

# 水中農薬の光触媒処理による分解性について (最高被占軌道[HOMO]エネルギーによる分解速度定数の推定)

【水質環境科】

田中卓実・林田博通\*・木村優子\*\*

## Decomposition of Pesticides in Water by Black Light Irradiation and Photocatalyst (Estimation of Decomposition Rate Constant Using The Energy of The Highest Occupied Molecular Orbital)

Takume TANAKA, Hiromichi HAYASIDA, Yuko KIMURA

### Abstract

The Decomposition of 28 pesticides in water was investigated under black light irradiation and photocatalyst.

It was proven that there was a positive correlation between the decomposition rate constant and the energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO) for the object pesticides. However, distribution of this correlation graph was dispersive, and the decomposition rate constant could not be estimated using HOMO.

Therefore, after the object pesticides were classified by the element of reaction site anticipated, the estimation was retried. As the result, in case, in which the element of reaction site anticipated in pesticides was sulfur or nitrogen, the comparatively related regression formula, the energy of HOMO vs. decomposition rate constant was obtained.

### 1. はじめに

光触媒処理は、二酸化チタンなどの光触媒表面に400nm以下の波長を含む光を照射し表面上に生じる酸化力及び還元力を利用して様々な物質を分解する処理である。水系における光触媒反応による酸化・還元反応は、光触媒表面で発生する電子と正孔が水分子や酸素分子等に補足され、OHラジカル( $\cdot\text{OH}$ )、スーパーオキシドラジカル( $\cdot\text{O}_2^-$ )等が生成することにより引き起こされると考えられている<sup>1,2)</sup>。これらのフリーラジカルは強い酸化力を持っているため、難分解性物質の分解等水処理への応用が期待できる。

今回、ゴルフ場で使用される農薬等28種の農薬

を対象に光触媒処理を行い、その分解性について検討を行った。また、多くの化学物質の分解速度を実測することは困難であるため、分解性を予測するための指標として、最高被占分子軌道(HOMO)エネルギー<sup>3)</sup>( $\epsilon_{\text{HOMO}}$ 値)に注目し、実験結果から得られた対象農薬の分解速度定数と $\epsilon_{\text{HOMO}}$ 値との相関性について検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 1) 対象農薬と $\epsilon_{\text{HOMO}}$ 値

対象農薬を表1のように便宜上、有機リン系、有機窒素系、その他の農薬に分類した。これらの農薬の $\epsilon_{\text{HOMO}}$ 値は、半経験分子軌道計算法に基づくMOPAC (WinMOPAC Fujitsu) 計算ソフト

を用いて計算した。

## 2) 光触媒処理

図1に示すシャーレ型平板光触媒実験装置を使用し、表2の条件で処理を行った。

光触媒はチタンイソプロポキシドより調製したチタンアルコキシド（株光触媒研究所製PSA-02）をシャーレの底面にディップコーティングし焼結した二酸化チタンを用いた。

各対象農薬を5 ppm含むアセトン溶液を蒸留水で100倍に希釈し、試料水とした。この試料水100 mlを光触媒をコーティングしたシャーレの中に入れ、マグネチックスターラーにより攪拌を行いながら、上部よりブラックライト（ピーク352nm（300～440nm）：以後、「BL」と言う）を照射し実験を行った。（BL＝光触媒処理）また、対照実験として光触媒をコーティングしていないシャーレを用いても同様の操作を行った。

表1 対象農薬の分類と分子式

分類	農薬名	分子式
有機リン系		
S(O)    -P-	イソチオン	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub> PS
	イソフェネス	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> PS
	クロピリホス	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS
	ダイジリン	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS
	トリクロホン	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P
	ピリタフェンチオン	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS
	フェントチオン	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>5</sub> PS
	トリクロホスメチル	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS
	ブタホス	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS
	イソロベンホス	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> PS
有機窒素系(酸アミド系、カルバメイト系、尿素系)		
O    -C-N- 	フルトラニル	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>
	ベンシクロン	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O
	メブニル	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>
	プロピザミド	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO
	イプロジオン	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
	テルブカルブ	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>
	ピリプロカルブ	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
	メチルイムン	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O
その他(有機塩素系、フェノキシ系、トリアジン系ほか)		
	クロタニル	C <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
	クロネブ	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	シメジン	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>
	ベンデメタリン	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	TCBE	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>
	イプロチラン	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
	エトリジアリン	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> OS
	ジチオビル	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> F <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
	メタキシル	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>
	CNP	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> NO

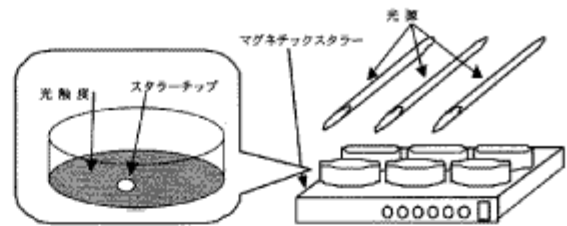


図1 シャーレ型平板光触媒実験装置

表2 装置条件

試料水量	100ml
光触媒面積	167.4cm <sup>2</sup>
底面積	167.4cm <sup>2</sup>
水層の厚み	6mm
BLランプ仕様	15W
波長	ピーク352nm (300～440nm)
光強度	1.4～1.6mW・cm <sup>-2</sup>

これらの実験は温度条件をなるべく一定とするため、20℃に設定した恒温槽の中で行い、分解速度定数はラジカル濃度を一定とした擬一次反応に基づき算出した。

## 3) 残留農薬の測定

### (1) 前処理

光触媒処理した試料水100mlを、あらかじめジクロロメタン、メタノールおよび水で洗浄・コンディショニングした固相抽出カートリッジ（ウォーターズ製 Sep-Pak PS-2 Plus）に通水した。引き続き、カートリッジを蒸留水10mlで洗浄、15分間吸引脱水後、ジクロロメタン5mlで溶出させた。窒素気流下で濃縮、溶媒除去後、内標準物質（ナフタレン-d8、アセナフテン-d10、フェナントレン-d10、フルオランテン-d10）を添加し、その後、アセトンで1mlに定容した。

### (2) 測定

調製した試料2μlをGC/MSに注入し、SIM (Selected Ion Monitoring) で測定を行った。測定条件は表3のとおりであり、定量は内標準法により行った。

表3 分析機器と測定条件

GC/MS : JEOL AX505WA	
GC部	
Column : DB-1301 30m×0.25mm I.D. (J&W製)	
Column Temp. :	
20°C/min	10°C/min
50°C (1min) — 200°C(0min) — 250°C(0min)	
Injection Temp. : 250°C	
Interface Temp. : 250°C	
Carrier gas : He (1ml/min)	
Injection mode : Splitless(purge off 1.5min)	
MS部	
Ionization voltage 70eV	
Ionization current 300 μA	
Accelerate voltage 3kv	
Ion multiplier voltage 1.4kv	

### 3. 結果及び考察

光触媒処理による各農薬の分解量をBL-光触媒処理での分解量とBL照射単独での分解量の差とし、実験結果から各反応時間における農薬残留率を求めた。

一方、反応速度論から、反応時間と農薬残留率の関係は

$$P_t/P_0 = \text{EXP}(-k't)$$

( $P_t/P_0$ : 農薬残留率  $k'$ : 分解速度定数)

で示される指数関数の関係<sup>4)</sup>が予想されるため、横軸に時間  $t$ 、縦軸に残留率  $P_t/P_0$  をとった座標上に実験結果をプロットして指数関数のあてはめを行い、分解性の指標となる分解速度定数  $k'$  ( $\text{h}^{-1}$ ) を算出した。光触媒処理による農薬残留率の経時変化の一例を図2に、各農薬の分解速度定数  $k'$  を表4に示す。

図2に示した農薬も含め、ほとんどの農薬が指数関数に比較的良好に近似された。分解性は農薬に

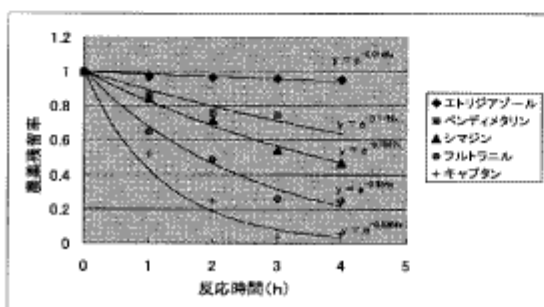


図2 農薬残留率の経時変化例

表4 対象農薬の  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  値、分解速度定数等

農薬名	$\epsilon_{\text{HOMO}}$ (eV)	$k'$ ( $\text{h}^{-1}$ )	Element*
イキサチオン	- 9.530	0.2129	N,S
イソフェネス	- 9.462	0.2081	S
クロピリリス	- 9.133	0.0976	C
ダイジリン	- 9.374	0.3128	S
トリクロホン	-10.536	0.0900	Cl
ピリダフェチオン	- 8.770	0.3906	N
フェントチオン	- 9.790	0.2319	S
トクロホスチル	- 9.113	0.1922	C
ブタミホス	- 9.608	(0.0098)	S
イプロベンホス	- 9.486	0.2165	S
フルトラニル	- 8.754	0.3840	N,C
ベンシクロン	- 8.673	0.2686	N
メプロニル	- 8.664	0.5175	N
プロピザミド	- 9.599	0.3351	Cl
イプロシオン	- 9.591	0.2913	Cl
テルブカルブ	- 9.168	0.1902	C
ピリプチカルブ	- 8.655	0.5089	S
メチルイムロン	- 9.407	0.2025	N
クロクロニル	- 9.822	0.0164	Cl
クロネブ	- 8.686	0.2578	C
シマジン	- 9.162	0.189	N
ベンディメタリン	- 9.670	0.1129	N
TCBE	- 9.576	0.1646	Cl
イプロホタン	- 9.239	0.4557	S
エトリアゾール	-10.317	0.0146	S
ジチホル	-10.130	0.1425	S
メラクシル	- 9.720	0.3349	(C,N)
CNP	- 9.871	0.1892	Cl

より千差万別であり、農薬の系統による分解難易の傾向は認められなかった。

農薬別に見るとメプロニルは4時間の処理で90%近く分解され、最も分解性が高かった。逆にエトリアゾール、ブタミホス、クロクロニルは4時間の処理でも10%未満しか分解されず特に分解性が低かった。ただ、この3種の農薬は光化学作用の比較的弱いBL照射のみで4時間のうちにそれぞれ50%、95%、40%程度分解されており、系全体の分解性は低くなかった。

一方、農薬の分解性を推定する手法を検討するため、対象農薬の分解速度定数  $k'$  と  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  値の相関を調べた。(図3)

対象農薬全体では1%の有意水準で正の相関 ( $r=0.6574$ ,  $n=27$ ) が認められた。しかし、分布のばらつきが大きいため、対象農薬を表1のように有機リン系、有機窒素系、その他に分け、有機リ

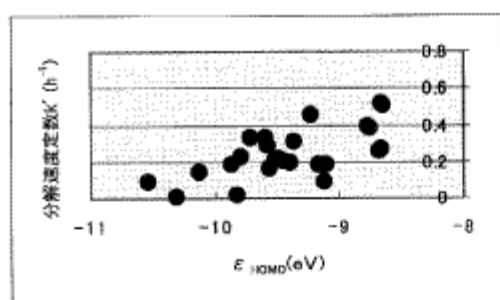


図3 分解速度定数と  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  値の関係  
(対象農薬全体)

ン系、有機窒素系農薬についてその分解速度定数  $k'$  と  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  値の相関についても調べた。その結果、有機リン系農薬、有機窒素系農薬とも相関性は認められなかった。(図4)

そこで反応位置の指標となるHOMOの電子密度が最大となる原子<sup>5)</sup>の種類(表4)で対象農薬を分類し、それぞれについて分解速度定数  $k'$  と  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  値の相関を調べた。(図5)

今回対象にした農薬の場合、HOMOの電子密度が最大となったのは硫黄、窒素、炭素、塩素の4種類の原子であり、それぞれの農薬グループをPe(S)、Pe(N)、Pe(C)、Pe(Cl)とするとPe(S)、Pe(N)で次式で示される比較的良好な相関関係が得られた。

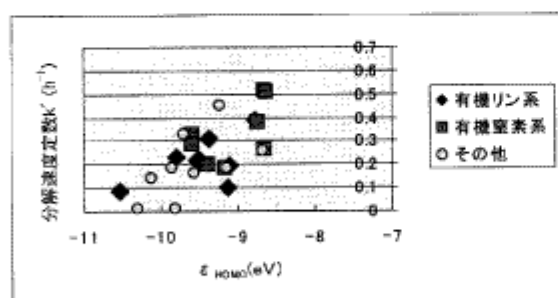


図4 分解速度定数と  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  値の関係  
(農薬系統別)

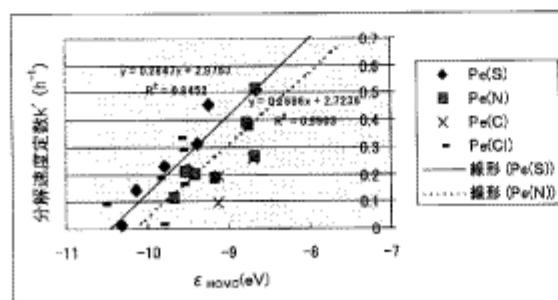


図5 分解速度定数と  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  値の関係  
(HOMOの電子密度が最大の元素で分類)

$$\text{Pe(S)の場合 } k' = 0.2847 \epsilon_{\text{HOMO}} + 2.9763$$

$$(r^2 = 0.8449, n = 10)$$

$$\text{Pe(N)の場合 } k' = 0.2686 \epsilon_{\text{HOMO}} + 2.7236$$

$$(r^2 = 0.690, n = 8)$$

一方、Pe(C)、Pe(Cl)については今回、相関性は認められなかった。

この相関性の相違の原因は今のところ不明であるが、Pe(S)の場合に他のグループの場合より良好な相関が認められたことに関しては、Pe(S)の硫黄原子上のHOMO電子密度が0.9~1.8と高く(HOMO電子密度の最高は2)、HOMO電子が硫黄原子上に集中局在化した状態にあることから、Pe(S)のいずれの農薬も硫黄原子上でHOMO電子の空間分布の広がりが大きく、反応に際して立体障害のような周囲原子の影響が少ないことが予想され、そのことが分解速度定数  $k'$  と  $\epsilon_{\text{HOMO}}$  値の高い相関性の要因の一つと考えられた。なお、参考としてMOPACによるPe(S)のダイアジノンとPe(N)系のシマジンにおけるHOMO電子の分布の広がりを図6に示す。

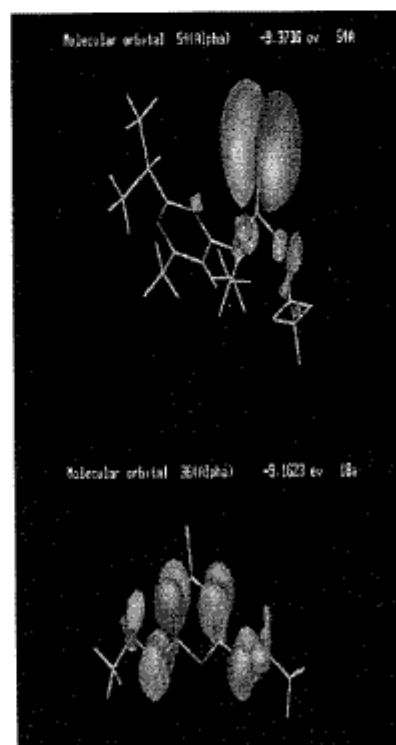


図6 ダイアジノン分子(上)とシマジン分子(下)におけるHOMO電子の空間分布

今後、反応メカニズムを考慮した上で、これらの農薬の分解速度定数に影響するパラメータをさらに検討する必要があると思われる。

#### 4. ま と め

ゴルフ場で使用される農薬等28種の農薬を対象に光触媒処理を行い、その分解性について検討を行ったところ以下のような知見が得られた。

- 1) ほとんどの対象農薬で反応時間と農薬残留率の間に指数関数の関係が認められた。
- 2) 分解性は農薬により千差万別であり、有機リン系、有機窒素系といった農薬の系統による分解難易の傾向は認められなかった。
- 3) HOMOの電子密度が硫黄原子、窒素原子で最大となる農薬では分解速度定数とHOMOエネルギーとの間に比較的良好な相関関係が認められた。

- 4) 今後、反応メカニズムを考慮したうえで、分解速度に影響するパラメータをさらに検討する必要がある。

#### 参 考 文 献

- 1) 橋本和仁, 藤嶋昭 (1998) 酸化チタン薄膜光触媒のすべて, シーエムシー.
- 2) 藤嶋昭 (1997) 酸化チタン光触媒による水処理, 資源環境対策, 33 (3), 241-245.
- 3) 稲垣都土, 石田 勝, 和佐田裕昭 (1998) 有機軌道論のすすめ, 丸善.
- 4) 西田 継, 大瀧雅寛, 大垣眞一郎 (1999) 光触媒水処理系に対する照射光波長と薄膜触媒層の光透過性の影響, 水環境学会誌, 22, 910-915.
- 5) 田辺和俊, 堀 憲次 (1997) 分子軌道法でみる有機反応-MOPAC-演習, 丸善.