

JAERI - M
83-149

上水原水の塩素処理実験法の検討

1983年9月

新井 英彦・新井 陸正・宮田定次郎
作本 彰久

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 いばらき印刷(株)

上水原水の塩素処理実験法の検討

日本原子力研究所高崎研究所研究部
新井英彦・新井陸正・宮田定次郎・作本彰久

(1983年8月15日 受理)

現在、塩素殺菌処理により水道水中に生成する発ガン性の疑いのあるトリハロメタンの低減化が世界的な課題となっている。放射線とオゾンを用いてトリハロメタンの生成を抑制するための研究を始めるに先立って、トリハロメタン濃度 (THM) および全有機ハロゲン (TOX) の測定方法、塩素処理方法、フミン質試料の調製法について検討を行った。その結果、塩素処理をバイアルびん中で行うことによって THM と TOX の同時測定が可能になること、硝酸の添加によって有機ハロゲン化合物の加水分解を抑制できること、脱塩素剤としては易溶性の酸性亜硫酸ナトリウムが適していること、フミン質試料としては、市販の試薬フミン酸は適当ではなく、腐植土から調製したものが適していること等を明らかにした。また、THM および TOX の測定精度を上げる検討も行った。

A Study on the Experimental Method of Chlorine
Treatment of Raw Drinking Water

Hidehiko ARAI, Michimasa ARAI, Teijiro MIYATA
and Akihisa SAKUMOTO

Department of Research, Takasaki Radiation Chemistry Research
Establishment, JAERI

(Received August 15, 1983)

Reduction of carcinogenic trihalomethanes (THM) formed in drinking water by chlorine disinfection is a serious problem in the world at present. In advance of a study to depress the formation of THM by a simultaneous use of radiation and ozone, the experimental methods of measuring of THM and total organic halogen (TOX), chlorine treatment and preparation of humic samples were reviewed. This study proved that (1) chlorination in a vial enables the simultaneous measurement of THM and TOX, (2) addition of nitric acid depresses the hydrolysis of halogenated organics, (3) water-soluble sodium bisulfite can be used as a good dehalogenating reagent, and (4) humic samples prepared from humus are suited for the experiment of chlorine treatment of raw drinking water.

Keywords: Trihalomethanes, Total Organic Halogen, Chlorine
Disinfection, Humic Acid, Fulvic Acid, Gel
Chromatography, TOX

目 次

1. 序 論	1
2. トリハロメタンの測定方法の検討	3
2.1 はじめに	3
2.2 ヘッドスペース法の原理	3
2.3 試 薬	3
2.3.1 トリハロメタン標準液	3
2.3.2 その他の試薬	4
2.3.3 精製水	4
2.4 ガスクロマトグラフ	5
2.4.1 装置の概要	5
2.4.2 カラム・充填剤・測定条件	5
2.4.3 測定上注意すべき点	6
2.5 器 具	7
2.5.1 バイアルびん	7
2.5.2 マイクロシリンジ	7
2.6 測定操作と分析	7
2.7 検量線の作成	9
2.8 マイクロシリンジの洗浄	12
2.9 その他の検討事項	13
2.9.1 測定の精度	13
2.9.2 各種の水のトリハロメタン濃度	13
2.9.3 試料の保存時の pH によるトリハロメタン濃度の変化	13
2.10 まとめ	14
3. 全有機ハロゲン (TOX) の測定方法の検討	15
3.1 はじめに	15
3.2 測定の原理	15
3.3 試 薬	15
3.4 全有機ハロゲン分析装置	16
3.4.1 装置の概要	16
3.4.2 測定上注意すべき点	16
3.4.3 電極の保守上の留意点	17
3.5 測定操作	18
3.5.1 試料の採取と前処理	18
3.5.2 吸着操作	18

3.5.3	定量操作	19
3.6	その他の検討事項	19
3.6.1	各種の水の TOX	19
3.6.2	測定の再現性	19
3.6.3	試料回収率とカラム数	19
3.7	まとめ	22
4.	塩素処理実験法の検討	26
4.1	はじめに	26
4.2	塩素処理の化学	26
4.3	試薬	28
4.4	器具	28
4.5	塩素化剤の検討	28
4.6	試薬次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度の測定	28
4.7	塩素処理実験用次亜塩素酸ナトリウム水溶液の調製	30
4.8	塩素処理	31
4.8.1	pHの調整	31
4.8.2	BODびんを用いた塩素処理	32
4.8.3	バイアルびんを用いた塩素処理	33
4.8.4	塩素処理の結果の比較	33
4.9	まとめ	36
5.	フミン質試料の調製法の検討	37
5.1	はじめに	37
5.2	フミン質の分類	37
5.3	試薬フミン酸からの調製	39
5.3.1	自然溶解法による調製	39
5.3.2	アルカリ溶解法による調製	40
5.4	腐植土からの調製	41
5.4.1	調製のスキーム	41
5.4.2	調製	42
5.4.3	フミン質試料の特徴	47
5.4.4	試料の保存	48
5.5	まとめ	48
6.	むすび	49
	謝辞	49
	文献	50

CONTENTS

1. Preface	1
2. Investigation on the measurement of trihalomethanes...	3
2.1 Introduction	3
2.2 Principle of the head-space sampling method	3
2.3 Reagents	3
2.3.1 Trihalomethane standard mixtures	3
2.3.2 Other reagents	4
2.3.3 Purified water	4
2.4 Gas chromatograph	5
2.4.1 An outline of the apparatus	5
2.4.2 Column, packing and measurement conditions	5
2.4.3 Remarks on the measurement	6
2.5 Equipments	7
2.5.1 Vials	7
2.5.2 Microsyringes	7
2.6 Measurement and analysis	7
2.7 Calibration curves	9
2.8 Cleaning of microsyringes	12
2.9 Other investigation	13
2.9.1 Accuracy of measurement	13
2.9.2 Trihalomethane concentrations in various water samples	13
2.9.3 Changes of trihalomethane concentration by pH during the storage of sample	13
2.10 Summary	14
3. Investigation on the measurement of total organic halogen (TOX)	15

3.1	Introduction	15
3.2	Principle of measurement	15
3.3	Reagents	15
3.4	Total halogen analyzer	16
3.4.1	An outline of the apparatus	16
3.4.2	Remarks on the measurement	16
3.4.3	Maintenance of the electrodes	17
3.5	Measurement	18
3.5.1	Sampling and pretreatment	18
3.5.2	Adsorption	18
3.5.3	Analysis	19
3.6	Other investigation	19
3.6.1	TOX in various water samples	19
3.6.2	Reproducibility of measurement	19
3.6.3	Recovery of samples and the number of columns	19
3.7	Summary	22
4.	Investigation on the experimental method of chlorine treatment	26
4.1	Introduction	26
4.2	Chemistry of chlorine treatment	26
4.3	Reagents	28
4.4	Equipment	28
4.5	Reviewing of chlorinating reagents	28
4.6	Measurement of available chlorine concentration in Reagent Sodium Hypochlorite Aqueous Solution	28
4.7	Preparation of a sodium hypchlorite aqueous solution for chlorine treatment	30

4.8 Chlorine treatment	31
4.8.1 Adjustment of pH.....	31
4.8.2 Chlorine treatment in a BOD bottle	32
4.8.3 Chlorine treatment in a vial	33
4.8.4 Comparison of the results of chlorine treatment between in a BOD bottle and a vial.....	33
4.9 Summary	36
5. Investigation on the preparation of humic samples	37
5.1 Introduction	37
5.2 Classification of humic materials	37
5.3 Preparation from Reagent Humic Acid.....	39
5.3.1 Preparation by dissolution in neutral water.....	40
5.3.2 Preparation by dissolution in an alkaline aqueous solution	40
5.4 Preparation from humus	41
5.4.1 Scheme for preparation	41
5.4.2 Preparation	42
5.4.3 Characterization of humic samples	47
5.4.4 Storage of humic samples	48
5.5 Summary	48
6. Concluding remarks.....	49
Acknowledgement.....	49
References	50

1. 序 論

ここ数年来、塩素殺菌処理した水道水中に発ガン性の疑いのあるクロロホルム (CHCl_3)、ブ
ロモジクロロメタン (CHCl_2Br)、ジブロモクロロメタン (CHClBr_2)、ブromoホルム
(CHBr_3) (これらを総称してトリハロメタン、THM、と言われている) が含まれていること
が世界的に問題になっている。¹⁾ 米国の環境保護庁 (Environmental Protection Agency, 略称
EPA) は、1979年11月、水道水中の総トリハロメタン (Total Trihalomethanes, TTHM)
の最大許容度を 0.10 mg/l とする規制値を定めた。¹⁾ また、経済協力開発機構 (OECD) の水管理
グループでも同様の規制を検討し、カナダ、西ドイツ、イギリスでもトリハロメタンの制御に
向けての動きがある。わが国においても、1981年3月、水道水中のトリハロメタンに関する暫定
指針が厚生省から通達され、制御目標値を 0.10 mg/l 以下とし、調査と制御の検討が開始されて
いる。¹⁾

このトリハロメタンは、塩素殺菌処理の過程で、河川水等の上水原水中に含まれているフミン
質 (フルボ酸、フミン酸、ハイマトメラニン酸より成る) が塩素と反応して生じたものとされて
いる。²⁾³⁾ このフミン質は、自然界の植物成分が微生物によって分解されて生じたものが河川等に
流れこんだものである。したがって、単に環境汚染を防止するだけではトリハロメタンの生成を
抑制できない。このため、水道業界ではこの問題を深刻に受けとめている。さらに、トリハロメ
タンは、フミン質に限らず、生活廃水等の下水処理放流水中の有機物からも生成する。⁴⁾ 複雑な環
境汚染が進んでいる中で、上流に大都市をもつ河川等の水を上水原水としているライン川下流の
都市、あるいは日本では琵琶湖の水を利用している関西地方の都市では、水道水中のトリハロメ
タンの生成の問題は深刻になっている。⁵⁾

また、最近では、トリハロメタン以外にも不揮発性の有機ハロゲン化合物が水道水中に含まれ
ていることが指摘されている。⁶⁾ 水道水中に含まれるこれらの有機ハロゲン化合物の全量は TOX
(Total Organic Halogen) と略称されており、その値はトリハロメタンの 5~20 倍にも達す
ると言う報告もある。^{6), 7)} TOX の内容については、現在、その正体が明らかにされつつあるが、^{8), 9), 10)}
いずれも人体に有害であると考えられている。やがては、個々の物質について、その規制値を定
めて規制する時期が来るのではないかと水道業界では憂慮している。^{2), 5)}

上述のようなトリハロメタンおよび TOX の問題の対策として、(1)塩素処理前に前駆動物質を
除去する方法、(2)殺菌方法の変更、(3)塩素処理を実施する位置の変更などが考えられている。¹⁾³⁾
(1)の方法として(a)凝集沈殿処理、(b)活性炭処理、(c)オゾン処理、(d)生物処理、(e)貯水による水質
安定化などが考えられている。しかし、(a)~(d)のいずれの方法についてもそれぞれ欠点があり、
現在の段階では十分に有効な方法とは言えない。また、(2)と(3)についても現在検討中の段階であ
る。

このように、トリハロメタン、さらには TOX の問題、その上複雑な環境汚染が進行している
今日では、上水原水のより高度な浄化法が現在求められている。著者ら¹¹⁾¹²⁾ は、既に、放射線と
オゾンを併用することによって、水中の有機物を効率よく分解除去できることを見い出している。

したがって、この方法を用いれば、上水原水中の有機物を効率よく除去することができ、また、このことによりトリハロメタンあるいは TOX の生成を抑えることができると考えている。

上水原水となる河川水の中に含まれる有機物の量は、都市部においては一般的に全有機炭素量 (TOC) で年間平均 4~5 mg/l 程度であると言われている。^{2), 5)} 著者らは、放射線とオゾンを用いてこの比較的低濃度の TOC をさらに低減化し、それによってトリハロメタン、TOX 等の生成を抑制しようとするものである。従って、著者らの研究においては、低濃度の TOC の塩素処理法、生成したトリハロメタン、TOX 等の測定法の確立が重要である。

また、すでに述べたように、フミン質は植物成分が微生物によって分解されて生成した高分子量の物質であるが、その分子量あるいは化学構造は一定したものではない。従って、信頼性のある結論を得るためには実験に用いるフミン質試料の調製法を確立しておかなければならない。

そこで、放射線・オゾン併用法を用いてトリハロメタン、TOX の生成抑制の研究を始めるに先立って、著者らの研究に適した実験法を確立するために、トリハロメタン、TOX の測定法、塩素処理実験法およびフミン質試料の調製法について検討を行った。本報告書は検討の内容と得られた重要な知見についてまとめたものである。

2. トリハロメタンの測定方法の検討

2.1 はじめに

上水中のトリハロメタンは、低濃度（一般に数 $10 \mu\text{g}/\text{l}$ ）であるため通常の熱電導度検出器（TCD）あるいは水素炎検出器（FID）では検出が困難であり、電子捕獲型検出器（ECD）を備えたガスクロマトグラフを用いて測定される。この検出器を用いると、ハロゲン原子を含んだような親電子化合物を特異的な高感度で検出することができる。トリハロメタンを含む試料のサンプリング方法としては、パージ・トラップ法¹³⁾、溶媒抽出法^{14), 15)}、ヘッドスペース法^{14), 15)}が知られている。このうち、ヘッドスペース法は、濃縮や溶媒抽出等の前処理を必要とせず、また、検出器の汚染、カラム充填剤の劣化が少く、しかも簡便で精度も高いので、日本水道協会ではトリハロメタン測定のサンプリング方法として採用している。¹⁾この方法によるトリハロメタンの測定方法については梶野^{14), 15)}が詳しく検討している。本章では、梶野の上記の文献を参考にしてECD付ガスクロマトグラフを使用してヘッドスペース法によるトリハロメタンの測定方法を検討した。

2.2 ヘッドスペース法の原理¹⁵⁾

ガラス容器に気相部（ヘッドスペース）が残るように濃度 C^0 の溶液を一定量とり、密栓し、一定温度 T に保つ。気相部の濃度を C_g 、体積を V_g 、液相部の濃度を C_l 、体積を V_l とすると、希薄溶液の平衡状態では、 C_g/C_l の比は、与えられた V_g 、 V_l 、 T の下では容質によって決まる一定値をとる。また、気相部の一定体積のガスをサンプリングしガスクロマトグラフで測定したときのピークの高さ、あるいはピーク面積は、 C_g が低濃度であるときは通常、 C_g の増加と共に直線的に増加する。従って、ある一定の形状および容積のガラス容器に V_g と V_l が一定になるように標準溶液をとれば、その濃度とピークの高さあるいはピーク面積に関する検量線が得られる。試料の濃度は、この検量線を用いれば、 C_g/C_l の比を知らなくても求めることができる。

上述のように、このヘッドスペース法の原理は、希薄溶液について成立するものであり、また、 C_g/C_l は、 V_g 、 V_l 、容器の形状および容積に依存するので、これらの条件が一定になる条件下で測定を行う必要がある。また、 C_g/C_l の値は、容質によって異なるので、溶液の各々の成分について検量線を作る必要がある。

2.3 試薬

2.3.1 トリハロメタン標準液

検量線の作成に用いるトリハロメタン標準液は、通常の試薬のクロロホルム、ジブロモクロロメタン、ジクロロブロモメタン、ブロモホルムのそれぞれ一定量を残留農薬試験用のメチルアルコールに溶かすことによって調製することができる。しかし、これらのトリハロメタンは低沸点

の揮発性の強い液体であるため、調製操作を手早く行う必要がある。現在は、和光純薬工業㈱から上記の各種のトリハロメタンを一定量ずつ混合して調製した標準液が2 mlのアンフルに詰められ市販されている。本実験では、この市販のアンフル入りの試薬を1回限りの使い捨てにして用いた。

和光純薬工業㈱からは、各トリハロメタンの単品をメタノールに溶解した標準液も市販されている。これは、10 mlのアンフルに入っているのので、開封後は、透明すり合わせの二重蓋のガラスビン（杉山元医理器㈱製）に入れ冷蔵庫に保存して使用した。また、トリハロメタンは、有毒な物質であるので、すべての調製操作はドラフト内で行い、蒸気を吸入しないように注意する必要がある。

2.3.2 その他の試薬

すべて試薬特級品を用いた。

2.3.3 精製水

市販の蒸留水（山口製薬㈱製、日本薬局方）をMILLI-Qシステム（日本ミリポア㈱製）によって更に精製した。この処理により精製水の比抵抗値は1 M Ω から18 M Ω （水の理論比抵抗値）に向上した。この精製水のヘッドスペースガスのECDガスクロマトグラムを測定したところ、Fig. 1(A)のような結果が得られた。保持時間5.4分に小さなピーク（矢印）が見られる。このピークは、前述の4種のトリハロメタンのいずれにも該当しないもので、その化合物名は不明であった。しかし、超高純度窒素ガスで数分間パージした精製水のガスクロマトグラムはFig. 1(B)のようになり、上述のピークは出現しなかった。そこで、本実験では、上述の精製水を窒素パージした後に用いることにし、以後は単に精製水と呼ぶことにする。Fig. 1(B)からもわかるように、この精製水ではトリハロメタンは検出されなかった。また、3.6.1項で示すように、TOX値は2~3 $\mu\text{g}/\text{l}$ であった。なお、Fig. 1において保持時間2分付近のピークは、酸素によるピークと考えられ、超高純度窒素ガスパージによって消失する。

上述のようにして精製した水も、容器のフタをしないで放置しておくと、室内のホコリ等によりトリハロメタン、あるいはTOXのレベルが上昇する。従って、使用の都度、MILLI-Qシステムから採取して、さらに窒素パージして用いなければならない。なお、このMILLI-Qシステムは、活性炭吸着筒、陽および陰イオン交換樹脂筒、メンブランフィルター（保留粒子0.22 μm ）によって水を精製する装置であるが、2、3日以上にわたって使用しない時には、上記の吸着筒、交換樹脂筒およびメンブランフィルターなどに微生物が繁殖し、目詰りが起き使用できなくなる恐れがある。そのため、少なくとも1日に1回10分間程度は装置を動かす必要がある。休日等の場合に対しては、ラジオタイマー（ナショナルのTEO1135型）を使用することによって1日1回1時間装置を動かした。

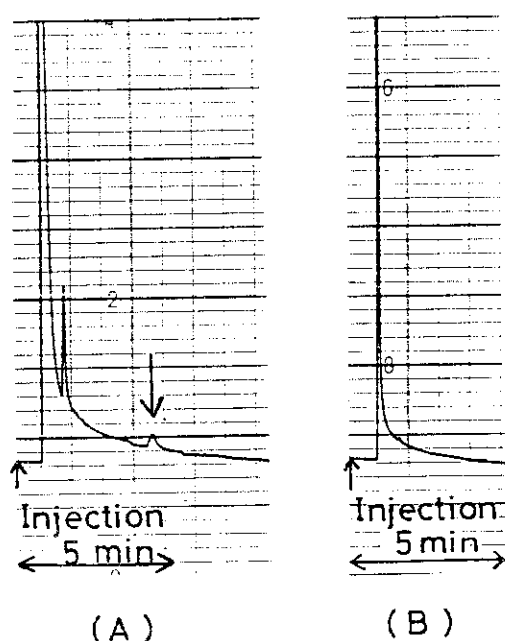


Fig. 1 The ECD gas chromatograms of water purified by the MILLI-Q system; A: as-purified and B: after purged by high-purity N₂ gas. The head-space gas volume injected was 100 μ l.

2.4 ガスクロマトグラフ¹⁶⁾

2.4.1 装置の概要

THMの測定のために、ECD付のガスクロマトグラフ（柳本ガスクロマトグラフG2800EN型）を用いた。この装置は、非線源方式の電子捕獲型検出器を備えている。この検出器では、He 雰囲気グロー放電させ励起He原子をつくり、この励起原子により、He ガス中に少量添加されているCO₂のイオン化を起こす。このイオン化で生じた電子は速やかにコレクターに移動して検出される。電子付着性の分子が注入されると、電子はその分子に付着するのでコレクターに集まる数が減少する。この際の電流の変化を検出して定量に利用している。

上記のように、本装置は電子の発生方法としてHeの放電を利用している。この放電は、He中の不純物、特に酸素、水分によって大きな影響を受ける（ベースラインが不安定となる）。このため、高純度のヘリウムを用いるとともに、途中のパイプ、検出器に空気等が混入しないようにする必要がある。

2.4.2 カラム・充填剤・測定条件

カラムとしては、Silicone DC-550を20%コーティングしたChromosorb WAW-DMCS（60~80 mesh）を充填したガラスカラム（3.4 mm ϕ ×3 m）を用いた。通常の測定はTable 1に示すような条件で行った。

Table 1 Conditions for ECD gas chromatography

Detector temp.	250 °C
Injection temp.	150 °C
Column temp.	110 °C
He carrier	1.0 kg/cm ²
Discharge gas (He)	0.63 kg/cm ²
Column	3.4 mmφ×3 m glass column packed with Silicone DC-550 20% coated Chromosorb AW-DMCS (60~80 mesh)

2.4.3 測定上注意すべき点

測定の際の重要と思われる事項のみを以下に述べる。

重要な点は、検出器の汚れを防ぐことおよび放電を不安定にさせる空気、水分等が検出器やカラムに混入することを避けることである。注意すべき事項を整理すると次のようになる。

(1) 検出器の汚れを防ぐための注意

- 1) エージングをしてないカラムは、絶対に検出器に接続しない（接続すると検出器が汚れ、使用不可能となる）。
- 2) カラムのエージングは、検出器と切り離した状態で行い、最高使用温度より 10~20 °C 低めの温度で 48 時間行う。
- 3) 検出器の温度は 250 °C に設定する。
- 4) カラム温度は 180 °C 以上には絶対上げないようにする。測定中、温度設定ダイヤルに誤まって触れたりすることによる温度設定が変わることを防ぐため、温度設定のダイヤルをロックによって固定し、測定中も設定温度が保たれていることを確認する。
- 5) 検出器の温度が 250 °C に達していることを確認してから（検出器温度設定後約 2 時間経過してから）カラム温度を設定する。
- 6) 装置の運転を開始する際は、キャリアーガスよりもディスチャージガスを先に出し、運転を止める際は、上と逆にする。
- 7) 運転を止める際には、カラム温度が十分に室温にまで低下した後、検出器および注入口の温度を下げるようにする。

(2) 空気、水分等の混入を防ぐための注意

- 1) 高純度の He ガス（99.995 % 以上）を用いる。ポンベによっては、水分の含有度の高いものがあるので、この場合には直ちに正常なポンベと換える必要がある。
- 2) ポンベの交換の際は、空気の混入がないように注意しなければならない。減圧弁内、特に圧力計内の空気を十分に追い出すため、ポンベの開閉を使用する 2 次圧で 20 回以上繰り返して行った。10 回程度では不十分であった。次いで、ポンベとガスクロマトグラフ間の配管についても、ガスクロマトグラフ側のジョイントをはずしてパージを十分に行う。配

管を接続する時にはガスを流しながら行い、また、ボンベ交換は出来るだけ素早く行う。

- 3) 空気等の混入を防ぐため、運転を休止している時でも、キャリアーガスとディスチャージガスをそれぞれ 0.1 kg/cm^2 および 0.2 kg/cm^2 の圧力で流しておくこと。この場合も、流量調節用のダイヤルをロックしておく。

(3) その他の注意

- 1) 夜間は放電を停止すること。停電があった場合、放電のスイッチが入っていること、通電が復帰した際に過大な電流が流れ、放電部が故障する恐れがある。
- 2) 運転の開始の時には、主電源を入れる前に、放電のスイッチが切られていることを確認すること。

2.5 器具

2.5.1 バイアルびん

トリハロメタン測定用のガラス容器としては、血清用バイアルびん（日電理化硝子俵製）を用いた。10 ml, 50 ml, 100 ml 用が市販されている。これらのバイアルびんの内容積はそれぞれ 13 ml, 65 ml, 122 ml である。実験によってこれらのバイアルびんを使いわけることができるが、試料採取時のバラツキを少なくするため 100 ml 用のバイアルびんを用いた。また、一連の系統の分析では、同じ大きさ・形状のバイアルびんを使用した。バイアルびんの使用にあたっては、予じめアルカリ性洗剤 DIPOSH（環境科学センター俵製）を溶かした洗浄液に一昼夜浸漬した後、水道水で洗い、その後で 2.3.3 項で述べた精製水で洗浄し、ホコリの入らない場所で乾燥した。

2.5.2 マイクロシリンジ

ヘッドスペースガスの採取には、エアタイトで横穴針付のマイクロシリンジ（テルモ俵製、MS-GAN 025 型および MS-GAN-100 型、針型 XX-MSE）を用いた。通常の液体用マイクロシリンジも、ヘッドスペースガスの採取に使用することができる。

2.6 測定操作と分析

100 ml のバイアルびんを使用して、以下のように測定した。

- (1) 試料 100 ml をメスシリンダーで採取し、直ちにバイアルびんに静かに加えた。このサンプリングの際、揮発性の有機ハロゲン化合物を損失しないように、ピペットの使用は避けた。
- (2) 試料中に残留している塩素（残留塩素）を完全に除去するために、20% 亜硫酸ナトリウム水溶液をマイクロシリンジを用いて 75 μl 加えた。試料中に塩素が残留しているままガスクロマトグラフに注入すると、ガスクロマトグラフ内は高温度のため残留塩素による塩素化反応が進行し、実際のトリハロメタンの濃度より高い測定値が得られる恐れがある。^{14), 15)} 上記の亜硫酸ナトリウムの添加量で、試料 100 ml 中の 50 mg/l の残留塩素を完全に除去することができた。

亜硫酸ナトリウムは水に溶けにくい。そこで水に比較的良好に溶ける酸性亜硫酸ナトリウム（水溶液、20%）による脱塩素を検討した結果、同量の添加で残留塩素を十分除去できることがわかった。また、これらの水溶液は、長い間放置すると酸化され、その効力が低下するので使用の都度調製しなければならない。

- (3) 次に濃硝酸をマイクロシリンジで $100 \mu\text{l}$ 加えた。これについては、2.9.3項で詳しく述べる。
- (4) 直ちにバイアルびんの口に厚さ 0.05 mm のテフロンフィルムをかぶせ、その上からバイアルびん用のゴム栓をし、さらにアルミキャップをのせ、アルミキャップ締め具でバイアルびんとゴム栓を固定した。
- (5) 数秒間激しく振り混ぜた後、 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ に保った恒温水槽中に、バイアルびんの首の部分まで水に浸るようにして静置した。
- (6) 1時間静置後、バイアルびんを恒温水槽中より取り出し、横穴針付マイクロシリンジを用い、バイアルびん上部のゴム栓を通してヘッドスペースガスを、 $20 \sim 100 \mu\text{l}$ 採取し、直ちにガスクロマトグラフに注入して、ガスクロマトグラムを記録紙上に書かせた。代表的な測定結果を Fig. 2 に示す。これは、高崎研究所の水道水についての測定結果である。Fig. 3 には、トリハロメタン標準混合液のガスクロマトグラムの1例を示す。
- (7) このようにして得たガスクロマトグラムにおいてトリハロメタンの保持時間（Fig. 3より読み取る）に相当する位置のピークについて、ピークの高さを測定し、2.7節で作成する検量線から試料中のクロロホルム、ブromoジクロロメタン、ジブromoクロロメタンおよびブromoホルムの量を求め、試料中のそれぞれの濃度を算出した。その値は、Fig. 2の水道水については、それぞれ $4 \mu\text{g/l}$ 、 $4 \mu\text{g/l}$ 、 $1 \mu\text{g/l}$ 、 $0 \mu\text{g/l}$ であった。従って、水道水中の総トリハロメタン濃度は $9 \mu\text{g/l}$ であった。

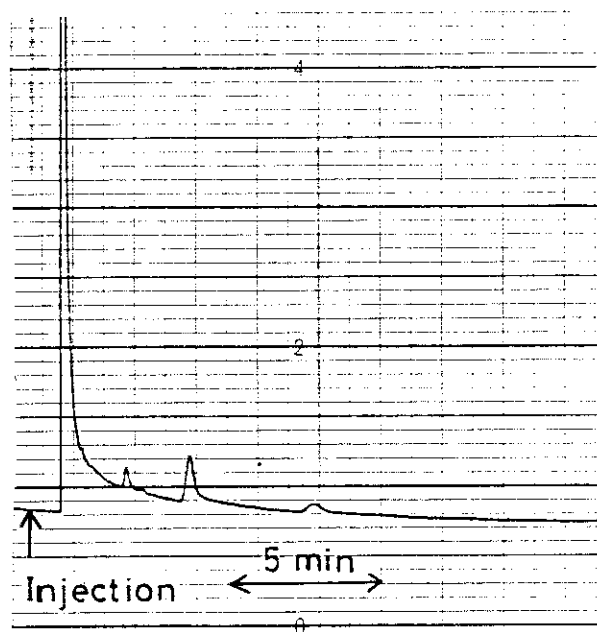


Fig. 2 The ECD gas chromatogram of drinking water of Takasaki Establishment of JAERI. The head-space gas volume injected was $100 \mu\text{l}$.

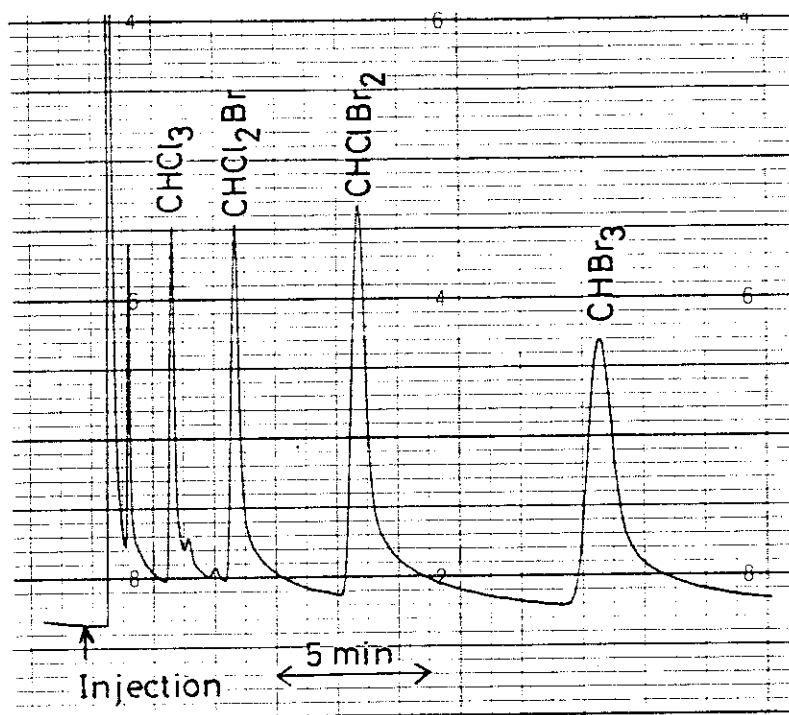


Fig. 3 An example of the ECD gas chromatograms of the standard solution of trihalomethanes. The concentration in water phase was 80 $\mu\text{g}/\text{l}$ for CH_3Cl , 160 $\mu\text{g}/\text{l}$ for CHCl_2Br , 40 $\mu\text{g}/\text{l}$ for CHClBr_2 and 800 $\mu\text{g}/\text{l}$ for CHBr_3 . The head-space gas volume injected was 100 μl .

2.7 検量線の作成

精製水 100 ml を、2.6 節の操作と同様に 100 ml のバイアルビンに採って、テフロンフィルム、ゴム栓、アルミキャップをかぶせたのち、アルミキャップ締め具で固定した。次いで、2.3.1 項で述べたトリハロメタン標準液を、ゴム栓を通してマイクロシリンジを用いて 2, 4, 7 μl ずつ注入した。このバイアルビンを 2.6 節の操作と同様に $20^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ の恒温槽中に浸漬した。1 時間経過後、ヘッドスペースガスを 100 μl 採取し、ガスクロマトグラフに注入し、ガスクロマトグラムを記録した。このクロマトグラムの各ピークの高さを求め、それぞれに対応するトリハロメタンの濃度（バイアルビンの水中の濃度）に対して目盛ると、Fig. 4 (A) と (B) に示すような直線性の良い検量線が得られた。

上水原水の塩素処理では、トリハロメタンの中では、通常、クロロホルムの生成量が多い。そこで、クロロホルム濃度の高い試料の測定に備えて、250 $\mu\text{g}/\text{l}$ までのクロロホルムの検量線と上の例と同様にして作成した。ヘッドスペースガスの採取量は 25 μl , 50 μl , 100 μl と変えたが、その検量線を Fig. 5 に示す。100 μl の採取量では、高濃度側でやや曲がる傾向が見られたが、50 μl 採取の場合には比較的直線性のよい検量線が得られた。また、Fig. 6 に、同様に作成したクロロピクリンの検量線を示す。

以上に示した検量線は、実際の測定に用いたうちの 3 例である。これらの検量線は、日によっ

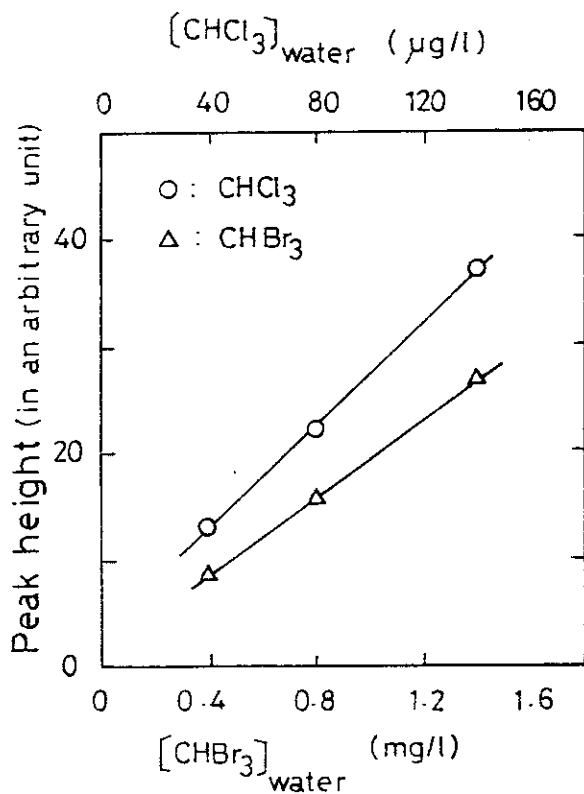


Fig. 4(A) The calibration curve for CHCl_3 and CHBr_3 . $[\text{CHCl}_3]_{\text{water}}$ and $[\text{CHBr}_3]_{\text{water}}$ mean the concentrations of CHCl_3 and CHBr_3 in water phase, respectively. The head-space gas volume injected was $100 \mu\text{l}$.

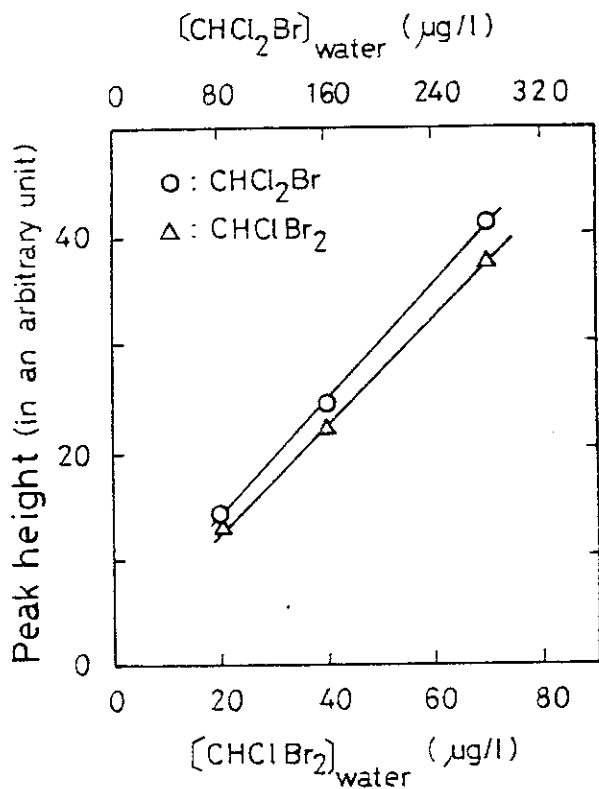


Fig. 4(B) The calibration curve for CHCl_2Br and CHClBr_2 . $[\text{CHCl}_2\text{Br}]_{\text{water}}$ and $[\text{CHClBr}_2]_{\text{water}}$ mean the concentrations of CHCl_2Br and CHClBr_2 in water phase, respectively. The head-space gas volume injected was $100 \mu\text{l}$.

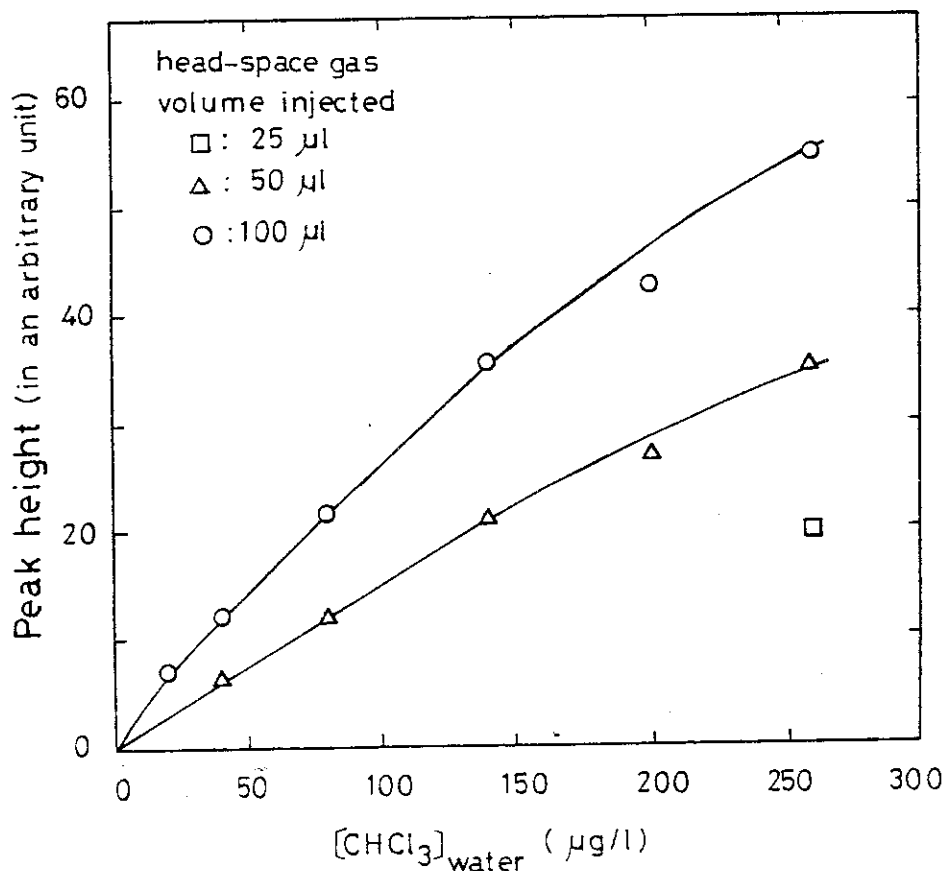


Fig. 5 The calibration curve for CHCl₃. [CHCl₃]_{water} means the concentration of CHCl₃ in water phase.

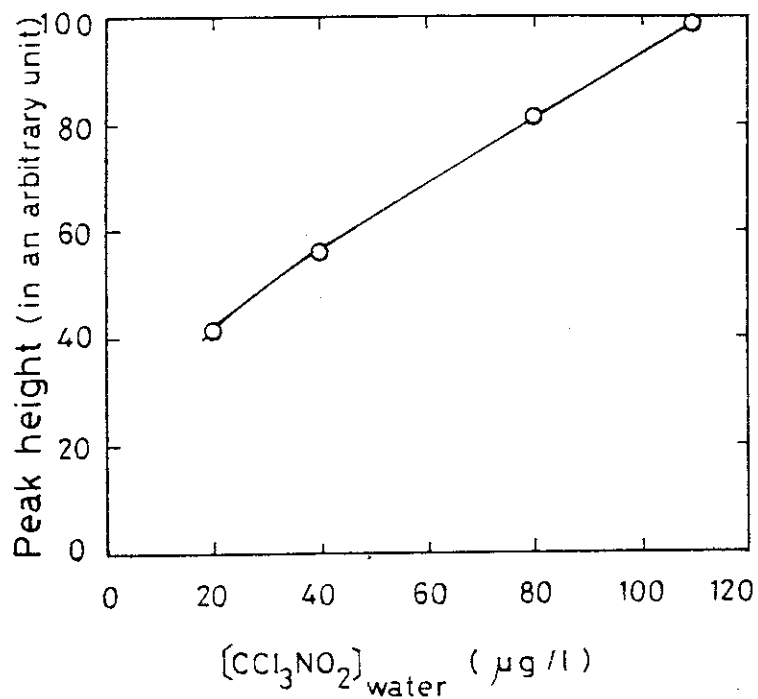


Fig. 6 The calibration curve for chloropicrin (CCl₃NO₂). [CCl₃NO₂]_{water} means the concentration of CCl₃NO₂ in water. The head-space gas volume injected was 100 μ l.

でも、あるいは同一日の間でも多少変動したが、その変動は相対的であって検量線の形はほとんど変らなかった。従って、検量線中の1点を再測定することによって、検量線全体を知ることができた。この検量線の変動の主な原因は、ヘッドスペースガスの温度が周囲の温度に敏感に影響されるためと思われる。しかし、このような変動が起きても、その都度標準試料でチェックして置くことによって測定精度は十分確保できた。

2.8 マイクロシリンジの洗浄

ヘッドスペースガスのサンプリングに用いたマイクロシリンジは、次の試料のサンプリングを行う前に、次のような方法で洗浄した。マイクロシリンジのプランジャーを引き抜き、超高純度窒素ガスをシリンジとプランジャーに吹きつけた。この操作を2分間程度続けると、前の試料の残りはほとんど検出されなくなった。あるいは、Fig. 7に示すような装置をつくり、シリンジ内を真空ポンプで排気してもよい。この場合、数分間排気すると、前の試料の残りはほとんど無くなった。この方法は、窒素ガスの吹込みが困難な小容量のマイクロシリンジの洗浄に適している。

また、トリハロメタン標準液の調製、あるいは、亜硫酸ナトリウム水溶液、酸性亜硫酸ナトリウム水溶液および濃硝酸の添加に用いたマイクロシリンジは、使用后、水洗し、次いでアセトンで洗浄した後、プランジャーを引き抜きティッシュペーパーでふいて乾燥させてから保管した。この洗浄をしない場合、プランジャーが錆び、滑らかな操作が行えないようになり、試料の正確な採取が困難となった。

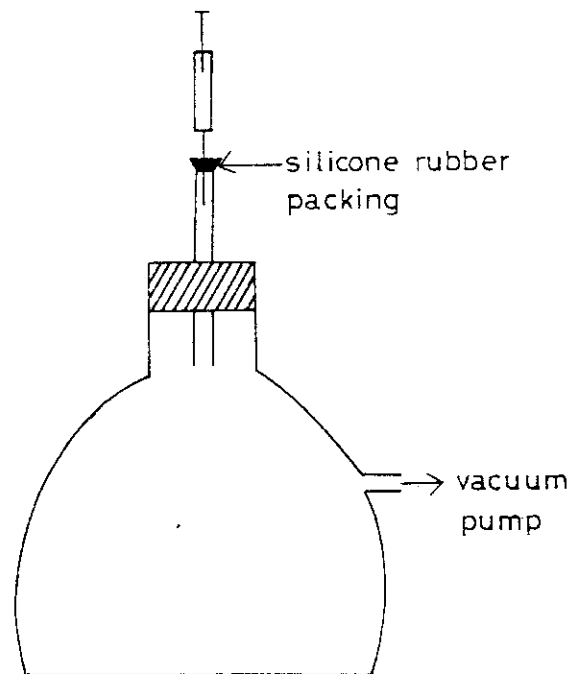


Fig. 7 The apparatus for cleaning the microsyringe used for sampling.

2.9 その他の検討事項

2.9.1 測定精度

同一の試料について同一量のヘッドスペースガスを採取したときのバラツキは約3%であった。従って、サンプリング時の誤差は小さい。測定精度に対して最も影響が大きいのは、2.7節で述べたように、周囲の気温で変化である。特に冬期および夏期にそれぞれ実験室の暖房および冷房が停止した後に、検量線は大きく変動した。このため、比較的实验室の気温が安定している間に測定を完了するにしなければならない。また、止むを得ない場合は、2.7節で述べたように、標準試料の測定を適時に行えば、測定の信頼性を確保できる。

2.9.2 各種の水のトリハロメタン濃度

既に2.3.3項で MILLI-Q システムにより精製した水および2.6節では高崎研究所の水道水中のトリハロメタンの測定結果について述べた。トリハロメタン濃度は再録するとそれぞれ0 μ g/l および9 μ g/l であった。また、2.3.3項で用いた市販の蒸留水についてはトリハロメタンは検出されなかった。

2.9.3 試料の保存時の pH によるトリハロメタン濃度の変化

水中のトリハロメタン濃度は、塩素処理された試料の保存時における pH が中性付近あるいはアルカリ性側にあると、時間とともに増加する。これは、試料中のトリハロメタン中間体（試料中の有機物と塩素との反応で生じた有機塩素化合物）の分解が、中性あるいはアルカリ性では促進されるためと考えられている。¹⁵⁾ 試料の pH を2以下に保つとトリハロメタンの増加が抑制された。このため、通常は、試料10 ml に対しリン酸(1+10)^{脚注1)} を1滴(0.05 ml)加えて試料を測定まで保存する。¹⁾

他方、試料中の全有機ハロゲン量(TOX)を測定する際には、3.5.1項で述べるように、濃硝酸を試料100 ml に対し100 μ l 加えて、試料の pH を2に調整する。従って、トリハロメタンの測定の際、上記のリン酸の代わりに濃硝酸を使用することができれば、同一の試料でトリハロメタンと TOX を測定できることになり好都合である。そこで、試料に濃硝酸を添加した時のトリハロメタン増加の抑制効果について検討した。

フミン酸(その調製法については5.4.2項で述べる)を TOC で5 mg/l 含む水溶液100 ml を、バイアルびん中で初期の遊離塩素濃度25 mg/l の塩素注入量で20 $^{\circ}$ C 6時間塩素処理(詳しい実験の方法は4.8.3項で述べる)した後、酸性亜硫酸ナトリウムを加えて、有効塩素を消去した後、(1)濃硝酸100 μ l を加える、(2)リン酸を50 μ l を加える、(3)酸を加えない、の3通りの処理を行い、25 $^{\circ}$ C の恒温水槽中に浸漬した後各試料について総トリハロメタン濃度を測定した。その結果を Fig. 8 に示した。この図では、塩素終了時の値を1.00 に規格化してその相対的变化を示した。図から上述の量の濃硝酸の添加により試料中のトリハロメタン濃度は、2日間以上にわたって一定の値に保たれることが明らかになった。リン酸については、添加量が少なかったのでトリハロメタン濃度の増加が見られた。何も添加しない pH 無調整の試料(pH4.5)では、トリハロメタン濃度は時間とともに20%以上高い値まで増加した。

脚注1) リン酸10 ml と精製水100 ml を混合したもの。

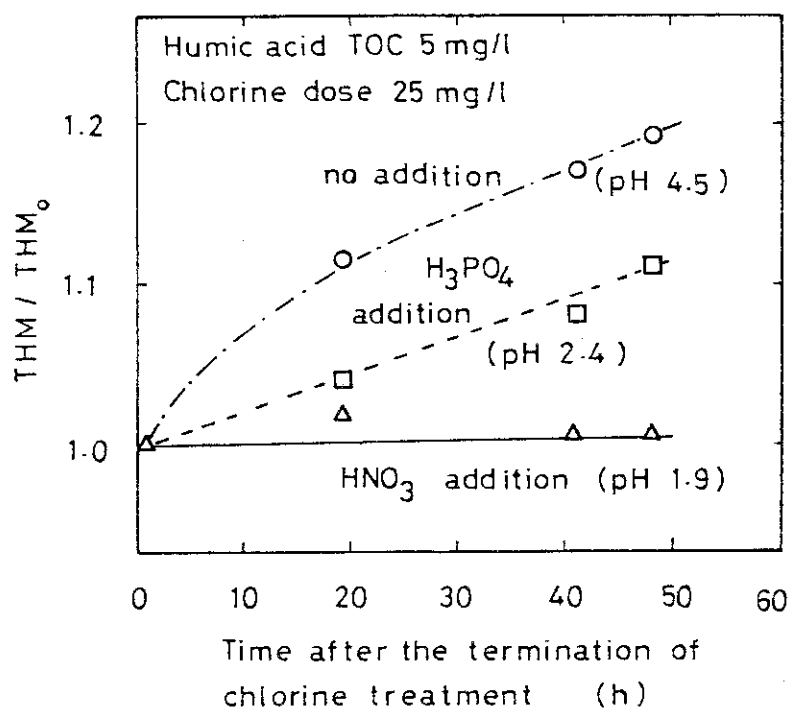


Fig. 8 Relative changes of trihalomethane concentration (THM) after the termination of chlorine treatment (20° 6h). The THM means the THM value immediately after the termination of chlorine treatment. The added volumes of H₃PO₄ and HNO₃ were 50 μ l and 100 μ l to 100 ml of the sample solution, respectively.

2.10 まとめ

本章では、水中の微量のトリハロメタンを測定するために、ヘッドスペース法によって試料を採取し、ECD 付ガスクロマトグラフを用いる場合の測定方法および測定上の問題点の検討を行った。この結果、次のようなことが明らかとなった。

- (1) 市販の蒸留水を MILLI-Q システムで精製した後、超高純度窒素ガスでパージした水は、トリハロメタンが全く検出されなかったため、実験に用いることができる。
- (2) 測定の精度は、実験室の気温の変化の影響を受け易い。これはヘッドスペースガスサンプリング法の欠点である。しかし、気温の安定した時間帯に測定するか、あるいは変動のあった場合は、標準試料を再測定するなどの方法によってこの欠点を補うことができる。
- (3) 試料中の残留塩素を除く薬品として、従来用いられている亜硫酸ナトリウムの代わりに酸性亜硫酸ナトリウムを用いることができる。後者の方が水に易溶性で使いやすい。
- (4) リン酸の代わりに濃硝酸を加えてることによっても、試料保存時のトリハロメタン濃度の増加を抑えることができる。

3. 全有機ハロゲン(TOX)の測定方法の検討

3.1 はじめに

水道水中の全有機ハロゲン化合物濃度は、トリハロメタンの5~20倍もあることが報告されている。^{6), 7)} 各種の有機ハロゲン化合物の発ガン性、催奇性、変異原性などが最近明らかにされつつある。^{2), 8)} 従来、トリハロメタンのみが問題とされてきたが、これは、一つには、トリハロメタンが揮発し易いので比較的測定をしやすいためであった。最近では、トリハロメタンだけでなく、その他の有機ハロゲン化合物についてもその生成反応を明らかにして、有効な対策を検討する必要があると考えられるようになってきた。本章では、TOXの測定方法について検討した。

3.2 測定の原理

米国ではTOXの測定法が環境保護庁(EPA)によって定められている。その測定の原理は、次の通りである。すなわち、有機ハロゲン化合物を高温度の電気炉中で燃焼させ、化合物中のハロゲンをハロゲン化水素に変え、このハロゲン化水素を滴定セルに導いて電量滴定によりハロゲン量を求めるものである。測定のための操作の概要は次の通りである。¹⁷⁾

(1) 吸着と洗浄

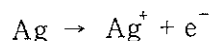
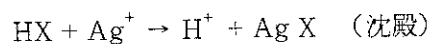
活性炭をつめたガラスカラム中を一定量の試料を一定流量で流し、試料中の有機ハロゲン化合物を活性炭に吸着させる。吸着したカラムを硝酸塩水溶液で洗浄し、吸着している無機ハロゲン化物を流出させて除く。

(2) 燃焼

(1)の洗浄済のカラムを試料台(ボート)上に押し出し、試料台を800~900°Cに加熱された燃焼管内に送り込む。有機ハロゲン化合物は、活性炭とともに酸素気流中で燃焼しハロゲン化水素に変換される。

(3) 滴定

(2)で生成したハロゲン化水素を滴定セルに導き、電量的に発生した銀イオンにより滴定する。その反応は次の通りである(HXはハロゲン化水素)。



滴定に要した電気量よりファラデーの法則にもとづいてハロゲン量を求める。

3.3 試薬

TOXの測定はすべて特級品を用いた。特に、電極の電解液として用いる硝酸カリウム塩はハロゲンの含有量が少ないものを用い、また、使用に際しては、ハロゲン化物の混入が起きないよ

う注意した。

測定には、2.3.3項で述べたような方法で精製した精製水を用いた。この精製水中の TOX 値は、3.6.1項で述べるように極めて小さい値（2～3 $\mu\text{g}/\text{l}$ ）であった。

3.4 全有機ハロゲン分析装置

3.4.1 装置の概要¹⁷⁾

TOX の測定のために、全有機ハロゲン分析計 TOX-10 型（三菱化成機製）を用いた。この装置は、米国の EPA 制定の TOX 測定法に準拠して製作されており、また、測定を迅速にするためマイクロコンピューターを内蔵している。

装置は、それぞれ独立した測定装置と吸着装置に大別され、前者は試料導入部、電気炉部、セル部にわけられる。また、セル部は銀検出電極、発生電極対（発生対極と銀発生電極より成る）および参照電極より成っている。

3.4.2 測定上注意すべき点

TOX を測定する際の重要な事項のみを以下に列記する。

- (1) 本装置は電気炉を高温度（800～850℃）で使用するので、可燃性のものを装置にのせたり、また、近くに置いたりしてはならない。¹⁷⁾
- (2) 本装置を当初は通常の化学実験室に設置したが、セルの電解液として用いられる酢酸の臭いが実験室中に漂うようになった。酢酸の蒸気は有害であるので、本装置をドラフトの近くに移設し、酢酸の蒸気を吸いこまないようにした。特にセル室の換気扇からのもれが多かったので、その外側にダクト（針金を輪状にして連ね、その周りを塩ビシートでおおった手製のもの）をつけ、排気をドラフト内に導くようにした。これらの処置の結果、実験室内の酢酸の臭いは格段と緩和された。使用済の酢酸は気密性の良いポリタンクに保管した。この廃酢酸をすてる時は、適当量のカセイソーダを加え、塩の形にかえ無臭の形にして廃棄した。
- (3) 参照電極（内側の電極には KCl の 1 M 水溶液を補充し、外側の電極には KNO_3 の 1 M 水溶液を補充する）の電解液を間違えると電極を破損するので、電解液の補充時には注意する必要がある。¹⁷⁾ 測定時には、それぞれの電解液補充口のゴム栓をはずして使用したが、補充の時や電解液の交換の際には、外側の電極に KCl が混入しないようゴム栓を注入口にはめて行った。また、使用中の内側の電極の補充口の付近には、KCl の細かな結晶が付着してきたが、これをセル中に混入させないようにしなければならない。ひとかけらでも混入すると装置にとっては莫大な量のハロゲンが混入したことになり（本装置の最大測定量は 1000 μg ）、測定が不可能となる恐れがあるからである。測定終了後は、電解液補充口のゴム栓をはめて保管した。
- (4) 電解セル直前に位置している脱水管には 95% の硫酸を 10 ml 注入して用いる¹⁷⁾ が、取り付けの際や測定終了後に取りはずす時に、脱水管中に水が入らないように注意しなければならない。濃い硫酸中に水が入ると突沸が起きて非常に危険である。濃硫酸をそのまま用いると、

測定中に脱水管中の硫酸の粘度が大きくなり、燃焼用の酸素気流によりセル中に運ばれる可能性がある。その場合、セル中の電解液の pH が大きく変化し、正常な測定が不可能となる。また、測定中に脱水管のテフロンキャップがゆるみ、その結果、セルの電解液の状態が安定しなくなり、大きなノイズが発生して測定ができなくなる場合がある。これを防ぐには、テフロンキャップを確実に締める必要がある。しかし、必要以上に締めると、脱水管をこわしたりあるいは取りはずしが困難となる。測定終了後に取りはずすときは、水道水でキャップのところを冷やすと容易にはずすことができた。この時には、脱水管中に水が入らないようにし、また、無理にはずそうとしないよう注意する必要がある。

- (5) 測定終了後は、セルに精製水を入れて電極を水に浸しておく。¹⁷⁾長時間使用しない時には、時々セルに精製水を補充しなければならない。

3.4.3 電極の保守上の留意点

本装置の検出部分は3種の電極より成る。分析の良否はこの電極の状態に大きく左右されたので、ここでは特に保守のために注意する必要がある参照電極と発生電極対の保守上の重要事項を述べる。

(1) 参照電極

参照電極については、外側の電極に KCl が絶対混入しないように注意しなければならない。¹⁷⁾電解液を出す時は、片方ずつ専用のゴム栓をして液を出した。内側の電極の電解液は減った分を補充する程度にした。日常の測定では外側の電極の電解液 (KNO₃ 水溶液) は補充だけよいが、測定時のバックグラウンド電位が高くなった時には入れ換える必要がある。この電解液を交換した際は、電極は1晩放置してから用いた。内側の電極はうすい茶色をしている状態が正常である (白っぽくなったのは異常)。外側の電極が KCl によって汚染されているかどうかの検査は、1/100 M の AgNO₃ 水溶液を用いて行った。Cl⁻ で汚染されていると白く濁るので容易に判定する。

測定を続けると、電極の銀棒の表面に白い AgCl の結晶が付着してきた。この場合、銀棒の表面をクレンザーでみがき、水道水で水洗したあと精製水でよく洗浄した。

(2) 発生電極対

発生電極対の外側の電極の隔膜は寒天橋でできている。使用を続けていると、この寒天橋がこわれ、中の電解液がもれるようになった。このため正しい測定ができなくなったので、以下の通りに寒天橋をつくった。

- 1) 針金等により古い寒天橋を取り出し、精製水で電極内部を洗った。
- 2) 寒天末 0.7 g と KNO₃ 2.5 g をビーカーにとり精製水 25 ml を加えた。よく攪拌しながら加熱し、寒天を完全に溶解させた。この時に気泡が入らないように注意する。¹⁷⁾
- 3) あらかじめ暖めておいたスポイドで 2) の溶液の一部をとり、対極槽のガラスフィルター上に 10 mm ぐらい入れ静置した。ガラスフィルターからもれでる部分があったので、多少多めに入れた。この時に気泡が入らないように注意した。
- 4) 10分ほど放置すると寒天が固まった。直ちに精製水を電極に注入し、寒天が乾燥しないようにした。ガラスフィルターの下にもれでて固まった寒天はナイフで切り取った。

3.5 測定操作

3.5.1 試料の採取と前処理

- (1) 試料をメスシリンダーで 100ml 採取し、100ml 用のバイアルびんに静かに加えた。揮発性の有機ハロゲン化合物を損失しないように、ピペットの使用は避けた。
- (2) 残留塩素を除くために 20% 酸性亜硫酸ナトリウム水溶液をマイクロシリンジを用いて 100 μ l を加えた。この添加により、50mg/l の残留塩素を完全に除去することができた。また、酸性亜硫酸ナトリウム水溶液は放置すると酸化され、その効力が低下するので使用の都度調製した。
- (3) 活性炭による吸着性を良くするためにマイクロシリンジを用いて濃硝酸 100 μ l を注入した (EPA の規格)。この添加により試料の pH は約 2 に調整された。
- (4) 直ちに、バイアルビンの口に厚さ 0.05 mm のテフロンフィルムをかぶせ、この上からゴム栓とアルミキャップを、アルミキャップ締め器でバイアルびんとゴム栓を固定した。

3.5.2 吸着操作

- (1) 上述のバイアルびんのアルミキャップの中央部を開け、その部分のゴム栓を通して、内径 1.0mm、外径 1.2 mm、長さ 150mm の横穴付注射針 (旭硝工¹⁷⁾ 製) を 2 本刺通した。このうち、1 本はバイアルびんの底まで達するようにした。その基部をサンプリングの吸入用のパイプに接続した。もう 1 本は、先端を液面より上になるように通して、サンプリング時の空気導入口とした。これらの工夫により、揮発性の有機ハロゲン化合物の損失を避けることができた。
- (2) ガラスカラムの一端に磁製綿をつめ、計量カップで活性炭容器から活性炭を計りとり、サンプリングロートを用いてガラスカラムに充填した。¹⁷⁾ 計り取る際は、カップで一杯計りとり、軽くたたいた後、もう一度活性炭をすくい、カップからはみ出た分を活性炭の容器のフチで削り取るようにした。この方法により、毎回ほぼ同量の活性炭を計り取ることができた。次いでガラスカラムの他端に磁製綿をつめた。直ちに活性炭容器のフタを閉じデシケーターに保存して、活性炭の TOX のブランク値が上がるのを防いだ。これによって同一容器内の活性炭の TOX のブランク値は半年以上の間ほとんど同じレベルに保つことができた。
- (3) (2) のカラムをホルダーにセットし、試料を一定流量 (3.3ml/min) で一定量流した。¹⁷⁾ この通液量は試料の TOX の値によって異なる。例えば、TOX が 500 μ g/l 以上の場合は、10ml の通液量で十分であった。水道水の TOX を測る場合は、50ml 以上の通液量が必要であった。高濃度の TOX の試料を通した後に低濃度の TOX の試料を流すときは、精製水で通路を洗浄した後、流さなければならない。
- (4) 試料に含まれる無機ハロゲン化物を除去するために、10% KNO_3 を 3.3 ml/分で 2 ml 通した。塩素イオンが 50mg/l 含まれている試料でも、この洗浄によって塩素イオンをほとんど完全に除去することができた。

3.5.3 定量操作

- (1) 上述の(4)のカラムをホルダーより取り出して、中の活性炭を充填棒を用いてサンプルポート中に押し出した。¹⁷⁾このときは、まずカラム中の水を押し出して水切りをした後、活性炭をポートに押し出した。サンプル中に多量の水を含んだまま炉に入れると水蒸気が多量に発生し、脱水管の硫酸がセル中に入る恐れがあるからである。また、カラムの活性炭を充填した方の端には手を触れないように注意しなければならない。手についた汗等が入り込む心配があるからである。
- (2) (1)のサンプルポートを反応管の試料挿入口にセットした。¹⁷⁾
- (3) セルの電極電位を記録計でモニターして、ベースラインが落ちつくのを待って（次図 Fig. 9）、スタートボタンを押して、(2)のサンプルポートを電気炉中に送りこんだ（Fig. 9の“Injection”と記した矢印）。この時に手荒く空り込むと、ポートを電気炉中に取り落す恐れがある。
- (4) 直ちに自動的に滴定が行われ、記録計上に Fig. 9のようなピークが記録された。ピークの裾がベースラインにまで十分もどった時点で滴定が終了し、TOX 値が全有機塩素量として記録紙上に打ち出された。
- (5) サンプルポートを電気炉中から静かに引き出した。

3.6 その他の検討事項

3.6.1 各種の水の TOX

高崎研究所の水道水、市販の蒸留水（日本薬局方、山口製薬製、18ℓポリエチレン缶入）、2.3.3項で述べた精製水中の TOX を測定した結果を、Table 2 に示す。水道水の採取にあたっては、約1分間水道水を流した後に採水した。Table 2 からわかるように、高崎研究所の水道水中の TOX 値は、1.で述べたトリハロメタンの暫定制御目標値以下の比較的小さい値であった。また、市販の蒸留水中の TOX も意外と少ないことがわかった。

3.6.2 測定の再現性

Table 3に、塩素処理したフルボ酸水溶液および高崎研究所の水道水をそれぞれ7回と3回ずつ測定した時の結果を示す。再現性は、試料採取量が多いほど良くなった。この表から、20mlの採取量でも再現性は、98%程度あることがわかった。しかし、ベースラインが乱れてくると小さめの値がでるようになった。このような場合には、直ちにセル電解液を交換しなければならない。

3.6.3 試料回収率とカラム数

2, 4, 6-トリクロロフェノールの標準水溶液（TOX=99.4 μg/l）中の TOX を測定したところ、102 μg/l の値が得られた。これは、102%の回収率を示すので、測定誤差を考慮すると、ほぼ100%回収されたと考えることができる。Table 4に三菱化成製で測定された各種有機ハロゲン化合物の回収率¹⁸⁾を示す。通常の試料では、試料を活性炭に吸着させる時には、2本の

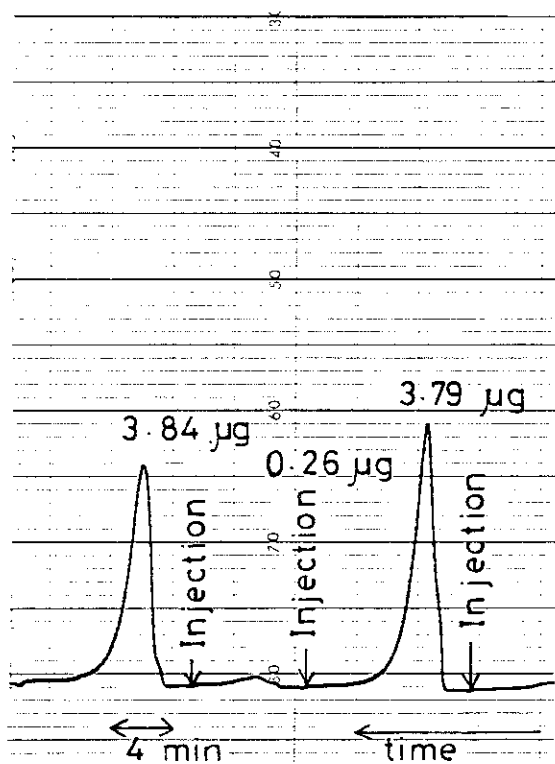


Fig. 9 Monitor curves during the measurement of TOX.

Table 2 TOX values of several water samples

Sample	TOX (µg/l)
Drinking water a)	40
Distilled water b)	4
Purified water c)	2 ~ 3

a) used in Takasaki Establishment of JAERI.

b) obtained commercially.

c) by MILLI-Q system, followed by high-purity N₂ gas purge.

Table 3 Reliability of TOX measurement

sample	sample volume	TOX ($\mu\text{g}/\text{l}$)	\bar{x} a)	σ b)	σ/\bar{x}
Drinking water c)	50 ml	41,38,41,40 40,39,43	40.3	1.48	0.037
Chlorine-treated fulvic acid	20 ml	122,118,116	118.7	2.49	0.021

a) mean value.

b) standard deviation.

c) used in Takasaki Establishment of JAERI.

Table 4 Recoveries of various organic halides

Substance	Recovery (%) a)
Chloroform	98
Bromoform	94
1,2-Dichloroethane	98
1,2-Dibromoethane	92
1,2-Dichloroethylene	97
Trichloroethylene	99
p-Chlorophenol	99
2,4,6-Trichlorophenol	101
p-Dichlorobenzene	99
m-Chlorobenzoic acid	105

a) taken from Ref. 18).

カラムを直列にならべて試料を流すが、Table 4の結果は、試料によっては、カラムの数を増す必要のあることを示している。Fig. 10 は、塩素処理したフルボ酸水溶液（調製法は 5.3.1 項で述べる）中の TOX の測定時に得られた電極電位の変化を示す。曲線 A は吸着操作の時に試料が最初に通過した第 1 カラムの活性炭を燃焼させた時の変化、また、曲線 B と C はそれぞれ第 2 カラムと第 3 カラムのそれを示す。図中の数字は、それぞれのカラムの TOX 値を示す。活性炭の TOX 値（ブランク値）は 1 カラム当り $0.20 \mu\text{g}$ であった。図からわかるように、第 2、第 3 カラムの TOX 値は第 1 カラムのそれに比べ十分に小さい。Table 5 に、各段のカラムの TOX 値およびブランク値を差し引いた各段の試料の TOX 値を示す。この表から、第 1 カラムと第 2 カラムの 2 本によって試料の TOX はほぼ 100% 回収されたことがわかる。Fig. 11 には、フルボ酸の水溶液を 60 分間オゾン酸化処理した後に塩素処理を行い、生成した試料中の TOX を測定した際に得られた同様の電極電位の変化の曲線を示す。曲線 E、D はそれぞれ第 4 カラムと第 5 カラムの TOX 値を示す。この試料では、第 2、第 3 のカラムでも相当高い TOX 値が測定されている。Table 6 に、各段のカラムの TOX 値およびブランク値を差し引いた TOX 値を示している。この表から、活性炭による吸着が困難な TOX を含むような試料の測定の場合にはカラムの数を 3 本にすることによって回収率をほぼ 100% まで高めることができることがわかった。オゾン酸化処理あるいは放射線とオゾンの併用処理した後に塩素処理した試料では一般に Fig. 11 のような例が見られる。Table 7 に、オゾン酸化あるいは放射線・オゾン併用処理をした後に塩素処理した試料の TOX 値を 3 本のカラムを使用して測定した際の各段のカラムの TOX 値（活性炭のブランク値を差し引いた値）と 2 本目のカラムまでの回収率を示す。オゾン酸化試料および放射線・オゾン併用処理試料のそれぞれについて上記の回収率の平均は、それぞれ、92.5% と 89.9% であり、両者の総平均は 91.2% であった。したがって、酸化処理済の試料の TOX を 2 本のカラムで測定した場合には、実際の値よりやや小さい値 (0.91 ± 0.03) が得られていることに注意しなければならない。

3.7 まとめ

本章では、全有機ハロゲン分析計（TOX-10 型）を用いて、水中の微量の有機ハロゲン化合物の測定方法および測定上の問題点の検討を行った。その結果、この装置により数 $\mu\text{g}/\text{l}$ 以上の有機ハロゲン化合物の量を精度よく測定できることを確認した。試料の回収率は良好であったが、試料によっては、カラム数を 3 本にする必要があることがわかった。初めての試料については、予じめ必要なカラム数をチェックする必要があることがわかった。また、保守の面では、本装置をドラフトの近くに設置し、セル室の排気をダクトでドラフト内に導くことによって、実験室内への酢酸の蒸気の流出を大幅に緩和することができた。この措置は、測定者の健康を守る上で非常に有効である。

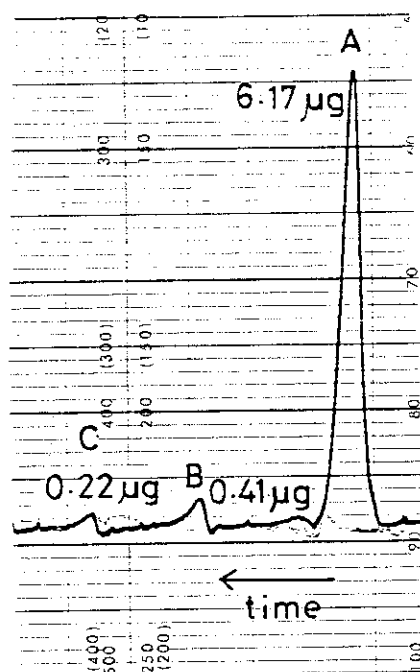


Fig. 10 The monitor curves during the measurement of TOX for the chlorine-treated fulvic acid aqueous solution. The A, B and C peaks are due to the TOX (6.17 μg , 0.41 μg and 0.22 μg) absorbed in the powdery activated carbon in the first, second and third columns, respectively.

Table 5 Recovery of organic halogen in chlorine-treated fulvic acid aqueous solution shown in Fig.10

Column No.	A a) (μg)	A - B b) (μg)	Recovery c)	Summation of recovery (%)
1	6.17	5.97	96.3	96.3
2	0.41	0.21	3.4	99.7
3	0.20	0	0	0

a) TOX value obtained for each column.

b) blank value (0.20 μg) of powdery activated carbon.

c) percent to the total TOX value.

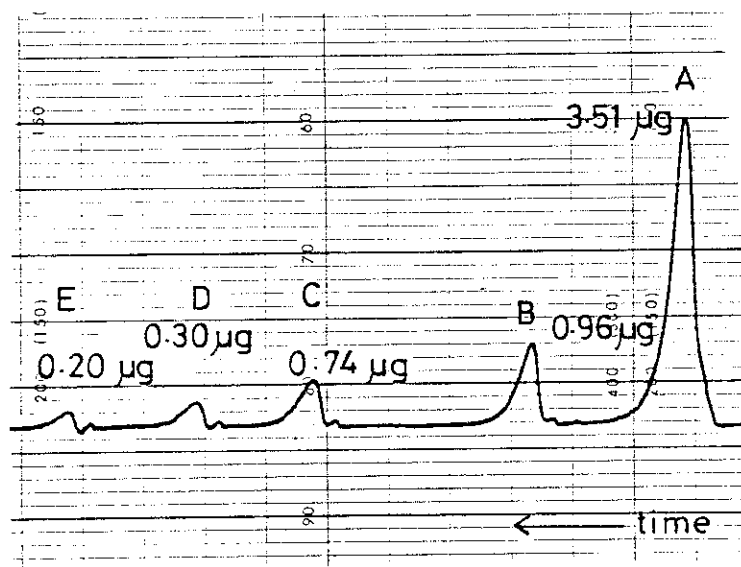


Fig. 11 The monitor curves during the measurement of TOX for fulvic acid aqueous solution oxidized with ozone and followed by chlorine treatment. The A, B, C, D and E peaks are due to the TOX (3.51 μg , 0.96 μg , 0.74 μg , 0.30 μg and 0.22 μg) absorbed in the powdery activated carbon in the first, second, third, fourth and fifth columns, respectively.

Table 6 Recovery of organic halogen in fulvic acid aqueous solution oxidized with ozone* for 60 min and followed by chlorine treatment shown in Fig.11

Column No.	A a) (μg)	A - B b) (μg)	Recovery c) (%)	Summation of recovery (%)
1	3.51	3.31	70.0	70.0
2	0.96	0.76	16.1	86.1
3	0.74	0.54	11.4	97.5
4	0.30	0.10	2.1	99.6
5	0.22	0.02	0.4	100

a) TOX value obtained for each column.

b) blank value (0.20 μg) of powdery activated carbon.

c) percent to the total TOX value.

* ozone concentration : 1.7 wt%-O₂.

Table 7 Recovery of organic halogen in fulvic acid aqueous solution oxidized and followed by chlorine treatment

Oxidation	Sample volume (ml)	Column No.	TOX value (μg) ^{a)}			Recovery by the 1st and 2nd columns (%)
			1	2	3	
O_3 ^{b)}	10 min	20	5.37	0.88	0.22	97.6
	20 min	40	6.78	1.71	0.64	93.0
	40 min	40	3.86	0.86	0.33	93.4
	60 min	40	3.31	0.76	0.54	86.1
						$\bar{x} = 92.5$ $\sigma = 4.12$
$\gamma + \text{O}_3$ ^{c)}	10 min	40	2.59	0.50	0.23	93.1
	20 min	40	2.28	0.61	0.66	87.0
	40 min	40	2.30	0.76	0.37	92.2
	60 min	40	2.22	0.53	0.40	87.3
						$\bar{x} = 89.9$ $\sigma = 2.77$

- a) TOX value subtracted by the blank value (0.20 μg) of powdery activated carbon.
- b) oxidation by ozone. The ozone concentration was 1.7 wt% O_2 .
- c) oxidation by simultaneous use of γ -rays (5.0×10^4 R/h) and ozone (ozone concentration : 1.7 wt% O_2).

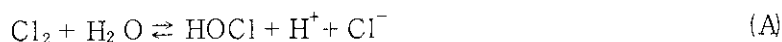
4. 塩素処理実験法の検討

4.1 はじめに

現在、上水中のトリハロメタンの生成挙動、あるいは生成の抑制を検討する目的で、上水原水あるいはモデル上水原水の塩素処理実験が水道関係の研究者によって盛んに行われている。^{14), 18), 20), 21), 22)}しかし、その実験法は、研究者によってまちまちである。そこで、本章ではこれらの研究者の塩素処理実験法を比較検討して、標準的な塩素処理実験法の確立を試みた。

4.2 塩素処理の化学²³⁾

塩素を溶かした水中では、次のような平衡が成立している。(HOCl : 次亜塩素酸, OCl⁻ : 次亜塩素酸イオン)。



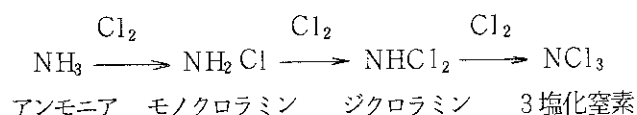
この平衡状態は主として pH によって決まるもので、各 pH における Cl₂, HOCl, OCl⁻ の存在百分率を参考文献 23) から引用して Fig. 12 に示す。この 3 種の塩素種が殺菌に有効であり、遊離有効塩素 (free available chlorine) と言われている。

また、塩素ガスと同様に上水等の殺菌に使用されている次亜塩素酸ナトリウムは水中では次のような平衡状態にある。



原水中に還元性の物質が存在すると、添加された塩素はその分だけ余分に消費されることになる。水中に遊離有効塩素が現われ始めるまでに消費される塩素の量は塩素要求量 (chlorine demand) と言われている。Table 8 に、各種の物質が 1 mg/l 存在したときの塩素要求量の 1 例を示す。

アンモニア、アミノ酸、アミン類が存在すると次のような反応等によりクロラミンが生成することが知られている。



これらの塩素化合物は次亜塩素酸と比較して弱い殺菌作用を有し、結合型有効塩素 (combined available chlorine) と言われている。

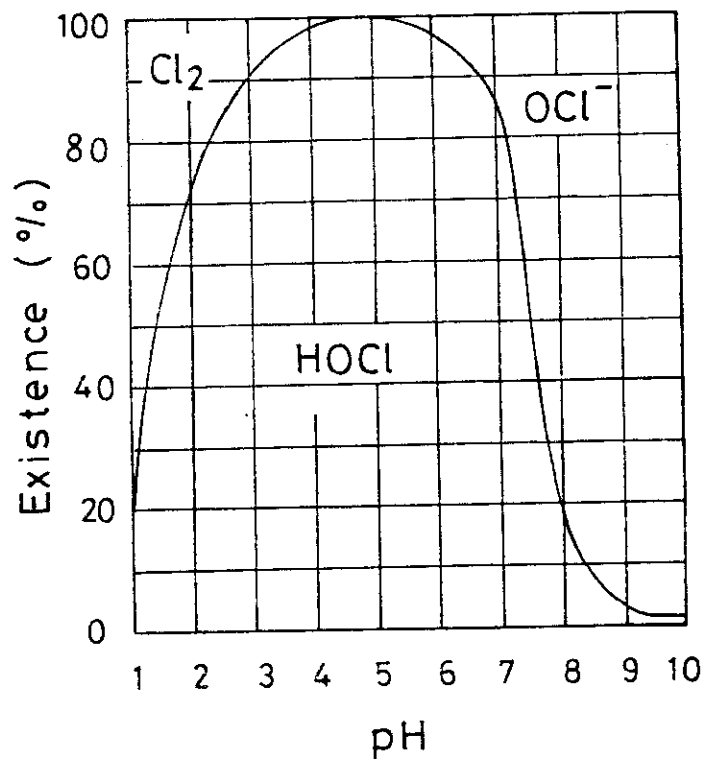


Fig. 12 Existence of available chlorine species vs. pH²³⁾.

Table 8 Chlorine demand in the presence of various substance

Substance	Chlorine demand * (mg/l)
H ₂ S	8.5
Fe ²⁺	0.6
Mn ²⁺	1.3
NO ₂ ⁻	1.5
NH ₃	7.6 ~ 15

* value in the presence of each substance of 1 mg/l, taken from Ref. 23).

4.3 試薬

本実験では、次亜硫酸ナトリウム水溶液およびフルボ酸以外はすべて市販の特級品を用いた。次亜塩素酸ナトリウム溶液として和光純薬工業㈱の食品添加物用のものを用いた。また、フルボ酸は、和光純薬工業㈱の試薬フミン酸から5.3.1項で述べる方法により調製したのものを用いた。この試料は、5.3.1項で述べるように塩素処理に際して通常の上水では検出されないクロロピクリンを生じさせるが、本章における塩素処理法の検討の為の実験においては十分使用できる。

精製水は、2.3.3項で述べたように市販の蒸留水をMILLI-Qシステムで精製した後さらに超高純度チッ素ガスでパージしたのものを用いた。

4.4 器具

本実験では、ピペット、フラスコ等はすべて、洗剤DIPOSHを溶かした水溶液中に1日以上浸漬した後、水道水で水洗後、精製水でさらに洗浄し、ほこりの入らない場所で自然乾燥させたものを用いた。特に、塩素処理用の次亜塩素酸ナトリウム水溶液の採取あるいは貯蔵に用いる器具等は念入りに洗浄し、有機物等の混入によるトリハロメタンあるいは有機ハロゲン化合物の生成の防止に留意した。

4.5 塩素化剤の検討

塩素処理実験では塩素水あるいは次亜塩素酸ナトリウム水溶液が塩素化剤として用いられている。^{19)~22)} 塩素水は、サラシ粉に塩酸を注ぎ、発生した塩素ガスを、硫酸トラップを通して精製水に吸収させる方法で調製されている。²⁾ 次亜塩素酸ナトリウム溶液は市販品を希釈して用いられている。^{19), 20), 22)}

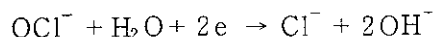
本実験の当初は、キップの装置を用いて塩素ガスを発生させ上述の方法により塩素水を調製することを試みた。しかし、塩素ガス発生部の圧力が高くなり、この結果、注入ロートの塩酸中に塩素ガスが逆流し危険であることがわかった。そこで、市販の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を塩素処理実験に用いることにした。

4.6 試薬次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度の測定

有効塩素とは、塩素を水にとかした場合に反応A)によって殺菌力のない Cl^- イオンとなってしまふ分も含めた Cl_2 濃度によって塩素量を表現しているもので、実際に作用している化学種(Cl_2 , $HOCl$, OCl^-)の実塩素濃度を2倍した値となっている。²³⁾

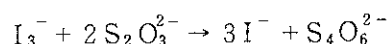
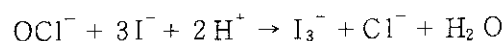
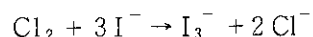
本実験に用いた次亜塩素酸ナトリウム溶液は、和光純薬工業㈱製の食品添加物用のものであり、公称有効塩素濃度10%以上のものであった。次亜塩素酸ナトリウム溶液は、アルカリ性では比較的安定であるが、中性以下では極めて急激に分解する。このため、市販品はpHに以上の強いアルカリ性に調整されている。²⁴⁾

この次亜塩素酸ナトリウム水溶液の有効塩素は、次亜塩素酸イオンのもの酸化力を当量の塩素の量に換算して表わされている。次亜塩素酸イオンは還元剤に対して2当量の酸化力をもつ。



従って、次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素は、上述の有効塩素の定義から、次亜塩素イオン中の塩素の2倍の値である。²⁴⁾

上述の市販品の食添用次亜塩素酸ナトリウム溶液の有効塩素を文献(24)と(25)を参考にしてKI法によって求めた。この方法は、単体塩素および次亜塩素酸イオンが酸性溶液中でヨウ化カリウムよりヨウ素を遊離させるので、この生成ヨウ素をデンプンを指示薬としてチオ硫酸ナトリウムの標準液で滴定する方法がある。滴定は次のような酸化還元反応による。



すなわち、2当量の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が1当量の Cl_2 あるいは OCl^- に相当する。従って、0.1Nのチオ硫酸ナトリウム溶液を用いて滴定し、終点に達するまでにa mlを要したとすると、試料中の有効塩素の量は

$$0.1 \times \frac{1}{1000} \times \frac{a}{2} \times 35.5 \times 2 = 0.00355a \text{ グラム} \quad (4-1)$$

となる。

実際の試験操作は次のように行った。

- (1) 試料 20ml を予じめ秤量した 20ml のメスフラスコに採取し、直ちに栓をした後に秤量した。試料量は 25.271g であった。このサンプリングの際には、ピペットを用いたが、これによる試薬の汚染を防ぐため、予じめ洗浄乾燥した三角フラスコに必要量を採取し、これから 20ml を採取した。
- (2) (1)の液を 1ℓ のメスフラスコ中に移した。このとき、20ml のメスフラスコを3度、精製水ですすぎ、すすぎ液も上記の 1ℓ のメスフラスコに入れ、直ちに精製水で 1ℓ にした。
- (3) 2)の溶液 20ml を 200 ml の三角フラスコにとりヨウ化カリウム KI を 1g 加え、酢酸 4ml もしくは 6N 塩酸 5 ml を加えてふりまぜた。直ちに遊離したヨウ素を和光純薬工業の容量分析用の 0.1Nチオ硫酸ナトリウム水溶液 (ファクター F=0.997) で滴定した。
- (4) 液相が褐色から淡黄色に変わった時点でデンプン溶液を数滴加え、生じた青色が消えるまで更に滴定を続けた。終点に達するまでに要したチオ硫酸ナトリウム水溶液の量は 17.85ml であった。
- (5) 従って、試料の原液中の有効塩素(%)は、式 (4-1) より次のように求められた。

$$\begin{aligned} \text{有効塩素(\%)} &= \frac{a F \times 0.00355}{\text{試料(g)}} \times \frac{1000 \text{ (ml)}}{20 \text{ (ml)}} \times 100 \\ &= \frac{17.85 \times 0.997 \times 0.00355}{25.271} \times 5000 \\ &= 12.5(\%) \end{aligned}$$

本滴定の際には、有毒な塩素ガスおよびヨードが大量に発生したので、すべての操作はドラフ

ト内で行った。

また、次亜塩素酸ナトリウム水溶液は、常温でも不安定であり、特に、日光・紫外線によって分解が促進されるとされている²⁴⁾ので、使用後は直ちに冷蔵庫中に保存した。冷蔵庫中に保管した場合、4ヶ月後でも有効塩素は、当初の値の1%程度しか減少しないことが確認された。しかし、実験室の薬品棚中に保管した場合には、有効塩素濃度は4ヶ月後には当初の値の約40%にまで低下していた。

4.7 塩素処理実験用次亜塩素酸ナトリウム水溶液の調製

前節で述べたように、市販の次亜塩素酸ナトリウム水溶液は、その有効塩素濃度が高いため、そのままでは使用しにくい。そこで、通常、有効塩素濃度が5000mg/l前後の溶液を調製して用いられている。^{19), 20)}本実験では以下のような操作で塩素処理実験用の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を調製した。なお、前節で述べたような理由から、すべての操作はドラフト内で行った。

前節で求めたように、市販の次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の有効塩素濃度は、12.5% (12500 mg/l)であった。この原液を容量で25倍に希釈することによって有効塩素濃度が5000 mg/lの溶液が得られるはずであるが、実際は、25倍希釈では有効塩素濃度は5000 mg/lを大幅に超えてしまう。その理由は、次亜塩素酸ナトリウム溶液の比重が、その有効塩素濃度に依存して変わり、しかも1より大きいためである。このため、次のような手順で、有効塩素濃度が5000 mg/lの溶液を調製した。この方法によれば、次亜塩素酸ナトリウム水溶液の原液中の有効塩素濃度が不明の場合でも、任意の有効塩素濃度の水溶液を調整することができる。

- (1) 市販の原液を20ml採取して1ℓのメスフラスコにとり、精製水で1ℓとした。
- (2) (1)の希釈液を20ml採取し、前節で述べたKI法により、有効塩素濃度を求めたところ、その値は3159mg/lであった。
- (3) (2)の希釈液は原液を50倍に希釈したものであるので、5000mg/lの溶液を得るのに必要な希釈倍率をxとすると、次式が成立する。

$$\frac{1}{50} : \frac{1}{x} = 3159 : 5000$$

この式よりx=31.6と求められた。そこで、原液6.3mlを200mlのメスフラスコに加え、精製水で200mlとした。この希釈液中の有効塩素濃度をKI法で測定したところ、5079mg/lであった。

- (4) (3)で調製した次亜塩素酸ナトリウム水溶液は、放射線照射により茶色に着した透明すり合わせの2重フタ付のビン（杉山医理器製）の中に入れ、冷蔵庫中に保管した。
- (5) 塩素処理の際は、予じめ、(4)の溶液中の有効塩素濃度を確認してから用いたが、調製後3ヶ月経過後もほとんど有効塩素濃度は減少していないことが確認された。

なお、上述の(2)あるいは(3)の操作において、残留塩素測定器によっても、溶液中の残留塩素濃度を確認したが、ほとんど同じ値であった。日本水道協会では、有効塩素濃度を「上水試験法」の残留塩素の容量法によって測定することが定めている¹⁾こと、および、残留塩素測定法による方が簡便であるので、本実験では、当初を除いて残留塩素濃度を測定する方法を用いた。

この残留塩素濃度の測定には、セントラル科学特製の残留塩素計 AT-II 型を用いた。この残留塩素計は、上水試験法²⁶⁾に定められた電流滴定法によるもので、滴定液として 0.00564 N のフェニルアルセンオキサイド溶液を用いている。この溶液は有毒であるので、取り扱いには特に注意を要する。

4.8 塩素処理

日本水道協会が定めた総トリハロメタン生成能試験法では、試料の塩素処理は、20℃で24時間経過後に遊離残留塩素が 1 mg/l 以上残留するように塩素を添加し、試料の pH 値を 7 に調整し、満水状態で行うよう指定されている。¹⁾そこで、本実験では、この試験法に準拠して塩素処理実験を行った。この実験では、4.3節で述べたフルボ酸水溶液を、TOC が 1~5 mg/l になるように希釈して用いた。最初に、試料の pH 調整法について述べる。次いで、BOD測定用のフラスコを用いた塩素処理実験およびバイアルびんを用いた塩素処理実験について述べる。なお、これらの塩素処理実験では、精製水を試料としたブランク実験を併用して行い、実験の信頼性を確認した。

4.8.1 pHの調整

4.2節で述べたように、水溶液の pH によって塩素種の存在比が変化し、これに応じて試料の塩素化速度が異なってくる。実際の上水原水では pH は 7 付近である。従って、標準的な塩素処理実験は pH 7 付近で行う必要がある。4.6節で述べたように、次亜塩素酸ナトリウム水溶液はアルカリ性となっているので、上水原水の試料（上述のフルボ酸水溶液）に添加した場合、試料の pH はアルカリ性となる。このため、試料の pH の調整が必要である。

試料の pH を 7 付近に調整するためには、通常、リン酸塩緩衝液あるいは 0.1N の硫酸、水酸化ナトリウムの水溶液を少量添加する。0.1N の硫酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液を用いる場合には pH の調整に 1~2分を要するので、この間に、塩素化で生成したトリハロメタンの一部が蒸発によって損失する恐れがある。リン酸塩緩衝液を使う場合には、予め試料に緩衝液を添加しておくことができるので、上述のトリハロメタンの損失を防ぐことができる。そこで、本実験では、リン酸塩緩衝液を用いて試料の pH を 7 付近に調整することにした。

この pH 調整のために必要な中性リン酸の濃度と量は以下のように決めた。4.8.2項および 4.8.3項で述べる塩素処理実験と同様に、TOC が 5 mg/l のフルボ酸水溶液を 100ml をビーカーにとり、これに有効塩素濃度 5000 mg/l の次亜塩素酸ナトリウム溶液を 1ml 加えた（試料中の有効塩素濃度は 50 mg/l）。この溶液の pH は 10.3 であった。この溶液に M/10 のリン酸水素ナトリウム水溶液と M/10 のリン酸二水素カリウム水溶液を等量混合したリン酸塩緩衝液を 1ml ずつ添加し、その都度、pH を測定した。Fig. 13 は、リン酸塩緩衝液の添加量に対する試料の pH 値の変化のプロットを示す。図から 5ml の添加によって pH は 7 付近になることがわかった。

以上のような結果から、M/10 のリン酸塩緩衝液を試料 100ml に対して 5ml 添加することにより、pH を 7 付近に調整できることがわかった。しかし、試料が必要以上に希釈されることを避けるために、リン酸塩緩衝液の濃度を 5 倍（0.5M リン酸水素ナトリウム溶液と 0.5M リン酸二

水素カリウム溶液の等量混合液) にして 1ml を添加することにした。また、この添加により、試料中の pH は塩素処理後も 7.0 ± 0.2 以内に保たれていることが確認された。

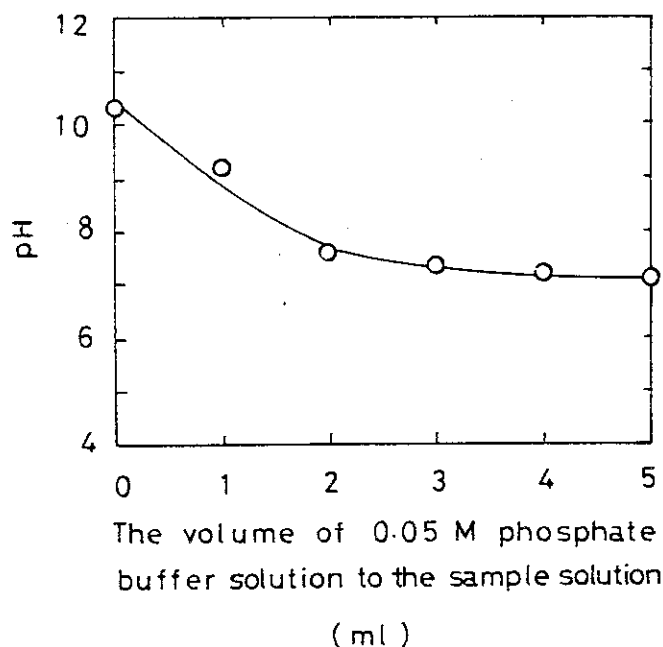


Fig. 13 The change of pH of the fluvic acid aqueous solution (100 ml) containing 50 mg/l of free available chlorine by the addition of 0.05 M phosphate buffer solution.

4.8.2 BODびんを用いた塩素処理

上述のように、日本水道協会の総トリハロメタン生成能試験法では、満水状態で塩素処理するように指定されている。¹⁾この目的のためには、BOD測定用のフランびんが適している。塩素処理は次のような操作で行った。

- (1) TOC が $1 \sim 5 \text{ mg/l}$ のフルボ酸水溶液を 20°C で恒温にした後、103ml BODびんに 90ml 採取し、4.8.1項で述べたリン酸塩緩衝液を 1ml 添加した後、有効塩素濃度 5000 mg/l の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を 1ml 加えた。これは、塩素注入量にして 50 mg/l であった。直ちに、静かに試料で BODびんを満水してから栓をし、 20°C の恒温槽内で 48 時間放置した。また、空気が入らないように、BODびんの栓を精製水で満した。恒温槽には、暗幕をはり、光が試料にあたらないようにした。
- (2) 48 時間放置後、BODびんを傾け、栓の水をすて、さらに精製水で栓の部分を何度も洗浄したのち、栓を手で押えて水を切った。
- (3) 栓をとり、直ちにメスシリンダーで 90ml をはかり、100ml 用のバイアルびんに分取し、直ちに、20% の亜硫酸ナトリウム水溶液もしくは酸性亜硫酸ソーダ水溶液を $75 \mu\text{l}$ および硝酸 $100 \mu\text{l}$ を注入した。この後、直ちに、バイアルびんの口にテフロンフィルムをのせ、ゴム栓、さらにアルミ栓で固定して、よく攪拌して残留塩素を消去した。

- (4) (3)のバイアルびんを $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の恒温槽に1時間浸漬した後、トリハロメタン測定のためのサンプリングを行った。次いで、3.5節で述べた方法により試料中のTOXの濃度を測定した。

以上のBODびんを用いた塩素処理の結果は、4.8.4項において示し、バイアルびんを用いた塩素処理の結果と比較検討する。

4.8.3 バイアルびんを用いた塩素処理

前述のBODびんを用いた塩素処理では、処理後に試料をバイアルびんに移しかえる必要があった。この時に、トリハロメタンの一部が失われる恐れがある。バイアルびん中でヘッドスペースが残るように試料量を加減して塩素処理を行えばそのままトリハロメタンおよびTOXの測定ができるのでこの恐れはなくなり、また、試料を移しかえる操作も不要となる。そこで、バイアルびんを用いた塩素処理を行った。この実験には、放射線照射によって茶色に着色したバイアルびんを用いた。この着色によって、不要な光の照射を少なくすることができる。塩素処理の操作は次のようにした。

- (1) TOCが $1 \sim 5\text{mg/l}$ のフルボ酸の水溶液を 20°C で恒温にした後、98mlを100ml用のバイアルびんに採取した。2.6節で述べたトリハロメタン測定の際の試料量と同一にした。次いで、4.8.1項で述べた0.5Mのリン酸塩緩衝液を1ml加えたのち、有効塩素濃度 5000mg/l の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を1ml加えた(塩素注入量 50mg/l)。直ちに、バイアルびんの口にテフロンフィルムをのせ、ゴム栓、さらにアルミ箔で固定した後、よく攪拌し、暗幕で遮光した 20°C の恒温槽内に放置した。
- (2) 48時間経過後、20%の亜硫酸ナトリウムあるいは20%酸性亜硫酸ソーダ水溶液を $75\mu\text{l}$ および硝酸 $100\mu\text{l}$ をそれぞれマイクロシリンジを用いてゴム栓を通して試料中に注入し、直ちによく攪拌した。
- (3) (2)のバイアルびんを 20°C の恒温槽に移って、1時間経過後、トリハロメタンの測定のためのサンプリングを行い、次いで、TOXの測定を行った。

以上のバイアルびんを用いた塩素処理の結果は、4.8.4項でまとめて示し、4.8.3項のBODびんを用いた場合の結果と比較検討する。

4.8.4 塩素処理の結果の比較

4.8.2項および4.8.3項で述べたBODびんおよびバイアスびんを用いた塩素処理の実験結果について比較検討する。

(1) 遊離残留塩素

塩素処理後の試料中の遊離残留塩素を測定するため、4.8.2項および4.8.3項と同一の条件で試料の塩素処理を行った。48時間経過後は、亜硫酸ナトリウムもしくは酸性亜硫酸ナトリウムおよび硝酸は添加せずに、試料の一部をとって、4.7節で述べたAT-II型残留塩素計を用いて、遊離残留塩素を測定した。その結果は次の通りであった。

精製水を用いたブランク試験では、塩素注入量 50mg/l に対し、注入後48時間後の遊離残留塩素は、BODびんを用いた場合とバイアルびんを用いた場合のどちらも、ほとんど差がなかつ

た。この結果から、バイアルびんを用いた場合に、ヘッドスペースに空気が残っていても、これによる塩素の損失がほとんど無いことがわかった。

Fig. 14 に、バイアルびんを用いてフルボ酸水溶液を塩素注入量（有効塩素濃度）50mg/l の条件で塩素処理した時の、塩素注入後、48時間経過時の遊離残留塩素濃度と試料の TOC の関係を示す。図から、TOC で 4.5 mg/l の場合でも、塩素注入後 48 時間経過時の遊離残留塩素は 20 mg/l 程度あることがわかる。この値は、4.8 節で述べたように、日本水道協会の指定の遊離残留塩素濃度より十分高い値である。

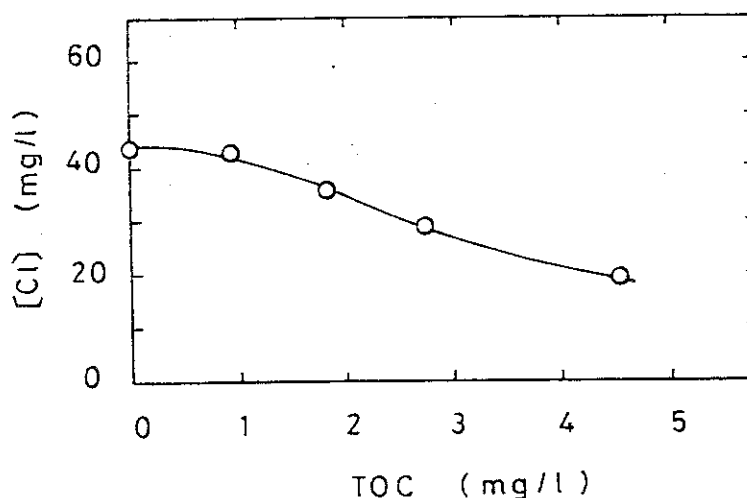


Fig. 14 The free available chlorine concentration [Cl] immediately after the termination of chlorination (20°C 48h in a vial with a head space left) vs. TOC of fulvic aqueous solution with the initial chlorine dose of 50 mg/l.

(2) トリハロメタン

Fig. 15 に、BODびんおよびバイアルびんを用いて塩素処理をした時の試料中のトリハロメタンの濃度を比較して示す。試料中のフルボ酸の濃度は TOC で 1~4.5 mg/l、塩素注入量（有効塩素濃度）50 mg/l の場合の結果である。図から、BOD びんを用いて塩素処理をした場合の方が、僅かに大きくなっているが、実験操作および測定誤差を考慮すると、ほとんど差はないと考えられる。また、ブランク実験の場合には、どちらのびんを用いた場合も、トリハロメタン濃度は 2 μg/l 程度と十分小さい値であった。

(3) TOX

Fig. 16 に、Fig. 15 に対応する試料中の TOX の値を示す。図に見られるように、BODびんを用いた塩素処理の方が、バイアルびんを用いた場合に比べて TOX 値は僅かに大きいですが、実験操作および測定誤差を考慮すると、両者の値はほとんど同一と見なすことができる。また、ブランク実験における TOX 値はどちらのびんを用いた場合も 20~30 μg/l 程度の小さい値であった。

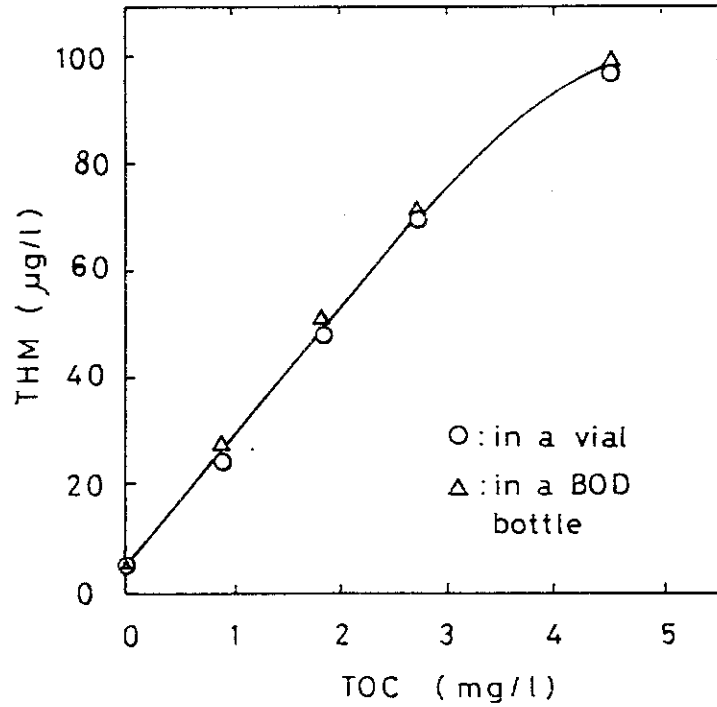


Fig. 15 The trihalomethane concentration (THM) in the chlorine-treated fulvic acid aqueous solution vs. TOC; chlorine dose: 50 mg/l, chlorine treatment: 20°C 48h in a vial with a head space left (○) and in a BOD bottle without a head space (△).

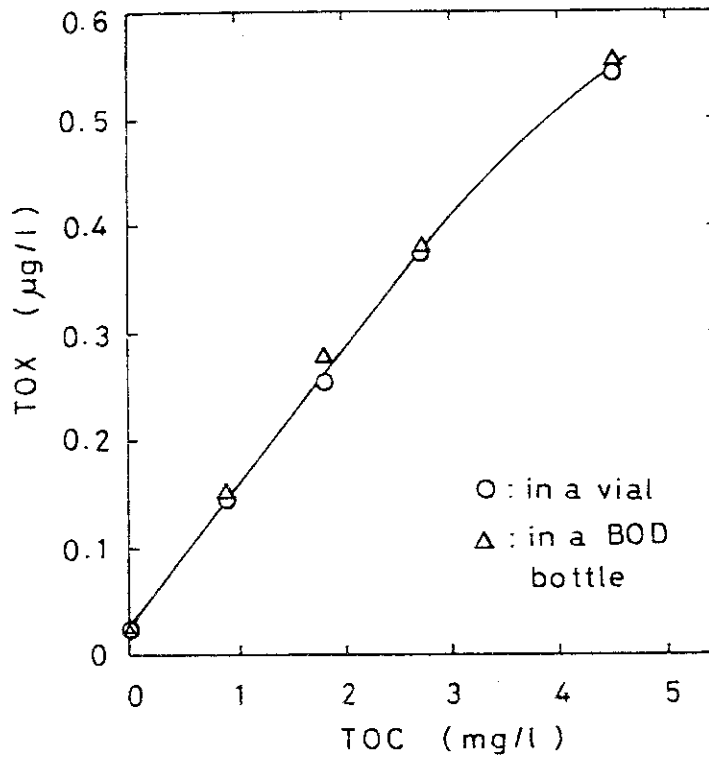


Fig. 16 Total organic halides (TOX) in the chlorine-treated fulvic acid aqueous solution vs. TOC. The experimental conditions were the same as in Fig.15.

4.9 まとめ

本章においては、上水原水の塩素処理実験法を検討し、以下のようなことを明らかにした。

- (1) 塩素化剤としては、食添用の次亜塩素酸ナトリウム水溶液（希釈の方法は4.7節で述べた）を用いることができる。
- (2) 試料の pH は、塩素注入量（有効塩素濃度） 50mg/l の場合、試料量 100ml に対し、 0.25M リン酸塩緩衝液（ 0.5M リン酸水素ナトリウム溶液と 0.5M リン酸二水素カリウム溶液の等量混合液）を 1ml 添加することによって、 7 ± 0.2 に保つことができる。
- (3) BOD びんを用いて満水状態で塩素処理した場合とバイアルびんを用いてヘッドスペースに空気を残した状態で塩素処理した場合の、遊離残留塩素、トリハロメタン濃度および TOX 値にはほとんど差が無いことが明らかとなった。このことから、塩素処理用の容器としてトリハロメタンおよび TOX の測定に都合のよいバイアルびんが適していることが明らかとなった。
- (4) 塩素注入量（有効塩素濃度）は、 50mg/l とすることにより、塩素注入後 48 時間経過時でも十分に高い遊離塩素を残すことができた。

5. フミン質試料の調製法の検討

5.1 はじめに

1.章で述べたように、上水中のトリハロメタンあるいは各種の不揮発性の有機ハロゲン化合物は、主に上水原水中に含まれているフミン質と塩素との反応によって生成したものと考えられている。^{2), 3), 5)} 従って、上水中のこれらの化合物の生成の抑制を検討する研究においては、できるだけ普遍性の高いフミン質試料を用いて実験する必要がある。


フミン酸は、市販品として入手できるが、欧米の研究者は河川水等より抽出して用いている。日本では、北海道の泥炭水が試料としてよく使われているが、^{20), 21)} 普遍性の高い試料とは言えない。フルボ酸は市販品がないので、日本でも研究者によっては芝生の枯草等から調製している。ハイマトメラニン酸も市販されていない。

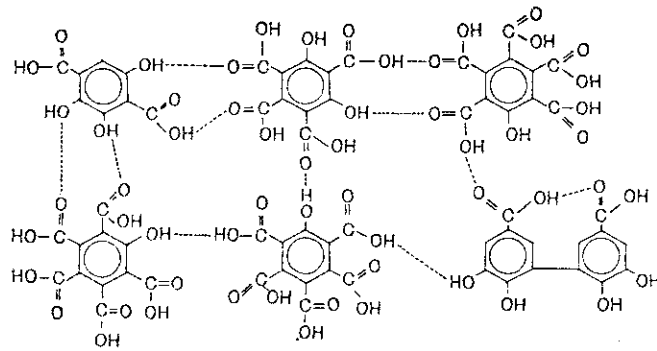
本研究においては、当初は市販の試薬フミン酸を用いたが、これより調製した試料を塩素処理すると、従来の上水原水の塩素処理ではほとんど生成が報告されていないクロロピクリンがトリハロメタンと同程度生成した。従って、試薬フミン酸から調製した試料は適切な試料ではないことが明らかになった。そこで、普遍性の高いフミン質試料を得るために、腐植土からの調製を検討した。

5.2 フミン質の分類^{2), 3)}

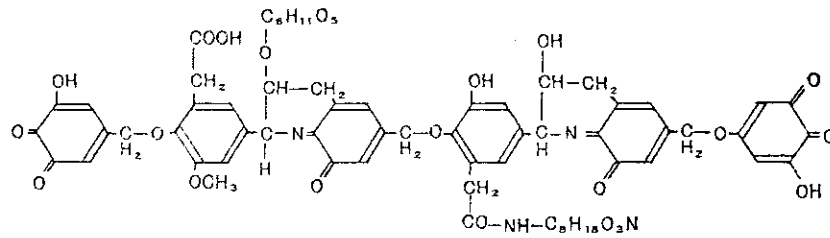
フミン質は、植物の成分等が微生物によって分解されて、生成したもので、山林の腐葉土・腐植土、田畑の耕土、湖沼や河川の底泥、あるいは泥炭地水や下水処理水、し尿処理水中に含まれている最も一般的な水中有機物質である。

フミン質は、試料を0.5~4NのNaOH溶液に溶解し、1昼夜程度放置したのち遠心分離した上澄液中の有機物として与えられている（アルカリ溶出物）。フミン質の中で、pH 1以下でも溶解しているものをフルボ酸、pH 1以下で沈殿しエタノールに不溶な部分をフミン酸、可溶な部分をハイマトメラニン酸（ヒマトメラニン酸）と分類されている。

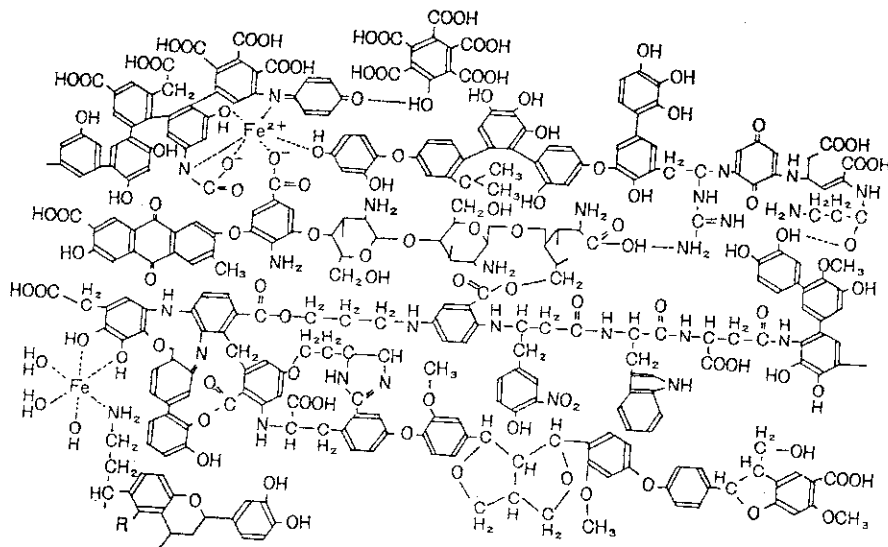
これらのフミン質の化学構造は不明な部分が多いが、基本構造としては芳香環をもつ高分子有機酸と考えられており、 $-\text{COOH}$ 、 $> \text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 、 $-\text{NH}_2$ --OH等の官能基をもっている。Fig. 17に考えられているフミン質のモデル構造²⁾を示した。これらのフミン質の分子量は、フルボ酸で約100~1000、フミン酸で100,000以上、ハイマトメラニン酸は、この中間の分子量をもつと考えられている。^{3), 21)}



(a)



(b)



(c)

Fig. 17 Tentative structures of fulvic acid (a) and humic acid (b) and (c)²⁾.

5.3 試薬フミン酸からの調製

5.3.1 自然溶解法による調製

和光純薬工業㈱から試薬フミン酸が販売されている。この試薬は、米国产の石炭を硝酸分解して得られたものと言われ、水に溶解しにくい²²⁾ため、通常はアルカリ溶液に溶かして用いられる。しかし、この方法では、不必要な塩が大量に試料に入ることになる。そこで、最初は、上記の試薬を水中に分散させた時に自然に水に溶出するものだけを利用して試料を調製した。その調製操作は次のように行った。

試薬フミン酸約 5 g を秤量し、1 ℓ の精製水中にマグネティックスターラを用いて攪拌により分散させた。攪拌を半日程続けた後、暗所に室温で 1 週間以上放置し、上澄液を傾斜法により採取した。この上澄液を 6000 rpm で 20 分間遠心分離器にかけ、固形物を除いた。遠心分離で得た上澄液は、TOC の測定時にベースラインの乱れを生じ測定が困難になった。このため、この上澄液をさらに東洋科学㈱のガラス繊維濾紙 GC-50 (保留粒子 0.5 μm) を用いてクランプ式濾過器で吸引濾過した。この濾液の TOC 測定は正常に行うことができた。

以上のような調製法で得られた溶液は、TOC 濃度が、40~70 mg/l であった。この溶液の pH を塩酸で 1.0 に調整して 3 日後に TOC を測定したが、当初の値の僅か 3% しか減少しなかった。この結果から、上記の水溶液中の TOC の大部分はフルボ酸によるものであることがわかった。

上記の水溶液を精製水で希釈して TOC 濃度が 5 mg/l の試料を調整した。この試料を 4.8.3 項で述べたバイアルびんを用いる方法で塩素処理 (塩素注入量 50 mg/l, 処理時間 20 °C 48 時間) を行い、2 章で述べた方法に従ってそのヘッドスペースガスの ECD ガスクロマトグラムを測定したが、トリハロメタン以外のピークは認められなかった。

上述の調製では、試薬フミン酸を水中に分散させた後室温で暗所に放置したが、この放置を冷蔵庫中で行った場合には、上述の遠心分離および濾過によって得た水溶液の TOC は 120 mg/l 前後であった。この溶液から TOC 濃度が 5 mg/l の試料を調製し、上述の条件で塩素処理した。そのヘッドスペースのガスの ECD ガスクロマトグラムを Fig. 18 に示す。図の矢印で示したピークは文献 27) からクロロピクリン (CCl_3NO_2) によることがわかった。クロロピクリンは通常の上水ではほとんど検出されていない化合物である。

このように、冷蔵庫中に保管した試料についてクロロピクリンの生成が見られ、室温暗所保管の試料では見られなかった。この原因は不明であるが、前者の方が TOC の高い溶液が得られる点から考えると、保管中の試料自体の分野が関係していると考えられる。室温保管では、試薬フミン酸からの溶出と分解が同時に起きていると考えられる。この結果、上述の自然溶解法で得た試料は比較的低分子量のものより成るであろう。冷蔵庫保管では、分解が抑えられるため、比較的高分子量のものが含まれ、この部分にクロロピクリンを生じさせる化学構造のものがあると考えられる。これは、5.3.2 項で述べる試薬フミン酸のアルカリ溶解法で調製した試料ではクロロピクリンの生成量がさらに多い点からも推定される。

以上のように、試薬フミン酸の自然溶解法によって調製した試料では、操作の一寸した違いから、塩素処理した際の結果が異なってくる。従って、この試料調製法は不適當であると結論した。

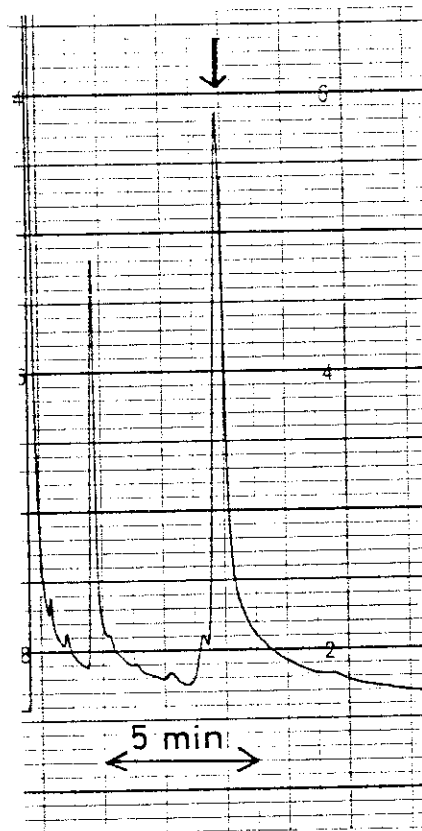


Fig. 18 The ECD gas chromatogram of chlorine-treated fulvic acid aqueous solution prepared from Reagent Humic Acid (Wako Chemicals) by dissolution in neutral water. The head-space gas volume injected was 100 μ l. The arrow indicates the peak due to chloropicrin.

5.3.2 アルカリ溶解法による調製

試薬フミン酸は、通常、アルカリ性水溶液に溶解して使われている。^{22), 27)} そこで次のようにフミン酸水溶液を調製した。試薬フミン酸 1 g を 110 °C のオープンに入れ 2 時間乾燥し、室温まで冷やした後、0.1N NaOH 水溶液に溶かし、激しく振り混ぜた。この溶液を室温の暗所に 24 時間放置後、精製水を加えて 1 l とした。この溶液を直接 No. 5 C の濾紙でクランプ式濾過器を用いて吸引濾過したがすぐに目詰りが起き濾過ができなくなった。そこで、東洋科学(株)のガラス繊維濾紙 GA 200 (保留粒子 2 μ m) を用いて吸引濾過したところ、容易に濾過することができた。この濾液は上記の No. 5 C の濾紙で容易に濾過することができた。

この濾液の pH は 10.2 であった。その一部をとり、塩酸を 2 滴加えて pH を 1.7 に調整した後、高純度チッ素ガスでパージした後に TOC を測定し、445 mg/l の値を得た。

上述のように調製した溶液を精製水でさらに希釈し、TOC 濃度 5 mg/l の試料を調製した。この試料を 5.3.1 項と同じ条件で塩素処理を行った。そのヘッドスペースガスから Fig. 19 のような ECD ガスクロマトグラムが得られた。図の矢印は、Fig. 18 と同様にクロロピクリンによるピークである。そのピークの高さから求めた試料中のクロロピクリンの濃度は、クロロホルム濃度 (260 μ g/l) の約半分の 132 μ g/l であった。

クロロピクリンは、5.3.1項で述べたように、上水中ではほとんど検出されない化合物である。従って、研究者によっては使われている上述のアルカリ溶解法によるフミン質試料の調製法は不適當であると考えられる。

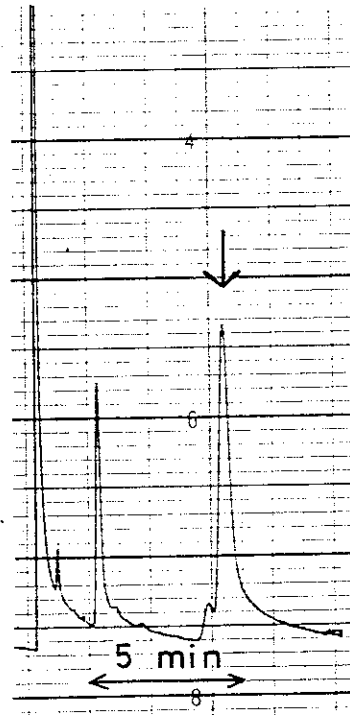


Fig. 19 The ECD gas chromatogram of chlorine-treated humic acid aqueous solution prepared from Reagent Humic Acid (Wako Chemicals) by dissolution in 0.1 N NaOH aqueous solution. The head-space gas volume injected was 20 μ l. The arrow indicates the peak due to chloropicrin.

5.4 腐植土からの調製

5.4.1 調製のスキーム

上述のように、市販の試薬フミン酸から調製した試料は、いずれも上水原水の塩素処理の実験に用いることはできないことがわかった。そこで、文献2)、3)および28)を参考にして腐植土からの調製を検討した。

調製法のスキームをFig. 20に図示した。その概要は次の通りである。腐植土にNaOH水溶液を加えてフミン質を溶出させ、得られた水溶液に塩酸を加えてpHを1に調整し、沈殿を汙別する。汙液は低分子量の有機酸および塩を含むフルボ酸水溶液であるので、ゲル・クロマトグラフィーによる分子量分画およびイオン交換によって塩フリーのフルボ酸を得る。上述の沈殿物はフミン酸が大部分であるが塩がかなり含まれているので、再びアルカリに溶かした後にイオン交換により脱塩処理を行い、フミン酸を得る。

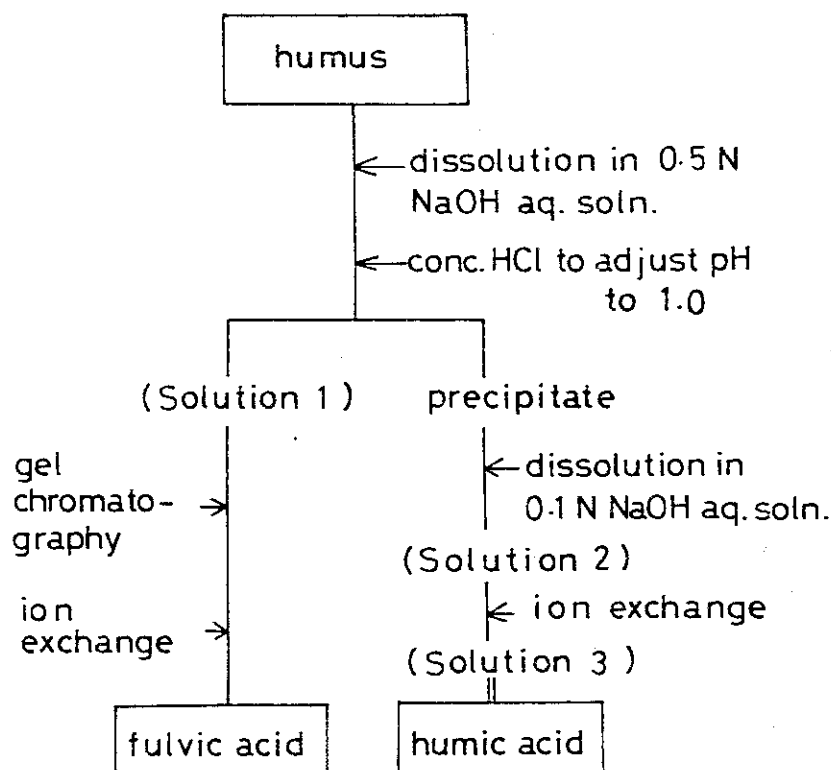


Fig. 20 The scheme of preparation of fulvic acid and humic acid from humus.

5.4.2 調製

(1) 腐植土の採取と前処理

高崎研究所構内の森の中の腐植土を10ℓのポリバケツに1杯採取した。採取した場所は、人の出入りのほとんどない所で主に檜の古い枯葉が積み重なったところであり、出来るだけ黒色の腐植土を採取した。

上記の腐植土を2つのポリバケツに分け、0.5 NのNaOH水溶液を4ℓずつ加えよくかき混ぜた後、一昼夜、静置した。この液は、カビ臭とほこり臭が強かった。腐植土がかなりの量のアルカリ水溶液を吸収してしまうので、溶出液を得るために加えるアルカリの量を多くする必要があった。

上述のアルカリ溶解液には、枯枝、枯葉等が大量に入っていたので、一昼夜放置後、目の粗いザルで濾過してこれらを取り除いた。次いで、ザルにガーゼを4重に敷いて濾過し、約4.5ℓの黒褐色の濾液を得た。

上記の濾液を3000 rpmで10分間の遠心分離器にかけた。白ばい土色の固形物が分離され、約3.2ℓの上澄液を得た。この上澄液をNo.5 Cの濾紙を用いクランプ式濾過器で吸引濾過したが、すぐに濾紙の目詰りが起き濾過することができなくなった。そこで、東洋科学(株)のガラス繊維濾紙GA100(保留粒子1μm)を用いて濾過した。約100 mlを濾過すると、再び目詰りが起き濾過が困難になったので、100 mlずつ濾紙を換えて濾過を行った。次いで、この濾液を上記のNo.5 Cの濾紙で濾過したが、150 mlを濾過するごとに濾紙を交換することによって比較的容易に全量

を濾過することができ、約3ℓの濾液を得た。この濾液のpHは約13であり、依然、カビ臭とほこり臭さが残っていた。

(2) 酸処理

上述の濾液に塩酸を加えてpHを1.0に調整した。この調整には全量で約90 mlを要した。pH3付近より溶液の色が褐色になり、沈殿が生じた。この水溶液を三角フラスコにとり栓をして冷蔵庫中に一昼夜静置した。

24時間後に上記の水溶液を取り出し、3000 rpmで10分間遠心分離器にかけ、固形物と上澄液をわけた。上澄液は全量で2.58ℓ得られた。この上澄液はフルボ酸を含む溶液である。カビ臭、ほこり臭さは依然残っていた。そのTOC値は2000 mg/l、pHは1.1であった。

上記の固形物はフミン酸とハイマトメラニン酸を含むものであり、さらに塩を過剰に含んでいると考えられるので、G-4のガラスフィルター上に濾過で集め、精製水で洗浄を試みた。しかし、かなりの部分が水に溶けてしまった。そこで、固形物を精製水に再び分散させた後、遠心分離器にかけ、再び固形物の形で回収した。この固形物を1ℓの0.1NのNaOH水溶液に溶かした。この水溶液のpHは12.0であった。この水溶液でもカビ臭とほこり臭が残っていた。この水溶液の一部をとり塩酸を加えチッ素ガスでパージ後にTOCを測定した。TOCの値は5060 mg/lであった。

以上のことから、アルカリ抽出液中の上澄液の部分（フルボ酸を含む）には2000 mg/l × 2.56 ℓのTOCが、また固形物の部分（フミン酸を含む）には5060 mg/l × 1 ℓのTOCがそれぞれ含まれていることがわかった。従って、アルカリ抽出液中にはフルボ酸（低分子量の有機酸も含む）とフミン酸（ハイマトメラニン酸を含む）が丁度50%ずつ含まれていることになる。この水溶液は冷蔵庫中に保存した。

(3) フミン酸（ハイマトメラニン酸を含む）の調製

5.4.2項(2)で得た固形物を溶かした0.1NのNaOH溶液は、フミン酸とハイマトメラニン酸を含んでいるものであるが、このままでは多量の塩が入ったままである。そこで含まれている塩を除くために陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂による脱塩処理を行った。

1) 陽イオン交換処理

予じめ精製水に一昼夜浸漬した強酸性陽イオン交換樹脂アンバーライト IR-120-B（ローム・アンド・ハース社製）を、内径3.2 cm、長さ38 cmのクロマト管に充填した（ベッド体積約120 cm³）のち、精製水を流して洗浄した。この樹脂の量は、試料中のNa⁺の当量よりも過剰な交換容量をもつように決めた。次いで、0.5 Nの塩酸を通すことによってイオン交換樹脂をH⁺型に変換した。このカラムに、上述の試料溶液の約3分の1量を5 ml/minの流量で流した。10個のフラクションにわけて取り、それぞれのTOCを測定した。このイオン交換樹脂を通す前後のTOCの比較から、試料中のフミン質はイオン交換樹脂にほとんど吸着されることなく、全量を回収できたことがわかった。

上記の陽イオン交換処理により、Na⁺をほとんど含まない試料溶液を約800 ml得た。この溶液のTOCは1280 mg/l、pHは2.0であった。色は茶褐色であったが、沈殿は全く生じていなかった。カビ臭とほこり臭さは多少残っていた。この水溶液は冷蔵庫中に保存した。

2) 陰イオン交換処理

上述の1)の処理で得た試料溶液中の塩素イオン濃度を、Wescan社の高感度導電率検出器モデル213Aと同社製の269-001アニオンカラム、島津製作所製の液体クロマトグラフィー用ポンプLC3Aを用いたイオンクロマトグラフによって測定した。注入した試料は、上記の溶液を精製水で100倍に希釈したものである。得られたイオンクロマトグラムをFig. 21(A)に示す。図中の(B)は Cl^- を20mg/l含んだ標準試料のクロマトグラムである。(C)のクロマトグラムについては後述する。Fig. 21(A)から、上述の1)の処理で得た試料溶液中の塩素イオン濃度が1600mg/lであることがわかった。

このように、試料中の塩素イオン濃度が高いので、陰イオン交換樹脂を通すことによって塩素イオンを取り除くことを検討した。この場合、試料溶液中に溶解解離しているフミン酸イオンも陰イオン交換樹脂に吸着される可能性がある。そこで、上述の試料溶液を5倍に希釈して少量ずつ陰イオン交換樹脂に通した。

陰イオン交換樹脂として強塩基性のアンバーライトIR-410(ローム・アンド・ハース社製)を用いた。この樹脂を精製水中に一昼夜浸漬した後、内径1.2cm、長さ16cmのプラクティカラム(生化学工業製)に充填した。次いで0.5NのNaOH水溶液を通すことによってOH型に変換した。ベッド体積は 9.6 cm^3 であった。

上述の5倍に希釈した試料溶液の100mlを上記のカラムに流した。流す前後におけるTOCにはほとんど変化はなかった。従って、試料溶液中のフミン酸イオンは上記の陰イオン交換樹脂にほとんど吸着されないことがわかった。得られた溶液のTOCは230mg/l、pHは3.9であった。この溶液のイオンクロマトグラムをFig. 21(C)に示す。図から、この溶液中には Cl^- イオンがほとんど存在しないことがわかる。

このようにして、塩を含まないフミン酸(ハイマトメラニン酸を含む)の水溶液を得ることができた。この試料溶液は、冷蔵庫中に保存した。

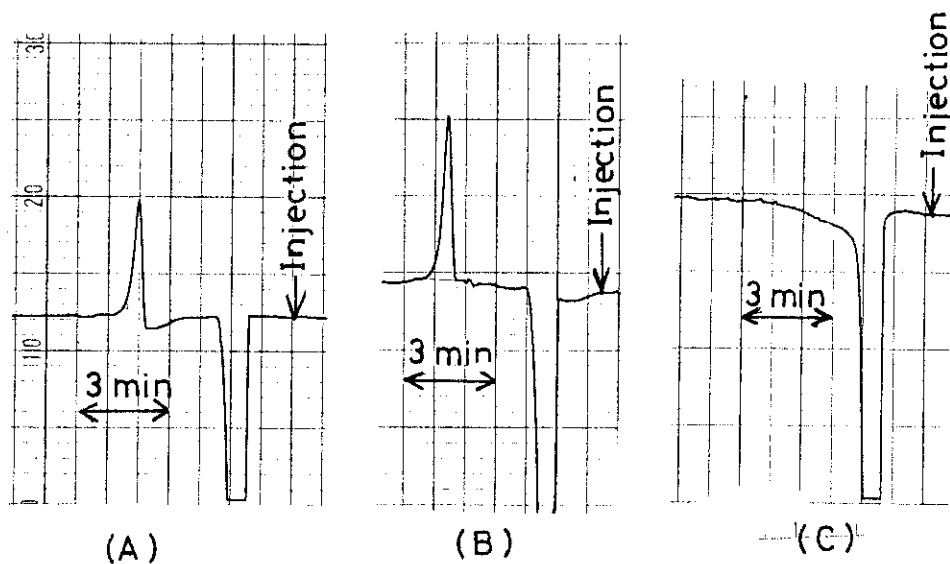


Fig. 21 Ion chromatograms of (A) Solution 2 diluted by purified water by factor of 100 in Fig.20, (B) the standard solution containing 20 mg/l of Cl^- and (C) Solution 3 in Fig.20.

(4) フルボ酸の調製

フルボ酸は、5.4.2項(2)で述べた酸処理後の上澄液中に含まれている。この溶液には、前処理および酸処理の過程で加えた多量の塩も含まれている。(イオンクロマトグラムの測定によると Cl^- イオンは 10800 mg/l 含まれていた)。また、低分子量の有機酸等も溶存している可能性がある。そこで、脱塩を行うとともにフルボ酸を分別するために分子量分画を行った。

上記の分子量分画には、ファルマシア社製のゲル滲過担体 Sephadex G-15 (分画範囲は球状タンパク質およびデキストランで 1500 以下) を用いた。このゲル滲過担体を一昼夜精製水中に浸漬した後、内径 2.5 cm、長さ 90 cm のクロマト管中に充填した。この充填に先立ち、クロマト管の下方支持体下部の気泡を水流ポンプにより取り除いた。このように作成したカラムの担体充填部分の長さは 68.5 cm、ベッド体積は 336 cm^3 であった。分子量の基準物質としては通常使用される²¹⁾ 分子量 200 万のブルーデキストラと分子量 1357 のビタミン B_{12} を用いた。

上記のカラムに、5.4.2項(2)で述べた酸処理後の上澄液を 10 ml 注入し、精製水を溶出液として用い、溶出液を 10 ml ずつフラクションコレクターで分取した。溶出速度は約 50 ml/h であった。得られた各フラクションの TOC と Cl^- 濃度を測定し、結果を Fig. 22 に示す(ゲルクロマトグラム)。実線は TOC を、破線は Cl^- を示す。ブルーデキストランおよびビタミン B_{12} の溶出位置を図中に矢印で示した。TOC の回収率は、図の第 47 番のフラクションまでの積算で 95% であった。また、 Cl^- イオンの回収率はほぼ 100% であった。

Fig. 22 のように、5.4.2項(2)の酸処理後の上澄液は、3つのピークから成るゲルクロマトグラムを示した。このうち、フラクション番号 14 に現われたピークは、カラムの分子分画範囲 (1500) 以上の大きい分子量の成分のものと考えられる。5.4.2項(2)の酸処理では、塩酸を加えて一昼夜放置してフミン酸およびハイマトメラニン酸を沈殿させた。フラクション番号 14 に現われたピークはこの放置時間に沈殿しなかったフミン酸、あるいはハイマトメラニン酸が溶液中に残留していたものと考えられる。

フラクション番号 28 と 30 のピークは、分子量 1357 のビタミン B_{12} より低分子量側に位置している。従って、その分子量は 1000 以下であろう。さらに、酸によって沈殿しなかったことから、この 2つのピークの成分は、フルボ酸であると考えられることができる。

また、 Cl^- イオンの溶出挙動は、上図に示したように、フラクション番号 22 から 29 までに大部分が溶出し、その後での Cl^- の溶出は僅かであった。例えば、フラクション 30、31 中の Cl^- イオン濃度は 10 mg/l および 2 mg/l であり、32 番以降のフラクション中には Cl^- イオンは検出されなかった。

各フラクションの pH を Fig. 23 に示す。フラクション番号 28 付近で pH が急激に低下したが、この変化は Fig. 22 の Cl^- の溶出のピークと対応している。また、 Na^+ イオンも、 Cl^- の溶出と同時に溶出したが、フラクション番号 23 以前および 32 以降では検出されなかった。

以上のように、フラクション番号 30 以降については、 Cl^- イオンの濃度は十分低くなっているので、そのままフルボ酸試料として用いることができる。しかし、フラクション番号 28、29 のフルボ酸中には多量の Cl^- が入っているので、このままでは使用できない。そこで、このフラクションについてイオン交換処理を行った。

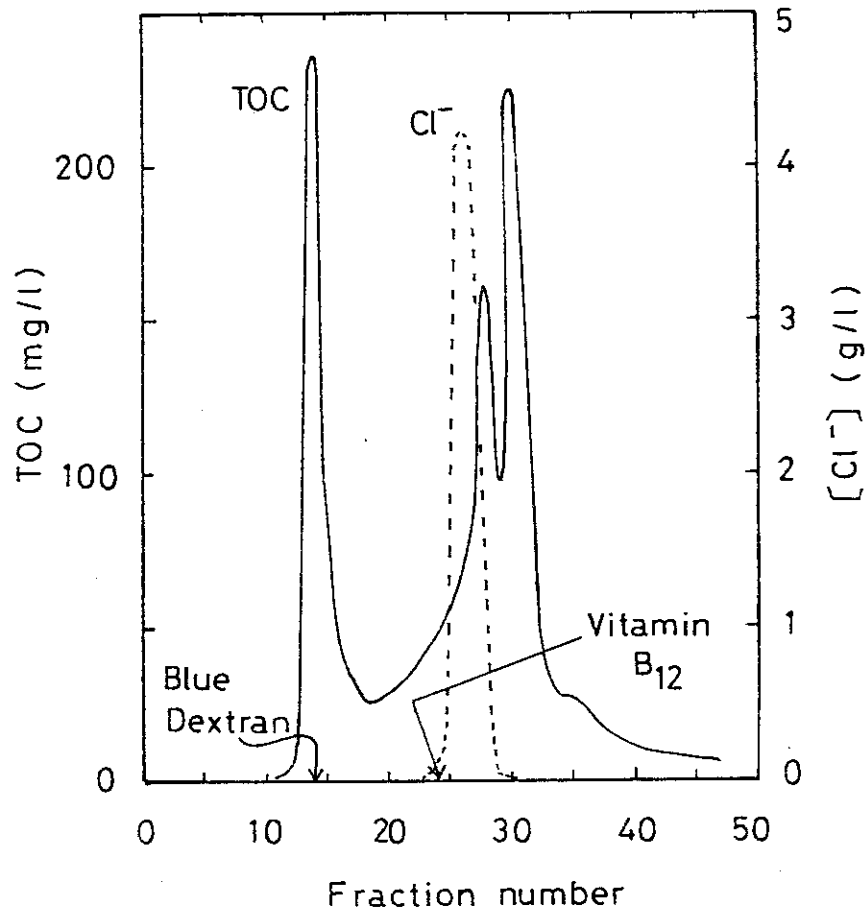


Fig. 22 Gel chromatogram of Solution 1 in Fig.20 with Sephadex G-15 column. The volume of each fraction was 10 ml.

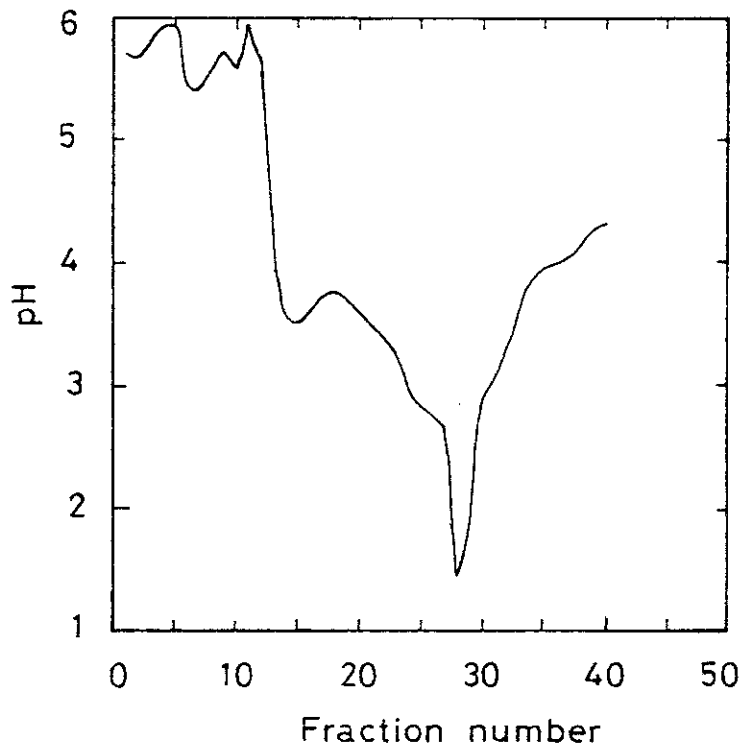


Fig. 23 The pH of fractions in Fig.22.

最初に、5.4.2項(3)の2)でフミン酸の陰イオン交換処理に用いたIR-410カラムを用いたが、フルボ酸の吸着が起り、0.5NのNaOH溶液によっても溶離させることができなかった。そこで、アンバーライトXAD-8（ローム・アンド・ハース社製）を用いることにした。

このイオン交換樹脂を(3)の2)のIR-410の場合と同じように前処理し、内径1.2cm、長さ10cmのプラクティカラムに充填した。ベッド体重は 9.6 cm^3 であった。このカラムにフラクション番号28と29の溶液を流した。このカラムでは、精製水によってもフルボ酸を溶出させることができ、 Cl^- イオンを除去することができた。次に、この溶出液を、陽イオン交換樹脂Ag M_p-50（米国ダウケミカルズ社製）のカラム（内径1.2cm、長さ30cm、ベッド体積 23 cm^3 ）に通すことにより陽イオンも完全に除去することができた。

5.4.3 フミン質試料の特徴

(1) 分子量分布

フルボ酸の分子量分布については、5.4.2項(4)で述べたので、ここでは、5.4.2項(3)で得たフミン酸について述べる。

フミン酸試料をSephadex G-25カラム（分画範囲は球状タンパク質で1000~5000、デキストランで100~5000、内径2.5cm、長さ90cm、ベッド体積 317 cm^3 ）に通して分画し、各フラクションのTOCを測定した。その結果をFig. 24に示す。図中にブルーデキストランおよびビタミンB₁₂の溶出位置を矢印で示した。図から、この試料中にはフルボ酸が全く含まれていないことがわかる。また、図のピークの低分子量側に裾引が少しみられるが、これは、ハイマトメラニン酸が僅かに含まれていることによると考えられる。しかし、その含有の程度は図から数%以下と考えられる。従って、上記のフミン酸試料はフミン酸として扱うことができる。

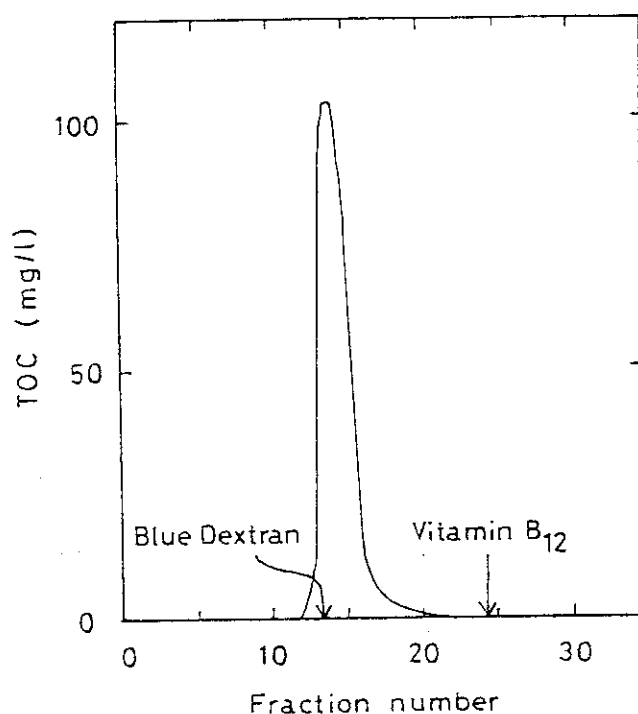


Fig. 24 Gel chromatogram of humic acid aqueous solution (Solution 3 in Fig.20) with Sephadex G-25 column.

(2) 塩素処理結果

5.4.2項(3)および5.4.2項(4)で得たフミン酸とフルボ酸試料について、それぞれTOCが5mg/lになるように精製水で希釈した後、4.8.3項で述べた方法により塩素処理を行った(塩素注入量(有効塩素濃度):50mg/l,処理時間:48時間,20°C)。塩素処理後の試料のヘッドスペース・ガスのガスクロマトグラムにはクロロピクリンのピークは全く認められなかった。これらの試料におけるトリハロメタンの生成量はそれぞれ260 μ g/lおよび135 μ g/l,TOXの生成量はそれぞれ1500 μ g/lおよび723 μ g/lであった。これらの値は文献値^{6),21)}と一致している。

5.4.4 試料の保存

上述のように5.4.2項で得たフミン質試料は、腐植土から調製したものである。このため、試料中にバクテリア等が含まれている筈である。従って、長期にわたって試料を保存する場合、試料が変質したりあるいは分解したりする可能性がある。しかし、幸いなことに、病原細菌等はpH3以下、あるいはpH11以上の条件下では長期間生存し得ない。²³⁾5.4.2項で示したように、腐植土からの調製の際には、酸処理後の上澄液のpHは1.1、酸処理による沈殿物を0.1NのNaOHに溶解した液のpHは12.0、陽イオン交換処理液のpHは2.0であった。従って、これらの溶液は、冷蔵庫に保管することによって長期間保存できるものと考えられる。これに対して、陰イオン交換処理後のフミン酸試料のpHは3.9であった。従って、これらのことより、フミン酸については、陽イオン交換処理までを行った溶液を冷蔵庫に保管し、実験の都度、必要量を陰イオン交換処理をして使用に供すべきであること、およびフルボ酸については、上述の酸処理液を冷蔵庫中に保存し、必要な量だけ5.4.2項(4)で述べたよう分子量分画、陰イオンおよび陽イオン交換処理を行って使用すべきであることが明らかとなった。

5.5 まとめ

本章では、トリハロメタンおよびTOXの生成抑制のための実験に用いるフミン質試料の調製法について検討した。最初に、市販の試薬フミン酸からの調製を試みたが、調製した試料を塩素処理した際に通常の上水中では検出されないクロロピクリンの生成が認められた。このため、試薬フミン酸からの調製は不相当であることがわかった。

次いで、腐植土からの調製を検討した。腐植土のアルカリ溶出液に塩酸を加えることにより、フミン酸を沈殿させ、フルボ酸と分離した。この沈殿物を再びアルカリ溶液に溶かした後、陽イオン交換次いで陰イオン交換処理をすることにより塩を全く含まないフミン酸試料を得ることができた。また、酸処理後の上澄液をゲルクロマトグラフィーにより分子量分画を行い、さらに陰イオン交換および陽イオン交換処理を行うことにより、塩を含まないフルボ酸を調製することができた。腐植土から調製したこれらフミン質試料は、塩素処理の際にクロロピクリンを生成させず、上水原水の塩素処理実験用の試料として十分適していることを明らかにした。

6. む す び

5.4.3項で述べたように、上水原水に通常含まれているフミン質の水溶液を塩素処理すると、TOCで5mg/l程度の低濃度でも100 μ g/lオーダーのトリハロメタンとmg/lオーダーのTOCが生成する。TOXの値は、生じた全有機ハロゲン化合物中の塩素原子の全量を示すものであるので、上のTOXの値は、有機ハロゲン化合物の重量に換算すると、さらに大きな値となる。例えば、TOX値1.5mg/lは、すべてクロロフェノールに換算すると3.9mg/lとなる。上記のTOXの中にクロロフェノールが含まれているかどうかは不明であるが、Fig. 17に示したようなフミン質の構造式を考えると、クロロフェノール類の生成は十分予想される。これに対して、厚生省令で定める水道水の水質基準中のフェノール類に対する基準は、フェノールとして0.005mg/l以下と定められている。従って、TOXの絶対値を減少させることが必要であることがわかる。

このトリハロメタンあるいはTOXを減少させる研究については、すでに着手し一部良好な結果を得ている。これについては別に報告する。本報告では、上述のような上水の問題を扱う上で基本になる実験方法等について検討した。本研究で得られた結果については、既に各章のまとめで述べた通りであり、これらの研究によって放射線とオゾンを用いる場合の実験法が確立できたと考えている。これらの結果をもとにして、上水中のトリハロメタンおよびTOXを減少させる研究を現在推進中である。

謝 辞

本研究に際し御支援をいただいた日本原子力研究所高崎研究所研究部武久正昭部長に感謝いたします。また、御協力を頂いた研究部各位に感謝いたします。さらに、ECDガスクロマトグラフについては柳本製作所(株)山口弘氏から、TOXの測定については三菱化成(株)平井正徳氏と神代孝信氏から貴重な御助言をいただいたことを記して、上記三氏に感謝いたします。

6. む す び

5.4.3項で述べたように、上水原水に通常含まれているフミン質の水溶液を塩素処理すると、TOCで5mg/l程度の低濃度でも100 μ g/lオーダーのトリハロメタンとmg/lオーダーのTOCが生成する。TOXの値は、生じた全有機ハロゲン化合物中の塩素原子の全量を示すものであるので、上のTOXの値は、有機ハロゲン化合物の重量に換算すると、さらに大きな値となる。例えば、TOX値1.5mg/lは、すべてクロロフェノールに換算すると3.9mg/lとなる。上記のTOXの中にクロロフェノールが含まれているかどうかは不明であるが、Fig. 17に示したようなフミン質の構造式を考えると、クロロフェノール類の生成は十分予想される。これに対して、厚生省令で定める水道水の水質基準中のフェノール類に対する基準は、フェノールとして0.005mg/l以下と定められている。従って、TOXの絶対値を減少させることが必要であることがわかる。

このトリハロメタンあるいはTOXを減少させる研究については、すでに着手し一部良好な結果を得ている。これについては別に報告する。本報告では、上述のような上水の問題を扱う上で基本になる実験方法等について検討した。本研究で得られた結果については、既に各章のまとめで述べた通りであり、これらの研究によって放射線とオゾンを用いる場合の実験法が確立できたと考えている。これらの結果をもとにして、上水中のトリハロメタンおよびTOXを減少させる研究を現在推進中である。

謝 辞

本研究に際し御支援をいただいた日本原子力研究所高崎研究所研究部武久正昭部長に感謝いたします。また、御協力を頂いた研究部各位に感謝いたします。さらに、ECDガスクロマトグラフについては柳本製作所(株)山口弘氏から、TOXの測定については三菱化成(株)平井正徳氏と神代孝信氏から貴重な御助言をいただいたことを記して、上記三氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 日本水道協会浄水処理問題特別調査委員会編：“トリハロメタンに関する対策について”，日本水道協会（1981）。
- 2) 浦野紘平：用水と廃水，23，915（1981）。
- 3) 宗宮 功，山田春美：用水と廃水，23，949（1981）。
- 4) 渡部春樹：用水と廃水，23，962（1981）。
- 5) 丹保憲仁：用水と廃水，23，899（1981）。
- 6) Sander V.R., Kühn W. and Sontheimer H. : Z.f. Wasser und Adwasserforschung, 10, 155 (1977)。
- 7) Jekel M.R. and Roberts R.V. : Environ. Sci. & Technol., 14, 970 (1980)。
- 8) Bull R.J. : *ibid.*, 16, 554A (1982)。
- 9) Oliver B.G. : *ibid.*, 17, 80 (1983)。
- 10) Miller J.W. and Uden P.C. : *ibid.*, 17, 150 (1983)。
- 11) 宮田定次郎，新井陸正，鷲野正光：水処理技術，21，129（1980）。
- 12) 作本彰久，宮田定次郎，新井陸正，新井英彦，JAERI 1281，“廃水の浄化に関する放射線化学的研究”（1982）。
- 13) Bellar T.A. and Lichtenberg J.J. : J. AWWA, 66, 739 (1974)。
- 14) 梶野勝司：水道協会雑誌，514，17（1976）。
- 15) 梶野勝司，芦谷和芳：用水と廃水，23，939（1981）。
- 16) 柳本製作所(株)：“柳本ガスクロマトグラフ G2800 EN・非放射線源電子捕獲型検出器 (ECD-N) 使用説明書”（1982）。
- 17) 三菱化成(株)：“全有機ハロゲン分析装置 TOX-10 型 取扱説明書”（1982）。
- 18) 三菱化成(株)：“技術資料”（1982）。
- 19) 宗宮 功，山田春美，森 正幸：水処理技術，21，897（1980）。
- 20) 丹保憲仁，提 行彦：水道協会雑誌，574，21（1982）。
- 21) 相沢貴子，真柄泰基：水道協会雑誌，557，25（1981）。
- 22) 浦野紘平，山本英二，網谷幸二，水道協会雑誌，573，37（1982）。
- 23) 丹保憲仁著：“新体系土木工学 88 上水道”，技報堂出版(株)，p.274（1980）。
- 24) 日本水道協会衛生常設調査委員会編：“次亜塩素酸ナトリウム取扱指針”水道協会雑誌，565，96（1981）。
- 25) 新実験化学講座 9，分析化学(I)，丸善，p.246（1976）。
- 26) 日本水道協会編：上水試験法，日本水道協会，p.306（1978）。
- 27) 福島 博：水質汚濁研究，4，23（1981）。
- 28) Thurman E.M. and Malcolm R.L. : Environ. Sci. & Technol., 15, 463 (1981)。