

分担研究報告書 7

水道管からのフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等の
溶出に関する検討

分担研究者 清塚雅彦

水道管からのフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等の溶出に関する検討

分担研究者 清塚雅彦 (財) 水道技術研究センター浄水技術部長

研究要旨

現在新たには使用されていないが以前は広く使用されていた水道用タールエポキシ樹脂塗装管を供試体として、フタル酸エステル類、アルキルフェノール類及び PAH の溶出量の経時変化を明らかにするため、連続通水実験を昨年度に引き続き行った。供試管は、常時は一定条件の下で連続通水しておき、溶出試験時にだけ取り外して公定法に準じて試験した。連続通水実験は初年度より本年度まで 20 ヶ月間にわたって実施し、このうち本年度は通水開始から 12 ヶ月後及び 20 ヶ月後に溶出試験を行った。

連続通水実験の 12 ヶ月後において、DNBP、ビスフェノール A 及びフルオランテンの溶出が認められた。これらの物質の溶出は、前回 (6 ヶ月後) までの漸減傾向とは異なるものであり、その原因は不明である。しかし、20 ヶ月後には測定対象としたいずれの物質についても溶出は認められなかった。

1. 調査目的

本研究では、タール系樹脂塗装管からの多環芳香族化合物等の溶出特性を明らかにすることを目的とする。

2. 調査計画

タール系樹脂塗装管からの多環芳香族化合物等の溶出につき、以下の計画に従って検討する。

(1) タール系樹脂塗装管の出荷量の調査 (平成 14 年度)

タール系樹脂塗装管の使用数量についての調査

(2) タール系樹脂の規格の調査 (平成 14 年度)

水道用タール系樹脂塗料の規格の変遷についての調査

(3) 水道用タールエポキシ樹脂塗装管を用いた長期通水実験 (平成 14~16 年度)

水道用タールエポキシ樹脂塗装管は現在製造されていないため、鋼管メーカーと塗料メーカーの協力により、水道用タールエポキシ樹脂塗装管を新たに制作して 2 年間の通水実験を行う。

この実験管を用いて、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等の溶出量の時間変化について調査するものであるが、供試管は、常時は一定条件の下で連続通水しておき、溶出試験時にだけ取り外して試験室において公定法に従って試験する。

実験についての概略を以下に記す。

1) 塗装管溶出試験

塗装管溶出試験の主な条件は以下のとおりである。

- ① 供試管は新管とする。管は 1m に切断し、A、B 各 10 本を使用する。
- ② 水道水を一定の流量で通水する。
- ③ 実験開始時点から一定の期間を経過した時点で供試管を取り外し、これを塗装管溶出試験に供する。
- ④ 供試管にミネラルウォーターを満たし、 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ で 16 時間接触させて供試水とする。

2) 通水試験

通水試験では、流入水と A、B 系統の流出水を供試水とする。

3) 実験スケジュール

実験期間は平成 14 年度から平成 16 年度の 3 年間であるが、通水期間は 2 ヶ年とする。

平成 14 年度は、平成 15 年 3 月から調査を開始し、通水前 (0 ヶ月) に塗装管溶出試験と通水試験を実施した。また、同時に塗装片溶出試験を実施した。

平成 15 年度は、平成 14 年度に引き続いて試験通水を続行し、1 ヶ月後及び 6 ヶ月後に溶出試験と通水試験を実施した。

平成 16 年度は、平成 15 年度に引き続き、12 ヶ月後及び 20 ヶ月後の 2 回とした。

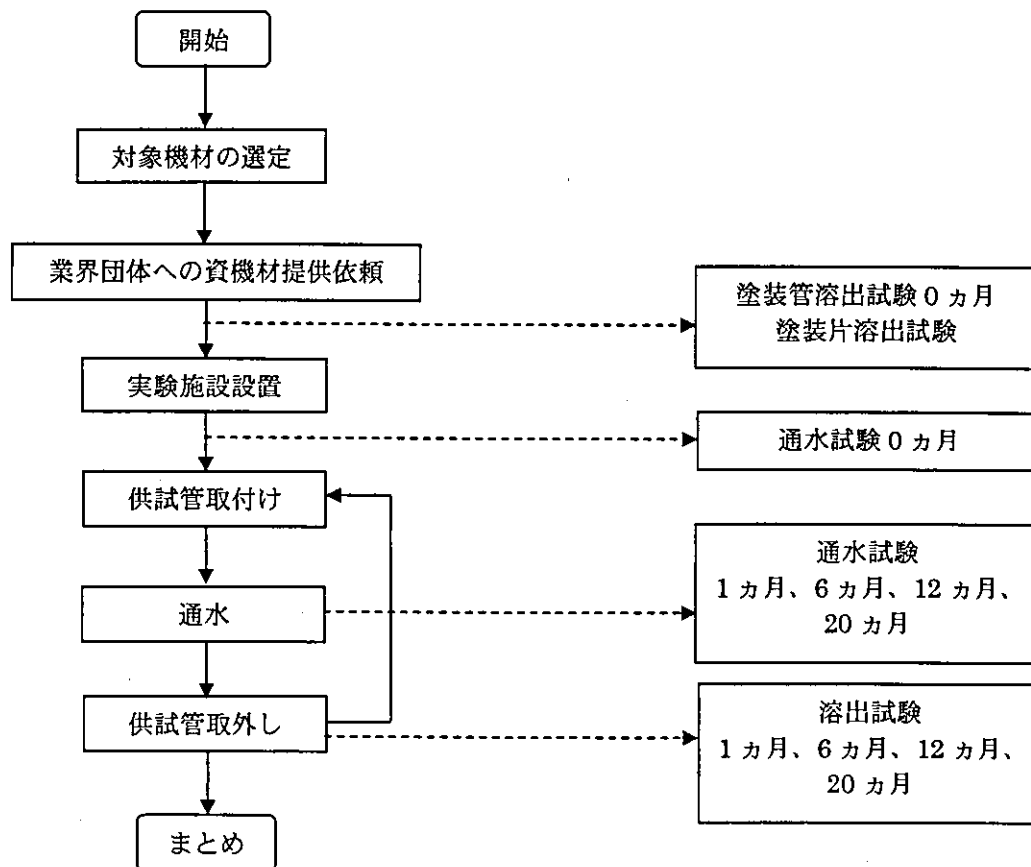


図-1 塗装管溶出試験のフロー

3. 調査内容

3. 1 調査対象物質

表-1 に示すフタル酸エステル類 8 種、アルキルフェノール類 2 種及び多環芳香族炭化水素 6 種を対象とした。

表-1 調査対象物質

分類	調査対象物質
フタル酸エステル類	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル フタル酸ジ-n-ブチル
アルキルフェノール類	ノニルフェノール ビスフェノール A
多環芳香族炭化水素	benzo(a)pyrene indeno(1,2,3-cd)pyrene benzo(b)fluoranthene benzo(k)fluoranthene benzo(g,h,i)perylene fluoranthene

3. 2 調査対象資機材

調査対象資機材を表-2 に示す。

表-2 調査対象資機材

検体番号	調査対象資機材	試料番号	仕様
1	試作タールエポキシ塗装鋼管	1-A	φ32×5,500
2	試作タールエポキシ塗装鋼管	1-B	φ40×5,500

3. 3 塗装管溶出試験

以下の手順で塗装管溶出試験を行った。なお、供試水は、あらかじめ調査対象物質濃度が十分低いことを確認したガラスビン入りミネラルウォーター（富士ミネラルウォーター）を用いた。

なお、接水面積比は試料番号：1-A（φ32）は 1,250cm²/L、試料番号：1-B（φ40）は 1,000cm²/L であった。

①鋼管メーカー2社が作製したタール系樹脂塗装管を長さ 1m に切断後フランジ加工した供試管の提供を受けた。

②供試管を水道水で 1 時間流水洗浄した。

③供試管を供試水で 3 回洗浄した。

④供試管の下端部にポリエチレンフィルムで包んだシリコン栓をした。

⑤供試管内部に供試水を満たしたのち、上端部をアルミホイルで覆い室温（約 23℃）にて 16 時間静置したものを試験区の検水とした。

⑥同時に供試水を他のガラスビンに移し換え、ビンの口をアルミホイルで覆い室温（約 23℃）にて 16 時間静置したものを対照区の検水とした。

4. 吐出水等の水質試験

塗装管溶出試験後、東京都水道局玉川水処理実験場内実験装置に設置し一定の流量（1m³/日）で通水し、1-A 系統及び 1-B 系統の吐出水及び流入水道水を採取して検水とした。

5. 分析方法

分析方法の概要を表-3 に示した。分析方法のフローシートを別添-1 に示した。

表-3 分析方法の概要

分類	調査対象物質	試験方法
フタル酸エステル類	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル フタル酸ジ-n-ブチル	ヘキサン抽出、シリカゲルカラムクロマトグラフィー精製、GC/MS で測定
アルキルフェノール類	ノニルフェノール	ジクロロメタン抽出、シリカゲルカラムクロマトグラフィー精製、TMS 化して GC/MS で測定
	ビスフェノール A	ジクロロメタン抽出、脱水、濃縮 LC/MS で測定
多環芳香族炭化水素	benzo(a)pyrene indeno(1,2,3-cd)pyrene benzo(b)fluoranthene benzo(k)fluoranthene benzo(g,h,i)perylene fluoranthene	ヘキサン抽出後、濃縮して GC/MS で測定

6. 分析結果

6. 1 塗装管溶出試験

塗装管溶出試験の結果を表-4 に示した。

表-4 塗装管溶出試験結果

調査対象物質	溶出 下限値	開始時		1ヶ月後		6ヶ月後		12ヶ月後		20ヶ月後	
		1-A	1-B	1-A	1-A	1-A	1-B	1-A	1-B	1-A	1-B
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
フタル酸ジ-n-ブチル	0.4	1.4	ND	0.7	ND	ND	ND	0.8	ND	ND	ND
ノニルフェノール	0.08	0.09	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ビスフェノール A	0.01	0.39	0.12	0.04	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND
benzo(a)pyrene	0.01	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
benzo(b)fluoranthene	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	ND	ND	ND	0.01	ND	ND
benzo(k)fluoranthene	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
benzo(g,h,i)perylene	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
fluoranthene	0.01	1.2	0.58	0.60	0.18	0.08	0.04	0.53	0.19	ND	ND

単位：µg/L (ND：溶出せず)

6.2 吐出水溶出試験

吐出水溶出試験結果を表-5に示した。

なお、6ヶ月以後以降の結果は、12ヶ月後のfluorantheneの値（検出下限値と同じ）を除き、すべて「検出せず」であった。

表-5 吐出水溶出試験結果

調査対象物質	検出 下限値	開始時			1ヶ月後			6ヶ月後			12ヶ月後			20ヶ月後		
		I-A	I-B	水道水	I-A	I-B	水道水	I-A	I-B	水道水	I-A	I-B	水道水	I-A	I-B	水道水
フタル酸ジ・2-エチルヘキシル	0.07	0.11	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
フタル酸ジ・n-ブチル	0.07	0.10	0.17	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
ノニルフェノール	0.05	0.17	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
ビスフェノールA	0.01	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
benzo(a)pyrene	0.01	0.02	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.01	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
benzo(b)fluoranthene	0.01	0.01	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
benzo(k)fluoranthene	0.01	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
benzo(g,h,i)perylene	0.01	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず	検出せず
fluoranthene	0.01	0.10	0.04	検出せず	0.03	0.02	検出せず	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

単位：μg/L

7. まとめ

塗装管について初期の溶出が認められた物質は、フタル酸ジ・n-ブチル、ノニルフェノール、ビスフェノール A、benzo(a)pyrene、benzo(b)fluoranthene 及び fluoranthene の 6 項目であり、吐出水で検出された物質は、フタル酸ジ・2-エチルヘキシル、フタル酸ジ・n-ブチル、ノニルフェノール、benzo(a)pyrene、benzo(b)fluoranthene 及び fluoranthene の 6 項目であった。

しかし、1、6、12 及び 20 ヶ月後の塗装管での溶出レベルは、若干の乱れはあるものの時間の経過につれて図-2 に示すように減少した。1 ヶ月後では、溶出が認められたのはフタル酸ジ・n-ブチル、ビスフェノール A、benzo(b)fluoranthene 及び fluoranthene の 4 項目となり、6 ヶ月後の溶出は fluoranthene の 1 項目のみとなった。また、そのレベルもかなり低いものとなった。12 ヶ月後には、フタル酸ジ・n-ブチル、ビスフェノール A 及び fluoranthene の 3 項目について再度溶出が認められたが、20 ヶ月後にはすべての項目について溶出が認められなくなった。

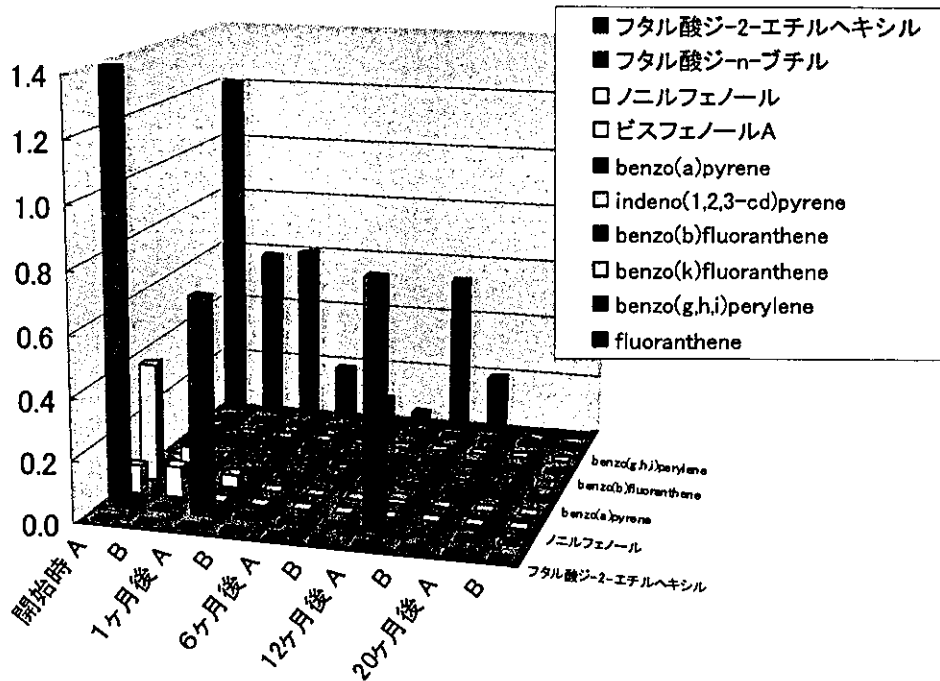


図-2 塗装管溶出試験結果 (単位 $\mu\text{g/L}$)

別添 1 フタル酸類分析法のフローシート

ノニルフェノール分析法のフローシート

ビスフェノールA分析法のフローシート

多環芳香族炭化水素分析法のフローシート

別添 2 実験装置図面

フタル酸エステル類分析法のフローシート

<項目>

フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸-n-ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジ-n-プロピル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル

<サロゲート>

フタル酸ジ-n-ブチル-d₄、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d₄、フタル酸-n-ブチルベンジル-d₄、フタル酸ジシクロヘキシル-d₄、フタル酸ジエチル-d₄、フタル酸ジペンチル-d₄、フタル酸ジ-n-プロピル-d₄、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル-d₈

<操作>

1,000ml 透明摺りメスフラスコ

—— 検水約 1,000 ml

—— サロゲート物質各 0.0625 µg (0.125 mg/L の混合溶液を 0.5 ml)

—— 塩化ナトリウム 40 g

—— ヘキサン 10 ml

攪拌 20 分間

ヘキサン層 8 ml を分取

5%含水フロリジルカラムクロマトグラフィー(2 g)

ヘキサン 50 ml 洗浄

ヘキサン及びアセトニトリルの混液(995:5v/v)100 ml 溶出

濃縮 ロータリーエバポレーター

窒素ガスで乾固

—— 内標準物質混合溶液 (各 0.25 mg/L ヘキサン溶液) 1 ml に溶解

GC/MS 測定

ブランクとしてヘキサン洗浄ミネラル水 1000 ml を透明摺りメスフラスコにとり同様に試験。

備考： 使用するガラス器具、無水硫酸ナトリウム及び塩化ナトリウムは 200 °C で 2 時間以上焼いてから使用した。

<測定機器操作条件>

機種：HP6890/5972 [Hewlett-Packard Company]

カラム：DB-5MS [J&W SCIENTIFIC] φ0.25 mm×30 m、膜厚 0.25 µm

導入系：スプリットレス

温度：試料注入口 250°C インターフェイス温度：280°C、

カラム 50 °C (2 分保持) → 10 °C/min 昇温 → 270 °C (5 分保持)

ガス流量：ヘリウム(キャリアーガス) 1.0 ml/min

イオン化法：EI

注入量：1 µl

<設定質量数>

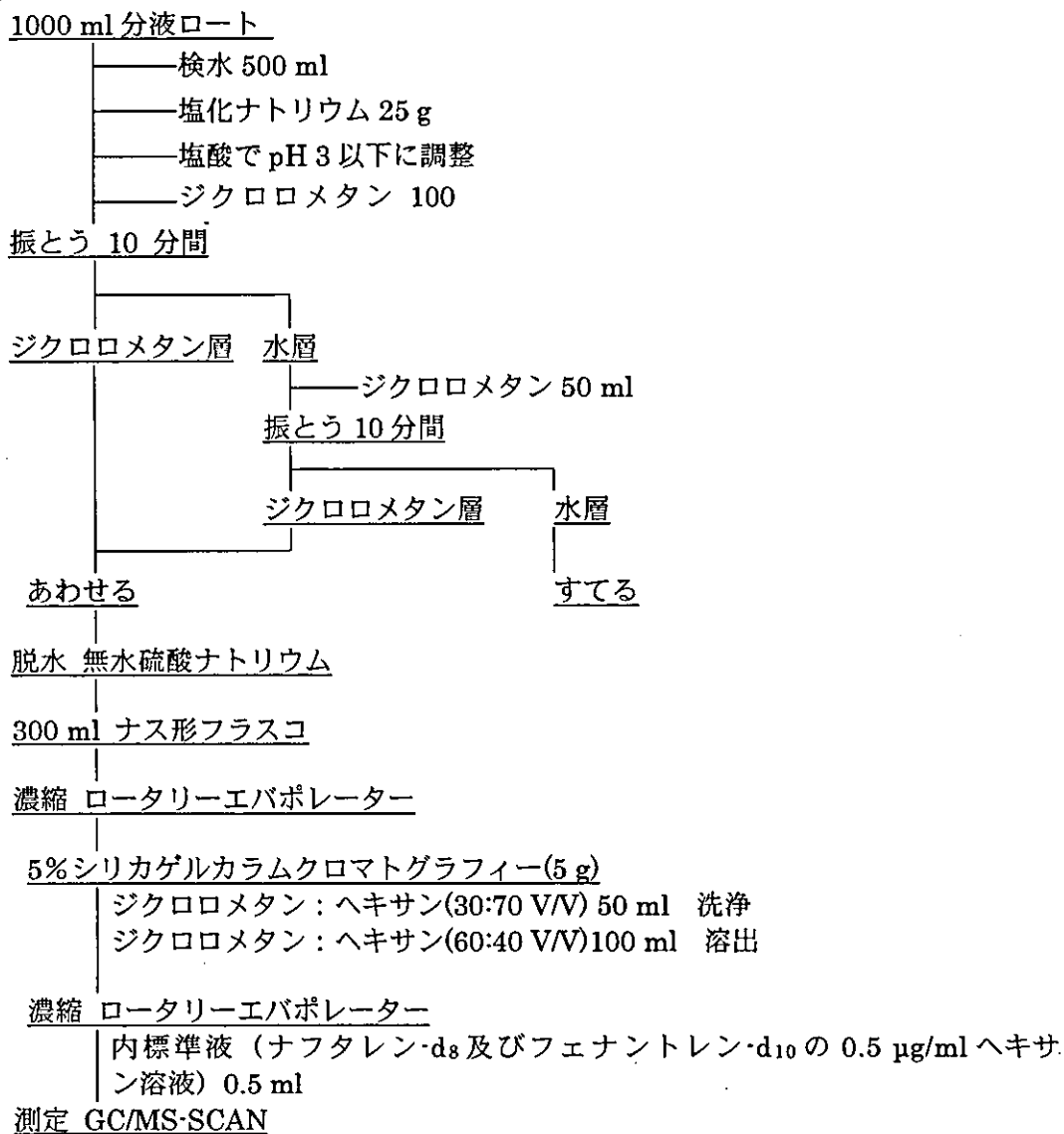
測定対象物質	分子量	定量イオン (m/z)	保持時間(分)
フタル酸ジエチル	222.2	149	15.3
フタル酸ジ-n-プロピル	250.3	149	17.3
フタル酸ジ-n-ブチル	278.4	149	19.3
フタル酸ジペンチル	306.4	149	21.1
フタル酸-n-ブチルベンジル	312.4	149	22.8
フタル酸ジシクロヘキシル	330.4	149	24.2
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	390.6	149	24.3
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	370.6	129	23.1
フタル酸ジエチル-d4	226.2	153	15.3
フタル酸ジ-n-プロピル-d4	254.3	153	17.3
フタル酸ジ-n-ブチル-d4	282.4	153	19.3
フタル酸ジペンチル-d4	310.4	153	21.1
フタル酸-n-ブチルベンジル-d4	316.4	153	22.8
フタル酸ジシクロヘキシル-d4	334.4	153	24.2
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d4	394.6	153	24.3
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル-d8	378.6	137	23.1
フェナントレン-d10	188.2	188	17.6
フルオランテン-d10	212.3	212	20.5
クリセン-d12	240.4	240	24.0

ノニルフェノールの分析法 フローシート

<項目>

ノニルフェノール

<操作>



ブランクとして市販のミネラルウォーター 500 ml を分液ロートにとり同様に試験。

備考： 使用する器具はアセトンで洗浄した。
無水硫酸ナトリウム及び塩化ナトリウムはアセトンで洗浄し、風乾後 210 °C で 2 時間加熱した。

<測定機器操作条件>

機種：SATURN 2000 [Varian]
カラム：DB-5MS [GL Science Co.] φ 0.25 mm × 30 m、膜厚 0.25 µm
導入系：スプリットレス
温度：注入口 280 °C
カラム 60 °C (2 分保持) → 10 °C/min 昇温 → 250 °C (10 分保持)
トランスファーライン 170 °C
トラップ温度 150 °C
キャリアーガス：ヘリウム、1.5 ml/min

イオン化法：EI

<設定質量数>

測定対象物質	分子量	定量イオン(m/z)	保持時間(分)
ノニルフェノール	220.35	207	15.2~15.7
フェナントレン-d ₁₀ (内標準)	188.23	188	16.43

ビスフェノール A 分析法のフローシート

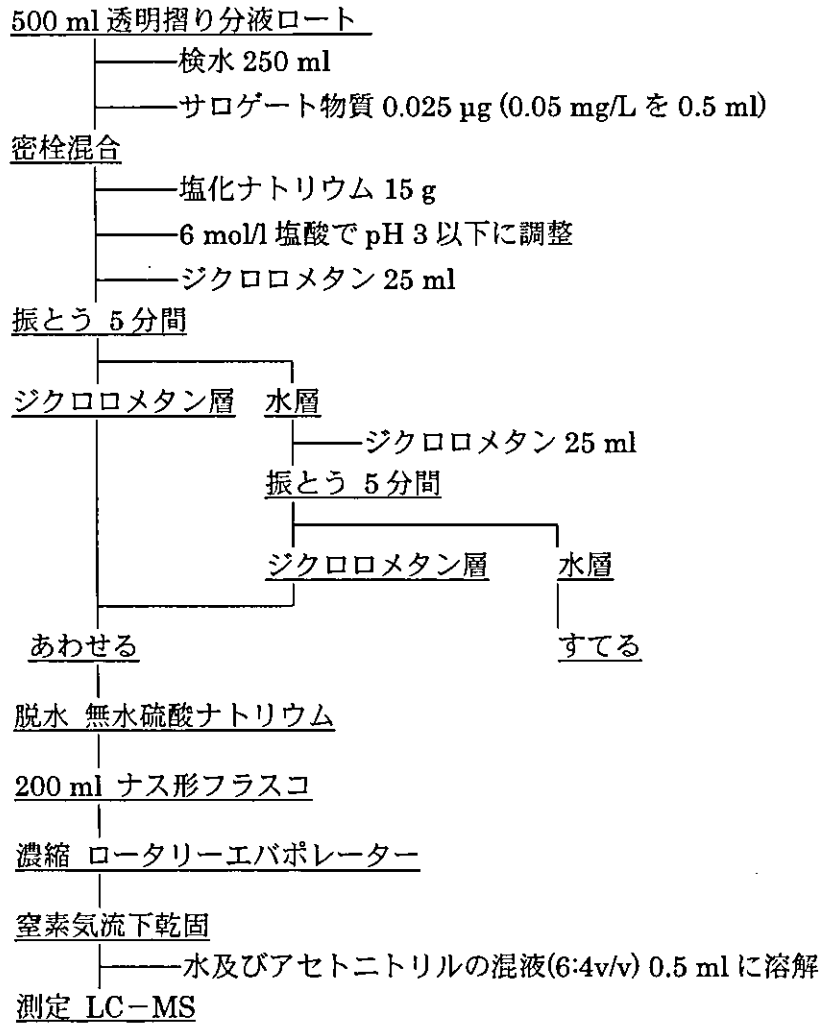
<項目>

ビスフェノール A

<サロゲート>

ビスフェノール A-d₁₆

<操作>



ブランクとして市販のミネラルウォーター250 ml をジクロロメタンで洗浄後同様に試験。
妨害の認められた試料についてはシリカゲルカートリッジカラムによる追加精製を行った。

備考：使用する器具はアセトンで洗浄した。
無水硫酸ナトリウムはジクロロメタンで洗浄した
塩化ナトリウムは 300 °C で 3 時間加熱した。

<測定機器操作条件>

機種：1100Series MSD[Agilent technologies]

カラム：Zorbax Eclipse XDB-C18 5 µm、φ2.1 mm×15 cm [Agilent technologies]

カラム温度：40 °C

移動相：A液 0.01 %酢酸 B液 アセトニトリル

B(%) 35 %(10分保持)→(5分)→95 %(2分保持)

流 量 : 0.2 ml/min
イオン化法 : ESI、負イオンモード
フラグメンター電圧 : 140 V
ネブライザーガス : 窒素 35 psi
乾燥ガス : 窒素 10 l/min、350 °C
キャピラリー電圧 : 3500 V
設定質量数 : m/z 227(ビスフェノール A)、241(ビスフェノール A-d₁₆)
注入量 : 10 µl

多環芳香族炭化水素類の分析法フローシート

<項目>

ベンゾ[a]ピレン、インデノ[1,2,3,cd]ピレン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[g,h,i]ペリレン、フルオランテン、ジベンズ[a,h]アントラセン、アントラントレン、ベンズ[a]アントラセン、ピレン、ベンゾ[j]フルオランテン、クリセン、ベンゾ[e]ピレン

<サロゲート>

ベンゾ[a]ピレン-d₁₂、インデノ[1,2,3,cd]ピレン-d₁₂、ベンゾ[b]フルオランテン-d₁₂、ベンゾ[g,h,i]ペリレン-d₁₂、フルオランテン-d₁₀、ジベンズ[a,h]アントラセン-d₁₄、ベンズ[a]アントラセン-d₁₂、ピレン、クリセン-d₁₂

<操作>

1000 ml 分液ロート

—— 検水約 500 ml

—— サロゲート 2 物質各 0.04 µg (2 mg/L の混合溶液を 20 µl)

密栓混合

—— 塩化ナトリウム 15 g

—— ヘキサン 100 ml

振とう 5 分間

ヘキサン層

水層

—— ヘキサン 50 ml

振とう 5 分間

ヘキサン層

水層

脱水 硫酸ナトリウム

すてる

200 ml ナス形フラスコ

濃縮 ロータリーエバポレーター

窒素パージ乾固

定容

—— 内標準物質添加 p-ターフェニル-d₁₄ 0.04 µg (0.04 mg/L 溶液を 1 ml)

測定 GC-MS

ブランクとして精製水 500 ml を分液ロートにとり同様に試験。

<測定機器操作条件>

機 種 : 6890/5793 [Agilent Technologies]

カラム : DB-5ms [Agilent Technologies] φ0.25 mm×30 m、膜厚 0.25 µm

導入系 : スプリットレス

温度 : 試料注入口 270℃

カラム 60℃(2分保持)→20℃/min 昇温→120℃

→7℃/min 昇温→310℃(10分)

ガス流量 : ヘリウム(キャリアーガス) 1.0 ml/min

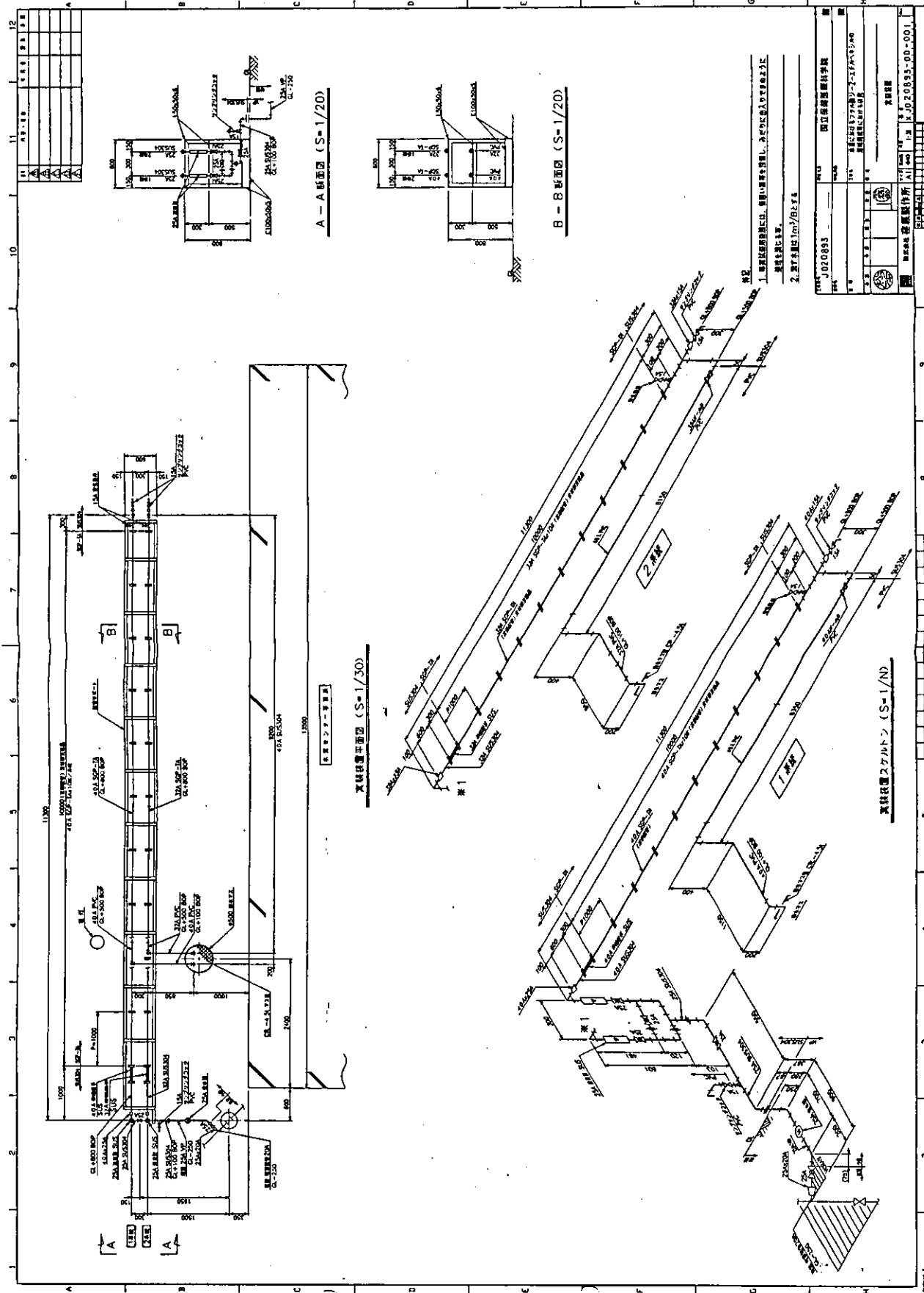
イオン源温度：230 ℃

イオン化法：EI

<設定質量数>

測定対象物質	分子量	定量イオン(m/z)	保持時間(分)
ベンゾ[a]ピレン	252	252	28.92
ベンゾ[a]ピレンd ₁₂	264	264	28.85
ベンゾ[b]フルオランテン	252	252	28.01
ベンゾ[b]フルオランテンd ₁₂	264	264	28.03
ベンゾ[k]フルオランテン	252	252	28.09
ベンゾ[g,h,i]ペリレン	276	276	31.87
ベンゾ[g,h,i]ペリレン・d ₁₂	288	288	31.81
インデノ[1,2,cd]ピレン	276	276	32.48
インデノ[1,2,cd]ピレンd ₁₂	288	288	32.41
フルオランテン	202	202	19.83
フルオランテンd ₁₀	212	212	19.77
ベンゾ[j]フルオランテン	252	252	28.03
ベンゾ[e]ピレン	252	252	28.77
クリセン	228	228	24.62
クリセン・d ₁₂	240	240	24.55
ベンズ[a]アントラセン	228	228	24.73
ベンズ[a]アントラセン・d ₁₂	240	240	24.65
ジベンズ[a,h]アントラセン	278	278	31.98
ジベンズ[a,h]アントラセン・d ₁₄	292	292	31.91
アントラントレン	276	276	32.82
p-ターフェニル・d ₁₄ (内標)	244	244	21.36

別添 2 実験装置図面



分担研究報告書 8

ピレンの塩素反応性および反応生成物に関する研究

主任研究者 国包章一
研究協力者 小坂浩司

ピレンの塩素反応性および反応生成物に関する研究

主任研究者 国包章一 国立保健医療科学院 水道工学部 部長
研究協力者 小坂浩司 国立保健医療科学院 水道工学部 研究員

研究要旨：

代表的な多環芳香族炭化水素類の一種であるピレンを対象に、その塩素反応性および塩素反応生成物について検討を行った。ピレン塩素反応性において、塩素に対する反応次数は1次であることがわかった。塩素濃度が一定の場合、ピレンの塩素反応性はピレン初期濃度が低い場合でより大きかったが、あるピレン初期濃度の場合、ピレンの塩素反応性は時間とともに低下した。これらの結果から、ピレンの塩素処理における反応は、次亜塩素酸/次亜塩素酸イオン以外の物質によっても行われていること、この物質との反応に対し、ピレンとピレン反応生成物とは競合関係にあることがわかった。また、*t*-ブタノールの共存によって、ピレンの塩素反応性が大きく低下したことから、ピレンの塩素反応にはラジカル種が関与している可能性があることが示された。

ピレンは、塩素処理によって塩素化と酸化の両方から反応が進み、主要な反応生成物はクロロピレンとピレンジオンであることが示された。

A. 研究目的

多環芳香族炭化水素類（PAHs）は、燃焼等によって生成され、環境中での存在が広く知られている有害化学物質であり、水道原水中にもその存在が報告されている。また、PAHsはタール系樹脂塗装から溶出することも既に知られている。ところで、浄水プロセスでは消毒剤として塩素を使用している。このため、浄水処理工程でのPAHsの挙動を知るためには、その塩素処理特性について把握しておく必要がある。

そこで、本研究では、PAHsのうち環境水中からの検出頻度が高いピレンを対象に、ピレンの塩素反応性および反応生成物について検討を行った。

B. 研究方法

1) ピレンの塩素反応性

ピレンおよび塩素濃度はそれぞれ 1.0 $\mu\text{g/L}$ ~7.8 $\mu\text{g/L}$ 、0.94 mg/L ~11 mg/L の範囲とした（試料容量：200 mL）。pH および水温は、それぞれ 7.1（25 mM リン酸緩衝液）

および $21 \pm 1^\circ\text{C}$ で実験を行った。また、ピレンに対して塩素が過剰であったため、実験中、塩素濃度はほぼ一定であった。一定時間経過毎にサンプリングを行い、このときチオ硫酸ナトリウムで脱塩素することで反応を停止させた。ピレン濃度は HPLC の蛍光検出器により測定した。

2) ピレンの塩素反応生成物

ピレン初期濃度および塩素濃度はそれぞれ 40 $\mu\text{g/L}$ および 7.8 mg/L に、また、試料容量は 500 mL に設定して実験を行った。pH および水温はそれぞれ 7.1（5 mM リン酸緩衝液）および $25 \pm 1^\circ\text{C}$ とした。一定時間経過後、チオ硫酸ナトリウムで脱塩素することで反応を停止させた。試料は、まず pH を硝酸を用いて 3 に下げ、450 mL を固相（Oasis HLB, Waters）によって濃縮した後、ジクロロメタンで抽出を行った。その後、窒素バーンにより完全乾固付近までジクロロメタンを飛ばした後、メタノールで転溶し（最終液量：0.5 mL）分析試料とした。その後、LC/MS/APPI によって、ピレンおよびその塩

素反応生成物の測定を行った。内部標準物質としてアントラセンを使用した。

C. 研究結果及びD. 考察

1) ビレンの塩素反応性について

ビレン初期濃度が 2.6~2.9 $\mu\text{g/L}$ の場合において、ビレンの塩素反応におよぼす塩素濃度 (0.96~11 mg/L) の影響について検討したところ、ビレンは塩素濃度が高い場合により速やかに分解した (図 1)。このとき、分解曲線を 1 次曲線で近似したところ、そのときの反応速度定数は塩素濃度に対して線形増加していた (図 2)。したがって、ビレンの塩素反応は塩素濃度に対しては 1 次であると考えられた。

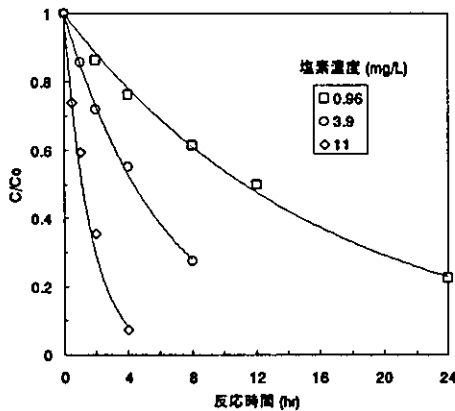


図 1 ビレン分解に対する塩素濃度の影響

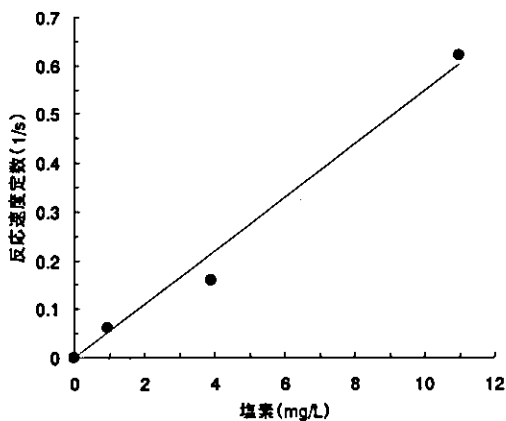


図 2 反応速度定数と塩素濃度の関係

次に、塩素濃度が 0.94 ~0.96 mg/L の場合のビレンの塩素反応におよぼすビレン初

期濃度 (1.0~7.8 $\mu\text{g/L}$) の影響について検討した。結果を図 3 に示す。ビレン初期濃度が低い方がより速く分解したことから、共存物質がない場合、ビレン初期濃度が 1.0 $\mu\text{g/L}$ 以下では、通常の塩素処理条件でのビレンの半減期は数時間程度であることが推測された。

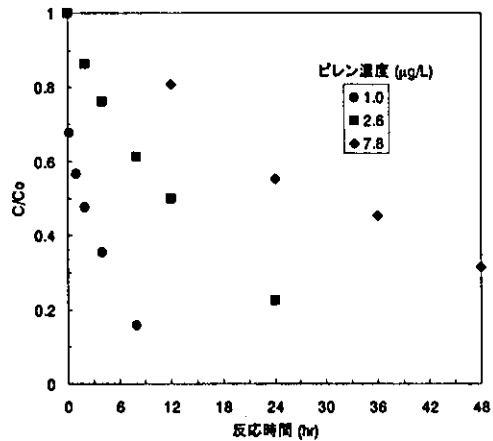


図 3 ビレン分解に対するビレン濃度の影響

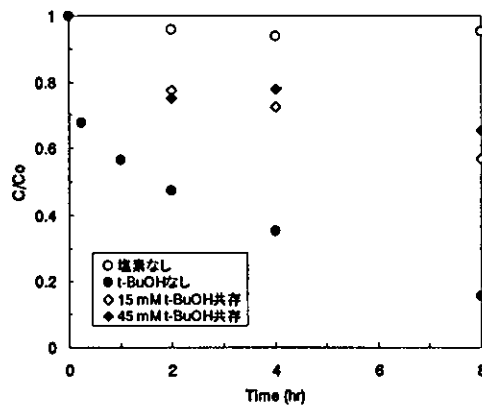


図 4 ビレン分解に対する t-BuOH の影響

一方、ビレン濃度が 1.0 $\mu\text{g/L}$ の場合に顕著であったが、ある初期濃度のビレンの分解速度はビレンの分解に伴って低下していた。さらに、オゾン処理ではラジカル捕捉剤として知られている t-ブタノールを用い、ビレンの塩素分解性におよぼす t-ブタノールの影響を検討したところ、塩素濃度が同じでも t-ブタノールの共存によってビレンの分解性は大きく低下することがわかった (図 4)。これらの結果から、pH が中性付近