

2. 波介川流域における水田農薬の河川流出状況 (H19-20年)

桑尾房子

Estimation of agricultural chemicals released from paddy fields of Hagegawa river basin (2007-2008)

Fusako KUWAO

【要旨】 波介川流域の水稲栽培で主に使用されたアゾキシストロビン、エトフェンプロックス、ジノテフラン、ベンスルフロンメチル、プロモブチド、クロメプロップ、プレチラクロール、カフェンストロール、ダイムロン、シハロホップブチル、ピラズレート、メフェナセット、フェントラザミドの13農薬とプロモブチドとクロメプロップの分解物プロモブチド脱臭素体とクロメプロップ酸について公共用水域への流出について調査した。

公共用水域へは主に除草剤が4月から6月にかけて流出したが、除草剤の流出には、散布時期の集中度や流域水田土壌に対する吸着性および降雨量が関与した。土壌吸着性の弱いプロモブチド等では40mm/dayを越す降雨でピーク状に流出し、吸着性が強くなるに従って流出ピークは小さくなり、80%以上の吸着性を示すシハロホップブチルでの流出はみられなかった。なおカフェンストロール、プレチラクロール等の一部除草剤については水生生物への影響の観点から今後も継続した調査が必要と思われた。

Key words：水田，水稲農薬，除草剤，流出

1. はじめに

波介川は北側の虚空蔵山系と南側の横瀬山山系に挟まれ、土佐市を東へ流れて、四国第3位の大川・仁淀川にその河口から上流約2.2kmで合流する、流域面積73.3km²、流路延長19.0kmの中河川である。

流域の水田ではコシヒカリの早期栽培が盛んで、四月の代掻き時期には波介川は乳白緑色に濁り、仁淀川に流入している。

一方、仁淀川では鮎やウナギの遡上がみられ、河口域での高品質な青のりの収穫など水産資源の豊潤な河川でもある。

そこで近年農薬登録され使用が拡大した水田農薬について、その環境中の挙動を把握するため、高知県中央部の波介川流域をフィールドとして平成19年から20年にかけて調査を行ったので報告する。

2. 調査方法

2.1 調査地区の概要と調査地点

波介川流域は地図1に示したように、土佐市か

ら宇佐・新居地区を除いた地域である。

河川の採水は19年には波介川の上流域の鷹ノ巣、下流域の小野橋および仁淀川との合流前の地点(以下合流前)、仁淀川では波介川との合流前の八田堰および合流後の地点となる汽水域の上流点と下流点で実施した。また20年は小野橋で追加調査を行った。

河床の底質は19年に仁淀川の汽水域の上流点および下流点で採取した。

また農薬の土壌吸着試験に用いた水田土壌は氾濫原性低地の小野橋北西(★1)、出間(★4)、岩戸(★5)と、半山層の三角州性低地の波介川支川・塚地川水系の中腹地(★2)、同じく支川・大谷川水系の中腹地(★3)の五ヶ所で採取した。なお出間、岩戸は基盤整備された水田である。

雨量は、流域の代表値として、鷹ノ巣から1.3km下流の家後での高知河川国道事務所による測定値を用いた。

2.2 調査農薬と使用時期および田水の管理状況
調査農薬は表1に示したように、19年は殺菌剤

のアゾキシストロビン，殺虫剤のエトフェンプロックス，ジノテフランと除草剤のベンスルフロンメチル，プロモブチド（分解産物のプロモブチド脱臭素体を含む），クロメプロップ（分解産物のクロメプロップ酸を含む），20年は19年に調査したプロモブチド，クロメプロップに加え，19年に使

用量の多かった除草剤のプレチラクロール，カフェンストール，ダイムロン，シハロホップブチル，ピラズレート，メフェナセット，フェントラザミドである。

これら農薬の性状と魚毒性（fish toxicity）を表2に示す。



表1 平成19年と20年に調査した農薬とその農薬を含有する商品名および農薬含有率（%）

水稲栽培に使用される農薬	H19年度調査					H20年度調査							
	アゾキシストロビン	エトフェンプロックス	ジノテフラン	ベンスルフロンメチル	プロモブチド	クロメプロップ	プレチラクロール	カフェンストール	ダイムロン	シハロホップブチル	ピラズレート	メフェナセット	フェントラザミド
殺菌殺虫剤													
アミスターエイトフロアブル500	8.0												
アミスタートレボンSE 500	8.0	10.0											
カスラブレボン水和剤500G		10.0											
トレボン粉剤DL 3K		0.5											
トレボン乳剤 500CC		20.0											
バダントレボン粒剤L 3K		1.0											
ブラシントレバリダ水和剤400G		5.0											
スタークル顆粒水溶性100g			20.0										
スタークル顆粒水溶性500G			20.0										
ホクコスタークル顆粒水溶性			20.0										
除草剤													
イノーバDX 1kg 5l				0.51	7.5				4.5				2.0
イノーバ粒剤 1kg 5l				0.51					4.5				2.0
MRホームランフロアブル 500				1.4		7.0							
クサトリエースLジャンボ 300g				1.7				7.0	15.0				
バトル粒剤 3kg								5.0					
MRホームラン L ジャンボ 500				1.02		7.0					3.5		
MRホームランジャンボ 500				1.5		7.0							
ワンオール粒剤3k									1.5				
アピロファインDジャンボ									15.0				
クサホープ D 粒剤 3kg									1.5				
ホクト粒剤 1kg									4.5				
リードゾン粒剤 3kg					4.0					1.8	6.0	4.0	3.5
エリジャン乳剤 500cc													
ユニハーブフロアブル 500									12.0				
リーディングSジャンボ									5.0				
ダブルスター SB 粒1kg													7.5
ダブルスター SB ジャンボ													3.0
													6.7

* 平成20年にエスプロカルブ，ピイエノックスも調査したが，これらの農薬を含むモーダウン粒剤 とフジグラス粒剤は散布されず表示していない。
* 高知県中央西農業振興センター調べ

表2 調査農薬の性状と魚毒性¹³⁾

Pesticides	molecular formula	Water Solubility (mg/l)		log ₁₀ Pow (octanol-water)	vapor pressure mmHg	fish toxicity*1
Ethofenprox	C25H28O3	0.001	(25°C)	7.05	6.79 E-9	B
Azoxystrobin	C22H17N3O5	6.000	(20°C)	2.50	8.25 E-13	B
Dinotefuran	C7H14N4O3	40000.000	(20°C)	-0.549	1.28 E-8	A
methyl	C16H18N4O7S	120.000	(25°C)	1.80	2.1 E-14	A
Bromobutide	C15H22BrNO	3.540	(25°C)	3.47	6.25 E-7	A
Clomeprop	C16H15Cl2NO2	0.032	(25°C)	4.80	6.27 E-9	A
Pretilachlor	C17H26ClNO2	50.000	(20°C)	4.08	9.97 E-7	B
Cafenstrol	C16H22N4O3S	2.500	(20°C)	3.21	2.24 E-11	B
Dymron	C17H20N2O	1.200	(20°C)	2.70	3.39 E-9	A
Cyhalofop butyl	C20H20FNO4	0.700	(20°C)	3.31	8.8 E-9	B
Pyrazolate	C19H16Cl2N2O4S	0.056	(25°C)	3.90	6.86 E-12	B
Mefenacet	C16H14N2O2S	4.000	(20°C)	3.23	4.8 E-9	B
Fentrazamide	C16H20ClN5O2	2.300	(20°C)	6.51	3.75 E-10	B
Esprocarb	C15H23NOS	4.900	(20°C)	4.60	7.58 E-6	B
Bifenox	C14H9Cl2NO5	0.398	(25°C)	4.48	1 E-7	B

* 1: A: コイLC50 (48時間) >10ppm ミジンコのLC50 (3時間) > 0.5ppm
 B: コイLC50 (48時間) ≤10ppm ~ >0.5ppm ミジンコのLC50 (3時間) ≤0.5ppm

波介川流域の田植えは4月23日には約9割が終わり、中作、後作と続いて5月7日ではほぼ終了していた。

農薬使用時期は図1に示したように、除草剤は移植(田植え)が始まる4月上旬から5月中旬まで、殺菌剤、殺虫剤は6月中旬の幼穂形成期後から8月上・中旬の収穫前までの害虫の発生時である。

なお、代掻きによる波介川の乳白緑色化は20年では4月15日頃まで続き、小野橋での川底の石表面にはこの期間から4月23日頃まで付着藻類の生育が全く見られなかった。

2. 3 波介川流域での属地水稲栽培面積の推定

波介川流域の水稲栽培の属地面積は報告されていないが、土佐市の属地面積は399ha¹⁾、属人面積は306ha²⁾(その内波介川流域は93%の284ha)と

報告されている。そのため399haの93%に当たる371haを波介川流域の属地面積と、またこの371haと属人面積284haの差87haを土佐市以外からの入り作による栽培面積と推定した。

2. 4 波介川流域での水稲栽培における農薬使用量の推定

除草剤の初期剤と一発処理剤は全ての水田に1回だけ使用するためこれらの使用量から使用対象面積が推定される。「JAとさし」の3月から6月までの除草剤販売量から求めた使用対象面積は19年が325ha、20年が354haであった。土佐市の農家は出作を行わず、農薬は「JAとさし」から購入しているため、その購入は土佐市の属人面積306haに使用するためとすると、購入量の約94%(306:325)と86%(306:354)が各年に使用された(平均使用率90%)と推定される。

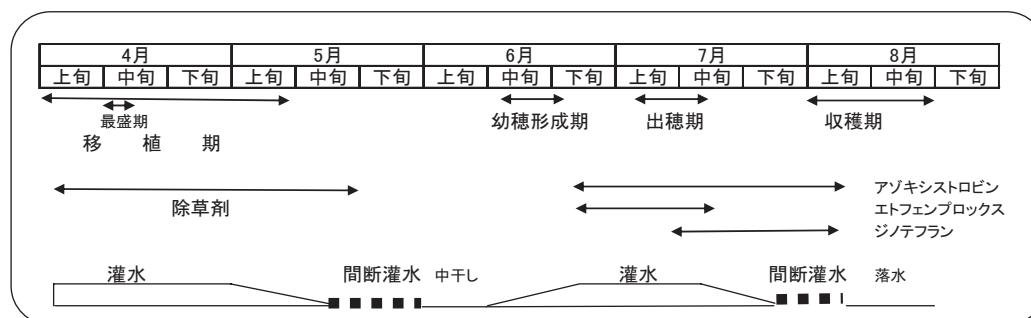


図1 波介川流域におけるコシヒカリの稲作栽培暦(早生栽培)と除草剤、殺虫剤、殺菌剤の使用期間

2. 6. 2 底質土の農薬分析法

図4に示した様に、底質土はアセトンで抽出し多孔性ケイソウ土カラムを用いて液液分配を行い、グラファイト・カーボンカラム(GC)でクリンアップをした後、図5に示したようにGCMS用と、HPLC用に分けて前処理を行い、各分析に供した。

2. 6. 3 農薬と分解物の検出下限値(MDL)と定量下限値(MQL)

GCMSによる10農薬と2分解物、およびHPLCによる5農薬のMDL(Method Detection Limit)とMQL(Method Quantification Limit)を表3に

示す。

2. 7 除草剤の土壤吸着試験

2. 7. 1 土壌の土性分析法

土壌の粒径は篩によって区別し、米国務省(USDA)の分類法に即して、0.04mmの篩を通過したものを粘土(clay)とシルト(silt)とし、通過しないものをsandとして、さらにvery fine sand(0.04~0.105mm), fine+medium sand(0.105~0.425mm), coarse+very coarse sand(0.425~2mm)に分類した。なお泥分率(%)は粘土、シルトにvery fine sandを加えたものとした。

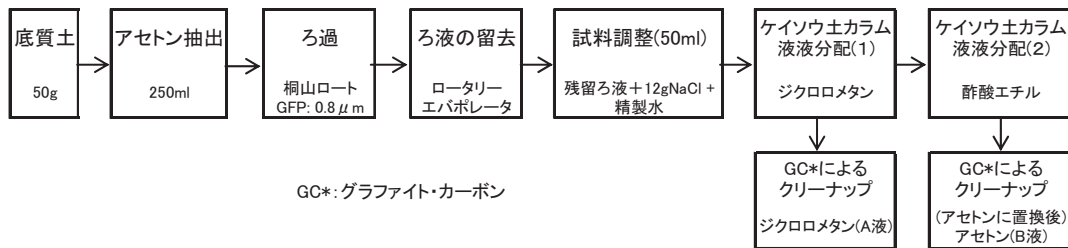


図4 底質土試料の前処理フローチャート-1 (GCMSとHPLC分析用の一括前処理)

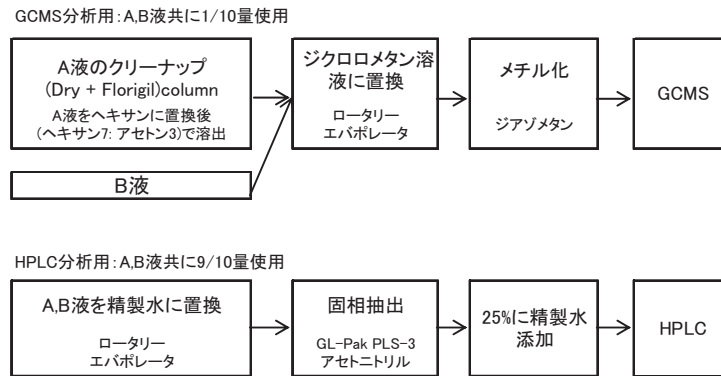


図5 底質土試料の前処理フローチャート-2 (GCMSとHPLC分析用)

表3 15種農薬、2種分解産物のMDL (method detection limit)*1 とMQL (method quantification limit)*2

マトリックス	感度の評価法	GC/MS										HPLC						
		プロモ ブチド 脱臭 素体	フロモ ブチド	クロメ プロッ ブ	クロメ プロッ ブ酸	エト フェン プロッ クス	アゾキ シスト ロビン	エスプ ロカル ブ	プレチ ラク ロール	ピフェ ノック ナセツ ト	メフェ ナセツ ト	シハロ ホップ ブチル	カフェ ンスト ロール	ベン ジノテ フラン	ルフロ ンメル	ダイム ロン	フェン トラザ ミド	ピラゾ レイト
河川水試料	MDL (μg/l)	0.07	0.06	0.04	0.01	0.06	0.04	0.06	0.12	0.07	0.16	0.23	0.12	0.02	0.09	0.06	0.06	0.09
	MQL (μg/l)	0.19	0.17	0.12	0.02	0.15	0.10	0.17	0.35	0.20	0.49	0.70	0.36	0.04	0.28	0.17	0.18	0.27
底質試料	MDL (μg/kg dry)	2.0	1.1	3.6	1.3	3.2	2.6							6.5	7.5			
	MQL (μg/kg dry)	6.1	3.3	10.9	4.0	9.5	7.8							20	23			

*1 MDL = 2 × t(0.05, n-1) × (1 + 1/n)^(1/2) × SD

t(0.05, n-1): Studentのt分布における危険率5%(片側)のt値. n: 繰り返し回数. SD: 標準偏差. (1 + 1/n)^(1/2): 真値と平均値の誤差の上限を考慮したもの

*2 MQL = MDL × 3

強熱減量は、107℃で重量に変化がなくなるまで乾燥させた土壌を、600℃、2時間処理して求めた。

pHは土壌10gに0.01M CaCl₂を10ml加え良く混和した後測定した。

2. 7. 2 土壌吸着試験に用いた除草剤の濃度および方法³⁾

メーカーの推奨する使用条件から想定される水田の湛水中除草剤濃度は、図6に示す様に除草剤の種類で大きな差がある。そのため吸着試験に用いる除草剤は概ねこの濃度に沿って調整し、主に使われるメフェナセット、ダイムロン、プロモブチド、プレチラクロール、クロメプロップ酸、フェントラザミド、シハロホップブチルの7種を用いた。なお、クロメプロップは水中で速やかに加水分解してオーキシンの活性を有するクロメプロップ

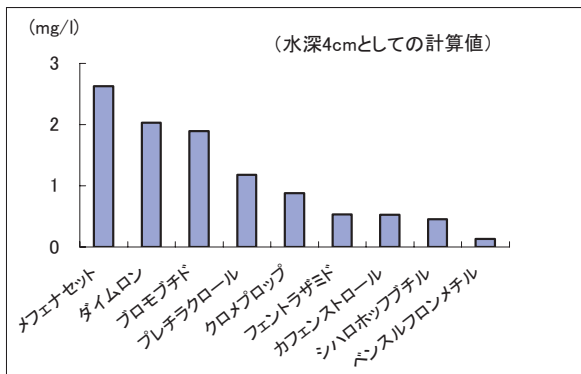


図6 使用条件に従った湛水中の農薬濃度 (mg/l)

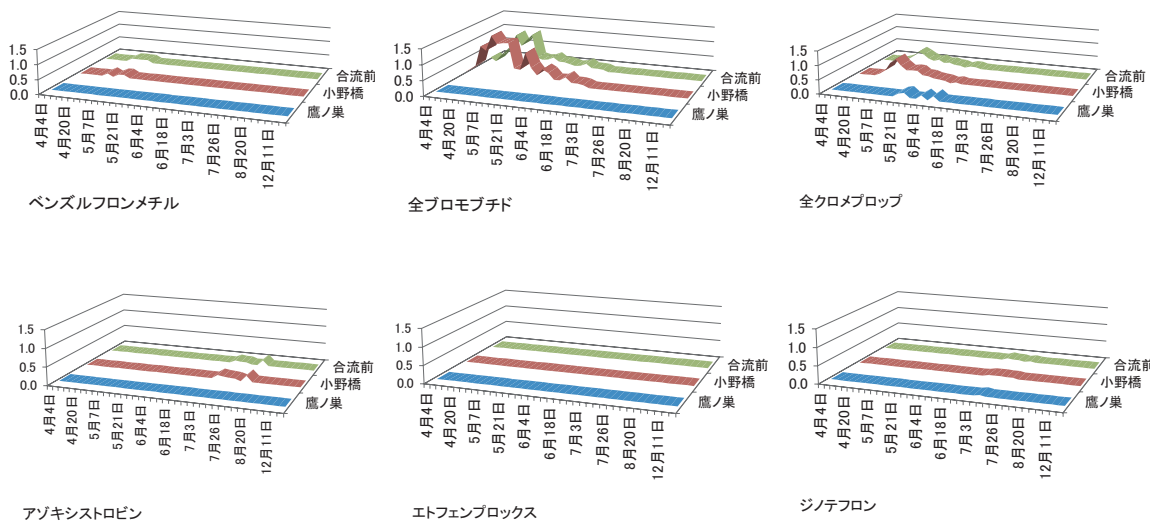


図7 波介川 (鷹ノ巣, 小野橋, 仁淀川との合流前地点) での農薬濃度 ($\mu\text{g/l}$)

酸になり除草効果を示す⁴⁾ためクロメプロップ酸を用いた。

共栓付きガラス遠心管に土壌5gと0.01M CaCl₂ 40mlを加えて充分振とうした後、除草剤のアセトン溶液を添加して、さらに2時間振とうした。その後約18時間室温で静置後1500G, 20min遠心して上澄を採取し、この上澄中の除草剤の濃度をGCMSとHPLCで測定した。また0.01M CaCl₂液に農薬を添加して同様の操作を同時に行い、この場合の回収農薬量をもって土壌吸着率0%とした。

2. 8 小野橋での流量 (m³/hour) と農薬の流出量 (g/day) の算出法

小野橋の推定流量 (時間値) は水位とH-Q曲線式 (高知河川国道事務所が測定) を用いて求めた。ただH-Q曲線式の適用範囲外の水位 (over側が主) も若干あったが、同様に適用して計算した。

検出された農薬濃度は採水時の1時間値の濃度として扱い、採水してない期間の濃度はその前後の測定値から比例的に増減すると仮定して求めた。農薬の流出量は濃度と流量の積から求め、24時間の合計値を1日の流出量 (g/day) とした。

3. 調査結果および考察

3. 1 H19年の波介川及び仁淀川における農薬の検出

19年に測定した6農薬の波介川最上流 (鷹ノ巣), 下流 (小野橋), 及び合流前での検出の推移を、図7の上段に除草剤, 下段に殺菌・殺虫剤について示す。

病虫害発生時に使用される殺菌剤・殺虫剤は湛水状態であっても稲は成長しているため直接田の水に投入される事は少なく、殺虫剤エトフェンプロックス（使用量69.3kg）は検出されず、殺菌剤アゾキシストロピン（26.3kg）や殺虫剤ジノテフラン（16.5kg）は小野橋，合流前において検出下限値レベルで検出されたが，仁淀川ではいずれも検出されなかった。

一方，湛水の水田に直接使用される除草剤では，全プロモブチド，全クロメプロップ，ベンスルフロンメチルが小野橋と合流前で，全クロメプロップは鷹ノ巣においても検出された。さらに全プロモブチド，全クロメプロップは仁淀川汽水域でも検出された。

河川に流出する水稻栽培における農薬は除草剤が主体であった。また波介川流域や汽水域の中で最も高濃度で検出されたのは小野橋であった。

3. 2 プロモブチドとクロメプロップの分解物出現状況

プロモブチドが水田水や土壌中の微生物により脱臭素化されて生成する主要分解物のプロモブチド脱臭素体は図8に示したように流出期間の後半に小野橋と合流前で僅かに検出されたが，大半はプロモブチドであった。一方，クロメプロップは図9に示したように殆どが農薬活性のあるクロメプロップ酸に分解されていた。

3. 3 水田の水尻の土壌における除草剤吸着性

3. 3. 1 水田の水尻の土壌の性状

除草剤の吸着試験に用いた土壌の粒径分布を図10に示す。泥分率（clay+silt+very fine sand）は基盤整備が出来ている出間と岩戸で高く，次いで小野橋北西（小野橋），塚地で，大谷は最も低かった。

また図11に示した様に主に有機物の含量を示す強熱減量と泥分率およびpHから，基盤整備がされている出間と岩戸は泥分率が高く，有機物を多く含み，pHは低く，小野橋，塚地，大谷はそれと対照的であった。

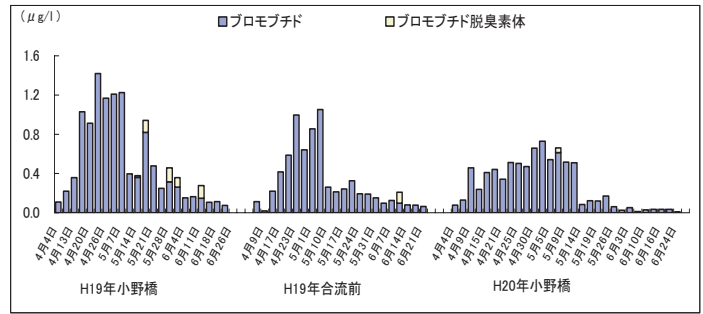


図8 小野橋と合流前のプロモブチドとプロモブチド脱臭素体濃度 (μg/l)

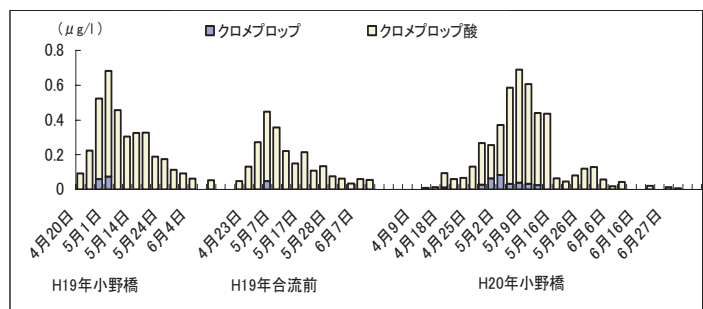


図9 小野橋と合流前のクロメプロップとクロメプロップ酸濃度 (μg/l)

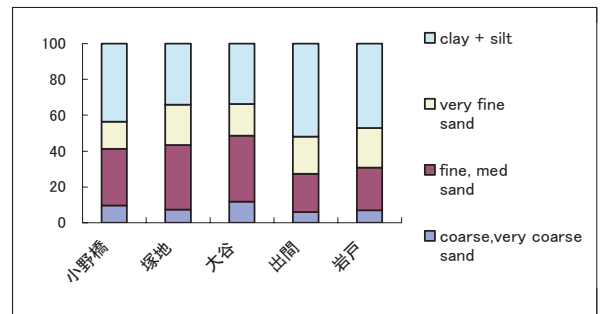


図10 各地域の水田の水尻における土壌の粒径の組成

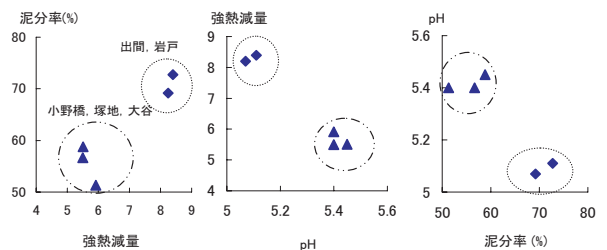


図11 水田土壌における強熱減量と泥分率とpH

3. 3. 2 除草剤の吸着特性

図12に水田土壌の農薬吸着率を示す。吸着率は除草剤によって大きく異なり、クロメプロップ酸やブロモブチドでは20%前後と低く、次いでダイムロン30%前後、フェントラザミド40%前後、プレチラクロールとメフェナセットが50%前後と高くなり、最も高いシハロホップブチルでは80%を越えていた。

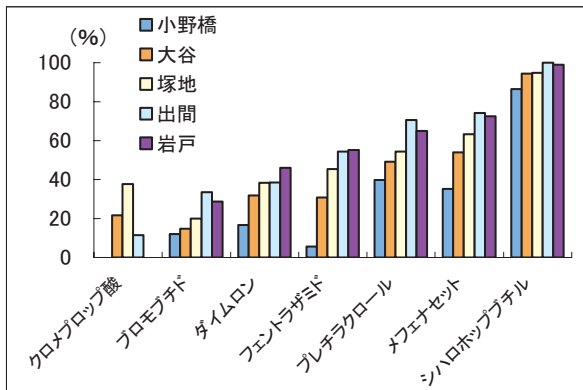


図12 水田土壌の農薬吸着率 (%)

しかし同じ農薬でも水田土壌によって吸着率に差が見られたが、クロメプロップ酸以外ではその傾向はほぼ同じで、小野橋の土壌が最も吸着率は低く、次いで大谷、塚地で、最も高いのは出間あるいは岩戸であった。有機物含有率や泥分率が高くpHが低い土壌では吸着率が高い傾向であった。

3. 4 波介川流域における除草剤使用量に対する小野橋での流出量 (kg)

波介川流域への農薬の推定使用量と小野橋を流下した推定総流出量および流出率（推定総流出量/推定使用量×100）を図13に示す。

全ブロモブチドの流出率は29%、24%（19,20年）と最も高く、次いで全クロメプロップの17%、10%（19,20年）で、両者共に土壌吸着率は低かった。次いで流出率の高いのはプレチラクロール、フェントラザミド、メフェナセット、ダイムロンで11%、10%、9%、8%であった。80%以上の土壌吸着率を示したシハロホップブチルの流出率は0%と、土壌吸着率が低い除草剤ほど流出する傾向が見られた。

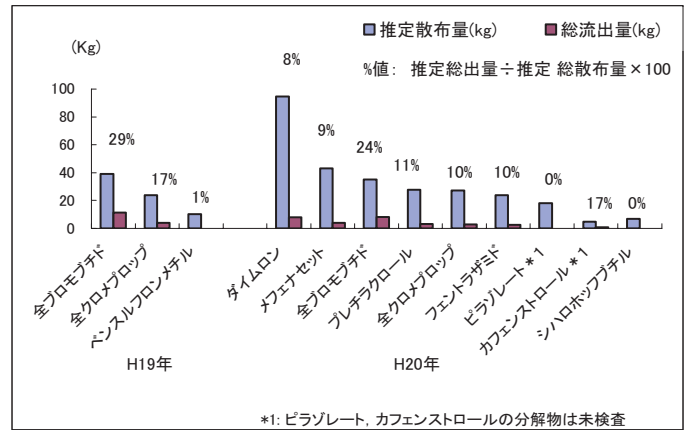


図13 波介川流域での農薬推定使用量 (kg) と小野橋での総流出量 (kg)

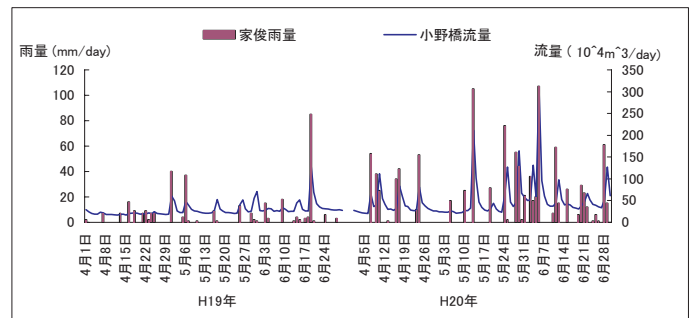


図14 家俊での雨量 (mm/day) と小野橋での流量 (10⁴ m³/day)

なお、カフェンストロールの流出率は17%であったが、カフェンストロールは分解物である脱カルバモイル体が同量程度検出されるという報告から⁵⁾全カフェンストロールの流出率は約30%と推定される。また分解物が除草効果を示すピラゾレートではその分解物について調査できず、全ピラゾレートの流出状況は確認出来なかった。

3. 5 家俊における雨量と小野橋での各除草剤の流出状況

19年と20年の4月から6月の家俊の雨量 (mm) と小野橋の水量 (10⁴ m³/day) を図14に、また家俊の雨量と小野橋での除草剤の流出量を図15, 16に示す。

図14に示すように、家俊の雨量は小野橋の流量に影響した。20年は4月の初旬より大雨が続き、4月から6月の累積雨量は1072mmで、19年の334mmの3.2倍、流量は1.7倍と多かった。

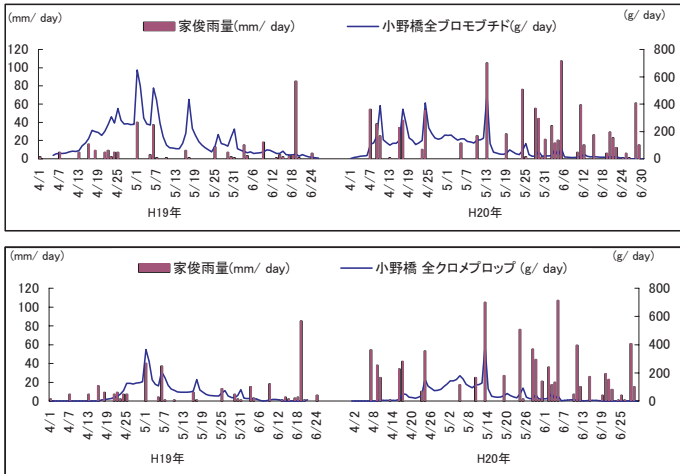


図15 家後の雨量 (mm/day) 及び小野橋の全プロモブチドと全クロメプロップ流出量 (g/day)

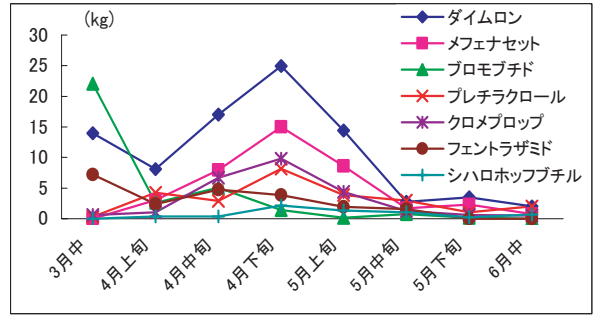


図17 各除草剤の販売量の推移 (H20)

また、除草剤は通常使用直前に購入するので、販売量の推移 (図17) から使用時期が推測される。

図17に示したようにプロモブチドは3月中に大半が購入され、最も早く使用されている除草剤と思われるが、図15に示したように、小野橋での流出は6月末まで続き最も長期間に及んでいた。19年は雨が少なく流出のピークは5月の初旬であった。20年は4月の初旬から雨が多く同中旬から大雨によるピークを伴った流出が継続し、5月13日の大雨によるピークを最後に次第に減衰した。また降雨時の流出量 (P) と降雨前の流出量 (N) のP/N比は大きく、流出は降雨による影響を受けたが、これは土壤吸着性が弱いと思われる。

4月下旬に販売のピークがあるクロメプロップは図15に示したように4月下旬から大雨によりピーク状に流出したが、プロモブチドと同様19年よりも20年ではより早い時期から流出し、6月中旬まで続いた。またP/N比も大きく、土壤吸着性が弱いと思われる。

4月下旬が販売のピークであるダイムロンは図16aに示したようにそれ以前の大雨による流出は多くないが、土壤吸着性が弱いいためか4月下旬～5月上旬では販売量のピークに対応して、少しの雨でも流出しP/N比の大きなピークを示して5月13日の大雨で大量に流出した後は少なく5月末で終息した。

フェントラザミドは3月から4月下旬まで販売量が少量で、使用が分散したためか図16bに示したように流出も分散し、5月13日の大雨で僅かなP/N比が中程度の流出ピークを呈して5月20日には終息した。

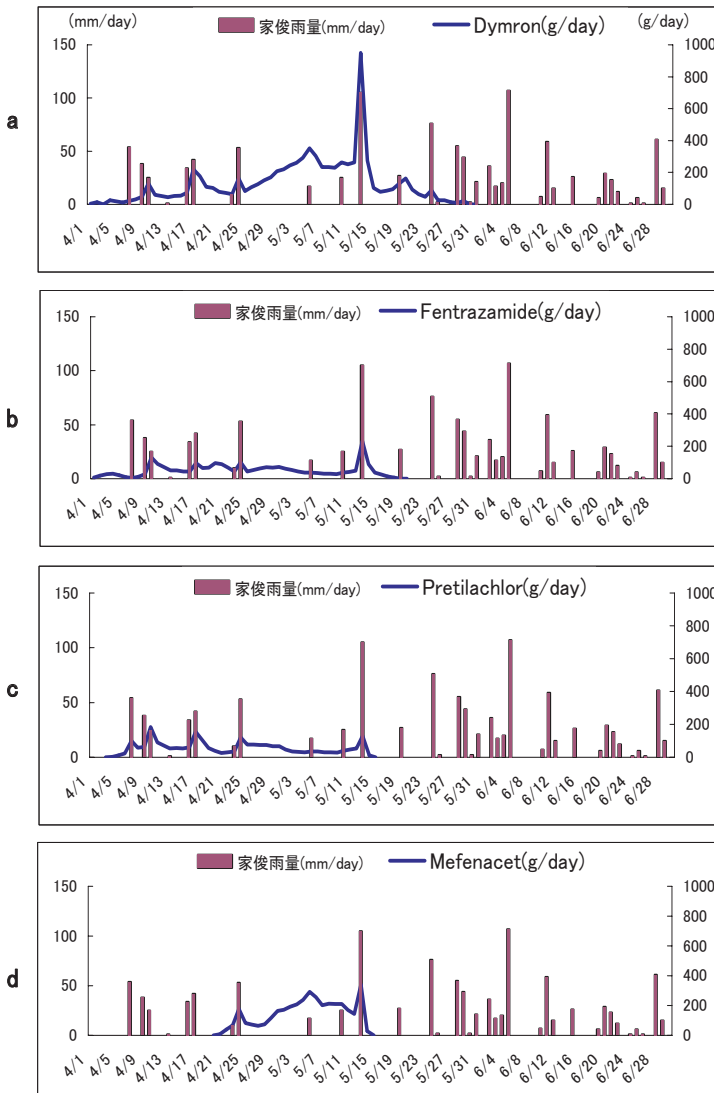


図16 H20年の家後雨量 (mm/day) と小野橋での除草剤流出量 (g/day)

プレチラクロールは4月下旬に小さな販売ピークを示すが、図16cに示したようにP/N比が小さなピークの流出で5月15日には終息した。

メフェナセットは4月下旬が販売のピークであるが、図16dに示したようにそれ以前では流出は殆ど無く、4月下旬～5月上旬では販売量に対応して流出量は増加したが、5月13日の大雨でP/N比の小さなピークを示し5月15日で終息した。

プロモブチド、クロメプロップ酸、ダイムロンのような土壌吸着性の弱い除草剤では降雨による影響を強く受け (P/Nは高)、長い期間流出した。一方、メフェナセットのように土壌吸着性が強く成るに従い降雨による影響は少なく (P/Nは低) 流出期間は短かった。除草剤の河川への流出は散布期間の集中度や土壌吸着性の強弱および降雨の程度に依存すると考えられた。

3. 6 全プロモブチドの波介川から仁淀川本川への流出 (H19年)

小野橋と合流前および本川・仁淀川の合流地点より上流の八田堰と下流の汽水域での全プロモブチドの濃度を図18に示した。4月17日から5月7日にかけて、小野橋と合流前での濃度上昇と同様に汽水域 (上, 下) でも濃度が上昇し、5月7日には小野橋や合流前のほぼ半分近く達した。しかし八田堰ではこうした濃度の上昇は無く、また八田堰から汽水域の上流側までに仁淀川に流入する河川は、波介川以外には僅かな小河川のみであることから、汽水域での全プロモブチドの濃度上昇は波介川からの流入が主要因と考えられる。

また4月17日 (当日降雨量0mm) の合流前の濃度が小野橋での濃度のほぼ40%であるのに対して、4月26日 (0mm) では60%、5月7日 (1mm) では85%に上昇している。合流前の流量は一見小野橋より多いと思われるが、両地点の約2km間で唯一合流前の直前に流入している用石川の流量は非常に少なく、また合流前では仁淀川から含塩による高比重の水が川底に沿って流入していることから、小野橋を流れた水の流塊がほぼそのまま合流前に到達したものを採取分析していると考えられる。そのため小野橋と合流前での濃度はほぼ同じであろうと推測されるが、4月17日での合流前の濃度は小野橋の濃度の40%までに低下し、5月7日では85%とあまり低下していない。小野橋の流

速は通常0.02~0.16m/secと遅く、さらに両地点間の川底には水草が繁茂していることなどから、農薬流出初期ではこの小野橋-合流前間で農薬の吸着や流下する農薬吸着土壌の堆積などにより濃度が低下するが、5月7日頃ではこうした河川の農薬保持能が弱まり、合流前や汽水域では濃度の低下がみられなかったと推察される。

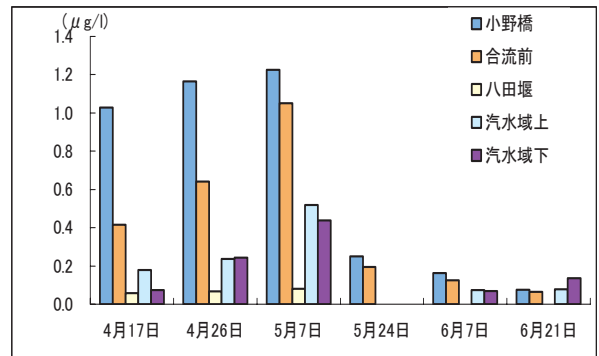


図18 各測定地点における全プロモブチド濃度 (μg/l)

3. 7 全クロメプロップの波介川から仁淀川本川への流出 (H19年)

鷹ノ巣, 小野橋, 合流前および仁淀川の八田堰と汽水域での全クロメプロップの濃度を図19に示す。

汽水域では5月7日のみ検出された。また4月26日の合流前の濃度が小野橋での濃度のほぼ50%で、5月7日では80%に上昇しており、全プロモブチドに似た変遷であったが全プロモブチドより早く分解・消失した。また鷹ノ巣で5月24日 (当地での使用時期) に検出された。

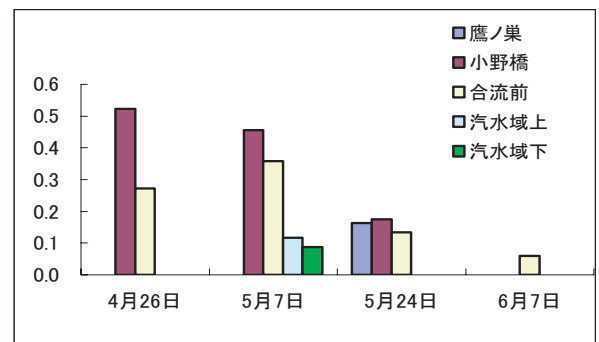


図19 各地点における全クロメプロップ濃度 (μg/l)

3. 8 仁淀川汽水域の底質土における農薬の検出

汽水域の水から検出されたプロモブチドなどの農薬は底質土では定量下限値以上には検出されなかった。

なお底質土は粒径組成分析（ピペット法）⁶⁾で上流はやや粘土質でTOC（チューリン法）⁶⁾は0.3%から1.9%の範囲、下流は砂礫質でTOCは0.2%から0.4%の範囲であり、農薬の分析には土壌成分が少なく不適であったかも知れない。

3. 9 H19, 20年の小野橋における農薬の検出と水生生物への影響

流域で最も高濃度に検出される小野橋での農薬の最高濃度、検出期間、水質評価指針値、予測環境中濃度（水産PEC: Predicted Environmental Concentration）⁷⁻¹³⁾ および水生生物に対する影響の指標とするために、小野橋での最高濃度（DC）を予測無影響濃度（PNEC: Predicted No Effect Concentration）で割った値を表4に示す。なおこれらの農薬についてPNECは設定されておらず、魚類、ミジンコ、藻類の各急性毒性値⁷⁻¹⁵⁾の内でもっと低い濃度をアセスメント係数（1000）¹⁶⁾で割った値とした。

今回の調査農薬の内、水質評価指針値や水道水質管理目標値が設定されているものでは超過値は見られなかった。

また小野橋での最高濃度は予測環境中濃度（水産PEC）と比べ、フェントラザミドが8倍高い濃度で検出されているが、その他は同じ程度か低い濃度であった。

今回水生生物への影響の指標としたDC/PNEC値

について、プロモブチド、アゾキシストロピンは1以下、その他の魚毒性Aの農薬は3以下であったが、魚毒性Bのメフェナセットは14、カフェンストロールとプレチラクロールは220であった。生態リスクの判定に用いられるPEC/PNEC値では0.1以上、1未満は情報収集に努める必要があり、1以上の場合は詳細な評価を行う候補と考えられると報告¹⁶⁾されていることから、今後も流域における調査の必要性があると思われる。

高知県水産試験場による仁淀川の合流後の地点におけるスジアオノリの調査では3月までの冬場に繁茂期を迎えており、また仁淀川での鮎の遡上はおおよそ2月末から6月頃¹⁷⁾で、ウナギの遡上は10～6月（最盛期は1～3月）¹⁸⁾と報告されている。今回の調査による農薬の流出時期がアユやウナギの遡上期に一部重なることから今後も継続した調査が必要と思われる。

4. まとめ

波介川流域での水稲栽培における公共用水域への農薬の流出は湛水状態で使用する除草剤が主で、4月から6月にかけてみられたが、流出の挙動は農薬によって異なっていた。波介川流域の水田の土壌に対して吸着性の弱いクロメプロップ酸、プロモブチド、ダイムロンでは40mm/dayを越す降雨でP/N比の大きな流出のピークを呈し、公共用水

表4 小野橋での流出農薬最高濃度と水生生物への影響

魚毒性	種類	農薬	最高濃度 ($\mu\text{g/l}$)	検出期間	公共用水域における農薬の水質評価指針値 ($\mu\text{g/l}$)	水産PEC ⁷⁻¹³⁾ ($\mu\text{g/l}$)	水生生物への影響 ^{*3}		
							最高検出濃度 ÷ PNEC ^{15, 16)}		
A	除草	プロモブチド(H19) ^{*1}	1.42	4月4日 ~ 6月21日	40	4.4	0.3		
		プロモブチド	0.73	4月4日 ~ 6月26日			0.2		
		クロメプロップ (H19)	0.68	4月20日 ~ 6月11日			—	2.6	
		クロメプロップ	0.65	4月11日 ~ 6月20日			—	2.5	
		ダイムロン	1.36	4月4日 ~ 5月26日			—	1.71	2.7
		ベンスルフロンメチル(H19)	0.10	4月23日 ~ 5月7日			—	—	1.8
B	殺虫	ジノテフラン(H19)	0.04	6月28日 ~ 7月19日	—	—	—		
		除草	メフェナセット	1.10	4月21日 ~ 5月7日	9	1.3	14	
			カフェンストロール	0.17	4月25日 ~ 5月7日	8 ^{*2}	0.18	220	
			フェントラザミド	0.59	4月4日 ~ 5月16日	—	0.075	—	
			プレチラクロール	0.27	4月7日 ~ 5月7日	40	1.1	220	
殺菌	アゾキシストロピン(H19)	0.16	7月3日 ~ 8月1日	—	0.47	0.6			

(—)はデータ無し

*1: (H19)は平成19年度、他は20年度の成績

*2: 水道水質管理目標値

*3: 小野橋での最高濃度/PNEC (予測無影響濃度: Predicted No Effect Concentration).

PNECは魚類、ミジンコ、藻類の各急性毒性値⁷⁻¹⁵⁾の内でもっと低い濃度をアセスメント係数(1000)で割った値とした

域への流出期間も長かった。吸着性が中程度のフェントラザミドではP/N比も流出期間も中程度であったが、吸着性の強いプレチラクロール、メフェナセットでは流出ピークのP/N比は小さく、流出期間も短かった。さらに80%以上の吸着率を示したシハロホップブチルでは4月～6月で1072mmの累積雨量を受けながらも公共用水域では検出されなかった。ただ農薬の分解物の調査はプロモブチドとクロメプロップのみで、クロメプロップのように殆ど分解され、分解物が除草剤活性を有するピラゾレートや、分解物の存在量が親物質に匹敵するカフェンストロールなどでは流出挙動を正確に把握できなかった。今後は使用農薬だけでなくその分解物の量の把握とそれらの生態系への影響について調査することが必要である。また除草剤の吸着性は土壌の性状により異なり、泥分率が高く有機物を多く含んだ基盤整備のされた土壌で強く、これらの水田での流出はより少ないと推察された。

波介川の仁淀川への全プロモブチドと全クロメプロップの流出状況から仁淀川の汽水域で検出される除草剤は波介川由来のものと考えられた。しかし小野橋から合流点までの川底に水草が生育している2kmの区間で、仁淀川への流出農薬は軽減していると推察された。

流域で最も高濃度に農薬が検出された小野橋での流出期間中の最高濃度（DC）は、水質評価指針値や水道水質管理目標値が設定されている農薬について超過するものはなかった。またDCは水産PECと比べフェントラザミドが8倍高かったが、その他は同じ程度か低い濃度であった。水生生物に対する影響の指標とするために、DCを当方で推定した予測無影響濃度（PNEC）で割った値について、最も多く分離されるプロモブチドおよびアゾキシストロビンは1以下でその他の魚毒性Aの農薬は3以下であったが、魚毒性Bのメフェナセットは14、カフェンストロールとプレチラクロールは220であった。

謝 辞

この調査の内19年度の調査については平成19年度農薬残留対策総合調査（環境省）として実施した。また高知県中央西農業振興センターにはJAの農薬販売量など農薬使用量の推定に、国交省・高

知河川国道事務所には小野橋の流量について、高知県水産試験場にはアユ、ウナギ、アオノリについてご教授いただきました。深謝いたします。

文 献

- 1) 「2005年高知県の農畜産物（市町村別データ）：農林水産省高知農政事務所」
- 2) 「2005年農林業センサス」
- 3) 日本環境協会：化学物質の物理化学的性状把握に関する研究（昭和60年度環境省委託）IV 土壌吸着平衡定数測定法。1- 19, 1986.
- 4) 春原由香里：オーキシシン型除草剤clomepropの作用機構に関する研究。千葉大園学報, 52, 241- 291, 1998.
- 5) 岩舟敬ら：茨城県桜川流域における水稲用農薬及びその主要な代謝分解物の挙動。第43回日本水環境学会講演集, 397. 2009.
- 6) 土壌標準分析・測定法委員会編：土壌標準分析・測定法。博友社。1986.
- 7) 食品安全委員会：農薬評価書 プロモブチド。2008.
- 8) 食品安全委員会農薬専門調査会：（案）農薬評価書 クロメプロップ。2009.
- 9) 食品安全委員会農薬専門調査会：（案）農薬評価書 メフェナセット。2008.
- 10) 食品安全委員会農薬専門調査会：（案）農薬評価書 カフェンストロール。2008
- 11) 食品安全委員会農薬専門調査会：（案）農薬評価書 プレチラクロール。2008
- 12) 食品安全委員会：農薬評価書 フェントラザミド。2008..
- 13) 食品安全委員会農薬専門調査会：（案）農薬評価書 アゾキシストロビン。2007.
- 14) 農薬ハンドブック：日本植物防疫協会，東京。2005.
- 15) 水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準について（評価書）。環境省。2009.
- 16) 環境省環境保健部環境リスク評価室：生態リスク初期評価。化学物質の環境リスク評価7. 20-26. 2009.
- 17) 高橋勇夫，東健作：ここまでわかったアユの本。122-123, 築地書館。2006.
- 18) 川那部浩哉，水野信彦編：日本の淡水魚。山と溪谷社。1989.