

文献 番号	散布場所	散布方法	気象状況(農薬散布日、H3/9/3)		農薬の種類	散布量(有効 成分量として)	分析成分	散布区か らの距離 (m)	採取高 さ(m)	測定値($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 0~2日後
			気温($^{\circ}\text{C}$)	湿度(%)						
7	ゴルフ場 (栃木県)	地上散布	31	70	スミチオン乳剤(フェニトロチオン50%)	0.5ml/m ²	フェニトロチオン	0	0.15	1.21~5.99
						0.4g/m ²	イプロチオラン		0.7	0.35~1.47
					0.5g/m ²		フルトラニル		0.15	0.11~0.56
						0.7			0.19~0.83	
					1.5g/m ²	トルクロホスチル	0.15		nd~0.25	
							0.7		nd~0.22	
					0.25g/m ²	シマジン	0.15		nd~0.47	
							0.7		nd~0.12	
					0.7	nd~0.18				
					0.7	1.23~14.4				
0.7	nd~0.04									

nd: not detected

ゴルフ場における大気中農薬調査

長谷川 敦子, 本多 久男
須山 芳明, 矢島 巖
神奈川県環境科学センター
(〒254 平塚市中原下宿842)

[平成 5 年 1 月 6 日受理]

Measurement of Pesticides in Atmosphere over Golf Course

Atsuko HASEGAWA, Hisao HONDA,
Yoshiaki SUYAMA and Iwao YAJIMA
Kanagawa Environmental Research Center
(842, Nakahara-Shimojuku, Hiratsuka 254)

[Received January, 6, 1993]

Summary

Concentrations of airborne pesticides were measured. Sampling sites were located in golf courses in Kanagawa prefecture. Twelve pesticides detected were as followed: isoxathion, chlorpyrifos, diazinon, fenitrothion, echlomezole, chlorotharonyl, chloroneb, tolclophosmethyl, simazine, butamifos, benfluralin and pendimethalin. Air sample was passed through a SEP-PAK silica cartridge column by diaphragm air pump. The pesticides collected were eluted with 5ml of acetone, and determined by gas chromatography equipped with electron capture detector and flame thermionic detector. Recoveries of 19 pesticides were 70~100% and those of 2 pesticides were 50~70%. Temperature, wind direction and volatilization rates of pesticides affected to these concentrations in air. Concentrations of diazinon, fenitrothion, chlorotharonyl and isoxathion were higher in daytime and lower in night time. Maximum allowed concentrations of pesticides in air were estimated from relationship between acceptable daily intake (ADI) and LD₅₀. No pesticides were over these concentrations.

Key words: pesticide analysis, gas chromatography, SEP-PAK, air pollution, golf course.

1. はじめに

数年前からゴルフ場で使用されている農薬類が新たな環境汚染の要因として問題とされるようになってきた¹⁾。神奈川県には図 1 に示すように 52ヶ所のゴルフ場がほぼ全県下に散らばり、県面積の約 2% を占めている。これらのゴルフ場では 1ヶ所当たり 18ホール換算で年間約 2t の農薬が使用されている。農薬による環境汚染の問題は主に水質、水源汚染の危険という観点でとらえられることが多いが、環境汚染を総合的に評価するために

は大気もまた重要なファクターであり、いくつかの調査結果が報告されている^{2,3)}。しかしゴルフ場で農薬を散布することにより大気汚染が起こるのか、起こるとしたらどの程度か、どのくらいの期間続くのかといったことはほとんどわかっていなかった。人への健康影響の可能性という点から考えると、なるべく長期にわたって濃度の把握ができることが望ましいので、簡易な方法で多くの農薬を測定できる測定法で調査を行った⁴⁾。

本県では平成元年度より水質とともに大気についても、ゴルフ場で使用される農薬による環境汚染の実態調

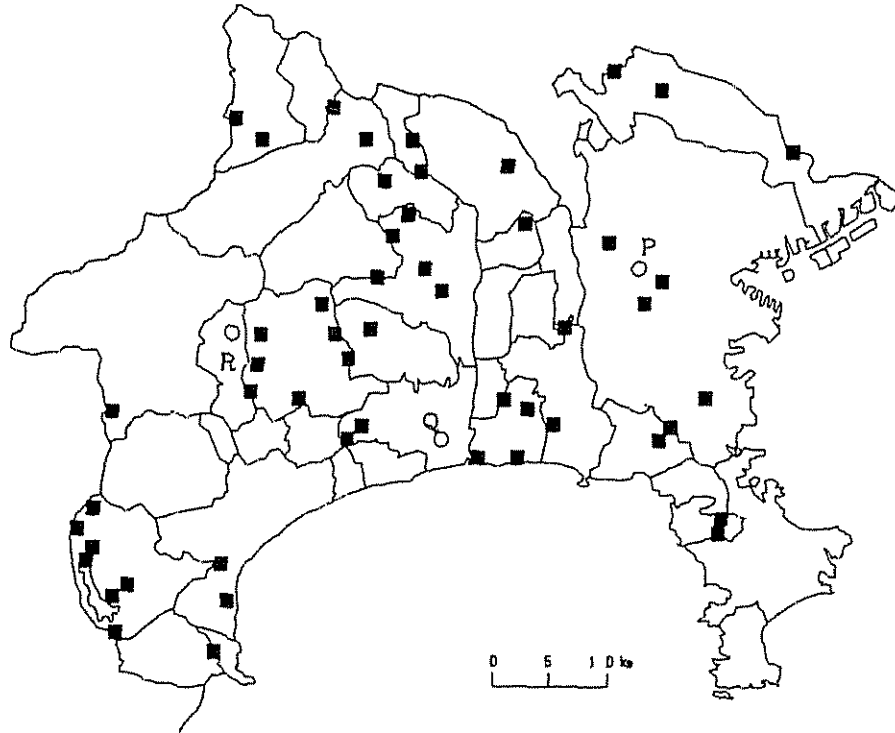


Fig. 1 Golf courses in Kanagawa prefecture

- : Golf course;
- : Sampling sites of pesticides monitoring.
- P: Yokohama, residential area;
- Q: Hiratsuka, industrial area;
- R: Matsuda, hilly area;

査を行ってきた。本報では調査対象となった21種類の農薬について、県内12カ所のゴルフ場で行った調査結果について報告する。

2. 実験

2.1 対象農薬

県内の全ゴルフ場を対象に行われた農薬の使用実態のアンケート調査の結果から、殺虫剤、殺菌剤、除草剤等の項目別に使用量の多い上位5品目を選んだ。また環境庁、厚生省が水質について暫定指導指針を定めた農薬を合わせて、そのうちガスクロマトグラフでの分析に適しているものを対象農薬とした。対象農薬を表1に示す。

2.2 捕集方法

Sep-Pak silica カートリッジをアセトン20mlで洗浄し、純窒素ガスを通気して乾燥させたものを捕集管とした。ポンプ、フィルター、デジタル積算流量計等を組み合わせた試料採取装置に接続し、1ℓ/minの流速で24時間または6時間大気試料を採取した。試料採取装置を図2に示す。

2.3 分析方法

大気試料を採取した捕集管にアセトン5mlを通して目的物質を抽出した。窒素ガスを吹き付けて1mlに濃縮したものを試験溶液とし、ECD及びFTD付きガスクロマトグラフで定量した。分析条件を表2に、クロマトグラムを例を図3に示す。

2.4 検討結果

本調査に用いた分析法⁴⁾において、回収率が70~100%の農薬は19種類、50~70%の農薬は2種類であった。

市販のSep-Pakカートリッジを捕集管として利用して大気中の化学物質を測定する方法についてはすでにいくつかの報告がなされている^{3,5,6)}。市販品を用いることにより品質のそろった捕集管を簡単に作成できる。また捕集した試料をアセトンで抽出して濃縮し、GC分析するという簡易な操作で多種類の農薬を同時分析できた。

3. ゴルフ場における大気中農薬濃度

3.1 調査概要

平成元年度より、市街地、住宅近接地、山間部、リゾー

Table 1 List of pesticides analyzed in this study

Pesticides	Formula	M.W.	V.P. (torr)
Insecticides			
1 Isoxathion	C13H16N04PS	313.3	1.2×10^{-5} (25°C)
2 Isofenphos	C15H24N04PS	345.4	4×10^{-5} (20°C)
3 Chlorpyrifos	C9H11N03PSC13	350.6	1.9×10^{-5} (25°C)
4 Diazinon	C12H21N2O3PS	304.3	8.4×10^{-5} (20°C)
5 Trichlorfon	C4H8O4PC13	257.4	7.8×10^{-5} (20°C)
6 Fenitrothion	C9H12N05PS	277.2	6×10^{-5} (20°C)
Bactericides			
7 Isoprothiolane	C12H18O4S2	290.4	1.4×10^{-4} (20°C)
8 Iprodione	C13H13N3O3C12	330.2	$< 10^{-5}$ (20°C)
9 Echlomezole	C5H5N2O5C13	247.5	1×10^{-4} (r)
10 Captan	C9H8N02SC13	300.6	
11 Chlorotharonyl	C8N2C14	265.9	< 0.01 (40°C)
12 Chloroneb	C8H8O2C12	207.1	3×10^{-3} (25°C)
13 Tolclophosmethyl	C9H11O3PSC12	301.1	4.3×10^{-4} (20°C)
14 Flutolanil	C17H16N6F3	323.3	1.3×10^{-5} (20°C)
Herbicides			
15 Simazine	C7H12N5C1	201.7	6.1×10^{-5} (20°C)
16 Napropamide	C17H21N02	271.4	5.3×10^{-6}
17 Butamifos	C13H21N2O4PS	332.4	6.3×10^{-4} (27°C)
18 Propyzamide	C12H11NOC12	256.1	8.5×10^{-5} (25°C)
19 Bensulide	C14H24N04PS3	397.6	
20 Benfluralin	C13H16N3O4F3	335.3	3.9×10^{-5} (30°C)
21 Pendimethalin	C13H19N3O4	281.3	3×10^{-5} (25°C)

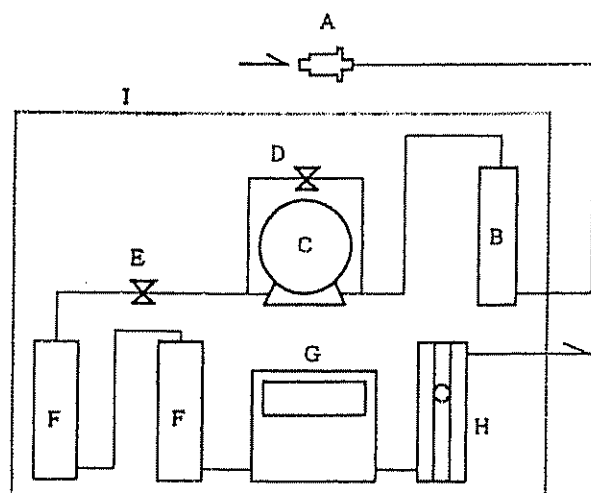


Fig. 2 Apparatus for sampling pesticides in air
 A: Sep-Pak silica cartridge; B: Air filter; C: Diaphragm pump; D: Bypass; E: Flow control valve; F: Buffer; G: Digital flow meter; H: Ball flow meter; I: Air sampling system

ト地域等から年間4ゴルフ場を選び、原則として農薬散布の当日から3~12日間測定を行った。試料採取時間は24時間または6時間で毎日連続して行った。測定は風上、風下の地点を含むゴルフ場内3地点で行った。

3. 2 調査結果

3. 2. 1 フェアウェイ全域への除草剤の散布

平成元年7月17日より21日までの5日間にフェアウェイ全域に除草剤のシマジン、ベンフルラリンを混合散布したゴルフ場Iの測定地点を図4に、測定結果を図5に示す。散布前にはどちらも不検出であったが、散布開始とともに検出され2日目に最高濃度となり、特に風下の測定地点Bで高かった。3日目に梅雨明けとなり風向が変わった。ベンフルラリンはそのままでの調査地点の濃度も低下したが、シマジンは新たに風下側となった測定地点Cで3日目も濃度が上昇し、その後もあまり下がらなかった。また2種類の農薬の散布濃度はほぼ同じであったが、大気中の最高濃度は50倍近い差があった。

Table 2 Analytical conditions of GC

Model	Shimadzu GC-14A
Detector	ECD, FTD
(1)	
Column	ULTRA2 25m×0.32mm i.d.×0.52μm
Temperature	Column: 80°C(0.3min)→280°C(16°C/min) Injection: 250°C Detector: 280°C
Carrier gas	He 1kg/cm ²
Make up gas	ECD: N ₂ 30ml/min, FTD: He 30ml/min Splitless or on-column injection
(2)	
Column	ULTRA2 1m×0.32mm i.d.×0.52μm
Temperature	Column: 80°C(0.3min)→220°C(15°C/min) Injection: 200°C Detector: 280°C
Carrier gas	N ₂ 30ml/min, use packed injection

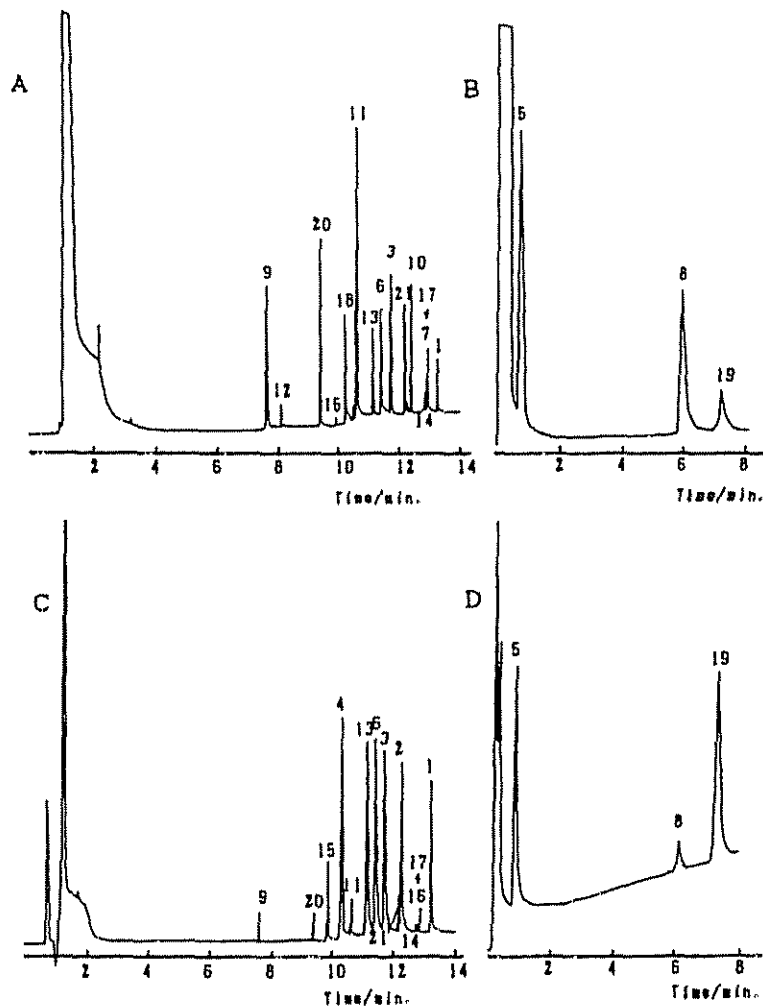


Fig 3 Gas chromatograms of pesticides

A: ECD, GC condition (1) in Table 2;

B: ECD, GC condition (2);

C: ETD, GC condition (1);

D: ETD, GC condition (2);

The numbers in the figure are the same as those in Table 1.

奥村は農薬の揮発速度についてベンフルラリンはシマジンよりはるかに大気中に揮発しやすいことを報告している⁷⁾。このように同じ条件で散布されても農薬の物性によって大気への影響は大きく違ってくる。シマジンは効力の持続性が40~50日と極めて長く、土壌中での移動性は1~2 cmで極めて小さいとされており⁸⁾、地表に長く留まってゆっくり揮発し続けると考えられる。

このゴルフ場では調査期間中散布された農薬の他に、殺菌剤のトルクロホスメチルが27検体中25検体から最高0.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、殺虫剤のイソキサチオンが27検体中3検体から最高0.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出された。トルクロホスメチルは調査の約2ヶ月前フェアウェイの全域に、イソキサチオ

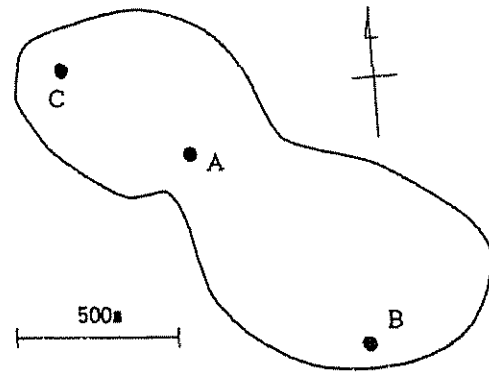


Fig. 4 Sampling sites in the golf course I

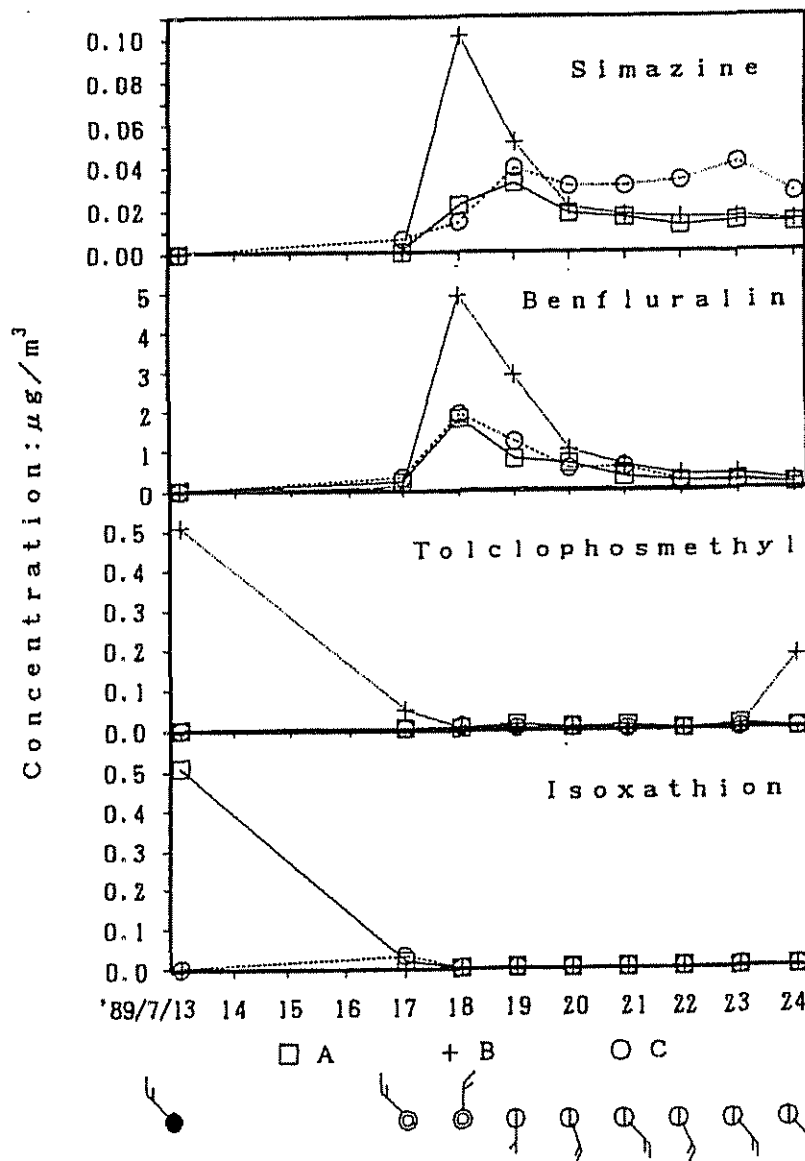


Fig. 5 Daily average concentrations of pesticides in the golf course I Benfluralin and simazine were spread over fareways from July 17 to 21 in 1989. Tolclophosmethyl was spread over fareways on May in 1989. Isoxathion was spread to trees around the sampling site A on June in 1989.

ンは約1ヶ月前に測定地点A付近の一部の樹木に散布したとのことなので、これらの農薬は長期間残留し、大気中に揮発し続けた可能性がある。

平成2年10月9日から15日の6日間にフェアウェイ全域にシマジン及びベンフルラリン、グリーン周辺のみにはブタミホスを散布したゴルフ場では、シマジンは最高 $0.012 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ベンフルラリンが最高 $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ブタミホスは36検体中1検体から $0.003 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出された。

3. 2. 2 グリーンへの殺虫剤、殺菌剤の散布

平成元年8月21日にグリーンへ殺虫剤のダイアジノンと殺菌剤のクロロタロニルを混合散布したゴルフ場IIの測定地点を図6に、測定結果を図7に示す。ダイアジノンは、散布当日に風下の測定地点Dで $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の最高濃度を示したが、その後大きく低下し3日後には約1/50になった。風上側では散布当日から検出濃度は低かった。測定期間中は気温の高い晴天が続き、ガス毒としての作用もあるダイアジノンは速やかに揮発したと考えられる。クロロタロニルは風下で散布当日に $0.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出

され、その後低下した。

平成2年8月13日に同じくグリーンにダイアジノンとクロロタロニルを混合散布したゴルフ場IIIでは試料採取時間を6時間とし、昼間と夜間の濃度差を調べた。測定地点を図8、測定結果を図9に示す。ダイアジノン、クロロタロニルとも昼間高く、夜間は低くなった。昼夜と

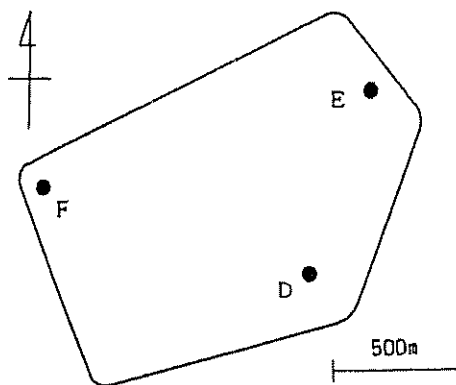


Fig 6 Sampling sites in the golf course II

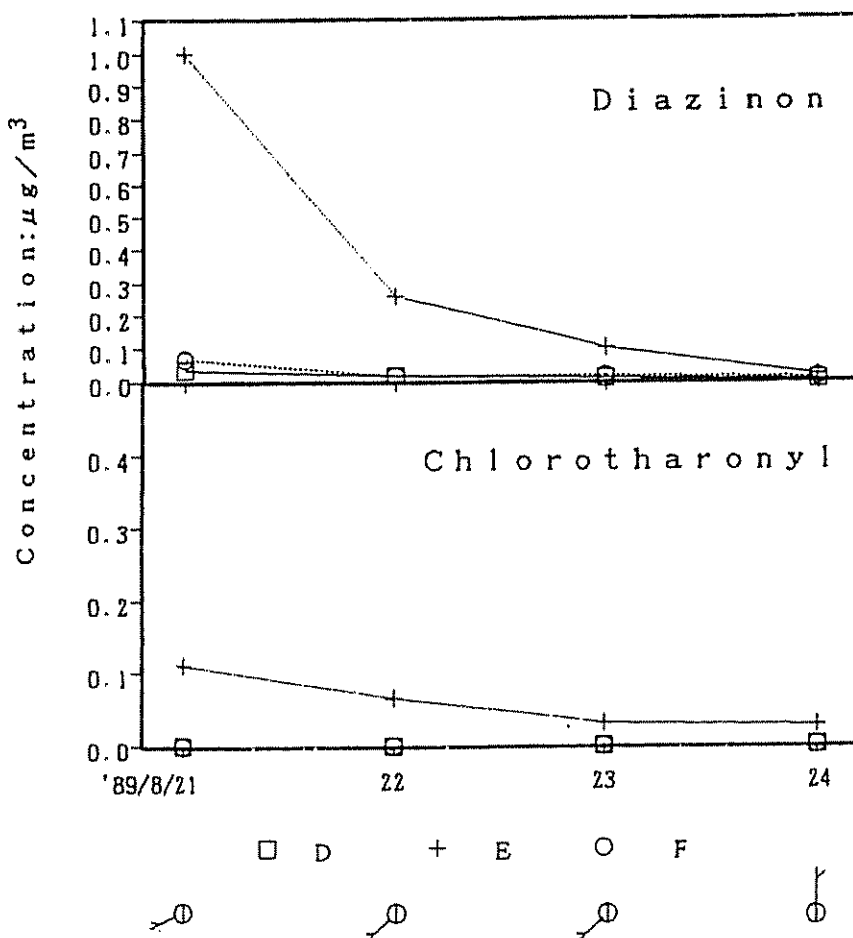


Fig 7 Daily average concentrations of pesticides in the golf course II Chlorotharonyl and diazinon were spread to greens on August 21 in 1989

も風向、風速ともにほとんど変化はなかったため、濃度変動の原因は昼間の日射と高い気温で揮発が速まるためと考えられる。またダイアジノンに比べてクロロタロニルは濃度が高くなる時間が短く、やや遅く現れた。これはクロロタロニルがダイアジノンより揮発しにくいと考えられる。

平成2年8月6日から9日にかけて、早朝と夕方にグリーンに殺虫剤のフェニトロチオンと殺菌剤のクロロネブを混合散布したゴルフ場Ⅳでは、フェニトロチオンが最高 $0.32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、クロロネブは最高 $0.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出された。測定地点を図10に、測定結果を図11に示す。クロロネブは散布後すぐと思われる時間帯に高濃度が現れてい

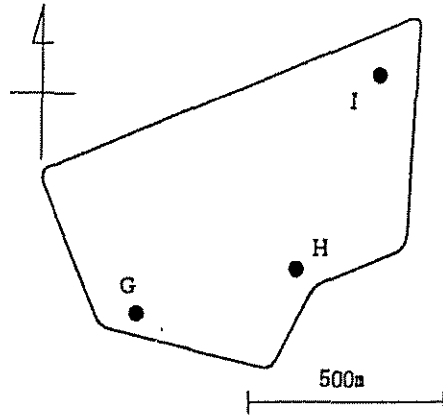


Fig. 8 Sampling sites in the golf course III.

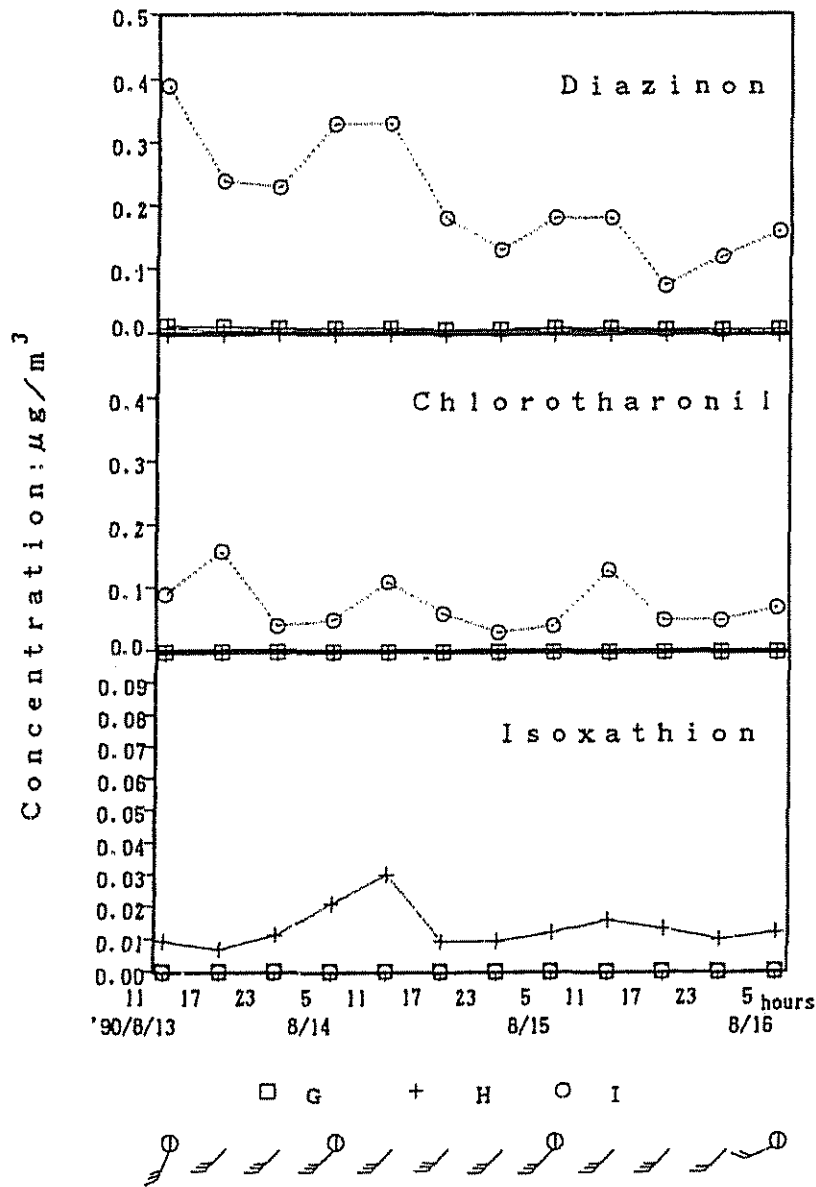


Fig. 9 Six-hour average concentrations of pesticides in the golf course III. Diazinon and chlorothalonil were spread to greens on August 13 in 1990. Isoxathion was spread only near the sampling site H on August 9 in 1990.

るのに対し、フェニトロチオンは日中に濃度が高くなる傾向が見られる。揮発しやすいクロロネブは速やかに大気中に移行したが、フェニトロチオンは気温が高くなってから揮発が盛んになったためと思われる

3. 2. 3 フェアウェイ全域への殺菌剤の散布

平成2年9月19日にフェアウェイ全域にフルトラニルとイソプロチオランを含む粒剤を散布したゴルフ場では、どちらも大気中から検出されなかった。ただし散布直後に多量の降雨があったため農薬が流されてしまった可能性がある。

平成3年10月27日より31日までの5日間フェアウェイ全域にトルクロホスメチルを散布したゴルフ場の測定地点を図12に示す。散布後6日経った11月6日より測定を行ったが、図13に示すように27検体中26検体から最高0.032 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出され、散布後半月たった11月14日にも風下側の測定地点では0.016 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出された。

3. 2. 4 その他

ゴルフ場での調査では、他にエクロメゾール、ペンディ

メタリン、クロルピリホスが検出された。

3. 3 濃度の評価

ADI値等から農薬の大気中最大許容濃度を仮定し、検出された農薬の暴露評価を試みた。ADI値より、体重50kgの人が1日当たり15 m^3 の空気を呼吸するとして計算した。ADI値が不明の農薬については、ADI値と急性毒性値（マウスまたはラットの経口毒性 LD_{50} のうち小

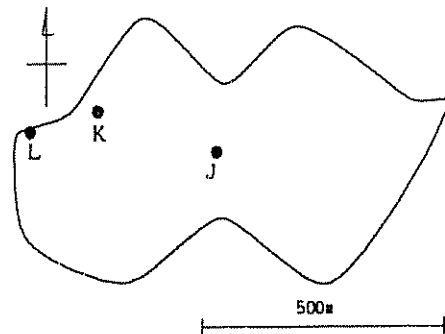


Fig 10 Sampling sites in the golf course IV

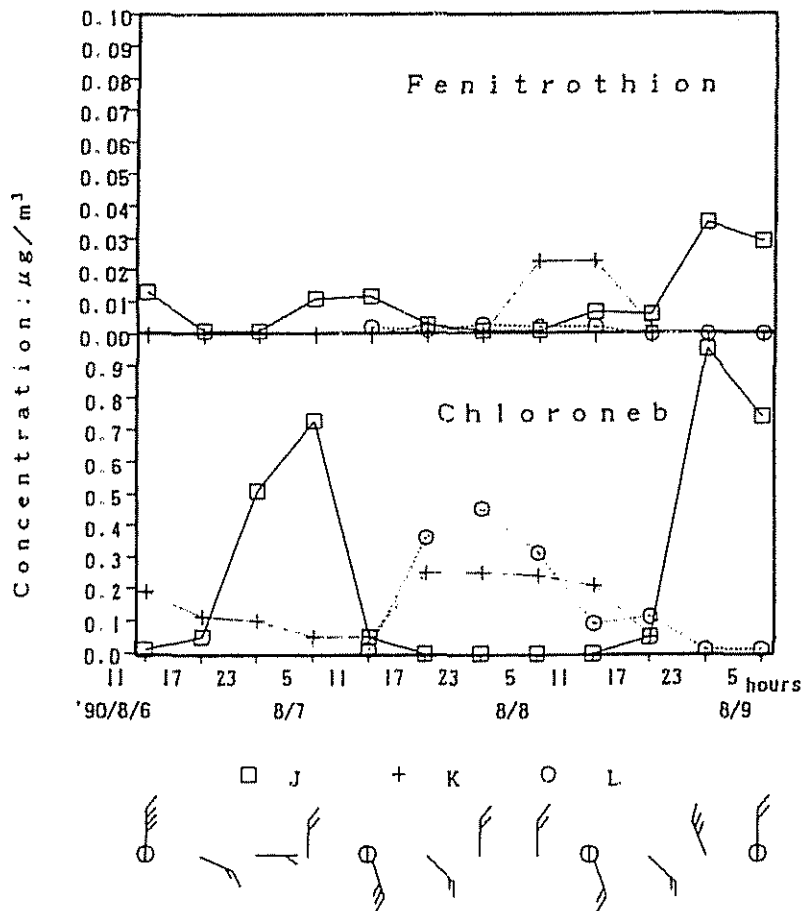


Fig 11 Six-hour average concentrations of pesticides in the golf course IV. Chloroneb and fenitrothion were spread to greens from August 6 to 8 in 1990

さい方)の明かな農薬124種についてその関係を求めたところ、図14に示すように上限値の10%を棄却した値が

$$ADI \text{ 値} \geq LD_{50}/250,000$$

であったことから、この急性毒性値の25万分の1を仮のADI値として計算した。表3に示すように、この最大許容濃度の仮定値を超えた検体はなかった。

3.4 環境大気調査

平成元年より毎年夏季冬季各1回、神奈川県内の住宅地域(横浜市)、工業地域(平塚市)、山間部(松田町)の3ヶ所で大気中農薬の測定を行ってきた。3地点とも最も近いゴルフ場から3~4kmの距離にある。平成元年の夏季には住宅地域、工業地域においてダイアジノン

が2~5 ng/m³、フェニトロチオンが6~8 ng/m³検出されたが、冬季にはすべて不検出であった。平成2年には夏季、冬季とも不検出であった。平成3年にはフェニトロチオンが夏季に住宅地域、工業地域において5~7

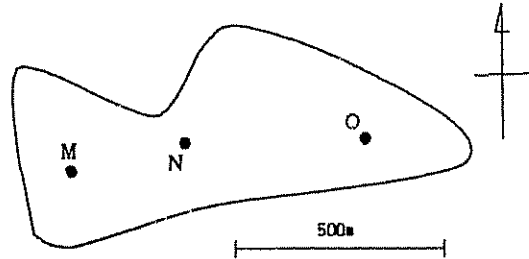


Fig.12 Sampling sites in the golf course V.

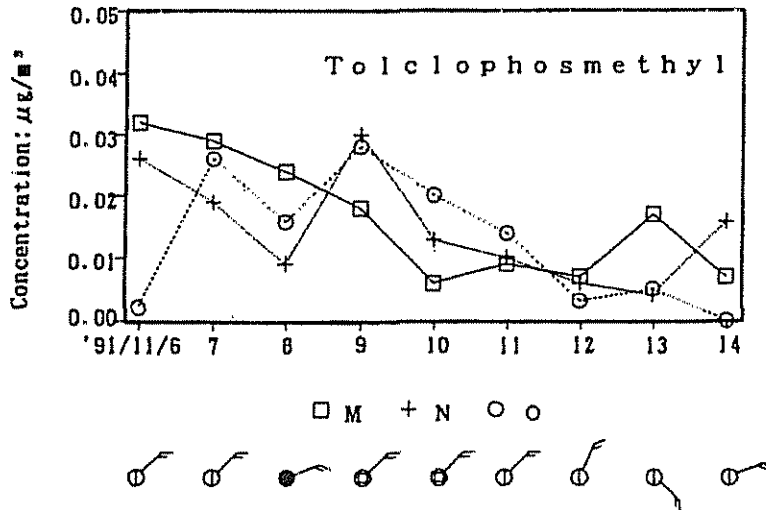


Fig.13 Daily average concentrations of pesticides in the golf course V. Tolclophsmethyl was spread over fareways from October 27 to 31 in 1991.

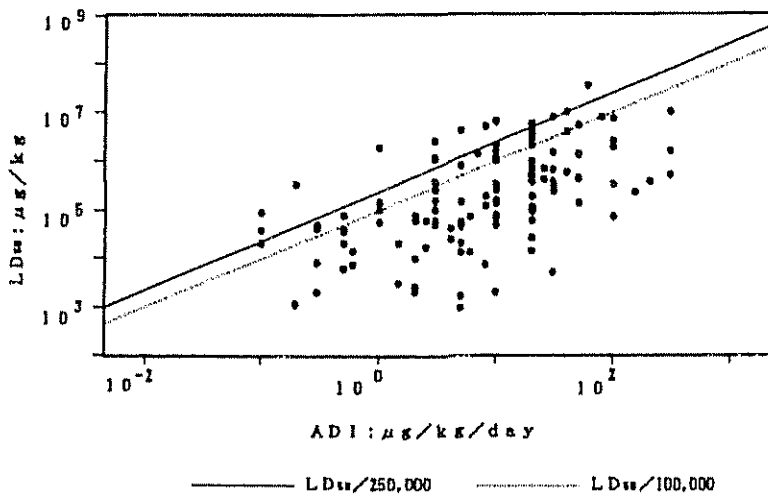


Fig.14 Relationship between LD₅₀ and acceptable daily intake (ADI) of pesticides.

Table 3 Measurement results of pesticides of golf course atmosphere

Pesticides	ADI ($\mu\text{g}/\text{Kg}/\text{day}$)	LD ₅₀ ($\mu\text{g}/\text{Kg}$) $\times(1/250,000)$	Supposed maximum allowed concentration($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Detections/samples, Maximum concentration($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
				'89	'90	'91
Insecticides						
1 Isoxathion		0.3	1	6/63, 0.51	8/110, 0.12	0/72, -
2 Isofenphos	0.5		1	N.A.	0/110, -	0/72, -
3 Chlorpyrifos	1		3	0/63, -	0/110, -	5/72, 0.015
4 Diazinon	2		6	31/63, 1.0	47/110, 0.39	11/72, 0.012
5 Trichlorfon	10		30	N.A.	0/36, -	0/15, -
6 Fenitrothion	3		10	58/63, 0.024	36/110, 0.035	0/72, -
Bactericides						
7 Isoprothiolane		5	10	N.A.	0/8, -	0/72, -
8 Iprodione	300		1000	N.A.	0/36, -	0/72, -
9 Echinozole		4	10	0/63, -	0/110, -	7/72, 0.043
10 Captan	100		300	0/63, -	0/110, -	0/72, -
11 Chlorotharonyl	3		10	7/63, 0.11	12/110, 0.16	0/72, -
12 Chloroneb		4	10	N.A.	23/110, 0.95	0/72, -
13 Tolclophosmethyl		10	30	15/63, 0.51	0/110, -	26/72, 0.032
14 Flutolanil		40	100	N.A.	0/8, -	0/72, -
Herbicides						
15 Simazine		0.4	1	22/63, 0.1	12/110, 0.012	5/72, 0.009
16 Napropamide		20	60	N.A.	0/110, -	0/72, -
17 Butamifos		2	6	0/63, -	2/110, 0.003	4/72, 0.009
18 Propyzamide		20	60	N.A.	0/110, -	0/72, -
19 Bensulide		3	10	N.A.	0/36, -	0/15, -
20 Benfluralin		20	60	24/63, 4.9	25/110, 1.1	0/72, -
21 Pendimethalin		4	10	N.A.	0/110, -	21/72, -

N.A.:not analyzed

ng/m³検出された。

4. 考察

環境大気調査で検出されたフェニトロチオンは公共交通機関の消毒や家庭用農薬等にも広く使用されており、散布されたゴルフ場内でも特に高濃度にはならなかった。ゴルフ場に由来するとは考えにくい。また山間部からは検出されなかったことから、ゴルフ場での散布が主たる原因であったとは考えにくい。このようにゴルフ場で散布される農薬は、種類によっては散布後数日または一ヶ月以上ゴルフ場内の大気に揮発したことがわかったが、その濃度は問題となるほどではなく、一般の大気環境への影響は無視できる程度と考えられる。

要約

1989年7月から1991年11月にかけて神奈川県内のゴルフ場12カ所で大気中農薬調査を実施した。対象農薬21種類のうちダイアジノン、シマジン等12種類が検出された。

試料採取はゴルフ場内3地点で行ったが、風上と風下では濃度に大きな差が見られ、調査に当たっては地点の選定が結果に大きく影響することがわかった。同時に同量の農薬を散布しても、農薬の種類によって大気中濃度に大きな差が認められた。ダイアジノン、クロロタロニル、イソキサチオン等の大気中濃度は昼間高く、夜間低くなる傾向が見られた。ADI値(一日最大許容摂取量)

等から計算した大気の大許容濃度の仮定値を超えたものはなかった。

文献

- 1) Tohru Morita, Akihiro Tokai: Health risk assessment of drinking water contaminated by herbicides and pesticides from golf links. 日本リスク研究学会誌, 1, 93-98 (1989)
- 2) 長野県: 環境影響評価フォロー調査(ゴルフ場農薬肥料の環境影響調査) 報告書, 83-110 (1989)
- 3) 藤森一男, 沖典男, 中野武, 辻正彦, 奥野年秀: ODSカートリッジ捕集法を用いた大気中農薬の分析, 環境化学, 1, 575-581 (1991)
- 4) 長谷川教子: 大気中農薬の簡易測定法, 環境と測定技術, 18, No. 8, 55-60 (1991)
- 5) 辻正彦, 中野武, 奥野年秀: 2,4-DNPHカートリッジカラムによるアルデヒド測定法の検討, 第31回大気汚染学会講演要旨集, 451 (1990)
- 6) 今村清, 奥村為男: 大気中芳香族アミン類の分析, 第31回大気汚染学会講演要旨集, 335 (1990)
- 7) 奥村為男: 農薬の揮発速度について, 環境化学, 1, 38-47 (1991)
- 8) 香月繁孝, 飯塚慶久, 後藤宗玄, 数賀山靖: シマジン, pp797-798, 「農薬便覧[第7版]」, 農山漁村文化協会, 東京 (1991)