

水田地帯を流下する河川水中の除草剤について（第1報）
—雄物川水系におけるジフェニルエーテル系除草剤濃度—

鈴木 雄二 山田 雅春 神馬 諭

1 はじめに

近年の河川における水質汚濁では、生活雑排水等による汚濁に加え、農薬等の微量化学物質による汚染が問題となってきた。

県内における平成元年度の農薬の販売量は16,936¹⁾で、その約85%が稲作に使用されており、このうち水田除草剤は約50%を占めている。このように水田には、多量の除草剤が散布されており、水田から流出する除草剤の河川へ与える影響が心配される。

水田除草剤の一つである、CNP、クロメトキシニル等のジフェニルエーテル系除草剤は、これまで全国的に多用されてきたが、製造過程での不純物質の問題や他の効率の良い薬剤の普及により、その使用量は減少している。しかし、県内のジフェニルエーテル系除草剤の販売量は、クロメトキシニル剤が減少しているものの、CNP剤はまだ販売量も多く、広く多用されている。

これまで、県内の河川における除草剤の濃度は、水道水源や八郎湖周辺等の一部河川を除き報告されていない。このため、平成元年度から県南部、県中央部、県北部の水田地帯を流下する河川で、ジフェニルエーテル系除草剤について調査することにした。今回は、県南部の横手盆地を流下する雄物川水系の河川において、CNP、クロメトキシニル、ピフェノックスについて調査したので、その結果について報告する。

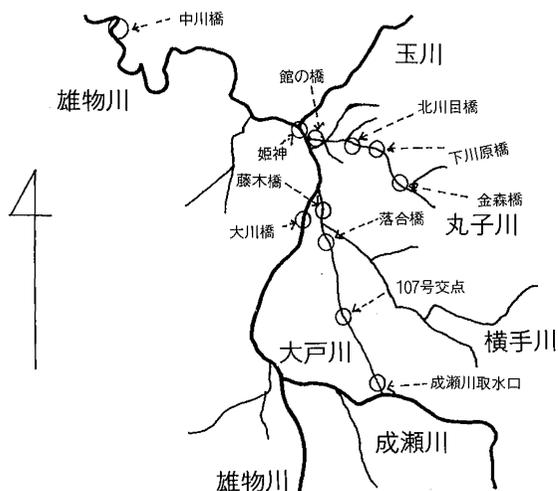
2 調査方法

2.1 調査河川及び調査地点

雄物川水系の調査河川と調査地点を図-1に示した。雄物川は、県南部の横手盆地、県中央部の秋田平野を流下している流路延長129.8km²⁾の河川であり、横手盆地では経営耕地面積が約59,000ha³⁾で、水田がその約93%を占める稲作地帯を流下している。

調査対象とした丸子川と大戸川は、横手盆地における雄物川の支川で、丸子川は流路延長約19km²⁾、大戸川は流路延長約7km²⁾の河川である。これら河川の流域は水田稲作地帯であり、河川には農業用排水路が出入りしている。特に大戸川は、河川上流端が農業水路になっており、灌漑用水として成瀬川で取水された河川水が水田で利用され、これらが集水されて河川となったものである。

丸子川の調査地点である金森橋は、上流部に位置し、山間部に隣接している。中、下流部の下川原橋と北川目橋は、平野部の水田地帯、館の橋は丸子川の末端部で、市街地に位置している。大戸川の成瀬川集水口は、成瀬川からの灌漑用水の取水口で下流の水田地帯に給水している。中、下流部の107号交点、落合橋、末端部の藤木橋は、平野部の水田地帯に位置しており、藤木橋の上流では横手川に合流しており、下流では雄物川本線と合流している。雄物川本線の大川橋は、横手川、丸子川合流前の地点、姫神は丸子川、大戸川の合流後の地点であり、中川橋は下流部で、



図一 1 調査河川と調査地点

その下流では水道水源として取水している。

2. 2 試料の採取と調査項目

雄物川、丸子川、大戸川の各調査地点で、除草剤散布時期（平成元年5月15日から16日と6月14日から15日）として2回、非散布時期（9月6日から7日）として1回、河川の表層水を採取し試料とした。

調査項目はCNP、クロメトキシニル、ピフェノックスの3項目とし、5月、6月の調査では、丸子川、大戸川で河川流量を測定した。

2. 3 分析方法

試料4ℓに塩化ナトリウムを200g加え、n-ヘキサン400mlを用いて2回抽出し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥後、ロータリーエバポレーターで10mlまで濃縮した。濃縮液を

SEPPAKフロリジルで精製し、濃縮後、窒素ガスを用いて乾固し、n-ヘキサンで定容して分析用の試料とした。測定には、GC-ECD (Ni⁶³)を用いて、検出器温度300度、カラム温度50~250度(15度/分)、カラムはDB-1 (30m, 0.328mm, 0.25μm)、DB-17 (30m, 0.246mm, 0.25μm)を用いて定量した。

3 結果及び考察

3. 1 除草剤の使用状況

水田に散布されるジフェニルエーテル系除草剤の量を把握することは困難であり、これを丸子川や大戸川流域の市町村における販売量でみると、表一⁴⁾のとおりである。

表一 1 除草剤の販売量（平成元年度）（単位：t）

除草剤 河川	MO (CNP)	ショウロンM (CNP、ダイムロン)	X-52 (クロメトキシニル)	モーダウン (ピフェノックス)
丸子川	44.4	30.8	17	7.1
大戸川	31.1	23.7	11.1	0

丸子川、大戸川の両地域ともMO剤と混合剤ショウロンMのCNP剤の量が多く、ピフェノックス剤のモーグンは少ない。ジフェニルエーテル系除草剤は、一般的には田植えの前後に散布される薬剤であり、丸子川、大戸川流域の横手盆地では、大部分が田植え前の代かき後に散布されている⁵⁾。丸子川流域における田植えの最盛期は5月20日頃で、この前後の約1週間で田植えが行われている。しかし、上流部の一部では、灌漑用水の水不足から田植え時期の遅れがみられている。また、大戸川流域における田植え期間は、最盛期が21日頃となっており、5月の調査は、丸子川、大戸川とも田植え開始時期に当たる。

水田水の排出は、田植え時に一度行い、その後、水田では温度管理のため水の給排水を行うが、かけ流しの管理と異なり、補給が主

で、降雨時を除き7月上旬の中干し時期まで水田からの排出は少ない。各河川流域の調査時の降雨量は、大曲市で調査の1週間前の合計量として、5月に31mm、6月に2mm、9月に109mm⁶⁾となっている。

3. 2 河川水中の除草剤濃度

丸子川、大戸川、雄物川における河川水中のCNPの濃度変化を図-2に示した。流域で販売量が多いCNPは、5月と6月の調査では全調査地点で検出されている。各河川の最大濃度は、丸子川では北川目橋で $0.45\mu\text{g}/\text{l}$ 、大戸川では落合橋で $0.12\mu\text{g}/\text{l}$ 、雄物川では姫神で $0.046\mu\text{g}/\text{l}$ といずれも散布時の5月にみられた。9月の調査では、丸子川の末端部の館の橋で $0.014\mu\text{g}/\text{l}$ 、雄物川の下流部の中川橋で $0.014\mu\text{g}/\text{l}$ と微量検出されているが、そのほかの調査地点では定量下限値の 0.002

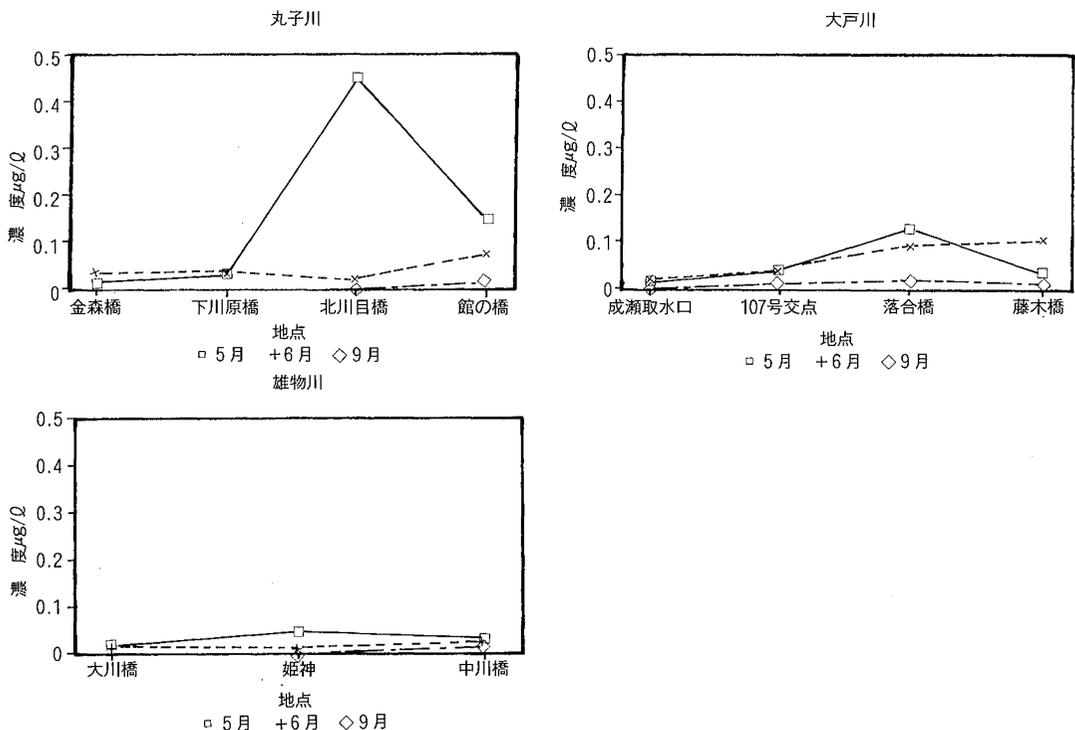


図-2 CNPの濃度変化

$\mu\text{g}/\ell$ 未満である。しかし、灌漑用水等が集まり河川を形成している大戸川をみると、用水を取水している成瀬川取水口では定量下限値未満であるが、中、下流部の各調査地点で $0.012\sim 0.018\mu\text{g}/\ell$ と微量ながら検出されており、丸子川や雄物川と比較して長い期間検出されている。

河川や農業水路における水質中のCNP濃度の報告例をみると、県内の馬場目川（竜馬橋）で $3.5\mu\text{g}/\ell$ 、大湊村の一級幹線排水路で $2.2\mu\text{g}/\ell$ 、中央幹線排水路（みゆき橋）で $1.4\mu\text{g}/\ell$ と5月の除草剤散布時期に最大値を報告⁷⁾している。また、飯塚⁸⁾は神奈川県渋田川で $0.7\sim 1.0\mu\text{g}/\ell$ （最大値）、中村ら⁹⁾は福岡県筑後川で $0.59\mu\text{g}/\ell$ （最大値）、宝満川で $2.3\mu\text{g}/\ell$ （最大値）、伊藤ら¹⁰⁾は宮城県の旧迫川で $1.6\mu\text{g}/\ell$ （最大値）と報告している。本調査における各河川の最大値は、これらの報告値と比較すれば低い値となっている。

各河川の濃度変化をみると、丸子川では5月の散布時期にCNP濃度が $0.015\sim 0.45\mu\text{g}/\ell$ で、北川目橋から急激に濃度が上昇し最大値を示したが、末端の館の橋では $0.14\mu\text{g}/\ell$ と濃度は北川目橋より低下している。散布後の6月の調査では、 $0.021\sim 0.074\mu\text{g}/\ell$ で、大きな濃度変化はみられない。各調査地点の5月と6月の濃度変化は、北川目橋では大きいですが、他の調査地点では大きな変化はみられない。丸子川の上、中流部では、灌漑のため河川水を取り込み、水田に利用しているが、排水は再び河川に返され、河川水は循環利用されている。北川目橋の河川流量は、上流の下川原橋の流量に比べ大きく増加しており、北川目橋では、途中で流入してくる高濃度の農業水路の影響を受け、濃度が急激に高くなったものと考えられる。

大戸川では、5月の調査時にCNP濃度が $0.012\sim 0.12\mu\text{g}/\ell$ と下流の落合橋で最大値を示し、末端の藤木橋で濃度が低下しており、ほぼ丸子川と同様な濃度変化がみられる。6月の調査では、 $0.023\sim 0.10\mu\text{g}/\ell$ と流下するに従い濃度が高くなる傾向がみられ、末端の藤木橋で最大値となっている。各調査地点の5月と6月の濃度差は、藤木橋を除き小さい。

雄物川では、5月の調査時にCNP濃度が $0.016\sim 0.046\mu\text{g}/\ell$ で丸子川や大戸川の合流後の姫神で最大値を示し、流入する河川の影響を受けている。6月の調査では、大川橋や姫神で $0.012\sim 0.013\mu\text{g}/\ell$ と変化はみられず、下流部の中川橋で $0.024\mu\text{g}/\ell$ と高くなっているが、5月と6月の調査における濃度差はあまりみられない。非散布期の9月には、大川橋、姫神では定量下限値未満であったが、中川橋で $0.013\mu\text{g}/\ell$ と微量ながら検出されており、下流部で流入する支川の影響が考えられる。

流下方向の濃度変化について報告例をみると、飯塚ら⁸⁾は渋田川の調査で、上流、下流間ではっきりした濃度差がみられないと報告している。また、中村ら⁹⁾は筑後川の調査で、5月末には下流に行くに従って濃度が減少する傾向、6月末には、増加する傾向がみられると報告し、飯田ら¹¹⁾や井上ら¹²⁾は、下流で濃度が減少する傾向を報告しており、これらのことからCNPの流下方向の濃度変化は、河川により異なるものと考えられる。本調査における濃度変化は、5月の散布時期に下流で濃度が高くなる傾向がみられ、これらの報告と異なっている。河川水中のCNP濃度は、水田から流出すると、多くの水によって希釈されるため濃度が下がり、また灌漑水の反復利用によって濃度が高くなるなど、その地域の条件

によって大きな差が生ずるものと考えられる。

水質中のCNPの季節変化について、飯田ら¹¹⁾は、河川水中のCNP濃度は、散布直後に最も高い値を示し、その後急速に減少する傾向を示すと報告している。この傾向については、県内の馬場目川や大瀧村の農業水路の調査で報告している⁷⁾。しかし本調査では、農業水路の影響を受けたと考えられる北川目橋で、これと同様の傾向が認められたが、他の多くの調査地点では、流域でのCNPの販売量が多いにもかかわらず、散布時、散布後の変化はあまりみられない。また、残留期間について、飯田ら¹¹⁾はCNPやクロメトキシニルは散布後約2カ月で検出されなくなると報告し、飯塚ら¹³⁾はピーク時から5週間後と報告している。本調査における各河川は、これら報告値と比べると長い期間検出されているが、本県の馬場目川（竜馬橋）や大瀧村の排水路でも9月や10月にCNPが検出されており⁷⁾、その期間は長い。

丸子川と大戸川におけるCNP負荷量の変化を図-3に示した。丸子川や大戸川では、5月、6月とも河川が流下するにしたがい負荷量は増加しており、末端部でみられた濃度の低下は、支流の河川が流入したことにより

希釈されたものと考えられる。また、丸子川と大戸川の負荷量を比較すれば、丸子川が高く、流域から多くのCNPが流出していると考えられる。しかし、両流域でのCNP剤の販売量を比較すれば大きな相違は認められない。両河川の5月と6月の負荷を比較すると、丸子川では5月に多く、大戸川では6月に多く、流域からの流出傾向は、河川により相違がみられている。CNPは水に対する溶解度が非常に小さく、水田では、土壤に接触し易いほど、滞留する時間が長いほど水田水中から消失し易く、水路では、流出してから採取地点まで移動する時間と距離が長いほど消失が大きいと考えられ、丸子川と大戸川の流出の相違は、水田面積や流域面積、散布量の差のほか、大戸川の河川形成上の要因も強く影響しているものと考えられる。

丸子川、大戸川、雄物川におけるクロメトキシニルの濃度変化を図-4、丸子川におけるクロメトキシニルの負荷量変化を図-5に示した。5月の調査におけるクロメトキシニル濃度は、丸子川では0.025~0.046 $\mu\text{g}/\ell$ と全調査地点で検出され、金森橋や下川原橋で高目であるが、上流、下流での濃度変化はあまりみられない。しかし、負荷量はCNPと同

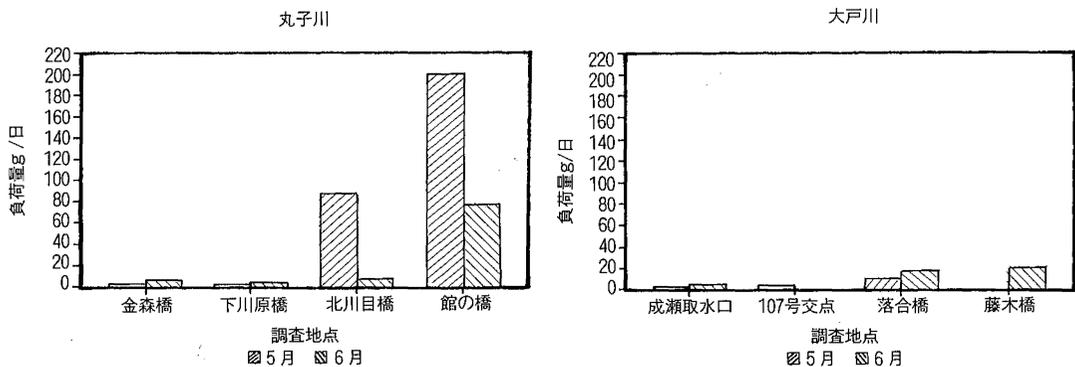
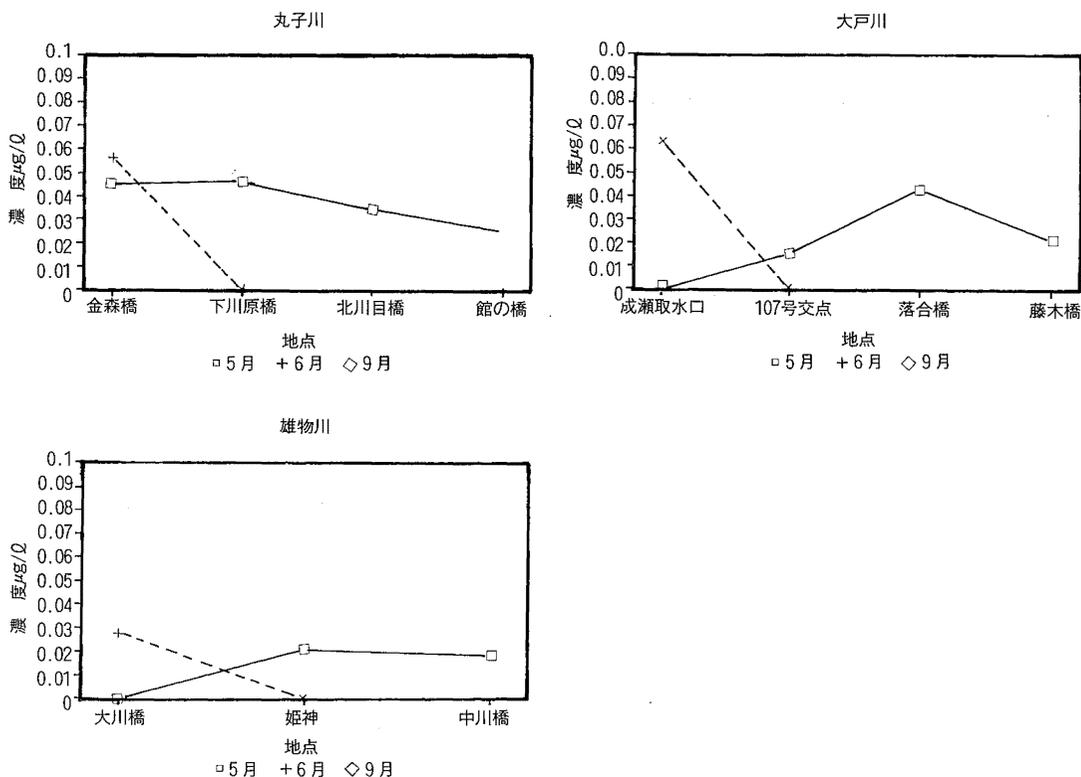
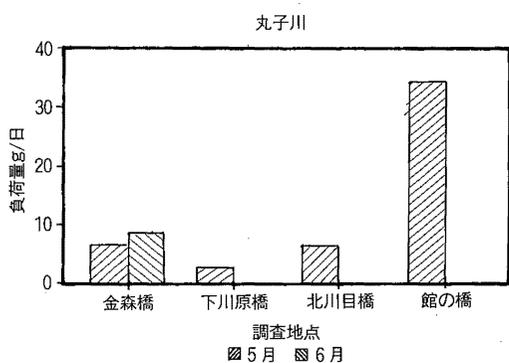


図-3 CNPの負荷量の変化



図一四 クロメトキシニルの濃度変化



図一五 クロメトキシニルの負荷量変化

様に河川の流下にしたがって増加している。大戸川では0.015~0.043 $\mu\text{g}/\text{l}$ と上流の成瀬取水口を除く各調査地点で検出され、落合橋が高く、濃度変化はCNPとほぼ同じ傾向を示

している。雄物川では、丸子川や大戸川の合流前の大川橋で検出下限値の0.004 $\mu\text{g}/\text{l}$ 未満であったが、合流後の姫神で0.021 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、下流の中川橋で0.018 $\mu\text{g}/\text{l}$ と検出されている。6月の調査では、丸子川の金森橋で0.046 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、大戸川の成瀬取水口で0.063 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、雄物川の大川橋で0.028 $\mu\text{g}/\text{l}$ と各河川の上流部だけで検出され、5月から6月の調査時における各河川の最大値となったが、他の調査地点では定量下限値未満で、9月の調査でも全調査地点で定量下限値未満となっている。クロメトキシニルをCNPと比較すれば、販売量が少ないクロメトキシニルは、流出量が少なく、また検出される期間も短くなっている。

水質中のクロメトキシニル濃度について報告例をみると、は5月の散布時期に県内の馬場目川(竜馬橋)で $0.32\mu\text{g}/\ell$ 、大潟村の農業水路で $2.5\sim 2.7\mu\text{g}/\ell$ と報告⁷⁾している。また中村ら⁹⁾は福岡県筑後川で $0.72\mu\text{g}/\ell$ 、宝満川で $1.7\mu\text{g}/\ell$ と報告しており、これらと比較すれば、本調査の各河川でみられた最大値は低い値となっている。

ピフェノックスは、5月の調査時に、販売量がみられた丸子川で $0.016\sim 0.068\mu\text{g}/\ell$ と金森橋の下流域で検出され、館の橋で最大値を示した。しかし雄物川や販売量がみられない大戸川の各調査地点では定量下限値の $0.004\mu\text{g}/\ell$ 未満である。6月には丸子川の館の橋で $0.023\mu\text{g}/\ell$ 、大戸川の藤木橋で $0.030\mu\text{g}/\ell$ 、雄物川の姫神で $0.007\mu\text{g}/\ell$ 、中川橋で $0.006\mu\text{g}/\ell$ と検出されたが、9月には全調査地点で定量下限値未満となっている。大戸川の藤木橋では6月にピフェノックスが検出されているが、これは藤木橋の上流で横手川が流入しているため、この河川流域からの流入によるものか、大戸川流域の潜在使用によるものと考えられる。

CNPやクロメトキシニル等の除草剤や殺虫剤の河川への流出率について、飯塚⁷⁾はCNP $0.1\sim 0.2\%$ 、中村ら⁹⁾はCNP $2.0\sim 2.3\%$ 、クロメトキシニル $1.7\sim 2.5\%$ と推計しており、流出率は、ベンチオカーブ、シメトリンの除草剤やダイアジノン、フェントロチオンの殺虫剤よりも小さいと報告している。しかし、本調査でみられたように、散布量が多いCNPは、散布時の5月や6月にかなり負荷を与えており、また検出される期間も長く、横手盆地の水田地帯を流下する河川では、河川水は散布される除草剤により影響を受けているものと考えられる。

丸子川や大戸川の河川水は主に農業用水に利用されているが、雄物川は下流部で、一部市町村の水道水源にも利用している。水道水源に近い中川橋ではクロメトキシニルが5月に $0.018\mu\text{g}/\ell$ 、ピフェノックスは6月に $0.006\mu\text{g}/\ell$ と短期間であるが微量に検出され、CNPは $0.013\sim 0.034\mu\text{g}/\ell$ の濃度範囲で、5月から9月までの長期にわたって検出されている。水道水源に係る報告例をみると、松尾ら¹⁴⁾は、5月の散布時期に雄物川下流部の水道水源で、原水のCNP濃度が $0.147\mu\text{g}/\ell$ と報告し、原水と給水栓水とはあまり濃度差がないと報告している。また、田中ら¹⁵⁾は大分県の水道施設の調査で、6月にCNPは原水で $0.106\mu\text{g}/\ell$ (平均値)、浄水で $0.055\mu\text{g}/\ell$ (平均値)、クロメトキシニルは原水で $0.152\mu\text{g}/\ell$ (平均値)、浄水で $0.106\mu\text{g}/\ell$ (平均値)と報告している。本調査で水道水源に近い中川橋のCNPやクロメトキシニル濃度は、これらの値と比較すれば低い値となっている。

4 まとめ

横手盆地の水田地帯を流下する、雄物川や支流の丸子川、大戸川において、河川水中のジフェニルエーテル系除草剤の調査を行った結果、散布時期の5月や6月には、各河川でCNP、クロメトキシニル、ピフェノックスが検出された。

河川水中の濃度レベルや濃度変化は、河川流域の地域条件や除草剤の散布状況により大きく影響を受ける。流域で散布量が多いCNPは、クロメトキシニルやピフェノックスと異なり、散布時には、河川にかなりの負荷を与えており、非散布時期の9月でも各河川で検出され、大戸川のように農業水路の影響を大きく受けている河川では、検出される期間が

他の河川よりも長い。このため水田地帯を流下する河川水を水道に利用するにあたっては、流域で散布する除草剤について十分に注意をはらう必要がある。

参 考 文 献

- 1) 秋田県：平成元年度北海道東北地区植物防疫事業検討会資料，平成2年2月
- 2) 秋田県：河川・海岸調書，平成3年4月12日
- 3) 秋田県：秋田県勢要覧，平成2年版
- 4) 秋田県経済農業協同組合連合会から聞き取り
- 5) 秋田県大曲農業改良普及所，秋田県横手農場改良普及所から聞き取り
- 6) 秋田地方气象台：秋田県気象月報，平成元年5月から9月
- 7) 鈴木雄二ほか：水田除草剤の八郎湖水質等への影響について，秋田県環境技術センター年報，第17号，130-142 (1989)
- 8) 飯塚宏栄：水田除草剤の水系における動態，農業環境技術研究所報告，第6号，1-18 (1989)
- 9) 中村又善ほか：環境における農薬に関する研究(第2報)，全国公害研会誌，9(1)，35-39 (1984)
- 10) 伊藤孝一ほか：除草剤CNPの河川水の残留濃度の推移と微生物分解率，宮城県保健環境センター年報，第4号，113-116 (1986)
- 11) 飯田勝彦ほか：酒匂川水系における水田除草剤CNPの消長，神奈川県公害センター研究報告，第5号，39-44 (1983)
- 12) 井上隆信ほか：農薬の河川流下過程における変化，第23回水質汚濁学会講演集，291-292
- 13) 飯塚宏栄ほか：水田除草剤の河川水への流出，用水と排水，24(6)，629-635(1982)
- 14) 松尾無子ほか：水道水に係るCNP濃度について(第1報)，秋田県衛生科学研究所年報，29，85-87 (1985)
- 15) 田中千津子ほか：河川水中の除草剤と殺菌剤について，大分県公害衛生センター年報，第14号，92-95 (1986)