

芳香族アミン系エポキシ樹脂硬化剤の塩素処理による反応生成物の検討

富士栄 聡子, 高橋 保雄, 保坂 三継, 矢口 久美子

芳香族アミン系エポキシ樹脂硬化剤の塩素処理による反応生成物の検討

富士栄 聡子*, 高橋 保雄^{2*}, 保坂 三継^{3*}, 矢口 久美子*

老朽化した水道水配管の更生法としてエポキシ樹脂塗料が使用されるが、この塗料の硬化剤として芳香族アミン化合物の1つ4,4'-メチレンジアニリン (MDA) が使用されてきた。MDA はIARC (国際癌研究機構) の分類でグループ2Bとして位置づけられ、更正養生時間が短く乾燥不十分である場合、MDAが水道水中に溶出する可能性がある。このため、MDA及びMDAと同様に硬化剤として用いられる芳香族アミン化合物である4,4'-エチレンジアニリン (EDA) について、残留塩素との反応による反応生成物の同定確認を行い、水道水中における溶出の確認方法を検討した。

その結果、MDA、EDAは反応する有効塩素濃度の違いにより様々な反応生成物が認められた。有効塩素とMDAまたはEDA濃度のモル比3~1000において同定できた化合物は、*p*-ベンゾキノン、2,4-ジクロロアニリン及び2,4,6-トリクロロアニリン、推定できた化合物はモル比5において最大ピークである*p*-アミノベンジルクロライドであった。これらより、MDA、EDAの他、これらの化合物を測定することにより、MDA、EDAの水道水中への溶出を推測できる1つの指標とすることができると考えられた。

キーワード: メチレンジアニリン, エチレンジアニリン, エポキシ樹脂硬化剤, 塩素処理, 2,4-ジクロロアニリン, 2,4,6-トリクロロアニリン, *p*-アミノベンジルクロライド

はじめに

1975年頃より、老朽化したビル、アパートにおける水道給水管の赤水対策として、エポキシ樹脂塗料を用いた低廉な水道給水管の更正法が用いられてきた。更生後、居住者への給水を速やかに再開することが望ましく、養生時間を短縮する目的でエポキシ樹脂塗料に硬化剤が用いられた。硬化剤としては種々のポリアミン類が使用され、中でも芳香族アミノ化合物、特に当時毒性が認識されていなかった¹⁾図1に示す化合物4,4'-メチレンジアニリン (以下MDAと略す) が汎用された。しかしMDAは、1986年にはIARC (国際癌研究機構) の分類でグループ2B (ヒトに対して発がん性を示す可能性がある物質) として位置づけられ²⁾、現在では硬化剤としては芳香族アミノ化合物に代わって脂肪族アミノ化合物が主流となりつつある。

と、MDA及び水道水中の残留塩素とMDAの反応生成物が溶出する可能性があり³⁾、飲料水への溶出が考えられる。

これまでのMDAに関する報告では、MDAは容易に残留塩素と反応してMDA反応生成物を生成するという記述はあったものの^{4,5)}、生成するMDA反応生成物の構造解析は不十分であった。そこで、MDA、MDAと同様に硬化剤として用いられる芳香族アミノ化合物である4,4'-エチレンジアニリン (以下EDAと略す)、及びそれらの塩素反応による反応生成物の同定確認を行い、水道水中におけるMDA及びEDAの溶出の確認方法を検討したので報告する。

実験方法

1. 試薬及び分析装置

1) 試薬

標準液として、MDA (特級, 和光純薬), EDA (特級, 関東化学), *p*-ベンゾキノン, 2,4-ジクロロアニリン, 2,4,6-トリクロロアニリン (一級, 和光純薬) をメタノールに溶解して調製した。

中性緩衝液として、リン酸一水素二ナトリウム 70.98 g 及びリン酸二水素一カリウム 68.045 g (特級, 和光純薬) を蒸留水1Lに溶解し、pHを7.0に調製した。

他に次の試薬を用いた。

水酸化ナトリウム, チオ硫酸ナトリウム (特級, 和光純薬)。

次亜塩素酸ナトリウム (化学用, 和光純薬)。

無水硫酸ナトリウム (残留農薬試験用, 和光純薬)。

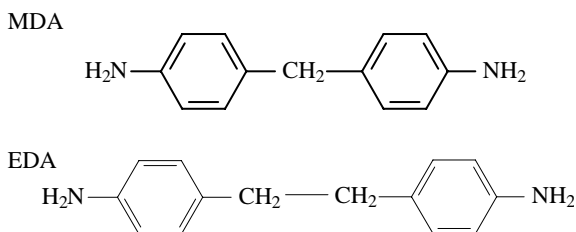


図1. MDA及びEDAの構造式

配管更正した際、更正養生時間が短く乾燥不十分である

* 東京都健康安全研究センター環境保健部水質・環境研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^{2*} 元東京都健康安全研究センター環境保健部水質研究科

^{3*} 東京都健康安全研究センター微生物部病原細菌研究科

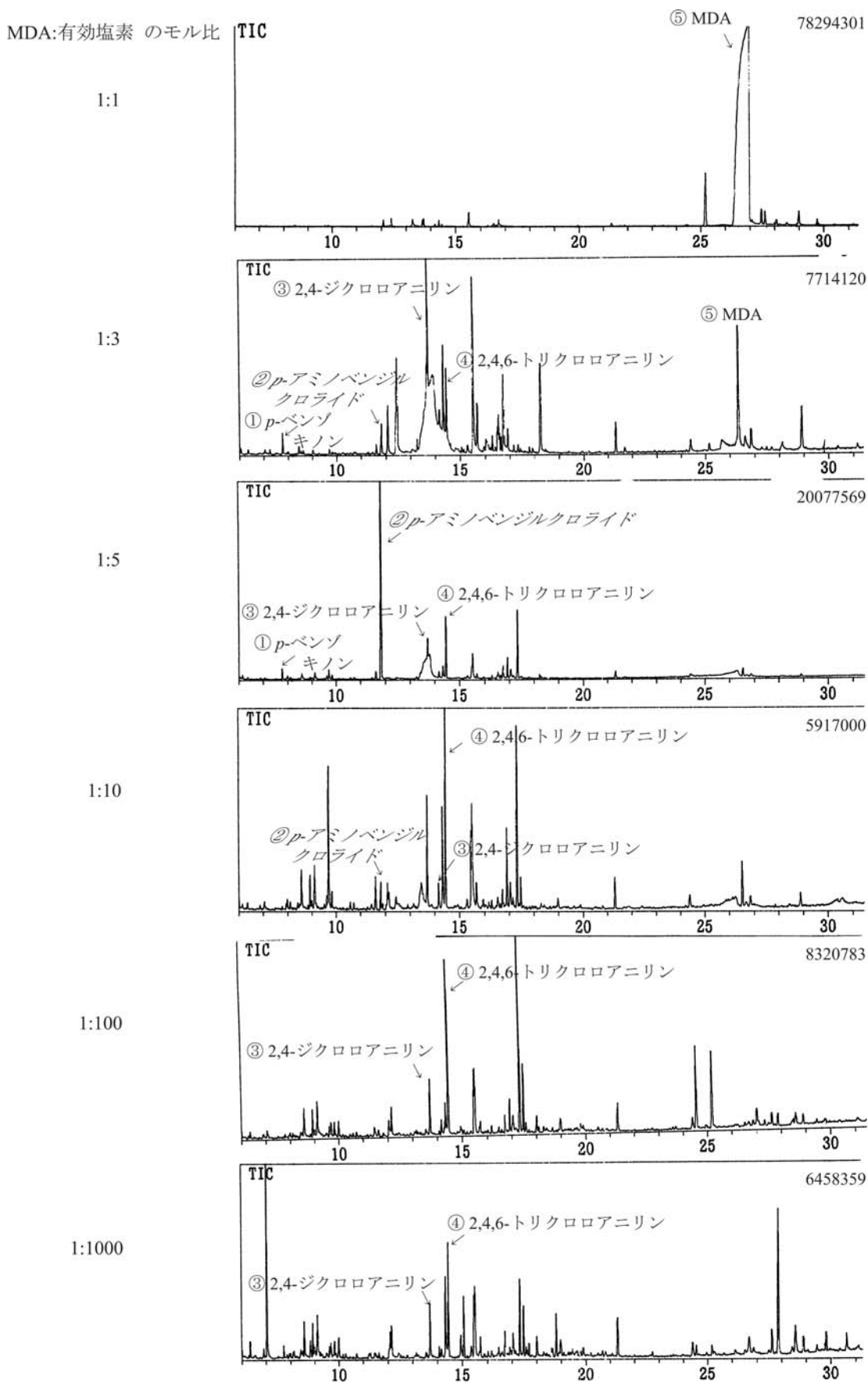


図2. 異なる有効塩素濃度におけるMDAと塩素の反応生成物のTIC
塩素との接触時間：1時間

①③④⑤は同定した化合物，②のイタリックは推定した化合物

アセトン, メタノール, ジクロロメタン (残留農薬・PCB 試験用, 関東化学)。

2) 分析装置

(1) ガスクロマトグラフ (GC) GC-17A (島津)

(2) 質量分析計 (MS) QP5050 (島津)

2. 分析条件及び分析方法

1) GC/MS分析条件

カラム SPB-35 30 m×0.25 mmφ×膜厚 0.25 μm

注入口温度 250°C, 注入量 3 μl

注入方法 スプリットレス (パージオフ 1 min)

カラム圧力 195 kPa (1 min) ~250 kPa/min~80 kPa~8 kPa/min~200 kPa~5 kPa/min~270 kPa (9.54 min)

カラム温度 40°C (1 min) ~10°C/min~200°C~5°C/min ~270°C (9 min)

イオン源温度 270°C, イオン化電圧 70 eV

2) 実験操作

中性緩衝液50 mLにMDAまたはEDAを2 mgを加え, MDAまたはEDAに対して有効塩素モル比が1, 3, 5, 10, 50, 100, 500, 1000倍になるよう各々次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え, 攪拌した。一定時間放置後, 残留塩素とほぼ等量のチオ硫酸ナトリウムを加え, 残留塩素を除去した。その後pHを7.0に調整し, ジクロロメタン(30 mL×2回)で抽出を行った。抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後, ロータリーエバポレーターと窒素吹き付けで0.5 mLに濃縮し, GC/MSで測定した。

結果及び考察

1. MDAと塩素との反応時間の検討

MDAに対し有効塩素のモル比が5となるよう次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し, 反応時間を30分, 1時間, 4時間, 24時間と変えて検討した結果, TICにおける反応生成物のパターンに変化は見られなかった。このため, 反応時間は1時間とした。

2. MDAと塩素との反応生成物の検討

1時間反応後の残留塩素は, MDAに対し有効塩素のモル比が5までは残存が認められなかったが, 10以上では残存していた。

MDAに対し有効塩素のモル比が1~1000となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し, 1時間反応させた結果のTICを図2に示した。

MDAに対し有効塩素のモル比が1で認められたピークは主としてMDAであり, このモル比では未反応のMDAが存在していた。有効塩素がモル比3になると, MDAは残存するものの代わって多くのピークが認められた。このうち標準品より同定できた主な化合物は, ①*p*-ベンゾキノン, ③2,4-ジクロロアニリン, ④2,4,6-トリクロロアニリンの3化合物であった。さらにモル比が5の場合は, MDAは消失し, MDAは全て他の反応生成物となっている。同定できた主な反応生成物はモル比3の場合と同じく, ①*p*-ベンゾキノン, ③2,4-ジクロロアニリン, ④2,4,6-トリクロロアニリンであ

った。しかしモル比5における主要ピーク②は図3に示すスペクトルの化合物であり, この化合物はこのスペクトルとMDAの構造式から*p*-アミノベンジルクロライドであると推測された。

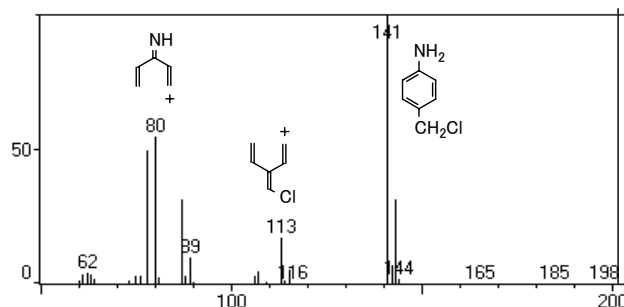


図3. MDA との反応生成物②のスペクトル

MDAと有効塩素のモル比が10になると, モル比5で主要ピークであった*p*-アミノベンジルクロライドは減少し, ④2,4,6-トリクロロアニリンが主要ピークになっている。他にも新たなピークが認められたが, ③2,4-ジクロロアニリン, ②*p*-アミノベンジルクロライド以外は同定, 推定できなかった。

さらに, MDAに対し有効塩素のモル比を100~1000で反応させた場合, *p*-アミノベンジルクロライドは完全に消失し, 新しい他のピークが認められた。しかし, 標準品より同定できた化合物は, ③2,4-ジクロロアニリン, ④2,4,6-トリクロロアニリンのみであった。このように, MDAに対する有効塩素モル比が上がるにしたがい様々なピークが出現するのは, 塩素化, 酸化, 分解などの反応が進み, 種々の反応生成物が生成されるからであると考えられる。

水道水中のMDAと有効塩素のモル比は, 同一給水系の水道水中の残留塩素濃度と更正処理を施した配管から溶出したMDA濃度によって決まるため, モル比がいくつかになるかは状況によって異なる。目安として, 水道水中の平均的な残留塩素濃度である0.5~0.8 mg/Lに対しMDA1 mg/Lは, 有効塩素モル比3~5に相当する。

MDAと有効塩素のモル比3まではMDAは残存するもののモル比5以上では消失していること, 及びモル比5以下では反応後の残留塩素が認められなかったことから, MDAは5倍のモル濃度の有効塩素により, 完全に他の化合物に変化するものと考えられた。このため, 残留塩素が認められる状況下においてMDAの溶出を推察するためには, MDAの測定のみでは不十分であり, MDAと有効塩素との反応生成物も測定することが必要である。反応生成物の1つである*p*-アミノベンジルクロライドはモル比5における主要ピークであり, 環境水中から検出の報告はみられない。このため, この化合物を測定することは有用であると考えられる。しかし*p*-アミノベンジルクロライドはモル比5付近では認められたが, さらに高濃度の有効塩素との反応では消失してしまうため, 別の反応生成物も同時に測定する必要がある。この点, 2,4-ジクロロアニリン, 2,4,6-トリクロロアニリン

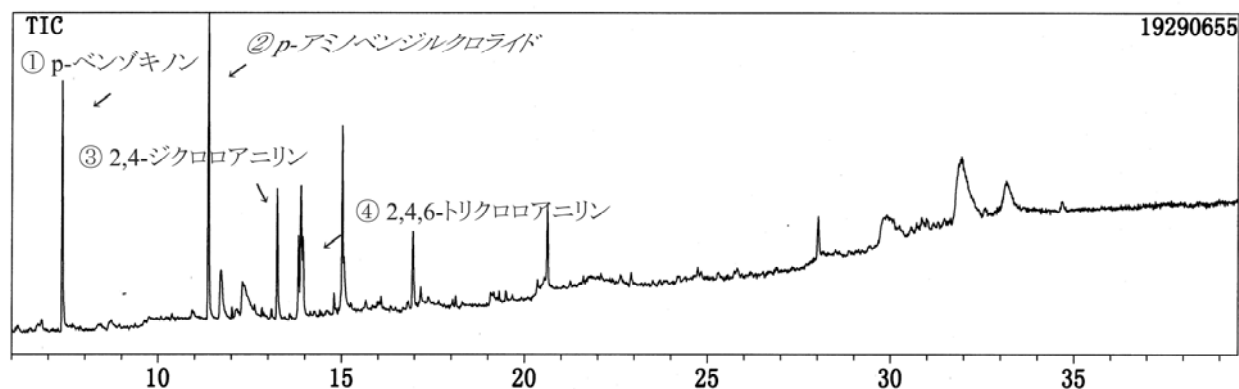


図4. EDAに対し有効塩素のモル比が5における反応生成物のTIC
 塩素との接触時間：1時間
 ①③④は同定した化合物，②のイタリックは推定した化合物

はモル比が上がっても依然として出現しており，これらの化合物の測定には意義がある。ただし，クロロアニリン類，ジクロロアニリン類は環境省による水環境保全に向けた取り組みのための要調査項目に選定されており，水環境中から検出される可能性がある。また，残留塩素との反応により

-クロロアニリンより2,4-ジクロロアニリンが，2,4-ジクロロアニリンより2,4,6-トリクロロアニリンが生成される。このため，2,4-ジクロロアニリン，2,4,6-トリクロロアニリンが検出された場合は，配管の更正処理を施していない同一給水系の水道水も測定し，これらの化合物が検出されないことを確かめる必要がある。

3. EDAと塩素との反応生成物の検討

EDAと塩素との反応生成物は，反応させた有効塩素濃度により異なり，MDAと同様の傾向を示した。一例として，EDAに対し，有効塩素モル比5で反応させた結果のTICを図4に示す。

EDAはモル比3までは検出されるものの，モル比5以降では検出されず，代わりに他の反応生成物のピークが認められた。モル比5における最大ピークはMDAの場合と同じく，*p*-アミノベンジルクロライドであり，同定できた他の化合物は

-ベンゾキノン，2,4-ジクロロアニリン，2,4,6-トリクロロアニリンであった。さらにモル比が大きくなると

-アミノベンジルクロライドは消失し，2,4-ジクロロアニリン，2,4,6-トリクロロアニリンが同定できた。

EDAと塩素との反応生成物も，有効塩素とのモル比の違いによりMDAと同様の傾向を示し，同定，推測できた反応生成物のうち多くがMDAと共通する化合物であった。

ま と め

老朽化した水道水配管の更生の際用いられた，エポキシ樹脂塗料の硬化剤であるMDA及びEDAと残留塩素との反応生成物の検討を行った。

その結果，MDA，EDAに対する有効塩素モル比の違いに

より様々な反応生成物が認められた。MDA，EDAは有効塩素とのモル比が1で検出されるものの，モル比が大きくなると次第に消失し，モル比5以上では検出されなかった。このことより，モル比5以上においては，MDA，EDAに代え，他の反応生成物を測定する必要があることがわかった。

モル比5における最大ピークは

-アミノベンジルクロライドと推定され，この化合物を測定することは，有用であると考えられた。しかし，*p*-アミノベンジルクロライドはモル比5付近でのみ確認される化合物であり，さらにモル比が大きくなった場合は検出されない。このため，モル比3～1000で検出される，2,4-ジクロロアニリン及び2,4,6-トリクロロアニリンも反応生成物の指標とすることが望ましい。ただし，クロロアニリン類，ジクロロアニリン類は水環境中から検出される可能性があること，これらの化合物は残留塩素との反応により2,4-ジクロロアニリンや2,4,6-トリクロロアニリンを生成することを考えあわせ，2,4-ジクロロアニリン，2,4,6-トリクロロアニリンが検出された場合は，配管を更正しない水道水も測定し，これらの化合物が検出されないことを確かめる必要があるといえる。

文 献

- 1) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man, International Agency for Research on Cancer, 4, 79-85, 1974.
- 2) Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man, International Agency for Research on Cancer, 39, 349-365, 1986.
- 3) 水ハンドブック，水ハンドブック編集委員会編，441-443，2003，丸善株式会社，東京。
- 4) Y. Tsuchiya, *Wat. Sci. Tech.*, **30**, 153-159, 1994.
- 5) 上水試験方法2001年版—追補版，143-148，日本水道協会，2006，東京。

Examination of the Reaction Products by the Chlorination of Epoxy Resin Hardener Using the Aromatic Amine System

Satoko FUJIE*, Yasuo TAKAHASHI*, Mitsugu HOSAKA* and Kumiko YAGUCHI*

Epoxy resin is used to repair old water distribution pipes. To cure the resin, 4,4'-methylenedianiline (MDA), an aromatic amine, is used as a hardener. When the drying time during repairs is too short, MDA and the reaction products of MDA and chlorine may dissolve into tap water. Therefore, we investigated chemicals that were produced by the reaction of MDA or 4,4'-ethylenedianiline (EDA), a hardener similar to MDA, and residual chlorine, and we also tried to establish a method for the examination of those chemicals in tap water.

We found that both MDA and EDA could produce various chemicals by reaction with residual chlorine at various concentrations. The chemicals identified with a molar ratio of 3 to 1,000 to residual chlorine and either MDA or EDA were *p*-benzoquinone, 2,4-dichloroaniline, 2,4,6-trichloroaniline. *P*-aminobenzyl chloride was also identified as a possible reaction chemical produced maximally at the molar ratio of 5. We conclude that detection of these chemicals in tap water is an effective method of confirming the dissolution of MDA and EDA.

Keywords: 4,4'-methylenedianiline (MDA), 4,4'-ethylenedianiline (EDA), epoxy resin hardener, chlorination, 2,4-dichloroaniline, 2,4,6-trichloroaniline, *p*-aminobenzyl chloride

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan