

国立公衆衛生院 正員 〇相沢 貴子

国立公衆衛生院 正員 真柄 泰基

国立公衆衛生院 正員 合田 健

1. はじめに

浄水処理過程の一つである塩素処理により水中の有機物と塩素が反応してトリハロメタンが生成する。また、トリハロメタンとともに、水中の有機物によっては種々の有機ハロゲン化合物を生成するので、EPAはその分析法の指針を発表した。そこで、本研究はその指針に基づく全有機ハロゲン(TOX)分析計を用いて、水中のTOXの測定精度、分析条件等について検討を行ったものである。

2. 実験方法

(1) 精製水の作成

蒸留-イオン交換した水をn-Hexaneで抽出し、水層を10~15分煮沸し、冷却したのを活性炭に通し精製水とした。

(2) TOXの測定

TOXを測定する標準操作方法是以下のようである。試料水100 mlに0.1 M Na_2SO_3 0.2 mlを加えて残留塩素を消去し、濃硝酸でpH2に調整する。吸着カラム(2X50 mm)に粒状活性炭(GAC, Filtrasorb-400, 100~200 mesh)を40 mg詰め、これを2本直列にホルダーに連結する。調整した試料水は CO_2 の圧力により流速3 ml/minでGACカラムを通し、有機ハロゲンを吸着させる。さらに、このカラムに0.5% KNO_3 2 mlを流し、無機ハロゲンを除去する。有機ハロゲンを吸着したGACは、図1に示す分析手法により、酸素気流中で燃焼させて有機ハロゲンをハロゲン化水素に変え、マイクロクーロメトリーで検出し、塩素換算値として表示する。

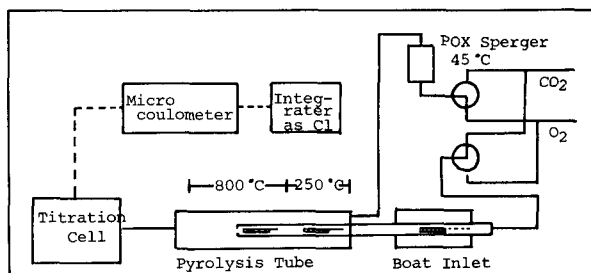


Fig. 1 TOX Analyzer System

3. 結果および考察

(1) TOX測定精度の検討 (i) 精製水および活性炭のブランク 精製水は100 mlをGACカラムに通し、また、GAC 40 mgは KNO_3 で洗浄したのち標準操作を行い、繰り返しTOXを測定した。精製水は $n=20$, $3.10 \pm 1.06 \mu\text{g}$, GACは $n=20$, $2.94 \pm 0.61 \mu\text{g}$ のブランク値が得られ、95%の信頼限界において有意差が認められた。また、本TOX分析法の検出限界は約6 $\mu\text{g/l}$ である。(ii) 繰り返し測定精度 2,4,6-トリクロロフェニール(TCP)標準液100 $\mu\text{g/l}$ (Cl として)を用いて繰り返しTOXを測定した結果、 $n=14$, $112 \pm 10.8 \mu\text{g/l}$ となり、変動係数9.7%が得られた。

(2) 試料の前処理に関する検討 (i) 塩素イオンがTOX測定に及ぼす影響 精製水に Cl^- を0~400 mg/l の範囲で加えTOXを測定した。その結果、 Cl^- が0~100 mg/l ではTOX値とブランク値との差はわずかであるが、200~400 mg/l ではその差は7 $\mu\text{g/l}$ となり、正の誤差を生じることがわかった。(ii) KNO_3 による無機ハロゲンの除去効果 400 mg/l Cl^- 水、100 mlをGACに通し、 KNO_3 2, 8, 16, 32 mlで洗浄し、その効果を調べた。その結果、 Cl^- 濃度の高い試料では KNO_3 洗浄量を多くしても、GAC中の Cl^- は除去されなかった。(iii) 塩素消去剤の種類とその添加量の影響 種々の濃度の塩素水に塩素量の10倍量の NaAsO_2 を添加し、残留塩素を消去してからTOXを測定したが、TOXの測定に影響はなかった。つぎに、種々の塩素消去剤を塩素量の10倍添加しその影響を調べたが、塩素消去剤の種類によるTOX測定への影響はなかった。

(3) 吸着操作条件の検討 (i) 試料の通水速度 TCPを標準物質として、 CO_2 圧力を変化して通水速度をコ

ントロールし、GACによる捕捉率を検討した。通水速度が1.5～4.5 ml/minでは、TCPの捕捉率は変わらない。(iii) 試料水中の有機ハロゲン濃度 試料水量一定、TCP濃度を10～100 $\mu\text{g/l}$ でTCPの回収率を検討したところ、有機ハロゲン濃度が低いと、容器等への吸着のため回収率が低く、操作に十分に注意を払う必要があった。(iii) 試料の通水量 TCP濃度一定、試料の通水量を0～100 mlで回収率を検討した。有機ハロゲン濃度が低い試料は通水量が少ないと測定値の変動が大きくなるので、通水量は100 ml程度を要した。(iv) 試料水中の共存有機物 試料水中に有機ハロゲン化合物と他の有機物が共存する条件でのGAC吸着に及ぼす影響を検討した。標準物質はTCP、共存物質は吸着速度の違いフェノール、吸着速度の違いDデシルベンゼンスルホン酸(DBS)およびフミン酸を用いた。その結果、各々の有機物が共存してもTOX測定値は変化しない。

(4) 有機ハロゲン標準物質の吸着操作および、燃焼操作による回収率の検討 種々の有機ハロゲン標準物質をその性質により系統的に選択した。吸着操作での回収率の測定には、標準水溶液100 $\mu\text{g/l}$ (CLとして)を用いて標準操作を行った。燃焼操作での回収率の測定には、1000 mg/l (CLとして)メタノール標準液の10 μl を KNO_3 で洗浄したGACに直接に添加し、TOXを測定した。

表1は各標準物質の吸着操作および、燃焼操作におけるTOX測定値と回収率を示す。表2は上段GACカラムと下段GACカラムのTOX測定値の比を示す。ハロゲン化メタン類、ハロゲン化エタン類、ハロゲン化ベンゼン類、ハロゲン化フェノール類はいずれも高い回収率が得られた。一方、ハロゲン化エチレン類は燃焼による回収率は高く、吸着による回収率は低い。これは、表2の上段と下段カラムのTOX比が小さいことより、GAC吸着操作を行う以前で容器に吸着したと考えられる。また、ハロゲン化エタノール類、ハロゲン化酢酸類は表2の比が大きく、GACに対する吸着能の弱い物質であることが明らかとなった。

4. まとめ

本TOX測定法の主な誤差要因は、GACブランクのバラツキによるところが大きい。また、GACに対して吸着能の弱い水溶性有機ハロゲン化合物を含む試料のTOX測定には本分析法は問題があり、今後はこの点について検討を行きたい。(謝辞 本研究に御協力を賜った吉野善彌先生、加藤高司氏に深く感謝致します。)

Table. 1 TOX Recovery of Standard Reagents

No	Standard Reagent	TOX (μg)			Recovery (%)		
		A.P	P	T	A.P/P	P/T	A.P/T
1	CHCl_3	6.99	7.68	9.74	91.0	78.9	71.8
2	CHBrCl_2	7.56	8.02	9.97	94.3	80.4	75.8
3	CHBr_2Cl	8.81	8.02	9.97	100.8	85.3	86.0
4	CHBr_3	10.06	7.84	10.01	135.2	78.0	105.5
5	1,1,1, CCl_3CH_3	7.70	6.97	9.94	110.5	70.1	77.5
6	1,1,1,2, $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	7.30	9.31	10.13	78.4	91.9	72.1
7	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	3.74	7.92	9.87	44.7	80.2	35.9
8	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	2.94	9.45	10.09	31.1	93.7	29.1
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	8.08	9.86	10.04	81.9	98.2	80.7
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	7.54	8.24	10.13	91.5	81.3	74.4
11	1,3,5, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	7.12	9.71	10.01	73.3	97.0	71.1
12	1,3,5, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$	8.51	9.10	10.02	93.5	90.8	84.9
13	2,4,6, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{OH}$	9.50	9.50	9.92	100.0	95.8	95.8
14	2,4,6, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$	9.52	8.80	9.96	108.2	88.4	95.6
15	2- $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$	0.20	9.09	10.21	2.2	89.0	2.0
16	2- $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{OH}$	0.67	7.80	10.05	8.6	77.6	6.7
17	CH_2ClCOOH	2.50	9.57	10.00	26.1	95.7	25.0
18	CH_2BrCOOH	4.31	8.17	10.01	52.8	81.6	43.1

A: Adsorption Step P: Pyrolysis Step
T: Theoretical Value

Table.2 The TOX Ratio of Upper Column to Lower Column

No	Standard Reagent	C_2/C_1	No	Standard Reagent	C_2/C_1
1	CHCl_3	0.09	10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0.07
2	CHBrCH_2	0.01	11	1,3,5, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	0.02
3	CHBr_2Cl	0.02	12	1,3,5, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$	0.11
4	CHBr_3	0.06	13	2,4,6, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{OH}$	0.04
5	1,1,1, CCl_3CH_3	0.00	14	2,4,6, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$	0.02
6	1,1,1,2, $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	0.01	15	2- $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$	∞
7	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	0.00	16	2- $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{OH}$	3.47
8	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	0.03	17	CH_2ClCOOH	1.18
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0.00	18	CH_2BrCOOH	1.68