

電解水を用いた DDVP の分解

竹ノ内敏一, 早瀬 祥平, 大脇 卓敏

Decomposition of DDVP by Electrolyzed Water

Toshikazu TAKENOUCHI, Syohei HAYASE and Takatoshi OWAKI

環境化学 別刷 Vol.18, 547-552 (2008)

Reprint from *Journal of Environmental Chemistry*, 18, 547-552 (2008)

電解水を用いた DDVP の分解

竹ノ内敏一, 早瀬 祥平*, 大脇 卓敏*

新光電気工業株式会社 (〒381-0014 長野県長野市北尾張部36)

*株式会社富士電化環境センター (〒431-0431 静岡県湖西市鷺津2281)

[平成20年7月9日受付, 平成20年10月6日受理]

Decomposition of DDVP by Electrolyzed Water

Toshikazu TAKENOUCI, Syohei HAYASE* and Takatoshi OWAKI*

Shinko Electric Industries Co., LTD.

(36 Kitaowaribe, Nagano, Nagano 381-0014)

*Fujidenka Research and Analysis Center Co., LTD.

(2281 Washidu, Kosai, Shizuoka 431-0431)

[Received July 9, 2008; Accepted October 6, 2008]

Summary

The decomposition of DDVP, organophosphorous pesticide, mixed with acidic or alkaline electrolyzed water produced by the electrolysis of a 100 mM sodium chloride solution was investigated. As a result, it was found that 99.4~99.5 % of DDVP decomposed and disappeared, a half of DDVP mineralized to CO₂ only mixing with acidic electrolyzed water. In case of alkaline electrolyzed water, it was found that 100 % of DDVP decomposed and disappeared but did not mineralize to CO₂. It is suggested that electrolyzed water is one of useful technique as means of the organophosphorous pesticide decomposition in the environmental field.

Key words: Acidic electrolyzed water, Alkaline electrolyzed water, DDVP, Electrolysis, Hypochlorous acid

1. はじめに

電解水¹⁾とは希薄な電解質水溶液を電気分解して得られるアノード室、カソード室の水溶液の総称で、ここでは、それぞれを酸性電解水、アルカリ性電解水と呼ぶ。著者らは先に塩化ナトリウム水溶液の電気分解で得られる酸性電解水をビスフェノール A 水溶液に加えると、ビスフェノール A は分解・消失することを報告した²⁾。分解・消失の作用は、電気分解時に生成する次亜塩素酸の酸化作用によるものである。著者らは、酸性電解水を用いることによって、有害な化学物質を酸化分解すること

への応用について検討をすすめている。本研究では、対象物に有機リン化合物であるジメチル-2,2-ジクロルピニルフォスフェート ($(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P} = \text{OCH} = \text{CCl}_2$) (DDVP, 商品名ジクロルボス, CAS No.62-73-3) を選び、酸性電解水と混合することによって DDVP を分解・消失させることが可能か調査した。

有機リン化合物は殺虫剤や農薬などに多く用いられており³⁾、その中でも DDVP は人体に毒性を示すものとして知られ、多くの報告がなされている⁴⁾。農作物中に残留しやすいことも指摘されている⁵⁾。DDVP は IARC (International Agency for Research on Cancer) の発が

人性評価では2Bに分類され⁹⁾、英国では2002年 DDVP を含む農薬・殺虫剤の販売が禁止されたが¹⁰⁾、日本では依然として使用され続けている。

酸性電解水が環境中に残留する DDVP を分解・消失させることが可能となれば、酸性電解水の特徴のひとつである殺菌作用と併せて、農作物や手指に付着した有機リン系農薬の除去を同時に行なうことが可能であると思われる。また、DDVP はアルカリ性水溶液では加水分解することが知られているが^{9,10)}、強アルカリ性の薬液の代わりに pH 11~12 のアルカリ性電解水を用いることによって、その脱脂洗浄作用と併せて DDVP を分解することも可能と考えられる。

これまで電解水は、酸性電解水とアルカリ性電解水を同時に生成しても、その一方のみを使う方法が主であるが、酸性電解水とアルカリ性電解水のいずれでも DDVP を分解することが可能であれば、電解水を無駄なく使えることができ、電解水の応用分野がさらに広がることが期待される。本報ではその検討結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬および装置

本実験では、ジクロロメタン (和光純薬、環境分析用)、ヘキサン (関東化学、フタル酸エステル試験用)、塩化ナトリウム (和光純薬、フタル酸エステル試験用)、塩酸 (和光純薬、有害金属測定用)、水酸化ナトリウム (和光純薬、試薬特級)、DDVP (和光純薬、環境分析用)、アスコルビン酸ナトリウム (和光純薬、試薬特級) を使用した。精製水は Milli-Q Gradient 超純水装置 (日本ミリポア製) で精製した純水を使用した。全有機炭素の定量には、全有機炭素測定装置 (平沼産業、TOC2000) を使用した。DDVP の分析には、ガスクロマトグラフ/質量分析装置 (GC/MS: Gas Chromatograph/Mass Spectrometry, Aligent GC6890N および日本電子 JMS-K9) を使用した。電解水生成の装置は、隔膜式電解装置 (アルテック、JED-007) を用いた。同装置は、陽極槽 (容積700ml) と陰極槽 (容積700ml) から成り、両者の間は隔膜で仕切られている。電極にはチタンに白金皮膜を形成したものが用いられ、両電極寸法は 74mm×113mm である。電気分解の条件は、0.6A、12V、15分とした。Milli-Q 水に溶解した100mM 塩化ナトリウム水溶液を同装置のそれぞれの槽に入れ、電気分解を行なうとそれぞれの槽に酸性電解水およびアルカリ性電解水が生成する。

2.2 実験操作

DDVP を純水に溶解して 9.87mg/l の標準液を調製した。まず、DDVP 標準液 500ml に酸性電解水 (pH 2.5)

を 500ml を加えて軽く振とうし、24時間放置した。これを試料とした。その後、試料中の残留塩素を消去する目的でアスコルビン酸ナトリウムを加えた。残留塩素を消去しないで溶媒抽出すると、溶媒に移行した有効塩素と化学物質の反応が継続されるためである。酸性電解水 500ml 中には残留塩素が 130mg 生成し、その消去にはアスコルビン酸ナトリウム 370mg 必要である。そこで、過剰となる 1g を加え、軽く振とうした。アスコルビン酸ナトリウムを加えたあとの試料の pH は 4.1 であった。次に、DDVP 標準液 500ml にアルカリ性電解水 (pH 11.8) 500ml を加えて軽く振とうし、1時間放置した。これを試料とした。アルカリ性電解水には残留塩素は含まれず、試料にはアスコルビン酸ナトリウムを加えなかった。試料に塩酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH 3 あるいは 7 に調整し、それぞれの試料から 50ml を分取し、分液ロートを用いてジクロロメタン 5ml で抽出を 2 回行なった。合わせた 10ml のジクロロメタンは、濃縮せずにそのまま GC/MS 分析に供した。分析は 2 回行なった。分析条件を Table 1 に示す。さらに試料の全有機炭素についても定量を行った。

3. 結果と考察

3.1 電解水の特性

酸性電解水、アルカリ性電解水の特性を Table 2 に示す。電気分解時のアノード室では、1)~3) 式に示すように次亜塩素酸と塩酸を生成するために、酸性電解水は酸化還元電位の高い酸性の水溶液となる。また、カソード室では 4)、5) 式に示すように水素が発生すると同時に水酸化ナトリウムが生成するためにアルカリ性となる。



3.2 DDVP の分解

ジクロロメタン抽出液のトータルイオンクロマトグラムを Fig. 1 に示す。定量結果を Table 3 に示す。このときの検出下限値は 0.005mg/l である。DDVP 標準液に酸性電解水を加えた場合では、分解率は 99.4~99.5% であった。なお、酸性電解水を加えてからの放置時間を 1 時間とした場合では、分解率は 40% であった。このことから、DDVP は酸性電解水中では徐々に分解すると考えられる。有機リン系農薬は、ホスホリル基 (P=O) を有する場合には塩素では分解しないことが報告されているが¹⁰⁾、ホスホリル基をもつ DDVP が分解されるのは、酸

9.87 ppm

Table 1 GC/MS conditions for analysis of dichloromethane extracts

GC	Agilent, GC6890N
Column	Agilent, DB-5MS
Column temp.	40°C(2 min)-10°C/min - 200°C(10 min)
Carrier gas	He, 1 ml/min
Injection temp.	200°C
Injection system	Split 1:1
MS	JEOL, JMS-K9
Interface temp.	250
Ionization method	EI (70eV)
Ion source temp.	230°C
Detection method	SCAN (m/z = 40-400)

Table 2 Characteristics of electrolyzed water

	pH	Redox potential, mV vs. SHE
Acidic electrolyzed water	2.5	1380
Alkaline electrolyzed water	11.6	-680

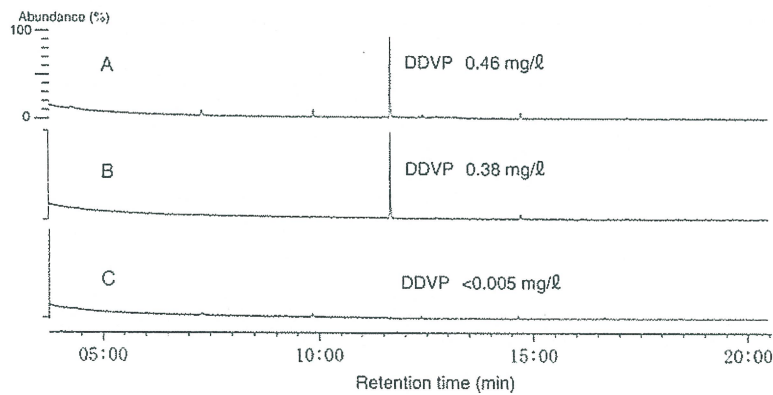


Fig. 1 Total ion chromatograms of dichloromethane extracts

Mixed 500 ml of acidic electrolyzed water with 500 ml of DDVP solution and set for 24 hours, then extracted at pH 3 (A), at pH 7 (B), mixed 500 ml of alkaline electrolyzed water with 500 ml of DDVP solution and set for 1 hour, then extracted at pH 3 or 7 (C)

性電解水に含まれる次亜塩素酸の酸化作用によるものと思われる。Cl₂/Cl⁻系の標準電極電位 E⁰は1.36Vであるが、HClO/Cl₂系では1.63Vと高く、塩素に比べて次亜塩素酸は酸化力が強いことがわかる。なお、酸性電解水と同じpHの塩酸を用いた場合では19%のDDVPが分解するに留まった。DDVPはpH4の水溶液における半減期は1ヵ月であることが示されているように⁹⁾、塩酸中では

加水分解されにくいことがわかる。

一方、アルカリ性電解水を加えた場合では、DDVPは検出限界以下であった。DDVPはアルカリでは急速に加水分解することが知られているように⁸⁾⁹⁾、アルカリ性電解水のアルカリ性によって加水分解したと考えられる。アルカリ性電解水と同じpHの水酸化ナトリウム水溶液にDDVP標準液を加えた場合においても、同様に、

DDVPは検出下限以下であることを確認した。DDVPの加水分解では、強アルカリ性の水酸化ナトリウム水溶液を用いることなくpH 11~12のアルカリ性電解水で代替することが可能であることが示された。

次に、試料中のDDVPは無機化まで分解したのかTOCを測定した。結果をTable 4に示すように、DDVPに酸性電解水を加えた場合にはDDVPの50%が無機化された。しかし、試料中には塩素処理副生成物が溶存していることが示唆される。一方、アルカリ性電解水の場合にはTOCは減少せず、DDVPは分解・消失するものの無機化までには至らないことがわかった。このことは、アルカリ性電解水を用いた場合には、試料中にDDVPの分解生成物が存在していることを示唆している。

3.3 分解生成物の同定

ジクロロメタン抽出液のトータルイオンクロマトグラム (Fig. 1) では、酸性電解水あるいはアルカリ性電解水を加えたDDVPの試料からは、いずれも副生成物のピークは検出されていない。ともに分解副生成物としてガス化した物質を生じたと推測されるが、現時点では分解副生成物を同定するまでには至らなかった。この解明が今後の課題として残されている。なお、リテンションタイム7, 10および15分付近に小さなピークが見られるが、これは電解装置本体の樹脂に由来するものであ

る¹³⁾。酸性電解水は酸化性が強いために、電解装置の樹脂が劣化し、溶出されたものと考えられる。ところで、2.2項の実験操作において、アスコルビン酸ナトリウムを加えずに残留塩素が存在するままヘキサンを用いて抽出を行なった場合には、ヘキサンの塩素化合物が検出された。したがって、酸性電解水を用いた試料を溶媒抽出する際には、残留塩素を除去し、抽出溶媒と残留塩素の反応を防がなければならない。

3.4 電解水の応用

酸性電解水は食品添加物に用いることが認められている安全な化学物質で¹⁴⁾殺菌作用も認められている。酸性電解水によるDDVPの分解副生成物の同定と安全性の確認が課題として残されるが、酸性電解水では50%のDDVPを無機化させることが可能であることから、農作物等の殺菌と残留する有機リン農薬の除去を同時に行なえる可能性が期待される。また、アルカリ性電解水には脱脂洗浄作用があり、同時にDDVPを分解することから、水酸化ナトリウム水溶液を用いることなく、脱脂洗浄と残留するDDVPの分解を同時に行なうことも可能であると思われる。一般に、電解水は生成する一方のみを使用し、同時に生成するもう一方を活用せずにそのまま排水している場合が多い。しかし、アルカリ性電解水を用いて脱脂洗浄を行なうとともに残留するDDVPを分解

Table 3 Quantitative analysis of DDVP by GC/MS

Sample solutions	DDVP, mg/l
Mixed 500 ml of acidic electrolyzed water with 500 ml of DDVP solution and set for 24 hours, then extracted* at pH 3	0.46, 0.42
Mixed 500 ml of acidic electrolyzed water with 500 ml of DDVP solution and set for 24 hours, then extracted* at pH 7	0.38, 0.37
Mixed 500 ml of alkaline electrolyzed water with 500 ml of DDVP solution and set for 1 hour then extracted* at pH 3	<0.005
Mixed 500 ml of alkaline electrolyzed water with 500 ml of DDVP solution and set for 1 hour, then extracted* at pH 7	<0.005

* Extracted by 5 ml of dichloromethane twice

Table 4 TOC of the sample solutions

Sample solution	TOC, mg/l
Acidic electrolyzed water	<0.1
Alkaline electrolyzed water	<0.1
Acidic electrolyzed water and DDVP solution	1.2
Alkaline electrolyzed water and DDVP solution	2.4
DDVP solution	2.4

し、次いで酸性電解水を用いて殺菌を行えば、無駄な電解水を生成することがなくなる。分解副生成物が同定され、安全性が確認されれば、使用したアルカリ性電解水と酸性電解水は、混ぜればもとの希薄な塩化ナトリウム水溶液になるので、そのまま排水することも可能である。このようなことから、アルカリ性電解水、酸性電解水を効率よく活用することが考えられる。電解水生成装置には、1～3 l/分の能力をもつ連続生成型のものが比較的良好に利用されている。電解水は主に医療分野、工業分野で用いられているが、本研究の成果から、環境分野における農薬分解の手段としての応用が期待される。

4. 結論

100mMの塩化ナトリウム水溶液を電気分解して得られる酸性電解水あるいはアルカリ性電解水にDDVP水溶液を加えることによって、酸性電解水の場合では99.4～99.5%のDDVPが分解・消失し、DDVPの50%が無機化された。アルカリ性電解水では、100%が分解・消失したが、無機化は起こらなかった。分解性生物は同定できなかった。電解水は、環境分野における有機リン系農薬分解の手段としての可能性が考えられる。

要約

100mMの塩化ナトリウム水溶液を電気分解して得られる酸性電解水とアルカリ性電解水を用いて、有機リンであるDDVPの分解・消失を検討した。その結果、DDVPを含む水溶液に酸性電解水あるいはアルカリ性電解水を加えると、前者では99.4～99.5%のDDVPが分解・消失し、DDVPの50%が無機化された。後者では、100%が分解・消失したが、無機化は起こらなかった。分

解性生物は同定するまでには至らなかった。電解水は、環境分野における有機リン系農薬分解の手段としての可能性が考えられる。

文献

- 1) 機能水研究振興財団学術選考委員会：「電解水ガイド」、機能水研究振興財団，p.4 (2001)
- 2) 竹ノ内敏一，早瀬祥平，大脇卓敏：酸性電解水を用いたビスフェノールAの分解，環境化学，14，287-295 (2004)
- 3) 泉 邦彦：「発がん物質辞典」，p.101，合同出版 (1994)
- 4) 例えば奥村 徹，鈴木幸一郎：有機リン，総合臨床，774，1852-1856 (2002)
- 5) 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」，p.268，三省堂 (2002)
- 6) IARC: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 53 (1991)
- 7) http://www.hse.gov.uk/press/2002/HSE_Press_Release_E076:02-19_April_2002
- 8) 環境分析用試薬総合カタログ，和光純薬，p.42 (2004)
- 9) 田熊康彦，加藤 茂，小島紀徳：アルカリを用いた有機リン系農薬の分解，環境科学会誌，18，85-92 (2005)
- 10) 小野寺祐夫，前田 真，齊藤晃英：チオノ (P = S) 型有機リン系農薬から誘導されるオキソ (P = O) 型有機リン系化合物の変異原性及びマススペクトルの特徴，環境化学，5，617-624 (1995)
- 11) 竹ノ内敏一：機能水研究 (投稿中)
- 12) 厚生労働省令第75号および告示212号：官報第3378号，平成14年6月14日