

## 農薬の環境問題

小林 進

### 1 はじめに

農薬による環境汚染の問題は、1962年に生態学者であるレイチェル・カーソン<sup>1)</sup>女史により、生態系及び環境への影響が指摘されて以来、特にHCHやDDTのような有機塩素系農薬について注目されてきた<sup>2), 3)</sup>。

これら農薬やPCBのような有機塩素化合物<sup>2), 4)</sup>は、その使用量が多かったこと、水に溶け難く親油性であり、また難分解性であるという物理化学的性状を有するために環境中に蓄積・残留し易いこと及び生物分解も受け難く食物連鎖を通じて生物濃縮されること等により、食品<sup>3), 4), 5)</sup>や環境<sup>2)</sup>、ひいてはヒト<sup>3), 6)</sup>をも汚染していることが明らかとなり、長年にわたり問題となってきた。

特に、ヒトに蓄積しているものは、職業上の暴露がなくとも食品から取り込まれることがわかり<sup>7), 8)</sup>、このためにこれまでの農薬問題は、主として食品中に残留する農薬について注目されてきた<sup>9)</sup>。ところが、最近の農薬は、以前のものに比べて動物に対する毒性がそれほど高くなく、残留性・生物濃縮性も低くなっている傾向にあるが、そのかわりに水溶性が高くなってきている<sup>10)</sup>。それ故、環境中、特に水系への流出が起り易く、環境中で比較的容易に移動できるようになったことから、河川水<sup>11), 12)</sup>や雨水<sup>10), 12), 13)</sup>などに検出される例もみられるようになった。

そこで、最近の農薬問題について、これまでの汚染問題の経緯などもみながら、大気・水を中心として総説してみた。なお、参考文献としては、当所の図書室で手に入る文献を主として参照した。

### 2 農薬の定義

「農薬」(Pesticide)という用語は昭和23年に初め

て公用されるようになったもので、「農薬取締法」の定義によると、「農作物・農産物・樹木等を害する菌・線虫・だに・昆虫・ねずみ、その他の動植物又は病害虫の防除に用いられる殺菌剤・殺虫剤その他の薬剤及び農作物等の生理機能の増進又は抑制に用いられる成長促進剤・発芽抑制剤その他の薬剤」となっている。

従って、同じ殺虫剤や殺菌剤であっても農林業での用途に使用することを目的としたものだけが農薬と呼ばれ、たとえば、イエバエ防除の殺虫剤は防疫用薬剤として医薬部外品に属するものとなる。また、除草剤の場合においても、花き・庭園樹・山林樹木・ゴルフ場の芝なども含む農作物等の保護を目的としたものが農薬であり、この範囲外（たとえば鉄道線路や道路等の除草）で使用されるものは農薬とは定義されない<sup>14)</sup>。

諸外国における農薬の定義<sup>14)</sup>も我が国とほとんど同じで、Pesticide・Economic poison・Pest control product・Pflanzenschutz mittelという用語が使用されている。ただし、Pesticide等の中には農業用以外の殺虫剤・殺菌剤・除草剤あるいはこれらの有効成分の原体をも含むことが多く、この点我が国の農薬とは異っている。

### 3 農薬関連法規

農薬は、「農薬取締法」により製造・輸入・販売・使用等に関して規制されているが、その性質上、ヒトに対しても相当激しい作用を持つことから、危害を与える恐れのあるものが多く、このため保健衛生の維持を目的とした他の法規によっても規制される。

### 3・1 水質汚濁防止法

公用水域を汚濁することによりヒトの健康に被害を与える恐れがある農薬として、有機リン剤のパラチオン・メチルパラチオン・メチルジメトン・EPNの4種類が、「排水基準を定める総理府令」に設けられた基準値(1mg/ℓ)により規制されている。

### 3・2 毒物及び劇物取締法

農薬のほぼ80%は毒物又は劇物に該当しており<sup>15)</sup>、人畜に対する危険性が考えられることから、その取り扱いにはこの点からも十分な注意が必要となる。このため、「毒物及び劇物取締法」により、人畜に対する直接的な被害を防止することがはかられている。

毒物と劇物の区分は、化学物質を急性毒性の面から分類したものであり、毒性の基準を表1に示した。

表1 毒物及び劇物取締法による  
毒物・劇物の毒性判定基準<sup>15)</sup>

	(体重1kg当りのLD <sub>50</sub> )		
	経口投与	皮下注射	静脈注射
毒物	30mg以下	20mg以下	10mg以下
劇物	300mg以下	200mg以下	100mg以下

\* この他、中毒の発現状況(発現率・症状の大小)、皮膚・粘膜に対する刺激、慢性中毒の程度等が勘案される。

\* LD<sub>50</sub>……実験に用いた動物の匹数の50%が死に至る薬物の投与量、すなわち50%致死量。

この中でも特に毒性が強く(経口投与によるLD<sub>50</sub>が15mg/kg以下)、中毒した場合の治療法もなく、後遺症を伴う恐れのあるものは「特定毒物」として指定されており、その使用については厳しく規制されている。特定毒物に指定された農薬としてはパラチオン・メチルパラチオン・TEPP・メチルジメトン・シュラーダン・モノフルオル酢酸塩・モノフルオル酢酸アミド・リン化アルミニウムがある。

### 3・3 食品衛生法

食品中の残留農薬については、「食品衛生法」に農薬の「残留許容量(残留基準)」が設定されており、

この基準に適合しない食品の製造・販売が規制されている。なお、残留農薬の原因となる農薬の、農作物への使用については農薬取締法により規制される。

### 3・4 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)

これは、PCB汚染を契機として、難分解性で環境に蓄積し、ヒトの健康を損う恐れのある化学物質による環境汚染を未然に防止するために作られた法律である。

有害性が明らかになっている化学物質により、環境が汚染されていることが認められたときは、この物質を「特定化学物質(昭和61年5月の改正により、第一種特定化学物質と改称)」に指定し、製造・輸入・販売が規制される。

当初はPCBだけが指定されていた。その後、環境庁は昭和54年度から昭和63年度までの10年計画で「化学物質環境汚染実態調査」を毎年実施し、この調査により、PCBとともに、PCN・HCB(昭和54年)、DDT・デイドリン・アルドリン・エンドリン(昭和56年)、クロルデン類(昭和61年)の8物質を「第一種特定化学物質」に指定している<sup>16)</sup>。

また、トリクロロエチレン等による地下水汚染問題のように、蓄積性はないが分解性が悪く、環境を経由してヒトの健康を損う疑いのある化学物質を「指定化学物質」<sup>16)・17)・18)</sup>として規制し、これによる環境汚染の恐れが生じた場合には有害性の調査が行われる。この結果、有害性が認められたときには「第二種特定化学物質」として製造予定数量の変更等がとられることになっている<sup>16)</sup>。

### 3・5 消防法

農薬には塩素酸塩やイオン粉剤のように可燃性・助燃性を有するものがあり、これらは「消防法」に定める「危険物」に該当し、製造・販売・取扱い等が規制される。

### 3・6 その他

薬事法・水道法・廃棄物の処理及び清掃に関する法律・有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律・伝染病予防法・植物防疫法などにも、農薬又は農薬成分と同じ化合物についての規制等が設けられている。

#### 4 農薬問題のおこり

欧米諸国では早くから食品中に残留する農薬による危険性が懸念され、1954年には米国が世界で初めて農産物中の残留農薬に対する許容基準を設定した。

1960年には食品別の残留農薬許容基準として改正され、ヨーロッパ諸国においても残留許容基準や収穫前の農薬使用禁止期間が設けられ規制されるようになった<sup>9)</sup>。

1962年、農薬の効用のみに注目してDDTのような有機合成農薬を開発し大量使用していることに対し、カーソン女史は、環境及び生態系への影響という観点から、農薬汚染に強い警告を発している<sup>1)</sup>。

1963年にジュネーブでは食糧農業委員会(FAO)と世界保健機構(WHO)の合同農薬専門委員会が開催され、農薬に対する人体の一日最大許容摂取量(ADI,表2)が設定された<sup>19)</sup>。

1960年代に入ってから、欧米諸国ではヒトが農薬、特にDDTによって汚染されていることが報告されるようになり<sup>7, 8, 20, 25)</sup>、また、野生鳥類の脂肪組織や卵にも検出され<sup>21, 22, 23, 24, 26, 29)</sup>ようになった。

1960年代後半になってからは、野生鳥類の卵殻がDDTのような有機塩素化合物により薄くなることなどが問題となり<sup>32)</sup>、さらに、大気環境中にも検出<sup>13, 27, 28, 30, 31)</sup>されている。

1966年、スウェーデンのJensenがカワマス及びワシがPCBによって汚染されていることを初めて発見し<sup>33)</sup>、1967年にはHolmesら<sup>34)</sup>が英国の野生動物に、HoldenとMarsden<sup>34)</sup>はスコットランドとカナダのアザラシとネズミイルカにPCB汚染をみつけている。

さらに、Risebroughら(1968年)<sup>35)</sup>、Koemanら<sup>36)</sup>、Jensenら<sup>37)</sup>(1969年)により次々とPCB汚染の論文が発表されるようになり、有機塩素化合物により環境が広範囲に汚染されていることが明らかとなった。

我が国の場合は、FAOとWHOの勧告によるADI<sup>19)</sup>を基に、1968年に残留農薬許容基準が初めて設定され、現在(1984年)までに23農薬、53品目、合計455の基準が決められている<sup>9)</sup>。

日本では、1969年に牛乳が、1970年には母乳が、DDT・HCH・デイルドリンに汚染されていることが明らかとなった<sup>5)</sup>。さらに、1970年代にはPCBによる汚染問題が大きくなり、社会的にも重大な関心もたれることになった<sup>38, 39, 40, 41)</sup>。

表2 FAO/WHO 合同残留農薬委員会(JMPR)により評価された一日許容摂取量(ADI)<sup>19)</sup>

農 薬	一日許容摂取量 (mg/kg 体重)
アルドリソ	0.0001
メチルアジソホス	0.0025
ビナパシル	0.0025
プロモホス	0.04
エチルプロモホス	0.003
キャプタホル	0.1
キャプタン	0.1
カルバリル	0.01
クロルデン	0.001
クロルジメホルム	0.01
クロルフェンビンホス	0.002
クロルメクアット	0.05
クロロベンジレート	0.02
クロルピリホス	0.001
クマホス	0.0005
クルホメート	0.1
シヘキサチソ	0.007
DDT	0.005
ダイアジソソ	0.002
ジクロルボス	0.004
ジコホル	0.025
デイルドリン	0.0001
ジメトエート	0.02
ジオキサチソ	0.0015
ジフェニル	0.125
ジフェニルアミン	0.02
ダイクアット	0.008
エンドスルファン	0.0075
エンドリン	0.0002
エチオン	0.005
エトキシソイソ	0.06
フェソクロルホス	0.01
フェニトロチオン	0.005
フェソスルホチオン	0.0003
フェソチソ	0.0005
ホルベソ	0.16
ホルモチオン	0.02
ヘプタクロール	0.0005
HCB	0.0006
シアン化水素	0.05
リン化水素	必要性なし
無機臭素	1
リンデン	0.01
マラチオン	0.02
メチダチオン	0.005
メビンホス	0.0015
モノクロトホス	0.0006
オルソフェニルフェノール	1
バラクアット	0.002
パラチオン	0.005
メチルパラチオン	0.001
ホサロソ	0.006
ホスファミソソ	0.001
ピペロニルブトキサソ	0.03
ピレトリン	0.04
クイソゼソ	0.007
サイアベンダゾール	0.3
トリクロルホソ	0.005

## 5 環境中での農薬の動態

これまでも述べたように、大量に製造（表3）され、使用されてきた有機塩素化合物は、生態系の汚染物質として地球上に広範囲に残留・分布していることが明らかになっている<sup>3), 37), 43), 44)</sup>。

表3 DDT・HCH・PCBの累積生産量<sup>2)</sup>

	総生産量 (10 <sup>3</sup> t)	
	日本	世界
DDT	30	3000
HCH	400	>1000
PCB	60	1200

環境中での分布と挙動をみた瀬戸内海での調査結果によると、大気・水環境中の残留濃度は低く、土壌・底質・生物環境で高いという濃度分布がみられている。また有機塩素系農薬とPCBの残留量分布には違いがあり、DDT・HCHは陸地土壌に、PCBは海洋の底質に残留量が多く、これは両者の使用状況の差を反映しているものとされている<sup>2)</sup>。

さらに、瀬戸内地域の推定使用量に対し、DDTが1.9%、HCH・0.11%、PCBが12%しか残存しておらず、残りは地球的規模で拡散したものと考えられている。これは、日本周辺の外洋、南極の大気・海水・生物等から検出されることから説明されている。特に、南半球に較べて北半球の外洋域で汚染が進んでおり、西部北太平洋の中緯度付近に高濃度分布域がみられている<sup>2)</sup>。

このように、陸上で使用された有機塩素化合物である農薬などは、主に大気を通して外洋へ運ばれ、海洋面に供給される。海中では溶存態又は懸濁粒子への吸着態として存在し、水溶解度の高いもの(HCH>PCB>DDT)ほど溶存態の割合が高い。表層にあるものは沈降粒子により深層へ運ばれるため、水溶解度の高い物質ほど表層海中での滞留時間が長くなる<sup>2)</sup>。

生物圏及び対流圏の中に沈積している物質は、有機塩素系農薬の場合もそうであるが、それらを適用した場所から数千キロも離れた所まで運ばれてきたものであることも多い。そして、土壌・水・食品等をpptからppmの範囲で汚染することにより、その地域の特性と気象条件とも関係して、生物群の汚染を高めるようになる<sup>45)</sup>。

環境を汚染している農薬は、他の汚染物質と同じように、光化学酸化、加水分解、土壌中での微生物・植物・動物による生化学的分解により減少してゆくのが

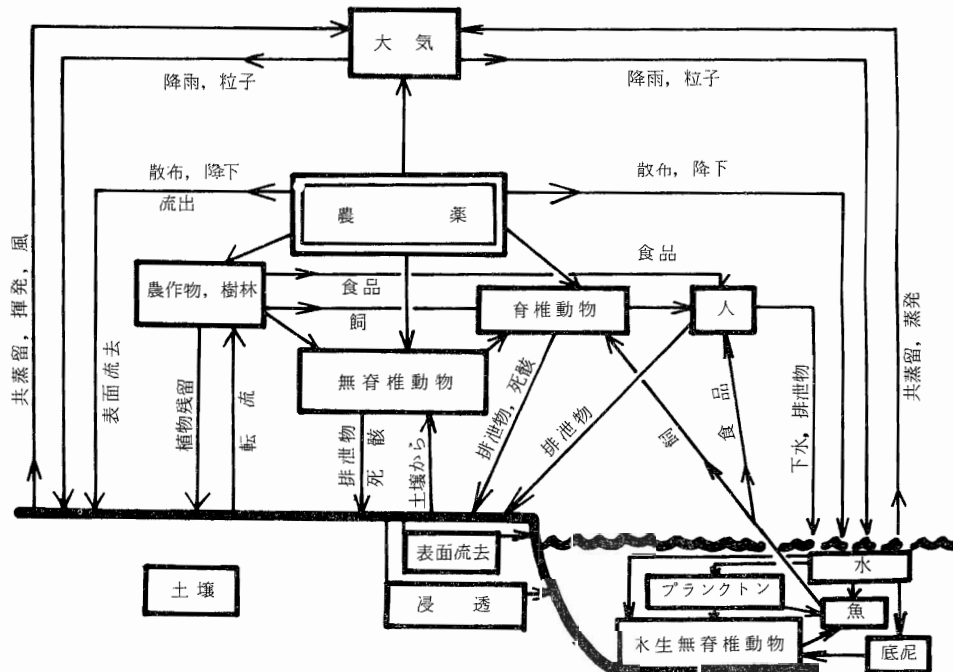


図1 環境における農薬の循環<sup>45)</sup>

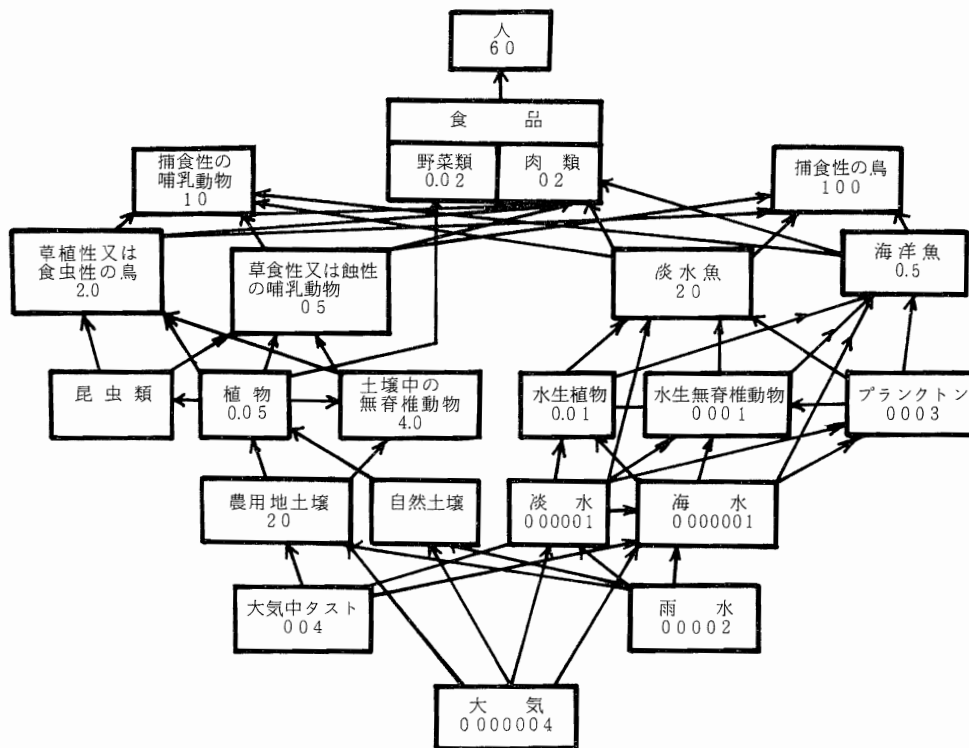


図2 環境中に存在するDDTの典型的な濃度(ppm)<sup>45)</sup>

一般的である。しかし、DDTとその代謝産物であるDEのような、より安定な農業は地下水に浸透して入り込むことも予想される<sup>45)</sup>。

このような、DDTによる生態系への長期影響を予測するためのシステム分析が、1970年にHarrisonら<sup>46)</sup>により検討され、DDTの移動蓄積・濃縮メカニズム及び環境へのDDT負荷による生態影響について推定できるようになった。

図1<sup>45)</sup>に環境中での農業の環境について、また農業による最も典型的な環境汚染例とされるDDTの環境中レベルを図2<sup>45)</sup>に、その分解経路を図3<sup>45)</sup>に、さらに生態におけるフローを図4<sup>46)</sup>に示した。

## 6 大気環境

### 6・1 大気環境における農業の発生源

大気環境における農業の発生源としては次のようなものがある<sup>30)</sup>。

- 1) 散布作業時の直接ドリフト（適用した地点からの距離に反比例して大気中濃度は減少するからその影

響は局所的となるが、散布地点での濃度はしばしば大きくなる）。

- 2) 農業散布土壌からの蒸散。
- 3) 農業工場又は衣服の防虫加工工場からの排出。
- 4) 家庭用エーロゾル殺虫剤や加熱防虫器の使用及び防虫加工された衣類・カーペットからのほこりによるもの。

野外条件では、土壌表面に適用されたDDTの50%は16-20週で消散してしまうし、リンゴ園に散布したDDTの60%がなくなるといわれ、Lloyd-Jones<sup>61)</sup>も、夏では2pounds/acre/yr、冬の場合は0.3pounds/acre/yrの蒸発速度でDDTが消失するとし、野外の農作物に散布したDDTのおよそ1/2が大気中に入り込んで行くと考えている。

最近、このような農業散布が近隣の住宅地や果樹園等へ与える被害が懸念されてきた<sup>62)</sup>。蒸気圧が低い農業であっても広い範囲に薄く散布された場合は、気相へ移行するし、次いでただちに希釈されるという非平衡状態においての揮発速度が環境分野では重要であるとして、樋田ら<sup>63)</sup>は、PCNB・ヘプタクロール・

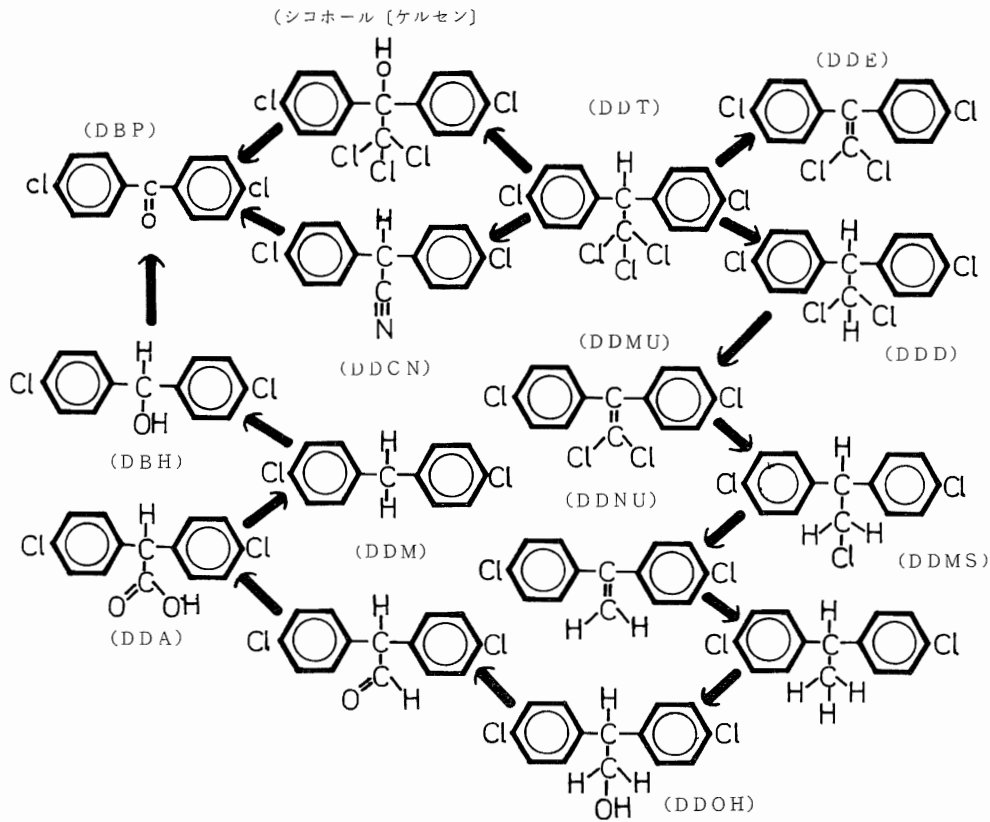


図3 環境中のDDTの分解経路<sup>45)</sup>

ヘブタクロールエポキシサイド・NIP・CNP・DDTの揮発速度を測定した。

Seiberら<sup>62)</sup>は、冠水水田に施用した除草剤(MCP A剤・チオベンカーブ・モリネート)の、水からの蒸発速度を次の3つの方法で求め、有効な予測手段となるかどうかを検討している。

- 1) コンピュータモデルによる予測。
- 2) 試験水槽を使用した実験室での測定。
- 3) 野外水田での蒸発量の実測。

水から大気への不揮発性塩炭化水素化合物の転移については室内実験結果が報告されている<sup>65-68)</sup>。

LarssonとOklaは<sup>64)</sup>、野外にある、PCBで汚染された大きな人工池で実験した結果、PCBは、0.9-9.6 ng/m<sup>3</sup>/hの割合で大気中へ蒸発し、この蒸発速度は水中のPCBレベルと水温に依存することを示している。

これに関連して、農薬散布による散布者の農薬暴露についての報告も数多くみられる<sup>たとえ69-71)</sup>。

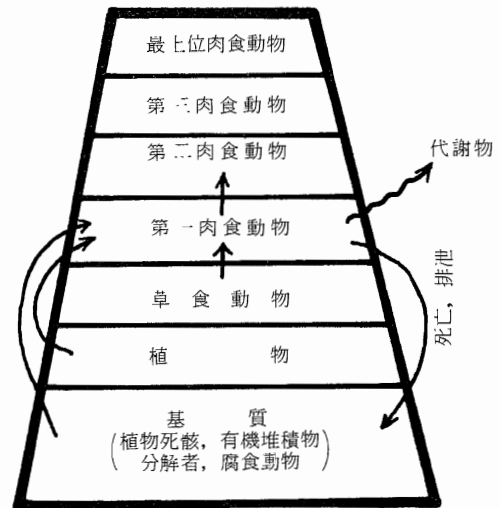


図4 生態系におけるDDTのフロー<sup>46)</sup>

西川<sup>70)</sup>は、青壮年による一斉防除を事例として、防除作業に長時間従事した人を対象に、農薬付着量等を調査した。動力散粉機での防除作業では、上半身に0.44-0.60mg/100cm<sup>2</sup>、下半身に2.8-3.0mg/cm<sup>2</sup>の農薬が作業衣に付着し、また作業衣を通した体表面への浸透量は上半身で0.31-0.38mg/cm<sup>2</sup>、下半身では0.54-0.66mg/100cm<sup>2</sup>であったと報告している。

## 6・2 大気環境における農薬の移動

地球規模で環境を広範に汚染してしまった有機塩素化合物のPCBやDDT農薬は、環境における毒性化合物による汚染を研究する場合の有益なモデル化合物となる<sup>42)</sup>。なぜなら、このような有機塩素化合物による環境汚染のプロセスを良く理解しておけば、より潜在的に危険な化学物質による環境汚染が将来的に生じた場合に、その対応に際しての非常に良い参考となるからである。

そこで、大気中でのDDTの移動についての報告を調べてみた。

DDTの蒸気圧は20℃のとき $10 \times 10^{-7}$ mmHgで、大気中における平衡濃度はおよそ $3 \times 10^{-6}$ g/m<sup>3</sup>又は重量で2ppbとなる。大気中にDDTが蒸気として存在すると仮定した場合、対流圏と成層圏の境をなす圏界面までの大気圏の飽和容量はおよそ $10^{12}$ gとなる<sup>42)</sup>。

しかし、DDTは、大気中に存在する粒子状物質とも関連し残留することから、地球の大気は、みそらく飽和容量だけが示すもの以上に、極めて大量のDDTを含むと考えられる。

このことは、大気がDDTのような有機塩素化合物の潜在的に巨大な蓄積場所となっており、さらに生物圏の残留に対する主要な輸送経路でもあることを示している<sup>42)</sup>。

残留物は、降雨・大気-海の接触界面での拡散・化学分解により大気中から除去されるが、大気中からDDTが除去される主なメカニズムは降雨によると考えられている。

英国では、73-210pptの濃度範囲でDDTが雨水中に検出されたが、これはDDTの散布場所に近い地域についての報告であり、同様な報告は米国からも報告されている<sup>13, 47)</sup>。

雨水中のDDT濃度には、年間を通してみると多少の変動がみられる。この変動は、散布時期と関係していたことから、大気からのDDTの洗い落としに対する時定数は、2-3年を越えないとWoodwellら<sup>42)</sup>は考

た。雨水中平均DDT濃度を60pptとし、年間平均降雨量を1000mmと仮定すると、降雨は大気中から1年間に $3 \times 10^{10}$ gのDDTを洗い落とし、洗い落とされたものの大部分は海に転移する。

1960年代中期に全世界で生産されたDDTは年間およそ $10^{11}$ gであり、60pptのDDTを含む降雨により除去された量の約3.5倍にあたる。このように、60pptという平均降雨濃度を仮定するとき、降雨による大気からの平均DDT除去時間に対する上限は、3.3年になるとしている<sup>42)</sup>。

もちろん、地上に落ちた残留物は再蒸発する。大気中から地表面に転移するDDTの時定数は4年位であろうとWoodwellら<sup>42)</sup>は推測し、平均滞留時間は、おそらくこれ以上にはならないとしている。

南極大陸の雪中に存在する有機塩素化合物を調査したPeel<sup>48)</sup>は、大気及び海洋が有機塩素化合物の蓄積部位として果たしている役割の程度及び大気中から海洋(深海への移動により有機塩素化合物はこの循環から離脱する)への移動率が明らかでないということから、生態学的に保護されていると考えられる南極大陸のような領域への移動がどの程度起り、大気と海流のどちらが侵入経路として主要であるかを評価することが重要だとしている。

英国や米国の大気・沿岸海域は微量の有機塩素化合物により汚染されていることは良く知られるようになり<sup>22, 28, 30)</sup>、多量の農薬が河川を下り海に入り込んで深海流により移動したり、蒸発によっても大量の農薬が大気中へ拡散して他の大陸へ移動し、また凝結して海に落ちるといった大気と海という二つのメディアにより移動することが明らかとなった。

南極で発見された有機塩素化合物による汚染も、大気や海という二つの媒体を通して、これら汚染物質が南極大陸に到達したという最初のサインであった可能性を示すものである<sup>31)</sup>。

この二つの媒体の中では、大気が移動サイクルの主要な役割を演じているといわれている。しかし、これを立証する確かなデータがないことから、Peel<sup>48)</sup>は、DDTの移動をに寄与する大気の役割は過度に強調されすぎていると反論している。

さらに、南極大陸の環境は、PCBによる侵入からDDT以上に強力に防御されていることを示し、大気が地球規模でのPCB移動の主要なモードであるという概念に対しても議論を投げ掛けている<sup>48)</sup>。

しかしながら、大気がPCBやDDTの移動の最も

大きな媒体であることが、一般には認められていると考えられる<sup>19-52)</sup>。

### 6・3 大気中の農薬

農薬による大気汚染については1960年代の中頃まであまり重要視されることはなかった。

しかし、アルドリン・デイルドリン・ヘプタクロール・ $\gamma$ -HCHを散布した土壌からこれら農薬が消失する主な理由は蒸散にあることから、農薬に汚染された大気をヒトが吸入する危険性が注目され、また1965年に行われた米国FDAによるトータルダイエット調査により、0.075ppm以上のデイルドリンが検出されたことについて、これらの半分は大気又は他の暴露源から吸収されたものと考えられるようになった<sup>28)</sup>。

このようなことが明らかになったことから、大気中の農薬のレベルは常にモニターする必要があると提起されるに至っている<sup>28)</sup>。

農薬の大気中濃度については、1965年に英国のWeetleyとHardman<sup>13)</sup>により報告されたものが最初である。

これは、未処理土壌中デイルドリンのバックグラウンドレベルが上昇してきたことから、近くの土壌に散布された農薬が蒸散して大気中に入り込んだものが、降雨によって洗い流されて土壌に入り込むのではないかということが発端となり調査されたもので、このことについては明らかにできなかったが、 $\gamma$ -HCH・デイルドリン・pp'-DDTの存在を雨水中に確認している。

その後、大規模な農業活動が行われている地域から遙か遠く離れた大気中にも有機塩素系農薬が検出されることが報告され、米国では大気中浮遊粒子状物質にpp'-DDTがみられた<sup>27)</sup>。また英国では $\alpha$ -HCH・ $\beta$ -HCH・ $\gamma$ -HCH・デイルドリン・pp'-DDE・pp'-TDE・pp'-DDTが検出され、英国で一般に使用されている少量の有機塩素農薬が、蒸気として又は粒子状物質上に吸着されて大気中を運ばれており、これらが雨や雪により洗い出されることを示した<sup>28)</sup>。

Abbottら<sup>30)</sup>も、前の報告<sup>27)</sup>と同じような農薬を検出したが、大気中における農薬の存在形態が蒸気としてなのか又は粒子状物質と結合した状態なのかを確かめるために、溶媒トラップ法と0.22 $\mu$ mのメンブレンフィルターとを組み合わせて実験している。しかしながら、フィルターに保持された有機塩素化合物は大気中に再揮発して平衡になろうとするため、これにつ

いては明らかにされていない。

これらの報告から、大気環境中にはBHC・デイルドリン・DDTが少量存在しており、雨水はこれら農薬を400ppt以上も含むことがわかった。また、都市域の方が農業地域よりもDDTレベルが高く、これは都市域の大気中粒子状物質（主に炭素粒子からなっており、そのためDDTとの親和性が高い）の濃度がより高いためであると推定している。デイルドリンもまた、おそらくこのような親和性を示すと考えられるが、より小さいレベルであろうと考えられている。

1968年の報告<sup>47)</sup>でも、おなじような結果であったが、以前よりは少し低いレベルとなったと報告されている。ここでは少量のPCB化合物が検出されたが、定量はされていない。

1969年にPeterle<sup>53)</sup>が、1976年ではRisebroughら<sup>49)</sup>、1978年にはPeel<sup>48)</sup>が、南極大陸の雪中有機塩素化合物について報告している。Peel<sup>48)</sup>は、1969年12月に海岸から360-400km離れた、海洋生物による影響が極小の場所を選び、5-10年間蓄積した雪を採取して分析した。

その結果、Peterleのデータ<sup>53)</sup>では $40 \times 10^{-12}$ g/gのpp'-DDTだけが検出されたが、これとは対称的に、Peel<sup>48)</sup>は総DDTとして $0.1-2.0 \times 10^{-12}$ g/g検出し、pp'-DDEはpp'-DDTの1.3倍-1.8倍も存在したと報告している。

このような高いレベルのpp'-DDEは英国での雨水サンプルにもみられ<sup>47)</sup>、特に散布時期でないDDTレベルが比較的低い時にこの傾向が現われることから、これは、pp'-DDTが微生物により代謝されてできる、より揮発性の高いpp'-DDEの蒸散によるものと単純に説明されている。

南極大陸の雪中DDE/DDT比が高かったことは、大気中を輸送されているDDT蒸気が太陽光による光分解を受けてDDEになった<sup>55)</sup>ためだとしている<sup>48)</sup>。

また、南極大陸の中心から北側に生息する鳥や北水洋地域にみられた50-60%の塩素含有率のPCB<sup>54)</sup>に対応する化合物はこの時には検出されていない<sup>48)</sup>。

1975年にRisebroughら<sup>49)</sup>はこれまで検出されなかったPCBを融雪水中に発見している。総DDT濃度は0.5から $4 \times 10^{-12}$ g/gでPeel<sup>48)</sup>の報告したものよりも高い。雪中PCB濃度は（ほとんどが五塩化物であった）0.03から $1.2 \times 10^{-12}$ g/gで、総DDT/PCB比の中央値は6.2であった。

彼らは、南極大陸に有機塩素系汚染物質が残留する



のは局所的な人間活動によると仮定し、サンプリング場所の西にある米国の非常に大きな南極基地から0.5-1.5km離れた所の表雪を採り分析した。この雪は粒子状物質（主にススであるが）を多く含み、4から $10 \times 10^{-12}$ g/gのPCBが検出された。そして、これは、基地から排出された、かなり大量の廃棄物を焼却処分したことにより残留するようになったとし、先のPCB残留も局所的にインプットされたものによると結論付けている。

近年になり、使用される農薬の毒性・残留性・生物濃縮性は低くなったが、比較的水溶性の高いものになってきたため、環境中では移動し易くなってきたことから、以前とは異なるいろいろな問題が生じる可能性に対し注意が喚起されている<sup>10)</sup>。

北米における最近の分析により、雨・雪・泥炭中にpp'-DDTやop'-DDTが検出された。雨量の多い湿原から採取した泥炭に大気から沈着する量は、米国でのDDT使用が最も多かった1960年代以前の10-20%位に達しているようであり、大気中を国外から越境して運ばれてきたものと考えられており、今日、DDTの使用が盛んなメキシコ・中米が疑わしいとしている<sup>51)</sup>。

我が国においても、最近になり農薬による大気汚染の問題が取り上げられるようになった<sup>52-53)</sup>。

宇野ら<sup>54)</sup>は、雨水による農薬の環境モニタリングを行なったような結果を得ている。

- 1) 有機りん系農薬（タイアジノン・スミチオン・キタジンP等）は春から夏に間にかけて検出されるだけで、その種類・量・時期とも使用実態を反映する。
- 2) 有機塩素系農薬（HCH・デイルドリン・オキサジアゾン等）は年間を通じて検出され、特にHCHの場合は外国から大気中を運ばれてきたものである。

齊藤ら<sup>12)</sup>も、7月中旬の雨水を分析した結果、総HCHとして0.269ppb検出しており、これについては次のような考察を加えている。

すなわち、HCHを現在も使用している発展途上国での散布による大気中への拡散及び散布による土壌残留物の夏期までの気温上昇による蒸散により大気中に含まれ、風により海を渡って飛来し、降雨によって洗い落とされたものと考えている。

最近、WittlingerとBallschmitter<sup>60)</sup>は、大陸気団中のPCB同族体の特異的な定量法及び $\alpha$ -、r-HCHとpp'-DDE・pp'-DDTの起原を研究して次のような結果を得た。

1) HCH・PCB・DDTの大気中濃度はこれらを含む化学工業製品の環境への投入量に依存するが、HCHはいろいろな発生源を持っている。

2) PCBの場合にみられたように、様々な物質の蒸気圧は、粒子と気相との間における分布及び大気中と化学工業混合物中に検出されるパターンのずれ、の両方を支配する重要な物理化学的パラメータであり、気象の状態が異なれば塩化炭化水素化合物の濃度も変化する。

3) ヨーロッパ大陸を移動する気団は、いろいろな発生源から排出された塩化炭化水素化合物を気象条件にしたがって分布させることから、種々の気象条件における下層対流圏の濃度を測定したところ、pp'-DDTの $1\text{pg}/\text{m}^3$ からr-HCHの $10\text{ng}/\text{m}^3$ のレベル範囲にあり、地域的な投入量と長距離輸送とを反映していた。

Groverら<sup>97)</sup>は、除草剤トリアレートを高度に使用するカナダにおける空中浮遊残留分を測定するために、5月から11月まで空気試料採取装置で毎日サンプリングしてその濃度を測定した。最大散布時期である5月にトリアレート濃度は最高となり、それ以後は徐々に減少し、11月初めの土壌凍結後は空中の濃度は検出限界以下にまで下がったと述べている。

Richardら<sup>10)</sup>は、多くの農薬がこれまで考えられてきた以上に（少なくとも局所的には高く）雨水中に存在していることを報告している。

1984年にオハイオ州の、1985年にインジアナ州の雨水中に殺虫剤及び除草剤を測定（19種類）し、12種類の農薬を検出している。雨水中濃度（ $6\mu\text{g}/\ell$ 以上）はこれまで報告されているDDT（ $0.01\mu\text{g}/\ell$ ）やデイルドリン（ $0.03\mu\text{g}/\ell$ ）よりもはるかに高いレベルにあった。

検出された農薬を次に示す。

除草剤……アラクロール・アトラジン・スータン・シアナジン・EPTC・リヌロン・メトラクロール・メトリブジン・ペノザリン・シマジン

殺虫剤……カーボフラン・フオノフォス・タープオス

また、雨水中に検出される農薬は季節によって強く影響されたとも報告している。農薬が散布される前の早春にはほとんど検出されないが、散布後の5月の降雨では最高濃度となり、7月の末には検出不能なレベルにまで減少する。そして、夏から冬にかけて採取した

のは局所的な人間活動によると仮定し、サンプリング場所の西にある米国の非常に大きな南極基地から0.5-1.5km離れた所の表雪を採り分析した。この雪は粒子状物質（主にススであるが）を多く含み、4から $10 \times 10^{-12}$ g/gのPCBが検出された。そして、これは、基地から排出された、かなり大量の廃棄物を焼却処分したことにより残留するようになったとし、先のPCB残留も局所的にインプットされたものによると結論付けている。

近年になり、使用される農薬の毒性・残留性・生物濃縮性は低くなったが、比較的水溶性の高いものになってきたため、環境中では移動し易くなってきたことから、以前とは異なるいろいろな問題が生じる可能性に対し注意が喚起されている<sup>10)</sup>。

北米における最近の分析により、雨・雪・泥炭中にpp'-DDTやop'-DDTが検出された。雨量の多い湿原から採取した泥炭に大気から沈着する量は、米国でのDDT使用が最も多かった1960年代以前の10-20%位に達しているようであり、大気中を国外から越境して運ばれてきたものと考えられており、今日、DDTの使用が盛んなメキシコ・中米が疑わしいとしている<sup>51)</sup>。

我が国においても、最近になり農薬による大気汚染の問題が取り上げられるようになった<sup>56-58)</sup>。

宇野ら<sup>99)</sup>は、雨水による農薬の環境モニタリングを行い次のような結果を得ている。

- 1) 有機りん系農薬（タイアジノン・スミチオン・キタジンP等）は春から夏に間にかけて検出されるだけで、その種類・量・時期とも使用実態を反映する。
- 2) 有機塩素系農薬（HCH・デイルドリン・オキサジアゾン等）は年間を通じて検出され、特にHCHの場合は外国から大気中を運ばれてきたものである。

斉藤ら<sup>12)</sup>も、7月中旬の雨水を分析した結果、総HCHとして0.269ppb検出しており、これについては次のような考察を加えている。

すなわち、HCHを現在も使用している発展途上国での散布による大気中への拡散及び散布による土壌残留物の夏期までの気温上昇による蒸散により大気中に含まれ、風により海を渡って飛来し、降雨によって洗い落とされたものと考えている。

最近、WittlingerとBallschmitter<sup>60)</sup>は、大陸気団中のPCB同族体の特異的な定量法及び $\alpha$ -、r-HCHとpp'-DDE・pp'-DDTの起原を研究して次のような結果を得た。

1) HCH・PCB・DDTの大気中濃度はこれらを含む化学工業製品の環境への投入量に依存するが、HCBはいろいろな発生源を持っている。

2) PCBの場合にみられたように、様々な物質の蒸気圧は、粒子と気相との間における分布及び大気中と化学工業混合物中に検出されるパターンのずれ、の両方を支配する重要な物理化学的パラメータであり、気象の状態が異なれば塩化炭化水素化合物の濃度も変化する。

3) ヨーロッパ大陸を移動する気団は、いろいろな発生源から排出された塩化炭化水素化合物を気象条件にしたがって分布させることから、種々の気象条件における下層対流圏の濃度を測定したところ、pp'-DDTの $1\text{pg}/\text{m}^3$ からr-HCHの $10\text{ng}/\text{m}^3$ のレベル範囲にあり、地域的な投入量と長距離輸送とを反映していた。

Groverら<sup>97)</sup>は、除草剤トリアレートを高度に使用するカナダにおける空中浮遊残留分を測定するために、5月から11月まで空気試料採取装置で毎日サンプリングしてその濃度を測定した。最大散布時期である5月にトリアレート濃度は最高となり、それ以後は徐々に減少し、11月初めの土壌凍結後は空中の濃度は検出限界以下にまで下がったと述べている。

Richardら<sup>10)</sup>は、多くの農薬がこれまで考えられてきた以上に（少なくとも局所的には高く）雨水中に存在していることを報告している。

1984年にオハイオ州の、1985年にインジアナ州の雨水中殺虫剤及び除草剤を測定（19種類）し、12種類の農薬を検出している。雨水中濃度（ $6\mu\text{g}/\ell$ 以上）はこれまで報告されているDDT（ $0.01\mu\text{g}/\ell$ ）やデイルドリン（ $0.03\mu\text{g}/\ell$ ）よりもはるかに高いレベルにあった。

検出された農薬を次に示す。

除草剤……アラクロール・アトラジン・スータン・シアナジン・EPTC・リヌロン・メトラクロール・メトリブジン・ペノザリン・シマジン

殺虫剤……カーボフラン・フオノフォス・タープオス

また、雨水中に検出される農薬は季節によって強く影響されたとも報告している。農薬が散布される前の早春にはほとんど検出されないが、散布後の5月の降雨では最高濃度となり、7月の末には検出不能なレベルにまで減少する。そして、夏から冬にかけて採取した

サンプルには検出されない。このような雨水中農薬濃度の推移は、散布時期及び検出された農薬の典型的な半減期データ（ほとんどの場合、数週間）と良く一致することを示している。

特に、オハイオ州の場合は、使用農薬量と雨水中農薬濃度との間に強い相関がみられている。しかし、このデータは、規模としては狭い地域に限られているため、大気移動による発生源からの長距離輸送については言及されていない。

ところで、ここでわかったことの環境上での重要性については明らかでない。それは、検出された農薬の急性毒性は一般に低い、長期暴露効果については未だ良く知られていないからであると述べている。

除草対象とならない植物に対して、除草剤が与える直接影響の限界レベルも、ほとんどは雨水に検出された濃度よりも数倍高い。しかし、ある種の藻類や維管束植物はこの程度の濃度で影響されることもあるが、この場合は、雨水よりは地表面流去水による影響の方が大きいであろうと考えている。

また、大気中における滞留時間から判断すると、中程度に安定な汚染物質は広く大気に分散する可能性があると思われるが、大気への侵入経路と大気中での輸送、時間的・空間的な分布パターン及び蒸気-液滴-粒子吸着相の間における大気中での分配といったようなことに関しては未だ十分な知見がないため、明確ではないと述べている<sup>10)</sup>。

児玉と小川<sup>78)</sup>は、雨水中に0.83ppt、降下ばいじん中に26.5ppbのデイルドリンを検出した。そして、過去に農地に散布されたデイルドリンは土壌と大気へ移行し、土壌中のものは河川へ流入してから沿岸海域の堆積物中に保持され分解されてゆく。他方、大気中のデイルドリンは雨水と共に地上へ降下し、再び大気中へ移行するものと、懸濁物質へ移行するものとに分かれる。従って、環境中デイルドリンの消長をモニタリングするための試料としては、雨水・降下ばいじん・海底堆積物が優れていると報告している。

#### 6・4 大気環境中における農薬の光分解

DDTのような有機塩素系農薬が食品・土壌・湖沼・大気に残留するのは、この化合物が物理化学的に難分解性であるという性状によるものである<sup>72)</sup>。したがって、大気中における化学的な分解性ということも重要である<sup>42)</sup>。

Mosier<sup>72)</sup>は、DDTの紫外線による分解速度、分

解生成物の同定、光分解メカニズムの概略について報告している。

それによると、純品のDDT及びヘキサン溶液中のDDTは紫外線(2537オングストローム)照射により速やかに分解し、純品からの主な生成物は1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane[DDD]・1,1-dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethylene[DD E]・4,4'-dichlorobenzophenone[DDC=0]であり、ヘキサン溶液中でのDDT分解生成物はDDDと塩化水素であった。そして、さらにいろいろなテストを行い、この反応は連鎖反応ではなく、フリーラジカルな反応モードによる分解だとしている。

しかし、2700オングストロームよりも短波長の紫外線は大気圏のオゾン層でほとんど吸光されてしまう。したがって、粒子上に吸着されて大気中に残留するのは、おそらく、光分解に対しての抵抗性がかなり高いと考えられる。このことから、大気中での光分解は大気移動に伴う輸送ということに比べればさして重要ではない、とWoodweellら<sup>42)</sup>は想定している。

興味深いことに、1973年に開催された第165回米国化学会の年会でカリフォルニア大学のMoulanenとCrosbyが、DDT蒸気は下層大気圏にある紫外光線と同じ波長で照射することによりPCBに転化する可能性があることを報告している(図5)<sup>55)</sup>。もし、これが確認されれば、環境における農薬の運命に関する科学的な知見の見直しが必要となることは明らかであるが、確認されていない。

この他にも、パラチオン・トリフルラリン<sup>73)</sup>、MCPA剤<sup>74-75)</sup>、トリアジメノール<sup>76)</sup>、カルベンダジム・ベンレート<sup>77)</sup>などの農薬の光分解についての報告がある。

#### 6・5 農薬空中散布

森林又は農作物への殺虫剤や除草剤の散布は農作物等の収量の増加という観点から重要であるが、他方では農薬の潜在的に有害な環境影響という点にも考慮する必要がある。

特に、農薬を飛行機から散布する場合は、放出口が高いということから、散布目的領域外に飛散・漂流してしまうことが多くなる。このため、経済効果に悪影響を与えたり、有害な健康影響が生じる可能性も考えられる。

DDTを森林に空中散布した北米の例によると、空中散布量の50%又はそれ以下しか森林に沈積せず、残

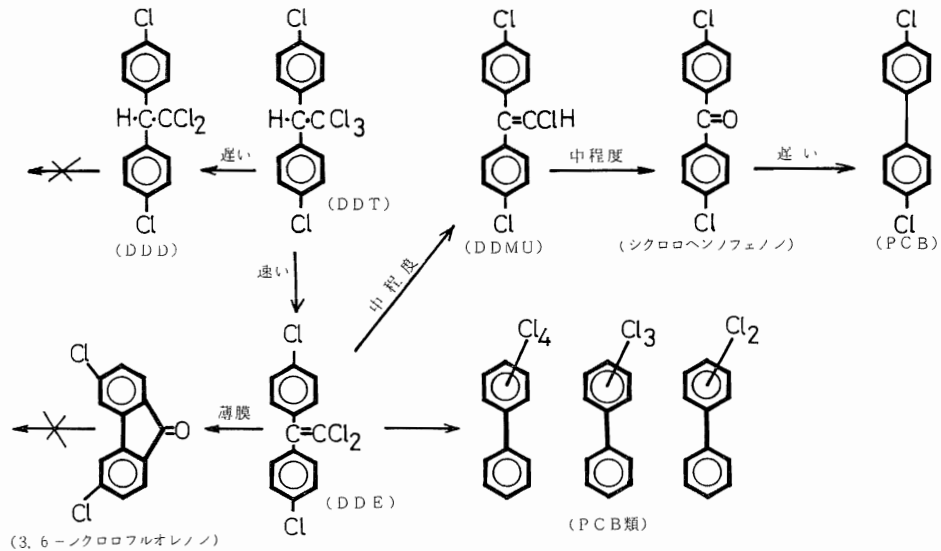


図5 太陽光線によるDDT蒸気の分解

りは大気中に分散してしまったと報告されている<sup>42)</sup>。

ほとんどの浮遊粒子は近くの地面に落ちるが、極めて小さな滴又は粒子は空中に滞留して他の粒子と会合し、長距離を運ばれることが考えられる<sup>27, 30, 50)</sup>。

Ghassemiら<sup>79)</sup>は、森林に殺虫剤(カルバリル・アセフェート・トリクロルフォン)を空中散布したときのドリフト量と暴露量を推計するモデルを提出している。

Miller<sup>80)</sup>も、航空機から散布された農薬(トリクロピール・2,4-D・ピクロラム・2,4,5-T)の数学的空中降下モデルを開発した。

Howardら<sup>81)</sup>は除草剤グリホセートを空中散布した場合の、種々の森林植生への沈積と残留及び落葉・土壌の残留量、河川水・底泥・魚類中の除草剤濃度、森林哺乳動物における除草剤の暴露と残留などについて発表している。

有機りん農薬PAP剤(エルサン、パプチオンともいう)をヘリコプターで空中散布したことにより、養魚池のボラが死亡したことに関し、戸倉ら<sup>82)</sup>はいろいろな実験をしている。そして、有機りん農薬の散布が原因で魚が死亡したと疑われるときは、死魚をすぐに冷凍保存しておき、脳中コリンエステラーゼの活性阻害度を測定することが死因判定に役立つと報告している。

我が国では松くい虫防除のために低毒性有機りん農薬を中心に空中散布が行われている。使用されている

農薬のほとんどはスミチオン(フェニトロチオン・MEP)で、他にカーバメート系のNACがある程度である。

このような空中散布に伴う環境影響調査は数多く行われており、空中散布による水系への移行、各種残留調査等が実施され報告されている<sup>83-96)</sup>。

## 7 水系環境

第二次世界大戦後の一時期における淡水域汚染研究の主なものは、下水とか合成洗剤といった有機汚染物質の影響及び重金属汚染などであった。この当時は、農薬汚染の重大性が未だ認識されておらず、極めて希薄にしか水中に存在しない汚染物質であっても、食物連鎖を通じて生物濃縮されるということも理解されていなかった<sup>88)</sup>。

工場排水のような点汚染源に対する汚染制御が主要な関心の的であり、このような見方は今でも残っている。しかし、その後のいろいろな研究から他の問題も明らかになり初め、汚染物質の拡散源及びPCBのような新しい汚染物質に注意が向けられるようになった<sup>88)</sup>。

最近では50万種類の化学物質が使用されているといわれ、この内の1万種類程度が0.5-1000トンほど生産されている。これらの多くは、排水として又は流出事故等により淡水域に入り込む可能性があり、その毒性が非常に高い場合には、少量であったとしても、重

大性は大きくなる<sup>98)</sup>。

生物に与える毒性物質の影響は、その濃度と暴露期間に依存し、低濃度に長期間暴露された場合は、高濃度に短期間暴露されたときと同じ影響を受ける。

濃度が極めて低い場合には、生物はその毒物を排泄してしまうか解毒する。このような状態を続けられる最高濃度を、無作用レベル(no effect level)又は最大許容毒物濃度(maximum acceptable toxicant concentration)あるいは単に安全レベル(safe level)という。

より高濃度に、長期間暴露されると、ついには定常の平衡維持力がなくなり損傷が起る。この損傷は量の増大につれて不可逆的となり、最終的には死に至る。死は確実な生物反応であるから、与えられた暴露期間に対する半数致死濃度(LC<sub>50</sub>; median lethal concentration)として毒性を表現することが多い。

このような毒性物質を、EECではブラックリストとグレイリストとして分類しており、ブラックリストに載っているものは、毒性・残留性・生物濃縮性の高い物質が主に選ばれ、次のようなものがある。

- 1) 有機ハロゲン化合物及び水系環境中で有機ハロゲン化合物を生成する物質。
- 2) 有機りん化合物。

- 3) 有機スズ化合物。
- 4) 水系環境において発癌性を示す物質。
- 5) 水銀とその化合物。
- 6) カドミウムとその化合物。
- 7) 難分解性鉱物油及び石油系炭化水素。
- 8) 難分解性合成化合物。

これらをグループ分けすると次のようになる。

- 1) 無機毒物；アンモニア・砒素・塩素・亜硝酸塩・オゾン・硫化物。
- 2) 有機毒物；たとえばシアン化物・フェノール類。
- 3) 重金属；Cd・Cr・Cu・Hg・Zn。
- 4) 農薬；有機塩素系・有機りん系・カーバメート系・ピレスロイド系殺虫剤及び除草剤。
- 5) PCB。

このような毒物の作用モードはいろいろである。

たとえば、多くの殺虫剤は神経生理学的なレベルで作用するし、ある除草剤は光合成を妨害する。また、その他にも正常な成長を妨げる植物成長物質（オーキシシン）として作用する場合もある。

従って、環境汚染物質を制御するための基準を作ることは極めて難しい作業となる（表4）<sup>98)</sup>。合成殺虫剤の主な性状を表5に示した。

表4 EPA（米国）及びEIFCA（ヨーロッパ）のガイドラインを基にした淡水魚と水生生物に対する水質基準<sup>98)</sup> (µg/l)

	魚保護のための基準		水生生物保護のための基準	
	EIFAC	EPA	E	P/A
アルドリリン		0.003		0.003
デクロルデン		0.003		0.003
DDT		0.01		0.01
エンドスルファン		0.001		0.001
エントリクロール		0.003		0.003
ヘリクテチオン(HCH)		0.004		0.004
マラチオン		0.001		0.001
メトキシクロール		0.01		0.01
パラチオン		0.1		0.1
フェタール類	1000	0.03		0.03
フタル酸エステル類		0.04		0.04
アモニア(非イオン性)	25	1		3
砒素		(20)		20
カドミウム(硬水)	1.5 <sup>a</sup>	1.2		100
カドミウム(軟水)	0.9 <sup>a</sup>	0.4		12
塩素	4	2		4
銅(硬水)		(100)		10
銅(軟水)	112 <sup>a</sup>	0.1	96h LC <sub>50</sub> (c.10)	100
シアン化物	22 <sup>a</sup>	0.1	96h LC <sub>50</sub> (c.2)	0.1 96h LC <sub>50</sub>
鉛(硬水)		5		5
鉛(軟水)		0.01	96h LC <sub>50</sub> (c.500)	0.01 96h LC <sub>50</sub>
ニッケル		0.01	96h LC <sub>50</sub> (c.5)	0.01 96h LC <sub>50</sub>
ニッケル		0.01	96h LC <sub>50</sub> (c.100)	0.01 96h LC <sub>50</sub>
ニッケル		0.01	96h LC <sub>50</sub> (c.100)	0.01 96h LC <sub>50</sub>
セレン		0.01	96h LC <sub>50</sub> (c.20)	0.01 96h LC <sub>50</sub>
セレン		0.01	96h LC <sub>50</sub> (c.20)	0.01 96h LC <sub>50</sub>
銀		0.01	96h LC <sub>50</sub> (c.0.1)	0.01 96h LC <sub>50</sub>
亜鉛		2		2
水素				
亜鉛(硬水)	50 <sup>a</sup>	0.01	96h LC <sub>50</sub> (c.25)	0.01 96h LC <sub>50</sub>
亜鉛(軟水)	20 <sup>a</sup>	0.01	96h LC <sub>50</sub> (c.3)	0.01 96h LC <sub>50</sub>

a: 百分位数の値  
b: 魚の汚染を避けるために選択された値  
96h LC<sub>50</sub>: 条件として指定されたもので、近似値か丸括弧で与えられる。

表5 合成殺虫剤の主な性状の比較<sup>98)</sup>

	有機塩素系	有機りん系	カルバメート系
淡水域に入り込む可能性	大きい	大きい	中位
水の溶解性	極めて小さい	小さい	小さい
水系に与える毒性	高い	中位	中位
残留性	長い	短い	短い
生物濃縮性	強い	弱い	弱い

### 7・1 水系への農薬の流出

土壌に吸収されずに流去水に含まれて水系へ流出してしまう農薬の量は、その農薬の性状・適用方法・適用の時期・土壌性状・天候などにより影響される。

農薬流出過程の変動性と複雑さにより、これを普遍化しようとした試みは失敗に終わってきた。農薬流出については、各々の化合物ごとに、その場その場で、その時々分析されているにすぎず、その結果が基本的には正確だとしても、水質汚濁防止のための基準作成計画に応用できないことも確かである。

しかし、水系への農薬流出量、特に降水により農地等から公共用水域へ輸送される農薬のモデル化を行う場合は、雨水により農作物から洗い落とされる農薬の量を正確に予測することが重要となる。

Haith<sup>99, 100)</sup>は、農薬流出現象を一般化し、天候や土壌といった変動要因の重要性を探るために、シミュレーションモデルを使った予備研究を実施している。

すなわち、毎日の天候(温度・天候等)・水文学的要因・土壌性状を数学モデルに組み入れて検討した。アトラジンとカルボフランという2種類の殺虫剤及び排水の良い砂質ロームと排水が悪いシルト状粘土質ロームの2種類の土壌を使用して、100年の期間についてモンテカルロ法で模擬した。

この結果から年間の平均損失量をみると、アトラジンで0.7-6.3%、カルボフランで0.8-11.4%の範囲にあり、土壌ではシルト状粘土質ロームが砂質ロームよりも常に有意に大きな損失を示した。また、この模擬の結果から、年間平均流出%を予測する簡単な数式を提示している。

CohenとSteinmetz<sup>101)</sup>は、殺虫剤を葉上及びオクタデシルシラン化/トリメチルシリル化して不活性化させたガラス表面上に付着させ、シミュレート降雨によって農薬の洗い流し実験を行った。

25mmの降水量で、フルシトリナート・フェンバレート・アジンホスメチルは35-61%が、メチルパラチオンでは90%が流出した。クロルジメホルム・ダイアジノンの場合は、急速な蒸散も大きな要因であるが、ほとんど完全に流出した。

さらに、この実験結果から、不活性化処理したガラス表面は植物の葉面と類似の表面性状を示したことから、植物葉面の代替材料として利用できること、また現実の農薬製剤は界面活性剤の添加によって流出速度が遅くなることなどを認めている。Mcdowellら<sup>102)</sup>はワタの樹からメチルパラチオンとEPNのWillisら<sup>104)</sup>もペルメトリンの洗い落しを降雨シミュレータ中で実験し、降雨強度よりも降雨量の方が流出量に大きく影響すると報告している。

GaynorとVolk<sup>103)</sup>は、アトラジンとテルブトリンという2種類のトリアジン系除草剤をシルトローム土壌に散布し、雨水にシミュレートした水量をスプリンクラーから供給して除草剤の損失度を測定した。

降水量70mmの場合、石灰無処理土壌では2-14%が地表流水となったが、石灰処理土壌では1-3%にすぎなかった。除草剤を散布してから12時間後の降水実験による損失は、テルブトリンでは、散布量に対して0.3%、アトラジンで3.7%を示し、このうち土壌粒子に随伴されるものは1-3%であった。そして、これら除草剤の流出防止には土壌への石灰散布が有効であることを指摘している。

Wauchope<sup>105)</sup>は、1.3%の傾斜を持つローム質土壌トレイを使用して、アトラジン2.7-3.4kg/haをエマルジョン・分散液剤・水和剤・分散剤として散布し、降雨シミュレータを用いて流出について調べた。全損失量の1/5は流出を開始してから1ℓのものの中に流出してしまうこと及びこの初期の高流出損失は散布時のスプレー粒径に依存し、最大流出時の濃度は23mg/ℓであったことを報告している。

Haithは先に<sup>99, 100)</sup>モンテカルロ法を用いたシミュレーションにより農薬流出量の推定を行い、年間平均農薬流出量等を求めた。しかし、これでは大量の農薬が流出するような異常事態には適用できないことから、Haith<sup>106)</sup>は日間の流出量に基づいた危険予測を行った。最大日間流出量を検討した結果、農薬汚染

の危険は散布した月が最も大きく、翌月には負荷量は適用量の0.3-4.4%になってしまうと述べている。

日本では、1982年夏の台風災害に伴う農業流出事故について2件の報告がある。

奈良県<sup>108)</sup>の場合は、濁流が流れ込んだ農協倉庫から6tの農業(15種類、成分換算で1.5t)が流出したものである。事故現場から10km下流の測定点では、農業流出数時間後の採水では比較的高濃度であったが、その後は速やかに減少して2日後には1/10-1/100の値になった。

流出農業による人畜に対する被害はなかったが、事故当時、大量の魚がへい死したことから、自然生態系に与える影響が懸念されている。特に、多種類の農業が同時に河川を汚染したためにその影響評価は極めて困難であったが、簡単なモデル系の評価を行った結果は、コイ・ドジョウではTLm値の0.96,0.94倍で、ミジンコに対しては1.12倍であった。

和歌山県でも<sup>107)</sup>集中豪雨により倉庫の農業が河川に流出し、事故発生4時間後の採水では流出したMEP(フェニトロチオン)が34.87 $\mu\text{g}/\text{l}$ と高濃度に検出されたが、以後は急激に減少して2日後には検出限界以下となっている。下流域で流出農業による影響が確認されたが、1か月後の追跡調査では流出濃度は消失したと判断された

なお、農業に起因すると考えられる魚類のへい死事故に関する報告も数多くみられる<sup>109)</sup>。

## 7・2 水系における農業の動態

自然水系における有機汚濁物質の運命は、沈積物や懸濁粒子への収着に支配されるといえる。収着は、汚濁物質の移動に影響を与えるだけでなく、粒子表面で会合する化学物質及び微生物による分解にも直接寄与する。従って、収着平衡は、水系における有機汚濁物質の環境中運命や毒性影響を評価する場合の重要なパラメータとなる<sup>110)</sup>。

金属類の輸送と毒性に関する天然コロイドの役割については以前から知られているが、微量有機物質に関係する類似の研究はほとんどなく、輸送・永続性・毒性に対する理解が欠如している。

そのため、MeansとWijayaratne<sup>110)</sup>は、除草剤アトラジンとリニユロンを汚濁物質のモデルに用いて、河口に存在する天然コロイドの収着性能を調べた。

この結果、天然コロイド物質は疎水性有機汚濁物質を水系環境中で輸送する重要な成分であると推定され

た。さらに、これらコロイド上への溶質の分配はpHや塩濃度のような水の特性に著しく依存することも明らかにしている。

Yamatoらは<sup>111)</sup>水環境に残留するHCHの挙動をみている。北九州地方の河川・貯水池のような地表水系に流れ込む有機塩素系農業のうち、過去最も大量に使用されたHCH濃度の数年間にわたる月間変動を調べた結果、最高値は夏期、最低値は冬季であり、最高値は年とともに低下すること及び変動がほぼ周期的波形を示すことを発見した。そのため、この波形の数式化を試みている。

波形特性をいろいろな場所について考察し、貯水池の年間変動が最小であること、そして上流に比べて下流の方が数百倍から数千倍も高濃度であることを報告した。さらに、 $\beta$ -HCHが $\gamma$ -HCHよりも残留性が高いと述べている。

Romら<sup>112)</sup>は、4種類の水中(天然水・蒸留天然水・殺菌した天然水・殺菌した蒸留天然水)における農業の持続性を、12種類の殺虫剤について調べ、殺虫剤ごとに生分解や化学分解の程度が異なること等いろいろな知見を得ている。

天然水中で8週間実験した後に持続性(安定性)が高かった順に並べてみると、デイルドリン>エンドリン>エチオン>レプトホス>リンデン>クロルピリホス>ダイアジノン>メビンホス>カルボフラン>pp'-DDT>カルバリル>パラチオンの順であった。このランダムな順序から、環境におけるこれら農業の安定性は化学構造に基づくものではないと考察している。

Markin<sup>113)</sup>は、米国ルイジアナ州南部の牧草地で、殺虫剤ミレックスの移動速度・移動方法・環境内運命についての研究を行い、ミレックスの生態系中での移動経路を提案した。

WellとCowan<sup>114)</sup>は、デイルドリンとその代替使用品Eulan WA Newの環境内運命と分布を調べた。

1963-1970年の間における魚体中デイルドリンは、0.56-0.82年の半減期で低下し、また代替品のおよそ50%は水中で可溶性イオンの形で河川に排出され、残りの大部分は粒状物・底質と、10%以下が生物相との結合を示した。

有機リン系農業は代謝を受けて変化する以外に、非酵素的に熱・光・水により自然分解及び酸化を受けることから、土橋と辰野<sup>115)</sup>はマラチオン・EPN・ジクロロポス・フェニトロチオン・ダイアジノン・メチダチオンの経時変化を、分解を受け易いアルカリ条件

を避け、中性及び酸性条件下で実験した。

検討した有機リン農薬の内、ダイアジノンとジクロロポスは日をおってその未変化体の量が減少し、約20日で分解した。ダイアジノンの分解物として2-イソプロピル-4-メチル-6-ヒドロキシアピリミジンを、ジクロロポスではジクロロアセトアルデヒドを確認し、分解物を考慮に入れた分析方法を確立している。

また、淡水環境における有機汚濁物質の分解挙動を解明するために、ZeppとSchlotzhauer<sup>116)</sup>は、22種類の非イオン性有機化学物質について、水中での光分解速度に及ぼす藻類の影響について調べている。

4種類の緑藻及び青緑藻をクロロフィル $\alpha$ 濃度1-10mg/lとなるように添加した蒸留水中で、太陽光による光分解を試みた。その結果、パラチオンでは藻類の共存により分解速度がおおよそ400倍促進され、アニリンとトルイジンでは12000倍も促進された。さらに、その他の化合物にも藻類による分解促進効果が立証されている。

DraperとCrosby<sup>117)</sup>は、水溶液中のベンチオカルブが日光にさらされると光分解してチオベンカルブS-オキシドとなり、その速度は少量の過酸化水素・トリプトファン・メチレンブルーの添加により著しく増加すると報告している。

水溶液中での光分解については、この他にも有機りん系農薬<sup>118)</sup>、カルバメート系除草剤<sup>119)</sup>、ウラシル系除草剤<sup>120)</sup>などの、さらに、水中アルジカルブの加水分解性<sup>121)</sup>、<sup>60</sup>Coガンマ線への暴露による水溶液中DDTの脱塩素化<sup>122)</sup>等についての報告がある。

### 7・3 生物濃縮

農薬の環境問題を考える場合、農薬は生物にとって有害な化学物質であり、また非常に難分解性であるという二つの面を認識することが重要になる<sup>98)</sup>。

農薬の、このような性状は病虫害駆除を効果的に行うための不可欠な要素であるが、ほとんどの農薬は駆除目的の種だけを殺虫するとは限らない。また、難分解性であることは抵抗力を持つ個体を殺すには適しているが、環境にも長期間にわたり残留する。

このことは、農薬が他の地域に運ばれて環境を広範に汚染する可能性があることや、食物連鎖を通して生物体内に蓄積されていくことをも意味している。すなわち、環境中に永く存在するのは多くの農薬が水に溶けにくく油に溶け易いためであり、このような性状を有する物質は生物の脂質又は脂肪組織に蓄積されてい

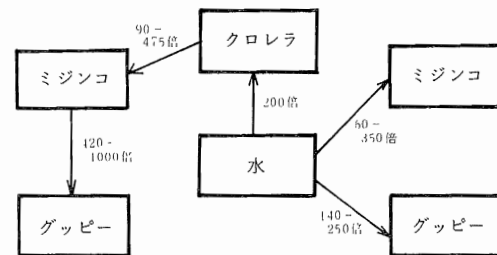
く。脂肪組織中では微生物による生物分解から防御されるために、農薬は食物連鎖にしたがい被食者(prey)から捕食者(predator)へと濃縮されていく<sup>98)</sup>。

水系環境中の有機塩素系農薬などは最初にプランクトンや細菌に蓄積して濃縮される<sup>127-129, 138)</sup>。これを甲殻類や小型魚類が捕食し、次いで大型の魚類・鳥類・哺乳動物へと濃縮されていく<sup>125-127, 130)</sup>。

生物濃縮過程には2種類あると考えられている。一つは体表面及び消化管を通して水から能動的又は受動的に摂取する過程であり、もう一つは農薬に汚染された食品の摂取による過程である<sup>131-133)</sup>。

Cantonら<sup>133)</sup>の実験によると、水だけによる $\alpha$ -HCHの汚染に比べ、食物連鎖(クロレラ→ミジンコ→グッピー)を通じた方が、ミジンコにおける平衡レベルをわずかではあるが増加させた(濃縮率1.5)。グッピーの場合にはかなり高い濃縮率(3-4)を示したことが注目されている(図6)。

図6  $\alpha$ -HCHの生物濃縮率



他方、生物濃縮、特に有機塩素系殺虫剤にみられるものは食物連鎖による濃縮というよりもむしろ水と脂質との間における農薬の分配によると考えている研究者もいる。すなわち、有機塩素化合物が食物連鎖の上位にある生物に高く残留するのは、単純にそれらの脂肪含有量が高いためだとする見方である<sup>98)</sup>。

安定な親油性汚染物質が食物連鎖により生物濃縮されるということが明らかになったのは、水系及び陸生生態系における残留レベルが認められるようになった1960年代の初めである<sup>44, 46, 124, 130)</sup>。

多くの研究により、捕食者であるハイタカ・ハヤブサ・ノスリ・鷲のような鳥がDDE・デイルドリン・ヘプタクロールエポキシサイドに汚染されており、そのレベルは被食者レベルよりもかなり高いことが知られるようになった<sup>たとえ26)</sup>。

このようなことが判明したことから、生体間蓄積を予測するためのシステム開発が盛んになった。



初期の研究では、放射化ラベルされた汚染物質が導入され、食物連鎖の各段階における生体間蓄積を研究するためのモデル生態系を組み立てることが試みられた。

このシステムは、いろいろな化合物の生体間蓄積性を比較できるという利点はあったが、自然界における生態系とはかけ離れ過ぎたもので、捕食者による生体間蓄積を考慮に入れておらず、汚染物質は定常状態にないという理由から、導き出される結果は一般に解釈が困難であった。

他方、定常状態という条件下、個々の種における摂取及び損失に対する速度定数が決定され、汚染物質と種という組み合わせから生体間蓄積を予測する試みがなされている<sup>124)</sup>。

Walker<sup>124)</sup>は、生態系での親油性汚染物質による生体間蓄積予測に有益な、定常状態における動力学モデルを単純データを用いて検討し、次のように報告している。

- (1) 水生生物の場合には、生物濃縮率は水への溶解性及びオクタノールと水との分配比(Kow)に密接に関係する。
- (2) 他の生物の場合は、代謝とか食物摂取といった、より複雑なモデルが必要となる。環境水中へ拡散することで親油性化合物を排出できない陸生生物に対し、生体間蓄積率を推定した少しばかりの応用例があり、生物学的半減期と生体間蓄積率の間における関係が議論されている。
- (3) 陸生動物の場合、親油性汚染物質を効果的に排出するためには代謝が必要である。そのため、*in vitro*における代謝研究で得られた動力学的数据を用いた生体間蓄積率の予測モデルが提出されているが、このようなモデルの開発が成功すれば、現在の研究方法では予測できない、広範囲な種に対する汚染物質の生体間蓄積予測を可能にするであろうと述べている。

OliverとNiimi<sup>134)</sup>は、過去5年間以上に渡って収集した、オンタリオ湖の浮遊生物(水→プランクトン→アミ→エールワイフとスメルト→サケ)及び水底生物(水→沈降物と浮遊沈降物→端脚動物と貧毛動物→カジカ→サケ)を分析して、食物連鎖に関係する全ての栄養段階について調査した。そして、オンタリオ湖の生態系におけるPCBの同族体及び他の塩化炭化水素類の生物濃縮を観察し、次のように報告している。

- (1) 生態系における、古典的な食物連鎖の生物学的

毒物濃縮に加え、栄養段階が上位になるに従って塩素数の多いPCB同族体が増加する。

- (2) PCBの特異的な分別は水からアミまでの食物連鎖の最低端で起り、より高い栄養段階(アミからサケ)でのPCBは均一な組成混合物とし分布するようになる。
- (3) これら疎水性有機塩素化合物の生体間蓄積係数は全ての栄養段階において、化学物質のオクタノール/水-分配係数と比例し、直線的に増加する。
- (4) 環境中に存在するこのような化学物質のサケへの生体間蓄積をみると、水だけから予測した生物濃縮と比べて非常に高く、このことから、魚に残留するこれら化学物質が汚染食品の主な原因となることを示している。

エラを通して水から魚へ取り込まれる化学物質の摂取率は非常に高いことが観察されており、魚における主な蓄積経路はこのような直接摂取によるものと考えられている<sup>136)</sup>。しかしながら、疎水性が極端に高い化合物は水への溶解度が極めて低くなるために、水から魚への移動率は限定されている。このため、前述したように、食物連鎖を通じた生体間濃縮の方が高くなるという報告もみられる。

このような実験室データを実際の現場に外挿して推定した仮定を支持する証拠がないため、OpperhuizenとSchrap<sup>136)</sup>は、投与された餌中のPCB濃度が、食餌暴露による摂取効率に及ぼす影響を調べ、餌中の化学物質が魚へ転移する初期段階での動力学なことを生物学的毒物濃縮現象の説明に適用できるかどうか検討している。

その結果、摂取効率は餌中の汚染物質濃度と関係があり、暴露濃度が6から150 $\mu\text{g/g}$ の間にある場合には初期段階における動力学な生物学的毒物濃縮の摂取効率が50%近くであることを示した。しかし、これ以上の暴露濃度では、摂取効率が25%にまで減少している。

最近になり、有機塩素系農薬などの環境での挙動を評価するために、それらの物理化学的性状を利用することにかかなりの興味を持たれている。水に溶け難く親油性のため、環境中に持続して残留する物質を評価する際の鍵となるパラメータは、オクタノール/水-分配係数(Kow)である。Kow測定はOECDの化学物質危害評価プログラムの中でも推奨されており、生体間濃縮係数・土壌や底質の有機炭素/水-分配係数・毒

性・水溶解性などの推定に使用してかなりの成功を納めている<sup>135)</sup>。

Kow値を測定するには多くの方法がある<sup>135)</sup>。

(1) 最初にとられた方法は、オクタノールと水を一緒にして平衡となるまでフラスコ中で振とうし、オクタノールと水のそれぞれに含まれる化合物濃度を測定する振とうフラスコ法であった。

しかし、水中に存在する化合物は分子会合体を形成している場合が多く、このため、測定された濃度値は不正確で、特に水中の化合物濃度が極めて低い場合にはこれを分析することが非常に難しい作業となる。

(2) 化合物のオクタノール溶液をカラムの個体保持体に吸着させておき、移動相としてカラムを通過させた水又はオクタノール飽和水に含まれる量を測定するカラム法がある。

この方法では、コロイド様の懸濁とか吸着、溶質の揮散という問題が回避できるため、多くのPCB同族体などに対する信頼性の高いKow値を得ている。

(3) 逆相高速液体クロマトグラフィーや逆相薄層クロマトグラフィーを使用する場合もある。

この方法は、親油性化合物に対してうまくいくことが多いが、PCBのような化合物の場合には経験的な実験相関係数を使用することが要求される。

Saxena<sup>139)</sup>はDDT・フェニトロチオン・クロルピリホスを添加した培養液で2種類の藻類を1-5日間培養し、生物濃縮量と代謝物を測定している。

DDT・フェニトロチオン・クロルピリホスの生物濃縮量は、それぞれ藍藻類のAnabaenaが3-1568  $\mu\text{g/g}$ 、53-3467  $\mu\text{g/g}$ 、7-6779  $\mu\text{g/g}$ 、Aulosira で 6-1429  $\mu\text{g/g}$ 、100-6651  $\mu\text{g/g}$ 、53-3971  $\mu\text{g/g}$ であった。両種ともDDTをDDD及びDDEに代謝したが、有機りん系殺虫剤は代謝しなかった。

Schimmelら<sup>140)</sup>は、ベンチオカルブ・クロルピリホス・フェンバレート・メチルパラチオン・ペルメトリン・AC222,705の6種の農薬につき、河口動物に対する急性毒性・オクタノール/水-分配係数・溶解度・海水中での持続性・カキによる生物濃縮係数を実験室内で調べ、河口の水環境におけるこれら農薬の相対的な危険性評価を行うための資料としている。

OlverとNiimi<sup>141)</sup>は、ニジマスによる水中のクロロベンゼン類の生物濃縮について報告している。

オンタリオ湖水中の濃度からマス成魚中の濃度を推

定し、実測値と比べて良く一致した(ヘキサクロロベンゼンを除く)。ヘキサクロロベンゼンの場合は、水中濃度から推定されるよりも著しく高い生物濃縮が起き、水中濃度と生体内濃度との間に平衡が成立しないことを示している。

Huckinsら<sup>142)</sup>はコイ科の小魚をケボンとミレックスに暴露して水環境中における運命を調べ、ケボンがこの魚により16600倍に生物濃縮されることを報告している。

Chiouら<sup>143)</sup>は、フミン酸・フルボ酸・合成ポリマーの存在下におけるDDT・PCB・トリクロロベンゼン・リンデンなどの水溶解度の増大効果を研究した。

土壌由来のフミン酸・フルボ酸の濃度が高くなるにつれ、これら水に難溶性の水質汚染物質の溶解度は増大し、溶質相互の競争現象はみられなかった。このような溶解度の増大はフミン酸やフルボ酸に対する溶質の分配現象によるもので、分配係数は溶質の溶解度が低い程高く、フミン酸に対する分配係数はフルボ酸の場合の5-7倍にも達している。ポリアクリル酸のような極性の溶解ポリマーに対してはこのような、溶質の分配現象はほとんど認められていない。

#### 7・4 河川水等

河川等における農薬については数多く報告されている。

中村と大崎<sup>144)</sup>は河川水系における農薬の実態調査を行い、クロメトキシニル・ベンチオカルブ・CNPのような除草剤(クロメトキシニルとCNPは散布後約2か月間検出)と、フェニトロチオン・ダイアジノン・BPMCなどの殺虫剤とを、これら農薬の散布時期に検出している。ほとんどの農薬は、散布後およそ1週間で不検出となり、河川への流出率はクロメトキシニルで2.5%、BPMC1.4%、CNP2%であった。

飯塚と岩なで<sup>166)</sup>は水田除草剤の河川水への流失を調べ、CNPは0.1-0.2%、ベンチオカルブとシメトリンでは2%の流出率であったことを報告している。

河川における有機塩素系農薬の調査報告は我が国ではあまりみられない。Cooperら<sup>145)</sup>は、ミシシッピ川流域の表流水・土壌・大雨による流出・底泥中に存在するDDT・DDE・DDD・トキサフェン濃度を4年間にわたり調べている。DDTとトキサフェンは季節に関係なく毎年検出され、表流水中の濃度は冬と春の降雨時に高くなったと報告している。

イスラエルでの5年間の農薬モニタリング結果によ

れば、排水の管理・農薬空中散布の縮小等により水中の殺虫剤残留量は大きく減少している。さらに、現在では難分解性の農薬から、生物分解が容易であり、また水中でも分解し易いものへと急速に移行する傾向にあり、人畜に無害な合成プレトリン類似化合物の農薬の使用と相まって、今後はさらに水中での残留は少なくなるものと予想している<sup>149)</sup>。

Douabulら<sup>150)</sup>も河川水中の有機塩素系農薬を調査したが、残留濃度は低いことを確かめている。また、pp'-DDTが魚中に検出されないことから、最近のDDT汚染の寄与はないと結論している。

我が国の河川水中に検出された有機りん系農薬としては、ダイアジノン・サリチオン・キタジンP・フェンチオン・シアノホス・マラチオン・フェニトロチオン・EDDP・りん酸トリブチル・ピリダフェンチオン・IBPがある<sup>148)・149)</sup>。

Laplancheら<sup>151)</sup>は、自然環境的な川のモデル(光照射・活性汚泥処理・沈積物)にパラチオンを含む水を流してその変化をみている。生物学的作用によりパラチオンは無毒のアミノパラチオンに変化し、これが沈積物に吸着されて水から除去された。しかし、カチオン系又はアニオン系の界面活性剤の存在下では、パラチオンの分解はほとんど阻止されることが認められている。

Albaniら<sup>152)</sup>は河川水中の有機りん系及びカルバメート系の農薬を調査し、アジンホスメチル・メチルパラチオン・ダイアジノン・カルボフラン・カルバリルを検出した。これら検出された農薬の濃度は季節変動を有し、夏に最大値、冬に最低値を示すことから、農薬の使用量と雨量に関するいろいろな検討を加えている。

最近、大きな話題になったものに水田用除草剤として使用される塩化ジフェニールエーテル系農薬(CNP [MO]・NIP・X-52)があり、多くの調査報告が発表された。

この農薬が問題となったのは、塩化フェノール類を原料として製造されるためである。なぜなら、塩化フェノール類は、これを製造する時に副生する不純物としてPCDDsやPCDFsのような塩化ダイオキシン類を含むことが知られ<sup>152)・154)</sup>、そのため、CNPなどの汚染も懸念されていた。

Yamagishiら<sup>153)</sup>は、市販ジフェニールエーテル系農薬中のPCDDsとPCDFsを調査し、1,3,6,8-TCDDなどのダイオキシン類が含まれることを明らかに

した。調査した3種類のジフェニールエーテル系除草剤の中では、CNPに多量のPCDDs等が認められ、四塩化物と五塩化物、特に四塩化物(1,3,6,8-;1,3,7,9-TCDDや2,4,6,8-TCDF)が多いことが注目されたが、強毒性の異性体である2,3,7,8-の位置に塩素置換したものは検出されなかった。

また、この除草剤の使用時期に、農用地を流れる川から採取した魚は高濃度のCNP(1.2ppm)に汚染されていることが明らかとなり、さらに1,3,6,8-TCDDも検出(0.2ppb)されたことにより大きな問題となった。

これ以来、我が国ではジフェニールエーテル系農薬の環境中、特に水系での調査が盛んに行われた<sup>156)・166)</sup>。これら水田除草剤は、いずれも散布直後に濃度が急激に上昇し、散布終了はすみやかに減少することが報告されている。

たとえば、河川流域のCNP汚染実態と水中におけるCNPの分解性を調べた伊藤ら<sup>164)</sup>の調査によると、CNPは田植から1-2週間後に散布され、河川水中の残留濃度はCNP散布後1-2週間経過してから最高値(0.6-1.6ppb)となり、その後は急激に減少することを示している。検出された濃度の最高値は、他の報告と大体同じレベルを示し、魚毒へい死が起ると考えられている濃度(40ppm)の25000分の1以下であった。

また、サンプリング地点によりCNPの分解率に差がみられており、これは分解に関与する微生物の相違によるとしている。さらに、CNPの分解代謝産物であるCNPアミノ体は、環境水中の硝酸還元菌等の微生物によってCNPのニトロ基がアミノ体に還元されたものと考えている。伏脇ら<sup>167)</sup>も、微生物分解以外の分解はないとし、分解率の経時変化の差がほとんどみられないと報告している。

CNPの水中における消失速度及び分解物について検討した小川ら<sup>168)</sup>によれば、CNPの分解は蒸留水中で最も遅く、次いで海水、河川水の順で、その半減期は蒸留水で約5週間、海水で約3週間、河川水で約2週間であった。分解物としては2',4',6'-trichloro-4-acetylamino-diphenylether及び4-nitrophenolを検出している。

土壌微生物によるCNP分解物とされる2',4',6'-trichloro-4-aminodiphenylether及び2,4,6-trichlorophenolは検出されなかったことから、水中におけるCNP及びその分解物の挙動は、土壌中でのそれとは若干相違すると推測している。

底泥中の微生物によるCNPの分解性をみた伏脇と田中<sup>169)</sup>は、微生物増殖度の高い地点でCNP分解率が高く、底泥から抽出した微生物浮遊液による分解性には明確な地域差のあることを確認している。加藤ら<sup>170)</sup>も地点によって残留濃度にかかなりの差がみられることを示しており、特にCNP代謝物にはCNPアミノ体をはじめとして変異原性を示すものがあり、ニトロ基の還元や脱塩素に伴う変異原性の増加も認められることから、環境影響の点で注意が必要であると述べている。

加藤ら<sup>169)</sup>は底質中CNPの経時変化を調査し、散布時期の5月にはニトロ体が、6月から7月にかけてはアミノ体が最高値を示し、以後徐々に減少すること及び底質の場合はニトロ体よりもアミノ体として残留する方が大きく、6か月を過ぎててもかなり高濃度に残留することを明らかにしている。

小野と中西<sup>171)</sup>は河川水・底質・魚介類に対するCNP汚染を調査し、分析したすべての試料から遊離ニトロ体・総CNPを検出している。特に、ブルーギル・ブラックバス・シジミには1ppm(乾重当り)以上のCNPが含まれていた。また、飯田と井口<sup>158)</sup>は、河川環境中で急増するCNPは急速に生体内に濃縮されて500-800倍蓄積されるが、その後は急速に減少すると報告している。

このようなことに関して小野と中西<sup>172)</sup>は、魚介類中の総CNPがニトロ体よりも高い値を示すことは底質の場合と似ていることを示し、底質中の総CNPの大部分は底質と強く結合して安定した形をとっているため生態系や人間に影響を及ぼす可能性は少ないと考えている。しかし、魚介類中に総CNPが存在することは直接人間に汚染が及ぶ可能性を有するだけに、分解生成物を考慮せずにCNP汚染を過少評価してしまうことのないよう注意を呼び掛けている。

## 7・5 水道水等

水田等に散布された農薬は土壌吸着されて徐々に分解されるが、一部は河川へ流出する。CNP・クロメトキシニル・ブタクロール等が水道水中にも一時期ではあるが検出されることから、いったん河川へ流出したこれら農薬は通常の浄水処理過程では除去されないことを示している<sup>173)</sup>。

現時点では、飲料水中でのこれら農薬の濃度はppb・ppt単位の極少量であるため、今すぐに人体への影響があるとは考えられないが、これら農薬あるいはその

分解物の安全性については未だ詳細に検討されておられないことから、今後一層の注意が必要であるといわれている<sup>173)</sup>。

大田ら<sup>174)</sup>は殺菌剤・除草剤のような農薬に対する浄水処理過程における塩素処理の影響についても検討しており、遊離塩素により速やかに分解するものが多いが、殺菌剤キタジンPはかなり安定であると報告している。

木戸ら<sup>175)</sup>は河川水を水源とする浄水場でPCN・HCBの実態調査を行い、飲料水中の濃度はPCNで1日許容摂取量(0.001mg/kg/day)の1/1000、HCBでは1日許容摂取量(0.0006mg/kg/day)の1/15000で、ヒトに対する安全性には問題がなかったとしている。

Salehら<sup>176)</sup>は、塩素化炭化水素化合物とクロロフェノキシ除草剤がその広域使用及び持続性のために水系環境を汚染する二つのグループであり、米国の主な川や湖で検出されていることから、グラス市の公共下水での存在等を調べ、天然水の汚染源の一つは家庭排水であると述べている。

この他にも、家庭排水や下水に関係しての報告がみられる。<sup>177-179)</sup>

Hillら<sup>179)</sup>は、浄水施設あるいは下水処理施設の最初沈殿池におけるクロロフェノキシ系除草剤の除去について測定し、解析を加えている。最初沈殿池での除去率は水中に存在する粒状物質への吸着により支配されるが、塩素化炭化水素とくらべてクロロフェノキシ系除草剤は親水性が強いために、通常の固形物含有量の水の中での除去率は低かったといっている。

足立と三橋<sup>180)</sup>は、水道蛇口から水道水を連続的にアンバーライトXAD-2樹脂に通して濃縮し、有機物を検索した。

HCHは1970年に使用禁止となっているが、未だに年間を通じて検出されている。β-HCHが最も高く検出され(平均値8.2ppt)、次いでα-HCH6.5ppt、γ-HCH2.2pptでσ-BHCは検出されていない。水道水に関するデータは少ないが、1968年8月の東京都の水道水の結果(α-HCH27、β-HCH16、γ-HCH8、σ-HCH10ppt)からみて、β-HCHは15年経過したこの調査時点でもほとんど変化していないことが注目された。

ブタクロールとオキサジアゾンは、現在使用されている水田用除草剤で、散布時期を良く反映して5月から8月に高濃度となり、特に、オキサジアゾンは年間を通じて検出される。これら除草剤は今後使用量が増

加すると考えられるため、その残留には注意が必要であると述べている。

有機りん系農薬のキタジンP(IBP)も7月から9月にかけてピークとなる。以前の実験<sup>174)</sup>でも、ほとんどの有機りん系農薬は塩素処理によって分解するが、キタジンPは分解が遅いことを確かめていた。水道水に検出されたことで、これが裏付けられたとしている。

YamatoとSuzuki<sup>181)</sup>もオキサジアゾンを調べ、河川水中では、田植直後に最大濃度となり、以後急速に減少することを明らかにし(濃度範囲は0.001-1.95 ppm),水道水中に原水の3-23%を検出している。

東京都の水道原水・水道水・水道蛇口水等に含まれるCNPとNIPを高橋ら<sup>182)</sup>は調べ、水道原水と水道水では、CNPが不検出-数10ppt,NIPは数pptであった。蛇口水はいずれも数pptで、農薬散布時期を反映すると推定している。宮崎ら<sup>183)</sup>と松尾<sup>184)</sup>も水道水等のCNP濃度を調査し、同様な結果を得ている。

鈴木ら<sup>185)</sup>は、埼玉県の水道原水及び浄水中におけるCNPとX-52の実態調査を行っている。

X-52の場合は、本県での使用量が少ないためか、すべて不検出であった。CNPは、6月と7月に比較的高濃度に検出され、9月には不検出となる。最高値は、原水で0.021  $\mu\text{g}/\ell$ 、浄水では0.003  $\mu\text{g}/\ell$ を示したが、この値はCNPの一日許容摂取量(0.0020  $\mu\text{g}/\ell$ )を考慮すれば、現在のところ安全だとしている。

## 7・6 地下水

我が国では農薬による地下水汚染の報告はほとんどみられない。

KrillとSonzogni<sup>186)</sup>は、ウィスコンシン州の地下水中の39種類の農薬と60種類の揮発性有機化合物をモニタリングした。

農薬については358の井戸を調べ、その内の約7%にあたる24の井戸から1種又はそれ以上の農薬を検出している。4か所の井戸からは、米国における健康に対する勧告値を越えた濃度の農薬が検出されている(表6)。

Brodieら<sup>187)</sup>は、サトウキビ栽培に使用した農薬の地下水濃度を研究している。デルタ地帯にボーリングした穴から採取した地下水中の $\gamma$ -HCH・ヘプタクロール・Hg・NO<sub>3</sub><sup>-</sup>・NO<sub>2</sub><sup>-</sup>・NH<sub>3</sub>・PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>・Na・Ka・Cl<sup>-</sup>・F<sup>-</sup>を測定し、地形上の特徴、年間降雨パターンなどについて検討した。

表6 ウィスコンシン州の井戸から検出された農薬<sup>186)</sup>

	勧告値 ( $\mu\text{g}/\ell$ )	検出数	勧告値を超えた井戸数
アトラジン	215	12	
メトリブジン	25	2	
カルボフラン	5	1	1
クロラムベン	10	1	1
DCPA代謝物	300	3	1
ジノセブ	12.5	2	
メトラクロル	25	1	
ブチレート	-	1	
アラクロール	10	1	1

米国では、農薬や他の工業化学薬品による広範囲な地下水汚染が1970年代の中期に明らかになった。このため、米国EPA等を中心とした地下水モニタリングプログラムが実行され、1979年に行われたカリフォルニアでの調査により、地下水が11種類の農薬により汚染されていることが判明した。この内の5種類は農業利用によるノンポイント発生源に由来することが突き止められている。

この調査で最もしばしば検出された農薬はDBCP(ジブロモクロプロパン)で、現在、10州の2450か所の井戸に検出されている<sup>188)</sup>。

DBCPは土壌中の線形動物用農薬として、米国では広く利用されてきたが、農村地域での地下水汚染が進行してきたことから、Burlinsonら<sup>189)</sup>は、DBCPに関連したいろいろな検討を行った。

pH4-9,40-100°Cで加水分解を行い、中間生成物2-ブロモ-3-クロプロペン(-95%)及び2,3-ジブロモプロペン(5%)を経て、安定な2-ブロモアリルアルコールを生成することを確認している。また、各温度での反応速度をアレニウスプロットして環境条件(pH7;15°C)へ外挿し、水中での半減期を141年と推定した。

Isenseeら<sup>190)</sup>は、トウモロコシ栽培実験地で、農薬の残留性と深さ1mの地下水への移動を3年間にわたって測定し、地下水試料の75%,18%,13%に、それぞれアトラジン・アラクロール・シアナジンを検出している。最高濃度はそれぞれ5.9,3.6,1.0  $\mu\text{g}/\ell$ であった。

ニューヨーク州でも1978年から地下水汚染をモニターしてきたが、最近になり、個人の井戸で農薬由来の汚染物質が高濃度で検出されるようになった。それらはアルジカルブ・カルボフラン・1,2-ジクロロ

ロパン(DCP)・1,2,3-トリクロロプロパン(TCP)で、 $100\mu\text{g}/\ell$ を超えるものであった。この対策のため、数種類の材質のものについて逆浸透処理をパイロットプラント規模で行っている。 $50\mu\text{g}/\ell$ 以上のアルジカルブの完全除去は不可能であった。DCPの除去は、薄膜コンポジット材の方が、中空繊維ポリアミドやアセチルセルロース膜よりも優れていたと報告している。

ところで、農薬の潜在的な汚染評価のためには、移動と生物化学的半減期を取り入れたスクリーニングモデルがある。しかし、土壌温度は深さと共に減少するし、微生物との反応は温度により指数関数的に影響を受けるため、これらモデルは非現実的であることを免れ得ない<sup>188)</sup>。

さらに、微生物の存在密度は一定でなく、活性な表層と数m下のレベルとでは3-4倍の違いがある。深さにつれて減少する活性な微生物の量は、土壌中有機物含有量と植物の根の深さに依存する。このような影響は、モリソル(腐食やCa・Mgなどの塩基の割合が高く砕け易い黒っぽい土壌)よりもアリゾソル(炭酸カルシウムやマグネシウム、可溶性塩類の集積した乾燥地の土壌)の方が著しい。

従って、単純なスクリーニングモデルを用いる場合でさえも、化学物質による地下水の潜在的な汚染を評価するには、移動・生化学的腐敗・微生物量などと共に、地域環境や土壌条件(降雨・有機物質・地下水位など)をも考慮する必要がある<sup>188)</sup>。

化学物質の地下水への到達は、モニタリングによって同定されているが、土壌表面から地下水までの化学物質の移動をみた研究はほとんどない。このため、こういった物理化学的性状を有する農薬が地下浸透の可能性が高いか等に関する決定的な知見はなく、ほとんどが、理論的に又は実験的に決められている<sup>188)</sup>。

土壌中での農薬の移動性は、潜在的な地下水汚染評価のための鍵とされており、土壌薄層クロマトグラフィの保持時間・オクタノール/水分配係数・分布状態・有機態炭素の分配係数のようなファクターと結びつけられて評価されてきた。しかし、移動性だけでは地下水汚染の潜在性を示す良い指標とはなり得ず、地下水面上に到達する前の、通気体に滞留している間における移動性と残留性(化学物質の変化など)を組み合わせたものの方がより良い評価が行える<sup>188)</sup>。

以上のようなことから、Juryら<sup>188)</sup>は、土壌による農薬の吸着と生物分解に対する標準指標の数学的スクリーニングモデルを用いて、農薬が地下水に到達する

潜在的能力を推定した。このモデルは、定常流・吸着平衡・深さに依存し、かつ濃度に比例する生分解性をも仮定して、土壌や環境の条件・農薬の土壌による吸着や減衰定数を設定したものである。これにより、農薬の地下水への到達時間と残留農薬濃度を予測している(表7)。

表7

3メートルの土壌層を浸透する農薬の移動時間<sup>188)</sup>

	3メートルまでの到達時間(年)	
	低汚染環境条件 <sup>1)</sup>	高汚染環境条件 <sup>2)</sup>
クロルピリホス	1314.0	137.2
DDT	51837.8	5400.1
ジスルフオン	348.6	36.6
マラチオン	390.9	41.0
メチルパラチオン	1104.5	115.3
パラチオン	2378.8	248.1
ペンタクロロフェノール	145.5	322.1
プロパクロール	93.7	10.0
トリフルラリン	1579.6	164.8
トキサフェン	4538.5	473.1
クロルタルジメチル	866.9	90.6
トリアレート	780.5	81.6
クロロタロニル	301.0	31.6
キャプタン	10.1	1.3
フェンアミフォス	39.9	4.4
シアナジン	39.3	4.4
デルドリン	2594.7	270.6
ヘプタクロール	5186.5	540.5
リニユロン	189.4	20.0
カルバリル	52.5	5.8
クロルデン	8210.2	855.5
プロメトリン	3089.3	14.3
E P T C	63.5	6.9
フォレート	134.7	15.4
アラクロール	35.4	3.37
2,4-D	7.3	1.0
ジクロロプロベン	17.7	2.1
オキサミル	4.3	0.7
リンデン	283.8	29.8
メトラクロール	42.1	4.7
ナプロバミド	67.8	7.3
ダイアジノン	21.4	2.5
2,4,5-T	20.3	2.4
エトプロフォス	28.9	3.3
アトラジン	37.6	4.2
シマジン	33.2	3.7
ジカンバ	3.5	0.6
フォノフォス	17.7	2.1
メトリブジン	8.2	1.1
カルボフラン	9.0	1.2
ターバシル	11.9	1.5
プロピレンジクロライド	12.3	1.6
モニュロン	41.9	4.6
ジウロン	85.1	9.1
アルジカルブ	10.8	1.4
ピクロラム	13.4	1.7
D B C P	18.1	2.2
プロマシル	18.6	2.2
E D B	12.5	1.6

1) 高い有機炭素含量を持ち、平均体積水分含有量の高い土壌で、最大生物活性が比較的深いところ(1m)にあり、下降移動率が小さい(0.5m/年)条件の場合。

2) 有機炭素濃度が砂質土壌のように低く、平均水分含量も小さく、最大生物活性が比較的浅い(0.5m)土壌で、下降移動率が比較的速い(1m/年)場合。

## 8 おわりに

農薬の環境問題について、主に大気と水について総説した。土壌環境と生物分解、生物環境（水生及び陸生の生物やヒト）、毒性、分析、クロルデン等の最近

の話題などについても述べるつもりであったが、何分にも膨大な資料の量と限られた時間のため、今回は当所に最も関係のあると思われる大気と水に限って報告した。機会があればこれらについても述べてみたいと考えている。

## 文 献

- 1) R.Carson: Silent Springs,青木築一訳「生と死の妙薬」(昭和37年,新潮社),「沈黙の春」(昭和49年,新潮文庫)
- 2) 立川涼: 保存性有機塩素化合物の環境動態, 衛生化学, 31, (P-1)-(P-7), 1985.
- 3) 榎本隆: 有機塩素化合物の食品及び人体における動態, 衛生化学, 31, (P-8)-(P-12), 1985.
- 4) 斉藤行生: 有害化学物質のモニタリング, 食品衛生研究, 34, 1003-1018, 1984.
- 5) 武田明治: 農薬残留の最近の動向, 公衆衛生, 45, 380-384, 1981.
- 6) 厚生省母乳農薬汚染研究班: 食衛誌, 13, 438-450, 1972.;阿部純子ら: 日衛誌, 29, 93, 1974.;井上知明ら: 血液中の有機塩素系残留農薬について, 京都府衛公研年報, [25], 123-125, 1980.
- 7) W.Durham and J.Armstrong: Insecticide Content of Diet and Body Fat of Alaskan Natives, Science, 124, 1880-1881, 1961.
- 8) W.Hays, Jun. et.al.: Storage of Insecticides in French People, Nature, 199, 1189-1191, 1963.
- 9) 武田明治: 食品中の残留農薬分析法, 食品衛生研究, 34, 1019-1045, 1984.
- 10) R.Richards et.al.: Pesticides in Rainwater in the Northeastern United States, Nature, 327, 129-131, 1987.
- 11) 伏脇裕一ら: 除草剤CNPによる環境汚染, 用水と廃水, 27, 463-469, 1985.
- 12) 斉藤行雄ら: 農薬の環境内動態について-淡水魚中の有機塩素系農薬-, 富山衛研年報, [7], 196-200, 1984.
- 13) G.Wheatley and J.Hardman: Indications of the Presence of Organochlorine Insecticides in Rainwater in Central England, Nature, 207, 486-487, 1965.
- 14) 後藤真康ら: 農薬と農薬取締法の解説, 中央法規, 1972.
- 15) 間瀬定明: 最近の農薬, 広川書店, 1964.
- 16) 環境庁環境保健部保健調査室: 昭和62年版化学物質と環境, 1987.
- 17) 土本一郎: 改正化審法の施行状況とTBT化合物等々の指定化学物質に関する環境汚染防止対策, 公害と対策, 24, 1109-1116, 1988.
- 18) 荒井真一: 諸外国におけるトリブチルスズ化合物に関する環境汚染対策, 公害と対策, 24, 1081-1085, 1988.
- 19) 横孝雄: 食品規格に関する国際的動向, 公衆衛生, 45, 391-396, 1981.
- 20) W.Dale and G.Quinby: Chlorinated Insecticides in the Body Fat of People in the United States, Science, 142, 593-595, 1963.
- 21) N.Moor and C.Walker: Organic Chlorine Insecticides Residues in Wild Birds, Nature, 201, 1072-1073, 1964.
- 22) N.Moor and J.Tatton: Organochlorine Insecticide Residues in the Eggs of Sea Birds, ibid, 207, 42-43, 1965.
- 23) News: Pesticides in the Environment, ibid, 207, 695-696, 1965.
- 24) W.Sladen et.al.: DDT Residues in Adelie Penguins and a Crabeater Seal from Antarctica, ibid, 210, 670-673, 1966.
- 25) J.Robinson and A.McGill: Organochlorine Insecticide Residues in Complete Prepared Meals in Great Britain during 1965, ibid, 212, 1037-1034, 1966.

- 26) J.Robinson et.al. : Organochlorine Residues in Marine Organisms, *ibid*, **214**, 1307-1311, 1967.
- 27) P.Antommara et.al. : Airborne Particulates in Pittsburgh : Association with p,p'-DDT, *Science*, **150**, 1476-1477, 1965.
- 28) D.Abbott et.al. : Organochlorine Pesticides in the Atmospheric Environment, *Nature*, **208**, 1317-1318, 1965.
- 29) J.Fades : Pesticide Residues in the Irish Environment, *ibid*, **210**, 650-653, 1966.
- 30) D.Abbott et.al. : Organochlorine Pesticides in the Atmosphere, *ibid*, **211**, 259-261, 1966.
- 31) J.Tatton and H.Ruzicka : Organochlorine Pesticides in Antarctica, *ibid*, **215**, 346-348, 1967.
- 32) A.Cooke : Shell thinning in Avian Eggs by Environmental Pollutants, *Environ. Pollut.*, **4**, 85-152, 1973.
- 33) D.Holmes et.al. : Chlorinated Hydrocarbons in British Wildlife, *Nature*, **216**, 227-229, 1967.
- 34) A.Holden and K.Marsden : Organochlorine Pesticides in Seals and Porpoises, *ibid*, **216**, 1274-1276, 1967.
- 35) A.McGill et.al. : Residues of Dieldrin (HEOD) in Complete Prepared Meals in Great Britain during 1967, *ibid*, **221**, 761-762, 1969.
- 36) J.Koeman et.al. : Chlorinated Biphenyls in Fish, Mussels and Birds from the River Rhine and the Netherlands Coastal Area, *ibid*, **221**, 1126-1128, 1969.
- 37) S.Jensen et.al. : DDT and PCB in Marine Animals from Swedish Waters, *ibid*, **224**, 247-250, 1969.
- 38) 磯野直秀 : 化学物質と人間;PCBの過去・現在・未来, 中公新書, 1975.
- 39) 日本公衆衛生協会 : 環境保健レポート (特集・PCB), [14], 1972.
- 40) 同, [18], 1973.
- 41) 同, (水銀・PCBに関する全国環境調査結果), [33], 1975.
- 42) G.Woodwell et.al. : DDT in the Biosphere ; Where Does It Go ?, *Science*, **174**, 1101-1107, 1971.
- 43) R.Risebrough et.al. : Polychlorinated Biphenyls in the Global Ecosystem, *Nature*, **220**, 1098-1102, 1968.
- 44) G.Woodwell et.al. : DDT Residues in an East Coast Estuary ; A Case of Biological Concentration of a Persistent Insecticide, *Science*, **156**, 821-824, 1967.
- 45) L.Fishbein : Chromatographic and Biological Aspects of DDT and its Metabolites (Chromatographic Reviews), *J.Chromatogr.*, **98**, 177-251, 1974.
- 46) H.Harrison et.al. : Systems Studies of DDT Transport, *Science*, **170**, 503-508, 1970.
- 47) K.Tarrant and J.Tatton : Organochlorine Pesticides in Rainwater in the British Isles, *Nature*, **219**, 725-727, 1968.
- 48) D.Peel : Organochlorine Residues in Antarctic Snow, *Nature*, **254**, 324-325, 1975.
- 49) R.Risebrough et.al. : Transfer of Chlorinated Biphenyls to Antarctica, *Nature*, **264**, 738-739, 1976.
- 50) R.Risebrough et.al. : Pesticides ; Transatlantic Movements in the Northeast Trades, *Science*, **159**, 1233-1236, 1968.
- 51) R.Eisenreich et.al. : New DDT Input to North America ; Atmospheric Deposition, *Chemosphere*, **14**, 1167-1173, 1985.
- 52) J.Jan et.al : Atmospheric Contamination with Polychlorinated Biphenyls in Bela Krajina (Yugoslavia) Emissions from Industrial Plant, Landfill, and River Areas, *ibid*, **17**, 809-813, 1988.
- 53) T.Peterle : DDT in Antarctic Snow, *Nature*, **224**, 620, 1969.
- 54) G.Harvey et.al. : Polychlorobiphenyls in North Atlantic Ocean Water, *Science*, **180**, 643-644, 1973.
- 55) H.Thomas : DDT ; An Unrecognized Source of Polychlorinated Biphenyls, *Science*, **180**, 578-579, 1973.



- 56) 花井義道ら：農薬による大気汚染(2)環境実態調査，第26回大気汚染学会講演要旨集，814，1985.
- 57) 樋田博ら：農薬による大気汚染(3)，第27回大気汚染学会講演要旨集，345，1986.
- 58) 樋田博ら：農薬による大気汚染(4)，第28回大気汚染学会講演要旨集，335，1987.
- 59) 宇野正清：雨水中の農薬に関する研究，全国公害研会誌，11，23-26，1986.
- 60) R.Wittlinger and K.Ballschmiter：Global Baseline Pollution Studies；Congener Specific Determination of PCB and Occurrence of  $\alpha$ -and  $\gamma$ -HCH, 4, 4'-DDE and 4, 4'-DDT in Continental Air, *Chemosphere*, 16, 2497-2513, 1987.
- 61) C.Lloyd-Jones：Evaporation of DDT, *Nature*, 229, 65-66, 1971.
- 62) J.Seiber et.al.：Models for Assessing the Volatilization of Herbicides Applied to Flooded Rice Fields, *Chemosphere*, 15, 127-138, 1986.
- 63) 樋田博ら：農薬による大気汚染(1)；揮発速度，第26回大気汚染学会講演要旨集，557，1985.
- 64) P.Larsson and L.Okla：An Attempt to Measure the Flow of Chlorinated Hydrocarbons, such as PCBs, from Water to Air in the Field, *Environ. Pollut.*, 44, 219-225, 1987.
- 65) P.Doskey and A.Andren：Modelling the Flux of Atmospheric Polychlorinated Biphenyls across the Air/Water Interface, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 705-711, 1981.
- 66) E.Atlas et.al.：Air-Sea Exchange of High Molecular Weight Organic Pollutants；Laboratory Studies, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 283-286, 1982.
- 67) P.Larsson：Transport of  $^{14}$ C-labelled PCB-compounds from Sediment to Water and from Water to Air in Laboratory Model Systems, *Water Research*, 17, 1317-1326, 1983.
- 68) P.Larsson：Change in PCB (ClophenA50) Composition when Transported from Sediment to Air in Aquatic Model Systems, *Environ. Pollut. Series B*, 9, 81-84, 1985a.
- 69) T.Lavy et.al.：Exposure Measurements of Applicators Spraying (2,4,5-Trichlorophenoxy) Acetic Acid in the Forest, *J. Agric. Food Chem.*, 28, 626-630, 1980.
- 70) 西川孝蔵：農薬散布による散布者の農薬ばく露について，石川県衛生公害研究所年報，22，308-309，1986.
- 71) C.Nilsson and O.Nygren：Determination of Mancozeb in Air；Occupational Exposure during its Use in Control of Potato Late Blight, *Chemosphere*, 16, 10-12, 1987.
- 72) A.Mosire et.al.：Photochemical Decomposition of DDT by a Free-Radical Mechanism, *Science*, 164, 1083-1085, 1969.
- 73) J.Woodrow et.al.：Rates of Transformation of Trifluraline and Parathion Vapors in Air, *J. Agric. Food Chem.* 26, 1312-1316, 1978.
- 74) J.Benoitguyod et.al.：Degradation of MCPA by Ozone and Light, *Water Res.*, 20, 67-72, 1986.
- 75) P.Clapes et.al.：Degradation of MCPA by Photochemical Methods, *Chemosphere*, 15, 395-401, 1986.
- 76) T.Clark and D.Watkins：Photolysis of Triadimenol, *ibid*, 15, 765-770, 1986.
- 77) W.Abdou et. al.：Photochemistry of Pesticides；Comparative Photochemical Studies on Car-bendazim and Benlate in Aqueous Hydrochloric Acid, *Chemosphere*, 15, 1063-1071, 1986.
- 78) 児玉剛則，小川純資：環境中におけるデイルドリンの分布とその挙動，愛知県公害調査センター所報，[12]，21-25，1984.
- 79) M.Ghassemi et.al.：Estimating Drift and Exposure due to Aerial Application of Insecticides in Forests, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 510-514, 1982.
- 80) C.Miller：A Mathematical Model of Aerial Deposition of Pesticides from Aircraft, *ibid*, 14, 824-831, 1980.
- 81) M.Newton et.al.：Fate of Glyphosate in an Oregon Forest Ecosystem, *J. Agric. Food Chem.*, 32, 1144-1151, 1984.

- 82) 戸倉正人ら：有機燐剤の空中散布とボラの死亡，水産増殖，17，237-240，1970.
- 83) 近藤平一郎ら：養殖漁場における魚体へい死に伴う農薬散布と水質変化に関する一知見，徳島県公害センター年報，〔5〕，137-140，1979.
- 84) 山本政利ら：マツクイムシ薬剤防除による環境影響調査について，静岡県衛生研究所報告，〔23〕，65-72，1980.
- 85) 犬山義晴：松くい虫薬剤防除空中散布に伴うスミチオンの残留調査について，島根県衛生公害研究所報，〔22〕，131，1981.
- 86) 大前利隆ら：農薬の空中散布に伴う水系への流出，奈良県衛生研究所年報，〔15〕，89-93，1981.
- 87) 石田喜朗ら：農薬空中散布後における薬剤の水系への移行と残留，石川県衛生公害研究所年報，〔18〕，310-315，1982.
- 88) 犬山義晴：松くい虫薬剤防除空中散布に伴うスミチオン・NACの残留調査について，島根県衛生公害研究所報，〔24〕，64-65，1982.
- 89) 犬山義晴，桐原洋修：同上，〔25〕，73-74，1984.
- 90) 同上，〔26〕，111-112，1985.
- 91) 兼俊明夫ら：空中散布に伴うフェニトロチオンの河川水および土壌における残留，北海道立衛生研究所報，〔33〕，110-113，1983.
- 92) 斉藤和洋ら：空中散布に伴う薬剤の閉鎖水系での消長について，宮崎県衛生研究所報，〔24〕，42-44，1983.
- 93) 池間修宏ら：マツクイ虫防除のため空中および地上散布されたスミチオン薬剤の水系への移行について，沖なわ県公害衛生研究所報，〔17〕，37-43，1983.
- 94) 池間修宏ら：マツクイ虫防除のため空中散布されたスミチオン薬剤の水系への移行について，同上，〔19〕，59-62，1985.
- 95) 城間勇ら：同上，〔20〕，96-99，1987.
- 96) T.Tsukioka：Determination of the Fungicide Tricyclazole in River Water, Soil and Animal Samples, *Analyst*, 113, 193-195, 1988.
- 97) R.Grover et.al.：Multidetector Gas Chromatographic Determination and Confirmation of Airborne Triallate Residues in Saskatchewan, *J. Agric. Food Chem.*, 29, 1082-1084, 1981.
- 98) J.Hellawell：Toxic Substances in Rivers and Streams, *Environ. Pollut.*, 50, 61-85, 1988.
- 99) D.Haith：Simulated Regional Variations in Pesticide Runoff, *J. Environ. Qual.*, 15, 5-8, 1986.
- 100) D.Haith：Variability of Pesticide Loads to Surface Waters, *J. Water Pollut. Control Fed.* 57, 1062-1067, 1985.
- 101) M.Cohen and W.Steinmetz：Foliar Washoff of Pesticides by Rainfall, *Environ. Sci. Technol.* 20, 521-523, 1986.
- 102) L.Mcdowell et.al.：Methyl parathion and EPN Washoff from Cotton Plants by Simulated Rainfall, *ibid*, 18, 423-427, 1984.
- 103) J.Gaynor and V.Volk：Runoff Losses of Atrazine and Terbutryn from Unlimed and Limed Soil, *ibid*, 15, 440-443, 1981.
- 104) G.Willis et.al.：Permethrin Washoff from Cotton Plants by Simulated Rainfall, *J. Environ. Qual.*, 15, 116-120, 1986.
- 105) R.Wauchope：Tilted-bed Simulation of Erosion and Chemical Runoff from Agricultural Fields. II. Effects of Formulation on Atrazine Runoff, *ibid.*, 16, 212-216, 1987.
- 106) D.Haith：Extreme Event Analysis of Pesticide Loads to Surface Waters, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 59, 284-288, 1987.
- 107) 森喜博ら：集中豪雨の影響で起った倉庫の農薬流出による紀の川の農薬調査結果について，和歌山県衛生公害研究センター年報，〔29〕，211-216，1982.
- 108) 陰地義樹ら：台風災害に伴う農薬流出事故について，奈良県衛生研究所年報，〔17〕，101-103，1982.

- 109) 工藤幸子ら：千葉県衛生研究所報告, [1], 41, 1978., [2], 51, 1978.; 山本政利ら：静岡県衛生研究所報告, [21], 21, 1978.; 石川雅章ら：静岡県衛生研究所報告, [23], 73, 1980.
- 110) J.Means and R.Wijayarathne : Role of Natural Colloids in the Transport of Hydrophobic Pollutants, *Science*, **215**, 968-970, 1982.
- 111) Y.Yamato et.al. : Behaviour of HCH (1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane) Residue in the Aquatic Environment, *Water Res.*, **14**, 247-251, 1980.
- 112) M.Sharom et.al. : Persistence of 12 Insecticides in Water, *ibid.*, **14**, 1089-1093, 1980.
- 113) G.Markin et.al. : Translocation and Fate of the Insecticide Mirex within a Bahia Grass Pasture Ecosystem, *Environ. Pollut. Ser A*, **26**, 227-241, 1981.
- 114) D.Wells and A.Cowan : Fate and Distribution of the Mothproofing Agents Dieldrin and Eulan WA New in Loch Leven, Kinross, 1964-1979, *Environ. Pollut. Ser B*, **7**, 11-33, 1984.
- 115) 土橋均・辰野道昭：有機リン系農薬ダイアジノン，ジクロロボスの水溶液あるいは塩酸性溶液中での分解物の同定と経時変化，*衛生化学*, **34**, 371-375, 1988.
- 116) R.Zepp and P.Schlottzauer : Influence of Algae on Photolysis Rates of Chemicals in Water, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 462-468, 1983.
- 117) W.Draper and D.Crosby : Hydrogen Peroxide and Hydroxyl Radical ; Intermediates in Indirect Photolysis Reactions in Water, *J. Agric. Food chem.* : **29**, 699-702, 1981.
- 118) 田中昭雄ら：水中の微量農薬の分析とその魚毒性に関する研究(1)水中の微量有機りん剤の失活について，群馬県衛生公害研究所報, [15], 113-118, 1983.
- 119) P.Meallier et.al. : Photochemistry of Bis Phenyl Carbamates in Aqueous Solutions, *Chemosphere*, **16**, 513-517, 1987.
- 120) A.Acher : The Fate of Organic Pollutants in Frozen Waters ; Sunlight Photodecomposition of Uracil Herbicides in Frozen Aqueous Solutions, *Water Res.*, **16**, 405-410, 1982.
- 121) S.Bank and R.Tyrrell : Kinetics and Mechanism of Alkaline and Acidic Hydrolysis of Aldicarb, *J. Agric. Food Chem.* **32**, 1223-1232, 1984.
- 122) W.Sherman et.al. : Dechlorination of DDT in Solution by Ionizing Radiation, *Nature*, **232**, 117-118, 1971.
- 123) C.Heckman : Pesticide Effects on Aquatic Habitats, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 48A-57A, 1982.
- 124) C.Walker : Kinetic Models for Predicting Bioaccumulation of Pollutants in Ecosystems, *Environ. Pollut.*, **44**, 227-240, 1987.
- 125) C.Wurster and D.Wingate : DDT Residues and Declining Reproduction in the Bermuda Petrel, *Science*, **159**, 979-981, 1968.
- 126) J.Cox : Accumulation of DDT Residues in *Triphoturus Mexicanus* from the Gulf of California, *ibid.*, **227**, 192-193, 1970.
- 127) L.Eberhardt et.al. : Food Chain Model for DDT Kinetics in Freshwater Marsh, *Nature*, **230**, 60-62, 1971.
- 128) S.Moore and R.Harriss : Effects of Polychlorinated Biphenyl on Marine Phytoplankton Communities, *ibid.*, **240**, 356-358, 1972.
- 129) S.Jensen et.al. : PCB Contamination from Boat Bottom Paint and Levels of PCB in Plankton outside a Polluted Area, *ibid.*, **240**, 358-360, 1972.
- 130) T.Tooby and F.Durbin : Lindane Residue Accumulation and Elimination in Rainbow Trout and Roach, *Environ. Pollut.*, **8**, 79-89, 1975.
- 131) G.Gunkel and B.Streit : Mechanisms of Bioaccumulation of a Herbicide (Atrazine, s-Triazine) in a Freshwater Mollusc and a Fish, *Water Res.*, **14**, 1573-1584, 1980.

- 132) P. Hansen : Uptake and Transfer of the Chlorinated Hydrocarbon Lindane ( $\gamma$ -BHC) in a Laboratory Fresh Water Food Chain, *Environ. Pollut. (Series A)*, **21**, 97-108, 1980.
- 133) J. Canton et al. : Toxicity, Accumulation and Elimination Studies of  $\alpha$ -Hexachlorocyclohexane ( $\alpha$ -HCH) with Freshwater Organisms of Different Trophic Levels, *Water Res.*, **9**, 1163-1169, 1975.
- 134) B. Oliver and A. Niimi : Trophodynamic Analysis of Polychlorinated Biphenyl Congeners and Other Chlorinated Hydrocarbons in the Lake Ontario Ecosystem, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 388-397, 1988.
- 135) D. Hawker and D. Connell : Octanol-Water Partition Coefficients of Polychlorinated Biphenyl Congeners, *ibid.*, **22**, 382-387, 1988.
- 136) A. Opperhuizen and S. Schrap : Uptake Efficiencies of Two Polychlorobiphenyls in Fish after Dietary Exposure to Five Different Concentrations, *Chemosphere*, **17**, 253-262, 1988.
- 137) A. Subramanian et al. : Gain and Loss Rates and Biological Half-life of PCBs and DDE in the Bodies of Adelle Penguins, *Environ. Pollut.*, **43**, 39-46, 1987.
- 138) J. Lay : Influence of Chemicals upon Plankton in Freshwater Systems, *Chemosphere*, **16**, 581-588, 1987.
- 139) S. Lal et al. : Bioconcentration and Metabolism of DDT, Fenitrothion and Chlorpyrifos by the Blue-Green Algae *Anabaena* sp. and *Aulosira fertilissima*, *Environ. Pollut.*, **46**, 187-196, 1987.
- 140) S. Schimmel et al. : Acute Toxicity, Bioconcentration and Persistence of AC222, 705, Benthiocarb, Chlorpyrifos, Fenvalerate, Methyl Parathion and Permethrin in the Estuarine Environment, *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 104-113, 1983.
- 141) B. Oliver and A. Niimi : Bioconcentration of Chlorobenzenes from Water by Rainbow Trout ; Correlations with Partition Coefficients and Environmental Residues, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 287-291, 1983.
- 142) J. Huckins et al. : Fate of Kepone and Mirex in the Aquatic Environment, *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 1020-1027, 1982.
- 143) C. Chiou et al. : Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 502-508, 1986.
- 144) 中村又善・大崎靖彦 : 環境における農薬に関する研究 II ; 筑後平野の河川水系における農薬の実態調査, *全国公害研会誌*, **9**, 35-39, 1984.
- 145) C. Cooper et al. : Residual Pesticide Concentration in Bear Creek, Mississippi, 1976 to 1979, *J. Environ. Qual.*, **16**, 69-72, 1987.
- 146) D. Wynne : The Potential Impact of Pesticides on the Kinneret and its Watershed, over the Period 1980-1984, *Environ. Pollut. (Ser. A)*, **42**, 373-386, 1986.
- 147) A. Douabul et al. : Residues of Organochlorine Pesticides in Environmental Samples from the Shatt al-Arab River, Iraq, *Environ. Pollut.*, **43**, 175-187, 1987.
- 148) 黒崎裕人ら : 河川水中および底質中の農薬の微量分析 III ; 河川水中の有機りん系農薬の分析法について, *新潟県公害研究所研究報告*, [8], 70-74, 1983.
- 149) 松本正義 : 市内河川における有機りん系農薬の分布に関する研究 ; かつら川河川水中の有機りん系農薬の経月変化, *京都市衛生研究所年報*, [51], 58-59, 1985.
- 150) A. Laplanche et al. : Modelization de L'évolution du Parathion dans le Milieu Naturel Sur un Pilote de Laboratoire, **15**, 599-607, 1981.
- 151) T. Albanis et al. : Organophosphorous and Carbamates Pesticide Residues in the Aquatic System of Ioannina Basin and Kalamas River (Greece), *Chemosphere*, **15**, 1023-1034, 1986.
- 152) A. Little et al. : Study on State-of-the-Art of Dioxin from Combustion Sources, *The American Society of Mechanical Engineers*, New York, 1981.

- 153) D.Firestone et.al. : Determination of Polychlorodibenzo-p-dioxin and Related Compounds in Commercial Chlorophenols, J. AOAC, 55, 85-95, 1972.
- 154) C.Rappe : Analysis of Polychlorinated Dioxin and Furans, Environ. Sci. Technol., 18, 78A-90A, 1984.
- 155) T.Yamagishi et.al. : Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in commercial Diphenyl Ether Herbicides, and in Freshwater Fish collected from the Application Area, Chemosphere, 10, 1137-1144, 1981.
- 156) 伏脇裕一ら : 除草剤CNPによる環境汚染, 用水と廃水, 27, 463-469, 1985.
- 157) 飯田勝彦ら : 環境汚染物質の水生生物への影響Ⅱ ; 水田用除草剤の酒わ川水系における実態調査, 神奈川県公害センター年報, [13], 50, 1981.
- 158) 飯田勝彦・井口潔 : 酒わ川水系における水田除草剤CNPの消長, 神奈川県公害センター研究報告, [5], 39-44, 1983.
- 159) 金島弘恭ら : 水田除草剤CNPの河川水および淡水魚における残留実態調査, 北海道立衛生研究所報, [34], 54-57, 1984.
- 160) 加藤由美ら : 仙台市におけるジフェニルエーテル系除草剤による環境汚染(第3報)-水質・底質-, 仙台市衛生試験所報, [16], 295-299, 1986.
- 161) 鈴木俊雄ら : 仙台市におけるジフェニルエーテル系除草剤による環境汚染(第1報)環境水, 同上, [15], 254-261, 1985.
- 162) 本村秀章ら : 長崎県内河川の水田用除草剤について, 長崎県衛生公害研究所報, [27], 66-71, 1985.
- 163) 塚林宏ら : 水田除草剤の水系での消長と魚鳥への残留, 石川県衛生公害研究所年報, [23], 279-285, 1986.
- 164) 伊藤孝一ら : 除草剤CNPの河川水の残留濃度の推移と微生物分解率について, 宮城県保健環境センター年報, [4], 113-116, 1986.
- 165) 辻沢広ら : 紀の川水域におけるジフェニルエーテル系除草剤の調査について, 和衛公研年報, [33], 42-47, 1987.
- 166) 飯塚宏栄・岩なで才次郎 : 水田除草剤の河川水への流出, 用水と廃水, 24, 629-635, 1982.
- 167) 伏脇裕一ら : 除草剤CNPの微生物分解性の評価Ⅱ, 第19回水質汚濁学会講演集, 165-166, 1985.
- 168) 小川宏ら : 農薬の中毒防止に関する研究 XXV ; 水田除草剤CNPの水中における消長, 北海道立衛生研究所報, [33], 145-146, 1983.
- 169) 伏脇裕一ら : 除草剤CNPの微生物分解性の評価Ⅲ, 第20回水質汚濁学会講演集, 189-190, 1986.
- 170) 加藤恵ら : 残留農薬に関する調査研究 X ; 底質におけるCNP代謝物の残留, 仙台市衛生試験所報, [14], 254-260, 1985.
- 171) 小野洋・中西準子 : 除草剤CNPの河川における挙動, 第20回水質汚濁学会講演集, 187-188, 1986.
- 172) 同上 : かすみヶ浦の農薬汚染, 水質汚濁研究, 9, 412-415, 1986.
- 173) 高橋政教ら : 青森県における水道水中の有機ハロゲン化合物について, 青森県衛生研究所報, [23], 14-21, 1986.
- 174) 大田信広ら : 水田除草剤の河川水への流出と飲料水への影響について, 兵庫県衛生研究所報, [18], 61-63, 1983.
- 175) 木戸一博ら : 飲料水中におけるPCN及びHCBの実態調査, 宮城県衛生研究所年報, [56], 111-112, 1980.
- 176) F.Saleh et.al. : Selected Organic Pesticides, Occurrence, Transformation, and Removal from Domestic Wastewater, J. Water Pollut. Control Fed., 52, 19-28, 1980.
- 177) D.Harper et.al. : BHC Residues of Domestic Origin ; A Significant Factor in Pollution of Freshwater in Northern Ireland, Environ. Pollut., 12, 223-233, 1977.
- 178) A.Mcintyre and J.Lester : Polychlorinated Biphenyl and Organochlorine Insecticide Concentrations in Forty Sewage Sludges in England, Environ. Pollut. (Ser B), 3, 225-230, 1982.

- 179) N.Hill et.al. : Behavior of Chlorophenoxy Herbicides during Primary Sedimentation, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **57**, 60-67, 1985.
- 180) 足立一彦ら：水道水中の農薬および有機リン酸トリエステルについて, 兵庫県衛生研究所研究報告, [19], 1-6, 1984.
- 181) Y.Yamato and M.Suzuki : Occurrence of Herbicide Oxadiazon in Surface Waters and Tap Water, *Water Res.*, **14**, 1435-1438, 1980.
- 182) 高橋保雄ら：水中のCNPとNIP, 東京都立衛生研究所研究年報, [30-1], 224-226, 1979.
- 183) 宮崎洋子ら：河川水を水源とする県内の上水道の原水と浄水に含まれる除草剤CNPとクロメトキシニルについて, 大分県公害衛生センター年報, [12], 28-32, 1984.
- 184) 松尾無子ら：水道水に係るCNP濃度について, 秋田県衛生科学研究所報, [29], 85-87, 1985.
- 185) 鈴木敏政ら：水道原水及び浄水中におけるCNPとX-52の実態調査, 埼玉衛研所報, [20], 47-52, 1986.
- 186) R.Krill and W.Sonzogni : Chemical Monitoring of Wisconsin's Groundwater, *J. AWWA*, **78**, 70-75, 1986.
- 187) J.Brodie et.al. : Residues Related to Agricultural Chemicals in the Groundwaters of the Burdekin River Delta, North Queensland, *Environ. Pollut. (Ser. B)*, **8**, 187-215, 1984.
- 188) W.Jury et.al. : Evaluation of Pesticide Groundwater Pollution Potential from Standard Indices of Soil-Chemical Adsorption and Biodegradation, *J. Environ. Qual.*, **16**, 422-428, 1987.
- 189) N.Burlinson et.al. : Kinetics and Products of Hydrolysis of 1,2-dibromo-3-chloropropane, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 627-632, 1982.
- 190) A.Isensee et.al. : Groundwater Residues of Atrazine, Alachlor, and Cyanazine under No-Tillage Practices, *Chemosphere*, **17**, 165-174, 1988.
- 191) J.Baier et.al. : Using Reverse Osmosis to remove Agricultural Chemicals from Groundwater, *J. Am. Water Works Assoc.*, **79**, 55-60, 1987.