

ネオニコチノイド系農薬イミダクロプリド水溶液への パルス大強度相対論的電子ビーム照射による分解効果の検討 Study on Decomposition Effect by Pulsed Intense Relativistic Electron Beam Irradiation on Neonicotinoid Pesticides Imidacloprid Solution

林直也^{#,A)}, 菊池崇志^{A)}, 原田信弘^{B)}, 佐々木徹^{A)}, 高橋一匡^{A)},
今田剛^{A,C)}, 森脇洋^{D)}

Naoya Hayashi^{#,A)}, Takashi Kikuchi^{A)}, Nob. Harada^{A)}, Toru Sasaki^{A)},
Kazumasa Takahashi^{A)}, Go Imada^{B)}, Hiroshi Moriwaki^{C)}

^{A)} Nagaoka University of Technology

^{B)} National Institute of Technology, Kitakyushu College

^{C)} Niigata Institute of Technology

^{D)} Shinshu University

Abstract

Decomposition of imidacloprid solution was studied by pulsed intense relativistic electron beam (PIREB) irradiation. Photolysis effect with a fluorescent lamp was investigated during the preparation of the sample solution. These effects were measured in ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-VIS). 5mg/L and 400mg/L solution was irradiated with PIREB. 400mg/L solution was irradiated with the fluorescent lamp light. These results indicate that imidacloprid is photolyzed by the light of the fluorescent lamp at the time of sample preparation. The decomposition effect of PIREB was confirmed in the high dose region higher than 10 kGy.

1. はじめに

家庭からの生活排水や工業や医療、畜産業、そして農業からの産業排水に含まれる有害物質による水環境汚染が近年、問題となっている。これらは、一般的な下水処理や熱処理では処理が困難な難分解性有機化合物であり、処理場下流にそれらの有害物質が含まれていることが報告されている[1]。

その中で近年問題視されている物質としてネオニコチノイド系農薬がある。この農薬は、現在、世界的に最も広く使用されている農薬であるが、近年、蜂群崩壊症候群との相関が示唆されている。この農薬の一部は、現在、EU、スイスでは使用禁止となっており、人への影響も懸念されているが、日本では規制には至っていない[2,3]。

本研究では、パルス大強度相対論的電子ビーム (pulsed intense relativistic electron beam :PIREB)によるネオニコチノイド系農薬の処理を検討した。PIREB 照射は電子線、X 線、活性種等による複合処理が期待され、溶液処理が不要、非接触処理が可能等の特徴を持ち、これまでに有機化合物の NOx やコンゴレド、ホルムアルデヒドへの処理効果が実証されている[4-6]。本研究の試料は、ヨーロッパ 5 ヶ国で共通して使用が禁止されているイミダクロプリドを用いた。また、イミダクロプリドは紫外線による光分解効果が報告されている[7-9]。その為、試料作成時の蛍光灯下による光分解効果の試料への影響についても検討した。

2. 理論的背景

2.1 PIREB 照射による処理効果の原理[10,11]

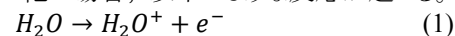
PIREB を照射することにより対象の有機化合物の分子

結合と反応し、分解処理することが出来る。この PIREB 照射による分子結合への反応には直接効果と間接効果がある。

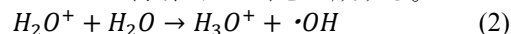
直接効果は PIREB や PIREB による制動 X 線が対象の分子結合に直接エネルギーを与えることによって反応を起こす効果である。

間接効果は、水分子にエネルギーが与えられたことによって発生する活性種等が対象と反応することによって起こす効果である。

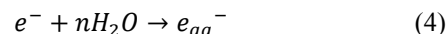
水分子にエネルギーが付与されるとイオン化や励起化が起こり、イオン化の場合、以下のような反応が起こる。



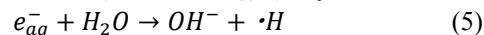
この結果、 H_2O^+ (水イオンラジカル)と e^- (電子)が生成される。 H_2O^+ は周囲の水分子と反応して H_3O^+ と $\cdot OH$ (ヒドロキシラジカル)の生成や、分解により $\cdot OH$ と H^+ (水素イオン)を生成する。



一方、 e^- はイオン化で生じた余剰エネルギーによって水分子をイオン化や励起する。それらの水分子は分極し、正電荷の部分が e^- の周りに配列し、 e_{aq}^- (水和電子)を生成する。



その後、 e_{aq}^- は周囲の水分子や水素イオンと反応して、 $\cdot H$ (水素ラジカル)や OH^- を生成する。



励起過程の場合、励起化された水分子(H_2O^*)が分解し、 $\cdot OH$ と $\cdot H$ を生成する。



これらの反応から発生した $\cdot H$ 、 $\cdot OH$ 、 H^+ 、 H_3O^+ といった活性種等が対象の分子結合と反応を起こす。

電子線や X 線のような低 Linear Energy Transfer (LET)

放射線では、生成物密度が低くなる為、生成物の再結合の確率が低くなる。そのため、間接効果の寄与が大きく、生成された活性種は、反応性が非常に高いため、難分解性有機化合物の処理効果が期待される。

2.2 イミダクロプリドの光分解

イミダクロプリドは水中での光分解効果が報告されている。Figure 1 にイミダクロプリドの主な光分解生成物、Figure 2 にイミダクロプリドの吸収スペクトルを示す。Figure 2 に示す波長の紫外線を吸収したイミダクロプリド (Imidacloprid) は、N-NO₂ 間の結合が切断されて、Imidacloprid desnitro に変化する。また、加水分解により Imidacloprid urea が生成され、6-chloronicotinic acid へと変化する場合がある[7-8]。Imidacloprid desnitro は、オオミジンコによる急性毒性試験において同程度、またはそれ以上の毒性があることが報告されている[9]。

3. 実験方法

3.1 光分解特性実験

試料作成時の実験室の蛍光灯による光分解を確認するために、400mg/L 水溶液 2 個を蛍光灯下に放置した。放置時間は、試料作成時間と同じ 60 分とした。10 分毎に紫外可視分光光度計(UV-1280, 島津製作所)で測定を行い、光照射時間-分解率特性を確認した。10 分毎にカプトンシート(カプトン EN, 東レ・デュポン(株))で紫外線を遮光したポータブルフード内で試料 5ml を採取し、それを 95ml の純水で 20 倍に希釈した。Figure 3 にマルチチャンネル分光器(PMA-12, 浜松ホトニクス)で測定した遮光前後の蛍光灯の発光スペクトルを示す。その後紫外可視分光光度計で 273nm の吸光度を測定した。光分解率[%]は以下の(8)式で定義される。

$$\text{光分解率} = \frac{\text{未照射吸光度} - (10 \sim 60) \text{分照射後吸光度}}{\text{未照射吸光度}} \times 100 \quad (8)$$

実験室の蛍光灯は東芝ライテック社の FLR40S・EX-W/M/36-H を用いた。

3.2 PIREB 照射

Figure 4 にイミダクロプリド照射実験の概念図を示す。PIREB 発生装置には、長岡技術科学大学・極限エネルギー密度工学研究センターに設置されている“ETIGO-III[12]”を使用した。真空中で加速された電子ビームは厚さ 40μm のチタン箔を通して大気中に設置された照射容器に照射される。加速電圧は 6MV および 2MV でを行い、ビーム電流は 6MV の加速電圧の場合で 0.26-0.44kA、2MV の加速電圧の場合で 0.11-0.25kA だった。Figure 5 と Figure 6 に加速電圧波形、ビーム電流波形を示す。

照射容器は内径 120mm、深さ 5mm の円筒状の亚克力で出来ており、中にイミダクロプリド水溶液を封入した。水溶液はイミダクロプリドの粉末を純水に溶かし 400mg/L と 5mg/L の試料を作成して使用した。400mg/L 試料には 2MeV の PIREB を 4 つの試料にそれぞれ 1~4 回照射した。5mg/L 試料には 6MeV の PIREB を 5 つの試料にそれぞれ 1~5 回照射した。線量は、照射容器の前面に

三酢酸セルロースフィルム線量計(FTR-125[13], 富士フィルム(株))に照射して、測定した。照射後の水溶液は、紫外可視分光光度計で測定を行い、照射前後のイミダクロプリドの吸収スペクトルの 273nm の極大吸収ピークから PIREB 照射による分解率を算出した。分解率[%]は以下の(9)式で定義される。

$$\text{分解率} = \frac{\text{未照射吸光度} - (1 \sim 4) \text{回照射後吸光度}}{\text{未照射吸光度}} \times 100 \quad (9)$$

-60 分照射の光分解率

400mg/L 試料については、吸収ピークがサチュレーションする為、照射前後で 10 倍、20 倍に希釈した後に吸光度を測定した。

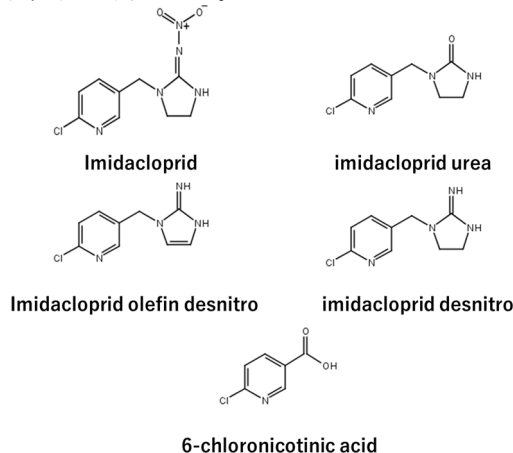


Figure 1: Chemical structure of imidacloprid and major photolysis products [8].

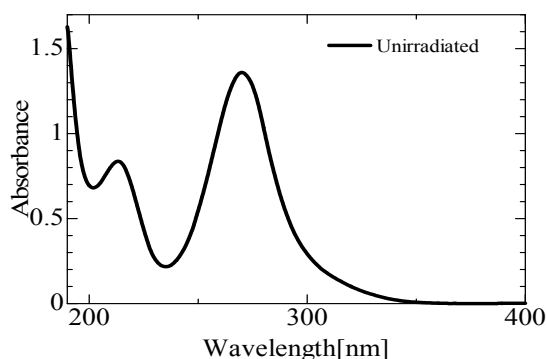


Figure 2: Typical UV spectrum of imidacloprid.

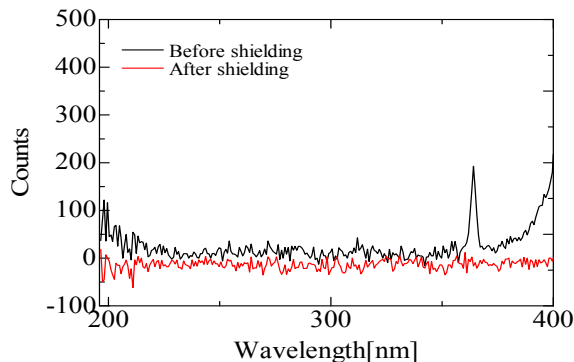


Figure 3: Fluorescence light spectrum before and after shielding.

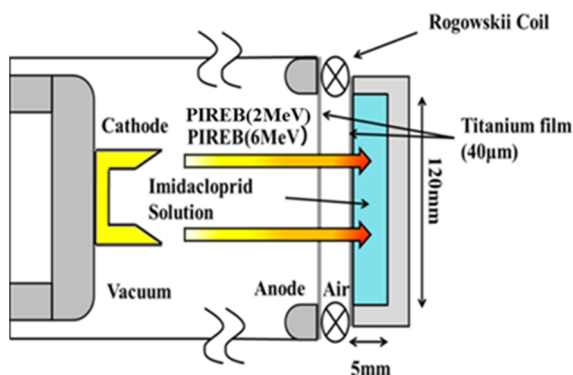


Figure 4: Conceptual diagram of PIREB processing.

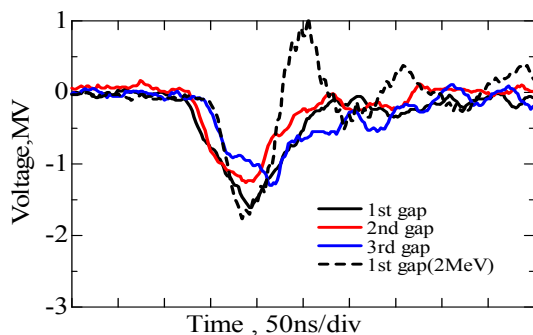


Figure 5: Typical waveforms of acceleration voltages.

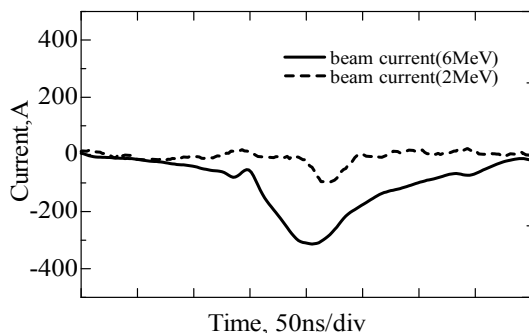


Figure 6: Typical waveform of PIREB current.

4. 実験結果

4.1 光分解特性

Figure 7 に光照射時間-分解率特性を示す。照射時間に応じて光分解率が増加傾向にあることが確認できる。この結果から、蛍光灯の光によって光分解されていることが示唆された。

4.2 線量-分解率特性

Figure 8 に(9)式より 60 分照射の光分解率を sample 1 の測定結果 10.8%として計算した線量-分解率特性を示す。5mg/L と 400mg/L では照射毎に反応率が上昇することが確認できた。また、光分解特性との比較により、吸収線量が 10kGy 以下だと PIREB の分解効果が光分解効果よりも低く、確認できないことが分かった。

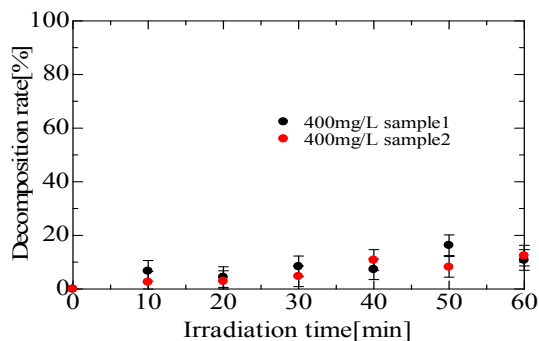


Figure 7: Decomposition rate vs irradiation time.

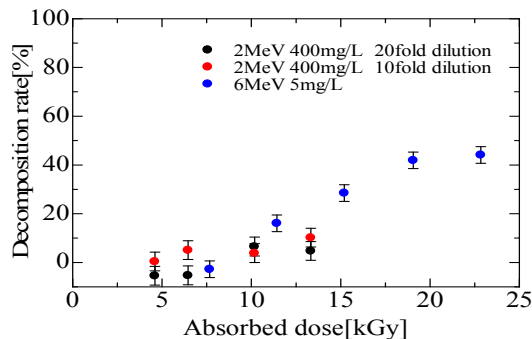


Figure 8: Decomposition rate vs absorbed dose.

5. まとめ

PIREB 照射によるネオニコチノイド系農薬イマダクロプリドの分解効果と試料作成時の試料への光分解効果の影響を検討した。その結果、以下の事が確認された。

- ・試料作成時、蛍光灯の光によって試料が光分解される。
- ・PIREB 照射による線量の増加によって分解率が上昇する。
- ・10kGy 以下では、光分解の影響により PIREB による分解率が確認できなかった。

以上の結果から、10kGy 以下の低線量域では、光分解効果の影響で、PIREB による分解効果が確認できないことが確認された。

謝辞

本研究を行うに当たり、長岡技術科学大学大学院 工学研究科 放射化学研究室 鈴木達也教授ならびに立花 優助教のご助力に感謝いたします。

参考文献

- [1] 河川整備基金助成事業:「医薬品の河川と下水道における存在実態とその水生生物影響に関する研究」報告書, 17-1211-4 号, (2006).
- [2] van der Sluijs *et al.*, Current Opinion in Environmental Sustainability, 5(2013)1-13.
- [3] 新農薬ネオニコチノイドが脅かすミツバチ・生態系・人間, NPO 法人 ダイオキシン・環境ホルモン対策国民会議, 改訂版(2), (2012).
- [4] G. Imada, IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering, 6(2011) pp.88-90.
- [5] T. Kikuchi *et al.*, Plasma and Fusion Research, 6 (2011) 1206021.

- [6] G. Imada and K. Yatsui, IEEE Transactions on Plasma Science, 31 (2003) pp.295-296.
- [7] Heinrich Wamhoff *et al.*, J. Agric. Food Chem., Vol. 47, No.4 (1999) 1731.
- [8] T. Ding *et al.*, Microchemical Journal 99 (2011) 535-541.
- [9] 石川ほか, ミジンコに対するイミダクロプリド環境変化体(PTPWs)の急性毒性, 第49回日本水環境学会年会, 講演要旨, 1-I-09-1 (2015) pp.94.
- [10] 工藤久明: 放射線利用, オーム社, (2011) pp36-40.
- [11] 柴田徳思: 放射線概論 第8版, 通商産業研究社, (2012) pp257-259.
- [12] A. Tokuchi *et al.*, Proc. of the 12th Int'l Conf. on High Power Particle Beams, 1 (1998) pp.175-178.
- [13] JAERI-memo: JAERI-M-82-033; <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Public/14/751/14751359.pdf>