

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の影響 IRRADIATION EFFECT TO IMIDACLOPRID SOLUTION WITH PULSED INTENSE RELATIVISTIC ELECTRON BEAM

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

Naoya Hayashi^{#,A)}, Masahumi Furusawa^{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)} Niigata Institute of Technology

^{C)} Shinshu University

Abstract

Effect of pulsed intense relativistic electron beam (PIREB) irradiation was considered in imidacloprid solution. The PIREB irradiation effects and reactions were measured in electrospray ionization mass spectrometry (ESI/MS). The PIREB was irradiated to the 10mg/L solution. The reaction rate of 99% was obtained from the ESI-MS result. Consequently, the concentration of imidacloprid was reduced by PIREB irradiation. The ESI-MS result also shows the peak increase of 124 m/z after 3 shots of PIREB irradiation.

1. 背景

近年、産業の発展に伴って、環境汚染が世界的な問題になっている。水環境汚染はその中の一つで、その原因は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機化合物である。これらの有機化合物は、通常の下水处理や熱処理では処理が困難な難分解性物質であり、処理場下流にこれらの有機化合物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、1990年頃から使用され始め、現在、世界的に最も広く使用されている農薬であるが、毒性の標的となる対象が広く、また、浸透性や残留性が大きいという特徴を持つ。近年、蜂群崩壊症候群との相関が示唆されており、その特徴から、水中に残留した農薬が土壌に浸透し、その水を吸収した花の蜜をミツバチが巣に運んだことが原因と考えられている。この農薬は、現在、フランス等のヨーロッパ5ヶ国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NO_xやコンゴレッド、ホルムアルデヒドへの処理効果が実証されている^{[4][5][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。

2. PIREB照射による処理効果の原理^{[7][8]}

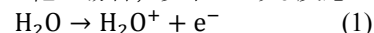
PIREB照射による有機化合物の処理効果は直接効果と間接効果がある。

直接効果はPIREBやPIREBによる制動X線が対象

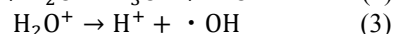
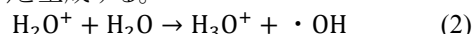
の分子結合に直接エネルギーを与えることによって反応を起こす効果である。

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。

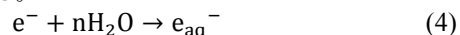
水分子にエネルギーが付与されるとイオン化や励起化が起こり、イオン化の場合、以下のような反応が起こる。



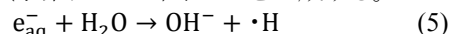
この結果、H₂O⁺(水イオンラジカル)とe⁻(電子)が生成される。H₂O⁺は周囲の水分子と反応してH₃O⁺と・OH(ヒドロキシラジカル)の生成や、分解により・OHとH⁺(水素イオン)を生成する。



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、・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(H₂O*が分解し、・Oと・Hを生成する。



これらの反応から発生した・H、・OH、H⁺、H₃O⁺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。

3. 実験方法

Figure.1 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^[9]”を使用した。真空中で加速された電子ビームは厚さ 40 μm 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。加速電圧は最大 6MV、ビーム電流は約 1.5kA となっている。Figure2 と Figure3 に典型的な加速電圧波形、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が封入されている。水溶液はイミダクロプリドの粉末を純水に溶かして、10mg/L 試料を作成して使用した。照射後の水溶液は、エレクトロイオン化質量分析法(ESI-MS)によって分析を行い、照射前後のクロマトグラムとのピーク面積からイミダクロプリドに対する反応率を算出した。反応率は以下の(8)式で定義される。

$$\text{反応率} = \frac{\text{照射後のピーク面積}}{\text{照射前のピーク面積}} \times 100(\%) \quad (8)$$

また、照射後のピークから処理反応を推定を行った。

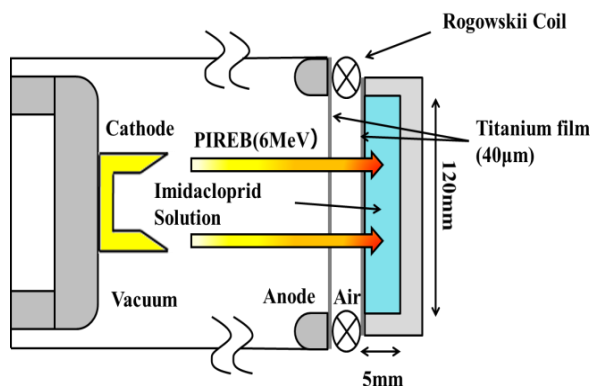


Figure 1: Conceptual diagram of PIREB processing.

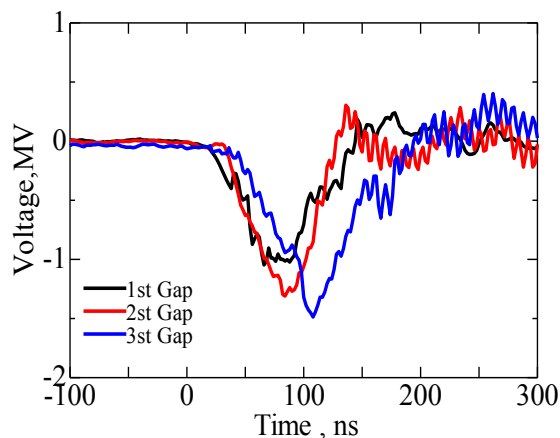


Figure 2: Typical waveforms of acceleration voltages.

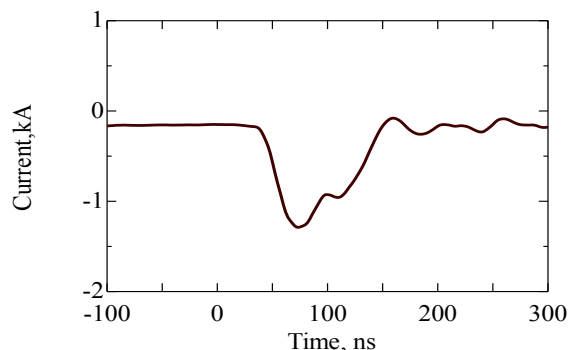


Figure 3: Typical waveform of PIREB current.

4. 実験結果

4.1 照射回数に対する反応率特性

PIREB 照射によりイミダクロプリド水溶液の PIREB 化学反応を確認するために、3 つの試料に対してそれぞれ、PIREB 照射を 1,3,5 回行った。Figure.4 に照射回数-反応率特性を示す。

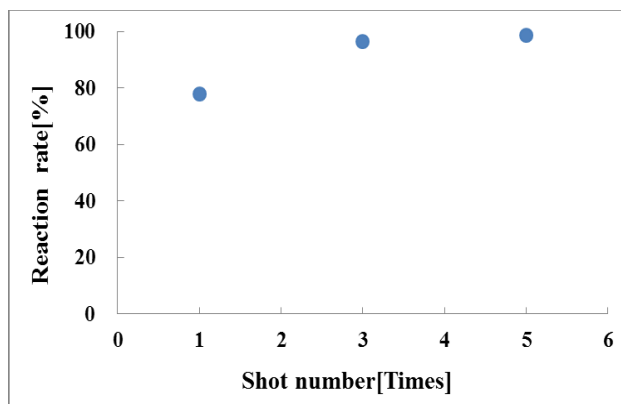


Figure 4: Reaction rate for each shot number.

各照射回数での反応率は 75、96、99%となり、照射毎に反応率が上昇していることから、PIREB 照射によってイミダクロプリドが分解されていることが分かる。

4.2 照射後試料の質量分析

PIREB 照射による化学反応によって生成された反応生成物を評価するために、エレクトロスプレーイオン化質量分析を行った。各照射回数毎のマススペクトルを Figure5-8 に示す。

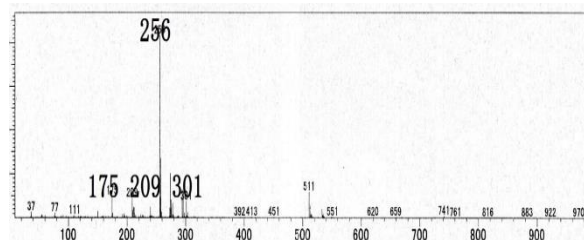


Figure 5: Mass spectrum of non irradiated imicaloprid.

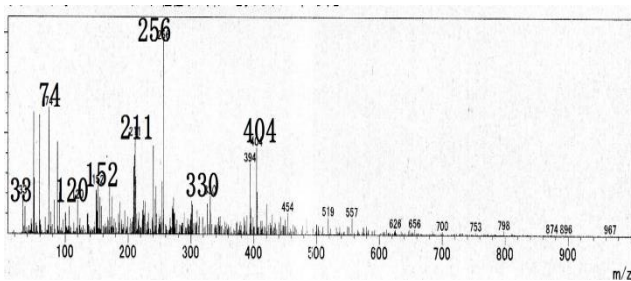


Figure 6: Mass spectrum of 1times irradiated imicaloprid.

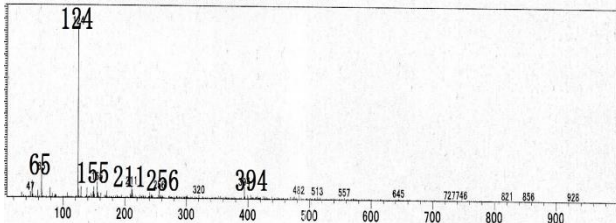


Figure 7: Mass spectrum of 3times irradiated imicaloprid.

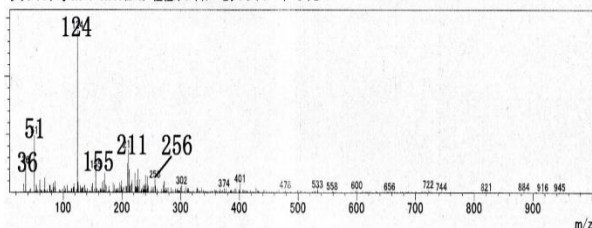


Figure 8: Mass spectrum of 5times irradiated imicaloprid.

1 回照射の陽イオンモードのマススペクトルから未照射では見られなかった 74、211、404m/z 等のピークが出ていることが確認できる。また、3、5 回照射では 124m/z のピークが強くなっていることが確認できる。これらの結果から、イミダクロプリドの照射では分子量 123 の生成物が出来ることが確認された。

5. まとめ

イミダクロプリド水溶液に PIREB 照射を行い、照射後の水溶液に対して質量分析を行うことで PIREB 照射によるイミダクロプリドへの処理効果を検討した。3 つの 10mg/L のイミダクロプリド水溶液にそれぞれ、PIREB を 1,3,5 回照射し、質量分析の結果から PIREB 照射によって反応率を評価した。その結果、PIREB 照射によってイミダクロプリドが分解されていることが分かった。

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] Alok Kumar *et al.*, Egyptian Journal of Forensic Sciences 3(2013), 123-126.
- [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) 88-90.
- [5] T. KIKUCHI *et al.*, Plasma and Fusion Research, 6 (2011) 1206021.
- [6] G. Imada and K. Yasui, IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, 31 (2003) 295-296.

- [7] 工藤久明:放射線利用, pp36-40, オーム社, (2011).
- [8] 柴田徳思:放射線概論 第 8 版, pp257-259, 通商産業研究社, (2012).
- [9] A. Tokuchi *et al.*, Proc. of the 12th Int'l Conf. on High Power Particle Beams, 1 (1998) 175-178.