

9) 次亜塩素酸ナトリウムによるペンタクロロフェノールの分解について

米野 栄晃*¹ 松本 尚己 福島 宏暢*²

はじめに

ペンタクロロフェノール(以下、PCP)は、水田用除草剤や殺菌剤、防腐剤として使用されていたが、農薬製剤の副生成物としてダイオキシンが含まれることから、1990年に農薬登録が失効している。日本では環境基準・排水基準等は設定されていないものの、世界保健機関(WHO)においては、飲料水水質ガイドライン(9 $\mu\text{g}/\text{l}$)が定められている。

本県において、平成16年度に河川からPCPが検出されたことから、検出原因を把握するための調査を行ったが、汚染源を特定するまでには至っていない。このため、今後はいかにPCPを除去するかが課題となっている。その除去方法に関して、水道水の消毒等に用いられる次亜塩素酸ナトリウムは、PCPを分解する作用があることが明らかにされているが^{1),2)}、不明な部分も多い。そこで、次亜塩素酸ナトリウムによるPCP分解に関して検討したので報告する。

表1 GC/MS測定条件

・ GC : Agilent 6890/MS : Agilent 5973
・ カラム : DB-5MS 0.25mm \times 30m, 膜厚 0.25 μm (Agilent)
・ オープン温度 : 80 (2min) - 20 /min - 120 - 10 /min - 280
・ 注入口温度 : 250
・ MSイオン源温度 : 230
・ MS四重極温度 : 150
・ Heガス流量 : 1.0m /min
・ 注入量 : 2 μ
・ モニターイオン : PCP-TMS体 323,338 PCP同位体-TMS体 329,344

PCPの分析方法

試料水100mlを1Mの塩酸でpHを3に調整後、サロゲート物質(PCP同位体)を加え十分混合し、ジクロロメタン50mlを加え、10分間振とう抽出した。この操作を計2回行い、ジクロロメタン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターと窒素気流吹き付けで1mlまで濃縮した。濃縮液にN,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide100 μl を加え、室温で1時間放置させ、誘導体化したものを試験溶液とし、ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)にて測定を行った。GC/MSの測定条件を表1に示す。

結果及び考察

1 次亜塩素酸ナトリウム添加量とPCPの分解

蒸留水にPCP標準溶液を添加し、PCP模擬水を作成した(PCP濃度7.9 $\mu\text{g}/\text{l}$)。作成したPCP模擬水に残留塩素濃度が0.2, 0.4, 0.8mg/lになるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、1時間放置の後に模擬水中のPCP濃度を分析した。結果を図1に示す。次亜塩素酸ナトリウムの添加量の増加に応じて、PCP濃度が減少することが確認できた。

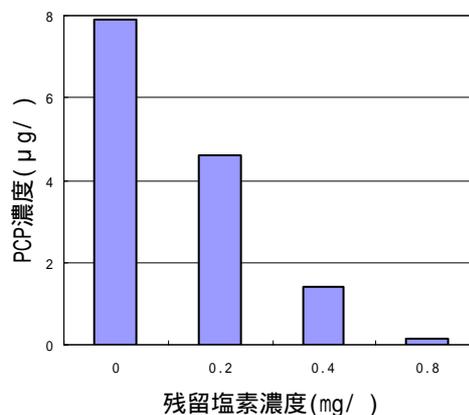


図1 模擬水中のPCP濃度の変化

2 PCP分解の経時変化

PCP濃度が9.6 $\mu\text{g}/\text{l}$ の模擬水を用い、次亜塩素酸ナトリウムを添加した直後、1および3時間後のPCP濃度を測定した。結果を図2に示す。残留塩素濃度によってPCP減少の割合に差が生じたものの、反応時間の経過によってPCP濃度の減少が進むことが確認できた。

*1 現芦北地域振興局保健福祉環境部

*2 現球磨地域振興局保健福祉環境部

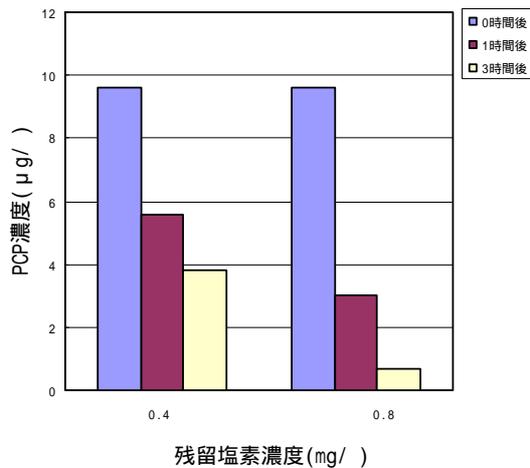


図2 模擬水中のPCP濃度の経時変化

3 分解生成物について

次亜塩素酸ナトリウムによるPCPの分解について分解生成物の検討を行った。文献^{1),2)}ではクロラニールを経て最終的にジクロロマレイン酸まで分解されるとする報告や、反応の進行状況により塩素イオンが脱離してテトラクロロフェノール化合物やトリクロロフェノール化合物を経て、最終的にはクロロホルム等に分解されるといった報告があったため、これらの標準物質を用いて分解生成物の同定を行ったが文献に示された物質は検出されなかった。また、川元ら³⁾の方法によりGC/MSを用いてフェノール類の多成分同時分析を行ったが、PCP以外のフェノール類は検出されなかった。

そこで、分解生成物を特定するために、高濃度のPCP(2mg/l)に対し、その10倍濃度である20mg/lの次亜塩素酸ナトリウムを添加し、pHを7に調整したあと室温で1時間反応させ、GC/MS、ヘッドスペース/ガスクロマトグラフ/質量分析計(HS/GC/MS)、及び液体クロマトグラフ/質量分析計(LC/MS)でスキャン分析を行った。その結果、GC/MSにより、図3に示すペンタクロロプロペンと推定されるピークが検出された。

ペンタクロロプロペンに関しては、標準物質を入手することができなかったため、物質を確定するまでにはいたっていないが、PCPの¹³C同位体でも同様の実験を行い、マススペクトルからこれがPCP由来のものであること、炭素数が3つであることを確認しているため、この物質はペンタクロロプロペンであると考えられた。

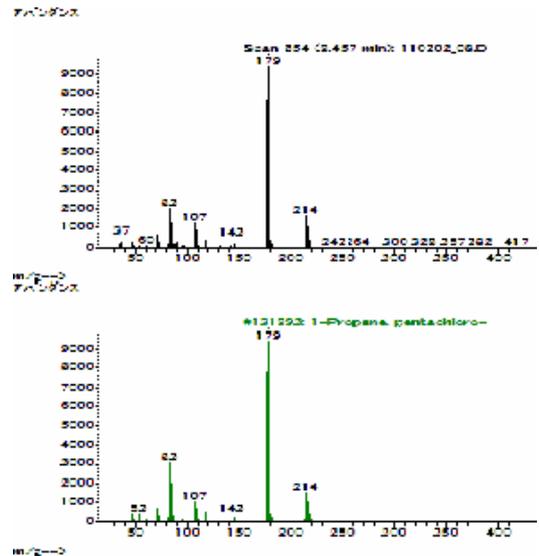


図3 検出されたピークのマススペクトル(上)とペンタクロロプロペンのマススペクトル(下)

次に、PCPに次亜塩素酸ナトリウムを添加した後のPCPとペンタクロロプロペンの経時変化を調べた。結果を図4に示す。PCPが分解されると同時にペンタクロロプロペンが生成されはじめ、PCPは1時間後には完全に分解された。このことから、PCPに次亜塩素酸ナトリウムを添加すると図5のようにPCPが分解し、途中で何段階かの分解物を経て、ペンタクロロプロペンが生成されたものと考えられた。全ての分解物を明らかにすることは、PCPと次亜塩素酸ナトリウムの反応が瞬間的であることを考えると、難しいと思われる。

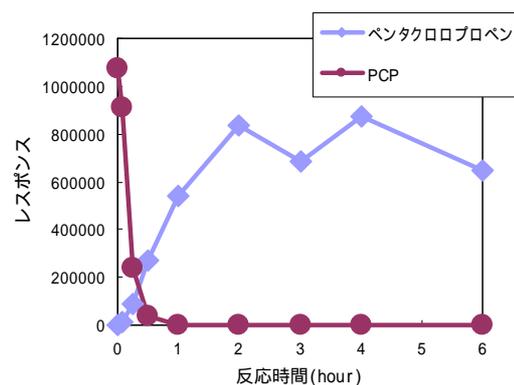


図4 PCP及びペンタクロロプロペンの経時変化

4 確認実験

実際にPCPが検出される原水に次亜塩素酸ナトリウムを添加し、その後冷却水として使用しているところから、次亜塩素酸ナトリウムを添加した直後の水を

入手し、分析を行った。

その結果、実験室で行ったときと同様にペンタクロロプロペンが検出された。このことから、PCPは次亜塩素酸ナトリウムにより、何段階かの過程を経て、ペンタクロロプロペンに分解されることが確認できた。

また、この物質はHS/GC/MSによる分析でも検出されたため、揮発性があると考えられることから、徐々に大気中に揮発していくものと考えられた。

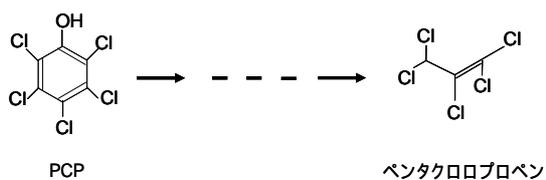


図5 推定されるPCP分解の機構

まとめ

PCPに次亜塩素酸ナトリウムを添加するとPCPが分解することが確認できた。分解生成物に関して文献で報告されている物質および想定したフェノール類は検出されなかったことから、今回の実験条件では、これらは生成していないと考えられた。

しかし、スキャン分析によりペンタクロロプロペンが検出された。この物質は揮発性があると考えられることから、徐々に大気中に揮発していくものと考えられた。

文献

- 1) 上田年比古, 服部百合子: 日本水道協会雑誌, 387, 26-32 (1966).
- 2) 上田年比古, 日高敏子: 日本水道協会雑誌, 450, 6-12 (1972).
- 3) 川元達彦, 巻幡希子, 谷本高敏: 兵庫県立健康環境科学研究センター業務年報, 1, 143-148 (2002).