

## ゴルフ場における農薬の土中浸透に関する研究

尾島 勝\*・田村 新吾\*\*

### Experimental Study on Infiltration and Dispersion of Agricultural Chemicals with Rainfall in Golf Course

Masaru OJIMA and Shingo TAMURA

#### ABSTRACT

Groundwater contamination by agricultural chemicals is getting one of the most serious environmental problems, especially in golf course. The purpose of this study is to investigate the moving characteristics of scattered pesticides caused by heavy rain.

The contents of this study are 1) the investigation of poison characteristics of the main agricultural pesticides in golf course, 2) the analysis of data of the saturated sand-column tests based on gaschromatography(GC-FTD), and 3) the analysis of data of the unsaturated sand-column tests based on same way.

Main results obtained are as follows: 1) most of the scattered pesticides are absorbed by the grass and soil particles, 2) the estimated values of concentration of pesticides in the sand-column test are a little over the permitted value, and so it is necessary to keep a lookout for the behavior.

Key words: Groundwater Contamination, Agricultural Chemicals, Golf Course, Infiltration, Dispersion, Gaschromatography

#### 1. まえがき

昨今問題になっているゴルフ場の農薬汚染は、農薬使用に際して自然界に直接投入させることが大きな特徴である。すなわち、大部分の農薬はパッティング・グリーンや樹林に散布され、自然界を様々の経路で移動し、その間にいろいろな化学変化を受ける。したがって農薬が地下水や河川に影響を与える経路や形態は複雑である。使用された農薬が自然界をどのように移動し、どう変化するかは、農薬の物理的・化学的性質によって異なるし、製剤形態・使用方法とも関係し、気象状況や土壌の性質などにも影響される。

本研究では、ゴルフ場におけるパッティング・グリーン上の散布農薬の挙動に着目し、土中の鉛直飽和浸透量・不飽和浸透量を実験的に把握し、農薬の土壌吸着性や植物分解能などを解明することを目的としている。

#### 2. ゴルフ場使用農薬の特性と化学的分析法

##### 2.1 厚生省指定農薬と実験使用農薬

ゴルフ場には多くの種類の農薬が使用されているが、近年まで野放し状態であったが、1988年8月から農薬取締法の適用を受けることになり、1990年5月に厚生省より、主な使用農薬21種について、安全性の目安となる水

\*土木工学科 教授

\*\*土木工学科大学院

道原水水質目標値が示された。これに基づき、環境庁も同年5月25日にゴルフ場排水口での許容濃度指針値を上記水質目標値の10倍の値とした。Table 1に厚生省の挙げた21種の農薬特性、水質目標値( $\text{mg/l} = 10/100 \times \text{ADI} \times 50\text{kg}/2\text{l}$ )および化学的分析法を示した。測定方法に示したGCはガスクロマトグラフィー法であり、MSは質量スペクトル装置結合分析を、FPDは炎光光度検出器を、ECDは電子捕獲検出器を、FTDは熱イオン検出器を用いることを意味し、HPLCは高速流体クロマトグラフィー法である。

農薬の定量分析には数種の分析法がある中、検出限界が高く、取り扱いおよびクリーンアップが比較的容易なGC-FTD分析法を用いた。

ゴルフ場で使用される農薬は、殺虫剤・殺菌剤・除草剤に分類されるが、本研究ではこれらの中で、GC-FTDによる分析が可能で、使用量も多く、その流出挙動の解明が重要であると考えられるダイアジノン、MEP、シマジン、フルトラニルを選んだ。これらの特性を以下に簡単に述べる。

1)ダイアジノン 水にわずかに溶ける(40ppm)。農薬としては植物体への浸透圧や揮散性が高いので水面施用剤としての効果が高い。その他にも茎葉散布、土壌施用としても広く用いられる。殺虫作用は、直接作用・消化中毒剤および燻蒸作用により、比較的速効性がある。毒性はパラチオンよりも低毒性であるが、有機リン剤のうちでは比較的高いグループ(劇物)であり、魚毒性B-s類。ドジョウ・ボラに強く作用するので注意が必要であり、養魚池(川)に流入する危険性のある所では使用しない。土壌中における半減期は22日、容器内、畑状態(不飽和)で11~12日、水田状態(飽和)で6~7日と比較的短い。

ゴルフ場使用農薬の道原水水質目標値(厚生省)は0.005( $\text{mg/l}$ )であるが、環境庁によるゴルフ場からの排水口指針値は目標値の10倍の0.05( $\text{mg/l}$ )である。

2)MEP(フェニトロチオン) 水に難溶。カ・ハエ・ゴキブリに効果大で、家庭用殺虫剤としても広く用いられる。動物体内では速やかに減衰する。毒性は普通物であり、魚毒性B類である。水質目標値(厚生省)は0.01( $\text{mg/l}$ )、排水指針値0.1( $\text{mg/l}$ )である。

3)シマジン(CAT) 水に難溶(5ppm)。発芽前処理剤として地表部の雑草の芽生えに有効。植物体への吸収は根からであり、茎葉からほとんど認められない。土壌中では粘土鉱物、有機物に吸着する。難溶性のため降雨による下方移動はほとんどない。土壌中での分解、不活性化は微生物によるものであり、光分解や揮散による活性成分の消失は極めて少なく、残効性は40~50日とされている。なお砂質土壌では薬量は少なくするか、使用しない。毒性は普通物であり、魚毒性A類である。除草剤の中では最も厳しい水質目標値が示されている。水質目標値(厚生省)は0.003( $\text{mg/l}$ )、排水指針値(環境庁)0.03( $\text{mg/l}$ )である。

4)フルトラニル 水に難溶(9.6ppm)。農薬としては稲の紋枯病の予防、治療の効果にすぐれ、その他にも広く用いられる。浸透移行性を有し、耐降雨性にすぐれており、残効性が大きい。動物体や土中では容易に分解されて蓄積性はない。毒性は普通物であり、魚毒性B類である。水質目標値(厚生省)は0.2( $\text{mg/l}$ )、排水指針値(環境庁)2.0( $\text{mg/l}$ )である。

## 2. 2 GC-FTDによる化学的分析法

採取された試料は、できるだけ速やかに分析することが望ましいが、実際は種々の事情により分析までかなり

Table 1 Characteristics of Agricultural Chemicals used for Golf Course

分類	農薬名	人畜毒性	魚毒性	水質目標値	測定方法	備考
殺虫剤	DEP(トリクロロホ)	劇物	B類	0.030 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-FPD	水溶性(154g/l), 化学的不安定, 分析難 難溶( ), 分解能大 難溶(1.9ppm), 7カ月に不安定 わずかに溶ける(20ppm), 現在ほとんど使用せず 養殖池周辺では絶対使用不可 わずかに溶ける(40ppm)使用量多, 養殖池・川周辺使用不可
	MEP(フェニトロチオン)	普通物	B類	0.010 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-FPD, GC-ECD, GC-FTD	
	イネキリン	劇物	B類	0.008 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-FPD, GC-ECD	
	イソキサ	劇物	B類	0.001 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-FPD, GC-FTD	
	カリンリキス グイジン	劇物	C類	0.004 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-FPD, GC-ECD	
殺菌剤	TPN(クワトロニ)	普通物	C類	0.040 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-ECD	ほとんど使用しない, 発がん危険性高し(米科学7がミ-) 水溶性(48ppm), 分析難 水溶性(13ppm), 分析難 難溶, 7カ月に不安定にも難溶 発がん危険性高し(米科学7がミ-) 水質目標値極めて厳しい 難溶(1ppm), 土壌残留性小, 分析難 難溶(9.6ppm), 残効性大
	イブリン	普通物	B類	0.040 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-FPD, GC-ECD	
	イネキリン	普通物	A類	0.300 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-FTD, GC-ECD	
	オキシ銅	普通物	B類	0.040 ( $\text{mg/l}$ )	HPLC	
	キャブタ	普通物	C類	0.300 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-FPD	
	チカム(TMTD)	普通物	C類	0.006 ( $\text{mg/l}$ )	HPLC	
	トリスチル フルトラニル	普通物	A類	0.080 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-FPD	
除草剤	SAP(アソナト)	普通物	B類	0.100 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-FPD, GC-FTD	水溶性(25ppm), 残効性大, 土壌吸着性大 水溶性(0.5%) 難溶(5ppm), 残効性大, 使用量多 難溶(5~7ppm) 発がん危険性高し(米科学7がミ-) 難溶(0.3ppm), 土壌吸着性大, 良薬
	アソナト	普通物	A類	0.200 ( $\text{mg/l}$ )	HPLC	
	シマジン(CAT)	普通物	A類	0.003 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-FTD	
	イネキリン	普通物	A類	0.030 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-FTD	
	アソナト	普通物	B類	0.004 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-FPD, GC-ECD	
	アソナト アソナト	普通物	A類	0.008 ( $\text{mg/l}$ )	GC-MS, GC-ECD	

の期間保存しなければならないことが多い。試料は保存中の変質や残留農薬の分解を避けるため凍結して保存する。その後GC-FTDにかけるためにクリアップを行う。

クリアップは定量に先立ち、定量を妨害する混在物を抽出物中より分解除去することである。クリアップには、いろいろな方法があるが通常最初に行われるのは溶媒による抽出である。すなわち試料を食塩水などで稀釈し、n-ヘキサソ、ベンゼン、ジクロロメタンなどで抽出する。このようにして得た試料をクロマトグラフにかけ、成分分析を行う。

ガスクロマトグラフィーを行うための装置がガスクロマトグラフである。ガスクロマトグラフにはいろいろな型式があるがその基本的な構造を模式的にFig 1に示す。

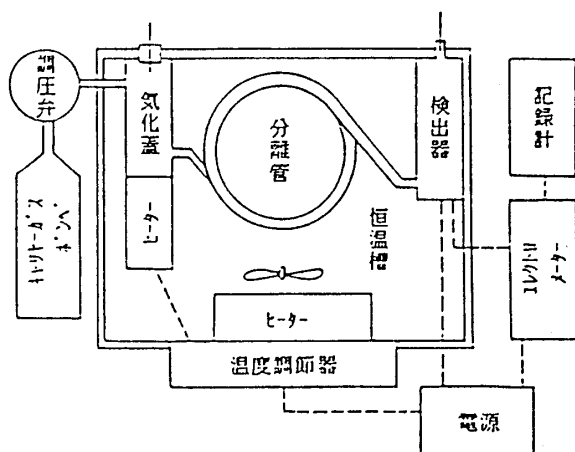


Fig.1 Scheme of Gaschromatography

今回使用した検出器は、Shimadzu GC-7Aであり、このガスクロの分析条件はTable 2のとおりである。

試料をガスクロマトグラフに注入すると、検出器によって電気信号に変えエレクトロメーターで処理してクロマトパックとレコーダーのそれぞれの記録紙にまず溶液のピークが現れ、ついで試料中の成分の保持時間の一にその量に応じたピークが画かれる。そこで濃度を求めたい溶液をGCに注入し、その面積をスタンダードのそれと比較して濃度を求める。

Table 2 Conditions of Shimadzu GC-7A

Column	:10%DC-200 on Uniport HP 80-100mesh をつめた3mm 10*1m
Detector	:FTD 5V
Presser	:0.5kg/cm <sup>2</sup>
Carrier	:40ml/min
Air	:0.5kg/cm <sup>2</sup>
Hydrogen	:0.6kg/cm <sup>2</sup>
Atten.	:256°C
Inj.Temp.	:230°C
Column Temp.	:210°C
Carrier gas	:He
Chart speed	:5mm/min

農薬濃度は次の式により求める。

$$E(\text{ppm}) = D(\text{ng})/C(\mu\text{l}) \times B(\text{ml})/A(\text{g})$$

ここで、A：農薬量(g)(この場合、農薬を含む溶液の量)、B：抽出後、アセトンに溶かした時の量(ml)、C：ガスクロへの注入量( $\mu\text{l}$ )、D：検量線より求めた農薬の量(ng)、E：求められる農薬の濃度(ppm)

### 3. 小砂層カラムによる鉛直飽和浸透実験

#### 3.1 実験装置および実験方法

Fig.2に実験装置の概略図を示す。内径9.9cm、長さ30cmのアクリライトパイプを加工してテストカラムとした。カラムに水を張り、フィルターメッシュより9cmの高さまで粗砂(相馬砂)を、さらに12cmの厚さの細砂(豊浦砂)を敷き、その上に厚さ4cmの芝および芝土を敷き、25cm厚の砂層カラムを形成した。その砂層カラムはほぼ完全飽和状態にあり、芝表面より1cmの湛水深を常に保つ。通水試験を行い、所定の水位差 $\Delta H$ に対する定常流量 $Q_0$ を知り、 $Q_0 = Q_i$ となるようにバルブ開度を決定した。

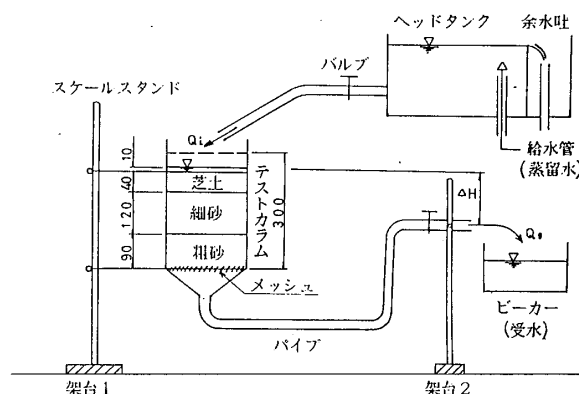


Fig.2 Experimental Model (small sand-column)

実験手順は次のようである。1)実験開始直前に導水バルブ(Fig.2、架台2)を開き芝表面まで排水し、コックを閉じる。2)芝表面に所定の農薬を散布する。3)所定の時間放置した後、 $Q_i$ を導びき1.0cmの湛水深に達すると同時にコックを開き、 $Q_0$ を受水する。4)所定の時間間隔で受水を繰り返し、テストカラム容積の約5倍の通水を続ける。5)受水した流出水の流量を計測するとともに、分析用試料を採水(2ml)し、直ちに、凍結保存する。実験ケースによっては受水した流出水の全量をガスクロマト分析にかけた。6)凍結保存試料はできる限り短時間で前処理を終了させ、FTDによるガスクロ分析を行う。

実験ケースおよび実験条件をTable 3に示す。

#### 3.2 実験結果の考察

実験に用いた農薬は、ダイアジノン水溶液34%(中外製薬)、シマジン水和剤50%(日本製薬)、モンカット(フ

Table 3 Experimental Cases and Conditions

CASE	月日・時刻		使用農薬	実験条件	
	開始	終了			
CASE 1	7.13, 13:15	7.14, 10:44	ダイジノン	農薬散布	13:12, 15.5cc, $\Delta H=1.25$ cm, $Q_0=15$ cc/min
CASE 2	7.16, 15:00	7.17, 10:15	ダイジノン	農薬散布	12:00, 15.5cc, $\Delta H=1.25$ cm, $Q_0=14\sim 15$ cc/min
CASE 3	8.27, 14:07	8.28, 10:10	ダイジノン	農薬散布	14:05, 15.5cc, $\Delta H=1.00$ cm, $Q_0=14\sim 15$ cc/min
CASE 4	7.20, 13:35	7.21, 9:15	シジソン	農薬散布	13:35, 4cc, $\Delta H=1.25$ cm, $Q_0=15$ cc/min
CASE 5	7.21, 14:10	7.22, 10:10	シジソン	農薬散布	11:10, 4cc, $\Delta H=1.00$ cm, $Q_0=15$ cc/min
CASE 6	9. 3, 13:37	9. 4, 10:50	フルトラニル	農薬散布	13:27, 2cc, $\Delta H=1.00$ cm, $Q_0=14$ cc/min
CASE 7	9.10, 14:40	9.11, 10:50	MEP	農薬散布	14:30, 7cc, $\Delta H=1.30$ cm, $Q_0=15$ cc/min
CASE 8	11. 1.11:30	11. 2.10:25	MEP	農薬散布	11:20, 7cc, $\Delta H=3.8$ cm, $Q_0=14\sim 15$ cc/min

フルトラニル水和剤25%(日本製薬)およびスミチオン(MEP)乳剤50%(住友化学)である。これらを通常ゴルフ場で使用されている標準希釈倍率, 標準散布量に等しくなるよう計算し, Table 3に示した散布原液量とした。

#### 1) 水理特性

Table 3に示したとおり, 給水量はほぼ15cc/minとなるように水位差 $\Delta H$ を調節した。各実験における砂層全体としての透水係数, 浸透流速および浸透流量を算出すればTable 4のようになる。新しい芝を用いたケース8では透水係数がその他のケースに比べて1/3~1/4と小さいが, 浸透流速としてはいずれのケースもほぼ同じ値を示しており, 農薬の移流・拡散に関する水理特性はほぼ同一であると考えてよい。

Table 4 Hydraulic Results of Tests

CASE	透水係数 k $\times 10^{-2}$ cm/sec	浸透流速 v $\times 10^{-3}$ cm/sec	浸透流量 q <sub>0</sub> cm <sup>3</sup> /sec
CASE 1	7.88	3.29	0.253
CASE 2	7.67	3.20	0.246
CASE 3	9.34	3.12	0.240
CASE 4	7.88	3.29	0.253
CASE 5	9.86	3.29	0.253
CASE 6	9.17	3.05	0.235
CASE 7	7.58	3.28	0.253
CASE 8	2.51	3.18	0.245

#### 2) 農薬の土中浸透特性

検出された農薬濃度の経時変化を示せばFig.3~Fig.5のようになる。

いずれのケースにおいても, 10分後の第1回採水試料から検出値の中でも相対的にかなり大きな値が検出されているが, これは, 散布農薬の一部が溶出拡散し, カラムの側壁沿いの最も間隔の大きい水みちを通り, 側面流として流下したものと考えられる。これがテストカラムの問題点でもあるが, 実際のゴルフ場グリーンでは考えにくい。むしろ全般的にこれらの経時変化図をみれば,

60~70分経過までは濃度値は低下し, 第8回目(80分経過)あたりから再び濃度値はあるピークまで上昇する傾向が認められる。6~7回目までの排出流量は砂層カラムの平均間隔率を0.42とすれば, 実験開始時に砂層カラム内に貯留されている水量(980~1030cc)とほぼ一致することがわかる。したがって, 散布農薬が浸透流に乗ってそのまま下方に移行するものとすれば, 第8回目以降の試料からは原液濃度に近いかなり高濃度値が検出されることが予測される。

①Fig.3に示した殺虫剤ダイアジノンについては, 放置時間が3時間であるケース2が, 農薬散布後わずか2分の放置時間であるケース1および3の検出値よりもわずかに小さい値を示しているようであるが, 流出特性としてはほとんど変らない。すなわち, 0.22~0.10ppmをピーク値として時間の経過とともにわずかに減衰する傾向を示している。この値は, 原液濃度(9~12ppm)に比べれば1/100程度となっているが, ゴルフ場排水許容指針値0.05ppmを超えており問題となる。

しかし約20時間通水を停止した後の流出水の検出濃度値は0.007~0.026ppmと排水指針値よりも小さくなっている。したがって, 植物吸着性や土壌吸着性が強く, また土壌中における分解もかなり速いことが推測できる。

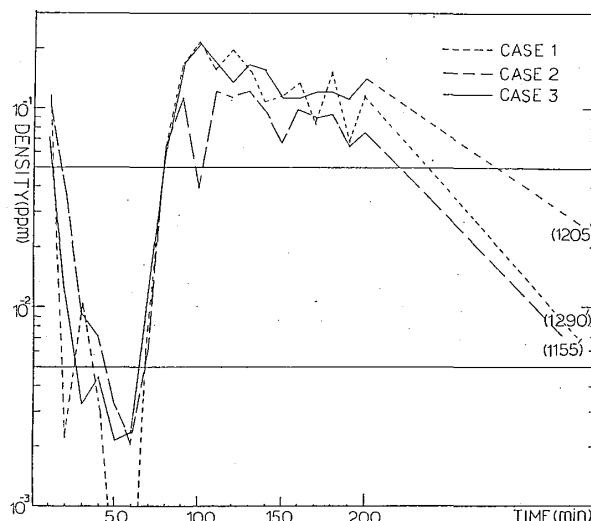


Fig.3 Change of Pesticides Concentration (Diagnon)

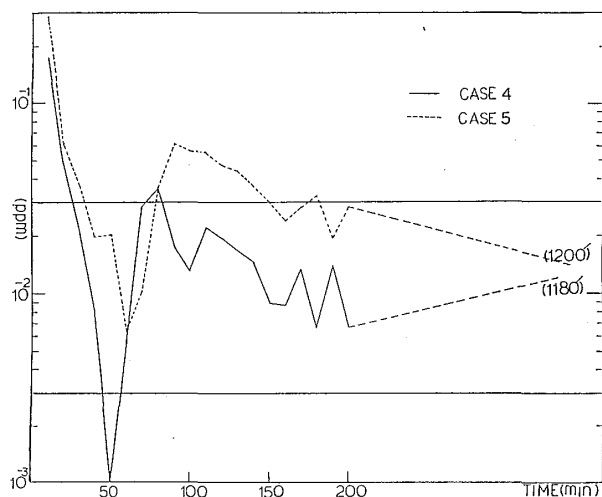


Fig. 4 Change of Pesticides Concentration (CAT)

②Fig. 4に示した除草剤シマジンについては、第1回採水試料の濃度値が検出値の中で最も大きい値を示し、排水許容指針値0.03ppmの5~10倍の値であることが注目される。また図から明らかなおり農薬散布後の放置時間が3時間であるケース5の検出値が相対的に大きいことも注目される。すなわち、ダイアジノンとは全く逆の流出特性を示していることになる。これはシマジンの農薬特性である「植物体への吸収は根からであり、粘土質・有機物への吸着性は良いが砂質土壌では使用しない」ことを如実に示すものである。したがって飽和状態の砂質土壌中では農薬の下方浸透流出が起こり易いといえ、使用時の諸条件に十分注意する必要がある。

③Fig. 5に示したMEPについてみれば、浸透水の乗って農薬がカラムから流出すると考えられる8回目(80分)以降の濃度値は0.16~0.17ppmのほぼ一定値を示している。しかもこの値は排水許容指針値の0.1ppmを超えており問題となる。

しかし約20時間通水を停止した後の流出水の濃度値は0.013ppm、0.008ppmと1オーダー小さい値となっており、土壌中における分解能の大きいことが推測できる。

④フルトランルについては流出水からは今回使用したGC-FTDの検出器の精度では検出されていない。

#### 4. 大砂層カラムによる鉛直不飽和浸透実験

##### 4. 1 実験装置および実験方法

Fig. 6に砂層模型実験装置の概略を示す。装置を移動式架台上に設置し、砂層カラムの遮光と断熱のため芝面を除き周囲を合板製の箱で覆った。10mm/hr~20mm/

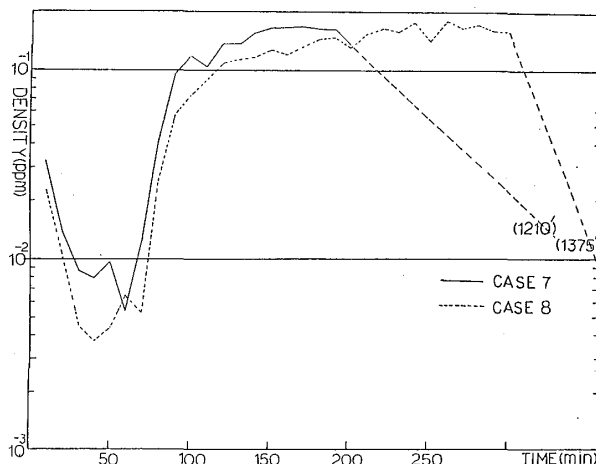


Fig. 5 Change of Pesticides Concentration (MEP)

hrレンジの模擬降雨は噴霧ノズル(イケウチ製)と流量調整バルブおよびポンプからなる降雨発生装置を作成し、これを用いた。

実験手順は次のとおりである。1)水を張りながらフィルターメッシュ(カラム底板より10cm高)より8cmの厚さで砂利を、そこから15cmの厚さで粗砂を、さらに20cm厚の細砂を敷き、三層構造の砂層カラムを形成する。2)自然排水により一旦水位を下げ、図に示した所定の位置にテンシオメーター、温度計および採水用注射針を設置し、防水固定を行う。その後再び降雨発生装置を用いて給水し、砂層を完全飽和状態にもどし、あらかじめ飽和させておいた芝および芝土を砂層上に敷く。3)排水過程の実験では、自然排水開始と同時に所定の時間間隔でテンシオ値と越流マス(底面より15cm高)からの流出量を計測する。数時間放置して初期不飽和状態を作る。4)所定の実験条件の下に農薬浸透実験を開始する。テンシオ値、温度、採水試料の計測を行う。5)採水試料は-40

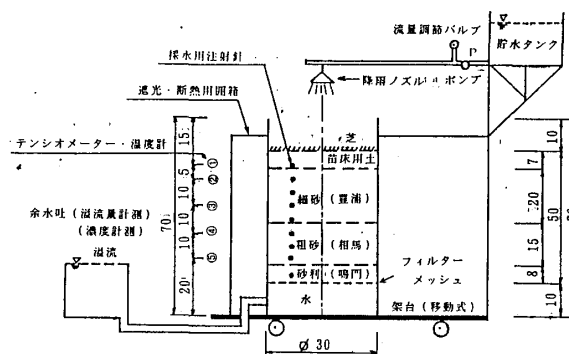


Fig. 6 Experimental Model (large sand-column)

CASE	月日・時刻		使用農薬	実験条件
	開始	終了		
CASE 1	12. 3. 10:20	12. 5. 10:20	MEP	農薬散布10:20, 66cc, 降雨開始10:35, 終了11:35
CASE 2	12. 10. 9:50	12. 12. 10:02	7 777	農薬散布 9:45, 132cc, 降雨開始10:02, 終了11:02
CASE 3	12. 17. 11:05	12. 19. 10:05	CAT	農薬散布10:35, 33cc, 降雨開始10:50, 終了11:50
CASE 4	12. 20. 10:40	12. 22. 10:25	7777	農薬散布10:10, 7cc, 降雨開始10:25, 終了11:25

Table 5 Experimental Cases and Conditions

℃で凍結保存し、前処理を行いガスクロマトグラフィーによる濃度分析を行う。Table 5 に実験ケースと条件を示した。

#### 4. 2 実験結果の考察

考察項目は、土中温度、テンシオ値、農薬濃度値および浸透流出流量である。

##### 1) 土中温度

Fig. 7 に温度の経時変化を示した。計測点は芝面から3cm, 8cm, 18cm, 28cm, 38cmの位置にある。

各ケースとも芝土表面近くでは降雨付加により温度低下がみられるが、砂層カラムの中・下層では温度変化はほとんどなく、各測点での温度変化はいずれも実験室の温度に依存していると考えられる。また、農薬種別にみても、経時変化、鉛直分布ともに似たような結果を示しており、農薬種による温度変化に対する影響はない。以上の考察結果に基づき、テンシオ値および濃度値に対する温度補正を行う必要はないとした。

##### 2) テンシオ値

Fig. 8, Fig. 9 に各測点におけるテンシオ値の経時変化を、Fig. 10 に鉛直分布を示した。

いずれの実験ケースにおいても降雨条件の付加により芝土層内の測点1ではテンシオ値の大きな経時的変化がみられるが、測点2以下の測点ではその変化はわずかである。これは表層部だけに降雨による保水率の増減があり、中・下層部では集水降雨による下方への浸透は生じるものの大幅な保水率の変化には至らないことを示している。また、実験ケースによっては降雨継続中であるにもかかわらず測点2および3におけるテンシオ値が増大する場合も認められる。このことは、初期不飽和平衡状態よりも保水率が減少したことになり、芝面への降雨により表層が加圧され、それより下部の間隙水の移動が加速されたことを示すものと考えられる。

##### 3) 農薬濃度

Table 6~Table 9 にガスクロマトグラフ分析より得られた濃度値をppmの単位で小数点以下4桁の有効数字として示した。したがって分析精度は0.1ppbである。表中に数字が示されていない所は、試料の採取を行っていない測点、採水が不可能であった測点、分析の必要な

しとして試料をガスクロにかけなかった測点のいずれかである。なお、表には芝表面から3cmの深さにある測点をST. 1として、5cm間隔でとった砂層カラム内測点をST. 9 (深さ43cm)までとし、余水吐からの流出水を $Q_0$ とした。

以下に個々の分析結果について考察する。

##### a) MEP

原液試料濃度243.96~301.29ppmと分析された農薬水溶液66ccを散布し、15分間放置後に20.0mm/hrのモデル降雨を1時間継続して降らせた実験である。

検出値の最大値は $Q_0$ の第11回目(240分後)の0.1912ppmであり、2番目はST. 4, 第12回目(300分後)の0.0551ppm, 3番目はST. 1, 第1回目(15分後)の0.0486ppm, 4番目は $Q_0$ , 第7回目(120分後)の0.0398ppm, 5番目は $Q_0$ , 第12回目の0.0260ppmである。このように大きな検出濃度値を示す測点とその生起時刻に一定の傾向があるようにはみえず不規則である。

Table 1 に示した水質目標値0.010ppmを超えているところは、上述の5つに加えてさらに6つしかなく、ほとんど降雨継続中の値である。さらにこの値の1/4, すなわち0.0025ppm以上であるところを調べれば、表中のスクリーンをほどこした25の測定値が加わる。このように分級して農薬の流下挙動をとらえれば次のようになる。①降雨継続時の第4回目までのほとんどの測点における検出値がこの分級の中に入り、15分後には0.01ppm程度の値は深度38cmのST. 8まで到達していること、さらに15分後には $Q_0$ の流出水に0.017ppmの高濃度値が検出される。②芝土内測点ST. 1では常に濃度値が検出されること、第3回、第4回の検出値の分布状況から一定量の農薬の下方浸透が生じていることがわかる。③最も注意すべきことは、降雨停止3時間後の第11回目の $Q_0$  (流出水)にゴルフ場排水口許容濃度指針値を超えていることである。また、さらに1時間後の検出値にも砂層の中・下層部から水質目標値0.01ppmを超える値が示されていることである。このときの浸透流出流量は4~3.5cc/15minとごくわずかであるから、農薬の下方への流下機構を解明することは難解である。

##### b) ダイアジノン

原液試料濃度20.19~58.20ppmと分析された水溶液132ccを散布し、17分間放置後に20.0mm/hrのモデル降雨を1時間降らせた。

検出濃度値の最大値は、ST. 2, 第2回目(30分後)の3.0273ppmであり、測点1, 2, 3の砂層カラムの上層部ではかなり高い値を示しており、排水許容濃度指針値0.05ppmを超えるところは24個である。さらに水質目標値(0.005ppm)を超えるものは19が加算される。

①検出値の最大値は散布原液の5~15%程度の高濃度

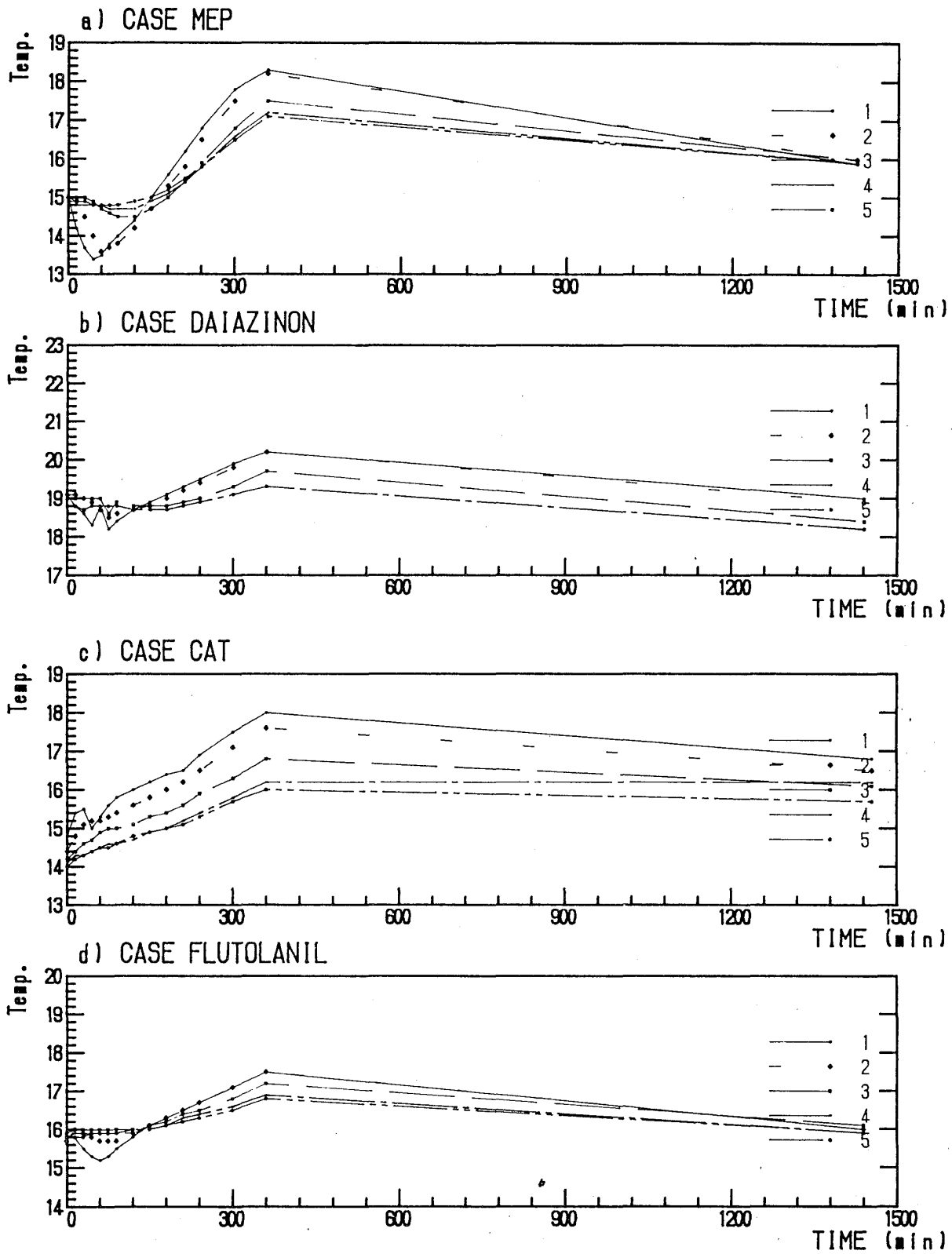


Fig.7 Change of Temperature in Sand-column

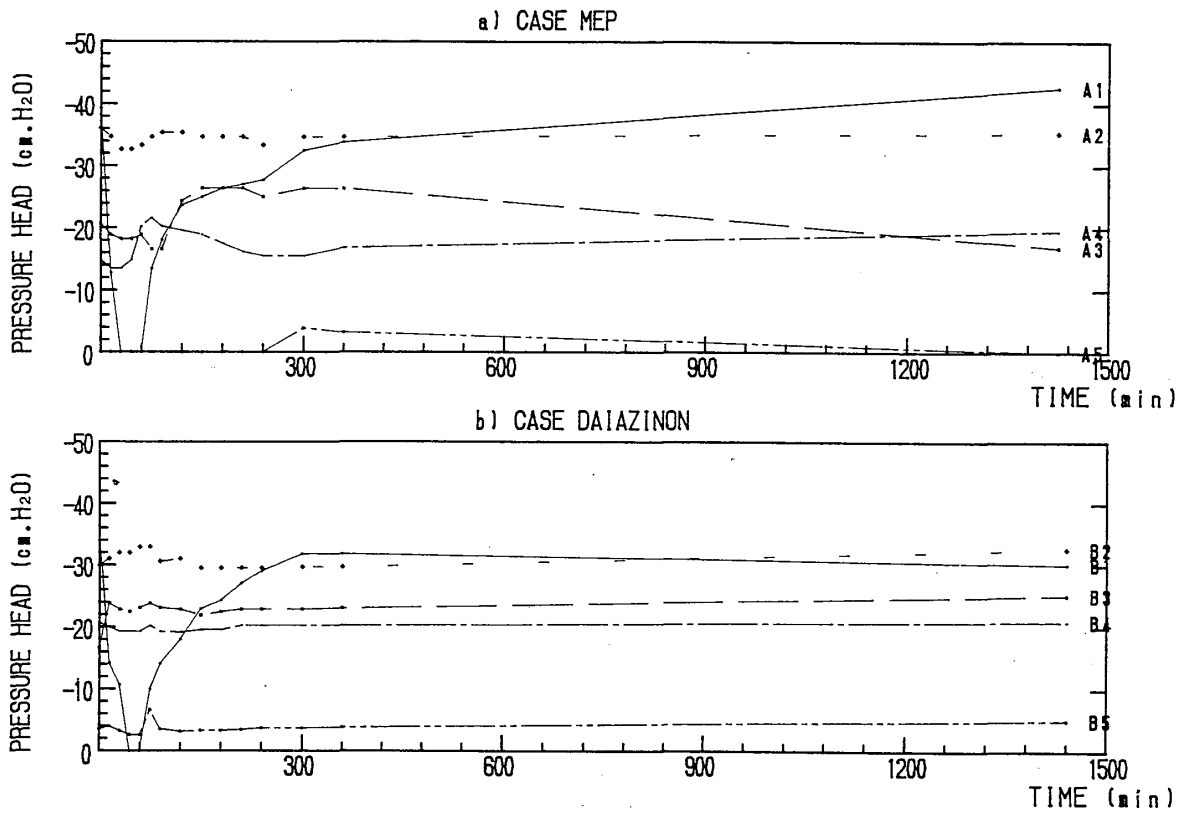


Fig.8 Time-dependent Characteristics of Tensio

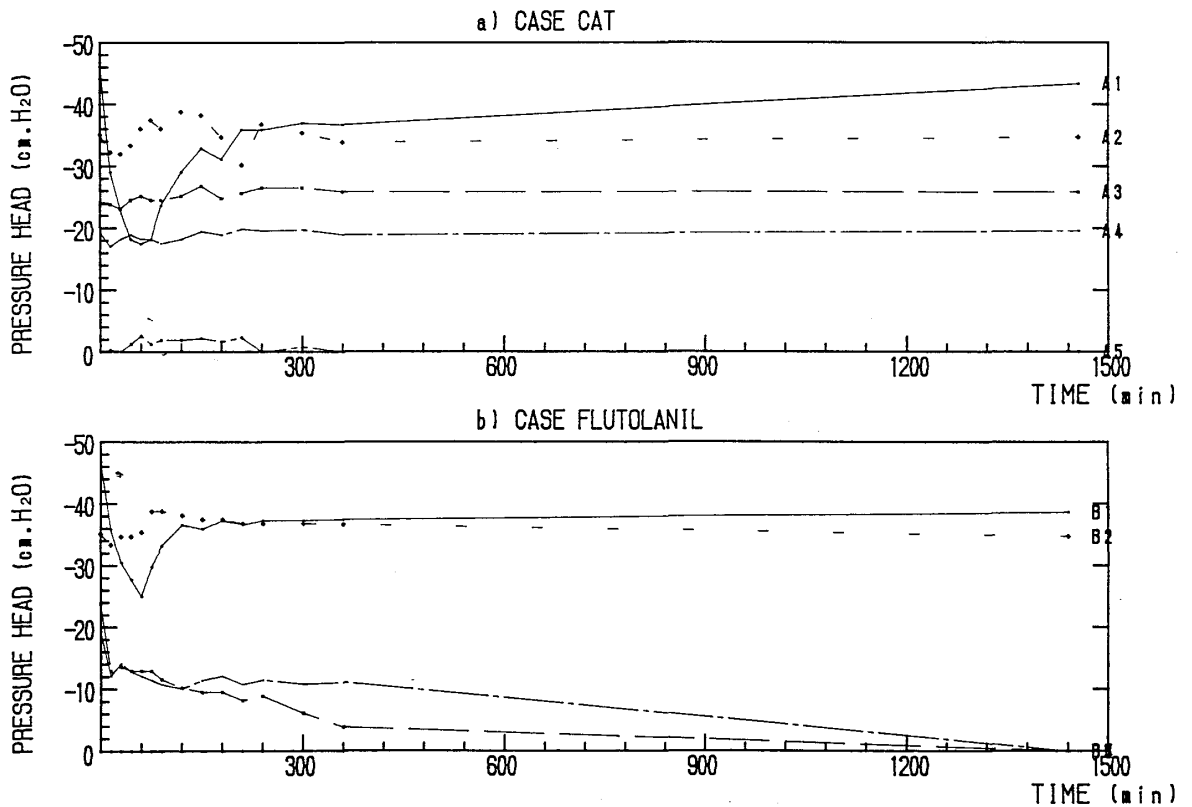


Fig.9 Time-dependent Characteristics of Tensio



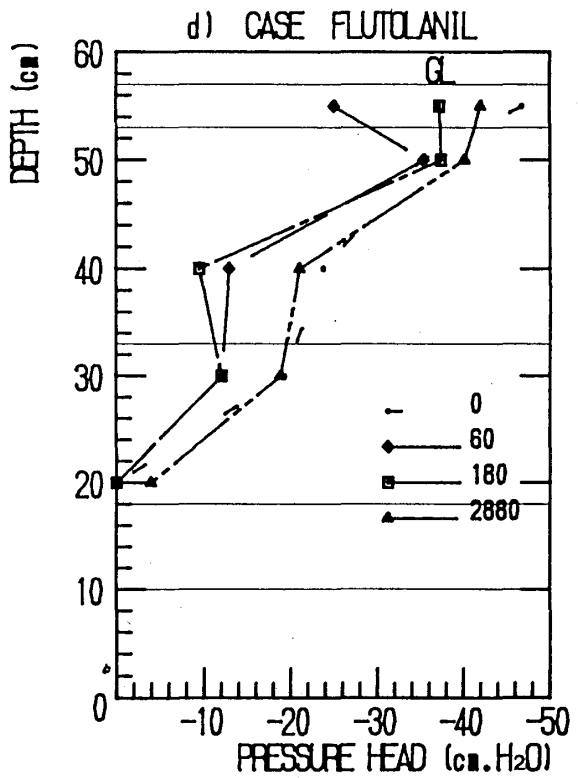
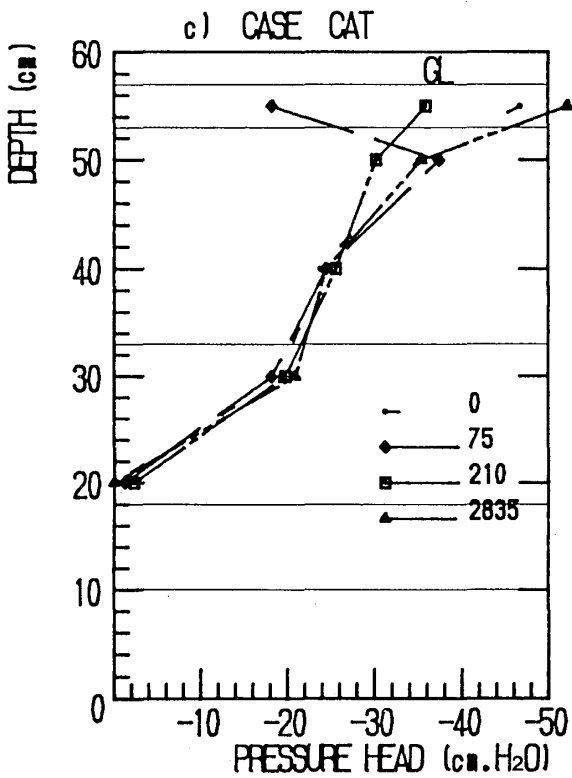
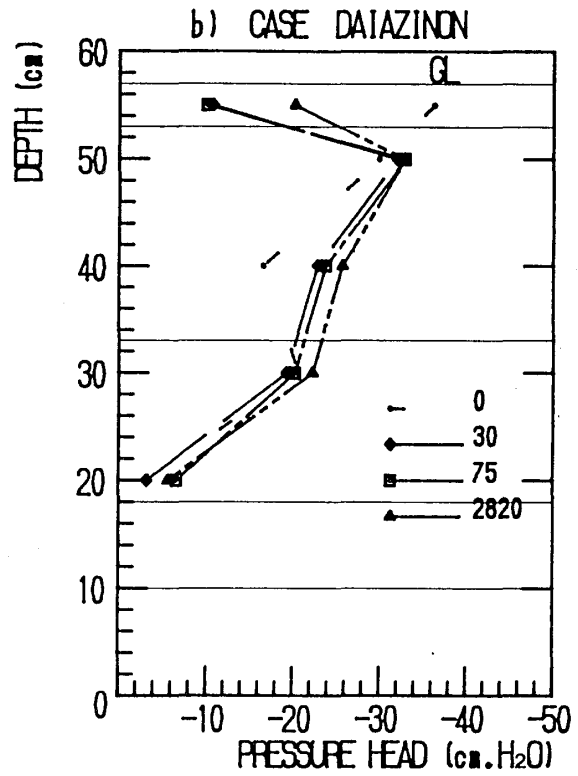
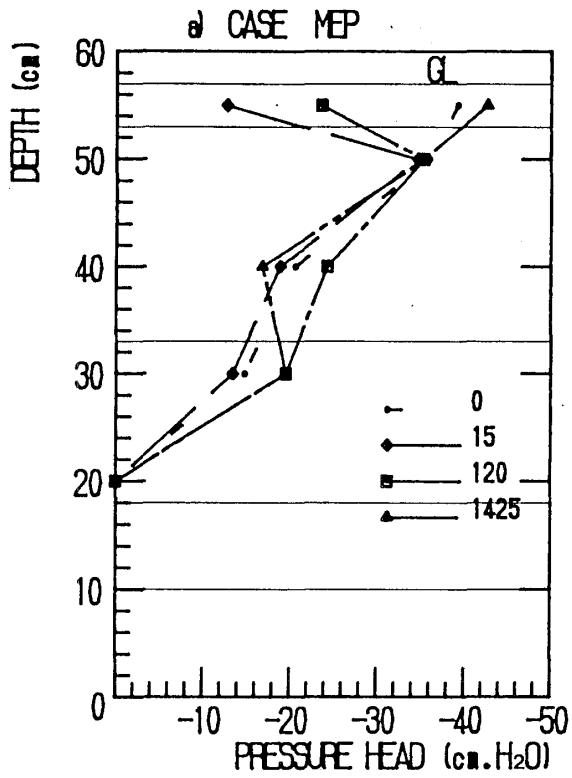


Fig.10 Vertical Distribution of Tensio Value

Table 6 Concentration Value evaluated GC-FTD (MEP)

TIME ST.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Q.
1( 15')	0.0486	0.0131	---	0.0096	0.0080	---	---	0.0103	0.0038	0.0033
2( 30')	0.0000	0.0000	---	0.0047	0.0000	---	---	0.0000	0.0021	0.0171
3( 45')	0.0128	0.0000	0.0029	0.0017	0.0036	---	---	0.0022	0.0025	0.0025
4( 60')	0.0115	0.0020	---	0.0081	0.0031	---	---	0.0026	0.0038	0.0015
5( 75')	---	0.0042	---	0.0026	0.0053	---	---	0.0031	0.0014	0.0011
6( 90')	---	0.0010	---	0.0022	0.0012	---	---	0.0007	0.0015	0.0000
7( 120')	---	0.0000	---	0.0000	0.0000	---	---	0.0000	0.0011	0.0398
8( 150')	---	0.0015	---	0.0000	0.0000	---	---	0.0017	0.0041	0.0020
9( 180')	---	0.0012	---	0.0000	0.0000	---	---	0.0000	0.0031	0.0000
10( 210')	---	---	---	0.0016	0.0000	---	---	0.0000	0.0007	0.0006
11( 240')	---	---	---	0.0009	0.0039	---	---	0.0009	0.0011	0.1912
12( 300')	---	---	---	0.0551	0.0032	---	---	0.0002	0.0046	0.0260
13( 360')	---	---	---	0.0028	0.0016	---	---	0.0000	0.0033	---
14(1425')	---	---	---	0.0055	0.0000	---	---	0.0014	0.0013	0.0019
15(2065')	---	---	---	0.0000	0.0015	---	---	0.0247	0.0005	---

MEP原液 243.9600(μm)

MEP原液残 301.2940(μm)

Table 7 Concentration Value evaluated GC-FTD (Diagonon)

TIME ST.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Q.
1( 15')	0.7855	1.7587	0.0064	0.0011	0.0022	0.0000	0.0013	0.0000	0.0000	0.0099
2( 30')	0.8996	3.0273	0.0185	0.0029	0.0014	0.0012	0.0014	0.0000	0.0000	0.0149
3( 45')	0.4444	1.5463	1.4248	0.0066	0.0122	0.0000	0.0013	0.0020	0.0008	0.0006
4( 60')	---	0.8009	1.4013	0.0067	0.0043	0.0007	0.0013	0.0012	0.0010	0.0209
5( 75')	---	---	1.2249	0.0041	0.0018	0.0000	0.0007	0.0005	0.0000	0.0000
6( 90')	---	0.4430	1.0773	0.0038	0.0013	0.0011	0.0013	0.0006	0.0026	0.0050
7( 120')	---	0.3895	0.9787	0.0078	0.0018	0.0023	0.0018	0.0011	0.0004	0.0000
8( 150')	---	0.3447	---	0.0026	---	0.0005	---	0.0007	---	0.0000
9( 180')	---	0.2141	---	0.0051	---	---	0.0011	0.0005	---	0.0004
10( 210')	---	0.2951	---	0.0063	---	---	0.0000	0.0018	---	0.0008
11( 240')	---	0.2645	---	0.0130	---	---	0.0016	0.0007	---	0.0011
12( 300')	---	0.2995	---	0.0145	---	---	0.0009	0.0005	---	0.0000
13( 360')	---	0.2350	---	0.0158	---	---	0.0012	0.0018	---	0.0006
14(1440')	---	0.0929	0.7173	0.0183	0.0000	---	0.0000	0.0001	0.0003	0.0004
15(1895')	---	---	0.6022	0.0174	---	---	0.0000	0.0000	0.0025	---
16(2880')	---	---	0.4080	0.0221	0.0053	---	0.0021	0.0022	0.0052	---

ダイアノンの原液 20.1865(μm)

ダイアノンの原液残 58.2046(μm)

Table 8 Concentration Value evaluated GC-FTD (CAT)

TIME ST.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Q.
1( 15')	---	---	0.0113	0.0051	0.0026	0.0036	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2( 30')	---	---	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3( 45')	---	---	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001
4( 60')	---	---	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5( 75')	---	---	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0016	0.0041	0.0061
6( 90')	---	---	0.0014	0.0000	0.0000	0.0008	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
7( 120')	---	---	0.0000	0.0000	---	0.0000	---	0.0000	0.0000	0.0009
8( 150')	---	---	0.0000	0.0000	---	0.0000	---	0.0000	0.0000	0.0022
9( 180')	---	---	0.0000	0.0046	---	0.0000	---	0.0000	0.0000	---
10( 210')	---	---	0.0000	0.0000	---	0.0000	---	0.0000	0.0000	---
11( 240')	---	---	0.0000	0.0000	---	0.0000	---	0.0000	0.0000	---
12( 300')	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
13( 360')	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
14(1455')	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
15(2635')	---	---	---	---	---	---	---	0.0009	0.0013	0.0000

CAT原液 53.6311(μm)

CAT原液残 81.3124(μm)

Table 9 Concentration Value evaluated GC-FTD (Frutoranil)

TIME ST.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Q.
1( 15')	---	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	---	0.0000	0.0000
2( 30')	---	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3( 45')	---	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4( 60')	---	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5( 75')	---	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
6( 90')	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
7( 120')	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
8( 150')	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
9( 180')	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
10( 210')	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
11( 240')	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
12( 300')	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
13( 360')	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
14(1440')	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
15(2680')	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Frutoranil原液 114.9539(μm)

Frutoranil原液残 124.1400(μm)

値を示し、水中にもかなり溶出することを示すものである。また1ppmを超す高濃度塊は時間の経過とともに芝士から表層細砂部へと移行している。しかし、測点3から測点4に至ればその濃度値は1/200~1/300に急激に低下している。②測点2における検出値の経時変化をみれば、降雨停止後第8回目(150分後)まではてい減傾向にあり、その後は0.3~0.2ppm程度の定常値である。測点3においてもほぼ同様の变化傾向を示すが、定常値は0.7~0.8ppmであり、測点2のそれに比べて3~4倍大きい値である。③最も注意すべきことは、降雨に起因する浸透流量が35cc/15min程度以下である第1回から第6回までの流出水 $Q_0$ の検出値に水質目標値(0.005ppm)以上が示され、その最大値は0.02ppmである。この値は排水許容指針値(0.05ppm)にかなり近く、先に述べた飽和浸透実験で検出された0.22ppmの最大値を考えれば、不飽和度を考慮した流出機構を解明する必要がある。

#### c) シマジソ(CAT)

原液試料濃度53.63~81.31ppmと分析された水溶液33ccを散布し、同様の実験手順のもとに各測点で得られた分析値を示した。本実験では測点1および2での採水が出来なかったため、農薬の土壌吸着性や浸透流出特性を言及することが出来ない。ST.3の第1回(15分後)に検出された0.0113ppmは散布農薬濃度値の1/4750(0.02%)

であり、その他の検出値はさらに1オーダー小さい。降雨停止15分後の第6回目(75分後)のST.9および $Q_0$ の検出値が水質目標値(0.003ppm)を超えているが、排水許容指針値(0.03ppm)に比べれば十分小さいといえる。

#### d) フルトラニル

原液試料濃度114.95~124.14ppmと分析された水溶液7ccを散布した実験である。本実験でも測点1での採水が出来ず、最も必要とする分析値が得られなかったことは残念である。しかし、得られた分析値は本器による最小検出濃度1.0ppm以下の値にはならず、フルトラニルの浸透水による下方移行はほとんどないものと推測される。

#### 4) 浸透流量

降雨強度20mm/hrのモデル降雨が受水面積660cm<sup>2</sup>の砂層カラムに1時間降れば、その水量は1320cm<sup>3</sup>となる。これに対し砂層カラムからの総流出量はそれぞれの実験ケースについてMEP2348.4cc、ダイアジノン2200cc、CAT2468cc、フルトラニル1517.6ccである。これを15分当りの平均浸透流量として示せばFig.11~Fig.12である。計測値のうち、ダイアジノンの第9回および第13回、CATの第15回ならびにフルトラニルの第7回および第14回の値は、全体の流出挙動から判断して誤測か、何らかの原因によるものと考えられる。

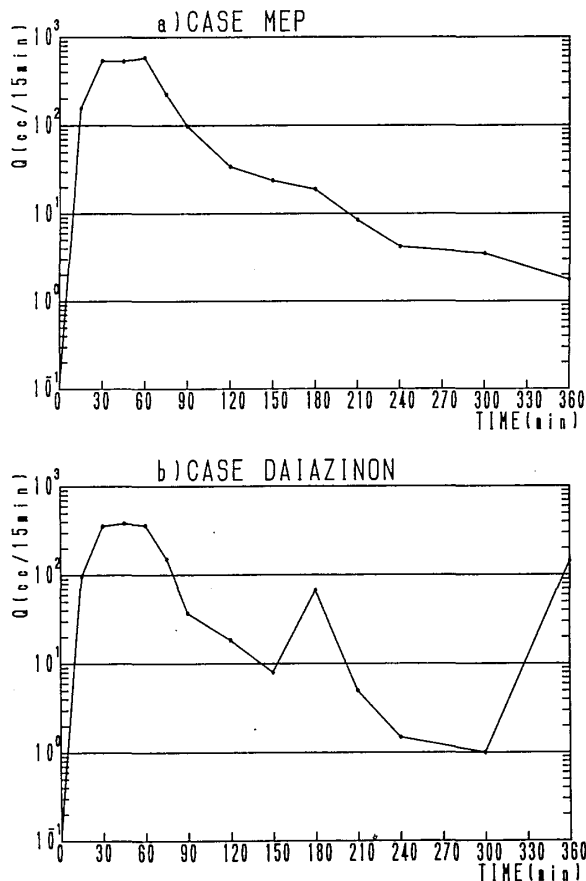


Fig.11 Change of Seepage Discharge (MEP, Diagonon)

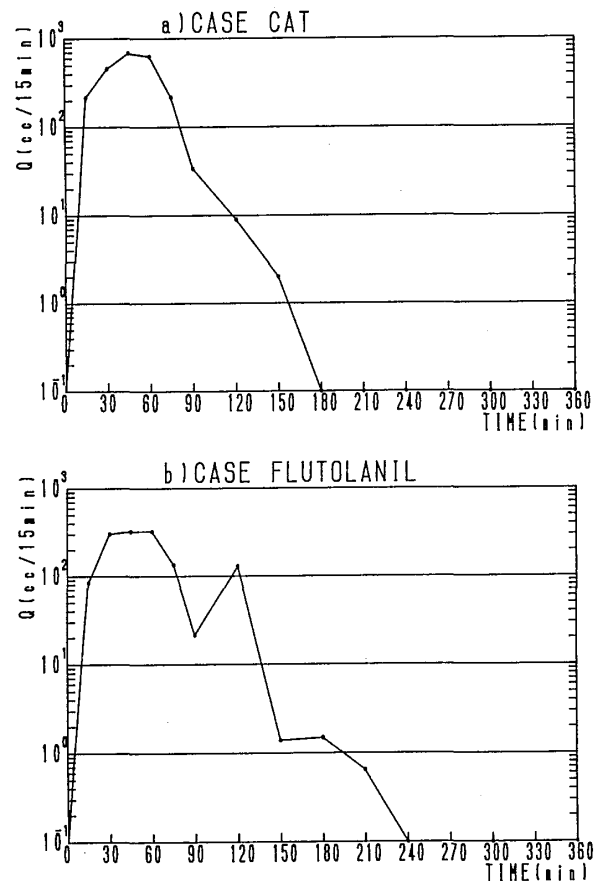


Fig.12 Change of Seepage Discharge (CAT, Frutoranil)

図に示すとおり、浸透流量は各ケースとも降雨開始後30分の第2回目からはほぼ定常となり、降雨停止後はそれぞれ実験ケースごとに異なる流量で減率で減少している。これらをさらに詳しく比較すれば、定常流量値はそれぞれ異なるものの、MEPとダイアジノンの流量でい減率はまったく一致していること、また、CATとフルトラニルのそれもほぼ一致していることがわかる。さらにこれらの2つのグループを比較すれば、減率は前者の方がかなり小さく、したがって流出現象が長時間に及んでいることになる。

砂層カラムの作成時において、砂層の締め固め工合や初期不飽和時の保水率(含水比)を同じにすることは極めて困難であり、今回も各ケースごとに若干のバラツキが生じている。しかし、上述のように砂層カラム全体としての流出構造は大きく2つのグループに分けられることがわかった。

##### 5. あとがき

本研究で得られた成果ならびに今後の課題について簡潔に示す。

###### 1)飽和浸透実験による成果

①散布農薬の大部分は土壌吸着、植物吸着や植物分解される。

②浸透流速値が $3 \times 10^{-3}$ cm/sec程度でも、ダイアジノン、MEPの検出濃度値は排水許容指針値を超えることがある。MEPの場合、湛水飽和状態では散布農薬は浸透水とともに下層へ移流されやすい。

③シマジンの検出濃度値は排水許容指針値の数倍にもなることがあり、その挙動に注意する必要がある。

###### 2)不飽和浸透実験による成果

①散布農薬の大部分は表層部土壌や植物に吸着し、下方移行性は小さい。

②MEP、ダイアジノン、CATの検出濃度値に水質目標値を超える値がある。それらはほとんど降雨継続中に検出されている。したがって、浸透流に乗って農薬の下方移行が生じていることになる。

③MEPでは降雨停止後も農薬の下方移行が認められ、流出水濃度がゴルフ場排水口での許容指針値を超えることがあり、注意する必要がある。

④ダイアジノンは40ppmの水溶性の特質をもつから、浸透水の流出とともに下方流下することを十分注意しておく必要がある。

⑤CATの最大検出濃度は排水許容指針値に比べれば十分小さく、不飽和状態では下方への移行性も小さい。

###### 3)今後に残された課題

本研究で取り組んだゴルフ場における農薬汚染問題は、社会的にも緊急を要する課題であるが、まだ研究の緒に

ついたばかりである。本研究のように砂層内におけるテンシオ、温度および農薬濃度の分布状態や経時変化を詳細にデータとして示したものはほとんどない。

今後は、農薬の種類、降雨条件の相違、植物反応、土壌バクテリアの分解作用なども考慮しうる総合的な現地規模実験へと進展させていく必要がある。

##### 参考文献

- 1) Nielsen, E.G. and Lee, L.K. : The magnitude and costs of groundwater contamination from agricultural chemicals, Agricultural Economic Rep. 576, USDA, 38p. 1987.
- 2) 橋本研介：農薬の過去と現在—安全対策を中心に—, 福山大学人間科学研究センター紀要, No.3, pp. 100~115, 1988.
- 3) 田瀬則雄・佐伯明義・伏脇裕一：浅間山北麓における殺菌剤PCNBによる地下水汚染, 地下水学会誌, 第31巻, 第1号, pp.31~37, 1989
- 4) 中野重和：活性炭による水中からの農薬類の吸着, 科学と工業, Vol.64(3), pp.90~94, 1990.
- 5) 尾島勝・松浦史登・田村新吾・李圭太：芝地上の散布農薬の表面流出と土中浸透に関する基礎的実験, 水工学論文集, Vol.35, 1991.
- 6) 尾島勝・李圭太・堀勝也：ゴルフ場グリーンにおける散布農薬の降雨に伴う土中浸透と拡散に関する実験的研究, 水工学論文集, Vol.35, 1991.