

農薬の処理性に関する検討（塩素処理）

（出典：平成15年度厚生科学研究費補助金がん予防等健康科学総合研究事業「WHO飲料水水質ガイドライン改定等に対応する水道における化学物質等に関する研究」研究報告書より抜粋）

6. 農薬の処理性に関する評価

6.1 はじめに

これまでの研究では水道水源における農薬の監視プライオリティーとして、農薬原体の持つ物性情報、毒性情報、使用量に基づいた検討を行い、プライオリティーの高い農薬、実態が十分把握されていない農薬については分析法の確立を行ってきた。しかし、実際に浄水において残留農薬を評価する際には毒性、流出性等の情報だけでなく各農薬の処理性についても検討を行い、浄水処理過程における除去性も考慮した農薬監視プライオリティーリストを示すことが必要である。そこで、本年度は水道において利用が義務付けられている塩素処理に着目し、浄水における農薬の測定の必要性を含めて検討を行った。

6.2 塩素処理性評価の実験方法

これまで農薬の塩素処理性に関しては様々な研究が行われてきた。しかし、これらの実験の条件は様々であり、本件研究の目的である各農薬原体の比較に利用できるような研究は少なく、塩素処理性について分子構造から評価を行えるような簡便なソフトウェアも存在しない。そのため浄水における監視農薬プライオリティーリストを作成するための塩素処理性を明らかにする必要がある。塩素処理の実験条件の設定について実際の塩素処理に近い条件での評価ができること、できるだけ多くの農薬の処理性について評価が行えること、これまでの監視農薬プライオリティーリストの考え方にあてはまること、農薬原体単体での評価を行えることを念頭におき以下に示した実験条件に準じた形で実験を行った。

- 1) 密閉可能な50mLガラス容器に1mMリン酸緩衝液(pH7)50mLを注入し、分析可能な(単品または混合)農薬標準液1000mg/Lを10 μ L添加する。(初期濃度200 μ g/L)
- 2) あらかじめ予備実験において4時間後の残留塩素濃度が0.7~0.8mg/Lになるように設定した次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加する。
- 3) 容器密閉後、暗所・20 \pm 1 の条件で一定時間(15分, 4時間, 24時間)静置する。(ウォーターバスまたはふらん器等を使用)
- 4) 一定時間(15分, 4時間, 24時間)経過後、残留塩素濃度を測定する。また、残量塩素濃度を測定後、5w/v(%)亜硫酸ナトリウム溶液添加により残留塩素を消去し、各農薬の残留濃度を測定する。

6.3 塩素処理性検討対象農薬選定

塩素処理性の評価にあたっては、塩素処理によりオキソン体の生成が問題視されている

ことからまず、有機リン系農薬について検討を行った。また、より幅広い農薬の塩素処理性を評価するために各水道事業体の原水において検出実績のある農薬選定し、これらを混合した系において塩素処理を行いスクリーニング的な評価を行った。その後、混合系において評価した農薬については各試験系おける処理性に基づき 反応時間 15 分、1 時間において初期値の 50%以下しか残存しておらず、塩素処理により速やかに分解される農薬、反応時間 24 時間において初期値の 50%以上が残存し、塩素処理によりほとんど分解しないと考えられる農薬、 と に該当せず塩素処理によってある程度の分解が見込める農薬に分類した。その後、 に該当した農薬についてはいくつかのグループに分類し、塩素処理性の評価を行うために塩素処理実験を行った。対象とした農薬を表 6.3.1 に示す。

6.4 塩素処理性の評価と実験結果

塩素処理性の評価についてはこれまでの監視農薬プライオリティリストの検討の経過を踏まえ、塩素処理性を 5 段階に分類することとした。反応時間を 4 段階(15 分、1 時間、4 時間、24 時間) 設定し、4 時間後の塩素濃度をほぼ一定としたので、A:1 時間以内で検出下限値以下に減少、B:1 時間以内で 50%以下に減少、C:4 時間以内で 50%以下に減少、D:24 時間以内で 50%以下に減少、E:24 時間後も 50% 以上残存とした。

6.4.1 有機リン系の農薬の塩素処理性

有機リン系農薬について分解性を表 6.4.1 に示す。この結果を見るとこれまで指摘されている様に P=S 結合を有す有機リン系農薬については速やかに酸化されオキソソニ体となることが示される一方、プロフェノホスは塩素処理性の評価で E クラスにランクされ分解性が非常に悪いことが示された。このように有機リン系という限られた農薬群についても、その処理性について大きな開きがあることが示された。

6.4.2 その他の農薬の塩素処理性

混合系において塩素処理性が とされた農薬については塩素処理後の農薬原体濃度の測定機器の関係から GC/MS-A, GC/MS-B, LC/MS の 3 グループに分けて検討を行った。その結果、表 6.4.2 ~ 6.4.4 に示す。

GC/MS で検討を行った農薬

A:1 時間以内で検出下限値以下に減少した農薬 (5 種): フェニトロチオン (MEP), イソキサチオン, イソプロチオラン, エスプロカルブ, ダイアジノン

B:1 時間以内で 50%以下に減少した農薬(5 種): シメトリン, チオオベンカルブ, ピリプチカルブ, ププロフェジン, モリネート

C:4 時間以内で 50%以下に減少した農薬 (3 種): イプロベンホス (IBP), キャプタン, ナプロパミド

D:24 時間以内で 50%以下に減少した農薬 (4 種): ジクロロボス(DDVP),フルトラニル,

プロベナゾール，メプロニル

E：24 時間後も 50% 以上残存した農薬（11 種）：エディフェンホス（EDDP），クロロニトロフェン（CNP），クロロタロニル（TPN），シアナジン，ジチオピル，トリフルラリン，ピフェノックス，ピロキリン，フサライド，ペンディメトリン，メチルダイムロン

LC/MS で検討を行った農薬

A：1 時間以内で検出下限値以下に減少した農薬（2 種）：アシュラム，チウラム

B：1 時間以内で 50% 以下に減少した農薬（2 種）：ベンスリド，ベンスルフロンメチル

C：4 時間以内で 50% 以下に減少した農薬（4 種）：チオジカルブ，ハロスルフロンメチル，フラザスルフロン，メソミル

D：24 時間以内で 50% 以下に減少した農薬（0 種）

E：24 時間後も 50% 以上残存した農薬（6 種）：カルバリル，ダイムロン，トリクロピル，トリシクラゾール，ベнтаゾン，メコプロップ

6.5 まとめ

今回の実験では各農薬原体の迅速な評価を大きな目的としたために，分解生成物の種類，その後の塩素処理における挙動等について明らかにしていない。そのため農薬原体の中には，瞬時に分子構造が変化することで，見かけ上，塩素処理性が高いと判断された農薬が存在する。しかし，今回の検討からは数多くの農薬の塩素処理性に関する知見が得られ，浄水において監視の必要な農薬選定に関して利用が可能であると考えられる。この結果に基づき，これまで検討を行ってきた監視プライオリティーリストとこれに塩素処理性を加えたもの検討結果を表 6.5.1 に示す。これを見るとエディフェンホス(EDDP)，クロロタロニル(TPN)，ジクロロボス(DDVP)，ピロキロン，フサライド，ベнтаゾンのスコアが高くプライオリティーが高いことがわかる。ピロキロン，ベнтаゾンについては実態調査の結果からも検出実績があり，プライオリティーの高さを反映した形となっている。また，これまでの監視農薬プライオリティーリストとこれに塩素処理性を加えたものについて比較をすると，ダイムロン，ピフェノックス，メコプロップ，メチルダイムロンのスコア率の上昇が大きく，逆に EPN，アシュラム，イソキサチオン，イソプロチオラン，エスプロカルブ，キナルホス，ダイアジノン，チウラム(TMTD)，ピペロホス，フェニトロチオン，プロチオホスのスコア率の減少が大きかった。ダイムロンについては実態調査の結果，原水において 52.7% という高い検出率を示しており，メチルダイムロンについては実態調査を行っていないが，その構造から考えてダイムロン同様検出されることが予想される。メコプロップに関しては昨年まで検出実績があり，このように処理性を考慮しないプライオリティーリストにおいてはスコアが低かった農薬についても処理性を考慮することで高いスコアを示し，この結果に検出実態が反映している農薬があることが示された。また，処理性を考慮することでプライオリティーが低下する農薬の多くは有機リン系であり，これらの農薬は塩素処理により原体より毒性の高いオキソン体になることが知られており，今回のよう

な原体のみの処理性の評価では十分な評価ができたとは言い難い。今回の検討においては各パラメーターについて特に重み付けをせずスコアを総計し、評価値としたために、必ずしも適正に塩素処理性を考慮しているとは言えない面がある。今後、更に処理性に関するデータを蓄積し、各パラメーターの重み付けを考慮していくことで、より実態に即した実用的な監視農薬プライオリティーリストを作ることが可能であると考え。

表6. 4. 1 有機リン系農薬の塩素処理性
単独

農薬名	反応時間	農薬濃度 (%)					グループ分け
		0	15min	1h	4h	24h	
プロフェノホス		100	77.1	81.5	71.9	72.0	E
フェントロチオン		100	24.1	<2.8	-	-	A
クロルピリホスメチル		100	62.6	24.2	4.6	<1.0	B
ダイアジノン		100	6.9	<1.2	-	-	A
EPN		100	<0.9	-	-	-	A
キナルホス		100	23.4	<1.2	-	-	A
シアノホス		100	22.9	2.7	<0.8	-	B
プロチオホス		100	24.6	<1.3	-	-	A
ピペロホス		100	<0.7	<0.7	-	-	A
アニロホス		100	<	-	-	-	A
イソキサチオン		100	89.8	30.9	3.7	<0.9	B

混合

農薬名	反応時間	農薬濃度 (%)					グループ分け
		0	15min	1h	4h	24h	
プロフェノホス		100	76.9	62.2	83.6	34.1	D
フェントロチオン		100	20.0	<2.8	<2.8	-	A
クロルピリホスメチル		100	41.3	10.2	<1.0	<1.0	B
ダイアジノン		100	<1.2	<1.2	-	-	A
EPN		100	<0.9	-	-	-	A
キナルホス		100	<1.2	<1.2	<1.2	-	A
シアノホス		100	19.2	<0.9	<0.9	-	A
プロチオホス		100	3.3	<1.3	<1.3	<1.3	A
ピペロホス		100	<0.7	-	-	-	A
アニロホス		100	<3.5	-	-	-	A
イソキサチオン		100	13.6	3.8	2.0	<0.9	B

- ・A 1h以内で検出下限値以下に減少
- ・B 1h以内で50%以下に減少
- ・C 4h以内で50%以下に減少
- ・D 24h以内で50%以下に減少
- ・E 24h後も50%以上残存

