

(13) 有機リン系農薬の塩素処理過程における安全性の
評価に関する実験

Safety Evaluation of Organophosphorus Pesticides during Drinking Water
Chlorination Using Chromosomal Aberration Test

住友 恒*, 伊藤禎彦*, 岡部泰隆**, 植田洋行*, 鳥羽裕一郎*
Hisashi SUMITOMO*, Sadahiko ITOH*, Yasutaka OKABE**,
Hiroyuki UEDA*, and Yuichiro TOBA*

ABSTRACT ; Chromosomal aberration test was carried out to evaluate mutagenicity of organophosphorus pesticides during drinking water chlorination. Pesticides tested were fenitrothion (MEP), isofenphos, and diazinon which are P=S type ; and dichlorvos (DDVP) which is P=O type. The respective oxygen analogs (P=O) were the major chlorination by-products of thiophosphorus (P=S) pesticides. It was found that the reaction with chlorine rather than hydrolysis was the main reason of decrease in oxygen analogs and DDVP in the actual drinking water supply process. Chromosomal aberration tests suggested that mutagenicity of MEP and isofenphos increase during chlorination. There was also the same variation tendency between the oxygen analog and activity inducing chromosomal aberrations of MEP after chlorination. MEP disappears by the reaction with chlorine, however, activity inducing aberrations of chlorinated water can be found. The large part of activity inducing aberrations of chlorinated MEP can be attributed to the oxygen analog. On the other hand, there was not a relationship between TOX and activity inducing aberrations of MEP. Weak activity inducing aberrations of diazinon was found just after chlorination and decreased gradually. Activity inducing aberrations of DDVP decreased with the decrease of DDVP itself and TOX.

KEY WORDS ; Chromosomal aberration test, Mutagenicity, Organophosphorus pesticide, Chlorination, Image Analysis

1. 緒 言

水道原水中に含まれる農薬は、浄水処理過程において塩素やオゾンなどの化学酸化剤、また生物分解作用によってその形態が変化する。この結果、農薬の有害性も変化する事が考えられ、この観点から種々の調査・研究がこれまでに行われてきた^{1, 2, 3)}。しかしなお、基本的な内容でも情報が整備されているとはいえず、さらに知見を集積することが求められている。

P=S型有機リン系農薬は、酸化作用によって容易にオキシソニン体(P=O型)に変化する性質を持っている。これらは、もともと生物体内でP=O型に変換されることによって、農薬としての作用を生ぜしめるものである⁴⁾。しかし同時に、小野寺ら⁵⁾はP=S型からP=O型への変換が多くの場合、変異原性発現につながることを指摘している。

本研究は、このような性質を有する有機リン系農薬をとりあげ、塩素処理の過程における安全性を評価することを目的とする。対象とした農薬は、水道水質基準監視項目に含まれるP=S型のフェニトロチオン(MEP, O,O-dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphoro-

* 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻(Dept. of Environ. Eng., Kyoto University)

** 日立造船(Hitachi Zosen Corporation)

thionate)、ダイアジノン(O,O-diethyl O-2-isopropyl-4-methyl-6-pyrimidinyl phosphorothionate)、P=O型のジクロロボス(DDVP, 2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate)、およびゴルフ場使用農薬であるP=S型のイソフェンフォス(O-ethyl O,2-isopropoylcarbonyl phenylisopropyl phosphoramidothioate)、の計4種である。これら農薬の構造式を図1に示す。

有害性は、哺乳動物の培養細胞を用いる染色体異常試験によって測定した。

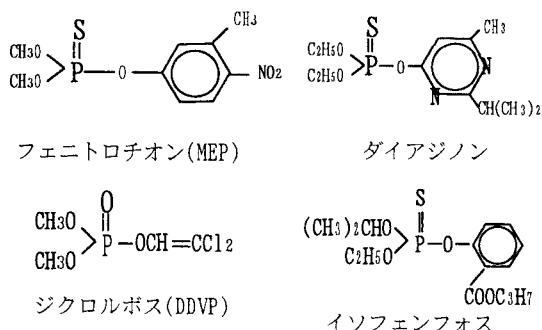


図1 対象農薬

2. 実験方法

2.1 農薬の塩素処理法

pH7.0、50mM リン酸緩衝液に、MEP1 μ g/L、ダイアジノン2.2 μ g/L、イソフェンフォス5.0 μ g/L、およびDDVP5.0 μ g/Lとなるように溶解した。これらの水溶液に次亜塩素酸ナトリウムを希釈して1~2mg/L程度を添加した。以上の濃度条件は、実際の水道原水中に含まれる農薬の最高濃度レベルを想定し、これに通常の塩素量を注入したという条件である。容器は密栓し、暗所、約20℃にて静置して反応を行わせた。

MEPオキソン、ダイアジノンオキソン、イソフェンフォスオキシソンの塩素処理は、同様に作製した5.0 μ g/Lの水溶液に塩素を注入し、同様に反応を行わせた。

2.2 濃度測定法および生成物の検出

塩素添加して所定時間経過後、その950mLに0.1M 亜硫酸ナトリウム水溶液2mLを加えて残留塩素を除去した。飽和塩化ナトリウム水溶液50mLを加えて攪拌した後、ジクロロメタン100mLで抽出を行った。これを約100倍に濃縮して測定試料とした。

ガスクロマトグラフはニューレックパッド 5890SERIES IIを用い、質量分析計にはJOELJMX-AX 505HAを使用した。カラムは内径0.255mm、長さ30mのキャピラリーカラムJ & W Scientific DB-5を使用した。分析条件を以下に示す。注入法：スプリットレス、注入口温度：250℃、カラム温度条件：100℃、2分保持-20℃/分昇温-260℃、イオン源温度：300℃、イオン化法：電子衝撃イオン化(70eV)。測定質量数(m/z)は、MEP260、ダイアジノン304、イソフェンフォス255、DDVP185であり、MEPオキソン244、ダイアジノンオキソン288、イソフェンフォスオキソン229である。

2.3 有機塩素化合物の測定

pH7.0、50mM リン酸緩衝液に、農薬原体を5.0mg/L添加し、次亜塩素酸ナトリウム溶液を塩素濃度100mg/Lとなるように添加した。所定時間経過後、100mLに対して1M 亜硫酸ナトリウム溶液を5mL加えて残留塩素を除去した後、TOX 分析装置(三菱化学、TOX-10Σ)で測定した。

2.4 加水分解に関する実験

水中における安定性を検討するために、塩素の非存在下で、MEPオキソン、ダイアジノンオキソン、イソフェンフォスオキソンおよびDDVPの濃度変化を測定した。pH5.0~9.0に調整した50mM リン酸緩衝液に0.5mg/Lとなるように溶解し、密栓の上、暗所、約20℃で静置した。

2.5 染色体異常試験と画像解析^{6, 7)}

農薬原体(MEPを除く)とそのオキソン体は蒸留水に溶解したものを染色体異常試験の試料とし、MEPは少量のエタノールに溶解した後蒸留水に溶かしたものを試料とした。エタ

ノールは培地中最終濃度が1%までは染色体異常試験の結果に影響を及ぼさない。

塩素処理実験は、溶解度に応じて農薬濃度6～57mg/LのpH7.3, 10mMリン酸緩衝液に100mg/Lとなるように塩素を添加した。密栓の上暗所、約20℃にて静置して反応を行わせた。所定時間経過後、アスコルビン酸で残留塩素を除去し、これに培地成分を無菌的に加えた。

新生チャイニーズハムスター雌の肺細胞（細胞名CHL/TU, 大日本製薬）を、Eagle MEM+ウシ胎児血清10%の培養液を用い、37℃で継代培養しているものを使用して染色体異常試験を行った。底面積40 cm²の培養ビンを用い、培養液量は18mLとしている。継代後1日目に農薬原体またはそのオキソン体の試料2 mLを0.2 μmフィルターで除菌ろ過しつつ添加した。塩素処理水の場合、上のように培地成分を加えて作製したものと培地交換することによって試料添加とした。試料を添加してから24時間培養後、染色体標本を作製した。なお、代謝活性化を行う場合、S9mixとともに試料を添加して6時間培養した後、培地を交換してさらに24時間培養した。

染色体標本は1000倍で検鏡するとともに、顕微鏡画像を直接テレビカメラより入力し、画像解析を行った（ニコンLUZEX2D使用）。染色体異常は切断型と交換型に大別されるが、本画像解析により交換型異常染色体を検出・定量化した。試料の染色体異常誘発性の強さは、このときの交換型異常検出数（染色体数/50細胞）で表した。コントロールCHL細胞の染色体標本の交換型異常検出率は、平均値5.0/50細胞、標準偏差1.8であった。

3. 化学形態変化に関する実験結果と考察

3.1 濃度変化の測定結果

MEP、ダイアジノン、イソフェンフォス、およびDDVPに塩素を注入した後の農薬原体、オキソン体、残留塩素濃度の変化を、それぞれ図2、3、4、5に示す。

MEP（図2）をみると、塩素注入後短時間でMEPは減少し、代わりにMEPオキソンが増大して2時間程度で最大濃度となっている。その量からMEPの約90%がMEPオキソンに変化しており、主要な生成物はMEPオキソンであることがわかる。また、MEPオキソンはその後ゆるやかに減少している。その原因には残留塩素との反応と加水分解とが考えられ、以下で詳しい検討を行う。

図3、4より、ダイアジノン、イソフェンフォスについても同様な点を指摘できるが、イソフェンフォスオキシンの生成量が最大に達するには10時間程度を要している。

大戸ら⁸⁾は塩素水中でのゴルフ場使用農薬の分解性について検討し、イソフェンフォスは瞬時に分解するものとして分類され、その半減期は0.2分以下、また、MEP、ダイ

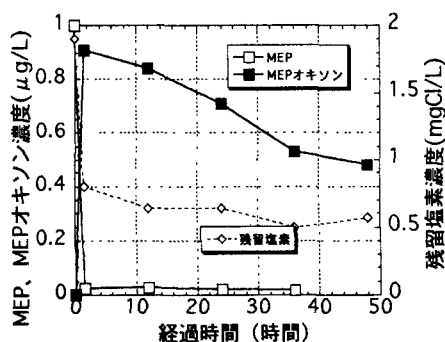


図2 塩素処理後のMEPとMEPオキシンの濃度変化

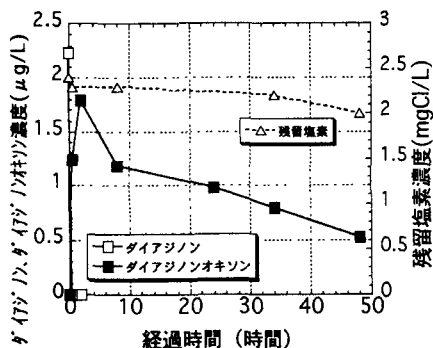


図3 塩素処理後のダイアジノンとダイアジノンオキシンの濃度変化

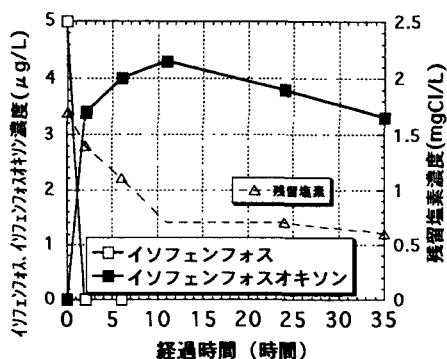


図4 塩素処理後のイソフェンフォスとイソフェンホスオキシソンの濃度変化

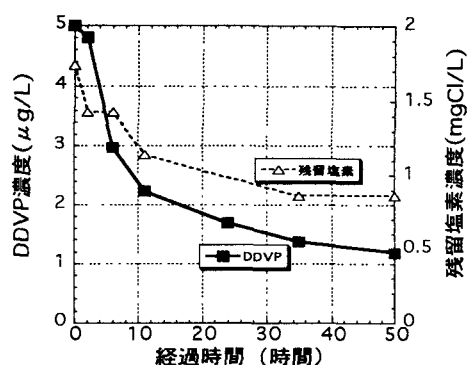


図5 塩素処理後のDDVPの濃度変化

アジソンも半減期はそれぞれ27分、5.3分と速やかに分解が進んだと報告している。

一方、図5よりDDVPも塩素と反応して減少していると考えられるが、3.2で述べるように加水分解も寄与している（図10参照）。DDVPはP=O型であり新たなオキソン体などの生成物は見い出されなかった。

オキソン体以外の生成物を測定するため、塩素処理水のTOX濃度を測定した。結果を図6に示す。実験濃度は図2～5と対応していないがMEP、ダイアジノン、イソフェンフォスについては、塩素と反応して有機塩素化合物も生成することを指摘できる。一方、DDVPは含塩素化合物であり、塩素との反応過程では結果的に、加水分解によって脱塩素が起きる反応が卓越し、TOX濃度が減少したものと考えられる。

以上のようにP=S型有機リン系農薬は、塩素注入後速やかにオキソン体に変化し、またそのオキソン体はその後徐々に減少していくことがわかった。有害性の観点からはこのオキソン体の挙動を把握することが重要であり、以下ではオキソン体の濃度変化速度の定量化を中心に検討を行う。

3.2 オキソン体およびDDVPの濃度変化速度の定量化

MEPオキソン、ダイアジノンオキソン、イソフェンフォスオキソン、およびDDVPの各水溶液のpHを変化させ、それぞれの濃度の変化を測定した結果を図7、8、9、10に示す。

MEPオキソンとDDVPはpHが高いほど減少速度が大きい。すなわち、アルカリ加水分解が卓越しているものと推察される。逆にダイアジノンオキソンではpHが低いほど減少速度が大きく、酸加水分解が卓越していると考えられる。イソフェンフォスオキシソンの場合、減少速度はpH値にかかわらず一定と考えられ、水(H₂O)そのものによる加水分解が生じていると考えられる。

上の結果をもとに反応のモデル式を提示する。まず、塩素による減少は一次反応に従うとして次式で表す。

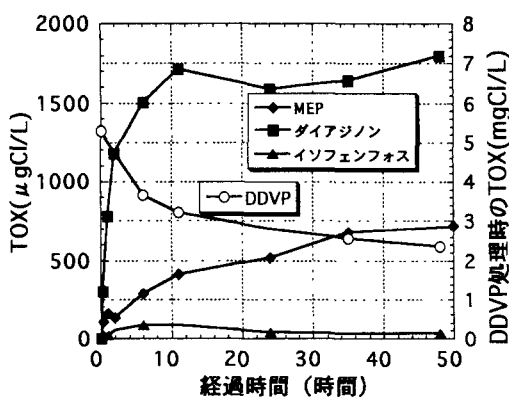


図6 塩素処理後の農薬由来有機塩素化合物の濃度変化

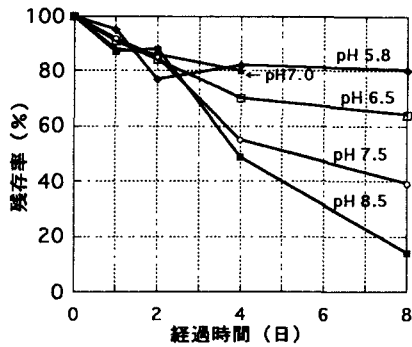


図7 MEPオキシソンの分解に対するpHの影響

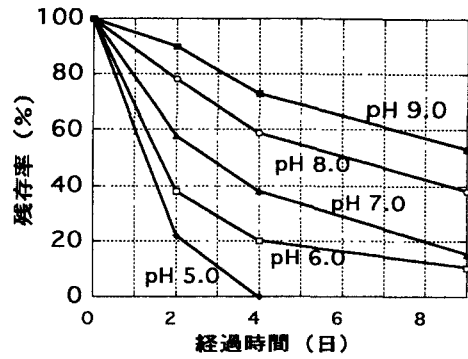


図8 ダイアジノンオキシソンの分解に対するpHの影響

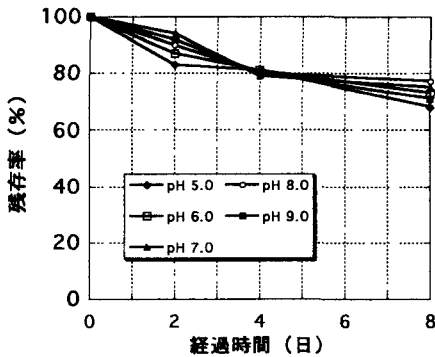


図9 イソフェンフォスオキシソンの分解に対するpHの影響

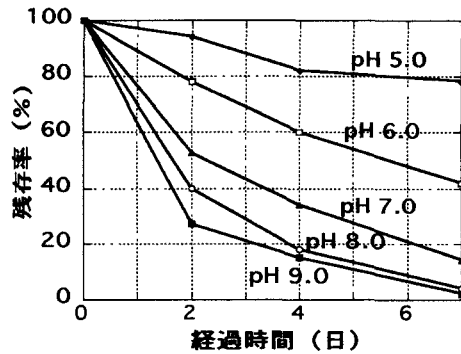


図10 DDVPの分解に対するpHの影響

$$\frac{dC}{dt} = -K_1 C \quad (1)$$

ここに、C：物質濃度(μ g/L)、t：反応時間(hr)、 K_1 は塩素による反応速度定数(hr^{-1})で、塩素濃度の関数である。

一方、化学物質の加水分解は一般に次式で表される⁹⁾。

$$\frac{dC}{dt} = -\{k_H[H^+] + k_{OH}[OH^-] + k_{H_2O}\}C \quad (2)$$

ここに、 k_H , k_{OH} , k_{H_2O} はそれぞれ酸性、アルカリ性、中性プロセスに関する速度定数(hr^{-1})である。この3つの速度定数の和を、

$$k_H[H^+] + k_{OH}[OH^-] + k_{H_2O} = K_2 \quad (3)$$

とすると、 K_2 は加水分解による減少速度定数測定値(hr^{-1})である。物質の減少速度は塩素による反応と加水分解反応との和で表されるとすると、

$$\frac{dC}{dt} = -\{K_1 + K_2\}C \quad (4)$$

が得られる。ただし塩素の反応性はpHに大きく依存することから、この式はここではpH7.0での反応に限定して用いる。

MEPオキシソンについて、図7の結果から各pHにおける K_2 を求めた結果を図11中に示す。これよりpHと K_2 との関係を以下のように得た。

$$\log K_2 = 0.31[\text{pH}] - 4.68 \quad (5)$$

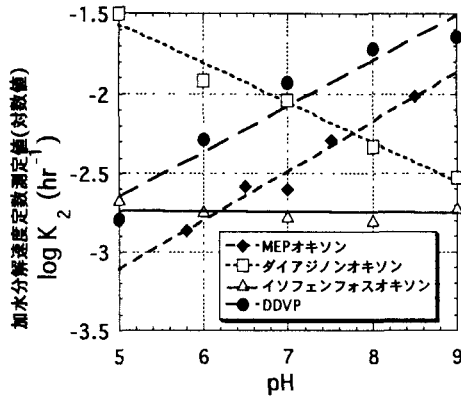


図11 オキシソ体およびDDVPの加水分解速度定数

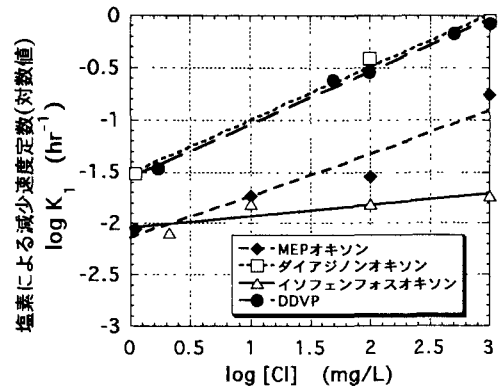


図12 オキシソ体およびDDVPの塩素による減少速度定数

MEP オキシソに塩素を1～1000mg/L注入したときの濃度変化を測定した結果から、pH7.0における $K_2=0.0032(\text{hr}^{-1})$ を(4)式に代入した式より K_1 を求めた。結果を図12に示す。なお、ここではMEP オキシソに対して塩素は大過剰に存在するものとして塩素の濃度変化は考慮していない。図12より、

$$\log K_1 = 0.41 \log [\text{Cl}] - 2.15 \quad (6)$$

が得られる。実際にpH7.0においてMEP オキシソ5.0 $\mu\text{g/L}$ 水溶液に塩素を1.1mg/L注入したときのMEP オキシソ濃度の測定値と計算値を比較した結果を図13中に示す。濃度変化が概ね再現できているものと判断した。

MEP オキシソと同様な方法によって、ダイアジノンオキシソについて以下の式を得た。

$$\log K_2 = -0.25 [\text{pH}] - 0.34 \quad (7)$$

$$\log K_1 = 0.51 \log [\text{Cl}] - 1.51 \quad (8)$$

イソフェンフォスオキシソについては以下の式を得た。

$$K_2 = 0.0018 \quad (9)$$

$$\log K_1 = 0.11 \log [\text{Cl}] - 2.04 \quad (10)$$

DDVPについては以下の式を得た。

$$\log K_2 = 0.29 [\text{pH}] - 4.08 \quad (11)$$

$$\log K_1 = 0.51 \log [\text{Cl}] - 1.55 \quad (12)$$

それぞれの測定値と計算値を比較したものを図13に示す。各濃度変化を概ね再現できているといえる。

以上の結果から実際の水道を想定し考察を行ってみる。pH7.0、残留塩素濃度0.5mg/Lとしたときの K_1 、 K_2 の値および半減期を整理したものを表1に示す。単位は日に直して示した。例えばMEPの場合、塩素注入後、短時間でほとんどMEP オキシソに変化するが、その後残留塩素との反応および加水分解によって次第に

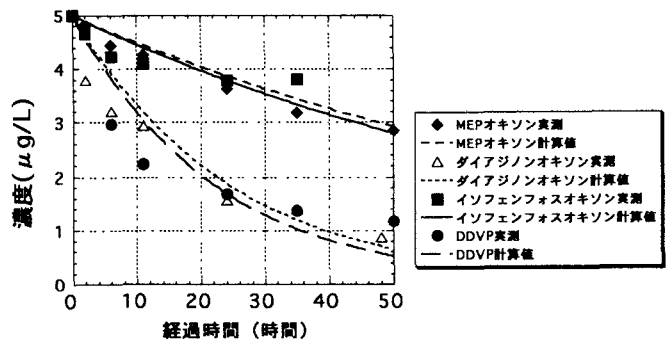


図13 塩素添加後のオキシソ体とDDVPの濃度変化
実測値と計算値の比較

減少し、その半減期は3.4

日であると推定された。

MEPオキシソンの減少に対する寄与は、この条件の場合、残留塩素との反応によるものの方が1.7倍大きいと評価できる。実際、オキシソ本体と塩素との反応によって有機塩素化合物が生成することも確認している¹⁰⁾。

表1をみると、いずれの農薬のオキシソ本体、またDDVPも残留塩素との反応による減少が卓越するといえるが、加水分解による減少も無視できない大きさであることがわかる。当然、この2つの要因の相対的大小関係は、上記の各式で示した通り残留塩素濃度の大小によって変化する。

表1 pH7.0、残留塩素濃度0.5mg/Lにおける速度定数および半減期

	塩素による反応 速度定数 K_1 (day ⁻¹)	加水分解速度 定数 K_2 (day ⁻¹)	半減期(day)
MEPオキシソン	0.13	0.078	3.4
ダイアジノンオキシソン	0.52	0.21	1.0
イソフェンフオスオキシソン	0.20	0.043	2.8
DDVP	0.48	0.20	1.0

4. 染色体異常試験の結果と考察

4.1 各農薬およびオキシソ本体の染色体異常試験結果

4つの農薬原体、および3つのオキシソ本体の染色体異常試験結果をそれぞれ図14、15、16に示す。図16に示したオキシソ本体の方が高濃度までの試験を行っているのは、オキシソ本体の方がCHLに対する細胞毒性が弱いことを意味している。

MEPは+S9mix条件で異常が生じたとみなされ、オキシソ本体ではS9mix非共存下で弱い染色体異常誘発性を示しS9mix共存下で強まった。MEPとMEPオキシソンをS9mix共存下で比較すると、オキシソ本体の方が異常誘発性が強いことが

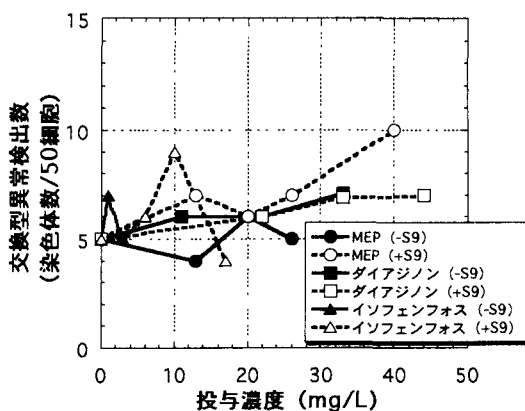


図14 農薬原体の染色体異常試験結果

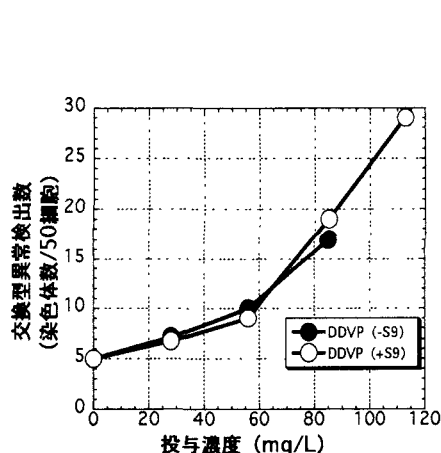


図15 DDVPの染色体異常試験結果

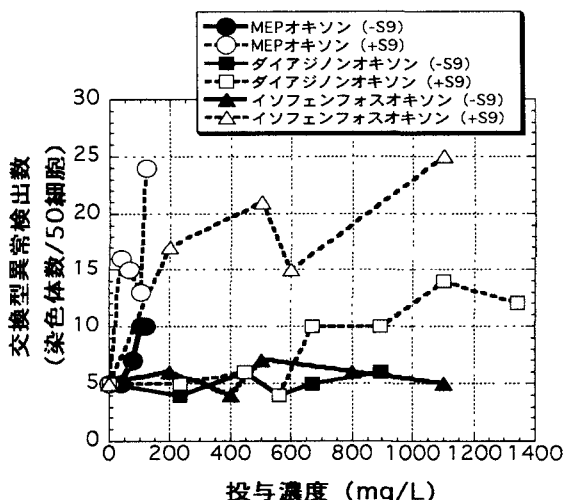


図16 オキシソ本体の染色体異常試験結果

わかる。ダイアジノンの場合、図 14 ではやや増加しているようにみえるものの、2.5 染色体異常試験と画像解析で記したとおり、コントロール細胞の異常検出率が平均値 5.0/50 細胞、標準偏差 1.8 であるため、有意に異常が生じたとは認められない。図 16 から、高濃度のダイアジノンオキソンを与え +S9mix 条件としたとき明らかな異常誘発性を示した。イソフェンフォスは、原体の異常誘発性は認められないが、オキソン体の +S9mix 条件で強い異常誘発性を示した。DDVP は、S9mix 非共存下、共存下ともに同程度の異常誘発性を示した。

以上総括すれば、P=S 型農薬のオキソン体について、S9mix 非共存下では MEP オキソンにのみ弱い染色体異常誘発性が認められるが、S9mix 共存下ではすべてのオキソン体に異常誘発性が認められ、原体よりも強いといえる。

この結果は、Ames 試験を用いた小野寺らの結果⁵⁾ と一致する部分が多い。彼らは、MEP オキソンでは S9mix 共存下、ダイアジノンオキソンは S9mix 非共存下で弱い変異原性またはその疑いを認め、イソフェンフォスオキソンでは S9mix 共存下、非共存下ともに変異原性を認めている。いずれもオキソン体となっはじめて変異原性を認めたものである。本実験では特に、P=S 型有機リン系農薬である MEP とイソフェンフォスに対して、塩素処理は染色体異常誘発性を増大させる傾向にあると指摘できる。

4.2 塩素処理水の試験結果と考察

各農薬を塩素処理した水の染色体異常試験結果を図 17、18、19、20 に示す。また、このと

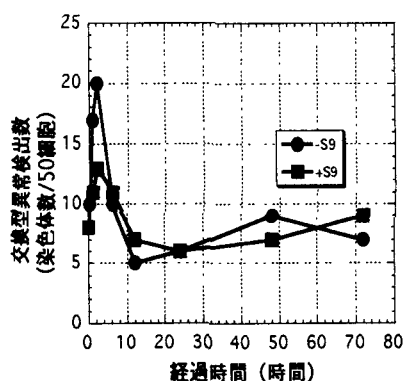


図 17 MEP の塩素処理後の染色体異常誘発性の変化
MEP(40mg/L)+Cl(100mg/L)

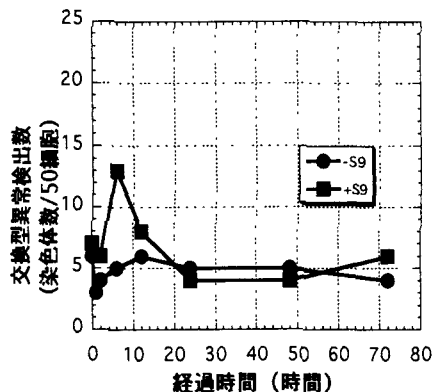


図 18 ダイアジノン塩素処理後の染色体異常誘発性の変化
ダイアジノン (22mg/L)+Cl(100mg/L)

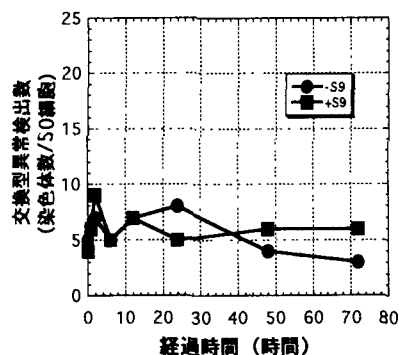


図 19 イソフェンフォスの塩素処理後の
染色体異常誘発性の変化
イソフェンフォス (5.5mg/L) + Cl (100mg/L)

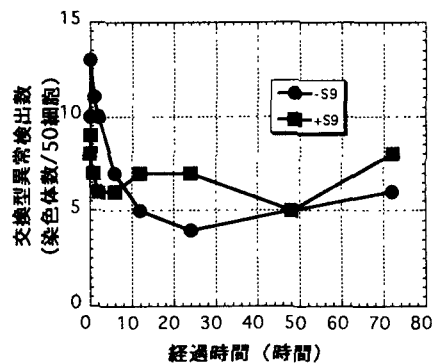


図 20 DDVP の塩素処理後の染色体異常誘発性の変化
DDVP(56.8mg/L)+Cl(80mg/L)

きの残留塩素濃度の変化を図 21 に示す。

MEPの結果を示した図 17 をみると、S9mix 非共存下、共存下ともに塩素注入 2 時間後に異常誘発性が最大となり、その後低下している。この傾向は、オキソン体の変化傾向と定性的に一致しているといえる。すなわち、農業原体が塩素との反応で消失しても、主としてオキソン体による染色体異常誘発性が残存すると指摘しうる。一方、図 6 に示した TOX 濃度の傾向とは異なっており、処理水の異常誘発性とは無関係であると考えられる。

ここでオキソン体の変化傾向と一致していることを指摘したものの、その低減速度は染色体異常誘発性の方が大きい。これを 3.2 で検討した速度論から考察してみる。残留塩素濃度を測定した図 21 によれば、MEP の塩素処理の場合、例えば 5 時間後では約 18mg/L の塩素が残留している。このとき(6)式より $K_1=0.024(\text{hr}^{-1})$ となり図 2 での MEP オキソンより速やかに、また加水分解速度定数 $K_2=0.0032(\text{hr}^{-1})$ よりはるかに大きく、MEP オキソンは主として塩素と反応して速やかに消失していると考えられる。

実際濃度レベルで本実験を行うことは困難であり定性的な指摘にとどまるが、実際の塩素処理水の染色体異常誘発性の低減速度は図 17 よりも小さいことが考えられる。

ダイアジノン (図 18) では、+S9mix 条件で塩素注入後 6 時間で異常誘発性が高まり、その後低下している。ダイアジノンオキソンによって異常誘発性が現れるのはより高濃度であり、この異常誘発性発現の原因ははっきりしない。

イソフェンフォス (図 19) では、明らかな異常誘発性は認められなかった。また、ダイアジノン、イソフェンフォスともに TOX 濃度の変化(図 6)とは異なっていることがわかる。

DDVP (図 20) では、塩素注入後異常誘発性が低下している。これは DDVP を TOX として測定した図 6 における傾向と一致している。すなわち、DDVP 分子中の塩素が脱離するとともに異常誘発性も低減したものと推察できる。

Onodera ら¹¹⁾ も Ames 試験によって、MEP とダイアジノンを塩素処理した結果、弱い変異原性が生じたと報告しており、本実験と同様に、塩素注入によって変異原性が増大する例となっている。

5. 結 言

本研究で得られた主たる結果を以下にまとめる。

(1)水道原水中の最大濃度を想定し、P=S 型有機リン系農薬に塩素を注入する実験を行ったところ、主要な生成物はオキソン体であり、塩素注入後速やかに生成した。また、その後オキソン体は徐々に減少した。

(2)有害性の点でオキソン体の変化過程を把握することが重要であるとの観点から、MEP、ダイアジノン、イソフェンフォスの各オキソン体、および DDVP について残留塩素による反応速度定数、加水分解速度定数を定量化した。実際水道水を想定 (pH7.0, 残留塩素 0.5mg/L) した考察では、いずれも、残留塩素との反応による減少が卓越するが、加水分解による減少も無視できないことがわかった。

(3)P=S 型農薬のオキソン体について、S9mix 非共存下では MEP オキソンにのみ弱い染色体異常誘発性が認められるが、S9mix 共存下ではすべてのオキソン体に異常誘発性が認められ、原体よりも強かった。特に、P=S 型有機リン系農薬 MEP、イソフェンフォスに対し、塩素処理は染色体異常誘発性を増大させる傾向にあると指摘した。

(4)各農薬(6 ~ 57mg/L)に塩素処理(80 ~ 100mg/L)を行った後、染色体異常誘発性の変

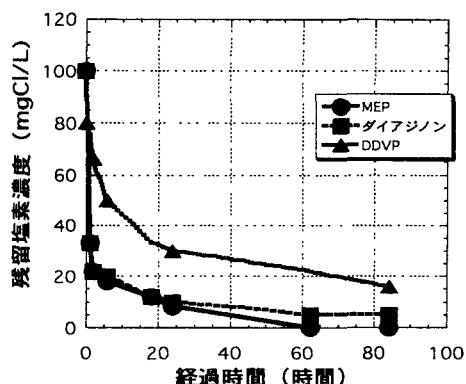


図21 塩素処理における残留塩素濃度

化を調べた結果、特に MEP について、オキシソンの変化傾向と定性的に一致していることを示した。すなわち、MEP 原体が塩素との反応で消失しても染色体異常誘発性が残存し、それは主としてオキシソン体由来するものと考えられた。塩素を注入した直後、染色体異常誘発性は増大する時間帯があり、その後オキシソン体の減少とともに低減していくと考えられた。一方、TOX 濃度の傾向とは異なっており、処理水の異常誘発性とは無関係であった。

ダイアジノンは塩素処理後一時的に染色体異常誘発性が高まり、その後低減した。イソフェンフォスについては、本実験条件の範囲では塩素処理後の染色体異常誘発性の明らかな変化は認められなかった。また、DDVP は塩素処理後、DDVP 原体および TOX 濃度の減少とともに、染色体異常誘発性も低減した。

以上のように各農薬は塩素との反応に伴って染色体異常誘発性が変化するため、高濃度条件下である本実験結果よりも実際には染色体異常誘発性の変化速度は小さいと考えられる。

謝辞 ガスクロマトグラフ質量分析装置の使用にあたり、京都大学大学院工学研究科環境工学専攻高度環境分析システム管理委員会 長尾正悟技官の多大なご協力を頂いたことを記し謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 丹保憲仁、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、平成5年度環境保全研究成果集、pp.15-1～15-25、1994
- 2) 丹保憲仁、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、平成4年度環境保全研究成果集、pp.21-1～21-25、1993
- 3) 伏脇裕一：殺虫剤フェニトロチオンによる環境汚染とその動態、水道協会雑誌、第66巻、第9号、pp.27-34、1997
- 4) 宮本純之編集：新しい農薬の科学、廣川書店、244p.、1993
- 5) 小野寺祐夫、前田真、斎藤晃英：チオノ(P=S)型有機リン系農薬から誘導されるオキシ(P=O)型有機リン化合物の変異原性及びマススペクトルの特徴、環境化学、Vol.5、No.3、pp.617-624、1995
- 6) 土木学会衛生工学委員会編：環境微生物工学研究法、技報堂出版、1993
- 7) 住友恒、伊藤禎彦：画像解析を導入した染色体異常試験法の開発、衛生工学研究論文集、Vol.26、pp.107-115、1990
- 8) 大戸幹也、山本敦、松永明信、高柳信孝、健名智子、斎藤行雄、水上英一：塩素処理水中のゴルフ場使用農薬の分解、環境化学、Vol.3、No.1、pp.59-64、1993
- 9) Wolfe, N.L. : Determining the Role of Hydrolysis in the Fate of Organics in Natural Waters, 176th ACS Annual Meeting, 1978
- 10) 住友恒、伊藤禎彦、岡部泰隆、鳥羽裕一郎：塩素処理による有機リン系農薬の化学形態変化に関する実験、第49回全国水道研究発表会講演集、pp.418-419、1998
- 11) Onodera, S., Hirose, Y., and Ishikura, S. : Changes in Genetic and Enzymatic Inhibiting Effects of Organophosphorus Pesticides during Aqueous Chlorination, Journal of Environmental Chemistry, Vol.5, No.1, pp.65-71, 1995