

水中における農薬とオゾンの反応とその分解生成物

大橋則雄,^a 土屋悦輝,^a 笹野英雄,^a 濱田 昭^b

東京都立衛生研究所,^a 昭和大学薬学部^b

Screening on Reactivity of Organic Pesticides with Ozone in Water and Their Products

NORIO OHASHI, YOSHITERU TSUCHIYA, HIDEO SASANO and AKIRA HAMADA

Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health,^a 3-24-1, Hyakunin-cho,
Shinjuku-ku, Tokyo 169, Japan and School of Pharmaceutical Sciences,
Showa University,^b 1-5-8, Hatanodai, Shinagawa-ku,
Tokyo 142, Japan

(Received March 29, 1993)

Thirty two organic pesticides were screened for the reaction with ozone in water and their products were identified.

Organophosphorous, acid amides, thiobencarb, isoprothiolane and pendimethaline showed high reactivity with ozone. Reactivity of *N*-methylcarbamates depended on the alkyl group substituted on the benzene ring. Simazine, Oxadiazon and diphenyl ethers showed low reactivity. Some pesticides with electrophilic groups fully substituted on the benzene ring showed less reactivity with ozone.

From the result of the identified ozonation product, oxidation of thiophosphoryl bond, oxidation of side-chain of alkyl group and *N*-alkyl group, dealkylation, hydrolysis, dehalogenation *etc.* were considered to occur.

Most organic pesticides tested were not completely decomposed into inorganic compounds such as CO₂ by ozonation. These results suggested that the decomposed products of pesticides remain in water after treatment with ozone at low concentration.

Keywords — pesticide; organophosphorous; *N*-methylcarbamate; acid amide; thiobencarb; ozonation

緒 言

近年、有機化学物質による水域環境汚染が問題となり、特に水道水源となる湖沼、河川等への農薬、揮発性有機化合物、化学製品の原料などによる汚染が懸念されている。これに対応して厚生省は1992年12月21日に水道法を改正し、その水質基準を従来の26項目から主に有機物質を対象とした85項目に増加した。¹⁾特に農薬についてはゴルフ場農薬30種について厚生省、環境庁で暫定基準を示しているが、^{2,3)}今回の基準改正によりこれらを含む田畑に使用されている農薬15項目について基準等が設定された。

多種類の農薬が公共用水域から検出され、これら

農薬の浄水工程での挙動について検討がなされている。^{4,5)}これまでの農薬実態調査で、塩素処理により水道原水では検出されても浄水では検出されない農薬の存在が明らかになっている。^{6,7)}特に、チオホスホリル基を有する有機リン系農薬(以下単に有機リン系農薬)は塩素により容易にコリンエステラーゼ活性阻害のより強いオキソン体を生成することが報告されている。⁸⁾飲料水の安全性の監視をより強化するには、これら消毒剤等による化学反応生成物についても把握する必要がある。

オゾン処理はカビ臭や塩素化副生成物の低減化対策として、水道原水の水質悪化の著しい一部の都市水道において導入されている。平成4年12月1日に生活環境審議会が答申した「水道水質基準のあり方」

では高度浄水処理の導入の推進が目標にあげられ、⁹⁾ オゾン処理は今後普及していくと予想される。オゾンは塩素より強い酸化作用によって水中の有機物を酸化分解する。オゾンは塩素より農薬との反応性が高いことが報告されており、¹⁰⁾ 水中有機物質とオゾンとの反応生成物の検討は飲料水の安全性を監視する立場から必要と考えられる。現在、農薬のオゾン分解生成物に関する報告は有機リン農薬、ヘプタクロールやアトラジンなど数種類しか見られない。¹¹⁻¹⁴⁾ そこで、原体生産量の多い32種類の農薬について、¹⁵⁾ 水中におけるオゾンとの反応性を比較し、それらのオゾン分解生成物を検索し、分解経路の検討を行った。

実験方法

1. 試薬 残留農薬分析用のメタノール、アセトン、酢酸エチル、ジクロロメタン、無水硫酸ナトリウム、実験に使用した32種類の農薬(Fig. 1参照)及び農薬とオゾンの反応生成物の同定に供した物質のうち、3-メチル-4-ニトロフェノール、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、*m*-クレゾール、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、ホルムアルデヒド、グリオキサール、4-クロロベンジルアルコール、4-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロ安息香酸、2-メチル安息香酸、2-メチルベンズニトリル、トリクロロフェノール、ジクロロフェノールは和光純薬工業株式会社より購入した。メチルグリオキサールはシグマ社より購入した。Diazinon, fenitrothion, EPN, isoxathionのオキシゾン体は林純薬工業株式会社より購入した。固相抽出管はAnalytichem International社Bond ElutC 18 (500 mg)を使用した。

2. 装置及び測定条件 オゾン発生装置は三菱電気OS-1Nを、原料ガスは日本酸素(株)純酸素Sを使用した。ガスクロマトグラフィー質量分析計(GC/MS)はHP 5980-5970選択イオン検出器(SIM)付きを用い、カラムはJ & W社製DB-5 (内径0.25 mm, 膜厚0.1 μ m, 長さ30 m)を使用した。注入方法はスプリットレス注入法で行った。カラム温度は初期温度60°Cで1分保持した後、毎分10°Cで昇温させ280°Cで5分保持した。注入口温度は220°C, トランスファーライン温度は280°Cとした。キャリアガスはヘリウムを用い、ヘッド圧は5 psiとした。イオン化方法は電子衝撃により、イオン化エネルギーは70 eVであった。

イオンクロマトグラフィーは横河電気製IC-500型を使用した。分析条件としては、カラムにSAM 3-

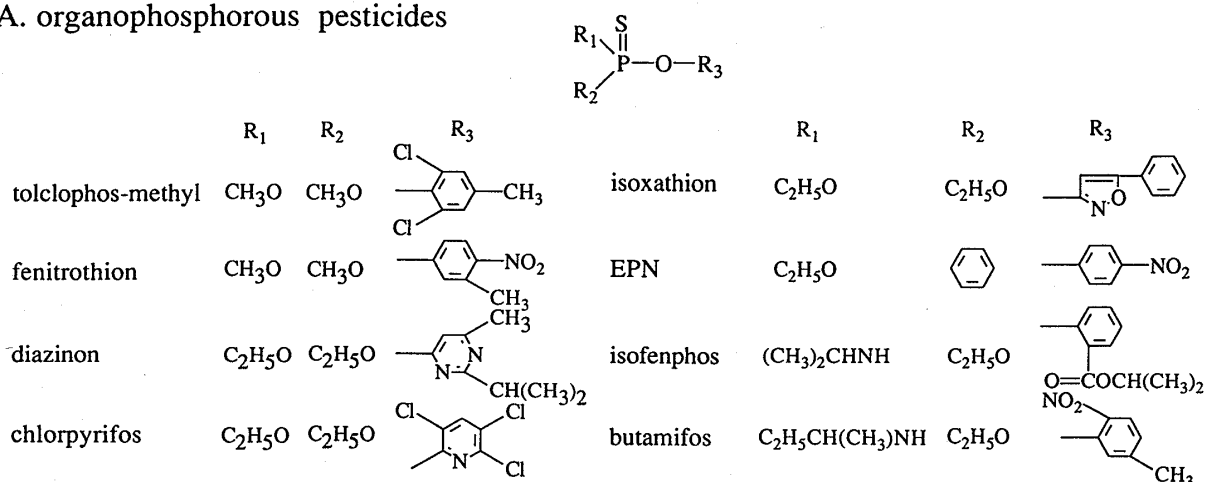
125 (4.9 mm $\times$ 125 cm)を使用し、溶離液は5 mM Na₂CO₃で、流量は2.0 ml/min, 除去液は15 mM H₂SO₄で、流量は2.0 ml/minで行った。検出器は電気伝導度検出器を使用した。

3. オゾン分解スクリーニング オゾンは水中で自己分解を起こし残留性が無いため、反応塔中にオゾンガスを通気して分解スクリーニングを行った。サンプリングコックを取り付けた直径10 cm, 高さ1.2 mのガラス製洗浄塔に河川水7 lを入れ、これにアセトンに溶解した農薬標準混合溶液 (10 μ g/ml)を10 ml加え、下方からG 4のガラスフィルターを通して毎分43 mgの発生量でオゾンを通気した。河川水の水質はpH 7.2, TOCは3.2 mg/l, 浮遊物質は12 mg/ml, 総硬度102 mg/lで、オゾン反応時の水温は22°Cであった。反応水溶液中のオゾン濃度は反応開始2分で2.1 mg/l, 4分で3.0 mg/l, 6分以降から4.0 mg/lと平衡に達し、反応4分までは水中共存有機物にオゾンが消費されていることが推測された。オゾン通気開始から20分間まで経時的に反応溶液を採取し、亜硫酸ナトリウムを0.1 g添加後農薬分析を行った。

4. 反応溶液中の農薬の分析 農薬の分析は固相抽出管オクタデシル(C 18)を用いた固相抽出法を検討し、¹⁶⁾ 試料調製後、各農薬について特徴的な2つのフラグメントをモニターイオンとして選びGC/MS/SIMにより測定を行った。抽出操作はメタノール2 ml, 超純水10 mlで活性化したC 18固相カラムに反応溶液50 mlを10 ml/minの流速で通水して行った。次に固相管をアスピレーター吸引により乾燥し、酢酸エチル2 mlで溶出し窒素ガスを吹き付け0.5 mlに濃縮し、これを試料溶液とした。同時に水中オゾン濃度の測定をヨード滴定法で行った。¹⁷⁾ 通気による農薬の揮散性の検討は、酸素ガスを同流量通気して行った。

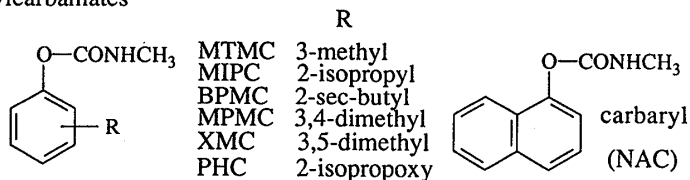
5. 反応生成物の検索 各農薬の反応生成物の検索を行うために、2-50 mgの対象農薬を直接又はアセトン溶液として超純水1 lに溶解させ、1 lのガス洗気瓶中で毎分43 mgのオゾンガスを導入し、経時的に反応溶液を採取した。反応生成物の検索は主にジクロロメタン抽出溶液についてGC/MSの測定を行い、得られたマススペクトルからその構造を推定し、標準品のマススペクトル及び保持時間の比較により物質を同定した。イオンクロマトグラフィーでは主に脱離した無機イオンの検索を行った。また、オゾン処理の反応生成物の1つであるアルデヒド類の測定は*o*-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロ

A. organophosphorous pesticides

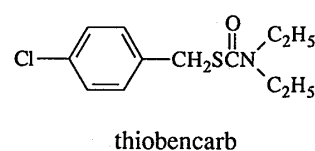


B. carbamate pesticides

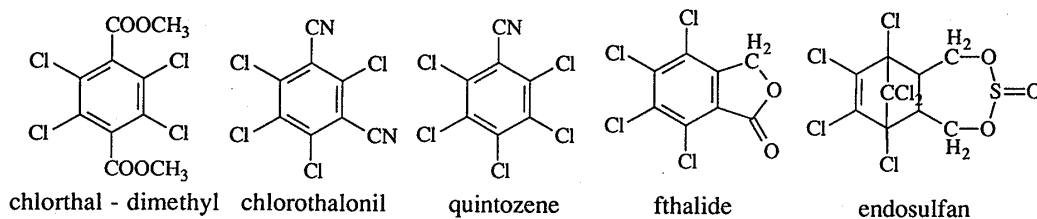
N-methylcarbamates



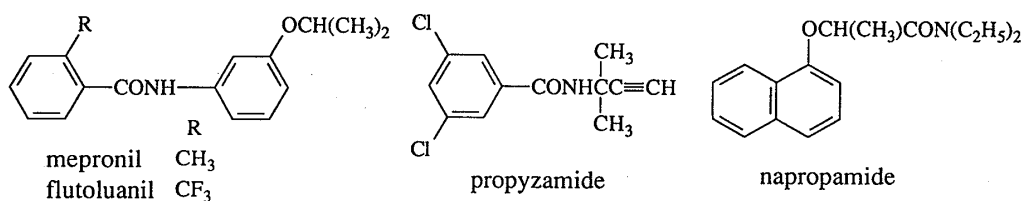
thiocarbamates



C. organochlorine pesticides



D. acid amide pesticides



E. miscellaneous pesticides

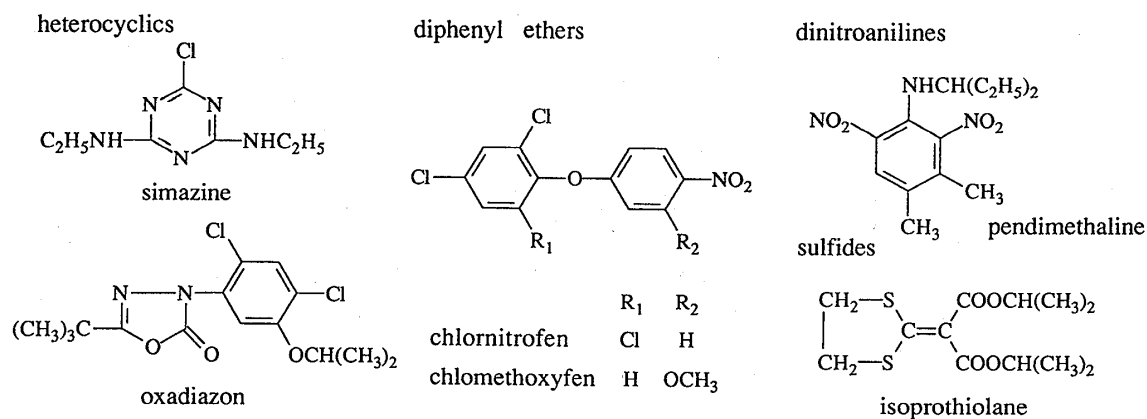


Fig. 1. Structures of Organic Pesticides Tested

ベンジル)-ヒドロキシルアミン塩酸塩により誘導体化し GC/MS により行った。¹⁸⁾

結果及び考察

1. オゾンによる農薬の分解性

対象とした 32 種類の農薬についてオゾン処理による分解性を検討した結果、反応時間の経過に伴って水中農薬は減少し、反応時間に対して農薬の残存率を対数プロットするとほぼ直線に近似した。よって、反応速度は一次式に従うと考えられたので、速度係数を最小二乗法により求め半減期を計算した結果を Table I に示した。

予備試験として通気による農薬の揮散の影響を検討した結果、通気 20 分ですべての農薬が 90% 以上残存した。この結果から分解速度の結果を補正した。

1-1. 有機リン系農薬 検討対象とした有機リン農薬はすべてモノチオホスフェイト型でそれらの半減期は butamifos の 2.4 分から fenitrothion の 9.1 分とすべて小さい値を示した。Fig. 1 に示したように、ホスホロチオエイト型の diazinon, fenitrothion, isoxathion 等の農薬より、アミドチオエイト型の isofenphos 及び butamifos やホスホノチオエイト型の EPN の半減期が小さかった。

1-2. カルバメート系農薬 *N*-メチルカルバメート系農薬 7 物質の半減期はベンゼン環の置換基により異なり, carbaryl (NAC) 7.4 分から isoprocarb (MIPC) の 57.8 分であった。o-位に置換基を持つ農薬の半減期は、イソプロポキシ基を持つ propoxur (PHC) が *sec*-ブチル、イソプロピル基を持つ fenobucarb (BPMC), MIPC より小さかった。また、3, 4-, 3, 5-位にメチル基を 2 個有する MPMC, XMC は 3-位にメチル基を 1 個有する MTMC より分解が速く、置換基の影響が見られた。また、NAC の半減期は 7.4 分と小さかったが、これはナフタレン骨格を持つためと考えられた。

チオカルバメート系農薬である thiobencarb の半減期は 5.8 分と小さく、硫黄や *N*-アルキルを持つため反応性が高いと推定された。

1-3. 塩素系農薬 PCNB, TCTP, fthalide 及び TPN は反応性をほとんど示さなかった。これらの農薬はベンゼン環の各位に塩素、ニトリル及びニトロ等の電子吸引基が置換しているため不活性と考えられた。また、 α, β -endosulfan は dioxide への酸化が考えられるが本実験では反応性はほとんど認められなかった。

1-4. 酸アミド系農薬 CONH 結合を持つ酸

アミド系農薬 4 物質の半減期は napropamide の 1.2 分から propyzamide の 6.3 分と小さく、検討した農薬の中ではオゾンとの反応性が高い農薬であった。Mepronil, flutoluanil はイソプロポキシ基, propyzamide は三重結合, napropamide はナフタレン骨格を持つためオゾンにより酸化され易いと推定された。これら 4 農薬は napropamide を除いては低濃度の塩素と反応しにくいことが報告されており、¹⁰⁾ オゾンと塩素の反応性が著しく異なっていた。

1-5. その他の農薬 ヘテロサイクリック系農薬の oxadiazon の半減期は 7.5 分と小さかったが、

TABLE I. Reaction Rate of Organic Pesticides toward Ozone

No.	Pesticide	$-k$ (min ⁻¹)	$t^{1/2}$ (min)
1.	Tolclophos-methyl	0.211	3.3
2.	Diazinon	0.143	4.9
3.	Fenitrothion(MEP)	0.076	9.1
4.	Chlorpyrifos	0.103	6.7
5.	Isoxathion	0.093	7.5
6.	EPN	0.265	2.6
7.	Isofenphos	0.312	2.2
8.	Butamifos	0.284	2.4
9.	Metolcard(MTMC)	0.016	43.3
10.	Isoprocarb(MIPC)	0.012	57.8
11.	Fenobucarb(BPMC)	0.013	53.3
12.	XMC	0.046	15.1
13.	Propoxur(PHC)	0.053	13.1
14.	MPMC	0.063	11.0
15.	Carbaryl(NAC)	0.094	7.4
16.	Thiobencarb(Benthiocarb)	0.120	5.8
17.	α -Endosulfan(Benzoepin)	0.000	—
18.	β -Endosulfan(Benzoepin)	0.000	—
19.	Fthalide	0.000	—
20.	Quitozene(PCNB)	0.000	—
21.	Chlorothalonil(TPN)	0.000	—
22.	Chlorthal-dimethy(TCTP)	0.000	—
23.	Propyzamide	0.110	6.3
24.	Napropamide	>0.539	< 1.2
25.	Flutoluanil	0.284	2.4
26.	Mepronil	0.197	3.5
27.	Oxadiazon	0.093	7.5
28.	Simazine(CAT)	0.033	21.0
29.	Chlornitrofen(CNP)	0.040	17.3
30.	Chlomethoxyfen (Chlomethoxynil)	0.036	19.3
31.	Pendimethalin	0.263	2.6
32.	Isoprothiolane	0.206	3.4

$-k$ is rate coefficient, $t^{1/2}$ is half-life period.

simazine は 21 分と大きく、トリアジン骨格がオゾンに対して安定であることが示唆された。

ジフェニールエーテル系農薬の chlornitrofen (CNP) と chlomethoxyfen の半減期はそれぞれ 17.3, 19.3 分とほぼ同程度であり、エーテル結合がオゾンに対して安定であることが示唆された。しかし、別実験で行った超純水中での比較では chlomethoxyfen の方が CNP よりも分解は速かった。これは、chlomethoxyfen がメトキシ基を持つためと考えられた。

ジニトロアニリン系農薬の pendimethalin 及びスルフィッド系農薬 isoprothiolane の半減期はそれぞれ 2.6, 3.4 分と小さい値であった。Pendimethalin は *N*-アルキルやメチル基を持ち、isoprothiolane はスルフィッドや二重結合を持つことから、反応性が高いと推定された。しかし pendimethalin は低濃度の塩素とは反応しないことが報告されており、¹⁰⁾ オゾンとの反応性が異なることが示唆された。

塩素系農薬を除き検討したほとんどの農薬が反応性を示した。しかし、本実験の反応性スクリーニングにおけるオゾン濃度は実際の浄水処理より高いため、半減期の大きい農薬は水中にオゾン消費する有機物が共存した場合、未反応で処理水中に検出されることが考えられた。

2. 農薬のオゾン分解生成物

ほとんどの農薬がオゾンとの反応性を示したことから、その反応生成物について検討を行った。

2-1. 有機リン系農薬 各有機リン農薬のオゾ

ン反応溶液のジクロロメタン抽出溶液について GC/MS 測定を行い、得られたマスペクトルから物質の同定を行った。各農薬のオゾン処理で得られた主分解生成物のマスペクトルのフラグメントピークを Table II に示した。

Fenitrothion では Fig. 2 の total ion chromatogram (TIC) が得られた。

主分解物 (peak No. 3) はそのマスペクトルが fenitrothion の分子イオンピーク (M^+) m/z 277 より 16 低質量数の m/z 261 が M^+ であり fenitroxon

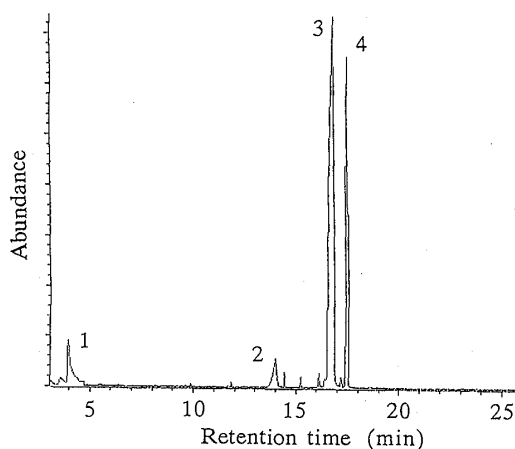


Fig. 2. Total Ion Chromatogram and Compounds Identified in Dichloromethane Extract of Ozonated Fenitrothion in Water

1=trimethylphosphate, 2=3-methyl-4-nitrophenol, 3=fenitrothion oxon, 4=fenitrothion.

TABLE II. Main Ozonation Products of Organophosphorous Pesticides

No.	Pesticide	M.W.	PTRI	Monitor ion (m/z)	GC/MS Data of ozonation products (m/z)			
					PTRI	M^+	Base	Other
1.	Diazinon	304	1765	304,179	1739	288	273	137, 217, 93
2.	Tolclophos-methyl	300	1855	265,267	1812	284	249	251, 109, 234
3.	Fenitrothion	277	1872	277,260	1832	261	109	244, 79, 127, 245
4.	Chlorpyrifos	349	1949	314,286	1930	333	270	298, 272, 242, 197, 109
5.	Isofenphos	345	2034	213,255	1959		229	201, 58, 271, 314, 200, 120, 121
6.	Butamifos	332	2107	213,255	2046		244	216, 287, 136
7.	Isoxathion	313	2145	313,177	2115	297	161	105, 77, 125, 81, 109, 172, 91
8.	EPN	323	2372	157,141	2311	307	141	77, 306, 169, 278, 279

PTRI is programmed temperature retention index.

分解物の GC 注入口における熱分解により, *m*-クレゾール, *m*-ヒドロキシベンズアルデヒドが検出されたと考えられた。

MTMC の側鎖のメチル基はカルボン酸に酸化されると考えられるが, さらに分解が進行するかどうか確認するためアルデヒド類の生成を検索したところ, ホルムアルデヒド, グリオキサル, メチルグリオキサルが定性的に検出された。よって, フェノール様の分解経路を経てベンゼン骨格が開裂していることが推定された。

3, 4-位, 3, 5-位にメチル基を持つ MPMC, XMC から MTMC と同様の酸化経路を示唆するフラグメントを持つ分解生成物が確認された。

Table IV, V に示したように, M^+ m/z 193 の分解生成物のうち, m/z 135, 136 に 2 本の強いフラグメントとアルデヒドによる開裂と推定される $m/$

z 107 を持つ Table IV の No. 11, No. 12 及び Table V の No. 7 は, メチル基の片方がアルデヒドに酸化された分解物であり, 元の農薬 MPMC, XMC と類似したフラグメント m/z 122, 121, 107, 91, 77 を持つ Table IV の No. 9, Table V の No. 6 はカルバメート骨格が酸化された分解物であることが示唆された。また, MPMC から主分解生成物として MTMC に類似したマススペクトルを持つ M^+ m/z 165 で m/z 107, 108 にフラグメントを持つ物質 peak No. 6 が検出された。XMC から類似のマススペクトルを示すピークが微量に検出されたが, 主分解生成物ではなかった。よって, MPMC の 4 位のメチル基が残存しておりクレゾール特有のフラグメントを示すと考えられた。Fig. 4 に推定された分解生成物を示す。

以上の結果から, *N*-メチルカルバメート系農薬の

TABLE IV. GC/MS Data for Obtained Peaks from Dichloromethane Extract of Ozonated MPMC Water

Peak No.	t_R (min)	Mass fragment data of obtained peaks (m/z)		
		M^+	Base	Other
1.	6.273		107	108(93), 77(36), 51(27), 69(14), 90(12)
2.	7.340	131 (2)	113	68(54), 85(52), 53(7), 57(6), 100(3)
3.	8.064	122 (68)	107	121(40), 77(26), 91(14), 51(12), 65(8)
4.	10.207	151 (2)	94	66(19), 58(10), 77(5)
5.	11.091	136 (99)	107	135(70), 77(48), 63(10), 89(4), 119 (2)
6.	11.775	165 (2)	108	107(55), 77(17), 79(11), 58(9)
7.	12.335	179 (7)	108	107(69), 77(23), 51(11), 90(7), 144(6)
8.	13.494	179 (3)	122	121(21), 107(83), 77(21), 91(12), 58(10), 123(10)
9.	13.928	193 (11)	122	121(31), 107(93), 77(27), 91(16), 51(11), 134(2)
10.	14.145	174 (2)	121	65(21), 93(15), 58(14), 107(3)
11.	15.299	193 (2)	136	135(59), 107(61), 77(24), 51(13), 91(3)
12.	15.445	193 (1)	135	136(70), 77(22), 107(19), 58(11), 121(4)
13.	17.247	209 (3)	152	134(67), 135(47), 106(34), 77(28), 57(22)

Relative intensity is designated in parentheses.

TABLE V. GC/MS Data for Obtained Peaks from Dichloromethane Extract of Ozonated XMC Water

Peak No.	t_R (min)	Mass fragment data of obtained peaks (m/z)		
		M^+	Base	Other
1.	7.765	122 (95)	107	121(40), 77(31), 91(18), 51(16), 65(9)
2.	8.107		122	121(36), 107(98), 77(33), 91(20), 51(18)
3.	11.061		136	135(90), 107(68), 77(42), 51(15), 63(8)
4.	11.652		108	107(40), 77(20), 51(10), 58(9), 90(9)
5.	13.105	179 (2)	122	121(18), 107(59), 77(19), 91(11), 58(10)
6.	13.484	193 (9)	122	121(25), 107(71), 77(22), 91(13), 51(10)
7.	15.205	193 (1)	136	135(95), 107(29), 77(22), 58(12), 119(2)

Relative intensity is designated in parentheses.

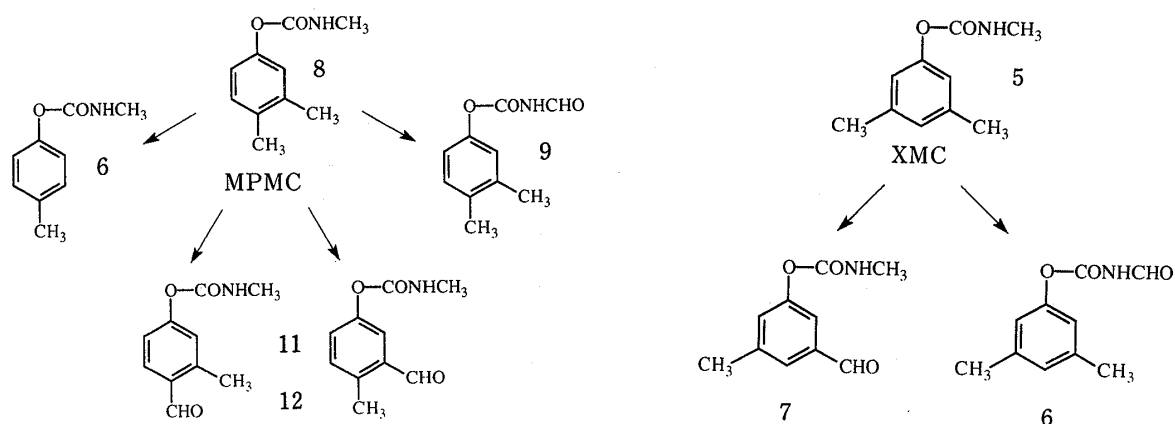


Fig. 4. Supposed Ozonation Products of MPMC and XMC

- a) Supposed ozonation products of MPMC.
Compound numbers correspond to peak No. in Table IV.
- b) Supposed ozonation products of XMC.
Compound numbers correspond to peak No. in Table V.

オゾン酸化によりベンゼン環のアルキル置換基の酸化とカルバメート骨格の酸化経路を示唆する分解生成物が検出された。

NACの分解生成物は、MTMC、MPMC、XMCのようなカルバメート骨格の酸化を示唆する分解物は反応初期でも確認されず、ナフタレン骨格の開裂を示唆するベンゼン環由来の m/z 77 のフラグメントを持つ物質が観察された。よってナフタレン骨格の酸化はかなり速いと考えられた。

2-2-2. チオカルバメート系農薬——チオカルバメート系農薬の thiobencarb のオゾン処理により GC/MS の TIC 上に多くの分解生成物のピークが得られた (Fig. 5)。Table VI に示したように、ほとんどの分解生成物のマススペクトルは $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ に由来する m/z 125 又は $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}$ に由来する m/z 139 を持っていた。

Ruzo らの報告している thiobencarb の光分解生成物のマススペクトルデータと比較した結果、²⁰⁾ 同定又は推定された分解生成物から Fig. 6 に示したような分解経路が推定された。

これらの物質はいくつかの分解経路における中間生成物であった。同定された主な分解生成物は *p*-クロロベンジル基の酸化物である 4-クロロベンズアルデヒド (peak No. 1), 4-クロロベンジルアルコール (peak No. 2), *p*-クロロ安息香酸 (peak No. 5) であった。またマススペクトルから推定された主な分解生成物として、*N*-エチルの酸化分解物である $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3\text{CO})\text{NC}(\text{O})\text{S}$ に由来する m/z 146 [M^+ m/z 271] をフラグメントに持つ *N*-エチル-*N*-アセ

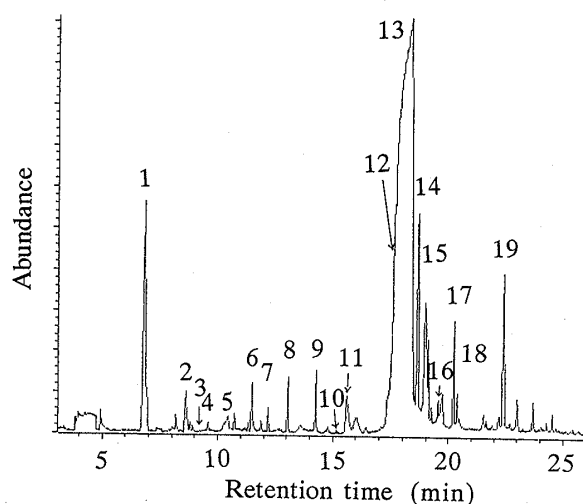


Fig. 5. Total Ion Chromatogram of Dichloromethane Extract by Ozonation of Thiobencarb in Water

チル-1-カルバモチオエイト (peak No. 14) と脱エチルした $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHC}(\text{O})\text{S}$ に由来する m/z 104 [M^+ m/z 229] の *N*-エチル-1-カルバモチオエイト (peak No. 12) が検出された。その他、*p*-クロロベンジル基が酸化された $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}$ に由来する m/z 139 を持つ M^+ m/z 183 (peak No. 8) 及び M^+ m/z 211 (peak No. 9) の分解物と、 M^+ m/z 158 の 4-クロロベンゼンメタンチオール (peak No. 3) が反応初期に検出され、さらにその酸化物であるジサルファイド (peak No. 19) 及びサルファイド (peak

TABLE VI. GC/MS Data for Obtained Peaks from Dichloromethane Extract of Ozonated Thiobencarb in Water

Peak No.	t_R (min)	Mass fragment data of obtained peaks (m/z)		
		M^+	Base	Other
1.	6.824	140 (71)	139	111(63), 50(42), 75(41), 73(8)
2.	8.613	142 (51)	77	107(66), 51(31), 125(14), 74(12)
3.	9.202	158 (25)	125	127(27), 89(20), 63(12)
4.	9.564	167 (41)	125	152(63), 58(33), 89(26), 75(20)
5.	10.461	156 (69)	139	111(56), 75(33), 50(31)
6.	11.495	172 (69)	137	109(66), 89(48), 155(43), 63(40), 50(22)
7.	13.063		100	72(85), 56(14)
8.	13.823	183 (20)	139	111(18), 210(13)
9.	14.257	211 (13)	139	210(35), 141(34), 111(30), 75(16)
10.	15.172	241 (7)	125	182(6)
11.	15.592		100	72(83)
12.	17.561	229 (27)	125	127(31), 104(20), 89(17)
13.	18.371	257 (9)	100	72(77), 125(88)
14.	18.657	271 (11)	125	146(85), 157(33), 89(27)
15.	18.982		100	125(99), 72(50)
16.	19.549	248 (76)	178	213(12)
17.	20.244		100	72(55), 125(22)
18.	21.394	282 (33)	125	89(16), 157(11)
19.	22.414	314 (8)	125	89(14)

Relative intensity are designated in parentheses.

No. 18) と推定されるマススペクトルを持つピークが検出された。以上のように, thiobencarb は浄水工程のオゾン処理により多くの分解物が生成される可能性が示唆された。

2-3. 酸アミド系農薬 酸アミド系農薬のうち, mepronil, flutoluanil, propyzamide から類似の分解生成物が GC/MS の TIC 上に検出された。Fig. 7 に示したように, mepronil の分解生成物は光分解と同様 2-メチルベンズアミド (peak No. 3) の生成が推定され, 2-メチル安息香酸 (peak No. 2) が同定された。²¹⁾ また微量ではあるが 2-メチルベンズニトリル (peak No. 1) が同定された。

他の未同定反応生成物は共通して $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ 由来の m/z 118, 119 のフラグメントを持つことから, mepronil のイソプロポキシ基から酸化され, さらにイソプロポキシベンゼン骨格が酸化開裂して 2-メチルベンズアミドが生成されると推定された。2-メチル安息香酸は加水分解により生成経路が考えられたが, それによって生成が予想されるイソプロポキシアニリンは確認されなかった。微量の 2-メチルベンズニトリルはラジカル的な反応で 2-メチルベンズアミドから生成されたと推定した。同様に flutoluanil からは 2-トリフルオロメチルベンズア

ミド及び 2-トリフルオロメチル安息香酸と推定されるマススペクトルを持つピークが得られた。

propyzamide からは Fig. 8 に示したような 3,5-ジクロロベンズアミド, 3,5-ジクロロ安息香酸, 3,5-ジクロロベンズニトリル, *N,N*-ビス(1-メチルエチル)-ジクロロベンズアミドと推定される分解物が検出された。Propyzamide の未同定の主分解生成物は $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}$ 由来の m/z 173 を持つことから, propyzamide の三重結合の部分から酸化され 3,5-ジクロロベンズアミドが生成されると推定された。

Napropamide の主な分解生成物は $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ に由来する m/z 72100 のフラグメントを持つことが分かったが, ベンズアミド及び安息香酸化合物は確認されなかった。また, 光酸化による生成物として報告されているナフタレン骨格の水酸化した物質も確認されなかった。²²⁾ 以上のように, 酸アミド系農薬はオゾンとの反応性が高く元の農薬より低分子の水溶性の高い分解物を生成した。

2-4. その他の農薬 2-4-1. ヘテロサイクリック系農薬——Adams らは水中における atrazine のオゾン分解生成物は脱アルキル化合物が主分解物で, 脱塩素化合物が副分解物であると報告している。¹⁴⁾ 本実験では simazine のオゾン分解生成

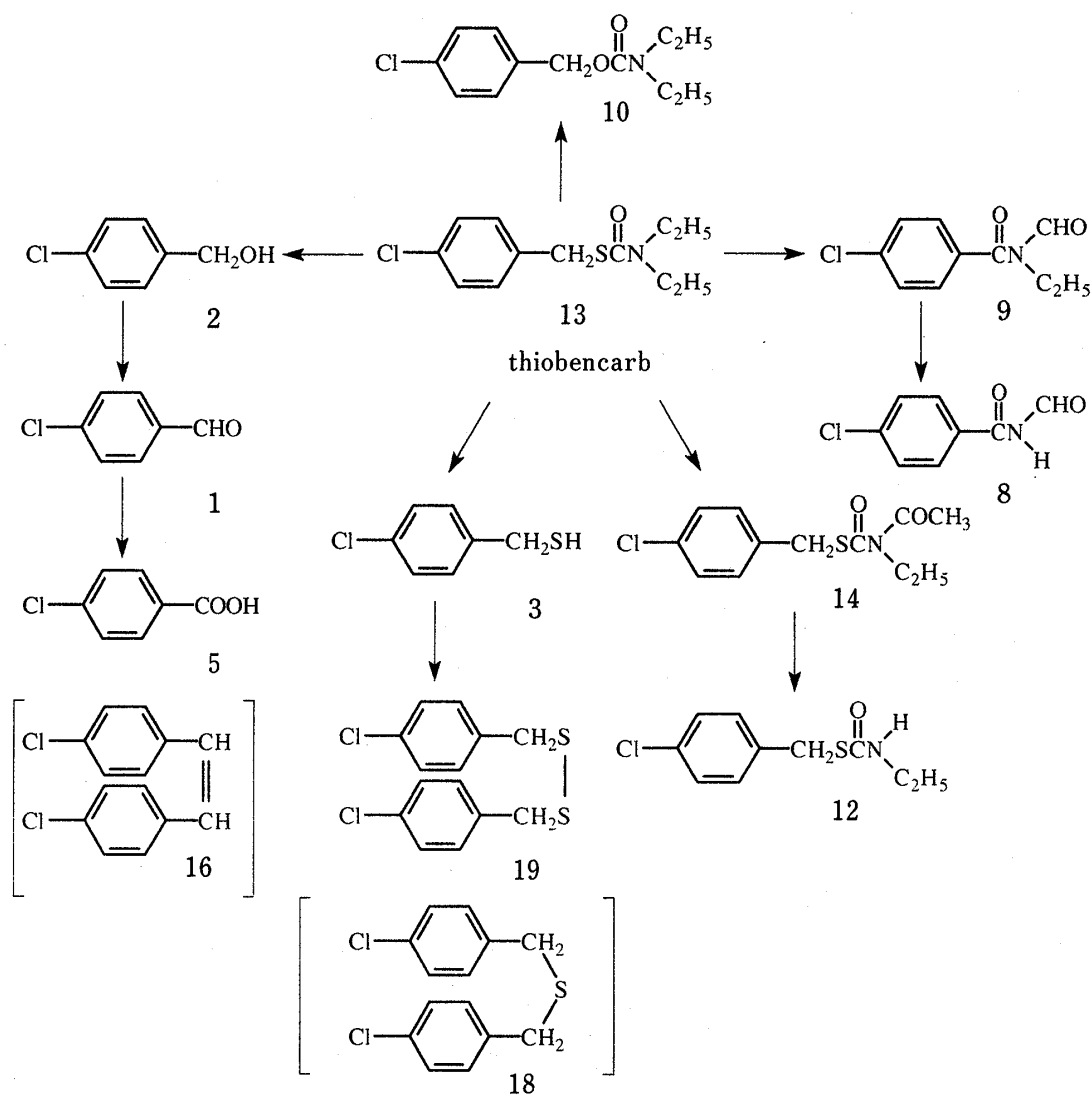


Fig. 6. Proposed Degradation Passway of Thiobencarb by Ozonation

Compound numbers correspond to peak No. in Table VI and Fig. 5.

物は GC/MS では検出されなかったが、イオンクロマトグラフィーにより塩素イオンの生成量の増大が経時的に観察され、脱塩素反応が起きていることが示唆された。oxadiazonからは GC/MS により m/z 162, 164, 166 の二塩素化物特有のフラグメントを示すピークが検出されたが未同定である。

2-4-2. ジフェニールエーテル系農薬——光酸化と同様に分解生成物として CNP 及び chlomethoxyfen からそれぞれ微量のトリクロロフェノール, ジクロロフェノールが同定された。^{23,24)} また, それぞれ微量の塩素化合物が検出されたが未同定である。

2-4-3. ジニトロアニリン系及びスルフィッド系
農薬——Pendimethalin の光酸化ではメチル基の酸化, *N*-アルキルの脱離, ニトロ基の水酸化基化等に

よる反応生成物が検出されているが、²⁵⁾ 本実験では類似のマススペクトルを示した物質は観察されなかった。同様に、isoprothiolane も光酸化生成物と類似した物質は確認されなかったが、²⁶⁾ 反応時間 2 分に $M^+ m/z$ 290 より 16 多い m/z 306 にフラグメントを持つ主分解生成物が検出された。これは、スルフィッドが酸化されたスルホキシドと推定したが検討中である。

ま と め

農薬とオゾンとの反応性及び分解生成物の検討の結果は次のようであった。

(1) 有機リン系農薬, 酸アミド系農薬, thiobencarb, isoprothiolane 及び pendimethalin はオゾンと高

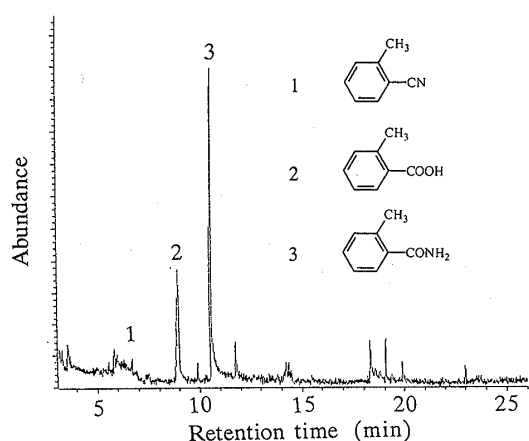


Fig. 7. Total Ion Chromatogram and Compounds Identified or Supposed in Dichloromethane Extract of Ozonated Mepronil in Water

1=2-methylbenzonitrile, 2=2-methylbenzoic acid, 3=2-methylbenzamide.

い反応性を示し浄水処理により容易に分解されることが示唆された。N-メチルカルバメート系農薬の反応性はアルキル置換基の種類に依存した。ジフェニールエーテル系農薬, simazine, oxadiazon は反応性が低かった。ベンゼン環の各位に塩素, ニトリル及びニトロ等の電子吸引基が置換している塩素系農薬は反応性を示さなかった。

(2) 対象農薬のオゾン処理反応生成物から推察された主な反応経路は、有機リン系農薬ではP=S結合の酸化、N-メチルカルバメート系農薬では側鎖アルキル置換基の酸化及びカルバメート骨格の酸化、thiobencarb ではクロロベンジル基の酸化及びN-ジェチルの酸化、トリアジン系農薬の simazine は脱塩素反応等であった。また、酸アミド系農薬では光分解生成物と同様にベンズアミド化合物及び安息香酸化合物が生成された。

検討したほとんどの農薬はオゾンに対し反応性を示し、isoprothiolane を除き元の農薬より分子量の小さい分解生成物が検出された。これらの生成物質の中には有機リン農薬のように毒性を示す物質もあ

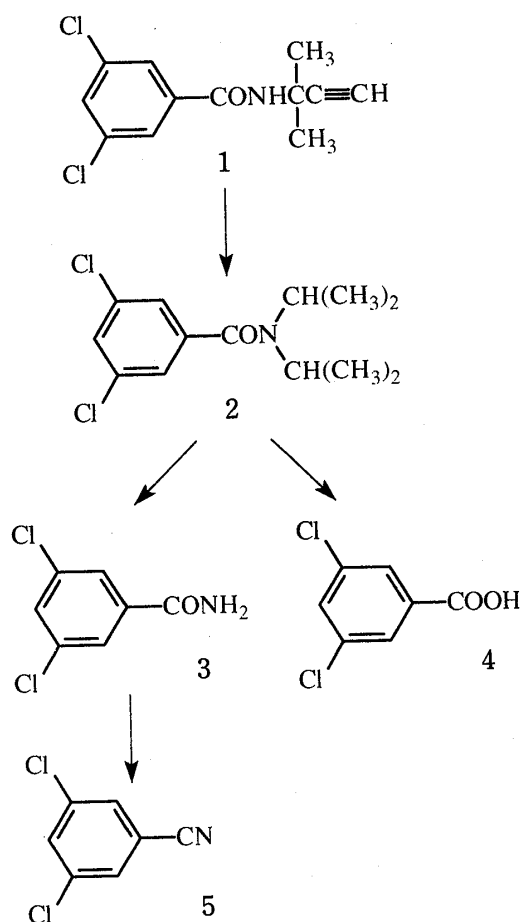


Fig. 8. Supposed Ozonation Products of Propyzamide in Water

1=propyzamide, 2=N,N-bis(1-methylethyl)-3,5-dichlorobenzamide, 3=3,5-dichlorobenzamide, 4=3,5-dichlorobenzoic acid, 5=3,5-dichlorobenzonitrile.

り、水道水の安全性を確認するには農薬原体のみでなく新たに生成した物質の毒性及び浄水処理上の注意が必要であることが明らかとなった。

謝辞 終わりにあたり、本実験に協力していただいた麻布大学環境保健学部環境保健学科卒研究生、原 啓三、佐野行生両氏に感謝致します。

引用文献

- 1) 厚生省令第69号, 平成4年12月21日.
- 2) 厚生省生活衛生局水道環境部長通知, 衛水第152号, 平成2年5月31日, 衛水第192号, 平成3年7月30日.
- 3) 環境庁水質保全局長通知, 環水土第77号, 平成2年5月24日, 環水土第109号, 平成3年7月30日.
- 4) 高木博夫, 水質汚濁研究, **14**, 510 (1991).

- 5) 真柄泰基, 相沢貴子, 水質汚濁研究, **14**, 532 (1991).
- 6) 大国信号, 三橋隆夫, 足立一彦, 兵庫県衛生研究所研究報告, **18**, 61 (1983).
- 7) 高橋保雄, 水質汚濁研究, **11**, 161 (1988).
- 8) 小野寺祐夫, 石倉俊治, 香川容子, 田中恵子, 衛生化学, **22**, 196 (1976).
- 9) 生活環境審議会, 生環審第1号, 平成4年12月1日.
- 10) 奥村為男, 水環境学会誌, **15**, 62 (1992).
- 11) A. Laplanche, G. Martin, F. Tonnard, *Ozone : Science & Engineering*, **6**, 207 (1984).
- 12) Y. Richard, L. Brener, *Intl. Ozone Ass., Vienna*, 168 (1978).
- 13) J. Hoffman, D. Eischeldorfer, *Vom Wasser*, **38**, 197 (1971).
- 14) S.D. Adams, S.J. Randtke, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2218 (1992).
- 15) 農林水産省農蚕園芸局植物防疫課監修, “農薬要覧—1987—”, 日本植物防疫協会, 1988, p.57.
- 16) 大橋則雄, 土屋悦輝, 笹野英雄, 濱田 昭, 衛生化学, 「投稿中」.
- 17) 厚生省生活衛生局水道環境部監修, “上水試験方法”, 1985年版, 日本水道協会, p.328.
- 18) W.H. Glaze, M. Koga, D. Cancilla, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 838 (1989).
- 19) 奥村為男, 今村 清, 水質汚濁研究, **14**, 109 (1991).
- 20) L.O. Ruzo, J.E. Casida, *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 272 (1985).
- 21) 弓田隆司, 山本 出, 日本農薬学会誌, **7**, 125 (1979).
- 22) L.L. Chang, B.Y. Giang, K. Lee, C.K. Tseng, *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 617 (1991).
- 23) M. Nakagawa, D.G. Crosby, *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 849 (1974).
- 24) W.M. Draper, J.E. Casida, *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 227 (1983).
- 25) S. Pal, P.N. Moza, A. Kettrup, *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 797 (1991).
- 26) 江藤守総, 周薫 修, 谷口栄二, 日本農薬学会誌, **4**, 379 (1979).