

腐植含量の異なる水田における除草剤ベンチオカーブ, メフェナセット, ベンスルフロンメチル, ピラゾスルフロンエチルの挙動と消長

清水克彦*

要 約

水田に散布された除草剤の田面水での消長と土壌への移行を1993年から4カ年間調査した。

- 1 散布されたベンチオカーブ, メフェナセット, ベンスルフロンメチル, ピラゾスルフロンエチルは, 1時間後には田面水から検出された。ベンチオカーブ, ベンスルフロンメチルは散布当日中に, メフェナセットとピラゾスルフロンエチルは数日中に最高濃度に達した後, 減少し1~2週間で検出限界濃度まで下がった。
- 2 土壌への移行は, ベンチオカーブとメフェナセットは田面水の濃度の上昇にやや遅れ, 散布3日後に土壌濃度が高くなった。ベンスルフロンメチルは散布翌日が最も高くその後1週間で検出限界まで減少した。
- 3 有機物含量の異なる圃場間において, 土壌の有機物含量と田面水濃度及び土壌濃度の関係は明確ではなかった。

Behavior and Degradation of Herbicides : Thiobencarb, Mefenacet, Bensulfuron-methyl and Pyrazosulfuron-ethyl in Paddy Fields with Different Humus Contents

Katsuhiko SHIMIZU

Summary

Release pattern and decline of four herbicides were investigated in paddy fields from 1993 to 1996.

- (1) Thiobencarb, mefenacet, bensulfuron-methyl and pyrazosulfuron-ethyl were released from granule formulations into paddy water within one hour of application.
Pattern of Thiobencarb and bensulfuron-methyl concentrations in paddy water showed a peak for one day, and that of mefenacet and pyrazosulfuron-ethyl for several days. Then, the concentrations of the four herbicides were under the detection limit after one or two weeks.
- (2) The movement of thiobencarb and mefenacet into surface paddy soils were later than their release into the paddy water. The concentrations of thiobencarb and mefenacet in surface paddy soil increased for 3 days after application and only bensulfuron-methyl showed the maximum amount on the following day.
- (3) In three types of paddy fields with different compost application, the concentration patterns and levels of the herbicides in the each paddy water and soil were clearly not related to soil organic matter content.

キーワード : 除草剤, 水田, 田面水, 土壌残留, 腐植含量

緒 言

農薬の水質に対する規制は, 長い間水質汚濁法で有機リン (EPN) のみが対象となっていた。しかし, バブル

経済期のゴルフ場開発の増加に伴い, そこで使用される農薬の周辺河川への汚染が社会問題化され, 平成2年に環境庁は「ゴルフ場で使用される農薬の水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」(35農薬: 2000年4月現在)を, 平成5年には環境基本法の改正により「水質汚濁に係る環境基準」(基準項目として4農薬, 要監視項目として

2000年8月30日受理

* 中央農業技術センター

12農薬：2000年4月現在)を設定した。

農業用の農薬についても当然これらの規制値は適用されるため、農薬を使用する立場の者は周辺環境に負荷の小さい農薬の選択と使用方法に留意する必要がある。そこで、水田に散布される農薬、特に降雨の多い時期に直接圃場に散布される除草剤について、散布後の田面水及び水田表層土壤中での消長を調査した。また、農薬の圃場からの流出を抑制する手法の模索として、土壤の腐植含量がそれらに与える影響についても検討した。

材料及び方法

1. 圃場及び供試農薬

試験は、1993年から4カ年中央農業技術センター内のコンクリート枠圃場(面積0.5a, 細粒黄色土・造成層; 表土20cmは沖積水田表土)の3カ所において実施した。これら圃場の1カ所は堆肥無施用区, 他の2カ所は1987年から毎年水稲作前にオガクズ入り牛ふん堆肥をそれぞれ, 10a当たり1t及び3t施用してきた。これらの調査圃場の主な化学性を表1に示した。

水稲の品種は日本晴を用い中苗, 条間30cm, 株間15cmで毎年6月下旬移植栽培した。薬剤散布後の水管理は, 田面水の水深を一定にするため適時行った。減水深は, 堆肥無施用区が約1.2cm/日, 堆肥1t施用区及び3t施用区が約0.8cm/日であった。

供試農薬は, 試験を開始した1993年時点で県下で使用量の多かったウルフェース粒剤17(ベンチオカーブ5.0%, メフェナセット1.0%, ベンスルフロンメチル0.17%:以下「ウルフェース」とする。)とアクト粒剤(メフェナセット3.5%, ピラゾスルフロンエチル0.07%:以下「アクト」とする。)を用いた⁵⁾。農薬の処理時期は, ウルフェースが初年度の1993年は移植7日後, 1994年は移植14日後, 1996年は移植10日後に3kg/10a相当量を散布した。アクトは, 1995年に移植5日後に3kg/10a相当量を散布した。

2. 試料の採取方法

田面水は, 農薬を散布した後, 経時的に各圃場の4カ所から200mlづつをビーカーで静かにすくい取り, 1ℓのポリ容器に集め混合し, 分析に供した。

表1 土壤の主な化学性(1993)

試験区	pH	EC	T-C	T-N	CEC
無堆肥区	5.5	0.047mS/cm	1.28%	0.12%	10.7me/100g
堆肥1t区	5.7	0.064	1.82	0.18	12.1
堆肥3t区	6.1	0.079	3.28	0.30	15.6

土壤は, 農薬散布時に圃場2カ所に縦25cm, 横35cmの覆いを設置し, 農薬が直接土壤に落下しないように試料採取区を設置した。土壤試料の採取は, 直径5cm, 深さ5.1cmの採土管を蓋を取った状態で水田表土に差し込み, 静かに蓋をした後, 掘り起こし表層土壤を採取した。土壤は採土管に入れたまま冷蔵庫に1夜放置し重力水を除いた後分析に供した。乾土当たりの農薬濃度を求めるため試料の一部は110°Cで乾燥させ, 秤量し水分量を求めた。

3. 分析法

田面水は, 300mlに0.1N塩酸5mlと5g塩化ナトリウム(特級)を加え, 100mlのn-ヘキサンで2回振とう抽出し, n-ヘキサン層を分取, 無水硫酸ナトリウムで脱水後, n-ヘキサンを40°Cでロータリーエバポレータにより留去し, ガスクロマトグラフ(以下「GC」とする。)用にはアセトン, 高速液体クロマトグラフ(以下「HPLC」とする。)用にはメタノールで定容し, 測定した。

土壤は, 生土20gにアセトン100mlを加え1時間振とうし抽出した後, アセトンを40°Cでロータリーエバポレータにより留去し, 0.1N塩酸5mlと5%塩化ナトリウム水溶液100mlを加え, 100mlのn-ヘキサンで2回振とう抽出し, n-ヘキサン層を分取, 無水硫酸ナトリウムで脱水後, n-ヘキサンを40°Cでロータリーエバポレータにより留去後, GC用にはアセトン, HPLC用にはメタノールで定容し測定した。

ベンチオカーブ, メフェナセットの測定は, FTD検出器付き日立G-3000型を用いた。カラムは, 直径0.53mm, 長さ15mm, 膜厚2.0μmのOV-1(ジー・エル・サイエンス社製)を用い, キャリヤーガスとして窒素0.4kg/m³を流した。温度条件は, ベンチオカーブの場合, 注入部を230°C, カラムオープン部を200°Cに設定した。メフェナセットは注入部を250°Cに, カラムオープン部を220°Cから260°Cに毎分10°Cの割合で昇温した。検出器は両農薬とも温度255°Cとし, ビーズ加熱電流を1.8A, 水素ガスを2ml/分, 空気を0.8kg/m³とした。

HPLCは, 日立655型を用いた。ベンスルフロンメチルが, カラムにZorbax-ODSの直径4.6mm, 長さ15cmを用い, 溶離液にメタノールと0.1%リン酸一カリウム水溶液の1:1混合液を毎分1.0mlの流量で流した。検出波長は240nmとした。ピラゾスルフロンメチルは, カラムにZorbax-ODSの直径4.6mm, 長さ25cmを用い, 溶離液としてアセトニトリルと0.1%リン酸一カリウム水溶液の7:3混合液を毎分1.0mlの流量で流した。検出波長は250nmとした。

今回の分析法の田面水の検出限界濃度は、ベンチオカーブが 2 ppb、メフェナセットが 8 ppb、ベンスルフロンメチルとピラゾスルフロンメチルが 4 ppbであった。土壌ではベンチオカーブが 0.03ppm、メフェナセットが 0.05ppm、ベンスルフロンメチルが 0.1ppmであった。供試農薬の回収率はいずれも 80%以上であった。

4. 減衰回帰式

次の式によりベンチオカーブについては散布翌日から 14日後まで、メフェナセットとベンスルフロンメチルは

散布翌日から 8日後までの田面水中の農薬濃度の減衰回帰式を求めた。

$$C = C_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

C : 田面水濃度 (ppb)

C₀ : 初期濃度 (ppb)

λ : 速度係数

t : 時間 (日)

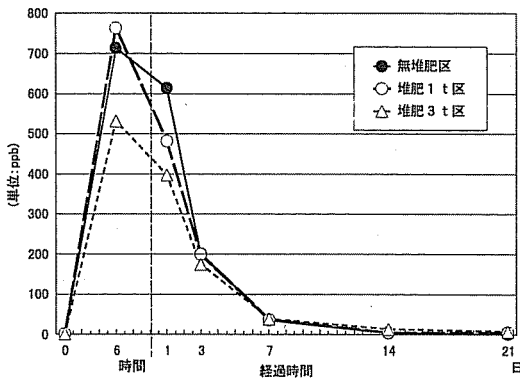


図1 ベンチオカーブの田面水濃度 (1993)

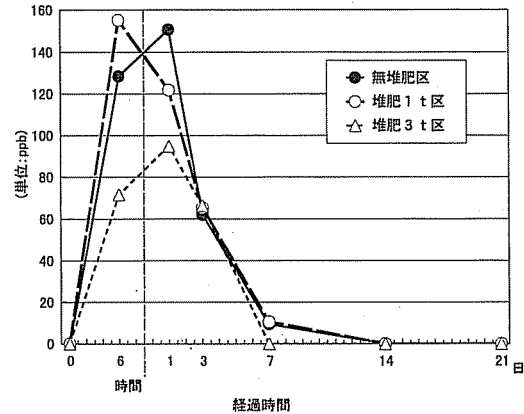


図2 メフェナセットの田面水濃度 (1993)

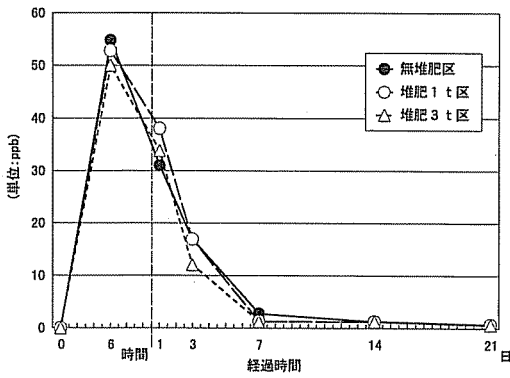


図3 ベンスルフロンメチルの田面水濃度 (1993)

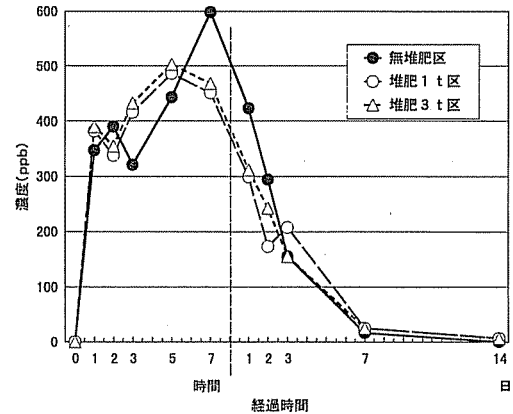


図4 ベンチオカーブの田面水濃度 (1994)

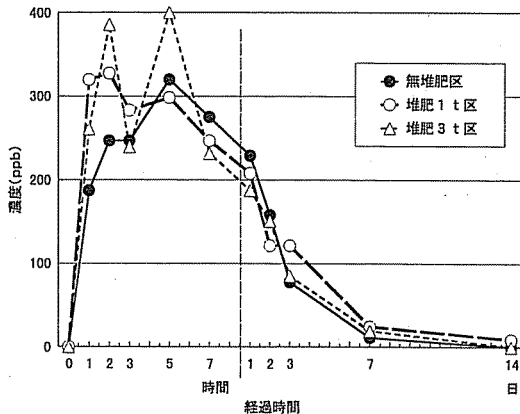


図5 メフェナセットの田面水濃度 (1994)

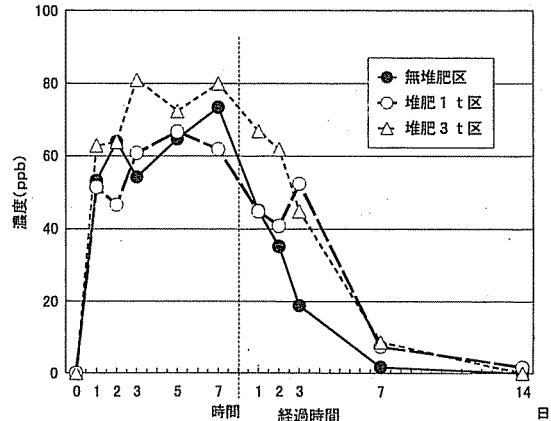


図6 ベンスルフロンメチルの田面水濃度 (1994)

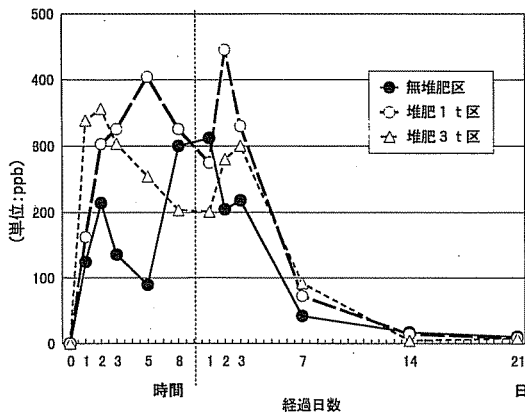


図7 メフェナセット(アクト粒剤)の田面水濃度(1995)

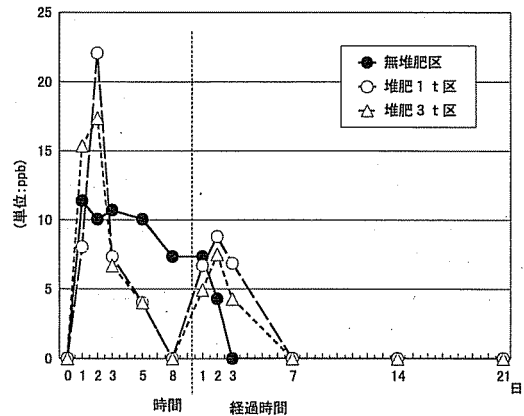


図8 ピラゾスフロメチルの田面水濃度(1995)

結 果

1. 田面水中の農薬濃度

ベンチオカーブは、散布当日に最高濃度763ppb(堆肥1t施用区:1993年), 598ppb(無堆肥区:1994年)を示した。その後、いずれの試験区も散布翌日から濃度は減少し、散布1週間で検出限界近くまで下がった(図1, 図4)。

メフェナセットは、ウルフエースとして散布された1993年では散布当日に堆肥1t施用区では155ppbに、無堆肥区、堆肥3t区ではそれぞれ150ppb, 95ppbの最高濃度を示したが、その後は減少した。1994年は、散布当日に400ppb(堆肥3t区, 散布5時間後)の最高濃度に達しその後減少した(図2, 図5)。アクトとして散布された1995年では、堆肥3t区では散布当日に357ppb, 無堆肥区で散布翌日に300ppb, 堆肥1t区で散布2日後に446ppbの最高濃度に達し、その後は減少した(図7)。

ベンスルフロンメチルは、散布当日に55ppb(無堆肥区:1993年), 81ppb(堆肥3t施用区:1994年)の最高濃度を示しその後は減少した(図3, 図6)。

ピラゾスフロメチルは、散布1時間後に堆肥1t施用区で最高濃度22ppbに達したが、堆肥1t及び3t区では散布8時間後に一度田面水濃度が検出限界濃度近くまで減少したが、翌日には再び検出が認められ、2日後に8ppb程度検出され、その後は無堆肥区と同様減少した(図8)。

2. 土壌中の農薬濃度

試験開始にあたり農薬散布前に各試験圃場の土壌を採取し、ベンチオカーブ、メフェナセット、ベンスルフロンメチルを分析したが検出限界以下であった。

ベンチオカーブは、散布1日から3日後に濃度が上昇し、3日後に1.49ppmの最高濃度を示し、その後は減少した。しかし、散布16日後においても0.6~0.7ppm程

度検出された(図9)。

メフェナセットは、ベンチオカーブと同様に散布1日後から濃度が上昇し、無堆肥区では散布7日後に1.01ppm, 堆肥1t及び3t区では3日後にそれぞれ0.32ppm, 0.66ppmとなりその後減少した。散布16日後で0.07~0.27ppm検出された(図10)。

ベンスルフロンメチルは、散布翌日に0.32ppmと最も高い濃度で検出されたがその後は減少し、堆肥1t区では散布3日後に、堆肥3t試験区では7日後に、無堆肥区では散布16日後に検出限界以下となった(図11)。

考 察

水田に散布された除草剤は、まず田面水中で粒剤が崩壊し、有効成分が溶出してくる。この過程が始まる時間は、今回の試験において除草剤の散布1時間後に農薬が田面水中に高い濃度で検出が認められたことから非常に早いと考えられる(図4, 図5, 図6, 図7, 図8)。そして散布当日は、ほとんどの農薬で田面水の濃度は急上昇し、この状態は、ベンチオカーブ、ベンスルフロンメチルでは散布翌日まで、メフェナセットでは散布1~3日後まで続いた。この時期には散布された粒剤から有効成分が田面水中に放出されていると考えられる。また、この時期の田面水中の農薬濃度は一定せず増減を繰り返す試験区もみられた(図5, 図7, 図8)。これは、農薬の拡散がこの段階では不均一で田面水濃度にムラができていたためと考えられる。

同じメフェナセットでも1%含有するウルフエースと、3.5%含有するアクトでは、投下量が異なるにもかかわらず、検出された最高濃度は1994年と1995年で約400ppbと同じであった(図5, 図7)。この結果からメフェナセットの物性データから水溶解度は4ppm⁷⁾となっているが、実際の田面水では、メフェナセットの水溶解

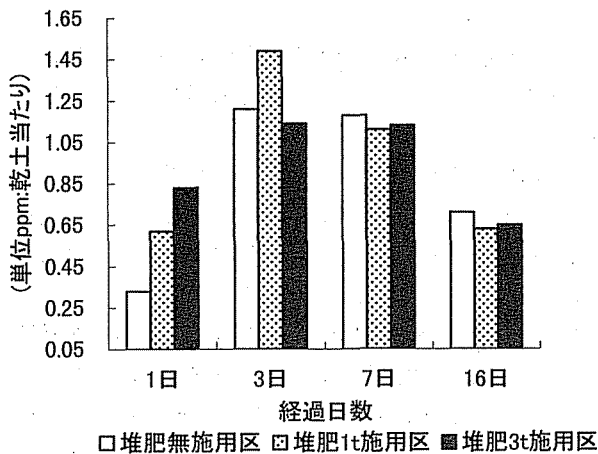


図9 ベンチオカーブの土壤中濃度 (1996)

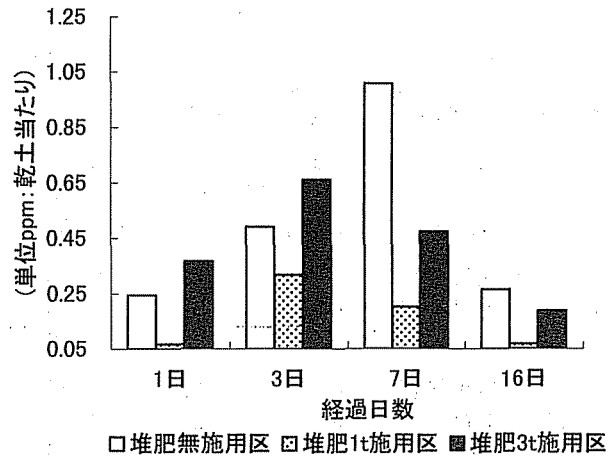


図10 メフェナセットの土壤中濃度 (1996)

度がこの付近で飽和していると考えられる。

散布3日後または7日後までの間、田面水に溶出したベンチオカーブ、メフェナセットは、土壤中の濃度の上昇が認められたことから、田面水から水田土壌表層へ移行が起こっていると考えられる(図9, 図10)。しかし、ベンスルフロンメチルは、散布翌日の土壤中濃度から徐々に減少し(図11)、他の2剤のような田面水からの移行現象による土壌中濃度の上昇が認められなかった。この点については、化合物の水溶解度または土壌への吸着能の違いになのかさらに検討する必要がある。

そして、散布7日から14日前後の期間には、田面水中の濃度は日数とともに減少しほとんど検出限界以下となり、土壌についても減少傾向が続いた。この原因は田面水、土壌において農薬の分解が起こり、稲や雑草に一部が吸収されたためにこのような結果となったと考えられる。

田面水の最高濃度に達した後の1日当たりの減少速度を回帰式から求めると、1993年と1994年の減少速度(λ)については、ベンチオカーブ、メフェナセット、ベンスルフロンメチルでは、堆肥施用量及び年次間で解析された分散分析⁹⁾の結果、5%水準で有意差はなかった。半減期についても約2日と大きな差は認められずほぼ同じとなった(表2, 3, 4)。このような田面水での消失パターンや減少速度と年次変化との関係は、丸⁴⁾やFerdinand¹⁾らの報告と同じであった。ただ、メフェナセットについては、アクトとして処理した1995年を含めて減少速度について同様の統計処理をすると、試験年次間で5%有意差が認められ、投下薬量が増えると減少速度が遅くなることが判明した。

一般に土壌中の有機物は、農薬を吸着すると言われており、土壌吸着能の高い水田では田面水濃度が低く推移すると予想し、有機物含量の異なる圃場で試験を実施し

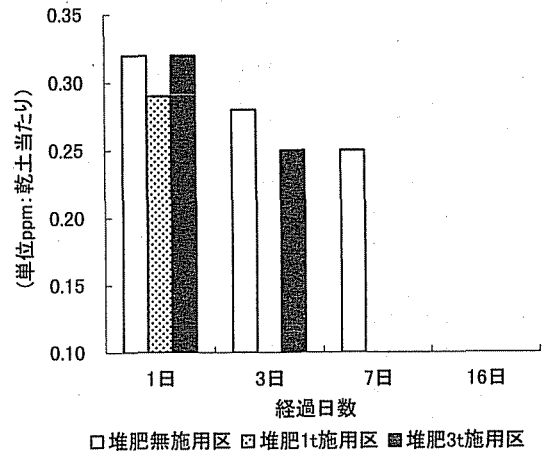


図11 ベンスルフロンメチルの土壤中濃度 (1996)

表2 ベンチオカーブの減衰回帰式(散布翌日から14日間)

調査年	試験区	λ	DT ₅₀	r
1993	無堆肥区	0.376	1.8	0.992
	堆肥1t区	0.349	2.0	0.993
	堆肥3t区	0.257	2.7	0.972
1994	無堆肥区	0.351	2.0	0.964
	堆肥1t区	0.298	2.3	0.975
	堆肥3t区	0.304	2.3	0.975

λ : 速度係数 DT₅₀: 半減期(日) r: 相関係数

た。ベンチオカーブについては、1993年及び1994年とも散布翌日から7日後の期間では、堆肥を施用した区の方が、無施用区に比べ、田面水の濃度が低くなる傾向がみられたが(図1, 4)、メフェナセットの1995年やベンスルフロンメチル、ピラゾスルフロンエチルでは逆の場合もみられた(図6, 7, 8)。土壌中濃度においてもベンチオカーブの散布翌日では、堆肥施用区が無施用区より濃度が高くなった(図9)が、それ以後はほぼ同程度で、他の2農薬では散布翌日でも堆肥処理区の方が低くなる

表3 メフェナセットの減衰回帰式(散布翌日から8日間)

調査年	試験区	λ	DT_{50}	r
1993 ^{a)}	無堆肥区	0.462	1.5	0.999
	堆肥1t区	0.414	1.7	0.996
	堆肥3t区	0.513	1.4	0.975
1994 ^{a)}	無堆肥区	0.506	1.4	0.998
	堆肥1t区	0.349	2.0	0.988
	堆肥3t区	0.389	1.8	0.996
1995 ^{b)}	無堆肥区	0.332	2.1	0.980
	堆肥1t区	0.289	2.4	0.993
	堆肥3t区	0.349	2.0	0.996

λ : 速度係数 DT_{50} : 半減期(日) r : 相関係数

a) ウルフエース粒剤1.0%, b) アクト粒剤3.5%

表4 ベンスルフロンメチルの減衰回帰式(散布翌日から8日間)

調査年	試験区	λ	DT_{50}	r
1993	無堆肥区	0.407	1.7	0.999
	堆肥1t区	0.574	1.2	0.994
	堆肥3t区	0.545	1.3	0.995
1994	無堆肥区	0.570	1.2	0.965
	堆肥1t区	0.322	2.2	0.995
	堆肥3t区	0.358	1.9	0.987

λ : 速度係数 DT_{50} : 半減期(日) r : 相関係数

か、あるいはほぼ同じとなる場合が認められた(図10, 11)。このように今回の試験では、土壌の有機物含量の違いと田面水の濃度及び土壌中濃度の変化との関係は明確ではなく、農薬の土壌中での分解などを考慮し、さらに検討する必要がある。

水田に散布された除草剤の圃場外への流出は、減水深の大きな圃場以外では、地下浸透はほとんどなく、田面水の流出によるものと考えられる。また浸透水よりも田面水のほうが濃度がかかなり高いことが知られており²⁾、散布数日の比較的濃度の高い田面水が、周辺水路や河川に流出した場合に環境への負荷が大きいと考えられる。そこで今回供試した農薬が田面水により流出した場合を各種基準値から評価すると、ベンチオカーブでは水質汚濁にかかる環境基準の10倍である0.2mg/L(通常、河川等の環境中での水質基準は、希釈等を考慮し排水時の基準値はその10倍で評価される。)を散布4日後に下回った。メフェナセットでは、公共用水等における水質評価指針の10倍である0.09mg/L(90ppb)をウルフエースとして散布されたものは散布4日後に、投下薬量の多いアクトとして散布されたものは8日後に下回った。ピラゾスルフロンエチルは、水質汚濁にかかる登録保留基準1mg

/L(1000ppb)を散布直後でも越えなかった。なお、ベンスルフロンメチルについては水質基準が設定されていない。

今回用いた各種基準値は、年間の平均濃度を評価するためのものであることから、今回供試した農薬は、散布直後は基準値を超えるものの短期間で減少し、いずれも環境への負荷は少ないと考えられる。

また、水系生物への影響については、半数致死濃度(LC₅₀)で評価するとベンチオカーブで1.5mg/L(コイ)³⁾、4.4mg/L(ヒメダカ)³⁾、メフェナセットで6.3mg/L(コイ)³⁾、ピラゾスルフロンエチルで40mg/L以上(コイ)³⁾など今回の田面水濃度の最高濃度はこれらの数分の1から数百分の1であり、これら魚類への影響もほとんどないと考えられる。

以上のことから、水田に使用される除草剤の使用については、散布後の水管理が大切であり、例えば適正使用基準での施用量では、ウルフエースで散布後約4日間、アクトで散布後約1週間程度は、田面水を圃場外へ流出させないようにすることにより農薬の流出を少なくし、周辺環境への負荷を小さくすることが可能である。

引用文献

- (1) Ferdinand F. Fajardo・高木和宏・石坂真澄・臼井健二(2000):水田圃場の作土層と田面水中におけるプレチラクロールとメフェナセットの消失パターンと速度 3年間の圃場試験:農薬誌 25, 94-100
- (2) 藤井教子・清水克彦・吉倉惇一郎(1993):有底圃場における除草剤オキサジアゾン及びブタクロールの動態:近畿中国農研 85, 6-9
- (3) 金澤 純(1996):農薬の環境特性毒性データ集:合同出版
- (4) 丸 論(1991):水系環境における農薬の動態に関する研究:千葉県農業試験場特別研究報告 18
- (5) 農林水産省農蚕園芸局植物防疫課:農薬要覧(1993):社団法人 日本植物防疫協会
- (6) 奥野忠一・芳賀敏郎:実験計画法(1969):培風館
- (7) 上杉康彦・上路雅子・腰岡政二(1997):最新農薬データブック 第3版:ソフトサイエンス社