

水環境における流出特性に関する研究報告

－農薬・非イオン系界面活性剤・栄養塩－

Study on Runoff Characteristics in Water Environment

－ Pesticides, Nonionic Surfactants and Nutrients －

井上 隆信 編

Edited by Takanobu INOUE

NIES



NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

環境庁 国立環境研究所

水環境における流出特性に関する研究報告

－農薬・非イオン系界面活性剤・栄養塩－

Study on Runoff Characteristics in Water Environment
－ Pesticides, Nonionic Surfactants and Nutrients －

井上 隆信 編

Edited by Takanobu INOUE

水圏環境部

Water and Soil Environment Division

環境庁 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

序

本研究報告は、国立環境研究所と、北海道環境科学研究センター・長野県衛生公害研究所・福岡県保健環境研究所との「河川における農薬流出量の定量評価」、神奈川県環境科学センターとの「環境中での農薬の分解消失に関する研究」、兵庫県立公害研究所との「環境有害化学物質としての界面活性剤の河川流域内動態評価」、及び、兵庫県立公害研究所との「山林域における水質形成と汚濁負荷流出過程に関する研究」の研究成果をまとめたものである。平成6年3月に出版した「水環境における農薬流出に関する研究報告」(国立環境研究所研究報告, R-133) の続編になる。

国立環境研究所と地方公害研究所との共同研究は、研究手法と研究主体によって6つに分けられているが、ここで行っている研究は、地方公害研究所と国立環境研究所の研究者の協議により共同研究計画を定め、それに従って各々の研究所において研究を実施するもので、地方公害研究所が主体のものに相当する。このような研究が数多くの研究分野で行われることは、それぞれの研究所の研究者が共通の認識を持ち、研究レベルを上げることにもつながり重要なことと考えられる。また、このような研究報告書が刊行されることは、たいへん意義深いことでもある。

水環境における化学物質による微量汚染としては、内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)が、昨今、マスコミに取り上げられ問題になっているが、それ以外の作用においても水域生態系への影響が懸念されている。それぞれの化学物質の毒性を評価するとともに、環境中でのこれら物質の動態を解明することは重要なことであるが、まだまだ未解明な部分が多い。また、栄養塩の流出による富栄養化現象に伴う生態系のかく乱も依然重要な問題になっている。本報告書が化学物質や栄養塩の水環境中での挙動の実態把握や影響評価のお役に立てれば幸いである。

平成11年3月

国立環境研究所

水土壤圏環境部長 渡辺正孝

目 次

はじめに	1
井上隆信	
わが国における農業の出荷量	3
井上 隆信	
河川における農業流出量の定量評価	
— 農協における農業販売量調査と施用量の検討 —	9
沼辺 明博	
水田内における農業濃度の変化および流出特性	25
永淵 修	
淀川支流河川での農業等の流出特性と流下過程での水質変化	37
海老瀬 潜一・井上 隆信	
水田から湖沼までの農業流出特性	49
井上 隆信・海老瀬 潜一	
果樹栽培地域から河川への農業流出量の評価	59
佐々木 一敏	
菅平地域における農業の動態	73
伏脇 裕一・田瀬 則雄	
非イオン系界面活性剤の水環境中動態に関する研究	
— 吸光光度分析法の改良と河川水試料への適用 —	77
古武家 善成	
近接する山林集水域の渓流水質に及ぼす地質的要因の影響	87
駒井 幸雄・梅本 諭・吉村 陽	
山林域小河川における栄養塩類の濃度変動と流出特性	101
梅本 諭・駒井 幸雄	

CONTENTS

Introduction	1
Takanobu INOUE	
Sales Amount of Pesticides in Japan	3
Takanobu INOUE	
Estimation on the Runoff Amounts of Pesticides in River	9
Akihiro NUMABE	
Runoff Characteristics and Change in Concentration of Pesticides in Paddy Field	25
Osamu NAGAFUCHI	
Runoff Characteristics of Pesticides and Other Water Qualities in the Tributaries of the Yodo River and Their Changes during Flowing Down	37
Senichi EBISE and Takanobu INOUE	
Runoff Characteristics of Pesticides from Paddy Fields to Lake	49
Takanobu INOUE and Senichi EBISE	
Estimation on Amounts of Runoff Pesticides from Orchards to Rural Rivers	59
Kazutoshi SASAKI	
Behaviour of Pesticide in Sugadaira Area	73
Yuichi FUSHIWAKI and Norio TASE	
Study on the Behavior of Nonionic Surfactants in the Aquatic Environment - Improvement of Spectrophotometric Analysis for the Determination of Nonionic Surfactants and its Application to River Waters -	77
Yoshinari KOBUE	
Geological Influence for Stream Water Quality in Forested Watershed	87
Yukio KOMAI, Satoshi UMEMOTO and Akira YOSHIMURA	
Runoff Characteristics and Fluctuations of Nutrients in Forest Stream	101
Satoshi UMEMOTO and Yukio KOMAI	

はじめに

Introduction

井上 隆信¹

Takanobu INOUE¹

本報告書は、地方公共団体公害研究機関と国立環境研究所との共同研究の研究成果をまとめたものである。石川県保健環境センターとの共同研究「芝地散布農薬の流出特性」(平成3~4年度)に始まり、その後、北海道環境科学研究センター・神奈川県環境科学センター・長野県衛生公害研究所・福岡県保健環境研究所との共同研究「河川における農薬流出量の定量評価」が平成4年度からスタートした。その後、神奈川県環境科学センターとは、「環境中での農薬の分解消失に関する研究」に変わり、平成7年度には兵庫県立公害研究所・岡山県環境保健センターと「河川流下過程の水質変化と水域環境評価に関する研究」、平成9年度からは兵庫県立公害研究所と「環境有害化学物質としての界面活性剤の河川流域内動態評価」が、また、平成10年度からは兵庫県立公害研究所と「山林域における水質形成と汚濁負荷流出過程に関する研究」が始まった。国立環境研究所側は、当初水圏環境部水環境工学研究室の海老瀬潜一室長と井上が担当していた。海老瀬室長が平成7年に摂南大学工学部教授に転出後は、井上が担当しているものの海老瀬教授にも加わっていただき、毎年1回以上、それぞれの研究を発表し意見交換を行う研究会を開催している。

この間の平成6年3月には、それまでの研究成果を「水環境における農薬流出に関する研究報告」(国立環境研究所研究報告, R-133)としてまとめた。前回の報告書作成から5年が経過し、新たな研究もスタートしたことから今までの研究成果をまとめて本報告書の作成を行うこととした。前回の報告書に比べて研究分野が多様化してお

り、農薬に加えて非イオン系界面活性剤や栄養塩についても取り扱っているが、水環境中での物質の動態解明をキーワードとして、現地調査を中心とした研究手法を用いた成果について報告するものである。

フィールド調査を中心とした環境中での汚染物質の動態に関する研究は、長期間の観測が必要でしかも研究成果が出にくいこともあり、最近、研究者が減少しているようにも感じられる。しかし、各研究所では一人であっても、全国の地方公害研究機関や大学にはまだまだ数多くの研究者がいる。この報告書を執筆している共同研究グループは、これら共通の研究を行っているものが集まり、互いに情報交換をしながら各地のフィールドで研究を進めてきている。是非、他の地方公害研究機関の方の参加もお願いしたい。

ここで報告した研究は、フィールド調査が中心であるため、それぞれの所属長をはじめ多くの方のご理解とご協力によって行われているものである。ここに記して、謝意を表する次第である。

平成6年度以降の共同研究者の構成を以下に示す。
北海道環境科学研究センター 沼辺 明博(6-10年度)
神奈川県環境科学センター 伏脇 裕一(6-10年度)
長野県衛生公害研究所 佐々木一敏(6-10年度)
兵庫県立公害研究所 古武家善成(7,9-10年度)
梅本 諭(10年度)
駒井 幸雄(10年度)
岡山県環境保健センター 荻野 泰夫(7年度)
福岡県保健環境研究所 永淵 修(6-10年度)
国立環境研究所 海老瀬潜一(6-10年度)

(平成7年度より摂南大学)

国立環境研究所 井上 隆信(6-10年度)

1. 国立環境研究所 水圏環境部
〒305-0053 茨城県つくば市小野川16-2
Water and Soil Environment Division, National Institute for
Environmental Studies, 16-2, Onogawa Tsukuba, Ibaraki 305-0053,
Japan.

わが国における農薬の出荷量

Sales Amount of Pesticides in Japan

井上 隆信¹

Takanobu INOUE¹

1 はじめに

環境中に放出されている化学物質の中で、使用量の多い物質の一つとして農薬がある。ゴルフ場からの農薬の流出問題をきっかけに、農薬の人の健康への影響が問題となり、1993年3月の環境基準の改正で、殺虫剤の1,3-ジクロロプロペン(D-D)、殺菌剤のチウラム、除草剤のシマジン、チオベンカルブ(ベンチオカーブ)の4農薬が新たに健康項目に採用され、12種類の農薬が要監視項目に指定された。しかし、農薬は用途に合わせて使用されるため種類数が多く、また、毎年新たな農薬が開発、登録されている。環境中での農薬の動態解析を行うには、まず使用量の実態を把握しておく必要がある。ここでは、農薬の出荷量の統計値をもとに、わが国における出荷量の多い農薬の種類や経年変化、地域による違い等について検討を行った。

2 農薬の出荷量

農薬の出荷量は、毎年発行される農薬要覧に都道府県別の出荷量が掲載されている¹⁾。この農薬要覧の統計値を用いて1990農薬年度(1989年10月~1990年9月)から1997農薬年度までの8年間について解析を行った。農薬が各農家にストックされることもあるが、毎年散布する量だけ購入されることが多いため、各年の出荷量と使用量は等しいと考えられる。

農薬の登録件数は、1990年9月末で、殺虫剤2680件、殺菌剤1,242件、殺虫殺菌剤1,118件、除草剤823件、農薬肥料13件、殺そ剤82件、植物成長調整剤106件、そ

の他235件の合計6,299件であった。これが、1997年9月末では、それぞれ1,997件、1,222件、691件、1,098件、43件、48件、111件、229件の合計5,439件になった。この7年間に、殺虫剤が683件、殺虫殺菌剤が427件減少し、除草剤は逆に275件増加し、合計では860件減少している。この登録件数には、同一成分で製剤の製造会社のみが異なるものも一件と数えられている。

1990農薬年度と1997農薬年度の国内出荷量を表1に示した。出荷量は殺虫剤が最も多く、1990農薬年度では、ついで、除草剤、殺菌剤の順であったが、1997農薬年度では殺菌剤の出荷量が除草剤を上回った。この間の農薬出荷量は、1990農薬年度で合計で510,229トンであったのに対して、1997農薬年度では、390,677トンとこの7年間で119,562トン、率で23%減少している。内訳で見ると除草剤の出荷量が44%と最も大きな減少率であり、殺菌剤は4%の減少となっている。経営耕地面積は、1990年の43,610km²から1995年は41,200km²と5.5%減少しており²⁾、農薬出荷量の減少は農耕地面積の減少を反映しているものと考えられる。ただし、除草剤の減少は、ここ数年の間に水田用除草剤のコンパクト化が進み10a当

表 1 農薬の出荷量
Table 1 Sales amount of pesticides

	1990年	1997年
殺 虫 剤	176,732	145,361
殺 菌 剤	101,324	97,067
殺 虫 殺 菌 剤	57,814	43,248
除 草 剤	144,459	80,468
殺 そ 剤	818	636
植物成長調整剤	3,747	2,798
補 助 剤	4,205	3,746
そ の 他	21,125	17,351
計	510,229	390,677

1. 国立環境研究所 水土壤環境部
〒305-0053 茨城県つくば市小野川16-2
Water and Soil Environment Division, National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa Tsukuba, Ibaraki 305-0053, Japan.

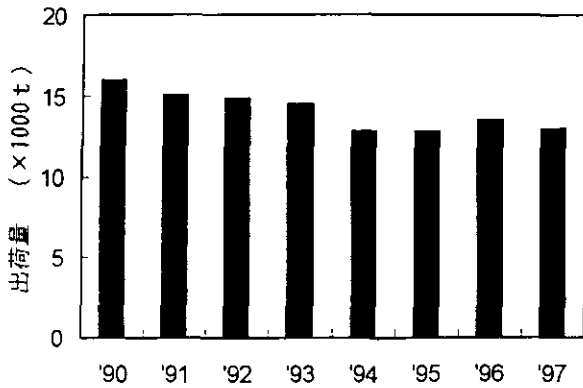


図 1 除草剤出荷量の経年変化
Fig. 1 Yearly change of sales amount of herbicides

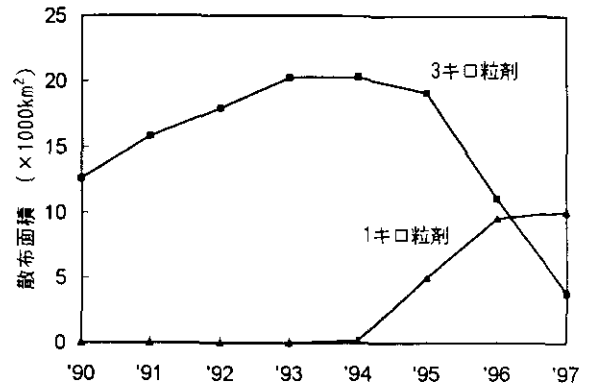


図 2 1キロ粒剤と3キロ粒剤散布面積の経年変化
Fig. 2 Yearly change of applied areas of 1kilo and 3 kilo granules

たりの標準散布量が3kgの製剤から1kgの製剤へと移行していることが大きく寄与している。

3 除草剤の出荷量

除草剤の登録件数は、1990農業年度が823件、1997農業年度で1,098件と増加している。このうち有効成分の種類と含有率が同一のものを一種類とカウントすると、1990農業年度は355種類、1997農業年度は457種類になる。他の農薬が登録件数で減少しているのに対して除草剤の登録件数が増加しているのは、1キロ粒剤の種類が1997農業年度で41種類と増えているためである。図1には有効成分の出荷量の合計値の経年変化を示した。この7年間で、製剤の出荷量が44%減少しているのに対して、有効成分の出荷量は19%の減少と小さくなっている。これは1キロ粒剤の出荷量が伸びていることによる。1キロ粒剤は従来の3キロ粒剤から有効成分含有率を3倍にしたもので、単位水田面積当たりの散布量は1/3になるが、有効成分としての散布量は同じである。図2には、同

一成分の3キロ粒剤と1キロ粒剤20種類のそれぞれの出荷量から散布面積を算定して合計した面積の経年変化を示した。1994農業年度から1キロ粒剤が出荷され始め、その後1キロ粒剤が急速に広まり、1997農業年度では3キロ粒剤の使用面積を上回るようになった。1997農業年度で1キロ粒剤の伸びが鈍っているが、これは新たな種類の1キロ粒剤の出荷量が増加したためであり、1キロ粒剤全体の使用面積は、1997農業年度で約 $13 \times 10^3 \text{ km}^2$ になっている。

有効成分として出荷されている種類数はここ7年間であまり変化がなく最も少ない年の115種類から最も多い年の126種類の間であった。また、この7年間に1度でも出荷された有効成分は157種類であった。有効成分として出荷量の多い除草剤の上位10種類を1990から1997農業年度について表2に示した。この上位10種類で各年の除草剤有効成分の全出荷量の58%から64%を占めている。これらの農薬の適用作物³⁾は、7年とも出荷量の最も多い塩素酸ナトリウムが、林地や非農耕地の1年生、多

表 2 除草剤の出荷量
Table 2 Sales amount of herbicides

	1990年	1991年	1992年	1993年	1994年	1995年	1996年	1997年
1位	塩素酸ナトリウム	塩素酸ナトリウム	塩素酸ナトリウム	塩素酸ナトリウム	塩素酸ナトリウム	塩素酸ナトリウム	塩素酸ナトリウム	塩素酸ナトリウム
2位	ベンチオカーブ	ベンチオカーブ	ベンチオカーブ	ベンチオカーブ	ベンチオカーブ	グリホサート	グリホサート	グリホサート
3位	CNP	CNP	CNP	メフェナセット	メフェナセット	メフェナセット	メフェナセット	メフェナセット
4位	グリホサート	グリホサート	グリホサート	CNP	グリホサート	ベンチオカーブ	ベンチオカーブ	ベンチオカーブ
5位	ジクワット	メフェナセット	メフェナセット	グリホサート	イスフ®ロカルブ	イスフ®ロカルブ	イスフ®ロカルブ	タイムロン
6位	メフェナセット	ジクワット	ジクワット	イスフ®ロカルブ	ジクワット	ケルボシネート	タイムロン	ケルボシネート
7位	モリネート	モリネート	イスフ®ロカルブ	ジクワット	ケルボシネート	ジクワット	ジクワット	イスフ®ロカルブ
8位	ピラゾレート	イスフ®ロカルブ	モリネート	タイムロン	モリネート	モリネート	ケルボシネート	ジクワット
9位	タイムロン	ピラゾレート	フ®タクロール	モリネート	ハラコート	フ®レチラクロール	フ®レチラクロール	モリネート
10位	ハラコート	ハラコート	ハラコート	ケルボシネート	フ®レチラクロール	ハラコート	モリネート	フ®レチラクロール

年生の草本、かん木類である。グリホサート、ジクワット、パラコート、グルホシネートは畑地や樹園地に、ベンチオカーブ、CNP、メフェナセット、モリネート、ピラゾレート、ダイムロン、エスプロカルブ、ブタクロール、プレチラクロールは、主に水田に用いられる除草剤である。1990農業年度からの経年変化をみると畑地除草剤ではグルホシネートが、水田除草剤ではメフェナセット、ダイムロン、エスプロカルブの順位が上がり、出荷量自体も増加している。これに対して、1994農業年度からCNP、ブタクロールのほか、オキサジアゾン、クロメトキシニルの出荷が停止されている。

表3には、北海道、茨城、栃木、長野、福岡の5道県における有効成分としての出荷量の多い上位5種類を1991、1994、1997農業年度について示した。表2に示した全国の出荷量の順位とは大きく異なる結果となった。北海道では、テンサイを対象にしたフェンメディメファ

表 3 除草剤の出荷量(県別)
Table 3 Sales amount of herbicides (each prefecture)

	1991	1994	1997
北海道			
1位	アラクロール	エスプロカルブ	グリホサート
2位	エスプロカルブ	メフェナセット	フェンメディメファム
3位	メフェナセット	フェンメディメファム	レナシル
4位	グリホサート	グリホサート	ペンディメタリン
5位	MCPナトリウム	レナシル	MCPナトリウム
茨城			
1位	塩素酸ナトリウム	塩素酸ナトリウム	塩素酸ナトリウム
2位	メフェナセット	エスプロカルブ	ジクワット
3位	ジクワット	メフェナセット	グリホサート
4位	グリホサート	ジクワット	グルホシネート
5位	ベンチオカーブ	グリホサート	ダイムロン
栃木			
1位	ベンチオカーブ	ベンチオカーブ	ベンチオカーブ
2位	CNP	モリネート	モリネート
3位	モリネート	グリホサート	ダイムロン
4位	グリホサート	メフェナセット	メフェナセット
5位	ベンチオカーブ	CNP	塩素酸ナトリウム
長野			
1位	ベンチオカーブ	ベンチオカーブ	ベンチオカーブ
2位	CNP	メフェナセット	グリホサート
3位	グリホサート	グリホサート	塩素酸ナトリウム
4位	ダイムロン	モリネート	メフェナセット
5位	ジクワット	シアン酸ナトリウム	グルホシネート
福岡			
1位	グリホサート	グリホサート	グリホサート
2位	塩素酸ナトリウム	塩素酸ナトリウム	塩素酸ナトリウム
3位	ベンチオカーブ	メフェナセット	メフェナセット
4位	CNP	ベンチオカーブ	トリフルラリン
5位	ピラゾレート	トリフルラリン	ベンチオカーブ

ムやトウモロコシ、タマネギ、ジャガイモ等の畑地に散布されるアラクロール、MCPナトリウム、レナシル、ペンディメタリンの出荷量が多くなっている。特にフェンメディメファムは、北海道のみに出荷されており、他の都府県では使用されていない。茨城では、全国の順位とほぼ同様の順位になっている。栃木では、全国一位の塩素酸ナトリウムの順位が低く、水田用除草剤が上位を占め、特にモリネートの出荷量が多くなっている。長野では、塩素酸ナトリウムよりシアン酸ナトリウムが多く出荷されていたが、1994年以降出荷が停止されたため、塩素酸ナトリウムの出荷量が増加している。福岡県で上位に入ったトリフルラリンは、野菜畑等で多く使用される除草剤であり、九州での出荷量が多くなっている。このように地域によって出荷量の多い農薬が異なるのは、栽培作物が異なることにもよる。しかし、同じ水田除草剤でも都道府県によっても多く出荷されている農薬が異なっている。1991農業年度からの変化をみると水田除草剤で変化が大きい。北海道や茨城ではメフェナセットの出荷量が1997農業年度に減少しており、北海道ではプレチラクロールやダイムロン、茨城ではダイムロンの出荷量が増加している。

4 殺虫剤の出荷量

殺虫剤は、殺虫剤、及び、殺虫殺菌剤として使用されている。このため、殺虫剤と殺虫殺菌剤をあわせて各有効成分の出荷量の算定を行った。なお、一つの有効成分が殺虫剤、殺菌剤の両方の作用を有しているものもあるが、多く出荷されているほうに統一して計算した。殺虫

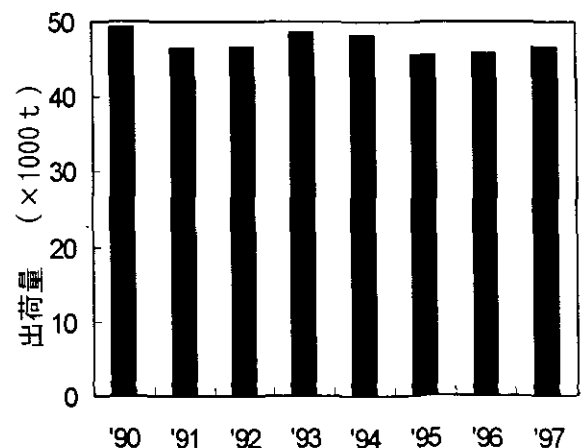


図 3 殺虫剤出荷量の経年変化

Fig. 3 Yearly change of sales amount of insecticides

表 4 殺虫剤の出荷量
Table 4 Sales amount of insecticides

	全国 1990年	全国 1991年	全国 1994年	全国 1997年	北海道 1997年	茨城 1997年	栃木 1997年	長野 1997年	福岡 1997年
1位	D-D	D-D	D-D	D-D	臭化メチル	D-D	臭化メチル	マシン油	臭化メチル
2位	マシン油	マシン油	臭化メチル	マシン油	MEP	クロルピクリン	クロルピクリン	臭化メチル	D-D
3位	臭化メチル	臭化メチル	マシン油	クロルピクリン	アセフェート	臭化メチル	D-D	DDVP	マシン油
4位	クロルピクリン	クロルピクリン	クロルピクリン	臭化メチル	エチルチオマトン	マシン油	BBMC	クロルピクリン	MEP
5位	MEP	MEP	MEP	MEP	PAP	MEP	マシン油	MEP	クロルピクリン
6位	BPMC	BPMC	アセフェート	アセフェート	MPP	ダイアジノン	MEP	アセフェート	アセフェート
7位	アセフェート	アセフェート	カルタップ	カルタップ	ダイアジノン	カーバム	DEP	D-D	カルタップ
8位	MPP	MPP	BPMC	ダイアジノン	DDVP	BBMC	ダイアジノン	NAC	メソジ
9位	カルタップ	DDVP	ダイアジノン	DDVP	EPN	MPP	マロン	CYAP	イソキサチオン
10位	DDVP	カルタップ	DDVP	エチルチオマトン	カルタップ	アセフェート	メチルイソシアネート	ダイアジノン	DDVP

剤有効成分の出荷量の合計値の経年変化を図3に示した。この7年間で製剤としての出荷量は殺虫剤が18%、殺虫殺菌剤が25%減少しているが、有効成分としての出荷量は5%しか減少しておらず、ほぼ横ばいの状態が続いている。また、除草剤や殺菌剤に比べて出荷量が多く、除草剤の約4倍、殺菌剤の約2倍になっている。

殺虫剤の有効成分として出荷されている種類数は、この7年間で少ない年の114種類から多い年の138種類の間であり、ここ2年ほど種類数の増加傾向が見られる。有効成分として出荷量の多い殺虫剤の上位10種類を1990、1991、1994、1997各農業年度について表4に示した。全国で出荷量の多い殺虫剤は、この7年間でほとんど変化していない。第1位は7年間ともD-Dであり、次いでマシン油、臭化メチル、クロルピクリン、MEPが上位5種類である。この上位5種類で、殺虫剤全出荷量の73%から79%を占めている。D-Dは殺線虫剤、マシン油は果樹等に用いられる天然殺虫剤、臭化メチル、クロルピクリンは貯穀用殺虫剤、MEPは果樹、水田、畑等汎用的に用いられている。その他ではBPMC、MPP、ダイアジノンが水田でよく用いられる殺虫剤である。経年変化では、BPMC、MPPが順位をさげて、カルタップ、ダイアジノンが順位を上げている。各年の上位10種類で全体の82%から86%を占めている。このことから、殺虫剤に関しては種類数は多いものの、使用量の多い有効成分は、除草剤に比べて種類数が少なくなっている。

表4には、1997農業年度の北海道、茨城、栃木、長野、福岡の上位10種類も示した。全国とほぼ同様の殺虫剤が用いられており、地域による違いは除草剤ほどみられない。また、表には示していないが各県においても、この

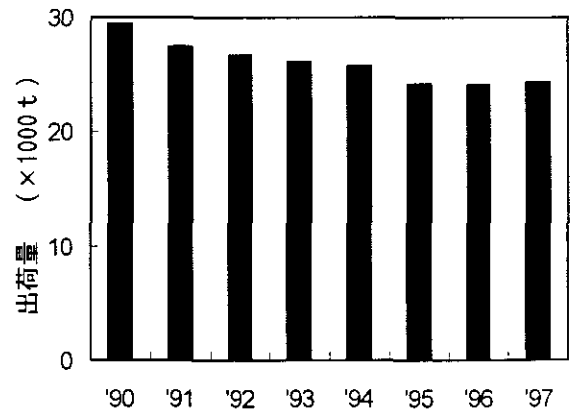


図 4 殺菌剤出荷量の経年変化
Fig. 4 Yearly change of sales amount of fungicides

7年間で大きな変化は見られない。ただし、長野ではNACやCYAP等の果樹に用いられる殺虫剤の出荷量が多くなっており、北海道ではPAP、EPNの使用量が多い。

5 殺菌剤の出荷量

殺菌剤有効成分の出荷量の経年変化を図4に示した。この7年間で製剤としての出荷量は4%の減少とほとんど変化がみられなかったが、有効成分は17%減少している。ただし、1995農業年度以降は24 × 10³トンでほとんど変化していない。

殺菌剤の有効成分として出荷されている種類数は1990農業年度の87種類から1997農業年度の98種類と増加しているが、除草剤や殺虫剤と比べると少ない。表5には、1990、1991、1994、1997各農業年度の全国の有効成分の出荷量の上位10種類をあげた。殺菌剤は、除草剤ほど変

表 5 殺菌剤の出荷量
Table 5 Sales amount of fungicides

	全国 1990年	全国 1991年	全国 1994年	全国 1997年	北海道 1997年	茨城 1997年	栃木 1997年	長野 1997年	福岡 1997年
1位	硫黄	硫黄	マンゼブ	マンゼブ	マンゼブ	タゾメット	プロベナゾール	タゾメット	マンゼブ
2位	イソプロチオラン	マンゼブ	硫黄	硫黄	硫黄	マンゼブ	タゾメット	硫黄	硫黄
3位	マンゼブ	イソプロチオラン	プロベナゾール	タゾメット	無機銅	硫黄	硫黄	マンゼブ	タゾメット
4位	無機銅	無機銅	無機銅	プロベナゾール	TPN	IBP	TPN	無機銅	無機銅
5位	マンネブ	マンネブ	タゾメット	無機銅	フルアジナム	TPN	ポリカーバメート	キャブタン	フサライド
6位	PCNB	PCNB	イソプロチオラン	マンネブ	フサライド	イソプロチオラン	フサライド	有機銅	ジネブ
7位	IBP	プロベナゾール	マンネブ	フサライド	マンネブ	キャブタン	イソプロチオラン	ジラム	フェルムグソン
8位	フサライド	タゾメット	フサライド	イソプロチオラン	チオファネートメチル	チオファネートメチル	マンゼブ	チラム	ピロキロン
9位	チオファネートメチル	IBP	PCNB	TPN	タゾメット	ポリカーバメート	無機銅	チオファネートメチル	トリシクラゾール
10位	キャブタン	フサライド	TPN	有機銅	トリアジン	無機銅	キャブタン	TPN	有機銅

化は大きくないが、殺虫剤よりは出荷される農薬の順位が変動している。果樹や野菜等に用いられるマンゼブ、花やたばこ等に用いられるタゾメット、水稻に用いられるプロベナゾールの出荷量が増加している。逆に、果樹や野菜に用いられる硫黄、稲に用いられるイソプロチオラン、IBPやキャベツ、ハクサイ等に用いられるPCNBが減少している。果樹や野菜に用いられる無機銅、マンネブ、水稻に用いられるフサライドは、この7年間で出荷量はあまり変化していない。

北海道、茨城、栃木、長野、福岡の1997農業年度の殺菌剤有効成分の出荷量の上位10種類についても表5に示した。各県によって多く出荷されている殺菌剤は大きく異なった。北海道では、ジャガイモ等に用いられるフルアジナムの出荷量が多く1997農業年度では全国の半数以上を占めている。茨城では水稻に用いられるIBPの出荷量が多く茨城だけで全国の10%以上になっている。栃木では果樹や野菜に用いられるポリカーバメート、長野では果樹に用いられるジラム、福岡では果樹や野菜に用いられるジネブや水稻に用いられるピロキサールの順位が他に比べて高くなっている。

6 まとめ

除草剤、殺虫剤、殺菌剤の有効成分の出荷量の経年変化と、多く出荷される農薬を農薬要覧をもとに算定した。殺虫剤は、この7年間で多く出荷されている農薬に変化はなく、道県別の数量を調べた北海道、茨城、栃木、長野、福岡でもさほど変化はなかった。殺菌剤は、出荷量が増加しているものと減少しているものがあった。除草剤は、この7年間で出荷量の多い農薬が変化しており、また、各道県でも出荷量の多い農薬に違いが見られた。果樹、野菜、水稻等適用される作物によって適用される農薬が異なるが、特に水田用の除草剤がこの7年間で大きく変化した。

引用文献

- 1) 農林水産省農産園芸局植物防疫課監修(1991-1998): 農薬要覧, 日本植物防疫協会.
- 2) 農林統計協会編(1998): 図説農業白書(平成9年版), 農林統計協会.
- 3) 香月繁孝・数賀山靖・後藤宗玄(1995): 農薬要覧第8版, 農山漁村文化協会.

河川における農薬流出量の定量評価
—— 農協における農薬販売量調査と施用量の検討 ——

Estimation on the Runoff Amounts of Pesticides in River

沼辺 明博¹

Akihiro NUMABE¹

1 はじめに

1947年に輸入されたDDTが衛生害虫駆除のみならず、農業用殺虫剤としての有効性が認められ広範に用いられた。これを契機に、欧米で開発された有機合成農薬が次々に導入され、魚毒性や残留性などで一部は使用規制されたものの、新たな農薬の開発も続けられており、今日400を超える化学物質が農薬の有効成分として用いられている。これらの有効成分は、単一あるいは数成分の混合剤として乳剤や粒剤などに商品化され、1996年9月現在で5,434製剤が農薬として登録・販売されている¹⁾。

農薬はゴルフ場・公園緑地・家庭園芸などに広く用いられているが、98%以上が農林業用であり、さらにその約半量が水田に施用されている²⁾。これらの農薬は、個々に防除目的・対象作物・施用時期・標準施用量など、その施用方法が細かく規定されており³⁾、それぞれの地域で販売される農薬は、その地域の気象条件や栽培される作物の種類を反映したものとなっている。

水域における農薬の動態に関する研究は、水田農薬を中心に数多く報告されているが、農薬施用量と流出量の関係を定量的に評価した報告は少ない。これは、販売される農薬の種類が多く、調査流域に対する農薬施用量を正確に把握することが極めて難しいためと思われる。飯塚⁴⁾は県などが指導している防除基準にもとづき調査流域の水田全面に施用されたものとして施用量を推定し、丸⁵⁾は農薬要覧に記載された県内への農薬出荷量を、沼辺⁶⁾、永瀬⁷⁾、佐々木⁸⁾は農協からの販売量を用いて流出率を求めた。一方、井上⁹⁾は茨城県内7農協で

農薬販売量を調べ、農薬要覧に記載された全国及び茨城県内への農薬出荷量と比較検討した。その結果、同一県内であっても販売される農薬には農協ごとに大きな違いがあり、県単位の出荷量からは流域の施用量を正確に把握できないとしている。

北海道は、東西に約550km、南北に約450km、総面積83,452km²と広いため、地方組織として14の支庁をおき、212市町村がある。各支庁の面積は、最も狭い松山支庁で2,850km²と富山県よりわずかに広く、最大の十勝支庁は10,800km²と秋田県や新潟県にほぼ匹敵し、南の松前町から北端の稚内市まで緯度差が4度、西の奥尻町から東の根室市まで経度差が6度ある。このため、地域により気象条件が異なり、栽培される作物や病害虫の発生状況にも大きな違いがみられる。したがって、農薬の環境調査にあたっては、調査流域の作物の作付け状況と施用される農薬を把握することが必要である。

筆者らは、1995年から北海道の代表的な稲作地帯の1市3町で水田農薬の流出調査を実施し、同時に調査流域の農協で農薬の販売量を調べた。本報告では、主要な作物の作付け状況と農協で販売された農薬との関連を検討し、農協における農薬販売量を施用量とすることの妥当性を、販売された水田除草剤の標準施用面積比により考察した。また、水田除草剤の流出調査結果をもとに、農薬販売量から推定した施用量の流域調査への適合性について検討した。

2 調査概要

農薬は、防除対象とする作物や施用基準が決められており、販売される農薬はその地域の営農の実態を反映するものと考えられ、農薬の使用実態を検討する上で、農薬の地域特性を知ることは有意義である。このため、北

1. 北海道環境科学研究センター
〒060-0819 北海道札幌市北区北19条西12丁目
Hokkaido Institute of Environmental Science, Kita 19 Nishi 12,
Kita-Ku, Sapporo, Hokkaido 060-0819, Japan.

表 1 北海道における経営耕地面積と土地利用状況

Table 1 Classified area by land use types in Hokkaido

	総面積 ha	全耕地面積 ha	水田		畑地		樹園地		森林 ha	
			ha	%	ha	%	うち牧草専用地 ha	%		
北海道	8,345,000	1,127,000	233,800	20.7	89,000	78.9	494,500	4,180	0.4	5,580,000
上川支庁	985,200	125,200	63,600	50.8	61,500	49.1	20,400	173	0.1	754,900
A町	20,500	4,460	3,980	89.2	475	10.7	1	0	0.0	13,400
E町	67,200	4,790	497	10.4	4,290	89.6	2,080	0	0.0	57,700
F市	60,100	10,500	2,850	27.1	7,660	73.0	705	37	0.4	43,000
空知支庁	655,800	117,200	93,600	79.9	23,000	19.6	5,270	582	0.5	440,200
B市	52,900	11,400	8,920	78.2	2,380	20.9	389	93	0.8	32,300
C町	8,150	5,690	5,470	96.1	222	3.9	16	0	0.0	148
D町	16,800	10,900	8,640	79.3	2,250	20.6	452	56	0.5	1,960
宗谷支庁	405,100	54,400	0	0.0	54,400	100.0	53,000	0	0.0	287,600
十勝支庁	1,083,000	240,000	907	0.4	238,800	99.5	80,600	285	0.1	701,100

海道の農業統計^{10,11)}により、流出調査をおこなった4市町の耕地面積と土地利用状況、主要作物の作付け面積を調べた。

水田農業の流出調査は水稻移植前後に施用される除草剤を中心に、1995年には上川支庁管内A町0川、1996年には空知支庁管内B市P川、1997年には空知支庁管内C町Q川とD町R川流域で、河川の上・中・下流、主要な支流、農業排水路などに5～7地点を定めて行った。調査期間および調査頻度は、水稻移植開始前後の5月中・下旬より2～3ヶ月間にわたり、移植後1～2ヶ月は週1回の定期調査を基本とし、その後、農作業の状況に応じ適宜採水を行った。可能な限り、採水と同時に流量の測定も行った。試料は採取後、できるだけ速やかに実験室に持ち帰り、既報⁹⁾により分析した。

農薬販売量は、調査地域を担当する農協において、流出調査を行った年とその前年の2年間の全農薬製剤の販売量を調べ、販売された農薬の有効成分含有率から有効成分販売量を求めた。B市には5つの農協があり、農薬の販売量調査はP川流域を担当するT農協において実施した。また、P川流域で水田を耕作してしている49戸の農家に対する水田用農薬の戸別販売量についても調査を行った。

本報告では除草剤、殺虫剤、殺菌剤、殺虫殺菌剤の4種についてのみ検討し、成長調整剤・殺そ剤などは検討

から除外した。なお、農薬要覧では前年の10月から当年の9月までを農薬年度としているが、C農協とD農協は2月から翌年1月までを年度として集計している。

3 北海道の農耕地における土地利用状況

1996年2月現在の経営耕地面積(以下耕地面積とする)を、4支庁6市町村を例に表1に示す。

北海道の全耕地面積は11,300km²(総面積の13.5%)、そのうち水田が約20%、畑地が80%で、畑地の約55%が牧草専用地であった。水田は北海道のほぼ中央を南北に縦断する山地の西側の9支庁に約98%が分布し、特に、石狩中部から空知全域の平野部及び旭川市周辺の上川盆地を中心とする上川中部の市町村では、全耕地面積の70%以上が水田で、この3支庁だけで全道の水田の78%が集中している。しかし、同じ上川支庁でも、北部のE町は稲作の北限(北緯44～45度)で、水田面積は約10%と少なく、E町より北では水田は見られない。また、南部のF市では畑地が70%、水田が27%と畑作中心の営農が行われ、上川支庁全体の水田の割合は50%であり、同一支庁内であっても土地利用形態に大きな違いが見られる。上川支庁の北に位置する宗谷支庁では97.5%が牧草専用地で乳牛を中心とした酪農が営まれている。

一方、山地の東(道東)には、4支庁がおかれ、十勝・網走両支庁は北海道を代表する畑作地帯で、畑地が95%

表 2 主要作物の作付け面積と作付け割合
Table 2 The planted acreage of staple crops in Hokkaido

	水稲	小麦	大豆	小豆	甜菜	馬鈴薯	タマネギ	牧草	合計
北海道	154,800 13.7	91,200 8.1	11,400 1.0	31,600 2.8	69,700 6.2	64,600 5.7	12,100 1.1	583,700 51.8	1,019,100 90.4
上川支庁	37,700 30.1	10,300 8.2	2,210 1.8	5,980 4.8	4,560 3.6	4,450 3.6	2,560 2.0	29,600 23.6	97,400 77.8
A町	2,810 63.0	59 1.3	16 0.4	120 2.7	22 0.5	14 0.3	9 0.2	208 4.7	3,260 73.1
E町	300 6.3	437 9.1	14 0.3	356 7.4	206 4.3	177 3.7	- -	2,640 55.1	4,130 86.2
F市	1,260 12.0	1,130 10.8	61 0.6	240 2.3	701 6.7	424 4.0	1,810 17.2	847 8.1	6,470 61.6
空知支庁	69,300 59.1	5,730 4.9	1,000 0.9	3,210 2.7	800 0.7	1,310 1.1	2,910 2.5	11,000 9.4	95,300 81.3
B市	6,960 61.1	235 2.1	155 1.4	276 2.4	79 0.7	200 1.8	47 0.4	1,440 12.6	9,350 82.0
C町	3,630 63.8	854 15.0	13 0.2	250 4.4	21 0.4	7 0.1	55 1.0	25 0.4	4,860 85.4
D町	6,310 57.9	576 5.3	266 2.4	521 4.8	168 1.5	136 1.2	250 2.3	1,100 10.1	9,330 85.6
宗谷支庁	- -	- -	- -	- -	48 0.1	48 0.1	- -	56,100 103.1	65,200 119.9
十勝支庁	216 0.1	38,200 15.9	3,480 1.5	12,800 5.3	30,500 12.7	26,600 11.1	172 0.1	105,500 44.0	217,500 90.6

以上を占めている。また、根室・釧路支庁は、宗谷支庁と同様95%以上が牧草専用地で水田はみられず、乳牛を中心とした酪農地帯となっている。

1996年の農業統計より、北海道における主要作物の作付け面積と作付け割合を表2に示す。ここでは、水稲のほか、小麦・甜菜・馬鈴薯・小豆など北海道の代表的な農産物8品目について示した。

北海道で最も作付けが多い作物は牧草で、584,000ha(全耕地面積の52%)を占めている。水稲の作付け面積は、生産調整により毎年異なっているが、1996年には約155,000ha(全耕地面積の約14%)で、減反率は約35%であった。減反にともなう主な転作作物は、牧草19,000ha、小麦12,000ha、豆類(大豆・小豆など)12,000ha、野菜類12,000haであった。その他、北海道の主要作物は、表2に示した小麦、甜菜、馬鈴薯、小豆などで、これら8品目の作付け面積は北海道の全耕地面積の90%を占めていた。

地域別では、牧草は宗谷支庁のほか、道東の根室支庁

など酪農の盛んな地域で多く、これらの地方では、耕地の大半が牧草地である。十勝支庁など、道東の畑作地帯では小麦・甜菜・馬鈴薯の作付け面積が10%を超え、小豆などの豆類の栽培も多かった。

稲作地帯である空知支庁や上川支庁中部では、水稲の生産調整後でも水稲の作付け面積が約60%を占め、牧草地は少なかった。農薬の流出調査を行った4市町はこの地域にあり、水稲の作付け面積は約60%であった。4市町とも減反による転作作物としては小麦と野菜が多く、B市T地区ではソバの栽培も行われている。C町では転作による小麦の作付け面積が15%を占め、他にキャベツなどの野菜も多く栽培されていた。

4 農薬の販売量とその特徴

4.1 農薬の販売量調査

営農戸数の少ない地域の流出調査では、個々の農家に対するアンケート、あるいは戸別の聞き取り調査で農薬の施用量を把握することが可能である。しかし、広域の

表 3 北海道及び4農協における農薬製剤出荷量

Table 3 Amounts of pesticides shipped to Hokkaido and sold from 4 agricultural cooperatives

	全耕地面積		総販売量		除草剤		殺虫剤		殺菌剤		殺虫殺菌剤	
	ha	t	kg/ha	t	kg/ha	t	kg/ha	t	kg/ha	t	kg/ha	
全農薬												
北海道												
1996年	1,127,000	30,440	27.01	5,810	5.16	13,390	11.88	6,110	5.42	5,130	4.55	
A農協												
1994年	4,450	207.2	46.56	74.59	16.76	80.49	18.09	10.22	2.30	41.89	9.41	
1995年	4,450	190.2	42.74	52.78	11.86	73.67	16.56	8.77	1.97	54.94	12.35	
T農協												
1995年	2,300	128.6	55.91	19.92	8.66	60.93	26.49	17.55	7.63	30.19	13.13	
1996年	2,300	153.6	66.78	13.31	5.79	70.63	30.71	45.39	19.73	24.26	10.55	
C農協												
1996年	5,700	346.8	60.84	83.70	14.68	146.30	25.67	23.94	4.20	92.86	16.29	
1997年	5,700	349.6	61.33	79.43	13.94	145.70	25.56	28.89	5.07	95.58	16.77	
D農協												
1996年	11,000	510.2	46.38	147.00	13.36	219.20	19.93	29.54	2.69	114.50	10.41	
1997年	11,000	525.1	47.74	154.50	14.05	219.60	19.96	36.35	3.30	114.60	10.42	
水稻栽培用水稲作付面積												
北海道												
1996年	154,800	12,710	82.11	2,320	14.99	3,980	25.71	1,310	8.46	5,100	32.95	
A農協												
1994年	3,130	195.2	62.36	72.02	23.01	75.83	24.23	5.44	1.74	41.88	13.38	
1995年	2,920	179.5	61.47	50.09	17.15	68.70	23.53	5.58	1.91	54.94	18.82	
T農協												
1995年	1,380	111.6	80.87	15.42	11.17	53.38	38.68	12.61	9.14	30.17	21.86	
1996年	1,330	137.3	103.23	8.04	6.05	63.46	47.71	41.56	31.25	24.24	18.23	
C農協												
1996年	3,630	284.8	78.46	58.70	16.17	123.90	34.13	9.36	2.58	92.82	25.57	
1997年	3,620	296.3	81.85	58.43	16.14	125.80	34.75	16.48	4.55	95.54	26.39	
D農協												
1996年	6,310	406.5	64.42	116.40	18.45	166.30	26.35	9.36	1.48	114.40	18.13	
1997年	6,300	417.0	66.19	124.00	19.68	165.70	26.30	12.93	2.05	114.40	18.16	

環境調査では流域の農家戸数も多く、個々の農家に対する農薬施用量調査は極めて難しい。このため、農薬施用量として販売量を用いることになる。

今日、我々が容易に入手できる農薬販売量の統計値は農薬要覧⁹⁾であり、全国および都道府県別の出荷量が示されている。しかし、北海道のように広大な面積を有し、地域により気象条件が異なる場合には、栽培される作物や病害虫の発生状況にも地域差があり、販売される農薬も地域により異なることが予想される。

販売量調査を行った4農協と北海道内における全農薬製剤と水稻栽培用農薬製剤の販売量、および耕作面積1ha当りの農薬販売量を表3に、4農協における有効成分の販売量を表4に示す。

水稻用農薬は、おもに水稻栽培に用いられるものに限

定し、モンカット水和剤やスミチオン乳剤のように水稻栽培だけでなく野菜や果樹栽培などに幅広く用いられる農薬は水稻用農薬に含めていない。また、A農協とT農協の両地区では水田の航空機防除が実施されているが、航空機防除に用いられた農薬も含めていない。農薬要覧では同一成分の製剤は同一の農薬として出荷量が示されているが、農協の出荷量調査ではメーカーにより名称が異なる場合は別の農薬として整理した。また、乳剤・液剤は比重を1として重量に換算した。

1996年度の北海道への全農薬出荷量は712種30,400tで、その内訳は殺虫剤が258種13,400tと最も多く、次いで殺菌剤228種6,100t、除草剤166種5,800t、殺虫殺菌剤60種5,100tの順であった。全農薬出荷量のうち、水稻栽培用の農薬は約13,000t(約42%)で、殺虫殺菌剤は

表 4 4農協における農薬有効成分販売量

Table 4 Amounts of ingredients of pesticides sold at 4 agricultural cooperatives

	全耕地面積		総販売量		除草剤		殺虫剤		殺菌剤	
	ha	t	kg/ha	t	kg/ha	t	kg/ha	t	kg/ha	
全成分										
A農協										
1994年	4,450	13.06	2.93	5.45	1.22	4.04	0.91	3.58	0.80	
1995年	4,450	13.22	2.97	4.36	0.98	3.58	0.80	4.07	0.91	
T農協										
1995年	2,300	10.08	4.38	2.46	1.07	3.41	1.48	4.21	1.83	
1996年	2,300	10.68	4.64	2.19	0.95	3.52	1.53	4.97	2.16	
C農協										
1996年	5,700	27.08	4.75	11.84	2.08	8.46	1.48	6.78	1.19	
1997年	5,700	28.77	5.05	12.63	2.22	8.40	1.47	7.73	1.36	
D農協										
1996年	11,000	47.60	4.33	20.43	1.86	10.63	0.97	13.21	1.20	
1997年	11,000	44.28	4.03	22.05	2.00	11.05	1.00	14.21	1.29	
水稲栽培用										
A農協										
1994年	3,130	10.34	3.30	4.96	1.58	3.53	1.13	1.90	0.61	
1995年	2,920	10.06	3.45	3.87	1.33	3.04	1.04	2.96	1.01	
T農協										
1995年	1,380	5.62	4.07	1.26	0.91	2.68	1.94	1.98	1.43	
1996年	1,330	6.90	5.19	0.94	0.71	2.85	2.14	3.11	2.34	
C農協										
1996年	3,630	16.54	4.56	7.43	2.05	5.96	1.64	3.14	0.87	
1997年	3,620	18.20	5.03	8.34	2.30	6.04	1.67	3.82	1.06	
D農協										
1996年	6,310	26.38	4.18	13.95	2.21	6.46	1.02	4.98	0.79	
1997年	6,300	22.55	3.58	14.84	2.36	6.30	1.00	5.24	0.83	

99.4%、除草剤は40%、殺虫剤は30%、殺菌剤は約20%が水稲栽培に用いられる農薬であった。その結果、水稲用で最も販売量が多い農薬は殺虫殺菌剤となり、次いで殺虫剤で、最も少ない殺菌剤は殺虫殺菌剤の約1/4であった。耕地面積1ヘクタール当たりの全農薬出荷量は27kg、水稲作付け面積1ヘクタール当たりの水稲用農薬出荷量は82kgで、水稲用農薬が約3倍多くなっている。

4農協における全農薬販売量は、1995年 T農協の130kgから1996年 D農協の525kgの範囲であった。水稲用農薬の販売割合は、4地域とも水稲作付け面積の割合が高いことを反映して80%以上と全道平均の42%より高く、特にA農協では約95%が水稲用であった。

農薬販売量を年度別に比較すると、A農協では流出調査を行った1995年に前年より約1割の減少、T農協では1996年に約2割増加した。T農協では、除草剤の販売量が約3割、殺虫殺菌剤が約2割減少したのに対し、殺菌剤の販売量が17tから45tに急増している。C農協とD農

協では2年間の販売量に大きな違いはみられなかった。水稲用農薬も同様であった。

農薬の種類別販売量では、4農協とも殺虫剤が最も多く(全販売量の40~50%)、A・C・D農協の殺菌剤(同5~8%)とT農協の除草剤(同12%)は少なかった。殺虫剤と殺菌剤に殺虫殺菌剤の販売量加えると、例えばC農協では、殺虫剤240t、殺菌剤120t、除草剤80tとなり、殺虫剤は殺菌剤の2倍、除草剤の3倍の販売量となった。他の3農協でも殺虫剤の販売量が最も多く、殺菌剤と除草剤はほぼ同じ販売量であった。

各農協における1ヘクタール当たりの全農薬販売量は、A農協とD農協で約45kg、C農協とT農協で約60kgであった。一方水稲用農薬は、A農協とD農協では水田1ヘクタール当たり約65kg、T・C農協は80~100kgであり、畑地に比べ、水田への農薬施用量が多いことが示された。

有効成分含有率は、同一成分であっても製剤の形態により異なり、直接施用される粉剤や粒剤は低く、通常希

積して用いられる乳剤や水和剤などは高い。したがって、農薬の使用実態を評価するためには有効成分の販売量も検討することが必要である。

有効成分販売量は、1995年T農協の10tから1996年D農協の48tの範囲であり、水稻用農薬成分はD農協の50%からA農協の80%で、製剤より低い割合であった。

種類別の成分販売量を、C農協を例にみると、製剤の販売量では最も少なかった除草剤が有効成分では約12tと多くなり、殺虫剤が8.5t、殺菌剤が約7tとなった。4農協から販売された全農薬の平均成分含有率は約8%となり、除草剤13%、殺菌剤7.6%、殺虫剤3.3%で、除草剤の平均成分含有率は殺虫剤の約4倍、殺菌剤の2倍強となった。また、水稻用農薬の有効成分平均含有率は5.7%で、除草剤11%、殺菌剤4%、殺虫剤2.6%と、全成分の平均含有率より低いことが示された。

1ヘクタール当たりの全有効成分販売量はA農協で約3kg、他の3農協では4～5kgで、水稻用農薬成分もほぼ同様であった。また、C農協とD農協では単位面積当たりの除草剤の販売量が多く、T農協では殺菌・殺虫剤の販売量が多いことが示された。

各農協で販売される農薬を比較するため、各農協で販売された農薬製剤と有効成分の上位5種および10種の合計販売量とその販売割合を表5に示す。ただし、殺虫殺菌剤については、販売された種類が少ないため、上位3種および5種の合計量である。

各農協で販売された農薬製剤の種類は多く1995年T農協の169種から1997年D農協の347種であった。除草剤は1996年T農協の50種から1997年D農協の95種、殺虫剤は1995年T農協の49種から1997年D農協の106種、殺菌剤は1995年T農協の56種から1997年D農協の130種と多様である。殺虫殺菌剤は各農協とも7～16種と少なかった。上位5種および10種の販売割合は除草剤でそれぞれ40～66%、64～87%、殺虫剤で63～88%、87～96%、殺菌剤で34～91%、54～96%であり、殺虫殺菌剤は上位3種で75%以上、5種では90%以上を占めていた。個々の農薬製剤の販売量は、数十トンから数百グラムまで様々で、約1割の製剤で50%以上のシェアを持っていることがわかった。

有効成分では、1995年T農協の殺虫剤33成分から1997年D農協の殺菌剤68成分が販売され、上位5種で44～76%、10種で67～92%となり、製剤と同様販売量上位の約1割で50%以上を占めていた。このように、各農協で

販売される農薬の種類は多く、農協ごとに違いはあるが、各農協で販売量が多い10～20農薬で、その地域に販売される農薬の特徴を把握できるものと思われる。

次に、各農協で販売された農薬製剤と有効成分について、2年間の上位10農薬の販売量を農薬種類別に図1～4に示す。水田用除草剤は、以前は10a当たり3kgを施用する粒剤が主流であったが、1994年頃より10a当たり500～1000mlを用いるフロアブルまたは乳剤が、1994年頃より成分濃縮タイプの1kg粒剤が開発され、3kg粒剤の販売量は減少してきている。

調査をおこなった2年間に各農協で販売された上位10種の農薬製剤は、除草剤32製剤(うち水稻用25)、殺虫剤20製剤(同14)、殺菌剤23製剤(同10)、殺虫殺菌剤20製剤(同17)、有効成分では、除草剤22成分、殺虫剤17成分、殺菌剤22成分であった。

T・C・D農協の殺虫剤とC農協の殺菌剤の上位10製剤は、販売順位の変動はあるが、販売された農薬製剤は同じであった。また、T農協とD農協の除草剤、T農協の殺菌剤は4農薬が入れ替わっていた。水稻用農薬の販売割合が大きかったA農協では除草剤と殺虫剤の上位10製剤はすべて水稻用農薬であり、他の農協においても、販売量上位に水稻用農薬が多くみられた。また、販売される農薬は各農協間でかなり異なっていることが明らかになった。

D農協の除草剤は1996年に91製剤、1997年に95製剤が販売されていたが、初中期一発処理剤のウリホス粒剤の販売量が51t、73tと2年とも突出しており、1農薬で全除草剤販売量の35%、47%を占めていた。各農協で販売された水田用除草剤は農協により異なっており、C農協とD農協では2～3回に分けて施用される体系処理剤の販売量が多かった。また、1996年のT農協で3kg粒剤の販売量は急激に減少し、C農協とD農協では1kg粒剤の販売量が多くなった。

水田用以外では、畑地や畦の除草に用いられるラウンドアップや小麦栽培などに用いられるゴーゴーサン細粒などがみられ、T農協では小豆などの豆類に施用されるピンサイド水和剤の販売量が多かった。その結果、販売量の多い除草剤成分は、水稻用ではピラゾレート、エスプロカルブ、ベンチオカーブ、プレチラクロール、畑地用では、グリホサートであった。

殺虫剤は水稻栽培用農薬の販売量が多く、水稻用にも水田に直接施用されるものと、移植前の育苗箱に施用されるものがあった。水田用殺虫剤では、各農協ともエビ

表 5 販売量上位の農薬の販売量とその割合
Table 5 Total amounts and ratios of major pesticides

	製剤数 種	全製剤 販売量		上位 5 種		上位 10 種		成分数 種	全成分 販売量		上位 5 種		上位 10 種	
		t	t	t	%	t	%		t	%	t	%	t	%
A 農協														
1994 年 除草剤	55	74.59	49.56	66.4	64.86	87.0	51	5.45	3.43	62.9	4.5	82.6		
殺虫剤	86	80.49	51.24	63.7	71.88	89.3	54	4.04	2.90	71.8	3.63	89.9		
殺菌剤	78	10.22	6.68	65.4	8.85	86.6	58	3.58	2.49	69.6	3.05	85.2		
殺虫殺菌剤	10	41.89	35.21	84.1	41.18	98.3								
1995 年 除草剤	65	52.78	29.20	55.3	42.16	79.9	54	4.36	2.53	58.0	3.53	81.0		
殺虫剤	91	73.67	53.64	72.8	65.13	88.4	57	3.58	2.44	68.2	3.16	88.3		
殺菌剤	85	8.77	5.55	63.3	7.45	84.9	61	4.07	3.10	76.2	3.62	88.9		
殺虫殺菌剤	9	54.94	42.60	77.5	52.06	94.8								
T 農協														
1995 年 除草剤	56	19.92	9.75	48.9	13.37	67.1	47	2.46	1.08	43.9	1.67	67.9		
殺虫剤	49	60.93	53.64	88.0	58.57	96.1	33	3.41	2.35	68.9	3.02	88.6		
殺菌剤	56	17.55	14.35	81.8	15.93	90.8	50	4.21	3.05	72.4	3.7	87.9		
殺虫殺菌剤	8	30.19	27.16	90.0	29.77	98.6								
1996 年 除草剤	50	13.31	7.14	53.6	9.7	72.9	46	2.19	1.01	46.1	1.47	67.1		
殺虫剤	62	70.63	61.18	86.6	68.11	96.4	39	3.52	2.52	71.6	3.06	86.9		
殺菌剤	71	45.39	41.15	90.7	43.45	95.7	55	4.97	3.53	71.0	4.31	86.7		
殺虫殺菌剤	7	24.26	24.01	99.0	24.19	99.7								
C 農協														
1996 年 除草剤	88	83.7	39.70	47.4	54.17	64.7	58	11.84	6.72	56.8	9.06	76.5		
殺虫剤	97	146.27	92.70	63.4	127.3	87.0	58	8.46	6.23	73.6	7.72	91.3		
殺菌剤	101	23.94	11.78	49.2	15.19	63.5	60	6.78	4.12	60.8	5.08	74.9		
殺虫殺菌剤	16	92.86	74.66	80.4	88.56	95.4								
1997 年 除草剤	84	79.43	31.68	39.9	53.16	66.9	59	12.63	5.83	46.2	9.15	72.4		
殺虫剤	91	145.7	96.76	66.4	129.8	89.1	54	8.4	6.39	76.1	7.75	92.3		
殺菌剤	99	28.89	16.62	57.5	20.1	69.6	60	7.73	5.01	64.8	6.03	78.0		
殺虫殺菌剤	16	95.58	79.01	82.7	91.66	95.9								
D 農協														
1996 年 除草剤	91	147.02	76.07	51.7	94.2	64.1	63	20.43	10.44	51.1	14.23	69.7		
殺虫剤	98	219.2	155.56	71.0	194.3	88.6	58	10.63	6.96	65.5	9.06	85.2		
殺菌剤	110	29.54	10.81	36.6	16.99	57.5	61	13.21	7.36	55.7	10.14	76.8		
殺虫殺菌剤	17	114.45	98.48	86.0	108.3	94.6								
1997 年 除草剤	95	154.55	98.93	64.0	115.4	74.7	66	22.05	14.84	67.3	16.4	74.4		
殺虫剤	106	219.63	154.95	70.6	195.5	89.0	64	11.05	6.30	57.0	9.39	85.0		
殺菌剤	130	36.35	12.52	34.4	19.75	54.3	68	14.21	7.43	52.3	10.21	71.9		
殺虫殺菌剤	16	114.58	99.46	86.8	108.5	94.7								

セクトトレボン, エビセクトバッサ, バイジット, スミチオンなどのDL粉剤, 育苗箱用ではエカマート粒剤, パダン粒剤, アドマイヤー箱粒剤が多く販売されていた。その他, A 農協を除く 3 農協で水田や畑地に広く用いられるダイアジノン粒剤の販売量が多い。

殺菌剤は, 水稲用農薬の割合が最も低い農薬で, 上位 10 農薬にも多くの畑地用農薬が含まれている。T 農協で

は, ブラシン粉剤 DL が 1995 年の 8t から 22t へ, オリゼメート粒剤はゼロから 13t へ急増し, 1996 年に販売された 71 製剤のうち, 2 製剤で全殺菌剤販売量の 79% を占めていた。C 農協と D 農協では 1997 年にコラトップ粒剤の販売量が急増している。水稲用以外では, 4 農協とも小麦栽培で施用される硫黄粉剤や白菜・キャベツに用いられるペンタゲン粉剤(コブ粉剤は同じ製剤), 多種類の作

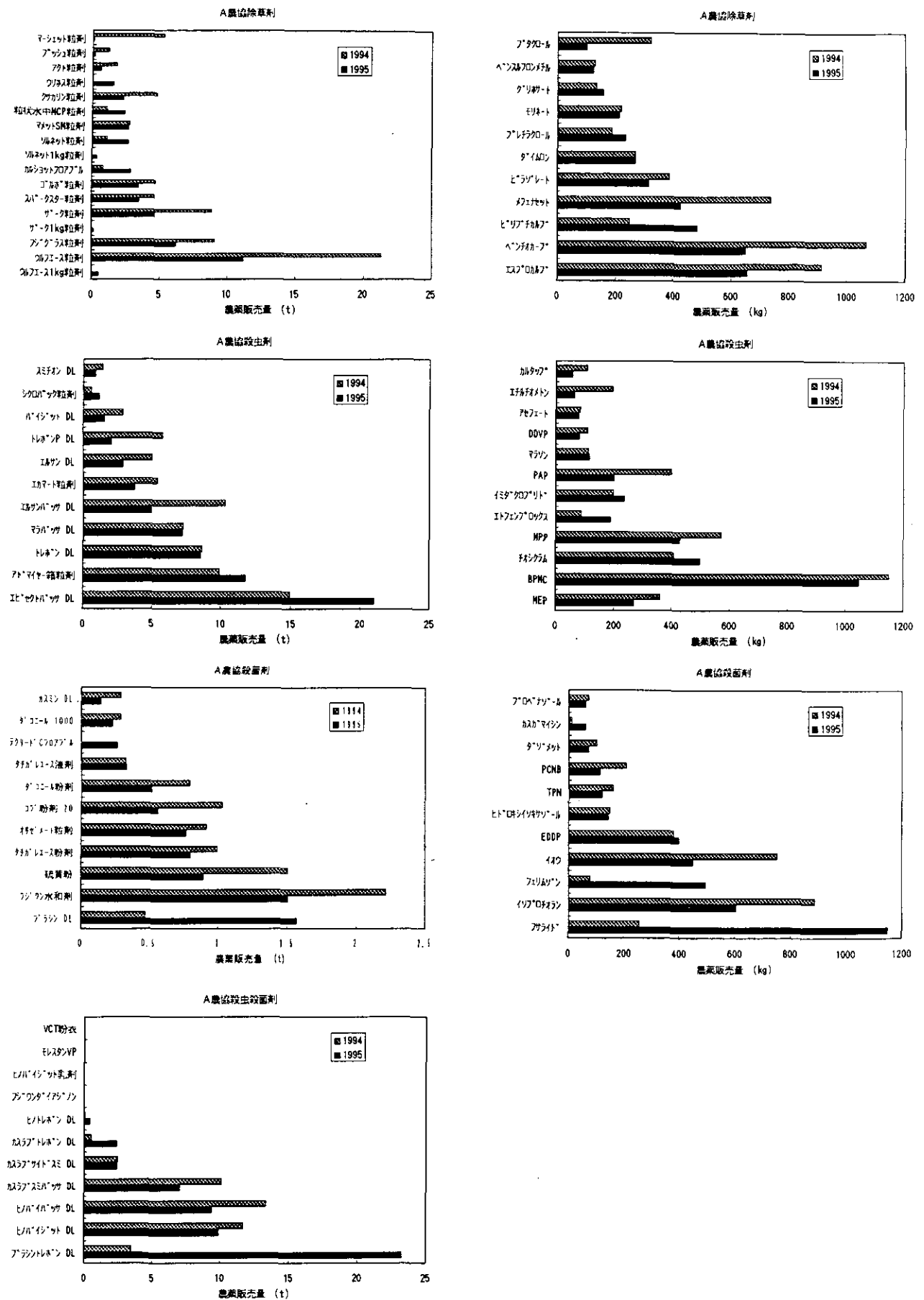


図 1 A農協で販売された主な農薬製剤と有効成分

Fig. 1 Amounts of sold pesticides with A agricultural cooperative

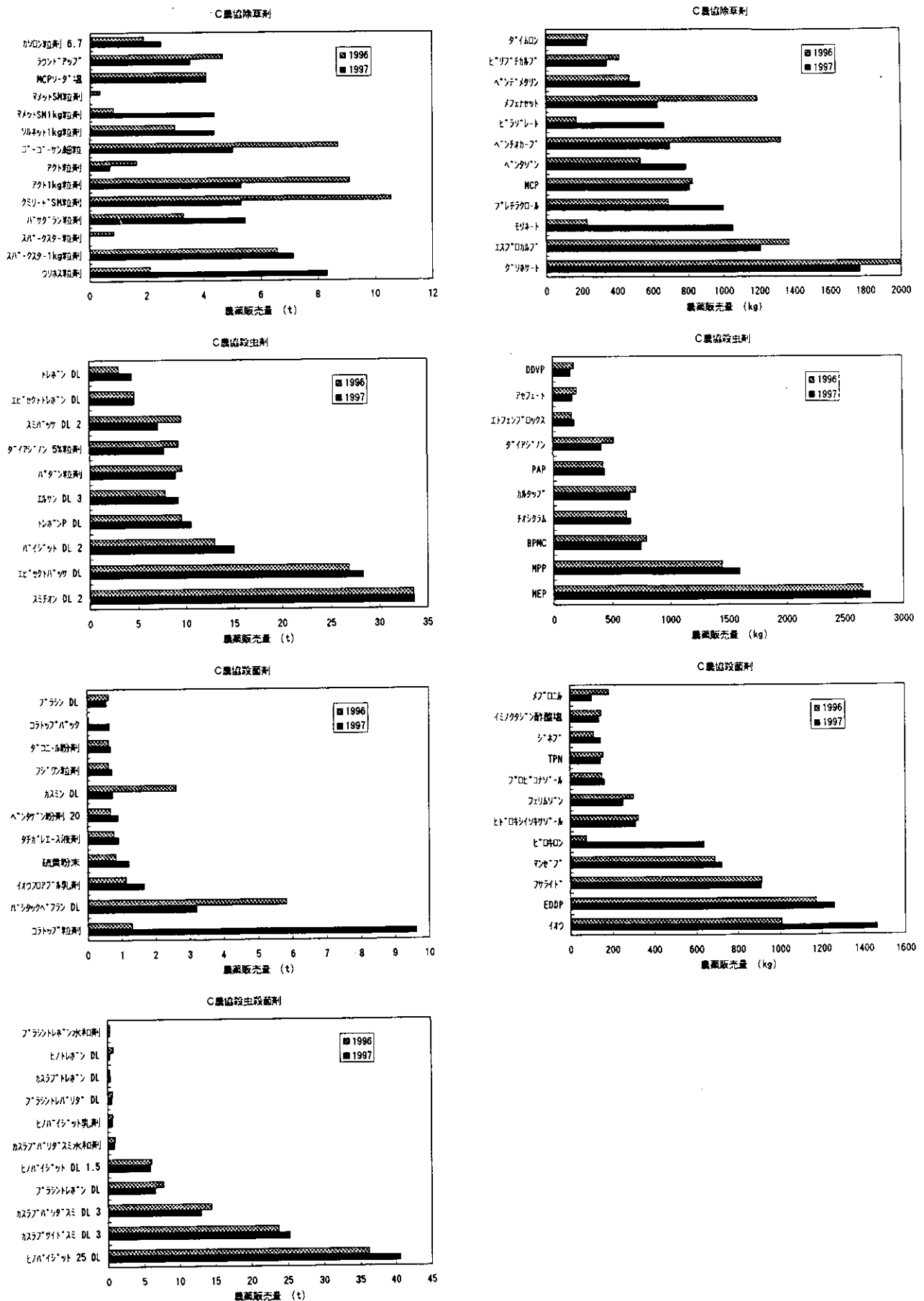


図 3 C農協で販売された主な農薬製剤と有効成分
 Fig. 3 Amounts of sold pesticides with C agricultural cooperative

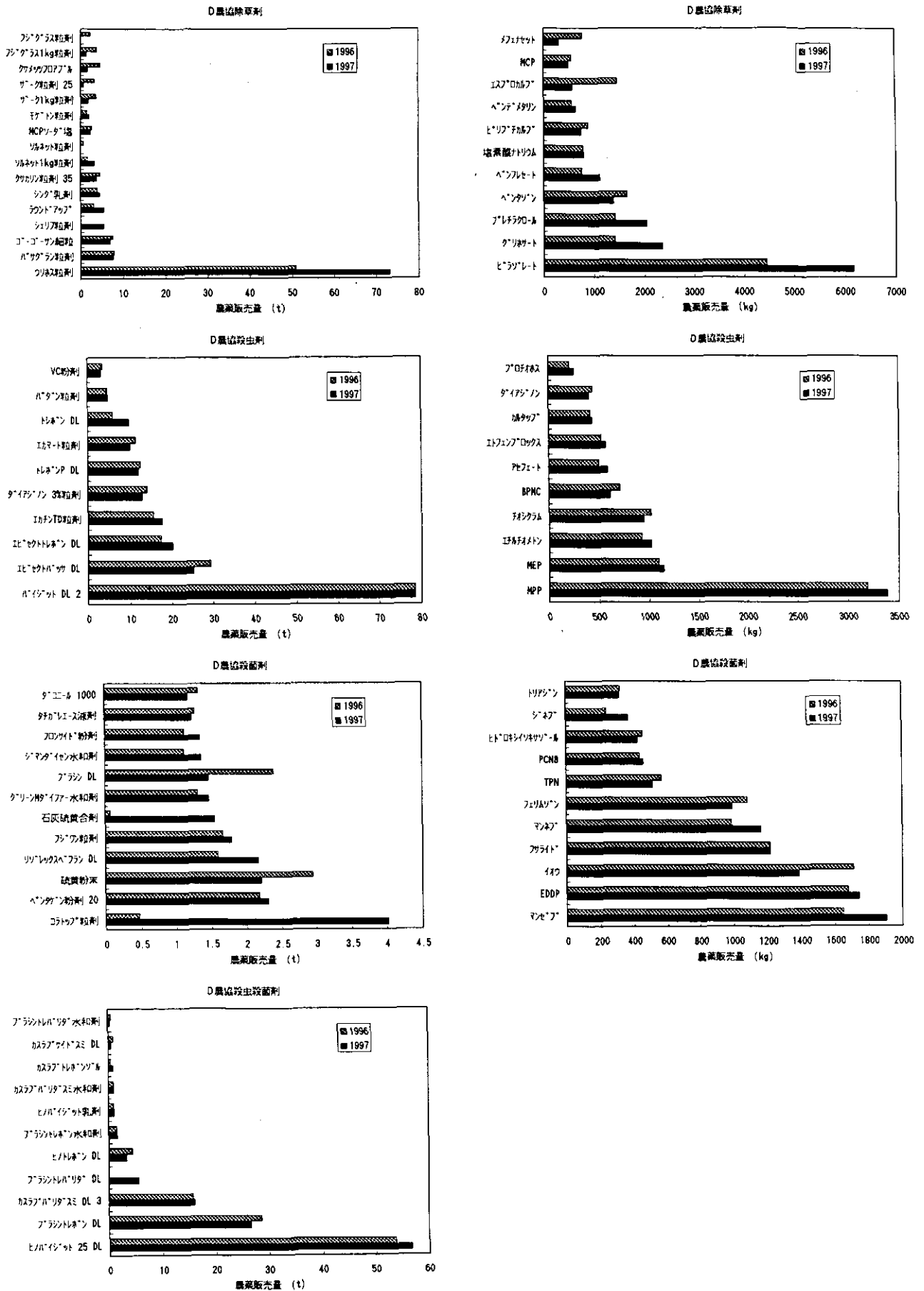


図 4 D農協で販売された主な農薬製剤と有効成分
Fig. 4 Amounts of sold pesticides with D agricultural cooperative

物に用いられるダコニール1000などの販売量が多かった。

殺虫殺菌剤でヒノバイジット、カスラブトレボン、カスラブサイドスミなど、水田用DL粉剤が多く販売されていた。

殺虫剤の有効成分では、水稲用としてBPMC、MEP、MPP、エトフェンプロックス、チオシクラムの販売量が各農協とも多く、A農協のBPMC、C農協のMEP、D農協のMPPは1成分で約30%を占めていた。水稲用以外では、製剤の販売では上位10農薬にはみられなかった殺虫剤「オルトラン」の有効成分であるアセフェートが、各農協とも10位以内に見られた。

殺菌剤の成分は、水稲用ではEDDP、フサライド、フェリムゾンの販売量が多く、他にA農協のイソプロチオラン、T農協のプロベナゾールが特徴的である。また、1996年頃よりピロキロンの販売量が増加している。水稲用以外では、硫黄、マンゼブ、マンネブ、TPN、PCNBなど小麦、野菜、果樹などに用いられる成分がみられた。

以上のことから、一般的に水稲用農薬製剤は畑地用に比べ販売量が多いが、有効成分含有率は少ないことが示された。各農協で販売される農薬は、それぞれの地域の農作物の作付け状況を反映しており、隣接した地区でも販売される農薬は異なること、同一農協内であっても年度によって販売される農薬の種類が大きく異なることなどが明らかになった。

4.2 水田用除草剤による農薬販売量の評価

日本における農薬の流通経路は農協(系統)と一般小売業者(商系)の2系統あり、農協の取扱高は約70%とされている¹²⁾。しかし、農協の販売シェアは地域により異なると考えられ、農協からの販売量を施用量として採用することの妥当性を評価する必要がある。

井上ら¹³⁾は、水田用除草剤が、通常、重複施用されないことに着目し、農薬の施用量と農協からの農薬販売量の関係を水田面積、農薬標準施用量から使用水田面積比率を求め検証を試みた。ここでは、井上らの方法に若干の修正を加え、農薬販売量の評価を行った。

すなわち、後述する除草剤の二通りの施用法を考慮し、農薬販売量と標準施用量から標準施用面積を求め、これと水稲作付け面積から得られる施用面積比が1になるかどうかで評価を行った。

標準施用面積(ha)

$$= \text{農薬販売量(kg)} / \text{農薬標準施用量(kg/ha)}$$

標準施用面積比

$$= \text{水稲作付け面積(ha)} / \text{標準施用面積(ha)}$$

農協における農薬販売量とB市P川流域の農家49戸に対する水田用農薬販売量にもとづき、農薬の施用実体について検討した結果を、14戸を抜粋して表6に示す。「一発+体系」の処理面積は一発処理剤と初期除草剤または中期除草剤の標準施用面積の合計として示した。なお、表中下段の合計は流域の農家49戸の合計である。

水田用除草剤の施用方法には二通りの方法が行われている。一つは、移植前または直後に初期除草剤、移植2~3週間後に中期除草剤、移植後約1ヶ月以降に後期除草剤を3回に分けて施用する体系処理である。もう一つは、通常、移植後0~20日に1回の施用で済ませる一発処理で、0~10日に用いられる除草剤を初期一発剤、3~20日に用いられるものを初中期一発剤と区別することもある。

これらの処理方式は、圃場の雑草の発生状況に応じて個々の農家が選択して実施しており、近年は農作業の省力化で、一発処理を行う農家が多くなっている。

P流域にある農家の除草剤購入の特徴は4つのタイプに大別できる。第1のタイプは除草剤を購入していないか、購入していても非常に少ない農家で、これにはさらに殺虫剤・殺菌剤の購入量も少なく明らかに減農薬栽培を行っているタイプ(農家No.43)と、除草剤は購入していないが、殺虫剤などは一般の農家と同様に購入しているタイプ(No.2)の2つに分かれた。後者の除草剤については、前年の在庫か農協以外の販売ルートからの購入により農協からの購入量が少なかったことも考えられる。第2のタイプは、一発処理と体系処理を水田ごとに分けて行っている農家(No.12,14)、第3は一部の水田に初期除草剤と一発処理を重複して施用しているタイプ(No.3,7)、第4は一発処理のみ行っている場合で、P川流域では、作付け水田の90%以上が一発処理であった。

除草剤の購入状況では、標準施用量の2倍を購入している農家(1戸)から全く購入していない農家(4戸)まで様々あり、購入量が標準施用量より少ない農家も2戸みられた。標準施用面積比は、一発処理剤のみを購入している農家の多くは1となり、流域全体で0.92であった。これに体系処理面積を加えると0.98となり、P流域では農協の農薬販売量で施用量を推定することが可能と考えられる。

表 6 B市P川流域に販売された農薬の標準施用面積と施用面積比の比較

Table 6 Applied acreage of pesticides at P river basin in B city

農家 No.	作付け面積 ha	初期		一発		中期		後期		一発+体系		延施用量	
		ha	面積比	ha	面積比	ha	面積比	ha	面積比	ha	面積比	ha	面積比
1	5.69			12.00	2.11					12.00	2.11	12.0	2.11
2	14.62									0.00	0.00	0.0	0.00
3	11.99	4.00	0.33	12.40	1.03					16.40	1.37	16.4	1.37
4	8.47	1.10	0.13							1.10	0.13	1.1	0.13
7	8.59	2.20	0.26	8.90	1.04					11.10	1.29	11.1	1.29
12	11.15	5.60	0.50	5.40	0.48					11.00	0.99	11.0	0.99
14	8.87	4.00	0.45	6.50	0.73	4.00	0.45			10.50	1.06	14.5	1.47
25	8.63			8.70	1.01					8.70	1.01	8.7	1.01
30	9.02			9.00	1.00			0.80	0.09	9.00	1.00	9.8	1.09
31	14.65			15.10	1.03	1.20	0.08			16.30	1.11	16.3	1.11
37	0.51									0.00	0.00	0.0	0.00
42	5.02			5.00	1.00					5.00	1.00	50.0	1.00
43	1.40									0.00	0.00	0.0	0.00
48	10.43			10.80	1.04					10.80	1.04	10.8	1.04
合計	331.15	21.70	0.07	303.1	0.92	5.50	0.02	1.00	0.003	324.80	0.98	331.3	1.00

	作付け面積	除草剤		殺虫剤		殺菌剤		殺虫殺菌剤		全殺虫・殺菌剤	
		ha	面積比	ha	面積比	ha	面積比	ha	面積比	ha	面積比
1	5.69	12.00	2.11	10.40	1.83	10.10	1.78	9.60	1.69	30.10	5.29
2	14.62			39.50	2.70	7.90	0.54	12.80	0.88	60.20	4.12
3	11.99	16.40	1.37	15.20	1.27	20.00	1.67	11.20	0.93	46.40	3.87
4	8.47	1.10	0.13	7.20	0.85	4.00	0.47	4.00	0.47	15.20	1.79
7	8.59	11.10	1.29	12.80	1.49	17.00	1.98	24.00	2.79	53.80	6.26
12	11.15	11.00	0.99	11.00	0.99	13.60	1.22	4.80	0.43	29.40	2.64
14	9.87	14.50	1.47	15.60	1.58	18.60	1.88			34.20	3.47
25	8.63	8.70	1.01	11.20	1.30	14.20	1.65	6.40	0.74	31.80	3.68
30	9.02	9.80	1.09	10.00	1.11	14.50	1.61			24.50	2.72
31	14.65	16.30	1.11	6.40	0.44	24.80	1.69	12.00	0.82	43.20	2.95
37	0.51			0.50	0.98	0.38	0.74			0.88	1.72
42	5.02	5.00	1.00			0.90	0.18	4.00	0.80	4.90	0.98
43	1.40			0.80	0.57					0.80	0.57
48	10.43	10.80	1.04			7.80	0.75	20.00	1.92	27.80	2.67
合計	331.15	331.30	1.00	466.30	1.41	414.33	1.25	270.16	0.82	1150.79	3.48

(除草剤は全除草剤の延べ散布面積 : 全殺虫・殺菌剤は殺虫剤, 殺菌剤, 殺虫殺菌剤の合計)

北海道と4農協における除草剤の標準施用面積と施用面積比を表7に示す。北海道への出荷量は農業要覧¹⁾の値を用いた。ここでは初期除草剤と一発処理剤の施用面積の合計を除草剤施用面積(一発+体系)とした。

販売量調査を実施した4農協のうち、T農協では一発処理面積比は約1で、初・中・後期除草剤の施用面積比は小さく、一発処理中心の標準的な雑草防除が実施されている。一方C農協とD農協では、一発処理面積比は0.8と小さいが、中期または後期除草剤の施用面積比が0.1~0.2あった。体系処理と一発処理を加えると施用面積比

は約1となり、1~2割の水田で体系処理が行われているものと考えられる。

A農協の除草剤の施用面積比は、1995年の一発剤で0.77と小さく、初期除草剤の販売量を加えても0.85であった。A農協管内は、殺虫剤、殺菌剤の施用面積比も他の3地区より小さいことから、減農薬栽培が推進されているものと考えられる。

以上のことから、4地区とも農協の販売量で農業施用量がほぼ正確に把握できるものと思われる。

北海道への除草剤の販売量を見ると、一発処理剤の出

表 7 北海道および各農協における農薬標準施用面積と施用面積比
Table 7 Applied acreage of pesticides for rice plantings

農協名	作付け面積		初期除草剤		一発処理剤		中期除草剤		後期除草剤		一発+体系		延べ施用面積	
	h a	h a	面積比	h a	面積比	h a	面積比	h a	面積比	h a	面積比	h a	面積比	
北海道	157,800	36,900	0.23	165,500	1.05	8,510	0.05	9,500	0.06	202,400	1.28	220,410	1.40	
A農協														
1994	3,130	293	0.09	2,359	0.75	129	0.04	50	0.02	2,652	0.85	2,831	0.90	
1995	2,924	237	0.08	2,259	0.77	108	0.04	88	0.03	2,497	0.85	2,692	0.92	
T農協														
1995	1,382	37	0.03	1,335	0.97	19	0.01	12	0.01	1,371	0.99	1,402	1.01	
1996	1,333	46	0.03	1,100	0.83	30	0.02	6	0.00	1,146	0.86	1,182	0.89	
C農協														
1996	3,630	948	0.26	2,924	0.81	545	0.15	261	0.07	3,873	1.07	4,678	1.29	
1997	3,620	1,177	0.33	2,680	0.74	695	0.19	301	0.08	3,857	1.07	4,853	1.34	
D農協														
1996	6,310	1,377	0.22	5,318	0.84	203	0.03	406	0.06	6,695	1.06	7,305	1.16	
1997	6,300	1,621	0.26	4,841	0.77	288	0.05	860	0.14	6,463	1.03	7,610	1.21	

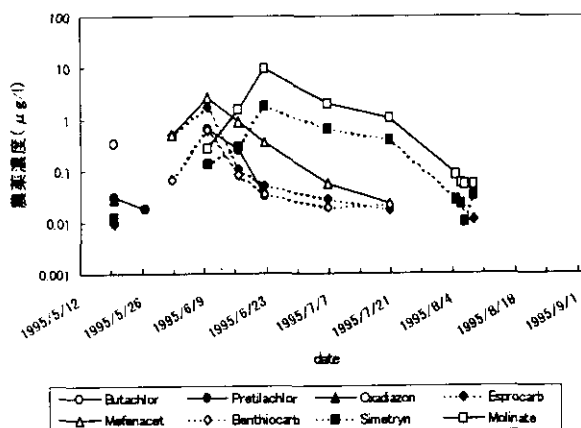


図 5 A町O川における農薬の流出変動
Fig. 5 Changes in concentration of herbicides at O river in A town

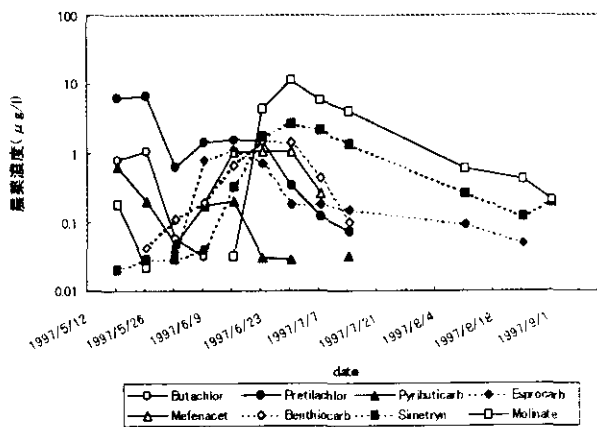


図 6 C町Q川における農薬の流出変動
Fig. 6 Changes in concentration of herbicides at Q river in C town

荷量から求めた標準施用面積比は約1となった。延べ施用面積比では1.4と高く、水稲作付け面積に対する標準施用量より多い除草剤が出荷されている。この過剰分の大半は初期除草剤であり、中期および後期除草剤の出荷量は少なく体系処理を行っている水田面積は少ないと考えられる。このことから、初期剤と一発剤が重複して施用(移植前に初期剤を施用し、標準施用時期より若干遅れて初中期一発剤を用いる。実際に一部の農家で行われている)されている可能性が考えられる。また、販売店はある程度の在庫を常に持っており、出荷された農薬のすべてが年度内に販売されるとはいいきれず、都道府県への単年度の出荷量で施用農薬量を評価することはできないと考えられる。

5 除草剤の流出特性

1995年A町O川中流と1997年C町Q川下流における除草剤の濃度変化を図5、6に示す。1996年のB市P川はO川と、1997年のD町R川はQ川と同様の流出傾向を示した。(水稲移植は4市町とも5月15日頃から始まり、20~25日が最盛期で5月中にほぼ終了した。

A町O川では、水稲移植時に、初期除草剤のブタクロール、プレチラクロール、オキサジアゾンが検出されている。その後、6月上旬から中旬にかけて初中期一発剤の成分であるエスプロカルブ、メフェナセット、ベンチオカーブ、プレチラクロールのピークが、さらに1~2週間後の6月中・下旬に中期除草剤のモリネート、シメトリンが検出され、この流出パターンは標準的な除草剤の施用時期を反映している。

表 8 O川流域からの農薬流出負荷量の比較
Table 8 Comparison of runoff pesticide loadings at O river

農 薬	調査日	上流部	下流部
ブタクロール	95/05/19	2.05	0.78
オキサジアゾン		0.18	0.07
プレチラクロール		0.2	2.8
エスプロカルブ	06/01	3.7	3.4
メフェナセット		3.7	3.3
ベンチオカーブ		0.5	3.3
モリネート	06/22	24.9	6.3
シメトリン		4.6	1.1

C町Q川ではO川と同様に水稻移植時にはブタクロール、プレチラクロール、ピリブチカルブが検出された。一発処理剤のメフェナセット、プレチラクロール、エスプロカルブのピークはO川より1~2週間遅れて検出され、この流出時期の遅れは、移植後低温が続き水稻の生育が遅れたため、除草剤の施用を遅らせた農家が多かったためである。中期除草剤のモリネート、シメトリン、また、O川では一発剤として検出されたベンチオカーブが6月下旬から7月中旬にかけて高濃度で検出されている。

O川はA農協、Q川はC農協で販売された除草剤の成分を反映したものである(図1, 3)。しかし、O川のオキサジアゾン、Q川のブタクロールは販売量調査を行った2年間に農協からは販売されていない。特に、Q河川におけるブタクロール剤は、全国的にも1996年以降出荷されておらず¹⁾、農家で使われずに残っていたものが散布されたものと思われる。しかし、農協以外の販売ルートも否定できない。

このような例は、B市P川の農業排水路においてもみられ、この流域の農家には販売されていないモリネートとシメトリンが検出されている。

表8にO川の中流と下流における水田1ha当たりの除草剤の流出負荷量を示す。5月19日に検出された初期除草剤のブタクロールはO川の上流部から、プレチラクロールは下流部からO川に流入していることがわかる。すなわち、マーシエット粒剤は上流域に、ソルネット粒剤は下流域に多く販売されたことを示している。

6月1日に検出されたエスプロカルブとメフェナセットは上流部、下流部とも流出負荷量に違いはなく、全域にまんべんなく施用されていたことがわかる。一方、ベ

ンチオカーブは下流域で多く用いられ、6月22日に検出された中期除草剤のマメットSM粒剤は上流域に多く販売されたことを示している。このように、同一農協内であっても流域ごとに販売される農薬の種類や量が異なることが明らかになった。

6 まとめ

北海道は耕地面積が広く、気象状況が地域により異なることから、栽培される作物もそれぞれの地域特性を反映していると考えられた。したがって、販売される農薬も地域により大きく異なることが予想され、農薬の流出調査とともに、農協による農薬販売量調査を行い、農協からの販売量と実際の施用農薬との関係を検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 北海道の耕地面積は113万ヘクタール、そのうち水田が約20%、畑地が約80%で畑地の約55%が牧草専用であった。また、水田は石狩、空知、上川の3支庁に全道の78%が集中し、地域により土地利用状況が異なっている。
- (2) 1996農業年度に北海道へ出荷された農薬は712種にのぼり、販売量調査を行った4農協では、T農協の169製剤からD農協の347製剤と多種類の農薬が販売されていた。しかし、各農協とも約1割の農薬で全販売量の50%を占めていた。
- (3) 北海道に出荷された農薬の約40%が水稻用栽培用で、販売量調査をおこなった4農協では80%以上が水稻栽培用農薬であった。
- (4) 各農協の販売の上位には、水稻栽培用の農薬が多くみられるが、小麦、豆類、野菜類などに施用される農薬の販売量も多かった。
- (5) 隣接する農協であったも、販売された農薬は一部異なっており、農薬要覧より得られる出荷量では、調査流域の正確な農薬施用量を推定することはむずかしい。
- (6) 今回調査した4農協における除草剤の標準施用面積比は0.85~1.1となり、4地域とも農協からの農薬販売量から施用量を推定することが可能と思われる。
- (7) 同一農協の流域内であっても、流域毎の単位面積当たりの流出負荷量が異なる農薬があり、地区により販売される農薬に違いのあることが示唆された。
- (8) 地域によっては農協からの販売実績がない農薬が検出されることがあり、農家の在庫や農協以外からの購入の可能性が考えられる。したがって、小流域の調査では農家に対する戸別調査を行うなど、詳細な施用量調査が

必要である。

謝 辞

本調査を行うにあたり、北海道保健環境部環境対策課(現・環境生活部環境保全課)および上川・空知両支庁の多くの担当職員の方には現地市町村や農協との連絡調整、サンプリングなど、多大な協力をいただいた。また、各農協の営農・資材の担当職員の方にも水稻の作付け状況と農薬販売量の資料を提供いただいた。ここに深く感謝いたします。

引用文献

- 1) 農林水産省農産園芸局植物防疫課監修(1997): 農薬要覧 -1997-, 植物防疫協会.
- 2) 金沢 純(1991): 農薬と水質, 水質汚濁研究, 14, 69
- 3) 香月 繁孝・数賀山 靖・後藤 宗玄(1995): 農薬便覧 (第8版), 農山漁村文化協会.
- 4) 飯塚 宏栄(1989): 水田除草剤の水系における動態, 農環研報告, 6, 1-18.
- 5) 丸 諭(1985): 千葉県内河川の農薬モニタリング, 生態化学, 8(3), 3-10.
- 6) 沼辺 明博・井上 隆信・海老瀬 潜一(1992): 田園地河川における水稻移植後の農薬流出量の評価, 水環境学会誌, 15, 662-671.
- 7) 永淵 修・井上 隆信・海老瀬 潜一・浮田 正夫(1997): ダム集水域における水田からの殺菌剤の流出量と流出特性, 土木学会論文集, No.566/VII-3, 49-60.
- 8) 佐々木 一敏・月岡 忠・寺沢 潤一・清水 重徳(1994): 河川における農薬モニタリングと農地からの流出量の評価, 国立環境研究所研究報告, 133, 57-65.
- 9) 井上 隆信・海老瀬 潜一(1994): 田園地河川における水田からの農薬流出量の定量評価, 国立環境研究所研究報告, 133, 87-100.
- 10) 北海道総合企画部経済調査室監修(1997): 第24回平成9年度北海道市町村勢要覧, 北海道統計協会.
- 11) 北海道総合企画部経済調査室(1998): 第105回北海道統計書, 北海道.
- 12) 農林水産省農産園芸局植物防疫課監修(1990): 農薬概説 改訂版—農薬取扱業者研修テキスト, 日本植物防疫協会.

水田内における農薬濃度の変化および流出特性

Runoff Characteristics and Change in Concentration of Pesticides in Paddy Field

永淵 修¹

Osamu NAGAFUCHI¹

1 緒言

最近、水域の環境問題として富栄養化に加えて、微量化学物質による汚染¹⁻³⁾が問題になっている。我々の身近で、頻繁に使用される化学物質に農薬がある。農薬の環境問題としてゴルフ場農薬が大きな社会問題^{4,7)}となったが、わが国における農薬の使用量をみると、ゴルフ場農薬は全体の1~2%に過ぎず、他は農林業用として使用されている。この内、50%は水田散布農薬であり、この水田散布農薬の環境への流出を明らかにすることは非常に重要なことである。ここでは、水田散布農薬の環境への排出源である水田内における農薬濃度の変動について、モデル水田における田面水の濃度変化特性および土壌水中の濃度変化特性から水相と土壌相の間の吸脱着および地下水汚染と係わる垂直移動について室内実験も含めて検討し、水田からの農薬流出量と流出特性を明らかにした。本章で主に解析した農薬は除草剤のメフェナセット、ダイムロンおよび殺菌剤のピロキロンである。

2 モデル水田調査概要

2.1 モデル水田

実験に使用した水田の面積はA水田(13.8a)、B水田(14.6a)であり、田面水は水口と水尻の中間点で採取し、採取地点に土壌水採取装置を10cm、30cm、70cm深にセットした(図1)。散布農薬は最近我が国で使用量の多い農薬を選択した。A水田では、除草剤はザークD 1キロ粒剤(ダイムロン4.5%、メフェナセット 10.0%、ベンスルフロンメチル 0.17%含)、殺菌剤はコラトップ粒剤(ピロキロン 5%含)であり、B水田では、除草剤はウル

フェース1キロ粒剤(チオベンカルブ15%、メフェナセット4.5%、ベンスルフロンメチル0.75%含)、殺菌剤はキタジンP粒剤(IBP17%含)であった。水稻移植は1996年6月24日、除草剤散布は7月2日、殺菌剤散布は、8月6日であり、稲刈は9月25日であった。ただし、調査は8月末まで行った。これらの農薬の物性値、構造を表1および図2に示す。

2.2 水田土壌

水田土壌は稲作の最初に代かきを行うため表層数10cmは均一である。しかし、水田の構造上土壌の上に水を張るため、極表層土壌は風雨等により攪拌され土壌粒子のソートが起こる。特に今回使用したモデル水田の土壌は砂質土壌でありソートの結果が明確に表れている。すなわち、攪拌された表層土壌は2層に分かれ、最表層に粘土質の土壌、下層に砂質の土壌となり、その下層が攪拌の影響を受けなかった初期の水田土壌となる(図3)。ここで、最表層の粘土質の土壌を土壌(a)、その下層の砂質

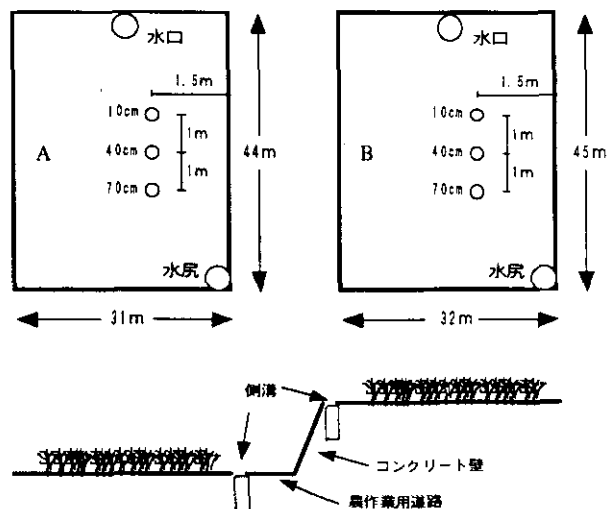


図 1 モデル水田の模式図
Fig. 1 Schematic diagram of model paddy field

1. 福岡県保健環境研究所
〒818-0135 太宰府市向佐野 39
Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences.
Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan.

表 1 散布農薬の物性値
Table 1 Property value of application pesticides

		水溶解度 mg/L	オクタノール・水分配 係数(logKow)	蒸気圧 mPa	ヘンリー則定数 Pa · m ³ / mol	土壌有機炭素 定数(Koc)
除草剤	メフェナセット	4	3.23	6.40E-06	4.80E-06	3063
	タイムロン	1.7	2.7	0.0005	7.90E-05	847
	チオベンカルブ	30	3.42	2200	18.9	676
殺菌剤	ピロキロン	4000	1.57	0.16	6.90E-06	53
	IBP	430	3.21	0.3	0.0002	132

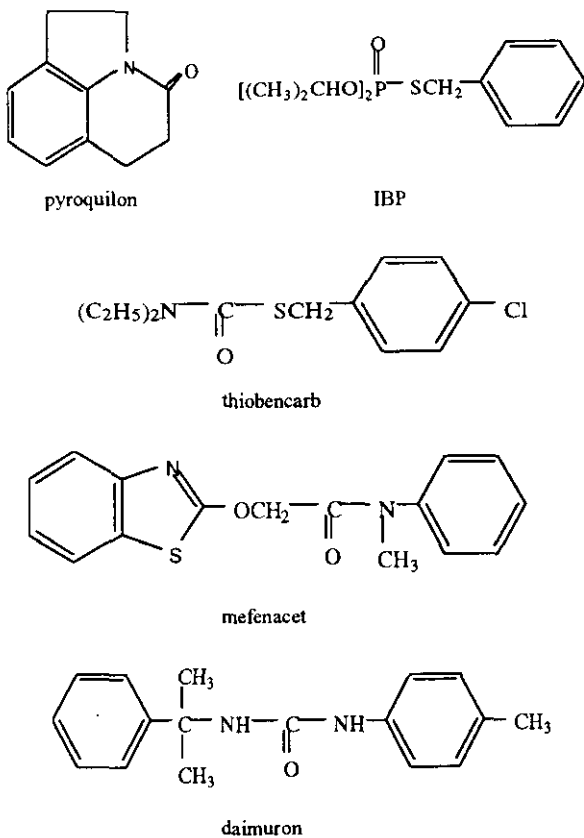


図 2 散布農薬の化学構造式
Fig. 2 Chemical structure of pesticides

土壌を土壌(b), 最下層の土壌を土壌(c)とした。モデル水田の稲作終了時の各層の土壌の物理化学的性質を表2に示す。A, B各モデル水田の土壌(a)のそれぞれのI.L.は10.7%, 9.74%, TOCは23.8mg/g, 20.5mg/g, TONは2.45mg/g, 2.10mg/g, TPは1.18mg/g, 1.19mg/gであり、土壌(b)ではI.L.は1.98%, 2.89%, TOCは3.65mg/g, 6.19mg/g, TONは0.35mg/g, 0.58mg/g, TPは0.22mg/g, 0.41mg/gであった。土壌(c)ではI.L.は3.92%, 4.56%, TOCは7.47mg/g, 8.13mg/g, TONは0.77mg/g, 0.78mg/g, TPは0.45mg/g, 0.51mg/gであった。モデル水田各層の

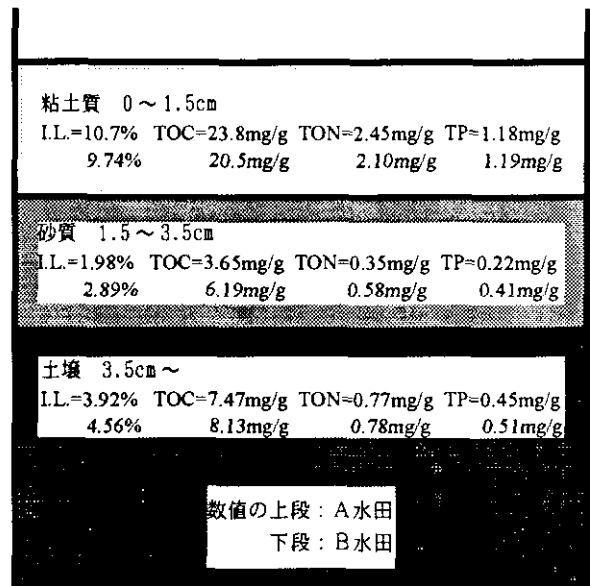


図 3 ソートされた水田土壌(モデル水田)の模式図
Fig. 3 Schematic diagram of sorted paddy soil

表 2 土壌の物理化学的性質(モデル水田)
Table 2 Physicochemical property of sorted paddy soil

	I.L.(%)	TOC(mg/g)	TON(mg/g)	TP(mg/g)
土壌 a	10.7	23.8	2.45	1.18
土壌 b	1.98	3.65	0.35	0.22
土壌 c	3.92	7.47	0.77	0.45

C:N:P比はそれぞれ土壌(a)では20:2.0:1.0, 17:1.7:1.0, 土壌(b)では16:1.5:1.0, 15:1.4:1.0であった。水田土壌は代かき後ある程度時間が経過するとこのようにソートされており、各層の物理化学的性質はかなり異なっている。これはこのモデル水田に限った現象ではなく、他の水田においても程度の差はあるが起きている(表3)。一般的に農薬の土壌への吸脱着を検討するときその代表的な土壌を用いて行っている。しかし、畑地の場合はそれで真の情報に近いものが得られるであろうが、

表 3 他地域のソートされた水田土壌に含まれるTOCの比較
Table 3 Comparison of TOC at various sites in Japan

	宇部市		西明石		つくば市
表層	23	31.9	34.4	23.5	82.3
中層	16.1	28.4	18.7	17.2	76.8
下層	13.1	26.9	18.5	15.8	68.1

表 4 GC/MSの分析条件
Table 4 GC/MS condition

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

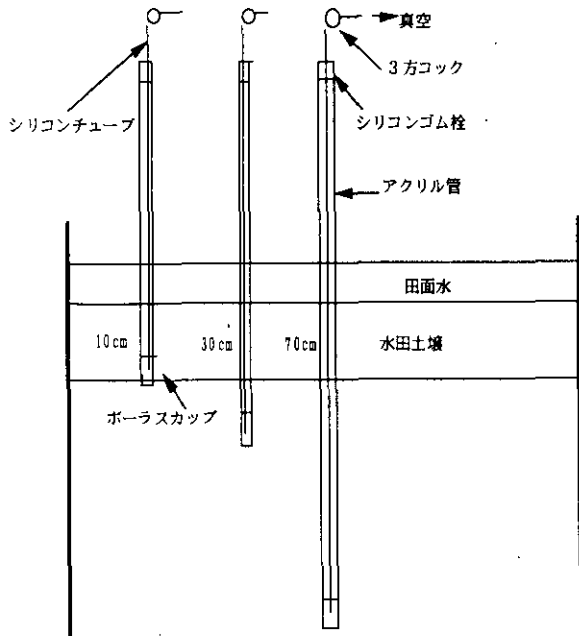


図 4 土壌水採取装置模式図
Fig. 4 Schematic diagram of soil water sampler

水田土壌の場合、その代表的な土壌を用いて試験を行っても、実際は、その土壌がソートされた最表層の土壌と水層の間で農薬の吸脱着反応が起こっている。したがって、農薬の土壌への吸脱着についての情報を得るにはこれら各層の土壌の吸脱着試験を行う必要がある。

2.3 土壌水採取装置

土壌水採取装置は図4に示すように市販のポーラスカップにアクリルパイプ(1.5cmF)を接続し、末端はシリコンゴム栓で密閉する。シリコンゴム栓を介してシリコンチューブ(1mmF)がポーラスカップの末端まで挿入される。シリコンチューブの大気側の末端には三方コックを接続し、真空ポンプ(注射器で十分)でアクリルパイプ内を減圧し、三方コックを閉じる。試料の回収は三方コックを介して注射器で行う。この方法は、一旦、土壌中にパイプをセットすれば、注射器だけで、バッチ的に土壌水が採取できる。だいたい半日で1mのパイプが満

杯になる(150~170ml)。

2.4 農薬の分析

試水は褐色ガラス瓶に採取し、氷冷して持ち帰り、あらかじめアセトンで洗浄したガラス繊維ろ紙(GF/C; ワットマン)でろ過した。既報で示したように、懸濁態の農薬は降雨時流出等濁質濃度の高い場合検出されるが、通常は濃度が低く、検出限界に近い農薬が多いため、ここでは溶存態の農薬についてのみ分析を行った。

溶存態の農薬は、前述したろ液100~250mLをジクロロメタン、メタノールおよび純水でコンディショニングした固相抽出カートリッジ(Sep-Pak Plus PS-2)をSep-Pak Concentratorにセットし、流速20mL/minで加圧濃縮した。濃縮後、固相抽出カートリッジに固相抽出用Sep-Pak Dry (Waters)を連結し、ジクロロメタン7mLで溶出した。ジクロロメタン溶液に窒素ガスを吹き付けてジクロロメタンを気散させ、アセトン1mLを正確に加え、分析試料とした。

農薬の分析は、ガスクロマトグラフ質量分析計(島津QP-5000)を用いて行い、分析条件は表4に示す通りである。分析対象とした農薬は、12種類であり、解析対象とした農薬は、除草剤のメフェナセット、ダイムロン、ベンチオカーブおよび殺菌剤のピロキロン、IBPである。但し、ペンスルフロンメチルは分析していない。なお、この分析法での各農薬の回収率は、75%以上を得ている。

2.5 農薬の田面水への溶解速度

ガラス製の円形水槽(内径36cm、深さ22cm)に水深5cmになるように蒸留水を加え、単位水量あたりモデル水田と同量のウルフエース1キロ粒剤(102.7mg)、ザークD1キロ粒剤(101.9mg)、コラトップ粒剤(305.4mg)をなるべく均一になるように散布した。水槽にふたをし、20°C

(暗所)の恒温室に静置し、農薬散布後0~120時間後の水中のチオベンカルブ、メフェナセット、ダイムロン、ピロキロンの濃度を測定した。

2.6 農薬の水田土壌への吸脱着

農薬の土壌への吸着・脱着試験は、一般的にOECDのガイドライン⁸⁾による方法に準拠して行われている。その中で供試土壌は、陽イオン交換容量、粘土含量、有機物含量、交換性陽イオン、pHが十分異なる3種類を選ぶようになっている。しかし、標準土壌であってもソートされる前の土壌であるため吸脱着に関与している表層土壌の有機物量、TOC等の濃度が異なり、実際の水田土壌とは吸脱着能が異なってくる。特に水・土壌界面である表層土壌はかなり有機物量、TOCとも高く、標準土壌の吸脱着の結果とは異なる可能性がある。そこでここでは、ソートされた水田土壌(図3)を用いて、吸脱着試験を行った。

試験は前述したOECDの方法に準拠した。50ml容共栓付ガラス製遠沈管に風乾土5gと純水5mLを加え24時間放置する、試験農薬(メフェナセット、ダイムロン、ピロキロン)の一定濃度の0.01M CaCl₂ 20mLを加え、25±1°Cで24時間振とう後、遠心分離によって固液分離を行い、溶液中の農薬濃度をGC/MSを用いて定量した。溶液中の初期濃度と平衡濃度の差から固相単位重量あたりの吸着量を計算し、吸着等温線を求めた。

脱着試験は、土壌aの5gにメフェナセット、ダイムロ

ン、ピロキロン濃度2.0ppmのCaCl₂溶液25mLを加え、24時間振とうし(条件1)吸着平衡になった土壌からの脱着量を時間毎に測定した。その結果を累積量として示した。さらに、静置条件での脱着量(条件2)についても検討した。

3 結果

3.1 モデル水田の水管理

調査期間中の田面水の水位の変動およびモデル水田の水管理および降雨量の日変化を図5に示す。6月19日に代かきし、6月24日に水稻移植、7月2日に除草剤散布(ザークD1キロ粒剤、ウルフェース1キロ粒剤)、8月6日に殺菌剤散布(コラトップ粒剤、キタジンP粒剤)、8月9日に殺虫・殺菌剤散布(ヒノバイマク粉剤DL)を行った。この間7月22日から7月29日まで中干しを行った。中干し後、土壌のひび割れがひどく、土曜日、日曜日はほとんど田面水は消失した。また、8月16日にポンプが故障し、8月21日に修理完了するまで田面水の補充ができなかった。9月25日に稲刈りを行ったがその1週間前に落水を行った。農薬散布後の10mm以上の降雨は、7月5日の19.5mm、7月7日の20mm、7月19日の87.5mm、7月23日の14mm、8月14日の128mm、8月28日の35mm、8月31日の25.5mmであった。ただし、7月30日から8月5日までは測定機器の故障で測定不能であったが福岡県北部地方では10mm以上の降雨はなかった。

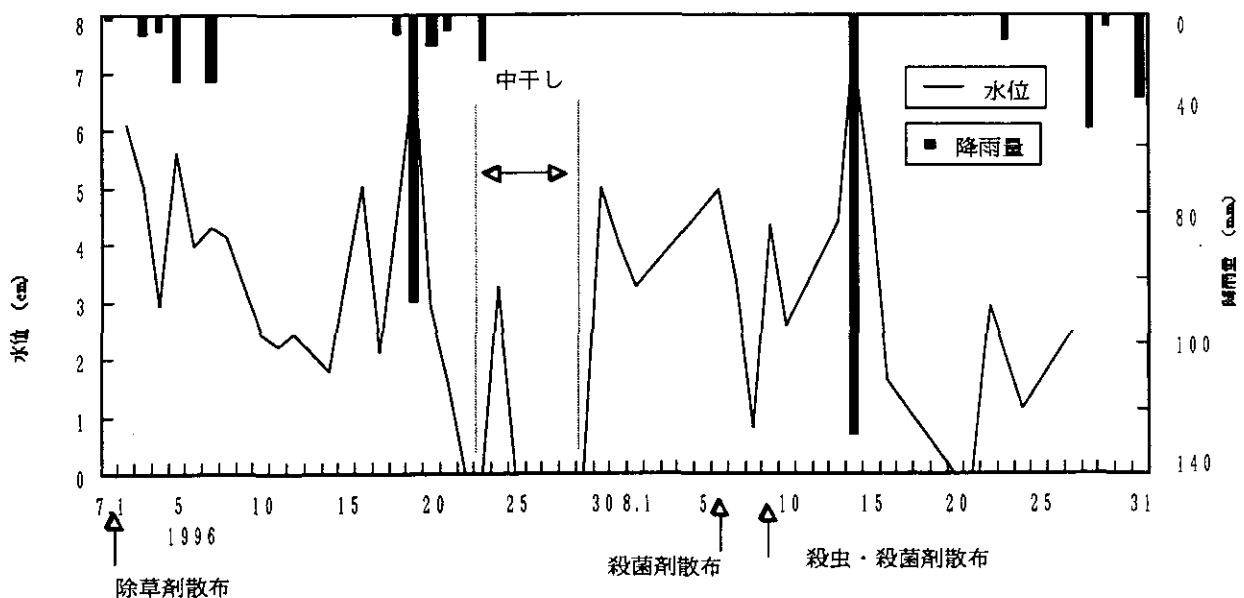


図 5 モデル水田の田面水位と降雨量の経日変化

Fig. 5 Change for rainfall and water level of ponding water during observation period

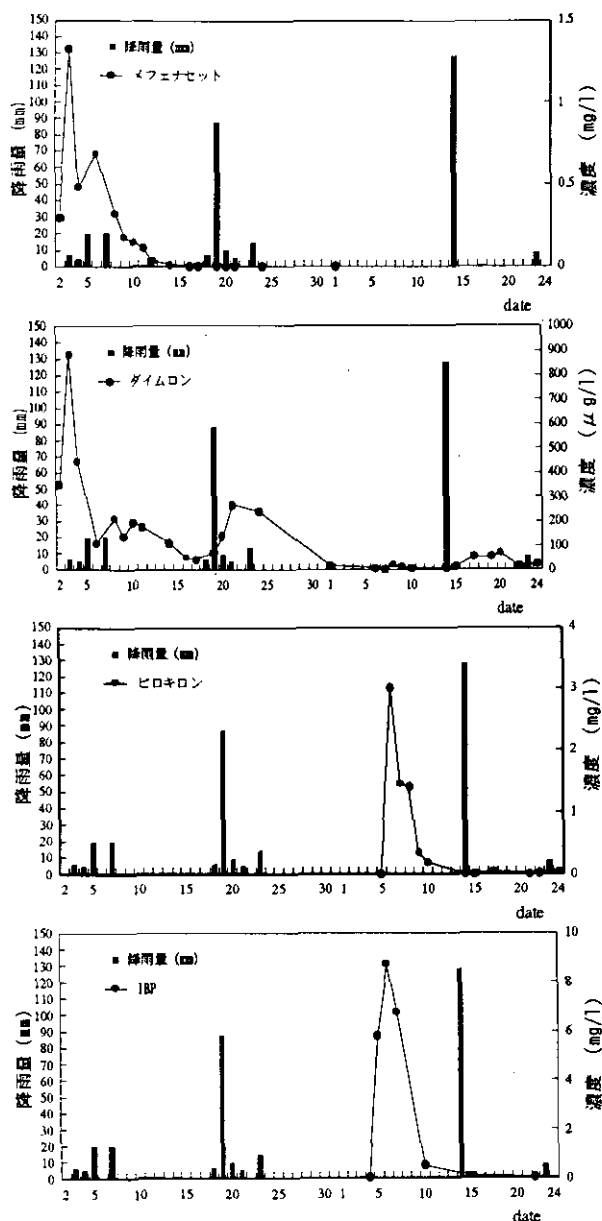


図 6 モデル水田における各農薬と降雨量の経日変化
Fig. 6 Daily change of observed pesticides and rainfall in model paddy field

3.2 田面水中の農薬濃度変化特性

調査期間中のダイムロン、メフェナセツとピロキロン、IBPの田面水中の濃度変化を図6、表5に示す。散布農薬量は、それぞれザークD1キロ剤1,380g、ウルフエース1キロ剤1,460g、コラトップ粒剤4,140gおよびキタジンP粒剤4,380gであり、したがってダイムロン62.1g、メフェナセツ138g、ピロキロン207g(A水田)、チオベンカルブ219g、メフェナセツ65.7g、IBP755g(B水田)が散布されたことになる。散布日は、前述したとおりである。メフェナセツ、ダイムロン、ピロキロン、IBPを例にみると、田面水中の濃度は、散布後1日で最大濃度(メフェナセツ1.33mg/L、ダイムロン884mg/L、

表 5 モデル水田A,Bにおける散布農薬の最大値(観測値,理論値)および散布1週間後の観測値
Table 5 Maximum value (observed value and theoretical value) of pesticides immediately after application and observed value at 1 week after application

農薬	散布量 (g)	最大濃度		1週間後濃度
		理論値(5cm) (mg/L)	実測値 (mg/L)	実測値 (mg/L)
メフェナセツ	138	2.00	1.33 (5.04cm)	0.17 (3.25cm)
ダイムロン	62.1	0.90	0.88 (5.04cm)	0.13 (3.25cm)
ピロキロン	207	3.00	3.02 (4.96cm)	0.002(7.39cm)
チオベンカルブ	219	3.00		
IBP	755	10.3	8.66 (4.51cm)	0.067(4.51cm)

L、ピロキロン3.02mg/L、IBP8.66mg/L)に達し、その後、指数関数的に濃度減少を示した。メフェナセツ、ダイムロン、ピロキロンおよびIBPの最大濃度時の存在量はそれぞれ92.5g、61.5g、206gおよび570gであり、それぞれ散布量の67.0%、99.0%、100%および75.5%であった。しかし、1週間後にはそれぞれ5.5%、9.6%、0.1%および0.6%に減少した。このように水田に散布された農薬は速やかに田面水に溶出するが高濃度の期間は短い。そこで、これら農薬の田面水中濃度変化に影響する因子について検討した。

農薬散布後の初期の段階での主要なプロセスは、散布された薬剤からの農薬成分の溶出と土壌への吸脱着であろう。そこで粒剤から田面水への溶解速度を室内実験より求め検討した。図7に溶出曲線を示し、各農薬の溶解初期の直線分を用いて溶解速度定数(Ks)を計算した。各農薬の溶解速度定数は表6に示すとおりである。この室内実験から計算した溶解速度はモデル水田や他の実水田の結果と比較してかなり遅い速度であった。特に、室内実験の条件ではメフェナセツ、ダイムロンはただらと溶出が続いた。自然環境下にある水田では散布農薬の溶解は水相と土壌相の界面で行われ、さらに気象条件も関係している。一方、本論文の室内実験のような水相だけの静的条件の溶解では当然溶解速度に差がでてくるのかもしれない。

次に、メフェナセツ、ダイムロン、ピロキシロンの表層土壌への吸脱着について検討を行った。吸着実験の結果をフロイドリッヒの吸着等温線で表し図8に示す。フロイドリッヒ式は経験式であり、農薬の土壌、有機物、粘土鉱物への吸着の記述に使用されてきた。フロイ

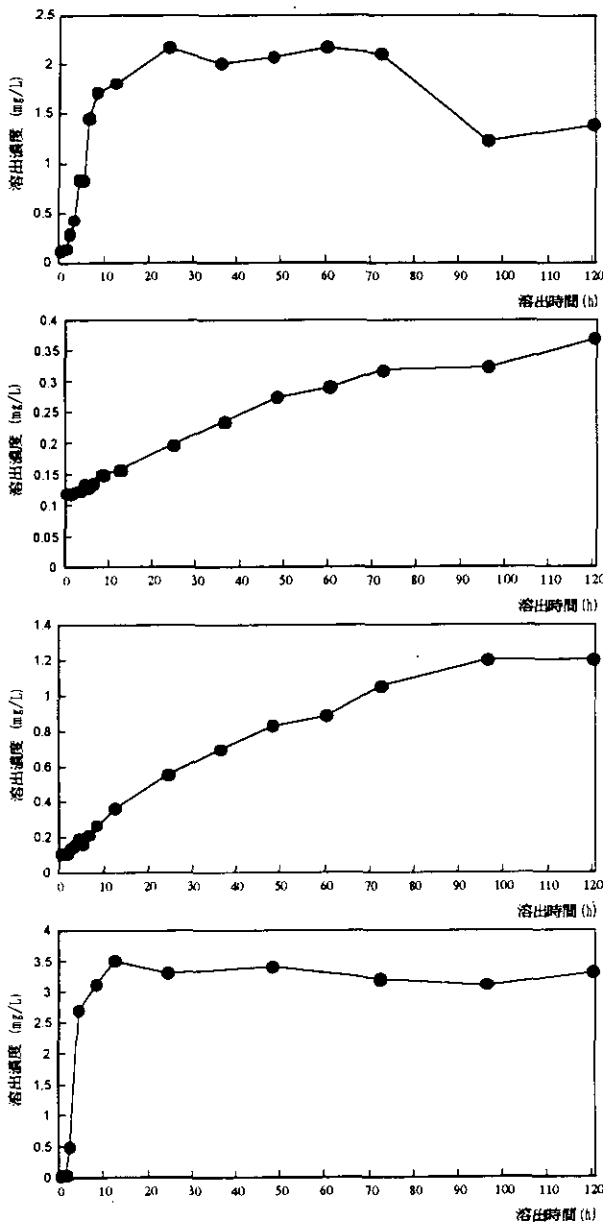


図 7 チオベンカルブ (a), ダイムロン (b), メフェナセツト (c), ピロキロン (d) の溶出曲線

Fig. 7 Elution curve of thiobencarb(a), daimuron(b), mefenacet(c), pyroquilon(d)

フレット式は次のように表せる。

$$x/m = K_f \cdot C_w^{1/n} \quad (1)$$

ここで、 x/m は農薬の平衡吸着量、 C_w は吸着平衡時の液相農薬濃度、 K_f と n は定数である。式(1)の両辺の対数をとると式(2)になる。

$$\log(x/m) = \log K_f + 1/n \cdot \log C_w \quad (2)$$

表 6 各農薬の溶出速度定数

Table 6 Elution rate constant of each pesticide

農薬		$K_s(1/hr)$	r
ウルフェース粒剤	チオベンカルブ	0.245	0.956
ザーケD粒剤	ダイムロン	0.003	0.995
	メフェナセツト	0.022	0.982
コラトップ粒剤	ピロキロン	0.918	0.984

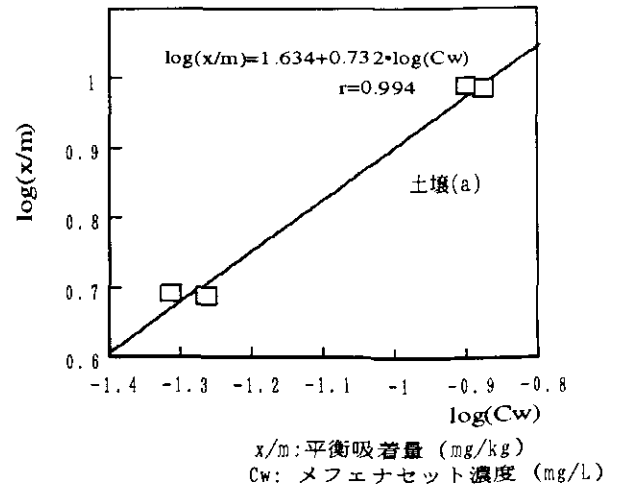
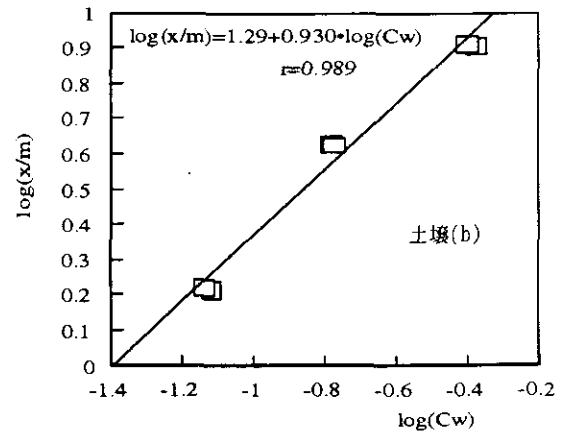
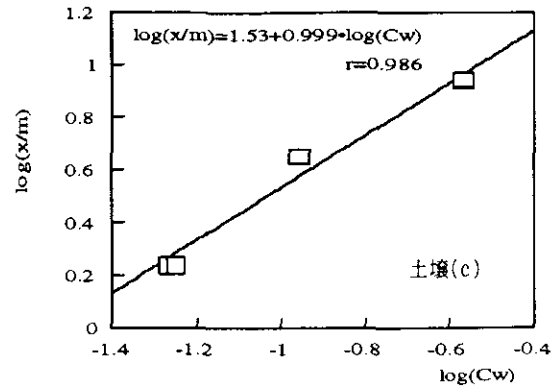


図 8 各土壌におけるメフェナセツトの等温吸着線 (25°C)
 Fig. 8 Isothermal adsorption curve at 25°C for mefenacet on each soil

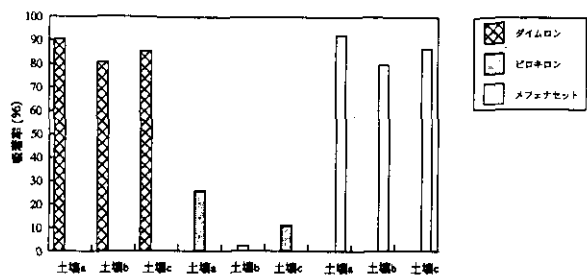


図 9 メフェナセト, ダイムロン, ピロキノロンの土壌の違いによる吸着特性

Table 9 Adsorption characteristics of mefenacet, daimuron, pyroquilon on various soil

すなわち、一定温度での液相濃度Cwとその濃度に対する平衡吸着量x/mとを両対数で図示すると直線となることが多く、その傾きの逆数からnが、Cw=1のときのx/mからKfが求められる。このn値とKf値によって吸着性が評価されている。図8にメフェナセトの例を示すが、ほぼ直線関係になっておりフロインドリッヒ式に適合することが認められた(相関係数;メフェナセト:0.994, ダイムロン:0.991, ピロキノロン:0.999)。フロインドリッヒ式におけるn値とKf値はメフェナセトn=1.365, Kf=42.23, ダイムロンn=0.962, Kf=37.75, ピロキノロンn=1.085, Kf=6.42であった。Kf値は土壌の種類によってかなり変動するが式(2-3)で示す土壌有機炭素吸着定数(Koc)は一般に変動が小さい。

$$Koc = Kf \cdot 100 / OC \quad (3)$$

ここでOCは土壌中有機炭素含量(%)である。それぞれのKoc値はメフェナセト1774, ダイムロン1586, ピロキノロン269であった。ただし、文献⁹⁾から得た表1に示すKoc値はメフェナセトが約3.5倍, ダイムロンが約3.5倍, ピロキノロンが約0.2倍であったが、本論文では実験で得られた値を用いた。

次に、土壌(a),(b),(c)へのメフェナセト, ダイムロン, ピロキノロンの吸着量を検討するため各土壌5gにそれぞれ2mg/LのCaCl₂溶液を25mL添加し、24時間振とうした。図9に示すように土壌(a)ではメフェナセト, ダイムロン, ピロキノロンの吸着量は25~93%と差が認められ最大はメフェナセト, 最小はピロキノロンであった。各土壌への吸着量は最大は土壌(a)であり、最小は土壌(b)であった。次に脱着試験の結果を図10と図11に示す。条件1における24時間後の脱着量は、ダイムロンが

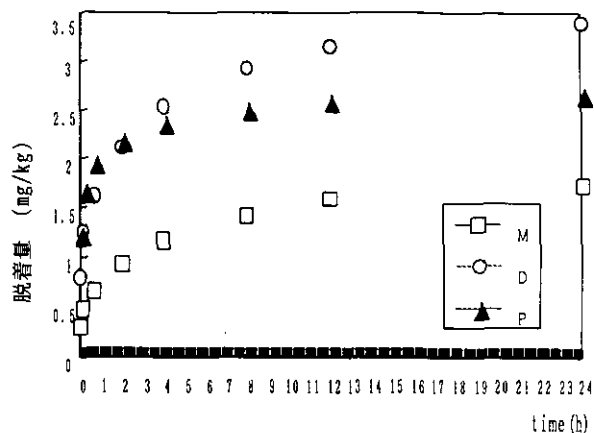


図 10 土壌(a)によるメフェナセト(M), ダイムロン(D), ピロキノロン(P)の時間-脱着曲線(条件1)

Fig. 10 Time-adsorption curve of mefenacet, daimuron, pyroquilon at soil (a) (condition 1)

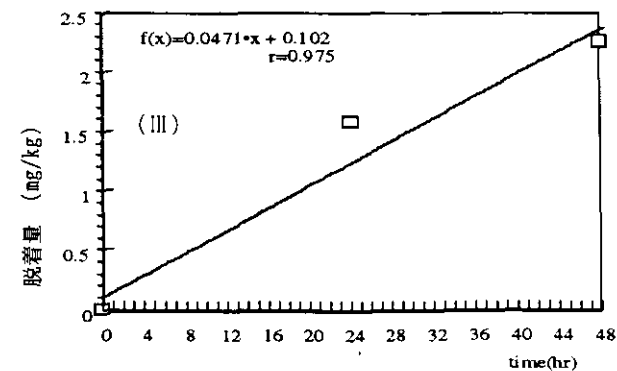
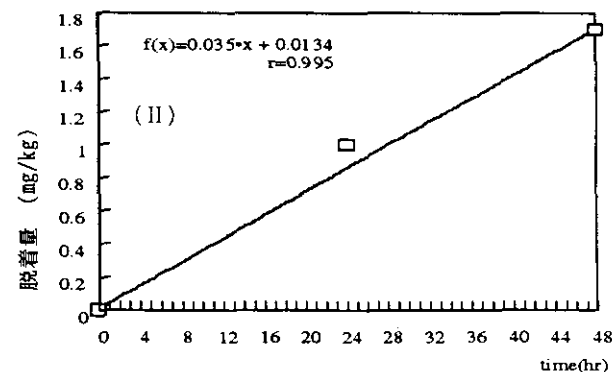
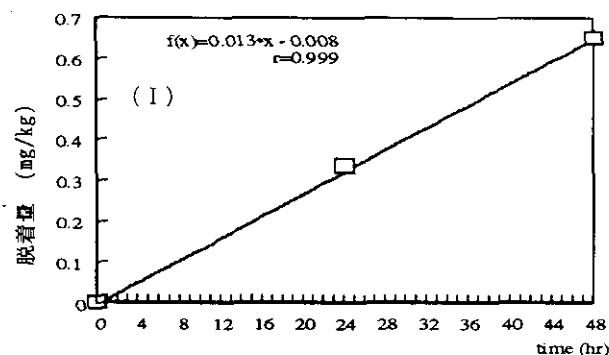


図 11 土壌(a)によるメフェナセト(I), ピロキノロン(II), ダイムロン(III)の時間-脱着曲線(条件2)

Fig. 11 Time-adsorption curve of mefenacet(I), daimuron(II), pyroquilon(III) at soil (a) (condition 2)

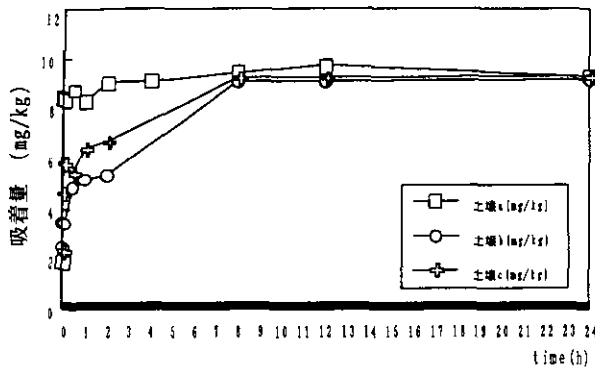


図 12 メフェナセットの土壌 a, b, c による吸着量の違い
Fig. 12 Difference in adsorption volume of mefenacet at soil a, b, c

3.4mg/kg, メフェナセツト1.6mg/kg, ピロキロン2.6mg/kgであった。一方、条件2では24時間後でダイムロン1.6mg/kg, メフェナセツト0.33mg/kg, ピロキロン1.0mg/kgであり、48時間後ではダイムロン2.2mg/kg, メフェナセツト0.65mg/kg, ピロキロン1.7mg/kgであった。メフェナセツトとダイムロンの吸着量はほとんど差はなかったがピロキロンはメフェナセツト, ダイムロンの約1/3であった。一方、脱着量はそれぞれ差が認められ、条件1ではダイムロン, ピロキロン, メフェナセツトの脱着量比は2.1:1.5:1.0であり、条件2では4.8:2.5:1.0であった。静置条件から計算した脱着速度定数は、メフェナセツト0.0135 1/hr, ダイムロン0.0471 1/hr, ピロキロン0.035 1/hrであった。なお、脱着速度定数は図12の直線回帰の傾きから求めた。脱着量は吸着量とは逆に土壌(a)が最小で2.5%であり、次に土壌(c)の4.8%であり、最大は土壌(b)の5.8%であった。

農薬の環境中動態は基本的にその物理化学的性質に関係している。表1に示すようにダイムロン、メフェナセツトの水溶解度を比較するとダイムロンの方が若干小さいがそれほど差はない。水・オクタノール分配係数も同様である。土壌有機炭素吸着定数は約3.5倍の差が認められるが、著者の実測では吸着量には差が認められなかった。しかし、脱着量には差が認められた。また、土壌中半減期はダイムロンが50日でメフェナセツトが7日といわれている。これらの物性値を用いて図6に示すメフェナセツト、ダイムロンの濃度変化を検証してみた。

水田に散布された除草剤の散布直後の田面水中濃度は粒剤からの溶解速度と土壌への吸着速度に依存して田面水中濃度が決定される。室内実験から得た溶解速度定数はメフェナセツトの方がダイムロンより大であるが散布一日後の最大濃度の計算濃度との比はダイムロンはほぼ

表 7 フガシテモデルによる各農薬の水田内分布率
Table 7 Distribution ratio of pesticides using fugacity model

農薬	大気相 (%)	水相 (%)	土壌相 (%)
メフェナセツト	0.0	35.0	65.0
ダイムロン	0.0	28.4	71.6
ピロキロン	0.0	86.4	13.6

98%であるが、メフェナセツトは66%であった。すなわち、ダイムロンは散布直後は吸着速度より溶解速度が卓越しており、メフェナセツトは吸着速度が卓越していると考えられる。これについては、メフェナセツトの吸着特性を図12に示すが土壌(a)においては試験開始後1分で吸着平衡時と同程度の量が固相に移動している。しかし、土壌(b), (c)では試験開始後8時間で土壌(a)の吸着量と同程度になっている。したがって、田面水に溶解したメフェナセツトは速やかに水田土壌の極表層に吸着されるものと考えられる。

最大濃度に達した後の濃度減少は分解(光分解, 加水分解, 生分解等を含む包括的分解), 表面流出, 畦畔流出, 土壌への吸着等により一次反応に近似して減少していく。図6に示すようにメフェナセツトとダイムロンの濃度変化パターンは異なる。特に、ダイムロンは7月10日, 7月18日, 8月14日のそれぞれの降雨の後に田面水中の濃度が上昇を示しているが、メフェナセツトは散布直後の降雨後のみ濃度が上昇している。この原因は(1)土壌中のそれぞれの除草剤の半減期の違い—メフェナセツト7日, ダイムロン50日⁹⁾, (2)降雨後の水と土壌間の吸着平衡が崩れたときダイムロンの脱着のしやすさ等が考えられる。すなわち、降雨前は、田面水と土壌の間で平衡状態になっていたものが、降雨による表面流出により田面水中の濃度が減少し、土壌表層と田面水の間で濃度勾配が発生し、土壌中に残留していた農薬が田面水中に移動し、再び平衡状態に達すると考えられる。このことをフガシテモデル¹⁰⁾のレベルIを用いて検討した(表7)。水田内の水相, 土壌相および大気相をそれぞれ5cm, 1cm, 10mと仮定し、土壌吸着平衡定数は金澤の式¹¹⁾を用いて計算した。その結果、メフェナセツトは大気相に0.0%, 土壌相に81.4%, 水相に18.6%が、ダイムロンは大気相に0.0%, 土壌相に54.7%, 水相に45.2%が分配されていた。7月19日の降雨(87.5mm)によるダイムロンの土壌からの脱着をフガシテモデルの結果から計算すると理論値

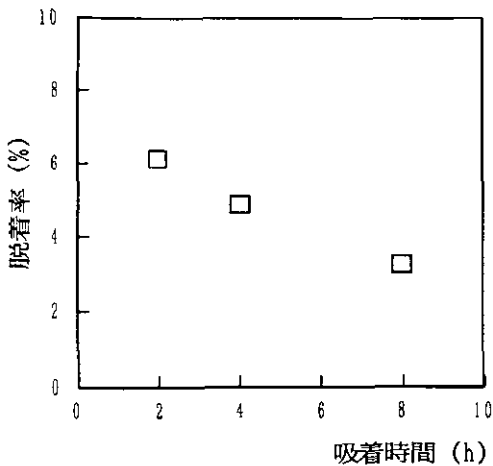


図 13 メフェナセットの吸着時間の違いによる脱着量への影響

Fig. 13 Effect to adsorption volume depending on difference of adsorption time of mefenacet

以上に脱着している。この増加分は、降雨による土壌からのたたき出し等が考えられる。一方、メフェナセットの田面水中の濃度変化をみると、散布直後の降雨を除けば、降雨後の濃度の上昇が認められない。メフェナセットの土壌相への分配率はダイムロンより大であり、土壌中農薬濃度は式(4)に従って減衰していく。

$$C_s = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (4)$$

ダイムロンの土壌中半減期は50日日、メフェナセットは7日であるから式(4)の $C_s = C_0/2$ を代入することにより k の値が計算される。

$$k = 0.099 \text{ 1/日 (メフェナセット)}$$

$$k = 0.0138 \text{ 1/日 (ダイムロン)}$$

したがって、散布量が明らかになれば土壌中濃度が計算されることになる。実測で認められたようにダイムロンの田面水中濃度が散布後約50日目の降雨後に上昇したのは土壌中にダイムロンが残留していたこと、降雨により土壌中と田面水中の濃度平衡が崩れたこと、ダイムロンの脱着性の大きさが考えられる。さらに、吸着時間の長短が脱着量にも影響を与えおり、メフェナセットについて24時間の吸着実験と同じ条件で2, 4, 8時間吸着実験を行い、それぞれについて脱着実験を行った。その結果を図13に示す。脱着量は吸着時間に反比例しており(脱着率3.8~6.0%)、吸着時間が長くなれば脱着しにく

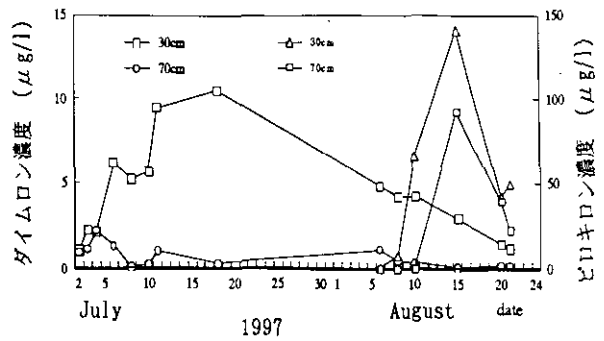


図 14 土壌水中の農薬濃度

Fig. 14 Change for concentrations of daimuron and pyroquilon in the soil water during observation period

くなることを示している。

このように、各農薬の田面水中濃度変化に影響を与える因子はそれぞれの異なっており、メフェナセットは土壌への吸着、ダイムロンは土壌への吸着、ピロキロンは表面流出が主なプロセスと考えられる。

3.3 土壌水中の農薬濃度

土壌水は図4で示した採取装置で10cm層、30cm層、70cm層で採取した。ただし、10cm層はうまく土壌水が採取できなかった。土壌水30cm層、70cm層のダイムロンとピロキロンの濃度変化を図14に示す。30cm層の土壌水中の濃度は田面水中濃度に比較して 10^{-2} 、 10^{-1} のオーダーであった。さらに、30cm層のダイムロンの経時変化をみると7月2日に散布された後、徐々に濃度が上昇し、7月16日に最大値(10.4mg/L)になっている。田面水では散布後、直ぐに最高濃度(880mg/L)に達しているが、土壌水では最高濃度が遅れて出てきている。すなわち、田面水と土壌水では、濃度ピークに時間的なずれが生じている。ピロキロンについても同様であり、田面水では散布後、直ぐに最高濃度(3020mg/L)に達している。しかし、30cm層の土壌水では8月6日に散布後、徐々に濃度が上昇し、8月15日に最高濃度(141mg/L)に達している。単純に鉛直方向の移動速度を計算するとダイムロンは2.1cm/日、ピロキロンは3.3cm/日となる。さらに70cm深のそれぞれの濃度をみると、ダイムロンは、ほとんど検出されず、ピロキロンは30cm深の70%程度の濃度である。この結果は水溶解度の大小、土壌への吸着性の大小と関係していると考えられる。水溶解度については表1に示すようにピロキロン>>ダイムロンである。土壌への吸着性については2.3.2で示しているがダイムロン>ピロキロンである。第3章に示す水田農薬動態モデ

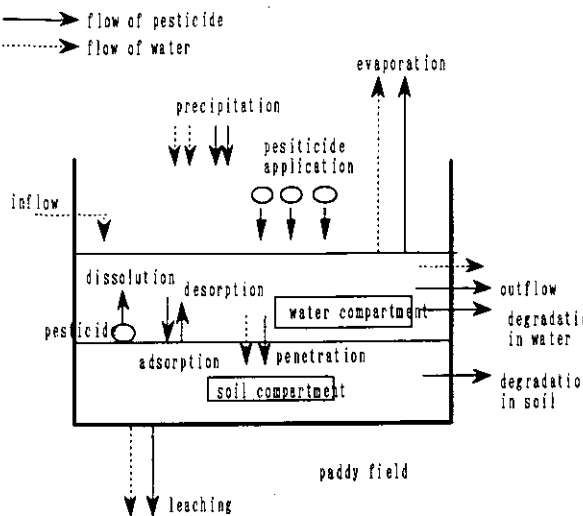


図 15 水田農薬動態モデル模式図
Fig. 15 Schematic diagram of pesticide dynamic model

ル(図15)で考えると、田面水中に含まれる農薬が土壌中へ浸透していくとき、水溶解度が大きで吸着性の低い農薬は一部溶脱の可能性がある。一方、水溶解度が小で、吸着性の高い農薬は、水田土壌に吸着され溶脱の可能性は低い。したがって、水田農薬の溶脱に関しては、水溶解度が大きで土壌への吸着性の低い農薬が問題になるが表面流出する濃度に比較して、土壌水中の濃度がかなり低いいため、畑地農薬に比較して大きなウエイトは占めないと考えられる。

3.4 水田からの農薬流出量評価

図15に示す水田における農薬動態モデルによると水の流れは式(5)で表される。

$$\text{減水深} = \text{蒸発散量} + \text{降下浸透量} + \text{表面流出量} \quad (5)$$

式(5)に文献値^{12,13)}を与え水田内の農薬流出量評価を試みた。ここで減水深=1.73cm/day, 蒸発散量=0.57cm/day, 降下浸透量=0.5cm/dayを与え、これらの値から表面流出量=0.66cm/dayを得た。田面水の濃度は一次反応速度式で得られる値を与え、降雨時は実測値で補正を行った。大気へ揮発する濃度は、前述したフガシティモデルの結果(表7)からほとんど移行しないと見做した。溶脱量は土壌水(70cm)の実測濃度を与えて計算した。

ピロキロンの河川における晴天時流出については、第4章において明らかにしているが、ピロキロンは散布後に降雨がなくても短期間に水田から水環境中に流出する

こと、すなわち、ピロキロンのような水溶解度の大きい農薬の水田から河川への流出は、畦畔流出(不可避的流出)と用排水管理の不備による流出(可避的流出)の二つが考えられるとしている。モデル水田における田面水の濃度変化は式(6)で示す一次反応速度式に近似して減少している。

$$C_p = C_0 \cdot e^{-0.9105t} \quad (6)$$

ここで C_p は散布後 t 日目のピロキロンの濃度、 C_0 は初期濃度、 $k=0.9105$ はピロキロンの減少速度定数、 t は散布後の日数である。濃度は散布から5日間で約1/50に減少し、式(6)と田面水の実測水位から計算した田面水中の存在量は1/100に減少している。この存在量の減少分の行方であるが、表面流出、溶脱、土壌吸着が考えられる。なお、田面水中の分解については第5章で示すように散布後7日間ではほとんどない。ここで、表面流出量は前述した表面流出水量 $9.1\text{m}^3/\text{日}$ と式(6)から計算し、溶脱負荷量は、表面流出負荷量と同様に地下浸透量 $6.9\text{m}^3/\text{日}$ と土壌水(70cm)の濃度で計算した。土壌吸着量は、室内実験結果(24時間振とう:表層土の吸着量25%)を用いて評価した。その結果、散布後5日間の表面流出量は43.6g, 溶脱量0.001g, 土壌吸着量51.7gとなり、総計で95.3gが消失したことになる。しかし、散布後5日間の田面水中の存在量の減少量は204gとなり、109gがミッシングとなっている。モデル水田では7月22日からの28日までの中干し後、水田土壌のひび割れがひどく(表層2~3cm)、田面水の抜けが非常に激しくなっている。そこで、1日毎の散在量の減少量から計算した減水深は約3.5cmとなる。このうち蒸発散量、降下浸透量が変わらないとすれば、表面流出量が2.47cmとなる。この値を用いて表面流出量を計算すると161gとなり、総計211gとなりほぼ収支がとれたことになる。したがって、ピロキロンの散布後の濃度変化の激しい5日間の減少量の内77%が表面流出で流出したことになる。

図7に示すようにダイムロンの田面水中濃度変化はピロキロンに比較して変動がある。すなわち、降雨後に濃度の上昇がみられる。したがって、濃度の推定を降雨毎に区分し、田面水の濃度は、散布直後は式(7)、散布後5日目の降雨後は式(8)、散布16日後の降雨後は式(9)に従うとした。

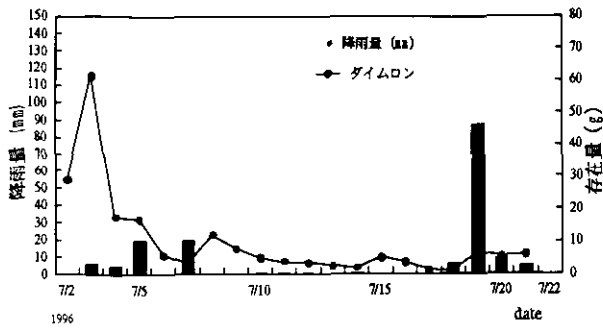


図 16 田面水中ダイムロンの存在量の日変化
 Fig. 16 Change for rainfall and daily load of daimuron in the ponding water during observation period

$$C1=C01 \cdot e^{-0.7037t} \quad (r=0.999) \quad (7)$$

$$C2=C02 \cdot e^{-0.1725t} \quad (r=0.920) \quad (8)$$

$$C3=C03 \cdot e^{-0.2674t} \quad (r=0.973) \quad (9)$$

定量評価は散布から中干し前までの20日間とした。式(5)から算出した表面流出水量、溶脱水量は、それぞれ9.1m³/日、6.9m³/日となり、表面流出量は33.0g、溶脱量は0.19gとなる。田面水中の最大存在量は散布後2日目の61.5gである。ダイムロンの吸着量は表層土壌では90%になる¹⁴⁾。したがって、最大存在量から計算した吸着量は55.3gになる。ダイムロンの土壌中半減期は50日であり、式(10)にしたがって濃度が減少することになる。

$$Cs=C0 \cdot e^{-0.0138t} \quad (10)$$

式(5)から散布後20日間の土壌中での分解量は13.3gとなる。したがって、土壌中には42.0gが存在することになるが、物質収支により土壌中には28.3g残存していることになる。したがって、表面流出量33.0gの内13.7gは土壌からの脱着によって田面水に出てきたものが流出したことになる。実際、図16に示すように降雨後に約20gの脱着によるとみられる存在量の増加が認められる。ただし、ここでは田面水中の包括的分解(生分解、物理化学分解等)は吸着速度が大であるため無視することにした。ダイムロンは散布後20日間で53.6%が表面流出で、0.3%が溶脱で流出することになる。

この結果(表8)、散布後20日間でダイムロン、ピロキロンは、それぞれ表面流出で33.0g、161g、溶脱で

表 8 ピロキロンおよびダイムロンのA水田からの流出負荷量
 Table 8 Runoff loadings of pyroquilon and daimuron from model paddy field A

	表面 流出量	溶脱量	土壌 吸着量	土壌中 分解量	溶脱量
ピロキロン	43.6(161)	0.001	51.7	-	-
ダイムロン	33	0.19	55.3	13.3	13.7

ピロキロンは散布後5日間の評価、ダイムロンは散布後20日間の評価 単位:g

0.19g、4.7gが流出していることが明らかになった。ダイムロン、ピロキロンそれぞれの表面流出量と溶脱量の比は173:1、34:1であり、水田から流出する農薬は大部分が表面流出で環境へ流出していることが明らかになった。

4 結語

本報告では、水田農薬の排出源である水田における農薬の動態を明らかにするために実際の水田をモデル水田とし、散布農薬の耕作期間の水田内動態を調査し、さらに溶出、分解、吸着、脱着等の水田内各プロセスを明らかにするために室内実験を行った。

散布した農薬は水田農薬で使用頻度の高いザークD粒剤(除草剤)、ウルフエース粒剤(除草剤)、コラトップ粒剤(殺菌剤)およびキタジンP粒剤(殺菌剤)である。これらに含まれる有効成分はメフェナセット、ダイムロン、ベンスルフロンメチル、チオベンカルブ、ピロキロン、IBPであり、主に解析に用いたものは除草剤はメフェナセット、ダイムロン、殺菌剤はピロキロンである。

水田農薬の田面水中の濃度変化は、農薬散布後1~2日で最高濃度に達しその後、近似的に一次反応速度式に従い濃度減少を示した。また、メフェナセットとダイムロンは降雨後に濃度の上昇が認められたが、メフェナセットは散布直後の降雨でのみ濃度の上昇を示し、ダイムロンは散布後50日の降雨でも濃度の上昇を示した。このように土壌相と水相の濃度勾配による吸脱着反応が認められた。この原因は土壌中半減期の違い、吸脱着性の違いで説明できた。すなわちメフェナセットの土壌中半減期は7日、ダイムロンは50日であり、吸着性は両者とも大きな差は認められなかったが、ダイムロンの脱着のし易さが特徴として認められた。さらに土壌水中農薬濃度の経日変化から水田農薬の溶脱に関する知見が得られ

ダイムロン、ピロキロンそれぞれの鉛直方向の物質移動速度は2.1cm, 3.3cm/day程度であり, 30cm層の濃度は田面水の 10^{-1} , 10^{-2} 程度であった。また, ダイムロンは70cm層ではほとんど検出されず, 水溶解度の大きいピロキサロンの溶脱量と表面流出量の比は34:1であり, ダイムロンは173:1であった。

水田散布農薬の環境への流出形態は第4章で示すように表面流出および畔畦流出が主であることから田面水の濃度変化が環境負荷量として影響することが明らかになっている。今回の試験結果からも溶脱による農薬の鉛直方向の移動は小さく, 水田農薬の流出形態は表面流出が主なものであり, さらに田面水の濃度変化は田面水と土壌表層の間の吸脱着が大きな因子となることが明らかになった。したがって, 水田内農薬動態モデルは田面水と土壌表層の二つのコンパートメントモデルで表せることが示唆された。

引用文献

- 1) Markus, M. U., Stephan, R. M., Heinz, P. S., Dieter, M. I. and Rene, P. S. (1994): Input and Dynamic Behavior of the Organic Pollutants Tetrachloroethene, Atrazine, and NTA in a Lake: A Study Combining Mathematical Modeling and Field Measurements, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1674-1685.
- 2) Shawn, P. S. and Steven J. Eisenreich (1994): Herbicides in the GreatLakes, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 2228-2232.
- 3) Nagafuchi, O., Inoue, T. and Ebise, S. (1994): Runoff pattern of pesticides from paddy fields in the catchment area of Rikimaru Reservoir, Japan, *Water Science and Technology*, **30**, 7, 137-144.
- 4) Nagafuchi, O., Inoue, T. and Ebise, S. (1995): Estimation on the runoff amounts of fungicides from paddy fields to drainage rivers and reservoir Japan, Proceeding of the 2nd International IAWQ Specialized Conference and Symposia on Diffuse Pollution, Brono & Prague, **II**, 610-611.
- 5) Nagafuchi, O., Inoue, T. and Ebise, S. (1995): Fate of pesticides applied to paddy fields in the Rikimaru reservoir, Japan, 6th International Conference on the Conservation and Management of Lakes Kasumigaura 95, Proceeding Vol. 3, 1354-1357.
- 6) 藤原信(1991): ゴルフ場の抱える諸問題, 公害研究, **21**(2), 26-33.
- 7) 伏脇裕一・浜村哲夫・長谷川敦子・浦野紘平(1993): 神奈川県内ゴルフ場での農薬散布による環境汚染実態, 衛生化学, **39**, 543-548.
- 8) OECD (1981): Guidelines for Testing of Chemicals.
- 9) 金澤純(1996): 農薬の環境特性と毒性データ集, 合同出版, 東京.
- 10) M., Donald and P., Sally (1981): Calculating Fugacity, *Environmental Science and Technology*, **15**, 1006-1014.
- 11) 金澤純(1992): 農薬の環境科学, 合同出版, 東京.
- 12) 丸山利輔(1986): 新編灌漑排水(上巻), 第4章水田灌漑, 養賢堂.
- 13) 長谷川周一(1985): 水収支及び水管理の違いに基づく水田の類型化, ベドロジスト, **39**, 45-50.
- 14) 永淵修, 浮田正夫, イリシャット・ラヒム, 海老瀬潜一, 井上隆信: 除草剤の吸脱着特性に関する研究, 土木学会論文集(投稿中).

淀川支流河川での農薬等の流出特性と流下過程での水質変化

Runnoff Characteristics of Pesticides and Other Water Qualities in the Tributaries of the Yodo River and Their Changes during Flowing Down

海老瀬 潜一¹・井上 隆信²

Senichi EBISE¹ and Takanobu INOUE²

1 はじめに

近年の水稲栽培の農作業の実働時間の短縮は、耕運機・田植機・コンバイン等の機械化と、農薬使用の寄与が実に大きい。一方、兼業農家のシェアの拡大は用排水管理等のずさんさを生む結果を招いている。さらに、水稲の移植用稚苗の地域共同委託栽培(育苗)は、水稲移植作業の同時期集中の実施をもたらした。その前後の施肥・農薬散布作業の同時期実施を結果として生じ、水田群からの栄養塩・農薬排出の時期的集中を引き起こした。また、排水路のU字溝化や河川のコンクリート三面張りなどは、水田群の排出先での排水の流出率の上昇と滞留時間の短縮化、および、底質の堆積や水生生物の生存の困難さをもたらした。

これらは、上下流間の水田群での用水の反復利用や流下過程での自浄能による有機物質や栄養塩負荷量の減少を妨げる結果となっている。これら多くの原因が重なって、水田群の排出先の農業水路や河川の有機物質・栄養塩や農薬の流出負荷量や流達負荷量の増大をもたらす結果となってしまった。このような状況の中で、農薬の水環境中への流出は化学物質の微量汚染として社会問題化し、今日ではその一部の農薬が環境ホルモンとして疑われるに至っている。この農薬の小規模河川での流出特性と、河川流下過程での変化量に注目して調査研究を行った。

2 調査の概要

流域内に水田を有する小河川で農薬や栄養塩の流出特性と流下過程での水質変化の定量評価の調査を行った。調査期間は原則として、農薬の流出挙動に注目するために、水稲移植前から湛水期間の終わりまでとした。調査を行った河川は、図1に示す高槻市を北から南へと流下する淀川の右岸側支川の芥川(流域面積46.5km²)の中流部流域の本川上・中・下流地点(流下区間距離、2.5km, 3.3km)と上流地点から導水される農業水路(流下区間距離2.5km)で、調査期間は1996年5月19日(日)~7月13日(土)であった。もう一つの河川は同じく淀川の左岸側支川で、図2に示す生駒市と四条畷市の境界を流れて交野市と枚方市を流下する天の川(流域面積49.6km²)本川の上流部(流域面積16.9km², 流路長8.3km)・中流部(同23.5km², 5.4km)・下流部(同9.4km², 1.2km)の3地点で、調査期間は1997年が5月19日(月)~8月7日(木)と、1998年が6月8日(土)~9月6日(日)の2年間である。調査は、それぞれ3日間隔で定時に上流側から下流側へ順次移動する調査方式で行ったが、上流側地点に対しての下流側地点の調査は晴天継続時の流況での流下時間より少し短い時間間隔の時間遅れ調査となっている。なお、両流域とも、6月最初の土・日曜日が水稲移植の最盛期となっている。

調査項目は、T-COD, D-COD, SS, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, TOC, DOC, Chl-aおよび農薬である。なお、Chl-a, SSおよび農薬については、河川水に加えて、素焼きのタイル(98×98mm)を人工付着板として河床に敷設して、十分な期間をおいた後に回収して、その上に付着した生物量を沈澱物とともに測定を行っている。流量は、各観測時ごとに流水断面積を測定して、小型プロペラ型の微流速計で流速測定を行って算定している。

1. 摂南大学 工学部

〒752-8508 大阪府寝屋川市池田中町17-8

Faculty of Engineering, Setsunan University, 17-8, Ikeda-nakamachi Neyagawa, Osaka 752-8508, Japan.

2. 国立環境研究所 水圏環境部

〒305-0053 茨城県つくば市小野川16-2

Water and Soil Environment Division, National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa Tsukuba, Ibaraki 305-0053, Japan.

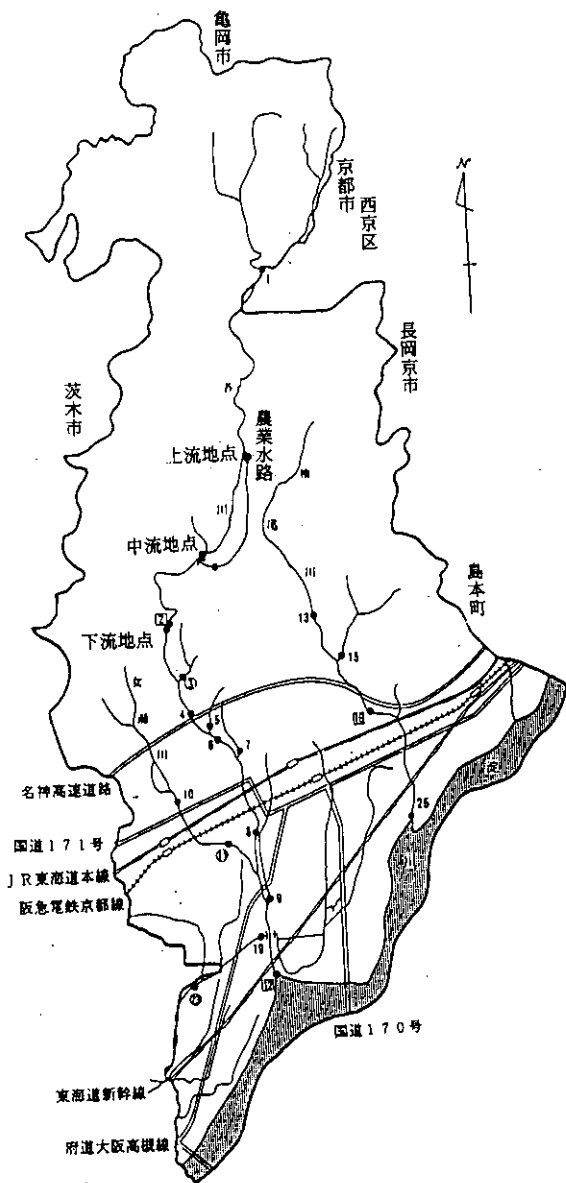


図 1 芥川および農業水路と調査地点
Fig. 1 The Akuta River and observation points

分析方法は無機イオンがイオンクロマトグラフ(横河, IC 7000), TOC, DOCは燃焼酸化-赤外吸収法(島津, TOC5000A, SSM5000A), CODはJISに準拠し, SSはグラスファイバーろ紙法, Chl-aはSCOR/UNESCO法によった。また, 農薬分析は, 河川水等をガラス繊維ろ紙(Whatman, GF/C)でろ過後, ろ水を固相抽出法(Bond Elut, アセトン溶出)の後, ガスクロマトグラフマスマスペクトリー(島津, GCMS QP5000)で定量分析した。

3 水質の流出特性

3.1 芥川と農業水路

芥川では, 調査地点までの流域内はほとんどが山林で, 最下流地点まででも173haと水田面積が小さく, かつ, 最

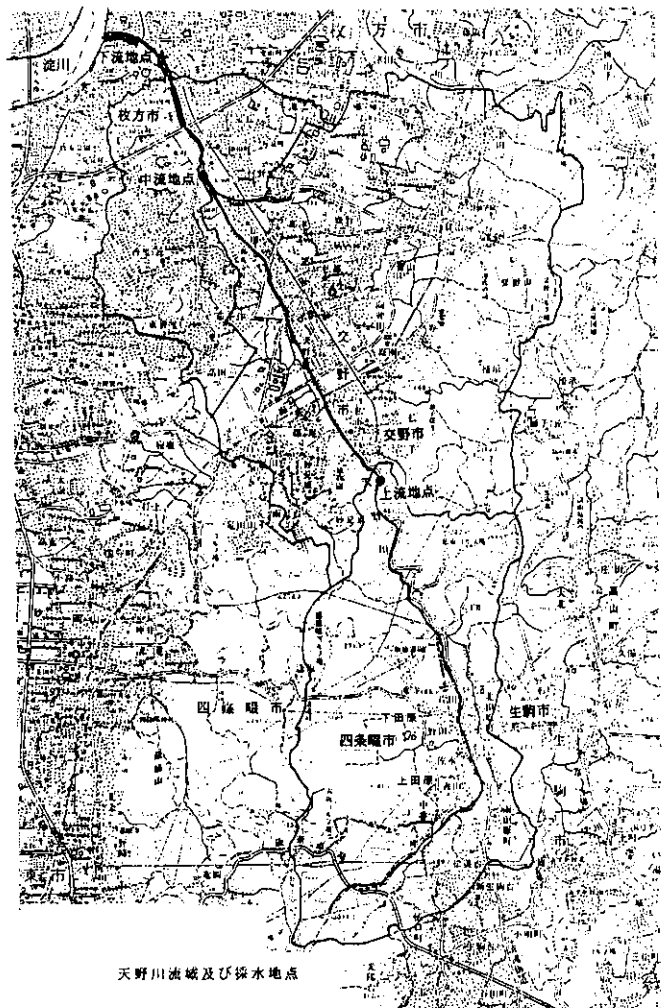


図 2 天野川と調査地点
Fig. 2 The Amano River and observation points

上流側の調査地点までの人口も少いために, 表1に示すように, 有機物質や栄養塩はかなり低い濃度レベルであった。下流地点は公共用水域の調査地点ともなっているので, 参考のため, 農業流出調査の前年度(1995年度)の年間平均値も併せて示している。水田面積は上流地点までに33.2ha, 中流地点直後に31.5haが加わり, 下流地点近くでさらに10.3haが増えるが, 全体として少ないために農業流出濃度も全般的に低い。なお, 上流地点の最上流部近くに1カ所のゴルフ場が存在する。芥川の河川水から検出された農薬は少なく, 除草剤のベンチオカーブと殺菌剤のIBPが頻繁に, 除草剤のメフェナセットが時々, 除草剤のシメトリンと殺虫剤のBPMCが数回ずつ検出されたただけであった。

このように, 河川の調査地点より上流域に水田面積が少ない場合は, 各種の農薬の流出濃度レベルは常に低い状況で推移することが多く, 農薬の定量限界以下の場合

表 1 芥川下流（塚脇橋）地点の水質（単位：m³/s, mS/m, mg/l）

Table 1 Water qualities at lower point (Tsukawaki Bridge) in the Akuta River (Units: m³/s, mS/m, mg/l)

流量	EC	DO	BOD	COD	D-COD	SS	T-N	NO ₃ ⁻ -N	T-P	PO ₄ ³⁻ -P	Chl-a	SO ₄ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
今回の調査	1.35	19.4	10.0	—	2.01	1.75	8.66	—	1.00	—	0.024	3.3	25.8	13.4	6.86	1.26	26.2	3.16
公共用水域	1.12	—	10.5	1.12	1.88	—	2.25	0.67	—	0.056	—	—	—	—	—	—	—	—

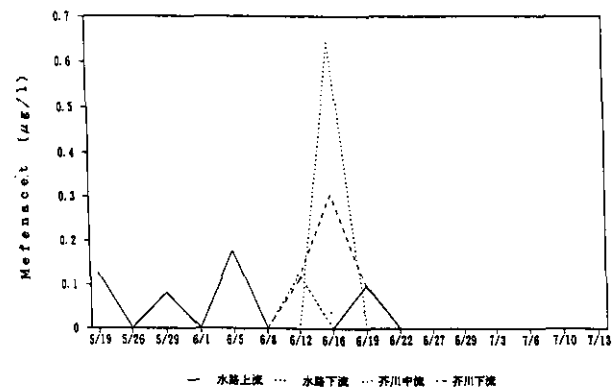
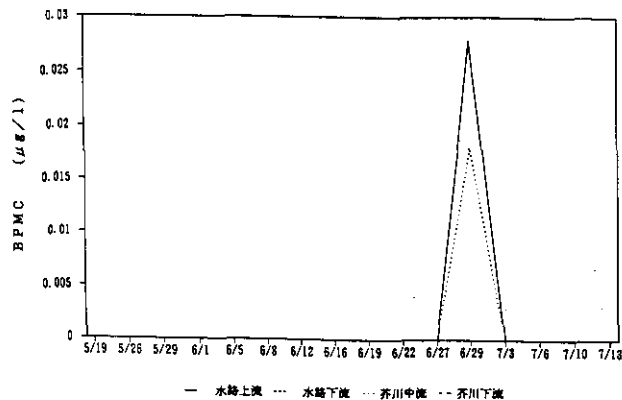
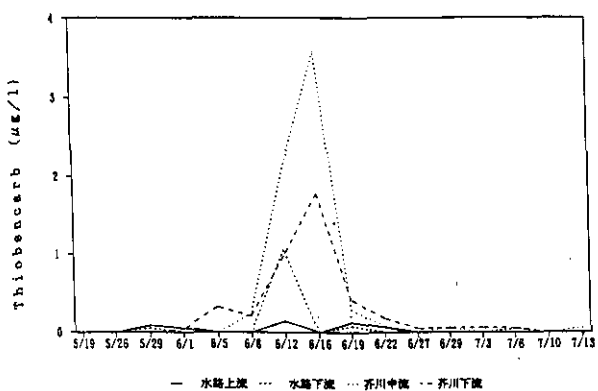
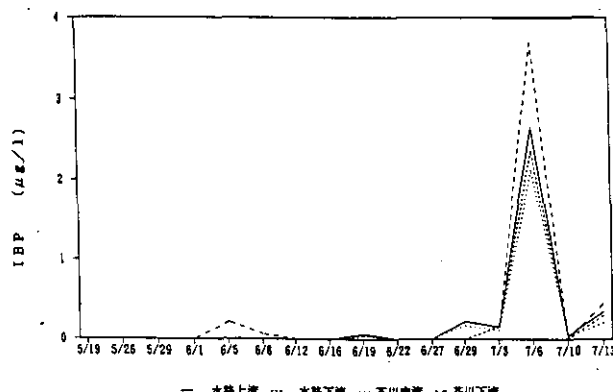
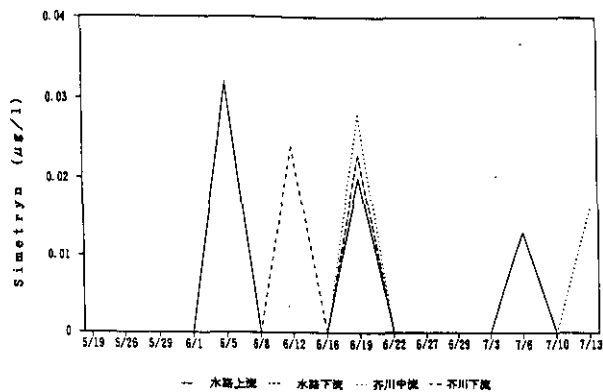


図 3(b) 芥川の農薬濃度の経日変化

Fig. 3(b) Changes of pesticide concentrations in R. Akuta

図 3(a) 芥川の農薬濃度の経日変化

Fig. 3(a) Changes of pesticide concentrations in R. Akuta

が多い。したがって、地域的なひとかたまりの水田群規模での農薬施用や用排水管理などの影響が小さいながら突出して出現する結果となった。河川水中の農薬濃度は、連続的な高濃度レベルで推移することは少なく、およそ3日に1度の調査頻度であることも影響し、図3の例の

ように、鋭いこぎり状のピークが刃こぼれ状態で現れている。これまでに4年間連続して、霞ヶ浦流入河川の恋瀬川本川およびその上流支川について、除草剤散布時期の毎日調査を含むもっと高い頻度の定期調査と降雨時流出調査を併せて実施している。この恋瀬川流域のように流域面積に対する水田面積率が10%を上回り、水田が河川沿いに帯状に立地する流域での農薬散布後の各種農薬濃度レベルは、低い時期でも定量限界以上で増減して推移する結果を得ている^{1,2)}。芥川の場合はこの恋瀬川の場合とは異なって、農薬の濃度や負荷量レベルはかなり低く、流出があまり持続しない様相の流出状況となっていた。

河床付着生物膜（沈澱物を含む）中からは農薬汚染の履歴を検出できるが、メフェナセットとエスプロカルブ

表 2 天野川下流（鶴橋）地点の水質（単位：m³/s, mS/m, mg/l）

Table 2 Water qualities at lower points (Kasasagi Bridge) in the Amano River (Units: m³/s, mS/m, mg/l)

流量	EC	DO	BOD	COD	D-COD	SS	T-N	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	T-P	PO ₄ ³⁻ -P	Chl-a	SO ₄ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
'95 秋季調査	1.32	42.4	9.06	—	9.59	7.34	23.5	—	—	—	—	27.8	—	—	—	—	—	—	
'96 秋季調査	3.21	40.0	7.84	—	8.14	7.17	18.9	—	3.62	2.52	—	0.46	9.3	30.5	34.7	31.9	7.05	31.8	3.83
'97 秋季調査	2.73	36.2	7.84	—	9.31	6.46	22.5	—	2.42	2.41	—	0.52	20.9	27.1	32.1	32.8	6.65	28.4	3.66
'98 秋季調査	1.96	32.5	8.07	—	8.12	6.18	12.0	—	2.23	1.79	—	0.14	11.5	22.1	24.4	26.6	5.70	25.5	2.77
'97 春季調査	3.05	33.9	6.26	—	8.92	6.69	32.5	—	1.97	2.50	—	0.50	7.0	25.7	26.8	25.2	6.15	27.7	3.53
'98 春季調査	2.50	30.1	5.80	—	7.20	5.80	24.8	—	2.32	1.37	—	0.30	8.5	23.3	21.5	21.0	5.13	25.9	3.25
公共用水域	1.09	—	7.0	12.1	11.8	—	10.5	10.8	—	—	0.84	—	—	—	—	—	—	—	—

が高濃度で、IBP、シメトリン、ベンチオカーブがかなりの濃度で、エチルチオメトンが微量濃度で検出された。エスプロカルブとエチルチオメトンは調査日の河川水中では定量限界以下の濃度であった。河床に敷設した素焼きタイルの上には、細菌がまず付着して藻類が増殖し、それらの上に流出土壌等の沈澱物が部分的に沈澱していた。調査期間内の降雨量はほぼ平年並みの大きさで、水稲移植期の晴天継続時には0.02m³/sにも減少したが、降雨流出時には5.8m³/s以上にも増大して、調査間隔を変更する必要が生じるほどの出水が数回あった。

3.2 天野川

天野川は上流域に山林、市街地、水田が、中流域にはゴルフ場、市街地、水田があり、下流域は市街地のみと見なすことができ、上流および中流地点までに777haの水田が存在する。この天の川では、1995～1998年の秋季、1997・1998年の夏季に100日前後の3日間隔の定期調査を実施している。これらの調査結果も含めて、各調査期間ごとの水質濃度の平均値をまとめて示したのが表2である。表2は下流地点についての値で、下流地点は公共用水域の調査地点とも近いので、参考のため、公共用水域の1996年度の観測値の年間平均値も併せて示している。

ここでは、上・中流地点の値を示さなかったが、上流地点はかなり良好な田園地河川の水質濃度レベルを呈しているが、中流部に入ってから生活雑排水や工場排水の流入に伴い下流地点に近い水質濃度レベルとなっている。この天野川の上流部と中流部には5つのゴルフ場の全部または一部が流域に存在し、ゴルフ場からの排出農薬も見られる。天野川での農薬流出は、芥川の場合より水田面積が多いけれども、恋瀬川ほどの水田面積率はないために、図4（1997年）、図5（1998年）の例のよう

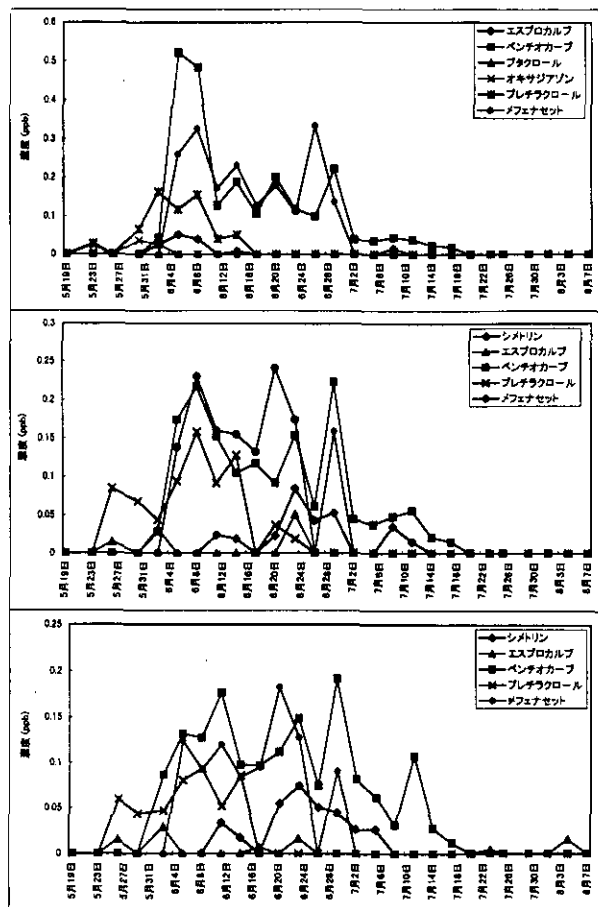


図 4(a) 天野川の水質濃度の経日変化

Fig. 4(a) Changes of pesticide concentrations in R. Amano

に、凹凸の多い流出濃度変化を呈している。芥川と比べて多種類の水田散布農薬の流出が見られる中で、水田でも施用されるがゴルフ場で施用されて排出された農薬と思われる殺虫剤ダイアジノンと除草剤ベンチオカーブや、ゴルフ場で施用される除草剤ピリチルカルブの流出が見られた。

農薬の河川での流出は、水田への農薬散布が時期的に集中する水稲移植後7～10日後近辺の土・日曜日の休日の当日や翌日に流出濃度ピークが見られる。図6は、良

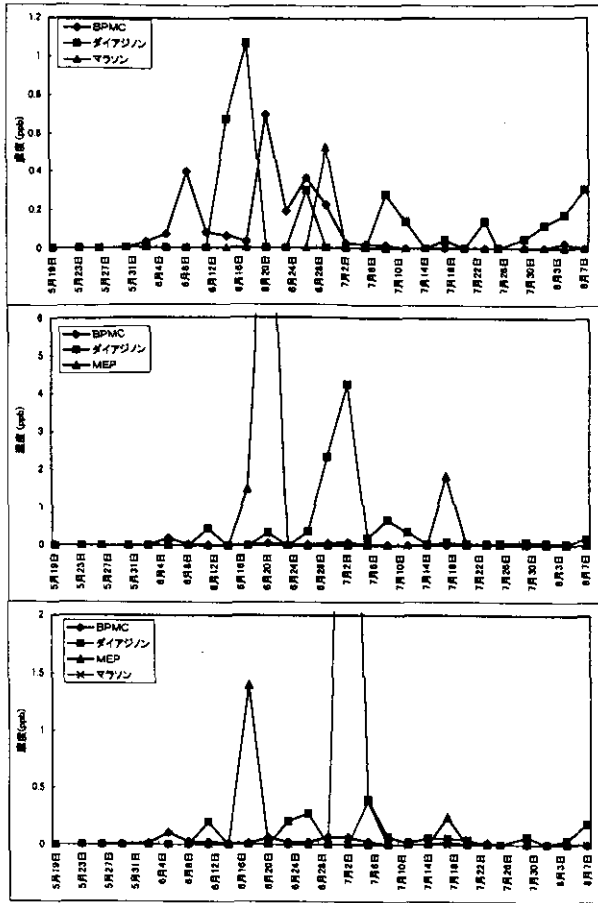


図 4(b) 天野川の農薬濃度の経日変化

Fig. 4(b) Changes of pesticide concentrations in R. Amano

く水管理がされている京都市内の水田内での農薬濃度変化(1995年)を示したものである。散布農薬が水田内で最大濃度に達するのは、散布後およそ1日くらい後であり、このときに流出すれば、高濃度での流出になるため、水管理上最も注意が必要である。この前後に豪雨があれば最悪の流出負荷量状況となる。

散布中に排水路等に漏れた分の流出もあるため、散布直後から数日間は高濃度での流出があり、それ以外は、水管理で掛け流しや用水止め忘れ等がなければ、降雨時とくに豪雨時に農薬濃度や負荷量の流出のピークが見られるが、通常は、越水や水漏れによる少しずつの流出となる。すなわち、小規模な田園地河川での水田施用農薬の流出特性は、散布農薬の散布直後の数日間と降雨流出時に、濃度ピークおよび負荷量ピークが出現しやすく、3日に1度の調査頻度では最大の濃度ピークを捉え難い傾向にあり、農薬散布時期以降は5~7日間程度は毎日頻度の調査が必要と考えられる。中規模以上の田園地河川になれば、水田面積の増大、散布時期の分散等もあり、調

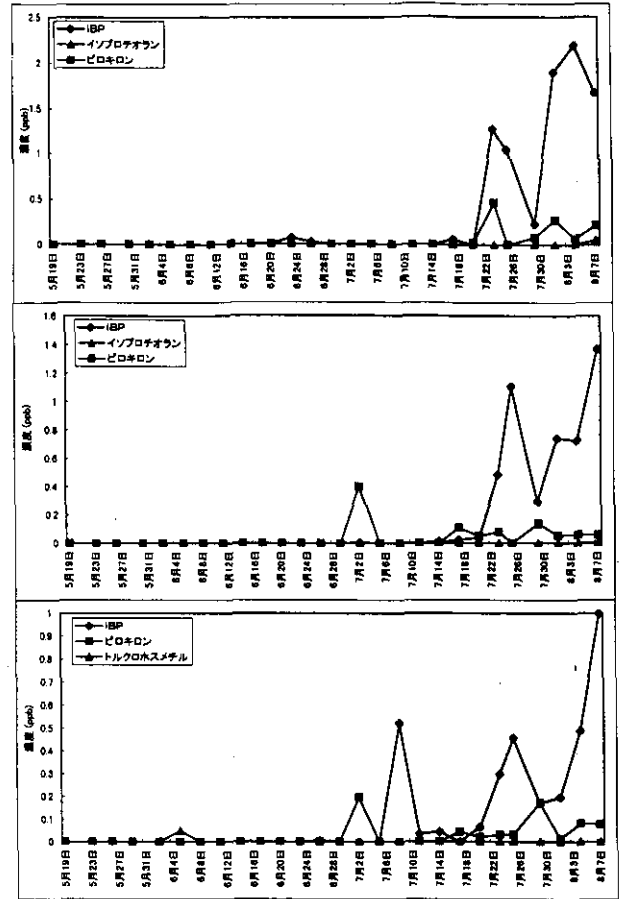


図 4(c) 天野川の農薬濃度の経日変化

Fig. 4(c) Changes of pesticide concentrations in R. Amano

査頻度が2日に1度程度でも何とか最大ピークを捉えられる可能性がある。

なお、1997年の農薬調査期間の5月19日~8月7日の期間の降雨量は枚方市内で575mmと最近5年間では多い方であるが、平年に近い値である。1998年の降雨量は、1997年と同じ期間の降雨量が491mmと1997年より少なく、1998年の農薬調査期間が1997年と比べて5月下旬と6月初めの部分がなく、逆に8月中・下旬と9月初めが加わったが、農薬調査期間内の降雨量も418mmと少なかった。この両年の農薬調査期間の違いから、水稻移植前後に散布される農薬のベンチオカーブや、7月中旬以降に散布される農薬のピロキロンで、両年の流出負荷量の大きさの違いが現れた³⁾。そのほかに両年の農薬流出負荷量に差が出たのは、多量に散布されるIBPやダイアジノン、および、シメトリンとBPMCが降雨量の多かった1997年の方が大きい流出負荷量となった。また、あまり多量に散布されないメフェナセット、プレチラクロール、エスプロカルブ、イソプロチオランは1998年の方が少し大き

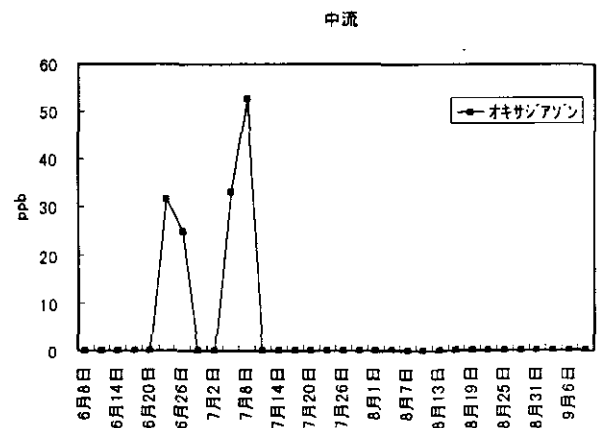
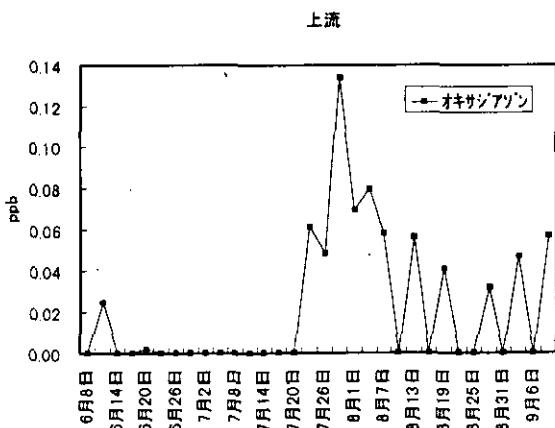
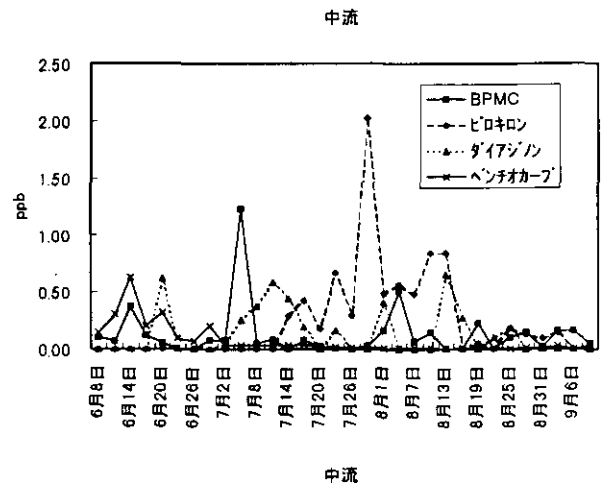
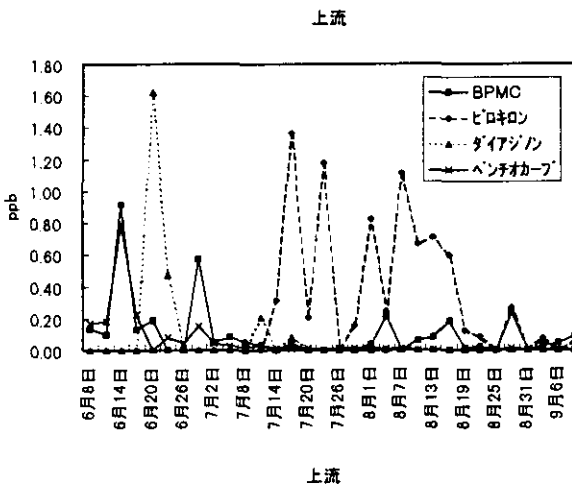
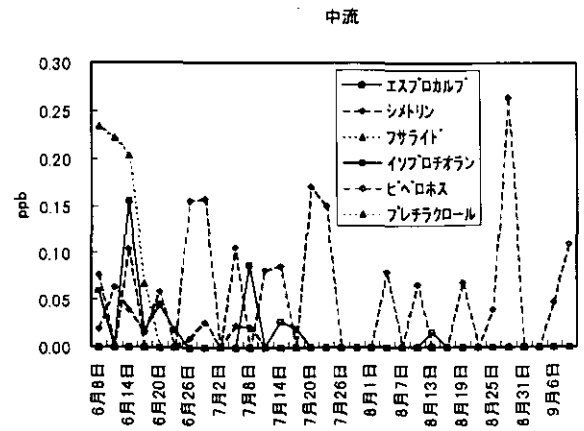
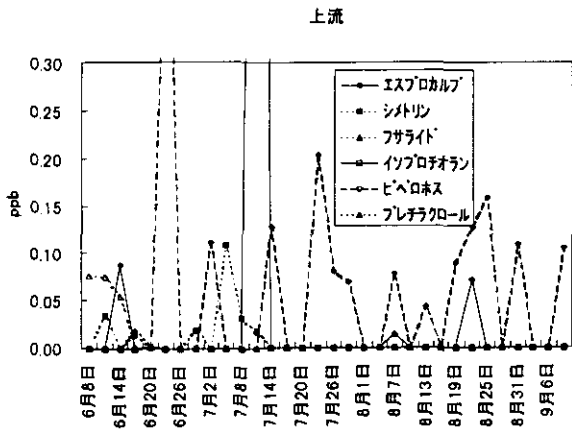


図 5(a) 天野川の農薬濃度の経日変化
Fig. 5(a) Changes of pesticide concentrations in R. Amano

図 5(b) 天野川の農薬濃度の経日変化
Fig. 5(b) Changes of pesticide concentrations in R. Amano

い結果となっている。ちなみに、農薬調査期間の下流地点での平均流量は、1997年が $3.05\text{m}^3/\text{s}$ と大きいのに対して、1998年は $2.35\text{m}^3/\text{s}$ と小さい結果になっている。

4 流下過程の水質変化

流下過程での農薬濃度の変化を、農薬の負荷量収支をとる方法と、途中からの流入量のない河川や農業水路の上下流端での農薬濃度の変化量を調べる方法で評価した。以下は、調査年および調査対象河川の異なる芥川と天野

川に分けて考察を進めることにする。

4.1 芥川と農業水路

芥川本川上流区間 2.5km では、落差工の3カ所存在による堰上げ区間が存在したほか、漁業協同組合が河川を渓流釣り場として河道内の河床材料を用いて流下方向に数十メートル前後の間隔で細かく区切り、淵を人工的に造成して養殖渓流魚を放流している。この上流区間と並行して芥川本川から取水されたコンクリート三面張りの

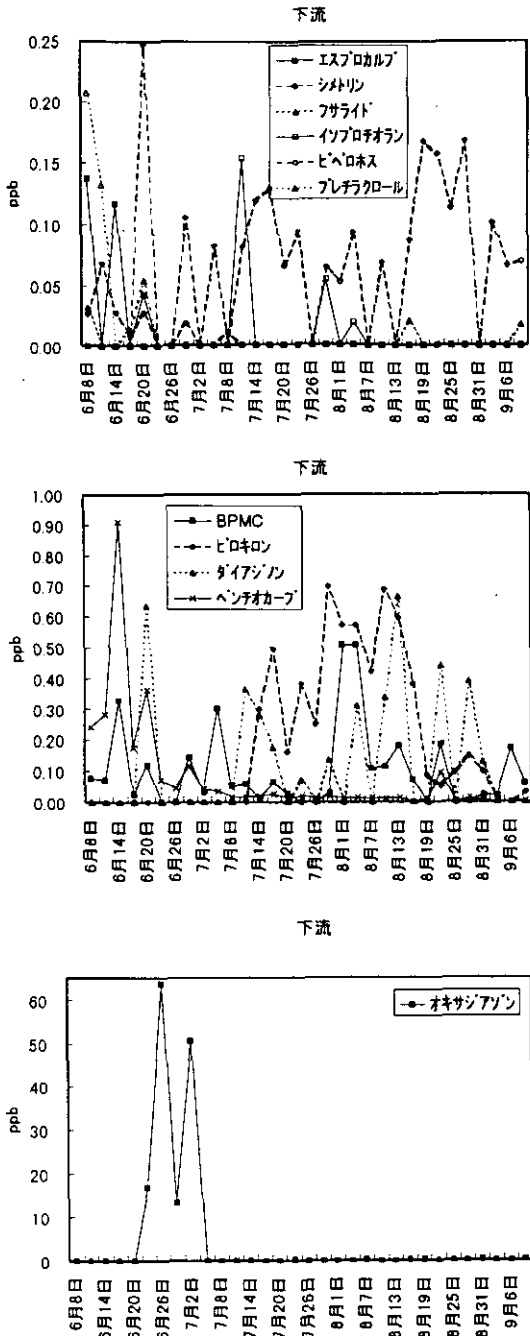


図 5(c) 天野川の農薬濃度の経日変化
Fig. 5(c) Changes of pesticide concentrations in R. Amano

水路幅およそ1mの農業水路の2.5km区間の上下流端で本川区間と同様に調査を行った。中流地点以降の下流区間3.3kmは摂津峡と称される岩盤の露出した狭隘な急流部区間が続く。芥川の中・下流地点と農業水路の上・下流端で、流量と濃度測定により負荷量を算定したが、途中から流入のない上・下流側の地点間での濃度差からでも水質変化量の評価を行うことができる。

同じ河川水が上流地点の堰で分水されて本川と農業水路の2つに分かれて流れるので、上・中流区間の本川と

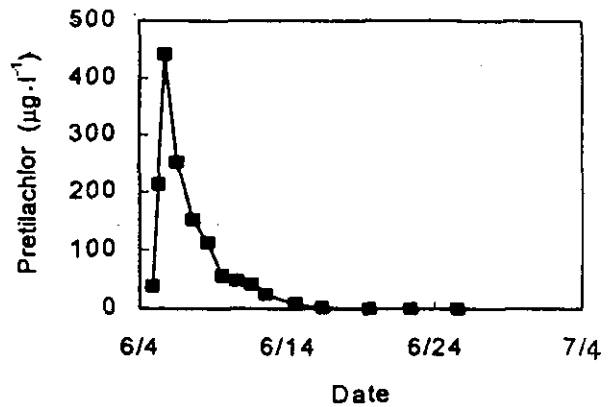


図 6 水田田面水中の除草剤濃度の経日変化
Fig. 6 Change of herbicide concentration in the ponding water of a paddy field

農業水路区間での水質濃度の変化のみから農薬濃度の変化量を比較評価できる。すなわち、この両区間には他からの排水の流入がないか、あるいは、無視できるので、同一の上流端濃度とそれぞれの下流端濃度の差として検出できる。これは、実際の流下時間に比べて調査時刻のずれが小さい点に問題が残るけれども、多くは農薬濃度分析値の精度に依存した結果の精度となる。

芥川上流区間およびこれと並行する農業水路の両方において、IBPの濃度減少が11～60%の範囲で見られ、IBPが検出された調査日の多くで見られた。ベンチオカーブも同様に15～54%の範囲の濃度減少が見られた。この他に、調査日によっては、河川および農業水路の上流側地点で低濃度で検出された農薬がそれぞれの下流側地点で定量限界以下の濃度となり、単なる計算上で100%減少したケースがいくつも見られたことも付記しておく。この両農薬が最も多い頻度で検出された農薬であるが、下流側地点で逆に濃度が大きくなる調査日も出現した。

BPMCが検出された唯一の調査日では、芥川上流区間では36%減少、農業水路と芥川下流区間では定量限界以下まで減少のような結果となっている。シメトリンは6月19日には調査4地点全てで検出されたが、0.020, 0.023, 0.028, 0.023ppbの値となり、わずかな増加や減少の両方が見られ、分析精度も考慮するとこれらの流下区間ではほとんど変化しなかったというべき結果となった。メフェナセットは芥川下流区間で52%の減少が見られたほか、芥川上流地点で何度か低濃度で検出されたにもかかわらず、芥川中流地点や農業用水路下流地点では定量限

界以下の濃度となっていた。

なお、芥川の中・下流地点および農業水路の下流地点における沈澱物を含む河床付着生物膜の現存量は、乾燥重量で $0.30 \sim 6.45 \text{g/m}^2$ 、Chl-aで $20 \sim 554 \text{mg/m}^2$ の範囲にあった。

4.2 天野川

天野川では本川の上流域の最下流端、中流部の最下流端、全流域の最下流端の3地点で流量と濃度測定による物質収支法を中心にして、流下過程での水質変化量の調査を行った。また、芥川の場合と同じ素焼きタイルを河床に敷設して、沈澱物を含む付着生物膜の乾燥重量、Chl-aおよび農薬濃度の測定を行った。住宅地を主とする市街地部を貫流し、中・下流部からは工場排水等の負荷も流入するため、有機物質や栄養塩の濃度や負荷量レベルが高い天野川では、中・下流部流下区間の流水断面積も拡大し、河川水中の一般細菌数や河床付着生物の現存量も比較的多い。

水田は中流地点の上流側にしか存在しないため、中・下流地点間の1.2kmの流下過程での農薬の変化量は、化学的な分解や微生物による分解、吸着等による変化によるものと考えられる。1997年の場合は、中流地点と下流地点の間での物質収支で減少した農薬では、殺虫剤のMEPが87%減少、殺菌剤のピロキロンが32%減少、除草剤のエスプロカルブが3%減少、殺虫剤のBPMCが1%減少していた。一方、殺菌剤のIBPやイソプロチオラン、除草剤のメフェナセット、ベンチオカーブおよびシメトリン、殺虫剤のダイアジノンなどは3日に1度の調査頻度でもあったために数回の尖った濃度ピークを呈し、濃度ピークと調査日のタイミングのずれ等の原因で、下流側で農薬負荷量が若干増加した結果となった。この1.2km程度の短い流下過程では、流水の流下時間の小ささから農薬の生物化学的分解による減少は大きくは期待できない状況にあった。

河床付着生物膜からは、エスプロカルブやIBPが $5 \sim 10 \text{ppb}$ の濃度で検出されたが、他の農薬は検出されなかった。農薬の種類によっては沈澱物を含む河床付着生物膜中に取り込まれていることが明らかとなった。とくに、除草剤のエスプロカルブが上・中流地点とも 10ppb 前後で、殺菌剤のIBPが 5ppb の濃度で検出された。エスプロカルブは、上述の1997年の場合に加えて後述の1998の場合でも、流下過程での負荷量収支で減少しており、

沈澱物を含む河床付着生物膜中での存在とも符合する。ただIBPは、1997年の場合は中・下流地点間で4%弱というわずかな増加となってしまったが、後述の1998年の場合は43%減少となっているので、流下過程での減少があることが期待できる。河床付着生物膜にはレキや石の表面に細菌層が、さらにその上に藻類層があり、これらの水生微生物の増殖阻害の影響が懸念される。河床の石の裏面等には昆虫等の幼生などの存在もあり、殺虫剤の影響も無視しえない。

1998年の場合は、1997年に比べて5月末～6月初めの水稲移植前の農薬分析値がなく、逆に9月上旬まで農薬分析を行っているため、そのままでは両年を簡単に比較できないが、同じ農薬が検出されているので、負荷量収支では両年の流下過程での水質変化量の比較検討もできる。9つの農薬が中・下流地点間の1.2kmの流下区間で負荷量として5～100%減少し、5つの農薬(ベンチオカーブ、イソプロチオラン、オキサジアゾン、ダイムロン、ピペロホス)が6～25%増加した結果となった。ここで、100%の減少の場合は除草剤のピフェノックスとメフェナセットで、6月上・中旬に数回中流地点で検出されたものの下流地点では定量限界以下であったため、計算上100%の減少となっただけである。この例外的な100%の減少を除くと、ダイアジノンの5%減少、BPMCの17%減少、ピロキサロンの19%減少、エスプロカルブの20%減少、シメトリンの30%減少、プレチラクロールの42%減少、IBPの43%減少、ピリプチルカルブの47%減少となっている。

なお、天野川では、1997年における上・中・下流地点での河床付着生物膜の現存量の範囲は、乾燥重量で $2.0 \sim 8.9 \text{g/m}^2$ 、Chl-aで $27 \sim 275 \text{mg/m}^2$ であった。天野川では、上・中流部の境界の山地部から高水時に供給される砂が河床のレキを覆い、河床表面が流動しやすく、少しの出水でも掃流される。このため、付着生物の増殖の妨害や現存量の剥離を招く傾向があり、栄養塩・水温・日照量等の条件に恵まれてはいるもの、河床勾配の大きいことも加わって、河床付着生物膜現存量が低平地の田園地河川レベルに比べて若干低めのレベルにあった。

5 流下過程の水質変化と自浄能の評価

河川の流下過程では、懸濁物質については沈澱による減少が、有機物質については分解による浄化作用が期待できる。流下途中からの流出入のない長い流下区間を選

んで、その水質濃度変化を定量すれば、その浄化量を簡単に評価できる。流下過程での流量変化がないかの確認も含めて、上下流の両端で流量と水質濃度の両方を測定して、その流下区間の物質収支をとることができれば、その浄化量を定量評価できる。このとき、流下区間の上流端から下流端までの流下時間を考慮して、その流下時間分だけを遅らせて下流側での観測を行えば、同じ水塊の流下を追跡したことになるので、精度の高い定量評価となる^{4,5)}。

1 回だけの観測では、その時点の浄化量の評価に終わってしまうので、各種の環境条件の1年間の季節変化等に配慮して、定期的な何回かの頻度の観測値を平均すれば、平均の浄化量の評価が得られることになる。ただ、途中からの流出入のない長い流下区間を選ぶことは非常に困難であるため、現地の実状に応じて、流量や注目する物質の途中からの流出入の無視できる程度の区間までも調査対象に加える必要も生じる。

また、河床に付着する微生物は規模の大きな出水でもなければ、あるいは、時間を経過した現存量部分が自然に剥離して行くことを除けば、底泥と同様に河床に留まっている時間が長い。このため、河床付着生物膜は、その河川水中に含まれる物質との十分な接触時間、すなわち、反応時間があれば、その流下物質の変化に係わり、微生物自体の現存量や蓄積量の変化として、河川の水質変化の履歴をとどめており、河川の水質状態の生物指標ともなり得る。したがって、河川水質の経日変化を、晴天時流出と降雨時流出の両面を捉えるような高い頻度で調査するとともに、河床付着生物膜や底質中の蓄積物質の経日変化を断続的に併せて追跡調査すれば、河川流下過程における自浄作用の内容と量の両面を定量評価することができる。

有機物質の生物化学的酸化分解による反応が簡潔な形の一次反応式に従うと仮定すると、時間 t として $t=0$ で濃度が L_0 であった有機物質が、 $t=t$ の時間後に示す濃度 L への変化は、次式で表現できる。

$$L=L_0 \cdot 10^{-kt}, \text{ あるいは, } L/L_0=10^{-kt} \quad (1)$$

ここで、係数の k は $k=k_1+k_2$ (単位: 1/日) で表されるように、脱酸素係数 k_1 と沈澱や吸着などによる除去係数 k_2 の和で、総括的な自浄係数とされる⁶⁾。農業も有機物質の一部であるから、一般の有機物質と同じように生物化学的分解や吸着・沈澱等の除去があるとして、同様の取扱いを試みることができる。流下時間 t を流下区間の両端

での流速から推定して求め、流下区間の両地点間での濃度 L_1, L_2 の比から、

$$k=(\log_{10} L_1/L_2)/t \quad (2)$$

のように総括的な自浄係数を算定することができる。

5.1 芥川と農業水路

芥川の同じ河川水を上流地点から分水して流下させるコンクリート三面張りの農業水路と河床材料で細かく区切られた本川上の流下区間でかなりの差が見られた。晴天時流出では、細かな区切り(区切り1つ1つが浅いプール)を自然に漏れたり越流したりして流れて行くため、滞留効果と沈澱効果が発揮されて、人為的に自浄作用が強化された形となっている。降雨時流出には、増水してこれらの区切りを越えて流水が速く流下するため、通常の河川と同じになってしまい、ほとんど自浄能は発揮されない。

芥川の上・中流地点間の上流区間(2.5km)の流下時間は晴天時流出の平均的な流量状態で2時間前後、中・下流地点間の下流区間(3.3km)は同様に約1.7時間、農業水路(2.5km)はおよそ1時間と推定できる。これらの1~2時間程度の流下時間で、農業の30%前後の減少は総括的な自浄係数 k が 1.8 (1/日) 以上の大きさになる。日本の多くの河川での調査から算定された k の値は、生物化学的な分解が可能な有機物質については 0.2~0.4 (1/日) が多くて、有機物質の沈澱や吸着等がある場合にさらに1オーダー程度高い値までとることが報告されていることを考えれば、農業の10%を超える減少の場合は、懸濁物質等への吸着かつ沈澱等の減少によるところが大きいと考えられる。

今回の芥川および天野川での農業の分析値は、河川水のろ水を分析した結果であり、ろ紙上にとどまった懸濁物質に吸着や蓄積された農業は分析していない。しかし、これら両河川より懸濁物質濃度が高かった霞ヶ浦流入河川の恋瀬川での調査例では、降雨時流出時の懸濁物質が高濃度のピーク時に懸濁態成分でのメフェナセット、MPP、エスプロカルブがかなりの濃度で検出されたものの、溶解成分の方が高濃度であった! このことから考えると、定期調査での懸濁態成分での農業の流出の寄与はそう大きいとは考えられない。沈澱物を含む河床生物膜中での農業の検出濃度を考慮すると、総括的な自浄係数の中身の詳細な検討には、さらに降雨時流出の農業流出調査での懸濁態成分での評価も必要と考えられる。

5.2 天野川

天野川では、上・中流地点間には水田の存在する支川が流入する。しかし、中・下流地点間には無視できる程度のわずかな水田しか存在しないので、中流と下流地点間の流下過程での濃度での比較に加えて、負荷量収支での評価が可能になる。中・下流地点間の流下区間は、流下距離があまり長くないが天野川では最も勾配が緩く、流水断面一杯に広がって最もゆったり流れる流下過程である。天野川の中・下流地点間(1.2km)の下流区間の流下時間は、晴天時流出の平均的な流量状態で45分前後と1時間にも満たないほど小さい。

1997年の調査では、中・下流両地点において13種類の農薬が定量限界以上の濃度で複数回以上検出されている。流下過程で農薬濃度の減少が見られたものの、MEPの87%の減少は分析上の問題あるいは同じ水塊を捉えられていなかった等の問題が考えられるため、変化量の検討からは外した。ピロキロンは32%減少の場合は、総括的な自浄係数 k がおよそ4(1/日)以上の大きな値となってしまう。エスプロカルブの3%減少の場合は k が0.43(1/日)となり、BPMCの1%に減少の場合は k が0.14(1/日)となり、他の河川での算定例の範囲に入ってくる。

1998年の場合は、1997年と同様に、5%程度の減少のダイアジノンの場合は、総括的な自浄係数 k で0.5(1/日)程度で、生物化学的な分解による通常の有機物質の減少の範囲であるが、およそ20%減少のBPMC、エスプロカルブ、ピロキロンについては、総括的な自浄係数 k が2.0(1/日)前後の大きな値になり、30%減少のシメトリンや45%前後の減少となったプレチラクロール、IBP、ピリプシルカルブは、天野川のような流下過程では、懸濁物質への吸着・沈澱や河床付着生物膜への蓄積などによらなければ、これほどの減少はないと考えられる。

6 まとめ

目指すような水質濃度レベルでの流出が見られ、途中からの流出入のないか、あるいは、流出入が無視できうような河川の長い流下区間が、身近にないことが多い。したがって、調査区間がどうしても適当な長さには不足した流下区間になってしまい、流下過程の物質収支で明確な差として評価しがたい結果となってしまうことが多い。

実際に調査を実施した淀川支川の芥川と天野川での流下過程の距離および流下時間は農薬の変化量を定量評価するには必ずしも十分な長さの区間ではなかったけれども、流下に伴う物質収支や濃度変化による変化量の一部は捉えることができた。農薬濃度・負荷量の変動特性の大きさ、同一の水塊の追跡の困難さ、農薬の微量定量分析の精度、途中からのわずかな水田等排水の直接流入の無視などを考慮すると、一部に減少しなかった農薬があったことは、現状の調査環境の条件ではやむを得ない結果である。しかし、調査法や分析法などでは一部には今後改善できる余地は存在する。

淀川の河口からおよそ25km前後の上流地点で右岸側と左岸側から流入するほぼ同じ流域規模の芥川と天野川での水田施用農薬の流出調査では、水田面積の違いにより、農薬の出現頻度、濃度および農薬の種類数が大きく異なったが、両者で同じ農薬の減少と河床付着生物膜中の蓄積が見られた。とくに、残留性の強い農薬のIBPと、エスプロカルブが沈澱物を含む河床付着生物膜中に検出される共通の現象が見られた。

河床に敷設した素焼きタイルの生物膜付着板上の付着物は、藻類や細菌類の生物膜とその上に沈澱あるいは付着した懸濁物質を併せたもので、完全に分離できるものではない。しかし、浮上流出しやすいものは下流へと掃流された上で残存していたものであり、多くは生物膜とそれへの付着物と推定できる。この河床生物膜やその上への沈澱物中に存在した農薬は、残留性の大きなものが多く、生物膜に摂取されたり付着されたりしているので、付着生物膜や沈澱物が剥離や浮上して流出しないで河床に留まれば、少しずつ分解されて減少して行くことが期待できる。しかし、水田施用農薬は、河川水中では水田田面水中より濃度レベルで2オーダー前後低くなるものが多いけれども、河床付着生物膜や水生昆虫などへの生態影響も懸念されるため、河床生物膜の現存量や水生動物の生息状況への影響も今後は検討が必要である。

引用文献

- 1) 沼辺明博・井上隆信・海老瀬潜一(1992): 田園地河川における水稻移植後の農薬流出量の評価, 水環境学会誌, 15, 662-671.
- 2) 海老瀬潜一・井上隆信(1994): 水環境中の農薬流出量評価のための調査研究, 資源環境対策, 30, 859-867.

- 3) 永淵修・井上隆信・海老瀬潜一・浮田正夫(1997): ダム湖集水域における水田からの殺菌剤の流出量と流出特性, 土木学会論文集, 566/VII-3, 49-60.
- 4) 海老瀬潜一(1988): 流下過程の水質変化量の物質収支法による評価, 水質汚濁研究, 11, 513-519.
- 5) 海老瀬潜一・井上隆信(1991): 支川の合流を伴う河川流下過程における水質変化量の定量評価, 水質汚濁研究, 14, 243-252.
- 6) 國松孝男・村岡浩爾(1989): 河川汚濁のモデル解析 101-112, 技報堂出版.

水田から湖沼までの農薬流出特性

Runoff Characteristics of Pesticides from Paddy Fields to Lake

井上隆信¹・海老瀬潜一²

Takanobu INOUE¹ and Senichi EBISE²

1 はじめに

水田に散布された農薬は、水田内で分解するものの、その一部が環境中に放出される。河川に流出した農薬は、やがて下流域の湖沼や内湾等に到達する。現在、わが国では、以前に比べ分解性がよく毒性もさほど強くない農薬が使用されている。しかし、最近問題となってきている内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）としての作用を考慮すると環境中に放出されている農薬の濃度レベルが、河川や湖沼生態系に影響を全く与えていないとは明確に否定できない。このため、これらの作用の解明とともに、環境中に放出された農薬がどのような濃度レベルにありどのような経路で移動しているかの動態解明がますます重要になってきている。ここでは、水田に散布された農薬の環境水中での動態特性について、霞ヶ浦とその流入河川の恋瀬川、及び流域内の水田で実施した調査結果をもとに報告する。

2 調査の概要

2.1 調査地点・調査期間

水田の調査は、調査河川の恋瀬川流域の3水田で1994年は4月25日より7月6日まで、1995年は5月6日より8月16日まで農薬の散布状況に応じて半日から7日間隔で実施した。調査を実施した水田はすでに区画整理が行われており、各水田には河川水をポンプアップした用水をパイプラインで供給するための蛇口が設けられている。

また、1995年には流出入水量が管理できるコンクリート製の実験水田(4m×2m)を用いて、農薬散布後の田面水中の濃度変化調査も実施した。

河川調査は、図1に示した茨城県の霞ヶ浦流入河川である恋瀬川とその支川で、1991年から1995年の5年間実施した。このうち、1991年から1993年の調査結果についてはすでに報告している^{1),2)}。1994年は、小桜川上流のSt.1、末流のSt.3、川又川で恋瀬川合流直前のSt.4、恋瀬川で川又川流入直後と霞ヶ浦流入前のSt.5とSt.6の5地点、1995年はSt.5を除いた4地点で実施した。この流域では、4月末から5月初めの連休中に水稻移植が集中するため、4月下旬から調査を開始し、5月上旬はほぼ毎日、その後は3日間隔、7月以降は一週間に一度で実施した。調査期間と回数は、1994年が4月25日から7月6日まで39回、1995年が4月20日から8月30日まで42回であった。ここでは、1993年から1995年の3年間の調査結果について解析を行った。

恋瀬川の各調査地点までの流域面積と耕地面積は前報に記してある²⁾が、最下流端のSt.6までの流域面積は147.4km²、耕地面積は37.0km²で、流域面積の約25%が耕

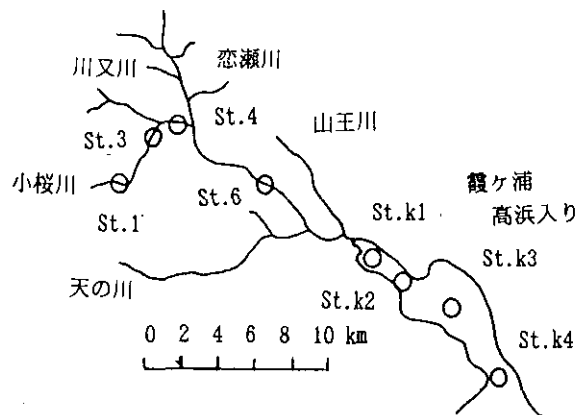


図 1 調査地点の概要
Fig. 1 Location of sampling stations

1. 国立環境研究所 水士環境部
〒305-0053 茨城県つくば市小野川16-2
Water and Soil Environment Division, National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa Tsukuba, Ibaraki 305-0053, Japan.

2. 摂南大学 工学部
〒752-8508 大阪府寝屋川市池田中町17-8
Faculty of Engineering, Setsunan University, 17-8, Ikeda-nakamachi Neyagawa, Osaka 752-8508, Japan.

地となっている。水田面積は19.0km²で、耕地面積の約50%が水田である。

霞ヶ浦では、1994年4月から月に一回原則として第2水曜日に通年で調査を実施している。調査地点は、1995年3月までが6地点、それ以降は8地点で行っている。ここでは、図1に示した高浜入りにおける湾奥のSt.k1から湾口のSt.k4までの4地点と湖心のSt.k9の結果を用いて解析を行った。

2.2 調査・分析方法

水田調査では、採水、pH・電気伝導度の測定を行った。採水は、水尻から排出されている場合は排水、排出されていない場合は水尻の田面水を採取し、これを田面水とした。また、水田土壌も採取し、土壌中に含まれる農薬についても分析を行った。河川調査は、上流のSt.1から下流のSt.6まで毎回同時に順次実施し、現地では流量算定のための流水断面積と流速の測定、pH・電気伝導度・水温の測定及び採水を行った。霞ヶ浦においては、1976年以降より継続して実施している霞ヶ浦(西浦)定期調査時に、2mのカラム採水器を用いて採水を行った。栄養塩濃度、pH等総合的な水質調査を実施しており、1993年度から1995年度の調査結果はすでに報告されている³⁾。

農薬分析用の試水は、褐色ガラス瓶に採水し水冷して持ち帰った。試水は、あらかじめアセトンで洗浄したガラス繊維フィルター(Whatman, GF/C)を用いてろ過し、ろ液500mlを、コンディショニングした固相抽出カートリッジ(Bond Elut, C-18)で抽出した後、アセトン6mlで溶出させた。このアセトン溶液を遠心濃縮機で1ml程度に濃縮した後、窒素ガスを吹き付けアセトンを気散させ、ヘキササン1mlを正確に加えた。その後、冷凍庫で水分を凍結させ、ヘキササン溶液を測定用試料保存瓶に移し変えて冷凍保存し分析用試料とした。水田土壌中の農薬は、アセトンで15分間の振とう抽出を3回行い、抽出液を遠心濃縮機で1ml程度に濃縮し純水500mlを加えた後、ろ液と同様に固相抽出以降の操作を行った。農薬の定量分析は、GC-MS(島津QP-5000, DB-5, 0.25mm, 30m, SIM法)を用いて34種類について行った。1991年から1993年の河川水試料はGC-FTD(島津GC-17A, DB-1又はDB-5, 0.53mm, 30m)で分析した結果を報告してきた^{1), 2)}が、1993年の試料についてはGC-MSで再度定量分析を実施したので、ここではGC-MSでの定量結果を用いた。この分析方

法で70%以上の回収率が得られている。なお、後述する農薬濃度は回収率による補正は行っていない。

3 結果および考察

3.1 水田内での農薬の変化

3.1.1 農薬の水田土壌への吸着

農薬は、粒剤や粉剤として水田に散布される場合が多い。散布された農薬は田面水中に溶解し、一部は気散し、水田内では田面水と水田土壌の間で吸着平衡になると考えられる。水田内での農薬の分布は平衡論モデルであるFugacityモデル⁴⁾のレベル1を用いて、田面水・土壌・大気・生物・懸濁物質へのそれぞれの分配を求めることができる⁵⁾。必要なパラメータは、農薬の物性値として土壌吸着平衡定数とヘンリー一定数、土壌の物性値として土壌密度と土壌有機炭素含有率、及び、生物濃縮係数、懸濁物質濃度等である。金沢は水溶解度から土壌吸着平衡定数を計算する式を提案して用いている^{5, 6)}。ここでは、田面水相・水田土壌相・大気相の3相のみの系として、田面水から検出された農薬について、水相を5cm、土壌相を5mm、大気相を10mと仮定して求めた。農薬の物性値は、金沢のデータ集の値⁷⁾を用いたが、他のデータ集^{8, 9)}と一部異なっている値もあった。土壌密度は1.5g/cm³、土壌有機炭素含有率は2%とした。

表1には、Fugacityモデルの計算に用いたヘンリー一定数と土壌有機炭素吸着吸着定数及び水溶解度⁷⁾を計算結果とともに示した。水田に散布される農薬は一般的に蒸気圧が小さいため大気相の比率は低く、土壌相と水相にその多くが分配される。水相の比率は土壌有機炭素吸着定数の小さい農薬で高くなり、18%から92%になった。図2は、表1に示したFugacityモデルによって求めた水相の比率と、水田土壌中の農薬濃度と田面水の濃度の実測値から算定した水相の比率との関係を示した。メフェナセットとオキサジアゾンで実測値から離れた結果となったが、他の農薬はほぼ等しい値になった。オキサジアゾンはこの年に対象水田に散布されていなかったことから、前年以前に散布され土壌中に残存していたものが脱着により田面水中に溶出したものであり、実測値が低くなったものと考えられる。

農薬の河川への流出には田面水中の濃度が重要であるが、散布された農薬の田面水中の初期濃度は水田への散布量とFugacityモデルによる水相の比率から求めることが可能である。

表 1 Fugacityモデルによる各相への分配
Table 1 Ratio of each phase by Fugacity model

	ヘリ定数 Pa·m ³ /mol	土壌有機炭 素吸着定数	水溶解度 mg/l	水相 %	土壌相 %	大気相 %
BPMC	0.11	1.02	660	92.1	7.1	0.8
イソプロチオラン	0.113	5.16	48	71.6	27.7	0.7
IBP	0.0002	2.61	430	83.5	16.5	0.0
オキサジアン	0.03	13.6	1	49.5	50.4	0.1
エスプロカルブ	0.5	11.6	4.9	52.3	45.5	2.1
プレチラクロール	0.0094	14.8	20	47.4	52.6	0.0
プレチラクロール	0.0006	12.56	50	51.5	48.5	0.0
メフェナセツ	4.8×10^{-5}	61.26	4	17.9	82.1	0.0
シメトリン	5.47×10^{-5}	6.66	450	66.7	33.3	0.0

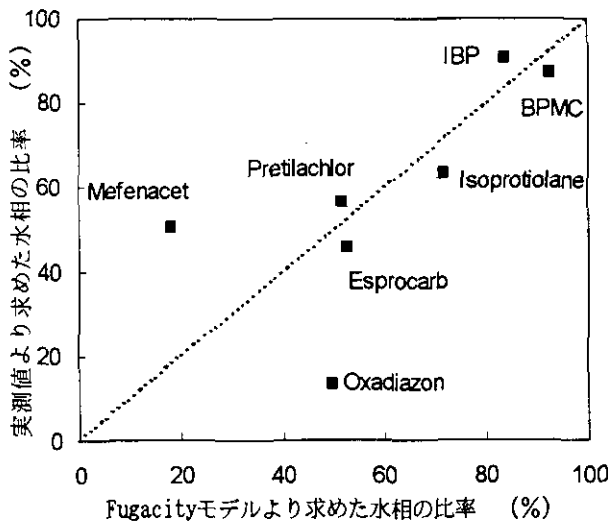


図 2 Fugacityモデルと実測値との関係
Fig. 2 Relationship between Fugacity model and observation

3.1.2 田面水中の農薬の減少

水田に散布された農薬は、水田内で分解されて減少するとともに環境水中に流出していく。図3には、調査流域内の水田においてエスプロカルブとプレチラクロールの混合剤が散布された場合の田面水の濃度変化を示した。この期間中に大きな降雨はなかった。散布後1日間はほとんど濃度変化がなく、最高濃度はエスプロカルブで $700 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、プレチラクロールで $500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。農薬は粒剤として散布されており、田面水中への溶出に時間がかかるためと考えられる。また、散布された農薬はスパークスターで、エスプロカルブが5%、プレチラクロールが1.5%含まれている。標準散布量の10a当たり3kgが水深5cmの水田に散布されたと仮定して、表1に示した

た分配比率で水相と土壌相に分配されるとすると、田面水中の濃度はエスプロカルブは $1600 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、プレチラクロールは $460 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ になる。エスプロカルブで計算値が実測値の倍程度になったがプレチラクロールはほぼ同じ値になった。散布農薬は田面水中に溶解した後は指数関数的に減少し、散布後7日目の濃度は、最高濃度のエスプロカルブで0.2%、プレチラクロールで0.4%になった。図4は同一の調査水田の他の散布農薬も含めて、田面水の濃度変化を片対数で示した。どの農薬も直線関係が成り立ち、田面水の農薬濃度変化は、一次反応速度式で近似することができた。農薬は田面水中では、光分解・生分解、土壌中では生分解を受けていると考えられ、また、土壌との吸脱着反応もあり田面水中での動態は複雑である。しかし、包括的には田面水中の農薬濃度の減少は一次反応速度式に従うと考えられる。

コンクリート製の 8m^2 の実験水田では、調査水田の多くで散布されていたプレチラクロールの単剤であるソルネット粒剤と分解しにくいシメトリンの単剤であるギーボン粒剤1.5をそれぞれ2水田に散布した。散布量は、 8m^2 の水田にソルネット粒剤が標準散布量の24g、ギーボン粒剤1.5が標準散布量の2倍の48gである。図5には散布後の水田濃度の変化を示した。散布10時間後の濃度がどの場合も最大になり、プレチラクロールで $780 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ と $730 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、シメトリンで $1140 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ と $920 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。表1に示した水相と土壌相の分配から計算した田面水中の濃度は、プレチラクロールが $620 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、シメトリンが $1200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ になる。どちらも最高濃度はほぼ計算値と一致した。散布後2日目以降、濃度は減少

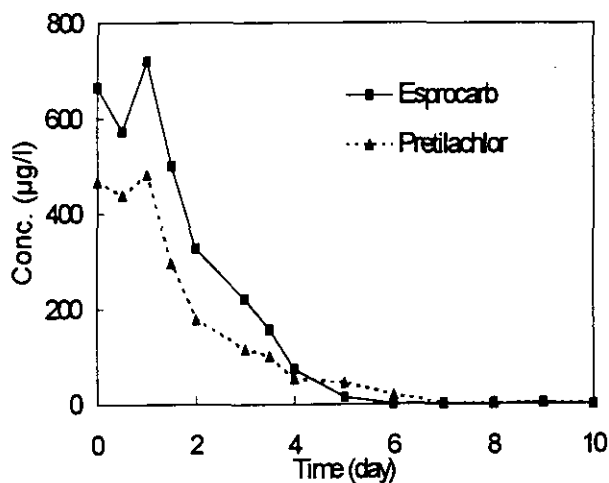


図 3 田面水中の散布後の農薬濃度変化
Fig. 3 Change in concentrations of pesticides in paddy field

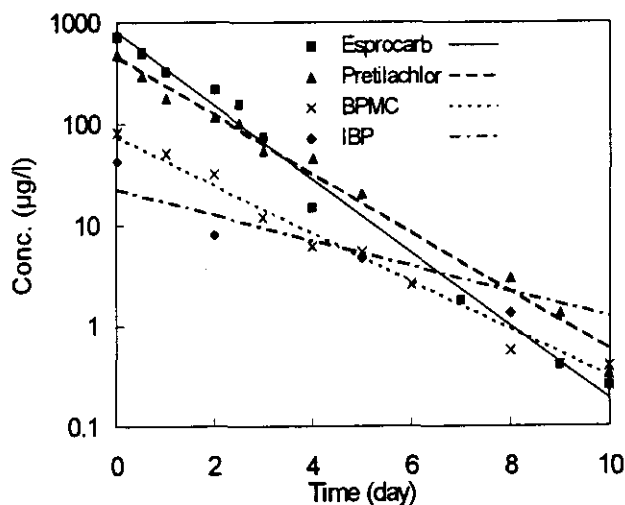


図 4 田面水中の散布後の農薬濃度変化
Fig. 4 Change in concentrations of pesticides in paddy field

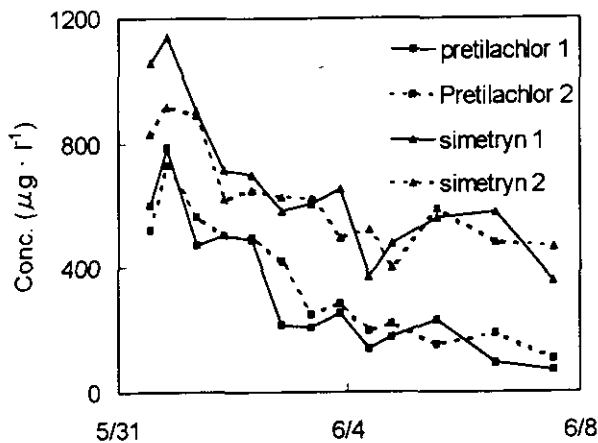


図 5 実験水田における田面水中の散布後の農薬濃度変化
Fig. 5 Change in concentrations of pesticides in experimental paddy field

表 2 水田における分解速度定数 ($C=C_0 \cdot 10^{-kt}$)
Table 2 Degradation rate of pesticides in paddy fields ($C=C_0 \cdot 10^{-kt}$)

	k	相関係数
BPMC		
流域水田3 (1994)	0.24	0.99
IBP		
流域水田3 (1994)	0.13	0.96
エスプロカルブ		
流域水田2 (1994)	0.35	0.99
流域水田3 (1994)	0.36	0.99
シメトリン		
実験水田3 (1995)	0.10	0.90
実験水田4 (1995)	0.07	0.93
プレチラクロール		
流域水田2 (1994)	0.32	0.99
流域水田3 (1994)	0.29	0.98
実験水田1 (1995)	0.12	0.93
実験水田2 (1995)	0.14	0.96
メネセット		
流域水田2 (1995)	0.11	0.99
流域水田4 (1995)	0.15	0.96

し、一週間後の田面水中の農薬存在量は最大量に対してプレチラクロールで15%、シメトリンで49%になった。この実験水田においても、おおよそ一次反応速度式に従って濃度の減少が見られた。表2には、流域内の水田や実験水田での農薬剤散布後の濃度の減少に一次反応速度式を用いた場合の係数をまとめて示した。多くの水田で散布されたプレチラクロールでみると水田によって係数の値に違いが見られた。実験水田の値が小さくなったが、これは田面水を流出させず管理し、浸透も生じないためと考えられる。また、流域内の水田では、水管理をしっかりしていた水田の方が小さな値になった。これらのことから、降雨がない場合の田面水中での農薬の減少は、分解に加えて浸透や水管理による流出が大きな影響を与えていると考えられる。

3.2 河川における流出負荷特性

河川水中の農薬は、34種類の農薬について測定したが、検出された農薬は、殺虫剤6種類、殺菌剤3種類、除草剤10種類の合計19種類であった。表3には、3年とも調査を実施したSt.1, St.3, St.4, St.6の4地点の最高濃度と検出回数を示した。また、図6には、1995年のSt.6における濃度変化を示した。

殺虫剤では、BPMCの検出回数が多く、最高濃度も

高くなった。殺菌剤ではイソプロチオラン、IBPの検出回数が多く、最高濃度はIBPが高くなった。IBPは、水質環境基準の要監視項目になっておりその指針値は $8\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下である。年平均値としてはこの指針値以下であるが、各調査地点で毎年この値を上回る値を数回観測している。除草剤では、エスプロカルブ、ブタクロール、

プレチラクロール、メフェナセットの検出回数が3年間とも多かった。オキサジアゾンとブタクロールは1995年には、検出回数が少なくなり濃度も低くなっている。農業要覧では、1995年以降の出荷量がゼロになっており、これを反映している。しかし、図6に示したように1995年の濃度は低いもののそれまでの年と同様に約

表 3 恋瀬川における農業の検出回数と最高濃度

Table 3 Maximum concentration and detection frequency of pesticides in Koise River

	St.1			St.3			St.4			St.6		
	1993	1994	1995	1993	1994	1995	1993	1994	1995	1993	1994	1995
調査回数	47	39	42	47	39	42	47	39	42	47	39	42
イトフェン ^o ロックス	<0.05 4	-	-	1.9 2	-	-	<0.05 3	-	-	<0.05 3	-	-
ピリタ ^o フェニチン	0.1 1	-	-	-	-	-	1.3 1	-	-	-	-	-
マラソン	<0.05 3	-	-	-	-	<0.05 1	<0.05 1	-	-	<0.05 1	-	-
BPMC	13.2 14	5.9 8	1.6 17	3.1 31	13.6 24	2.2 28	3.2 30	6.5 25	1.6 27	1.8 30	4.3 25	0.9 28
MEP	-	-	-	-	-	0.1 1	-	2 1	-	-	0.1 1	0.2 1
MPP	0.1 4	-	<0.05 1	0.3 10	0.2 3	0.1 3	0.2 16	0.1 4	0.5 5	0.1 15	1.9 6	<0.05 6
イソ ^o プロチオラン	0.2 3	20.0 3	0.5 10	0.8 25	14.5 35	0.7 35	1.7 27	6.0 35	0.6 37	0.4 27	6.1 38	1.1 31
マライト ^o	-	0.1 1	<0.05 2	-	-	<0.05 5	-	<0.05 1	0.1 3	-	-	0.1 3
IBP	12.1 9	12.6 7	8.8 14	18.8 16	63.7 13	25.9 20	18.6 21	42.8 16	24.2 24	12.6 32	14.6 29	13.0 35
オキサジ ^o アゾン	1.1 22	1.3 24	0.3 5	0.3 21	1.7 31	0.1 4	1.5 34	2.0 36	0.5 8	0.8 37	2.4 39	0.2 18
エス ^o プロカルブ	2.3 19	5.3 28	0.5 15	5.4 30	6.7 33	1.0 19	2.4 30	12.8 35	1.0 21	1.9 31	4.9 37	1.2 21
シメトリ ^o	0.1 9	-	4.5 13	0.5 11	0.1 17	0.2 19	0.7 27	1.2 28	0.4 23	1.0 32	1.5 30	0.4 26
ブタクロール	1.2 19	1.2 19	<0.05 6	4.7 23	5.5 23	0.1 14	2.1 25	7.8 14	0.2 13	1.0 25	1.4 27	0.1 15
プレチラクロール	0.2 7	1.2 21	0.5 21	0.5 18	4.0 27	0.9 21	0.3 17	7.1 26	1.6 22	1.0 23	3.7 26	1.8 25
ベンチオカ ^o ーフ	0.5 12	-	-	0.1 9	-	-	0.1 15	<0.05 4	-	0.1 18	<0.05 11	<0.05 3
メフェナセット	2.2 21	9.2 21	1.8 23	7.3 28	24 28	9 22	6.9 28	22.4 32	7.8 24	6.8 28	16.4 24	5.7 23
モリネート	-	-	-	-	-	-	2.4 4	-	0.8 2	0.6 19	-	0.3 8
CAT	0 2	-	-	0.2 9	-	-	0.2 8	-	-	0.1 21	1.7 3	0.1 1
CNP	0.3 5	0.5 5	-	0.1 3	-	-	0.1 1	0 1	-	-	-	-

(上段：最高濃度 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 下段検出回数)

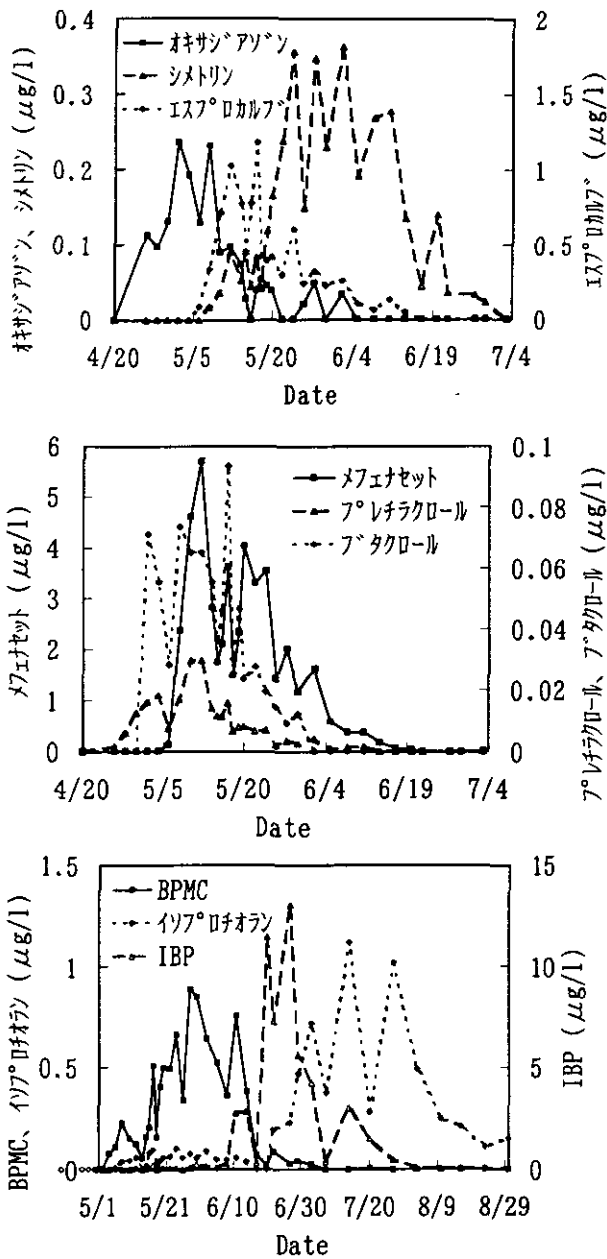


図 6 St.6における農薬濃度の変化
Fig. 6 Change in concentrations of pesticides at St.6

2ヶ月間検出されており、1995年にはまだ散布している水田があったものと考えられる。全体的には下流に行くほど検出回数が増加するが、最高濃度は中流域のSt.3やSt.4で高い場合も多い。

この5年間で濃度には違いがあるが、検出される期間は散布時期を反映するため、ほぼ同じであった。まず、代かき時に散布されるオキサジアゾンが5月初旬にピークとなり、次いで、初期除草剤や一発除草剤のブタクロール、メフェナセット、プレチラクロール、エスプロカルブが5月中旬にピークになる。後期除草剤のシメトリンと殺虫剤のBPMCが5月下旬から6月初旬に、殺菌剤のIBPとイソプロチオランがそれ以降に濃度レベルが高くなっている。河川における検出期間は、散布状況を反映して、除草剤で約2ヶ月間、殺菌剤でも3ヶ月間と短く、農薬の流出は毎年限られた時期にだけ生じている。

表4には、1993年から1995年の5月1日から6月30日までの流出負荷量を検出回数が多かった6種類の除草剤について流量とともに示した。この期間の降水量は、1993年が261mm、1994年が225mm、1995年が413mmであった。1995年の降水量が他の2年よりも多く、流量も多くなっている。農薬の流出負荷量は3年間ともメフェナセットが多くなっている。1993年と1994年は次いでエスプロカルブであったが、表3に示した最高濃度と同様に1995年にはプレチラクロールの流出負荷量が上回った。オキサジアゾンとブタクロールは、1995年以降出荷されていないため、最高濃度と同様に1995年の流出負荷量が前の2年間よりも少なくなっている。

1993年以降、流域の農協の出荷システムが変更になり、小さな流域単位の出荷量データが入手できなかったため、1994年と1995年は出荷量調査を実施しなかった。

表 4 恋瀬川における農薬の流出負荷量
Table 4 Amounts of pesticide loadings in Koise River

	St.1			St.3			St.4			St.6		
	1993	1994	1995	1993	1994	1995	1993	1994	1995	1993	1994	1995
流量	0.63	0.64	1.02	1.71	2.06	2.68	4.84	5.17	6.65	18.6	19.1	25.8
エスプロカルブ	0.10	0.38	0.06	1.3	1.6	0.45	1.8	4.2	0.96	5.5	15	7.4
オキサジアゾン	0.04	0.06	0.01	0.08	0.23	0.02	0.79	1.1	0.15	3.0	5.4	0.96
シメトリン	0.00	-	0.10	0.07	0.06	0.09	0.97	0.89	0.51	3.8	3.1	2.7
ブタクロール	0.05	0.08	0.00	0.59	0.89	0.07	1.3	2.0	0.14	4.0	4.2	0.62
プレチラクロール	0.01	0.06	0.07	0.12	0.61	0.50	0.23	2.0	1.5	2.5	9.8	9.8
メフェナセット	0.18	0.39	0.22	2.6	7.2	3.0	5.6	14	6.3	23	55	31

(流量: 10⁴m³, 農薬: kg)

表 5 恋瀬川における農薬の使用量と流出率
Table 5 Amounts of applied pesticides and runoff rate
in Koise Rivers

1993年	St.1	St.3	St.4	St.6
使用量(kg)				
オキサジアゾン	0.52	3.3	15	93
エスプロカルブ	7.9	43	63	300
シメトリン	0.42	2.4	6.7	53
ブタクロール	4.8	27	62	250
プレチラクロール	0.51	2.9	8.0	44
メフェナセット	15	84	230	1300
流出率(%)				
オキサジアゾン	7.4	2.3	5.2	3.2
エスプロカルブ	1.2	3.0	2.9	1.8
シメトリン	1.0	2.8	14	7.1
ブタクロール	1.1	2.2	2.1	1.6
プレチラクロール	2.7	4.1	2.8	5.5
メフェナセット	1.2	3.1	2.4	1.7

1993年については、既報の方法²⁾で各調査地点流域の使用量を算定し、表5に使用量と流出率をまとめて示した。前述したように、GC-MSでの定量計算値をもとに計算しているため、既報の数値²⁾と若干異なっている。流出率の流下方向の変化は、最上流で流域内の水田面積も小さいSt.1で小さく、中流域のSt.3やSt.4で大きくなり、St.6ではまた小さくなるという傾向がみられる。St.6では流域面積が大きくなるため、分解等によって減少したものと考えられる。St.6でみるとシメトリン、プレチラクロール、オキサジアゾンの流出率が高くなっている。農薬の流出率は水溶解度が高いほど大きくなる傾向がみられるが^{2),10)}、今回の結果でも水溶解度の高いシメトリンやプレチラクロールで流出率が高くなっている。

これらの結果から、流域に使用された農薬は、水田内で分解等によって減少するものの、数%から10数%は河川に流出しているものと考えられ、河川水中においても分解等によって減少するもの下流域の内湾や湖沼等に流入している。

3.3 湖沼中での濃度変化特性

恋瀬川が流入する霞ヶ浦では、1994年4月から農薬濃度の調査を月一回の頻度で実施している。河川の濃度は日単位でかなり変化しており、流出期間も約2から3ヶ月と短いため、月一回の調査ではこのような細かい変化をみることはできないが、年変化をみることは可能である。

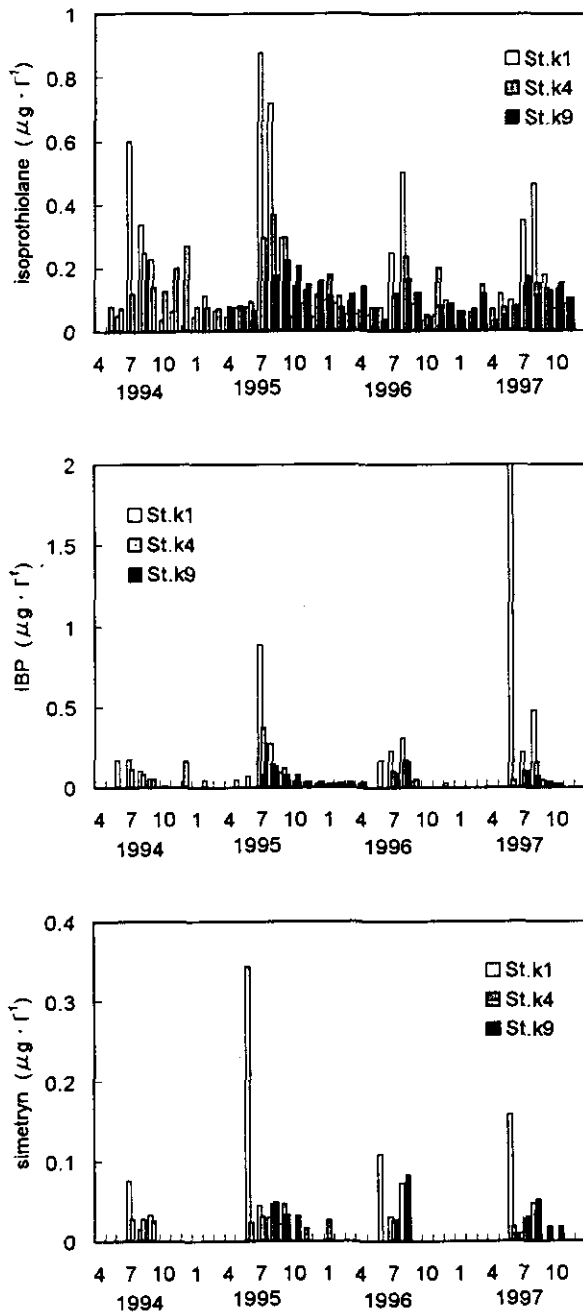
高浜入り湾奥のSt.k1で検出された農薬は、殺虫剤の

表 3 霞ヶ浦における農薬の検出回数と最高濃度
Table 3 Maximum concentration and detection frequency
of pesticides in Lake Kasumigaura

	1994年	1995年	1996年	1997年
測定点数	36	57	60	60
BPMC	0.22	0.50	0.35	0.29
	3	4	2	10
イソプロチオラン	0.60	0.88	0.50	0.47
	29	57	59	54
IBP	0.17	0.89	0.31	2.0
	15	33	33	24
エスプロカルブ	0.06	0.14	-	0.06
	2	2	0	1
オキサジアゾン	0.46	0.17	0.04	-
	8	11	3	0
シメトリン	0.08	0.34	0.11	0.16
	12	21	10	17
ブタクロール	-	<0.05	<0.05	-
	0	2	1	0
プレチラクロール	-	0.55	0.13	0.17
	0	5	2	3
メフェナセット	0.56	0.81	0.23	0.39
	2	7	3	1

(上段：最高濃度 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、下段検出回数)

BPMC、殺菌剤のイソプロチオラン、IBP、除草剤のオキサジアゾン、エスプロカルブ、シメトリン、ブタクロール、プレチラクロール、メフェナセットの合計9種類であり、湖心のSt.k9では、BPMC、イソプロチオラン、IBP、シメトリンの4種類であった。表3に示したように河川での検出農薬は19種類であり、霞ヶ浦で検出された農薬は約半数であった。表6には、各年の検出回数と最高濃度を示した。また、図7には検出回数の多かったイソプロチオラン、IBP、シメトリンの1994年4月から1997年12月までの濃度変化を高浜入り湾奥のSt.k1、湾口のSt.k4、湖心のSt.k9について示した。湖心のSt.k9は、1995年4月から調査を始めたため、それまでの測定値はない。最高濃度の検出地点はいずれも高浜入り湾奥のSt.k1であった。最高濃度の検出月は、オキサジアゾン、ブタクロールが5月、プレチラクロールが5月又は6月、エスプロカルブ、メフェナセット、BPMCが6月、シメトリンが6月又は7月、IBPが6月から8月、イソプロチオランが7月又は8月であった。河川で最高濃度を検出した後の調査時に霞ヶ浦の湾奥で最高濃度になることが多かった。また、湖心の最高濃度検出月は、高浜入り湾奥に比べて1ヶ月程度遅くなった。高浜入りに流入した農薬が湖心に到達するま



注) St.k9は1995年4月から観測

図 7 霞ヶ浦における農薬濃度の変化
Fig. 7 Change in concentrations of pesticides
in Lake Kasumigaura

での時間後れによる。

除草剤では、恋瀬川ではメフエナセット、エスプロカルブ、プレチラクロールの検出回数が多く、流出負荷量も多かった。しかし、霞ヶ浦では湾奥のSt.k1からSt.k3で最大でも2ヶ月間検出されるだけで、湖内では急速に減少している。これに対して河川からの流出負荷量が多くないシメトリンで検出回数も多く、湖心にまで到達している。シメトリンは表2に示したように他の除草剤に

比べて分解速度が小さいことが原因と考えられる。

殺菌剤は、持続的作用が要求されるため、一般に分解速度の小さい成分が多い。このため、イソプロチオランやIBPで検出期間が長くなっている。表3に示した恋瀬川末流のSt.6の最高濃度は、IBPがイソプロチオランより高いが、霞ヶ浦では逆にイソプロチオランの濃度が高くなっている場合が多い。また、検出期間もイソプロチオランのほうが長く、湖心の最高濃度もIBPの $0.16 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ に対してイソプロチオランは $0.22 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ と高くなり、イソプロチオランのほうが湖沼に長期間残存している。

河川では、水田からの到達時間が短いため、散布量や水溶解度が濃度に大きく影響を与えているが、湖沼においては到達時間が長いため、分解の影響が大きくなる。このため、湖沼への農薬の流出の観点からでは分解速度の速い農薬が望ましいと考えられる。

4 まとめ

調査年度は異なるものの、流域内の水田から河川、湖沼と農薬の環境水中への流出過程に沿って調査を実施し、それぞれの濃度変化や流出負荷量を明らかにした。

水田に散布された農薬は、散布量と土壌との間の吸着平衡で田面水中の濃度が決まる。田面水中の農薬の減少は、一次反応速度式に従うとして近似が可能であり、土壌への吸着や分解等の農薬特性に加えて水管理手法によっても変化特性は異なった。

田面水中の農薬は、降雨や水管理等によって流域の河川へ流出している。河川での農薬濃度は、流域内での散布量に大きく依存し、調査を行った恋瀬川では19種類の農薬が検出され、殺菌剤のIBPや除草剤のメフエナセットの濃度が高かった。河川での濃度変化は、散布時期に対応して変化し、検出期間は2から3ヶ月と短期間であった。

霞ヶ浦では、湾奥で9種類、湖心で4種類の農薬が検出された。除草剤は湾奥のみで検出されるものが多く、シメトリンのみが湖心でも検出された。殺菌剤は河川で高濃度を検出したIBPよりもイソプロチオランが湖心での濃度が高くなった。流域の使用量や河川での流出負荷量が多い農薬が湖沼で濃度が高いわけではなく、湖沼における残留性は、農薬の分解特性に大きく依存していると考えられた。

引用文献

- 1) 沼辺明博, 井上隆信, 海老瀬潜一(1992): 田園地河川における水稲移植後の農薬流出量の評価, 水環境学会誌, 15, 662-671.
- 2) 井上隆信, 海老瀬潜一(1994): 田園地河川における水田からの農薬流出量の定量評価, 国立環境研究所研究報告, 133, 87-100.
- 3) 国立環境研究所(1997): 霞ヶ浦全域調査資料, 国立環境研資料, F-98-'97/NIES
- 4) Mackey, D. and Paterson, S.(1981): Calculating fugacity, *Environment Science & Technology*, 15, 1006-1014.
- 5) 金沢純(1990): 農薬の環境中分布の数式モデルによる予測, 植物防疫, 44, 27-32.
- 6) Kanazawa, J.(1989): Relationship between the soil sorption constants for pesticides and their physicochemical properties, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8, 477-484.
- 7) 金澤純(1996): 農薬の環境特性と毒性データ集, 合同出版.
- 8) 上杉康彦, 上路雅子, 腰岡政二編(1997): 最新農薬データブック第3版, ソフトサイエンス社.
- 9) 農薬ハンドブック1994年版編集委員会編(1994): 農薬ハンドブック, 日本植物防疫協会.
- 10) 丸 諭(1990): 水田ライシメーターからの農薬流出と水溶解度の関係, 日本農薬学会誌, 15, 385-394.

果樹栽培地域から河川への農薬流出量の評価

Estimation on Amounts of Runoff Pesticides from Orchards to Rural Rivers.

佐々木 一敏¹

Kazutoshi SASAKI¹

1 はじめに

農薬は農産物の安定供給や労力の軽減のために必要不可欠となっているが、一方で、環境中に開放された形で使用されるため水道水源や環境生態系への影響が懸念されて久しい。特に、1980年代後半からのゴルフ場開発ラッシュは、農薬に対する不安を助長し、ゴルフ場だけでなく農用地で使用される農薬も含め、水環境への流出等環境影響に対する懸念が社会問題化した。これを受けて厚生省及び環境庁は一部の農薬を水道水質基準や環境基準に取り込む一方、ゴルフ場農薬に対する暫定指導指針や、空中散布等により一時的に広範囲に使用される農薬に対しての水質評価指針等を定め、水質保全のためのガイドラインを示した。

このような背景から、ゴルフ場から水環境への農薬流出については多くの調査がなされてきた。また、農用地からの流出に関しても、主に水環境に直結する水田農薬を対象に、ライシメータを用いた流出実験¹⁾やフィールド調査²⁾など多くの報告例がある。しかし、畑地、樹園地等で使用される農薬の流出に関する報告例は比較的少なく^{3), 6)}、特に樹園地を対象とした報告例はほとんど見られない。

樹園地は傾斜地等に比較的多く位置し、水田に比較すると河川等水環境との直接的な関わりは少ないが、果樹栽培では発芽期から収穫期直前まで各種病虫害の防除に殺虫剤、殺菌剤が比較的高頻度で使用されるため、降水による流出や大気中への蒸散等による周辺環境への影響

が無視できないと考えられる。

本報告では、果樹栽培に伴って使用される農薬類の水環境への流出状況を把握するため、樹園地が農用地の大半を占める地域において、この地域を流下する河川を対象に調査を行い、果樹栽培に伴って使用される農薬類の河川への流出状況、流出負荷量等について検討した。

2 調査概要

2.1 調査地域

調査地域は長野県北部に位置し、千曲川（信濃川上流部）に向かって流下するM川、Y川に沿って拓けた扇状地である。両河川の推定流域面積は約120km²であるが、大部分を山地が占め、農用地面積は約13km²である。農用地のうち、水田は約17%、畑地は18%、樹園地は65%であり、樹園地が全体の約7割を占めている。また、樹園地における主要産物はリンゴ及びぶどうであり、この2品目で樹園地の約9割を占めている。この地域を流下する2河川はM川が調査対象地域の北側、Y川は南側を西側に向かって流下し、千曲川に流入する直前で合流している。一方、地域を南北方向で見るとM川からY川の方へ南に傾斜している。また、M川は上流部に位置する旧硫黄鉱山の影響を受けて、pH 4前後の酸性河川であるため、農業用水等の利水としてはほとんど利用されず、このためこの地域の水田の大部分はほぼY川沿いに位置している。調査地域の概要及び調査地点を図1に示す。なお、図中の網掛け部分は樹園地を示している。

2.2 調査方法及び調査期間

調査は1995～1997年にかけて行った。

調査地点は対象地域全体からの流出負荷量を見積もるため、両河川合流点前でそれぞれ1箇所設定した。また、

1. 長野県衛生公害研究所
〒380-0944 長野県長野市安茂里米村1978
Nagano Research Institute for Health and Pollution,
Komemura 1978, Amori, Nagano 380-0944, Japan.

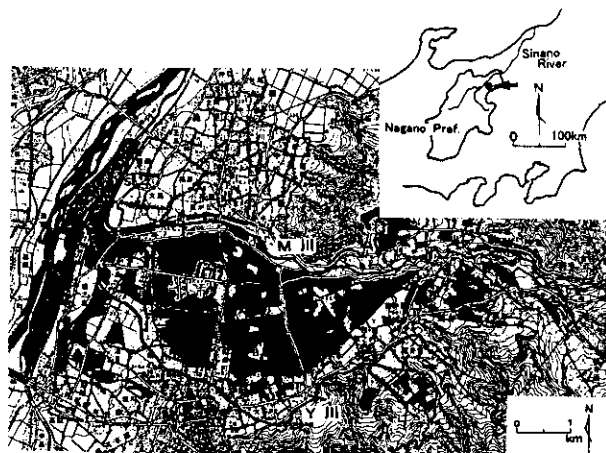


図 1 調査地域及び測定地点
Fig. 1 Study area and sampling sites

比較のため、Y川上流部にも1地点設け、サンプリングは後述する果樹栽培期を考慮し、5月(1997年は4月中旬から)から9月末までの5箇月間、原則として1週間周期(毎月曜日)で行った。サンプリング時、現地で水温、pH、電気伝導度(E.C.)、河川流量を測定した。

また、調査地域における農薬散布量を見積もるため、JA系列の農薬販売量を集計したが、この集計値が調査地域でどの程度のシェアを占めているかは不明である。

2.3 分析方法等

調査対象とした農薬成分は樹園地、畑地、水田で使用される農薬のうち、下記の分析法で一斉分析が可能な29成分である。測定物質名及び物性値⁷⁾を表1に示す。

試料水は実験室に持ち帰った後、直ちに抽出操作を行った。試料水1Lを用い、塩化ナトリウム50gを加えた後、ジクロロメタン100mlで2回抽出した。無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレータで濃縮した。更にアセトンに転溶し、内標準物質(Phenanthrene-d10, Fluoranthene-d10)を加え、GC/MS-SIMで測定した。なお、本調査では濾過等による懸濁物質の分離は行わず、一括して処理した。

GC/MSの測定条件は次のとおりである。GC:HP 5890, MS: JEOL Automass 50, カラム:HP Ultra #2
25m x 0.32mm x 0.5 μm, カラム温度:60°C(1min)→20°C/min→150°C→10°C/min→270°C(8min), 注入口及びトランスファーライン温度:250°C,
イオン化電圧:70eV(EI), イオン源温度:210°C

表 1 調査農薬成分の物性

Table 1 Physicochemical constants of pesticides

Pesticide	Solubility ppm (°C)	Vp mPa (°C)	Pow
Insecticide			
Carbaryl(NAC)	40	<5.3 (25)	
Chlorpyrifos	2	2.5 (25)	4.7
Cyanophos(CYAP)	46 (30)	105 (20)	2.65
Diazinon	40 (20)	0.097 (20)	3.3
Dichlorvos(DDVP)	1000 (r.t.)	290 (20)	1.9
Fenitrothion(MEP)	21	0.15 (20)	3.43
Fenobucarb(BPMC)	610	1.6 (20)	2.79
Fenthion(MPP)	2	4 (20)	4.84
Malathion	145 (r.t.)	5.3 (30)	2.75
Methidathion(DMTP)	250 (20)	0.186 (20)	2.2
Propargite(BPPS)	1.93 (29)	0.006 (25)	3.73
Pyridaben	0.012 (20)	0.25 (20)	
Pyridaphenthion	74	25300 (48)	3.2
Tebufenpyrad	2.8	0.01 (25)	4.61
Fungicide			
Captan	3.3	<1.3 (25)	2.79
Chlorothalonil(TPN)	0.6	1300 (40)	
Flutolanil	9.6	1.77 (20)	
Iprobenfos(IBP)	1000	0.247 (20)	3.21
Isoprothiolane	48 (20)	18.7 (25)	
Quintozene(PCNB)	is	12.5 (25)	
Herbicide			
Butachlor	23	0.6 (25)	
Dichlobenil(DBN)	18	0.073 (20)	2.7
Mefenacet	4	11 (100)	3.23
Molinate	880 (20)	746 (25)	2.88
Oxadiazon	0.7 (20)	<0.133 (20)	4.8
Pretilachlor	50 (20)	0.133 (20)	4.08
Simazine(CAT)	5 (20)	0.00081 (20)	1.96
Simetryn	450	0.094 (20)	
Thiobencarb	30 (20)	2200 (23)	3.42

Vp : Vapour pressure,
Pow : Octanol-water partition coefficient
r.t. : room temperature, is : insoluble

3 結果及び考察

3.1 農薬の使用状況

この地域での農薬成分毎の推定年間使用量を多い順に整理し表2に示す。年間推定使用量はJA系列における年間(農業年度)の農家への製剤販売量を集計し、製剤販売量にそれぞれの有効成分の含有率をかけて算出した。ただし、この地域ではJA系列以外にも農薬が販売されているがその割合は不明である。そこでこの地域におけるJA系列のシェアを全国平均値⁸⁾(約70%)と同じと仮定し、JA系列の集計値に10/7を乗じて推定使用量とした。表中の値は'95, '96農業年度の平均値である。

表 2 調査流域における農薬成分の推定年間使用量 ('95-'96年)

Table 2 Estimated amounts of applied pesticides in a year

Insecticide	amounts	Fungicide	amounts	Herbicide	amounts
CYAP	2121	Copper Sulfate	11112	Glyphosate	352
Chlorpyrifos	1338	Calcium polysulfide	7837	Molinate	235
BPPS	1057	Captan	5860	DBN	203
MEP	914	Ziram	3817	Glufosinate	156
Fenbutatin oxide	749	Mancozeb	3603	Bentazon	75
Pyridaphenthion	732	Thiram	2414	Thiobencarb	52
Vamidothion	727	Zinc sulfate	1442	Simetryn	45
NAC	694	Fosetyl	1124	Butachlor	28
DDVP	507	Benomyl	712	Mefenacet	25
Acephate	379	Thiophanate-methyl	530	Oxadiazon	19
DMTP	341	Guazatine	520	Pyributicarb	10
Tebufenpyrad	295	Iprodione	327	Pretirachlor	5
Diazinon	141	TPN	277	CAT	1
Marathion	91	Fenarimol	195		
Pyridaben	84	IBP	109		
BPMC	79	PCNB	37		
MPP	69	Isoprothiolane	26		
DEP	23	Flutolanil	14		

Unit : kg (JA系列のシェアを70%と仮定しJA系列の集計値に10/7を乗じて算出)

使用量の多い農薬成分は殺虫剤ではCYAP, Chlorpyrifos, MEP, pyridaphenthion, Vamidothion等有機リン剤が中心であった。殺菌剤では石灰硫黄合剤や硫酸銅等の無機剤の占める割合が多く、その他ではZiram, Thiram等の有機硫黄剤, 有機塩素剤(Captan, TPN), ベンゾイミダゾール剤(Thiophanate-methyl, Benomyl)が比較的多い。除草剤はGlyphosate, DBN, Glufosinate, Molinate等が多く使用されていた。使用量の多い物質の大部分は主に樹園地で使用される農薬であり、この地域では果樹栽培が中心であることを反映している。なお、本調査では測定対象物質を一斉分析で測定可能な物質に限ったため、有機リン系農薬の多い殺虫剤は大部分網羅されているが、殺菌剤および除草剤はCaptan, TPN, DBN等一部のみに限定せざるを得なかった。

この地域における果樹栽培の主要産物はりんご(栽培面積で全樹園地の約58%)およびぶどう(約29%)であり⁹⁾、その他、もも(ネクタリンを含む、約7%)を加えると全体の約95%を占めている。表3にこの3果樹種についてこの地域のJAが配布している病害虫防除基準を整理した農薬の使用状況を示す。なお、この表はそれぞれの時期に使用可能な農薬を防除基準に従って列挙したものであるが、実際には病害虫の発生状況に合わせ選択して使用されるため、表中の農薬がすべて使用されてい

るということではない。

果樹栽培における農薬散布は発芽前の越冬病害虫防除から始まる。りんごでは3月下旬頃であるがこの時期は石灰硫黄合剤やマシン油剤が主である。その後は各種の病害虫防除を目的に発芽後、開花前、落花後とほぼ2週間前後の間隔で収穫期数週間前まで散布が行われ、更に収穫後の腐らん病や越冬害虫等に備えた散布まで、稲作に比べると比較的高頻度で農薬散布が行われている。

3.2 河川水中での濃度変化

この地域は西側を流れる千曲川に向かって流下する河川に沿って拓けた扇状地であるが、南北方向で見ると、南側のY川方向に傾斜している。また、M川は前述したように、酸性河川であり、農業用水等にはほとんど利用されないことから、M川(st.2)での農薬成分の検出頻度は非常に低かった。

Y川下流部(st.1)では殺虫剤を中心に測定した大部分の農薬成分が検出された。図2及び図3にst.1における主な農薬成分の濃度変化を示す。

図2は主に樹園地で使用される殺虫剤の濃度変化を示している。CYAP(製剤名、サイアックス等)はりんごの、シンクイムシ類やハマキムシ類等の防除用に6月中下旬から7月上旬にかけて集中的に使用され、この地域では最も

表 3 果樹栽培における農薬使用状況 (95-97 防除基準による)

Table 3 General use of pesticides in production

	りんご	ぶどう	もも
3月下旬	マン油 ベンレート(Benomyl)		
4月上旬	DDVP		
中旬		石灰硫黄合剤 ベンレート(Benomyl)	
4月下旬	ラリ-(Myclobutanil) アタフロン(Chlorfluazuron) トッフジンM(Thiophanate-methyl) カスケート(Flufenoxuron) アンビル(Hexaconazole)		
5月上旬	ルビタン(Fenarimol) ザイラム(Ziram, Thiram)	アリエッティ(C Fosetyl) カッツサイト(MEP)	
5月中旬	クレファン(Calcium carbonate) アペイオン(Permethrin) シトラゾン(Benzoximate) スコア(Difenoconazole) ザイラム(Ziram, Thiram) ワミドチオン(Vamidothion)	フラスター(Mepiquat chloride)	ザイラム(Ziram, Thiram) アペイオン アトマイヤー(Imidacloprid)
5月下旬	クレファン(Calcium carbonate) カソキサソ(ISOXATHION) アトマイヤー(Imidacloprid)		ザイラム(Ziram, Thiram) アトマイヤー(Imidacloprid) DDVP アペイオン(Permethrin)
6月上旬		マンタゼン(Mancozeb) ポリオキシリン(Guazatine, Polyoxins) オルトラン(Acephate)	ハルノックス(Ziram, Thiram)
6月中旬	マンタゼン(Mancozeb) フェンブタチンオキサイド(Fenbutatin oxide) クレファン(Calcium carbonate) タスハロン(Chlorpyrifos)	ケッター(Thiophanate-methyl, Diethofencarb) クリンピクター(TPN, Oxadixyl)	タスハロン(Chlorpyrifos) 硫酸ニコチン
6月下旬		ビスタゼン(Polycarbamate) ロフラル(Iprodion) アトマイヤー(Imidacloprid) ミルネブ(Milneb) オルトラン(Acephate)	ハルノックス(Ziram, Thiram) タスハロン(Chlorpyrifos) タニコール(TPN) フェンブタチンオキサイド(Fenbutatin oxide)
7月上旬	ホルター液 サイアノックス(CYAP) ノモルト(Teflubenzuron)	キャプタン(Captan)	タニコール(TPN) サイアノックス(CYAP) 硫酸ニコチン
7月中旬	ヘフラン(Guazatine)		タコレート(Benomyl, TPN)
7月下旬	サイアノックス(CYAP) 硫酸ニコチン ピラニカ(Tebufenpyrad) オマイト(BPPS)	ピラニカ(Tebufenpyrad)	リンナクトル(Malathion, NAC) ピラニカ(Pyridaben) ピラニカ(Tebufenpyrad)
8月上旬			タコレックス(TPN, Procymidone) タスハロン(Chlorpyrifos) 硫酸ニコチン
8月中旬	ポリオキシリン(Captan, Polyoxins) タスハロン(Chlorpyrifos) オマイト(BPPS)	ホルター液	
8月下旬			ラリ-(Myclobutanil) アンビル(Hexaconazole) スカウト(Tralomethrin) アペイオン(Permethrin)
9月上旬	アリエッティ(Fosetyl) スプラサイト(DMTP) 硫酸ニコチン フェンピロキシメート(Fenpyroximate) ピラニカ(Pyridaben) ビフエンチリン(Bifenthrin)	ホルター液	
9月中旬	キャプタン(Captan) アリエッティ(Fosetyl)		カッツサイト S (MEP) スミチオン(MEP)
9月下旬	DDVP ヘフラン(Guazatine)		

注) 括弧内は有効成分名

すべてが使用されるのではなく、病害虫の発生状況によりそれぞれの時期にいくつかの組み合わせで使用される。

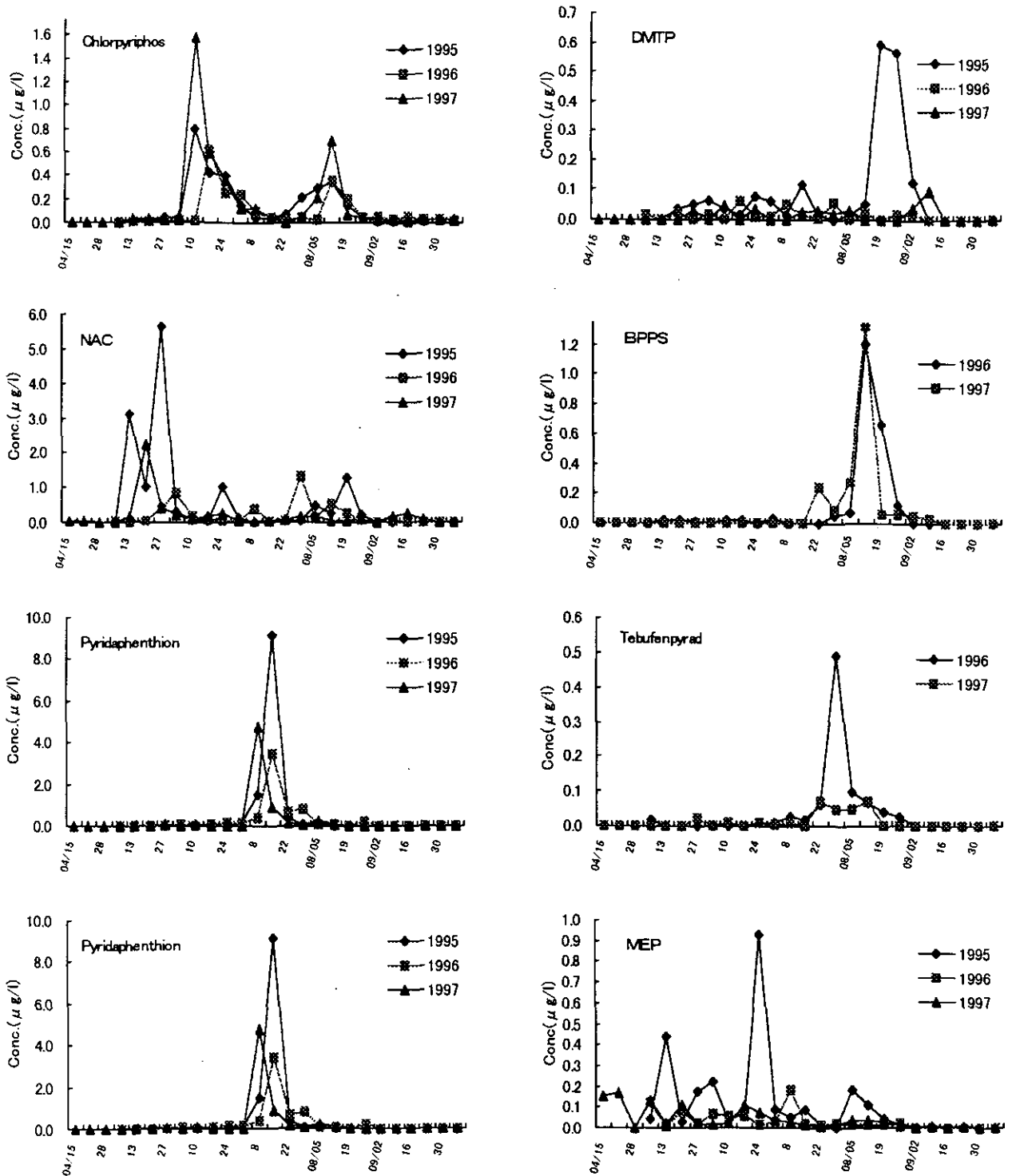


図 2 河川水中における農薬成分の濃度変化 (果樹用農薬、st.1)

Fig. 2 Changes in concentrations of insecticides (Used in orchards) at st.1

使用量の多い殺虫剤である。st.1における河川中濃度は使用時期を良く反映し、6月中旬から検出され、7月初旬をピークに7月下旬まで検出されている。最大濃度は'96年7月1日に出現し $11.4\mu\text{g/l}$ とかなり高かったが、これは6月下旬に降雨が続いたため農薬散布が短期間に集中し、更にサンプリングがこの直後であったためと考

えられる。

Chlorpyrifos (ダズバロン等) はCYAPと同様、シクイムシ類等の防除に用いられるが、同一薬剤の連用による弊害を避けるためか防除基準ではCYAP剤散布時期の前後に使用するよう示されている。河川水中の濃度変化はこれを非常に良く反映し、6月中旬及び、8月中旬にピー

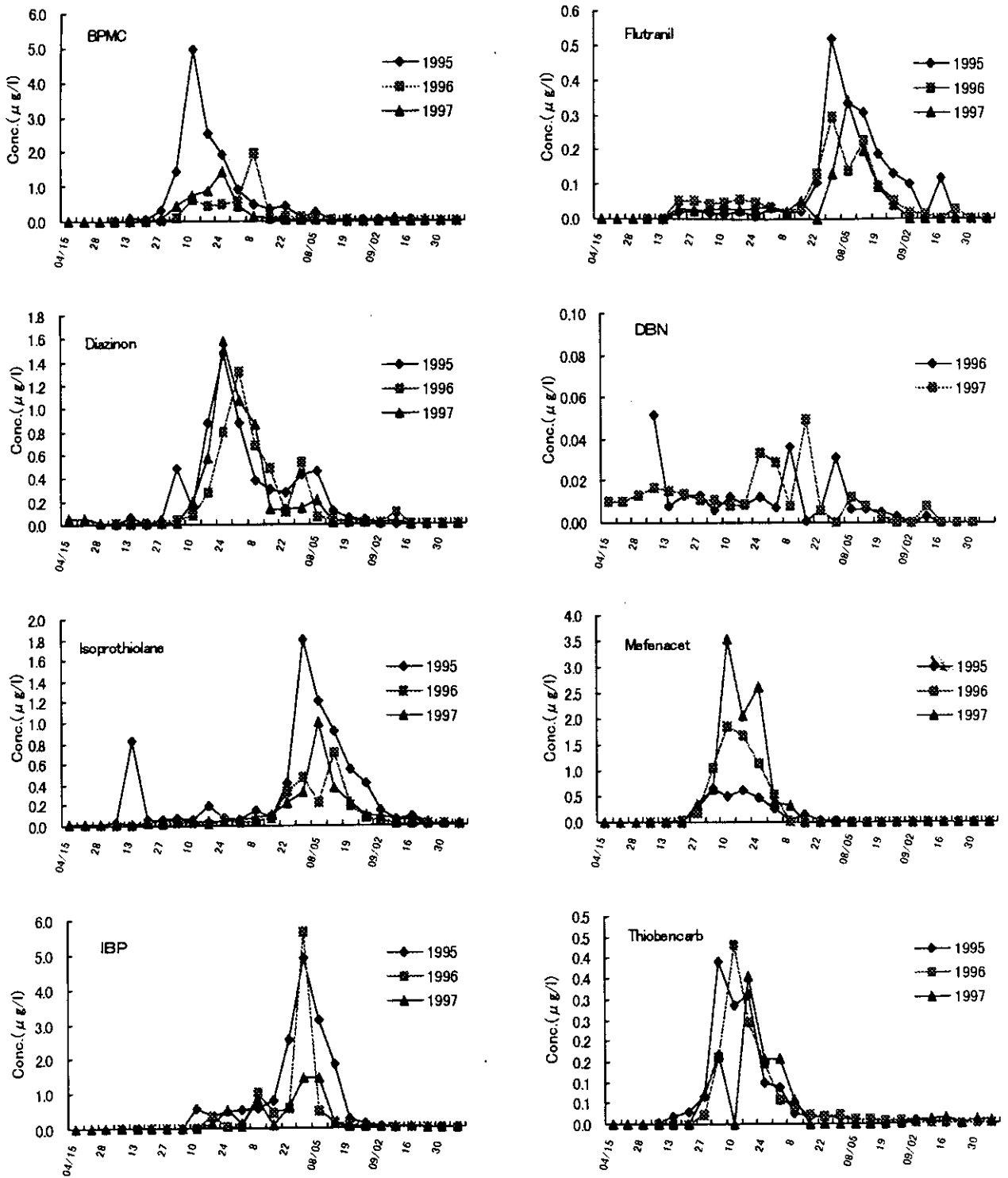


図 3 河川水中における農薬成分の濃度変化 (水田農薬等, st.1)
 Fig. 3 Changes in concentrations of insecticides (Used in paddy fields) at st.1

クを持つ二山形の変化を示した。検出濃度はCYAPに比べ低く、測定された最大濃度は'97年6月9日の $1.6 \mu\text{g/l}$ であった。

NAC (シロアザノ等), Pyridaphenthion (ワナック等) は表3には記載されていないが、表2に示すように、この地域では販売量の比較的多い薬剤である。NACは果樹栽培

の場合、りんごでは摘果作用があるため、この目的を除いては初期には使用されないが、県内の他地域では8月上中旬の防除基準に入れている地域がある。また、ぶどうではサルハムシ等の防除に開花前(5月中下旬)に散布される。NAC剤は松食い虫防除や水田用の空中散布にも使用されるが、この地域でのこのような散布は行われて

いないことから、図に見られる5月下旬頃のピークや7月後半以降の小さいピークは上記のような果樹栽培に由来していると考えられる。また、Pyridaphenthionは同じ殺虫剤の連用による抵抗性の出現を避けるためのローテーションの一環として用いられていると考えられ、毎年、7月中旬にCYAPと同程度の比較的高い濃度のピークが見られた。最高値は'95年7月17日の $9.1 \mu\text{g}/\text{l}$ であった。

DMTP(スプライト)は'95年の8月下旬に $0.6 \mu\text{g}/\text{l}$ 程度のピークが見られたが、'96、'97年はほとんど検出されなかった。これは'96年の使用量が'95年の1/10以下と大幅に減少したことからDMTP剤が使用されなくなってきたことによると考えられる。

BPPS(バイト等)、Tebufenpyrad(ピニカ等)はハダニ類に対し卵から成虫までの各段階すべてに有効な殺ダニ剤である。表3ではTebufenpyradは7月下旬にりんご、ぶどう、もも全てで、BPPSは主にりんごで7月下旬から8月中旬にかけて使用することが示されているが、河川中の濃度変化もこれと良く対応していた。

MEP(スチワ等)は水田、樹園地、畑地から家庭の庭木まで広い用途で使用されているため、4月始めから8月下旬まで長期間検出されたが、特徴的な濃度変化は見られず、濃度も比較的低かった。

Captan(カプタン)は果樹栽培では硫酸銅、石灰硫黄合剤等の無機剤に次いで使用量の多い殺菌剤であるが、河川水中からは検出されなかった。また、同じ有機塩素剤のTPN(ケエール等)も検出されなかったが、これらは河川中での分解速度がかなり速いこと¹⁰⁾から、河川水中からは検出されにくいものと考えられる。

図3はDBNを除き、主に水稻栽培で使用されている農薬の濃度変化を示している。この地域での水稻の移植期は5月下旬から6月上旬にかけてである。Diazinon(ダイアジノン)等のピークは6月下旬から7月始めにかけてみられる。Diazinon剤は樹園地、畑地等でも使用されるがこのピークは水田でのニカメイチュウ等の防除期と一致していることから、これは水田からの流出によると考えられる。また、殺菌剤のIBP(キゾリンP等)、Isoprothiolane(ジプロチオラン等)はいもち病の予防及び防除期と、除草剤のMolinate(メットSM)、Mefenacet(メフエセト等)、Thiobencarb(チオベンカルブ等)等は水稻の移植から数週間後にピークが出現しており、水稻栽培での使用時期と一致することから、いずれも水田からの流出によるものと考えられる。

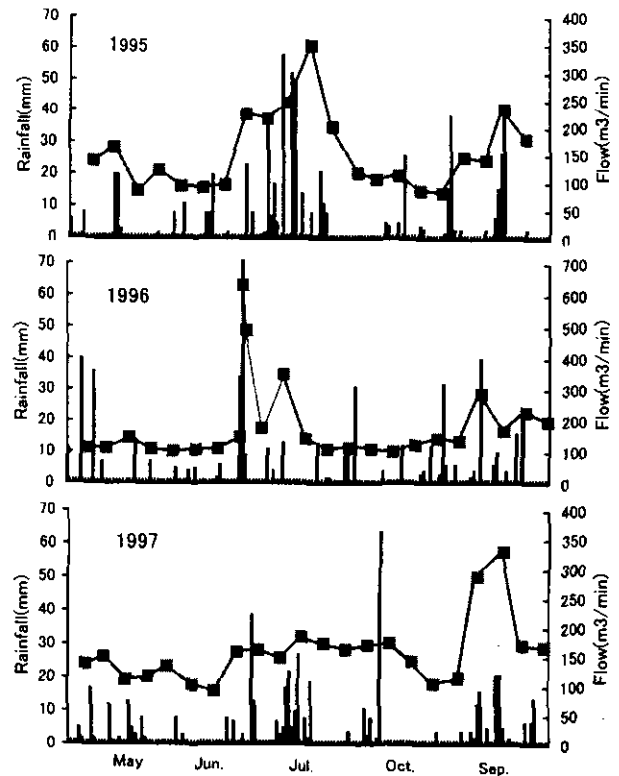


図 4 降水量および河川流量の経日変化
Fig. 4 Changes of rainfall and river discharge (st.1)

DBN(カリオン等)は樹園地、畑地等で春期の雑草発生初期から生育期にかけて使用される除草剤であり、河川水中からは濃度は比較的低いものの4月中から検出され、8月中旬頃まで継続して検出された。

M川では前述した要因から比較的降水量の多かった'95年に幾つかの成分が検出されたが濃度は低く、また散発的であった。また、Y川上流部のst.3では下流部と同様に多くの農業成分が検出されたが、直前の急傾斜地にある樹園地や周辺の水田の影響を直接受けて濃度変動が激しかった。

3.3 農業成分の流出負荷量及び流出率

図4にY川下流部(st.1)における年毎の日別降水量と調査日毎の河川流量を示す。なお、調査地域で降水量の観測はしなかったため、調査地域に最も近い気象観測所のデータを用いた¹¹⁾ため、雷雨等局地的な降雨の場合は調査地域の状況を必ずしも反映していない場合もあると考えられる。各年の5月～9月までの5ヶ月間の総降水量は'95年が651mm、'96年が550mm、'97年が497mmであった。降水量と河川流量を比較すると'95、'96年は降

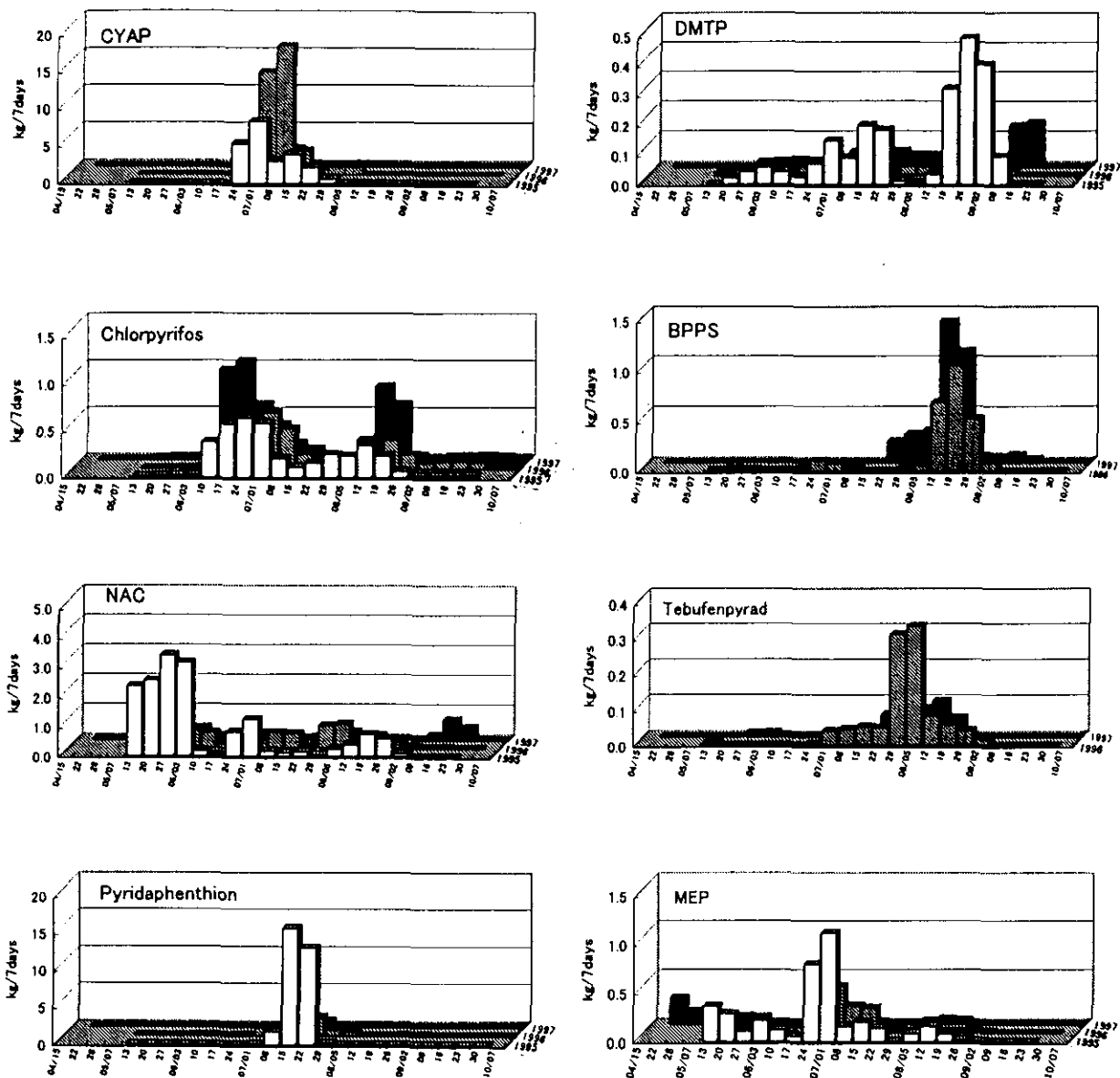


図 5 農薬成分の流出負荷量変化 (果樹用殺虫剤、st.1)

Fig. 5 Changes in loading of insecticides (Used in orchards) at st.1

水に伴って河川流量が増加しているが、'97年は両者の対応が悪い。これは調査間隔が一週間単位であることと、河川の流路が短いことから、調査日直前の降雨でないと流量に反映しないためと考えられ、後述する流出負荷量算出の際の主な誤差要因であると考えられる。

図5, 6に図2, 3に対応する各成分の1週間単位の流出負荷量の変化を測定年別に示す。各成分の流出負荷量変化は濃度の変化と良く対応し、それぞれの農薬の使用時期に高い値を示した。各成分とも毎年同時期に最大負荷量を示したがその値は、成分によっては年毎の差が大きい。この傾向は水田で使用される農薬成分(図6)に比べ、樹園地で使用される農薬成分(図5)で顕著で

あり、これは、樹園地等で使用される農薬の河川への流入過程は水田で使用される農薬に比べ、かなり間接的であるため、降雨だけでなく気温や風向等気象条件の影響を複雑に受けるためと考えられる。

Y川, M川における年別の年間流出負荷量を樹園地及び水田で使用量の多い成分に別けて表4に示す。前述したように、M川における農薬成分の検出頻度は非常に低く、年間流出負荷量は比較的降水量の多かった'95年にCYAP, NAC, Chlorpyrifos等がY川の10%程度あったが、'96, '97年はCYAP等がわずかに検出されただけであった。なお、Y川上流部(st.3)では下流部と同様に多くの成分が検出され、濃度変動も比較的大きかったが河川流

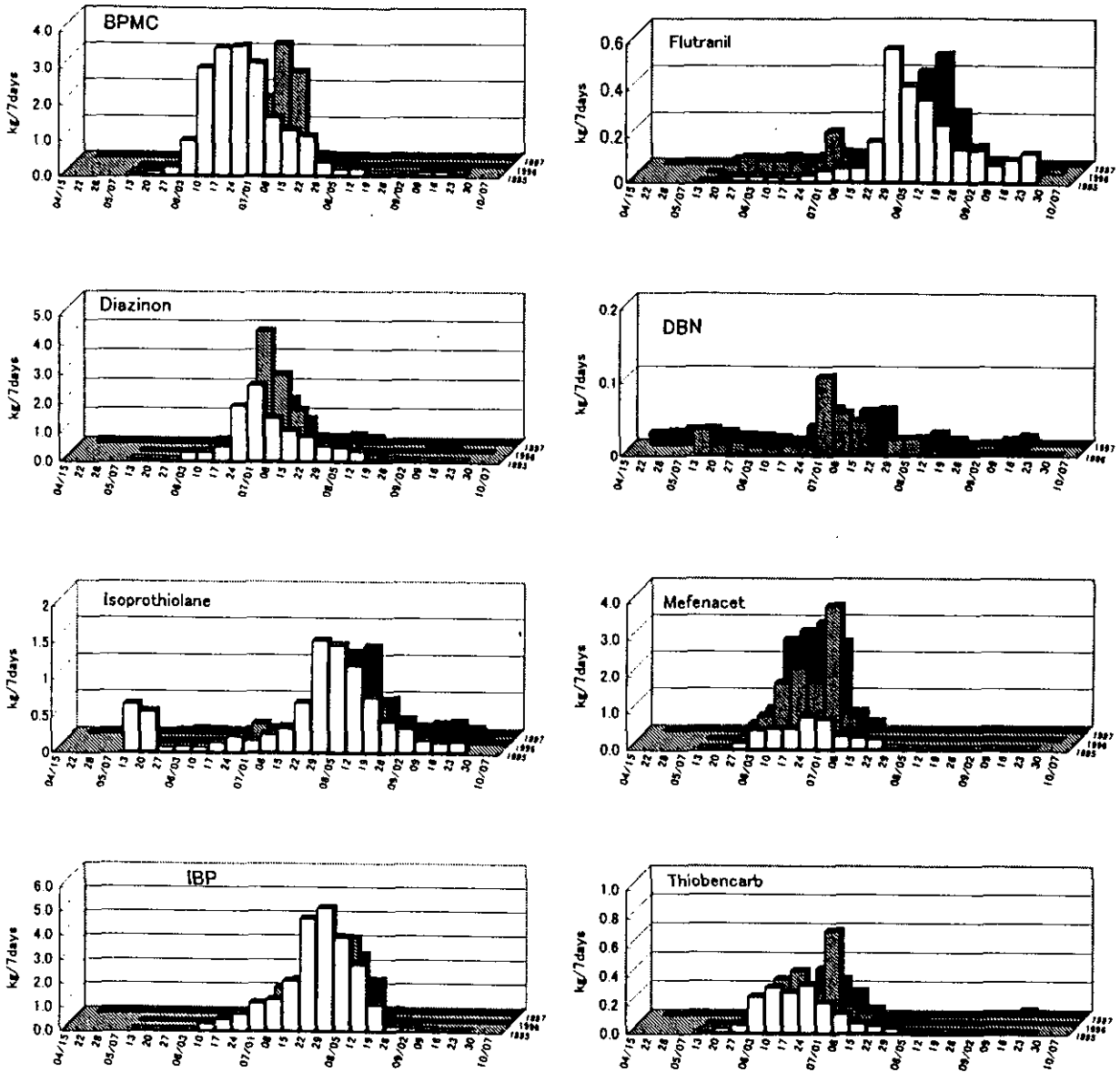


図 6 農薬成分の流出負荷量変化 (水田農薬等、st.1)

Fig. 6 Changes in loadings of pesticides (Used in paddy fields) at st.1

量が少ないため、年間の流出負荷量で見るとst.1の数%を占める程度であった。

st.1において成分毎に年間流出負荷量を比較すると、NAC, Pyridaphenthion, DMTP, BPMC, IBP等樹園地及び水田で使用される農薬成分とも降水量の比較的多かった'95年に高い負荷量を示した成分が多かった。CYAPは'96年に年間流出負荷量がかかなり高かったが、これは前述したようにCYAP剤の散布期に雨が多かったため、雨の晴れ間に散布が集中し、更にサンプリング時が重なったため、河川水中でかなり高い濃度が観測されたことによると考えられる。

このように、農薬成分の河川への流出量は降水等の気

象条件や農薬の散布期等に影響されるため、本調査のような一週間単位の調査ではこのような誤差要因は避けられないが、Chlorpyrifos, Malathion, BPPS等比較的年変動の少ない成分も見られ、全体としては、数年の継続調査を行うことにより、おおむね流出量の評価が可能であると考えられる。

農薬販売量(推定使用量)の集計ができた'95,'96年について算出した調査対象地域から河川への農薬成分の流出率を表5に示す。表中の使用量は前述のごとく、JA系列の販売量をJA系列の推定シェア率で補正した値であり、流出量はM, Y両河川の年間流出負荷量の合計値である。

表 4 年間総流出負荷量の比較

Table 4 Amounts of pesticides loadings in rivers

River	1995		1996		1997	
	Y	M	Y	M	Y	M
Orchards						
CYAP	24.40	3.71	37.48	0.02	8.52	0.03
DDVP	2.13	1.27	0.61	0.00	1.87	0.03
MEP	3.92	0.00	1.58	0.00	1.42	0.00
NAC	16.67	0.69	5.99	0.00	7.14	0.00
Chlorpyrifos	4.01	0.53	3.28	0.03	5.47	0.00
Pyridaphenthion	31.10	0.00	11.48	0.00	10.19	0.00
Marathion	0.56	0.00	0.65	0.00	0.64	0.00
DMTP	2.26	0.65	0.50	0.00	0.64	0.00
Pyridaben	0.08	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
BPPS	-	-	2.69	0.00	3.59	0.00
Tebufenpyrad	-	-	1.07	0.00	0.47	0.00
Captan	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TPN	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PCNB	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
DBN	-	-	0.39	0.00	0.42	0.00
CAT	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Paddy fields						
BPMC	19.55	0.24	10.11	0.02	6.00	0.00
Diazinon	10.23	0.09	10.59	0.00	7.76	0.00
MPP	0.96	0.00	0.92	0.00	0.22	0.00
IBP	23.51	0.00	12.54	0.00	9.12	0.00
Isoprothiolane	9.10	0.00	3.27	0.00	5.09	0.00
Flutolanil	2.58	0.00	1.86	0.00	1.71	0.00
Mefenacet	4.29	0.01	10.23	0.02	12.24	0.00
Pyributicarb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Thiobenncarb	1.80	0.02	1.98	0.01	1.35	0.00
Prethirachlor	2.55	0.00	3.21	0.00	2.47	0.00
Oxadiazon	2.38	0.03	1.09	0.00	0.80	0.00
Butachlor	2.25	0.00	0.36	0.00	0.06	0.00
Simetryn	11.33	1.22	7.67	0.01	8.37	0.00
Molinate	21.75	0.18	33.69	0.04	15.91	0.00

unit: kg

樹園地、畑地等で主に使用される農業成分の流出率は2年間の平均値で見ると0.0~2.8%であり、当然のことながら水田で使用される農業成分の流出率に比べかなり低かった。

本調査とは流域規模は大きく異なるが、Larsonら¹²⁾はミシシッピー川及びその支流流域で11ヶ月間殺虫剤及び除草剤26物質について農用地からの流出調査を行っている。この結果によれば各流域での流出率は0~2%の範囲にあり、NAC、Chlorpyrifos、BPPSのそれは0.1%以下であった。これと比較すると本調査結果(NAC:1.6%、Chlorpyrifos:0.3%、BPPS:0.2%)はやや高いが、本調査地域はミシシッピー川及びその支流流域と比べ極端に

表 5 農業成分の流出率

Table 5 Runoff rates of pesticides from obserbation area

	1995			1996			平均流出率(%)
	使用量(kg)	流出量(kg)	流出率(%)	使用量(kg)	流出量(kg)	流出率(%)	
Orchards							
CYAP	2249	28.1	1.2	1992	37.5	1.9	1.6
DDVP	279	3.4	1.2	734	0.6	0.1	0.7
MEP	952	3.9	0.4	875	1.6	0.2	0.3
NAC	809	17.4	2.1	579	6.0	1.0	1.6
Chlorpyrifos	1531	4.5	0.3	1144	3.3	0.3	0.3
Pyridaphenthion	871	31.1	3.6	592	11.5	1.9	2.8
Marathion	92	0.6	0.6	90	0.7	0.7	0.7
DMTP	640	2.9	0.5	41	0.5	1.2	0.8
Pyridaben	151	0.1	0.1	17	0.0	0.1	0.1
BPPS	461	-	-	1653	2.7	0.2	0.2
Tebufenpyrad	318	-	-	271	1.1	0.4	0.4
Captan	6394	0.0	0.0	5327	0.0	0.0	0.0
TPN	252	0.0	0.0	303	0.0	0.0	0.0
PCNB	57	0.0	0.0	16	0.0	0.0	0.0
DBN	236	-	-	170	0.4	0.2	0.2
CAT	1.6	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	0.0
Paddy fields							
BPMC	109	19.8	18.2	49	10.1	20.8	19.5
Diazinon	131	10.3	7.9	151	10.6	7.0	7.4
MPP	76	0.9	1.2	62	0.9	1.5	1.4
IBP	120	23.5	19.5	97	12.5	12.9	16.2
Isoprothiolane	12	9.1	75.8	40	3.3	8.1	42.0
Flutolanil	6.1	2.6	42.0	22	1.9	8.6	25.3
Mefenacet	23	4.3	18.4	27	10.2	38.3	28.3
Pyributicarb	8.6	0.0	0.0	11	0.0	0.0	0.0
Thiobenncarb	27	1.8	6.8	77	2.0	2.6	4.7
Prethirachlor	6.7	2.6	38.0	3.7	3.2	87.8	62.9
Oxadiazon	36	2.4	6.6	1.4	1.1	76.3	41.5
Butachlor	54	2.3	4.1	2.1	0.4	16.8	10.5
Simetryn	41	12.6	30.8	49	7.7	15.6	23.2
Molinate	208	21.9	10.5	263	33.7	12.8	11.7

使用量は推定値

狭いため、流下過程での分解等による減少が少ないためと考えられる。

水田で使用される農業成分の流出率は大部分の成分が10~20%程度でおおむね、県内の他地域での調査結果³⁾とほぼ一致していたが、中には、40%以上と極端に高い流出率を示した成分があった。これらは推定使用量が極端に少ない成分であり、使用量をかなり少なく見積もっているかあるいは分析誤差により流出量を多く見積もったためと考えられる。

水田は水路で河川に連絡しているため、当然ながら水田からの農業流出は水田の水管理手法や降雨量に直接影

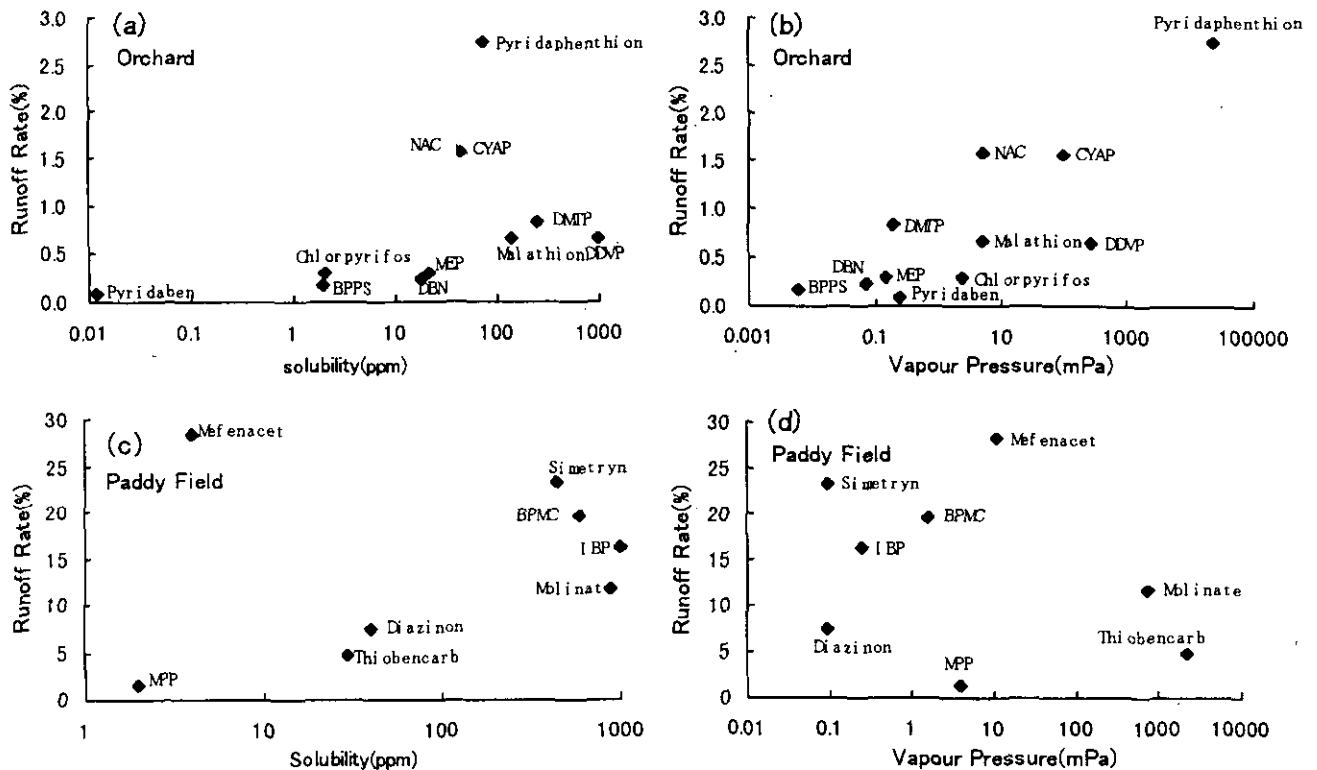


図 7 流出率と水溶解度および蒸気圧の関係

Fig. 7 Relationship between runoff rate and water solubility or vapour pressure

響され、河川に直接流出する割合が高い。また、水中に散布されるため、流出率は農薬成分の水溶解度に比例する^{11,12)}ことが報告されている。これに対し、樹園地等で散布される農薬は河川に隣接する樹園地を除き、直接河川に流入する割合は非常に少ないと考えられる。散布された農薬の大部分は、樹木、草地、土壌等に付着し、一部、大気中に蒸散する。河川への流入は草地、土壌等に付着したものが、降雨によって洗い流され、その一部が水路等を経て河川に流入する場合と、大気経由の場合が考えられる。

しかし、Kuivilaら¹⁴⁾はサンフランシスコのサクラメント川及びサンホアキン川流域で冬期(休眠期)の樹園地に散布された農薬(Diazinon, DMTP, Chlorpyrifos)の河川への流出調査を行い、これらの農薬は主に降雨によって河川に流出し、その流出量は農薬の使用量、使用時期の他、農薬の水溶解度及び土壌中での半減期に関係していたと報告している。

図7に主に樹園地及び水田で使用する農薬成分に分け、それぞれの流出率と水溶解度及び蒸気圧の関係を示す。なお、年間推定使用量が10kg以下の成分及び水田農薬で極端に高い流出率を示した成分は誤差が大きいと考え除外した。図に示すように、水田農薬の流出率は

水溶解度(c)とはMefenacetを除くと明らかに比例関係がみられ、丸¹⁾の結果と一致したが蒸気圧(d)とはほとんど関係がなかった。一方、樹園地で使用される農薬成分は水溶解度(a)とはあまり明確な関係が見られないが、蒸気圧(b)とは明らかに比例関係が認められ、蒸気圧が高いほど、流出率が高い傾向が見られた。

このことは水田農薬は田面水の直接流出により河川へ流出する割合が高いのに対し、樹園地等で散布された農薬成分の河川への流出は、樹園地で散布された後大気中に蒸散したものが、降雨で洗い落とされて河川に流入したり、河川周辺に沈着したものがその後の降雨で洗い流されて流入するなど、大気経由で河川に流入する割合も多いことを示す結果と考えられる。

なお、樹園地から河川への農薬流出において、大気経由の割合が高いとすれば、M川においてもある程度の負荷があるはずであるが、表4の結果は、これと矛盾している。しかし、これはこの地域の風系が関係していると考えられる。すなわち、調査地域を含む千曲川流域全体で見ると、傾度風が弱い場合は深夜から早朝にかけては山岳地域から吹き下ろす山風により、千曲川の上流から下流方向に向かう南西風が多いが、気温の上昇する日中は逆に谷風が発達し、千曲川を遡る北よりの風が卓越す

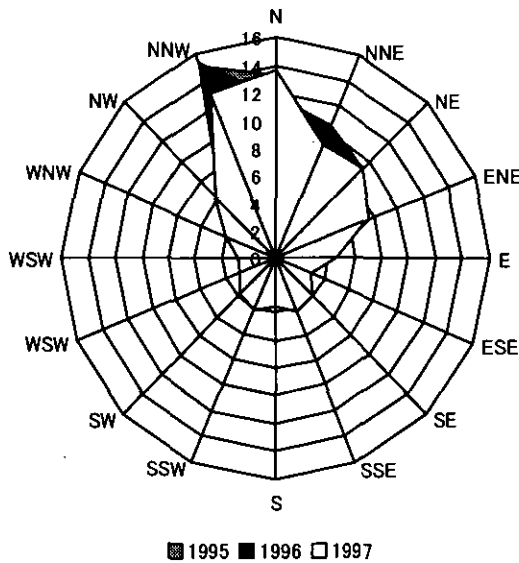


図 8 調査地域における年間風配図
Fig. 8 Annual wind rose in observation area

る。図 8 に調査地域に隣接する大気常時監視局における年間の風配図を示すが、年による変化は少なくほぼ年間を通して北よりの風が極端に卓越していることがわかる。このため、調査地域の北側に位置するM川では負荷量が少なかったものと考えられる。

4 まとめ

樹園地等で使用される農薬の環境水域への影響を把握するため、1995～1997年にかけて、農用地の大部分を樹園地が占め、集水域が比較的明確な地域の河川を対象に農薬成分の流出状況について調査し以下の知見を得た。

- 1) 調査地域では農用地は樹園地、畑地、水田が混在するが樹園地の占める面積が全体の約70%を占めている。また、樹園地における主要産物はりんご、ぶどうであり、この2品目で全体の約90%を占めていた。
- 2) 調査地域は東側の山岳地域から千曲川に向かって流下するM川、Y川の2河川に沿って拓けた扇状地であるが、地形的な特徴から調査地域の北側を流下するM川での農薬成分の検出率は低かった。
- 3) 南側を流下するY川では調査対象成分のうち、果樹栽培や水稲栽培で使用される大部分の農薬成分が検出された。また、その河川中での濃度及び流出負荷量の変化はそれぞれの農薬が樹園地及び水田等で使用される時期を良く反映し、それぞれの使用期に高い値を示した。
- 4) 本調査の測定周期が一週間単位のため、必ずしも降

水量と河川流量が対応しない場合もありある程度の誤差は避けられないが、測定された濃度と河川流量から算出した年間負荷量と調査地域での推定使用量から求めた流出率は主に樹園地等で使用される農薬成分では0.0～2.8%であり、水田農薬に比べかなり低かった。

5) 各成分の流出率と物性値を比較すると、水田農薬は水溶解度と、果樹用農薬は蒸気圧と比例関係が認められた。このことは水田農薬は田面水の直接流出により河川へ流出する割合が高いのに対し、樹園地等に散布された農薬の河川への流出は降雨による河川への直接流出の他、一度大気を経由し、その後河川に流入する割合も多いことを示していると考えられた。

引用文献

- 1) 丸 論(1990):水田用ライシメータからの農薬流出と水溶解度の関係, 日本農薬学会誌, 15, 385-394.
- 2) 沼辺明博・井上隆信・海老瀬潜一(1992):田園地河川における水稲移植後の農薬流出量の評価, 水環境学会誌, 15, 662-671.
- 3) 佐々木一敏・月岡忠・寺澤潤一・清水重徳(1994):河川における農薬モニタリングと農地からの流出量の評価, 国立環境研究所研究報告, 133, 57-65.
- 4) 永淵修・井上隆信・海老瀬潜一・浮田正夫(1997):ダム湖集水域における水田からの殺菌剤の流出量と流出特性, 土木学会論文集, No. 566/VII-3, 49-60.
- 5) 伏脇裕一・田瀬則雄・古藤田一雄・浦野紘平(1994):野菜栽培地域における殺菌剤ペンタクロロニトロベンゼン及び分解代謝物の動態, 衛生化学, 40, 39-48.
- 6) 高橋正弘・柳 茂・野村保・栗野健・氏家愛子・小笠原久夫(1994):畑地に散布された除草剤シマジンの環境中における挙動について, 宮城県保健環境センター年報, 12, 102-106.
- 7) 上杉康彦・上路雅子・腰岡政二(1997):最新農薬データブック, ソフトサイエンス社.
農林水産省農産園芸局植物防疫課監修(1997):農薬要覧, 日本植物防疫協会, p191.
- 8) 関東農政局長野統計情報事務所編集(1998):長野県農林業市町村別統計書(平成10年度版), 長野農林統計協会.
- 9) 農林水産省農産園芸局植物防疫課監修(1997):農薬要覧-1997-, 日本植物防疫協会, 191.
- 10) 杉崎三男・倉田康人(1992):河川環境におけるゴルフ場関連農薬の挙動, 埼玉県公害センター研究報告, 19, 64-75.
- 11) 日本気象協会長野県支部(1995, 1996, 1997):長野県気象月報.
- 12) Larson, S. J., Capel, P. D., Goolsby, D. A., Zaugg, S. D.,

- Sandstrom, M. W.(1995): Relations between pesticide use and riverine flux in the MississippiRiver basin, *Chemosphere*, **31**, 3305-3321.
- 13) 井上隆信・海老瀬潜一(1994): 田園地河川における水田からの農薬流出量の定量評価, 国立環境研究所研究報告, **133**, 87-100.
- 14) Kuivila, K. M., Foe, C. G.(1995): Concentrations, transport and biological effects of dormant spray pesticides in the San Francisco Estuary, California, *Environ. Toxcol. Chem.*, **14**, 1141-1150.

菅平地域における農薬の動態

Behaviour of Pesticide in Sugadaira Area

伏脇 裕一¹・田瀬 則雄²

Yuichi FUSHIWAKI¹ and Norio TASE²

1 はじめに

近年、農薬に関してその環境に与える影響や人への安全性の問題が注目されている。農薬の使用に伴い一部の河川水等で散布時期に農薬が検出されている。そこで、モデル地域での長期間にわたる農薬散布による環境影響の把握が必要である。筆者らは長野県菅平高原をモデル地域として農薬の環境中での動態に関する研究を実施してきた¹⁾。菅平地域におけるキャベツ、ハクサイ等の野菜栽培農地では、連作による根こぶ病の発生防除の目的でペンタクロロニトロベンゼン (PCNB) 等の殺菌剤が広く使用されている。散布された殺菌剤等の農薬が河川環境へ流出する過程の把握や河川等の環境中での運命変化を明らかにすることは、菅平高原での農薬の地域環境汚染評価と環境改善に寄与するものとなる。そこで、農薬による環境汚染の地域特性及び農薬の環境中での動態を把握する目的で菅平地域での水質調査を行ったので、その結果を報告する。

2 実験方法

2.1 調査地点

研究の主な対象は、高原出口から上流の流域面積 9.96km² で、現在の湿原植生地域が 0.55km² (5.5%)、畑地が 1.94km² (19.4%) を占めている。その他は林地、草地、グラウンド、宅地・別荘地などである。農薬等の調査地点は菅平川及び支川 (R-a ~ R-k) 11 地点、菅平湖 (L-1)

1 地点、湧水 (S-1 ~ S-2) 2 地点、畑地浸出水 (S-3) 1 地点、観測井 (W-A ~ W-D) 4 地点、井戸水 (W-E) 1 地点の 20カ所で採水して分析を行った。また、R-a 地点では水位の自記観測も行った。R-a 地点においては降雨時における PCNB 等の経時変化を調査した。

2.2 調査内容

菅平高原で使用されている代表的な農薬として PCNB、クロロタロニル、イプロジオンの生分解性、河川水等の有機ハロゲン量 (TOX) の測定及び降雨時の PCNB とその分解代謝物質であるペンタクロロアニリン (PCA)、硝酸イオン等の無機成分の経時変化を検討した。

2.3 生分解性試験方法

菅平高原河川水を微生物源とし、pH7 に調整し滅菌した 0.2% ポリペプトン溶液を等量混合し、この溶液を共栓付試験管に 10ml ずつ分注した。これらの試験管に PCNB、クロロタロニル及びイプロジオンの初期濃度が 0.1mg/l になるように PCNB、クロロタロニル及びイプロジオン標準溶液を加え、各試験管を暗所で 30°C、120r.p.m. の往復振とう培養を行った。一定時間経過後の PCNB、クロロタロニル及びイプロジオンの残存濃度を測定した。PCNB、クロロタロニル及びイプロジオンの分解率は PCNB、クロロタロニル及びイプロジオンの減少割合から算出した。

2.4 PCNB 等の分析方法

試料 2 l を n-ヘキサン 100ml で 2 回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水、濃縮後に一定量とし、ガスクロマトグラフを用いて分離・定量した。

1. 神奈川県環境科学センター
〒254-0072 神奈川県平塚市中原下宿 842
Kanagawa Environmental Research Center, 842 Nakaharashimajuku
Hiratsuka 254-0072, Japan.
2. 筑波大学地球科学系
〒305-0006 茨城県つくば市天王台 1-1-1
Tsukuba University, 1-1-1 Tennoudai Tsukuba 305-0006, Japan

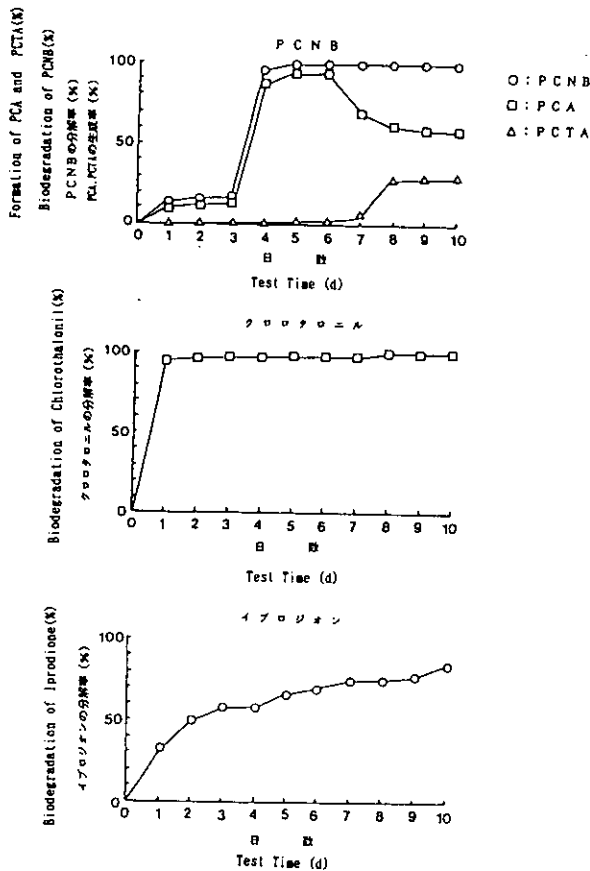


図 1 菅平高原における殺菌剤の生分解特性
Fig. 1 Biodegradation of pesticides in Sugadaira

2.5 全有機ハロゲン量 (TOX) の分析方法

試料50mlを活性炭40mgで充填させたカラムに通し,吸着させた活性炭を三菱化学(株)製TOX 10-Σの反応管に導入してTOX(塩素換算 $\mu\text{g/l}$)を求めた。

3 結果及び考察

3.1 殺菌剤の生分解性の地域特性

農薬の環境中での動態を把握する上で,微生物による分解性は重要な役割を果たしているものと考えられる。本研究では土壌殺菌剤の分解過程やその分解代謝物質の同定が可能な一次的生分解性試験を行った²⁾。

菅平高原の農地で使用されている代表的な土壌殺菌剤としてPCNB,クロロタロニル及びイプロジオンの生分解性の経日変化を図1に示す。PCNBの生分解は3日程の遅れ時間(馴化期間)があり,その後急激に分解が進み5日間で100%分解した。PCNBの分解に伴いPCAが生成されるが,PCAの分解はゆっくり進み,PCAの分解が進んで一部PCTAの生成がみられた。クロロタロニルの生分解は速く,1日で97%まで分解し

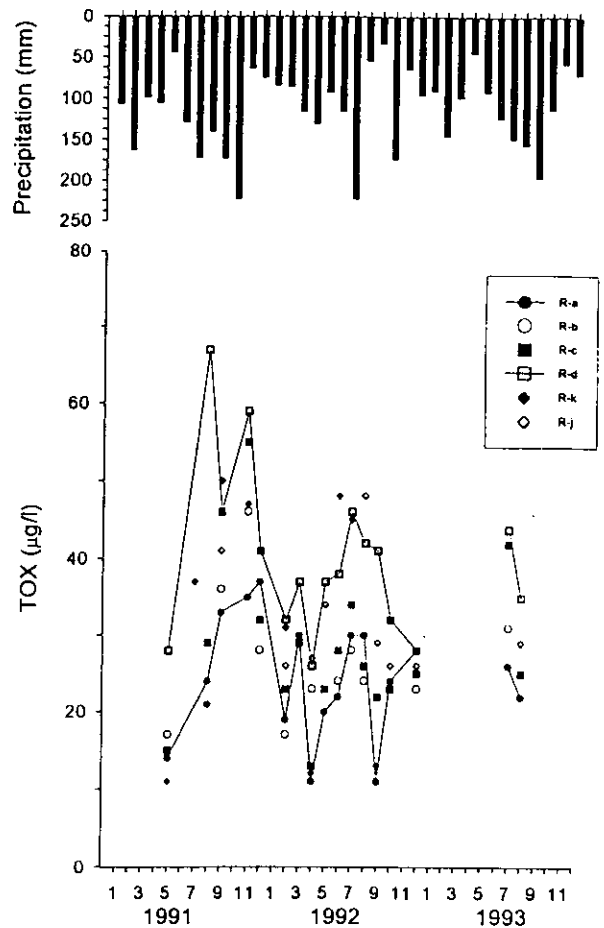


図 2 河川水のTOXの経時変化と月降水量の変動
Fig. 2 Variation of changes of TOX in river and precipitation

ていた。また,イプロジオンの生分解も1日目で30%程度と分解が進んでいた。クロロタロニル及びイプロジオン共に分解代謝物質については確認できなかった。これら散布された殺菌剤は河川環境微生物によりすみやかにあるいは徐々に分解されていくものと考えられる。しかし,農薬本体は河川中では減少するが,完全分解されず分解代謝物質が一部観測されておりその動態についても今後注目していく必要がある。

3.2 全有機ハロゲン濃度分布

河川水中のTOXの経時変化と降水量の変動を図2に,河川水及び地下水のTOXの経時変化を図3にそれぞれ示す。TOXは河川水,地下水ともに数十 $\mu\text{g/l}$ の値を示し,湿地中の地下水や深層の地下水でも検出されている。1993年11月の調査では畑地の脇にある農業用排水路でTOX濃度が160 $\mu\text{g/l}$,1993年9月の調査では上流に位置する畑地付近の河川水のTOX濃度は120 $\mu\text{g/l}$ とそれぞれ最高値を示した。経時的な変化をみると,一

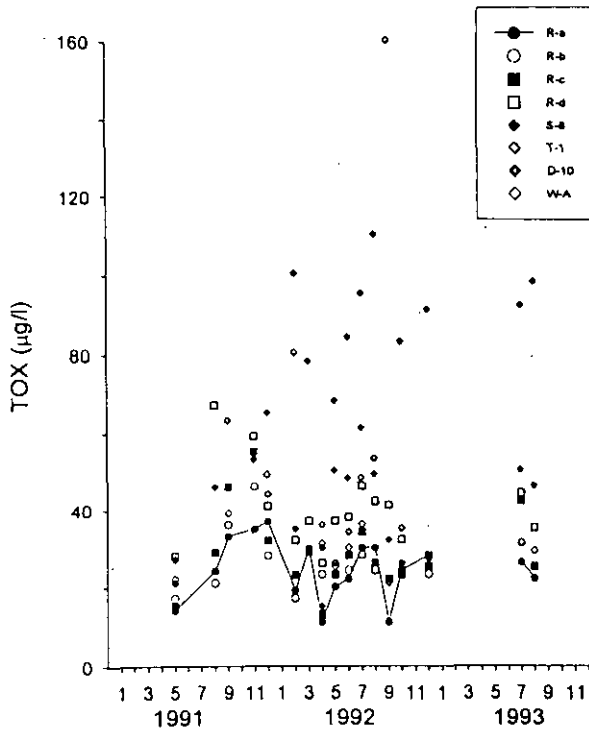


図 3 河川水および地下水のTOXの経時変化
Fig. 3 Changes of TOX in river and groundwater

般にTOXは農業散布前の融雪期で低く、散布後の夏季に高くなり、散布前の2倍以上の値を示すこともある。そしてその濃度は秋以降も長期間継続する。S-8のような土壌層の厚い地下水(湧水)でもかなり高濃度で検出されている。これらのことから長期間の有機塩素系農薬の散布により、土壌中や地下水中に農薬およびその分解代謝物質が蓄積していることが懸念される。降水との関係を見ると、雨の多いときにTOX濃度が大きな値を示す傾向がみられ、表面流出による河川への農薬の流出が考えられる。

TOXと硝酸イオンの関係を図4に示す。河川水では上流から下流へとほぼ同じ割合で減少傾向にある。一方、地下水・湧水では地点によりTOXと硝酸イオンの比率が異なっており、旧湿地や地下水の浅い農地では相対的に硝酸イオン濃度が高い傾向にある。これらの農地では地下水面が浅く、窒素の溶出が大きいと考えられる。

3.3 降雨流出時の水質変化

農薬の河川水中での濃度変動及び降雨時における畑地等からの農薬の流出量を把握する目的で、降雨時の水質変化を菅平川のR-a地点で2回調査を行った。すなわち、1994年9月17日から18日では、9月17日5時から雨が

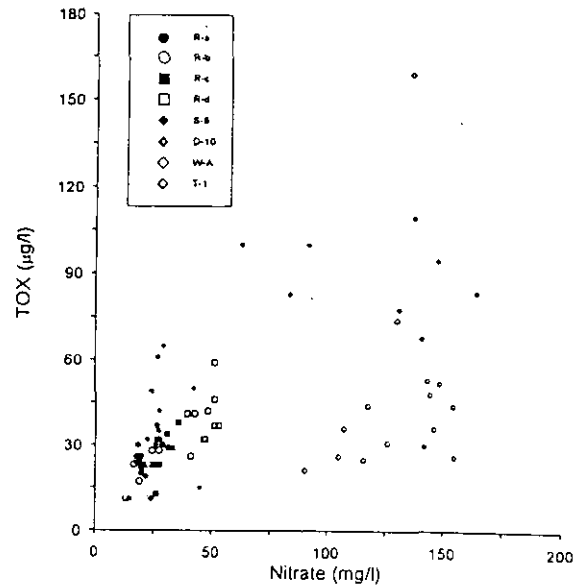


図 4 TOXと硝酸イオンの関係
Fig. 4 Relationship between TOX and nitrate ion

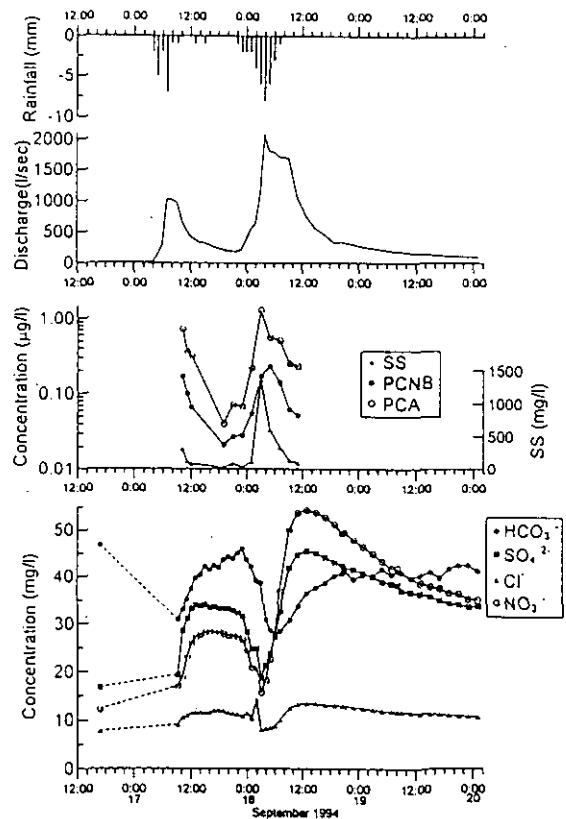


図 5 降雨流出時のPCNB等および一般水質の変化
Fig. 5 Changes of concentration of PCNB and water qualities during the rainfall event

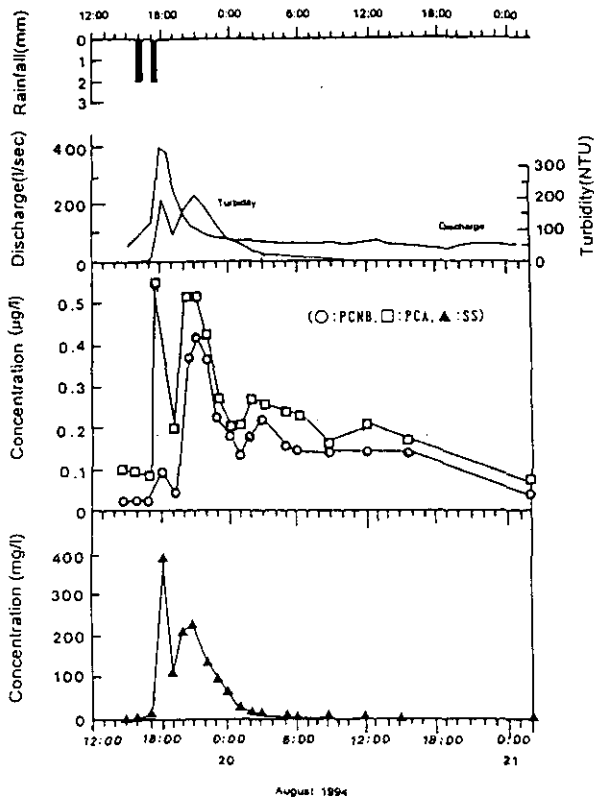


図 6 降雨流出時のPCNBおよびPCAの経時変化
 Fig. 6 Changes of concentration of PCNB, PCA and SS during the rainfall event

降り始め9月17日9時までに雨量が16mmあった。一旦雨はあがったが、その後9月17日22時より9月18日7時までに雨量が35mmあった。降雨前後に2時間間隔で採水してPCNB、PCA及びSSを分析した結果を図5に示す。降雨に対し水位は2～3時間の遅れを持って応答していた。水位の上昇(流量の増加)とともにPCNB、PCA及びSSの濃度が上昇しており、PCNBの

最高値は9月18日5時で0.23 μg/l、PCAの最高値は9月18日3時で1.3 μg/lであった。SSの増加とともにPCNB等が増加するのは、降雨により畑地土壌の流出や底泥の巻き上げが大きな影響を与えているものと考えられる。また、1994年8月20日の調査結果を図6に示す。1994年8月20日に雨量は4mmと少なかったが、降雨開始とともにPCNB及びPCAが増加し、降雨前より約6倍から十数倍の濃度の上昇が観察された。その後降雨終了後には徐々にPCNB及びPCA濃度の減少が起こり、約30時間後には降雨開始前の濃度まで減衰した。PCNB及びPCAの濃度変動パターンはSSや濁度と同じ濃度変動を示しており、降雨時に農地等から農薬が表面流出していくことを意味するものである。

4 おわりに

今回の調査結果から、降雨により農薬を含む畑地土壌の河川への流出や底泥の巻き上げが起こり農薬負荷が高まることが明らかになったので、土壌の侵食防止が菅平高原の環境保全上重要な課題であることが指摘できる。

引用文献

- 1) 伏脇裕一・田瀬則雄・古藤田一雄・浦野紘平(1994): 野菜栽培地域における殺菌剤ペンタクロロニトロベンゼン及び分解代謝物質の動態, 衛生化学, 40(1), 39-48.
- 2) 伏脇裕一・田瀬則雄・古藤田一雄・浦野紘平(1991): 殺菌剤ペンタクロロニトロベンゼンの水系中での生分特性, 衛生化学, 37(6), 529-536.

非イオン系界面活性剤の水環境中動態に関する研究 —吸光光度分析法の改良と河川水試料への適用—

Study on the Behavior of Nonionic Surfactants in the Aquatic Environment - Improvement of Spectrophotometric Analysis for the Determination of Nonionic Surfactants and its Application to River Waters -

古武家 善成¹

Yoshinari KOBUKE¹

1 はじめに

界面活性剤は、同一分子内に親水基と疎水基とを含み、両親媒性に起因する洗浄、乳化、分散、可溶化、湿潤、起泡、帯電防止などの有用な作用を有することから、生活系および産業系で多用されている。

界面活性剤は、水中における親水基のイオン化状態により、陰イオン系、陽イオン系、両性イオン系、非イオン系の4種に大別され、その国内総生産量は128万t(1997年)に達する。4種の中で、脂肪酸塩(石けん)を含む陰イオン系は最も多量に生産されているが、その割合は、近年における非イオン系の生産量の著しい伸びにより、1980年代前半までの70%以上から50%台へと減少している。1997年における生産割合は、陰イオン系55%、非イオン系37%、陽イオン系5%、両性イオン系3%であり、石けんを除く合成界面活性剤中の割合では、それぞれ、49%、42%、6%、3%となっている¹⁾。

化学物質としての界面活性剤の毒性は、Sunberの急性毒性値による分類に従えば、陽イオン系活性剤を除けば軽度以下^{2),3)}であるが、魚毒性や生態毒性については必ずしも弱くない⁴⁾。日常生活で多量に使用されていることから、単一種類としては最も生産量が多く、魚毒性を有するLAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩)を中心に、環境水中の合成陰イオン系界面活性剤のモニタリングや動態が調査されてきた⁵⁾。

しかし、前述の生産量の伸び(1997年生産量 47万t)に加え、いくつかの河川での魚類へい死事故⁶⁾や上水源

の汚染事故⁷⁾により、非イオン系活性剤の環境モニタリングが重要となっている。また、非イオン系活性剤の一種であるAPE(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル)は、内分泌攪乱作用が疑われるノニルフェノールやオクチルフェノールを合成原料の未反応物として含み、分解中間産物として生成する⁸⁾ことから、この点でも非イオン系活性剤の環境中での挙動が注目されている。

環境水中の非イオン系活性剤の分別定量にはLC、GC/MSなどの機器分析法が適用されつつあるが、簡便性、全量分析などの点から、各種の吸光光度法が用いられる場合が多い^{9),10)}。JIS K0102にもGreffら¹¹⁾が発展させたコバルト塩吸光光度法(CTAS法)が公定法として採用されている。しかし、CTAS法は操作性、分析スケール、感度などの面で不十分さを有する。Inaba¹²⁾は、感度面での改良としてレゾルシン誘導体色素で再抽出する方法を提示しているが、コバルトの測定と言う間接的な定量法を用いているために、測定値のバラツキなどの問題点もみられる。

本研究では、公定法となっているJIS法自体の改良を試み、改良法を河川水試料に適用することにより、兵庫県内の都市河川を中心とした水環境中での非イオン活性剤の分布特性を検討した。

2 調査および分析方法

1998年4~8月の無降雨時に、兵庫県内の阪神、東播磨および姫路地域の都市部の中小河川を中心に46地点で河川水を採取し、氷冷して実験室に持ち帰り分析に供した。

非イオン系界面活性剤の分析は、JIS法(CTAS法)を

1. 兵庫県立公害研究所 第3研究部
〒654-0037 神戸市須磨区平町 3-1-27
Hyogo Prefectural Institute of Environmental Science.
3-1-27 Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe 654-0037, Japan.

改良した以下の方法で行った。なお、CTAS法に関しては前川ら¹⁴⁾が詳しく検討していることから、添加塩類および抽出溶媒の選定に当ってはその結果を参考にした。

前処理・濃縮: ガラス繊維ろ紙 (GFC; 孔径 $1\ \mu\text{m}$) でろ過した河川水 500ml (または一定量) を、あらかじめエタノール 5ml および精製水 5ml でコンディショニングした逆相分配固相抽出カートリッジ (Sep-Pak PS2) に通水 (10ml/min) し、河川水中の非イオン系界面活性剤を吸着した。その後、同カートリッジに陰および陽イオン交換固相抽出カートリッジ (Sep-Pak Accell QMA および CM) を連結し、エタノール 3ml および精製水 3ml を用いて非イオン系活性剤を逆相分配固相抽出カートリッジから抽出するとともに、妨害となるイオン性活性剤をイオン交換固相抽出カートリッジで除去した。抽出液を乾固しエタノールを気散させた後、超音波処理により非イオン系活性剤を精製水 5ml に再溶出した。

分析: 溶出液にテトラチオシアノコバルト(II)酸アンモニウム溶液 (精製水 500ml 中チオシアン酸アンモニウム 310g, 硫酸コバルト($7\text{H}_2\text{O}$) 140g) 1ml および塩化カリウム 2g を添加し、10 分間振とう後、1,2-ジクロロエタン 2ml を加え 15 分間強振とうし、非イオン系界面活性剤をテトラチオシアノコバルト(II)酸アンモニウム錯体 (青色) として抽出した。溶液を遠心分離 (2,000rpm, 5分間) 後、錯体を含むジクロロエタン層を少量の無水硫酸ナトリウムで脱水し、セミマイクロブラックセル (容量 1.7ml, 光路長 1cm) を用いて、波長 322nm および 625nm で比色定量した。標準物質としては、JIS 法に従いヘプタオキシエチレンドデシルエーテル ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$, DE7EO; MW494.7) を用いた。

分析フローを、JIS 法と比較して図 1 に示す。この分析法は、非イオン系活性剤の中で約半分の生産量を占めるポリオキシエチレン(POE)縮合物のタイプを対象としており、活性剤の種類として、POE アルキルエーテル(AE), POE アルキルフェニルエーテル(APE), POE ソルビタン脂肪酸エステル(Tween), POE 脂肪酸エステル(PEG)などを含む。呈色反応では、活性剤分子中のエチレンオキサイド鎖が、 K^+ や Na^+ のアルカリ金属イオンを核とするクラウンエーテル様の環状構造を持つ錯陽イオンを形成¹⁴⁾ し、テトラチオシアノコバルト酸陰イオン ($\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$) とのイオン対(青色)が溶媒に抽出されると考えられる。

分析結果は、水環境中に存在する各種マトリックスの妨害を考慮して、合成陰イオン系活性剤の吸光光度分析

本改良法

JIS (K0102) 法

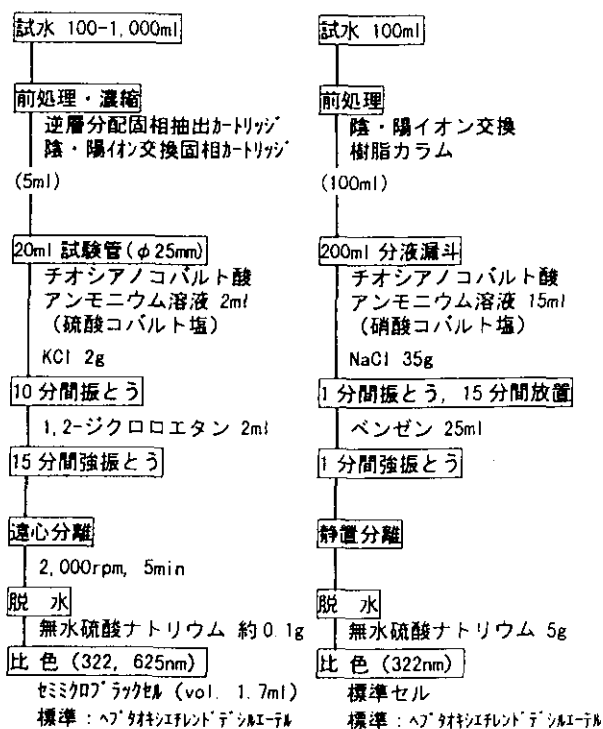


図 1 非イオン系界面活性剤の吸光光度分析における本改良法と JIS 法との比較

Fig. 1 Comparison between present improved method and JIS method on the spectrophotometric analysis for the determination of nonionic surfactants

法における MBAS (メチレンブルー活性物質) 表記と同様に、CTAS (Cobalt Thiocyanate Active Substances; チオシアン酸コバルト活性物質) と表記される。

非イオン系界面活性剤以外に、メチレンブルー法¹⁵⁾により合成陰イオン系活性剤(MBAS)を適宜測定した。MBAS の定量限界は 0.01mg/l である。

3 結果および考察

3.1 JIS 吸光光度法の改良

3.1.1 ブランク吸光度の減少

抽出された非イオン系活性剤の錯体イオン対は、322nm 付近および 625nm 付近に吸収ピークを有し、前者のピークは後者の 6 倍以上の強度を持つ。JIS 法でも、感度を考慮して、322nm 付近のピークが定量に用いられている。しかし、この場合、試薬ブランクの吸光度が高いために、CTAS 法の定量限界を低くできない原因の一つとなっている。これは、JIS 法でコバルト塩として硝酸コバルトが用いられているためであり、硝酸コバルトの代替塩として硫酸コバルトを用いることにより、ブランク

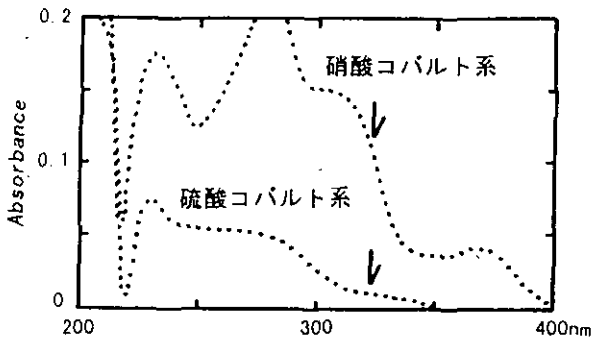


図 2 硝酸コバルトと硫酸コバルトとを用いた場合の試薬ブランクスペクトルの比較

Fig. 2 Absorption spectra of reagent blanks in the cases when $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and CoSO_4 were used as cobalt salt

吸光度を大幅に減少させることが可能となった。

両塩を用いた場合の試薬ブランクスペクトルを比較して図2に示す。322nmの吸光度は、硝酸コバルトを用いた場合に0.1を超えているのに対し、硫酸コバルトを用いた場合には0.008程度となり、ブランク吸光度が1/10以下に減少している。両塩に関する同一濃度の水溶液について吸収スペクトルを示したのが図3である。両塩ともに500nm付近にはCo元素に由来する吸収ピークがみられるが、硝酸コバルトでは300nmにも大きなピークが認められる。硝酸イオンは302nmに吸収極大を有しており¹⁶⁾、同じピークは硝酸や硝酸ナトリウム水溶液にも認められたことから、硝酸コバルトを使用した場合のブランク吸光度が高くなる原因として硝酸イオンの関与が考えられる。

硝酸コバルトから硫酸コバルトに替えた場合でも、水和物としての添加量は変えなかったため、テトラチオシアノコバルト酸アンモニウム溶液中のモル濃度は、硝酸コバルトでは0.96M、硫酸コバルトでは1.00Mとなり、ほとんど変化しない(チオシアン酸アンモニウムとのモル比は、それぞれ、8.5および8.2)。ただし、20°Cにおける硫酸コバルトの溶解度は硝酸コバルトの約半分であり、添加量 (CoSO_4 として154g/l)と飽和量(260g/1kgH₂O)との間で濃度的な開きはあるが、チオシアン酸アンモニウムも多量に溶解していることから、硫酸コバルトの溶解時に多少の加温を施すなどの工夫を行った。

3.1.2 分析スケールの縮小および反応条件の検討

試薬や有害な溶媒の使用量を減らし少量溶媒での抽出による濃縮効果を得るために、分析スケールをJIS法に比べ縮小した。図1に示されるように、テトラチオシア

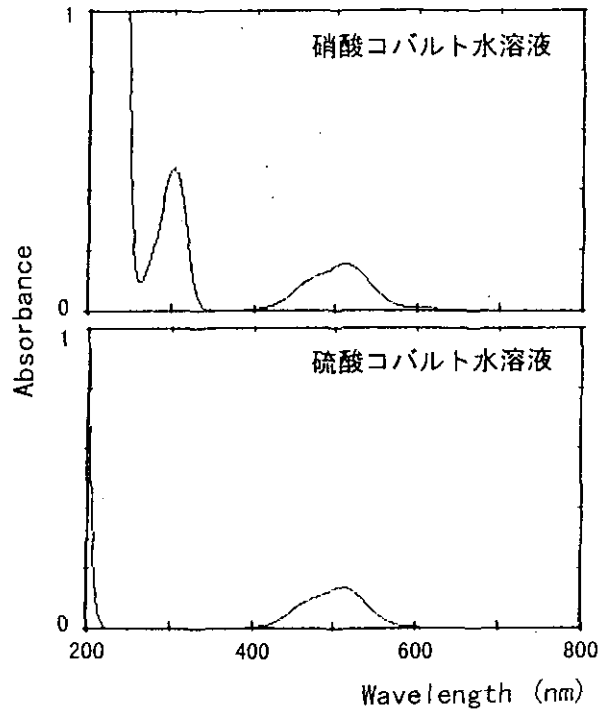


図 3 硝酸コバルトおよび硫酸コバルト水溶液の吸収スペクトル

Fig. 3 Absorption spectra for the aqueous solutions of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and CoSO_4

ノコバルト酸アンモニウム溶液との呈色反応前のサンプル量で1/20、錯イオン対抽出溶媒量で1/12.5になり、濃縮とスケールダウンがなされている。これに伴いガラス器具類でも小容量の器具の使用が可能となっている。

添加塩類としての塩化カリウム添加量の影響および呈色反応と抽出とを兼ねた強振とう時間の影響について、標準物質100 μgを用いて検討した結果を図4に示す。塩化カリウム添加量では1.7gから、強振とう時間では15分間から呈色が安定している。この結果および分析時間全体に対する考慮から、塩化カリウム添加量として2g、強振とう時間として15分間を採用した。

室温放置条件で吸光強度の安定性について検討した結果を表1に示す。標準物質濃度が高い場合には20日後でも呈色は安定しているが、低濃度の場合に多少の退色が認められる。この結果から、反応後数日程度は十分安定した測定が可能と考えられる。一方、季節による室温の変化を考慮して、吸光度測定時の抽出溶媒温度を変化させた場合、例えば15°C→30°Cで吸光度が6~10%程度減少する現象が、322nm、625nmのいずれでも認められた。逆に、10°Cにした場合には増感効果(30°Cの吸光度の1.6

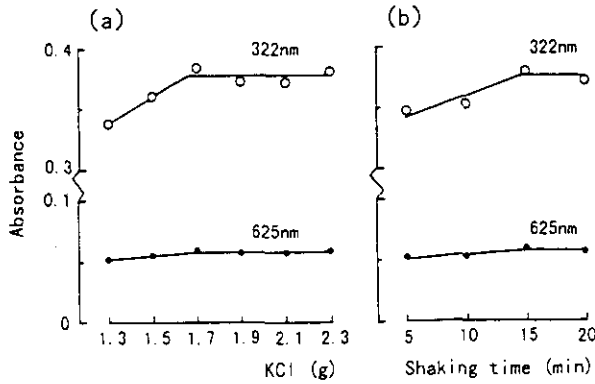


図 4 吸光強度に及ぼす塩化カリウム添加量 (a) および強振とう時間(b)の影響
Fig. 4 Effects of KCl addition(a) and shaking time(b) on absorbance

表 1 本分析法における吸光強度の安定性
Table 1 Stability of absorbance in the present method

標準物質添加量 (μg)	322nm の相対吸光強度 (%)			
	0 d	1 d	5 d	20 d
50	100	96.9	94.4	86.3
100	100	98.9	98.3	92.1
200	100	100	100	96.4

倍程度) もみられ、温度によるこのような呈色の変化は可逆的であった。この結果は、呈色反応において、アルカリ金属を核とするエチレンオキサイド鎖環状構造の形成またはイオン対生成が、温度の影響を受けることを示唆する。室温の変化は測定誤差をもたらすと考えられる。

3.1.3 検量線および定量限界

この改良法による検量線および吸収スペクトルを図5に示す。高濃度側と低濃度側とで回帰直線の傾きが異なったことから、対数変換し単一回帰直線を求めた。ブランク吸光度の2倍および吸光度の絶対値を考慮して求めた定量限界は、波長322nmでは10 μg (試水量500mlの場合0.02mg/l)、625nmでは20 μg (試水量500mlの場合0.04mg/l) となり、JIS法 (測定波長322nm) に示された定量範囲の下限である100 μg に比べ5~10倍の感度増加が得られた。標準物質DE7EO100 μg での平均分子吸光係数 ($\text{M}\cdot\text{cm}$ 当り) および変動係数 ($n=3$) は、9,200 および2.5% (322nm)、1,500 および3.6% (625nm) であった。また、標準100 μg を添加した場合の平均回収率 ($n=3$) は、精製水200mlの場合には97.9% (322nm) および94.8% (625nm)、研究所近くの河川水 (妙法寺川) 200mlの場合

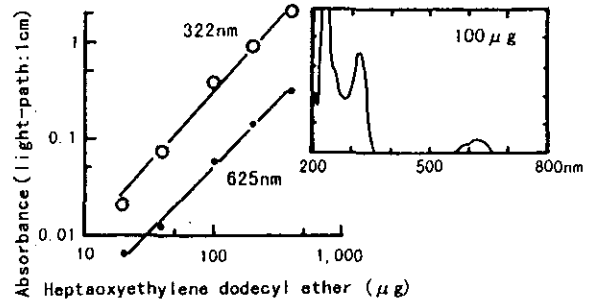


図 5 本分析法による標準物質の検量線と吸収スペクトル
Fig. 5 Calibration curve and absorption spectrum of DE7EO standard by using present method

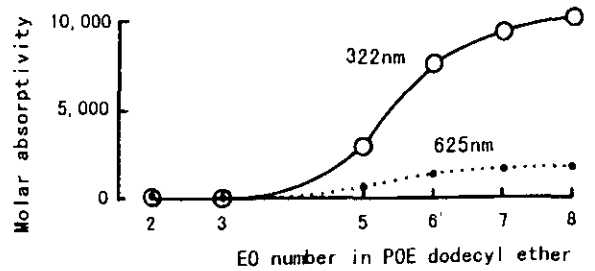


図 6 ポリオキシエチレンドデシルエーテルのエチレンオキサイド付加モル数による吸光強度の違い
Fig. 6 Difference of absorbance derived from the length of ethylene oxide chain in the molecule of polyoxyethylene dodecyl ether

には86.6% (322nm) および92.7% (625nm) であった。

3.1.4 エチレンオキサイド鎖長の影響

この呈色反応にはエチレンオキサイド (EO) 鎖が関与することから、標準物質の同族体で、純物質として購入できた異なるEO鎖長のPOEドデシルエーテルを用いて、EO付加モル数による吸光強度の違いについて検討した。

結果を図6に示す。低EOモル数では呈色がみられず、この方法が、EO付加モル数3までの非イオン系活性剤の定量には有効でないことが認められる。しかし、分子吸光係数で表した吸光強度は付加モル数の増加とともに増加し、標準として用いているEOモル数7 (DE7EO) 以上で呈色が概ね安定する。ただし、純物質ではないが平均EOモル数20のDE20EO (EOモル数が平均値であることを下線で示す。以下同じ) を用いた場合には、EOモル数20として求めた見かけの分子吸光係数がDE7EOの2倍以上となり、EOモル数の増加による呈色の増加がDE9EO以上でも続くことが推察された。しかし、この結果を、重量濃度をベースとする吸光度で比較した場合には、17%の

表 2 本分析法を適用した場合のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルおよび非イオン系流出油処理剤の吸光強度

Table 2 Absorbance of POE sorbitan fatty acid esters and nonionic-type oil treatment reagents by using present method

試料	Abs ₃₂₂	分子吸光係数	Abs ₆₂₅
C ₁₂ ソルビタン20EO 100 μg	0.399	24,500	0.062
C ₁₄ ソルビタン20EO 100 μg	0.374	24,100	0.057
C ₁₆ ソルビタン20EO 100 μg	0.306	20,100	0.047
C _{18Δ1} ソルビタン20EO 100 μg	0.390	25,500	0.059
ネオス 3000 (C _{18Δ1} ソルビタンPOE) 1,000mg/l	0.749		0.062
ハイトロン 3A (POEソルビタン脂肪酸エステル, POE 脂肪酸エステル) 1,000mg/l	scale over		0.359
シークル N800 (POE 脂肪酸エステル, ソルビタン脂肪酸エステル) 1,000mg/l	scale over		0.323
カクサスクリーン-10A (C ₁₈ Δ1ソルビタンPOE) 1,000mg/l	1.286		0.198
シーグリーン 8051 (POE 脂肪酸エステル) 1,000mg/l	1.507		0.226
NP2EO 100 μg	0	0	0
NP5EO 100 μg	0.073	1,600	0.010
NP7.5EO 100 μg	0.111	3,100	0.017
NP10EO 100 μg	0.265	8,700	0.040
NP15EO 100 μg	0.387	17,000	0.059
NP20EO 100 μg	0.410	22,600	0.062

分子吸光係数は、平均EOモル数を真値として算出

増加に留まった。

一般に、同族体が存在する未知試料の場合には濃度を表すのに重量濃度を用いることから、高モルのEOを含むPOE縮合型非イオン系活性剤が存在しても、ヘプタオキシエチレンドデシルエーテルを標準とする濃度算出には大きな誤差を与えないと考えられる。EO鎖長と吸光強度との関係については、前川ら¹³⁾の結果と概ね一致した。

3.1.5 流出油処理剤およびAPEへの適用

1997年1月の日本海沿岸におけるナホトカ号重油流出事故時にみられたように、流出重油の処理剤としてPOEソルビタン脂肪酸エステルやPOE脂肪酸エステルなどの非イオン系界面活性剤が用いられていることから、いくつかの流出油処理剤について本改良法による呈色を検討した。また、内分泌攪乱作用との関連で、APEの代表的な種類であるPOEノニルフェニルエーテルについても検討を行った。

結果を表2に示す。これらの処理剤の主成分であるPOEソルビタン脂肪酸エステルに関しては、同じ平均EOモル数20でアルキル基を変えた種類について検討してある。吸光度においても、EO数20として求めた見かけの分子吸光係数においても、アルキル鎖長が増加すると吸光強度が減少する傾向が認められる。また、同じアルキル鎖長(C₁₈)でも不飽和結合(Δ1)が入ると吸光強度は高くなっている。一方、感度の面では、標準物質の同族体であるDE20EOの見かけの分子吸光係数が22,900であったことから、大きな違いは認められない。処理剤自体に関しては、活性剤成分の濃度が必ずしも明確にされていない(表示されている場合は全活性剤濃度として20%程度)ので、原液の精製水希釈液(コロイド状態)を用いたが、625nmでの測定では、数10mg/l以下の希釈状態での測定は難しいと考えられる。

POEノニルフェニルエーテルについては、図6に示したPOEドデシルエーテルの場合と同様に、エチレンオキサライド鎖長の影響が認められる。しかし、影響の現われ方はPOEドデシルエーテルの場合と異なる。NP20EOの見かけの分子吸光係数は前述のDE20EOのそれと類似するが、例えば、NP5EOやNP7.5EOの見かけの分子吸光係数は、DE5EOやDE7EO(図6)の場合の1/2以下である。

この結果およびPOEソルビタン脂肪酸エステルについての吸光強度の傾向から、非イオン系活性剤分子中の疎水性の相対的な増加が呈色の減少と関係することが推察される。Iwachidoら¹⁷⁾は、クラウンエーテルとアルカリ金属を含むイオン対の有機溶媒への抽出に関する研究で、クラウンエーテルにベンゼンが付いて疎水性が高まった場合には、イオン対の溶媒への移行の程度を示す平衡定数が低下することを報告している。本結果はこの現象と類似し、疎水性の相対的な増大によりイオン対のジクロロエタン層への抽出量が減少することにより、呈色が低下したと説明づけられる。EOモル数が20と大きい場合にはその影響が顕著に表れないと考えられる。

3.2 兵庫県内河川水中のCTASの分布特性

3.2.1 濃度分布

兵庫県内の広い範囲の河川でのCTAS濃度分布を調査するための予備的調査として、東播磨地域の都市河川でCTAS濃度の経時変化を調べた結果を表3に示す。322nmおよび625nmのどちらの検量線でも求めたCTAS濃度も時間の経過にしたがって減少し、MBAS濃度の変化とよく対応

表 3 兵庫県東播磨地域の都市河川におけるCTAS濃度の経時変化

Table 3 Hourly change of CTAS concentration in some urban stream in east-Harima area of Hyogo Pref.

試料	CTAS		CTAS ₃₂₂ /CTAS ₆₂₅	MBAS	CTAS/MBAS		
	322nm mg/l	625nm mg/l			322nm	625nm	
谷八木川谷八木橋 1997.12.22	11時	0.57	0.49	1.16	1.64	0.35	0.30
	12時	0.44	0.34	1.29	1.13	0.39	0.30
	13時	0.44	0.35	1.26	1.30	0.34	0.27
	14時	0.43	0.33	1.30	1.29	0.33	0.26
	15時	0.32	0.22	1.45	0.88	0.36	0.25

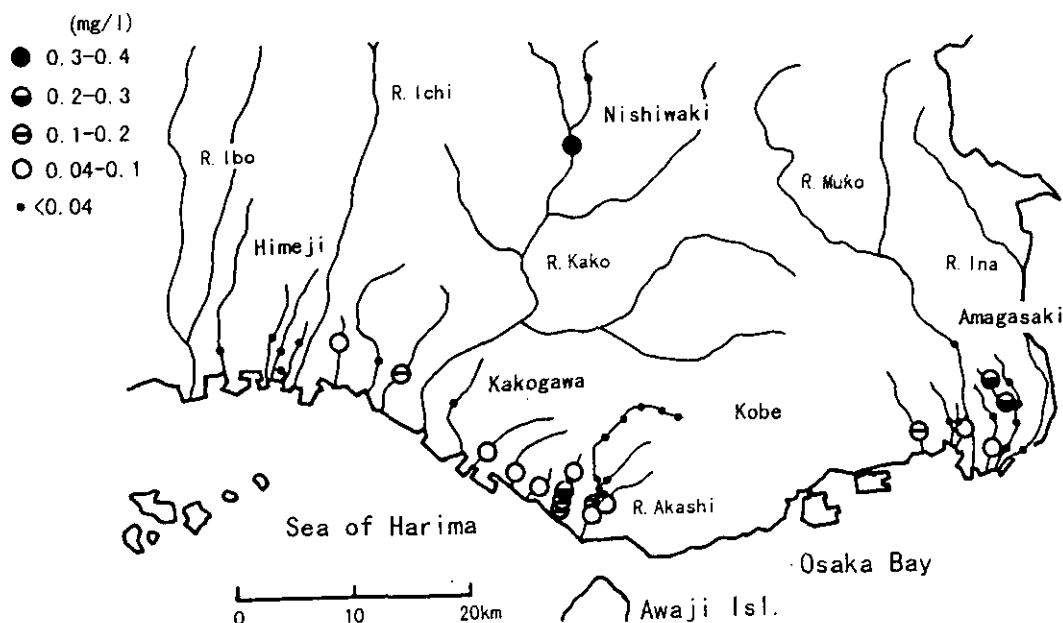


図 7 兵庫県内河川におけるCTAS濃度の分布

Fig. 7 Distribution of CTAS concentration in river waters of Hyogo Pref.

している。これは、両界面活性剤の負荷源が類似することを推察させる。しかし、CTAS₃₂₂とCTAS₆₂₅の濃度は必ずしも一致していない。

この事例ではないが、実試料について吸収スペクトルを検討すると、図5に示される230nm付近のピークが拡大しその裾野が322nmの波長にかかるために、322nmに明瞭な吸収極大を有しないにもかかわらず濃度の算出が可能であった。この事例でも、吸収スペクトルの中で230nm付近のピークが拡大していたことから、その裾野分の吸光度が322nmの吸光度に加算され、算出された濃度が高くなった可能性がある。この結果は、322nmの吸光度から求めたCTAS濃度に、河川水中の何らかのマトリックスから由来する正の誤差が含まれることを示唆

する。この正の誤差は硝酸コバルトのような反応試薬に由来するものではないが、CTAS分析法の留意点と考えられる。この点についてはさらに詳しい検討が必要である。

一方、MBAS濃度に対するCTAS濃度の割合をみると、CTAS₆₂₅濃度で求めた場合でも、その割合は0.25~0.3と比較的大きい。このような現象は、後述するように、兵庫県内の広い範囲での調査でも認められた。東京都内河川における1980年代前半の調査例¹⁸⁾では、この割合が0.1程度であったことから、その原因として、流域の排出源や低濃度での生分解特性などの要因とともに、近年における非イオン系活性剤の生産・使用量の急激な増加の影響が示唆される。

兵庫県内河川水中のCTASの濃度分布を図7に示す。こ

ここでは、CTAS₃₂₂濃度に関する前記の留意点を考慮して、625nmで得られたCTAS濃度を示した。したがって、試水500mlを分析していることから定量限界は0.04mg/lとなる。定量限界未満(ND)~0.35mg/lのCTASが検出されたが、NDの地点が61%を占め、0.1mg/l以上の地点の割合は20%であった。この濃度分布は、これまで河川で出現したMBASの濃度分布⁵⁾と比べ、中から低濃度に位置づけられ、全体として高くはないと言える。NDのデータに定量限界濃度の1/10値を与えて算出した全平均濃度は0.050mg/l、全幾何平均濃度は0.014mg/lであった(n=46)。

CTAS濃度分布の地域的特徴として、阪神地域に比べ、明石川の上・中流域を除く東播磨・姫路地域の河川でCTASが検出される割合が高い傾向がみられる。1997年3月末における流域関係市の下水道普及率¹⁹⁾は、尼崎:99.8%、西宮:93.2%、明石:75.0%、加古川:52.4%、高砂:42.1%、姫路:71.6%などであり、阪神地域の都市の普及率が90%を超えている。上記の傾向は下水道普及率の違いを反映していると考えられる。

1級河川である加古川の中流域でCTASが検出されるのは、西脇市内の繊維・染色工場群からの排水の影響による。陰イオン系とともに非イオン系活性剤を多用している業種であることを反映して、同時に測定した総合排水中には3.0mg/lのCTASが検出された(MBAS:1.9mg/l)。また、図には示していないが、神戸市のT下水処理場排水について日時を変えて測定した事例では、ND~0.24mg/l(n=4)のCTASが検出された。この最高濃度は、前述の繊維・染色排水の場合のようなmg/lオーダーの非常に高い濃度ではないが、本調査の河川水中の濃度の中では高濃度グループに位置づけられる。下水道の普及は、流域からの汚濁負荷を全体として減少させCTASの負荷も減少させる。しかし、下水処理場排水が直接流入する河川では、河川水に占めるその割合が高まった場合には、処理場排水が河川のCTAS濃度を増加させる要因になると考えられる。

3.2.2 MBAS濃度との関係

同時に測定したMBAS濃度とCTAS濃度との関係を図8に示す。全体としては明瞭な相関関係がみられないが、MBASが0.2mg/l未満でCTASが0.2mg/l以上の範囲に位置する濃度的に離れた3地点を除けば、正の相関性が認められる。この3地点は、いずれもCTAS濃度の方がMBAS濃度よりも高く、CTASが最も高濃度の地点は、前述の繊維・

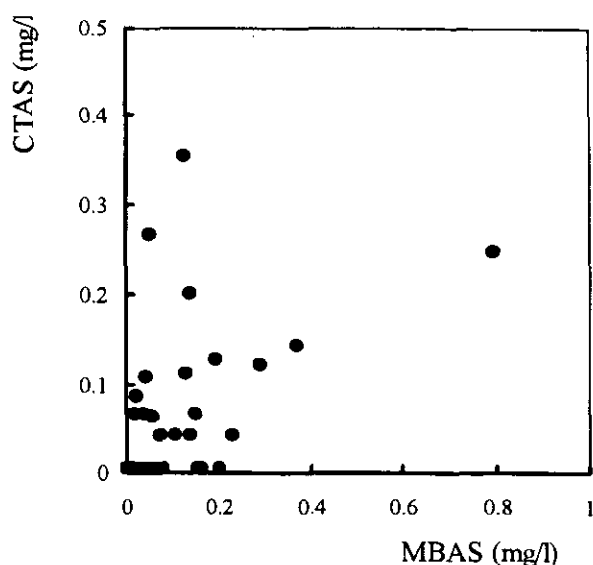


図 8 兵庫県内河川水中のMBAS濃度とCTAS濃度との関係
Fig. 8 Relationship between MBAS and CTAS in river waters of Hyogo Pref.

染色排水の影響を受けた加古川の地点である。他の2点は尼崎市内の都市河川に含まれる。

試みに、この3地点および、両項目のいずれかが定量限界未満の地点を除く15地点のデータを用いて、相関係数を求めると、 $r=0.832$ となり、危険率1%で高度に有意な正の相関性が認められた。このことから、これらの地点に影響する非イオン系活性剤および合成陰イオン系活性剤の負荷源は類似すると考えられる。また、回帰直線の傾きは0.23となり、本調査河川水中のCTAS/MBAS比が全体として0.1より高くなっていることが示された。

本調査河川でのCTAS濃度は全体として高くなかったが、MBAS濃度に関しても、同一地点における過去の濃度と比べ低下していることが認められた²⁰⁾。これらの結果から、前述のように東播磨・姫路地域での遅れはあるが、流域関係市の下水道整備の全体的な進展が、河川水中の界面活性剤濃度の減少に有効に作用していることがうかがわれた。

国内の河川水中のPOE型非イオン系界面活性剤に関する吸光光度法による調査結果がいくつか報告されている。節田ら²¹⁾は、1970年代後半に神奈川県内の河川においてBIAS(ヨウ素ビスマス)法で測定し、91地点の80%が0.2mg/l以下であったが、繊維工業排水の影響で9mg/lを超える地点もみられたことを報告している。菊地ら¹⁸⁾は、1980年代の前半に行った東京都内河川5地点における秋季および冬季での調査からCTASがND~0.4mg/lで

あったことを報告している。また、菊地ら²²⁾は、同じ都内の5河川での1990年代前半5カ年におけるInaba法¹²⁾による経年調査結果から、多摩川では0.05mg/l以下であるが、1mg/lを超える濃度が検出される河川もあることを示している。

地域および調査時期が異なるので、これらの結果や本調査結果を単純にまとめることはできないが、非イオン系活性剤による河川の汚染は、繊維工業排水などの影響が大きい特定の河川を除き、全体として強くないことが推察される。これは、非イオン系活性剤の生産・使用量がこれまで陰イオン系に比べ少なかったことが大きく寄与していると考えられる。しかし、最初に言及した生産量の急激な増大は、CTAS濃度の今後の増加要因となる。一方、濃度の増加を抑制する要因としては流域における下水道整備の進展がある。河川における非イオン系活性剤の汚染状況は、これらの要因に加え生分解作用なども関与する多くの要因に支配されていることから、これからも十分なモニタリングが必要と言えよう。

4 まとめ

JISに公定法として示されているPOE型非イオン系界面活性剤の分析法であるCTAS法を改良し、兵庫県内の河川水中における非イオン系活性剤の濃度分布を調査した。

改良点としては、試薬ブランクを増加させる原因となっているコバルト塩の種類を硝酸コバルトから硫酸コバルトに変え、操作の簡略化および分析スケールの縮小を行った。これにより、JIS法に比べ5～10倍の感度増加が得られた。エチレンオキサイド鎖長の影響、流出油処理剤、APEへの適用などの検討を行い、活性剤分子の疎水性の変化が呈色に関係することを見出した。

兵庫県内河川水中で検出されたCTAS濃度は0.1mg/lオーダーまでであり、MBAS濃度と比較して中～低濃度に位置づけられた。地域的分布に下水道整備の効果がみられたが、CTAS/MBAS比が全体として0.2程度となり、近年の非イオン系活性剤生産量の急激な増加の影響が示唆された。

謝 辞

JIS法の改良に際しては、当研究所の梅本 諭および駒井幸雄主任研究員に有用な助言をいただいた。また、流出油処理剤メーカー各社からは、製品を快く提供いた

だいた。ここに記して感謝の意を表します。

引 用 文 献

- 1) 通産大臣官房調査統計部編(1998):化学工業統計年報, 255pp..
- 2) 吉田時行, 進藤信一, 大垣忠義, 山中樹好(1987):新版界面活性剤ハンドブック, 637pp., 工学図書.
- 3) Gloxhuber, C. (ed.) (1980): Anionic surfactants -biochemistry, toxicology, dermatology-, 456pp. Marcel Dekker, New York.
- 4) 山田春美, 古武家善成, 山根晶子, 窪田葉子, 吉川サナエ(1994):「環境と人にやさしい洗剤」を求めて, 195pp., 環境技術研究協会, 大阪.
- 5) 古武家善成, 天野耕二, 荻野泰夫, 五井邦宏, 桜木建治, 高田秀重(1996):9都府県の河川における陰イオン系界面活性剤(MBAS)の分布と高濃度出現特性, 水環境学会誌, 19, 732-740.
- 6) 二宮勝幸, 水尾寛己, 飯塚貞男, 白柳康夫(1986):界面活性剤による魚のへい死事故, 第20回水質汚濁学会講演集, 181-182.
- 7) 朝日新聞(1996.4.13).
- 8) 磯部友彦, 高田秀重(1998):水環境中におけるノニルフェノールの挙動と環境影響, 水環境学会誌, 21, 203-208.
- 9) 北原文雄, 早野茂夫, 原 一郎編(1982):界面活性剤の分析と試験法, 425pp., 講談社, 東京.
- 10) 沼田 一, 小林規矩夫, 田中 久(1984):非イオン界面活性剤による環境汚染, 用水と排水, 26, 3-12.
- 11) Greff, R. A., Setzkorn, E. A. and Leslie, W. D. (1965): A colorimetric method for the determination of parts/million of nonionic surfactants, *J. American Oil Chem. Soc.*, 42, 180-185.
- 12) Inaba, K. (1987): Determination of trace levels of polyoxyethylene-type nonionic surfactants in environmental waters, *Intern. J. Environ. Chem.*, 31, 63-73.
- 13) 前川 勉, 田川専照, 塩谷勝夫, 岸 彦平(1979):界面活性剤による水質汚濁に関する研究—非イオン活性剤の分析法の検討—, 水質汚濁研究, 2, 223-235.
- 14) 笠原一世, 小島直人, 田口 茂(1997):水中のポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤のイオン対抽出/吸光光度定量, 第6回環境科学討論会講演要旨集, 129-130.
- 15) 古武家善成(1981):兵庫県下の河川・海域における陰イオン界面活性剤濃度およびそのリン濃度との関係, 陸水学雑誌, 42, 189-200.
- 16) 日本化学会編(1984):化学便覧 基礎編II, 781pp., 丸善, 東京.
- 17) Iwachido, T., Sadakane, A. and Toej, K. (1978): The ex-

- traction of alkali metal picrates into benzene by means of 18-crown-6, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 629-630.
- 18) 菊地幹夫, 渡辺のぶ子, 小河原通正, 紺野良子, 桜井 博, 中島秀和 (1988): 東京都内河川水中の界面活性剤の濃度分布と挙動, *水質汚濁研究*, **11**, 248-256.
- 19) 兵庫県生活文化部統計課 (1998): 平成8年度兵庫県統計書, 448pp..
- 20) 古武家善成 (1998): 兵庫県内河川における陰イオン系・非イオン系界面活性剤およびノニルフェノールの分布特性, *日本陸水学会第63回大会講演要旨集*, 182.
- 21) 節田節子, 森 康明, 長谷川一夫, 内藤昭治 (1982): 神奈川県内の河川水中のポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の分布, *水質汚濁研究*, **5**, 1-7.
- 22) 菊地幹夫, 池袋清美, 本波裕美 (1994): 東京都内河川水中の非イオン界面活性剤濃度, *東京都環境科学研究所年報*, 1994, 71-74.

近接する山林集水域の渓流水質に及ぼす地質的要因の影響

Geological Influence for Stream Water Quality in Forested Watershed

駒井 幸雄¹・梅本 諭¹・吉村 陽¹

Yukio KOMAI¹, Satoshi UMEMOTO¹ and Akira YOSHIMURA¹

1 はじめに

流域の水環境と国土の約70%の面積を占める山林との関係については、これまで主に山林のもつ水源涵養や水質形成機能の立場からの評価が行われてきた。しかし、河川流域全体の水環境の管理をするためには、工場排水や生活排水等の点源と共に、林地・農耕地・市街地等の面源を含めた総合的な汚濁対策が必要とされ、山林についても面源としての役割が注目されている。そのため、山林域における物質収支と汚濁負荷流出機構に関する水質化学的な研究は重要¹⁾となっており、従来より行われている森林生態系の物質収支を明らかにする中での渓流水質に関わる調査研究^{2,3)}に加えて、汚濁物質の流出特性の研究^{4,5,6)}が精力的に行われている。

山林における水質形成と流出には、気象、地質、植生、地形などの自然的要因と、伐採、植林や施肥などの人為的要因が複雑に絡み合っている。自然的要因と水質との関係についての研究としては、日本各地⁷⁾や日本を含むアジア各国⁸⁾、近隣府県⁹⁾、あるいは近接する山林集水域^{10,11)}を対象とした渓流水質の比較検討がされており、統計的手法を使った解析^{12,13)}も行われているが、実際にどのような要因が水質形成や流出に寄与しているかを明らかにすることは、なかなか困難である。

自然的要因のうち、地質的な特性は非可逆的要素として水質を規定する¹⁴⁾が、地質は空間的に大きく変化をするので、近接する集水域であってもそれぞれの岩相が異なる場合には、水質に差を生ずることが考えられる。しかし、渓流水質と地質要因との関係を直接に対象とする研究^{14,15,16)}は少なく、多くは、渓流水質に関わる要因解析の中で地質要因との関係に触れたり、バックグラウンド

として対象流域の地質についての記載にとどまっており、水質形成やさらに流出特性を明らかにしていくためには、より多くのデータの蓄積が求められている。そこで、本報では、人為的汚染の影響の少ない近接する3つの山林小集水域を対象に、3年間の定期調査結果に基づいて渓流水質の相互比較を行い、各渓流水質の特徴と渓流水質におよぼす自然的要因の検討をしたが、特に地質的要因との関係について明らかにすることを目的とした。

2 調査方法

2.1 調査地域の概要

図1に、調査地域の概略図を示す。本調査地域は、兵庫県中央部に位置する生野町の東部を源流として瀬戸内海東部の播磨灘に流入する市川(河川長73km、流域面積約490km²)の上流部である。調査は、ここに建造された生野ダムにより出現した銀山湖の、周辺の3つの集水域(谷川1、谷川2、谷川3)を対象として行った。各集水域の流域面積は、それぞれ5.8km²、3.0km²、2.7km²

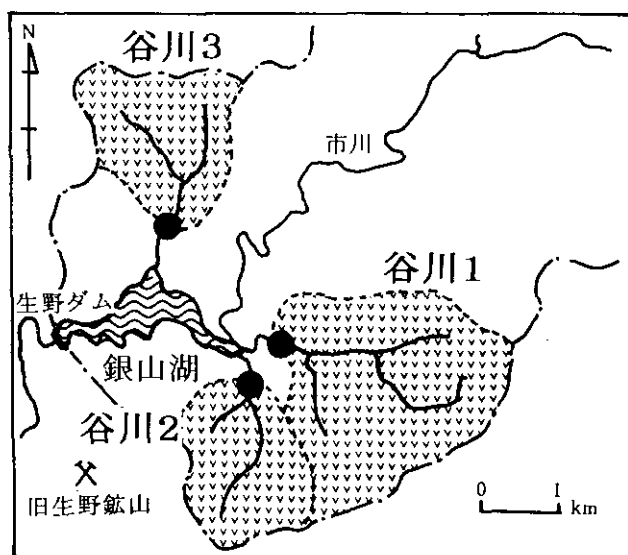


図 1 調査地点図

Fig. 1 Map of sampling sites in forested watershed

1. 兵庫県立公害研究所

〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27

Hyogo Prefectural Institute of Environmental

Science, 3-1-27 Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe 654-0037, Japan.

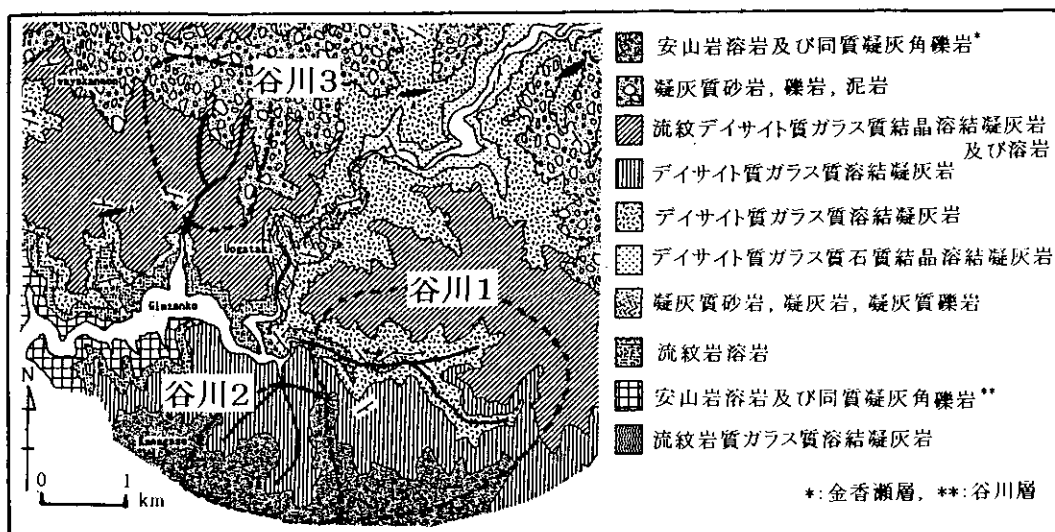


図 2 調査地点周辺の地質図
Fig. 2 Geological map in forested watershed

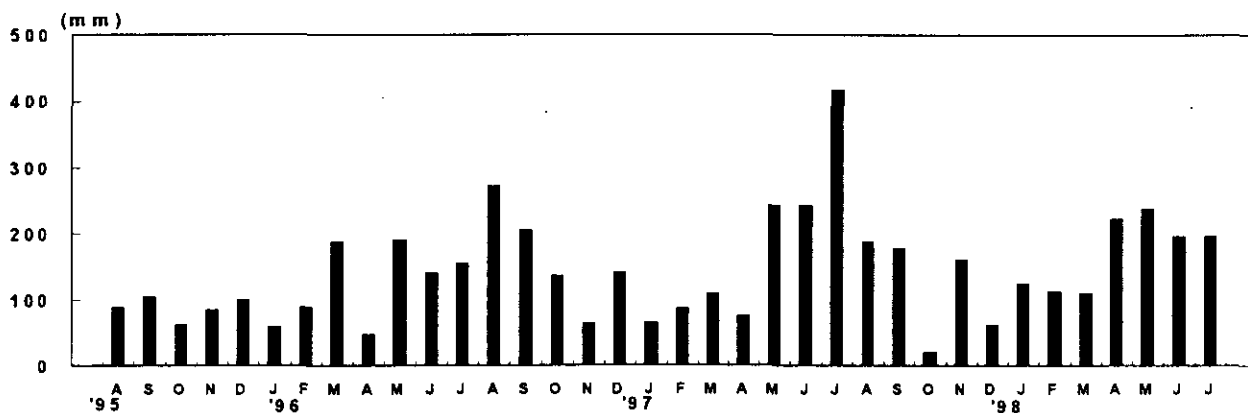


図 3 降水量の経月変化
Fig. 3 Monthly change of precipitation

である。銀山湖周辺地域の表層地質は、生野層群と称される主に安山岩溶岩、安山岩質角礫凝灰岩、流紋岩溶岩、および流紋岩質凝灰岩からなる後期白亜紀の火山岩類が分布している¹⁷⁾。多田¹⁸⁾は、銀山湖周辺の地質を精査しており、その地質図の抜粋を図2として示す。土壌は、乾性褐色森林土壌および褐色森林土壌が分布しており¹⁹⁾、一部の地域には岩石が露出している。各集水域の植生としては、スギ・ヒノキが植林された人工林が多く見られ、これに加えてアカマツ・サイゴクミツバツツ群集やミズナラ・クリ群落・コナラ群落も散在している²⁰⁾。谷川1および谷川2集水域では、スギ・ヒノキの人工林が50%以上の割合を占め、谷川3集水域ではアカマツの分布が他の集水域より多いという特徴を示している。

市川流域は瀬戸内海気候帯に属し、気候は温暖で降雨量は比較的少なく、夏季や冬季の渇水が甚だしい反面、

前線や台風による集中豪雨の影響を受けやすいという特徴を示している²¹⁾。図3に、生野ダム管理所における1995年8月～1998年7月にかけての月別降水量の変動を示す。8月から翌年の7月を1水文年とすると、降水量はそれぞれ1305mm、2051mm、および1805mmであり、年平均降水量は1720mmとなり、平年値に近い降水量であった。降雪は、各年とも12月から翌年3月に観測され、その一部は3月末まで残存していた。

本調査地域内の産業としては林業があり、植林および伐採(間伐を含む)が行われているが、3集水域の人口はゼロである。また、谷川1集水域の下流部にはキャンプ場が設置されているが、調査はその上流で行っており、渓流水質に対する林業以外の人為的な影響は、他の2集水域を含めて受けていないと考えられる。

2.2 調査項目および分析方法

渓流水質については、1995年8月から1998年7月に行われた月1回の定期調査結果を使用した。水試料は、各集水域を流れる渓流の流末において、直接ポリびんに採水し冷蔵して実験室に持ち帰り、pHとECの測定を行い25℃の値として示した。また、アルカリ度は半谷²³⁾に従い、0.02N硫酸滴定法によるpH4.3アルカリ度を求め、 HCO_3^- あるいは $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ として示す場合は、pH4.3アルカリ度の値を使うこととした。流量は、流速計で測定した流速とその時の断面積により求めた。

分析項目の内、 Ca^{2+} 等の主要無機イオンは、口径0.22 μm のメンブランフィルター（マイレックスGS25）でろ過後、イオンクロマトグラフ法（ダイオネクスDX300）により測定した。渓流水中の重金属については、試料を0.1N硝酸酸性下でテフロン瓶-電子レンジによる有機物分解操作後に一定量を分取し、内部標準としてイットリウム、インジウム、およびタリウムを添加した溶液について、ICP/MS法（日本ジャーレルアッシュPOEMS）によりカドミウム(Cd)、鉛(Pb)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、マンガン(Mn)、ヒ素(As)および鉄(Fe)を測定した²³⁾。なお、Feについては、低濃度でのバラツキが大きくなる場合があったので参考値として示した。

底質試料は、各流末で2mm以下の部分を採取して持ち帰り、風乾後100 μm 以下に微粉碎した。前処理法としては、底質試料の一定量をホットプレート上で硝酸-塩酸により加熱抽出し、ろ過後定容した²⁴⁾。カドミウム(Cd)、鉛(Pb)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、マンガン(Mn)は原子吸光法（日立ゼーマン原子吸光度計Z8200）による直接噴霧法で、ヒ素(As)については、抽出液の一定量に硫酸を添加して白煙を生ずるまで加熱して冷却後、水素化ヒ素発生-ICP/AES法（島津ICPS2000）で測定した²⁵⁾。

3 結果

3.1 渓流水中の流量と水質の変動

3年間の各月1回の流量、EC、アルカリ度、および主要無機イオンの濃度変化を図4に示す。流量は、流域面積の大きさに対応して谷川1>谷川2>谷川3であり、月1回の調査結果から求めた比流量は、それぞれ23.3 $\text{m}^3/\text{ha}/\text{day}$ 、27.0 $\text{m}^3/\text{ha}/\text{day}$ 、および19.6 $\text{m}^3/\text{ha}/\text{day}$ となった。流量の変動は、大まかには降水量に対応しており、春から梅雨にかけての時期と秋に多く、冬期には少ないという季節変化を示すが明確なものではない。これは、月1

表 1 測定値の精度検定

Table 1 Result of the test of quality assurance

イオンバランス(meq/l)

	アニオン	カチオン	R1	許容範囲
谷川1	0.46	0.46	0	A+C>0.1
谷川2	0.70	0.69	1.2	の時
谷川3	0.37	0.36	1.3	± 8

$$R1=100 \times (A-C)/(A+C)$$

A: アニオン, C: カチオン

EC($\mu\text{S}/\text{cm}$)

	Δ meas	Δ calc	R2	許容範囲
谷川1	49.3	53.5	-4.0	Δ meas>30
谷川2	75.7	84.7	-5.6	の時
谷川3	40.6	43.0	-3.0	± 9

$$R2=100 \times (\Delta \text{ meas} - \Delta \text{ calc})/(\Delta \text{ meas} + \Delta \text{ calc})$$

Δ meas: 実測値, Δ calc: 計算値

回の定期調査であるため、渇水期の冬期においても先行する降水による流量増加時や、反対に梅雨の時期においても先行晴天が続き流量が低下した場合を含んでいるためと考えられる。

図5に、渓流水中のアニオンとカチオンの関係、およびECについて実測値(Δ meas)と無機イオン濃度からの計算値(Δ calc)との関係を示す。分析値の精度については、東アジア酸性雨モニタリングネットワークの陸水QA/QCプログラム²⁶⁾に基づいて行った。各渓流水質の平均値を使って検定した結果を表1に示すが、いずれも許容範囲を満足しており、個々の測定値で見た場合も大部分は許容範囲内であった。なお、許容範囲から外れたケースについて再分析を含め検討を行ったが、その原因は不明であった。いずれにせよ、各渓流水質とも、概ねアニオンとカチオンのバランスが取れていることを示していた。

3集水域の渓流水質は、いずれも年間を通してよく似た濃度変動をしている。個々の水質変化を見ると、pHは7付近の値で変動しているが、流量が高い場合には低く低流量時には高くなる傾向が認められる。こうした流量と水質との相互関係は、EC、アルカリ度、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、および Ca^{2+} にも見られる。一方、 Cl^- 、 NO_3^- 、および NH_4^+ の場合は、流量の変動と一定の関係が無いようである。 Cl^- と NO_3^- は、調査開始後数ヶ月間に相対的に高い濃

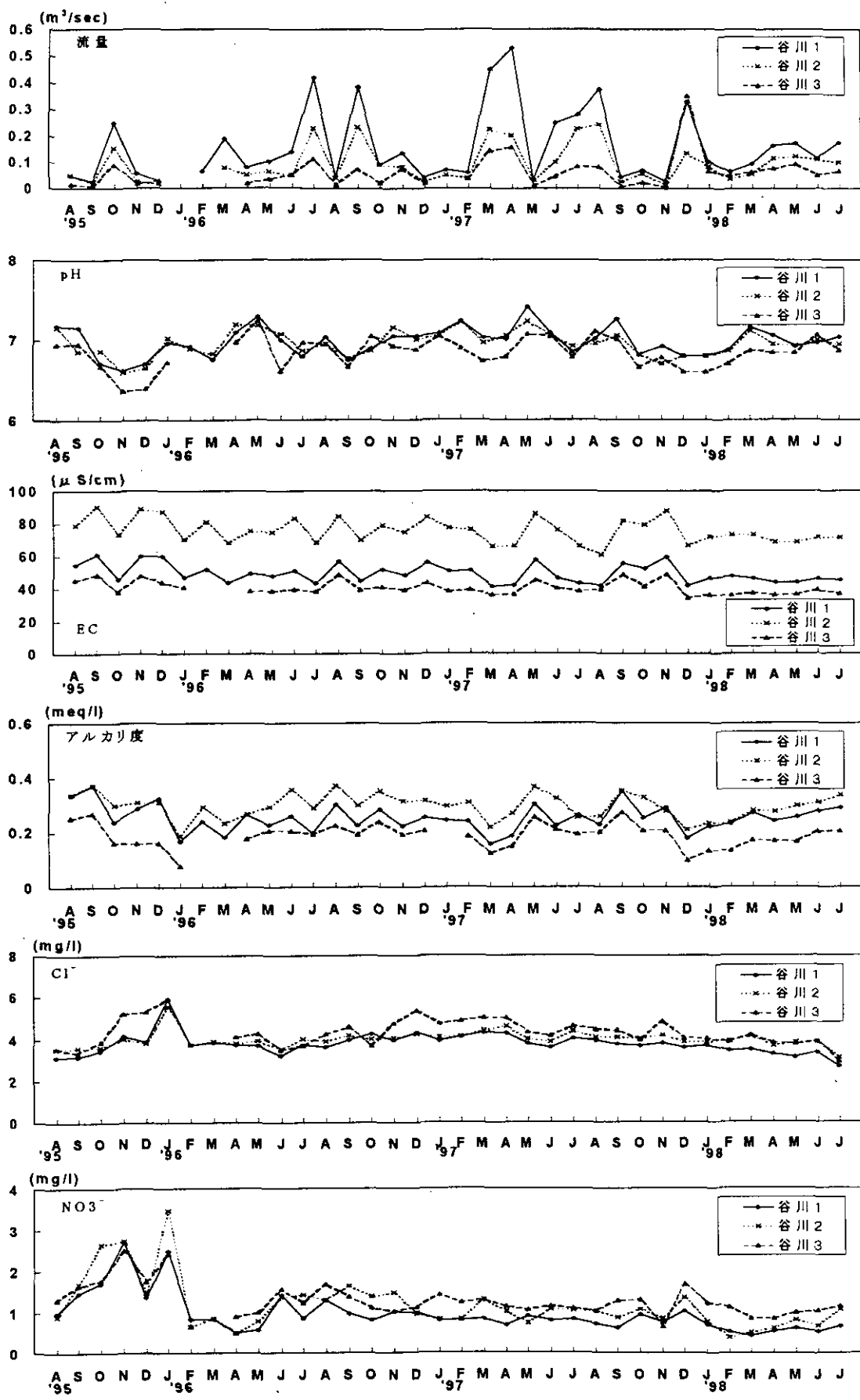


図 4-a 流量, pH, EC, アルカリ度, および無機イオンの経月変化
 Fig. 4-a Monthly change of flow, pH, alkalinity, anion and cation in stream water

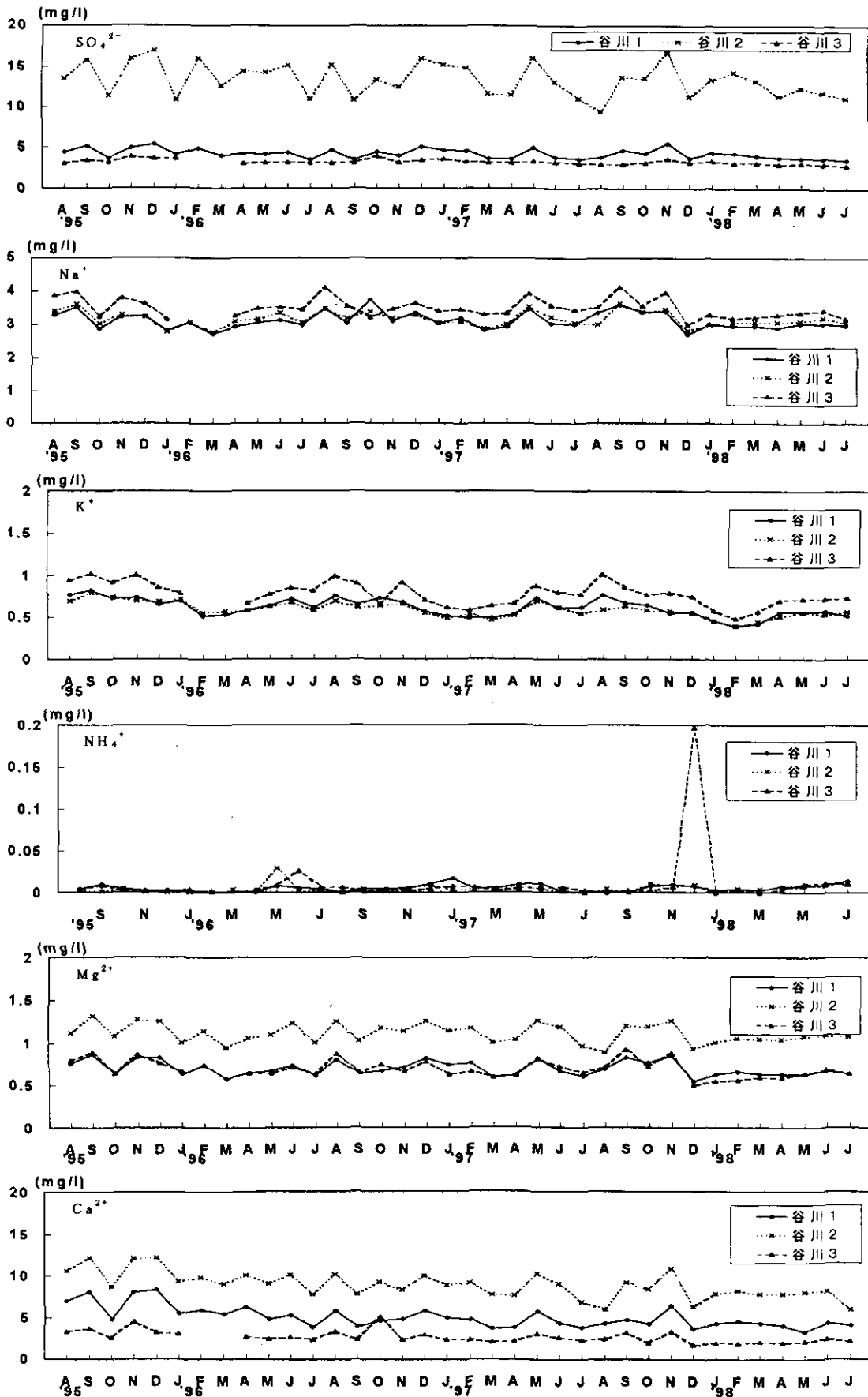


図 4-b 流量, pH, EC, アルカリ度, および無機イオンの経月変化

Fig. 4-b Monthly change of flow, pH, alkalinity, anion and cation in stream water

表 2 渓流水中の pH, EC, および無機イオン濃度
Table 2 pH, EC, and concentration of anion and cation in stream water

	流量	pH	EC	アルカリ度	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
谷川 1	最大値	0.528	7.41	61.0	0.37	5.93	2.69	5.47	3.74	0.02	0.82	0.86	8.35
	最小値	0.025	6.62	41.2	0.16	2.66	0.42	3.44	2.69	0.00	0.39	0.55	3.27
	平均値	0.156	6.98	49.5	0.25	3.76	0.95	4.20	3.12	0.01	0.61	0.69	5.05
谷川 2	最大値	0.241	7.23	90.4	0.37	5.57	3.46	16.92	3.63	0.03	0.79	1.31	12.17
	最小値	0.014	6.60	61.1	0.19	3.09	0.38	9.41	2.77	0.00	0.40	0.88	5.87
	平均値	0.093	6.95	75.7	0.29	3.99	1.16	13.39	3.17	0.00	0.59	1.11	8.88
谷川 3	最大値	0.351	7.25	49.1	0.27	5.91	2.49	3.98	4.14	0.20	1.02	0.92	5.16
	最小値	0.005	6.37	34.4	0.08	2.93	0.65	2.91	3.01	0.00	0.48	0.50	1.75
	平均値	0.062	6.84	40.6	0.19	4.31	1.28	3.24	3.51	0.01	0.78	0.69	2.70

単位; 流量: m³/sec, EC: μ S/cm, アルカリ度: meq/l, 他は全て mg/l

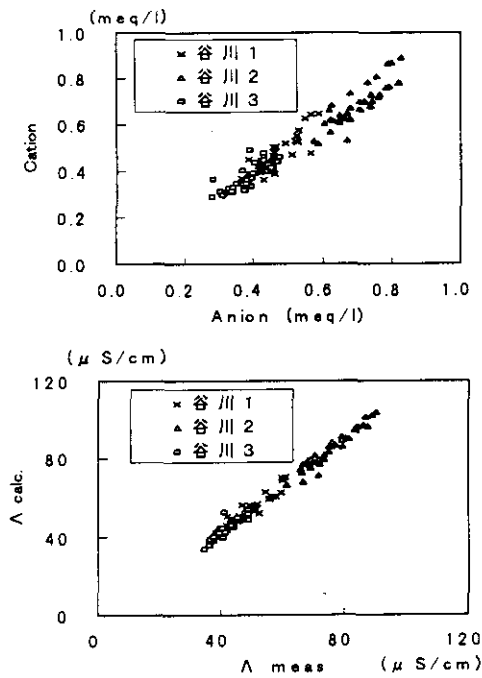


図 5 測定値のイオンバランス, および EC の実測値 (Λ meas) と計算値 (Λ calc) の関係
Fig. 5 Ion balance, and relationship between calculation (Λ meas) and measurement (Λ calc) in EC

度が検出された。また, NH₄⁺ の場合は, 調査期間を通じて低濃度で推移しているにもかかわらず, 例えば谷川 3 で 1997 年 10 月に観測されたようなスポット的な濃度上昇が見られたが, いずれの原因も不明である。K⁺ は, 濃度が低く変化も小さく, 測定項目の中で唯一, 夏季に高く冬季に低いという季節変化が認められる。しかし, 徳地ら¹⁰⁾の指摘するような, 秋の落葉前後の老化した葉から溶脱の影響による K⁺ の濃度上昇という現象は確認されなかった。

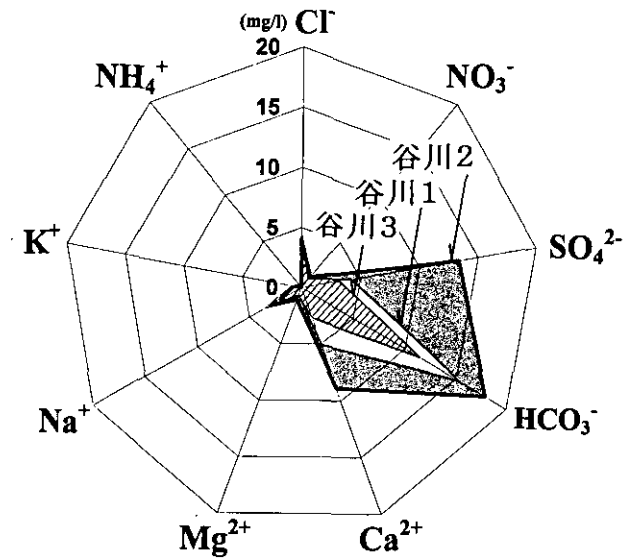


図 6 平均値による無機イオン濃度の関係
Fig. 6 Relationship of average concentration of anion and cation

表 2 に, 各集水域における渓流水質の最大値, 最小値, および平均値を, 表 3 にこれまで報告されている渓流水質の値をまとめて示す。本調査における濃度等を文献値と比較すると, 地理的, 地質的, あるいは植生等の自然的条件は異なるが, 概ね報告値の範囲にあるといえる。このうち NO₃⁻ については 3 つの渓流水とも同様の値を示し, 平田ら⁵⁾や Ohruai et. al²⁷⁾ が報告した高濃度の NO₃⁻ の流出は観測されていない。

各渓流水質の平均値で見た相互関係を図 6 に示す。各渓流水質のうち Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺, K⁺, NH₄⁺ の濃度は, 渓流水間に大きな差は認められない。谷川 2 の SO₄²⁻, Mg²⁺, および Ca²⁺ 濃度は, 他の 2 つの谷川水質に比べて 1.2~4.1 倍以上も高く, 図 4 の経月変化からわかるようにこの傾

表 3 日本各地における渓流水質
Table 3 Stream water quality in Japan

調査地点	記載された主な植生	主な地質	調査年	採水回数
滋賀県若女	マツ類	花崗岩	1976-1984	月1回
滋賀県梁ヶ谷	落葉広葉樹, スギ人工林	中生層(角岩, 頁岩, 砂岩)	1979-1981	月1回
滋賀県竜王山	40年生杉人工林	古生層(泥岩, 石灰岩)	1982-1983	月1回
茨城県筑波	スギ, ヒノキ, アカツ人工林	花崗岩, 黒雲母片麻岩	1984.9-1986.8	隔週1回
滋賀県朝日の森	クリ, コナラ	古生層(泥岩, 粘板岩)	1991	週1回
滋賀県油日岳	ヒノキ, スギ	花崗岩	1988.8-1990.9	週1回
滋賀県, 京都府, 奈良県	針葉樹, 広葉樹, 混在	石灰岩, 堆積岩, 花崗岩	1994-1995	1回
京都府芦生	スギ人工林, 落葉広葉樹	古生層(粘板岩, 珪岩等)	1990.4-1990.12	隔週1回
福岡県二丈, 小石原, 豊前	スギ, ヒノキ人工林	結晶片岩	1995.4-1996.10	2ヶ月に1回
福岡県二丈, 小石原, 豊前	スギ, ヒノキ人工林	結晶片岩	1995.4-1996.10	2ヶ月に1回
滋賀県琵琶湖集水域	針葉樹, 広葉樹, 混在	花崗岩	1985.10-1985.11	月1回
滋賀県琵琶湖集水域	針葉樹, 広葉樹, 混在	古琵琶湖層	1985.10-1985.11	月1回
滋賀県琵琶湖集水域	針葉樹, 広葉樹, 混在	古生層(チャート, 粘板岩, 砂岩)	1985.10-1985.11	月1回
滋賀県琵琶湖集水域	針葉樹, 広葉樹, 混在	石灰岩	1985.10-1985.11	月1回
兵庫県六甲山系	-	黒雲母花崗岩	1972.6-1973.11	1回
兵庫県六甲山系	-	花崗閃緑岩	1972.6-1973.11	1回
長野県北アルプス東麓	針広混交林	花崗岩	1994.2-1996.10	隔週または月1回
長野県北アルプス東麓	針広混交林	堆積岩類	1994.2-1996.10	隔週または月1回
鹿児島県屋久島	スギ, 照葉樹林	花崗岩	1992.7	1回
鹿児島県屋久島	スギ, 照葉樹林	花崗岩	1994.3	1回
東京都奥多摩山地	-	堆積岩類	1986.2-1986.8	3回
兵庫県三田市	-	流紋岩質凝灰岩	1981.11-1982.7	3回

調査地点	pH	EC	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	備考
滋賀県若女	-	-	3.09	0.39	-	-	-	0.43	0.26	0.62	堤 ³⁾ 平均値
滋賀県梁ヶ谷	-	-	3.89	0.46	-	-	-	0.44	0.94	1.36	堤 ³⁾ 平均値
滋賀県竜王山	-	-	3.85	0.46	-	-	-	0.46	1.49	7.56	堤 ³⁾ 平均値
茨城県筑波	-	-	6.00	1.50	4.00	6.00	-	1.00	1.50	3.50	平田ら ⁵⁾ 平均値
滋賀県朝日の森	6.18	28.5	5.15	0.23	1.62	3.73	0.03	0.24	0.74	0.84	國松ら ⁶⁾ 平均値
滋賀県油日岳	-	86	4.51	1.74	-	5.76	0.03	0.89	1.65	8.33	國松ら ⁶⁾ 平均値
滋賀県, 京都府, 奈良県	7.24	-	4.05	1.95	5.2	4.21	0.08	0.44	1.43	9.63	金子 ⁹⁾ 平均値
京都府芦生	6.78	39.70	5.28	0.31	3.65	3.40	0.018	0.63	1.16	1.38	徳地ら ¹⁰⁾ 平均値
福岡県二丈, 小石原, 豊前	-	-	3.55	0.43	0.82	1.84	0.000	0.23	0.22	0.74	佐々木 ¹¹⁾ 最小値
福岡県二丈, 小石原, 豊前	-	-	10.53	8.68	4.80	7.61	0.221	1.29	1.41	4.45	佐々木 ¹¹⁾ 最大値
滋賀県琵琶湖集水域	7.4	-	5.9	-	5.6	7.6	-	1.8	1.2	6.1	森井ら ¹⁴⁾ 平均値
滋賀県琵琶湖集水域	7.4	-	6.4	-	14.1	6.2	-	2.40	2.60	14.00	森井ら ¹⁴⁾ 平均値
滋賀県琵琶湖集水域	7.6	-	4.6	-	7.3	5.3	-	1.3	1.9	7.7	森井ら ¹⁴⁾ 平均値
滋賀県琵琶湖集水域	8.2	-	4	-	7.6	3.7	-	1.00	2.50	44.80	森井ら ¹⁴⁾ 平均値
兵庫県六甲山系	-	-	5.1	-	-	7.6	0.12	0.83	1.1	7.8	日下ら ¹⁵⁾ 平均値
兵庫県六甲山系	-	-	8.3	-	-	10.5	0.18	1.6	3.5	11.9	日下ら ¹⁵⁾ 平均値
長野県北アルプス東麓	7.31	32.5	0.87	0.86	1.69	2.19	-	0.49	0.35	4.72	桜井ら ¹⁶⁾ 平均値
長野県北アルプス東麓	7.76	74	0.67	0.51	7.18	2.43	-	0.38	1.96	10.35	桜井ら ¹⁶⁾ 平均値
鹿児島県屋久島	6.23	46.4	8.50	0.59	3.00	5.00	0.086	0.69	0.92	0.90	海老瀬 ²⁸⁾ 平均値
鹿児島県屋久島	6.23	50.1	9.60	0.54	3.80	3.50	0.090	0.70	1.00	2.20	海老瀬 ²⁸⁾ 平均値
東京都奥多摩山地	7	-	2.24	4.56	10.2	3.77	-	0.47	0.7	5.71	鶴見 ²⁹⁾ 平均値
兵庫県三田市	6.4	-	4.3	-	7.4	5.3	-	1.1	1.2	4	日下ら ³⁰⁾ 平均値

単位: EC: μ S/cm, 他は全て mg/l

表 4 渓流水質の一元配置法による平均値の差の検定結果

Table 4 Results of analysis of variance for one-way layout for stream water quality

	pH	EC	アルカリ度	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
谷川1 - 谷川2	-	**	**	-	-	**	-	-	-	**	**
谷川1 - 谷川3	**	**	**	**	**	**	**	-	**	-	**
谷川2 - 谷川3	*	**	**	*	-	**	**	-	**	**	**

N=36, 谷川3はN=34 **: 1%の危険率で有意差あり *: 5%の危険率で有意差あり

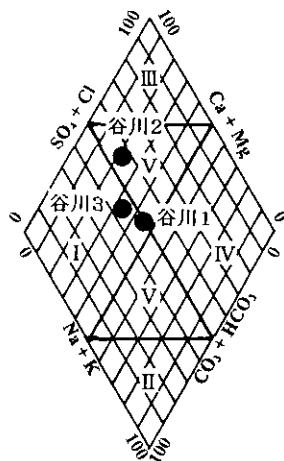


図 7 キーダイアグラムによる水質の分類
Fig. 7 Classification of stream water quality by tri-diagram

向は年間を通して変わらず、ECとアルカリ度についても同様の傾向であった。表4に、一元配置法による平均値の差の検定結果を示すが、谷川2のEC、アルカリ度、SO₄²⁻、Mg²⁺、およびCa²⁺の値は、他の2つの渓流水に比べて高く、1%の危険率で有意な差が認められた。

次に、キーダイアグラム³¹⁾により水質の分類をした結果を図7に示す。谷川1と谷川3は、表流水が属するIのCarbonate hardnessタイプとなる。しかし、谷川2の場合は中間系のVに分類され、鉱水や温泉等とは異なる分類となるものの、何らかの汚染を受けている可能性が示唆される。この点については後で詳しく考察する。

3.2 各集水域の渓流水および底質中の重金属濃度

渓流水中の重金属類の濃度を、表5に示す。環境基準値が定められているCd、Pb、およびAsの濃度は、環境基準値の1/10の濃度レベルかそれ以下の低い値であり、環境基準値が決められていないCu、ZnおよびMnについても、定量下限値のオーダーかそれ以下の濃度であった。

表 5 渓流水質中の重金属濃度

Table 5 Concentrations of heavy metals in stream water

	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	As	Fe
谷川1	最大値	0.05>0.2	0.4	1.8	2.5	2.4	75
	最小値	0.05>0.1	0.3	1.0	0.4	1.4	63
	平均値	0.05>0.1	0.3	1.4	1.0	2.0	68
谷川2	最大値	0.14	0.7	1.0	15	2.6	130
	最小値	0.13	0.2	0.3	10	1.0	92
	平均値	0.14	0.4	0.5	13	2.1	110
谷川3	最大値	0.05>0.3	0.6	1.7	2.8	1.0	46
	最小値	0.05>0.1	0.1>	1.1	0.6	0.5	35
	平均値	0.05>0.2	0.3	1.3	1.4	0.7	40

N=4, 単位: μg/l

表 6 渓流水中の重金属の一元配置法による平均値の差の検定結果

Table 6 Results of analysis of variance for one-way layout for heavy metals in stream water

	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	As	Fe
谷川1 - 谷川2	**	*	-	**	-	-	**
谷川1 - 谷川3	-	-	-	-	-	**	**
谷川2 - 谷川3	**	*	-	**	-	**	**

N=36, 谷川3はN=34

*: 1%の危険率で有意差あり, **: 5%の危険率で有意差あり
Cdの0.05>は0.01として計算

いずれも兵庫県における人為的な汚染を受けていない河川水質と同レベルかそれ以下の濃度³²⁾であり、重金属汚染は認められない。次に、渓流水間の比較をみると、Cd、Pb、Zn、Mn、およびFeの平均濃度は、谷川2が最も高く、次いでMnを除くと谷川1となり、谷川3は低い濃度となっている。一元配置法による平均値の差の検定結果を表6に示す。谷川2のCd、Pb、およびZnは、谷川1と谷川3に対して1%あるいは5%の危険率で有意な差が認められたが、CuとMnにはいずれの渓流水質間にも有意差は認められない。

次に、渓流水底質中の重金属濃度、兵庫県内河川底質濃

表 7 底質中の重金属濃度

Table 7 Concentrations of heavy metals in bottom sediment

本研究	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	As
谷川1	0.20	53.6	60.2	94.9	679	34.4
谷川2	3.31	322	33.8	734	1430	86.1
谷川3	0.28	21.0	3.0	47.3	329	9.2
市川						
幾何平均値	1.84	53.4	87.4	623	469	29.8
兵庫県内河川						
幾何平均値 ^{*1}	0.40	16.6	20.1	85.9	324	6.2

*1 異常値の棄却検定後の値 (単位: $\mu\text{g/g}$)

度から推定したバックグラウンド値³³⁾, および市川底質中重金属濃度の結果³⁴⁾をあわせて表7に示す。Cd, Pb, Zn, Mn, およびAs濃度は、谷川2では谷川1と谷川3に比べて高い値であり、Asを除き水質との対応関係が認められた。また、兵庫県内河川底質のバックグラウンド値と比べると、谷川2では4~20倍と高い。しかし、谷川1と谷川3の場合は、0.5~3倍の範囲の濃度であり、他の河川底質の濃度範囲にあると考えられた。

本調査地域周辺の特徴としては、生野ダムの約10km下流にあって、日本でも有数の銅・鉛・亜鉛鉱床である生野鉱山の存在が指摘される。生野鉱山は、807年に発見開発されたと伝えられ、江戸時代には幕府の直轄事業として盛んに開発されたが、明治時代になって民間会社に払い下げられた後、1973年以降は休山となっている³⁵⁾。生野鉱山の鉱床は、生野層群中に胚胎する熱水性裂隙充填鉱床である。金香瀬・大盛・青草の鉱床群があり、谷川2集水域の西部に隣接した地域に存在しているが、谷川2集水域の下流部にも金・銀・銅・鉛の新たな露頭が発見されている³⁶⁾。谷川2集水域の渓流水質、および底質中の重金属濃度が高い原因は、こうした非鉄金属鉱床の影響が考えられ、Cuを除く底質中の重金属濃度は、鉱業活動あるいは鉱床による影響を受けた旧生野鉱業所下流の底質に近い値となっている。谷川2集水域の水質、および底質中のCuの濃度はいずれも低く、他の渓流水質との間に有意な差は認められないが、生野ダム下流にある旧生野鉱業所下流の地点では、鉱床を反映してCd, Pb, およびZnと共にCuの濃度も高い。このように、ダムをはさんだ上流と下流において底質中のCuの濃度に違いが認められたが、その原因については今後の検討課題である。

また、非鉄金属鉱床の地球化学的指標として知られるAsについてみると、谷川2を含めた3渓流水の平均濃度

表 8 降下物中のEC および無機イオンの平均値

Table 8 Average value of bulk fallout in forested watershed

EC	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
23.3	1.94	1.35	2.30	1.19	0.369	0.23	0.16	0.39

単位; EC: $\mu\text{S/cm}$, 他は全て mg/l

調査年は1995年8月-1997年7月

はいずれも低濃度であり、統計的な検定ではいずれの場合も有意な差は認められず、鉱床との関連性は伺えない。しかし、底質では明らかに谷川2のAs濃度が高く、水質とは異なる結果になっている。沼辺ら³⁶⁾は、溶存態のAsが不溶化し水中の濃度が低くなる要因として、懸濁態として存在する水酸化物の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ への吸着を指摘しているが、谷川2のpHが7前後であることを考えると、同様の反応が起こっていると推察される。

この他、谷川1集水域の上流部には青草鉱床群に属する個人経営の青草鉱山(1960年以前に廃坑)が存在していた。しかし、規模は小さく、上述のように渓流水質および底質重金属濃度は低く、鉱床との関連は伺えなかった。

4 考察

3つの集水域の渓流水質は、隣接しているにもかかわらず、明らかな違いが認められている。本調査地域では、植林および伐採等の人為的な攪乱はあるものの、調査期間を通じて皆伐採などの大規模なものはない。また、CODやTOC濃度は低く有機汚染は認められない³⁷⁾ことから、人為的な汚濁は無視できると考えられる。そこで、3集水域の渓流水中の水質に及ぼす原因として、自然的要因との関係について検討した。

4.1 降下物との関係

本調査地域への大気からの降下物については、生野ダム管理所屋上で1ヶ月のbulk降水として採取³⁷⁾した結果のうち、2年間の濃度の平均値を表8に示す。渓流水質を比べるとNO₃⁻は同程度の濃度であり、NH₄⁺は2オーダー高いが、他の主要溶存無機イオン濃度は、いずれも渓流水の濃度が高い。本集水域における収入を1ヶ月のbulk降水から、支出を月1回の渓流水質と流量から求めた結果を表9に示す。NO₃⁻とNH₄⁺以外のイオンについてみると、全て支出が1オーダー多くなっているが、収支の見積もりにおいては、降雨に伴う流量増加時を考慮す

表 9 集水域における無機イオンの収支
Table 9 Budget of anion and cation in forested watershed

降下物量	降水量	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
1995年	1314	17.7	16.0	26.7	11.6	2.79	2.93	1.44	4.59
1996年	2035	21.7	18.9	30.4	12.5	6.08	3.37	2.04	4.93
平均値	1675	19.7	17.5	28.6	12.1	4.43	3.15	1.74	4.76
流出量		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
1995年		31.8	10.7	30.9	23.0	0.028	5.10	5.05	40.5
谷川1	1996年	43.0	8.7	39.1	31.8	0.050	6.13	6.71	43.2
	平均値	37.4	9.7	35.0	27.4	0.039	5.61	5.88	41.9
1995年		30.4	13.1	94.4	22.9	0.039	4.90	7.97	68.6
谷川2	1996年	47.0	13.1	127	34.3	0.042	6.27	11.4	85.6
	平均値	38.7	13.1	111	28.6	0.041	5.58	9.68	70.4
1995年		30.0	10.0	21.8	23.0	0.032	5.28	4.40	17.3
谷川3	1996年	39.0	9.8	28.6	28.0	0.062	5.92	5.39	20.8
	平均値	34.5	9.9	25.2	25.5	0.047	5.60	4.90	19.0

単位； 降水量：mm，降下物量および比流出量：kg/ha/year
*1 調査年は1995年8月-1996年7月，1996年8月-1997年7月
*2 降水量は、調査日間の合計なので、月降水量とは一致しない

る必要がある。しかし、増水時におけるこれらのイオン濃度の低下は、大きく見積もっても1/2以下であるのに対して、流量の増加は2桁から3桁となることを考慮すると、先の収支が逆転することはない。鶴見ら²⁹⁾は、Na⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻については岩石風化に由来するが、Mg²⁺について岩石風化より大気降下物の寄与が大きいとし、Likensら³⁰⁾は、SO₄²⁻が渓流水質へ大きな影響を与えているとした。NO₃⁻とNH₄⁺については、本集水域への降下物からの負荷は無視出来ないと考えられる³¹⁾。しかし、本報の結果は、これらを除くと渓流水中のイオンに対する降下物の影響は大きくないことを示している。

4.2 地理的条件および植生との関係

3 渓流水のCl⁻とNa⁺の濃度を比較すると谷川3が最も高く、平均値の差の検定結果も、1%あるいは5%の危険率で有意な差が認められ、流出量も谷川3が多い。渓流水中のCl⁻の濃度について、鶴見ら²⁹⁾や岩坪ら³²⁾は、海岸線から遠ざかると濃度が減少することを指摘し、仲川ら⁸⁾は、Na⁺について同様の結果を得ている。いずれも降水中の海塩粒子と関連させて解釈しているが、本調査地域は、日本海側と瀬戸内海側のほぼ中間に位置しており、各集水域への海岸線からの距離の差は無視できる。方位との関係については、南方向に面している谷川3の濃度

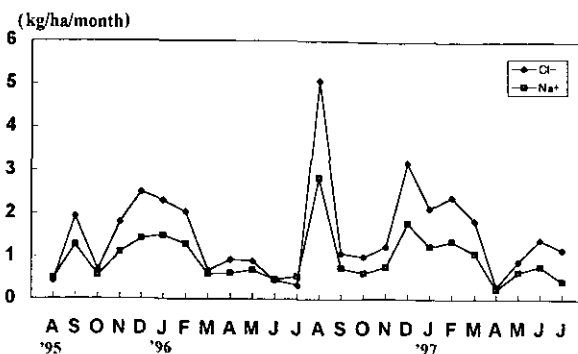


図 8 Cl⁻とNa⁺の降下量の経月変化
Fig. 8 Monthly change of amount of Cl⁻ and Na⁺ in bulk fallout

が高いが、図8に示すように生野ダム管理所屋上で採取されたCl⁻とNa⁺の降下量は、北西風が卓越する冬季に多い傾向にある。降下物量の大小が渓流水の濃度あるいは流出量に反映するとすれば、谷川2の濃度が高くなると推察される。しかし、実際には南向きの谷川2の濃度が高いという結果を示しており、Cl⁻とNa⁺の濃度等に方位が関与しているとは言えなかった。大類ら¹²⁾は、北向きの方位の集水域の渓流水のNa⁺濃度が最も低いという結果を得ているものの、方位との関係については今後の検討課題としている。また、佐々木¹¹⁾は採水地点の標高が高くなれば、Ca²⁺、Mg²⁺、およびK⁺の濃度が低くなることを指摘している。しかし、3集水域の渓流水の調査地点の標高差は10m以内であり、標高差に原因しているとは言えない。以上のことから、各集水域の地理的条件の違いが、渓流水質に大きな差をもたらしているとは考えられない。

次に、植生についてみると、3集水域間のスギ・ヒノキ人工林、アカマツ、および常緑・落葉広葉樹の占める面積やその林齢は同一ではない。例えば谷川3集水域では、他の集水域に比べて人工林の占める割合が相対的に少なく、NO₃⁻とK⁺の濃度は他の渓流水より有意に高いとはいえず、濃度差は小さい。徳地ら¹⁰⁾は、植生の異なる集水域間で水質に差は認められないとし、窒素についてもスギ人工林と落葉広葉樹を主体とする天然林の流出水中の濃度に違いはないとしている。金子⁹⁾は、樹種の違いによる渓流水質間に有意な差は認められず、樹種の影響が小さいことを指摘し、佐々木¹¹⁾は複層林と単層林において、渓流水のK⁺、Ca²⁺、およびMg²⁺の違いを認めていない。一方、大類ら¹²⁾は、林齢が渓流水のNO₃⁻に比較的大きく関与しているとした。この他、植生による被覆状況の違いが渓流水質に反映しているとの報告⁴⁰⁾もあるが、本調査地

域内で少なくとも過去20年間に、渓流水質に影響を及ぼすような大きな変化はなく、各集水域の植生等の違いが渓流水質に影響しているとは考えられなかった。

4.3 地質的要因との関係

以上のように、本調査地域において、降下物、地理的条件、および植生が渓流水質の違いに影響を及ぼすとは考えられない。降下物と渓流水の濃度の違いや収支から考えて、渓流水の多くのイオンは流域の岩石の風化に由来していると推察されるが、特に濃度差の大きい SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、および Ca^{2+} については、各集水域の地質の特性を反映していると考えられるので、この点について検討する。

渓流水中の SO_4^{2-} と Ca^{2+} が、岩石あるいは土壤中の石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)に由来するとの考え²⁹⁾や、 SO_4^{2-} は岩石や土壤中の有機態イオウの無機化あるいは酸化によってもたらされるとの指摘³⁰⁾がある。一方、Kitano et.al⁴¹⁾は、渓流水中の HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} および Mg^{2+} の濃度と岩石の風化の関係について関連づけている。彼らに従うと、谷川2の場合、平均値でみると Ca^{2+} と Mg^{2+} の当量の合計は0.53meq/lとなり、この値はアルカリ度から求めた HCO_3^- の0.29meq/lに比べて大きい、 SO_4^{2-} の0.28meq/lによってほぼバランスされることから、谷川2集水域の岩石の風化には、炭酸と硫酸が同程度に関与していると説明される。この場合、硫酸の生成は、地質中の硫化鉄の酸化による⁴¹⁾とされているが、谷川2集水域の渓流水が、生野鉱山に関わる非鉄金属鉱床の影響を受けていることは、水質及び底質中の重金属濃度から明らかである。生野鉱山の鉱石⁴⁷⁾は、黄銅鉱(CuFeS_2)、閃亜鉛鉱(ZnS)、方鉛鉱(PbS)、黄錫鉱($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)、黄鉄鉱(Fe_2S_3)、硫砒鉄鉱(FeAsS)、輝銀鉱(Ag_2S)等の硫化物の形態による産出が多い。谷川2集水域の近隣にも黄鉄鉱が見出されている⁴⁸⁾ことから、 SO_4^{2-} は集水域内の岩石に含まれる、これらの硫化物の酸化に由来すると考えられる。

同様に、谷川1と谷川3について検討する。谷川1では、 Ca^{2+} と Mg^{2+} の当量の合計は0.31meq/lであり、 HCO_3^- の0.25meq/lに比べてやや大きい、 SO_4^{2-} を加えると0.34meq/lとなる。硫酸の寄与はあるものの岩石の風化の大部分は炭酸によって説明できることを示唆している。谷川3ではそれぞれ0.19 meq/lであり、岩石の風化は炭酸によると考えられる。

地質との関係について、桜井ら¹⁶⁾は、花崗岩類と堆積

岩(破屑岩、チャート、塩基性火山岩類、および石灰岩のコンプレックス)地域の河川水質を比較し、堆積岩地域の河川水中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、および SO_4^{2-} が高濃度であることを示している。森井ら¹⁴⁾は、琵琶湖集水域における渓流水質と地質について、 Ca^{2+} 濃度が花崗岩類地域<粘板岩地帯<古琵琶湖層群<石灰岩地域の関係にあり、加えて花崗岩類地域の Mg^{2+} 濃度が最も低いことを示し、水質が地質に依存しているとした。金子⁹⁾は、京都府、滋賀県、および奈良県の渓流水を調査し、 Ca^{2+} 濃度は花崗岩地域<堆積岩地域<石灰岩地域の順になり、一般的な岩石の元素組成を反映するとしている。一方、國松ら⁶⁾は、琵琶湖集水域の粗粒花崗岩地域における渓流水の K^+ 、 Ca^{2+} 、および Mg^{2+} の平均濃度は、古生層(粘板岩)地域より高いことを示し、日下ら¹⁵⁾は、六甲山系の花崗岩類地域と古生層地域の渓流水質について同様の結果を得ている。花崗岩類と堆積岩地域における水質の関係について異なる結果が示されているが、この原因の一つとして、局地的な地質の違いが反映している可能性もある。このことは、水質等と地質との関係を見る場合に、対象集水域の地質の精査を含めた検討をする必要性のあること示唆している。

本調査地域に分布する火山岩類の岩相¹⁸⁾を詳しく見ると、銀山湖東部の谷川1集水域では、安山岩溶岩および安山岩質凝灰角礫岩層とデイサイト質ガラス質溶結凝灰岩、南部の谷川2集水域では、安山岩溶岩および安山岩質凝灰角礫岩層、デイサイト質ガラス質溶結凝灰岩、および流紋デイサイト質結晶ガラス質溶結凝灰岩、および北部の谷川3集水域では、流紋デイサイト質結晶ガラス質溶結凝灰岩および水中堆積層である。すなわち、各集水域に分布する表層地質は、相対的にみて、谷川2集水域が最も塩基的であり、谷川1集水域は中間に位置し、谷川3集水域の場合は酸性的な岩質といえる。本調査地域の安山岩溶岩と流紋デイサイト質結晶ガラス質溶結凝灰岩の化学分析の結果⁴²⁾は、 Fe_2O_3 、 MnO 、 MgO 、および CaO について、それぞれ9.38%と0.99%、0.23%とtr.、6.48%と0.05%、および9.23%と0.07%となっており、日本の火山岩の平均化学組成²²⁾でみられるように、塩基性岩から酸性岩になるに従ってFe、Mn、Mg、およびCaが増加する傾向が認められる。このことから、本調査地域の3集水域における渓流水質の差は、各集水域の岩石の化学組成の違いに対応して生じていると考えられる。

以上の結果は、同じ地層が分布する近接する集水域に

においても、分布している岩相の違いが水質に反映していること、加えて鉱床の存在する場合には、岩石の風化に対して炭酸とともに硫化物に由来する硫酸の寄与も大きく、結果として SO_4^{2-} 濃度の増加が認められ、渓流水質に対する地質的要因の影響が大きいことを示していた。

5 まとめ

人為的汚染の影響の少ない近接する3つの山林小集水域を流れる渓流水質の相互比較を行い、渓流水質におよぼす自然的要因について検討し以下の結果を得た。

- 1) 3集水域の渓流水質は、いずれも年間を通してよく似た濃度変動をしており、pH, EC, アルカリ度, SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , および Ca^{2+} は、流量の変化にほぼ対応する傾向が認められるが、 Cl^- , NO_3^- , および NH_4^+ は、流量の変動と一定の関係が無く、 K^+ は、濃度が低く変化も小さく、測定項目の中で唯一季節変化が認められた。
- 2) 地理的、地質的、あるいは植生等の自然的条件が異なる渓流水質の報告値と比べると、3集水域の渓流水質は、概ねその範囲にあった。3集水域の渓流水質のうち、 Cl^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , NH_4^+ の濃度に大きな差は認められないが、谷川2のEC, アルカリ度, SO_4^{2-} , Mg^{2+} , および Ca^{2+} の濃度は、他の2つの渓流水より1.2~4.1倍以上も高く、統計的な検定によっても有意な差が認められ、キーダイアグラムによる分類からも、何らかの汚染を受けている可能性を示唆した。
- 3) 渓流水中の重金属類の濃度は、定量下限値またはそれ以下の濃度であり、重金属汚染は認められないが、谷川2のCd, Pb, Zn, Mn, およびFeの平均濃度は最も高く、底質中の重金属濃度についてもCd, Pb, Zn, Mn, およびAs濃度は高い値であり、周辺に存在する非鉄金属鉱床との関係が伺われた。
- 4) 岩石の風化には、谷川2集水域の場合、炭酸と硫酸が同程度に関与しており、 SO_4^{2-} は硫化物の酸化に由来すると考えられ、谷川1集水域では、大部分は炭酸によって説明でき、谷川3集水域では炭酸によると考えられた。
- 5) 各集水域に分布する表層地質は、相対的にみて谷川2集水域が最も塩基的で、谷川1集水域は中間に位置し、谷川3集水域の場合は酸性の岩質であり、渓流水質の濃度は各集水域の岩石の化学組成に対応していた。渓流水質に対して人為的要因や降下物、地理的条件、および植生等の差による影響は考えられず、岩相の違

いや鉱床の存在などの地質的要因の影響が大きいことを示していた。

謝 辞

中島和一神戸大学名誉教授には、本調査地域の地質についてご教示頂き、兵庫県立公害研究所の芦田賢一第二研究部次長には、生野地域の鉱業活動について貴重なご意見を頂きました。記してお礼申し上げます。

引用文献

- 1) 國松孝男・須戸 幹(1997):林地からの汚濁負荷とその評価, 水環境学会誌, 20, 810-815.
- 2) 岩坪五郎・堤利夫(1968):森林内外の降水水中の養分量について(第3報), 京大演報, 40, 140-156.
- 3) 堤利夫(1987):森林の収支と水質への影響, 水資源の保全(吉良竜夫編), 78-96, 人文書院.
- 4) 海老瀬潜一(1988):流域からの無機イオンの流出負荷量原単位と流出特性, 国立公害研究所研究報告, 第116号, 111-132.
- 5) 平田健正・村岡浩爾(1988):渓流水質からみた森林の浄化機能に関する研究(第3報)溶存物質の流出機構, 国立公害研究所研究報告, 第116号, 53-74.
- 6) 國松孝男・須戸 幹(1994):朽木「朝日の森」落葉広葉樹二次林における水質形成機構に関する研究(I)隣接する2試験流域から流出する渓流水の水質特性の比較, 森林文化研究, 13, 81-94.
- 7) 広瀬 顕・岩坪五郎・堤 利夫(1988):森林流出水の水質についての広域的考察(1), 京大演報, 60, 162-173.
- 8) 仲川 泰則・徳地直子・西村和雄・岩坪五郎(1995):森林流出水の水質特性に関する広域的比較, 京大演報, 67, 40-50.
- 9) 金子真司(1998):近畿地方における渓流水の広域調査- 渓流水質に関わる要因について -, 水利科学, 41, 35-55.
- 10) 徳地直子・辻 明子・岩坪五郎(1991):山地小流域における降水と流出水の水質, 京大演報, 63, 60-68.
- 11) 佐々木重行(1997):山地渓流水に及ぼす降水の影響, 環境技術, 26, 37-42.
- 12) 大類清和・生原喜久雄・相場芳憲(1994):森林小集水域における渓流水質に及ぼす諸要因の影響, 日林誌, 76, 383-392.
- 13) 福島武彦・松重一夫(1995):山林河川における流域特性と水質との関係について, 水環境学会誌, 18, 909-916.
- 14) 森井ふじ・松村竹子・田中 好(1993):河川水質と水源地地質との関連, 陸水学雑誌, 54, 3-10.
- 15) 日下謙・佐川直史(1974):六甲山系河川水の水質,

- 日化誌, 1974, 2322-2327.
- 16) 桜井哲郎・福島和夫・山田哲雄(1998):北アルプス東麓河川水の水質特性と地質環境, 陸水学雑誌, 59, 87-100.
 - 17) 兵庫県(1973):兵庫県地質産図, 同解説書.
 - 18) 多田誠一郎(1994):兵庫県中部, 生野町東部の生野層群, 神戸大学大学院修士学位論文.
 - 19) 経済企画庁総合開発局(1974):土地分類図(表層地質図, 土壌図) 兵庫県.
 - 20) 環境庁(1984):第3回自然環境保全基礎調査(植生調査) -昭和59年度調査-現存植生図兵庫県16.
 - 21) 兵庫県(1975):市川総合開発事業, 生野ダム.
 - 22) 半谷高久(1960):水質調査法, 丸善.
 - 23) 環境庁水質規制課(1995):環境水質分析法マニュアル, 環境化学研究会.
 - 24) 環境庁(1988):底質調査方法, 環水管第127号環境庁水質保全局長通知.
 - 25) 日本規格協会(1998):日本工業規格工場排水試験法 JIS-K0102.
 - 26) EANET(1998):Quality Assurance/Quality Control(QA/QC) Program for the Preparatory-Phase Monitoring on Inland Aquatic Environment in East Asia, EANET/ISAG 1/4/1/Annex 3rev.
 - 27) Ohri, K. and M. J. Mitchel(1997):Nitrogen saturation in Japanese forested watersheds, *Ecol. Appl.*, 7, 391-401.
 - 28) 海老瀬潜一(1996):屋久島溪流河川の晴天時・洪水時水質への酸性雨の影響, 環境科学会誌, 9, 377-391.
 - 29) 鶴見 実・一國雅巳(1989):多摩川上流の沢水に含まれる無機成分の化学的特徴, 環境科学会誌, 2, 9-16.
 - 30) 日下 謙・辻治雄・玉利祐三・西村公男・藤原儀直(1984):有馬流紋岩群の浅層地下水の水質, 陸水学雑誌, 45, 93-99.
 - 31) 大久保雅弘・黒田吉益(1974):実験地学ハンドブック, 築地書館.
 - 32) 駒井幸雄・芦田賢一(1977):日本海流入河川水中の重金属, 兵庫県公害研究所研究報告 No. 9, 55-59.
 - 33) 駒井幸雄・芦田賢一(1984):河川底質中重金属濃度第2報 平均値の推定, 兵庫県公害研究所研究報告 No. 16, 24-28.
 - 34) 駒井幸雄・芦田賢一(1986):河川底質中重金属濃度第4報 Cu, Pb, Zn, As, Mnの分布の特徴, 兵庫県公害研究所研究報告 No. 18, 98-105.
 - 35) 通商産業省, 資源エネルギー庁(1988):昭和62年度広域地質構造調査報告書 播但地域.
 - 36) 沼辺明博・藤田隆男・小西一夫(1983):白老川におけるヒ素の挙動, 北海道公害防止研究所報, No. 10, 113-125.
 - 37) 梅本諭・駒井幸雄(1999):山林小河川における栄養塩類の濃度変動と流出特性, 本誌.
 - 38) Likens G.E. and Bormann F.H.(1995):Biogeochemistry of a Forested Ecosystem, 2nd. ed., Springer-Verlag.
 - 39) 岩坪五郎・徳地直子・仲川泰則(1998):降水と森林流出水の水質, 森林立地, 39, 63-71.
 - 40) 浅野友子・大手信人・小橋澄次(1996):森林の成立過程における水質形成機構の変化-植生の発達段階の異なる流域における水質・水文観測-, 京演報, 68, 25-42.
 - 41) Kitano, Y. and Nakamura, S.(1983):Chemical Composition of Natural Waters in the Kinasa Landslide Area, *Jap. J. Limnol.*, 44, 132-138.
 - 42) 中島和一(私信)

山林域小河川における栄養塩類の濃度変動と流出特性

Runoff Characteristics and Fluctuations of Nutrients in Forest Stream

梅本 諭¹・駒井幸雄¹

Satoshi UMEMOTO¹ and Yukio KOMAI¹

1 はじめに

河川流域全体の水質管理を行うためには、流域における各種の汚濁発生源からの汚濁物質の流出状況を的確に把握することが重要である。工場や事業場などいわゆる点源については、排水量や各種汚濁物質の排出濃度の実状把握は十分に行われており、業種別の排出負荷原単位も検討されている。また、排水の処理対策も行われており、水質に及ぼす影響はこれまでに比べてかなり改善されてきている。しかし、山林や農耕地などいわゆる面源については、流域に占める面積の割合が高く、点源とともに新たに汚濁源と考えられるようになってきているにもかかわらず、調査・研究はあまり行われていない。特に山林域については、採水頻度についてみても、週1回の曜日を定めた定期調査を実施したもの¹⁾や、2~3週間に1回の頻度で行ったものなど²⁾、それぞれの研究の必要(精度)に応じた方法で測定・評価されており³⁾統一的方法がないこと、立地条件等が悪く試料採取に多くの労力がかかること、精度を高めるためには長期にわたる調査が必要であること等いろいろな条件の悪さもあって、最近ではほとんど行われていない⁴⁾。そのため、富栄養化にかかわる窒素・リン等の栄養塩類をはじめ各種汚濁物質の山林域からの排出負荷原単位については未だ統一されたものが無く、河川からの流出量算定も引用した報告書によって大きく異なる状況である。

國松ら¹⁾は、山林域からの流出負荷は降雨、融雪、地質、気候等の自然的要因や伐採、植林、大気汚染、開発等の人為的要因によって複雑に変化しており、それぞれ

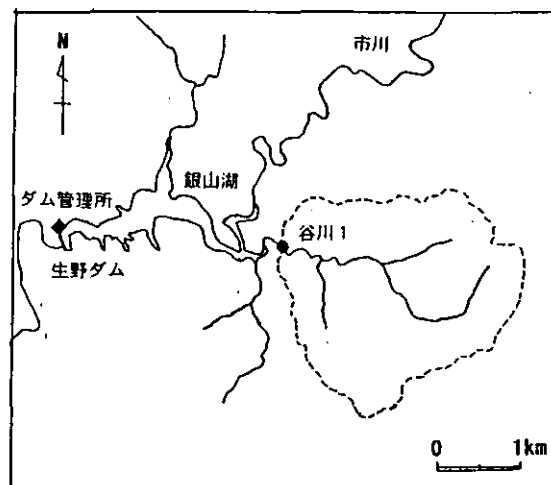


図 1 調査地点概略図

Fig. 1 Schema of sampling point of river water and bulk precipitation

の要因ごとに流出負荷を分離し評価することは困難であり、現状では典型的な山林域を対象とし、正確なデータを積み上げる必要があると指摘している。

そこで、人為的な汚染の少ない山林域の一例として、兵庫県中央部に位置する市川流域上流の生野ダム、銀山湖に流入する小河川を対象に選定し、小集水域法により、その小河川における栄養塩類等の濃度変動を検討するとともに比流出負荷量を算定することを目的として調査を行った。

2 方法

2.1 調査地点および調査時期

調査地点の概略を図1に示す。生野ダムの銀山湖に流入する谷川のうち、流域面積が5.8km²と最も広い谷川1を対象にして調査を行った。調査地点の集水域の地質や植生等の概要は前報⁵⁾に示した。谷川1の流末で、1995年8月から1997年6月の23か月間は月1回の頻度で採水

1. 兵庫県立公害研究所 第2研究部
〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27
Hyogo Prefectural Institute of Environmental Science.
3-1-27 Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe 654-0037, Japan.

表 1 分析項目および方法
Table 1 Analytical methods of water qualities

項目	方 法
pH	pHメーター (堀場 M-13)
SS	GFP法 (GFP GF/C)
COD	JIS K0102 17
TOC	TOC計 (島津 TOC-5000A)
T-P	JIS K0102 46.3.1.
D-P	GF/Cろ過後 JIS K0102 46.3.1.
PO ₄ -P	GF/Cろ過後 JIS K0102 46.1.
T-N	T-N計 (柳本 TN-301P)
NO ₃ -N	イオンクロマトグラフ (DIONEX DX-300) 法によるNO ₃ -より換算
NH ₄ -N	GF/Cろ過後 JIS K0102 42.2.
流量	流速 (電磁流速計:フレック電子 ACM-3D) および流路断面より算出あるいはHQ曲線より算出
降水量	生野ダム管理所データ

した。また、1997年7月～1998年7月の13か月間は、原則として週1回としたが、さらに通日調査や1週間の連続調査も実施した。

2.2 分析項目および分析方法

採水した試料は採取後すぐに低温に保ち、研究所に持ち帰った後すみやかに分析を行った。すぐに分析できない場合は、溶存物質を測定する試料はグラスファイバーろ紙 (GFP: Whatman GF/C) でろ過後、その他のものは少量ずつ分取して冷凍庫に保存したのち出来るだけ早く分析を行った。項目はpH, SS, COD, TOCとT-P, D-P (溶存リン), PO₄-Pの各態リンおよびT-N, NH₄-N, NO₃-Nの各態窒素である。分析方法を表1に示す。なお、NO₂-Nについては、調査初期の段階でのイオンクロマトグラフ法による分析の際に、NO₂-のピークが全く認められなかったため以後の分析は行わなかった。また、D-Pについては1997年7月以降から分析を行った。

降水量は、図1に示すように調査地点の西約3kmの地点にある、兵庫県土木部姫路土木事務所生野ダム管理所が同所屋上で測定している日降水量のデータを使用した。

2.3 流量

流量は表1に示したように、河川断面を実測するとともに、1mおきに電磁流速計により流速を測定し求めた。流速が測定できないときには、水位-流量関係式 (H-Q式) を用いて流量を算出し使用した。なお、H-Q式は、流量測定時に河川内の定点で水位H (cm) を実測し、それと

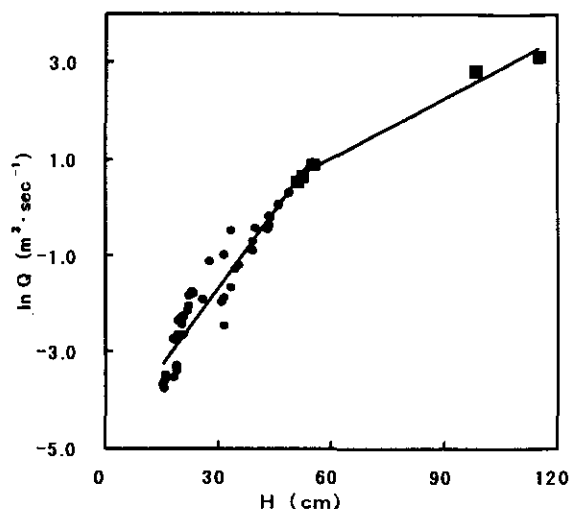


図 2 水位-流量の関係および関係式
Fig. 2 Relationship between water levels and river flow, and correlation equations

流量Q (m³·sec⁻¹) との関係から求めた。水位Hと流量の自然対数値 ln Qをプロットしたところ、水位50cmの所で曲折する分布が得られた。そこで、H ≤ 55cmの場合とH ≥ 50cmの場合に分けて両者の関係をみたところ、相関の良い2つの直線式が得られた。その結果を図2に示す。これらの相関式より両直線の交点を求めたところ、H = 52.1cmを得たため、水位52cmを境にして以下の2式を使い分けて流量換算を行った。

$$H < 52\text{cmのとき: } Q = \exp.(0.11 \times H - 4.90)$$

$$H \geq 52\text{cmのとき: } Q = \exp.(0.04 \times H - 1.43)$$

2.4 降水採取

調査対象集水域内への降水による流入負荷量を求めるため、小林ら⁶⁾による簡易型の降水採取装置を生野ダム管理所屋上に設置し、乾性降水物を含めた降水 (ハルク降水) を採取し、TOC, T-PおよびT-Nの分析を行った。用いた装置の概略を図3に示す。試料容器は、屋上から1.5mの高さに設置し、アルミホイルで捕集ピンを遮光した。試料採取は原則として1週間間隔とし、1か月間の混合試料としたのち分析に供した。なお、試料変質を防ぐための希硫酸等の添加⁶⁾は行わなかった。

3 結果および考察

3.1 降水量および河川流量

調査を行った3か年間の日降水量の状況を図4に示す。1995年8月1日～1998年7月31日の調査期間中の全降水量は5,160mmで、年間平均降水量は1,720mmとなり、当

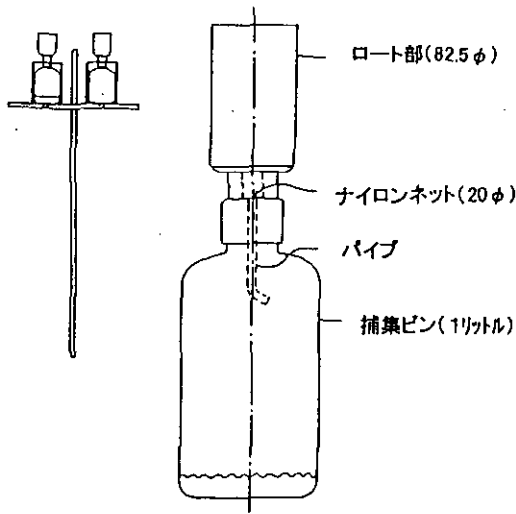


図 3 簡易型雨水採取装置の概略図⁴⁾

Fig. 3 Schema of bulk precipitation collector⁴⁾

該地域の過去5年間の平均年降水量(1,730mm)とほとんど変わらない程度であった。しかし、年間降水量でみると、1997年8月～1998年7月は1,805mmで過去5年間の平均年降水量と変わらなかったが、1995年8月～1996年7月は1,305mmで平均年降水量より25%程度少なく、1996年8月～1997年7月は2,050mmで20%程度多かった。このように降水量は調査の年によってかなり差があり、降水の影響が大きいとされている山林域からの流出の平均的な状況を把握するためには國松ら³⁾が指摘したように、より長期的な調査が必要であると思われた。

日降水量の季節的な傾向は、変動が大きくて明瞭ではないが、概して春期から秋期にかけて多く、冬期に少ない傾向であり、瀬戸内海式気候にみられる降雨のパターンであった。日降水量5mm以上は調査期間中の総日数の22.6%に当たる248日、そのうち30mm以上の降水があったのは4.2%の46日で、100mmを越える日は1%以下の3日であった。最大日降水量は1997年7月26日の152mmで

あった。

1995年8月～1997年7月の月1回の頻度で行った調査(以下月1回調査と記す)における流量の変化を図5の左図に、1997年7月1日～1998年7月31日の原則週1回と頻度を多くした調査(以下週1回調査と記す)の流量変化を図5の右図に示す。また、最大、最小、平均(相加および相乗)および標準偏差の値を月1回調査、週1回調査および調査全体に区分して表2に他の水質項目と併せて示した。月1回調査の河川流量は $0.03 \sim 0.53 \text{ m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ の範囲で変化しており、相加平均値は $0.17 \text{ m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ 、相乗平均値では $0.11 \text{ m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ で、標準偏差は $0.16 \text{ m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ で変動は少なかった。一方、週1回調査では $0.02 \sim 16.99 \text{ m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ の範囲で変化しており、相加平均値は $0.52 \text{ m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ 、相乗平均値は $0.13 \text{ m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ で、標準偏差は $2.01 \text{ m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ と月1回調査より変動が大きかった。全調査での相加平均値は $0.45 \text{ m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ 、相乗平均値は $0.12 \text{ m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ であり、標準偏差は $1.80 \text{ m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。これらは、調査日前や当日の降雨の状況を考慮して実施した結果ではないが、3年間の調査においても、測定頻度の違いによってその結果に大きな差を生じた。河川流量が降水によって強く影響されることを考慮するならば、いろいろな状況下でのデータの蓄積がはかれる頻度の多い調査が必要であろう。

日降水量との関係を見ると、週1回調査では、流量のピークは調査日直前に多量の降水があった時にみられた。また、1997年7月～8月初めと11月後半～12月に比較的流量が多く、8月後半～11月前半にかけて少なく、1998年4月以降は $0.10 \text{ m}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ 程度で増減していたが、これらは降水量の多い時および少ない時とほぼ同じ時期であった。月1回調査でも調査直前の降水によって流量が大きく影響された。月1回調査についても週1回調査のように時期的な関係があるかをみるため、1995年8月～1997年7

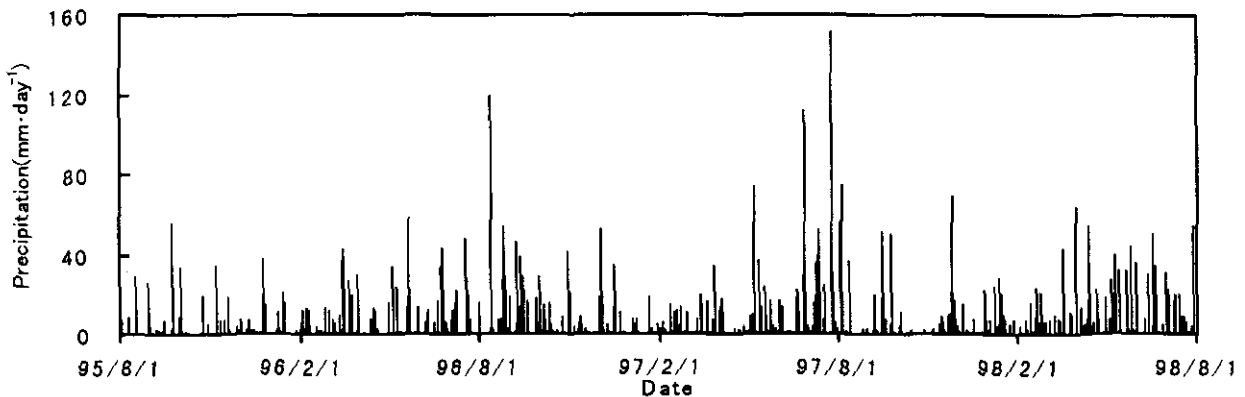


図 4 日降水量の変化

Fig. 4 Change of daily precipitation

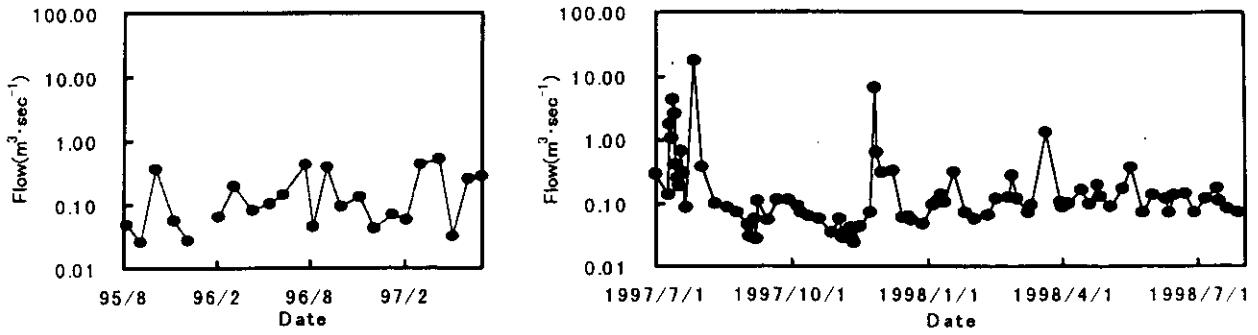


図 5 河川流量の変化
Fig. 5 Change of river flow

表 2 各測定項目の最大値、最小値、平均値および標準偏差
Table 2 Maximum, minimum, average values and standard deviations of each water qualities

	Flow ($m^3 \cdot s^{-1}$)	pH	COD ($mg \cdot l^{-1}$)	SS ($mg \cdot l^{-1}$)	TOC ($mg \cdot l^{-1}$)	PO ₄ -P ($mg \cdot l^{-1}$)	D-P ($mg \cdot l^{-1}$)	T-P ($mg \cdot l^{-1}$)	NH ₄ -N ($mg \cdot l^{-1}$)	NO ₃ -N ($mg \cdot l^{-1}$)	T-N ($mg \cdot l^{-1}$)
月1回調査											
最大値	0.53	7.41	5.87	11.5	3.89	0.016		0.064	0.013	0.61	0.61
最小値	0.03	6.62	0.49	0.0	0.44	0.001		0.001	0.000	0.11	0.18
相加平均値	0.17	6.98	1.58	0.6	1.50	0.004		0.009	0.004	0.22	0.28
相乗平均値	0.11	6.98	1.09	0.0	1.32	0.003		0.006	0.002	0.22	0.28
標準偏差	0.16	0.20	1.41	2.3	0.75	0.003		0.013	0.003	0.11	0.11
週1回調査											
最大値	16.99	7.54	10.40	61.0	3.46	0.007	0.008	0.112	0.023	0.63	0.82
最小値	0.02	6.51	0.43	0.0	0.60	0.001	0.001	0.002	0.000	0.05	0.12
相加平均値	0.52	6.97	1.30	1.6	1.68	0.003	0.004	0.007	0.006	0.18	0.27
相乗平均値	0.13	6.96	1.13	0.1	1.61	0.003	0.004	0.005	0.004	0.17	0.25
標準偏差	2.01	0.17	1.12	8.1	0.50	0.001	0.002	0.014	0.005	0.08	0.11
調査全体											
最大値	16.99	7.54	10.40	61.0	3.89	0.016	0.008	0.112	0.023	0.63	0.82
最小値	0.02	6.51	0.43	0.0	0.44	0.001	0.001	0.001	0.000	0.05	0.12
相加平均値	0.45	6.97	1.32	1.4	1.64	0.004	0.004	0.008	0.006	0.19	0.27
相乗平均値	0.12	6.97	1.12	0.0	1.55	0.003	0.004	0.005	0.004	0.18	0.26
標準偏差	1.80	0.17	1.16	7.3	0.57	0.002	0.002	0.014	0.005	0.09	0.11

月の2年間の月間降水量を求めて図6に示した。図5の左図と図6より、週1回調査の場合ほど月降水量に影響されていなかった。河川流量は時期的な降水量の多少によって影響を受ける場合もあるが、調査日直前の降水の状況によって強く影響を受けていた。

3.2 pH, SS, COD および TOC

pH, SS, COD および TOC の測定結果を図7に示した。いずれも左図は月1回調査の右図は週1回調査の結果である。

pHは、月1回調査では6.62~7.41の狭い範囲で変化しており、相加平均値、相乗平均値とも6.98で、標準偏差は0.20あった。月1回調査では、6.51~7.54の範囲で変

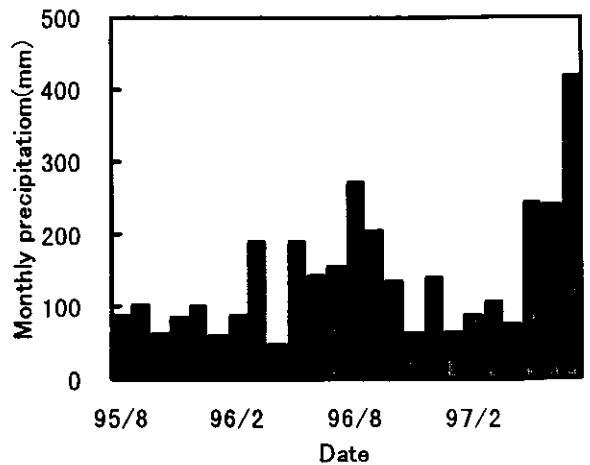


図 6 月降水量の変化(1995.6. ~ 1997.7.)
Fig. 6 Change of monthly precipitation (1995.6. ~ 1997.7.)

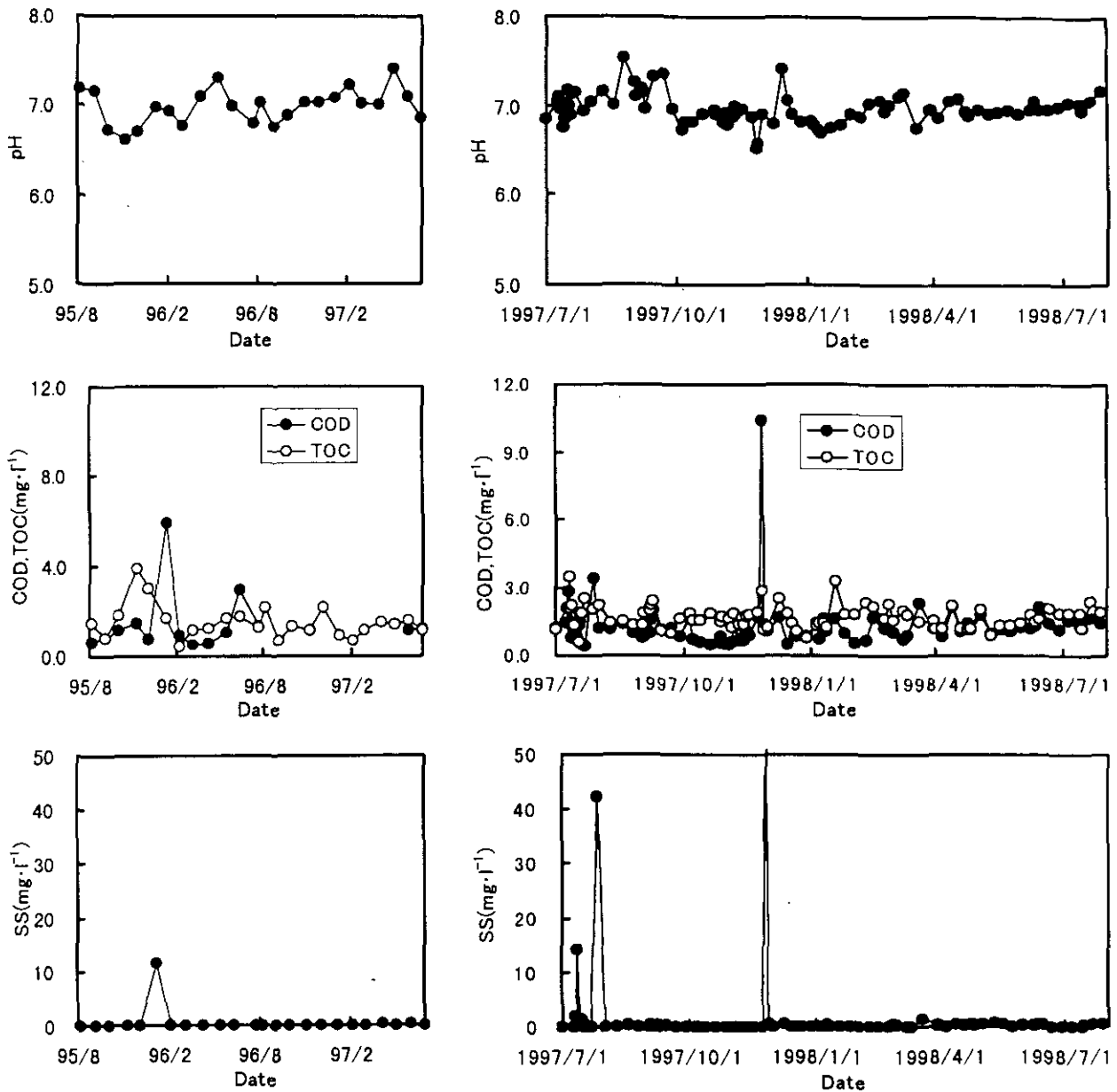


図 7 pH、SS、CODおよびTOCの変化
 Fig. 7 Changes of pH, SS, COD and TOC concentrations

化しており、相加平均値は6.97、相乗平均値は6.96、標準偏差は0.17であった。pHは全体として変動が少なく調査頻度の違いによる差はほとんど認められなかった。pHは変動が少なく明瞭ではないが、河川流量の多いときにpHが低下する傾向が認められた。降水pHは一般的に弱酸性であるが、少しの降水量では山林域内における土壌のイオン交換作用や、河川水自体の緩衝能により河川水はほぼ中性域を保つ。しかし、多量の降水があれば、パイプ流や中間流となって沢に流れ込むため¹⁾、土壌との接触時間も短く、イオン交換作用も不十分になる。また直接流入するものも多くなるため、降水自体の低pHの影響が現れ、pHが低下するのであろう。

SSは、月1回調査、週1回調査および調査全体それぞれ0.0~11.5mg·l⁻¹、0.0~61.0mg·l⁻¹、0.0~61.0mg·l⁻¹の範囲で変化していた。相加平均値は数回の高濃度の場合が影響し、それぞれ0.6mg·l⁻¹、1.6mg·l⁻¹および1.4mg·l⁻¹となった。相乗平均値では0.0mg·l⁻¹、0.1mg·l⁻¹および0.0mg·l⁻¹であり、全測定回数の65%以上が0.1mg·l⁻¹以下であった。なお、相乗平均値算出時、0.0mg·l⁻¹には全て0.01mg·l⁻¹を仮の値として使用した。SS濃度は、降雨により河川の流量が増加したときに高くなる以外は非常に低濃度で、かつ安定していた。

CODは1996年8月~1997年6月の11か月間欠測しているが、月1回調査では、0.49~5.87mg·l⁻¹、週1回調査で

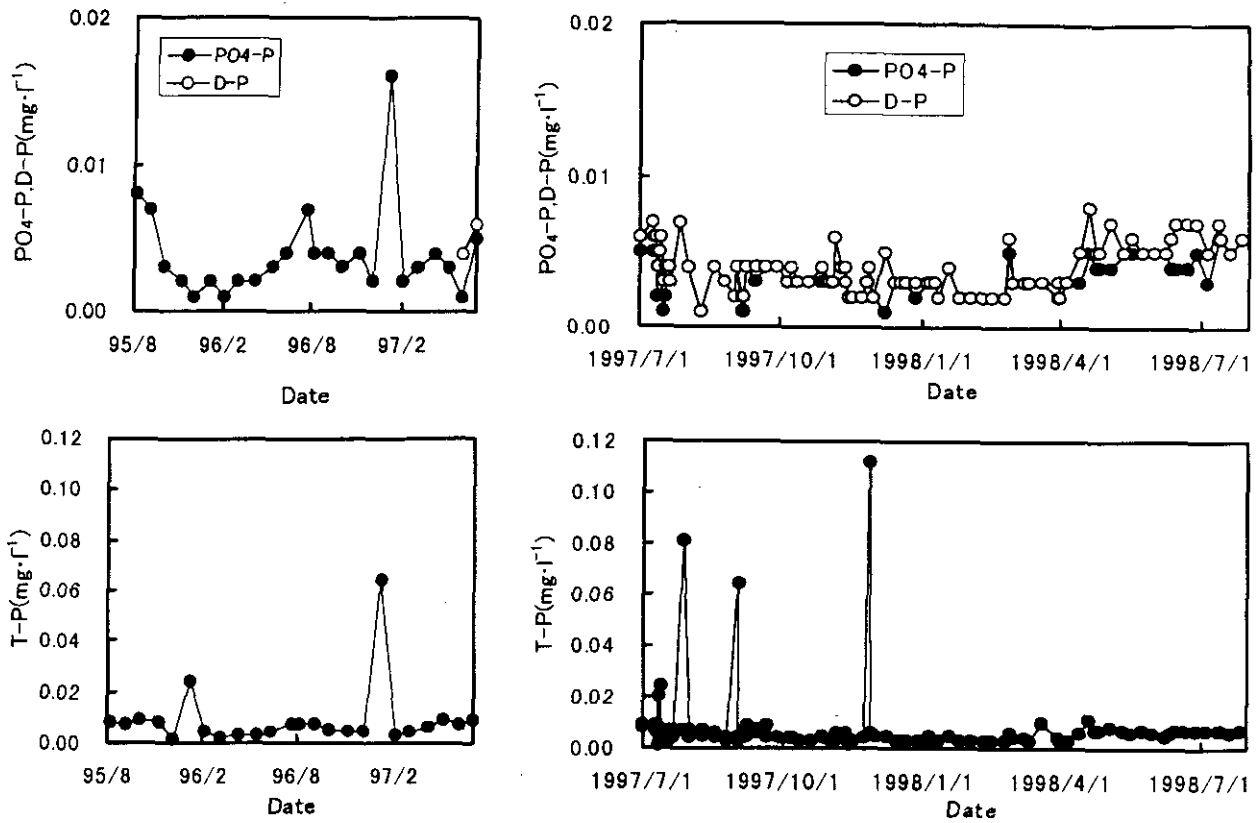


図 8 各態リン濃度の変化
Fig. 8 Changes of concentrations of phosphorus compounds

は $0.43 \sim 10.4 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲の濃度を示し、相加平均値で $1.58 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $1.30 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 相乗平均値では $1.09 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $1.13 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。ほとんどが $2 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下の低濃度で、標準偏差でそれぞれ $1.41 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ および $1.12 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と変動も少なかった。 $4 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ を越えたのは、月1回調査で1回(測定数の8.3%)、週1回調査で1回(同1.2%)の計2回(全測定数の2.1%)であった。CODは、河川流量が多くなったときに高くなる以外は変動もなく、安定した濃度を示していた。

TOCは月1回調査では $0.44 \sim 3.89 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、週1回調査では $0.60 \sim 3.46 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲の濃度で変動し、相加平均値は $1.50 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $1.68 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、相乗平均値で $1.32 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $1.61 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。TOC濃度は概してCOD濃度より高い値を示したが、河川水量が多いときにCOD濃度にみられた高いピークは認められず、標準偏差も $0.75 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $0.50 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であり、CODより変動が少なく安定していた。

SS, COD, TOC濃度はいずれも、河川流量の少ない平水時には低濃度で変動が少ないが、多量の降水のあった後の河川流量の増加時に高くなった。

3.3 各態リン

各態リン化合物の濃度変化の状況を図8に示した。

$\text{PO}_4\text{-P}$ は月1回調査では $0.001 \sim 0.016 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、週1回調査では $0.001 \sim 0.007 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲で変化しており、相加平均値は $0.004 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $0.003 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、相乗平均値はいずれも $0.003 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と低濃度であった。D-Pは週1回調査の場合のみであるが、 $0.001 \sim 0.008 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲で変化しており、相加平均値、相乗平均値ともに $0.004 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、D-P両者とも標準偏差が $0.001 \sim 0.003 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ で、変動はしているがその濃度幅は小さかった。

T-Pは月1回調査では $0.001 \sim 0.064 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、週1回調査では $0.002 \sim 0.112 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲で変化しており、相加平均値、相乗平均値は $0.006 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $0.005 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ と低濃度であった。T-Pは河川流量が少ない平水時には $0.01 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下と低濃度で、しかも濃度変動は標準偏差がそれぞれ $0.013 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $0.014 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であり、変動は少なかった。高濃度になるのは降水により河川流量が増し、それに併せてSS濃度が高くなるときに全く一致していた。

$\text{PO}_4\text{-P}$ 、D-PおよびT-Pの濃度変動から、山林域河川中のリンは、河川流量が少ないときは $0.010 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下と低濃度で安定しており、ほとんどが溶存態でしかも $\text{PO}_4\text{-P}$ であることが分かった。また、降雨により河川流量が多くなると、SS濃度、T-P濃度が高くなるが、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、D-P濃度はほとんど変わらないことから、リンはSS中に含まれる

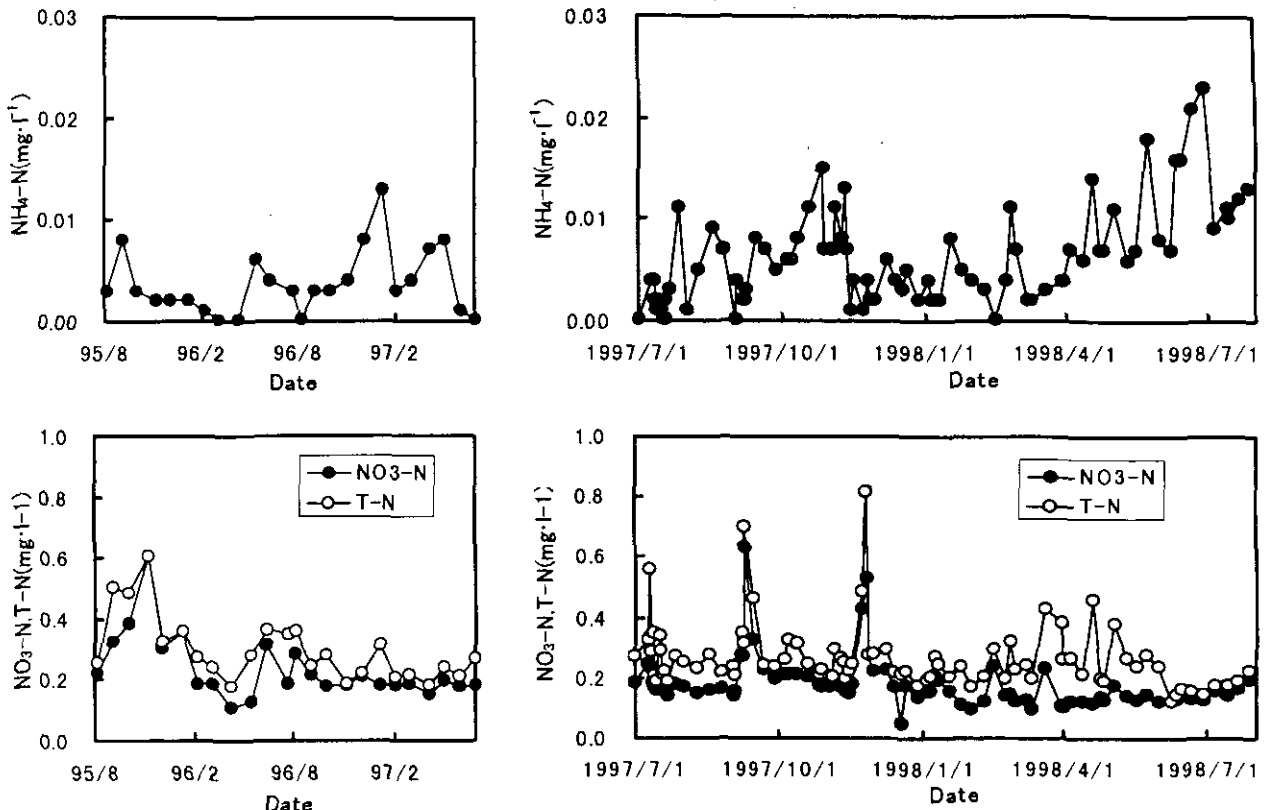


図 9 各態窒素濃度の変化
Fig. 9 Changes of concentrations of nitrogen compounds

形で河川に流出してくると考えられた。

3.4 各態窒素

各態窒素の濃度変化の結果を図9に示した。 $\text{NH}_4\text{-N}$ は、月1回調査では $0.000\sim 0.013\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、週1回調査では $0.000\sim 0.023\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲で変化しており、相加平均値は $0.004\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $0.006\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、相乗平均値は $0.002\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $0.004\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で低濃度であった。なお、相乗平均値算出時はSSと同様に $0.0001\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を $0.000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の仮の値として使用した。標準偏差は $0.003\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $0.005\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で $\text{PO}_4\text{-P}$ や D-P の場合と同様変動はしているがその濃度幅はわずかであった。なお、1998年4月から濃度が徐々に上昇している傾向がみられたがその原因は不明である。なお、その後数回の調査では $0.01\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下程度で推移していた。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が $0.01\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を越えたのは月1回調査で1回(調査数の4.2%)、週1回調査で17回(同20%)と調査頻度の違いで差が認められた。

$\text{NO}_3\text{-N}$ は月1回調査では $0.11\sim 0.61\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、週1回調査では $0.05\sim 0.63\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲で変化しており、それぞれ相加平均値は $0.22\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $0.18\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、相乗平均値は $0.22\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $0.17\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。標準偏差はそれぞれ $0.11\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $0.08\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で、変動はpH、T-Nについて少な

かった。 $\text{NO}_3\text{-N}$ はT-Pの場合ほど明らかではないが、河川流量が増加したときに濃度が上昇する場合もあった。

T-Nは月1回調査では $0.18\sim 0.61\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、週1回調査では $0.12\sim 0.82\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲で変化しており、相加平均値は $0.28\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $0.27\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、相乗平均値は $0.28\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $0.25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。標準偏差はいずれも $0.11\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で、変動はpHについて少なかった。T-Nは $\text{NO}_3\text{-N}$ とほとんど同様な変動をしており、河川流量が多くなれば高くなった。

T-Nに占める各態窒素の割合は、調査全体のそれぞれの相加平均値からみると、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が2.2%、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が70.4%、有機態窒素が27.4%となり、調査を実施した山林域から流出する河川水中の窒素化合物の大部分が $\text{NO}_3\text{-N}$ であった。生田ら²⁾は蒜山演習林における研究で、T-Nに占める有機態窒素の割合が約8割と高く $\text{NO}_3\text{-N}$ は1%程度であったと述べており、本調査結果と違った結果となっている。しかし、國松ら¹⁾や福島ら⁴⁾の結果では、有機態窒素より $\text{NO}_3\text{-N}$ の割合が高く、例えば、油日岳ではT-Nの約8割が $\text{NO}_3\text{-N}$ であると報告しており、本調査結果と同様な結果であった。しかし、朝日の森の結果¹⁾のようにT-Nに占める $\text{NO}_3\text{-N}$ の割合が24%程度であり、溶存態の有機態窒素が34%程度存在するとの結果も報告しており、調査地点によって有機

表 3 各項目間の相関関係
Table 3 Correlation among water qualities

	Flow	pH	COD	SS	TOC	PO ₄ -P	D-P	T-P	NH ₄ -N	NO ₃ -N
Flow										
pH	-0.148									
COD	0.497**	-0.311**								
SS	0.813**	-0.255*	0.842**							
TOC	0.207	0.008	0.366**	0.277*						
PO ₄ -P	0.261*	-0.037	0.119	0.131	0.048					
D-P	0.196	-0.001	0.128	0.073	0.094	0.812**				
T-P	0.810**	-0.255*	0.860**	0.991**	0.267*	0.207	0.160			
NH ₄ -N	0.023	0.057	0.006	0.003	0.032	0.544**	0.591**	0.065		
NO ₃ -N	0.176	-0.143	0.527**	0.374**	0.333**	-0.061	-0.083	0.373**	-0.204	
T-N	0.242*	-0.128	0.614**	0.478**	0.323**	-0.064	-0.036	0.484**	-0.196	0.813**

(相関の検定 * : 危険率 5% ** : 危険率 1%)

態窒素とNO₃-Nの割合が違っている。これらの違いの原因については、地質や植生を含めたさらに詳細な調査と比較検討が必要であろう。

3.5 水質項目間の相関

降水量を除く他の11項目について、測定値が全てそろっている1997年7月1日～1998年7月27日の13か月間のデータで、それぞれの相関関係を調べた。結果を表3に示した。

標本数が85と多いこともあって、pHとTOC間のように相関係数が-0.311の場合でも1%の危険率で有意な相関関係があると検定されているため、T-Pなどは危険率5%の場合を含めると、PO₄-P、D-PおよびNH₄-N以外の7項目と相関関係が認められることとなっているなど、全項目間の約半数に近い26項目間もの多くに相関関係が認められた。

そこで危険率1%で有意の相関があると検定された項目間20について散布図を作成した。それを図10に示した。散布図から見ると1%の危険率で有意の相関があるとなってもかなりバラツキの多い組み合わせがあることが分かる。散布図からみて、相関係数が0.84以上の組み合わせには相関が十分にあるといえそうだと考え、再評価をした。すると、CODとSS、CODとT-P、SSとT-Pの3組が該当し、特にSSとT-P間には強い正の相関関係があることが分かった。この3組の相関関係から、多量の降水が有った場合、河川流量が増加し、それによって多量のSSが流し出される。そしてそのSS中に含まれる形でリンやCOD成分が河川水中に流出し、河川中のこれら3水質項目

の濃度が高くなったものと考えられた。

3.6 比流出負荷量

週1回調査のうち1997年8月1日～1998年7月27日の1年間の測定結果から、調査対象山林域からの各汚濁物質の比流出負荷量を算出した。この間の総降水量は前述のように1,805mmで、平均的な年間降水量であった。また、調査は前日や当日の降雨の状況を考慮に入れず実施した。流出負荷量の算出は区間代表法⁹⁾を用いて行った。その結果を表4に示した。なお、1997年11月26日のデータは、当日の降水量が69mmで、降水の影響で河川流量が急増時のデータであり、この流量値を用いて日流量を算出すると、日降水により流域全体に流入された水量を3倍以上も上回るため、比流出負荷量算出の計算から除いた。そのため、本比流出負荷量は実際の値より低値に見積もられており、平水時の比流出負荷量に近い値であると考えられる。

これまでの研究は、山林域における生態系の物質循環に重点をおいて行われていたため、山林域からの流出については溶存イオンの流出に関するものが多く、今回の分析項目のなかで、栄養塩類のうちNO₃-NやNH₄-Nに関しては多くの報告があるがD-P、PO₄-Pに関しては少ない。また、SS、TOC、CODについてはほとんど報告されていない。本調査結果とこれまでの研究結果を比較するため、表4に本調査結果とともに調査年の古いものから順にそれらの値を並べて示した。なお、堤の結果は、調査年が判明しないものがあるため、書籍の発行年を調査年の欄に示した。

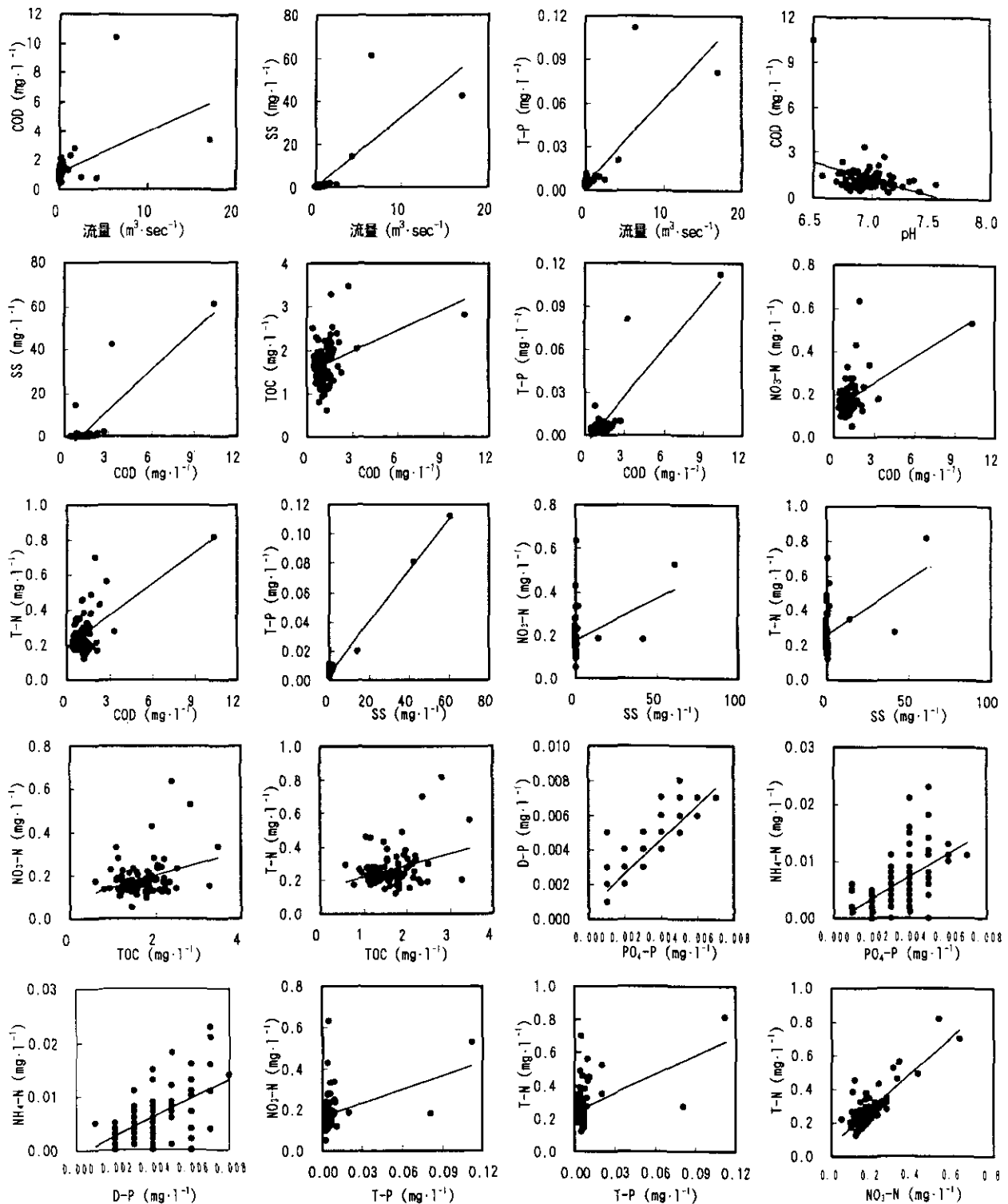


図 10 各項目間の関係
Fig. 10 Relationships between two water qualities

比流量は、本研究では $22.13\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{日}^{-1}$ であった。これまでの報告値では、少ないもので1980～1983年に渡部ら⁸⁾が香川県土器川流域で行った結果や平田ら¹¹⁾の1987～1988年の茨城県筑波における結果の約 $10\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{日}^{-1}$ 、多いもので、國松ら¹²⁾の1991年の滋賀県朽木村における結果の $44.82\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{日}^{-1}$ と、4倍の差がある広い範囲の

値が報告されている。また、平田ら¹¹⁾は同一場所で1985～1989年の4年間にわたって調査を行い、比流量が各年ごとに、それぞれ $20.10\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{日}^{-1}$ 、 $19.43\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{日}^{-1}$ 、 $9.95\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{日}^{-1}$ および $29.46\text{m}^3\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{日}^{-1}$ であり、それぞれの年間降水量が1,577mm、1,553mm、1,293mm および1,927mmであったと報告しており、年間降雨量の多少に影響

表 4 比流出負荷量の比較

Table 4 Comparison of specific runoff loading of water qualities

	比流量 ^{*1}	SS ^{*2}	COD ^{*2}	TOC ^{*2}	PO ₄ -P ^{*2}	D-P ^{*2}	T-P ^{*2}	NH ₄ -N ^{*2}	NO ₃ -N ^{*2}	T-N ^{*2}	調査年
本研究	22.13	4.05	12.22	13.47	0.03	0.03	0.05	0.05	1.50	2.35	1997
											-1998
岩坪ら ⁷⁾	20.54						0.12	0.30	0.30		1962
											-1963
渡部ら ⁸⁾	10.55		29.93			0.04	0.19		2.01	3.29	1980
											-1983
堤 ⁹⁾							0.13	0.22	0.80	1.83	1989 ^{*3}
							-0.55	-0.97	-1.78	-4.20	
徳地ら ¹⁰⁾							0.00	0.50			1986
							-3.30	-0.60			-1991
平田ら ¹¹⁾	9.95				0.03			0.09	5.09		1985
	-29.46				-0.07			-0.75	-20.9		-1989
國松ら ¹⁾		22.8	9.72				0.04		0.69	1.05	1989
國松ら ¹²⁾	31.20	25.7	17.4		0.02	0.03	0.11	0.22	0.57	1.92	1991
	-44.82	-78.7	-31.5		-0.04	-0.08	-0.22	-0.32	-0.90	-4.14	
國松ら ²⁾			12.0		0.02	0.03	0.04	0.15	0.25	1.22	1989
			-23.0		-0.04	-0.07	-0.18	-0.24	-4.10	-5.62	-1995

*1 : m³・ha⁻¹・day⁻¹ *2 : kg・ha⁻¹・year⁻¹ *3 : 報告年

表 5 水量、TOC、T-Pおよび T-Nの年間流入収支と流出率

Table 5 Annual budgets and runoff rate of water flow, TOC, T-P and T-N

Date	水量(× 10 ⁶ m ³)		TOC(ton)		T-P(ton)		T-N(ton)	
	Input	Output	Input	Output	Input	Output	Input	Output
1997. Aug.	1.10	0.32	1.99	0.56	0.006	0.002	0.36	0.08
1997. Sep.	1.31	0.27	1.38	0.40	0.004	0.001	0.39	0.09
1997. Oct.	0.04	0.13	0.53	0.21	0.000	0.000	0.02	0.03
1997. Nov.	1.18	0.41	2.04	0.53	0.004	0.002	0.38	0.12
1997. Dec.	0.31	0.33	0.29	0.67	0.002	0.002	0.14	0.09
1998. Jan.	0.84	0.36	0.89	0.87	0.006	0.001	0.26	0.08
1998. Feb.	0.72	0.32	0.47	0.63	0.002	0.001	0.37	0.08
1998. Mar.	1.15	1.26	1.35	1.88	0.007	0.011	0.60	0.51
1998. Apr.	1.10	0.31	0.87	0.51	0.013	0.002	0.60	0.09
1998. May	1.26	0.45	0.88	0.56	0.004	0.003	0.28	0.11
1998. Jun.	1.44	0.34	1.78	0.62	0.004	0.002	0.49	0.05
1998. Jul.	0.95	0.19	1.03	0.36	0.006	0.001	0.34	0.04
Total	11.40	4.69	13.50	7.81	0.06	0.03	4.23	1.36
Runoff rate(%)		41.1		57.9		50.0		32.2

響されているようである。國松ら¹²⁾は近接する2流域で同時に調査した結果、年間降水量が2,935mmで、比流量が31.2m³・ha⁻¹・日⁻¹と44.82m³・ha⁻¹・日⁻¹と1.5倍程度も違う結果を報告している。これら流域は地質、土壌、植生もあまり変わらない。このように調査年の降水量や調査地域の違いで比流量の値に違いが生じることが示されている。今回の結果と他の調査結果とは差が認められるが、これまでの結果の範囲内の値であり、妥当な値であると

思われた。

SS比流出負荷量は4.05kg・ha⁻¹・年⁻¹で、國松ら^{1, 12)}が1989年、滋賀県三上山で行った研究結果および1991年の滋賀県朽木村で得た結果に比べ1/5程度の低い値であった。SS濃度は、本研究では相加平均値が1.6mg・l⁻¹、相乗平均値が0.1mg・l⁻¹であったのに比べて、三上山では平均値で6.4mg・l⁻¹、朽木村の2流域では平均値で2.2mg・l⁻¹および4.7mg・l⁻¹であり1.5~4倍も大きい。この濃度差が

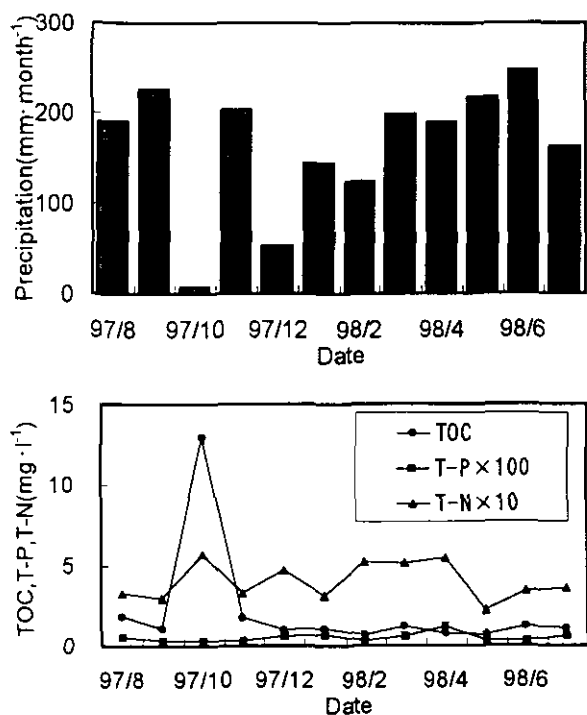


図 11 月降水量とバルク降水中の TOC、T-P および T-N 濃度
Fig. 11 Monthly precipitations and concentrations of TOC, T-P and T-N in bulk precipitation

SS 比流出負荷量の差になったものと考えられた。SS 流出量は SS 濃度が降水量の多いときに高くなることから、降水量の違いによって大きく影響されると考えられるが、山林の地質、地形あるいは植生の違いによっても影響を受けるであろう。本調査と國松らの調査とでは、地質が流紋岩質凝灰岩と花崗岩あるいは古生層粘板岩と違いがあり、植生もスギ・ヒノキとヒノキ・アカマツあるいはクリ・コナラと違いがある。しかしそれらの違いが、SS 濃度に、そして SS 流出量に影響しているかどうかは不明であり、今後の研究課題としたい。

COD 比流出負荷量は $12.22\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{年}^{-1}$ であり、國松ら^{1,3,12)}の三上山、朽木村および 1989～1995 年の滋賀県油日岳における結果の $9.72\sim 31.5\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{年}^{-1}$ と同程度の比流出負荷量であった。しかし、渡部ら⁹⁾の土器川流域における結果に比べれば約半分の比流出負荷量であった。COD は SS 成分に含まれる形で流出してくるため、洪水時のデータの取り扱いが大きく影響するものと思われる。渡部らの結果には洪水時のデータも含まれており、そのため比流出負荷量が高くなったものと考えられた。TOC 比流出負荷量についての報告は見つからず、比較することは出来ないが、本研究の結果は $13.47\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{年}^{-1}$ で、COD 比流出負荷量とほぼ同程度の値であった。

$\text{PO}_4\text{-P}$ 、 D-P 、 T-P および $\text{NH}_4\text{-N}$ の比流出負荷量は、本研究の結果を含めて記載されている文献のいずれにおいても低い比流出負荷量で、それぞれ $0.02\sim 0.07\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{年}^{-1}$ 、 $0.03\sim 0.08\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{年}^{-1}$ 、 $0.04\sim 0.55\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{年}^{-1}$ および $0.00\sim 3.30\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{年}^{-1}$ の範囲の値であった。これらの項目は土壌に吸着されたり、植物に利用されやすい^{13,14)} ため、山林渓流水での濃度は $0.01\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下と低く、そのため低い比流出負荷量となったものと思われる。

$\text{NO}_3\text{-N}$ 比流出負荷量は $1.50\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{年}^{-1}$ で、平田らの $5.09\sim 20.9\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{年}^{-1}$ に比べると 7～30% 程度の低い値であり、岩坪ら⁷⁾、堤⁹⁾ および徳地ら¹⁰⁾ の $0.30\sim 1.78\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{年}^{-1}$ や國松ら^{1,2,12)} の $0.69\sim 4.10\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{年}^{-1}$ と同程度の値であった。平田らの結果は、一覧表の中で唯一関東圏の結果である。渓流水中における $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が高い傾向は、関東圏においてよくみられ¹⁴⁾、平田らの結果もその一例である。その原因として窒素飽和説¹⁴⁾ や特定の岩石の存在¹⁵⁾ が挙げられているが、定説はなく、今後の研究課題と思われる。

T-N 比流出負荷量は、本調査結果では $2.35\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{年}^{-1}$ で、1989 年報告の堤⁹⁾ の結果や、1989～1995 年に調査した國松ら^{1,2,12)} の結果と同程度の比流出負荷量であった。降水に含まれる T-N 量が年とともに上昇しているという報告¹⁶⁾ もあるが、本調査における山林渓流水中の濃度はここ 3 年間全く増加していなかったし、山林域からの T-N の比流出負荷量においても、調査地点は異なるが堤や國松らの結果と同程度であり、経年変化は認められなかった。

山林域における比流出負荷量は、集水域の地質、植生、地形、地表層の状況や降水量の違いによって差が生じる¹⁾。広く適用できる比流出負荷量を求めるためには、降水時の流出を含めた数年にわたる長期的な水質調査と、条件の異なる広い濃度範囲のデータを得るためには最低限週 1 回程度の頻度の高い水質調査と、地質、土壌、植生等をはじめとする詳細な背景調査が必要である。

3.7 流入収支

調査対象山林域における収支をみるため、降水からの流入量と、小河川からの流出量を求めた。

降水による流入量を見積もるため、1997 年 8 月～1998 年 7 月の 1 年間、生野ダム管理所屋上で乾性降下物も含めたバルク降水を採取し、TOC、T-P および T-N を測定した。その結果を図 11 に示した。上段はバルク降水を採取し、

混合試料とした期間中(約1か月間)の降水量である。降水量は1997年10月(10月7日~11月4日)の7mmから1998年6月(6月8日~7月13日)の243mmと月によって大きく異なっていた。調査を行った1年間の総降水量は、集計日の違いから、前述の1997年8月~1998年7月の年間降水量の1,805mmより少し多い1,964mmとなった。

下段の図はバルク降水の1月間混合試料の分析結果を示している。TOCが $0.7\sim 13\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲で、相加平均値は $2.11\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、T-Pが $0.003\sim 0.12\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲で相加平均値は $0.01\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、T-Nが $0.22\sim 1.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲で相加平均値は $0.40\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。T-PおよびT-Nの平均濃度は、國松ら¹²⁾が朝日の森で測定した降水中のそれらの濃度と同程度であった。これらの値から降水による流入量を各月ごとに算出した。その結果を表5に示した。なお、1997年10月にTOCが $13\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と普段と比べて10数倍も高くなっていたが、T-PやT-Nは通常と変わらず、降水量が極端に少ないこと以外にその原因と考えられるものがなかったため、その値を用いた。また、河川調査の結果から、調査対象山林域から河川への各月ごとの流出量を見積もり、表5に併せて示した。なお、この収支計算においても、比流出負荷量計算の際に削除した1997年11月26日の流量急増時のデータは除いて計算を行った。

月間流入水量は降水量に応じて $0.04\sim 1.44\times 10^6\text{m}^3$ の範囲で変動しており、年間に $11.4\times 10^6\text{m}^3$ の流入があった。一方、月間流出水量は $0.13\sim 1.26\times 10^6\text{m}^3$ の範囲で変動しており、1997年10月のように流入水量を3倍以上も越える月もあるが、概して流入水量の半分以下程度の水量であり、年間で $4.69\times 10^6\text{m}^3$ 流出していた。流出率は41.1%であった。山林域における降水の流出率としては國松ら¹²⁾の39%および56%、平田ら¹¹⁾の28.1%~55.8%、渡部ら⁸⁾の31.4%、岩坪ら⁷⁾の51.3%と63.4%などが報告されており、概して30~60%の範囲にある。本調査結果は、水量急増時のデータを含んでおらず、低く見積もられた流出率であるが、他の報告値の範囲内の値であった。

TOC、T-PおよびT-Nの月間流入量はそれぞれ0.29~2.04ton、0.000~0.013tonおよび0.02~0.60tonの範囲で変動し、年間流入量はそれぞれ13.5ton、0.06ton、4.23tonであった。月間流出量もそれぞれ0.21~1.88ton、0.000~0.011ton、0.03~0.51tonの範囲で流出しており、年間流出量はそれぞれ7.81ton、0.03tonおよび1.36tonで、流入量の57.9%、50.0%および32.2%が流出していた。

今後は降雨時の詳細調査を実施し、降雨時の流量変化をモデル化するとともに、水質変動をきめ細かく測定し、正確な流出量や流出率を求める必要があるだろう。

4 まとめ

山林域からの汚濁物質、特に各態窒素や各態リンの流出特性を明らかにするため、人為的汚染のほとんど無い兵庫県中央部に位置する生野ダム、銀山湖に流入する小河川の流末で調査を行い、濃度変動や比流出負荷量および流出入収支について検討を行った。

その結果は以下のようである。

pHは変動が少なくほぼ中性域を示した。河川流量が多くなれば少し低くなる場合も認められた。

SS、CODおよびTOCは多量の降水があった後、河川流量が増加すると高くなった。平水時には標準偏差も小さく比較的安定していた。

リン化合物は、河川流量が少ないときは低濃度で変動が少なく、ほとんどが $\text{PO}_4\text{-P}$ であり、河川流量が増加するとSS濃度が高くなり、SS中に含まれる形で流出することが明らかになった。また、調査対象山林域河川水中のリン化合物はほとんどが溶存態で、その大部分がオルトリン酸塩であることも分かった。

窒素化合物のうち $\text{NO}_3\text{-N}$ およびT-Nは、リン化合物に比べて濃度も高くまた変動も大きく、河川流量の増加により少し高くなった。しかし、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は濃度も低く変動も少なかった。T-Nに占める割合は $\text{NH}_4\text{-N}$ が2%、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が70%そして有機態窒素が28%となっていた。

項目間の相関関係は相関係数を検定した結果では多くの項目間に認められたが、散布図を作成したところ、CODとT-P、SSとT-P、SSとCODの間相関が認められ、特にSSとT-P間には強い正の相関が認められた。

比流出負荷量はこれまで報告されている数値と比較すると同程度の場合もあり、かなり異なる場合もあった。比流出負荷量は地質、植生、地形、地表層の状況、降水量あるいは調査年の違い等多くの条件により異なることが推察された。

降水による流入と河川からの流出による収支から、水量、TOC、T-PおよびT-Nの流出率は、それぞれ41.1%、57.9%、50.0%そして32.2%であった。この値には流量急増中の特異データを含んでおらず、低く見積もられた値である。

年降水量は3年間の調査で40%近く違い、山林域からの流出水の水質も降水量に強く依存していること、また、地質や地形等の他の自然的要因によっても影響を受けることが考えられ、より詳細な背景調査を含めた長期にわたる調査が必要であると考えられる。さらに、降雨時の詳細調査を実施し、流量変動、水質変動のモデル化を行い正確な流出量や流出率を求めることが必要であると思われる。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、調査方法やデータの取り扱い等について摂南大学海老瀬潜一教授、滋賀県立大学國松孝男教授、国立環境研究所井上隆信主任研究員に種々ご助言を頂いた。また、兵庫県土木部姫路土木事務所生野ダム管理所の関係者には、降水量データの提供をはじめ、バルク降水採取にあたり多大のご協力を頂いた。ここに記して、感謝の意を表します。

引 用 文 献

- 1) 國松孝男, 須戸幹(1997): 林地からの汚濁負荷とその評価, 水環境学会誌, 20(12), 810-815.
- 2) 生田和義, 藤山英保, 長井武雄(1995): 山林小流域からの窒素流出に影響をおよぼす溪流流量と土壤温度, 日本土壤肥料学雑誌, 66(4)348-355.
- 3) 國松孝男, 須戸幹(1997): 森林溪流の水質と汚濁負荷流出の特徴, 琵琶湖研究所所報, (14), 6-15.
- 4) 福島武彦, 松重一夫(1995): 山林河川における流出特性と水質との関係について, 水環境学会誌, 18(11), 909-916.
- 5) 駒井幸雄, 梅本諭, 吉村陽(1999): 近接する山林集水域の渓流水質に及ぼす地質的要因の影響, 本報告書.
- 6) 小林禎樹, 中川吉弘(1991): 一か月採取法による雨水中水銀のモニタリング, 兵庫県立公害研究所研究報告, (23), 21-26.
- 7) 岩坪五郎, 堤利夫(1967): 森林内外の降水中の養分量について(Ⅲ) 流亡水中の養分量について, 京大演報, (40), 140-156.
- 8) 渡部春樹, 伊井貞博, 田中金春(1987): 林地からの汚濁流出特性, 下水道協会誌, 24(273), 41-51.
- 9) 堤利夫編(1989): 森林生態系, 朝倉書店.
- 10) 徳地直子, 岩坪五郎(1992): 酸性雨と森林生態系の物質循環, 森林立地, 34(1), 14-19.
- 11) 平田健正, 村岡浩爾(1991): 筑波森林試験地における土壌水質および渓流水質の季節変化について, 水工学論文集, 35, 105-110.
- 12) 國松孝男, 須戸幹, 島田佳津比古, 海老沢秀夫(1992): 朽木『朝日の森』落葉広葉樹二次林における水質形成機構に関する研究 (I) 隣接する2試験流域から流出する渓流水の水質特性の比較, 森林文化研究, 13, 81-94.
- 13) 海老瀬潜一(1986): 流達過程における水質負荷量変化とその評価, 国立環境研究所研究報告, 95, 71-81.
- 14) 大類清和(1997): 森林生態系での“ Nitrogen Saturation ” - 日本での現状 -, 森林立地, 39(1), 1-9.
- 15) 國松孝男, 川地武, 久馬一剛(1997): 高濃度の硝酸塩を流出する林地に関する研究 (2) 石灰岩地帯に特有の現象, 環境科学会 1997 年会講演要旨集, 132-133.
- 16) 岩坪五郎, 徳地直子, 仲川泰則(1997): 降水と森林流出水の水質 - 降水溶存元素量の30年間の変動, 降水と流出水にともなう溶存元素収支と森林流出水質の広域の変動 -, 森林立地, 39(2), 63-71.

RESEARCH REPORT FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

No. 144

国立環境研究所研究報告 第144号
(R-144-'99)

【平成11年2月15日編集委員会受付】

【平成11年2月24日編集委員会受理】

平成11年3月30日発行

発行 環境庁 国立環境研究所

〒305-0053 茨城県つくば市小野川16番2

電話 0298-50-2343 (ダイヤルイン)

印刷 株式会社 イセブ

〒305-0005 茨城県つくば市天久保2-11-20

Published by the National Institute for Environmental Studies
16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-0053 Japan
March 1999

本報告書は再生紙を使用しています。