル0.51%、メフェナセット2.25%)
病害虫防除(2回目)	8/30	ホクセツ粉剤DL(エトフェンプロックス0.5%、ベンスルタップ2%、カスガマイシン0.3%、バリダマイシンA0.3%、フサライド1.5%)
病害虫防除(3回目)	9/10	ブラシジョーカー粉剤DL(シラフルオフエン0.5%、フェリムゾン2%、フサライド1.5%)
不耕起乾田直播水田		
雑草防除(1回目)	3/20	プリグロックスL(ジクワット7%、パラコート5%)
播種	5/21	
害虫防除(1回目)	5/21	アドマイヤー1粒剤(イミダクロプリド1%)
雑草防除(2回目)	5/26	ラウンドアップ(グリホサートイソプロピルアミン塩41%) サターン乳剤(チオベンカルブ50%)
発芽	6/15	
雑草防除(3回目)	6/16	クリンチャーバスME液剤(シハ口ホップブチル30%、ペンタゾン20%)
入水	6/20	
雑草防除(4回目)	6/27	ウルフエース1キログラム剤51(ベンスルフロンメチル0.51%、チオベンカルブ12%、メフェナセット3%)
害虫防除(2回目)	6/30	ルーバン粒剤(ベンスルタップ4%)
病害虫防除(1回目)	8/30	ホクセツ粉剤DL(エトフェンプロックス0.5%、ベンスルタップ2%、カスガマイシン0.3%、バリダマイシンA0.3%、フサライド1.5%)
病害虫防除(2回目)	9/10	ブラシジョーカー粉剤DL(シラフルオフエン0.5%、フェリムゾン2%、フサライド1.5%)

表22 農薬の物理化学的性状

農薬名	MW ^{a)} (g/mol)	C _{ws} ^{b)} (g/m ³)	VP ^{c)} (mm Hg)	K _L ^{d)} (m/day)	K _{oc} ^{e)} (m ³ /ton)	k _s ^{f)} (day ⁻¹)	k _{dw} ^{g)} (day ⁻¹)	k _{ds} ^{h)} (day ⁻¹)	DT _{50us} ⁱ⁾ (day)
殺虫剤									
イミダクロプリド	255.7	610	3.0 × 10 ⁻¹²	1.3 × 10 ⁻¹¹	128	-	1.4	1.1 × 10 ⁻²	82.5
エトフェンプロックス	376.5	0.001	2.4 × 10 ⁻⁴	1.6	194984	5	0	1.2 × 10 ⁻¹	-
シラフルオフエン	408.6	0.001	1.9 × 10 ⁻⁸	6.0 × 10 ⁻²	194984	5	0	1.5 × 10 ⁻²	-
フィプロニル	437.1	1.9	2.8 × 10 ⁻⁹	5.1 × 10 ⁻⁶	3067	5 × 10 ⁻¹	1.4	2.2 × 10 ⁻²	-
ベンスルタップ	431.6	0.75	1.6 × 10 ⁻⁶	7.1 × 10 ⁻³	5113	5	0	9.9 × 10 ⁻²	-
殺菌剤									
トリシクラゾール	189.2	1600	2.0 × 10 ⁻⁷	2.9 × 10 ⁻⁷	1445	5 × 10 ⁻⁴	0	3.3 × 10 ⁻²	-
フェリムゾン	254.3	162	3.1 × 10 ⁻⁸	5.0 × 10 ⁻⁷	266	5 × 10 ⁻³	3.9 × 10 ⁻³	6.6 × 10 ⁻³	-
フサライド	271.9	2.5	2.3 × 10 ⁻⁸	2.4 × 10 ⁻⁵	2637	5 × 10 ⁻¹	6.9 × 10 ⁻²	2.3 × 10 ⁻²	-
除草剤									
グリホサートイソプロピルアミン塩	228.2	1050000	1.6 × 10 ⁻⁸	3.7 × 10 ⁻¹¹	2100	-	2.5 × 10 ⁻²	2.8 × 10 ⁻²	20.5
ジクワット	344.1	718000	9.8 × 10 ⁻⁸	4.1 × 10 ⁻¹⁰	500	-	9.4 × 10 ⁻³	6.9 × 10 ⁻⁴	1000
シハ口ホップブチル	357.4	0.7	8.8 × 10 ⁻⁹	3.9 × 10 ⁻⁵	5311	-	2.3 × 10 ⁻²	1.4	0.19
パラコート	257.2	700000	7.5 × 10 ⁻⁷	2.8 × 10 ⁻⁹	16200	-	0	6.5 × 10 ⁻⁴	1067
ピリミノバックメチル	361.4	11.8	4.7 × 10 ⁻⁸	1.2 × 10 ⁻⁵	1123	5 × 10 ⁻²	1.5 × 10 ⁻²	7.2 × 10 ⁻²	-
ベンスルフロンメチル	410.4	120.0	1.3 × 10 ⁻⁵	3.6 × 10 ⁻⁴	314	5 × 10 ⁻³	7.0 × 10 ⁻³	8.3 × 10 ⁻³	-
ペンタゾン	240.3	570.0	1.3 × 10 ⁻⁶	5.7 × 10 ⁻⁶	42	-	0	1.5 × 10 ⁻²	40
チオベンカルブ	257.8	30	1.5 × 10 ⁻⁶	1.3 × 10 ⁻⁴	672	5 × 10 ⁻²	0	1.7 × 10 ⁻²	26
メフェナセット	298.4	4.0	4.8 × 10 ⁻¹¹	3.4 × 10 ⁻⁸	2036	5 × 10 ⁻¹	0	2.8 × 10 ⁻²	-

a) 分子量、b) 水溶解度、c) 蒸気圧、d) 揮発速度定数、e) 有機炭素含有率で補正した土壌吸着定数、f) 溶出速度定数、g) 水中分解速度定数、h) 土壌中分解速度定数、i) 畑地状態における土壌中分解半減期

表23 水田からの農薬流出負荷量の推定と水生生物に対するリスク評価

農薬名	散布量 (g/10a)	流出率 ^{a)} (%)	流出量 ^{b)} (g)	最高濃度 ^{c)} (mg/l)	PEC ^{d)} (mg/l)	LC ₅₀ ^{c)} (mg/l)	LC ₅₀ ^{d)} (mg/l)	PEC/LC ₅₀ ^{c)}	PEC/LC ₅₀ ^{d)}
移植水稲									
フィプロニル	10	0.49	0.05	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-4}	90	950	1.7×10^{-6}	1.6×10^{-7}
トリシクラゾール	40	18.50	7.40	1.4×10^{-1}	1.4×10^{-2}	13	2.5	1.1×10^{-3}	5.6×10^{-3}
ベンスルフロンメチル	5.1	17.20	0.88	5.0×10^{-2}	5.0×10^{-3}	> 100	> 100	$< 5.0 \times 10^{-5}$	$< 5.0 \times 10^{-5}$
メフェナセット	22.5	13.11	2.95	1.5×10^{-1}	1.5×10^{-2}	6.3	18.4	2.4×10^{-3}	8.2×10^{-4}
ピリミノバックメチル	3	11.80	0.35	2.5×10^{-2}	2.5×10^{-3}	33.7	> 20	7.4×10^{-5}	$< 1.3 \times 10^{-4}$
ベンスルタップ	80	3.86	3.09	3.1×10^{-1}	3.1×10^{-2}	8.2	40	3.7×10^{-3}	7.7×10^{-4}
エトフェンブロックス	20	0.17	0.03	6.8×10^{-4}	6.8×10^{-5}	5	> 40	1.4×10^{-5}	$< 1.7 \times 10^{-6}$
フサライド（2回目病害虫防除）	60	10.30	6.18	3.7×10^{-1}	3.7×10^{-2}	> 40	> 40	$< 9.3 \times 10^{-4}$	$< 9.3 \times 10^{-4}$
フェリムゾン	80	22.00	17.60	9.8×10^{-1}	9.8×10^{-2}	27	> 40	3.6×10^{-3}	$< 2.5 \times 10^{-3}$
フサライド（3回目病害虫防除）	60	10.30	6.18	3.7×10^{-1}	3.7×10^{-2}	> 40	> 40	$< 9.3 \times 10^{-4}$	$< 9.3 \times 10^{-4}$
シラフルオフエン	20	0.99	0.20	9.2×10^{-4}	9.2×10^{-5}	> 100	7.66	$< 9.2 \times 10^{-7}$	1.2×10^{-5}
合 計	400.6	11.2	44.91						
不耕起乾田直播水田									
入水前散布									
ジクワット	70	1.89	1.32	8.4×10^{-3}	8.4×10^{-4}	480	260	1.7×10^{-6}	3.2×10^{-6}
パラコート	50	0.55	0.28	1.1×10^{-3}	1.1×10^{-4}	> 40	> 40	$< 2.7 \times 10^{-6}$	$< 2.7 \times 10^{-6}$
イミダクロプリド	30	0.41	0.12	3.9×10^{-3}	3.9×10^{-4}	190	260	2.1×10^{-6}	1.5×10^{-6}
グリホサートイソプロピルアミン塩	205	0.40	0.82	6.9×10^{-3}	6.9×10^{-4}	119	192	5.8×10^{-6}	3.6×10^{-6}
チオベンカルブ（2回目雑草防除）	500	0.81	4.05	3.5×10^{-2}	3.5×10^{-3}	1.5	0.75	2.3×10^{-3}	4.5×10^{-3}
ベンタゾン	20	2.16	0.43	8.9×10^{-3}	8.9×10^{-4}	> 100	> 100	$< 8.9 \times 10^{-6}$	$< 8.9 \times 10^{-6}$
シハロホップブチル	30	6.1×10^{-9}	1.8×10^{-9}	1.9×10^{-10}	1.9×10^{-11}	6.5	85	2.9×10^{-12}	2.9×10^{-13}
入水後散布									
ベンスルフロンメチル	5.1	10.47	0.53	3.1×10^{-2}	3.1×10^{-3}	> 100	> 100	$< 3.1 \times 10^{-5}$	$< 3.1 \times 10^{-5}$
メフェナセット	30	7.02	2.11	9.6×10^{-2}	9.6×10^{-3}	6.3	18.4	1.5×10^{-3}	5.2×10^{-4}
チオベンカルブ（4回目雑草防除）	150	12.39	18.59	1.3×10^0	1.3×10^{-1}	1.5	0.75	8.6×10^{-2}	1.7×10^{-1}
ベンスルタップ（2回目害虫防除）	120	2.16	2.59	2.9×10^{-1}	2.9×10^{-2}	8.2	40	3.5×10^{-3}	7.2×10^{-4}
ベンスルタップ（1回目病害虫防除）	80	1.66	1.33	8.7×10^{-2}	8.7×10^{-3}	8.2	40	1.1×10^{-3}	2.2×10^{-4}
エトフェンブロックス	20	0.12	0.02	6.2×10^{-4}	6.2×10^{-5}	5	> 40	1.2×10^{-5}	$< 1.5 \times 10^{-6}$
フサライド（1回目病害虫防除）	60	6.07	3.64	1.7×10^{-1}	1.7×10^{-2}	> 40	> 40	$< 4.3 \times 10^{-4}$	$< 4.3 \times 10^{-4}$
フェリムゾン	80	14.00	11.2	7.3×10^{-1}	7.3×10^{-2}	27	> 40	2.7×10^{-3}	$< 1.8 \times 10^{-3}$
フサライド（2回目病害虫防除）	60	6.07	3.64	1.7×10^{-1}	1.7×10^{-2}	> 40	> 40	$< 4.3 \times 10^{-4}$	$< 4.3 \times 10^{-4}$
シラフルオフエン	20	0.55	0.11	8.2×10^{-4}	8.2×10^{-5}	> 100	7.66	$< 8.2 \times 10^{-7}$	1.1×10^{-5}
入水前 計	905.0	0.8	7.02						
入水後 計	625.1	7.0	43.76						
合 計	1530.1	3.3	50.78						

a) 散布量に対する60日間の農薬流出量の割合、b) 流出量 = 散布量 × 流出率 ÷ 100、c) 流出水中の最高濃度、d) 河川水中予測濃度 = 流出水中最高濃度 ÷ 10（希釈倍率）、e) コイの半数致死濃度、f) ミジンコの半数致死濃度

起乾田直播体系の方が流出率は小さかった。また、不耕起乾田直播体系における入水前使用農薬の総量は905gと全体の約59%を占めるが、環境負荷量は7g、流出率で0.8%と小さい値であった。これは、乾田状態で散布された農薬が入水までに土壤中で分解、吸着されることにより、入水に伴う田面水への脱着量が減少し、その結果、流出量が少なくなったためと考えられる。入水後に使用する農薬は両栽培体系で共通のものが多いが、それらの農薬の流出率は不耕起乾田直播栽培の方が小さかった。これは、不耕起乾田直播栽培を継続した場合、土壌表層に腐植が蓄積することにより有機炭素含有率が増加し（図26）、農薬の土壌吸着性を高め、その結果、水

田からの流出量が減少したこと、および、不耕起乾田直播栽培では、土壌の亀裂等により入水直後は水持ちが悪いことから、田面水の浸透量を移植水田に比べて50%多く設定したため、農薬の下方への浸透量が稚苗移植栽培より多くなったことが主な原因と考えられる。

（3）水生生物に対するリスク評価

二つの栽培体系における各農薬のコイおよびミジンコに対するリスク指数の計算結果を表23に示す。式（43）のリスク指数（RQ）は、水生生物に対するリスク評価を行う際に広く使用されている（Lindersら，1997）。この場合、リスク指数がどのレベル以下ならば、農薬の水

生生物に対して許容できるリスクであると判断するかが論点となる。農薬の短期間暴露の観点において、米国EPAでは $RQ < 0.1$ の場合 (Urban, 1986) EUでは $RQ < 0.01$ の場合 (EU, 1994) そのリスクが許容できると判断される。EUの基準は厳しいが、この条件をクリアしなくても、圃場条件下で農薬を適正に使用し、暴露する生物種に許容できない影響がないと立証できたならば、登録が認められている。また、 $RQ < 0.1$ の場合でもリスクがないという科学的根拠がいくつか報告されている (Riley, 1995)。今回評価した農薬のコイおよびミジンコに対するリスクは、米国EPAおよびEUの判断基準に当てはめれば、チオベンカルブを除き短期間暴露の観点からは問題ないと考えられる。表23に示すようにチオベンカルブのミジンコに対するリスク指数は、他の農薬に比べてやや大きい値となった。しかし、図28に示すようにチオベンカルブの河川水中濃度は速やかに減少し、ミジンコの半数致死濃度の1/10以下になるのが2日後、1/100になるのが8日後と推定され、影響は一時的であると推察される。本評価では Worst Case を想定し希釈率を10倍としているが、水田から河川への希釈率は100～1000倍になると報告されており、環境省が設定している水質環境基準点があるような公共用水域では、半数致死濃度の1/10濃度を超えることはないと考えられる。なお、チオベンカルブは、人の健康を保護する観点から水質環境基準値が0.02mg/lと定められている。当該基準値は年間平均値として評価するものであり、本研究で推定した環境中予測濃度と比較すると、当該基準値を超過するのが4日間であることから、人の健康への影響についても問題ないと考えられる。

以上のように、水稻栽培において異なる栽培体系での農薬使用状況と農薬の環境負荷量を求めた結果、農薬の環境負荷が農薬の使用量、物理化学的性状のみならず栽培体系、土壌条件等の各種環境要因に大きく依存することが明らかになった。また、農薬による環境負荷および生態系への影響を評価するためには、農薬の質的・量的な面からの選択、有機炭素含量等土壌条件の重視、さらに水管理に対しての配慮が重要であることが示唆された。このような水生生物に対する農薬のリスク評価においても、開発したPADDYモデルを応用できることを明らかにした。

総合考察

本研究では、水田環境 (水田、幹線排水路) における

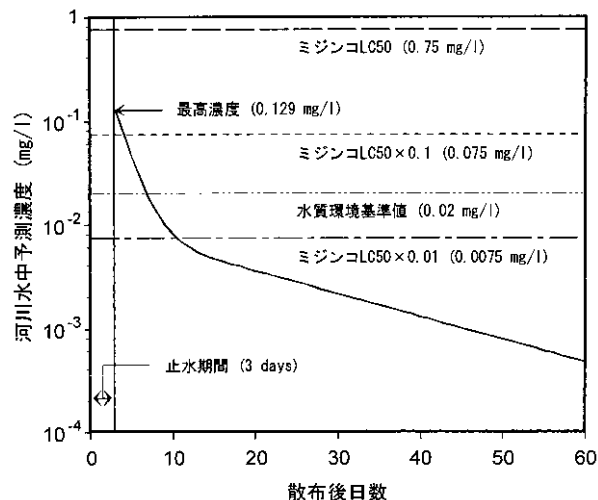


図28 チオベンカルブの河川水中における濃度変化 (PADDYモデルによる計算値)

農薬の挙動を予測するモデル (PADDY、PADDY-2およびPADDY-Large) を開発し、水田圃場試験結果および水稻栽培地域におけるモニタリング調査結果により開発したモデルの検証を行った。本研究では、農薬の物理化学的性状、土壌特性や気象条件などの環境条件のうち、主要な要因を考慮しモデルを開発したが、実際の野外環境は多様で複雑であり、今回考慮した要因以外にも農薬の挙動に影響を及ぼす様々な要因がある。ここでは、PADDYモデルの予測精度の向上に必要と考えられる要因を取り上げ、今後の検討の方向性について考察する。また、本モデルの環境リスク評価への適用についても考察する。

1 PADDYモデルの予測精度向上のための検討課題

(1) 水溶解度の低い農薬への適用

PADDYモデルに入力するデータのうち、農薬の物理化学的性状に関するデータは、そのほとんどが農薬の登録申請を行う際に提出が義務づけられているものであることから、基本的には水田で使用されるすべての有機化学合成農薬について適用が可能である。本研究では、モデルの検証に除草剤であるモリネート、シメトリンおよびメフェナセットの3農薬を用いて行ったが、これらの水溶解度 (モリネート800mg/l、シメトリン450mg/l、メフェナセット4 mg/l) は、田面水中の理論最高濃度 (水深を5 cmとし、農薬有効成分が田面水に全て溶解した場合の濃度) に比べて高い。従って、水溶解度が理論最高濃度より低い農薬を取り扱う場合、更なるモデルの改良が必要である。特に、本モデルでは田面水中の懸濁粒子は考慮せずに取り扱ったが、植代直後や移植時は田面水

中の懸濁粒子濃度が特に高く、水溶解度の低い農薬は、この懸濁粒子に吸着して存在する割合が大きくなることが考えられる。従って、このような挙動を考慮することにより予測精度の向上が期待できる。

(2) 粒剤以外の農薬製剤の取り扱い

本モデルは湛水散布する農薬製剤のうち、多く用いられている粒剤を中心に挙動を考えた。通常、湛水状態で散布した粒剤は土壌表面まで沈降し、製剤から農薬有効成分が徐々に田面水中に溶出する。この挙動プロセスを考慮して本モデルを構築し、製剤から農薬有効成分が溶出する速度（溶出速度定数）をパラメータとして挙動を予測した。その結果、農薬散布直後における田面水中濃度の急激な上昇を予測することができた。しかし、浮遊性粒剤（フローティング粒剤）や水面浮上性粒剤など特殊な粒剤が開発されており（関口ら，1991）このような製剤の農薬挙動プロセスも解析する必要がある。また、最近では「ジャンボ剤」と呼ばれる製剤が開発、上市されており、固形で発砲させることにより水中を拡散させるタイプと、水溶性ビニールに包装された顆粒状製剤の浮遊性により拡散されるタイプが開発されている。その他、原液のまま湛水散布するフロアブル剤などがあり、安全性の向上や省力化、軽作業化を重視した新しい製剤や施用法の開発が進んでいる。さらに、トレポンサーフ（エトフェンブロックス油剤）のように、水面上に油膜を作りながら有効成分を展開し、高濃度の処理層を形成する製剤もある。このように、湛水状態で散布する製剤にも様々な剤型があるので、水田における農薬の挙動を予測する上で、農薬有効成分の物理化学的性状のみならず各種製剤の特性を十分に把握することが重要である。

(3) 使用方法の違いによる農薬の挙動予測

本田で使用される殺虫剤、殺菌剤では、その使用方法により大まかに移植時に育苗箱に処理する方法および本田散布に区分され、後者はさらに、水面施用および茎葉散布に区分される。育苗箱処理は、薬剤を育苗箱に処理することから特別な散布機が不要で、また、穂いもち期まで効果を発揮する薬剤が開発されており、近年その使用が急速に増加している。移植時に育苗箱に処理した場合の田面水中濃度は水面施用剤に比べて低く、その濃度は水面施用剤に比較して1～45%に減少することが報告されている（築地，2001）。その理由として、散布された水面施用剤が土壌と水相の境界付近に位置するのに対し、移植時に育苗箱に処理した場合では、育苗培土と

共に土壌表層中に埋められることにより、田面水への有効成分の初期の溶出量が少なくなるためと推察されている。このようなケースの農薬の挙動は複雑であり、本プロセスを数学的に表現することは非常に難しい。問題を解決するためには、まず、移植時に育苗箱に処理した場合の田面水中における農薬濃度を把握するためのモデル試験を実施し、次に、水面施用剤を使用した場合の濃度と比較し、そして、一定のファクターを与えるという手法が導入しやすいと考えられる。

(4) 水稻の栽培管理の違いによる農薬の挙動予測

粉剤、乳剤などの茎葉散布剤は出穂期の航空防除等に使用されているが、近年は減少傾向にある（農林水産省，2002）。このような茎葉散布の殺虫、殺菌剤は、稲体またはそこにいる病害虫に直接付着することによりその効果を発揮する。従って、農薬の水田面への落下量は水稻の栽培密度や生育状況に大きく依存する。一般に、生育初期は落下量が多く、生育後期には少なくなる傾向を示し、散布量に対する水田面落下率は、出穂期において30%前後になるとの報告がある（櫻井，1983）が、その調査事例は非常に少ない。また、水田面落下率は水稻の生育ステージのみならず、薬剤の散布条件（散布水量、散布ノズル、散布圧、散布方法など）および気象条件（特に風速）等により大きく影響するので、この挙動をシミュレートすることは容易ではない。しかし、水稻の生育状況を気象要因等から予測するシミュレーションモデルや、水稻の被覆率に関する研究報告（長谷川ら，2001）もあり、これらの調査結果と農薬水田面落下率との関係を検証することにより、茎葉散布剤の挙動に関しても予測が可能となると考えられる。

また、近年は乾田直播水稻に適用のある農薬も増加しており、このうち、入水前に雑草茎葉散布するものがある。このような場合、散布された農薬の一部は雑草表面に付着するものの、残りの大部分が土壌表面に落下し土壌粒子に吸着される。その後、入水に伴い土壌粒子に吸着した農薬が田面水に脱着される。このように、水稻の栽培管理方法の違いを考慮したモデルの改良、圃場試験による検証が必要と考える。

(5) 田面水と土壌粒子間の農薬移動プロセスの取り扱い

水田における農薬の挙動をモデル化する際、田面水と土壌粒子間の農薬移動プロセスは重要な要因の1つである。本モデルの構築にあたっては、田面水と土壌粒子間

における農薬の吸着/脱着は可逆的一次反応として取り扱った。さらに、吸着速度定数は脱着速度定数に等しいと仮定した。このことは、農薬の吸着/脱着が時間経過に依存せず、常に一定の速度で起こると仮定している。これまでに報告されている農薬の土壌中における消長を、縦軸に濃度の対数、横軸に経過時間をプロットすると、散布直後の減少速度は速いが、時間の経過と共に減少速度が遅くなり、一点で折れる二本の直線で表されることが多い(鍬塚, 1998)。この理由として、土壌中に存在する農薬が時間の経過とともに土壌粒子に強く結合し、田面水に脱着しにくくなる結合型残留(Bound residue)となることが知られている。また、Pignatelloら(1996)は、有機化学物質の土壌粒子における吸着および脱着は、速やかに起こるものと、徐々に進行する2つのフェーズがあると報告している。渡邊ら(2000)は、PCPF-1モデルにおいて、脱着反応の表現に際し高濃度領域と低濃度領域での反応に対し2つの脱着速度定数を与えて表現し、先に述べた土壌中での消長をシミュレートできたことを報告している。なお、2つの領域における脱着速度定数およびその境界点を実験結果によるキャリブレーションにより求めている。これは、それぞれの領域の脱着速度定数を個別に測定することが難しく、さらに、2フェーズの変曲点を論理的に説明することが困難であることに起因する。従って、土壌中における農薬濃度の予測精度を高めるには、田面水と土壌粒子間の移動プロセスに関して更なる解析が必要であろう。

(6) pHが農薬の挙動に及ぼす影響

農薬の中には水中で解離し、物理化学的性状がpHに依存するものがある。スルホニル尿素系除草剤のベンスルフロンメチルは、pHの増大に従って水溶解度が急激に増大する(pH 5で2.9mg/l、pH 6で12mg/l、pH 7で120mg/l、pH 8で1200mg/lと報告されている(Tomlin, 1998))。この性質に伴い、土壌吸着係数、加水分解速度定数などもpHの変化に伴い変動する。ベンスルフロンメチルの場合、加水分解はpH 8では安定であるが、pH 7で半減期143日、pH 5で11日であり、酸性条件下で分解が促進されることが報告されている(Tomlin, 1998)。このような場合、解離定数(pK_a)をパラメータとし、水溶解度、土壌吸着係数などの各物性をpHの関数として数学的に表現することが可能である。ベンスルフロンメチルの場合、 $pK_a = 5.2$ (化合物の50%が解離するpHが5.2)であるのでpHがこの値よりも小さい場合は非解離型(ケト型)で存在し、大きい場合は解離型(エノー

ル型)で存在する。田面水中のpHは、藻類の光合成活性によって日中と夜間で異なり、1日の間に大きく変化することが報告されており、このような解離性の化合物の水田における挙動を予測する際には、pHを変数としモデルに組み込むことにより予測精度が向上すると考えられる。

(7) 代謝分解物の挙動予測

殺虫剤のうち、カルボスルファンやDEPなどのように植物体や環境中で速やかに代謝され、代謝分解物が生理活性を示すものがある(カルボスルファン→カルボフラン、DEP→DDVPなど)。また、有機リン系殺虫剤であるマラソンやMEPなどは、動植物体中および環境中における光分解により酸化的脱イオウ反応によりオキソソニト体に変化する。オキソソニト体は元の化合物(ホスホロチエート)に比べてはるかに強い活性(コリンエステラーゼ阻害作用)を示すことがわかっている。このような農薬については親化合物の挙動のみならず、代謝分解物の挙動についても予測することが重要である。米国EPAが作成した土壌根圏および不飽和層での農薬の動態をシミュレートするPRZMモデルの最新バージョン(PRZM3)では、農薬の代謝分解物を含めた予測が可能となっている。PADDYモデルについても水田における代謝分解物の収支を数学的に表現し、シミュレーションプログラムに組み込むことにより予測が可能である。ただし、その適用にあたっては、代謝分解物の物理化学的性状に関するパラメータの整備および圃場試験等による検証が必要である。

(8) 農薬の稲体への吸収

ピロキロン、プロベナゾールは浸透性のいもち病防除剤であり、水面施用により稲の根や葉鞘下部より処理した薬剤が吸収され、上部へと移行しその効果を発揮するものがある。本研究では、農薬の稲体への吸収は考慮していないが、このような農薬については稲体への農薬吸収量が田面水および土壌中の農薬濃度に少なからず影響を及ぼすと考えられる。土壌ならびに植物に散布された農薬の植物への取り込みモデルについては、「partition-theory」を基本概念としたシミュレーションモデルが開発されている(Fujisawa, 2002; 藤澤, 2002)。従って、より精度の高い予測を行うためには農薬の植物体への取り込みに関する挙動プロセスを組み込んだPADDYモデルの改良が必要であろう。

(9) 下層土壌における農薬の挙動予測

本研究では、5 cmまでの土壌層における孔隙水および土壌粒子中の農薬の分解速度は同じであるとして取り扱った。しかし、土壌中における農薬の分解性は、土壌の深さごとの土壌特性（土性、有機炭素含有率等）および土壌微生物の活性などにより変動する。従って、土壌中における農薬の移動性の予測を目的とする場合には、土壌の深さごとにこれらの要因を考慮した分解速度定数を設定する必要がある。

(10) 河川水中における予測精度の向上

水稻栽培地域における農薬の残留実態については多数の調査事例がある（築地ら，1982；半川，1985；山田，1985；飯塚，1989；丸，1991；麓，1992；下村ら，1992；中村，1993；水戸ら，1999；近藤ら，2001；天野ら，2001）が、その挙動プロセスについて詳細に解析した事例は少ない。河川水中における農薬濃度は、流域における農薬使用量や散布時期のばらつき、降雨や温度などの気象条件、底質への吸着や分解など農薬の性質に関する要因、水田土壌の特性や水田における水管理状況、流域面積に占める水田圃場の割合や用排水路・幹線排水路の立地状況などによって大きく異なると考えられる。本研究では、水田一筆における農薬濃度予測モデル（PADDYおよびPADDY-2）を基に、水稻栽培地域における農薬使用量、散布日のばらつき、水田土壌の特性、水管理状況、水田圃場の配置を主要なパラメータとして、水田から流出した農薬の幹線排水路における濃度を予測するモデルを構築した。

前述のパラメータのうち、調査地域における農薬の使用実態の把握は不可欠であるが、容易に入手できる資料は農薬製造会社からの報告を基に農薬製剤の都道府県別出荷量を集計した農薬要覧（農林水産省，2002）のみである。沼辺ら（2001）は、ある地域において農協における農薬販売調査を行い、農薬要覧の都道府県別出荷量を比較検討した結果、要覧からの情報では調査地域の農薬使用量を正確に把握することは困難であったことを報告している。章において実施したモニタリング調査では、調査地域の水稲栽培農家に対し農薬の使用状況についてアンケートを実施したため、農薬の使用実態を詳細に把握できたものと考えられる。従って、水稻栽培地域からの農薬の流出状況を正確に把握するためには、より詳細な農薬使用量統計などの整備が求められる。

PADDY-Largeモデルの構築に際し、支線排水路における農薬の挙動プロセス（分解、揮発および底質への吸

着）は考慮せず、水田一筆から流出した農薬はそのまま幹線排水路に流入するという仮定を採用した。従って、水田から流出した農薬の、支線排水路および幹線排水路を経由し河川に至るまでの挙動をより精度よく把握するためには、支線排水路における農薬の挙動に関する更なる検討が必要であろう。また、PADDY-Largeモデルを用いて、水質環境基準点があるような一般河川における農薬濃度についても推定が可能であるが、本モデルの適用にあたっては、このような河川流域における詳細なモニタリング調査結果による検証が必要である。

2 PADDYモデルの環境リスク評価への適用

本研究では、水稻栽培体系のうち稚苗移植および不耕起乾田直播栽培における農薬の使用実態を基に、PADDYモデルを用いて両栽培体系における水田からの農薬の表面流出による環境負荷量の推定および河川における環境中予測濃度を算出した。その結果、コイおよびミジンコの急性毒性値と比較することにより、これらの生物に対する潜在的なリスク評価が可能であることを示した。

欧米諸国では、農薬の野生生物や生態系への影響（いわゆる「生態影響」）を、農薬固有の生物種に対する毒性の強さと、生物種が暴露されると推定される農薬濃度を個別に検討し、その結果を比較することにより評価を行っている。具体的には、生態系を構成する野生生物の中から複数の生物種を選び、その生物種に対する個々の農薬の毒性値と、ある一定の評価シナリオにおいて算出した環境中予測濃度とを用いて、リスク指数（＝環境中予測濃度／毒性値）により評価を行っている。水域生態系への影響を評価する際には、一次生産者である藻類、一次消費者である甲殻類、高次消費者である魚類が基本的な試験生物種として位置づけられている。また、底質へ移行しかつ残留しやすい性質を持つ農薬の場合、ユスリカ等の底棲生物が用いられている場合もある。水生生物種に対する農薬の毒性値は、種々の毒性試験結果から推定されるが、暴露期間中に供試生物の50％が死亡する農薬濃度である半数致死濃度（Median Lethal Concentration）や、供試生物の50％が影響（増殖阻害、遊泳阻害等）する農薬濃度である半数影響濃度（Median Effective Concentration）、あるいは対照区と比べて何ら影響が認められない農薬濃度である最大無影響濃度（No Observed Effect Concentration）等が評価に用いられている。一方、農薬の環境中予測濃度は、農薬の使用条件や気象条件等について標準的あるいはワーストケー

スの評価シナリオを設定し、数理モデルなどを用いることにより推定している。章において、本研究で開発したPADDYモデルは、水田環境における様々な農薬について様々な環境条件下における環境中予測濃度を迅速に計算することができ、効率的な生態リスク評価が行えることを示した。

一般に、農薬の生態影響評価における潜在的なリスク評価を行う際に、前述のリスク指数を利用しているが、この値により農薬の水生生物に対し許容できるリスクをどのように判断するかが議論の対象となる。環境リスクの有無の判断基準については、各国における農業生産の重要性など農薬を使用することによる便益を考慮して決定されるべきものである。従って、この点については十分な社会的合意が必要であると考えらる。

以上の手法は、農薬登録の事前評価の際に、農薬の限定された生物種に対する潜在的な影響の度合いを推定し、登録の可否を判断するものであるため、実際の野外生態系で起こっている農薬の影響そのものを評価するものではない。これまでに、実際の野外環境において農薬の生態系への影響を調査した事例は非常に少なく、農薬との明確な因果関係のある影響は見られていないのが実状である(竹内ら, 2001; 環境省, 2002)。このため、実際の野外環境における農薬の生態影響を把握する調査手法を確立し、事前評価へフィードバックする評価システムを構築することが重要であろう。

1996年にFederal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act (FIFRA) Scientific Advisory Panelが米国EPAの生態影響評価とガイドラインについて科学的観点から評価を行い、現行の決定論的な(deterministic)評価から確率論的な(probabilistic)評価に移行すべきであるとの提案を行っている。これを受け、現在の評価法のレビューおよび新しい手段や方法の開発を検討するため、ECOFRAM (Ecological Committee on FIFRA Risk Assessment Methods)を設立した。現在提案されている評価案として、第1段階: ワーストケースの評価シナリオにおいて、生態系へのリスクが無視できる農薬のスクリーニング、第2段階: 第1段階でリスクが無視できないと判断された農薬について、初歩的な確率論的アプローチを用いた現実的な条件下でのリスクの位置づけ、第3段階: リスク見積もりの不確実性が大きい場合や、リスク管理の決定に際し十分な情報が得られない場合、専門家の判断による評価、第4段階: 個別の問題点に対して精密なモニタリングやリスク軽減措置の評価に資する試験の実施、となっている(USEPA, 1999, 2000)。こ

のように、農薬の生態影響を含む環境リスク評価は、確率論的手法を用いた評価方法に移行していくと考えられる。数理モデルによる予測結果はいまだ現実場面との乖離が認められるのも事実である。しかし、欧米ではワーストケースを起点にし、徐々に現実場面に近づけていく段階的評価手法が採用されていることから、多数の農薬について様々な環境条件下における環境中予測濃度を迅速に計算できる数理モデルの重要性は、益々増大すると考えられる。

現在、わが国では農薬を含む化学物質の生態影響評価に関する議論が活発に行われ、2002年5月には環境省から農薬についての「第2次中間報告」が取りまとめられた。その中で、具体的な農薬の環境中予測濃度の算出方法が示されているが、本研究で開発したモデルを適用することにより、河川における農薬濃度をさらに精度よく算出可能になるものと考えられる。このような観点から、今後、実際の野外環境における調査結果を用い本モデルのさらなる改良を行うことにより、わが国の自然条件をよりの確に反映した生態影響評価が行えるものと考えらる。

摘 要

1 研究の背景と目的

近年、農耕地等で使用された農薬が人の健康や生態系に影響を及ぼすのではないかと社会的関心が高まっている。わが国の農耕地の50%程度は水田であり、稲の生育を害する病害虫や雑草の防除のため農薬が広範囲で使用されている。また、農薬は農地という開放系で意図的に使用されるため、使用した農薬の一部が河川や湖沼などの公共用水域へ移行する可能性がある。農薬による水、土壌等を經由しての人の健康や生態系への影響を評価するためには、「農薬の毒性」と「人や生態系を構成する生物が暴露されると想定される濃度」の両者を把握する必要がある。欧米諸国では、農薬の物理化学的性状、土壌特性、気象要因等を用いて畑地条件下での農薬の環境挙動を予測する数理モデルの開発研究が進められ、現在では農薬登録の際の暴露評価に活用されている。しかし、欧米諸国では畑地が主要な農耕地であるため、水田における農薬の挙動を予測する数理モデルの開発研究は非常に少ない。本研究においては、わが国における主要な農耕地である水田環境における農薬の挙動予測モデルの開発および検証を行った。

2 水田における農薬濃度予測モデル(PADDY)の開発

水田で多く使用されている粒剤に着目し、田面水および土壌中の農薬濃度を予測するための農薬濃度予測モデル(Pesticide Paddy Field Model, PADDY)を開発した。田面水および土壌中における農薬の主要な挙動要因を考慮し、PADDYモデルを構築するとともに、本モデルで使用する農薬の物理化学的性状などに関する測定法について検討を行った。PADDYモデルの検証を行うため、水田圃場において除草剤のモリネートとシメトリンを散布し、田面水および土壌中における農薬濃度を経時的に測定し、この結果を用いて開発したモデルの有効性を検証した。その結果、開発したPADDYモデルは水田圃場における農薬濃度の変化を予測することができた。

3 水田における水収支を考慮した農薬濃度の推定

水田における農薬の挙動をより正確に予測するため、気象条件や水管理方法の違いによる水田圃場における水収支を考慮し、水田中の農薬濃度を予測できるようにPADDYモデルの改良(PADDY-2)を行った。また、モリネートとシメトリンを用い、水田圃場において水管理方法の異なる条件(掛け流し管理および止水管理)で農薬濃度を測定し、この測定値とPADDY-2モデルによる計算値を比較することにより、PADDY-2モデルの検証を行った。両管理区での田面水中の農薬濃度は、散布1日以内においては同レベルで推移したが、2日目以降は掛け流し管理区の方が止水管理区に比べて低い傾向を示した。PADDY-2モデルは、水田における水管理方法や水収支を考慮することにより、2農薬の水田における濃度変化を精度よく予測することができた。

4 水田から流出した農薬の幹線排水路における濃度の推定

PADDYおよびPADDY-2モデルをベースにし、水田から流出した農薬の幹線排水路における濃度予測モデル(PADDY-Large)を開発した。農業水利学に基づく灌漑システムを考慮し、水田地帯を「耕区」、「農区」、「地区」および「広域」の4つのレベルに分類し、各レベルにおける農薬濃度を推定した。開発したモデルの検証を行うため、水稻栽培地域において農薬のモニタリング調査を行った。幹線排水路における除草剤の濃度は、5月上旬から検出され、5月中旬に最高濃度に達し、その後徐々に減衰した。開発したモデルは、水稻栽培地域におけるメフェナセットを含む製剤(アクト粒剤)の使用量、使用時期および環境条件を考慮することにより、幹線排水

路におけるメフェナセットの濃度レベルおよび検出期間をほぼ予測することができた。

5 PADDYモデルの生態リスク評価への適用

PADDYモデルの生態リスク評価への適用を試みるため、岡山県における水稻の栽培体系のうち、稚苗移植および不耕起乾田直播栽培における農薬の使用実態を調査し、両栽培体系における水田からの農薬の表面流出による環境負荷量を推定した。また、水田から流出した農薬の河川水中における予測濃度(PEC)を算出し、コイおよびミジンコの半数致死濃度(LC50)と比較することにより、これらの生物に対する潜在的なリスクを評価した。稚苗移植栽培に比べて不耕起乾田直播栽培の方が農薬の使用量は多かったが、環境負荷量は両栽培体系でほとんど変わらなかった。両栽培体系で使用される農薬の短期暴露によるリスク指数(=PEC/LC50)を求めた結果、コイおよびミジンコに対する影響は小さいものと推察された。

使用記号

A	: 水田面積 (m^2)
$A_{i,r}$	: 排水路1区画の表面積 ($= w \times l, \text{m}^2$)
C_{in}	: 用水中の農薬濃度 (g/m^3)
C_s	: 土壌中の農薬濃度 (g/ton)
C_{s0}	: 表層の土壌粒子中の農薬濃度 (g/ton)
C_{si}	: 第 <i>i</i> 層の土壌粒子中の農薬濃度 (g/ton)
$C_{si,r}$	: 排水路の底質粒子中の農薬濃度 (g/ton)
C_w	: 水中の農薬濃度 (g/m^3)
C_{w0}	: 田面水中の農薬濃度 (g/m^3)
C_{wi}	: 第 <i>i</i> 層の孔隙水中の農薬濃度 (g/m^3)
$C_{wi,r}$	: 排水路の表流水中の農薬濃度 (g/m^3)
C_{ws}	: 農薬の水溶解度 (g/m^3)
C_{us}	: 入水直前の土壌中の農薬濃度 (g/ton)
C_{us0}	: 散布直後の土壌中の農薬濃度 (g/ton)
D	: 水中における農薬の拡散係数 (m^2/day)
$DT_{50\text{soil}}$	: 土壌中の農薬分解半減期 (day)
$DT_{50\text{water}}$	: 水中の農薬分解半減期 (day)
$DT_{50\text{us}}$	: 畑地条件における土壌中の分解半減期 (day)
d_0	: 表層の土壌厚さ (m)
d_i	: 第 <i>i</i> 層の土壌厚さ (m)
$d_{i,r}$	: 排水路の底質深さ (m)
E	: 田面水からの蒸発量 (m/day)

H	: 無次元数のヘンリー定数 (-)	P	: 降水量 (m/day)
h	: 田面水深 (m)	PEC	: 環境中予測濃度 (g/m ³)
$h_{i,r}$	: 排水路における水深 (m)	Q_h	: 田面水の畦畔浸透量 (m ³ /day)
K_f	: フロインドリッヒ吸着係数 (水田表層、 m ³ /ton)	Q_{in}	: 用水の流入量 (m ³ /day)
K_{fi}	: フロインドリッヒ吸着係数 (水田下層、m ³ /ton)	Q_s	: 田面水の流出量 (m ³ /day)
$K_{f,r}$	: フロインドリッヒ吸着係数 (排水路、m ³ /ton)	Q_v	: 田面水の降下浸透量 (m ³ /day)
K_L	: 水面からの揮発速度定数 (水田、m/day)	RQ	: リスク指数 (-)
$K_{L,r}$	: 水面からの揮発速度定数 (排水路、m/day)	$Runoff$	: 農薬流出率 (-)
K_{oc}	: 有機炭素含有率で補正した土壌吸着定数 (m ³ /ton)	S	: 有効表面積 (m ²)
K_d	: 吸着係数 (m ³ /ton)	SI	: 感度指数 (-)
k_{ads}	: 吸着速度定数 (水田表層、day ⁻¹)	T	: 稲体からの蒸散量 (m/day)
k_{adsi}	: 吸着速度定数 (水田下層、day ⁻¹)	T_a	: 絶対温度 (K)
$k_{ads,r}$	: 吸着速度定数 (排水路、day ⁻¹)	t	: 時間 (day)
k_{des}	: 脱着速度定数 (水田表層、day ⁻¹)	t_{end}	: 農区における農薬最終散布日 (day)
k_{desi}	: 脱着速度定数 (水田下層、day ⁻¹)	t_f	: 散布後入水までの時間 (day)
$k_{des,r}$	: 脱着速度定数 (排水路、day ⁻¹)	V	: 水の体積 (m ³)
k_{ds}	: 土壌中の一次分解速度定数 (水田表層、 day ⁻¹)	VP	: 農薬の蒸気圧 (mmHg)
k_{dsi}	: 土壌中の一次分解速度定数 (水田下層、 day ⁻¹)	W	: 製剤中の農薬量 (g)
$k_{ds,r}$	: 底質粒子中の一次分解速度定数 (排水路、 day ⁻¹)	w	: 排水路1区画の幅 (m)
k_{dw}	: 水中の一次分解速度定数 (水田表層、 day ⁻¹)	Z	: 標準シナリオにおける入力パラメータ値
k_{dwi}	: 水中の一次分解速度定数 (水田下層、 day ⁻¹)	ΔZ	: 入力パラメータの変化
$k_{dw,r}$	: 表流水中の一次分解速度定数 (排水路、 day ⁻¹)	ϕ_i	: 第 <i>i</i> 層の孔隙率 (-)
k_g	: 気相側物質移動係数 (m/day)	ρ_{b0}	: 表層の土壌乾燥密度 (ton/m ³)
k_l	: 液相側物質移動係数 (m/day)	ρ_{bi}	: 第 <i>i</i> 層の土壌乾燥密度 (ton/m ³)
k_s	: 製剤からの溶出速度定数 (= $DS/V\delta$, day ⁻¹)	$\rho_{b,r}$	: 底質の乾燥密度 (ton/m ³)
LC_{50}	: 半数致死濃度 (g/m ³)	δ	: 拡散層の厚さ (m)
l	: 排水路1区画の長さ (m)	添字	
M_{app}	: 農薬散布量 (g/10a)	i	: 第 <i>i</i> 層の下層土壌 ($i = 1, 2, \dots$)
M_{load}	: 農薬環境負荷量 (g)	r	: 幹線排水路における値
$Mrunoff$	: 標準シナリオにおける農薬流出量 (g)		
$\Delta Mrunoff$	: 入力パラメータを変化させた場合の農薬流出量の変動 (g)		
MW	: 分子量 (g/mol)		
N_{Bi}	: i 番目の区画に対応する農区の数		
$1/n$	: 非線形度 (水田)		
$1/n_{,r}$	: 非線形度 (排水路)		
oc	: 土壌中の有機炭素含有率 (-)		

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始御指導と御鞭撻を賜った独立行政法人農業環境技術研究所石井康雄博士ならびに上路雅子博士に深く感謝の意を表します。

本論文の取りまとめに際し、懇切な御助言、御教示、御校閲を賜った島根大学生物資源科学部生態環境科学科微生物生態学研究室教授山本広基博士に深く感謝の意を表します。また、校閲の労を賜った東京農工大学大学院農学研究科国際環境農学専攻助手渡邊裕純博士に御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、共同研究者である独立行政法人農業検査所北村恭朗氏には、農薬の分析および環境動態の基礎についてご指導を頂き御礼申し上げます。また、

水田における圃場試験、モニタリング調査の補助を頂いた独立行政法人農業環境技術研究所業務科松本公吉氏、鈴木忠男氏、鎌田輝志氏他多くの皆様にご協力を頂き心から感謝いたします。

引用文献

- 1) 足立文彦・小葉田亨・有本雅幸・今木 正 (1995) : 水稲水利用効率の地域・年度間比較 (1) 気象および植物体要因を組み入れた群落蒸散量の推定. 日作紀, **64**, 509-515
- 2) 天野昭子・鍵谷俊樹・形見武男 (2001) : 水田除草剤 (チオベンカルブ及びメフェナセット) の水田中挙動と流出抑制について. 環境化学, **11**, 785-792
- 3) Burns, L. A. (1997) : Exposure Analysis Modeling System (EXAMS) User's guide for version 2.97.5, United States Environmental Protection Agency, EPA600/R-97/047
- 4) Carsel, R. F., J. C. Imhoff, P. R. Hummel, J. M. Cheolick and A. S. Donigian Jr (1998) : PRZM-3, A Model for Predicting Pesticide and Nitrogen Fate in the Crop Root and Unsaturated Soil Zones: Users Manual for Release 3.0,
<http://www.epa.gov/ceampubl/gwater/przm3/index.htm>
- 5) COUNCIL DIRECTIVE 94/43/EC of 27 July 1994 establishing Annex VI to Directive 91/414/EEC concerning the placing of plant protection products on the market.
- 6) Davidson, J. M. and J. R. McDougal (1973) : Experimental and Predicted Movement of Three Herbicides in a Water-Saturated Soil. *J. Environ. Quality*, **2**, 428-433
- 7) Dilling, W. L. (1977) : Interphase Transfer Processes. II. Evaporation Rates of Chloro Methanes, Ethanes, Ethylenes, Propanes, and Propylenes from Dilute Aqueous Solutions. Comparisons with Theoretical Predictions. *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 405-409
- 8) FEMVTF (1997) : FIFRA Exposure Model Validation Task Force Final Report.
<http://www.femvtf.com/recomen.htm>
- 9) Fujisawa, T., T. Ichise, M. Fukushima, T. Katagi, and Y. Takimoto (2002) : Mathematical Model of the Uptake of Non-Ionized Pesticides by Edible Root of Root Crops. *J. Pestic. Sci.*, **27**, 242-248
- 10) 藤澤卓生 (2002) : 農薬の植物による取り込みモデル. 農薬誌, **27**, 279-286
- 11) 麓 哲夫 (1992) : 秋田県西目川流域における調査. 第10回農薬環境科学研究会講演要旨集, 日本農薬学会, pp. 21-29
- 12) Grant, D. J. W. and T. Higuchi (1990) : Dissolution Rates of Solids. *Techniques of chemistry*, Vol. XXI: Solubility behavior of organic compounds, pp. 474-480, A Wiley-Interscience Publication
- 13) 半川義行 (1985) : 田面水および河川におけるモリネートの消長. 農薬誌, **10**, 107-112
- 14) 長谷川正俊・加藤賢一・芳賀静雄・三沢民男 (2001) : 移植水稲におけるデジタルカメラを用いた生育推定. 日本作物学会東北支部会報, **44**, 77-78
- 15) 飯塚宏栄 (1989) : 水田除草剤の水系における動態. 農環研報, **6**, 1-18
- 16) Imai, Y. and S. Kuwatsuka (1982) : Degradation of the Herbicide Molinate in Soils. *J. Pestic. Sci.*, **7**, 487-497
- 17) Inao, K. and Y. Kitamura (1999) : Pesticide Paddy Field Model (PADDY) for Predicting Pesticide Concentrations in Water and Soil in Paddy Fields. *Pesticide Science*, **55**, 38-46
- 18) 稲生圭哉・小原裕三・石井康雄・上路雅子・山本章吾・北村恭朗 (1999) : 水稲栽培における農薬の環境負荷推定と生態影響評価 - 異なる栽培体系での比較 -. 環境科学会誌, **12**, 311-319
- 19) Inao, K., Y. Ishii, Y. Kobara and Y. Kitamura (2001) : Prediction of Pesticide Behavior in Paddy Field by Water Balance on the Water Management Using Pesticide Paddy Field Model (PADDY). *J. Pestic. Sci.*, **26**, 229-235
- 20) Inao, K., Y. Ishii, Y. Kobara and Y. Kitamura (2003) : Landscape-Scale Simulation of Pesticide Behavior in River Basin due to Runoff from Paddy Fields Using Pesticide Paddy Field Model (PADDY). *J. Pestic. Sci.*, **28**, 24-32
- 21) 井上隆信・海老瀬潜一 (1996) : 水田からの農薬流出の定量評価. 農薬環境科学研究, **4** (第14回農薬環境科学研究会シンポジウム講演集), 日本農薬学会, pp. 13-25
- 22) 石橋英二・赤井直彦・大家理哉・川中弘二 (1998) : 不耕起乾田直播栽培の継続が土壌ち密度並びに減水深に及ぼす影響. 土壌の物理性, **79**, 11-21
- 23) 石井康雄・稲生圭哉・小原裕三 (1997) : 農耕地に散布された農薬の動態 - 水田に散布されたアク

- ト粒剤及びザークD粒剤. 第20回農薬残留分析研究会資料集, 日本農薬学会, pp. 34-43
- 24) 板井 茂(1987): 固形製剤の溶出過程における有効表面積の経時変化について. 粉体工学会誌, **24**, 89-100
- 25) 伊沢岳男・藤井保男・浅香四郎(1981): MCPBE、シメトリン、メトキシフェノンの還元的湛水土壤における消長. 農薬誌, **6**, 223-226
- 26) 蒸発散研究グループ(1967): 水田の蒸発散. 農業気象, **22**, 149-157
- 27) 環境庁水質保全局(1999): 21世紀における我が国の農薬生態影響評価の方向について(中間報告). <http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=745>
- 28) 環境省環境管理局水環境部(2002): 我が国における農薬生態影響評価の当面の在り方について(農薬生態影響評価検討会第2次中間報告). <http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=3377>
- 29) 金澤 純(1992): 環境水中における残留農薬の動態. 農薬の環境科学, pp. 150-156, 合同出版, 東京
- 30) 金澤 純(1996): 農薬の環境特性と毒性データ集, 合同出版, 東京
- 31) 片桐重信・室岡和彦・志賀清一(1995): 微分方程式. 数値計算, pp. 131-138, 東京電機大学出版局, 東京
- 32) Kenaga, E. E. & C. A. I. Goring(1980): Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and concentration of chemicals in biota. *Aquatic Toxicology*, *ASTM STP 707*, pp. 78-115
- 33) 岐部香織・高野浩至・亀屋隆志・浦野紘平(2000): 水田除草剤シメトリンの水環境への流出負荷のモデル予測. 水環境学会誌, **23**, 343-351
- 34) 近藤秀治・福山龍次・劉 愛民(2001): 石狩川水系における農薬の多成分同時分析とその季節変動. 環境化学, **11**, 253-266
- 35) 鍬塚昭三・山本広基(1998): 農薬の吸着・移動. 土と農薬, pp. 84-96, 社団法人日本植物防疫協会, 東京
- 36) Lewis, W. K. and W. G. Whitman(1924): Principles of Gas Absorption. *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 1215-1220
- 37) Linders, J. B. H. J. and D. T. Jager(1997): USES 2.0, The Uniform System for the Evaluation of Substances, version 2.0. Report no. 679102037, National Institute of Public and the Environment (RIVM), The Netherlands
- 38) Liss, P. S., and P. G. Slater(1974): Flux of Gases across the Air-Sea Interface. *Nature*, **247**, 181-184
- 39) Mackay, D. and P. J. Leinonen(1975): Rate of Evaporation of Low-Solubility Contaminants from Water Bodies to Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 1178-1180
- 40) Mackay, D., S. Paterson, B. Cheung and W. B. Neely(1985): Evaluating the Environmental Behavior of Chemicals with a Level III Fugacity Model. *Chemosphere*, **14**, 335-374
- 41) 丸 論(1991): 水系環境における農薬の動態に関する研究. 千葉農試特報, **18**, 1-62
- 42) 丸山利輔・五十嵐恒・西出 努・村上康蔵・四方田 穆・高橋 強・三野 徹(1986): 水田灌漑. 新編灌漑排水(上巻 第4章), pp. 63-66, 養賢堂, 東京
- 43) 水戸部英子・茨木 剛・田辺顕子・川田邦明・板井正昭・貴船育英(1999): 水田地域を流域とする河川水中における農薬濃度の変動. 環境化学, **9**, 311-320
- 44) 長崎洋子(2000): 水田で使用された数種農薬の動態. 島根農試研報, **33**, 87-103
- 45) 中村幸二(1993): 農耕地の土壌・水圏環境における農薬の動態に関する研究. 埼玉農試研報, **46**, 1-124
- 46) Neely, W. B.(1976): Mathematical Models Predict Concentration-Time Profiles Resulting from Chemical Spill in a River. *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 72-76
- 47) 農林水産省(2000): 農薬の登録申請に係る試験成績について(平成12年11月24日付け12農産8147号農林水産省農産園芸局長通知) <http://www.acis.go.jp/img/TG.pdf>
- 48) 農林水産省生産局生産資材課・植物防疫課 監修(2002): 農薬要覧, (社)日本植物防疫協会, 東京
- 49) 農薬工業会: 農薬時報 - 新農薬情報 -, No.410:1992, No.454:1995, No.468:1996, No.477:1997, 東京
- 50) 沼辺明博・井上隆信・海老瀬潜一(2001): 水田に施用された農薬施用量推定法の検討. 水環境学会誌, **24**, 757-761
- 51) Organization for Economic Cooperation and Development(1981): OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Physical Chemical Properties, Section 1, Method 106, Adsorption/Desorption, Paris
- 52) Pignatello, J. J. and B. Xing(1996): Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1-11

- 53) Riley, D. (1995) : Brighton Crop Protection Conference Monograph No.62: Pesticide Movement To Water, pp. 335-343
- 54) Ross, L. J. and R. J. Sava (1986) : Fate of Thiobencarb and Molinate in Rice Fields. *J. Environ. Qual.*, **15**, 220-224
- 55) 坂本 寿・森島範久・黒河内 信・上山功夫・高瀬 巖 (1989) : メフェナセットの土壤吸着と脱着. 日本農薬学会第14回大会講演要旨集, 114
- 56) 櫻井 壽 (1983) : 環境と農薬 - その安全性をめぐって -, p. 52, (株)全国農村教育協会, 東京
- 57) Schnoor, J. L. (1996) : Global Change and Global Cycles. Environmental Modeling, Fate and Transport of Pollutants in Water, Air, and Soil, pp. 629-630, John Wiley & Sons, Inc., New York
- 58) 関口幹夫・高橋 巖・榊井昭夫・小島敏克 (1991) : 水面浮上性粒状製剤技術の開発. 農薬誌, **16**, 325-334
- 59) 下村登志男・高間研治 (1992) : 埼玉県越辺川流域における調査. 第10回農薬環境科学研究会講演要旨集, 日本農薬学会, pp. 30-36
- 60) Soderquist, C. J., J. B. Bowers and D. J. Crosby (1977) : Dissipation of Molinate in a Rice Field. *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 940-945
- 61) 須戸 幹・國松孝男 (1995) : 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
- 62) Tabuchi, T. and S. Hasegawa (1995) : Paddy Field Structure and Its Improvement. Paddy field in the world, pp. 269-280, The Japanese Society of Irrigation, Drainage and Reclamation Engineering, Tokyo
- 63) 高瀬 巖 (1994) : イミダクロプリドの環境における挙動と作用特性. 農薬環境科学研究, **2** (第12回農薬環境科学研究会シンポジウム講演集), 日本農薬学会, pp. 26-31
- 64) 高瀬 巖 (1996) : 環境中における農薬の挙動とその影響評価. レギュラトリーサイエンス, **2** (第2回農薬レギュラトリーサイエンス研究会シンポジウム講演集), 日本農薬学会, pp. 67-78
- 65) 竹内伸治・小林 智・神 和夫・小川 廣・都築俊文・有末二郎 (2001) : 農薬の生態影響調査手法開発の試み (第1報) - 空知川支流における水生生物の調査 -. 道衛研所報, **51**, 110-114
- 66) 田中二良 編 (1978) : 水生生物と農薬 - 急性毒性資料編 -, サイエнтиスト社, 東京
- 67) Tomlin, C. D. S. ed. (1998) : Pesticide Manual, 11th Ed., British Crop Protection Council
- 68) 築地邦晃・小澤龍生・飯村茂之 (1982) : ペンチオカーブ剤の水田および河川における消長. 岩手農試研報, **23**, 105-112
- 69) 築地邦晃 (2001) : 環境保全型農薬の開発方向 - 育苗箱等での農薬施用法. 農薬環境科学研究, **9** (第19回農薬環境科学研究会シンポジウム講演集), 日本農薬学会, pp. 19-26
- 70) 宇土顕彦・竺 文彦・大久保卓也・中村正久 (2000) : 灌漑期の水田における水量収支と栄養塩収支. 水環境学会誌, **23**, 298-304
- 71) United States Department of Agriculture (1987) : ARS Pesticide Properties Database. <http://wizard.arsusda.gov/acsl/ppdb.html>.
- 72) United States Environmental Protection Agency (1999) : Draft ECOFRAM aquatic report. <http://www.epa.gov/poeeof1/ecorisk/aquareport.pdf>
- 73) United States Environmental Protection Agency (2000) : Technical Progress Report of the Implementation Plan for Probabilistic Ecological Assessments- Aquatic Systems, March 2000. <http://www.epa.gov/oscpmont/sap/probaq.pdf>
- 74) Urban, D. J. and N. J. Cook (1986) : Ecological Risk Assessment EPA Hazard Evaluation Division Standard Evaluation Procedure. United States Environmental Protection Agency Document EPA-540/9-85-001, Washington, DC.
- 75) 和田 譲 (1989) : 農薬の放出制御. 植調, **23**, 270-282
- 76) Watanabe, H. and K. Takagi (2000) : A Simulation Model for Predicting Pesticide Concentrations in Paddy Water and Surface Soil. I. Model Development. *Environ. Technol.*, **21**, 1379-1391
- 77) 渡辺貞夫・渡辺重信・伊藤和敏 (1984) : モデル水田における除草剤 (CNP, molinate, simetryne) の水系への流出と土壤中での消長. 農薬誌, **9**, 33-38
- 78) Williams, M. W., J. M. Cheplick and A. M. Ritter (1996) : RICEWQ Pesticide runoff model for rice crops. Users manual and program documentation version 1.1, pp. 1-7, Waterborne Environmental, Inc.
- 79) 山田忠男 (1985) : 水田除草剤の環境中における動態. 雑草研究, **30**, 1-20
- 80) 山本 出・深見純一 編 (1979) : 土壌中におけ

- る農薬の挙動. 農薬 - デザインと開発指針 -, ソフトサイエンス社, 1082-1085, 東京
- 81) 山本幸洋・澤川 隆・金子文宜・高橋 強 (1999) : 除草剤チオベンカルブの水田からの流出特性および流出制御対策. 千葉県農業試験場研究報告, **40**, 51-54
- 82) Yoshida, K., T. Shigeoka and F. Yamauchi (1987) : Evaluation of Aquatic Environmental Fate of 2,4,6-Trichlorophenol with a Mathematical Model. *Chemosphere*, **16**, 2531-2544
- 83) 財団法人日本植物調節剤研究協会 編 (1987) : 最新除草剤解説, 植調編集印刷事務所, 東京

Development and Validation of Simulation Model for Predicting Pesticide Behavior in Paddy Rice Environment

Keiya Inao

Summary

Recently, public concern has been growing over the adverse effects of pesticide use on human health and ecosystems. In Japan, half of all agricultural land is paddy fields, and pesticides are used extensively in paddy fields to control fungi, insects and weeds which negatively affect on rice yield and quality. It is possible that some of applied paddy pesticides are transported into public surface waters such as rivers and lakes, so it is important to predict both toxicity and exposure of pesticides to humans and ecosystems. In assessing risk to aquatic organisms and the environment, EU and US routinely use simulation models for estimating pesticide concentrations in natural water bodies. However, only a few models have been developed for evaluating pesticide behavior in paddy fields because the major agricultural lands are upland fields in those countries.

In this study, we developed and validated a simulation model for predicting the pesticide concentrations in a paddy field and the amount of pesticides runoff to adjacent water bodies (PADDY). This model focuses particularly on granule formulation because this formulation has been widely used in paddy rice herbicides in Japan. The pesticide behavior in paddy fields was assessed by considering the major processes of pesticide fate and transport on the basis of a compartment system: dissolution of pesticide from granules into paddy water, adsorption and desorption between paddy water and soil solids, runoff, leaching, volatilization from paddy water, and degradation in paddy water and soil solids. The mass balance equations of pesticides in the compartments were expressed in terms of the kinetics of fate and transport processes. The model program was coded using Microsoft Visual Basic based on Windows by numerical solution techniques. Methods for measuring the pesticide parameters were also developed for the model simulation. To validate this model, a field experiment was carried out in a paddy field using molinate and simetryn and the concentrations of these pesticides were measured in paddy water and surface soil. The experimental results were in reasonably good agreement with predicted results by the model. The PADDY model can also estimate the contribution of the fate and transport processes. The major disappearance process of molinate was runoff and volatilization, and that of simetryn was runoff.

An improved version of the PADDY model was evaluated to estimate the behavior of pesticides more accurately by considering water balance in paddy field (PADDY-2). To validate the PADDY-2 model, field studies were performed under two different water management conditions using molinate and simetryn. One was water-holding management, meaning water depth was maintained at about 4 cm only by supplying irrigation water. The other was continuous irrigation management in which the outlet of the paddy field was adjusted at 4 cm of water level and irrigation water was supplied at a fixed flow rate. Then excess water overflowed from outlet. Calculated depth of water in the field with water-holding management agreed well with the trend of measured values. For both pesticides, concentrations in paddy water were the same during the first day after the application under both water management conditions. From the second day, pesticide concentrations in the field with continuous irrigation management were lower than those in the field with water-holding management. Good fits between measured and simulated values were obtained for the two pesticides by considering the water management condition and rainfall. Runoff loss of pesticides

was also calculated by the PADDY-2 model. The estimated runoff of pesticides was great under continuous irrigation management. From the viewpoint of reducing the environmental pollution of pesticides due to surface runoff, it is important to regulate the water depth by the water-holding management.

A landscape-scale simulation model (PADDY-Large) based on the PADDY and PADDY-2 model was developed for predicting pesticide concentrations in main drainage canals and rivers due to runoff from paddy fields. Depending on the irrigation systems, each rice-producing area was classified into four levels as a "individual field plot", "farm block comprised of twenty field plots and branch canals", "district with a main drainage canal", and "river basin" and pesticide behavior was estimated focusing on the main drainage canals. To validate the model, a monitoring of pesticide residues was carried out in a rice-producing area. Herbicide concentrations in a main drainage canal in the area increased in early May, reached a maximum in mid May, and declined to below detection limits by early July. Agreement between simulated and measured concentrations of the herbicide mefenacet in the main canal was obtained by considering actual pesticide use and environmental conditions in the rice-producing area. Therefore, the PADDY-Large model has potential to predict pesticide concentrations in rivers accurately and to be applicable to ecological risk assessment.

The PADDY model was applied to evaluate the amount of environmental release and ecological risk related to pesticide use in paddy fields. The fact of pesticide applications was investigated in both young rice seedling transplanting culture under tilled paddy condition (YSTC) and direct seeding culture of paddy rice under non-tilled upland condition (DSC) in Okayama Prefecture. The runoff amount of pesticides was calculated by the PADDY model. The risk to carp (*Cyprinus carpio*) and water flea (*Daphnia pulex*) due to runoff of pesticides from paddy fields was evaluated by the ratio of predicted environmental concentration (PEC) and median lethal concentration (LC_{50}). Application amount of pesticides in DSC was more than that in YSTC. On the contrary, the runoff amount in YSTC was almost same as that in DSC. As a result of calculating the ratios (PEC/LC_{50}), it was estimated that the adverse effect to aquatic organisms was small by an exposure of pesticides derived from paddy fields.

In discussion, it was mentioned that some of important factors should be investigated for more accurate prediction of pesticide concentration using the PADDY, PADDY-2 and PADDY-Large model and that these models have potential to be a beneficial tool for exposure assessment in paddy rice environment in assessing risk to aquatic organisms.