

5B-1104

農薬取締法における水質汚濁に 係る農薬の登録保留基準見直し のための根拠データの取得

鹿児島大学・横浜国立大学・北海道大学

高梨啓和

亀屋隆志

松下 拓

中島常憲

近藤貴志

研究実施期間:平成23～25年度

累積予算額:158,146千円

環境変化体 (PTPWs) 研究の必要性と 研究目的・研究体制



塩素処理で変異原性上昇？

何が生成？

鹿児島大学(高梨・中島)

- 農薬分解物の変異原性物質生成能(MFP)の調査と塩素処理で生成する物質の探索



ポンチ絵出典:JSWA-HP

親子の濃度比は？

横浜国立大学(亀屋)

- 農薬分解物の一斉分析手法の開発と河川水中濃度の調査



北海道大学(松下)

除去可能？

- 農薬分解物の浄水処理性の評価



ポンチ絵出典:JSWA-HP

環境変化体（PTPWs）の文献研究状況

32農薬を対象

データベースを用いたPTPWsの文献検索

12, 269報の論文

光触媒分解や生物（マウスなど）代謝を議論している論文等を除く

5, 791報の論文アブストラクト

定性分析している文献

25報の論文

定性分析している文献が見つかった場合

PTPWsをまとめる
（根拠B）

22報の論文

定量分析している文献

73報の論文

数百報の論文タイトル・アブストラクト

参考文献を孫引き
（最大玄孫まで）

105報の論文

定性分析している文献が見つからない場合

PTPWsをまとめる
（根拠C）

12報の論文

根拠A：農薬評価書に記載されている

根拠B：文献中でGC/MSやNMRなどを用いて同定している

根拠C：文献中で根拠なしに示されている

環境変化体 (PTPWs) 文献研究のまとめ

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

Pesticide	CAS RN	PTPW (CASRN)
1-naphthalene acid		
acephate		
acequinocyl		
acetamiprid		
amisulbrom		
amit	330	
azin	1201	
azoxys	1318	
		5-(N,N-dimethylaminosulfonyl)-1H-1,2,4-triazole (29982-63-6)
		indole (-)
		481-22-4)
		rylic acid
		(-)
		一部抜粋

➤ 農薬評価書、農薬抄録
145農薬の610種類のPTPWs

➤ 12,269報の文献および2冊の書籍
14農薬の73種類のPTPWs



➤ リスト化して公表 (水環境学会誌、36(2)、pp. 29-38、2013)
5-(N,N-dimethylaminosulfonyl)-1H-1,2,4-triazole (29982-63-6)

➤ 作成したリストに基づいて、
変異原性物質生成能の測定、
環境モニタリング、浄水処理性
の検討を実施

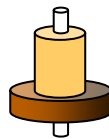


環境変化体（PTPWs）の変異原性 物質生成能（MFP）測定状況

農薬/環境変化体
(PTPWs)



NaClO



リン酸緩衝液

✓ 塩素要求量試験

100 run

✓ 塩素処理

325 run

✓ 変異原性試験

36 run

✓ 変異原性試験実施サンプル

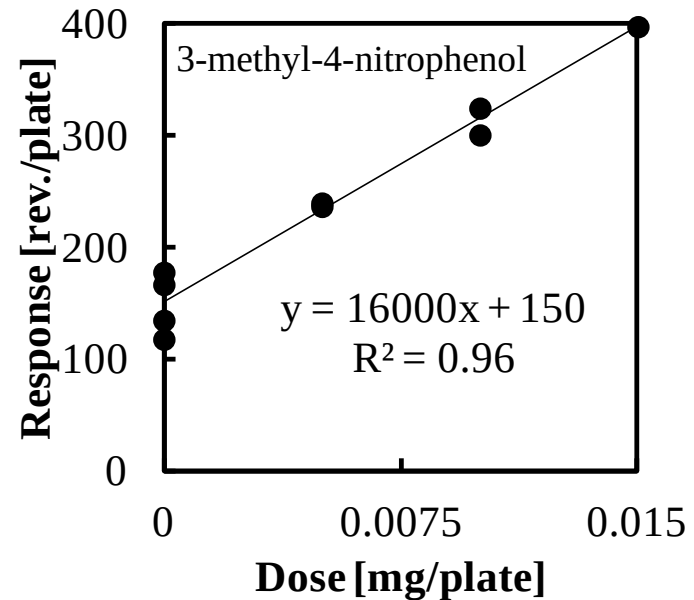
444 サンプル

✓ コロニー計数数

659,816 rev.



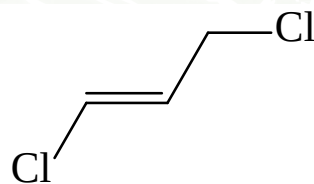
59物質の試験を実施



用量作用直線の例

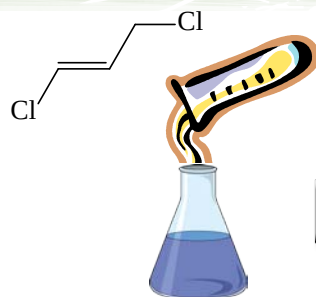
2名以上の実験者で各物質
3回以上の実験を行い、
再現性を確認した

塩素処理により生成した変異原の探索方法



1,3-dichloropropene (D-D)

生産・輸入量: 3,255.8 t/y¹⁾
(2010-2011農薬年度)
用途: 土壌燻蒸剤



NaClO

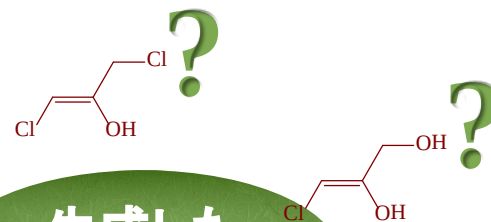
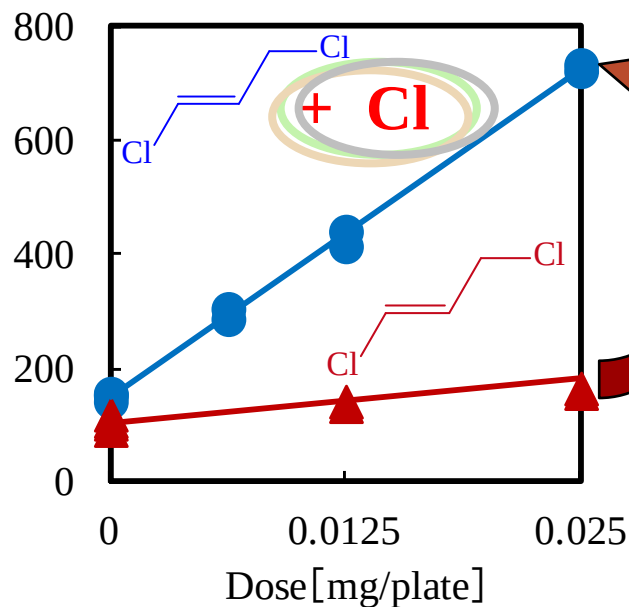
リン酸緩衝液



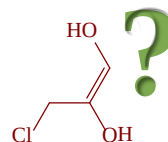
誘導体化



高分解能・高質量
精度LC-MS



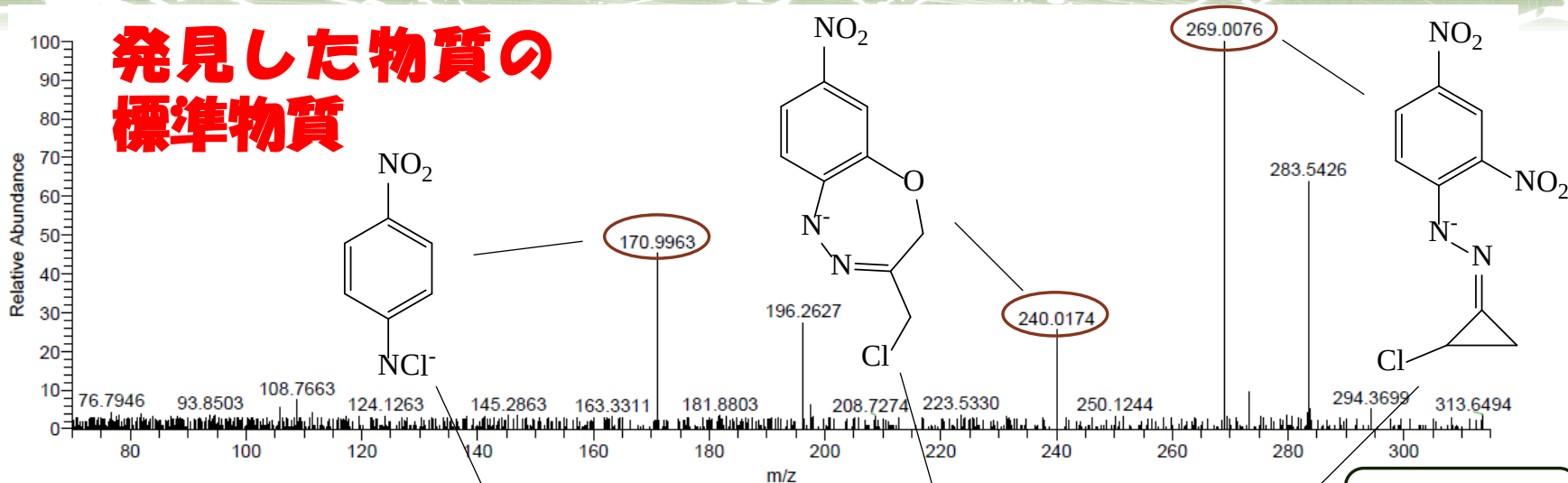
生成した
変異原は？



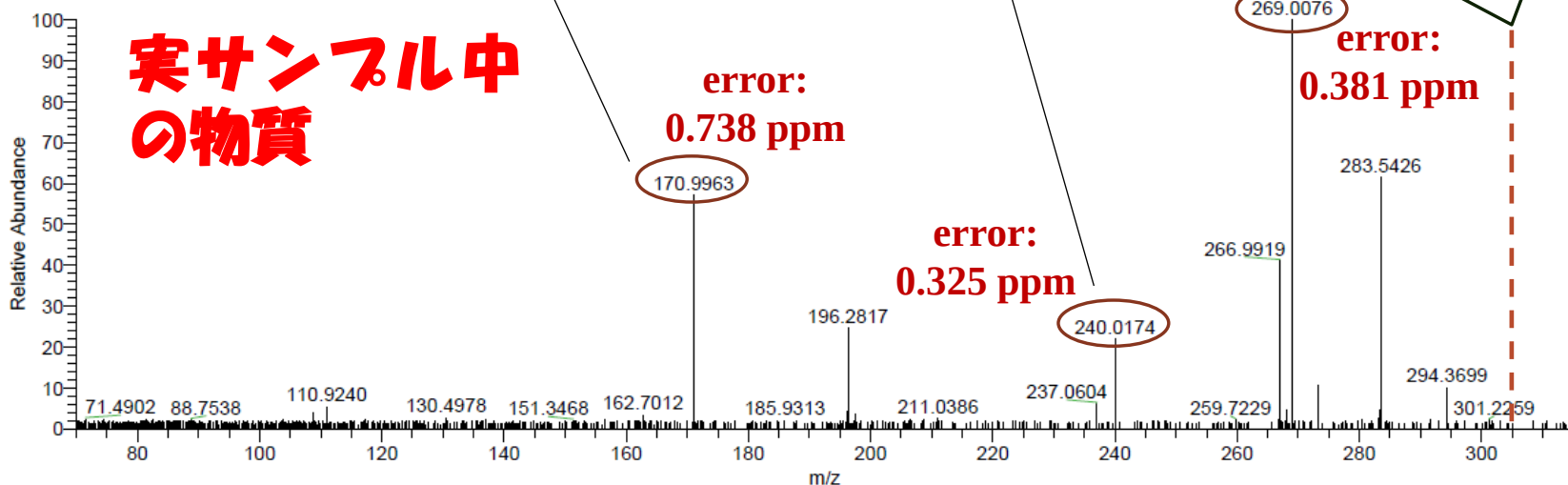
1) 日本植物防疫協会、農薬要覧、城北印刷所、東京(2012)

生成した変異原性物質の同定結果 (LC/MSによるMS² full scan結果)

発見した物質の 標準物質



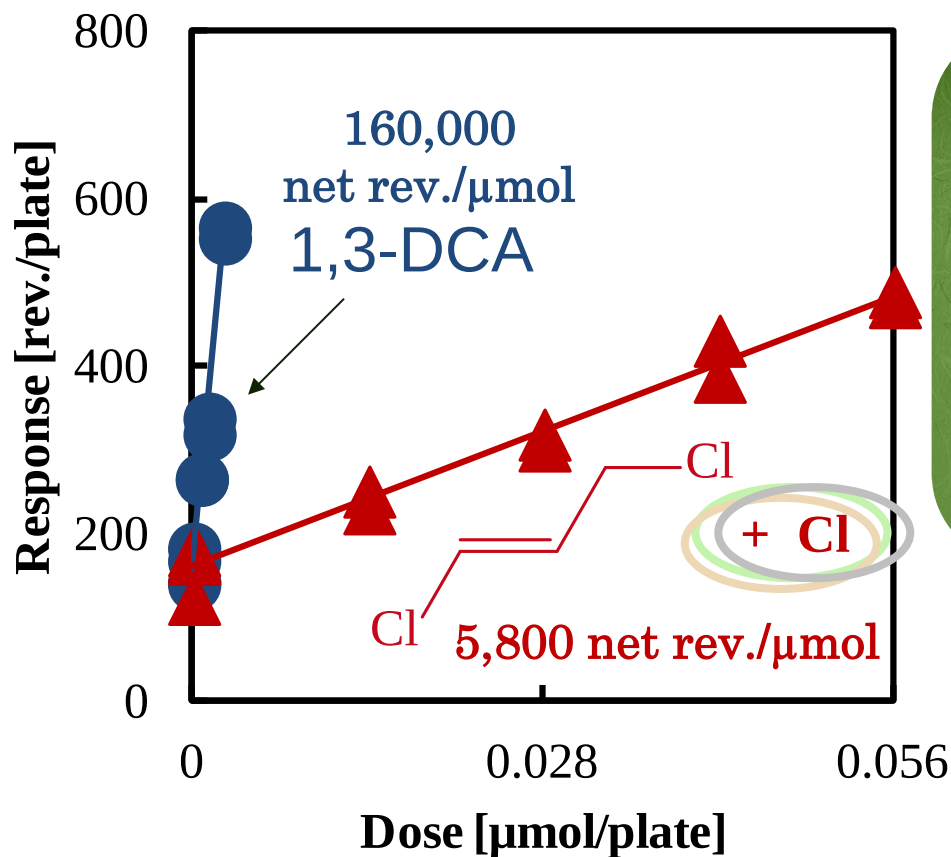
実サンプル中の 物質



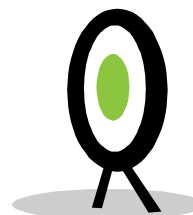
発見・同定した物質の変異原性強度と塩素処理サンプルの変異原性強度に対する寄与率

1,3-DCAの濃度 [$\mu\text{mol/L}$] $\times$ 1,3-DCAの変異原性強度 [net rev./ μmol] $\times$ 100

塩素処理サンプルの変異原性強度[net rev./L]



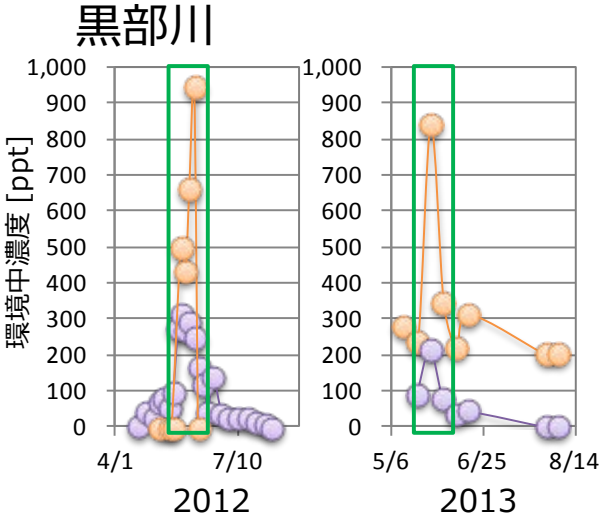
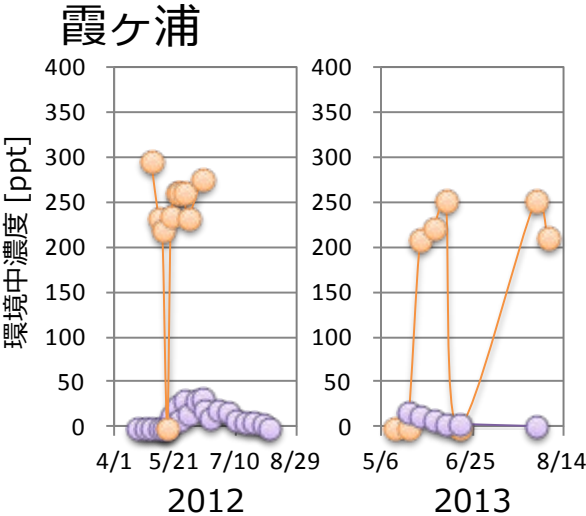
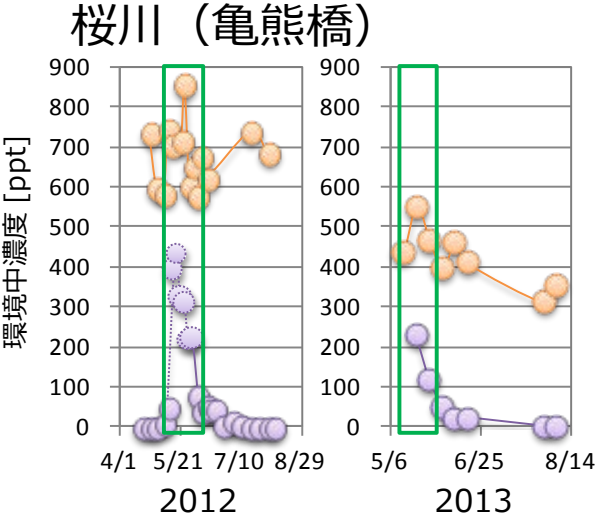
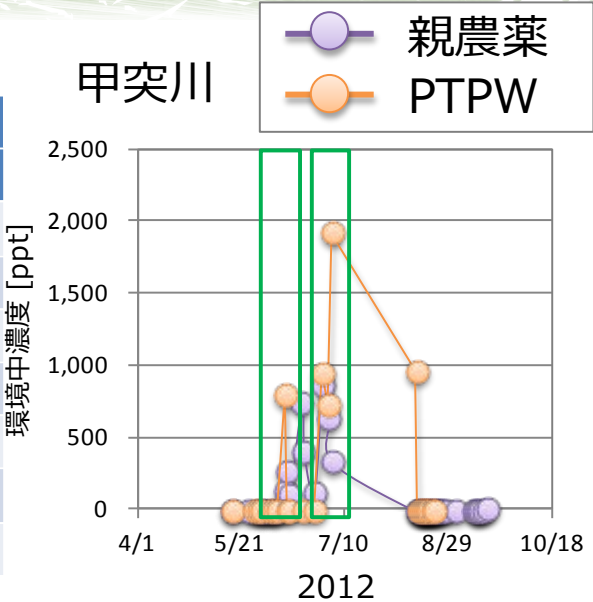
- 1,3-DCAの変異原性強度は、変異原性試験の標準物質である4NQOの10%程度
- 塩素処理サンプルの変異原性強度への寄与率は110%で、主要変異原



親農薬に比べて高頻度・高濃度で検出されたPTPW（例）

2(3H)-ベンゾチアゾロン（親農薬：メフェナット）

地点	2012			2013		
	試料数	検出数	濃度範囲 [ppt]	試料数	検出数	濃度範囲 [ppt]
桜川	54	36	400 - 940	32	32	180 - 540
霞ヶ浦	10	9	220 - 290	8	5	210 - 250
黒部川	8	4	430 - 940	8	8	200 - 840
甲突川	24	5	730 - 1,900	-	-	-
神奈川水源	5	0	-	10	1	59
山梨水源	5	0	-	7	1	67
千葉水源	4	0	-	-	-	-



親農薬とその環境変化体の平均濃度の比較

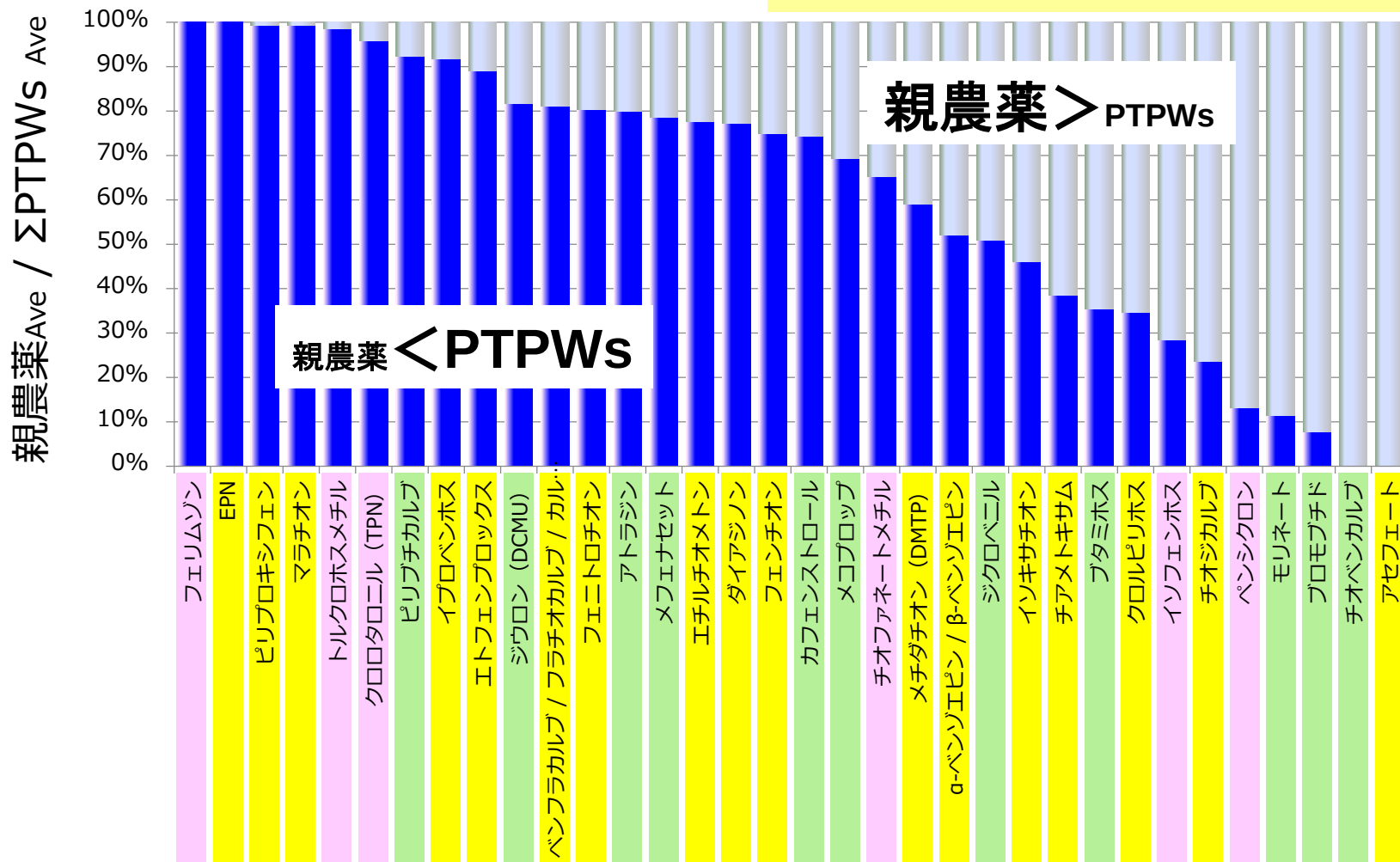
親農薬36 環境変化体64 (2013FY)

農耕地 1水系 4地点 32試料

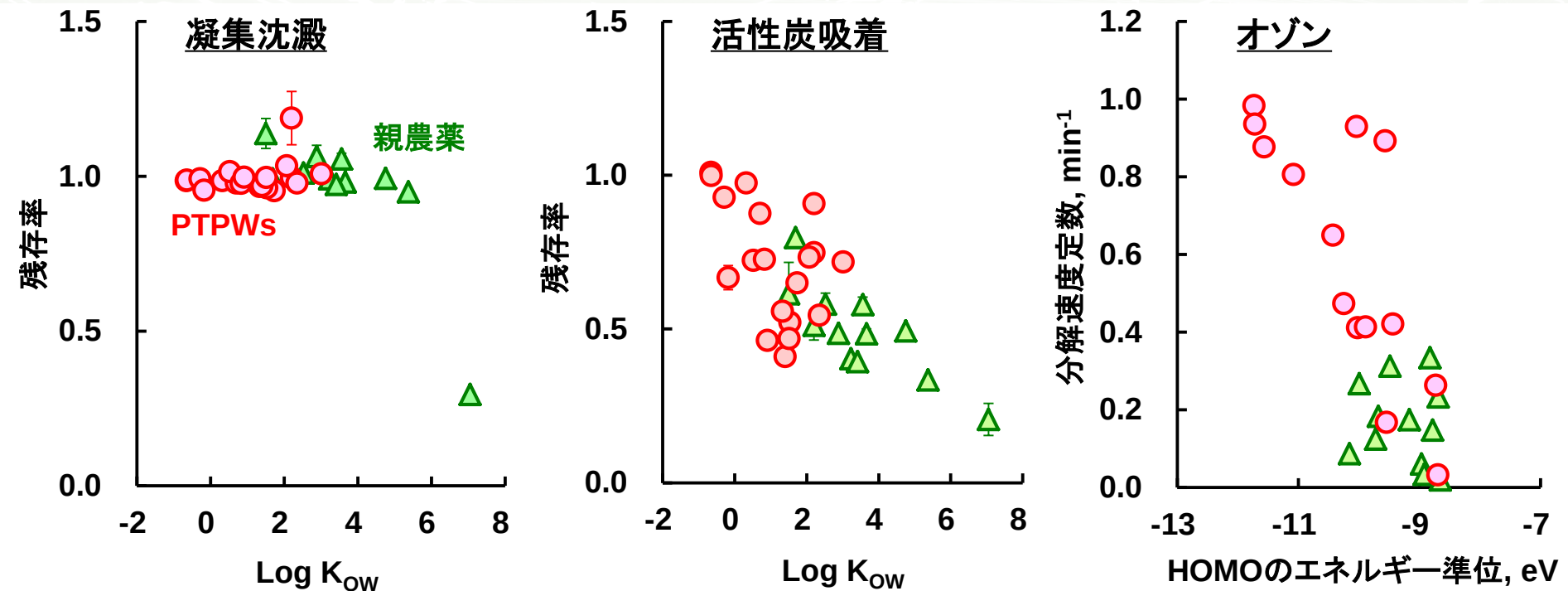
水道水源 12水系 14地点 45試料

一般環境測定点 7水系 19地点 19試料

計37地点 96試料



環境変化体 (PTPWs) の 浄水処理性の評価



- 26種類のPTPWsと15種類の親農薬について、浄水処理性(通常の凝集沈殿処理+高度浄水処理)を評価した。
- 凝集沈殿処理および活性炭吸着ではPTPWsの方が、オゾン処理では親農薬の方が除去されにくい傾向にあった。
- 高MFPのPTPWsはすべて活性炭吸着で処理可能であった。

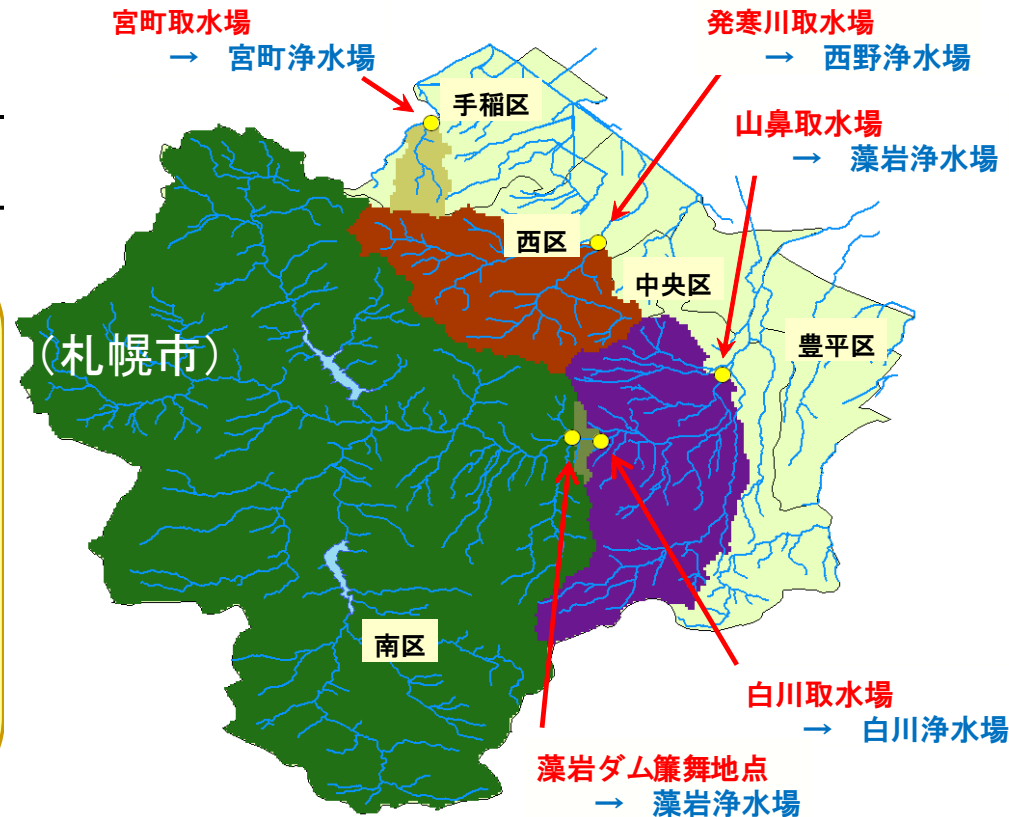
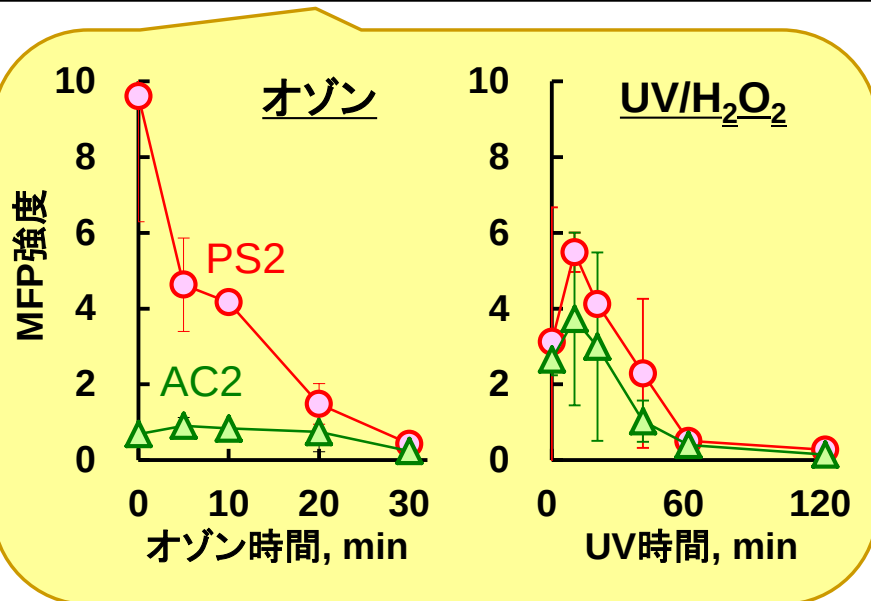
浄水処理性マップ (3M4NP)

浄水処理性

各浄水場の施設の有無

		白川	藻岩	西野	宮町
凝沈砂ろ過	×	○	○	○	○
粉末活性炭	○	○	○	○	
オゾン	○	×	×	×	
UV/H ₂ O ₂	○	×	×	×	
流域での使用可否		○	○	○	

- PTPWsの浄水処理性情報と地理情報を組み合わせることにより、**浄水処理性マップ**を作成した。



まとめ（科学的意義・環境政策への貢献）

- 環境変化体(PTPWs)の環境モニタリング等の必要性を示した。
- PTPWsのリストを作成・公表するとともに、一斉分析手法を開発し、他の研究者がPTPWsをモニタリング等を行う一助とした。
- 農薬塩素処理サンプルより、変異原(160,000 net rev./ μmol)を発見・同定した。
- 凝集沈殿処理では処理不能だが高度浄水処理で除去可能なPTPWsが多いこと、高MFPのPTPWsはすべて活性炭吸着で処理可能なことを明らかにした。

ご静聴ありがとうございました。