

飲料水における有機リン剤の塩素による分解について

大山峰吉 佐久川春範

まえがき

戦後、我が国の農産物の増収量は、農業の導入に負うところが大きいといわれる。しかし農薬の使用は、環境の汚染を漸次広域化し、特に有機塩素剤は、化学的性質が安定なため、人体中にも蓄積され、母乳からも出てくるようになり、大きな社会問題となった。その為、数年前から、いくつかの農薬が、使用禁止等のきびしい規制措置を取られてきている。

一万有機リン剤は、パラチオン等2,3のものが使用禁止になったものの、比較的毒性の低いものが多く、また残留性、蓄積性も塩素系ほどでなく、今後カルバメート系とともに、多量に使用される傾向にあると言える。

有機リン剤は、一般に加水分解され易い物質とされているが、FAUSTらの報告によるとパラチオンの場合、その半減期は、20℃、pH 7.4の天然水で、108日と比較的安定である。従って有機リン剤の撒布による水源地等への汚染が心配されるが、筆者らは、水道水の浄水過程で塩素が使用されることに着目し、この消毒塩素が、有機リン剤の分解等にどのような影響をもつのか明らかにするため、ダイアジノン他3種の有機リン剤を用い、残留塩素3~10 ppm程度の塩素水及び水道水中での分解状態について調べた。その一部を第一報として報告する。

実験材料及び方法

1. 有機リン剤

ダイアジノン、馬拉ソン、メチルパラチオン及びスミチオンの一定量をアセトンに混溶(原液)し、これを適当に希釈して、実験に供した。

2. 分解剤

1) 塩素水

過マンガン酸カリウムに塩酸を加え、生成する塩素ガスを蒸留水に吸収させて得られた塩素水を、希釈して実験に供した。

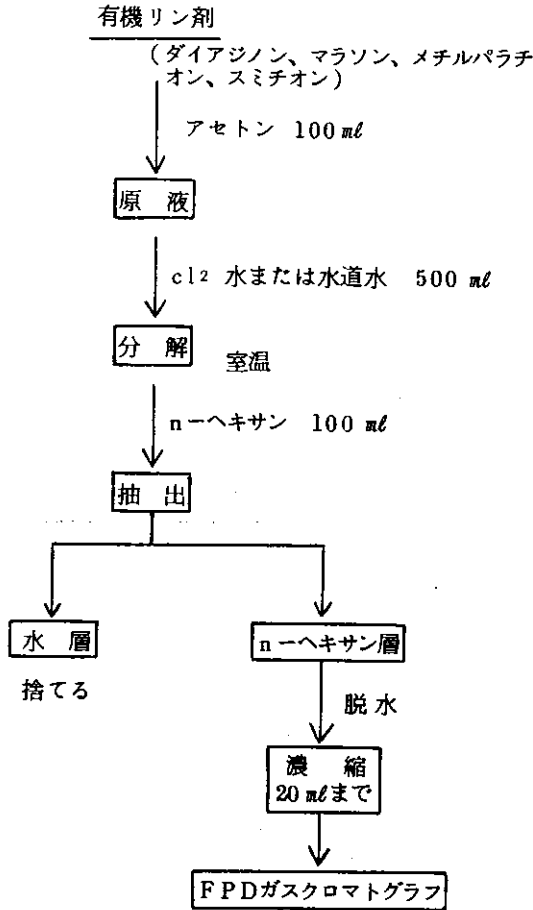


図1. 実験操作及び分析

2) 水道水

公害衛研水道蛇口から取水した水道水(残留塩素は、那覇市の場合高く3~5 ppm)をそのまま実験に用いた。

3. 実験

実験操作及び分析は、図1に示した方法で実施した。分解の溶媒は、蒸留水を用い、塩素を含まない溶媒を同様に処理し、対照液とした。

分析に使用した機種は、島津GC-4BM型、

FPD付GCを、カラム充填剤は、2%QF-1を用いた。

図2～図4は、3、5及び10ppm塩素水における1、6及び24時間後の有機リン剤のピークの変化を示したものである。

結果

1. 有機リン剤0.1 ppmの場合

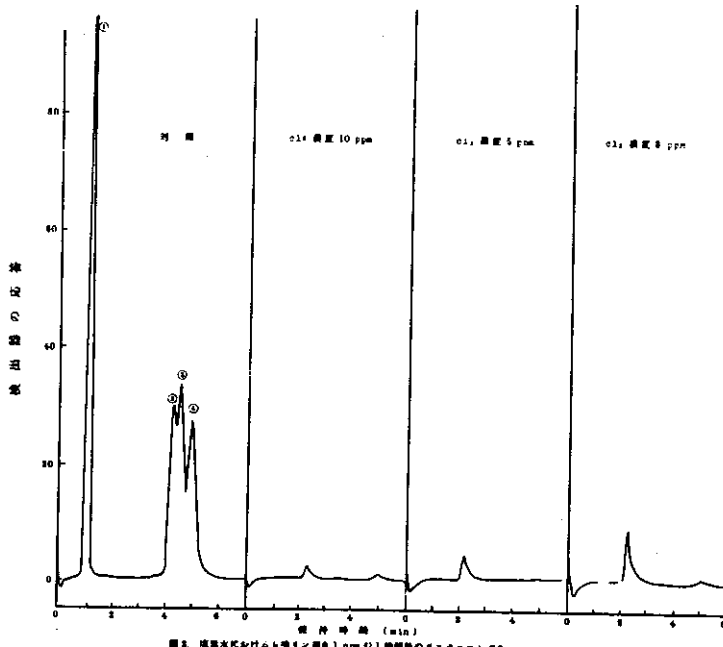


図2. 塩素水における有機リン剤0.1 ppmの1時間後のガスクロマトグラム
① ダイアジノン ② マラソン ③ ノルバチラチン ④ ミピダチン

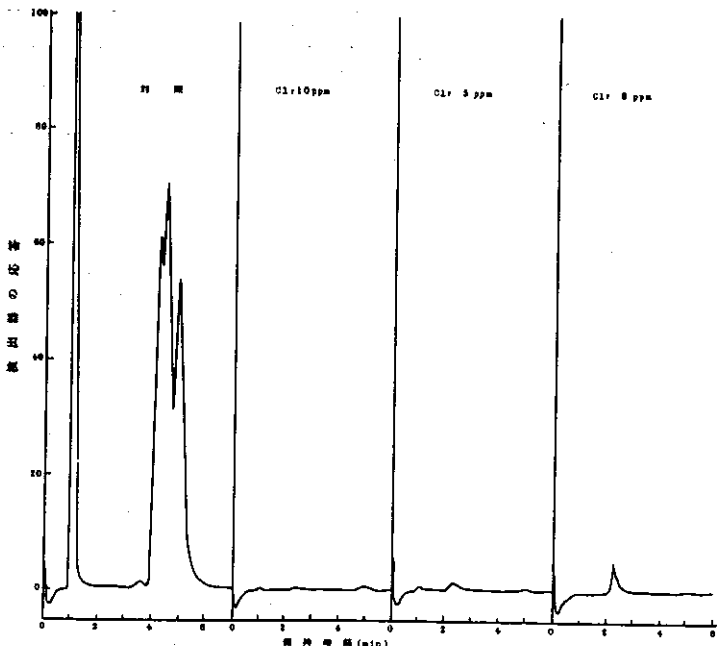


図3. 塩素水における有機リン剤0.1 ppmの6時間後のガスクロマトグラム

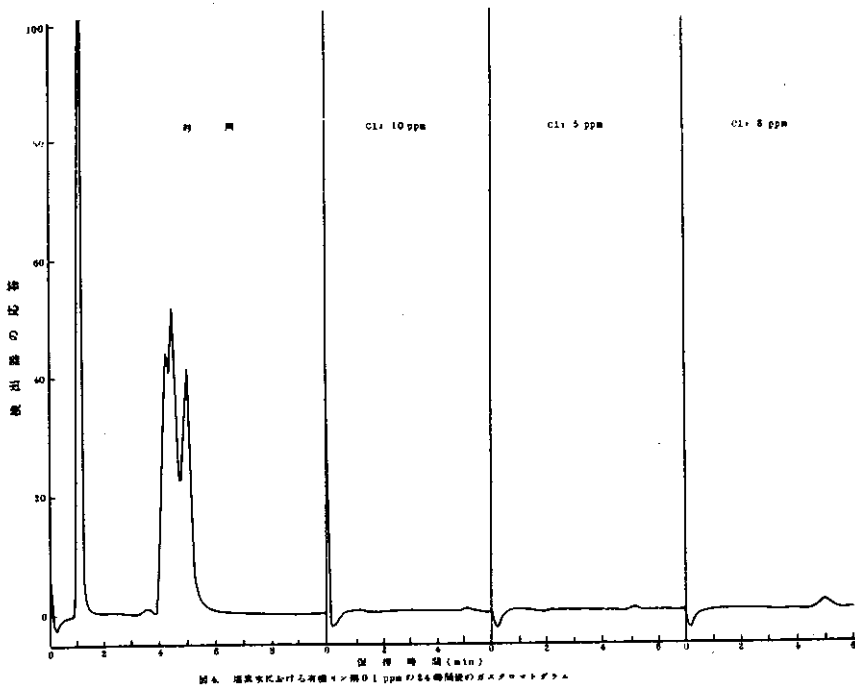


図4. 塩素水における有機リン剤0.1 ppmの1, 5, 10時間後のガスクロマトグラム

図2から明らかなように、対照液と比較していずれも、1時間後には、殆んど分解されていることがわかる。塩素水処理後、いずれの有機リン剤とも保持時間の一致しない不明ピークが出現しているが、その後の検討で、ダイアジノンの分解生成物によるものであることがわかった。このピー

クは、塩素濃度が高い程小さく、時間の経過とともになくなる傾向を示した。

2. 有機リン剤0.5 ppmの場合

図5～図7は、3 ppm 塩素水における1、6及び24時間後のガスクロマトグラムである。

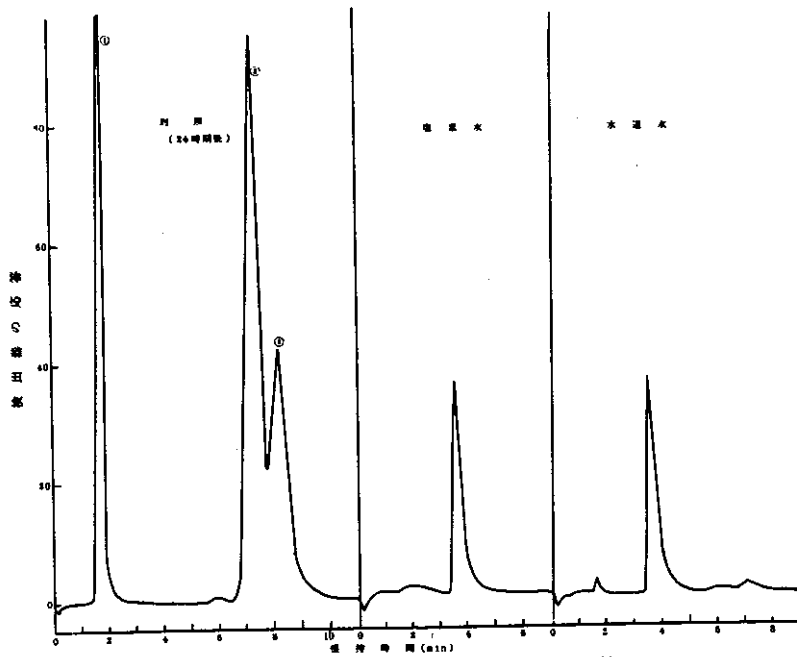


図5. 3 ppm 塩素水及び水道水における有機リン剤0.5 ppmの1時間後のガスクロマトグラム
① ダイアジノン ② -オキソン ③ ダイアジノン

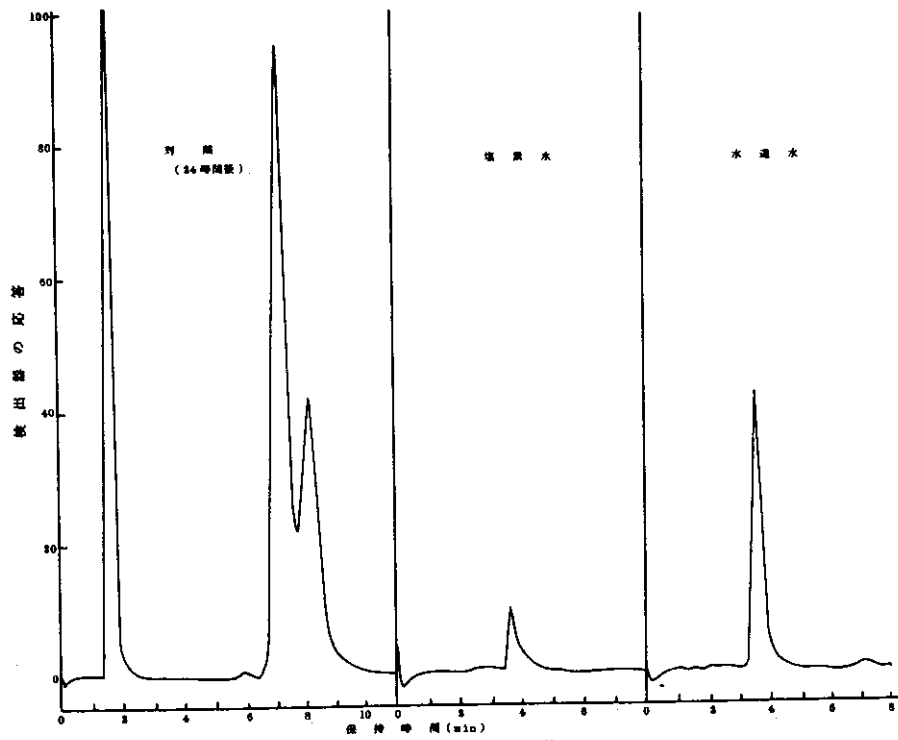


図6. 8 ppm塩素水及び水道水に於ける有機リン剤0.5 ppmの6時間後のガスクロマトグラム

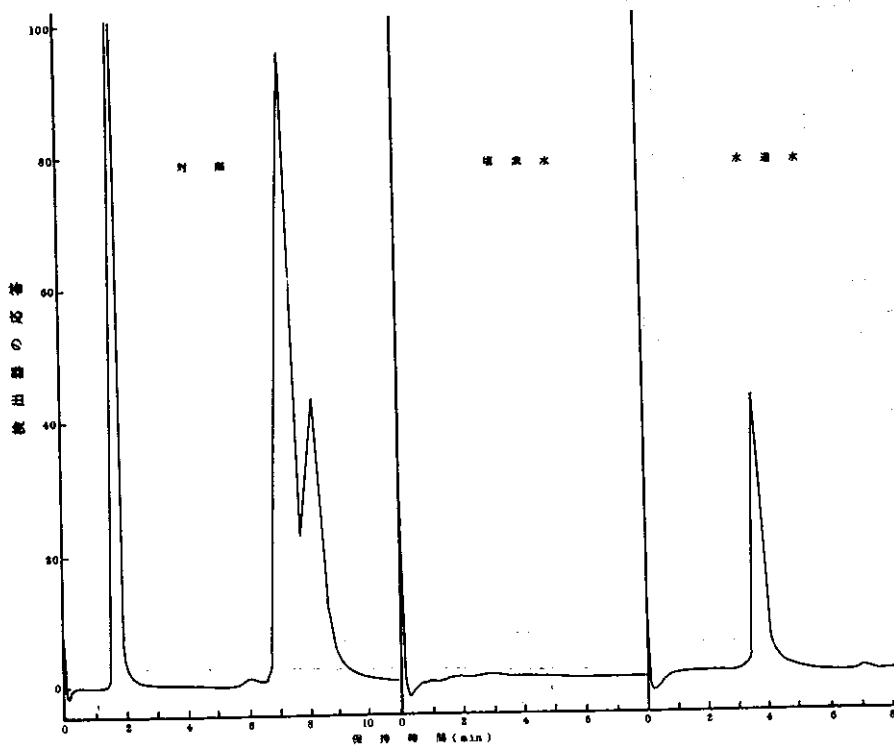


図7. 8 ppm塩素水及び水道水に於ける有機リン剤0.5 ppmの24時間後のガスクロマトグラム

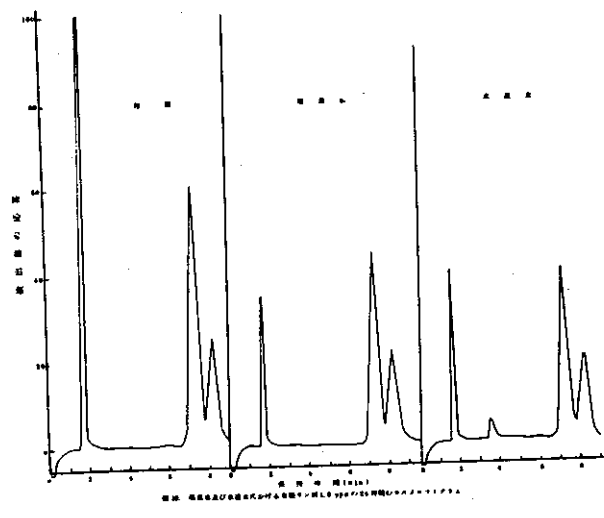
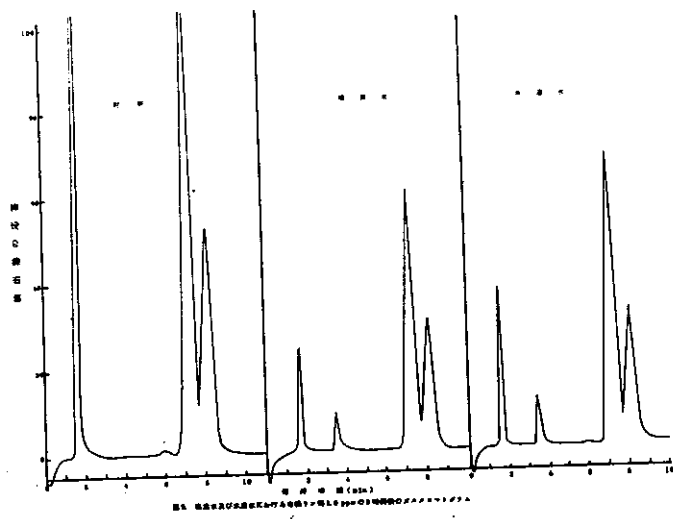
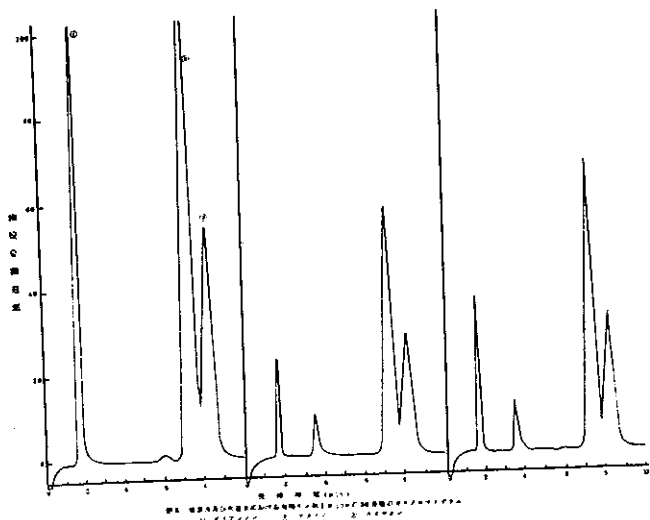


図5は、水道水が、有機リン剤に対し、3ppm塩素水とほぼ同じ程度の効果を有し、ピーク形状に若干の相違がみられるが、1時間後には、殆んど分解に至らしめていることを示す。

図6及図7から明らかなように、ダイアジノンの分解物が示すピークは、3ppm塩素水と水道水では、異った傾向を示した。

3. 有機リン剤1.0ppmの場合

3ppm塩素水及び水道水における30分、2時間及び24時間後のピークの変化を図8～図10に示した。有機リン剤をこの濃度まで高くすると、分解に限界のあることがわかる。30分及び2時間後のピークの形状の差は、殆んどなく、24時間後もわずかに減少した程度で、有機リン剤がなお残存する結果となった。

考 察

酸化剤を用いた有機リン剤の分解については、これまでにも試みられており、例えば、馬拉ソンメチルパラチオンは、オゾンによって、分解が促進されることが知られている。

本実験では、ダイアジノン、メチルパラチオン馬拉ソン及びスミチオンが、塩素の存在によって比較的短時間に分解されるという結果を得た。

すなわち上記4種の有機リン剤の場合、その濃度が、0.5ppm以下では、3ppm程度の塩素濃度で殆んど分解される。ちなみに、県下で過去に起きた、有機リン剤による水道原水汚染を例にとってみると、これまでppb単位の微量濃度しか検

出されておらず、この程度の汚染であれば、十分分解し尽くされるであろうと理解できる。

有機リン剤が、1.0ppmになると、この実験で使用した3ppm塩素水及び水道水による分解は、不十分であった。有機リン剤の分解の程度は、塩素濃度に依るものと考えられるので、給水時より高い濃度の塩素が含まれる浄水過程では、より高い分解が期待できる。

分解は、得られたガスクロマトグラムから推察すると、急速に進行し、数10分後に、ほぼ分解の平行状態に達し、その後徐々に進行していくという過程を示すものと思われる。

なお有機リン剤の分解物は、ダイアジノンについて顕著なピークが確認された。分解物は、塩素水と水道水では、安定さにおいて差があり、塩素水では、24時間後、分解し尽くされるのに対し、水道水では、なお安定に存在した。これは、水道水中の有機物等に起因するものと思われる。

他の農薬類については、今後更に分析研究を進めていきたい。

参 考 文 献

1. 福永一夫、松井正直、大野稔、"新農業研究法" 山本亮編、南江堂、P55
2. 環境庁土壤農薬課、"農薬汚染" 白亜書房、P96
3. FAUST. S. D Environ Letters, 3(3) 171 (1972)