

(31) トリハロメタン生成に及ぼす臭素イオンの影響

国立公衆衛生院 ○相 沢 貴 子

栗田工業㈱ 鈴 木 信 司

国立公衆衛生院 真 柄 泰 基

1. はじめに

水処理プロセスの一つである塩素処理により、水中の有機物は塩素と反応して、トリハロメタン（以下、THMと略す）など低沸点有機ハロゲン化合物になる。水道水におけるクロロホルムの全THMに占める割合は一般に高いが、臭素を含むTHMも存在する。

塩素化有機物と臭素化有機物との生体に及ぼす影響を比較すると後者が高いことが多い。しかしながら、塩素処理による臭素化THMの生成機構に関する報告は少ない。

河川水など表流水中の臭素イオンは0.02～0.2 mg/ℓ、海水には55～60 mg/ℓ 存在している。島嶼の貯水池や河口部の表流水を取水している浄水場の原水は風送塩や海水の影響を受けるので臭素イオン濃度は高いものとなる。原水中の臭素イオンが臭素化THMになる理由としては、臭素イオンが塩素により次亜臭素酸や次亜臭素酸イオンに酸化され、これが有機物と反応するためと考えられている。このことを示す事例報告もある。しかしながら原水中の臭素イオンの影響を明らかにする定量的な報告はない。そこで、フミン酸を有機物として、これらのことについて研究したので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

芝生腐葉土よりBlack, Christmanの方法を用いフミン酸を抽出し、これを試料とした。実験には、これを0.1 N, NaOHで溶解し、0.45 μmのメンブレンフィルターで濾過し、1,000 mg/ℓの濃度としたものを原液として用いた。なお、このフミン酸のTOC当量は0.96である。

2.2 試 薬

標準試薬；クロロホルム(CHCl₃)、ジクロロブROMOMETAN(CHCl₂Br)、ジブROMOKROLOMETAN(CHClBr₂)、ブROMOKROLOMETAN(CHBr₃)、臭化カリウム、水酸化ナトリウム、硫酸、サラン粉、臭素水、L-アスコルビン酸

精製水；蒸留・イオン交換水に塩素水を少量加えたのち、約1時間煮沸し、THMおよび残留塩素を完全に除去し、精製水とした。

塩素水；サラン粉に塩酸を加えて塩素ガスを発生させ、硫酸で洗浄後精製水に吸収させて作成した。

2.3 塩素および臭素処理方法

フミン酸5mg/ℓを含む供試水を20℃で恒温とし、所定の有効塩素(臭素)濃度となるように塩素水または臭素水を加える。つぎに、所定のpHになるように0.1 N, H₂SO₄または0.1 N, NaOHで供試水を調整し、びんに満水にした後、密栓し、反応時間だけ静置する。

2.4 ヘッドスペース法によるTHMの定量

塩素および臭素処理水の20mlを容量26.9±0.1mlのバイアルビンに採取し、残留塩素および残留臭素を消去するために、少量のL-アスコルビン酸を加えて、シリコンゴム栓、アルミキャップで密栓する。つぎに、このバイアルビンを激しく振とうしたのち、25℃の恒温水槽に1時間放置し、気相の一部をガスタイトシリンジで50 μℓ採取し、ECD

検出器付ガスクロマトグラフに注入する。THMはピーク高から検量線法によって定量する。

ガスクロマトグラフ条件

カラム；20%シリコンDC-550，クロモソルブW(AW-DMCS) $\phi 3\text{mm} \times 2\text{m}$ ，温度；カラム90℃，検出器130℃，キャリアガス； N_2 60ml/min

2.5 残留塩素および残留臭素

電流滴定法により測定した。

3. 結果及び考察

3.1 フミン酸のTHM生成特性

フミン酸の標準原液を種々の希釈率になるよう希釈して供試水を作成し，これに塩素注入量が10mg/ℓ，pH7.0，温度20℃，反応時間24時間の一定条件のもとで反応させ，THM生成量と残留塩素濃度を測定した。生成するTHMはクロロホルムが主で，ジクロロプロモメタンが痕跡程度認められた。フミン酸濃度とTHM生成量および残留塩素濃度との関係をFig.1に示す。Fig.1より，反応後の残留塩素が1mg/ℓ以上存在する範囲において，THM生成量とフミン酸濃度との間に(1)式で示される関係が成立することが分る。

$$[\text{THM}] = 16.9 [\text{C}]^{1.10} \dots\dots\dots (1)$$

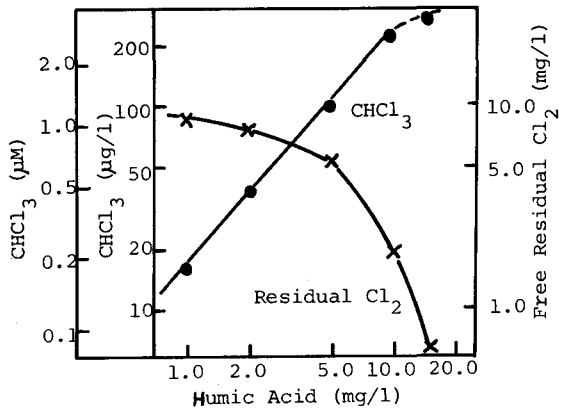
THM；THM生成量 (μg/ℓ)

C；フミン酸濃度 (mg/ℓ)

すなわち，THM生成反応は，丹保が北海道泥炭地水について報告しているのと同様に，前駆物質であるフミン酸濃度のはば1次反応である。

フミン酸濃度を5mg/ℓ，塩素注入量を10mg/ℓとし，pHを4, 7, 10の3条件のもとで生成するTHMの時間変化を求めた結果をFig.2に示す。Fig.2は24時間反応させた時のTHM生成量に対するt時間反応させた時のTHM生成量の比で示してある。この結果，THM生成速度は反応pHにかかわらず，(2)式で示されることが明らかとなった。

$$\left[\frac{\text{THM}_t}{\text{THM}_s} \right] = 0.91 [t]^{0.22} \dots\dots\dots (2)$$



Chlorine dosage 10.0 mg/l, pH 7.0
Reaction time 24hr

Fig.1 Relationship CHCl_3 produced and Humic acid concentration

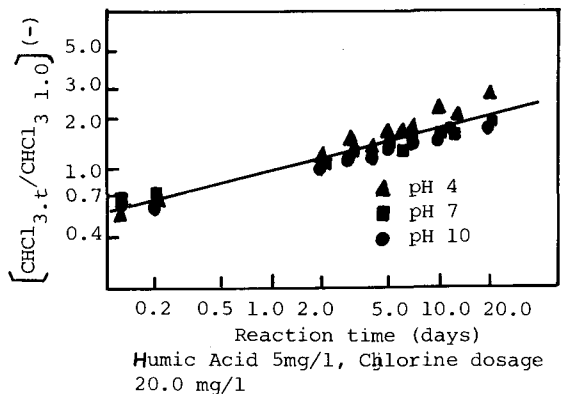
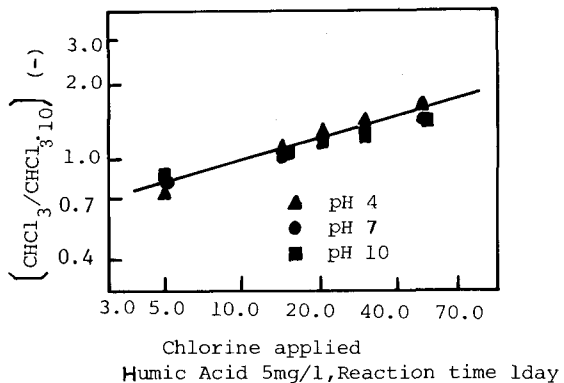


Fig. 2 CHCl_3 producing velocity



Humic Acid 5mg/l, Reaction time 1day

Fig.3 Relationship CHCl_3 produced with chlorine applied

THM_t ; t 日間反応後のTHM生成量 (μg/ℓ)

THM₁₀ ; 1 日間反応後のTHM生成量 (μg/ℓ)

t ; 反応時間(日)

フミン酸濃度を5mg/ℓで一定とし、塩素添加量を変化させて反応させ、24時間反応後に生成したTHM量と塩素添加量との関係を求めた。結果を Fig.3 に示す。なお、Fig.3 は塩素添加量10mg/ℓの条件で生成したTHM量に対する比で示してある。この結果においても反応のpHにかかわらず、THM生成量と塩素添加量との間には、(3)式で示される関係が成立することが明らかとなった。

$$\left[\frac{\text{THM}_{\text{cel}}}{\text{THM}_{10}} \right] = 0.53[\text{Cl}_2]^{0.27} \quad \dots\dots\dots(3)$$

THM_{cel} ; 塩素添加濃度Cl₂(mg/ℓ)におけるTHM生成量(μg/ℓ)

THM₁₀ ; 塩素添加濃度10mg/ℓにおけるTHM生成量 (μg/ℓ)

また、上記の実験結果より反応pHとTHM生成量の関係を求めると Fig.4 のようである。塩素添加量にかかわらず、THM生成量と反応pHは同じ勾配を持つ直線で示され、(4)式が成立する。

$$\left[\frac{\text{THM}_{\text{pH}}}{\text{THM}_7} \right] = 0.04 [\text{pH}]^{1.59} \quad \dots\dots\dots(4)$$

THM_{pH} ; 反応pHにおけるTHM生成量 (μg/ℓ)

THM₇ ; pH 7 におけるTHM生成量 (μg/ℓ)

(1)式~(4)式より、実験に用いたフミン酸のTHM生成量を示す(5)式が得られる。

$$[\text{THM}] = 0.33[\text{C}]^{1.10} [\text{Cl}_2]^{0.27} [\text{pH}]^{1.59} [\text{t}]^{0.22} \quad \dots\dots\dots(5)$$

これらのことより芝生腐葉土より抽出したフミン酸のTHM生成はフミン酸濃度と反応pHに強く支配されることが明らかとなった。

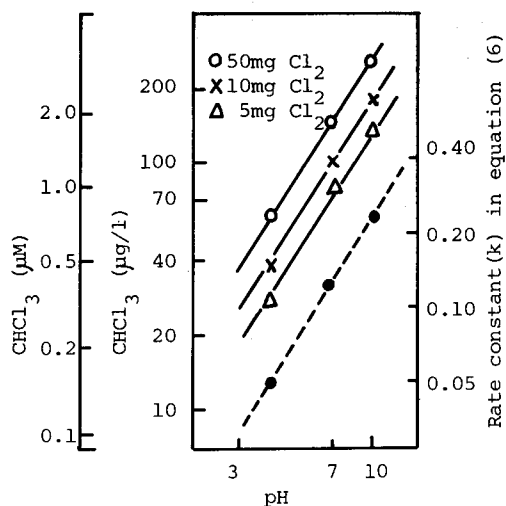
3.2 臭素イオン共存時のTHM生成

フミン酸濃度5mg/ℓの供試水にBr⁻を0~2mg/ℓ

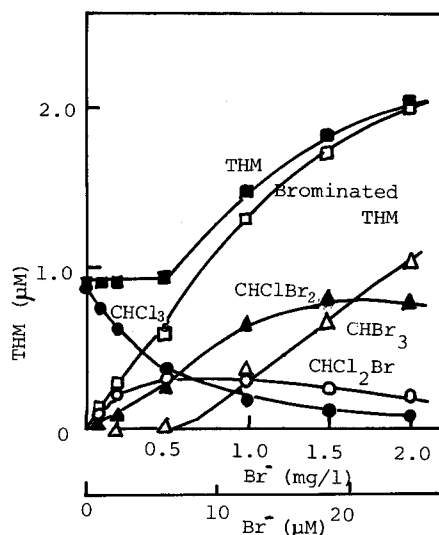
(0~25μM)の範囲で添加し、反応pH 4, 7, 10の

3条件で、塩素添加量10mg/ℓ、反応温度20℃の一定条件で塩素処理した。Fig.5 にpH7の測定結果を示す。なお、pH 4, 10の条件におけるTHMの生成パターンも Fig.5 とほぼ同じである。

供試水中に臭素イオンが存在しない条件ではCHCl₃のみが生成するが、臭素イオンを添加すると臭素イオン濃度の増加につれて、いずれの反応pHにおいてもCHCl₃は減少し、CHCl₂Br, CHClBr₂, CHBr₃が生成し、これらの総量として示す臭素化トリハロメタン生成量が増加する。



Humic Acid 5 mg/l
Fig. 4 Effect of pH to THM produced



Humic Acid 5mg/l, Chlorine applied 10mg/l, pH 7.0, Reaction time 24hr

Fig.5 Effect of Br⁻ to constitutions of THM produced

CHBr₃はBr⁻の増加に伴い指数関係的に増加するがCHCl₂BrはBr⁻が約0.8mg/l(10μM), CHClBr₂は約1.2mg/l(15μM)で極大値を示し, Br⁻がそれ以上になると減少する。

各反応pHでの臭素化THM生成量とBr⁻濃度との関係を示すとFig.6のようであり, (6)式が成立する。

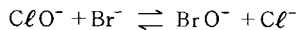
$$[THM_{Br}] = k [Br^-]^{0.86} \dots\dots\dots (6)$$

THM_{Br} ; 総臭素化THM生成量 (μM)

Br⁻ ; Br⁻濃度 (μM)

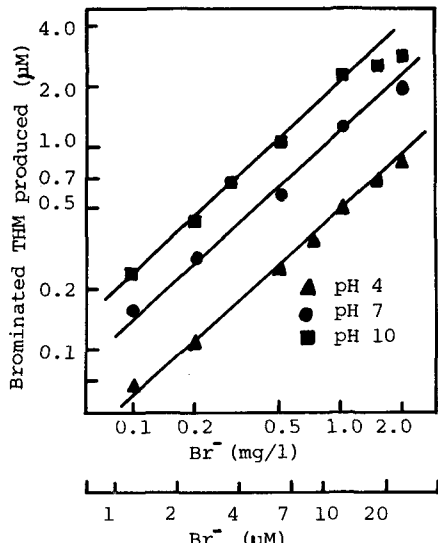
k ; 定数 pH4, 0.05, pH7, 0.13, pH10, 0.22

すなわち, 臭素化THM量は共存するBr⁻のほぼ一次反応として示ることから, その生成機構としては下記の反応によりBr⁻が塩素によって次亜臭素酸または次亜臭素酸イオンに酸化され, これが塩素と同様な反応様式でフミン酸と反応してTHMを生成するものと考えられる。



臭素化THM生成量はBr⁻濃度の増加とともに増加するが, 総THM生成量はあるBr⁻濃度までは増加しない。これはBr⁻の増加とともにCHCl₃が減少し, あたかも減少したCHCl₃がCHCl₂Br, CHClBr₂へ転換するように変化し, その総量が保存されるような反応が進行するためである。しかしながら, pH4で約8μM, pH7で約7.5μM, pH10で約3.5μMのBr⁻濃度になるとCHBr₃が生成し始める。生成THMのうち塩素を含むTHM(CHCl₃, CHCl₂Br, CHClBr₂)とCHBr₃とに区分し, これらの量とBr⁻濃度との関係を示すとTable.1のようである。すなわち, CHBr₃を除いたTHMの合計は, Br⁻濃度に関係なくほぼ一定であり, CHBr₃のみがBr⁻濃度に比例して増加し, 総THM生成量が増加する。したがって, CHBr₃が生成しない条件では, CHCl₂Br, CHClBr₂は競合反応でありその構成比は異なるが, それらの総量は一定になることが明らかとなった。

試料水への添加Br⁻量と生成した含臭素THM中の臭



Humic Acid 5mg/l, Chlorine applied 10mg/l, Reaction time 24hr

Fig.6 Relationship Brominated THM Produced and Br⁻coexist

Table.1 The constitution of THM produced

	Br ⁻ (mg/l)	0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0
pH4	THMcl (μM)	0.27	0.36	0.40	-	0.47	0.50	0.58	0.58	0.54
	CHBr ₃ (μM)	0.0	0.0	0.0	-	0.0	0.02	0.09	0.18	0.40
pH7	THMcl (μM)	0.93	0.92	0.92	-	0.94	-	1.11	-	1.03
	CHBr ₃ (μM)	0.0	0.0	0.0	-	0.0	-	0.36	-	1.07
pH10	THMcl (μM)	1.44	1.36	1.30	1.45	-	1.52	1.52	1.25	1.18
	CHBr ₃ (μM)	-	-	-	-	0.18	-	0.91	1.34	1.70

$$THMcl = CHCl_3 + CHCl_2Br + CHClBr_2$$

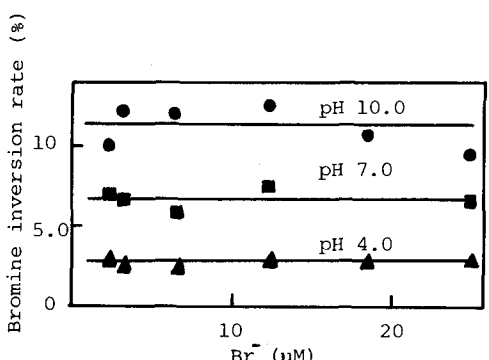


Fig.7 Br⁻ transformation rate to THM

素量との比を臭素化率として求め、これと添加 Br^- 量との関係を Fig.7 に示す。臭素化率は添加 Br^- 量に関係なく、同一 pH 条件ではほぼ一定の値すなわち pH 4 で 2.8%, pH 7 で 6.8%, pH 10 で 10.2% である。同様に Br^- の存在しないときの塩素の THM への転換率を求めると、0.1%~0.5% の値を示し、臭素化率に比べて低いことが分った。このことより、次亜塩素酸や次亜塩素酸イオンより Br^- が塩素により酸化されて生成する次亜臭素酸や次亜臭素酸イオンの方がフミン酸と反応して THM を生成しやすいものと結論づけられる。

Br^- の共存する状態においても THM 生成は、(6)式の定数 k と pH との関係を示す Fig.4 から、クロロホルム生成反応と同じ pH の影響を受けることが明らかである。次亜臭素酸と次亜塩素酸の解離定数の差から、次亜臭素酸の THM 生成能が高いという説明もあるが、pH 4 あるいは 10 という条件での実験結果から考えると必ずしも解離定数の差のみで説明出来ないと思われる。Fig.8 は、フミン酸と塩素との反応過程で脱塩素し、pH を変更させた後の THM 生成状況と脱塩素、pH 調整しない系の THM 生成状況を示したものである。フミン酸と次亜塩素酸（イオン）が反応して THM を生成する反応は、Rook, 富田らが示しているように、大きく 2 つの反応から成り立っていることが Fig.8 より明らかである。すなわち、フミン酸とハロゲンから中間体を生成する反応と中間体から THM を生成する反応であり、前者の反応はハロゲン量に関係し pH に関係しない反応であり、後者の反応はハロゲン量に関係なく pH に関係する反応である。これらのことから、 Br^- の影響は反応 pH と切り離して解析すべきものと考えられる。

フミン酸 5 mg/ℓ, Br^- 濃度 12.5 μM (1 mg/ℓ) で一定とし、添加塩素量 0~15 mg/ℓ (0~210 μM) を変化させた結果を Fig.9 に示す。塩素量が増加すると生成 THM 量も増加するが、ある塩素濃度を越えると逆に THM が減少することが明らかとなった。この現象は CHCl_3 , CHCl_2Br は塩素量に比例して増加するのに対し、 CHClBr_2 , CHBr_3 はある極大値をもって変化し、極大値後減少する割合が CHCl_3 , CHCl_2Br の増加する割合に比して大きいためである。

CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 および CHBr_3 の標準液を塩素処理および臭素処理した結果を Table.2 に示す。また、フミン酸を臭素処理した結果を Fig.10 に示す。

CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 および CHBr_3 は実験条件下において塩素および臭素によって変化しない。フミン

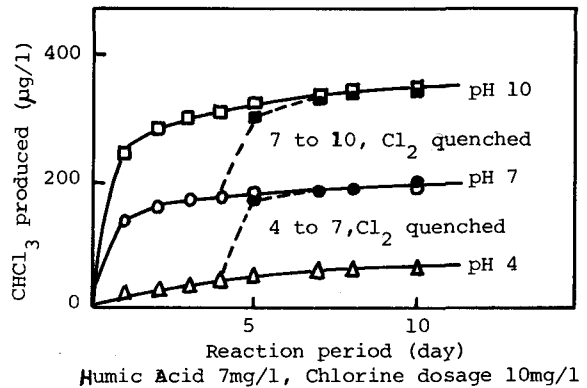


Fig.8 Behaviours of CHCl_3 produced by changing the reaction pH

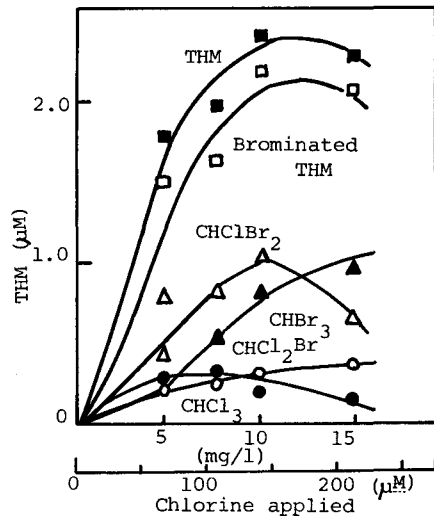


Fig.9 Effect of chlorine applied to constituents of brominated THM produced

Table. 2 Deformation of THM by Chlorine or Bromine

THM initial ($\mu\text{g/l}$)		Halogene applied		THM observed ($\mu\text{g/l}$)			
		Br^- ($\mu\text{g/l}$)	Br_2 (mg/l)	CHCl_3	CHCl_2Br	CHClBr_2	CHBr_3
CHCl_3	100	0	0	100	0	0	0
		500	0	100	0	0	0
		1000	0	100	0	0	0
	500	0	0	500	0	0	0
		500	0	500	0	0	0
		1000	0	500	0	0	0
CHCl_2Br	50	0	0	0	50	0	0
		1000	0	0	50	0	0
		0	10	0	50	0	0
CHClBr_2	200	0	0	0	0	200	0
		1000	0	0	0	200	0
		0	10	0	0	200	0
CHBr_3	500	0	0	0	0	0	500
	1000	0	0	0	0	0	1000
	1500	0	0	0	0	0	1500

(Chlorine applied 10 mg/l, pH 7.0, chlorine contact periods 24hr)

酸の臭素処理で生成する THM は CHBr_3 のみであり、臭素添加量約 $50 \mu\text{M}$ で CHBr_3 生成量が最大となり、臭素添加量が多くなってもそれ以上増加しない。また、残留臭素濃度が低くて最大生成量を示すことも、塩素の場合の THM 生成と異っている。しかし、この最大 CHBr_3 $1 \mu\text{M}$ と同一の CHCl_3 $1 \mu\text{M}$ を生成させるのに必要な塩素量を(3)式より求めると $65 \mu\text{M}$ となり、上記の $50 \mu\text{M}$ とそれほど大きな差はない。また、最大生成量である $1 \mu\text{M}$ は、Fig. 5 に示す Br^- の影響を受けない THM 生成量とも一致している。これらのことより、塩素あるいは臭素のみが存在し、他のハロゲンの影響を受けないようなハロホルム反応は化学量論的に同一のものであると考えられる。しかしながら共存時に、THM 生成量が Fig. 7 に示されるごとく、単一ハロゲンの場合より多くなる理由は明らかでなく、このことについては今後の課題としたい。

4. おわりに

フミン酸をモデル物質として、その THM 生成反応の特性、また臭素イオンが共存するときの臭素イオンの影響について検討し、THM 生成量あるいは THM の構成に関して実験式を提示することができた。しかしながら、その詳細な反応機構の解明に関しては不十分であり、また THM を生成するハロゲン化有機物の挙動・評価についても検討すべき問題が多く残されており、これらについては今後の研究課題としたい。(なお参考文献は紙面の都合で省略した。)

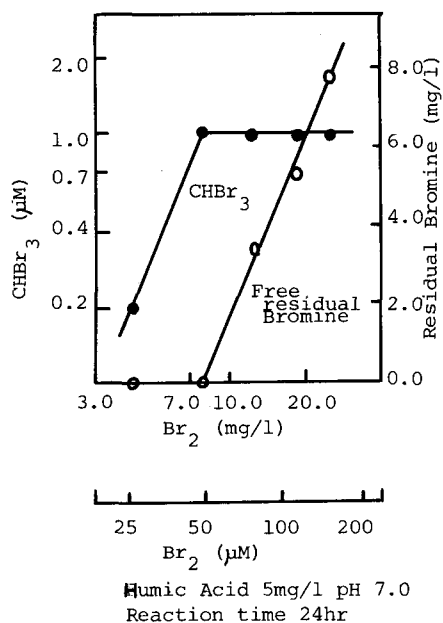


Fig. 10 THM produced by bromination