

川崎市内の大気中農薬の一斉分析調査

Simultaneous Determination of Airborne Pesticides in Kawasaki City

鈴木 茂	Shigeru SUZUKI
張山 嘉道	Yoshimichi HARIYAMA
緒方 行治	Yukiji OGATA

1 はじめに

農薬による環境汚染には長い歴史があり、農薬汚染を警鐘した著書『Silent Spring』が刊行されてから既に30余年が過ぎた。今日の農薬の使用状況は、世界的にはDDTなど毒性の高い農薬が開発途上国で相変わらず使用され、他方わが国など工業先進国ではそれらに代わる農薬が多種多量に使用されているが、有害性についての検討は不十分で、米国環境保護局（EPA）が発癌性を認めた農薬も少なからず使用されている。現在、わが国で生産される農薬は年間60万tを超え、殺虫剤・殺菌剤・除草剤で300種以上¹⁾に及び、農薬の使用に関する状況は前記著書の刊行された時代より複雑かつ深刻である。

近年、ゴルフ場で使用される農薬の環境汚染が全国的に顕在化したため、川崎市では化学物質環境対策の一貫としてゴルフ場の農薬使用に関する環境調査を平成元年度に開始した。大気中農薬の分析は、当初測定法がなかったため川崎市内で使用される農薬を主な対象として、30余種の一斉分析法を開発し^{2)~5)}、平成2年度からゴルフ場を主な対象に、農地、温室、白蟻防除処理家屋の空気中の農薬濃度を調査した。川崎市内には農薬を多量使用する地域がほとんどないため、調査対象は限られた事業所等であるが、農薬の種類、性質、使用量と大気中の濃度に関して、農薬汚染対策上有効な知見がえられた。それらについて報告する。

2 調査方法

2.1 試料の採取及び測定

試料は既報^{2)~5)}のとおり活性炭素繊維フェルトと石英繊維ろ紙から成る捕集剤に、約30ℓ/minまたは約3ℓ/minで空気を5m³吸引し、溶媒抽出後GC/MSにより農薬30余種を一斉分析した。

2.2 調査の方法

調査結果は以下の「2.2.1」から「2.2.4」の4分野について101件の測定に関するものであるが、大部分がゴルフ場における調査であるため、ゴルフ場以外の分野については分野別の評価はせず、主として農薬の撒布の有無、物性等の面から評価した。

2.2.1 ゴルフ場

川崎市内のゴルフ場について、農薬撒布前及び撒布後1週間以内の大気中濃度を調査した。ここにまとめた調査結果は、1990年から1992年に行った86件の測定に関するものである。

2.2.2 農地

1991年夏期に市内の農地の4件を測定した。なお、調査にあたって農薬撒布に関する情報は入手していない。

2.2.3 温室

1991年夏期に鉢植えの鑑賞植物を育成している温室、及びその付近で調査を行った。調査結果は農薬撒布前、撒布後1週間以内で計8件の測定に関するものである。

2.2.4 白蟻防除処理家屋

1991年秋期に実施した白蟻防除処理家屋の内外の空気に関する3件の調査結果である。

Table 1 Frequency distributions of pesticide concentrations in air of golf courses.

Pesticides	Concentration Levels												N.D.	number of samples
	0.34 ~ 0.91ng/m ³	0.91 ~ 2.5ng/m ³	2.5 ~ 6.7ng/m ³	6.7 ~ 18ng/m ³	18 ~ 50ng/m ³	50 ~ 140ng/m ³	140 ~ 370ng/m ³	0.37 ~ 1.0μg/m ³	1.0 ~ 2.7μg/m ³	2.7 ~ 7.4μg/m ³	7.4 ~ 20μg/m ³			
DDVP	2 %	8 %	28 %	15 %	1 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	45 %	86
Echlomezole	17 %	10 %	5 %	19 %	1 %	1 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	47 %	86
Acephate					0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	82
DEP					12 %	9 %	1 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	78 %	82
Molinate	2 %	2 %	11 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	86 %	64
BPMC	0 %	0 %	0 %	5 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	95 %	86
MCP ethylester	6 %	2 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	92 %	86
Dimethoate				0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	64
CAT			1 %	2 %	0 %	1 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	95 %	86
CYAP		0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	86
PCNB	6 %	19 %	3 %	3 %	1 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	67 %	86
Diazinon	10 %	16 %	5 %	2 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	66 %	86
Chlorpyrifosmethyl	10 %	1 %	1 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	87 %	86
NAC		0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	99 %	86
Bromacil			0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	86
MEP	6 %	23 %	10 %	9 %	5 %	9 %	0 %	2 %	3 %	3 %	1 %	27 %	86	
Malathion		1 %	10 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	88 %	86
Benthiocarb		7 %	2 %	2 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	89 %	46
MPP	0 %	0 %	1 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	99 %	86
Chlorpyrifos	0 %	13 %	3 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	84 %	86
Triadimefon					0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	86
Captan		1 %	8 %	6 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	85 %	86
Pendimethalin	1 %	13 %	1 %	8 %	17 %	6 %	1 %	0 %	1 %	0 %	0 %	0 %	51 %	86
PAP		0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	86
α-Benzoepin	0 %	5 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	95 %	86
Isoprothiolane		0 %											91 %	86
Isoxathion			0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	86
NIP			1 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	99 %	86
β-Benzoepin		0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	86
CNP			1 %	1 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	98 %	86
Benzoepin sulfate		0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	86
Iprodione			0 %	1 %	1 %	0 %	1 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	97 %	86
EPN			0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	86
Piperophos			0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	100 %	86
Overall Pesticides	1.8 %	3.6 %	2.7 %	2.3 %	1.2 %	0.8 %	0.1 %	0.1 %	0.1 %	0.1 %	0.0 %	86.9 %	2832	

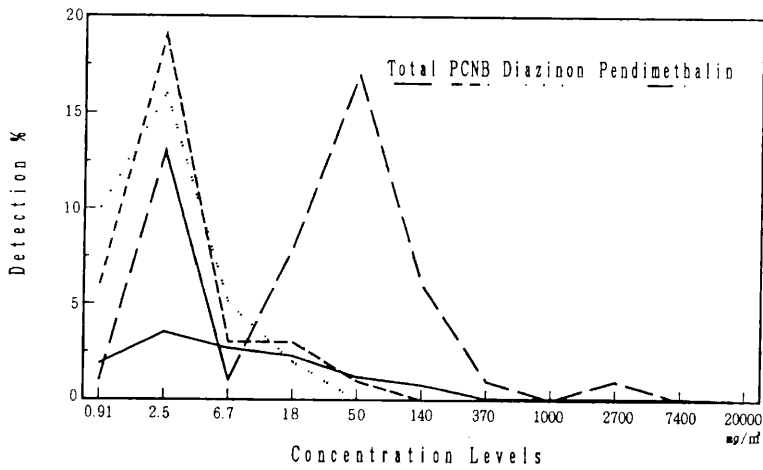
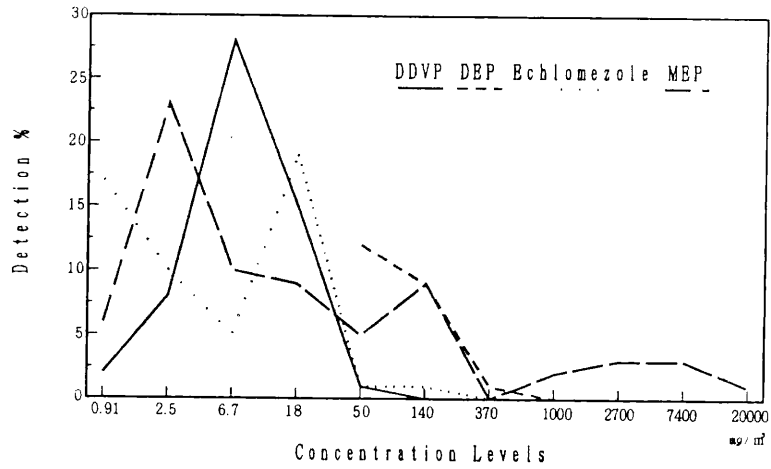


Fig. 1 Frequency curves of pesticide concentrations measured in air of golf courses.

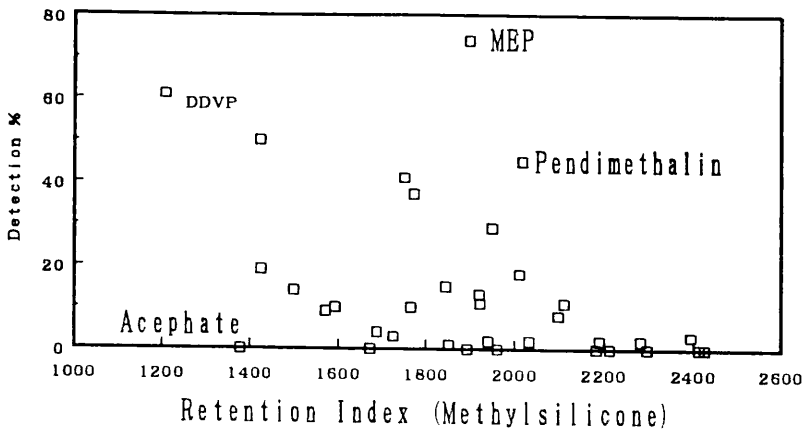


Fig. 2 Plots of retention indexes vs. detection % on measurements of airborne pesticides.

3 結果と考察

3.1 ゴルフ場における農薬調査

3.1.1 ゴルフ場における大気中農薬の特徴

一般に大気汚染物質の濃度は対数正規分布すると考えられるため、ゴルフ場における大気中農薬の濃度を対数で階級分けし、その検出率を Table1 に示した。また、検出された農薬の濃度分布の例を Fig.1 に示した。ゴルフ場における大気中農薬の特徴は以下のとおりである。

- (1) 86 件の調査で対象 35 種の農薬のうち少なくとも 1 回以上検出されたものは、Table1 に示す農薬に定量性が乏しいが検出されている TP N を加えた計 25 種あり、このうち調査日及びその前 1 週間に撒布されないにも拘らず検出された農薬は 14 種で全体の 56% を占めている。
- (2) 検出された農薬の濃度は $0.1 \text{ ng}/\text{m}^3$ から $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲に広く分布し、ゴルフ場調査に占める 35 種の対象農薬の検出頻度は 13.1% であった。
- (3) 検出率の高かった農薬は、MEP (73%), DDVP (55%), Echlomezole (53%), Pendimethalin (49%), Diazinon (34%), PCNB (33%) である。
- (4) 検出されなかった農薬は Acephate, Dimethoate, CYAP, Bromacil, Triadimefon, PAP, Isoxathion, β -Benzoepin, Benzoepinsulfate, EPN, Piperophos であった。

大気中の農薬検出率に影響する因子は、使用頻度、揮発性、吸着・分解のし易さなどと考えられるため、揮発性の目安として GC の無極性カラム (SPB-1) の保持指標 (Programmed Temperature Retention Index) と農薬の検出率の関係を Fig.2 に示した。無極性カラムの PTRI は揮発性の低下とともに概ね増加する関係にあり、Fig.2 は大気中の農薬検出率に揮発性が寄与していることを示している。

検出率が揮発性以外の要素の寄与の大きいと考えられる農薬は、Fig.2 に名称を記入した。

Fig.2 と Table1 からゴルフ場の大気中農薬調査について、以下のように考察される。

- (1) MEP は使用頻度が高いため検出率は最高であり、DDVP, Echlomezole, PCNB はゴルフ場では使用されなかったが検出率が高い。これらの農薬は、高揮発性で比較的安定なため、別の場所で使用されたものが長期に環境大気中に残留していると考えられる。
- (2) DDVP は殺虫剤として使用されるほか、DEP の分解物として生成する。調査したゴルフ場での DEP の使用と大気中の微量 DDVP の検出とがよく対応しているため、撒布した DEP に分解物である DDVP がもともと含まれていたか、DEP の一部が DDVP に分解していたものと考えられる。一方、ゴルフ場で DEP を使用しなくても DDVP が検出される場合もあるため、ゴルフ場の大気中の DDVP の由来は、ゴルフ場の DEP 使用と他の場所での DEP または DDVP の使用の両方が考えられる。
- (3) Pendimethalin はゴルフ場で使用される除草剤で、揮発性は余り高くないが検出率・濃度もかなり高く、撒布されてから 1 カ月以上後でも検出されている。Pendimethalin は粉体状で地表に撒布されるが、それが長期間残留するため飛散し易く、1 カ月以上検出されるものと考えられる。
- (4) Acephate はゴルフ場で撒布されているが、大気中から全く検出されなかった。Acephate は吸着し易い物質で、検出限界が $20 \text{ ng}/\text{m}^3$ と比較的高いため、検出されなかったものと思われるが、EPA が発癌性を認めている農薬で、比較的広い分野で使用されるため、測定法の改善を含めさらに低濃度での存否の確認が必要と考える。

3.1.2 高検出率の農薬の濃度分布

環境大気中の農薬濃度は対数正規分布に近似すると仮定したとき、検出率の高い農薬の濃度分布の概況は以下のとおりである。

- (1) MEPの濃度は $0.4\text{ng}/\text{m}^3 \sim 10\mu\text{g}/\text{m}^3$ の水準の高濃度域まで3山型に分布し、その最頻値は $0.9 \sim 2.5\text{ng}/\text{m}^3$ 、中央値は $2.5 \sim 6.7\text{ng}/\text{m}^3$ である。
- (2) DDVPは対数正規分布によく近似し、中央値、最頻値とも $2.5 \sim 6.7\text{ng}/\text{m}^3$ で測定値の51%が $0.9 \sim 18\text{ng}/\text{m}^3$ の範囲にある。
- (3) Echlomezoleの分布は2山型で、その最頻値は $6.7 \sim 18\text{ng}/\text{m}^3$ 、中央値は $0.34 \sim 0.91\text{ng}/\text{m}^3$ である。
- (4) Pendimethalinは2山以上の分布で最頻値は $18 \sim 50\text{ng}/\text{m}^3$ 、中央値は $0.9 \sim 2.5\text{ng}/\text{m}^3$ と考えられる。

2山以上の濃度分布となる農薬は、撒布作業の有無や方法、気象、周辺環境など濃度に関わる主要な因子が複数存在することを示唆している。このうち撒布作業の有無は大気中の農薬濃度に関わる最大の因子と考えられ、撒布の方法が異なる温室、白蟻防除処理家屋などの結果と併せて次節に考察する。

3.2 撒布農薬の大気中の濃度

3.2.1 撒布農薬と検出率

Table2に、ゴルフ場、温室、白蟻防除処理家屋で使用された農薬の空気中の検出率を示す。ゴルフ場、温室は撒布後1週間以内、白蟻防除処理家屋は3カ月以内の検出率を示した。また、全く検出されなかった2種及びChlorpyrifosを除く農薬の濃度分布をFig.3に示す。結果の特徴と考察は以下のとおりである。

- (1) 撒布された農薬の検出率は38.2%と撒布されない農薬群を含めた検出率(13.1%)よりかなり高く、濃度分布は農薬の種類により検出限界が異なるため低濃度側が欠けるが、対数正規分布を仮定した場合、中央値、最頻値は $2.5 \sim 6.7\text{ng}/\text{m}^3$ 程度と推定される。
- (2) 撒布されながら全く検出されなかった農薬は、Acephate, Isoxathionで、CATも検出率が低

かった。Acephateは前記のとおり吸着し易く、Isoxathionは揮発性が低いためそれぞれ検出されなかったものと考えられる。

- (3) 試料数は少ないが温室のDDVP、白蟻防除処理家屋のChlorpyrifosは $6.7 \sim 370\text{ng}/\text{m}^3$ の範囲ですべて検出され、空気の流れの少ない温室、屋内は濃度が高くなることが示唆され、これまでに行ったChlordane⁶⁾、para-Dichlorobenzeneの屋内空気調査の結果と同様の傾向であった⁷⁾。
- (4) MEPは中央値、最頻値とも $50 \sim 140\text{ng}/\text{m}^3$ と高濃度であった。MEPが他の農薬に比べ高濃度となったのは、使用量が多いこと、撒布する対象が主として樹木であるため芝など地表面に撒布する場合に比べ大気に拡散し易いこと、が原因として考えられる。
- (5) DEPの撒布当日の濃度は $50\text{ng}/\text{m}^3$ 以上の場合が多い。また検出限界が $20\text{ng}/\text{m}^3$ と高いため、検出率は35%程度であるが、その中央値は $18 \sim 50\text{ng}/\text{m}^3$ 程度と推察される。しかし次節に記すとおり、撒布当日以外は殆ど検出されない。
- (6) Captanの検出率は39%で検出限界が $2\text{ng}/\text{m}^3$ であるため、中央値は推定となるが、 $2.5 \sim 6.7\text{ng}/\text{m}^3$ 程度と比較的低い。これはCaptanが比較的分解し易いためと考えられ、またIprodioneもほぼ同様の結果になった。

3.2.2 撒布農薬濃度の経日推移

撒布された農薬は、植物、土壌に付着するほか大気中にも浮遊する。吸着性の農薬や難揮発性農薬でも撒布直後は微粒子状態で大気中に浮遊するが、時間経過とともに降下・吸着・分解などにより濃度は低下する。また、大気中の濃度は日射量・気温などに依存し、農薬のうち一部の難揮発性・易分解性・易吸着性などの性質をもつ農薬を除けば、撒布された農薬の大気中濃度は昼間の上昇と夜間の低下を繰り返しながら暫減することが知ら

able. 2 Frequency distributions of pesticide concentrations in air measured within a week after spraying.

Pesticides	Concentration Levels										number of samples			
	0.34 ~	0.91 ~	2.5 ~	6.7 ~	18 ~	50 ~	140 ~	0.37 ~	1.0 ~	2.7 ~	7.4 ~	N.D.	GREEN- HOUSE	HOUSE treated for termites
	0.91ng/m ³	2.5ng/m ³	6.7ng/m ³	18ng/m ³	50ng/m ³	140ng/m ³	370ng/m ³	1.0μg/m ³	2.7μg/m ³	7.4μg/m ³	20μg/m ³			
DDVP	0%	0%	0%	50%	25%	0%	25%	0%	0%	0%	0%	0%		4
Acephate					0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	100%		25
DEP					0%	30%	4%	0%	0%	0%	0%	65%		23
CAT				9%	0%	4%	0%	0%	0%	0%	0%	87%		23
MEP	0%	4%	8%	8%	8%	29%	0%	8%	13%	13%	4%	4%		24
Chlorpyrifos	0%	0%	0%	67%	33%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%		3
Captan		0%	19%	8%	6%	3%	3%	0%	0%	0%	0%	61%		33
Isoprothiolane		0%	0%	20%	7%	13%	7%	0%	0%	0%	0%	53%		15
Isoxathion			0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	100%		3
Iprodione			0%	7%	7%	0%	7%	0%	0%	0%	0%	79%		14
Overall Pesticides	0.0%	0.6%	5.9%	8.8%	4.7%	10.6%	2.9%	1.2%	1.8%	1.8%	0.6%	61.8%	157	10

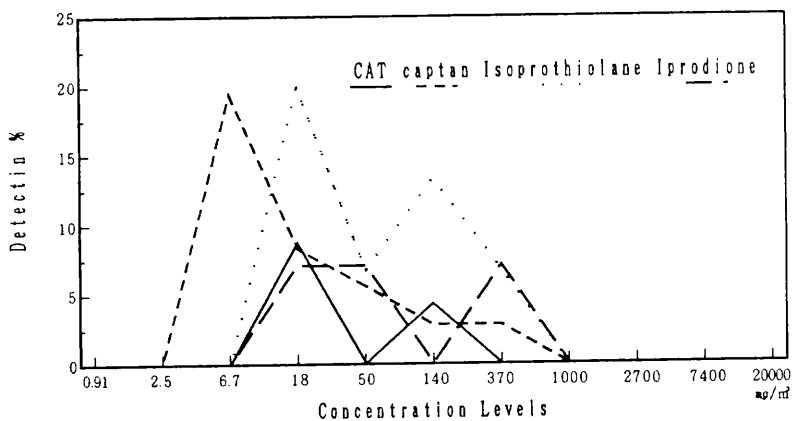
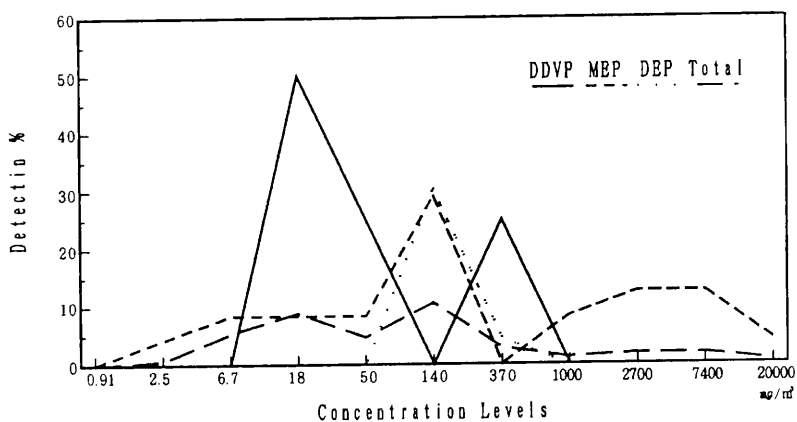


Fig. 3 Frequency curves of pesticides concentrations in air sprayed on golf courses or other fields.

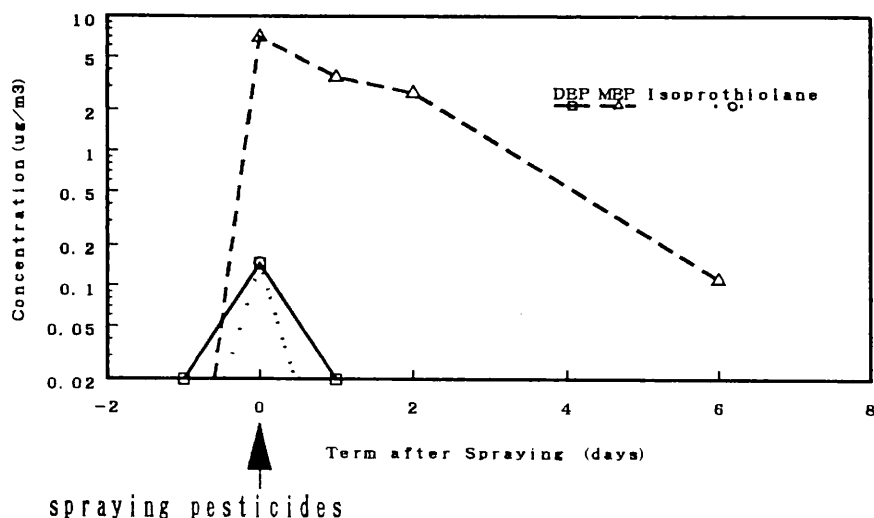


Fig. 4 Concentrations of airborne pesticides before and after spraying.

れている⁸⁾。

撒布農薬の大気中濃度の推移の例を Fig.4 に示す。撒布農薬の経日変化の特徴は以下のとおりである。

- (1) MEP は撒布直後から数日間大気中に高濃度で存在し、撒布から約1週間で撒布前の濃度近くまで減少する。
- (2) DEP は吸着し易い農薬で、撒布当日のみ検出される場合が多く、撒布当日を除けば大気中の濃度は ng/m^3 程度かそれ以下と考えられる。
- (3) Isoprothiolane は揮発性が低く撒布当日以外は大気中で検出されない。Iprodione も撒布当日以外検出されず、Isoprothiolane と同様低揮発性であることも一因であるが、Iprodione は比較的分解し易い³⁾ ことから、地表等で分解も進んでいるものと考えられる。

4 まとめ

環境大気中の30余種の農薬濃度について、ゴルフ場を主に101回調査し以下のことが明らかになった。

- (1) 農薬検出率は、農薬全体で13.1%で25種の農薬が検出され、その濃度範囲は $0.1\text{ng}/\text{m}^3$

$\sim 10\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

- (2) 検出率の高かった農薬は、MEP(73%)、DDVP(55%)、Echloomezole(53%)、Pendimethalin(49%)、Diazinon(34%)、PCNB(33%)で、高検出率となる農薬は、使用量が多い、揮発性がある、分解し難い、の条件の幾つかを満たしている。
- (3) 検出されなかった農薬はAcephate, Dimethoate, CYAP, Bromacil, Triadimefon, PAP, Isoxathion, β -Benzoepin, Benzoepinsulfate, EPN, Piperophos で、検出率が低い農薬は、使用量が少ない、揮発性が低い、吸着し易い、分解し易いなどの条件を満たしている。
- (4) 撒布された農薬の検出率は38.2%と撒布されない農薬群を含めた検出率(13.1%)よりかなり高く、中央値、最頻値は概ね $2.5\sim 6.7\text{ng}/\text{m}^3$ と推定された。
- (5) 温室のDDVP、白蟻防除処理家屋のChlorpyrifosは $6.7\sim 370\text{ng}/\text{m}^3$ の範囲ですべて検出され、空気の流れの少ない温室、屋内は濃度が高くなることが示唆された。
- (6) MEPは撒布農薬中最高濃度で、撒布後約1週間で撒布前の濃度に戻る。一方DEPは撒布

当日の濃度は50ng/m³以上の場合が多いが、撒布当日以外は殆ど検出されない。

大気中農薬の調査結果をもとに、農薬の性質と汚染について考察した。

これらのことから、大気中の農薬濃度を抑制する方策として、低使用量で低揮発性、易分解性、易吸着性の農薬への転換が考えられる。例えば、揮発性で多量に使用されている殺虫剤MEPから、吸着性、分解性のあるDEPに替えたると仮定すると、検出率は大きく低下し、検出濃度範囲も低下すると予想される。これは、農薬の用途、リスクを無視して濃度だけに着目した仮定のことである。

実際は農薬の濃度低減はリスク削減が目的であり、リスク削減には農薬の毒性の比較、分解物のリスク、大気以外の環境相に関する評価を考慮しなければならない。現状ではこれらの情報は不十分な状況にあり、農薬のリスク低減を一般的に進めることは容易でない。

しかし限られた領域で、いくつかの農薬によるリスクの低減となれば、農薬汚染・毒性・物理化学性状など得られる範囲の情報のなかでも、リスク削減の可能性はあると考える。

最後に、この調査にあたりゴルフ場、温室、白蟻防除処理家屋で協力をいただいた皆様に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 植村振作, 河村 宏, 辻万千子, 富田重行, 前田静夫: 農薬毒性の事典, 三省堂, 206 (1989)
- 2) 川崎市公害研究所: 大気中農薬の分析法(1991)
- 3) 鈴木 茂: ガスクロマトグラフ質量分析法による大気中の農薬の一斉分析, 分析化学, 41 (3), 115~124 (1992)
- 4) 鈴木 茂, 張山嘉道, 緒方行治: 大気中農薬の一斉分析法, 川崎市公害研究所年報, 18, 14~24 (1992)
- 5) 鈴木 茂: 大気中の農薬汚染問題とその一括分析の試み, 資源環境対策, 28 (7), 598~606 (1992)
- 6) 鈴木 茂, 永野 敏, 佐藤静雄: 東京・神奈川地域における環境大気中及び屋内空気中クロルデンの測定, 大気汚染学会誌, 25 (2), 123~132 (1990)
- 7) 鈴木 茂, 永野 敏, 佐藤静雄: 神奈川県下における屋外および屋内空気中の塩素化ベンゼン類の測定, 大気汚染学会誌, 21 (5), 419~427 (1986)
- 8) 例えば, 植田 博, 花井義道, 加藤龍夫: 大気中農薬の連続分析法と自動採取法の開発, 大気汚染学会誌, 25 (2), 133~142 (1990)