

京都大学工学部 学生員 橋本文雄

京都大学工学部 正員 宗官 功

京都大学工学部 正員 山田春美

1. はじめに

自然水中において各種有機化合物が同定されているが、それらのうち、どのような構造の物質がどのような条件下でトリハロメタン（以下THMと略）の前駆物質となりやすいかを実験的に把握するため、市販有機化合物を塩素処理することによりTHM（特にクロロホルム）生成能を定量化した。なお、ここではGC測定時にpHを高めることにより間接的にクロロホルム中間体を測定することを試みた。その獲得されるクロロホルム量を「総クロロホルム」とした。

2. 実験方法

1) 塩素処理 食品添加物用次亜塩素酸溶液を希釈して使用。リン酸緩衝液により、初期pH値を7.2～7.5に調整。反応容器内の初期有機物濃度、投入塩素濃度は、それぞれTOC3%, 28～30%に設定。遮光して恒温室で20℃に保持。接触時間は、1, 24, 48, 96時間とした。

2) THMの測定 ヘッドスペース法。脱塩素剤としてアスコルビン酸使用。「総クロロホルム」の定量では、脱塩素後、10N NaOHによりpHを約12に調整。

3) 試料とした有機化合物を表-1に示す。

3. 結果

1) クロロホルム生成状況

図-1はフェノールによるクロロホルム生成の様子である。24時間塩素接触以後は、pH7および12において、それぞれほぼ一定の値を示しており、クロロホルムの顕著な増加傾向は認められなかった。塩素消費も、24時間以後はあまりなく、24時間以前に主要な塩素消費反応はほとんど終了しているものと考えられる。また、pHを上昇させた24時間接触以後においても、加水分解により生成すると考えられる「総クロロホルム量」はほぼ一定している。

図-2は乳酸に関するクロロホルム生成の状況を示す。乳酸では、時間の経過に伴う塩素消費はあまりないが、「総クロロホルム」は増加している。これは塩素との反応により生じた塩素化中間体が、加水分解によりクロロホルムとなるものと考えられる。

表-1 クロロホルム生成能（接触時間 96時間）

物質名	モル比 (CHCl ₃ mg/mmol)		消費比 (Ox.C mg/mmol)	
	pH7	pH12	pH7	pH12
アルコール				
エタノール	0.00	0.00	<1.0	<1.0
1-プロパノール	0.00	0.00	<1.0	<1.0
ベンジルアルコール	0.00	0.00	<1.0	<1.0
グリセロール	0.00	0.00	<1.0	<1.0
ケトン				
ピナコロン	0.01	0.01	1.4	1.2
カルボン酸				
安息香酸	0.00	0.01	<1.0	<1.0
酢酸	0.00	0.00	<1.0	<1.0
アクリル酸	0.00	0.00	<1.0	<1.0
グリコール酸	0.00	0.00	<1.0	<1.0
乳酸	0.00	0.02	<1.0	5.1
ボロン酸				
グリオキシル酸	0.00	0.00	<1.0	<1.0
ニトロ化合物				
フマル酸	0.00	0.00	<1.0	<1.0
コハク酸	0.00	0.01	<1.0	1.6
シュウ酸	0.00	0.00	<1.0	<1.0
ムコ酸	0.00	0.01	<1.0	1.8
酒石酸	0.00	0.00	<1.0	<1.0
芳香族				
トルエン	0.00	0.00	<1.0	<1.0
アニリン	0.03	0.12	16	20
フェニール	0.03	0.04	5.9	2.5
ベンズアルデヒド	0.00	0.00	<1.0	<1.0
メトキシベンゼン	0.01	0.00	1.0	<1.0
0-アミフェニール	0.04	0.06	6.2	3.8
トルエン	0.70	0.63	116	116
塩素化有機物				
トリクロロエチレン	0.00	0.00	<1.0	<1.0
トリフルオロエチレン	0.07	0.09	9.6	13
0-メトキシフェニール	0.03	0.11	13	15
フロロベンゼン	0.60	0.72	103	119
サリチル酸	0.02	0.04	2.3	5.3
2-ヒドロキシ安息香酸	0.03	0.04	4.6	6.0
3-ヒドロキシ安息香酸	1.50	2.43	220	349
ナフトール	1.60	1.61	163	162
安息香酸	0.01	0.02	<1.0	3.3
バニリン	0.04	0.05	5.1	6.7
安息香酸	0.00	0.00	<1.0	<1.0
フェニルアラニン	0.00	0.00	<1.0	<1.0
アミン				
メチルアミン	0.00	0.00	<1.0	<1.0
エステル				
酢酸エチル	0.00	0.00	<1.0	<1.0
エチル				
エチルエーテル	0.00	0.01	<1.0	3.6
糖類				
グルコース	0.00	0.00	<1.0	<1.0
マンニト	0.00	0.01	<1.0	1.1

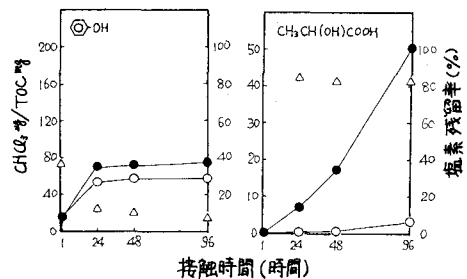


図-1 フェノール

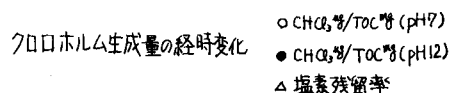


図-2 乳酸

このようにクロロホルム生成状況は物質によって著しく異なることがわかる。そこで実験を行なった40種の有機化合物について、炭素比($\text{CHCl}_3\%$ / 初期TOC%)の値により、次の4つに分類した。

- I 1.0未満 クロロホルム生成がない、または小さいもの
- II 1.0~9.9 中程度のもの
- III 10~99 大きいもの
- IV 100以上 極端に大きいもの

有機化合物の種類には関係なく、炭素分布の塩素接触時間における変化をみると、図-3に示すように塩素接触時間が長くなるにつれて、またpHが7から12へ上がることによって炭素比が大きくなる傾向にあることがわかる。オーダーにより分類したので、急激な変化はしていないが、それでもクロロホルム生成が一番小さい1時間塩素接触、pH7と96時間、pH12を比べてみた場合、Iに属する有機化合物数は、29から17へと60%以下に減少している。したがって短時間の塩素接触でクロロホルムを生成しないと判断された有機化合物についても残留塩素がある状態で長時間接触させた場合にはクロロホルムを生成する可能性がある。

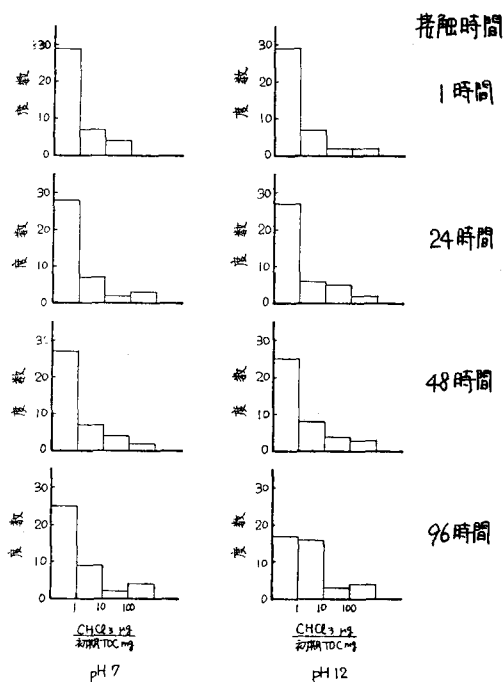


図-3 炭素比による分類

また、pH7よりも12のほうが、クロロホルム生成は大きくなる傾向にある。この実験では、脱塩素後にpH調整を行なったので、有効塩素は還元されており、pHを上げたことによるクロロホルムの増加は、クロロホルム中間体の加水分解によるものと考えられる。

2) 有機化合物の分子構造からみたクロロホルム生成特性

表-1は塩素接触時間96時間における各有機化合物のクロロホルム生成能をモル比、炭素比として表わしたものである。表-1よりクロロホルムを多く生成している物質は、ほとんど芳香族化合物であることがわかる。特にIVに属するレスルシン、ナフトレゾルシン、ネジヒドロキシ安息香酸、フロログリシンに共通していることは、いずれもベンゼン核をもち、2個以上の水酸基が互いにメタ位にるように置換していることである。IIIに属する有機化合物は、アニリンとo-メトキシフェノールである。この両者もベンゼン核に活性化置換基をもち、このように、クロロホルム生成量は、ベンゼン核に水酸基、アミノ基などの活性化置換基が置換している場合に大きくなることわかる。

4. おわりに

40種の物質について塩素処理実験を行なった結果、

(1) 加水分解を促進させたときのほうが、クロロホルム生成量が多い物質はほとんどであり、クロロホルム中間体が多い物質で存在している、

(2) 水酸基やアミノ基などの活性化置換基をもつ芳香族化合物では、クロロホルム生成量が多く、特に水酸基どうしがメタ位に置換している物質では、クロロホルム生成がとびぬけて大きくなる、

などわかった。本研究は、単一の有機物質を塩素処理することにより、有機物質のクロロホルム生成特性を検討したものであり、これは自然水を塩素処理することにより生成するTHMを考える場合の基礎的なデータになるものと考えている。