

令和 2 年 7 月 2 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(B) (特設分野研究)

研究期間：2016～2019

課題番号：16KT0035

研究課題名(和文) 農薬変化体の動態解明に向けた農地流域水・微量物質循環モデルの構築

研究課題名(英文) Numerical model development to evaluate water and substances runoff from farmlands toward understanding the behavior of Pesticide Transformation Products in Water environments (PTPWs)

研究代表者

齋田 倫範 (Saita, Tomonori)

鹿児島大学・理工学域工学系・准教授

研究者番号：80432863

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：農地流域からの物質流出の実態把握、および流出後の動態解明に向けた試みとして、大淀川水系の支川を対象とし、水文・水質観測、農薬とその環境変化体のモニタリング、ならびに流出解析のためのモデル構築を実施した。その結果、河川流量、農薬とその環境変化体の濃度、および吸着現象を介して化学物質の輸送に大きな影響を及ぼし得る懸濁物質濃度などの貴重な実測データを取得した。さらに、これらの実測データに基づいて対象集水域の土地利用を考慮した流出解析モデルを構築し、灌漑期の流量と懸濁物質濃度の変動を概ね再現することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

農地流域からは、農薬や施肥に起因する栄養塩類など、種々の物質が流出する。水環境に影響を及ぼす可能性のあるこれらの物質の動態把握は、水環境保全の観点から極めて重要である。本研究では、農薬とその環境変化体の濃度、および化学物質の輸送に影響を与え得る懸濁物質濃度に関する観測を水文観測と同時に実施し、流量変動に対する農薬とその環境変化体の濃度変動の応答に関する貴重な観測資料を得た。物質の移動を駆動する流域内の水文現象の把握に資する本研究の取組みは、河川流域の水環境保全に加え、気候変化に対する流域水循環の応答予測や洪水予報など、頻発・激甚化する豪雨災害の防除に関する研究への応用も期待される。

研究成果の概要(英文)：As an attempt to obtain information of chemicals outflow from farmland basins and to understand behavior of the chemicals in the natural waters after the outflow, hydrological and water quality observations, monitoring of pesticides and Pesticide Transformation Products in Water environments (PTPWs) were carried out at a tributary at the upper reach of Oyodo River. In addition, a numerical model for runoff analysis was developed. As a result, valuable actual measurement data on water quality, such as concentrations of a pesticide, its PTPWs, and suspended solids that could affect the transport of chemicals through adsorption, were collected in conjunction with river flow rates. The runoff analysis model considering the land use in the target watershed was built, and time variations of the flow rate and suspended solids concentration during the irrigation period could be roughly reproduced.

研究分野：環境水理学

キーワード：流出解析 土砂動態 農薬 環境変化体

## 1. 研究開始当初の背景

国際的には、農薬に依存しない総合的病害虫・雑草管理 (Integrated Pest Management) が推進され、持続可能な環境保全型農業への転換が進められている。2006 年の国際化学物質管理会議 (ICCM) で採択された“国際的な化学物質管理のための戦略的アプローチ; SAICM”の世界行動計画では、過剰な農薬使用の回避と代替方法の推進が求められている。このように、国際的には、農薬に依存しない総合的病害虫・雑草管理が進められている。我が国でも環境保全型農業及び有機農業を推進する方針が示されているが、我が国の耕地面積当りの有効成分換算農薬使用量は世界的に見ても多量である。

一方、生態系に対する農薬のリスクを検討する際、“生物に影響を及ぼす農薬濃度”と“生物が曝露される環境中の農薬濃度”の比較によって評価される。しかし、散布時のドリフト (大気流による移流拡散) や用水路・河川網による流送、農地周辺の微地形によるホットスポット形成などの影響が十分に考慮されておらず、農地周辺における生物の曝露状況の実態は不明である。また、揮発や分解で親農薬の濃度は減少するが、親農薬の中間分解物である環境変化体が生じる。この環境変化体の種類や有害性、水環境中での生成メカニズムに関する知見は極めて乏しい。したがって、生態系に対する農薬リスクの精確な評価のためには、農地周辺の農業用水路および河川の集水範囲と同程度の空間規模の領域における水の移動、およびそれによって駆動される農薬の移流拡散過程の評価が不可欠である。

## 2. 研究の目的

生態系に対する農薬のリスクを検討する際、生物に影響を及ぼす農薬濃度と生物が曝露される環境中の農薬濃度の比較によって評価されるため、農地周辺における生物の曝露状況の実態解明や生態系に対する農薬リスクの精確な評価に資する取り組みが不可欠である。散布された農薬は、大気、土壌、水路、河川を移動する過程で、光分解、生分解、加水分解等によって、中間分解生成物 (農薬の環境変化体) を生じるため、農薬の環境変化体の種類や有害性、水環境中での生成メカニズムの解明も課題である。そのため、生態系に対する農薬リスクを評価するには、水圏や地圏における農薬の動態把握が重要であり、農地流域における水循環とそれによって駆動される農薬の移流拡散過程の評価、最終分解物に至るまでの農薬の変化過程の解明を同時に推進する必要がある。農薬の環境変化体をはじめとする環境汚染物質の環境水中での動態を評価する手法の確立に向けた水・微量物質循環モデルの構築が本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

本申請課題では、農薬の環境変化体をはじめとする微量環境汚染物質の環境水中での動態を流域規模で評価する手法の確立を目標とし、農地流域を対象として、水文特性、一般水質項目、農薬と農薬変化体など、多岐にわたる現地モニタリングを実施した。また、現地モニタリング結果に立脚した水・微量物質循環モデルを構築することとした。具体的には、大淀川水系の支川およびその集水域を対象として、以下の(1)~(4)を中心に研究を遂行した。

### (1) 水文・水質特性に関する現地モニタリング

農地流域から流出した農薬の移動経路の主体をなす比較的小規模な河川において、水文・水質特性に関する観測を実施した。観測では、設定した観測対象断面において気圧、水位、流量等を測定した。農薬やその環境変化体などの化学物質一部は懸濁物質や底質に吸着されて輸送されることが想定されることから、懸濁物質濃度の調査も実施した。

### (2) 農薬に関する現地モニタリング

農薬およびその環境変化体の生態系への曝露状況を把握するための現地モニタリングを実施した。これにより、研究対象集水域において検出される農薬の種類、生成する環境変化体の種類を明らかにした。また、農地流域の水・物質循環解析モデルの確立、および農薬とその環境変化体の動態解明のために必要なデータを取得した。

### (3) 農薬の環境変化体の濃度測定体制の確立

LC/MS の移動相配管にスイッチングバルブを導入し、サンプルの前処理を自動化した on-line 固相抽出技術を構築するなど、モニタリングの高効率化を図った。また、初期データで特定された親農薬を対象に、その環境変化体の文献研究を行った。文献研究により発見された環境変化体のうち、市販が確認されない物質について、量子化学計算による濃度推定・合成対象物質の絞り込を行った。また、量子化学計算による濃度推定結果を検証した。

### (4) 対象集水域の水・物質循環解析モデル作成

農地流域の農薬およびその環境変化体の動態を評価に向け、主に(1)の実測データに基づいて、河川流量と集水域から流出する物質濃度の変動の再現を試みた。

## 4. 研究成果

### (1) 水文・水質特性に関する現地モニタリング

観測では、研究対象地点 (図-1) 近傍の河道内に圧力式水位計 (Onset 社製 HOB0 U20-001-01) を設置した。また、気圧補正用のセンサー (同 U20-001-04) を河岸に設置した。水位測定期間は、2018年6月3日~7月7日、同年8月15日~10月29日、および2019年6月4日~9月14日であり、5分間隔で水位と気圧を記録した。なお、7月7日~8月15日は、平成30年7月豪雨

と同時期の出水による水位計の流失による欠測期間である。また、水位計測期間中に、流量観測、および懸濁物質（以下、SS）濃度測定のための採水を行った。平常時の流量については、電磁流速計（JFE アドバンテック社製 AEM1-D）を用いて評価した。一方、出水時の流量については、マイクロ波ドップラー方式非接触型流速計（横河電子機器社製 WJ7661 RYUKAN；以下、電波流速計）を用いて測定した表面流速から推定した。水位データと流量観測結果の関係を図-2 に示す。これらのデータから、研究対象地点における水位-流量関係式を決定した。また、2018年と2019年の水位-流量関係をそれぞれ評価し、比較したところ、2018年から2019年にかけて、水位-流量関係に大幅な変化がないことが確認された。観測結果の例として、水位-流量関係式を用いて水位観測結果から推定した2019年の流量、およびSS濃度の測定結果を図-3 に示す。

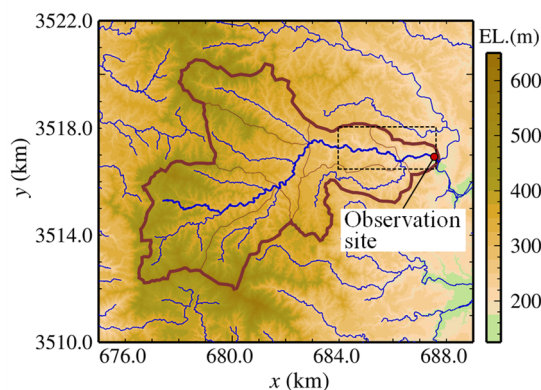


図-1 観測対象流域の概略

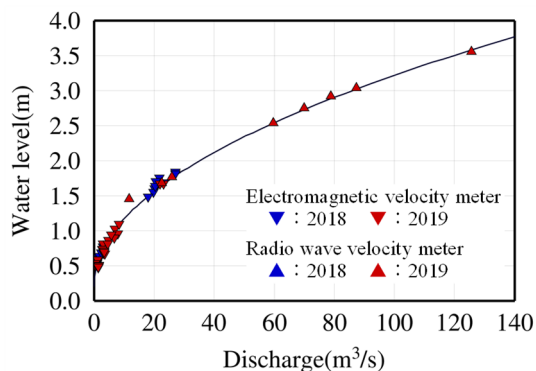


図-2 水位と流量の関係

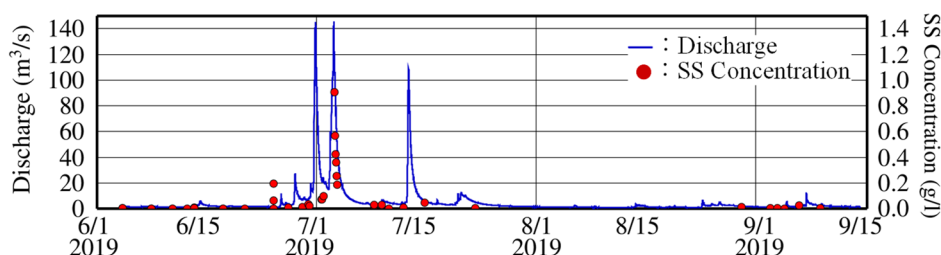


図-3 2019年の流量変動とSS濃度の測定結果

## (2) 農業に関する現地モニタリング

農業およびその環境変化体の生態系への曝露量を把握するための環境モニタリングを実施した。環境モニタリングでは、2018年8月21日～9月1日に、前述(1)の水文・水質観測地点において採水を行い、19サンプル（以下、河川水試料）を得た。また、2018年11月15日には、同地点の集水域内の田畑で土壌を採取し、9サンプル（以下、土壌試料）を得た。

その結果、河川水試料からは、ピレスロイド系殺虫剤であるエトフェンプロックスが微量ながら検出された。得られた河川水試料中のエトフェンプロックスとその環境変化体（アルコール体、カルボン酸体、エステル体）の濃度を測定したところ、エトフェンプロックスが最高濃度 0.53 ppt で検出されたほか、アルコール体、カルボン酸体、エステル体がそれぞれ 5.63 ppt、0.94 ppt、2.01 ppt の最高濃度で検出された。モニタリング結果の例として、エトフェンプロックスとその環境変化体（エステル体）の検出状況を、モニタリング期間の流量変動と併せて図-4 に示す。環境モニタリング実施期間中、最大  $1\text{m}^3/\text{s}$  程度の流量変動が生じており、エトフェンプロックスについては、この断続的な流量の増減が観測された期間（8月21日～27日）に濃度上昇がみられる。一方、環境変化体（エステル体）については、同期間の最大流量が生じた8月24日に濃度上昇がみられたものの、それ以外には顕著な濃度上昇は見られなかった。ただし、本研究におけるエトフェンプロックスとその環境変化体の検出状況については、同一地点における過去のモニタリング結果との比較において著しく低濃度であり、サンプリング方法などについては、改善の余地があると考えられる。

土壌試料中のエトフェンプロックスおよびその環境変化体の含有量については、エトフェンプロックス、アルコール体、カルボン酸体、エステル体がそれぞれ  $10.1\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $65.6\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $73.1\mu\text{g}/\text{kg}$ 、 $14.9\mu\text{g}/\text{kg}$  であった。結果の一例として、土壌採取地点と土壌試料中のエトフェンプロックスの含有量を図-5 に示す。エトフェンプロックスとその環境変化体（エステル体）のいずれも溝之口川本川に近い地点において採取された土壌試料の含有量が最高値を示した。

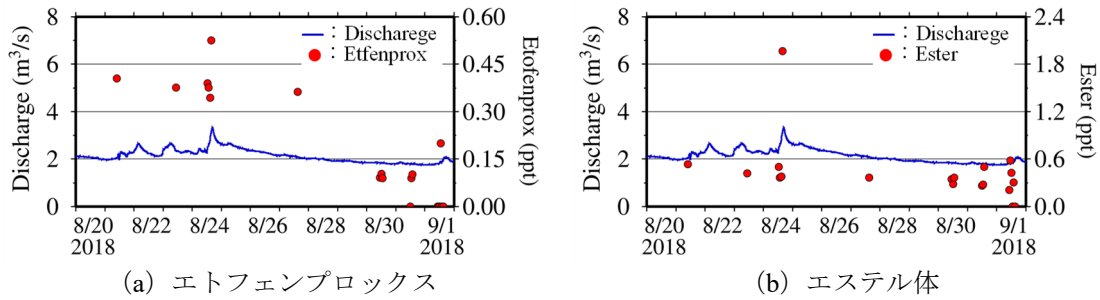


図-4 環境モニタリング結果（河川水試料測定結果）の例  
（ただし、定量限界以下の場合は0として図示）

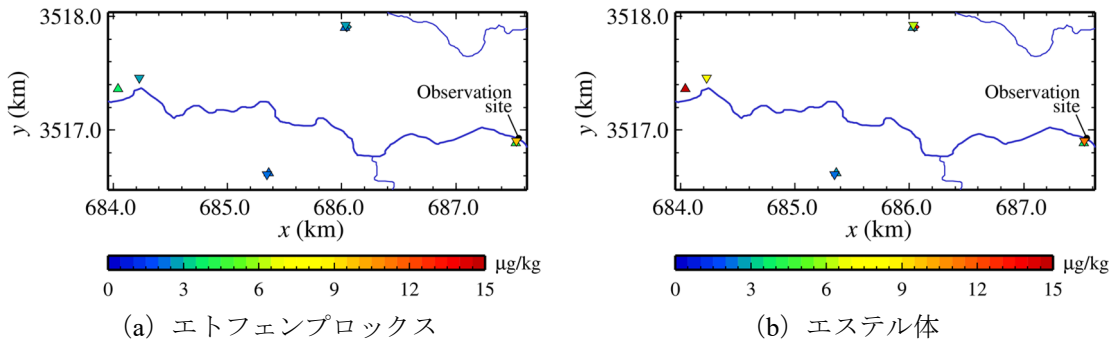


図-5 環境モニタリング結果（土壌試料測定結果）の例  
（図-1 の破線矩形部を拡大表示）

### (3) 農薬の環境変化体の濃度測定体制の確立

LC/MS の移動相配管にスイッチングバルブを導入した on-line 固相抽出システムを構築し、モニタリングの high throughput 化を実現した。さらに、現地モニタリングで検出されたエトフェンプロックスの環境変化体を、文献研究により調査したところ、3 物質が明らかになった。特定したエトフェンプロックスおよびその環境変化体 2 物質を高感度 LC/MS/MS で測定するための条件を定めた。また、市販が確認できない環境変化体 1 物質を合成した。

量子化学計算による濃度推定結果を検証したところ、MS 感度に大きな影響を与えているのは、環境変化体の塩基性のみならず、エレクトロスプレーイオン化の過程も大きく寄与していることが示唆された。本研究で開発した溶液内イオン平衡解析シミュレーションソフトウェアにより、高電圧下で帯電した液滴界面付近のプロトン化平衡を考慮した液滴内イオン化量の推定は妥当であることがわかったため、さらに脱溶媒和の過程をより精密に追跡することにより、濃度推定の精度を向上できるという理論的根拠を得た。

### (4) 対象集水域の水・物質循環解析モデル作成

#### ① 降雨流出解析

観測を実施した地点（以下、検証地点）の集水域を対象とし、流出解析を行った。本研究では、対象集水域を山地、水田、農地、宅地等の 4 種類の土地利用に分類し、土地利用を考慮したモデルとした。土地利用の分類には、国土数値情報の土地利用細分メッシュデータを利用した。土地利用種別において、田とされているメッシュを水田、その他の農用地メッシュを農地、森林メッシュを山地、建物用地、道路、鉄道、およびその他用地とされているメッシュを宅地等とした。ただし、荒地、河川及び湖沼については山地に加えた。

流出解析では、1km メッシュのレーダー・アメダス解析雨量の雨量代表値を集水域で領域平均した雨量データを用いた。これを入力降雨として、2018 年と 2019 年の 6 月 1 日～9 月 30 日の再現計算を行った。蒸発散量については、最寄りの気象観測所の月平均気温と可照時間から、Thornthwaite 法によって推定した。計算結果と実測流量との比較を図-6、7 に示す。農地からの農薬等の流出が懸念される 8 月～9 月の再現性に配慮してモデルパラメータを設定しており、出水時のピーク流量の再現性には改善の余地があるものの、灌漑期の流量変動を概ね再現できていることを確認した。出水期間（特にピーク流量）の再現性については、入力降雨の設定方法を見直すことで、改善が期待できる。一方、前述（2）の農薬に関するモニタリング結果において、流量変動が  $1\text{m}^3/\text{s}$  程度の小規模出水においても農薬およびその環境変化体の濃度上昇がみられたことから、非出水期間の流量変動についても、さらなる再現性の向上が必要といえる。

#### ② 懸濁物質流出解析

農薬とその環境変化体、あるいはその他の化学物質の中には、懸濁物質（以下、SS）に吸着された状態で輸送されるものも多い。そこで、前述①の降雨流出解析モデルに、雨滴による SS 生産、および侵食・堆積による SS 変動を考慮した懸濁物質流出モデルを追加し、検証地点におけ



る SS 濃度変動の再現を試みた。対象期間は、2019 年 6 月 1 日～9 月 30 日である。計算結果と SS 濃度の実測値との比較を図-8 に示す。7 月上旬の出水による SS 濃度の上昇については再現できたが、その後の流量減少期、および小規模出水時については、再現精度の向上が課題といえる。そのため、対象集水域からの SS 流出量の高精度予測に向け、SS 濃度の時間変化に関する実測データの充実化、およびそれに基づくモデルの検証と改良が引き続き必要と考えている。

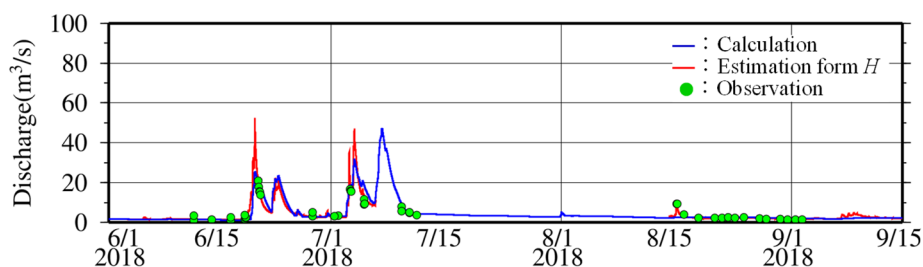


図-6 流量の再現計算結果と観測値との比較 (2018 年)

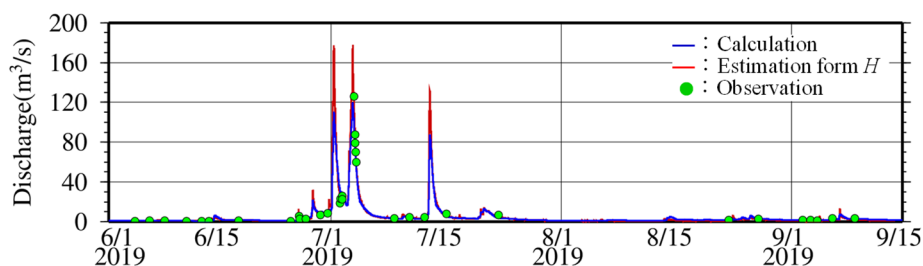


図-7 流量の再現計算結果と観測値との比較 (2019 年)

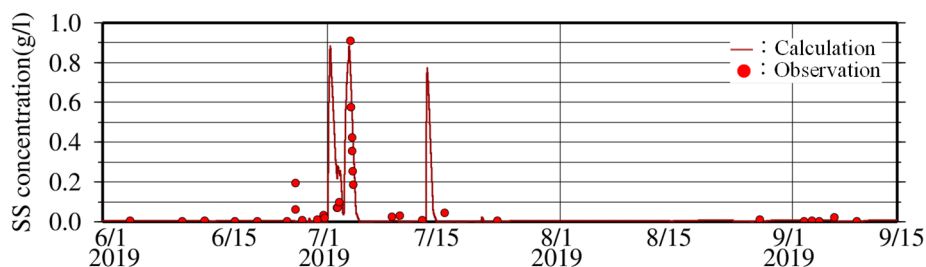


図-8 SS 濃度の再現計算結果 (2019 年)

#### (5)まとめ

本研究では、大淀川水系の支川を対象として、水文・水質観測、農薬とその環境変化体のモニタリング、ならびに流出解析のためのモデル構築を実施した。これらの取組みによって、研究対象地点における農薬とその環境変化体の濃度、および化学物質の輸送に影響を与え得る懸濁物質濃度の実測データを河川流量とあわせて取得した。梅雨の遅れに起因する欠測や大規模出水による計測機器の流失などにより、幅広い流況を網羅した水文・水質データの取得に時間を要したが、流量観測の実施されていない比較的小規模な河川における水文観測資料を整備したことによって、農薬およびその環境変化体の濃度変動と流量ハイドログラフとの比較検討を可能にした。さらに、これらの実測データをもとに、対象流域の土地利用を考慮した流出解析モデルを構築し、灌漑期のうちの 6 月～9 月にかけての流量と懸濁物質濃度の変動を概ね再現することができた。ただし、農薬およびその環境変化体の動態を精緻に評価できる水準の再現精度を実現するために、入力条件の点検や流出解析モデルの改良など、モデルの性能向上のための取り組みを継続する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 中村厚太, 齋田倫範, 高梨啓和, 大葉佐世子	4. 巻 -
2. 論文標題 農地に由来する微量物質の動態把握に向けた水文調査	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本流体力学会年会2019講演論文集	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中村厚太, 齋田倫範, 高梨啓和, 大葉佐世子
2. 発表標題 農地に由来する微量物質の動態把握に向けた水文調査
3. 学会等名 日本流体力学会年会2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	高梨 啓和 (Takanashi Hirokazu) (40274740)	鹿児島大学・理工学域工学系・准教授  (17701)	
研究分担者	安達 貴浩 (Adachi Takahiro) (50325502)	鹿児島大学・理工学域工学系・教授  (17701)	
研究分担者	門川 淳一 (Kadokawa Junichi) (30241722)	鹿児島大学・理工学域工学系・教授  (17701)	

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	上田 岳彦 (Ueda Takehiko) (80293893)	鹿児島大学・理工学域工学系・准教授  (17701)	
研究分担者	酒匂 一成 (Sako Kazunari) (20388143)	鹿児島大学・理工学域工学系・准教授  (17701)	
研究分担者	松鷲 さとみ(松鷲さとみ) (Matsuu Satomi) (10713349)	鹿児島大学・理工学域工学系・助教  (17701)	