

飲料水中の揮発性有機化合物の煮沸による除去

中西 成子, 日野 隆信

Boiling Technique for Removing Volatile Organic Compounds
from Drinking Water

Shigeko NAKANISHI and Takanobu HINO

I はじめに

近年, 地下水から多種類の揮発性有機化合物が検出され, これらの化合物が人の健康に与える影響について議論されてきた。県内の自家用井戸水からもトリクロロエチレン等が検出され, 恒久的な対策をとるまでの間, 応急的に飲用指導をすることが必要となった。著者等は前報¹⁾で, 一般家庭で対処することを想定してトリクロロエチレン, テトラクロロエチレン, 1, 1, 1-トリクロロエタンの3化合物について簡易な除去方法を検討し, いくつかの条件に注意を払えば煮沸処理により十分な除去効果が得られることを明らかにした。

平成5年12月1日に施行となった水道水の水質基準では, 揮発性有機化合物16項目に新たに基準値が設定された。16化合物中には外部からの汚染により飲料水中に検出されるものと, 上水処理工程で加えられる塩素と原水中の有機物が反応して生成するトリハロメタン (THM) があるが, いずれの化合物についても煮沸による除去効果を検討したので報告する。

II 実験方法

1. 試薬及び標準液

(1) 16項目測定用標準原液: 関東化学製揮発性有機化合物混合標準原液II, 各化合物1mg/mlを含むメタノール溶液。THM測定用標準液: 関東化学製THM類混合標準液(溶媒抽出法)

(2) 添加試験用水: 和光純製薬THM測定用精製水(地下水)

(3) ヘキサン: 関東化学製水質試験用

2. 器具等

アルミニウム合金製やかん: 北陸アルミニウム製フレンドパール, 容量2.3ℓ, 底部の厚さ1.0mm。ガスコンロ: パロマ製ガステーブルPA-10H-1型。電熱器: 600W。燃料: 東京ガス13A, 3020kcal。

3. 煮沸試験方法

試料水1.5ℓをやかんに入れ, やかんの蓋を全閉し¹⁾, コンロ上で加熱する。所定の温度あるいは所定の時間ごとに一定量の測定用試料を分取し, これを予め水冷してある容器に入れ, 直ちに水冷する。冷却後対象化合物の濃度を, パージ・トラップ/ガスクロマトグラフ質量分析法²⁾あるいは溶媒抽出/ECDガスクロマトグラフ法³⁾で測定する。

III 結果および考察

1. 16化合物の煮沸除去試験結果

添加試験用水に各化合物の濃度が0.01, 0.1, 1.0mg/ℓになるようにメタノール標準液を添加し, 振とう攪拌後室温で1時間以上静置したものを試料水とした。加熱はガスコンロを全開して出来るだけ火力を強くして行った。試験操作時の室温は19~20℃, 気圧997~1004mb, 加熱開始時の水温は14~19℃, 沸騰温度は97±1℃であった。各添加濃度での測定用試料は, 加熱直前, 50℃, 80℃, 沸騰点(0分), 沸騰継続2分, 5分, 8分, 12分の計8回各5mlずつ採取し, パージトラップ法で残存濃度を測定した。

表1に16化合物の水道水の水質基準値と物理化学的性質を示した。

煮沸試験の結果, 0.01, 0.1, 1.0mg/ℓ添加のいずれの試料水も沸騰継続2分以内に16化合物とも水道水の水質基準の10%にあたる値未満となり, 沸騰継続5分でパージトラップ法の定量下限量である0.0001mg/ℓ未満となった。前報¹⁾では汚染地下水を試料水としたので濃度レベルは異なるが, 除去率で比較すると, 16化合物いずれも前回より短い沸騰継続時間で除去された。煮沸試験に使用したやかんは前回使用したやかんと同一のものであるがガスコンロは新しく, 沸騰が開始されるまでにかかった時間が, 前回8分8秒に対し, 今回は5分53秒~6分21秒と短かった。より激しい沸騰状態を保つことが, 除去速度を早くすることはすでに報告¹⁾しており, 今回の良好な除去率は, ガスコンロの火力の差によるものと考えられる。

煮沸試験による各化合物の除去効率は煮沸の条件に大きく左右されるので, 対象化合物が多くなると, すべて試験を行って除去効果を判定しようとすると試験検体数は膨大なものとなる。各化合物の物理化学的性質からある程度の予測が可能か否かを検討した。水に溶解している対象化合物が気相に移動し易いか否かを考える指標としては気液平衡に関するヘンリー定数があるが, 文献などでは[ℓ・atm・mol⁻¹]や[atm]単位で表されることが多い。しかし実際に我々が扱う水のデータは濃度単位なので, Michael他⁴⁾による20℃でのヘンリー定数(H, atm単位)から, 次式により⁴⁾気液分配平衡定数(K)を算出して表1に示した。

$$K = \frac{C_g}{C_L} = \frac{H}{R \cdot T} \times \frac{1}{55.6}$$

C_g: 平衡時の気相中の濃度 C_L: 平衡時の水相中の濃度

R: 気体定数 T: 絶対温度

表1 揮発性有機化合物の水道水の水質基準値と物理化学的性質

No	化合物名	基準値 (mg/l)	沸点 (°C)	ヘンリー定数 ^{a)} (atm, 20°C)	分配平衡定数 ^{a)}	蒸気圧 ^{b)} (mmHg)
1	1,1-ジクロロエチレン (1,1-DCE)	0.02	32	-	-	591 (20°C)
2	ジクロロメタン (MC)	0.02	40	-	-	349 (20°C)
3	cis-1,2-ジクロロエチレン (c-1,2-DCE)	0.04	60	-	-	208 (25°C)
4	1,1,1-トリクロロエタン (1,1,1-TCA)	1	74	4.0 × 10 ²	0.299	100 (20°C)
5	四塩化炭素 (CTC)	0.002	77	1.29 × 10 ³	0.965	115.2 (25°C)
6	1,2-ジクロロエタン (1,2-DCA)	0.004	83	61	0.0456	64 (20°C)
7	トリクロロエチレン (TCE)	0.03	87	5.5 × 10 ²	0.411	77 (25°C)
8	1,3-ジクロロプロペン (1,3-DCP)	0.002				27.3
			cis 108	-	-	
			trans 112	-	-	
9	1,1,2-トリクロロエタン (1,1,2-TCA)	0.006	113	43	0.0321	19 (20°C)
10	テトラクロロエチレン (PCE)	0.01	120	1.1 × 10 ³	0.823	19
11	ベンゼン (BeZ)	0.01	80	2.4 × 10 ²	0.179	100 (26°C)
12	総トリハロメタン (TTHM)	0.1				
13	クロロホルム (CHCl ₃)	0.06	61	1.7 × 10 ²	0.127	-
14	プロモジクロロメタン (CHBrCl ₂)	0.03	-	-	-	-
15	ジブロモクロロメタン (CHBr ₂ Cl)	0.1	116	-	-	-
16	プロモホルム (CHBr ₃)	0.09	149	35	0.0262	-

a) 20°Cにおける分配平衡定数を、文献⁴⁾のHenry's Constant [atm] より算出。

b) 文献⁵⁾より引用。

0.1mg/l 添加濃度での煮沸試験の結果から各試料採取時の各化合物の残存率 (%) を常用対数で算出し、分配平衡定数の大きい化合物と小さい化合物を選んで図1に示した。沸騰開始時の残存率を比較すると、分配平衡定数の小さい1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、プロモホルムの残存率が高いことがわかる。表2に0.01, 0.1, 1.0mg/l 添加濃度での煮沸試験による加熱開始直前の濃度と沸騰開始時の残存濃度および残存率を示した。図1で示した結果と同様分配平衡定数の小さい化合物はいずれの添加濃度でも残存率が高く、分配平衡定数の大きい化合物ほど残存率が低いことがわかる。以上の結果から、煮沸処理による水中の揮発性有機化合物の除去を問題とする場合、すべての化合物について多くのデータを取らなくてもヘンリー定数の値を考慮に入れることにより、除去効率をある程度予測できる。

また水質基準の点からみると、図1の沸騰継続2分後の1,2-

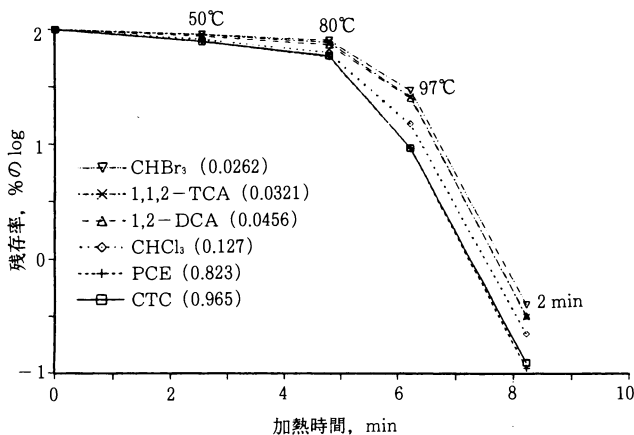


図1 0.1mg/l 添加濃度での煮沸試験の結果 (図中の()付数字は分配平衡定数)

表2 煮沸試験での各化合物の初期濃度と沸騰開始時の残存濃度、残存率

化合物	添加濃度 (μg/l)	沸騰開始時		
		加熱開始前 初期濃度 (μg/l)	残存濃度 (μg/l)	残存率 (%)
1,1,1-TCA	10	3.4	0.5	15.4
	100	79.7	8.4	10.5
	1000	588	22.7	3.9
CTC	10	3.0	0.4	13.0
	100	80.8	7.4	9.2
	1000	538	16.9	3.1
1,2-DCA	10	6.7	2.2	32.1
	100	93.1	23.2	24.9
	1000	804	127	15.8
TCE	10	3.7	0.6	16.1
	100	87.0	9.4	10.8
	1000	718	26.9	3.7
1,1,2-TCA	10	7.1	2.3	32.9
	100	96.0	24.6	25.6
	1000	920	146	15.9
PCE	10	3.0	0.4	14.8
	100	89.8	8.2	9.1
	1000	598	20.3	3.4
BeZ	10	4.2	0.7	17.0
	100	95.3	12.3	12.9
	1000	757	44.8	5.9
CHCl ₃	10	5.3	1.1	20.6
	100	89.3	13.3	14.9
	1000	814	52.9	6.5
CHBr ₃	10	7.2	2.5	34.4
	100	100	29.2	29.2
	1000	1000	191	19.1

ジクロロエタンと1,1,2-トリクロロエタンは0.0003mg/l, プロモホルムは0.0004mg/lであったが, 1,2-ジクロロエタンと1,1,2-トリクロロエタンの水質基準値は低く, 煮沸除去処理を行う上で注意を要する化合物であることが明らかになった。

2. 水道水中のTHMの煮沸除去試験結果

飲料水中のTHMは, 上水処理工程で加えられる塩素と原水中の有機物が反応して生成する⁷⁾消毒副生成物であり, 表流水を原水とする水道水中からは数10μg/lレベルで検出されることもある。外部からの汚染により飲料水中の揮発性有機化合物が問題となる場合は飲用指導が行われるが, THMについては除去を意識せずに煮沸飲用していることが多いと思われる。THM4化合物の挙動を把握するため, おだやかな加熱条件で煮沸試験を行った。

試料水は, 当所の水道蛇口水と水道蛇口水を浄水器(オルガノ製ORPET, 活性炭処理のみ)に通過させた水を用い電熱器で加熱した。開始時の水温は12.5~13.5℃, 沸騰温度は96℃, 加熱開始から沸騰までに要した時間は28分であった。測定用試料は, 加熱直前, 40, 60, 80, 90℃, 沸騰点, 沸騰継続5, 10分の計8回各10mlずつを採取し, 溶媒抽出法で残存濃度を測定した。

図2に水道水と活性炭処理水を試料水とした煮沸試験の総THM濃度の変化を, 図3に水道水の煮沸試験のTHM構成種の濃度変化を示した。

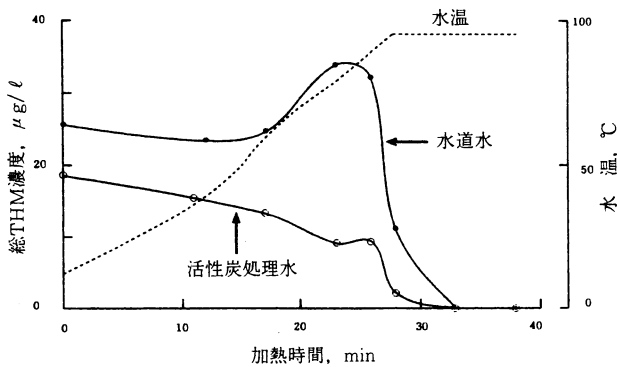


図2 水道水と活性炭処理水加熱時の総THM濃度の変化

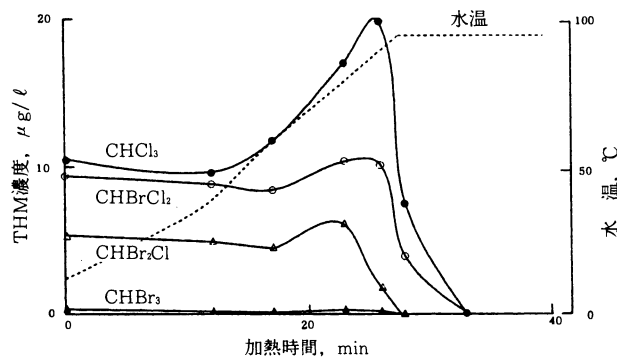


図3 水道水加熱時の各THM濃度の変化

各THMの合計量である総THM濃度は, IIIの1で述べた0.01mg/l添加試料水での煮沸試験では温度の上昇と共に減少し80℃での残存率は73%, 沸騰点の残存率は28%であったが, 水道水を試料とする本試験では60℃まで殆ど濃度変化がなく, 80℃で加熱前の25.6μg/lから34.3μg/lに増加し, 沸騰点で急激な濃

度の減少が観測され, 5分後に溶媒抽出法の定量下限値の0.001mg/l未満となった。構成種別にみるとクロロホルムは, 10.5μg/lから90℃で19.8μg/lとほぼ2倍量になったが, 臭素化THMは80℃で最大値を示し初期濃度に対しプロモジクロロメタン10%, ジブロモクロロメタン20%, プロモホルム50%程度の増加であり, 総THM濃度変化の極大点に, クロロホルムの増加が最も大きく寄与していた。

活性炭処理水は同時採水の水道水より総THM量で23%減少しており, 活性炭使用の家庭用浄水器でもある程度総THMが吸着除去されるようである。活性炭処理水を加熱すると水道水と異なり温度の上昇につれ4化合物の濃度はいずれも減少したが, 80℃から90℃の間でわずかに上昇した。

水道水中のTHM生成機構は明確になっていないが, モデル化合物を用いてのTHM生成機構は数多く報告⁷⁾⁸⁾されており, 水道原水中のTHM前駆物質であるフミン質の塩素処理によるTHM生成反応は次のように考えられ, THM中間体の存在が確認されている⁹⁾。

前駆物質 → (酸化) → ハロゲン化 → 加水分解 → THM

THMの生成量は前駆物質質量, 反応時間, pH, 温度, 有効塩素量等によって決まるが, 煮沸試験では温度の上昇変化だけでなく, 有効塩素量も温度上昇とともに減少する。温度の上昇はTHM中間体の加水分解速度を加速することが知られており⁹⁾, また残留塩素による酸化, ハロゲン化反応も加速する。水道水の煮沸処理では, すでに生成していたTHMは減少するが, 沸騰点以前は減少を上回る速さでTHM中間体の加水分解あるいは酸化, ハロゲン化反応が進み, THMが生成していることが確認された。活性炭処理水の煮沸試験でも, 80℃から90℃の間でわずかにTHM濃度が上昇したことから煮沸過程でTHMは生成されたと推定される。水道水を活性炭処理すると, 吸着速度の違いはあるが塩素, 前駆物質, 中間体, THMいずれも活性炭に吸着除去⁹⁾される。塩素の吸着速度は早く本試験に用いた試料水からも残留塩素は検出されなかったことから, 煮沸処理過程での活性炭処理水のTHMの生成は中間体からの生成と思われる。

IV まとめ

平成5年12月施行の水道水の水質基準で新たに基準値が定められた16種の揮発性有機化合物について, 飲料水からの煮沸除去効果を検討した。煮沸処理は条件が異なれば除去効率も変化することは前報⁷⁾と同様であるが, 強い沸騰状態を5分間以上保つことにより, すべての化合物を定量下限値以下まで除去することができた。

分配平衡定数の小さい化合物ほど煮沸除去効率が悪いので, 分配平衡定数が小さく基準値の低い化合物については特に煮沸条件に注意を払う必要がある。また, 消毒副生成物であるTHMは沸騰点以前で加熱を止めると, 濃度が増加する可能性が高い。やかんで水を加熱していると70℃位から水蒸気とジージーという共鳴音が出始めるので, 飲用指導では沸騰状態についての説明が必要である。活性炭処理は水道水中のTHM濃度を減少させるだけでなく, 残留塩素など加熱によるTHMの生成に係わる物質も吸着除去するので, 維持管理に注意を払えば有効な除去手段である。

文 献

- 1) 日野隆信, 中西成子, 小室芳洵 (1989): 飲料水中の有機ハロゲン化合物の簡易な除去法の検討, 千葉衛研報告, 17, 45-50.
- 2) 厚生省生活衛生局 (1992): パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析計による一斉分析法, 衛水第264号別表1の別添1.
- 3) 日本規格協会: 用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法 K0125⁻¹⁹⁹⁰.
- 4) Michael C. Kavanaugh and R. Rhodes Trussell (1980): Design of aeration towers to strip volatile contaminants from drinking water, J. AWWA, 684-692.
- 5) 日野隆信, 中西成子, 保母敏行 (1995): クライオフォーカスを使用しないパージ・トラップ/キャピラリーガスクロマトグラフ質量分析法による揮発性有機化合物の定量-Tenax GC吸着剤の吸脱着特性とその利用-, 分析化学, 44(1), 55-62.
- 6) 米国環境保護庁編, 水質問題研究会訳: 飲料水中の各種化学物質の健康影響評価-健康に関する勧告集-(I)(II), 日本水道協会, 東京 (1988, 1993).
- 7) Rook J. J. (1974): Formation of haloforms during chlorination of natural waters, Water Treatment Examination, 23(2), 234-243.
- 8) 梶野勝司 (1982): 塩素処理過程におけるTHM中間体の生成とTHM生成に及ぼす影響, 水道協会雑誌, 51(7), 33-39.
- 9) 日野隆信, 中西成子, 小室芳洵, 吉田 豊, 相沢貴子, 真柄泰基 (1984): 浄水処理におけるトリハロメタン制御の研究 第1報-中間塩素および粉末活性炭の効果-, 千葉衛研報告, 8, 37-42.