農薬の揮発速度について

奥村 為 男

大阪府公害監視センター

(〒537 大阪市東成区中道1丁目-3-62)

[平成3年4月3日受理]

Volatilization Rates of Pesticides

Tameo Okumura

Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefecture

(3-62, 1-chome, Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka 537)

[Received April 3, 1991]

Summary

The volatilization rates (or degradation rates) were investigated for 136 pesticides in a static distilled water and a stirred river water and on a glass surface use as basic data in estimating their fate in the environment.

The half-lives investigated were less than 5 days for 32 of 123 pesticides in the distilled water. In winter, the half-lives were less than 5 and 10 days for 53 and 67 of 125 pesticides on the glass surface, respectively. The volatilization rates were 4-5 times higher in summer than those in winter on the glass surface. On the other hand, the relations of the volatilization rates with the vapor pressures or Henry's law constants from literatures were discussed.

These results suggested a necessity of monitoring a substantial number of pesticides potentially released into the atmospheric environment.

Key Words: pesticide; volatilization rate; vapor pressure; Henry's law constant; fate in environment.

1. はじめに

農薬による汚染は、古くから労働衛生、食品衛生上の観点から重大関心事であり、多くの調査研究が実施されてきた。近年、農薬の生態系への影響についても注目されるようになり、環境衛生の観点からも大きな社会問題となっている。最近、ゴルフ場での農薬散布が、周辺住民に及ぼす健康被害について、全国的な関心事となっており、環境庁及び厚生省がそれぞれ使用量の多い21種の農薬に対して、ゴルフ場排水口と上水源での暫定指導基準を提示したところである。平成元年度には、各地方公共団体に於て、ゴルフ場に係る農薬汚染の実態調査が実施されたが、この調査の内容は、殆どが水環境に係るものであった。これはまず、ゴルフ場で散布された農薬の上水源への流入が懸念されたことが最大の理由であろう。さらに農薬汚染問題を歴史的にみると、圧倒的に水環境及び食品に関するものが多い。大気環境の調査が少ない

のは、捕集、分析法の技術的たちおくれが原因の一つと思われる。さらに、農薬の摂取に関して、経口的なものに対する認識が薄かったことも否定出来ないであろう。

一般的に、化学物質の大気中への揮発については蒸気圧¹⁾、また、水が関与する系からの揮発については Henry 定数 (Henry's Law Constants ;H) や空気-水分配係数 (air-water partition coefficients) 等の物理化学的性状から評価が行われている²⁾。農薬についても多くの報告があり、L. R. Suntio らがこれらを総説している³⁾。これらの物理化学的性状の評価の最大の問題点は、測定方法の相違もあり、報告者により大きな差が見られ、農薬相互間の評価が困難な事にある⁴⁾。

今回、農薬の環境中での挙動の一環を把握することを目的とし、可能な限り数多くの農薬について、同一手法での測定により評価出来るように配慮し、136種の農薬のガラス面及び水中から大気中への揮発速度を測定し、物理化学的性状等と合わせて考察したので報告する。

2. 方法

2.1 試薬類

農薬標準品：和光純薬工業製(株)，PolyScience 社製，NANOGEN 製，各農薬は $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ のアセトン混合溶液を調整し各種の実験に使用した。

内標準：ナフタレン-d₈，アセナフテン-d₁₀，アントラセン-d₁₀，フルオランテン-d₁₀，p-ターフェニル-d₁₄，ベンゾ[e]ピレン-d₁₂；MSD Isotopes 製，各 $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ のアセトン混合溶液を調整し，冷暗所に保管した。

ジクロロメタン，アセトン，無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用（和光純薬），塩化ナトリウム：試薬特級（和光純薬）

液体中の微生物検査用サンプラー：MILLIPORE 製，（大腸菌群用及びバクテリア用）

2.2 器具及び装置

ガスクロマトグラフ(GC)：Hewlett Packard 社製，5790 質量分析計(MS)：日本電子社製 JEOL JMS-DX303 データ処理 DA-5000 GC-MS の操作条件を Table 1 に示した。

Table 1. Operating conditions of GC/MS.

Gas chromatograph:	HP 5790 (Hewlett-Packard)
Column:	Ultra-1; Crosslinked methyl silicone (25m×0.32mm×0.25μm)
Temperature:	Column; 80°C, programmed to 260°C at 3°C min ⁻¹ Injection port; 250°C Interface; 250°C
Carrier gas:	He (2ml min ⁻¹ 7.5psi)
Injection mode:	Splitless (purge off; 1 min)
Mass spectrometer:	JEOL JMS-DX303/JMS-DA5000 Ionization voltage; 70eV Ionization current; 300μA Accelerate voltage; 3kv Ion multiplier voltage; 1.0–1.3kv Scan range; m/z 30–500 Scan rate; 1 scan sec ⁻¹

攪はん装置：東京理化工機(株) ChemyStirrerB-100

2.3 揮発速度の測定

2.3.1 蒸留水（静置）からの揮発速度の測定

数個の 2 ℓ 容ビーカー（直径 13cm，高さ 20cm）に蒸留水 1 ℓ を入れ，それぞれに標準混合溶液（各 $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ） $50 \mu\text{L}$ を添加し，ガラス棒でよくかき混ぜた後，暗室内（室温 18～22°C）に静置した。なお，実験期間中わずかに蒸発による液量の減少が認められたので，1 日 1 回蒸留水を補充し液面を一定に保った。経日的に，ビーカーの内容物を 2-ℓ 容分液ロートに移し，NaCl 30g を加

え，ジクロロメタン 100 ml 及び 50 ml で抽出した。抽出液を合わせ無水硫酸ナトリウムで脱水後，KD 濃縮器で約 5 ml に濃縮し，内標準混合液 0.5 ml を加え，窒素気流下で 0.1 ml まで濃縮した。その 1 μℓ を GC/MS に注入し，内標準によるマスクロ法で水中の残存量を求めた。なお，各農薬の定量に際しては，6 種の内標準のなかで最も近い保持時間のものによった。⁵⁾

2.3.2 河川水（攪はん）からの揮発速度の測定

恒温暗室内（25°C）に設置した水槽（内径 29cm，高さ 50cm）に河川水（大川 B 類型）20 ℓ を入れ，標準混合溶液 0.5 ml を添加し，テフロン製スクリュウを付けた攪はん機で攪はん（57rpm）した。経時的に 2 ℓ づつを採取し，NaCl 60g を加え，ジクロロメタン 100 ml づつで 2 回抽出し，2.3.1 と同様にして河川水中の残存率を求めた。なお，蒸発による河川水の減量分は補給せず，濃度計算時に蒸発による濃縮分を補正した。（本実験では 31 種の農薬のみ測定した。）

なお，実験開始 24 時間後に，微生物検査用サンプラーにより，大腸菌群及び一般細菌の検査を行い，その生存を確認した。

2.3.3 ガラス面からの揮発速度の測定

農薬によって，揮発速度が著しく異なったので，経時的及び経日的の揮発速度に分けて測定した。また，夏期（1989 8 月）及び冬期（1989 12 月）の 2 回測定した。（夏期は 33 種の農薬のみ測定）

数個の 200 ml 容ビーカー（直径 7 cm，高さ 8.5 cm）にアセトン約 0.5 ml を入れ，農薬の標準混合溶液 $50 \mu\text{L}$ を添加し，軽く揺り動かしながら，ビーカー底面の全体に農薬を付着させるとともにアセトンを揮散させた。このビーカーを当公害監視センターの屋上（直射日光のあたらない場所）に放置した。経時的にビーカーの内面を，アセトン 5 ml を用いて，10 ml 容 K. D. 濃縮管に洗いこんだ。この試料液に内標準混合溶液 0.5 ml を加え，窒素気流下で 0.1 ml まで濃縮し，その 1 μℓ を GC-MS に注入し，ガラス面での残存量を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 蒸留水（静水）からの揮発速度

静置した蒸留水中の農薬の濃度の経時変化の一例を，Fig. 1 に，その対数プロットを Fig. 2 に示した。対数プロットがほぼ直線になることから，1 次式に従っているとみなして，最小自乗法により減衰速度を求め，これを揮発速度とした。得られた結果を Table. 2 に示した。本実験では，蒸留水中からの減衰のすべてが揮発によるものかどうかは問題となる。そこで，密閉系での実験により，濃度の減少が認められた BRP，CDEC，ジスルホトン，エチオフェンカルブ，イプロジオン，ホレート，TPN 及びピンクロゾリンの値は（ ）で示した。これら

Table 2. Volatilization rate and half-life from water

	Name	Formula	M.W.	from Distilled Water		from River Water	
				Rate (d ⁻¹)	Half-life (d)	Rate (d ⁻¹)	Half-life (d)
1	Aldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	362	0.48	1.44		
2	Atrazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215	0.00	999.99	0.00	999.99
3	BPMC	C ₁₂ H ₁₇ N ₂ O ₂	207	0.00	999.99		
4	BPPS	C ₁₉ H ₂₆ O ₃ S	334	0.00	999.99		
5	BRP	C ₄ H ₇ Br ₂ C ₁₂ O ₄ P	378	(0.04)	(17.33)		
6	Benfluralin	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	335	0.78	0.89		
7	Benthiocarb	C ₁₂ H ₁₆ ClN ₂ O ₅	257	0.00	999.99		
8	α-Benzoepin	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	404	0.14	4.95		
9	β-Benzoepin	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	404	0.04	17.33		
10	Bifenox	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ N ₂ O ₅	341	0.00	999.99		
11	Bromacil	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	260	0.00	999.99		
12	Buprofenin	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O ₃ S	305	0.00	999.99		
13	CAT	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201	0.01	69.31	0.00	999.99
14	CDEC	C ₈ H ₁₄ ClN ₂ S	223	(0.20)	(3.47)		
15	CIPC	C ₁₀ H ₁₂ ClN ₂ O ₂	213	0.00	999.99	(0.03)	(23.10)
16	CMDP	C ₇ H ₁₃ O ₆ P	224	0.00	999.99		
17	CNA	C ₆ H ₄ Cl ₂ N ₂ O ₂	206	0.01	69.31	0.00	999.99
18	CNP	C ₁₂ H ₆ Cl ₃ N ₃ O ₃	317	0.03	23.10		
19	β-CUMP	C ₁₀ H ₉ Cl ₄ O ₄ P	364	0.07	9.90		
20	β-CUP	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	358	0.20	3.47		
21	CYAP	C ₉ H ₁₀ N ₃ O ₃ PS	243	0.02	34.66		
22	CYP	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ PS	303	0.01	69.31		
23	Captafol	C ₁₀ H ₉ Cl ₄ N ₂ O ₂ S	347				
24	Captan	C ₉ H ₈ Cl ₃ N ₂ O ₂ S	299	0.17	4.08		
25	cis-Chlordane	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	406	0.39	1.78		
26	trans-Chlordane	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	406	0.42	1.65		
27	γ-Chlordane	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	336	0.57	1.22		
28	Chlorobenzilate	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ O ₃	324	0.00	999.99		
29	Chloroneb	C ₈ H ₈ Cl ₂ O ₂	206	0.15	4.62		
30	Chloropropylate	C ₁₇ H ₁₆ Cl ₂ O ₃	338	0.00	999.99		
31	Chloropyrifos	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ N ₃ O ₃ PS	349	0.19	3.65		
32	Chloropyrifosmethyl	C ₇ H ₇ Cl ₃ N ₃ O ₃ PS	321	0.13	5.33	0.17	4.08
33	Ciodrin	C ₁₄ H ₁₉ O ₆ P	314	0.00	999.99		
34	Co-Ral	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₂ O ₅ PS	362	0.00	999.99		
35	2,4-D	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	220				
36	DBCP	C ₃ H ₅ Br ₂ C ₂ I	234	1.06	0.65		
37	DBN	C ₇ H ₃ Cl ₂ N	171	0.26	2.67		
38	DCIP	C ₆ H ₁₂ Cl ₂ O	170	0.81	0.86		
39	DCPA	C ₉ H ₉ Cl ₂ N ₂ O	217	0.00	999.99	(0.28)	(2.48)
40	o,p'-DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	318	0.16	4.33		
41	p,p'-DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	318	0.06	11.55		
42	o,p'-DDE	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	316	0.35	1.98		
43	p,p'-DDE	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	316	0.21	3.30		
44	o,p'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	352	0.19	3.65		
45	p,p'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	352	0.12	5.78		
46	DEF	C ₁₂ H ₂₇ O ₃ PS	314	0.02	34.66		
47	DHTP	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS	302	0.00	999.99		
48	DNBP	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₅	240			0.00	999.99
49	Diazinon	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304	0.02	34.66	0.00	999.99
50	Dicofol	C ₁₄ H ₉ Cl ₅ O	368	0.00	999.99		
51	Dieldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	378	0.16	4.33		
52	Dimethoate	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₃ PS	229	0.00	999.99	0.00	999.99
53	Diphenamide	C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O	239	0.00	999.99		
54	Disulfoton	C ₈ H ₁₉ O ₂ PS	274	(0.18)	(3.85)	(0.28)	(2.48)
55	Dyfonate	C ₁₀ H ₁₅ O ₂ PS	246	0.11	6.30	0.17	4.08
56	ECP	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ O ₃ PS	314	0.39	1.78	0.32	2.17
57	EDDP	C ₁₄ H ₁₅ O ₂ PS	310	0.05	13.86		
58	EPN	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄ PS	323	0.00	999.99		
59	Echlomezol	C ₅ H ₅ Cl ₃ N ₂ O ₅	246	0.38	1.82		
60	Endrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	378	0.13	5.33		
61	Ethion	C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄	384	0.04	17.33		
62	Etiofencarb	C ₁₁ H ₁₅ N ₂ O ₂ S	225	(0.09)	(7.70)		
63	Flutlanil	C ₁₇ H ₁₆ F ₃ N ₂ O	323	0.00	999.99		
64	Formotion	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ PS	257				
65	Fthalide	C ₈ H ₂ Cl ₄ O ₂	270	0.04	17.33		
66	Genite	C ₁₂ H ₈ Cl ₂ O ₃ S	302	0.02	34.66		
67	α-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	288	0.14	4.95	0.08	8.66
68	β-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	288	0.06	11.55	0.06	11.55
69	γ-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	288	0.03	23.10	0.08	8.66

Table 2. (continued)

	Name	Formula	M.W.	from Distilled Water		from River Water	
				Rate (d ⁻¹)	Half-life (d)	Rate (d ⁻¹)	Half-life (d)
70	δ-HCH	C6H6Cl6	288			0.08	8.66
71	Heptachlor	C10H5Cl7	370	0.95	0.73	2.41	0.29
72	Heptachlorepoxyde	C10H5Cl7O	386	0.22	3.15		
73	IBP	C13H21O3PS	288	0.01	69.31	0.00	999.99
74	Iprodione	C13H13Cl2N3O3	329	(0.00)	(8.66)		
75	Isoprothiolane	C12H18O4S2	290	0.00	999.99		
76	Isoxathion	C13H16N04PS	313	0.00	999.99		
77	Kepon	C10OCl10	486	0.15	4.62		
78	Lenacil	C13H18N2O2	234	0.00	999.99		
79	MBPMC	C17H27N02	277	0.00	999.99		
80	MCC	C8H7Cl2N02	219	0.00	999.99	(0.15)	(4.62)
81	MEP	C9H12N05PS	277	0.00	999.99		
82	MIPC	C11H15N02	193	0.00	999.99		
83	MPMC	C10H13N02	179	0.00	999.99		
84	MPP	C10H15O3PS2	278	0.00	999.99		
85	MTMC	C9H11N02	165	0.00	999.99		
86	Malathion	C10H19O6PS2	330	0.01	69.31		
87	Mepronil	C17H19N02	269	0.01	69.31		
88	Methoxychlor	C16H15Cl3O2	344	0.00	999.99		
89	Methyltrithion	C9H12ClO2PS3	314	0.02	34.66		
90	Mollinate	C9H17N0S	187	0.04	17.33		
91	NAC	C12H11N02	201	0.00	999.99	(0.17)	(4.08)
92	NIP	C12H7Cl2N03	283	0.02	34.66		
93	Napropamide	C17H21N02	271	0.00	999.99		
94	cis-Nonachlor	C10H5Cl9	440	0.15	4.62		
95	trans-Nonachlor	C10H5Cl9	440	0.30	2.31		
96	Ovex	C12H8Cl2O3S	302	0.01	69.31		
97	Oxadiazon	C15H18Cl2N2O3	344	0.00	999.99		
98	PAP	C12H17O4PS2	320	0.00	999.99		
99	PCNB	C6Cl5N02	293	0.74	0.94	0.87	0.80
100	PHC	C11H15N03	209	0.00	999.99		
101	Parathion	C10H14N05PS	291	0.01	69.31		
102	Pendimethalin	C13H19N3O4	281	0.18	3.85		
103	Perthane	C18H20Cl2	306	0.16	4.33		
104	Phenazine	C12H8N2	180	0.00	999.99	0.00	999.99
105	Phenisobromolate	C17H16Br2O3	426	0.00	999.99		
106	Phorate	C7H17O2PS3	260	(0.28)	(2.48)	(0.37)	(1.87)
107	Phosalone	C12H15ClN04PS2	367	0.00	999.99		
108	Phosmet	C11H12N04PS2	317	0.21	3.30		
109	Phosphamidon	C10H19ClN05P	299	0.00	999.99	0.00	999.99
110	Pilimiphosmethyl	C11H22N3O3PS	307	0.02	34.66		
111	Piperonyl butoxide	C19H30O5	338	0.00	999.99		
112	Piperophos	C14H28N03PS2	353	0.00	999.99		
113	Pival	C14H14O3	230	0.03	23.10	0.03	23.10
114	Procymidone	C13H11Cl2N02	283	0.02	34.66		
115	Prometon	C10H19N5O	225	0.00	999.99	0.00	999.99
116	Prometryne	C10H19N5S	241	0.00	999.99		
117	Propaphos	C13H21O4PS	304	0.03	23.10		
118	Propaphos sulfone	C13H21O6PS	336	0.00	999.99		
119	Propazine	C9H16ClN5	229	0.01	69.31	0.00	999.99
120	Propyzamide	C12H11Cl2N0	255	0.00	999.99		
121	Prothiofos	C11H15Cl2O2PS2	344	0.24	2.89		
122	Pyridaphenthion	C14H17N2O4PS	340	0.02	34.66		
123	Ramrod	C11H14ClN0	211	0.00	999.99		
124	Salition	C8H9O3PS	216	0.03	23.10	0.21	3.30
125	Simetryne	C8H15N5S	213	0.04	17.33	0.00	999.99
126	TCTP	C10H6Cl4O4	330	0.02	34.66		
127	TPN	C8Cl4N2	264				
128	Tetradifon	C12H6Cl4O2S	354	0.00	999.99		
129	Triadimefon	C14H16ClN3O2	293	0.00	999.99		
130	Trichlamide	C13H16Cl3N03	339	0.00	999.99		
131	Triflumizole	C15H15ClF3N3O	345	0.00	999.99		
132	Trifluralin	C13H16F3N3O4	335	0.70	0.99	0.84	0.83
133	Trithion	C11H16ClO2PS3	342	0.06	11.55		
134	Vinclozolin	C12H9Cl2N03	285	(0.11)	(6.30)	(1.14)	(0.61)
135	XMC	C10H13N02	179	0.00	999.99		
136	x-52	C13H9Cl2N04	313	0.00	999.99		

Note: () ; Degradation rate
999.99; non-volatile in 15 days

Table 3. Volatilization rate and half-life from glass surface

Name	Winter				Summer			
	Rate (h ⁻¹)	Half-life (h)	Rate (d ⁻¹)	Half-life (d)	Rate (h ⁻¹)	Half-life (h)	Rate (d ⁻¹)	Half-life (d)
1	0.51	1.36	3.22	0.22				
2	0.02	34.66	0.05	15.07	0.10	6.86	0.38	1.81
3	0.10	6.93	0.62	1.11				
4			0.00	999.99				
5	0.16	4.33	1.83	0.38	0.80	0.86		
6	0.18	3.85	2.04	0.34	0.84	0.82		
7	0.03	25.67	0.18	3.89				
8	0.03	21.00	0.26	2.72				
9			0.03	27.73				
10			0.04	16.12				
11			0.02	43.32				
12			0.02	36.48				
13			0.03	26.66	0.11	6.48	0.40	1.73
14	(0.53)	(1.31)	(3.91)	(0.18)				
15	0.07	9.90	0.38	1.81				
16	0.30	2.31	2.21	0.31				
17	0.14	4.95	1.24	0.56	0.66	1.06		
18			0.03	21.00				
19			0.24	2.90				
20	0.03	23.90	0.22	3.22				
21	0.04	17.33	0.39	1.76	0.23	2.99	1.17	0.59
22			0.01	99.02				
23			(0.71)	(0.98)				
24			0.14	5.06				
25	0.03	24.76	0.22	3.18				
26	0.03	21.66	0.23	2.97				
27	0.09	8.15	0.57	1.22				
28			0.00	999.99				
29	1.18	0.59						
30			0.00	999.99				
31			0.24	2.92				
32	0.05	13.86	0.54	1.30	0.32	2.19		
33			0.00	999.99				
34			0.00	999.99				
35			0.17	4.05				
36	9.99	0.00	9.99	0.00				
37	9.99	0.00	9.99	0.00				
38	9.99	0.00	9.99	0.00				
39			0.00	999.99			0.23	3.00
40			0.03	20.39				
41			0.02	34.66				
42	0.03	24.76	0.16	4.28				
43	0.02	38.51	0.09	8.15				
44			0.05	15.07				
45			0.02	38.51				
46			0.04	17.77				
47			0.03	27.73				
48								
49	0.07	9.90	0.47	1.49	0.38	1.81		
50			0.02	33.01				
51	0.03	26.66	0.14	4.95				
52			0.05	13.86	0.07	9.63	0.33	2.12
53			0.00	999.99				
54	(0.34)	(2.04)	(2.81)	(0.25)	(0.17)	(4.10)		
55	0.16	4.33	1.77	0.39	0.65	1.06		
56	0.08	8.66	0.53	1.31	0.44	1.56		
57			0.01	115.52				
58			0.00	999.99				
59	9.99	0.00	9.99	0.00				
60	0.02	34.66	0.10	7.07				
61			0.01	53.32				
62	(0.23)	(3.01)	(1.90)	(0.37)	(0.14)	(5.10)		
63			0.01	49.51				
64			0.07	9.50	0.07	10.50	0.34	2.04
65			0.06	11.75				
66			0.06	12.16				
67	0.35	1.98						
68	0.03	23.10	0.15	4.75	0.14	5.10	0.54	1.29
69	0.17	4.08	1.77	0.39	0.54	1.29		

Table 3. (continued)

Name	Winter				Summer			
	Rate (h ⁻¹)	Half-life (h)	Rate (d ⁻¹)	Half-life (d)	Rate (h ⁻¹)	Half-life (h)	Rate (d ⁻¹)	Half-life (d)
70	0.05	13.86	0.21	3.32	0.14	4.95	0.54	1.29
71	0.28	2.48	3.22	0.22	1.00	0.69		
72	0.05	15.07	0.42	1.65				
73	0.03	23.10	0.17	3.98	0.17	4.13	0.65	1.06
74			0.00	999.99				
75			0.03	25.67				
76			0.01	86.64				
77			0.00	999.99				
78			0.17	4.05				
79			0.08	8.77				
80	0.03	23.10	0.11	6.13	0.16	4.47	0.80	0.86
81			0.12	5.78				
82	0.17	4.08	0.89	0.78				
83	0.07	9.90	0.53	1.30				
84			0.15	4.75				
85	0.27	2.57	2.66	0.26				
86			0.05	13.86				
87			0.00	999.99				
88			0.03	26.66				
89			0.07	9.37				
90	1.56	0.44						
91			0.04	18.24			0.38	1.82
92			0.06	12.38				
93			0.08	8.56				
94			0.04	19.80				
95	0.02	33.01	0.14	4.92				
96			0.03	23.90				
97			0.02	43.32				
98			0.06	11.18				
99	0.38	1.82	3.22	0.22				
100	0.05	13.86	0.33	2.11				
101			0.12	5.78				
102			0.14	4.88				
103			0.04	19.25				
104			1.72	0.40	0.77	0.90		
105			0.00	999.99				
106	0.49	1.41	3.91	0.18				
107			0.00	999.99				
108			0.00	999.99				
109	0.02	34.66	0.00	999.99			0.23	3.08
110	0.04	19.25	0.22	3.22				
111	0.04	17.77	0.17	4.05				
112			0.03	25.67				
113	(0.16)	(4.33)	(0.24)	(2.85)	(0.13)	(5.55)	(0.44)	(1.56)
114			0.02	36.48				
115			0.00	999.99			0.16	4.39
116			0.04	18.73				
117	(0.04)	(17.33)	(0.29)	(2.42)				
118			0.00	999.99				
119	0.02	34.66	0.09	7.70	0.11	6.54	0.42	1.65
120			0.09	7.70	0.12	5.87	0.42	1.65
121	0.02	46.21	0.09	7.62				
122			0.00	999.99				
123	0.17	4.08	1.90	0.37				
124	0.18	3.85	1.97	0.35	0.65	1.06		
125			0.00	999.99			0.18	3.83
126	0.03	25.67	0.15	4.62				
127			0.19	3.75	0.16	4.23	0.84	0.82
128			0.00	999.99				
129			0.03	27.73				
130			0.02	38.51				
131	0.06	12.60	0.29	2.39				
132	0.20	3.47	2.12	0.33	0.94	0.74		
133			0.09	7.53				
134			(0.19)	(3.69)	(0.18)	(3.79)	(0.80)	(0.86)
135	0.10	6.93	0.58	1.21				
136			0.00	999.99				

Note: () ; See footnote of Table 2
9.99 ; Almost whole amount was volatilization in one hour

Fig. 1. Degradation curves for the typical pesticides in the static distilled water

Fig. 2. The concentration of the pesticides in the static distilled water vs. time
C₀: Concentration at zero time
Ct: Concentration at time t

の値は、揮発速度としては、正確には評価できないが、開放系での水中からの減衰速度を表している。他のものについては、揮発速度として評価できよう。

Fig. 3 に文献より得られたヘンリー定数³⁾の対数値と今回測定した蒸留水からの揮発速度との関係を示した。両者の相関は必ずしも良好とは言えないことが解った。これは、ヘンリー定数が多くの文献から収集されているため、測定法や測定条件等の差異により統一性を欠いていることによるものと思われる。

3.2 河川水（攪はん）からの揮発速度

攪はんした河川水中での農薬の濃度の減衰も、ほぼ 1 次式に従ったので、減衰速度を揮発速度として Table 2 に示した。なお、3.1 に記載したように、揮発以外の物理化学的な減衰要因が認められたものについては（ ）で示した。さらに、尿素系の DCPA、カルバメート系の NAC, MCC, CIPC は、蒸留水中では減衰しなかったが、河川水中では減衰が認められた。これは生化学的な減衰によるものと推定されたので、これらのものも（ ）

で示した。また 3.2 の蒸留水（静置）からの揮発速度との関係を、Fig. 4 に示した。河川水中からの減衰は、揮発及び酸化・加水分解以外に生分解が考えられるが、Fig. 4 に示したように、両者はよく相関していることから、本実験での河川水中からの減衰は揮発によるものが支配的であったと判断される。

3.3 ガラス面からの揮発速度

冬期に測定したガラス面からの時間単位での減衰の一例及びその対数プロットを Fig. 5 と Fig. 6 に、また日単位での一例を Fig. 7 と Fig. 8 に示した。このような極めて薄層で存在する農薬の、ガラス表面からの減衰は、単分子皮膜モデルとして挙動し⁶⁾、速度論的には 1 次式に従ったので、最小自乗法により揮発速度を求めた。Fig. 8 に示した日単位での測定では、測定期間中の気温等気象要因の変動から、対数プロットの直線性にややバラツキが認められたが、平均的な揮発速度を求めることを目的としていることから、最小自乗法により揮発速度を求めた。得られた揮発速度定数を Table 3 に示した。

Fig. 3. Log H vs. the volatilization rates in the static distilled water
H: Henry's law constant (from literatures)

Fig. 4. The volatilization rates of the pesticides in the static distilled water vs. those in the stirred river water

Fig. 5. Degradation curves of the typical pesticides on the glass surface in winter (with hourly scale)

Fig. 6. The residual amount on the glass surface vs. time (with hourly scale)

Fig. 7. Degradation curves of the typical pesticides on the glass surface in winter (with daily scale)

本測定では、揮発量を直接測定しているのではなく、残存量を測定し、初期量との差を揮発量としているので、その差を揮発量とすることの是非が問題となる。今回測定した農薬のうち、キャプタホル、CDEC、ジスルホトン、エチオフェンカルブ、ホルモチオン、ホレート、ピバール、ピンクログリン及びプロパホスは、ガラス面からの減衰量に、酸化や加水分解等の揮発以外の要因が推

Fig. 8. The residual amount on the glass surface vs. time (with daily scale)

定された。従ってこれらのものは、ガラス面からの減衰速度としては評価できるが、揮発速度としての評価には問題があるので、Table 3では()で表示した。これらの事実は、大気中農薬の捕集実験及び農薬の酸化剤に対する挙動実験結果からも推定された。⁷⁾ また、DCIP, DBCP, DBN およびエクロメゾールは著しく揮発が速く、1時間以内に完全に揮発していたため、本測定条件で揮発測定は測定できなかったが、これらのものは散布後すみやかに大気中へ移行するものと判断される。

冬期におけるガラス面からの揮発速度と文献より得られた蒸気圧の対数値³⁾との関係をFig.11及びFig.12に示した。この関係についても、3.1のFig.3と同じことが言えよう。

Fig. 9に時間単位の、Fig.10に日単位のそれぞれ冬季と夏期の揮発速度の関係を示した。これから、夏期の揮発速度は冬期の4～5倍程度であった。

農薬の大気中への揮発速度は、気温や風に支配されるのは当然であるが、農薬の付着している媒体によっても支配される。Goedicke H-J は、ピリミホスメチルの気化による半減期について、ガラス面と比較して、葉面からでは大差なく、土壌中からでは15倍程度と報告している。⁸⁾ 今回検討した136種の農薬の中に、ゴルフ場に係る21種の農薬の内13種が含まれている。これらのうち、冬期昼間のガラス面からの揮発による半減期は、ダイアジノン 1.49, クロロピリホス 2.92, TPN 3.75, ベンディメタリン 4.88, キャプタン 5.06, MEP 5.78, プロビザミド 7.70, ナプロバミド 8.56日であり、夏期ではさらに4～5倍速いことをも考えあわせると、これらのものは散布時に、ミストとして大気中に存在する以外に、一旦植物表面や土壌表面に付着したものが、無視できない速度で大気中に揮発していくものと思われる。このことから、水質のみならず、大気中のこれらの農薬についてもモニタリングする必要がある。

Fig. 9. Volatilization rates in summer vs. those in winter on the glass surface (with hourly scale)

Fig. 10. Volatilization rates in summer vs. those in winter on the glass surface (with daily scale)

Fig. 11. Log P vs. volatilization rates on the glass surface in winter (with hourly scale)
P: vapor pressure, Pa

Fig. 12. Log P vs. volatilization rates on the glass surface in winter (with daily scale)

謝辞：測定データの整理等にあたり、当センターの東義仁主任研究員及び塚本順子氏にご協力をいただいた。ここに付記して謝意を表します。

4. 要約

農業の環境中での挙動の一環を把握する目的で、136種の農業について、水中及びガラス面からの揮発速度を測定し、評価を行った。

数多くの農業の揮発そのものを直接測定するのは、実験的に困難であるので、水中及びガラス面からの経時的な減衰を測定し、間接的に揮発速度を求めた。この方法では、酸化や加水分解等の物理化学的減衰、また河川水中では生分解という生化学的減衰も含まれてくるが、これらの点についても考慮し、ほぼ揮発速度について評価できた。

- (1) 蒸留水中からの揮発速度では、123種の農業について測定値が得られた。その内、半減期が0～1日のものが6種、1～2日が7種、2～3日が3種、3～5日が16種存在した。これらの農業は、一旦水系に入った後も、底質へ吸着する以外は容易に大気中へへ移行するものと思われる。また、53種については、蒸留水中で殆ど減衰せず、これらのものについては、水中からの揮発は無視出来よう。

- (2) 河川水中での減衰では、尿素系及びカルバメート系農業が蒸留水中での減衰と異なり、これらのものは生分解により減衰したものと思われる。

揮発以外の減衰要因が考えられたものを除いて、24種についての揮発速度が求められたが、これらのものは蒸留水中からの揮発速度とほぼ相関していた。

- (3) 易揮発性の農業については、ガラス面からの揮発速度を冬期の屋外において、時間単位で測定し、55種についての揮発速度が得られた。その半減期は、0～1時間が6種、1～2時間が4種、2～3時間が3種、3～5時間が9種、5～10時間が7種、10～20時間が8種、20～30時間が7種であった。これらのものは、散布時にミストとして大気中に存在する以外に、植物体や土壌に付着後も、揮発により大気中へ移行しやすいと思われることから、これらの大気モニタリングが必要であろう。

- (4) ガラス面からの揮発速度について、冬期の屋外において、日単位での測定から、125種について揮発速度が求められた。その半減期は、0～1日が20種、1～2日が10種、2～3日が6種、3～5日が17種、5～10日が14種、10～20日が14種、20～30日が10種、30～50日が9種、50～120日が4種であり、21種については殆ど揮発しなかった。

- (5) 夏期におけるガラス面からの揮発速度は、冬期の4～5倍であった。

参考文献

- 1) Burridge L.E., and Haya K.,: The use of a Fugacity model to assess the risk of pesticides to the aquatic environment on Prince Edward Island. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, 193–203, (1989)
- 2) Kawamoto K., and Urano K.,: Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the environment (1) Octanol-water and air-water partition coefficients. *Chemosphere*, Vol. 18, 1987–1986, (1989)
- 3) Suntio L.R., Shiu W.Y., Mackay D., Seiber J.N., and Glotfelty D.,: Critical review of Henry's constants for pesticides. *Rev. Environ Contam. Toxicol.*, Vol. 103, 1–59, (1988)
- 4) Nicholas J.F., and Dwight E.G.,: A laboratory method for the experimental determination of air-water Henry's law constants for several pesticides. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, 1289–1293 (1988)
- 5) 奥村為男, 今村 清: キャピラリー・GC/MS による農薬の一斉分析について。水質汚濁研究, Vol. 14, 109–122, (1991)。
- 6) 青山美子, 槌田 博, 花井義道, 加藤達夫: 農薬による大気汚染。群馬医学, Vol. 45, 215–223, (1987)。
- 7) 奥村為男: 未発表データ
- 8) Goedicke H-J,: Zum Rückstandsverhalten von Pirimiphos-methyl auf Tomaten, Blatt- und Bodenoberflächen im Gewächshaus. *Nahrung*, Vol. 32, 475–480 (1988)