

(平成元年度～平成3年度厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課「公共用水域における開放系使用化学物質の動態及び安全性等に関する委員会」報告書より抜粋)

酸化剤による農薬の分解性と分解生成物の同定

国立公衆衛生院衛生工学部 真柄泰基 相沢貴子
高木博夫 中村靖男

1. はじめに

昨年度の実験でダイアジノン、MEP、クロルピリホスおよびIBPの塩素処理による分解生成物について報告した。また、クロメトキシニル、CNP、オキサジアゾン、TCTPおよびDDVPが塩素に対して安定であることを確認した。今年度はその続きとしてその他の農薬に対して塩素処理を行いその分解性と分解生成物について検討した。また、酸化剤としてオゾンによる農薬の分解性についても検討を行った。

2. 実験方法

2-1 試薬

- ・有機リン系：クロルピリホス、クロルピリホスメチル、ダイアジノン、PAP、EPN、DMTP、ピリダフェンチオン、MPP、EDDP、ジソルホトン、馬拉ソン、アセフェート
- ・有機リン系オキソン体：ダイアゾクソン、クロルピリホクソン
- ・その他：イソプロチオラン、ブタクロール、シマジン、シメトリン、アラクロール、プロピザミド、フサライド、BPMC

以上の農薬を各々メタノール溶液(1000 mg/l)とし、これを希釈して使用した。

2-2 塩素処理実験

1) 分解生成物の同定

平成元年度の報告書に準じ塩素処理および抽出操作を行いGC-MSを用いて分解生成物の同定を行った。

2) 分解性の検討

ppbレベルの農薬水溶液に塩素量として5 mg/lの次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加しpH 7、20の条件での反応時間による農薬の残存量を測定した。分解が認められない物質に対しては、pH7とし塩素添加率を変化させたもの、塩素添加率を一定としpHを変化させたときのそれぞれの農薬の分解性を検討した。

2-3 オゾン処理実験

6 mg/lのオゾン溶液を作りそれに農薬標準溶液を添加、20で一定時間反応させた後、酢酸エチルで抽出、GC-MSで測定した。

2-4 GC-MS測定条件

前年度の報告書に準ずる。

3. 結果および考察

3-1 塩素処理実験

1) 分解生成物の同定

先に示したそれぞれの農薬 10 mg/l 水溶液に塩素濃度として 50 mg/l の次亜塩素酸ナトリウムで 30 分から 24 時間処理を行い、その分解生成物の測定を GC-MS により行った。その結果、確認された分解生成物を表 - 1 に示す。有機リン系農薬は今回選んだ物質については全て分解することが確認された。その他の農薬についてはイソプロチオランおよびシメトリンについては分解が確認されたが、その他の農薬については分解が認められなかった。

有機リン系農薬の分解経路

昨年度の実験結果と今年度の結果より有機リン系農薬は一般に塩素処理により図 - 1 に示す分解をすることが分かった。現在、登録されている有機リン系農薬は主にジチオ体、チオノ体、チオール体、ホスホネート体に分類できる。P = S 結合を持つジチオ体およびチオノ体は塩素処理により容易に P = O 結合となりオキソン体へと変化する。さらにリン酸ともう一方の物質 (R - OH) へと分解する。もともと分子内に P = O 結合を持つチオール体、ホスホネート体についてもリン酸ともう一方の物質 (R - OH) へと分解するが、昨年度の実験で DDVP は塩素により分解し難いことが分かっており、S 原子を含まないホスホネート体は塩素により分解しにくいものと考えられる。MPP の様に分子の末端にメチルチオ基を持つものは、スルフォキサイドを経て容易にスルフォンへと酸化されていく。また、ジソルホトンの様にエチルチオ基を持つものも同様の反応を示す。有機リン系農薬は生体内でこれと同等の分解をすることが知られており、塩素処理によっても同じ反応が起こることが確認された。また、塩素処理では分解生成したリン酸にエチル基を有するとき (ダイアジノン、EPN など) はトリクロロ酢酸を生成することが確認された。

有機リン系農薬の塩素処理による分解は通常酸化および加水分解であるが、マラソンについては分解生成物に塩素付加化合物が検出された。マラソンを 24 時間塩素処理し、その酢酸エチル抽出溶液を GC-MS で測定した時の TIC を図 - 2 に示す。保持時間 7 分 18 秒と 13 分 18 秒に二つの大きなピークが検出された。それぞれのマススペクトルを図 - 3 に示す。これを検討したところ 13 分 18 秒のピークはオキソン体 (マラオクソン) 7 分 18 秒のピークはクロロマレイン酸エチルと推定した。また、わずかながら 8 分 09 秒にこれの構造異性体と思われる物質と 6 分 25 秒にマレイン酸エチルを検出した。マラソンの分解経路は図 - 4 に示す。

先に示した 4 種類の有機リン系の他にいくつか別の構造をもつ有機リン系農薬もある。

その一つであり
$$\begin{array}{c} - S \backslash O \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad P - R \\ X - S / \end{array}$$
 の構造を持つ EDDP は分解は確認できたが、その

分解生成物については今回の条件では検出できなかった。またアセフェートは酢酸エチルで抽出ができず前処理方法を検討する必要がある。

その他の農薬の分解

イソプロチオランは塩素処理による分解が確認され、またその分解物に塩素付加化合物が検出された。イソプロチオランを 24 時間塩素処理した時の TIC を図 - 5 に示す。

この時イソプロチオランは検出されず、保持時間 7 分 21 秒および 7 分 58 秒に二つのピークが検出された。それぞれのマススペクトルを図 - 6 に示す。このマススペクトルを検討した結果、前者はクロロマロン酸ジイソプロピル、後者がジクロロマロン酸ジイソプロピルと推定した。

シメトリンは塩素処理による分解が確認されたが、この GC 条件では分解生成物の検出には至らなかった。HPLC による測定では塩素処理 30 分後でシメトリンのピークは消失し、新たに二つのピークが検出された。また、この塩素処理後の試料水を酢酸エチルで抽出し、これを乾固後 MS による FAB 測定を試みたところ、シメトリンのスルフォキサイドと思われる物質が検出された。シメトリンはメチルチオ基を有するトリアジン系農薬であり、同じくメチルチオ基を有する有機リン系農薬 (MPP など) と同じ反応をすることが予想される。今後これらの確認を行う必要がある。

2) 分解性および経時変化

有機リン系農薬の分解性

先にも述べたように P = S 結合は塩素処理により容易に P = O 結合 (オキソン体) に変わることは知られている。P = S 結合を持つ有機リン系農薬であるダイアジノン、およびクロルピリホスの 10 mg/l の水溶液を作成し、これを 5 mg の塩素により塩素処理を行ったところ、反応時間 10 分には両者共に検出されなくなった。そのため塩素処理を行っている浄水場では、浄水中にオキソン体で存在する事が予想される。そのため 5 mg/l のダイアジノンのオキソン体 (ダイアゾクソン) 水溶液、および 10 mg/l のクロルピリホスのオキソン体 (クロルピリホクソン) 水溶液を作り、これを塩素処理し反応時間による分解性を調べた。結果を図 - 7 に示す。これよりダイアゾクソン、クロルピリホクソン共に塩素注入量は 5ppm と過剰にもかかわらず反応時間 48 時間でも 40 ~ 50% 残存することが確認された。

次に 100 µg/l の MPP 水溶液を塩素処理しその分解性を検討した。その結果を図 - 8 に示す。標準物質が得られなかったため縦軸には内部標準物質 (TCPT) とのピーク高さ比を取っている。MPP は反応時間 15 分で検出されなくなり MPP のオキソン体のスルフォキサイドとスルフォンが生成してくる。スルフォキサイドはすぐにスルフォンに酸化される。48 時間反応させたときの MPP オキソン体のスルフォンの経時変化を図 - 9 に示した。スルフォンは反応時間 48 時間でもほぼ残存し、そのため MPP は浄水中にオキソン体のスルフォンの形で存在するものと推測される。

その他の農薬の分解性

シマジン、フサライド、ブタクロール、アラクロールおよびプロピザミドにおいては塩素処理による分解は認められなかったため、これらの農薬に対して塩素添加率の変化および pH の変化による分解性を検討した。シマジン、フサライドは初期濃度を 5 µg/l、他の 3 つの農薬については 10 µg/l とした。その結果を図 - 10 に示した。シマジンは塩素添加量の増加にともない濃度が減少する傾向がみられたが、その他の農薬については変化はみられなかった。フサライドは高 pH において減少がみられた。これは分子内エステルを持つフサライドが加水分解されたためであると考えられる。酸アミド系であるブタクロール、アラクロールおよびプロピザミドは塩素濃度および pH の変化によっても減少は認められず、塩素に対して安定な物質といえる。

分解の認められたイソプロチオランの 100 µg/l 水溶液を塩素処理し経時変化を調べ

た。その結果を図 - 11 に示す。反応時間 5 分でイソプロチオランはほとんど分解された。クロロマロン酸ジイソプロピルおよびジクロロマロン酸ジイソプロピルは反応開始より増加し前者は 4 時間後に最大値となったが、後者は 48 時間後でも減少はみられなかった。

3 - 2 オゾン処理による農薬の分解

ブタクロール、オキサジアゾン、クロルピリホス、ダイアジノンについてオゾン処理を行ったところ、塩素処理と同様ブタクロール、オキサジアゾンは分解せずクロルピリホス、ダイアジノンについてはそれぞれオキソン体が検出された。

オゾン処理は通常通気で行われるが通気により農薬の減少が確認されたため先の方法で行った。そのためオゾンが数分で消費されてオキソン体より先の分解生成物の同定には至らなかった。

4 . おわりに

一般に分子中に S 原子を含む農薬（有機リン系、チオカーバメイト系、チオメチル基を含むトリアジン系など）は塩素処理により容易に分解され、S 原子を含まない多くの農薬（ジフェニルエーテル系、酸アミド系、カーバメイト系、チオメチル基を含まないトリアジン系など）は分解しにくい事が明かとなった。また、一般にオキソン体は不安定で分解しやすいと言われているが、今回の実験より P = S 結合を持つ有機リン系農薬は、浄水中にオキソン体で存在している可能性があることがわかった。

今後、塩素処理により分解する農薬についてはその分解生成物の毒性を明らかにするとともに、浄水中にこれらがどの程度含まれるかを測定する予定である。