〔衛 生 化 学〕
EISEI KAGAKU
28 (3) 146-154 (1982)

塩素処理による水中有機物の化学変化 (第4報)¹⁾

α -および β -ナフトールと次亜塩素酸との反応で生成する塩素化および酸化分解物の
ガスクロマトグラフィーおよびマス・スペクトロメトリーによる定性と定量

小野寺祐夫, 松田真理子, 石倉俊治, 鈴木静夫

東京理科大学薬学部

Chemical Changes of Organic Compounds in Chlorinated Water. IV.¹⁾

Gas Chromatographic and Mass Spectrometric Identification and
Determination of Some Chlorinated and Oxidation-ruptured
Compounds formed during the Reactions of
Naphthols and Aqueous Hypochlorite

SUKEO ONODERA, MARIKO MATSUDA,

SHUNJI ISHIKURA, and SHIZUO SUZUKI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokyo University of Science,

Ichigaya-funagawara, Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan

(Received February 9, 1982)

Reactions of chlorine and naphthols, as model compounds in aquatic environmental pollutants, in dilute aqueous solution were investigated by means of gas liquid chromatography (GLC) and mass spectrometry (MS).

Naphthols consumed a large amount of chlorine at neutral pH during the first 30 min, followed by much slower secondary reactions. After reacting for 24 h at 20°C, chlorine demands of α - and β -isomers were 14.2 and 7.7 mol of HOCl/mol of compound in the buffered water at pH 7, respectively. However, these demands lowered to 8.0 and 4.4 in the non-buffered water, which was characterized by a decrease in pH during the reactions.

GLC and MS analyses for ether extracts obtained from the chlorine-treated naphthol solutions indicate that the reactions involve chlorination to mono- and dichlorinated naphthols (A), oxidation to chlorinated naphthoquinones (B), oxi-degradation of the compounds B to the aromatic carboxylic acids and dimerization of the compounds A and B.

In addition, it was found that the reactions were dependent on the solution pH, molar ratios of HOCl/compound, and reaction time.

Keywords—active chlorine; α - and β -naphthol; chlorine demand; chloronaphthols; chloronaphthoquinones; polymer of chloronaphthol and chloronaphthoquinones; oxidation-ruptured compounds of chloronaphthoquinones

緒 言

水道水, プール水および公共浴場水等, 直接, 人の健康に係りをもつ生活用水は塩素殺菌をした後, 消費者に提供することが義務づけられている. 同様の塩素消毒が環境へ放出する都市下水および産業排水に対しても行わ

れている. 近年, これらの水中有機物が塩素処理によって生物活性の高い化学物質に変換される例もあることが明らかにされ,²⁻¹²⁾ 溶存有機物と塩素との反応, 特に, 溶存有機物の化学変化と毒性との関係に深い関心が寄せられている.

現在、河川等に存在する溶存有機物と塩素との反応が盛んに研究され、フミン酸およびこれの構成成分と考えられるフェノール化合物からクロロホルム、クロロフェノールおよびクロロベンゾキノンなどの生成することが確認されている。^{4,6,18-21)} しかし、これらの揮発性化合物は通常の溶媒抽出とガスクロマトグラフィー (GLC) との組み合わせによって容易に同定できた塩素処理生成物の一部にすぎない。多くの塩素処理生成物は難揮発性および強極性を示すため、その化学構造の解明は未だ進んでいない。

フェノール化合物は典型的な環境汚染物質のひとつであり、これによる河川水の汚染は、直接には、石油・石炭化学工場の排水、間接には、動・植物組織の分解産物の流入によって引き起される。これら汚染水を水道原水とした場合、塩素処理によって異臭味を生じることから、原水中のフェノールの存在は十分に検査する必要がある。しかし、まれにはあるが、クロロフェノール臭を示す水道水の供給事故が発生しており、²²⁾ 今後も、化石燃料の大量消費が続く限りこれらの事故発生が皆無になるとは考えにくい。

河川水に含まれる有機物は多種多様であり、これを試料として塩素処理しても生成物の同定および反応メカニズムの解析は複雑であると考えられる。従って、我々は実験系をより単純化するために水質汚染物質のモデル化合物を選び、これらと次亜塩素酸(以下、HOCl と略す)との反応を検討してきた。^{1,21,22)} 本研究では、農薬(NAC 剤など)の加水分解産物としておよび石油・石炭化学工場の排水に混入して河川水を汚染すると考えられる α -および β -ナフトールをモデル化合物に選び、これと HOCl との反応で生成する塩素化および酸化分解物を GLC およびマス・スペクトロメトリー (MS) によって検討し、更に反応に及ぼす若干の処理条件の影響を検討したので報告する。

実 験

1. 試薬 α -および β -ナフトール(以下、NT と略す)、更にこれらと HOCl との反応で生成すると考えられる塩素化 NT およびナフトキノンは半井化学および東京化成から入手した。これら試薬 100 mg をメチルアルコール(残留農薬分析用試薬) 10 ml に溶かし、冷暗所に保存した。塩素化誘導体の保存溶液は更にメタノールによる希釈を行い、GLC 用の標準溶液とした。

2. 塩素水 東京都の一般家庭用水道水(遊離型残留塩素、0.6—0.8 ppm)を5分間流出させたのち、その一定量を採取し、更に市販の NaClO 溶液(有効塩素、約10%, 半井化学)を加え、目的の HOCl 濃度を示す塩

素水を調製した。本溶液の pH は 0.1 N H_2SO_4 または 0.1 N NaOH による調整の外、0.01 M リン酸緩衝液を含む中性塩素水の調整も行った。本溶液中の HOCl 濃度は活性塩素テスト(和光純薬)による簡易測定およびヨウ素滴定法²⁴⁾によって測定した。

3. 塩素処理および残存物の抽出 α -または β -NT と HOCl との反応で起る塩素濃度の減少は既報²⁵⁾の装置を使用し、20°C で追跡した。反応容器(1.5 l)内には残留塩素計、溶存酸素計および pH メーターの各電極が組み込まれており、反応過程で生じるこれら成分の変化を自動的に記録することができる。反応はリン酸緩衝剤の添加または無添加の中性塩素水 1.3 l に α -または β -NT のメタノール溶液(35 μmol)をすばやく加えて開始させた。

α -または β -NT と HOCl との反応に及ぼすモル比の影響および溶液 pH の影響は次のような実験によって検討した。即ち、 α -または β -NT のメタノール溶液(28 μmol)と目的の塩素濃度および pH を示す塩素水 100 ml とを分液ロート中で1時間振とうした後、反応停止剤として 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の少量をすばやく加え、過剰の HOCl を除去した。次いで、塩酸酸性にした反応液からエーテル(20×3)により未反応物および生成物を抽出し、無水 Na_2SO_4 による脱水および K・D 濃縮器による濃縮後、GLC により分析した。

反応生成物を更に詳しく検討するため、 α -または β -NT (0.35 mmol)を上記と同様の条件で塩素処理し、そのエーテル抽出物を MS により検討した。

4. ガスクロマトグラフィー NT, ナフトキノンは、これらの塩素化および酸化誘導体の標準試料、および反応液から得られたエーテル抽出物は島津 GC-6A, 水素炎イオン化検出器(FID)付ガスクロマトグラフを用い、以下の2種のガラスカラム(3 mm I.D. × 2 m)および操作条件で分析した。

1) 充填剤: 5% DEGS+1% H_3PO_4 /Chromosorb-W(AW-DMCS, 60—80メッシュ), カラム温度: 160°C, キャリアーガス(He): 50 ml/min.

2) 充填剤: 10% Apiezon L/Chromosorb-W(AW-DMCS, 60—80メッシュ), カラム温度: 200°C, キャリアーガス(He): 50 ml/min.

これらの GLC 操作条件で得られた標準試料の相対保持時間, t_R , (phenol=1.00)を Table I に示す。標準試料およびエーテル抽出物について得られた GLC ピークの保持時間および面積は島津, Chromatopack-1A, データ処理装置によって測定した。なお、NT と HOCl との反応から生成すると考えられる Table I の化合物

TABLE I. Relative Retention Times of Chloro-derivatives of Naphthols and Naphthoquinones and Related Aromatic Acids on Polar and Non-polar Columns

Compound		5% DEGS + 1% H ₃ PO ₄ (160°C)	10% Apiezon L (200°C)
1	Phenol	1.00	1.00
2	Naphthalene	0.38	5.20
3	α -Naphthol	12.82	14.80
4	4-Chloro- α -naphthol	48.50	42.70
5	2,4-Dichloro- α -naphthol	15.90	52.60
6	1,4-Naphthoquinone	3.60	11.00
7	2,3-Dichloro-1,4-Naphthoquinone	26.10	69.10
8	β -Naphthol	16.10	15.10
9	1,2-Naphthoquinone	34.81	44.20
10	Benzoic acid	3.40	2.32
11	<i>trans</i> -Cinnamic acid	16.61	8.50
12	Hydrocinnamic acid	7.62	4.70
13	4-Phenyl- <i>n</i> -butyric acid	10.21	7.30
14	<i>o</i> -Hydroxybenzoic acid	9.95	4.53
15	<i>m</i> -Hydroxybenzoic acid	—	9.90
16	<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	—	9.90
17	<i>o</i> -Hydroxycinnamic acid	1.63	2.48
18	<i>m</i> -Hydroxycinnamic acid	—	24.12
19	<i>p</i> -Hydroxycinnamic acid	—	25.25
20	Phthalic acid	5.90	6.00
21	Phthalic acid (anhydrous)	4.60	6.00
22	Homophthalic acid	36.00	18.00
23	2,7-Dihydroxynaphthalene	—	44.20

の添加回収実験を行い、いずれも3の抽出操作によって定量的に回収されることを確認した。

5. マス・スペクトロメトリー 極性および無極性カラム装着の FID-GLC による反応生成物の推定を更に確認するため、日立、Double Focusing Mass Spectrometer-RMU-7 型を使用し、以下の操作条件によってエーテル抽出物の MS パターンを測定した。

イオン化電圧：70 eV、試料気化室温度：100°C、ターゲット電流：70 μ A。

なお、MS パターンが複雑で解析困難な場合は、エーテル抽出物をシリカ・ゲルプレート（メルク社製）で、ヘキサン-アセトンを展開溶媒とした薄層クロマトグラフィーを行って分画した。

結果および考察

1. 塩素消費量と溶液 pH の変化

リン酸緩衝剤を添加した中性塩素水および無添加の塩素水（初期 pH 7.0）中で得られた α -および β -NT による塩素消費量の経時変化を Fig. 1 に示した、図に示していないが、緩衝剤の存在しない塩素水では、NT による HOCl の消費反応に伴って溶液 pH が低下し、0.5、

Fig. 1. Chlorine-Consumption of α - (A) and β -Naphthol (B) in Neutral Chlorinated Water in the Presence (—) and Absence (.....) of Phosphate Buffer

Initial concentrations : naphthol=4 mg/l, hypochlorite=20 mg/l.

1 および 24 時間後で、それぞれ、5.8 (5.8), 5.5 (5.6) および 4.5 (4.9) を示した。なお () 内の数値は β -NT の場合を示す。

Fig. 1 は、緩衝剤の存在と無関係に、塩素水中の HOCl が最初の 30 分の反応で α - または β -NT によって容易に消費され、その後、緩慢な後続反応が進行することを示す。24 時間後の塩素消費量と各反応時間のそれらを比較すると、本実験条件下では、 α - または β -NT による HOCl の消費反応は最初の 1 時間で、大略、70—80% が進行するようにみえる。なお、NT および HOCl の濃度レベルを下げた実験では、NT による HOCl の消費反応がきわめて緩慢になる傾向が認められた。

Fig. 1 は、また、pH の緩衝された塩素水中における NT の 24 時間塩素消費量（実線）が緩衝剤の存在しない塩素水中のそれ（点線）と比較して、 α -NT で 1.75 倍、 β -NT で 1.9 倍多いことを示す。この結果は両塩素水における pH 変化の差を反映した現象であり、酸性側へ移行した塩素水の中では、反応が途中の段階で停止すると考えられたので、この酸性塩素水に 1N NaOH をすばやく加え、pH 7 に保持して HOCl 濃度の減少を再び観察した。中性に戻した塩素水の中では、 HOCl の消失がすみやかに起り、pH の緩衝された塩素水で得られた 24 時間塩素量とほぼ一致する結果が得られた。

pH 7 に緩衝された 20°C の塩素水に α -NT を 24 時間接触させると、一般の有機物の酸化分解反応（この場合、フタル酸および CO_2 の生成）に必要と考えられる HOCl 7 モルより更に多くの HOCl （約 7 モル）を消費する（Fig. 1 および Table III）。この結果は、 α -NT の場合、酸化分解の外に塩素化に対しても多くの HOCl が消費されることを示唆する。しかし、反応生成物の GLC による分析では、反応中間体として多量のジクロロ- α -NT が検出された（Fig. 4A）ものの、他の多塩素化物は検出されなかった。また、フタル酸の生成も少量であったことから、本実験で得られた α -NT の塩素消費量と化学量論との関係は、現在のところ、不明である。

2. 生成物のガスクロマトグラフィー

次に、NT と HOCl との反応で生じる塩素化および酸化分解物の化学種を確認するため、反応溶液から得られたエーテル抽出物を FID-GLC により検討した、得られた GLC パターンの例を Fig. 2 に示す。

Fig. 2A は α -NT の反応液から得られたエーテル抽出物中に FID-GLC によって検出可能な生成物が少なくとも 4 種存在することを示す。ピーク II および IV は HOCl/α -NT のモル比が小さいとき比較的多量に、ピーク III は過剰の HOCl の存在する酸性塩素水およびピーク I は pH 8 の塩素水から得られたエーテル抽出中に少量検出された。標準品の保持時間 (t_R) との比較およ

Fig. 2. Typical FID-Gas Chromatograms of Ether Extracts from α - (A) and β -Naphthol (B) Solutions after Treatment with Hypochlorite

—: Extracts from the reactions at 3HOCl/compd. ratio,
: Extracts from the reactions at 2HOCl/compd. ratio
 in the acidic (α -naphthol) and alkaline (β -naphthol) conditions.

For gas chromatographic conditions and identification of peaks, see text.

びこれらピークの $\log. t_R$ を芳香族置換反応の一般則から推定される塩素数に対してプロットする方法^{1,26)} から、ピーク I : フタル酸、ピーク II : 2-クロロ- α -NT、ピーク III : クロロ- α -ナフトキノン、ピーク IV : 2, 4-ジクロロ- α -NT であろうと推定される。

一方、 β -NT の場合、そのエーテル抽出物の FID-GLC パターンは Fig. 2B から明らかなように、ピーク I および V を示すのみで、他の生成物にもとづくピークは FID-GLC の分析で認められなかった。ピーク I は過剰の HOCl の存在する pH 8 の塩素水、ピーク V は HOCl/β -NT のモル比の小さい塩素水から、それぞれ得られた。標準品の t_R との比較および α -NT の反応生成物に対して行ったと同様の $\log. t_R$ -塩素数のプロットから、ピーク I : フタル酸、ピーク V : クロロ- β -NT であろうと推定される。

3. 生成物のマス・スペクトロメトリー

FID-GLC によるエーテル抽出物の分析と平行して、これらの MS による測定も合わせて行った。Fig. 2A のピーク II および IV の混合物、ピーク I、およびピーク III に対応する MS パターンを、それぞれ、Fig. 3 の A, B

Fig. 3. Electron Impact Mass Spectra of Ether Extracts from the α -Naphthol Solutions after Treatment with Deficient (A) and Excess of Hypochlorite at pH 8 (B) and pH 4 (C)

Mass spectrometric conditions ; see text.

およびCに示した。

Fig. 3A では、Fig. 2A のピークIIに相当する化合物として m/e 178 ($C_{10}H_7ClO$) に1塩素原子の同位体クラスターを示す分子イオンと m/e 115 ($M-COCl$) にそのフラグメントイオン、ピークIVに相当する化合物として m/e 212 ($C_{10}H_6Cl_2O$) に2塩素原子の同位体クラスターを示す分子イオンと m/e 149 ($M-COCl$) にそのフラグメントイオンが観察される。この結果は FID-GLC による反応生成物の推定を支持し、更に、 α -NT に対する $HOCl$ 作用モル比の小さいとき、すなわち、 α -NT と $HOCl$ との初期反応で、これら塩素化 NT が生成することを示唆する。

Fig. 3B では、Fig. 2A のピークIに相当するフタル酸の分子イオンは存在量が少ないため観察できないが、これに代って、1) m/e 180 ($C_{10}H_5ClO$) に1塩素原子の同位体クラスターを示す分子イオンと m/e 104 ($M-COCl-CH$) にそのフラグメントと考えられるピーク、2) m/e 192 ($C_{10}H_5ClO$) にクロロナフトキノンに相当する分子イオン、3) m/e 288 (構造不明) に小さな分

子イオンと m/e 225 ($M-COCl$) にそのフラグメントと考えられるピーク、4) m/e 334 ($C_{20}H_{11}ClO_3$) に塩素化ナフトキノンと NT との重合体と考えられる1塩素原子の同位体クラスターを示す分子イオンと m/e 241 ($M-2CHO-Cl$) および 212 ($M-3CHO-Cl$) にそのフラグメントイオン、5) m/e 354 ($C_{20}H_{10}Cl_2O_2$)、6) m/e 368 ($C_{20}H_{10}Cl_2O_3$) および 7) m/e 384 ($C_{20}H_{10}Cl_2O_4$) に塩素化 NT の重合体と考えられる2塩素原子の同位体クラスターを示す分子イオンが観察される。

pH の緩衝された中性塩素水中では、 α -NT による塩素消費の反応が容易に進行すること (Fig. 1) および中性塩素水とフタル酸溶液を混合してももはや塩素消費がみられないことから、上でのべた Fig. 3B の MS パターンは α -NT と $HOCl$ との反応における最終生成物がナフタレン環の開裂によって生じる有機酸および塩素化中間体同士の重合体から構成されていることを示唆する。

更に、Fig. 3C では、Fig. 2A のピークIIIに相当する化合物として m/e 194 ($C_{10}H_8ClO_2$) に1塩素原子の同位体クラスターを示す分子イオンと m/e 131 ($M-COCl$)

および 105 ($M-COCl-C_2H_5$) にそのフラグメントイオン, その他, m/e 208 (構造不明), 228 ($C_{10}H_7Cl_2O_2$), および 262 ($C_{10}H_6Cl_3O_2$) の分子イオンが観察される. これらの結果は, FID-GLC による反応生成物の推定を支持し, 更に, 反応過程で酸性側へ移行した塩素水中にポリ塩化ナフトヒドロキノンが安定に存在することを示す. 塩素化ナフトヒドロキノンを含むエーテル抽出物を pH の緩衝された中性塩素水に再び接触させると HOCl を更に消費することが観察された. このことから, リン酸緩衝液の添加および無添加の塩素水中における α -NT の塩素消費量の差 (Fig. 1) が説明でき, 更に, HOCl と α -NT との反応における中間体が塩素化ナフトヒドロキノンであることを示唆する.

図に示していないが, β -NT に HOCl を作用させた場合, その反応生成物の MS パターンは, Fig. 2B のピーク V に相当する化合物として, m/e 178 ($C_{10}H_7ClO$) に 1 塩素原子の同位体クラスターを示す分子イオンと m/e 114 ($M-CHO-Cl$) にそのフラグメントイオンを示す. これに加え, m/e 212 ($C_{10}H_6Cl_2O$) に 2 塩素原子の同位体クラスターを示す分子イオン, m/e 194 ($C_{10}H_7ClO_2$) および 228 ($C_{10}H_6Cl_2O_3$) に塩素化ナフトヒドロキノンと考えられる分子イオン, 更に, m/e 286 ($C_{20}H_{14}O_2$) および 320 ($C_{20}H_{13}ClO_2$) に塩素化 NT の重合体と考えら

れる分子イオンも観察された.

α -および β -NT と HOCl との反応生成物 (エーテル可溶成分) を FID-GLC および MS によって同定または推定した結果を Table II にまとめて示した. 富田ら²⁷⁾は, ナフタレンのジヒドロキン体であるナフトレゾルシノールと HOCl との反応生成物を薄層クロマトグラフィーで精製した後, MS によって検討し, 塩素化インダン系化合物, フタル酸およびホモフタル酸の生成を確認している. 本研究では, 反応中間体として Table IIA および B に示した化合物および最終生成物として Table II の C および D に示した 4 系列の化合物の生成を確認した.

Kulka²⁸⁾ および Sandermann ら²⁹⁾は, ペンタクロロフェノール (PCP) の MS パターンの測定から, PCP 自体のスペクトルとは別に, これの重合体 (Chlorinated dibenzodioxins) と考えられるピークを観察した. 彼らはこのピークを PCP 試料の MS への導入中に生じた熱重合体であると説明している. 本実験で得られた MS スペクトル (Fig. 2B) が同種の反応で生じた熱重合体にもとづくと考えれば, Fig. 2A および C の MS パターン中にもこれらの分子イオンが観察されるはずである. しかし, これらの試料の MS パターン中には重合体に相当する分子イオンが観察されない. 従って, Fig. 2B

TABLE II. Reaction Products of α - and β -Naphthols with Hypochlorite in Dilute Aqueous Solution at 20°C

Reactant	Products identified			
	A	B	C	D
α -Naphthol
β -Naphthol

Fig. 4. Influence of Molar Ratios of HOCl/Compound on the Reactions of α - (A) and β -Naphthol (B) with Hypochlorite in Dilute Aqueous Solutions at pH 7

Each naphthol (2.8×10^{-5} mol) was added into 100 ml of chlorinated water and stirred at 20°C for 1 h.

○: starting material.

△: monochlorinated derivatives.

□: dichlorinated derivatives.

Yields were estimated from GLC peak areas relative to the area of starting material.

の結果は HOCl と NT との反応過程で重合体が生成したことを示唆する。

4. 反応に及ぼす次亜塩素酸/ナフトールのモル比の影響

実際の用・排水の塩素処理では、HOCl に対して強い反応性を示す溶存有機および無機物、特に、金属イオンの存在が考えられる。これらと NT とが共存したとき、HOCl の多くはその反応性化合物に消費され、NT との反応で塩素不足の状態が生じる恐れがある。そこで、HOCl/NT のモル比を 1, 2, 3, 5, 10 および 20 とし、中性塩素水中で 1 時間混合攪拌した後、FID-GLC で反応生成物の残存量を調べ、反応に及ぼすモル比の影響を検討した。定量は出発物質、 α - または β -NT の GLC ピーク面積に対する各試料のそれらの比から求めた。

Fig. 4 に HOCl/NT モル比と反応生成物の残存量との関係を示した。

Fig. 4 にみられるように、本実験条件下では中性塩素水中の α -NT 濃度は HOCl の作用モル比の増加に従って減少し、モル比 5 以上で全く検出されなくなった。これに対し、生成した 2-クロロ- α -NT および 2,4-ジクロロ体の濃度は HOCl/NT モル比の増加に従って上昇

し、前者がモル比 3、後者がモル比 5 のとき極大を示すことがわかった。更に HOCl/NT のモル比が大きくなると、これら塩素化物は検出限界以下となり、これに代って微量のフタル酸が検出された。

pH 非緩衝の塩素水中では、HOCl/NT モル比の増加に伴って塩素化物濃度の上昇、そして低下する傾向が認められたが、モル比 10 以上でクロロナフトキノンが高濃度に残存した。この結果は先にのべた塩素水の酸性側への移行と塩素消費量の減少 (Fig. 1) によって説明できる。

一方、Fig. 4B にみられるように、中性塩素水中の β -NT 濃度は HOCl の投入モル比の増加に従って減少し、モル比 5 以上で全く検出限界以下となった。この反応で生成したクロロ- β -NT の濃度は HOCl/NT モル比 3 のとき極大を示し、更にモル比が増加するとほとんど検出限界以下となった。図に示していないが、HOCl/NT モル比 20 で 24 時間反応させると出発 β -NT に対して数%のフタル酸の生成が認められた。

5. 反応に及ぼす溶液 pH の影響

すでにのべたように、pH 緩衝および非緩衝の中性塩素水中における HOCl と NT との反応をみると、両塩

TABLE III. Chlorine Consumption and Chlorination Products of α - and β -Naphthols in Water containing Excess of Hypochlorite after Reaction for 1 h at 20°C, as a Function of pH

Experimental conditions			Cl-consumption mol of HOCl/ mol of compd.	Products, % ^{a)}			
Compound	Cl	pH		Chlorinated naphthols	Chlorinated naphtho- quinones	Phthalic acid	Unknown
α -Naphthol (28 μ mol)	HOCl (0.5 mmol)	4	7.50	ND ^{b)}	12.8	0.2	4.6
		6	11.13	ND	4.5	0.2	2.7
		7	12.83	ND	ND	1.0	1.2
		8	12.23	ND	ND	0.8	1.0
		10	9.45	ND	ND	0.1	1.0
β -Naphthol (28 μ mol)	HOCl (0.5 mmol)	4	5.46	ND	ND	ND	0.1
		6	6.40	ND	ND	ND	0.1
		7	6.90	ND	ND	ND	0.1
		8	6.07	ND	ND	0.5	0.1
		10	7.14	ND	ND	0.3	0.1

a) Yields derived from GLC peak areas, relative to the area of starting material.

b) ND=Not detected by FID-GLC analysis.

素水における塩素消費量に差があること (Fig. 1) および残存の生成化学種の違いがあること (Fig. 3B および C) から、これらを定量的に把握するため、HOCl と NT との反応に及ぼす溶液 pH の影響を、若干、検討した。得られた結果を Table III に示した。反応は全て α - または β -NT に過剰量の HOCl を、20°C、1 時間接触させる条件で行った。

Table III は塩素消費量の大小を反映して、酸性領域で α -NT を塩素処理するとクロロナフトキノンと微量のフタル酸および中性またはアルカリ領域では微量のフタル酸のみが検出されることを、それぞれ示す。 β -NT の場合、フタル酸の生成はアルカリ領域でのみ認められた。 α -NT と HOCl とを 24 時間接触させると、フタル酸の生成量はアルカリ領域で数%に達するものの、酸性領域ではほとんど変化しない。 β -NT についてもほぼ同様の結果が得られた。これらの結果は、フタル酸とは異なる難揮発性の最終生成物または中間体が存在することを示唆する。

富田ら²⁷⁾はナフトレゾルシノールの塩素処理に及ぼす pH の効果を検討し、酸性ではフタル酸、アルカリ性ではクロロホルムとホモフタル酸の生成反応が特異的に進行することを見出している。本実験では、いずれの pH 条件においてもホモフタル酸の生成は認められなかった。これらの違いは、おそらく、HOCl と NT またはナフトレゾルシノールとの反応メカニズムが、それぞれ異なることを意味するように思われる。

ま と め

水質汚染物質のモデル化合物として α - および β -NT を選び、これの稀薄水溶液と HOCl との反応を FID-GLC および MS により検討した。

pH の緩衝された中性塩素水中で α - および β -NT は反応 24 時間後に、それぞれ、14.2 および 7.7 モルの HOCl を消費したが、pH 非緩衝の塩素水中では pH の低下に伴って塩素消費量も、それぞれ、8.0 および 4.4 に低下した。HOCl と NT との反応は容易におこるが、1 時間で、大略、70—80%が進行するようにみえる。

エーテル抽出物の FID-GLC および MS による分析から、反応の中間体としてクロロ NT(A) とクロロナフトキノン (B)、および最終生成物として塩素化中間体の重合体とナフトレン環の酸化開裂物質、フタル酸、が塩素水中に存在することを見出した。

生成物 A は HOCl/NT モル比の小さい時、B は過剰の HOCl を含む酸性溶液に比較的多量に検出されるが、中性塩素水中で容易に消失した。しかし、中性塩素水中に存在するフタル酸は反応 24 時間後においても出発物質の数%にすぎず、他の安定な化学物質の存在が示唆される。

以上の実験結果から、中性の条件で α - または β -NT を塩素処理することにより、生物活性をもつ出発物質、塩素化 NT および ナフトキノン等を容易に消失させることが可能であるが、今後、比較的安定に存在する難揮発性物質の化学構造と毒性との関係を更に検討する必要があるように思われる。

引用文献

- 1) 第3報: S. Onodera, M. Tabata, S. Suzuki, S. Ishikura, *J. Chromatogr.*, **200**, 137 (1980).
- 2) J.A. Zillich, *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, **44**, 212 (1972).
- 3) R.L. Jolley, *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, **47**, 601 (1975).
- 4) J.J. Rook, *Water Treatment Exam.*, **23**, 234 (1974); *Environ. Sci. Tech.*, **11**, 478 (1977).
- 5) K. Lindström, J. Nordin, *J. Chromatogr.*, **128**, 13 (1976).
- 6) P.P. Kuo, E.S.K. Chian, B.G. Chang, *Environ. Sci. Tech.*, **11**, 1177 (1977).
- 7) D.S. Schwartz, J. Saxena, F.C. Kopfler, *Environ. Sci. Tech.*, **13**, 1138 (1979).
- 8) R.D. Fallon, C.B. Fliermans, *Chemosphere*, **9**, 385 (1980).
- 9) J.F. Pyane, I. Martins, D. Fagon, A. Rahimtula, in "Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects," eds., by R.L. Jolley, W.A. Brungs, R.B. Cumming, Ann Arbor Science, Ann Arbor Michigan, 1980, Vol. 3, p. 899.
- 10) M.W. Tabor, J.C. Loper, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **8**, 197 (1980).
- 11) M.A. Nazar, W.H. Rapson, *Pulp & Paper CANADA*, **81**, 191 (1980).
- 12) E. de Greef, J.C. Morris, C.F. van Kreijl, C.F.H. Morra, in "Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects," eds., by R.L. Jolley, W.A. Brungs, R.B. Cumming, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 1980, Vol. 3, p. 913.
- 13) J. Eliazek, A. Jungwirt, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **28**, 2163 (1963).
- 14) C.J. More, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.*, **19**, 2107 (1966).
- 15) H. Thielmann, *Mikrochim. Acta*, **1972**, p. 669.
- 16) R.M. Carlson, R.E. Carlson, H.L. Kopperman, R. Capie, *Environ. Sci. Tech.*, **9**, 674 (1975).
- 17) K.L. Murphy, R. Zaloum, D. Filford, *Water Res.*, **9**, 389 (1975).
- 18) J.G. Smith, S.-F. Lee, A. Netzer, *Water Res.*, **10**, 1177 (1976); J.C. Smith, S.-F. Lee, *J. Environ. Sci. Health*, **A13**, 61 (1978).
- 19) R.A. Larson, A.L. Rockwell, *Environ. Sci. Tech.*, **13**, 325 (1979).
- 20) D.L. Norwood, J.D. Johnson, R.F. Christman, J.R. Hass, M.J. Bobenrieth, *Environ. Sci. Tech.*, **14**, 187 (1980).
- 21) 小野寺祐夫, 加藤淳子, 掃部関陽子, 石倉俊治, 衛生化学, **23**, 331 (1977).
- 22) 例えば, J.F. Wallwark, M. Bentley, D.C. Symons, *Water Treat. and Exam.*, **18**, 203 (1969).
- 23) 小野寺祐夫, 石倉俊治, 香川容子, 田中恵子, 衛生化学, **22**, 196 (1976).
- 24) 日本薬学会編, 衛生試験法注解, 金原出版, 東京, 1980, p. 839.
- 25) 小野寺祐夫, 田畑真佐子, 石倉俊治, 衛生化学, **26**, 34 (1980).
- 26) S. Onodera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1249 (1981).
- 27) 富田基郎, 真鍋 伝, 本間喜久子, 浜田 明, 第8回環境汚染物質とそのトキシコロジーシンポジウム講演要旨集, p. 35 (1981).
- 28) M. Kulka, *Can. J. Chem.*, **39**, 1973 (1961).
- 29) W. Sandermann, H. Stockmann, R. Casten, *Chem. Ber.*, **90**, 690 (1957).