

利水過程における農薬等化学物質の動態及び分解生成物等の評価に関する研究

(出典：平成 6 年度「環境保全成果集」より抜粋)

1. はじめに

利水過程における農薬等化学物質の安全性を確保するためには、当該化学物質のみならず、その分解生成物なども含めた水質管理システムの構築が必要である。利水過程における農薬等化学物質の分解性の程度およびその汚染状況について研究を進めてきたが、これらの分解生成物の中には化学構造的に農薬等化学物質原体と同じかそれ以上の毒性を有するものもあると考えられる¹⁾。さらに利水過程において行われる塩素消毒など自然界では存在しないような酸化還元反応によって生成する反応副生成物により健康影響リスクが増加することも考えられるが、十分な知見がない¹⁾。

そこで、利水過程における塩素処理等の消毒処理を念頭において、利水過程および水処理過程における適切なモニタリング項目の設定、バイオアッセイによる安全性評価手法、さらにはその処理手法の開発等を確立することを目的とする研究を行うこととした。

本研究は次のような課題から構成されている。すなわち、利水過程における農薬等化学物質および関連物質の物理化学要因、微生物および水処理過程における安定性などの調査、公共用水域および利水過程における農薬等化学物質および関連物質の実態調査、モニタリング項目の設定および水環境動態モデルの策定、また、各種水処理プロセスによる農薬の挙動調査を行うこととしている。さらには、農薬等化学物質および関連物質のバイオアッセイ手法の開発を行うこととしている。これらの成果に基づき、農薬等化学物質および関連物質のデータベースを作成することとしている。

平成 6 年度に実施して得られた研究成果を中心として、平成 4 ～ 6 年度までの成果の概要は次のとおりである。

2. 農薬の使用実態調査

(八戸圏域水道企業団 川崎勇次。仙台市水道局 高橋清、新潟市水道局 高橋正。東京都水道局 菅原弘、河野恭一郎。神奈川県内広域水道企業団 加藤伸夫。大阪市水道局 寺嶋勝彦。奈良県水道局 村井伸顕。福岡県南広域水道企業団 木村繁夫。国立環境研究所 高木博夫。)

2-1 農薬の使用状況調査

全国 8 地域において県単位あるいは地域単位での農薬の使用量が調査された。それらのなかで、水道水質基準の改訂にともない水質基準項目となった 4 種、監視項目となった 11 種の農薬について近年の使用量の変動を調べた。その結果監視項目のプロピザミドは使用量が少ないが、それ以外の合計 14 種の農薬については使用量が多く、変動を調べることができた。その結果を図 - 1 に示す。

除草剤のCNPとチオベンカルブは、どの地域の使用量においても上位を占めている。CNPは、全体的にわずかながら減少傾向を示しているが、AO県では大きく減少した。チオベンカルブおよびBPMCは、NI県では昨年と同様に連続的に減少した。その他の農薬については大きく変化したものはなく、全体的に減少傾向にある。これら以外の農薬ではメフェナセットの使用量の増加が指摘されており、一発処理剤といわれる農薬類の使用量の増加が示唆された。

2-2 農薬データベースの作成

農薬の使用実態や検出状況に関する多くのデータが集積されつつあるが²⁾これらのデータを有効に利用するにはデータベースとして管理していく必要がある。そこでWINDOWS上で動作するリレーショナルデータベースソフトACCESSを用いて、データベースの構築を行った。

基礎データとして、農薬原体(約400種)に関する名称、毒性、および物性データ等、農薬商品名(約6000種)に関して、商品名、登録コードおよび農薬原体含有量等の約15000件のデータを入力した。使用量調査データ、実態調査データについては、本研究等で得られたデータを用いている。検索項目およびデータ入力のフォームを選択するために、メインフォームを作成した。調査データおよび基礎データのフォームのなかで、さらに検索フォームを選択できるようになっている。基礎検索フォームにより原体名や商品名を調べることができる。原体名の検索では、毒性および物性データも同時に表示した。商品名の検索では、原体含有量および同一の原体を含む農薬の商品名を表示した。使用量調査および汚染実態調査データは、県名や調査期間等で選択できる。これらの検索は、商品名および農薬名で行える。

このデータベースにより、公共用水域の農薬類の情報を簡便に管理、利用できるようになった。なお、ACCESSにおいてはこれらの基本的な操作方法のほかにクエリーと呼ばれるデータ処理画面を用いることで検索フォームが作成されていない農薬毎の県別や期日別の変化等の検索や最大濃度を求める等の種々の検索を行うことも可能である。

3. 農薬およびその分解生成物の分析法の開発

(国立衛生試験所 植岡伸光、西村哲治 安藤正典。仙台市水道局 高橋清。東京都水道局 菅原弘、河野恭一郎。東京都立衛生研究所 高橋保雄、土屋悦輝。国立公衆衛生院 相沢貴子、真柄泰基。横浜市水道局 佐野算彦、谷川洋一。福岡県南水道企業団 木村繁夫。)

3-1 固相抽出 - GC / MSによる一斉分析法の検討

固相抽出 - G C / M S による一斉分析法の検討を行った。なお、対象とする農薬は水道水質基準の基準および監視項目、ゴルフ場使用農薬および水田で使用されている主要農薬 41 種である。農薬の分析法は図 - 2 に示す方法によって行った。固相抽出 - G C / M S 法による一斉分析法は、基準値、または指針値の示された農薬について定量下限値が基準値、または指針値の 1/10 以下であり、その他の農薬についても同等レベルの感度をもって測定できることが確認された。また、いずれの農薬についても、検量線の直線性は高く、測定結果の信頼性も高いことが確認された。また、この試験法によって有機リン系農薬の塩素等による酸化処理副生成物であるオキシソンの分析も可能であることを明らかにした。

農薬の固相抽出法には、試料を加圧して固相に通水する方法と吸引して通水する方法について、PS-2、Excellpak-SPE-GLF、PS-1 の 3 種類の固相を用い G C / M S 対象農薬と H P L C 対象農薬の添加回収試験を行い比較検討した。これらの結果から、加圧方式と吸引方式では回収率では殆ど差がみられないが、加圧方式の方が通水速度を一定に設定でき、分析精度も吸引方式に比べよいという結果が得られた。そこで比較的安価に多検体を処理でき、所要の精度を満たすことが出来るガス加圧式固相抽出装置を開発した。ここで開発したガス加圧式固相抽出装置は窒素ガス配管の分岐により容易に増設することが可能であり、とくに多検体を処理する場合に有効であると考えられる。

3-2 固相抽出 - H P L C 分析対象農薬の分析法の改良

H P L C を用いて測定の対象とする農薬のうち、チウラムは水中の金属イオンと錯体を形成するため、その回収率が低い³⁾。そこで、チウラム、イプロジオン、ベンスリドの他にアシュラム、オキシシン銅、メコプロップ、チオファネートメチルを加えた 7 農薬について、マスキング剤添加、原水、浄水における検水の p H、浄水における残留塩素除去のための還元剤 L - アスコルビン酸ナトリウムの量等の影響について検討した。

その結果、固相、検水の両方に EDTA・2Na を添加することにより変動係数が小さくでき、再現性が高く、試水から農薬を回収することが出来た。還元剤を残留塩素の 10 倍量入れておけば、検水の p H 値の影響がないことも明らかとなった。

3-3 C N P アミノ体の分析法の検討

水中の C N P アミノ体を抽出する方法には溶媒抽出法、および固相抽出方法があり、これらの抽出方法を採用したときの試験方法を検討した。

C N P および C N P ニトロ体とも 70% 前後の回収率で測定することができる方法を明らかにした。この方法は抽出後、濃縮操作を行うことによって、C N P アミノ体の G C 法および G C / M S 法による定量下限値はいずれも 0.01 $\mu\text{g/l}$ であった。試料中の C N P アミノ体を吸着するための固相は 3-1 に示した方法で活性化したものを用いる図 - 2 に示す方法に準拠した。その結果、C N P および C N P アミノ体をそれぞれ 70% 以上、80% 以上の回収率で測定することができることが明らかとなった。なお、この試験方法における定

量下限値はCNPおよびCNPアミノ体とも0.1 μ g/lであった。

3-4 アセフェートの分析法の検討

活性炭を充填した固相Sep-pak AC-1を用いるアセフェートの直接固相抽出 - GC/MS法について検討した。

1 N塩酸 20mlで洗浄・活性化した固相 AC-1 に検水 200～ 500ml を通水する。次に真空吸引で固相を乾燥する。次いでアセトン 30ml で溶離し、ジエチレングリコールを1滴加えたのち、ロータリエリン酸のジバポレータ(45)で乾固する。これに内部標準として、トリブチルクロロメタン溶液 2mg/l のもの 1ml と酢酸エチル 1ml を加え溶解し、この検液 2 μ l を GC/MS に注入する。200ml の精製水、原水に 10 μ g、500ml の精製水に 4 μ g を添加し、回収試験を行った。その結果 200ml の精製水、原水に 10 μ g の場合が、それぞれ 60.6% (CV 値 6.4%)、74.3% (CV 値 12.8%)、500ml の精製水に 4 μ g の場合が 92.5% (CV 値 1.2%) であった。500ml の場合の方が回収率が良いのは乾燥時間が 40 分と、200ml の 30 分より長く取ったためと思われる。AC-1 固相を用いれば、検水量 500ml 程度まで処理でき、回収率も満足する値であった。

3-5 固相抽出法およびHPLCによるチオベンカルブとその分解生成物の一斉分析法の検討

ポリメタクリレ - トを吸着素材とした固相抽出カ - トリッジとフォトダイオ - ドアレイを検出器とした高速液体クロマトグラフを用い、比較的使用量が多く、河川水に高濃度、高頻度で出現し、水道水質基準の健康項目に選定されているカ - バメ - ト系の除草剤であるチオベンカルブとその塩素分解生成物についての一斉分析法の検討を行った。まず、分析カラムの選定については、Excelpak GLF-R27 と Shodex RSpak DE613 を比較検討した結果、分離性において後者の方が優れていた。また、使用した検出器の検出下限値は、チオベンカルブ、クロロベンジルアルコ - ル、クロロトルエンおよびクロロベンジルクロライドが 50 μ g/l、クロロ安息香酸が 20 μ g/l、クロロベンジルアルデヒドが 10 μ g/l であった。次に、試料の pH 値の変化による回収率について、チオベンカルブおよび各分解生成物を蒸留水に 5 μ g/l 溶解させたものを用いて検討した。pH 値を 3.0、3.5、4.0 および 4.5 に調整した試料を所定の固相抽出操作によって 40 倍まで濃縮し、それぞれの回収率を比較した結果、pH3.5 が最も良い回収率を示した。これらのことより固相抽出およびフォトダイオ - ドアレイ検出器付HPLCで、チオベンカルブおよびその分解生成物の一斉分析が可能であることを明らかにした。

3-6 フェノール類の分析法の検討

農薬類には塩素処理によりフェノール類が生成されるものもあることが明らかにされている。そこで、フェノール類の固相抽出による分析方法を検討した。

固相抽出用カートリッジ SPE-UNI/154 をジクロロメタン 14m l、メタノール 14m l、ジクロロメタン 6m l、メタノール 6m l、精製水 25m l の順に、空気がカートリッジに入らないように注意して、コンディショニングした。試料水をコンセンレーターを用いて、SPE-UNI/154 カートリッジに通水した後、約 60 分間 SPE-UNI/154 カートリッジをアスピレーターで通気し、脱水した。次に SPE-UNI/154 カートリッジにジクロロメタン 6m l を流し、各フェノール類を溶出させた。この溶出液に窒素ガスを吹き付けて溶媒を濃縮し、250 μ l に定容して、この内、1 μ l をキャピラリーカラム GC / MS - SIM に注入して測定した。

フェノール類の濃度を 1.0 μ g / l に調整し、pH 値を 2.8、4.5、6.8、8.0 とした試料水 250m l をカートリッジに毎分 5 m l の速度で通水した。アルキルフェノールは pH 値 8.0 以下であれば、90% 以上の回収が得られ、クロロメチルフェノールおよびハロゲン化フェノールも pH 値 6.8 以下であれば、90% 以上の回収が得られるが、pH 値が上昇すると回収率の低下が認められた。一方、ニトロフェノールは pH 値 4.5 以下であれば、90% 以上の回収が得られるが、pH 値の上昇およびニトロ化がモノからジになると、回収率が顕著に低下した。多くのジニトロフェノールは試料水の pH 値を 4.5 以下に調節すると、100% 以上の回収が得られるので問題がある。次に、フェノール類の濃度を 0.5 μ g / l とし、pH 値 4.5 に調整した試料水 250m l、500m l、750m l、1000m l、1500m l をカートリッジに毎分 5 m l の速度で通水した。多くのフェノール類は通水量 500m l 以下であれば、90% 以上の回収が得られるが、通水量 750m l になると回収率は低下した。そこで、試料水は 500m l 以下にする必要がある。また、フェノール類の濃度を 1.0 μ g / l とし、pH 値 4.5 にした調整した試料水 250m l をカートリッジに毎分 5 m l、10m l、15m l、20m l、25m l、30m l の速度で通水した場合、多くのフェノール類は通水速度が毎分 10m l 以下であれば、90% 以上の回収が得られる。

これらの結果より、実際の試料水は多種多様の物質が共存することを考慮し、試料水の pH 値は 6.8 以下、試料水の通水量は 250m l 以下、試料水の通水速度は 5 m l 以下とする方法を確立した。この試験方法により T 都 K 浄水場の水道水と T 都立 E 研究所の給水栓水のフェノール類を測定したところアルキルフェノール、クロロメチルフェノール、メトキシフェノール、ハロゲン化フェノール、モノニトロフェノールについて、それらの濃度は数 ng / l から数十 ng / l レベルあった。

3-7 酵素免疫測定法 (ELISA 法) による農薬の分析法

酵素免疫測定法 (ELISA: Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay) はイムノアッセイの一種で、抗原抗体反応を利用し、試料中の抗原を酵素反応により発色させ、吸光度として定性および定量する方法である。酵素免疫測定法が分析キット化されているトリアジン系農薬検出キットを使用して、除草剤の C A T、シメトリン、ジメタメトリンについて検討した。その結果、検出下限値は各々 0.025 μ g / l、0.025 μ g / l および 0.05 μ g / l であり、定量範囲は各々 0.05 ~ 5.0 μ g / l、0.05 ~ 5.0 μ g / l および 0.05 ~ 2.0 μ g / l であった。

今回検討したところ、pH(4～7)および残留塩素(0.1～2.0mg/l)による測定上の影響は認められなかった。この試験法は、試験室と野外どちらでも測定可能であり、操作が簡単であることや、従来法と比較して経済的であるなどの利点がある。一方、日本で使用されている農薬で検査可能であるのはトリアジン系農薬だけであつたり、検査キットの保存期間が約6ヶ月であるなどの短所がある。しかしながら、今後検査対象農薬が増えてくれば、この方法は現場で簡単に測定出来ながら、GC/MS分析と同程度の感度を有しているの
で有益な検査方法であるものと考えられる。

4. 水道水源および水道システムにおける農薬などの存在状況調査

(国立公衆衛生院 真柄泰基、相沢貴子、伊藤雅喜。八戸圏域水道企業団 川崎勇次。仙台市水道局 高橋清。新潟市水道局 高橋正。東京都水道局 菅原弘、河野恭一郎。神奈川県内水道企業団 中村一誠、加藤伸夫。横浜市水道局 佐野算彦、真田幸夫。奈良県水道局 村井伸顕。大阪市水道局 坂本浩一、寺嶋勝彦。福岡県南水道企業団 木村繁夫。)

水道水源として利用されている河川水などについて農薬類の調査を実施するとともに、それらを利用している浄水場における農薬類の存在状況について調査した結果を以下に示す。

1) MA川流域において水稻用除草剤は、例年5月上旬から中旬にかけて散布される。このため、原水では5月中旬頃からプレチラクロール、CNPが、5月下旬頃から7月上旬頃にかけてチオベンカルブ、シメトリンが検出される。検出量は、プレチラクロールが平成4年6月1日に最高1.53μg/l検出しており、CNPについては、平成4年、5年度は0.01～0.10μg/lの範囲で検出されていたが、平成6年度はCNPを主成分とするMO、マーシェットの使用が自粛されたことにより、0.05μg/lが1回検出されたのみであった。CNPは、降水量によらず0.06～0.08μg/lの範囲で検出されていたが、プレチラクロールは降水量が多く河川流量が大きくなると検出量が高くなる傾向が見られる。その他、チオベンカルブ、シメトリンがそれぞれ0.05～1.11μg/l、0.05～0.38μg/lの範囲で検出されている。一方、浄水中ではプレチラクロール、CNPが原水とほぼ同レベルで検出されており、プレチラクロールは平成4年6月2日に最高値1.76μg/lを検出している。殺虫剤・殺菌剤では主にダイアジノン、NAC、IBP、イソプラチオンが代表的であり、とくに、IBPは7月中旬から下旬にかけて0.05～0.98μg/lの範囲で検出されている。また、浄水中でも平成4年度1回、平成6年度2回検出されている。

OI川は流域が稲作の単一地帯であり、MA川よりも水田が発達しており、水田からの灌漑用水が短いサイクルで河川に直接流入する。このため、プレチラクロール、CNP等の除草剤や殺虫剤、殺菌剤の検出量はMA川よりも高くなる傾向が見られる。除草剤プレチラクロールは、5月中旬頃から7月上旬にかけて検出され、検出量は0.05μg/lから2.0～3.0μg/lであるが、平成4年6月1日には最高値14.4μg/lと高濃度で検出され、

浄水中でも6月3日 5.32 µg/l となっている。CNPについては、0.01 ~ 0.39 µg/l の範囲で検出されているが、MA川と同様に平成6年度は大幅に減少し 0.01 ~ 0.07 µg/l となっている。チオベンカルブ、シメトリンは、5月下旬から6月上旬にかけて検出され始め、検出量はそれぞれ0.05 ~ 3.35 µg/l、0.07 ~ 2.53 µg/l の範囲となっている。

殺虫剤・殺菌剤では主に、BPMC、ダイアジノン、NAC、IBP、イソプロチオランが検出されている。BPMC、ダイアジノンはそれぞれ、0.02 ~ 0.86 µg/l、0.05 ~ 0.24 µg/l の範囲で検出されており、平成5年6月4日浄水中でダイアジノンのオキシソン体が0.11 µg/l 検出され、その時の原水のダイアジノン濃度は0.24 µg/l であった。AR川については、水田地帯はIW県北に位置しており、除草剤等の散布時期はMA川上流域とほぼ同じであり、検出される農薬の種類および検出量は除草剤をはじめ殺虫剤・殺菌剤ともMA川とほぼ同じ傾向を示している。ちなみに、除草剤ではプレチラクロール、CNP、チオベンカルブ、シメトリンが代表的であり殺虫剤・殺菌剤では、主にダイアジノン、NAC、IBP、イソプロチオランとなっている。

2) 平成4年度から平成6年度にかけて、S市の浄水場の原水または浄水中の農薬実態調査を実施した。調査回数は年3 ~ 6回で、調査場所は浄水場の着水井および浄水である。平成4年度では、5月にTND原水でチオベンカルブが1.1 µg/l、10月にMNW原水でイソプロチオランが0.5 µg/l 検出されたほかは、すべて不検出である。平成5年度では、7月にFK原水から、イソプロチオランが0.5 µg/l 検出された以外はすべて不検出であった。平成6年度は、5月にFK原水と浄水から、フェノブカルブがそれぞれ0.9、0.7 µg/l 検出されており、FK原水では、ほかに5月と6月にチオベンカルブがそれぞれ1.2、0.5 µg/l 検出されている。また、イソプロチオランが7月のFK原水、TND原水よりそれぞれ3.0、1.5 µg/l 検出されている。平成6年度の農薬の検出率が3年間の中で最も高くなっているのは、湧水の影響もあると考えられる。CNPについては、いずれの調査においても、原水、浄水中からは検出されなかった。

3) SN川、AG川の原水および浄水について、平成5年度から平成6年度まで農薬の散布時期を中心に測定した。殺虫剤はAG川水系ではいずれも不検出であったが、SN川水系ではここ数年県内使用量第1位であるMEP（原体およびオキシソン体）が指針値の10分の1程度検出され、同じくBPMCについても使用量が減少傾向にあるものの僅かに検出された。また、ゴルフ場使用農薬のピリダフェンチオンが水質目標値に近い値が検出されている。SN川水系の平成5年度と6年度の比較において、平成6年度の方が検出された成分が多く濃度も高いのは、平成5年度夏場の多降水量と平成6年度夏場の異常湧水の影響と推測される。殺菌剤は、AG川水系はほとんど不検出であったが、SN川水系では監視項目のイソプロチオラン、イプロベンホスが僅かに検出されたのをはじめ、ゴルフ場使用農薬のフルトラニル、ベンシクロン、メプロニル等使用量が下位に位置するにも関わらず検出されている。また、未規制農薬である水稻用殺菌剤フサライドは散布時期には

過去かなりの頻度で検出されている。平成 5、6 年度夏場の S N 川水系の検出成分数と濃度の違いは、殺虫剤と同様に気象による影響と推測される。除草剤である C N P を除く成分は A G 川水系でほとんど不検出であった。C N P については平成 6 年度は事実上使用中止の指導がなされたが、S N 川水系で平成 6 年 4 月 18 日から C N P を検出し始め、図 - 3 に示すように、4 月 27 日には「暫定水質管理指針値」を超える状況となったため、5 月 2 日から S N 川水系の 2 カ所の浄水場での粉末活性炭注入を開始した。

A G 川水系では 5 月 1 ~ 7 日にかけて C N P を極微量検出した後、10 日間程不検出の状態が続いたが、16 日以降急激に上昇し「暫定水質管理指針値」を超える状況となったため、5 月 19 日から粉末活性炭注入を開始した。両年度・両水系とも C N P が検出された。また、平成 6 年度においては、C N P の代替除草剤関係であり、流通量も多いメフェナセット、プレチラクロールおよびブタクロールが検出された。

4) T 都の水道水源である E D 川水系および A 川水系についてモニタリング物質の検索を行った。E D 川水系は上流から下流にかけて 10 地点を 6 月、9 月に採水し、A 川水系では 8 地点において 6 月に採水した。これらの水試料を中性、酸性処理による溶媒抽出、クリーンアップ、誘導体化等を行い G C、G C / M S により各有機化合物質の確認を行った。また必要に応じて G C / M S - S I M によりその濃度を測定した。

E D 川水系、A 川水系の試料から共に類似した有機化学物質が検出され、その主な化合物は、農薬およびその分解物、有機リン酸トリエステル、フタル酸エステル等であった。すなわち、以下に示す

(1) 水稻除草剤農薬 (モリネート、シマジン、シメトリン、チオベンカルブ、ブタクロール、オキサジアゾン、ペンタゾン、C N P、クロメトキシニル等)

(2) 水稻除草剤農薬の分解生成物質 [ジクロロ安息香酸 (ピラゾレーートの分解物)、ナフトール (ナプロアニリドの分解物)]

(3) 殺菌剤、殺虫剤および除草剤農薬 (I B P、イソプロチオラン、ダイアジノン、M E P、B P M C、M P P、T C T P、メトラクロール等)

(4) 農薬とその光分解生成物質 (モリネートとヘキサメチレンイミン、カプロラクタム、チオベンカルブとクロロベンズアルデヒド、クロロベンジルアルコール、ブタクロールとジエチルアニリン、キシレン、エチルトルエン、トルエン、エチルベンゼン、M E P とメチルニトロフェノール、フェニトロチオンオキソン、ダイアジノンとダイアゾクソン)

(5) 代謝 (分解生成) 物質 (ベンズアルデヒド類、ナフタレン類、アルキルフェノール類)

(6) 可塑剤、フタル酸エステル (D B P、D H P、D E H P 等) 有機リン酸トリエステル (T B P、T C E P、N A P、C R P、T P P、T B X P、T C P、T D B P、T B P P 等) 物質が表 - 1 に示すように検出された。

T 都水道局の 11 個所の浄水場の原水および浄水について農薬類の調査を行った。その結果、シマジン、チオベンカルブ、ダイジノン、イソプロチオラン、D D V P、B P M C、

I B P、ピリダフェンチオン、フルトラニル、ペンシクロン、オキサジアゾンが平成 6 年度の調査では検出されたが、その濃度は定量下限値に近い低濃度であった。また、平成 6 年度より A S 堰上流部における農薬の空中散布が廃止され、手撒きに変更された。この影響を判定するための調査を行った。

しかし、平成 6 年度の流況は渇水の影響により先年度迄のそれと異なっていたためか、有意な差を明らかにすることはできなかった。

5) S K 川流域においても平成 4 年から平成 6 年まで農薬類の調査を行った。M 発電所放流水では平成 4 年には 10 種類、平成 5 年には 3 種類、平成 6 年には 8 種類の農薬が検出され、チオベンカルブが高い濃度で検出された。K O 川流域には水田等の耕作地面積は少ないが、ゴルフ場が 3 ヶ所あり、平成 4 年には 7 種類、平成 5 年には 3 種類、平成 6 年には 6 種類の農薬が検出されたが、平成 5 年にはチオベンカルブが比較的高い濃度で検出された。K R 川流域には水田が多いため、平成 4 年には 10 種類、平成 5 年には 6 種類、平成 6 年には 15 種類もの農薬が検出され、チオベンカルブとブタクロールが比較的高い濃度で検出された。K S 川の流量は本川の 5 % 以下と少ないが S K 川左岸の灌漑用水路であるため、平成 4 年には 11 種類、平成 5 年には 10 種類、平成 6 年には 13 種類もの農薬が検出され、チオベンカルブとブタクロールが高い濃度で検出された。

I Z 取水堰より取水された原水から検出された農薬は平成 4 年においては、6 月は 7 種類、9 月は 3 種類、12 月は 1 種類であり、その中では 6 月のオキシ銅とチオベンカルブが高い濃度であった。用途別では除草剤が 4 種類、殺虫剤が 1 種類、殺菌剤が 2 種類であった。平成 5 年においては、3 月は 1 種類、6 月は 7 種類、7 月は 2 種類、8 月には 2 種類が検出され、その中では 6 月のチオベンカルブが高い濃度であった。用途別では除草剤が 5 種類、殺虫剤が 2 種類、殺菌剤が 1 種類であった。平成 6 年は、3 月が 1 種類、6 月が 10 種類、7 月が 11 種類、8 月には 9 種類が検出され、その中で 6 月のチオベンカルブとブタクロールがやや高い濃度であった。用途別では除草剤が 9 種類、殺虫剤が 5 種類、殺菌剤が 4 種類であった。

S 湖系が混合している N N 浄水場原水における農薬の検出状況は、平成 4 年においては、6 月が 6 種類、9 月には 6 種類が検出されたが、12 月には検出されなくなり、その中で 6 月のチオベンカルブが高い濃度であった。用途別では除草剤が 6 種類、殺虫剤が 1 種類、殺菌剤が 3 種類であった。平成 5 年度は、3 月には 1 種類、6 月には 5 種類、7 月には 1 種類、8 月には 2 種類が検出された。その中では 6 月のチオベンカルブが高い濃度であった。用途別では除草剤が 5 種類、殺虫剤が 2 種類、殺菌剤が 1 種類であった。平成 6 年においては、3 月が 1 種類、6 月が 12 種類、7 月には 10 種類、8 月には 6 種類が検出された。その中では 6 月のチオベンカルブがやや高い濃度であった。用途別では除草剤が 8 種類、殺虫剤が 3 種類、殺菌剤が 6 種類であった。

S H A 取水地点における農薬の検出状況は平成 4 年において、6 月には 5 種類、9 月には 2 種類が検出され、12 月の検出はなく、その中で 6 月のチオベンカルブが少し高い濃度

であった。用途別では除草剤が4種類、殺虫剤が0種類、殺菌剤が2種類であった。平成5年は、3月は農薬は検出されず、6月には7種類が検出され、7月には3種類、8月には3種類が検出され、その中では6月のチオベンカルブが高い濃度であった。用途別では除草剤が4種類、殺虫剤が2種類、殺菌剤が2種類であった。平成6年においては、3月には農薬が検出されず、6月には12種類、7月には19種類、8月には10種類が検出され、その中では7月のMEP、チオベンカルブ、イプロベンホスが高い濃度であった。用途別では除草剤が9種類、殺虫剤が5種類、殺菌剤が6種類であった。

SK川を水源とする各浄水場浄水で検出された農薬は、若干の違いがある程度である。平成4年においては、6月には6種類の農薬が検出され、9月には4種類が検出されたが、12月の検出はなく、その中で6月のブタクロール、シマジン、フルトラニルがやや高い濃度であった。用途別では除草剤が4種類、殺虫剤が1種類、殺菌剤が3種類であった。平成5年は、3月には1種類の農薬が検出され、6月には5種類が検出され、7月には検出されなくなり、8月には1種類が検出されたが、その中では6月のブタクロールがやや高い濃度であった。用途別では除草剤が4種類、殺虫剤が2種類であった。平成6年に検出された農薬は、3月が2種類、6月が15種類、7月が15種類、8月には6種類が検出されたが、その中では6月のブタクロールと7月のフェノブカルブがやや高い濃度であった。用途別では除草剤が9種類、殺虫剤が4種類、殺菌剤が6種類であった。

平成6年3月に使用中止となったCNPが微量ではあるが、平成6年6月には全部の原水と浄水に検出されたが、以降は検出されなかった。

YK市の水源であるSG川の河川水は例年5月から9月まで農業用水として利用され、河川に環流するため河川水から農薬類が検出されるのもこの時期である。除草剤としてCATが最も高濃度で検出され、基準値の50%値にも達することがある。チオベンカルブ、シメトリンも検出される。殺虫剤としてはダイジノン、MEP、MPP、BPMCが平成6年度は高濃度で検出したが、これは渇水の影響であると考えられる。殺菌剤としてはイソプロチオラン、IBPが検出された。このような河川水を原水とする浄水場の浄水からはCAT、MBPMC、BPMC、イソプロチオラン、IBPおよびフルトラニルが凝集沈澱処理での除去率が低いため検出された。なお、有機リン系農薬は塩素処理でオキソン体に変化するため、ダイアゾクソンが検出された。

6) NR県水道局はYN川(KN川)水系のGS浄水場と、MRダム(UD川)水系のSK浄水場の2ヶ所から県内に用水供給を行っている。各水系の農薬の調査は平成3年から継続して実施しているが、平成6年度は農薬散布期の5月～9月に調査頻度を上げて調査を行った。また従来からの調査でSK浄水場原水の検出農薬の濃度が高いこと、検出期間が長期化することから、MRダム湖内およびダム湖流入地点のTA橋でも調査を行った。YN川水系全体で殺虫剤7種、殺菌剤5種、除草剤5種の計17種が検出され、検出頻度が高い農薬はイソプロチオラン、BPMC、フルトラニル、オキサジアゾンであり、検出最高値として高い農薬はダイアジノン 8.6µg/l、イソプロチオラン 4.4µg/l、チオベン

カルブ 3.7 $\mu\text{g/l}$ 、IBP 3.5 $\mu\text{g/l}$ であったが、いずれも流入小河川での検出であり、YN川本流のSB取水地点での影響は殆ど無かった。TFダムにおいて イソプロチオラン、フルトラニルが長期間検出され検出濃度も高いことから、2年前にダム湖畔に開設したゴルフ場の影響についての検討が必要であるものと考えられる。原水では5種類が検出されBPMC、イソプロチオランの検出頻度が高く、最高値は イソプロチオラン 0.25 $\mu\text{g/l}$ であった。浄水ではBPMC、ダイアジノンの2種を検出した。原水・浄水とも検出濃度は低い。UD川水系水系全体で殺虫剤5種類、殺菌剤5種類、除草剤5種類の計15種が検出された。検出頻度の高い農薬は殺虫剤のBPMC、ダイアジノン、殺菌剤のIBP、イソプロチオラン、除草剤のチオベンカルブ、オキサジアゾンであった。また、検出濃度の最高値はIBP 3.0 $\mu\text{g/l}$ 、チオベンカルブ 2.4 $\mu\text{g/l}$ 、イソプロチオラン 2.2 $\mu\text{g/l}$ 、フルトラニル 1.2 $\mu\text{g/l}$ 、シメトリン 1.1 $\mu\text{g/l}$ であった。原水では計11種類が検出され、最高値はIBP 2.6 $\mu\text{g/l}$ 、イソプロチオラン 1.3 $\mu\text{g/l}$ 、フルトラニル 0.67 $\mu\text{g/l}$ 、メチルダイムロン 0.66 $\mu\text{g/l}$ 、チオベンカルブ 0.62 $\mu\text{g/l}$ であり、いずれも昨年度の検出最高値を超えている。浄水では計5種類が検出され、BPMC、オキサジアゾンの検出頻度が高く、**ダイアジノンが8月にオキソン体として1ヶ月間検出された。**

MRダム除草剤の検出期間はダム流入地点では5月中旬～6月中旬の1ヶ月に限られるが、図-4に示すように原水では流入地点での検出より約1ヶ月後から検出され、検出期間はチオベンカルブが80日、オキサジアゾンが100日と長期間 検出されるが、シメトリンは15日程度と短期間であった。この3種類はダムへの流入が同時期にかかわらず原水での検出期間に違いがあることは、シメトリンのダム内での分解が他の2種類に比べ速いためとも考えられる。原水での検出最高値はダム流入最高値の約30%程度である。殺虫、殺菌剤のダイアジノン、BPMC、イソプロチオラン、IBPの流入地点での検出期間は6月中旬～8月下旬であり、検出パターンはそれぞれ異なる。原水では7月下旬～9月下旬までの2ヶ月間検出された。原水での検出最高値はダム流入最高値の60～80%であった。ダム成層期の6月28日にダム中央部にある取水口において、水深別農薬濃度の調査を行ったが、調査時での貯水率は39%であり、その後の調査は渇水による急激な水位低下のため継続できなかった。結果は表層でBPMC、IBPの2種類、中層で7種類が検出されたが、昨年冬季から滞留している深水層では全く検出されなかった。調査日の1ヶ月前からダム流入地点で比較的高濃度で継続して検出された農薬のBPMC、IBP、チオベンカルブ、シメトリンの4種類について、BPMC、IBPは表層から中層にかけて濃度が変化をして検出されているが、除草剤のチオベンカルブ、シメトリンはダム表層では検出されていない。この2種の農薬は環境要因、生物要因等によりダム表層で分解されている可能性がある。**SK浄水場浄水ではダイアジノンがオキソン体として7月下旬～8月中旬に継続して検出され、最高値は0.34 $\mu\text{g/l}$ であった。この浄水場では7月21日から40日間、脱臭処理の目的でオゾン0.5 mg/l 注入しており、この影響でオキソン体への分解が促進された可能性もある。9月1日以降、粉末活性炭処理(乾燥重量換算30 mg/l)を**

行ったため浄水でBPMCが $0.04\mu\text{g/l}$ で一度検出したのみであった。

7) O市水道局の水道水源であるYD川流域および3箇所の浄水場で農薬の調査を実施したが、オキサジアゾンが $1.0\sim 4.0\mu\text{g/l}$ 検出したのみで、その他の農薬類は定量下限値以下であった。

8) KG県HZ町の水道水源であるKS池(ため池)および浄水場の農薬類の調査を行った結果を表-2に示す。農業排水が流入しているため池の水からは、周囲で使用されているチオベンカルブ、PAP、IBPが検出された。また、原水中より農薬の分解物と推測される2,4-ジクロロフェノールと、p-クロロベンジルクロライドおよび、ベンジルクロライドが検出された。浄水場の浄水処理過程では、薬品混和池の処理水からチオベンカルブ、PAP、IBPが検出された。さらに高度浄水処理過程の活性炭処理水からは、PAPが検出された。これより、浄水処理過程で水道原水中に流入している農薬は、PAPを除いて分解されていることが明かとなった。原水で検出された2,4-ジクロロフェノールも活性炭処理水からは不検出であった。p-クロロベンジルクロライドやo-クロロベンジルクロライドは、薬品混和池水と高度浄水処理水の双方から検出された。したがって、農薬分解物の中には活性炭で除去されにくい物質があることが明らかとなった。

9) TG川水系での農薬調査の結果は表-3に示すように、数種の農薬が平成6年度においても検出され、AK浄水場浄水からベンシクロンが $0.15\mu\text{g/l}$ 、フルトラニルが $0.20\mu\text{g/l}$ と微量ながら検出された。

5. 各種農薬の分解性と分解生成物に関する研究

(東京都水道局 菅原弘、河野恭一郎。東京都立衛生研究所 高橋保雄、土屋悦輝。国立公衆衛生院 相沢貴子、真柄泰基、浅見真理、井上剛、久米智久。横浜市水道局 佐野算彦、真田幸夫。奈良県水道局 村井伸顕。大阪市水道局 森口泰男、林広宣、梅谷友康、坂本浩一、寺嶋勝彦。福岡県南水道企業団 木村繁夫。)

水道水源である河川などに農薬が流入し、この河川水が浄水場において塩素処理やオゾン処理を受けたときにどのような挙動をし、どのような分解生成物になるかを検討した。

5-1 チウラムの塩素処理分解生成物に関する検討

チウラムの塩素処理による分解とその生成物について検討した。

浄水の残留塩素濃度に比べチウラム濃度が10倍高い場合には、チウラムに変化は見られない。一方、浄水の残留塩素濃度がチウラム濃度の3~5倍になるとチウラムは瞬時に消失する。浄水処理水には残留塩素が $0.5\sim 1.5\text{mg/l}$ 程度存在することから、高濃度のチウラムが存在しない限り浄水中からチウラムが検出されることはないと言える。

HPLCのフォトダイオードアレイ検出器を利用して、チウラムが完全に分解されるのにどれだけの塩素を必要とするかを検討した結果、チウラムが完全に分解されるのには概ね10

倍当量の塩素が必要であることがわかった。更に 1000 倍当量の過剰の塩素を加えることによりチウラムの S S 結合で切れた、DMDTCA (Dimethyldithiocarbamic acid) が主分解生成物となること明らかとなった。約 10 倍当量の塩素量でチウラムの分解反応を行い、酢酸エチル (またはジクロロメタン) で分解生成物を抽出し、得られた分解物をカラムクロマト (シリカゲル 展開溶媒 30% 酢酸エチル : ヘキサン溶液) により分離精製を行い、一化合物を単離することができた。この化合物は、標準品のマススペクトルおよびライブラリサーチによる解析の結果、TMTU (Tetramethylthiourea) であることが確認されたが、この TMTU が副生成物の一つなのか、それとも精製過程で分解生成物が更に変化したものかどうかについては、今後検討したい。

5-2 イソプロチオランの塩素処理分解生成物に関する検討

殺菌剤イソプロチオランの塩素による分解生成物の同定およびそれらの変異原性と活性炭に対する吸着特性について検討した。バッチ試験による塩素処理実験結果より、分解生成物としてイソプロチオランスルホキシド、マロン酸ジイソプロピル、クロロマロン酸ジイソプロピルおよびジクロロマロン酸ジイソプロピルを同定確認した。イソプロチオランの塩素による分解の経路は図 - 5 に示すように、イソプロチオラン原体自身が塩素により速やかに酸化されスルホキシドを生成し、次に分子内の C = C 二重結合の開裂に伴いマロン酸エステルが生成してさらに塩素化が進むと推測される。また、塩素化が進んだジクロロマロン酸ジイソプロピルは残留塩素共存下において比較的安定であり、実際に 8 月下旬の水道水からこの化合物が 0.07 ~ 0.39 µg/l 検出された。

変異原性試験については、イソプロチオラン、クロロマロン酸ジイソプロピルおよびジクロロマロン酸ジイソプロピルの標準品を被験物質とし、S. thyphimurium TA100、TA98 株および E. coli WP2uvrA/pKM101 株の 3 菌株を用いて行った。その結果、イソプロチオランおよびクロロマロン酸ジイソプロピルは、3 菌株のすべての条件で変異原性を示さなかった。しかし、ジクロロマロン酸ジイソプロピルは、WP2uvrA/pKM101 株に対し S 9 mix の有無にかかわらず変異原性を示し、また、TA100 株の S 9 mix 添加時に変異原性が認められた。

また、粉末活性炭による吸着特性については、イソプロチオラン原体と比べて他の塩素による分解生成物の方が吸着速度および吸着性において低下する傾向が認められた。各分解生成物の水溶解度は不明であるが、分解生成物の中でマロン酸ジイソプロピルの親水性が最も高く、最も低い活性炭吸着性を示し、クロロマロン酸およびジクロロマロン酸エステルでは、塩素の付加によってマロン酸エステルに比べて若干親水性が低下し、活性炭吸着性が高まったものと推測される。

5-3 ジチオピルの塩素およびオゾン処理による分解

ジチオピルは分子内にメチルチオカルボニル基を 2 個有しており、塩素との反応では、このメチルチオカルボニル基のイオウが塩素によって酸化され、メタンスルホン酸とし

て脱離し、結果として加水分解した分解生成物が推定された。そこでジチオピルの加水分解生成物およびそのメチルエステルを合成し、ジチオピルの塩素処理による分解生成物と GC - MS のクロマトグラムおよびマススペクトルを比較したところ、分解生成物は 2 個のメチルチオカルボニル基の内 1 個だけが加水分解したモノカルボン酸(DA-1、DA-1') 2 種および 2 個とも加水分解したジカルボン酸(DA-2)であることが明らかとなった(図 - 6)。

ジチオピルは塩素処理によって分解し、残留塩素濃度 10 mg/ l の時の分解速度は半減期が 4.02 日であり、28 日後には 99.5% が分解した。一方、分解生成物のモノカルボン酸 DA-1、DA-1') は時間経過とともに濃度が上昇し、7 日目にその濃度が最高になり、その後徐々に減少した。また、ジカルボン酸の DA-2 も初期の段階からその生成が認められたが、モノカルボン酸の濃度が最高に達した 7 日目以降その濃度が急激に上昇し、28 日目にはジチオピルからの生成率に換算して約 80% に達した。

以上の結果から、ジチオピルは塩素と反応して分子内の 2 個のメチルチオカルボニル基の内の 1 個が加水分解したモノカルボン酸 (DA-1、DA-1') になるが、ジチオピルの 5 位のメチルチオカルボニル基が加水分解した DA-1 の生成量が、3 位のそれが加水分解した DA-1' の生成量の 2 ~ 3 倍に達した。これはジチオピルをアルカリで加水分解すると DA-1 が選択的に生成し、DA-1' の生成が全く認められないこと、また、DA-1' を酸あるいはアルカリと反応させても加水分解は全くせず DA-1 が定量的に回収され、DA-2 は生成しないことから、3 位と 5 位のメチルチオカルボニル基の反応性は異なり、反応性の順は 5 位 > 3 位と考えられる。この原因としては、5 位、3 位にそれぞれ隣接するトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基の電気陰性度の差によると考えられるが詳細は不明である。DA-2 の生成については、DA-1、DA-1' の濃度が最高値に達した 7 日目以降に濃度が急上昇したことから、DA-1、DA-1' が更に塩素と反応し DA-2 が生成したものと考えられ。またジチオピルと塩素との反応におけるマスバランスは、時間経過とともに徐々に減少したことから、DA-2 は最終生成物ではなく、更に塩素と反応、分解しているものと考えられる。DA-2 からの反応生成物については不明であるが、4 位の炭素の ^{13}C -NMR のケミカルシフトが 148.3mg/ l と通常のピリジンの 4 位の炭素 (120 ~ 130mg/ l) に比べてかなり低磁場にシフトしており、4 位のベンジル位が活性化されていると考えられることから、4 位のベンジル位が塩素化、あるいは酸化された化合物が推定される。

また、ジチオピルの塩素処理の反応機構は、反応の際にメルカプタンの臭気が全くしないこと、酸、アルカリとの反応では 3 位のメチルチオカルボニル基が加水分解しないことから、この反応は、酸、アルカリによる単純な加水分解のようにメルカプタンを生成する反応機構と異なり、塩素による酸化反応であり、メチルチオカルボニル基のイオウが塩素によって酸化された後、メタンスルホン酸が脱離し、結果として加水分解した生成物が生成するものと考えられる。

ジチオピルはオゾン処理によっても分解し、反応開始から 45 分後の残存率は 13.5% であり、本反応で同定できた分解生成物は塩素処理による分解生成物と全く同一の DA-1、

DA-1'並びに DA-2 の 3 種類が同定された。塩素処理の場合はそれぞれの生成物の生成率の経時変化から、最初に DA-1、DA-1'が生成し、更にこれらが塩素により分解して塩素に対して比較的安定な DA-2 になると推定された。しかし、オゾン処理では 3 種類の生成物が確認されるが、その生成率の合計は 35.6 ~ 48.8%で塩素処理をした場合 (82.6 ~ 94.7%) と比較して低く、また、反応液中の DA-1、DA-1'の濃度は徐々に上昇した後低下する傾向が認められ、DA-2 の濃度は時間経過と共に上昇する傾向が認められた。一方、DA-2 の経時変化を生成率で見ると、徐々に上昇したのち低下している。したがって、ジチオピルとオゾンとの反応では、一次分解で DA-1、DA-1'が最初に生成し、更に分解して一部は DA-2 を生成するが、大部分は他の生成物に変化すると考えられる。そこで、DA-1 および DA-2 のオゾンによる分解を行ったところ、DA-1 のオゾン処理での分解速度はジチオピルに比較して遅く、反応開始から 45 分後の DA-1 の残存率は 65.6%であり、分解生成物として DA-2 が 8.4%の生成率で検出され、また、DA-2 のオゾン処理での分解速度は DA-1 より更に遅く、反応開始から 45 分後の DA-2 の残存率は 77.6%であり、分解生成物の確認はできなかった。これらの結果から、DA-1 とオゾンとの反応では DA-2 が生成する反応経路が主ではなく、二次分解の反応経路は別に存在すると考えられる。水溶液中でのジチオピルのオゾンによる分解に関連して、有機溶媒中でジチオピルとオゾンとの反応を検討したところ、有機溶媒 (アセトン、エタノール、メタノール) 中では全く分解せず、30%水含有メタノール中で僅かではあるが分解が認められた。この結果から、水溶液中でのオゾンとの反応にヒドロキシルラジカルの関与が示唆された。そこでジチオピルとフェントン試薬 (過酸化水素 - 金属塩) との反応を検討したところ、フェントン試薬の金属塩として硫酸第一鉄を大量に使用した場合、ジチオピルの分解速度は非常に速く 20 分後には全て分解した。一方、分解生成物は、DA-1、DA-2 が少量生成するのが確認されたが、これらも時間の経過に伴って分解、消失した。そこで、硫酸第一鉄の量を減らし、反応条件を緩和したところ、ジチオピルの分解速度は遅くなり、分解生成物も塩素処理、オゾン処理と同様に、DA-1、DA-1'、DA-2 の 3 種類が確認され、これらの分解生成物の生成率の合計も 62.8 ~ 86.8%であった。これらの結果から、ジチオピルはフェントン試薬 (ヒドロキシルラジカル) と容易に反応して分解し、DA-1、DA-1'を生成するが、これらは更にヒドロキシルラジカルと反応して、一部は DA-2 を生成するが、大部分は他の分解生成物に変化すると考えられる。

5-4 カ - バメイト系農薬等の塩素処理分解物に関する検討

カ - バメイト系農薬のチオベンカルブ、チオベンカルブとベンゼン環等を含む主要部分が酷似している NAC、エスプロカルブと、ベンゼン環を有し塩素処理によって比較的カ - バメイト系農薬と同様の分解物を生成すると推測される IBP、ナプロパミド、TCIP、CNP、オキサジアゾン、フサライド、MEP、PAP の塩素処理による分解性およびその分解生成物について検討した。

チオベンカルブおよびエスプロカルブの塩素処理分解生成物として、既知であるクロロ

ベンジルクロライド、クロロベンズアルデヒド、クロロベンジルアルコ - ル、クロロ安息香酸、およびクロロトルエンが確認された。これら分解生成物の生成は、塩素濃度の増加に伴い増加傾向にあり、チオベンカルブの最大 17%、エスプロカルブの最大 23% が分解生成物に変化していた。これらの農薬は塩素処理によってクロロトルエン、クロロベンズアルデヒド、クロロベンジルアルコ - ルを早期に生成し、その後それらの分解生成物が更に分解されて、クロロ安息香酸やクロロベンジルクロライドに変化するものと推測される。

(図 - 7)

I B P の塩素分解生成物として、クロロベンジルクロライドおよびクロロベンジルアルデヒドが確認された。I B P は比較的塩素分解性が低い、早期にクロロベンズアルデヒド、クロロベンジルアルコ - ルが生成され、その後クロロ安息香酸に変化すると考えられる。

M E P と P A P は塩素による分解性が高く、双方でクロロベンズアルデヒドが検出された。また、これら P = S を構造的に有する有機リン系農薬は酸化反応によりオキソン体 (P = O) を生成したが、その後チオベンカルブと同様にクロロベンズアルデヒド等の芳香族化合物を生成することが認められた。

T C T P およびフサライドは塩素による分解性が低く、テトラクロロテレフタル酸メチルとテトラクロロベンゼンジオ - ルと推定される分解生成物を微量ながら検出した。

ベンゼン環を有するチオベンカルブ等とは構造形態が異なるナフタレン構造を有する N A C、ナプロパミドは塩素による分解性が高く、双方から各々最大 78.9%、46.8% の 1 - ナフト - ルが検出された。また、ナプロパミドから 4 - クロロ - 1 - ナフト - ル (0.4%)、および N A C からナフタレン (0.7%) も特異的に検出された。

C N P とオキサジアゾンは、塩素によって各々 60 分後に 100% 分解されることが確認されたが、分解生成物を同定するには至らなかった。

5-5 オゾン処理による農薬の分解に関する検討

河川水 7 l に 32 種類の農薬各 100 μg を添加し水中オゾン濃度約 4mg/l で行った。オゾンによる分解の反応速度は一次式に従うと考えられたので、速度係数を最小二乗法により求め半減期を計算した。各農薬の分解性は表 - 4 に示す通りである。

1) 有機リン系農薬：検討対象農薬はモノチオホスフェイト型でその半減期はブタミホスの 2.4 分から M E P の 9.1 分とすべて短時間であった。ホスホロチオエイト型のダイアジノン、M E P、イソキサチオンよりもアミドチオエイト型のイソフェンホス、ブタミホスやホスホノチオエイト型の E P N が反応性が高かった。

2) カルバメート系農薬：N - メチルカルバメート系農薬 7 物質の半減期はベンゼン環の置換基により異なり、N A C の 7.4 分から M I P C の 57.8 分であった。o - 位に置換基を持つ農薬で、イソプロポキシ基を持つ P H C が sec - ブチル、イソプロピル基を持つ B P M C、M I P C より分解性が高かった。また 3,4 -、3,5 - 位にメチル基を 2 個有する M P M C、X M

Cは3-位にメチル基を1個有するMTMCより分解が速く、置換基の影響が見られた。チオカーバメイト系農薬であるチオベンカルブの半減期は7.4分と小さく、硫黄やN-アルキルを持つため反応性が高いと推定された。

3)塩素系農薬：PCNB、TCTP、フタライドおよびTPNは反応性を殆ど示さなかった。これらの農薬はベンゼン環の各位に塩素、ニトリル、ニトロ等の電子吸引基が置換しているため不活性と考えられた。4)酸アミド系農薬：CONH結合を持つ酸アミド系農薬4物質の半減期は1.3~6.3分と小さく反応性が高かった。メプロニル、フルトラニルはイソプロポキシ基、プロミサミドは三重結合、ナプロパミドはナフタレン骨格を持つためにオゾンに酸化され易いと推定される。5)その他の農薬：ヘテロサイクリック系農薬のオキサジアゾンの半減期は7.5分と小さかったが、CATは21分と大きく、トリアジン骨格がオゾンに対し安定であることが示唆された。ジフェニルエーテル系農薬のCNP、X-52の半減期は17.3、19.3分とほぼ同程度であり、エーテル結合がオゾンに対し安定であることが示唆された。ジニトロアニリン系農薬のペンデイメタリン、スルファイド系農薬イソプロチオランの半減期は2.6、3.4分と反応性が高かった。塩素処理と比較すると一般にオゾンは反応性が高く、プロミサミド、メプロニル、フルトラニル、ペンデイメタリン等のように塩素と反応しない物質についても分解性を示した。

オゾン処理による分解生成物質は次の通りであった4)。

1)有機リン系農薬：チオホスホリル結合($P=S$)を持つ物質がホスホリル結合($P=O$)に酸化されオキソン体を生成した。また各農薬から R_3-OH の加水分解物を、その他置換基に依存しリン酸トリメチル、リン酸トリエチルの生成が見られた。MPPではMPP-スルホキシド、スルホン、スルホキシドオキシソンの生成を確認した。

2)カルバメート系農薬：N-メチルカルバメート系農薬でMTMC、MPMCは側鎖のメチル基のアルデヒドへの酸化が見られたが、加水分解反応は見られなかった。水道法水質基準項目であるチオベンカルブは塩素処理生成物と同様に4-クロロベンジル骨格の酸化による4-クロロベンズアルデヒド、4-クロロベンジルアルコール、4-クロロ安息香酸の生成が見られた。

3)酸アミド系農薬：メプロニル、フルトラニル、プロミサミドから酸化および加水分解生成物であるベンツアミド、安息香酸の生成が見られた。その他ジフェニルエーテル系農薬のシマジン、オキサジアゾン反応性が低かった。また、ベンゼン環の各位にニトリルおよびニトロ等の電子吸引基が置換している塩素系農薬は反応性を示さなかった。

6. 農薬類の安全性評価調査

(福岡県保健環境研究所 近藤紘之、鳥羽峰樹、永瀬誠、緒方健。八戸圏域水道企業団 川崎勇次。山梨大学 中村文雄、藤森洋、渡辺知之、大野健治。国立衛生試験所 神野透人、埴岡伸光、豊岡利正、西村哲治、安藤正典。)

水系に流出した農薬類やその分解生成物は水系の生態系に影響を及ぼし、また浄水処理過程での塩素処理分解生成物もヒトへの毒性を有する可能性があることから、それらの安全性評価に関する調査検討を行った。

6-1 農薬類の培養ラット肝細胞による *in vitro* 毒性評価

農薬とその塩素処理生成物あるいは土壌環境中での代謝物について、培養ラット肝細胞による *in vitro* 毒性評価を行った⁵⁾。本研究で対象とした化合物は、除草剤チオベンカルブとその塩素処理生成物である4-クロロトルエン、4-クロロベンジルクロライド、4-クロロベンジルアルコール、4-クロロベンズアルデヒドおよび4-クロロ安息香酸、ジフェニルエーテル系除草剤CNP、クロメトキシフェン、ピフェノックスおよびCNPの還元体であるCNPアミノ体、殺菌剤 イソプロチオランの塩素処理により生成するジイソプロピルマロン酸、ジイソプロピルクロロマロン酸およびジイソプロピルジクロロマロン酸である。また、生体影響の評価指標としては、細胞質に局在する乳酸脱水素酵素 (LDH) の培地中への漏出をもとに算出した細胞生存率⁶⁾に加え、脂質過酸化、ポルフィリン類の蓄積、異物代謝酵素の誘導などを、予想される各化合物の毒性発現機構を考慮して適宜採用した。

細胞生存率でみると、これらの化合物の中では4-クロロベンジルクロライドが最も肝細胞毒性が強く、そのLC50は0.17mMであった。ついで、CNPアミノ体 (LC50は約0.35mM)、チオベンカルブ (0.69mM)、4-クロロトルエン (1.2mM)、ジイソプロピルクロロマロン酸およびジイソプロピルジクロロマロン酸 (いずれも約2mM)、4-クロロベンジルアルコールと4-クロロベンズアルデヒド (いずれも4.6mM) の順であった。また、4-クロロ安息香酸とジイソプロピルマロン酸の場合には、溶解度を超えない濃度範囲では細胞生存率が50%以下に低下することはなかった。

化学物質の毒性発現には(消化管からの)吸収、分布、代謝、排泄などの過程が密接に関連しており、*in vitro* における細胞毒性の強さと *in vivo* における(急性)毒性の強さとは必ずしも相関しない可能性がある。ただし、MEIC (Multicenter Evaluation of *In Vitro* Cytotoxicity)⁴⁸⁾ 化合物について培養ラット肝細胞に対するCT50 (50%の細胞に形態変化あるいは致死が認められる濃度)と経口LD50値とを比較した結果では、両者の間で有意な相関 ($r=0.80$) が得られるという報告もある。したがって、本研究で明らかになった各化合物の肝細胞毒性も、*in vivo* における急性毒性を概ね反映しているものと考えられる。

TBARS (チオバルビツール酸反応物質)⁷⁾ について検討を行った化合物では、4-クロロベンジルクロライド、4-クロロベンズアルデヒド、ジイソプロピルクロロマロン酸およびジイソプロピルジクロロマロン酸についてTBARSの増加がみられ、肝細胞毒性の発現に脂質の過酸化が関与していることが明らかになった。また、ジイソプロピルクロロマロン

酸およびジイソプロピルジクロロマロン酸については、エステラーゼ阻害剤 BNPP とチトクローム P450 阻害剤 SKF-525A を用いた実験から、エステル型化合物の方が加水分解により生じるカルボン酸化合物よりも肝細胞毒性が強く、図 - 8 に示すように TBARS の生成量も多いこと、さらにジイソプロピルジクロロマロン酸はチトクローム P450 により代謝されることにより脂質過酸化を引き起こし、肝細胞毒性を発現することが明らかになった。脂質過酸化による細胞毒性の発現には、細胞膜の損傷による直接的な細胞死と過酸化脂質の二次的な反応で生じるアルデヒド類の毒性、という 2 つの機構が考えられている。この過程で生成するアルデヒド類の中には、マロンジアルデヒドや 4-ヒドロキシノニアルのように変異原性をはじめとする多様な生物活性をもつものもあり、慢性毒性あるいは発癌性との関連から重要な毒性機構であるといえる。

ジフェニルエーテル系除草剤は一般的な作用機序としてプロトポルフィリノーゲン 酸化酵素を阻害することが明らか

にされている。そこで、CNP、CNP アミノ体、クロメトキシフェンおよびビフェノックスについて、ラット肝細胞におけるポルフィリン類の蓄積作用を検討した。その結果、図 - 9 に示すように CNP、クロメトキシフェンおよびビフェノックスはいずれも同程度のポルフィリン蓄積を引き起こし、

その EC50 値は 30 ないし 80mM であった。これに対して、CNP アミノ体には弱いポルフィリン蓄積作用しか認められず、最高でも CNP の約 20% であった。また、いずれの化合物の場合も蓄積した主要なポルフィリン種はプロトポルフィリン であり、その 50 ないし 80% に相当するコプロポルフィリンが含まれていた。肝細胞に蓄積したポルフィリン種が直接的に細胞毒性を発現するという証拠はない。ただし、ポルフィリン合成系の最終産物であるヘムは、後述するチトクローム P450 やカタラーゼなど生体にとって重要な酵素の構成分子であり、ジフェニルエーテル系除草剤によるポルフィリン合成系の阻害は、長期的にみた場合、生体異物や酸化的ストレスに対する生体の防御力を低下させる可能性がある。事実、プロトポルフィリノーゲン 酸化酵素に障害をもつ遺伝性疾患である異型ポルフィリン症では、薬物投与などが誘因となって発症することが知られているが、これにチトクローム P450 の機能不全が関与していると考えられている。ジフェニルエーテル系除草剤以外にも、鉛などの金属や四塩化炭素、PCB などの有機化合物がポルフィリン合成系に影響をおよぼすことが明らかにされており、ポルフィリン代謝異常の毒性学的な意義についてさらに検討を行う必要があると考えられる。

生体異物の代謝は重要な肝機能のひとつであり、多くの環境汚染物質が肝臓で親水性の化合物に代謝されたのちに排泄されること、あるいは逆に反応性に富む化合物に代謝されて毒性を発現することが明らかにされている。このような異物代謝に関与する酵素として、チトクローム P450 とよばれる一群の酵素が知られている。本研究では異物代謝酵素活性として、主として P450 1A1 に依存する EROD 活性と P450 2B に依存する PROD 活性を測定した (9) (10)。その結果、4-クロロ安息香酸とクロメトキシフェンは培養ラット肝細胞の

EROD 活性を、クロロベンジルアルコール、CNP アミノ体およびピフェノックスは PROD 活性を誘導することが明らかになった。典型的な P450 1A1 の誘導物質である TCDD は mg/ l オーダーの濃度で培養肝細胞の EROD 活性を顕著に誘導するが、4-クロロ安息香酸とクロメトキシフェンによる EROD 活性の誘導は数十 mM 以上の曝露濃度でのみ認められた。したがって、これらの化合物が単独で TCDD に類似した作用を引き起こすことは考えられない。しかし、P450 1A1 は Ah レセプターを介して誘導されることが証明されており、これらの化合物による相加的な影響も考慮する必要がある。ジイソプロピルマロン酸類に曝露した肝細胞では EROD 活性および PROD 活性の誘導はみられなかった。しかし、抗 P450 抗体を用いて免疫化学的な検討を行った結果、ジイソプロピルクロロマロン酸の曝露によりペルオキシゾーム増殖にともなって誘導される P450 4A1 が上昇することが明らかになった。げっ歯類に限っていえばペルオキシゾーム増殖と肝発癌とは密接な関連があるという報告があり、ジイソプロピルクロロマロン酸も *in vivo* においてマウスあるいはラットに肝癌を引き起こす可能性は十分に考えられる。ただし、このペルオキシゾーム増殖という現象には顕著な種差がみられるため、直ちにヒトに対して有害であるとは結論できない。

6-2 農薬の水中での挙動とメダカへの毒性および蓄積性

本研究に使用する農薬検索の目的で、PCNB、クロロプロピレート およびピンクロゾリン の 3 種の農薬を選び、その水中での挙動、メダカへの毒性および蓄積性の検討を行った。また、魚類を用いた農薬類のモニタリング手法の開発研究を行った。

(1) 農薬のメダカへの毒性の発現特性

除草剤 CNP、プレチラクロール、殺虫剤 MEP、NAC、殺菌剤 IBP、イソプロチオランの 6 種類の農薬について、塩素処理による農薬の毒性変化を調査することを目的に、ヒメダカを用い急性毒性試験を行った。

実験は径 15cm、高さ 3.5cm のシャーレに市販ヒメダカ(体長 2.0cm ~ 2.5cm、体重約 0.3g) 7 匹を入れ、試験水 200ml とし 25℃ の恒温槽で行った。試験水は、蒸留水に遊離残留塩素濃度が 1.0mg/ l、2.0mg/ l となるよう次亜塩素酸ナトリウムを添加した。これに農薬濃度が 48 TLM 値となるように調整し、25℃ の暗室で 1 時間反応させた後、チオ硫酸ナトリウムで次亜塩素酸ナトリウムを除去し実験をおこなった。その結果、各農薬とも遊離残留塩素濃度が 1.0mg/ l、2.0mg/ l による毒性の違いは見られなかった。毒性が対照群とほぼ変わらない農薬としては CNP、NAC、イソプロチオランの 3 種類、対照群に比べ強まった農薬はプレチラクロール、対照群に比べ弱まった農薬は MEP、IBP の 2 種類であった。

PCNB、クロロプロピレートは暗所において長期間安定であったが、ピンクロゾリンは暗所でも濃度低下が認められた。PCNB、クロロプロピレートは共に光分解を受けるが、その程度は PCNB の方が大きい。ピンクロゾリンでは明確には認められなかった。静置状態でも、PCNB、ピンクロゾリン共に蒸散する。クロロプロピレートは静置状態

での蒸散は小さいが、曝気などにより蒸散作用が加速される。3種類の農薬のメダカへの蓄積は水中濃度と比例関係にあり、その生物への濃縮係数は、PCNB = 581、ピンクロゾリン = 382、クロロプロピレート = 2341 であり、蓄積され易さの順位は以下の通りと考えられた。

クロロプロピレート > PCNB ピンクロゾリン

3種農薬混合液の48時間LC50値は0.69mg/lであったが、蓄積性等から考えるとクロロプロピレートの毒性効果が大きかったものと推定された。クロロプロピレート体内蓄積実験結果からは、水中の農薬濃度が低いほど死までの接触時間は長くなり、結果として、蓄積濃度が高くなっていく傾向が見られた。

また、 $TC = \alpha A c$ 〔接触時間：T(h)、水中濃度；C (mg/l)、蓄積量：Ac(mg/kg)、 α ：定数〕において、メダカでは $\alpha = 6.7 \times 10^{-2}$ 、ブルーギルでは $\alpha = 3.6 \times 10^{-2}$ の値を平均的にとるものと考えられた。

(2) 魚類の呼吸活性の影響を用いたモニタリング手法

電極を取り付けた仕切り板の間に供試魚を入れ、検出された電圧変化を増幅器で増幅し、これをコンピュータに入力すると共に、記録計に記録する方式で魚の呼吸活性変化を測定した。

その結果、以下のことが明かとなった。魚類の鰓蓋運動に由来する電圧変化を検出するためには、ノイズを除去する必要があるが、適切なLPF：TCの組合せは魚種、測定試水条件により異なるものと予想された。測定水槽への供試水流量の増大はノイズ発生の原因となるため可及的に少なくすべきと考えられるが、その最小流量は平均的魚類の酸素消費量；200.02ml/Hr/kgを確保しなければならない。呼吸運動波形は魚種により特徴的な変化を示す。また、経日的、経時的な変化を示す。したがって、魚類の呼吸波形変化に基づいて有害物質を検知するためには、これら変化に対応出来る解析方法を検討する必要がある。

平常時における傾向変動成分、周期変動成分を除去した時系列データに基づいて許容変動範囲を設定する方式により解析したが、この解析方法で農薬への応答を効果的に検出できることが明かとなった。

そこで、クロロプロピレート0.0001~10.0μg/lに対して2時間間隔で曝露した急性毒性実験と0.66mg/lのクロロプロピレートを長時間曝露した亜急性毒性実験（低濃度長時間曝露）を行った。その結果、0.005~0.01μg/lで呼吸回数が最も感度が高くなる結果が得られたが、用いた3評価指標とも確実に応答するのは0.5~1.0μ/lであった。

亜急性毒性実験からは、クロロプロピレートの低濃度長時間曝露により、ブルギルの呼吸が平常時の状態から日毎に乱れてゆき、死の直前まで2次的な影響を受けて変化していることが認められた。また、平均濃度が0.66μg/l程度のクロロプロピレートに曝露されるとき1週間後近傍から顕著な応答を検出し得るものと考えられた。なお、この顕著な応答は体内蓄積量は約2000mg/kg程度に達した時点から発現していたと推定された。これ

らの結果から、淡水魚（ブルーギル）の呼吸活性変動を評価指標とすることにより、 $\mu\text{g}/\text{l}$ オーダーのクロロプロピレートの突発的混入を検知でき、更に、低濃度長時間曝露による亜急性毒性の発現も検知し得るものと考えられた。

6-3 オオミジンコによる毒性評価

ジチオピルの塩素およびオゾン分解の反応液のオオミジンコに対する毒性は、共に原体より弱かった。この結果は分解生成物の主なものが、モノカルボン酸およびジカルボン酸であったが、それらの標準物質の毒性は $10\mu\text{g}/\text{l}$ まで観察されなかった事実と一致していた。

有機リン系殺虫剤およびそれらのオキシソンのオオミジンコ、ヌカエビを用いた急性毒性試験を行った。原体とオキシソンの生物毒性は、ヌカエビを用いた場合には原体の方が強く、オオミジンコを用いた場合にはイソキサチオンを除いてオキシソンの方が強い傾向であった。しかし、原体とオキシソンの毒性は、MEPを除けば淡水性甲殻類に関する限り、オキシソン体が特別に毒性が高くなるような結果は得られなかった。

なお、上記農薬の変異原性試験を YG-1021、1024、1026、1029 の菌株を使用して、 $\pm\text{S9mix.}$ の条件で実施したところ、MEP およびそのオキシソン体が YG-1026、 $\pm\text{S9mix.}$ で、また、ジチオピルの分解生成物 DA-1 が YG-1026、 $+\text{S9mix.}$ で非常に弱い変異原性が認められた。

7. 農薬類の環境動態に関する研究

（北海道大学 丹保憲仁、亀井翼、松井佳彦。福岡県保健環境研究所 近藤紘之、石黒靖尚。）

7-1 農薬類の流出特性に関する調査

農薬などの有害化学物質が上水道水源に散布されると、農薬は降雨によって土壤中を移動し河川へ流出する。その場合、どのようなタイプの農薬が、どのような気象条件（降雨強度や降雨継続時間）で、どのような特性の流域からどの程度上水道の水源河川に流入するかを定量的に明らかにすることが必要がある。そこで、1) 農薬の土壌吸着性と農薬・土壌の性質の定量的関係を検討し、2) 飽和土壌中における農薬の一次元移動実験を行い、農薬の土壌における移動の支配因子の一つである分散係数の定量化を行った。3) さらに、水分の土中における不飽和浸透式と農薬の分散移動式を連結し、土層における農薬の2次元移動解析を行い、降雨による斜面中からの水分移動と農薬移動を解析し、ハイドログラフと流出濃度変化曲線の関連について検討した。

実験に用いた農薬として、農薬で水溶解度が大きく異なるシマジン（ $5\text{mg}/\text{l}$ ）、ダイアジノン（ $40\text{mg}/\text{l}$ ）、アシュラム（ $4000\text{mg}/\text{l}$ ）、ヒドロキシイソキサゾール（ $85000\text{mg}/\text{l}$ ）を選定した。実験に用いた土壌は、火山灰土壌、酸性褐色森林土壌、腐食土壌、泥炭地土壌といったタイプの違う6種類である。これらの農薬と土壌を用いて、回分吸着実験を行っ

た。その結果、吸着等温線は全ての土壌と農薬についてヘンリー型で表現できた。

そこでヘンリー係数と土壌構成成分との関係について検討を行った。農薬の吸着に関与する土壌成分を有機成分および無機成分に分けて考える。有機成分はフミン質に代表される腐食成分と考えられるので、土壌から 1 %NaOH で抽出される成分の有機成分量（紫外部 260nm の吸光度、E260）を指標とした。土壌の有機成分、粘土成分および土粒子本体の 3 つの成分量を説明変数とした重回帰分析を行って得られる係数を代入して得られた土壌のヘンリー係数と実験値の関係を例えば土壌中の有機成分および粘土成分のヘンリー係数を求め、これに泥炭地フミン質およびカオリンに対する各農薬のヘンリー係数を求めたところ図 - 10、11、に示す結果を得た。すなわち農薬の土壌に対する吸着が土壌中の粘土および有機成分に由来することが明らかとなった。

土壌を充填したカラムに農薬溶液を通水し、ステップ応答とインパルス応答実験を行い、一次元の移流分散式により分散係数を算出した。分散係数は流速によって異なり、水分移動平均流速の冪関数として表現した。実験で得られた流速と分散係数との関係を過去において粘土や砂、ビーズなどのモデル物質によって求められたデータと合わせて図 - 12 に示す。

これらの結果を基にして、水の不飽和浸透式と農薬の移動式を連結した解析法の開発と、その解析法による農薬の流出解析を試みた。すなわち、土層中における溶質の移動は、溶質を運ぶ媒体である水分の移動を記述する式と丘陵地を想定し、降雨による雨水流出と農薬流出の関連について数値計算により検討を行った。図 - 13 に降雨のハイトグラフと斜面からの水分流出量のハイドログラフ、流出農薬濃度を示す。図に示すとおり降雨終了から数日以上経過後に農薬濃度は単調増加を開始した。しかし、降雨が継続中には斜面端からの流出は生じていない。これは、斜面長さ方向の移動が、土壌深さ方向の移動に比べ、小さいことによるものである。さらに、降雨継続時間、斜面長、ヘンリー係数の 3 種類の変数を様々に組み合わせてシミュレーションを行ったところ、降雨継続時間の減少およびヘンリー係数の増加と共に流出濃度は大きく低下することが明らかとなった。

7-2 ゴルフ場内井戸の農薬出現特性

福岡県内のゴルフ場内の井戸水を調査したところ、かなりの頻度で農薬が検出された。その中でもとくにテルブカルブ（MBPMC）は検出率が 60%（n=0）と高く、検出濃度も約 10 μg/l と井戸水としては高かった。そこで過去に MBPMC の使用歴のあるゴルフ場を選定し、ゴルフ場内の井戸水および調整池の MBPMC およびその分解生成物の調査を行った。その結果、MBPMC は全ての井戸水から検出され、また、図 - 14 に示した分解生成物のうち 7 が主生成物として、4、6、9、がこれに次いで検出された。このように MBPMC が井戸水から検出される原因を解明するため、農薬の土壌

吸着係数の測定、カラムからの溶出実験等で検討した。その結果、MBPMC、プロピザミドはシマジンと異なり、ゴルフ場のフェアウェイの土壌のように有機物含有量が多い土壌中では移動速度が遅いが、有機物含有量の少ない真土、砂中での移動速度は速いことが明らかとなった。このことから、ゴルフ場のように芝生を育成するため極表層だけの土壌を改良し、また、排水のために集水管を埋設している地域で散布されたMBPMCは砂、真土中での移動速度が速いため、埋設された集水管から流出する一方、一部は垂直方向へも移動し、地下水から検出されるものと考えられる。

8．農薬および分解生成物の処理に関する研究

(仙台市水道局 高橋清。新潟市水道局 高橋正。横浜市水道局 佐野算彦、松下哲巳。大阪市水道局 坂本浩一。)

水道水源である河川等の流域で使用された農薬などの化学物質が水道原水中に存在している。これらの農薬などについての水源管理や浄水プロセスの適切な設計運転を行うには、浄水処理過程での挙動を含めた除去性について検討する必要がある。そこで、凝集沈殿砂ろ過という標準的な浄水処理システムにオゾン酸化処理あるいは活性炭吸着処理を付加した高度浄水処理の農薬類などに対する処理特性を明かにする研究を行った。

8-1 粉末活性炭吸着による農薬の除去

CNPの暫定水質管理指針が定められたことにより、CNPの使用がなくなり、これに代わる農薬の利用が増加するものと考えられる。そこで、CNP、CNPアミノ体および代替農薬について粉末活性炭の吸着性について実験を行った。実験はCNPのほかジフェニルエーテル系ではCNPアミノ体、ピフェノックス(CNP代替農薬として多くの県で指定) およびクロメトキシニル、酸アミド系ではプレチラクロール、カーバメート系ではチオベンカルブの6成分を除去対象成分とした。実験は水中農薬濃度で1 µg/lの条件で粉末活性炭との接触時間を30分間とし、農薬および活性炭の濃度を变化させる吸着実験を行った。

吸着実験結果は、昨年度ペンシクロン、プロベナゾール、イソプロチオラン、ピロキロン、フサライド、フルトラニル、IBP、トリシクラゾール、EDDPについて得られた結果と併せて表-5に示した。CNP、CNPアミノ体やその代替農薬類でも粉末活性炭との接触時間を30分間とすることにより、ドライ換算で20mg/lの活性炭で除去されることが明らかとなった。この結果は、いずれの農薬も凝集沈殿では除去されず、ドライ換算の粉末活性炭5mg/lでフサライド、トリシクラゾールは100%除去され、他の農薬も80%以上の除去率であった。したがって、調査した9農薬と同様に通常水中から検出される程度の濃度であれば粉末活性炭10~20mg/l注入で十分除去可能であった。

8-2 高度浄水処理による農薬の除去

水道原水の悪化に対応するため標準的な浄水処理にオゾン処理および活性炭吸着処理を付加した高度浄水処理を行うため、高度処理実証プラントにおける農薬類の除去性について調査を行った。

高度浄水処理プラントは凝集沈澱処理水にオゾン酸化処理および粒状活性炭吸着処理する工程を付加したもので、日処理量は1 m³・時間の処理能力を有する。この原水に表 - 6 に示す 11 農薬を所定の濃度になるよう添加して、各工程での処理効果を調べた。なお、オゾン接触槽内オゾン濃度は 0.5mg/ l および 1.0mg/ l の 2 水準、活性炭吸着層厚さを 60cm (SV=16 m/h) および 90cm (SV=11m/h) とする 2 水準で実験を行った。

M E P は、オゾン濃度 0.5mg/ l の処理では、各濃度でも 30% 程度の低い除去率しか示さなかったが、1.0mg/ l の条件下では高濃度条件であっても 90% の高い除去率を示した。オゾン処理によって分解されなかったフェニトロチオンは活性炭層厚 60cm の条件でも全て除去された。ダイアジノンは、オゾン濃度 0.5mg/ l の処理で、低濃度条件下では 70%、中・高濃度条件では 30% 程度の除去率しか示さなかった。しかし、1.0mg/ l の条件下では高濃度条件であっても 90% の高い除去率を示した。オゾン処理によって分解されなかったダイアジノンは活性炭層厚 60cm の条件でも全て除去された。T P N は、オゾン濃度 0.5mg/ l の処理ではいずれの濃度条件でも 5 % 以下の低い除去率しか示さなかった。オゾン濃度 1.0mg/ l の条件下では低濃度の T P N は 100% 除去されたが、中・高濃度条件であっても 30% 程度の除去にとどまった。しかし、オゾン処理水中に残存した T P N は活性炭層厚 60cm の条件でも全て除去された。アシュラムは、オゾン濃度 0.5mg/ l の処理で、低濃度条件で 100%、中濃度条件で 95%、高濃度条件で 85% と、他の農薬に比べて高い除去率を示した。なお、オゾン処理水中に残存するアシュラムは活性炭層厚 60cm の条件でも全て除去された。クロルピリホスは、オゾン濃度 0.5 mg/ l の処理で、低濃度条件で 72%、中濃度条件で 54%、高濃度条件で 5 % と農薬の濃度によって除去率に大きな差異があった。しかし、オゾン濃度 1.0mg/ l の条件下では低・中濃度条件では 100% の除去、高濃度条件では 87% の除去率を示した。なお、オゾン処理水中に残存するクロロピリホスは、活性炭層厚 90cm の条件でも完全に除去することはできなかった。イソキサチオンは、オゾン濃度 0.5mg/ l の処理で、低濃度条件で 69%、中濃度条件で 60%、高濃度条件で 13% と農薬の濃度によって除去率に大きな差異があった。しかし、オゾン濃度 1.0mg/ l の条件下では、低・中濃度条件で 90 ~ 100% の除去率を示した。なお、オゾン処理水中に残存するクロロピリホスは、活性炭層厚 90cm の条件でも完全に除去することはできなかった。C A T は、オゾン濃度 0.5mg/ l の処理でいずれの条件でも 20 ~ 30% と低い除去しか示さなく、1.0mg/ l の条件下でも 50 ~ 60% 程度の除去率を示すにとどまった。しかし、オゾン処理水中に残存した C A T は活性炭層厚 60cm の条件でも全て除去された。プロミサミドは、オゾン濃度 0.5mg/ l の処理で、低濃度条件で 72%、中濃度条件で 47%、高濃度条件で 45% と農薬の濃度によって除去率に大きな差異があった。しかし、オゾン濃度 1.0mg/ l の条件下では低・中濃度条件では 90 ~ 100% の除去率を示した。なお、オゾン処理水中に残存したプロ

ミサミドは活性炭層厚 60cm での条件でも全て除去された。ペンダイメタリンは、オゾン濃度 0.5mg/ l の処理でいずれの条件でも 70～80%の除去率を示し、オゾン 1.0mg/ l の条件下では完全に除去された。CNP は、オゾン濃度 0.5 mg/ l の処理では除去率に大きな差異が見られた。さらに、1.0mg/ l の条件下であっても、低濃度条件で 50%、中濃度条件で 90%、高濃度条件では全く除去されなかった。また、活性炭層厚 60cm では除去されなく、その除去には活性炭層 90cm が必要であった。

これらの結果、農薬の中にはオゾン処理によって分解しにくいものも存在するが、活性炭吸着処理を適用すれば除去できることが明らかとなった。

粒状活性炭厚 140cm で濾過速度(LV)240m/日で運転している粒状活性炭層流入水に農薬 14 種類を添加して処理実験を行った。多くの農薬は活性炭に吸着除去されることが明らかとなった。しかし、フルトラニルは図-15 に示すように粒状活性炭には除去されないことが明らかとなった。なお、フルトラニルはオゾンにより分解されることができるので、農薬類を適正に処理するためには、オゾンおよび粒状活性炭吸着の組み合わせが必要であると考えられる。

9. 本研究により得られた成果

全国 8 地域において県単位あるいは地域単位での農薬の使用量を調査した。その結果、除草剤の CNP とチオベンカルブは、どの地域でも使用量が多い。しかし、全国的に見ると農薬の使用量は減少傾向にある。公共用水域の農薬類の情報を簡便に管理、利用できることを目的とする WINDOWS 上で動作するリレーショナルデータベースソフト ACCESS を用いて、農薬のデータベースの構築を行った。

農薬およびその分解生成物の分析法の開発を行った。水道水質基準の基準および監視項目、ゴルフ場使用農薬および水田で使用されている主要農薬 41 種について開発した固相抽出 - GC / MS 法による一斉分析法は、基準値、または指針値の示された農薬について定量下限値が基準値、または指針値の 1/10 以下であり、その他の農薬についても同等レベルの感度をもって測定できるものである。また、固相として PS-2、Excel pak-SPE-GLF、PS-1 の 3 種類を比較検討したが大きな差異は認められなかった。抽出方法の加圧方式と吸引方式でも大きな差はみられないが、加圧方式の方が通水速度を一定に設定でき、分析精度も吸引方式に比べ良いという結果が得られた。そこで比較的安価に多検体を処理でき、所要の精度を満たすことが出来るガス加圧式固相抽出装置を開発した。高速液体クロマトグラフを用いて測定の対象とする農薬のうち、チウラム等水中の金属イオンと錯体を形成する農薬では EDTA・2Na を添加することにより回収率を高めることが出来た。水中の CNP および CNP ニトロ体とも 70%前後の回収率で測定することができることが明らかとなった。抽出後、濃縮操作を行うことによって、CNP アミノ体の GC 法および GC / MS 法による定量下限値はいずれも 0.01 µg/ l であった。アセフェートの分析が可能とされている市販の活性炭を充填した固相 Sep-pak AC-1 によるアセフェートの直接固相抽出-GC/MS

法を検討し、良好な結果が得られた。

ポリメタクリレ - トを吸着素材とした固相抽出カ - トリッジとフォトダイオ - ドアレイを検出器とした高速液体クロマトグラフを用いるカ - バメ - ト系の除草剤であるチオベンカルブとその塩素分解生成物についての一斉分析法を開発した。この方法による検出下限値は、チオベンカルブ、クロロベンジルアルコ - ル、クロロトルエンおよびクロロベンジルクロライドが $50 \mu\text{g/l}$ 、クロロ安息香酸が $20 \mu\text{g/l}$ 、クロロベンジルアルデヒドが $10 \mu\text{g/l}$ であった。固相抽出用カートリッジ SPE-UNI/154 を用いるフェノール類の固相抽出による分析方法を検討し良好な結果が得られた。酵素免疫測定法 (ELISA: Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay) により除草剤の C A T、シメトリン、ジメタメトリンについて検討し、良好な結果が得られた。

水道水源として利用されている河川水などについて農薬類の調査を実施するとともに、それらを利用している浄水場における農薬類の存在状況について調査した。水道水源からは種々農薬類が検出され、それらは農薬類の使用時に水道水源から検出されることが明らかとなった。また、水稻用除草剤は、例年 5 月上旬から中旬にかけて散布される。このため、原水では C N P については平成 6 年度は事実上使用中止の指導がなされたが、「暫定水質管理指針値」を超える濃度も検出された。

ダム流入水からは農薬の使用時に検出されるものが、ダム内では約 3 ケ月以上にわたって検出されるように分解性の低い農薬も存在することが明らかになった。

農業排水が流入しているため池の水からは、チオベンカルブ、P A P、I B P や分解物と推測される 2,4-ジクロロフェノールと、p-クロロベンジルクロライドおよび、ベンジルクロライドが検出された。また、水系によっては農薬類の他、フェノール類、フタル酸エステル (D B P、D H P、D E H P 等)、有機リン酸トリエステル (T B P、T C E P、N A P、C R P、T P P、T B X P、T C P、T D B P、T B P P 等) も検出された。

水道水源である河川などに農薬が流入し、この河川水が浄水場において塩素処理やオゾン処理を受けたときにどのような挙動をし、どのような分解生成物になるかを検討した。その結果、多くの農薬は塩素やオゾンという酸化剤によって分解され種々の分解生成物を生成することが明らかとなった。幾つかの農薬について例示すれば次のようである。

チウラムはその S S 結合で切れた D M D T C A (Dimethyldithiocarbamic acid) が主分解生成物となる。イソプロチオランがイソプロチオランスルホキシド、マロン酸ジイソプロピル、クロロマロン酸ジイソプロピル、およびジクロロマロン酸ジイソプロピルを生成する分解経路を明らかにした。ジチオピルからは 2 個のメチルチオカルボニル基の内 1 個だけが加水分解したモノカルボン酸と 2 個とも加水分解したジカルボン酸を生成する。I B P からはクロロベンジルクロライド、およびクロロベンジルアルデヒド、M E P と P A P からクロロベンズアルデヒド、T C T P およびフサライドからはテトラクロロテレフタル酸メチルとテトラクロロベンゼンジオ - ル、ナプロパミドから 4 - クロロ - 1 - ナフト - ルが少量生成することを明らかにし、N A C からナフタレンが生成することも明らかにした。

オゾンによる各種農薬の分解速度を、農薬の分解量を直接測定して求めた。そしてオゾンによる分解生成物は、塩素による分解生成物と同じようにオキソン体やアルデヒドであることが明らかとなった。

農薬とその塩素処理生成物あるいは土壌環境中での代謝物について、培養ラット肝細胞による *in vitro* 毒性評価を行った。細胞生存率でみると、これらの化合物の中では4-クロロベンジルクロライドが最も肝細胞毒性が強く、そのLC50は0.17mMであった。ついで、CNPアミノ体(LC50は約0.35mM)、チオベンカルブ(0.69mM)、4-クロロトルエン(1.2mM)、ジイソプロピルクロロマロン酸、およびジイソプロピルジクロロマロン酸(いずれも約2mM)、4-クロロベンジルアルコールと4-クロロベンズアルデヒド(いずれも4.6mM)の順であった。CNP、クロメトキシフェン、およびピフェノックスはいずれも同程度のポルフィリン蓄積を引き起こし、そのEC50値は30ないし80mMであった。これに対して、CNPアミノ体には弱いポルフィリン蓄積作用しか認められず、最高でもCNPの約20%であった。また、いずれの化合物でも蓄積した主要なポルフィリン種はプロトポルフィリンであり、その50ないし80%に相当するコプロポルフィリンが含まれていた。4-クロロ安息香酸とクロメトキシフェンは培養ラット肝細胞のEROD活性を、クロロベンジルアルコール、CNPアミノ体およびピフェノックスはPROD活性を誘導することが明らかになった。

3種の農薬のメダカへの蓄積は水中濃度と比例関係にあり、その生物への濃縮係数は、PCNB=581、ピンクロゾリン=382、クロロプロピレート=2341であり、農薬によっては生物濃縮して、生体影響を及ぼすものの存在することが明らかとなった。また、淡水魚(ブルーギル)の呼吸活性変動を評価指標とすることにより、 $\mu\text{g/l}$ オーダーのクロロプロピレートの突発的混入を検知でき、更に、低濃度長時間曝露による亜急性毒性の発現も検知し得るという結果も得られた。

農薬などの有害化学物質が上水道水源に散布されると、農薬は降雨によって土壌中を移動し河川へ流出する。このメカニズムについて検討したところ、降雨終了から数日以上経過後に農薬濃度は単調増加を開始した。しかし、降雨が継続中には斜面端からの流出は生じていないという結果が得られた。これは、斜面長さ方向の移動が、土壌深さ方向の移動に比べ、小さいことによるものである。さらに、降雨継続時間、斜面長、ヘンリー係数の3種類の変数を様々に組み合わせてシミュレーションを行ったところ、降雨継続時間の減少およびヘンリー係数の増加と共に流出濃度は大きく低下することが明らかとなった。

CNP、CNPアミノ体やその代替農薬類でも粉末活性炭との接触時間を30分間とすることにより、ドライ換算で20mg/lの活性炭で除去されることが明らかとなった。また、多くの農薬であっても通常水道原水で存在する濃度では粉末活性炭10~20mg/lを注入することによって、除去可能できることが明らかとなった。しかし、水道原水が農薬により汚染されている場合には、その処理に必要なコストが増加することになる。

オゾン、活性炭を付加した高度浄水処理施設による農薬の除去性を調べた。その結果、

農薬にあってはオゾン処理をすることにより生成する分解生成物を生成するため、その処理に活性炭処理を導入する必要があるものがある。また、活性炭単独では吸着されない農薬もあり、それらはオゾンにより分解されるものもある。あるいは、オゾンによる分解性は低い、活性炭では吸着されるものがあるなど、農薬のオゾンや活性炭による除去性は多様であることが明らかとなった。一方、水道水源である公共用水域には多種多様な農薬類が存在していることや、農薬の処理特性とを考慮すれば、オゾンおよび粒状活性炭吸着の組み合わせが必要であると考えられる。

最後に、本研究により得られた成果の一部はすでに水道法に定める水質基準および環境基準の策定にあたり、とくに試験法の策定に活用されている。しかし、3ケ年にわたる研究から、水質基準の対象となっている農薬ばかりでなく、多種の農薬が水道水源である公共用水域に存在していることが明らかとなった。また、それらは自然界では存在しない塩素やオゾンのような酸化処理を利水過程で受け、農薬原体と異なるものに変化することも明らかとなった。水道水源である公共用水域には農薬ばかりでなく各種有機物質も存在しており、農薬を制御の対象とするとき、とくにそれらの共存条件における挙動と併せて浄水処理等の運用を図っていかなければならない。このような観点から、利水過程における処理性を配慮した農薬類のような微量化学物質についての調査研究、とくに親水性の高い有機物の挙動についての調査研究を進めていかなければならない。また、農薬類の公共用水域の存在状況を簡便で迅速に監視できるバイオアッセイ技術の開発を今後とも進めなければならないと考える。

引用文献

1. 丹保憲仁、真柄泰基他 「公共用水域における開放系使用化学物質の動態およびその安全性等に関する研究」、環境庁環境保全成果集 1989-1991
2. 丹保憲仁、真柄泰基他 「利水過程における農薬等化学物質の動態及び分解生成物等の評価に関する研究」、環境庁環境保全成果集 1993-1994。
3. 山田直樹、富田伴一、茶谷邦夫 「固相抽出法 - HPLC を用いた環境水中のゴルフ場農薬チウラム、イプロジオン及びペンスリドの同時分析法」衛生化学 38 1992
4. 大橋則雄、土屋悦輝、笹野英雄、浜田昭「水中における農薬とオゾンの反応とその分解生成物」衛生化学 39522-533、1993
5. Li D., Schuetz E.G., Guzelian P.S. " Hepatocyte culture n study of P450 regulation" Methods in Enzymology 206,335-344 1991
6. Jauregui H.O., McMillan P.N., Hevey K., Naik S. " A quantative analysis of lectin binding to addult rat hepatocyte cell surface" In vitro 24, 401-412 1988
7. Casini A., Giorli M., Hyland R.J., Serroni A., Gilfor D., Farber J.L. " Mechanisms of cell injury in the killing of cultured hrpatocytes by bromobenzene. J.Biol.Chem 257,6721-6728 1982

8. Pohl R.J., Foutos J.R." A rapid method for assaying the metabolism of 7-ethoxyresorufin by microsomal subcellular fractions. Anal.Biochem.107,150-155 1980
9. Lubet R.A., Mayer R.T., Cameron J.W. Nims R.W.,Burke M.D., Wolff T. G., Guengerich F.P. " Dealkylation of pentoxyresorufin : A rapid and sensitive assay of measuring induction of cytochrome(e) P450 by phenobarbital and other xenobiotics in the rat. Arch.Biochem.Biophys. 238,43-48
10. 日野幹雄、太田猛彦、砂田憲吾、渡辺邦夫 「洪水の予測」森北出版 1989。

研究発表

1. Magara Y, Aizawa T, Matsumoto N, Sona F. "Degradation of Pesticides by Chlorination During Water Purification." Wat Sci Tech.1994;30(7):119-128
2. 松本尚久,相沢貴子,眞柄泰基「.酵素免疫測定法によるトリアジン系除草剤の分析.」第 45 回全国水道研究発表会講演集 510--511
3. 森谷順一,井上守,梅原孝史,西川辰恵,相沢貴子,眞柄泰基,久米智久.「農薬の塩素による分解性と分解生成物の定量及び定性」.第 45 回全国水道研究発表会講演集 512-513
4. 眞柄泰基,相沢貴子.「農薬の化学処理及び環境水域中での分解」.第 31 回全国衛生化学技術協議会年会:1994
5. 神野透人、埴岡伸光、豊岡利正、安藤正典 「ガス加圧式固相抽出法による水中の農薬分析」第 45 回全国水道研究発表会講演集 506-507
6. 吉田俊幸 「固相抽出法による農薬の分析法の検討」第 45 回全国水道研究発表会講演集 508--509
7. 梅谷友康、森口泰男、林弘宣「活性炭による各種農薬の吸着特性」第 45 回全国水道研究発表会講演集 514-515
8. 井上剛、相沢貴子、眞柄泰基「塩素処理によるイソプロチオランの分解特性」第 29 回水環境学会年会講演集 71
9. 久米智久、相沢貴子、眞柄泰基 「塩素処理によるチオベンカルブ等農薬の分解特性」第 29 回水環境学会年会講演集 72
10. 大野健治、石黒靖尚、鳥羽峰樹、永瀬誠、近藤紘幸「除草剤ジチオピルの塩素による分解生成物」第 29 回水環境学会年会講演集 333
11. 眞柄泰基,相沢貴子,他(訳).飲料水中の各種化学物質の健康影響評価(農薬) - 健康に関する勧告集 - .日本水道協会.東京

: