

## 農薬による大気汚染

—基礎実験と実態調査—

## Air Pollution Caused by Pesticides

—Fundamental Experiment and Field Inspection—

花井 義道\*・加藤 龍夫\*・樋田 博\*

Yoshimichi HANAI\*, Tatsuo KATOU\* and Hiroshi TSUCHIDA\*

## Synopsis

The pollution caused by pesticides has been treated as the problem of the residual agricultural chemicals in food or water which are injurious to health of citizens, while its behavior as an air pollutant has little been investigated. The present paper is concerned with the air pollution of pesticides. In order to know the outline of the characters of the pesticides being in use and of the regions polluted by them nowadays, the basic experiment about the volatility of pesticides and the field inspection at several points in Gunma Prefecture were carried out. The field samples collected were as follows: quintozone (PCNB) to cabbage farm in Tsumagoi Village, chloropicrin to konnyaku farm in Komochi Village, dichlorvos (DDVP) and chlorothalonil (TPN) to cucumber in vinyl house in Maebashi City, fenitrothion (MEP) to pine wood in Takasaki City and quintozone (PCNB) etc. were automatically analyzed around a factory in Maebashi City.

As a result of this investigation, it was found first that the pesticides were more volatile than expected, and second that the residual pesticides after using were so remarkable, that they were detected after a week in park or school ground. This fact seemed to be due to the vaporizing of the pesticides which were once adhered or adsorbed on the leaves of the pesticides which were once adhered or adsorbed on the leaves of vegetables and soil. Therefore, the rural dwellers are in danger of being exposed always to pesticide vapore. This paper was summarized as the first attempt to limit the unreasonable use of poisonous pesticides.

## 1. はじめに

1950年頃から大量に使用される農薬による環境汚染は、またたく間に地球的規模での汚染をひきおこし<sup>1)</sup>、代表的な有機塩素系農薬である DDT, BHC は南極大気からさえ検出されている<sup>2)</sup>。食品および水道水の汚染は、都市に生活する住民に直接影響を与えるため、これらに関しては多くの調査報告が発表されている。拡散された広範囲の環境汚染に対し、一方農薬を使用する地域では、はるかに激甚な被害が発生して

いる。厚生省の人口動態調査によると、1983年、1年間に農薬中毒で死亡した人数(自殺・他殺は除く)は、298人に達する。主として、散布中と誤飲による被害が農薬中毒として診断されている。このほかに、農薬中毒とされないが、農薬が主な要因となって発病した、統計に表現されない膨大な患者が存在すると思われる。これらの被害は、一時多量摂取ではなく、環境からの、少量だが長期的な被曝が原因と考えられる。特に大気の汚染は、地域住民全体にかかわる問題なので、重要な課題と考えた。そこで、農薬による大気汚染を、実験結果と環境調査結果を、相互に比較して調べることにした。

まず、実験室で農薬の揮発速度を実測し、大気への移行過程について考察した。次に、農薬大気汚染の実態を見るために、以下の項目について、大気中の濃度

\* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境基礎工学研究室

Department of Environmental Engineering Science, Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University, 240 Yokohama.

と経時変化等を調べたので、その結果を報告する。

- ① ビニールハウス内の散布農薬
- ② 畑地土壌殺虫剤のクロロピクリン
- ③ 畑地土壌殺菌剤の PCNB
- ④ スミチオンの空中散布
- ⑤ 住民被害地域の有機塩素系農薬

## 2. 農薬の揮発速度測定実験

### 2.1. 目的

農薬の気相への移行速度は、これまで蒸気圧が指標とされ、半定量的に評価されてきた。蒸気圧は密閉された空間内で、固相あるいは液相と平衡状態にある気相の圧力を意味する。しかし環境の場合は、気相へ移行後ただちに希釈されるので、非平衡状態での拡散となる。こうした状態での揮発速度が、環境科学の分野では必要な数値となるが、実際には、ほとんど実測されていない<sup>3)</sup>。そこで、代表的な有機塩素系農薬の揮発速度を、実験によって調べることにした。揮発速度は、温度と、吸着分子が単層の場合は吸着熱、多層の場合は分子間力の関数となる。そこで、試料の面密度を、それぞれに対応するように変えて実験した。

### 2.2. 実験方法

試料とした農薬は、PCNB (quintozene)、ヘプタクロル (heptachlor)、ヘプタクロルエポキシド (heptachlor epoxide)、NIP (nitrofen)、CNP (chlor-nitrofen)、DDT の 6 成分である。吸着分子が単層となる低面密度の実験用の原液としては、各 5~10  $\mu\text{g}$  のアセトン 10 ml 溶液を、多層すなわち高面密度の実験には、10~20 mg をそれぞれ別々にヘキサンの溶解して原液とした。

実験には、ガラス製シャーレ (直径 8.5 cm) を用いて、シャーレに残存する量から揮発速度を求めることにした。恒温水槽の上にビニールシートを敷き、この上に、シャーレを置いて温度を一定に保つようにした。

原液 1 ml をシャーレに入れた後、ただちに、これより 2  $\mu\text{l}$  をガスクロマトグラフ (HP-5840A) に導入し、初期面密度を測定する。検出器とカラムは、低濃度試料には ECD と Crosslinked Methyl Silicone キャピラリーカラム 0.2 mm $\phi$ ×12.5 m (スプリットレス導入) を、高濃度試料には FID と SE-30 2% Chromosorb W AW 2 mm $\phi$ ×0.8 m 充てんカラムを使用した。分析用試料を採取後、原液をシャーレ全面に均一に広げて、シャーレを一定温度に保つ。適当な時間経過後、シャーレを恒温水槽から取り出し、これにアセトン 1 ml を加えて、シャーレに残存する試料を溶出させ、この溶液を分析して残存量を測定する。何回も同一過程を繰り返して各成分の残存量の時

間変化を調べた。実験結果から、共蒸留の影響はなかった。

恒温槽の温度は、低面密度の実験には、20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 $^{\circ}\text{C}$  で、高面密度には、35, 50 $^{\circ}\text{C}$  で実験した。

## 2.3. 実験結果

### 2.3.1. 低面密度の経時変化

シャーレに残存する量を片対数グラフの軸に、経過時間を x 軸にプロットして整理した。PCNB の 20 $^{\circ}\text{C}$  での実験例を図 1 に示す。他成分についても PCNB

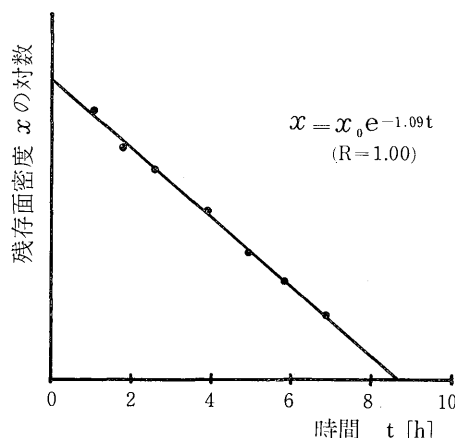


図 1 低面密度残存量の経時変化 PCNB (20 $^{\circ}\text{C}$ )

と同じく、残存量の対数と経過時間の間には、直線の関係式 ( $R > 0.97$ ) が得られた。すなわち、 $x$  を残存面密度 [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ] とすると、

$$-\frac{dx}{dt} = ax \quad (2-1)$$

で表すことができる。ここで  $a$  は低面密度の揮発速度定数 [ $1/\text{h}$ ] である。これより半減期が求められる。各成分各温度での半減期を表 1 に示す。

表 1 低面密度のときの揮発半減期  
単位 hr

成分 温度 $^{\circ}\text{C}$	PCNB	ヘプタ クロル	ヘプタク ロルエポ キシド	NIP	CNP	DDT
20	0.64	0.69	—	>48	>48	>48
25	—	—	0.67	5.1	10	6.9
30	0.3	0.3	0.50	2.6	4.9	3.0
35	0.3	0.3	0.4	2.1	3.4	2.8
40	—	—	0.4	1.2	1.5	1.3
45	0.2	0.2	—	0.68	0.83	0.74
50	0.2	<0.1	0.2	0.6	0.9	0.8
60	0.2	<0.1	0.2	0.3	0.5	0.5

—印は測定していない

2.3.2. 高面密度の経時変化

高面密度の場合は、残存量と経過時間は直線の関係が得られた。PCNBの場合を図2に示す。bを高面密度の揮発速度 [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ] とすると、

$$-\frac{dx}{dt} = b \quad (2-2)$$

となる。表2にその値を示す。

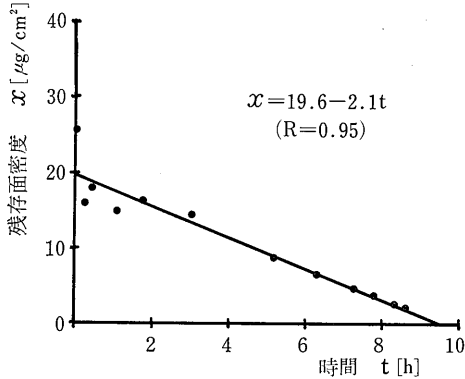


図2 高面密度残存量の経時変化 PCNB (35°C)

表2 高面密度のときの揮発速度

農薬	原液濃度	初期面密度	揮発速度 (b)	
			35°C	50°C
単位	mg/ml	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}}$	$\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}}$
PCNB	1.21	21.3	2.1	10
ヘプタクロル	1.98	34.9	30	50
ヘプタクロル エポキシド	1.75	30.8	1.3	8.8
NIP	1.73	30.5	0.14	0.84
CNP	2.38	41.9	0.16	0.81
DDT	1.43	25.2	0.14	0.86

2.4. 考察

2.4.1. 揮発速度面密度依存性

揮発速度は、低面密度の場合が  $-\frac{dx}{dt} = ax$ 、高面密度の場合が  $-\frac{dx}{dt} = b$  となり、異なった結果が得られた。これは、ガラス表面の分子の状態が図3に示すように異なっているためである。すなわち、低面密度では単層になっていて、すべての分子が揮発に関与する。しかし、高面密度では多層であり、表面にある分子しか揮発できない。そのため揮発速度は総分子量にかかわらず一定となる。

高面密度から低面密度へ推移する模様を図4に示す吸着と分子間力による結合が同じ程度のエネルギーを持つと仮定すると、高面密度と低面密度の減少曲線の接点で、両式の傾き  $\left[\frac{dx}{dt}\right]_{t=t_1}$  が一致して、なめらかに接続することより、この時の面密度 (単層飽和面密度)  $x_1$  [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ] が次式で推定できる。

$$x_1 = \frac{b}{a} \quad (2-3)$$

表3に各成分の単層飽和面密度を示した。

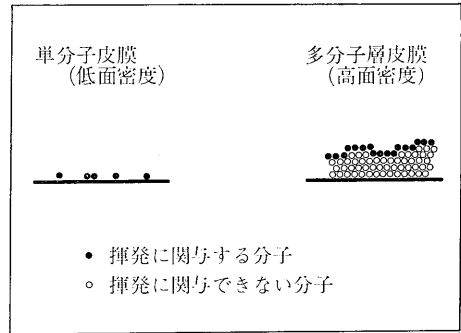


図3 皮膜の状態

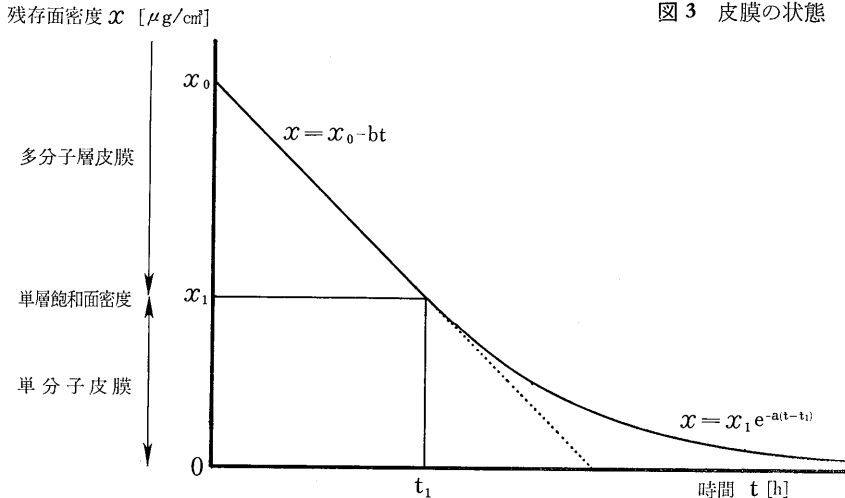


図4 揮発の時間経過と残存面密度  
a: 低面密度揮発速度定数  
b: 高面密度揮発速度

表 3 単層飽和面密度

農 業 名	温 度	低 面 密 度 揮 発 速 度 定 数	高 面 密 度 揮 発 速 度	単 層 飽 和 面 密 度
記 号		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>x</i> <sub>1</sub>
単 位	°C	1/h	μg/ cm <sup>2</sup> · h	μg/cm <sup>2</sup>
PCNB	35	2.0	2.1	1.0
	50	3.3	10	3
ヘブタクロル	35	2.0	30	15
	50		50	
ヘブタクロル エポキソド	35	1.6	1.3	0.8
	50	2.8	8.8	3
NIP	35	0.33	0.14	0.4
	50	1.3	0.84	0.7
CNP	35	0.20	0.16	0.8
	50	0.81	0.81	1.0
DDT	35	0.24	0.14	0.6
	50	0.92	0.86	0.9

2.4.2. 温度と揮発速度の関係

低面密度の実験結果から温度の逆数  $1/T [K^{-1}]$  と半減期  $\tau [h]$  の関係について調べた。PCNB の場合について、図 5 に示す。

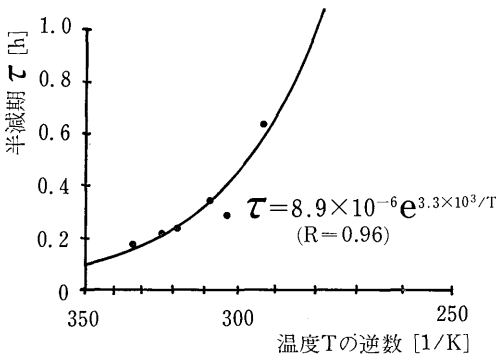


図 5 低面密度 PCNB の半減期の変化

他のすべての成分について、 $\tau$  と  $T$  には、

$$\tau = c \exp(d/T) \tag{2-4}$$

の関係 ( $R > 0.96$ ) が得られた。

すなわち、ガラス表面に吸着熱  $Q$  で吸着した分子はボルツマン分布  $f$  に従うエネルギー  $\epsilon$  を持っている。

$$f(\epsilon) = \frac{1}{kT} e^{-\epsilon/kT} \tag{2-5}$$

$Q$  より大きなエネルギーを持つ分子が脱着 (揮発) することができる。分子振動の平均振動数を  $\nu$  とし、吸

着分子数を  $n$  とすると、単位時間に脱着する分子数は、

$$-\frac{dn}{dt} = n\nu \int_0^\infty f(\epsilon) d\epsilon \tag{2-6}$$

となる。これを積分して、 $n_0$  を初期分子数とすると、

$$n = n_0 \exp(-\nu t e^{-Q/kT}) \tag{2-7}$$

であり、半減期は、

$$\tau = \frac{\ln 2}{\nu} e^{Q/kT} \tag{2-8}$$

と表わすことができる。実験結果より、 $\nu$ 、 $Q$  を推定した結果を表 4 に示す。

高面密度の場合の温度依存性も同様にして、分子間力による結合エネルギーを  $Q'$ 、表面分子数を  $n_s$  とすると、揮発速度は

$$-\frac{dn}{dt} = n_s \nu' \int_0^\infty f'(\epsilon) d\epsilon = n_s \nu' e^{-Q'/kT} \tag{2-9}$$

と表わすことができる。

2.4.3. 散布面積と総揮発速度の関係

環境中に散布された農薬は原液と異なり、空気に接する表面積が著しく増加する。散布量を  $M$ 、散布表面積を  $S$  とすると、面密度  $x$  は、

$$x = \frac{M}{S} \tag{2-10}$$

であるから、大気中へ揮発する農薬の総量について、総揮発速度は、

$$-\frac{dM}{dt} = -S \frac{dx}{dt} = \begin{cases} bS \left[ S \leq \frac{M}{x_1} \right] \\ aM \left[ S > \frac{M}{x_1} \right] \end{cases} \tag{2-11}$$

で表わすことができる。図 6 に示すとおり総揮発速度は、単層飽和面積  $M/x_1$  までは面積に比例して増加するが、 $M/x_1$  以上では一定になることがわかった。また、図 6 の点線で示したものは、吸着熱  $Q$  と分子間力による結合エネルギー  $Q'$  が異なる場合の総揮発速度を考察したものである。

実験結果より、農薬 1 kg を面積  $S$  アール [a] の平坦な面に均一に散布した場合の総揮発速度を推定した。推定に必要な数値を、実験室スケールから現

表 4 ガラスへの吸着の分子振動数と吸着熱

農 業 名	単 位	PCNB	ヘブタクロル	ヘブタクロル エポキソド	NIP	CNP	DDT
分子振動数 $\nu$	Hz	$7.8 \times 10^4$	$1.3 \times 10^7$	$2.2 \times 10^5$	$8.1 \times 10^{10}$	$2.1 \times 10^{13}$	$4.0 \times 10^{11}$
吸 着 熱 $Q$	cal/g	22	26	19	60	62	48

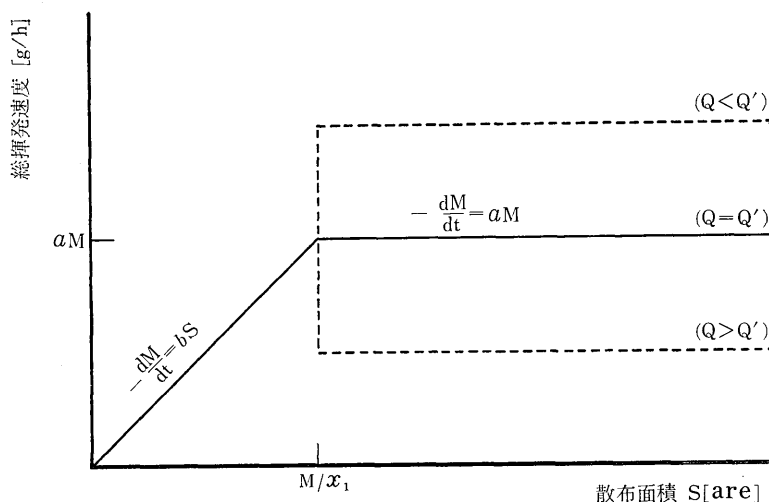


図 6 散布面積による総揮発速度

表 5 総揮発速度の推定値

農 業 名	低面密度揮発速度定数	高面密度揮発速度	単層飽和面密度	低面密度総揮発速度	単層飽和面積
記 号	$a$	$b$	$x_1$	$aM$	$M/x_1$
単 位	1/h	g/a · h	g/a	g/h	a
PCNB	2.0	2.1	1.0	2000	1000
ヘプタクロル	2.0	30	15	2000	67
ヘプタクロル エポキシド	1.6	1.3	0.8	1600	1300
NIP	0.33	0.14	0.4	330	2500
CNP	0.20	0.16	0.8	200	1300
DDT	0.24	0.14	0.6	240	1700

気温 35°C, 総散布量  $M=1000$  g

場スケールに変えて表 5 に示す。図 6 と合わせて見ると、いかに多量の農薬が揮発するかわかる。

さらに、実際に農薬を使用する場所はガラス表面と異なって植物の葉が多層の立体構造となっている。そのため空気に接する表面積は耕地面積よりはるかに大きいと思われる。農薬が付着する表面の材質は、植物や土であるが、実際に使用される農薬の希釈率程度では、散布液が直接付着した状態は高面密度に相当する。

そのため、すでに述べたとおり、農薬の分子間力によって揮発速度が決定され、材質の影響はないと考えられる。

### 3. 実態調査

#### 3.1. ビニールハウスの作業環境

##### 3.1.1. 目的

ビニールハウスによる野菜の促成栽培は、商品価値の高い野菜を季節にかかわらず効率的に生産できるため、都市近郊農村に広く普及している。ここでは、高

温多湿の環境と連作障害のため病害虫が蔓延しやすく、その予防と駆除のため農薬散布が頻繁に行なわれている。散布された農薬の空気中濃度は、外部の空気では希釈されにくいいため、極めて高濃度になる<sup>4)</sup>。

本調査は、農家の方々の協力を得て、実際に作物を育てているビニールハウスでの通常の作業環境を調べることとした。

##### 3.1.2. ビニールハウスの概要

調査場所：群馬県前橋市宮内隆男氏所有のビニールハウス

大きさ：10 a (20×50 m<sup>2</sup>)、高さ 平均約 2.5 m

空気穴：屋根部分に、約 20 cm×50 m×6 本

換気扇：350 m<sup>3</sup>/min×2 台。室温により自動運転。

作物：キュウリ (定植後 2 カ月)

##### 3.1.3. 散布農薬

1985 年 5 月 8 日午後 4 時半から 30 分間で、DDVP 乳剤 (75%) 100 ml、TPN 粉剤 (75%) 250 g を 200 l の水に溶かして、加圧噴霧機によって散布した。

DDVP (dichlorvos) : (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO-OCH=CCl<sub>2</sub> は殺虫剤である。昭和 58 年度の生産量は 1,266 kl で、広範な作物に利用されている。ガス化しやすいので、くん蒸作用もあり、即効性である。

TPN (chlorothalonil) : C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub> は汎用的な殺菌剤で、昭和 58 年度の年間生産量は 3,103 t である。予防的効果を期待できるので、病気が出る前に散布しておくことが多い。

今回散布する前には、約 20 日前に DDVP を散布し、その後は農薬を散布していない。

##### 3.1.4. 分析方法

Tenax 補集管に、ハウス内中央で空気を 1~10 l 濃縮し、これを GC-ECD (HP-5840A) で分析した。カ

ラムは、Crosslinked 5% Phenymethyl Silicone 0.31 mmφ×25 m, 膜厚 0.52 μm Capillary Column (HP 社) を用いた。

3.1.5. 測定結果

測定結果を表 6 に、散布日と翌日の経時変化を図 7 に示す。

散布中は DDVP 290 μg/m<sup>3</sup>, TPN 86 μg/m<sup>3</sup> と極めて高い値であった。1 時間後 (18:10) DDVP は 440 μg/m<sup>3</sup> とさらに濃度を上げたが、TPN の濃度は著しく低下した。

翌日の早朝は 16°C と室温が低く、DDVP, TPN ともに値が低かった。快晴で気温が上がった 8:30 に

表 6 ビニールハウスの空气中農薬濃度

状態	日	時	天気	室温 °C	DDVP μg/m <sup>3</sup>	TPN μg/m <sup>3</sup>
散布前	5/8	1530	晴	32	nd	tr
散布中		1700	"	25	290	86
散布直後		1710	"	25	92	60
散布後		1810	"	20	440	3.7
		1830	"	19	88	6.0
		1910	"	19	52	8.1
		1910	"	19	52	8.1
		1910	"	19	52	8.1
翌日	5/9	0630	"	16	1.7	1.9
		0830	"	26	48	15
		1020	"	35	11	7.3
		1200	"	35	48	10
		1230	"	34	—	29
		1410	"	34	18	9.1
		1610	"	30	1.7	2.6
		1825	"	22	tr	0.9
		翌々日以降	5/10	1320	曇	31
	5/11	1230	晴	35	nd	39
		1325	曇	28	nd	8.5
	5/12	1235	晴	33	nd	13
9日後	5/17	1215	晴	31	—	3.6

一印は未測定  
検出限界 DDVP, TPN 1 μg/m<sup>3</sup>

は、両方とも濃度が急激に上昇した。しかし、室温が上がりにすぎたため、換気扇が作動し、10:20 に一度、値が低下した。再び昼にかけて上昇し、夕方にかけて低下した。2 日後には、DDVP が検出限界 (<1 μg/m<sup>3</sup>) 以下のレベルになった。しかし、TPN は残留して、温度とともに大気中濃度が高くなる傾向が約10日間にわたって認められた。9 日後の 31°C で TPN 3.6 μg/m<sup>3</sup> は、散布翌日の 30°C で 2.6 μg/m<sup>3</sup> にほぼ等しい。

3.1.6. 考察

ハウス内の空気中の濃度について、モデルを単純化して考察する。空気中濃度を  $C$  [μg/m<sup>3</sup>]、ハウス容積を  $V$  [m<sup>3</sup>]、換気量を  $v$  [m<sup>3</sup>/min]、揮発速度を  $b$  [μg/m<sup>2</sup>]、表面積を  $S$  [m<sup>2</sup>]、時間を  $t$  [min] とする。ハウス内空気の濃度変化は、

$$\frac{dC}{dt} = \frac{bS - Cv}{V} \quad (3-1)$$

で表わすことができる。したがって、揮発速度  $b$  と換気量が一定の場合には、上式を積分して、

$$C = \frac{bS}{v} + C_a e^{-(v/V)t} \quad (3-2)$$

ただし、 $C_a$  は積分定数である。一定時間経過後は、右辺の第 2 項が 0 に近似でき、濃度は、

$$C_s = \frac{bS}{v} \quad (3-3)$$

に安定する。

実際には、ハウス内の室温が変動するため、揮発速度は、(2-9) で示したように大きく変動する。換気量も、室温、外部風速、換気扇の動作などで変動する。しかし、 $v/V$  がそれほど小さくないので、これらの変化があっても、(3-2) は比較的短時間に安定状態 (3-3) へと回復すると思われる。

以上について、ハウス内の TPN の調査結果と比べ

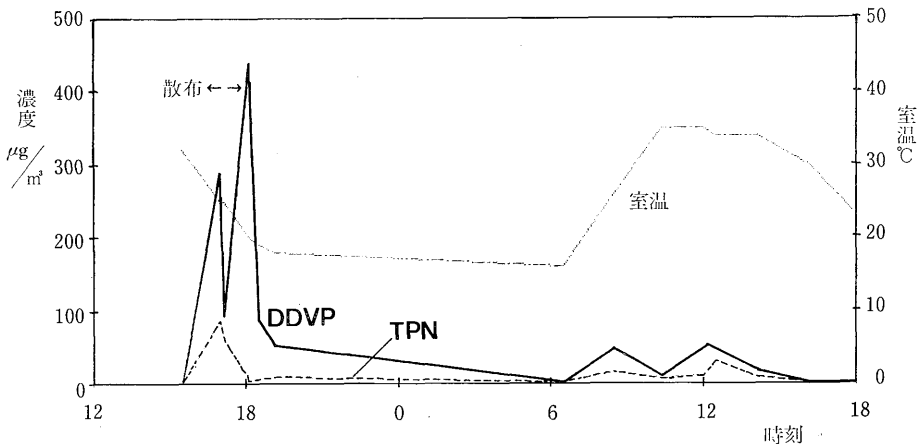


図 7 ビニールハウスでの経時変化

てみる。散布中の TPN 濃度は極端に高い値であるが、これは散布によって発生するミストが大量に浮遊しているためと考えられる。しかし、ミストは短時間で沈着する。翌日からは、空气中濃度は散布後の経過時間には無関係で、室温に大きく依存していることがわかった。このことは、(3-3) 式が実際のハウス内濃度を予想する式として適用できることを示している。7月9日10時20分には、換気扇が作動して  $v$  が増加し、 $C_0$  が低下する様子が見られる。

DDVP は TPN に比べ揮発速度がはるかに大きいいため、高面密度の多分子層状態から単層状態へ達する時間が短い。測定結果では、翌日までにはこの傾向が観察される。単層での揮発速度は、(2-1) で表わされる。これより、空气中濃度  $C$  は、揮発速度定数  $a$ 、単層飽和密度  $x_1$ 、その状態に到達する時刻  $t_1$  を用いて表わすと、

$$C = \frac{Sx_1}{v} e^{-a(t-t_1)} \quad \text{但し、} t > t_1 \quad (3-4)$$

である。これより、単層状態は多層の場合と異なり、空气中濃度は時間とともに急激に減少することが理解される。

本調査から、ハウス内で農作業する時には、散布時の安全対策は当然であるが、TPN のように数日後でも散布中と同程度の汚染濃度に達する場合があるので、ハウス内での作業は、早朝の室温が低い時に行なうようにし、高温のときは換気扇などで換気を十分にすることが必要と思われた。

## 3.2. 土壌殺虫剤のクロルピクリン

### 3.2.1. 趣 旨

クロルピクリン ( $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ ) は、沸点  $112.4^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$  の蒸気圧  $23.8 \text{ mmHg}$  と揮発性であるため、穀物種子等のくん蒸用として、また畑の土壌中のセンチウ等の殺虫剤として広く使用されている (83年度生産量  $4,251 \text{ kl}$ )。クロルピクリンは強い刺激性があり、 $20 \text{ mg/m}^3$  で催涙し、 $2 \text{ g/m}^3$  で致死する劇物で、軍用毒ガスとしても使用されてきた。揮発性のため大気を汚染し、使用者はもちろん、周辺住民にも被害を与えているのではないかと予想して、使用地域での実態を調査した。

### 3.2.2. 調査地点と使用状況

調査地点の群馬県北群馬郡子持村は、こんにゃくの代表的な産地である。この地域では土壌殺虫剤として、クロルピクリンが大量に使用されている。通常は、土壌注入機によって、 $30 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$  毎に深さ  $10 \sim 15 \text{ cm}$  の穴をあけ、ここに  $80\%$  含有液を  $2 \sim 3 \text{ ml}$  注入する。使用量は  $10 \text{ a}$  当り  $20 \sim 30 \text{ l}$  となる。注入作業後、直ちにビニールシートで被覆することになって

いる。調査地点は、図8に示すとおり国道17号に沿った幅約  $500 \text{ m}$  長さ  $2,000 \text{ m}$  のコンニャク畑で、南北両端は住宅地に接している。大気試料は、農道沿いに約  $100 \text{ m}$  毎と、住宅地で採取した。調査時の状況は次のとおりである。

第1回調査 1985年4月10日 15:30~16:30

天気 晴、気温  $15^\circ\text{C}$ 、風向 S、風速  $0 \sim 2 \text{ m/s}$   
2ヶ所で注入作業中、一部はすでに被覆

第2回調査 1985年5月8日

天気 晴、気温  $23^\circ\text{C}$ 、風向 N、風速  $4 \sim 6 \text{ m/s}$   
1ヶ所で被覆シート除去作業中

### 3.2.3. 分析方法

地上  $1.5 \text{ m}$  の大気をバッグに採取し、以下の条件で分析した。

測定機器 GC/MS (島津 LKB-9000)

検出方法 SIM  $m/z=117$

カラム Tenax GC  $3.4 \text{ mm} \phi \times 0.5 \text{ m}$   
 $100^\circ\text{C} \rightarrow 15^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 200^\circ\text{C}$

試料濃縮量 Tenax 捕集管に 1 l

### 3.2.4. 測定結果

表7に測定結果を示す。全調査地点で  $1.8 \sim 140 \mu\text{g}/\text{m}^3$  の範囲で、クロルピクリンが検出された。平均値は4月10日が  $56.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、5月3日は  $7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。近接汚染であるため濃度は風向の影響を受け、変動が大きかった。参考のためビニールシートの下で採取した試料の値は  $21,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。

### 3.2.5. 考 察

土壌殺虫の場合には、薬を土の中へ注入し、しかも被覆するため、大気に接する表面積は小さく大気中の濃度は予想したよりは低い値であった。しかし、そのために残留性があり、1ヵ月以上の長期間にわたって、

表7 大気中のクロルピクリン濃度  
単位  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	4/10	5/8	備 考
A	96	23	住宅地
B	13	4.4	住宅地
C	16	—	
D	6.8	6.1	
E	75	4.4	
F	—	17	5/8 作業中
G	53	—	4/10 作業中
H	11	3.9	
I	32	5.0	
J	140	14	4/10 作業中
K	120	2.4	
L	—	4.4	
M	—	3.9	
N	—	1.8	住宅地
平均値	56.3	7.5	

周辺大気が汚染されることがわかった。クロロピクリンの最高作業場濃度は  $700 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と定められている。畑地での最高値は、この  $1/5$  程度であった。しかし、作業従事者によれば、ビニールの被覆をはがしたり、土を掘り返したりする時には、涙や咳がとまらなくなる場合があるとの事であった。付近の住宅地では、これほど高濃度ではないにしても、汚染された空気を長期間、連続して呼吸するわけで、クロロピクリンが猛毒物質であるだけに、相当な被害があると思われる。

### 3.3. 土壌殺菌剤の PCNB

#### 3.3.1. 趣 旨

ペンタクロロニトロベンゼン( $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{NO}_2$ )は PCNB と呼ばれ、キャベツ等の根コブ病、とまと等の苗立枯病の予防に、広く使用されている(83年度生産量  $1,289 \text{ t}$ )。PCNB は、融点  $142^\circ\text{C}$  の針晶であるが、実験では揮発速度の大きな結果が得られている。そこで PCNB の使用量が多い地域の大气汚染の実態を調べることにした。

#### 3.3.2. 調査地点と使用状況

調査地点の群馬県嬭恋村は高原キャベツの代表的な生産地で、山の斜面に広大な畑地を有している。しかし長年の連作の結果、大量の化学肥料と農薬の投入によってしか生産を維持できないのが現状である。この地域だけで年間 10 億円の農薬が消費されていると言われている。PCNB は特に使用量の多い農薬である。

調査地点は嬭恋村の国道 144 号線沿い、鍋蓋山北面の畑地内を通る県営農道で 2 カ所、市内の田代小学校校庭の計 4 カ所で、土壌殺菌後、作付前の 5 月 16 日、15 時から 17 時にかけて調査した。天候は晴、 $2\sim 4 \text{ m/s}$  の風速であった。

#### 3.3.3. 分析方法

現地で  $10\sim 20 \text{ l}$  の大気を Tenax 捕集管に濃縮し、以下の条件で分析した。

測定機器 GC-ECD (HP-5840A)

カラム Crosslinked 5% phenylmethyl silicone,  
Ultra performance capillary column,  
 $0.31 \text{ mm}\phi \times 25 \text{ m}$

大気分析のクロマトグラムを図 9 に示す。大きなピークは PCNB の保持時間 (18.74 分) と一致する。横浜国大での測定では、ピークの現れない時間であるため妨害成分は考えられない。

#### 3.3.4. 測定結果

測定結果を表 8 に示す。

測定値は、風下に相当する農道で  $570 \text{ ng}/\text{m}^3$  田代小学校で  $630 \text{ ng}/\text{m}^3$  と高い値であった。

#### 3.3.5. 考 察

畑地から離れた小学校で、高い値が検出された事は、

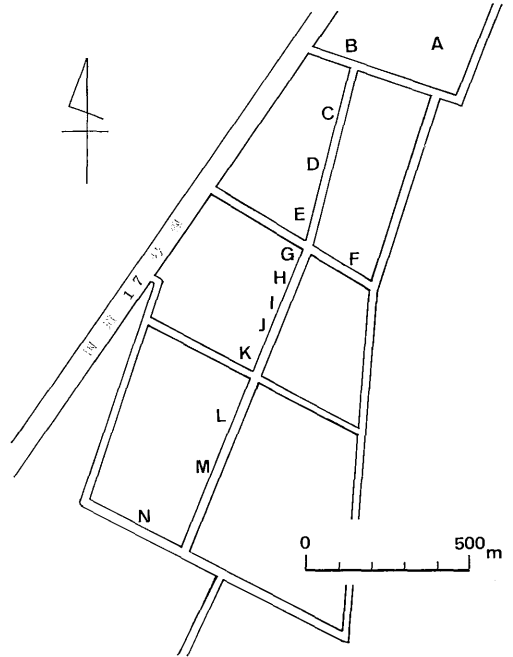


図 8 クロロピクリン調査地点

表 8 大気中の PCNB

85. 5. 16 於 嬭恋村

	時刻	濃度 $\text{ng}/\text{m}^3$	温度 $^\circ\text{C}$
国道 144 号線	15:00	70	20
畑地内農道	15:16	110	16
畑地内農道	15:50	570	17
村立田代小学校	16:15	630	16

PCNB が広い範囲で大気を汚染している事を示している。PCNB は急性の毒性は弱い<sup>5)</sup>、慢性の毒性として発癌性と催奇性が指摘されている<sup>5)</sup>。大気中の濃度は気象条件によって大きく変動するが、測定値からこの地域で生活する人の大気からの摂取量を試算してみる。大気中濃度を  $500 \text{ ng}/\text{m}^3$ 、呼吸空気量を  $10 \text{ l}/\text{分}$ 、 $14 \text{ m}^3/\text{日}$  とすると、 $7 \mu\text{g}/\text{日}$  の摂取量となる。環境庁告示による残留農薬基準は  $0.08 \text{ ppm}$  であり、 $7 \mu\text{g}$  は、基準内で最大に汚染された野菜  $90 \text{ g}$  を毎日食べる量に相当する。残留基準は、発癌性に関する限り、安全性を保証するとはいえない。今後より詳細な、環境と疫学両面からの地域調査が必要と思われる。

### 3.4. スミチオンの空中散布

#### 3.4.1 趣 旨

農薬の空中散布は、大な範囲を対象とした能率的な殺虫、殺菌方法として、全国的に実施されている。スミチオン (MEP) は、その代表的な殺虫剤で、83年度には全国で乳剤  $461.5 \text{ kl}$ 、粉粒剤で  $558.2 \text{ t}$  が空中散布された。水田が主な散布地域であるが、1970年頃か



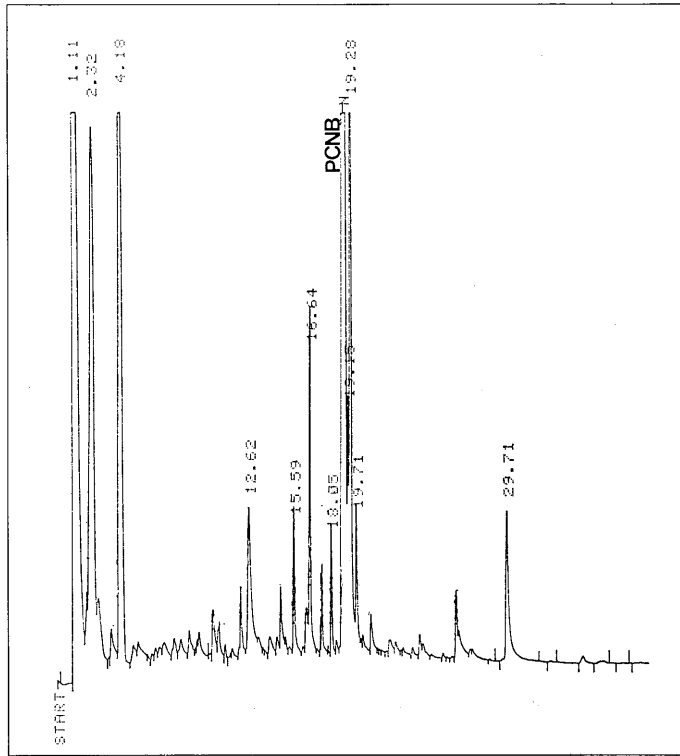


図 9 PCNB 分析例

於 嬬恋村田代小学校 85. 5. 16

ら全国的に激増した松枯れの原因となるマツクイムシ防除のため、山林でも散布されている。空中散布は、広大な環境を汚染するため、その影響が大きいと考え、大気中のスミチオン濃度の分布と経時変化を調べた。

#### 3.4.2 調査地点と散布状況

高崎市郊外の観音山は、自然が残された展望台、野鳥の森として市民に親しまれている。しかし、1978年にマツクイムシの被害が発見された後、松枯れは年毎に急増した。そこで高崎市は、マツクイムシ防除のため、ヘリコプターによる空中散布を1982年から毎年6月頃実施するようになった。今年度の空中散布地域と日時は次のとおりである。

散布地域	36 ha (図 10 参照)
散布日時	1985年 6月3日 4:30~8:00 6月4日 4:30~6:30
散布剤	スミパイン (スミチオン 80%) 120 倍希釈液 240 l/1 ha 総量 スミチオン 58 kg

調査は、6月2日から6月11日まで、観音山で8地点、周辺地域で8地点、いずれも道路上で、試料を採取した。B地点(観音山頂駐車場)とD地点(林道上)では経時変化を調べた。

#### 3.4.3 分析方法

現地で、地上1mの大気をTenax捕集管に10~35l濃縮し、以下の条件で分析した。

測定機器 GC-FPD (島津 4CM)

フィルター p 分析用

カラム OV-101 2%, Chromosorb W HP  
100~120 mesh, 3mmφ×1m, 80°C  
→15°C/min →220°C, N<sub>2</sub> 30 ml/min

大気分析のクロマトグラムを図11に示す。

#### 3.4.4 測定結果

測定結果を表9に示す。散布前の6月2日は不検出であったが、3日は観音山全域でスミチオンが検出された。最高値はB地点の山頂駐車場で16:50に記録した800 ng/m<sup>3</sup>で、この値は散布直後の7:40の86 ng/m<sup>3</sup>より約10倍高かった。D地点の林道でも散布中6:30の180 ng/m<sup>3</sup>より、12:55に270 ng/m<sup>3</sup>と、6時間経過後の方が高い値であった。観音山から離れた地点では、農大二高、高崎高校等での検出されたが、不検出の地点が多かった。なお、3日の風向は一定せず、風速は0~2m/sの微風であった。4日から7日にかけて連日晴天でB、Dの定点を中心として経時変化を調べた結果、測定値は、風向、気温の影響が大きいが、6日のD地点での78 ng/m<sup>3</sup>、7日のB地点での123 ng/m<sup>3</sup>に見られるとおり、散布4日

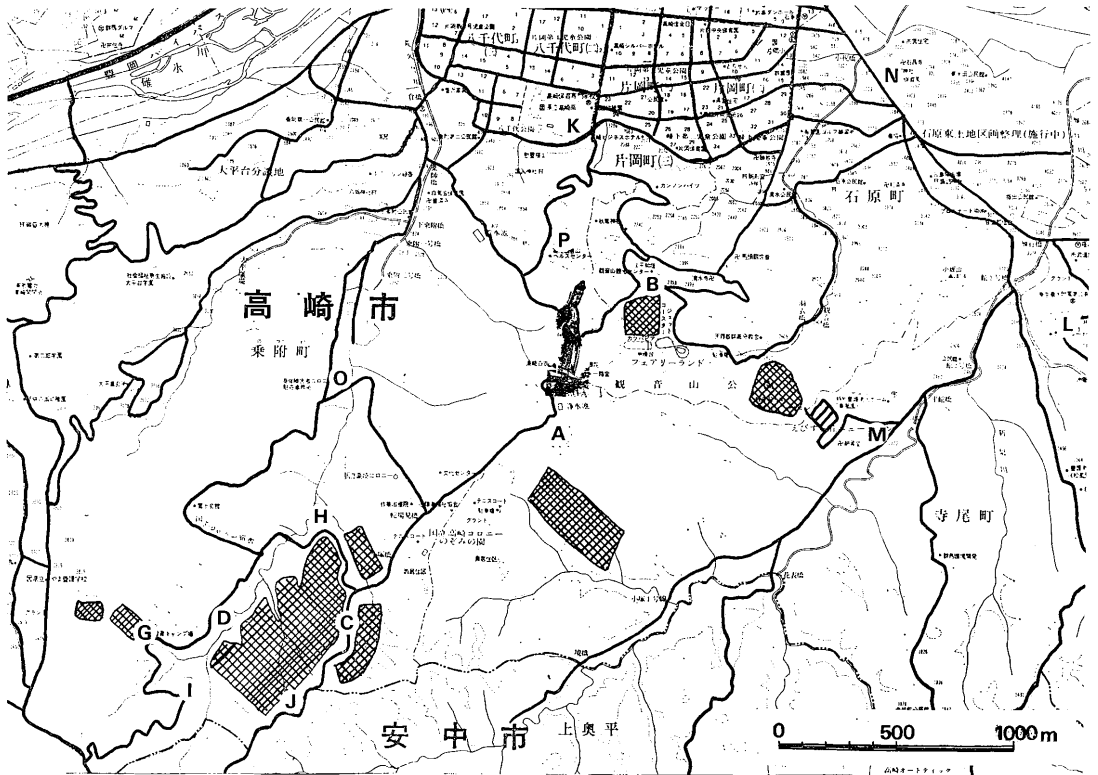


図 10 高崎市観音山周辺のスミチオン空中散布地域と試料採取地点

後でも、散布日に匹敵する汚染が観測された。8 日から 3 日連続で雨が降り、11 日は、B、D 両地点とも不検出となった。

3.4.5 考 察

ヘリコプターからは、ガンノズルという器具で散布したため、直後には、樹林下の植物の葉に白い液の斑点が、ところどころに見られた。また細かいミストも一面に付着していた。こうした表面は、揮発実験で定義した高面密度の多層膜に相当する。一方、散布中に液と接する気相は、飽和蒸気圧に近い濃度となるが、液が落ちたすぐ後、別の表面に吸着し、低面密度の単層の膜を形成する。単層の膜からの揮発速度は、経過時間が短く、しかも温度が高いほど大きいため、散布日に気温が高くなってから、大気中の濃度は最大になったと考えられる。しかし、単層からの揮発量は時間とともに比較的早く減少する。多層からの揮発速度は温度にのみ依存し、経過時間にはかかわらない。B、D 地点で数日後でも高い値が測定された事実がそのことを示している。この現象は、すでにビニールハウスで確認している。

一般にも、空中散布は早朝に実施される。これは、散布中と散布後に、農薬を浴びなければ良いとの判断による。しかし、今回の調査結果は、気温が高くなる正午頃に濃度が高くなること、しかも長期間継続することを示している。農地と民家が混在する地域での空中散布は、周辺の大気を汚染し、住民の健康に有害な影響を与える行為といえる。

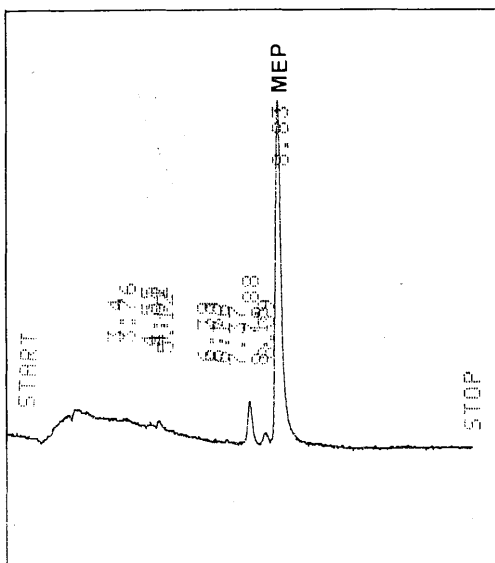


図 11 スミチオン分析例  
於 観音山頂駐車場前 85. 6. 3 11:20

表 9 大気中のスミチオン濃度  
85. 6. 3~6. 11 於 観音山周辺

測定地点	調査日時 ± 10分	濃度 ng/m <sup>3</sup>	気温 °C
B 観音山頂駐車場	3日 5:10	nd	15
	7:40	86	17
	11:20	140	24
	16:50	800	24
	4日 7:00	17	17
	5日 13:10	44	30
	6日 14:30	67	33
	15:10	61	33
	7日 12:40	120	30
	11日 13:35	nd	19
	D 林道	3日 6:30	180
12:55		270	26
4日 6:25		210	17
5日 14:10		10	29
14:55		31	29
6日 15:50		78	30
7日 11:10		2	28
11日 14:30	nd	20	
A 自然歩道	2日 16:10	nd	
	4日 4:30	72	15
C 林道	3日 5:50	160	28
G 乗附キャンプ場	3日 7:15	20	17
H ヘリポート	3日 8:10	650	18
I 林道	7日 12:00	nd	30
J 林道	6日 16:25	1	29
K 高崎高校	3日 8:40	13	20
L 農大二高	3日 9:10	9	20
	6日 17:30	3	30
M 高風園	3日 10:00	nd	24
N 石原第一保育園	3日 10:50	nd	24
O 国立コロニー駐在所	3日 17:30	13	25
P ヘルスセンター	3日 13:30	nd	26
Q 上奥平西公民館	3日 15:10	nd	26
R 産業廃棄物処理地	3日 15:40	nd	

天気 3日~7日 晴, 8~10日 雨, 11日 くもり  
nd < 1ng/m<sup>3</sup>

3.5. 住民被害地域の有機塩素系農薬

3.5.1 趣 旨

1979年6月, 前橋市の新前橋駅付近で, 頭痛, めまい, はき気, のどと目の痛み, 顔の発しん等, 体の変調を訴える患者が続出した。診察した青山美子医師は, 付近の種苗会社が敷地内の農薬倉庫の解体作業を始めてから患者が発生した事, 症状が農薬中毒に一致する事から, 「これらの被害は, 種苗会社(カネコ種苗株式会社)を発生源とする農薬による大気汚染が原因である」と判断した。患者はさらに長野県佐久総合病院で診察を受け, 薬物による急性症状と診断された。しかし当時は, 環境大気は測定されず, 因果関係は明確にされなかった。工事終了後, 被害は沈静化した, が,

その後も春から夏にかけて, 工場周辺で頭痛, 関節痛の患者が多発した。そこで, 当研究室では, まず有機塩素系農薬を測定対象とし, この地域の大気を自動分析装置によって連続的に測定することにした。

3.5.2 測定場所と期間

測定場所 前橋市古市町 青山医院

測定期間 1985年5月18日~6月10日

(途中停電のため中断4回)

3.5.3 分析方法

大気中の有機塩素系農薬は, 自動分析装置によって連続的に測定される。自動分析装置の構成と概要は次のとおりである<sup>6)</sup>。

ガスクロマトグラフ HP-5840 A ECD

濃縮管 3.5 mmφ×30 cm ガラス管

Tenax GC 60~80 mesh 10 cm 充てん

濃縮 室温, 追い出し 280°C

大気吸引時間 30分 吸引量 10l

カラム Crosslinked 5% Phenylmethyl silicone

Ultra performance capillary column

0.31 mmφ×25 m 膜厚 0.52 μm

自動分析装置は HP-5840 A のマイクロプロセッサーに入力した図 12 のタイムプログラムによって制御される。

```

TEMP1 400 50 50 初期カラム温度
TIME1 41.00 初期昇温速度
RATE 10.00 最終温度
TEMP2 400 200 最終温度の時間
TIME2 20.00 0 30
INJ TEMP 400 0 30
FID TEMP 400 0 30
TCD TEMP 400 200 200 検出器温度
AUX TEMP 400 200 200 導入管温度

CHT SPD 3.00
ZERO 10.0
RTTH 2t 10
AUX SIGNAL +0
SLP SENS 1.00
AREA REJ 100000000
FLOW A 0.0 15.3
FLOW B 0.0 12.6
    
```

```

0.00 VLV/EXT- 3 リセット
0.00 VLV/EXT- 4 ポンプ動作, 大気採取管加熱
0.00 VLV/EXT 7 濃縮管路 (30分)
1.00 VLV/EXT 3 分析管路
31.00 VLV/EXT- 3 ポンプ停止, 大気採取管冷却
31.00 VLV/EXT- 7 濃縮管加熱 (試料脱着)
31.01 CHT SPD 0.40 記録紙動作
31.02 ZERO 10.0
31.03 AREA REJ 2000000 昇温速度変更
52.00 RATE 2.50 濃縮管冷却
110.00 VLV/EXT- 4
    
```

図 12 自動分析のタイムプログラム

空気吸引管路は 2mmφ のステンレス管で 150°C に加熱される。測定周期は約 2 時間である。自動分析の GC-クロマトグラム例を図 13 に示す。多数のピークが得られ, これらは塩素系溶剤, DBP (ジブチルフタレート) 等一般都市大気に常在する成分が大部分であるが, それ以外の成分として, PCNB が時々検出された。そこで, PCNB と, 比較のため DBP を定量することにした。

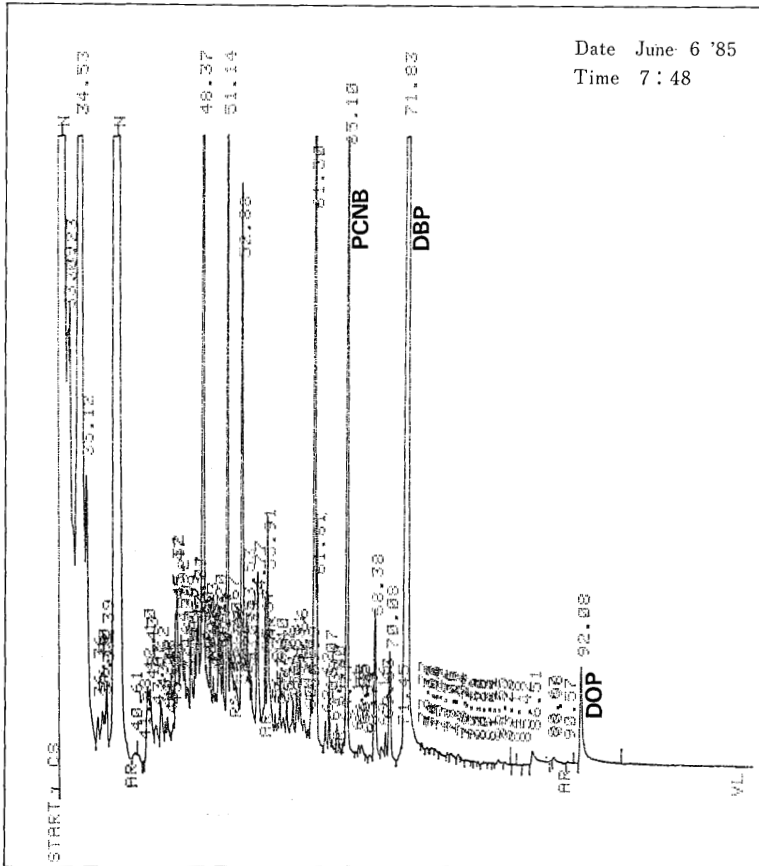


図 13 自動分析チャートの 1 例

### 3.5.4 測定結果

測定結果と、その時の風向、風速（前橋市気象台観測記録）を図に示す。PCNB の最高値は  $185 \text{ ng/m}^3$  で、6 月 7 日 4:00~4:30 に記録された。PCNB 濃度は変動が大きく、極大値は、風向 NW、風速 2~4 m/s の場合に記録されることがわかった。DBP は風向、風速とは無関係で、気温が高くなる時間に高くなる傾向が認められた。

### 3.5.5 考察

PCNB 濃度が極大値を記録した時の風向 NW の風上にはカネコ種苗が位置する。ここでは種の乾燥、および包装作業を行なっている。この会社から市販されている種を 20 品目分析したところ、牧草 4 品目（エンドックス、ラジノクローバー等）から  $0.32\sim 3.3 \text{ ppm}$  の PCNB が検出された。これらの種は輸入されたもので、以前に PCNB が殺菌処理剤として使われ、この会社での作業によって揮発し、付近の環境大気を汚染したと考えられる。

DBP 濃度の気温との関連については、広範に使用

されているプラスチック、あるいは一度吸着した土壌からの揮発速度の温度依存性から説明できる。また風向との関連が認められなかった点は、DBP がすでに都市全域を汚染し、PCNB の局所的汚染とは異なる事を示している。

ここでの PCNB の測定値を、人体へおよぼす影響の関点から、どう評価するか判らないが、3.3 で述べたとおり発癌性を有する農薬であるため、種苗会社は発生源対策を、行政は監視対策を実施すべきである。

今回の測定期間中は、農薬中毒と思われる患者は発生せず、急性症状と大気汚染との因果関係は明確に出来なかった。この点については調査を継続中である。

## 4. おわりに

塩素系農薬成分の揮発速度を実測した結果、値は予想したより大きく、散布面積が大きい場合は、大部分が短時間に揮発して大気を汚染することがわかった。

農薬使用地域で、大気汚染の実態を調査した結果、いずれの地域でも相当する農薬が検出された。測定値

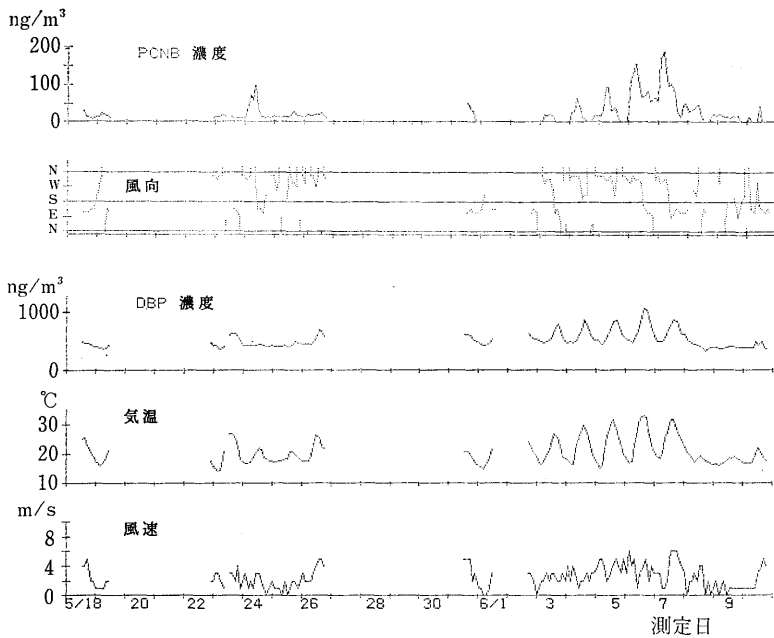


図 14 PCNB, DBP の濃度変化と気象データ

表 10 農業による大気汚染の集計

調査項目	場所	農薬名	検体数	中央値 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	最大値 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	検出限界 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
ビニールハウス	前橋市	DDVP	17	11	440	1
ビニールハウス	前橋市	TPN	19	8.1	86	1
畑地	子持村	クロルピクリン	22	12	140	0.5
畑地	嬬恋村	PCNB	4	0.34	0.63	0.01
空中散布	高崎市	スミチオン(MEP)	34	0.015	0.80	0.001
自動分析	前橋市	PCNB	154	0.015	0.185	0.005

と経時変化、気温との関連については、実験で得られた知識によって説明することが出来た。調査結果を整理して表 10 に示す。都市より清浄とされる農村、山林の大気が農業によって汚染され、農村で生活する人々が最も大きな被曝を受ける事が明らかになった。

特にビニールハウス内は、散布数日後でも極めて高濃度の汚染が継続し、農作業従事者は呼吸によって多量の農薬を体内に吸収する。しかし、散布後の注意は、農薬取り扱い説明書に、全く記載されておらず、この点での安全対策は無視されている。

また、小学校、住宅地等一般大気から検出された量から、この地域では残留農薬のある食品を食べるのに匹敵する量が呼吸によって吸収される事がわかった。

本調査は、限られた時間内での調査で、汚染の実態は極く一部しか把握できなかった。さらに水田、果樹園等の農薬多量使用地域での実態を、継続して調査する予定である。

#### 謝辞

本研究調査を行うにあたり全面的に教示と協力を頂いた青山医院院長、青山美子氏、ビニールハウスの調査に協力を頂いた宮内隆男氏に感謝致します。

#### 参考文献

- 1) S. Tanabe, *et al.*: Global pollution of marine mammals by PCBs, DDTs and HCHs(BHCs). *Chemosphere*, 12 (9), 1269-1275 (1983).
- 2) S. Tanabe, *et al.*: PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in antarctic atmosphere and hydrosphere. *Chemosphere*, 12 (2), 277-288 (1983).
- 3) C. P. Lloyd-Jones: Evaporation of DDT. *Nature*, 229 (1), 65-66 (1971).
- 4) 松島松翠ほか：いわゆるハウス病の実態。日本農村医学研究所年報, 1, 209-217 (1970).
- 5) 能勢和夫ほか：環境汚染と農業, pp. 267-269, 博友社 (1975).
- 6) 花井・加藤・飯塚：大気中のハロゲン化炭化水素の自動分析。横浜国大環境研紀要, 11 (1), 17-27 (1984).