

6. テフリトリオン及びイプフェンカルバゾンの浄水処理性

人見 文隆
 藪内 宣博
 平林 達也

1. はじめに

平成 22 年度に新規登録された水稲用除草剤のテフリトリオンは、平成 23 年度から出荷量が急増し、厚生労働科学研究において、水道原水中で目標値 (0.002 mg/L) の 10%を超える検出状況が確認された¹⁾ことから、出荷状況も鑑みて、平成 29 年度より要検討農薬類から対象農薬リスト掲載農薬類へと分類の見直しが行われた。また、平成 25 年度に新規登録された水稲用除草剤のイプフェンカルバゾンについても、平成 27 年度から出荷量が急増しており、厚生労働科学研究において、テフリトリオンと同様、注目されている農薬である。テフリトリオンの昨今の使用状況等を踏まえると、イプフェンカルバゾンについても将来的に対象農薬リスト掲載農薬類に分類が見直される可能性が高い。これらの物質についての浄水処理性に関する知見は、現状では数少なく、淀川水系でも出荷されていることから、その浄水処理性を把握しておくことは重要である。そこで、本市では直接注入 LC-MS/MS 法で測定が可能となったこれらの物質について、処理性を調査した。その結果、高度浄水処理がこれらの除去に有効に働くことを明らかにすることができたので実態調査と併せて報告する。

2. 調査方法

2. 1 標準溶液

標準原液は、テフリトリオン標準品、イプフェンカルバゾン標準品 (ともに富士フィルム和光純薬(株)製) を用いて、テフリトリオン標準品はメタノール、イプフェンカルバゾン標準品はアセトンに溶解し、1000mg/L に調製した。測定時に対象物質が含まれていない精製水を用いて所定の濃度に希釈し、使用した。

2. 2 測定方法及び分析条件

試料に 10%量のメタノールを加えて混合したものを LC-MS/MS により測定した (表-1)。濁質分のある試料については濁質分を除去するために 10mL ガラス製遠沈管に 10%量のメタノールを加えた試料を入れて 3000rpm で 20 分間遠心分離したものを測定した。なお、残留塩素を含む試料については、1w/v%アスコルビン酸ナトリウム水溶液を添加したものをを用いた。定量下限値は本市水道水を用いた浄水添加回収試験にて真度 70~130%を確認した濃度(ともに 0.005 μg/L) である。

2. 3 実態調査

2. 3. 1 水源における実態調査

図-1 に示す淀川本川及び支川の表流水を淀川本川は平成 30 年 4 月、7 月、10 月に、淀川支川は平成 30 年 5 月に各 1 回採水し、調査対象の農薬の濃度を測定した。

表-1 LC-MS/MS 測定条件

装置	LC部: Acquity UPLC (Waters) MS部: Quattro Premier XE (Waters)
カラム	ACQUITY UPLC [®] BEH C18 (1.7 μm, 2.1mm × 100mm) (Waters)
移動相A 移動相B	0.5mM酢酸アンモニウム水溶液 + 0.05%ギ酸 0.5mM酢酸アンモニウムメタノール溶液
流量	0.4mL/min
グラジエント条件	5%B(0min) - 40%B(0.5min) - 75%B(4min) - 99%B(8-10min) - 5%B(10-13min)
カラムオープン温度	40°C
注入量	50 μL
イオン化法	ESI Positive
Capillary Voltage	1.5kV (ESI+)
Source Temp.	120°C
Desolvation Temp.	450°C
Desolvation Gas Flow	1000L/h
Cone Gas Flow	50L/h
MRM条件	テフリトリオン: 460.0>341.0 イプフェンカルバゾン: 426.9>197.9



図-1 淀川本川、支川における実態調査地点

2. 3. 2 柴島浄水場処理過程における実態調査

図-2に示す本市柴島浄水場の原水、凝集沈殿処理水、中オゾン処理水、急速砂ろ過処理水、後オゾン処理水、GAC吸着処理水、浄水について平成30年6月～平成30年10月の期間で、月2～4回採水し、調査対象の農薬の濃度を測定した。

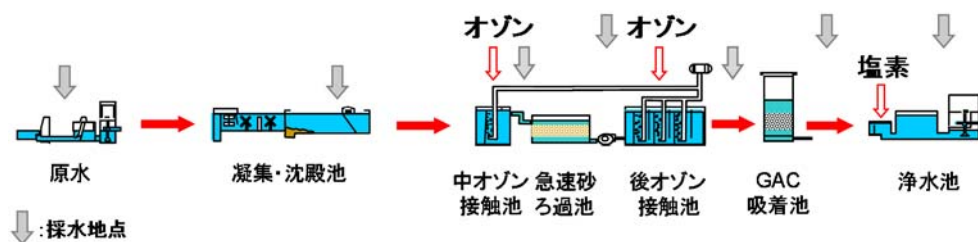


図-2 本市柴島浄水場浄水処理フロー

2. 4 各処理性評価

2. 4. 1 凝集沈殿処理実験

ジャーテストにより凝集沈殿処理を行った。柴島浄水場原水（水温22℃）1Lに農薬類を2μg/L（pH7.6）、硫酸バンドを注入率20ppmとなるように添加し、急速攪拌（148rpm、5分）及び緩速攪拌（48rpm、15分）した。その後、20分静置し、上澄みについて濁質分を除去し、分析を行った。

2. 4. 2 砂ろ過処理実験

直径3cm、長さ100cmのアクリル製円筒型カラムに、本市柴島浄水場で約12年使用後のろ過砂を層厚60cmとなるように充填したものを使用した。アスコルビン酸水溶液で脱オゾンした中オゾン処理水（水温27℃）に農薬類を2.5μg/Lとなるよう添加し、上記カラム（アンモニア態窒素の除去率は95%以上（水温31℃））にろ過速度50、100、150m/dでそれぞれ90、45、30分以上通水後採水し、分析を行った。

2. 4. 3 オゾン処理実験

オゾン発生装置WAT-08（ラウンドサイエンス社製）を用いてバッチ式のオゾン処理実験を行った。砂ろ過処理水（水温30℃）に各農薬標準溶液を2μg/Lとなるよう添加した試料5L（pH7.1）に、オゾンガスを毎分0.2mg/Lで散気し接触させた。処理時間が0、1、3、5、8、10、15、20、30、45、60分後に採水し、直ちにアスコルビン酸水溶液を添加して試料中の残留オゾンを分解した後、分析を行った。

2. 4. 4 GAC処理実験

直径5cm、長さ90cmのガラス製円筒型カラムに本市庭窪浄水場で約5年使用後のGAC（以下、経年炭）または未使用のGAC（以下、新炭）（ともに石炭系、水蒸気賦活、有効径0.6mm）を層厚20cmとなるよう充填したものを実験に用いた。砂ろ過処理水（経年炭実験時の水温7℃及び20℃、新炭実験時の水温24℃）に農薬類を2μg/Lとなるよう添加し、経年炭を充填したカラムに流量65、45、23mL/minでそれぞれ45、65、120分以上通水後採水し、分析を行った。この時の空間速度（SV）はそれぞれ10、7、3.5/hであった。新炭は、流量45mL/min（空間速度（SV）は7/h）の場合のみ行った。本実験で使用した経年炭は、アンモニア態窒素除去率として21℃において95%以上、8℃において0%であり、高水温期にGAC層内の生物処理能を有していたと考えられた。

2. 4. 5 塩素処理実験

本実験に用いた塩素水はpHや緩衝液の影響を考慮し、次亜塩素酸ナトリウム溶液から精製した塩素水²⁾有効塩素濃度約2,100mg/L（pH11.3）に調製したものを用いた。GAC処理水に農薬類を2μg/Lとなるよう添加した試料200mLに、塩素水を用いて塩素注入率が5mg/Lとなるように加え、密栓後、十分に攪拌させ、室温20℃にて遮光して静置した（pH7.7）。試料は接触開始から1、5、15、30、60、120分及び24時間後に採水し、直ちに1w/v%アスコルビン酸ナトリウム水溶液を添加して試料中の残留塩素を除去した後、分析を行った。

2. 4. 6 粉末活性炭処理実験

農薬類を2.5μg/Lとなるよう添加した本市柴島浄水場原水（水温28℃）1Lに、粉末活性炭（ヨウ素吸着能が760、1090mg/g-PAC）を精製水で10w/v%スラリーに調製したものをそれぞれ注入率が5、10、30、50ppmとなるように加え、回転速度120rpmで攪拌した。試料は攪拌開始から10、30、60分後に採水、ろ過し、分析を行った。

3. 結果と考察

3. 1 実態調査の結果

3. 1. 1 淀川本川、支川における実態調査

淀川本川、支川における実態調査の結果を表-2に示す。本川において、テフリルトリオンが4月、10月の木津川及び桂川を除くすべての地点において検出された。そのうち、7月、10月における検出値はすべて目標値の1/100を超えて検出された。イプフェンカルバゾンは、7月に桂川を除くすべての地点において検出された。支川において、テフリルトリオンが黒田川で1回検出された。検出値は目標値の1/100以下であった。イプフェンカルバゾンは、検出されなかった。これらのことから、本市水源における調査対象農薬の検出について上流部の寄与が大きいことがわかった。

3. 1. 2 淀川水系における出荷割合と実態調査結果の関係

平成26～28農薬年度（平成25年10月～平成28年9月）の淀川水系における調査対象農薬の出荷量³⁾を図-3に示す。平成26農薬年度の大坂及び奈良を除き、調査対象農薬の出荷実績があった。実態調査で確認されたテフリルトリオン及びイプフェンカルバゾンは淀川水系における大阪府が占める出荷割合が少ないことから上流部で使用され、河川中に流入していることがわかった。また、5月支川の検出実績からも府内での使用量はわずかであり、出荷割合は同様の傾向を示している。

3. 1. 3 柴島浄水場処理過程における実態調査

柴島浄水場処理過程における実態調査の結果を図-4、5に示す。水稲用除草剤であるテフリルトリオンは、6月から10月にかけて継続的に原水、沈殿処理水で検出された。テフリルトリオンは移植後30日までに使用する除草剤であることから初夏の田植時に使用のピークを迎えたと考えられ、原水では最高0.46 $\mu\text{g/L}$ 検出された。中オゾン処理水以降では検出されなかった。同じく水稲用除草剤であるイプフェンカルバゾンは、6月から7月の初旬にかけて原水、沈殿処理水、中オゾン処理水、砂ろ過処理水、後オゾン処理水で検出された。イプフェンカルバゾンも移植後30日までに使用する除草剤であることから初夏の田植時に使用のピークを迎えたと考えられ、原水では最高0.034 $\mu\text{g/L}$ 検出された。GAC処理水以降では検出されなかった。

3. 2 各処理性の結果

3. 2. 1 凝集沈殿処理実験の結果

凝集沈殿処理実験の結果を表-3に示す。テフリルトリオン及びイプフェンカルバゾンともに除去されず、3. 1. 3の実態調査と整合し、凝集沈殿処理は有効でない。

3. 2. 2 砂ろ過処理実験の結果

砂ろ過処理実験の結果を表-4に示す。いずれのろ過速度においてもテフリルトリオン及びイプフェンカルバゾンは全く除去されず、ろ過速度の低下すなわち接触時間の増加は有効でない。

表-3 凝集沈殿処理の農薬除去率

農薬名	除去率 (%)
テフリルトリオン	<1
イプフェンカルバゾン	<1

表-4 砂ろ過処理のろ過速度による農薬除去率

農薬名	ろ過速度 [m/d]		
	50	100	150
テフリルトリオン	2	<1	2
イプフェンカルバゾン	5	<1	1

表-2 淀川本川、支川における検出か所数

農薬名	テフリルトリオン	イプフェンカルバゾン
定量下限値 ($\mu\text{g/L}$)	0.005	0.005
目標値1/100 ($\mu\text{g/L}$)	0.02	-
4月	6/8 (0.009)	0/8 (-)
5月	1/5 (0.010)	0/5 (-)
7月	8/8 (0.094)	7/8 (0.019)
10月	6/8 (0.044)	0/8 (-)

※支川は網掛け、()内は最高濃度

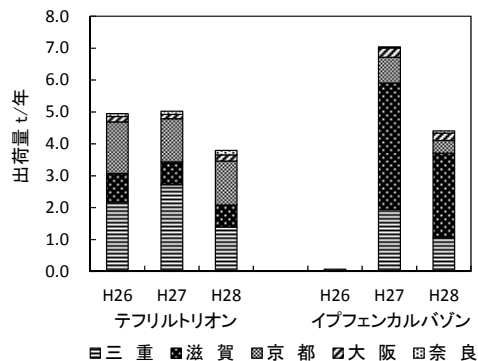


図-3 淀川水系における調査対象農薬の各農薬年度出荷量

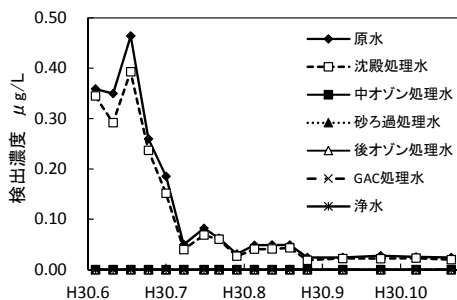


図-4 浄水処理過程におけるテフリルトリオンの検出状況

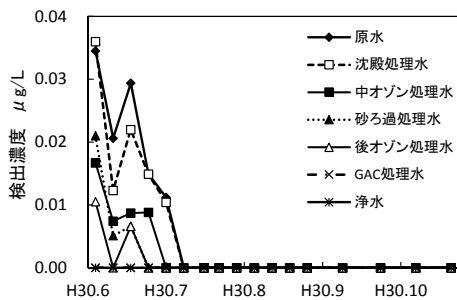


図-5 浄水処理過程におけるイプフェンカルバゾンの検出状況

3. 2. 3 オゾン処理実験の結果

オゾン処理実験は残留オゾン濃度と接触時間の積（以下、CT値という）(mg-O₃・min/L)を指標に、本市の後オゾン処理における制御目標 CT2.5 で実験結果を評価した。CT2.5 における除去率は、各物質の残存率の対数と CT 値に直線関係があることから、近似式を用いて CT2.5 の残存率を換算し、そこから除去率を求めた。また、オゾン処理を強化する場合を想定して CT5.0 における除去率も近似式から換算した。

図-6 にオゾン処理におけるオゾン CT 値と除去率の関係を、表-5 に図-6 の実験結果から換算した CT2.5 及び CT5.0 における除去率を示す。テフリルトリオンは極めて少ないオゾン CT 値で分解することがわかった。CT2.5 において、テフリルトリオンは完全に分解され、イブフェンカルバゾンは分解されなかった。オゾン強化した場合でも、イブフェンカルバゾンの除去率はほとんど向上せず、オゾン処理単独では分解されにくい。

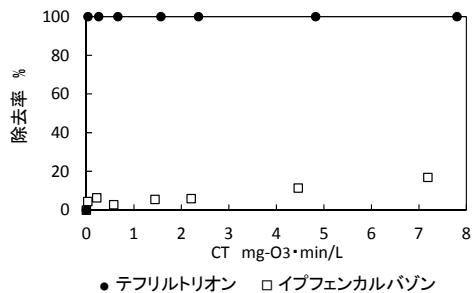


図-6 オゾン処理における CT 値と除去率の関係

表-5 オゾン処理における各 CT 値の除去率

農薬名	オゾン処理	
	CT2.5	CT5
テフリルトリオン	>99	>99
イブフェンカルバゾン	8	12

表-6 GAC 処理の空間速度による農薬除去率

GAC	新炭	経年炭						
		水温 (°C)						
		空間速度 SV [h]						
	24	20		7				
農薬名		空間速度 SV [h]						
		7	3.5	7	10	3.5	7	10
テフリルトリオン		>99	93	88	88	83	74	74
イブフェンカルバゾン		>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99

3. 2. 4 GAC 処理実験の結果

GAC 処理実験結果を表-6 に示す。新炭はテフリルトリオン及びイブフェンカルバゾンともに除去された。経年炭の水温 20°C においては、空間速度に関係なくテフリルトリオン及びイブフェンカルバゾンはともに除去された。水温 7°C においては、テフリルトリオンは一定量除去され、イブフェンカルバゾンは空間速度によらず除去された。水温 7°C の経年炭においても一定量以上除去可能なため、GAC 処理は有効であることがわかった。経年炭の水温の違いによる除去率の差は生物処理能が高水温期により強く働いていることが理由として考えられる。

3. 2. 5 塩素処理実験の結果

塩素処理実験結果を図-7 に示す。テフリルトリオンは塩素との反応が非常に早く、接触時間 1 分で 99% 以上分解した。イブフェンカルバゾンは塩素との反応が非常に遅く、24 時間後でも分解しなかった。

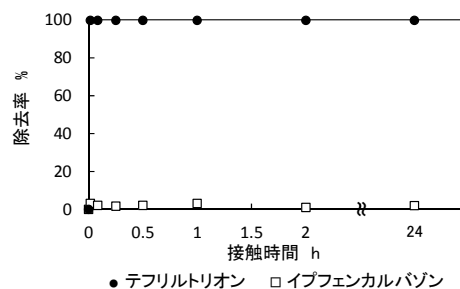


図-7 塩素処理における接触時間と除去率の関係

3. 2. 6 粉末活性炭処理実験の結果

粉末活性炭処理実験の結果のうち、ヨウ素吸着能が 760mg/g-PAC の結果を図-8 及び図-9 に示す。テフリルトリオンについて、対照実験では濃度の低下はなく、粉末活性炭注入率による減少が主であった。イブフェンカルバゾンについて、対照実験では濃度の低下が見受けられるものの、粉末活性炭注入率による減少が主であった。図示していないが、ヨウ素吸着能が 1090mg/g-PAC においても図 8 及び図 9 とほぼ同様の結果が得られたことから、ヨウ素吸着能の大小が処理性に与える影響は小さい。ただ、テフリルトリオンに比べ、イブフェンカルバゾンは低注入率においても吸着速度が速く、粉末活性炭注入による効果が大きい。

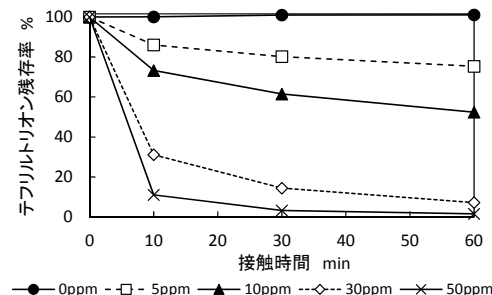


図-8 粉末活性炭処理における接触時間とテフリルトリオン残存率の関係

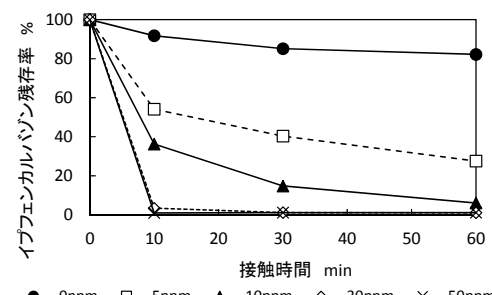


図-9 粉末活性炭処理における接触時間とイブフェンカルバゾン残存率の関係

4. まとめ

- 1) 淀川本川、支川及び柴島浄水場処理過程で実態調査を行った結果、本川においては調査対象農薬がともに検出され、テフリルトリオンは目標値の1/100を超えて検出された。支川においてはテフリルトリオンが検出された。原水においては調査対象農薬がともに検出され、テフリルトリオンは最高0.46 $\mu\text{g/L}$ 、イプフェンカルバゾン最高0.034 $\mu\text{g/L}$ 検出された。
- 2) テフリルトリオンの浄水処理性として、凝集沈殿処理、砂ろ過処理は有効ではないが、オゾン処理、塩素処理は非常に有効であり、GAC処理も温度によらず、有効である。また、粉末活性炭処理は注入率によっては一定の効果がある。
- 3) イプフェンカルバゾンの浄水処理性として、凝集沈殿処理、砂ろ過処理、オゾン処理、塩素処理は有効ではないが、GAC処理は水温、空間速度によらず、非常に有効である。また、粉末活性炭処理は注入率によっては一定の効果がある。

5. 参考文献

- 1) 厚生労働科学研究：水道水質の評価及び管理に関する総合研究 平成28年度 総括・分担研究報告書
- 2) 日本水道協会：上水試験方法 2011年版・有機物編、pp.126
- 3) 日本植物防疫協会：農薬要覧 2015、2016、2017