

■-4 浄水過程の消毒塩素による農薬PCPの酸化分解について

・九州大学工学部 正倉 〇上田年比古

全

荒井 弓子

1 まえがき

我国では除草剤PCPが1960年頃からさかんにつかわれるようになり、その魚貝類やくてに対する被害が社会的に問題になってきた。福岡市松崎浄水場でも昭和39.40年にPCPによる汚染事件がおこっている。さて福岡市松崎浄水場では福岡県衛生研究所による分析の結果 PCPにより汚染された水道原水が浄水場において、沈澱ろ過、消毒の過程を経て、配水池に導かれると、沈澱池にろ過池水において検出されていたPCPが配水池において検出されなくなることがわかり、PCPが塩素消毒の過程において、分解されるのか、または塩素の存在によってPCPの定量法が妨害されて、検出されないのかのいずれかと考えられる。

前報で報告したように、比較的高濃度のPCP-Naの水溶液の塩素注入実験を行い、PCPが塩素により分解されるかどうかを検討したところ、PCPは塩素によって酸化分解され、その反応生成物は2,3,4,5,6-pentachloro-4-pentachlorophenoxy-2,5-cyclohexadien-1-one(Aとする)、2,3,4,5,6,6-hexachloro-2,4-cyclohexadien-1-one(Bとする)およびdichloromaleic acidであり、それらの毒性はPCPに比べて、かなり低い。

しかし、実際に水道原水にPCPが混入する場合の濃度はもっと低く、福岡県の場合では0.25ppm以下(飲料水利用規準におけるフェノール類は0.005ppm以下)であり、このような希薄溶液中でもやはり高濃度の場合と同様な結果を生ずるかどうかについて、さらに検討されなければならぬと考えたので、より実際に近い500ppm濃度について、30分間、18時間反応させてその結果をみた。

2 実験と実験結果

(1) 実験材料

PCP-Na; Y社製造の市販品をメタノールで2回再結晶後、真空定温乾燥器にて1時間乾燥
塩素ガス; O社製造の市販品を水および濃硫酸に通じ精製

(2) 反応および抽出

この操作を簡単に図-1に示す。すなわちPCP-Na・H₂O、5.75gをさへもって水道水に塩素を通じ、つづいた25°Cの塩素水に攪拌しなばらとかし全量を10mlとし、25°Cに保ちながら、30分間、18時間反応させる。この際残留塩素の濃度はだいたい8000ppmとなるようにした。この時の反応装置を図-2に示す。ここで析出した沈澱物は吸引ろ過し、乾燥した。

この場合 30分間反応沈澱物は2.94g(30分間I) 18時間反応沈澱物は1.08g(18時間I)であった。30分間反応の場合ろ液をそのまま少量の石油エーテルで回収し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、石油エーテルを留去。この場合の残渣は1.53g(30分間II)であった。18時間の場合はろ液中に沈澱している黄色油状物をとり、それを乾燥し2.16g(18時間II)を得た。また水溶液は少量の石油エーテル抽出を行い脱水後、石油エーテルを留去して残渣1.49g(18時間III)をえた。

(3) 反応生成物の単離精製

30 分間反応

PCP-Na 塩素水溶液		
ろ過		
沈でん物	ろ液	
(30 分間 I) 2.94g	エーテル抽出	
B 2.60	エーテル溶液	水溶液
B' 0.24	(30 分間 II) 1.53g	
PCP 0.16	B 0.74	PCP 0.002
	B' 0.35	
	C 0.44	
	PCP 0.09	

18 時間反応

PCP-Na 塩素水溶液		
ろ過		
沈でん物	油状沈でん物	ろ液
(18 時間 I) 1.08g	(18 時間 II) 216g	エーテル抽出
B 0.92	B 1.15	エーテル溶液
B' 0.07	B' 0.20	水溶液
C 0.09	C 0.80	(18 時間 III) 149g
PCP 0.02	PCP 0.05	B 0.20
		B' 0.19
		C 1.11
		PCP 0.03

図-1 反応および抽出操作図

黄色油状の反応生成物は薄層クロマトグラフィーで2つのスポットを示したので、二つの成分をカラムクロマトグラフィーで分離し、帯微黄色液体と黄色固体を得た。黄色固体は赤外線吸収スペクトルより まえばきり頂のべた (B) と他の物質 (B') を含むことがみとめられたが単離できなかった。帯微黄色液体 (C) は 減圧蒸留を行い精製した。

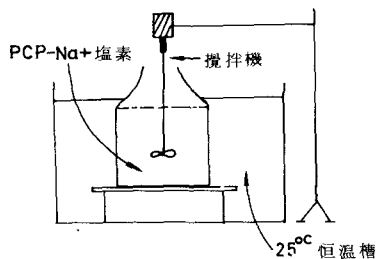


図-2 実験装置図

(4) 各成分の構造決定

反応生成物の二硫化炭素溶液中の赤外線吸収スペクトル (図-3) から 反応生成物中には 2,3,4,5,6,6-hexachloro-2,4-cyclohexadien-1-one (B) とその異性体である 2,3,4,4,5,6-hexachloro-2,5-cyclohexadien-1-one (B') とが含まれることが推定された。(B) と (B') とをそれぞれ合成し、その赤外線吸収スペクトルをとった結果 (図-4) 反応生成物中には (B)、(B') が含まれることを確認した。

(図-3) (図-4) より反応生成物中には (B) (B') 以外の物質が含まれていることが認められたが、これは (3) のべた (C) の吸収によるものであることば (C) の赤外線吸収スペクトル (図-5) から認めら

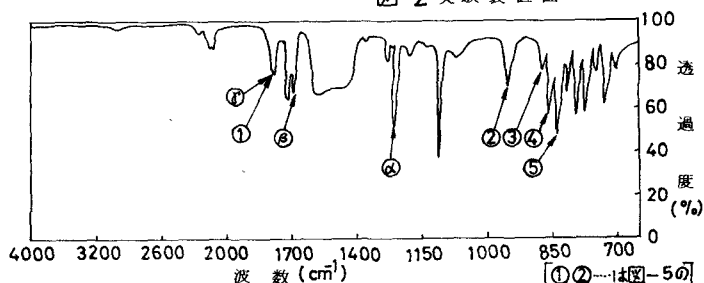


図-3 反応生成物の赤外線吸収スペクトル (CS₂中) [①②は図-5のそれに対応する]

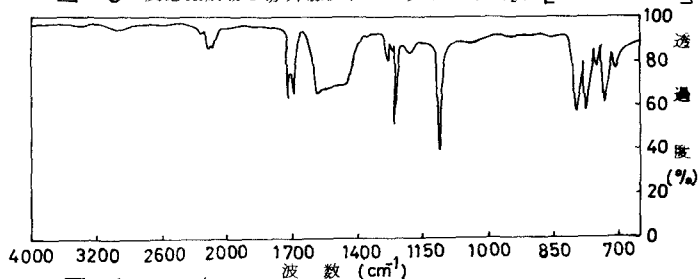


図-4 B+B' の赤外線吸収スペクトル (CS₂中)

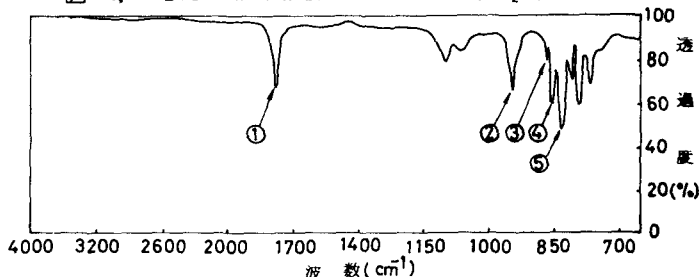


図-5 C の赤外線吸収スペクトル (CS₂中)

れた。(C)は刺激臭を有し、比重1.80の微黄色、水に不溶性の透明液体であり、その沸点は7mm Hgで139°Cである。その元素分析と分子量測定の結果を表-1に示す。これより分子量 C_6Cl_8O が推定される。その赤外線吸収スペクトルから推定した *perchloro-1-penten-3-one* を合成し、その赤外線吸収スペクトルを比較したところ一致し、その形状、物理定数なども一致したので、その構造式は $Cl_2C=CC(=O)CCl_2$ と確認した。

表-1 C の分析結果

	沸点, °C	比重	分子量	元素分析 (%)			
				C	H	O	Cl
1 実験値	139 (7 mmHg)	1.80	361	16.6	0	5.1	79.5
2 理論値	154 (12-15 mmHg)	1.82	360	16.7	0	4.5	78.9

表-2 各反応生成物の収率 (%)

反応時間	PCP	生成物			全収率
		B	B'	C	
30分	4.7	63.6	11.6	7.5	87.4
18時間	1.2	43.3	8.7	32.9	86.1

(5) 反応生成物の定量

(1) PCPの定量

PCPの定量は4-アミノアンチピリン法の一つの森法では、(B)(B')はほかPCPに変化するのである。その定量は沼田法によった。沼田法による(B)(B')(C)ほどの妨害については可視部の吸収スペクトルをとってほぼ安全であることを確認した。

(2) (B)(B')(C)の定量

(B)(B')(C)の四塩化炭素溶液中の赤外線吸収スペクトルについて、(B)は波数 1232 cm^{-1} (図-3の④) (B')は 1695 cm^{-1} (⑤) (C)は 1775 cm^{-1} (⑥)の検量線とあわせて反応生成物の含有濃度を求めた。

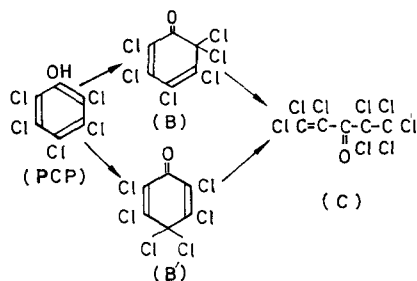


図-6 推定反応経路

(6) 各反応生成物の収率

これまでにのべてきた実験操作によってえられた各反応生成物の収率を表-2に示す。すなわちPCPを塩素と接触させると、30分間、18時間いずれの場合においても(B)が多く生成され、時間とともに(B)(B')は減量し、(C)は増量している。このことから図-6の反応経路が推定される。

(7) 各成分の毒性

(B)の毒性については、前に報告したので、ここでは(B)(C)についてヒナとマウスをつかって毒性を検討した。

(1) ヒナによる毒性試験

0.5 ppm濃度の(B)(C)の88mlの溶液にそれぞれヒナ(全長約4cm)を入れて24時間、48時間後の生死をみた。(B)(C)溶液とも死亡したヒナはいなかった。

(2) マウスによる毒性試験

オリーブ油に溶解させた(B)(C)の溶液をマウスの背中に皮下注射し、24時間後の生死をみることに、それぞれの LD_{50} (半数致死濃度)の測定を行った。Behrens法にしたがうと、(B)の LD_{50} は 218.9 mg/kg 体重、(C)の LD_{50} は 188.5 mg/kg 体重である。また前報より、(B)の LD_{50} は 200 mg/kg 体重、PCPの LD_{50} は 23.2 mg/kg 体重である。

以上のヒブナ、マウスの毒性試験の結果から考察すると、生成物 (B, B') の毒性は P C P に比べてかなり低くはっていると考えられる。

ろ むすび

以上の実験結果から考察すると、比較的濃度の P C P の溶液においては P C P は塩素により 2,3,4,5,6-hexachloro-2,4-cyclohexadien-1-one (B) の異性体である 2,3,4,5,6-hexachloro-2,5-cyclohexadien-1-one (B') 及び perchloro-1-penten-3-one (C) が生成される。その反応経路は $PCP \rightarrow (B), (B') \rightarrow (C)$ と推定される。高濃度の場合とらべ、2,3,4,5,6-pentachloro-4-pentachlorophenoxy-2,5-cyclohexadien-1-one (A) が生成されないのは、低濃度のため、(B) の二分子縮合が困難であるためであろう。

各成分の安定性については前報でも述べたように、(B) は、熱水、水蒸気中で大部分未反応、還元剤で P C P に変化するという。(C) については 森法により還元剤の存在下 蒸留しても変化せず非常に安定とみられる。(B') はかなり不安定で、熱水、還元剤に対して P C P への変化は (B) よりも多い。しかし、規定とみり末端まで塩素を保持する状態であれば、これらの物質が P C P に変化することは考えられない。

P C P の定量の際、森法に従うと (B) (B') の P C P への変化がかなりあるので ((B) 11.1%, (B') 28.5%, (C) 0%)。沼田法によりエーテル抽出した後、4-アミノアンチピリンで走量をして P C P の量をはかる方がよいと思われる。この方法によると、P C P への変化は (B) 0.66%, (B') 1.54%, (C) 0% である。

以上の結果より P C P が沈澱、ろ過し水中で検出され、塩素消毒した後検出されないという理屈は、正業により P C P が酸化分解し P C P に比べて毒性の低い (B) (B') (C) などに変化したことによると推定される。

実際と同様の希薄溶液 (0.25 ppm 程度) についても 塩素消毒後残っている P C P を定量すること等により、さらに検討したいと考えている。

参考文献

- 1) 上田 昭郎; 水道協会雑誌 第387号 p.26
- 2) 穴元; 第16回全国水道研究発表会講演集
- 3) R. Fort; Ann. Chem. [13] 4 203 (1959)
- 4) Deniville, Fort; Bull. Soc. Chim. 23 1834 (1956)
- 5) Roedig, Becker; Chem. Ber. 89 1726 (1956)
- 6) 森; 福岡県衛生研究所研究報告第4集 p.26
- 7) 沼田; 衛生化学 4 94 (1956)
- 8) 化学の領域増刊7号 p.55
- 9) 實 藤木; 薬理学実験 p.35