

## 水道水中のヨウ素系トリハロメタンの測定

## Determination of Iodine Trihalomethanes in Drinking Water

花井 義道\*・斉藤 晶子\*・三尾 紀子\*

Yoshimichi HANAI\*, Akiko SAITOU\* and Noriko MIO\*

## synopsis

Iodine trihalomethanes ( $\text{CHCl}_2\text{I}$ ,  $\text{CHBrClI}$ ,  $\text{CHBr}_2\text{I}$ ,  $\text{CHClI}_2$ ,  $\text{CHBrI}_2$ ,  $\text{CHI}_3$ ) and other trihalomethanes in drinking water collected from various places of Japan were measured. Standard iodine trihalomethanes were synthesized in water containing acetaldehyde, KI, KBr and NaClO. The products were extracted with dichloromethane, and the solution was calibrated using GC/AED. Iodine trihalomethanes in drinking water were extracted with toluene and analyzed using GC/MS SIM detection. Other trihalomethanes were analyzed using SPME (solid-phase microextraction) and GC/ECD detection. The detection range ( $\mu\text{g}/\ell$ ) of trihalomethanes in 53 drinking water samples were as follows:  $\text{CHCl}_3$  (1.8-155),  $\text{CHBrCl}_2$  (0.6-90),  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  (0.8-290),  $\text{CHBr}_3$  (0.02-210),  $\text{CHCl}_2\text{I}$  (nd-3.3),  $\text{CHBrClI}$  (nd-3.0),  $\text{CHBr}_2\text{I}$  (nd-1.1),  $\text{CHClI}_2$  (nd-0.24),  $\text{CHBrI}_2$  (nd-0.07),  $\text{CHI}_3$  (nd-0.05). Limits of detection of iodine trihalomethanes were  $0.01 \mu\text{g}/\ell$ .

## 1. はじめに

浄水場の塩素殺菌で生成するトリハロメタンには、塩素と臭素で置換されたクロロホルム ( $\text{CHCl}_3$ )、ブロモジクロロメタン ( $\text{CHBrCl}_2$ )、ジブロモクロロメタン ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ )、ブロモホルム ( $\text{CHBr}_3$ ) の4種が知られており、水道水中のこれらの濃度の合計値を総トリハロメタンとしている。これら以外にもヨウ素を含有する、ジクロロヨードメタン ( $\text{CHCl}_2\text{I}$ )、ブロモクロロヨードメタン ( $\text{CHBrClI}$ )、ジブロモヨードメタン ( $\text{CHBr}_2\text{I}$ )、クロロジヨードメタン ( $\text{CHClI}_2$ )、ブロモジヨードメタン ( $\text{CHBrI}_2$ )、ヨードホルム ( $\text{CHI}_3$ ) の6種の化合物が存在するが、分析が困難な

こともあり、水道水のこれらの成分は、これまでには測定されていない<sup>1)</sup>。ヨウ素は化合物として天然、とくに海藻、海産物に多く存在し、これらが化石として堆積している地域の地下水にはヨウ素イオンを多く含み、これを原水とする水道水中にはヨウ素系トリハロメタンが生成していると予想される。そこで標準試料を合成し、各地の水道水中の計10種のトリハロメタンを測定することにした。

## 2 測定方法

## 2. 1 ヨウ素系トリハロメタンの合成と検定

試薬として市販されているヨードホルム以外のヨウ素系トリハロメタンの混合溶液を、アセトアルデヒドと、生成量が適当になるように臭素塩とヨウ素塩を加えた水溶液中の、次亜塩素酸とのハロホルム反応によって合成した。生成物を抽出し、この溶液をGC/MSで分析し、クロマトグラムのピークを定性した。溶液中の濃度は、元素の検出感度が構造に関係なく原子数に比例する原子発光検出器 (AED) の付いたGCで、市

\*横浜国立大学 環境科学研究センター 環境基礎工学研究室

Department of Environmental Engineering Science,  
Institute of Environmental Science and Technology,  
Yokohama National University, Tokiwadai, Hodogaya,  
Yokohama, 240.  
(1995年12月1日受領)

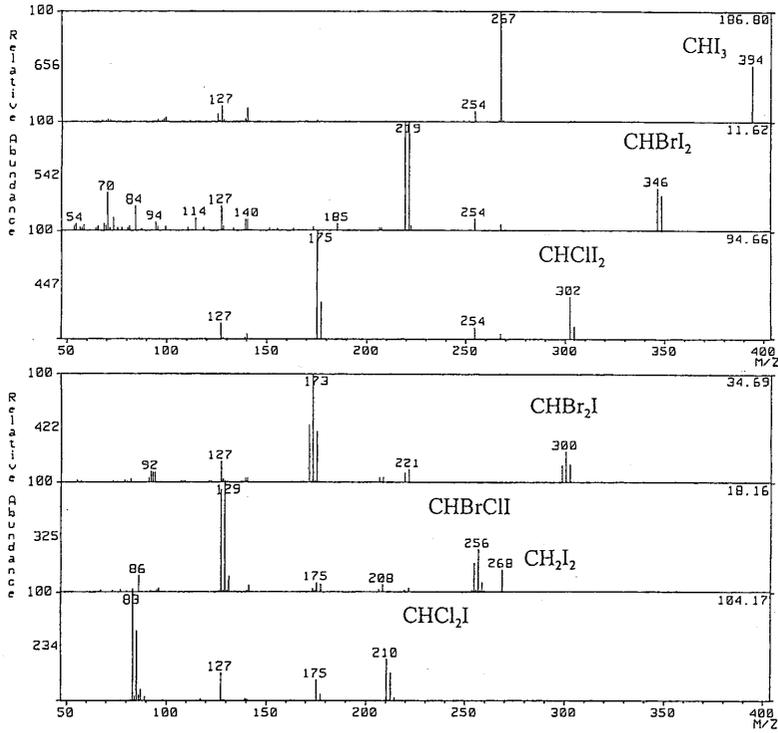


図1 合成したヨウ素系トリハロメタンマススペクトル

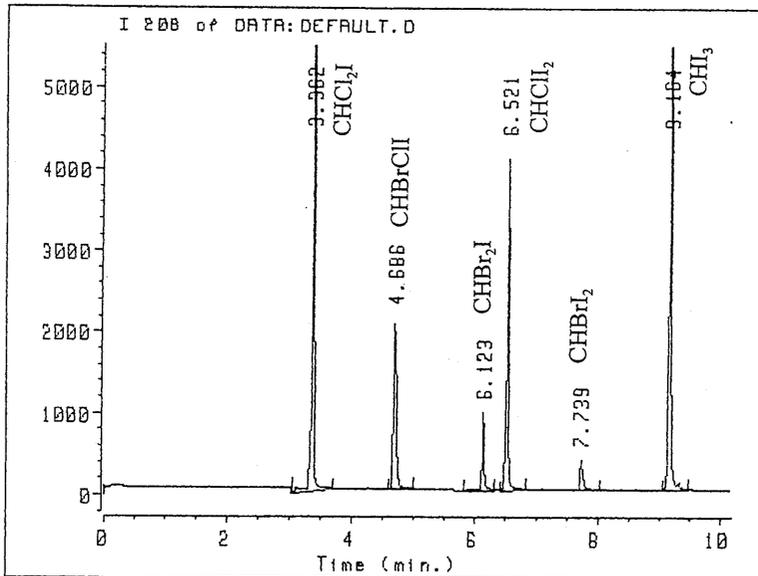


図2 ヨウ素系トリハロメタン標準溶液のGC/AEDクロマトグラム

ジクロロメタン溶液濃度 CHCl<sub>2</sub>I 284ng/μl, CHBrClI 64.5ng/μl CHBr<sub>2</sub>I 84.6ng/μl, CHCl<sub>2</sub> 166ng/μl, CHBrI<sub>2</sub> 24.7ng/μl CHI<sub>3</sub> 279ng/μl

販売されているヨードホルムの純品を希釈した溶液を基準として検定し、これを標準溶液とした。詳細は次のとおりである。

試験管の純水 1 ml にヨウ化カリウム 0.011 g、臭化カリウム 0.008 g を溶解し、アセトアルデヒド 0.2 ml、次亜塩素酸ナトリウム溶液（純正化学株式会社製、化学用）2 ml を加え振とうした。数分放置した後ジクロロメタン 5 ml を加え振とうした。水相とジクロロメタン相を分離し、ジクロロメタン相を別の試験管に移し、冷暗所に保管した。このジクロロメタン溶液 5  $\mu$  を GC/MS に導入して分析した。

GC/MS：日本電子 DX 303 HF, カラム：Ultra ALLOY-1 (100% dimethyl silicone, 30 m  $\times$  0.5 mm  $\times$  5  $\mu$  m), 80°C (2 min) -10°C/min- 200°C, キャリアーガス He 10 ml/min。ここで得られた 6 種のヨウ素系トリハロメタンのマススペクトルを図 1 に示す。これ以外にも塩素と臭素のみのトリハロメタン、ジヨードメタン ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) の生成が確認された。

次に、このジクロロメタン溶液 5  $\mu$  l を GC/AED に導入して検定した。GC/AED：Hewlett-Packard 5890/5921 A, カラム：DB-1 (30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu$  m), 50°C (3 min) -15°C/min- 160°C, 導入：スプリットレス, キャリアーガス注入口圧力：He 100 KPa, 測定波長：I 206.2 nm。ここで得られたクロマトグラムを図 2 に示す。各ピーク面積を、同一条件で分析したヨードホルム 10 ng/ $\mu$  l のピーク面積と比較し、ヨウ素の原子数と分子量で補正し、

ヨウ素系トリハロメタンの溶液中の濃度を検定した。ただし、CHBrClI と  $\text{CH}_2\text{I}_2$  は分離出来なかったため、CHBrClI のみは測定波長：Br 478.6 nm で測定し、プロモホルムの純品を希釈した溶液のピーク面積と比較して検定した。以上の結果より、本溶液の各濃度は  $\text{CHCl}_2\text{I}$  284 ng/ $\mu$  l, CHBrClI 64.5 ng/ $\mu$  l,  $\text{CHBr}_2\text{I}$  84.6 ng/ $\mu$  l,  $\text{CHClI}_2$  166 ng/ $\mu$  l,  $\text{CHBrI}_2$  25.7 ng/ $\mu$  l,  $\text{CHI}_3$  279 ng/ $\mu$  l とした。

## 2. 2 ヨウ素系トリハロメタンの抽出方法と GC/MS-SIM 測定条件

水道水中の濃度は極めて低いレベルと予測されるため、抽出して濃縮し、ECD より選択性が高い GC/MS-SIM 法で測定することにした。抽出溶媒を検討した結果、トルエンが良好な結果が得られた。純水 500 ml に合成し検定した前記の溶液 10  $\mu$  l を加えて標準水溶液を作った。全量を分液ロートに入れ、トルエン 10 ml を加えて振とう抽出した。抽出液のうち 8 ml を採取し回転式エバポレータで 0.4 ml まで 20 倍濃縮した。この抽出液 5  $\mu$  を GC/MS に導入して分析した。

GC/MS：日本電子 DX 303 HF, カラム：Ultra ALLOY-1 (30 m  $\times$  0.5 mm  $\times$  5  $\mu$  m), 80°C (5 min) -15°C/min- 180°C, He 10 ml/min。測定質量数は  $\text{CHCl}_2\text{I}$  210, CHBrClI 256,  $\text{CHBr}_2\text{I}$  173,  $\text{CHClI}_2$  175,  $\text{CHBrI}_2$  346,  $\text{CHI}_3$  394 とした。溶媒のトルエンがイオン源に入らないようセパレーターのシャッター開放の時間は 4 分 50 秒とした。この時間が長すぎると CH

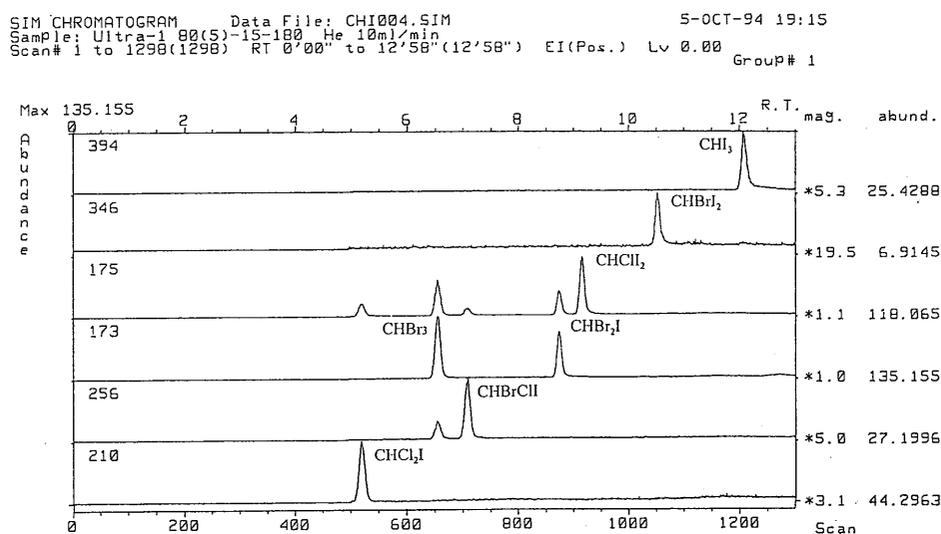


図 3 標準水溶液より抽出したヨウ素系トリハロメタンの GC/MS SIM クロマトグラム

水溶液濃度  $\text{CHCl}_2\text{I}$  5.7  $\mu\text{g}/\text{l}$ , CHBrClI 1.3  $\mu\text{g}/\text{l}$ ,  $\text{CHBr}_2\text{I}$  1.7  $\mu\text{g}/\text{l}$ ,  
 $\text{CHClI}_2$  3.3  $\mu\text{g}/\text{l}$ ,  $\text{CHBrI}_2$  0.5  $\mu\text{g}/\text{l}$ ,  $\text{CHI}_3$  5.6  $\mu\text{g}/\text{l}$

$\text{Cl}_2\text{I}$  が測定出来ない。図3に標準水溶液のトルエン抽出液のSIMクロマトグラムを示す。水道水の試料も同様に500mlをトルエンで抽出し濃縮して分析した。なおピークの定性が不確実な場合は2つ以上の質量数で測定しピーク高さを比較して確認した。

### 2. 3 塩素, 臭素系トリハロメタンのSPME法による測定

これまで塩素, 臭素系の4種のトリハロメタンはヘッドスペース法で測定してきた<sup>2)</sup>。前処理は容易で, GC/ECDで高感度に測定することが出来るが, 方法の制約上, 蒸気圧の低い  $\text{CHBr}_3$  の検出感度は他の成分と比べ低い。そこでカナダのウォータールー大学で開発され<sup>3)</sup>, そのユニットが市販されるようになったSPME (Solid Phase Micro Extraction) 法を試みた。SPMEのユニットは Supelco社製で, フェーズドシリカのファイバーは Polydimethyl siloxane (100  $\mu\text{m}$ ) がコーティングされているものを用いた。測定の基本条件を ppbレベルの4種のトリハロメタンを含む標準水溶液を分析して検討し, 次のような方法で分析することにした。7mlのガラス容器に試料水を上部まで入れ, 中央に針のおおる細い穴のあいたシリコンラバーの蓋をし, これを小型の超音波洗浄器 (SIBATA SU-25, 40 KHz) の水槽に入れ, 上部よりファイバーを垂直に挿入し, 室温で3分間超音波をかけて水相と固相の平衡状態を作った。ファイバーを針に格納し, 200°Cのキャピラリーカラム導入口に挿入し, ファイバーを下ろし吸着成分をカラムへ導入した。GC/ECD: Hewlett Packard 5840A, カラム: HP-5 (50m  $\times$  0.32mm  $\times$  1.05  $\mu\text{m}$ ), 50°C (1min) -10°C/min-100°C, キャリアーガス注入口圧力:  $\text{N}_2$ , 50 KPaとした。同一カラムでヘッドスペース法 (水30mlと $\text{N}_2$  30ml, 気相部0.5mlをスプリットモードで導入) で分析し, SPME法と比較した。SPME法の方がヘッドスペース法より, スプリットモードで  $\text{CHCl}_3$  は0.5倍,  $\text{CHBrCl}_2$  は1.4倍,  $\text{CHBrCl}_2$  は5倍,  $\text{CHBr}_3$  は13倍高いピーク面積が, またスプリットレスモード (2min) では  $\text{CHCl}_3$  は7倍,  $\text{CHBrCl}_2$  は35倍,  $\text{CHBrCl}_2$  は86倍,  $\text{CHBr}_3$  は180倍高いピーク面積が得られた。 $\text{CHBr}_3$  など高沸点成分の倍率が高い。前処理もヘッドスペース法より容易で, 短時間に終了する。そこでSPME法で試料を濃縮し, カラムにはスプリットレスで導入することにした。

### 3. 測定結果

試料は1994年の9月から12月にかけて, 各地の駅で

飲料用の水道水を1  $\ell$ びんに採取して分析した。測定結果を表1に示す。検体数は53で, そのうち千葉県を試料が27と多い。塩素, 臭素系トリハロメタンはすべての試料で検出されたが, ヨウ素系トリハロメタンは不検出の試料も多かった。検出限界は0.01  $\mu\text{g}/\ell$ である。表2に測定値を, 高い順に5番目までと, 中央値, 最低値を示す。塩素, 臭素系トリハロメタンは千葉県で特に高い値が測定され, 4種の合計値は9月には12検体中10検体, 12月には13検体中12検体で100  $\mu\text{g}/\ell$ をこえた。 $\text{CHCl}_3$ は12月の房総半島南部で特に高い値となった。臭素を含有する  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBr}_3$ は九十九里平野から房総半島南部にかけて高い値となった。特に,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBr}_3$ は九十九里平野で9月に極めて高く, また12月も高い値であった。

ヨウ素系トリハロメタンを成分別に見ると  $\text{CHCl}_2\text{I}$  が最も濃度レベルが高く, 53検体中44検体と大部分の試料から検出 (>0.01  $\mu\text{g}/\ell$ ) された。最高値は房総半島南部の館山で9月の3.3  $\mu\text{g}/\ell$ であった。なお, この水道の原水は地下水を使っている。次いで, 同じく9月の千葉県の勝浦, 市川で高い値であった。しかし同じ地点でも12月の値はかなり低かった。 $\text{CHCl}_2\text{I}$ の中央値は東京の0.10  $\mu\text{g}/\ell$ で,  $\text{CHCl}_3$ の1/100であった。神奈川県  $\text{CHCl}_2\text{I}$ の濃度も大体 $\text{CHCl}_3$ の1/100であった。

次に濃度レベルが高かったのは  $\text{CHBrCl}_2$ で, 多くの試料から検出された。最高値は9月の館山で3.0  $\mu\text{g}/\ell$ , 次いで勝浦, 上総一ノ宮など房総半島南部で高かった。中央値は茅ヶ崎で0.03  $\mu\text{g}/\ell$ であった。

$\text{CHBr}_2\text{I}$  と  $\text{CHCl}_2\text{I}$ も, 同じく九十九里平野から房総半島南部にかけて高かったが, 他の地域では不検出の地点が多かった。 $\text{CHCl}_2\text{I}$ と $\text{CHI}_3$ は, さらに濃度レベルが低く, 大部分の試料で不検出であった。

表1 水道水中のトリハロメタン測定結果(1994年)

単位:  $\mu\text{g}/\ell$   $< 0.01$   
 採水地: 各駅の飲料水

No.	採水地	月日	CHCl <sub>3</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	CHBr <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> I	CHBrClI	CHBr <sub>2</sub> I	CHClI <sub>2</sub>	CHBrI <sub>2</sub>	CHI <sub>3</sub>
1	横浜	9/19	39	10	4.5	19	0.26	0.02	—	—	—	—
2	市川	"	150	32	7.9	0.5	2.6	0.22	0.03	—	—	—
3	船橋	"	60	29	21	2.7	0.27	0.04	0.01	0.01	—	—
4	西千葉	"	33	40	37	4.5	0.11	0.08	0.03	—	—	—
5	東金	"	43	90	290	43	0.35	0.49	0.30	0.03	—	—
6	茂原	"	4.8	13	67	82	0.10	0.22	0.28	0.07	—	—
7	上総一ノ宮	"	9.4	28	170	210	0.03	0.49	0.88	0.05	0.07	—
8	外房大原	"	24	36	26	2.1	0.34	0.20	0.07	—	—	—
9	勝浦	"	72	56	24	3.0	2.7	0.72	0.10	0.07	—	—
10	安房小湊	"	27	9.2	0.8	0.4	0.56	0.06	—	0.03	—	—
11	鴨川	"	67	49	21	4.0	1.2	0.40	0.05	0.05	—	—
12	館山	"	34	36	74	30	3.3	3.0	1.1	0.24	0.04	0.01
13	内房保田	"	29	63	31	5.7	0.43	0.17	0.02	0.02	—	—
14	宇都宮	10/11	3.9	3.3	6.4	4.5	—	—	—	—	—	—
15	船橋	10/12	13	17	15	2.3	0.17	0.07	0.01	—	—	—
16	京成大久保	"	9.6	18	29	9.0	0.14	0.05	0.01	—	—	—
17	東京	"	9.8	15	13	2.0	0.10	0.10	0.01	—	—	—
18	品川	"	22	18	22	4.2	0.12	0.07	0.01	—	—	—
19	横浜	10/13	16	6.3	2.3	0.02	0.03	—	—	—	—	—
20	茅ヶ崎	"	12	6.3	3.1	0.1	0.14	0.03	—	—	—	—
21	大和	"	14	15	8.8	0.7	0.18	0.05	0.01	—	—	—
22	相模大野	"	14	14	7.8	0.7	0.19	0.04	—	0.03	—	0.05
23	本厚木	"	12	9.2	7.6	1.0	0.28	0.06	0.01	—	—	—
24	秦野	"	7.4	13	20	12	0.02	0.02	0.01	—	—	—
25	小田原	"	6.8	6.2	2.7	0.4	0.04	0.01	—	—	—	—
26	平塚	"	7.6	11	5.1	0.4	0.07	0.02	—	—	—	—
27	鎌倉	"	10	12	6.3	0.6	0.16	0.05	—	—	—	—
28	久里浜	"	23	10	5.5	0.5	0.18	0.03	—	—	—	—
29	南武線久地	"	3.1	5.4	26	59	—	0.01	0.09	—	—	—
30	武蔵小杉	"	9.0	10	7.3	3.5	—	0.02	—	—	—	—
31	川崎	"	7.8	8.0	3.2	0.3	0.07	0.01	—	—	—	—
32	大阪	10/26	28	8.4	13	0.5	0.69	0.15	0.02	0.04	—	0.01
33	和歌山	"	13	24	8.8	1.9	0.02	0.03	0.01	0.01	—	0.01
34	盛岡	11/16	2.7	4.9	2.8	0.3	0.02	0.01	—	—	—	—
35	仙台	11/17	16	19	45	20	—	—	—	—	—	—
36	新花巻	"	21	15	16	13	0.02	0.06	0.01	—	—	—
37	釜石	"	11	2.3	3.8	0.7	0.01	—	—	—	—	—
38	宮古	"	1.8	1.7	3.3	2.1	—	0.01	—	—	—	0.01
39	福島	"	23	0.6	19	10	0.13	0.04	—	—	—	0.01
40	横浜	12/5	18	4.7	1.2	0.09	0.01	—	—	—	—	—
41	市川	"	18	12	15	4.1	—	—	—	—	—	—
42	船橋	"	43	25	37	9.3	0.01	—	—	—	—	—
43	西千葉	"	47	26	29	7.5	0.01	—	—	—	—	—
44	東金	"	55	41	106	42	—	—	—	—	—	—
45	茂原	"	36	23	65	36	0.01	—	—	—	—	—
46	上総一ノ宮	"	29	39	110	52	—	—	—	0.01	0.02	—
47	外房大原	"	108	30	12	0.5	0.01	—	—	—	—	—
48	外房御宿	"	155	36	13	0.6	0.02	—	—	—	0.01	—
49	勝浦	"	80	63	111	31	—	—	—	—	—	—
50	安房小湊	"	143	38	12	0.5	0.05	—	—	—	—	—
51	鴨川	"	136	43	17	0.6	0.23	0.08	—	0.03	—	—
52	館山	"	151	57	33	2.3	0.52	0.14	0.03	0.01	—	—
53	内房保田	"	94	55	42	3.9	0.12	0.10	0.01	0.07	—	0.01

表2 水道水中のトリハロメタン高濃度測定例

単位:  $\mu\text{g}/\ell$  <0.01  
( ): 採水した月 1994年

順位	CHCl <sub>3</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	CHBr <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> I	CHBrClI	CHBr <sub>2</sub> I	CHClI <sub>2</sub>	CHBrI <sub>2</sub>	CHI <sub>3</sub>
1 最高値	外房御宿	東金	東金	上総一ノ宮	館山	館山	館山	館山	上総一ノ宮	相模大野
	155 (12)	90 (9)	290 (9)	210 (9)	3.3 (9)	3.0 (9)	1.1 (9)	0.24 (9)	0.07 (9)	0.05 (10)
2	館山	内房保田	上総一ノ宮	茂原	勝浦	勝浦	上総一ノ宮	勝浦	館山	館山
	151 (12)	63 (9)	170 (9)	82 (9)	2.7 (9)	0.72 (9)	0.88 (9)	0.07 (9)	0.04 (9)	0.01 (10)
3	市川	勝浦	勝浦	南武線久地	市川	上総一ノ宮	東金	東金	上総一ノ宮	大阪
	150 (9)	63 (12)	111 (12)	59 (10)	2.6 (9)	0.49 (9)	0.30 (9)	0.07 (9)	0.02 (12)	0.01 (10)
4	安房小湊	館山	上総一ノ宮	上総一ノ宮	大阪	東金	茂原	上総一ノ宮	外房御宿	和歌山
	143 (12)	57 (12)	110 (12)	52 (12)	0.69 (10)	0.49 (9)	0.28 (9)	0.05 (9)	0.01 (12)	0.01 (10)
5	鴨川	勝浦	東金	東金	安房小湊	市川	勝浦	鴨川		宮古
	136 (12)	56 (9)	106 (12)	43 (12)	0.56 (9)	0.22 (9)	0.10 (9)	0.05 (9)	-	0.01 (10)
27 中央値	品川	船橋	船橋	船橋	東京	茅ヶ崎				
	22 (10)	17 (10)	15 (10)	2.7 (10)	0.10 (10)	0.03 (10)	-	-	-	-
53 最低値	宮古	福島	安房小湊	横浜						
	1.8 (10)	0.6 (11)	0.8 (9)	0.02 (10)	-	-	-	-	-	-

#### 4. まとめ

水道水中のヨウ素系トリハロメタンを、標準試料を合成し、測定方法を開発した。塩素、臭素系トリハロメタンについても従来のヘッドスペース法に変わる新しい方法としてSPME法を検討し、より高い検出感度を得ることができた。各地の水道水を調べた結果、ヨウ素系トリハロメタンではCHCl<sub>2</sub>IとCHBrClIが大部分の試料から検出された。しかし、塩素、臭素系トリハロメタンに比べ、濃度レベルは低かった。その他の成分はさらに低く不検出の試料が多かった。地域的に見ると九十九里平野から房総半島南部にかけて、すべてのトリハロメタンの濃度が高かった。この地域では地下に天然ガス層が存在し、地下水は塩水、有機質を多く含むことになる。半島のため大きな河川もなく、地下水を原水として使う場合が多い。原水には、臭素とヨウ素イオンの含有量も比較的多く、塩素殺菌によって、これらの元素を含むトリハロメタンが多く生成されたと考えられる。

#### 文献

- 1) 丹保憲仁 編著: 水道とトリハロメタン, 技報堂出版, 2-3 (1983)
- 2) 加藤龍夫・花井義道・植田 博: 首都圏と周辺の水道水中のハロカーボン類の地域分布, 横浜国大環境研紀要, 11, 37-46 (1984)
- 3) Catherine L. Arthur, Lisa M. Killam, Safa Motlagh, Megan Lim, David W. Potter, and Janusz Pawliszyn: Analysis of Substituted Benzene Compounds in Groundwater Using Solid-Phase Microextraction, Environ. Sci. Technol., 26, 979-983 (1992)