

水系での除草剤の安全性について

前 財団法人 日本植物調節剤研究協会研究所長 鈴木 照磨

1. は じ め に

大変むずかしいテーマを与えられた。「安全性」という言葉の読者に与える印象が、はっきりしていないからである。「水系」に独自の、「安全性」があるわけではない。

しかしながら、限られた国土に人口が増加すると、水はますます重要な存在となり、除草剤が好んで使われ、消費が増えるに従い、環境を刺激して問題が生れる。これはまだ最近のことである。新しい問題である。

これを解決するには、一つは除草剤をトータルとして捉えること、もう一つは除草剤量の変化を動的に扱うことが大切であろう。

もう少し付け加えておきたい。

モビール（動く抽象彫刻）というのをご存知であろう。糸や細い針金で木片や金属板を吊るし、微妙な平衡を保つ装飾具のことである。少しでも振動があると、ゆっくり動いて意外な造形の変化をあらわす。

これをみると、トータルの動きと動的な平衡とを改めて教えてくれる。

モビールを生態系になぞらえると、作物・雑草・土壌・降水・日照・鳥類・こん虫・魚類などなど、環境の因子がそれぞれの木片や金属板として位置を占めることになる。温度が昇れば、すべての因子が新しい影響を受けて、新しい平衡へ向って動くわけである。

こんどは、ミニ生態系として水田を考える。

水田は、組み立てられた生態系で、その巧みさには常々感服している。その中に、たとえ少量なりとも除草剤を投ずることによって、モビールに位置を占める因子群は、すべてその影響を受け、新しい平衡に達することになる。

一つお断わりしておきたいことがある。タブー視されている数学を少々使わせてもらいたいことである。動的な問題の説明は、その方が楽だからである。もちろん、数学を使えば事が片付くというものではない。事態はそれ以上に複雑である。しかし、限られた経費と時間で、少しでもほんとうのことに近づくには、使った方が得策である。アメリカの物理学者であり、化学者である J. W. Gibbs は、こう言ったそうである。Gentleman, mathematics is a language (皆さん、数学は言葉なんです)。そのとき、教育上数学はどんな価値があるかについて、不毛の議論が続いていたのである。数学の部分は、何のほん訳もなく、世界に通ずる共通の言葉である。

生態系の研究は、生物学者が先鞭をつけた。それを、化学系の研究者も手を着けるようになった。何ととっても、機器分析の進歩に負うところが大きい。機器分析の感度が高まると、微量成分の扱い方が微妙になる。測定が沢山の試料について行なわれているが、用いた試料がど

んな性格をもっているか、十分理解しておくことが重要である。

このあたりで、測定例を掲げよう。畑地除草の例である。

スイスを中心とするヨーロッパの水系について、アトラジン指標に、地域別に、季節別に変動の実態を調べたものがある（植調15巻1号文献紹介参照）。7年前のデータである。検出限界を0.4 ppbとし、0.4 ppb以下、1.0 ppb以下、10 ppb以下、10 ppb以上の4段階に分けて検出頻度をまとめた。この順序に頻度が低い。また、下流の方が濃度が高かった。下流に畑が多いためであろう。季節としては、明らかに6月が高かった。これは春に使った除草剤が流亡した結果であろう。アルプスの雪解けが6月にピークになる。したがって、流れ出る除草剤はかなりの量になるだろう。アメリカやカナダの例も同じ傾向だという。巨視的に見れば、実態をよくあらわし、投下した労力に見合う結果を得たと言えるだろう。

以上は、ブドウ・トウモロコシ・飼料作物などの畑である。わが国の水稲作も、この調子でゆけば田植前後に除草剤の使用によるピークを迎えるだろう。水田は、水管理を緩衝として行なっているとは言え、直接河川に結びついている。その上、水系は錯綜し、除草剤の種類も多い。もっと微視的な見地からまとめを行なう必要があるのかもしれない。

2. 水田水中の除草剤濃度の変化

除草剤は、雑草防除のためにある。環境問題のためにあるのではない。雑草防除のために、水田水中の除草剤濃度の変化を調べてみよう。水田のモデルに模擬水田を選ぶ。これより小規模の室内設備になると、も早水田の生態系を満

足しないので、得た結果が実際と結びつかない。

濃度の変化とは、時間による変化のことを指す。時間の経過に伴う濃度の増加あるいは減少を指す。濃度が一向変わらなければ、変化は零であるという。

除草剤が溶解するときは、濃度は増加する。この変化をプラスとする。このときは、除草の溶解の大きさが働いている。除草剤が蒸発し分解し吸着するときは、濃度は減少する。この変化をマイナスとする。これには、除草剤の揮発の大きさや吸着し易さが働いている。双方の動きは同時に進んでおり、プラスがマイナスより大きければわれわれの前にプラスの結果が現われる。その逆のときは、われわれにはマイナスと受けとられる。プラスとマイナスがつり合う瞬間が最高の濃度であり、もうそれ以上には高まらない。

水田では、かん水と排水の調節による水管理を行なっている。また、地下への浸透やろう水による水の脱出がある。これは、ときには除草剤の土壌吸着を促す働きもするが、現象は複雑になるばかりである。

水田面には、たえず風が吹いている。降雨もある。蒸発の計算をしても、その通りにはならない。田面に雨が降れば、除草剤量は変わらなくとも薄まってしまう。かような日常の動きを見ていると、細かいところにこだわるよりも、大局として捉えることが必要のように思われる。

除草剤もそれぞれ個性を持っている。そして頑固に固執している。これをうまく使いこなすことが大切である。その個性とは、物理化学的性質とか、物理特性とか、物性定数とか呼ばれるもののことである。この特性があればこそ、除草剤としての評価もある。それがときに裏目

に出て、存在の明暗を分けることになる。長所が短所であり、短所が長所ということはどの社会にもあることである。

現在の水田除草剤に共通して言えることは(2, 4-D酸塩など一部を除いて)、水に溶け難いということである。溶け難いといっても、溶けないわけではない。その溶けた部分が、いろいろの活躍をするのである。

水に溶け難いということは、“油”に溶け易いということである。“油”を代表してオクタノール(オクチルアルコール、炭素が8コのアルコールのこと)を選び、水との間で除草剤がどういう割合で溶けるかの定数を求める。これを分配係数という。普通は $10 \sim 10^4$ である。つまり、“油”の方にはるかに多く溶けるのである。

現在水田で実用化している製剤についても触れておこう。一部を除けば、崩壊し易い粒剤を用いている。あまりゆっくりではないが、徐放型と言ってもよい。 $\frac{1}{2} \sim 2$ 日で最高濃度に達する、などと言うのはその証である。なるべくこの期間を短縮したいのであろうが。

以上に述べた背景を背負って、沢山収集したデータから水田水中の除草剤濃度の変化を達観して画いた結論は、つぎの通りである。

$$^*C = C_1 e^{-K_1 t} - C_2 e^{-K_2 t} + C_3 e^{-K_3 t} \quad (1)$$

ここでは C, C_1, C_2, C_3 を濃度とし、その単位はppb(10^{-9} g)とする。 t は時間(日)、 K_1, K_2, K_3 は定数($1/\text{日}$)と定める。

因みに、水深5 cmの水田10 a(アール)に粒

剤3 kgを散布した場合の計算濃度は、3000 ~ 6000 ppbである。また水に飽和する濃度は、20000 ~ 100,000 ppbのレベルにある。

$$3. \quad ^{**}C = 3985 e^{-0.4} - 4000 e^{-0.8} + 15 e^{-0.1}$$

を解析する

(1)には C と K について、6コの自由を選ぶ係数がある。へびがのたくるようにカーブがいろいろと画けるはずなのである。

しかし、本稿では条件がある。

まず $t = 0$ のとき $C = 0$ でなければならない。散布前の濃度は0だからである。従って

$$^{***}C_1 - C_2 + C_3 = 0$$

でなければならない。

それから $t \rightarrow \infty$ のとき、 $C \rightarrow 0$ でなければならない。

この条件を(1)は満たしている。

散布から1か月間の観測によれば、2つの特長がある。

1つは散布後まもなくピークに達し、最高濃度を示すことである。もう1つは後期に減衰するが、 C は0になりそうで仲々0にならず尾を引くことである。後者は土壌などからの脱着のためと考えられる。このように、 C について幅の広い範囲を精しく表わすために片対数のグラフを用いる。そうすると、(1)の各項はいずれもグラフ用紙の中で直線になる。大変具合がよい。

さて、(2)の第3項は、他と比べて大変小さな数である。とくに t が小さい間は無視できる。

それで

$$^{**} \quad (2) \text{式とよぶことにする。}$$

$$^{***} e^{kt} \text{ は } t = 0 \text{ のとき } 1 \text{ であり } t \rightarrow \infty \text{ のとき } 0 \text{ である。}$$

* (1)に用いた e は自然対数の底(てい)として定められている記号で、常用対数の10に相当するものである。理論上都合のよい数というが、2.711828……という無限数である。

$$C = 3985 e^{-0.4t} - 4000 e^{-0.8t} \quad (3)$$

とする。

これにはピークがある。^{*} 正確に計算すると、1.74 日後 996 ppb になる。

こんどは、後期つまり t が大きくなると、第 2 項が無視できるほど小さくなる。こんどは

$$C = 3985 e^{-0.4t} + 15 e^{-0.1t} \quad (4)$$

が濃度の変化をあらわす。これにはピークがない。

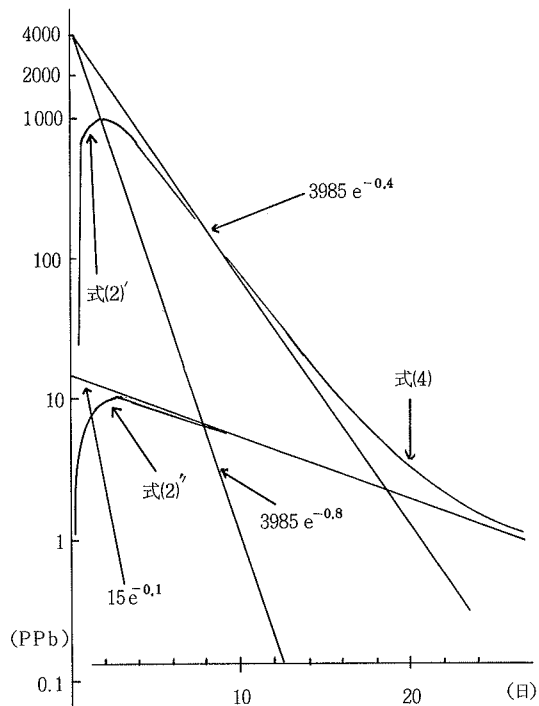
従って、測定結果をまとめるときに散布後 4 日ほどの前期と、10 日以降の後期に分けるとよい。データ整理の都合上、測定は等間隔に行なってほしい。そうすると後期はよいが、前期は試料採取が夜中にかかってしまう。勤務体制の現状ではむずかしいことなのだが、正しい係数を求めるためには必要なことなのである^{**} (第 1 図参照)。

ここに得られた係数は、季節や除草剤の種類によって変わる。しかし、どの場合にも測定結果をまとめるため、このように計算することはできる。

いままでのところ、上の理由によって後期の測定例が圧倒的に多い。この方は、面倒な計算をしなくてもデータから画いたグラフに定規をあてて係数が求められる。そして、他のデータと比較できる。ただ、それは後期だけの話である。

$$\begin{aligned} * \quad t &= \frac{1}{(-0.8) - (-0.4)} \log e \left\{ - \frac{(3985)(-0.4)}{(-4000)(-0.8)} \right\} \\ &= 1.74 \text{ (日)} \end{aligned}$$

^{**} あるデータを分母として次回のデータとの比をよこ軸に、次々回のデータとの比をたて軸にとり、これを各データごとに繰返して得た直線から係数を算出する。



第 1 図 水田水中の除草剤濃度の変化

第 1 図の説明

$$\text{式 (3)} \quad C = 3985 e^{-0.4} - 4000 e^{-0.8}$$

$$\text{式 (4)} \quad C = 3985 e^{-0.4} + 15 e^{-0.1}$$

$$\text{式 (2)} \quad C = 3985 e^{-0.4} - 4000 e^{-0.8} + 15 e^{-0.1}$$

を図示するわけであるが

実は 式 (2) は

$$\text{式 (2)'} \quad C = 3985 e^{-0.4} - 3985 e^{-0.8}$$

$$\text{式 (2)''} \quad C = 15 e^{-0.1} - 15 e^{-0.8}$$

の和に等しい。それで混乱を防ぐため

第 1 図には 式 (2)' 式 (2)'' のみを画く。

式 (2)' と 式 (3) とはほとんど等しい

式 (4) は一部を表現するに止める

なお 式 (2)' と 式 (2)'' の意義であるが、前者は粒剤中の除草剤が水中へ、後者は (土壌その他) 中の除草剤が水中へ出たあとの変化であると想定できる。

前期を溶解-減衰過程とすると、後期は減衰-脱着過程とみなすことができる。その後期は (4) の通り $C = 3985$ を出発点として一途に減衰する。3985 ppb は、投下薬量^{***}でも最高濃度でもない。計算上の幻の濃度である [(15) 参照]。

^{***} 投下薬量を水に加えたときの計算上の濃度とする。

除草剤の効果をあらわす方法として濃度×時間がある。濃度が一定でないときは、濃度と時間で囲まれた面積がこれをあらわしている。時間の無限大まで加算した量を、Harleyは *av-ailance* と呼んだ。「有効量」とも言うべきであろう。これを式であらわすと、 $\int_0^{\infty} C dt$ となる。

(2)についてこの計算をすると、5,112.5 ppb/日となる。

ところで、日数を限るとその間の濃度と時間で囲まれた面積を *exposure* (暴露量) とよぶ。散布当日から5日までなら $\int_0^5 C dt$ と書く。5日間水を止めておいた場合とみなすことができる。この値が、3,764.8 ppb/日。有効割合は74%となった。もう1日延ばせば82%となる。模擬水田の測定結果では5日で80~85%が普通であった。

止水を中止して、水系に水田水を流す。それでも、5日後にまだ500 ppb、6日後で340 ppbの除草剤濃度であるから、地域全体としては、一斉に排出しないことが望ましい。

4. 水田からの除草剤の蒸発(1)

いままで述べてきた変化は、いろいろな因子の影響を取り込んだ総合結果だったわけである。

因子には、例えば水面からの除草剤の蒸発がある。これは、減衰の一つの因子になっている。

水田では表面から水が蒸発する。これを補うためかん水する。こういう作業が入るだけでも、水田水の条件が斉一ではないことが分かる。水田からの除草剤の蒸発が単純でないことも確かである。

除草剤をトータルとして考えるときのため、暫く蒸発を切り離して考えてみよう。

灯心効果というのがある。ろうそくの心を通

して、下からろうが吸いあげられる現象である。水に溶けた成分が、間隙を吸いあげられて作物の先端から蒸発する。という現象は、水田という環境では除草剤の効果に影響があるだろう。

蒸発を考える場合に、まず頭に浮かぶのは、除草剤自身の蒸気圧である。一般に除草剤の蒸気圧は小さい。しかし、 $10^{-4} \sim 10^{-10} \text{ mmHg}^*$ のように幅が広い。くん蒸剤の蒸気圧が大きいのは当然であるが、比較のため、クロロピクリンが17.9 mmHg (20℃)であることを示す〔水も17.5 mmHg (20℃)である〕。しかし小さいからと言って、無視できない。概略で言えば分子の小さい方が、また固体より液剤の方が蒸気圧が大きい。

水田水に溶けている除草剤の蒸発はどうだろうか。molinate が水田から飛び出して、付近のやさいに薬害を起こしたことがある。行本は、蒸留の知識を使って確めた。

この場合は、molinate 自身の蒸気圧よりはるかに高い仮の蒸気圧で揮発している。それが水の蒸気圧より大きいと、水中の濃度より高い割合で空中に流れるのである。

このような現象は、除草剤が水に溶けにくいこと、水田水中の除草剤濃度が甚だ小さいことから起こる特異なものである。除草剤の特性として測っておくと参考になる。

塩や砂糖は、水によく溶ける。その水溶液を温めても、まず飛び出すおそれはない。それで残液は次第に濃くなる。ところが、水にあまり溶けない除草剤のうすい溶液、例えば moli-

* 余り小さいと測定誤差も大きく、資料により値が異なることがある。また、文献にしばしばトル(torr)という単位がでてくる。これはmmHgと等しく、Torricelli (トリチェリー) の名に因んだ古典的な単位である。

nate と simetryne の水溶液は、液が蒸発するにつれ simetryne は濃くなる。molinate は逆にうすくなる。

これは、蒸発した気体に simetryne は全くと言っていい程含まれていないが、molinate の場合は蒸発した水分よりも molinate の方が多いことを示している。これは、二つの極端な例であるが、その中間にいろいろの除草剤が属している。

蒸発の速さは、そのときの条件次第である。

現地の条件もさまざまであって、ここには原則が語られている。

5. 水田からの除草剤の蒸発(2)

除草剤がその蒸気と平衡関係にあるとき、蒸気密度(saturated vapour concentration 略して SVC という)が計算されている。^{*}

少々例を挙げよう。	g/l
dichlobenil	6.7×10^{-3} (20℃)
molinate	3.4×10^{-5}
linuron	1.2×10^{-7}
simetryne	8.3×10^{-9}

水に対する飽和溶解度を分子に、SVC を分母においた数を、水と空気との分配係数とよぶ。その値は、

dichlobenil	6.7×10^{-3}
molinate	2.4×10^{-4}
linuron	6.2×10^{-5}
simetryne	5.4×10^{-7}

^{*} $\left(\frac{\text{グラム分子量}}{22.4 \text{ l}}\right) \left(\frac{273}{273+t^{\circ}\text{C}}\right) \left(\frac{\text{蒸気圧 mmHg}}{760}\right) \text{ g/l}$
で算出される。t℃は温度である。

2 重境膜説に従って、気境の物質移動係数(k_g)と液境の物質移動係数(k_l)を用いて、液相濃度を基準とした総括物質移動係数(K_L)を求めてみる。^{**} この係数は液相から気相へ除草剤が移動する速さを示すものである。まず k_l と k_g とは計算によって求める。^{***} そして分配係数の値を用いて K_L を算出すると、つぎの通りである。

	cm/分	cm/日
dichlobenil	2.4×10^{-3}	3.5
molinate	6.5×10^{-4}	9.4×10^{-1}
linuron	2.2×10^{-5}	3.2×10^{-2}
simetryne	2.0×10^{-7}	3×10^{-4}

この結果は、分子量・水溶解度・蒸気圧を用いてすべて計算によって求めた除草剤にとって特数である。

これをどう適用したらよいだろうか。

拡散の起こる方向に垂直な断面を、単位時間に通る塩類の量は、その断面積と濃度の勾配とに比例する(Fickの法則という)という考えから、

$$\frac{dm}{dt} = A K_L (C_L - H C_G) \quad (5)$$

除草剤量 m が時間 t と共に(気相に)増す割合は、面積(A)と液相濃度(C_L)と気相濃度($C_G \times H$)との差に比例する。比例係数が K_L である。

液量を V とすると、

$$^{**} \frac{1}{K_L} = \frac{H}{k_g} + \frac{1}{k_l} \text{ による } H: \text{水と空気との分配係数.}$$

^{***} 気体が細孔を通じて流出する際には、分子量の平方根に逆比例する。標準値として CO_2 が液境を移動する係数を 0.33 cm/分 , H_2O が気境を移動する係数を 50 cm/分 とする。

$$\frac{1}{V} \frac{dm}{dt} = \frac{dc}{dt} = \frac{A}{V} K_L (C_L - HC_G)$$

気相に除草剤が増えただけ液相から減じたので
液相では $-\frac{dc}{dt} = \frac{A}{V} K_L (C_L - HC_G)$ (6)

ここで V が定量であることに注意したい。水田水のように、定量とみなしうるところにあてはめるのがよいであろう。また A/V は深さになっている。これも内容は均一によくかく拌されている、とみなさねばならない。

(6)は、気相に除草剤があるとその量によって
も除草剤の移動量が異なることを示している。
したがって、 $C_G = 0$ つまりたえず風が水面水上
のガスを吹き払い 0 の状態にするときには、

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{A}{V} K_L C_L \quad (7)$$

これを解くと ($C = C_L$)

$$C_L = C_0 e^{-\frac{A}{V} K_L t} \quad (7)'$$

となる (C_0 は初期濃度)。

いくつか近似はあるが、この簡単な式が除草
剤の液相濃度の減少を示すであろう。

また、仮に C_G がある程度の値を示すとき (こ
れは水田面に空気のおよみがある場合に該当する)、

$$(6) \text{ を解いて } C_L = HC_G + (C_0 - HC_G) e^{-\frac{A}{V} K_L t} \quad (6)'$$

となる。

蒸発もいく分阻止されるであろう。

野外の蒸発に複雑に条件がからむであろうが、
 A, V, K_L, H, C_G の影響を受けて水田水中の
除草剤濃度は変わると言えそうである。

6. 水田水中からの減衰と水田水への溶出

減衰には蒸発と並んで光分解を含む化学的分
解がある。

分解が一次の速度式に適合する場合には、

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (8) \quad (k \text{ は分解係数})$$

であらわされる。

蒸発(7)と分解(8)を組み合わせると、

$$\frac{dc}{dt} = -\left(\frac{A}{V} K_L + k\right) c \quad (9)$$

となる。

こうして、減衰の項はまとめて表わすことが
できる。

溶出についても同様にまとめることができる。
減衰にはマイナス付号がついており、溶出には
プラス付号 (省略してある) がついているだけ
の違いである。

2つの区分相互の除草剤の動きを検討してみ
ると、つぎのようになる。

1つの区分を水とする。もう1つの区分を土
壌ほか、その他の環境を一括したものとす。

仮に水中の濃度を x とすると、

$$\frac{dx}{dt} = -ax + by \quad (10)$$

は、水中濃度が濃度に比例して減衰し (その係
数の総和は a)、その他の環境中の濃度 y に比
例して増加する (その他の環境中の濃度はまと
めた形で y とする、その係数の総和は b) こと
を表わし、

$$\frac{dy}{dt} = cx - dy \quad (11)$$

は(10)と同じ考え方で、 y は水中濃度 x に比例
して増加し、 y に比例して減少することを示す。

この2つの方程式から x を求める。

計算の便宜上係数はすべてプラスとし、応用
のところでプラス、マイナスを明らかにする。

$$\frac{dx}{dt} = ax + by \quad (10)$$

$$\frac{dy}{dt} = cx + dy \quad (11)$$

を解くと $e^{-k_1 t}$ と $e^{-k_2 t}$ の2つの解が求められる^{*}。

2つの解の和もまた解であるから

$$x = C_1 e^{-k_1 t} + C_2 e^{-k_2 t} \quad (12)$$

C_1, C_2 は係数であって、現場の条件を代入して決める。 C_1, C_2 の2つの未知数があるから、2つの条件を入れる。それには(12)と(13)を満足しなければならない。

$$\frac{dx}{dt} = -C_1 k_1 e^{-k_1 t} - C_2 k_2 e^{-k_2 t} \quad (13)$$

$t = 0$ のとき $x = 0$ の条件は初期に除草剤はなかったことをあらわす。そして $t = 0$ のとき

$$\frac{dx}{dt} = k_3 x_0 \quad \text{つまり、投下した除草(粒)剤}$$

がこの割合で溶ける力があると仮定すると、 C_1, C_2 が求められ、

x の解(12)は、

$$x = \frac{k_3 x_0}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (14)$$

となる。 k_3 は、除草剤の水溶解度と製剤の性質によって決まる。

(2)同様 $k_1 = 0.8/\text{日}$, $k_2 = 0.4/\text{日}$ とし

$$\frac{k_3 x_0}{k_1 - k_2} = 4000 \text{ ppb} \text{ を当てはめると、}$$

$$k_3 x_0 = 1600 \text{ ppb/日であり、}$$

$$x_0 = 4000 \text{ ppb のときならば } k_3 = 0.4/\text{日}$$

$$x_0 = 2000 \text{ ppb のときならば } k_3 = 0.8/\text{日}$$

* (10)をもう一度 t で微分してから(10)と(11)を代入して y を消去する。 x には2つの解がある。その係数 k_1, k_2 は

$$k_1, k_2 = \frac{-(a+d) \pm \sqrt{(a+d)^2 - 4(ad-bc)}}{2}$$

である。

と推定される(x_0 は投下薬量を均一溶解したときの計算量である)。

つぎに $t = 0$ のとき $x = x_0$ 。例えば、水面に除草剤乳剤を一斉散布した場合、初期に十分除草剤が含まれているから、このときの濃度は減衰するばかりである。そして、スタートで減衰力が働くので、

$$t = 0 \text{ のとき } \frac{dx}{dt} = -k_3 x_0 \text{ とすると、}$$

C_1, C_2 が求められ(12)は、

$$x = \left\{ \frac{k_1 - k_3}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} - \frac{k_2 - k_3}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} \right\} x_0 \quad (15)$$

となる。

これを(4)に当てはめると $x_0 = 4000$

$$k_3 = 0.3998875$$

となる〔第1図参照のこと〕。

$k_1 = 0.8/\text{日}$, $k_2 = 0.4/\text{日}$ の場合について、(12)に返って $a \sim d$ を吟味すると、

$k_1 + k_2 = (0.8 + 0.4) = -(a + d)$ であり(10)(11)で計算上 a と d をプラスの扱いをしたが、この例では明らかにマイナスであることが分かる。つまり、 a も d も減衰項なのである。しかし、それ以上の個々の値はこのままでは分らない。

逆に予め $a \sim d$ の値が求められたとして、(12)にそって計算を進めれば、最終的に水中濃度の変化が求められる。

条件を変えると、モビールのようにいろいろ動くのである。

7. 土壌への吸着と土壌からの脱着

水田では土壌も水に負けない大きな因子であ

る。その土壌へ吸着することもまた、水中濃度減衰の1因である。しかし、土壌微生物も含めた土壌環境を論ずることは本稿の程度を越える問題である。ごくあらましを述べるに過ぎない。

土壌の吸着では、有機物が重要な役割を占めている。有機物の特長は、表面積の大きいことと、いくらか疎水性であり、有機化合物を吸着する力が強いことである。土壌吸着のデータには、土壌当りではなく土壌中の有機炭素量当りというのがあるくらいである。

実験室の小規模テストとして、土壌1gをとり、除草剤のうすい溶液とよく混合してから、残っている除草剤量を測って吸着量を求めるという方法がある。

このような場合には、

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (16)$$

の式*がしばしば適合する。

ここでは、 x ：薬剤重量、 m ：土壌重量、

K ：吸着の強さをあらわす係数、

C ：溶液濃度、 $1/n$ ：グラフの直線性を示す。 $1/n$ が1に近いほど、吸着量は濃度に比例する。

Collander は化学物質の分配について、つぎのような関係を提出している。

$$\log K_1 = a \log K_2 + b \quad (17)$$

K_1 、 K_2 はいずれも水と有機溶媒との分配係数であって、その応用は甚だ広い。(16)もまた(17)と同じ形をとっている。

除草剤水溶液中に魚をいれて、水溶液から除草剤を取り込んだりそれを排出する(機械的な見方であるが)試験をみていると分かり易い。除草剤が次第に蓄積すると、平衡に達する。魚を再び真水に移すと、除草剤を排出し減衰する。

魚のテストのよいところは、魚自ら遊泳して、生態系の均一化をはかっていることである。また、個体は小さいながら、テストの1コマを構成している。それに比べて土壌は、そのようなことがないので、現場的には吸着や脱着が分かりにくい。

Goring は、土壌吸着係数(K_d)を土壌の有機物量(% om)で除して、土壌有機物 - 水分分配係数(K_{om})とした。

G. G. Briggs は、オクタノール - 水分分配係数(K_{ow})と K_{om} との間には、

$$\log K_{om} = 0.52 \log K_{ow} + 0.62 \quad (18)$$

の関係があることを認めた。

K_{ow} は、除草剤の性質を分かり易く表現する。トリフルラリンとシマジン为例として、各種の分配係数の値を挙げるとつぎの通りである。

	トリフルラリン	シマジン
水溶解度(ppm)	0.6	3.5
K_{ow}	220,000	155
$\log K_{ow}$	5.3	2.2
K_{om}	7,950	78
生物濃縮係数	4,750	1.0

いずれも除草剤の物理特性である。

土壌の薄層クロマトグラフの R_f もまた K_{ow} と関係がある。 R_f がシマジンは0.45、トリフルラリンは0というデータがある。 R_f を求める方法は、除草剤の脱着傾向をみるのにも利用される。土壌を吸着剤として用い、水を吸い上げるときの R_f が大きい除草剤が脱着し易い。

原点付近に止まる化合物は、脱着され難いのである。

それでは、水田の実態はどうであろうか。

例えば、魚のテストでは、水槽の大きさに比

* フロイドドリッヒの吸着式という。

べて魚の量が多すぎたら、似て非なる実験結果に終わるであろう。

水田土壌の実態では、そのような調節は出来ない。それで、土壌に浸透する除草剤の様子を見ると、まず吸着が始まるだろう。そして、間もなく平衡に達し、吸着量はそれ以上増えなくなるだろう。そのうちに、水田水中の除草剤濃度は(いままで述べたように)減衰する。そうすると、吸着された除草剤の一部は脱着し始め、一部は水田水へと返り、一部は地下浸透するだろう。その際、地下浸透の流量や土壌の厚さあるいは空隙率に応じ、吸着帯は位置を変えるだろう。つまり流量と土壌の量・質と除草剤の吸着係数によって状況がいろいろ変わってくる。従って、土壌中の適当な位置に除草剤層をつくらうとすれば、これらの条件を勘案する必要がある。また、測定によって吸着や脱着の速さを求め、減衰項や増加項にあてはめねばならない。

8. 再び水田水中の除草剤の濃度式について

以上の結果をふまえて、もう一度(10), (11)を見直すけれども、a~dのすべてを実験的に求めることはなかなかむずかしい。(1)の一つの結果に対しても(10), (11)の係数にいろいろの組合せが可能である。つぎの式は計算から得た(2)の1つのケースである。

$$\frac{dx}{dt} = -0.7x + 0.1y \quad (10)$$

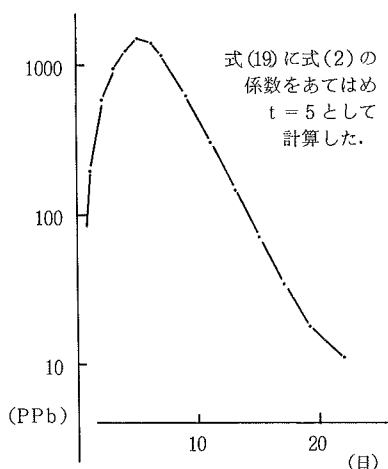
$$\frac{dy}{dt} = 0.3x - 0.5y \quad (11)$$

いままでの話はすべて除草剤の1回散布を前提としてきた。ところが、除草剤の水溶解度が低いために、1回の散布量が1度には溶けきれないという場合も考えられる。その場合は、散

布量を小分けにして散布をくり返すことに相当する。このことを刻々くり返すため、溶け切るまで濃度がさがらないと思われる。その計算を(1)の応用として行なうと、つぎの通りである。

$$C = C_1 e^{-K_1 t} \{ 1 - e^{-K_1 t'} \} - \frac{K_1}{K_2} C_2 e^{-K_2 t} \{ 1 - e^{-K_2 t'} \} + \frac{K_1}{K_3} C_3 e^{-K_3 t} \{ 1 - e^{-K_3 t'} \} \quad (19)$$

t' は完全に溶解するまでの日数〔第2図参照〕



第2図 溶解度以上の除草剤を散布(小分けして繰返し散布するとみなす)する場合の例示

また、いままでは x についてのみ追求してきた。しかし、同様の操作で y も算出できるのである。その際、初期条件について実際の状況をよく吟味することが必要である。

9. 排水の水系中の除草剤濃度の変化

除草剤を含む排水の実情をみると、始めの間は不安定な増加の途をたどり、中期には安定して濃度の均衡が保たれ、最後に減衰してゆくというパターンがみられる。

この状況を表わすために、R. Briggs が古典的と称した分散の式を紹介しよう。

濃度(c)は距離(x)と時間(t)の関数 $c(x, t)$ として,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (20)$$

(20)は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (20)'$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (20)''$$

を加えたものである。

(20)'は拡散係数を D とする拡散の方程式で、初期条件など必要な条件を代入して解を得ることができる。

(20)''は流速 v による減衰の方程式で、マイナス付号は濃度が減少することを示している。

(20)'を $x = 0$,

$t = 0$ のとき

$c = \infty$

$x = x$,

$t = \infty$ のとき

$c = 0$

$$\int_0^\infty c(x, t) dx$$

$$= \frac{m}{A}$$

の条件で解くと,

$$** c(x, t) =$$

$$\frac{m}{A \sqrt{4 \pi D t}}$$

$$\times \exp \left\{ -\frac{(x-vt)^2}{4Dt} \right\}$$

となる。

この解には x も t も含まれ、 x 方向の流れをあらわす。そして断面積 A のところに重量 m の除草剤を一度だけ投下した場合をあらわす。

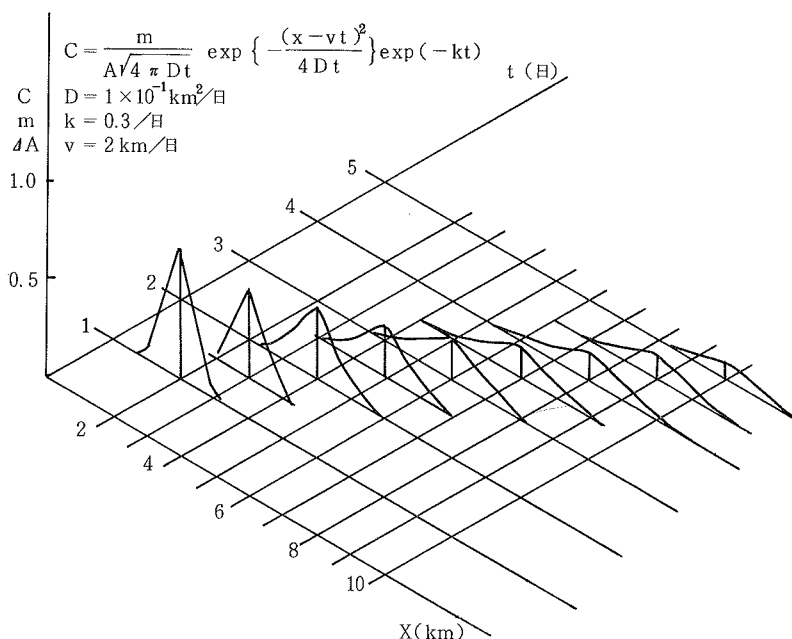
さらに流れている間にも除草剤の分解は起こるだろう。

分解消失による減少を

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -kc \quad (21) \quad (8) \text{と同じ形}$$

とすると,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - kc \quad (21)$$



第3図 1回投下の場合の濃度と時間と距離との関係

(20)の場合と同様の条件における解は

$$c(x, t) = \frac{m}{A \sqrt{4 \pi D t}} \exp \left\{ -\frac{(x-vt)^2}{4Dt} - kt \right\} \quad (21)''$$

* $\frac{\partial c}{\partial t}, \frac{\partial c}{\partial x}$ とは $c(x, t)$ についてそれぞれ t のみ, x のみについて微分することを示す。

* e^{-x} を $\exp \{-x\}$ と書く。

この式を第3図に画く。

しかしながら、このような実態は少ない。水田から水路や河川に流れる除草剤は、発生源を連続的に抱えている形で運ばれる。したがって、(21)を発生源の続く間重ねておかねばならないが、その計算がむずかしい。

そこで簡便法がとられる。それは不安定な増加の途をたどる始めの期間を省いて、中期の安定して濃度の均衡を保つ状態のみを考えるのである。

計算上 $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ とおくことでこの状態を表現できる。

除草剤濃度の時間による変化はないのである。いつもサラサラと同じ状態の流れがある、ということになる。そして、濃度は距離との関係だけになる。

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} - k c = 0 \quad (22)$$

これを解く要領は(15)を得るときと同じである。この場合の k_1 , k_2 は

$$\frac{v}{2D} \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{4kD}{v^2}} \right)$$

である。

仮りに

$$D = 1 \times 10^{-1} \text{ km}^2/\text{日}$$

$$k = 0.3/\text{日}$$

$$v = 2 \text{ km}/\text{日}$$

として代入すると

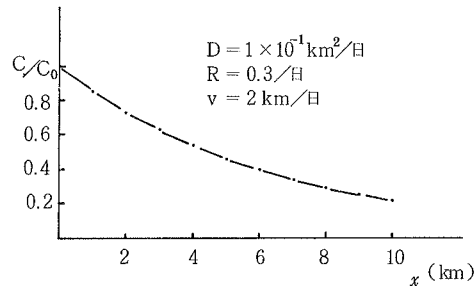
$$C = C_0 \left\{ \frac{-20.15 + k_3}{-20.30} e^{-0.15t} - \frac{0.15 + k_3}{-20.30} e^{-20.15t} \right\}$$

$$k_3 = -0.15/\text{日}$$

となる。つまり $k_3 C_0$ の減衰割合のときに

$$C = C^{-0.15t} C_0$$

のような簡単な結果が得られる。これは第4図のような減衰を示している。



第4図 連続流水系における除草剤濃度の減少例

$\frac{4kD}{v^2}$ は無次元(単位のないこと)の項である。この項の値が等しければ k , D , v がどのような組合わせであっても、同じ航跡をたどることである。

さらに、 $\frac{4kD}{v^2}$ が非常に小さいときは

$$\left(1 + \frac{4kD}{v^2} \right)^{\frac{1}{2}} = 1 + \frac{1}{2} \frac{4kD}{v^2}$$

であるから、

$$\frac{v}{2D} \left\{ 1 - \sqrt{1 + \frac{4kD}{v^2}} \right\} = -\frac{k}{v}$$

となる。 D より k や v の影響の方が大きいということである。そして、その大きさは測定できる。

流れによる減衰は、本来空气中へ拡散する煙の流れに適用するものである。その意味では、停滞気味の流れの中へ除草剤水溶液が流れ込んでうすめられることを指している。そのためには、単に流速だけでなく、河川の水量や流速との関係も考慮しなければならないかもしれない。

現地の水路や河川は、簡単には扱えない。上

流の方が濃いのか薄いのかということだけでも決まらない。除草剤の投下源が上流のみならず、途中の支流から相次いで流入するような水系では、下流の方が濃度が高い。

周囲から排水が集まるところ、途中から汲みあげて多目的に利用するところ、流れのおそい川、流れの速い川(日本では一般に流れが速い)、水の涸れている気候、水の豊富な気候によって、水中除草剤の濃度は変わる。

除草剤の量が変わらなくとも、分母になる水量は著しく変動する可能性がある。

10. む す び

河況係数というのがある。河川の水量の季節変動を調べたもので、年間最大流量と最小流量との比である。冬季、雨量が減少する河川では、夏季と冬季との比になる。日本の河川では、北上川(登米町)で260のように大きい、ライン川(ケルン市)では16という。

年間変動が小さいと、前述のアトラジンのモニタリングのように、測定結果の比較がし易い。

異常な気候として、集中豪雨と干ばつがある。前者は大量の水でうすめられるとは言え、まいたばかりの除草剤がそっくり流れてしまう。後者は吸着していた除草剤を忘れたところに干ばつのあとの雨が洗い出す。そして、予想外の魚や野菜へ害を与える。

水系の調査は、指標とする除草剤を定め、指定の場所で指定の時間に行なうとよい。その際、常に流量を測っておく。本稿では、濃度を重点に話を進めてきたが、それは物質移動が濃度または濃度差に比例しておこるからであった。現実には、濃度が高くて低くても除草剤量に変わりのないこともある。供試水の性格によるのである。

水資源が枯れてくると、水の再生、再利用、多目的利用が進められる。そうすると、従来豊富と考えられていた水田水にも影響がでてくる。水資源の環境問題が除草剤の安全な利用に対する前提の条件かもしれない。

除草剤の物理特性について、いろいろのことが分かってきた。特性の把握によって、推定される内容は決して少なくない。またそのことが新しい除草剤開発のデザインに結びつく。それでも、現場の対応について不十分ならばデザインの切換えを要するかもしれない。何と言っても魚に対し安全な除草剤は有利であり、早期分解により飲料水などに対し、いささかの不安もないようにすることが得策である。そうなれば、除草剤の安全かつ適切な利用を一層推進するだろう。

たまたま橋本康氏から“さかな”の別刷を贈られた。“さかな”というのは、東海水研が発行している業績の解説誌である。氏は水産関係者を念頭において、どのような場合に農薬は魚を殺すのか、について解説している。毒性の強い農薬が魚を殺すとは限らない。使用場所・使用量・使用時期・使用方法も重要であるという。そして、そうは言っても毒性の弱い農薬の方が好ましいにきまっている。そして、基礎研究の積み重ねが、安全な農薬を生み出すことを願っている、と結んでいる。

以上水田とそれに連なる水系が構成する生態系の中で、投ぜられた除草剤はどう動くだろうか、という舞台を近似として画いてみた。水田除草剤の安全な利用を考える上で、読者諸賢のご参考になればまことに幸いである。

本文の中に沢山の指数関数がある。そして、その計算がある。かつては対数表を繙いて答を出すことは大きな労力を要した。

今日、電卓計算器ができて、計算のスピードは著しく向上している。それでも、係数を変えた組合せを自由自在に画くのは、必ずしも楽ではない。

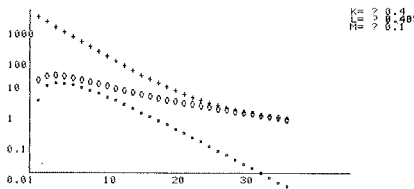
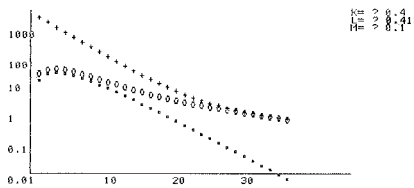
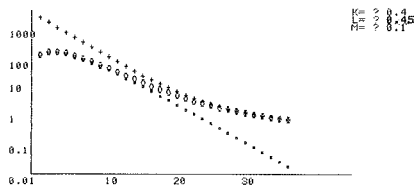
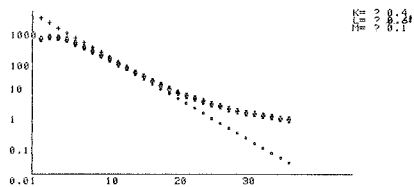
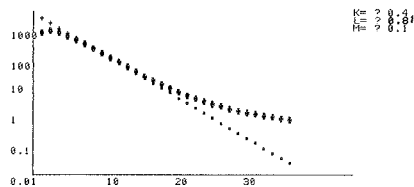
植調研の塚本技師は、さらにスピードアップするよう電算機によるグラフ化を試みた。今回は取り敢えず、その一部を資料的に掲げることとした。

引用文献

- 1) Flux of gases across the air-sea interface.
P. S. Liss & P. G. Slater
Nature 247, 181 1974
- 2) Partition coefficient to measure bioconcentration potential of organic chemicals in fish.
W. B. Neely, D. R. Branson,
G. E. Blau
Envir. Science of Tech.
13, 1113 1974
- 3) 除草剤の水溶液からの蒸発について
行本, 川原, 中原
農薬学会誌 4 447 1979
- 4) Triazine herbicide residues in Central European streams.
W. D. Horman, J. C. Tournayer,
E. Egli.

Pesticide Monitoring Journal.
13, (3) 128 1979

```
10 'TERUMARO 2 **** 64, 5.27 *****
20 COLOR 6:SCREEN 2
30 CLS:WIDTH 90
40 LINE (26,10)-(26,180)
50 LINE (26,180)-(400,180)
60 LOCATE 0,23:PRINT "0.01"
70 LOCATE 0,19:PRINT "0.1"
80 LOCATE 0,15:PRINT "1"
90 LOCATE 0,11:PRINT "10"
100 LOCATE 0,8:PRINT "100"
110 LOCATE 0,4:PRINT "1000"
120 LOCATE 14,23:PRINT "10 "
130 LOCATE 24,23:PRINT "20"
140 LOCATE 34,23:PRINT "30"
150 COLOR 5:A=3785:B=4000:C=15:GOTO 170
160 LOCATE 50,0:INPUT "a,b,c":A,B,C
170 LOCATE 50,1:INPUT "K=":K
180 LOCATE 50,2:INPUT "L=":L
190 LOCATE 50,3:INPUT "H=":H:GOTO 210
200 LOCATE 50,4:INPUT "T=":T
210 FOR T=1 TO 30
220 C=A*EXP(-K*T) -B*EXP(-L*T) +C*EXP(-H*T)
230 G=A*EXP(-K*T) -B*EXP(-L*T)
240 C=B*EXP(-K*T) +C*EXP(-H*T)
250 CIRCLE(26+10*T, 120-30*LOG(C)/2.3026),3,6,0,6.28,2
260 IF C<0 THEN C=1
270 TT=26+10*T:Y1=LOG(CA)/2.3026:Y2=LOG(CB)/2.3026
280 LINE (TT-1,119-30*Y1)-(TT+1,121-30*Y1),4,B
290 LINE (TT,119-30*Y2)-(TT,122-30*Y2):LINE (TT-2,120-30*Y2)-(TT+2,120-30*Y2)
300 NEXT T
305 LOCATE 75,0
310 INPUT H8
320 IF H8<0 THEN GOTO 20
330 END
```



- 5) Instrumentation for water pollution monitoring.
R. Briggs

Chemistry and Industry

2. 587 1980

- 6) 昭和55年度 除草剤魚類被害防止技術確立に関する研究

日本植物調節剤研究協会 1981

- 7) 昭和52～55年度 松くい虫防除に係る広域散布農薬の水系における動向調査に関する研究

農林水産航空協会 1981

- 8) Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficient, water solubilities, bioconcentration factor, and the parachor.

G. G. Briggs

J. Agri Food Chem.

29 1050 1981

チャ栽培における生育調節剤の利用

農林水産省茶業試験場栽培部 青野英也

は じ め に

わが国におけるチャの栽培は、栄養繁殖による挿木苗の定植から始まって、幼木期におけるはさみ摘みのための仕立て、成木期に入ってから新芽の摘取り、整せん枝、更新等の作業があり、その間には施肥、防除等生産力、品質を向上させる諸作業があるものの、一般には比較的単純な肥培管理によって、新芽の生産が行なわれているものと思われがちである。

しかし、良質で多収な新芽を生産するためには、それぞれの肥培管理のなかでかなりきめ細かい配慮と操作が必要であり、また同時にそれらは全体としてコストダウンを目指したものでなければならない。

以上のような状況のもとで、チャの栽培においても、生育調節剤を応用して栽培方法を改善しようという試みが以前から行なわれており、一部では実用化されている場面もあるので、これらを紹介しつつ、新たに想定できる利用場面

についても触れてみたい。

1. 挿木における発根促進剤の利用

わが国におけるチャの栽植は、第2次大戦以前は専ら実播きによって行なわれており、遺伝的には非常に雑ばくなため、これらはすべて在来種と呼ばれてきた。

こうした在来種は、1株ごとに新芽の萌芽期、摘採期が異なり、また生産力、品質も異なるため、茶園全体としてみると、低収・低品質となり、第2次大戦後は挿木、取木など栄養繁殖による増殖技術の研究が盛んに行なわれ、今日、チャの優良品種の栽植は、完全に栄養繁殖によって行なわれるようになった。

また現在、やぶきたに代表されるわが国の緑茶用の品種は、挿木した場合比較的发根性が良い場合が多いが、良質・多収であっても発根性の悪い品種もかなりあり、このような品種の増殖に当っては、発根促進剤の利用によって発根