

文 献 抄 録

アトラジンと脱エチルアトラジンの低有機炭素地質物による吸着と脱着

Adsorption and Desorption of Atrazine and Deethylatrazine by Low Organic Carbon Geologic Materials.

Roy, W.R. and Krapac, I.G.
J. Environ. Qual. **23** (3), 549
~556 (1994).

アトラジンとその一次代謝物脱エチルアトラジン (DEA) の低有機炭素物 ($\leq 3.3 \text{ g/kg}$) による吸脱着をバッチ平衡法で測定した。吸着物は氷河堆積砂, 硬粘土, 河底質であった。アトラジンと DEA の吸着は直線的な等温式に従った。吸着物の大部分によるアトラジンの吸着定数 Koc 値はこれらに基づく表層農業土壌のそれを超えていた。吸着は砂-水懸濁液の pH だけに関連した。アトラジンの脱着は測定条件下ではヒステリック (異常) であった。DEA は同じ吸着物には低い親和性を持ち, DEA の Kd 値とアトラジンのそれとの比は 0.37 ± 0.20 であった。DEA の吸着は有機炭素, 表面積, 吸着物の粘土含量, 懸濁液の pH と関連がなかった。DEA の吸着はアトラジンと異なり可逆的であった。アトラジンの吸着定数と DEA のそれとの間に直線関係があった。

アラクロールの活性汚泥, 汚泥添加土壌, 汚泥無添加土壌からの腐植酸による吸着
Adsorption of Alachlor by Humic Acids from Sewage Sludge and Amended and Non-Amended Soils.

Senesi, N., Brunetti, G.,
Cava, P.L. and Miano, T.M.
Soil Sci. **157** (3), 176~184
(1994).

有機物含量はアラクロールの土壌吸着にとって主要な要素であることを確めた。しかし, 土壌有機物の構造と化学的性質がアラクロールの吸着機構と程度に及ぼす影響についての知識は限られている。アラクロールの結合機構と吸着等温線を市立下水処理場の活性汚泥, 汚泥添加した土壌, 無添加土壌から発生する 3 種の腐植酸について測定した。フーリエ変換赤外分光光度法, 蛍光および電子スピン共鳴分析法, 高速液体クロマトグラフ法を用いた。アラクロール吸着の程度と結合機構の型は腐植酸の成因と化学性に依存している。土壌腐植酸は直線的な等温線を示し, 低濃度で高いアラクロール吸着を示したが, 汚泥腐植酸は S 字型の等温線を示す特徴があり, 高いアラクロール濃度で吸着が増加した。低濃度で, 特に良く腐植化し, 酸素含基に富んだ高い芳香族土壌腐植酸におけるアラクロール吸着では多機能水素結合と電荷転移結合が優先的に含まれる。疎水結合は高いアラクロール濃度で優勢に現われるが, 低腐植化の高脂肪族汚泥で顕著である。用いた濃度の実験範囲におけるアラクロールの腐植酸への吸着の大きさの合理的な定量的評価はフロインドリッヒの K 値と分布係数 Kd の両方を用いて提供できる。

ネブラスカ州北東部の二つの接近した地域の湖における農薬の出現の研究
Study of Pesticide Occurrence in Two Closely Spaced Lakes in Northeastern Nebraska.

Spalding, R. F., Snow, D. D.,
Cassada, D. A. and Burbach, M.
E.

J. Environ. Qual. **23** (3), 571~
578 (1994).

1990年5月の始めから1991年6月中旬の間、二つの接近した地域の湖から採取した168水試料中の溶存農薬濃度は非点源流入による水域からの影響に大きな違いを示した。34haの小さい貯水量のMaskenthine湖中の農薬レベルは春と初夏の流出事象に対応して増加した。12種農薬、アトラジン、アラクロール、メトラクロール、シアナジン、EPTC、ブチレート、プロパクロール、トリフルラリン、シマジン、プロパジン、フェノホス、アトラジン代謝物(脱エチルアトラジン、脱イソプロピルアトラジン)を検出した。アトラジン、シアナジン、DEA、DIAのレベルは $1\mu\text{g}/\text{l}$ 以上であった。アトラジンは飲用水の最高汚染レベルの $3\mu\text{g}/\text{l}$ を調査期間を通して超えていた。春と初夏の流出事象に対応する農薬濃度は284haの貯水量のWillow湖ではかなり低かった。12農薬の中の10種と二つのアトラジン代謝物はまたWillow湖でも検出された。しかしその濃度が $1\mu\text{g}/\text{l}$ を超えることはなかった。5月と6月の農薬の春の出水の後、濃度は次の春まで減少した。DEAとアトラジンの比率、DIAとアトラジンの比率が比較的一定であることは生分解が緩慢であることを暗示する。観測された濃度の減少から計算された半減期は一次反応式に従うことが明らかである。アトラジンは最も持続性農薬で、半減期124~193日は春の流出事象から求められた。抽出された農薬レベルはMaskenthine湖からの底質コアがWillow湖のそれよりも高かった。二つの湖

における農薬レベルの相異は流域の傾斜、土壌排水容量、土地利用、降雨に関連がある。

広大な農業河川システム中のアトラジン、アラクロール、シアナジン

Atrazine, Alachlor, and Cyanazine in a Large Agricultural River System.

Schottler, S. P., Elsenreich, S. J. and Cape, P. D.
Environ. Sci. Technol. **28** (6),
1079~1089 (1994).

1990年と1991年に降水と処理後の流出水によりミネソタ川水中にアトラジン、アラクロール、シアナジンが最高 $1\sim 6\mu\text{g}/\text{l}$ 検出された。これらの除草剤の川への輸送は地表流あるいはタイル排水機構を通して起る。懸濁底質、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 濃度は輸送機構の指標として用いられた。アトラジン代謝物、脱エチルアトラジン(DEA)は一年を通じて川水中に存在した。アトラジン濃度とDEA濃度の比はアトラジンのDEAへの明白な一次土壤変換率を計算するために用いられた。半減期は1990年、1991年それぞれ21日、58日であった。1991年の長い変換率は土壌からの迅速な流出と土壌微生物への最小の暴露の結果であろう。除草剤の河川への全流出は $1\sim 6.5$ トンで、この負荷の60%以上は6月中に起る。河川への負荷は処理された除草剤の1.5%以下と計算された。

南プラット川流域における溪流への栄養素とアトラジンの起源としての地下水

Ground Water as Source of Nutrients and Atrazine to Streams in the South Platte River Basin.

McMahon, P. B., Litke, D. W.,
Paschal, J. E. and Dennehy, K.
F.

Water Resour. Bull. **30** (3), 521
~530 (1994).

流域における溪流への栄養素とアトラジンの起源としての地下水の割合とこの過程に及ぼす土地利用の設定の影響を評価するため、コロラド、ネブラスカ、ワイオミング州の南プラット川流域の23地点で渓流水とその直下の地下水中の亜硝酸塩、硝酸塩、アンモニア、オルソリン酸塩、アトラジンの濃度を測定した。亜硝酸塩、硝酸塩、アンモニア、オルソリン酸塩、アトラジンの濃度は5地点で上をおおっている渓流水よりも地下水中で高かった。そこでは溪流から地下水への測定できる動水勾配はなかった。オルソリン酸塩は土地利用を設定し、牧草地とした場所の地下水中の濃度が表層水よりも唯一有意に高かった。地下水中の酸化還元の状態は土地利用の設定よりも地下水が流域における溪流の亜硝酸塩、硝酸塩の濃度上昇ほどの程度影響するかにとり重要である。地下水と表層水中の亜硝酸塩および硝酸塩濃度の比率は地下水中の溶存酸素濃度が $< 0.5 \text{ mg/l}$ のところはこの濃度が $> 0.5 \text{ mg/l}$ のところよりも有意に低かった。これらの結果は土地利用の設定は地下水が溪流の栄養素とアトラジンの濃度の上昇に影響する唯一の要素ではないことを示している。

シマジンの北極の砂土中の分解と溶脱

Degradation and Leaching of
Simazine in Arctic Sandy Soils.

Ahonen, U. and Heinonen-
Tanski, H.

Acta. Agric. Scand. S.B. Soil

and Plant Sci. **44**, 55~60 (1994).

^{14}C 標識シマジンの粗砂土中の分解と溶脱は $15 \pm 1^\circ\text{C}$ で放射化学と質量分析法を用いて調べた。6か月のインキュベーションの間、処理した ^{14}C -シマジンの4~7%が $^{14}\text{C O}_2$ として放出された。シマジンの4~9%はまだ土壌中に残っていた。鶏糞の添加あるいは泥炭の添加による酸性化はシマジンの分解率に明らかな影響はなかったが、機械的処理は分解を有意に増加した。窒素大気中ではシマジンの分解率は減少した。シマジンの9~15%またはその放射活性代謝物は直径6 cmの水成砂土の33 cmカラムを通して4か月以上にわたり1,770 mmの降雨により溶脱した。そして同じ条件で2%が細砂土から溶脱した。

北米の森林におけるグリホサートとアミノメチルホスホン酸の消失

Dissipation of Glyphosate and
Aminomethylphosphonic Acid in
North American Forests.

New, M., Horner, L. M., Cowell,
J. E., White, D. E. and Cole,
E. C.

J. Agric. Food Chem. **42** (8),
1795~1802 (1994).

グリホサートとその代謝物アミノメチルホスホン酸 (AMPA) の残留をオレゴン、ミシガン、ジョージアの三カ所の森林地帯で追跡した。低品質の硬木の残木が生えている8ヘクタールへ晩夏にグリホサートを 4.12 kg/ha の割合で航空散布した。残留は上部の樹冠葉が最高であった。上層形成樹は下層の植生と溪流への暴露を減じた。溪流中の残留は3~14日以内に検出限界 (0.05 ppm) または不検出に接近した。

土壌中の残留は被覆がまばらとリッターを除去したところで最高であった。処理 409 日後、土壌中の残留は検出されなくなり、15 cm 以下への移動は無視できた。AMPA はグリホサートの沈積後まもなく、底質を含むすべての分解試料中に低いレベルで出現した。池の底質中にはグリホサートと AMPA の両方が結合型で非活性で残存した。茎葉、水、土壌中の残留濃度は非標的生物における生物活性が認められている以下であった。

除草剤シアナジンのオゾンと紫外線照射による分解

Degradation by Ozone and UV Radiation of the Herbicide Cyanazine.

Benitez, F. J., Beltran-Heredia, J. and Gonzalez, T. Ozone Sci. Eng. **16**, 213~234 (1994).

シアナジンの水溶液中の分解をオゾン処理と紫外線照射により別々に発現させた。オゾン分解の過程において操作の変動の影響が観察され、反応における化学量比がえられ、フリーラジカル反応機構が提案された。速度論的研究は過程が化学反応により支配され、非常にゆっくりした速度型式で起ることを確認した。反応速度定数は温度と pH の関数として決まる。光化学過程において他の機構が提案され、消失速度式が導き出された。照射源モデルから照射光の吸収率が評価された。最後に反応の量子収率が異なる

実験温度について決定された。

半経験的な分子特性を用いる除草剤の土壌吸着定数 (Koc) の予測

Prediction of Soil Sorption (Koc) of Herbicides Using Semiempirical Molecular Properties.

Reddy, K. N. and Locke, M. A. Weed Sci. **42** (3), 453~461 (1994).

71 種の除草剤の土壌有機炭素含量で標準化した吸着平衡定数 (Koc) と分子特性との関係調べた。4 種の分子特性、ファンデルワールス容量 (VDWv), 分子分極性 (α), 双極子モーメント (μ), 最高の占有分子軌道のエネルギー (ϵ_{HOMO}) に基づく構造活性相関 (QSAR) モデルは Koc における変動の 70 % を説明できる。除草剤は構造の類似性に基づいて 6 種の族に分類し、各グループそれぞれ別々の式を確立した。これらのモデルを一種の除草剤同族体と 10 種の代謝物にも試験した。この QSAR モデルは合成する前でも構造上類似した化合物あるいは既存除草剤の若干の代謝物の Koc の予測へ発展できた。この型のモデルはまた試験のための優先表の創造へ発展できるので、時間、資金、労力を潜在的に最も危険な化学物質へ焦点を合せることができる。

元 財)日本植物調節剤研究協会 技術顧問 金澤 純