
原著

水道原水の塩素処理過程における農薬の分解

渡辺貞夫¹, 上村 仁¹, 村上和雄²

Degradation of pesticides by chlorination on the process of water treatment for drinking

Sadao WATANABE¹, Hitoshi UEMURA¹ and Kazuo MURAKAMI²

Synopsis

WATANABE, S., H. UEMURA (Kanagawa Ins. of P. H. Lab., 1-3-1 Shimomachiya, Chigasaki 253-0087, Japan) and K. MURAKAMI (Tokyo Kasei University). Degradation of pesticides by chlorination on the process of water treatment for drinking.

Decomposition of 17 pesticides by chlorination was investigated, because 17 pesticides were detected in 2004 by monitoring the Sagami River, which is the tap water source. It classified them into six categories by decomposition difficulties. Pesticides which belonged to the category to hardly degrade by chlorination were detected in the tap water in 2005, therefore these results obtained by the laboratory tests are able to apply to the field samples. The organophosphorus pesticides such as diazinon and fenitrothion were detected in the raw water, on the other hand those oxons were detected in the tap water. It was thought that these oxons were transformed from their originals by chlorination on the water purification processes and considerably steady at the residual chlorine level of 1 mg/l or less.

Key Words : pesticide, chlorination, tap water, organophosphorus pesticide, oxon

はじめに

平成16年の水質基準の改訂により、農薬は新たに水質管理上留意すべき項目として水質管理目標設定項目と位置づけられ、対象は101農薬となった¹⁾。この中から地域の特性を考え優先度の高い農薬を選定し、測定することとなっている。神奈川県では相模川、酒匂川水系が主要な水道水源として利用されているが、流域の水田、畑地で使用された農薬による水源汚染、さらには水道水汚染²⁻⁵⁾が危惧される。水道水は、消毒効果を維持するため給水栓水で遊離残留塩素を0.1mg/l以上保持するように定められている⁶⁾。この塩素処理が最近新たな問題として考えられている。分子内にP=S基を有するチオノ型

有機リン系農薬は、塩素処理により一般的にオキソン体と呼ばれるP=O基に変化するのである⁷⁾。有機リン系農薬の毒性については、急性毒性であるアセチルコリンエステラーゼ (AchE) 活性阻害がよく知られているが、P=S基がP=O基に変化したオキソン体は、AchE活性阻害が原体よりも数百～数千倍も強くなることが報告されている⁸⁾。著者らは、寒川取水堰上流1Km地点の相模川で、平成16年5月～8月に91農薬の実態調査を行い、チオノ型有機リンのダイアジノン及びフェントロチオンを含んだ計17農薬が0.01～1.3 μg/lの範囲で検出されたことを報告した⁹⁾。今回、これら17農薬について、塩素処理による分解性を検討した。さらに、ダイアジノン及びフェントロチオンのオキソン体については生成段階及び生成後の消長について十分には明らかとなっていないので、この点についても詳細に検討した。

1 神奈川県衛生研究所 理化学部
〒253-0087 茅ヶ崎市下町屋 1-3-1
watanabe.9z38@pref.kanagawa.jp

2 東京家政大学 環境情報学科

方 法

1. 試薬及び調製法

1.1 塩素処理による分解実験対象農薬

平成16年に相模川で検出されたモリネート、フェノブカルブ、シマジン、ダイアジノン、イプロベンホス、ブロモプチド、シメトリン、フェニトロチオン、エスプロカルブ、フェンチオン、フルトラニル、イソプロチオラン、チオベンカルブ、プレチラクロール、メフェナセツト、カフェンストロール及びカルボフランの計17農薬を対象とした。

1.2 農薬標準品

1.1に示した17農薬、ダイアジノンオキサゾン及びフェニトロチオンオキサゾンは、和光純薬工業（株）あるいは林純薬（株）の農薬標準品を使用した。

1.3 塩素処理実験用の農薬混合溶液の調製

17農薬の中でカルボフランを除いた16農薬について、各10mgを10mlのメスフラスコに採り、アセトンに溶かして10mlとし、1000mg/lの標準原液を調製した。標準原液について、各5mlを100mlのメスフラスコに採り、アセトンで100mlに調製して50mg/lの16種の混合溶液を調製した。カルボフランはLCによる測定のため、これとは別にアセトンに溶かし、濃度1000mg/lの標準原液を調製した。

1.4 リン酸緩衝液

リン酸二水素カリウム0.136gを精製水1lに溶かし、1N水酸化ナトリウム溶液でpHを7.0±0.2に調整し、これをリン酸緩衝液とした。

1.5 次亜塩素酸ナトリウム溶液

和光純薬工業（株）の食品添加物用試薬を精製水で100倍に希釈して用いた。なお、この100倍希釈溶液はDPD法⁶⁾により遊離残留塩素濃度を確認したところ、120mg/lであった。

1.6 DPD試薬及びDPD法用リン酸緩衝液

関東化学（株）の製品を用いた。

2. 装置及び測定条件

2.1 GC-MS

装置：5973/6890（ヒューレット・パッカード社製）
カラム：DB-5MS(内径0.25mm, 長さ30m, 膜厚0.25μm, J&W Scientific社製)

カラム温度：50℃(2分間保持)－(10℃/分昇温)－170℃－(2.5℃/分昇温)－220℃－(10℃/分昇温)－300℃(5分間保持)

注入口温度：250℃

キャリアーガス：1.5ml/分（ヘリウム）

注入量：2μl(スプリットレス)

2.2 LC

装置：2695 (Waters社製)

カラム：Symmetry RP-18（内径2.1mm, 長さ150mm, 粒径5μm, Waters社製）

カラム温度：35℃

移動相：水/アセトニトリル(1:1)

流速：0.3ml/分

注入量：5μl

検出器：PDA

3. 塩素処理実験

1.3で調製した50mg/lの16種農薬混合溶液1mlを1lのビーカーに採り、ドラフト内で減圧下により乾固後、リン酸緩衝液500mlを加え、5分間超音波発生装置を用いて溶解し、塩素処理実験用の試料溶液とした。

ビーカーから95ml, 98ml及び99mlを別々の100mlの共栓付三角フラスコに採り、100倍に希釈した次亜塩素酸ナトリウム溶液（遊離残留塩素120mg/l）を5ml, 2ml及び1ml加え、全量を100mlとし、それぞれ6mg/l, 2.4mg/l及び1.2mg/lの遊離塩素濃度溶液とした。この容器を軽くしんとう後、設定時間（1分, 2分, 5分, 10分, 30分, 2時間, 4時間, 24時間及び48時間）後に4ml分取し、あらかじめアスコルビン酸ナトリウムを0.01g程度加えてある10mlの共栓試験管に採った。素早く振とうして残留塩素を除去後、ジクロロメタン2mlを加え1分間激しく混和した。しばらく静置後、下層のジクロロメタン層1mlをマイクロピペットで分取し、GC-MSで16農薬及び2種類のオキサゾン体濃度を測定した。これら16農薬は、乾固後に加えられたリン酸緩衝液中に超音波による溶解操作によりほぼ100%移行し、かつオキサゾン体を加えた18種類はジクロロメタンによる抽出操作によりいずれも大部分ジクロロメタン相に移行することは事前に確認した。また、実験中は必要に応じて残留塩素をモニターした。なお、実験は開始後10分まで室温で、それ以降は20℃の恒温槽に静置して行った。カルボフランについては、アセトンに溶解した1000mg/l濃度の標準原液0.5mlをドラフト内で乾固後、500mlのリン酸緩衝液500mlに溶解し、濃度1mg/lの塩素処理実験用の試料溶液を調製した。塩素処理実験は、16農薬の場合に準じて行い、設定時間ごとに1mlを分取した。アスコルビン酸ナトリウムにより残留塩素を除去後、アセトニトリル1mlを加えLCにより測定した。

結果と考察

1. 塩素処理による農薬の分解

残留塩素濃度が1.2, 2.4及び6.0mg/lとなるように添加された条件下でのモリネートの濃度変化をFig.1に示した。添加された残留塩素濃度が高くなるに従ってモリネ

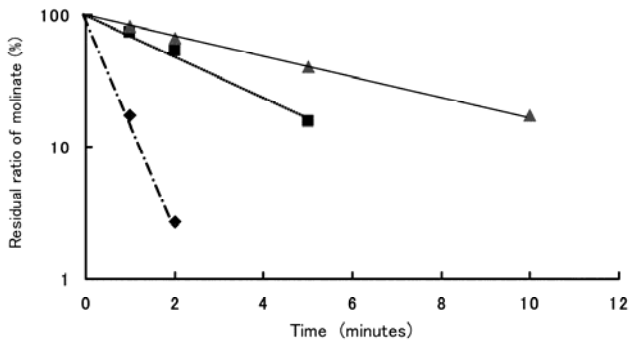


Fig.1 Profiles of the residual ratio of molinate in chlorination. Chlorine concentrations added initially were as follows:
◆: 6mg/l, ■: 2.4mg/l, ▲: 1.2mg/l

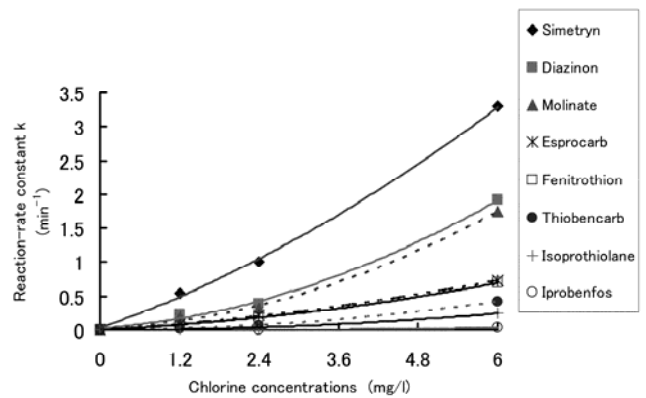


Fig.2 Relation between the reaction-rate constant k and the chlorine concentrations

Table 1 Degradation of 17 pesticides by chlorination

| Name | Classification by chemical structure | Category |
|----------------|--------------------------------------|----------|
| Simetryne | Triazine | I |
| Fenthion | Organophosphorous (P=S) | I |
| Molinate | Thiocarbamate | II |
| Diazinon | Organophosphorous (P=S) | II |
| Fenitrothion | Organophosphorous (P=S) | II |
| Esprocarb | Thiocarbamate | II |
| Thiobencarb | Thiocarbamate | II |
| Iprobenfos | Organophosphorous (P=0) | III |
| Isoprothiolane | Other | III |
| Flutolanil | Acid amid | IV |
| Pretilachlor | Acid amid | V |
| Fenobucarb | Carbamate | VI |
| Simazine | Triazine | VI |
| Bromobutide | Acid amid | VI |
| Mefenacet | Acid amid | VI |
| Cafenstrole | Acid amid | VI |
| Carbofuran | Carbamate | VI |

*1 Chlorine concentration: Chlorine was added at the level of 2.4mg/l initially, and 1.4mg/l and 0.5 mg/l of chlorine were detected 4 hours later and 48 hours later, respectively.

*2 Pesticide concentration: Each concentration of the pesticides was at the level of ca. 0.1mg/l initially, except for the case of carbofuran was at the level of 1mg/l.

*3 Category: Category was divided as follows: Elapsed time of which the initial level of pesticide reduced to half.

I: within one minute, II: one minute~10 minutes, III: 20 minutes~10 hours, IV: 24 hours~48 hours, V: over 48 hours, VI: not decomposable by chlorination

ートの濃度低下が速くなることが認められた。縦軸はモリネートの残留率を対数化して表してあり、この値が一次直線に従って減少していくことが認められた。そこで、モリネート濃度の半減に要した時間を半減時間 $T_{1/2}$ と表すと、 $T_{1/2}$ は分解速度定数kを用いて次式で表される。

$$T_{1/2} = (1/k) \ln 2 \quad (1)$$

ここで、計算上 $\ln 2$ を簡易的に0.693とすると、

$$k = 0.693 / T_{1/2} \quad (2)$$

となる。なお、残留塩素濃度は農薬分解に伴い減少していくため、実験初期の各農薬の減少率を図より求め、その傾きから計算した半減時間 $T_{1/2}$ と(2)式より分解速度定数kを計算により求めた。分解速度定数kと添加された遊離残留塩素濃度の関係をFig.2に示した。この結果、分解が認められた農薬はいずれも残留塩素濃度の2乗で分解速度定数kの値が大きくなり、分解速度が速くなることが認められた。なお、フェンチオンは遊離塩素添加1分後には検出限界以下となり半減時間 $T_{1/2}$ の算出は不可能であった。一般的に、浄水処理に用いられる塩素ガスあるいは次亜塩素酸ナトリウムも、水に溶けて生じた次亜塩素酸イオンなどによる酸化力が殺菌作用を有すると考えられる⁹⁾。塩素処理による農薬分解は、この酸化力以外にもハロゲン化などが考えられる。そこで、分解性を評価するカテゴリーとして分解の難易度により6グループに分け、Table 1に示した。

塩素分解性についてTable 1に示したような分子構造別で評価すると、酸アミド系に属するプレチラクロール、フルトラニル、プロモプチド、メフェナセット及びカフェンストロールはカテゴリーIV~VIに属し、比較的分解を受けにくいことが認められた。新井ら¹⁰⁾は、101農薬を対象とする分子構造別の塩素分解性を検討し、酸アミド系の8農薬について、24時間後の残留率が50-90%が4農薬、90%以上が4農薬と報告している。塩素処理濃度など実験条件が少し異なるが、本実験と似たような結果であった。トリアジン系に属するシメトリン及びシマジンと比較すると、シメトリンは速やかに分解し、一方シマジンは分解が認められなかった。トリアジン環に付いた置換基の1つが、シメトリンはSCH₃基、シマジンはCl基の化学構造の差だけの違いであるので、SCH₃基の

部位が酸化に対して弱く、分解性に差が生じたと考えられた。

チオカーバメート系に属するモリネート、チオベンカルブ及びエスプロカルブはいずれもカテゴリーⅡに属し、カルバメート系のフェノブカルブ及びカルボフランはカテゴリーⅥに属し、本実験結果からは基本骨格が塩素分解性に強く係わるような結果が得られた。しかし、新井ら¹⁰⁾の実験結果では、カルバメート系11農薬について、非常に分解しやすいものと、分解し難いものが混在しており、単純に基本骨格から分類したカテゴリーでは分類できないが、分子内にS(イオウ)を持つ化合物は分解しやすいという報告は本実験結果にも当てはまると考えられる。しかし、残留塩素による分解は、酸化反応、ハロゲン化反応などであるが、さらに実験条件である水溶液のpHにより分解性が異なることから¹⁰⁾、農薬個々についてデータを蓄積する必要があると考えられた。

2 有機リン系農薬の塩素処理によるオキソン体化

今回、Table 1に示したP=S型有機リン系農薬は3種類あったが、フェンチオンは塩素処理ではP=S基ではなく、ベンゼン環に結合したSCH₃基のS部位が酸化されやすく、残りの2種類はオキソン体へと変化する¹¹⁾。ダイアジノンについて、Fig.3に残留塩素の添加量を2.4mg/lとした場合の結果を示した。ダイアジノンの減少とともにオキソン体の生成が認められた。ダイアジノンは10分間で検出限界以下となり、生成したオキソン体は原体に換算すると90%程度であった。4時間経過後の残留塩素は1.4mg/lで、48時間後は0.5mg/l残存しており、生成したオキソン体は48時間後でも70%程度の残存が認められた。ダイアジノン及びオキソン体のモルで表した合計値は、ダイアジノンの消失する10分間について、この値がほぼ一定であることから、P=S基からP=O

基へ1:1の比で変換し、オキソン体は残留塩素が0.5~1.4mg/l程度という通常の給水条件下ではさらなる分解を受けず、かなり安定であると考えられた。

フェントロチオンについての実験結果をFig.4に示した。ダイアジノンの場合と同様に、主分解生成物はオキ

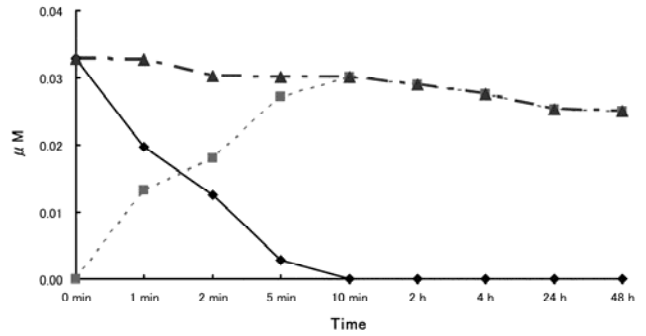


Fig.3 Profiles of the residual diazinon and the formation of diazinon-oxon in chlorination.
◆:diazinon, ■:diazinon-oxon, ▲:sum of diazinon and diazinon-oxon

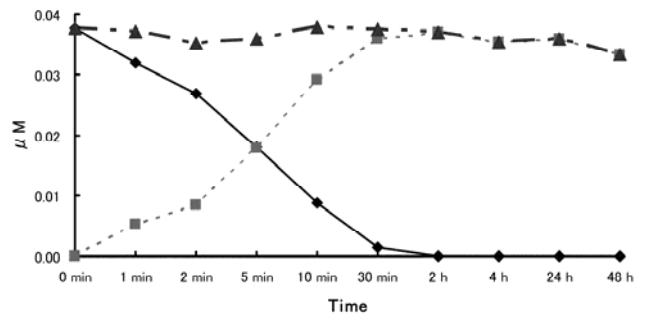


Fig.4 Profiles of the residual fenitrothion and the formation of fenitrothion-oxon in chlorination.
◆:fenitrothion, ■:fenitrothion-oxon, ▲:sum of fenitrothion and fenitrothion-oxon

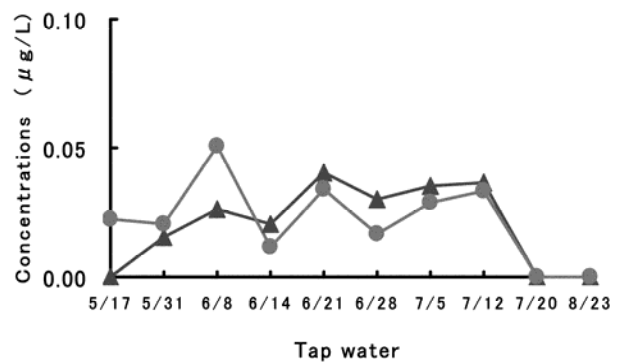
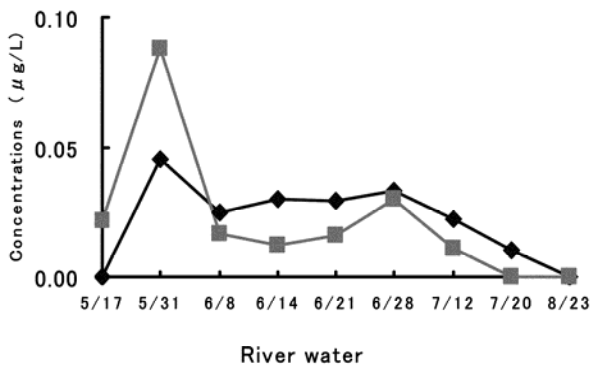


Fig.5 Monitoring of diazinon, diazinon-oxon, fenitrothion and fenitrothion-oxon in 2005. The sampling point of the river water is 1 km upper of the intake dam of samukawa in the Sagami River and that of the tap water is at a water tap in Kanagawa Prefectural Institute of Public Health, which supply water from the Samukawa Drinking-Water Plant.
■: fenitrothion, ◆: diazinon, ●: fenitrothion-oxon, ▲: diazinon-oxon

ソン体であり、残留塩素1.0mg/l程度ではほとんど分解を受けず、水中で安定であることが判明した。

3. 相模川河川水とそれを水源とする水道水中の農薬

平成17年の5月中旬から8月下旬まで、原水として既報⁹⁾と同じ地点の相模川河川水およびこの下流1km地点の寒川浄水場から給水を受けている神奈川県衛生研究所内で採水した水道水について、ダイアジノン、フェニトロチオン及びそれぞれのオキソン体について調べた。Fig.5に示したように、河川水からはダイアジノン及びフェニトロチオンが検出されたが、一方オキソン体は検出限界以下であった。水道水は、ダイアジノン及びフェニトロチオンは検出限界以下であり、そのオキソン体が検出された。これは、浄水場での塩素処理により原水中のダイアジノン及びフェニトロチオンがオキソン体に変化し、生成したオキソン体は給水中の塩素濃度が1mg/l以下という条件では分解を受けにくく、給水末端の水道水から検出されたと考えられた。

水道水から検出されたこれ以外の農薬については、平成16年の調査結果⁹⁾と同様の傾向であり、本室内実験による塩素では分解を受けにくいカテゴリーIV～VIに属するフルトラニル、プレチラクロール、フェノブカルブ、シマジン、プロモプチド、メフェナセット、カフェンストロール及びカルボフランが検出された。

まとめ

水道水源である相模川から検出された農薬について、塩素処理による分解性を検討した。分解を受けにくい農薬が水道水から検出され、室内実験による分解試験結果が反映された。有機リン系農薬のダイアジノン及びフェニトロチオンのオキソン体が給水末端の水道水から0.01～0.05 $\mu\text{g/l}$ の濃度で検出された。浄水場での塩素処理により生成したと考えられ、水中ではかなり安定であるため給水末端の水道水から検出されたと考えられた。生体に対する有機リン系農薬オキソン体の毒性については、未だ十分には明らかとなっていないため、今後も水道水の監視が必要と考えられた。また、検出された濃度レベルで生体に対する有害性が今後明らかとなれば、除去・低減化対策が必要となると思われた。

(平成19年7月20日受理)

文献

- 1) 相澤貴子, 嶋田俊夫, 鎌田素之, 西村哲治: 水道における新たな農薬監視体制: 用水と廃水, **46**, 582-590 (2004)
- 2) 嶋津治希, 杉田育生, 橋渡健児, 米倉祐司, 高尾健一郎, 広田忠彦: 太田川流域の浄水場における農薬類検出実態と原水中濃度の予想: 水道協会雑誌, **74**, 19-27 (2004)
- 3) 水戸部英子, 茨木 剛, 田辺顕子, 川田邦明, 坂井正昭, 貴船育英: 水田地域を流域とする河川水中における農薬濃度の変動: 環境化学, **9**, 311-320 (1999)
- 4) 近藤秀治, 福山龍次, 劉 愛民: 石狩川水系における農薬の多成分同時分析とその季節的変動: 環境化学, **11**, 253-266 (2001)
- 5) 小林正典, 平岩俊也, 小澤憲次: 寒川浄水場原水および浄水中の農薬調査(平成14年), 平成14年度県営水道の水質, 424-429 (2002)
- 6) 日本水道協会: 上水試験方法解説編 2001, 日本水道協会編, pp.291-298, 東京 (2001)
- 7) 小野寺祐夫, 石倉俊治, 香川容子, 田中恵子: 塩素処理による水中有機物の化学変化(第1報)P=S型有機リン系農薬からP=O型の生成: 衛生化学, **22**, 196-205 (1976)
- 8) 植村振作, 河村 宏, 辻万千子, 富田重行, 前田静夫: 農薬毒性の辞典 改訂版, pp.292, 三省堂, 東京(2002)
- 9) 渡辺貞夫, 上村 仁: 相模川における水質管理目標設定項目農薬の実態調査: 神奈川県研報告, **36**, 33-36 (2006)
- 10) 新井崇子, 鎌田素之, 島崎 大, 浅見真理, 相澤貴子: 農薬の分子構造別の塩素分解性に関する研究, 水環境学会誌, **28**, 437-444(2005)
- 11) 鴨志田公洋, 小坂浩司, 浅見真理, 相澤貴子: 塩素処理における有機りん系農薬の類型別反応性とオキソン体への変換について, 水環境学会誌, **30**, 145-154 (2007)