

3. メタゾスルフロン¹⁾の塩素処理生成物の推定

山田圭一
中野耕太
今中壮一

1. はじめに

大阪市では、大阪市水道・水質管理計画に基づき、水質管理目標設定項目に含まれる対象農薬リスト掲載農薬類 115 種類の測定を実施している。これらに加え、安全で良質な水道水質を確保する観点から、水源である淀川水系における農薬の使用実態や流通状況等もふまえ、リストに掲載されていない未規制農薬類についても測定も行っている。

外山ら¹⁾は、対象農薬リスト掲載農薬類に該当しないものの、近畿圏で出荷量が多い未規制農薬類の存在実態を調査したところ、令和3年度については、イマゾスルフロン、ヘキサジノン及びメタゾスルフロンの3物質が原水で検出されたが、これらの農薬類は本市の高度浄水処理で全て分解除去されたと報告している。しかしながら、農薬原体が高濃度で原水に流入した場合には、オゾン処理及び GAC 処理では完全に除去できずに塩素接触池まで到達する可能性があり、上記の農薬類が塩素処理によりどのような物質に変換されるかまでは解明されていない。

また、農薬原体よりも分解生成物の方が毒性が高い場合があることが指摘されている²⁾。

そこで、上記3物質のうち、原水における検出濃度が最も高かったメタゾスルフロンを対象として、塩素処理を行った場合の生成物について化学構造の推定を試みるとともに、本市給水栓水における生成物の存在実態についても調査したので報告する。

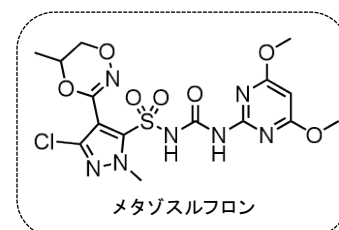


図-1 メタゾスルフロンの化学構造

2. メタゾスルフロンの原水及び浄水での検出状況

図-1 に示したメタゾスルフロンは国内で平成 25 年に上市された水稲用除草剤であり、田植え時期から稲穂形成期にかけて長期間使用されている。近年では使用量が増加傾向にあり、淀川水系近畿5府県で令和2農薬年度に1.6 t/年出荷されている³⁾。

図-2 に令和3年度に実施した柴島浄水場・庭窪浄水場・豊野浄水場の原水及び浄水におけるメタゾスルフロンの検出状況を示した。各浄水場の原水については、使用時期の5～6月の検出濃度が高く、最高検出濃度は0.15 µg/L となり、9月まで検出が確認されたものの、浄水における検出は確認されなかった。

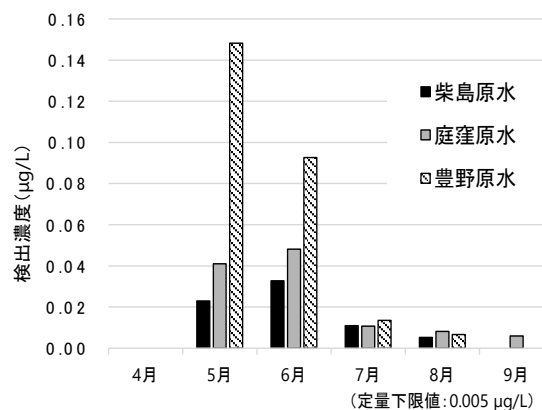


図-2 原水におけるメタゾスルフロンの検出状況

3. 調査方法

3. 1 塩素処理実験

メタゾスルフロンが 10 µg/L となるよう精製水で希釈した溶液に遊離塩素濃度が 2 mg/L になるよう塩素水を添加し、試験溶液とした。これを5本の25 mL 比色管へ分取し、満水密栓した後、20℃の恒温槽で遮光静置した。2、24、48、72時間経過後に1本ずつ比色管を取り出し、試験溶液の量を正確に20 mL とした後、0.3 wt/v%チオ硫酸ナトリウム溶液を20 µL 添加して塩素を除去した後、メタノール2 mL を加えたものを分析試料とした。

3. 2 装置及び分析方法

液体クロマトグラフ部は、Vanquish Flex UHPLC (Thermo Fisher Scientific 製)、質量分析部は、Q Exactive Focus (Thermo

Fisher Scientific 製) により構成された高分解能液体クロマトグラフ質量分析計を用いて、メタゾスルフロンの塩素処理生成物の構造推定を行った。

分析条件は既報⁴⁾のとおりとしたが、MS/MS 条件におけるデータ取得は Data Dependent Acquisition (DDA) に変更し、各スキャン時に強度の高い上位 3 ピークについて MS/MS 分析を行う条件とした。解析ソフトは Compound Discoverer 3.2 (Thermo Fisher Scientific 製) を使用し、フラグメントイオンサーチを行うことにより化学構造を推定した。

4. 結果と考察

4. 1 塩素処理生成物の挙動

メタゾスルフロンを塩素処理することにより新たな 2 種類の未知物質が検出されるようになった。これらはメタゾスルフロンの塩素処理により生成された分解物であると考えられたことから、それぞれを分解物 A、B として、塩素処理後経過時間毎のメタゾスルフロン、分解物 A 及び B のピーク面積値 (positive mode) の推移を図-3 に示した。

塩素添加後 2 時間でメタゾスルフロンが半減した一方で、新たに分解物 A が生成された。また、24 時間後にはメタゾスルフロンはほとんど消失したものの、分解物 A に加えて、分解物 B が新たに生成し、以降は時間経過とともに分解物 A の濃度は減少し、分解物 B の濃度が増加する傾向が認められた。

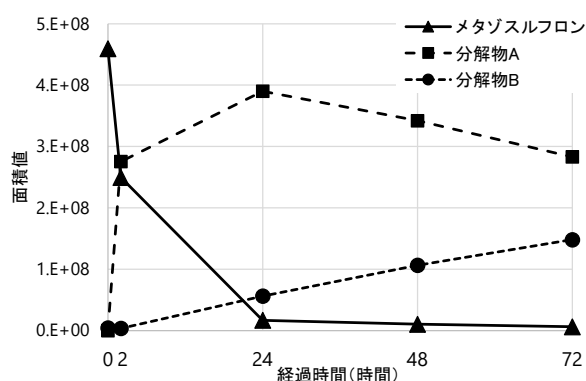


図-3 検出された物質の面積値の経時変化

4. 2 分解物 A 及び B の構造推定

メタゾスルフロンの化学構造から予測される分解物リストを作成し、塩素処理後に検出された分解物 A 及び B を対象に、フラグメントイオンサーチによる構造推定を行った。

図 4-1 に示した分解物 A のプリカーサーイオンのマスペクトルには約 2 m/z unit の間隔で m/z ($[M+H]^+$) 510.0368, 512.0338, 514.0301 が 9 : 6 : 1 の強度比で検出され、二つの塩素原子を有する同位体パターンであった。このため、分解物 A は塩素処理によってメタゾスルフロンに一つの塩素原子が付加した化合物であると考えられた。また、図 4-2 のプロダクトイオンのマスペクトルには約 2 m/z unit の間隔で m/z 190.0378, 192.0349 及び m/z 216.0169, 218.0139 がそれぞれ 3 : 1 の強度比で検出され、一つの塩素原子を有する同位体パターンであったことから、ピリミジン環に塩素原子が付加した化合物であると考えられた。したがって、分解物 A はメタゾスルフロンのピリミジン環に塩素原子が付加した化学構造であると推定された。

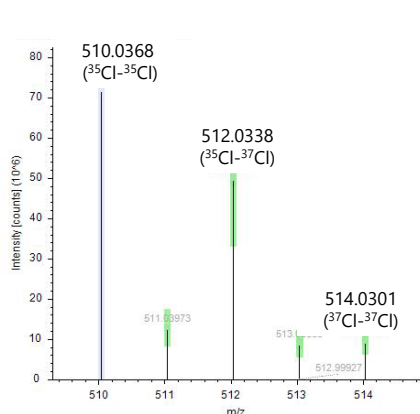


図 4-1 分解物 A のプリカーサーイオンマスペクトル

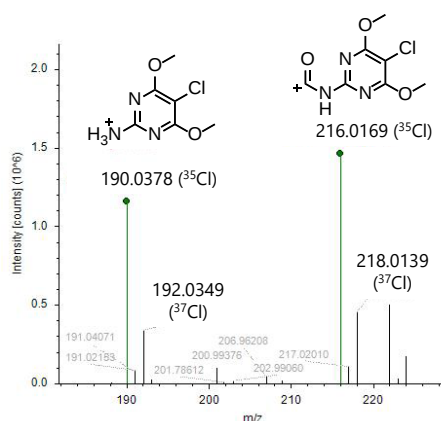
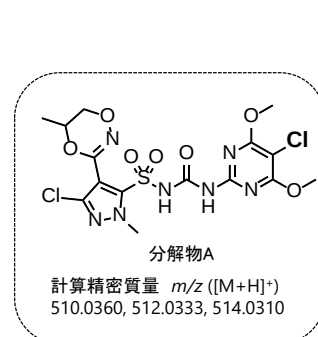


図 4-2 分解物 A のプロダクトイオンマスペクトル



一方、図5-1に示した分解物Bのプリカーサーイオンと図5-2に示したプロダクトイオンのマスペクトルは約2 m/z unitの間隔でそれぞれ m/z ($[M+H]^+$) 295.0260、297.0229及び m/z 221.9733、223.9701が3:1の強度比で検出され、一つの塩素原子を有する同位体パターンであった。これらのことから、分解物Bはメタゾスルフロンのスルホニル尿素結合が開裂した化学構造であると推定された。

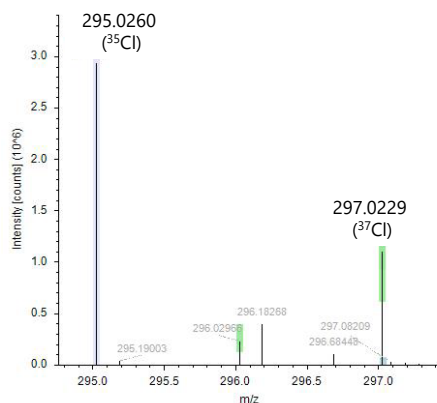


図5-1 分解物Bのプリカーサーイオンマスペクトル

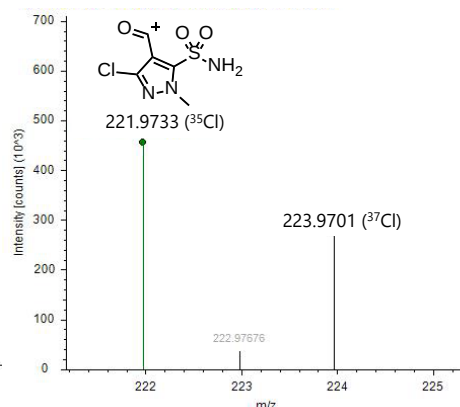
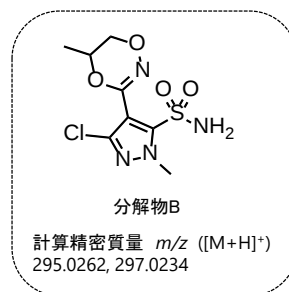


図5-2 分解物Bのプロダクトイオンマスペクトル



4. 3 メタゾスルフロンの推定分解経路

得られた結果に基づき、推定されるメタゾスルフロンの分解経路を図-6に示す。分解物A及びBの推定構造から考察すると、メタゾスルフロンの塩素処理により、直ちにピリミジン環に塩素原子が付加した分解物Aが生成し、さらにピリミジン環の開裂またはスルホニル尿素結合の開裂により分解物Bが生成したと推定され、塩素処理により最終的には分解物Bが主な生成物となることが推測された。



図-6 メタゾスルフロンの推定分解経路と分解物の推定化学構造

5. 本市給水栓水における分解物Bの存在実態調査

本調査で構造推定を行った分解物A及びBについて、本市の柴島浄水場浄水における存在実態を調査したところ、分解物Aは検出されず、分解物Bが痕跡量検出された。このことから、本市給水栓水の分解物Bの存在実態を把握するため、令和4年7月に柴島下系（柴島浄水場）、大淀系（柴島＋庭窪浄水場の混合）、巽系（庭窪浄水場）及び城東系（豊野浄水場）の各配水系統における給水栓水中の分解物Bの面積値と浄水場出口からの流達時間の関係について調査した。分解物Bの面積値の推移を図-7に示す。

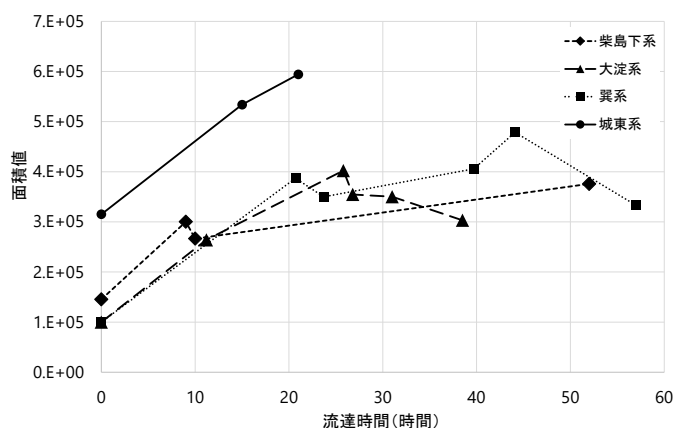


図-7 分解物Bの面積値の推移

城東系では他配水系統対比で約2倍程度の分解物Bの濃度が検出されているが、これは豊野浄水場の原水のメタゾスルフロンの濃度が他浄水場よりも高いためであると考えられる。

また、いずれの配水系統においても、流達時間が長くなると分解物 B の濃度が増加し、浄水場出口対比で最大 5 倍程度の濃度が検出された。しかし、大淀系及び異系の結果より、分解物 B の濃度が増加した後に減少していることから、配水過程において、分解物 B の濃度が増加した後に分解されると推定された。

6. メタゾスルフロン及び分解物 B の安全性評価

本市給水栓水から痕跡量の分解物 B が検出されたため、原体であるメタゾスルフロン及び分解物 B の安全性評価を行うことで、メタゾスルフロンに起因する浄水のリスク評価を行った（表-1）。

農薬評価書⁵⁾によるメタゾスルフロンの一日摂取許容量 (ADI) 0.027 mg/kg 体重から算出される評価値が 67.5 µg/L であり、本市の原水からの検出濃度（最大 0.15 µg/L）は評価値を大きく下回っている。また、メタゾスルフロン及び分解物 B はラット経口急性毒性試験において半数致死量（LD50）が>2000 mg/kg 体重であり、発がん性の原因となりうる遺伝毒性試験においても、両化合物は陰性であった。以上のことから、メタゾスルフロンの塩素処理により分解物 B が生成し、配水過程で分解物 B の濃度が増加しても、現在の原水中の最高検出濃度では急性毒性及び遺伝的発がん性のリスクの懸念は低いと考えられた。

表-1 メタゾスルフロン及び分解物 B の安全性評価

化合物名	急性毒性 (LD ₅₀) ^{A)}	遺伝毒性 ^{B)}
メタゾスルフロン	>2000	陰性
分解物 B	>2000	陰性

^{A)}(mg/kg体重)、^{B)}復帰突然変異試験及び小核試験

7. まとめ

本調査により、次の知見が得られた。

- 柴島・庭窪・豊野 3 浄水場の原水において 5 月から 8 月にかけて、最大 0.15 µg/L のメタゾスルフロンが検出された。
- マススペクトル解析により、メタゾスルフロンを塩素処理した結果、分解物 A が生成した後に分解物 B へ変換されることを明らかにし、分解物 A はメタゾスルフロンのピリミジン環に塩素原子が付加した化合物、分解物 B はスルホニル尿素結合が開裂した化合物であると推定された。
- 本市の給水栓水について分解物 B の存在実態を調査したところ、配水過程において分解物 B が増加した後に、減少する傾向が認められた。
- メタゾスルフロンの塩素処理により分解物 B が生成しても、現在の原水中の最高検出濃度では急性毒性及び遺伝的発がん性リスクの懸念は低いと考えられた。

8. 参考文献

- 1) 外山義隆、中野耕太、平林達也、今中壮一：高分解能液体クロマトグラフ質量分析を活用した未規制農薬類の浄水処理過程における挙動調査、日本水道協会関西地方支部第 65 回研究発表会概要集、pp. 13-16
- 2) 平久美子：ネオニコチノイド系殺虫剤のヒトへの影響 その 2：薬理学的特徴、使用状況、規制、考察：臨床環境医学、第 21 巻、第 1 号、pp. 35-45、2012
- 3) 農薬要覧 2021、日本植物防疫協会
- 4) 中野耕太、外山義隆、平林達也、今中壮一：高分解能液体クロマトグラフ質量分析計を活用した淀川水系における農薬類の実態調査、日本水道協会関西地方支部第 65 回研究発表会概要集、pp. 17-20
- 5) 内閣府食品安全委員会：食品安全総合情報システム、<https://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/show/kya20101210343>