論 文 要 旨

個別家庭用生活雑排水処理装置の実用性能（その1）排水量と水質

浦野 紘平* 井上 充** 井口 潔** 新出 雄彦* 鈴木 賢司*

* 横浜国立大学工学部 ** 神奈川県公害センター

〈水質汚濁研究 Vol.9 No.7 (1986) pp.429～436〉

家庭雑排水は公共用水域の汚濁に大きな負担を与えている。本研究は、下水道の普及しにくい地域の個別家庭の雑排水を処理するために開発した小型装置を9家庭に設置し、約18か月に亘って実用試験を行った結果をまとめたものである。装置は容量約200lの予備処理槽と多孔質人工石を充填した同じ大きさの浸漬ろ床槽からなり、炊事、洗濯、風呂等からの全雑排水を処理した。家庭及び時間によって、排水量及び流入水濃度は著しく異なったにもかかわらず、処理水質の出現確率50%値は、BOD13, COD15, SS17, TOC13, MBAS1.1mg/l, 標準偏差は、BOD20, COD11, SS24, TOC8, MBAS3.8mg/lとなり、若干の改良点はあったものの、本装置によってかなり良い処理ができることが確められた。また、BODとCOD及びTOCとの間には明確な相関が認められたが、BODとSSとの間には相関は認められなかった。

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

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.7 (1986) pp.437～444〉

有機ハロゲン物質生成の主要な前駆物質であるフミン酸を塩素処理し、生成するジクロロ酢酸(DCA)、トリクロロ酢酸(TCA)、抱水クロラル、クロロホルムおよび全有機塩素(TOCl)を定量し、これら有機塩素物質生成の経時変化、pHの影響を調べ、次のような知見が得られた。

中性での経時変化：DCA、TCAおよび抱水クロラルの濃度は時間の経過に従い増加した。TCAの濃度はクロロホルムより高い。DCA、TCAおよび抱水クロラルの合計がTOCl中に占める割合を算出すると24時間の反応で31%、一方クロロホルムは17%であった。

pHの影響：DCA、TCAおよび抱水クロラルの挙動はクロロホルムと異なった。TCAは中性、酸性で多く生成するが、アルカリ性で減少した。DCAおよび抱水クロラルは比較的pHに影響されない。

それから、フルボ酸も同様に塩素処理した結果、フミン酸と似た傾向を示す事が分かった。

〈論 文〉

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

Formation of chloroacetic acids and chloral hydrate
from humic substances during aqueous chlorination

杉 野 邦 雄*
Kunio SUGINO

西 末 雄*
Sueo NISHI

大 浦 れい子*
Reiko OHURA

堀 本 能 之*
Yoshiyuki HORIMOTO

Abstract

The effects of reaction time, pH and humic substances on the aqueous chlorination were studied with respect to the quantitative formation of dichloroacetic acid (DCA), trichloroacetic acid (TCA), chloral hydrate (CH), chloroform, and total organic chlorine (TOCl).

Humic acid was chlorinated at following conditions: total organic carbon $5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, chlorine dose $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, reaction time (5min, 1, 6, and 24h), pH (4, 6, 7, 8, and 10), and at room temperature.

At the neutral pH, the concentration of DCA, TCA, and CH increased with the increase of reaction time similar to the case of chloroform or of TOCl. The amount of TCA formed was greater than chloroform.

The concentration of chloroform increased with increase of pH from 4 to 10. However, TCA and CH formation decreased at pH range of 8~10. The pH dependence of DCA and CH formation was smaller than the cases of chloroform and of TCA.

The DCA, TCA, and CH formation from fulvic acid was similar to that from humic acid.

Key words: dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, chloral hydrate, humic and fulvic acids, chlorination

1. 結 言

水道水、工業用水などの塩素処理では、水中に含まれる有機物と塩素の反応により、種々な有機ハロゲン物質を生成する。これらの有機ハロゲン物質はトリハロメタン (THM) などの揮発性物質及び不揮発性物質に分類され、多くは不揮発性物質である。水中のこれら不揮発性物質に属するジクロロ酢酸 (DCA)、トリクロロ酢酸 (TCA)、抱水クロラルについて電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフを用いた分析法を研究し、そのなかで水道水中の上記3化合物の合計が THM に匹敵する事を報告した¹⁾。また Uden と Miller²⁾は水道水中の上記3化合物をマイクロ波誘導プラズマ発光

検出器付ガスクロマトグラフで定量した。

有機ハロゲン物質生成の主要な前駆物質と考えられているフミン質溶液を塩素処理し、生成する有機ハロゲン物質について多数研究されている。その大部分の研究はクロロホルム、次いで総量を表わす全有機塩素 (TOCl) に関するもので、DCA、TCA 及び抱水クロラルについてはあまり研究されていない^{3,4)}。

Miller と Uden²⁾はフルボ酸溶液を塩素処理し、DCA、TCA 及び抱水クロラルの生成特性を報告したが、TOCl を測定してないので TOCl 中に占める上記3化合物の割合を考慮できない。本研究では、フミン質 (フミン酸及びフルボ酸) 溶液を塩素処理し、生

* 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

成する DCA, TCA, 抱水クロラル, クロロホルム及び TOCl を定量し, これらの経時変化, pH の影響を調べた。その結果, DCA, TCA 及び抱水クロラルの生成速度, 生成の pH 依存性が明らかになり, 浄水場で行われている中性の塩素処理条件における上記 3 化合物の生成に関する基礎資料が得られたので報告する。

2. 実 験

2.1 試薬及び装置

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。

フミン酸: 和光純薬。

500mg・l⁻¹次亜塩素酸ナトリウム溶液: 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (食品添加物用, 有効塩素約10%, 和光純薬) を希釈してかっ色びんに入れて冷蔵庫内で保存し, 使用毎にヨウ素滴定により濃度を定量した。

緩衝液 (pH6, 7, 8): 0.2M リン酸二水素カリウム溶液及び 0.2M 水酸化ナトリウム溶液で調製した。

DCA, TCA 及び抱水クロラルの定量には, 既報¹⁾で述べた試薬を使用した。

その他の試薬は市販特級品を使用した。

電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ (ECD-GC): 柳本製作所, G80-ECD(⁶³Ni)。既報¹⁾に測定条件を示す。

全有機ハロゲン (TOX) 計: 三菱化成, TOX-10。

全有機炭素 (TOC) 計: 島津製作所, TOC-500。

2.2 フミン酸及びフルボ酸原液の調製

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, マグネチックスターで 1 時間かくはんした後, 一晚暗所に放置した。この液をリン酸溶液で中和し, 上澄み液を濾紙 No.5C で, 更にガラス繊維濾紙 GC-50 (保留粒子 0.5 μ m, 東洋科学産業) でそれぞれ吸引濾過した。濾液の pH をリン酸溶液で 2 に調製し, 生成した沈殿物 (フミン酸) を 25 分間遠心分離した (3000rpm)。上澄み液 (フルボ酸) をメンブランフィルター (孔径 0.4 μ m, ニュークリポア) で吸引濾過し, 濾液を水酸化ナトリウム (固体) で中和し, 精製水で 1 l にしてフルボ酸原液を調製した。一方沈殿物を再度少量の水酸化ナトリウム溶液に溶解し, 精製水で約 400ml に希釈し, リン酸溶液で中和して前記のメンブランフィルターで濾過し, 濾液を精製水で 2 l に希釈してフミン酸原液を調製した。二つの原液の TOC 濃度を測定したところ, 例えばフミン酸原液で 130mg・l⁻¹, フルボ酸原液で 81mg・l⁻¹であった。二つの原液を冷蔵庫内で保存した。

2.3 塩素処理

フミン酸またはフルボ酸原液, 500mg・l⁻¹次亜塩素

酸ナトリウム溶液, 緩衝液を 500ml のメスフラスコに入れ, 精製水で所定濃度に調製した。塩素処理条件を次に示す。フミン酸またはフルボ酸の TOC 濃度を 5 mg・l⁻¹, 遊離塩素濃度を 20mg・l⁻¹, 反応温度を室温とし, 3.1 の経時変化を調べる実験では, pH7 で反応時間のみ 5 分, 1, 6, 24 時間に変え, 3.2 の pH の影響を調べる実験では, 24 時間の反応で pH のみ 4, 6, 7, 8, 10 に変えた。なお, pH6, 7, 8 の実験では緩衝液を 20ml 添加したが, pH4 の実験ではリン酸溶液, pH10 の実験では水酸化ナトリウム溶液をあらかじめ原液に添加して所定の pH に調製した。ただちに, この塩素処理水をふ卵びん (200ml 容量) 及び酸素びん (100ml 容量) に採取し, 容器内の気相の生成を防止した。所定時間後, 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, これらを定量用の試料水とし, 冷蔵庫内で保存した。ふ卵びん中の試料水 50ml を採取し, 2.4 に記載する方法で DCA, TCA 及び抱水クロラルを測定した。酸素びん中の試料水を採取し, 2.4 に記載する方法でクロロホルム及び TOCl をそれぞれ測定した。

2.4 定 量

DCA, TCA 及び抱水クロラルの定量は既報¹⁾に従うが, その概要を述べる。2.3 で調製した試料水から 50 ml を採取して酸性にし, 上記 3 化合物をジエチルエーテルで抽出し, このエーテル抽出液を二分する。一つは脱水してそのまま ECD-GC で抱水クロラルを定量した。残りのエーテル抽出液から DCA 及び TCA を pH7.6 の緩衝液で逆抽出し, 再度水層を酸性にしてジエチルエーテルで抽出し, このエーテル抽出液を脱水し, ジアゾメタンを添加してメチルエステルに変え, ECD-GC で DCA 及び TCA を定量した。

クロロホルムは試料水を適宜希釈し, リン酸溶液で pH2 に調製し, ヘッドスペース法 (厚生省法) で定量した。

TOCl は試料水を適宜希釈し, リン酸溶液で pH2 に調製し, TOX 計で分析した。測定値を塩素濃度 (μ g Cl・l⁻¹) で表わす。

3. 結果及び考察

3.1 経時変化 (フミン酸)

フミン酸の TOC 濃度を 5 mg・l⁻¹, 遊離塩素濃度を 20mg・l⁻¹, pH を 7, 反応温度を室温とし, 反応時間を 5 分, 1, 6, 24 時間と変えて, 有機塩素物質生成の経時変化を調べた。生成した五つの物質の濃度と反応時間を両対数でプロットした関係を Fig. 1 に示す。5 分の反応で既に DCA, TCA, クロロホルム及び TOCl は多量に生成し, TCA の濃度はクロロホルムよ

Fig. 1 Effect of reaction time on the formation of chlorinated product (humic acid). Chlorination conditions; TOC $5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, chlorine dose $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, pH 7.1, room temperature. ○: TCA, △: Chloroform, □: DCA, ◇: Chloral hydrate

り高い。五つの有機塩素物質は時間の経過に従って増加した。5分(A)及び24時間(B)の反応で生成した濃度、それからA/Bを算出してTable 1に示す。A/Bの値から、始めの5分間で既にDCA, TCA及び抱水クロラルをある程度生成する事が分かる。なおMillerとUden⁹⁾はフルボ酸について約70時間まで実験し、24時間の反応で最終濃度のほぼ90%を得たと述べている。

クロロホルム^{9)~9)}とTOCI⁹⁾¹⁰⁾について、濃度と反応時間の関係がほぼ直線になる事が報告されており、本研究でも同様の結果が得られた。そしてFig. 1からDCA, TCA及び抱水クロラルもクロロホルム, TOCIのようにほぼ直線として扱える事が分った。クロロホルム, TOCIの生成速度式は(1)式のようにまとめられている。

(クロロホルムまたはTOCI)=

$$k(\text{TOC})(\text{Cl}_2)^m t^n \dots\dots\dots (1)$$

そこで、クロロホルム, TOCIと同様にDCA, TCA及び抱水クロラルについて、(2)式でパラメーターを算出した (Table 2)。

$$(\text{有機塩素物質}) = kt^n \dots\dots\dots (2)$$

ここで、(有機塩素物質): DCA, TCA, 抱水クロラル, クロロホルム及びTOCIの生成した各濃度($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$), 但しTOCIの単位は $\mu\text{g Cl} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

t: 反応時間 (h)。

n, k: パラメーター。

報告された試薬フミン酸のnは、クロロホルムで0.36⁷⁸⁾, 0.31⁹⁾, 本研究では0.29, TOCIで0.20⁹⁾, 0.13¹⁰⁾, 本研究では0.19であり、それぞれほぼ一致する値である。DCA及びTCAのnはクロロホルムと大体同じで、抱水クロラルのnはクロロホルムより大きい。

DCA, TCA, 抱水クロラル及びクロロホルムがTOCI中に占める割合を調べるため、Fig. 1の縦軸を上記4化合物の塩素含量とTOCIとの比にしてFig. 2に示す。上記4化合物のTOCI中に占める割合は、時間の経過に従って増加する事が分かる。反応時間5分では、クロロホルムが10%でTCAの8%より大きい。その後TCAの増加がクロロホルムの増加を上ま

Table 1 Formation of chlorinated product from humic and fulvic acids (5min and 24h reaction time)

Chlorinated product	Humic acid			Fulvic acid		
	Concentration ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)		A/B (%)	Concentration ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)		A/B (%)
	5min(A)	24h(B)		5min(A)	24h(B)	
DCA	20.0	118	16.9	15.3	98.6	15.5
TCA	38.8	327	11.9	43.5	286	15.2
Chloral hydrate	1.6	23.6	6.8	2.6	37.2	7.0
Chloroform	36.2	185	19.6	21.2	127	16.7
TOCI	324*	958*	33.8	343*	889*	38.6

*: Unit is $\mu\text{g Cl} \cdot \text{l}^{-1}$.

Chlorination conditions are given in Fig. 1 regarding humic acid and in Fig. 7 regarding fulvic acid.

Table 2 Values for parameters n and k for rate* of chlorinated product formation from humic and fulvic acids

Chlorinated product	Humic acid		Fulvic acid	
	n	k ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-n}$)	n	k ($\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-n}$)
DCA	0.31	4.4×10	0.33	3.5×10
TCA	0.38	1.1×10^2	0.34	1.1×10^2
Chloral hydrate	0.49	5.8	0.47	9.9
Chloroform	0.29	7.9×10	0.32	4.9×10
TOCl	0.19	$5.2 \times 10^{2**}$	0.17	$5.5 \times 10^{2**}$

* : (concentration of chlorinated product) = kt^n .

** : Unit is $\mu\text{g Cl} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{h}^{-n}$.

Chlorination conditions are given in Fig. 1 regarding humic acid and Fig. 7 regarding fulvic acid.

Fig. 2 Ratio of compound-Cl/TOCl with respect to reaction time of humic (open symbols) and fulvic (solid symbols) acids.

Chlorination conditions are given in Fig. 1 regarding humic acid and in Fig. 7 regarding fulvic acid.

○●: TCA, △▲: Chloroform,
□■: DCA, ◇◆: Chloral hydrate

わり、24時間の反応ではTCAが22%になり、クロロホルムは17%である。DCA、TCA及び抱水クロラルの合計量とクロロホルムを比較すると、5分の反応では両者とも10%前後で差が少ないが、24時間の反応では上記3化合物の合計量は31%、クロロホルムは17%で、両者の和は48%になる。すなわち、これはTOClの約半分が解明された事を示している。

試薬フミン酸から、DCA、TCA、抱水クロラル及びクロロホルムが生成する収率を炭素含量から算出

し、24時間の反応における結果をTable 3に示す。TOCに対する上記4化合物の収率の合計は1.8%と、小さい数字である。

3.2 pHの影響 (フミン酸)

フミン酸のTOC濃度を $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、遊離塩素濃度を $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、反応時間を24時間、反応温度を室温とし、初期pHを4、6、7、8、10に変え有機塩素物質生成への影響を調べ、結果をFig. 3に示す。クロロホルム^{6)~9)11)~13)}及びTOCl⁹⁾¹⁰⁾¹³⁾¹⁴⁾は既に報告された結果と同じ傾向を示す。DCA、TCA及び抱水クロラルの挙動はクロロホルム、TOClとはまったく異なっている。DCAは中性でほぼ一定濃度であるが、pH 4及びpH10でやや多く生成している。TCAはpH 4~8で多量に生成するが、アルカリ性で少なくなる。抱水クロラルはpH 4~8でほぼ一定濃度であるが、アルカリ性ではほとんど生成しない。クロロホルム及びTCAの生成はpHにより大きく変化するが、DCA、抱水クロラル及びTOClの生成は比較的pHに影響されない。

3.1の経時変化と同様に、DCA、TCA、抱水クロラル及びクロロホルムがTOCl中に占める割合を調べるため、Fig. 3の縦軸を上記4化合物の塩素含量とTOClとの比にしてFig. 4に示す。TOCl中に占めるDCA、TCA及び抱水クロラルの割合は、中性でほぼ一定を示し、TCAが多く約20%になり、上記3化合物の合計は約26%である。クロロホルムはpH4で10%であるが、pHが大きくなるに従い増加し、pH10で47%になる。

水道原水のpHは中性である事から、塩素処理によってTHMのほか、DCA、TCA及び抱水クロラルが生成し、なかでもTCA生成が大きいと推定される。

Fig. 3に示したように、DCA、TCA、抱水クロラ

Table 3 Yield of chlorinated product from humic and fulvic acids (24h reaction time)

Chlorinated product	Compound-C/TOC(%)	
	Humic acid	Fulvic acid
DCA	0.44	0.37
TCA	0.96	0.84
Chloral hydrate	0.07	0.11
Chloroform	0.37	0.26
Total	1.84	1.58

Chlorination conditions are given in Fig. 1 regarding humic acid and in Fig. 7 regarding fulvic acid.

Fig. 3 Influence of pH on the formation of chlorinated product (humic acid). Chlorination conditions; TOC $5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, chlorine dose $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, reaction time 24h, room temperature.

○: TCA, △: Chloroform, □: DCA, ◇: Chloral hydrate

ル及びクロロホルムの濃度はpHにより変化している。しかし、Fig. 3の縦軸をモル濃度にし、DCA, TCA, 抱水クロラル及びクロロホルムを累積値として表わすと (Fig. 5の上半分), pHを変えても上記4化合物の合計は大まかに一定と見る事が出来、なかでも中性ではほぼ一定である。クロロホルムを含めたDCA, TCAの生成機構として、Rook^{[51]a)}はフミン酸のレゾルシノール部分と塩素の反応による生成経路を推定し、Fig. 6のように表わしている。Fig. 5をFig. 6の生成経路と結びつけて考えると、次のような事が推察される。上記4化合物は同一物質から出発し、例えば2つの水酸基をメタの位置に持つレゾルシノール部分が塩素化され、反応途中で複雑に枝分れるため、Fig.

Fig. 4 Influence of pH on the ratio of compound-Cl/TOCl of humic (open symbols) and fulvic (solid symbols) acids.

Chlorination conditions are given in Fig. 3.

○●: TCA, △▲: Chloroform, □■: DCA, ◇◆: Chloral hydrate

3のような結果になったものと思われる。Fig. 6の中間体(II)のaで切断する反応によりDCAが生成し、アルカリ性でやや多くなる。中間体(III)のaで切断してクロロホルムが、bで切断してTCAが生成する。中性ではbでの切断が多いためTCAが多く生成し、クロロホルムはやや少ないが、アルカリ性になるとaでの切断が多くなるためクロロホルムが多く生成し、TCAは少なくなる。中性ではTCA及びクロロホルムのモル濃度の合計がほぼ一定な事から、Fig. 6のような反応が主に進むものと思われる。酸性、アルカリ性では別の反応も加わり更に複雑になると思われる。

3.3 フミン酸とフルボ酸の違い

フルボ酸溶液についても、フミン酸溶液と同様に実験し、経時変化をFig. 7に、pHの影響をFig. 8にそれぞれ示す。DCA, TCA, 抱水クロラル及びクロロホルムのTOCl中に占める割合はFig. 2(経時変化)及びFig. 4(pHの影響)に、モル濃度とpHの関係はFig. 5に既に示した。また5分及び24時間の反応で生成した濃度、及び両者の比はTable 1に、生成速度式のパラメーターはTable 2に、TOCに対するDCA, TCA, 抱水クロラル及びクロロホルムの収率は

Fig. 5 Influence of pH on the molarity of compound formed by aqueous chlorination of humic (above) and fulvic (below) acids. Chlorination conditions are given in Fig. 3.

Fig. 6 Chlorination of resorcinol moiety in humic acid proposed by Rook¹⁵⁾¹⁶⁾.

Table 3 に示した。フルボ酸及びフミン酸から得られた結果を比較すると、全体的に似た傾向を示していた。しかし、フルボ酸のほうが DCA, TCA, クロロホルム及び TOCl をやや少なく生成した。これは芳香族部分の含量の違いによるものと思われる。

Miller と Uden⁹⁾ 及び本研究のフルボ酸の結果を比較すると、DCA, TCA, 抱水クロラール及びクロロホルムの経時変化、pH の影響は同じ傾向を示している。

Fig. 7 Effect of reaction time on the formation of chlorinated product (fulvic acid). Chlorination conditions: TOC $5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, chlorine dose $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, pH 6.3, room temperature. $\circ$: TCA, $\triangle$: Chloroform, $\square$: DCA, $\diamond$: Chloral hydrate

しかし、前者において生成する化合物の濃度が後者の 2～3 倍になるものも見られる。これは原料であるフルボ酸、実験条件などの違いと考えられる。

4. ま と め

フミン酸溶液を次の条件で塩素処理し、生成する DCA, TCA, 抱水クロラール, クロロホルム及び TOCl を定量し、これらの経時変化、pH の影響を調べた。TOC 濃度 $5\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、遊離塩素濃度 $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、反応温度室温、経時変化を調べる実験では中性で反応時間のみ 5 分、1、6、24 時間に変え、それから pH の影響を調べる実験では 24 時間の反応で pH のみ 4、6、7、8、10 に変えた。これらの実験結果から、次のような知見が得られた。

1) 中性での経時変化

5 分の反応で、クロロホルム以外に多量の DCA, TCA を生成し、抱水クロラールも生成した。その後、DCA, TCA 及び抱水クロラールの濃度はクロロホルム、TOCl と同様に時間の経過に従って増加した。TCA の濃度はクロロホルムより高い。DCA, TCA 及び抱水クロラールの合計が TOCl 中に占める割合を算出すると 5 分の反応で 12% になり、一方クロロホルムは 10% になる。24 時間の反応でこれら 3 化合物の合計は 31%、一方クロロホルムは 17% に増加し、両者の和は 48% になり、TOCl の約半分が解明された事を示

Fig. 8 Influence of pH on the formation of chlorinated product (fulvic acid).

Chlorination conditions are given in Fig. 3.

○: TCA, △: Chloroform,
□: DCA, ◇: Chloral hydrate

している。

2) pH の影響

DCA, TCA 及び抱水クロラルの挙動はクロロホルムと異なった結果を示した。DCA は中性では一定濃度であるが、アルカリ性でやや多く生成した。TCA は pH4~8 で多量に生成するが、アルカリ性で少なくなる。抱水クロラルは pH4~8 では一定濃度であるが、アルカリ性ではほとんど生成しない。

フルボ酸溶液も同様に塩素処理した結果、フミン酸と似た傾向を示す事が分った。しかし、DCA, TCA, クロロホルムについては、フミン酸に比較して小さい濃度であった。

(原稿受理 昭和61年 3月17日)

引用文献

- 1) 杉野邦雄, 西 末雄, 大浦れい子, 堀本能之(1986) 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, 水質汚濁研究, 9, 97-103.
- 2) Uden, P. C. and Miller, J. W. (1983) Chlorinated acids and chloral in drinking water. *Journal of the American Water Works Association*, 75, 524-527.
- 3) De Leer, Ed W. B., Damsté J. S. S., Erkelens, C. and De Galan, L. (1985) Identification of intermediates leading to chloroform and C-4 diacids in the chlorination of humic acid. *Environmental Science & Technology*, 19, 512-522.
- 4) Coleman, W. E., Munch, J. W., Kaylor, W. H., Streicher, R. P., Ringhand, H. P. and Meier, J. R. (1984) Gas chromatography/mass spectroscopy analysis of mutagenic extracts of aqueous chlorinated humic acid: A comparison of the byproducts to drinking water contaminants. *ibid.*, 18, 674-681.
- 5) Miller, J. W. and Uden, P. C. (1983) Characterization of nonvolatile aqueous chlorination products of humic substances. *ibid.*, 17, 150-157.
- 6) Kavanaugh, M. C., Trussell, A. R., Cromer, J. and Trussell, R. R. (1980) An empirical kinetic model of trihalomethane formation: Applications to meet the proposed THM standard. *Journal of the American Water Works Association*, 72, 578-582.
- 7) Urano, K., Wada, H. and Takemasa, T. (1983) Empirical rate equation for trihalomethane formation with chlorination of humic substances in water. *Water Research*, 17, 1797-1802.
- 8) 浦野紘平, 武政隆夫 (1984) 塩素処理によるトリハロメタン生成の速度, 水道協会雑誌, 53 (5), 27-37.
- 9) 名川吉信, 植松喜稔, 西 末雄 (1983) 塩素および二酸化塩素とフミン酸およびリグニンの希薄水溶液中における反応, 水処理技術, 24, 817-821.
- 10) 武政隆夫, 浦野紘平 (1984) 水中有機汚濁物質と塩素との反応による TOX 生成速度式, 第18回水質汚濁学会講演集, p42-43.
- 11) 佐谷戸安好, 中室克彦, 松井啓子, 安藤正典 (1982) 低沸点有機塩素化合物の生成機構に関する研究 (I) 一起源を異にするフミン酸の塩素処理によるクロロホルム生成の相違について, 水質汚濁研究, 5, 27-34.
- 12) Trussell, R. R. and Umphres, M. D. (1978) The formation of trihalomethanes. *Journal of the American Water Works Association*, 70, 604-612.
- 13) Fleischacker, S. J. and Randtke, S. J. (1983)

- Formation of organic chlorine in public water supplies. *ibid.*, **75**, 132—138.
- 14) 佐谷戸安好, 中室克彦, 松井啓子 (1983) 不揮発性有機塩素化合物の生成に関する研究 (I) —フミン酸の塩素化反応生成物—, 水道協会雑誌, **52**(12), 29—36.
- 15) Rook, J. J. (1980) Possible pathways for the formation of chlorinated degradation products during chlorination of humic acids and resorcinol. "Water Chlorination : Environmental Impact and Health Effects" (Ed. Jolley, R. L.) Vol. 3, 85—98, Ann Arbor Science Publishers, Michigan.
- 16) Rook, J. J. (1977) Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. *Environmental Science & Technology*, **11**, 478—482.