

II-422

塩素処理および凝集処理における農薬の除去

国立公衆衛生院 衛生工学部 正会員 相沢貴子

高木博夫

中村靖男

正会員 真柄泰基

1. はじめに

近年水田等で集中的に散布された農薬の河川への流出が問題となってきた。このような状況の中で、通常の浄水処理過程における農薬の挙動については、いくつかの報告がなされている。塩素処理においては、P=S結合を持つ有機リン剤は塩素で容易に酸化されP=O結合を持つオキソン形に変化し、これらは元の農薬にくらべて、はるかに急性毒性が強いことや、P=O結合を持つIBPは塩素処理により減少することが報告されている。一方、水道原水と浄水の農薬濃度を比較し、浄水処理では除去されない農薬があるとの報告がなされている。

本研究では、生産量、特性等から水系を汚染する可能性がある農薬を対象に、塩素処理による農薬の分解性について、とくにP=S結合を持つダイアジノンとIBPについてはその分解生成物の分析を試みた。また、過去において水道原水中から検出された事のあるCNP、オキサジアゾンおよびMEPについて、人工濁水及び湖沼水に添加して凝集処理実験を行い、農薬の除去性について検討した。

2. 実験方法

1) 塩素処理: それぞれの農薬水溶液10mg/lに塩素添加率が50mg/lとなるように次亜塩素酸ナトリウムを加へ、pH7、暗所20℃で一定時間反応させた。脱塩素したのち、酢酸エチルで試料の抽出を行い、分解生成物をガスクロマトグラフ質量分析計(装置:日本電子 JMS-DX303HF、カラム:DB-1301(0.25μm 0.25mm φ *30m))で測定した。また、GC-MSの分析で分解が認められなかった農薬については、農薬濃度を5μg/lと低くし、実験条件をpH7で塩素添加率を0~10mg/l範囲で6段階、塩素添加率を6mg/lとし、pHをpH5~8の範囲で4段階に変化させ、24時間反応させた後、農薬をGCで測定した。

2) 凝集処理実験: 各々の農薬濃度が1μg/lになるように試料水を調製した。ジャーテストは設定pHを7とし、急速攪拌(120rpm)5分、緩速攪拌(40rpm)25分で行い、静置30分後の上澄水700mlを残留農薬測定用試料とし、固相抽出法により抽出し、GCで測定した。農薬の残存率は、硫酸バンド注入率0mg/lの試料を基準として求めた。

・人工濁水: アルカリ度を30mg/l、濁質成分としてカオリンを用い濁度を50度に調整した水を人工濁水として用いた。

・湖沼水: 濁度 33、アルカリ度 70mg/l、TOC 4.8mg/l

3. 結果および考察

3-1. 農薬の塩素処理による分解性

1) 塩素処理によるダイアジノンの分解: 塩素処理を行うとはじめにオキソン形の化合物が検出され、さらに塩素処理を行うとオキソン形の化合物は検出されなくなり、分解生成物もこの酢酸エチル抽出溶液からは検出されなかった。しかし、抽出溶液をメチル化誘導体処理を行い測定したところ、ジクロロ酢酸メチル、トリクロロ酢酸メチル、およびリン酸メチルジエチルが検出された。これより、ダイアジノンは図1に示す様に塩素処理によりオキソン形を経て、分解し一部はリン酸ジエチルとなり、最終的にジクロロ酢酸、トリ

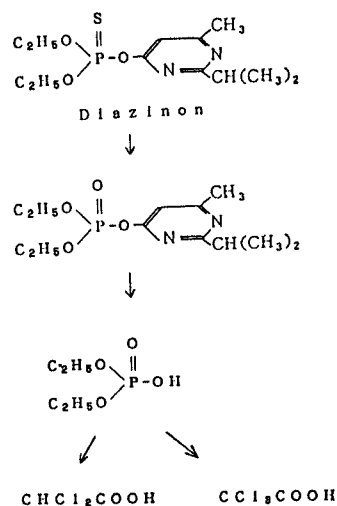


図1 ダイアジノンの分解経路

クロロ酢酸を生成すると考えられた。

2) 塩素処理によるIBPの分解：IBPを24時間塩素処理をした試料について酢酸エチル抽出溶液を用いて分解生成物を測定したところ、ベンズアルデヒド、ベンジルアルコール、o, m, p-クロロトルエンおよび塩化ベンジル、o, mおよびp-クロロベンジルアルコールが検出された。また同試料をメチル化誘導体にすることによって、リン酸メチルジイソプロピルが検出された。この分解経路を図2に示す。

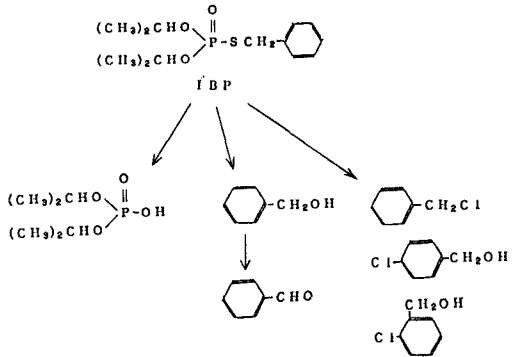


図2 IBPの分解経路

3) その他の農薬の塩素処理における塩素濃度およびpHの影響：CNP、クロメチキシニル、TCTP、DDVPおよびオキサジアゾンにおいては塩素処理による分解生成物は認められなかった。そのため、浄水過程での塩素処理を考慮し、低農薬濃度において塩素濃度、pHを変化させた。DDVPは塩素濃度が増えたとき、またpHが低いときに減少したが、他の農薬については減少はほとんど認められないことから、DDVP以外の農薬は通常の塩素処理では分解しないと考えられた。

3-2. 凝集処理による水中農薬の除去性

1) 人工濁水：図3はバンド注入率と処理水中の農薬残存率の関係を示す。濁度はバンド注入量の増加に対し大きく減少したが、農薬の残存率は高バンド注入側で僅かに減少しているが100%付近ではほぼ一定し顕著な減少はみられない。この結果からカオリンの様な無機濁質の凝集沈殿では、特に水に対する溶解度の低いCNPでもフロックへの吸着による除去性は認められず、凝集沈殿効果による農薬の除去は期待できない事が明かとなった。

2) 湖沼水：濁度はバンド注入量の増加に伴い減少したが、人工濁水の場合と同様に農薬の残存率は高バンド注入側で僅かに減少しただけで、顕著な低減効果は認められなかった。湖沼水では水中の有機濁質に農薬が吸着し、凝集沈殿されることが期待されたが、高バンド注入及び有機物の存在は農薬の除去になんら影響を及ぼさなかった。

4. まとめ

塩素処理では一部の農薬は分解し、農薬としては検出されなくなる。しかし、これらの塩素処理の最終分解生成物と考えられる塩素化酢酸類は変異原性があると言われており、分解生成物の存在量の把握と処理についても検討する事が望まれる。一方、凝集沈殿処理においては通常の処理条件では、除去できない農薬のあることが確認された。

今後は他の農薬について、塩素処理による分解生成物の定量的な検討や処理技術に関する検討を行う予定である。

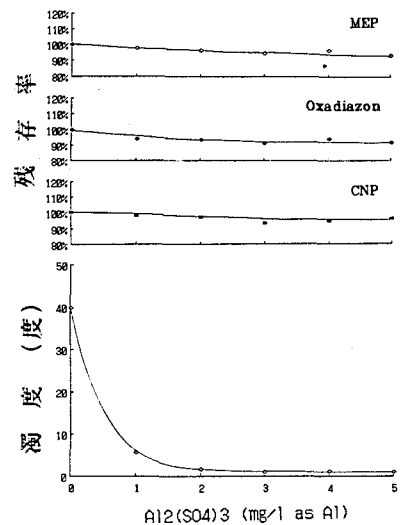


図3 人工濁水における農薬の凝集処理効果