水道水及び塩素処理フミン酸溶液中のクロロ酢酸類及び抱水クロラルの分析

杉野 邦雄* 西 末雄* 大浦れい子* 堀本 能之*

* 化学技術研究所分析化学部

〈水質汚濁研究 Vol.9 No.2 (1986) pp.97~103〉

フミン酸の塩素処理水と水道水中にジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸及び抱水クロラルが存在することをガスクロマトグラフ質量分析法で確認し, 水中に微量濃度で含まれるこれら3化合物の実用的定量法として, 溶媒抽出とECD-GCの組み合わせによる方法を確立した。

この定量法を原水の異なる水道水に適用し, ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸及び抱水クロラルを測定した。この結果, これら3化合物の合計量がトリハロメタンに匹敵することがわかった。

都市河川等における水、底泥の酸化還元電位の測定方法と測定値の評価

武藤 暢夫* 金 甲守**

* 関東学院大学工学部 ** 関東学院大学大学院工学研究科

〈水質汚濁研究 Vol.9 No.2 (1986) pp.97~103〉

従来, 水や底泥の有機物による汚濁の程度を評価する場合には, たとえば, BOD, COD, TOC, TODあるいは強熱減量値などが利用されている。これらの項目は, 端的にいえばいずれも直接あるいは間接的な物質存在の濃度で表示しているものである。

一方, 汚濁原因物質の量的な推定とは別にその水や泥がどの程度好気性あるいは嫌気性なのかといった酸化還元系レベルによる質的表示も要求されるところであり, この酸化還元系についての検討に有用な手段の一つとして酸化還元電位がある。

この稿においては, 以上の観点を中心として, 2~3の河川等の水域における水および底泥について実測および実験的検討を行い, 得られた知見をまとめたものである。すなわち, ORPの測定によりその河川の清浄さや腐敗状態を知ることができた。特に, 底泥については汚濁階級の区分けも可能であるとし, それを試案した。

〈論 文〉

水道水及び塩素処理フミン酸溶液中のクロロ酢酸類
及び抱水クロラルの分析Analysis for chloroacetic acids and chloral hydrate in tap
water and chlorinated aqueous humic acid solution

杉野 邦雄* 西 末雄* 大浦 れい子* 堀本 能之*
Kunio SUGINO Sueo NISHI Reiko OHURA Yoshiyuki HORIMOTO

Abstract

Methods for the identification and determination of dichloroacetic acid(DCA), trichloroacetic acid(TCA) and chloral hydrate(CH) in water have been studied. DCA, TCA, and CH in a tap water were preconcentrated by the use of XAD-column adsorption and diethyl ether elution technic followed by the methyl ester derivatization. The solution obtained was analyzed for DCA, TCA, and CH by GC/MS in negative ion detection mode. Results indicated clearly the presence of above compounds in the tap water. The mass fragmentograms obtained were similar to those obtained in analysis of the chlorinated aqueous solution of humic acid.

For the routine method of determining DCA, TCA, and CH in tap water, an electron capture gas chromatography preceded by the solvent extraction technic was developed and applied to the analysis of selected tap water samples. Results showed that minimum determination limits (unit $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) were 1.0, 0.5, and 0.2 for DCA, TCA, and CH respectively with 50ml sample taken, and that the totals of DCA, TCA, and CH concentrations in tap waters were found to be comparable to that of trihalo-methanes except the cases of tap waters which were subjected to the activated carbon adsorption process.

Key words: dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, chloral hydrate, tap water, chemical analysis

1. 結 言

フミン質など天然有機物を含んだ水を塩素処理すると、トリハロメタン (THM) などの揮発性有機ハロゲン (VOX) が生成する。また塩素処理水中の全有機ハロゲン (TOX) を測定すると、VOX 濃度よりかなり高濃度の TOX が検出され、一般に河川水や湖沼水を塩素処理した水道水では VOX の 2～4 倍量の TOX が含まれる。TOX と VOX の差に相当する有機ハロゲン物質は非揮発性有機ハロゲン (NVOX) と定義されているが、NVOX がどのような成分で構成されているかについてはあまり明らかでない。

NVOX としては、天然有機物の塩素化で生じる比較

的高分子量の有機ハロゲン物質やカルボン酸及びカルボニル化合物のハロゲン化物などのように親水性の有機ハロゲン化合物が代表的なものと考えられる。Miller と Uden¹⁾はフルボ酸の塩素処理で生成するクロロ酢酸類及び抱水クロラルをマイクロ波プラズマ発光検出器付ガスクロマトグラフで定量し、この分析法を飲用水に適用した²⁾。Christman ら³⁾はフルボ酸を塩素処理し、クロロ酢酸類、ジクロロコハク酸などをガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) で分析した。しかし、水道水を含めた塩素処理水中の NVOX の分析はほとんど研究されていない⁴⁾。

一方、水中のトリクロロ酢酸 (TCA)⁵⁾、尿中⁶⁾、尿、

* 化学技術研究所分析化学部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町東1-1, Analytical Chemistry Division, National Chemical Laboratory for Industry, 1-1, Higashi, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305 Japan

血液中⁷⁾の TCA 及び抱水クロラル、血しょう、尿中のジクロロ酢酸 (DCA)⁸⁾を電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ (ECD—GC) で分析した例はあるが、いずれも定量限界で水道水の分析に適さない。

しかし最近、浄水場の汙過水を塩素処理し、GC/MS による DCA, TCA 及び抱水クロラルを分析する方法⁹⁾、フルボ酸を酸化して塩素処理し、上記 3 化合物を ECD—GC によって測定する方法¹⁰⁾及び水道水、プール水中などの TCA を ECD—GC で分析する方法¹¹⁾が報告された。

著者らは飲用水中のクロロ酢酸類の分析¹²⁾、抱水クロラルの分析¹³⁾を報告したが、これらの研究を総合して、水道水及びフミン酸溶液の塩素処理水中の上記 3 化合物の同時分析法を確立した。更にこの方法によって原水の異なる数ヶ所の水道水中に含まれる上記 3 化合物の濃度を定量した。これらの結果は水道水、その他の用水の水質分析に有用な資料になると思われるので報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

精製水：脱イオン水を超純水製造器 (ミリポア、Milli-Q システム (有機物除去仕様)) で精製した。

DCA, TCA 及び抱水クロラルの各水溶液原液：DCA (一級, 99%, 半井化学) $1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, TCA (特級, 99%, 半井化学) $1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, 抱水クロラル (一級, 99.5%, 和光純薬) $0.5\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度の濃度を正確に調製した。水溶液原液は約20日毎に調製した。

ジクロロ酢酸メチル及びトリクロロ酢酸メチルの各メタノール原液：ジクロロ酢酸メチル (特級, 東京化成) $1.3\text{ g Cl}\cdot\text{l}^{-1}$, トリクロロ酢酸メチル (特級, 和光純薬) $1.7\text{ g Cl}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度の濃度を正確に調製し、冷凍室 (家庭用冷凍冷蔵庫) で保存した。

抱水クロラルのエーテル原液：抱水クロラル $1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度の濃度を正確に調製し、冷凍室で保存した。

ジエチルエーテル (以下エーテルと略す)：特級, 国産化学。

フミン酸：和光純薬。

硫酸：精密分析用, 和光純薬。

ジアゾメタンエーテル液：ガスクロマトグラフ (GC) 試料用の簡便な調製法¹⁴⁾を参考にして、p-トルエンスルホン-N-メチル-N-ニトロソアミド (ジアゾメタン調製用, 半井化学) からジアゾメタンエーテル液を調製し、水酸化カリウムで脱水した。

緩衝液 (pH7.6及び7.0)：0.2M リン酸二水素カリウム溶液及び0.2N 水酸化ナトリウム溶液で調製した。

その他の試薬は市販特級品を使用した。

2.2 装 置

ガスクロマトグラフ質量分析計：日本電子製 JMS—D300型質量分析計に Hewlett Packard 製5830A 型 GC を接続し、熔融シリカ毛管カラム SE—54 (内径0.3 mm, 長さ25m) をイオン源に直結し、日本電子製 JMA—2000型システムでデータ処理した。試料のイオン化は反応ガスにメタンを用いる化学イオン化方式で負イオンを検出した。測定条件を次に示す。

イオン源温度：150℃。

電子加速電圧：200eV。

反応ガス：メタン。

カラム温度：30～200℃ (3℃/min)。

カラム入口圧：0.4kg/cm²。

ガスクロマトグラフ：柳本製作所製 G80—ECD (⁶³Ni)。測定条件を次に示す。

カラム：5%OV—17/Chromosorb W (AW—DMCS), 60～80mesh, 内径3 mm×長さ1.5m ガラスカラム。

カラム温度：70℃。

検出器及び注入口温度：200℃。

N₂流量：40ml/min。

2.3 GC/MS による DCA, TCA 及び抱水クロラルの同定

2.3.1 フミン酸の塩素処理及び生成物の抽出

試薬フミン酸 1 g を 0.1M 水酸化ナトリウム溶液 1 l に入れ、かくはんして暗所に一晚放置後、ガラスフィルター (G2) で吸引汙過し、濃リン酸で汙液の pH を 2 にし、生成する沈殿物 (フミン酸) を遠心分離した (3000rpm)。沈殿物を再度少量の水酸化ナトリウム溶液に溶解し、リン酸で pH 7 にしてメンブランフィルター (孔径0.4μm, ニュークリポア) で吸引汙過してフミン酸原液を調製し、全有機炭素 (TOC) 濃度を測定した。このフミン酸原液を希釈して次の条件で塩素処理した。TOC 濃度 $50\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 遊離塩素濃度 $200\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, pH 7, 反応時間を 2 時間, 反応温度を室温とした。得られたフミン酸の塩素処理水 100ml に対し, 0.5M 亜硫酸ナトリウム溶液 1 ml を添加して残留塩素を除去した。

この pH 7 の塩素処理水 100ml に硫酸ナトリウム (無水) 0.8g を加えて溶解させ、エーテル 10ml と振りまぜ、抽出を 3 回繰り返す、エーテル層を合わせて pH 7 のエーテル抽出液とした。一方、水層を濃リン酸で pH 2 に調節し、エーテル 10ml と振りまぜ、抽出を 3 回繰り返す、エーテル層を合わせて pH 2 のエーテル抽出液とした。pH 7 及び pH 2 のエーテル抽出液に硫酸ナトリウム (無水) を加えて脱水した。

2.3.2 水道水からの抽出

水道水（原水、霞ヶ浦）1 lに0.5M 亜硫酸ナトリウム溶液10ml, 1 N 塩酸溶液10mlを添加し、アンバーライトXAD-2及びXAD-4樹脂の等量混合物カラム（内径10mm, 高さ100mm）に流量1.5ml/minで通水して有機成分を吸着させた。次に吸着物質をエーテル50mlで溶離し、溶離液を硫酸ナトリウム（無水）で脱水した。

2.3.3 GC/MS 測定

2.3.1及び2.3.2で得られたエーテル抽出液及び溶離液を窒素ガス気流下で0.1mlまで濃縮し、ジアゾメタンエーテル液を添加してメチル化し、直ちにGC/MSで測定した。

2.4 ECD-GCによるDCA, TCA及び抱水クロラルの定量

3.1で述べるように、フミン酸溶液の塩素処理水と水

道水中にDCA, TCA及び抱水クロラルの存在をGC/MSで確認したので、微量濃度の上記3化合物の定量法を3.2で述べるように検討した。確立した操作の概略をFig. 1に示す。

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を添加して残留塩素を除去し、硫酸ナトリウム（無水）2.5gを添加して溶解させ、n-ヘキサン（5 ml×2回）で振りまぜTHMなどのVOXを除去し、水層に硫酸（1+1）3 mlを添加してpHを約0.6にし、エーテル（10ml×3回）で3分間振りまぜ、エーテル抽出を行った。エーテル抽出液から5 mlを抱水クロラル測定用に分取してガラスびんに移し、その残り（約21ml）をDCA及びTCA測定に使用した。

2.4.1 抱水クロラルの測定

密栓したガラスびん（容量10ml（かっ色）, ポリプロピレンの中ぶた付ねじ口びん, マルエム）に入れたエーテル抽出液を、冷凍室に一晩放置して抽出液に含まれる水分の大部分を氷にした。器壁に付着した氷を除くためエーテル抽出液を硫酸ナトリウム（無水）1 gのいった透明すり共栓試験管（容量10ml）にすばやく移し、振りまぜて30分程放置して脱水した。このエーテル抽出液の2 µlをECD-GCに注入し、抱水クロラルを測定した。2.4.3で述べる既知濃度溶液（抱水クロラル濃度 $10\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ）では、試料水と同様に操作して得られたエーテル抽出液を1/5に希釈し、この2 µlをECD-GCに注入した。GCに注入するエーテル抽出液を室温に放置すると、ガスクロマトグラム上に干渉ピークが現われるので、上記のガラスびんに入れて冷凍室で保存し、出来るだけ早く測定した。

2.4.2 DCA及びTCAの測定

エーテル抽出液を分液ロート中で緩衝液（pH7.6, 10 ml×2回）で振りまぜ、DCA及びTCAを水層に逆抽出し、水層に硫酸（1+1）0.6mlを添加して再度エーテル（5 ml×3回）で抽出し、ガラスびん（容量15ml）に入れた。エーテル抽出液を2.4.1と同様に凍結して脱水し、約10mlを硫酸ナトリウム（無水）4 gを入れた試験管（容量10ml）に移して更に脱水した。このエーテル抽出液から3 mlを分取し、ジアゾメタンエーテル液0.5mlを添加してメチル化し、この2 µlをECD-GCに注入し、DCA及びTCAを測定した。出来るだけ早く測定したが、干渉ピークを抑制するため、2.4.1で述べたガラスびんに入れ冷凍室で保存した。

2.4.3 既知濃度溶液の測定（検量線の作成）

実験毎に、DCA, TCA及び抱水クロラルの水溶液原液を希釈・混合して調製した既知濃度溶液（DCA $50\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, TCA $25\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 抱水クロラル $10\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ）程

Fig. 1 Procedure of quantitative analysis for DCA, TCA and chloral hydrate.

度)を試料水と同様に操作し,得られたガスクロマトグラムを用いて,DCA及びTCAではピーク面積,抱水クロラルではピーク高さによって検量線を作成し,試料水中の各濃度を算出した。精製水には上記3化合物を検出しない。

3. 結果及び考察

3.1 GC/MSによる同定

フミン酸溶液を塩素処理し,pH 7及びpH 2のエーテル抽出液の濃縮液から得られた $m/z=35$ 及び $37(^{35}\text{Cl}^-$, $^{37}\text{Cl}^-)$ によるマスフラグメントグラムをFig. 2に,酸性にした水道水のエーテル溶離液の濃縮液から得られた $m/z=35$ 及び 37 ,ならびに $m/z=79$ 及び $81(^{79}\text{Br}^-$, $^{81}\text{Br}^-)$ の結果をFig. 3に示す。一般に脂肪族塩素及び臭素化合物の負イオン化学イオン化(NCI)質量スペクトルでは, Cl^- 及び Br^- のピークのみが現われる。

Fig. 2及びFig. 3における番号1~4のピークの保持時間は,それぞれクロロホルム,クロラル,ジクロロ酢酸メチル及びトリクロロ酢酸メチルの標品の値と完全に一致した。クロラルは水中で抱水クロラルとして存在する事が知られている。抱水クロラルの微量をGC/MSに導入した時のピークの保持時間はクロラルの保持時間と一致した。抱水クロラルの多量を導入すると, CCl_3CHO 及び $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ の両ピークが現われるが,これはGC注入口で

Fig. 2 Mass fragmentograms (NCI) of neutral (above) and acidic (below) extracts of chlorinated humic acid solution.

1: chloroform, 2: chloral hydrate (chloral), 3: DCA (methyl ester), 4: TCA (methyl ester)

Fig. 3 Mass fragmentograms (NCI) of acidic extracts of tap water.

1: chloroform, 2: chloral hydrate (chloral), 3: DCA (methyl ester), 4: TCA (methyl ester)

一部が脱水反応を起すため,微量導入の時には試料の全部が脱水され CCl_3CHO として検出されたものである。従って CCl_3CHO のピークが認められた事は,試料水中に抱水クロラルが存在する事を示している。またいずれのエーテル抽出液の濃縮液にもモノクロ酢酸メチルは検出されなかった。

Fig. 2はフミン酸溶液の塩素処理水にDCA,TCA及び抱水クロラルが存在する事を示し,また中性より酸性でDCA及びTCAが効果的に抽出される事を明らかにしている。3.2.1の溶媒抽出の条件で述べるように,定量法ではpHを約0.6にして抽出した。

Fig. 3に示すように,水道水から得たDCA,TCA及び抱水クロラルのマスフラグメントグラムのパターンは,フミン酸溶液の塩素処理水の場合と極めて類似し,水道原水中の溶解フミン質がこれら有機ハロゲン化合物の主要な前駆物質である事を示している。水道水中に脂肪族臭素化合物と推定される成分も認められるが(Fig. 3の下半分),未検討である。

3.2 ECD-GCによる定量

3.1で述べたように,DCA,TCA及び抱水クロラルの存在を確認したので,上記の3化合物の実用的定量法として,溶媒抽出とECD-GCの組み合わせによる方法を検討した。

3.2.1 溶媒抽出の条件

DCA及びTCAの溶媒抽出は,水溶液の液性に影響されるので,ガスクロマトグラムのピーク面積に及ぼ

す酸の影響を調べた。すなわち、DCA 及び TCA の混合溶液 (各 $100\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) 50ml に硫酸ナトリウム (無水) 2.5g を添加し、硫酸 (1 + 1) の添加量だけを 1, 2, 3 ml と変え、エーテル (10ml $\times$ 2 回) で抽出し、この時の水層の pH を測定した。エーテル抽出液をドライアイスで冷却し、上澄み液を採取し、硫酸ナトリウム (無水) 1 g で脱水し、ジアゾメタンでメチル化し、ECD-GC で測定した。この結果は Fig. 4 に示すように、DCA 及び TCA のピーク面積は酸の添加量に従って増加した。DCA 及び TCA は強い酸であるので、pH を 0.5¹¹⁾, 0.7³⁾, 1 以下⁵⁾ で抽出している。以後の実験では、試料水 50ml に硫酸 (1 + 1) 3 ml を添加して、pH を約 0.6 にした。なお抱水クロラル定量に対する酸の影響を調べるため、抱水クロラルの濃度を $10\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ とし、硫酸を 0, 1, 2, 3 ml と変えたが影響は認められなかった。

抽出回数を決めるため、DCA $50\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, TCA $25\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 及び抱水クロラル $5\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の濃度について、各 50 ml に硫酸ナトリウム (無水) 2.5g, 硫酸 (1 + 1) 3 ml を添加し、エーテル (10ml $\times$ 3 回) で抽出し、1 ~ 3 回のエーテル抽出液についてそれぞれを測定した。各回のピーク面積から、DCA 及び TCA は 2 回までの合計で 99%, 抱水クロラルは 3 回までの合計で 95% が抽出される事が分った。以後の実験では抽出回数を 3 回に決めた。

3.2.2 干渉成分の除去

フミン質などの有機物を含む水の塩素処理では、通常 THM など VOX も生成する。これらによる分析干

渉を除去する目的で数ヶ所の水道水について、n-ヘキサンによる洗浄を試みた。水道水 50ml を n-ヘキサン 5 ml で 2 回抽出すると、THM はほぼ除去され、また DCA, TCA 及び抱水クロラルは損失しない。

更に DCA 及び TCA に対する他の極性物質による干渉を除去する目的でリン酸塩緩衝液 (pH 7.6) による逆抽出法を検討した。すなわち、エーテル抽出液を緩衝液で振りまぜると、DCA 及び TCA は緩衝液中に移行し、次に硫酸を緩衝液に添加して強酸性にしてエーテルと振りまぜると、再びエーテル層に移行する事が判明した。この操作によって DCA 及び TCA など酸性物質を中性の極性物質、例えばハロゲン化アセトン類から分離し、干渉を除去できる。

3.2.3 回収率

確立した定量法に従い、水中からの DCA, TCA 及び抱水クロラルの回収率を調べた。ジクロロ酢酸メチル及びトリクロロ酢酸メチルのメタノール原液をエーテルで希釈・混合してエーテル溶液 (50 及び $30\mu\text{g}\text{Cl}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度), それから抱水クロラルのエーテル原液を希釈してエーテル溶液 ($20\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度) をそれぞれ調製し、そのまま ECD-GC に注入してピークを得る。これらのピーク、2.4.3 の既知濃度溶液から得られたピークを用いて回収率を算出した。

DCA 及び TCA の回収率は (1) 式で求めた。

$$\text{回収率}(\%) = \frac{P}{P_s} \times \frac{13.2}{50} \times \frac{26}{21} \times \frac{3.5}{3} \times \frac{C_s}{C \times f} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

f : DCA または TCA 中の塩素の比率, DCA では 0.550, TCA では 0.651 を使用した。

C_s : エーテル溶液の濃度 ($\mu\text{g}\text{Cl}\cdot\text{l}^{-1}$)。

P_s : エーテル溶液から得られたピーク面積。

C : 既知濃度溶液の濃度 ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)。

P : 既知濃度溶液から得られたピーク面積。

13.2/50: 凍結脱水後に得られたエーテル抽出液の容量 (ml) / 使用した既知濃度溶液の容量 (ml)。

26/21: 最初に得られたエーテル抽出液の容量 (ml) / DCA 及び TCA 測定に使用したエーテル抽出液の容量 (ml)。

3.5/3: エーテル抽出液 3 ml に対し、ジアゾメタンエーテル液 0.5ml の添加に伴う希釈。

抱水クロラルの回収率は (2) 式で求めた。

$$\text{回収率}(\%) = \frac{P}{P_s} \times \frac{26}{50} \times \frac{C_s}{C} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

C_s, C の意味は (1) 式と同じ (C_s の単位は $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)。 P_s はピーク高さである。

26/50: 最初に得られたエーテル抽出液の容量 (ml) / 使用した既知濃度溶液の容量 (ml)。

DCA, TCA 及び抱水クロラルの回収率はそれぞれ約

Fig. 4 Effect of acid on peak area.
□: DCA (methyl ester),
○: TCA (methyl ester)

88%, 約92%及び70~80%であった。なお実験毎に試料水及び既知濃度溶液を測定して濃度を算出するので、回収率そのものが定量結果に及ぼす影響は少ない。

最初のエーテル抽出時では、合計30mlのエーテルを使用した。二層分離で得られた量は約26mlである。逆抽出後のエーテル抽出時では、合計15mlのエーテルを使用した。凍結脱水後に得られた量は約13.2mlである。ここに抽出前後でエーテル量に若干の差を生じている。エーテルと水を混合すると、20℃において水中に6.5wt%のエーテルを、エーテル中に1.2wt%の水をそれぞれ溶解する¹⁹⁾。そこで次の計算を試みた。水50mlに溶解するエーテルの容量は4.5ml、一方エーテル26mlに溶解する水の容量は0.2mlで、エーテル量は $26 + 4.5 - 0.2 = 30.3$ mlになる。また水20mlに溶解するエーテルの容量は1.8mlで、エーテル量は $13.2 + 1.8 = 15.0$ mlになる。計算値と実測値が良い一致を示すことから、(1)式及び(2)式で用いた数値は妥当なものと考えられる。

本研究では、溶媒としてジエチルエーテル（沸点34.5℃）を用いたので取扱いに注意し、室温の高い時には実験がやりにくい点もあった。このため、TCAの抽出にジイソプロピルエーテル（沸点68℃）を用いた例¹¹⁾もあり、本研究でもジイソプロピルエーテルの使用を検討したが、本報告ではジエチルエーテルを用いた実験結果のみを記載した。

4. 水道水試料への適用

2.4の定量法に従って、原水の異なる数ヶ所の水道水を分析した。Table 1 及び Table 2 に示すように活性炭処理を経た場合を除き、河川水及び湖沼水を塩素処理した水道水では、THM 濃度に匹敵する DCA, TCA 及び抱水クロラルが含まれる事が明らかになった。またこれらの結果は水道水中の NVOX のかなりの部分が、DCA, TCA 及び抱水クロラルで占められる事を示しており、従来あまり解明されていない水道水中の NVOX がある程度分った事になる。例えば、浄水場の汙過水を塩素処理した結果では、24時間の反応で上記 3 化合物の合計及び THM は TOX の16%及び15%をそれぞれ占めている⁹⁾。フミン酸を塩素処理した結果では、24時間の反応で上記 3 化合物の合計及びク

Table 2 Determination of DCA, TCA and chloral hydrate in tap waters

Sample	Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)*			Remarks Date of sampling Source type
	DCA	TCA	Chloral hydrate	
A	3.6	4.7	5.1	1984.12.4. lake water ACT (granular)
	3.7	4.9	5.1	
B	13.2	13.7	11.0	1984.10.30. river water
	13.4	13.8	10.9	
C	20.6	24.4	19.0	1984.10.30. river water
	21.7	24.6	19.3	

ACT: Activated carbon treated.

*: Data obtained by duplicated experiments.

Table 1 Determination of DCA, TCA and THM in tap waters

Sample	Concentration (μg•l ⁻¹)						Remarks Date of sampling Source type
	DCA *	TCA *	THM				
			CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃	
A	3.4	2.6	23.7	22.0	17.6	6	1984.7.12. lake water ACT (granular)
	3.3	2.4					
	1.7	0.7	10.0	8.2	10.8	7	biofilm and ACT (granular)
	2.9	0.6					
B	25.2	23.0	32.5	21.8	10.5	0	1984.7.12. river water
	26.9	22.7					
C	35.6	31.4	37.6	22.1	10.8	0	1984.9.5. river water
	34.3	31.1					
D	13.9	11.8	17.5	7.8	2.8	0	1984.9.5. river water
	12.6	11.8					
E	ND	2.1	30.0	15.0	5.1	0	1984.9.5. river water ACT (powder)
	ND	1.8					

ND: Not detected. ACT: Activated carbon treated.

*: Data obtained by duplicated experiments.

ロロホルムは TOX の31%及び17%をそれぞれ占めている¹⁶⁾。

Table 1 及び Table 2 の結果は、浄水過程における粒状及び粉末活性炭処理は、THM の生成を抑制あるいは THM を除去する以上に、DCA、TCA 及び抱水クロラルの生成の抑制あるいは除去に効果的である事を示している。

なお DCA 及び TCA の測定において、TCA のピークの後にやや小さいピークが1～2つ現われる水道水もあった。メチル化によって測定される事からある種のハロゲン化カルボン酸と思われるが、未検討である。

5. ま と め

水道水及びフミン酸溶液の塩素処理水中に THM が存在する事は広く知られている。THM 以外に NVOX として、DCA、TCA 及び抱水クロラルが存在する事を GC/MS で確認した。水中に微量濃度で含まれるこれら3化合物の実用的定量法として、溶媒抽出と ECD—GC の組み合わせによる方法を確認した。

この定量法を原水の異なる水道水に適用し、DCA、TCA 及び抱水クロラルの合計が、THM に匹敵する事を明らかにした。

(原稿受理 昭和60年11月28日)

引用文献

- 1) Miller, J.W. and Uden, P. C. (1983) Characterization of nonvolatile aqueous chlorination products of humic substances. *Environmental Science & Technology*, **17**, 150—157.
- 2) Uden, P. C. and Miller, J. W. (1983) Chlorinated acids and chloral in drinking water. *Journal American Water Works Association*, **75**, 524—527.
- 3) Christman, R.F., Norwood, D. L., Millington, D. S., Johnson, J. D. and Stevens, A. A. (1983) Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination. *Environmental Science & Technology*, **17**, 625—628.
- 4) Miller, J. W., Uden, P. C. and Barnes, R. M. (1982) Determination of trichloroacetic acid at the part-per-billion level in water by precolumn trap enrichment gas chromatography with microwave plasma emission detection. *Analytical Chemistry*, **54**, 485—488.
- 5) Chmil, V. D. (1978) Gas—liquid chromatographic determination of dichloropropionic and trichloroacetic acid. *Journal of Analytical Chemistry of USSR*, **33**, 1712—1714.
- 6) Nomiyama, H., Nomiyama, K. and Uchiki, H. (1978) Gas-liquid chromatographic determination of trichloroethylene metabolites in urine. *American Industrial Hygiene Association Journal*, **39**, 506—510.
- 7) Breimer, D. D., Ketelaars, H.C.J. and Van Rossum, J.M. (1974) Gas chromatographic determination of chloral hydrate, trichloroethanol and trichloroacetic acid in blood and in urine employing head-space analysis. *Journal of Chromatography*, **88**, 54—63.
- 8) Lukas, G., Vyas, K.H. and Brindle, S. D. (1978) A simple gas chromatographic method for the measurement of dichloroacetic acid in plasma or urine. *Analytical Letters*, **B11**, 953—966.
- 9) 大丸健之助, 大田耿三, 松原英隆 (1985) 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, p207—208.
- 10) 新井英彦, 新井陸正, 作本彰久 (1985) フルボ酸水溶液の酸化後塩素処理によって生成する有機塩素化合物, 日本化学会第50春季年会講演予稿集 I, p440.
- 11) Lahl, U., Stachel, B., Schröer, W. und Zeschmar, B. (1984) Bestimmung halogenorganischer Säuren in Wasserproben. *Zeitschrift für Wasser und Abwasser Forschung*, **17**, 45—49.
- 12) 杉野邦雄, 西 末雄, 大浦れい子, 堀本能之 (1984) 塩素処理水中のクロロ酢酸類の分析, 日本分析化学会第45回分析化学討論会講演要旨集, p269—270.
- 13) 杉野邦雄, 西 末雄, 大浦れい子, 堀本能之 (1985) 水道水中のクロロ酢酸類及びクロラルの分析, 第19回水質汚濁学会講演集, p205—206.
- 14) 日本化学会編 (1965) 実験化学講座 (続) **9**, ガスクロマトグラフィー, 340pp., 丸善, 東京.
- 15) 日本化学会編 (1984) 化学便覧 (基礎編 II), 改訂3版, 202pp., 丸善, 東京.
- 16) 杉野邦雄, 西 末雄, 大浦れい子, 堀本能之 (投稿中) 水中フミン質の塩素処理におけるクロロ酢酸類及び抱水クロラルの生成, 水質汚濁研究.