博士論文要録

大気環境中の農薬の動態に関する研究

渡辺 高志

学位授与：明星大学（2001年3月24日）

日本は高温多湿のモンスーン地帯に位置するため、病害虫や雑草の発生が多く、農作物の生産安定を図る上で、農薬は必要不可欠な資材の一つである。しかし、その使用に伴い、散布中のドリフト（漂流飛散）、散布後の揮発等によりこれらの農薬は大気環境中へ流出する。大気中へ流出した農薬は、光分解や加水分解あるいは土壌表面等への再付着、雨水への取り込み・洗い流し等により消失する。このように、農薬は大気中へ流出してから分解消失するまでの間、大気環境中に残留すると考えられる。近年、大気環境中の残留農薬についての社会的関心が高まった。このような背景から、本論文は、気相状態の農薬（変化生成物を含む）を簡便に効率よく捕集する方法を確立し、開発された方法を用いて大気中農薬の残留を調査し、農薬が大気中へ揮発する要因を解析し、農薬散布後の大気中濃度を予測する目的で行った研究についてまとめたものである。

序論では、本研究の背景及び目的を明確にするため、日本国内外における大気中の農薬等の濃度測定例を説明し、これまでの測定方法の問題点から、大気中に低濃度で存在する農薬を同時に捕集する方法を開発する必要性を述べた。

第1章“大気中の農薬の分析方法”では、農薬を揮発性の高い土壌くん蒸剤と揮発性の低い通常の散布農薬に分類し、それぞれに対する捕集方法について述べた。まず、大気中の土壌くん蒸剤（高揮発性）のクロロピクリン（CP）と1,3-ジクロロプロペン（DCP）については、11種類の固体吸着剤を用いて、CPとDCPの破過容量、捕集率、カラム中での安定性を測定した結果、ポラパックTが、ほかの吸着剤に比べて優れていることを見いだした。また、大気採取量やカラムの保存温度等を詳しく検討し、ヘキサンで抽出、電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフ（ECD-GC）で同時定量する方法を確立した。この方法による検出限界は、大気採取量を10 lとすると、CPが $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、DCPが $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

次に、通常の散布農薬については、10種類の固体吸着剤を用いて捕集し、水素炎熱イオン化検出器付きGC（FTD-GC）、ECD-GCや高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で同時定量することにより、15種類の農薬の捕集率を測定した結果、クロモソルブ102とシリカゲルが

高い性能を示すことを見いだした。このうち、シリカゲルが充填されたミニカラム（セップパックシリカ）は一定の品質が得られ、取り扱いも簡便であるので、捕集率、捕集操作時の安定性、カラム中での安定性を精査し、シリカゲルミニカラムを用いた捕集方法を確立し、更に、数十種類の農薬を供試して実用性を評価した。この方法による検出限界は、大気採取量を100 lとすると $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

第2章“大気中の農薬の残留実態調査”では、第1章で述べた捕集方法を実環境に適用して方法の有効性を評価するとともに、航空防除した農薬とその変化生成物の大気中濃度の測定結果について述べた。fenitrothion/fenobucarbあるいはdiazinon/fenobucarbを航空防除した水田において、大気をシリカゲルミニカラムに採取し、アセトンで溶出させFTD-GCあるいはECD-GCで定量することにより、散布された農薬とそのオキシソ体やニトロソ体（農薬の変化生成物）の消長を明らかにした。また、fenobucarbのニトロソ体であるN-nitrosofenobucarbとfenitrothionのオキシソ体であるfenitrooxonは検出されないことを確認した（検出限界は、それぞれ、0.2と $0.04 \sim 0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。fenitrothion/fenobucarbを航空防除した水田において高度1.5～100 mまでの大気をシリカゲルミニカラムに採取、特に30～100 mの大気は、無人ヘリコプターにポンプとシリカゲルミニカラムをつり下げて飛行しながら採取し、アセトンで溶出、ガスクロマトグラフィー/選択イオン検出質量分析法（GC/MS-SIM）で散布された農薬を定量し、大気中濃度は高度が高くなると低下することを確認した。その際、散布された農薬以外にも定量したのが検出されなかった（ $<0.05 \sim <0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。更に、水田地帯の上空150～800 mをヘリコプターで飛行しながら大気を採取し、47種類の農薬をGC/MS-SIMで定量したが、いずれの農薬も検出されなかった（ $<0.005 \sim <0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。また、調査地域周辺で航空防除された農薬の有効成分投下量との関係を調べ、投下量が最も多かったfenobucarbも上空150 m以上の大気から検出されないことを明らかにした。上空大気中の農薬濃度の測定から、散布された農薬は、高度100 m程度までは上昇気流に乗り拡散し、ニトロソ体やオキシソ体は生成しないことを明らかにした。気中濃度評価値（環境庁公表¹⁾）が設定されている農薬について、測定された大気中濃度と比較した。

第3章“農薬の大気中への揮発”では、通常の散布農

薬と土壌くん蒸剤に分け、これらの大気中への揮発要因の解析について述べた。14 農薬を、水溶液、土壌、稲体表面、ガラス表面に添加し、ヘッドスペースガス法により大気とこれらの間の分配比、パージ&トラップ法による揮発速度等を測定し、これらと物理化学的性質との相関を調査し、ヘンリー定数、土壌吸着係数、蒸気圧等の物理化学的パラメーターとの相関を明らかにした。農薬の揮発速度等と相関の高いパラメーターを特定できれば、揮発速度を推定でき、大気中での動態予測に有用と考えられた。

次に、土壌くん蒸剤の CP と DCP を土壌中に処理し、土壌表面濃度を測定し、その濃度から、流出率や処理後に最大となる時間を求めた。これらと土壌の物理的性質及び土壌くん蒸剤の物理化学的性質との相関を調査し、土壌水分や土壌有機物含量の物理的パラメーターとの相関を明らかにした。

第 4 章 “農薬散布後の大気中濃度の予測 (線源モデルによる予測)” では、大気汚染の予測手法としては用いられている大気拡散モデル (ブルーム式やバフ式) を説明し、このモデルのうち線源ブルーム式を利用した予測モデルの確立について述べた。平坦な地形、一定の風向と風速、連続放出の発生源があると仮定し、予測式中のパラメーターのうち、風速や拡散幅等を気象条件から、風下距離等を地形条件からそれぞれ決定し、これら以外の未知のパラメーターである発生量 (揮発速度) とブルーム上昇高を最適化

し、実測値と一致するような予測式を確立した。水田あるいは森林に農薬を散布した後の大気中濃度について、このモデルを用いて予測した場合、数十倍程度の誤差 (10 のオーダーの分布) はあるものの、予測値は実測値とおおむね一致することを確認した。

総合考察では、結果の概要及び考察を各章ごとに整理し、更に今後の課題について述べた。

公 表 論 文

- 1) 渡辺 高志: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, T77 (1990).
- 2) 渡辺 高志: 農薬検査所報告, **30**, 19 (1990).
- 3) 渡辺 高志: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, 221 (1992).
- 4) T. Watanabe: *J. Pesticide Sci.*, **18**, 201 (1993).
- 5) 渡辺 高志: 日本農薬学会誌, **21**, 147 (1996).
- 6) 渡辺 高志: 農薬検査所報告, **36**, 25 (1996).
- 7) T. Watanabe: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **60**, 669 (1998).
- 8) 渡辺 高志: 農薬検査所報告, **39**, 27 (1999).
- 9) 渡辺 高志: 農薬検査所報告, **39**, 31 (1999).
- 10) T. Watanabe: *Chemosphere*, **40**, 79 (2000).

引 用 文 献

- a) 環境庁水質保全局: 航空防除農薬環境評価検討会報告書 (平成 9 年 12 月), (1997).

☆

Digest of Doctoral Dissertation

Study on the fate and behavior of pesticides in the atmospheric environment

Takashi WATANABE

Agricultural Chemicals Inspection Station, 2-772, Suzuki, Kodaira,
Tokyo 187-0011

(Awarded by Meisei University dated March 24, 2001)

A new dynamic model for predicting of pesticide concentrations in the atmosphere has been developed. The trapping method has also been studied for determining of trace pesticides in the atmosphere. Concerning trapping, the most suitable adsorbents for soil fumigants and pesticides were Porapak T and silica gel, respectively, because of their high enrichment efficiencies and high breakthrough volume, as well as having good stability of the adsorbed chemical species on the adsorbent. The concentrations of the pesticides, fumigants and their transformed products were measured by GC or HPLC after their dispersion over a paddy field. No transformed products, such as fenitrooxon or *N*-nitrosafenobucarb, were detected. After air samples at 1.5 ~ 100 m and 150 ~ 800 m in height were collected in flight with a helicopter, the concentrations of pesticides were determined with GC/MS(SIM). The volatilization rates of the pesticides, and the partition ratios of the pesticides between air/water, air/soil, air/rice leaf and air/glass surface, respectively, were measured. After the concentrations of the soil fumigants were measured on a soil surface, their emission ratios were calculated as the emission weight divided by the applied weight. The correlation between the volatilization rates and the physicochemical properties were analyzed. Finally, a general model to predict the concentration of pesticides in the atmosphere outside of a sprayed area was developed using the results of the measured concentrations in reference to the atmospheric diffusion model used for an air pollution prediction model.

(Received December 18, 2001)

Keywords : pesticide; soil fumigant; concentration in the atmosphere; volatilization to atmosphere; atmospheric diffusion model.