

【研究報告】

有機塩素系農薬のオゾン水処理による影響

扇間昌規,吉川典子,海野有紀子,小幡美季,坂川梨絵,伊藤誉志男

日本医療・環境オゾン研究会会報, Vol.7,No.4, 7-10. (2000)

有機塩素系農薬のオゾン水処理による影響

武庫川女子大学薬学部 扇間 昌規 吉川 典子 海野 有紀子
小幡 美季 坂川 梨絵 伊藤 誉志男

要約 作物中の残留農薬に対して家庭用オゾン水が洗浄効果を持つかどうかについては興味もたれる。これに関連して今回我々は、化学的に安定性が高いとされている有機塩素系農薬を対象とした基礎的研究を行った。入手可能な12種の有機塩素系農薬を水道水、超純水、およびオゾン水中に残留基準レベルの濃度で添加し、15分間の振とうを施した時それらの農薬がどのように変化するかを、ガスクロマトグラフィーにより測定した。大部分の農薬は、本実験の条件下において変化を示さなかった。しかしながら、フルアジナムとプロサミドは家庭用装置で作られたオゾン水処理により分解され得ることが示唆された。

キーワード：有機塩素系農薬、オゾン処理水、残留、分析、ガスクロマトグラフィー

1. はじめに

強力な酸化能力を持つオゾンの有効利用が広がるにつれて、大規模なオゾン発生装置の改良などと共に、家庭用の小型のオゾン発生装置も開発されてきた。家庭で水道水を低濃度のオゾンと混合して生成できるオゾン水の活用が、手指の消毒や生活用品等の漂白、消毒、滅菌、脱臭などに幅広く期待されている。我々はこれまで、生鮮食品中の残留農薬が、洗浄や調理によりどのように変動するかを調べてきた^{1,2)}。その研究の一環として、先に、家庭用装置で得られるオゾン水による有機リン系農薬への影響について報告した³⁾ので、今回は一般に化学的安定性が高いことが知られている有機塩素系農薬を対象とした。有機塩素系化学物質に対する大規模高濃度のオゾン処理水の影響とは異なり、作物残留農薬に対する家庭用オゾン水の洗浄効果を明確にするために必要な基礎的実験として、残留基準レベルの低濃度有機塩素系農薬が低濃度オゾン水中においてどのように変動するかを明らかにすることが今回の研究の目的である。

2. 実験方法

2. 1. 有機塩素系農薬

有機塩素系農薬； アラクロール、クロルベンジレート、クロロタロニル、ジクロフルアニド、ジクロラン、ジコホル、 α -および β -エンドスルファン、フルアジナム、プロビザミド、トリフルラリンは和光純薬製の残留農薬試験用（純度98%以上）を購入した。また、テトラジホンはAccu Standard製の残留農薬試験用（純度99%以上）を購入した。それらの化学構造式を図1に示す。エンドスルファンには α 体と β 体が存在するので、合計12種である。

その他の試薬類はいずれも、分析用純度のものを用いた。

上記の農薬標準品 50.0 mgを正確に秤量し、アセトンを用いて 50.0 mLとしたものを順次希釈し、標準溶液とした。

2. 2. オゾン水製造装置およびオゾン水

家庭用オゾン水生成器 TMO 05（田村金属製作所）を用いた。本器を武庫川女子大学薬学部（西宮市甲子園九番町）の衛生化学研究室の給水栓に直結した。開栓後、水道水は 3L/min. の流量で本器を通過中にオゾン処理されて出てくる。このようにオゾン処理された水をここではオゾン水と呼ぶことにする。

2. 3. 水道水およびオゾン水の遊離残留塩素濃度

オゾン水の有機塩素系農薬に及ぼす影響を調べるために、まず、水道水および同一水道水より得られたオゾン水中の遊離残留塩素濃度をジエチル-p-フェニレンジアミン（DPD）法により測定した。対照として超純水（蒸留水を更に Advantec 社製 CPW100で処理したもの。比抵抗18.2 M Ω ·cm）を用いた。

2. 4. オゾン水中のオゾン濃度

水道水を対照として、オゾン水中のオゾン濃度をヨウ化カリウム法により測定した。

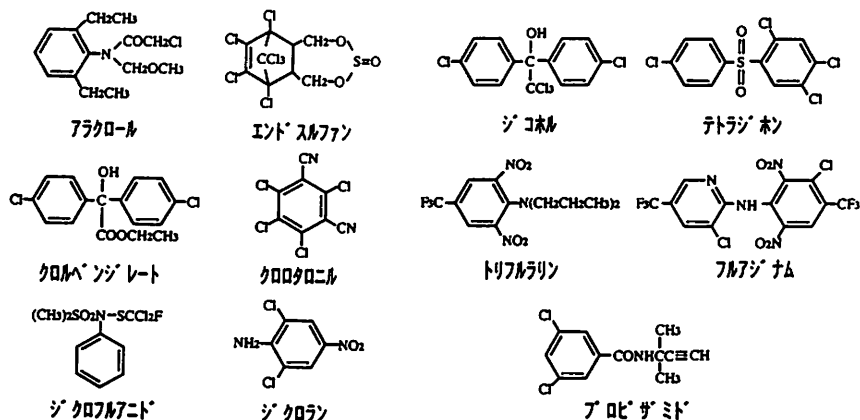


図1 試験した有機塩素系農薬

2. 5. 試験溶液の調製

分液ロートに採った超純水、オゾン水および水道水を用い、個々の農薬について図2のように試験溶液を調製した。各有機塩素系農薬はオゾン水中における最終濃度が $0.05 \mu\text{g/mL}$ となるように添加した。

2. 6. ガスクロマトグラフィー条件

ガスクロマトグラフ (GC) 装置 G6800EC (非接触式電子捕獲検出器付き柳本製作所)
 カラム DB5 および DB-17 (いずれもJ&W社製)
 注入量 $2 \mu\text{L}$, 注入口温度 250°C
 検出器温度 280°C

2. 7. 農薬の定量

GCにより得られた各濃度のクロマトグラムピーク面積に基づき検量線を作製した。各農薬に対する検量線から、それぞれの農薬の定量を行った。

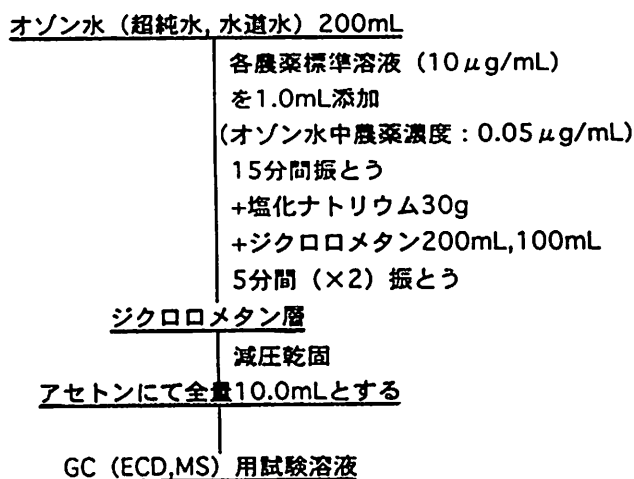


図2 試験溶液の調整法

3. 結果及び考察

3. 1. 水温、遊離残留塩素、オゾン濃度

試験に用いた超純水、水道水、およびオゾン水の水温はいずれも、 $27.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ であった。また、実験時に測定した水道水中の遊離残留塩素の初期濃度 (mg/L) は、 0.70 ± 0.03 であった。一方、オゾン水においては、採水直後の水で測定されたオゾン濃度 (初期濃度) は $0.20 \pm 0.06 \text{ mg/L}$ であった。

3. 2. 定量範囲

それぞれの農薬に対する検量線の直線性から得られた、各農薬の定量範囲を表1に示す。

3. 3. 添加回収実験

超純水 200mL に各濃度の標準溶液 ($10 \mu\text{g/mL}$) を1.0mL添加し、回収率を求めた。表2に示されるように、各農薬いずれについても良好な結果が得られた。

3. 4. 有機塩素系農薬に及ぼすオゾン水の影響

超純水、水道水およびオゾン水に添加された有機塩素系農薬が、15分間の振とうの後、どのように変化したかをGCによる定量分析で比較した。今回試験した12種の農薬のうち、アラクロール、クロロベンジレート、クロロタロニル、ジクロフルアニド、ジクロラン、ジコホル、 α -および β -エンドスルフアンの8種は図3に示されるテトラジホンあるいはトリフルラリンと同様に、超純水、水道水およびオゾン水のいずれの処理によっても変化は認められなかった。しかしながら、フルアジナムとプロピザミドの2種の農薬は、同図中に示されているように、オゾン水処理による変動が認められた。特にフルアジナムにおいては、超純水と水道水との間には差が認められないことから、この変動は、水道水中の残留塩素によるものではなく、オ

表1 各農薬の定量範囲

単位 (μg/mL)

農薬名	定量範囲	農薬名	定量範囲
フクロール	0.1~1	α-エンドスルファン	0.01~1
クロルベンジレート	0.1~1	β-エンドスルファン	0.01~1
クロタロニル	0.005~1	フルジナム	0.05~1
ジクロフルアニド	0.05~1	プロピザミド	0.005~1
ジクロラン	0.5~1	テトラジホ	0.05~1
ジコホ	0.02~0.5	トリフルラリン	0.005~1

表2 添加回収実験結果

農薬名	添加回収率 ± S.D. (%)
フクロール	95.7 ± 2.2
クロルベンジレート	100.8 ± 2.0
クロタロニル	96.9 ± 1.6
ジクロフルアニド	99.3 ± 2.3
ジクロラン	91.2 ± 1.1
ジコホ	90.9 ± 1.6
α-エンドスルファン	93.1 ± 2.5
β-エンドスルファン	100.0 ± 1.5
フルジナム	99.8 ± 4.8
プロピザミド	87.0 ± 3.1
テトラジホ	94.9 ± 1.6
トリフルラリン	92.2 ± 2.1

n=3

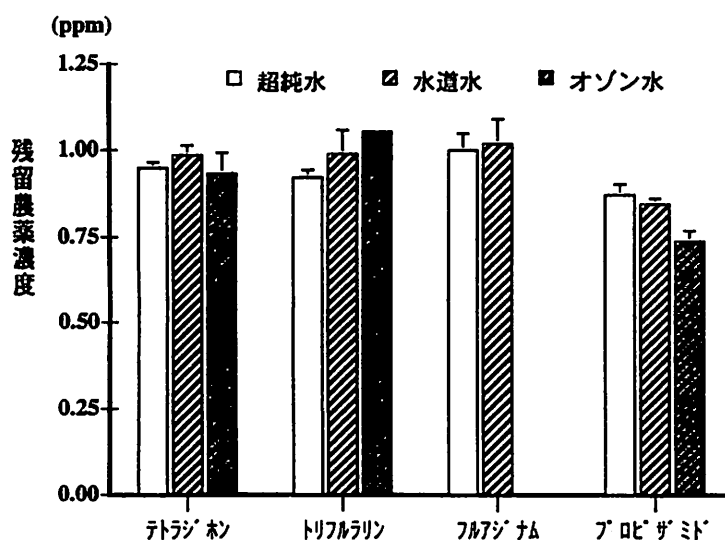


図3 オゾン水処理による変動

ゾン水処理に特異的な現象と考えられ、本実験条件においても完全に分解されていることが示唆された。

以上の結果のように、今回の実験では、多くの有機塩素系農薬はそれらの残留基準レベルの低い濃度でも、家庭用生成器のオゾン濃度に対しては安定で、ほとんど影響を受けないことが示された。一方、フルアジナムとプロピザミドは、このような低濃度のオゾン処理でも分解されたが、新たにどのような物質に変化したのかは現在不明である。

有機塩素系化合物はヒトの健康と生態系を脅かす物質として近年世界的に関心が持たれている。それらは化学的に安定で、生体内でも代謝されにくいという特徴に基づく有害性である。大規模レベルでのオゾン処理によるいくつかの有機塩素系農薬への影響に関する研究は、反応条件等が一定でなく矛盾した結果が示される場合があり、更には有害な酸化生成物の発生の危険性も伴うこともある⁴⁾。したがって、有機塩素系農薬の分解にオゾンの利用が有効であるか否かは、今後の精密な研究が必要であろう。

4. まとめ

生鮮食品中の残留農薬が、家庭用オゾン水での洗浄によりどのように変動するかを知る研究に必要な基礎実験として、オゾン水中での農薬の変動に関する予備実験を行った。入手しやすい有機塩素系農薬12種を用い、最終濃度が農薬の残留レベルの低濃度 ($0.05 \mu\text{g}/\text{mL}$) になるよう水道水、超純水、および家庭用オゾン水に添加し、15分間振とう後の変化をガスクロマトグラフィーで分析した。今回実験した有機塩素系の多くは家庭用のオゾン水処理により容易には分解しなかったが、フルアジナムはオゾンに極めて感受性が高く容易に分解した。

5. 引用文献

- 1) 吉川典子、杉林幸子、片岡寿理、川口恵代、藤本祐子、中西裕子、西田真琴、三島映子、森山恵子、扇間昌規、伊藤誉志男；フェニトロチオン等12種農薬をモデル的に添加したピーマン、ぶどう及びほうれん草における洗浄・調理での消長、日本食品化学学会誌、3(1)、57-63(1996)
- 2) 吉川典子、開原亜樹子、中西裕子、西田真琴、三島映子、森山恵子、扇間昌規、伊藤誉志男；キャブタン等の残留農薬含有国産農作物の調理・加工過程での消長(1)、日本食品化学学会誌、5(1)、14-18(1998)
- 3) 吉川典子、開原亜樹子、中瀬可菜子、林 千嘉子、扇間昌規、伊藤誉志男、福田由之、湯野 豊；9種有機リン系農薬のオゾン処理による分解、第48回日本薬学会近畿支部総会・大会要旨集(1998)
- 4) 古賀 実；環境オゾンによる水中農薬の酸化処理。「新版オゾン利用の新技术」pp.313-324 サンユー 書房(1993)

研究室紹介 薬学部で衛生化学を担当していますが、特色と言え、今では「日本唯一の女子大学」の薬学部ということでしょう。人々の生活、健康と切り離せない食品を対象として、食品添加物の分析法の開発研究と、食品中のアレルギー成分、抗アレルギー成分に関する研究を行っています。当研究室で作成したものが公定試験法にもなっています。

Conference on Ozone in Medicine and Environment & Health

「医学」、「環境と健康」に関するオゾン会議

国際オゾン協会 (IOA) 主催の第15回オゾン世界会議が来年9月、ロンドンにおいて開催されます。その中で、標記オゾン会議も同場所において行われます。発表者以外の方の参加も歓迎しております。

ところ： Imperial College of Science, Technology and Medicine, London

とき： 2001年9月14日(金)、15日(土)

発表申込み：アブストラクト(英語500字以内)を2000年12月15日までに英国事務局に送付

詳細(日程、分野、英国事務局アドレスなど)については研究会事務局(中室)にお尋ね下さい。宿泊については同大学の学生寮(一泊、40ポンド(約6,000円))も用意されております。