

表 6 試料 2・ピーク 1 の GC/MS 測定結果

リテンションタイム (分)	推定分子量 (M.W.)	推定成分
8.68	196	2,4,6-Trichlorophenol
11.92	234	不明
12.18	220	不明
12.35	220	不明
17.97	262	Monochlorobisphenol A
22.32	?	炭化水素類

試料 2・ピーク 2 について GC/MS 測定を行った結果、リテンションタイム 18.37 分と 19.77 分に塩素 2 置換ビスフェノール A(M.W.296)が観測された。これら 2 つの塩素 2 置換ビスフェノール A はそのマススペクトルが異なっていることから、塩素の置換様式が異なっている(構造異性体)と考えられた。更に、リテンションタイム 8.72 分にトリクロロフェノール(M.W.196)が観測された(表 7)。

表 7 試料 2・ピーク 2 の GC/MS 測定結果

リテンションタイム (分)	推定分子量 (M.W.)	推定成分
8.72	196	2,4,6-Trichlorophenol
18.37	296	Dichlorobisphenol A
19.77	296	Dichlorobisphenol A

試料 2・ピーク 3 について GC/MS 測定を行った結果、リテンションタイム 20.08 分に塩素 3 置換ビスフェノール A が観測され、21.40 分に塩素 4 置換ビスフェノールが少量観測された(表 8)。

表 8 試料 2・ピーク 3 の GC/MS 測定結果

リテンションタイム (分)	推定分子量 (M.W.)	推定成分
20.08	330	Trichlorobisphenol A
21.4	364	不明

試料 2・ピーク 4 について GC/MS 測定を行った結果、リテンションタイム 21.6 分に塩素 4 置換ビスフェノール A が観測された(表 9)。

試料 2・ピーク 5 について GC/MS 測定を行った結果、10 成分以上が確認された。いずれの成分も分子内に 3~6 個の塩素を有しているが、その構造については推定できていない。

表 9 試料 2・ピーク 4 の GC/MS 測定結果

リテンションタイム (分)	推定分子量 (M.W.)	推定成分
20.08	364	Tetrachlorobisphenol A

回収した各画分の回収量を測定した結果、表 10に示した内容で回収された。

表 10 各画分の回収量

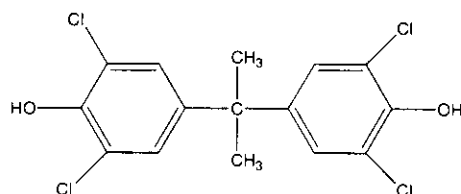
画分名	目的成分	回収量(g)
試料 2・ピーク 1	塩素 1 置換ビスフェノールA	0.0012
試料 2・ピーク 2	塩素 2 置換ビスフェノールA	0.0058
試料 2・ピーク 3	塩素 3 置換ビスフェノールA	0.0391
試料 2・ピーク 4	塩素 4 置換ビスフェノールA	0.0452
試料 2・ピーク 5	なし	0.1011

より詳細な構造解析のために、上記回収成分試料の一部を NMR 測定用試料とした。

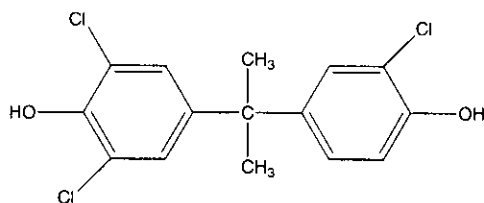
3.3 塩素処理副生成物の NMR による構造解析

4 種類の分取物 (ピーク 1, 2, 3, 4。以下 P1, P2, P3, P4 と表す) について ^1H NMR、 ^{13}C NMR、DEPT、二次元 NMR 測定を行ない (P1, P2 は試料量が多くないため、 ^1H NMR などの一部の測定のみ)、分子量の結果を考慮して解析し、以下の結果を得た。また NMR の帰属表を作成した。

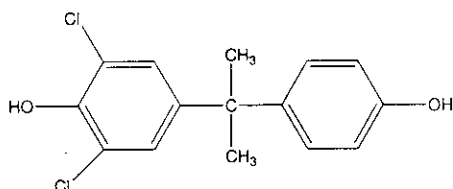
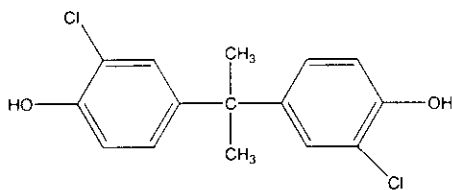
P4 の構造 :



P3 の構造 :



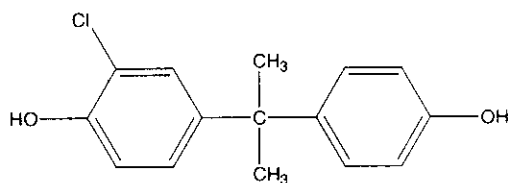
P2 の推定構造 :



存在比 (モル比), 1(上) : 0.25(下)

P2には他に、トリクロロフェノールが、上記のモル比で0.15含まれていると推定された。

P1 の推定構造 :



これ以外の成分の詳細は不明であった。

4. まとめ

ビスフェノール A を塩素処理した際に生成する化合物について GC/MS、LC/MS、LC/NMR 法にて同定を行うと共に、LC 法にて各成分の分取を行った。

ビスフェノール A の塩素置換体(H-Cl 交換体、Cl=1,2,3,4)に加えて、クロロフェノール類も検出されたが、塩素を含有する数種の化合物の構造については推定ができなかった。

各塩素数毎に成分の分取を行った結果、塩素 1 置換ビスフェノール A が 1.2mg(トリクロロフェノール、構造不明成分混在)、塩素 2 置換ビスフェノール A が 5.8mg(トリクロロフェノール、構造不明成分混在)、塩素 3 置換ビスフェノール A が 39.1mg、塩素 4 置換ビスフェノール A が 45.2mg 回収された。回収された化合物の一部は NMR 測定に使用したため、内分泌攪乱作用の確認実験や浄水処理における除去性、さらに詳細な ¹³C NMR 測定などのデータを選ぶには今後、更に分取操作と実験を実施する必要がある。