

## 化学農薬，温室効果ガスおよび放射性セシウムの環境動態と制御技術に関する研究

鈴木，聡 / SUZUKI, Satoshi

---

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

319

(発行年 / Year)

2021-03-24

(学位授与番号 / Degree Number)

32675乙第247号

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2021-03-24

(学位名 / Degree Name)

博士(生命科学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00024126>

法政大学審査学位論文

化学農薬，温室効果ガスおよび

放射性セシウムの環境動態と

制御技術に関する研究

鈴木 聡

## 目 次

総合序論.....	1
第 1 章 化学農薬の環境中における動態および摂取の実態.....	8
第 1 節 農作物由来による農薬摂取の実態.....	10
第 2 節 水田に空中散布された農薬の消長.....	23
第 3 節 雨水に含まれる数種農薬の消長－1989～1992 年の東日本の例－ .....	49
第 4 節 雨水に含まれる 15 種農薬のモニタリング－1999～2000 年の 宇都宮市 (東日本) の例－ .....	76
第 5 節 自然降雨下での黒ボク畑地における数種農薬の浸透 .....	99
第 6 節 2 種類の土壌における数種農薬の消失に及ぼす有機肥料長期連用の 影響.....	123
第 2 章 農耕地由来による温室効果ガスの発生実態および制御方法 .....	142
第 1 節 水田から発生するメタンの有機物を中心とした制御方法.....	142
第 2 節 畑地における亜酸化窒素の発生と制御方法.....	178
第 3 章 放射性セシウムの土壌環境における動態.....	215
第 1 節 2011 年に発生した福島第一原子力発電所事故後の当初 3 年間の栃木県 北部・北西部における黒ボク土から水稻玄米への放射性 セシウムの移行 .....	215
第 4 章 総合考察.....	246
摘要 .....	266
謝辞 .....	276
引用文献.....	278

## 総合序論

産業革命以降，世界的な人口増加が進み，20 世紀に入るとその傾向はいよいよ顕著となった．1913 年，Haber-Bosch 法によるアンモニア合成が稼働開始した．窒素肥料の天然資源であるグアノやチリ硝石が枯渇し始め，爆発的な人口増加によって逼迫した食糧需要に対応するには，この窒素化学肥料の合成技術は必要不可欠なものであり，その後も大きな貢献を果たし続け現在に至っている（西尾,2019）．第二次世界大戦後，化学農薬は日本に本格的に導入され，こちらも作物の生産力向上に加え，省力化にも大きく貢献してきた．稲作に関してはいもち病防除に有機水銀剤，ウンカ防除に有機塩素系殺虫剤である DDT，BHC，ニカメイチュウ防除に有機リン系殺虫剤であるパラチオンが導入され，多大な効果を示した．また，除草剤 2,4-PA や PCP などの導入は，過酷な除草作業から農民を解放した．1949 年には 10a 当たり 50 時間を要した除草労力が，1965 年には 17 時間へと大幅に軽減されている（金澤,1992a）．これらの農薬の使用によって多肥栽培が初めて可能となり，稲作の安定・多収栽培が容易となった．国内での水稲収量は，1920 年前後から第二次世界大戦後まで 300kg/10a 前後で停滞した．しかし，1946 年の 336kg/10a から 1985 年には 501kg/10a へと約 50% の増加を示している（農林水産省大臣官房統計部，2019）．品種改良や機械化などの貢献も当然ではあるが，化学肥料と化学農薬が戦後日本の食糧増産に対しその貢献の大半を占めていると言っても過言ではないであろう．

農薬は，化学農薬と生物農薬に大別される．本論文では化学農薬に焦点を当てて論じていく．このため，特に断らない限り本文中では化学農薬を単に農薬と表記する．

上記の農薬が食料増産に大きく貢献してきた反面，これらの農薬の使用が環境を汚

染し、生態系に悪影響を及ぼすことを認識している者は世界中でもごくわずかであったろう。Carson(1962)は、“Silent spring.”で有機塩素系殺虫剤 DDT の環境汚染による生態系破壊を問題提起した。DDT は塩素を含むため環境中で分解されにくい。さらに、脂溶性であるため、食物連鎖による生物濃縮により高次の動物に蓄積されやすい。このことが、慢性毒性等による鳥類等の不妊化となって発現することを指摘した。1960年代後半から1970年代にかけての日本では、公害問題に対する社会的関心が高まっている時期でもあり、いわゆる「公害国会」で関連法案の改正が進められた。水俣病や四日市ぜんそくなどの日本四大公害病については、ある年齢以上の国民の記憶に留まっているところである。筆者も身近な河川水が合成洗剤による泡で汚く濁っていたことを記憶している。このような動きの中で、1970年前後に前述の殺虫剤および殺菌剤は、急性あるいは慢性毒性、残留性、生物濃縮性の観点から使用禁止となった。特に、土壌中半減期が数年と残留性が大きく(上路ら,2004)、生物濃縮性の大きい有機塩素系農薬 DDT, BHC およびドリリン剤は作物の汚染を通じて人体にも蓄積された(能勢,1970; 内山,1983)。このことは、その後の農薬の登録要件の一つ、「土壌中の半減期が1年未満であること」が明確に規定されることにつながっている(上路ら, 2004)。これらの反省に立ち、低毒性、低残留性の農薬開発が促進された。パラチオンの急性毒性を大幅に改良した国産農薬としてフェントロチオン(MEP)がある(佐々木, 2003)。また、除草剤 MCPCA, DCBN, DBN 等の実用化によって、魚毒性が強い PCP に起因していた魚貝類被害はほとんど問題とならなくなった(竹下ら,2003)。

筆者が栃木県農業試験場に異動となり、農薬残留を主体とした研究に着手した1988年当時、まだ国民の間には環境保全に対する意識は低い状態にあった。農薬に

よる防除をほとんど行わなかった場合、病虫害および雑草による作物の減収率は、水稲で 24%、大豆で 30%、キャベツで 67%、キュウリで 61%、リンゴで 97%であることが実証されている（日本植物防疫協会,2008）。このように、農薬は作物の安定生産に大きく貢献したが、その反面、農業生産自体が農薬への依存度を高める結果となった。農薬は、ひとたび卓効を示せば過剰に使用される傾向にあり、このことが病原菌、害虫および雑草の薬剤耐性・抵抗性の発達が恒常的に発生する一因となった。また、自然界における天敵の減少など生態系における不均衡にもつながり、新たな薬剤開発が余儀なくされる等、負のスパイラルが生じるようになった。きわめて散発的だが、農産物から残留基準値を超過する事例が報告され、消費者の不安を助長する一因となっている（植村ら,1992）。農薬は病虫害や雑草を防除する目的で植物や土壤に施用される。水稲に散布した農薬の作物体に有効に付着する割合はわずか 30%との報告がある（福永,1981）。このように、開放系において散布される農薬は、標的部に留まらず環境中に放出される。その後水、土壤および大気各相中に拡散し、一部は生物にも取り込まれる。上述したように、農薬は以前と比べて低毒性、低残留性となった。このことは、動植物の代謝試験、水棲生物や有益生物への安全性並びに光分解性、水中分解性や土壤吸着性の環境動態などの室内試験や圃場試験を経て総合的に検討された後、農薬として登録されることで担保されている（内田,1992）。しかし、自然環境における多様な条件下では農薬の動態を完全に予測することは困難である。また、農薬は生理活性物質であるため、標的としない生物相に過度に分布した場合、動植物、微小生物等の生態系へ悪影響を及ぼすことになる。さらに、水や大気、食物を通じての人体への農薬摂取が想定される。

第 1 章では、まず安全性を確認するため人体への農薬摂取の実態を明らかとすることを目的とした。食物由来の農薬摂取については、トータルダイエツトスタヂィ (Total diet study) により把握した。さらに 1988 年当時、全国的に水稻の病虫害防除で実施されていた空中散布後の大気中濃度を測定し、空中散布区域周辺における吸入暴露量を把握した。次に、大気、土壌および水の各環境中の動態を把握するため、空中散布後の大気中濃度、雨水中の残留濃度の実態調査とともに、土壌浸透のモデル試験を実施した。また、土壌中に農薬が長期間残留することは環境負荷を増すことにつながるため、有機物施用による農薬消失の促進を検討した。それぞれの試験において水溶解度、土壌有機炭素吸着定数 ( $K_{oc}$ )、蒸気圧、ヘンリー則定数、土壌中半減期などの特性値を用いて、得られた試験結果と照らし合わせた。このことで、農薬の環境中の動態を評価し、農薬の挙動について本質的な理解が得られることを目的とした。

上述したように、化学肥料は農薬とともに作物の生産力向上に大きく貢献してきた。しかし、戦後から 1970 年代当初にかけては国民の意識としては生産増強、次いで大量消費が主体であり、環境への意識が馳せられることは少なかった。この頃は、工場排水などの特定汚染源(点源)に加え、生活排水などの非特定汚染源(面源)などからの窒素、リンの排出が増大した。このことにより閉鎖水系である湖沼の富栄養化が進行し、コイ等の大量へい死が生じている(田淵,2005)。また、農地への窒素肥料の多施用も一因と考えられる地下水の硝酸態窒素汚染が生じるようになった(西尾,2005)。1980 年代に入ると、地球的規模で酸性雨、温暖化、オゾン層破壊などの問題が顕在化した。これらは、多少なりとも農業活動が関与している。亜酸化窒素は、温室効果ガスの一種であるとともにオゾン層の破壊にも関与し、窒素肥料の施用が一部起因している。この

ことは、雨水中の農薬調査にも通じることであるが、農業資材の及ぼす影響を広域的な地域を対象に想定して調査、検討する必要性が生じたことを意味している。亜酸化窒素は、主に畑地から発生する。一方、これも温室効果ガスの一種であるメタンは主に水田から発生する。上述したように、窒素肥料は爆発的な人口増加によって逼迫した食糧需要にとって必要不可欠な資材であり、全世界での使用量は1960年の約1,000万tから1990年には約8,000万tに急増している(木村, 2004)。また、全世界の水田面積も1955年の8,600万haから1990年には14,300万haへと約70%の増加を示した(陽, 1995)。しかし、この時点において、いずれの温室効果ガスについても、日本での実測例が少なく、発生の推定範囲も非常に幅広いものであった。

第2章では、栃木県の代表的土壌である黒ボク土および灰色低地土からのメタン発生量を把握した。合わせて、施用有機物の種類および量を中心として、土壌の化学的性質、水管理、温度など水田からのメタン発生に関与する不確定な要因を精査し、制御方法を検討した。亜酸化窒素の発生に及ぼす窒素施用量、施用有機物の種類の影響については、黒ボク土圃場で実施した。合わせて、温度、土壌水分など亜酸化窒素の発生に関与する要因を把握し、制御方法を検討した。地力維持のためには有機物施用は必要不可欠である。一方、これらの温室効果ガスの発生には有機物が関与するため、作物生産性と両立可能である最適な制御技術を検討した。

2011年3月の福島第一原子力発電所事故により大量の放射性核種が大気中に放出され土壌に降下した。福島県に隣接する栃木県でも汚染が生じた。主な放射性核種はセシウム-134 ( $^{134}\text{Cs}$ ) およびセシウム-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) であり、いずれも比較的長い物理的半減期(それぞれ2.06および30.17年)を有する。このことから、これらの放射性

核種は、生態系だけでなく、食物連鎖の汚染を介して人間の健康にも数年から数十年にわたり、大きなリスクをもたらすことが想定された。カリウムはセシウムと理化学性が類似しているため、植物への放射性セシウムの吸収を抑制する働きがある (Shaw *et al.*,1992)。このため、栃木県農業試験場では、水稻、麦、大豆、そば、野菜、果樹、花きなど作物全般を対象にカリウム施用を中心とした低減対策試験を実施した (栃木県農業試験場, 2018)。栃木県は、農耕地面積に対して黒ボク土の占める割合が大きい (農林水産省園芸局,1979)。移行係数 (玄米中の放射性セシウム濃度/土壌中の放射性セシウム濃度) は、放射性セシウム捕捉ポテンシャル (Radiocesium Interception Potential, 以下 RIP と表記) と有意な負の相関を示す (Delvaux *et al.*, 2000)。加えて、黒ボク土は世界的に RIP 値が小さい (Vanderbroke *et al.*, 2012)。これらのことから栃木県産の玄米においてセシウム濃度が高くなることが想定された。

第 3 章では、カリウム以外の土壌特性値も合わせて調べることによって放射性セシウムの挙動に関する本質的な理解を深めることを目的とした。特に、灰色低地土と比較することで、黒ボク土の放射性セシウムの植物への可給性に焦点を当て、黒ボク土で生育した水稻玄米の放射性セシウム濃度が高くなるリスクを長期的に低減することを目的とした。

本研究における実施対象の概念を Figure 1 に示す。本研究は農薬、温室効果ガスおよび放射性セシウムの環境中における動態を明らかとし、その放出量や人体への摂取量を削減することを目的とした。これらの環境中での動態については生産の場である土壌の関与が大きく、それぞれが関連しあう場面も多い。このことから、第 4 章ではそれらの結果を基に包括的に考察した。

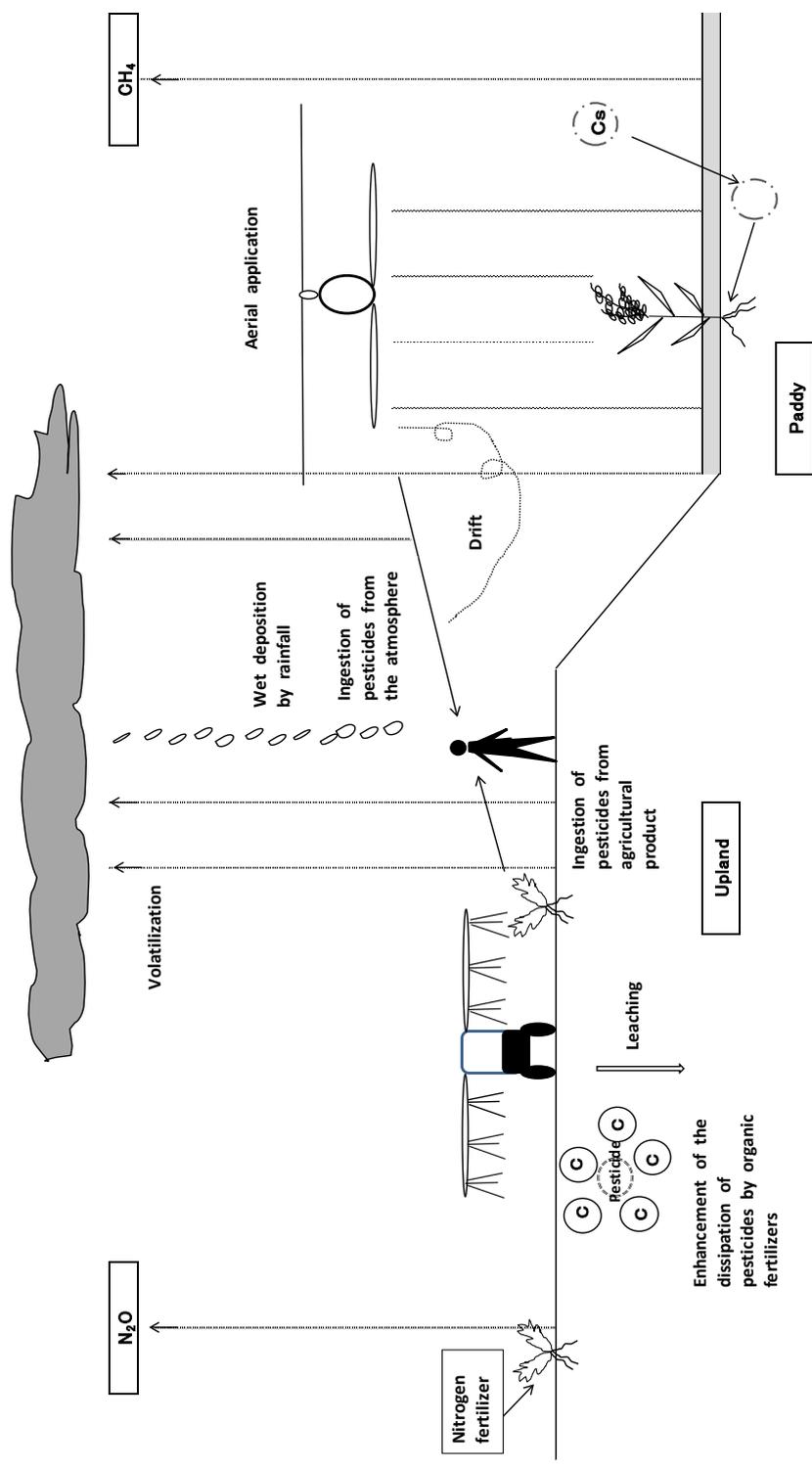


Figure 1. Conceptual diagram in the present study.

## 第 1 章 化学農薬の環境中における動態および摂取の実態

第 1 章においては、Table 1-1 に示したように水溶解度、 $K_{oc}$ 、蒸気圧、ヘンリー則定数、土壌中半減期などの特性値を用いて、得られた結果と照らし合わせることで環境中の動態を評価した。

**Table 1-1. Physicochemical properties of the pesticides investigated.**

Pesticides <sup>a)</sup>		Water	<i>K<sub>oc</sub></i> <sup>c)</sup>	Vapor	Henry's law	<i>t</i> <sub>1/2</sub> <sup>f)</sup>	GUS <sup>g)</sup>	ADI <sup>h)</sup>	Section No.	
		solubility <sup>b)</sup>		pressure <sup>d)</sup>	constant <sup>e)</sup>	in soil			mg/kg	First appearance
		mg/L		mPa	Pa·m <sup>3</sup> /mol	day				
Isoxathion	(I)	1.9	814	<0.133	$2 \times 10^{-2}$	9-40	1.74	0.003		
Dichlorvos	(I)	8000	39	1600	$3.5 \times 10^{-2}$	21	3.18	0.004		
Trichlorfon	(I)	120000	16	0.21	$1.7 \times 10^{-6}$	1-3	1.33	0.01		
Disulfoton	(I)	12	1600	24	0.55	37-62	2.67	0.0003		
Iprodione	(F)	13	410	<0.133	$3.3 \times 10^{-3}$	38-48	1.15	0.2		5
Zineb	(F)	10	450	<0.01	36	38-42	2.19	0.03	1	
Fenitrothion	(I)	21	424	7.2	$9.5 \times 10^{-2}$	11-22	1.84	0.005		3, 4
Malathion	(I)	145	174	5.3	$1 \times 10^{-2}$	2-8	1.59	0.02		3
Diazinon	(I)	40	251	18.6	$6.1 \times 10^{-2}$	34-45	1.83	0.002		2, 3, 4
Chlorothalonil	(F)	0.9	1200	$7.6 \times 10^{-2}$	0.22	30	1.32	0.03		
Procymidone	(F)	4.5	989	10.5	1.1	28-84	1.93	0.1		
Fenobucarb	(I)	660	51	1.6	0.11	6-30	3.39	0.012		3, 4, 6
Pyridaphenthion	(I)	74	221	$1.47 \times 10^{-3}$	$6.7 \times 10^{-6}$	11-24	2.29	0.00085	2	4
Iprobenfos	(F)	430	132	0.3	$2 \times 10^{-4}$	80	3.57	0.003		4
Isoprothiolane	(F)	48	258	18.7	0.113	160-227	3.74	0.016		4
Molinate	(H)	880	84	746	0.25	8-25	3.04	0.0021	3	4
Simetryn	(H)	450	333	0.09	$5.5 \times 10^{-5}$	52-179	3.34	0.011		4
Phthalide	(F)	2.5	738	$2.7 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-4}$	70	2.09	0.04		
Flutolanil	(F)	9.6	457	1.77	$6 \times 10^{-2}$	208	3.11	0.08		6
Edifenphos	(F)	56	244	13	$7 \times 10^{-2}$		2.06	0.003		
Thiobencarb	(H)	30	676	2200	18.9	10-74	1.82	0.009	4	
Esprocarb	(H)	4.9	580	10.1	0.5	30-70	2.28	0.005		
Pretilachlor	(H)	50	628	0.133	$6 \times 10^{-4}$	20-50	2.71	0.015		
Mefenacet	(H)	4	3063	$6.4 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-6}$	23-223	4.28	0.0036		
Pendimethalin	(H)	0.3	1570	4	3.8	30-90	-0.52	0.043		
Dimethoate	(I)	25000	27	1.1	$5 \times 10^{-5}$	16-33	3.90	0.01		6
Linuron	(H)	81	860	2	$6.2 \times 10^{-3}$	38-67	2.05	0.0077	5	
Acephate	(F)	650000	8.7	0.226	$6.4 \times 10^{-8}$	2	0.92	0.03		
Prometryn	(H)	33	400	0.169	$1.2 \times 10^{-3}$	40-70	2.58	0.025		6
Simazine	(H)	6.2	580,140	$8.1 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-5}$	72	2.30	0.005		
Alachlor	(H)	242	145	2.9	$3.2 \times 10^{-3}$	42-70	2.60	0.3	6	
(References)										
Aldicarb	(I)	4930	8-37	13	$5 \times 10^{-4}$	30	3.46	0.003		
Atrazine	(H)	30	305	0.04	$2.9 \times 10^{-4}$	60-150	3.45	0.004		
Dieldrin	(I)	0.17		0.5	5.9	7y>		0.0001		
PCNB	(F)	0.6	9584	12.7	6.26	21-91	0.04	0.007		

<sup>a)</sup> (I): insecticide, (F):fungicide, (H):herbicide.

<sup>b-e)</sup> according to Kanazawa(1996) except for dieldrin (Howard, 1991).

<sup>c)</sup> *K<sub>oc</sub>*:soil adsorption coefficient.

<sup>f)</sup> *t*<sub>1/2</sub>:half-life.

<sup>g)</sup> GUS:Groundwater ubiquity score.  $GUS = \log t_{1/2} \times (4 - \log K_{oc})$ , according to Gustafson (1989).

<sup>h)</sup> ADI: Acceptable daily intake, according to Kanazawa (1996) and Editorial office of this month's agriculture (1998). ADI values have been reviewed.

## 第1節 農作物由来による農薬摂取の実態

### 1. 緒言

農薬は、品質の良い食料の安定的供給化、農作業の省力化に必要な不可欠な資材となっている。農薬による防除をほとんど行わなかった場合、病虫害および雑草による作物の減収率は、水稻で24%、キュウリで61%、リンゴで97%であることが実証されている(日本植物防疫協会,2008)。1970年以降、有機塩素系農薬 DDT, BHC 等の農用地での使用が禁止となったが、土壌中半減期が数年と残留性が非常に大きいため、これらはその後も食品からのみならず母乳からも検出され続けていた(内山,1986)。このため、1970年前後には各都道府県の農業試験場にガスクロマトグラフィー(GC)等の分析機器が整備され、農薬残留試験が実施されるようになった。衛生部局による市場農産物のモニタリング調査において農薬の検出率は極めて低い(厚生省生活衛生局食品化学課,1996)。しかし、極めて散発的だが、農産物から残留基準値を超過する事例が報告され、消費者の不安を助長する一因となっている(植村ら,1992)。安全使用基準(使用回数、農薬の散布から収穫までの期間、散布量など)を遵守すれば、ほとんどの場合、農薬が残留基準値を超過することはない。しかし、都道府県農業試験場による残留実態調査では、残留基準値を超える事例が散見され、適正使用回数の超過によるものが主要因であった(大谷,1988)。

農薬の摂取量を最大限に見積もる必要があるため、農産物の農薬残留分析を行う場合、洗浄、剥皮等の操作は基本的に行わない。米は玄米を、果実類はモモなどを除き果皮を込みにしたものを分析試料としている。また、根菜類、イモ類などは泥を軽く水で洗い流す程度に止められている(環境庁,1973; 農林水産省農薬検査所,1973)。

しかし、農作物に付着した農薬は食物として摂取されるまでに剥皮、水洗、調理などを通じて一部が除去される（出浦,1972a,1972b;毛利・田村,1977; Desmarchelier *et al.*,1980; 俣野ら,1987; 永山ら,1987; Ishikura,1988; 金澤,1992b; 有田,1994). これらのことから実際の農薬摂取量は許容一日摂取量 (Acceptable Daily Intake, 以下 ADI と表記) を大幅に下回ることが考えられる. 一方、特に野菜、果実などの生鮮農産物では食品として摂取されるまでの調製、調理期間が短く、洗浄だけで食べる場合も多い. このため、残留農薬の減衰率が低くなることも想定される.

食品由来による一人一日あたりの農薬摂取量を推定する方法にトータルダイエツトスタヂィ (Total diet study) がある. 一人一日当たりの平均的な食品摂取量 (フードファクター) は統計に基づく. 次いで、市販の食品を購入し、通常実施すると想定される水洗、調理を行った後、残留農薬分析を行う. 分析値とフードファクターを乗じることで該当農薬の一人一日当たり摂取量が算定される. 本研究を行った時点において、既に日本ではトータルダイエツトスタヂィは実施されていたが、対象農薬は DDT, BHC やディルドリンなど登録失効となった有機塩素系農薬が中心であった. その他の対象農薬は汎用性が高く、使用量が多いフェニトロチオン (MEP), マラチオン (マラソン) およびダイアジノンなどに限られていた (内山,1983; 斎藤,1987; Matsuyama *et al.*,1987; 豊田・五十嵐,1997). アメリカでもトータルダイエツトスタヂィは実施されていたが、主な対象農薬は日本と同様に登録失効となった有機塩素系農薬であった. 加えて、その他の場合でも日本で使用量が多い農薬が対象ではないことが多かった (Gunderson, 1988; FDA,1988,1989,1990,1993). このため、本研究では、日本で多く使用されている農薬を中心としてトータルダイエツトスタヂィを行った.

## 2. 材料および方法

### 1) 試料調製方法

国民栄養調査（厚生省保健医療局健康増進栄養課,1990,1991,1993）に基づいてフードファクターを把握し,1990年5月,1991年5月,1992年3月に宇都宮市内の小売店から約50~60種類の米,イモ,果実,野菜などの食品を購入した。Table 1-2に示した食品群別摂取量（1994年調査:1993年の冷夏の影響により緊急的に外国産米が輸入されている。）には栃木県が含まれる関東Ⅱの数字を採用した。肉類ではBHC, DDT, ディルドリン, 魚貝類ではこれら3農薬に加えてCNP, チオベンカルブなど生物濃縮性の大きい農薬の検出が報告されている（植村ら,1992）。しかし,本調査の対象農薬が肉類および魚貝類から検出される可能性は少ないと考え,これらは購入しなかった。入手した食品は,Table 1-2に示したような調理加工を施した。すなわち,米は炊飯する。ジャガイモは水洗し,皮を剥き,煮る。トマトは水洗し,へたをとる。茶は熱湯抽出するなどの通常行われている方法で処理をした。分析は食品群ごとにまとめて行った。なお,試料は4°Cで冷蔵保存し,ほとんどのものは購入から4日以内に分析を行った。最も保存期間が長いもので8日間であった。

1994年3月,1995年10月に宇都宮市内の小売店から食品を購入し同様の調査を行った。調理による農薬の減衰を把握するため,全く調理を行わなかった場合の推定摂取量も合わせて調査した。このときの調査では,日本で使用量が多く,特に汎用性の高い農薬を対象に限定して調査を行った。試料の調製は,1990年から1992年の調査と同様とした。最初に調理前の試料を分析し,農薬の検出が認められた場合にはトータルダイエツトスタヂィで通常実施されている調理後の試料も分析した。茶は調理後

の試料だけを分析した。検出濃度にそれぞれの食品群のフードファクターを乗じて一人一日当たりの農薬摂取量を算出した。

## 2) 調査対象農薬および分析方法

1990 年はイソキサチオン, ジクロロボス (DDVP), イプロジオン, 1991 年は前 2 農薬に加えてトリクロロホン(DEP), ジスルホトン, ジネブ, 1992 年はジネブを対象とした。1994 年は MEP, マラソン, 1995 年はこれら 2 農薬に加えダイアジノン, クロロタロニル (TPN), イプロジオン, プロシミドンを対象とした。

それぞれの農薬の分析方法は, 後藤・加藤 (1980,1987) の方法に準じた。

### (1) 茶を除いた食品群の分析方法

茶を除いた食品群は以下のように分析した。

ア) TPN, ジスルホトンおよびジネブ以外の農薬

試料 50g 相当量をアセトンで抽出し, ジクロロメタンに転溶した。米, 麦・雑穀類, 豆類はさらにヘキサン・アセトニトリル分配を行った。イモ類, 果実類, 野菜類はヘキサン・アセトニトリル分配を省力した。さらにイソキサチオン, イプロジオン, MEP, マラソン, ダイアジノンおよびプロシミドンはフロリジルカラムで, DDVP および DEP はシリカゲルカラムで精製し, アセトンで定容した。

1990 年から 1992 年に分析したイソキサチオン, イプロジオン, DDVP および DEP は NP-FID 付きのガスクロマトグラフ (Hewlett Packard 5710A) に注入して定量した。なお, イプロジオンは親化合物および代謝物の両者を定量し, 含量とした。分離カラムは, イソキサチオン, イプロジオンおよび DDVP については 5%シリコン DC-200 を, DEP につ

いては 20%PEG-20M を使用した。1994 年から 1995 年に分析した MEP, マラソンおよびダイアジノン, FPD 付きのガスクロマトグラフ (Hewlett Packard 5890A) に注入して定量した。分離カラムは DB-17 を使用した。イプロジオンおよびプロシミドンは, ECD 付きのガスクロマトグラフ (Hewlett Packard 5890II) に注入して定量した。分離カラムは DB-5 を使用した。

イ) TPN

試料 50g 相当量に 50%リン酸 5mL を加え, アセトン抽出した。以下の操作は上記 8 農薬と同様に行い, フロリジルカラムで精製し, アセトンで定容した。ECD 付きのガスクロマトグラフ (Hewlett Packard 5890II) に注入して定量した。分離カラムは DB-5 を使用した。

ウ) ジスルホトン

試料 50g 相当量をアセトンで抽出, ジクロロメタンに転溶し, ヘキサン・アセトニトリル分配を行った。硫酸マグネシウム溶液および過マンガン酸カリウム溶液を加え酸化し, クロロホルムで抽出, アセトンで定容した。NP-FID 付きのガスクロマトグラフ (Hewlett Packard 5710A) に注入して定量した。分離カラムは 5%シリコン DC-200 を使用した。

エ) ジネブ

試料 50g 相当量を分解フラスコにとり, 塩化第一スズ, 蒸留水を加えて水流ポンプで吸引しながら加熱を行った。フラスコが温かくなった後に 6N 塩酸を加え, 予め発色試薬 (酢酸銅 50mg, ジエタノールアミン 100g をエタノールに溶かし, 1L としたもの) を加えた吸尿管に発生する二硫化炭素を捕集した。エタノールで定容後, 435nm の吸光度を測定し, 定量した。

## (2) 茶の分析方法

煎茶 10g に 100°C の沸騰水 600mL を加え、5 分後にろ過し、放冷後、ろ液 300mL を分析に供した。

### ア) ジスルホトンおよびジネブ以外の農薬

ろ液 300mL に飽和酢酸鉛溶液を加え、脱タンニン処理を行い、イソキサチオン、イプロジオンはヘキサンで、その他の農薬はエチルエーテルで抽出した。カラム精製以後は、茶を除いた食品群と同様の操作を行った。

### イ) ジスルホトン

ろ液 300mL に飽和酢酸鉛溶液を加え、脱タンニン処理を行い、エチルエーテルで抽出した。ヘキサン・アセトニトリル分配を行い、それ以降は、茶を除いた食品群と同様の操作を行った。

### ウ) ジネブ

ろ液 300mL を分解フラスコにとり、塩化第一スズを加えて水流ポンプで吸引しながら加熱を行った。以後は、茶を除いた食品群と同様の操作を行った。

## (3) 添加回収試験

それぞれの農薬 (11 農薬+イプロジオン代謝物) と食品群 (8 食品群) との組合せ (96 組合せ) で添加回収試験を行った。添加量は検出限界値の 10 倍または 20 倍相当量であった。回収率が 70% 以下の組み合わせが 8 件あったが、概ね 70~100% の値を得た。

**Table 1-2. Dietary intakes and method for cooking in the 1994 total diet study.**

Food groups	Foods	Dietary intake g/person/day	Place of production	Method for cooking
I Rice	Polished rice	192.4	Some countries <sup>a)</sup>	Boiling
ii Cereals except I		89.6		
	Wheat flour	7.8	- <sup>b)</sup>	Making a sort of dumpling by adding water, followed by boiling
	White bread	28.0	-	Untreatment
	Bean-jam bun	6.1	-	Untreatment
	Udon	18.9	Kagawa Pref.	Boiling
	Buckwheat noodle	18.9	Kagawa Pref.	Boiling
	Spaghetti	5.6	-	Boiling
	Pre-cooked Chinese noodle	4.3	-	Boiling
III Potatoes		78.0		
	Sweet potato	10.4	Ibaraki Pref.	Washing, followed by boiling
	Irish potato	31.4	Hokkaido	Washing, peeling followed by boiling
	Satoimo	9.7	Chiba Pref.	Washing, peeling, followed by boiling
	Yam	9.7	Tochigi Pref.	Washing, followed by peeling
	Konnyaku	16.8	Gunma Pref.	Boiling
IV Pulses		69.7		
	Miso	16.0	-	Boiling
	Tofu	36.5	Tochigi Pref.	Untreatment
	Abura-age	3.4	Tochigi Pref.	Boiling
	Ganmodoki	3.4	Tochigi Pref.	Boiling
	Natto	7.8	Tochigi Pref.	Untreatment
	Soy milk	2.6	Tochigi Pref.	Untreatment
V Fruits		118.1		
	Amanatsu	17.6	Kumamoto Pref.	Peeling
	Iyokan	17.6	Ehime Pref.	Peeling
	Apple	33.4	Aomori Pref.	Washing, followed by removing core
	Banana	8.0	Philippines.	Peeling
	Strawberry	5.5	Tochigi Pref.	Washing, followed by removing stem
	Kiwifruit	11.2	New Zealand	Peeling
	Melon	11.2	Kumamoto Pref.	Peeling, followed by removing seed
	Canned yellow peach	5.7	Greece	Untreatment
	Apple juice	4.0	-	Untreatment
	Orange juice	3.9	-	Untreatment
VI Green, yellow vegetables		74.4		
	Carrot	18.9	Chiba Pref.	Washing, followed by boiling
	Spinach	13.3	Gunma Pref.	Washing, followed by boiling
	Sweet pepper	3.2	Miyazaki Pref.	Washing, followed by boiling
	Tomato	9.5	Tochigi Pref.	Washing, followed by removing stem
	Broccoli	4.0	U.S.A.	Washing, followed by boiling
	Chinese chive	4.0	Tochigi Pref.	Washing, followed by boiling
	Pumpkin	4.0	U.S.A.	Washing, removing seed, followed by boiling
	Celery	4.0	Shizuoka Pref.	Washing
	Garland chrysanthemum	3.5	Tochigi Pref.	Washing, followed by boiling
	Kinusaya	3.5	Kagoshima Pref.	Washing, followed by boiling
	Chingensai	3.5	Ibaraki Pref.	Washing, followed by boiling
	Leaf of radish	1.5	Chiba Pref.	Washing, followed by boiling
	Leaf of turnip	1.5	Tochigi Pref.	Washing, followed by boiling
VII Vegetables except VI		186.8		
	Root of radish	48.7	Chiba Pref.	Washing, followed by boiling
	Onion	24.3	Hokkaido	Peeling, followed by boiling
	Cabbage	20.3	Chiba Pref.	Washing
	Cucumber	10.3	Tochigi Pref.	Washing
	Chinese cabbage	20.3	Chiba Pref.	Washing, followed by boiling
	Lettuce	6.3	Tochigi Pref.	Washing
	Root of turnip	6.0	Tochigi Pref.	Washing, followed by boiling
	Welish onion	6.0	Tochigi Pref.	Washing, followed by boiling
	Eggplant	6.0	Kochi Pref.	Washing, followed by boiling
	Edible burdock	6.0	Tochigi Pref.	Washing, peeling, followed by boiling
	Bean sprouts	6.0	Fukushima Pref.	Washing, followed by boiling
	Salted Chinese cabbage	11.6	Tochigi Pref.	Untreatment
	Takuan	15.0	Aichi Pref.	Untreatment
VIII Tea	Green tea	2.0	Shizuoka Pref.	Extracting with boiled water

<sup>a)</sup> Following the 1993 cold summer, rice was urgently imported from several countries. The 1994 sample was blended to sell. The ratio was 30% from Japan, 20% from Thailand, and the rest 50% from U.S.A., Australia and China.

<sup>b)</sup> -: Unknown.

### 3. 結果および考察

定量した農薬濃度に各食品群のフードファクターを乗じて、一人一日当たりの農薬摂取量を算出した。Table 1-3 に示したように、1990年から1992年の調査では農薬と食品群との組合せで検出された例は極めて少なかった。イプロジオンが緑黄色野菜から、ジスルホトンが緑黄色野菜およびその他の野菜から検出されたのみであった。河村ら (1983,1986) は野菜、果実での有機リン農薬の残留実態調査を行い、検出頻度は果実の方が高いが、残留量は野菜の方に多い傾向があるとしている。また、千葉農試 (1988) の農薬摂取量調査では野菜類からの摂取量が多く、農薬の使用量と一致していることが報告されている。金澤 (1992b) はキュウリ、トマトなどでイプロジオンの残留量が多いことを指摘している。本研究においてもイプロジオンとジスルホトンが野菜からのみ検出されており、これらの農薬の野菜での使用量が比較的多いことが推察された。農薬の残留基準値および登録保留基準値は ADI および日本人の平均体重を 50kg として算出される (宮沢・手塚, 1978)。ADI の単位は mg/kg であるため、その値に 50 を乗じた数字を一人当たりの許容一日摂取量として Table 1-3 に示した。イプロジオンおよびジスルホトンの一人一日当たりの摂取量はそれぞれ 0.6 $\mu$ g, 1.4 $\mu$ g であった。これらの値は、それぞれ ADI の 0.006%, 9.3% に相当し、ADI を大幅に下回った。アメリカでは ADI の 1% を超えて摂取される農薬が殆どないことが報告されている (Gunderson, 1988; FDA, 1988, 1989, 1990, 1993)。本研究で調査した 6 農薬のうち、アメリカでの調査対象農薬にはイプロジオンとジスルホトンが含まれている。イプロジオンでは 14~16 才の男性で ADI の 0.00043~

0.00083%, 60~65才の女性で ADI の 0.00047~0.0013%の摂取であった (FDA, 1988,1989,1990). ジスルホトンでは全世代, 性別に渡り ADI の 0.09~0.24%の摂取であった (Gunderson,1988). ただし, ADI 値は適宜見直しがされており, ジスルホトンは 1991 年に 0.002mg/kg から 0.0003mg/kg に改訂されている. 本研究との比較のため, 上記のアメリカの値を 1991 年に改訂された ADI 値との比率とすると 0.6~1.6%となる. 本研究の結果ではこれらの約 10 倍の摂取量となったが, その国の農薬使用状況による差が反映されていると考えられる.

1994 年から 1995 年の調査については, 1990 年から 1992 年の農薬の検出状況を考慮し, 農産物検査において検出率の高い農薬を中心に, 調査対象を選定し直した. 農産物検査において, 検出率はいずれも数%ではあるが, 今回調査した農薬の中では, 検出率が高い順にプロシミドン, TPN, イプロジオン, マラソンがリストアップされている (厚生省生活衛生局食品化学課, 1996).

1994 年から 1995 年に実施した調査では, 調理を全くしなかった場合の摂取量も把握することを目的とした. このため, まず調理前のサンプルを分析し, 農薬が検出された場合に通常トータルダイエツトスタディで実施されている調理後のサンプルの残留分析も合わせて実施した. Table 1-4 に示したように, 対象 6 農薬全てがいずれかの食品群から検出された. 穀類からの検出はいずれも MEP, マラソン, ダイアジノンの殺虫剤に限られた. これら殺虫剤は, いずれも微量ながら麦・雑穀類から検出され, 他の 2 剤に比べてマラソンの値が比較的高かった. また, 麦・雑穀類からの農薬の除去率は比較的低かった. 1993 年の冷害の影響により, 1994 年には外国から米を輸入し, いわゆるブレンド米が販売

されたが、微量ながら MEP, マラソンが検出され、調理後も残留した。一方、国内産の白米を調査した 1995 年はいずれの殺虫剤も検出されなかった。MEP は 1994 年の試料では果実、緑黄色野菜から、ダイアジオンは果実から検出されたが、いずれも微量であった。トータルダイエツトスタディ (調理後) による摂取量は、MEP で ND~0.08 $\mu$ g, マラソンで 0.21~0.45 $\mu$ g, ダイアジノンで 0.12 $\mu$ g であり、同時期に実施された国内での調査結果とほぼ同等であった (豊田・五十嵐, 1997)。

一方、殺菌剤は野菜、果実類を中心に検出され、調理前の摂取量は、TPN で 10 $\mu$ g を越え、プロシミドン、イプロジオンでも数  $\mu$ g であった。TPN の果実類、果菜類における半減期は比較的短い。町村 (1973) はモモ果実で 3.0~6.2 日、大谷 (1988) はナス果実で 2.5~5.6 日、トマト果実で 3.5~9.5 日、キュウリ果実で 1.1~1.8 日との報告をしている。しかし、農薬残留実態調査において安全使用回数を超えにより TPN が残留基準値を超えた事例が散見された (大谷, 1988)。TPN は殺菌スペクトルが広く、多くの病害に適用がある (Vincent and Sisler, 1968)。加えて、保護剤であり、耐性菌が出現しにくいことが散布回数の多さにつながり、残留量が比較的多い要因と考えられる。一方、果実に付着した農薬は水溶解度が高いほど、果皮から果実への移行割合が高いことが明らかとなっている (金澤, 1992b; 永山ら, 1995)。モモに残留する TPN が果皮では 27~140mg/kg であるのに対し、果肉では 0.07~0.35mg/kg であること (後藤, 1975) は、TPN の水溶解度が 0.9mg/L と極めて低いことを反映している。このことは主に剥皮、水洗によって除去しやすいことにつながり、今回の調査において緑黄

色野菜に残留していた TPN が調理によってほぼ完全に除去されたことに反映された。本調査における結果は、アメリカにおいて TPN の検出率が比較的高いにもかかわらず (Hundley *et al.*, 1988) , トータルダイエツトスタディではほぼ不検出であることと傾向が一致している (FDA, 1988,1993) 。一方、他 2 殺菌剤の調理による減衰率は比較的低く、調理後ではこれら 2 農薬の方が TPN より摂取量が多くなると算定された。農薬は散布後、農作物に付着した大部分がその表面に固着するが、水溶性の高い農薬は表皮から植物組織内へ浸透移行する。このため、水洗による除去率が低くなる傾向にあり、散布後の経過時間が長くなるほど除去率は低下する。逆に難水溶性のものは水洗による除去率が高くなる (金澤, 1992b) 。本調査で、農薬の摂取が示された 7 農薬の内、5 農薬の水溶解度が 10mg/L を超えている (Table 1-1) 。このことと合わせて、使用量が多い農薬は、ごく微量ではあるが食物経由で農薬を摂取する可能性があると考えられる。しかしながら、トータルダイエツトスタディ (調理後) による各農薬摂取量の ADI に対する比率は、ジスルホトンの 9.3%、他は 0.1% と同等あるいはそれ以下であり、健康上問題となるレベルではなかった。

**Table 1-3. Daily intake amount of pesticides estimated by the 1990-1992 total diet study.**

Food groups	Daily intake amount of pesticides ( $\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ )													
	Pesticides		Isoxathion		Dichlorvos		Trichlorfon		Disulfoton		Iprodione		Zineb	
	Year	Year	1990	1991	1990	1991	1991	1991	1991	1991	1990	1991	1991	1992
I Rice			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
II Cerials except I			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
III Potatoes			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IV Pulses			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
V Fruits			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
VI Green, yellow vegetables			ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.0	0.6	0.6	ND	ND	ND
VII Vegetables except VI			ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	ND
VIII Tea			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sum			-	-	-	-	-	-	1.4	0.6	0.6	-	-	-
ADI $\times 50$ ( $\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ )			150		200		500		15	10000		1500		
The ratio of daily intake amount of pesticide per person to ADI (%)			-	-	-	-	-	-	9.3	0.006		-		-

ND:Not detection.

ADI value of disulfoton was revised from 0.002mg/kg to 0.0003mg/kg in 1991.

**Table 1-4. Daily intake amount of pesticides estimated by the 1994-1995 total diet study.**

Food groups	Daily intake amount of pesticides ( $\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ )													
	Pesticides		Fenitrothion		Malathion		Diazinon		Chlorothaloni		Iprodione		Procymidone	
	Year	Year	1994	1995	1994	1995	1994	1995	1994	1995	1994	1995	1994	1995
I Rice			0.04	ND	0.08	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
II Cerials except I			0.02	ND	0.43	0.53	0.06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
III Potatoes			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.48
IV Pulses			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
V Fruits			0.06	ND	ND	0.08	0.08	ND	ND	ND	2.69	ND	ND	ND
VI Green, yellow vegetables			0.06	ND	ND	ND	ND	ND	11.5	ND	ND	ND	ND	ND
VII Vegetables except VI			ND	ND	ND	0.90	ND	ND	0.30	ND	ND	ND	3.67	ND
VIII Tea			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sum			0.21	-	0.51	1.43	0.14	100	1500	11.8	2.69	10000	-	4.15
ADI x 50 ( $\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ )			250	250	1000	1000	100	100	1500	1500	10000	10000	10000	5000
The ratio of daily intake amount of pesticide per person to ADI (%)			0.08	-	0.05	0.14	0.14	0.14	0.79	0.79	0.03	0.03	0.03	0.08
I Rice			ND	-	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-
II Cerials except I			0.02	-	0.41	0.21	0.04	0.04	-	-	-	-	-	0.14
III Potatoes			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IV Pulses			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V Fruits			ND	-	-	ND	0.08	0.08	-	-	1.66	-	-	-
VI Green, yellow vegetables			0.06	-	-	-	-	-	ND	ND	-	-	-	-
VII Vegetables except VI			-	-	-	ND	-	-	0.07	0.07	-	-	-	0.81
VIII Tea			ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sum			0.08	-	0.45	0.21	0.12	100	1500	0.07	1.66	10000	10000	0.95
ADI x 50 ( $\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ )			250	250	1000	1000	100	100	1500	1500	10000	10000	10000	5000
The ratio of daily intake amount of pesticide per person to ADI (%)			0.03	-	0.05	0.02	0.12	0.12	0.005	0.005	0.02	0.02	0.02	0.02

ND: Not detection.

## 第 2 節 水田に空中散布された農薬の消長

### 1. 緒言

1962 年に農林水産航空事業が制度化され、全国的に有人ヘリによる病害虫防除（以下、空中散布と表記）が実施された。全国での水稲病害虫に対する空中散布の延べ面積は、1988 年には約 174 万 ha に達し、作付面積の約 25%に相当した（齋藤，2004）。栃木県では、空中散布の実施が同年で延べ面積約 13.6 万 ha に達していた。この数値は、作付面積の約 170%に相当し、農薬散布の省力化、効率化に大きく寄与していた。一方、空中散布による稲体への農薬の付着率は約 30%であり（福永，1981）、残りの一部は田面水などに直接落下し、一部はガス状、微細な粒子状となって大気中を浮遊し、次第に拡散されていく。

空中散布後の農薬の挙動については、魚貝類への影響を把握するために田面水、用排水路、河川などでの消長が調査されてきた（小島・寺川，1975；加藤・丸，1976；河野ら，1978；山谷・水谷，1980；尾崎ら，1991）。一方、空中散布地域において散布農薬が大気中から検出されることが報告された（加藤ら，1986；槌田ら，1988）。それまで大気経由による農薬吸入が必ずしも十分には評価されておらず、混住化が進展していたことと相まって、散布区域周辺住民の空中散布農薬の健康影響への懸念が一気に高まった。このことを受け、空中散布後の農薬の気中濃度の調査が全国的に実施されるようになった（森山ら，1990；西川ら，1990；農林水産航空協会，1990,1991；齋藤・長谷川，1991）。

本研究では、水田に空中散布された農薬の人体に及ぼす影響を把握するために、散布後の大気中濃度を経時的に調査した。合わせて、環境へ及ぼす影響を把握する

ために排水路における農薬濃度の消長および散布区域外への飛散についても調査を実施した。

## 2. 材料および方法

### 1) 調査地区および散布の概要

1988 年は、今市市塩野室で調査を行った。散布区域は平坦地であるが、周辺は西側を除き山地が隣接している。散布区域の北側を鬼怒川が流れている。空中散布は 6 月 29 日、午前 4 時 50 分に始まり、8 時 10 分に終了した。散布面積 433ha に対してバサジノン乳剤 [フェノブブカルブ (BPMC) 40%、ダイアジノン 25%] の 8 倍希釈液が 8L/ha 散布された。

1989, 1990 年は、散布区域および周辺が平坦な宇都宮市平石で調査を行った。散布区域の東側約 500m を鬼怒川が流れている。空中散布は 1989 年 6 月 5 日、午前 4 時 50 分から 8 時 30 分、1990 年 6 月 4 日、午前 4 時 50 分から 7 時 20 分に実施された。散布面積 162ha に対してオフナックバッサ乳剤 (BPMC 30%、ピリダフェンチオン 30%) の 25 倍希釈液が 30L/ha 散布された。

### 2) 調査地点の気象概況

散布区域内において微風速計 (温度計付き) を用いて気温、風速、風向の測定を行った。Table 1-5 に示したように、空中散布時はいずれも概ね風速 2m/s 以下であった。また、天候も曇りまたはうす曇りであり、空中散布には適した気象条件であった。

1988 年は、今市市で散布翌日の 6 月 30 日に 61mm の降雨があった。宇都宮市で

は、1989年に散布翌日の6月6日に9.5mmの降雨が、1990年に散布当日の夜に2mmの降雨があった。

### 3) 試料採取方法

Figure 1-1, 1-2に示したように、散布区域外の気中濃度および飛散量調査地点は、散布直前での風下方向に設置した。また、1990年は風上方向にも飛散量調査地点を接地した。

#### (1) 気中濃度

1988年は散布区域内外のそれぞれ1地点において、1989、1990年は散布区域内および散布区域外500m、1000m地点においてハイボリュームエアースンプラーで毎分400L、10分間吸引し、ガラス繊維ろ紙に農薬を捕集した。1988年は地上15cmの高さで、1989年、1990年は地上1.5mの高さで捕集を行った。

散布区域内では調査地点の真上が散布された時点を散布直後とした。散布区域外では、1988年は散布区域内の西側、1989年、1990年は南側が散布された時点をそれぞれ散布直後とした。1988年は、散布区域内の試料の採取を散布直後、10、20、30分後、1、2、3、5、8、28、32時間後に行った。散布区域外では、散布30分後から試料の採取を行った。1989年は、散布区域内では散布直後から散布32時間後まで試料の採取を行った。散布区域外500m地点では散布30分後から、散布区域外1000m地点では散布28時間後から試料の採取を行った。1990年は、散布区域内では散布直後から散布4日後まで試料の採取を行った、散布区域外500m地点では散布10分後から、散布区域外1000m地点では散布3時間後からそれぞれ試料の採取を行った。

## (2) 飛散量

Figure 1-2 に示したように、1989、1990 年の空中散布が行われる直前に、散布区域内および散布区域の端から数方向の 100m、200m、500m、1000m の地際部にシャーレを設置し、ろ紙（No.6、直径 11cm）に捕集した。ろ紙は散布開始から3時間後に回収した。

## (3) 用排水路中の農薬濃度

Figure 1-2 に示したように、1989 年は散布区域を流れる用排水路 a の散布区域 100m 下流の A 地点、散布区域を流れる別の排水路 b の散布区域 800m 下流の B 地点において散布直後、30 分後、1、3、6、28 時間後に表層水を 3L 採取した。1990 年は A 地点および排水路 b の散布区内 C 地点において散布直後、30 分後、1、3、6 時間後、1、2、3、4 日後に表層水を 3L 採取した。採水時には水路幅、水深、表面流速を測定し、これらに乗じて流量とした。

## 4) 分析方法

分析方法は後藤・加藤 (1980) の方法に準じた。ガラス繊維ろ紙およびろ紙は細切り、アセトン 50mL で 30 分間振とう抽出し、溶媒留去後アセトンで定容した。用排水路水 500mL に塩化ナトリウム 25g を加え、ジクロロメタン 100mL で 2 回抽出を行い、脱水、溶媒留去後アセトンで定容した。これらを NP-FID 付きのガスクロマトグラフ (Hewlett Packard 5710A、分離カラム: 5%シリコン DC-200) に注入して対象農薬を定量した。

**Table 1-5. Weather conditions in the 1988-1990 researches<sup>a)</sup>.**

Date	Time	Air temp. °C	Wind speed m/s	Wind direction	Weather	Precipitation mm/day
Jun. 29, 1988	4:40	18	1.5	E	Cloud	-
	5:50	19	0.5	ENE		
	6:00	19	0.5	ENE		
	6:10	19	0.5	ENE		
	6:20	20	0.4	NE		
	6:50	21	1.2	NW		
	7:50	23	0.4	SW		
	8:50	25	0.4	NW		
	10:50	25	1.5	NW		
	13:50	29	3.0	S		
Jun.30	10:00	20	1.0	E	Rain	61
	14:00	18	3.0	E		
Jun. 5, 1989	5:30	18	1.5	NNE	Light cloud	-
	6:20	19	2.4	N		
	6:30	19	2.5	N		
	6:50	20	0.5	N		
	7:20	21	0.6	NE		
	8:20	22	0.6	S		
	9:20	24	3.3	SSW		
	13:20	28	3.4	SSE		
Jun. 6	10:00	24	2.5	S	Cloud	9.5
	14:00	29	5.0	S		
Jun. 4, 1990	4:45	19	1.2	N	Light cloud	2
	5:00	20	1.2	N		
	5:30	20	0.5	N		
	6:30	20	1.5	NE		
	7:00	21	2.0	N		
	7:30	21	0.8	N		
	8:30	26	0.3	S		
	9:30	27	1.5	S		
	11:00	27	2.0	SSW		
	12:00	27	4.0	SSW		
13:00	30	3.5	SSW			
Jun. 5	9:15	20	3.5	N	Cloud	-
Jun. 6	13:30	25	2.0	S	Sunny	-
Jun. 7	13:00	27	2.0	S	Sunny	-
Jun. 8	11:00	25	2.5	S	Cloud	-

<sup>a)</sup> 1988; Imaichi city, 1989 and 1990; Utsunomiya city.

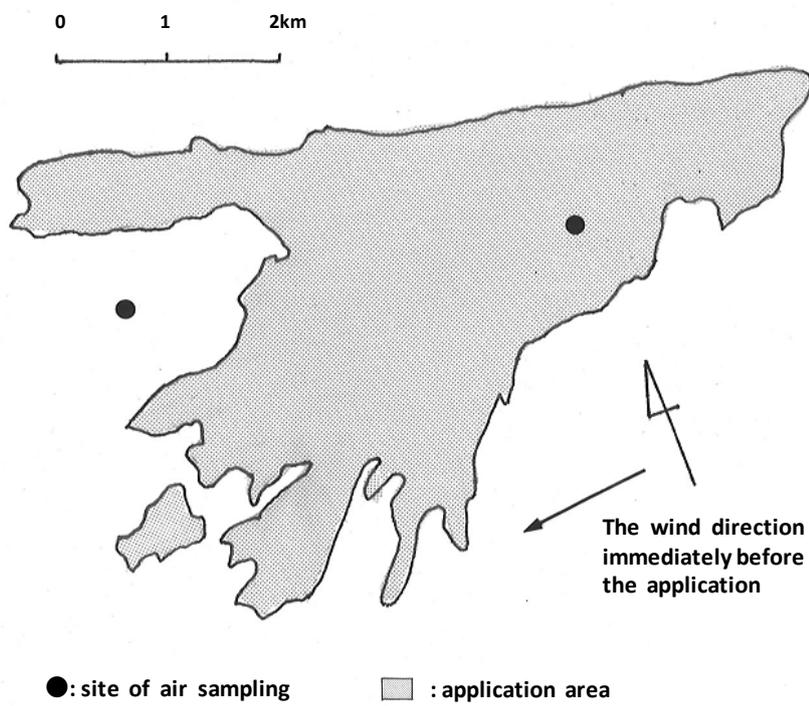


Figure 1-1. Sampling sites in the 1988 Imaichi research.

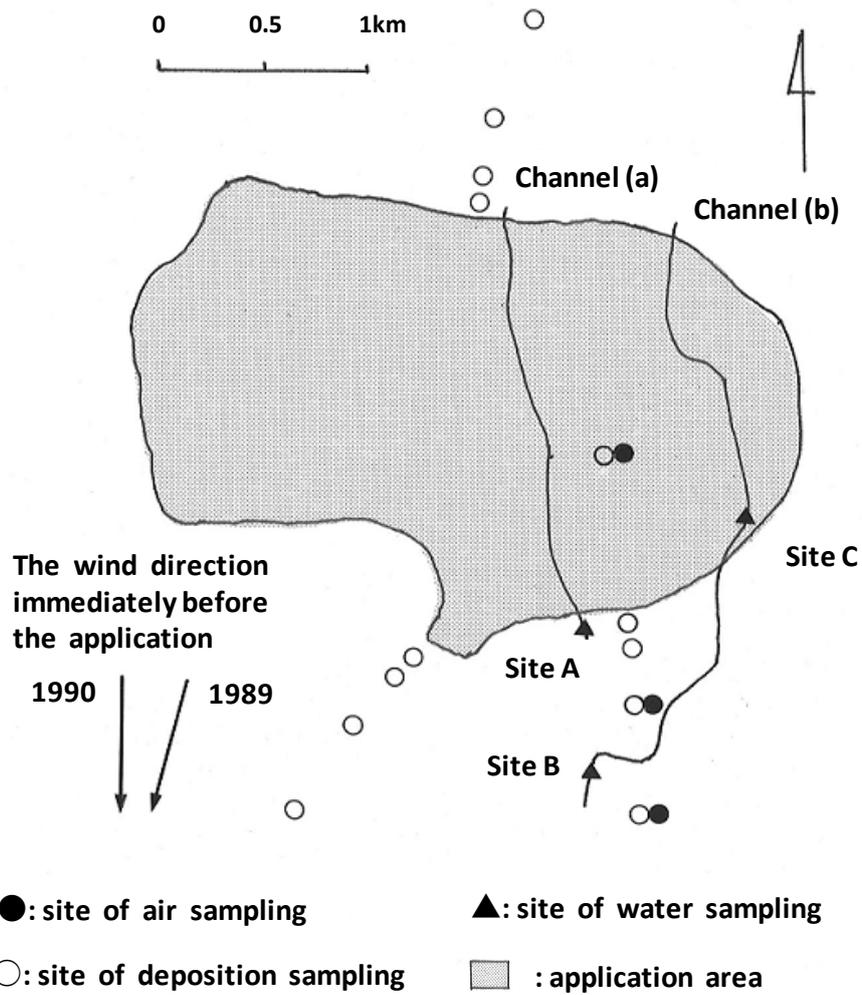


Figure 1-2. Sampling sites in the 1989 and 1990 Utsunomiya researches.

### 3. 結果

#### 1) 気中濃度

Figure 1-3 に示したとおり, 1988 年の今市市での調査では, BPMC の気中濃度は散布区域内では散布直後に  $28.9\mu\text{g}/\text{m}^3$  の最高値を示し, 以後は散布 8 時間後まで対数関数的な低下を示した. 散布翌日も濃度は低下したが, その速度は緩やかとなった. 散布区域外でもほぼ同様の傾向を示したが, 最高値は散布 1 時間後の  $6.95\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった. ダイアジノンもほぼ同様の傾向を示し, 散布区域内では散布 30 分後に  $10.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 散布区域外では  $5.26\mu\text{g}/\text{m}^3$  の最高値をそれぞれ示した.

Figure 1-4 に示したとおり, 1989 年の宇都宮市での調査では, BPMC の気中濃度は今市市と同様の推移を示した. 散布区域内では散布直後に  $12.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 散布区域外 500m 地点では散布 30 分後に  $1.76\mu\text{g}/\text{m}^3$  の最高値をそれぞれ示した. 散布翌日には散布区域外の気中濃度は, 散布区域内とほぼ同程度あるいは上回る値を示し, 散布区域内から散布区域外への拡散が生じていることが示唆された. ピリダフェンチオンは散布区域内では散布直後に  $31.4\mu\text{g}/\text{m}^3$  の最高値を示した. しかし, BPMC およびダイアジノンに比べて濃度の低下が速く, 散布 6 時間後には検出限界以下となった. 散布区域外でもほぼ同様の傾向を示し, 最高値は散布区域外 500m 地点で散布 30 分後の  $2.35\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった. 散布区域外では, 散布翌日にも低濃度ではあるが検出された.

1990 年の宇都宮市での調査結果を Figure 1-5 に示した. 1990 年は前年と同様の推移を示した. BPMC は散布 4 日後で, ピリダフェンチオンは散布 3 日後で散布区域内外とも検出限界以下となった.

## 2) 飛散量

農薬の飛散量の調査結果を Figure 1-6, 1-7 に示す。農薬の飛散量は風の影響を強く受け、風下で多く検出された。飛散量は、散布区域からの距離にしたがって対数関数的な現象を示した。また、飛散は空中散布時に風上である北方向でも認められ、1000m 地点でも検出された。しかし、散布区域外 100~200m までは距離にしたがって対数関数的に飛散量は減少するが、それ以上の距離になると減少の程度は小さくなった。

## 3) 用排水路中における農薬濃度

用排水路中における農薬濃度の推移を Figure 1-8, 1-9 に示す。1989 年は、A 地点では散布 30 分後に BPMC で  $59\mu\text{g/L}$ 、ピリダフェンチオンで  $97\mu\text{g/L}$  の最高値を示し、以後速やかに減少を続け、1 日後では BPMC で  $9.2\mu\text{g/L}$ 、ピリダフェンチオンで  $16\mu\text{g/L}$  の値を示した。散布区域から 800m 下流の B 地点では散布 1 時間後に BPMC で  $79\mu\text{g/L}$ 、ピリダフェンチオンで  $151\mu\text{g/L}$  の最高値を示した。

1990 年は、A 地点では散布直後に BPMC で  $30\mu\text{g/L}$ 、ピリダフェンチオンで  $88\mu\text{g/L}$  の最高値を示し、以後速やかに減少を続け、4 日後では BPMC で  $0.9\mu\text{g/L}$ 、ピリダフェンチオンで  $6.0\mu\text{g/L}$  の値を示した。C 地点では散布直後に BPMC で  $44\mu\text{g/L}$ 、ピリダフェンチオンで  $129\mu\text{g/L}$  の最高値を示し、4 日後でいずれの農薬も不検出となった。

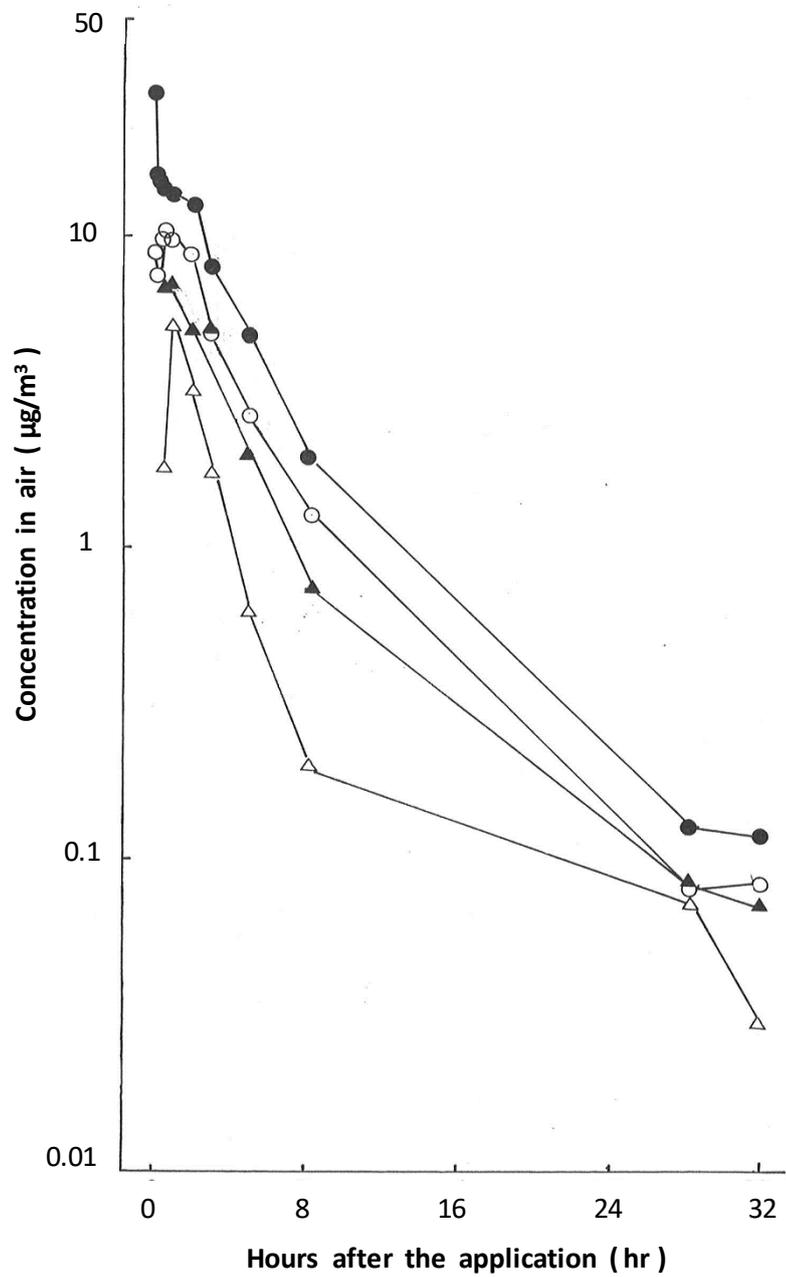
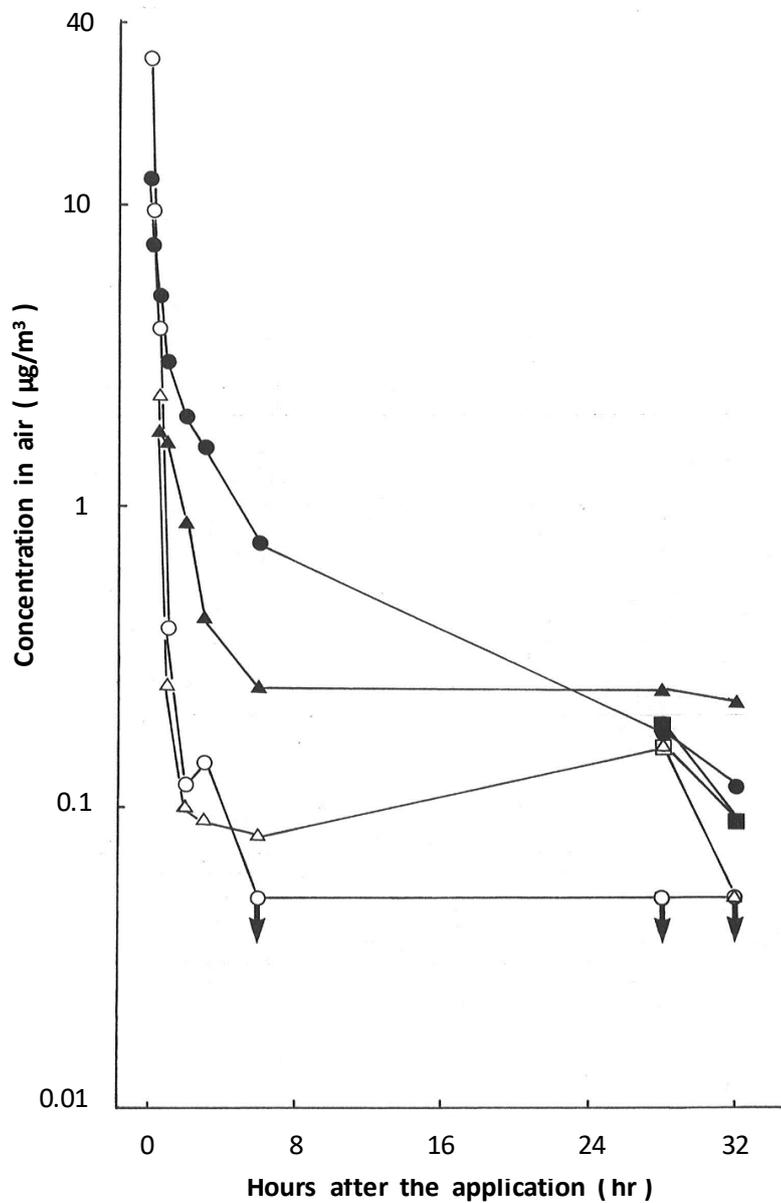


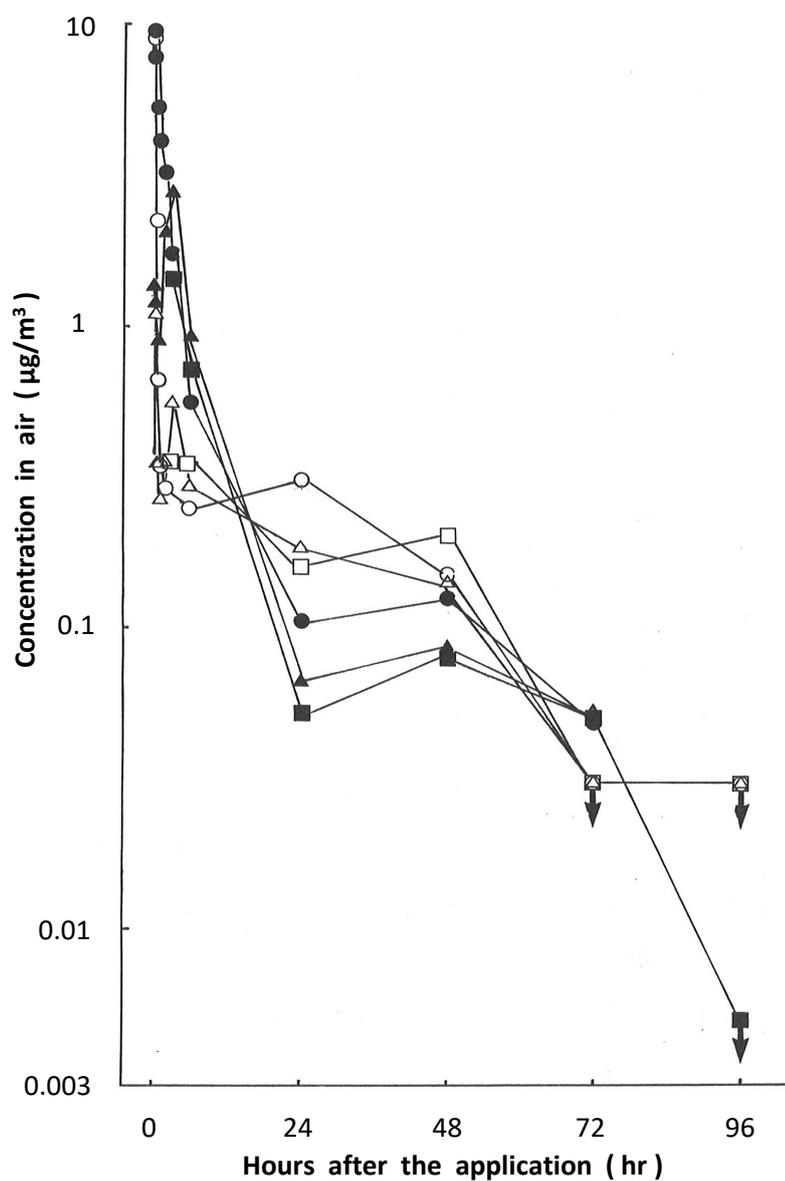
Figure 1-3. Changes of pesticide concentration in air after the application in the 1988 Imaichi research.

Symbols denote ●: Fenobucarb in the application area, ▲: Fenobucarb out of the application area, ○: Diazinon in the application area, △: Diazinon out of the application area.



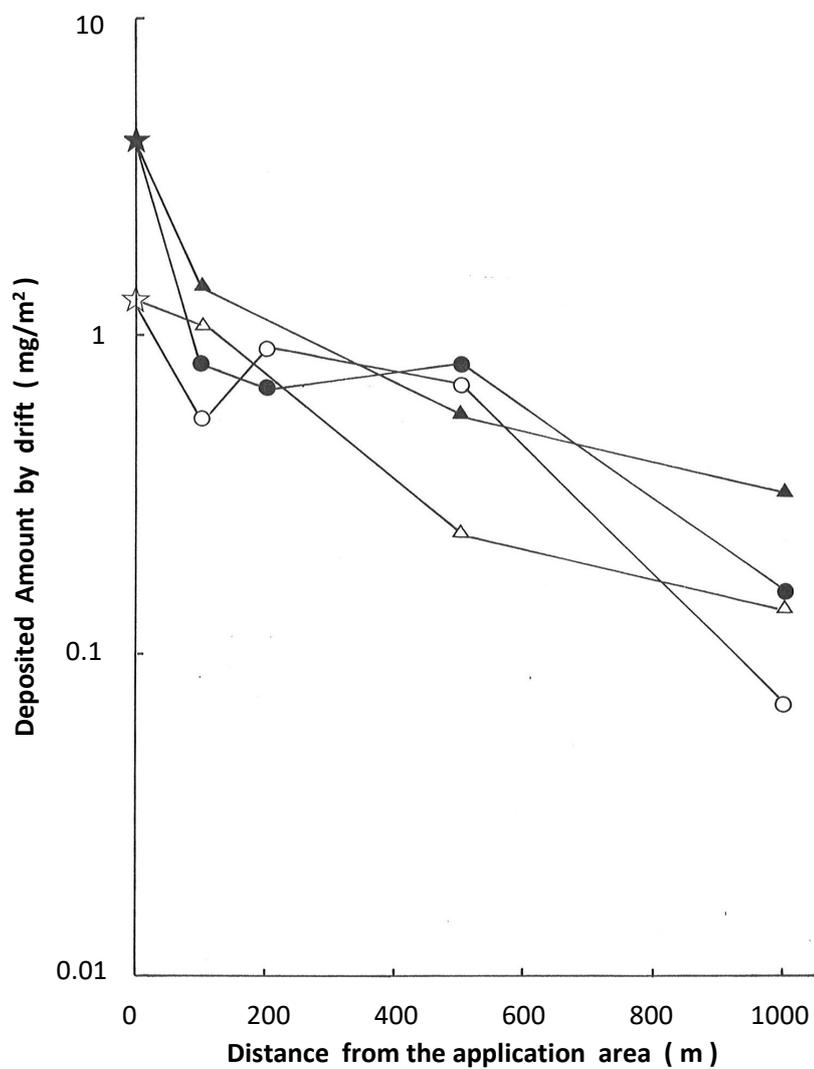
**Figure 1-4. Changes of pesticide concentration in air after the application in the 1989 Utsunomiya research.**

Symbols denote ●: Fenobucarb in the application area, ▲: Fenobucarb 500m out of the application area, ■: Fenobucarb 1000m out of the application area, ○: Pyridaphenthion in the application area, △: Pyridaphenthion 500m out of the application area, □: Pyridaphenthion 1000m out of the application area, ↓: detection limit for Pyridaphenthion;  $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .



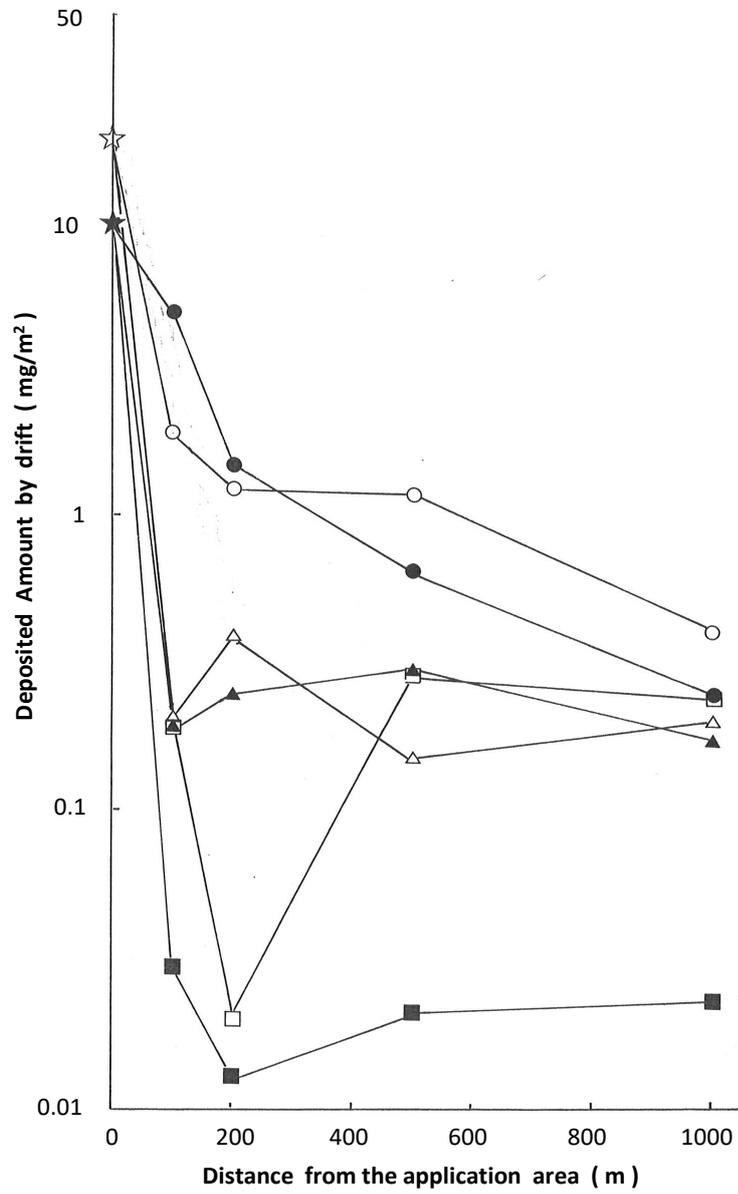
**Figure 1-5. Changes of pesticide concentration in air after the application in the 1990 Utsunomiya research.**

Symbols are the same as in Figure 1-4. ↓ : detection limit for Fenobucarb;  $0.005 \mu \text{g}/\text{m}^3$ , Pyridaphenthion;  $0.03 \mu \text{g}/\text{m}^3$ .



**Figure 1-6. Relationship between distance from the application area and deposited amount of pesticide by drift in the 1989 Utsunomiya research.**

Symbols denote ★:Fenobucarb in the application area, ●: Fenobucarb in the south direction,▲:Fenobucarb in the southeast direction ,☆:Pyridaphenthion in the application area, ○: Pyridaphenthion in the south direction, △: Pyridaphenthion in the southeast direction.



**Figure 1-7. Relationship between distance from the application area and deposited amount of pesticide by drift in the 1990 Utsunomiya research.**

Symbols denote ■:Fenobucarb in the north direction, □:Pyridaphenthion in the in the north direction. The others are the same as in Figure 1-6.

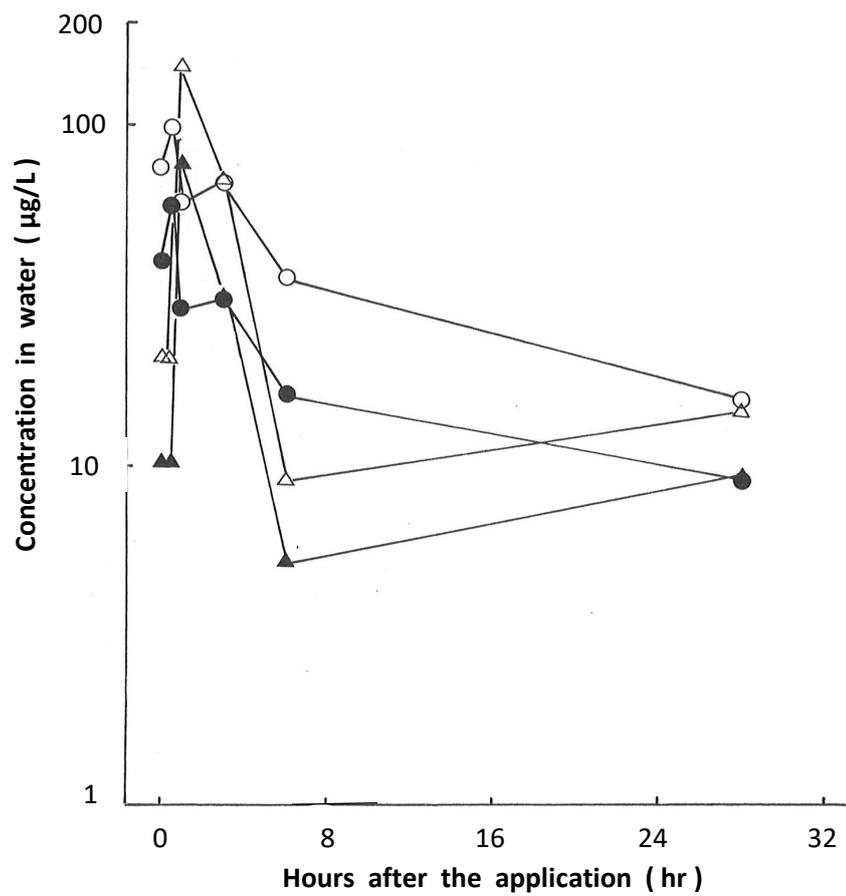
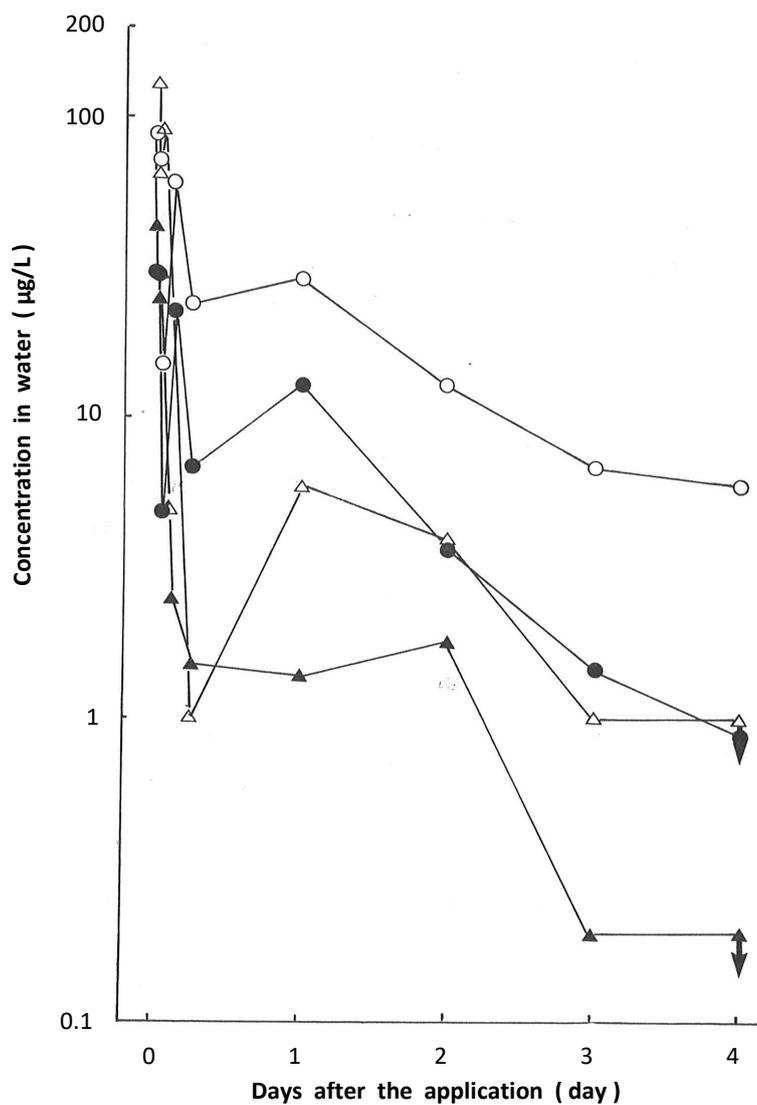


Figure 1-8. Changes of pesticide concentration in water of drainage channel after the application in the 1989 Utsunomiya research.

Symbols denote ●:Fenobucarb (SiteA),▲:Fenobucarb (SiteB),  
○:Pyridaphenthion (SiteA), △: Pyridaphenthion (SiteB).



**Figure 1-9. Changes of pesticide concentration in water of drainage channel after the application in the 1990 Utsunomiya research.**

Symbols denote ●:Fenobucarb (SiteA), ▲:Fenobucarb (SiteC),  
 ○:Pyridaphenthion (SiteA), △: Pyridaphenthion (SiteC).  
 ↓ : detection limit for Fenobucarb; 0.2  $\mu$  g/L, Pyridaphenthion; 1  
 $\mu$  g/L.

## 4. 考察

### 1) 気中濃度および吸入曝露の評価

農薬の気中濃度の消長は、蒸気圧などの理化学的特性、気象条件、地形的条件の影響を受ける(斎藤, 1991)。マラソンとBPMCとの混合剤での調査からは、両者の気中濃度の減衰の差は蒸気圧の差によることが示唆されている(森山ら, 1990)。ピリダフェンチオンの蒸気圧は0.00147mPaであり、BPMCの1.6mPa、ダイアジノンの18.6mPaと比べて極めて低い(Table 1-1)。このことから、本調査でのピリダフェンチオンの減衰が他の2農薬に比べて速やかであることの一因には蒸気圧が低いことが考えられる。また、雨水中の農薬検出例が多く報告されている(堀・中路, 1982; 宇野ら, 1986; 鈴木ら, 1990; 飛田ら, 1990; 中村ら, 1992)。大気中に浮遊している農薬の一部は雨水によって捕らえられ、地面に降下してくることから、降雨による気中濃度の低下が予想される。3か年とも調査対象となったBPMCについて、散布区域内における散布当日(6時間後または8時間後)から散布1日(24時間)後にかけての気中濃度の低下を比較した。1988年は散布翌日に61mmの激しい降雨があったにもかかわらず、1989, 1990年との明確な差は認められなかった。

散布区域内外の採取地点における農薬の推定摂取量を算出し、Figure 1-10～1-12に示した。気中濃度の各測定時から次の測定時までの時間幅をとり、その期間中の相加平均濃度に時間幅を乗じ、さらに人間の呼吸量を毎分10Lとして算出した(国立天文台, 1991)。また、散布区域外では散布直後からの測定ができなかったため、散布直後と最初の測定時までの気中濃度は同等であると仮定して算

出した。前述のように、散布区域内から区域外への拡散が速やかに始まっていることが想定されたことから大きな誤差は生じないと考えた。BPMC の散布 24 時間後までの摂取量を 3 年間で比較すると、散布区域内では 1988 年が 1989 年、1990 年の 3 倍となった。農薬摂取量は、概ね散布 3 時間後で散布 1 日後の約 50% に達した。上述したように、ピリダフェンチオンの減衰は速やかであるため、特に 1989 年では、散布 30 分後には摂取量が、散布 1 日後の約 50% に達していた。

散布 24 時間後までの摂取量は、1988 年の BPMC、ダイアジノン、1989 年の BPMC において、散布区域外では散布区域内の 30~40% であった。一方、Table 1-6 に示したように、1990 年の BPMC の摂取量は散布区域外 500m、1000m 地点でそれぞれ散布区域内の 89%、67% であった。ピリダフェンチオンは低い濃度で推移するために散布 1 日後までの摂取量は 4~5 $\mu\text{g}$  程度であったが、散布区域内外の差は小さかった。このように、散布区域外でも気象、地形などの条件あるいは使用農薬によっては散布区域内と同程度の農薬摂取の可能性があることが示された。Table 1-6 に示したように、散布 1 日以降では散布区域内外での農薬摂取量の差が散布当日に比べてさらに小さくなった。

Table 1-7 に示したように、散布区域内における空中散布直後から 1 日後までの吸入による農薬摂取量は、ダイアジノンで 30 $\mu\text{g}$ 、BPMC で 13.2~46.9 $\mu\text{g}$ 、ピリダフェンチオンで 4.5~4.7 $\mu\text{g}$  と算出され、対 ADI 比ではそれぞれ 30%、2.2~7.8%、10.6~11.1% に相当した。この中で、特にダイアジノンは対 ADI 比が比較的大きかった。しかし、前述したように空中散布は午前 8 時頃には終了するので、少なくとも全体の散布終了 1~2 時間後まで散布区域周辺では窓を開けない、散布区域

に立ち入らないことなどにより、前述のことと合わせると摂取量は半分となる。さらに散布 1 日後から 2 日後までの対 ADI 比は BPMC で 0.27%、ピリダフェンチオで 7.8% に低下する。森山・川田 (1991) は水田に地上散布された農薬の気中濃度を測定し、BPMC の 1 日摂取量を 0.54~0.63 $\mu\text{g}$  と算出している。この値を用いて呼吸量から逆算すると気中濃度は約 0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と推定できる。Table 1-7 に示したように、本調査で算出した空中散布時の呼吸による摂取量は、散布 3 日後まではこの値を上回った。このような空中散布と地上散布の気中濃度の違いはどこから生じるのであろうか。単位面積あたりの農薬成分散布量はほぼ同じである。しかし、上述したように空中散布の散布面積は数百 ha に達する。本研究では散布区域外 1000m までしか調査を実施していないが、散布区域外でも散布区域内と同程度の農薬摂取の場合があった。空中散布では防除面積が広く、農薬の存在量が多いことにより、散布区域外にまで気中濃度が数日後まで維持されることが想定される。

## 2) 飛散量および昆虫等への影響評価

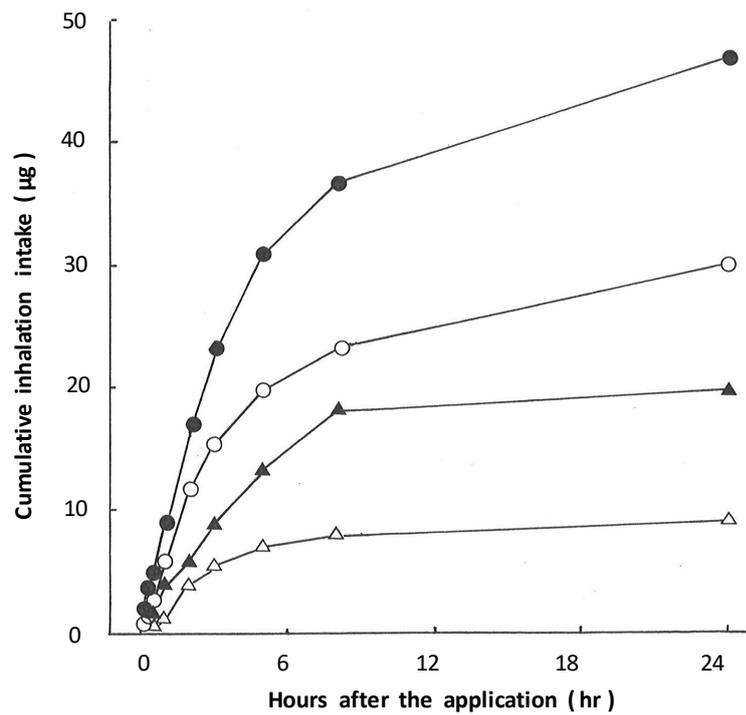
オフナックバッサ乳剤を 20 倍希釈して散布した場合、BPMC は落下指数 A1~2 で蚕に対する安全日数が 10 日とされている (農林水産航空協会, 1988)。また、BPMC 50%乳剤 30 倍希釈液を桑葉にスプレー散布し、落下指数 A1、落下量 4.55 $\text{mg}/\text{m}^2$  の時、蚕に対する安全日数が 5 日との報告がある (蛭原・寺川, 1988)。散布区域外では、飛散量調査を実施した 2 年間でこの値を上回る量が検出されたのは、1990 年の風下 100m 地点のみであった。

### 3) 用排水路水中における農薬濃度および水生生物への影響評価

農薬の空中散布時には、水田と区別しないで薬剤が散布されるため、水路から農薬が高濃度で検出される場合がある(丸, 1989)。散布区域から比較的近い A 地点, C 地点の水面に水田と同じ量が落下したと仮定した場合の濃度は、それぞれの水深から BPMC, ピリダフェンチオンとも 1989 年の A 地点で  $124\mu\text{g/L}$ (水深 29cm), 1990 年の A 地点で  $88\mu\text{g/L}$ (水深 41cm), C 地点で  $84\mu\text{g/L}$ (水深 41cm) と計算される。これらの値は、前述の最高濃度に近いことから直接用排水路に農薬が落下したものと考えられた。また、山谷・水谷(1980)は散布後の降雨により、稲体に付着した農薬が田面水に流下し、田面水での農薬濃度が高まることを報告している。用排水路には雑草が生えていたことから、雑草に付着した農薬が降雨によって洗い流され、1990 年の散布翌日における排水路中での濃度上昇が生じたことも考えられる。

コイに対する 48 時間後の急性毒性値(TL<sub>m</sub>)は、BPMC で最低  $1.6\text{mg/L}$ 、ピリダフェンチオンで最低  $7.6\text{mg/L}$  との報告がある(田中, 1978)。2 年間で用排水路から検出された最高濃度のこれらの値に対する比率は、BPMC で 4.9%、ピリダフェンチオンで 2.0% となった。用排水路の水は鬼怒川に流れ込む。6 月にはオフナックバッサ乳剤の空中散布が行われ、これらの農薬成分が鬼怒川に流出する。しかし、前述のように用排水路での減衰が速やかであること、用排水が流れ込む鬼怒川の調査地点の流量は  $10.9\sim 86.9\text{m}^3/\text{s}$  と用排水に比べて非常に大きいこと(栃木県衛生環境部, 1989, 1990) などから排水路からの希釈は 10 倍以上となり、魚類への影響は小さいと考えられた。ミジンコの半数致死濃度(LC<sub>50</sub>)は BPMC で

0.05mg/L(6時間), ピリダフェンチオンで 0.02mg/L(3時間)との報告がある(金澤, 1996). 本調査では, 用排水路において散布直後にはこれらの値以上を示したが, 数時間で LC<sub>50</sub> 値を下回ったことから, ミジンコへの影響も小さいと考えられる.



**Figure 1-10. Cumulative inhalation intake of pesticides in the 1988 Imaichi research.**

Symbols denote ●: Fenobucarb in the application area, ▲: Fenobucarb out of the application area, ○: Diazinon in the application area, △: Diazinon out of the application area.

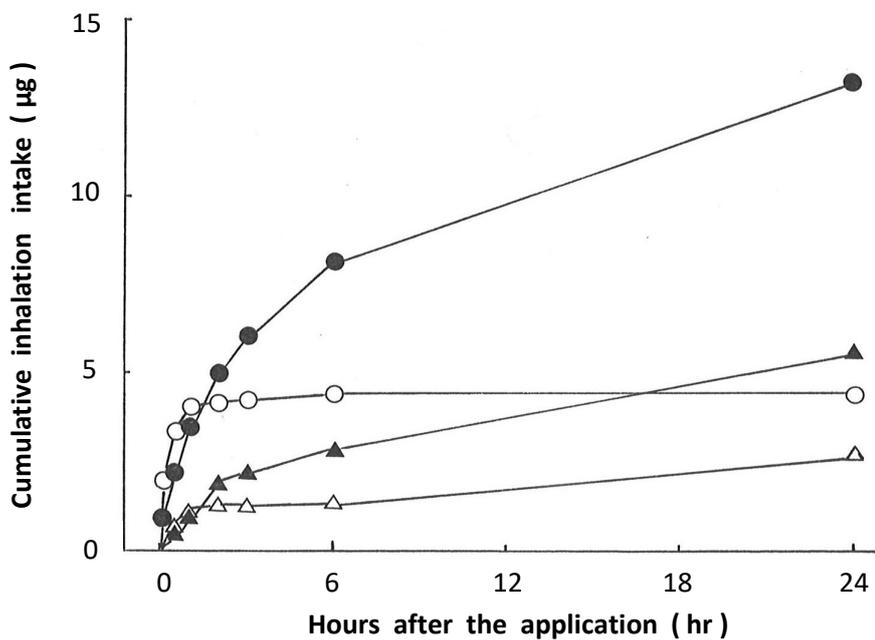
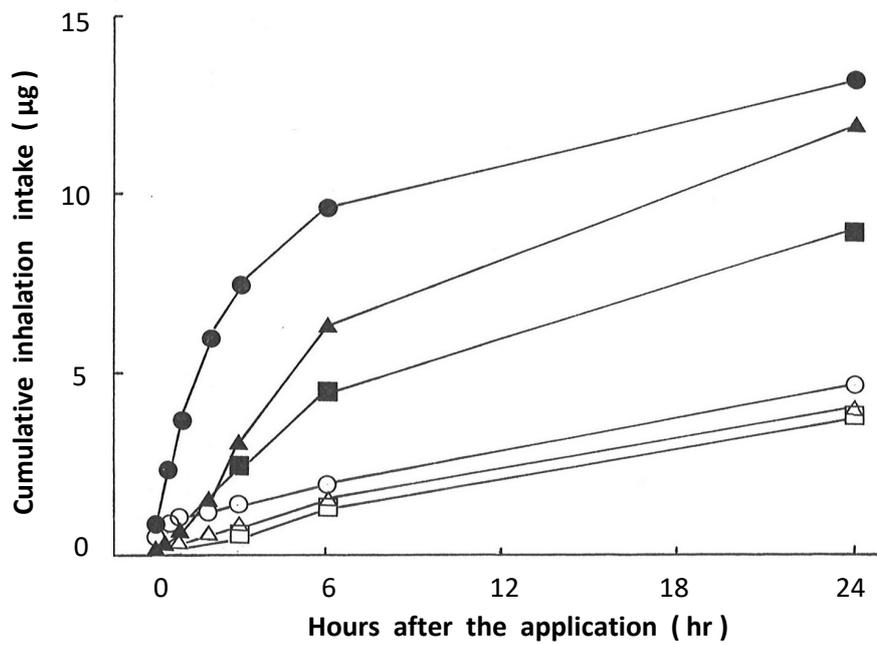


Figure 1-11. Cumulative inhalation intake of pesticides in the 1989 Utsunomiya research.

Symbols denote ●: Fenobucarb in the application area, ▲: Fenobucarb 500m out of the application area, ○: Pyridaphenthion in the application area, △: Pyridaphenthion 500m out of the application area.



**Figure 1-12. Cumulative inhalation intake of pesticides in the 1990 Utsunomiya research.**

Symbols denote ■: Fenobucarb 1000m out of the application area, □: Pyridaphenthion 1000m out of the application area. The others are the same as in Figure 1-11.

**Table 1-6. Inhalation intake of pesticides in the 1990 Utsunomiya research.**

Period	Fenobucarub ( $\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ )		Pyridaphenthion ( $\mu\text{g}/\text{person}/\text{day}$ )	
	Application area	Out of application area	Application area	Out of application area
	500m	1000m	500m	1000m
Immediately to 1 day after the application	13.2	11.8	8.9	4.7
1 day to 2 days after the application	1.6	1.1	0.9	3.3
2 days to 3 days after the application	1.2	1.0	0.9	<2
3 days to 4 days after the application	<0.4	<0.4	<0.4	<0.5
			500m	1000m
			4.1	4.0
			2.3	2.6
			<2	<2
			<0.5	<0.5

**Table 1-7. Inhalation intake of pesticides immediately to 1 day after the application in the application area for the 3 years of the research.**

Inhalation intake of pesticides from immediately to 1 day after the application ( $\mu$ g/person/day)						
Pesticides	Diazinon		Fenobucarb		Pyridaphenthion	
	1988	1988	1989	1990	1989	1990
Year	30.0	46.9	13.2	13.2	4.5	4.7
ADI $\times$ 50( $\mu$ g/person/day)	100		600			42.5
The ratio of Inhalation intake amount of pesticides to ADI (%)	30.0	7.8	2.2	2.2	10.6	11.1

### 第 3 節 雨水に含まれる数種農薬の消長 — 1989～1992 年の東日本の例 —

#### 1. 緒言

農薬は農作物生育の障害となる病虫害や雑草を防除する目的で植物や土壤に施用されるが、その際、大気中にも直接的に放出される。また、作物、土壤や水中あるいは植物茎葉に残留した農薬は、一部、共蒸留やガス化によって大気中に揮散、移行することが知られている (吉田, 1990; 金澤, 1990)。大気中では、農薬は気流によって拡散するため、時として広範囲に存在する (安藤, 1991)。ディルドリン、BHC、DDT、トキサフェン、PCB など難分解性の有機塩素系化合物については、地球規模的な長距離輸送の報告が多数あり、生態系への影響も指摘された (Tarrant and Tatton, 1968; 立川ら, 1970; Munson, 1976; Eisenreich *et al.*, 1981; Agarwal *et al.*, 1987)。

一方、局所的にも、散布後の揮散や蒸発、そして散布時にドリフトした農薬が散布周辺区域に対して薬害等の影響を与える場合もある (行本, 1986)。雨水は大気中に浮遊している多くの物質を取り込みながら降下する。したがって、施用された農薬の大気中における浮遊、拡散状況を知る上で、雨水中の農薬含有量の測定は一つの重要な手段となる。そこで、東日本、関東地区の農業試験場等 9 機関が協力し、1989 年から 1992 年までの 4 年間、それぞれの地域における雨水に含まれる農薬の消長を調査して、地域および時期別の農薬の残留と地域における農薬使用状況との関係について解析を試みた。

#### 2. 材料および方法

##### 1) 調査地点および分析試料の採取方法

Table 1-8 に示すそれぞれの調査機関の場所内に採取地点を1か所ずつ設定し、千葉を除く各調査機関は3~10Lの褐色瓶に直径10~30cmのロートを乗せ、原則として1か月間そのまま放置して雨水を採取した。また、千葉は自動採水装置を使用し、降雨毎に採水して5℃で冷蔵保存し、1か月分をまとめた。雨水の処理方法は、北海道、茨城、千葉、長野が他と異なったが、月末には必ず当月分を採取し、1か月間の農薬降水量が把握できるようにした。

## 2) 調査対象農薬

調査対象農薬は、東日本、関東地域で比較的使用量の多いフェントロチオン (MEP)、マラチオン (マラソン)、ダイアジノン、フェノブカルブ (BPMC)、イプロフェンフォス (IBP)、モリネート、シメトリンおよび以前に多く使用された有機塩素剤ディルドリンとした。

IBP、モリネート、シメトリン、ディルドリンを除く4剤は空中散布農薬として広範囲に使用されており、散布後、大気中に揮散し雨水から検出されやすいと推測されるためである。モリネートは水田除草剤であるが、蒸気圧が高く、揮散による薬害例が報告されており (行本,1981)、シメトリンはモリネートとの混合剤であり、両剤の物理化学的性状の相違による雨水の残留を検討するため加えた。また、ディルドリンは難分解性であり、圃場における土壌残留量が減少せず、大気中に揮散後、雨水による補給も考えられる (中村,1993) ため、調査農薬に加えた。また、イソプロチオランは栃木の調査農薬として加えた。Table 1-9 に各農薬の理化学性並びに散布製剤を示した。

### 3) 分析方法

分析誤差を少なくするため、基本操作は各調査機関共統一した。すなわち、雨水 800mL を1L の分液ロートに秤取し、ジクロロメタン 100mL で2回抽出を行い、脱水濃縮して、ヘキサンまたはアセトンの 1~2 mL 溶液とした。MEP、マラソン、ダイアジノン、BPMC、IBP、モリネート、シメトリンは NP-FID 付きガスクロマトグラフに、ディルドリン、イソプロチオランは ECD 付きガスクロマトグラフにそれぞれ注入して定量した。また、ガスクロマトグラム上に妨害ピークを認めた場合はフロリジルまたはシリカゲルを用いてカラムクロマトグラフィーを行い、精製した。さらに、農薬標品と保持時間の一致した試料についてはガスクロマトグラフー質量分析計 (GC-MS) で同定した。

### 4) 屋外放置時の保存安定性試験

多くの調査機関は雨水の採水のため、褐色瓶を最大 1 か月間屋外に放置した。光分解等による影響をある程度回避できるとはいえ、光や温度上昇等によって水中の農薬が分解することも予測されたので、栃木で屋外放置時における安定性試験を実施した。1991年8月にシメトリン、イソプロチオランを除いた調査農薬の各 0.5 $\mu$ g を 50mL の蒸留水に添加し、全てを混合して 3L の褐色瓶に入れ、試料採取地点から 1m 離れた場所に置き、8月1日から31日まで放置し、安定性試験の試料とした。

### 5) 月間農薬降下量の推定

貯留した雨水中の農薬濃度と降水量との積を求め、農薬降下量とした。1 か月間の試料点数が複数の場合はそれぞれの降下量を算出し、その和を求めた。

**Table 1-8. Sampling location and treatment for monitoring in rainwater.**

Sampling locations	Sampling instrument		Treatment <sup>a)</sup>
	Diameter of funnel (cm)	Bottle (L)	
Yubari-gun, Hokkaido	20	3	A
Kuroishi, Aomori Pref.	25	3	B
Ushiku, Ibaraki Pref.	25	3	C
Utsunomiya, Tochigi Pref.	10	3	B
Maebashi, Gunma Pref.	17	3	B
Kumagaya, Saitama Pref.	30	10	B
Chiba, Chiba Pref.	Automatic water sampling instrument		D
Nakakoma-gun, Yamanashi Pref.	30	10	B
Suzaka, Nagano Pref.	25	3	E

<sup>a)</sup> A: Instrument was left in the open air for a half month and samples were analyzed in a lump semi-monthly. B: Instrument was left in the open air for 1 month and samples were analyzed in a lump at the end of the month. C: Instrument was left in the open air and samples were analyzed as water gathered. D: Samples were preserved as a rainfall at 5°C and analyzed in a lump at the end of the month. E: Instrument was left in the open air and samples were analyzed as 2 L of water gathered or at the end of the month. Monitoring in rainwater was carried out by eight prefectural Agricultural Experiment Stations and The Japan Association for Advancement of Phyto-regulations in Ibaraki Pref.

**Table 1-9. Physicochemical properties and application method of pesticides.**

Pesticides <sup>a)</sup>	Water solubility <sup>b)</sup> mg/L	Vapor pressure <sup>c)</sup> mPa	Henry's law constant <sup>d)</sup> Pa·m <sup>3</sup> /mol	$t_{1/2}$ in air <sup>e)</sup> day	Aerial application <sup>f)</sup>	Application field <sup>g)</sup>	Formulations <sup>h)</sup>
Fenitrothion	(I) 21	7.2	$9.5 \times 10^{-2}$	58	○	P, U	E, D
Malathion	(I) 145	5.3	$1 \times 10^{-2}$	1.5	△	P, U	E
Diazinon	(I) 40	18.6	$6.1 \times 10^{-2}$	0.2	○	P, U	E, G
Fenobucarb	(I) 660	1.6	0.11		○	P, U	E, D, G
Iprobenfos	(F) 430	0.3	$2 \times 10^{-4}$		×	P	G
Molinate	(H) 880	746	0.25		×	P	G
Simetryn	(H) 450	0.09	$5.5 \times 10^{-5}$		×	P	G
Isoprothiolane	(F) 48	18.7	0.113		○	P, U	E, G

<sup>a)</sup> (I): insecticide, (F):fungicide, (H):herbicide.

<sup>b-d)</sup> according to Kanazawa(1996).

<sup>e)</sup>  $t_{1/2}$ :half-life, according to Miyamoto (1990) and Howard (1991).

<sup>f)</sup> ○:applicable generally, △:applicable partially, ×:not applicable.

<sup>g)</sup> P:paddy, U:upland.

<sup>h)</sup> E: emulsifiable concentrate, G:granule, D:dust.

### 3. 結果

#### 1) 雨水の屋外放置時における農薬の安定性

屋外放置時における安定性試験の結果, MEP97%, マラソン 67%, ダイアジノン 98%, BPMC106%, IBP105%, モリネート 102%, ディルドリン 102%の回収率が得られた. マラソンがやや低い, その他は十分な回収率であった. 宇都宮市の8月の平均気温は24.0℃, 降水量は290.5mm, 日照時間は109.7時間であった.

#### 2) 調査農薬の検出経過

調査農薬の検出経過の概要は次のとおりであった.

##### (1) MEP

MEPの雨水中量の推移をFigure 1-13に示す. MEPは1989~1992年に調査を行った栃木, 群馬, 埼玉, 千葉, 長野, 山梨の各県とも, 主に4~10月に検出されたが, 冬期においても少量が検出された. 1992年1~9月に調査した青森では, 調査期間中継続して検出し, 7月, 8月は $10\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上となった. 北海道も1992年5~9月の調査であったが, 8月にのみ検出し,  $30\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上となった. 各年の最大検出量は, 1989年が長野の4月に $25.3\mu\text{g}/\text{m}^2$ , 1990年が栃木の6月に $175\mu\text{g}/\text{m}^2$ , 1991年が埼玉の8月に $111\mu\text{g}/\text{m}^2$ , 1992年が栃木の6月に $316\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった. Figure 1-13に示すように, 検出量は特異的に高かった栃木の1990年6, 7月および1992年6月, 埼玉の1991年8月, 千葉の1991年6月を除けば, 最高値は $20\sim 40\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった. 各県の年間降下量は,  $100\mu\text{g}/\text{m}^2$ を超えた栃木の1990, 1992年, 埼玉の1991年, 千葉の1991年を除いてほとんどが $20\sim 100\mu\text{g}/\text{m}^2$ であり, 地域間の差は小さかった.

## (2) マラソン

マラソンの雨水中量の推移を Figure 1-14 に示す。4年間継続してマラソンの調査を行った栃木、群馬、埼玉、千葉、長野および1990年から調査を行った山梨の各県の内、栃木では全く検出されず、千葉でも1992年の4、6、9月に $1\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下が検出されたのみであった。一方、長野では特に1992年の検出量が多く、検出頻度も高かった。埼玉、山梨では検出量は多くなかったが、検出頻度は高かった。検出時期は、各県とも主に4～10月であり、夏期に多くなる傾向が認められた。各年の最大検出量は、1989年が埼玉の7月および8月に $6.84\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、1990年が長野の8月に $9.39\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、1991年が埼玉の8月に $21.8\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、1992年が長野の7月に $53.8\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。各県の年間降下量は長野を除いて $10\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下の場合が多かった。

## (3) ダイアジノン

ダイアジノンの雨水中量の推移を Figure 1-15 に示す。ダイアジノンは茨城を除く全ての県で調査したが、青森、北海道は1992年に、その他の県は1989年、または1990年から継続して調査した。この内、栃木、青森および北海道は4～9月までの間に検出された。他の各県の検出量の多い時期は夏期であるが、冬期においても検出された。特に、長野、山梨において冬期の検出頻度が高かった。また、1990～1991年にかけて、山梨で多量に検出され、同県では冬期の検出量も他の各県の夏期よりも多かった。各年の最大検出量は、1989年が長野の8月に $5.31\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、1990年が山梨の9月に $81.2\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、1991年が山梨の10月に $121\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、1992年が栃木の8月に $27.2\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。各県の年間降下量は、 $100\mu\text{g}/\text{m}^2$ を超えた長野の1991年、山梨の1990、1991年を除いて、 $10\sim 50\mu\text{g}/\text{m}^2$ の場合が多かった。また、埼玉、千葉のように $10\mu\text{g}/\text{m}^2$

以下の年が多い県もみられた。

#### (4) BPMC

BPMCの雨水中量の推移を Figure 1-16 に示す。BPMCは栃木、埼玉、長野で1990年から、北海道、千葉で1992年に調査を行った。この内、千葉では冬期においても微量検出されたが、他の各県では主に6～8月に検出された。また、検出量は北海道、栃木、埼玉が多かった。各年の最大検出量は、1990年が埼玉の6月に $5.71\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、1991年が栃木の8月に $93.0\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、1992年が埼玉の8月に $211\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。北海道、栃木、埼玉のように年間降水量が $100\mu\text{g}/\text{m}^2$ を超える県と千葉のように $10\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下の県とに分けられた。

#### (5) IBP

IBPの雨水中量の推移を Figure 1-17 に示す。栃木、群馬、埼玉、千葉、長野の各県で4年間継続してIBPの調査を行った、IBPの検出時期は1989年が7～8月、1990年が6～9月、1991年が6～10月であった。1992年は埼玉、千葉でほぼ年間を通して検出されたが、検出量の多い時期は6～8月であった。全調査期間を通じて栃木、千葉、長野では検出量が少なく地域的に偏在した。各年の最大検出量は、1989年が埼玉の7月に $32.8\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、1990年が群馬の7月に $8.28\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、1991年が群馬の10月に $44.5\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、1992年が埼玉の6月に $9.16\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。年間降水量は、千葉、長野のように $10\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下の県が多かった。

#### (6) モリネート

モリネートの雨水中量の推移を Figure 1-18 に示す。栃木、群馬、埼玉、千葉、長野、茨城の各県で1989年から継続してモリネートの調査を行った。また、山梨では1990

年から行われ、青森は1992年のみの調査であった。モニターの検出は5～8月の夏期が主体であったが、群馬、千葉、山梨、茨城では冬期にも検出される場合があった。この内、茨城における検出経過は特異的で、1989～1990年の冬期に、他県の夏期の検出量に匹敵する量で検出された。埼玉、千葉では検出量は比較的少なかった。各年の最大検出量は、1989年が栃木の7月に $109\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、1990年が茨城の2月に $13.0\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、1991年が群馬の9月に $15.3\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、1992年が栃木の5月に $25.5\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。各県の年間降下量は、1989年に群馬、栃木、茨城で $100\mu\text{g}/\text{m}^2$ を超えたが、それ以外では $10\sim 40\mu\text{g}/\text{m}^2$ の場合が多かった。また、埼玉のように毎年 $10\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下の県もみられた。

#### (7) シメトリン

シメトリンの調査は埼玉、長野、千葉で1989年から始められ、千葉は1990年で調査を中止した。また、栃木では1990年から、青森では1991年から調査が始められた。青森、長野では、ガスクロマトグラムで保持時間が一致した試料が数点あったが、GC-MSでの結果、シメトリンと同定されなかった。

#### (8) デイルドリン

デイルドリンは群馬、栃木、埼玉、千葉、長野、および山梨で調査した。群馬、長野および山梨は1990年で調査を中止したが、他の3県はほぼ全期間にわたって調査を行った。栃木、埼玉、千葉では、ガスクロマトグラム上で保持時間が一致した試料が数点あったが、GC-MSでの結果、デイルドリンと同定されなかった。

#### (9) イソプロチオラン

イソプロチオランの雨水中量の推移を Figure 1-19 に示す。イソプロチオランの調査は

栃木のみで 1992 年に行われた。7～9 月に比較的多量に検出され、最大検出量は 8 月の  $223\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。

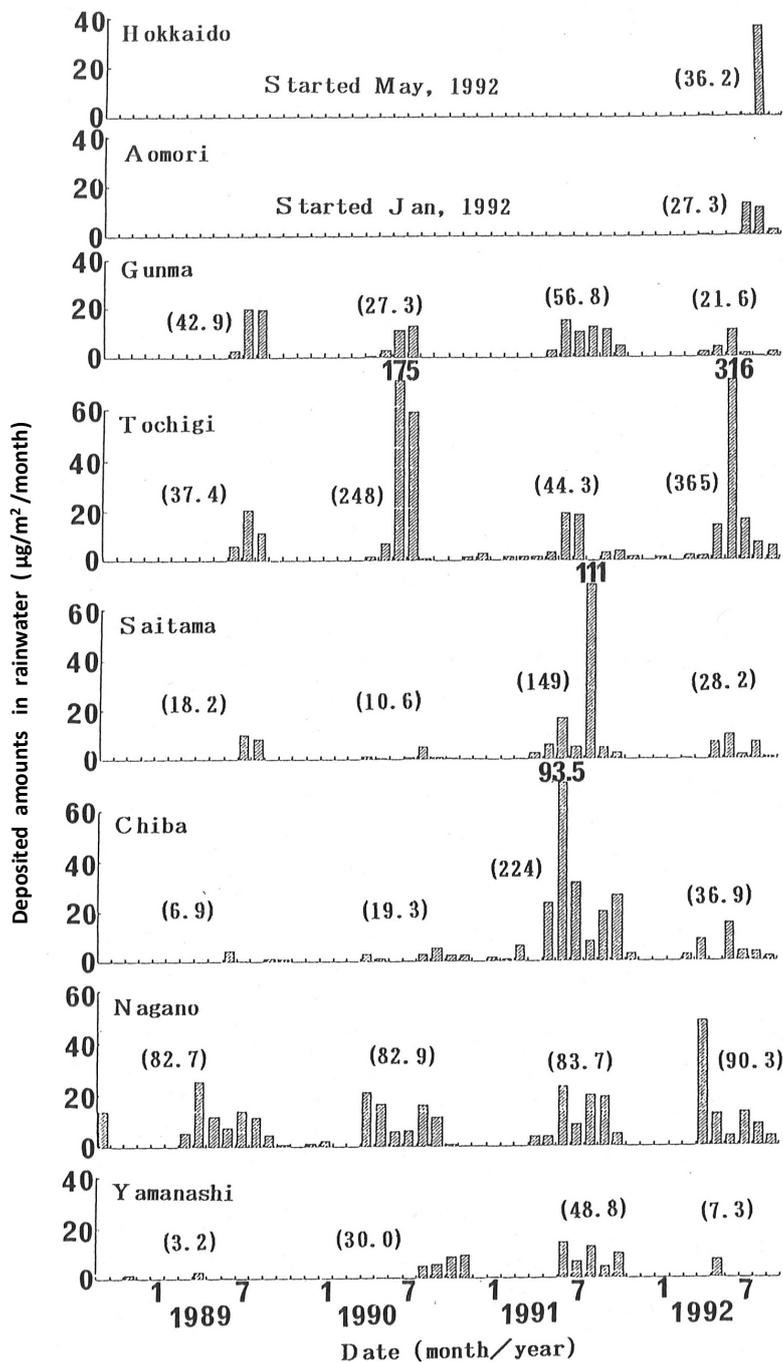


Figure 1-13. Fenitrothion residues in rainwater.

Fenitrothion was not monitored in Ibaraki. The figure of parenthesis means an annual deposited amount ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ ) in Figure 1-13 - 1-19.

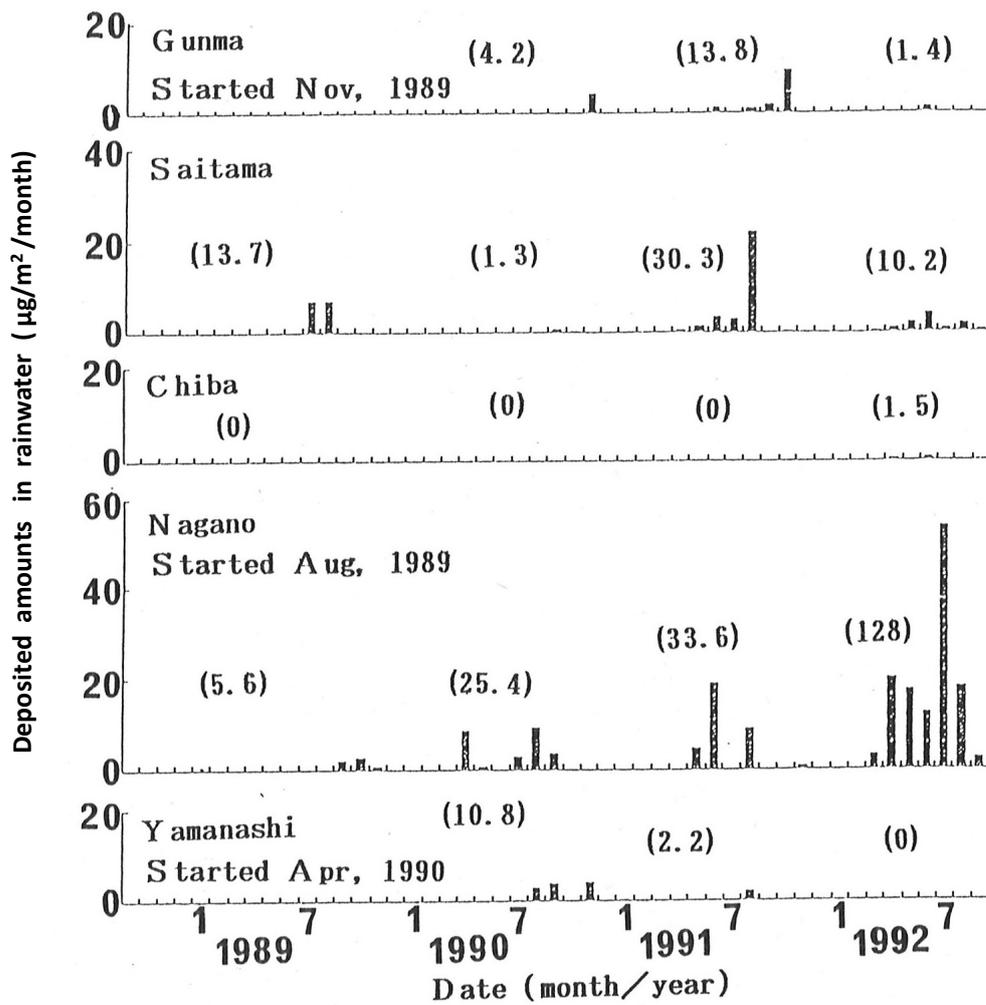


Figure 1-14. Malathion residues in rainwater.

Malathion was not detected in Tochigi. Malathion was not monitored in Hokkaido, Aomori and Ibaraki.

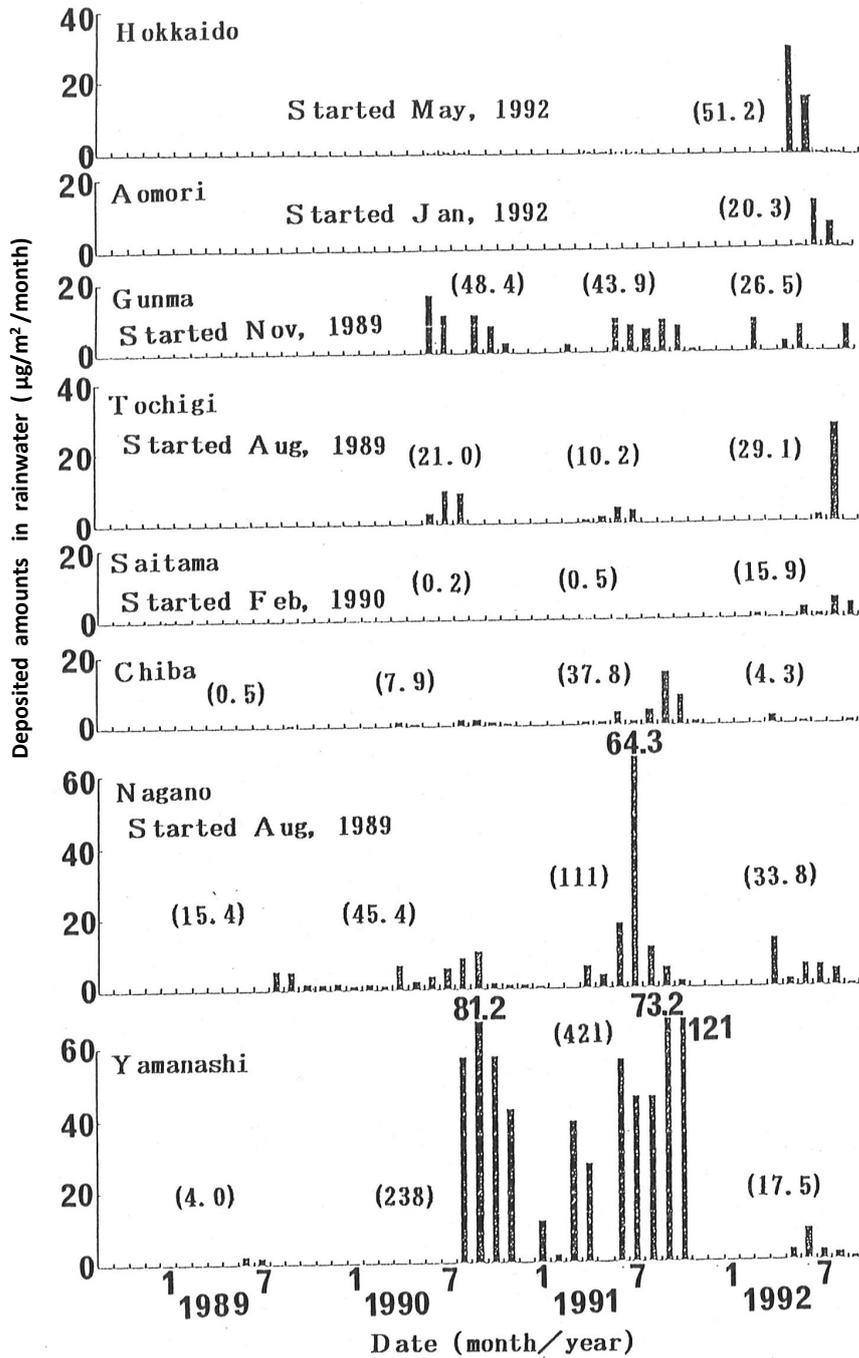


Figure 1-15. Diazinon residues in rainwater.

Diazinon was not monitored in Ibaraki

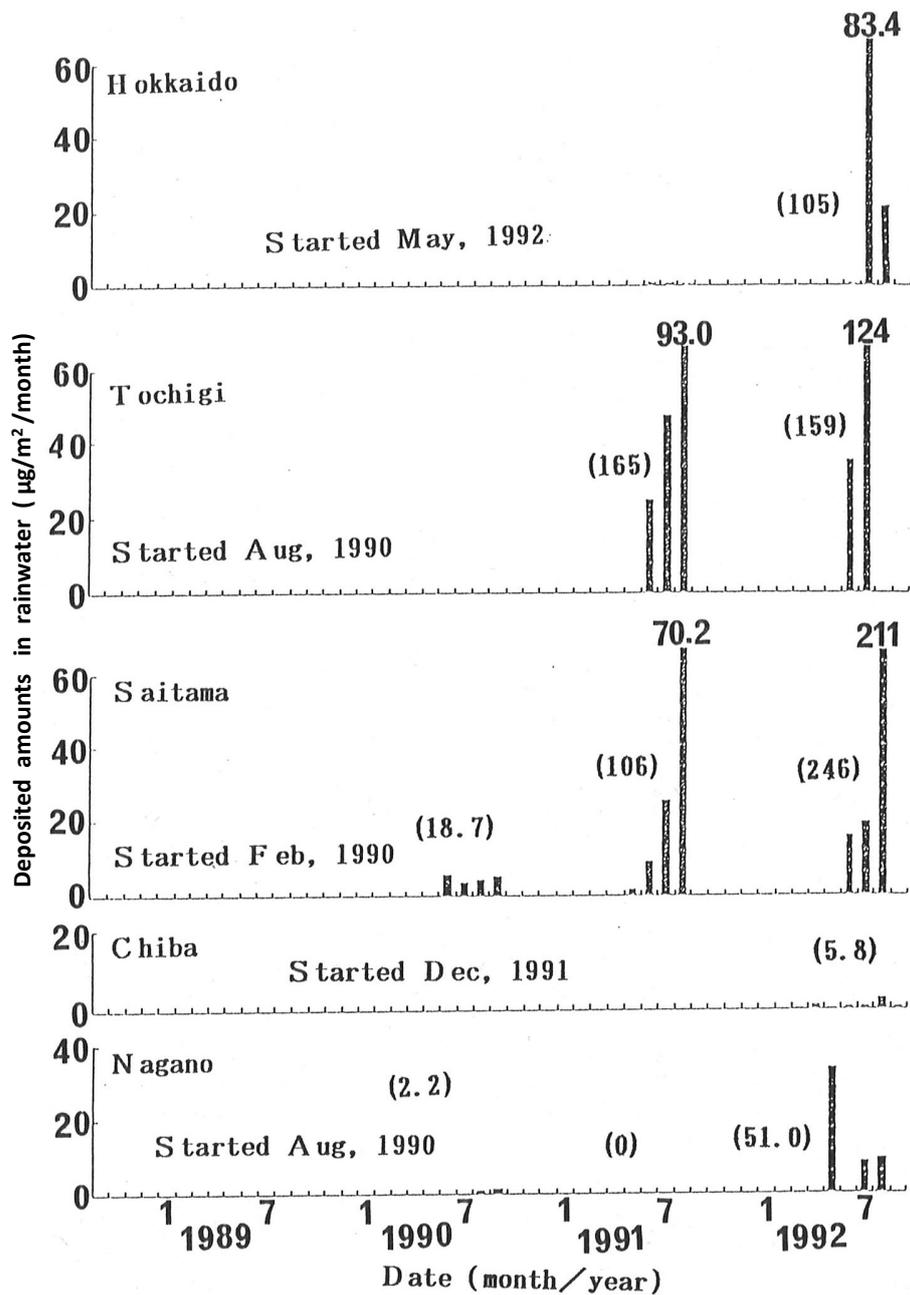


Figure 1-16. Fenobucarb residues in rainwater.

Fenobucarb was not monitored in Aomori, Gunma, Ibaraki and Yamanashi.

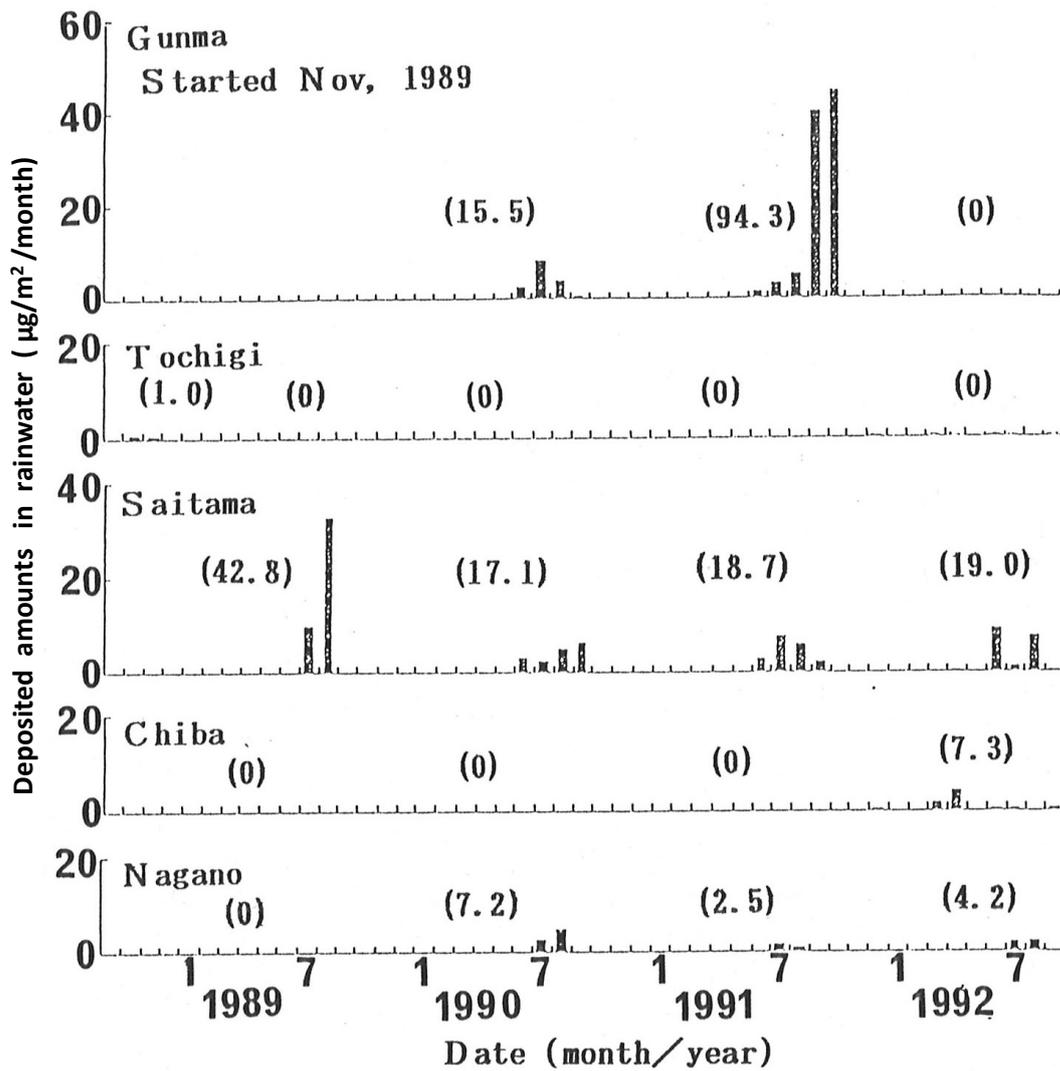


Figure 1-17. Iprobenfos residues in rainwater.

Iprobenfos was not monitored in Hokkaido, Aomori, Ibaraki and Yamanashi.

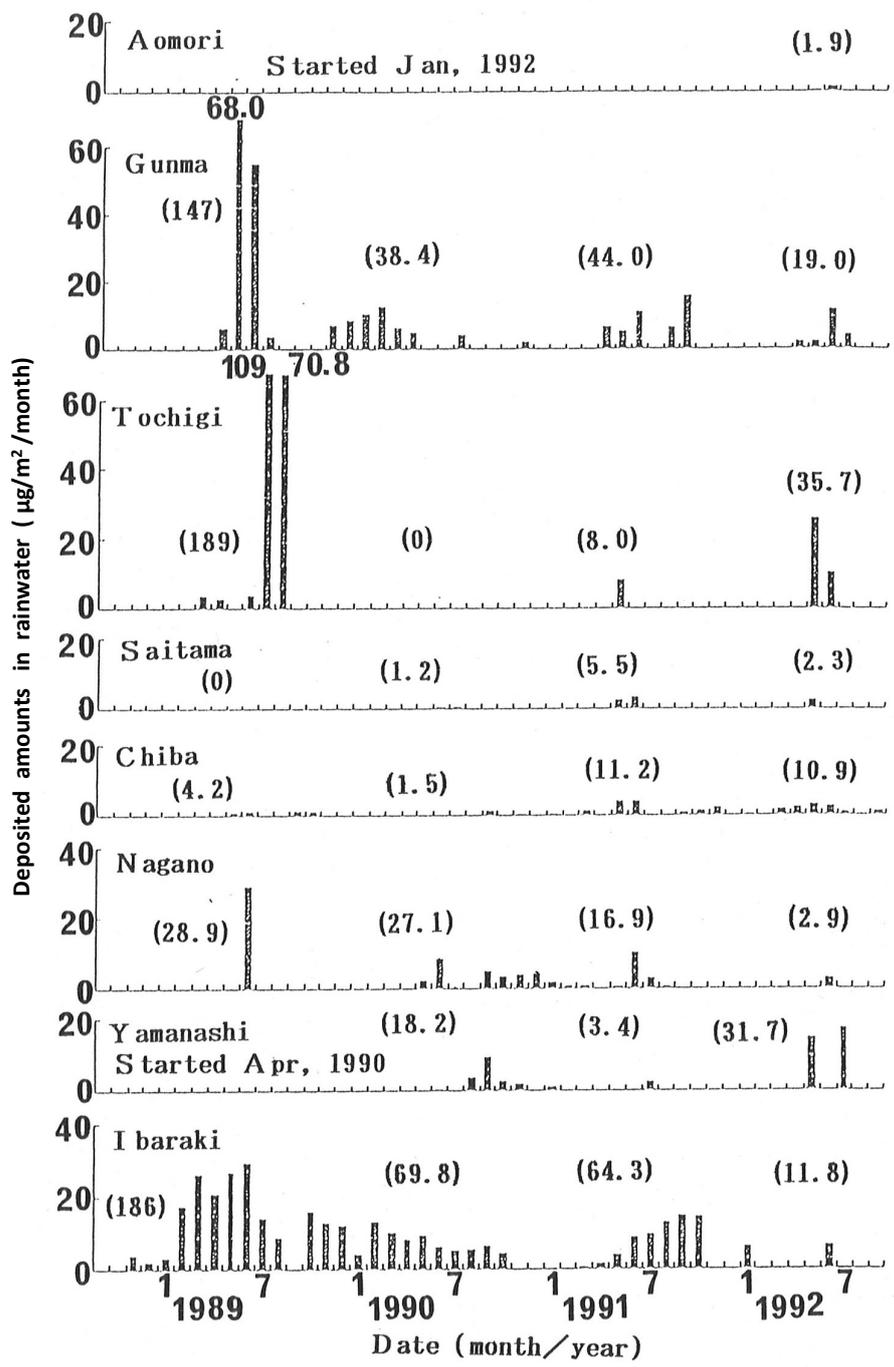


Figure 1-18. Molinate residues in rainwater.

Molinate was not monitored in Hokkaido.

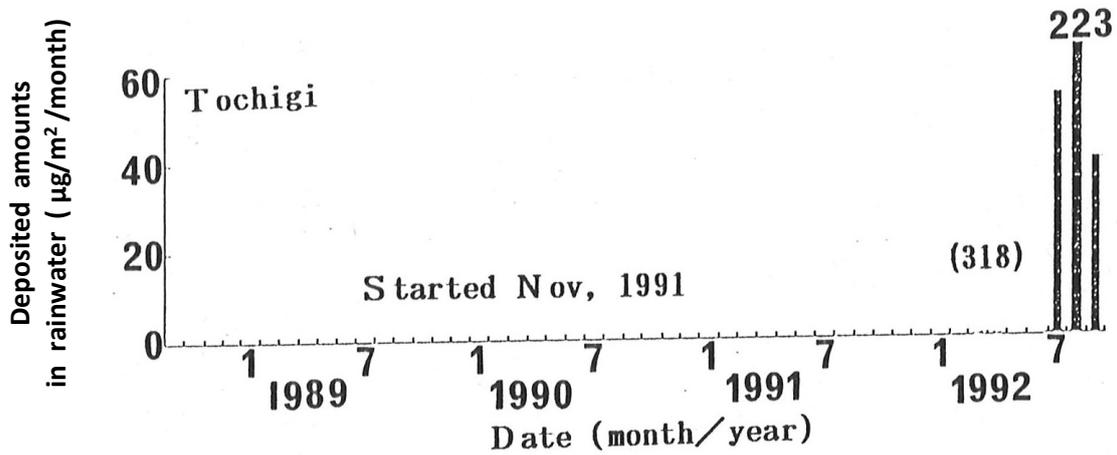


Figure 1-19. Isoprothiolane residues in rainwater.

Isoprothiolane was only monitored in Tochigi.

#### 4. 考察

対象とした農薬の内、MEP、マラソン、BPMC、ダイアジノン、イソプロチオランはいずれも水田では空中散布剤として使用され、空散適用除外区域においても地上防除薬剤として使用されている。したがって、これら農薬の主な使用時期は6～9月の水稲作付け時期に集中する。この内、MEP、マラソン、ダイアジノンは水稲以外の多くの作物にも使用されており、使用期間は他の農薬と比べると、長期間に及ぶ。一方、モリネートは水稲用除草剤であり、その使用期間は田植後15日前後が主体となる。したがって、使用時期は5～7月となる。

調査農薬が雨水中から検出される主な時期は、どの調査地点においてもIBPが6～10月、MEPが4～10月、マラソンが4～10月、BPMCが6～8月、ダイアジノンが4～9月であり、モリネートは5～8月であった。栃木におけるイソプロチオランの検出時期は7～9月であった。各農薬の検出時期は、それぞれ、その使用時期に一致し、水田使用が主体のIBP、BPMC、モリネート、イソプロチオランは検出時期が水稲作の期間内であるが、水稲作以外にも広く使われているMEP、マラソン、ダイアジノンは、春期から高い頻度で検出されることが明らかとなった。

Table 1-10に宇都宮市の1989年から1992年における農薬降下量の推移並びに気象条件を示した。なお、示した時期は降下量の多い4～9月とし、調査期間中、全く検出されなかったマラソン、ディルドリン、および1988年にわずかに検出されたIBPは除いた。MEPは6月、ダイアジノン、BPMCは7月と8月、モリネートは1989年を除いて5月に降下量のピークを示し、それぞれの農薬の使用時期と一致した。したがって、気象条件と降下量との相関を把握するためには年度ごとの同じ月で比較する必要がある。し

かし、年次間における降雨量、降雨量別降雨日数、平均気温、日照時間などの気象条件と農薬の降下量との間に相関は得られなかった。

現在、モリネートは単剤としての使用はほとんどなく、シメリン、MCPB との混合剤が主であり、モリネートとシメリンは同時に使用されている。行本ら (1979) は、ロータリーエバポレーター法により、除草剤の水溶液からの蒸発を測定し、蒸気圧の高いモリネートの蒸発量が多く、シメリンは殆ど蒸発が認められないことを示した。これらのことから、モリネートが雨水中から検出されたときシメリンが全く検出されない一因に蒸気圧が低いことが考えられる。一方、Glotfelty *et al.* (1990) は、トウモロコシに散布したアトラジンを雨水から検出した。アトラジンの蒸気圧は 0.04 mPa であり、シメリンの 0.09 mPa と比べやや低い (金澤, 1996)。シメリンは粒剤形態で田面水に散布するため、ミストとしての漂流や、土壌粒子と共の舞い上がりも考えられない。シメリンの検出されなかった原因として低い蒸気圧の他に、粒剤として散布され、湛水条件下に保持されていることが考えられた。IBP の施用も粒剤が主体であり、蒸気圧が低いことから雨水中の量は少ないことが考えられる。1989 年から 1992 年版の農薬要覧から計算した各県の IBP 出荷量に占める乳剤・粉剤の割合は、栃木、埼玉、千葉、長野ではわずか 0.2~8% であるのに対し、群馬では約 50% であり、地域によっては粒剤よりむしろ乳剤、粉剤の使用が主体であった。群馬、埼玉のように比較的検出量の多い県では調査地点周辺でのこれらの漂流しやすい剤型の使用が考えられた。水田主体に散布される農薬の雨水中の量はモリネート>IBP>シメリンの順となり、薬剤の蒸気圧とともに散布剤型の影響を受けることが明らかとなった。

Table 1-11 に宇都宮市における 1992 年の空中散布農薬の成分投下量を示した。イ

ソプロチオランは、水稲以外では芝への散布が考えられるが、芝生用のイソプロチオラン・フルトラニル混合製剤は栃木への出荷量が極めて少なかった。したがって、地上散布では水稲への粒剤の使用が主体となる。このことから、地上散布による雨水への影響は少なく、空中散布による影響が大部分を占めると考えられる。一方、宇都宮市でのナス、キュウリの作付面積は水稲に比較して 1.6%に過ぎないが、これらの作物にも BPMC は使用されている。また、ダイアジノン野菜、果樹など水稲以外の作物にも広く使用されており、BPMC とダイアジノンの投下量は空中散布の分に上乗せして考える必要がある。しかし 6~9 月の降下量の合計値はイソプロチオランが  $318\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、BPMC が  $159\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、ダイアジノンが  $29.1\mu\text{g}/\text{m}^2$ であり、特にダイアジノンの降下量が少なかった。ダイアジノンの気相中での半減期は 0.2 日であり(Howard, 1991)、土壌中、水中での半減期も他の 2 剤に比べ短く(金澤, 1992c,d)、分解を受けやすいためと考えられる。一方、イソプロチオランは水中での半減期 50 日(早川ら, 1992)、土壌中での半減期 160~207 日(金澤, 1996)が示すように、環境中で比較的安定であるために、降下量が多くなったと考えられる。

栃木、千葉の調査地点周辺では毎年、マツクイムシ防除のために MEP の散布が 6 月に行われている。一方、宇都宮市および周辺の市町村では MEP の空中散布は行われておらず、また、千葉市周辺では MEP の空中散布は 7 月以降に行われる。これらのことから特異的に降下量の多かった年は、風向などの影響により、マツクイムシ防除の影響が大きかったと考えられる。Table 1-12 に、ディルドリンを除く調査農薬の調査県別の有効成分当り出荷量を示した(日本植物防疫協会, 1992)。MEP は、他の農薬に比べて出荷量が多く、地域間差も小さく、調査農薬の中では地域による偏在性の少ない農

薬と考えられる。さらに、気相中の半減期が 58 日と長いこと (Mitamoto, 1990)、漂流しやすい乳剤、粉剤の使用により、各県での降下量が多くなったと考えられる。BPMC は、調査県の中で千葉を除き、北海道、栃木、埼玉、長野のいずれでも、年間降下量は MEP と同程度または、それ以上であった。栃木、埼玉、長野での BPMC の空中散布の実施面積が MEP よりも多いことによると考えられる。これら 3 県では、乳剤の使用が主体であるのに対し、北海道ではさらに漂流しやすいと考えられる粉剤の出荷割合が 84% に達していた。北海道では、BPMC の空中散布は行われていないが、粉剤の使用により、降下量が多くなったと考えられる。一方、マラソンは、MEP に比べて降下量が少なかった。マラソンは MEP、ダイアジノン、BPMC などと違い、現在では空中散布の実施地域が減少しており、揮散量が減少していると考えられる。また、乳剤の使用が主体であり、最も漂流しやすいと考えられる粉剤の使用が少ないこと、更に、気相中、水中、土壌中の半減期が極めて短いこと (Howard, 1991; 金澤, 1992c,d, 1996) が、降下量が少ない要因と考えられる。調査地点周辺が果樹園である山梨、長野を除いてはダイアジノンの降下量は MEP に比べて少なかった。ダイアジノンは栃木県の空中散布の例のように使用量当りの降下量は少なく、藤森ら (1994) も、ダイアジノンの使用量当り雨水中の降下量が MEP の約 30 分の 1 であることを報告している。ダイアジノンの出荷量に対する粒剤の割合は、青森、栃木、山梨、長野では 30~50%、さらに北海道、群馬、埼玉、千葉では 70~90% に達し、MEP、BPMC などと比べて漂流の少ない粒剤の使用が主体となっていることも、降下量の少ない一因と考えられる。山梨、長野では、調査地点周辺でダイアジノンの散布が行われており、雨水中の量は極めて隣接した地域での散布による影響が大きいと考えられる。

宇野ら (1986) は、奈良市内および大台ヶ原における雨水中の数種有機リン系農薬の実態調査を実施し、MEP、ダイアジノン、マラソン、IBP、DMTP、CYAP 等の有機リン系農薬は 8 月に最高値となり、11～2 月の冬期にはほとんど検出されないことを示した。そして、奈良県内で多く使用されている有機リン系農薬が、ダイアジノン、IBP、MEP、ジスルホトンであることから、奈良県内の使用実態をよく反映していると考察した。また、Glotfelty *et al.* (1990) は、アメリカのメリーランド州 Wye 川流域において、雨水中のアトラジン、シマジン、アラクロール、メトラクロール、トキサフェンの消長がその地域のトウモロコシに対するそれらの使用状況と相関していることを明らかにした。これらの報告は、雨水中の農薬の消長が調査地域周辺の営農条件や農薬使用実態の影響を受けやすいことを示しており、本研究の調査結果もそれを裏づけている。ディルドリン、BHC、DDT、トキサフェン、PCB 等の難分解性の有機塩素系農薬は比較的気相中に長く滞留し、大気による移流拡散により、広範囲な汚染を引き起こしうるが (Tarrant and Tatton, 1968; 立川ら, 1970; Munson, 1976; Eisenreich *et al.* 1981; Agarwal *et al.* 1987; 安藤, 1991), 本調査における雨水検出農薬は、分解が速いために比較的、近隣で使用された農薬の影響を受けているものと推定された。モリネートが、他県と比べて出荷量の少ない群馬県から高頻度で検出されたり、調査地点近傍での散布のため、ダイアジノンが、他県と比べて使用量の少ない山梨県から多く検出されたことは雨水中の農薬量が県全体の使用量よりも局所的な使用に影響されやすいことを示唆している。一方、群馬県のモリネートは、調査地点周辺における使用実態がないこと、調査地点が県南部で埼玉県に近いことから、使用時期の南東の季節風によって県外から移流したことも推測される。

調査農薬の内、水稻以外にも適用範囲の広い、ダイアジノン、MEP、マラソンは多くの調査地点で冬期にも少量ではあるが検出され、また、局所的ではあるが、モリネートも冬期に検出された。モリネートは、容器内の湛水土壌に添加後 80 日目においても添加量の 74%が残留したとの報告 (Imai and Tsukamoto, 1982)、水田に施用された 75～85%が水中から揮散するとの報告 (Soderquist *et al.* 1977) もある。これらのことからモリネートが比較的、土壌中に長く残留し、揮散が長期間続くことも考えられる。また、MEP も既述のように気相中半減期が長いことから大気中に長期間滞留することも想定される。これら以外の農薬は気相中では極めて速く光分解される (Howard, 1991; 中川, 1990)。また、MEP を含め、水中、土壌中の半減期が短いものが多いことから土壌、水、作物などに存在する農薬よりも、むしろ冬期に散布される農薬が大気に補給されることが推察される。適用範囲が極めて広く、使用ピークは夏期であっても厳冬期を除けば、ほぼ年間を通して使用される、MEP、マラソン、ダイアジノンの冬期検出は全調査年を通して得られた。また、使用時期が夏期に限られる農薬の冬期検出の頻度は低いことから、雨水中の農薬検出が、調査地点の使用実態に依存していることは明らかである。

以上のように、雨水中の農薬量は、使用時期、空中散布の有無、環境中での安定性、剤型や農薬の散布された環境などに強く影響を受けると推定された。さらに、雨水中の農薬は、調査地点周辺で最近に使用された農薬の実態と一致する場合が多かった。それに対して、現在使用されていないディルドリンは雨水中に全く検出されなかった。したがって、雨水から検出される多くの農薬は、周辺の現在の農薬使用状況を反映し、広域的な拡散および、過去に散布された農薬の影響は無いと推定された。このように、雨水は農薬の使用状況を明確に反映しており、地域における農薬使用あるいは環

境影響を把握する上で重要な指標となることが明らかとなった。

**Table 1-10. Weather conditions and deposited amounts of pesticides in rainwater in Utsunomiya 1989-1992.**

Year	Month	Deposited amounts in rainwater ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{month}$ )				Amount of precipitation (mm)	Number of days with precipitation			Average of temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Day lights (hr)	
		Fenitro- thion	Dia- zinon	Fenobu- carb	Moli- nate		<1 (mm)	~10 (mm)	>30 (mm)			
1989	Apr.	0	- <sup>a)</sup>	-	2.4	211	7	3	2	3	13.2	206.1
	May	0	-	-	0	231	4	12	4	3	15.8	134.5
	Jun.	5.6	-	-	3.7	317	6	4	4	5	19.0	111.9
	Jul.	20.7	-	-	10.9	356	10	6	4	4	22.7	89.1
	Aug.	11.1	0	-	70.8	192	14	3	2	3	25.6	150.9
1990	Sep.	0	0	-	0	210	10	8	6	2	22.8	98.1
	Apr.	1.5	0	-	0	166	5	11	4	2	12.3	161.4
	May	6.9	0	-	0	108	5	7	3	1	17.5	180.2
	Jun.	17.5	2.9	-	0	69	12	10	1	0	22.0	120.2
	Jul.	59.3	9.4	-	0	155	15	8	2	2	23.8	87.7
1991	Aug.	0.8	8.7	0	0	174	8	5	2	1	27.1	202.5
	Sep.	0	0	0	0	381	10	6	3	4	22.8	113.6
	Apr.	1.4	0.8	0	0	76	12	5	3	0	13.6	159.1
	May	3.2	1.8	1.8	8.0	80	10	6	4	0	17.3	177.7
	Jun.	19.2	4.1	9.1	0	204	6	11	4	2	22.4	138.2
1992	Jul.	8.5	3.6	25.4	0	189	13	7	5	2	24.5	109.2
	Aug.	0	0	70.2	0	291	8	8	3	3	24.0	109.7
	Sep.	3.2	0	0	0	290	8	9	3	3	22.1	84.0
	Apr.	1.6	0	0	0	194	7	6	3	3	12.4	173.3
	May	14.1	2.0	0	25.5	196	8	9	6	2	15.1	136.5
1992	Jun.	31.6	0	35.1	10.2	168	7	9	3	2	19.1	117.1
	Jul.	16.7	1.9	124	0	126	12	5	4	1	24.3	143.5
	Aug.	7.1	27.2	0	0	89	17	6	2	1	25.4	125.6
Sep.	6.2	0	0	0	133	10	5	1	2	21.0	157.1	

<sup>a)</sup> Not monitored.

**Table 1-11. Pesticide amounts applied aerially in Utsunomiya 1992.**

Month	Application	amounts applied aerially (kg)		
	area (ha)	Diazinon	Fenobucarb	Isoprothiolane
Jun.	5300		1590	
Jul.	150	38	60	60
Aug.	5400	1350	2160	2160
Sum	10850	1388	3810	2220

**Table 1-12. Shipment amounts of pesticides in each prefecture in 1992.**

Pesticides	Shipment amounts of pesticides (a.i. ton)								
	H	A	I	T	G	S	C	Y	N
Fenitrothion	74.3	71.2	-	39.7	29.0	23.7	50.8	21.2	33.7
Malathion	19.2	2.4	-	7.4	9.6	7.2	6.2	3.8	18.4
Diazinon	51.6	23.6	-	20.7	10.9	27.6	28.1	3.6	30.2
Fenobucarb	83.1	14.2	-	41.9	13.8	25.7	23.3	1.4	11.8
Iprobenfos	1.3	15.9	-	21.2	7.4	27.9	17.2	1.3	58.2
Molinate	12.6	14.6	24.0	30.6	1.2	8.0	33.4	3.1	5.4
Simetryn	8.5	19	-	37.2	2.9	7.5	15.8	0.8	39.7
Isoprothiolane	-	-	-	24.9	-	-	-	-	-

<sup>a)</sup> H: Hokkaido, A: Aomori, I: Ibaraki, T: Tochigi, G: Gunma, S: Saitama, C: Chiba, Y: Yamanashi, N: Nagano.

#### 第4節 雨水に含まれる15種農薬のモニタリング –1999~2000年の

##### 宇都宮市（東日本）の例-

###### 1. 緒言

散布された農薬は、直接的に大気中に放出される。また、作物、土壌や水中、あるいは植物茎葉に残留した農薬は、一部、共蒸留やガス化によって大気中に揮散、移行する。また、農薬の散布方法および圃場条件により大気中への放出過程は異なり、雨水中の農薬残留量に差異が生じることが想定される。日本の耕地面積のうち、水田の占める割合が高いことから、雨水中の農薬残留も水稲への散布実態を反映することが想定される。しかし、北アメリカ (Glotfelty *et al.*, 1990; Nations and Hallberg, 1992; Zabik and Seiber, 1993; Waita *et al.*, 1995; Hatfield *et al.*, 1996; Goolsby *et al.*, 1997) やヨーロッパ (Buser, 1990; Siebers *et al.*, 1994; Bester *et al.*, 1995, Lode *et al.*, 1995; Chevreuil *et al.*, 1996; Hüskes and Levsen, 1997) が中心であり、日本での調査事例は極めて少なかった (宇野ら, 1986; Haraguchi *et al.*, 1995; Kawata *et al.*, 1996; 鈴木, 1996)。

1989年から1992年に調査された東日本での雨水中の農薬残留 (鈴木, 1996) は、ほとんどが散布区域周辺に限られていた。農薬の生態系や人体に及ぼす影響を最小限とするためには、散布後の移動経路や各相中での分布等の実態を知ることが必要となる。このようなことから、農薬の大気中の分布を時間的、空間的に詳細に解析し、合わせて気象条件が雨水中の農薬残留量に及ぼす影響を明らかにする必要がある。1999年の日本の農薬出荷量は1992年に比べて約20%減少した (日本植物防疫協会, 1993, 2000)。このため、雨水中の農薬残留量の減少が期待された。本研究は、

1989年から1992年に行われた雨水中の農薬残留調査と結果を比較して、その変化を明らかとした。また、散布後の農薬の大気環境中での動態を理解するのに有用な情報を得るために行われた。

## 2. 材料および方法

### 1) 調査農薬

15農薬を対象に調査を行った。内訳は4殺虫剤(MEP, BPMC, ダイアジノン, ピリダフェンチオン), 5殺菌剤[IBP, フサライド, フルトラニル, エディフェンホス (EDDP), イソプロチオラン]および6除草剤(チオベンカルブ, エスプロカルブ, モリネート, シメリン, プレチラクロール, メフェナセット)である。

Table 1-13 に示したように、これらの農薬は理化学性、出荷量、散布剤型等が異なる。これらの農薬は主に水稲生産に用いられるが、MEP とダイアジノンは果樹や野菜など多くの他の作物にも散布される。宇都宮の空中散布農薬は、1998年にそれまでのBPMC, ダイアジノンおよびイソプロチオランからフサライド, エトフェンプロックスに変更となった。MEP, BPMC, ダイアジノン, IBP, イソプロチオラン, モリネートおよびシメリンの残留量は1989年から1992年に行われた調査と比較した。

### 2) 雨水の採取と採取地点

Figure 1-20 に示したように、雨水の採取地点として栃木県宇都宮市の5地点を選定した。森林地域、市街地域および工業地域に比べると個々の農業地域は小さいが、市内全域に分布し、合計では8990haに達した(水田:6860ha,畑地 2130ha)。これは宇都

宮市の面積の約 30%に相当する (関東農政局栃木統計情報所, 2000). A 地点は栃木県農業試験場であり, 1989 年から 1992 年に雨水中の農薬残留調査を行っている. A, B および E 地点は農業地域あるいはその近傍に位置していた. C および D 地点は市街地に位置し, 農業地域とは少なくとも 2km 以上離れていた.

Figure 1-21 に示したように, 雨水は 2 種の器具を用いて採取した. 1999 年 7 月から 2000 年 7 月に全ての採取地点で 3L の褐色ビンに直径 18.5cm のロートを乗せ (器具 A), 乾性および湿性降水物を共に含む雨水を採取した. 4 月から 9 月は半月間, それ以外は 1 か月間そのまま放置して雨水を採取した. 短期間の気象条件が雨水中の農薬残留量に及ぼす影響を明らかとするため, 1999 年 7 月から 2001 年 1 月に A 地点のみで開口部が 53cm×35cm のポリプロピレン製コンテナ (器具 B) を用いて雨水を採取した. 採取期間は基本的に 24 時間で行い, 最長でも 72 時間とした.

### 3) 分析方法

800mL の雨水を分析に供した. これは, 器具 A, B で採取した場合, それぞれ 30mm, 4.5mm の降雨量に相当する. 採取期間中に十分な降雨がなかった場合には, 基本的に雨水は分析しなかった. しかし, 降雨量が雨水中の農薬残留量に及ぼす影響を明らかとするため, 器具 B で採取した降雨量が十分量に達しない場合でも数回分析を行った.

雨水 800mL に塩化ナトリウム 30g を加え, ジクロロメタン 100mL で 2 回抽出を行い, 脱水濃縮し, アセトンの 2mL 溶液とした. 農薬残留量は, イオン選択モードの質量検出器 Hewlett Packard 5973 MS およびキャピラリーカラム (HB-5, 内径 0.25mm, 長さ

30m, 厚さ 0.25 $\mu$ m)を装着したガスクロマトグラフ, Hewlett Packard 6890-II (GC-MS)で分析した. 上記の条件で分析した場合, 検出限界はすべての供試農薬で 0.025 $\mu$ g/L であった.

調査農薬の各 1 $\mu$ g を 100mL の蒸留水に添加し, 全てを混合して器具 A に入れ, 2000 年 7 月 16 日から 31 日まで屋外に放置し, 安定性試験の試料とした. この期間の平均気温は 26.5 $^{\circ}$ C, 降水量は 174mm であった. 器具 B には調査農薬の各 1 $\mu$ g を 1600ml の蒸留水に添加した混合液を 2000 年 9 月に 24 時間室内に放置し, 安定性試験の試料とした. この期間の平均気温は 27.4 $^{\circ}$ C であった. いずれの場合も前述の方法で分析を行った. 15 農薬の回収率は器具 A の場合で 78~107%, 器具 B の場合で 87~110% であった. エトフェンプロックスとトリフルラリンの残留量も調査したが, 回収率は 30% 以下の低い値を示した. このため, これら 2 農薬は結果から除外した.

#### 4) 気象条件の収集

自記雨量計を地点 A に設置し, 降雨データを得た. 試験地から 7.5km 離れた宇都宮地方気象台から気温のデータを得た.

#### 5) 農薬降下量と散布量に対する降下率の計算

貯留した雨水中の農薬濃度と降水量との積を求め, 農薬降下量とした. 散布量に対する降下量の割合 (降下率) は以下の方法で算出した.

$$RDA (\%) = AD (\mu\text{g}/\text{m}^2) \times AU (\text{km}^2) \times 10^{-4} / \text{APU} (\text{ton})$$

$$\text{APU} (\text{ton}) = \text{SPT} (\text{ton}) \times \text{RAUT} (\%) \times 10^{-2}$$

RDA:The ratio of deposited amount to applied amount (降下率), AD:The annual deposited amount collected using instrument A denoted as an average among five sampling sites (器具Aを用いて採取した5地点での平均年間降下量), AU:The area of Utsunomiya (宇都宮市の面積, 312.16km<sup>2</sup>), APU:The applied amount of pesticide in Utsunomiya (宇都宮市における農薬散布量), SPT:The shipment amount of pesticide in Tochigi Prefecture (栃木県における農薬の出荷量), RAUT:The ratio of area of arable land in Utsunomiya to that in Tochigi Prefecture [栃木県に対する宇都宮市の耕地面積の割合, 1999年は約7%であった (関東農政局栃木統計情報所, 2000) ].

**Table 1-13. Physicochemical properties and application method of pesticides.**

Pesticides <sup>a)</sup>	Water solubility <sup>b)</sup> mg/L	Vapor pressure <sup>c)</sup> mPa	Henry's law constant <sup>d)</sup> Pa·m <sup>3</sup> /mol	Application field <sup>e)</sup>	Aerial application <sup>f)</sup>						Shipment amounts in Tochigi Prefecture (a.i. ton) <sup>g)</sup>					
					1989-1992			1999-2000			Av.1989-1992			1999-2000		
					WP	EC	D	WP	EC	D	WP	EC	D	WP	EC	D
Fenitrothion (I)	21	7.2	$9.5 \times 10^{-2}$	P, U	2.6	27.2	9.5	0.3	40.2	1.6	18.8	4.9			25.5	
Fenobucarb (I)	660	1.6	0.11	P, U		35.1	3.7	5.8	44.5		5.7	0.5			8.3	
Diazinon (I)	40	18.6	$6.1 \times 10^{-2}$	P, U		1.7	7.6	0.1	7.6	1.1	2.3				8.8	
Pyridaphenthion (I)	74	$1.47 \times 10^{-3}$	$6.7 \times 10^{-6}$	P						1.9	0.4				2.7	
Iprobenfos (F)	430	0.3	$2 \times 10^{-4}$	P		0.5	0.3	0.8	21.6	23.2					3.5	
Phthalide (F)	2.5	$2.7 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-4}$	P						10.4					12.0	
Flutolanil (F)	9.6	1.77	$6 \times 10^{-2}$	P						1.6					3.3	
Edifenphos (F)	56	13	$7 \times 10^{-2}$	P							1.7	0.6			2.3	
Isoprothiolane (F)	48	18.7	0.113	P, U		2.3	7.6	0.1	14.2	24.2					8.7	
Thiobencarb (H)	30	2200	18.9	P											22.0	
Esprocarb (H)	4.9	10.1	0.5	P											9.2	
Molinate (H)	880	746	0.25	P					31.7	31.7					19.0	
Simetryn (H)	450	0.09	$5.5 \times 10^{-5}$	P					13.5	13.5					9.7	
Pretilachlor (H)	50	0.133	$6 \times 10^{-4}$	P						0.2	0.7				10.7	
Mefenacet (H)	4	$6.4 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-6}$	P						0.2					14.3	

<sup>a)</sup> (I): insecticide, (F):fungicide, (H):herbicide.

<sup>b-d)</sup> according to Kanazawa(1996).

<sup>e)</sup> P:paddy, U:upland.

<sup>f)</sup> O:applied aerially in Utsunomiya.

<sup>g)</sup> according to Japan Plant Protection Association(1991a,1991b,1992,1993,2000). WC:wettable powder, EC: emulsifiable concentrate, D:dust, GR:granule.

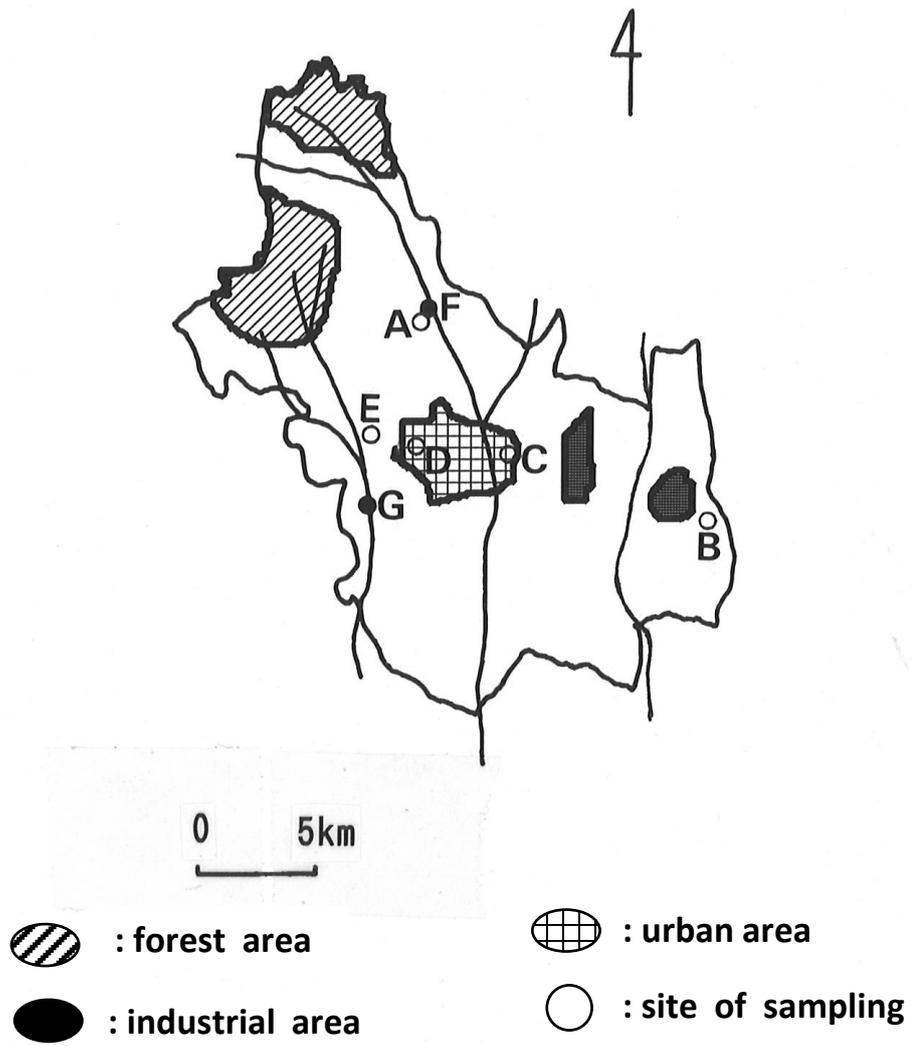


Figure 1-20. Sampling sites for rainwater in Utsunomiya.

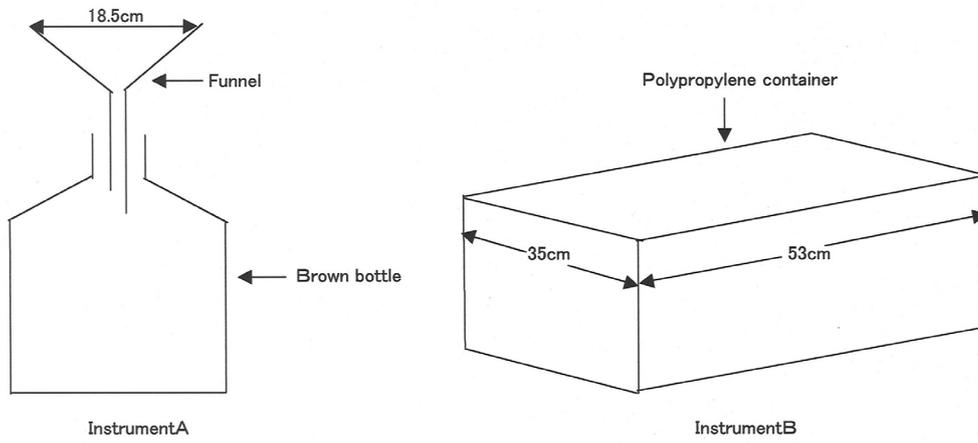


Figure 1-21. Instrument for sampling rainwater

### 3. 結果

#### 1) 農薬の月間および年間降下量

各農薬の月間および年間降下量を気象条件とともに Table 1-14 に示した。宇都宮では水稲のほとんどが5月に移植される。このため、調査対象除草剤は主に5月から6月に散布される。殺虫剤 BPMC, ピリダフェンチオンおよび殺菌剤は主に7月から9月に散布される。これらの殺虫剤および殺菌剤に比べて MEP とダイアジノンの散布期間は長くなる。調査対象農薬のほとんどは、雨水からの検出が散布時期と一致し、既報と同様であった(Glotfelty *et al.*, 1990; Nations and Hallberg, 1992; Zabik and Seiber, 1993; Siebers *et al.*, 1994; Waita *et al.*, 1995; Kawata *et al.*, 1996; 鈴木, 1996; Goolsby *et al.*, 1997; Hüskes and Levsen, 1997)。

MEP は、7月の降下量が2年間では大きく異なった。この時期の降雨量は、1999年が  $200\mu\text{g}/\text{m}^2$  以上であったのに対し、2000年では約  $20\mu\text{g}/\text{m}^2$  に過ぎなかった。

1999年7月から2000年6月までの年間降下量(5地点の平均値)は、MEP  $546\mu\text{g}/\text{m}^2$ , チオベンカルブ  $196\mu\text{g}/\text{m}^2$ , エスプロカルブ  $109\mu\text{g}/\text{m}^2$ , BPMC, ダイアジノン, フサライド約  $40\mu\text{g}/\text{m}^2$  の順であった。その他の農薬の年間降下量は、約  $20\mu\text{g}/\text{m}^2$  あるいはそれ以下であった。ピリダフェンチオン, IBP, シメトリンおよびメフェナセットは調査期間を通じてどの地点からも検出されなかった。

年間降下量の地点間における変動係数は、チオベンカルブ 5.9%, ダイアジノン 15.9%, MEP, BPMC, フサライドおよびエスプロカルブが約 30% あるいはそれ以下であった。一方、フルトラニル, EDDP, イソプロチオラン, モリネートおよびプレチラクロールの変動係数は大きく、降下率 (RDA) を評価するには大きな誤差が生じることが想定された。

特にフルトラニルを除いた後 4 農薬は市街地だけでなく農業地域からも検出されない場合があった。4 農薬の不検出地点は以下のとおりである。EDDP: C, E 地点, イソプロチオラン: A, D 地点, モリネート: B, D 地点およびプレチラクロール: B, C 地点。

器具 B を用いて採取した雨水の総量は 1293mm であり, 年間降雨量の 94.7% に相当した。しかしながら, 採取時間の合計は 2150 時間であり, 1 年間の 24.5% に過ぎなかった。A 地点での器具 B で得られた降下量の器具 A で得られた降下量に対する割合は, フサライド, EDDP およびイソプロチオランを除けば 60~115% であった。これらのことは, 既報 (Nations and Hallberg, 1992; Siebers *et al.*, 1994) のとおり乾性降下物が農薬の全降下量に占める割合が低いことを示している。

## 2) 農薬の濃度と検出率

器具 B を用いて得られた農薬の濃度および検出率を Table 1-15 に示す。検出率はエスプロカルブが最も高く, チオベンカルブが次いだ。これら 2 除草剤は冬期にも検出された。他の農薬は主に散布期間に検出された。

MEP, BPMC, フサライドおよびフルトラニルの夏期における検出率は 50% に達した。これら 4 農薬と EDDP は主に乳剤, 水和剤あるいは粉剤で散布されるが, 約 1 $\mu$ g/L あるいはそれ以上の濃度で検出される場合があった (データ省略)。これらの現象は主に降雨量が 10mm 以下の場合に生じた。一方, ダイアジノン, イソプロチオランおよび除草剤は主に粒剤で散布されるが, 最高濃度はいずれも 0.4 $\mu$ g/L 以下であった。これらのことに加えて, 後者のグループは前者のグループに比べて平均濃度および変動係数の値は小さかった。これらの結果は, 雨水による農薬の大気中からの除去機構が散布形態

によって異なることを示している。

ピリダフェンチオン, IBP, シメトリンおよびメフェナセットの検出率は特に低かった。

**Table 1-14. Monthly and annual deposited amounts of pesticides and wether conditions.**

Year	Month	Av. temp. (°C)	Precipitation (mm)	Monthly deposited amounts <sup>a)</sup> of pesticides <sup>b)</sup> collected using instrument A (µg/m <sup>2</sup> )											
				Feni	Feno	Dia	Pht	Flu	Edi	Iso	Thio	Esp	Mol	Pre	
1999	Jul.	24.6	235	237	18.3	7.2	11.8	7.4	7.4	0.5	0.5	55.7	38.4	0	0
	Aug.	27.0	153	172	18.3	4.0	19.0	4.7	4.7	2.4	1.6	21.3	22.9	0	0
	Sep.	24.1	275	74.1	5.2	11.0	7.1	0.4	0.4	0	0	33.1	21.4	0	0
	Oct.	16.9	88	0	0	7.1	4.0	0	0	0	0	16.8	0	0	0
	Nov.	11.1	48	0	0	3.3	0	0	0	0	0	5.2	0	0	0
	Dec.	4.9	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Jan.	4.5	49	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Feb.	2.6	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Mar.	6.5	74	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Apr.	12.1	162	0	0	0	0	0	0	0	0	14.1	0	0	0
	May	18.0	95	21.2	0	0	0	0	0	0	0	24.8	15.9	9.2	2.6
	Jun.	21.2	165	41.6	0	5.6	0	0	0	0	0	24.9	10.0	11.8	0
Jul.	25.7	377	21.3	35.8	1.3	27.2	9.5	9.5	0	17.2	31.2	27.8	0	0	

Annual results (July 1999-June 2000 )

	Feni	Feno	Dia	Pht	Flu	Edi	Iso	Thio	Esp	Mol	Pre
Annual deposited amounts <sup>c)</sup> collected using instrument A (µg/m <sup>2</sup> )	546	41.9	38.3	42.0	12.5	2.9	2.1	196	109	21	2.6
Range (µg/m <sup>2</sup> )	372-744	26.8-54.7	32.8-45.6	22.5-59.8	3.6-23.3	0-8.1	0-3.9	181-208	83.6-157	0-44.0	0-5.4
Relative standard deviation <sup>d)</sup> (%)	26.8	29.8	15.9	32.9	67.6	116	93.3	5.9	27.6	96.3	95.8
Ratios of annual deposited amounts to applied amounts (%)	9.62	2.27	1.96	1.61	1.70	0.57	0.11	4.06	5.44	0.51	0.11
B/A <sup>e)</sup> (%)	81.8	114	59.7	167	78.7	326	91	111	69.3	115	115

<sup>a)</sup> Denoted as average values among the sampling sites. <sup>b)</sup> Feni: Fenitrothion, Feno: Fenobucarb, Dia: Diazinon, Pht: Phthalide, Flu: Flutolanil, Edi: Edifenphos, Iso: Isothrothiolane, Thio: Thiobencarb, Esp: Esprocarb, Mol: Molinate, Pre: Pretilachlor. <sup>c)</sup> Relative standard deviations of annual deposited amounts among the sampling sites. <sup>d)</sup> The ratios of annual deposited amounts collected using instrument B to those collected using instrument A at site A. <sup>e)</sup> The ratios of annual deposited amounts collected using instrument B to those collected using instrument A throughout the monitoring period at any site.

**Table 1–15. Concentrations and detection frequencies of pesticides in rainwater collected using instrument B.**

Pesticides	Detection frequency (%)				Whole period	Maximum concentration (µg/L)	Average concentration in the detection (µg/L)	Relative standard deviation in the detection (%)	
	Spring			Autumn					Winter
	Spring	Summer	Autumn	Winter					Whole period
Fenitrothion	25.0	56.3	20.8	0	32.9	2.74	0.907	69.1	
Fenobucarb	6.3	59.4	16.7	0	29.3	8.28	0.973	205	
Diazinon	0	28.2	41.7	16.7	28.0	0.324	0.079	76.8	
Pyridaphenthion	0	3.1	0	0	1.2	0.138			
Iprobenfos	0	3.1	0	0	1.2	0.206			
Phthalide	0	68.6	16.7	0	31.7	1.87	0.421	127	
Flutolanil	0	50	4.2	0	20.7	0.816	0.140	130	
Edifenphos	0	34.4	8.3	0	15.9	1.44	0.294	120	
Isoprothiolane	6.3	31.3	0	0	13.4	0.126	0.059	54.4	
Thiobencarb	56.3	75.0	45.8	50.0	59.8	0.335	0.163	36.3	
Esprocarb	50.0	81.3	70.8	40.0	67.1	0.350	0.140	54.9	
Molinate	25.0	9.4	0.0	0.0	8.5	0.280	0.153	56.2	
Simetryn	6.3	0	0	0	1.2	0.223			
Pretilachlor	31.3	0	0	0	6.1	0.059	0.037	29.8	
Mefenacet	0	0	0	0	0				

The total number of rainwater samples was 82.

Spring(Mar.–May), Summer(Jun.–Aug.), Autumn(Sep.–Nov.), Winter(Dec.–Feb.).

## 4. 考察

### 1) 農薬の散布剤型, 理化学性, 出荷量が検出率に及ぼす影響

農薬の出荷量と年間降下量 (1999年7月～2000年6月) との関係を図1-22に示す。調査農薬は二つのグループに大別される。一つのグループは主に粒剤で散布され、年間降下量は出荷量に影響を受けなかった。これらの農薬は水田に散布されるため、大気中への侵入経路は主に水面からの蒸発に限られる。ヘンリー則定数が  $1 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$  以下の農薬は、水面からほとんど蒸発しないことが室内実験から得られており (Watanabe, 1993)、本試験ではこのことと結果が一致した。シメトリン、プレチラクロールおよびIBPの検出率は低く、年間降下量も少なかった。一方、チオベンカルブとエスプロカルブの検出率は高く、年間降下量も  $100 \mu\text{g}/\text{m}^2$  を超えた。モリネートとイソプロチオランの年間降下量はプレチラクロールと大差がなかったが、期間を2000年7月まで延長するとその差は大きくなった。

もう一つのグループは、主に乳剤、水和剤あるいは粉剤で散布される。出荷量が少ないピリダフェンチオン、EDDP、フルトラニルの年間降下量は特に少なかった。これらのグループの降下量は、チオベンカルブとエスプロカルブを除いた主に粒剤で散布される、別のグループの降下量より多かった。BPMCとイソプロチオランのヘンリー則定数および出荷量はほぼ同等であるが、前者の方がはるかに降下量は多かった。同様の傾向がフサライドとプレチラクロールとの間で認められる。また、MEP、BPMC、フサライドおよびフルトラニルの夏期の検出率は比較的高かった。これらの結果は乳剤、水和剤あるいは粉剤の散布により、農薬が容易に大気中へ移行することを示している。

## 2) 農薬の時間的, 空間的分布

農薬の大気中での半減期は比較的短い (中川,1990). チオベンカルブとエスプロカルブの散布時期は非常に限られている. このため, これら 2 除草剤の検出は, 土壌表面や水面からの蒸発が長く続いたことによると考えられる. 一方, モリネートのヘンリー則定数はこれらとほぼ同等であり, 本研究では検出が散布期間に限定されたが, 1989 年から 1992 年の調査では茨城および群馬の調査地点でほぼ年間を通じて検出されている. 風速 3~5m/s の時, 大気中に滞留している農薬は 1 日間での移動距離が 250~500km に達することが推定されており (Hüskes and Levsen, 1997), これら 3 農薬については同程度の拡散が考えられる.

農薬散布後の大気中濃度の減衰は蒸気圧が低いほど早くなる (農林水産航空協会, 1990; 森山ら, 1994). 前節でも蒸気圧が低いピリダフェンチオンの減衰が速やかであることを示した. このため, ピリダフェンチオンと同程度の蒸気圧を有するフサライドが散布区域以外に大気中を広く拡散する可能性は小さいが, 年間降水量は比較的多く, 地点間の変動も小さかった. 前述したように, 乳剤, 水和剤あるいは粉剤で散布すると, 農薬は容易に大気中へ移行する. このため, MEP, BPMC およびフサライドの降水量の地点間変動が小さい一因にはこれら剤型で多くの量が散布されていることによると考えられる.

## 3) 農薬の年間降水量および降下率の前回調査との比較

農薬の年間降水量および降下率を 1989 年から 1992 年の調査結果と合わせて Table 1-16 に示す. 前述したように, 1999 年の農薬出荷量は 1992 年に比べて約 20%

減少した。Table 1-16 からも推測されるが、栃木県における調査対象農薬の使用量も減少している。しかし、MEP の年間降下量は前回調査よりも多かった。ただし、前回調査では4年間の変動が大きく、今回も7月の降下量が2年間では大きく異なっていた。ダイアジノンの降下量は、前回調査の約2倍であった。一方、BPMCが前回調査の約4分の1、モリネートが約3分の1、イソプロチオランが約0.7%にまで減少した。

1998年以降、BPMC、ダイアジノンおよびイソプロチオランは乳剤で空中散布されなくなった。しかし、前回と今回の調査結果を比較すると、BPMCとダイアジノンの降下率には大きな差が生じなかった。しかし、イソプロチオランの値は約100分の1に低下している。前回の調査では、ダイアジノンの降下量は他の2農薬より少なかった。今回の調査では、イソプロチオランは粒剤として、BPMCは乳剤としてそれぞれ主に散布されている。これらのことから、イソプロチオランの降下率の大きな減少は、散布剤型が乳剤から粒剤に変わったことが一因と考えられる。このことは、散布剤型が同じであれば、空中散布あるいは地上散布のいずれであっても農薬の降下量には大きな差異が生じないことを示している。

Table 1-16 に示したように、MEP、BPMC、ダイアジノン、フサライド、チオベンカルブおよびエスプロカルブの降下率は1.6%~9.6%であった。これらの値は畑地表面に散布されたアトラジン、アラクロールに比べて1オーダー大きかった (Goolsby, 1997)。チオベンカルブの値は水田からの表面流出率とほぼ同じであった (Maru, 1991; Nakamura, 1993)。一方、MEPとダイアジノンの値は畑地からの表面流出率に比べて非常に高かった (Fujita, 1998)。

#### 4) 微小動物および人体への影響

酒井ら (2017) は、横浜市で降水中の DDVP 濃度を測定し、ミジンコの半数阻害濃度 (EC<sub>50</sub>) を上回る場合があることを報告している。本研究ではミジンコの半数致死濃度 (LC<sub>50</sub>) を平均値で上回る農薬は認められなかったが、唯一 MEP の最高濃度は LC<sub>50</sub> 値 2μg/L を上回った。

次に検出率が比較的高かった農薬の気中濃度を推定する。過去に降水中濃度と大気中濃度が同時に測定されているデータを Table 1-17 に示す。ディルドリンや PCB の異性体 Aroclor1242 や Aroclor1254 は、実際の除去率  $W_{\text{field}}=R/A$  (雨水中濃度/大気中濃度) が 5500~55000 と非常に大きい (Eisenreich *et al.*, 1981)。一方、現在使用されている MEP, ダイアジノン, トルクロホスメチル等 6 農薬の R/A は 0.25~230 であった (藤森ら, 1994)。一方、農薬などの有機化合物の大気からの除去率は理論上次式で示される (Eisenreich *et al.*, 1981)。

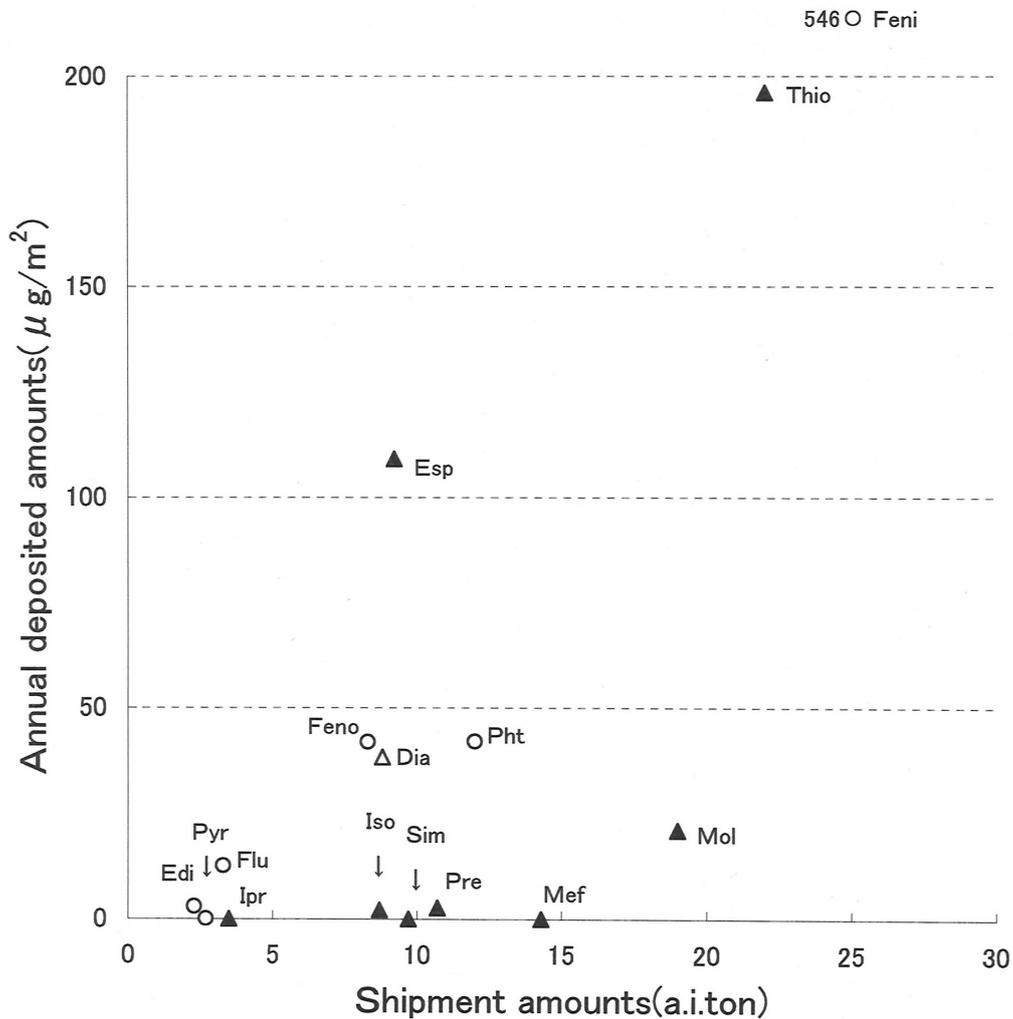
$W_{\text{theory}}=GT/H$  (G: ガス定数, T: 絶対温度, H: ヘンリー則定数)

ディルドリンや PCB は  $W_{\text{field}}/W_{\text{theory}}$  値が 13~6200 であった。一方、ヘンリー則定数がこれらとほぼ同等であるベンフルラリンやトルクロホスメチルの  $W_{\text{field}}/W_{\text{theory}}$  値は 0.0006~0.0443 であり、むしろ MEP, ダイアジノン, トルクロホスメチル, フルトラニルとの値に近かった。そこで、これら 6 農薬のデータを用いて下記に示す回帰式を得た (Figure 1-23)。

$Y=7.393X-5.72$  ( $x=1/H$ ,  $Y=R/A$ )

上記回帰式を用いて、本研究における雨水中濃度平均値から予測された大気中濃度の平均値は、フサライド 0.017ng/m<sup>3</sup>~チオベンカルブ 26.7ng/m<sup>3</sup> の範囲で

あった。これらの値に人間の1日当たり呼吸量  $15\text{m}^3$  を乗じて吸入曝露量を算出した。対 ADI 比は チオベンカルブで 0.089%，MEP で 0.066%，エスプロカルブで 0.041% BPMC で 0.033%，ダイアジノンで 0.009%であった (Table 1-18)。BPMC およびダイアジノンのこの値は、既述した空中散布による吸入曝露量と比較すると2～3 オーダー小さい値である。



**Figure 1-22. Relationship between shipment amount of pesticides and annual deposited amounts.**

Symbols denote ▲: the pesticides applied mostly as granular formulations, ○: the pesticides applied mostly as wettable powder, emulsifiable concentrate and dust formulations and △: diazinon. Granular formulations accounted for 60% of all shipment amount for diazinon. Abbreviations for the pesticides are the same as in Table 1-14. Those for the other pesticides are as follows; Pyr: Pyridaphenthion, Ipr: Iprobenfos, Sim: Simetryn, Mef: Mefenacet.

**Table 1-16. Annual deposited amounts of pesticides and RDA values.**

Pesticides	Annual deposited amounts of pesticides ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )						Ratios of deposited amounts to applied amounts (%)					
	1989	1990	1991	1992	Av.1989-1992	1999-2000	1989	1990	1991	1992	Av.1989-1992	1999-2000
Fenitrothion	37.4	248	44.3	365	174	548	0.38	2.66	0.50	4.74	2.07	9.62
Fenobucarb			165	159	162	41.9			1.77	2.33	2.05	2.27
Diazinon		21.0	10.2	29.1	20.1	38.3		0.61	0.22	1.24	0.69	1.96
Iprobenfos	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Isoprothiolane				318	318	2.1				11.8	11.8	0.11
Molinate	189	0	8.0	35.7	58.2	21.0	2.58	0	0.12	0.56	0.82	0.51
Simetryn		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

In the 1989-1992 monitoring, the values were calculated from the data for one sampling site.

**Table 1–17. Relationship between Henry’s law constant and the ratio of pesticide concentration in rainwater to the corresponding concentration in air.**

Pesticides and chemicals	Henry’s law constant <sup>a)</sup>	Average concentration in rainwater <sup>b)</sup> (R)	Average concentration in air <sup>c)</sup> (A)	$W_{\text{field}}=R/A$	$W_{\text{theory}}=GT/H^d)$	$W_{\text{field}}/W_{\text{theory}}$
	Pa·m <sup>3</sup> /mol	μg/L	ng/m <sup>3</sup>			
Benfluralin	5.8	0.0042	17	0.25	427	0.0006
Tolclofos-methyl	15.6	0.19	27	7.04	159	0.0443
Diazinon	0.062	0.034	4.3	7.91	39942	0.0002
Fenitrothion	0.096	0.078	1.3	60.0	25796	0.0023
Chlorpyrifos	0.44	0.0025	6.4	0.39	5628	0.0001
Flutolanil	0.06	0.073	0.32	228	41273	0.0055
Dieldrin	5.9			5500	420	13.1
PCB ( Aroclor1242 )	58.2			10000	43	235
PCB ( Aroclor1254 )	280			55000	9	6219

<sup>a)</sup> according to Kanazawa (1996).

<sup>b), c)</sup> according to Eisenreich *et. al* (1981) for dieldrin and PCBs and Fujimori *et. al.* (1994) for the others.

<sup>d)</sup> according to Eisenreich *et. al* (1981). G: Gas constant, T: Absolute temperature, H: Henry’s law constant.

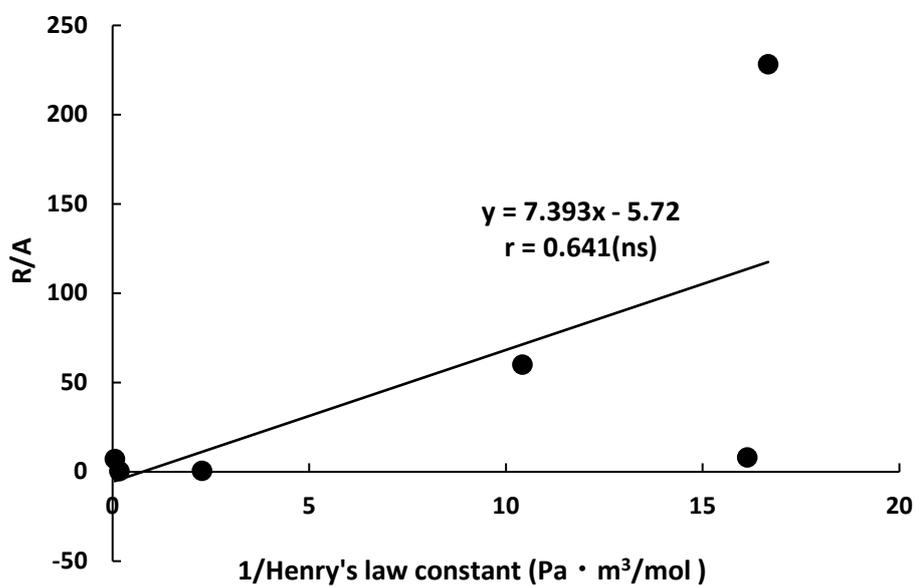


Figure 1-23. Relationship between the R/A ratio and Henry's law constant.

The data was according to Fujimori *et. al.* (1994).  
 ns:Not significant at the 5% level.

**Table 1-18. Estimated average concentration in air and inhalation intake of pesticides in the 1999-2000 monitoring.**

Pesticide	Average concentration in rainwater <sup>a)</sup>	Estimated average concentration in air	ADI × 50 (A)	Inhalation intake (B)	B/A
	μg/L	ng/m <sup>3</sup>	μg/person/day	ng/person/day	%
Fenitrothion	0.907	11.0	250	164	0.066
Fenobucarb	0.973	13.3	600	200	0.033
Diazinon	0.079	0.62	100	9.3	0.009
Pthalide	0.421	0.017	2000	0.25	1.2E-05
Flutolanil	0.140	1.09	400	16	0.004
Thiobencarb	0.163	26.7	450	400	0.089
Esprocarb	0.140	6.83	250	102	0.041

<sup>a)</sup> the data shown in Table 1-15.

## 第5節 自然降雨下での黒ボク畑地における数種農薬の浸透

### 1. 緒言

近年、農薬による水質への汚染全般に対する関心が広がっている。散布後、土壤に降下した農薬は、その多くが土壤に吸着され分解される運命にあるが、一部は表面流去や地下浸透によって水系を汚染する可能性がある。欧米においては、農薬の地下水からの検出事例が多く、このことを反映して地下浸透の試験が多数実施されてきた (Rothschild *et al.*,1982; Helling *et al.*,1988; Isensee *et al.*,1988; Cavalier *et al.*,1991; Demon *et al.*, 1994; Isensee and Sadeghi, 1995)。日本の農業は稲作の占める割合が高く、その生産の場となる水田からは、湛水条件により畑地に比べてはるかに多くの農薬が流去しやすい。このため、日本では水環境における農薬の挙動について水田を中心に調査が行われてきた。一方、畑地からの水系流出に関わる研究は極めて少ない。筆者の知る限りにおいて、日本では、浅間山麓における PCNB (田瀬ら, 1989) や奄美群島の沖永良部島における MEP やダイアジノン (田代・谷山, 1996) など農薬の地下水からの検出事例は極めて少ない。沖縄では石灰質土壤、浅間では火山噴出物といずれも農薬が浸透しやすい土壤条件であったことに加え、集約的に該当農薬が多量に散布されたことによって地下水からこれら農薬が通年的に検出された。このときの最高濃度は、PCNB が 7.9 $\mu\text{g/L}$ 、MEP が 1.9 $\mu\text{g/L}$ 、ダイアジノンが 3.3 $\mu\text{g/L}$ であった。一般的に土壤中の有機炭素含量が大きいほど、有機合成農薬は土壤に吸着されやすくなる (金澤, 1992c)。有機炭素含量が大きい黒ボク土が日本の畑地の半分を占めることから (農林水産省園芸局, 1979)、土壤条件に限れば、日本は欧米に比べて農薬の地下水浸透リスクが小さいと言える。

圃場と室内試験での条件は様々に異なるため、それぞれの試験における農薬の土壌浸透は大きく異なることが想定される (Bergstrom *et al.*, 1991; Burgard *et al.*, 1994). 室内試験においてカラムに土壌を充填した場合、粉碎や圧密化により浸透速度が低下し、実際の圃場条件とは水の浸透が大きく異なる場合がある (Cassel *et al.*, 1974). 畑地圃場での土壌中における農薬の挙動を明らかにするために確立された研究手法は無いと考えられる. しかし、ポーラスカップ法は土壌構造の破壊を最小限とすることができ、メトリブジン (Burgard *et al.*, 1994)、アトラジン (Smith *et al.*, 1990) およびエンドリン (Weaver *et al.*, 1990) の挙動についていくつかの知見が明らかにされた. 本研究では、日本の畑地の半分を占める黒ボク土の圃場において、理化学性の異なる6種農薬の土壌浸透についてポーラスカップ法を用いて検討した. 本研究は、畑地条件における農薬の環境運命を理解するために有用な知見を得ることを目的として実施した.

## 2. 材料および方法

### 1) 土壌および試験圃場

試験は、栃木県宇都宮市の栃木県農業試験場の畑地圃場において 1993 年から 1994 年に行われた. 土壌は多腐植質黒ボク土に分類され、作土層 (0~15cm) の主な理化学性は、次のとおりである. pH6.0, 全窒素含量 5.2g/kg, 全炭素含量 93.2g/kg, 塩基置換容量 (CEC) 48.6 cmol<sub>c</sub>/kg, リン酸吸収係数 2250, 土性: 壤土 (粘土 12.3%, シルト 26.1%, 砂 61.6%), 仮比重 0.65, 孔隙率 75.4vol% である. 第二層 (15~30cm) および第三層 (30~50cm) の孔隙率は 83.9vol%, 82.8vol% である. 50cm 以下の深さでは、浮石層が存在する (栃木県農業試験場, 1994).

自記雨量計を試験圃場に設置し、降雨データを得た。試験地から 7.5km 離れた宇都宮地方気象台から気温のデータを得た。

## 2) 供試農薬および試験区の構成

上記圃場にニンジン、ハクサイを順次栽培し、当該作物に登録のあるペンディメタリン、ジメトエート、イプロジオン、リニューロン、アセフェート、プロメトリンの 6 種農薬を施用した。供試農薬の理化学性および施用条件を Table 1-19 に示す。

農薬、肥料および有機物は Table 1-20 に示した日時に施用した。本研究では、化学肥料のみを慣行量施用した標準区および有機物施用区を設定した。有機物施用区には、1993 年 5 月および 8 月には稲わら堆肥を、1994 年 5 月および 8 月には腐植酸苦土を施用した。稲わら堆肥の組成は、乾物当たりでアンモニア態窒素 71mg/kg、硝酸態窒素 1290mg/kg、全窒素 18.6g/kg、全炭素 223g/kg、C/N 比 12.0、現物当たりで水分 65.6%であった。腐植酸苦土は腐植酸を 60%、可溶性苦土を 3%含有する。これらの有機物は、それぞれ慣行量を標準区に上乗せして施用した。稲わら堆肥は、10a あたりニンジン作で 1t、ハクサイ作で 2t の現物を施用した。腐植酸苦土は、いずれの作付けとも 10a 当たり 30kg を施用した。

## 3) 浸透水および土壌の採取

試験区当たり、Figure 1-24 に示した四つのサブ試験区から得られた浸透水を、深さごとに合わせて分析を行った。サブ試験区は、相互の水の横移動の可能性を減少させるために 1m ずつ離し、さらにプラスチック板を約 15cm の深さまで差し込んだ。ポラスカ

ップ (大起理化) は、試験を開始する 9 か月前の 1992 年 8 月に検土杖を用いて、10、20、30、50、70cm の深さで畝間に埋設した。漏水を避けるため (Shaffer *et al.*, 1979; 渡辺ら, 1988), 作付けごとにポラスカップ周囲をつき固めた。

素焼きの集水カップは外径 18mm, 長さ 50mm であり, 同径のパイプに接続されている。導水用の細管は集水カップ内側の底部から地上部最上部のタップまで延びている。浸透水は, 60mL 容量のプラスチック製の注射器を減圧とし, タップに接続して採取した。採水は全て降雨の終了後に行った。また, 表層土壌の攪乱を最小限とするために, 耕起, 収穫, ニンジンの間引き時以外には, 調査期間を通じて試験区内には入らなかった。

表層土壌中の残留試験は, 浸透試験と同一の肥培管理を行った隣接圃場を使用した。土壌は農薬の散布後に, 畝上から無作為に表面から 5cm の深さまでステンレス製の採土管 (直径 5cm, 高さ 5cm) を使用して採取した。試験区当たり 5 か所から採取した土壌試料は, よく混合し 5mm のふるいに通した。

#### 4) 分析方法

##### (1) 浸透水および土壌

ペンディメタリン, ジメトエート, イプロジオン, リニユロンは浸透水 100mL に 10g の食塩を加え, 50mL のジクロロメタンで 2 回抽出を行った。ジクロロメタンの留去後, 残留物を最終的にアセトンに溶解し, 精製操作を経ずにガスクロマトグラフ (GC) 分析を行った。

アセフェートとプロメトリンは倉田・杉崎 (1992) の方法に従って同時に分析した。浸透水 100mL に 80g の硫酸アンモニウムを加え, 50mL の酢酸エチルで 2 回抽出を行っ

た。酢酸エチルの留去後、残留物をアセトンに溶解し、プロメトリンの GC 分析を行った。その後、アセトン溶液の 5% (v/v) 相当量の酢酸を加え、アセフェートの GC 分析を行った。

一般に土壌中の農薬の分析は、アセトン抽出法で行われている。本試験ではアセトン可溶性画分 (Acetone Soluble Fraction, 以下 ASF と表記) に加えて、土壌から容易に脱着する水可溶性画分 (Water Soluble Fraction, 以下 WSF と表記) の分析も行った。ペンディメタリンは、水溶解度が低いために WSF の分析は行わなかった。アセフェートは、粒剤による局所施用のために土壌分析を行わなかった。

ASF の分析にあたっては、50g の生土を 175mL のアセトン-水の混合物 (6:1, v/v) で 60 分間振とうした。減圧ろ過後、再び 100mL のアセトンで抽出し、抽出液を合わせた。アセトンを留去し、残った水層に 10% 食塩水 200mL を加え、100mL のジクロロメタンで 2 回抽出を行った。ジクロロメタンの留去後、ジメトエートはシリカゲルで、イプロジオン、リニュロン、プロメトリンはフロリジルで、ペンディメタリンは 5% (v/w) 含水フロリジルでそれぞれ精製を行った。溶出液をアセトンに溶解し、ガスクロマトグラフ (GC) 分析を行った。

WSF の分析は杉山ら (1990) の方法を変更して行った。50g の生土を 150mL の水で 60 分間振とうした。減圧ろ過後、再び 100mL の水で抽出し、合わせた水層に 25g の食塩を加え 100mL のジクロロメタンで 2 回抽出を行った。ジクロロメタンの留去後、残留物をアセトンに溶解し、GC 分析を行った。

## (2) GC 条件および検出限界

ペンディメタリン、イプロジオン、リニュロンは電子捕獲検出器およびキャピラリーカラム

(DB-5, 内径 0.53mm, 長さ 15m, J&W 社製) を装着したガスクロマトグラフ, Hewlett Packard 5890IIで分析した. ジメトエート, アセフェート, プロメトリンは炎光光度検出器およびキャピラリーカラム (DB-17, 内径 0.53mm, 長さ 15m, J&W 社製) を装着したガスクロマトグラフ, Hewlett Packard 5890 A で分析した. ジメトエートとアセフェートは P フィルター, プロメトリンは S フィルターを用いて検出した. アセフェートはジメチルジクロロシランで不活性化したマイクロシリンジおよびインサートを用い, スプリットレス注入法で分析した (倉田・杉崎, 1992).

ペンディメタリン, ジメトエート, イプロジオン, リニューロン, プロメトリンの検出限界は, 浸透水でそれぞれ 0.1, 0.1, 1, 2, 2 $\mu$ g/L であり, 土壌でそれぞれ 0.2, 0.2, 2, 10, 4 $\mu$ g/kg であった. アセフェートの浸透水の検出限界は 1993 年では 1 $\mu$ g/L, 1994 年では 0.5 $\mu$ g/L であった. 検出限界の 10 倍相当量の添加による 6 農薬の回収率は, 浸透水では 87~101%, 土壌では 92~96% であった.

### (3) 土壌中半減期の計算

容器内試験での農薬の半減期は, 次の一次式を用いて計算される.

$$C=C_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

$$t_{1/2} = -0.693/k$$

C: 散布後の経過時間  $t$  における濃度,  $C_0$ : 施用理論初期濃度,  $k$ : 土壌中における消失速度定数,  $t_{1/2}$ : 土壌中半減期

圃場における農薬濃度の変動係数は高い (Shaffer *et al.*, 1979). このため, 半減期は, 各農薬の散布後最初の測定濃度を  $C_0$  とし, 最小 2 乗法を用いて上記の対数回

帰式より算出した。

## 5) 気象条件の収集

### (1) 降雨および温度

自記雨量計を試験圃場に設置して降雨データを得た。試験地から 7.5km 離れた宇都宮地方気象台から気温のデータを得た。

### (2) 土壌水分条件の解析

圃場における水の浸透は、降雨量 (佐久間ら, 1975), 降雨期間 (乙間・久保井, 1984) や降雨強度 (Beven and Germann, 1982) 以外に土壌水分 (佐久間ら, 1975; 倉持・佐久間, 1989) の影響を受ける。このため、表層土壌を経自的に採取した。土壌水分(重量%)は、105°Cで 24 時間乾燥し、重量の減少によって求めた。さらに仮比重 0.65 を乗じて土壌水分(容量%)を求めた。

1.5mm の降雨量の容量は作土層 (深さ 15cm) の 1vol%に相当する。このため、以下の式が導かれる。

$$EAR \text{ (mm)} = AR \text{ (mm)} - D \text{ (mm)} \times [FWC \text{ (vol\%)} - WS \text{ (vol\%)}] / 100$$

EAR: The exceeding amount of rainfall over field water capacity in the plowing horizon (作土層での圃場容水量を超過する降雨量), AR: The amount of rainfall (降雨量), D: The depth of the plowing horizon (作土深, mm), FWC: Field water capacity [圃場容水量, 52vol% (栃木県農業試験場, 1992)], WS: The water content in soil immediately before rainfall (降雨直前の土壌水分).

第 2 層以下は孔隙率が高いため、作土層での圃場容水量を超過する降雨条件が

生じたときは容易に下層への水の浸透が起きると考えられる.

**Table 1-19. Physicochemical properties and application conditions of the six pesticides.**

Pesticides <sup>a)</sup>		Water solubility <sup>b)</sup> (mg/l)	$K_{oc}$ <sup>c)</sup>	$t_{1/2}$ in soil <sup>d)</sup> (day)	GUS <sup>e)</sup>	Formulation <sup>f)</sup>	Application rate <sup>g)</sup> (a.i.g/10a)	Treatment <sup>h)</sup>
Pendimethalin	(H)	0.3	1570	30-90	-0.52	MG	80	A
Dimethoate	(I)	25000	27	16-33	3.90	EC	86	B
Iprodione	(F)	13	410	38-48	1.15	WP	100	B
Linuron	(H)	81	860	38-67	2.05	GR	60	A
Acephate	(I)	650000	8.7	2	0.92	GR	330	C
Prometryn	(H)	33	400	40-78	2.58	WP GR	75 40	B A

<sup>a)</sup> (I): insecticide, (F):fungicide, (H):herbicide.

<sup>b-e)</sup> according to Kanazawa (1996).

<sup>c)</sup>  $K_{oc}$ :soil adsorption coefficient.

<sup>d)</sup>  $t_{1/2}$ :half-life.

<sup>e)</sup> GUS:Groundwater ubiquity score.  $GUS = \log t_{1/2} \times (4 - \log K_{oc})$ , according to Gustafson (1989).

<sup>f)</sup> MG: microgranule, EC: emulsifiable concentrate, WP: wettable powder, GR:granule.

<sup>g)</sup> Normal recommended rate for the tested pesticides.

<sup>h)</sup> A:applied over the soil surface by hands at seeding and planting, B:sprayed to crops with an electric pressure applicator, C:applied in planting pore with 10cm of depth at planting.

**Table 1-20. Time table of cultural management.**

Date	Treatment
Aug. 1992	burying of porous cup at 10, 20, 30, 50 , 70cm depth.
May 17, 1993	plowing from surface to 15cm depth, application of chemical fertilizer and rice straw compost.
May 19	seeding of carrot, application of pendimethalin MG.
Jun. 24	thinning of carrot.
Jul. 22	application of dimethoate EC.
Aug. 20	application of iprodione WP.
Aug. 30	harvesting of carrot, plowing from surface to 15cm depth, application of chemical fertilizer and rice straw compost.
Aug. 31	planting of Chinese cabbage, application of acephate GR.
May 6, 1994	plowing from surface to 15cm depth, application of chemical fertilizer and magnesium nitro humate.
May 9	seeding of carrot.
May10	application of linuron GR.
Jul. 1	thinning of carrot.
Jul. 6	application of dimethoate EC.
Jul. 13	application of iprodione WP.
Aug. 25	harvesting of carrot.
Aug. 26	plowing from surface to 15cm depth, application of chemical fertilizer and magnesium nitro humate.
Aug. 29	planting of Chinese cabbage, application of acephate GR and prometryn GR.
Oct. 7	application of acephate WP.

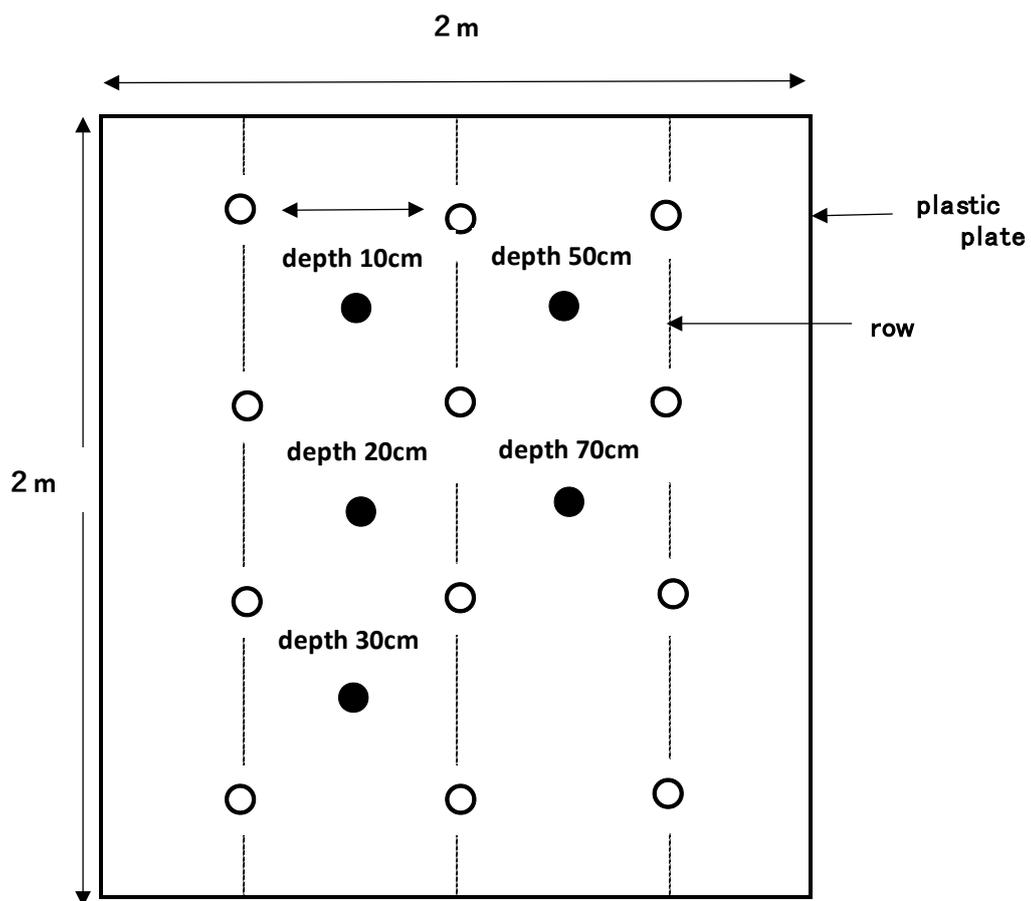


Figure 1-24. Arrangement of porous cup and planting pore for leaching test.

Symbols denote ●: porous cup, ○: planting pore for Chinese cabbage.

### 3. 結果

#### 1) 土壌中での農薬濃度の変化

それぞれの作付け前に土壌と浸透水を採取し分析を行ったが、対象となる農薬は検出されなかった。農薬の土壌中での消長および気象条件を Table 1-21 に示す。ペンディメタリン以外の農薬は一次式に適合する減衰を示した。ペンディメタリンの消失は二次減衰式に適合するパターンを示したので、散布 5 日後以降のデータで半減期を求めた。試験を実施した黒ボク土圃場で測定した各農薬の半減期は、Table 1-19 に示した文献値と比べて短かった。また、標準区と有機物施用区間での大きな差は認められなかった。プロメトリンの半減期は特に両区とも短かった。調査期間中の平均気温の高い 1994 年の方がイプロジオン、ジメエートとも半減期は短かった。

プロメトリンを除き、調査農薬の WSF/ASF 比は時間の推移と共に低下した。その値は、概ねジメエート > イプロジオン > リニューロンの順序であった。イプロジオンの WSF/ASF 比は 2 年間で大きく異なった。

#### 2) 浸透水中での農薬濃度の変化

##### (1) ジメエート

標準区でのジメエートの浸透水中における濃度変化を降雨状況および土壌水分とともに Figure 1-25 に示す。1993 年、散布 2 日後にジメエートは 10cm の深さの浸透水から 62.5 $\mu\text{g}/\text{L}$  の濃度で検出された。しかし、70cm の深さでは 1.6 $\mu\text{g}/\text{L}$  に過ぎなかった。その後、時間の経過と共に上層のジメエート濃度は低下したが、下層の濃度は上昇した。散布 12 日後には 50~70cm での濃度は 6.4~15.0 $\mu\text{g}/\text{L}$  に達した。1994 年、散布

12 日後にジメトエートは 70cm の深さから 6.1 $\mu\text{g}/\text{L}$  で検出された。しかし、10cm の濃度は 0.9 $\mu\text{g}/\text{L}$  に過ぎなかった。調査期間、全ての深さを通じての平均濃度は、1993 年では 4.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、1994 年では 2.1 $\mu\text{g}/\text{L}$  であった。ジメトエート、イプロジオンとも 2 年間にわたり標準区と有機物施用区との間で、浸透水中での濃度には大きな差異が認められなかった。

#### (2) イプロジオン

標準区でのイプロジオンの浸透水中における濃度変化を降雨状況および土壌水分とともに Figure 1-26 に示す。1993 年、散布 11 日後にイプロジオンは 10~30cm の深さの浸透水から 3~5 $\mu\text{g}/\text{L}$  の濃度で検出されたが、70cm の深さでは 1 $\mu\text{g}/\text{L}$  であった。1994 年、50~70cm の深さでのイプロジオンの最高濃度は 28~34 $\mu\text{g}/\text{L}$  であった。調査期間、全ての深さを通じての平均濃度は、1993 年では 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、1994 年では 13 $\mu\text{g}/\text{L}$  であった。

#### (3) リニュロンおよびプロメトリン

数回浸透水を採取したが、両区とも全ての深さを通じてリニュロンおよびプロメトリンは全く検出されなかった。

#### (4) ペンディメタリン

ペンディメタリンの浸透水中における濃度変化を降雨状況および土壌水分とともに Figure 1-27 に示す。標準区では、散布 15 日から 22 日後にかけてペンディメタリンは多くの深さの浸透水から 1 $\mu\text{g}/\text{L}$  未満の低濃度で検出され、その後不検出となった。しかし、散布 80 日後には 10cm から 50cm の深さから再び検出された。稲わら堆肥区での検出率は標準区より低かった。

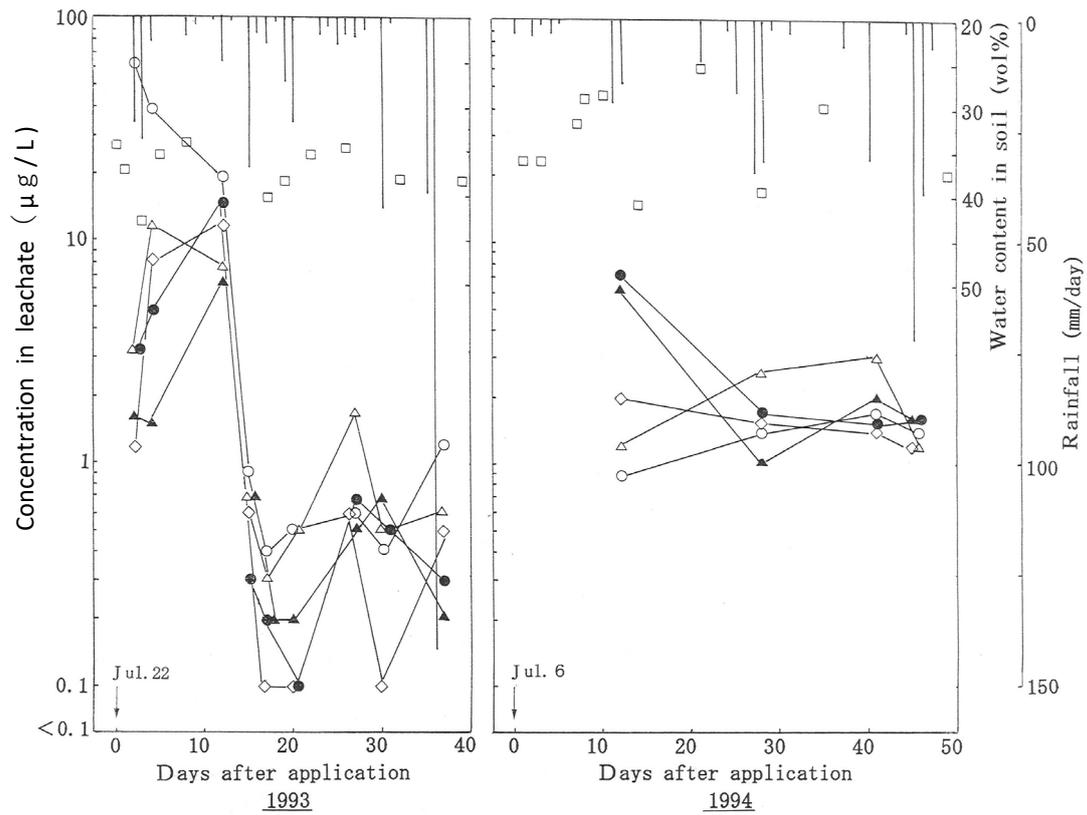
#### (5) アセフェート

アセフェートの浸透水中における濃度変化を降雨状況および土壌水分とともに Figure 1-28 に示す。2年間を通じてアセフェートの検出頻度は低かった。1993年、標準区では散布4日後にアセフェートは70cmの深さの浸透水から11 $\mu\text{g/L}$ の濃度で検出されたが、10~50cmの深さでは1 $\mu\text{g/L}$ 以下であった。一方、稲わら堆肥施用区の濃度は、いずれの深さでも1 $\mu\text{g/L}$ 以下であった。1994年は浸透水採取が遅くなった。水和剤散布14日後に、アセフェートは10cmの深さの浸透水から標準区で2.1 $\mu\text{g/L}$ 、腐植酸苦土施用区で4.4 $\mu\text{g/L}$ の濃度で検出されただけであった。

**Table 1-21. Change of the five pesticides concentrations (mg/kg) in soil for the standard plot and the weather conditions in monitoring period.**

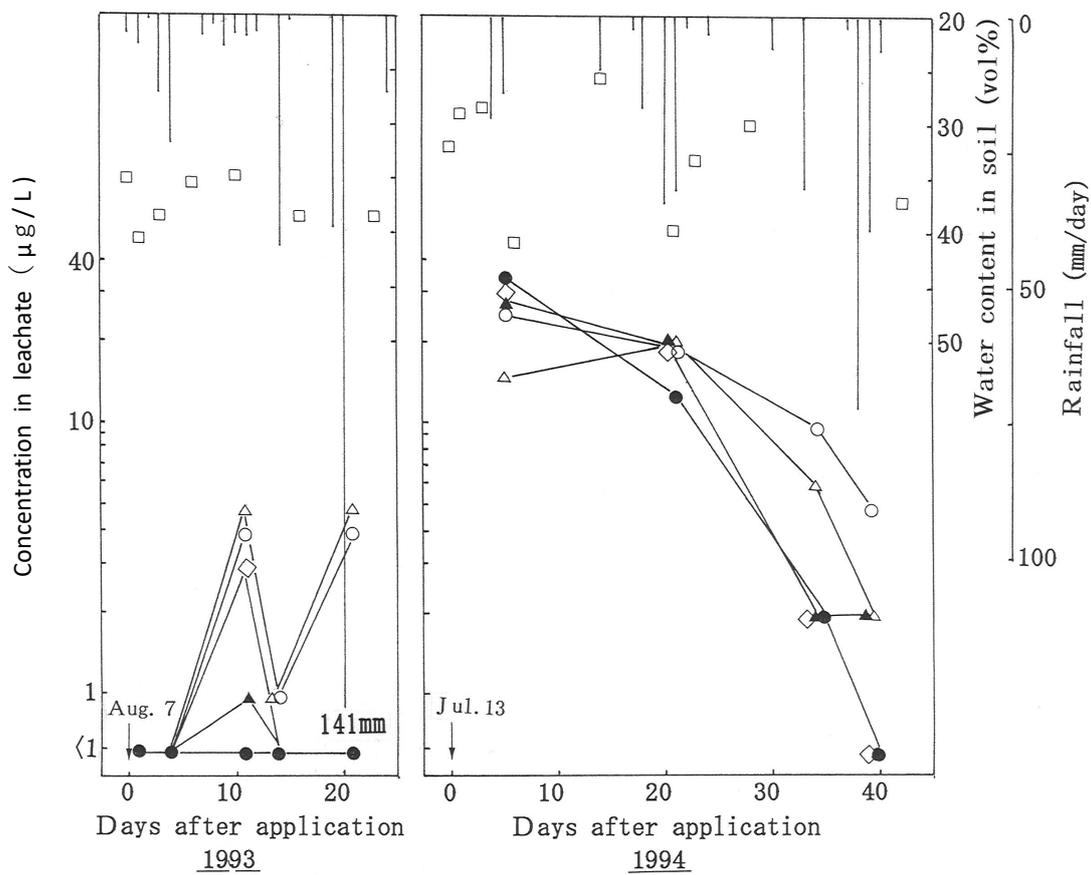
Days after applications	Dimethoate						Iprodione						Linuron						Prometryn						Pendimethalin					
	1993		1994		1993		1994		1993		1994		1993		1994		1993		1994		1993		1994		1993		1994			
	ASF <sup>a)</sup> (A)	WSF <sup>b)</sup> (W)	W/A (%)	ASF (A)	WSF (W)	W/A (%)	ASF (A)	WSF (W)	W/A (%)	ASF (A)	WSF (W)	W/A (%)	ASF (A)	WSF (W)	W/A (%)	ASF (A)	WSF (W)	W/A (%)	ASF (A)	WSF (W)	W/A (%)	ASF (A)	WSF (W)	W/A (%)	ASF (A)	WSF (W)	W/A (%)	ASF (A)	WSF (W)	W/A (%)
0	7.91	2.25	28.4	- <sup>c)</sup>	-	-	2.96	0.25	8.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1	9.15	2.76	30.2	3.95	2.20	55.7	3.62	0.36	9.9	2.79	1.49	53.4	5.94	1.24	20.9	1.68	1.60	95.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22.3
3	7.99	2.64	33.0	3.52	1.95	55.4	2.59	0.31	12.0	3.02	1.42	47.0	5.78	0.85	14.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.43
4-6	9.67	2.01	20.8	-	-	-	-	-	-	1.96	0.39	19.9	-	-	-	0.96	0.70	72.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.25
7-10	3.42	0.39	11.4	1.51	1.09	72.2	1.60	0.27	16.9	-	-	-	4.28	<0.01	-	0.48	0.41	85.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11-20	1.42	0.28	19.7	1.41	1.00	70.9	1.45	0.15	10.3	1.43	0.14	9.8	2.94	<0.01	-	0.10	0.09	90.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.09
21-30	1.78	0.26	14.6	0.37	0.06	16.2	0.99	0.04	4.0	0.42	<0.01	-	1.40	<0.01	-	0.03	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.91
31-50	0.51	0.03	5.9	0.02	<0.01	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-	0.96	<0.01	-	<0.01	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.66
51-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.51	<0.01	-	<0.01	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.54
81-110	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.35	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07
Half-life in soil (day)	9.4[7.6]	-	-	6.7[5.9]	-	-	13.3[12.4]	-	-	9.7[10.5]	-	-	25.2[22.2]	-	-	4.7[3.6]	-	-	20.1[20.0]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Average air temp.(°C)	22.9	-	-	27.0	-	-	23.6	-	-	27.3	-	-	23.6	-	-	18.3	-	-	20.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amounts of rainfall (mm)	400	-	-	297	-	-	293	-	-	281	-	-	594	-	-	460	-	-	955	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a)</sup>Unit of figures in ASF and WSF in Table is mg/kg. <sup>c)</sup>-;Not analyzed. <sup>d)</sup>The figure in bracket denotes for the organic materials amended plot.



**Figure 1-25. Changes of dimethoate concentration in leachate for the standard plot in 1993 and 1994.**

Symbols denote ○:10cm-, △:20cm-, ◇:30cm-, ●:50cm-, and ▲70cm depth in leachate, □:water content in soil, bar:amount of rainfall (mm/day). Detection limit; 0.1µg/L.



**Figure 1-26. Changes of iprodione concentration in leachate for the standard plot in 1993 and 1994...**

Symbols are the same as in Figure 1-25. Detection limit;  $1\mu\text{g/L}$ .

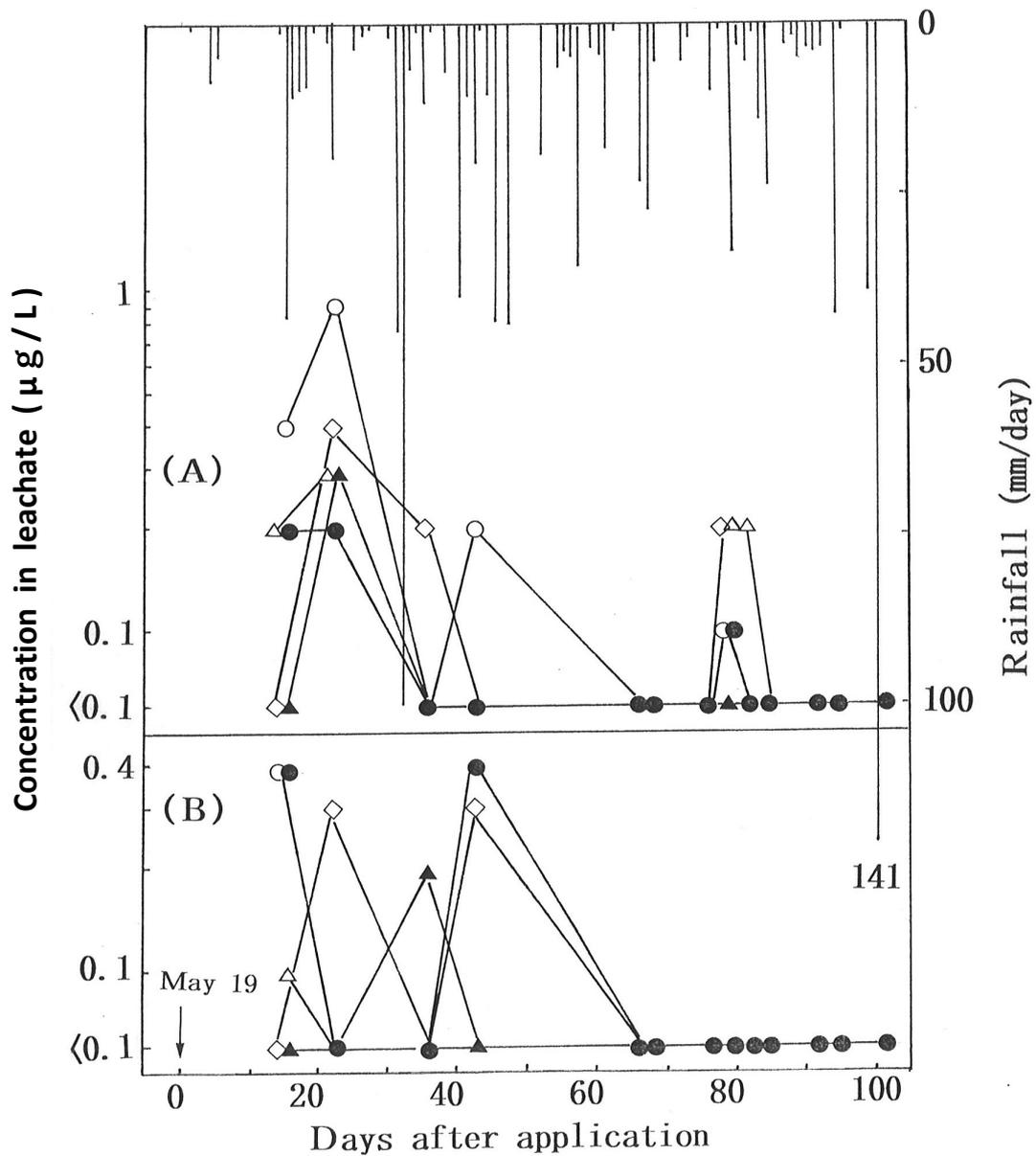
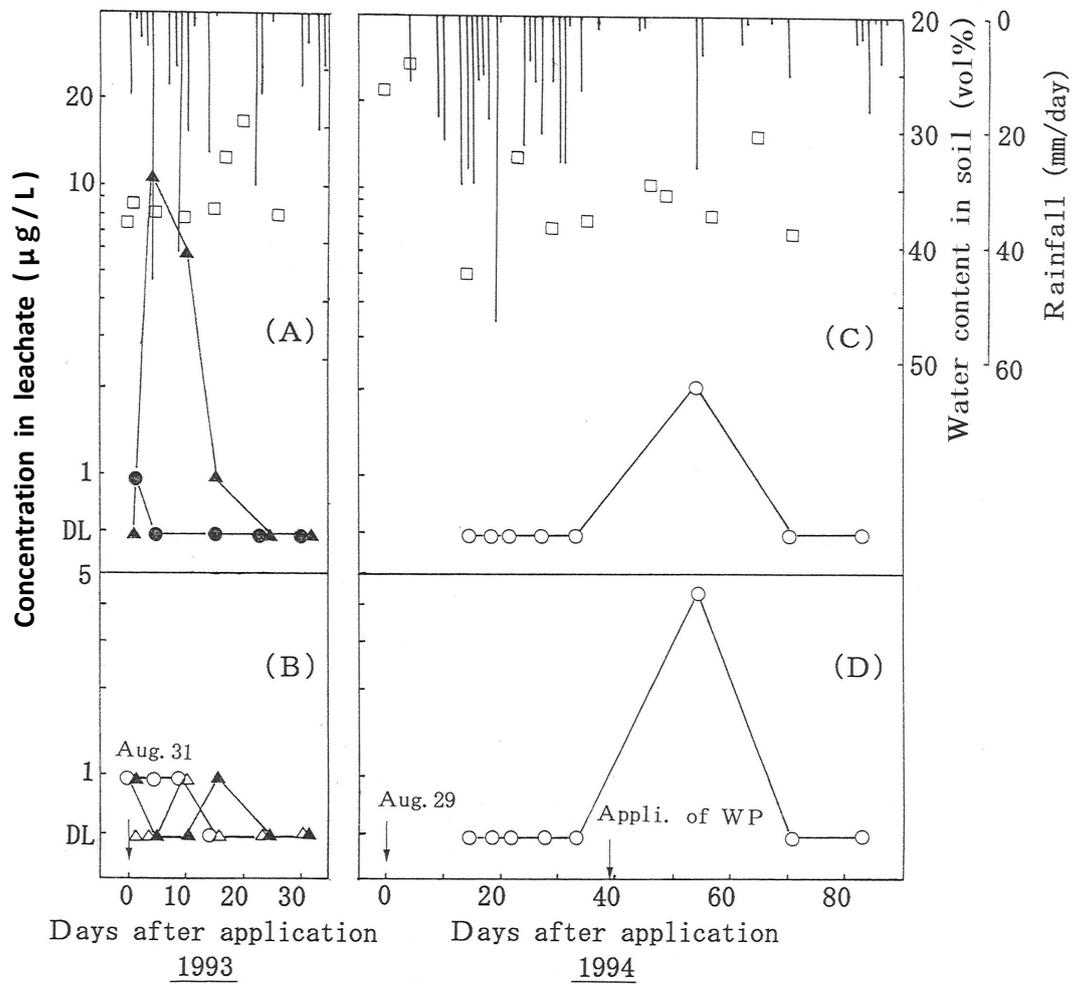


Figure 1-27. Changes of pendimethalin concentration in leachate for the standard and addition of rice straw compost plots in 1993.

Symbols are the same as in Figure 1-25. (A) standard, (B) addition of rice straw compost plot. Detection limit;  $0.1 \mu\text{g/L}$ .



**Figure 1-28. Changes of acephate concentration in leachate for the standard and organic materials amended plots in 1993 and 1994.**

Symbols are the same as in Figure 1-25. (A) standard, (B) addition of rice straw compost, (C) standard, (D) addition of magnesium nitro humate plot. DL: detection limit; 1µg/L in 1993, and 0.5µg/L in 1994

## 4. 考察

### 1) 農薬残留に及ぼす気象条件の影響

Figure 1-25,1-26 に示したジメトエート, イプロジオンの場合のように, 1993 年は多量の降雨が頻度よく生じた. Figure 1-28 に示したように, 1993 年はアセフェートの散布後に降雨が集中した. このため, これら 3 農薬の散布後数日間は土壌水分が 35~40vol% で推移した. 一方, 1994 年では土壌水分が 25~35vol% であった. ジメトエートとアセフェートの浸透水濃度は 1993 年の方が 1994 年よりも高かったが, イプロジオンは逆であった.

Table 1-22 に降雨条件並びに 6 農薬の土壌および浸透水濃度を示した. 2 年間の結果を比較すると, ジメトエート, イプロジオンおよびアセフェートの浸透水濃度は累積降雨量の影響を受けなかった.

プロメトリンは浸透水から検出されなかった. 1993 年のイプロジオンやペンディメタリン, 1994 年のアセフェートは, 浸透水から低い濃度で検出された. これらの現象は, 激しい降雨条件で認められた. 一方, リニユロンは弱い降雨条件下で検出されなかった. 農薬が ASF, WSF とも表層土壌中に比較的高い濃度で残留し, 激しい降雨条件が生じたとき浸透水の農薬濃度は約 10 $\mu$ g/L あるいはそれ以上となった. これらの現象は, 1993 年のジメトエートのように作土層での圃場容水量を超過する降雨条件が生じた場合,あるいは 1994 年のジメトエートやイプロジオンのように, 降雨強度が大きかった場合に認められた.

気温はジメトエートとイプロジオンの土壌の半減期に影響したが, 浸透水濃度には影響しなかった. アセフェート濃度の 2 年間の差異は, 散布後の激しい降雨条件のタイミングによると考えられる. しかし, ジメトエートの 70cm の深さの浸透水濃度は, 激しい降

雨条件のタイミングの影響が弱いことを示している。

## 2) 農薬の理化学性が浸透に及ぼす影響

本試験では農薬ごとに施用量が異なるため、最高濃度や平均濃度の同一施用量あたりの値を算出し、検出率と合わせて Table 1-23 に示した。ペンディメタリンの低い検出濃度は、低い水溶解度によると考えられる。アセフェートの検出率が低い一因として、粒剤をポアスカップから離れた場所に局所施用したことが考えられる。

1994 年のイプロジオンを除いて、浸透水中の検出濃度はジメトエート > イプロジオン > リニューロン (不検出) であった。これらの農薬の WSF/ASF 比は時間とともに減少し、浸透水中の濃度と同じ順序であった。農薬の土壌への吸着は時間の推移と共に強くなる (McCall and Agin, 1985; Pignatello and Huang, 1991; Beck *et al.*, 1995)。このため、WSF/ASF 比は土壌有機炭素吸着定数  $K_{oc}$  と負の相関があると考えられる。

Table 1-19 に示したプロメトリンおよびリニューロンの地下水偏在指数 (Groundwater Ubiquity Score, 以下 GUS と表示) は比較的大きいが、黒ボク土圃場での実測とは乖離が認められた。プロメトリンは、文献値の土壌中半減期 40-78 日に比べて実測値が 4.7 日と極端に短いこと、リニューロンは WSF の消失が速く  $K_{oc}$  が大きいことに起因し、浸透水からの不検出につながったと考えられる。イプロジオンの浸透水濃度の 2 年間にわたる変動は降雨条件だけでなく、WSF/ASF 比の影響を受けると考えられる。

## 3) 有機物施用の影響

分解の進行とともに稲わらの農薬吸着能は増加する (Dao, 1991)。使用した稲わら堆

肥は C/N 比が 12.0 であり、完熟していた。これらのことから、使用した稲わら堆肥は腐植酸苦土と同様に農薬の吸着が期待できる。しかし、標準区と有機物施用区との間で多くの農薬の浸透水中の検出量がほぼ同じであり、土壌残留量も差がなかった。有機物施用の農薬吸着効果は有機物含量が低い土壌では顕著である (Guo *et al.*, 1991, 1993)。しかし、黒ボク土は元来農薬を強く吸着し、有機物施用の農薬の浸透抑制の効果が不明確になったと考えられる。

**Table 1–22. Rainfall conditions, concentrations of the six pesticides in soil and leachate for the standard plot within early period of monitoring.**

Pesticides	Year	Days after application (days)	EAR <sup>a)</sup> (mm)	Maximum <sup>b)</sup> amount of rainfall (mm)	Accumulative amount of rainfall (mm)	Pesticides concentrations				
						Soil (mg/kg)		Leachate ( $\mu$ g/L)		
						ASF	WSF	10cm	70cm	
Dimethoate	1993	2	1.3	6	23.5	9.15	2.76	62.5	1.6	
		3–4	19.5	10.5	56.5	7.99	2.64	37.9	1.5	
		12	-17.3	2	72.5	2.40 <sup>d)</sup>	0.35 <sup>†</sup>	19.1	6.4	
Iprodione	1994	11–12	-2.9	17.5	42.5	1.48 <sup>†</sup>	1.05 <sup>†</sup>	0.9	6.1	
		1993	0–1	-16.5	2	9	2.96	0.25	<1	<1
			3–4	17.3	6.5	47.5	2.59	0.31	<1	<1
Linuron	1994	11	-22.3	1.5	66	1.60	0.27	4	1	
		4–5	-2.9	17.5	32.5	3.02	1.42	26	28	
		1–2	-10.6	2.5	21.5	5.94	1.24	<2	<2	
Prometryn	1994	5	-14.7	6	38	5.78	0.85	<2	<2	
		4	-29.7	12 <sup>*c)</sup>	12	0.96	0.70			
		13	2.3	23.5	81.5	0.18 <sup>†</sup>	0.13 <sup>†</sup>	<2	<2	
Pendimethalin	1993	15	7.6	14	57.5	3.90 <sup>†</sup>	- <sup>e)</sup>	0.4	<0.1	
		22	10.7	16	109.5	3.45 <sup>†</sup>	-	0.9	0.3	
Acephate (GR)	1993	0	-6.2	14.5 <sup>*</sup>	14.5	-	-	<1	<1	
		4	23.6	20	72.5	-	-	<1	11	
		(GR) 1994	4	-29.7	12 <sup>*</sup>	12	-	-		
13	2.3		23.5	81.5	-	-	<0.5	<0.5		
(WP)	1994	14–15	7.7	5	36.5	-	-	2.1	<0.5	

<sup>a)</sup>EAR: The exceeding amount of rainfall over field water capacity in the plowing horizon (15cm depth). <sup>b)</sup>For 1hr. <sup>c)</sup>\*:These amounts of rain fell within 30min from the beginning. <sup>d)</sup>†:Calculated values. <sup>e)</sup>-:Not measured.

**Table1-23. Pesticide concentrations per the unit of applied amounts and frequency of the detection in leachate for the standard plot.**

Pesticides	Year	Maximum	Average		Frequency	
		concentration	concentration		of the detection	
		( $\mu\text{g/L}/10\text{g}\cdot 10\text{a}$ )	( $\mu\text{g/L}/10\text{g}\cdot 10\text{a}$ )		(%)	
		70cm depth	70cm depth	whole depth	70cm depth	whole depth
Dimethoate	1993	0.74	0.15	0.54	100	100
	1994	0.71	0.31	0.25	100	100
Iprodione	1993	0.10	0.020	0.096	20	32
	1994	2.8	1.3	1.3	100	90
Pendimethalin	1993	0.04	0.003	0.008	7.7	23.1
Acephate (GR)	1993	0.33	0.091	0.019	50	13.3
	(GR) 1994	-	-	-		
	(WP) 1994	-	-	0.019		6.7

Linuron and prometryn were not detected throughout the monitoring period.

## 第6節 2種類の土壌における数種農薬の消失に及ぼす有機肥料長期連用の影響

### 1. 緒言

近年、農業生産の現場において、農薬や肥料の使用が環境に及ぼす影響への関心が高まっている。有機物の施用は土壌の肥沃度を維持増進するために必要不可欠である。このため、有機物の施用に関しては、これまで土壌の理化学性の変化および作物の収量に及ぼす影響を主眼として調査が行われてきた (Saffigna *et al.*, 1989; 六本木, 1995; 上山ら, 1995; 片峯ら, 2001)。農薬が殺虫、殺菌あるいは除草効果を発揮するには、ある程度の残留期間が必要であるが、このことは一方で環境汚染のリスクが増えることを意味する。農薬の分解は微生物量および活性の影響を受ける (Moorman and Harper, 1989; Pothuluri *et al.*, 1990; Mueller *et al.*, 1992)。また、有機物の施用は微生物量および活性を増加させることから (Sakamoto and Oba, 1991; Felsot and Dzantor, 1995; 村田ら, 1997), 農薬の分解促進が期待される (Anderson, 1984; Felsot and Dzantor, 1995)。農薬の微生物分解は、土壌中の汚染物質の運命を制御するために重要なプロセスである。このため、人間だけでなく非標的生物に対する農薬の曝露を最小限とするような観点からも有機物施用の評価がされるべきである。本研究は、物理性、化学性および生物性が異なる2種類の土壌を用いて、有機質肥料の長期連用が数種農薬の消失に及ぼす影響を明らかとすることを目的とした。合わせて、農薬の環境汚染を最小限とするために適切な圃場管理が可能となる情報を得るために行った。

## 2. 材料および方法

### 1) 試薬等

本研究は、有機物施用が農薬の消失に及ぼす影響を一般化するために異なる5つのグループに属する6種農薬を用いた。殺虫剤ジメトエートは有機リン系に、フェノブカルブ (BPMC) はカーバメート系に、殺菌剤フルトラニルはアミド系に、除草剤シマジン、プロメトリンはトリアジン系に、アラクロールはアニリド系にそれぞれ分類される。これら6農薬の理化学性を Table 1-24 に示した。供試農薬は少なくとも過去5年間散布されず、採取した土壌から検出されなかった。

供試農薬および以下に示す試薬は和光純薬株式会社から購入し、全て97%以上の純度であった。

### 2) 供試土壌

供試土壌は、有機物の長期連用を行っている2つの圃場、宇都宮市の栃木県農業試験場圃場および栃木市の栃木県農業試験場栃木分場圃場から採取した。宇都宮市の土壌は多腐植質黒ボク土、栃木市の土壌は灰色低地土であり、いずれも栃木県の農耕地土壌の多くを占めている (農林水産省園芸局, 1979)。いずれの圃場でも有機物の連用試験は1977年に始まり、冬作には小麦を作付けした。栃木市では夏作に水稻を作付けした。宇都宮市では夏作にダイズと陸稲を1997年まで隔年ごとに、それ以降はレタスを作付けした。

それぞれの圃場では、異なる3つの施肥管理を行っており、2000年6月上旬、小麦の収穫後に供試土壌を採取した。以下に示す試験区は、全て無機質肥料を慣行量

施用した。宇都宮市，黒ぼく土の試験区は，(1) 無機質肥料のみ慣行量施用した区 (A-IF plot), (2) 稲わら牛ふん堆肥を慣行量 (現物で作付けごとに 1500kg/10a) 上乗せ施用した区 (A-CM plot), (3) 牛ふんを現物で作付けごとに 2400kg/10a 上乗せ施用した区 (A-CF plot) の3つである。なお，A-CF 区の牛ふん施用量は，A-CM 区の牛ふん堆肥と乾物重量が同じとなるように調整してある。栃木市，灰色低地土の試験区は，(1) 無機質肥料のみ慣行量施用した区 (G-IF plot), (2) オガクズ牛ふん堆肥を慣行量 (現物で 1000kg/10a) 上乗せ施用した区 (G-CM plot), (3) わらを慣行量 (冬作は稲わらを現物で 500kg/10a, 夏作は麦わらを現物で 300kg/10a) 上乗せ施用した区 (G-SR plot) の3つである。

土壌試料は，試験区当たり畝間の 10 か所から採取した。このうちの半分は，風乾状態とならないように注意しながら一旦，最大容水量の 40%まで水分を低下させ，2mm のふるいに通した。その後，最大容水量の 60%に水分を調整した。採取に伴う土壌攪乱後の微生物活性を安定化させるため，25°C，10 日間前培養を行い，農薬残留量，微生物量およびフルオロセイン 2 酢酸 (FDA) の加水分解酵素活性を測定した。残りの試料は，風乾後，2mm のふるいを通し，他の理化学性の測定に供した。

### 3) 分析方法

#### (1) 微生物量および活性

乾土 10g 相当量の前培養した土壌をバイオマス炭素および窒素の分析に供した。クロロホルムくん蒸法で微生物由来の炭素および窒素を可溶化させ，0.5M の硫酸カリウムで抽出した (Vance *et al.*, 1987)。バイオマス炭素は，次いで重クロム酸酸化法によ

って定量した (Vance *et al.*, 1987). バイオマス窒素は, ペルオキシ 2 硫酸酸化法 (坂本・林, 1999), 次いでヒドラジン還元法によって定量した (林ら, 1997).

FDA は多くの酵素によって加水分解される (Rotman and Papermaster, 1966). また, その加水分解酵素活性は, 微生物量や土壌の呼吸速度と正の相関を示す (Lundgren, 1981; Schnurer and Rosswall, 1982). FDA の加水分解酵素活性は Schnurer and Rosswall (1982) の方法に従い, 測定した. 乾土 2g 相当量の前培養した土壌を pH7.6, 60mM のリン酸緩衝液 100mL に懸濁させた. 1mg/mL の FDA を含むアセトン溶液を 1mL 添加し, 24°C で培養した. 培養 0, 1, 2, 3 時間後に吸光度計 (日立製, U-3000) で 490nm の吸光度を測定した. 活性は最小 2 乗法で求め, 単位重量および時間当たりの吸光度の増加 ( $\Delta A_{490}/g \cdot hr$ ) で示した.

### (3) 農薬残留量

乾土 20g 相当量の前培養した土壌を 100mL のガラス製バイアルにとり, ガス交換が可能となるように軽くアルミ製ホイルでふたをした. それぞれの供試農薬はアセトンに溶解し, 200 $\mu$ g/mL の濃度に調整した. 乾土当たりの農薬濃度が 2 $\mu$ g/g となるように 200 $\mu$ L のアセトン溶液を土壌に添加し, ガラス棒で十分に混ぜ合わせ, 前培養と同じ条件で培養した. 蒸発によって損失した水分は, 週に 2 回, 蒸留水を添加して補給した. 農薬の土壌残留量は既報 (Suzuki, 2000) に従い, ASF, WSF を分析した. 分析は 2 連で 1, 4, 7, 14, 28, 56 および 91 日後に行った. ASF については, ジメトエートはシリカゲルカラムで, 他の農薬はフロリジルカラムで精製した. 農薬残留量は, イオン選択モードの質量検出器 Hewlett Packard 5973MS およびキャピラリーカラム (HB-5MS, 内径 0.25mm, 長さ 30m) を装着したガスクロマトグラフ, Hewlett Packard 6890-II (GC-MS)

で分析した。検出限界は、ジメトエートとシマジンが  $0.005\mu\text{g/g}$  , その他の農薬が  $0.001\mu\text{g/g}$  であった。

乾土 20g 相当量の前培養した土壌に各農薬を  $2\mu\text{g}$  添加して, ASF の分析行程における回収試験を行った。各農薬の回収率は, 黒ボク土で 89~97%, 灰色低地土で 94~106% であった。

### (3) データの解析

土壌中における農薬の消失速度は, 前節と同様に下記の一次式に基づき, 最小2乗法を用いて計算した。

$$C = C_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

$$t_{1/2} = -0.693/k$$

C: 散布後の経過時間  $t$  における濃度,  $C_0$ : 施用初期濃度,  $k$ : 土壌中における消失速度定数,  $t_{1/2}$ : 土壌中半減期。

**Table 1–24. Physicochemical properties of the pesticides investigated.**

Pesticides <sup>a)</sup>		Chemical family	Water solubility <sup>b)</sup> (mg/L)	<i>K<sub>oc</sub></i> <sup>c)</sup>	<i>t</i> <sub>1/2</sub> <sup>d)</sup> in soil (day)
Dimethoate	(I)	Organophosphorus	25000	27	16–33
Fenobucarb	(I)	Carbamate	660	51	6–30
Flutolanil	(F)	Amide	9.6	457	208
Simazine	(H)	Triazine	6.2	580,140	72
Prometryn	(H)	Triazine	33	400	40–70
Alachlor	(H)	Anilide	242	145	42–70

<sup>a)</sup> (I):insecticide, (F):fungicide, (H):herbicide.

<sup>b-d)</sup> according to Kanazawa (1996).

<sup>d)</sup> *t*<sub>1/2</sub>:half-life.

### 3. 結果

#### 1) 土壌の特性値

黒ボク土は、土性が壤土（粘土 12.3%、シルト 26.1%、砂 61.6%）、リン酸吸収係数が 2250 である。灰色低地土は、土性が埴壤土（粘土 16.8%、シルト 29.1%、砂 54.1%）、リン酸吸収係数が 1160 である。土壌の他の特性値は Table 1-25 に示した。全炭素、全窒素、塩基置換容量（CEC）、バイオマス炭素、バイオマス窒素、可給態窒素および FDA 加水分解酵素活性の値は、灰色低地土の方が黒ボク土より小さかった。有機物施用による全窒素および全炭素の集積（無機質肥料施用区に対する有機物施用区のこれら 2 成分の割合）は黒ボク土と灰色低地土ではほとんど同じであった。しかし、バイオマス炭素およびバイオマス窒素の集積は、灰色低地土の方が黒ボク土より小さかった。

#### 2) 残留農薬の減衰と消失速度定数

黒ボク土および灰色低地土における無機質肥料施用区（A-TF plot, G-IF plot）の農薬の減衰を Figure 1-29 に示す。供試農薬は消失パターンから 3 つに大別される。A グループはジメトエートを含む。WSF の減少は消失の大部分を占め、消失も早かった。B グループはフルトラニルおよび黒ボク土におけるシマジンを含む。WSF 濃度は低い水準で推移し、消失は比較的遅かった。C グループの消失速度定数は中間的な値を示した。このグループには BPMC、プロメリン、アラクロールおよび灰色低地土におけるシマジンを含んでいた。WSF は培養後、最初の数日間で急激に減少した。しかし、ASF は、WSF が減少した分だけ減少せず、WSF から ASF への移行が推察された。いずれの土

壤でも調査農薬は全て、他の 2 試験区も無機質肥料区と同様の減衰パターンを示した。

培養期間を通じると農薬の減衰は 2 次反応式に従った。このため、本試験では農薬の消失速度定数は、残留量が添加量の 50%以下に低下したときまでのデータを使い、一次反応式により算出した。Table 1-26 に示したように、消失速度定数は A グループ > C グループ > B グループ となり、水溶解度に概ね従った。この結果は、農薬の消失速度が WSF の動態に影響を受けることを示している。消失速度定数は、灰色低地土の方が黒ボク土と同等か大きかった。黒ボク土に対する灰色低地土の消失速度定数 (3 試験区の平均値) の比は、BPMC が最も小さく 0.93 であり、次いでフルトラニルの 1.08 であった。また、シマジンが 1.83 で最も大きく、次いでアラクロールの 1.60 であった。有機物の長期連用による農薬の消失促進効果は、黒ボク土に比べて灰色低地土で小さかった。無機質肥料施用区に対する有機物施用区の消失速度定数の比は、黒ボク土に比べて灰色低地土で小さかった。6 農薬の平均値は、A-CM 区で 1.36、A-CF 区で 1.24、G-CM 区で 1.24、G-SR 区で 1.12 であった。BPMC を除けば、調査農薬の半減期は Table 1-24 に示した文献値より短かった。

### 3) 農薬の WSF/ASF 比

Table 1-27 に示したように、フルトラニルおよび灰色低地土のジメトエートを除けば、調査農薬の WSF/ASF 比は培養 1 日後から 4 日後にかけて急激に低下し、それ以降は緩やかとなった。これらの変化は WSF の急激な減少によるものである。前述したように、消失速度定数は WSF の動態の影響を受ける。このため、消失速度定数と

WSF/ASF 比の関係を論じるためには、培養 1 日後の WSF/ASF 比を用いる必要がある。いずれの土壌でも培養 1 日後の WSF/ASF 比は、試験区間の変動が小さかったが、期間が長くなると変動は大きくなった。WSF/ASF 比は、黒ボク土に比べて灰色低地土の方が大きかった。

**Table 1-25. Soil properties of the six plots.**

Plots <sup>a)</sup>	pH (H <sub>2</sub> O)	Total C g/kg	Total N g/kg	C/N	CEC <sup>b)</sup> cmol <sub>c</sub> /kg	Available P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/kg	Biomass C mg/kg	Biomass N mg/kg	Available N mg/kg	B/A <sup>c)</sup> (%)	FDA (ΔA <sub>490</sub> /g*hr)	MWHC <sup>d)</sup> (%)
A-IF	6.2	89.7	5.6	16.1	37.1	69	410	58	61	95.1	0.046	92.8
A-CM	6.7	97.4 (1.09)	7.1 (1.27)	13.7	45.3 (1.22)	156 (2.26)	586 (1.42)	93 (1.60)	125 (2.05)	74.1	0.056 (1.22)	98.8 (1.06)
A-CF	6.0	100.2 (1.12)	6.8 (1.21)	14.8	38.1 (1.03)	90 (1.30)	560 (1.36)	83 (1.44)	124 (2.03)	67.5	0.066 (1.43)	96.9 (1.04)
G-IF	6.1	19.5	1.7	11.3	16.6	84	296	54	56	95.7	0.026	49.6
G-CM	6.3	24.4 (1.25)	2.2 (1.28)	11.1	18.6 (1.12)	276 (3.29)	367 (1.23)	65 (1.21)	74 (1.31)	88.1	0.036 (1.38)	51.8 (1.04)
G-SR	6.0	20.8 (1.07)	2.0 (1.14)	10.6	17.4 (1.05)	92 (1.10)	379 (1.28)	69 (1.28)	94 (1.67)	73.2	0.031 (1.19)	50.1 (1.01)

a) A-IF: The plot only received inorganic fertilizers every crop in the Andosol. Inorganic fertilizers were applied at recommended rates for the other plots as well. A-CM: The plot additionally received a compost consisting of cattle feces and rice straw at a recommended rate (1500kg fresh weight / 10a for both crops). A-CF: The plot additionally received cattle feces at a rate of 2400kg fresh weight/10a for both crops, which is equivalent to the rate in the A-CM plot on a dry weight basis. G-IF: The plot only received inorganic fertilizers every crop in the gray lowland soil. G-CM: The plot additionally received a compost consisting of cattle feces and saw dust at a recommended rate (1000kg fresh weight / 10a for both crops). G-SR: The plot additionally received straw at normal rates (rice straw: 500kg fresh weight/10a for winter, and barley straw: 300kg fresh weight/10a for summer).

b) Cation exchange capacity. <sup>c)</sup>The ratio of biomass N to available N. <sup>d)</sup>Maximal water holding capacity.

The figure in parentheses denotes the ratio of the value for the plot amended with organic fertilizers to that for the corresponding inorganic fertilizers-treated plot.

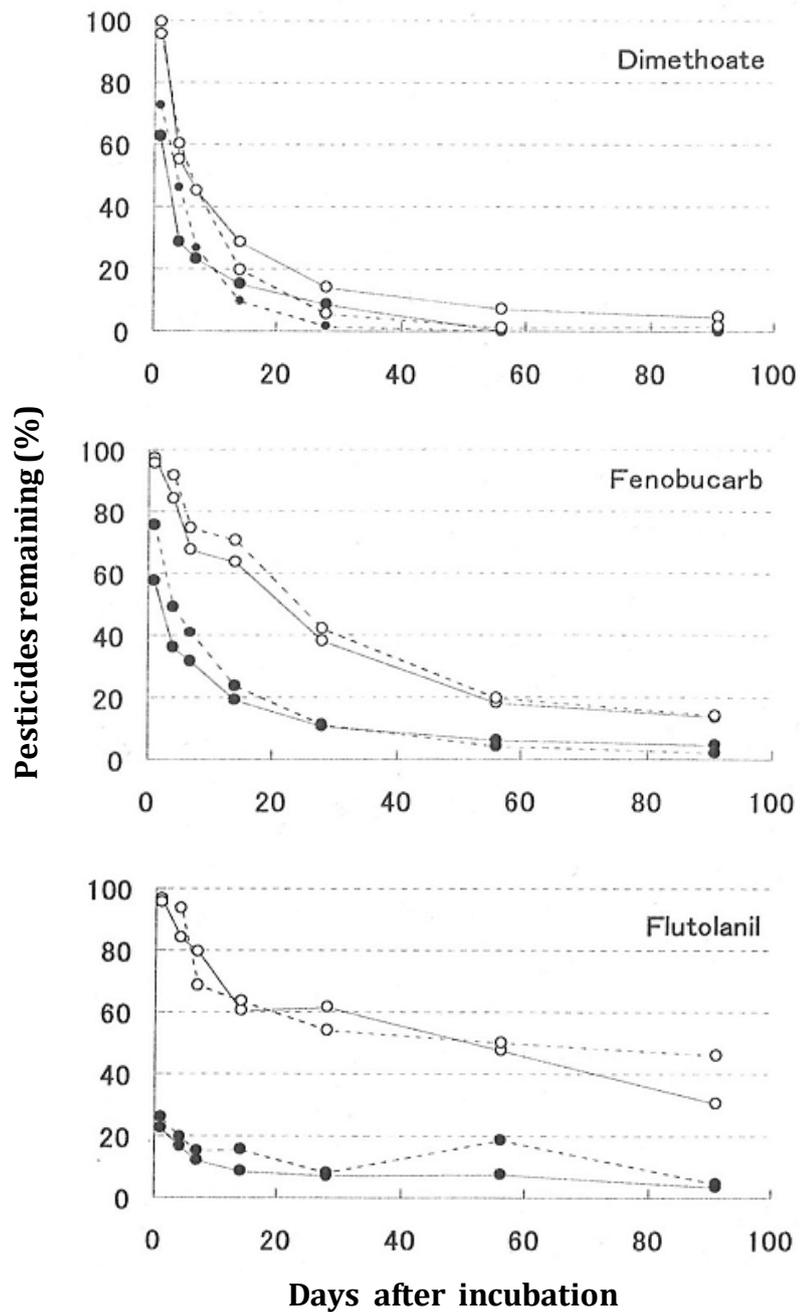


Figure 1-29 (a). Changes of pesticides remaining in the plots treated with inorganic fertilizers in the two soils.

Symbols denote ○: ASF, ●: WSF, solid line: andosol and dashed line: gray lowland soil.

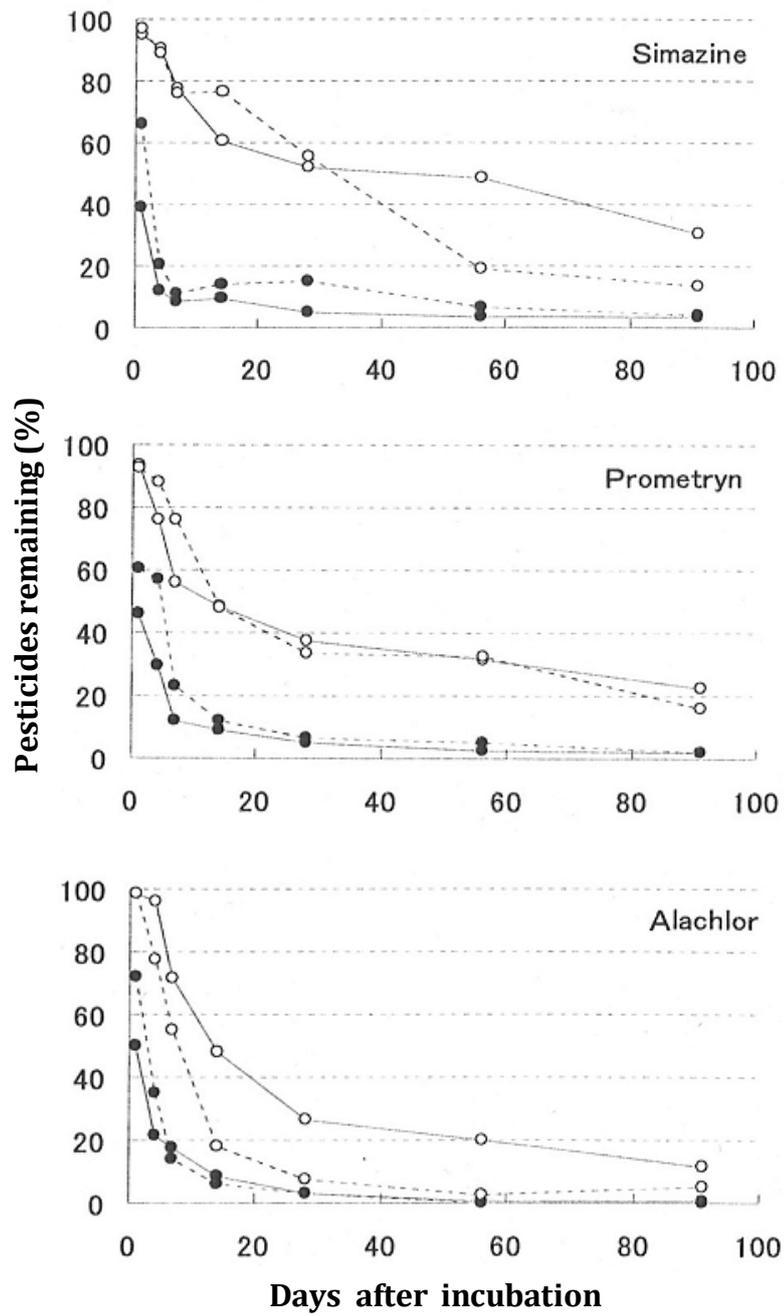


Figure 1-29 (b). Continued.

**Table 1-26. Rate constants of dissipation and half-life values for the six pesticides.**

Plots	Dimethoate				Fenobucarb				Flutolanil			
	$k^a$ (day <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}^b$ (day)	period <sup>c</sup> (day)	R <sup>2</sup>	$k$ (day <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (day)	period (day)	R <sup>2</sup>	$k$ (day <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (day)	period (day)	R <sup>2</sup>
A-IF	0.089±0.082	7.8	1-14	0.92*	0.030±0.005	23.3	1-56	0.99*	0.008±0.004	88.8	1-91	0.81**
A-CM	0.140±0.124 (1.57)	5.0	1-14	0.92*	0.043±0.012 (1.43)	16.2	1-56	0.96**	0.008±0.006 (1.00)	88.8	1-91	0.66*
A-CF	0.146±0.019 (1.64)	4.7	1-14	0.99**	0.035±0.004 (1.17)	19.7	1-56	0.99**	0.010±0.005 (1.25)	70.0	1-91	0.82**
G-IF	0.120±0.025	5.8	1-14	0.98*	0.029±0.004	23.7	1-56	0.99**	0.008±0.004	87.1	1-91	0.76**
G-CM	0.169±0.006 (1.40)	4.1	1-14	0.98*	0.037±0.004 (1.28)	18.9	1-56	0.99**	0.011±0.005 (1.38)	63.5	1-91	0.89**
G-SR	0.164±0.044 (1.37)	4.2	1-14	0.99**	0.035±0.010 (1.21)	20.1	1-56	0.96*	0.009±0.005 (1.12)	78.7	1-91	0.84**
G/A <sup>d</sup>	1.21				0.93				1.08			
Plots	Simazine				Prometryn				Alachlor			
	$k$ (day <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (day)	period (day)	R <sup>2</sup>	$k$ (day <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (day)	period (day)	R <sup>2</sup>	$k$ (day <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (day)	period (day)	R <sup>2</sup>
A-IF	0.012±0.009	57.3	1-56	0.77*	0.031±0.023	22.1	1-28	0.87*	0.051±0.012	13.6	1-28	0.98**
A-CM	0.017±0.010 (1.42)	41.0	1-56	0.84*	0.044±0.022 (1.42)	15.9	1-28	0.93**	0.066±0.013 (1.29)	10.5	1-28	0.99**
A-CF	0.020±0.010 (1.67)	34.5	1-56	0.89**	0.032±0.029 (1.03)	22.0	1-28	0.80*	0.079±0.021 (1.55)	8.8	1-28	0.98**
G-IF	0.029±0.008	24.2	1-56	0.96**	0.040±0.014	17.3	1-28	0.96**	0.098±0.037	7.0	1-28	0.96**
G-CM	0.031±0.010 (1.07)	22.4	1-56	0.95**	0.049±0.011 (1.23)	14.3	1-28	0.98**	0.103±0.029 (1.05)	6.7	1-28	0.98**
G-SR	0.031±0.002 (1.07)	22.7	1-56	0.97**	0.033±0.009 (0.83)	21.3	1-28	0.98**	0.112±0.039 (1.14)	6.2	1-28	0.96**
G/A	1.83				1.14				1.60			

<sup>a</sup> $k$ : rate constants for dissipation, predicted values ± 95% confidence intervals. The figure in parentheses denotes the ratio of the value for the plot amended with organic fertilizers to that for the corresponding inorganic fertilizers-treated plot. <sup>b</sup> predicted values. <sup>c</sup> period used for calculating the  $k$  values following the first order kinetics. <sup>d</sup> R<sup>2</sup>; regression coefficient for a first order fit. \* and \*\* ; significantly different at p < 0.05 and p < 0.01, respectively. <sup>e</sup> The ratio of the average  $k$  value for plots in the gray lowland soil to that in the andosol.

**Table 1-27. WSF/ASF ratios of the pesticides.**

Pesticides	Andosol						Gray lowland soil					
	Average (%)			Relative standard (%)			Average (%)			Relative standard (%)		
	1d <sup>a)</sup>	4d <sup>b)</sup>	7d <sup>c)</sup>	1d	4d	7d	1d	4d	7d	1d	4d	7d
Dimethoate	58.2	48.2	42.0	7.3	6.5	25.3	79.1	80.7	64.9	3.9	7.7	13.3
Fenobucarb	59.6	46.4	42.3	9.8	7.9	10.0	69.7	59.3	58.0	11.3	8.1	5.6
Flutolanil	20.5	19.8	16.2	14.0	17.9	14.0	25.7	22.0	20.7	4.5	21.8	12.7
Simazine	36.9	13.0	11.8	11.1	4.2	7.2	66.6	23.4	19.3	18.6	21.2	43.3
Prometryn	43.6	31.0	25.3	14.9	22.0	41.5	65.9	57.1	41.8	4.2	12.0	25.2
Alachlor	50.7	24.0	23.7	4.1	9.2	10.7	62.7	49.0	20.9	15.3	17.1	21.3

<sup>a-c)</sup> one day, four days and seven days after incubation, respectively.

#### 4. 考察

Table 1-28 に示したように、黒ボク土におけるフルトラニル、灰色低地土におけるシマジン、プロメリンおよびアラクロールを除けば、多くの農薬の消失速度定数は、バイオマス炭素、バイオマス窒素、FDA加水分解酵素活性、全炭素および全窒素あたりに換算すると、それぞれの土壌の処理区間の変動が小さくなった。ただし、灰色低地土におけるシマジンおよびアラクロールの消失速度定数は、非常に小さかったことに留意する必要がある。一方、可給態窒素および可給態リン酸あたりに換算すると、処理区間の変動は大きくなった。土壌中の全炭素および全窒素含量はバイオマス炭素および窒素(関ら, 1997)、DA加水分解酵素活性(Tokuda and Hayatsu, 2002)と正の相関を有する。バイオマス窒素は可給態窒素の多くの割合を占める(村田ら, 1997)。しかし、Table 1-25 に示すように本試験では、無機質肥料施用区に比べて有機物施用区の方がバイオマス窒素/可給態窒素比が小さかった。これらの結果は、既報(Anderson, 1984; Moorman and Harper, 1989; Pothuluri *et al.*, 1990; Mueller *et al.*, 1992; Felsot and Dzantor, 1995) のとおり多くの農薬の消失が微生物量、活性およびそれらに関連した土壌特性の影響を受けることを示している。

微生物量および活性の値は灰色低地土の方が黒ボク土より小さかったが、消失速度定数は灰色低地土の方が大きかった。Figure 1-30 に示したように、アラクロールを除けば、黒ボク土に対する灰色低地土の消失速度定数の平均値は、黒ボク土に対する灰色低地土の WSF/ASF 比の平均値と 5 %水準で有意な相関が認められた。Figure 1-31 に示したように、消失速度定数のバイオマス炭素および窒素あたりの換算値は、培養 1 日後の WSF/ASF 比が小さくなるほど処理区間の変動が小さくなり、WSF/ASF 比は

変動係数と 1 %水準で有意な負の相関を示した。この現象は黒ボク土には認められたが、灰色低地土には認められなかった。既報で、WSF/ASF 比が大きいほど、農薬の浸透水中の検出濃度も概ね高くなることを示した (Suzuki, 2000)。化学物質の微生物への可給性は、微生物が化学物質に容易に接近しうる土壤溶液中の濃度の影響を受ける (Ogram *et al.*, 1985; Guerin and Boyd, 1992)。これらのことから、土壤中に残留する農薬の一部は少なくとも WSF/ASF 比の影響を受けると考えられる。

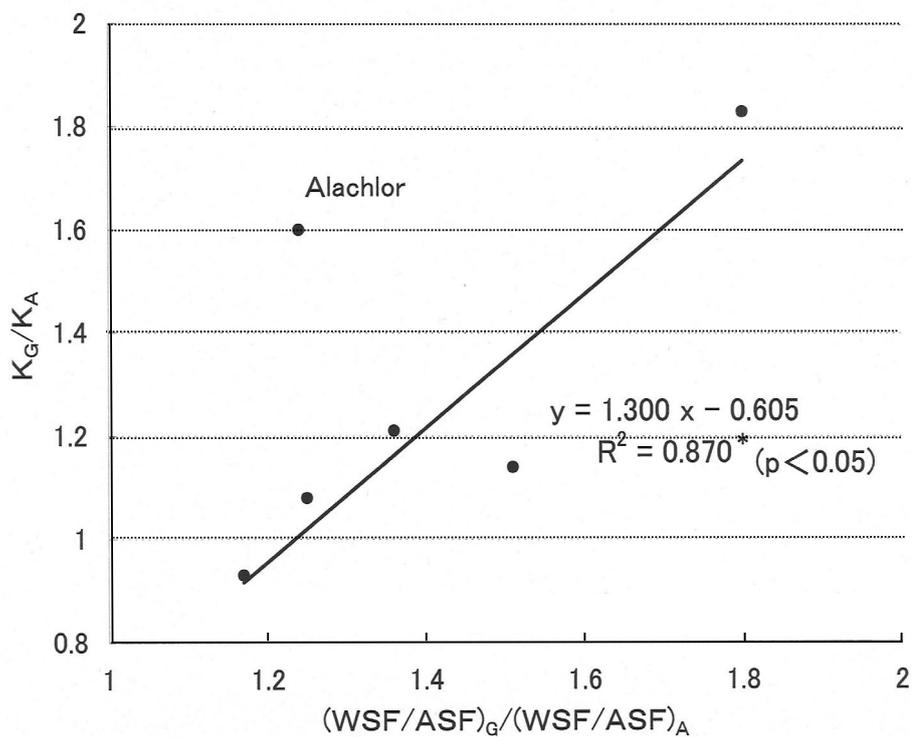
有機質肥料の施用は農薬の分解を遅延する場合もある (Rouchaud *et al.*, 1994)。このように、有機物施用の農薬分解に及ぼす影響が一定していないことの一因には農薬の分解と土壌への吸着との間で競合関係があるためと考えられる。しかし、本試験では吸着によって農薬の分解が遅れることはなかった。WSF/ASF 比の処理区間変動が小さいことから農薬分解の阻害は無視できると考えられる。

有機物の長期連用による農薬の消失促進効果は、黒ボク土に比べて灰色低地土で小さかった。このことは、黒ボク土に比べて灰色低地土の方が CEC が小さいこと、すなわち微生物の生存に必要な微細な孔隙が少ないため、その集積効果が小さいことに起因すると考えられる (Sakamoto and Hodono, 2000)。

**Table 1–28. Relative standard deviations of rate constants for dissipation.**

Soils	Pesticides	Relative standard deviations of rate constants for dissipation (%)									
		$k$	$K_{TC}$	$K_{TN}$	$K_{GEC}$	$K_{AP}$	$K_{BC}$	$K_{BN}$	$K_{AN}$	$K_{FDA}$	
Andosol	Dimethoate	25.1	20.3	15.1	23.1	28.6	9.1	8.1	14.5	13.3	
	Fenobucarb	18.3	15.4	8.1	8.8	22.2	8.2	9.9	28.2	17.8	
	Flutolanil	13.3	9.8	14.2	19.7	38.8	17.8	22.9	38.1	10.3	
	Simazine	26.7	21.1	19.3	28.5	36.3	15.1	16.2	18.9	9.6	
	Prometryn	19.9	18.7	13.8	8.5	24.3	16.2	17.9	35.4	23.9	
	Alachlor	21.2	16.0	14.0	23.1	34.2	11.2	14.2	23.7	3.8	
Average	20.8	17.0	14.1	18.6	30.7	12.9	14.9	26.5	13.0		
Gray lowland soil	Dimethoate	17.9	12.4	9.1	13.8	47.1	6.4	7.8	13.6	7.6	
	Fenobucarb	11.4	6.0	2.9	6.6	46.6	4.9	5.8	17.7	5.4	
	Flutolanil	16.4	4.7	4.6	10.5	42.2	11.6	12.9	22.4	3.1	
	Simazine	4.1	8.3	8.4	2.7	49.5	9.7	9.1	22.0	12.3	
	Prometryn	19.8	14.2	17.2	16.7	45.1	23.5	24.0	34.5	18.8	
	Alachlor	6.7	12.2	11.1	7.6	51.5	8.7	7.6	19.4	14.3	
Average	12.7	9.6	8.9	9.6	47.0	10.8	11.2	21.6	10.3		

$K_{TC}, K_{TN}, K_{GEC}, K_{AP}, K_{BC}, K_{BN}, K_{AN}$  and  $K_{FDA}$  denote rate constants per total C, total N, CEC, available  $P_2O_5$ , biomass C, biomass N, and FDA hydrolytic activity, respectively.



**Figure 1-30. Relationship between  $k_G/k_A$  and  $(WSF/WAF)_G / (WSF/WAF)_A$ .**

$k_G/k_A$  : The average  $k$  value in the gray lowland soil to that in the andosol.  
 $(WSF/WAF)_G / (WSF/WAF)_A$  : The average WSF/ASF ratio of pesticide at one day after incubation in the gray lowland soil to that in the andosol.

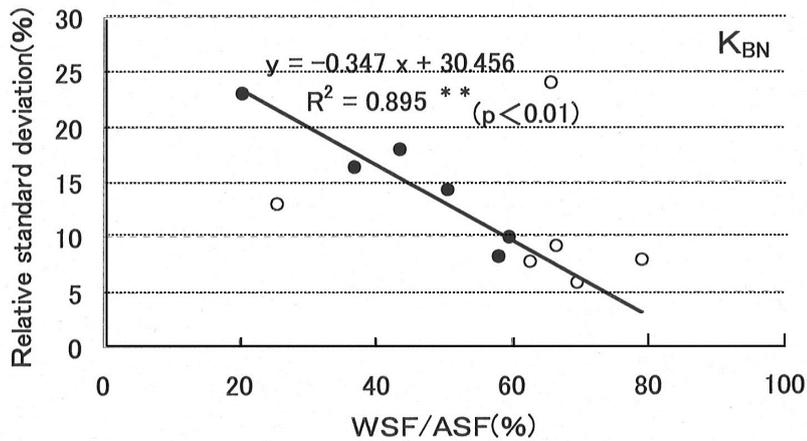
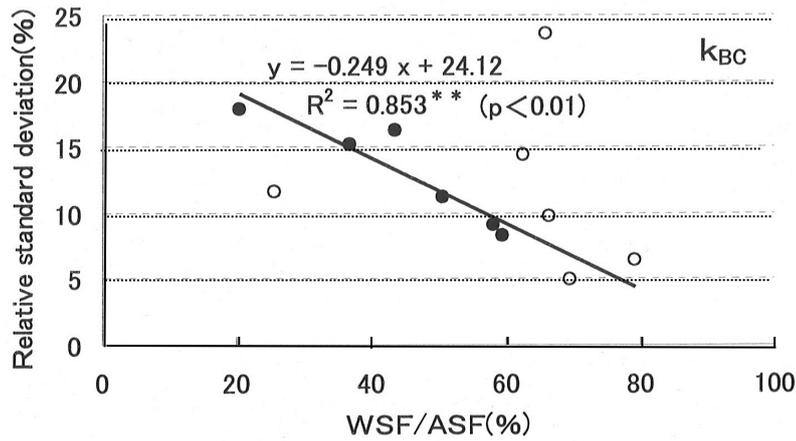


Figure 1-31. Relationship between the WSF/ASE ratios of pesticides at one day after incubation and standard deviations of  $K_{BC}$  and  $K_{BN}$ .

Symbols denote ●: andosol and ○: gray lowland soil. Regression equations are for andosol.

## 第2章 農耕地由来による温室効果ガスの発生実態および制御方法

### 第1節 水田から発生するメタンの有機物を中心とした制御方法

#### 1. 緒言

近年、フロン等によるオゾン層の破壊、酸性雨、温暖化など地球規模的な環境問題が続出している。1970年代までの温暖化への寄与率は二酸化炭素の割合が高かったが、1980年代に入ると、メタン、亜酸化窒素、フロンなどの微量ガスと二酸化炭素への寄与率がほぼ1:1となり、将来は微量ガスの寄与率のはるかに高くなることが予想されている (Ramanathan *et al.*, 1985)。大気中のメタン濃度は年間約1%の割合で上昇している (Blake and Rowland, 1986)。しかも、メタン1分子当たりの温室効果は二酸化炭素の約20倍に相当する (巻出, 1988)。また、地球上のメタンの年間発生量は515Tgであり、水田からの発生は60Tgで全体の12%に相当する。しかし、その推定範囲は20～150Tgであり、非常に幅広いものとなっている (Watson *et al.*, 1992)。これは、土壌の物理・化学的性質、水管理、施用有機物の種類および量、温度など水田からのメタン発生に関与する不確定な要因が多数存在するためである。また、圃場での実測例が少ないことも推定範囲を広くしている一因である。

本研究は、栃木県の代表的土壌である黒ボク土および灰色低地土からのメタン発生量、さらに施用有機物の種類による発生量の相違を明らかにした。また、メタン発生に及ぼす温度の影響について考察を加えたので報告する。

#### 2. 材料および方法

##### 1) 供試圃場および試験区の構成

供試圃場は、栃木県農業試験場内の水田 A および A から約 100m 北側の水田 B、並びに農試栃木分場内(栃木市)の水田 C である。A および B は厚層多腐植質多湿黒ボク土、水稲単作であり、C は細粒灰色低地土灰褐色系、水稲-二条大麦の二毛作である。水稲の供試品種は A がコシヒカリ、B が初星、C が星の光であり、栽植密度はいずれも 30cm×15cm、1 株 4 本植えである。水田 A および C は土壤環境基礎調査における有機物連用試験圃場であり、A は 1983 年から、C は 1977 年から毎年同じ処理を行っている。B は湿田状態であったものに山土の客土を行い、1970 年から水稲の栽培試験を行っている。

水田 A, B, C における試験区の処理内容、栽培管理等の状況、施用有機物の化学性、代かき前の土壤の理化学性をそれぞれ Table 2-1~2-3 に示す。なお、Table 2-2 に示したように水田 A, B, C の栽培管理、水管理はそれぞれの圃場で各区とも共通しているが、土壤・肥培管理は稲わらすき込みなど一部の区だけで実施した場合があるため、カッコ内に実施区名を明記した。

水田 A では 1992 年から 1994 年にかけて化学肥料単用区 (CF plot)、堆肥区 (CM plot) および稲わら区 (SR plot) を設置し、1994 年には稲わら+石灰窒素区 (SR+LN plot) を設置した。1994 年作に対して 1993 年 11 月 8 日に稲わらをすき込み (稲わら区、稲わら+石灰窒素区)、その際に石灰窒素を施用した (稲わら+石灰窒素区)。1994 年 4 月 22 日に荒しろを行い、稲わら堆肥を施用した (堆肥区)。5 月 6 日に植しろを行い、基肥を施用した。7 月 12 日に穂肥を、8 月 1 日に実肥を施用した。基肥、追肥にかかわらず、窒素は塩安、リン酸はようりん、加里は塩加を用いた。水稲の移植は 5 月 11 日であり、湛水期間は 4 月 22 日から 8 月 30 日までであった。穂肥、実肥の時

期は、気象条件によって年度間の違いが生じ、1992、1993年は1994年に比べて10～17日遅く、湛水終了時期も8～9日遅かった。また、1992、1993年は7月10日から20日頃にかけて中干しを行い、その後8月末まで間断灌水を行った。1994年は期間中の多雨により十分な中干しは行えなかったが、7月上旬から8月末にかけて間断灌水を行った。

水田Bでは堆肥施用量がメタン発生に及ぼす影響を把握するために、1992年に稲わら堆肥区 (CM plot) および堆肥倍量区 (DCM plot) を設定した。1993年には堆肥の腐熟度がメタン発生に及ぼす影響を把握するために C/N比の異なる堆肥を施用した二つの区 (CM-a plot, CM-b plot) を設定した。1993年は1992年に比べて穂肥で8日早く、湛水終了は6日遅かった。また、基肥はBB-C046 (窒素 10%, リン酸 24%, 加里 16%) を、穂肥はBBNK-C707 (窒素 17%, 加里 17%) を用いた。1992年に設置した堆肥区の跡地には堆肥 a 区を、堆肥倍量区の跡地には堆肥 b 区をそれぞれ設置した。

水田Cでは1992年から1994年にかけて化学肥料単用区 (CF plot), 堆肥区 (CM plot) および稲・麦わら区 (SR plot) を設置し、1994年には稲・麦わら+ケイカル区 (SR+CS plot) を設置した。1994年作に対して1993年11月9日に稲わらをすき込み (稲・麦わら区, 稲・麦わら+ケイカル区), 1994年6月7日に上記二区において麦わらをすき込んだ。Table 2-1 に示したように、この圃場では試験区ごとに稲・麦わらの全量還元を行っているため、年度ごとの施用量が若干異なった。6月15日に荒しろを行い、牛ふん堆肥 (堆肥区) およびケイカル (稲・麦わら+ケイカル区) を施用した。6月17日に植しろを行い基肥を、8月9日に穂肥を施用した。窒素、リン酸、加里は水田Aと同じ資材を用いた。水稻の移植は6月21日であり、湛水期間は6月15日から9月

26日までであった。水田 C では年度によるこれらの処理時期に大きな違いはなかった。また、水田 B,C はいずれの年度も中干しは実施しなかったが、B は7月上旬から8月下旬に、C は8月上旬から9月中旬にそれぞれ間断灌水を行った。

## 2)メタン発生量の測定方法

陽・八木 (1988) の方法に基づき、8株の水稲に底面 60cm×60cm、高さ 100cm のアクリル製チャンバーをかぶせ、0、10、20分後にミニポンプを用いてチャンバー内の空気をフッ化ビニル樹脂製バッグ (商品名:テドラーバッグ) に採取した。採取した空気は、ミニポンプを用いて5mLの計量管を取り付けたバルブシステムに導入し、FID付きのガスクロマトグラフを用いてメタン濃度を定量した。装置は Hewlett Packard HP-5890II で、モレキュラーシーブ 5A (60~80メッシュ) を充填したステンレスカラム (内径 2mm、長さ 2m) を装着し、キャリアーガスとして窒素を 30mL/min の流量に、注入口、試料気化室、カラム、検出器の温度をそれぞれ 100、100、70、200°C に設定した。0、10、20分後のメタン濃度から単位時間当たりのメタン濃度の増加を求め、陽・八木 (1988) の方法に基づき、単位時間、面積当たりのフラックスを算出した。各測定日から次の測定日までの時間幅をとり、その期間中の相加平均フラックスにその時間幅を乗じ、それらを合計することにより年間発生量を算出した。測定は各区 2 連、約 1~2 週間の間隔で行った。

土壌の還元化の進行に伴い、水田からメタンが発生することが報告されている (Takai, 1970; Yagi and Minami, 1990)。また、圃場の水管理によりメタン発生量に違いが生じることが報告されている(八木ら, 1989, 1990; 北田, 1991; 犬伏ら, 1992)。そこで、メタン発生量の調査と同時に土壌の酸化還元電位 (Eh) の測定を行った。土壌 Eh は、圃

場に予め白金電極を 2, 5cm の深さに各区 3 本ずつ埋設して測定した。また、自記水位計を設置して田面水位の測定を行った。

**Table 2-1. Application amounts of organic materials and fertilizers for plots.**

Year	Plots <sup>a)</sup>	Application amounts (kg/10a)									
		Compost	Rice straw	Lime nitrogen	Basal application			Topdressing 1 <sup>b)</sup>			Top-dressing 2 <sup>c)</sup>
					N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	N	K <sub>2</sub> O	N	N
1992-1994	CF	-	-	-	4	15	10	2	0	0	2
1992-1994	CM	1500	-	-	4	15	10	2	0	0	2
1992-1994	SR	-	500	-	4	15	10	2	0	0	2
1994	SR+LN	-	500	15	4	15	10	2	0	0	2

<sup>a)</sup> CF: The plot only received chemical fertilizers, CM: The plot additionally received rice straw compost, SR: The plot additionally received rice straw, SR+LN: The plot additionally received rice straw and lime nitrogen. <sup>b)</sup> At panicle formation stage. <sup>c)</sup> At ripening stage.

**Paddy B (Andosols)**

Year	Plots <sup>d)</sup>	Application amounts (kg/10a)						
		Compost	Basal application			Topdressing 1		
			N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	N	K <sub>2</sub> O	N
1992	CM	1000	6	14	10	3	3	
1992	DCM	2000	6	14	10	3	3	
1993	CM-a	1500	6	14	10	3	3	
1993	CM-b	1500	6	14	10	3	3	

<sup>d)</sup> All the plots in paddy B were additionally received rice straw compost, DCM: Rice straw compost was applied double the amount of the CM plot above. The plots of CM-a and CM-b were received compost different in maturity.

**Paddy C (gray lowland soils)**

Year	Plots <sup>e)</sup>	Application amounts (kg/10a)													
		Compost	Barley straw	Calcium silicate	Rice cropping			Basal application			Topdressing 1			Rice straw	Compost
					N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	N	K <sub>2</sub> O	N		
1992-1994	CF	-	-	-	4	10	7	3	2	2	2	7	7	7	7
1992-1994	CM	1000	-	-	4	10	7	3	2	2	1000	-	7	7	7
1992-1994	SR	-	A <sup>f)</sup>	-	4	10	7	3	2	2	-	B <sup>g)</sup>	7	7	7
1994	SR+CS	-	380	150	4	10	7	3	2	2	-	530	7	7	7

<sup>e)</sup> CM: The plot additionally received compost consisting of cattle feces and saw dust, SR: The plot additionally received rice straw for barley cropping, and rice straw for barley cropping, SR+CS: The plot additionally received barley straw and calcium silicate for rice cropping. <sup>f)</sup> The amount depended on the year because all the straw harvested was returned to the field. A: 1992,410, 1993,390, 1994,380. B: 1992,660, 1993,570, 1994,490.

**Table 2-2. Time table of cultural, fertilization and water management.**

Paddy (Year)	Soil groups	Cultural management		Fertilization management		Water management	
		Date	Date	Date	Date	Date	Date
A (1994)	Andosols	Apr. 22, 1994	first puddling	Nov. 8, 1993	plowing-in of rice straw (SR, SR+LN)		
		May 6	final puddling	Apr. 22, 1994	application of lime nitrogen (SR+LN)	Apr. 22, 1994	flooding
		May 11	transplanting of rice	May 6	basal application		
		Jul. 12		Jul. 12	topdressing at panicle formation stage	early Jul.	intermittent irrigation
		Aug. 1		Aug. 1	topdressing at ripening stage	- late Aug. Aug. 30	end of flooding
B (1992)	Andosols	Sep. 6	harvesting of rice				
		Apr. 21, 1992	first puddling	Apr. 21, 1992	application of compost (CM,DCM)	Apr. 21, 1992	flooding
		May 1	final puddling	May 1	basal application		
		May 7	transplanting of rice	Jul. 20	topdressing at panicle formation stage	early Jul. - late Aug. Sep. 1	intermittent irrigation end of flooding
		Sep. 14	harvesting of rice				
C (1994)	gray lowland soils	Jun.15, 1994	first puddling	Nov. 9, 1993	plowing-in of rice straw (SR, SR+CS)		
		Jun. 17	final puddling	Jun. 7, 1994	application of calcium silicate (SR+CS)		
		May 11	transplanting of rice	Jun.15, 1994	plowing-in of barley straw (SR, SR+CS)	Jun. 15, 1994	flooding
		Jun. 17		Jun.15, 1994	application of calcium silicate (SR+CS)		
		Aug. 9		Jun. 17	basal application		
Oct. 13	harvesting of rice	Aug. 9	topdressing at panicle formation stage	early Aug. - mid-Sep. Sep. 26	intermittent irrigation end of flooding		

**Table 2-3. Chemical properties of the organic materials.**

Paddy	Soil groups	Year	Organic materials	pH <sup>a)</sup> (H <sub>2</sub> O)	NH <sub>4</sub> -N mg/kg	NO <sub>3</sub> -N mg/kg	T-C g/kg	T-N g/kg	C/N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/kg	CaO g/kg	MgO g/kg	K <sub>2</sub> O g/kg	Water <sup>b)</sup> g/kg
A	Andesols	1992	Rice straw compost	8.2	57	157	272	16.9	16.1	5.0	9.7	3.5	19.4	796
		1993	Rice straw compost	7.9	12	277	325	17.2	18.9	16.8	15.4	6.9	49.3	806
		1994	Rice straw compost	9.0	5	475	233	16.8	13.9	8.0	12.5	5.6	30.6	678
		1993	Rice straw			385	8.6	44.8	2.6	1.7	1.5	34.0	134	
B	Andosols	1992	Rice straw compost	8.5	70	2070	254	19.4	13.1	6.4	26.2	4.5	35.7	715
		1993	Rice straw compost (a)	7.9	12	277	325	17.2	18.9	16.8	15.4	6.9	49.3	806
		1993	Rice straw compost (b)	7.9	71	1290	223	18.6	12.0	7.0	31.2	5.1	24.9	656
C	lowland soils	1992	Cattle manure compost	7.6	86	158	246	18.8	13.1	7.6	37.5	5.0	27.5	525
		1993	Cattle manure compost	7.7	95	112	179	13.2	13.6	36.0	32.6	1.2	14.7	565
		1994	Cattle manure compost	7.0	615	1350	191	16.1	11.9	46.4	63.2	17.7	15.8	361
		1993	Rice straw			378	6.5	58.1	2.0	2.5	1.7	25.8	145	
		1993	Barley straw			436	3.2	136	1.3	4.7	2.1	22.3	150	

The values are based on a dry weight except for pH (H<sub>2</sub>O) and water.

<sup>a)</sup> On a fresh weight basis. pH was measured in water (organic materials : solution =1:2.5 [w/v]). <sup>b)</sup> On a fresh weight basis.

**Table 2-4. Physicochemical properties in the soil before the first puddling.**

Paddy (Year)	Soil groups	Plots	pH (H <sub>2</sub> O)	T-C g/kg	T-N g/kg	C/N	Free Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> g/kg	Easily reducible Mn g/kg	Available N mg/kg	A/B <sup>a)</sup>	Bulk density kg/ m <sup>3</sup>
A (1994)	Andosols	CF	6.6	86.5	5.6	15.4	33.4	2.69	101	331	750
		CM	6.6	91.0	6.1	14.9	37.6	2.66	121	311	720
		SR	6.5	86.8	5.9	14.7	31.1	2.77	143	217	760
		SR+LN	6.6	89.1	5.9	15.1	35.0	2.56	141	248	750
B (1993)	Andosols	CM-a	6.7	70.4	5.3	13.3	33.6	1.74	145	232	650
		CM-b	6.8	73.3	5.4	13.6	33.3	1.68	140	238	650
C (1994)	gray lowland soils	CF	5.8	17.2	1.5	11.5	13.5	2.43	102	132	1170
		CM	6.3	23.4	2.2	10.6	13.1	2.35	141	93	1110
		SR	6.0	19.8	1.9	10.4	14.4	2.51	121	119	1120
		SR+CS	6.0	19.1	1.8	10.6	13.8	2.40	135	102	1120

a) A/B : Free Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Available N.

### 3. 結果

水田 A における 1992 年のメタンフラックス、田面水位および 2, 5cm の土壌 Eh の推移を Figure 2-1, 2-2 に示す。水田からのメタンの発生は湛水 44 日後の 6 月 3 日から始まり、フラックスは徐々に増加した。中干しを実施した 7 月 13 日から 20 日にかけてメタンの発生はほとんど見られなくなったが、その後の湛水により再びフラックスは増加し、7 月末にピークとなった。その後、フラックスは減少を続け、落水を行った 9 月上旬以降は全く見られなくなった。6 月および 7 月上旬に若干減少が見られた化肥単用区を除き、他の区は上述の傾向が認められた。また、稲わら区のフラックスは他の区に比べて常に大きかった。堆肥区と化肥単用区を比較すると、栽培期間の前半では堆肥区のフラックスが大きかったが、中干し以降の生育後半では化肥単用区のフラックスが大きかった。メタンの年間発生量は、化肥単用区では  $5.3\text{g}/\text{m}^2$ 、堆肥区では  $3.8\text{g}/\text{m}^2$ 、稲わら区では  $13.7\text{g}/\text{m}^2$  であった。

稲わら区の土壌 Eh は湛水後急激に低下し、2, 5cm とも湛水 50~60 日後で  $-200\text{mV}$  に達した。その後、田面水が浅くなる 7 月上旬から中干しの時期にかけて急激に上昇した。中干し後の再湛水直後は急激に低下したが、間断灌水の実施により値は徐々に上昇した。土壌 Eh の低下とメタンフラックスの増加は一致する傾向を示した。また、化肥単用区、堆肥区の土壌 Eh は稲わら区に比べて高く推移し、中干し後の再湛水直後に 5cm の深さで  $-200\text{mV}$  付近まで低下したが、その後は速やかに上昇した。

水田 A における 1993 年のメタンフラックスおよび 2cm の土壌 Eh の推移を Figure 2-3 に示す。メタンフラックスは生育前半が後半に比べて大きく、1992 年と異なるパターンを示した。また、土壌 Eh の低下もあまり進行しなかった。メタンの年間発生量は、化肥単

用区では  $2.4\text{g/m}^2$ 、堆肥区では  $1.9\text{g/m}^2$ 、稲わら区では  $6.1\text{g/m}^2$  であった。

水田 A における 1994 年のメタンフラックス、田面水位および 2, 5cm の土壌 Eh の推移を Figure 2-4,2-5 に示す。1994 は新たに稲わら+石灰窒素区を設置した。稲わら+石灰窒素区の土壌 Eh の低下は稲わら区に比べて少し遅れる傾向にあり、フラックスの推移も同様であった。7月に入ると稲わら+石灰窒素区の土壌 Eh は稲わら区よりも低くなり、フラックスも大きい値を示した。Figure 2-4,2-5 に示したように、中干しが不十分であったために 7月における土壌 Eh の上昇はあまり起きず、この時期におけるフラックスの減少は 1992 年のようには明確ではなかった。メタンフラックスは各区とも生育前半に比べて後半が大きく、1992 年と同様の傾向を示した。また、化肥単用区と堆肥区の生育後半におけるメタンフラックスはほぼ等しかった。メタンの年間発生量は、化肥単用区では  $8.9\text{g/m}^2$ 、堆肥区では  $6.5\text{g/m}^2$ 、稲わら区では  $14.0\text{g/m}^2$ 、稲わら+石灰窒素区では  $16.4\text{g/m}^2$  であった。

水田 C における 1992 年のメタンフラックス、田面水位および 2, 5cm の土壌 Eh の推移を Figure 2-6,2-7 に示す。水田からのメタンの発生は湛水 16 日後の 7月 2 日から認められ、特に湛水 6 日前に麦わらをすき込んだ稲・麦わら区のフラックスが大きかった。稲・麦わら区での 7月 2 日の値は  $14.4\text{mg/m}^2\cdot\text{hr}$  であり、7月 10 日には  $100.4\text{mg/m}^2\cdot\text{hr}$  となり、全調査期間、全処理区を通じての最大値を示した。この時、水面に二価鉄の膜が形成され、土壌の還元化が肉眼でも判別できた。なお、この現象は 1993, 1994 年には見られなかった。間断灌水を実施した8月上旬から中旬に一時的にフラックスが減少したが、9月上旬に再びピークを形成した。化肥単用区、堆肥区では 8月以降のフラックスは小さかった。メタンの年間発生量は、化肥単用区では  $7.3\text{g/m}^2$ 、堆肥区で

は  $11.1\text{g/m}^2$ 、稲・麦わら区では  $74.5\text{g/m}^2$  であった。

灰色低地土である水田 C では、各区とも湛水後速やかに土壌 Eh が低下した。しかし、メタン発生を目安とされる  $-200\text{mV}$  に達した区は 2cm では稲・麦わら区のみ、5cm では稲・麦わら区および堆肥区であった。稲・麦わら区では間断湛水の初期に土壌 Eh は急激に上昇するが、再び急激な低下を示し、特に 5cm では落水の時期まで  $-200\text{mV}$  を維持した。しかし、化肥単用区、堆肥区では間断灌水実施の中期以降も土壌 Eh は高く推移した。

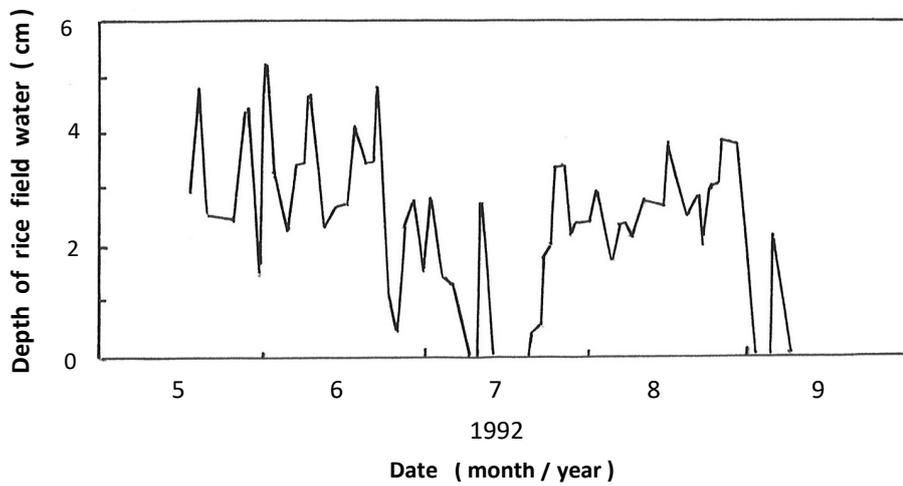
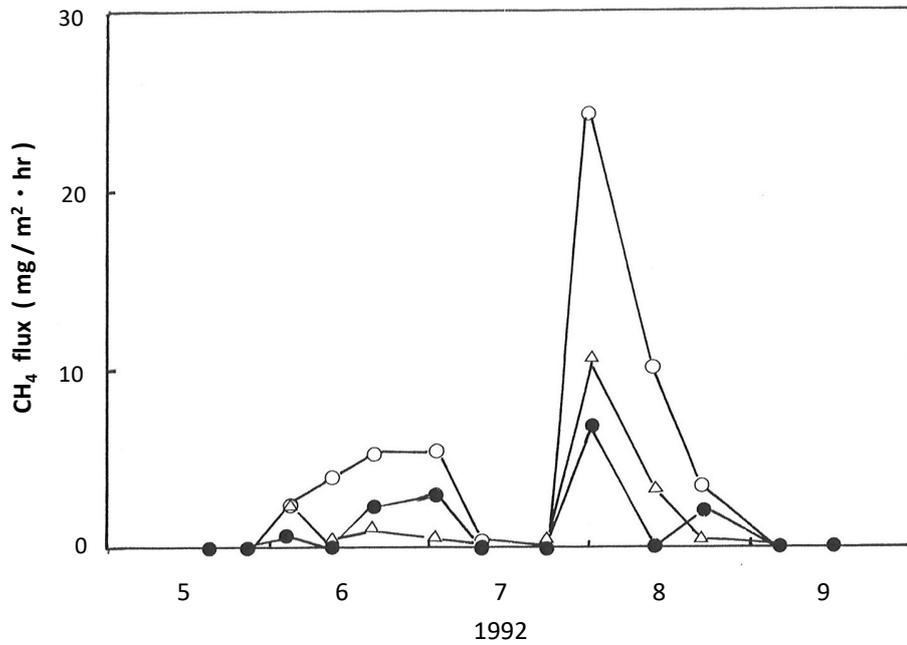
水田 C における 1993 年のメタンフラックスおよび 2cm の土壌 Eh の推移を Figure 2-8 に示す。各区ともメタンフラックスは間断灌水初期の 8 月中旬を境としてほぼ対称形となるパターンを示した。また、土壌 Eh の低下もあまり進行しなかった。メタンの年間発生量は、化肥単用区では  $4.3\text{g/m}^2$ 、堆肥区では  $10.6\text{g/m}^2$ 、稲・麦わら区では  $27.3\text{g/m}^2$  であった。

水田 C における 1994 年のメタンフラックス、田面水位および 2, 5cm の土壌 Eh の推移を Figure 2-9, 2-10 に示す。1994 年は新たに稲・麦わら+ケイカル区を設置した。稲・麦わら+ケイカル区の土壌 Eh は稲・麦わら区に比べて若干低く推移し、それと対応するようにメタンフラックスは大きい値を示した。Figure 2-9, 2-10 に示したように、1992 年より間断灌水の頻度が少なかったために 8 月上旬のメタンフラックスは減少せず、各区とも台形状の発生パターンを示した。メタンの年間発生量は、化肥単用区では  $6.0\text{g/m}^2$ 、堆肥区では  $11.6\text{g/m}^2$ 、稲・麦わら区では  $36.9\text{g/m}^2$ 、稲・麦わら+ケイカル区では  $42.9\text{g/m}^2$  であった。また、生育後半に堆肥区の方のフラックスが化肥単用区と同等または、それ以下となる傾向は 3 か年とも認められなかった。

水田 B における 1992 年のメタンフラックス、田面水位および 2, 5cm の土壌 Eh の推移を Figure 2-11,2-12 に示す。堆肥区、堆肥倍量区ともメタンフラックス、土壌 Eh の推移は同じパターンを示した。7 月に入って間断灌水を実施したにもかかわらず、7 月下旬に両区とも 5cm では土壌 Eh は約  $-270\text{mV}$  で強還元を示した。同時にメタンフラックスも最大値を示し、堆肥区では  $26.2\text{mg/m}^2\cdot\text{hr}$ 、倍量区では  $25.0\text{mg/m}^2\cdot\text{hr}$  であった。フラックスは 6 月下旬から 7 月上旬にかけて倍量区が若干大きい値を示し、メタンの年間発生量は、堆肥区では  $17.4\text{g/m}^2$ 、倍量区では  $20.6\text{g/m}^2$  であった。

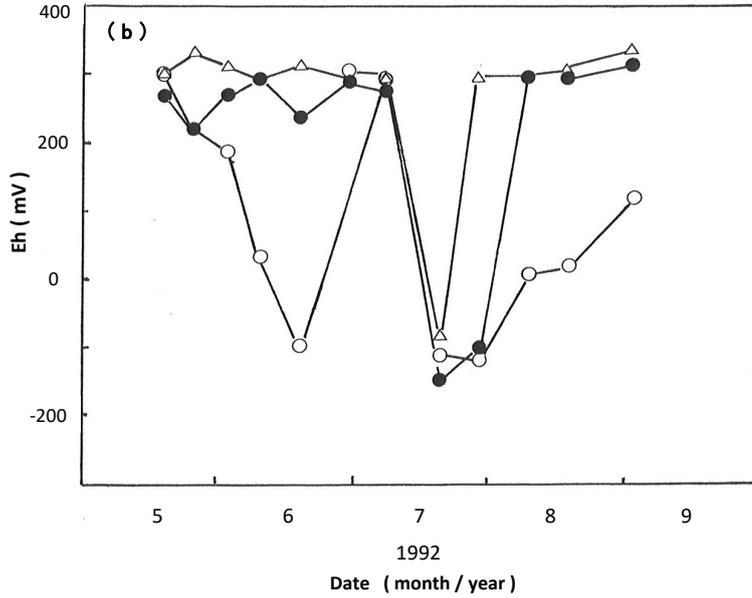
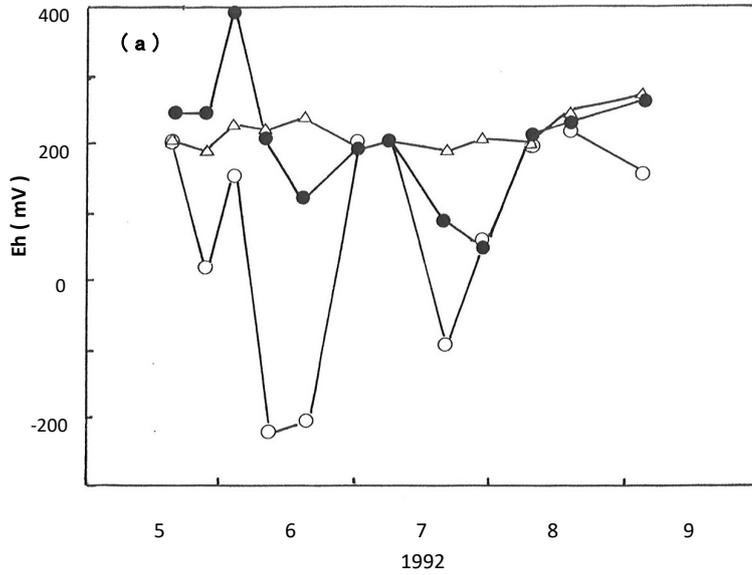
水田 B における 1993 年のメタンフラックスおよび 2, 5cm の土壌 Eh の推移を Figure 2-13 に示す。堆肥 a 区、堆肥 b 区ともメタンフラックス、土壌 Eh の推移はほぼ同じパターンを示した。7 月末に堆肥 a 区の土壌 Eh は高く推移したにもかかわらずフラックスは増加した。この傾向は堆肥 b 区の 8 月下旬の場合にもあてはまった。メタンの年間発生量は、堆肥 a 区では  $11.9\text{g/m}^2$ 、堆肥 b 区では  $7.8\text{g/m}^2$  であった。

Table 2-5 にメタン発生量とともに水稻の収量を示す。上述したように、黒ボク土の水田 A に比べて灰色低地土の水田 C からのメタン発生量が多かった。3 年間平均の発生量をそれぞれの化肥単用区と比較すると、水田 A では堆肥区で 0.75 倍、稲わら区で 2.05 倍であった。一方、水田 C では堆肥区で 1.88 倍、稲わら・麦わら区で 7.83 倍であった。有機物を連用している水田 A, C の堆肥区、わら施用区のいずれもが化肥単用区に比べて高い収量を示した。しかし、わら施用区の収量は堆肥区と同等以下であった。一方、水田 B における堆肥の施用量および腐熟度の差は収量に影響を及ぼさなかった。

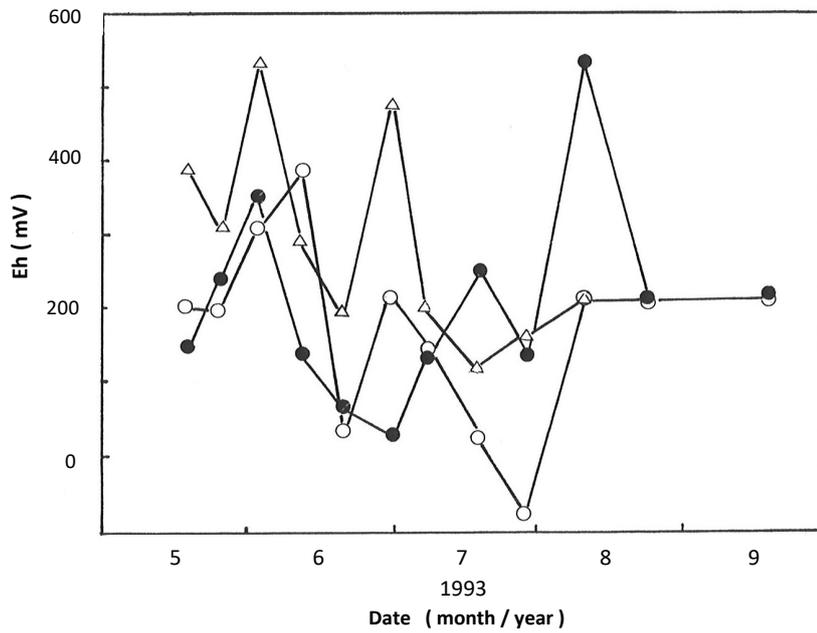
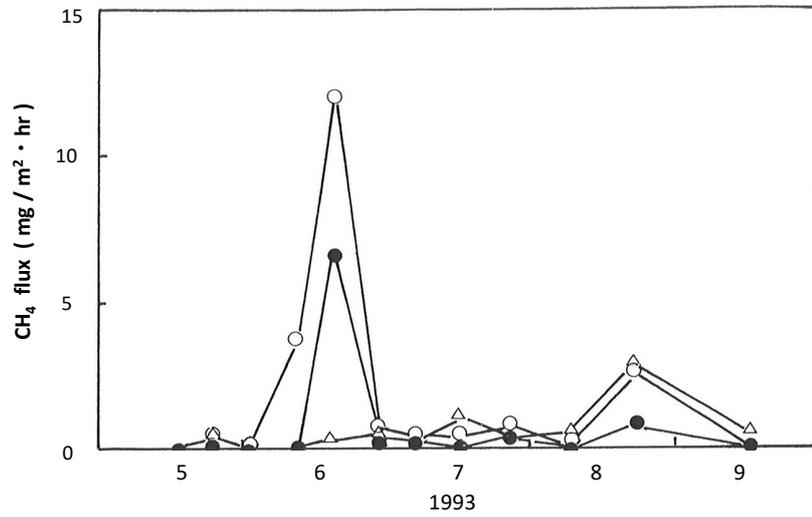


**Figure 2-1. Changes of CH<sub>4</sub> flux and depth of rice field water in the 1992 PaddyA research.**

Symbols denote ○ : SR plot, ● : CM plot, △ : CF plot. Original abbreviations for the plots are shown in Table 2-1.

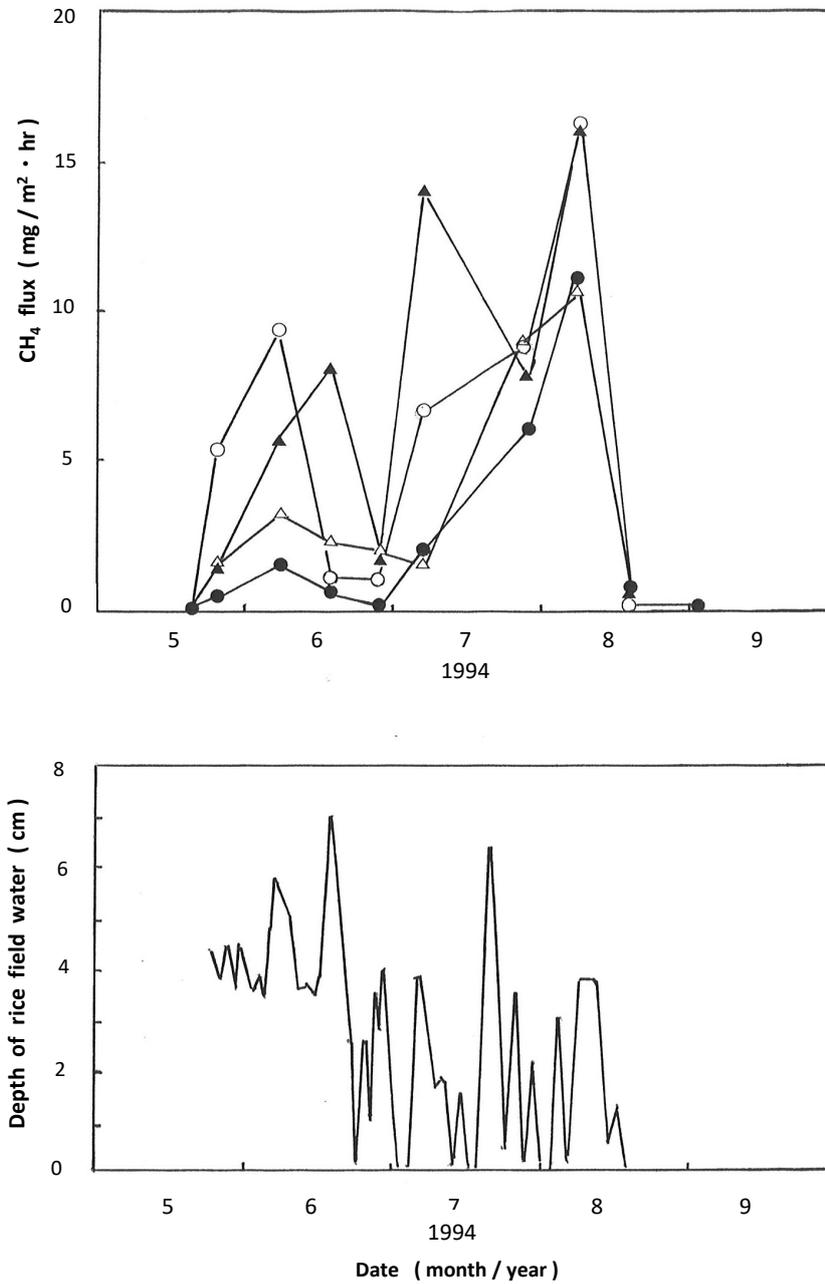


**Figure 2-2. Changes of Eh in the 1992 PaddyA research.**  
 Symbols are the same as in Figure 2-1. (a) 2cm-, (b) 5cm depth.



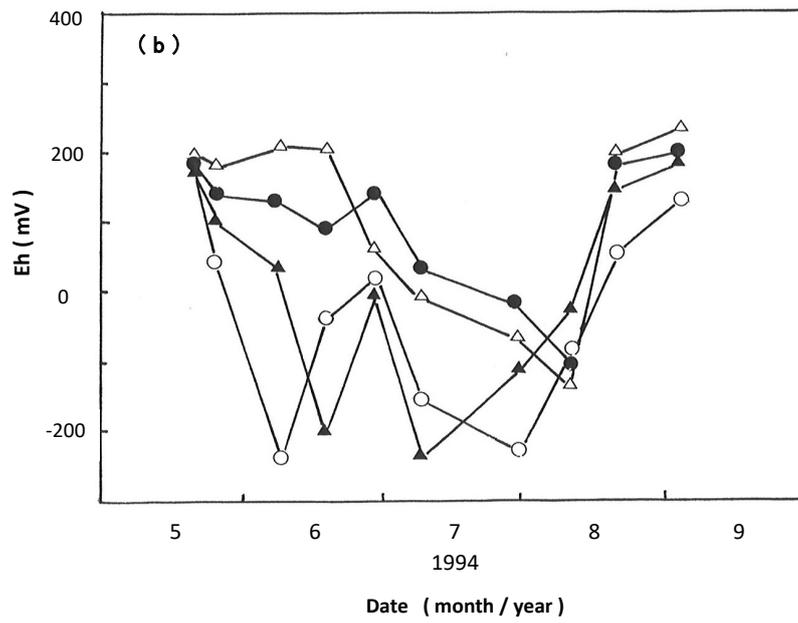
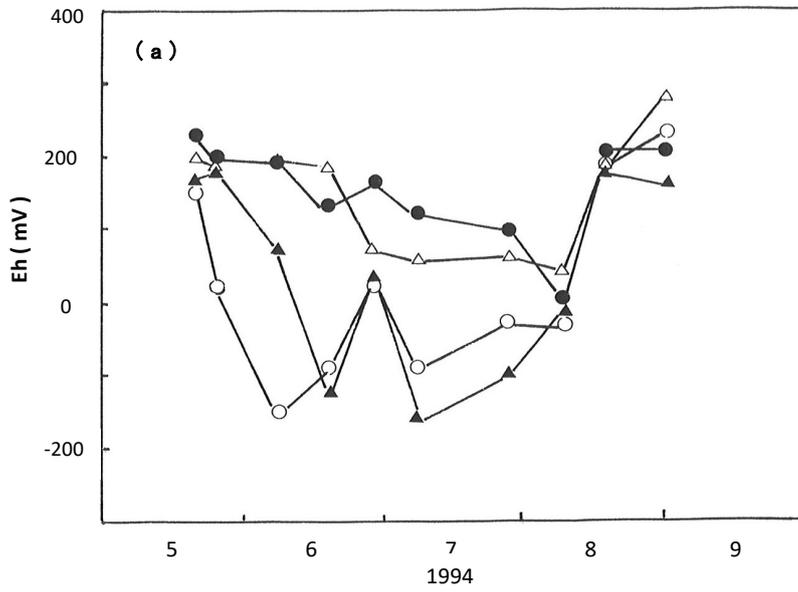
**Figure 2-3. Changes of CH<sub>4</sub> flux and Eh (2cm depth) in the 1993 PaddyA research.**

Symbols are the same as in Figure 2-1.



**Figure 2-4. Changes of CH<sub>4</sub> flux and depth of rice field water in the 1994 PaddyA research.**

Symbols denote ▲ : SR + LN plot. The others are the same as in Figure 2-1. Original abbreviation for the plots are shown in Table 2-1.



**Figure 2-5. Changes of Eh in the 1994 PaddyA research.**  
 Symbols are the same as in Figure 2-4. (a) 2cm-, (b) 5cm depth.

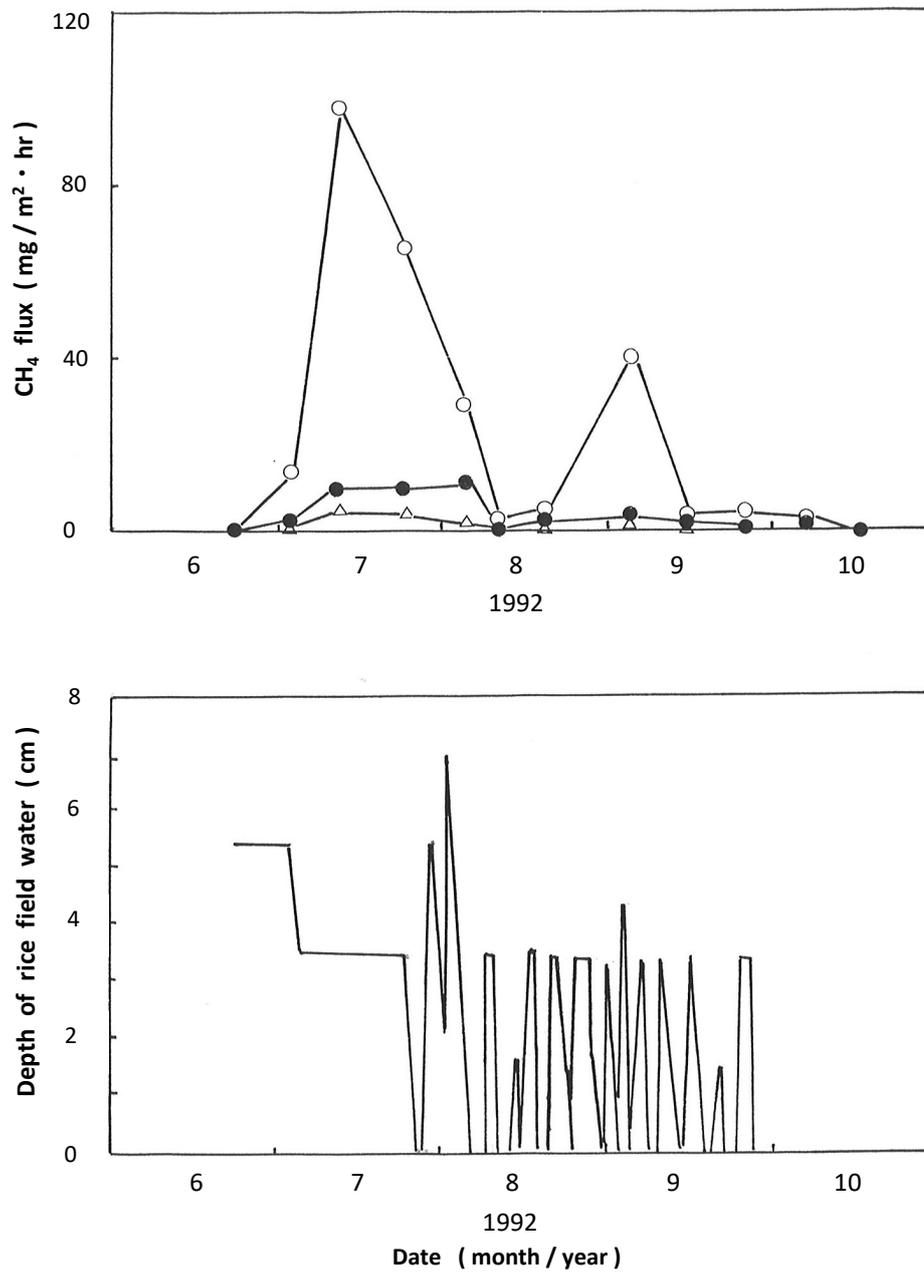
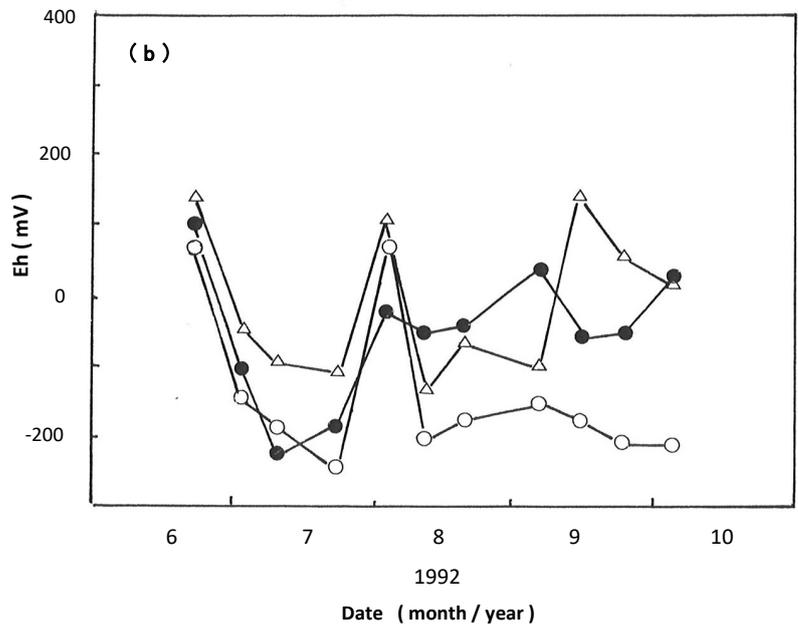
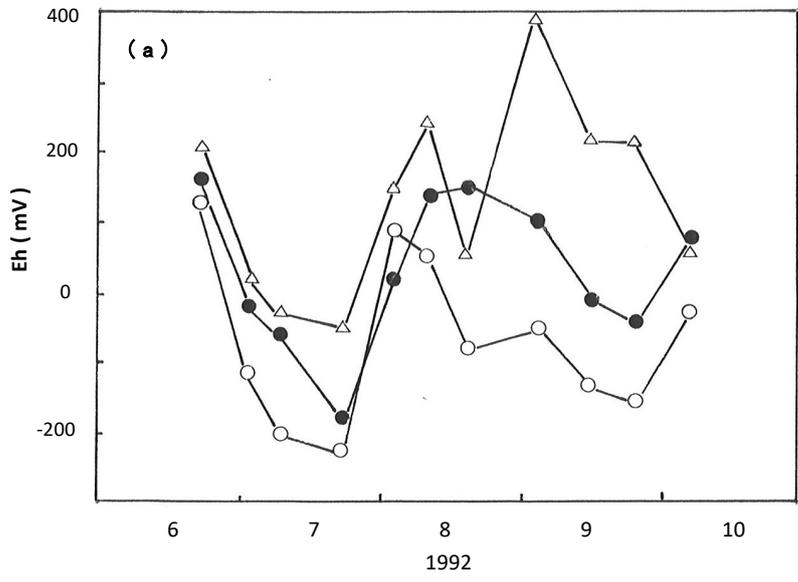
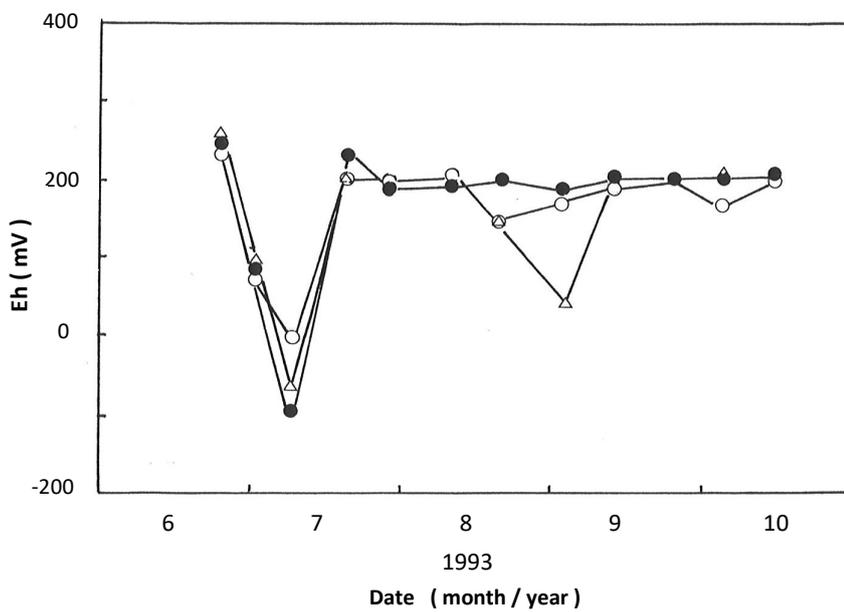
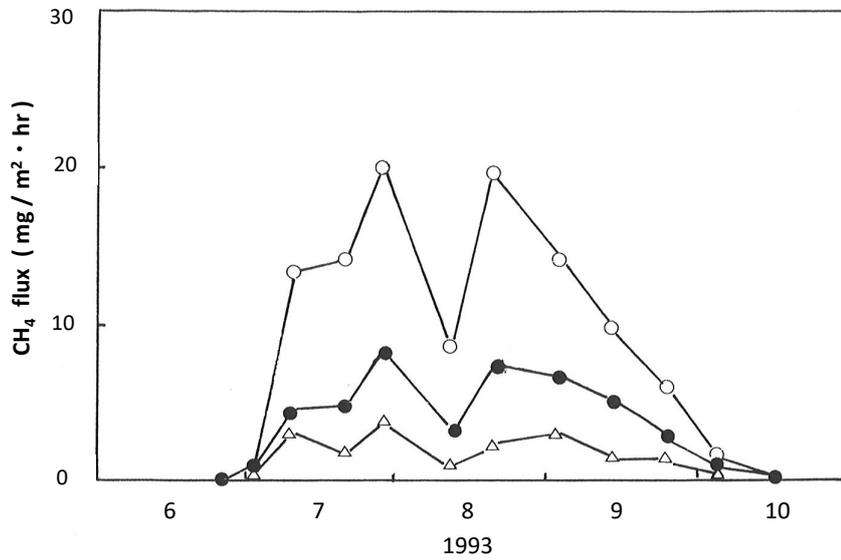


Figure 2-6. Changes of CH<sub>4</sub> flux and depth of rice field water in the 1992 PaddyC research.

Symbols denote ○ : SR plot, ● : CM plot, △ : CF plot. Original abbreviations for the plots are shown in Table 2-1.

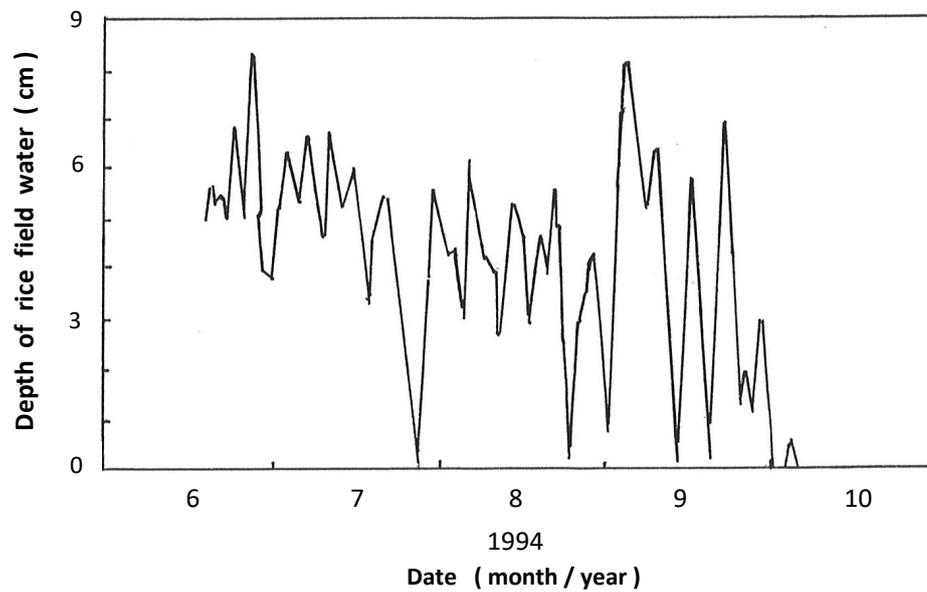
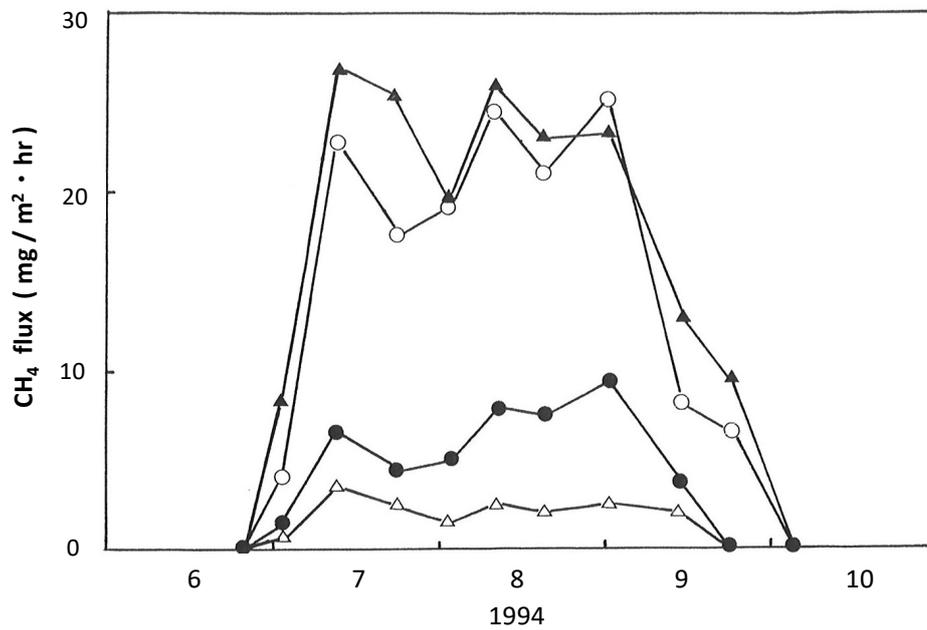


**Figure 2-7. Changes of Eh in the 1992 PaddyC research.**  
 Symbols are the same as in Figure 2-6. (a) 2cm-, (b) 5cm depth.



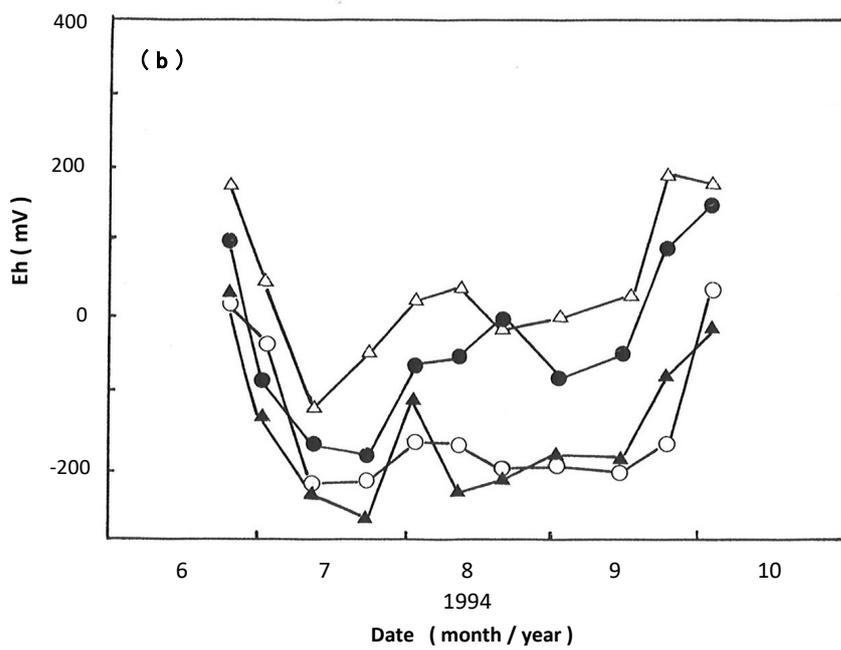
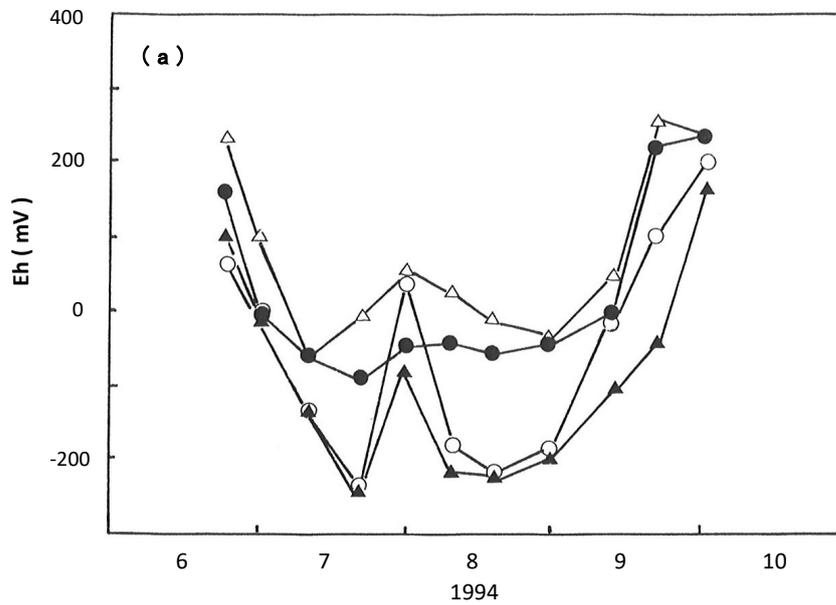
**Figure 2-8. Changes of CH<sub>4</sub> flux and Eh (2cm depth) in the 1993 PaddyC research.**

Symbols are the same as in Figure 2-6.

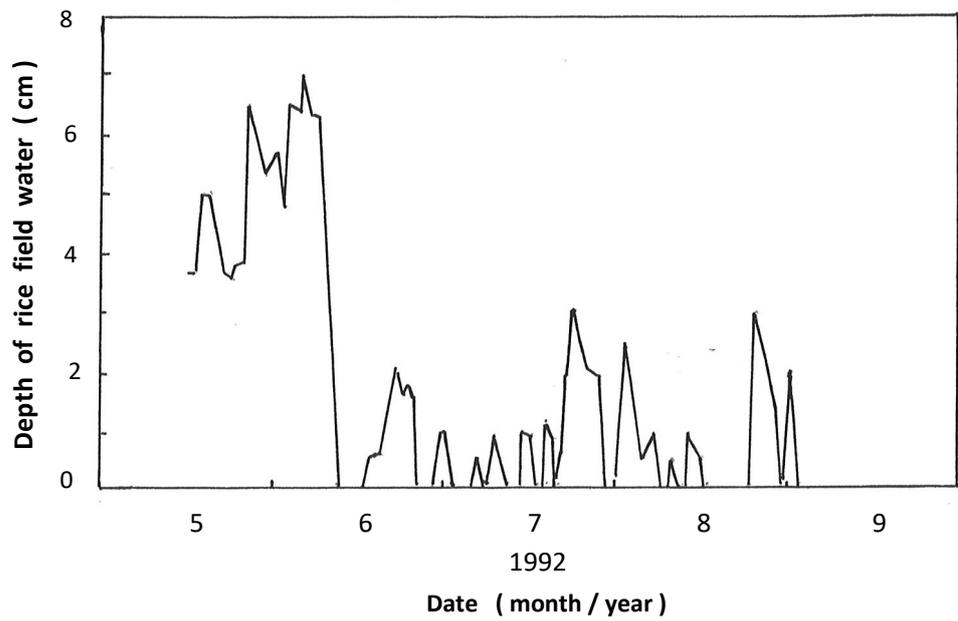
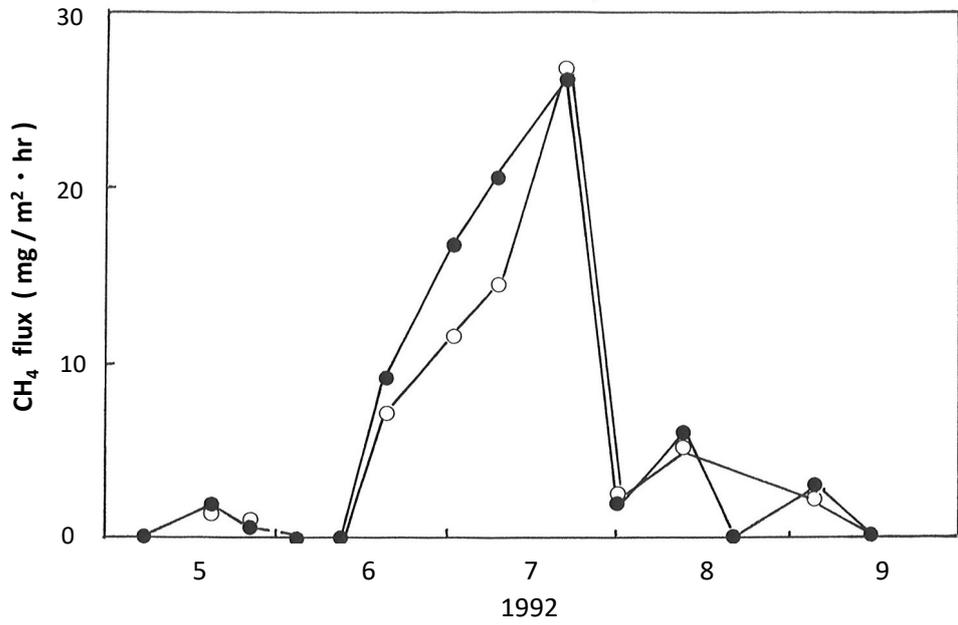


**Figure 2-9. Changes of CH<sub>4</sub> flux and depth of rice field water in the 1994 PaddyC research.**

Symbols denote ▲ : SR + CS plot. The others are the same as in Figure 2-6. Original abbreviations for the plots are shown in Table 2-1.

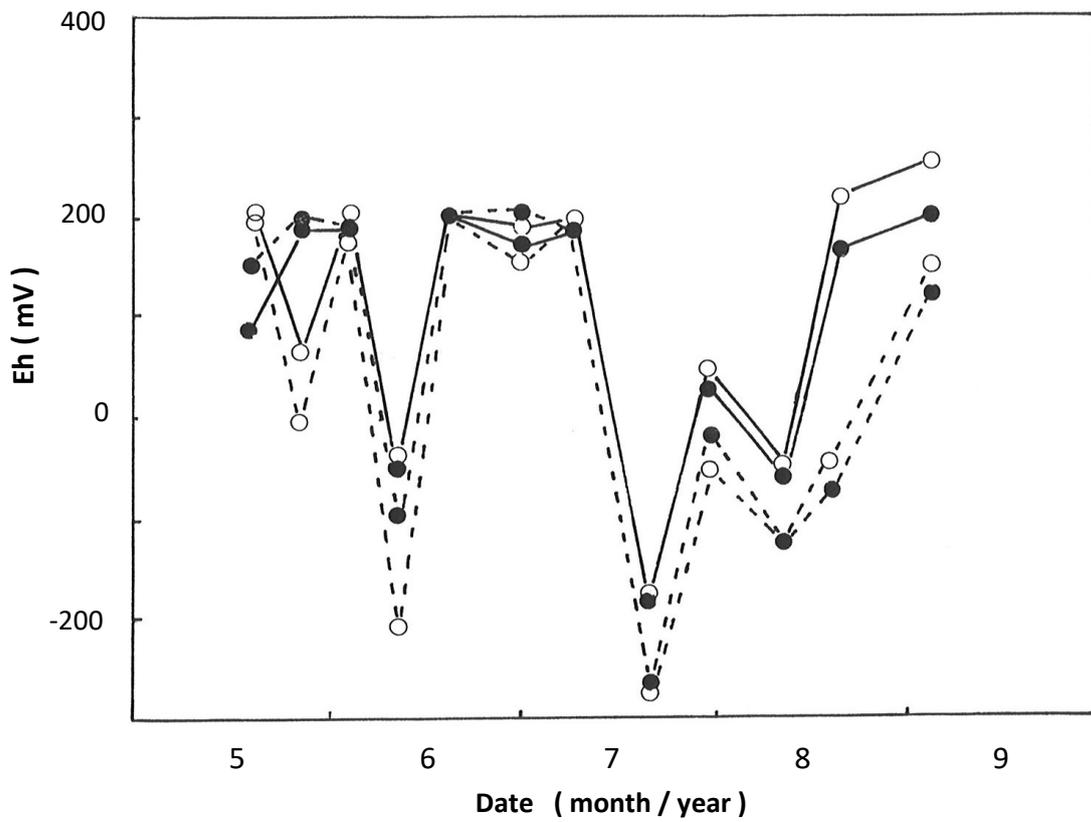


**Figure 2-10. Changes of Eh in the 1994 PaddyC research.**  
 Symbols are the same as in Figure 2-9. (a) 2cm-, (b) 5cm depth.



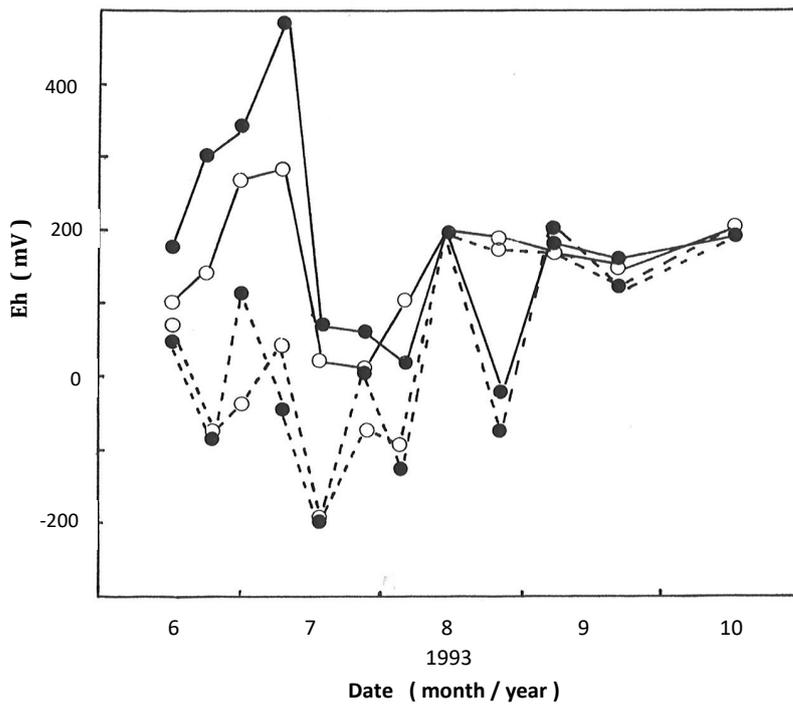
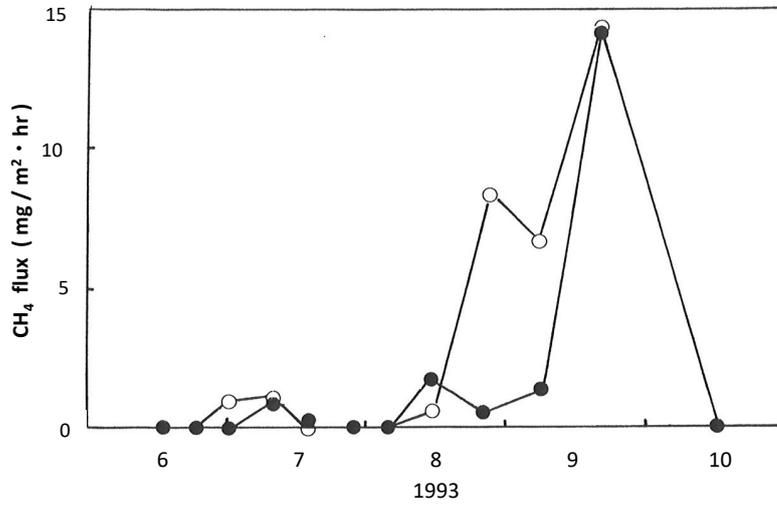
**Figure 2-11. Changes of CH<sub>4</sub> flux and depth of rice field water in the 1992 PaddyB research.**

Symbols denote ○: CM plot, ●: DCM plot. Original abbreviations for the plots are shown in Table 2-1.



**Figure 2-12. Changes of Eh in the 1992 PaddyB research.**

Symbols are the same as in Figure 2-11, solid line:2cm- and dashed line:5cm depth.



**Figure 2-13. Changes of CH<sub>4</sub> flux and Eh in the 1993 PaddyB research.**

Symbols denote ○ : CM-a plot, ● : CM-b plot. Original abbreviations for the plots are shown in Table 2-1, solid line:2cm- and dashed line:5cm depth.

**Table 2-5. Amount of CH<sub>4</sub> emission and rice yield.**

Paddy groups	Soil groups	Plots	Amount of CH <sub>4</sub> emission (g/m <sup>2</sup> )					Rice yield <sup>b)</sup> (kg/10a)				
			1992	1993	1994	1992-1994		1992	1993	1994	1992-1994	
			Relative standard <sup>a)</sup>	Av.	Relative standard <sup>a)</sup>	Av.	Relative standard <sup>a)</sup>	Av.	Relative standard <sup>a)</sup>	Av.		
A	Andosols	CF	5.3	2.4	8.9	5.5	48.0	515	453	537	502	7.1
		CM	3.8 (0.72)	1.9 (0.70)	6.5 (0.79)	4.1 (0.75)	46.4	563 (1.09)	511 (1.13)	575 (1.07)	550 (1.10)	5.1
		SR	13.7 (2.58)	6.1 (2.54)	14.0 (1.57)	11.3 (2.05)	32.4	537 (1.04)	475 (1.05)	571 (1.06)	528 (1.05)	7.5
		SR+LN			16.4 (1.84)					591 (1.10)		
		CM	17.4					637				
		DCM	20.6 (1.18)					614 (0.96)				
B	Andosols	CM-a		11.9					381			
		CM-b		7.8 (0.66)					374 (0.98)			
		CF	7.3	4.3	6.0	5.9	20.9	516	470	485	490	3.9
C	gray lowland soils	CM	11.1 (1.52)	10.6 (2.47)	11.6 (1.93)	11.1 (1.88)	3.7	630 (1.22)	496 (1.06)	523 (1.08)	550 (1.12)	10.4
		SR	74.5 (10.2)	27.3 (3.74)	36.9 (6.15)	46.2 (7.83)	44.1	567 (1.10)	465 (0.99)	537 (1.11)	523 (1.07)	8.2
		SR+CS <sup>e)</sup>			42.9 (7.15)					528 (1.09)		

a)Relative standard deviations of CH<sub>4</sub> emission amount and yield of rice among the years, respectively. b) Weight of refined brown rice.

The figure in parentheses denotes the ratio of value for the plot amended with organic materials to that for the corresponding CF plot in paddies A and C, and the ratio of value for the DCM plot to that for CM plot, and the CM-b plot to that for the CM-a plot in paddy B, respectively.

## 4. 考察

### 1) 有機物施用がメタン発生に及ぼす影響

湛水後、メタンの発生に要する日数は黒ボク土では 30~40 日、灰色低地土では 15~30 日であった。メタンフラックスは、最初の発生後増加を続け、土壌還元の進行とほぼ一致する傾向を示した。土壌が  $-200\text{mV}$  以下の還元状態になるとメタンが生成され、大きいフラックスを示すことが報告されている (Takai, 1970; Yagi and Minami, 1990)。本研究では化肥単用区、堆肥区において土壌 Eh が  $-200\text{mV}$  にまで低下しない場合が多かったが、土壌 Eh の低下とメタンフラックスの増加は一致する傾向にあった。メタンの平均年間発生量は、黒ボク土では稲わら区 ( $11.3\text{g/m}^2$ ) > 化肥単用区 ( $5.5\text{g/m}^2$ ) > 堆肥区 ( $4.1\text{g/m}^2$ ) の順となり、化肥単用区に対して堆肥区での発生割合は 70~80%、稲わら区では 1.6~2.6 倍であった。一方、灰色低地土では稲・麦わら区 ( $46.2\text{g/m}^2$ ) > 堆肥区 ( $11.1\text{g/m}^2$ ) > 化肥単用区 ( $5.9\text{g/m}^2$ ) の順となり、化肥単用区に対して堆肥区での発生割合は 1.5~2.5 倍、稲・麦わら区では 3.7~10.2 倍であった。Yagi and Minami (1990) は、メタンの年間発生量は稲わら区 > 堆肥区 > 化肥単用区の順となり、新鮮な有機物を加えることにより発生量が著しく増加することを示している。また、湛水直前の土壌中に含まれる易分解性有機炭素とメタン年間発生量に相関があることも示している。茂木ら (1980) は、稲わらを水田土壌にすき込み、易分解性有機物であるセルロースやヘミセルロースなどの残存率を測定している。10 月から湛水直前の 3 月末までの 6 か月間でセルロースの残存率は 44%、ヘミセルロースの残存率は 51%であった。また、Table 2-3 に示したように、麦わらの C/N比は 100 以上であり、稲わらの約 2 倍の値である。このことは、麦わらの分解が稲わらよりも遅いことを示

している。さらに水田 C では二毛作であり、麦わらすき込みから湛水までの期間が約 1 週間と非常に短いために易分解性有機物がほとんど分解されずにメタン発生量が著しく多くなったと考えられる。水田 A および C において、メタンの発生量は稲わらや麦わらの施用の影響を強く受けたが、堆肥の施用の影響は小さかった。また、水田 B において炭素の乾物当たり施用量は、堆肥 a で 9.5kg/a、堆肥 b で 11.5kg/a であり、未熟な堆肥 a の炭素施用量が少ないにもかかわらず、メタン発生量は多かった。これらのことは、炭素画分の質的な差異がメタンフラックスに影響を及ぼしていることを示している。

Yagi and Minami (1990) は、黒ボク土においてメタンの年間発生量を測定し、化成肥料区で 3.6g/m<sup>2</sup>、稲わら 60kg/a 区で 9.8g/m<sup>2</sup>、稲わら 90kg/a 区で 12.6g/m<sup>2</sup> という結果を得ている。稲わら区から化成肥料区の発生量を差し引くと、稲わら 60kg/a 施用によるメタン発生量の増加は 6.2g/m<sup>2</sup> となる。90kg/a 施用では 9.0g/m<sup>2</sup> となり、少なくともこの範囲では稲わら施用量とメタン発生量は比例関係にあることがわかる。本研究では、水田 B の堆肥 100kg/a 区でのメタン年間発生量は 17.4g/m<sup>2</sup>、200kg/a 区では 20.6g/m<sup>2</sup> であった。一方、水田 A、C の化肥単用区ではメタンの年間発生量が 3 か年を通じ 10g/m<sup>2</sup> を超えることはなかった。そこで、化学肥料のみを施用した場合の水田 B からのメタン年間発生量を 10g/m<sup>2</sup> とし、それぞれの区から差し引くと、堆肥 100kg/a によりメタン発生量の増加は 7.4g/m<sup>2</sup> となり、200kg/a 施用区では 10.6g/m<sup>2</sup> となる。このように、堆肥の施用量を 2 倍にしてもメタン発生量は 2 倍とはならないことが想定された。水稻は、窒素の吸収の 70~80% を地力に依存しているとも言われ、水田の地力維持のために有機物の施用は不可欠である。堆肥区の水稲への増収効果は 3 か年とも認められた。また、稲わらや麦わらすき込みによる増収効果も多少認められるが、メタンの発生量が堆肥施

用に比べ格段に多くなる。水稻への増収効果、メタン発生量の点から水田への施用有機物は腐熟の進んだ堆肥が望ましい。また、堆肥の施用量は収量が低下しない限りの少量がメタンの発生をより少なくする。黒ボク土、灰色低地土とも、わら施用区における中干し、間断灌水後の土壌 Eh の上昇は一時的なものであることから、易分解性有機物の分解が再び進行することが推察される。一方、堆肥区の土壌 Eh は、中干し、間断灌水後に高く推移することから、これらの水管理はメタン発生制御のための対策として堆肥を施用した場合に有効であると言える。

稲わらのすき込みで石灰窒素を施用するとわらの腐熟は早まる。三浦ら (1994) の報告では、稲わらの秋すき込み区でのメタンの年間発生量が  $6.2\text{g/m}^2$ 、すき込み+石灰窒素区では  $3.3\text{g/m}^2$  であり、石灰窒素施用によるメタンの発生抑制効果が示されている。しかし、本研究の結果ではその効果は認められなかった。稲わら区および稲わら+石灰窒素区における土壌 Eh の推移から石灰窒素施用による稲わらの分解が促進されていないことが推定でき、メタンフラックスもその変動に対応していた。稲わらすき込みおよび石灰窒素の施用が 11 月 8 日であり、地温が低下する前の施用が必要と考えられる。ケイカルは酸化鉄を数% のオーダーで含み、酸化剤としての作用が考えられる。ケイカルを稲わらすき込み時に施用することにより、湛水までの約 50 日でグルコースの 55~87% が消失する (珪酸石灰肥料協会, 1978) ことから、有機物の腐熟促進効果も認められる。しかし、石灰窒素と同様にケイカルのメタン発生抑制効果は認められなかった。ケイカル施用が湛水開始日であるため、有機物中の易分解性有機物の分解が進行しなかったことが一つの理由と考えられる。丸本 (1990) は石灰施用により土壌および微生物由来の易分解性有機物の抽出を報告しており、これら易分解性有機物の増加が酸化

剤としての効果を打ち消したことも想定される。ケイカル施用の場合は湛水までに一定の期間が必要であり、湛水までの期間が短い場合にはむしろメタン発生を助長する場合もあると考えられる。

## 2) 土壌特性がメタン発生に及ぼす影響

土壌の相違によるメタン発生量はグライ土 > 灰色低地土 > 褐色低地土であることが報告されている (犬伏ら, 1989)。また, 八木ら (1989) は泥炭土 > グライ土 > 黒ボク土 > 淡色黒ボク土の順であり, 泥炭土は淡色黒ボク土に比べて約 40 倍発生量が多いことを示し, さらに黒ボク土のメタン発生量が少ないことの要因として多孔質の構造と減水深の大きさを挙げている。高井 (1980) は土壌に含まれる酸素, 硝酸, 易還元性マンガン, 遊離酸化鉄の含量を酸化容量, 易分解性有機物含量を還元容量とし, 数種類の土壌を湛水条件で培養した際に発生する二酸化炭素/メタンの比率が酸化容量/還元容量の比率と一致することを示した。Table 2-4 に示したように, 遊離酸化鉄に比べて易還元性マンガン含量は黒ボク土, 灰色低地土とも 1 オーダー以上少なく, 高井が供試した土壌でも酸素, 硝酸, 易還元性マンガンが少なかった。これらのことから遊離酸化鉄の量を代表して酸化容量とみなすことができる。また, 質的, 量的に窒素飢餓にならない程度の易分解性有機物を保有する土壌では, 窒素無機化量を還元容量の指標とみなすことができる。

Table 2-4 に示したように, 黒ボク土, 化肥単用区の遊離酸化鉄/可給態窒素の値は灰色低地土の 2.5 倍であり, 堆肥区では 3.3 倍であった。また, 化肥単用区におけるメタンの平均年間発生量は, 黒ボク土で  $5.5\text{g}/\text{m}^2$ , 灰色低地土で  $5.9\text{g}/\text{m}^2$  であり, ほぼ

同じであった。一方、堆肥区の発生量は、黒ボク土で  $4.1\text{g/m}^2$ 、灰色低地土で  $11.1\text{g/m}^2$ であった。Table 2-3 から水田 A, C の堆肥由来による炭素施用量を計算すると、水田 C は A の 1.6~2.8 倍である。しかし、3 か年を通じ水田 C の堆肥の C/N 比は水田 A に比べて小さかった。堆肥施用量の増加に対するメタン発生量の増加の割合は小さく、腐熟が進んだ堆肥を施用した方が、メタン発生が少なくなることから、水田 A に対する水田 C のメタン発生量の比率は炭素施用量の比率よりも小さくなることが考えられる。さらに、1993 年は、水田 C の炭素施用量は水田 A の 1.6 倍に過ぎなかったが、メタン発生量は 5.6 倍に達した。これらのことから、黒ボク土、灰色低地土の堆肥施用によるメタン発生量への影響は、炭素画分の質的な差異および炭素施用量以外の要因が考えられる。Kimura *et al.* (1991) は、土壌有機物由来のメタン発生量を土壌の化学性、稲作期間の気温および酸化容量／還元容量から推定し、全メタン発生量の約 10%程度と見積もった。一方、残りの大部分は新鮮有機物や水稻根からの分泌物に由来すると推定している。このことから、有機物無施用の化肥単用区では、メタン発生量は酸化容量／還元容量の影響が小さいと考えられる。一方、有機物施用を行った場合にその影響が大きくなることが考えられる。また、堆肥連用を 50 年間続けた水田の酸化容量／還元容量は堆肥施用量が多いほど低い値を示した (市田, 1986)。本研究でも化肥単用区に比べて堆肥区、わら施用区の値が小さく、有機物の連用によることが示された。

黒ボク土では生育前半に堆肥区のメタンフラックスが大きく、生育後半では堆肥区のフラックスが化肥単用区と同等または、それ以下となることが示された。八木ら (1989) は、生育前半は施用有機物や土壌有機物がメタン生成の基質として使われ、後半は根

の分泌物や古根が基質の主体となっていることを推察している。しかし、灰色低地土では、黒ボク土のような傾向は認められず、易分解性有機物の分解が生育後半まで続くことが考えられる。

### 3) 温度がメタン発生に及ぼす影響

1992年から1994年の栃木市における日平均気温の推移をFigure 2-14に示す。冷夏であった1993年は黒ボク土、灰色低地土のいずれでも全ての試験区においてメタンの年間発生量は少なかった。20°Cにおけるメタン生成はわずかであり、40°Cで生成能が最大活性を示すことが報告されている (Yamane and Sato, 1960)。また、地温が20°Cから25°Cに上昇するとフラックスは約2倍に増加することも知られている (八木, 1991)。1993年は、栃木市では7月から9月のほとんどの日で平均気温が25°C以下であり、むしろ20°Cに近かった。25°Cを超えた時期は7月第六半旬、8月下旬から9月第一半旬にかけてであり、30°Cを超えた日は一日もなかった。この間の稲・麦わら区でのメタンフラックスは間断灌水初期の8月10日に8.2mg/m<sup>2</sup>・hrと若干低下した場合を除いて13~20mg/m<sup>2</sup>・hrであった。一方、1994年は、7月から9月上旬までほとんどの日平均気温が25°Cを超え、8月上旬には30°Cを超えた。この間の稲・麦わら区でのメタンフラックスは18~26mg/m<sup>2</sup>・hrであった。これらのことから、1993年と1994年のメタン発生量の違いは気温の高低によるもので、既報告と一致した (Yamane and Sato, 1960; 八木, 1991)。1992年の稲・麦わら区では、7月10日にフラックスが全調査期間、全処理区を通じての最大値100.4mg/m<sup>2</sup>・hrを示し、同時に二価鉄の膜が観察された。その後、7月23日に67.3mg/m<sup>2</sup>・hr、8月3日に30.2mg/m<sup>2</sup>・hrとフラックスは徐々に減

少した。しかし、8月3日のフラックスは他の年の最大値と比べても、なおかつ大きい値であった。7月第一半旬から第三半旬までの平均気温は、1993年と1994年の中間の値であり、7月下旬は1994年とほぼ同じであった。一方、1992年は湛水開始の6月15日から30日までは、ほとんどの日平均気温が20°C以下であり、15°C以下の日も2日あった。この期間に限っては冷夏であった1993年よりも気温が低く推移した。

湛水直後、低温条件下ではメタンの前駆物質である酢酸が土壌中に集積することが示されている(北田, 1991)。湛水15日後の土壌中の酢酸濃度は、16°Cの条件下の方が35°Cの150倍であり、しかも湛水30日後には両者とも極めて低い濃度に収束することも示されている(甲斐, 1976)。また、酢酸濃度の低下と対応してメタンが放出される傾向が示されている(Takai, 1970; 北田ら, 1993)。さらにメタン生成には水素、ギ酸、C<sub>3</sub>以上の脂肪酸を水素供与体とする炭酸還元反応および、酢酸、メタノールを基質とするメチル基転位反応の二つの経路があることが示されている(Takai, 1970)。稲・麦わら区は湛水時に大量の易分解性有機物が存在し、かつ、1992年は湛水直後に半月ほど低温条件が続いた。そのために酢酸が大量に集積し、その後の気温の上昇に伴いメタン生成能が高まり、炭酸還元反応の分に加えてメチル基転位反応の分が上乘せされる形でメタンが大量に放出されるに至ったと推定している。一方、1994年は水稻栽培の全期間を通じて高温で推移したが、メチル基転位反応の分が少ないだけメタン発生は少なかったと考えられる。メタンフラックスが100mg/m<sup>2</sup>・hrを超える事例は筆者が知る限りなく、八木ら(1989)の研究でも泥炭土の稲わら区での最大値が67.2mg/m<sup>2</sup>・hrであった。灰色低地土と泥炭土はともに低地土に分類される。また、Yagi and Minami(1990)は、グライ土および泥炭土などの低地土は火山灰土に比べて、土壌の易分解

性有機物量に対するメタン発生量の割合が大きいことを示している。有機物を施用した場合に酸化容量／還元容量がメタン発生へ大きく影響することは前述のように推察した。したがって、酸化容量／還元容量が大きい黒ボク土では湛水直前にわらすき込みを行ってもメタンの大量発生が起こる可能性は小さいと考えられる。栃木県では、低地土に分類される土壌の麦跡で湛水直前のわらすき込みを行い、温度条件が揃った場合にメタンの大量発生が生じると考えられる。

#### 4) 水稲収量とメタン発生制御を両立するために

上述したように、灰色低地土では黒ボク土と異なり、易分解性有機物の分解が生育後半まで続くことが示唆され、メタン発生量が多くなった。現在、水稲への肥料成分の施用基準は地域別、土壌別に定められている。しかし、堆肥の施用基準は県内で一律 1t/10a であり (栃木県, 1980), 土壌別の施用量見直しが必要である。黒ボク土では堆肥 1t/10a の施用では炭素含量が低下してしまう, すなわち地力の維持が困難である (太田, 2012)。一方, 本研究で示されたように黒ボク土では堆肥施用によってメタン発生量が大幅には増加しなかった。これらのことから黒ボク土水田では, 当面堆肥 1.5t/10a の施用を提案する。ただし, 腐熟が進んだ堆肥の施用が前提ではある。

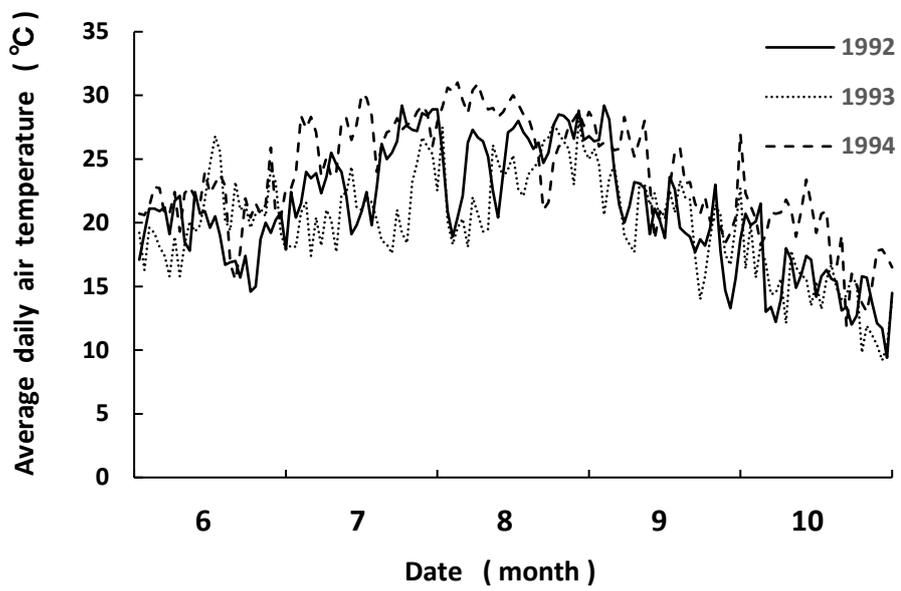
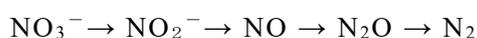


Figure 2-14. Changes of air temperature in Tochigi City (PaddyC) for the 3 years of the study.

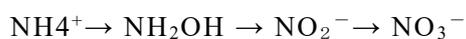
## 第2節 畑地における亜酸化窒素の発生と制御方法

### 1. 緒言

1970年代までの地球温暖化への寄与率は二酸化炭素の割合が高かったが、1980年代に入ると、メタン、亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O)、フロンなどの微量ガスと二酸化炭素への寄与率がほぼ 1:1 となり、将来は微量ガスの寄与率のはるかに高くなることが予想されている (Ramanathan *et al.*, 1985). これらの微量ガスのうちメタンおよび N<sub>2</sub>O は農業活動にも由来して発生する。メタンは、嫌気条件下で有機物が分解する際に発生する。一方、N<sub>2</sub>O は主に微生物活動による窒素の代謝によって生成され、脱窒 (Wijlteer and Delwiche, 1954; Burford and Stefanson, 1973) および硝化 (Yoshida and Alexander, 1970; Bremner and Blackmer, 1982) が主要なメカニズムとして挙げられる。脱窒は嫌気条件下で進行し、主な経路は次のように示される。



一方、硝化は好気条件下で進行し、次の経路で示される。



熱帯雨林の伐採、石油およびバイオマスの燃焼、施肥などの人為的な影響により大気中の N<sub>2</sub>O は 1980 年代に急激に上昇した (Khalil and Rasmussen, 1992). その結果、年間 0.25~0.31% の割合での上昇が報告されている (Prinn *et al.*, 1990). メタン 1 分子当たりの温室効果が二酸化炭素の約 20~30 倍に相当する (巻出, 1988; Bouwman, 1990) のに対し、N<sub>2</sub>O では、その値は 150 倍に達する (Bouwman, 1990). また、メタン

の大気中での残留年が 8~12 年であるのに対し、 $\text{N}_2\text{O}$  では 100~200 年となり (Bouwman, 1990), 大気中での消長が非常に長くなる。これらの特性から、今後はメタン以上に  $\text{N}_2\text{O}$  の温暖化への寄与率が高まることが容易に予想される。近年、地球上での  $\text{N}_2\text{O}$  の年間発生量の推定が行われている。Seiler and Conrad (1987) は  $14 \pm 7 \text{ TgN}$ , Prinn *et al.* (1990) は  $20.5 \pm 2.4 \text{ TgN}$ , Watson *et al.* (1990) は  $4.4 \pm 10.5 \text{ TgN}$ , Khalil and Rasmussen (1992) は  $22 \pm 1 \text{ TgN}$  と推定しているが、それらの範囲は大きい。また、施肥由来による年間発生量については、Conrad *et al.* (1983) は  $0.005 \sim 2.2 \text{ TgN}$ , Seiler and Conrad (1987) は  $1.5 \pm 1 \text{ TgN}$ , Bouwman (1990) は  $1.5 \text{ TgN}$ , Watson *et al.* (1990) は  $0.01 \sim 2.2 \text{ TgN}$ , Eichner (1990) は  $0.02 \sim 0.3 \text{ TgN}$  と推定しているが、これも幅の広いものとなっている。これは、土壌の物理性、pH などの化学性、温度、土壌水分、施用有機物の種類および量、窒素施用量など  $\text{N}_2\text{O}$  発生に関与する不確定な要因が多数存在するためである。また、 $\text{N}_2\text{O}$  によるオゾン層の破壊も指摘されており (Crutzen, 1970), その発生抑制が広く求められている。

本研究では、栃木県の代表的土壌である黒ボク土からの  $\text{N}_2\text{O}$  発生量への影響について土壌水分、温度、施肥後経過日数の関係を明らかにした。さらに、 $\text{N}_2\text{O}$  発生に及ぼす窒素施用量、施用有機物の種類について考察を加えたので報告する。

## 2. 材料および方法

### 1) 供試圃場および試験区の構成

供試圃場は、栃木県農業試験場内(宇都宮市)の畑地で、表層多腐植質黒ボク土である。土性は L, 仮比重は 0.60, 最大容水量は乾土ベースで 90.8% (生土ベースで

52.4%, w/w)である。1993, 1994年にハクサイー二条大麦の二毛作体系で $N_2O$ の発生を測定した。ハクサイの供試品種はCR 隆徳であり、畝間は60cm, 株間は50cmとした。二条大麦の供試品種はミサトゴールドデンであり、畝間は60cm, 播種量は6kg/10aとした。供試圃場では、1988年から1991年までレタスー小麦の二毛作体系で、し尿汚泥の施用試験を実施している。試験は各区とも毎年26kgN/10aの窒素を硫酸で施用し、それぞれの区に0, 100, 200, 600kg/10aの汚泥施用を上乗せする形で行われた。汚泥の窒素含量は現物当たり38g/kgであり、6t/10a区での年間の総窒素施用量は49kgN/10aに達した。このため、1992年は圃場の均一化のため、レタスー小麦の二毛作体系で化学肥料のみの施用を行った。その結果、Table 2-6に示すように1993年の試験開始時における土壌中の全炭素含量は試験区間で若干異なったが、pH, 電気伝導率 (EC), 全窒素含量, 可給態および無機態窒素含量はほぼ等しくなった。試験区の処理内容および施用有機物の化学性をそれぞれTable 2-7, 2-8に示す。なお、それぞれの表の試験区にはアルファベット小文字を付記した。各作において、同一文字の試験区は同一地点での作付けが行われたことを示している。

近年における窒素施用量の増加が $N_2O$ 発生に及ぼす影響を把握するため、ハクサイの作付けでは1993年に硫酸区 (AM plot), 硫酸1.5倍区 (1.5AM plot) を設置した。また、地力の維持には有機物の施用が不可欠であり、有機物施用量の影響を把握するために稲わら堆肥区 (CM plot) および稲わら堆肥倍量区 (DCM plot) を設置した。1994年には施用有機物の質的な差異による影響を把握するために、稲わら堆肥倍量区の代わりに発酵豚ふん区 (FP plot) を設置した。このとき、有機物由来による窒素量が同じになるように稲わら堆肥, 発酵豚ふんの施用量を設定した。また、新たに無肥

料区 (NF plot) を設置した。1993 年は 8 月 31 日に基肥を、9 月 16 日に追肥を施用した。基肥、追肥にかかわらず、全区とも窒素は硫安、リン酸は過石、加里は硫酸カリを用いた。また、堆肥の施用、定植も 8 月 31 日に行い、収穫は 11 月 4 日であった。1994 年作での基肥、稲わら堆肥、発酵豚ふんの施用および定植は 8 月 29 日に行い、追肥は 9 月 19 日、収穫は 11 月 4 日に行った。

二条大麦の作付けでも 1993 年、1994 年ともハクサイ作と同様に硫安区 (AM plot)、硫安 1.5 倍区 (1.5AM plot) および稲わら堆肥区 (CM plot) を設置した。また、二条大麦は生育期間が長いために緩効性窒素肥料の施用が一般的となっており、 $N_2O$  発生量の低減が報告されていることから、緩効性窒素肥料区 (SRN plot) を設置した。

1994 年には無肥料区 (NF plot) を設置した。1993 年は 11 月 9 日に基肥、堆肥の施用、播種を行った。緩効性窒素肥料区では被覆尿素 40 日タイプを全窒素の 20% 配合した L886 号 (栃木県経済農業協同組合連合, 1993; 窒素 8%, リン酸 18%, 加里 16%) を基肥として施用した。なお、L886 号は窒素源として他に硫安、リン酸が配合されている。他の 3 区では、窒素、リン酸、加里ともハクサイ作と同じ資材を用いた。追肥は行わず、収穫は 1994 年 6 月 16 日であった。1994 年作での基肥、堆肥の施用、播種は 11 月 7 日であり、収穫は 1995 年 6 月 16 日であった。

土壌水分は  $N_2O$  発生に大きな影響を及ぼす (Freney *et al.*, 1979; Ryden and Lund, 1980a; Aulakh *et al.*, 1982; Mosier *et al.*, 1982; Linn and Doran, 1984; Goodtoad and Keeney, 1984; de Klein and van Logtestijn, 1996)。当試験では、土壌水分および窒素施用後の経過時間が  $N_2O$  発生に及ぼす影響を明らかにするため、試験期間の 2 年間を通じて灌水は一切行わなかった。また、ハクサイ、二条大麦の適

正な土壌 pH は 6.0~6.5 である (栃木県, 1980) が, 1993 年の二条大麦作付け以降は若干この値を下回るようになった. しかし, 石灰施用により土壌および微生物からの易分解性有機物の抽出が報告されており (丸本ら, 1990), 無機態窒素の生成によって  $N_2O$  発生が助長されることが考えられた. このため, 石灰施用による pH の調整も 2 か年間行わなかった.

## 2) 亜酸化窒素発生量の測定方法

メタン採取用のチャンバーは 100cm の高さであった (鈴木, 1995) が,  $N_2O$  濃度の増加は極めて緩やかであるため, チャンバーの高さを低く設定する必要があった. その場合, 生育の後半には植物の成長によってチャンバーの被覆が不可能になることが考えられた. そこで, チャンバー被覆地点にはハクサイの植え付けを行わなかった. 二条大麦作では,  $N_2O$  の測定を草丈が低い 2 月までとし, チャンバー被覆地点での植え付けを行った.

平均にならした圃場に底面 60cm×60cm, 高さ 20cm のステンレス製チャンバーをかぶせ, 0, 10, 20 分後にミニポンプを用いてチャンバー内の空気をフッ化ビニル樹脂製バッグ (商品名:テドラーバッグ) に採取した. 採取した空気は, ミニポンプを用いて 5mL の計量管を取り付けたバルブシステムに導入し, 電子捕獲検出器 (ECD) 付きのガスクロマトグラフを用いて  $N_2O$  濃度を定量した. 装置は Hewlett Packard HP-5890II で, ポラパック Q (80~100 メッシュ) を充填したステンレスカラム (内径 2mm, 長さ 2m) を装着し, キャリアーガスとして窒素を 30mL/min の流量に, 注入口, 試料気化室, カラム, 検出器の温度をそれぞれ 100, 100, 70, 330°C に設定した. 0, 10, 20 分後の  $N_2O$  濃度から

単位時間当たりの  $\text{N}_2\text{O}$  濃度の増加を求め、陽・福士 (1982) の方法に基づき、単位時間、面積当たりのフラックスを算出した。各測定日から次の測定日までの時間幅をとり、その期間中の相加平均フラックスにその時間幅を乗じ、それらを合計することにより栽培期間中の発生量を算出した。測定は各区 2 連、約 1~2 週間の間隔で行った。二条大麦の作付けでは、12 月以降には測定間隔が 1 か月になる場合もあった。なお、基肥施用当日には  $\text{N}_2\text{O}$  の測定を行わなかったため、当日のフラックスはゼロとして計算した。

土壌水分 (Greaves and Carter, 1920; Pal and Broadbent, 1975; Bremner and Blackmer, 1978; 甲斐, 1981) , pH (de Klein and van Logtestijin, 1996), 温度 (de Klein and van Logtestijin, 1996) が硝化や脱窒等に影響を及ぼすため、 $\text{N}_2\text{O}$  の調査と同時に表面から 5cm の深さの土壌を採取して土壌水分、pH の測定を行った。また、転倒式ます型自記雨量計を設置して降雨量の測定を行った。さらに、自記温度計を設置し、2, 5cm の深さの地温を測定した。

**Table 2-6. Physicochemical properties in the soil before the cropping.**

Year	Crop	Plots <sup>a)</sup>	pH (H <sub>2</sub> O)	EC dS/m	T-C g/kg	T-N g /kg	C/N	Available N mg/kg	Inorganic N mg/kg	Truog P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/kg
1993	Chinese cabbage	a. AM	6.1	0.17	91.5	5.4	16.9	54	38	52
		b. 1.5AM	6.1	0.18	90.1	5.3	17.0	56	37	63
		c. CM	6.2	0.17	94.5	5.3	17.8	51	33	63
		d. DCM	6.2	0.18	90.5	5.4	16.8	51	32	65
1993	Barley	a. AM	5.8	0.18	92.6	5.6	16.5	46	34	69
		b. 1.5AM	5.8	0.23	87.8	5.6	15.7	42	30	82
		c. CM	6.0	0.15	95.9	5.8	16.5	50	21	86
		d. SRN	6.0	0.17	87.9	6.0	14.7	44	18	83
1994	Chinese cabbage	a. AM	6.2	0.18	88.8	5.7	15.6	41	22	112
		b. 1.5AM	6.2	0.18	88.9	5.4	16.5	39	30	117
		c. CM	6.2	0.18	92.0	5.8	15.9	50	36	114
		d. FP	6.2	0.18	93.8	5.9	15.9	45	27	109
		e. NF	6.2	0.18	94.4	5.8	16.3	26	17	59
1994	Barley	a. AM	6.2	0.18	89.8	5.4	16.6	40	13	117
		b. 1.5AM	6.2	0.18	91.5	5.8	15.8	41	12	150
		c. CM	6.2	0.18	94.3	6.0	15.7	36	17	155
		d. SRN	6.2	0.18	94.3	5.9	16.0	37	23	140
		e. NF	6.2	0.18	94.2	5.8	16.2	27	17	60

a) AM: The plot received ammonium sulfate as nitrogen. 1.5AM: Ammonium sulfate was applied 1.5 times amount of the AM plot. CM: The plot additionally received rice straw compost, DCM: Rice straw compost was applied double the amount of the CM plot. FP: The plot additionally received fermented pig feces, NF:None of fertilizers were applied. SRN: The plot received slow-release nitrogen fertilizer as nitrogen. The same letters added to the head of plots denote successive cropping in the same points.

**Table 2-7. Application amount of organic materials and fertilizers for plots.**

Crop	Year	Plots	Application amount (kg/10a)							
			Compost	Fermented pig feces	Basal application			Topdressing		
					N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	N	K <sub>2</sub> O	
Chinese cabbage	1993-1994	a.	AM	-	-	20	28	20	5	5
	1993-1994	b.	1.5AM	-	-	30	28	20	5	5
	1993-1994	c.	CM	2000	-	20	28	20	5	5
	1993	d.	DCM	4000	-	20	28	20	5	5
	1994	d.	FP	-	314	20	28	20	5	5
	1994	e.	NF	-	-	-	-	-	-	-
Barley	1993-1994	a.	AM	-	-	6	9	8	-	-
	1993-1994	b.	1.5AM	-	-	9	9	8	-	-
	1993-1994	c.	CM	1000	-	6	9	8	-	-
	1993-1994	d.	SRN	-	-	6	9	8	-	-
	1994	e.	NF	-	-	-	-	-	-	-

**Table 2-8. Chemical properties of the organic materials.**

Year	Crop	Organic materials	pH <sup>a)</sup> (H <sub>2</sub> O)	NH <sub>4</sub> -N mg/kg	NO <sub>3</sub> -N mg/kg	T-C g/kg	T-N g/kg	C/N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> g/kg	CaO g/kg	MgO g/kg	K <sub>2</sub> O g/kg	Water <sup>b)</sup> g/kg
1993	Chinese cabbage	Rice straw compost	7.9	12	277	325	17.2	18.9	16.8	15.4	6.9	49.3	806
1993	Barley	Rice straw compost	7.9	71	1290	223	18.6	12.0	7.0	31.2	5.1	24.9	656
1994	Chinese cabbage	Rice straw compost	6.9	245	2160	252	20.5	12.3	13.7	12.5	5.6	30.6	678
1994	Chinese cabbage	Fermented pig feces	8.0	2850	102	361	55.3	5.5	82.8	62.5	25.7	44.1	267
1994	Barley	Rice straw compost	7.3	9	1180	260	21.6	12.0	14.5	57.6	6.8	37.5	683

The values are based on a dry weight except for pH (H<sub>2</sub>O) and water.

a) On a fresh weight basis. pH was measured in water (organic materials : solution =1:2.5 [w/v]). b) On a fresh weight basis.

### 3. 結果

1993年におけるハクサイ作付け時の $\text{N}_2\text{O-N}$ フラックス、土壌水分、土壌pHおよび温度の推移をFigure 2-15,2-16に示す。基肥施用翌日の日平均気温は $24.9^\circ\text{C}$ であり、2, 5cmの深さの日平均地温はそれぞれ $26.7^\circ\text{C}$ 、 $26.9^\circ\text{C}$ であった。各区の土壌水分は36~38% (生土ベース, w/w, 以下同様) であり、これらの値は最大容水量の69~73%に相当した。このときの $\text{N}_2\text{O-N}$ フラックスは各区とも栽培期間中の最大値を示し、それぞれの値は硫安区  $157\mu\text{gN/m}^2\cdot\text{hr}$ 、硫安 1.5 倍区  $274\mu\text{gN/m}^2\cdot\text{hr}$ 、稲わら堆肥区  $291\mu\text{gN/m}^2\cdot\text{hr}$ 、稲わら堆肥倍量区では  $231\mu\text{gN/m}^2\cdot\text{hr}$  であった。フラックスはその後急激に減少し、基肥施用 10 日後の値は施肥翌日の 7~37%となった。その間、日平均気温は $18\sim 24^\circ\text{C}$ で、地温は 2, 5cm とも  $19\sim 26^\circ\text{C}$ で推移した。これらの値は基肥施用翌日に比べると若干小さかった。また、土壌水分は各区とも 34~38%で推移し、基肥施用翌日と同程度であった。その後、さらに各区ともフラックスは減少し、施肥 1 か月後ではほとんど同じレベルになった。Figure 2-15 が示すように、 $\text{N}_2\text{O}$  の大部分は施肥直後に発生しており、栽培期間中の全発生量に対する累積発生量は、基肥施用 5 日後で 37~53%に達し、10 日後では 61~74%となった。

基肥施用 16 日後の 9 月 16 日に追肥を行った。翌日のフラックスにわずかな増加は認められたが、基肥施用時のような大きい値は示さなかった。追肥翌日の日平均気温は $21.7^\circ\text{C}$ 、2, 5cm の深さの日平均地温はそれぞれ  $22.7^\circ\text{C}$ 、 $23.1^\circ\text{C}$ であり、基肥施用時よりやや低かった。また、各区の土壌水分は 33~37%であり、基肥施用時と同程度であった。このような条件下で追肥を行ってもフラックスは大きな値を示さず、追肥以降の全試験区を通じてのフラックスの最大値は、硫安 1.5 倍区における 9 月 26 日の

28 $\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ であった。また、10 $\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 以下の場合が多く、フラックスがゼロの場合もあった。9月14日の24.5mm、15日の0.5mm以降、22日まで降雨が全く無く、その間、土壌水分は9月17日には34%、9月17日には31%にまで低下した。土壌水分は、その後は収穫時まで35~38%で推移した。気温、地温とも9月16日から20日までは21~24 $^{\circ}\text{C}$ で推移したが、それ以降は20 $^{\circ}\text{C}$ 以下となり、以後収穫時まで次第に低下した。また、土壌pHは全区を通じて5.5~6.3で推移し、その値は概ね、稲わら堆肥倍量区 > 稲わら堆肥区 > 硫安区 > 硫安1.5倍区の順であった。栽培期間中の $\text{N}_2\text{O}$ 発生量は、硫安区27.5 $\text{mgN}/\text{m}^2$ 、硫安1.5倍区50.6 $\text{mgN}/\text{m}^2$ 、稲わら堆肥区42.8 $\text{mgN}/\text{m}^2$ 、稲わら堆肥倍量区では42.7 $\text{mgN}/\text{m}^2$ であった。

1994年におけるハクサイ作付け時の $\text{N}_2\text{O}$ -Nフラックス、土壌水分、土壌pH、温度およびECの推移をFigure 2-17~2-19に示す。硫安区、硫安1.5倍区および稲わら堆肥区の $\text{N}_2\text{O}$ -Nフラックスは1993年と異なる消長を示した。基肥施用翌日の日平均気温は27.1 $^{\circ}\text{C}$ 、2、5cmの深さの日平均地温はそれぞれ30.2 $^{\circ}\text{C}$ 、28.3 $^{\circ}\text{C}$ であり、前年に比べていずれも高かった。一方、各区の土壌水分は24~27%であり、これらの値は最大容水量の46~52%に相当し、前年に比べて低い値であった。基肥施用翌日のフラックス値は硫安区50 $\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 、硫安1.5倍区43 $\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 、稲わら堆肥区では60 $\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ で、前年の15~30%の値であった。その後、基肥施用7日後まで日平均気温は25~30 $^{\circ}\text{C}$ で、土壌水分は30%以下で推移した。前年に比べて温度は高く、土壌水分の値は小さかった。硫安区のフラックスは基肥施用14日後には12 $\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ まで減少したが、他の2区は、若干の変動が認められるもののほぼ同じレベルで推移した。施肥14日後まで温度は1993年の施肥翌日より高いレベルで推移した。また、

この間の 96mm の降雨により土壌水分は 38~40%に達し、温度、土壌水分の条件に限れば 1993 年の基肥施用翌日のレベルに達した。しかし、施肥 14 日後のフラックス値は硫安 1.5 倍区が若干増加しただけで、他の 2 区はむしろ減少した。追肥以降は、各区とも大きなフラックスを生じず、1993 年と同様の消長を示した。また、土壌水分、日平均気温、地温も同様であった。栽培期間中の全発生量に対する累積発生量は、基肥施用 4 日後で 11~23%、基肥施用 14 日後で 44~59%であり、生育前半における累積割合は 1993 年に比べて低かった。

発酵豚ふん区における  $\text{N}_2\text{O-N}$  フラックスは上記 3 区と異なった消長を示した。施肥翌日のフラックスは  $53\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$  で、上記 3 区と同じレベルであったが、施肥 4 日後  $154\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 、7 日後  $219\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$  と増加を続け、14 日後には  $467\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$  と本研究の全試験期間、全試験区を通じての最大値を示した。その後は急激な減少を示し、他の 3 区と同程度のレベルで推移した。栽培期間中の全発生量に対する累積発生量は、基肥施用 4 日後では 5.5%に過ぎず、他の 3 区に比べて低い割合であったが、14 日後では 54%、23 日後では 93%に達した。一方、無窒素区のフラックスは極めて小さい値で推移し、栽培期間中の最大値は  $11\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$  であった。栽培期間中の  $\text{N}_2\text{O}$  発生量は、硫安区  $16.0\text{mgN}/\text{m}^2$ 、硫安 1.5 倍区  $36.5\text{mgN}/\text{m}^2$ 、稲わら堆肥区  $17.9\text{mgN}/\text{m}^2$ 、発酵豚ふん区  $145.4\text{mgN}/\text{m}^2$ 、無肥料区では  $8.9\text{mgN}/\text{m}^2$  であった。

基肥施用翌日の EC は、施用窒素量を反映して硫安区で  $0.77\text{dS}/\text{m}$ 、硫安 1.5 倍区で  $1.07\text{dS}/\text{m}$  であった。また、稲わら堆肥区で  $1.29\text{dS}/\text{m}$ 、発酵豚ふん区では  $0.69\text{dS}/\text{m}$  であった。基肥施用後 7 日間は硫安 1.5 倍区、稲わら堆肥区の EC が硫安区に比べて高く推移したが、無肥料区を除く全区とも基肥施用 7 日後から 14 日後の間の降雨によ

り EC は著しく低下し、14 日後では各区ともほぼ等しい値を示した。追肥により各区とも一時的に著しい増加を示したが、その後は 0.2dS/m 以下の低いレベルで推移した。土壌 pH は無肥料区では 5.9~6.3 で推移した。他の 4 区はほぼ 5.4~6.0 で推移し、その値は概ね、発酵豚ふん区 > 稲わら堆肥区 > 硫安区 > 硫安 1.5 倍区の順であった。

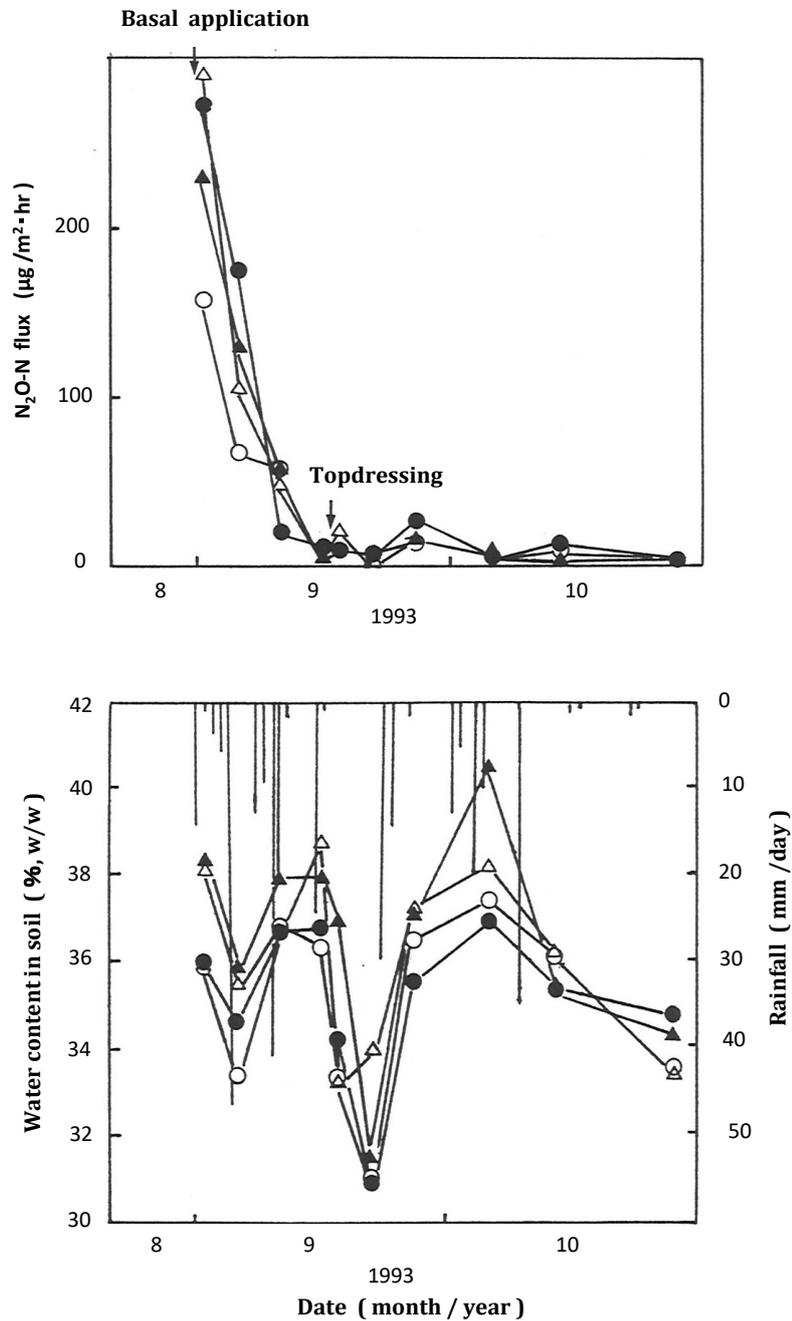
1993 年における二条大麦作付け時の  $\text{N}_2\text{O-N}$  フラックス、土壌水分、土壌 pH および温度の推移を Figure 2-20,2-21 に示す。 $\text{N}_2\text{O-N}$  フラックスは各区とも施肥翌日では極めて小さい値またはゼロであった。このときの日平均気温は 9.6°C であり、2, 5cm の深さの日平均地温はそれぞれ 10.3°C, 9.3°C であった。また、各区の土壌水分は 32% であり、これらの値は最大容水量の 61% に相当した。施肥 6 日後には各区ともフラックスが増加し、それぞれ栽培期間中の最大値を示した。それぞれの値は硫安区 106 $\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 、硫安 1.5 倍区 163 $\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 、稲わら堆肥区 106 $\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$  であった。緩効性窒素肥料区の値は他の 3 区に比べて極めて小さく、27 $\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$  であった。施肥翌日から 6 日後までの日平均気温は 10~17°C、日平均地温は 9~15°C で推移し、施肥翌日に比べて若干高く推移した。また、土壌水分は施肥 6 日後には 39~41% に上昇し、それらの値は最大容水量の 74~78% に相当した。フラックスはその後急激に減少し、各区とも 20 $\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$  以下のレベルで推移した。12 月にフラックスは、土壌水分とともに若干上昇した。このときの日平均気温は 3.5°C、2, 5cm の深さの日平均地温はそれぞれ 1.4°C、-0.4°C であった。このような低温下でのフラックスの増加は 2 か年を通じて他に認められなかった。栽培期間中の全発生量に対する累積発生量は、施肥 6 日後で 16~21%、施肥 14 日後では 45~51% であった。土壌 pH は全区を通じて 5.7~6.3 で推移し、そ

の値は、緩効性窒素肥料区 > 稲わら堆肥区 > 硫安区 > 硫安 1.5 倍区の順であった。栽培期間中の  $\text{N}_2\text{O}$  発生量は、硫安区  $35.9\text{mgN/m}^2$ 、硫安 1.5 倍区  $47.4\text{mgN/m}^2$ 、稲わら堆肥区  $37.6\text{mgN/m}^2$ 、緩効性窒素肥料区では  $9.9\text{mgN/m}^2$  であった。

1994 年における二条大麦作付け時の  $\text{N}_2\text{O-N}$  フラックス、土壌水分、土壌 pH および、温度の推移を Figure 2-22, 2-23 に示す。 $\text{N}_2\text{O-N}$  フラックスは、施肥翌日では稲わら堆肥区、緩効性窒素肥料区ではゼロで、硫安区  $29\mu\text{gN/m}^2\cdot\text{hr}$ 、硫安 1.5 倍区では  $53\mu\text{gN/m}^2\cdot\text{hr}$  であった。このときの日平均気温は  $10.4^\circ\text{C}$  であり、2, 5cm の深さの日平均地温はそれぞれ  $8.7^\circ\text{C}$ 、 $10.3^\circ\text{C}$  であった。また、各区の土壌水分は 37~39% であり、これらの値は最大容水量の 71~74% に相当した。施肥 3 日後には硫安区のフラックスは急激に減少した。また、稲わら堆肥区、緩効性窒素肥料区でもフラックスは認められたが、その値は小さかった。以後これらの 3 区のフラックスは  $10\mu\text{gN/m}^2\cdot\text{hr}$  以下のレベルで推移した。硫安 1.5 倍区では施肥 3 日後のフラックスが  $59\mu\text{gN/m}^2\cdot\text{hr}$  と若干増加した。その後、施肥 14 日後までは  $30\mu\text{gN/m}^2\cdot\text{hr}$  程度であったが、12 月上旬以降は  $10\mu\text{gN/m}^2\cdot\text{hr}$  以下となり、他の 3 区と同レベルとなった。また、12 月下旬および 1 月上旬には土壌水分が 40~42% に上昇したが、全ての区のフラックスはゼロであった。栽培期間中の全発生量に対する累積発生量は、他の作付けと異なり、硫安区、硫安 1.5 倍区と稲わら堆肥区、緩効性窒素肥料区との間で差が大きかった。施肥 7 日後では、硫安区、硫安 1.5 倍区で 37~39%、稲わら堆肥区で 11%、緩効性窒素肥料区では 25% であった。また、施肥 14 日後では、硫安区、硫安 1.5 倍区で 51~63%、稲わら堆肥区で 30%、緩効性窒素肥料区では 73% であった。無肥料区のフラックスは極めて

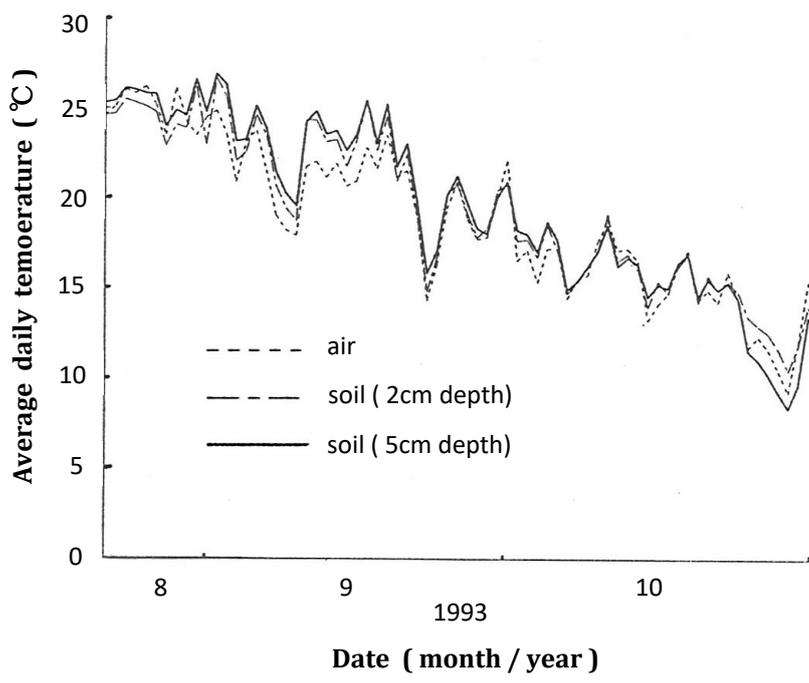
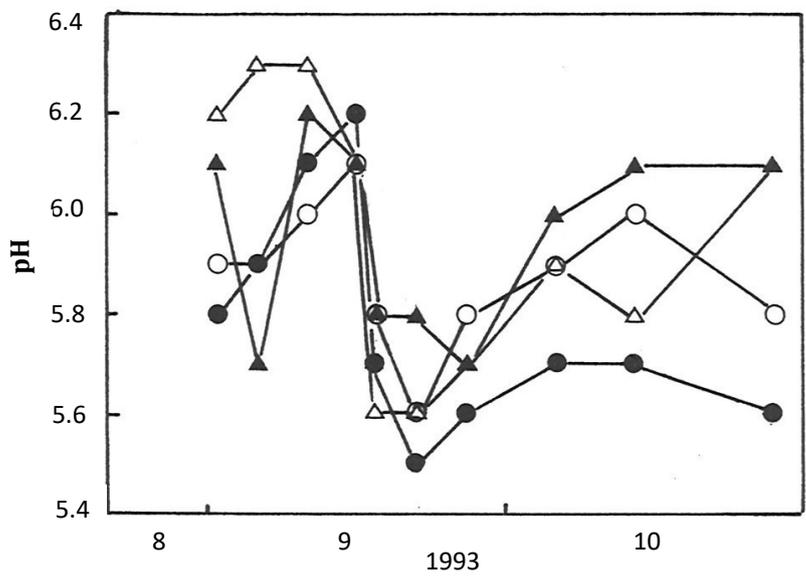
小さい値で推移し、栽培期間中の最大値は  $16\mu\text{gN}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$  であった。栽培期間中の  $\text{N}_2\text{O}$  発生量は、硫安区  $5.0\text{mgN}/\text{m}^2$ 、硫安 1.5 倍区  $19.7\text{mgN}/\text{m}^2$ 、稲わら堆肥区  $7.6\text{mgN}/\text{m}^2$ 、緩効性窒素肥料区  $5.2\text{mgN}/\text{m}^2$ 、無肥料区では  $2.5\text{mgN}/\text{m}^2$  であった。

Table 2-9 に  $\text{N}_2\text{O}$  発生量とともにハクサイ、二条大麦の収量を示す。上述したように、窒素の多施用により  $\text{N}_2\text{O}$  発生量も増大した。2 年間平均の発生量を硫安区と比較すると、硫安 1.5 倍区からの発生量は、ハクサイ作で 2.00 倍、二条大麦作で 1.64 倍となった。一方、堆肥区では、ハクサイ作で 1.39 倍、二条大麦作で 1.10 倍の増加にとどまった。ハクサイ作では、硫安 1.5 倍区、堆肥区の収量は、硫安区の 1.05~1.10 倍であった。一方、二条大麦作では、堆肥区が 1.34 倍の増収効果を示したのに対し、硫安 1.5 倍区では硫安区の 0.81 倍であった。特に土壌 pH が 5.6 に低下した 1994 年には収量が半減した。二条大麦作において、緩効性窒素肥料区からの  $\text{N}_2\text{O}$  発生量は、硫安区の 0.37 倍にとどまり、収量は 1.10 倍となった。ハクサイ作において、発酵豚ふん区からの  $\text{N}_2\text{O}$  発生量は、硫安区の 9.09 倍に達したが、収量は 1.07 倍にとどまった。



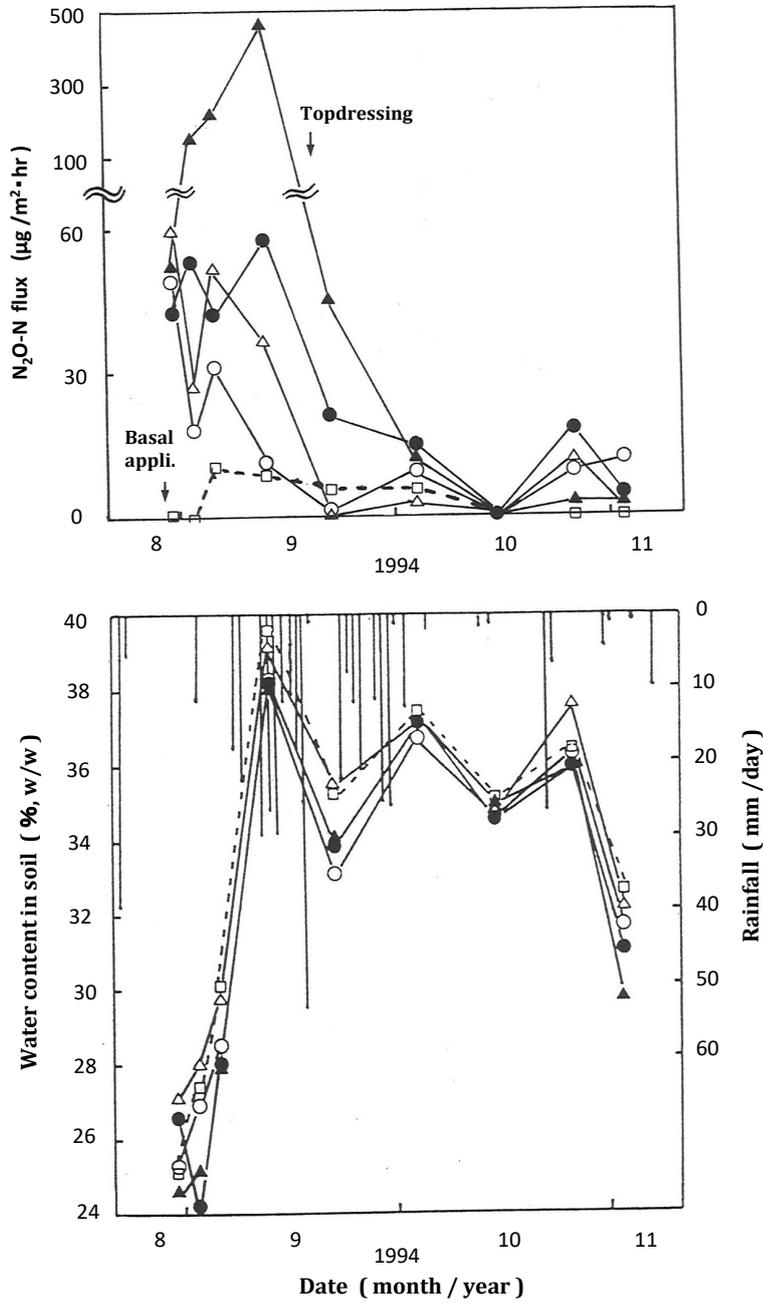
**Figure 2-15. Changes of N<sub>2</sub>O-N flux and water content in soil in the 1993 research for Chinese cabbage cropping.**

Symbols denote ○ : AM plot, ● : 1.5AM plot, △ : CM plot ▲ : DCM plot, bar: amount of rainfall (mm/day). Original abbreviations for the plots are shown in Table 2-6.



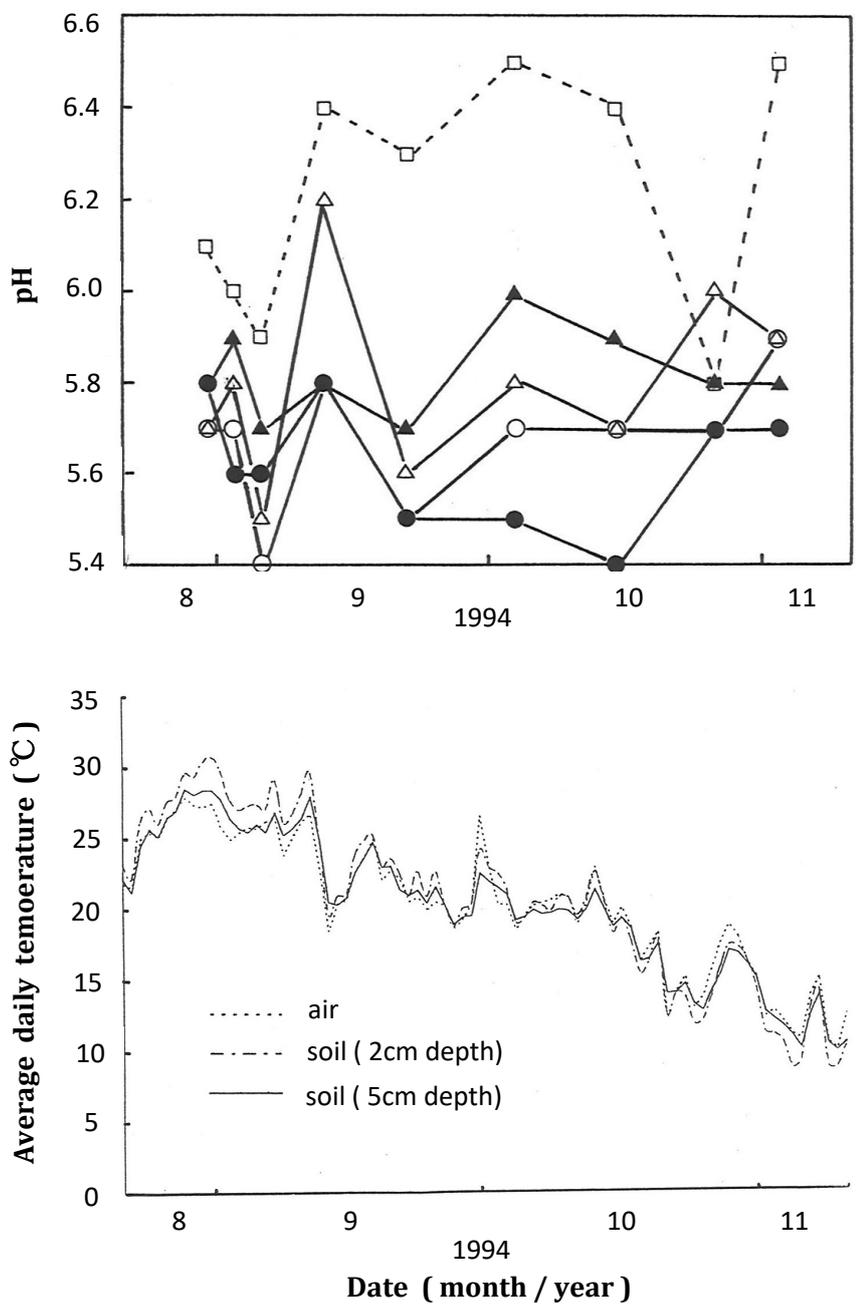
**Figure 2-16. Changes of pH and temperature in the 1993 research for Chinese cabbage cropping.**

Symbols are the same as in Figure 2-15.



**Figure 2-17. Changes of N<sub>2</sub>O-N flux and water content in soil in the 1994 research for Chinese cabbage cropping.**

Symbols denote ▲: FP plot, □: NF plot. The others are the same as in Figure 2-15. Original abbreviations for the plots are shown in Table 2-6.



**Figure 2-18. Changes of pH and temperature in the 1994 research for Chinese cabbage cropping.**

Symbols are the same as in Figure 2-17.

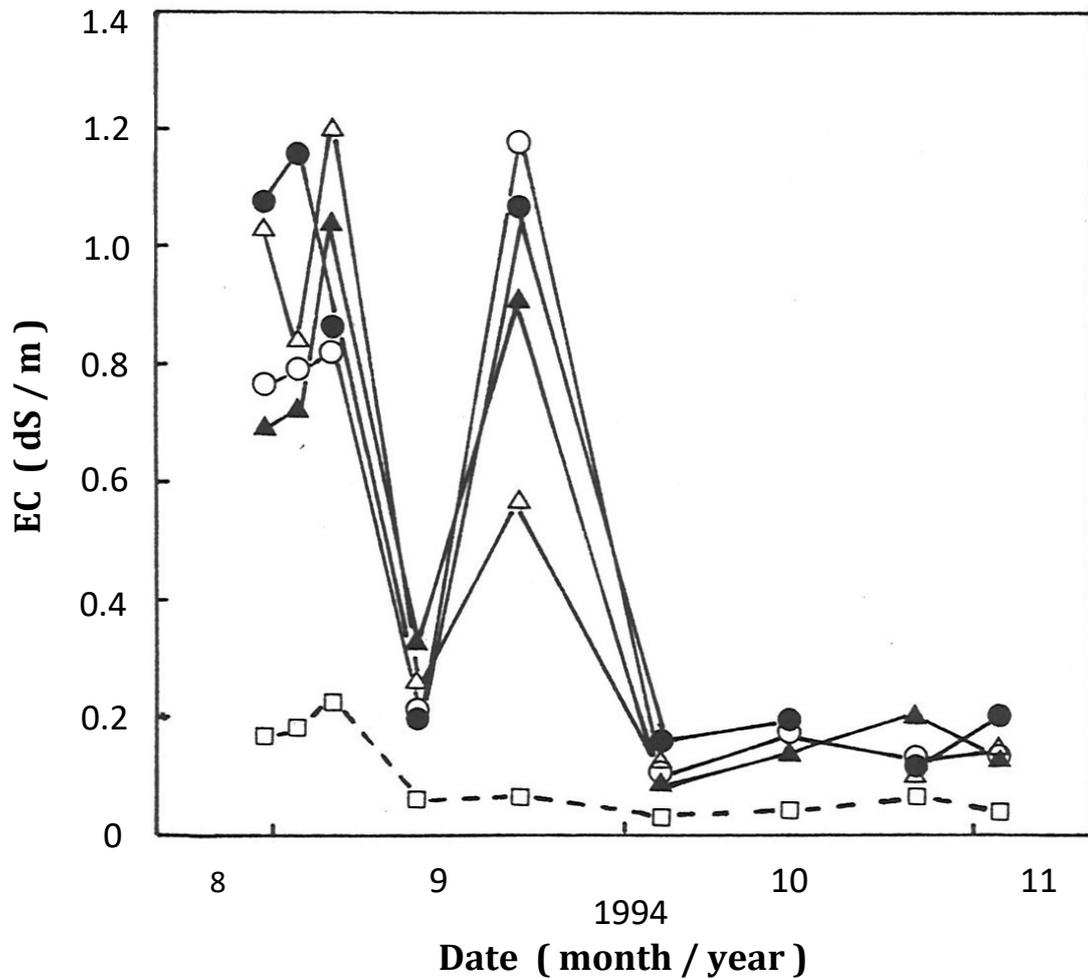
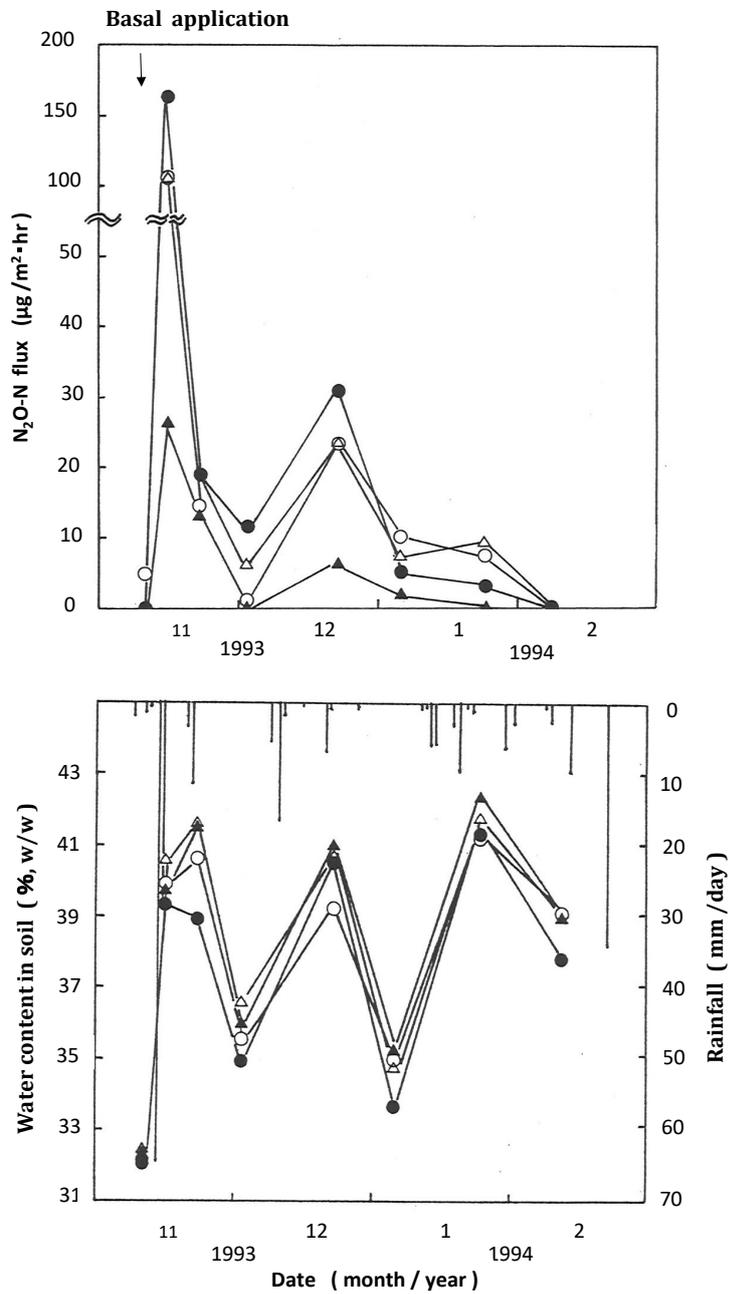


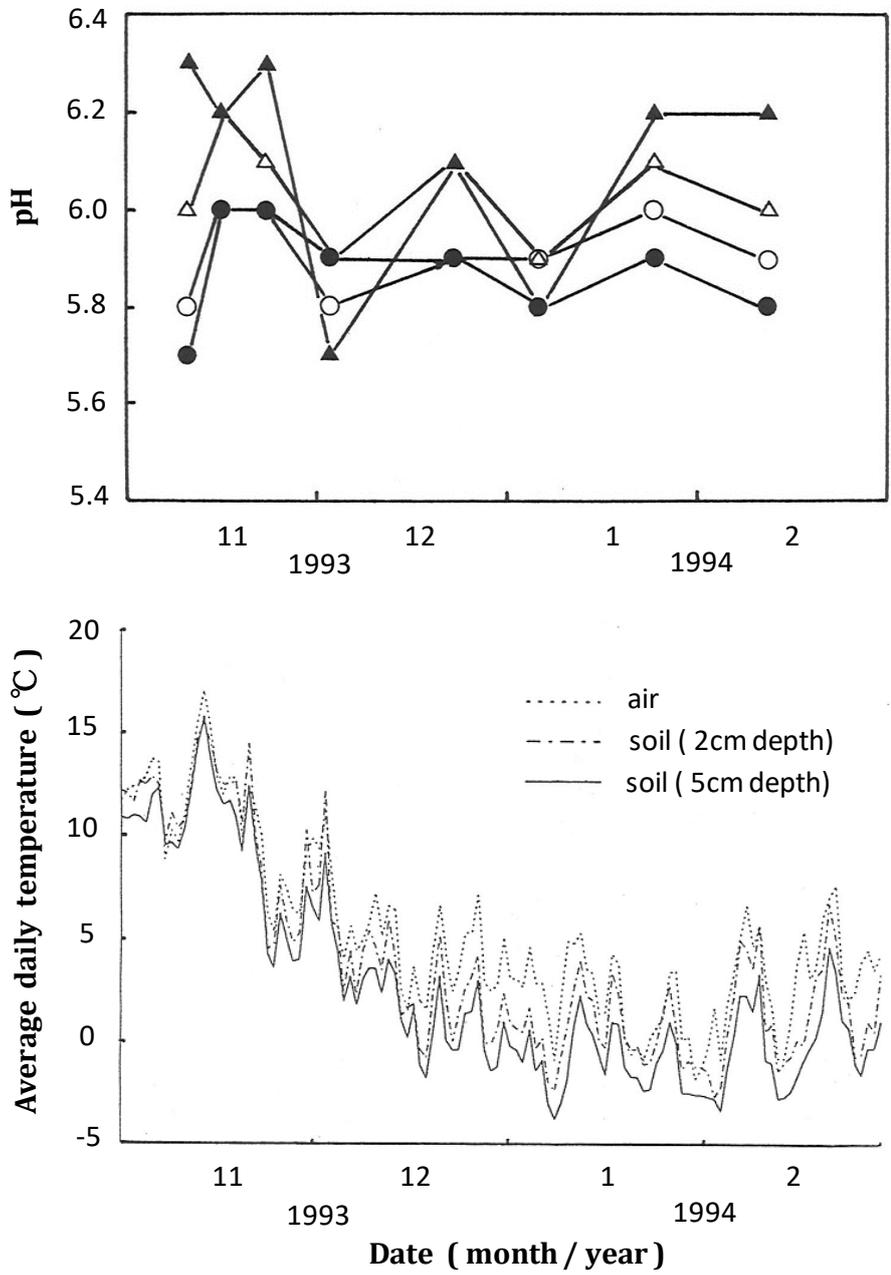
Figure 2-19. Changes of EC in the 1994 research for Chinese cabbage cropping.

Symbols are the same as in Figure 2-17.



**Figure 2-20. Changes of N<sub>2</sub>O-N flux and water content in soil in the 1993 research for barley cropping.**

Symbols denote ○ : AM plot, ● : 1.5AM plot, △ : CM plot, ▲ : SRN plot, bar: amount of rainfall (mm/day). Original abbreviations for the plots are shown in Table 2-6.



**Figure 2-21. Changes of pH and temperature in the 1993 research for barley cropping.**

Symbols are the same as in Figure 2-20.

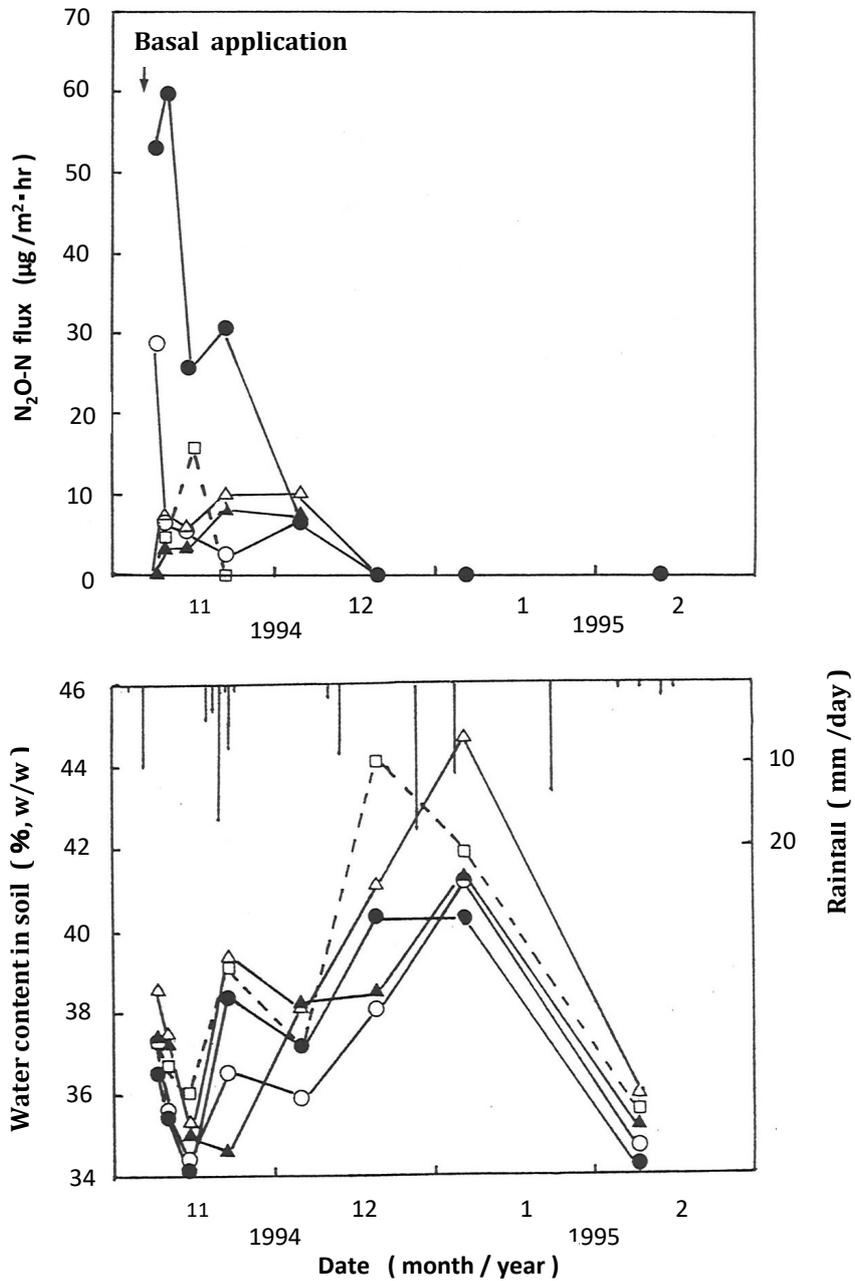


Figure 2-22. Changes of N<sub>2</sub>O-N flux and water content in soil in the 1994 research for barley cropping.

Symbol denotes : NF plot. The others are the same as in Figure 2-20.

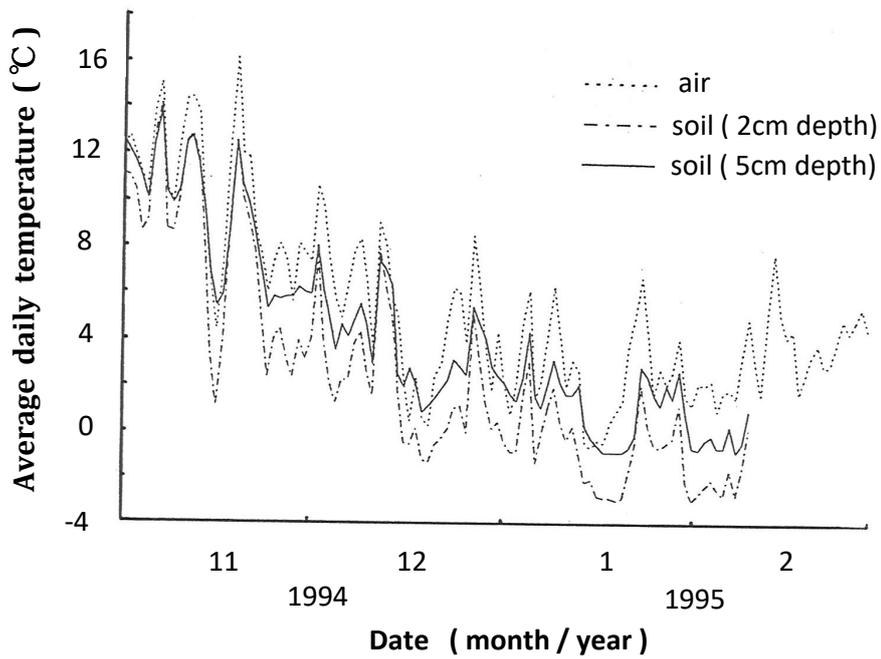
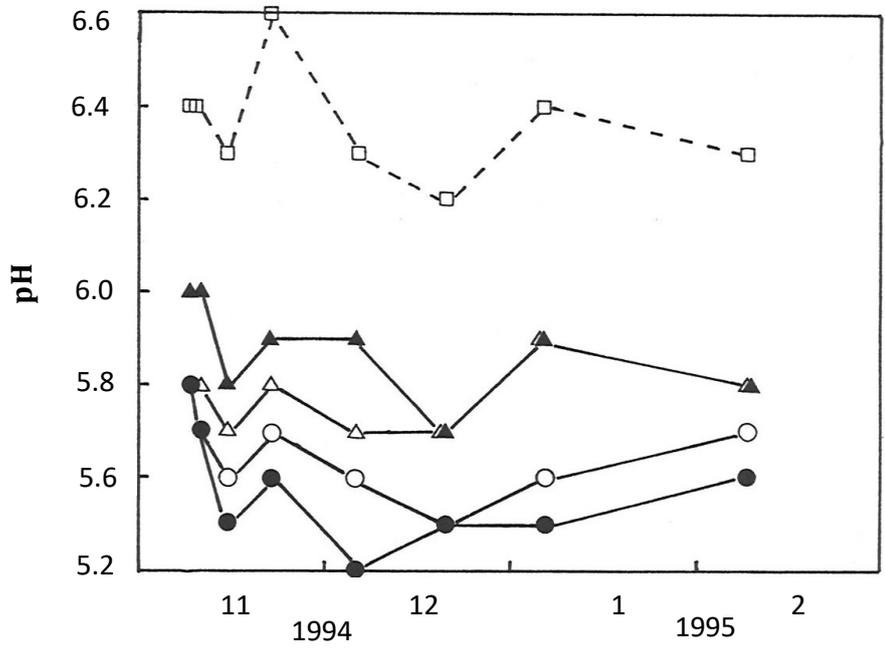


Figure 2-23. Changes of pH and temperature in the 1994 research for barley cropping.

Symbols are the same as in Figure 2-22.

**Table 2-9. Amount of N<sub>2</sub>O-N emission and yield of crops.**

Crop	Plots	Amount of N <sub>2</sub> O-N emission (mg/m <sup>2</sup> )				Yield <sup>b)</sup> (kg/10a)			
		1993	1994	Av. 1993-1994	Relative standard <sup>a)</sup> (%)	1993	1994	Av. 1993-1994	Relative standard <sup>a)</sup> (%)
Chinese cabbage	a. AM	27.5	16.0	21.8	26.4	5090	5730	5410	6.9
	b. 1.5AM	50.6 (1.84)	36.5 (2.28)	43.6 (2.00)	16.2	5220 (1.03)	6070 (1.06)	5650 (1.10)	7.5
	c. CM	42.8 (1.56)	17.9 (1.12)	30.4 (1.39)	41.0	5030 (0.99)	5720 (1.00)	5380 (1.05)	6.4
	d. DCM	42.7 (1.55)	-	-	-	5990 (1.18)	-	-	-
	d. FP	-	145.4 (9.09)	-	-	-	6130 (1.07)	-	-
Barley	e. NF	-	8.9 (0.56)	-	-	-	-	-	-
	a. AM	35.9	5.0	20.5	75.6	263	309	286	8.0
Barley	b. 1.5AM	47.4 (1.32)	19.7 (3.94)	33.6 (1.64)	41.3	311 (1.18)	154 (0.50)	233 (0.81)	33.8
	c. CM	37.6 (1.05)	7.6 (1.04)	22.6 (1.10)	66.4	398 (1.51)	372 (1.20)	385 (1.34)	8.4
	d. SRN	9.9 (0.28)	5.2 (1.52)	7.6 (0.37)	31.1	291 (1.11)	336 (1.09)	314 (1.10)	7.2
	e. NF	-	2.5 (0.50)	-	-	-	-	-	-

<sup>a)</sup>Relative standard deviations of N<sub>2</sub>O-N emission amount and yield of crops among the years, respectively. <sup>b)</sup> Head weight for Chinese cabbage and grain weight for barley.

The figure in parentheses denotes the ratio of value for the plot to that for the corresponding AM plot.

#### 4. 考察

##### 1) 土壌水分、温度および施肥後経過時間が亜酸化窒素発生に及ぼす影響

本研究では、チャンバー被覆地点にはハクサイの植え付けを行わなかった。植物の根圏では酸素消費による脱窒の促進 (Christensen, 1983)、バイオマスの増加による硝化、脱窒の促進 (Klemedtsson *et al.*, 1987) などにより、非根圏に比べて  $\text{N}_2\text{O}$  発生量の増加が報告されている。しかし、本研究の場合はハクサイを播種してから定植までの期間が 15 日程度であり、根圏が発達していないこと、前述のように  $\text{N}_2\text{O}$  発生のおお半を施用直後に占めることから、植え付けを行わなくても  $\text{N}_2\text{O}$  の発生量を過少評価することにはならないと考えられる。

本研究は窒素源として硫酸を施用したため、 $\text{N}_2\text{O}$  発生の第一段階として硝化が、第二段階として硝化によって生じた  $\text{NO}_3^-$  を電子受容体とした脱窒が考えられる。最大容水量の 65% 以下では脱窒量はわずかである (Bremner and Shaw, 1958) が、本研究では土壌水分がこの値を上回る場合は少なく、脱窒量は少ないことも考えられる。Sexstone *et al.* (1985) は団粒構造が発達した土壌では好気条件下でも土壌団粒および団粒間などの微小孔隙では局部的に水が満たされ、嫌気条件の部位が生じ脱窒が起こることを示した。このことから有機物含量が大きい土壌の微小部位では嫌気状態の保持が考えられ、有機物含量が大きい黒ボク土では好気条件下でも脱窒が起こることが報告されている (陽ら, 1983)。これらの理由により黒ボク土で実施した本研究でも、好気条件下で脱窒が起こりうると考えられる。土壌水分が最大容水量の 50~60% のとき、硝化速度は最大となる (Pal and Broadbent, 1975; 甲斐, 1981)。Goodroag and Keeney (1984) は、高水分条件のときに  $\text{NO}_3^-$  生成量に対する  $\text{N}_2\text{O}$  生成量の比率が

飛躍的に増大することを示している。また、最大容水量の 60～80%を超えると飛躍的に  $\text{N}_2\text{O}$  が生成され、水分の増加による微生物の活性化および酸素の低下に伴う脱窒菌の活性化が考察されている (Freney *et al.*, 1979)。本研究では、全研究期間、全試験区を通じての最高水分は最大容水量の 84%に相当した。以上のことから本研究の範囲では土壤水分が多いほど  $\text{N}_2\text{O}$  の発生量が多くなると考えられる。硝化は 25～35℃、脱窒は 30～45℃前後で最大活性を示す (甲斐, 1981)。10～30℃の条件では 30℃で最も  $\text{N}_2\text{O}$  の発生が多いこと (Goodroag and Keeney, 1984)、温度 10℃の上昇で  $\text{N}_2\text{O}-\text{N}$  フラックスが 2～3倍増加することが示されている (Denmead *et al.*, 1979; Blackmer *et al.*, 1982)。

本研究でも施肥後、 $\text{N}_2\text{O}$  の発生には温度および土壤水分の影響が大きいことが示された。硫安区における  $\text{N}_2\text{O}-\text{N}$  フラックスと温度、土壤水分との関係をハクサイ作、二条大麦作についてそれぞれ Table 2-10, 2-11 に示す。ハクサイ作では、1993 年の施肥翌日の土壤水分は 35.9%で、この値は最大容水量の 68.5%に相当した。一方、1994 年の施肥翌日の土壤水分は 25.3%で、この値は最大容水量の 48.3%に相当した。一方、地温、気温とも 1993 年に比べて 1994 年の方が高かった。Goodroad and Keeney (1984) が土壤水分、温度の条件が共に揃ったときに  $\text{N}_2\text{O}-\text{N}$  フラックスが大きくなると報告しているように、硫安区の施肥翌日のフラックスは 1993 年が 1994 年の 3.1 倍であり、夏作のようにある程度の温度が確保された条件では土壤水分の影響が大きいことを改めて示した。1993 年には、その後土壤水分は比較的高い値を維持したが、フラックスは急激な減少を示した。 $\text{N}_2\text{O}-\text{N}$  フラックスは施肥後間もないころピークを形成した後、急激な減少を示すことが報告されている (Ryden, 1983)。一方、1994 年には土壤水分

は低いレベルで推移し、それに伴ってフラックスも小さいレベルにとどまった。施肥 14 日後の 9 月 12 日には土壤水分が急激に上昇するが、フラックスの増加は認められなかった。このように基肥施用直後に硝化および脱窒に良好な条件が整ったときにフラックスは大きな値を示すが、時間がある程度経過するとその値は大きくはならなかった。このような  $\text{N}_2\text{O}-\text{N}$  フラックスの施肥後の時間依存性は次のように考えられる。まず、硝化の段階では土壤に施用された  $\text{NH}_4-\text{N}$  は速やかに  $\text{NO}_3-\text{N}$  に変わる (谷崎, 1992)。それと同時に有機化も進行するため、硝化の基質として必要な  $\text{NH}_4-\text{N}$  は時間の経過と共に減少する。次に脱窒の初期には  $\text{N}_2\text{O}$  の発生割合が大きい、時間の経過と共に窒素ガスの割合が増し、最終的には窒素ガスだけが生成される。この原因は  $\text{NO}_3$  還元酵素、 $\text{N}_2\text{O}$  還元酵素の活性化の進行によって  $\text{N}_2\text{O}$  生成能を  $\text{N}_2\text{O}$  還元能が上回ることにある (Firestone *et al.*, 1980; Letey *et al.*, 1980)。また、脱窒菌は従属栄養微生物が多いため (甲斐, 1981)、脱窒量と易分解性有機物含量とは相関が大きい (Burford and Bremner, 1975; Stanford *et al.*, 1975; Myrold and Tiedje, 1985)。培養実験でグルコースを添加した土壤の保存期間が長くなるほど (Limmer and Steele, 1982)、温度が高くなるほど (Breitenbeck and Bremner, 1987)、脱窒能は、脱窒菌のエネルギー源である易分解性有機物と共に低下することが明らかとなっている。1994 年の基肥施用 14 日後の温度、土壤水分が 1993 年の基肥施用翌日のレベルに達したにもかかわらず、フラックスが極めて小さかったことはこのような理由で説明できる。

二条大麦作では、1993 年の施肥翌日の土壤水分は 32.1% で、この値は最大容水量の 61.3% に相当した。一方、1994 年の施肥翌日の土壤水分は 37.3% で、この値は最大容水量の 71.2% に相当した。また、地温、気温とも 1993 年、1994 年とも  $10^\circ\text{C}$  前

後であった。両者ともフラックスは小さかったが、施肥翌日に限れば土壌水分が高い 1994 年の方が大きかった。1993 年は施肥 4 日後から 6 日後まで日平均気温が 15°C を超え、土壌水分も 39.9% に上昇した。それに伴ってフラックスも急激に増加した。また、フラックスが最大値を示した後に急激に減少する傾向はハクサイ作の場合と同様であった。一方、1994 年では水分は 35% 以上で推移したが、温度があまり上昇しなかった。Kai *et al.* (1969) は、窒素の有機化が 10°C 以下でもあまり阻害されないのに対し、無機化は 20°C 以下で著しく阻害されることを報告している。1994 年の硫安区および硫安 1.5 倍区では施肥翌日にフラックスが認められたのに対して、稲わら区ではフラックスがゼロであったことは、1994 年は 1993 年に比べて無機化以上に有機化が進行していたとの裏付けとなりうる。温度が上昇しなかった 1994 年は硝化の基質である  $\text{NH}_4\text{-N}$  が有機化によって減少したため、栽培期間を通じて大きなフラックスは生じなかったと考えられる。

Ryden and Lund (1980b) は、追肥後、水分含量が増加してもフラックスが増加しないことを報告している。ハクサイ作における基肥施用時の  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度は耕起深さを 15cm とすると、仮比重 0.60 から硫安区で 220mg/kg、硫安 1.5 倍区で 330mg/kg と計算される。また、硫安区に比べて硫安 1.5 倍区のフラックスは大きく推移した。このことは、 $\text{NH}_4\text{-N}$  添加量が 200mg/kg までは硝化速度が増加するが、300mg/kg 添加では阻害されること (Malhi and McGill, 1982) と一見矛盾する。しかし、土壌に吸着される部分もあり、全ての  $\text{NH}_4\text{-N}$  がイオン化されているわけではない。これらのことから実圃場においては、硫安 1.5 倍区程度の施用量では硝化を阻害するほど  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度が高くはないことが考えられる。谷崎 (1992) は、基肥では表層混和により硫安の溶解が速やか

に進行するのに対し、追肥では表面施用であるため硫酸の溶解が遅れることを考察している。このように、追肥後に大きな  $\text{N}_2\text{O}-\text{N}$  フラックスが生じないことの原因の一つとして、表面施用による  $\text{NH}_4-\text{N}$  のイオン化の遅れが考えられる。しかし、追肥後、土壌水分の増加と共に  $\text{N}_2\text{O}-\text{N}$  フラックスの著しい増加も報告されており (谷崎, 1992), 土壌の種類, 窒素源の種類, 気象要因などをさらに詳しく研究する必要がある。

上述したように、施肥直後の高い土壌水分は多くの  $\text{N}_2\text{O}$  発生をもたらすので、適切な水管理が求められ、水田転換畑や排水不良畑での排水対策が急務となる。一般に作物の生産性向上のために耕起は不可欠であるが、排水不良水田の通気性改善を主な目的として不耕起栽培が増えている。畑地では条件によっては、不耕起は多水分の状態を保ち、 $\text{N}_2\text{O}$  の多発生をもたらすとの報告もある (Aulakh *et al.*, 1982; Linn and Doran, 1984)。一方、耕起によって土壌中の易分解性有機物の分解が容易となり、 $\text{N}_2\text{O}$  の発生が多くなるとの報告もある (Li *et al.*, 1994)。耕起、不耕起が  $\text{N}_2\text{O}$  の発生へ及ぼす影響への詳細な検討が必要である。

## 2) 窒素施用量および有機物施用が亜酸化窒素発生に及ぼす影響

各試験区での  $\text{N}_2\text{O}$  発生量および放出率を Table 2-12 に示す。放出率は各区の発生量から無肥料区の発生量を差し引き、それを肥料および有機物の無機態窒素の含量で除して求めた。1993 年は無肥料区を設置していないため、1994 年の無肥料区の値を用いた。同一区での発生量はハクサイ、二条大麦作のいずれも 1993 年の方が 1994 年に比べて多いため、1994 年の値を用いれば放出率を過少評価することにはならない。放出率は全区を通じて 0.03~0.5%であり、Minami (1987) の報告とほぼ同じで

あった。また、同一区を比較すると、発生量が多かった 1993 年は発生量の少なかった 1994 年の 1.5~13.3 倍であった。ハクサイ作での放出率は、発酵豚ふん区 ≫ 硫安 1.5 倍区 > 稲わら堆肥区、稲わら堆肥倍量区 > 硫安区の順となった。窒素の多施肥により  $N_2O$  の発生量は多くなる (Cochran *et al.*, 1981; Ryden, 1983)。硫安 1.5 倍区の施用量では硝化を阻害するほど  $NH_4^+$  濃度が高くはならないことを前述のように考察した。硫安 1.5 倍区での放出率が高かったことは、硫安 1.5 倍区の EC が基肥施用 7 日後まで硫安区に比べて高く推移したことから推察されるように、硝化における  $NH_4^+$  あるいは脱窒における  $NO_3^-$  濃度がそれぞれの反応を阻害しない濃度の範囲において (Blackmer and Bremner, 1979; Lalisse-Grundmann *et al.*, 1988)、基質の消失が遅くなるためであろう (Cochran *et al.*, 1981; Ryden, 1983)。

堆肥区が硫安区に対して放出率が大きくなることは次のように考えられる。硝化菌はアンモニア酸化菌、亜硝酸酸化菌とも独立栄養菌が多いが、従属栄養性の糸状菌や細菌も存在する (Papen *et al.*, 1989)。脱窒菌はほとんどが従属栄養菌である (甲斐, 1981)。また、稲わらの畑地施用は、好気性細菌による酸素消費およびセルロース分解菌によるエネルギー源の増加をもたらし、脱窒菌による脱窒作用を促進する (柴原ら, 1990)。このように有機物施用は硝化菌、脱窒菌以外の微生物の活性も高め、間接的に硝化、脱窒能を高めると考えられる。脱窒量と易分解性有機物含量との相関が高いことは前述した。稲わら堆肥中には、より分解されやすいグルコースよりもセルロースの方がはるかに多く含まれている。このことが稲わら堆肥区と稲わら堆肥倍量区との間で  $N_2O$  発生量に差が生じなかったことの原因と考えられる。 $NH_4-N$  は稲わら堆肥の C/N 比が 17 以上のときは有機化が、13 以下のときは無機化が進行する (広瀬, 1973)。そ

の他に共存する易分解性有機物の質によっても有機化および無機化が規制される。すなわち、 $\text{NH}_4\text{-N}$  の有機化と無機化との転換点は従属栄養微生物に利用されるグルコースが消失するときであり、このとき生成した  $\text{NH}_4\text{-N}$  はセルロースが共存する場合には、セルロースの分解が始まると再び有機化される (広瀬・熊田, 1970)。これらのことからグルコースよりセルロースを多量に含む稲わら堆肥はその腐熟度によって有機化を経ないまでも無機化の量は少ないと考えられる。一方、汚泥 (Mosier *et al.*, 1982)、きゅう肥 (Rolston *et al.*, 1978)、スラリー (Christensen, 1983) の施用により著しく多くの  $\text{N}_2\text{O}$  が発生する。また、発酵豚ふんもセルロースをあまり含まず、多量の易分解性有機物を含むことから、一旦有機化されることなく多量の窒素が無機化されることが考えられる。さらに酸素の大量消費による脱窒の促進効果が稲わら堆肥よりはるかに大きいと考えられる。

二条大麦作での放出率は 1993 年が硫安区、硫安 1.5 倍区、稲わら堆肥区が 0.50 ~ 0.56% とほぼ同程度であった。したがって、1994 年の値を中心にして比較すると、硫安 1.5 倍区 > 稲わら堆肥区 > 硫安区 > 緩効性窒素肥料区の順となり、ハクサイ作と同じ傾向を示した。被覆硝安を施用した場合には  $\text{N}_2\text{O}$  の発生量が少ない例 (谷崎, 1992) が、アセトアルデヒド縮合尿素である Cicrodiurea (CDU) を施用した場合にはむしろ発生量が多くなる例 (北海道立中央農業試験場・北海道立道南農業試験場, 1995; 鶴田ら, 1995) が報告されている。本研究では、1993 年は被覆尿素が配合されている緩効性窒素肥料区の方が硫安区に比べてはるかに放出率は低かった。逆に 1994 は両区とも発生量は少ないながらも緩効性窒素肥料区の方が放出率はわずかながら大きかった。すなわち、硝化が起こりうる条件では硫安区の方が緩効性窒素肥料

区より窒素レベルは高いが、低温で有機化が進行する条件では逆に緩効性窒素肥料区の方が窒素レベルを高く維持することが考えられる。このように緩効性窒素肥料といえども、条件によっては速効性肥料よりも  $N_2O$  の放出率が高くなることも想定される。

### 3) 作物生産性と亜酸化窒素発生制御を両立するために

pH が 7 前後のときに硝化が、pH が 6~9 のときに脱窒が速やかに進行する (甲斐, 1981) が、本研究の範囲では pH と  $N_2O$  発生量との間で明確な関係は得られなかった。しかし、最後の作付けである 1994 年の二条大麦作では、窒素の多施用によって硫酸 1.5 倍区の pH が 5.4~5.8 で推移し、 $N_2O$  放出率は硫酸区の 4.5 倍に達した。この値は他の 3 作での 0.9~2.6 倍に比べて大きかった。低い pH では  $N_2O$  から窒素ガスへの還元が阻害され  $N_2O$  が多発生する (Focht, 1974; Firestone *et al.*, 1980) ことから窒素の多施用を控えるべきである。1994 年には二条大麦の収量が半減したように、一般に酸性条件では作物の生育は抑制される。このため pH を石灰で調整することが必要になるが、易分解性有機物の抽出 (丸本ら, 1990) により  $N_2O$  の生成を誘引することも想定される。このような観点から一層窒素の利用率の向上が求められる。そこで、今後は緩効性窒素肥料の使用が有効な手段となる。しかし、気象条件、肥料の種類などによっては発生が多くなることも考えられ、合わせて肥効面での評価が必要になる。また、今後は家畜ふんや汚泥のように易分解性有機物の多い有機物の利用機会が増すことが予想される。易分解性有機物を多量に含む発酵豚ふんは化学肥料単用に比べてはるかに多くの  $N_2O$  を放出した。 $N_2O$  の大量発生を防ぐには発酵を促進させ、易分解性有機物含量を少なくしてから施用するなどの注意が求められるようになるであろう。発酵豚

ふんはハクサイに対して顕著な増収効果を示さなかったが、 $\text{N}_2\text{O}$  の発生は多かった。稲わら堆肥を倍量施用すると顕著に増収したが、 $\text{N}_2\text{O}$  の発生量はほとんど増加しなかった。これらのことから、作物の生産性と  $\text{N}_2\text{O}$  の発生制御の二つの観点から腐熟の進んだ堆肥の施用が望ましい。

**Table 2-10. N<sub>2</sub>O-N flux and weather conditions in the ammonium sulfate plot for Chinese cabbage cropping.**

Year	1993						1994					
	Av. air temp. (°C)	Av. soil temp. 2cm (°C)	Av. soil temp. 5cm (°C)	Water content in soil (% w/w)	N <sub>2</sub> O-N flux (μgN/m <sup>2</sup> ·hr)	Av. air temp. (°C)	Av. soil temp. 2cm (°C)	Av. soil temp. 5cm (°C)	Water content in soil (% w/w)	N <sub>2</sub> O-N flux (μgN/m <sup>2</sup> ·hr)		
Aug. 29	24.3	23.9	24.6			27.3	29.2	28.0	←Basal application			
30	23.5	26.2	26.6			27.1	30.2	28.3	25.3	50		
31	24.5	23.0	24.8	←Basal application		27.4	30.6	28.3				
Sep. 1	24.9	26.7	26.9	35.9	157	25.7	29.7	27.7				
2	23.6	25.6	26.3			24.8	27.6	26.3	26.9	18		
3	20.9	22.1	23.2			25.3	26.9	25.6				
4	23.2	22.6	23.3			25.7	27.2	25.3				
5	23.8	24.7	25.2	33.4	72	25.6	27.3	25.9	28.5	31		
6	21.6	23.5	23.9			26.1	26.9	25.3				
7	19.1	20.7	21.5			26.3	29.0	26.7				
8	18.3	19.5	20.3			23.7	26.0	25.1				
9	18.0	18.6	19.6			25.0	26.6	25.6				
10	21.8	24.4	24.3	36.8	29	26.1	28.0	26.3				
11	22.1	24.4	24.9			26.6	29.5	27.8				
12	21.2	23.2	23.6			22.7	24.9	24.8	38.3	12		

**Table 2-11. N<sub>2</sub>O-N flux and weather conditions in the ammonium sulfate plot for barley cropping.**

Year	1993						1994					
	Av. air temp. (°C)	Av. soil temp. 2cm (°C)	Av. soil temp. 5cm (°C)	Water content in soil (% w/w)	N <sub>2</sub> O-N flux (μgN/m <sup>2</sup> -hr)	Av. air temp. (°C)	Av. soil temp. 2cm (°C)	Av. soil temp. 5cm (°C)	Water content in soil (% w/w)	N <sub>2</sub> O-N flux (μgN/m <sup>2</sup> -hr)		
Nov. 7	13.5	12.4	12.2			15.0	14.1	13.8	←Basal application			
8	8.5	9.7	9.5			10.4	8.7	10.3	37.3	29		
9	10.2	11.0	9.6	←Basal application		9.9	8.6	9.8				
10	9.6	10.3	9.3	32.1	5	12.4	10.1	10.4				
11	11.0	10.7	10.3			14.3	12.5	12.4	36.6	7		
12	13.1	12.3	11.9			14.4	12.8	12.7				
13	15.4	14.7	14.2			13.7	11.8	11.5				
14	17.0	15.4	15.7	39.9	106	9.5	8.0	9.6	34.4	5		
15	15.2	14.5	13.7			6.4	3.2	6.8				
16	12.8	13.0	12.1			4.4	1.0	5.4				
17	11.9	12.4	11.4			7.3	4.1	5.9				
18	12.8	12.4	11.6			12.5	9.3	8.9				
19	12.7	12.6	10.8	40.6	15	16.1	12.5	12.5				
20	9.8	10.5	9.2			12	10.1	10.6				
21	12.3	14.4	12.3			11.8	9.0	9.8	36.5	2		
22	11.3	10.1	9.6			8.8	7.7	8.5				

**Table 2-12. Ratio of N<sub>2</sub>O-N emission to application amount of nitrogen.**

Crop	Year	Plots	Organic materials	Basal applicatio	Top dressing	D=A+B+C	N <sub>2</sub> O-N emission	F=E-(E of NF plot) <sup>b)</sup>	Emission ratio <sup>c)</sup>
			<sup>a)</sup> gN/m <sup>2</sup> (A)	n gN/m <sup>2</sup> (B)	gN/m <sup>2</sup> (C)	gN/m <sup>2</sup> (D)	gN/m <sup>2</sup> (E)	gN/m <sup>2</sup> (F)	% (G)
Chinese cabbage	1993	a. AM	-	20	5	25	27.5	18.6	0.074
		b. 1.5AM	-	30	7.5	37.5	50.6	41.7	0.11
		c. CM	0.11	20	5	25.1	42.8	33.9	0.14
		d. DCM	0.22	20	5	25.2	42.7	33.8	0.13
		e. NF	-	-	-	-	-	-	-
	1994	a. AM	-	20	5	25	16.0	7.1	0.028
		b. 1.5AM	-	30	7.5	37.5	36.6	27.6	0.074
		c. CM	1.5	20	5	26.5	17.9	9.0	0.034
		d. FP	0.68	20	5	25.7	145.4	136.5	0.53
		e. NF	-	-	-	-	8.9	-	-
Barley	1993	a. AM	-	6	-	6	35.9	33.4	0.56
		b. 1.5AM	-	9	-	9	47.4	44.9	0.50
		c. CM	0.82	6	-	6.8	37.6	35.1	0.52
		d. SRN	-	6	-	6	9.9	7.4	0.12
		e. NF	-	-	-	-	-	-	-
	1994	a. AM	-	6	-	6	5.0	2.5	0.042
		b. 1.5AM	-	9	-	9	19.7	17.2	0.19
		c. CM	0.78	6	-	6.8	7.6	5.1	0.075
		d. SRN	-	6	-	6	5.2	2.7	0.045
		e. NF	-	-	-	-	2.5	-	-

<sup>a)</sup>Inorganic nitrogen.

<sup>b)</sup> The amount of N<sub>2</sub>O-N emission of the NF plot in 1994 was substituted for that in 1993.

<sup>c)</sup> Ratio of N<sub>2</sub>O-N emission to application amount of nitrogen.

### 第3章 放射性セシウムの土壌環境における動態

#### 第1節 2011年に発生した福島第一原子力発電所事故後の当初3年間の栃木県北部・北西部における黒ボク土から水稻玄米への放射性セシウムの移行

##### 1. 緒言

2011年3月の福島第一原子力発電所事故後、大量の放射性核種が大気中に放出され土壌に降下し、福島県に隣接する栃木県を含む広い地域で汚染が発生した。主な放射性核種はセシウム-134 ( $^{134}\text{Cs}$ ) およびセシウム-137 ( $^{137}\text{Cs}$ )であり、いずれも比較的長い物理的半減期（それぞれ 2.06 および 30.17 年）を有する。これらのことから、これらの放射性核種は生態系だけでなく、数年から数十年にわたって食物連鎖の汚染を介して人間の健康にも大きなリスクをもたらすことが想定された。放射性核種の降下量は、2011年4月末に急激に減少した (Ohse *et al.*, 2015)。それ以降、植物による放射性セシウムの吸収は、汚染土壌からの経根による吸収が専らとなった。コメは日本の主食作物であるため、放射性セシウムの人体への主な供給源となる。これらのことから、農林水産省 (高田ら, 2015)、栃木県農政部 (2012) により、緊急的な土壌調査が実施され、栃木県の715か所の圃場において土壌のセシウム濃度が測定された。全放射性セシウム ( $^{134}\text{Cs}+^{137}\text{Cs}$ ) 濃度が最も高かったのは、栃木県北部の那須地域の圃場からであった。その値は約 4000Bq/kg であり、農地土壌の放射性セシウム濃度 5000 Bq/kg の作付け制限値を下回っていた。この 5000 Bq/kg の値は次の二つの要因に基づいている。(1) 原発事故前に収集されたデータを使用し、安全性を考慮して推定された移行係数 (Transfer Factor, 以下 TF と表記,  $\text{TF}=\text{玄米中の放射性セシウム濃度}/\text{土}$

壤中の放射性セシウム濃度) 0.1 および (2)玄米を含む食品中の放射性セシウムの暫定基準値 500 Bq/kg (2011 年). この暫定基準値は 2012 年 4 月に 100 Bq/kg に改訂されている.

移行係数は、放射性核種の植物への可給性を推定する際に最も基本的、実用的な値であり、広く使用されている。しかし、移行係数は環境条件や土壌特性によって大きく異なる場合がある。カリウム (K) は、セシウムと理化学性が類似しているため、植物による放射性セシウムの吸収を抑制する働きがある (Shaw *et al.*, 1992; Shaw, 1993; Zhu and Smolders, 2000). 原発事故後、日本ではカリウム施用による各種作物の放射性セシウムの吸収低減効果について、水稻 (Kato *et al.*, 2015), そば (Kubo *et al.*, 2015), 飼料作物 (Harada *et al.*, 2015) を対象に緊急的かつ集中的に圃場試験が行われた。Lasat *et al.* (1997) は、カリウム以外に放射性セシウムと競合するアンモニウム態窒素の施用量の増加に伴い、数種作物において放射性セシウム濃度が増加することを示した。粘土鉱物は放射性セシウムの重要な吸着剤であることが知られている (Cornell, 1993). 後述するが、さらに重要なことは放射性セシウムの植物への可給性を低下させる上で、粘土鉱物の種類が重要な役割を果たしていることである。一方、放射性セシウムの植物への可給性は、有機物含量の増加に伴って大きくなる (Van Bergeijk *et al.*, 1992). Staunton *et al.* (2002) は、有機物は放射性セシウムの粘土鉱物の吸着部位への接近を妨げることで、放射性セシウムの移動性と生物への可給性に重要な役割を果たすとしている。

黒ボク土は、日本の農耕地土壌の約半分を占めている (農林水産省農蚕園芸局, 1979). 黒ボク土は有機物含量が大きく、このことに付随して塩基置換容量 (CEC) も

大きく、変位の負電荷を発生することを特徴とする。合わせて、高いリン酸保持力を有する (庄子,1984)。アロファンやイモゴライトなどの非結晶のコロイド物質が粘土鉱物の主体であるアロフェン質黒ボク土は、栃木県を含む関東地方の黒ボク土の大部分を占めている (松山ら,1994)。有機物に富む土壌の放射性セシウム吸着・固定特性は、鉱物質土壌とは異なる。前者は CEC が高いため、吸着能力も高く、放射性セシウムを速く吸着することが可能である。しかし、カリウムに対する放射性セシウムへの選択的な吸着能力は、有機質土壌では小さい。これらのことから、吸着された放射性セシウムは可逆的に交換可能な状態で存在し、長期間にわたって植物への可給性が保たれる (Valcke and Cremers,1994)。一方、鉱質土壌、特に 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物であるイライトやパーミキュライトなど風化した雲母様鉱物には、カリウムに対する放射性セシウムへの選択的な吸着能力が高い部位が存在しており、フレイド・エッジ・サイト (Frayed Edge Site, 以下 FES と表記) と呼ばれている。放射性セシウムは FES に到達するまである程度の時間を要するが (Comans *et al.*, 1991)、この部位では放射性セシウムの不可逆的な吸着が起こり、固定にまで至る (Comans and Hockley,1992)。Cremers *et al.* (1988) によって提案された放射性セシウム捕捉ポテンシャル (Radiocesium Interception Potential, 以下 RIP と表記) は、FES における放射性セシウムの選択的な吸着能力という観点から土壌を評価できる本質的な指標である。Vanderbroke *et al.* (2012) は、黒ボク土の RIP 値が世界の土壌群の中で小さいことを示した。Yamaguchi *et al.* (2017) は、東北日本の黒ボク土の RIP 値は、森林土や低地土よりも小さい傾向があり、全炭素含有量の増加に伴って小さくなる傾向であることを示した。Delvaux *et al.* (2000) は、RIP 値と TF 値との間に負の相関を見いだした。上記の理由から、

Smolders and Tsukada (2011) は、日本の土壌は主に黒ボク土の特性のために、ヨーロッパよりも長期間、植物への可給性が保持されると指摘した。2011年時点で、栃木県北部(那須地域)、北西地域(日光地域)の一部の圃場では、放射性セシウム濃度が約 1000Bq/kg 以上であり、上述の理由によりこれらの地域の玄米は 100Bq/kg の基準値を下回らない可能性が示唆された。

汚染土壌から稲体への放射性セシウムの移動に関する情報は、主に低地土壌が水田の大半を占める福島県(農林水産省農蚕園芸局,1979)で実施された研究から得られている(神山ら, 2015; 矢ヶ崎ら,2019a,2019b)。また, Kondo *et al.* (2015) の結果は、福島県の低地土壌を用いたポット試験から得られている。一方、栃木県の農耕地では黒ボク土や灰色低地土が一般的である(農林水産省農蚕園芸局,1979)。加えて、前者は県北部、北西地域の水田土壌では 70%を占めている(栃木県農政部,2017)。

前述のように、RIP 値は TF 値を最もよく説明できる指標である。RIP マップは、東北日本の土壌放射性セシウム濃度マップとともに、農耕地土壌中の放射性セシウムの長期的な挙動の評価を可能にした(Yamaguchi *et al.*, 2017)。しかし、RIP の分析は非常に複雑で労力を要する。本研究の目的は、一般的に分析される土壌特性を調べることによって放射性セシウムの挙動に関する本質的な理解を深めることにある。特に、灰色低地土と比較することで、黒ボク土の放射性セシウムの植物への可給性に焦点を当てている。このことにより、適切な技術対策を実践するための基本情報が提供され、黒ボク土で生育した水稲玄米の放射性セシウム濃度が高くなるリスクを長期的に低減することが可能となる。

## 2. 材料および方法

### 1) 玄米および土壌の採取

研究を実施した3年間、9月から10月に栃木県北部・北西地域から玄米サンプルを採取した。2011年と2012年には、玄米は専ら農家が採取したバルクサンプルから入手した。2012年に入手したサンプルの一部と2013年に入手したサンプルは、各圃場の5か所から採取した。これらは合わせて風乾し、1.8mmのふるいを通して分析に供した。水稻品種の大部分はコシヒカリであった。収穫後、土壌サンプルはハンドシャベルを用いて作土層から採取した。各圃場の5つのサブサンプルを合わせて1サンプルとし、風乾後、2mmふるいを通して分析に供した。

2011年には、合計25セットの玄米と土壌サンプルを採取した。後述するように、ゲルマニウム半導体検出器による測定時間は、最大感度となるよう可能な限り長時間に設定した。しかし、玄米の放射性セシウム濃度を緊急的に測定する必要があったため、数点の測定時間は1000秒に設定され、検出限界は約4Bq/kgであった。このため7点のサンプルからは放射性セシウムが検出されなかった。このため、これら7点は統計解析の対象からは除外したが、TF値の年次間変化の議論では使用した。玄米と土壌の11セット（上記7点を含む）のサンプルを、3年間にわたり収集した。2012年には84セットのサンプル、2013年には16セットのサンプルを収集した。

### 2) 分析方法

土壌pHは、(土壌:溶液=1:2.5[w/v])で適宜攪拌し、1時間後に測定した。全炭素(T-C)および全窒素(T-N)含量はCNアナライザー(住化分析サービス、NC-220F,

東京) で測定した 塩基置換容量 (CEC) はセミマイクロ・ショーレンベルガー法により測定した. 交換性カルシウム (Ex-CaO), マグネシウム (Ex-MgO), カリウム(Ex-K<sub>2</sub>O), 交換性放射性セシウム (<sup>134</sup>Cs+<sup>137</sup>Cs, Ex-Cs) は, 1mol/L の酢酸アンモニウム溶液 (土壌:溶液=1:10[w/v], pH 7.0) を用いて抽出し, 前者の 3 塩基は原子吸光光度計 (日立ハイテクサービス, Z-5310, 東京) で測定した. 放射性セシウムは, 後述するようにゲルマニウム半導体で測定した. 可給態窒素は, 4 週間 30°C, 嫌気条件下で培養し, 定量した. 粒径組成は, 粘土 (0.002mm 未満), シルト(0.002-0.02mm), 細砂 (0.02-0.2mm), 粗砂 (0.2-2mm) で区分し, 篩別法と沈降法によって定量した. 黒ボク土分類の基準の 1 つであるリン酸吸収係数は, リン酸アンモニウム溶液法によって定量した. 土壌分類は, 土壌調査, 土壌分類マップ (農業環境技術研究所, n.d.), リン酸吸収係数に基づいて決定した.

土壌中の全放射性セシウム (<sup>134</sup>Cs+<sup>137</sup>Cs, T-Cs), 交換性放射性セシウム (<sup>134</sup>Cs+<sup>137</sup>Cs, Ex-Cs), および玄米の全放射性セシウム (<sup>134</sup>Cs+<sup>137</sup>Cs, R-Cs) のサンプルは, それぞれ 1L および 2L のマリネリビーカーに詰め, ゲルマニウム半導体検出器 (相対効率 21.4%; SEIKO EG&G ORTEC, GEM15-70 ) およびマルチチャンネルアナライザ (MCA7600, SEIKO EG&G, 東京) で定量した. 計数時間は可能な限り放射性セシウムが検出できるよう, 長時間に設定した (上記のように 1000 秒で測定された 2011 年の玄米サンプルを除く). また, 2011 年と 2012 においては, 玄米の計数時間は最長で 10000 秒であり, このときの検出限界は約 0.8Bq/kg であった. 数点の不検出サンプルについては, この検出限界 0.8Bq/kg を統計計算に用いた.

TF は次のように計算した.

$$TF = R-Cs / T-Cs,$$

R-Cs と T-Cs は、それぞれ玄米と土壌中の総放射性セシウム濃度（乾燥重量ベース）に相当する。解析はソフトウェア、ガンマスタジオを用いた。放射性セシウム濃度は、放射性核種の半減期に基づいて採取日に補正した。

### 3) 統計解析

統計解析は統計ソフトウェア Statcile 3 (柳井, 2011) および Microsoft Excel プログラムを用いて行った。特性値が黒ボク土と灰色低地土のいずれも正規分布を示した場合、両グループ間の算術平均 (AM) 値の差を Student の t 検定または Welch の t 検定を用いて危険率 5% レベルで検定した。少なくとも 1 つのグループの値が正規分布していない場合、グループ間の中央値の差を Mann-Whitney の U 検定を用いて危険率 5% レベルで検定した。

## 3. 結果

### 1) 土壌群ごとの玄米の放射性セシウム濃度および TF 値

Table 3-1 に土壌群ごとの玄米中の放射性セシウム濃度および TF 値の統計値を示す。いずれも、変動係数が約 1.0 あるいはそれ以上であり、変動が大きかった。黒ボク土の方が灰色低地土より、2011 年の玄米の放射性セシウム濃度 (AM 値) と 2012 年の TF 値 (中央値) が有意に高かった。AM 値に限れば、灰色低地土よりも黒ボク土で 3 年間とも大きくなる傾向であった。

玄米の放射性セシウム濃度は、3 年間で 100Bq/kg を超えなかった。最大値は、2011

年に 64.9 Bq/kg であった, 2012 年の最大値は 76.5 Bq/kg, 2013 年で 37.1 Bq/kg であり, 未熟低地土の値であった. このとき, TF 値は 2012 年に 0.257, 2013 年に 0.212 であり, 玄米の放射性セシウム濃度が比較的高いことに反映された.

内田・田上 (2007) が報告したように, TF 値は, 研究期間の 3 年間を通して対数正規分布を示した. このことから, TF 値を評価するには AM 値よりも幾何平均 (GM) 値を用いる方が適切である. TF 値の GM 値を 95% 信頼区間 (CI) とともに Table 3-1 に示す. 2011 年の黒ボク土の GM 値は 0.031 で, 95%CI は [0.010, 0.090] であった. 2012 年の GM 値は 0.010 へ低下し, 95%CI [0.0073, 0.014] であり, その範囲も狭くなった. しかし, 2013 年の GM 値の低下は小さく 0.0080 にとどまり, 95%CI は [0.0030, 0.021] であった. 灰色低地土壌の GM 値は, 3 年間すべてで黒ボク土の GM 値よりも小さく, 95%CI もはるかに小さかった. 2011 年の GM 値は 0.010 で, 95%CI は [0.0027, 0.038] であった. 2012 年の GM 値は 0.0046 で, 95%CI は [0.0023, 0.0094], 2013 年の GM 値は 0.0029 で, 95%CI は [0.0009, 0.0049] であった.

## 2) 黒ボク土と灰色低地土間での土壌中の放射性セシウム濃度および土壌特性値の比較

2012 年における放射性セシウムの土壌濃度, 土壌特性および作土深の土壌群ごとの統計値を Table 3-2 に示した (上述したように, 2012 年は他の 2 年よりも多くのサンプルが得られている). 2012 年の 2 つの土壌群間における特性値の統計的有意性は, 他の 2 年間とほぼ一致していた. T-Cs および Ex-Cs は, 黒ボク土と灰色低地土の間で有意的な差は認められなかった. 既報から予想されるように, リン酸吸収係数, T-C,

T-N および CEC については、3 年間いずれも黒ボク土の方が灰色低地土よりも大きかった。この傾向は、黒ボク土の CEC が大きいために Ex-CaO, Ex-MgO も同様に黒ボク土で大きかったが、2013 年にはこの傾向は認められなかった。同様に、粘土などの微細粒子は、3 年間すべてで灰色低地土よりも黒ボク土で高かったのに対し、粗砂は 2011 年と 2012 年には逆の傾向を示した。Ex-K<sub>2</sub>O と作土深は 2012 年に 2 つの土壌群で有意差が認められたが、他の 2 年間では認められなかった。pH と可給態 N の値は、2011 年のみ黒ボク土の方が有意に大きかった。

### 3) 玄米の放射性セシウム濃度、TF 値および主な土壌特性値の関係

本研究は、灰色低地土と比較することにより、黒ボク土における放射性セシウムの植物への可給性を明らかとすることを目的として行われた。このことから、ピアソンの相関係数の検定は、2 つの土壌群について別々に実施した。2011 年と 2013 年のサンプル数は少なく、統計的有意性の検出が困難であるため、2012 年の結果のみを Table 3-3, 3-4 に示す。

黒ボク土については、土壌特性値の中で、Ex-K<sub>2</sub>O は玄米の放射性セシウム濃度および TF と有意に負の相関を示し、次に負の相関が大きかったのは粘土であった。一方、粗砂は玄米の放射性セシウム濃度および TF と正の相関を示した。他の土壌特性はいずれも TF と有意な相関が認められなかった。Ex-K<sub>2</sub>O は粘土と正の相関を ( $r=0.330$ ,  $p<0.01$ )、T-C と負の相関 ( $r=-0.278$ ,  $p<0.05$ ) を示した。このことにより、Figure 3-1 に示すように、Ex-K<sub>2</sub>O と粘土/T-C との間に有意な正の相関が認められた ( $r=0.405$ ,  $p<0.01$ )。しかし、数点は回帰直線から外れる場合があった。リン酸吸収

係数, CEC, Ex-CaO, T-N は Table3-3 に示さなかった. 前 3 者は T-C と有意に正の相関を示したが, Ex-K<sub>2</sub>O との相関は認められなかった. 一方, T-N は Ex-K<sub>2</sub>O と負の相関を示したが, T-C との正の相関が非常に大きかった ( $r=0.962$ ,  $p<0.01$ ). このことは, T-C が他の土壌特性値との間のいくつかの関係 (Ex-K<sub>2</sub>O と粘土/T-C との関係など) を T-N に代わって説明できることを示している.

Figure3-2(a) に示すように, Ex-K<sub>2</sub>O と TF の間で指数関係的な有意性 ( $R^2=0.320$ ,  $p<0.01$ ) が認められた. しかし, 回帰式は十分には TF の変動を説明しなかった. TF 値は, 特に Ex-K<sub>2</sub>O 含量が 200 mg/kg 以下の場合, 急激に大きくなる傾向があった. また, Ex-K<sub>2</sub>O 含量が小さい場合, 数点のサンプルの TF 値が回帰曲線から大きく外れる場合があった. 一方, Ex-K<sub>2</sub>O 含量が約 200mg/kg 以上の場合, TF 値は減少したが, その程度は小さく, 変動も小さかった.

Ex-Cs 値は T-C と負の相関を示した ( $r=-0.445$ ,  $p<0.01$ ). Figure 3-2(a)および 3-3(a) が示すように, Ex-K<sub>2</sub>O と TF との関係は, Ex-Cs と TF との関係と類似しており, Ex-Cs が Ex-K<sub>2</sub>O と有意に正の相関を有していることを反映している ( $r=0.317$ ,  $p<0.01$ ). Ex-Cs 濃度が低いにもかかわらず, 一部のサンプルの TF 値が比較的大きいことは注目に値する. 粘土含量は, 粗砂含量と有意な負の相関を示した ( $r=-0.579$ ,  $p<0.01$ ).

灰色低地土では, いずれの土壌特性も玄米の放射性セシウム濃度と有意な相関を示さなかった. 粗砂のみが TF と有意な相関を示した ( $r=0.522$ ,  $p<0.05$ ). これらのことから, Table 3-3 に示したのと同じ特性値間のピアソンの相関係数を Table 3-4 に示す. いずれの土壌特性も Ex-K<sub>2</sub>O と有意な相関を示さなかった. また, Figure3-1 に示す

ように、Ex-K<sub>2</sub>O は、粘土/T-C から独立していた。Figure3-2(b) に示すように、Ex-K<sub>2</sub>O 含量が約 200mg/kg 以上の場合、TF 値とその変動は、黒ボク土に比べて明らかに小さかった。しかし、Ex-K<sub>2</sub>O 含量が 200 mg/kg 以下の場合、3 点のサンプルのうち 2 点 (1 点は未熟低地土) は、TF 値が 0.1 より大きかった。Figure3-3(b) に示すように、Ex-Cs も TF から独立していた。上記 2 点のサンプルは、Ex-Cs 濃度が低いにもかかわらず TF 値が 0.1 より大きかった。黒ボク土と同様に、粘土含量は粗砂含量と有意な負の相関を示した ( $r=-0.632$ ,  $p<0.05$ )。

Figure3-4 に示すように、2 つの土壌群とも TF は T-Cs から独立していた。

#### 4) Ex-K<sub>2</sub>O 含量が同等である場合の黒ボク土と灰色低地土の TF 値の比較

上述したように、黒ボク土では Ex-K<sub>2</sub>O は土壌特性の中で TF 値と最も高く負の相関を示した。そこで、黒ボク土の TF 値が灰色低地土の TF 値よりも大きいかどうかを確認するために、同等の Ex-K<sub>2</sub>O 含量を有する 2 つの土壌群間の TF 値を比較し、粘土/T-C, T-C および粘土含量とともに Table 3-5 に示した。

上述したように、TF 値は正規分布を示さなかった。このため、2 つの土壌群間の中央値の差を Mann-Whitney の U 検定を用いて検定した。主に灰色低地土のサンプル数が少ないため、検定できたのは 2 事例のみであった。2012 年、Ex-K<sub>2</sub>O 含量が 400mg/kg を超えるサンプルの TF 値は、2 つの土壌群間で有意な差は認められなかった。しかし、Ex-K<sub>2</sub>O 含量が 200mg/kg~400 mg/kg の範囲では、黒ボク土の TF 値は、灰色低地土の TF 値よりも有意に大きかった。AM 値に限れば、黒ボク土の TF 値は、同じ Ex-K<sub>2</sub>O 含量を有する灰色低地土の TF 値よりも大きくなる傾向があることを示

している。2012年には、5点の灰色低地土サンプルが T-C 含量で 60 g/kg を超えていた。これらのサンプルの TF 値は、ほぼ同等の Ex-K<sub>2</sub>O 含量を有する他の灰色低地土サンプルよりもわずかに大きくなる傾向があった。

黒ボク土の粘土/T-C, T-C および粘土の値は、Ex-K<sub>2</sub>O 含量に基づく3つのグループ間で有意な差が認められなかった。AM 値に限れば、Ex-K<sub>2</sub>O 含量が 200mg/kg 未満のグループの粘土/T-C 値は他の2つのグループよりも低く、T-C 含量は高かった。

#### 5) Ex-K<sub>2</sub>O 含量と TF 値との関係の年次変化

3年間の Ex-K<sub>2</sub>O 含量と TF 値の関係を Figure 3-5 (a), 3-5 (b) に示す。黒ボク土では、Ex-K<sub>2</sub>O 含量と TF 値の指数関数的な関係が、概ね3年間認められた。2011年のサンプルの中には、上述したように 95%信頼値の広い範囲を反映して、回帰曲線から大きく外れるサンプルもあった。3年間それぞれの回帰曲線は、TF 値が 2011年から2012年に大幅に減少し、2013年には減少がわずかであることを明瞭に示している。このことは、上述のとおり GM 値の変化を反映している。さらに、回帰曲線は、2011年から2012年の間では、Ex-K<sub>2</sub>O 含量が 200mg/kg 未満のサンプルにおいて TF 値の減少が大きいことを示している。

数点の灰色低地土サンプルの TF は 0.1 より大きかった。しかし、残りのサンプルの TF 値は3年間を通して非常に小さかった。

#### 6) TF 値に対する Ex-K<sub>2</sub>O, 粘土および炭素の影響

3年間を通じて収集されたサンプルにおける TF 値と Ex-K<sub>2</sub>O の変化を Table 3-6 に

示す。粘土/T-C, T-C, 粘土含量およびTF値が0.1を超えた事例も合わせて示す。TF値が0.1を超えたサンプルは、黒ボク土（サンプルA）、灰色低地土（サンプルL, M）および未熟低地土（サンプルN）であった。これらのサンプルは、いずれもEx-K<sub>2</sub>O含量が200mg/kg未満であった。さらに、サンプルLを除けば、粘土含量がきわめて小さく、10%以下であった。

2011年の黒ボク土サンプルA, BおよびCのTF値は約0.1と同等あるいはそれ以上であった。サンプルAおよびBのEx-K<sub>2</sub>O含量は200mg/kg未満であった。これら3点のサンプルはすべて、粘土/T-C値が2.0未満であった。これらのサンプルは、2011年から2012年にかけてTF値が著しく低下したが、2012年から2013年の間の低下は前年よりもはるかに小さく、2013年にはTF値が0.01にまでには低下しなかった。一方、2011年ではサンプルE, FおよびGのTF値は0.03未満であった。これら3点のサンプルのEx-K<sub>2</sub>O含量は400mg/kgより大きく、粘土/T-Cの値も3.0を超えた。このことは灰色低地土サンプルH, I, JおよびKと同様であった。E~K7つのサンプルのTF値は2012年には0.01以下に低下した。

本研究では、各圃場におけるK<sub>2</sub>O施用量を把握することはできなかったが、黒ボク土・灰色低地土サンプル双方においてEx-K<sub>2</sub>O含量の年次変動が観察された。2011年から2012年には、灰色低地土サンプル(J, K)のK<sub>2</sub>O含量が約300mg/kg以上減少したのに対し、灰色低地土サンプル(H, J, K)のK<sub>2</sub>O含量は2012年から2013年の間で約200mg/kg以上増加した。同様の増加が、黒ボク土サンプルEでも観察された。

**Table 3-1. Statistical values of radiocesium concentrations in brown rice and TF values among the soil groups.**

Year	Statistical values	R-Cs Bq/kg				TF				
		Soil groups	A	G	R	W	A	G	R	W
2011	number	10	8		18	10	8		18	
	arithmetic mean	32.0	a 14.0	b *	24.0	0.061	0.031	-	0.048	
	min.	3.2	<0.8		<0.8	0.001	0.001		0.001	
	max.	64.9	38.1		64.9	0.231	0.170		0.231	
	RSD	0.63	0.95		0.81	1.10	1.81		1.32	
	median	35.6	8.2		22.5	0.042	0.010	ns	0.024	
	geometric mean					0.031	0.010		0.019	
	95%CI(lower)					0.010	0.003		0.009	
	95%CI(upper)					0.090	0.038		0.042	
2012	number	66	17	1	84	66	17	1	84	
	arithmetic mean	19.0	11.5	-	76.5	18.2	0.019	0.013	- 0.257	0.020
	min.	<0.8	<0.8		<0.8	0.001	0.001		0.001	
	max.	65.9	62.0		76.5	0.115	0.117		0.257	
	RSD	1.01	1.53		1.10	1.12	2.11		1.68	
	median	11.0	5.1	ns	9.5	0.012	a 0.004	b *	0.010	
	geometric mean					0.010	0.005		0.009	
	95%CI(lower)					0.007	0.002		0.007	
	95%CI(upper)					0.014	0.009		0.012	
2013	number	10	5	1	16	10	5	1	16	
	arithmetic mean	7.1	1.2	-	37.1	7.1	0.016	0.003	- 0.212	0.024
	min.	0.5	0.2		0.2	0.0008	0.001		0.0008	
	max.	33.4	4.1		37.1	0.054	0.007		0.212	
	RSD	1.52	1.30		1.67	1.09	0.889		2.18	
	median	1.5	0.6	ns	1.1	0.009	0.002	ns	0.004	
	geometric mean					0.008	0.003		0.007	
	95%CI(lower)					0.003	0.0009		0.003	
	95%CI(upper)					0.021	0.005		0.015	

R-Cs: Total (<sup>134</sup>Cs+<sup>137</sup>Cs) radiocesium concentrations in brown rice. The detection limit in 2011 and 2012 was about 0.8 Bq /kg. The value was used for statistical calculation of the nondetected samples.

TF: Transfer factor.

Soil groups were based on the classification of cultivated soils in Japan (third approximation), by the Cultivated Soil Classification Committee (1995). A: Andosols, G: gray lowland soils, R: regosolic lowland soils, W: Whole the samples.

RSD: Relative standard deviation, The ratio of standard deviation to arithmetic mean.

95%CI: 95% confidential intervals.

-: Arithmetic mean values between Andosols and gray lowland soils were not compared using Student's t-test or Welch's t-test because the values of at least one group were not normally distributed. In this case, differences in medians between the groups were compared using Mann-Whitney's U test.

Values within column followed by different letters are significantly different at the 5% level. \*: significant at the 5% level. ns: Not significant at the 5% level.

**Table 3-2. Statistical values of radiocesium soil concentrations, and soil properties along with plow depth among the soil groups in 2012.**

Soil groups	T-Os	Ex-Cs	pH (H <sub>2</sub> O)	Phosphate adsorption coefficient	T-C	T-N	CEC	Ex-CaO	Ex-MgO	Ex-K <sub>2</sub> O	Av-N	Clay	Silt	Fine sand %	Coarse sand %	Plow depth cm
Statistical values	Bq/kg	Bq/kg			g/kg	g/kg	cmol <sub>c</sub> /kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	%	%	
<b>Andosols (n=66)</b>																
arithmetic mean	1098	44.3	6.1	1944 a	81.9	5.96	36.1 a	3963	491 a	275	154	12.2 a	36.7	32.6	18.5 b	17
min.	112	10.0	5.6	1540	25.0	2.50	14.9	1245	100	133	19	4.4	22.2	25.1	5.5	13
max.	2931	213.2	7.0	2360	135.8	9.30	52.7	10628	1422	593	266	21.5	49.8	47.9	31.5	21
RSD	0.55	0.66	0.05	0.11	0.30	0.23	0.22	0.38	0.46	0.41	0.32	0.27	0.16	0.14	0.31	0.12
median	977	37.1	6.0	1960	80.3 a	5.89 a	34.9	3645 a	481	234 b	148	12.0	37.1	32.0 b	18.9	17 a
<b>gray lowland soils (n=17)</b>																
arithmetic mean	1095	53.7	6.0	1145 b	45.1	3.51	24.6 b	2758	367 b	328	129	10.6 b	27.8	37.1	24.5 a	16
min.	111	14.5	5.7	740	14.3	1.43	12.7	590	28	158	55	5.5	5.6	25.9	7.5	10
max.	2195	122.0	7.0	1490	101.0	7.01	46.2	4232	631	542	215	22.4	44.0	57.5	46.1	21
RSD	0.57	0.59	0.06	0.23	0.61	0.51	0.40	0.41	0.47	0.34	0.33	0.34	0.42	0.21	0.40	0.18
median	980	45.1	5.9	1140	36.7 b	2.95 b	21.3	2835 b	350	321 a	127	10.7	28.1	37.0 a	24.1	15 b
arithmetic mean	-	-	-	*	-	-	*	-	*	-	-	*	-	-	*	-
median	ns	ns	ns	*	*	*	*	*	*	*	ns	*	ns	*	*	*
<b>regosolic lowland soils (n=1)</b>																
arithmetic mean	298	38.2	6.2	900	32.8	2.49	16.6	2108	156	172	76	3.2	14.9	33.6	48.3	15
<b>Whole the samples (n=84)</b>																
arithmetic mean	1087	46.1	6.1	1770	73.9	5.42	33.5	3697	462	285	148	11.8	34.6	33.5	20.1	16
min.	111	10.0	5.6	740	14.3	1.43	12.7	590	28	133	19	3.2	5.6	25.1	5.5	10
max.	2931	213.2	7.0	2360	135.8	9.30	52.7	10628	1422	593	266	22.4	49.8	57.5	48.3	21
RSD	0.56	0.64	0.05	0.23	0.40	0.33	0.29	0.41	0.48	0.40	0.33	0.30	0.24	0.17	0.38	0.13
median	959	37.9	6.0	1880	74.4	4.58	33.4	3563	457	241	143	11.6	36.5	32.5	19.8	16

--Arithmetic mean values between Andosols and gray lowland soils were not compared using Student's t-test, or Welch's t-test, because the values of at least one group were not normally distributed. In this case, differences in medians between the groups were compared using Mann-Whitney's U test.

Values within column followed by different letters are significantly different at the 5% level. \*: significant at the 5% level. ns: Not significant at the 5% level.

**Table 3-3. Pearson's correlation coefficients (r) among radiocesium concentrations in brown rice, TF and main soil properties for Andosols in 2012.**

R-Cs, TF, Soil properties	R-Cs	TF	Ex-Cs	T-C	Ex-K <sub>2</sub> O	Clay
TF	—	—				
Ex-Cs	0.091	-0.157	—			
T-C	-0.004	0.027	-0.445 **	—		
Ex-K <sub>2</sub> O	-0.353 **	-0.426 **	0.317 **	-0.278 *	—	
Clay	-0.334 **	-0.334 **	0.084	-0.054	0.330 **	—
Coarse sand	0.412 **	0.264 *	-0.013	-0.019	-0.197	-0.579 **

\*\* and \* : Significant at the 1% and 5% levels, respectively.

n=66.

**Table 3-4. Pearson's correlation coefficients (r) among radiocesium concentrations in brown rice, TF and main soil properties for gray lowland soils in 2012.**

R-Cs, TF, Soil properties	R-Cs	TF	Ex-Cs	T-C	Ex-K <sub>2</sub> O	Clay
TF	—	—				
Ex-Cs	-0.246	-0.260	—			
T-C	0.406	0.044	-0.190	—		
Ex-K <sub>2</sub> O	-0.301	-0.400	0.121	-0.033	—	
Clay	-0.345	-0.396	-0.092	0.019	0.085	—
Coarse sand	0.265	0.522 *	-0.199	-0.318	-0.126	-0.632 *

\* : Significant at the 5% level.

n=17.

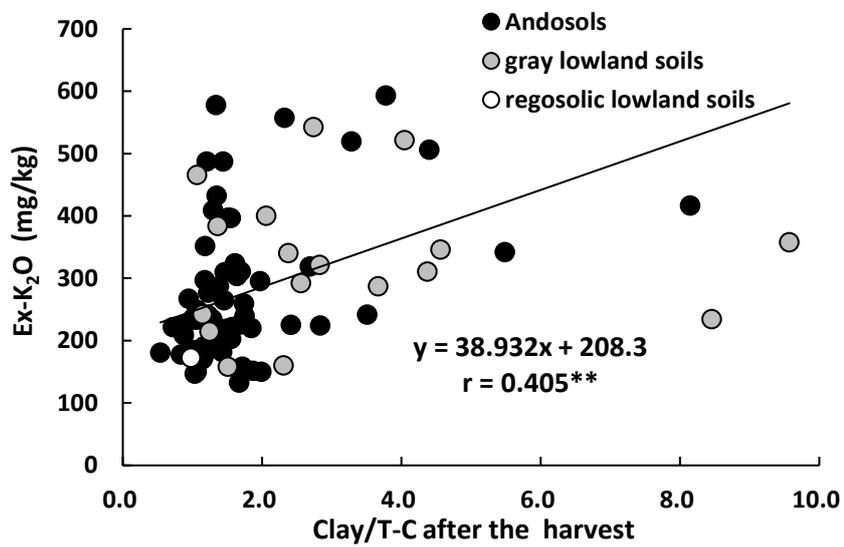


Figure 3-1. Relationship between the Clay/T-C value and Ex-K<sub>2</sub>O content in soil after the harvest in 2012.

The regression line is for Andosols. \*\*:Significant at the 1 % level.

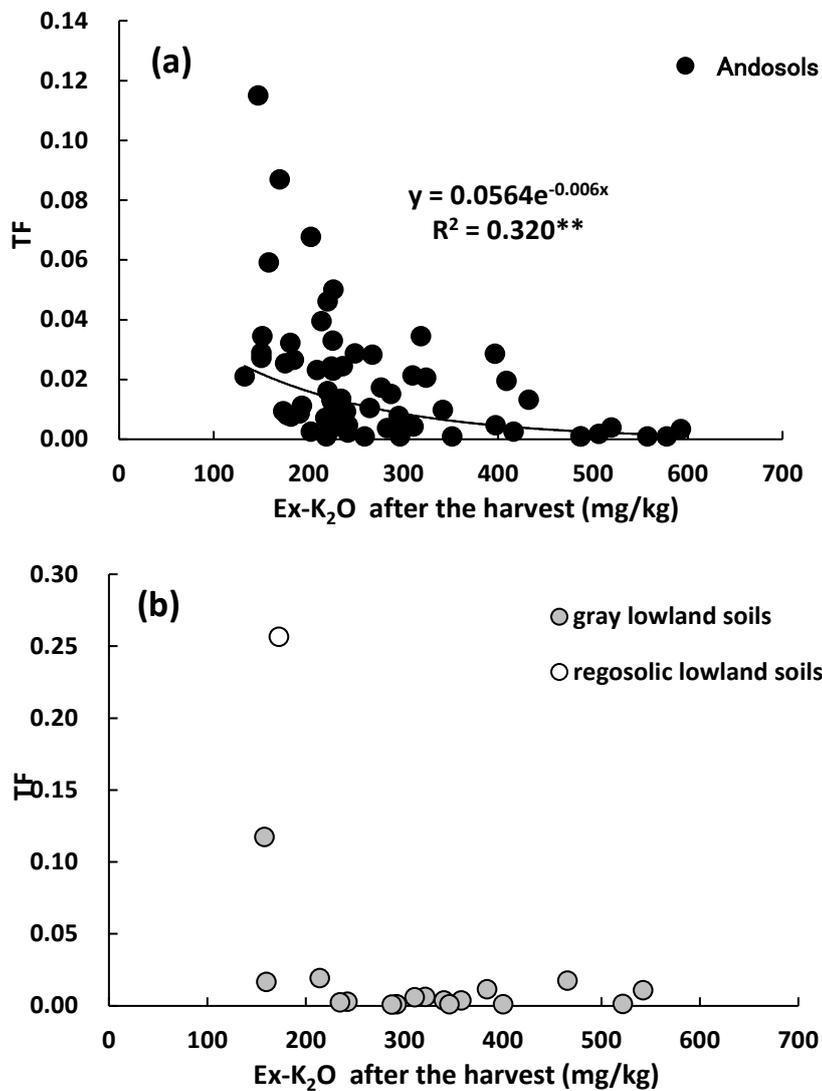


Figure 3-2. Relationship between Ex-K<sub>2</sub>O content in soil after the harvest and TF in 2012.

(a)Andosols. \*\*:Significant at the 1 % level. (b)lowland soils.

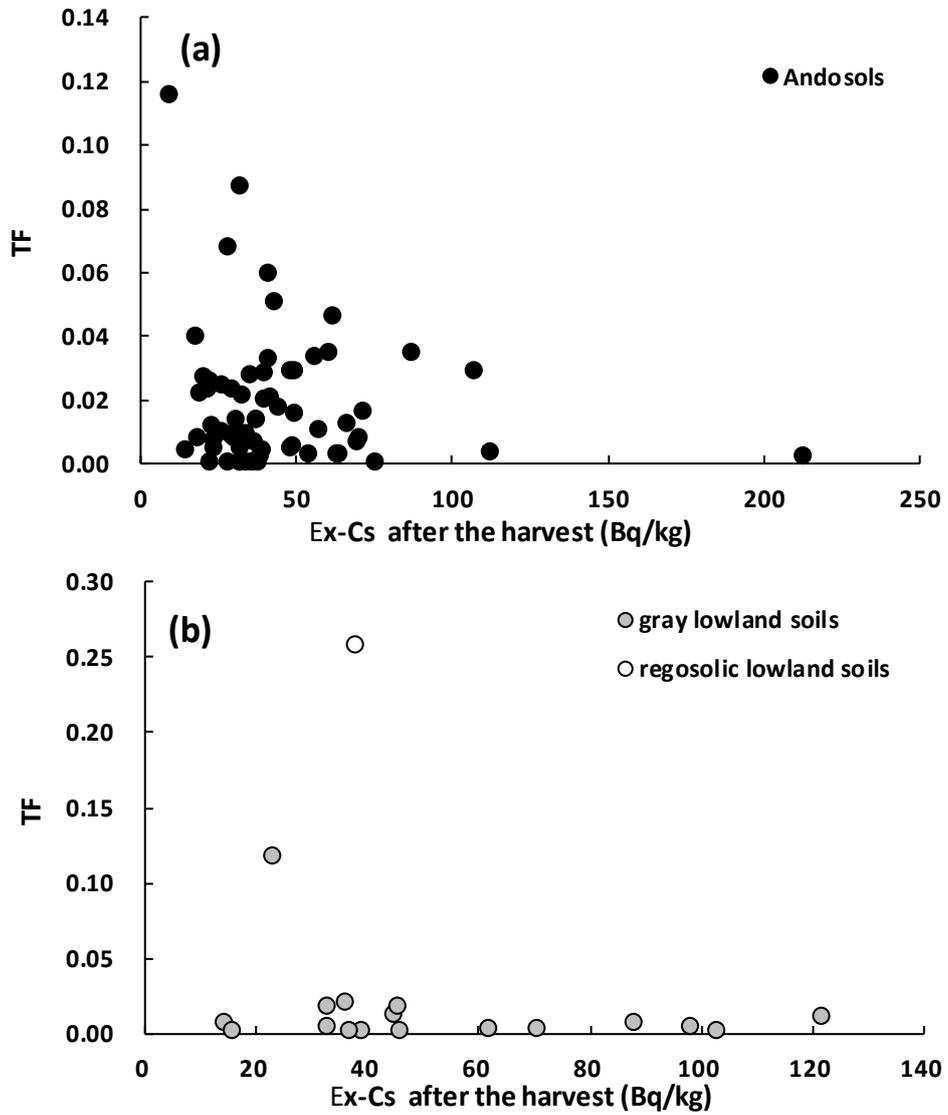


Figure 3-3. Relationship between Ex-Cs concentration in soil after the harvest and TF in 2012.  
 (a) Andosols, (b) lowland soils.

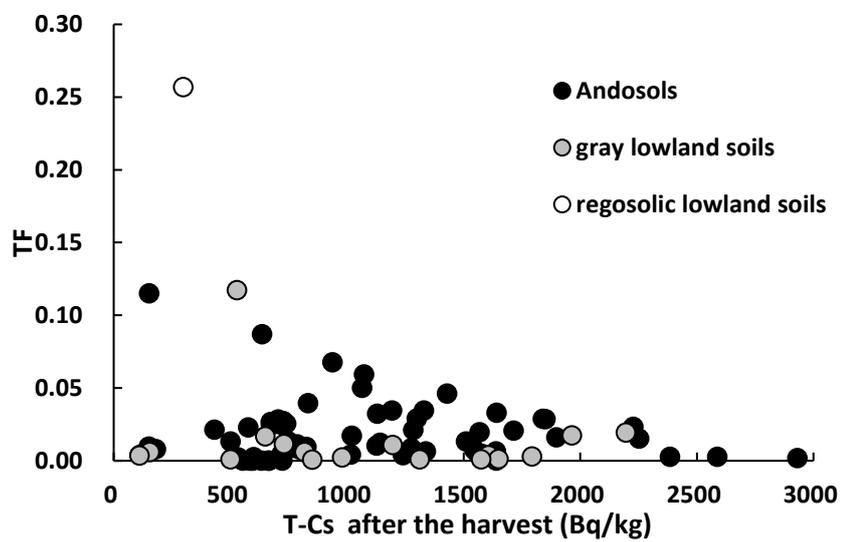


Figure 3-4. Relationship between T-Cs concentration in soil after the harvest and TF in 2012.

**Table 3-5. Comparison of TF values between Andosols and gray lowland soils with the same Ex-K<sub>2</sub>O content.**

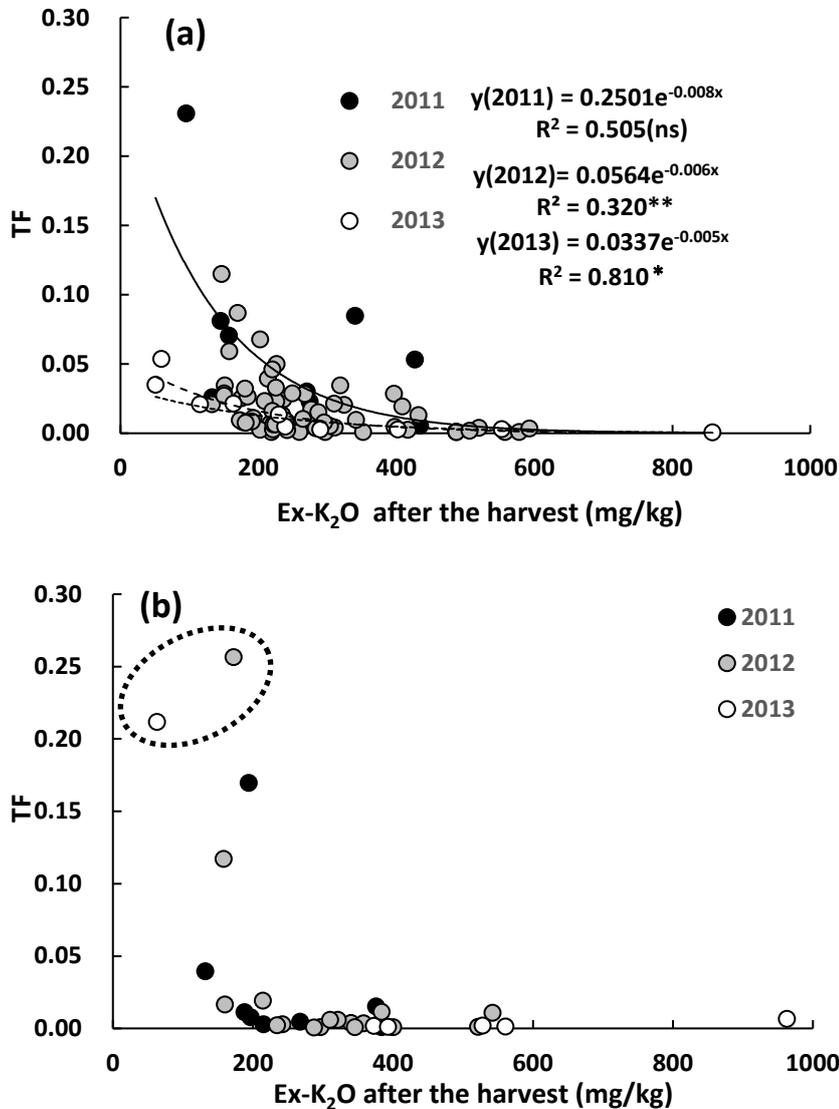
Year	Soil groups	K <sub>2</sub> O < 200mg/kg				K <sub>2</sub> O ~ 400mg/kg				K <sub>2</sub> O > 400mg/kg						
		Ex-K <sub>2</sub> O mg/kg	TF	T-C g/kg	Clay/T-C %	Ex-K <sub>2</sub> O mg/kg	TF	T-C g/kg	Clay/T-C %	Ex-K <sub>2</sub> O mg/kg	TF	T-C g/kg	Clay/T-C %			
2011	Andosols	n=4				n=3				n=3						
		132±27	0.102±0.089	1.34±0.33	101.6±22.3	13.7±4.6	295±39	0.046±0.034	1.68±0.45	103.7±15.2	17.2±3.8	449±33	0.020±0.029	1.85±0.23	97.3±34.1	17.6±4.5
	gray lowland soil:	n=2				n=4				n=4						
		178±31	0.057±0.076	2.89±1.10	45.2±14.7	11.9±0.9	310±83	0.0059±0.0064	3.76±0.82	34.3±9.5	12.5±2.8	-	-	-	-	
2012	Andosols	n=15				n=41				n=10						
		168±18	0.034±0.033	1.27±0.40	87.6±18.5	10.8±3.1	250±51	0.017±0.015	1.61±0.83	83.6±24.1	12.2±3.1	498±66	0.0049±0.0063	2.86±2.20	66.4±30.6	14.2±3.9
	gray lowland soil:	n=2				n=11			a	n=4			0.0022			
		159±1	0.067±0.071	1.91±0.56	33.2±5.0	6.2±0.9	303±55	0.0053±0.0056	3.89±2.83	44.7±27.2	11.8±3.7	482±64	0.0076±0.0080	2.48±1.25	52.2±37.5	9.7±2.7
							(n=3)	0.0036	b	(n=2)	0.0060	(n=2)	0.0092±0.012			
								0.011±0.080								
2013	Andosols	n=4				n=3				n=3						
		97±53	0.032±0.015	1.30±0.32	97.4±19.3	12.8±4.5	253±32	0.0071±0.0058	3.06±1.32	65.6±18.0	18.5±3.3	604±232	0.0022±0.0012	4.21±3.43	65.9±43.0	18.5±2.3
	gray lowland soils	n=2				n=2				n=3						
						383±14	0.0015±0.0005	2.98±0.45	36.8±6.1	10.8±0.2	684±242	0.0034±0.0030	4.83±0.92	29.1±9.9	14.4±7.1	

Because TF values were not normal distributed, the differences in medians between Andosols and gray lowland soils were compared by using Mann-Whitney' s U test. - : the test was not carried out because of small sample numbers.

Values denote arithmetic mean ± standard deviation, and medians were additionally shown below the values when Mann-Whitney' s U test was carried out.

Values within column followed by different letters are significantly different at the 5% level. \*: significant at the 5% level. ns: Not significant at the 5% level.

TF values of gray lowlands soils samples with T-C contents greater than 60g/kg were shown in parentheses.



**Figure 3-5. Relationship between Ex-K<sub>2</sub>O content in soil after the harvest and TF for the three years of the study.**

(a) Andosols. Regression lines: solid line: 2011, dashed line: 2012, dotted line: 2013. \*\* and \*: Significant at the 1 % and the 5 % level, respectively. ns: Not significant at the 5 % level. (b) lowland soils. Regosolic lowland soils are encircled.

**Table 3-5. Changes in TF values and Ex-K<sub>2</sub>O in samples collected in each of the three years, and the samples with TF exceeding 0.1.**

Soil groups	TF, Soil properties	Samples Clay/T-C	T-C g/kg	Clay %	2011		2012		2013	
					Ex-K <sub>2</sub> O mg/kg	TF	Ex-K <sub>2</sub> O mg/kg	TF	Ex-K <sub>2</sub> O mg/kg	TF
Andosols	A	0.94	81.0	7.6	95	0.231	147	0.115	51	0.035
	B	1.76	99.4	17.4	145	0.081	150	0.027	164	0.021
	C	1.34	115.9	15.5	340	0.085	310	0.021	115	0.021
	D	1.82	82.0	14.9	285	<0.02 *	295	0.008	239	0.005
	E	3.29	58.5	19.2	407	<0.007 *	241	0.002	552	0.003
	F	4.77	45.5	21.5	405	<0.03 *	342	0.010	290	0.003
	G	7.87	25.9	20.4	460	<0.006 *	416	0.003	402	0.003
gray lowland soils	H	4.03	22.1	8.9	376	0.015	310	0.006	963	0.007
	I	2.75	39.8	10.9	486	<0.03 *	321	0.006	373	0.002
	J	7.20	17.6	12.1	529	<0.005 *	234	0.002	560	0.001
	K	6.74	35.9	22.4	662	<0.04 *	358	0.004	528	0.002
	L	3.46	35.6	12.3	194	0.170	-	-	-	-
	M	1.50	36.7	5.5	-	-	158	0.117	-	-
regosolic lowland soil	N	0.98	32.8	3.2	-	-	172	0.257	63	0.212

The values of clay/T-C, T-C and clay were used average values for three (two) years.

\*: the seven samples of which radiocesium in brown rice was not detected because of short counting time for measurement with a germanium semiconductor detector. These data were not used for the statistical analysis.

-:Not collected.

## 4. 考察

### 1) 黒ボク土と灰色低地土間における TF 値と土壌特性の違い

TF 値は T-Cs とは独立しており, Nisbet and Woodman (2000) の報告と一致している. 彼らは, この独立性が植物による放射性核種の吸収の予測において, TF 値が有効に機能すると結論づけている. このことから, 以下の議論は主に TF 値に焦点を当てていくこととする.

Delvaux *et al.* (2000) は, RIP 値と TF 値との間に負の相関を見いだした. Vanderbroke *et al.* (2012 年), 山口ら (2017) は, 黒ボク土の RIP 値が他の土壌群の RIP 値よりも低いことを示した. しかし, 著者の知る限りでは, 黒ボク土で生育した水稲玄米の TF 値が他の土壌群で生育した水稲玄米よりも大きいことを明確に示す報告は無い. TF 値は対数正規分布を示すため, 黒ボク土と灰色低地土との間で AM 値を用いて統計的な有意差を示すことは困難であった. しかし, 2012 年では黒ボク土の TF 値の中央値は, 2012 年の灰色低地土よりも有意に大きかった. さらに, 3 年間を通じて黒ボク土の TF 値の GM 値は, 灰色低地土より大きかった. 黒ボク土において, TF 値と最も大きい相関を示したのは Ex-K<sub>2</sub>O ( $r=-0.426$ ,  $p<0.01$ , 2012 年) であった. 唯一の事例ではあるが, Ex-K<sub>2</sub>O 含量が同等の場合, 黒ボク土の TF 値は灰色低地土よりも有意に大きく, 上記の結果が確認されることとなった. 黒ボク土で生育した水稲玄米の放射性セシウム濃度も灰色低地土よりも大きかった.

黒ボク土において, Ex-K<sub>2</sub>O に次いで TF 値と大きい相関を示したのは粘土で, 負の相関であった ( $r=-0.334$ ,  $p<0.01$ , 2012 年). 土壌の種類に関わらず, TF 値が 0.1 を超えた事例は 4 サンプルであった. これらは, Ex-K<sub>2</sub>O 含量が 200mg/kg 未満であり, そ

のうち 3 点は粘土含量が 10%未満であった。これらの結果は、粘土が放射性セシウムの吸着剤であるという事実と一致する (Cornell,1993)。黒ボク土、灰色低地土双方とも粗砂は TF と有意な正の相関を、粘土と負の相関を示した。これらのことから、粗砂は粘土含量を減らすことにより、放射性セシウムの吸着において間接的な役割を果たす可能性が高い。

有機物は、放射性セシウムの粘土鉱物の吸着部位へのアクセスを妨げることにより、その移動性と生物への可給性の点において重要な役割を果たしている (Staunton *et al.*, 2002)。Yamaguchi *et al.* (2017) は、黒ボク土の RIP 値が T-C 含量の増加に伴って減少することを示した。本研究の結果は、放射性セシウムの生物への可給性、特に  $K_2O$  の移動性に T-C が重要な役割を果たすことを明瞭に示している。黒ボク土において、 $Ex-K_2O$  と粘土/T-C に有意な相関が認められ ( $r=0.405$ ,  $p<0.01$ , 2012 年), T-C 含量が大きいと  $K_2O$  の粘土鉱物サイトへの吸着が弱まる可能性が大きい。これらのことから、粘土/T-C 値が小さいことが黒ボク土の比較的高い TF 値を一部説明することができる。森塚 (2008) は、負電荷の部位がアロファンおよび腐植に由来する黒ボク土は、灰色低地土に比べて  $K_2O$  の損失を受けやすいことを指摘している。本研究では、黒ボク土の粘土鉱物組成を同定しなかったが、上述のように主要な粘土鉱物はおそらくアロファンであろう。さらなる詳細な調査が必要であるが、 $Ex-K_2O$  含量の年次間変動が黒ボク土、灰色低地土双方から確認された。玄米の放射性セシウム濃度を低下させるために、作付け前土壌の  $Ex-K$  は 200 mg/kg ( $Ex-K_2O$  では約 250 mg/kg に相当する) に設定された (加藤ら, 2015)。今後も玄米で放射性セシウム濃度が高い濃度で検出される場合には、土壌の  $Ex-K_2O$  基準の見直しが必要である。

可給態窒素濃度の高い土壌からは、比較的多量のアンモニウム態窒素が嫌気条件下で長期間にわたり放出されることが予想される。天正ら (1961) は、嫌気条件下ではアンモニウム態窒素によって、水稻の放射性セシウム吸収が促進されることを示した。しかし、TF 値に対する可給態窒素の影響は本研究では認められなかった。

## 2) 黒ボク土と灰色低地土の TF 値の年次変化の違い

2011 年、黒ボク土と灰色低地土いずれも TF 値の GM 値は、原発事故前に報告されたものよりも 1 桁大きかった。内田・田上 (2007) は GM 値 0.0033 を報告している。駒村ら (2005) は、GM 値 0.0047, 95%CI [0.00057, 0.033] を報告している (この値は、塚田ら (2011) が 1990 年から 2000 年までの駒村らのデータに基づいて計算したものである)。灰色低地土は、小さい Ex-K<sub>2</sub>O および粘土含量のために TF 値が 0.1 より大きかった場合を除けば、TF 値は 3 年間を通じて比較的低かった。その結果、2012 年の GM 値は 0.01 を下回り、これは上記のように原発事故前の報告値と同等であった。2012 年における黒ボク土の GM 値の急激な低下は、放射性セシウムが腐植からアロファンなどの粘土鉱物に移行した可能性を示唆している。この期間では、Ex-K<sub>2</sub>O 含量が 200mg/kg 未満で、粘土/T-C 値が小さいサンプルは、TF 値が最も急激に低下した。しかし、2012 年から 2013 年の間では TF 値の低下は極めて小さかった。これらのサンプル中の放射性セシウムは、アロファンの可逆的吸着および固定特性のために長期間にわたって水稻への可給性が持続されると考えられる。

### 3) 1mol/L 酢酸アンモニウム溶液で抽出した Ex-Cs の黒ボク土における有効性

最近では、福島県の土壌を使用して Cs の稲体への可給性をカリウムの可給性と組み合わせ、その効果についての研究が進められている。本研究では、Ex-K<sub>2</sub>O 含量は TF 値と最も相関が高かったが、r 値は 2012 年では-0.426 に過ぎなかった。TF 値の予測精度を向上させるために、重回帰分析を行った。しかし、粘土、粗砂、Ex-Cs など説明変数を 5% レベルで追加することができなかった。一方、矢ヶ崎ら (2019a) の Ex-<sup>137</sup>Cs と Ex-K<sub>2</sub>O の 2 つの説明変数を持つモデルは、福島県内の玄米の <sup>137</sup>Cs 濃度の変動を非常によく説明している。Kondo *et al.* (2015) の結果は、福島県内の 4 つの低地土壌を用いて、Ex-<sup>137</sup>Cs (Bq/kg)/Ex-K<sub>2</sub>O (mmol/kg) が稲体の Cs 吸収を推定できることを示唆している。どちらの報告においても、Ex-<sup>137</sup>Cs 濃度の増加に伴って稲体の Cs 吸収も増加している。本研究では、Figure 3-6 に示すように、Ex-Cs/Ex-K<sub>2</sub>O の値は、黒ボク土、灰色低地土双方とも TF 値と有意な相関を示さなかった。本研究と福島県での 2 つの報告との間の結果の違いは、一部次の理由によると考えられる。(1)本研究における Ex-Cs [<sup>134</sup>Cs+<sup>137</sup>Cs] 濃度の中央値は、Table3-2 に示すように 37.9 Bq/kg (2012 年)であり、矢ヶ崎 (2019b)らの 2012 年から 2015 年までの Ex-<sup>137</sup>Cs 濃度の中央値 28~80 Bq/kg と比べて低い濃度であった。(2)本研究の Ex-Cs/Ex-K<sub>2</sub>O 値は最大 20 であり、Kondo *et al.* (2015) が報告した最大値 250 より極めて小さい。加えて、本研究において黒ボク土で Ex-Cs は Ex-K<sub>2</sub>O と有意な相関を示したが、灰色低地土では相関を示さなかった。このことは、黒ボク土においては、Ex-Cs ではなく、Ex-K<sub>2</sub>O が TF 値の変動性を説明することを示している。このことから、1mol/L 酢酸アンモニウム溶液抽出による Ex-Cs は、黒ボク土における放射性 TF の変動性を説明するためには適切ではない可

能性が高い。

杉山・阿江 (2000) は、陸稲が黒ボク土における交換不能な形態とみなされる熱硝酸抽出カリウムを容易に吸収することを見出している。Ex-Cs および Ex-K<sub>2</sub>O の酢酸アンモニウム抽出法の一般性を土壌群ごとに決定するために、さらなる調査が必要である。黒ボク土のより適切な抽出方法は、長期的に高い放射性セシウム濃度が続いた場合のリスクをさらに低減するために、実現可能な対策を実施するために有用である。

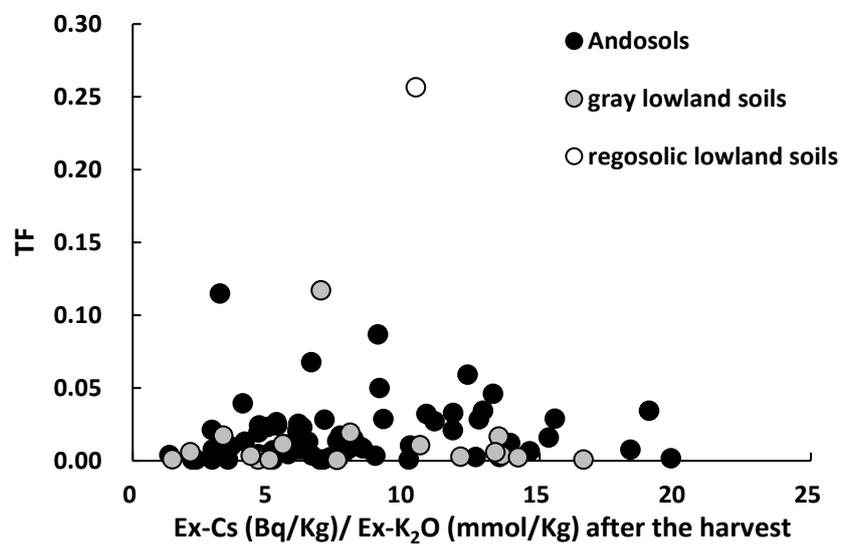


Figure 3-6. Relationship between Ex-Cs/Ex-K<sub>2</sub>O in soil after the harvest and TF in 2012

## 5. 結論

TF 値は、灰色低地土よりも黒ボク土で高くなる傾向があり、黒ボク土で生育した水稲玄米の放射性セシウム濃度も高くなった。本研究の結果は、放射性セシウムの生物への可給性、特に  $K_2O$  の移動性に T-C が重要な役割を果たすことを明瞭に示している。Ex- $K_2O$  と粘土/T-C との間の正の相関関係は、黒ボク土では認められたが、灰色低地土では認められなかった。このことは、粘土/T-C 値が低いことが黒ボク土の比較的高い TF 値を一部説明できる。玄米で高い放射性セシウム濃度が依然として検出された場合、土壌中の Ex- $K_2O$  含量の基準は、さらなる改訂が必要である。Ex- $K_2O$  含量が 200 mg/kg 未満で、粘土/T-C 値が低い黒ボク土は、長期間にわたり水稲への放射性セシウム移行に対して最も脆弱であると考えられる。1mol/L 酢酸アンモニウム溶液抽出による Ex-Cs は、黒ボク土における TF 値の変動性を説明することに対して適切ではないと考えられる。黒ボク土のより適切な抽出方法は、玄米の放射性セシウム汚染の長期的なリスクをさらに低減するために実現可能な対策を実施するのに有用である。

## 第 4 章 総合考察

本研究は、農薬、温室効果ガスおよび放射性セシウムの環境中における動態を明らかとし、その放出量や人体への摂取量を削減することを目的とした。これら三つの研究対象の動態についてはそれぞれの節および章で考察したので、ここではこれらが関連しあうことを中心に包括的に考察する。

### 1. 人体への農薬摂取の把握・推定

1990 年から 1995 年にかけて実施したトータルダイエツスタディの対象農薬は、イソキサチオン、DDVP、DEP、ジネブ、ジスルホトン、イプロジオン、MEP、マラソン、ダイアジノン、TPN およびプロシミドンであった。このうち前者 4 農薬については全ての食品群から未検出であった。一方、後者 7 農薬についてはいずれかの食品群から検出され、使用量が比較的多いことに起因した。農産物検査においてプロシミドン、TPN、イプロジオン、マラソンは検出率が高い農薬にリストアップされている（検出率が高い順に列挙。検出率はいずれも数%ではある）。摂取量の対 ADI 比では、ジスルホトンの 9.3%、他の 6 農薬は 0.1%と同等以下であった。このことは他のトータルダイエツスタディによる報告事例とほぼ一致した。また、これら 7 農薬のうちジスルホトンを除く 6 農薬については、水洗、調理による農薬の減衰を把握するため、水洗、調理を実施しない試料も分析した。MEP、マラソン、ダイアジノンは穀類にも散布されており、これらが穀類に残留した場合、減衰率は小さかった。一方、果実、野菜等に残留した場合、調理による減衰率は比較的大きかった。特に TPN の減衰率は非常に大きく、水溶解度が極めて小さいことで一部説明できる。2014 年 9 月には ADI に加えて、食物を一度に多量に摂取した場合を想

定した急性参照用量 (Acute Reference Dose, 以下 ARfD と表記) も残留基準の評価に加えられている (農林水産省, 2014). ARfD では, 食品の摂取量について 97.5% タイル値を採用している (厚生労働省医薬食品局食品安全部, n.d.). 仮に摂取量が正規分布した場合には, 97.5% タイル値は平均値+(標準偏差値×2.24)に相当することから, 今回調査の対 ADI 比の値は, ARfD に基づいても健康上問題となるものではない (第 1 章・第 1 節).

1988 年から 1990 年に水田に空中散布された農薬の大気中濃度を経時的に測定し, 大気経路による人体への摂取量を試算した. 空中散布された農薬の大気中濃度は時間に対して対数関数的な低下を示した. また, BPMC, ダイアジノンに比べてピリダフェンチオンの気中濃度は急激な低下を示し, 蒸気圧が低いことに起因した. 大気中濃度に基づき, 散布直後から 24 時間後までの散布区域内における農薬の吸入を試算すると, 対 ADI 比ではダイアジノン 30%, BPMC 2.2~7.8%, ピリダフェンチオン 10.6~11.1% となる. 農薬の摂取は, 食物経路よりも大気経路による方が人体への影響は大きいと考えられている. しかし, 確立された試験法はなく, 農薬の経口投与における最大無作用量などの値を吸入暴露の値とする場合には便宜上, (吸入暴露の値)=(経口投与の値)×1/4 とする場合がある (農林水産航空協会, n.d.). この考えに立てば, ダイアジノンの対 ADI 比 30% は, いわゆる「吸入暴露の基準値」を超えることとなる. ただし, 散布直後から 3 時間散布区域に立ち入らなければ, 摂取量は半分となる. さらに散布 1 日後から 2 日後までの対 ADI 比は BPMC 0.27%, ピリダフェンチオン 7.8% に低下した. また年度, 農薬によって多少の変動はあるが, 散布区域外 1000m での農薬摂取量は, 散布区域内の 50% に達する. 森山ら(1994)は, 空中散布農薬の濃度を散布区域内お

よび区域外数地点において調査し、大気中濃度は、散布区域からの距離に応じて対数関数的に減少することを報告している。このことは、本研究においてドリフトによる飛散量が散布区域からの距離に応じて対数関数的に減少したことと一致し、大気中濃度と飛散量は相関が大きいことを示唆している。勿論、風向等の条件を考慮する必要があるが、散布区域からの距離が長くなるほど吸入暴露量は格段に低下することとなる(第1章・第2節)。

1999年から2000年に雨水中の農薬濃度を測定した。過去に雨水中の農薬濃度および大気中の農薬濃度を同時に測定した事例から回帰式を作成し、本研究において比較的検出率の高かった農薬の大気中濃度を推定した。本研究における雨水濃度平均値から推定される大気中濃度平均値は、フサライド  $0.017\text{ng}/\text{m}^3$ ～チオベンカルブ  $26.7\text{ng}/\text{m}^3$ の範囲となる。これらの濃度の時に吸入暴露量を計算すると、対ADI比ではチオベンカルブで0.089%、MEPで0.066%、エスプロカルブで0.041%、BPMCで0.033%、ダイアジノンで0.009%、フサライドで  $1.2 \times 10^{-5}\%$  となる。BPMCおよびダイアジノンのこの値は、上述した空中散布による吸入暴露量と比較すると2～3オーダー小さい値である(第1章・第4節)。

上記の結果をまとめると、一般的な国民が摂取する農薬はほぼ食物経路によるものであり、使用量の多い農薬において最大で対ADI比約10%程度のものもあるが、0.1%以下の農薬が多い。空中散布区域周辺では、一時的にいわゆる「吸入暴露の基準値」を超過する場合がある。地上散布の場合は、格段に吸入暴露量は小さくなる(BPMCと比較すると、本研究の空中散布では対ADI比で2.2～7.8%、他県の地上散布では対ADI比せ0.1%程度である)。

## 2. 農薬の特性値等に基づく環境動態の評価

本研究の目的の一つに農薬の特性値を用いて得られた試験結果と照らし合わせることで環境中の動態を評価することがある。本研究では、次のことが明らかとなった。空中散布後の大気中濃度の減衰は蒸気圧に依存する（第1章・第2節）。主に粒剤で施用される水田除草剤の雨水残留の検出率はヘンリー則定数（=蒸気圧/水溶解度）に依存する（第1章・第3節，第4節）。加えて，トータルダイエツスタディでは，農薬の水溶解度が水洗，調理による残留の減衰程度を一部説明する（第1章・第1節）。

一方，既存の特性値のみでは農薬の環境中での動態を評価できない場合もある。1980年代，アメリカでは毒性が強いアルジカーブが地下水から検出され問題となった（藤縄・飯塚，1990）。アルジカーブは水溶解度が4930mg/L（Table 1-1）と大きく，地下水からの検出は非常に納得できる。農薬の地下水への浸透しやすさを示す指標として地下水偏在指数，GUSがある（ $GUS = \log t_{1/2} \times \log(4 - \log K_{oc}) : t_{1/2}$ ；土壤中半減期， $K_{oc}$ ；土壤有機炭素吸着定数）。一般的に水溶解度が大きい農薬は土壤中半減期が短い傾向がある。 $K_{oc}$ は土壤と水との平衡定数であることから，水溶解度が大きい農薬は $K_{oc}$ が小さくなる。水溶解度が小さい農薬については，いずれも逆の傾向である。アトラジンは水溶解度が30mg/Lと農薬の中では中程度であるが，土壤中半減期が60-150日と比較的長いため，GUSは3.45であり，アルジカーブの3.46と同等である（Table 1-1）。このため，アトラジンは欧米の地下水からの検出率が高く，多くの研究が行われている（Helling *et al.*, 1988; Sigua *et al.*, 1993; Isensee *et al.*, 1988; Demon *et al.*, 1994; Isensee and Sadeghi, 1995）。本研究では，GUSが比較的大きいリニユロン（GUS:2.05），プロメトリン（GUS :2.58）は浸透水から全く検出されなかった。 $K_{oc}$ は分析

操作が煩雑であるため、本研究では *Koc* の代わりに土壌残留の WSF/ASF を用いた。このときリニュロンの WSF/ASF は小さく、試験圃場における *Koc* が大きいことが想定された。プロメトリンは、文献値より試験圃場での土壌中半減期が極端に短かった。2 農薬の浸透水からの不検出は、これらに起因すると想定できる。逆にイプロジオン (GUS:1.15) は 2 年間とも浸透が認められた。このように、スクリーニングモデルである GUS でさえも実圃場での実態とは大きな乖離が認められる (第 1 章・第 5 節)。加えて、PCNB の水溶解度が 0.6mg/L と小さいことは、極めて小さい GUS0.04 に反映されている。第 1 章・第 5 節の緒言で触れた、浅間山麓における PCNB の地下水からの検出事例は、浸透しやすい土壌条件に加え、使用量が多いことに起因すると考えられる。

特性値以外では、次のことが明らかとなった。主に粉剤、乳剤、水和剤で散布された農薬は、容易に大気中へ移行することが示唆される (第 1 章・第 3 節, 第 4 節)。このことに加え、使用量が多いことが雨水中の残留量の多さや地点間変動の小ささに反映されていた (第 1 章・第 4 節)。フサライドはピリダフェンチオンと蒸気圧がほぼ同等であることから大気中での滞留時間は短いことが想定された。しかし、フサライドについても上記の結果が得られたことは、場合によっては特性値以上に特に使用量、加えて剤型、散布方法などが特定の環境中での動態に影響を及ぼすことを示している (第 1 章・第 4 節)。このように、既存の文献値を用いるだけでは農薬の環境中動態を予測できない事例が見られた。

1999 年から 2000 年に実施した雨水中の残留調査の中で水田除草剤チオベンカルブ、エスプロカルブは散布期間以外にも頻度よく検出された。加えて、1988 年から 1992 年に実施した調査では水田除草剤モリネートも調査場所によっては上記 2 農薬と同様

な検出を示した。これらの農薬はヘンリー則定数が比較的大きく、使用量も比較的多いことが検出率の高さに反映される(第1章・第3節, 第4節)。雨水中の農薬濃度に比べて大気中の農薬濃度の測定事例は極端に少なくなる。採取時における農薬の揮発による損失を考慮しなければならない問題があり、場合によっては  $\text{pg}/\text{m}^3$  程度までの分析精度が求められるためである。上述したように、吸入暴露量の対 ADI をチオベンカルブで 0.089%, エスプロカルブで 0.041%と推定し、人体への影響は極めて小さいとしたが、これら 2 農薬およびモリネートの大気中濃度の測定事例は筆者の知る限りない。本研究において、雨水中の農薬残留調査、浸透試験などから判断すると人体への影響は極めて小さいと考えられる。本研究では、ドリフトにより最も生態系への影響が大きいと考えられる空中散布でも、魚類やミジンコ等への影響は小さいと判断された(第1章・第2節)。一方、雨水中の残留調査において MEP の最高濃度はミジンコの  $\text{LC}_{50}$  値を超過した(第1章・第4節)。また、散布地点近傍ではあるが、モリネートは過去にベイパードリフトにより作物に薬害を起こした事例もある(行本, 1981)。モデル開発は、人体よりも影響の大きい微小生物など生態系のためであると筆者は考える。現在は農薬の地下浸透や地表流出の予測モデル開発が進んでいるが、必要なパラメーターも多く、現場の現象とは大きな乖離がある。本研究において、農薬散布からあまり時間が経過せず、農薬への土壌吸着が進んでいない時点で強度が大きい降雨があった場合、比較的高い濃度で農薬が浸水から検出されることを示した(第1章・第5節)。近年、「数十年に一度」と言われる集中豪雨が当たり前のように毎年発生するようになっている。農薬の分解は光分解および微生物分解が主体であることから、一旦土中深くまで浸透した農薬は、減衰が遅くなり地下水に到達することも今後想定され、最悪シナリオの再

構築が必要になる。また、大気中の動態を精度よく予測するモデルは皆無といってよい。風速 3~5m/s の時、大気中に滞留している農薬の移動距離は、数日間で 250~500km に達することが推定されている。散布期間以外にも頻度よく検出されたチオベンカルブ、エスプロカルブおよびモリネートについては同程度の拡散が考えられるが、生態系への影響は不明である。本研究の成果が活用され、モデルの精度向上に一助となれば幸いである。

農薬の土壌残留は、通常 ASF のみが測定されている。また、農薬の土壌への吸着を評価する場合、*Koc* が一般的な指標となる。しかし、GUS のパラメーターである土壌中半減期および土壌吸着度が文献値と実圃場での実測値との間で乖離が生じた。このことにより文献値の GUS が農薬の浸透水中濃度には反映されなかった。本研究では、土壌残留の WSF/ASF を *Koc* の代用とし、この値が大きければ浸透水中の農薬濃度も大きい傾向であった(第 1 章・第 5 節)。WSF は土壌への吸着が弱いため、微生物の攻撃を受けやすい、いわば不安定な画分である。有機質肥料の長期使用が農薬の消失に及ぼす影響についても WSF を評価の一つとして用いた。灰色低地土は黒ボク土に比べ炭素含量が小さい。このため、灰色低地土における農薬の吸着は黒ボク土より小さく、WSF 量が黒ボク土より長く保持されることを反映していた。このため、灰色低地土の方が微生物数、微生物活性が小さいにもかかわらず農薬の消失は速やかであった(第 1 章・第 6 節)。WSF を中心とした観点から、農薬の土壌環境における動態の概念を Figure 4-1 に示した。このように、本研究で用いた WSF は、農薬の浸透や分解など土壌中の挙動を評価するために有用であった。加えて、WSF の分析は *Koc* に比べて極めて簡便である。

### 3. 黒ボク土と灰色低地土における農薬、温室効果ガスおよび放射性セシウムの

#### 環境中動態の相違点

黒ボク土の特徴として、まず有機物含量が多いことがあげられる。このことから、CEC含量も大きく塩基類の保持量も大きい。次に軽しゅうで、保水性に優れ、排水性も比較的良好であり、団粒構造が発達しやすい。これらのことから、易耕性に優れるなど低地土に対して大きな利点を持つ。一方、リン酸吸収係数が大きく、施用したリン酸が土壌に固定されやすいことが大きな欠点としてあげられる。栃木県の農耕地は黒ボク土の占める割合が多く、水田においても約半数を黒ボク土が占めている（農林水産省園芸局1979）。かつては、県北部の開田地を中心に水稻の赤枯れ症、いわゆる「開田病」が発生していたが、1960年代によりんごの多施用で克服した（中野ら、1967,1968）。また、粘土鉱物がアロフェン主体であり、変異荷電であるため、pHが低下すると塩基類が多量に流亡する（三枝ら、1992）。このことから、窒素肥料の多施用に注意するとともに、石灰質肥料の施用に努めることで対応してきた。さらに黒ボク土は窒素放出量が多い。このため、水稻コシヒカリでは倒伏防止や食味向上のため、ブドウ巨峰では花ぶるい防止のため、窒素施用量を低減する必要があった。黒ボク土は、このような欠点は有するが、概して低地土よりは作物を栽培しやすい土壌であるといえる。

本研究において明らかとなった、黒ボク土と灰色低地土との相違点を次に示す。(1)メタン発生量は黒ボク土の方が灰色低地土より少ないことが想定された。本研究では灰色低地土が二毛作水田であり、直接的な比較は難しかったが、土壌の酸化容量／還元容量から上記のことを結論できる（第2章・第1節）。(2)農薬の消失は灰色低地土

の方が速い。しかし、WSF の消失は黒ボクの方が速やかに生じる (第 1 章・第 6 節)。このため、黒ボク土の方が灰色低地土より地下浸透しにくいと考えられる。(3) 有機物を長期連用することで黒ボク土では農薬消失が促進される、灰色低地土では効果が認められない。灰色低地土には微生物が存在するための孔隙が少ないことを考察した (第 1 章・第 6 節)。

以上のように、黒ボク土での灰色低地土に対する優位性を示したが、唯一劣る点が放射性セシウムの吸収に関することであった。土壌の有機物含量の増加に伴い放射性セシウムの植物への可給性も増加する。このことは、有機物が放射性セシウムの粘土鉱物の吸着部位への接近を妨げることによる。加えて、栃木県の黒ボク土は粘土鉱物がアロフェン主体である。アロフェンは、TF 値との負の相関が大きい RIP 値が世界中の土壌で小さい部類に属する。本研究は、黒ボク土における玄米の放射性セシウム TF 値が灰色低地土より高くなる傾向であることを初めて示した。従来から黒ボク土は灰色低地土に比べてカリウムが溶脱しやすいことは指摘されていた。本研究では、黒ボク土において  $Ex-K_2O$  と粘土/全炭素 (T-C) との間に正の相関関係が認められることを示し、放射性セシウムの可給性に大きな影響を及ぼすカリウムの移動性に T-C が重要な役割を果たすことを示した (第 3 章・第 1 節)。栃木県の有機物長期連用水田 (黒ボク土) において、堆肥施用を 4 年間中止したことにより土壌中の  $Ex-K_2O$  含量が化肥単用区と同等となり、水稻の放射性セシウム TF 値もほぼ同程度となった (宮崎ら,2018)。このことは黒ボク土でのカリウムの溶脱しやすさを示す事例である。そばにおいては  $Ex-K_2O/T-C$  が小さいと TF 値が高くなることを見いだしている (未発表)。

#### 4. 今後の有機物施用について

水田からのメタン発生量は、稲わら区 > 堆肥区 > 化肥単用区であった。一方、作物生産上、有機物の施用は不可欠であり、本研究においても、メタン発生量、水稻収量を考慮すると堆肥施用が望ましいと結論した。堆肥施用に比べて稲わら施用の方がメタン発生量は格段に増加する。本研究では、極端な例として二毛作水田において湛水1週間前に麦わらすき込みをすることによりメタン発生量が著しく増大することを示した。易分解性有機物の存在によるためである(第2章・第1節)。全国を対象とした調査において、稲わら施用を全て堆肥施用に置き換えた場合、メタン発生量を16%削減できるとの試算がある(八木, 2001)。一方、畑地では、緩効性窒素肥料の利用により亜酸化窒素の発生を削減できることを示した。ただし、水田と同様、地力維持のためには有機物施用が不可欠である。本研究でも発酵豚ふん肥料の施用により亜酸化窒素発生量は飛躍的に増大し、こちらも易分解性有機物に起因した(第2章・第2節)。家畜ふんは局地的に偏在し、堆肥化されずに未熟な状態で過剰散布される場合も多い。このような場合、地下水汚染だけでなく、亜酸化窒素の発生も助長することとなる。

水田における堆肥の施用量は、1984年から2015年の30年間で約4分の1に減少している(農林水産省, 2019)。一方、稲わら施用量は増加しているが、有機物の腐熟促進効果、すなわち易分解性有機物の減少効果を有するケイカル等の土づくり肥料の施用量は減少している(高橋ら, 2015)。このような状況では、上述したような水稻収量を確保しつつメタン発生を抑制することの実現は難しいと言わざるをえない。水田で堆肥を施用しない理由として次のことがあげられている。(1) 高齢化による労力不足、

(2) 米価が低水準であり、堆肥の施用コストではまかなえない、(3) 堆肥の確保が難しい、(4) これらのことに加え、作物の収量増加や品質向上の効果があまり期待できないなどの意見もある（農林水産省，2009）。これらの中で研究が対応できる点は主に（4）に関することであるが、これまでも全国の農業試験場が有機物連用試験の成果を数多く発信してきた。都道府県で1975年から1998にわたって行われた土壌環境基礎調査基準点調査（長期連用圃場試験）において、試験最終3年平均の水稲収量指数は、化肥単用＝100とすると、化肥＋堆肥（1～2t/10a）＝108、化肥＋稲わら、化肥＋堆肥（1t/10a以下）＝104との結果が得られている。特に北海道・東北では化肥＋稲わらに加え、化肥＋堆肥（1t/10a以下）でも減収になる場合が多く、低温による有機物の分解遅延や夏場の異常還元が原因と考えられている（太田，2012）。

また、堆肥の肥効のバラツキは堆肥の施用が困難な一因となっている。堆肥は、副資材の種類や量、堆肥の水分、堆肥の製造方法（堆積期間、切り返し回数など）が多岐に渡るため、畜種が同じでも品質（成分含有率や肥効率）のバラツキが大きい（Figure 4-2,4-3）。堆肥中肥料成分の有効量（肥料と同等の生育効果を示す量）は下記のように示される。

各成分の有効量(kg)＝堆肥の施用量(kg)×成分含有率(%)／100×肥効率(%)／100

一方、同一畜舎から採取した堆肥の窒素利用率の年度間差は小さく、施用1年目の肥効を基にし、特殊肥料届け出等で成分含有率が明らかな堆肥を用いれば適切な量施用することが可能となる（Figure 4-4）。このことは、既に筆者が情報発信している（栃木県，2006）が、今後も継続していくべきであろう。

中村（1993）は、黒ボク土に作土の1/10相当量の腐植酸苦土を施用し、ココブの

ドリ剤残留量の低下に有効であることを報告している。一方、本研究では黒ボク土に腐植酸苦土を慣行量施用しても農薬の土壌浸透への効果は認められなかった（第1章・第5節）。両研究を比較すると、有機物施用量にも大きな差がある。また、農薬の土壌浸透は施用直後の気象条件の影響が大きい。農薬の吸収は数か月に渡るなど、両者の結果を単純に比較することは難しい。しかし、このような点を考慮しても、少なくとも黒ボク土においては、有機物を慣行量施用して当該年度における農薬の環境負荷低減効果を期待することは困難であると考えられる。

有機物施用については、土壌吸着による分解を抑制する場合と微生物活性増加によって分解を促進する場合がある。上記の結果と照らし合わせると、黒ボク土は本来、炭素含量が大きい。有機物施用によって土壌吸着が大幅に増加することは考えにくく、むしろ微生物活性の増加が期待できる。本研究では、有機物を長期連用（慣行量施用）した黒ボク土において農薬の消失速度が高まることを示した。灰色低地土ではこのような傾向は認められず、微生物の生存に適した孔隙の多寡によるものと推察した（第1章・第6節）。片山（2005）は、細粒黄色土に厩肥を40t/10a施用し、短期的に微生物数、微生物多様性が急激に高まることを報告している。易分解性有機物は容易に微生物のエサとなるので、多量に施用した場合、農薬の分解促進効果も期待できる。しかしこのとき硝酸態窒素の地下浸透量も著しく増大した。易分解性有機物は、容易に微生物のエサとなることで微生物活性も増大し、結果として有機態窒素の無機化に伴う地下浸透やメタン、亜酸化窒素などの発生も著しく増大してしまう（Figure 4-5）。これらのことから、地力の維持、環境への負荷や農薬の微生物分解を同時に達成するには、原点に立ち戻る必要がある。温室効果ガスに関して

は、「腐熟が進んだ堆肥を適切量施用することが、地力を維持しつつ温室効果ガスの低減につながる」ことを栃木県施肥基準に反映した。このことは、黒ボク土における農薬の消失促進効果にもつながる。一方、水田、普通畑の堆肥施用基準は一律1t/10aであり、土壌別の施用量見直しが必要である。黒ボク土では堆肥1t/10aの施用では地力維持が困難であるため(太田, 2012), 堆肥1.5t/10aの施用を提案する。ただし、腐熟が進んだ堆肥の施用が前提ではある。合わせて、特に灰色低地土で農薬残留の問題が生じた場合には、腐植酸資材の施用により吸着を促進することを提案する。腐植酸資材は易分解性有機物が極めて少ないため、温室効果ガスの発生増加にはつながりにくい。

近年、地球温暖化によって有機物の分解が進み、地力の低下も加速化されることが懸念されている(矢内ら, 2019)。しかし、上述したように堆肥施用量は年々低下し続けている。有機物連用の結果の周知以外に研究で対応できる方策はないのであろうか。有機物の施用効果は、通常年以外では冷害年に効果を発揮してきた。有機物による比較的緩やかな窒素供給がイネ花粉の充実度に影響を与える点、リン酸供給の点で冷害緩和に貢献しているとの見解が得られている(西田, 2018)。一方、近年は温暖化によってコメの外観品質を低下させる白未熟粒や胴割粒が問題となっている。これらは、天候の影響も大きいですが、いずれも生育後半の窒素不足に起因する(松本・春日, 2018)。このため、堆肥施用がこれらに効果を発揮すると考えられる。

黒ボク土は灰色低地土に比べてカリウムが溶脱しやすいことは上述した。また、堆肥の施用を数年間中断すると土壌中の交換性カリウム含量が大幅に低下することも述べた。イネは交換性カリウム含量が少ないとき、一次鉱物を溶解し、いわゆる非交換

態カリウムを吸収する能力を有する。加えて、上述したようにアロフェン質黒ボク土は、可逆的なセシウム吸着特性を有している。このため、ひとたびカリウム補給を怠り交換性カリウム含量が極めて低いレベルとなった場合、原発事故から数年経過した現時点においても玄米の放射性セシウム濃度が著しく増大することを否定はできない。堆肥はカリウム含量に富むため、玄米の放射性セシウム濃度を低く維持するために、堆肥の連用が有効と考える。農家は地力の低下を短期的には実感できないであろう。しかし温暖化が進行している現在、気がついたら収量や品質が極端に低下したという事態になりかねない。そのときに気づいて堆肥を多量に施用すれば著しい環境負荷となる。水稻の白未熟粒、胴割粒や放射性セシウム吸収など事例を出したが、研究者は農家が深刻に考える問題に対して情報発信するとともに、場合によっては現場に入って施用効果を実感していただくことで周囲に波及させていくことが求められる。

現代は、効率性を追求するあまり農業生産現場において農薬や化学肥料に頼り過ぎ、様々な弊害をもたらしてきた。最近では、農薬や化学肥料の環境負荷軽減に関して、消費者だけでなく農家の意識も高まるとともに、多くの技術が開発されている。一方で堆肥等、有機物の施用は年々減少し続けている。「土づくり」は、微生物の力を借りるという点からも、非常に効率性の悪い取り組みではある。しかし、温暖化の進行が進んで、どうしようもなく地力が低下したときには手遅れなのである。研究者が普及現場、農家と一体となって知恵を絞りながら「土づくり」という農業生産の原点に立ち戻るべき時は迫っている。

## 5.最後に

農薬の挙動に関しては、特に土壌中の残留農薬の植物への可給性を評価する上でWSFが有用である(Motoki *et.al.*, 2015)など本研究の成果が継承されている。温室効果ガスに関しては、「腐熟が進んだ堆肥を適切量施用することが、地力を維持しつつ温室効果ガスの低減につながる」ことを栃木県施肥基準(栃木県, 2006)に反映した。放射性セシウムに関しては、「特に粘土含量が小さい土壌では、カリウム施用に加えて土づくりを徹底することで放射性セシウムの作物吸収を低減する」研究成果は、放射性物質に関する農業技術対策指針(栃木県農政部, 2014)に反映した。原発事故以降、栃木県において水稲玄米で食品中の放射性セシウム基準値100Bq/kgを超過した事例は無い。このように、本研究の成果は農業現場で広く入れられ、圃場管理のスタンダードとなっている。ここで得られた知見が、環境保全型農業技術としてさらに活用され、一層の安全・安心な農産物生産に貢献できれば幸いである。

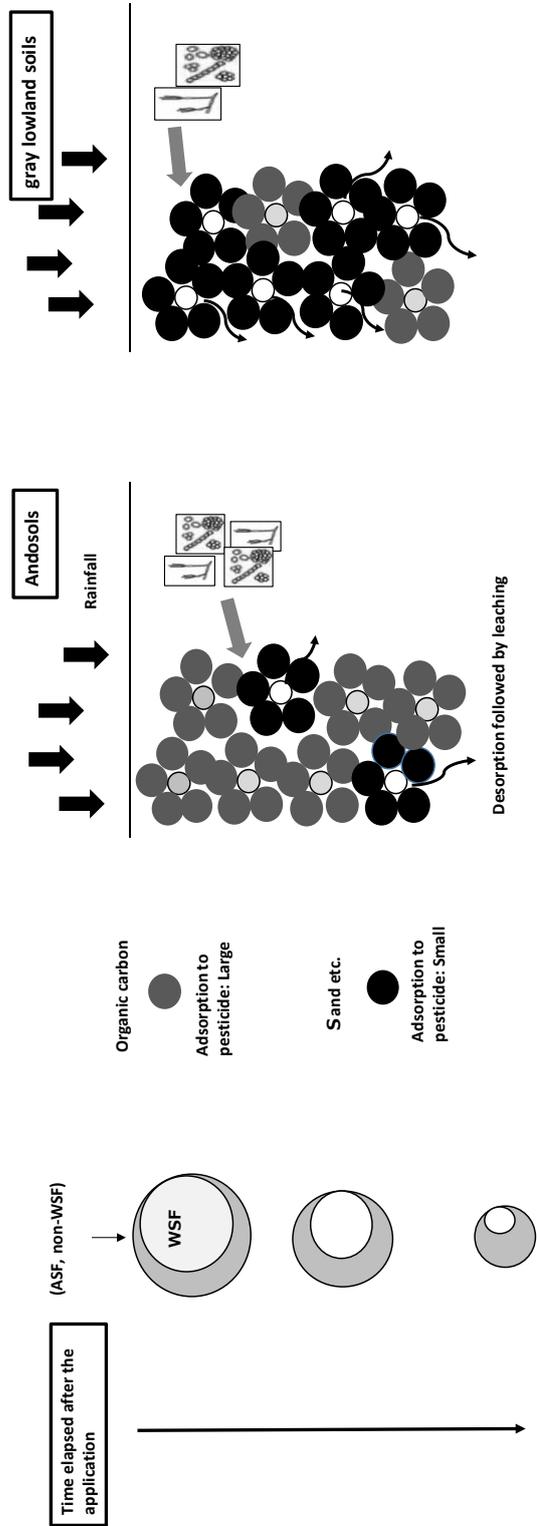


Figure 4-1. Conceptual diagram of pesticides behavior in the soil environment.

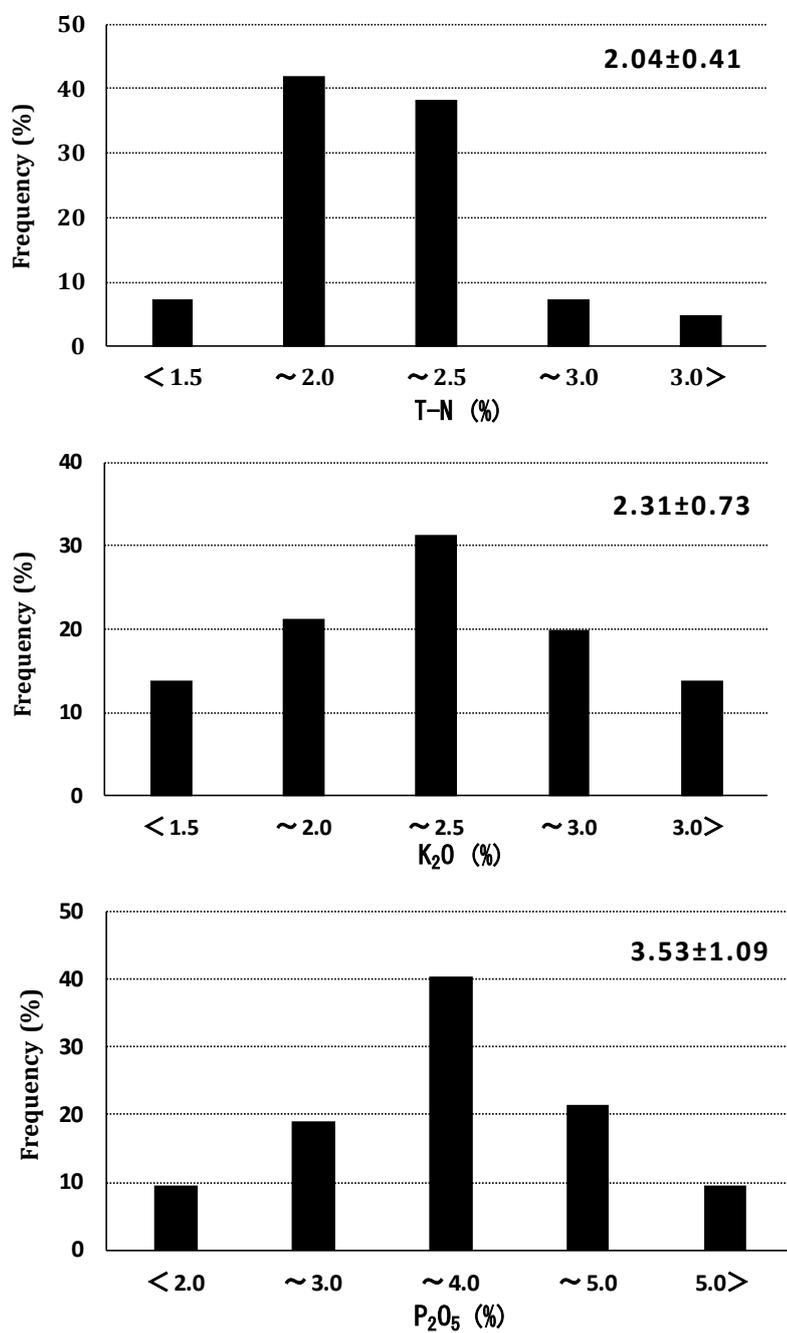
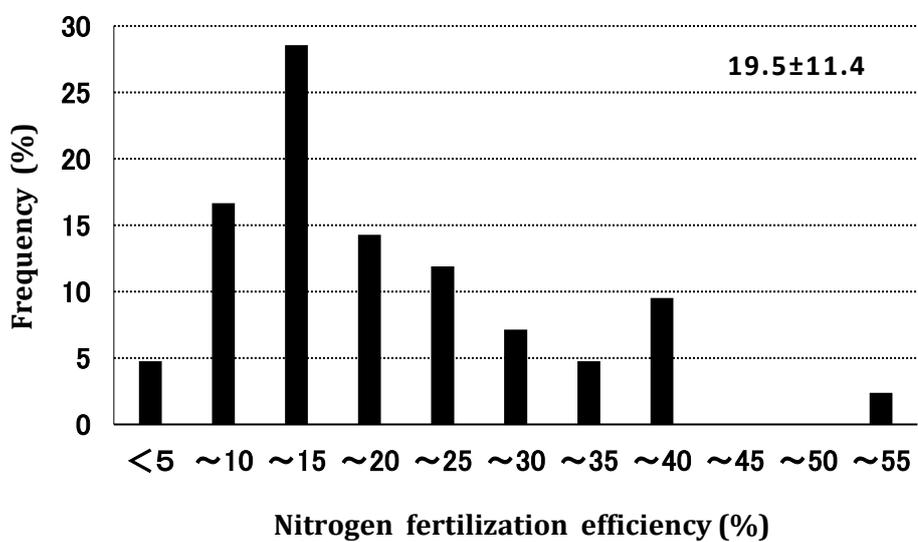


Figure 4-2. Frequencies of T-N, K<sub>2</sub>O and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content in dairy cow manure in Tochigi Prefecture.

The values in figures denote arithmetic mean  $\pm$  standard deviation. Samples were collected from 2001 to 2004 (n=82).



**Figure 4-3. Frequencies of nitrogen fertilization efficiency of cow manure compost over paddy rice**

The values in figures denote arithmetic mean  $\pm$  standard deviation. Samples were collected in 2003 (n=42). The efficiency was obtained from pot experiment.

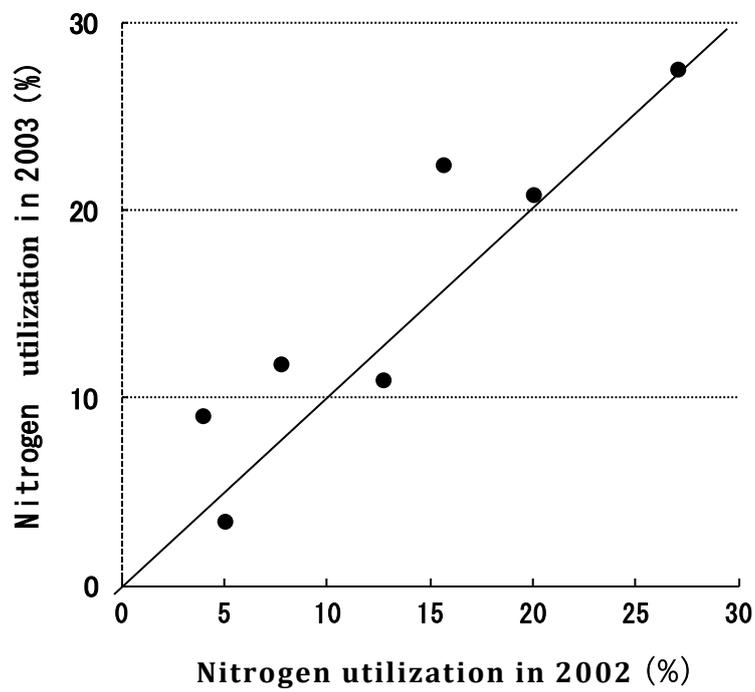


Figure 4-4. Yearly difference in nitrogen utilization of cow manure compost over paddy rice.

The utilization was obtained from pot experiment.

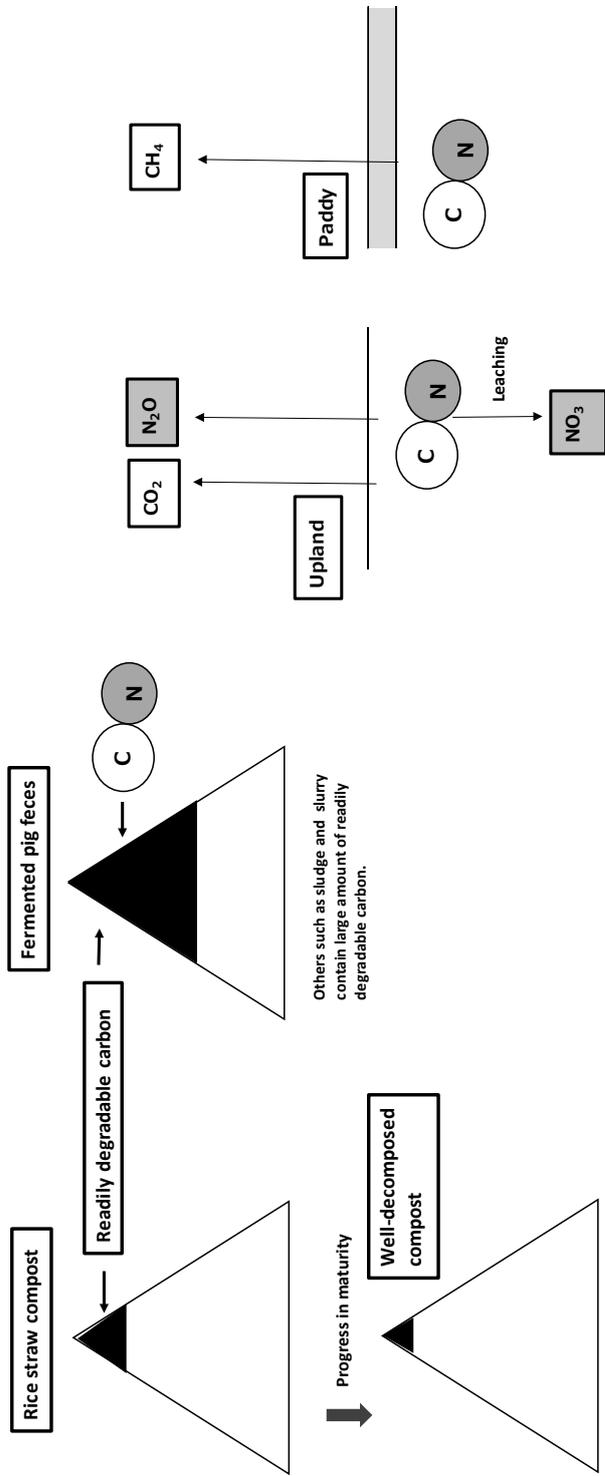


Figure 4-5. Conceptual diagram of the effect of readily degradable carbon on environmental load.

## 摘要

### 1. 農作物由来による農薬摂取の実態（第1章・第1節）

消費者への安全性の資料を得るために市販の食品を購入し、水洗、調理後の試料を分析することにより数種農薬の残留実態を明らかにした（トータルダイエツスタディ）。1990年から1995年にかけて実施したトータルダイエツスタディの対象農薬は、イソキサチオン、DDVP、DEP、ジネブ、ジスルホトン、イプロジオン、MEP、マラソン、ダイアジノン、TPN およびプロシミドンであった。このうち前者4農薬については全ての食品群から未検出であった。一方、後者7農薬についてはいずれかの食品群から検出され、使用量が比較的多いことによるものと考えられた。摂取量の対ADI比では、ジスルホトンの9.3%、他の6農薬は0.1%と同等以下であった。また、これら7農薬のうちジスルホトンを除く6農薬については、水洗、調理による農薬の減衰を把握するため、水洗、調理を実施しない試料も分析した。殺虫剤 MEP、マラソンおよびダイアジノンは穀類にも散布されており、これらが穀類に残留した場合、調理による減衰率は小さかった。一方、殺菌剤イプロジオン、プロシミドンおよび TPN は果実、野菜を中心に検出され、調理しない場合の摂取量は、イプロジオン、プロシミドンで数  $\mu\text{g}$ 、TPN で  $10\mu\text{g}$  以上であった。主に水洗による TPN の減衰率は非常に大きく、水溶解度が極めて小さいことで一部説明できる。

以上のことから、使用量が多く、水溶解度が比較的大きい農薬は、極く微量ではあるが食物経路で農薬を摂取する可能性が高くなる。しかし、ADI に対する比率は最大 9.3% であり、多くは 0.1% 以下であった。このことは、新たな基準となった AfRD に基づいても健康上問題となる値ではない。

## 2. 水田に空中散布された農薬の消長（第1章・第2節）

空中散布後の気中濃度はBPMC, ダイアジノンでは散布6～8時間後, ピリダフェンチオンでは散布1時間後まで対数関数的な濃度の低下を示した。それ以降は低下の速度が緩やかとなり, BPMCは散布4日後, ピリダフェンチオンは散布3日後で検出限界となった。特にピリダフェンチオンの消失の速さは蒸気圧が低いことに起因する。

散布区域内における空中散布直後から1日後までの吸入暴露量は, BPMCで13～47 $\mu\text{g}$ , ダイアジノンで30 $\mu\text{g}$ , ピリダフェンチオンで4～5 $\mu\text{g}$ と算出され, 対ADI比ではそれぞれ2.2～7.8%, 30%, 10.6～11.1%であった。散布3時間後でその50%を占めた。また, 散布区域外1000mにおいても条件により散布区域内と同程度摂取される場合がある。農薬摂取量は, 空中散布の方が地上散布より多いと評価された。空中散布では, 防除面積が広いため, 少なくとも散布区域外1km程度にまで気中濃度が数日後まで維持されることによることが考えられる。

農薬の飛散は風の影響を強く受け, 風下で多く検出されたが, 風上でも微量ながら検出された。落下量4.55 $\text{mg}/\text{m}^2$ の時, 蚕に対する安全日数が5日との報告があるが, 散布区域外でこの値を上回る量が検出されたのは, 風下100m地点のみであった。用排水路水では散布直後にBPMCで最高79 $\mu\text{g}/\text{L}$ , ピリダフェンチオンで151 $\mu\text{g}/\text{L}$ であったが, 速やかに濃度は低下した。これらの値はミジンコの $\text{LC}_{50}$ 値を上回っていたが, 数時間で $\text{LC}_{50}$ 値を下回ったことから, ミジンコへの影響は小さいと考えられる。

## 3. 雨水に含まれる数種農薬の消長 — 1989～1992年の東日本の例 —

### （第1章・第3節）

東日本の9県において各試験場内で雨水を採取して、MEP、マラソン、ダイアジノン、BPMC、IBP、モリネート、シメトリン、ディルドリンおよびイソプロチオランの残留量を毎月1989年から1992年まで経年調査した。

水田に散布される地上防除用農薬の雨水による年間降下量はモリネート > IBP > シメトリン（不検出）の順であり、薬剤の蒸気圧とともに、使用剤型の影響を受けていると推察された。モリネートは冬期にも検出され、環境中に長く残留していることが考えられた。MEPの雨水中の検出量は調査した各県とも年間20~100 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ であり、地域による偏在性は見られなかった。その要因として、各県での出荷量が多く、特に乳剤、粉剤の使用が多く、そして空中散布が実施されていること、気相中の半減期が長いこと等が考えられた。環境中での半減期が極めて短いマラソンとダイアジノンの検出量は年間10 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ の場合が多かった。しかし、BPMCは調査5県の内3県で年間降下量が100 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ を超え、イソプロチオランは栃木のみ調査結果だが300 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ を超えており、地上および空中散布の使用が多いためと考えられた。

多くの農薬の検出量は夏期に多く、それぞれの使用時期に検出ピークが認められた。作物の適用範囲の広いMEP、マラソン、ダイアジノンはわずかだが、冬期においても検出された。現在使用されていないディルドリンは全く検出されなかった。農薬の降下量と県レベルの出荷量との関連性ははっきりしなかったが、各農薬の使用時において濃度は低いとその検出量および検出時期がほぼ一致していたことから、使用されている農薬の雨水への残留は散布地点周辺に限定され、広域的な大気拡散は少ないと推定された。

#### 4. 雨水に含まれる 15 種農薬のモニタリング —1999～2000 年の宇都宮

##### (東日本) の例 — (第 1 章・第 4 節)

1999 年から 2000 年に宇都宮市の 5 地点において、15 農薬の雨水中の残留量を月ごとに調査した。このうちの 1 地点では、降雨ごとの残留量を測定した。

粒剤として水田に施用される農薬のうち、ヘンリー則定数が小さいシメトリン、プレチラクロール、メフェナセットおよび IBP は、検出頻度が特に低かった。一方、ヘンリー則定数が大きいチオベンカルブとエスプロカルブは、散布期間のみならず散布期間以外にも頻度よく検出され、水や土壌表面からの蒸発が長期間続くことが示唆された。1999 年 7 月から 2000 年 6 月までの年間降下量 (5 地点の平均値) は、MEP  $546\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、チオベンカルブ  $196\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、エスプロカルブ  $109\mu\text{g}/\text{m}^2$ 、BPMC、ダイアジノンおよびフサライド約  $40\mu\text{g}/\text{m}^2$  の順であった。これらの地点間における変動係数は、約 30%あるいはそれ以下であった。MEP、BPMC およびフサライドの変動係数が小さい一因として、噴霧や粉散時に農薬が容易に大気中へ移行しやすい水和剤、乳剤、粉剤の散布量が多いことがあげられる。その他の農薬の年間降下量は、約  $20\mu\text{g}/\text{m}^2$  あるいはそれ以下であり、地点間差が大きかった。散布する剤型が同じであるならば、空中散布あるいは地上散布のいずれでも雨水による農薬の降下量には大きな差が生じなかった。

MEP、BPMC、ダイアジノン、フサライド、チオベンカルブおよびエスプロカルブの雨水による降下率は 1.6%～9.6%であった。これらの値は畑地表面に散布されたアトラジンおよびアラクロールに比べて1オーダー大きかった。チオベンカルブの値は水田からの表面流出率とほぼ同じであった。一方、MEPとダイアジノンの値は畑地からの表面流出率に比べて非常に大きかった。

主に乳剤、水和剤あるいは粉剤で散布される MEP、BPMC、フサライド、フルトラニル および EDDP は約 1 $\mu$ g/L あるいはそれ以上の濃度で検出される場合があった。これらの現象は主に降雨量が 10mm 以下の場合に生じた。平均値ではミジンコの LC<sub>50</sub> 値を上回る農薬は認められなかったが、唯一 MEP の最高濃度は LC<sub>50</sub> 値の 2 $\mu$ g/L を上回った。

雨水中濃度の平均値から大気中濃度を予測した平均値は、フサライド 0.017ng/m<sup>3</sup> ～チオベンカルブ 26.7ng/m<sup>3</sup> の範囲であった。これらの濃度の時に吸入暴露量を計算すると、対 ADI 比では チオベンカルブで 0.089%、MEP で 0.066%、エスプロカルブで 0.041%、BPMC で 0.033%、ダイアジノンで 0.009%であった。BPMC およびダイアジノンのこの値は、空中散布による吸入暴露量と比較すると 2～3 オーダー小さい値である。

## 5. 自然降雨下での黒ボク畑地における数種農薬の浸透（第 1 章・第 5 節）

黒ボク畑地において 2 年間、ペンディメタリン、ジメトエート、イプロジオン、リニュロン、アセフェートおよびプロメトリンの浸透水をポーラスカップ法で採取し、測定した。

ジメトエートは、施用後短期日に深さ 50～70cm の浸透水より約 10mg/L が検出されたが、消失も速やかであった。ペンディメタリンは極く微量が検出された。イプロジオンとアセフェートは浸透水から検出されたが、検出濃度は試験年度で異なった。リニュロンとプロメトリンは浸透水から検出されなかった。表層土壌中の農薬残留量はアセトン可溶性画分 (ASF) と水可溶性画分 (WSF) を測定した。ジメトエート、イプロジオン、リニュロンの WSF/ASF 比は時間とともに減少し、浸透水中の検出濃度のジメトエート > イプロジオン > リニュロン（不検出）の順序と一致した。

農薬が ASF、WSF とともに表層土壌中に比較的高い濃度で残留し、激しい降雨条件が

生じたとき、浸透水の農薬濃度は約 10 $\mu$ g/L あるいはそれ以上となった。これらの現象は、1993 年のジメエートのように作土層での圃場容水量を超過する降雨条件が生じた場合、あるいは 1994 年のジメエートやイプロジオンのように、降雨強度が大きかった場合に認められた。WSF/ASF 比は土壌吸着定数 *K<sub>oc</sub>* と負の相関が大きい。リニュロンおよびプロメトリンの GUS 値は比較的大きいが、本研究で実施した実圃場での半減期および *K<sub>oc</sub>* (WSF/ASF 比により判断) に基づけば、これら 2 農薬の黒ボク土圃場での GUS 値は小さく、浸透水からの不検出につながった。

温度はジメエートとイプロジオンの土壌の半減期に影響したが、浸透水検出には影響しなかった。ジメエートとアセフェートの浸透水濃度は土壌の湿潤状態が乾燥状態よりも高かったが、イプロジオンは逆であった。しかし、累積降雨量はこれら 3 農薬の浸透水濃度に影響しなかった。

標準区と有機物施用区との間で、浸透水中の農薬検出量がほぼ同じであり、土壌残留量も差がなかった。

## 6.2 種類の土壌における数種農薬の消失に及ぼす有機肥料長期連用の影響 (第 1 章・第 6 節)

20 年以上にわたり異なる肥培管理を受けた黒ボク土および灰色低地土を用い、ジメエート、BPMC、フルトラニル、シマジン、プロメトリンおよびアラクロールの消失速度定数を比較した。

多くの農薬の消失速度定数は、バイオマス炭素、バイオマス窒素および FDA 加水分解酵素活性あたりに換算すると、それぞれの土壌の処理区間の変動が小さくなり、農

薬の消失が微生物量および微生物活性の影響を受けることを示していた。農薬残留量は ASF と WSF を測定した。農薬の消失は WSF の挙動の影響を受けた。灰色低地土の微生物量および活性値は黒ボク土に比べて小さかったが、それぞれの農薬の消失速度定数は黒ボク土と同等以上であった。このことは、灰色低地土におけるそれぞれの農薬の WSF/ASF 比が黒ボク土よりも大きいことに起因していた。有機物の長期連用による消失促進効果は、黒ボク土で認められたが、灰色低地土では認められなかった。このことは、黒ボク土に比べて灰色低地土での微生物の集積効果が小さいことによると考えられる。

## 7. 水田から発生するメタンの有機物を中心とした制御方法（第2章・第1節）

宇都宮市の黒ボク土、栃木市の灰色低地土において施用有機物の種類によるメタン発生量の相違を比較した。黒ボク土でのメタンの平均年間発生量は稲わら区 ( $11.3\text{g/m}^2$ ) > 化肥単用区 ( $5.5\text{g/m}^2$ ) > 堆肥区 ( $4.1\text{g/m}^2$ ) の順であり、灰色低地土では稲・麦わら区 ( $46.2\text{g/m}^2$ ) > 堆肥区 ( $11.1\text{g/m}^2$ ) > 化肥単用区 ( $5.9\text{g/m}^2$ ) の順であった。この内、特に灰色低地土からの稲・麦わら区からの発生量が多く、麦わらすき込みから湛水までの期間が 1 週間と非常に短いことにより易分解性有機物が大量に存在するためと考えられる。

水稻の収量、メタン発生量の二点から、水田には堆肥施用が望ましい。また、堆肥を施用する場合にも腐熟の進んだものを適正量だけ施用し、合わせて中干しや間断灌水を行うことによってメタン発生をより少なくすることが可能となる。灰色低地土では、水稻の生育後半にも堆肥中の易分解性有機物の分解が進行することが想定され、土壌

別の堆肥施用基準を確立する必要がある。

酸化容量/還元容量が小さい灰色低地土では稲・麦わら区のように湛水時に大量の易分解性有機物が存在し、かつ湛水直後に半月ほど低温条件が続くことにより土壌中に酢酸が集積する。その後の気温の上昇に伴い炭酸還元反応の分に加えてメチル基転位反応の分が上乘せされる形でメタンが大量に放出されることが推定される。

## 8. 畑地における亜酸化窒素の発生と制御方法（第2章・第2節）

1993, 1994年に宇都宮市の黒ボク土において窒素施用量、施用有機物および肥料の種類による亜酸化窒素（ $N_2O$ ）発生量の相違を比較した。

ハクサイ作での施用窒素量に対する $N_2O$ の放出率は、発酵豚ふん区 ≧ 硫安 1.5倍区 > 稲わら堆肥区、稲わら堆肥倍量区 > 硫安区の順であり、二条大麦作では硫安 1.5倍区 > 稲わら堆肥区 > 硫安区 > 緩効性窒素肥料区の順であり、速効性窒素肥料の多施用により $N_2O$ の発生量が多くなった。稲わら堆肥の施用には作物の増収効果が認められ、硫安区に比べて $N_2O$ の発生量増加も小さかった。一方、易分解性有機物を大量に含む発酵豚ふん区から極めて多くの $N_2O$ が発生したが、ハクサイへの増収効果は小さかった。

作物の生産性と $N_2O$ 発生抑制の二つの観点から易分解性有機物の少ない腐熟の進んだ堆肥の施用が望ましい。2か年間、全試験区を通じての $N_2O$ の放出率は0.03～0.5%であったが、年次間差が大きく、特に基肥施用直後の温度および土壌水分に大きな影響を受けた。基肥施用直後に高温、高水分条件が整ったときに $N_2O-N$ フラックスは大きな値を示すが、時間がある程度経過すると、高温、高水分条件を満たしてもそ

の値は大きくはならなかった。窒素の多施用を控えることや緩効性窒素肥料の施用により土壌中のアンモニア態窒素，硝酸態窒素の濃度を低く維持することや，適切な水管理が  $N_2O$  の発生抑制に有効である。

## 9. 2011 年に発生した福島第一原子力発電所事故後の当初 3 年間の栃木県北部・北西部における黒ボク土から水稻玄米への放射性セシウムの移行 (第 3 章・第 1 節)

2011 年の福島第一原発事故後，黒ボク土等の汚染土壌から農作物への放射性セシウム移行が大きな懸念となった。黒ボク土は栃木県北部・北西部の水田土壌の 70% を占め，この地域の一部圃場の土壌では放射性セシウム濃度が 1000 Bq/kg を超えた。本研究は，事故後 3 年間，黒ボク土での放射性セシウムの植物への可給性を灰色低地土と比較することで評価した。移行係数は，灰色低地土よりも黒ボク土で高い傾向であり，水稻玄米の放射性セシウム濃度も黒ボク土で生育した方が高くなった。黒ボク土では交換性カリウム (Ex- $K_2O$ )，次いで粘土が移行係数と負の相関が高かった。Ex- $K_2O$  含量は粘土/全炭素と正の相関を示し，全炭素の比率が高いと粘土鉱物での  $K_2O$  吸着が弱まることが示唆され，小さい粘土/全炭素値が黒ボク土の比較的高い移行係数を一部説明している。Ex- $K_2O$  含量が 200mg/kg 未満で，粘土/全炭素値が小さい黒ボク土試料では，2011 年から 2012 年の間で移行係数が顕著に低下したが，次の 1 年間の低下は小さかった。このことは，アロファンの可逆的な吸着特性のために放射性セシウムの可給性が長く保持される可能性が高いことを示している。灰色低地土の多くは，3 年間とも移行係数が非常に低かった。酢酸アンモニウムで抽出した交換性 Cs

(Ex-Cs) は、黒ボク土での放射性セシウムの移行係数の変動を説明するのに適切ではないと考えられる。黒ボク土でのみ、Ex-Cs 濃度と Ex-K<sub>2</sub>O 含量との間で有意な相関が認められ、Ex-K<sub>2</sub>O がこの変動を説明することを示しているためである。

## 謝辞

本研究を執筆するに当たり、法政大学生命科学部 佐野俊夫教授には、ご多忙の中、終始ご懇切な研究指導とご校閲を賜った。また、常に著者へのご配慮を賜った。ここに衷心より感謝の意を表する。

法政大学生命科学部 石川成寿教授には、ご多忙の中、ご校閲を賜った。また、長きにわたり多くのアドバイスをいただき、常に著者へのご配慮と激励を賜った。法政大学生命科学部 濱本 宏教授には、ご多忙の中、ご校閲を賜った。ここに深甚なる感謝の意を表する。

栃木県農業試験場 元環境技術部長 大村裕顕氏には、在職中から著者の論文執筆が遅々として進まない中、常に辛抱強く見守りいただいた。大村氏の叱咤、激励がなければ本論文は完成には至らなかった。ここに深甚なる感謝の意を表する。

第1章の化学農薬に関する研究では、都道府県の農薬残留分析担当者との多くの場面で意見交換させていただいた。また、多くのアドバイスとともにご協力いただいた。特に、雨水中の残留農薬調査は、北海道中央農業試験場の佐藤龍夫、乙部裕一、青森県りんご試験場の大川郁子、群馬県農業総合試験場の宮原克祐、堀口数子、高川功、埼玉県農業試験場の中村幸二、杉山正幸、千葉県農業試験場の丸 諭、澤川隆、長野県農業総合試験場の和田健夫、飛田裕子、近藤和子、矢口直輝、山梨県総合農業試験場の安藤一宏、竹丘 守、植物調節剤研究協会牛久研究所の権田重雄の各氏の協力を得て実施された。また、宇都宮大学 大谷寿一博士（現栃木県産業技術センター）には残留農薬分析にご協力いただいた。第2章の温室効果ガスに関する研究では、農業環境技術研究所(当時) 陽 捷行博士、鶴田治雄博士、八木一行

博士には温室効果ガスの測定法等ご指導いただいた。また、都道府県の担当者と会議の場で様々な意見交換をさせていただいた。メタンの測定にあたっては、栃木県農業試験場 土壌肥料部、育種部、栃木分場（当時）の栽培圃場を快くご提供いただいた。第3章の放射性セシウムに関する究では、栃木県内の農家の方々ならびに農政部職員には水稲玄米や土壌の採取とともに有益な情報をいただいた。ここに深く感謝の意を表す。

栃木県農業試験場 環境保全部、土壌作物栄養研究室、環境保全研究室、土壌環境研究室ならびに研究開発部の研究員、技術員、臨時職員の方々には多くのご支援、ご協力いただいた。鈴木京子氏、高崎恭子氏、星野洋子氏には終始分析にご協力いただいた。大貫 悟氏には圃場管理にご尽力いただいた。ここに記して厚く感謝申し上げます。

最後に、研究を理解し、本論文執筆を支えてくれた妻に感謝します。

## 引用文献

### 総合序論

Carson,R.L. (1962) “ Silent spring”. Houghton Mifflin Company, Cambridge.

青樹 築一 訳 (1964) 生と死の妙薬 (1974 年に、沈黙の春と改題).新潮社,  
東京.

Delvaux,B., Kruyts,N. and Cremers,A. (2000) Rhizospheric mobilization of  
radiocesium in soils. Environ. Sci. Technol. 34:1489-1493.

福永一夫 (1981) 農薬－安全性をめぐる技術と行政. 白亜書房, 東京.

金澤 純 (1992a) 農薬の環境科学, p11-22 (農業の近代化と農薬). 合同出版, 東  
京.

木村真人 (2004) 大気窒素の動態と食糧・農業問題, p76-89. 農業環境技術研究  
所編, 農業生態系における炭素と窒素の循環. 養賢堂, 東京.

陽 捷行 (1995) 温室効果ガス等の発生, p148-165. 農林水産技術会議事務局編,  
農林水産 研究文献解題, No.21 環境保全型農業技術編. 農林統計協会,  
東京.

日本植物防疫協会編 (2008) 病害虫と雑草による農作物の損失, 城北印刷, 東京.

西尾道徳 (2005) 農業に起因した水質汚染の実態と施肥改善, p9-20. 環境保全型  
農業大事典 ①施肥と土壌管理. 農山漁村文化協会, 東京.

西尾道徳 (2019) 西尾道徳の環境保全型農業レポート, No.347 世界人口の約  
半分は化学肥料窒素で養われている (2019 年 4 月 26 日).

<https://lib.ruralnet.or.jp/nisio/?p=4009>

能勢和夫 (1970) 環境汚染と農業, p235-277. 博友社, 東京.

農林水産省大臣官房統計部 (2019) 平成 30 年産 作物統計 (普通作物・飼料作物・工芸農作物), p 108-110.

農林水産省園芸局編 (1979) 日本の耕地土壌の実態と対策, p 36-55. 土壌保全調事業全国協議会, 東京.

佐々木 満 (2003) フェニトロチオン, p69-78. 佐々木 満・梅津憲治・坂 齊・中村完治・浜田虔二編, 日本の農薬開発. ソフトサイエンティスト社, 東京.

Shaw,G., Hewamanna,R., Lillywhite,J., and Bell.J.N.B. (1992) Radiocaesium uptake and translocation in wheat with reference to the transfer factor concept and ion competition effects. J.Environ.Radioact. 16:167-180.

田淵俊雄 (2005) 湖沼の富栄養化問題, p29-35. 環境保全型農業大事典 ①施肥と土壌管理. 農山漁村文化協会, 東京.

竹下孝史・與語靖洋・坂 齊 (2003) 除草剤・植物成長調整剤の変遷. 佐々木 満・梅津憲治・坂 齊・中村完治・浜田虔二 編, 日本の農薬開発. p33-54. ソフトサイエンティスト社, 東京.

栃木県農業試験場 (2018) 放射性セシウム低汚染地域における各種作物の吸収抑制対策. 栃木農試研報 78:1-78.

内田又左衛門 (1992) 持続可能な農業と日本の将来, 化学工業日報社, 東京.

上路雅子・片山新太・中村幸二・星野敏明・山本広基 (2004) 農薬の環境科学的視点からの検証－影響と管理－, p7-9. 日本農薬学会編, 農薬の環境科学最前

線－環境への影響評価とリスクコミュニケーション－.ソフトサイエンティスト社，東京.

植村振作・河村 宏・辻 万千子・富田重行・前田静夫 (1992) 残留農薬データブック. 三省堂，東京.

内山 充 (1983) 環境汚染物質摂取量推計と食品衛生. 食品衛生研究 33(6):7-30.

Vanderbroke,L., Hees,M.V., Delvaux,B., Spaargaren,O.and Thiry,Y. (2012) Relevance of radiocaesium interception potential (RIP) on a worldwide scale to assess soil vulnerability to <sup>137</sup>Cs contamination. J.Environ.Radioact. 104:87-93.

## 第 1 章 化学農薬の環境中における動態および摂取の実態

Gustafson,D.J. (1989) Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. Environ.Toxicol.Chem. 8:339- 357.

Howard,P.H. ed, (1991) Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals, Vol.III, Pesticides. Lewis Pblishers, p267-277, Chelsea, Michigan.

金澤 純 (1996) 農薬の環境特性と毒性データ集. 合同出版，東京.

「今月の農薬」編集室 編 (1998) 改訂 3 版 農薬登録保留基準ハンドブック，作物・水質残留基準と試験法. 化学工業日報社，東京

## 第 1 節 農作物由来による農薬摂取の実態

有田俊幸 (1994) めん類のゆで時における収穫後使用農薬の溶出挙動. 食衛誌 35: 34-40.

千葉県農業試験場 (1988) 農総摂取量の調査. 農業環境技術研究所編, 第 5 回 農薬環境動態研究会資料, p16 (4).

Desmarchelier, J.M., Goldring, M. and Horgan, R. (1980) Predicted and observed residues of bioresmethrin, carbaryl, fenitrothion, d-fenothrin, methacrifos and pirimiphos-methyl on rice and barley after storage, and losses of these insecticides during processing. J.Pestic.Sci. 5: 539-545.

出浦 浩 (1972a) 野菜に残留する農薬の除去に関する研究 (第 1 報), コマツナに残留する農薬の洗浄除去性について. 食衛誌 13: 63-67.

出浦 浩 (1972b) 野菜に残留する農薬の除去に関する研究 (第 2 報), サントウサイおよび他の野菜に残留する農薬の洗浄除去性について. 食衛誌 13: 68-73.

FDA (Food and Drug Administration) (1988) Food and Drug Administration program, residues in foods-1987. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 71: 156A-174A.

FDA (1989) Food and Drug Administration program, residues in foods-1988. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 72: 133A-152A.

FDA (1990) Food and Drug Administration program, residues in foods-1989. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 73: 127A-146A.

FDA (1993) Food and Drug Administration program, residue monitoring 1992.. J. Assoc Off. Anal. Chem. 76: 127A-148A.

- 後藤真康 (1975) 農薬残留の問題点. 農薬誌 学会設立記念号:57-67.
- 後藤真康・加藤誠哉 (1980) 残留農薬分析法, ソフトサイエンティスト社, 東京.
- 後藤真康・加藤誠哉 (1987) 増補残留農薬分析法, ソフトサイエンティスト社, 東京.
- Gunderson, E.L. (1988) FDA total diet study, April 1982-April 1984, dietary intakes of pesticides, selected elements, and other chemicals. J.Assoc.Off. Anal.Chem. 71: 1200-1209.
- Hundley, H.K., Cairns, T., Luke, M.A. and Masumoto, H.T. (1988) Pesticide residue findings by the Luke method in domestic and imported foods and animal feeds for fiscal years 1982-1986. J.Assoc.Off.Anal.Chem. 71: 875-892.
- Ishikura, S. (1984) Evaporation and thermal decomposition of organophosphorus pesticides during cooking of rice. J.Food Hyg.Soc.Jpn. 25: 203-209.
- 金澤 純 (1992b) 農薬の環境科学, p55-92 (農薬の作物残留). 合同出版, 東京.
- 環境庁 (1973) 環境庁告示第 46 号.
- 河村葉子・高村きよみ・武田明治・内山 充 (1983) 食品汚染モニタリングにおける有機リン農薬の残留実態—野菜・果実について. 衛生試報告 101:138-141.
- 河村葉子・高村きよみ・内山 充・斉藤行夫 (1986) 野菜・果実における有機リン農薬の残留実態調査. 衛生試報告 104:147-151.
- 厚生省保健医療局健康増進栄養課監修 (1990) 平成 2 年版国民栄養の現状 (昭和 63 年国民栄養調査成績), p72-73. 第一出版, 東京.
- 厚生省保健医療局健康増進栄養課監修 (1991) 平成 3 年版国民栄養の現状 (平成元年国民栄養調査成績), p74-75. 第一出版, 東京.

厚生省保健医療局健康増進栄養課監修 (1993) 平成 5 年版国民栄養の現状 (平成 3 年国民栄養調査成績), p68-69. 第一出版, 東京.

厚生省生活衛生局食品化学課編 (1996) 食品中の残留農薬, 日本食品衛生協会, 東京.

町村徳行 (1973) 殺菌剤ダコニールのモモにおける残留. 北陸病虫害研報 21:118-121.

Matsumoto,H., Murakami,Y., Kuwabara,K., Tanaka,R. and Kashimoto,T. (1987) Average daily intake of pesticides and polychlorinated biphenyls in total diet samples in Osaka, Japan. Bull.Environ.Contam.Toxicol. 38: 954-958.

俣野修身・小林裕子・島村裕二・鷺尾真智子・後藤真康 (1987) しゅんぎくの残留農薬の洗浄および煮沸による変化. 日本農薬学会, 第 11 回農薬残留分析研究会資料集, p47-50.

宮沢 香・手塚 満 (1978) 食品中の化学物質の安全評価. 植物防疫 32: 100-104.

毛利善一・田村順一 (1977) 果実野菜に残留する農薬の除去に関する研究 (その 2), ショ糖脂肪酸エステル, ピロリン酸カリウム配合洗浄剤の各種果実および野菜への応用. 食衛誌, 18, 217-224

永山敏廣・真木俊夫・観 公子・飯田真美・二島太一郎 (1987) 野菜および果実類の調理, 加工に伴う残留農薬の消長. 日本農薬学会, 第 11 回農薬残留分析研究会資料集, p41-46.

永山敏廣・真木俊夫・観 公子・飯田真美・田村行弘・二島太一郎 (1989) 市販茶中有機リン系農薬の残留実態と茶汤中への移行. 農薬誌 14:39-45.

永山敏廣・小林麻紀・塩田寛子・伊藤正子・田村行弘 (1995) 果実類に使用された  
農薬の果皮および果肉中の濃度. 食衛誌 36:383-392.

農林水産省農薬検査所 (1973) 農薬の作物残留試験実施要領.

日本植物防疫協会編 (2008) 病害虫と雑草による農作物の損失 (前出).

大谷良逸 (1988) 農業生産現場における農薬残留実態解明に関する研究. 兵庫中  
央農技センター特別研究報告 12:1-188.

斎藤行生 (1987) 環境汚染物質摂取量推計とその評価. 食品衛生研究 37(8):7-29.

豊田正武・五十嵐敦子 (1997) 食品中における農薬の実態調査と1日摂取量につ  
いて. 食品衛生研究 47(3): 67-77.

植村振作・河村 宏・辻 万千子・富田重行・前田静夫 (1992) 残留農薬データブッ  
ク (前出).

内山 充 (1983) 環境汚染物質摂取量推計と食品衛生 (前出).

Vincent,P.G. and Sisler,H.D. (1968) Mechanism of antifungal action of  
2,4,5,6-tetrachlorosophtalonitrile. *Physiol.Plant.* 21:1249-1264.

## **第2節 水田に空中散布された農薬の消長**

蛭原富雄・寺川公博 (1982) 昭和 56 年度農林水産航空技術合理化試験成績書,  
p91-97.

福永一夫 (1981) 農薬－安全性をめぐる技術と行政 (前出).

後藤真康・加藤誠哉 (1980) 前出.

堀 克也・中路正紹 (1982) 熊本県内における農薬汚染. 生態化学 5:3-13.

- 金澤 純 (1996) 農薬の環境特性と毒性データ集 (前出).
- 加藤三奈子・丸 諭 (1976) 空中散布による農薬の河川への流出. 関東病虫研報 23:128.
- 加藤龍夫・槌田 博・花井義道 (1986) スミチオンの空中散布による大気汚染. 横浜国大環境研紀要 13: 25-36.
- 小島秀治郎・寺川政義 (1975) 航空散布農薬 (Rabcide) の残留調査について 滋賀農試研報 17:66-69.
- 国立天文台編 (1991) 理科年表, p959. 丸善, 東京,
- 河野謙一・春元三郎・中村信夫 (1978) 航空防除における散布薬剤の水質に及ぼす影響. 宮崎総農試研報 12:1-19.
- 丸 諭 (1989) 水系における農薬の動態. 日本農薬学会, 第 7 回農薬環境科学研究会講演集, p.1-10.
- 森山 登・川田邦明・笠原 貢・漆山佳雄 (1990) 水稲病虫害防除で空中散布された農薬の大気中濃度変動. 第 31 回大気汚染学会講演要旨集, p280.
- 森山 登・川田邦明 (1991) 農薬の地上散布時における水田近傍の大気中農薬濃度の推移. 第 32 回大気汚染学会講演要旨集, p224.
- 中村幸二・鈴木 聡・堀口数子・高川 功・澤川 隆・安藤一宏・近藤和子・矢口直輝・榎田重雄・上地雅子・石坂真澄 (1992) 雨水中の農薬残留実態について (第 3 報). 第 17 回農薬学会講演要旨集, p144.
- 西川孝蔵・澤田道和・亀井とし・堀 秀朗 (1990) 農薬の空中散布に伴う大気中濃度変動. 第 31 回大気汚染学会講演要旨集, p281.

農林水産航空協会 (1988) 農林水産航空事業技術指針(農薬・肥料散布編),  
p75-77.

農林水産航空協会 (1990) 農林水産航空技術合理化試験成績書－航空散布農薬  
の気中濃度実態調査－, p1-106.

農林水産航空協会 (1991) 農林水産航空技術合理化試験成績書－航空散布農薬  
の気中濃度実態調査－, p1-42.

尾崎邦雄・黒崎裕人・旗本尚樹・横山ひろみ・川田邦明 (1991) 水田に空中散布さ  
れた殺虫剤の水系への流出. 環境化学 1: 313-318.

斎藤武司・長谷川邦一 (1991) 空中散布後の農薬の気中濃度について. 第16回農  
薬学会講演要旨集, p117.

斎藤武司 (2004) 航空防除・無人ヘリ防除, p279-298. 日本農薬学会編, 農薬の環  
境科学最前線－環境への影響評価とリスクコミュニケーション－, ソフトサイエン  
ティスト社, 東京.

鈴木 聡・堀口数子・中村幸二・丸 諭・安藤一宏・和田健夫・腰岡政二 (1990) 雨  
水中の農薬について. 第15回農薬学会講演要旨集, p111.

田中二良編 (1978) 水生生物と農薬－急性毒性資料編. サイエнтиスト社, 東京.

飛田裕子・鈴木 聡・高橋数子・中村幸二・丸 諭・安藤一宏・佐藤龍夫・権田重雄・  
腰岡政二 (1990) 雨水中の農薬について. 日本農薬学会, 第14回農薬残留  
分析研究会資料集, p1-8.

栃木県衛生環境部 (1989) 栃木県水質年表.

栃木県衛生環境部 (1990) 栃木県水質年表.

槌田 博・花井義道・加藤龍夫 (1988) 水田における空中散布農薬の大気汚染. 横浜国大環境研紀要 15:29-48.

宇野正清・陰地義樹・永美大志・上田保之 (1986) 雨水中の農薬に関する研究. 全国公害研会誌 11:23-26.

山谷正治・水野要蔵 (1980) 空中散布された農薬の水系における消長. 秋田農試研報 24:29-53.

### 第3節 雨水に含まれる数種農薬の消長－1989～1992年の東日本の例－

Agarwal,H.C., Kaushik,C.P., Pillai,K.K. (1987) Organochlorine insecticide residues in the rain water in Delhi, India. Water Air Soil Pollut. 32:293-302.

安藤 満 (1991) 農薬汚染による健康リスク. 環境化学 1:16-37.

Eisenreich,S.J., Looney,B.B. and Thornton,J.D. (1981) Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. Environ.Sci.Technol. 15:30-38.

藤森一男・高石 豊・中野 武・梅田弘志 (1994) ゴルフ場における農薬モニタリング. 環境化学 4:550-551.

Glotfelty,D.E., Williams,G.H., Freeman,H.P and Leech,M.M (1990) Regional atmospheric transport and deposition of pesticides in Maryland, p199-211.  
“ Long range transport of pesticides.” ed. by Kurtz,D.A., Lewis Publishers, Chelsea, Michigan,

早川修二・佐来栄治・加藤 進・金丸 豪 (1992) 農薬の分解性について－蒸留水, 河川水, 海水中での分解性の比較－. 三重県環境科学センター研報

12:26-30.

Howard,P.H. ed, (1991) Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals, Vol.III, Pesticides. Lewis Pblishers, p209-221, 473-485, Chelsea, Michigan.

Imai,Y. and Kuwatsuka,S. (1982) Degradation of the herbicide molinate in soils. J. Pestic.Sci. 7:487-497.

金澤 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.

金澤 純 (1992c) 農薬の環境科学, p93-140 (農薬の土壌中における動態), p141-208 (農薬の水中における動態). 合同出版, 東京.

金澤 純 (1992d) 農薬の環境科学, p141-208 (農薬の水中における動態). 合同出版, 東京.

金澤 純 (1996) 農薬の環境特性と毒性データ集 (前出).

中川昌之(1990) 農薬の光分解. 植物防疫 44:483-487.

中村幸二(1993) 農耕地の土壌・水圏環境における農薬の動態に関する研究. 埼玉農試研報 46:1-124.

日本植物防疫協会編 (1992) 農薬要覧-1992-, p178-336. 城北印刷, 東京.

Miyamoto, J. (1990) Risk assessment of pesticides in their use for agriculture; current state of the art and future res. needs. Sumitomo Chem.Co., Ltd, March 1990.

Munson,T.C. (1976) A note on toxaphene in environmental samples from the Chesapeake Bay Region. Bull. Environ. Contam. Toxicol.16:491-494.

Soderquist, C.J., Bowers, J.B. and Crosby, D.G (1973) Dissipation of molinate in a rice field. *J.Agric.Food Chem.* 25:940-945.

Tarrant,K.R. and Tatton, J.O'.G. (1968) Organochlorine pesticides in rain water in the British isles. *Nature* 219:725-727.

立川 涼・脇本忠明・小川恒彦 (1970) 農薬 BHC による自然環境汚染. *食衛誌* 11:1-8.

宇野正清・陰地義樹・永美大志・上田保之 (1986) 雨水中の農薬に関する研究 (前出).

吉田喜久雄 (1990) 農薬の環境動態評価モデル. *植物防疫* 44:509-511.

行本峰子・川原哲城・中原伯子 (1979) 除草剤の水溶液からの蒸発について. *農薬誌* 4:447-451.

行本峰子 (1981) 農薬による作物の薬害. *化学と生物* 19:469-472.

#### **第 4 節 雨水に含まれる 15 種農薬のモニタリング -1999~2000 年の宇都宮市 (東日本) の例-**

Bester,K., Huhnerfuss,H., Neudorf,B. and Thiemann,W. (1995) Atmospheric deposition of triazine herbicides in northern Germany and German Bight (North Sea). *Chemosphere* 30:1639-1653.

Buser,H.-R. (1990) Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in Switzerland. *Environ.Sci.Technol.* 24:1049-1058.

Chevreuil,M., Garmouma,M., Teil,M.J. and Chesterikoff,A. (1996) Occurrence of

organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. *Sci. Total Environ.* 182:25-37.

Eisenreich,S.J., Looney,B.B. and Thornton,J.D. (1981) Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem (前出).

藤森一男・高石 豊・中野 武・梅田弘志 (1994) ゴルフ場における農薬モニタリング (前出).

藤田俊一 (1998) 農薬の地表流出と地下浸透. 日本農薬学会, 第 16 回農薬環境科学研究会シンポジウム講演集, p77-89.

Glotfelty,D.E., Williams,G.H., Freeman,H.P and Leech,M.M (1990) Regional atmospheric transport and deposition of pesticides in Maryland (前出).

Goolsby,D.A., Thurman,E.M., Pomes,M.L., Meyer,M.T. and Battaglin,W.A. (1997) Herbicide and their metabolites in rainfall: Origin, transport, and deposition patterns across the midwestern and northeastern United States, 1990-1991. *Environ.Sci.Technol.* 31:1325-1333.

Haraguchi,K., Kitamura,E., Yamashita,T and Kido,A. (1995) Simultaneous determination of pesticides in urban precipitation. *Atmos.Environ.* 29:247-253.

Hatfield,J.L.,Wesley,C.K.,Prueger,J.H. and Pfeiffer,R.L. (1996) Herbicide and nitrate distribution in Central Iowa rainfall. *J. Environ. Qual.*25: 259-264.

Hüskes,R. and Levsen,K. (1997) Pesticides in rain. *Chemosphere* 35:3013-3024.

- 金澤 純 (1996) 農薬の環境特性と毒性データ集 (前出).
- 関東農政局栃木統計情報所編 (2000) 栃木農林水産統計年報 1999-2000, p57-61. 山王プリント, 東京.
- Kawata,K., Mukai,H., Tanabe,H. and Yasuhara,A. (1996) Annual variation of insecticides in precipitation in rural Japan. Bull.Environ.Contam.Toxicol. 57:853-858.
- Lode,O., Eklo,O.M., Holen,B., Svensen,A. and Johnsen,A.M. (1995) Pesticides in precipitation in Norway. Sci.Total Environ. 160/161:421-431.
- 中川昌之 (1990) 農薬の光分解 (前出).
- 中村幸二 (1993) 農耕地の土壌・水圏環境における農薬の動態に関する研究(前出).
- Nations,B.K. and Hallberg,G.R. (1992) Pesticides in Iowa precipitation. J. Environ.Qual. 21:486-492.
- 日本植物防疫協会編 (1991a) 農薬要覧-1990-, p176-330. 城北印刷, 東京
- 日本植物防疫協会編 (1991b) 農薬要覧-1991-, p176-333. 城北印刷, 東京
- 日本植物防疫協会編 (1992) 農薬要覧-1992- (前出).
- 日本植物防疫協会編 (1993) 農薬要覧-1993-, p3, 180-340. 城北印刷, 東京.
- 日本植物防疫協会編 (2000) 農薬要覧-2000-, p3, 208-387. 城北印刷, 東京.
- 農林水産航空協会 (1990) 農林水産航空技術合理化試験成績書－航空散布農薬の気中濃度実態調査－ (前出).
- 丸 諭 (1991) 水系環境における農薬の動態に関する研究. 千葉農試特別研究報

告 18: 1-62.

森山 登・川田邦明・北嶋永一・村山 等・笠原 貢・漆山佳雄 (1994) 水田に空中  
散布された殺虫剤の大気中濃度. 環境化学 4:655-664.

酒井 学・多田 満・小神野 豊 (2017) 横浜市磯子区における殺虫剤の大気から水  
への移動量に係る検討について. 環境化学 27:63-67.

Siebers,J., Gottschild,D. and Nolting,H.-G. (1994) Pesticides in precipitation in  
northern Germany. Chemosphere 28:1559-1570.

鈴木 聡 (1996) 雨水に含まれる数種農薬の消長－1989～1992 年の東日本の例－.  
農薬誌 21:7-15.

宇野正清・陰地義樹・永美大志・上田保之 (1986) 雨水中の農薬に関する研究 (前  
出).

Waite,D.T., Grover,R., Westcott,N.D., Irvine,D.G., Kerr,L.A. and Sommerstad,H.  
(1995) Atmospheric deposition of pesticides in a small southern Saskatchewan  
watershed. Environ.Toxicol.Chem. 14:1171-1175.

Watanabe,T. (1993) Relationship between volatilization rates and physicochemical  
properties of some pesticides. J.Pestic.Sci. 18:201-209.

Zabik,J.M. and Seiber,J.N. (1993) Atmospheric transport of organophosphate  
pesticides from California's Central Valley to the Sierra Nevada mountains. J.  
Environ.Qual. 22: 80-90.

## 第5節 自然降雨下での黒ボク畑地における数種農薬の浸透

- Beck,A.J., Harris,G.L.,Howse,K.R., Johnston,A.E. and Jones,K.C (1995) Effect of crop residue management and drainage on the persistence and movement of isoproturon in a structured clay soil over the growing season of a winter barley crop. *J.Agric.Food Chem.* 43:1368-1376.
- Bergstrom,L., McGibbon,A., Day,S. and Snel,M. (1991) Leaching potential and decomposition of clopyralid in Swedish soils under field conditions. *Environ. Toxicol.Chem.*10:563-571.
- Beven,K. and Germann,F. (1982) Macropores and water flow in soils. *Water Resour.Res.* 18:1311-1325.
- Burgard,D.J., Dowdy,R.H., Koskinen,W.C. and Cheng,H.H. (1994) Movement of metribuzin in a loamy sand soil under irrigated potato production. *Weed Sci.* 42: 446-452.
- Cassell,D.K.,Krueger,T.H.,Schroer,F.W. and Norum,E.B (1974) Solute movement through disturbed and undisturbed soil cores. *Soil Sci.Soc.Am.Proc.* 38:36-40.
- Cavalier,T.C., Lavy,T.L., and Mattice,J.D. (1991) Persistence of selected pesticides in ground-water samples. *Ground Water* 29:225-231
- Dao,T.H. (1991) Field decay of wheat straw and its effects on metribuzin and S-ethyl metribuzin sorption and elution from crop residues. *J.Environ.Qual.* 20:203-208.
- Demon,M., Schiavon,M., Portal,J.M. and Munier-Lamy,C. (1994) Seasonal

- dynamics of atrazine in three soils under outdoor conditions. *Chemosphere* 28: 453-466.
- Guo,L., Bicki,T.J., Hinesly,T.D. and Felsot,A.S. (1991) Effect of carbon-rich waste materials on movement and sorption of atrazine in a sandy, coarse-textured soil. *Environ.Toxicol.Chem.* 10:1273-1282.
- Guo,L., Bicki,T.J., Felsot,A.S. and Hinesly,T.D. (1993) Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich wastes. *J.Environ.Qual.* 22: 186-194.
- Gustafson,D.J. (1989) Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability (前出).
- Helling,C.S., Zhuang,W., Gish,T.J., Coffman,C.B., Kerney,P.C., Hoagland,D.R. and Woodward,M.D. (1988) Pesticide and leaching of atrazine, alachlor, and cyanazine under no-tillage practices. *Chemosphere* 17:175-187.
- Isensee, A.R., Helling,C.S., Gish,T.J., Kearney, P.C., Coffman, C.B. and Zhuang,W. (1988) Groundwater residues of atrazine, alachlor, and cyanazine under no-tillage practices. *Chemosphere* 17:165-174.
- Isensee,A.R. and Sadeghi,A.M (1995) Long-term effect of the age and rainfall on herbicide leaching to shallow groundwater. *Chemosphere* 30:671-685.
- 金澤 純 (1992c) 農薬の環境科学, p.93-140 (農薬の土壌中における動態) (前出).
- 金澤 純 (1996) 農薬の環境特性と毒性データ集 (前出).
- 倉持寛太・佐久間敏雄 (1989) 傾斜地畑土壌における湿潤・再分配過程. *土肥誌* 60:298-306..

- 倉田泰人・杉崎三男 (1992) 水中のアセフェートのガスクロマトグラフィーによる定量.  
環境化学 2:533-539.
- 農林水産省園芸局編 (1979) 日本の耕地土壌の実態と対策 (前出).
- McCall,P.J. and Agin,G.L. (1985) Desorption kinetics of picloram as affected by  
residence time in the soil. Environ.Toxicol.Chem.4:37-44.
- 乙間末広・久保井 徹 (1984) 圃場における土壌水分予測モデルとシミュレーション.  
土肥誌 55:499-506.
- Pignatello,J.J. and Huang,L.Q. (1991) Sorptive reversibility of atrazine and  
metolachlor residues in field soil samples. J.Environ.Qual.20:222-228.
- Rothschild,E.R., Manser,R.J. and Anderson,M.P. (1982) Investigation of aldicarb  
in ground water in selected areas of the Central Sand Plain of Wisconsin.  
Ground Water 20:437-445.
- 佐久間敏雄・飯塚文男・岡島秀夫 (1975) 畑土壌における水分と無機塩類の挙動,  
第 1 報 カラム中の水と塩素イオンの移動. 土肥誌 46:126-132.
- Shaffer,K.A., Fritton,D.D. and Baker,D.E. (1979) Drainage water sampling in a wet,  
dual-pore soil system. J.Environ.Qual. 8:241-246.
- Sigua, G. C., Isensee, A. R., Sadeghi, A. M. (1993) Influence of rainfall intensity  
and crop residue on leaching of atrazine through intact no-till soil cores. Soil  
Sci. 156:225-232,
- Smith,M.C., Thomas,D.L., Bottcher,A.B. and Campbell,K.L. (1990) Measurement  
of pesticide transport to shallow ground water. Trans.ASAE.33: 1573-1582.

杉山 浩・駒宮一雄・小林勝一郎 (1990) ブタクロール並びにプレチラクロールの水田  
土壌中濃度と稲に対する作用性. 雑草研究 35:119-121..

田瀬規雄・佐伯明義・伏脇裕一 (1989) 浅間山麓における殺菌剤 PCNB による地下  
水汚染. 地下水学会誌 31:31-37.

田代 豊・谷山鉄郎 (1996) 集約的農業地域・奄美群島沖永良部島における地下  
水への農薬混入. 日作紀 65:77-86.

栃木県農業試験場 (1992) 土壌環境基準設定調査成績書, p38-39.

栃木県農業試験場 (1994) 土壌環境基礎調査(基準点調査)成績書, p20-21.

渡辺久男・結田康一・木方展治 (1988) アルミナ質ポーラスカップを用いた土壌採取  
装置の適用性. 農環研報 4:199-219..

Weaver,J.E., Hogmire, H.W., Brooks,J.L. and Sencindiver,J.C. (1990) Assessment  
of pesticide residues in surface and soil water from a commercial apple  
orchard. Appl. Agric.Res. 5:37-43.

## **第 6 節 2 種類の土壌における数種農薬の消失に及ぼす有機肥料長期 連用の影響**

Anderson,J.P.E. (1984) Herbicide degradation in soil: influence of microbial  
biomass. Soil Biol.Biochem. 16:483-489.

Felsot,A.S.and Dzantor,E.K. (1995) Effect of alachlor concentration and an  
organic amendment on soil dehydrogenase activity and pesticide  
degradation rate. Environ.Toxicol.Chem.14:23-28.

- 関 鋼・丸本卓也・進藤晴夫・西山雅也 (1997) 土壌中の微生物バイオマス量と  
理化学性の関係－火山灰土壌と非火山灰土壌の比較－. 土肥誌  
68:614-621.
- Guerin,W.F. and Boyd,S.A. (1992) Differential bioavailability of soil-sorbed  
naphthalene to two bacterial species. *Appl.Environ.Microbiol.* 58:1142-1152.
- 林 敦敏・坂本一憲・吉田富男:ヒドラジン還元法を用いた土壌中硝酸態窒素量の迅  
速測定法. 土肥誌 68:322-326.
- 上山紀代美・藤原俊六郎・船橋秀登 (1995) 牛ふん堆肥連用が作物収量と土壌の  
化学性に及ぼす影響. 神奈川農総研研報 136:31-42.
- 金澤 純 (1996) 農薬の環境特性と毒性データ集 (前出).
- 片峯美幸・亀和田國彦・鈴木康夫・伊藤良治・中山喜一・内田文雄 (2001) 黒ボク  
土畑における各種有機物の 20 年間連用が作物生育ならびに土壌理化学性に  
及ぼす影響. 栃木農試研報 50:79-91.
- Lundgren.B. (1981) Fluorescein diacetate as a stain of metabolically active bacteria  
in soil. *Oikos* 36:17-22.
- Moorman,T.B. and Harper,S.S. (1989) Transformation and mineralization of  
metribuzin in surface and subsurface horizons of a Mississippi delta soil.  
*J.Environ.Qual.* 18:302-306.
- Mueller,T.C., Moorman,T.B. and Snipes,C.E. (1992) Effect of concentration,  
sorption, and microbial biomass on degradation of the herbicide fluometuron  
in surface and subsurface soils. *J.Agric.Food Chem.* 40:2517-2522.

- 村田智吉・田中治夫・坂上寛一・安積大治・浜田龍之介 (1997) 麦かん・堆肥の連用が土壤微生物バイオマス量・可給態窒素量および中性糖組成に及ぼす影響. 土肥誌 68: 249-256.
- 農林水産省園芸局編 (1979) 日本の耕地土壌の実態と対策 (前出).
- Ogram,A.V., Jessup,R.E., Ou,L.T. and Rao,P.S.C. (1985) Effect of sorption on biological degradation rates of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid in soils. Appl.Environ.Microbiol. 49:582-587.
- Pothuluri,J.V., Moorman,T.B., Obenhuber,D.C. and Wauchope,R.D. (1990) Aerobic and anaerobic degradation of alachlor in samples from a surface-to-groundwater profile. J.Environ.Qual. 19:525-530.
- Rotman,B. and Papermaster,B.W. (1966) Membrane properties of living mammalian cells as studied by enzymatic hydrolysis of fluorogenic esters. Proc.Natl.Acad.Sci.USA. 55:134-141.
- 六本木和夫 (1996) 沖積畑土壌における稲わら堆肥連用に関する研究. 埼玉園試特別研究報告 4:1-57.
- Rouchaud,J., Gustin,F., Cappelen, O. and Mouraux,D. (1994) Pig slurry and cow manure effect on atrazine and metolachlor soil biodegradation in maize. Bull.Environ.Contam.Toxicol. 52:568-573.
- Saffigna,P.G., Powlson,D.S., Brookes,P.C. and Thomas,G.A. (1989) Influence of sorghum residues and tillage on soil organic matter and microbial biomass carbon in an Australian vertisol. Soil Biol.Biochem. 21:759-765.

- Sakamoto,K. and Oba,Y. (1991) Relationship between the amount of organic material applied and soil biomass content. *Soil Sci.Plant Nutr.* 37:387- 397
- 坂本一憲・林 敦敏 (1999) 土壌中の微生物バイオマス窒素量の迅速測定法ーペルオキシ二硫酸カリウム分解法による可溶性全窒素量の測定ー.土と微生物 53:57-62.
- Sakamoto,K. and Hodono,N. (2000) Turnover time of microbial biomass carbon in Japanese upland soils with different textures. *Soil Sci.Plant Nutr.*46: 483-490.
- Schnurer,J. and Rosswall,T. (1982) Fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of total microbial activity in soil and litter. *Appl.Environ.Microbiol.* 43:1256-1261.
- Suzuki,S. (2000) Leaching of several pesticides in andosol upland field under natural rain conditions. *J.Pestic.Sci.* 25:1-9.
- Tokuda,S. and Hayatsu,M. (2002) Soil microbial biomass and fluorescein diacetate hydrolytic activity in Japanese acidic tea field soils. *Soil Sci.Plant Nutr.* 48: 865-869.
- Vance, E.D., Brookes,P.C. and Jenkinson,D.S. (1987) An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biol.Biochem.*19:703-707.

## **第 2 章 農耕地由来による温室効果ガスの発生実態および制御方法**

### **第 1 節 水田から発生するメタンの有機物を中心とした制御方法**

- Blake,D.R., Rowland,F.S. (1986) World-wide increase in trophospheric methane,

1978-1983, J.Atmos.Chem. 4:43-62.

市田俊一(1986)堆肥連用水田における収量性と土壌の性質. 土肥誌 57:418-420.

犬伏和之・堀 謙三・松本 聡・梅林正直・和田秀徳(1989)水稻体を経由したメタンの大気中への放出. 土肥誌 60:318-324.

犬伏和之・松村康彦・梅林正直(1992) 透水処理が水田からのメタン放出に及ぼす影響. 土肥誌 63:184-189.

甲斐秀昭(1976)土の中での有機物の変化, p69-131. 土づくり講座III. 土壌腐植と有機物. 農山漁村文化協会, 東京.

珪酸石灰肥料協会(1978)乾田直播田における稲わら施用が水稻生育に及ぼす影響, p308-309. 珪酸石灰肥料に関する文献抄録.

Kimura,M,, Ando,H, and Haraguchi,H. (1991) Estimation of potential CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production in Japanese paddy fields, Environ. Sci. 4:15-25.

北田敬宇(1991)水田から発生する温室効果ガスの制御技術の試案. 農業技術 46: 302-306.

北田敬宇・尾崎保夫・秋山 豊・八木一行 (1993)灌漑水中の高濃度の硝酸および稲わらが水田からのメタンの発生に及ぼす影響. 土肥誌 64:49-54.

巻出義鉦(1988) 大気中の微量気体と地球環境. 化学と生物 26:50-53.

丸本卓也・岡野正豪・西尾道徳(1990) 火山灰草地土壌の微生物バイオマス窒素の無機化に及ぼす石灰施用の影響. 土と微生物 36:5-10.

陽 捷行・八木一行(1988)水田から発生するメタンのフラックスの測定法. 土肥誌 59: 458-463.

- 三浦吉則・菅野忠教・菅野義忠(1994) 耕地土壌の生態系調和機能を活かした土壌管理技術の確立 (第3報) 稲わらの秋鋤込による水田からのメタン発生の軽減. 土肥要旨集, 第40集, p190.
- 茂木惣治・吉沢 崇・中野政行(1980) 稲・麦わら施用の土壌肥料的な研究 (第2報) 圃場条件下での稲わらの分解と含有成分の変化. 栃木農試研報 26:17-26.
- 太田 健 (2012) 長期連用試験からわかること (基準点調査), p12-19. 土壌保全調査事業全国協議会編, 全国農耕地土壌ガイドブック, 日本土壌協会, 東京.
- Ramanathan,V., Cicerone,R.J., Singh,H.B. and Kiehl,J.K.(1985) Trace gas trend and their potential role in climate change. J.Geophys.Res.90:5547-5566.
- Takai,Y.(1970) The mechanism of methane fermentation in flooded soil. Soil Sci. Plant Nutr.16:238-244.
- 高井康雄(1980) 水田土壌の動態に関する微生物学的研究I. 肥料科学 3:17-55.
- 栃木県(1980) 農作物施肥基準.
- 八木一行・陽 捷行・小川吉雄(1989) 水田からのメタン発生の測定. 農業環境技術研究所資源・生態管理科研究集録 5:73-88.
- 八木一行・陽 捷行・小川吉雄(1990) 水田の水の浸透速度がメタン発生に及ぼす影響. 農業環境技術研究所資源・生態管理科研究集録 6:105-112.
- Yagi,K. and Minami,K. (1990) Effect of organic matter application on methane emission from some Japanese paddy fields., Soil Sci.Plant Nutr. 36:599-610.
- 八木一行(1991) 土壌生態系のガス代謝と地球環境 2, 水田からのメタン発生. 土肥誌 62: 556-562.

Yamane,I, and Sato,K.(1960) Effect of temperature on the formation of gases and ammonium nitrogen in the water-logged soils. Sci.Rep.Res.Inst.Tohoku Univ. D(Agric.).12:1-10.

Watson,R.T., Meria Filho,L.G., Sanhueza,E. and Janetos,A. (1992) Greenhouse gases and sinks, p29-46, “ Climate change 1992, supplementary report to the IPCC scientific assessment ” . ed. by Houghtion,J.T., Callander,B.A. and Varney,S.K., Cambridge Univ. Press, Cambridge.

## **第 2 節 畑地における亜酸化窒素の発生と制御方法**

Aulakh,M.S., Rennie,D.A. and Paul,EA. (1982) Gaseous nitrogen lossess from cropped and summer-fallowed soils, Can.J.Soil Sci. 62:187-196.

Blackmer,A.M. and Bremner,J.M. (1979) Stimulatory effect of nitrate on reduction of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub> by soil microorganisms. Soil Biol.Biochem. 11:313-315.

Blackmer,A.M., Robbins,S.G. and Bremner,J.M. (1982) Diurnal variability in rate of emission of nitrous oxide from soils. Soil Sci.Soc.Am.J. 46:937-942.

Bouman,A.F.(1990) Soils and greenhouse effect. John Wiley and Sons, Chichester, U.K.

Breitenbeck,G.A. and Bremner,J.M. (1987) Effects of storing soils at various temperature on their capacity for denitrification. Soil Biol. Biochem. 19:377-380.

- Bremner, J.M. and Blackmer, A.M. (1978) Nitrous oxide: Emission from soils during nitrification of fertilizer nitrogen. *Science* 199:295-296.
- Bremner, J.M. and Shaw, K. (1958) Denitrification in soil II, Factors affecting denitrification. *J. Agric. Sci.* 51:40-52.
- Burford, J.R. and Stefanson, R.C. (1973) Measurement of gaseous losses of nitrogen from soils. *Soil Biol. Biochem.* 5:133-141.
- Burford, J.R. and Bremner, J.M. (1975) Relationships between the denitrification capacities of soils and total water-soluble and readily decomposable soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.* 7:389-394.
- Christensen, S. (1983) Nitrous oxide emission from a soil under permanent grass: Seasonal and diurnal fluctuations as influenced by manuring and fertilization. *Soil Biol. Biochem.* 14:393-399.
- Cochran, V.L., Elliott, L.F. and Papendick, R.I. (1981) Nitrous oxide emission from a fallow field fertilized with anhydrous ammonia. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45:307-310.
- Conrad, R., Seiler, W. and Bunse, G. (1983) Factors influencing the loss of fertilizer nitrogen into the atmosphere as N<sub>2</sub>O. *J. Geophys. Res.* 88 (C11):6709-6718.
- Crutzen, P.J. (1970) The influence of nitrogen oxides on atmospheric ozone content. *Q. J. Res. Metrol. Soc.* 96:320-375.
- Denmead, O.T., Freney, J.R. and Simpson, J.R. (1979) Studies of nitrous oxide

- emission from a grass sward. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43:726-728.
- Eichner, M.J. (1990) Nitrous oxide emissions from fertilized soils: Summary of available data. *J. Environ. Qual.* 19:272-280.
- Firestone, M.K., Firestone, R.B. and Tiedje, J.M. (1980) Nitrous oxide from soil denitrification: Factors controlling its biological production. *Science* 208:749-751.
- Focht, D.D. (1974) The effect of temperature, pH, and aeration on the production of nitrous oxide and gaseous nitrogen – a zero-order kinetic model. *Soil Sci.* 118:173-179.
- Freney, J.R., Denmead, O.T. and Simpson, J.R. (1979) Nitrous oxide emission from soils at low moisture contents. *Soil Biol. Biochem.* 11:167-173.
- Goodroad, L.L. and Keeney, D.R. (1984) Nitrous oxide production in aerobic soils under varying pH, temperature and water content. *Soil Biol. Biochem.* 16:39-43.
- Greaves, J.E. and Carter, E.G. (1920) Influence of moisture on the bacterial activities of the soil. *Soil Sci.* 10:361-387.
- 広瀬春朗・熊田恭一 (1970) 畑状態におけるグルコースとセルロースの分解とアンモニア態窒素の有機化過程, 水田土壌の窒素経済に関する研究(第6報). *土肥誌* 41:262-266.
- 広瀬春朗 (1973) 稲わらおよび稲わら堆肥の分解とアンモニア態窒素の有機化過程. *土肥誌* 44:211-216.

北海道立中央農業試験場環境化学部環境保全科・北海道立道南農業試験場研究部土壌肥料科(1995) 道内の農耕地から発生する温室効果ガス1, 畑における亜酸化窒素( $N_2O$ ) の発生実態.北海道農業試験会議資料.

Kai,H., Ahmad,Z. and Harada,T. (1969) Factors affecting immobilization and release of nitrogen in soil and chemical characteristics of the newly immobilized. I.Effect of temperature on immobilization and release of nitrogen in soil. *Soil Sci. Plant Nutr.* 15:207-213.

甲斐秀昭(1981)土壌中における窒素の動態, p352-372. 土壌微生物学研究会編, 土の微生物. 博友社, 東京.

Khalil,M.A.K. and Rasmussen,R.A. (1992) The global sources of nitrous oxide. *J. Geophys.Res.* 97:14651-14660.

de Klein,C.A.M., and van Logtestijn,R.S.P.(1996) Denitrification in grassland soils in the Netherlands in the relation to irrigation, N-application rate, water content and soil temperature. *Soil Biol.Biochem.* 28:231-237.

Klemedtsson,L., Berg,P., Clarholm,M. and Schnurer,J.(1987) Microbial nitrogen transformations in the root environment of barley. *Soil Biol.Biochem.* 19:551-558.

Lalisse-Grundmann,G., Brunel,B., and Chalamet,A. (1988) Denitrification in a cultivated soil :Optimal glucose and nitrate concentrations. *Soil Biol. Biochem.* 20:839-844.

Letey,J., Valoras,N., Hadas,A. and Focht,D.D.(1980) Nitrous oxide evolution

- from irrigated land. *J. Environ. Qual.* 9:227-231.
- Li, C., Frolking, S.E., Hariss, R.C. and Terry, R.E. (1994) Modeling nitrous oxide emissions from agriculture: A Florida case study. *Chemosphere* 28:1401-1415.
- Limmer, A.W. and Steele, K.W. (1982) Measurement of seasonal variation using a short-term anaerobic incubation technique. *Soil Biol. Biochem.* 14:179-184.
- Linn, D.M. and Doran, J.W. (1984) Effect of water-filled pore space on carbon dioxide and nitrous oxide production in tilled and nontilled soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:1267-1272.
- 卷出善鈺 (1988) 大気中の微量気体と地球環境 (前出).
- Malhi, S.S. and McGill, W.B. (1982) Nitrification in three alberta soils : Effect of temperature, moisture and substrate concentration. *Soil Biol. Biochem.* 14:393-399.
- 丸本卓也・岡野正豪・西尾道徳 (1990) 火山灰草地土壌の微生物バイオマス窒素の無機化に及ぼす石灰施用の影響 (前出).
- Minami, K. (1987) Emission of nitrous oxide ( $N_2O$ ) from agro-ecosystem. *JARQ.* 21:22-27.
- 陽 捷行・福士定雄 (1982) 土壌から発生する  $N_2O$  フラックスの測定法. *土肥誌* 53:525-529
- 陽 捷行・大西 将・福士定雄 (1983) 土壌中の硝酸化成の過程で発生する  $N_2O$ . *土肥誌* 54:277-280.

- Mosier, A.R., Hutchinson, G.L., Sabey, B.R. and Baxter, J. (1982) Nitrous oxide emission from barley plots treated with ammonium nitrate or sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 11:78-81.
- Myrold, D.D. and Tiedje, J.M. (1985) Establishment of denitrification capacity in soil: Effect of carbon, nitrate and moisture. *Soil Biol. Biochem.* 17:819-822.
- Pal, D. and Broadbent, F.E. (1975) Influence of moisture on rice straw decomposition in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39:59-63.
- Papen, H., von Berg, R., Hinkle, I., Thoene, B. and Rennenberg, H. (1989) Heterotrophic nitrification by *Alcaligenes faecalis*:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}$  production in exponentially growing cultures. *Appl. Environ. Microbiol.* 55:2068-2072.
- Prinn, P., Cunnold, D., Rasmussen, R., Simmonds, P., Alyea, F., Crawford, A., Fraser, P. and Rosen, R. (1990) Atmospheric emissions and trends of nitrous oxide deduced from 10 years of ALE-GAGE data. *J. Geophys. Res.* 95:18369-18385.
- Ramanathan, V., Cicerone, R.J., Singh, H.B. and Kiehl, J.K. (1985) Trace gas trend and their potential role in climate change. *J. Geophys. Res.* 90:5547-5566.
- Ryden, J.C. and Lund, L.J. (1980a) Nitrous oxide evolution from irrigated land. *J. Environ. Qual.* 9:387-393.
- Ryden, J.C. and Lund, L.J. (1980b) Nature and extent of directly measured denitrification losses from some irrigated vegetable crop production units.

- Soil Sci. Soc. Am. J. 44:505-511.
- Ryden, J.C. (1983) Denitrification loss from a grassland soil in the field receiving different rates of nitrogen as ammonium nitrate. J. Soil Sci. 34:355-365.
- Rolston, D.E., Hoffman, D.L. and Toy, D.W. (1978) Field measurement of denitrification: I. Flux of  $N_2$  and  $N_2O$ . Soil Sci. Soc. Am. J. 42:863-869.
- Seiler, P.J. and Conrad, R. (1987) Contribution of tropical ecosystems to the global budgets of trace gases, especially  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $CO$  and  $N_2O$ , p133-160. "Geophysiology of Amazonia. vegetation and climate interactions." ed. by Dickson, R.E., John Wiley and Sons, New York.
- Sexstone, A.J., Revsbech, N.P., Parkin, T.B. and Tiedje, J.M. (1985) Direct measurement of oxygen profiles and denitrification rates in soil aggregates. Soil Sci. Soc. Am. J. 49:645-651.
- 柴原藤善・長谷川清善・小林正幸・小林達治・高橋英一 (1990) 稲わら施用による施設土壌の硝酸塩除去と微生物相の変化. 滋賀農試研報 31:1-13.
- Stanford, G., Vanderpol, R. and Dzienia, S. (1975) Denitrification rates in relation to total and extrable soil carbon. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 39:284-289.
- 鈴木 聡 (1995) 水田から発生するメタンの有機物施用を中心とした制御方法. 栃木農試研報 43:35-46.
- 谷崎 司 (1992) 黒ボク畑土壌から発生する亜酸化窒素. 山口農試研報 44:55-58.
- 栃木県 (1980) 農作物施肥基準 (前出)..
- 栃木県経済農業協同組合連合 (1993) 平成5肥料年度肥料取扱品目解説および

作物別施肥例, p23.

鶴田治雄・八木一行・広瀬竜郎・荒谷 博(1995) 窒素施肥土壌からの NO および N<sub>2</sub>O の発生(1)尿素および緩効性肥料からの NO および N<sub>2</sub>O の測定. 土肥要旨集 41, p220.

Watson,R.T., Rodhe,H., Oeschger,H. and Siegenthaler,U. (1990) Greenhouse gases and aerosols, p1-40. “ Climate change, the IPCC scientific assessment.” ed. by Houghton, J.T., Jenkins,G.J., Ephraums,J.J., Cambridge Univ. Press, Cambridge.

Wijlter,J. and Delwiche,C.C, (1954) Investigations on the denitrifying process in soil. Plant Soil 5:155-169.

Yoshida,T. and Alexander,M. (1970) Nitrous oxide formation by *Nitrosomonas europaea* and hetrotrophic microorganisms. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 34:880-882.

### 第 3 章 放射性セシウムの土壌環境における動態

#### 第 1 節 2011 年に発生した福島第一原子力発電所事故後の当初 3 年間の 栃木県北部・北西部における黒ボク土から水稲玄米への放射性 セシウムの移行

Comans,R.N.J., Haller,M. and DePreter,P. (1991). Sorption of cesium on illite: Non-equilibrium behaviour and reversibility. Geochim.Cosmochim.Acta. 55: 433-440.

Comans,R.N.J. and Hockley,D.E. (1992) Kinetics of cesium sorption on illite.

- Geochim.Cosmochim.Acta. 56:1157-1164.
- Cornell,R.M. (1993) Adsorption of cesium on minerals: A review. J. Radioanal.Nucl.Chem. 171:483-500.
- Cremers,A., Elsen,A., DePreter,P. and Maes,A. (1988) Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils. Nature 335:247-249.
- Delvaux,B., Kruyts,N. and Cremers,A. (2000) Rhizospheric mobilization of radiocesium in soils (前出).
- Harada,H., Sunaga,Y. and Kawachi,T. (2015) Cesium-137 concentration of forage corn and Italian ryegrass in a double cropping system under different rates of cattle farmyard manure application after the Fukushima Daiichi nuclear power station accident in 2011. Soil Sci.Plant Nutr. 61:972-982.
- Kato,N., Kihou,N., Fujimura,S., Ikeba,M., Miyazaki,N.,Saito,Y.,Eguchi,T. and Itoh,S. (2015) Potassium fertilizer and other materials as countermeasures to reduce radiocesium levels in rice: Results of urgent experiments in 2011 responding to the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident. Soil Sci.Plant Nutr. 61:179-190.
- 神山和則・小原 洋・高田裕介・齊藤 隆・佐藤睦人・吉岡邦雄・谷山一郎 (2015) 2011 年高濃度放射性セシウム汚染玄米発生の土壌要因. 農業環境技術研究所報告 34:63-73.
- Komamura,M., Tsumura,A., Yamaguchi,N., Kihoh,N.. and Kodaira,K. (2005) Monitoring  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in rice, wheat, and soil in Japan from 1959 to

2000. Misc.Publ.Natl.Inst.Agro-Environ.Sci. 28:1-56.

Kondo,M., Maeda,H., Goto,A., Nakano,H., Kiho,N., Makino,T. Sato,M., Fujimura,S., Eguchi,T., Hachinohe,M., Hamamatsu,S., Ihara,H., Takai,T., Arai-Sanoh,Y. and Kimura,T. (2015) Exchangeable Cs/K ratio in soil is an index to estimate accumulation of radioactive and stable Cs in rice plant. Soil Sci.Plant Nutr. 61:133-143.

Kubo,K., Nemoto,K. Kobayashi,H., Kuriyama,Y., Harada,H., Matsunami,H. and Eguchi,T., Kihou,N., Ota,T., Keitoku,S., Kimura,T., and Shinano,T. (2015) Analyses and countermeasures for decreasing radioactive cesium in buckwheat in areas affected by the nuclear accident in 2011. Field Crops Res. 170:40-46.

Lasat,M.M., Norvell,W.A. and Kochian,L.V. (1997) Potential for phytoextraction of <sup>137</sup> Cs from a contaminated Soil. Plant Soil 195:99-106.

松山信彦・三枝正彦・阿部篤郎 (1994) 関東および中部地方におけるアロフェン質黒ボク土と非アロフェン質黒ボク土の分布. 土肥誌 65:304-312.

農耕地土壌分類委員会 (1995) 農耕地土壌分類, 第3次改訂版. 農業環境技術研究所資料 17, p18-37.

農林水産省園芸局編 (1979) 日本の耕地土壌の実態と対策 (前出).

森塚直樹 (2009) 日本の農耕地土壌のカリウムの形態—地域・圃場・根圏スケールでの評価—. 土肥誌 80,80-88.

農業環境技術研究所 (n.d.) 日本土壌インベントリー, 土壌図. (2017年2月).

<https://soil-inventory.dc.affrc.go.jp/figure.html>

- Nisbet,A.F., and Woodman,R.F. (2000) Soil-to-plant transfer factors for radiocesium and radiostrontium in agricultural systems. *Health Phys.* 78:279-288.
- Ohse,K., Kihou,N., Kurishima,K., Inoue,T. and Taniyama,I. (2015) Changes in concentrations of  $^{131}\text{I}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in leafy vegetables, soil and precipitation in Tsukuba City, Ibaraki, Japan, in the first 4 months after the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident. *Soil Sci.Plant Nutr.* 61:225-229.
- Shaw,G., Hewamanna,R., Lillywhite,J., and Bell,J.N.B. (1992) Radiocaesium uptake and translocation in wheat with reference to the transfer factor concept and ion competition effects (前出).
- Shaw,G. (1993) Blockade by fertilisers of caesium and strontium uptake into crops: Effects on the root uptake process. *Sci. Total Environ.* 137:119-133.
- 庄子貞雄 (1994) 非アロフェン質黒ボク土の生成と特性. *粘土科学* 24:152-165.
- Smolders,E., and Tsukada,H. (2011) The transfer of radiocesium from soil to plants: Mechanisms, data, and perspectives for potential countermeasures in Japan. *Integ.Environ.Assess.Maneg.* 7:379-381.
- Staunton,S., Dumat,C. and Zsolnay,A. (2002) Possible role of organic matter in radiocaesium adsorption in soils. *J.Environ.Radioact.* 58:163-173.
- 杉山 恵・阿江教治 (2000) 黒ボク土および黒ボク土に施用した鉍物に対する作物の

カリウム吸収反応. 土肥誌 71:786-793.

高田裕介・神山和則・小原 洋・前島勇治・石塚直樹・齊藤 隆・谷山一郎 (2015)

東日本の農地表層土壤中の放射性セシウム濃度分布図の作成. 農業環境技術研究所報告 34:53-61.

天正 清・葉 可・三井進午 (1961) 水稻による特異的セシウム吸収の機構. 土肥誌

32:139-144.

栃木県農政部 (2012) 県内全域の農耕地土壌の放射性セシウム濃度調査結果等に

ついて. (2012年4月).

[http://www.pref.tochigi.lg.jp/g04/documents/siryou2\\_2.jpg](http://www.pref.tochigi.lg.jp/g04/documents/siryou2_2.jpg)

栃木県農政部 (2017) 栃木県農作物施肥基準.

塚田祥文・山口紀子・高橋知之 (2011) 土壌-作物系における放射性セシウムおよび

放射性ストロンチウムの動態. 化学と生物 49: 834-842.

Uchida,S. and Tagami,K. (2007) Soil-to-plant transfer factors of fallout  $^{137}\text{Cs}$  and

native  $^{133}\text{Cs}$  in various crops collected in Japan. J.Radioanal.Nucl.Chem. 273:205-210.

Valeke,E. and Cremers,A. (1994) Sorption-desorption dynamics of radiocaesium in

organic matter soils. Sci.Total Environ. 157:275-283.

Van Bergeijk,K.E., Noordijk,H., Lembrechts,J. and Frissel,M.J.(1992) Influence of

pH, soil type and soil organic matter content on soil-to-plant transfer of radiocesium and - strontium as analyzed by a nonparametric method.

J.Environ.Radioact. 15:265-276.

Vanderbroke,L., Hees,M.V., Delvaux,B., Spaargaren,O.and Thiry,Y. (2012)  
Relevance of radiocaesium interception potential (RIP) on a worldwide scale  
to assess soil vulnerability to <sup>137</sup>Cs contamination (前出).

矢ヶ崎泰海・齋藤 隆・新妻和敏・佐藤睦人・太田 健 (2019a) 水稻への放射性セ  
シウム移行に対する土壌化学性の違いに応じたリスク管理のための統計モデル,  
I.統計モデルの選択. 土肥誌 90:123-130.

矢ヶ崎泰海・齋藤 隆・新妻和敏・佐藤睦人・太田 健 (2019b) 水稻への放射性セ  
シウム移行に対する土壌化学性の違いに応じたリスク管理のための統計モデル.  
II.リスク管理のための統計モデルの応用. 土肥誌 90:131-137.

Yamaguchi,N., Tsukada,H., Kohyama,K., Takata,Y., Takeda,A., Isono,S. and  
Taniyama,I. (2017) Radiocesium interception potential of agricultural soils in  
northeast Japan. Soil Sci.Plant Nutr. 63:119-126.

柳井久江 (2011) 4 Steps エクセル統計, 第 3 版, 付録アドインソフト Statcel 3. オー  
エムエス出版社, 所沢市.

Zhu,Y.G. and Smolders,E. (2000) Plant uptake of radiocaesium: A review of  
mechanisms, regulation and application. J.Experi.Bot.51:1635-1645.

#### 第 4 章 総合考察

Demon,M., Schiavon,M., Portal,J.M. and Munier-Lamy,C. (1994) Seasonal  
dynamics of atrazine in three soils under outdoor conditions (前出).

藤縄克之・飯塚宏栄 (1990) 潜在的地下水汚染減としての農薬. 地下水学会誌

32:139-146

Helling,C.S.,Zhuang,W., Gish,T.J., Coffman,C.B., Kerney,P.C., Hoagland,D.R. and Woodward,M.D. (1988) Persistence and leaching of atrazine, alachlor, and cyanazine under no-tillage practices (前出).

Isensee, A.R., Helling,C.S., Gish,T.J., Kearney, P.C., Coffman, C.B. and Zhuang,W. (1988) Groundwater residues of atrazine, alachlor, and cyanazine under no-tillage practices (前出).

Isensee,A.R. and Sadeghi,A.M (1995) Long-term effect of the age and rainfall on herbicide leaching to shallow groundwater (前出).

片山新太 (2005) 有機物連用における物質収支と微生物群の動態, p256-268.環境保全型農業大事典 ① 施肥と土壌管理, 農山漁村文化協会, 東京.

厚生労働省医薬食品局食品安全部 (n.d) 急性参照用量 (ARfD) を考慮した農薬残留基準の設定について

<https://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000040985.pdf>

松本真悟・春日順子 (2018) 水稲作における気候変動への土壌肥料的適応技術, 4.近年のコメの外観品質の低下と土壌中の可溶性養分の関係. 土肥誌 89:508-514.

宮崎成生・関口(鈴木)未来・出口美里・吉澤比英子 (2018) 有機物連用多湿黒ボク水田での移行係数の経年変化. 栃木農試研報 78:17-24

森山 登・川田邦明. 1994:水田近傍における大気中の殺虫剤濃度変動,全国公害

研究会誌,19, 213-216

Motoki,Y. and Iwafune,T., Seike,T., Otani,T. and Akiyama,Y. (2015) Relationship between plant uptake of pesticides and water-extractable residue in Japanese soils. J.Pestic.Sci. 40:175-183.

中村幸二(1993) 農耕地の土壌・水圏環境における農薬の動態に関する研究 (前出).

中野政行・印南悟朗・土山 豊 (1967) 開田地の生産力増強に関する研究 (第1報) 赤枯病について. 栃木農試研報 11:1-12.

中野政行・印南悟朗・土山 豊 (1968) 開田地の生産力増強に関する研究 (第2報) 土壌改良の効果. 栃木農試研報 12:1-20.

西田瑞彦 (2018) 水稲作における気候変動への土壌肥料的適応技術, 6.気候変動下における水稲の安定生産と有機物施用. 土肥誌 89:522-528.

農林水産航空協会 (n.d.) 大気中の農薬を考える.

農林水産省 (2009) たい肥施用量の減少の要因..

[https://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/kenyu\\_koutou/n\\_kento/pdf/2siryo3.pdf](https://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/kenyu_koutou/n_kento/pdf/2siryo3.pdf)

農林水産省 (2014) 短期暴露評価により変更される農薬の使用方法の周知等について. 26 消安第 2882 号.

農林水産省 (2019) 農地土壌環境の変化.

[https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k\\_hiryo/attach/pdf/kokankai-9.pdf](https://www.maff.go.jp/j/syouan/nouan/kome/k_hiryo/attach/pdf/kokankai-9.pdf)

農林水産省園芸局編 (1979) 日本の耕地土壌の実態と対策 (前出).

太田 健 (2012) 長期連用試験からわかること (基準点調査), p12-19 (前出).

高橋彩子・佐藤久美・梅本英之・堂本晶子・松森 信・金田吉弘・伊藤豊彰・藤井弘志 (2015) 水田土壌の地力低下の実態とその対策. 土肥誌 86:332-338.

栃木県 (2006) 栃木県施肥基準.

栃木県農政部 (2014) 放射性物質に関する農業技術対策指針

[http://www.pref.tochigi.lg.jp/g04/kannkyou/documents/r2\\_cs\\_taisakusisinn.pdf](http://www.pref.tochigi.lg.jp/g04/kannkyou/documents/r2_cs_taisakusisinn.pdf)

三枝正彦・松山信彦・阿部篤郎 (1992) 黒ボク土の荷電特性と土壌管理上の問題点. 土肥誌 63:196-201.

Sigua, G. C., Isensee, A. R., Sadeghi, A. M. (1993) Influence of rainfall intensity and crop residue on leaching of atrazine through intact no-till soil cores (前出).

八木一行 (2001) 温室効果ガスの排出削減型モデルの構築 —メタンについて—, p25-35. 農業技術協会編, 平成12年度温室効果ガス排出削減定量化法調査報告書.

矢内純太・白戸康人・西田瑞彦・糟谷真宏・新良力也・田中壮太 (2020) 土壌肥沃度の長期的変動の評価と管理 —パラダイムシフトの時代に—. 土肥誌 91:99-105.

行本峰子 (1981) 農薬による作物の薬害 (前出).

## 本論文をまとめるために用いた自著論文

### 第1章・第1節

鈴木 聡 (1993) 農作物由来による農薬摂取の実態. 栃木農試研報 40:39-46

### 第1章・第2節

鈴木 聡・大森貴寿・鈴木信夫 (1992) 水田に空中散布された農薬の消長. 栃木農試研報 39:31-42

### 第1章・第3節

鈴木 聡 (1996) 雨水に含まれる数種農薬の消長 —1989～1992 年の東日本の例— .農薬誌 21:7-15

### 第1章・第4節

Suzuki,S., Otani,T., Iwasaki,S., Ito,K., Omura,H. and Tanaka,Y. (2003) Monitoring of 15 pesticides in rainwater in Utsunomiya, eastern Japan, 1999-2000. J. Pestic. Sci. 28:1-7.

### 第1章・第5節

Suzuki,S. (2000) Leaching of several pesticides in andosol upland field under natural rain conditions. J. Pestic. Sci. 25:1-9.

### 第1章・第6節

Suzuki,S. and Otani,T. (2004) Effect of long-term successive applications of organic fertilizers on dissipation of several pesticides in two soils. J.Pestic.Sci. 29:33-39.

## 第 2 章・第 1 節

鈴木 聡 (1995) 水田から発生するメタンの有機物を中心とした制御方法. 栃木農試研報 43:35-46

## 第 2 章・第 2 節

鈴木 聡 (1996) 畑地における亜酸化窒素の発生と制御方法. 栃木農試研報 44:33-47

## 第 3 章・第 1 節

Suzuki,S., Imura,T., Kobayashi,Y., Usui,M., Miyazaki,N. and Sano,T. (2020) Radiocesium transfer from Andosols to brown rice in the northern and northwest areas of Tochigi Prefecture, in the first 3 years following the 2011 Fukushima Daiichi nuclear power plant accident. Soil Sci.Plant Nutr. 66:515-526.