



Short communication

Analysis of herbicides in water using temperature-responsive chromatography and an aqueous mobile phase

Eri Ayano^{a, b}, Yuji Okada^b, Chikako Sakamoto^b, Hideko Kanazawa^{b, *},
Teruo Okano^c, Masanori Ando^a, Tetsuji Nishimura^a^a Division of Environmental Chemistry, National Institute of Health Sciences, 1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan^b Department of Physical Pharmaceutical Chemistry, Kyoritsu University of Pharmacy, 1-5-30 Shibakoen, Minato-ku, Tokyo 105-8512, Japan^c Institute of Advanced Biomedical Engineering and Science, Tokyo Women's Medical University, 8-1 Kawadacho, Shinjyuku-ku, Tokyo 162-8666, Japan

Received 16 July 2004; received in revised form 26 January 2005; accepted 31 January 2005

Abstract

A simple and rapid method has been developed for herbicides in water using temperature-responsive liquid chromatography (LC) and a column packed with poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm), a polymer anchored on the stationary-phase surface of modified silica. PNIPAAm reversibly changes its hydrophilic/hydrophobic properties in water in response to temperature. The method was used to determine five sulfonyleurea and three urea herbicides. Separation was achieved with a 10 mM ammonium acetate (pH 3.0) isocratic aqueous mobile phase, and by changing the column temperature. The analytes were extracted from water by off-line solid-phase extraction (SPE) with an *N*-vinyl-pyrrolidone polymer cartridge. The average recoveries of the eight herbicides from spiked pure water, tap water and river water were 70–130% with relative standard deviations (RSDs) of <10%. The limits of quantitation (LOQ) of the eight herbicides were between 1 and 4 µg l⁻¹.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Poly(*N*-isopropylacrylamide); LC; Temperature-responsive chromatography; Sulfonyleurea herbicides; Urea herbicides

1. Introduction

Herbicides are used in rice paddies, golf courses, and other types of fields. They are transported by aquifers in ground-water and are widely distributed in the environment. Sulfonyleurea herbicides are labile, weakly acidic compounds. Sulfonyleurea and urea herbicides are used at lower concentrations, and are more rapidly degraded in soil than older herbicides. Therefore, parts-per-billion concentrations of these herbicides are to be expected in the water supply. These herbicides have been analyzed in water by liquid chromatography (LC) with UV detection [1,2], capillary electrophoresis with UV [3], LC with mass spectrometry (MS) [4,5], immunoassay [6], bioassay [7] and radio immunoassay [1].

Recently, various polymers have been developed which change their structure in response to surrounding conditions, such as the pH, electric field, and temperature. Such polymers have been widely utilized in drug delivery systems [8], cell culture dishes [9], cell sheets [10] and bioconjugates [11]. Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) is one of these; it exhibits a thermally reversible phase transition in response to temperature changes across a lower critical solution temperature (LCST) of 32 °C in aqueous solution [12]. In water, the polymer chains of PNIPAAm hydrate and expand below this LCST, while they dehydrate to form a compact conformation above it. We previously reported a considerable and reversible change in the hydrophilic/hydrophobic properties of PNIPAAm-grafted surfaces in response to a change in temperature. Taking advantage of this characteristic, we developed an LC column packed with PNIPAAm to selectively separate analytes by controlling the external column temperature [13–17].

* Corresponding author. Tel.: +81 3 5400 2657; fax: +81 3 5400 1378.
E-mail address: kanazawa-hd@kyoritsu-ph.ac.jp (H. Kanazawa).

Temperature-responsive chromatography is a method with little load on the environment, because no organic solvent is used in the mobile phase. Urea herbicides in environmental water have been widely studied by Hogenboom and co-workers [2,18,19] and very rapid analyses were made by using a single short column for both SPE and analytical separation. However, there are fewer reports on sulfonylurea herbicides [5]. The aim of this study was to achieve the separation of both groups of herbicides by temperature-responsive LC with an aqueous mobile phase.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Analytical-grade standards of bensulfuron-methyl (99.7%), imazosulfuron (99.7%), pyrazosulfuron-ethyl (99.9%), halosulfuron-methyl (100%), siduron (98.9%), daimuron (100.0%) and diuron (100.0%) were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Osaka, Japan. Analytical-grade flazasulfuron (99.9%) was purchased from Hayashi Pure Chemical Industries, Osaka, Japan. The structures of these herbicides are shown in Fig. 1. *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm) was kindly provided by KOHJIN, Tokyo, Japan and was purified by recrystallization from *n*-hexane. 3-mercaptopropionic acid (MPA), 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), *N,N*-dimethylformamide (DMF), ethyl acetate, 1,4-dioxane, *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), *N*-hydroxysuccinimide,

HPLC-grade tetrahydrofuran (THF) and ammonium acetate were purchased from Wako Pure Chemical Industries. Aminopropyl silica beads (average diameter, 5 μm ; pore size, 120 Å) were purchased from Nishio Industries, Tokyo, Japan. The pure water used for sample preparation and the LC mobile phase was prepared using a Milli-Q water purification system (Millipore, Bedford, MA, USA).

The synthesis of PNIPAAm and a modification of aminopropyl silica with the NIPAAm polymer were carried out by radical polymerization, as previously reported [13,20].

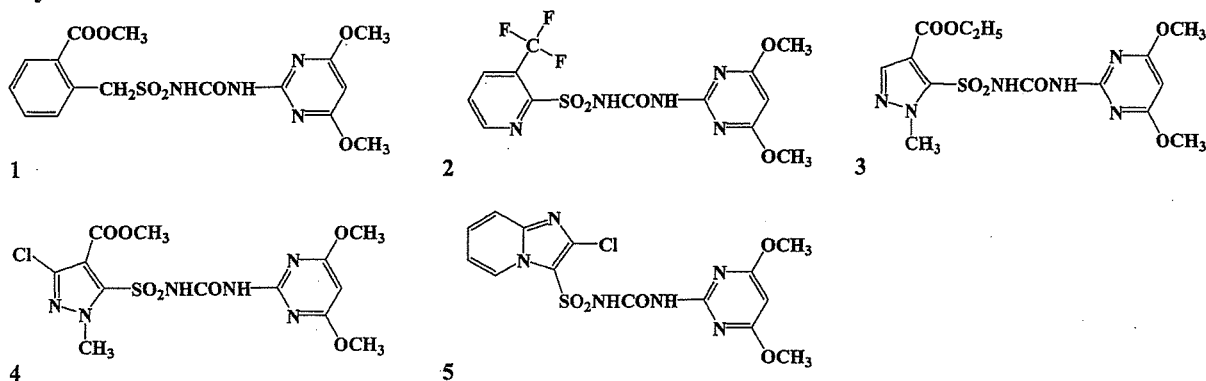
2.2. Temperature-responsive LC

A PNIPAAm-grafted silica beads were packed into a stainless-steel column (150 mm \times 4.6 mm i.d.). LC was carried out on an Agilent 1100 series (Agilent, Waldbronn, Germany) instrument equipped with a UV detector and a Rheodyne Model 7750 injector. The column oven was a product of Shodex AO-30C (Showa Denko, Tokyo, Japan). The mobile phase was 10 mM ammonium acetate (pH 3.0). The thermoresponsive elution behavior of the herbicides was monitored at 240 nm at a flow rate of 1.0 ml min⁻¹ at various temperatures. The injection volume was 20 μl .

2.3. Preparation of standard solutions

Stock solutions (1000 mg l⁻¹) of each analytical standard were prepared in THF. Next, working standard mixtures were prepared by diluting each herbicide stock solution with THF. These stock solutions were stored at 4 °C. Standard solutions

Sulfonylurea herbicides



Urea herbicides

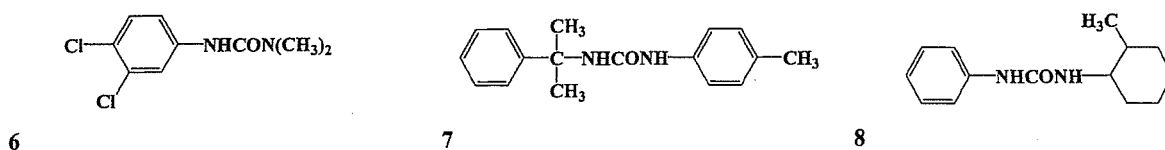


Fig. 1. Structures and common names of the eight herbicides. 1, bensulfuron-methyl; 2, flazasulfuron; 3, pyrazosulfuron-ethyl; 4, halosulfuron-methyl; 5, imazosulfuron; 6, diuron; 7, daimuron; and 8, siduron.

were prepared by diluting the stock solution with THF. The standard solutions were used for calibration plots and spiking of the water samples.

2.4. Water samples

Three types of water were analyzed: pure water, tap water and river water. The tap water was from a tap in the laboratory. L(+)-Ascorbic acid sodium salt (Wako Pure Chemical Industries) was added to the tap water at 0.005% (w/v), which eliminated chlorine that could react with and degrade some of the compounds of interest. The river water was collected from the Tama River near Tokyo; it was filtered through a glass-fiber filter before use.

2.5. Analytical methods

For recovery studies, three water samples (0.5 l each) were spiked with 1 ml of 2 mg l^{-1} (except for 0.5 mg l^{-1} diuron and daimuron) of the composite standard. Then, the spiked water samples were passed through a SPE cartridge to extract the analytes [5]. SPE was performed with cartridges prepacked with *N*-vinyl-pyrrolidone polymer resin (Oasis HLB Plus Extraction Cartridges) from Waters (Milford, MA, USA). The SPE cartridges were equilibrated with 5 ml of methanol and then 5 ml of pure water. The water samples were extracted at a 10 ml min^{-1} flow rate. Then, the cartridges were washed with 10 ml of pure water at a 5 ml min^{-1} flow rate and dried with air passed through the cartridge for 40 min. The herbicides were eluted from the cartridges with 3 ml of methanol at a speed of 1–2 drops s^{-1} . After evaporating the samples to near-dryness under a gentle nitrogen stream, the materials were dissolved to a final volume of 1.0 ml in THF.

3. Results and discussion

3.1. Sulfonylurea herbicides

Sulfonylurea herbicides were separated based on their temperature-controlled hydrophilic/hydrophobic properties by using an LC system connected to a column packed with PNIPAAm-modified silica beads. Fig. 2(a) shows van't Hoff plots for sulfonylurea herbicides separated using a PNIPAAm-modified column in 10 mM ammonium acetate (pH 3.0). The linearity in the van't Hoff plots is commonly observed for commercially available reversed-phase columns under standard chromatographic conditions. On the PNIPAAm-modified column, however, a deviation from linearity was found between $\ln k$ values and the reciprocal temperature ($1/T$). Interestingly, the slope of the van't Hoff plots of each analyte on the PNIPAAm-modified column changed markedly at the LCST boundary (Fig. 2(a)). This corresponds to a phase transition of the polymer modified on the surface. Typical chromatograms for the standards of the five sulfonylurea herbicides using the PNIPAAm-modified column at 10 and 50°C are shown in Fig. 3.

The $\log P$ values of these herbicides are given in Table 1. $\log P$ values were calculated by the CAChe system (Fujitsu, Japan). We reported in previous papers that the order of separation on a temperature-responsive-polymer-modified column depends on the hydrophobicities, corresponding to increasing $\log P$ values [13]. In this study, the retention time of the strongly hydrophobic imazosulfuron was remarkably increased, compared with four other sulfonylurea herbicides. When trying to separate the same herbicides on an ODS column using an aqueous/organic solvent, the three peaks of bensulfuron-methyl, flazasulfuron and imazosulfuron overlapped, and the two peaks of pyrazosulfuron-ethyl

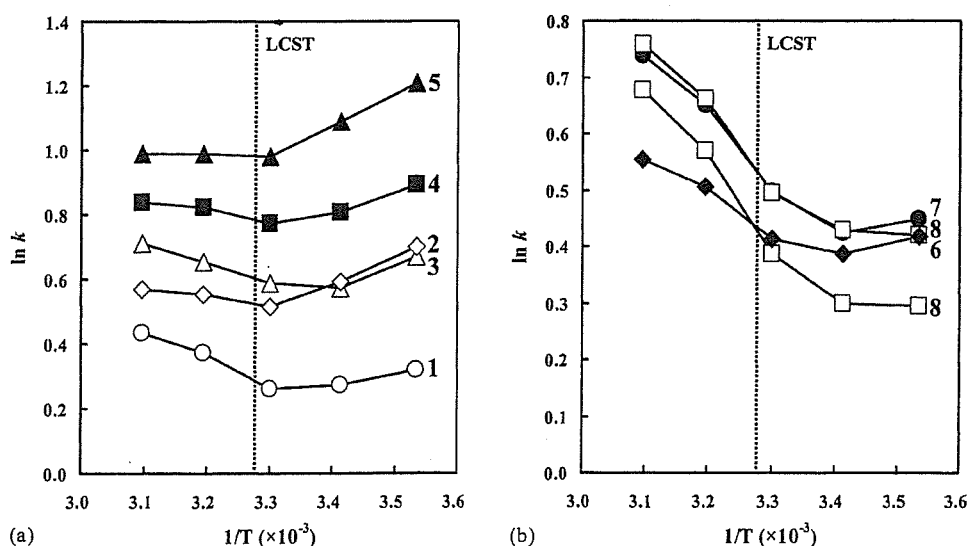


Fig. 2. van't Hoff plots of (a) sulfonylurea and (b) urea herbicides. For LC conditions, see Section 2. For peak numbers, see Fig. 1.

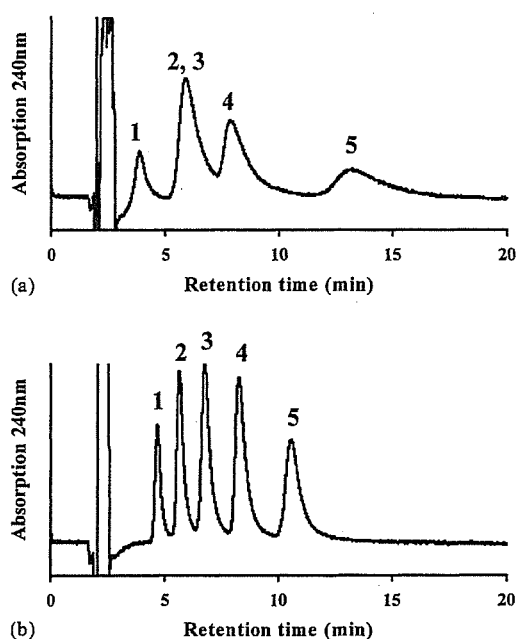


Fig. 3. LC–UV of standards using a PNIPAAm-modified silica column at (a) 10 °C and (b) 50 °C. For LC conditions, see Section 2. For peak numbers, see Fig. 1.

and halosulfuron-methyl also overlapped (data not shown). In contrast, upon raising the column temperature of the temperature-responsive system, these five sulfonylurea herbicides could be separated from each other with an aqueous mobile phase.

In this study, the mobile phase was adjusted to pH 3 which was lower than the pK_a values of these herbicides, bensulfuron-methyl (pK_a 5.2), flazasulfuron (pK_a 4.37) and imazosulfuron (pK_a 4.0), in order to suppress their ionization and effect their interaction with the surface of the stationary phase. With increasing temperature, the temperature-responsive surface of the stationary phase changed from hydrophilic to hydrophobic, the retention time increased as a result of hydrophobic interaction, and the separation of the five sulfonylurea herbicides markedly improved.

Table 1
Calibration, LOD and $\log P$ data for the eight herbicides

Compound	Calibration equation ^a	R^2	LOD (mg l ⁻¹)	$\log P$
Bensulfuron-methyl	$y = 12.493x + 0.6557$	1.000	0.5	1.49
Flazasulfuron	$y = 9.8272x - 0.5951$	0.998	0.5	1.93
Pyrazosulfuron-ethyl	$y = 8.976x - 1.1398$	0.997	0.5	0.66
Halosulfuron-methyl	$y = 12.011x - 1.3876$	0.998	0.5	1.21
Imazosulfuron	$y = 16.043x - 0.951$	1.000	0.5	2.15
Diuron	$y = 20.209x + 0.6761$	0.996	0.5	2.15
Daimuron	$y = 11.74x - 0.2518$	0.995	0.2	3.61
Siduron	$y = 13.661x - 0.2925$	0.999	0.2	2.86

^a y = area; x = concentration (mg l⁻¹).

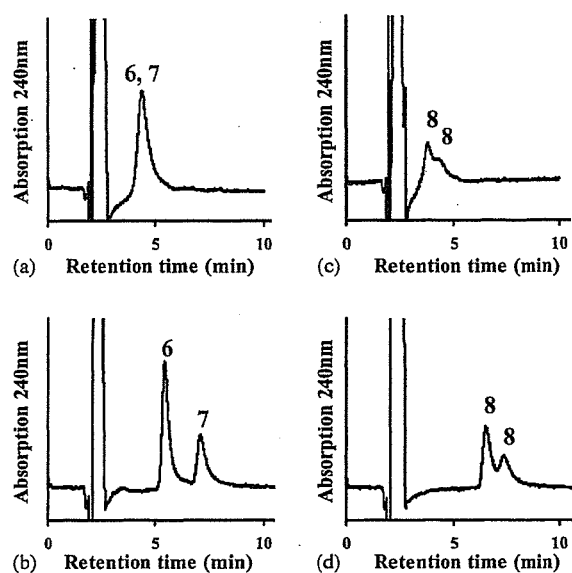


Fig. 4. LC–UV of standards using PNIPAAm-modified silica column at (a) and (c) 10 °C, and (b) and (d) 50 °C. For LC conditions, see Section 2. For peak numbers, see Fig. 1.

3.2. Urea herbicides

The urea herbicides were separated using conditions similar to those for the sulfonylurea herbicides. Fig. 2(b) shows van't Hoff plots for urea herbicides using a PNIPAAm-modified column. For urea herbicides, the $\ln k$ values increased markedly above the LCST (or lower $1/T$ values), indicating a hydrophobic interaction between the analyte molecules and the hydrophobized stationary phase surface of the column. The difference in retention behavior of the sulfonylurea and urea herbicides reflects differences in their physicochemical properties. Typical chromatograms for the standards of the two urea herbicides, and siduron using the PNIPAAm-modified column at 10 and 50 °C are shown in Fig. 4. Siduron gave two peaks corresponding to its cis/trans isomers. The retention times of urea herbicides also increased with the $\log P$ values. An increase in the retention times with increasing temperature was clearly observed.

3.3. Analytical performance

The calibration plots of all eight herbicides using temperature-responsive LC at 50 °C were linear. The concentrations range of the five sulfonylurea herbicides were 0.2–10 mg l⁻¹ (six data points in triplicate), those of diuron and daimuron were 0.2–2.0 mg l⁻¹ (four data points in triplicate), and those of siduron were 0.5–10.0 mg l⁻¹ (five data points in triplicate). In all cases, the R^2 values were at least 0.995 (Table 1). Because siduron has two isomers, the area of the two isomer peaks was calculated and summed to give the total amount of siduron. The LODs of the eight herbicides were 0.2–0.5 mg l⁻¹ (Table 1).

Table 2

Performance data for extracting five sulfonylureas and three ureas from pure water, tap water and river water

Compound	Pure water			Tap water			River water		
	Recovery ^a (%)	RSD (%)	LOQ ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Recovery ^a (%)	RSD (%)	LOQ ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Recovery ^a (%)	RSD (%)	LOQ ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Bensulfuron-methyl	91	3.6	4	94	2.2	1	88	6.4	4
Flazasulfuron	90	1.9	1	86	1.7	1	72	9.7	4
Pyrazosulfuron-ethyl	93	1.6	1	98	2.5	1	100	5.0	4
Halosulfuron-methyl	90	2.7	1	98	1.1	1	97	4.5	4
Imazosulfuron	86	1.8	1	98	1.8	1	89	6.7	4
Diuron	91	4.5	1	84	6.8	1	97	4.5	1
Daimuron	127	2.8	1	100	5.3	1	94	6.0	1
Siduron	93	2.5	1	87	3.2	4	100	6.0	4

^a Mean values from three individual samples.

3.4. Application

Water samples were prepared by adding $4 \mu\text{g l}^{-1}$ (final concentration) of all herbicides, except for diuron and daimuron, which were added at a final concentration of $1 \mu\text{g l}^{-1}$ to pure water, tap water, or river water. Then, 0.5 l of each sample was concentrated 500-fold by SPE. Using temperature-responsive chromatography, these eight herbicides were detected with acceptable recoveries and precisions (70–130% and relative standard deviation, RSD $\leq 10\%$, respectively) (Table 2).

4. Conclusions

Temperature-responsive LC with an aqueous solution without organic solvents as mobile phase can be used to determine sulfonylurea and urea herbicides. Combined with off-line SPE, trace levels of the herbicide can be quantified in real-life samples.

In temperature-responsive LC, analyte behavior is controlled merely by the temperature, without any changes in the mobile-phase composition.

Acknowledgement

This study was supported by a grant from the Ministry of Health, Labour and Welfare of Japan.

References

- [1] E.W. Zahnow, J. Agric. Food Chem. 33 (1985) 479.
- [2] A.C. Hogenboom, U.K. Malmqvist, K. Nolkranz, J.J. Vreuls, U.A.Th. Brinkman, J. Chromatogr. A 759 (1997) 55.
- [3] G. Dinelli, A. Vicari, A. Bonetti, P. Catizone, J. Agric. Food Chem. 45 (1997) 1940.
- [4] N. Wang, W.L. Budde, Anal. Chem. 73 (2001) 997.
- [5] E. Ayano, H. Kanazawa, M. Ando, T. Nishimura, Anal. Chim. Acta 507 (2004) 211.
- [6] J.F. Brady, J. Turner, D.H. Skinner, J. Agric. Food Chem. 43 (1995) 2542.
- [7] S.L. Sunderland, P.W. Santelmann, T.A. Baughmann, Weed Sci. 39 (1991) 296.
- [8] Y.H. Bae, T. Okano, S.W. Kim, J. Polym. Sci. Polym. Phys. 28 (1990) 923.
- [9] T. Okano, N. Yamada, H. Sakai, Y. Sakurai, J. Biomed. Mater. Res. 27 (1993) 1243.
- [10] T. Shimizu, M. Yamato, A. Kikuchi, T. Okano, Tissue Eng. 7 (2001) 141.
- [11] M. Matsukata, T. Aoki, K. Sanui, N. Ogata, A. Kikuchi, Y. Sakurai, T. Okano, Bioconjugate Chem. 7 (1996) 96.
- [12] M. Heskins, J.E. Guillet, E. James, J. Macromol. Sci. Chem. A2 (1968) 1441.
- [13] H. Kanazawa, K. Yamamoto, Y. Matsushima, Y. Takai, A. Kikuchi, Y. Sakurai, T. Okano, Anal. Chem. 68 (1996) 100.
- [14] H. Kanazawa, T. Sunamoto, E. Ayano, Y. Matsushima, A. Kikuchi, T. Okano, Anal. Sci. 18 (2002) 45.
- [15] K. Yamamoto, H. Kanazawa, Y. Matsushima, K. Oikawa, A. Kikuchi, Y. Sakurai, T. Okano, Environ. Sci. 7 (2000) 47.
- [16] H. Kanazawa, T. Sunamoto, Y. Matsushima, A. Kikuchi, T. Okano, Anal. Chem. 72 (2000) 5961.
- [17] C. Sakamoto, Y. Okada, H. Kanazawa, E. Ayano, T. Nishimura, M. Ando, A. Kikuchi, T. Okano, J. Chromatogr. A 1030 (2004) 247.
- [18] A.C. Hogenboom, W.M.A. Niessen, U.A.Th. Brinkman, J. Chromatogr. A 794 (1998) 201.
- [19] A.C. Hogenboom, W.M.A. Niessen, U.A.Th. Brinkman, J. Chromatogr. A 841 (1999) 33.
- [20] K. Yamamoto, H. Kanazawa, Y. Matsushima, N. Takai, A. Kikuchi, T. Okano, Chromatography 209 (2000) 21.

「事例報告」

太田川流域の浄水場における農薬類検出実態と原水中濃度の予測

嶋 津 治 希

広島市水道局配水部水質管理課
技師・工博

杉 田 育 生

広島市水道局施設部水質管理課
主任技師

橋 渡 健 児

広島市水道局施設部水質管理課
技師

米 倉 祐 司

広島市水道局施設部水質管理課
主任技師

高 尾 健 一 郎

広島市水道局施設部水質管理課
技師

広 田 忠 彦

広島市水道局施設部水質管理担当部長

要旨：広島市太田川流域に位置する浄水場の原水及び浄水について2002年4月～11月に57種類の農薬類の検出状況を調べた。調査期間には原水、浄水ともに延べ20物質程度の農薬類が検出されたが、検出率、検出濃度の平均的なものはそれぞれ20%程度、10ng/Lオーダーであった。なお、浄水で検出された農薬類について相対健康リスク（検出濃度/目標値）の総和を算出すると0.01オーダーと新水道水質基準の目標値1より2桁程度低かった。また、原水における検出濃度データを用いて、既往の簡易な統計予測モデルの適用について検討した。各農薬類の予測濃度と原水中最大濃度の差の中央値は0.1オーダー程度であり、精度良く予測できることを確認した。

キーワード：農薬、実態調査、相対健康リスク、統計的予測モデル

分類項目：農薬（120311）、河川水の調査研究（120603）、給配水系における調査研究（120605）、健康リスク評価（120106）

1. はじめに

農薬は、樹木、農林産物などを害する動植物またはウィルスの防除に使用される殺菌剤、殺虫剤や農作物の生長促進剤、発芽抑制剤など、農業生産の安定化、農作業の能率化を図るために用いられる¹⁾。農薬取締法において2002年9月30日現在、有効登録されている農薬製品は5059件ある。また、国内の農薬総出荷数量はここ数年、横ばい状態であるが、30万t以上使用されている。

近年、これらの農薬類による環境汚染が注目され、水環境実態²⁻⁴⁾、水田からの流出動態^{5, 6)}、土壌中における挙動⁷⁾など様々な研究がなされてきた。しかし、これらは法規制されている個々の農薬類を対象としたものが多く、データは蓄積されているが、地域毎に監視すべき農薬類を予測するには十分ではない。使用される農薬は時代とともに変わり、その変化に対応できる水道水質管理

を考える場合、水源に検出される可能性のある農薬類を精度良く予測する手法を確立することは重要である。そこで、本研究では広島市太田川流域の浄水場について2002年4月～11月に57種類の農薬類の検出状況を調べ、その検出濃度データを用いて、既往の簡易な統計予測モデルの適用について検討した。

2. 調査方法

2.1 調査流域及び地点

本研究で調査した広島市太田川流域及び測定地点を図-1に示す。太田川は広島県西部を貫流する中国地方有数の河川で、中国山地の冠山に発し、大小72河川の支流及び島根県江の川水系土師ダム貯水池の分水を集め、広島湾に注ぐ。太田川と土師ダム貯水池上流域を合わせた水源流域面積は約1,800km²であり、水源流域市町村の耕地面積は約65km²である。



図-1 広島太田川流域

今回の測定場所は、広島市水道局高陽浄水場、緑井浄水場で、取水口は広島湾から約15km上流部に位置する(図-1)。太田川表流水を取水し、ともに硫酸アルミニウム(太田川表流水が高濁度の場合はポリ塩化アルミニウム)を用いる凝集沈澱・急速汙過方式で浄化している。両浄水場の違いは沈澱池で、高陽浄水場は傾斜板を用いる横流式沈澱池を、緑井浄水場は複合形高速凝集沈澱池を採用している。

これらの浄水場の原水と浄水について2002年4月～9月に月3回、10～11月は月1回の頻度で農薬類の測定を行った。原水とは、取水場の沈砂池においてごみ、砂など浮遊物を自然沈澱させた後、ポンプで浄水場に送水される浄化前の水で、浄水とは、浄水場内の浄水池出口あるいは配水池出口の水である。浄水の塩素接触時間はおよそ10時間である。

2.2 農薬類の測定方法及び検出下限値

本研究で測定対象とした農薬類は2002年公布前の水道水質基準における基準項目、監視項目(オキソン体も含む)、ゴルフ場使用農薬や環境省の公共用水域等の水質評価指針項目など、合計57農薬である。前処理及び測定は、固相抽出-ガスクロマトグラフ法(SPE-GC)、固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法(SPE-GCMS)、固相抽出誘導体化-ガスクロマトグラフ質量分析法(SPEder-GCMS)、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GCMS)、固相抽出-高速液体クロマトグラフ法(SPE-HPLC)、高速液体クロマトグラフ-ポストカラム法(HPLC-PC)で、上水試験方法に準じて実施した⁸⁾。なお、HS-GCMS法

以外の方法の検水は、ガラス繊維汙紙(Millipore AP40)で汙過した試料を分析に供した。HS-GCMS法では揮発性物質の測定であるので、汙過を行わない試料を分析に供した。

農薬類の検出下限値であるが(表-1)、HS-GCMS法及びSPE-HPLC法で測定した農薬類は目標とする検出下限値を定めて、装置の調整を行い、測定した。一方、SPE-GCMS法、SPEder-GCMS法及びSPE-GC法は、検出下限値を、測定毎に標準液のピークとバックグラウンドのSN比(3とした)から定めた。

3. 調査結果及び考察

3.1 原水における農薬類

本研究で測定対象とした農薬類の検出数、検出濃度等をまとめたものを表-1に示す。高陽浄水場の原水(以下、高陽原水)、緑井浄水場の原水(以下、緑井原水)ではそれぞれ、延べ24物質、22物質が検出された。検出下限値が測定毎及び物質間でも異なるので、比較するには注意が必要であるが、参考までに述べると原水における検出数が6以上の物質は、高陽原水ではシマジン(CAT)、チオベンカルブ、フェノブカルブ(BPMC)、ペンタゾン、フルトラニル、ピリプチカルブ、プレチラクロール、カルプロパミドで、緑井原水ではこれらに加えてジクロロボス(DDVP)であった。

次に2002年4月～9月における高陽浄水場原水の農薬類検出濃度と太田川流域の農薬類予想散布量の推移を図-2に示す。予想散布量は太田川流域市町村における平成12年度農薬類含有薬剤販売量及び農協等が発行する稲作暦の散布予定時期から推測した。例えば農薬aが薬剤Aに60%、薬剤Bに40%含まれており、薬剤Aが5月上旬に60kg、薬剤Bが5月上旬から5月中旬に40kg散布される場合、農薬aの予想散布量を、5月上旬では $60 \times 0.6 + 40 \times 0.4 \div 2 = 44\text{kg}$ 、5月中旬では $40 \times 0.4 \div 2 = 8\text{kg}$ のように算出した。各農薬類の濃度変動と散布時期を照らし合わせると散布直後から濃度が増加し、散布終了後に濃度が低下する傾向が認められた。なお、緑井浄水場の場合も、ほぼ同様な傾向が観察された。

次に各農薬の予想最大散布量と原水中最大濃度の比の対数値とオクタノール/水分配係数

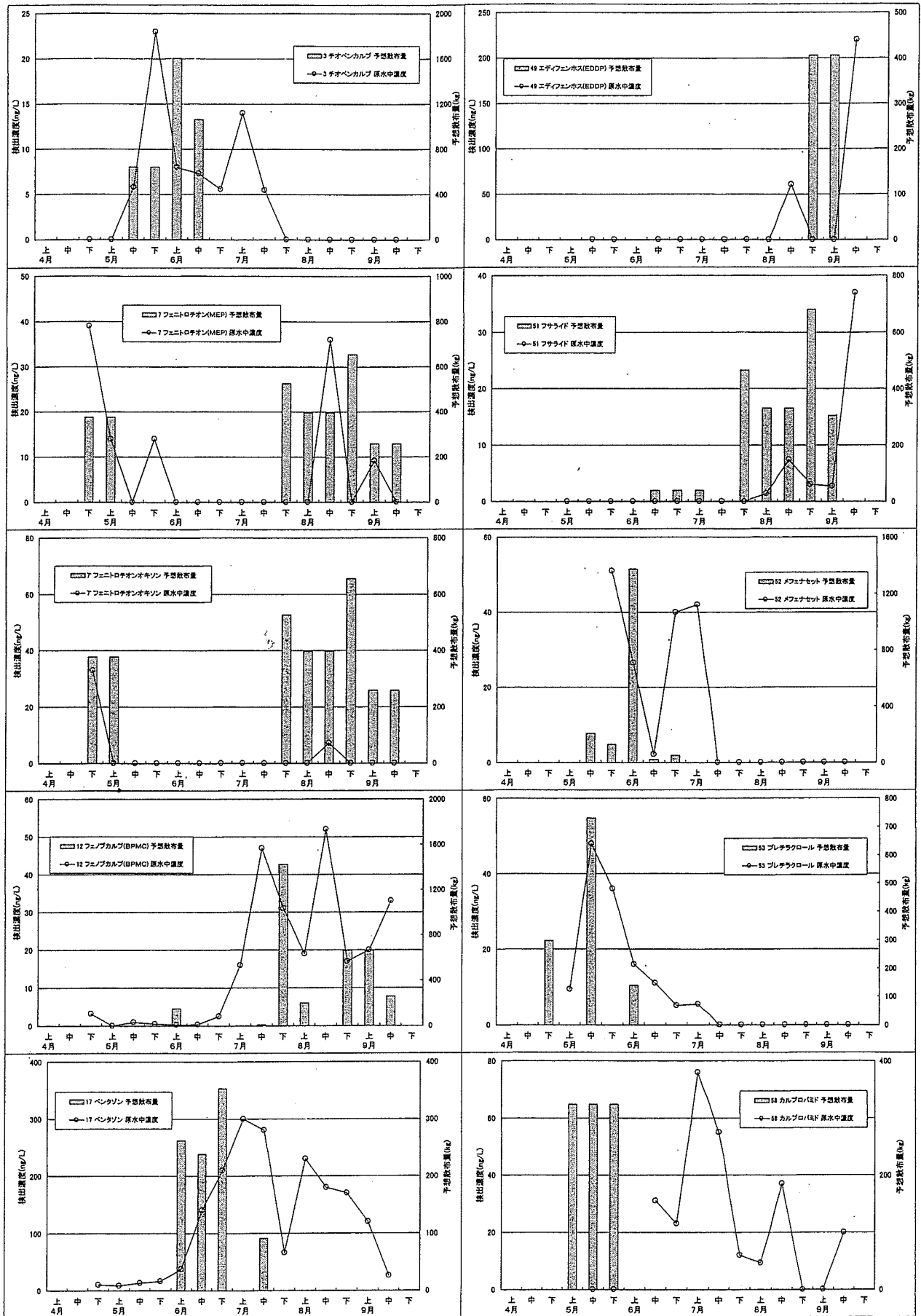
表-1 本研究で測定した農薬類の測定方法及び検出状況等

濃度値の単位 [ng/L]

農薬 (新水質基準番号、農薬名、目標値 (ng/Lで表示))	測定方法 ^{*1}	測定 関連 検出下限値 の中央値 ^{*2}	高 陽 浄 水 場						緑 井 浄 水 場									
			原 水			浄 水			原 水			浄 水						
			検出数	最大値	中央値	最小値	検出数	最大値	中央値	最小値	検出数	最大値	中央値	最小値	検出数	最大値	中央値	最小値
1 チウラム	SPE-HPLC	150	0															
2 シマジン (CAT)	SPE-GCMS	2.0	9	30	3.0	1.2	3	7.0	4.4	1.5	7	20	2.8	1.2	2	7.0	4.1	1.1
3 チオベンカルブ	SPE-GCMS	3.5	8	31	7.7	5.5	1	1.4	1.4	1.4	8	25	16	1.1	0			
4 1,3-ジクロロプロパン (D-D)	HS-GCMS	60	0				0				0				0			
5 イソキサチオン	SPE-GCMS	43	0				0				0				0			
イソキサチオンオキソン	SPE-GCMS	125	0				0				0				0			
6 ダイアジン	SPE-GCMS	2.1	4	4.5	2.6	2.2	1	1.0	1.0	1.0	2	2.3	2.3	2.2	0			
ダイアジノンオキソン	SPE-GCMS	7.0	0				0				0				0			
7 フェニトロチオン (MEP)	SPE-GCMS	8.9	5	39	14	9.2	0				5	25	15	1.2	0			
フェニトロチオンオキソン	SPE-GCMS	30	2	33	20	7.1	2	60	46	31	0				2	15	15	14
8 イソプロチオラン (IPT)	SPE-GCMS	2.2	0				1	2.6	2.6	2.6	1	10	10	10	0			
クロロタニル (TPN)	SPE-GCMS	0.79	0				0				0				0			
プロピザミド	SPE-GCMS	2.2	0				0				0				0			
11 ジクロルボス (DDVP)	SPE-GCMS	0.90	4	7.7	4.9	0.60	6	5.7	3.0	0.40	6	6.7	1.5	0.30	3	2.6	1.9	1.4
12 フェノアカルブ (BPMC)	SPE-GCMS	0.28	14	52	17	0.20	15	49	4.4	0.40	14	30	7.4	0.40	12	25	7.2	0.60
13 クロルニトロフェン (CNP)	SPE-GCMS	5.5	0				0				0				0			
15 イプロベンホス (IBP)	SPE-GCMS	4.1	3	43	17	2.9	3	7.5	5.7	4.5	4	28	13	4.1	2	8.7	8.7	8.6
16 EPN	SPE-GCMS	7.0	0				0				0				0			
EPNオキソン	SPE-GCMS	24	0				0				0				0			
17 ベンタゾン	SPEder-GCMS	1.4	19	300	80	8.4	19	220	36	6.4	19	270	98	8.1	9	160	21	7.7
カルボフラン (カルボスルファン代謝物)	HPLC-PC	150	0				0				0				0			
19 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D)	SPEder-GCMS	2.4	0				2	17	10	3.5	0				1	14	14	14
20 トリクロピル	SPEder-GCMS	1.9	3	80	27	22	2	32	24	15	2	41	34	27	1	32	32	32
21 フェエート	SPE-HPLC	300	0				0				0				0			
22 イソフェンホス	SPE-GCMS	2.5	0				0				0				0			
23 クロルピリホス	SPE-GCMS	2.7	0				0				0				0			
24 トリクロルホン (DER)	SPE-GC	18	0				0				0				0			
25 ビリダフェンチオン	SPE-GCMS	11	0				0				0				0			
26 イプロジオン	SPE-HPLC	120	0				0				0				0			

薬 品 名、目 録 値 (ng/Lで表示)	測定方法*	測定数	高 陽 浄 水 場			緑 井 浄 水 場			水 浄 水 場					
			原 水			浄 水			原 水			浄 水		
			検出数	最大値	中央値	最小値	検出数	最大値	中央値	最小値	検出数	最大値	中央値	最小値
27 エチルジブチル (エチルジブチル)	SPE-GCMS	18	0			0			0			0		
28 オキシシンネ	SPE-HPLC	18	0			0			0			0		
29 キギブタン	SPE-GCMS	18	0			0			0			0		
30 クロロネブ	SPE-GCMS	18	1	17	17	1	19	19	1	19	19	1	24	24
31 トルククロホスメチル	SPE-GCMS	18	0			0			0			0		
32 フルトラニル	SPE-GCMS	18	9	38	7.4	7	36	4.5	9	9.9	4.6	6	7.5	6.0
33 ベンシクロン	SPE-GCMS	18	0			0			0			0		
34 メタラキシル	SPE-GCMS	18	0			0			0			0		
35 メプロニル	SPE-GCMS	18	4	91	41	3	63	39	5	60	33	3	56	34
36 アンユラム	SPE-HPLC	18	0			0			0			0		
37 ジチオピル	SPE-GCMS	18	1	0.67	0.67	0			0			0		
38 テルブカルブ (MBPMC)	SPE-GCMS	18	0			0			0			0		
39 ナプロバミド	SPE-GCMS	18	0			0			0			0		
40 ビリアチカルブ	SPE-GCMS	18	6	8.1	2.4	0	0.70	0	6	9.7	1.9	0.36	0	
41 プタミホス	SPE-GCMS	18	0			0			0			0		
42 ベンスリド (SAP)	SPE-HPLC	18	0			0			0			0		
43 ベンブアラリン (ベスロジン)	SPE-GCMS	18	0			0			1	1.3	1.3	0		
44 ベンデイメタリン	SPE-GCMS	18	1	17	17	1	23	23	1	47	47	0		
45 メコプロップ (MCPFP)	SPE-HPLC	18	0			0			0			0		
46 メチルゲイムロン	SPE-GCMS	18	1	3.4	3.4	0	3.4	0	0			0		
49 エアフェンホス (エアフェンホス、EDDP)	SPE-GCMS	15	2	220	140	2	60	40	3	71	26	12	1	36
51 フサライド	SPE-GCMS	18	5	37	3.0	2	9.4	6.9	3	3.9	3.5	2.7	3	10
52 メフェナセット	SPE-GCMS	15	4	51	41	4	69	52	5	82	39	1.7	5	95
53 プレチナクロール	SPE-GCMS	18	8	48	14	8	66	18	8	26	18	5.1	7	23
58 カルプロバミド	SPE-GCMS	15	8	76	27	8	71	34	7	62	18	5.3	6	60
70 エトフェンブックス	SPE-GCMS	15	1	0.30	0.30	0			0				0	
83 エスプロカルブ	SPE-GCMS	15	0			0			0				0	
87 トリンクラゾール	SPE-GCMS	15	1	55	55	1	92	92	1	100	100	100	1	170

*1 測定方法は旧水道水質基準の検査方法で実施。
 SPE-GC：固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法、SPE-GCMS：固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法、SPEder-GCMS：固相抽出誘導体化-ガスクロマトグラフ質量分析法
 HS-GCMS法：ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法、HPLC-GC法：高速液体クロマトグラフ-ポストカラム法
 *2 調査期間における検出下限値の中央値 (SPE-GC法、SPE-GCMS法及びSPEder-GCMS法は測定毎に検出下限値を求めた)。



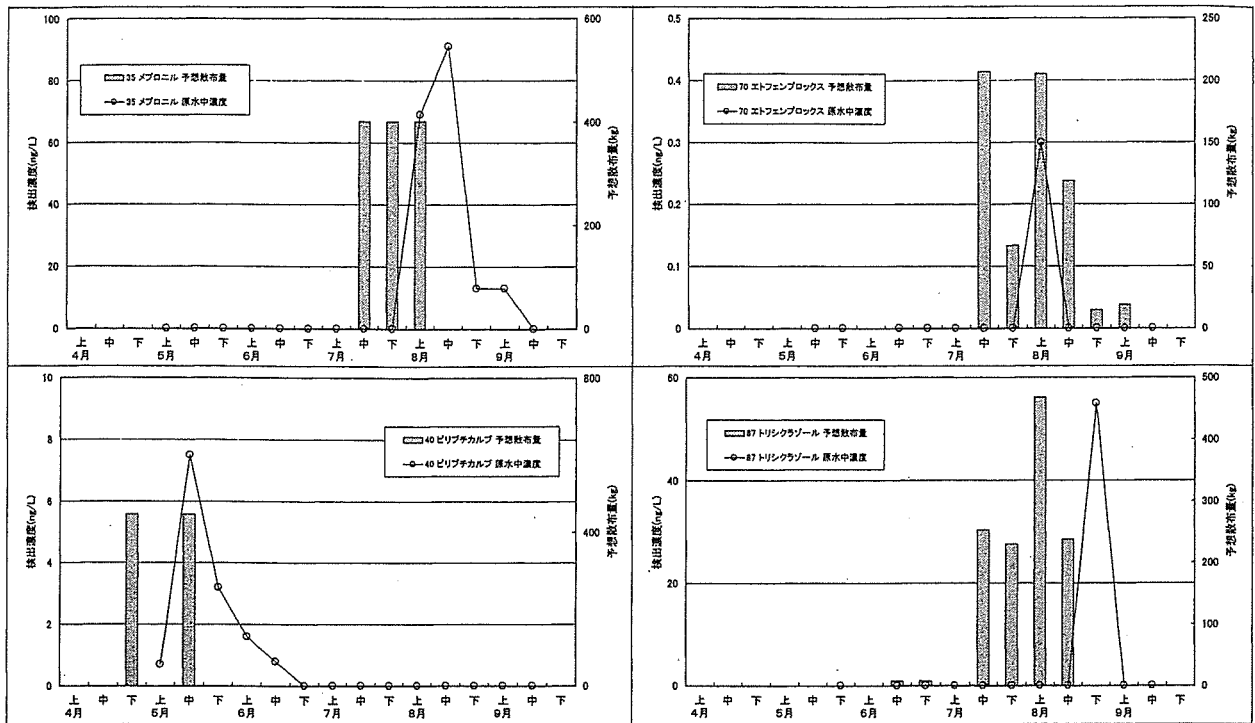


図-2 調査期間における農薬類の原水中濃度と予想散布量の推移 (高陽浄水場)

(logKow) の関係を図-3に示す (カルプロパミドは logKow の値が不明だったので除外)。同じ散布量であれば、logKow が高い疎水性物質は土壌や河川中の有機物質に吸着しやすいので、logKow が低い物質に比べると水中濃度が低くなるために散布量と濃度の比は高くなると推測されるが、その通りの傾向が観察された。

3.2 浄水における農薬類

高陽浄水場の浄水 (以下、高陽浄水)、緑井浄水場の浄水 (以下、緑井浄水) ではそれぞれ延べ21物質、17物質が検出された。検出数が6以上の物質は、緑井浄水ではフェノブカルブ (BPMC)、

フルトラニル、プレチラクロール、ベンタゾン、カルプロパミドで、高陽浄水ではこれらに加えてジクロロボス (DDVP) であった。

高陽あるいは緑井浄水場の原水において検出数が4以上の農薬で、原水より浄水での濃度値 (最大値、中央値及び最小値)、検出数が減少したのはイプロベンホス (IBP)、シマジン、ダイアジノン、チオベンカルブ、ピリブチカルブ、フェニトロチオン (MEP)、フルトラニル、ベンタゾンであった。このうち IBP、MEP、ダイアジノン、チオベンカルブ、ピリブチカルブについては文献調査^{9, 10)}、ビーカー試験の結果から塩素分解速度が大きいことを確認しているが、浄水工程における塩素による分解で減少したと推察される。

農薬類は新水道水質基準の水質管理目標設定項目となり、指定されている101農薬の検出濃度/目標値 (以下、相対健康リスクという) の総和が1を超えないこととされている。そこで調査期間について農薬類の相対健康リスクを算出した。その総和の対数値の調査期間における推移を図-4に示す。なお、約20種類の浄水で検出された農薬のみ (オキソン体を除く) を計算対象とした。高陽及び緑井浄水におけるリスクの最大値はそれぞれ

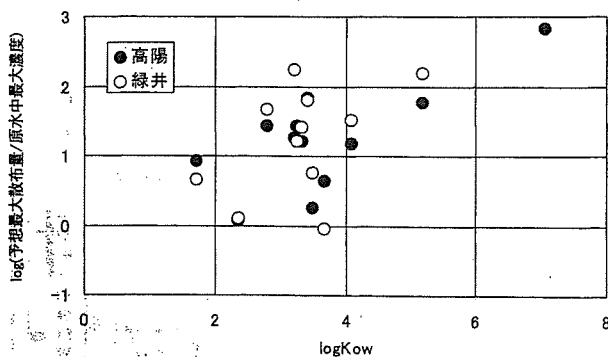


図-3 logKow と log (予想最大散布量/原水中最大濃度) の関係

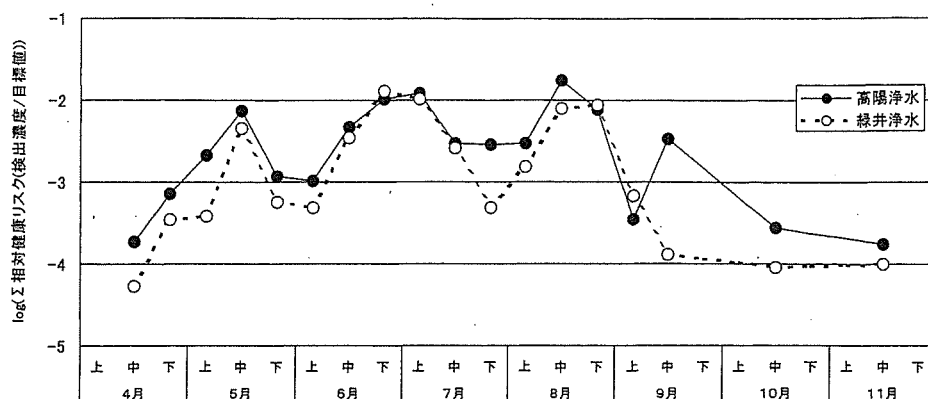


図-4 調査期間における農薬類の相対健康リスクの推移

0.017、0.013で、新水道水質基準の目標値1より2桁程度低かった。

4. 水環境における農薬類の濃度予測

4.1 予測方法

水環境における化学物質の濃度を予測するために環境動態モデル、統計モデル、物理モデルなど様々なモデルが構築されている¹¹⁻¹⁴⁾。福島ら¹⁵⁾は5種類の物質特性、4種類の流域特性を説明変数とした統計モデルを作成した。本研究では、その中でも説明変数の入力容易な重回帰分析モデルを用いて、広島太田川流域における農薬類の濃度予測への適用について検討することとした。福島らの予測式は以下の通りである。

$$\begin{aligned} \log(\text{農薬類濃度;mg/L}) &= -4.096 - 0.168 \times \log(\text{面積;km}^2) \\ &+ 0.173 \times \log(\text{農地面積;km}^2) \\ &+ 0.242 \times \log(\text{人口密度;人/km}^2) \\ &+ 0.034 \times \log(\text{出荷額密度;万円/km}^2) \\ &+ 0.010 \times \log(\text{ヘンリー定数; atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol } 25^\circ\text{C}) \\ &- 0.236 \times \log\text{Kow} \\ &+ 1.574 \times (\text{生分解速度定数; 日}^{-1}) \\ &- 0.020 \times \log(\text{生産量; トン}) \\ &+ 0.935 \times \log(\text{使用環境}) \end{aligned}$$

各説明変数であるが、

- (1) 面積、農地面積、人口密度、出荷額密度は浄水場取水地点より上流に位置する市町村の平成12年度広島県統計データ¹⁶⁾から算出した。
- (2) ヘンリー定数、logKow (オクタノール/水分分配係数) は Syracuse Research Corporation のデータベース¹⁷⁾から収集した。
- (3) 生分解速度定数は福島らの方法と同様に収

集あるいは予測した¹⁸⁾。

- (4) 生産量は国立環境研究所化学物質データベース¹⁹⁾の平成12年度全国農薬出荷量データを用いた。
- (5) 使用環境についてはすべての農薬類について開放的使用と考え、1.0とした。

なお、農薬類は上記の物質特性及び流域特性データがすべて収集できたものを解析対象とした。

4.2 予測結果

表-2に農薬類の重回帰分析モデルによる予測濃度と浄水場における原水中最大濃度を示す。このモデルによる予測濃度は原水中最大濃度とほぼ同程度であった。予測濃度の対数値と原水中最大濃度の対数値の差の中央値は、高陽浄水場で-0.040、緑井浄水場で0.15であり、重回帰分析モデルの予測値標準誤差が0.6オーダー程度であることを考慮すれば精度良く予測できるといえる。予測濃度と原水中最大濃度の差が1桁以上あったのは高陽浄水場、緑井浄水場ともに20物質のうち3物質であった。

次に検出下限値未満の農薬のデータを用いて検証を行った。本調査で検出されなかった農薬類24物質について重回帰分析モデルによる予測濃度を求め、検出下限値の中央値 (HS-GCMS 法及び SPE-HPLC 法で測定した農薬類は検出下限値) と比較した (表-3)。予測濃度が検出下限値の中央値未満は8物質、検出下限値の中央値+1桁以内は16物質とおおよそ7割が1桁以内に入った。

5. おわりに

広島市太田川流域に位置する浄水場の原水及び浄水について2002年4月～11月に57種類の農薬類

表-2 農薬類の重回帰分析モデルによる予測濃度と浄水場における原水中最大濃度

農薬 (新水道水質基準番号、農薬名)	log (予測濃度)	高陽浄水場		緑井浄水場	
		log (原水中最大濃度)	差	log (原水中最大濃度)	差
2 シマジン (CAT)	1.81	1.48	0.34	1.30	0.51
3 チオベンカルブ	1.53	1.49	0.04	1.40	0.14
6 ダイアジノン	1.43	0.65	0.78	0.35	1.08
7 フェニトロチオン (MEP)	1.55	1.59	-0.04	1.40	0.15
8 イソプロチオラン (IPT)	1.68			1.00	0.68
11 ジクロロボス (DDVP)	1.99	0.89	1.10	0.83	1.16
12 フェノブカルブ (BPMC)	1.67	1.72	-0.04	1.48	0.20
15 イプロベンホス (IBP)	1.54	1.63	-0.09	1.45	0.10
17 ベンタゾン	1.77	2.48	-0.71	2.43	-0.66
20 トリクロピル	1.74	1.90	-0.17	1.61	0.12
30 クロロネブ	1.57	1.23	0.34	1.28	0.29
32 フルトラニル	1.45	1.58	-0.13	1.00	0.45
35 メプロニル	1.47	1.96	-0.49	1.78	-0.31
37 ジチオピル	1.25	-0.17	1.43		
43 ベンフルラリン (ベスロジン)	1.14			0.11	1.02
44 ペンディメタリン	1.12	1.23	-0.11	1.67	-0.55
49 エディフェンホス (エジフェンホス、EDDP)	1.50	2.34	-0.85	1.85	-0.35
51 フサライド	1.56	1.57	-0.01	0.59	0.97
52 メフェナセット	1.55	1.71	-0.16	1.91	-0.37
53 プレチラクロール	1.36	1.68	-0.32	1.41	-0.05
70 エトフェンプロックス	0.67	-0.52	1.19		
87 トリシクラゾール	1.90	1.74	0.16	2.00	-0.10

* 1 濃度の単位は ng/L である。

* 2 差とは log (予測濃度) と log (原水中最大濃度) の差を意味する。

の検出状況を調べた。調査期間には原水、浄水ともに延べ20物質程度の農薬類が検出され、検出率、検出濃度の平均的なものはそれぞれ20%程度、10ng/L オーダーであった。高陽浄水場及び緑井浄水場の浄水で検出された農薬類について相対健康リスク (検出濃度/目標値) の総和を算出すると0.017及び0.013と、新水道水質基準の目標値1より2桁程度低かった。

原水における検出濃度データを用いて、既往の簡易な統計予測モデルの適用について検討した。各農薬類の予測濃度と原水における検出最高濃度の差の中央値は0.1オーダー程度であり、精度良く予測できることを確認した。今後は、本研究で取り上げた重回帰分析モデルの継続的な検証、精度を高めるための物理モデルの構築を図り、多種

多様な農薬類に対応可能な監視プライオリティリストの作成を試みたい。

謝辞：本研究を実施するに当たり、厚生労働科学研究費補助金がん予防等健康科学総合研究事業「WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究」(主任研究者；眞柄泰基北海道大学大学院工学研究科)の農薬分科会には有益な助言及び一部農薬標準液の提供をいただきました。ここに深甚の謝意を表す次第です。また、広島県農林水産部生産流通室及びJA 広島には農薬類の散布量、散布時期を推測するための貴重な情報をご提供いただいた。ここに記して深く感謝申し上げます。

表-3 農薬類の重回帰分析モデルによる予測濃度と検出下限値

農 薬 (新水道水質基準番号、農薬名)	a	b	a-b
1 チウラム	1.929	2.176	-0.247
4 1,3-ジクロロプロペン (D-D)	1.868	1.778	0.090
5 イソキサチオン	1.456	1.633	-0.177
9 クロロタロニル (TPN)	1.622	-0.102	1.724
10 プロピザミド	1.550	0.342	1.208
13 クロロニトロフェン (CNP)	1.254	0.740	0.513
16 EPN	1.221	0.845	0.376
18 カルボフラン	1.788	2.176	-0.388
19 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D)	1.675	0.380	1.294
21 アセフェート	2.474	2.477	-0.003
23 クロルピリホス	1.186	0.431	0.754
25 ピリダフェンチオン	1.559	1.041	0.517
26 イプロジオン	1.619	2.079	-0.461
27 エトリジアゾール (エクロメゾール)	1.570	-0.092	1.662
29 キャプタン	1.656	0.940	0.716
31 トルクロホスメチル	1.296	0.176	1.120
33 ペンシクロン	1.160	2.301	-1.141
34 メトラキシル	1.944	0.799	1.145
38 テルブカルブ (MBPMC)	1.181	-0.509	1.690
39 ナプロパミド	1.542	0.255	1.287
41 ブタミホス	1.288	1.079	0.209
42 ベンスリド (SAP)	1.353	1.477	-0.124
45 メコプロップ (MCPD)	1.597	2.176	-0.579
83 エスプロカルブ	1.257	1.146	0.111

* a は log (予測濃度)、b は log (検出下限値の中央値) で、ともに濃度単位は ng/L。

参 考 文 献

- 1) 森口泰男、塩出貞光、竹中勝信、福島 実、藤田忠雄、山口之彦：水道水源における農薬の分析と実態、水道協会雑誌、Vol. 63, No. 1, pp. 28~37 (1994)
- 2) 水戸部英子、茨木 剛、田辺顕子、川田邦明、坂井正昭、貴船育英：水田地域を流域とする河川水中における農薬濃

- 度の変動、環境化学、Vol. 9, No. 2, pp. 311~320 (1999)
- 3) 近藤秀治、福山龍次、劉 愛民：石狩川水系における農薬の多成分同時分析とその季節変動、環境化学、Vol. 11, No. 2, pp. 253~266 (2001)
- 4) 岐部香織、高野浩至、亀屋隆志、浦野紘平：水田除草剤シメトリンの水環境への流出負荷のモデル予測、水環境学会誌、Vol. 23, No. 6, pp. 343~351 (2000)
- 5) 天野昭子、鎌谷俊樹、形見武男：水田除草剤 (チオベンカルブ及びメフェナセット) の水田内挙動と流出抑制について、環境化学、Vol. 11, No. 4, pp. 785~792 (2001)
- 6) 永淵 修、海老瀬潜一、浮田正夫、井上隆信：(2001) 除草剤ダイムロンの水田からの流出特性、水環境学会誌、Vol. 24, No. 5, pp. 325~330 (2001)
- 7) 時枝正則、杉山裕隆、橋本宏幸、小澤道弘、武田明治：殺虫剤アセタミプリドの土壌中における挙動、環境化学、Vol. 10, No. 2, pp. 307~318 (2000)
- 8) 社団法人日本水道協会：上水試験方法 2001年版 (2001)
- 9) 奥村為男：水中農薬の塩素及びオゾンによる分解について、水環境学会誌、Vol. 15, No. 1, pp. 62~69 (1992)
- 10) 永富孝則、武富 眞、橋本昭雄、杉嶋伸祿、鈴木 学：浄水処理工程における微量化学物質の挙動、水道協会雑誌、Vol. 68, No. 12 (1999)
- 11) Mackay D. and Paterson S. : Calculating fugacity, Environ. Sci. Technol., Vol. 15, No. 9, pp. 1006~1014 (1981)
- 12) 東海明宏、長屋圭治、湯浅 晶：数量化分析を用いた環境中化学物質濃度区間の推定、環境化学、Vol. 6, No. 4, pp. 503~510 (1996)
- 13) 中杉修身：化学物質の運命の統計予測モデル、化学物質環境運命予測手法開発調査、日本環境協会、pp. 1~24 (1985)
- 14) 盛岡 通、東海明宏：化学物質の環境リスク評価のための運命予測モデルの適用、衛生工学研究論文集、Vol. 23, pp. 115~124 (1987)
- 15) 福島武彦、大西英一、嶋津治希、尾崎則篤、村口朝美、中杉修身、東海明宏：有害化学物質の水・底質濃度の統計的予測に関する研究、環境システム研究論文集、Vol. 29, pp. 27~35 (2001)
- 16) <http://db1.pref.hiroshima.jp/Folder01/Frame01.htm>
- 17) <http://esc.syrres.com/interkow/physdemo.htm>
- 18) <http://qsar.cerij.or.jp/cgi-bin/QSAR/index.cgi>
- 19) <http://w-chemdb.nies.go.jp/>

(平成16年 6 月 9 日受付)

農薬の分子構造別の塩素分解性に関する研究

新井 崇子* 鎌田 素之*** 島崎 大**
浅見 真理** 相澤 貴子****

Degradation of Pesticides by Chlorination According to Their Basic Structures

Takako ARAI*, Motoyuki KAMATA***, Dai SIMAZAKI**,
Mari ASAMI** and Takako AIZAWA****

* (Formerly) Department of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health, Minami 2-3-6, Wako, Saitama 351-0197, Japan
(Currently) Metocean Environment Inc., Komazawa 3-15-1, Setagaya-ku, Tokyo 154-8585, Japan

** Department of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health, Minami 2-3-6, Wako, Saitama 351-0197, Japan

*** Department of Civil and Environmental Engineering, Kanto Gakuin University, Mitsuurahigashi 1-50-1, Kanazawa-ku, Yokohama, Kanagawa 236-8501, Japan

**** Yokohama City Waterworks Bureau, Minatomachi 1-1, Naka-ku, Yokohama, Kanagawa 231-0017, Japan

Abstract

One hundred and one pesticides listed as "Complementary Items for Setting the Targets for Water Quality Management in Japan" were divided into 16 groups on the basis of their structures. The degradation of 96 pesticides and 5 oxidation by-products in chlorination was studied to determine the potential of the purification process. Pesticides containing sulfur (S) were easily degraded; for 38 pesticides out of 46 examined pesticides, only 50 % or less of their original concentration remained after 4 hours. On the other hand, pesticides without S were hardly degraded; for 45 pesticides out of 50 examined pesticides, more than 50 % of their original concentration remained even after 24 hours. Thus, the potential for degradation of the pesticides by chlorination can be approximated by the presence or absence of S in their chemical formulae. Oxons (P=O), which are oxidation by-products of organophosphate pesticides containing P=S, were hardly degraded. Therefore, oxons may remain in chlorinated water for a long time.

Key Words: pesticide, chlorination, oxidation by-product, oxon, drinking water

1. はじめに

環境中で使用される可能性のある農薬は、農薬取締法に登録された約 550 種類であり、出荷量は約 30 万トンに及ぶ。水道においては、水源域で用いられた農薬が、浄水からもしばしば検出されている。

新しい「水質基準に関する省令（厚生労働省令第 101 号）」（平成 15 年 5 月 30 日公布，平成 16 年 4 月 1 日施行）の中で、農薬については、効率的な監視を行うため、約 550 種類を基本として、以下のように選定された。①国内推定出荷量と ADI（許容一日摂取量）の比、②国内推定出荷量、③その他過去の経緯等及び測定方法から、水道原水で検出されるおそれのあるものとして、101 種類がリストアップされ、水質管理目標設定項目と定められた。そして、下記の式で与えられる、検出指標値が 1 を超えないこととする総農薬方

式により、浄水に対する水質管理を行うこととなった¹⁻³⁾。

$$DI = \sum (DVi + GVi)$$

(DI: 検出指標値, DVi: 農薬 i の検出値, GVi: 農薬 i の目標値)

測定を行う農薬については、各水道事業者が検出状況、使用量等、その地域の状況を勘案し、101 種類から選定することとなった。この選定手法の一つの考え方として、出荷量、ADI, Log Kow (オクタノール/水分配係数)、生分解性の情報を 1~5 のスコアとし、その合計値から選定する監視農薬プライオリティリストが検討されている⁴⁾。監視農薬プライオリティリストを参考に測定すべき農薬を選定する場合、原水ではリストの上位順から測定することになるが、浄水では消毒効果維持のために給水栓水で遊離残留塩素を 0.1mg・l⁻¹ 以上保持するよう定められているため⁵⁾、浄

* (元) 国立保健医療科学院水道工学部 〒351-0197 埼玉県和光市南 2-3-6 (現所属) 国土環境株式会社 〒154-8585 東京都世田谷区駒沢 3-15-1

** 国立保健医療科学院水道工学部 〒351-0197 埼玉県和光市南 2-3-6

*** 関東学院大学工学部社会環境システム学科 〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1

**** 横浜市水道局 〒231-0017 神奈川県横浜市中区港町 1-1

水処理過程で塩素処理を行うことにより注入した塩素が農薬を分解し、それに伴い副生成物が生成する可能性があることを想定して、監視農薬プライオリティリストを作成する必要がある。これまでも農薬の塩素分解性についての研究が行われてきたが⁶⁻⁹⁾、実験条件が異なり、農薬原体の分解性の比較に利用できる研究は少ない。また、農薬の分子構造から塩素との反応性が予測できれば有用であるが、そのような視点からの解析は限られている。

そこで、著者ら及び水道事業者等の複数の試験研究機関において、農薬 101 種類を対象に、初期農薬濃度、塩素濃度、反応時間をほぼ一定にした条件下で塩素分解実験を行った。その残存率を基に、監視農薬プライオリティリストと同様に 5 段階に分類した。次に、官能基等の分子構造別に農薬を分類し、それぞれの農薬群が塩素により分解されやすいか否かを示し、分解されやすい場合は、どの部位が分解されやすいのか考察した。さらに、硫黄(S)を含む構造別にも分類し、塩素分解性の傾向を考察した。また、有機リン系農薬の酸化物である、オキシソンの塩素分解性も農薬残存率により 5 段階に分類するとともに、オキシソンの毒性に関する知見を示した。

2. 実験方法

2.1 塩素処理実験

浄水場における実際の塩素処理に近い条件で評価するため、処理に要する時間と塩素濃度を考慮に入れ、4 時間後の塩素濃度が概ね $1.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ になるように実験を行った。それぞれの実験条件において農薬の初期濃度は $200\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ である。実際には、Table 1 に示す混合農薬数及び塩素濃度で実験を行った。以下に示した条件では、当院で使用した試薬、分析機器の製造元を記したが、その他の試験研究機関で行った場合はこれに準拠した。

2.1.1 試薬

(1) 1mM リン酸緩衝液：リン酸二水素ナトリウム・二水和物（和光純薬製） 2.96g 、リン酸水素二ナトリウム・十二水和物（和光純薬製） 29.0g を精製水（日本ミリポア製、超純水装置 Milli-Q Gradient 1l）に定容し、 100mM リン酸緩衝液を作製した。これを 100 倍希釈し、 $1\text{w/v}(\%)$ 水酸化ナトリウム（和光純薬製）溶液を用い pH7 に調製した。(2) $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 次亜塩素酸ナトリウム溶液：次亜塩素酸ナトリウム溶液（関東化学製）の塩素濃度を使用毎に残留塩素電流滴定器（磯村豊水機工業製、AT-II 型）で測定し、精製水で希釈し $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に調製した。(3) $5\text{w/v}(\%)$ 亜硫酸ナトリウム溶液：亜硫酸ナトリウム（関東化学製） 5g を精製水 100ml に定容した。(4) $1000\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 農薬標準液：農薬標準品 10mg をメタノール（和光純薬製）、アセトニトリル（和光純薬製）または精製水 10ml に定容した。

2.1.2 実験手順

(1) 密閉可能な 10ml ガラス製容器（ガラスに吸着しやすいジクワットはポリプロピレン製容器）に 1mM リン酸緩衝液を $1\sim 9\text{ml}$ 注入し、 $1000\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 農薬標準液を $2\mu\text{l}$ 添加した（農薬初期濃度 $200\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ）。(2) 浄水場における実際の塩素処理に近くするため、あらか

じめ 4 時間後の残留塩素濃度が概ね $1.0\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ になるような初期添加濃度を求め、 $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 次亜塩素酸ナトリウム溶液を $1\sim 9\text{ml}$ 添加した。 1mM リン酸緩衝液、 $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 次亜塩素酸ナトリウム溶液の量は条件により適宜変更し、合計 10ml にした。残留農薬測定用、残留塩素測定用としてサンプルはそれぞれ数本用意した。(3) 容器を密閉後、十分に攪拌させ、暗所、 $20\pm 1^\circ\text{C}$ の条件で一定時間（15 分、4 時間、24 時間）静置した。標準的な浄水場として、前塩素注入→凝集沈殿→砂ろ過→後塩素注入という浄水処理過程を想定し、塩素注入直後の 15 分、浄水場出口までを 4 時間、塩素注入より給水栓に到達するまでを 24 時間として、反応時間を設定した。(4) 一定時間経過後、数本用意したサンプルのうち 1 本ずつ取り出し、残留農薬測定用サンプルは $5\text{w/v}(\%)$ 亜硫酸ナトリウム溶液の添加により残留塩素を消去した。農薬の残留濃度は主に、酸アミド系、トリアジン系、アニリド系、ジニトロアニリン系、ジフェニルエーテル系、ピリジン系、有機塩素系農薬は GC/MS（Agilent 製、GC：G1098A、MS：5973MSD）、ウレア系、スルホニルウレア系農薬は LC/MS（Agilent 製、HPLC：Agilent1100、MS：1100LC/MSD SL）、カーバメート系、チオカーバメート系、有機リン系、フェノキシ系農薬は GC/MS、LC/MS の両方を用いて測定した。残留塩素測定用サンプルはラピッド DPD 試薬（関東化学製） $100\text{mg} \cdot 10\text{ml}^{-1}$ を溶解させ、発色後に分光光度計（日立ハイテクノロジーズ製、U-2800）で残留塩素濃度を測定した。

2.2 対象農薬

101 種類の農薬のうち、後に示す 5 種類を除いた 96 種類（うち 3 種類は参考値）、及び P=S 型有機リン系農薬の酸化物であるオキシソン（P=O 型）5 種類について検討を行った。101 種類のうち、イプロジオン、オキシシン銅及びプロシモンについては、実験データが十分でなかったため、同様の条件で行われた文献値を参考値とすることとした。101 種類のうち対象外とした 5 種類は、浄水における検出例がない、もしくは

Table 1 Experimental conditions for different data groups

Number	The Concentration of Chlorine (mg/L)		Number of Pesticide Mixtures	Number	The Concentration of Chlorine (mg/L)		Number of Pesticide Mixtures
	0	4hr			0	4hr	
(1)*	3.9	<0.1	93	(14)	2.3	0.9	8
(2)	5.0	0.4	11	(15)	1.7	1.0	15
(3)	1.9	0.5	14	(16)	2.3	1.0	17
(4)	2.9	0.5	7	(17)	2.3	1.1	11
(5)	3.84	0.5	43	(18)	2.7	1.1	4
(6)	5.0	0.5	24	(19)	1.5	1.3	6
(7)	2.1	0.65	6	(20)	2.3	1.3	5
(8)	2.8	0.68	22	(21)	7.8	1.3	93
(9)	1.0	0.7	16	(22)	2.6	1.45	14
(10)	1.0	0.75	1	(23)*	20	5.2	34
(11)	1.4	0.76	6	(24)*	40	26.8	77
(12)	0.9~2.4	0.7~0.8	1	(25)	1.0	-	1
(13)	1.8	0.9	3	(26)*	0.1	-	135

(25) is obtained from reference 7) and (26) from reference 6).

The initial concentration of pesticides is $200\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

*The concentration of chlorine in 4 hours is beyond the appropriate range.

測定が困難であった1,3-ジクロロプロペン, CNP-アミノ体, ダラポン, イミノクタジン酢酸塩, ポリカーバメートであった。

2.3 塩素分解性の分類方法

2.1.2に記述した理由で、塩素注入より15分、4時間、24時間後に残留農薬濃度を測定したこと、従来の監視農薬プライオリティーリストにおいて各項目が5段階に分けられていることを踏まえ、農薬の塩素分解性を以下のように5段階に分類した。農薬の残存率が、15分で50%以下となる農薬をA、4時間で50%以下となる農薬をB、24時間で50%以下となる農薬をC、24時間で50%を超え90%以下残存となる農薬をD、24時間で90%を超え残存となる農薬をEと分類した。Aが最も塩素により分解されやすく、順にEに近づくにつれて塩素により分解されにくいことを表す。

3. 結果と考察

3.1 分子構造別の塩素分解性

代表的な官能基又は基本構造を中心とする分子構造別に農薬を分類し¹⁰⁾、それぞれの農薬における15分後、4時間後、24時間後の残存率及び塩素分解性(A~E)をTable 2に示す。

3.1.1 ウレア系農薬

ウレア系農薬は尿素(H_2NCONH_2)に環状構造の基やアルキル基などの置換体が結合した構造を持つ薬剤である。除草剤として使用され、雑草の光合成阻害を主な作用とするものが多い¹¹⁾。ウレア系農薬5種類は全て分解されにくかった(D,E)。これを個別に見ると、ペンシクロン、シデュロンは24時間後もほぼ100%残存していたが(E)、メチルダイムロン、ジウロン、ダイムロンは24時間後に約63~85%とやや分解していた(D)。

Mascoloら¹²⁾によると、101種類の農薬以外のウレア系農薬であるイソプロツロンは、農薬 $40\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、塩素 $160\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の条件下で、塩素の加水分解や酸化作用により、側鎖の一部が-OHに置換され、ベンゼン環は最終的に開環すると報告している。しかし、ウレア構造は形を保っていると報告しており、本研究においてもウレア構造は残存していたと推測される。

3.1.2 スルホニルウレア系農薬

スルホニルウレア系農薬は尿素にスルホニル基(SO_2)が結合し、それに環状の置換体が結合した構造を持つ薬剤で、除草剤として使用される¹¹⁾。スルホニルウレア系農薬3種類は塩素により比較的分解されやすかった(A,B)。3.1.1で示したように、ウレア系農薬は全て分解されにくかったが、ウレア系農薬とスルホニルウレア系農薬の相違点は、 SO_2 を有するか否かである。したがって、スルホニルウレア系の SO_2 の部分が分解に関与していたと考えられる。スルホニルウレア系以外で SO_2 を有していた、アシュラムもAに分類された。ただし、 SO_2 を複素環中に有するプロベナゾール、ペンタゾンはそれぞれC,Dに分類されたため、分解性は SO_2 が結合する位置によって異なると推測される。

3.1.3 カーバメート系農薬

カーバメート系農薬は-HN-COO-の構造を持つ薬剤である。除草剤としては根や茎葉から吸収され、植物

体内全体を移行して作用し、殺虫剤としては害虫などの神経機能を阻害する¹¹⁾。カーバメート系農薬は11種類のうち5種類が分解されやすかった(A,B)。チオホスホリル基(P=S)、チオメチル基(-S CH_3)等を含むチオアルキル基(-SR)、ジチオラン環(五員環の1,3-位置換基にSを有する)等、一連の含イオウ農薬は分解されやすいことが既に報告されている^{6,9)}。5種類のうち4種類は-S-の構造を有していた。Milesら¹³⁾によると、カーバメート系農薬であるメソミルは、加水分解と塩素化反応により、メソミルスルホキシドやN-クロロメソミル等を経てメタンスルホン酸に分解されると報告しており、その他の分解生成物は酢酸、ジクロロメチルアミン等であることを示した。

ベノミルは、水中では加水分解物であるMBC(methyl benzimidazol-2-yl-carbamate)として存在していると考えられ、本研究の塩素分解実験においてもMBCを測定した結果、非常に分解されやすかった(A)。MBCは-S-の構造を有していないが、電子過剰のベンゾイミダゾール¹⁴⁾の構造を有しているため、これが塩素と反応したと推測される。

例外的に、チオファネートメチルはC=S構造を有していたが、分解されにくかった(E)。

3.1.4 チオカーバメート系農薬

ジチオカーバメート系を含むチオカーバメート系農薬は-HN-COS-, -HN-CSS-等の構造を持つ薬剤である¹¹⁾。チオカーバメート系農薬は6種類とも極めて分解されやすかった(A)。特にピリプチカルブ、モリネート、ジメピペレート、エスプロカルブは15分で10%以下に減少していた。ジチオカーバメート系農薬は-S-やC=Sの構造を有しているため、分解されたものと考えられる。高橋ら¹⁵⁾はチオカーバメート系農薬であるチオベンカルブと塩素の反応は、主として酸化反応であり、その他に塩素付加、塩素置換反応などであるとし、塩素によりチオベンカルブはクロロトルエンまたは塩化クロロベンジルを経て、クロロベンジルアルコール、クロロベンジルアルデヒド、クロロ安息香酸の順に分解すると報告している。またMagaraら¹⁶⁾は、チオベンカルブのようにベンゼン環を持つ農薬は、塩素により塩素化芳香族化合物を生成すると報告している。

3.1.5 酸アミド系農薬

酸アミド系農薬は-HNCO-構造に置換基が結合した構造を持つ薬剤である。除草剤として使用され、光合成阻害作用による脂質の合成阻害、あるいは生体内酵素のアルキル化などによる薬理作用を示す¹¹⁾。酸アミド系農薬8種類は全て分解されにくく(D,E)、ナプロバミド以外は24時間後も80%以上残存していた。この結果より、酸アミド構造は塩素により分解されにくいと推測される。

3.1.6 トリアジン系農薬

トリアジン系農薬はトリアジン環(それぞれ3個の炭素と窒素からなる環)を母核とした薬剤で、1-位置換基に-Cl, -OCH₃, -SCH₃のいずれかの構造を有する。光合成を阻害することにより、除草剤として使用される¹¹⁾。トリアジン系農薬は4種類のうち2種類が分解されやすかった(A)。分解されたシメトリン、ジメタメトリンはどちらもチオメチル基(-SCH₃)の構造を有し

Table 2 101 pesticides and their degradation by chlorination

Group	Number*1	Pesticides	Category*2	Residual Pesticides*3 (Average, Minimum-Maximum, %)			Using Data for Residual Pesticides*4	
				15min	4hr	24hr		
Urea	46	Methyldymron	D	94.4 (80.5 - 104)	92.1 (72.0 - 105)	85.7 (59.5 - 106)	(1) ² ,(15),(24) ²	
	68	Diuron (DCMU)	D	90.2 (76.5 - 104)	80.0 (76.5 - 83.5)	62.9 (52.0 - 73.9)	(10),(21)	
	84	Dymron	D	88.6 (66.0 - 105)	82.1 (54.0 - 97.9)	82.7 (49.2 - 108)	(1) ² ,(3),(4),(7) (11),(21),(23) ²	
	33	Pencycuron	E	103 (83.4 - 117)	101 (80.7 - 115)	101 (81.4 - 114)	(1) ² ,(21),(23) ²	
	98	Siduron	E	97.8 (97.1 - 98.5)	97.7 (95.0 - 103)	95.2 (88.5 - 101)	(1) ² ,(8),(21)	
	Sulfonylurea	86	Bensulfuron -methyl	A	40.2 (21.0 - 67.8)	2.7 (1.6 - 3.5)	0.1 (0 - 0.2)	(3),(8),(11) (21)
95		Flazasulfuron	A	39.6 (5.1 - 78.0)	11.5 (1.3 - 18.0)	5.2 (0 - 19.0)	(1) ² ,(3),(8) (21)	
94		Halosulfuron -methyl	B	65.8 (51.0 - 75.5)	14.8 (12.2 - 19.5)	4.1 (0.9 - 5.9)	(3),(8),(21)	
Carbamate	36	Asulam	A	6.9 (1.3 - 12.1)	1.8 (0 - 4.9)	1.6 (0 - 4.4)	(1) ² ,(3),(21)	
	75	Benomyl	A	3.5 (0.9 - 7.7)	2.1 (0.1 - 5.9)	2.1 (0.1 - 6.1)	(1) ² ,(11),(21)	
	76	Benfurcarb	A	0	0	0	(6)	
	74	Methomyl	B	68.2 (43.8 - 90.3)	1.4 (0 - 3.5)	0 (0 - 0)	(3),(8),(21)	
	96	Thiodicarb	B	78.2 (77.5 - 78.8)	4.9 (3.8 - 6.0)	2.0 (0 - 4.0)	(3),(8)	
	12	Fenobucarb (BPMC)	E	101 (93.7 - 109)	101 (96.9 - 107)	91.1 (82.3 - 99.0)	(5),(6),(9) (16),(21)	
	18	Carbofuran	E	94.1 (92.0 - 96.5)	97.1 (91.0 - 110)	97.3 (92.7 - 100)	(1) ² ,(5),(11) (21)	
	38	Terbucarb (MBPMC)	E	93.8 (85.4 - 105)	102 (93.0 - 113)	94.7 (89.5 - 97.8)	(1) ² ,(5),(21) (24) ² ,(25)	
	48	Carbaryl (NAC)	E	97.1 (90.2 - 104)	97.4 (88.9 - 106)	96.4 (79.7 - 104)	(1) ² ,(3),(5) (8),(21)	
	54	Isoprocab (MIPC)	E	102 (96.7 - 108)	102 (98.1 - 104)	94.0 (80.0 - 100)	(1) ² ,(9),(16) (21)	
	55	Thiophanate -methyl	E	134	119	111	(7)	
	Thiocarbamate	1	Thiram	A	31.6 (0 - 51.9)	27.6 (0 - 41.6)	15.0 (0 - 22.9)	(1) ² ,(3),(21)
		3	Thiobencarb	A	28.1 (0 - 62.4)	4.2 (0 - 21.3)	1.7 (0 - 4.9)	(5),(6),(15) (16),(18),(23) ²
		40	Pyributicarb	A	1.5 (0 - 7.5)	0.9 (0 - 5.6)	1.0 (0 - 4.4)	(1) ² ,(5),(18) (20),(21),(23) ²
60		Molinate	A	5.9 (0 - 22.5)	3.1 (0 - 17.0)	1.1 (0 - 10.6)	(1) ² ,(2),(5),(6) (9),(15),(17) (18),(21),(23) ²	
78		Dimepiperate	A	2.6 (0 - 5.2)	1.2 (0 - 2.3)	1.2 (0 - 2.3)	(1) ² ,(21)	
83		Esprocarb	A	8.7 (0 - 41.8)	1.0 (0 - 3.1)	0.5 (0 - 2.8)	(1) ² ,(4),(5) (22),(23) ² ,(24) ²	
93		Polycarbamate	-	-	-	-	-	
Acide amide	32	Flutolanil	D	98.0 (91.9 - 102)	96.2 (89.3 - 106)	82.0 (39.7 - 98.5)	(5),(6),(9) (15),(20),(23) ²	
	35	Mepropril	D	99.9 (90.5 - 105)	101 (74.8 - 119)	84.9 (46.4 - 105)	(1) ² ,(5),(15) (20)	
	39	Napropamide	D	96.1 (91.8 - 100)	82.2 (48.6 - 102)	63.4 (1.6 - 94.5)	(1) ² ,(5),(15)	
	53	Pretilachlor	D	94.9 (84.0 - 101)	98.0 (91.7 - 106)	89.4 (77.5 - 104)	(1) ² ,(2),(5) (6),(9),(17)	
	10	Propyzamide	E	102 (85.0 - 115)	99.2 (78.5 - 114)	98.2 (87.5 - 107)	(1) ² ,(21),(24) ²	
	47	Alachlor	E	95.6 (84.5 - 103)	97.2 (88.5 - 103)	92.1 (83.0 - 103)	(1) ² ,(6),(16) (24) ²	
	58	Carpropamid	E	101 (95.9 - 105)	100 (93.9 - 104)	98.5 (91.8 - 103)	(1) ² ,(7),(20) (21)	
	59	Bromobutide	E	100 (92.0 - 107)	102 (75.3 - 115)	95.7 (75.3 - 106)	(1) ² ,(2),(5) (9),(17)	
Triazine	77	Simetryn	A	3.2 (0 - 8.2)	2.7 (0 - 5.7)	2.5 (0 - 6.4)	(1) ² ,(2),(5) (6),(9),(21) (22),(24) ²	
	89	Dimethametryn	A	2.0 (0 - 5.2)	1.6 (0 - 3.8)	1.6 (0 - 4.5)	(1) ² ,(17),(21) (23) ²	
	2	Simazine (CAT)	E	107 (92.0 - 118)	109 (87.0 - 134)	105 (85.5 - 120)	(1) ² ,(5),(21) (23) ² ,(24) ²	
	63	Atrazine	E	96.9 (88.1 - 103)	97.6 (82.5 - 105)	93.2 (82.0 - 103)	(1) ² ,(5),(16) (24) ²	
	6	Diazinon	A	2.7 (0 - 6.9)	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	(5),(6),(12) (15),(23) ²	
	7	Fenitrothion (MEP)	A	16.7 (0 - 53.2)	5.2 (0 - 35.1)	0.4 (0 - 1.7)	(2),(5),(6) (12),(14),(22) (23) ²	
	16	EPN	A	0.5 (0 - 1.8)	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	(5),(12),(16) (21)	
	22	Isofenphos	A	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	(1) ² ,(5),(21) (24) ²	
	23	Chlorpyrifos	A	16.0 (0 - 45.5)	12.4 (0 - 37.2)	11.9 (0 - 35.6)	(1) ² ,(21),(24) ²	
	25	Pyridaphenthion	A	7.8 (0 - 31.1)	0.2 (0 - 0.9)	0 (0 - 0)	(1) ² ,(5),(23) ² (24) ²	
	31	Tolclofom -methyl	A	28.4 (8.0 - 64.8)	9.6 (0 - 28.9)	2.7 (0 - 8.0)	(1) ² ,(5),(24) ²	
	41	Butamifos	A	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	(1) ² ,(21),(24) ²	
	42	Bensulide (SAP)	A	8.4 (1.0 - 28.0)	1.4 (0 - 5.0)	1.1 (0 - 4.6)	(1) ² ,(3),(8) (11),(21)	
	57	Methidathion (DMTP)	A	5.0 (0 - 17.9)	2.2 (0 - 10.9)	2.0 (0 - 10.0)	(1) ² ,(5),(16) (21),(23) ²	
	62	Anilofos	A	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	(1),(12),(17) (21)	
	66	Dimethoate	A	4.1 (0 - 12.2)	2.3 (0 - 7.0)	2.1 (0 - 6.4)	(1) ² ,(14),(21)	
71	Fenthion (MPP)	A	0.3 (0 - 1.7)	0.3 (0 - 1.3)	0.3 (0 - 1.7)	(1) ² ,(5),(6) (21),(23) ²		
73	Malathion	A	12.5 (0 - 42.7)	8.2 (0 - 33.6)	7.1 (0 - 28.5)	(1) ² ,(6),(17) (21)		
79	Phenthoate (PAP)	A	8.4 (0 - 18.1)	4.0 (0 - 12.0)	3.7 (0 - 11.0)	(1) ² ,(5),(16) (21)		
81	Ethylthiometon	A	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	(1) ² ,(4),(17) (21)		
88	Piperophos	A	0.1 (0 - 0.5)	0 (0 - 0)	0 (0 - 0)	(1) ² ,(5),(12) (16),(21)		
5	Isoxathion	B	51.0 (2.3 - 89.8)	1.5 (0 - 3.7)	0 (0 - 0)	(12),(14),(22)		
Organophosphorus (P=O)	21	Acephate	A	0	0	0	(7)	
	72	Glyphosate	A	0	0	0	(12)	
	92	Fosetyl	C	70.0	72.0	0	(12)	
	11	Dichlorvos (DDVP)	D	92.9 (84.0 - 100)	96.5 (89.6 - 100)	76.2 (49.9 - 96.0)	(5),(6),(14) (22)	
	15	Iprobenfos (IBP)	D	95.9 (80.5 - 105)	78.3 (41.4 - 100)	53.7 (1.5 - 93.1)	(1) ² ,(4),(5) (9),(16),(22)	
Organophosphorus (P=O)	49	Edifenphos (EDDP)	D	102 (99.0 - 106)	91.4 (66.0 - 105)	78.6 (64.0 - 96.0)	(5),(6),(16) (22),(23) ²	
	24	Trichlorfon (DEP)	E	96.5	94.5	91.5	(8)	
	5'	Isoxathion oxon	D	75.3	54.9	54.6	(12)	
	6'	Diazinon oxon	D	107	81.5	78.3	(12)	
Oxon	16'	EPN oxon	D	101	87.5	85.2	(12)	
	7'	Fenitrothion oxon (MEP oxon)	E	96.9	110	104	(12)	
	-	Chlorpyrifos -methyl oxon	D	84.1	85.0	82.8	(12)	

Group	Number*1	Pesticides	Category*2	Residual Pesticides*3			Using Data for Residual Pesticides*4
				(Average, Minimum-Maximum, %)			
				15min	4hr	24hr	
Anilide	34	Metalaxyl	E	102 (99.2 - 104)	103 (99.2 - 106)	92.3 (78.5 - 106)	(1) ² , (6)
	52	Mefenacet	E	99.8 (91.7 - 104)	99.0 (82.6 - 108)	91.7 (76.0 - 104)	(2), (5), (6) (8), (9), (17) (18), (23) ²
Dinitroaniline	43	Benfluralin	D	85.7 (68.5 - 108)	87.2 (80.0 - 105)	86.5 (70.0 - 100)	(1) ² , (21), (24) ²
	100	Trifluralin	D	96.5 (87.0 - 108)	83.4 (70.0 - 96.0)	87.1 (67.0 - 100)	(4), (9), (15) (16)
	44	Pendimethalin	E	98.4 (93.8 - 103)	105 (102 - 107)	94.8 (81.6 - 108)	(1) ² , (15)
Diphenyl ether	13	Chlornitrofen (CNP)	D	94.9 (93.7 - 96.0)	86.2 (78.3 - 94.0)	82.5 (71.0 - 94.0)	(14), (22)
	85	Bifenox	E	96.9 (93.3 - 99.3)	101 (97.0 - 104)	92.6 (87.0 - 95.8)	(5), (14), (15)
	14	CNP-amino	-	-	-	-	
Pyridine	37	Dithiopyr	D	95.2 (85.6 - 108)	94.6 (87.0 - 105)	87.5 (82.2 - 92.2)	(5), (21), (22)
	99	Pyriproxyfen	D	79.7 (71.0 - 88.4)	77.0 (50.0 - 104)	78.2 (61.5 - 94.8)	(1) ² , (24) ²
	20	Triclopyr	E	95.8 (90.8 - 100)	94.7 (80.6 - 100)	102 (90.3 - 113)	(3), (5), (13) (21)
Phenoxy	19	2,4-D	E	90.6 (79.5 - 96.0)	90.1 (73.5 - 99.0)	92.0 (71.0 - 107)	(2), (5), (13) (19)
	45	Mecoprop (MCP)	E	96.7 (86.1 - 103)	98.8 (86.5 - 107)	102 (85.2 - 112)	(1) ² , (3), (21)
Organochlorine	26	Iprodione*5	D	99.6	94.2	69.8	(25)
	30	Chloroneb	D	92.3 (86.9 - 97.7)	88.5 (85.2 - 91.7)	81.4 (70.0 - 92.7)	(1) ² , (21)
	51	Phthalide	D	94.8 (76.5 - 103)	88.9 (75.5 - 102)	89.4 (82.0 - 100)	(2), (4), (6) (15), (16)
	69	Endosulfan	D	91.2 (84.7 - 99.0)	92.0 (81.6 - 102)	86.7 (79.9 - 97.0)	(1), (16), (21)
	9	Chlorothalonil (TPN)	E	99.2 (90.5 - 111)	94.6 (90.8 - 104)	92.5 (77.3 - 112)	(1) ² , (6), (21) (22)
	27	Etridiazole	E	100 (79.0 - 124)	105 (97.0 - 109)	97.4 (88.5 - 115)	(1) ² , (21), (24) ²
	61	Procymidone*5	E	100	100	100	(26) ²
65	Dichlobenil (DBN)	E	92.1 (73.6 - 104)	97.9 (88.0 - 107)	94.4 (85.8 - 102)	(1) ² , (5), (6) (9), (17)	

Group	Number*1	Pesticides	Category*2	Residual Pesticides*3			Using Data for Residual Pesticides*4
				(Average, Minimum-Maximum, %)			
				15min	4hr	24hr	
Others	28	Oxine-copper*5	A	3.7 (1.5 - 88.5)	0 (0 - 46.0)	0 (0 - 11.4)	(25)
	29	Captan	A	35.4 (1.5 - 88.5)	19.9 (0 - 46.0)	6.9 (0 - 11.4)	(5), (21), (22)
	56	Thenylchlor	A	37.7 (0 - 71.0)	16.3 (0 - 65.0)	0 (0 - 0)	(1) ² , (8), (9) (23) ²
	67	Diquat	A	3.0	0	0	(12)
	80	Buprofezin	A	10.7 (0 - 20.0)	0.9 (0 - 2.3)	1.4 (0 - 4.2)	(4), (15), (23) ²
	8	Isoprothiolane (IPT)	B	75.6	17.6	0	(12)
	82	Probenazole	C	94.4 (87.5 - 101)	77.5 (68.5 - 90.0)	39.9 (34.5 - 45.8)	(6), (8), (15)
	17	Bentazone	D	95.4 (94.2 - 97.0)	90.3 (80.0 - 95.0)	76.2 (22.0 - 101)	(2), (3), (5) (13), (19), (21)
	70	Etofenprox	D	90.9 (75.7 - 106)	79.0 (62.0 - 96.0)	65.2 (50.3 - 80.0)	(17), (21)
	50	Pyroquilon	E	103 (94.9 - 114)	103 (96.5 - 112)	95.6 (89.7 - 102)	(1) ² , (5), (6), (9) (15), (16), (21)
	87	Tricyclazole	E	95.5 (83.0 - 105)	96.8 (81.0 - 105)	92.6 (86.0 - 100)	(1) ² , (3), (5), (11) (20), (21), (23) ²
	90	Azoxystrobin	E	101 (98.6 - 102)	99.8 (97.5 - 101)	104 (98.5 - 109)	(1) ² , (8), (21)
97	Propiconazole	E	96.5 (92.5 - 102)	94.8 (86.0 - 101)	99.3 (97.0 - 101)	(8), (17), (24) ²	
101	Cafenstrole	E	100 (97.5 - 105)	94.8 (90.0 - 97.5)	94.5 (84.0 - 104)	(8), (9), (23) ²	
4	1,3-Dichloropropene (D-D)	-	-	-	-		
64	Dalapon	-	-	-	-		
91	Iminoctadine -acetate	-	-	-	-		

*1 Number: The serial number of the pesticides within Complementary Items for Setting the Targets for Water Quality Management in Japan.

*2 Category: Category was divided as follows: A (residual ≤ 50% in 15min), B (residual ≤ 50% in 4hr), C (residual ≤ 50% in 24hr), D (50% < residual ≤ 90% in 24hr), E (90% < residual in 24hr), and A and B (decomposed by chlorine rapidly) are painted over with gray.

*3 Residual Pesticides: The upper column shows the average of residual pesticides in each time after adding chlorine. The lower column shows the minimum and maximum of residual pesticides in each time after adding chlorine.

*4 Using Data for Residual Pesticides: (1)~(26) refer to Table I.

*5 Reference Value

ており、塩素の酸化作用により-SCH₃は-SOCH₃に変化したためと考えられる。Fairheadら¹⁷⁾は、この反応はプロメトリンやテルブトリン等、-SCH₃の構造を有するトリアジン系農薬に共通であると報告している。Mascoloら¹⁸⁾によると、トリアジン環と結合している-SCH₃は酸化により-SOCH₃、-SO₂CH₃に変化し、その後分解により-OHに変化する。-SOCH₃への反応は速やかであるが、それ以外の反応は比較的ゆっくり進むと報告している。更にMascoloら¹⁹⁾は、プロメトリンに関しては-SCH₃、-SOCH₃、-SO₂CH₃の順に反応が進み、直接あるいは-O-SO₂CH₃を経て-OHに変化することを示している。

3.1.7 チオノ (P=S) 型有機リン系農薬

有機リン系農薬は炭素骨格にリンが結合した有機リン酸エステル化合物で、除草剤、殺虫剤、殺菌剤として使用される。特に殺虫剤においては、害虫などの神経機能を阻害する¹¹⁾。有機リン系農薬のうちチオノ (P=S)型を有する18種類は、塩素により速やかに変化し (A,B)、イソフェンホス、ブタミホス、アニコホ

ス及びエチルチオメトン¹⁵⁾は15分後には残存率が0% (検出下限値以下)であった。小野寺ら²⁰⁾はP=S型有機リン農薬からオキソ (P=O)型を合成するために、P=S型原体のメタノール溶液 (5mg・ml⁻¹) 1mlと、これに対して5~10倍モル量の次亜塩素酸ナトリウムを含むリン酸緩衝液 (pH6) 100mlを混合し、30分反応させた。これに1M 亜硫酸ナトリウム 1mlを加え、抽出操作後GCにより定量したところ、P=Oへの変換率が60%以上になったと報告している。この結果より、本研究においてもP=Oに変化したと考えられる。

3.1.8 オキソ (P=O) 型有機リン系農薬

オキソ (P=O)型有機リン系農薬は、7種類のうち2種類が分解されやすかった (A)。1つは-SCH₃を有するアセフェートで、もう1つは陰イオン系農薬であるグリホサートであった。グリホサート (CO₂⁻-NH-PO₃²⁻) は塩素により容易にグリシン (CO₂⁻-NH₂) を生成するとされていることから²¹⁾、アミンと塩素の反応によりN-P間の結合が切れたものと考えられる。グリホサートと同様に陰イオン系農薬であるホセチルは、4時間

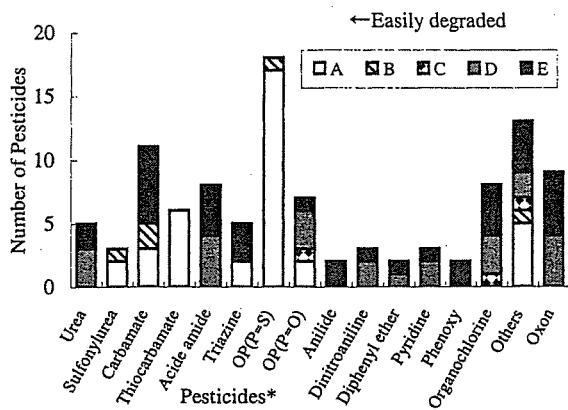


Fig.1 Degradation of pesticides by chlorination according to their basic structures: A (residual $\leq 50\%$ in 15min), B (residual $\leq 50\%$ in 4hr), C (residual $\leq 50\%$ in 24hr), D ($50\% < \text{residual} \leq 90\%$ in 24hr), and E ($90\% < \text{residual}$ in 24hr). *Pesticides were divided into 16 groups.

後までは70%以上検出されたが、24時間後には検出下限以下となった(C)。

3.1.9 オキソン体

有機リン系農薬の酸化物であるオキソン体について、標準品が入手でき、測定が可能であった5種類において実験を行った。4種類は101種類の農薬、1種類は101種類の農薬以外のオキソン体である。オキソン体5種類は塩素により非常に分解されにくく(D,E)、水中に長時間残存することが明らかになった。

3.1.10 その他の農薬

3.1.1~3.1.9以外に分類した、アニリド系、ジニトロアニリン系、ジフェニルエーテル系、ピリジン系、フェノキシ系、及び有機塩素系農薬は、塩素添加から24時間経過してもほとんどが残存しており、塩素により非常に分解されにくいことが明らかになった(D,E)。

上記の分類に入らなかった、その他の農薬14種類のうち、6種類がA,Bに分類された。そのうち、キャプタン、テニルクロール、プロプロフェジン及びイソプロチオランの4種類は、分子中にS(-S-あるいは複素環式における-S-)を含んでいた。Sを含まないオキシニ銅は、8-ヒドロキシキノリン2分子が銅1原子とキレートした化合物であるが、小島ら²²⁾は、塩素により8-ヒドロキシキノリンの5位、7位、5及び7位に塩素原子が導入された3種の化合物を生成すると報告している。

3.2 101種類の農薬全体

分子構造別に分類した結果をFig.1に示す。分子構造により速やかに分解される農薬、ほとんど分解されない農薬、もしくは両方を含む農薬に分かれており、構造から塩素分解性がある程度推定できると考えられる。奥村⁶⁾によると、分子構造別に農薬を分類した結果、チオカーバメート系は塩素により分解されやすく、カーバメート系、トリアジン系、有機リン系は分解されやすい農薬と分解されにくい農薬があり、ジニトロアニリン系、ジフェニルエーテル系、有機塩素系は分解されにくいと報告しており、これらは本研究における結果と一致していた。

次にSの構造により分類した結果をFig.2に示す。Sを含む農薬は46種類中38種類がAとBに分類され、

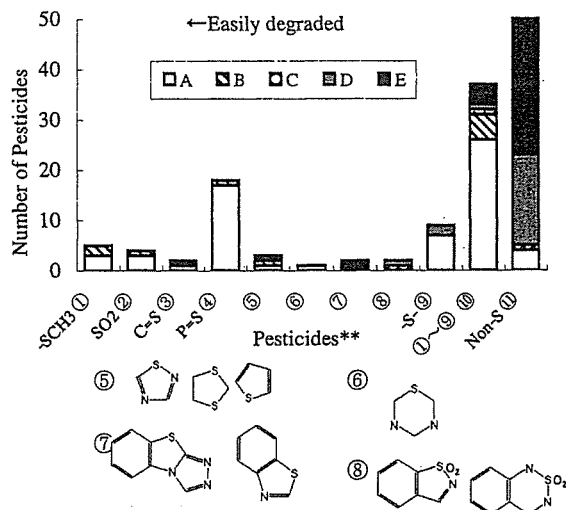


Fig.2 Degradation of pesticides by chlorination according to sulfur structures: A (residual $\leq 50\%$ in 15min), B (residual $\leq 50\%$ in 4hr), C (residual $\leq 50\%$ in 24hr), D ($50\% < \text{residual} \leq 90\%$ in 24hr), and E ($90\% < \text{residual}$ in 24hr). **Pesticides were divided according to their structures into 11 groups as follows: ① with SCH_3 , ② with SO_2 , ③ with C-S , ④ with P-S , ⑤ with S in five-membered ring, ⑥ with S in six-membered ring, ⑦ with S in heterocyclic ring, ⑧ with SO_2 in heterocyclic ring, ⑨ (except ①~⑧) with S, ⑩ with S (total of ①~⑨), and ⑪ without S.

分解されやすかった。特に $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{SO}_2$ 、 P=S を含む農薬は全てA,Bに分類された。一方、Sを含まない農薬は、50種類中45種類がDとEに分類され、分解されにくかった。そのうちAに分類された農薬は、4種類中2種類がイオン系農薬であった。これらのことから、分子中のSの有無により塩素の分解性はある程度推定でき、特に $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{SO}_2$ 、 P=S を含む農薬は分解されやすかったことが明らかになった。

3.3 有機リンおよびオキソン体の毒性

有機リン系農薬の神経毒性は、急性毒性であるアセチルコリンエステラーゼ(AChE)活性阻害作用と遅発性毒性である神経毒エステラーゼ(NTE)活性阻害作用に大別される^{23,24)}。急性毒性は有機リンによるAChE阻害作用の結果、コリン作動性ニューロンのシナプス周辺に神経伝達物質であるアセチルコリン(ACh)が過剰に蓄積するために発現する²³⁾。さらに、遅発性毒性は、NTEの減少あるいは阻害が、多動性障害などの異常を引き起こすことが近年解明された²⁵⁾。その後の研究で、NTEはリゾレシチンを分解するリゾホスホリパーゼの一種の酵素であり、リゾレシチン分解が阻害されることによりリゾレシチンが局所的に蓄積し、神経に障害を与えることが明らかになった²⁶⁾。

有機リンは生体内でマイクロソーム酸化酵素系によって酸化され、エポキシド型中間体を経てオキソン体(P=O型)に変換される¹⁰⁾。小野寺ら²⁷⁾によると、オキソン体はもとの化合物に比べて強い阻害作用を持つことが知られているが、これはP=O型はP=S型に比較してP+ σ の求電子性が強く、コリンエステラーゼ(ChE)の活性中心と反応しやすいためであると報告している。一例として、Rompasら²⁸⁾は、クルマエビ幼生における成長の3段階で原体とオキソン体のAChEの50%阻害濃度(I_{50})を測定し、 I_{50} の平均はフェントロチオンで