水環境中で生成する農薬変化体の文献研究

高 梨 啓 和^{*,†} 浜 崎 賢 太^{*} 加 藤 雄 介^{*}
中 島 常 憲^{*} 大 木 章^{*} 近 藤 貴 志^{**}
亀 屋 隆 志^{**} 松 下 拓^{***}

Compilation of a List of Pesticide Transformation Products in Water Environments (PTPWs)

Hirokazu TAKANASHI^{*,†}, Kenta HAMASAKI^{*}, Yusuke KATO^{*}, Tsunenori NAKAJIMA^{*},
Akira OHKI^{*}, Takashi KONDO^{**}, Takashi KAMEYA^{**} and Taku MATSUSHITA^{***}

* Department of Chemistry, Biotechnology, and Chemical Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University,
1-21-40, Korimoto, Kagoshima, Kagoshima 890-0065, Japan

** Division of Natural Environment and Information, Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University,
79-7, Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Japan

*** Department of Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, N13W8, Sapporo 060-8628, Japan

Abstract

There have been many reports regarding the concentrations of pesticides in environmental waters. In contrast, only a few studies of pesticide transformation products in water environments (PTPWs) could be found in the literature, which can be attributed to the lack of an established PTPW list. Pesticides sprayed in water environments are quickly degraded, producing PTPWs such as hydrolysates and oxidative degradation products. These PTPWs remain in surface water, and are then chlorinated in waterworks. Thus, monitoring PTPW concentrations in environmental waters, and studying PTPW removal in waterworks are important in order to provide chemically safe tap water. Thus, in the present study, a PTPW list consisting of 610 PTPWs of 145 pesticides reported in the Evaluation Reports published by the Pesticides Expert Committee, Food Safety Commission, and 73 PTPWs of 14 pesticides found by reviewing 12,269 scientific papers was compiled in order to promote monitoring studies of PTPWs in environmental waters and PTPW removal in waterworks.

Keywords: Pesticide; PTPWs

1. はじめに

日本の農業が集約型であることを鑑みるに、農薬を適切に使用することによって農業の生産性を高めることは必須と考えられる。農薬は、環境中に意図的に散布することによって機能を果たすことが多い。このため、他の化学物質と安全性に対する考え方が異なり、農薬の安全性評価時には、植物中での主要な代謝産物の安全性評価なども実施されている¹⁾。また、農薬は、環境や生物体中で分解、代謝されやすく設計されており²⁾、河川水などの水環境中への残留性が低くなっている。このため、河川水中の農薬濃度を測定した多くの文献においては、ppb オーダーの濃度以下で検出されることが多い^{3,4)}。このように、農薬の環境安全性は厳重に管理されていると考えてよい。

しかし、環境中に散布された農薬は、ただちに水や二

酸化炭素などの最終分解物まで分解されるとは限らず、加水分解物や光分解物などの農薬変化体が水環境中に残留する可能性がある。たとえば、米国において、河川水中のアセトクロルおよびその変化体であるアセトクロルオキサニリド酸の濃度を測定した結果、中央値を比較すると変化体の方が138倍高濃度と報告されている³⁾。その他にも、米国において、33種類の農薬の総濃度とそれらの変化体の総濃度を測定した結果、変化体の方が100倍程度高濃度の場合が報告されている⁵⁾。これらの農薬変化体は、浄水場における塩素消毒工程において塩素処理され、さらなる変化体を生成する可能性がある。農薬取締法第3条第1項において、農薬の使用による水質汚濁が原因となり、人畜に被害が生ずるおそれがあるときは、環境大臣は当該農薬の登録を保留することとなっているが、同法では農薬変化体が浄水場で塩素処理されたときの対応は規定されていない。一方、多くの農

* 鹿児島大学大学院理工学研究科 〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-40

** 横浜国立大学大学院環境情報研究院 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7

*** 北海道大学大学院工学研究院 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目

† 連絡先: takanashi@apc.kagoshima-u.ac.jp

薬分解物は塩素処理により変異原性物質を生成する可能性が指摘されている⁶⁾。また、有機リン系殺虫剤の一種であるフェニトロチオン (MEP) の変化体である *m*-クレゾールは、ニジマスに対する急性毒性が報告されている⁷⁾。したがって、水道原水となる河川水中などでの農薬変化体のモニタリング、農薬変化体の毒性評価、農薬変化体を塩素処理した際の毒性発現の有無の確認、それらの物質の浄水処理工程における除去性などについての検討が望まれる。これらの検討を行うためには、農薬変化体の化学構造情報などが必要となるが、多くの著書で記載されている情報は、哺乳動物や植物による代謝産物についての情報がほとんどであり、それらの変化体が水環境中で生成するか否かは判断できない。このため、水環境中で生成する農薬変化体 (Pesticide Transformation Products in Water environments: PTPWs) の化学物質名をまとめた資料は発見することができない。

そこで本文献研究では、農薬評価書 (農薬・動物用医薬品評価書を含む) を入手し、記載されている PTPWs の化学物質名を取りまとめた。また、神奈川県内での出荷量が多い農薬を対象として、文献データベースを検索して PTPWs を同定している文献を調査した。さらに、植物内での農薬変化体や PTPWs が混在して記載されている書籍から、PTPWs を調査した。以上の PTPWs の Chemical Abstracts Service Registry Number (CASRN) を調査して取りまとめることにより、PTPWs のモニタリングや浄水処理特性の研究に資することを目的とした。なお、PTPWs のうち、2 量体などの分解物以外については本文献研究の対象外とした。

2. 方法

2.1 調査対象農薬

平成 17 農薬年度 (平成 16 年 10 月～平成 17 年 9 月) における農薬製剤の種類別県別出荷数量を農薬要覧⁸⁾により調査した。調査した製剤の農耕地での使用割合を品目別分類表⁹⁾で調べ、また、製剤の適用先や散布量、散布回数、希釈倍率を農薬適用一覧表¹⁰⁾で調べて、農耕地および非農耕地での製剤使用量を推算した。さらに、蚕毒の影響を回避する目的で使用規制のある地域を考慮しながら、2005 年農林業センサス¹¹⁾に市区町村別作付面積が記載されている 52 作物を対象にして、市区町村別の製剤使用量を求めた。この中から、農薬評価書が公開されている農薬、無機物、ヨウ化エチル、臭化メチル、マシン油およびピネンを除いて、神奈川県内での出荷量 (年間出荷質量) が多いと推計された上位 30 種類の農薬を対象とした。また、著者らが農薬水溶液を塩素処理した際に発現する変異原性である変異原性物質生成能 (Mutagen Formation Potential: MFP)¹²⁾を測定した結果¹³⁾、MFP が 500 net rev./mg 以上であったチウラムおよびピリダフェンチオンも対象とした。

2.2 化学物質名

農薬には、慣用名、商品名、体系名などの様々な名称が用いられている。たとえば、代表的な殺虫剤であるフェニトロチオンは、“fenitrothion”, “MEP”, “O, O-dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate”, “phosphorothioic acid O, O-dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl) ester”, “O,O-dimethyl-O-(4-nitro-m-tolyl)

phosphorothioate” “OMS-45” などの 77 種類の名称が用いられている。文献研究を行う際、これらの名称を網羅的に調査する必要がある。このため、和光純薬工業株式会社のホームページ¹⁴⁾の製品紹介で記載されている名称を検索に用いた。ただし、登録商標を示す記号は検索記号に用いなかった。

2.3 農薬評価書

農薬評価書は、独立行政法人農林水産消費安全技術センターのホームページ¹⁵⁾から 2011 年 6 月 23 日にダウンロードした。農薬評価書に当該農薬の水中運命試験の結果が記載されている場合には、その分解生成物の物質名を取りまとめ、根拠 A に基づく PTPWs として表記した。なお、農薬評価書に記載されている化学物質の命名法について物質による差異が認められるが、正確を期すため、農薬評価書に記載されている表記に基づいて取りまとめた。また、構造を特定できない物質、二酸化炭素については取りまとめなかった。

2.4 文献および書籍

独立行政法人科学技術振興機構 (JST) が運営する文献情報データベースである J-Dream II, Elsevier 社が運営する ScienceDirect, Thomson Reuters 社が運営する Web of Science を用いて文献検索を行った。本文献研究では、水中での分解反応を加水分解反応および光分解反応に限定し、PTPWs を質量分析計または NMR で同定した文献を検索した。文献検索に用いたキーワードと検索式は、full-text ({ 化学物質名 1} or { 化学物質名 2} or { 化学物質名 31.5 or and (degrad* or biodegrad* or hydroly* or photodegrad* or metaboli* or transform*) and ({m/z} or {13C} or {1H})) のように設定した。

代表的な書籍として Transformation Products of Synthetic Chemicals in the Environment¹⁶⁾および Metabolic Maps¹⁷⁾を取り上げて調査した。

以上の文献検索の結果ヒットした文献および書籍に PTPWs の同定結果が記載されている場合には、根拠 B に基づく PTPWs としてまとめた。PTPWs の同定結果が記載されていないが、PTPWs の化学物質名や構造情報などが記載されている場合が多く認められたため、文献の玄孫引きまで実施して同定結果を確認した。また、玄孫引きまで実施しても PTPWs の同定根拠を確認できなかったが、水環境中のモニタリングなどが実施されている場合には、根拠 C に基づく PTPWs としてまとめた。

3. 結果および考察

3.1 農薬評価書

根拠 A に基づく PTPWs を Table1 に示す。農薬によっては、インドキサカルブのようにラセミ体や複数の物質の混合物をまとめた評価書が公開されている場合がある。そのような場合には、食品安全委員会から所轄大臣に答申される際の農薬の名称を英訳して Table1 に示した。農薬評価書は 2011 年 6 月 23 日時点で 179 種類の農薬が公開されていた。無機物、ヨウ化エチル、臭化メチル、マシン油およびピネンを除いた全国出荷量上位 10 種類の中で農薬評価書が公開されていたのはブタミホスおよびエスプロカルブの 2 種類であった。農薬評価書が公開されている農薬の使用量順位の分布に偏りがあるか否かを検討するために、平成 17 農薬年度における

Table 1 PTPWs from Evaluation Report published by Pesticides Expert Committee, Food Safety Commission.

[illegible]

(continued)

Table 1 -continued-

CAS RN	PTW (CASRN)	CAS RN	PTW (CASRN)
97886-45-8	2-(difluoromethyl)-4-(2-methylpropyl)-5-methylthiocarbonyl-6-trifluoromethyl-3-pyridinecarboxylic acid	97886-45-8	2-(difluoromethyl)-4-(2-methylpropyl)-5-methylthiocarbonyl-6-trifluoromethyl-3-pyridinecarboxylic acid
2104-64-5	3-pyridinecarboxylic acid, 5,5-(difluoroethylidene)bis- [2-(2-methylpropyl)-4-(2-methylpropyl)-6-(trifluoromethyl)]- (-)	2104-64-5	3-pyridinecarboxylic acid, 5,5-(difluoroethylidene)bis- [2-(2-methylpropyl)-4-(2-methylpropyl)-6-(trifluoromethyl)]- (-)
85785-20-2	<i>O</i> -ethyl phenyl phosphonic acid (57267-762)	85785-20-2	<i>O</i> -ethyl phenyl phosphonic acid (57267-762)
5152-68-6	<i>S</i> -benzyl <i>N</i> -(1,2-dimethylpropyl)- <i>N</i> -ethyl-carbamoyl sulfone (-)	5152-68-6	<i>S</i> -benzyl <i>N</i> -(1,2-dimethylpropyl)- <i>N</i> -ethyl-carbamoyl sulfone (-)
18287-00-9	5-amino-1,4,6-dichloro-2,4-benzimidazole (2078-001-5)	18287-00-9	5-amino-1,4,6-dichloro-2,4-benzimidazole (2078-001-5)
80844-07-1	7-chloro-5-trifluoromethyl-1- <i>H</i> -indazol-3-carboxamide (-)	80844-07-1	7-chloro-5-trifluoromethyl-1- <i>H</i> -indazol-3-carboxamide (-)
13194-48-4	<i>O</i> -ethyl <i>S</i> -propyl phosphorodithioate (50609-23-0)	13194-48-4	<i>O</i> -ethyl <i>S</i> -propyl phosphorodithioate (50609-23-0)
27312-72-7	2-chloro-3-(1- <i>H</i> -indazol-3-yl)-2-ethoxyacetic acid (27328-68-3)	27312-72-7	2-chloro-3-(1- <i>H</i> -indazol-3-yl)-2-ethoxyacetic acid (27328-68-3)
153233-91-1	2-amino-2-(4- <i>tert</i> -butyl-2-ethoxyphenyl)ethyl 2,6-difluorobenzoate (-)	153233-91-1	2-amino-2-(4- <i>tert</i> -butyl-2-ethoxyphenyl)ethyl 2,6-difluorobenzoate (-)
16126-34-7	4- <i>tert</i> -butyl-2-ethoxybenzoic acid (73469-54-2)	16126-34-7	4- <i>tert</i> -butyl-2-ethoxybenzoic acid (73469-54-2)
19611-40-6	5-methyl-2-methylthio-5-phenyl-3-phenylaminomethylidene-2,4-dione (153969-11-0)	19611-40-6	5-methyl-2-methylthio-5-phenyl-3-phenylaminomethylidene-2,4-dione (153969-11-0)
126833-17-8	acetophenone (98-86-2)	126833-17-8	acetophenone (98-86-2)
55-38-9	α -(2-(4-chlorophenyl)-2-oxoethyl)- α -phenyl-1- <i>H</i> -1,2,4-triazole-1-propanenitrile (146887-34-5)	55-38-9	α -(2-(4-chlorophenyl)-2-oxoethyl)- α -phenyl-1- <i>H</i> -1,2,4-triazole-1-propanenitrile (146887-34-5)
158237-07-1	2-chloro-4-(1-methylcyclohexyl)carbamylamino)phenol (133504-76-3)	158237-07-1	2-chloro-4-(1-methylcyclohexyl)carbamylamino)phenol (133504-76-3)
89269-64-7	4-(5-methyl-1-oxo-1,3-dihydro-2H-benzotriazin-2-ylidene)-2-ethoxybenzoic acid (565594-52-6)	89269-64-7	4-(5-methyl-1-oxo-1,3-dihydro-2H-benzotriazin-2-ylidene)-2-ethoxybenzoic acid (565594-52-6)
158062-07-0	4-methyl-2-(<i>O</i> -4- <i>tert</i> -butyl-2-ethoxyphenyl)-2-oxoethyl acetate (-)	158062-07-0	4-methyl-2-(<i>O</i> -4- <i>tert</i> -butyl-2-ethoxyphenyl)-2-oxoethyl acetate (-)
178813-81-5	4-methylthio-3-methylphenol (13270-74-9)	178813-81-5	4-methylthio-3-methylphenol (13270-74-9)
772451-65-7	<i>N</i> -ethylcyclohexylamine (5459-03-8)	772451-65-7	<i>N</i> -ethylcyclohexylamine (5459-03-8)
412928-75-7	1-cyclohexyl-1-ethylurea (-)	412928-75-7	1-cyclohexyl-1-ethylurea (-)
131341-86-1	<i>N</i> -(4-(4-chlorophenyl)-2-pyridinyl)amino)carboxyl-2-(2-fluoro-1-(4-hydroxypropyl)-3-pyridinesulfonamide (483566-66-3)	131341-86-1	<i>N</i> -(4-(4-chlorophenyl)-2-pyridinyl)amino)carboxyl-2-(2-fluoro-1-(4-hydroxypropyl)-3-pyridinesulfonamide (483566-66-3)
101463-69-8	<i>cis</i> -3-(3-aminocarbonyl)-2-cyano-3-(2,2-difluoro-1,3-benzoxazol-5-yl)-oxalene-carboxylic acid (-)	101463-69-8	<i>cis</i> -3-(3-aminocarbonyl)-2-cyano-3-(2,2-difluoro-1,3-benzoxazol-5-yl)-oxalene-carboxylic acid (-)
239110-15-7	2,6-dichlorobenzoate (2008-58-4)	239110-15-7	2,6-dichlorobenzoate (2008-58-4)
59756-60-4	<i>N</i> -methyl formamide (123-39-7)	59756-60-4	<i>N</i> -methyl formamide (123-39-7)
85509-19-9	[bis(4-fluorophenyl)methyl]silanol (156162-13-9)	85509-19-9	[bis(4-fluorophenyl)methyl]silanol (156162-13-9)
23422-53-9	3-formiminoethyl methylcarbamate (24891-34-7)	23422-53-9	3-formiminoethyl methylcarbamate (24891-34-7)
77182-82-2	3-methylphosphinopropanoic acid (15909-23-0)	77182-82-2	3-methylphosphinopropanoic acid (15909-23-0)
100784-20-1	methyl 3-chloro-1-methyl-5-sulfamoyl-4-pyridyl-4-carboxylate (100784-27-8)	100784-20-1	methyl 3-chloro-1-methyl-5-sulfamoyl-4-pyridyl-4-carboxylate (100784-27-8)
86598-92-7	5-(4-chlorobenzyl)-1-methyl-1,2,4-triazole-1-yl)ethanethioate (-)	86598-92-7	5-(4-chlorobenzyl)-1-methyl-1,2,4-triazole-1-yl)ethanethioate (-)
140163-89-9	bis(4-chlorobenzyl)sulfide (1142-19-4)	140163-89-9	bis(4-chlorobenzyl)sulfide (1142-19-4)
138261-41-3	2-ethyl-1-imidazolidin-1-yl)acetic acid (28711-29-7)	138261-41-3	2-ethyl-1-imidazolidin-1-yl)acetic acid (28711-29-7)
133220-30-1	(2-ethyl-1-imidazolidin-1-yl)-2-oxo-2-phenylacetamide (49552-13-8)	133220-30-1	(2-ethyl-1-imidazolidin-1-yl)-2-oxo-2-phenylacetamide (49552-13-8)
173584-44-6	6-chlorobenzoic acid (5326-52-8)	173584-44-6	6-chlorobenzoic acid (5326-52-8)
26087-47-8	2-(2,3-chlorophenyl)-2,3-dihydroxypropyl-2-ethylindane-1,3-dione (133220-64-1)	26087-47-8	2-(2,3-chlorophenyl)-2,3-dihydroxypropyl-2-ethylindane-1,3-dione (133220-64-1)
224049-04-1	2-(2,3-chlorophenyl)indene-1-one-3-ol (-)	224049-04-1	2-(2,3-chlorophenyl)indene-1-one-3-ol (-)
171249-10-8	2-(2,3-chlorophenyl)-2-(2-formyl-1-vinylethyl)-2-ethylindane-1,3-diol (-)	171249-10-8	2-(2,3-chlorophenyl)-2-(2-formyl-1-vinylethyl)-2-ethylindane-1,3-diol (-)
171249-10-8	7-chloro-2-methoxy carbonyl-4-(4-trifluoromethoxyphenyl)carbamoyl	171249-10-8	7-chloro-2-methoxy carbonyl-4-(4-trifluoromethoxyphenyl)carbamoyl

(continued)

Table 1 -continued-

[illegible]

458 農薬の全国使用量の順位について、農薬評価書公開の有無と順位について Mann-Whitney 検定をおこなった結果、 $P=0.00138$ となった。そこで、使用量の順位 1 ～ 100 位, 101 ～ 200 位, 201 ～ 300 位, 301 ～ 400 位, 401 ～ 458 位における農薬評価書が公開されていた農薬数を計数したところ、それぞれ 27, 27, 19, 18 および 4 種類となった。すなわち、本文献研究において解析した農薬に関しては、比較的使用量が多い農薬の農薬評価書が公開されていると判断できる。

農薬評価書が公開されている農薬のうち、水中運命試験の結果が記載されていない農薬が 5 種類、水中運命試験は実施されているが分解物が表記されていない農薬が 17 種類、分解物が生じないとされている農薬が 7 種類あり、PTPWs の情報が報告されていたのは 150 種類の農薬であった。これらのうち、分解生成物が CO_2 のみのような農薬 5 種類を除き、145 種類の農薬について 610 種類の PTPWs を Table1 に示した。

3.2 文献および書籍

文献検索の結果、12,269 報の論文がヒットした。ヒットしたすべての論文タイトルを調査し、水環境中で起こることが演繹的に推定できない人工的あるいは生物的な触媒を必要とする反応、系外から酸化剤などの反応試薬・反応基質を添加している反応を議論していると判断された論文を除き、5,791 報の論文アブストラクトを取得した。除外された論文の多くは、光触媒分解やマウスなどの生物による代謝を議論している論文であった。

得られた 5,791 報の論文アブストラクトおよび下記の 105 報の論文を調査した結果、PTPWs を同定している論文 22 報を発見し、入手・調査した。この 22 報の論文に基づき、根拠 B の PTPWs を取りまとめた。また、2 冊の書籍^{16, 17)}より根拠 B の論文 2 報、根拠 C の論文 2 報を発見し、PTPWs を取りまとめた。なお、質量分析計を用いて PTPWs を同定している文献として採用したのは、分離カラムにおけるリテンションタイムが標準物質と一致し、かつ EI や CID によるフラグメンテーションパターンが標準物質と一致していることを確認している文献に限定した。以上のように調査した根拠 B に基づく PTPWs を取りまとめ、Table2 に示す。

前述の 5,791 報のアブストラクトに基づき、環境水中濃度モニタリングなど、PTPWs の定量分析を行っているとは推測された 73 報の論文を入手した。その 73 報の論文を調査し、記載されていた PTPWs が PTPWs であることの根拠論文を玄孫引きまで調査し、105 報の論文を入手した。その 105 報の論文を調査した結果、PTPWs の同定結果を確認できなかった論文が 73 報中 12 報あった。この 12 報の論文に基づいて根拠 C に基づく PTPWs を取りまとめ、Table3 に示す。

根拠 B に基づく PTPWs については、調査した 32 種類の農薬のうち 10 種類の農薬について 51 種類の PTPWs が同定されていた。根拠 C に基づく PTPW については、根拠 B の PTPWs との重複を除いて、調査した 32 種類の農薬のうち 6 種類の農薬について 22 種類

Table 2 PTPWs with identification data.

Pesticide	Shipping amount in Kanagawa Pref. [kg/yr]	CASRN	PTPW	Ref.	PTPW	Ref.	PTPW	Ref.
bentazone-sodium, bentazone	1,064	25057-89-0	NIA					
BPPS	981	2312-35-8	NIA					
captan	1,288	133-06-2	NIA					
carbam	1,835	144-54-7	NIA					
carbam-sodium	1,217	144-54-7	NIA					
cartap	2,879	15263-52-2	nerisetoxin (1631-58-9)	18				
chloropicrin	21,186	76-06-2	NIA					
dazomet	36,779	533-74-4	NIA					
DCMU	1,725	330-54-1	monuron (150-68-5)	19				
D-D	446,740	542-75-6	cis-3-chloroallyl alcohol (4643-05-4)	20, 21	trans-3-chloroallyl alcohol (4643-06-5)	20, 21		
DDVP	4,499	62-73-7	dimethyl phosphate (813-78-5)	22				
DEP	999	52-68-6	NIA					
diazinon	2,854	333-41-5	2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol (2814-20-2)	23, 24	diethyl phosphate (598-02-7)	24	diazoxon (962-58-3)	24
DMTP	4,786	950-37-8	1-hydroxy isopropyl diazoxon (32588-11-7)	24	1-hydroxy isopropyl diazoxon (29820-16-4)	24		
			O, O'-dimethyl S-[(2-methoxy- Δ^2 -1,2-thiadiazolin-5-onylmethyl)phosphorothioate (39856-16-1)	25	O, O, S'-trimethylthiophosphonic acid (2953-29-9)	25	O, O, S'-trimethylthiophosphonic acid (152-20-5)	25
			O, O, O'-tetramethyl-S, S'-methylbis(dithiophosphonic) acid (-)	25	2-methoxy-4-methylthiomethyl- Δ^2 -1,3,4-thiadiazolin-5-one (19691-52-2)	25	2-methoxy- Δ^2 -1,3,4-thiadiazolin-5-one (17605-27-5)	25
			2-methoxy-4-methylthiomethyl- Δ^2 -1,3,4-thiazolin-5-one (-)	25	bis(2-methoxy-1,3,4-thiadiazolin-5-one-4-yl)disulfide (-)	25	1,3,4-oxodiazolidine-2,5-dione (-)	25
ethylthiometon	1,297	298-04-4	disulfoton-oxon (126-75-0)	26	disulfoton-sulfoxide (2497-07-6)	26	dithiophosphoric acid-O, S, O-triethylester (2524-09-6)	26
fosthiazate	1,242	98886-44-3	NIA					
glyphosate, ammonium salt	28,507	1071-83-6	(aminomethyl)phosphonic acid (AMPA) (1066-51-9)	27				
glyphosate, isopropylamine salt	6,395	1071-83-6	NIA					
isothiocyanate methyl	4,820	556-61-6	NIA					
isoxathion	2,277	18854-01-8	NIA					
malathion	1,254	121-75-5	NIA					
maneb	4,068	12427-38-2	NIA					
manzeb	24,331	8018-01-7	NIA					
MEP	2,922	122-14-5	formylfenitrothion (59417-72-0)	28, 29	3-methylphenol (108-39-4)	28	methyl paraoxon (950-35-6)	29
			amino-fenitrothion (13306-69-9)	29	O, O'-dimethyl O-3-formylphenyl phosphorothioate	29	carbomethoxyfenitrothion (-)	30
			3-methyl-4-nitrophenol (2581-34-2)	28, 29, 31, 33-38	S-methylfenitrothion (3344-14-7)	28-30, 32, 35-38	methyl parathion (298-00-0)	28-30, 33, 35, 36
			3-methyl-4-nitroanisole (5367-32-8)	28, 36	carbomethoxydenitrofenitrothion (-)	35	carbomethoxyfenitrothion (-)	28-30, 35
			tetramethyl pyrophosphate (690-49-3)	32, 35	O, O'-dimethyl O-4-methoxyphenyl phosphorothioate (59288-81-2)	36	O, O, S'-tri-methyl phosphorothioate (152-20-5)	28, 29
			trimethyl phosphate (512-56-1)	30, 32, 35	denitrofenitrothion (4829-03-2)	28, 29, 35, 36	fenitrothion (2255-17-6)	28, 29, 31, 33-35
polycarbamate	1,725	64440-88-6	NIA					
propineb	1,960	12071-83-9	NIA					
pyridaphenthion	3	119-12-0	NIA					
thiophanate methyl	2,364	23564-05-8	NIA					
thiram	152	137-26-8	NIA					
tolclofos methyl	1,130	57018-04-9	NIA					
TPN	2,521	1897-45-6	4-hydroxy-2,5,6-trichloroisophthalonitrile (28343-61-5)	39	1,3-dicarbamoyl-2,4,5,6-tetrachl (1786-86-3)	39	2,5,6-trichloro-4-methoxyisophthalonitrile (57531-87-0)	39
			1-carbamoyl-3-cyano-4-hydroxy-2,5,6-trichlorobenzene (115044-73-0)	39	isophthalonitrile (626-17-5)	39	2,4,5-trichloroisophthalonitrile (23076-59-7)	39
			2,5,6-trichloro-4-(methylthio)sophthalonitrile (-)	39	dichloro-1,3-dicyanobenzene (-)	40	chloro-1,3-dicyanobenzene (-)	40
			trichloro-1,3-dicyanobenzene (-)	40				
zineb	1,224	12122-67-7	NIA					
NIA: no information available								

Table 3 PTPWs without identification data.

Pesticide	Shipping amount in Kanagawa Pref.	CASRN	PTPW	Ref.	PTPW	Ref.	PTPW	Ref.
bentazone-sodium, bentazone	1,064	25057-89-0	8-hydroxybentazone (60374-43-8)	41, 42				
BPPS	981	2312-35-8	NIA					
captan	1,288	133-06-2	NIA					
carbam	1,835	144-54-7	NIA					
carbam-sodium	1,217	144-54-7	NIA					
cartap	2,879	15263-52-2	NIA					
chloropicrin	21,186	76-06-2	NIA					
dazomet	36,779	533-74-4	NIA					
DCMU	1,725	330-54-1	NIA					
D-D	446,740	542-75-6	cis-3-chloropropenoic acid (1609-93-4)	43	trans-3-chloropropenoic acid (2345-61-1)	43	3-hydroxyacrylic acid (-)	43
DDVP	4,499	62-73-7	NIA					
DEP	999	52-68-6	NIA					
diazinon	2,854	333-41-5	NIA					
DMTP	4,786	950-37-8	NIA					
ethylthiometon	1,297	298-04-4	NIA					
fosphiazate	1,242	98886-44-3	NIA					
glyphosate, ammonium salt	28,507	1071-83-6	methylaminomethylphosphonic acid (MAMPA) (35404-71-8)	44	methylphosphonic (MPA) acids (999-13-5)	44	glycine (56-40-6)	45
glyphosate, isopropylamine salt	6,395	1071-83-6	NIA					
isothiocyanate methyl	4,820	556-61-6	NIA					
isoxathion	2,277	18854-01-8	NIA					
malathion	1,254	121-75-5	malaoxon (1634-78-2)	46, 47	diethyl maleate (141-05-9)	46, 47	diethyl fumarate (623-91-6)	46, 47
			diethyl(methyl)sulfonyl succinate (-)	46, 47	phosphorothioic O,O,S-trimethyl ester (152-20-5)	47	2-hydroxyl-3-thionyl-2-butene-diethylester (-)	47
			tartaric acid diethyl (57968-71-5)	47	diethyl malate (7554-12-3)	47, 48	O,O,S-trimethyldithiophosphonic acid (2953-29-9)	47
maneb	4,068	12427-38-2	NIA					
manzeb	24,331	8018-01-7	NIA					
MEP	2,922	122-14-5	NIA					
polycarbamate	1,725	64440-88-6	ethylenethiourea (96-45-7)	49				
propineb	1,960	12071-83-9	NIA					
pyridaphenthion	3	119-12-0	NIA					
thiophanate methyl	2,364	23564-05-8	2-aminobenzimidazole (934-32-7)	50	carbendazim (10605-21-7)	50		
thiram	152	137-26-8	NIA					
tolclofos methyl	1,130	57018-04-9	NIA					
TPN	2,521	1897-45-6	NIA					
zineb	1,224	12122-67-7	NIA					

NIA: no information available

の PTPWs の環境モニタリングなどが実施されていた。PTPWs の定性分析を行っている 23 報中の 12 報は殺虫剤フェニトロチオン (MEP) を対象とした文献であり、対象農薬が偏っていた。また、多くの論文は、予測した PTPWs の生成を確認する方法で同定がなされるターゲット分析を実施しており、アンノウンスクリーニングを実施していた論文は 1 報²⁵⁾であった。このため、予測困難な PTPWs は検討されておらず、未同定の PTPWs が多く存在していると考えられる。

4. まとめ

多くの研究者の努力により、農薬の環境モニタリングは進んでいる。しかし、PTPWs については、十分な環境モニタリングが実施されているとは言い難い。その原因として、モニタリングすべき PTPWs が十分に明らかになっていないことが考えられる。今後、本文献研究が一助となり、今後さらに PTPW のリストが充実して、PTPWs の環境モニタリングの研究が進み、さらに、PTPW の浄水処理特性の検討が進むことによって、水道水のさらなる安全性確保に向けた PTPWs の管理が期待される。

謝 辞

本文献研究は、環境省の環境研究総合推進費 (B-1104) により実施された。ここに記して謝意を表す。

(原稿受付 2012 年 3 月 29 日)

(原稿受理 2013 年 1 月 7 日)

参 考 文 献

- 1) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター, 農薬抄録及び評価書, <http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/index.htm> (2012 年 3 月時点) .
- 2) 金沢純 (1994) 農薬の環境科学—農薬の環境中動態と非標的生物への影響, pp.11–22, 合同出版, 東京 .
- 3) Hladik, M. L., Bouwer, E. J. and Roberts, A. L. (2008) Neutral chloroacetamide herbicide degradates and related compounds in Midwestern United States drinking water sources, *Sci. Total. Environ.*, **390**, 155–165.

- 4) Abiru, K., Takanashi, H., Kishida, M., Nakajima T. and Ohki, A. (2011) Mutagen formation potential (MFP) of Kotsuki river water and contribution of pesticides to the MFP, *J. Wat. Environ. Technol.*, **9** (4), 349–357.
- 5) Schnoebelen, D. J., Kalkhoff, S. J., Becher, K. D. and Thurman, E. M. (2003) Water-quality assessment of the Eastern Iowa Basins: Selected pesticides and pesticide degradates in streams, 1996-98: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 03–4075, 62pp, U.S. Geological Survey, Denver.
- 6) Kishida, M., Takanashi, H., Kofune, H., Nakajima, T. and Ohki, A. (2008) Mutagen Formation Potential of Composite Samples Prepared by Biodegradation of Agricultural Chemicals, *J. Wat. and Environ. Technol.*, **6** (1), 19-33.
- 7) DeGraeve, G. M., Geiger, D. L., Meyer, J. S. and Bergman, H. L. (1980) Acute and embryo-larval toxicity of phenolic compounds to aquatic biota, *Arch. Environm. Contam. Toxicol.*, **9**, 557-568.
- 8) 日本植物防疫協会 (2006) 農薬要覧2006, 727pp., 日本植物防疫協会, 東京 .
- 9) 農薬工業会 (2002) 平成13 農薬年度品目別分類表, pp.1–149, 東京 .
- 10) 日本植物防疫協会 (2007) 農薬適用一覧表2006, 912pp., 東京 .
- 11) 農林統計協会 (2005) 農林業センサス, <http://www.maff.go.jp/j/tokei/census/afc/2010/05houkokusyo.html> (2012 年 3 月時点) .
- 12) Takanashi, H., Urano, K., Hirata, M., Hano, T. and Ohgaki, S. (2001) Method for measuring Mutagen Formation Potential (MFP) on chlorination as a new water quality index, *Wat. Res.*, **35** (7), 1627–1634.
- 13) Takanashi, H., Kishida, M., Abiru, K., Kondo, T., Kameya, T., Matsushita, T., Nakajima, T. and Ohki, A. (2013) A screening study on the mutagen formation potential of some pesticides, *J. Wat. Supply: Research and Technol. - AQUA*, (in press, doi: 10.2166/aqua.2013.021) .
- 14) 和光純薬工業株式会社, カテゴリー検索, <http://www.siyaku.com/> (2012 年 3 月時点) .
- 15) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター, 農薬抄録及び評価書, <http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/index.htm> (2011 年 6 月時点) .
- 16) Boxall, A. B. A. ed. (2009) Transformation products of synthetic chemicals in the environment (Handbook of environmental chemistry, Subseries 2), 249pp., Springer-Verlag, Berlin.
- 17) Aizawa, H. ed. (2009) Metabolic maps: Pesticides, environmentally relevant molecules and biologically active molecules, 330pp., Academic Press, Tokyo.
- 18) Tsao, R. and Eto, M. (1989) Chemical and photochemical

- transformation of the insecticide cartap hydrochloride into nereistoxin, *J. Pesti. Sci.*, **14**, 47–51.
- 19) Durand, G., Barceló, D., Albaiges, J. and Mansour, M. (1991) On the photolysis of selected pesticides in the aquatic environment, *Toxicolo. and Environ. Chem.*, **31**, 55–62.
- 20) McCall, P. J. (1987) Hydrolysis of 1,3-dichloropropene in dilute aqueous solution, *Pesti. Sci.*, **19**, 235–242.
- 21) Mingxin, G., Sharon, K. P., Wei, Z. and Scott, R. Y. (2004) Effects of environmental factors on 1,3-dichloropropene hydrolysis in water and soil, *J. Environ. Qual.*, **33**, 612–618.
- 22) Lieberman, M. T. and Alexander, M. (1983) Microbial and nonenzymatic steps in the decomposition of dichlorvos (2,2-dichlorovinyl O,O-dimethyl phosphate), *J. Agri. Food Chem.*, **31**, 265–267.
- 23) Zhang, Q. and Pehkonen, S. O. (1999) Oxidation of diazinon by aqueous chlorine: kinetics, mechanisms, and product studies, *J. Agri. Food Chem.*, **47**, 1760–1766.
- 24) Ibáñez, M., Sancho, J. V., Pozo, Ó. J. and Hernández, F. (2004) Use of liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry in the elucidation of transformation products and metabolites of pesticides. Diazinon as a case study, *Anal. Bioanal. Chem.*, **384**, 448–457.
- 25) Dejonckheere, W. P. and Kips, R. H. (1974) Photodecomposition of Methidathion, *J. Agri. Food Chem.*, **22**, 959–968.
- 26) Zamy, C., Mazellier, P. and Legube, B. (2004) Phototransformation of selected organophosphorus pesticides in dilute aqueous solutions, *Wat. Res.*, **38**, 2305–2314.
- 27) Börjesson, E. and Torstensson, L. (2000) New methods for determination of glyphosate and (aminomethyl) phosphonic acid in water and soil, *J. Chromatography A*, **886**, 207–216.
- 28) Derbalah, A. S. H., Wakatsuki, H., Yamazaki, T. and Sakugawa, H. (2004) Photodegradation kinetics of fenitrothion in various aqueous media and its effect on steroid hormones biosynthesis, *Geochemistry J.*, **38**, 201–213.
- 29) Matsushita, T., Matsui, Y. and Matsui, Y. (2006) Estimating mutagenic compounds generated during photolysis of fenitrothion — by HPLC fractionation followed by mutagenicity testing and high-resolution GC–MS analysis, *Chemosphere*, **64**, 144–151.
- 30) Kormali, P., Dimoticali, D., Tsipi, D., Hiskia, A. and Papaconstantinou, E. (2004) Photolytic and photocatalytic decomposition of fenitrothion by $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ and TiO_2 : a comparative study, *Applied Catalysis B: Environ.*, **48**, 175–183.
- 31) Baroja, O., Unceta, N., Sampedro, M. C., Goicolea, M. A. and Barrio, R. J. (2004) Optimization and validation of a method of analysis for fenitrothion and its main metabolites in forestry air samples using sorbent tubes with thermal desorption cold trap injection and gas chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatography A*, **1059**, 165–170.
- 32) Barceló, D., Durand, G., de Bertrand, N. and Albaigés, J. (1993) Determination of aquatic photodegradation products of selected pesticides by gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–mass spectrometry, *Sci. Total. Environ.*, **132**, 283–296.
- 33) Weber, J., Kurková, R., Klánová, J., Klán, P. and Halsall, C. J. (2009) Photolytic degradation of methyl-parathion and fenitrothion in ice and water: Implications for cold environments, *Environ. Pollution*, **157**, 3308–3313.
- 34) Lacorte, S. and Barceló, D. (1994) Rapid degradation of fenitrothion in estuarine waters, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1159–1163.
- 35) Durand, G., Mansour, M. and Barceló, D. (1992) Identification and determination of fenitrothion photolysis products in water–methanol by gas chromatography–mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, **262**, 167–178.
- 36) Sakellarides, T. M., Siskos, M. G. and Albanis, T. A. (2002) Photodegradation of selected organophosphorus insecticides under sunlight in different natural waters and soils, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **83**, 33–50.
- 37) Castillo, M., Domingues, R., Alpendurada, M. F. and Barceló, D. (1997) Persistence of selected pesticides and their phenolic transformation products in natural waters using off-line liquid solid extraction followed by liquid chromatographic techniques, *Analytica Chimica Acta*, **353**, 133–142.
- 38) Oubiña, A., Ferrer, I., Gascón, J. and Barceló, D. (1996) Disappearance of aerially applied fenitrothion in rice crop waters, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3551–3557.
- 39) Chaves, A., Shea, D. and Danehower, D. (2008) Analysis of chlorothalonil and degradation products in soil and water by GC/MS and LC/MS, *Chemosphere*, **71**, 629–638.
- 40) Peñuela, G. A. and Barceló, D. (1998) Photodegradation and stability of chlorothalonil in water studied by solid-phase disk extraction, followed by gas chromatographic techniques, *J. Chromatography A*, **823**, 81–90.
- 41) Barceló, D., Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Valverde, A. and Alpendurada, M. F. (1996) Monitoring pesticides and metabolites in surface water and groundwater in Spain, *Herbi. Metabol. Sur. Wat. Groundwater*, **18**, 237–253.
- 42) Laganà, A., Bacaloni, A., Leva, I. D., Faberi, A. and Fago, G. and Marino, A. (2002) Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters, *Analytica Chimica Acta*, **462**, 187–198.
- 43) Connors, T. F., Stuart, J. D. and Cope, J. B. (1990) Chromatographic and mutagenic analysis of 1,2-dichloropropane and 1,3-dichloropropylene and their degradation products, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **44**, 288–293.
- 44) Zbigniew, H. K., Dorota, K. G., Józef, D. and Jerzy, L. (2002) Novel approach for the simultaneous analysis of glyphosate and its metabolites, *J. Chromatography A*, **947**, 129–141.
- 45) Lund-Høie, K. and Friestad, H. O. (1986) Photodegradation of the herbicide glyphosate in water, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **36**, 723–729.
- 46) Kralj, M. B., Trebše, P. and Zupančič-Kralj, L. (2003) Investigations of the determination and transformations of diazinon and malathion under environmental conditions using gas chromatography coupled with a flame ionisation detector, *Chemosphere*, **50**, 595–601.
- 47) Kralj, M. B., Franko, M. and Trebše, P. (2007) Photodegradation of organophosphorus insecticides – Investigations of products and their toxicity using gas chromatography–mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay, *Chemosphere*, **67**, 99–107.
- 48) Kralj, M. B., Černigoj, U., Franko, M. and Trebše, P. (2007) Comparison of photocatalysis and photolysis of malation, isomalation, malaoxon, and commercial malathion—Products and toxicity studies, *Wat. Res.*, **41**, 4504–4514.
- 49) 巴山忠 (2008) LC-MS/MS による環境負荷化学物質の分析に関する研究, 福岡大学薬学集報, **8**, 84-99.
- 50) Sandahl, M., Mathiasson, L. and Jönsson, J. Å. (2000) Determination of thiophanate-methyl and its metabolites at trace level in spiked natural water using the supported liquid membrane extraction and the microporous membrane liquid–liquid extraction techniques combined on-line with high-performance liquid chromatography, *J. Chromatography A*, **893**, 123–131.

[論 文 要 旨]

環境水の農薬濃度モニタリングの例は数多く報告されているが、農薬変換体 (Pesticide Transformation Products in Water environments: PTPWs) のモニタリングは十分に行われているとは言い難い。その理由の一つとして、PTPWs のリストが見あたらないことがあげられる。環境中に散布された農薬は、ただちに水や二酸化炭素などの最終分解物まで分解されるとは限らず、加水分解物や光分解物などの農薬変換体が水環境中に残留する可能性がある。このため、PTPWs の環境モニタリングや浄水処理特性を検討することが重要と考えられる。そこで本文献研究では、PTPWs の環境モニタリングや浄水処理特性の検討に資することを目的に、農薬評価書をもとに 145 農薬の 610 種類の PTPWs を、12,269 報の文献および 2 冊の書籍をもとに 14 農薬の 73 種類の PTPWs をリスト化した。

キーワード：農薬；農薬変換体 (PTPWs)