

Fig. 3 Recovery of target compounds with co-existing chloride and sulfate and quenching agent and/or pretreatment cartridge (n=3)

- Concentration of target chemicals: drinking water $4 \mu\text{g}/\ell$ with co-existing $100 \text{ mg}/\ell$ chloride and $100 \text{ mg}/\ell$ sulfate
- Quenching agent: $50 \text{ mg}/\ell$ sodium ascorbate or $50 \text{ mg}/\ell$ ammonium chloride
- Pretreatment: OnGuard II Ba/Ag/H cartridge
- Bromide was excluded in this experiment with the pretreatment cartridge

たととしても、前処理カートリッジを使用することで回収率が大きく改善されることが示された。このとき、12物質の回収率は84.0~110.0%の範囲にあった。

3. 4 実試料を用いた回収率の評価

最後に、河川水および水道水中の対象物質の回収率の検討を行った。これら試料水に対象物質を添加し（添加濃度：河川水の場合は $5 \mu\text{g}/\ell$ 、水道水の場合は $4 \mu\text{g}/\ell$ ）、親水性 PTFE フィルターでろ過を行った後に、分析を行った。過塩素酸分析については、ろ過後の

水に内標準を加えた。水道水については、ろ過前に、遊離の残留塩素除去剤として $10 \text{ mg}/\ell$ 塩化アンモニウムを添加した。これまでの検討で塩化物イオンと硫酸イオンが回収率に影響を及ぼすことがわかったため、ろ過後の水に前処理カートリッジを使用した場合としない場合の両方で回収率を求めた。また、臭化物イオン及び塩素酸は、河川水と水道水中の濃度が高かったため、あらかじめ河川水及び水道水を、それぞれ精製水を用いて10および5倍希釈した後に添加回収試験を行った。

Fig. 4 に、各対象物質の回収率の結果を示す。まず、

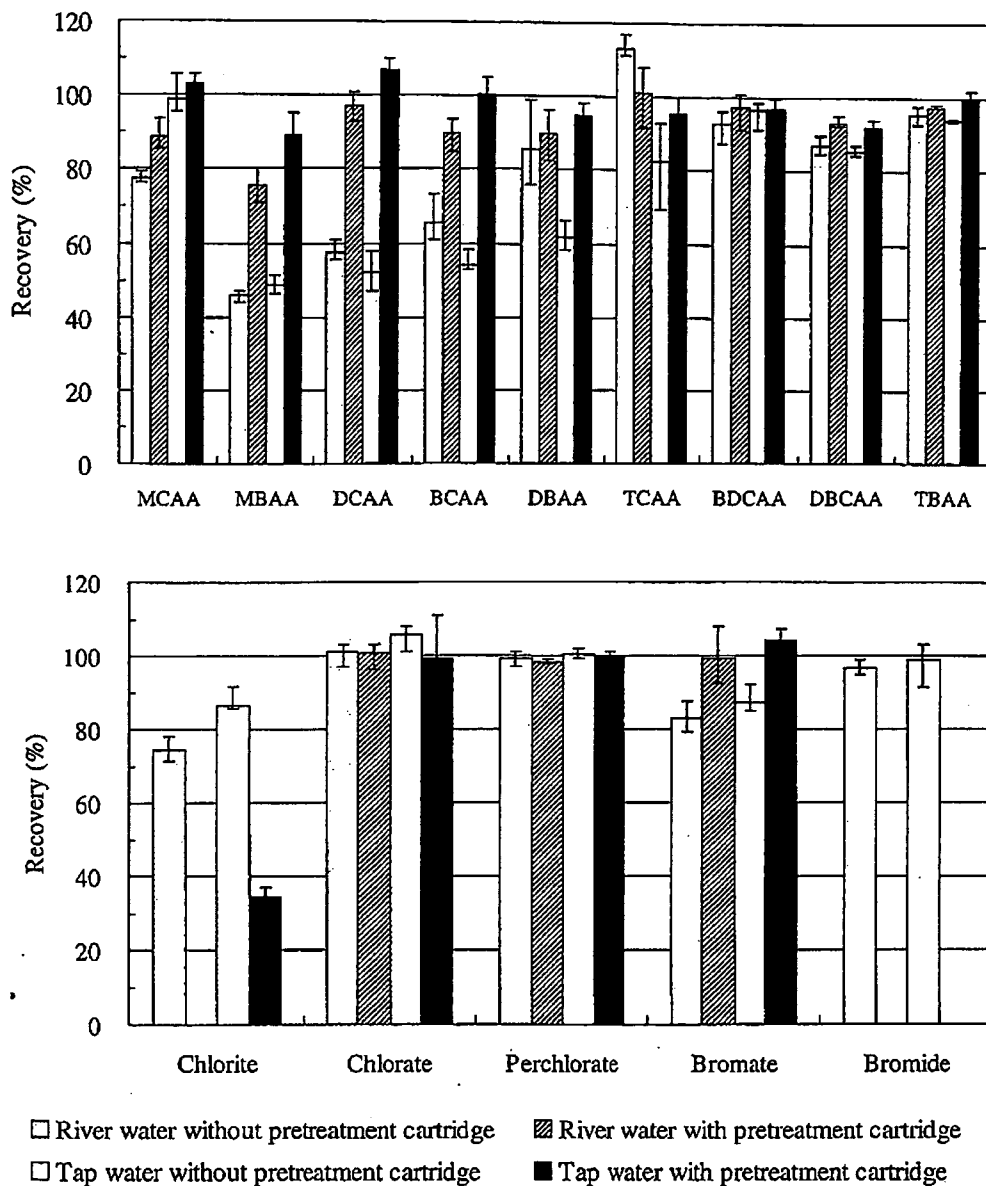


Fig. 4 Recovery of target compounds in river water and tap water with and without the pretreatment cartridge (n=3)

-Concentration of target compounds: river water 5 $\mu\text{g}/\text{l}$, tap water 4 $\mu\text{g}/\text{l}$

-Pretreatment: OnGuard II Ba/Ag/H cartridge

-10 mg/l ammonium chloride was added to tap water as a quenching agent

-Chlorite and bromide were excluded in this experiment with the pretreatment cartridge

塩素酸及び臭化物イオンについて見ると、前処理カートリッジ無しの場合で良好な回収率を得ることができた。いずれの物質も、塩化物イオンあるいは硫酸イオンが高濃度で共存していると回収率が低下する結果が得られているが (Fig. 3), 5倍以上希釈した場合には、これらイオンも含め共存物質の影響は無視できることがわかった。塩素酸、臭化物イオンは、検討した他の物質に比べ環境水中の濃度が高いため、概して、希釈後の濃度も測

定可能な濃度であると考えられる。さらに、塩素酸は、河川水及び水道水中に比較的高濃度で存在し、希釈して測定する必要があるが、その場合は精製水中の場合と異なり、塩化マグネシウムと炭酸ナトリウムの添加はなくても前処理カートリッジで除去されないため、前処理カートリッジを用いて測定できることがわかった。

次に、亜塩素酸について見ると、前処理カートリッジを使用した場合の方が、回収率が非常に低かった。これ

は、上述したように前処理カートリッジによって亜塩素酸が除去されたことによると考えられる。ただし、前処理カートリッジ無しでも、河川水と水道水中の回収率がそれぞれ74.4及び86.5%であったため、実試料水において、前処理カートリッジ以外の前処理も行わずに分析可能であると考えられた。

3物質以外については、前処理カートリッジ無しの場合、河川水ではMBAA、DCAA及びBCAAの回収率が46.0～65.6%、水道水ではMBAA、DCAA、BCAA及びDBAAの回収率が48.6～61.7%と低かった。しかし、これらの物質の回収率は、前処理カートリッジを使用することで、それぞれ75.4～96.9%及び88.8～107.0%と大きく改善した。また、他の物質についても、概して、前処理カートリッジを使用することで回収率はさらに上昇した。臭素酸の場合、前処理カートリッジ無しにおける、河川水及び水道水中の回収率は83.0及び87.1%と良好であったが、前処理カートリッジを使用すると回収率は99.2及び104.0%とより高くなった。このときも、塩素酸のときと同様に、河川水及び水道水中では塩化マグネシウムと炭酸ナトリウムを添加する必要はなかった。

これらの結果から、最も望ましい試料の前処理と分析操作に関するフローチャートをFig.5に示す。フローチャートに従って前処理を行い、測定により検量線の範囲を超えた場合は再度希釈して測定する。

4. 実態調査例

今回開発した前処理カートリッジを用いたIC/MS/MS法により、7箇所の水道水中のオキソハロゲン酸、ハロ酢酸及び臭化物イオンの分析を行った (Table 5)。ただし、亜塩素酸と臭化物イオンについては、別途前処理カートリッジを用いない試料について定量を行った。また、塩素酸、過塩素酸についても実際の測定時には検量線の範囲に入るように、5倍、10倍に希釈して測定したが、その場合は共存物質による妨害が起きにくいため、前処理カートリッジを用いずに定量を行うことが出来た。亜塩素酸は7試料中全ての試料で検出されなかったが、塩素酸、臭素酸、過塩素酸、臭化物イオン、DCAA、BCAA、TCAA、DCBAAの8物質は7試料中全ての試料で、MBAAが7試料中6試料で、それ以外の4物質では7試料中5試料で検出された。なお、Table 5中の定量下限は、検量線の最小濃度及び、実験操作のブランクを考慮し、直接導入した場合の報告定量下限値である。

これとは別に実施した全国12浄水場の原水・浄水中の過塩素酸の測定結果をTable 6に示す。浄水の試料については、アスコルビン酸ナトリウムにより残留塩素を除去した。測定は内標準法によって行い、報告定量下限値は $0.05 \mu\text{g}/\text{L}$ とした。

浄水場は、関東地方の浄水場とそれ以外の場所の浄水場に分類した (Table 6)。関東地方の浄水場の原水及び浄水中の過塩素酸濃度は、それぞれ0.19～17及び0.16～

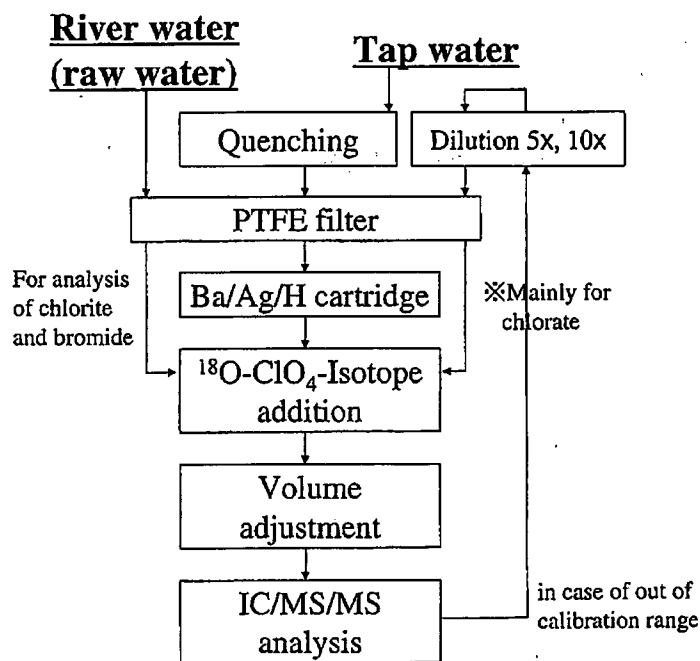


Fig. 5 A flowchart of recommended pretreatment of samples

18 $\mu\text{g}/\ell$ の範囲であった。このとき、首都圏の主要な水源である利根川水系の原水の場合は4浄水場、浄水の場合は5浄水場について10 $\mu\text{g}/\ell$ を超えていた。一方、それ以外の浄水場の場合、原水及び浄水中の過塩素酸濃度は、それぞれ<0.05~0.35及び0.15~0.36 $\mu\text{g}/\ell$ の範囲で、全ての試料について1 $\mu\text{g}/\ell$ 未満であった。本調査は極めて限られたものではあるが、関東地方の利根川水

系とそれ以外で過塩素酸濃度に大きな差があったことから、水系により河川水中の過塩素酸濃度が高い地域があると推測された。

また、浄水場の原水と浄水の結果を比較すると、原水と浄水中の過塩素酸濃度はほぼ同等であり、今回の検討した対象範囲においては浄水過程における除去はほとんどされていないことがわかった。

Table 5 Halogenated acids in tap water

	Limits of Quantification ($\mu\text{g}/\ell$)	Numbers of Detected/Analyzed	Concentration ($\mu\text{g}/\ell$)
MCAA	0.1	5/7	0.1~0.7
DCAA	0.1	7/7	3.7~15
TCAA	0.5	7/7	2.6~14
MBAA	0.1	6/7	0.1~0.2
DBAA	0.5	5/7	0.7~2.5
BCAA	0.2	7/7	2.0~6.6
BDCAA	0.1	7/7	1.7~4.9
DBCAA	0.1	5/7	0.7~1.1
TBAA	0.1	5/7	0.1~0.7
Chlorite(ClO_2^-)*	0.5	0/7	-
Chlorate(ClO_3^-)*+	0.05	7/7	28~150
Perchlorate(ClO_4^-)*	0.05	7/7	0.24~11
Bromate(BrO_3^-)	0.05	7/7	0.15~1.4
Bromide(Br^-)*+	0.2	7/7	2.6~15

* Samples were analyzed without pretreatment-cartridge

+ Samples were diluted 5 times or above

Table 6 Perchlorate concentration in raw and purified waters at water treatment plants ($\mu\text{g}/\ell$)

Plant	River system	Raw water	Purified water
Kanto Region			
A	M*	15	18
B	M	13	16
C	M	17	17
D	N**	0.19	12
E	M	13	16
F	O	0.27	0.16
Other than Kanto Region			
G	P	0.35	0.33
H	P	0.34	0.33
I	Q	0.17	0.15
J	P	0.25	0.35
K	R	< 0.05	0.36
L	S	0.18	0.24

*M: Tone River System

**Mixed with the water from the M river system

5. まとめ

本研究により得られた知見を以下に記す。

- 1) IC/MS/MS法は、水中のハロ酢酸とオキソハロゲン酸等のイオン性の物質の分析の高感度、選択的分析に有効な方法であることが示された。特に、オキソハロゲン酸は高感度に検出されることがわかった。
- 2) ハロ酢酸に関しては、本法は作業性や安全性に優れているが、共存物質によるイオン化抑制等の影響を考慮し、残留塩素除去剤に塩化アンモニウム、Ba/Ag/Hカートリッジを用いる必要がある。
- 3) オキソハロゲン酸の分析には、IC/MS/MS法は、感度、選択性において極めて有効であった。ただし、ダイナミックレンジが狭いため、試料中の濃度により希釈が必要であった。希釈した場合は前処理カートリッジによる処理は特に必要なかった。
- 4) 全国12浄水場の原水・浄水を対象に過塩素酸濃度を測定したところ、利根川水系の浄水場の原水及び浄水から、それぞれ最高17及び18 $\mu\text{g}/\text{l}$ の過塩素酸が検出された。一方、それ以外の浄水場の原水・浄水では、全ての試料で1 $\mu\text{g}/\text{l}$ 未満であった。今回の検討範囲においては、原水と浄水中の過塩素酸濃度はほぼ同等であった。

謝辞

本研究の一部は、厚生労働科学研究「最新の科学的知見に基づく水質基準の見直し等に関する研究（主任研究者：眞柄泰基）」により行われた。ここに記して謝意を表す。

要約

ハロ酢酸9種、オキソハロゲン酸4種（臭素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸）及び臭化物イオンを対象に、IC/MS/MS法を用いた一斉分析法の開発を行い、対象物質の浄水場の原水・浄水中の濃度の測定を行った。IC/MS/MS法は、水中のハロ酢酸とオキソハロゲン酸等のイオン性の物質の分析の高感度、選択的分析に有効な方法であることが示された。ハロ酢酸に関しては、作業性や安全性に優れていたが、共存物質によるイオン化抑制等の影響を考慮し、残留塩素除去剤に塩化アンモニウム、Ba/Ag/Hカートリッジを用いる必要があった。オキソハロゲン酸の分析には、IC/MS/MS法は、感度、選択性において極めて有効であった。ただし、ダイナミックレンジが狭いため、物質により希釈が必要であった。全国12浄水場の原水・浄水を対象に過塩素酸濃度を測定したところ、関東地方の利根川水系の浄水場の原水及び浄

水から、それぞれ最高17及び18 $\mu\text{g}/\text{l}$ の過塩素酸が検出された。一方、それ以外の原水・浄水では、全ての試料で1 $\mu\text{g}/\text{l}$ 未満であった。今回の検討範囲においては、原水と浄水中の過塩素酸濃度はほぼ同等であった。

文献

- 1) 厚生労働省：水質基準に関する省令（平成15年5月30日厚生労働省令第101号）（2003）
- 2) USEPA: Haloacetic acids maximum contaminant level, Federal Register, 68 FR 49548, August 18 (2003)
- 3) 厚生労働省：水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について（平成15年10月10日健発第1010004号）（2003）
- 4) 厚生労働省健康局水道課：平成17年度基準項目調査（2006）
- 5) 厚生労働省健康局水道課：平成17年度水質管理目標設定項目等基準化検討調査（平成16年度分データ）（2006）
- 6) National Research Council: Health implications of perchlorate ingestion, National Academies Press (2005)
- 7) USEPA: Perchlorate treatment technology update, Federal Facilities Forum Issue Paper (<http://www.epa.gov/tio/download/remed/542-r-05-015.pdf>) (2005)
- 8) Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC), Perchlorate Team: Perchlorate: overview of issues, status, and remedial options, September (2005)
- 9) The Department of Defense Environmental Data Quality Workgroup: DoD perchlorate handbook, March (2006)
- 10) 化学工業日報社「14705の化学商品」, 化学工業日報社, 東京 (2005)
- 11) Snyder, S.A., Vanderford, B.J. and Rexing, D.J.: Trace analysis of bromate, chlorate, iodate and perchlorate in natural and bottled waters. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4586-4593 (2005)
- 12) El Aribi, H., Le Blanc, Y.J.C., Antonsen, S. and Sakuma, T.: Analysis of perchlorate in foods and beverages by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry (IC-ESI-MS/MS). *Analytica Chimica Acta*, 567, 39-47 (2006)
- 13) Dyke, J.V., Ito, K., Obitsu, T., Hisamatsu, Y., Dasgupta, P.K. and Blount, B.C.: Perchlorate in dairy milk. Comparison of Japan versus the United States. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 88-92 (2007)
- 14) 小松真紀子, 関口陽子, 前川保彦, 小椋哲雄:

- IC/MS/MSによる環境水中の過塩素酸分析, 第8回日本水環境学会シンポジウム講演集, 137 (2005)
- 15) Massachusetts Department of Environmental Protection: The occurrence and sources of perchlorate in massachusetts (draft report) (2005)
 - 16) 厚生労働省: 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法 (平成15年7月22日) 告示第261号 (2003)
 - 17) 日本水道協会「上水試験方法 (2001年版)」, 日本水道協会, 東京 (2001)
 - 18) Paull, B. and Barron, L.: Using ion chromatography to monitor haloacetic acids in drinking water: a review of current technologies. *J. Chromatography A*, 1046, 1-9 (2004)
 - 19) Liu, Y., Mou, S. and Chen, D.: Determination of trace-level haloacetic acids in drinking water by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatography A*, 1039, 89-95 (2004)
 - 20) Takino, M., Daishima, S. and Yamaguchi, K.: Determination of haloacetic acids in water by liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry using volatile ion-pairing reagents. *Analyst*, 125, 1097-1102 (2000)
 - 21) Charles, L. and Pepin, D.: Electrospray ion chromatography — tandem mass spectrometry of oxyhalides at sub-ppb levels. *Anal. Chem.*, 70, 353-359 (1998)
 - 22) Asami, M., Sekiguchi, Y., Inoue, Y. and Aizawa, T.: Simultaneous analysis of disinfection by-product ions with ion chromatograph-mass spectrometry. *International Water Association 3rd World Water Congress*, e20880a (2002)
 - 23) Barron, L. and Paull, B.: Simultaneous determination of trace oxyhalides and haloacetic acids using suppressed ion chromatography-electrospray mass spectrometry. *Talanta*, 69, 621-630 (2006)
 - 24) Dionex Information, http://www1.dionex.com/en-us/webdocs/4364_31688-06_OnGuard_II_V21.pdf (2006)

「事例報告」

水道用次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸に関する調査

大 谷 真 巳

阪神水道企業団建設部計画課計画係
(現 国立保健医療科学院水道工学部)

林 田 武 志

千葉県水道局技術部計画課建設室
(現 国立保健医療科学院水道工学部)

高 橋 俊 介

横浜市水道局施設部計画課事業計画係

松 岡 雪 子

国立保健医療科学院水道工学部

浅 見 真 理

国立保健医療科学院水道工学部
水質管理室長

キーワード：次亜塩素酸ナトリウム、臭素酸イオン、有効塩素

分類項目：塩素及び塩素剤 (050702)、水質管理一般 (120101)、貯蔵設備・注入設備 (050703)

1. はじめに

平成16年4月1日施行の水道水質基準改正において、水質基準項目として臭素酸、水質管理目標設定項目として塩素酸に関する基準値または目標値が定められた。平成16年度の厚生労働省の集計によると、基準項目（対象地点約6000箇所）では、臭素酸は20箇所で超過している。また、水質管理目標設定項目（調査対象全2031事業体）では、塩素酸が管理目標値を6箇所で超過し、70～100%値が4箇所、10～70%値が122箇所と、消毒副生成物である抱水クロラールや残留塩素と共に管理目標値の遵守が難しい物質の一つとなっている。平成18年8月の厚生科学審議会生活環境水道部会においては、このような実態を受け、塩素酸を基準項目化する見込みである。

これら基準値、目標値超過の事例は、いずれも消毒剤として使用している次亜塩素酸ナトリウム中の濃度が高くなっていたことに起因するものと考えられており¹⁾、特に実際の使用状況における臭素酸、塩素酸濃度の把握が重要である。わが国の水道事業体で使用される消毒剤は、次亜塩素酸ナトリウムが8割以上を占めるが²⁾、各事業体で使用されている薬品の品質に関する情報は限られている。

そこで筆者らは、上記物質のうち臭素酸に着目

し、国内の水道事業体で使用されている次亜塩素酸ナトリウムについて、貯蔵状況、有効塩素濃度及び臭素酸濃度等に関する調査を行ったので報告する。

2. 調査方法

2.1 試料

平成17年度国立保健医療科学院水道工学コースの受講生が所属する事業体等の協力を得て、関連する水道施設で使用されている次亜塩素酸ナトリウムを入手するとともに、製造業者名、製造日、納入日、貯蔵施設の空調設備の有無、表示有効塩素濃度等についても情報を収集した。試料の収集は平成17年10月に行った。

試料の内訳を表-1に示す。試料総数は37であった。施設別に分類すると、浄水施設で使用しているものが25試料、配水施設が10試料、取水施設でのもものが2試料であった。また、表示有効塩素濃度別に分類すると、1%のもものが2試料で、これらは生成次亜塩素酸ナトリウムであった。また、8%が1試料、12%以上が34試料であった。

表-1 試料の内訳

		表示有効塩素濃度			
		1 %	8 %	12%以上	計
施設	浄水施設	1	1	23	25
	配水施設	1	0	9	10
	取水施設	0	0	2	2
	計	2	1	34	37

試料は冷蔵して移送し、科学院への到着後ただちに暗所で冷蔵保存し測定した。

2.2 測定方法

臭素酸濃度は、試料を1万倍に希釈した後、イオンクロマトグラフィーポストカラム法にて測定した。イオンクロマトグラフは日本ダイオネクス社製 DX-500を、ポストカラムは同社製 PCM-510を使用した。

また、有効塩素濃度は、試料を10万倍に希釈した後、DPD 試薬を加え吸光度を吸光度計（日立製作所製 U-2800）にて測定した。

3. 結果と考察

3.1 貯蔵状況

図-1に薬品の貯蔵期間を示す。貯蔵期間は、試料の納入日（生成次亜塩素酸ナトリウムは製造日）と、科学院への到着日をもとに算出した。貯蔵期間はおおむね10日以内で、最長は約2年であった。また、納入日を把握していないものが8試料でみられた。

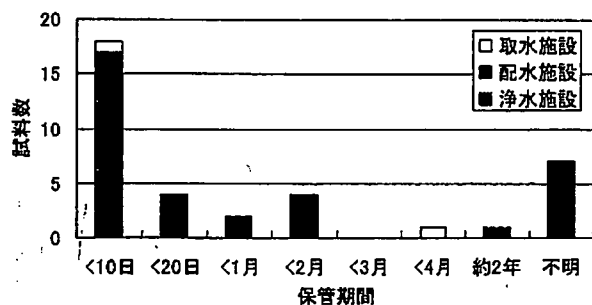


図-1 薬品の貯蔵期間

また、図-2に薬品貯蔵場所における空調設備の有無を示す。空調設備を有する施設に貯蔵されていた試料は、37試料中14試料であり、多くは常温貯蔵であった。

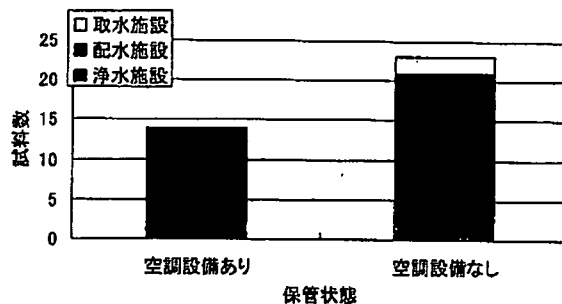


図-2 貯蔵場所の空調設備の有無

3.2 有効塩素濃度

有効塩素の検出状況を図-3に示す。次亜塩素酸ナトリウムの比重は、全ての試料において1.15とした。有効塩素濃度は0.03~13.0%の範囲であり、表示有効塩素濃度に比べ著しく低い値を示した試料もあり、表示が12%以上であるにもかかわらず、0.03%と極端に低下していたのは、配水施設の試料であった。

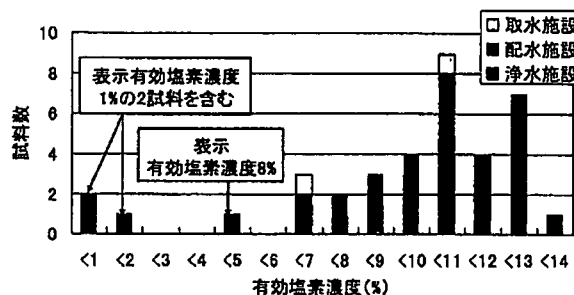


図-3 有効塩素の検出状況

3.3 臭素酸濃度

(1) 検出状況

臭素酸の検出状況を図-4に示す。臭素酸濃度はおおむね70mg/L以下で、最大値は235mg/Lであり、これも配水施設の試料であった。

大多数の試料では、臭素酸は一定濃度以下に抑制されていたが、一部の施設では、高濃度の臭素酸を含む次亜塩素酸ナトリウムが貯蔵され、実際に注入されていた可能性も考えられる。

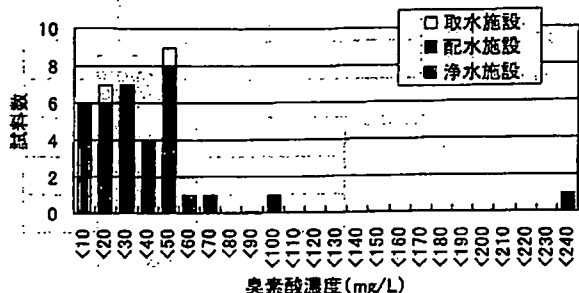


図-4 臭素酸の検出状況

(2) 管理状況との関係

納入数の多かった上位2業者の臭素酸の含有濃度を比較した結果を図-5に示す。製造業者間で臭素酸濃度が異なることがわかる。これは、原料である塩の中の臭化物濃度の差異により、臭素酸濃度に違いが生じたためと考えられる。

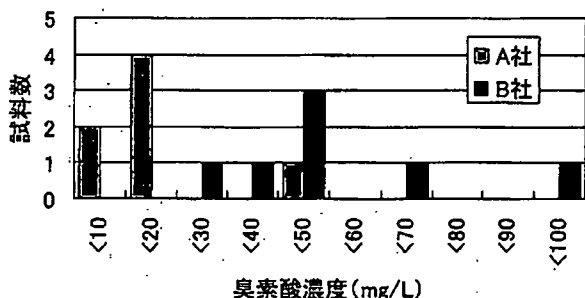


図-5 製造業者間の臭素酸含有濃度の比較

次に、表示有効塩素濃度に対する実測有効塩素濃度の比率と臭素酸濃度との関係を図-6に示す(生成次亜塩素酸ナトリウム及び表示有効塩素濃度が8%の試料を除く)。表示有効塩素濃度に対する実測有効塩素濃度の比率が小さい、すなわち有効塩素濃度の減少が大きいほど臭素酸濃度は高い傾向にあった。また、貯蔵期間と臭素酸の平均濃度との関係を図-7に示す。貯蔵期間の長い試料では、臭素酸濃度が高い傾向にあった。これらの理由として、臭素酸が項目に入れられた「水道施設の技術的基準を定める省令」の施行前に製造されたと推測される、または納入日が把握されていない試料では、原料塩中の臭化物濃度が高かったため、臭素酸濃度が高くなったものと考えられる。

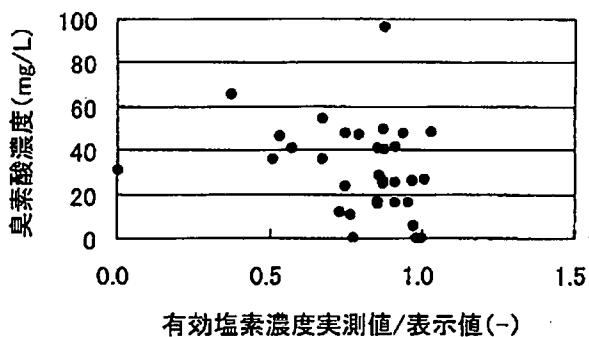
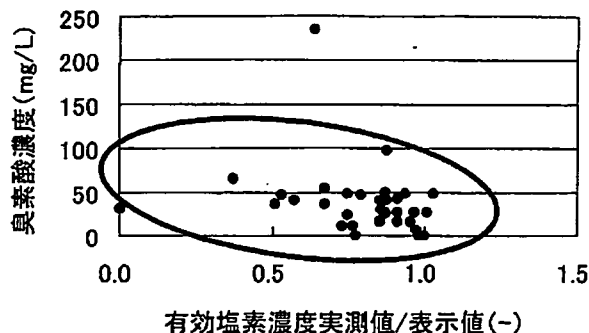


図-6 有効塩素濃度と臭素酸濃度の関係

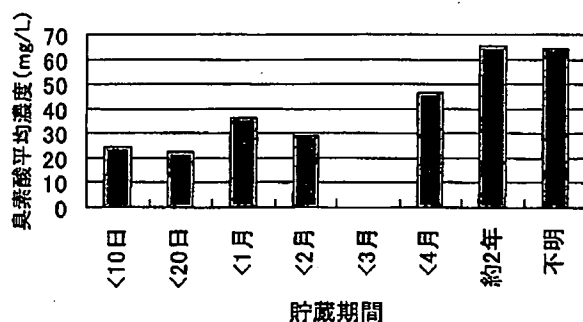


図-7 貯蔵期間と臭素酸濃度の関係

(3) 臭素酸付加量

有効塩素及び臭素酸濃度をもとに算出した有効塩素注入率1mg/Lあたりの臭素酸付加量を図-8に示す。臭素酸付加量はおおむね0.001mg/L以下で、最大は0.085mg/Lであった。施設別にみると、配水施設の試料において臭素酸付加量が高い傾向にあった。

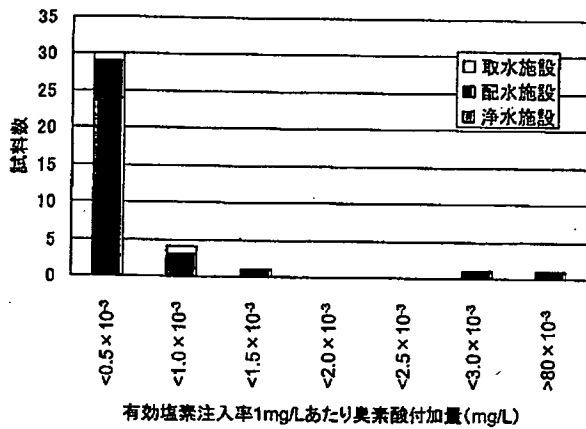


図-8 有効塩素注入率 1 mg/L あたり臭素酸付加量

4. まとめ

本調査で得られた結果と考察を以下に記す。

- ① 大多数の試料では、臭素酸は一定濃度以下に抑制されていたが、一部の施設では、高濃度の臭素酸を含む次亜塩素酸ナトリウムが貯蔵され、実際に注入されていた可能性も考えられる。
- ② 製造業者間で臭素酸濃度が異なっていた。これは、原料塩中の臭化物濃度の違いに起因するものと考えられる。
- ③ 有効塩素濃度の減少が大きい、もしくは貯蔵期間の長い試料ほど臭素酸濃度が高い傾向にあった。

特に配水施設の試料において、臭素酸濃度が高い値を示した。

これらのことから、製造過程における品質管理を十分確認するとともに、配水施設等において貯蔵される次亜塩素酸ナトリウムについても十分な管理が必要となろう。また、長期間の貯蔵による薬品中の有効塩素濃度の減少にともない注入量が増えるため、臭素酸付加量が増加する可能性がある点にも注意する必要がある。

謝辞

本調査は、平成17年度国立保健医療科学院水道工学コースの特別研究として実施したものであり、調査にご協力をいただいた事業体に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 厚生労働省健康局水道課、次亜塩素酸ナトリウム等水道用薬品の使用に当たっての留意事項について (平成16年6月16日事務連絡)、2004。
- 2) 厚生労働省健康局水道課、「水道統計」施設・業務編、2004。

(平成18年12月25日受付)

【報文】 LC/MS による河川水中過塩素酸イオンの分析

大谷仁己 小坂浩司* 浅見真理* 富岡 淳

Analysis of Perchlorate in River Water by Using Liquid Chromatograph-Mass Spectrometer

Yoshimi OHTANI, Koji KOSAKA*, Mari ASAMI*, Atsushi TOMIOKA

河川水中の過塩素酸イオンを LC/MS で分析する方法について検討した。通常ガードカラムとして用いられている AG16(4 × 50mm)を使用し、0.0056%アンモニア水を溶離液、流量 0.2ml/分とした。エレクトロスプレーイオン化法、m/z 99 で検出することにより、定量下限値 0.3μg/l、検出下限値 0.1μg/l が得られた。内部標準は ¹⁸O₄-過塩素酸ナトリウム m/z 107 を用いた。塩素イオン、炭酸水素イオン、硫酸イオンの影響は通常の河川水程度の濃度では認められず、前処理で除去する必要はなかった。本法を群馬県内の河川水 66 検体に適用したところ、定量下限値以下は 16 検体、検出下限値以下は 1 検体であり、河川水のモニタリングに利用可能な感度を有していた。

Key words : 過塩素酸イオン Perchlorate、河川水 River water、液体クロマトグラフ-質量分析装置 Liquid chromatograph - mass spectrometer (LC/MS)

はじめに

過塩素酸塩は強力な酸化剤であり、ロケットの推進剤、爆薬、花火、エアバッグなどに使用されている。過塩素酸イオンは、甲状腺におけるヨウ素イオンの取込を抑制することが知られている¹⁾。乳児の中樞神経が正常に発達するために必要な甲状腺ホルモンをかく乱することから、ヨウ素摂取量が少なく乳幼児への影響が懸念されている欧米では、河川水や地下水の過塩素酸による汚染が問題となっている^{2,3)}。

日本でも近年河川水や水道水から過塩素酸イオンが検出されている^{4,7)}ことから、河川水中の過塩素酸イオンの分析方法について検討した。

環境中の微量の過塩素酸イオンの分析方法には、大量注入イオンクロマトグラフ(IC)⁸⁾、IC-質量分析法(IC/MS)⁹⁾、IC/MS/MS¹¹⁾、液体クロマトグラフ-質量分析計(LC/MS)¹⁰⁾、

LC/MS/MS¹¹⁾などが用いられている。これらの分析法のうち、装置の普及が比較的進んでいる LC/MS による分析法を検討した。分析条件には、揮発性のアルカリを溶離液として用いている Winkler らによる LC/MS/MS の方法¹¹⁾を採用して検討を加えた。

また、確立した分析方法を群馬県内の河川水に適用、半年間にわたり河川水のモニタリングを行い、河川水に適用するのに十分な感度を有していることを確認したので報告する。

実験方法

1. 試薬

過塩素酸ナトリウム：新たに購入した和光純薬製特級を開封後直ちに秤量し、過塩素酸イオンとして 100μg/l の標準原液を作成して用いた。内部標準：¹⁸O₄-過塩素酸ナトリウム(Cambridge Isotope Laboratories)を過塩素酸イオンとして 100μg/l に調整した原液を使用した。

*国立保健医療科学院

2. 分析方法

孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した河川水に $^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸を 3 $\mu\text{g/l}$ になるように添加し、100 μl を LC/MS に注入した。

3. 河川水

公共用水域水質調査で採水した 2006 年 8 月～2007 年 1 月までの河川水を利用した。

採水地点は、利根川(福島橋)、広瀬川(中島橋)、粕川(保泉橋)、早川(早川橋)、早川(前島橋)、石田川(大川合流前)、石田川(古利根橋)、休泊川(泉大橋)、矢場川(落合橋)、谷田川(合の川橋)、鶴生田川(岩田橋)である。

また、当所水道水も蛇口から採水し、測定した。

実験結果および考察

1. LC/MSによる分析条件の検討

過塩素酸イオンの分析に用いられるカラムは、通常 AS21 や AS20 であり、IC で測定する際の溶離液には 35mM KOH や 35mM NaOH が用いられている。

今回分析条件の検討を行ったカラム、AS16(4 \times 250mm)や AG16(4 \times 50mm)で LC/MS 分析を行うと、IC で用いられている 35mM KOH や 35mM NaOH を溶離液とした測定では感度が低く定量下限値が 2-3 $\mu\text{g/l}$ であった。高濃度地点を探し出すには十分な感度であったが、使用した LC には IC に装備されているサプレッサーが付いておらず、NaOH や KOH を添加した溶離液では不揮発性の強アルカリがイオン源に導入され、イオン源へのダメージも考えられることから強アルカリの使用は断念した。

次に、EPA Method331.0⁹⁾で用いられている揮発性のアルカリ 200mM メチルアミンを溶離液として試みた。しかし、文献で使用されているカラム AS21⁹⁾と異なり、AS16 や AG16 では過塩素酸イオンは溶出しなかった。

次いで Winkler ら¹¹⁾が使用している水酸化アンモニウム(アンモニア水)を溶離液としたところカラム長 50mm で通常ガードカラムとして用いられている AG16 を用いた場合、13 分前後にシャープなピークが認められた。そこでカラ

ムは AG16、溶離液は 0.0056%アンモニア水(28%アンモニア水 0.2ml/L)とした。溶離液流量は、0.2ml/分である。装置の気化能力などによると思われるが、流量をこれ以上増やすとピーク面積が大幅に減少した。

採用した LC/MS の分析条件は、以下の通りである。

LC/MS の測定条件

HPLC	: HP1100
カラム	: AG16 ϕ 4 \times 50mm
カラム温度	: 30 $^{\circ}\text{C}$
溶離液	: 28%アンモニア水 0.02%
流量	: 0.2ml/分
注入量	: 100 μl
MS	: HP1100MSD
イオン化方法	: Electrospray(Negative)
フラグメント電圧	: 80V
初ラジエーター圧力	: 35psig
乾燥ガス流量	: 10L/分
乾燥ガス温度	: 350 $^{\circ}\text{C}$
モニターイオン	: 99(101)
内部標準	: $^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸(m/z107)

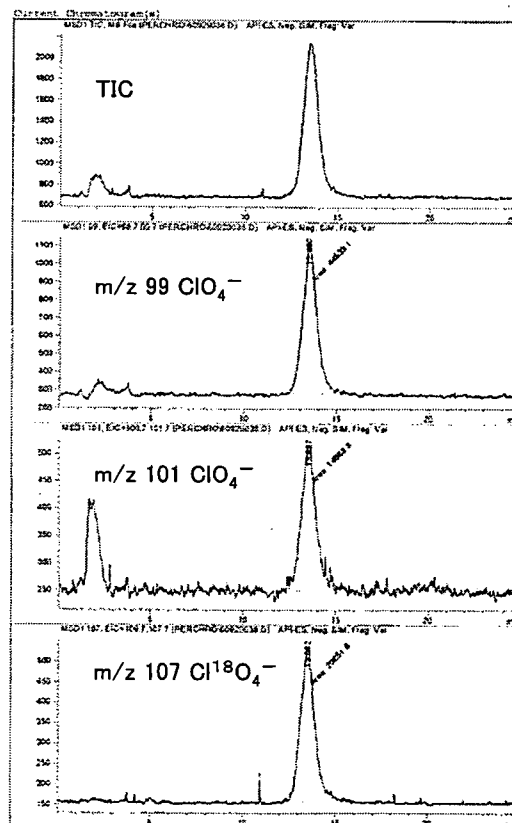


図1. 過塩素酸 5 $\mu\text{g/l}$ 、 $^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸 3 $\mu\text{g/l}$ のクロマトグラム

標準物質のクロマトグラムを図1に示す。過塩素酸イオン 5 μ g/l、内部標準 $^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸イオン 3 μ g/l の例である。蒸留水中の過塩素酸イオン 0.2 μ g/l を5回繰り返し分析した結果より、定量下限値 0.3 μ g/l (10 σ)、検出下限値 0.1 μ g/l (3 σ)であった。ICではAS16カラム、50 μ l注入で定量下限値 85 μ g/lであり、LC/MSで分析することにより大幅に感度が上昇した。本法の感度はIC/MS/MSやLC/MS/MSの検出下限値(0.05 μ g/l等)、定量下限値(0.1 μ g/l等)に比べ若干高かったが、河川水のモニタリングに用いるには十分な感度と思われる。

検量線は、0.1-40 μ g/lの範囲で作成し、低濃度検量線 0.1-2 μ g/l、高濃度検量線 2-40 μ g/lに分けて使用した。両検量線で傾きは約7%異なったが、相関係数はいずれも0.999と良好であった。

2. 塩素イオン、炭酸水素イオン、硫酸イオンによる妨害の検討

Winklerら¹⁰⁾は河川水中に共存する硫酸イオンや炭酸水素イオンによる妨害を防ぐため、オンガードカラム(Dionex)で前処理している。Baカートリッジ2個で硫酸イオンを、Hカートリッジ1個で炭酸水素イオンを除去後LC/MS/MSで分析している。塩素イオンも除去する場合にはAgカートリッジも使用。しかし、使い捨てのカートリッジを使用することはコストがかかることから、これらのイオンを除去せずに分析できないか検討した。

図2は蒸留水に400mg/lの塩素イオンと100mg/lの硫酸イオンを添加した際の過塩素酸イオン5 μ g/lのクロマトグラム、図3は塩素イオン600mg/l、硫酸イオン150mg/l添加の例である。塩素イオンの質量数はモニターしていないため、他のイオンの取込阻害となって現れている。硫酸イオンの質量数は通常96でm/zは48であるが、 ^{34}S が4.2%含まれているため $\text{H}^{34}\text{SO}_4^-$ のm/z 99等が大きくテーリングしたピークとして現れている。

塩素イオンのリテンションタイムは非常に短く、600mg/lまで定量への影響は認められなかった。硫酸イオンは、濃度が高くなるとリテンションタイムが徐々に短くなる方向にシフトし

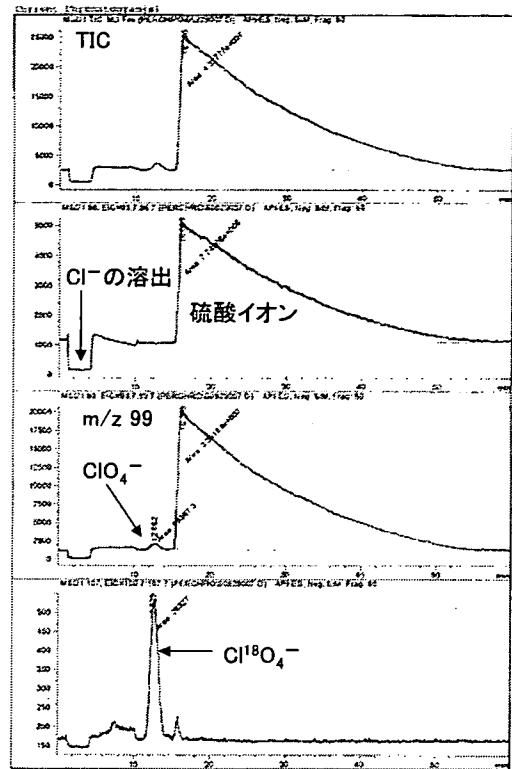


図2 塩素イオン 400mg/l、硫酸イオン 100mg/l 添加時の過塩素酸のクロマトグラム

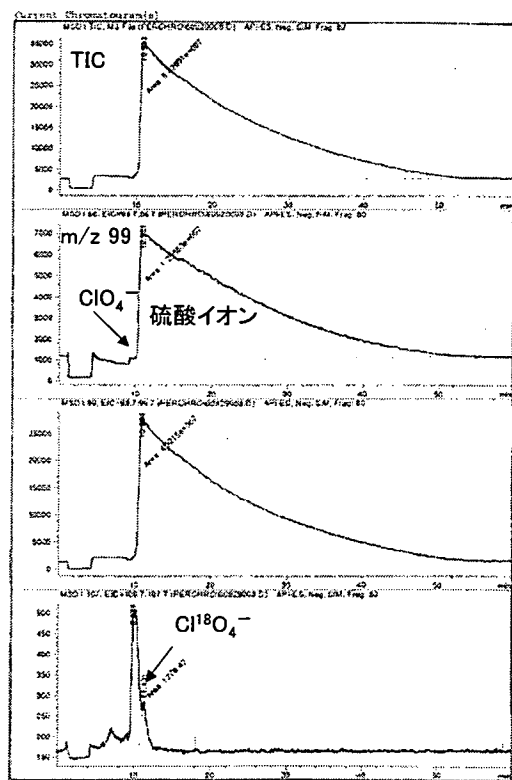


図3 塩素イオン 600mg/l、硫酸イオン 150mg/l 添加時の過塩素酸のクロマトグラム

た。硫酸イオン 100mg/l では過塩素酸イオンのピーク面積に影響を与えなかったが、150mg/l では過塩素酸イオンのピークを半ば飲み込む形になり定量は不可能であった。内部標準過塩素酸- ^{18}O のピークも、後半はイオンの取り込みが阻害されていた。通常の河川水の硫酸イオン濃度は数十mg/l 程度であり、分析上問題となることは少ないと思われる。炭酸水素イオンについても 200mg/l までは過塩素酸イオンのピーク面積に影響が現れず、前処理で除去しなくても分析上問題はないと思われた。

実際の河川水に過塩素酸イオンを添加した結果を図 4 に示す。過塩素酸イオンの添加 (0-15 $\mu\text{g/l}$)により、傾き 1.02 でピーク面積が増加しており、マトリックスの影響はほとんどないと考えられる。標準添加法による計算値は 13.7 $\mu\text{g/l}$ であり、定法で求めた 14.2 $\mu\text{g/l}$ と良く一致していた。

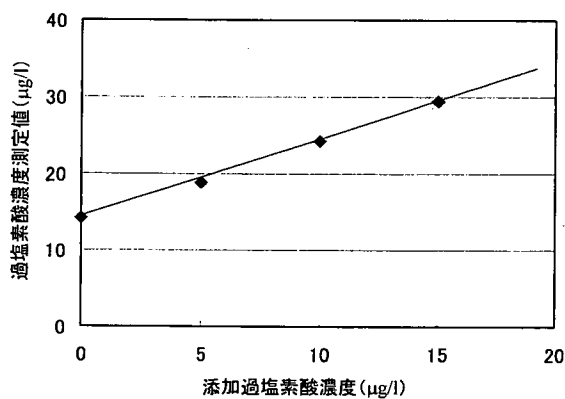


図4 河川水への過塩素酸イオンの添加例

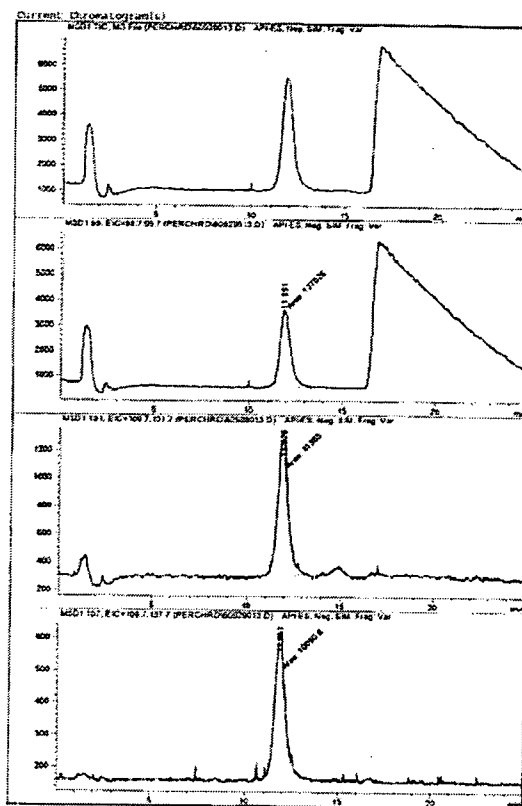
3. 河川水中過塩素酸イオンの分析

群馬県内の河川水 11 地点で半年間分析し、本法が、河川水のモニタリングに適用できるか検討した。

クロマトグラムの例を図 5 に示す。上段は利根川福島橋 2006 年 9 月、下段は谷田川合の川橋 2006 年 8 月である。過塩素酸イオンの定量用 m/z 99 のマスクロマトグラムには、河川水中に存在する硫酸イオンの大きなピークが見られるが、硫酸イオンのピークが過塩素酸イオンのピークに覆い被さることはなかった。

河川水の測定結果を表 1 に示す。河川水 66

利根川 福島橋 2006 年 9 月



谷田川 合の川橋 2006 年 8 月

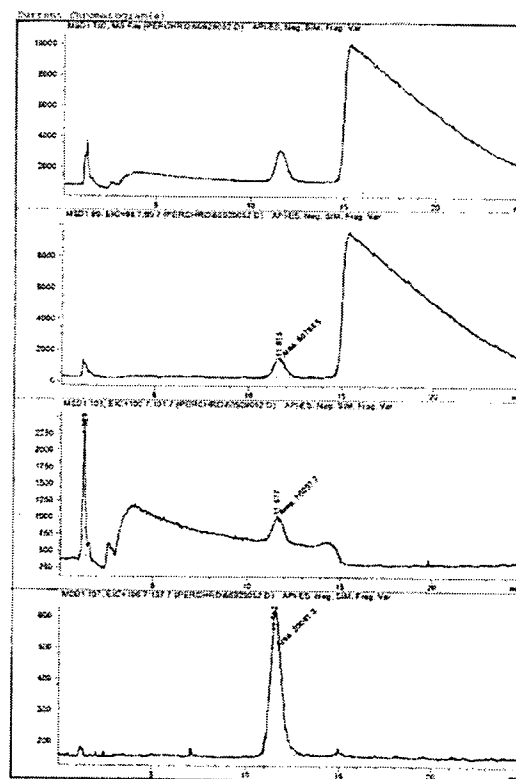


図5 河川水のクロマトグラム

表1 河川水中の過塩素酸イオン濃度

地点	8月	9月	10月	11月	12月	1月
福島橋	9.90	14.21	6.32	8.66	6.52	5.78
中島橋	(0.20)	(0.24)	0.55	0.52	0.44	0.51
保泉橋	4.33	(0.25)	(0.29)	0.34	(0.26)	(0.23)
早川橋	(0.25)	(0.16)	0.36	(0.19)	(0.28)	0.41
前島橋	0.31	0.30	0.44	0.42	0.49	0.45
大川合流前	0.55	0.41	0.61	0.73	0.91	0.63
古利根橋	0.37	0.46	0.52	0.63	1.11	0.80
泉大橋	0.87	0.33	(0.25)	(0.29)	0.38	(0.29)
落合橋	(0.16)	nd	0.34	0.43	0.36	0.44
合の川橋	5.35	3.52	0.73	1.28	1.13	0.83
岩田橋	1.30	1.11	0.33	(0.24)	(0.26)	1.20
当所水道水	—	0.33	(0.25)	0.32	0.32	0.35

単位：g/lμ、()内は定量下限値以下、nd < 0.1μg/l、
—：測定せず

検体中約 1/4 の 16 検体が定量下限値以下、1 検体が検出下限値以下であった。人為的な過塩素酸汚染のないと見られる河川水の多くも定量出来ており、本法は河川水のモニタリングに利用可能と思われる。また、得られた過塩素酸イオン濃度は、ND ~ 14.2μg/l であり、全て USEPA が飲料水等価濃度として採用した 24.5μg/l⁽¹⁾以下であった。日本人は欧米人とは異なり、海藻を多量に摂取しているためヨウ素摂取量が多く、過塩素酸イオンの影響は受け難いと考えられる。調査した河川水中の過塩素酸イオンに関しては懸念する必要はないであろう。

文 献

- 1) Kirk, A.B.: Environmental perchlorate: Why it matters, *Anal. Chim. Acta.*, 567, 4-12, 2006.
- 2) Theodorakis, C.W., *et. al.*: Thyroid Endocrine Disruption in Stonerollers and Cricket Frogs from Perchlorate-Contaminated Streams in East-Central Texas, *Ecotoxicol.*, 15, 31-50, 2006.
- 3) Sanchez, C.a., *et. al.*: Potential perchlorate exposure from Citrus sp. irrigated with contaminated water, *Anal. Chim. Acta.*, 567, 33-38, 2006.
- 4) 浅見真理 他：IC/MS/MS 法を用いた環境水及び水道水中のハロゲン酸分析法と過塩素酸の検出、日本水環境学会シンポジウム講演集、9、54-55、2006.
- 5) 小坂浩司 他：IC/MS/MS を用いた利根川流域の過塩素酸イオンの実態調査、環境システム計測制御学会誌「EICA」、11、215-218、1994.
- 6) 鴨志田公洋 他：イオン交換カラムによる LC/MS を用いた水中の過塩素酸イオン測定法の開発、日本水環境学会年会講演集、41、645、2007.
- 7) 小坂浩司 他：利根川流域の浄水場における過塩素酸イオンの実態調査、水環境学会誌、30、361-367、2007.
- 8) Hautman, D.P., *et. al.*: Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Ion Chromatography, EPA Method 314.0, 1999.
- 9) Wendelken, S.C., *et. al.*: Determination of Perchlorate in Drinking Water by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Mass Spectrometry, EPA Method 331.0, 2005.
- 10) Winkler, P., *et. al.*: Analysis of Perchlorate in Water and Soil by Electrospray LC/MS/MS, *Anal. Chem.*, 76, 469-473, 2004.
- 11) USEPA (2005).
<http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/b1ab9f485b098972852562e7004dc686/c1a57d2077c4bfd85256fac005b8b32!opendocument>.

Using precise data sets on farming and pesticide properties to verify a diffuse pollution hydrological model for predicting pesticide concentration

Y. Matsui*, K. Narita*, T. Inoue** and T. Matsushita*

*School of Engineering, Hokkaido University, N13W8, Sapporo 060-8628, Japan
(E-mail: matsui@eng.hokudai.ac.jp; n_exodus_k@yahoo.co.jp; taku-m@eng.hokudai.ac.jp)

**Department of Architecture and Civil Engineering, Toyohashi University of Technology, Tempakucho, Toyohashi, Aichi 441-8580, Japan (E-mail: inoue@tutrp.tut.ac.jp)

Abstract Verification of a diffuse pollution model involves comparing results actually observed with those predicted by precise model inputs. Acquisition of precise model inputs is, however, problematic. In particular, when the target catchment is large and substantial estimation uncertainty exists, not only model verification but also prediction is difficult. Therefore, in this study, rice-farming data were collected for all paddy fields from all farmers in a catchment and pesticide adsorption and degradation rates in paddy field soil samples were measured to obtain precise model inputs. The model inputs successfully verified the model's capability to predict pesticide concentrations in river water. Sensitivity analyses of the model inputs elucidated the processes significantly affecting pesticide runoff from rice farms. Pesticide adsorption and degradation rates of the soil did not significantly affect pesticide concentrations, although pesticide discharge to river water accounted for less than 50% of the total quantity of pesticide applied to fields, possibly owing to pesticide adsorption and degradation. The timing of increases in pesticide concentrations in river water was affected mostly by the farming schedule, including the time of pesticide application and irrigation, and secondarily by rainfall events.

Keywords Adsorption; degradation; isoprothiolane; pollutograph; uncertainty

Introduction

Pesticide release from agricultural fields and contamination of surface waters are major threats to human health as well as local ecology in many regions, because surface waters are a primary source of drinking water (e.g. Gilliom *et al.*, 1999). Although pesticide usage in Japan has recently begun to gradually decrease (Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan, 2005), coinciding with changes in farming practices, the more stringent, recently promulgated drinking water quality guidelines have caused concern at local, regional, and national scales. In general, the amount of pesticide transported to surface waters depends on several factors, including pesticide and soil properties, agricultural practices, watershed characteristics, and weather conditions. Pesticides that are sufficiently resistant to degradation in water and soil and are adequately soluble may be transported readily and may reach water bodies in significant amounts. Various mathematical models have been developed to describe quantitatively pesticide runoff as a function of the factors mentioned above and to predict pesticide concentrations in surface waters (Borah and Bera, 2003, 2004). However, pesticide runoff and the processes by which pesticides are distributed environmentally are complex, and their modelling inevitably involves uncertainty associated with model shortcomings (structural errors or model inadequacy) as well as model inputs and parameters (Dubus *et al.*, 2003). The ability or inability of a model to represent reality and the accurate determination of significant processes affecting pesticide fate can be tested if adequate and precise model inputs and

parameters are used. However, precise model inputs and parameters are hard to obtain, and substantial estimation uncertainty also exists, in particular for large, basin-scale catchments, making not only model prediction but also model testing difficult (Matsui *et al.*, 2005, 2006). Pesticides applied to rice paddies are the main types of pollutant pesticides in Japan and some other countries, because pesticides used in rice farming add pollutants to surface waters at higher rates than do those used in upland fields (Matsui *et al.*, 2002). Rice-farming pesticides may be transported from rice paddy fields to surface waters primarily by spill-over during or after rainfall or by rice-paddy drainage.

In this study, a daunting task is undertaken: collection of precise information on the farming work schedules of all farmers in a river basin and obtaining pesticide adsorption/decomposition rates for rice-paddy soils in the catchment. Our objective was to test the ability of a diffuse pollution hydrological model to reproduce experimental observations of rice-farming pesticide concentrations in river water by using adequate and precise model inputs. The sensitivity of the model is also analysed to elucidate rice-farming pesticide runoff phenomena.

Materials and methods

Site description and modelling

The Kakkonda River basin (191 km²), consisting mainly of forest and rice-paddy fields cultivated by 372 farmers (Figure 1), was selected to test the model and to predict pesticide concentrations. In the model, the river basin was divided into a grid of 1 km by 1 km grid cells. Each grid cell was subdivided into 12 or more compartments: several rice-paddy ponding compartments (W compartments), rice-paddy soil compartments (X and Y compartments), a river-water compartment (R compartment), a riverbed compartment (S compartment), and so on, as shown in Figure 2. The paddy fields in the river basin were divided into a total of 686 W compartments. The size of each compartment varied, depending upon the land cover of the grid cell containing the compartments, allowing the heterogeneity of the watershed characteristics to be taken into account. Areas of the W compartments were obtained from the Iwate Agricultural Research Center, and those of

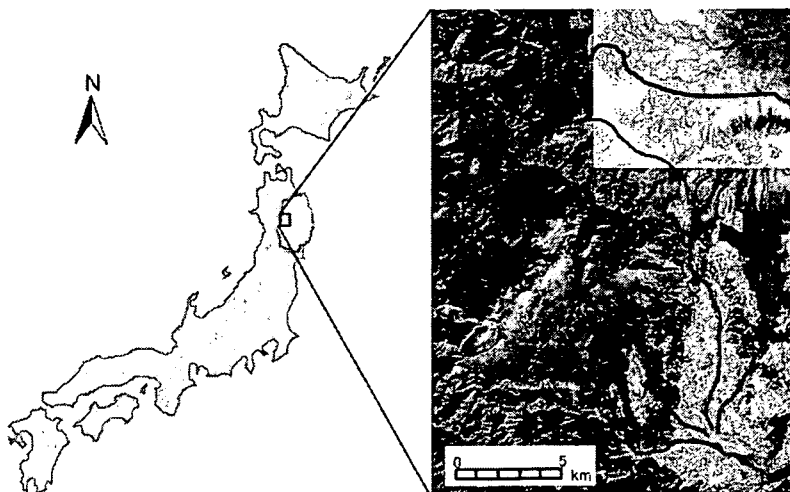


Figure 1 The target catchment area. The red dot indicates the water sampling point, where pesticide concentrations were measured (composed using Google satellite map). Subscribers to the online version of *Water Science and Technology* can access the colour version of this figure from <http://www.iwaponline.com/wst>

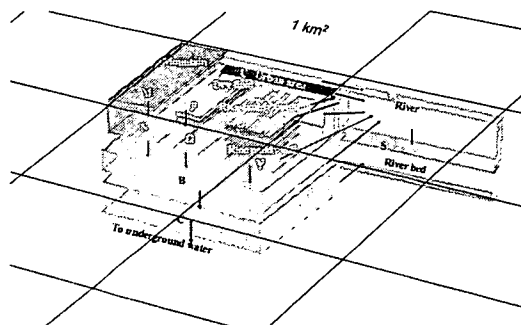


Figure 2 Compartments in a 1-km² grid cell and flow directions

the other compartments were determined from a Geographic Information System (GIS) land-cover data file (Geographical Survey Institute, Tokyo, Japan). Water flow directions among grid cells were determined from GIS data and a 1:50 000 topographic map (Geographical Survey Institute, Tokyo, Japan). In modelling, the solute concentration and water level were assumed to be uniform within a compartment, and each was represented by a single variable. Therefore, a set of differential mass-balance equations describing the dynamics of a solute (pesticide) and water in each compartment was defined, based on the law of conservation (i.e. mass balance) for the solute and the water. The details of the model have been published elsewhere (Matsui *et al.*, 2002, 2005, 2006).

Target pesticide and farming data

The target pesticide was a fungicide, isoprothiolane, one of the most applied pesticides in the rice-paddy fields of the target catchment area. The data on pesticide concentrations, observed at a site close to Kakkonda Bridge, were provided as a courtesy by A. Nakano and used for the comparison with the model predictions. Data from the Cultivation Management Register, which contains the complete farming schedule, including irrigation and pesticide application dates and the quantity of pesticide applied for each paddy field, for the years 2003 and 2004 for all 372 farmers cultivating the 686 paddy fields, were compiled, and a database was constructed for use as model input.

Soil map and sampling

Rice paddy field soils in the target watershed belong mainly to six soil groups or sub-groups: three types of wet Andosol and Brown Lowland, Gray Lowland, and Peat soils (Iwate Agricultural Research Center 1997). In the model, therefore, paddy soils were categorised into six types: three subgroups of wet Andosols (wet Andosol 1, wet Andosol 2, and wet Andosol 3), Brown Lowland soils, Gray Lowland soils, and Peat soils, and the soil types present in each paddy field were determined. Twenty-seven soil samples representing all soil types were collected on 1 July 2005 from nine paddy fields (three soil samples were collected from each paddy field) and stored at 4 °C in a refrigerator. Batch pesticide adsorption and degradation tests were conducted on the individual soil samples in a laboratory maintained at 20 °C to estimate the soil adsorption coefficient (K_d) and the degradation rate constant for the pesticide.

Estimation of K_d

Batch tests for estimation of K_d were conducted according to the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) guidelines (OECD, 2000), with some modifications as follows. Four grams (dry weight) of wet soil was added to a glass tube

containing 20 mL of 0.01 M CaCl₂ and 2.0 mg/L isoprothiolane. The tube was shaken at 100 rpm for 12 h at 20 °C in the dark; it was confirmed that shaking for 12 h resulted in an equilibrium distribution of isoprothiolane between the soil and water. After shaking, the water phase was separated from the soil by centrifugation at 3500 rpm for 10 min, followed by filtration through a glass filter (GF/F, $\phi = 0.7 \mu\text{m}$, Whatman Japan K. K., Tokyo, Japan). The water phase was then extracted with 10 mL of *n*-hexane. The extract was dried over anhydrous sodium sulphate and subjected to gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) analysis for quantification of isoprothiolane.

Estimation of the degradation rate constant

Ten grams (dry weight) of wet soil was added to a glass tube. Ultrapure water was then added to the tube to a water depth of 1–2 cm, which was maintained during the batch test by adding additional ultrapure water as needed. The soil–water mixture was pre-incubated for 3 days at 20 °C in the dark for conditioning. After 3 days, isoprothiolane was added to the tube at a final concentration of 7.2 mg/kg-dry soil, which is the average application dose recommended for actual paddy fields (Japan Plant Protection Association, 1994). The soil was then incubated again at 20 °C in the dark. Samples were withdrawn on days 0, 5, 10, and 20 for quantification of residual isoprothiolane as follows. The samples were centrifuged at 3500 rpm for 10 min to separate the water and soil. The procedure used for the extraction of the isoprothiolane from the water phase was the same as that described in the previous section, and the extract was subjected to the GC–MS analysis. To extract the isoprothiolane from the soil, 10 mL of acetone was added to the soil and the mixture was vortexed for 20 min. After vortexing, the mixture was centrifuged at 3500 rpm for 10 min, and the supernatant was subjected to the GC–MS analysis.

Analytical methods

Isoprothiolane was quantified by GC–MS (Agilent 6890N gas chromatograph, Agilent 5973 mass spectrometry detector) equipped with a capillary column (Agilent HP-5MS, 5% diphenyl 95% dimethylsiloxane; i.d., 0.25 mm; length, 30 m). The temperature of the ion source, injector, and transfer line was 250 °C. GC–MS was performed in selected ion monitoring mode; the fragment ions of isoprothiolane were detected at m/z 118. The relative contents of organic compounds in the soil were measured by NC analyzer (Sumigraph NC-800, Sumika Chemical Analysis Service, Ltd., Tokyo, Japan) so that the adsorption coefficient of soil organic compounds (K_{OC}) could be calculated from K_d .

Other model inputs and parameters

The time-series hydrological input for the model was precipitation after subtracting evapotranspiration; these data were calculated from published meteorological data (Japan Meteorological Agency, Tokyo) by a method described elsewhere (Matsui *et al.*, 2005). The model takes into account 23 hydrologic parameters. The values of 13 parameters are provided a priori or a posteriori from observation data (Matsui *et al.*, 2005), and those of the remaining 10 parameters are adjustable. Their values are searched for during model simulation so as to give the best fit to observed water flow rates (Ministry of Land, Infrastructure and Transport of Japan, 2005) in accordance with the minimum error criterion of the Nash–Sutcliffe coefficient (Nash and Sutcliffe, 1970).

Results and discussion

Isoprothiolane adsorption and degradation in soil

The isoprothiolane concentration changes in the soils due to degradation were well described by first-order reaction kinetics (data not shown), and the degradation rate was

parameterised by the first-order reaction constant (k). The degradation rate constant (k) varied greatly depending on the soil type (Figure 3). Even within the same soil group (wet Andosols), rate constants differed by a factor of 12. For soil samples within the same soil subgroup (for example, wet Andosols 2) collected from different paddy fields, the difference in rate constants became smaller. The adsorption coefficient of the soils sampled from various paddy fields, expressed as the ratio of the amount of pesticide adsorbed per unit weight of organic carbon (K_{OC}), also varied depending on the soil type. However, in soils of the same soil subgroup, K_{OC} was roughly similar. The organic carbon contents of soils from the same soil subgroup were similar. Since soils of the paddy fields in the target catchment area were mostly wet Andosols, we assumed that in the model, the isoprothiolane degradation rate could be described by a first-order reaction with the degradation rate constant determined in accordance with the soil type. K_{OC} and OC values in the model were also determined in accordance with soil type. In addition, we confirmed that the literature-reported values of the degradation rate (half-life) and the soil adsorption coefficient (Uchida, 1978; Kuwatsuka and Yamamoto, 1998; Kishimoto *et al.*, 1999) were in the same range as our values.

Predicting isoprothiolane concentration in river water

Agricultural records were collected for all 372 farmers engaged in paddy-rice cultivation in the river basin, including dates of rice transplanting, dates and amounts of herbicide, fungicide, and insecticide applications, irrigation practices and water level of rice-paddy pondings, and harvest time. From these, a model input data set for all of the farmers were created. Model inputs for isoprothiolane adsorption and degradation in the soil were developed from the above mentioned observational data. Uncertainty in model inputs was minimised by using these data, making it possible to test the predictive capability of the model. Predicted and observed time variations in the isoprothiolane concentrations in river water are compared and given in Figure 4. In 2003, the concentration was predicted to peak on July 20, but regrettably there were no observed data on that day. Therefore, the ability of the model to predict peak concentration could not be confirmed. In 2004, fairly good agreement was obtained for both concentration peak height and timing between predicted and observed values, because adequate water samples had been collected at suitable times. Overall, the predicted concentrations were close to observed values. These results suggested that the model was capable of predicting pesticide concentration in river water when precise model inputs and parameter values were provided. In other words, the model realistically predicted pesticide fate without neglecting significant processes such as pesticide transport and decomposition.

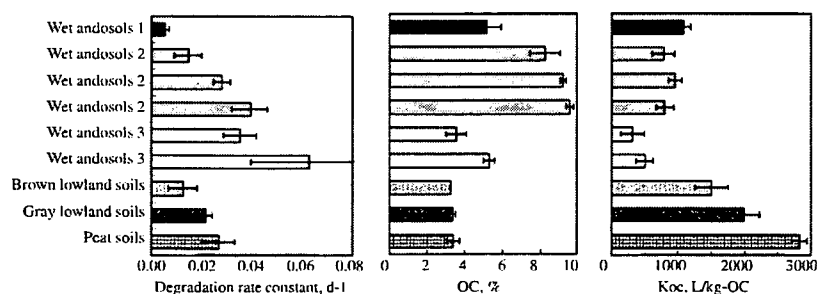


Figure 3 Soil characteristics for isoprothiolane degradation and adsorption in soils sampled from nine paddy fields. Error bars were calculated from data of three soil samples from each paddy field