水道水中のハロゲン化消毒副生成物の 多成分系統分析法

高橋 保雄, 森田 昌敏*

東京都立衛生研究所 (〒169 東京都新宿区百人町3-24-1)

* 国立環境研究所 (〒305 茨城県つくば市小野川16-2)

[平成 9 年 7 月 10 日受理]

Simultaneous Determination of Halogenated Chlorination Disinfection By-Products in Supply Water

Yasuo TAKAHASHI and Masatoshi MORITA*

Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
(3-24-1 Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

* National Institute for Environmental Studies
(16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305)

[Received July 10, 1997]

Summary

We identified 31 disinfection by-products in chlorinated supply water, and developed a method for determining 34 halogenated by-products including three halopropionic acids with capillary column GC/ECD. Capillary column GC condition, extraction solvent, pH value and effect of salt for extraction were optimized.

The pH of water sample was adjusted to less than 6.0 with NaOH or H₂SO₄ after termination of residual chlorine with ascorbic acid. Sodium chloride was added with a supper saturation quantity to obtain salting out effect. Halogenated by-products were extracted with hexane (10ml × 2) and then with MTBE (2.5ml × 2 + 10ml) after acidifying aqueous solution with H₂SO₄.

Volatile halogenated by-products in hexane and MTBE extract were analysed with capillary column GC/ECD. Nonvolatile acidic by-products were converted to methyl derivative with diazomethane, and were analysed with capillary column GC/ECD.

The recoveries were 75.7~118.0% for volatile halogenated by-products, except chloroaldehyde and 79.6~142.0% for nonvolatile halogenated acidic by-products on four runs. The quantitation limits of the former were 0.1 μg/ℓ except for chloroacetaldehyde (0.2 μg/ℓ) and those of the latter were 0.1 μg/ℓ except for chloroacetic acid (0.3 μg/ℓ), α-chloropropionic acid (0.3 μg/ℓ), dibromochloroacetic acid (0.5 μg/ℓ) and tribromoacetic acid (0.7 μg/ℓ). Relative standard deviations were less than 3% for volatile halogenated by-products and less than 5% for nonvolatile halogenated acidic by-products except for dibromochloroacetic acid (10%) and tribromoacetic acid (22%).

Key words: chlorination disinfection by-product, capillary column GC/ECD, identification, supply water, analytical method

1. はじめに

水道水水質基準改訂¹⁾以来、水道水中のトリハロメタン以外の消毒副生成物にも関心が持たれてきている。著者ら²⁾は水道水中の消毒副生成物について検索したところ、多くの消毒副生成物が検出されることが判明した。

そこで、鶴川らの分析法³⁾、福島らの解説⁴⁾、著者らの総説⁵⁾を参考にして、ハロゲン化消毒副生成物の多成分系統分析法を作成することにした。ここで対象とした消毒副生成物はトリハロメタン、ハロアセトニトリル、ハロアセトン、ハロニトロメタン、ハロアセトアルデヒド、ハロ酢酸、ハロプロピオン酸である。なお、著者らが検討した結果では消毒副生成物であると明白に認められなかったハロフェノール⁶⁾、及び当分析法に不適であるハロシアン^{7,8)}は対象外とした。

ここではキャピラリーカラム GC/ECD を用いたハロゲン化消毒副生成物の多成分系統分析法を確立したので、その作成結果について報告する。

2. 実験方法

2. 1 試薬

消毒副生成物の標準品としてハロアセトニトリル、ハロアセトン、ハロアセトアルデヒド、ハロ酢酸、ハロプロピオン酸は林純薬社製、東京化成社製、Aldrich 社製を、トリハロメタン標準液、クロロピクリン標準液は和光純薬社製水質試験用を使用した。

抽出溶媒としてヘキサンは和光純薬社製水質試験用、*t*-ブチルメチルエーテル (MTBE) はナカライテスク社製液体クロマトグラフ用を使用した。脱水剤として無水硫酸ナトリウムは和光純薬社製残留農薬試験用を、添加溶媒としてメタノールは和光純薬社製水質試験用を用いた。

残留塩素除去剤としてアスコルビン酸、pH 調節試薬として水酸化ナトリウム、硫酸は和光純薬社製特級試薬を、またメチル化剤として *N*-メチル-*N'*-ニトロ-*N*-ニトロソグアニジンはナカライテスク社製ジアゾメタン溶液調製用を用いた。

精製水は日本ミリポア社製の Milli-RO/Milli-Q システムで精製した水を使用の都度沸騰し、冷却した水、または和光純薬社製トリハロメタン用を使用した。塩化ナトリウムは和光純薬社製特級試薬を約 450℃ で約 6 時間加熱したものを用いた。

2. 2 装置及び測定条件

Table 1 に示した Hewlett Packard 社製 5890-2 型の GC 及び Hewlett Packard 社製 5970 型の MS を使用して未知ピークの同定確認を、また Hewlett Packard 社製 5890A 型の GC/ECD を使用し、その測定条件で消毒副

生成物の定量を行った。

またメチル化したハロ酢酸、ハロプロピオン酸を定量する為にキャピラリーカラムの選定を行った。その時の分離検討したガスクロマトグラフ測定条件を Table 2 に示した。

2. 3 定量方法

試料水 40mℓ 中の残留塩素をアスコルビン酸約 2 mg 添加して除去し、1 規定硫酸溶液または 1 規定水酸化ナトリウム溶液で pH 値 2.0 弱～6.0 に調節した後、更に塩化ナトリウムを 15g 加えた後、ヘキサン 10mℓ による抽出を 2 回繰り返し、このヘキサン抽出液を合わせ、この抽出液をヘキサンフラクションとした。脱水後、抽出液をキャピラリーカラム GC/ECD に注入して揮発性消毒副生成物を定量した。

ヘキサン抽出後の水溶液に 18 規定硫酸溶液を 2.5mℓ 添加し、pH 値 0.5 にした後、MTBE 2.5mℓ による抽出を 2 回繰り返し、この MTBE 抽出液を合わせ、この抽出液を MTBE (2.5mℓ × 2) フラクションとした。更に MTBE 10mℓ による抽出を行い、この抽出液を MTBE (10mℓ) フラクションとした。MTBE (2.5mℓ × 2) フラクション及び MTBE (10mℓ) フラクションの抽出液を脱水後、キャピラリーカラム GC/ECD に注入して揮発性消毒副生成物を定量した。

また脱水した MTBE (2.5mℓ × 2) フラクションと MTBE (10mℓ) フラクション抽出液をジアゾメタンガスを溶解させた MTBE 溶液でメチル化した後、キャピラリーカラム GC/ECD に注入して不揮発性消毒副生成物を定量した。Table 3 にこの分析法の概要を示した。

なお、この定量値は 4 抽出液毎に絶対検量線を作成して求めた。

3. 結果及び考察

3. 1 ハロゲン化消毒副生成物の同定確認

鶴川らの分析方法、福島らの解説、著者らの総説によると、多成分系統分析法のヘキサンフラクションには揮発性消毒副生成物のトリハロメタン、ハロアセトニトリル、ハロアセトン、クロロピクリンと有機溶剤のトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンが抽出される。次の MTBE フラクションにはハロアセトアルデヒド、ハロ酢酸が抽出される。

そこで、色々な試料水の各フラクションの抽出液を多量に濃縮した液、及び MTBE フラクションのメチル化した抽出液を多量に濃縮した液を GC/MS のスキャンモードで測定し、GC/ECD キャピラリーカラムガスクロマトグラム上に認められるピークを同定確認した。その結果の内、Fig. 1 にヘキサン抽出液の ECD-キャピラリーカラムガスクロマトグラム、Fig. 2 に MTBE

Table 1 Apparatus and operational conditions of GC/MS and GC/ECD

GC/MS method for identification	
①Hexane fraction, MTBE fraction	
Gas chromatograph: HP5890-2(Hewlett Packard)	
Column: Vocol™, 30m long × 0.25mm i.d., df=1.5 μm	
Oven temperature: 45°C (5min)~5°C/min~200°C (6min)	
Carrier gas: He 0.95ml/min	
Injection temperature: 200°C Detector temperature: 260°C	
Injection system: Splitless 1 μl, Purge-off time 0.5min	
Mass spectrometer: HP5970(Hewlett Packard: quadropole type)	
Ion source temperature: 200°C Ionization energy: 70eV	
Scanning range: m/z35-500/0.6sec	
②Methylated MTBE fraction	
Gas chromatograph: HP5890-2(Hewlett Packard)	
Column: SPB-20™, 30m long × 0.25mm i.d., df=0.25 μm	
Oven temperature: 45°C (5min)~2°C/min~85°C (0min)~10°C/min~180°C (0min) ~20°C/min~230°C (10min)	
Injection temperature: 225°C	
Carrier gas, Detector temperature, Injection system: the same as above	
Mass spectrometer: the same as above	
GC/ECD method for quantification	
①Hexane fraction, MTBE fraction	
Gas chromatograph: HP5890 A (Hewlett Packard)	
Column: VOCOL™, 30m long × 0.25mm i.d., df=1.5 μm	
Oven temperature: 45°C (5min)~5°C/min~180°C (6min)	
Carrier gas: He 14psi Total gas: He 57ml/min	
Injection temperature: 200°C	
Injection system: the same as above	
Detector: ECD(⁶³ Ni), 270°C	
②Methylated MTBE fraction	
Gas chromatograph: HP5890 A (Hewlett Packard)	
Column: SPB-20™, 30m long × 0.25mm i.d., df=0.25 μm	
Oven temperature: 45°C (5min)~2°C/min~85°C (0min)~10°C/min~180°C (0min) ~20°C/min~210°C (6min)	
Injection temperature: 225°C	
Carrier gas, Total gas, Injection system, Detector: the same as above	

Table 2 Apparatus and operational conditions of GC/ECD for separation of haloacetic acid methyl esters and halopropionic acid methyl esters

Gas chromatograph: HP5890 A (Hewlett Packard)
Column: DB-23, SPB-50™, SPB-30™, SPB-20™, SPB-5™, 30m long × 0.25mm i.d., df=0.25 μm
Oven temperature: 45°C (5min)~4°C/min~170°C (10min)
Injection temperature: 225(210*)°C Detector: ECD(⁶³ Ni), 270(235*)°C
Carrier gas: He 15psi Total gas: He 57ml/min
Injection system: the same as Table 1

*: DB-23

(2.5ml × 2) フラクション抽出液のECD-キャピラリーカラムガスクロマトグラム, Fig. 3 に MTBE (2.5ml × 2) フラクション抽出液をメチル化した溶液のECD-キャピラリーカラムガスクロマトグラムを示し, 同定確認できたピークについて番号を記入した。

同定確認できたピークには番号及びアルファベットを

記入し, Table 4 に物質名を示した。番号は全て消毒副生成物であるが, AB は消毒副生成物でない。ヘキサンフラクションでは大きなピークは全て同定確認できたが, MTBE フラクション及びメチル化した MTBE フラクションでは同定確認できなかったピークがあった。

但し, GC/MS において, クロロホルムは抽出液へキ

Table 3 Flow scheme for the determination of halogenated by-products in supply water

サンと、クロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒドは抽出液 MTBE と重なり、同定確認できなかった。また、? の物質はブロモアセトニトリルと同一の GC 保持時間で、かつフラグメントピーク ($m/z=119, 121$) を有していたが、強度の強いフラグメントピーク ($m/z=59, 137, 139$) もあるので、他の消毒副生成物と見なした。

以上より、同定確認できた揮発性ハロゲン化消毒副生成物はトリハロメタンではクロロホルム、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、プロモホルムの 4 種類、ハロアセトニトリルではクロロアセトニトリル、ジクロロセトニトリル、プロモクロロアセトニトリル、ジ

ブロモアセトニトリル、トリクロロアセトニトリルの 5 種類、ハロアセトンではクロロアセトン、プロモアセトン、1,1-ジクロロアセトン、1,3-ジクロロアセトン、1,1,1-トリクロロアセトン、1,1,3-トリクロロアセトンの 6 種類、ハロニトロメタンではクロロピクリンの 1 種類、ハロアセトアルデヒドではクロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒド、トリクロロアセトアルデヒド (抱水クロラール)、トリプロモアセトアルデヒドの 4 種類、合計 20 種類であった。同定確認できた不揮発性ハロゲン化消毒副生成物はハロ酢酸ではクロロ酢酸、プロモ酢酸、ジクロロ酢酸、プロモクロロ酢酸、ジブロモ酢酸、トリクロロ酢酸、プロモジクロロ酢酸、ジブロモ

Fig. 1 ECD-Capillary column gas chromatograms of hexane extract and MTBE (2.5ml $\times$ 2) and methylated MTBE (2.5ml $\times$ 2) extract fractions from supply water

クロロ酢酸, トリブロモ酢酸の9種類, ハロプロピオン酸では2,2-ジクロロプロピオン酸, 2,3-ジクロロプロピオン酸の2種類, 合計11種類であった。ハロゲン化消毒副生成物として, 合計31種類であった。

通常ハロゲン数の増加と共に保持時間は長くなるが, トリクロロアセトニトリルはクロロアセトニトリルのピークの前に認められた。この原因は不明である。

一方標準品が入手できず同定確認できなかった物質として, ハロアセトンではジクロロアセトンの塩素が臭素1個～2個置換した同族体, 1,1,1-トリクロロアセトンの塩素が臭素1個～3個置換した同族体, ハロニトロメタン⁹⁾ではクロロピクリンの塩素が臭素1個～3個置換した同族体, ハロアセトアルデヒドではプロモアセトアルデヒド, ジクロロアセトアルデヒドの塩素が臭素1個～2個置換した同族体, トリクロロアセトアルデヒドの

塩素が臭素1個～2個置換した同族体, 二塩基酸のハロゲン置換体等がある。これら幾つかのピークは著者らの報告した文献資料¹⁰⁾中の記載物質もしくはハロゲン置換物質でもある。

3. 2 ハロゲン化消毒副生成物の多成分系統分析法

今回同定確認できたハロゲン化消毒副生成物31種類と標準品が入手できたハロプロピオン酸等3種類, 合計34物質の多成分系統分析法を確立することにした。最初にキャピラリーカラムにおける, これらハロゲン化消毒副生成物の分離を検討した。次にこれら揮発性ハロゲン化消毒副生成物の中には試料水の塩濃度, 抽出溶媒, pH値により回収率が変化することが予想されるので, その三点について検討した。

なお, プロモアセトニトリルは同定確認できなかった

Table 4 Halogenated by-products in supply water as identified by GC/MS
(Numbers correspond to those in Fig. 1)

Number	Volatile compound	Number	Nonvolatile compound
1	Chloroform	21	Chloroacetic acid
2	Trichloroacetonitrile	22	Bromoacetic acid
3	Chloroacetone	23	Dichloroacetic acid
4	Chloroacetonitrile	24	Trichloroacetic acid
5	Bromodichloromethane	25	Bromochloroacetic acid
6	Dichloroacetonitrile	26	Dichlorobromoacetic acid
7	1,1-Dichloroacetone	27	Dibromoacetic acid
8	Chloropicrin	28	Dibromochloroacetic acid
9	Bromoacetone	29	Tribromoacetic acid
10	Dibromochloromethane	30	2,2-Dichloropropionic acid
11	Bromochloroacetonitrile	31	2,3-Dichloropropionic acid
12	1,1,1-Trichloroacetone		
13	1,3-Dichloroacetone	①	α -Chloropropionic acid
14	Bromoform	②	α -Bromopropionic acid
15	Dibromoacetonitrile	③	β -Bromopropionic acid
16	1,1,3-Trichloroacetone	④	2,3-Dibromopropionic acid
17	Chloroacetaldehyde		
18	Dichloroacetaldehyde		
19	Trichloroacetaldehyde		
20	Tribromoacetaldehyde		
?	(Bromoacetonitrile)		
A	Trichloroethylene		
B	Tetrachloroethylene		

A B : No chlorination disinfection by-product
① ② ③ ④ : Unidentified nonvolatile compound

が、多成分系統分析法に含めて実験を行った。

3. 2. 1 キャピラリーカラムにおける分離検討

3. 2. 1. 1 揮発性ハロゲン化消毒副生成物の分離

最初に、揮発性ハロゲン化消毒副生成物のキャピラリーカラムにおける分離を検討した。その結果、EPA Method¹¹⁾、大戸等¹²⁾ではDB-1等の無極性キャピラリーカラムで測定しているが、DB-1キャピラリーカラムでは実試料水中のプロモジクロロメタン、ジクロロアセトニトリルの分離は不十分であることが多々あった。またDB-5キャピラリーカラム (VOCOLTMキャピラリーカラムも同等品) ではプロモジクロロメタン、トリクロロアセトアルデヒドの分離は不十分であることが多々あった。いずれの場合もプロモジクロロメタンが大きなピークであることが原因で分離不十分になっていた。しかし、それ以外の揮発性ハロゲン化消毒副生成物は分離された。

以上より、3.2.3の抽出溶媒の検討で示してあるが、揮発性ハロゲン化消毒副生成物はヘキサン抽出とMTBE抽出を組み合わせ、トリクロロアセトアルデヒドとプロモジクロロメタンを分別して、定量を行う必要性があった。

但し、ワイドボアキャピラリーカラムを使用した場合、ヘキサンに溶かしたトリクロロアセトニトリルはガスクロマトグラム上のドロップ箇所にはピークが認められ、定量できない。しかし、内径0.32mm以下のキャピラリーカラムを使用すれば、トリクロロアセトニトリルはドロップ箇所と分離し、定量できた。

なお、実試料水のMTBE抽出液はガスクロマトグラフの測定条件をTable 3に記載された条件、即ち最終温度180℃で5分以上保持する必要がある。遵守しないと、次のMTBE抽出液のクロマトグラムに大きなピークが生じ、消毒副生成物が定量困難になる場合もある。また揮発性ハロゲン化消毒副生成物の内、クロロピクリンの感度だけは注入口温度200℃から徐々に低下し、250℃では無感度に近くなる。

3. 2. 1. 2 不揮発性消毒副生成物の分離¹³⁾

次に不揮発性消毒副生成物であるハロ酢酸、ハロプロピオン酸等のハロゲン低級脂肪酸は誘導体化した後、キャピラリーカラムGCに注入して定量する。ここではメチル化したハロ酢酸、ハロプロピオン酸について、Table 2に示したキャピラリーカラムガスクロマトグラフ測定条件で検討した。Table 5はその条件下における、

5種類のキャピラリーカラム(DB-23, SPB-50, SPB-35, SPB-20, SPB-5)のハロ酢酸メチル、ハロプロピオン酸メチルの保持時間を示した。Table 5中の*物質は片方のピークが極端に大きいと定量が困難になり、**物質は互いに分離不十分で、定量が非常に困難である。しかし、EPA Method¹⁴⁾及びStandard Method¹⁵⁾ではハロ酢酸6物質について検討し、DB-1701, SPB-5を使用すれば、良好な分離が得られるとしている。

以上の結果より、SPB-20のキャピラリーカラムが一番分離良好であり、また検出される不揮発性消毒副生成物を考慮すると、SPB-20を使用する必要性があった。なお、メチル化剤、MTBE、標準品の不純物質の為、また実試料水ではTable 2のGC/ECD測定条件で定量を行うことは困難である。特にトリプロモ酢酸は困難である。その為、最適のキャピラリーカラムガスクロマトグラフ測定条件を求めた。その結果がTable 1に記載された測定条件であった。

3. 2. 2 塩析効果

試料水40mℓに対する飽和量は塩化ナトリウム14g弱であるが、15gまで添加して塩析効果を調べることにした。但し、この試料水のpH値は8.2であった。Table 6に揮発性ハロゲン化消毒副生成物に対する塩析効果を示した。多成分系統分析法では最初に揮発性ハロゲン化消毒副生成物を抽出する為、塩析効果が揮発性ハロゲン化消毒副生成物に認められるように塩化ナトリウムの添加量を決めるので、不揮発性ハロゲン化消毒副生成物を検討対象から除外した。

その結果、トリハロメタンでは塩析効果は認められず、クロロピクリンでは塩析効果が多少認められ、ハロアセトニトリル、ハロアセトンでは塩析効果が顕著に認められた。ハロアセトアルデヒドでは抽出溶媒が不適切である為、塩析効果を調査できなかった。また塩化ナトリウム15g、即ち飽和量を超過すると、クロロホルムの回収率が多少低下するだけで、他の揮発性消毒生成物の回収率は変わらなかった。

以上より、実試料水は塩類を含有しているので、塩化ナトリウムを飽和量添加することは困難である。その為、多成分系統分析法では試料水40mℓに塩化ナトリウムを15g添加することにした。

3. 2. 3 抽出溶媒の検討

Table 7に試料水40mℓに塩化ナトリウムを15g添加した後、無極性溶媒のヘキサン10mℓ及び10mℓ×2、また極性溶媒のMTBE10mℓ及び10mℓ×2で抽出した場合の揮発性ハロゲン化消毒副生成物の抽出率(%)を示した。但し、この試料水のpH値は8.2であった。また3.2.2塩析効果と同様に不揮発性ハロゲン化消毒副生成物を検討対象から除外した。

その結果、ヘキサンではトリハロメタン、1,1-ジ・1,1,1-トリクロロアセトン、クロロピクリンは1回抽出で約90%以上の回収率であり、ジクロロ・プロモクロロ・ジプロモアセトニトリルは2回抽出にすれば約90%以上の回収率であった。しかし、ハロアセトアルデヒド、モノハロゲンアセトニトリル、モノハロゲンアセトン、1,3-ジ・1,1,3-トリクロロアセトンはヘキサンで抽出さ

Table 5 Retention times of haloacetic acid methyl esters and halopropionic acid methyl esters
(Numbers correspond to those in Fig. 1) (Unit: minute)

Nmbner	Nonvolatile by-product	Capillary column				
		DB-23	SPB-50	SPB-35	SPB-20	SPB-5
21	Chloroacetic acid	8.79	8.12	8.28	6.91	5.76
①	α -Chloropropionic acid	8.62	8.73	9.07	7.80	6.71
23	Dichloroacetic acid	**12.63	*11.40	*11.67	10.11	8.68
22	Bromoacetic acid	**12.65	*11.51	*11.69	9.86	8.17
30	2,2-Dichloropropionic acid	9.90	*11.72	12.16	10.80	9.70
	β -Chloropropionic acid	**12.66	*11.91	12.53	11.87	10.99
②	α -Bromopropionic acid	11.80	12.43	12.74	11.06	9.52
24	Trichloroacetic acid	12.18	14.38	14.92	13.38	**12.20
25	Bromochloroacetic acid	*16.78	15.94	16.18	14.13	**12.20
③	β -Bromopropionic acid	*16.62	16.20	16.56	14.54	12.62
31	2,3-Dichloropropionic acid	17.89	16.82	17.25	15.32	13.51
26	Dichlorobromoacetic acid	17.27	19.67	19.98	*17.91	16.25
27	Dibromoacetic acid	20.53	**20.26	20.43	*18.03	15.80
④	2,3-Dibromopropionic acid		**24.32	24.69	**22.29	*20.17
28	Dibromochloroacetic acid	22.17	24.65	24.85	**22.34	*20.29
29	Tribromoacetic acid	26.85	29.41	29.51	26.61	24.18

*: Slightly insufficiency seperation of retention times

**: Insufficiency seperation of retention times

Table 6 Effect of sodium chloride addition on recovery(%) of volatile halogenated by-products to extraction on efficacy with hexane(10mℓ) from water sample(40mℓ)

	Spiked (μ g)	Sodium chloride				
		0g	4g	8g	12g	15g
[Trihalomethane]						
Chloroform	0.300	100.0	93.0	96.0	103.0	92.5
Bromodichloromethane	0.100	92.0	90.8	93.1	95.3	94.7
Dibromochloromethane	0.100	94.0	94.5	97.3	101.2	98.2
Bromoform	0.200	98.1	99.6	100.8	102.0	104.0
[Haloacetonitrile]						
Chloroacetonitrile	0.200	5.4	6.6	7.4	8.8	10.3
Bromoacetonitrile	0.150	4.1	5.2	6.2	7.2	9.7
Dichloroacetonitrile	0.200	39.0	51.2	56.5	66.5	67.8
Bromochloroacetonitrile	0.250	42.1	53.5	61.8	72.8	68.5
Dibromoacetonitrile	0.250	42.3	53.6	60.5	68.8	69.0
Trichloroacetonitrile	1.000	75.3	81.2	81.8	79.6	80.6
[Haloacetone]						
Chloroacetone	0.500	7.4	10.4	12.3	16.3	18.2
Bromoacetone	0.200	12.9	16.8	20.5	25.1	29.6
1,1-Dichloroacetone	0.200	43.3	64.6	70.5	81.4	88.0
1,3-Dichloroacetone	0.150	0.0	2.6	3.9	6.5	6.5
1,1,1-Trichloroacetone	0.100	69.4	85.4	88.8	92.1	92.3
1,1,3-Trichloroacetone	0.250	0.0	4.2	5.1	6.8	3.7
[Halonitromethane]						
Chloropicrin	0.150	89.9	90.0	93.8	98.5	93.0
[Haloacetaldehyde]						
Chloroacetaldehyde	0.400	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Dichloroacetaldehyde	0.200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Trichloroacetaldehyde	0.150	–	–	–	1.0	1.3
Tribromoacetaldehyde	0.045	–	–	–	4.8	5.9

れにくいことが認められた。

一方 MTBE では多くの揮発性ハロゲン化消毒副生成物は 2 回抽出すれば、約 90% の回収率が得られた。しかし、1,3-ジ・1,1,3-トリクロロアセトンの回収率は良くなかった。この実験における試料水の pH 値が 8.2、即ち塩基性領域であった為、1,3-ジ・1,1,3-トリクロロアセトンが加水分解し、回収率が悪くなった。酸性領域にすれば、約 90% 以上の回収が得られた。またクロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒドも抽出されにくく、2 回抽出にしてもクロロアセトアルデヒドの回収率は 50% 以下であった。これはクロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒドの水に対する溶解性が非常に高いことに起因している。

ヘキサン及び MTBE 抽出において、ハロアセトニトリル、ハロアセトン、ハロアセトアルデヒドはハロゲン数の増加と共に、抽出率は高くなる傾向があった。しかし、トリクロロアセトニトリルの抽出率は低下していた。これは添加回収において、メタノールに溶かしていることに大きく起因していた。即ち、トリクロロアセトニトリルはメタノールに溶解すると分解する為である。メタノール溶解後、かなり時間が経過した後、回収率を求め

た Table 7 の MTBE 抽出液の回収率は 2 回抽出でも、60% 弱であった。しかし、MTBE に溶かして回収実験を行うと、ヘキサン及び MTBE 抽出の回収率は共に約 90% であった。このことから、回収率の実験はメタノールに溶解させずに MTBE 等で行う必要性があった。

以上より、ヘキサンと MTBE の組み合わせ抽出、または MTBE 単独抽出で、揮発性ハロゲン化消毒副生成物は良好な抽出が得られることが判明した。しかし、多成分系統分析法では多種多様の揮発性ハロゲン化消毒副生成物を測定するので、現時点の分析技術では MTBE 単独抽出で定量することとができない。その為、ヘキサンと MTBE の組み合わせで抽出を行う必要性がある。

3. 2. 4 pH 値による影響

Table 8 に試料水 40ml を水酸化ナトリウムまたは硫酸で所定の pH 値に調節し、更に塩化ナトリウム 15g を添加後、ヘキサン 10ml で 2 回抽出した揮発性ハロゲン化消毒副生成物の抽出率(%)を示した。

その結果、PH 値 7.3 以下であれば、揮発性ハロゲン化消毒副生成物は試料水の pH 値の影響を受けないことが判明した。しかし、pH 値 7.3 以上になると、ハロアセト

Table 7 Choice of extraction solvent on recovery (%) of volatile halogenated by-products in water sample after addition of sodium chloride (15g)

	Spiked (μg)	Hexane (10ml)	Volume (10ml $\times$ 2)	MTBE (10ml)	Volume (10ml $\times$ 2)
[Trihalomethane]					
Chloroform	0.300	92.5	91.0	67.7	87.7
Bromodichloromethane	0.100	94.7	95.0	96.6	98.1
Dibromochloromethane	0.100	98.2	98.0	104.0	102.0
Bromoform	0.200	104.0	101.7	102.8	99.3
[Haloacetonitrile]					
Chloroacetonitrile	0.200	10.3	18.0	83.1	97.5
Bromoacetonitrile	0.150	9.7	18.9	74.2	93.8
Dichloroacetonitrile	0.200	67.8	88.7	98.3	101.2
Bromochloroacetonitrile	0.250	68.5	91.9	107.1	102.5
Dibromoacetonitrile	0.250	69.0	93.4	115.6	106.5
Trichloroacetonitrile	1.000	51.0	76.0	35.2	57.0
[Haloacetone]					
Chloroacetone	0.500	18.2	32.3	68.5	88.0
Bromoacetone	0.200	29.6	46.9	77.1	93.3
1,1-Dichloroacetone	0.200	88.0	99.1	101.7	100.1
1,3-Dichloroacetone	0.150	6.5	14.8	66.0	89.1
1,1,1-Trichloroacetone	0.100	92.3	101.5	92.3	100.6
1,1,3-Trichloroacetone	0.250	3.7	16.6	32.6	60.5
[Halonitromethane]					
Chloropicrin	0.150	93.0	89.5	93.5	91.5
[Haloacetaldehyde]					
Chloroacetaldehyde	0.400	0.0	0.0	23.1	41.5
Dichloroacetaldehyde	0.200	0.0	0.0	53.3	79.9
Trichloroacetaldehyde	0.150	1.3	2.7	117.9	126.6
Tribromoacetaldehyde	0.045	5.9	12.9	84.6	90.4

ニトリル、ハロアセトン、トリブロモアセトアルデヒドは加水分解を受け、回収率は低下する。その内、特に1,3-ジ・1,1,3-トリクロロアセトンは顕著に分解する。公定方法では、トリハロメタン測定は試料水のpH値を約2以下にすることになっている。このことはハロゲン化消毒副生成物を測定するのに合致する。

但し、クロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒドはヘキサンで抽出されないの、試料水のpH値の影響が不明であった。その為、MTBE抽出でpH値の影響を調べたところ、トリクロロアセトアルデヒドと同様にpH値の影響が認められなかった。

以上より、試料水のpH値を7.0以下にして、揮発性消毒副生成物を測定する必要がある。多くの水道水はアスコルビン酸を約2mg添加して残留塩素を除去すると、pH値は6.0以下になる。残留塩素除去剤を過剰に添加すると、クロロピクリンは分解すると言う報告¹⁶⁾があるので、アスコルビン酸を残留塩素のモル等量添加する必要がある。しかし、モル等量添加することは非常に困難である。

なお、不揮発性ハロゲン化消毒副生成物であるハロ酢酸等はpH値7.0では回収率0%であった。その為、揮発

性ハロゲン化消毒副生成物を抽出した後、18規定硫酸を2.5ml添加し強酸性側にした後、MTBEで抽出した。

3. 2. 5 多成分系統分析法の回収率

2.3定量方法に基づいて定量した、各フラクションのハロゲン化消毒副生成物の回収率をTable 9に示した。塩析の為、塩化ナトリウムを添加しているので、ヘキサンフラクション・MTBE(10ml)フラクションでは溶媒目減り量が無視できた。しかし、MTBE(2.5ml $\times$ 2)フラクションでは溶媒目減り量が約10%強あったので、MTBE(2.5ml $\times$ 2)フラクションの回収率に0.9弱掛けた値が本来の回収率である。今回補正はしていない。

なお、この分析法の定量下限値はクロロアセトアルデヒドで0.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、それ以外の揮発性ハロゲン化消毒副生成物で0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、クロロ酢酸・ α -クロロプロピオン酸で0.3 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、ジブロモクロロ酢酸で0.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、トリブロモ酢酸で0.7 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、それ以外の不揮発性ハロゲン化消毒副生成物で0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ であった。また変動係数は表中の添加濃度で、揮発性ハロゲン化消毒副生成物では3%以下、ジブロモクロロ酢酸では10%、トリブロモ酢酸では22%、それ以外の不揮発性ハロゲン化消毒副生成

Table 8 Effect of pH value on recovery (%) of volatile halogenated by-products to extraction efficacy with hexane(10mℓ×2) from water sample(40mℓ) after addition of sodium chloride(15g)

Hexane Fraction	Spiked (μg)	pH2.25	pH3.70	pH5.35	pH6.30	pH7.30	pH8.40	pH10.5
[Trihalomethane]								
Chloroform	0.300	92.3	88.3	87.6	88.4	89.5	90.9	102.2
Bromodichloromethane	0.100	96.8	90.5	91.8	90.6	95.8	90.9	90.9
Dibromochloromethane	0.100	101.1	97.0	95.3	96.3	98.7	94.6	95.1
Bromoform	0.200	102.4	98.6	99.2	96.8	100.7	96.7	99.6
[Haloacetonitrile]								
Chloroacetonitrile	0.200	16.3	17.1	17.2	16.8	17.0	15.9	15.1
Bromoacetonitrile	0.150	18.1	18.0	17.8	17.6	18.5	16.8	16.5
Dichloroacetonitrile	0.200	88.0	87.9	86.4	86.6	90.4	86.2	54.9
Bromochloroacetonitrile	0.250	86.8	88.3	91.6	90.3	91.2	91.7	74.0
Dibromoacetonitrile	0.250	83.8	90.1	91.6	89.0	91.5	91.0	78.8
Trichloroacetonitrile	1.000	-	-	-	-	80.4	79.4	20.5
[Haloacetone]								
Chloroacetone	0.500	28.8	27.7	29.3	29.2	28.8	28.3	25.7
Bromoacetone	0.200	46.9	47.0	46.0	46.8	48.3	44.8	1.6
1,1-Dichloroacetone	0.200	98.1	96.5	96.3	97.8	98.6	97.3	81.6
1,3-Dichloroacetone	0.150	12.4	12.4	12.4	12.9	13.0	11.4	0.0
1,1,1-Trichloroacetone	0.100	104.0	101.3	101.7	102.9	102.0	100.2	15.7
1,1,3-Trichloroacetone	0.250	15.7	16.1	15.8	14.8	14.7	11.5	0.0
[Halonitromethane]								
Chloropicrin	0.150	91.8	86.0	81.5	85.5	90.1	86.5	81.6
[Haloacetaldehyde]								
Chloroacetaldehyde	0.400	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Dichloroacetaldehyde	0.200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Trichloroacetaldehyde	0.150	3.0	2.9	3.4	2.9	2.9	2.8	2.3
Tribromoacetaldehyde	0.045	13.5	12.0	11.7	13.8	14.9	14.0	0.0

物では約5%であった。

このTable 9より、ハロゲン化消毒副生成物は良好な回収率が得られたことがわかる。その結果を類別にみると、トリハロメタン、クロロピクリンはヘキサンフラクションに、ハロアセトニトリルの内、モノハロゲンアセトニトリルはヘキサンフラクション・MTBE(2.5mℓ×2)フラクション・MTBE(10mℓ)フラクション、それ以外のハロアセトニトリルはヘキサンフラクションに、ハロアセトンの内、モノハロゲンアセトン、1,3-ジクロロアセトンはヘキサンフラクション・MTBE(2.5mℓ×2)フラクション・MTBE(10mℓ)フラクション、1,1,3-トリクロロアセトンはヘキサンフラクション・MTBE(2.5mℓ×2)フラクション、1,1-ジ及び1,1,1-トリクロロアセトンはヘキサンフラクションに、ハロアセトアルデヒドの内、クロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒドはMTBE(2.5mℓ×2)フラクション・MTBE(10mℓ)フラクション、トリクロロアセトアルデヒドはMTBE(2.5mℓ×2)フラクション、トリブromoアセトアルデヒドはヘキサンフラクション・MTBE(2.5mℓ×2)フラクションに、ハロ酢酸、ハロプロピオン酸はMTBE(2.5mℓ×2)フラクションに抽出されると見なせる。それぞれハロゲン化消毒副生成物の該当するフラクション

の回収率をTable 9の中で強調黒字で示した。

以上より、強調黒字で示した各フラクションの消毒副生成物を2.3定量方法に基づいて分析すれば、水道水中のハロゲン化消毒副生成物を系統的に分析できる。

4. まとめ

今回、著者らは多成分系統分析法を確立するに当たり、二つの制約があった。一つは四重極型のキャピラリーカラムGC/MS-SIMでジクロロ酢酸を4 μg/ℓ(水道水水質基準値の1/10)まで定量できる抽出方法であること。二つは全ての消毒副生成物を極力低濃度まで定量し、存在レベルを把握すること。その為、2.3定量方法であるキャピラリーカラムGC/ECDで多成分系統分析を行うこととした。

しかし、日常のモニタリング分析では、下記の組み合わせによる分析方法が汎用的になると予想される。即ち試料水中の残留塩素を除去し、pH値を6以下とし、ヘキサン10mℓ×2で抽出し、残りの水溶液を硫酸で強酸性にした後、MTBE10mℓ×2で抽出し、それぞれの抽出液を直接及び誘導体化後、キャピラリーカラムGC/ECDに注入してハロゲン化消毒副生成物を定量する。MTBE10mℓ×2にすれば、操作の簡便化、及び

Table 9 Fractional recovery (%) of halogenated by-products in hexane, MTBE (2.5ml × 2) and MTBE (10ml) extracted from supply water (40ml)

	Spiked (μg)	Fractional Recovery(%)			Recovery Total(%)
		Hexane	MTBE(2.5x2ml)	MTBE(10ml)	
[Trihalomethane]					
Chloroform	0.300	91.0	10.0	0.0	101.0
Bromodichloromethane	0.100	95.0	5.2	0.0	100.2
Dibromochloromethane	0.100	98.1	1.8	0.0	99.9
Bromoform	0.200	101.7	0.0	0.0	101.7
[Haloacetonitrile]					
Chloroacetonitrile	0.200	18.0	60.2	25.0	103.2
Bromoacetonitrile	0.150	18.5	61.6	22.3	102.4
Dichloroacetonitrile	0.200	88.1	9.9	0.0	98.0
Bromochloroacetonitrile	0.250	88.7	11.2	0.0	99.9
Dibromoacetonitrile	0.250	89.7	12.3	0.0	102.0
Trichloroacetonitrile	1.000	76.0	0.0	0.0	76.0
[Haloacetone]					
Chloroacetone	0.500	31.7	39.5	26.8	98.0
Bromoacetone	0.200	41.3	31.0	5.6	77.9
1,1-Dichloroacetone	0.200	93.4	6.4	0.0	99.8
1,3-Dichloroacetone	0.150	14.8	64.6	21.3	100.7
1,1,1-Trichloroacetone	0.100	98.5	0.5	0.0	99.0
1,1,3-Trichloroacetone	0.250	16.6	87.9	0.0	104.5
[Halonitromethane]					
Chloropicrin	0.150	93.5	0.0	0.0	93.5
[Haloacetaldehyde]					
Chloroacetaldehyde	0.400	0.0	8.4	15.3	23.7
Dichloroacetaldehyde	0.200	0.0	32.9	42.8	75.7
Trichloroacetaldehyde	0.150	0.0	118.0	0.0	118.0
Tribromoacetaldehyde	0.045	13.4	87.9	0.0	101.3
[Haloacetic acid]					
Chloroacetic acid	1.500	0.0	89.9	12.5	102.4
Bromoacetic acid	0.200	0.0	103.9	21.4	125.3
Dichloroacetic acid	0.250	0.0	142.0	0.0	142.0
Trichloroacetic acid	0.100	0.0	131.9	0.0	131.9
Bromochloroacetic acid	0.080	0.0	135.1	3.0	138.1
Dichlorobromoacetic acid	0.300	0.0	94.0	0.0	94.0
Dibromoacetic acid	0.100	0.0	135.3	2.3	137.6
Dibromochloroacetic acid	0.300	0.0	95.0	0.0	95.0
Tribromoacetic acid	0.300	0.0	86.5	0.0	86.5
[Halopropionic acid]					
α -Chloropropionic acid	1.500	0.0	96.0	0.0	96.0
2,2-Dichloropropionic acid	0.100	0.0	84.5	0.0	84.5
α -Bromopropionic acid	0.150	0.0	98.2	1.7	99.9
β -Bromopropionic acid	0.100	0.0	79.6	4.9	84.5
2,3-Dichloropropionic acid	0.080	0.0	93.5	0.0	93.5

MTBEの目減り量が減り、特にハロ酢酸の回収率も100%近くなる利点がある。

なお、実試料水中のハロゲン化消毒副生成物の多くはキャピラリーカラム GC/MS-SIMで定量すると、キャピラリーカラム GC/ECDと同値またはそれより低値を示した。しかし、小さい測定質量数を用いた消毒副生成物では逆になる場合があった。その一例として、 $m/Z=43$ を用いたクロロアセトン等がある。

要 約

水道水中のハロゲン化消毒副生成物31種類を同定確認した。そこで、ハロゲン化消毒副生成物31種類と標準品が入手できたハロプロピオン酸3種類、合計34物質のGC/ECDによる多成分系統分析法を確立することにした。そして、キャピラリーカラム GC 条件、抽出溶媒、pH 値、塩濃度について検討した。

試料水中の残留塩素をアスコルビン酸で除去後、硫酸

または水酸化ナトリウムでpH値を6.0以下にし、さらに塩化ナトリウムで過飽和にして塩析した。ヘキサン抽出(10ml×2)し、その後水溶液を硫酸で強酸性にして、MTBE抽出(2.5ml×2+10ml)で、両抽出液にハロゲン化消毒副生成物を抽出した。

その内、両抽出液に抽出された揮発性ハロゲン化消毒副生成物をキャピラリーカラムGC/ECDで定量した。またMTBE抽出液に抽出された不揮発性消毒副生成物はジアゾメタンでメチル化後、キャピラリーカラムGC/ECDで定量した。

この分析法の回収率はクロロアセトアルデヒド以外の揮発性ハロゲン化消毒副生成物では75.6～118.0%であり、不揮発性ハロゲン化消毒副生成物では79.6～142.0%であった。定量下限値はクロロアセトアルデヒドで0.2 μg/l、それ以外の揮発性ハロゲン化消毒副生成物で0.1 μg/lであった。またクロロ酢酸・α-クロロプロピオン酸で0.3 μg/l、ジブロモクロロ酢酸で0.5 μg/l、トリブロモ酢酸で0.7 μg/l、それ以外の不揮発性ハロゲン化消毒副生成物で0.1 μg/lであった。また変動係数は揮発性ハロゲン化消毒副生成物では3%以下、ジブロモクロロ酢酸では10%、トリブロモ酢酸では22%、それ以外の不揮発性ハロゲン化消毒副生成物では約5%であった。

文 献

- 厚生省令第69号，水質基準に関する省令，(平成4年12月21日)
- 高橋保雄，森田昌敏：水道水中の消毒副生成物と排水の消毒副生成物生成能．環境化学，**7**，489-494 (1997)
- 鶴川昌弘，中村清一，宮野啓一，布浦雅子：水中有機物の検索に関する研究（第4報）－水道水中の有機ハロゲン化合物の分析－．大阪府立衛研年報，**26**，63-70 (1968)
- 環境化学研究会：新しい水質環境基準とその分析方法（ジクロロアセトニトリル，抱水クロラール）．459-470 (1993)
- 高橋保雄，森田昌敏：消毒副生成物による汚染について．環境化学，**4**，285-315 (1994)
- 高橋保雄，森田昌敏：GC/MSによる水中のフェノール類の分析．環境化学，**6**，363-373 (1996)
- Eicherger, J. W. and Budde, W. L.: Method 524.2 Measurment of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry. Environmental monitoring systems laboratory office of reserach and development, U. S. EPA, Cincinnati, Ohio 45268. (1989)
- Xie, Y. and Reckhow, D. A.: A rapid and Simple analytical method for cyanogen chloride and cyanogen bromide in drinking water. *Water Res.*, **26**, 507-511 (1992)
- 角谷直哉，山本耕司，森 義明，鶴保謙四郎，福島実：海水の塩素処理に伴う副生成物の検索．第27回日本水環境学会年会講演集，516-517 (1993)
- 高橋保雄，森田昌敏：水道水及び水道原水中の微量有機化合物の一覧表．環境化学，**6**，375-400 (1996)
- Hodegeson, J. W. and Cohen, A. L.: Method 551 Determination of chlorination disinfection by products and chlorinated solvents in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. Environmental monitoring systems laboratory office of research and development. U. S. EPA. Cincinnati, Ohio 45268. (1990)
- 大戸幹也，松永明信：水道水中の抱水クロラールおよびハロアセトニトリル 6 種類の一斉分析．富山衛研年報，**18**，158-162 (1995)
- 高橋保雄，竹内正博，森田昌敏：キャピラリーカラムGC/ECDによるハロ酢酸メチル及びハロプロピオン酸メチルの分離検討．第31回日本水環境学会年会講演集，324 (1997)
- Hodegeson, J. W., Collins, E. and Barth, R. E.: Method 552 Determination of haloacetic acids in drinking water by liquid-liquid extraction derivatization and gas chromatography with electron capture detection. Environmental monitoring systems laboratory office of research and development. U. S. EPA. Cincinnati, Ohio 45268. (1990)
- Greengerg, A. E., Clesced, L. S. and Eaton, A. D.: Standard method 18th. 6233B (1992)
- 左谷戸安好，中室克彦，松井啓子：フミン酸の塩素処理によるクロロホルム及びクロロピクリンの生成機構について．水質汚濁研究，**5**，127-134 (1982)