

(11) 塩素処理による水溶性有機ハロゲン化合物の生成

FORMATION OF HYDROPHILIC ORGANOHALOGENATED COMPOUNDS BY CHLORINATION

相沢 貴子*・真柄 泰基*・金 貴 子**

Takako AIZAWA, Yasumoto MAGARA, Suija KIM

ABSTRACT; The presence of organohalogenated compounds in drinking water supplied by public water supply is the matter of the management of environmental carcinogen. This paper dealt with the behaviour of trihalomethanes (THM), chloralhydrate (CH), trichloroacetic acid (TCA), dichloroacetic acid (DCA) which are considered the final products of the reaction between organic substances and chlorine in water purification process.

Both of THM and TDOX (sum of CH, TCA and DCA) present about 15% of Total Organic Halides (TOX) in tap water. The formation of CH, TCA and DCA as well as that of THM are affected by the reaction conditions such as chlorine concentration, pH, reaction time and temperature. CH was confirmed to the chlorinated intermediate in the course of organochlorinate formation reaction, and CH produced TCA in neutral pH range or chloroform in high pH range by the hydrolysis of itself. TCA produced DCA by dechlorination of itself. But there were observed the presence of other intermediates of DCA than TCA in the experiment.

KEYWORDS; Water chlorination, Hydrophilic organochlorinated compounds, Chloral hydrate, Dichloroacetic acid, Trichloroacetic acid, Trihalomethane, Total organic halides.

1. はじめに

近年、浄水処理過程で生成するトリハロメタン (THM) の発癌性が指摘されて以来、塩素処理によって生成する有機ハロゲン化合物の生体影響が問題となっている¹⁾。THM に関しては、生成機構、毒性および低減化対策等、我が国¹⁾をはじめ諸外国²⁾でも多方面に亘る研究が行われているが、THM 以外に生成する多くの有機ハロゲン化合物の存在については全有機ハロゲン化合物 (TOX) の測定によって確認されているものの¹⁾それらを構成している有機ハロゲン化合物の種類とその存在量についてはほとんど把握されていない。

一方、水道水中の有機ハロゲン化合物に対する安全性の論議をする場合には、TOX という総括的な指標で評価するのみではなく、それを構成している物質個々についての毒性情報を得て適切な低減化対策を考えることも必要である。

TOX を構成する有機ハロゲン化合物の研究に関して、Uden³⁾はフルボ酸水溶液の塩素処理を行うと、THM 以外に水溶性有機ハロゲン化合物である抱水クロラル (CH)、ジクロロ酢酸 (DCA)、トリクロロ酢酸 (TCA) が多量に生産することを報告している。また、杉野⁴⁾は、これらの化合物を ECD 検出器を付設したガスクロマトグラフィーで測定する方法を提示しており、大丸⁵⁾らも GC-MS 法で水道水中のこれらの濃度を測定した結果、その合計量は THM 量に匹敵すると報告している。

筆者らは水道水中の安全性確保の観点から塩素処理によって生成する有機ハロゲン化合物の生成特性と処理技

* 国立公衆衛生院 Dept. Sanitary Eng., Institute of Public Health,

** 韓国 暁星女子大学 Gyosei Woman's University

術に関する研究を行っている。THMは低沸点物質で、かつ水に対して不溶性であることからそれらの性質に応じた処理対策が実施されている。^{1), 2)} 一方、CH、DCAおよびTCA等は親水性物質で、かつ不揮発性であるので、その処理対策もTHMとは異なる方法で行う必要がある。また、処理対策を確立するには、それらの化合物の生成原因物質や生成要因を把握したうえで行った方が効率的である。そこで、本研究では、フミン酸を対象に塩素処理を行い、水溶性有機ハロゲン化合物の測定法の検討と生成要因ならびに生成機構に関する基礎的検討を行うことにした。

2. 実験方法

2.1 試薬

エーテル：残留農薬分析用ジエチルエーテル（和光純薬）

n-ヘキサン：残留農薬分析用n-ヘキサン 300（和光純薬）

精製水：イオン交換－活性炭吸着－限外濾過－紫外線照射の処理水を石英製二段蒸留器を用いて蒸留したもの。

塩素水：さらし粉（特級）に濃塩酸を添加して発生させた塩素ガスを硫酸のトラップを通して洗浄後、水に塩素ガスを溶解し作製した。

ジアゾメタン溶液：水酸化ナトリウム溶液（20%）にN－メチルーN－ニトロソグアニジン（アルドリッチ）を加えてジアゾアルカンガスを発生させ、これをエーテルに吸収させた。

フミン酸溶液：芝生の堆肥から抽出、精製したフミン酸を用い、これを0.1N水酸化ナトリウム溶液で溶解したものを1N硫酸でpHを7に調製し、精製水で希釈してから使用した。

THM標準原液：クロロホルム、ジクロロブロモメタン、ジブロモクロロメタン、ブロモホルム混合標準原液、各々1000mg/l（関東化学）

CH、DCA、TCA標準原液：各々特級試薬を残留農薬分析用エタノール（和光純薬）に溶かし、各々1000mg/l溶液とした。

TOX測定用粒状活性炭：100～200メッシュの粒状活性炭（ドーマン）

その他の試薬については、各々最高のグレードのものを使用した。

2.2 塩素処理

試料水を条件温度で恒温にしたのち、ビーカーに適量分取し、スターラーで攪拌しながら塩素水を条件濃度になるように注入する。直ちに、0.1N硫酸および水酸化ナトリウム溶液で条件pHに調整する。これをガラスびんに入れ密栓し、条件温度の恒温槽で条件塩素接触時間、塩素と反応させる。時間経過後、0.1M亜硫酸ナトリウム溶液で脱塩素を行う。

2.3 TOX測定

TOX計の測定モジュール（Dohrman型AD-2）の試料容器流出口にTOX測定用粒状活性炭40mgを入れたガラスカラム（2×50mm）2本を直列に連結し、上部より炭酸ガスで加圧しながら3ml/分の流速で試料水を通水し、水中の有機ハロゲン化合物を吸着させる。ついで、活性炭カラムに0.82N硝酸カリウム溶液を2ml/分で1分間通水し、活性炭中の塩素イオンを除去する。TOXを吸着した活性炭をTOX計（Dohrman型DX-20）の試料導入部のサンプルポートに乗せ、自動的に熱分解炉に入れ、TOXを分解させる。TOXは分解してハロゲン化水素となるので、マイクロクロメーターを用いた銀滴定により塩素イオン量として測定する。

2.4 ガスクロマトグラフ条件

装置：GC-7A（島津製作所） 検出器：ECD（⁶³Ni）

カラム：20% シリコンDC-550/Chromosorb W, AW-DMCS（60～80 mesh）φ3mm×2m ガラスカラム

温度：注入口180℃、カラム120℃、検出器150℃

キャリアーガス：N₂ガス、60ml/分

試料注入量：2 μl

2.5 GC-MS条件

装置：JEOL JMS-DX300（日本電子） 検出器：EI70ev
カラム：20% シリコンDC-550/Chromosorb W, AW-DMCS（60～80 mesh）φ 2.6mm×3m ガラスカラム
温度：注入口 160℃， カラム 120℃
キャリアガス：N₂ ガス， 55 ml/分

2.6 水中の THM, CH, DCA および TCA の系統分析法の改良

水道水中から有機ハロゲン化合物中が検出される場合には、概ね THM が含まれる。¹⁾したがって、CH, DCA, TCA 等の水溶性有機ハロゲン化合物の測定法は、THM も同時に系統的に測定できるフローであることが望ましい。

杉野ら⁴⁾の確立した分析法の概略は Fig. 1 のようである。すなわち、分液ロートに試料水 50ml を入れ、0.5M 亜硫酸ナトリウム溶液 0.5ml を添加し、硫酸ナトリウム（無水）2.5g を添加したのち、n-ヘキサン（5ml×2回）で THM 等を抽出する。つぎに、水層に硫酸（1+1）3ml を添加して pH を約 0.6 とし、エーテル（10ml×3回）抽出し、そのうちの 5ml を CH 測定用に、残液を DCA と TCA の分析に使用する。また、DCA と TCA はエーテル層を緩衝液（pH 7.6, 10ml×2回）で振りまぜ、水層にこれらを逆抽出したのち、水層に硫酸を加え、さらにエーテルで抽出し、脱水後、メチル化し、ガスクロマトグラフィーで測定する。各標準原液を精製水で希釈して作製した標準水溶液（各々 20 μg/l）を用いて杉野らの方法を追試してみたところ、Table 1 の No 2 に示すように THM と CH は 90% 以上の回収率が得られたが、Table 2 の No 4-2 に示すように TCA の回収率は約 50% であり、また、DCA はガスクロマトグラム上に DCA の保持時間と一致する位置に妨害物質のピークが出現したために測定不能であった。これらの測定上の問題は溶媒抽出操作時の pH が適正な範囲にないことと、使用する試薬中に不純物が含まれているために、これが溶媒に抽出されてガスクロマトグラム上に妨害ピークとして出現したと推察されたので、適正な測定操作法について検討することにした。

精製水（pH 6.5）に標準水溶液を加え、さら

Table - 1 Relationship between extraction pH and recoveries of THM and CH

Flow No.	Analytical procedure	pH	Recoveries (%)	
			THM	CH
1	0.1M Na ₂ SO ₃ 0.5ml → n-Hexane Extract Water layer → Ether Extract	4.6	90	100
2	0.5M Na ₂ SO ₃ 0.5ml → n-Hexane Extract Water layer → Ether Extract Sugino's Method	5.8	90	97
3	0.1M Na ₂ SO ₃ 0.5ml → n-Hexane Extract Water layer → 0.1N NaOH → Ether Extract	9.9	90	48
4	0.5M Na ₂ SO ₃ 0.5ml → n-Hexane Extract Water layer → H ₂ SO ₄ → Ether Extract Sugino's Method	0.6	—	100

Table - 2 Relationship between extraction pH and recoveries of THM and TCA

Flow No.	Analytical procedure	pH	Recoveries (%)	
			DCA	TCA
1- 1	0.1M Na ₂ SO ₃ 0.5ml → n-Hexane Extract → Ether Extract (CH Sample) Water layer → Ether Extract	3.5	44	12
1- 2	0.1M Na ₂ SO ₃ 0.5ml → n-Hexane Extract → Ether Extract (CH Sample) Water layer + HCl → Ether Extract	<0.5	88.6	97.2
4- 1	0.5M Na ₂ SO ₃ 0.5ml → n-Hexane Extract Water layer → H ₂ SO ₄ → Ether Extract	0.6	100	86.5
4- 2	0.5M Na ₂ SO ₃ 0.5ml → n-Hexane Extract Water layer → H ₂ SO ₄ → Ether Extract Ether layer → Phosphate Buffer Extract + H ₂ SO ₄ → Ether Extract Sugino's Method	<0.5	N*	48
1- 3	0.1M Na ₂ SO ₄ 0.5ml → n-Hexane Extract Water layer + NaOH → Ether Extract	7.3	0	0

* N : Data cannot be obtained by many unexplained peaks

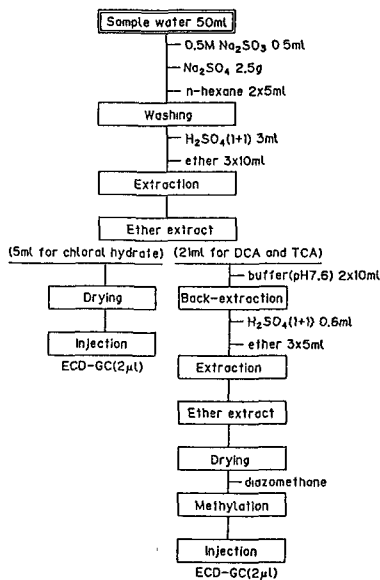


Fig.- 1 Analytical procedure of CH, DCA, and TCA by Sugino's method.

に脱塩素用の亜硫酸ナトリウムを添加すると、0.5M 0.5ml添加によってpHは8.5に、0.1M 0.5ml添加によってpHは7.5に上昇した。これをn-ヘキサン抽出を行い、水層のpHを測定したところ前者は、Table 1のNo.2に示すように5.8に、後者は、Table 1のNo.1に示すように4.6に低下した。つぎにpHを調整しないままエーテル抽出を行ったところ、pHは前者が4.0に、後者は3.5に低下した。また、この抽出条件時のTHMとCHの回収率はTable 1のようであり、THMは両抽出条件ともに約90%となったが、CHはpH4.6では100%、pH5.8では若干低下し97%となった。DCAとTCAの回収率はTable 2のようであり、pH3.5の抽出条件(No.1-1)では回収率は非常に低い結果となった。つぎに、杉野らの方法に従い、供試水に0.5M 亜硫酸ナトリウム0.5mlと硫酸ナトリウム2.5gを添加した後n-ヘキサン抽出後の水層に酸を加えてpHを約0.6にしエーテル抽出した時のCHの回収率はTable 1のNo.4に示すように良好であり、同一条件におけるDACとTCAの回収率もTable 2のNo.4-1に示すように約90%となった。しかし、エーテル層に抽出される極性妨害物質を除去するために行うリン酸緩衝液による逆抽出とエーテル抽出操作を行うと、Table 2のNo.4-2のようにTCAの回収率の低下と妨害ピークによってDCAの測定が不能であった。この妨害ピークはリン酸緩衝液に使用する試薬中に含まれる不純物によるものと考えられるので、リン酸緩衝液抽出は行わない方法を検討した。

n-ヘキサン抽出後の水層のpHを約7に調整した後にエーテル抽出を行うとCHは90%以上の回収率が得られるが、DCAとTCAの回収率はTable 2のNo.1-3に示すように、エーテル層中にはこれらの物質は抽出されない。したがって、n-ヘキサン抽出後の水層のpHを7としてからエーテルでCHならびにDCAおよびTCAの妨害物質を抽出し、さらに水層に残留したDCAとTCAをpH0.5以下の強酸性下で再びエーテル抽出する方法に変更したところTable 2のNo.1-2に示すような良好な回収率が得られた。

Fig. 2は新たに確立したTHM、CH、DCA、TCAの系統分析法を示し、Table 3には回収率と測定精度を示す。Table 3の結果より以下の測定ではこの方法に従った。

Table 3 Recoveries of THM CH TCA and DCA by new analytical method

compound	Amounts added $\mu\text{g/l}$	n	recovery (%)	C.V. (%)
CHCl_3	40	5	95.3	1.1
CHCl_2Br	20	5	94.3	1.3
CHClBr_2	80	5	97.3	1.5
CHBr_3	400	5	100.0	0.8
$\text{CCl}_3\text{CH}(\text{H}_2\text{O})$	20	5	97.5	1.5
CHCl_2COOH	20	5	98.3	2.8
CCl_3COOH	20	5	97.7	3.5

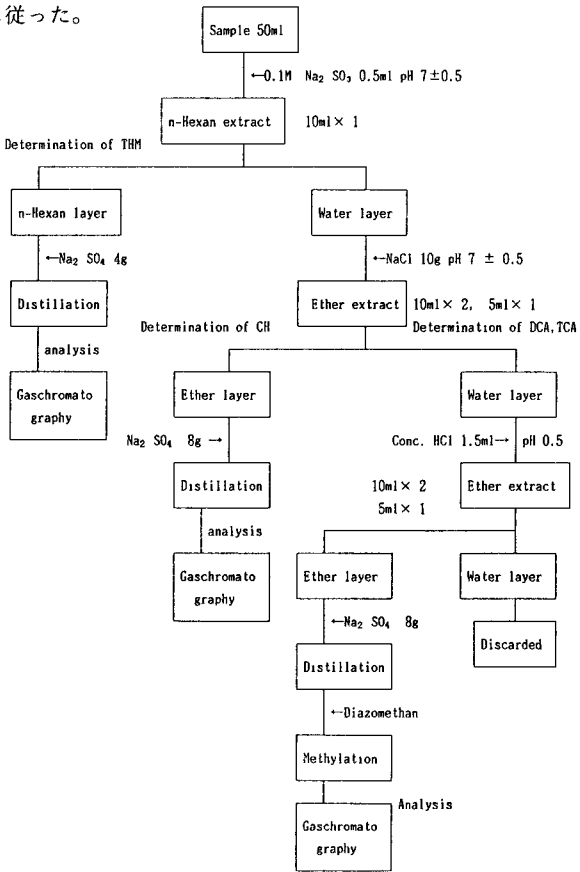


Figure 2 Analytical procedure of THM, CH, TCA and DCA by new method

3. 結果および考察

3.1 浄水処理過程における有機ハロゲン化合物生成量の変化

給水栓水中の有機ハロゲン化合物濃度の実態調査を実施した。Fig. 3は調査結果を示す。試料採取は冬期で低水温時であったが、クロロホルムを主体とするTHMが20.3 $\mu\text{g/l}$ 検出された。一方、CHは4.7 $\mu\text{g/l}$ 、DCAは7.3 $\mu\text{g/l}$ 、TCAは12.7 $\mu\text{g/l}$ 検出され、これらの総量(以下TDOXと略す)は24.7 $\mu\text{g/l}$ となることから給水栓水中には総THM量とほぼ等しい水溶性の有機ハロゲン化合物が存在していることになる。

また、これと同時に測定したTOX濃度は90.5 $\mu\text{g/l}$ であり、TOXに占める総THMとTDOXの存在比を塩素換算して求めると各々、14.5%と14.0%になる。

つぎに、浄水処理過程における、これらの有機ハロゲン化合物の生成状況を調査した。調査の対象とした浄水場の処理フローと滞留時間および調査結果を Fig. 4 に示す。THM、CH、DCA、およびTCAは原水中には存在していないが、前塩素処理によって急速に生成され、浄水場内の滞留時間である2時間20分までは生成量はあまり変動しない。24時間の各化合物生成能は2時間20分のそれより1.5倍ほど増加するので、浄水場から送水距離の長い給水栓では各化合物の生成量が高まることになる。

3.2 有機ハロゲン化合物の生成特性

THMやTOXは前駆物質となる有機物の質や量、pH、水温等の環境因子の影響により生成量が変化する。Fig. 4 に示すように、浄水処理過程におけるTDOX生成量はTHMやTOXのそれとほぼ同じ傾向で挙動している。そこで、水道原水中に主な有機ハロゲン化合物であるフミン酸溶液をモデル物質として、TDOXの生成におよぼす因子の影響を明らかにする一方、THMやTOXの生成特性との比較も行うことにした。

(A) 反応時間の影響

フミン酸濃度を2mg/l (TOC=1.88mg/l) として、塩素注入量20mg/l、pH 7.0、反応温度20℃の各条件で反応時間を0～120時間まで変化させて有機ハロゲン化合物生成量の経時変化を調べた。

Fig. 5 は各化合物ならびにTOXと反応時間の関係を示す。1時間の反応でTCA、DCA、THM（この場合生成するのはクロロホルムのみである）およびTOXはかなりの量が生成した。また、各化合物の生成量は時間の経過に従って増加し、CHとDCAは24時間の反応で最大生成量に到達したが、クロロホルム、TCAならびにTOXは24時間までは急速に生成量が増加し、その後は生成量が徐々に増加する傾向がみられた。また、実験条件下において、生成した有機ハロゲン化合物の中ではTCA生成量が最も多く、次いで、THM、DCA、CHの順となり、反応時間が120時間の時のTOX

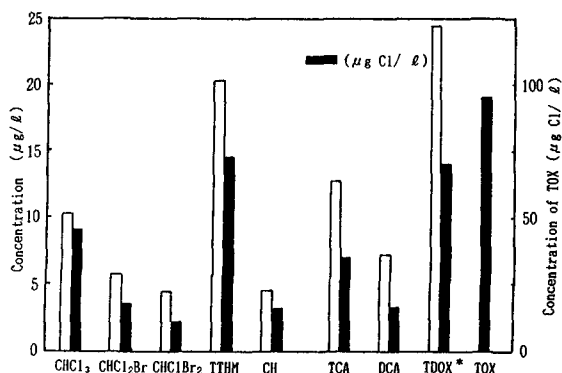


Fig. 3 Concentration of organo halogen compounds on tap water

* TDOX = $\text{CHCl}_3 + \text{CH} + \text{TCA} + \text{DCA}$

Sampling Date : 1986.1.18, Water Temp. : 12℃, Re- Cl_2 : 0.5ppm

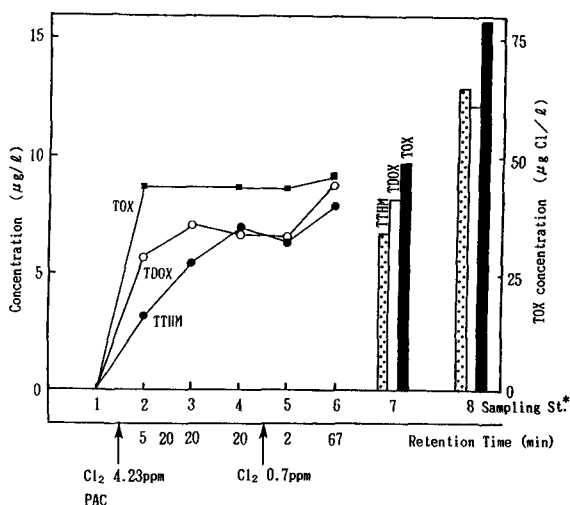


Fig. 4 Organo halogen compounds concentration at water treatment processes

* 1 : raw water, 2 : water in rapid mixing tank, 3 : effluents from Sedimentation tank, 4 : rapid sand water, 5 : finished water in clear water well, 6 : water in reservoir

7 : raw water reacted Chlorine 5mg/l at pH 7, Temp 20℃, 2hr 20min

8 : raw water reacted Chlorine 5mg/l at pH 7, Temp 20℃, 24hr

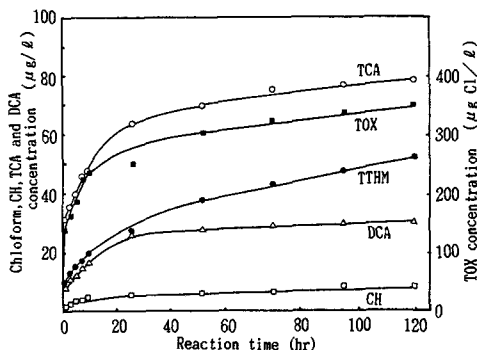


Fig. 5 Effect of Chlorine contact time on Chloroform, CH, TCA, DCA and TOX formation

Conditions : Initial Humic acid 2mg/l, Chlorine 20mg/l
pH 7 and Temperature 20℃

生成量に占める存在比はTCAが14.8%，THMは13.1%となり，TDOXは約21%にも達した。

(B) 塩素注入量の影響

Fig. 6 はフミン酸 2mg/l 溶液に塩素濃度条件を変化させて塩素処理を行った時の各化合物生成量の変化を示す。供試水の塩素消費量は約 2.5mg/l であり，遊離残留塩素濃度の増加に伴い各々の化合物の生成量が増加した。とくにTCA生成量に及ぼす塩素注入量の影響が著しい。

(C) pHの影響

フミン酸溶液の pH を変化させて塩素処理を行うと，Fig. 7 に示すように TOX と CH は低 pH 領域で，また THM は高 pH 領域で生成量が増加した。これは塩素の化学形態が pH によって変化するので，低 pH 領域でハロゲン化反応が進行しやすいと考えられる⁶⁾。また，THM は塩素化中間体が加水分解することによって生成されるので高 pH 領域の方が生成量が多い⁶⁾。一方，Miller ら⁷⁾ はクロロ酢酸類は低 pH 領域の方が生成量が多く，pH が上昇するほどその生成量は減少すると報告しており，本実験によっても同様の結果が得られた。

(D) 温度の影響

各々の化合物の生成に及ぼす反応温度の影響について実験した。その結果は Table 4 に示すように，TOX 生成量は反応温度の影響をあまり受けないが，それを構成する化合物は 4℃ 条件の生成量と 37℃ 条件の生成量を比較すると THM で約 3.5 倍，他の化合物で約 2 倍ほど高温時の生成量が増大し，37℃ における TOX に占める THM の比率は約 15% であるのに対して，TDOX の比率は 31% にも達した。したがって，水温の上昇する夏期には，浄水ならびに給配水施設内において，THM のみならず TDOX も増加するものと考えられる。

3.3 有機ハロゲン化合物の生成機構

有機ハロゲン化合物の生成機構に関して Rook⁸⁾ はフルボ酸の分解生成物であるレ

ゾルシノールの塩素化反応経路を Fig. 8 のように提示している。Fig. 8 より，塩素化中間体(I)～(Ⅳ)の塩素付加反応，酸化反応および加水分解反応の進行と開裂の程度によって最終反応生成物としてクロロホルム，DCA，TCA が生成されると推察される。

また，Bellar ら⁹⁾ はクロロホルムの中間体としてクロラルを推定しており，Kaiser ら¹⁰⁾ もクロラルを pH 4，70℃ の条件で保つとクロロホルムに変化することを報告しているが定性的な情報しか示していない。有機ハロゲン化合物の生成機構や低減化対策を考えるうえで塩素化中間体の存在は無視できない。そこで，CH を有機ハロゲン化合物の塩素化中間体とみなし，水温，pH 等の影響因子による変化を定量的にとらえることにした。

(A) CH から TCA の生成

実験は，pH 7 に調整した 20 μg/l の CH 水溶液を密栓満水状態で，4，20，37℃ の条件で静置し，経時的に CH

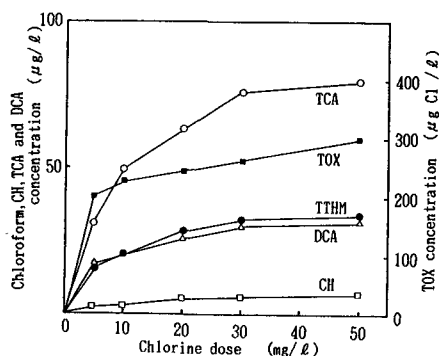


Fig. 6 Effect of Chlorine dose on Chloroform, CH, TCA, DCA and TOX formation
Conditions : Initial Humic acid 2mg/ℓ, reaction time 24hr, pH 7 and Temperature 20 °C

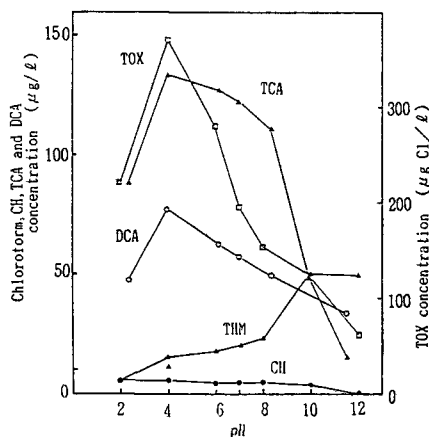


Fig. 7 Effect of pH on Chloroform, CH and TOX formation
Condition : Initial Humic acid 2mg/ℓ, Chlorine 20mg/ℓ
Reaction time 24hr and Temperature 20 °C

Table 4 Effect of reaction temperature on TOX:THM,CH,TCA and DCA (as Cl) ratio

Reaction Temp (°C)	TOX (μg/l)	THM/TOX (%)	CH/TOX (%)	TCA/TOX (%)	DCA/TOX (%)	TDOX/TOX (%)
4	239.4	4.3	1.3	11.9	4.2	17.4
10	237.4	5.4	1.4	12.9	4.3	18.5
20	244.0	10.1	1.6	15.5	5.2	22.3
37	251.5	15.5	2.7	19.7	8.5	30.9

濃度を測定した。その結果、温度が高く、かつ時間が長いほどCHの分解が進行した。

また、ガスクロマトグラムで得られた分解生成物の保持時間はメチル化したTCA (TCAM) のそれと一致したので、これをGC-MSで同定した。Fig. 9-1はpH 7.0、20℃で10日間CH溶液を静置したものをメチル化した時のマスプロマトグラムを示す。CHの保持時間は1.5分であるが、CHの静置によって5.5分の保持時間の位置にピークが出現した。さらに、この溶液をCH、DCAメチル、TCAメチルに特徴的なフラグメントイオンである(m/z: 82)(m/z: 83)(m/z: 117)⁵⁾の各イオンを用いてマスフラグメント分析を行ったところFig. 9-2の結果を得た。5.5分の保持時間の位置に出現したピークは(m/z: 117)に大きなフラグメントイオンピークがあるので、TCAMであると考えた。そこで、確認のためにマススペクトラムも測定し、試料についてFig. 9-3及び標準液についてFig. 9-4のマススペクトラムを得た。Fig. 9-3とFig. 9-4は良く一致することから、CHを実験条件下で静置することによって生成する物質はTCAであるものとする。

CHからTCAが生成する反応に及ぼす静置温度と静置時間の影響をTable 5に示す。Table 5の結果は静置温度と静置時間の増加に伴いTCAの生成量は増加するが、完全にTCAには変化していないことを示している。系内の全Cl量は静置時間の経過に伴い減少しており、CHからTCA以外の化合物が生成しているものと予想される。

CHがTCAに変化する反応は塩素による酸化反応か、または加水分解反応によるものかを確認するための実験を行った。実験は、CH 10 µg/l 水溶液に塩素水を1、10、100 mg/l添加し、pH 7.0、20℃の条件で静置した。Table 6はCHの残存率と静置時間の関係を示す。Table 6は残留塩素濃度が高く

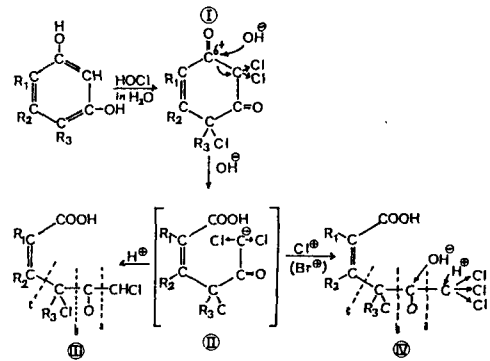


Fig. 8 Concentration of organo-halogen compounds formation pathways of resorcinol proposed by Rook

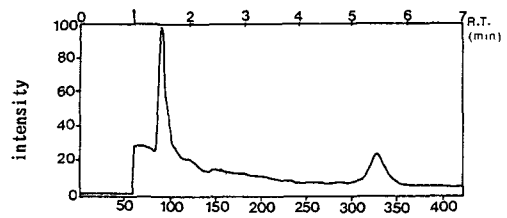


Fig. 9-1 Mass chromatogram of CH degradation product (pH 7.0)

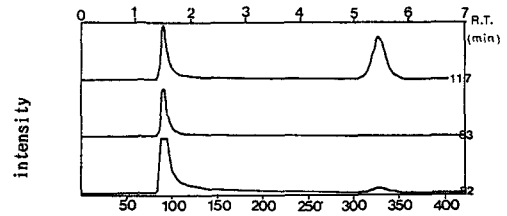


Fig. 9-2 Mass fragmentogram of CH degradation product (pH 7.0)

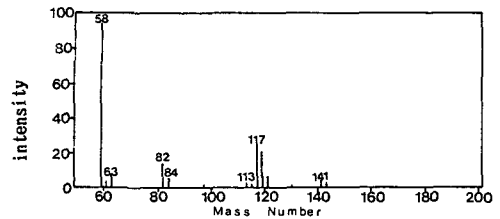


Fig. 9-3 Mass spectrum of CH degradation product (pH 7.0)

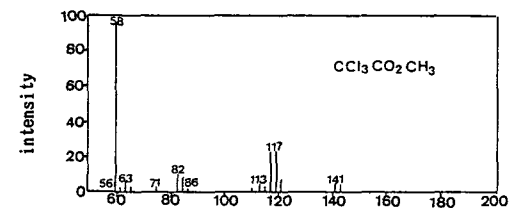


Fig. 9-4 Mass spectrum of TCAM standard solution

Table 5 Effect of chloral hydrate degradation and TCA formation on temperature at pH 7.0

Temp.	4℃		20℃		37℃	
Strage (Day)	CH (µg/l)	TCA (µg/l)	CH (µg/l)	TCA (µg/l)	CH (µg/l)	TCA (µg/l)
0	16.0	0.0	16.0	0.0	16.0	0.0
1	13.3	1.0	13.3	1.0	13.3	1.3
2	12.5	1.3	12.0	2.0	11.5	2.9
3	12.1	1.7	10.9	2.7	9.6	4.3
5	11.5	1.9	8.9	4.8	7.7	6.2

てもCHの分解量は少なく、また、塩素水を添加しない条件でもCHが減少するので、CHがTCAに変化するのは酸化作用ではなく、加水分解によるものと考えられる。

(B) CHからクロロホルムの生成

加水分解反応にはpHが大きな影響を及ぼす。そこで、CH10 μ g/l水溶液をpH4, 7, 10に調整してから20℃で静置し、経時的にCHの現存量を測定した。その結果、pH4の条件ではCHは72時間経過してもほとんど変化しないが、pH10の条件では約24時間で完全に消失した。

また、分解生成物のガスクロマトグラム上のピークの保持時間はクロロホルムのそれと一致したのでGC-MSによる確認を行った。Fig. 10-1にはCHを7日間、バイアルに保存し、その気相の一部をGC-MSで測定した時のマスクロマトグラムの結果を示す。また、Fig. 10-2はこの時に生成した分解生成物のマスペクトラムを示し、Fig. 10-3はクロロホルム標準液のマスペクトラムを示す。Fig. 10-2とFig. 10-3のマスペクトラムはよく一致していることから、pH10の条件下ではCHは加水分解されてクロロホルムに変化することが明らかとなった。また、pH10の条件下におけるCHからクロロホルムへの変化に及ぼす静置温度の影響はTable 7のようであり、水温が高い方が加水分解速度が速い。

(C) TCAからDCAの生成

TCAの水中における変化を調べる目的でTCA 20 μ g/lの水溶液をpH7.0の条件で各々4℃、20℃で静置し、経時的にTCA濃度を測定した。実験結果は、Table 8に示す。TCAはCHほどではないが分解し、20℃で12日間に20%程度減少した。この分解生成物をメチル化した時のマスクロマトグラムはFig. 11-1のようであり、静置時間が5.5の位置に出現するTCAMのピークの一部が保持時間3.4分

Table 6 Relationship between chloral hydrate residual rate and chlorine dose

Chlorine dose (mg/l)	0	1	2	10	100
Storage (hr)	Residual rate (%)				
0	100	100	100	100	100
3	87.0	86.0	89.0	89.0	86.0
6	80.0	81.0	86.0	86.0	86.0
24	68.0	70.0	78.0	78.0	81.0
48	62.5	71.0	75.0	75.0	78.0
72	59.5	71.0	75.0	75.0	78.0

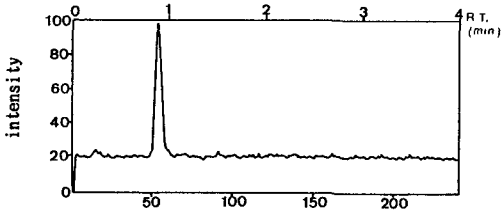


Fig.10- 1 Mass chromatogram of head space gas of stored CH standard solution (pH 10)

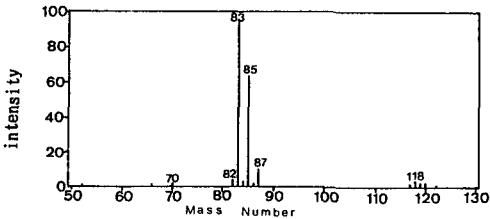


Fig.10- 2 Mass spectrum of CH degradation product

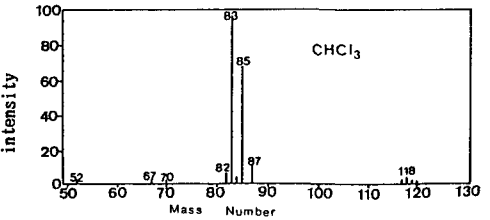


Fig.10- 3 Mass spectrum of chloroform standard solution

Table 7 Effect of chloral hydrate degradation and chloroform formation on temperature at pH 10.0

Temp. (℃)	4		20	
Storage (hr)	CH (μ g/l)	CHCl ₃ (μ g/l)	CH (μ g/l)	CHCl ₃ (μ g/l)
0	10.0	0.0	10.0	0.0
3	5.8	3.6	3.9	5.3
8	4.4	4.9	1.5	7.5
24	0.0	8.3	0.0	9.2

Table 8 Effect of temperature and storage on TCA degradation and DCA formation at 7.0

Temp. (℃)	4	20
Storage (day)	Residual rate (%)	
0	100	100
3	100	91.2
5	94.7	91.0
12	90.0	79.2

のDCAMの保持時間の位置に変化した。また、2.3分の保持時間に出現したピークはエーテルの酸化物であった。また、Fig. 11-2は(m/z:82)(m/z:83)(m/z:117)の各イオンを用いてマスフラグメント分析を行った結果を示す。3.4分の保持時間を持つピークは(m/z:83)に大きなフラグメントピークを持ち、さらに、Fig. 11-3のマススペクトラムとFig.11-4のDCAM標準液のマススペクトラムはよく一致することからTCAは脱塩素されてDCAに変化することが明らかとなった。また、DCAはさらに脱塩素するものと予想して、同様な実験を行ってみたが顕著な変化は認められなかった。

以上の実験の結果は塩素処理でCHが生成されれば、残留塩素が存在しなくともpHおよび水温の変化や滞留時間の影響を受けてTCAやDCAが増加することを裏付けたものである。

(D) フミン酸の塩素処理によるCH、DCA、TCAおよびクロロホルムの生成

実験はフミン酸10mg/l溶液に塩素添加量100 mg/l、20℃、pH 7、反応時間3時間の条件で塩素処理を行い、反応時間経過後に脱塩素を行ってから供試水の1/2を用いて各化合物の濃度を測定した。また、残りの1/2の供試水はさらに半分に分け、一部はそのままpH 7.0で、残りはpH 10に調整し、20℃で24時間静置してから、各化合物の濃度を測定した。

Table 9には脱塩素直後の各化合物の濃度を100％として、pH 7とpH 10の24時間後の各化合物の濃度比を算出した結果を示す。pH 7の条件ではCHはもとの濃度より13％減少したが、TCAとDCAは約2倍、クロロホルムは約1.1倍増加した。また、脱塩素後にpHを7から10にするとCHは完全に消失し、それに相当する分だけクロロホルムが増加した。また、TCAは若干減少し、DCAもわずかに増加しているが、TCAがDCAに変化したものか、または測定誤差によるものかについては判断できなかった。

以上の実験結果より、塩素処理によって生成したCHはpH 7の条件ではTCAやDCAの中間体になり得ると考えられるが、物質収支が成立しないことから、TCAやDCAの中間体はCH以外にも存在しているものと考えられる。また、CHはpHが高い条件ではハロホルム反応のクロロホルム中間体として位置づけられ、これが加水分解されることによってクロロホルムが生成すると考えられる。

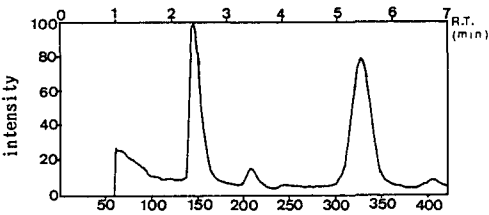


Fig.11- 1 Mass chromatogram of TCA degradation product (pH 7)

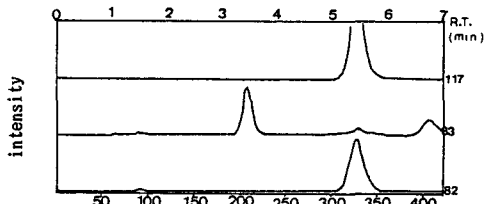


Fig.11- 2 Mass fragmentgram of TCA degradation product (pH 7)

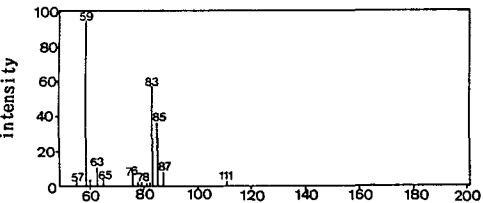


Fig.11- 3 Mass spectrum fo stored TCA standard solution
Conditions : Storage 20 days , pH 7 at 20 ℃

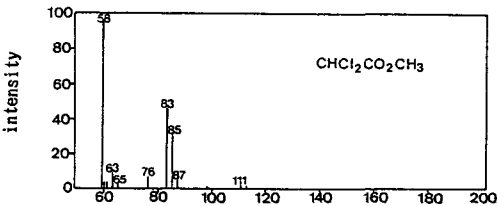


Fig.11- 4 Mass spectrum fo DCAM standard solution

Table 9 Ratio of compounds with respect to pH change after dechlorination

pH	CH	DCA	TCA (%)	CHCl ₃
7→ 7	87	176	199	107
7→10	0	102	97	205

4. 結 論

水中に広く存在する有機物の塩素処理によって生成する有機ハロゲン化合物のうち、最終生成物の一つと考えられる THM、CH、TCA、DCA に注目して実験を行った結果、以下のような結論を得た。

- (1) 浄水処理過程の塩素処理によって揮発性の THM と親水溶性の CH、TCA、DCA が生成する。給水栓水中の TDOX 生成量は総 THM 生成量とはほぼ等しいか、それ以上であり、TOX に占める比率は、各々 15% 程度である。
- (2) CH、TCA、および DCA 生成反応は THM や TOX と同様に、塩素注入量、pH、塩素接触時間、水温等の影響を受ける。
- (3) CH は有機ハロゲン化合物生成反応の塩素化中間体であり、加水分解反応によって中性 pH 領域では主に TCA に、高 pH 領域では主にクロロホルムに変化する。また、高 pH 領域では、クロロホルムの塩素化中間体は CH であるが、中性 pH 領域においては、TCA の塩素化中間体は CH 以外にも存在していると考えられることから、TCA の反応経路は複数あると考えられる。
- (4) 水中の TCA は脱塩素されて DCA に変化する。しかし、TCA が DCA に変化する速度は遅いので、水中の TCA は DCA の塩素化中間体の主たるものではなく、DCA は別の反応経路によって生成するものと考えられる。

なお本研究の一部は対がん 10 年総合戦略研究プロジェクト研究「生活環境における発がん性汚染物質による人体暴露とその総合評価に関する研究」研究費によった。

参考文献

- 1) 丹保憲仁編著：水道とトリハロメタン、技報堂出版（1983）
- 2) USEPA：Treatment Techniques for Controlling Trihalomethanes in Drinking Water（1981）
- 3) P. C. Uden, J. W. Miller：Chlorinated Acides and Chloral in Drinking Water, Jour. AWWA, Vol. 75, No. 10, p. 524（1983）
- 4) 杉野邦雄, 西 未 雄, 大浦れい子, 堀本能之：水道水及び塩素処理フミン酸溶液中のクロロ酢酸及び抱水クロラルの分析, 水質汚濁研究, Vol. 9, No. 2, p. 45（1986）
- 5) 大丸健之助, 大田耿三, 松原英隆：塩素処理水中の不揮発性有機ハロゲン化合物について, 第19回水質汚濁学会講演集, p. 207（1985）
- 6) J. D. Johnson, J. N. Jensen：THM and TOX Formation：Routes, Rates, and Precursors, Jour. AWWA, Vol. 78, No. 4, p. 156（1986）
- 7) J. W. Miller, P. C. Uden：Characterization of Nonvolatile Aqueous Chlorination Products of Humic Substances, Environ. Sci. Technol., Vol. 17, No. 3, p. 150（1983）
- 8) J. J. Rook：Chlorination Reactions of Fulvic Acids in Natural Waters, Environ. Sci. Technol., Vol. 11, No. 5, p. 478（1976）
- 9) T. A. Bellar, et al.：The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Waters, Jour. AWWA, Vol. 11, No. 11, p. 703（1974）
- 10) K. L. E. Kaiser：Determination of Volatile Halogenated Hydrocarbons on Water by Gas Chromatography, Anal. Chem., Vol. 48, No. 14, p. 2270（1976）