

図-30 有機物関連項目と3日後の総トリハロメタン及び総ハロ酢酸の関係

図-31にハロ酢酸とトリハロメタンの関係を示す。ハロ酢酸9物質とトリハロメタン4物質について解析し、高い相関が認められたのは、総トリハロメタンと総ハロ酢酸、総トリハロメタンとHAA5、プロモホルムとジプロモ酢酸であった。特に、プロモホルムとジプロモ酢酸との相関係数は0.86と非常に高い相関があった。一般的に高い相関がみられることが多いクロロホルムとジクロロ酢酸については、相関係数0.25と、相関は認められなかった。

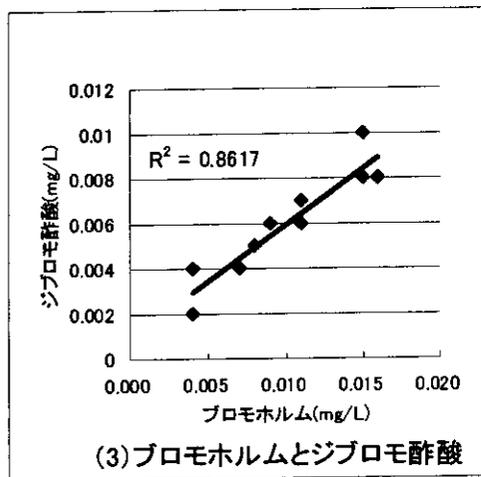
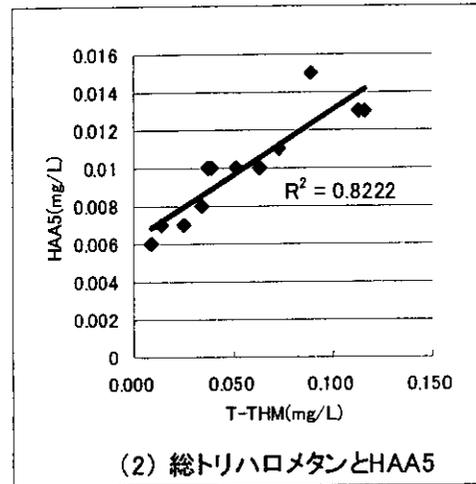
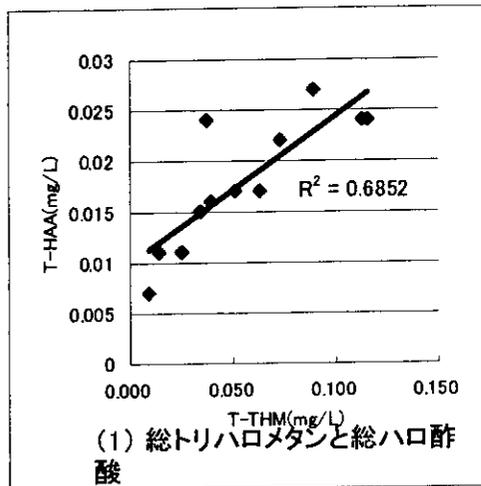


図-31 トリハロメタンとハロ酢酸の関係

図-32 に 72 時間後のトリハロメタン及びハロ酢酸濃度と有機物関連項目（過マンガン酸カリウム消費量、E260、DOC）の関係を示す。トリハロメタンとハロ酢酸は各項目について同じような傾向を示し、相関係数は過マンガン酸カリウム消費量が 0.7 程度、E260 と DOC については、過マンガン酸カリウム消費量よりも相関係数は若干低く、0.6 程度であった。

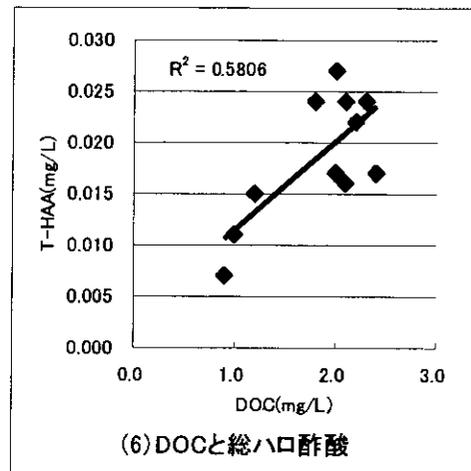
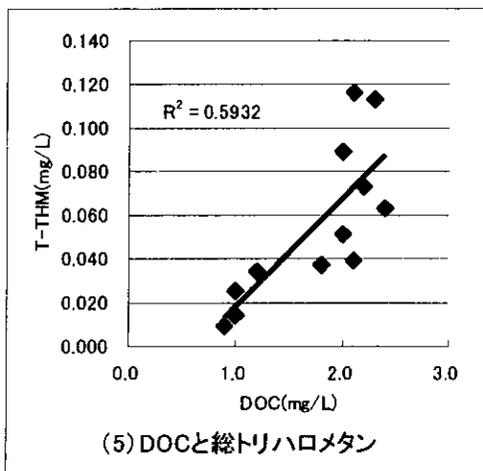
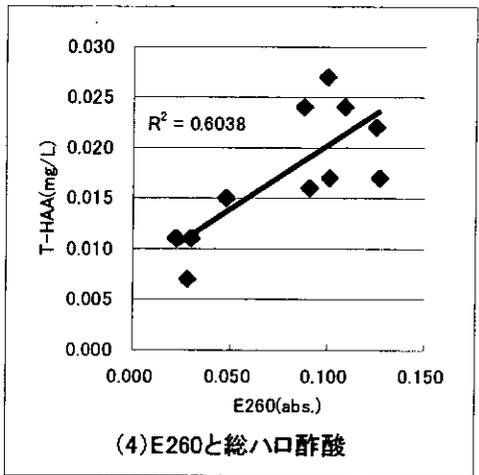
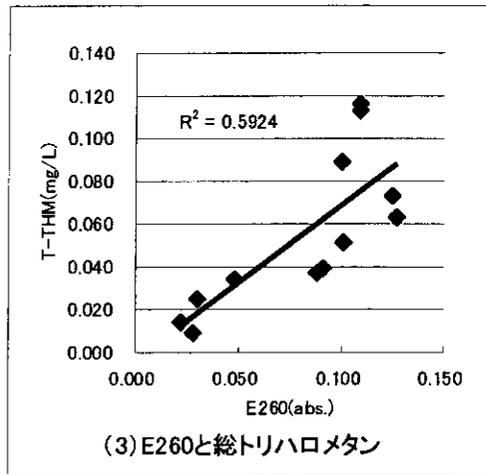
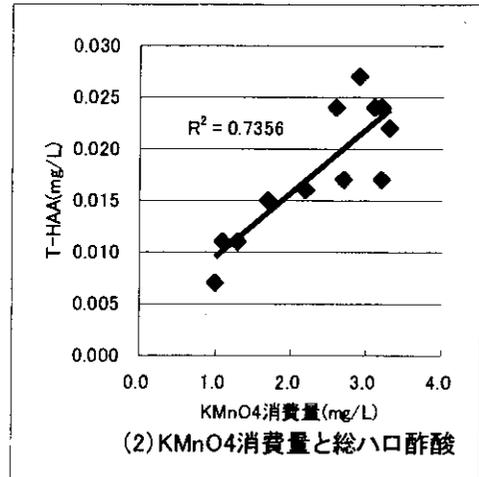
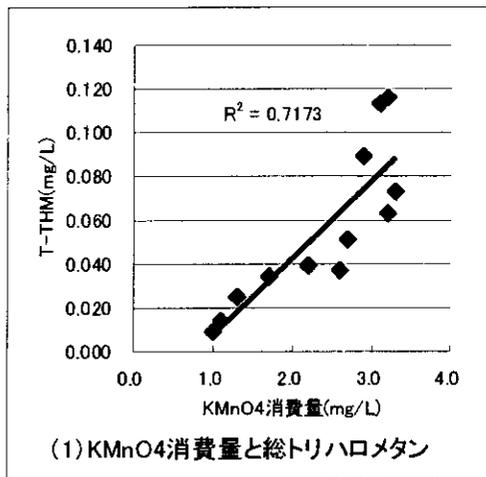


図-32 有機物関連項目と3日後の総トリハロメタン及び総ハロ酢酸の関係

## (2) オゾン・生物活性炭処理

沖縄県企業局の事例を示す。高度浄水施設である北谷浄水場における各処理過程でのハロ酢酸の生成能調査を、平成12年6月、9月及び12月の3回行った。北谷浄水場のフローを図-33、調査時の北谷浄水場原水の水質測定結果（トリハロメタン生成能を含む）を表-15に示す。また、各処理過程でのハロ酢酸生成能を表-16に示す。

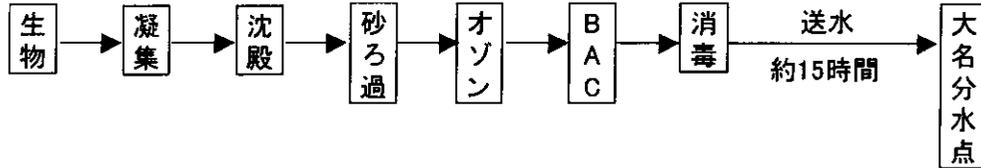


図-33 北谷浄水場の処理フロー

表-15 調査時における原水の水質測定結果

	水温 (°C)	濁度 (度)	色度 (度)	pH	導電率 ( $\mu$ S/cm)
平成12年6月	28.2	6.8	6	7.7	435
平成12年9月	25.8	5.3	2	7.3	382
平成12年12月	21.0	6.9	3	7.5	314
平均	25.0	6.3	4	7.5	377

THM生成能	総THM ( $\mu$ g/l)	クロホルム ( $\mu$ g/l)	ジブロクロロメタン ( $\mu$ g/l)	ブロモジクロロメタン ( $\mu$ g/l)	ブロモホルム ( $\mu$ g/l)
平成12年6月	56	12	20	19	5
平成12年9月	43	9	16	14	4
平成12年12月	40	10	13	14	3
平均	46	10	16	16	4

表-16 各処理過程毎のハロ酢酸生成能

平成12年6月 単位:  $\mu$ g/l

	原水	生物	沈殿	ろ過	オゾン	活性炭
5成分合計	25.3	19.6	11.8	9.1	5.4	2.8
CAA	1.1	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
DCAA	8.4	6.7	3.8	2.6	1.6	<1.0
TCAA	12.9	8.7	4.3	2.6	1.1	<1.0
BAA	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
DBAA	2.2	2.8	2.5	2.6	1.4	1.2

平成12年9月 単位:  $\mu$ g/l

	原水	生物	沈殿	ろ過	オゾン	活性炭
5成分合計	15.4	14.1	9.6	8.3	4.7	3.2
CAA	1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
DCAA	4.9	4.3	2.7	2.3	1.2	<1.0
TCAA	6.0	4.9	2.7	2.3	<1.0	<1.0
BAA	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
DBAA	2.8	3.2	2.9	2.6	1.7	1.2

平成12年12月 単位:  $\mu$ g/l

	原水	生物	沈殿	ろ過	オゾン	活性炭
5成分合計	16.7	14.7	7.6	5.6	4.4	3.0
CAA	<1.0	1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
DCAA	5.9	5.1	2.1	1.4	1.1	<1.0
TCAA	7.6	6.4	3.0	2.2	1.4	1.2
BAA	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
DBAA	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0	<1.0

平均 単位:  $\mu$ g/l

	原水	生物	沈殿	ろ過	オゾン	活性炭
5成分合計	19.1	16.1	9.7	7.7	4.8	3.0
CAA	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
DCAA	6.4	5.4	2.9	2.1	1.3	<1.0
TCAA	8.8	6.7	3.3	2.4	1.1	<1.0
BAA	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
DBAA	2.3	2.5	2.3	2.1	1.4	1.1

3 回の調査の結果、各調査間の除去率等に大きな差異がみられないため、平均値をもとに除去率等について考察する。高度処理施設を付加する北谷浄水場における各処理過程でのハロ酢酸生成能を図-34 に示す。この結果、ハロ酢酸生成能は、各処理過程毎に減少した。ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の減少の割合は大きく、プロモ酢酸、ジプロモ酢酸の減少の割合は小さい傾向がみられた。

各処理過程毎及び累積のハロ酢酸 5 成分合計の除去率を図-35 に示す。沈澱で 35%以上の除去率を示し、ろ過処理後には約 60%、高度処理後には約 85%が処理された。

濃度が定量下限値の 1.0ug/L 以上であったジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸及びジプロモ酢酸の 3 成分について、各成分毎の各処理過程毎及び累積の除去率を図-36 に示す。ジクロロ酢酸では、沈澱、生物活性炭処理で 50%弱、オゾン処理で 40%弱の除去率を示し、ろ過処理後には 70%弱、高度処理後には 90%が除去された。トリクロロ酢酸では、沈澱、オゾン処理で 50%強、ろ過、生物活性炭処理で 30%弱の除去率を示し、ろ過処理後には 70%強、高度処理後には約 90%が除去された。ジプロモ酢酸では、6 月と 9 月の 2 回の調査で生物処理後に増加する現象がみられた。各除去率は、沈澱、ろ過処理で 10%以下、オゾン処理で約 35%であった。ろ過処理後には約 6%、高度処理後には約 53%が除去された。これらの結果、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸のクロロ系酢酸に比較し、ジプロモ酢酸では浄水処理による低減効果が低い傾向が示された。

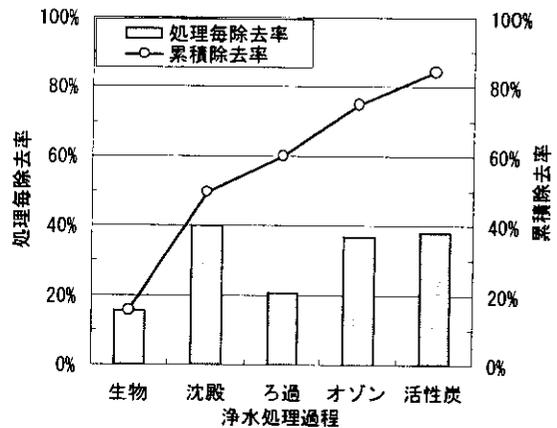
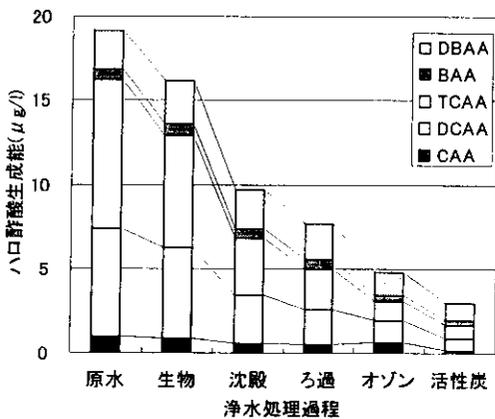


図-34 北谷浄水場における各処理過程毎のハロ酢酸生成能

図-35 北谷浄水場における各処理過程毎の除去率及び累積除去率(ハロ酢酸 5 成分合計)

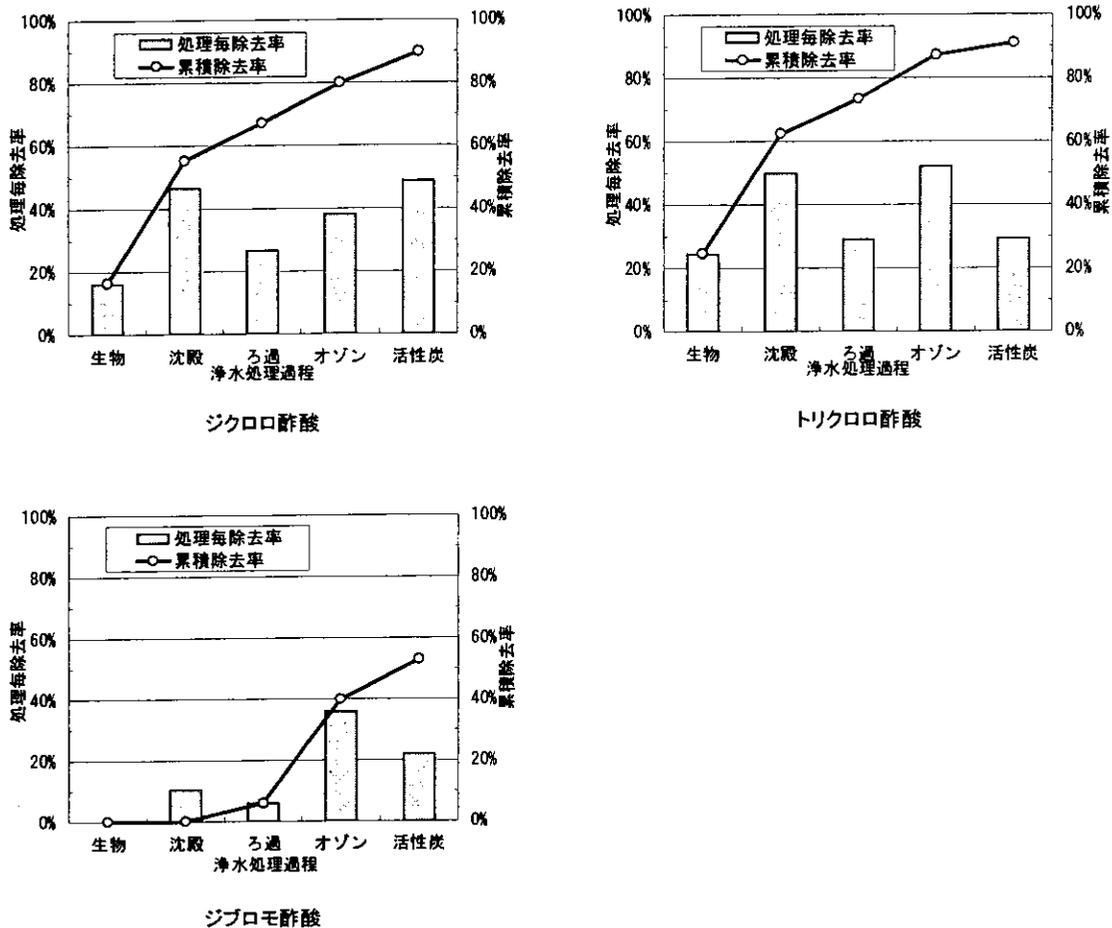


図-36 各成分の各処理過程毎の除去率及び累積除去率

阪神水道企業団の事例を示す。図-37 に猪名川浄水場高度浄水施設（中オゾン・BAC流動層システム:凝集沈殿/オゾン/BAC/凝集/砂ろ過）における消毒副生成物前駆物質の挙動を示す。

トリハロメタン前駆物質は凝集沈殿、オゾン、活性炭処理により大幅に低減できている。トリハロメタン個々では、クロロホルムは前述のように低減されるが、臭素系トリハロメタン、特にジブロモクロロメタン生成能はオゾンにより生成能が増加する。このためにトリハロメタンとしてはオゾン処理での除去性は低くなっている。

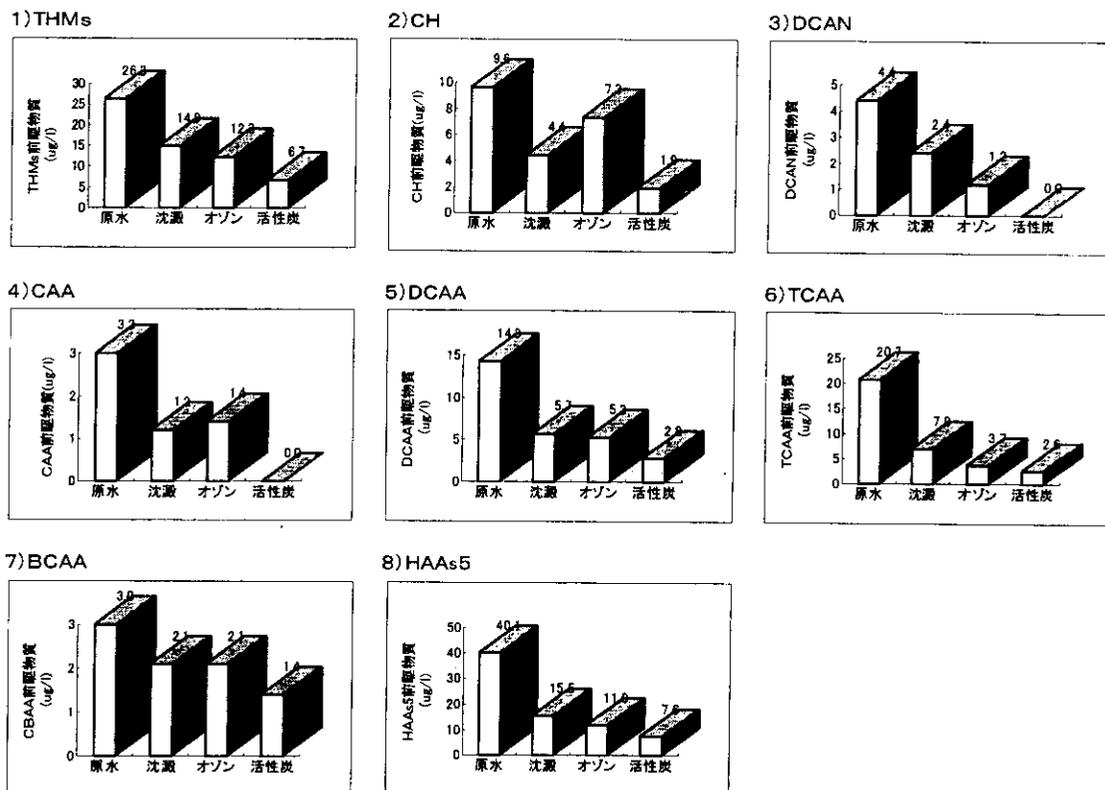
ジクロロアセトニトリル、トリクロロ酢酸の各前駆物質は凝集沈殿、オゾン、活性炭処理により大幅に低減できていた。

抱水クロラール、クロロ酢酸の各前駆物質は凝集沈殿と活性炭処理で低減できているが、オゾン処理では抱水クロラールが対沈殿水比1.7倍、クロロ酢酸も同比1.2倍に増加した。

ジクロロ酢酸、プロモクロロ酢酸の前駆物質は凝集沈殿と活性炭処理で低減できているが、オゾン処理での低減はあまりみられなかった。

プロモ酢酸及びジプロモ酢酸の前駆物質は図中には示さなかったが、凝集沈殿で若干減少はするが原水濃度とあまり変わらず、オゾン、生物活性炭処理をとおしても変化は見られなかった。

ハロ酢酸 5 物質はトリハロメタン前駆物質と同様に、凝集沈澱から活性炭までの処理全般を通して低減できていた。



図－ 37 高度浄水処理過程でのDBPs前駆物質の挙動

表－ 17 に高度浄水処理過程での消毒副生成物前駆物質の平均除去率を示す。

高度浄水処理では、プロモ酢酸等の臭素系の前駆物質は除去されにくい傾向にあるが、従来処理浄水で比較的生成濃度が高いトリハロメタン、抱水クロラール及びジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の各前駆物質は、凝集沈澱から活性炭処理までの処理全体で原水の 80% 近くを除去することができていた。オゾン・生物活性炭による高度浄水処理は、トリハロメタン及びハロ酢酸等の消毒副生成物前駆物質の除去・低減化に有効であることを示している。

表－ 17 高度浄水処理過程におけるDBPs前駆物質の除去率 (%)

	THMs	CH	DCAN	CAA	DCAA	TCAA	BAA	DBAA	BCAA	HAAs5
凝集沈澱	43	54	46	64	60	66	—	—	30	61
オゾン	17	0	50	0	7	47	—	—	0	23
活性炭	46	40	100	100	89	30	—	—	33	36
処理全体	75	80	100	100	80	87	—	—	53	81

大阪府水道部の事例を示す。図－ 38 は大阪府の実証プラント実験により得た高度浄水処理によるジクロロ酢酸生成能の処理性である(平成 5 年 3 月から 8 年 11 月までの全データの平均値)。従来処理浄水のジクロロ酢酸生成能は 17ug/L であるのに対して、高度浄水処理水のそれは 4ug/L であった。平成 10 年 7 月以降の高度浄水処理全面稼働後の検出

実態にも見たように、DCAA は高度浄水処理により極めて良好に除去されることが指摘できる。

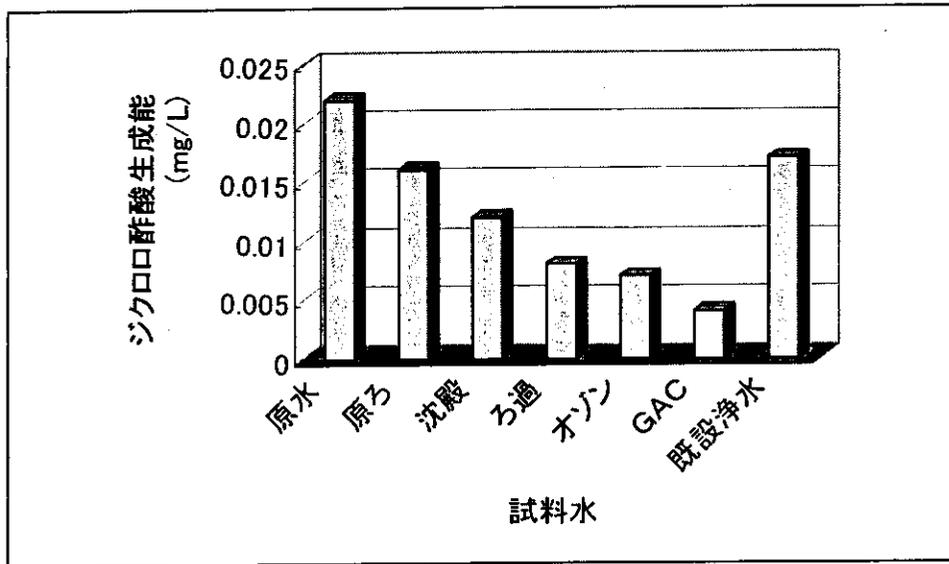


図-38 高度浄水処理によるジクロロ酢酸生成能の除去 (実証プラント実験)

図-39、40 は村野浄水場浄水と送水系末端での高度浄水処理前後のジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジブロモ酢酸、トリハロメタンの比較である。送水末端で平成9年度は10ug/LであったDCAAは高度浄水処理後は数ug/Lと極めて良好に処理されている。

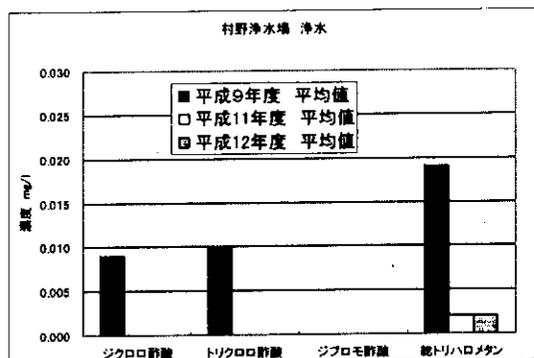


図-39 村野浄水場浄水の高度浄水処理前後の比較

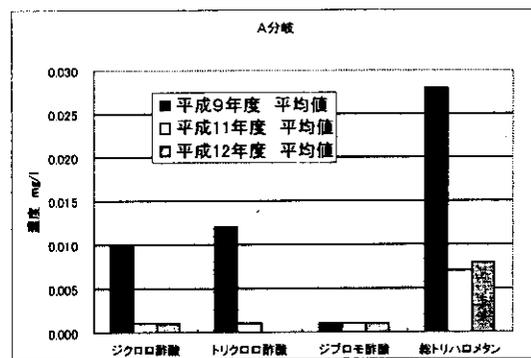


図-40 村野浄水場系送水末端の高度浄水処理前後の比較

奈良県水道局の事例を示す。トリハロメタン処理対策として設置された高度浄水処理実験プラントを用いて平成10～11年の2年間にわたりハロ酢酸類に関する除去性の検討を行った。処理フローを図-41に示す。

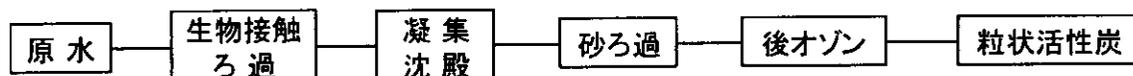


図-41 高度浄水処理実験プラントフロー図

各処理工程毎の生成能及び水質を表-18、除去率を表-19、図-42に示す。活性炭処理後の生成能はトリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸について各原水生成能 25ug/L、15ug/L からほぼ 2ug/L まで低減化され 92%、84%と高い除去性を示した。臭素化ハロ酢酸についてはブロモジクロロ酢酸 73%、ブロモクロロ酢酸 41%と低下し、2 臭素化物であるクロロジブロモ酢酸、ジブロモ酢酸は、逆に 34%、87%増加したが、1ug/L 以下の低いレベルであった。

各処理工程毎のハロ酢酸生成能構成比を表-20、図-43に示す。活性炭処理後の構成比はトリクロロ酢酸は、52%から 24%へ半減し、ジクロロ酢酸が 30%から 25%と低下したが、ブロモジクロロ酢酸、ブロモクロロ酢酸が 18%、19%、クロロジブロモ酢酸、ジブロモ酢酸は共に 7%へと大きく増加した。臭素をより含有する物質ほど初期生成濃度は低いが生産工程が進むにつれて相対的に増加する傾向にあった。なお、ジクロロ酢酸の除去率はクロロホルム、紫外吸収、過マンガン酸カリウム消費量と同様な傾向を示した。

表-18 各処理工程生成能及び水質

	原水	凝集沈殿	砂ろ過	後オゾン	活性炭	
生成能	DCAA	15	7.1	5.3	3.4	2.2
	TCAA	25	9.3	6.7	2.6	2.0
	BCAA	2.8	2.4	2.1	2.2	1.6
	BDCAA	5.3	3.6	2.9	1.6	1.5
	DBAA	0.4	0.4	0.5	0.6	0.7
	CDBAA	0.4	0.5	0.5	0.4	0.5
	T-HAA	49	23	18	11	8.6
	クロロホルム	20	10	8.3	3.7	2.7
	T-THM	28	17	15	9.0	7.8
	TOX	201	103	87	59	41
KMnO4消費量	5.0	2.7	2.2	1.7	1.0	
紫外吸収	0.195	0.093	0.093	0.037	0.034	
TOC	2.1	1.5	1.3	1.3	1.1	

[生成能:( $\mu$ g/L), KMnO4消費量:mg/L, 紫外吸収:Abs/50mm]

表-19 各処理工程毎除去率 (%)

	各処理工程毎除去率				最終除去率
	凝集沈殿	砂ろ過	後オゾン	活性炭	
DCAA	49	13	13	9	84
TCAA	61	10	18	3	92
BCAA	15	8	0	18	41
BDCAA	39	5	28	1	73
DBAA	-24	-6	-29	-28	-87
CDBAA	-14	-11	18	-27	-34
クロロホルム	46	9	25	5	85
THM	37	9	21	4	71
TOX	48	8	14	10	80
KMnO4消費量	45	11	9	15	80
紫外吸収	53	0	28	1	82
TOC	30	8	3	8	49

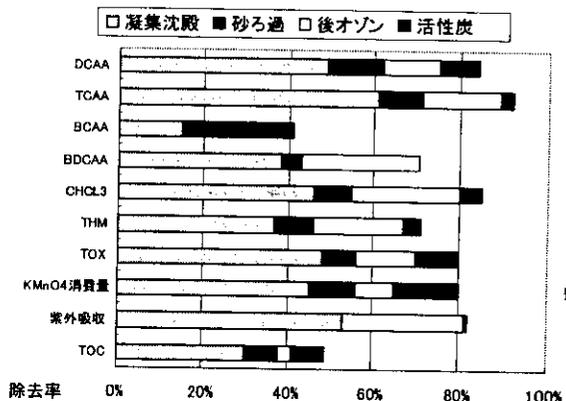


図-42 各処理工程毎除去率

表-20 ハロ酢酸構成割合 (%)

	原水	沈殿	砂ろ過	後オゾン	活性炭
TCAA	52	40	37	24	24
DCAA	30	31	29	32	25
BDCAA	10	15	17	14	18
BCAA	6	10	12	21	19
DBAA	1	2	2	5	7
CDBAA	1	2	3	4	7

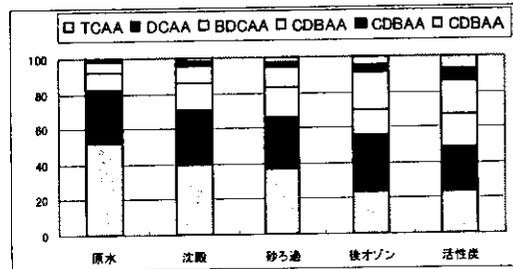


図-43 ハロ酢酸構成割合

総じてオゾン・活性炭処理においては、従来処理と比較してジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸については、トリハロメタン同様、高い抑制効果を発揮した。反面、構成割合が少ない臭素系ハロ酢酸の抑制効果は低かったことから、高度処理浄水における臭素系ハロ酢酸の構成割合が高まる結果となった。

1. 1. 5 二酸化塩素処理

茨城県企業局の事例を示す。前塩素処理と前二酸化塩素処理におけるハロ酢酸等の生成について比較実験を行った。

供試試料には、霞ヶ浦を水源とする浄水場の着水を用い、その水質は、濁度：16度、pH値：8.00、塩化物イオン：41.0mg/L、臭化物イオン：0.19mg/L、KMnO<sub>4</sub>消費量：11.4mg/Lであった。

図-44に実験フローを、表-21に前塩素、前二酸化塩素及び後塩素の注入率を示す。塩素には次亜塩素酸ナトリウム溶液を、二酸化塩素には Resonance社の粉末試薬を調整して用いた。また、トリハロメタンの測定は HS-GC/ECD法で、ハロ酢酸の測定は PFBOA誘導体化-GC/ECD法で行った。

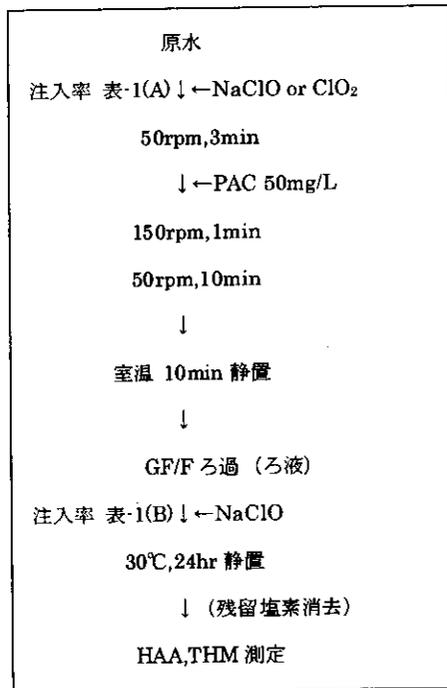


図-44 実験フロー

表-21 二酸化塩素及び次亜塩素酸ナトリウムの添加濃度 (単位: mg/L)

系	系	前二酸化塩素系						前塩素系		
		1.0			2.0			-		
前 (A)	ClO <sub>2</sub>	1.0			2.0			-		
	NaClO	-			-			2.0		
後 (B)	NaClO	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0

図-45～図-47に、実験結果を示す。前塩素系においては、後塩素注入率 1.0～3.0mg/Lの範囲では総トリハロメタンとして 0.060mg/L前後の生成がみられた。一方、前

二酸化塩素系では、前二酸化塩素 1.0mg/L で後塩素 2.0 及び 3.0mg/L のとき、及び前二酸化塩素 2.0mg/L で後塩素が 3.0mg/L のときには、総トリハロメタンが 0.050mg/L 以上生成し、大きな低減効果はみられなかった。これに対し、前二酸化塩素 1.0mg/L で後塩素 1.0 mg/L のとき、及び前二酸化塩素 2.0mg/L で後塩素が 1.0 及び 2.0mg/L のときには、総トリハロメタンが 0.040mg/L 以下と、前塩素系に比べてトリハロメタンの生成が抑制された。トリハロメタンの生成が抑制されたときの前二酸化塩素と後塩素の比率をみると、1:1 または 2:1 となっており、二酸化塩素と塩素の注入率が同じか、二酸化塩素の注入率の方が高い場合にトリハロメタンの生成が抑制されるものと考えられる。

ハロ酢酸は、前塩素系においては、後塩素注入率 1.0 ~ 3.0mg/L の範囲では注入率が高くなるほど、総ハロ酢酸（9 物質の合計）も増加し、特にジクロロ酢酸の生成濃度が高く、いずれの注入率においても総ハロ酢酸の 30 % 程度を占めていた。

前二酸化塩素系においても、二酸化塩素の各注入率で後塩素注入率の増加に伴い総ハロ酢酸の生成も増加した。ただし、二酸化塩素注入率 1.0mg/L と 2.0mg/L の場合で、総ハロ酢酸の生成濃度は同程度であり、前塩素系に比べると、ジブロモ酢酸の生成割合が高かった。また、後塩素注入率が 1.0mg/L 及び 2.0mg/L の時には前塩素系に比べ、総ハロ酢酸の生成が低く抑えられた。

また、二酸化塩素を注入すると、亜塩素酸イオンが生成するため、指針値（0.6mg/L）を超えないよう注意する必要がある。今回の実験では、前二酸化塩素注入率が 1.0mg/L で後塩素注入率が 2.0mg/L 及び 3.0mg/L のとき、前二酸化塩素注入率が 2.0mg/L で後塩素注入率が 3.0mg/L のときには、指針値以下であった。本実験原水の場合、指針値を超えないためには前二酸化塩素注入率は 1.0mg/L のほうが望ましいと考えられる。また、後塩素注入率が高いほど亜塩素酸イオンは減少し、逆に塩素酸イオンが増加した。塩素酸イオンは、前塩素系でも生成がみられた。

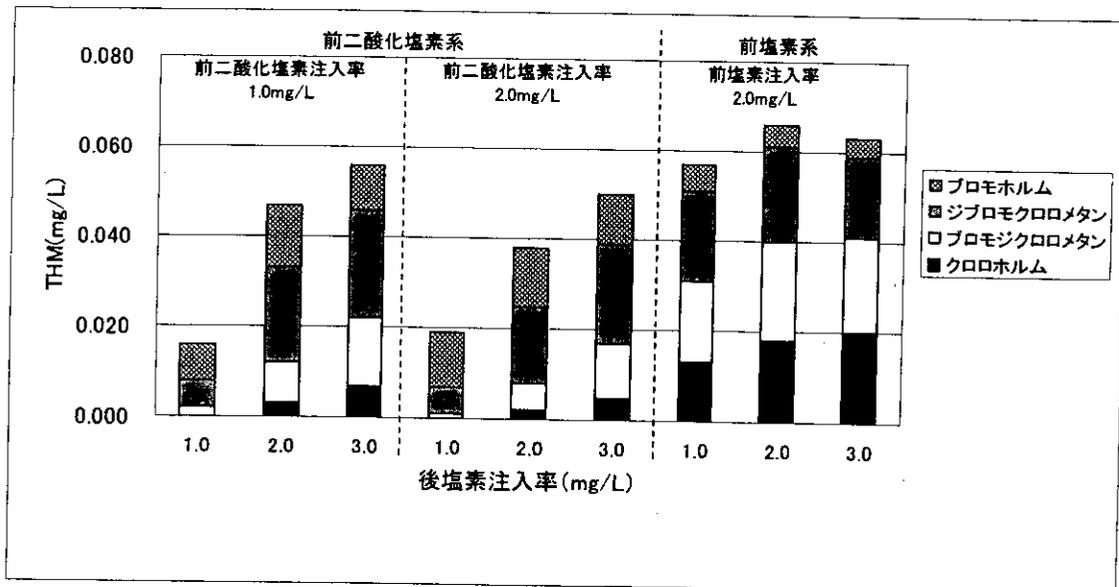


図-45 トリハロメタンの生成濃度

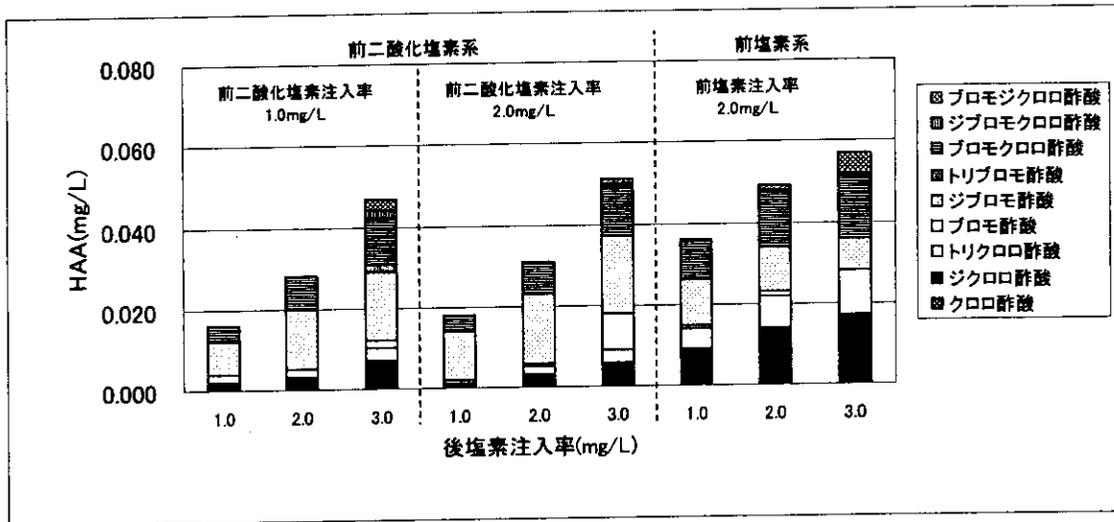


図-46 ハロ酢酸の生成濃度

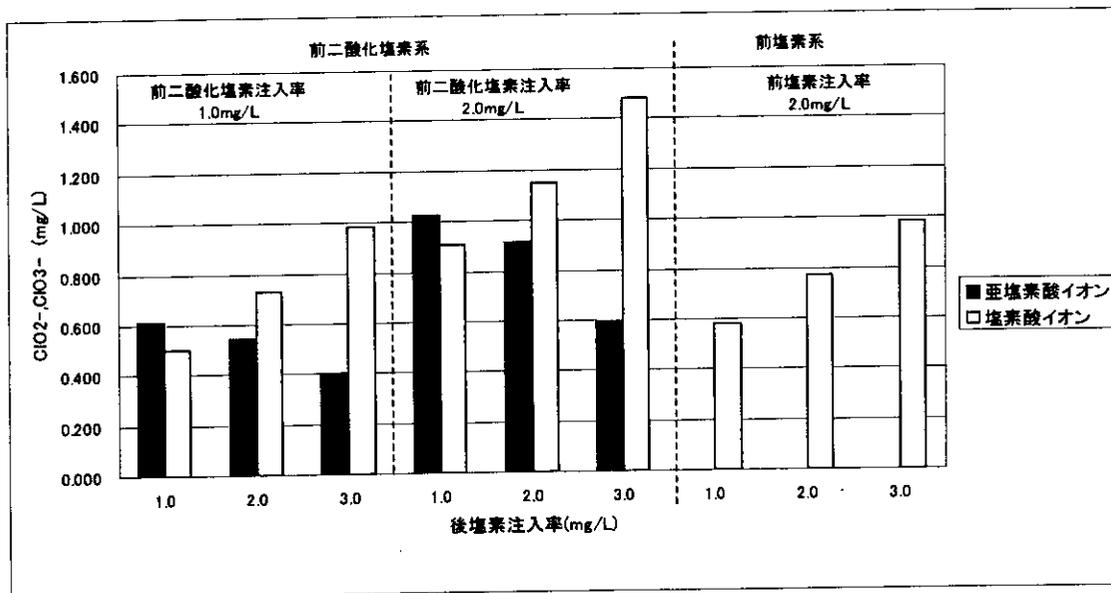


図-47 亜塩素酸イオン及び塩素酸イオンの生成濃度

## 1.2 まとめ

### ・中間塩素処理

前塩素処理と比較してジクロ酢酸、トリクロ酢酸が最大 40%削減出来る有効な処理と認められるが溶存マンガン処理や病原性微生物対策に留意を要する。

### ・凝集沈澱処理

凝集強化（凝集剤注入率の増加、凝集 pH の適性化及び凝集剤の変更）によるハロ酢酸生成低減効果を検討した。凝集 pH は 5.8 ~ 6.7 の範囲で低減効果が認められたが、凝集剤注入量の増加についてはある程度の効果は認められたものの一定以上で平衡状態となった。また凝集剤の種類により除去性の違いが認められた。なお、実施に

あたっては凝集強化に伴う水質の低下に留意する必要がある。

・粉末活性炭処理

粉末活性炭の種類によりハロ酢酸前駆物質除去性に大きな違いが認められ、炭種選択の重要性が認められた。ジクロロ酢酸については活性炭注入率 10 ～ 30mg-dry/L で最大 40 ～ 60 % の生成能除去効果が認められた。実処理においてクロロホルムを管理指標として粉末活性炭注入を行い、ジクロロ酢酸制御を行った事例が示された。

・高度浄水処理

1) 粒状活性炭処理

使用期間の長い粒状活性炭ろ過水からハロ酢酸はほとんど検出されず、トリハロメタンと比べてハロ酢酸の吸着除去性は優れていた。このため、活性炭の再生には破過しやすいトリハロメタンを指標に用いる方が妥当とされた。

2) オゾン・生物活性炭処理

実施設においてオゾン、生物活性炭処理によるジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸低減効果はトリハロメタンと同様に顕著であることが示された。一方、臭素化ハロ酢酸は低濃度ながら除去効果は低く、構成比が相対的に高くなる傾向にあった。

・二酸化塩素処理

二酸化塩素を前塩素の代替として使用する場合、抑制効果は二酸化塩素と塩素の注入割合に影響されるがトリハロメタン及びハロ酢酸生成抑制に有効であることが示唆された。なお、二酸化塩素から生成する亜塩素酸イオンに留意する必要がある。

以上の各処理技術について程度の差はあるがトリハロメタンとほぼ同等な処理効果が認められた。しかし、原水水質に伴う生成特性と低減効果との関係や送配水過程までを含めて低減効果を確認することは今後の課題と考えられる。

## 2 ハロ酢酸の分析方法の検討

### 2. 1 イオンクロマトグラフー質量分析法 (IC/MS) によるハロ酢酸・臭素酸イオン等の親水性消毒副生成物の一斉分析

#### 2. 1. 1 はじめに

浄水過程における消毒により消毒副生成物が生成するが、その中でも疎水性が低く、解離性の高い親水性の物質の毒性が注目されている。ジクロロ酢酸を代表とするハロ酢酸類は、主要な塩素処理副生成物であり、生成濃度も比較的高い。平成 10 年度の厚生省の調査では、浄水 1,275 検体のうち  $16 \mu\text{g/l}$  以上の検出率が 2.3% を数えている。我国では、健康影響の観点から、監視項目においてジクロロ酢酸指針値が  $20 \mu\text{g/l}$  以下 (暫定、平成 11 年厚生省通知による改正)、トリクロロ酢酸指針値が  $300 \mu\text{g/l}$  以下と決められている。

現在、ハロ酢酸類の分析は、試料の pH を下げ溶媒抽出したものをメチル誘導体化し、ガスクロマトグラフー質量分析法 (以下 GC/MS とする) による測定を行っている。(上水試験法) しかし、本方法はメチル化試薬であるジアゾメタンの危険性が高く、手間がかかる他、誘導体化する際の条件によっては誘導体化率が変化し、再現性が得られにくい可能性がある。一方我国では、監視項目においてジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の二種のみが定められているが、臭化物イオンを含む原水の浄水過程においては、臭素を含むハロ酢酸も生成するため、米国では 5 種類のハロ酢酸の合計値  $60 \mu\text{g/l}$  を基準値としており、含臭素ハロ酢酸も感度よく測定できる方法の検討が求められている。

本研究では、イオン交換カラムを用いたイオンクロマトグラフ (以下 IC とする) と質量分析計 (以下 MS とする) を組み合わせたイオンクロマトグラフー質量分析計 (以下 IC/MS とする) によって、9 種のハロ酢酸類と 7 種の無機イオン類の一斉分析が可能な最適測定条件の検討を行った。

#### 2. 1. 2 実験方法

##### 2. 1. 2. 1 分析装置

KOH 自動生成装置を有する IC によって、イオン交換カラムによる分離を行い、1:4 のスプリット比でスプリットの後、エレクトロスプレーイオン化スプリット比でスプリットの後、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量分析計に接続し、質量分析を行った。IC/MS の条件を表-1 に示す。また、このときのクロマトグラムを図-1 に示す。

表-1 IC/MS の測定条件

I C 分析条件		M S 分析条件	
装置	: ダイナクス DX-500, EG-40	装置	: Waters ZMD
カラム	: IonPac AG16/AS16	イオン化	: ESI
溶離液	: 3-60mmol/l KOH in 25min (pH>10)	モード	: ネガティブ
流量	: 1.0ml/min	イオン源温度	: 130°C
サンプラー	: ASRS (External water mode /100mA)	脱溶媒ガス温度	: 300°C
注入量	: 250 $\mu\text{l}$ , 1.0ml	スプリット比	: 1:4
検出器	: 電気伝導度	窒素ガス流量	: Coneガス 300l/h 脱溶媒ガス 100l/h

## 2. 1. 2. 2 質量分析計の最適 Cone 電圧の検討

測定対象物質は、主に解離性の親水性消毒副生成物であるハロ酢酸類 9 種類（モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノプロモ酢酸、ジプロモ酢酸、トリプロモ酢酸、ブロモクロロ酢酸、ブロモジクロロ酢酸、ジブロモクロロ酢酸）と 7 種類の無機イオン類（ヨウ素酸イオン、臭素酸イオン、塩素酸イオン、臭化物イオン、亜塩素酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン）とした。9 種類のハロ酢酸溶液及び 7 種類の無機イオン類について濃度が混合後それぞれ  $1\mu\text{M}$  になるように MilliQ 水で希釈し Cone 電圧を 0、15、20、25、30、35、40、45、50V の 9 段階に変化させて、IC/MS で測定した。このとき得られた面積値から各物質の測定に適する Cone 電圧を検討した。

## 2. 1. 2. 3 定量性の検討

硝酸イオン及び亜硝酸イオンは  $1\sim 10\text{mg/l}$ 、その他の物質は、 $0.005\sim 0.1\mu\text{M}$  としたものを 2. 2 より決定した Cone 電圧をもとに作成したメソッドを用いて IC/MS でそれぞれ 5 回測定した。この時の変動係数が 10% 以下の濃度を定量下限値とした。

## 2. 1. 2. 4 標準添加法の検討

標準試料を MilliQ 水で希釈したものと原水、浄水および水道水に添加したものを IC/MS で測定し作成した検量線の傾きから標準添加法の検討を行った。

## 2. 1. 3 結果及び考察

### 2. 1. 3. 1 IC によるハロ酢酸類等の分離条件

今回はモノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノプロモ酢酸、ジプロモ酢酸、トリプロモ酢酸、ブロモクロロ酢酸、ブロモジクロロ酢酸、ジブロモクロロ酢酸の 9 種類のハロ酢酸類を一斉に分離、測定するためにグラジェント溶出法を検討した。グラジェントには、通常 NaOH を溶離液として用いるが、KOH 溶離液を生成できる溶離液ジェネレータを用いた。有機酸の分離等に優れた AS16 カラムを用い、KOH 濃度を  $0\sim 60\text{mM}$  まで変化させ、モノクロロ酢酸からトリプロモ酢酸までの 9 成分を解離した状態で分離することができた。さらに、7 種類の無機イオン類についても同時に分離することができた。

### 2. 1. 3. 2 最適 Cone 電圧の検討

ハロ酢酸の IC/MS による検出では、脱プロトンイオンと脱カルボン体のスペクトルが得られた。トリプロモ酢酸、ブロモジクロロ酢酸、ジブロモクロロ酢酸等については、脱カルボン体の質量数が高い場合があったため、イオン化条件として最も重要な因子である Cone 電圧がイオン化に及ぼす影響について検討した。Cone 電圧を変化させた時のハロ酢酸、ハロ酢酸の脱カルボン酸体のそれぞれの面積値は、以下の図-2 のようになった。

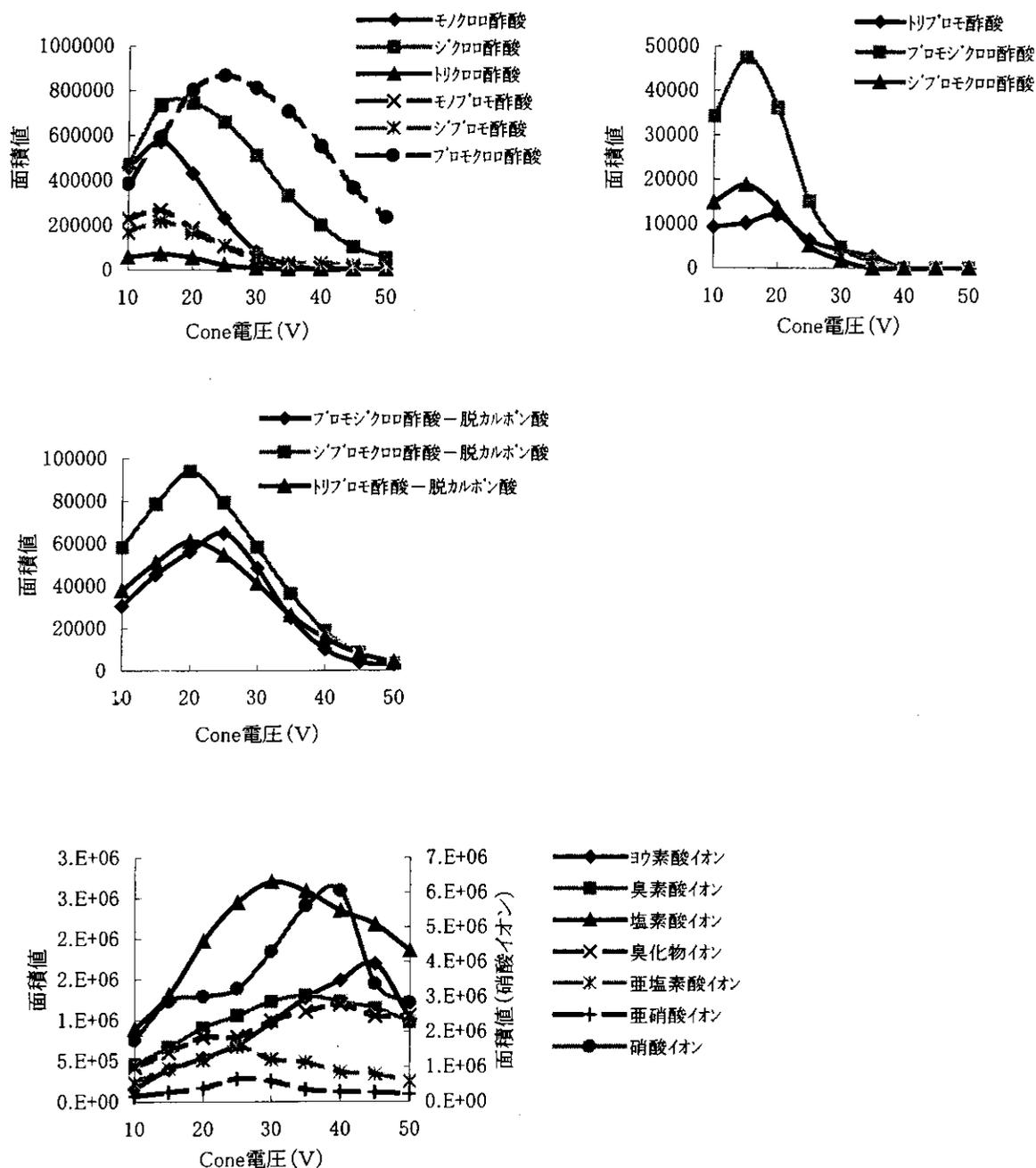


図-2 Cone 電圧の違いによる面積値の変化

IC/MS 分析では、ESI におけるイオン化が行われる際に、対象分子がイオンとして存在するため、Cone 電圧が低い場合からイオン化が起こり、高くすると脱カルボン酸体が生成しやすく、比較的分子量の大きい物質においては、脱カルボン酸体の感度が、脱プロトン体よりも大幅に大きいことが分かった。各対象物質のイオン化した質量数において最大のマス感度が得られる電圧を最適電圧として求めたところ、モノクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノブロモ酢酸、ジブロモ酢酸、プロモジクロロ酢酸、ジプロモクロロ酢酸は15 V、ジクロロ酢酸、トリプロモ酢酸、ジプロモクロロ酢酸 (脱カルボン酸体)、トリプロモ酢酸

(脱カルボン酸体)は20V、ブロモクロロ酢酸、ブロモジクロロ酢酸(脱カルボン酸体)は25Vという結果が得られた。また、ここでブロモジクロロ酢酸、ジブロモクロロ酢酸、トリブロモ酢酸の3種類については、脱カルボン酸体のピークのほうが、通常のピークよりも、大きな面積値を得られる傾向が見られたため脱カルボンした体のピークを、その成分のピークとして以後の検討を行った。

また、無機イオン類についても同様に得られた面積値から最適電圧を求めた。この結果よりCone電圧を以下のように設定し、以後の測定を行った。

- 15V モノクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノブロモ酢酸、ジブロモ酢酸
- 20V ジクロロ酢酸、ブロモジクロロ酢酸(脱カルボン酸体)  
トリブロモ酢酸(脱カルボン酸体)
- 25V ブロモクロロ酢酸、ブロモジクロロ酢酸(脱カルボン酸体)、亜塩素酸イオン  
亜硝酸イオン
- 30V 塩素酸イオン
- 35V 臭素酸イオン
- 40V 臭化物イオン、硝酸イオン
- 45V ヨウ素酸イオン

### 2. 1. 3. 3 定量性の検討

表-2に各ハロ酢酸および無機イオンのIC/MSによる定量下限値を示す。全体的によい感度が見られたが、硝酸イオンについてはMilliQ水中に存在するブランクが高く、定量性が低かった。また、亜硝酸イオンについては、元々MS検出において質量数が小さく、バックグラウンドが不安定で感度が低いことが考えられる。さらに昨年感度がよくなかったブロモジクロロ酢酸やトリブロモ酢酸は、Cone電圧等を再検討し改善することが出来た。これによりハロ酢酸は、9種類すべての成分において定量下限値が10μg/l以下となった。

表-2 ハロ酢酸および無機イオンの定量下限値

成分名	定量下限値	成分名	定量下限値
モノクロ酢酸	1.0 μg/l	ヨウ素酸イオン	1.8 μg/l
ジクロ酢酸	1.3 μg/l	臭素酸イオン	0.7 μg/l
トリクロ酢酸	3.3 μg/l	塩素酸イオン	0.5 μg/l
モノブロモ酢酸	1.4 μg/l	臭化物イオン	0.8 μg/l
ジブロモ酢酸	1.1 μg/l	亜塩素酸イオン	3.4 μg/l
トリブロモ酢酸	6.0 μg/l	硝酸イオン	1.0 mg/l
ブロモクロロ酢酸	0.9 μg/l	亜硝酸イオン	2.0 mg/l
ブロモジクロロ酢酸	4.1 μg/l		
ジブロモクロロ酢酸	2.6 μg/l		

### 2. 1. 3. 4 標準添加法の検討

MilliQ水、原水、浄水及び水道水に標準試料を添加して作成した0.005~1.0μM濃度の混合溶液(硝酸イオンおよび亜硝酸イオンは、1.0~10mg/l濃度の混合溶液)をIC/MSで測定し、各成分の定量下限値を考慮して作成した検量線の傾きを下記の表-3にまとめた。

また、MilliQ水に標準添加した場合の検量線の傾きと他の試料水に標準添加した場合の検量線の傾きについても表-3に示した。なお、硝酸イオン及び亜硝酸イオンについては、1.0~10mg/l という濃度範囲において水道水への添加実験を行っていない。

これより、多くの成分でMilliQ水に標準添加した場合と原水、浄水及び水道水に標準添加した場合とで検量線の傾きが異なった。

したがって、実態調査などを行う際は、標準添加法を用いて測定する試料水に標準物質を添加して作成した検量線を用いる必要がある。

表-3 MilliQ水に標準添加した場合と原水、浄水および水道水に標準添加した場合の検量線の傾き比較

	MilliQ水	原水		浄水		水道水	
	傾き	傾き	割合	傾き	割合	傾き	割合
モノクロ酢酸	357120	105510	30%	81470	23%	156996	44%
ジクロ酢酸	345151	284541	82%	315701	91%	284955	83%
トリクロ酢酸	82575	80895	98%	81397	99%	78486	95%
モノプロ酢酸	167281	26932	16%	28554	17%	47471	28%
ジプロ酢酸	142209	112451	79%	115565	81%	151388	106%
トリプロ酢酸	182358	149917	82%	148494	81%	165621	91%
プロモノ酢酸	554470	460339	83%	486469	88%	674265	122%
プロジ酢酸	87924	83772	95%	68059	77%	97721	111%
ジプロ酢酸	223985	230922	103%	218818	98%	200871	90%
ヨウ素酸イオン	4. E+06	3. E+06	75%	3. E+06	75%	4. E+06	100%
臭素酸イオン	1. E+06	313169	31%	243315	24%	631628	63%
塩素酸イオン	2. E+06	2. E+06	100%	2. E+06	100%	1. E+06	50%
臭化物イオン	431833	626294	145%	440683	102%	278402	64%
亜塩素酸イオン	630649	398164	63%	459307	73%	237427	38%
硝酸イオン	3. E+06	4. E+06	133%	2. E+06	67%	—	—
亜硝酸イオン	2. E+06	1. E+06	50%	2. E+06	100%	—	—

(傾き：検量線の傾き、割合：各試料水の傾きに対するMilliQ水の傾きの割合)

### 2. 1. 3. 5 水道水におけるヨウ素酸イオン検出

水道水の分析において、ヨウ素酸イオンが検出された。ヨウ素酸イオンは、通常の塩素処理によっても生成することが指摘されており (Yves and Gunten, 1999) これまでも、検出例が報告されているが、本方法の質量検出による同定は、Inoue et al., 1997 等の発色法による検出を裏付けるものである。

### 2. 1. 3. 6 ハロ酢酸生成量の経時変化

臭化物イオン濃度が 1.0mg/l になるように添加した河川表流水を供試水とし、リン酸緩衝液で pH7 に調整し、有効塩素濃度が 10mg/l になるように次亜塩素酸ナトリウム溶液を加えた後、20℃の恒温槽内に 0、0.5、1、2、3、6、12、24、48、72、144 時間静置した。静置後、塩素処理水は pH、残留塩素濃度を測定し、残留塩素を当量のアスコルビン酸で消去し

てからハロ酢酸等をIC/MSで測定した。

図-3はハロ酢酸生成量の経時変化を示すが、生成量の構成比は24時間までは塩素・臭素系のプロモクロ酢酸、ジプロモクロ酢酸が主生成物であるが、その後は塩素系のジクロ酢酸、トリクロ酢酸、臭素系のモノプロモ酢酸、ジプロモ酢酸が生成し、144時間後の塩素系、塩素・臭素系、臭素系ハロ酢酸のおおよその存在比は、2.5 : 6 : 1.5となった。

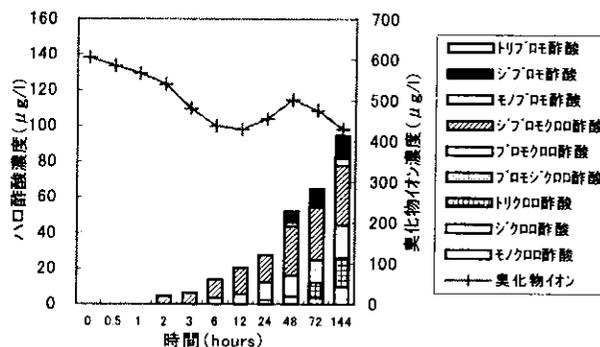


図-3 ハロ酢酸生成量の経時変化

## 2. 1. 4 まとめ

以上の検討より、表-4に示すようにIC/MSにより親水性消毒副生成物、9種類のハロ酢酸類及び7種類の無機イオン類を同時に一斉分離分析する条件を確立することができた。IC/MSによる分析は、GC/MSによる分析に比べ、特別な前処理操作なしに直接試料を測定できる。トリプロモ酢酸はほかの成分に比べて定量下限値が高いが、その他の成分は0.9~4.1 μg/lの定量下限値が得られた。しかしながら、実態調査の試料水を測定する際は、標準添加法を用いて測定する試料水に標準物質を添加して作成した検量線を用いて濃度を算出する必要がある。

また、ハロ酢酸生成量の経時変化より、生成量は24時間後までは塩素・臭素系ハロ酢酸が主成分であるが、その後は塩素系及び臭素系ハロ酢酸の生成が見られた。144時間後には24時間後のおよそ3倍となり、臭素を含むハロ酢酸は全ハロ酢酸の7割程度であった。

表-4 イオン性物質一斉分析の溶出時間、質量数と定量下限値 (CV10%)

溶出時間 (分)	成分名	m/Z	定量下限値
6.27	ヨウ素酸イオン	174.9 (M-H) <sup>-</sup>	1.8 μg/l
6.64	モノクロ酢酸	92.9 (M-H) <sup>-</sup>	1.0 μg/l
6.83	亜塩素酸イオン	66.9 (M-H) <sup>-</sup>	3.4 μg/l
7.04	モノプロモ酢酸	136.9 (M-H) <sup>-</sup>	1.4 μg/l
7.24	臭素酸イオン	126.7 (M-H) <sup>-</sup>	0.7 μg/l
7.94	亜硝酸イオン	46.0 (M-H) <sup>-</sup>	2.0 mg/l
8.74	ジクロ酢酸	126.9 (M-H) <sup>-</sup>	1.3 μg/l
9.06	硝酸イオン	62.0 (M-H) <sup>-</sup>	1.0 mg/l
9.06	臭化物イオン	78.9 (M-H) <sup>-</sup>	0.8 μg/l
9.19	塩素酸イオン	82.9 (M-H) <sup>-</sup>	0.5 μg/l
9.52	プロモクロ酢酸	172.8 (M-H) <sup>-</sup>	0.9 μg/l
10.44	ジプロモ酢酸	214.8 (M-H) <sup>-</sup>	1.1 μg/l
15.01	トリクロ酢酸	160.9 (M-H) <sup>-</sup>	3.3 μg/l
17.11	プロモジクロ酢酸	160.9 (M-COOH) <sup>-</sup> , 206.8 (M-H) <sup>-</sup>	4.1 μg/l
19.59	ジプロモクロ酢酸	206.8 (M-COOH) <sup>-</sup> , 250.8 (M-H) <sup>-</sup>	2.6 μg/l
21.95	トリプロモ酢酸	250.8 (M-COOH) <sup>-</sup> , 294.7 (M-H) <sup>-</sup>	6.0 μg/l

### 2. 1. 5 課題

通常の LC/MS を用いる場合は、高い pH での流路系のシールの耐久性やイオンクロマトグラフにおいてはサプレッサーで除去される塩類がネブライザーや MS 本体に及ぼす影響が懸念される。また、通常の LC 分離で用いられるりん酸塩は、ネブライザーのつまりやイオン化阻害の要因となるため、使用することが困難である。また、ハロ酢酸のイオン化時に、共存塩類濃度が高いと MS による検出感度が低下する。本研究においては、KOH の自動生成により、生成した溶離液の pH が変化する前に分離に用いることができるほか、KOH の濃度を变化させたグラジエント分析を行うことができたが、通常の LC 溶離液では、高 pH を安定的に維持することは困難であり、分離条件の検討を要する。