

図-2 高度浄水プロセスにおけるNDMAの挙動 (図中 <1.0 ng/L の場合も値を表示)

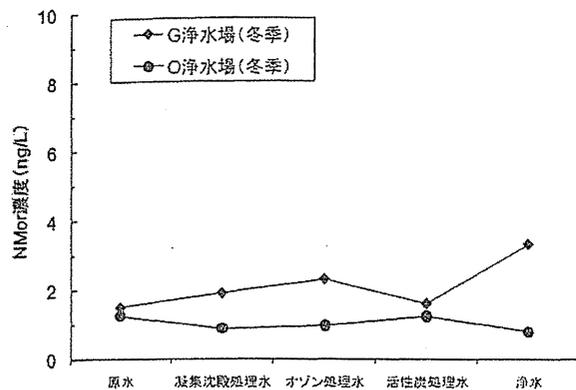


図-3 高度浄水プロセスにおけるNMorの挙動 (図中 <1.0 ng/L の場合も値を表示)

オゾン処理によるNDMA濃度の増加は、淀川流域のみであった。クロラミン処理によるNDMA前駆物質は、排水等の人為的発生源の寄与の方が多いと考えられている<sup>13)22)</sup>。オゾン処理による前駆物質の場合、知見が少ないため明確なことは言えないが、クロラミン処理の場合と同様に、人為的発生源の方が大きいとすれば、一般的に河川流量が低下し、それに占める排水の割合が高くなる傾向にある冬季では、利根川流域の浄水場でもオゾン処理でNDMA濃度が若干増加する場合があると推測された。

また、NMorの場合、夏季の調査では、ほとんど検出されず、高度浄水プロセスでの挙動は把握できなかった。一方、冬季のG、O浄水場の場合、オゾン処理を含め、浄水プロセスで濃度の変動は認められたが、大きくは変わらなかった(図-3)。NPyrについては、いずれの浄水場においても、原水～浄水にいたるまで、全ての試料で濃度が<3.0 ng/Lであった。したがって、対象とした浄水場では、NMor、NPyrのオゾン処理による前駆物質は存在していないか、存在していたとしてもLOQ未満であり、今回の調査では評価できない濃度範囲であった。

### (3) 排水中のN-ニトロソアミン類濃度とクロラミン処理、オゾン処理の影響

前節まででは、浄水場におけるN-ニトロソアミン類の調査を行った。本節では、NDMAとNMorが比較的検出頻度が高かった淀川流域と利根川流域を対象に、上流域の下水処理場等の排水について調査した。これら排水は、NDMAやその前駆物質の発生源(の一つ)であることが報告されている<sup>23)25)27)</sup>。表-2に、淀川流域の6下水処理場放流水と淀川河川水、および利根川流域の3下水処理場放流水、事業所排水口直下の水路の水、利根川河川水中のN-ニトロソアミン類の調査結果を示す。

NDMAは、全ての試料から検出され、河川水では2.0、5.0 ng/L、水路の水は15 ng/L、下水処理場放流水では5.0～200 ng/Lの範囲であった。これら濃度は、概してこれまでの報告値と同等の値であった<sup>23)25)27)</sup>。しかし、水路の水については、過去の報告では9300 ng/L<sup>29)</sup>であったが、本研究での結果では15 ng/Lと非常に小さい値であった。この報告では、採取地点より下流の河川水を数回採取、測定し、NDMA濃度は、370～2100 ng/Lとばらつきは大きいが高かったことを示している。にもかかわらず、本研究では濃度が低かった理由として、過去の報告の調査時期は6～7月、本研究の調査時期は3月と時期が異なっていたこと、事業所の生産形態や排水処理システム等が変わった可能性があること等が推測された。

NMorは、利根川河川水からは検出されなかったが、それ以外からは検出され、河川水では1.0 ng/L、水路の

表-2 河川水、水路の水、下水処理場放流水中のN-ニトロソアミン類濃度の調査結果

対象	NDMA (ng/L)	NMor (ng/L)	NPyr (ng/L)
淀川流域			
a下水処理場放流水	31	47	<3.0
b下水処理場放流水-1	9.0	3.0	<3.0
b下水処理場放流水-2	19	22	<3.0
c下水処理場放流水	5.0	2.0	<3.0
d下水処理場放流水	11	25	<3.0
e下水処理場放流水	200	4.0	<3.0
淀川河川水 (YR)	5.0	1.0	<3.0
利根川流域			
f下水処理場放流水	21	16	<3.0
g下水処理場放流水	20	10	<3.0
h下水処理場放流水	170	30	<3.0
水路の水 (i) *	15	18	<3.0
利根川河川水 (TR)	2.0	<1.0	<3.0

\*事業所排水口直下の水路

水は18 ng/L、下水処理場放流水では2.0~47 ng/Lの濃度範囲であった。したがって、NMorは、NDMAより濃度は低い、地域によらず、下水処理場放流水や事業所排水中に広く存在していることが示された。これは、海外での報告<sup>21)33)</sup>や淀川流域の下水処理場や事業所排水を対象とした調査<sup>29)</sup>と同様の傾向であった。また、NPyrの場合、いずれの試料からも検出されなかった。

図-4に、下水処理場放流水中、水路の水、河川水中のNDMA濃度とクロラミン処理後、オゾン処理後のNDMA濃度を示す。オゾン処理時間は、河川水と下水処理プロセスでオゾン処理が導入されているe下水処理場放流水は2分間、それ以外は8分間に設定した。処理後の溶存オゾン濃度は、h下水処理場放流水では検出されなかったが、それ以外の試料では検出され、0.09~0.35 mg/Lの範囲にあった。

下水処理場放流水や水路の水の場合、b下水処理場放流水-2、e下水処理場放流水、水路の水の中については、NDMA濃度はクロラミン処理後でほとんど変化しなかった。しかし、それ以外の7試料では、NDMA濃度は24~320 ng/Lになり、処理前に比べて数十~数百ng/L増加した。一方、オゾン処理後では、NDMA濃度が増加したのは、a下水処理場放流水、b下水処理場放流水-1、b下水処理場放流水-2、h下水処理場放流水の4試料で、それぞれ3800、95、49、1200 ng/Lであった。これらの結果から、クロラミン処理によるNDMA前駆物質は、比較的排水中に広く存在し、オゾン処理によるNDMA前駆物質は限られた排水中のみ存在していることが示された。なお、e下水処理場については、流入水やプロセス水中にオゾン処理によるNDMA前駆物質は存在しているが<sup>27)</sup>、オゾン処理を導入しているため、放流水をクロラミン処理やオゾン処理してもNDMA濃度がほとんど変化しなかったと考えられた。また、これまで、排水中のオゾン処理によるNDMA前駆物質の存在は、淀川流域の排水中からのみ報告されていたが、利根川流域のb下水処理場放流水

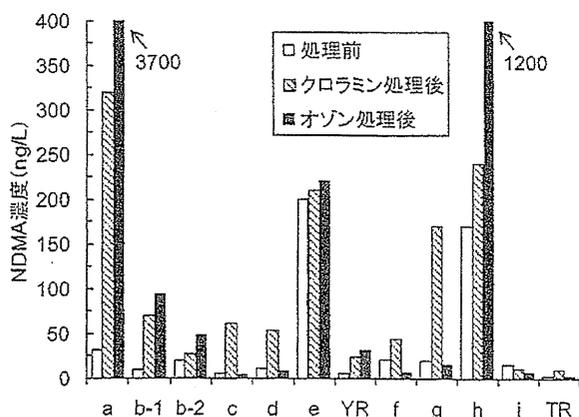


図-4 河川水、水路の水、下水処理場放流水中のNDMA濃度とクロラミン処理、オゾン処理後のNDMA濃度

中にも存在していることがわかった。

ところで、a下水処理場放流水やb下水処理場放流水では、オゾン処理後のNDMA濃度の方が、クロラミン処理後のNDMA濃度よりも5~10倍程度高かった。この理由として、オゾン処理とクロラミン処理でNDMA前駆物質が異なることが挙げられる。また、本研究のクロラミン処理の条件は浄水プロセスを想定し、NDMA前駆物質のうち比較的速度やかにNDMAに変換しやすい成分を対象としているが、オゾン処理の条件は全NDMA前駆物質を対象とした条件となっていることも理由に考えられた(次節参照、ただし、h下水処理場放流水の場合、処理後の溶存オゾンが検出されなかったため、全NDMA前駆物質を評価できなかった可能性がある)。

NMorの場合、クロラミン処理後、オゾン処理後のいずれも、処理前に比べ濃度が増加する傾向は認められなかった。NPyrの場合、オゾン処理後に濃度が増加する傾向は認められなかったが、クロラミン処理では、a、g下水処理場放流水、水路の水の中のNPyr濃度が増加した。これらの値は、それぞれ51、22、48 ng/Lであった。したがって、一部の排水中にはNPyrのクロラミン処理による前駆物質が存在していることがわかった。

図-5に、排水、水路の水の中のNDMA濃度とNMor濃度の関係を示す。多くのプロットについては、ある程度の関連性があるように認められたが、淀川流域と利根川流域のそれぞれ1下水処理場放流水は、大きく外れていた。これは、NDMAの方が濃度が非常に高くなる場合があること、上述したように、下水処理プロセスでオゾン処理が導入されたり、また、塩素処理を行うと処理水中のアンモニアと反応してクロラミンへと変換されることにより、NDMA濃度が増加したためと考えられた。さらに、排水中あるいはクロラミン処理後のNDMA濃度、NMor濃度と一般水質項目との関連性について検討したところ、関連性は認められなかった。

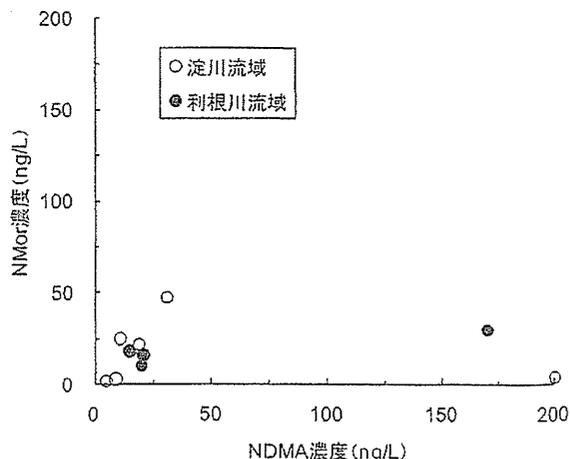


図-5 下水処理場放流水、水路の水の中のNDMA濃度とNMor濃度の関係

#### (4) オゾン処理によるN-ニトロソアミン類の生成と処理時間との関係

前節では、オゾン処理によるN-ニトロソアミン類の生成について検討したが、このとき、処理時間は、試料によって異なるものの、ある処理時間における評価であった。本節では、オゾン処理における処理時間とNDMAの生成との関係について検討した。NMor, NPyrについては、いずれの対象水でも生成しなかったため対象としなかった。

図-6に淀川河川水を、図-7にe下水処理場の二次処理水（オゾン処理前）を、図-8にa下水処理場放流水を対象とした場合の、オゾン処理時間とNDMA濃度について示す。e下水処理場二次処理水は、図-4の結果と別の日に採取した試料である。

淀川河川水の場合、NDMA濃度はオゾン処理時間の増加ともななって増加したが、2分以降は約30 ng/Lでほぼ一定の値となった。e下水処理場二次処理水の場合も、NDMA

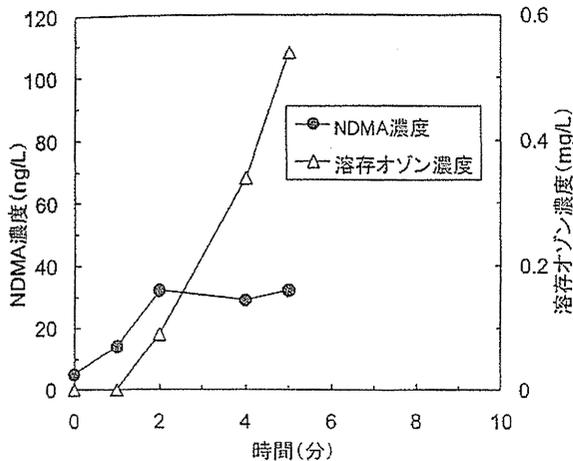


図-6 淀川河川水のオゾン処理における処理時間とNDMA濃度との関係

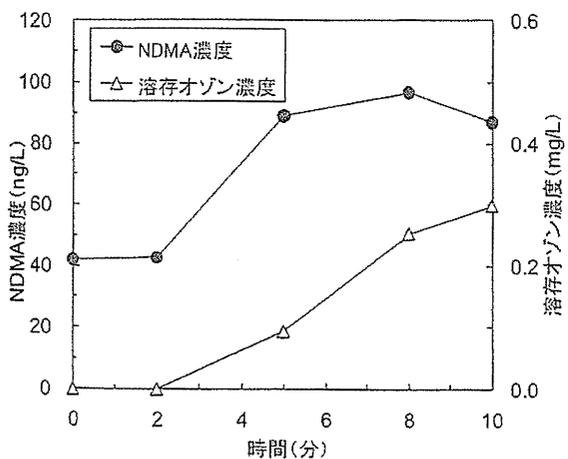


図-7 e下水処理場二次処理水のオゾン処理における処理時間とNDMA濃度との関係

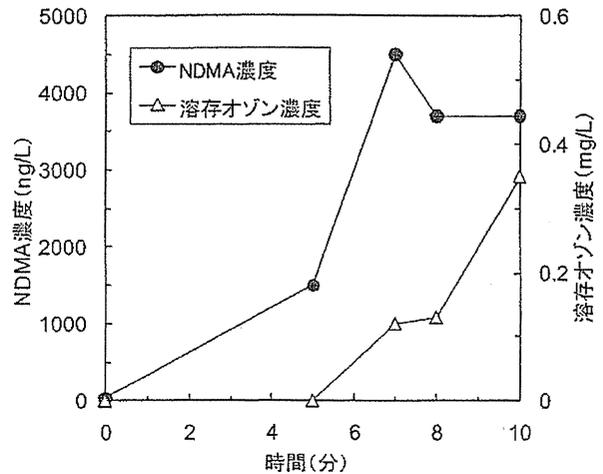


図-8 a下水処理場放流水のオゾン処理における処理時間とNDMA濃度との関係

濃度はオゾン処理時間の増加ともななって増加し、その値は5分以降90~100 ng/Lでほぼ一定の値となった。a下水処理場放流水の場合、処理時間7分のNDMA濃度が8、10分よりも高く、淀川河川水やe下水処理場二次処理水の場合よりもばらつきは大きかったが、NDMA濃度は、同様にほぼ一定の範囲に達した(3700~4500 ng/L程度)。これらNDMA濃度がほぼ一定となった処理時間は、対象水によって異なったが、いずれの場合も溶存オゾンが検出され始めた時間であった(淀川河川水:0.11 mg/L, e下水処理場二次処理水:0.09 mg/L, a下水処理場放流水:0.12 mg/L)。ただし、本研究ではNDMA濃度はほぼ一定の範囲であったが、処理時間がより長くなるとNDMAが分解し、その濃度が低下していくと考えられる。

したがって、少なくとも淀川流域の試料を対象とする場合、オゾン処理によるNDMA前駆物質は、オゾンとの反応が高いため、溶存オゾンが検出されるまでの反応初期の段階で、NDMAへと変換されていることが明らかとなった。言い換えると、全NDMA前駆物質の量を評価するには、対象水によって処理時間は異なるが、処理時間を溶存オゾンが検出され始める時間に設定するのが適切であると考えられた。このことから、図-4の結果は、h下水処理場放流水を除き、ほぼ全NDMA前駆物質を評価していたと推測された。また、通常、浄水場でのオゾン処理は、反応槽やその後の滞留槽出口の溶存オゾン濃度によるフィードバック制御をしており、この条件では、NDMA前駆物質はほぼ全てNDMAに変換していると考えられた。

#### 4. まとめ

(1) 全国19浄水場の原水、浄水中のNDMAは、それぞれ

夏季、冬季で延べ36試料中11試料、36試料中9試料から検出され、その濃度は1.1~3.8, 1.0~8.3 ng/Lの範囲にあった。原水、浄水中のNMorは、それぞれ延べ36試料中4試料、36試料中4試料から検出され、その濃度は1.2~4.2, 1.1~3.3 ng/Lの範囲にあった。NPyrはいずれの試料からも検出されなかった。

(2) 原水をクロラミン処理した後のNDMAは、夏季、冬季の延べ34試料中32試料から検出され、その濃度は1.6~25 ng/Lの範囲にあった。淀川流域、利根川流域の浄水場の高度浄水プロセスにおいて、オゾン処理後にNDMA濃度が増加する場合は認められた。NMor, NPyrは、クロラミン処理後、オゾン処理後のいずれにおいても濃度の増加は認められなかった。

(3) 淀川流域、利根川流域の下水処理場放流水、事業場排水口直下の水路の水では、NDMA, NMorのいずれも10試料全てから検出され、それぞれ5.0~200, 2.0~47 ng/Lの範囲にあった。NPyrは、いずれの試料からも検出されなかった。

(4) 下水処理場放流水、事業場排水口直下の水路の水のクロラミン処理後のNDMA濃度は、10試料中7試料で増加した。このとき、NDMA濃度は24~320 ng/Lの範囲にあり、処理前に比較して数十~数百ng/L増加した。オゾン処理の場合、10試料中4試料でNDMA濃度は増加し、49~3800 ng/Lの範囲にあった。オゾン処理によるNDMA濃度の増加は、淀川流域、利根川流域のいずれの試料からも認められた。NMorは、クロラミン処理、オゾン処理のいずれでも処理後に濃度は増加しなかった。NPyrは、オゾン処理後は濃度の増加は認められなかったが、クロラミン処理後では、10試料中3試料で濃度が増加し、22~48 ng/Lの範囲であった。

(5) オゾン処理によるNDMAの前駆物質の評価を行う場合、少なくとも淀川流域の試料では、溶存オゾンが検出し始めた段階までオゾン処理を行うと、全NDMA前駆物質の評価が可能であることがわかった。

謝辞：浄水場、下水処理場の試料の採取にあたり、関係上下水道局の方々、京都大学越後信哉先生にご協力いただいた。試料の測定において、中嶋淳氏（茨城県企業局）、平野雄大氏（愛知県企業庁）にご協力いただいた。本研究の一部は、CREST「都市地下帯水層を利用した高度リスク管理型水再利用システムの構築」（研究代表者：伊藤禎彦教授）、厚生労働科学研究費補助金「水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究」

（研究代表者：松井佳彦教授）によって行われた。記して謝意を表する。

#### 参考文献

- 1) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human: <http://monographs.iarc.fr/>.
- 2) US EPA: *N*-Nitrosodimethylamine (CASRN 62-75-9) Integrated Risk Information System (IRIS). <http://www.epa.gov/iris/subst/0045.htm>.
- 3) World Health Organization: *N*-Nitrosodimethylamine in drinking-water. Background document for development of WHO guidelines for drinking water quality, 2008.
- 4) 厚生労働省健康局水道課. <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyo/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>.
- 5) IRIS. <http://www.epa.gov/iris/>.
- 6) US EPA: Drinking Water Contaminant Candidate List 3—Final [EPA HQ-OW-2007-1189 FRL-8963-6], Federal Register, Vol.174, 2009.
- 7) US EPA: Unregulated Contaminant Monitoring Regulation (UCMR) for Public Water Systems Revisions, Federal Register, Vol.72, 2007.
- 8) Charois J.W.A., Boyd J.M., Froese K.L. and Hrudey S.E.: Occurrence of *N*-nitrosamines in Alberta public drinking-water distribution systems. *Environ. Eng. Sci.*, Vol. 6, pp.103-114, 2007.
- 9) California Department of Public Health: A brief history of NDMA findings in drinking water. <http://www.cdph.ca.gov/certific/drinkingwater/Pages/NLMAhistory.aspx>.
- 10) Barrett S., Hwang C., Guo Y.C., Andrews S.A. and Valentine R.: Occurrence of NDMA in drinking water: North American survey, 2001-2003, *AWWA Annual Conference*, 2003.
- 11) California Department of Health Services: Studies on the occurrence of NDMA in drinking water. <http://www2.cdph.ca.gov/certific/drinkingwater/Documents/NDMA/NDMAstudies.pdf>.
- 12) Charois J.W.A. and Hrudey S.E.: Breakpoint chlorination and free chlorine contact time: Implications for drinking water *N*-nitrosodimethylamine concentrations, *Water Res.*, Vol. 41, pp.674-685, 2007.
- 13) Mitch W.A. and Sedlak D.L.: Characterization and fate of *N*-nitrosodimethylamine precursors in municipal wastewater treatment plant *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, pp.1445-1454, 2004.
- 14) Mitch W.A., Shaup J.O., Trussell R.R., Valentine R.L., Alvarez-Cohen I. and Sedlak D.L.: *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review, *Environ. Eng. Sci.*, Vol. 20, pp.389-404, 2003.
- 15) Choi J. and Valentine R.L.: Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: A new disinfection by-product *Water Res.*, Vol. 36, pp.817-824, 2002.
- 16) Schreiber L.M. and Mitch W.A.: Enhanced nitrogenous disinfection byproduct formation near the breakpoint: Implications for nitrification control *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 41, pp.7039-7046, 2007.
- 17) Andrzejewski P., Kasprzyk-Flordem B. and Nawrocki J.: A

- Nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine containing water, *Water Res.*, Vol. 42, pp.863–870, 2008.
- 18) Schmidt C.K. and Brauch, H.J.: *N,N*-Dimethylsulfamide as precursor for *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 42, pp.6340–6346, 2008.
- 19) Charrois J.W.A., Arend M.W., Froese K.L. and Hrudey S.E.: Detecting *N*-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, pp.4835–4841, 2004.
- 20) Zhao Y.Y., Boyd J.M., Woodbeck M., Andrews R.C., Qin F., Hrudey S.E. and Li X.F.: Formation of *N*-nitrosamines from eleven disinfection treatments of seven different surface waters, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 42, pp.4857–4862, 2008.
- 21) Krauss M. and Hollender J.: Analysis of nitrosamines in wastewater: Exploring the trace level quantification capabilities of a hybrid linear ion trap/orbitrap mass spectrometer, *Anal. Chem.*, Vol.80, pp.834–842, 2008.
- 22) Asami M., Oya M. and Kosaka K.: A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan, *Sci. Total Environment*, Vol.407, pp.3540–3545, 2009.
- 23) 立石浩之, 北本靖子, 富田雅典: *N*-ニトロソジメチルアミンの水道水源での存在実態及び高度浄水処理過程における挙動, *水道協会雑誌*, Vol. 78, No.4, pp.2–16, 2009.
- 24) 小坂浩司, 浅見真理, 今野裕介, 秋葉道宏: 利根川上・中流域における *N*-ニトロソジメチルアミンとその前駆物質の実態調査, *環境工学研究論文集*, Vol.46, pp.233–240, 2009.
- 25) Kosaka K., Fukui K., Asami M. and Akiba M.: Source of *N*-nitrosodimethylamine in river waters of the upper Tone River basin in Japan, *Water Sci. Technol.*, Vol. 62, pp.2550–2557, 2011.
- 26) Huy N.V., Muakami M., Sakai H., Oguma K., Kosaka K., Asami M. and Takizawa S.: Occurrence and formation potential of *N*-nitrosodimethylamine in ground water and river water in Tokyo, *Water Res.*, Vol.45, pp.3369–3377, 2011.
- 27) Kosaka K., Asami M., Konno Y., Oya M. and Kunikane S.: Identification of antiyellowing agents as precursors of *N*-nitrosodimethylamine production on ozonation from sewage treatment plant influent, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 43, pp.5236–5241, 2009.
- 28) 益崎大輔, 北本靖子, 林広宣: 淀川水系における NDMA 等 *N*-ニトロソアミン類の実態及び生成・処理特性について, 第 54 回日本水道協会関西支部水道研究発表会, 2010.
- 29) Mitch W.A. and Sedlak D.L.: Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, pp.588–595, 2002.
- 30) APHA, AWWA and WEF Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21st edition, APHA, AWWA and WEF, 2005.
- 31) 日本水道協会: 上水試験方法, 日本水道協会, 2001.
- 32) Gerecke A.C. and Sedlak D.L.: Precursors of *N*-nitrosodimethylamine in natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 37, pp.1331–1336, 2003.
- 33) Krauss M., Longrée P., Dorusch F., Ort C. and Hollender J.: Occurrence and removal of *N*-nitrosamines in wastewater treatment plants, *Water Res.*, Vol. 43, pp.4381–4391, 2009.

(2011.5.30 受付)

## Occurrence of *N*-nitrosamines and their precursors on chloramination and ozonation in water supply in Japan

Koji KOSAKA<sup>1</sup>, Hayato HIROSE<sup>1,2</sup>, Mari ASAMI<sup>1</sup> and Michihiro AKIBA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Water Management Section, Dept. of Environmental Health, National Institute of Public Health

<sup>2</sup>Water Supply Division, Health Bureau, Ministry of Health, Labour and Welfare

<sup>3</sup>National Institute of Public Health

Occurrence of *N*-nitrosamines (*N*-nitrosodimethylamine (NDMA), *N*-nitrosomorpholine (NMor) and *N*-nitrosopyrrolidine (NPyr)) in raw and finished waters at 19 water purification plants were investigated. NDMA was detected in 11 of total 36 raw waters and 9 of total 36 finished water. NMor was detected in 4 of total 36 raw waters and 4 of total 36 finished water. NDMA and NMor were detected in all ten sewage effluents and the waterway which is located just downstream of effluent from a factory. NPyr was not detected in all samples of purification plants and effluents. The number of samples whose NDMA concentrations increased after chloramination was larger than those after ozonation. In case of NMor, NMor concentrations in the samples did not increase after chloramination or ozonation. NPyr concentrations in the samples did not increase after ozonation, but increased after chloramination in some cases. The effects of ozonation time on NDMA formation were examined using three different samples. For all samples, NDMA formation became stable when dissolved ozone in the samples was detected.

## (1) ヨード造影剤の琵琶湖・淀川水系及び 塩素処理過程における挙動

森田 悠斗<sup>1\*</sup>・越後 信哉<sup>2</sup>・伊藤 禎彦<sup>2</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院 工学研究科 都市環境工学専攻 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 C1棟)

<sup>2</sup>京都大学大学院 地球環境学堂 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 C1棟)

\* E-mail: morita@urban.env.kyoto-u.ac.jp

ヨード造影剤は水環境に多く残存する医薬品の一種である。また、既知の有機ヨウ素系消毒副生成物は毒性が高い傾向がある。ヨード造影剤は塩素処理過程において、有機ヨウ素系消毒副生成物の前駆体となる可能性がある。そこで、琵琶湖・淀川水系におけるヨード造影剤と吸着性有機ヨウ素 (AOI) の濃度を調査した。ヨード造影剤の濃度は流下とともに増加する傾向がみられ、AOIに対するヨード造影剤の寄与率も流下とともに増加し、最大20%程度となった。また、ヨード造影剤と塩素との反応性について評価した。その結果、物質により異なる反応性を示すことがわかった。さらにイオバミドールと塩素の反応速度定数を推定し、速度論的に塩素処理過程でイオバミドールは他物質へ変換されうること指摘した。

*Key Words : iodinated X-ray contrast media, absorbable organic iodine, water chlorination, iodinated disinfection byproducts*

### 1. はじめに

様々な医薬品が使用され、水系に流入している。医薬品自体は、高用量での安全性は確認されており、仮に水道水中に残存したとしても、ヒトに対する健康リスクは十分低いとされている。しかし、この評価は、浄水処理過程における酸化・ハロゲン化反応など他物質への変換過程を十分に考慮していない。すなわち、残留医薬品の消毒副生成物前駆体としての重要性についても評価が必要となるが、このような調査は十分なされていない。

残留医薬品の1つとしてヨウ素を分子内に含むヨード造影剤があげられる。ヨード造影剤は環境水中に $\mu\text{g/L}$ のレベルで検出され<sup>1,2)</sup>、医薬品の中では比較的高濃度で存在する。ヨード造影剤と酸化剤の反応については、オゾンとの反応に関する知見はあるが<sup>3)</sup>、塩素との反応に関する知見は皆無である。このため、ヨード造影剤が消毒副生成物の前駆体となる可能性を否定できない。

ハロ酢酸のように既知の有機ヨウ素系消毒副生成物は塩素や臭素を含む有機消毒副生成物よりも単位濃度あたりの毒性が高い傾向があるとされており、低濃度であっても毒性への寄与率としては無視できない可能性がある<sup>4)</sup>。塩素処理中でのヨウ化物イオンの挙動は明らかにさ

れており、有機ヨウ素系化合物への経路とヨウ素酸イオンへの経路が競合している<sup>5,7)</sup>。そのため、ヨウ化物イオン由来の有機ヨウ素系消毒副生成物の生成は限定的と考えられる。しかし、ヨード造影剤のように分子内にすでにヨウ素を含む化合物が塩素と反応して有機ヨウ素系消毒副生成物が生成する経路が見落とされている可能性がある。そのため、水道原水中の有機ヨウ素系化合物の内訳、挙動の把握は重要である。

そこで本研究では、ヨード造影剤に由来するヒトに対する健康リスク評価のための基礎的情報の収集として、琵琶湖・淀川水系を対象としたヨード造影剤の水系での分布調査と吸着性有機ヨウ素に対する寄与を明らかにした後、塩素との反応速度定数の推定と反応生成物の探索を目的に実験的検討を行った。なお、吸着性有機ヨウ素とは吸着性有機ハロゲンの測定方法で測定できる有機ヨウ素化合物のことである。

本論文は上記の目的に対応して、琵琶湖・淀川水系におけるヨード造影剤と吸着性有機ヨウ素の調査と、塩素処理過程におけるヨード造影剤の挙動の2部構成とした。

### 2. 調査・実験方法

本論文は琵琶湖・淀川水系における調査と4つの実験的検討で構成される。まず、琵琶湖・淀川水系におけるヨード造影剤と吸着性有機ヨウ素 (AOI) の分布調査を行った。次に個々のヨード造影剤の塩素との反応性を確認した後、塩素との反応速度定数の推定を行い、評価した。この後、pHの影響について評価した後、反応生成物の探索を行った。以下この順で調査と実験の方法を述べる。ただし、分析方法については共通部分が多いため、(3)にまとめて記述した。また、実験、分析には特に断りがない限り、試薬は和光純薬製試薬特級を用いた。水溶液の調製や希釈にはMILLIPORE社製のMilli-Q Academic A10 (0.22 $\mu$ m Millipak-20 Express) で精製した超純水を用いた。

(1) 琵琶湖・淀川水系におけるヨード造影剤と吸着性有機ヨウ素 (AOI) の分布

a) 調査対象

本研究で対象とするヨード造影剤は、日本で一般的に使用されているものとして、薬事工業生産動態統計年報の特掲医薬品に掲載されているイオパミドール (IPD)、イオヘキソール (IHX) とした<sup>9)</sup>。IPDの構造式を図-1に、IHXの構造式を図-2に示す。また、ヨード造影剤の吸着性有機ヨウ素への寄与を評価およびヨウ素の挙動の把握のために吸着性有機ヨウ素 (AOI) とヨウ化物イオン(I<sup>-</sup>) も測定対象とした。

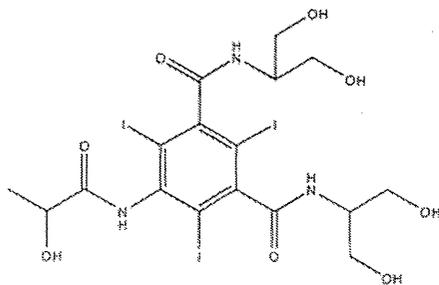


図-1 IPDの構造式

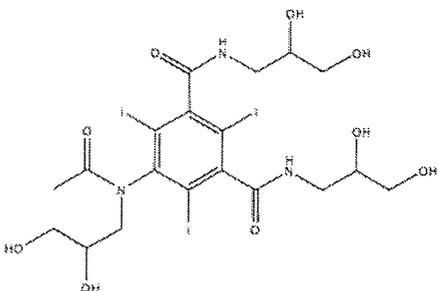


図-2 IHXの構造式

b) 調査地点

流域内でのヨード造影剤の全体的な分布が把握できるように採水地点を選定した。上流部では人為起源の排水の影響のない最源流部で採水を行った。都市部では下水処理施設放流水や河川の合流の影響を把握するため、下水処理水や河川の合流部を重点的に採水した。採水地点を図-3に示す。

c) 採水方法

採水にあたっては日間変動を最小限にするため全地点について一日で採水を行った。また、ヨード造影剤が使用されると考えられる医療機関が診察を行っている平日に採水を行った。試料は超純水で洗浄したガラスビンに、共洗い後採水した。採水した試料は冷蔵保存の上、実験室に持ち帰り、直ちにろ過 (ADVANTEC GA-100 90mm) した。採水は2010年11月15日、11月30日、12月9日の計3回行った。

(2) 塩素処理過程におけるヨード造影剤の挙動

a) ヨード造影剤の塩素との反応性

各ヨード造影剤と塩素との反応性を把握するために比較的高濃度の実験条件でIPDとIHXの濃度変化を追跡した。具体的にはヨード造影剤の濃度を50  $\mu$ g/L、塩素濃度を10 mg/Lとし、12, 24, 36, 48時間pH 7の1 mMのリン酸緩衝液中で反応させた。これらの試料のヨード造影剤の濃度を測定した。

b) 反応速度定数の推定

1  $\mu$ g/LのIPDと1, 2, 3 mg/Lの塩素をpH 7の1 mMリン酸緩衝液中で反応させ、0, 6, 12, 18, 24, 36, 48時間後にチオ硫酸ナトリウム (和光純薬製容量分析用) で反応を停止し、ヨード造影剤の濃度を測定した。

- ①安曇川(上流)
- ②琵琶湖南湖(大津港)
- ③桂川(嵐山)
- ④桂川(3川合流直前)
- ⑤宇治川(3川合流直前)
- ⑥木津川(3川合流直前)
- ⑦淀川(枚方)
- ⑧A下水処理施設放流口
- ⑨B下水処理施設放流口

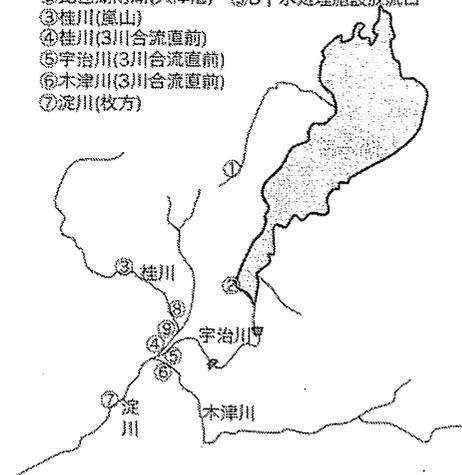


図-3 採水地点

### c) pHの影響評価

pHの影響を評価するため1 µg/LのIPDと1 mg/Lの塩素をpH 6, 7, 8の1 mMのリン酸緩衝液中で反応させ、0, 24, 48時間後にチオ硫酸ナトリウムで反応を停止し、ヨード造影剤の濃度を測定した。

### d) 反応生成物の探索

反応生成物の探索の対象物として、ジクロロヨードメタン (DCIM)、ヨード酢酸、クロロヨード酢酸を選択した。100 µg/LのIPDと1, 10, 100 mg/Lの塩素をpH 7の1 mMのリン酸緩衝液中で24時間反応させ、DCIM, ヨード酢酸, クロロヨード酢酸の測定を行った。

## (3) 分析方法

### a) ヨード造影剤の測定方法<sup>9)</sup>

まず、3 mol/Lの硫酸で各試料をpH 3に調整した。次に、0.1%ギ酸メタノール、メタノール、超純水それぞれ10 mLでコンディショニングを行ったInertSep Slim RP-2 (GLサイエンス社製)に10 mL/minで試料を通水した。調査では試料を400 mL、(2)のb), c)では試料を50 mL通水した。その後、カートリッジに超純水10 mLを通水し、窒素ガスを吹き付けて40分間乾燥させた。メタノール10 mLで溶出後、窒素ガスで乾固し、内標準物質100 µg/Lを含む超純水1 mLで再溶解した。この試料をLC/MSで測定した。LC部はWaters 2695 Separation Moduleを、MS部はmicromass ZMDを使用した。分析条件を表-1に、グラジエント条件を表-2に、モニタリングイオンの質量数と保持時間を表-3に示す。標準品は、IPDには和光純薬製薬理研究用を、IHXにはLKT Laboratories製を用いた。また、内標準物質には3つの水素が重水素に置換されたイオパミドール (Toronto Research Chemicals製)を用いた。移動相のギ酸、アセトニトリルはともに和光純薬製試薬LC/MS用を用いた。なお、定量限界はIPDは1 µg/L、IHXは2 µg/Lであったが、日によってLC/MS感度の変動したため、測定ごとに定量限界を求めた。また、標準品の回収率はIPDは20%、IHXは35%であった。

### b) 吸着性有機ヨウ素 (AOI) の測定方法

まず、濃硝酸で試料をpH 2に調整した。この試料100 mLを全有機ハロゲン吸着装置 (TX-3AA, 三菱化学製)で、2本直列に接続した活性炭プリパックドカラム (TXAPCC, 三菱化学アナリテック製、一本あたりの活性炭充填量は40 mg)に通水した。通水後に濃硝酸でpH 2に調節した硝酸カリウム溶液 (濃度8.2 g/L)を10 mL通水し無機ヨウ素を除去した。その後、TOX10Σ (三菱化学製)を用いて、酸素気流中で900 °Cで10分間活性炭を燃焼させた。燃焼炉の排ガス出口には超純水10 mLを入れた小型のインピンジャーを装着し、AOIが燃焼してヨウ化水素に変化したものを超純水に溶解させた。この試料

表-1 ヨード造影剤 LC/MS 分析条件

移動相	0.05% ギ酸 アセトニトリル
分析カラム	Atlantis dC18 2.1×150 mm 3 µm (Waters)
測定時間	40 min
イオン化法	ESI+
カラム温度	30 °C
注入量	10 µL
流量	0.2 mL/min
キャピラリー電圧	3.5 kV
コーン電圧	30 V
Source Temp.	100 °C
Desolvation Temp.	350 °C

表-2 ヨード造影剤 LC/MS のグラジエント条件

時間 (min)	移動相	
	0.05% ギ酸	アセトニトリル
0	95%	5%
8	95%	5%
13	1%	99%
15	1%	99%
15	95%	5%

表-3 モニタリングイオンの質量数と保持時間

測定物質	保持時間 (min)	質量数 (m/z)
IPD	4.08	778
IHX	5.72	822
内標準物質	4.08	781

表-4 ヨウ化物イオン濃度分析条件

システム	SHIMADSU LCsolution
溶離液	35 mM NaOH
分析カラム	DIONEX IonPac AS16 4×250 mm
ガードカラム	DIONEX IonPac AG16 4×50 mm
検出器	紫外可視吸光検出器 SPD-10
測定波長	226 nm
流量	1.0 mL/min
カラム恒温槽温度	30 °C
測定時間	30 min

をイオンクロマトグラフでヨウ化物イオン濃度として測定した。分析条件を表-4に示す。ヨウ化物イオンの標準的な溶出時間は9 minであった。なお、標準品の回収率は55%であった。

c) ヨウ化物イオン (I<sup>-</sup>) の測定方法

ヨウ化物イオンはイオンクロマトグラフで測定した。分析条件は(3)のb)の表-4と同様である。なお、定量限界は1 µg/Lであった。

d) DCIMの測定方法

DCIMの測定は液液抽出を行った後にGC/MSで行った。まず、試料40 mLを50 mLグラスバイアルに移し、塩化アンモニウムを約3 mg加えた。その後硫酸 (1+1) を30 µL加え、pH 2以下に調節した。続いて、16 gの塩化ナトリウムを加え、次いで内標準を含んだヘキサンを4 mL加え、振とう機を用いて250 回/minで3分間振った。内標準物質としてプロモジクロロメタンを用いた。その後、上層のヘキサン層から約3 mLを遠沈管にとり、硫酸ナトリウムを流動するようになるまで加えて脱水した。ヘキサン層約2 mLをバイアルに移し測定した。測定にはGC/MS (SHIMADZU QP2010 Plus) を用いた。分析カラムにはJ&W Science社製のDB-5MS (30 m×0.32 mm i.d. 膜厚0.25 µm) を用いた。GC/MSの分析条件を表-5に、モニタリングイオンの質量数を表-6に示す。DCIMの標準試料はCansyn製を用いた。なお、予備実験で10 µg/Lまで測定できることを確認した。

e) ヨード酢酸とヨードクロロ酢酸の測定方法

ヨード酢酸とヨードクロロ酢酸の測定はLC/MSで行った。分析条件を表-7に、グラジエント条件を表-8に、モニタリングイオンの質量数と保持時間を表-9に示す。なお、クロロヨード酢酸の標準品はCansyn製を用いた。

表-5 GC/MSの分析条件

キャリアーガス	He
流量	73.9 cm/sec
気化室温度	200 °C
モード	スプリットレス
サンプリング時間	0.45 min
注入量	1 µL
バージ流量	4.5 mL/min
スプリット比	30
オープン温度	30 °C (6 min) → 5 °C/min → 60 °C → 25 °C/min → 150 °C (2 min)
イオン源温度	200 °C
インターフェイス	280 °C
測定モード	SIM

なお、ヨード酢酸は10 µg/L、クロロヨード酢酸は5 µg/Lまで定量できることを確認した。

3. 琵琶湖・淀川水系におけるヨード造影剤と吸着性有機ヨウ素の分布

測定結果を表-10、表-11、表-12に示す。なお、検出限界値はヨウ化物イオン濃度では1 µg/L、AOIでは0.17 µg/L、IPDは第1回、第2回調査では0.13 µg/L、第3回調査では0.013 µg/L、IHXは第1回、第2回調査では0.071 µg/L、第3

表-6 GC/MSのモニタリングイオンの質量数と保持時間

測定物質	保持時間(min)	質量数(m/z)
DCIM	5.4	83
プロモジクロロメタン	2.4	83

表-7 ヨード酢酸およびクロロヨード酢酸測定時のLC/MSの分析条件

移動相	0.05% 酢酸 アセトニトリル
分析カラム	Atlantis dC18 2.1×150 mm 3 µm(Waters)
測定時間	30 min
イオン化法	ESI-
カラム温度	30 °C
注入量	10 µL
流量	0.2 mL/min
キャピラリー電圧	1.5 kV
コーン電圧	20 V
Source Temp.	120 °C
Desolvation Temp	350 °C

表-8 ヨード酢酸、クロロヨード酢酸のグラジエント条件

時間(min)	移動相	
	0.05%酢酸	アセトニトリル
0	95%	5%
8	95%	5%
8	0%	100%
18	0%	100%
18	95%	5%

表-9 ヨード酢酸、クロロヨード酢酸のモニタリングイオンの質量数と保持時間

測定物質	保持時間(min)	質量数(m/z)
ヨード酢酸	5.83	185
クロロヨード酢酸	4.85	219

表-10 第1回調査結果 (2010年11月15日採水)

水系	採水場所	AOI濃度(μg/L)	IPD濃度(μg/L)	IHX濃度(μg/L)	ヨード造影剤 寄与率(%)
安曇川	上流部	ND	ND	ND	ND
琵琶湖南湖	大津港	1.13	ND	ND	ND
宇治川	3川合流直前	2.03	0.59	0.097	16.4
桂川	嵐山	4.60	0.35	0.16	5.3
	3川合流直前	8.92	0.90	0.22	6.1
木津川	3川合流直前	3.98	0.15	0.099	3.0
淀川	枚方	5.69	0.88	0.19	9.1
A処理施設放流口	放流口	15.2	0.82	0.14	3.1

表-11 第2回調査結果 (2010年11月30日採水)

水系	採水場所	AOI濃度(μg/L)	IPD濃度(μg/L)	IHX濃度(μg/L)	ヨード造影剤 寄与率(%)
琵琶湖南湖	大津港	1.54	ND	ND	ND
宇治川	3川合流直前	2.03	0.54	0.22	17.9
桂川	嵐山	1.86	0.20	0.12	8.1
	3川合流直前	8.98	1.86	1.30	16.9
木津川	3川合流直前	1.32	0.18	0.16	12.4
淀川	枚方	4.02	1.29	0.25	18.6
A処理施設放流口	放流口	23.6	3.23	1.62	9.9

表-12 第3回調査結果 (2010年12月5日採水)

水系	採水場所	I <sup>-</sup> 濃度(μg/L)	AOI濃度(μg/L)	IPD濃度(μg/L)	IHX濃度(μg/L)	ヨード造影剤 寄与率(%)
安曇川	上流部	ND	ND	ND	ND	ND
琵琶湖南湖	大津港	1.60	1.86	0.12	0.050	4.4
宇治川	3川合流直前	ND	3.38	0.80	0.30	15.8
桂川	嵐山	1.20	1.73	0.59	0.24	23.1
	3川合流直前	3.04	14.7	4.51	1.84	20.9
木津川	3川合流直前	1.83	3.39	0.35	0.27	8.7
淀川	枚方	1.19	5.43	1.76	0.59	21.0
A処理施設放流口	放流口	4.09	29.3	5.81	1.56	12.2
B処理施設放流口	放流口	5.23	46.6	10.1	6.71	17.3

回調査では0.014 μg/Lであった。これらの結果のうち、ヨウ化物イオン濃度のまとめを図-4に示す。ヨウ化物イオンの濃度範囲は河川水ではND~3.04 μg/L、下水処理施設放流水では4.09~5.23 μg/Lであった。下水処理施設放流水のヨウ化物イオン濃度は河川水と比較すると高濃度であった。また、下水処理施設が上流にあり、下水処理施設放流水の影響を受ける桂川3川合流直前地点ではヨウ化物イオン濃度が高くなった。

AOI濃度のまとめを図-5に、IPD濃度のまとめを図-6に、IHXのまとめを図-7に示す。AOIの濃度範囲は河川水でND~14.7 μg/L、下水処理施設放流水で15.2~46.6 μg/L、

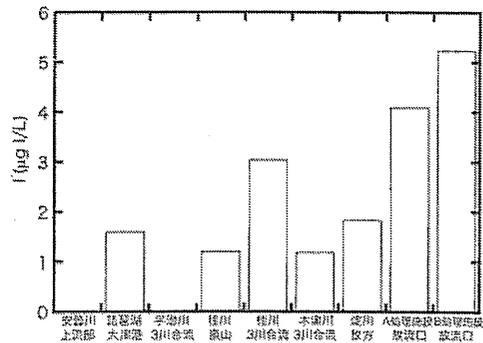


図-4 ヨウ化物イオン濃度のまとめ



ことがわかった。

次に、測定結果を用いて下水処理施設におけるヨード造影剤の排出負荷量を試算した。試算には、12月9日の濃度を用いた。下水処理水量は平成20年度下水統計の値を用いた<sup>10)</sup>。表-13に計算結果を示す。また、ヨード造影剤の使用量、総人口、処理区域内人口からA下水処理施設とB下水処理施設における予想負荷量を算出し、結果を表-14に示した。ヨード造影剤使用量は薬事工業生産動態統計年報に掲載されている数量と数量単位<sup>9)</sup>、イオパミロン添付文章<sup>11)</sup>とイオパーク添付文章<sup>12)</sup>に掲載されているヨード造影剤濃度を用いて算出した。また、総人口は平成22年に国勢調査における人口速報値128,767,994人を<sup>13)</sup>、処理区域内人口は平成20年下水統計の値を用いた<sup>10)</sup>。測定結果から算出した値と予想負荷量を比較するとIPDにおいては予想負荷量と同程度であるが、IHXにおいては大幅に低い値となった。IHXはIPDより生分解されやすいという報告があり<sup>14)</sup>、IHXが下水処理や生分解により分解されたことが考えられる。

また、これらの結果を用いて淀川中流(枚方大橋付近)における人為起源のAOI、IPD、IHXと琵琶湖南部より上流起源のAOI、IPD、IHX量をいくつかの仮定の下に試算した。枚方大橋付近の淀川の河川流量を最も近い流量観測所である高浜観測所における河川流量と等しいと仮定した。上流起源のAOI、IPD、IHXの量を琵琶湖・淀川水系上流部のそれぞれの濃度と淀川の河川流量との積で近似した。上流部のそれぞれの濃度は琵琶湖南湖における濃度を用いた。また、下水処理施設からの負荷量は琵琶湖南部より下流かつ枚方大橋より上流にある下水処理施設の総処理水量(1,508,389 m<sup>3</sup>/日)と下水処理施設放流水のそれぞれの濃度の積とした。下水処理施設放流水のそれぞれの濃度は測定した下水処理施設放流水の濃度と処理水量から存在量を求め、2つの下水処理施設の総処理水量で除したものをを用いた。それぞれの総負荷量は枚方大橋における濃度と河川流量の積で表されると仮定した。ただし、AOIでは下水処理施設放流水の負荷量と上流由来の負荷量の和が総負荷量を越えたため、下水処理施設放流水の負荷量と上流由来の負荷量の和を総負荷量と仮定した。起源不明のそれぞれの負荷量の推定値は総負荷量から上流由来の負荷量と下水由来の負荷量を引いたものとした。AOIでは起源不明の負荷量はなかった。なお、AOI、IPD、IHXの濃度は12月9日の測定結果を、河川流量は高浜観測所のは国土交通省近畿地方整備局淀川河川事務所調査課に問い合わせ、2010年12月9日の日流量の暫定値114.34m<sup>3</sup>/sを<sup>15)</sup>、下水処理施設の処理量は平成20年度下水統計の値を用いた<sup>10)</sup>。この試算において、AOI、IPD、IHXは河川中では生分解されないと仮定した。

AOIの試算結果を図-11に、IPDの試算結果図-12に、

表-13 下水処理施設におけるAOIとヨード造影剤の負荷量

処理施設	晴天時 日平均下水量 (m <sup>3</sup> /日)	AOI負荷量(g/日)	ヨード造影剤負荷量(g/日)	
			IPD	IHX
A下水処理施設	558130	16334	3245	873
B下水処理施設	141083	6578	1427	947

表-14 下水処理施設におけるヨード造影剤の予想負荷量

処理施設	処理区位置内 人口(人)	予想負荷量(g/日)	
		IPD	IHX
A下水処理施設	772800	3959	31488
B下水処理施設	340413	1744	13870

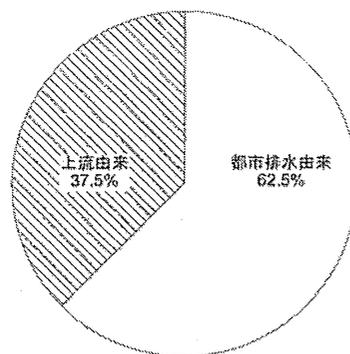


図-11 枚方大橋でのAOIの起源の内訳

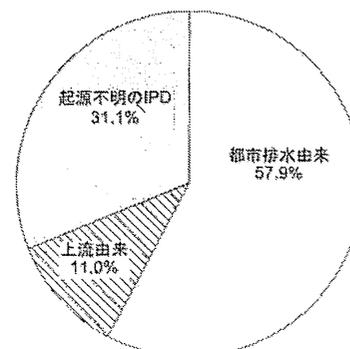


図-12 枚方大橋でのIPDの起源の内訳

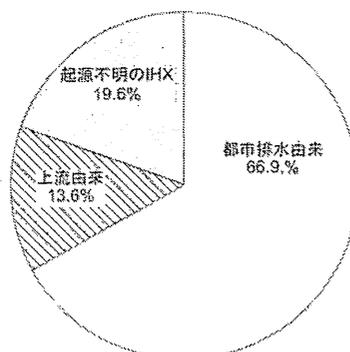


図-13 枚方大橋でのIHxの起源の内訳

IHXの試算結果を図-13に示す。上流の下水処理水量の合計が高浜観測所での全流量に占める割合は約15%にも関わらず、都市排水由来のAOIの寄与率は約62%、IPDの寄与率は約58%、IHXは約67%となった。また、上流起源のAOIの寄与率は約38%なのに対し、上流起源のヨード造影剤の寄与率は10%程度となった。このことから、ヨード造影剤の排出源の60%程度が都市排水由来であること、また、AOIの排出源も都市排水由来が多いことが示唆された。また、ヨード造影剤で起源が不明なものは下水システムを経由せずに河川に至った都市排水などであると考えられる。

#### 4. 塩素処理過程におけるヨード造影剤の挙動

##### (1) ヨード造影剤の塩素との反応性

各ヨード造影剤と塩素との反応性の結果を図-14に示す。IPDは塩素と反応したが、IHXは塩素と反応しなかったため、以後の実験ではIPDと塩素との反応に注目した。

##### (2) 反応速度定数の推定

IPDのモル濃度を $C$ 、塩素のモル濃度を $C_{T,Cl}$  ( $=[Cl_2] + [HOCl] + [OCl^-]$ )、pH 7における見かけの反応速度定数を $k$ 、塩素の $m$ 次反応、IPDの $n$ 次反応とするとIPDの反応速度は

$$\frac{dC}{dt} = -kC_{T,Cl}^m C^n \quad (1a)$$

と表される。本実験では $C \ll C_{T,Cl}$ かつ $C_{T,Cl}$ は反応時間中変化しないので $C_{T,Cl}$ は定数と見なせる。さらに $n=1$ と仮定し積分を行うと

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kC_{T,Cl}^m t \quad (1b)$$

となる ( $C_0$ は初期濃度)。さらに $k' = kC_{T,Cl}^m$ とし整理すると

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k' t \quad (1c)$$

となり、濃度と反応時間の関係より $k'$ を求めることができる。さらに $k' = kC_{T,Cl}^m$ より初期反応開始時の塩素濃度を変化させることによって $k$ を推定できる。

反応開始時の塩素濃度を変化させた場合の実験結果を図-15に示す。各濃度範囲において概ね直線関係となった

ため $n=1$ と決定できる。また、各塩素濃度における $k'$ を図-16に示す。塩素濃度と $k'$ は概ね直線関係であるため $m=1$ 、すなわち塩素とIPDの反応は二次反応であると仮定した。これらの結果から、 $k = 0.52 \text{ L}/(\text{mmol} \cdot \text{h})$ となった。

ここで配水過程におけるIPDの変換割合について計算を行った。流達時間は2日、残留塩素濃度は一定と仮定した。計算結果を図-17に示す。これより、塩素濃度が0.5

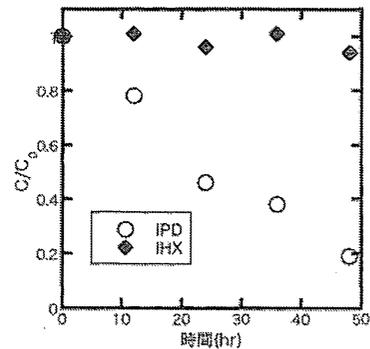


図-14 各ヨード造影剤と塩素との反応性(ヨード造影剤初期濃度 50  $\mu\text{g/L}$ 、塩素濃度 10  $\text{mg/L}$ )

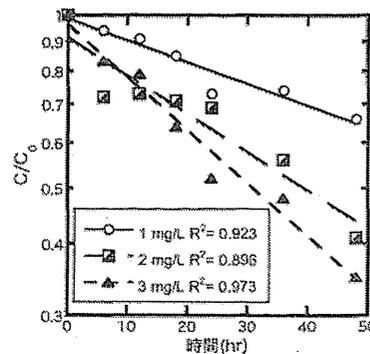


図-15 各 $Cl_2$ 濃度におけるIPD濃度の経時変化(IPD初期濃度 1  $\mu\text{g/L}$ )

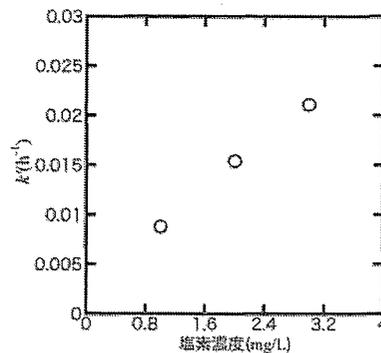


図-16 各 $Cl_2$ 濃度における $k'$

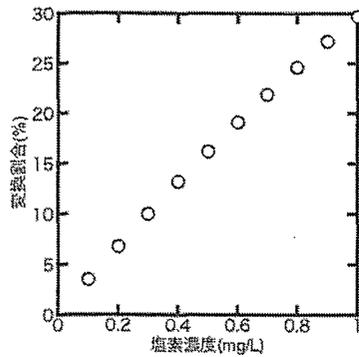


図-17 Cl<sub>2</sub>濃度とIPD変換割合の関係

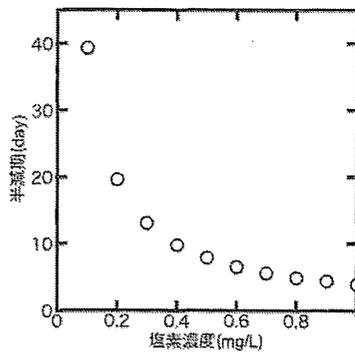


図-18 Cl<sub>2</sub>濃度とIPD半減期の関係

mg/Lの場合約16%、1.0 mg/Lの場合約30%変換されると予測された。また、半減期の推定も行った(図-18)。塩素濃度1.0 mg/Lにおいて、約4日となった。以上より、流達時間のタイムスケールでIPDの一部は塩素と反応し別の化合物に変換されるといえる。特に、流達時間が長い配水システムにおいては、反応生成物の種類に注目する必要がある。

### (3) pHの影響評価

各pHにおける、塩素との反応開始から24時間後および48時間後のIPDの残存量を図-19に示す。アルカリ側で減少量が大きくなるという結果となった。逆にpH 6ではほとんど反応しなかった。なお、残留塩素濃度はpH 7で測定を行ったが、反応直後と48時間後でほとんど塩素濃度が変化しなかった。このこととIPDに対して塩素を過剰に添加していることから、pHを変化させても塩素濃度はほとんど変化しないと考えられるため、pH 6、pH 8については残留塩素濃度の測定を行わなかった。ここで、IHXが塩素と反応しないこととIPDがアルカリ側で反応が進

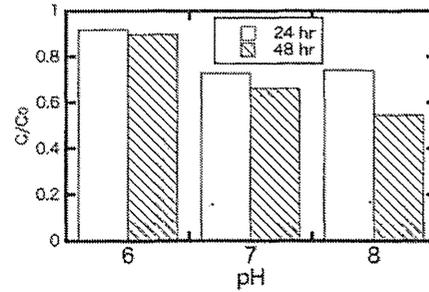


図-19 pHとIPD残存率の関係

むことから反応機構の考察を試みる。IPDとIHXで大きく構造が異なる部分はベンゼン環に窒素が直結している2級アミドの有無である。そのため、IPDの反応部位はこの部分であると推定される。この2級アミドの窒素原子は電子求引性のカルボニル炭素とヨウ素に置換されたベンゼン環に挟まれている。このため、N-H結合の水素は脱離しやすい。アミドと塩素の反応は、このN-H結合の水素とOCIの水素結合で開始されると考えられている<sup>6)</sup>。このことから、N-H結合の電荷の偏りが大きく結合が弱いほど反応が促進されると推測される。IPDの他の置換基の窒素はカルボニル基の反対側にどちらかといえば電子供与性の炭素と結合しているため相対的に反応性は低いと考えられる。IHXの2級アミドを含む置換基についても同様のことがいえる。IHXの3級アミドを含む置換基はN-H結合が存在しないため、塩素との反応は起こらないと考えられる。また、アルカリ側でIPDと塩素との反応が進んだ理由として酸塩基平衡よりOCIの濃度が高くなったためと考えられる。

### (4) 反応生成物の探索

DCIM, ヨード酢酸, クロロヨード酢酸は検出されず、IPDと塩素との反応では、毒性が高いことが知られている低分子の有機ヨウ素系消毒副生成物は生成しないことがわかった。このことから、IPDは消毒副生成物の前駆体として直ちに注意する必要はないと考えられる。しかし、IPDと塩素と反応し、なんらかの生成物ができることは確かである。健康リスクを評価するためにも今後反応生成物を明らかにする必要がある。

### 5. まとめ

以下に得られた知見をまとめる。

(1) 琵琶湖・淀川水系におけるヨード造影剤とAOIの濃度を測定した。その結果、源流部から下流部に流下し、都市排水が流入するにしたがって、ヨード造影剤濃度、AOI濃度共に増加することがわかった。また、対象とし

たヨード造影剤で比較するとIPDの濃度の方が高かった。

(2) ヨード造影剤のAOIへの寄与率を計算した結果、流下とともに増加した。このことから、少なくともヨード造影剤がAOIの増加に寄与していることがわかった。また、ヨード造影剤の寄与率は最大20%程度であった。このことから、ヨード造影剤以外にもAOI構成物質が存在することが示唆された。

(3) ヨード造影剤を塩素と反応させ、減少量を測定した。その結果、IPDは塩素と反応したがIHXは塩素と反応しないといった同じヨード造影剤でも異なる反応性を示した。また、IPDと塩素との反応速度定数を推定した。その結果、配水システムにおいて塩素とIPDは反応する可能性があることがわかった。また、pHを変化させた結果、アルカリ側で反応が進むという結果となった。

(4) IPDと塩素との反応生成物の探索を行った。代表的な有機ヨウ素系消毒副生成物としてDCIM、ヨード酢酸、クロロヨード酢酸の探索を行ったが、検出されなかった。

謝辞:本研究は、厚生労働科学研究補助金地域健康安全・危機管理対策総合研究事業「水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究」および琵琶湖・水質保全機構研究助成事業「人為由来化学物質の変換過程を考慮した統合型流域管理手法の構築」の一部として行った。

#### 参考文献

- 1) Temes T. A. and Hirsch R.: Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, No. 13, pp. 2741-2748, 2000.
- 2) 大西勇輔, 宮田雅典: 淀川水系における医薬品類の分析方法及び実態調査について その2, 日本水道協会関西地方支部第51回研究発表会発表概要, 日本水道協会, pp. 139-142, 2007.
- 3) Temes T. A., Stuber J., Herrmann N., McDowell D., Ried A., Kampmann M. and Teiser B.: Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?, *Water Res.*, Vol. 37, No. 8, pp. 1976-1982, 2003.
- 4) Richardson S. D., Fasano F., Ellington J. J., Crumley F. G., Buettner K. M., Evans J. J., Blount B. C., Silva L. K., Waite T. J., Luther G. W., McKague A. B., Miltner R. J., Wagner E. D. and Plewa M. J.: Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 42, No. 22, pp. 8330-8338, 2008.
- 5) Bichsel Y. and von Gunten U.: Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide containing waters, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, No. 13, pp. 2784-2791, 2000.
- 6) Bichsel Y. and von Gunten U.: Oxidation of iodide and hypiodous acid in the disinfection of natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, pp. 4040-4045, 1999.
- 7) Hua G., Reckhow D. and Kim J.: Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, pp. 3050-3056, 2006.
- 8) 厚生労働省: 平成20年薬事工業生産動態統計年報, 2009.
- 9) 鶴田朋子, 大西勇輔, 宮田雅典: 医薬品類の水道水源における実態及び浄水処理での挙動について, 第52回日本水道協会関西地方支部研究発表会, 日本水道協会, <http://www.kansai-water.com/0812/027.pdf>, 2008. (2010年11月アクセス)
- 10) 日本下水道協会: 平成20年度版下水道統計, Vol. 65, 日本下水道協会, CD-ROM, 2010.
- 11) バイエル薬品株式会社: イオパミロン注添付文書, 2007.
- 12) コニカミノルタ: イオパーク注添付文書, 2010.
- 13) 独立行政法人統計センター: 政府統計の総合窓口, 2011.
- 14) Kormos J. L., Schulz M., Kohler H. P. E., Ternes T. A.: Biotransformation of selected iodinated X-ray contrast media and characterization of microbial transformation pathways, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 44, pp. 4998-5007, 2010.
- 15) 国土交通省近畿地方整備局淀川河川事務所調査課: 聞き取り調査(2011年5月).
- 16) Deborde M. and von Gunten U.: Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment: Kinetics and mechanisms. A critical review, *Water Res.*, Vol. 42, pp. 13-51, 2008.

(2011. 5. 30 受付)

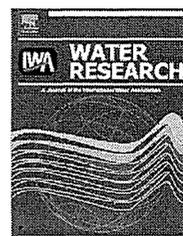
Behavior of Iodinated X-ray Contrast Media in  
Lake Biwa – Yodo River Basin and Water Chlorination Process

Yuto MORITA<sup>1</sup>, Shinya ECHIGO<sup>2</sup>, and Sadahiko ITOH<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

<sup>2</sup>Environmental Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

Iodinated X-ray contrast media exist at relatively high concentration in the aquatic environment. These compounds may be transformed into toxic iodinated disinfection byproducts during chlorination process. In this study, a survey on iodinated X-ray contrast media and absorbable organic iodine (AOI) concentration was conducted in the Lake Biwa-Yodo River Basin. Iodinated X-ray contrast media concentration and their contributions to AOI tended to be larger in the downstream area (contributions: up to 20%) than in the upstream area. Also, the reactivity of iodinated X-ray contrast media to chlorine highly depended on their specific chemical structures. In addition, the reaction rate of iopamidol and chlorine was high enough to transform iopamidol to different compounds in the time scale of typical water supply systems.



## Selecting analytical target pesticides in monitoring: Sensitivity analysis and scoring

Koji Tani<sup>a</sup>, Yoshihiko Matsui<sup>b,\*</sup>, Kensuke Iwao<sup>a</sup>, Motoyuki Kamata<sup>c</sup>, Taku Matsushita<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Graduate School of Engineering, Hokkaido University, N13W8, Sapporo 060-8628, Japan

<sup>b</sup> Faculty of Engineering, Hokkaido University, N13W8, Sapporo 060-8628, Japan

<sup>c</sup> College of Engineering, Kanto Gakuin University, Mutsurahigashi 1-50-1, Kanazawa-ku, Yokohama 236-8501, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 10 April 2011

Received in revised form

2 September 2011

Accepted 13 November 2011

Available online 25 November 2011

#### Keywords:

Pesticide runoff

Index

Ranking

Risk assessment

### ABSTRACT

Measuring river water concentrations of all pesticides applied in a catchment area is a daunting task. This study aims to develop new score tables for selecting analytical target pesticides. Sensitivity analyses were conducted using a diffuse pollution hydrologic model to quantitatively evaluate the influence of pesticide properties (e.g., log  $K_{OC}$ , degradability [half-life]) on concentrations of rice-farming pesticides in river water. Using the results of the analyses, score tables were systematically designed for the pesticide properties such that the sum of the scores for a particular pesticide, designated as the contamination index, was proportional to the expected/predicted concentration of that pesticide in river water. The contamination indexes for pesticides applied in three river basins were calculated and compared with the corresponding observed pesticide concentrations. Correlations between contamination indexes and observed concentrations were fairly good. Pesticides were ranked according to the quotients obtained by dividing the pesticide concentrations predicted from the contamination indexes by the corresponding drinking-water quality guideline values, and pesticide candidates to be monitored were successfully selected on the basis of a threshold quotient.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Pesticides have markedly enhanced agricultural productivity and crop yields (e.g. Bolognesi, 2003). However, pesticide releases from agricultural fields and the resulting contamination of surface water threaten human health, as well as the local ecosystem in many regions, because surface water is a primary source of drinking water (Gilliom et al., 1999; Capri and Karpouzias, 2007; Hildebrandt et al., 2008; Vryzas et al., 2009; Wittmer et al., 2010). Governments regulate pesticide concentrations in drinking water. For example, the European Union Drinking Water Directive specifies a maximum acceptable

concentration of 0.1  $\mu\text{g/L}$  for individual pesticides and a maximum total acceptable concentration of 0.5  $\mu\text{g/L}$  for all pesticides and their metabolites, degradation products, and reaction products (Drinking Water Directive, 1998). The analytical target pesticides are not defined by the Directive, but those pesticides which are likely to be present in a given supply need be monitored by the monitoring authority. In order to select the analytical target pesticides, therefore, a risk assessment is required which takes into account the pesticide usage and the local circumstances, but this process is not defined in the Directive. Japanese drinking water quality guideline (JDWQG) specifies that  $DI$  value should not exceed 1;  $DI$  is the

\* Corresponding author. Tel./fax: +81 11 706 7280.

E-mail address: [matsui@eng.hokudai.ac.jp](mailto:matsui@eng.hokudai.ac.jp) (Y. Matsui).

0043-1354/\$ – see front matter © 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.watres.2011.11.036

sum of the  $DV_i/GV_i$  quotients for monitored pesticides [MHLWJ (Ministry of Health, Labor and Welfare of Japan), 2003a]:

$$DI = \sum_i \frac{DV_i}{GV_i} \quad (1)$$

where  $DV_i$  is the observed concentration of pesticide  $i$  and  $GV_i$  is the reference concentration of pesticide  $i$  and is determined in JDWQG by MHLWJ (2003a) based on the acceptable daily intake of the pesticide. A hundred and two pesticides are listed in Pesticide Group 1 of JDWQG on the basis of the quantities sold and the availability of quantification methods, and the monitoring authority can further select the analytical target pesticides depending on its local circumstances. The selection process is, however, not defined.

Chemical scoring and ranking methods are developed as a screening tool for risk assessment of chemicals (Swanson et al., 1997; Finizio et al., 2001; Gramatica and Guardo, 2002; Juraske et al., 2007). A score table that ranks pesticides has been proposed for the selection of analytical target pesticides for JDWQG (Kamata et al., 2007). In this score table (hereafter referred as the old score table), a pesticide is scored between 1 and 5 for each of the following properties: quantity sold, octanol–water partition coefficient ( $\log K_{OW}$ ), degradability, and acceptable daily intake (ADI), as shown in Table 1S in the supplementary information. Ideally, the sum of the first three scores (Scores A–C in Table 1S, which are related to pesticide runoff from rice paddies), should be well correlated with the concentrations of a particular pesticide in river water, but the old score table has not been validated. Generally, the results of chemical ranking approach have rarely been validated against measured concentrations, while the approach is applied for screening pesticides in surface water (Altenburger et al., 1993; Papa et al., 2004). In addition, the old score table does not include any criteria for selecting which pesticides should be monitored. For example, even if a list of pesticides was sorted and prioritized by means of the old score table, the table does not specify an absolute threshold value above which a pesticide should be selected for monitoring. Consequently, the old score table is hardly accepted as a screening tool by monitoring authorities.

In the current study our aim was to develop and test new score tables for (1) selecting pesticides with the potential to contaminate river water and (2) facilitating the development of a program for monitoring water quality. Rice-farming pesticides were investigated in this study as unlike upland field pesticides, they enter river water at high rates due to the large amount of fresh natural water required during the cropping season (Matsui et al., 2002). Therefore, pesticides applied to rice-paddy fields have a greater potential to contaminate river water, some of which is the source of drinking water.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Diffuse pollution hydrologic model

Although many models and their applications have been reported, few are designed to predict runoff of rice-farming pesticides from rice-paddy fields (Inao and Kitamura, 1999;

Miao et al., 2003; Nakano et al., 2004; Inao et al., 2008). Moreover, very few studies have attempted to develop a diffuse pollution hydrologic model applicable to basin-scale catchments (Matsui et al., 2002). In this study, we applied a diffuse pollution hydrologic model, which is capable of predicting the rice-farming pesticide concentrations in river water (Matsui et al., 2006a, b, Matsui et al., 2007), for conducting sensitivity analysis and then developing score tables. Sensitivity analysis capability of the model is also verified using the data of pesticide runoff dependency on  $K_{OW}$  (Tani et al., 2010). To apply the model to the river basins, we divided each catchment area into a grid of 1-km<sup>2</sup> cells and then subdivided each grid cell into at least 12 compartments: a rice-paddy compartment et al. (Matsui et al., 2006a). It is assumed that applied pesticides reach the paddy fields (the loss due to the drift of pesticide, the effect of application mode, the effect of spray formulation, and the effect of adjuvants were not accounted). A set of differential mass-balance equations was defined to describe the dynamics of the pesticide and water in each compartment. The equations are solved as a system of ordinary differential equations by Gear's stiff method (backward differentiation formulas) from the IMSL MATH/LIBRARY (Visual Fortran Versions 6.6, Compaq). The Chikugo River (33.18°N, 130.28°E, length: 143 km, basin area: 2860 km<sup>2</sup>) and Sagami River basins (35.25°N, 139.22°E, length 109 km, basin area 1680 km<sup>2</sup>) were selected as the model river basins.

### 2.2. Pesticides

Pesticide concentrations observed in 2004–2008 in the Mabechi River (40.47°N, 141.42°E, length 142 km, basin area 2050 km<sup>2</sup>) and in 2004–2007 in the Chikugo and Sagami Rivers were used for evaluating the score tables. Pesticide concentration data were obtained from the local water supply authorities (see Acknowledgments), who measured pesticide concentrations almost weekly according to the JDWQG standard methods (MHLWJ, 2003b). Pesticide property data were obtained by PCKOCWIN (organic carbon partitioning coefficient estimation program), KOWWIN (octanol-water partitioning coefficient estimation program) and BIOWIN (biodegradation factor estimation program) modules in the EPI (Estimation Program Interface) Suite (Aronson et al., 2006; US Environmental Protection Agency, 2007) Tomlin, 2006; Kamrin, 1997), and Ministry of the Environment of Japan (2010). The quantities of pesticides sold in the basins were estimated from pesticide sale data books (Japan Plant Protection Association, 2005–2008) after allocation of the pesticide sales to the river basins on the basis of land-use data (Matsui et al., 2006a; Kamata et al., 2008).

### 2.3. Sensitivity analyses for constructing the new score tables

#### 2.3.1. Score for quantity of pesticide sold

Pesticides applied in fields reach the river after having been diluted. Therefore, the basic potential for the pesticide concentration in river water should be proportional to the quantity of pesticide sold divided by the river flow rate. In the current study, the score for the quantity of pesticide sold, defined as Score X, is given by

$$\text{Score } X = \log\left(\frac{M}{Q}\right) \quad (2)$$

where  $M$  is the quantity of pesticide sold (mg/year),  $Q$  is the annual river flow rate (km<sup>3</sup>/year).

### 2.3.2. Score for pesticide degradation and adsorption

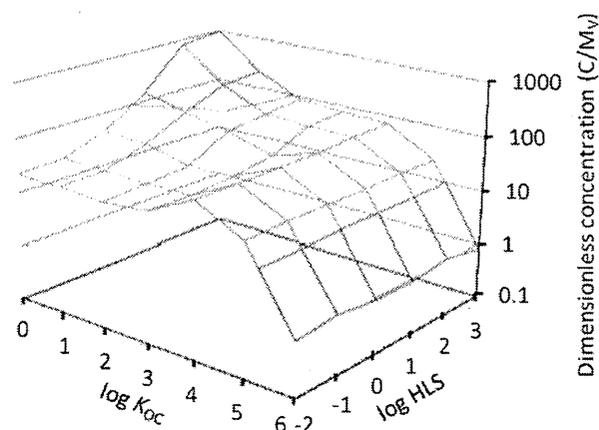
Using the diffuse pollution hydrologic model, sensitivity analyses were previously conducted to evaluate the influence of each pesticide property independently and indicated that adsorption and degradation in soil are the most influential properties and water solubility somewhat affects pesticide runoff (Tani et al., 2010). However, the analyses were not aimed to design score tables. For designing score tables, interdependency of pesticide properties needs to be incorporated in sensitivity analyses. In the current sensitivity analyses, interdependency of soil adsorption coefficient and water solubility are incorporated: highly soluble compounds tend to have low soil adsorption coefficients and vice versa. The following regression equation for the relationship between  $K_{OC}$ , the organic-carbon-based soil adsorption coefficient (mL/g), and water solubility ( $S$ , mg/L) has been proposed to be applicable for most pesticides (Lyman et al., 1990):

$$0.55\log S = -\log K_{OC} + 3.64 \quad (3)$$

Therefore, we considered two parameters [ $K_{OC}$  for adsorption and half-life in soil (HLS) for degradation] in our sensitivity analyses, and water solubility was treated as a sub-parameter represented by the soil adsorption coefficient according to Eq. (3). Finally, in the sensitivity analyses of this study, input values of HLS, which is an index of soil degradation, were varied between  $10^{-2}$  and  $10^3$  day, and  $K_{OC}$ , an index of organic-carbon-based soil adsorption in soil, was varied between 1 and  $10^6$  mL/g [the ranges covers all pesticides listed in JDWQG and covers almost all pesticides listed in The e-Pesticide Manual (Tomlin, 2006)]. Because the runoff rates of herbicides and fungicides differ owing to differences in application dates (Tani et al., 2010), sensitivity analyses for herbicides and fungicides were conducted separately. Details of the sensitivity analysis procedure are seen in the paper of Tani et al. (2010).

Fig. 1 shows a graph of the results of the fungicide sensitivity analysis for adsorption and degradation in soil of the Sagami River basin; the vertical axis is the dimensionless simulated pesticide concentration ( $C/M_V$ ), where  $C$  is the average simulated concentration ( $\mu\text{g/L}$ ) for the 4-month period starting with the date of fungicide application, and  $M_V$  is a parameter determined by the quantity of the applied fungicide (mg) divided by the total river flow volume ( $L$ ) for the 4 months starting from the date of application. Another fungicide sensitivity analysis was conducted for Chikugo River basin and a similar result to Fig. 1 was obtained. Because Score  $X$  is designed as such that a score increment of 1 corresponds to a 10-fold increase in pesticide concentration, scores for soil adsorption and soil degradation, defined as Score  $Y$  (view A in Table 1), were also designed similarly as Eq. (4) after the  $C/M_V$  values for the two rivers were averaged geometrically.

$$\text{Score } Y = \log\left(\frac{C}{M_V}\right) \quad (4)$$



**Fig. 1** – Plot of results of sensitivity analysis for adsorption and degradation in soil for fungicides in the Sagami river basin. Dimensionless pesticide concentrations ( $C/M_V$ ), where  $C$  is the average simulated concentration for the 4-month period starting from the date of pesticide application ( $\mu\text{g/L}$ ), and  $M_V$  is a parameter determined by the quantity of the applied fungicide (mg) divided by the total river flow volume ( $L$ ) for the 4 months starting from the date of application, are plotted against  $K_{OC}$  and HLS (half-life with regard to degradation in soil).

Because the concentration is normalized by the quantity of the applied pesticide in Eq. (4), Score  $Y$  value is not affected by the quantity of the applied fungicide but it is reflected by HLS and  $K_{OC}$  values. A score table for herbicides (view B in Table 1) was determined by means of a process similar to that used for fungicides.

With regard to degradation in water, Tani et al. (2010) reported that pesticide concentrations are influenced and decreased only when the rate constant of degradation in water was large. The sensitivity analyses for degradation in water of the Sagami and Chikugo River basins were conducted in the current study and similar results to Tani et al. (2010) were obtained. Using the results of the sensitivity analyses and Eq. (5), the score tables for values of half-life in water (HLW) were determined in the same way as that of Score  $Y$  (Score  $Z$  in view C of Table 1).

$$\text{Score } Z = \log\left(\frac{C}{M_V}\right) \quad (5)$$

## 3. Results and discussion

### 3.1. Correlation between contamination index and pesticide concentration

Pesticide concentrations observed from 2004 through 2008 in the Mabechi River as well as from 2004 through 2007 in the Chikugo and Sagami Rivers were used for the evaluation of the score tables. Contamination index values, defined as the sum of the scores, were calculated for each of the pesticides used in the Mabechi, Chikugo, and Sagami River basins by means of

**Table 1 – New score tables for soil adsorption, soil degradation, and water degradation of fungicides and herbicides.  $K_{oc}$  is the organic-carbon-based soil adsorption coefficient (ml/g), and HLS is the half-life (day) with respect to degradation in soil. HLW is the half-life (day) with respect to degradation in water.**

**A. Values of score Y for fungicides**

log HLS	log $K_{oc}$											
	6.0 $\geq$ & >5.5	5.5 $\geq$ & >5.0	5.0 $\geq$ & >4.5	4.5 $\geq$ & >4.0	4.0 $\geq$ & >3.5	3.5 $\geq$ & >3.0	3.0 $\geq$ & >2.5	2.5 $\geq$ & >2.0	2.0 $\geq$ & >1.5	1.5 $\geq$ & >1.0	1.0 $\geq$ & >0.5	0.5 $\geq$ & >0.0
3.0 $\geq$ & >2.5	0.4	1.1	1.5	1.6	1.7	1.8	1.8	1.8	1.9	2.1	2.2	2.5
2.5 $\geq$ & >2.0	0.4	1.1	1.5	1.6	1.7	1.7	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2	2.5
2.0 $\geq$ & >1.5	0.4	1.1	1.5	1.6	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8	2.0	2.1	2.3
1.5 $\geq$ & >1.0	0.5	1.1	1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1
1.0 $\geq$ & >0.5	0.4	1.1	1.5	1.6	1.6	1.5	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9
0.5 $\geq$ & > 0.0	0.4	1.1	1.5	1.6	1.6	1.4	1.3	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
0.0 $\geq$ & > -0.5	0.4	1.1	1.5	1.6	1.5	1.3	1.2	1.2	1.3	1.4	1.4	1.5
-0.5 $\geq$ & > -1.0	0.3	1.0	1.5	1.6	1.5	1.3	1.2	1.1	1.2	1.2	1.3	1.3
-1.0 $\geq$ & > -1.5	0.3	1.0	1.5	1.6	1.5	1.3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2
-1.5 $\geq$ & > -2.0	0.4	1.1	1.5	1.6	1.5	1.3	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1

**B. Values of score Y for herbicides**

log HLS	log $K_{oc}$											
	6.0 $\geq$ & >5.5	5.5 $\geq$ & >5.0	5.0 $\geq$ & >4.5	4.5 $\geq$ & >4.0	4.0 $\geq$ & >3.5	3.5 $\geq$ & >3.0	3.0 $\geq$ & >2.5	2.5 $\geq$ & >2.0	2.0 $\geq$ & >1.5	1.5 $\geq$ & >1.0	1.0 $\geq$ & >0.5	0.5 $\geq$ & >0.0
3.0 $\geq$ & >2.5	0.4	1.1	1.5	1.7	1.7	1.8	1.8	1.8	1.9	2.0	2.1	2.3
2.5 $\geq$ & >2.0	0.3	1.1	1.5	1.6	1.7	1.7	1.8	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2
2.0 $\geq$ & >1.5	0.3	1.1	1.5	1.6	1.7	1.7	1.7	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1
1.5 $\geq$ & >1.0	0.3	1.0	1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	1.7	1.7	1.8	1.9	2.0
1.0 $\geq$ & >0.5	0.3	1.0	1.5	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5	1.6	1.7	1.7	1.8
0.5 $\geq$ & >0.0	0.3	1.0	1.5	1.6	1.5	1.4	1.3	1.4	1.5	1.5	1.6	1.7
0.0 $\geq$ & > -0.5	0.3	1.0	1.5	1.5	1.5	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4	1.5	1.5
-0.5 $\geq$ & > -1.0	0.3	1.0	1.5	1.5	1.5	1.3	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3	1.4
-1.0 $\geq$ & > -1.5	0.3	1.1	1.5	1.5	1.5	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3
-1.5 $\geq$ & > -2.0	0.3	1.0	1.5	1.6	1.5	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

**C. Values of score Z for fungicides and herbicides**

Log HLW of fungicides	Log HLW of herbicide	Score Z
>1.59	>1.38	3.0
1.59 $\geq$ & >0.87	1.38 $\geq$ & >0.86	2.9
0.87 $\geq$ & >0.55	0.86 $\geq$ & >0.62	2.8
0.55 $\geq$ & >0.32	0.62 $\geq$ & >0.43	2.7
0.32 $\geq$ & >0.14	0.43 $\geq$ & >0.29	2.6
0.14 $\geq$ & > -0.02	0.29 $\geq$ & >0.16	2.5
-0.02 $\geq$ & > -0.15	0.16 $\geq$ & >0.05	2.4
-0.15 $\geq$ & > -0.27	0.05 $\geq$ & > -0.05	2.3
-0.27 $\geq$ & > -0.38	-0.05 $\geq$ & > -0.14	2.2
-0.38 $\geq$ & > -0.48	-0.14 $\geq$ & > -0.23	2.1
-0.48 $\geq$ & > -0.57	-0.23 $\geq$ & > -0.31	2.0
-0.57 $\geq$ & > -0.66	-0.31 $\geq$ & > -0.38	1.9
-0.66 $\geq$ & > -0.74	-0.38 $\geq$ & > -0.45	1.8
-0.74 $\geq$ & > -0.82	-0.45 $\geq$ & > -0.52	1.7
-0.82 $\geq$ & > -0.89	-0.52 $\geq$ & > -0.59	1.6
-0.89 $\geq$ & > -0.97	-0.59 $\geq$ & > -0.65	1.5
-0.97 $\geq$ & > -1.03	-0.65 $\geq$ & > -0.71	1.4
-1.03 $\geq$ & > -1.10	-0.71 $\geq$ & > -0.77	1.3
-1.10 $\geq$ & > -1.16	-0.77 $\geq$ & > -0.83	1.2
-1.16 $\geq$ & > -1.22	-0.83 $\geq$ & > -0.88	1.1
-1.22 $\geq$ & > -1.28	-0.88 $\geq$ & > -0.94	1.0
-1.28 $\geq$ & > -1.34	-0.94 $\geq$ & > -0.99	0.9
-1.34 $\geq$ & > -1.39	-0.99 $\geq$ & > -1.04	0.8
-1.39 $\geq$ & > -1.44	-1.04 $\geq$ & > -1.09	0.7
-1.44 $\geq$ & > -1.49	-1.09 $\geq$ & > -1.14	0.6
-1.49 $\geq$ & > -1.55	-1.14 $\geq$ & > -1.19	0.5
-1.55 $\geq$ & > -1.59	-1.19 $\geq$ & > -1.24	0.4
-1.59 $\geq$ & > -1.64	-1.24 $\geq$ & > -1.28	0.3
-1.64 $\geq$ & > -1.69	-1.28 $\geq$ & > -1.33	0.2
-1.69 $\geq$ & > -1.74	-1.33 $\geq$ & > -1.38	0.1
-1.74 $\geq$	-1.38 $\geq$	0.0