〈論 文〉

水中の有機化合物に関する研究(第2報)

水道水中の非低沸点ヘキサン可溶中性有機ハロゲン化合物

Studies on organic compounds in water (2)
Nonvolatile hexane-soluble neutral organic
halogenated compounds in supplied water

高橋 保雄* 森田 昌敏**
Yasuo TAKAHASHI Masatoshi MORITA

Abstract

The contents of organic halogenated compounds in nonvolatile hexane-soluble neutral organic materials of supplied water were characterized by means of GC-MS, GC-ECD, and TOX.

The following conclusions were drawn from analysis of the data collected.

- 1) A number of organic halogenated compounds had greater polarity.
- 2) A number of organic halogenated compounds identified by GC-MS were organochlorine herbicides and insecticide.
- 3) TCTP, oxadiazon, CNP and chlomethoxynil were detected at the level of ppt during the months they were used. However, α -BHC was detected to the order of ppt throughout the year.
- 4) The amounts used of TCTP and oxadiazon were respectively less than CNP. But the concentration of TCTP and oxadiazon in supplied water were greater than CNP.
- 5) The organochlorine herbicides and insecticide of extreme low concentration were usually not removed at water purification plants.
- 6) The organic halogenated compounds except organochlorine herbicides and insecticide existed markedly in supplied water.

Key words: organic halogenated compound, organochlorine herbicides and insecticide, supplied water, GC-MS, TOX

1. 緒 言

1974年、ニューオルリンズ市水道水から発癌物質として知られるトリハロメタンが検出されたことを契機として、水道水中の有機ハロゲン化合物が注目されるようになってきた。その理由のひとつには、有機ハロゲン化合物は他の有機化合物に比較して、蓄積性・発癌性・催奇形性などの毒性が強いものが多い^{1)~3)}、米

国環境保護庁(EPA)では有機ハロゲン化合物を priority pollutant としていること^{4),5)}。ふたつには、浄水過程の塩素処理により、トリハロメタン等の低沸点有機ハロゲン化合物^{6)~8)}の他に、非低沸点有機ハロゲン化合物も生成することである。ヨーロッパ共同会議(OECD)では、水道水中の非低沸点有機ハロゲン化合物の有機ハロゲン量はトリハロメタン等の低沸点有機ハロゲン化合物の1.0~3.3倍である^{9),10)}と報告している。

* 東京都立衛生研究所 〒160 東京都新宿区百人町3丁目24番1号, Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health, 24-1, Hyakunincho 3 chome, Shinjuku-ku, Tokyo, 160 Japan

** 国立公害研究所 〒305 茨城県つくば市小野川16-2, The National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305 Japan

以上の事柄より、有機ハロゲン化合物、特に非低沸点有機ハロゲン化合物の実態を明らかにすることは水道水の安全性、および水処理上極めて重要である。

そこで、著者らは水道水中のヘキサン可溶性有機化合物中の非低沸点有機ハロゲン化合物を検索すると共に、非低沸点有機ハロゲン化合物群と同定・確認できた有機塩素農薬の有機ハロゲン量について調べ、さらに水道水中の有機塩素農薬のレベル調査を行い、非低沸点ヘキサン可溶性有機ハロゲン化合物の概要の一部を明らかにしたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

n-ヘキサン・エチルエーテル・ベンゼン・無水硫酸ナトリウム：和光純薬残留農薬試験用、フロリジル：和光純薬100~200meshを650℃6時間焼成し活性化して使用、 α -1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサン(α -BHC)・ジメチルテトラクロロテレフタレート(TCTP)・5-タート-ブチル-3-(2,4-ジクロロ-5-イソプロポキシフェニル)-1,3,4-オキサジアゾリン-2-オン(オキサジアゾン)・*p*-ニトロフェニル2,4,6-トリクロロフェニルエーテル(CNP)：和光純薬農薬標準品、2,4-ジクロロフェニル3-メトキシ-4-ニトロフェニルエーテル(クロメトキシニル)：東京都立衛生研究所の宮崎氏より供与

2.2 試料

2.2.1 非低沸点有機ハロゲン化合物の検索および非低沸点有機ハロゲン化合物群と有機塩素農薬の有機ハロゲン量

前報¹¹⁾で報告したヘキサン可溶性有機物群、即ち水道水中の有機物を活性炭吸着ークロロホルム抽出(CCE法)で濃縮し、酸性物質・塩基性物質を除いた後、ヘキサンに転溶し、フロリジル分画(フラクション1~6)したヘキサン可溶性有機物群を使用した。

ただし、ヘキサン転溶段階でCCE法の抽出溶媒のクロロホルム、および試料中の低沸点有機ハロゲン化合物を除去した。

2.2.2 水道水中の有機塩素農薬のレベル調査

職場の蛇口水、および都内の代表的な浄水場の水道原水・水道水を使用。

2.3 機器

2.3.1 キャピラリーカラムガスクロマトグラフー質量分析計(キャピラリーカラムGC-MS)

非低沸点有機ハロゲン化合物を検索し、同定・確認するための使用条件は前報¹¹⁾の通り。

2.3.2 パックドカラムGC-MS

非低沸点有機ハロゲン化合物を検索し、同定・確認

するための使用条件は次の通り。GC部：Hewlett Packard社製5710A型 MS部：日本電子社製D-300(TMS2000システム) カラム：1.95%QF-1+1.5%OV-17 on Gas ChromQ 80~100mesh h2.7m× ϕ 2mm カラム温度：210℃ 注入口・検出器・セパレーター温度：250℃ キャリヤーガス：ヘリウム20 ml·min⁻¹ イオン化電圧：70eV

2.3.3 全有機ハロゲン(TOX)計

有機ハロゲン量を定量するために、米国エンバイロテック社から販売されているドーマンDX-2を使用。

2.3.4 電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ(ECD-GC)

島津GC6Aを使用し、 α -BHC・TCTP・オキサジアゾン・クロメトキシニルの定量を次の条件で行った。カラム：1.95%QF-1+1.5%OV-17 on Gas ChromQ 80~100mesh h3m× ϕ 3mm カラム温度：210℃ 注入口・検出器温度：295℃ キャリヤーガス：窒素85 ml·min⁻¹ 検出器：63Ni

また低濃度のクロメトキシニルの定量を次の条件で行った。カラム：2%OV-17 on Gas ChromQ 80~100mesh h1m× ϕ 3mm カラム温度：232℃ 注入口・検出器温度：300℃ キャリヤーガス：窒素80ml·min⁻¹ 検出器：63Ni

2.4 分析方法

2.4.1 非低沸点有機ハロゲン化合物の検索および非低沸点有機ハロゲン化合物群と有機塩素農薬の有機ハロゲン量

前報¹¹⁾で報告した水道水のヘキサン可溶性有機物群の各フラクションを使用する。1つには、各フラクションについて、キャピラリーカラムGC-MS、およびバックドカラムGC-MSに注入し有機ハロゲン化合物を検索する。2つには、TOX計にかけて、各フラクションの有機ハロゲン量を測定する。3つには、フラクション4、5をECD-GCに注入し、同定・確認できた有機塩素農薬のTCTP・オキサジアゾン・CNPを定量する。

2.4.2 水道水中の有機塩素農薬のレベル調査

検水4 lに*n*-ヘキサン100mlを加えて30分振とうの抽出を行う。同様の操作を*n*-ヘキサン50mlずつで2回繰り返す。この*n*-ヘキサン溶液を合わせ、KD濃縮および窒素吹き付けで約750 μ lに濃縮する。この濃縮液を直径1 cm、8 gのフロリジルを詰めたカラム(ただし、上端に無水硫酸ナトリウム5 gを乗せた。)にかけて分画する。その時のフラクションAの溶離溶媒は*n*-ヘキサン250ml、フラクションBは20(v/v)%エチルエーテルの*n*-ヘキサン200mlで、毎分1 ml弱の割合で順次溶離させる。この各々の溶離液をKD濃

縮および窒素吹き付けで、正確に 1 ml に濃縮する。これを ECD-GC にかけて定量する。

3. 結果と考察

3.1 非低沸点有機ハロゲン化合物の検索

Fig.1 に水道水中のヘキサン可溶性中性有機物群の各フラクションのキャピラリーガスクロマトグラムを示す。*印のピークは推定できなかった有機ハロゲン化

合物を示す。推定できた有機ハロゲン化合物の内、 α -BHC・TCTP・オキサジアゾンらは有機塩素農薬であった。キャピラリーカラムの使用最高温度はバックドカラムより低いので、高沸点の有機ハロゲン化合物を見逃している可能性がある。そこで、さらにバックドカラム GC-MS で有機塩素農薬を検索した。検索した結果、有機塩素農薬が検出されたフラクション 3, 4, 5, 6 のバックドカラムガスクロマトグラムを

Fig. 1 Capillary-column gas chromatograms of the fractions partitioned with hexane in neutral compounds (soluble materials), concentrated by CCE method from supplied water
 SAMPLE: Carbon chloroform extract from supplied water
 BLANK: Activated carbon extract
 *: Halogenated organic compound

Fig. 2 Packed-column gas chromatograms of the fractions partitioned with hexane in neutral compounds (soluble materials), concentrated by CCE method from supplied water
 SAMPLE: Carbon chloroform extract from supplied water
 BLANK: Activated carbon extract

Fig. 2 に示す。さらに推定できた有機塩素農薬は CNP とクロメトキシニルだけである。Fig. 3 に推定できた水道水中の 5 種類の有機塩素農薬 (α -BHC・TCTP・オキサジアゾン・CNP・クロメトキシニル) のマススペクトラムを示す。また、これら有機塩素農薬を標準物質と GC-MS で比較し、保持時間とマススペクトラムが一致することを確認した。以上の事柄より、水道水中の非低沸点ヘキサン可溶性有機ハロゲン化合物中、GC-MS で同定・確認できた多くの有機ハロゲン化合物は有機塩素農薬であった。

同定・確認できた α -BHC を含む BHC 製剤は 1940 年から農業殺虫剤として使用され、1970 年に農地への使用が全面的に禁止された。しかし、開発途上国は農作物増産の立場より使用している。TCTP は芝生の除

草剤として、1975 年以降使用されている。その使用量は水和剤 30 トン (1982 年) であり、さほど多くない。1970 年にペンタクロロフェノール (PCP) が水質汚濁性農薬として指定されて以来、魚毒性の低い CNP が水田初期の除草剤として大量に使用され始めた。その使用量は 1979 年で約 4000 トン弱である。オキサジアゾンは 1978 年頃から水田初期の除草剤として使用され始めた。その使用量は漸次増加傾向、1979 年で 338 トンである。クロメトキシニルは CNP と同じジフェニルエーテル骨格を持ち、水田初期の除草剤として使用されている。その使用量は 1979 年で CNP の 40% 弱と推定されている。以上の有機塩素農薬の内、稲作特有の水田除草剤、即ち CNP・オキサジアゾン・クロメトキシニルが見出されている。

3.2 非低沸点有機ハロゲン化合物群と有機塩素農薬の有機ハロゲン量

Table 1 に水道水中のヘキサン可溶性有機物群の各フラクションの有機ハロゲン量を示す。フラクション数が増すほど、有機化合物の極性は大きくなる。このことから、水道水中のヘキサン可溶性有機ハロゲン化合物は極性の大きい成分が多くある可能性が示唆された。

非低沸点ヘキサン可溶性有機ハロゲン化合物群中の有機塩素農薬の占める割合を示す指標として、有機ハロゲン量を用いることにした。有機塩素農薬を検出したフラクション 4、5 中の TCTP・CNP・オキサジアゾンを最も簡便である ECD-GC で定量した。フラクション 4 中の TCTP と CNP の濃度は 1.33ppt と 0.12ppt、フラクション 5 中のオキサジアゾンと TCTP の濃度は 6.67ppt と 0.04ppt であった。換算すると、フラクション 4 中の TCTP+CNP の塩素量は $0.60 + 0.04 = 0.64$ ppt、フラクション 5 中のオキサジアゾン+TCTP の塩素量は $1.45 + 0.02 = 1.47$ ppt であった。一方、Table 1 よりフラクション 4、5 中の有機ハロゲン量は $17.68 - 0.28 = 17.40$ ppt、 $27.50 - 0.39 = 27.11$ ppt である。このことより、同定・確認できた有機塩素農薬の割合は非低沸点ヘキサン可溶性有機ハロゲン化合物の極一部であったので、それ以外に多くの非低沸点ヘキサン可溶性有機ハロゲン化合物が存在することが判明された。

3.3 水道水中の有機塩素農薬のレベル調査

水道水中の非低沸点ヘキサン可溶性有機ハロゲン化合物を一度にたくさん同定・確認するためには酸性物質群・塩基性物質群・中性物質群に分画し、中性物質群をさらにフロリジル分画する必要がある。しかし、個々の有機塩素農薬の定量に対しては、それほど細かく分画する必要性はない。そこで、著者らは上水

Fig. 3 EI Mass spectra of organochlorine herbicides and insecticide, concentrated by CCE method from supplied water

Table. 1 Total organic halogen content of the fractions partitioned with hexane in neutral compounds (soluble materials), concentrated by CCE method from supplied water (ppt: Halogen as chloride)

Extract	Sample	Blank
Fraction 1	0.82 (ppt)	0.75 (ppt)
Fraction 2	12.57	2.14
Fraction 3	16.96	0.82
Fraction 4	17.68	0.28
Fraction 5	27.50	0.39
Fraction 6	38.18	0.25
Fraction 7	27.39	0.61

Sample: Carbon chloroform extract from supplied water

Blank: Activated carbon extract

試験法の有機塩素系農薬の分析法¹²⁾を一部改良し、即ち2.4.2に記載した分析法を用いて水道水中の有機塩素農薬を測定した。Fig. 4にこの分析法に基づいて定量したECD-GCガスクロマトグラムを示す。フラクションAに α -BHC、フラクションBにTCTP・オキサジアゾン・CNP・クロメトキシニルら有機塩素農薬のピークを示す。その時の回収率は α -BHC・TCTP・オキサジアゾン・CNP・クロメトキシニルで65%・60%・91%・80%・80%である。ただし、定量限界を1 pptとし、痕跡を0.5ppt~1.0pptとした。

Table 2に職場の蛇口水中の有機塩素農薬濃度を示す。 α -BHCは蛇口水から年間通して、数pptオーダーで検出されている。TCTP・オキサジアゾン・CNP・クロメトキシニルは蛇口水から農薬散布時期である4~6月を中心に検出され、その濃度は検出せずから数十pptであった。1979年の栃木県+群馬県+埼玉県に

Fig. 4 Gas chromatograms of hexane extract from supplied water

おけるオキサジアゾンの使用量(出荷量)¹³⁾はCNPの約 $1 \cdot 19^{-1}$ であるが、蛇口水からCNPの約5倍の濃度で検出された。同様に、TCTPの使用量(出荷量)¹³⁾はCNPの約 $1 \cdot 180^{-1}$ であるが、蛇口水からCNPの約半分の濃度で検出された。このことはオキサジアゾン・TCTPの使用量はCNPより少ないのに、検出された濃度は相対的にかなり高いことを示している。CNPと同じジフェニルエーテル骨格を持つNIPは不検出、クロメトキシニルは検出されている。これはNIPは1979年以降使用されていないため、一方、クロメトキシニルは1977年以降使用され、使用量が増加の一途であることに起因すると考えられる。

Table 3に都内浄水場の水道原水、および浄水中の有機塩素農薬濃度を示す。浄水場(K・A・H)の水道原水はすべて異なる表流水である。K, A浄水場の水道原水、および浄水中の有機塩素農薬濃度はほぼ同じで、有機塩素農薬は浄水過程で除去されていなかった。ただし、H浄水場の水道原水から有機塩素農薬ほとんど検出されていないのに、浄水から検出されていた。これはA浄水場の浄水80%が混合されていることに起因する。

Table 2 Concentration of insecticide and herbicides in tap water

		1980		1981										
		11.28	12.26	1.28	2.25	3.12	4.24	5.7	5.22	6.5	6.26	7.9	8.12	9.18 10.9
α-BHC	(ppt)	4	2	1	-	2	2	4	3	4	3	3	3	4 3
TCTP	(ppt)	1	tr	nd	tr	1	6	2	3	2	tr	tr	tr	tr
Oxadiazon	(ppt)	4	1	1	1	1	1	7	8	13	66	6	8	6 3
CNP	(ppt)	1	1	tr	3	-	1	1	3	3	6	2	1	1 tr
Chlormethoxylin	(ppt)	nd	nd	nd	nd	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	nd nd

tr: Trace nd: No detect

Table 3 Concentration of insecticide and herbicides in water from water purification plants

		K(81.6.11)		A(81.6.17)		H(81.6.17)	
		R.	F.	R.	F.	R.	F.
α-BHC	(ppt)	6	10	8	5	3	6
TCTP	(ppt)	1	3	2	2	tr	2
Oxadiazon	(ppt)	53	43	375	360	nd	233
CNP	(ppt)	22	18	30	28	2	18
Chlormethoxylin	(ppt)	12	9	tr	tr	nd	tr

K, A, H: Water purification plant R: Raw water
F: Finished water tr: Trace nd: No detect

これら有機塩素農薬の多くは水道原水、および浄水中でpptレベルである。しかし、ジフェニルエーテル骨格をもつCNP・クロメトキシニルやオキサジアゾンは魚介類からppbレベルもしくは数ppmで検出されている^{14)~16)}。このように有機塩素農薬の濃縮が観察されるので、環境汚染の指標として取り扱う必要性があるかもしれない。

4. 要 約

水道水における非低沸点ヘキサン可溶性有機ハロゲン化合物の概要の一部を明らかにした。

(1) 有機ハロゲン化合物は極性の大きい成分が多くあった。

(2) GC-MS で同定・確認できた多くの有機ハロゲン化合物は有機塩素農薬であった。その有機塩素農薬の内、稲作特有の水田除草剤、オキサジアゾン・CNP・クロメトキシニルが認められた。

(3) TCTP・オキサジアゾン・CNP・クロメトキシニルは散布時期(4~6月)を中心に検出され、その検出濃度はオキサジアゾンでは数~数百 ppt であり、それ以外では検出せずから数十 ppt であった。 α -BHC は年間通して数 ppt オーダーで検出されていた。

(4) オキサジアゾン・TCTP の使用量は CNP と比較して少ないのに、検出された濃度は相対的にかなり高かった。

(5) これら極低濃度の有機塩素農薬は浄水過程で除去されていなかった。

(6) 有機塩素農薬以外に、多くの有機ハロゲン化合物が存在していた。

(原稿受理 昭和62年10月5日)

引用文献

- 1) Dowty, B., Carlisle, D., *et al* (1975) Halogenated hydrocarbons in New Orleans drinking water and blood plasma, *Science*, **187**, 75-77.
- 2) SSM (1976) Impacts of water chlorination, *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 20-21.
- 3) National cancer institute, National institute of health and department of health, Education and welfare (1978) Human health considerations of carcinogenic organic chemical contaminations in drinking water, Bethesda, Maryland, 20014, April.
- 4) EPA (1977) Recommended list of priority pollutants, Washington D.C. effluents guidelines.
- 5) Keith, L.H. and Telliard, W.A. (1979) Priority pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, **13**(4), 416-423.
- 6) Bellal, T.A., *et al* (1974) Organohalides in chlorinated drinking water, *J. Amer. Water Work Assoc.*, **66**, 700-706.
- 7) Jolley, R.L. (1975) Chlorine-containing organic constituents in chlorinated effluents, *J. Amer. Water Work Assoc.*, **47**, 601-618.
- 8) Rook, J.J. (1976) Haloforms in drinking water, *J. Amer. Water Work Assoc.*, **68**, 168-172.
- 9) Water management group (OECD) (1980) Control of organochlorinated compounds in drinking water.
- 10) Pamphlet Dohrman DX-20 total organic halide analyzer
- 11) 高橋(1987)水中の有機化合物に関する研究(I), 水質汚濁研究, **10**, 171-179.
- 12) 厚生省生活衛生局水道環境部(1985)上水試験方法, 491-497, 日本水道協会.
- 13) 日本植物防疫協会(1980)農薬要覧.
- 14) 宮崎, 山岸(1983)オイカワ(淡水魚)より同定した除草剤(Benthiocarb, CNP, Chlomethoxynil, Oxadiazon), 東京衛研年報, **34**, 155-158.
- 15) Yamanaka, M., Matsunaga, M., *et al* (1981) Oxadiazon residues in fish and shellfish, *J. Pesticide Sci.*, **6**, 413-417.
- 16) Yamagishi, T., Akiyama, K., *et al* (1979) Determination method for residual NIP and CNP in fish and shellfish, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **23**, 57-63.

論文要旨

水中の有機化合物に関する研究(第2報) 水道水中の非低沸点ヘキサン可溶性有機ハロゲン化合物

高橋 保雄* 森田 昌敏**

* 東京都立衛生研究所 ** 国立公害研究所

〈水質汚濁研究 Vol.11 No.2 (1988) pp.93~99〉

水道水中の非低沸点ヘキサン可溶性有機ハロゲン化合物の概要を明らかにした。有機ハロゲン化合物は極性の大きい成分が多くあり、また、GC-MS で同定・確認できた有機ハロゲン化合物の多くは有機塩素農薬であった。その有機塩素農薬のうち、TCTP, オキサジアゾン, CNP, クロメトキシニルは散布時期に ppt レベルで検出され、一方、 α -BHC は年間通じてほぼ ppt オーダーで検出された。TCTP, オキサジアゾンの使用量は CNP と比較して少ないのに、検出された濃度は相対的に高かった。そして、これら極低濃度の有機塩素農薬は浄水処理で除去されていなかった。また、これら有機塩素農薬以外に、多くの有機ハロゲン化合物が存在することも判明した。

フェノール含有排水の嫌気・好気処理

本間 達彦* 岡田 光正* 村上 昭彦*

* 東京農工大学工学部化学工学科

〈水質汚濁研究 Vol.11 No.2 (1988) pp.100~106〉

有害化学物質であるフェノール、チオシアン、アンモニアを主成分とする排水を嫌気プロセスと好気プロセスを組み合わせた連続式活性汚泥法、連続式浸漬床法(ハニコームチューブ)、回分式活性汚泥法、回分式浸漬床法の4種類の系列で処理し、その処理特性を比較検討するとともにその生物活性に検討を加えた。

4種類の系列すべてにおいて TOC, フェノール, チオシアンは良好に処理されたが、アンモニアはほとんど除去することができなかった。その原因は脱窒過程ではなく硝化過程、とくに硝化細菌の流出により阻害されたものである。

チオシアンの濃度のみを変化させて実験を行ったが、 $300\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度の濃度ではフェノール分解の阻害因子にはならなかった。

連続式反応槽の嫌気槽および回分式反応槽の嫌気過程で活性汚泥法と生物膜法の処理能力を比較すると活性汚泥法の方が生物膜法よりも TOC 除去率が高かった。

水中有機塩素化合物の室温分解反応—クロロホルム水溶液の電解還元反応—

西本 清一* 八田 博司* 傅 宏達** 渥美 貴司* 鍵谷 勤*

* 京都大学工学部石油化学教室 ** 中国科学院長春応用化学研究所

〈水質汚濁研究 Vol.11 No.2 (1988) pp.107~113〉