

200840028A

厚生労働科学研究費補助金
健康安全・危機管理対策総合研究事業

水道水異臭被害を及ぼす原因物質の 同定・評価および低減技術に関する研究

平成20年度 総括・分担研究報告書

研究代表者
西村 哲治
(国立医薬品食品衛生研究所)

平成21 (2009) 年 3 月

厚生労働科学研究費補助金
健康安全・危機管理対策総合研究事業

水道水異臭被害を及ぼす原因物質の 同定・評価および低減技術に関する研究

平成20年度 総括・分担研究報告書

研究代表者
西村 哲治
(国立医薬品食品衛生研究所)

平成21(2009)年3月

目 次

I. 総括研究報告

水道水異臭被害を及ぼす原因物質の同定・評価および低減技術に関する研究	1
------------------------------------	---

西村 哲治

II. 分担研究報告

1. 異臭原因物質の同定・個別定量分析法に関する研究	11
----------------------------	----

西村 哲治

2. 水道におけるトリクロラミンの実態および前駆物質の低減化	23
--------------------------------	----

小坂 浩司

3. カルキ臭の評価とその制御	33
-----------------	----

越後 信哉

4. 一微粉化粉末活性炭-MF膜処理システムによるカルキ臭物質の除去技術の構築	47
---	----

大野 浩一

III. 研究成果の刊行に関する一覧表	55
---------------------	----

IV. 研究成果の刊行物・別刷	57
-----------------	----

I. 総括研究報告書

水道水異臭被害を及ぼす原因物質の同定・評価および低減技術に関する研究

研究代表者 西村 哲治 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部

研究要旨

水道水における異臭原因物質となる可能性のある化学物質として、揮発性有機物質に焦点をあてて、物質名、CAS 番号、化学式、分子量、沸点、水溶解度、LogPow、水分解性、光分解性、行政区分、(劇毒物指定等)、用途および予想汚染源、ADI/TDI、発がん性、ヒトへの曝露における健康影響濃度、体内動態(標的臓器)、中毒症状、中毒に対する処置、水道における処理性(凝集沈殿、ろ過、塩素処理、オゾン処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、生物活性炭処理、膜ろ過)検出法、簡易検出法等の項目について国内外の文献や情報を調べ、データベース構築をすすめた。

医薬品類 15 物質およびキノロン系合成抗生物質 10 物質を塩素処理をすることで生成する揮発性有機物質を同定した。医薬品類 15 物質においては、30 分間の反応において 28 種の揮発性有機物質が、1~15 の医薬品から同定された。10 種以上の医薬品から共通して検出された揮発性有機物質は、5 物質であった。約 24 時間の反応において 18 種の揮発性有機物質が、1~15 の医薬品から同定された。10 種以上の医薬品から共通して検出された揮発性有機物質は、5 物質であった。約 24 時間の反応においては、5 種から 10 種の揮発性有機物質が生成し、30 分間の反応後に比べ生成物質の種類が減少する代わりに 7 または 8 物質生成した頻度高くなった。キノロン系合成抗生物質においては、30 分間の反応において、12 種の揮発性有機物質が 1~10 種キノロン系合成抗生物質から同定された。5 種以上のキノロン系合成抗生物質から共通して検出された揮発性有機物質は、6 物質であった。約 24 時間の反応において 21 種の揮発性有機物質が、1~10 種のキノロン系合成抗生物質から同定された。5 種以上の医薬品から共通して検出された揮発性有機物質は、7 物質であった。反応時間が長くなることにより生成する物質数が増加した。アミノ酸類 20 物質は、24 時間の塩素反応において 3 種から 7 種の揮発性有機化合物が生成した。19 種の揮発性有機物質が、1~17 のアミノ酸から同定されたが、共通して検出された 3 物質のみが検出頻度が高く、残りの大部分の揮発性有機物質は限られたアミノ酸のみで検出された。

カルキ臭の主要な原因物質として知られているトリクロラミンについて、高感度で確度が高く、汎用性が高い、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GC/MS 法)による水道水中の測定方法の測定条件の確立を行った後、DPD 試薬を用いた硫酸第一鉄アンモニウムによる滴定法(DPD/FAS 滴定法)と HS-GC/MS 法で、アンモニアの塩素処理水中のトリクロラミン濃度を比較した。pH 6、7 では、両法の結果に多少の差は認められたが、概ね良好であったことから HS-GC/MS 法の妥当性が確認された。一方、pH 8 の場合、HS-GC/MS 法ではトリクロラミンは検出されたが、DPD/FAS 滴定法では検出されなかった。試料水中からカルキ臭を感じたこと、滴定前後の試料水の pH は、DPD/FAS 滴定法で示された pH 領域内であったことから、DPD/FAS 滴定法では、試料水の pH によってはトリクロラミンが存在しているにもかかわらず、検出されない場合があることが示唆された。水道水中のトリクロラミンの実態調査を行ったところ、トリクロラミンは、9 水道水のうち 8 水道水中から検出され、その濃度範囲は $15\sim 46$ g/L as Cl_2 であった。

三点比較法によるカルキ臭評価を水道水に適用した結果、トリクロラミンと官能試験における臭気強度との間には弱い相関しか見られず、臭気の原因物質としてクロラミン類のみではないことが示唆された。さらに、塩素処理におけるクロラミン生成の主な前駆体である、アンモニウムイオンのイオン交換による除去性を評価する上で、ナトリウムイオンによる妨害があるため、ポストカラム法を整備した上で除去性の評価を行った。また、モルデナイトを使用した場合、アンモニウムイオン 100 µg/L を数 µg/L まで低減することが可能となった。しかし、低アンモニウムイオン濃度(10 µg/L 付近)の場合には、アンモニウムイオンをある程度は除去することができるが、あまり効果はなかった。一方、トリクロラミン前駆体として有機物質が重要になる場合があることが示唆された。

水中のアンモニア態窒素およびそれに派生するカルキ臭物質の物理化学的処理方法として、アンモニアに塩素を添加することによりジクロラミン・トリクロラミンを生成させ、その後の活性炭添加によってこれらのクロラミンを除去するという方法を検討している。この処理を行う際に生成が懸念されるトリハロメタン(THMs)とハロ酢酸(HAAs)の粉末活性炭による吸着処理において、通常炭のみならず、微粉炭においても十分な吸着能力は得られなかった。環境水に通常炭と微粉炭を 5mg/L 添加し 60 分吸着させた結果、E260、SUVA 値のいずれもが活性炭を添加しなかった場合に比べ、若干減少し、通常炭よりも微粉炭で減少量が多かった。これらの吸着処理後の試料に塩素を添加し、24 時間後に THMs、HAAs の濃度を測定したところ、活性炭を添加していない試料に比べて、通常炭を添加した試料では THMs、HAAs 生成量が減少しており、微粉炭を添加していた試料ではさらなる減少が見られた。しかし、これらいずれにおいても十分な塩素処理副生成物制御能力を示すには至らなかった。以上のことから、アンモニアの物理化学的処理を行う際の塩素処理副生成物の抑制には、これらが生成してから活性炭で吸着させることは効率的ではなく、むしろ生成自体を抑制すべきと考えられた。

研究分担者

越後信哉 京都大学大学院工学研究科 准教授
大野浩一 北海道大学大学院工学研究科 助教
小坂浩司 国立保健医療科学院 水道工学部
研究員

A. 研究目的

水道水が安全であり、安心であることが確保されている現在、「おいしい」ことも要求されている事柄の一つといえる。水道水を直接飲用することがさけられる原因として、異臭を感じると訴えている割合が比較的高い。異臭の原因となる化学物質は、水道原水中に含まれる多種多様な化学物質が要因となっていることが推測されている。一方、浄水工程で塩素処理により生成する化学物質が、「カルキ臭」として異臭の原因となっていることも指摘されている。水道水の臭気に関する科

学的な知見を収集し、水道水臭気被害を及ぼす原因物質の同定と評価法の確立および臭気を低減化するための技術と評価方法の確立を達成し、臭気被害低減に寄与する。その結果、健康で豊かな生活向上のために必須な水を、安全で安心できることに加え、おいしい水道水として安定供給するための厚生労働行政に資することが期待できる。トリクロラミンは、アンモニアや一部の含窒素有機化合物と塩素との反応によって生成し、水道水中のカルキ臭の主原因物質として知られている。昨年度に引き続き、確度、感度が高く、汎用性のある方法として、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析(HS-GC/MS)法による、水道水中のトリクロラミンの測定方法の開発を進めた。最近開発された分析方法を用いて、実際の水道水におけるカルキ臭とトリクロラミンの関係について検討を行った。また、実際の水道水にお

いて、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GC/MS 法)によるトリクロロアミンの測定を行い、三点比較法による臭気強度との関係性を調査する。さらに、イオン交換法を用いて、極低濃度域におけるトリクロロアミンの制御について検討を行った。

トリクロロアミンの前駆物質である、アンモニア態窒素の浄水処理方法としては、生物酸化が多く行われている。しかし、生物酸化は低水温時には活性が低くなるという欠点がある。一方物理化学的処理として、アンモニア態窒素に対し重量比でCl/N=7.6以上の塩素を添加すると、アンモニアは酸化されて窒素(N₂)として排出されクロロアミンも消失する。しかしながら、原水中のアンモニア態窒素濃度は一定せず、さらに pH や水温の影響も大きく受けるため、塩素との反応のみで安定して除去することは難しい。そこで、塩素による酸化と吸着能力に加え、触媒的性格を有し遊離塩素、クロロアミンに対しても還元剤としても作用する粉末活性炭を併せた処理を検討した。モノクロロアミンは分解により再度アンモニアとなるものの、ジクロロアミンは分解によって窒素(N₂)となりアンモニア態窒素は残留しない。トリクロロアミンについては活性炭との反応について定式化されていないが、ジクロロアミンと同様に分解すると考えられる。このため、塩素-アンモニア反応が完了せずともジクロロアミン・トリクロロアミンが残留する場合であれば、活性炭処理を付加することでアンモニア除去に対処できると考えられる。この方法は、不連続点塩素処理において少量残留するトリクロロアミンの除去に対しても有効な手段となる可能性がある。市販の粉末活性炭とそれを微粉碎した微粉化活性炭とを用い、アンモニア態窒素の物理化学的処理方法として、塩素と粉末活性炭の添加による除去性について検討した。本年度は、前塩素処理を行うことで懸念される塩素処理副生成物としてトリハロメタン(THMs)とハロ酢酸(HAAs)の生成と、その後の活性炭添加によるこれら塩素処理副生成物の挙動について検討を行った。

B. 研究方法

1. 異臭被害の予防対応策および発生時に利用できる臭気原因物質のデータベースの構築

水道原水由来および配水系水道用資機材由来の可能性のある臭気原因化学物質、塩素処理生成の臭気原因物質などに関して、国立医薬品食品衛生研究所のホームページからの化学物質とその有害影響に関する検索サイト、国際化学物質安全性カード(ICSC)および急性中毒処置の手引(財)日本中毒情報センター編集)等の情報集および報文を収集・利用して、情報の整理を行った。

2. 塩素処理により臭気原因化学物質が生成する可能性を検討する対象物質

塩素処理を実施することにより臭気原因化学物質が生成する可能性を検討する対象物質として、環境水中の存在実態に関する報告がある医薬品から、ベザフィブラート、フェノフィブラート、クロフィブラートの代謝産物であるクロブリン酸、トリクロサン、テトラサイクリン、オキシテトラサイクイン、クロロテトラサイクリン、エリスロマイシン、ロキシトロマイシン、ジクロフェナック、メフェナム酸、エテンザミド、カルバマゼピン、パロキセチンおよびフルボキサミンの15種を選択した。また、最近使用量が増えているキノロン系合成抗生物質から、サラフロキサシン、ダノフラキサシン、エンロフラキサシン、エノキサシン、ディフロキサシン、レボフラキサシン、ガティフラキサシン、オフロキサシン、ノルフラキサシンおよびシプロキサシンの10種を選択した。さらに、有機物質から種々の処理や生物消化により生じる可能性の高いアミノ酸類、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リジン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、スレオニン、トリプトファン、チロシン、バリンの20種を選択した。それぞれの試薬類は、試薬規格の市販製品を購入して使用した。

3. 塩素反応条件

次亜塩素酸ナトリウムを希釈した 1mg/mL 次亜塩素酸ナトリウム水溶液に、最終濃度 0.5µg/mL の対象物質を 30 分間又は約 24 時間塩素反応を室温で行い、ヘッドスペース (HD) - ガスクロマトグラフ-質量分析 (GC/MS) 計により分析した。

pH 6 の 5 mM リン酸緩衝液 1 L に、塩化アンモニウム水溶液と次亜塩素酸ナトリウム水溶液を 1 : 3.15 mol/mol で混合しトリクロロミン標準原液を調製した。

トリクロロミン標準溶液を調製後、速やかにヘッドスペース用 20 mL バイアルに 10 mL 分取し、内部標準として 2 mg/L のヘキサフルオロベンゼン水溶液を 10 µL 添加した。35 °C に保持された加温器に 3 分間静置し、ガスタイトシリンジを用いて気体を 1.5 mL 採取し、GC/MS (6890N/5975C、Agilent Technologies) にマニュアル注入した。カラムは、HP-1MS (15 m×0.25 mm, 0.25 µm, Agilent Technologies) を用い、注入口温度は 40 °C、キャリアガスはヘリウム、流量は 1.0 mL/min、昇温条件は 30 °C (1.5 分) → 30 °C/分 → 60 °C (0.5 分) とした。検出は、パルスドスプリットモード (スプリット比 2 : 1) で、SIM 法により行った。

4. 実際の水道水のカルキ臭に対するトリクロロミンの寄与に関する検討

2009 年 1 月に、関西地方の原水や処理方法の異なる 6 カ所の水道水を採取し HS-GC/MS 法を用いてトリクロロミン測定した。また、このとき同時に測定した DPD 滴定法によるトリクロロミン濃度、さらには三点比較法による臭気強度との比較を行った。

5. 三点比較法による官能試験

臭気強度の測定方法として、従来の上水試験法に比べてパネル間のばらつきの少ない三点比較法による官能試験を用いた。試料の希釈倍率はそれぞれ 2-200 倍の 8 段階とした。

パネルは 6 人とし、測定データのうち、各地点において最高・最低のものを除き、それぞれ残り 4 人分のデータの幾何平均を算出し、その地点の臭気強度とした。また、パネルおよびオペレータ

は試験中ポリエチレン手袋を着用した。

6. イオン交換法を用いたアンモニウムイオン除去によるトリクロロミン低減に関する検討
アンモニウムイオン分析はポストカラムイオンクロマトグラフ誘導体化法により行った。また、イオン交換体の低濃度域 (100µg-N/L) におけるアンモニウムの除去能を評価した。イオン交換体として、ナトリウム含有陽イオン交換樹脂 SK1B、ナトリウム含有モルデナイトの 2 種類を評価対象とし、実際の浄水プロセス (オゾン/GAC 処理) において、回分式のイオン交換試験を行った。

7. 特記事項

以上の実験では、パネル、すなわちヒトに化学物質を曝露する必要がある。このため、実験に先立っては「京都大学大学院工学研究科ヒトを対象とする研究実施要項」に従って申請を行い、承認を得た。

8. THMs・HAAs 吸着実験

活性炭は、市販の粉末活性炭 (白鷺、日本エンバイロケミカルズ社製; 以下、通常炭と表記)、及びそれを微粉碎した微粉化活性炭 (以下、微粉炭) を用いた。通常炭の 50% 個数粒子径は 15.4µm、微粉炭では 0.8µm である。

THMs 吸着実験は、純水にリン酸緩衝液を添加し、pH 6.7 に調整、各 500µg/L となるように、THMs 4 種を添加した試験水に、通常炭または微粉炭を 5mg/L 添加、気相と接触しないよう 200mL 褐色瓶に満水に小分けして、スターラーにて攪拌を行った。0.2µm PTFE メンブレンフィルターによりろ過後、THMs 濃度を分析した。THMs の抽出法として SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) 法を用いて抽出した。THMs の測定は TDS (Thermal Desorption System)-GC-MS 法により行った。

HAAs 吸着実験は、純水にリン酸緩衝液を添加し pH 6.7 に調整、各 100µg/L となるように HAAs 9 種を添加した試料水に微粉炭を 5mg/L 添加し攪拌を行った。0.2µm PTFE メンブレンフィルターによりろ過後、HAAs 濃度を分析した。HAAs は LC-MS-MS により定量した。

C. 研究結果および考察

1. 異臭被害の予防対応策および発生時に利用できる臭気原因物質のデータベースの構築

水道水における異臭原因物質となる可能性のある化学物質として、揮発性有機物質に焦点をあてて、物質名、CAS 番号、化学式、分子量、沸点、水溶解度、LogPow、水分解性、光分解性、行政区分、(劇毒物指定等)、用途および予想汚染源、ADI/TDI、発がん性、ヒトへの曝露における健康影響濃度、体内動態(標的臓器)、中毒症状、中毒に対する処置、水道における処理性(凝集沈殿、ろ過、塩素処理、オゾン処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、生物活性炭処理、膜ろ過) 検出法、簡易検出法等の項目について国内外の文献、情報を調べ、データベース構築をすすめた。

2. 医薬品類の塩素処理生成揮発性有機化合物

30分間の反応において5種の揮発性有機物質が生成した医薬品は1物質、6種生成した医薬品は1物質、7種生成した医薬品は1物質、8種生成した医薬品は7物質、9種生成した医薬品は1物質、10種生成した医薬品は1物質、11種生成した医薬品は1物質、12種生成した医薬品は1物質および13種生成した医薬品は1物質と、8物質生成した医薬品の頻度が高かった。約24時間の反応において5種の揮発性有機物質が生成した医薬品は3物質、6種生成した医薬品は1物質、7種生成した医薬品は5物質、8種生成した医薬品は4物質、9種生成した医薬品は1物質および10種生成した医薬品は1物質と、30分間の反応後に比べ生成物質の種類が減少する代わりに7または8物質生成した医薬品の頻度高くなった。生成した物質からみると、30分間の反応において、28種の揮発性有機物質が、1~15の医薬品から生成した物質として同定された。10種以上の医薬品から共通して検出された揮発性有機物質は、Chloroform (15/15)、Toluene (15/15)、Methylene chloride (15/15)、Octamethylcyclotetrasiloxane (13/15) および Carbon Tetrachloride (12/15) の5物質であった。約24時間の反応において、18種の揮発性有機物質が、1~15の医薬品から生

成した物質として同定された。10種以上の医薬品から共通して検出された揮発性有機物質は、Chloroform (15/15)、Toluene (15/15)、Methylene chloride (15/15)、Octamethylcyclotetrasiloxane (15/15) および Benzene (14/15) の5物質であった。

キノロン系合成抗生物質の塩素処理生成揮発性有機化合物では、30分間の反応において6種の揮発性有機化合物が生成したキノロン系合成抗生物質は4物質、7種生成したキノロン系合成抗生物質は5物質および10種生成したキノロン系合成抗生物質は1物質と、6物質以上の揮発性有機化合物が生成した。約24時間の反応において5種生成したキノロン系合成抗生物質は1物質、7種生成したキノロン系合成抗生物質は1物質、8種生成したキノロン系合成抗生物質は1物質、10種生成したキノロン系合成抗生物質は6物質および11種生成したキノロン系合成抗生物質は1物質であり、反応時間が長くなることにより生成する揮発性有機化合物が増加した。

30分間の反応において12種の揮発性有機物質が、1~10のキノロン系合成抗生物質から生成した物質として同定された。5種以上のキノロン系合成抗生物質から共通して検出された揮発性有機物質は、Chloroform (10/10)、Carbon Tetrachloride (10/10)、Butanedioic acid methyl bis(1-methylpropyl) ester (10/10)、Octamethylcyclotetrasiloxane (10/10)、Methylene chloride (9/10) および Hexadecanoic acid bis(2-methylpropyl) ester (9/10) の6物質であった。約24時間の反応において21種の揮発性有機物質が、1~10のキノロン系合成抗生物質から生成した物質として同定された。5種以上のキノロン系合成抗生物質から共通して検出された揮発性有機物質は、Chloroform (10/10)、Hexadecanoic acid bis(2-methylpropyl) ester (10/10)、Butanedioic acid methyl bis(1-methylpropyl) ester (9/10)、Methylene chloride (9/10)、Carbon Tetrachloride (8/10)、Octamethylcyclotetrasiloxane (6/10) および Trichloro-

nitromethane (5/10) の7物質であった。

24時間の反応において3種の揮発性有機化合物が生成したアミノ酸類は6物質、4種生成したアミノ酸類は7物質、5種生成したアミノ酸類は3物質および7種生成したアミノ酸類は1物質であった。約24時間の反応において19種の揮発性有機物質が、1~17のアミノ酸から生成した物質として同定されたが、共通して検出された揮発性有機物質の種類は少なく、Trichloronitromethane

(17/20)、Butanedioic acid methyl bis(1-methylpropyl) ester (16/20)、Butanedioic acid bis(2-methylpropyl) ester(または2, 2-Dibutyl methylmalonate) (15/20) の3物質のみが検出頻度が高く、残りの大部分の検出された揮発性有機物質は限られたアミノ酸のみで検出された。

3. トリクロロアミンの測定法とその適用

過去の報告では、トリクロロアミンの定量イオンとして、分子イオンである分子イオンである m/z 119 を採用している。しかし、クロロホルムについても、フラグメントとして、 m/z 119 ($C^{35}Cl_2^{37}Cl$) を持っていた。同様に、トリクロロアミンのフラグメントの多くはクロロホルムからも検出された。保持時間は、クロロホルムの方が若干短い、両物質のピークは重なった。したがって、トリクロロアミンの定量イオンは、クロロホルムがフラグメントを持たない m/z 51 ($N^{37}Cl$) を定量イオンに採用した。検量線の最小濃度とした $15 \mu\text{g/L as Cl}_2$ の変動係数が10未満であったことより ($n=5$)、 $15 \mu\text{g/L as Cl}_2$ を定量下限値とした。また、検量線はトリクロロアミン濃度に対して下に凸の二次曲線となった。これは、カラム内でのトリクロロアミンの分解によるものと考えられた。

内部標準として採用したヘキサフルオロベンゼンも、トリクロロアミンとピークが重なったが、 m/z 51 にフラグメントを持たないため、定量に影響はなかった。ピークが重なることによってイオン化阻害が生じる可能性もあるが、少なくとも、本研究における濃度のヘキサフルオロベンゼンと $100 \mu\text{g/L}$ クロロホルムが同時に共存した程度では、その影響は認められなかった。DPD/FAS 滴

定法と HS-GC/MS 法によるトリクロロアミン濃度の測定の結果、pH 6、7 では、両法の結果は概ね同等であった。しかし、2種類の測定法による測定の間には明確な相関が見られず、HS-GC/MS 法を用いて測定した全ての値が DPD 滴定法による測定値よりも低い傾向を示した。これは塩素処理により発生した有機クロロアミン等トリクロロアミン以外の物質が DPD 滴定法によって測定された可能性がある。この結果は従来の方法によるトリクロロアミン分析では、正の誤差が生じている可能性を示すものである。これらのトリクロロアミン以外の物質の化学構造は现阶段では未知のものであるが、今後これらの物質についても化学構造および臭気への寄与について検討が必要となるものと考えられる。一方、pH8 の場合、HS-GC/MS 法ではトリクロロアミンは検出されたが、DPD/FAS 滴定法では検出されなかった。理由については明確にはできなかったが、DPD/FAS 滴定法では、試料水の pH によってはトリクロロアミンが存在しているにもかかわらず、検出されない場合があることが示唆された。

トリクロロアミンは、9地点のうち8水道水中から検出され、その濃度範囲は $15\sim 46 \mu\text{g/L as Cl}_2$ であった。また、定量下限値未満であった水道水は、pH が最も高い水道水であった (pH 8.0)。この結果は、塩素注入量が一定の場合には、高 pH において、トリクロロアミンの生成が少ないという結果と一致するものであった。試験法に関するバリデーションを行い良好な結果を得た。

4. トリクロロアミン濃度と臭気強度の関係

トリクロロアミン濃度と臭気強度には強くはないが一定の相関があった ($R^2 = 0.68$)。今回実測された TON とトリクロロアミン濃度 ($\mu\text{g/L}$) のオーダーが一致することを考えれば、トリクロロアミンはカルキ臭の主原因物質の一つであると推定できる。ただし、閾値に関する不確定性や共存物質との相互影響など、トリクロロアミンが唯一のカルキ臭原因物質であると結論するには、検討が不十分な要素がいくつか存在する。

以上の議論を整理すれば、トリクロロアミンは現

在あるカルキ臭原因物質のうち重要なものの一つであるが、他物質の寄与も今後十分に考慮・検討を進めていく必要があるといえる。

5. イオン交換法を用いたアンモニウムイオン除去によるトリクロロアミン低減に関する検討

トリクロロアミンの主たる前駆体は原水中のアンモニウムイオンであると考えられるのでイオン交換法により、一定の残留塩素存在下でのトリクロロアミンの発生を抑制することが、カルキ臭の低減に効果があると期待される。

低濃度のアンモニウムイオン濃度を測定するためには、現在広く使用されている電気伝導度検出によるイオンクロマトグラフィーを用いたアンモニウムイオン濃度測定では定量下限値が0.02 mg-N/L でアンモニウムイオンの検出ピークとナトリウムイオンの検出ピークが重なり、測定が困難となる場合がある。ポストカラム反応試薬とアンモニアとの選択的反応により生成するアンモニウムイオン濃度に対応する蛍光物質を測定する方法では、ナトリウムイオンはアンモニウムイオンのピークの直前に負の測定値としてクロマトグラム上に現れているがその影響は小さく、明確なアンモニウムイオンのピークが確認できる。ナトリウムイオンが存在していても検量線に違いは生ず、ナトリウムイオン存在下においても極低濃度のアンモニウムイオン濃度を測定できると判断した。本測定の定量限界を1 µg-N/Lであった。

6. イオン交換法を用いた低濃度域(100 µg-N/L)におけるアンモニウムイオン除去特性

イオン交換樹脂を用いた場合のアンモニア態窒素の最小濃度は21.8 µg-N/L、モルデナイトを用いた場合は5.47 µg-N/Lであった。イオン交換体添加量が2 g/L と3 g/L の値を比べると、アンモニア態窒素濃度の差はイオン交換樹脂で5.71 µg-N/L、モルデナイトで2.09 µg-N/Lであった。そのため、イオン交換体添加量を増せばより多くのアンモニア態窒素が除去できる可能性があることがわかった。競合イオン存在下でのアンモニウムイオン除去率はイオン交換樹脂で78.2%、モ

ルデナイトで94.5%となっておりモルデナイトの方がアンモニウムイオンに対して選択性を持っているため、イオン交換樹脂に比べて競合イオンの影響が少なくイオン交換樹脂に比べてアンモニア態窒素の除去性能が優れているという結果となった。残留塩素濃度を1 mg-Cl₂/Lに固定したときの初期アンモニウムイオン濃度に対するトリクロロアミン濃度の数値計算の結果、有機物濃度が比較的低いと仮定できる場合、任意のアンモニウムイオン濃度を当てはめることにより、残留塩素濃度が1 mg-Cl₂/Lの時のトリクロロアミン生成量を求めることができた。一般に、残留塩素を一定とした場合には、アンモニウムイオン濃度が低い場合の方がトリクロロアミンへの変換効率が高。すなわち、アンモニウムイオンの除去率とトリクロロアミンイオンの低減率は等しくなく、低濃度域では前者よりも後者の方が低くなるということになる。

競合イオンが有る場合のイオン交換実験の結果、競合系でも65%程度にトリクロロアミンを抑制できることがわかった。トリクロロアミンの閾値については、閾値を2 µg-Cl₂/Lとした場合、競合イオンがある場合はアンモニウムイオンの除去率が高かったモルデナイトでも8となった。この結果は、比較的高添加量のイオン交換処理でも臭気強度を1/3程度に低減させることが可能であることを示している。ただし、この結果はカルキ臭を完全に除去することは容易ではないことも示唆している。

イオン交換体添加量3 g/Lにおいては、アンモニウムイオンの除去性能はクリノプチロライト>モルデナイト>A型ゼオライト、イオン交換樹脂の順であった。初期濃度が10 µg-N/L以下という極低濃度条件下であってもイオン交換によるアンモニウムイオンの低減は可能で、最大で70%を超える除去率が得られた。

本実験の条件下では、イオン交換樹脂によるアンモニア態窒素除去率は54.1%、モルデナイトによる除去率は74.8%であった。これは、アンモニウムイオン濃度100 µg-N/Lの低濃度域での除去

率(イオン交換樹脂で 72.8 %、モルデナイトで 94.5%)より低く、アンモニウムイオン濃度が低くなるとイオン交換法による除去率も低くなると推察された。

イオン交換樹脂、および A 型ゼオライト 3 g/L でイオン交換を行った試料に次亜塩素酸ナトリウムを添加した時に発生したを用いたオゾン/GAC 処理水のトリクロロアミン濃度はイオン交換をしていない試料と同程度であった。一方、モルデナイト、およびクリノプチロライトで処理した場合のトリクロロアミン濃度はそれぞれ 22% および 13% 減少した。クリノプチロライトよりもモルデナイトを用いてイオン交換した方がトリクロロアミン濃度は低かった。アンモニウムイオン濃度の除去率はクリノプチロライトの方が高いことから、有機物由来のトリクロロアミンが生成されていた可能性がある。アンモニアのトリクロロアミンへの変換率はいずれのイオン交換体を用いた場合でも 100% を越えていることがわかる。総窒素量が明らかに増加しているため有機物由来のトリクロロアミンが生じていると考えられる。

イオン交換後のアンモニア態窒素由来のトリクロロアミン生成量の予測結果は、実測値の方が 3~5 $\mu\text{g-N/L}$ 大きかった。イオン交換を行った場合の方が、差が大きいが、これは塩素注入率を 1.7 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ と一定にしており、有機物が一部除去された分だけ、系内の塩素濃度が高いということがモデルでは考慮されていないためだと考えられる。すなわち、アンモニウムイオン由来のトリクロロアミン濃度の値が若干過小評価されているものと考えられる。ただし、この違いも 3 $\mu\text{g-N/L}$ の差を説明できる程ではなく、アンモニウムイオン以外の有機窒素化合物からもトリクロロアミンが生成していることが示唆される。有機物質中には $\text{C/N}=10\sim30$ で窒素が含まれている。すなわち $\text{DOC}=1\text{ mg/L}$ の場合、30~100 $\mu\text{g-N/L}$ の窒素が含まれていることになる。量的には、アンモニウムイオンに匹敵あるいはそれを上回る窒素が含まれているといえる。イオン交換処理は 10 $\mu\text{g-N/L}$ を下回るようなアンモニウムイオンの除去にも

有効で、アンモニウムイオン由来のトリクロロアミンを半減できることが分かる。ただし、低アンモニウムイオン条件では、有機態窒素からのトリクロロアミン生成という反応経路を無視できないことも明らかになった。有機態窒素は両性イオンである可能性が高く、イオン交換だけでは、高効率の除去は期待できないと考えられ、今後はまず促進酸化処理などでアンモニウムイオンに変換して、その後にイオン交換するというような単位操作の組み合わせについても検討が必要である。

7. THMs 吸着性の検討

トリハロメタンは活性炭によって吸着されるものの、活性炭処理によって吸着除去する吸着量はさほど小さくなく、除去効果は十分なものでなかった。初期濃度が 500 $\mu\text{g/L}$ であるため、総トリハロメタンで 100 $\mu\text{g/L}$ 以下という浄水の基準を鑑みて 9 割以上の除去率が望まれるところであるが、それを達成するためにはより多量の活性炭が必要と考えられ、経済性の点から、微粉炭を用いても活性炭処理は効果的な除去方法といえないということが示された。

また活性炭添加濃度 5 mg/L において、通常炭と微粉炭をそれぞれ添加した系で傾向に差異は見られなかった。活性炭の粒径が小さくなったことで吸着速度が増加すると予測したが、それに反する結果となった。

HAAs では、微粉炭 5 mg/L を添加しても濃度の低下は全く見られなかった。活性炭による HAAs の吸着量は微小であるとされているが、今回の結果より、微粉炭であっても HAAs の吸着量は非常に小さいことが分かった。このため、THMs と同様に HAAs に関しても吸着除去するためにはより多量の活性炭が必要であり、活性炭処理は効果的な除去方法とはいえない。塩素処理生成量を抑えるべきで、塩素とそれら塩素処理副生成物の前駆体の接触時間を短くすること、塩素の添加量を抑制することといった処置が考えられる。

孔径 0.2 μm PTFE メンブレンフィルタでろ過した白鳥湖水と、微粉炭または通常炭 5 mg/L と 60 分接触させたのちに同様のメンブレンフィル

タでろ過した白鳥湖水の E260、SUVA 値は、若干ではあるが活性炭添加により減少し、微粉炭で減少量が多いことが分かった。その後塩素を添加し、24 時間静置したところ、THMs、HAAs のうちクロロホルム、ブロモジクロロメタン、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の 4 種が生成した。プロモ系の塩素処理副生成物が少ないのは対象とした環境水中の臭素イオンが低い (数 10 $\mu\text{g/L}$ 程度) ためである。いずれも活性炭に接触させた試料水で生成量が少なくなっており、微粉炭では通常炭より生成量を抑えられることが分かった。ただし、生成量抑制の程度は大きくなく、このことから前述したとおり THMs、HAAs については、生成したものを吸着除去させるのではなく、生成量を抑えるべきと考えられた。

D. 結論

水道水における異臭原因物質となる可能性のある化学物質として、揮発性有機物質に焦点をあてて、物質名、CAS 番号、化学式、分子量、沸点、水溶解度、LogPow、水分解性、光分解性、行政区分、(劇毒物指定等)、用途および予想汚染源、ADI/TDI、発がん性、ヒトへの曝露における健康影響濃度、体内動態 (標的臓器)、中毒症状、中毒に対する処置、水道における処理性 (凝集沈殿、ろ過、塩素処理、オゾン処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、生物活性炭処理、膜ろ過) 検出法、簡易検出法等の項目について国内外の文献、情報を調べ、データベース構築をすすめた。

共通の構造を持つ化学物質から塩素反応生成物として類似の揮発性有機物質が生成する可能性が高いことが示唆され、臭気発生の危険性を推測する有力な方法を確立できると考えられる。また、環境中に存在する医薬品類などの化学物質から、複数かつ共通した揮発性有機化学物質が塩素反応生成物として普遍的に生成することが明らかとなった。これらの結果から、Toluene、Octamethylcyclotetrasiloxane および Butanedioic acid methyl bis(1-methylpropyl) ester の物質は比較的短時間の反応においても生成し、条件によってはさ

らに分解が進んで別の物質に変化することが考えられた。

キノロン系合成抗生物質では比較的多種の揮発性有機物質が生成し、反応時間に係わらず共通した物質が検出されていることがわかった。この原因として、これらキノロン系合成抗生物質は環状の複雑な構造をもつことから、塩素反応生成物の種類も反応条件に従って多種に及び、長時間にわたって揮発性有機物質が生成することが推測される。

約 24 時間の反応において 19 種の揮発性有機物質が、1~17 のアミノ酸から同定されたが、共通して検出された揮発性有機物質の種類は少なく、3 物質のみが検出頻度が高く、残りの大部分の検出された揮発性有機物質は限られたアミノ酸のみで検出された。アミノ酸から比較的少数の揮発性有機化合物のみが生じるのは、アミノ酸自体の構造が単純なため、生成する物質が限定されることと酸化反応が速やかに進むためであると考えられる。また、本検討では 24 時間の長時間の塩素反応を行ったことも原因の一つと考えられる。

カルキ臭の主要な原因物質として知られているトリクロラミンについて、HS-GC/MS による水道水中の測定方法の開発を進めた。その結果、HS-GC/MS 法は、水道水中のトリクロラミン濃度の測定に有効な方法であると考えられた。

三点比較法によるカルキ臭評価と HS-GC/MS 法によるトリクロラミン分析を実際の水道水に適用した結果、必ずしも高度処理水のカルキ臭が少ないとはかぎらないこと、トリクロラミンと官能試験における臭気強度との間には弱い相関しか見られず、臭気の原因物質としてクロラミン類のみではないことが示唆された。

塩素処理におけるクロラミン生成の主となる前駆体である、アンモニウムイオンのイオン交換による除去性を評価する上で、ナトリウムイオンによる妨害があるため、ポストカラム法を整備した上で除去性の評価を行った。モルデナイトを使用した場合、アンモニウムイオン 100 $\mu\text{g/L}$ を数 $\mu\text{g/L}$ まで低減することが可能となった。

低アンモニウムイオン濃度(10 µg/L 付近)の場合には、アンモニウムイオンをある程度は除去することができるが、あまり効果はなく、マスバランスとアンモニウムからトリクロラミンへの変換効率を考えると、有機のトリクロラミン前駆体が重要になる場合があることが示唆された。

純水系に THMs と HAAs をそれぞれ添加して粉末活性炭にて吸着処理を行った結果、通常炭のみならず、微粉炭においても吸着能力は不十分であった。

環境水において、通常炭と微粉炭を 5mg/L 添加し 60 分吸着させたところ、E260、SUVA 値のいずれもが若干減少した。通常炭よりも微粉炭で減少量が多かった。また、その後塩素を添加し 24 時間後に THMs、HAAs の濃度を測定したところ、活性炭を添加していない試料に比べて、通常炭を添加した試料では THMs、HAAs 生成量が減少しており、微粉炭を添加していた試料ではさらなる減少が見られた。しかし、これらの効果は各副生成物においてせいぜい 10µg/L 程度であり、こちらも十分な除去能力を示すには至らなかった。以上のことから、アンモニアの物理化学的処理を行う際の塩素処理副生成物の抑制には、これらが生成してから活性炭で吸着させることは効率的ではなく、むしろ塩素処理副生成物の生成量を抑制すべきと考えられた。

E. 健康危機情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

1) 伊藤禎彦、越後信哉: 水の消毒副生成物、技報堂出版、2008.

2) 柳橋泰夫、権大維、伊藤禎彦、越後信哉、宮本太一、大河内由美子: 臭気強度 (TON) の測定における三点比較法の適用、水道協会雑誌、Vol.78、No.1、pp.2-12、2009.

2. 学会発表

1) 笹山航、越後信哉、伊藤禎彦: 水道水のカル

キ臭低減化を目的とした交換法によるアンモニウムイオン除去、第 42 回日本水環境学会年会講演集、p.53、2008.

2) 柳橋泰生、権大維、伊藤禎彦、越後信哉、大河内由美子: 臭気測定における三点比較法の適用と高度浄水処理水の臭気実態調査、第 59 回全国水道研究発表会講演集、pp.606-607、2008.

3) Matsui, Y., Murai, K., Sasaki, H., Ohno, K. and Matsushita, T., Submicron-sized activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds, *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 57 (8), 577-583, 2008.

4) Ohno, K., Ozeki, T., Matsui, Y. and Matsushita, T., Change in chlorinated, brominated and iodinated disinfection byproducts by coexistent bromide and iodide ions in water, *IWA World Water Congress 2008*, Vienna, Austria, 7-12 September 2008.

5) Murai, K., Shiratori, Y., Ando, N., Matsui, Y., Ohno, K. and Matsushita, T., Removal of chlorinous odor compounds by submicron-sized powdered activated carbon, *The 8th IWA Conference on Off-Flavours*, Deajeon, Korea, 5-9 October 2008.

6) 神野透人、香川 (田中) 聡子、古川容子、辻清美、林留美子、田中博子、大河原晋、安藤正典、西村哲治: 常温揮散性ピレスロイドの経気道暴露評価に関する研究、フォーラム 2008・衛生薬学・環境トキシコロジー、p259 (2008.10).

7) Nishimura, T., Shimizu, K., Tahara, M., Kubota, R. : The generation of volatile substances from environmental chemicals by the chlorination, SETAC2008 p139-140 (2008.11)

G. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

II. 分担研究報告書

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
分担研究報告書

水道水異臭被害を及ぼす原因物質の同定・評価および低減技術に関する研究

異臭原因物質の同定・個別定量分析法に関する研究

代表研究者 西村 哲治 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部
研究協力者 清水久美子 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部

研究要旨

わが国の水道では、安全で安心して飲める水道水が供給されているが、突発的な異臭発生や塩素処理により生成する臭気物質が水道水に対する不満感の要因となっている。本研究では、水質基準項目のカビ臭物質以外の、異臭原因化学物質の同定および的確な定量分析方法の確立、臭気官能試験方法の適用条件に関する検討、浄水処理における新たな臭気物質除去法に関する研究を遂行し、臭気原因物質およびその前駆体物質の削減と臭気被害の低減化に資する技術を確立することにより、水道水の快適性の一層の向上を図ることを目的とする。

水道水における異臭原因物質となる可能性のある化学物質として、揮発性有機物質に焦点をあてて、物質名、CAS 番号、化学式、分子量、沸点、水溶解度、LogPow、水分解性、光分解性、行政区分、(劇毒物指定等)、用途および予想汚染源、ADI/TDI、発がん性、ヒトへの曝露における健康影響濃度、体内動態(標的臓器)、中毒症状、中毒に対する処置、水道における処理性(凝集沈殿、ろ過、塩素処理、オゾン処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、生物活性炭処理、膜ろ過)検出法、簡易検出法等の項目について国内外の文献や情報を調べ、データベース構築をすすめた。

医薬品類 15 物質の 30 分間の塩素反応において、それぞれ 5 種から 13 種の揮発性有機物質が生成し、8 物質生成した医薬品の頻度が高かった。約 24 時間の反応においては、5 種から 10 種の揮発性有機物質が生成し、30 分間の反応後に比べ生成物質の種類が減少する代わりに 7 または 8 物質生成した頻度高くなった。生成した物質は、30 分間の反応において 28 種の揮発性有機物質が、1~15 の医薬品から同定された。10 種以上の医薬品から共通して検出された揮発性有機物質は、5 物質であった。約 24 時間の反応において 18 種の揮発性有機物質が、1~15 の医薬品から同定された。10 種以上の医薬品から共通して検出された揮発性有機物質は、5 物質であった。

キノロン系合成抗生物質 10 物質の 30 分間の塩素反応において、それぞれ 6 種から 10 種の揮発性有機化合物が生成した。約 24 時間の反応においては、5 種から 11 種の揮発性有機化合物が生成し、反応時間が長くなることにより生成する物質数が増加した。30 分間の反応において、12 種の揮発性有機物質が 1~10 種キノロン系合成抗生物質から同定された。5 種以上のキノロン系合成抗生物質から共通して検出された揮発性有機物質は、6 物質であった。約 24 時間の反応において 21 種の揮発性有機物質が、1~10 種のキノロン系合成抗生物質から同定された。5 種以上の医薬品から共通して検出された揮発性有機物質は、7 物質であった。

アミノ酸類 20 物質は、24 時間の塩素反応において 3 種から 7 種の揮発性有機化合物が生成した。19 種の揮発性有機物質が、1~17 のアミノ酸から同定されたが、共通して検出された 3 物質のみが検出頻度が高く、残りの大部分の揮発性有機物質は限られたアミノ酸のみで検出された。

A. 研究目的

水道関連分野の技術は高く、健康影響の側面からは、安全で安心して飲める水道水が全国的に供給されている。しかし、安全が十分に担保されている水道水の飲用に利用される割合が低下している現状は、健康の保持のために必須な水の飲用量の低下や水分の供給を他に依存することになり、健康で豊かな生活を担保した長寿社会を形成していく上で、一定量の水道水飲用の意識を保持していくことは厚生労働行政の大きな課題の一つといえる。

水道水が安全であり、安心であることが確保されている現在、「おいしい」ことも要求されている事柄の一つといえる。水道水を直接飲用することがさけられる原因として、異臭を感じると訴えている割合が比較的高い。異臭の原因となる化学物質は、カビ臭についてはジェオスミンおよび2-MIBの2項目が水道水質基準項目として基準値が定められており、発生源や浄水工程における挙動、除去性等、詳細に研究され、その把握と対策が適切に取られている。しかしながら、異臭被害はこれら2物質のみを原因とするものではなく、水道原水中に含まれる多種多様な化学物質が要因となっていることが推測されている。一方、浄水工程で塩素処理により生成する化学物質が、「カルキ臭」として異臭の原因となっていることも指摘されている。これらの化学物質について、散発的な検討はなされているが、これまで体系的な検討が行われておらず、原因物質は十分把握されていないため、低減化の方策を策定するために原因物質の同定が必要である。また、異臭低減化の対応は、粉末活性炭の注入による吸着除去やオゾン処理の導入による分解除去など、経験則に基づく対処的方法に依存するところが多く、科学的な根拠に基づく対応策の策定は遅れている。これは、資源の過剰な使用と国民のおいしい水の供給の求めに十分答えられない恐れがあり、新しい技術による低減化の技術確立が急務である。

本研究では、上記の必要性に対応して、水道水臭気被害を及ぼす原因物質の同定と評価法の確

立および低減化技術の検討を目的として研究を遂行する。

以上の研究目標を遂行することにより、水道水の臭気に関する科学的な知見を収集し、臭気被害を低減化するための技術と評価方法の確立を達成し、臭気被害低減に寄与する。その結果、健康で豊かな生活向上のために必須な水を、安全で安心できることに加え、おいしい水道水として安定供給するための厚生労働行政に資することが期待できる。

B. 研究方法

1. 異臭被害の予防対応策および発生時に利用できる臭気原因物質のデータベースの構築

水道原水由来および配水系水道用資機材由来の可能性のある臭気原因化学物質、塩素処理生成の臭気原因物質などに関して、国立医薬品食品衛生研究所のホームページからの化学物質とその有害影響に関する検索サイト、国際化学物質安全性カード(ICSC)および急性中毒処置の手引((財)日本中毒情報センター編集)等の情報集および報文を収集・利用して、情報の整理を行った。

2. 塩素処理により臭気原因化学物質が生成する可能性を検討する対象物質

塩素処理を実施することにより臭気原因化学物質が生成する可能性を検討する対象物質として、環境水中の存在実態に関する報告がある医薬品から、ベザフィブラート、フェノフィブラート、クロフィブラートの代謝産物であるクロフブリック酸、トリクロサン、テトラサイクリン、オキシテトラサイクイン、クロロテトラサイクリン、エリスロマイシン、ロキシトロマイシン、ジクロフェナック、メフェナム酸、エテンザミド、カルバマゼピン、パロキセチンおよびフルボキサミンの15種を選択した。また、最近使用量が増えているキノロン系合成抗生物質から、サラフロキサシン、ダノフラキサシン、エンロフラキサシン、エノキサシン、ディフロキサシン、レボフラキサシン、ガティフラキサシン、オフロキサシン、ノ

ルフラキサシンおよびシプロキサシンの 10 種を選択した。さらに、有機物質から種々の処理や生物消化により生じる可能性の高いアミノ酸類、アラニン、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、システイン、グルタミン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、ロイシン、リジン、メチオニン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、スレオニン、トリプトファン、チロシン、バリンの 20 種を選択した。それぞれの試薬類は、試薬規格の市販製品を購入して使用した。

3. 標準溶液の調製

医薬品類はメチルアルコールに、キノロン系合成抗生物質類は 0.5%ギ酸/メチルアルコール (v/v ; 50:50) に、アミノ酸類は精製水に溶解し、標準原液とし、使用時まで -20°C で保存した。

4. 塩素反応条件

塩素水は次亜塩素酸ナトリウムを希釈して調製し、遊離塩素濃度は有効塩素計 (HC-12 型 : セントラル科学株式会社製) を用いて算出した。

1mg/mL 次亜塩素酸ナトリウム水溶液を調製し、ヘッドスペース用バイアルに 12mL/bottle で分取し、対象物質は 1mg/mL の溶液を 60 μL /bottle 添加し、最終濃度を 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ とした。塩素反応は、約 24 時間、室温で行った。反応後、直ちにアスコルビン酸ナトリウムを 10mg/bottle となるように添加し、残留塩素を除去し、ヘッドスペース用試料とした。

5. ヘッドスペース (HD) - ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) 計による分析

HD-GC/MS 計による分析は、下記に従って行った。

ヘッドスペースの設定条件 :

装置 Teledyne Tekmar HT3 ; バルブオープン温度 160°C ; 恒温槽温度 60°C ; 振とう時間 10min ; 混合安定時間 5min ; 圧力 7PSIG ; 加圧時間 2min ; 加圧平衡時間 0.1min ; ループ充填時間 0.3min ; 注入時間 2min

ガスクロマトグラフ質量分析計の条件 : キャピラリーカラム G L Science Inc. InertCap[®]AQUATIC (0.25mm x 60m, 1 μm) ; カラムオープン温度 40°C ;

昇温条件 40°C (6 分) $\rightarrow 5^{\circ}\text{C}/\text{分} \rightarrow 80^{\circ}\text{C} \rightarrow 10^{\circ}\text{C}/\text{分} \rightarrow 200^{\circ}\text{C}$ (5 分) ; 測定モード, スキャンモード (m/z; 40-350)

C. 研究結果

1. 異臭被害の予防対応策および発生時に利用できる臭気原因物質のデータベースの構築

水道水における異臭原因物質となる可能性のある化学物質として、揮発性有機物質に焦点をあてて、物質名, CAS 番号, 化学式, 分子量, 沸点, 水溶解度, LogPow, 水分解性, 光分解性, 行政区分, (劇毒物指定等), 用途および予想汚染源, ADI/TDI, 発がん性, ヒトへの曝露における健康影響濃度, 体内動態 (標的臓器), 中毒症状, 中毒に対する処置, 水道における処理性 (凝集沈殿, ろ過, 塩素処理, オゾン処理, 粉末活性炭処理, 粒状活性炭処理, 生物活性炭処理, 膜ろ過) 検出法, 簡易検出法等の項目について国内外の文献, 情報を調べ、データベース構築をすすめた。

2. 医薬品類の塩素処理生成揮発性有機化合物

塩素反応時間が約 24 時間の場合には、ベザフィブラートからは Methylene chloride, Benzene, Toluene, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、フェノフィブラートからは Methylene chloride, Hexane, Benzene, Toluene, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, Butanedioic acid methyl-bis(1-methylpropyl) ester, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、クロフブリック酸からは Methylene chloride, Benzene, Toluene, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、トリクロサンからは Methylene chloride, Toluene, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、テトラサイクリンからは N-Chlorodimethylamine, Methylene chloride, Dichloroethenyl-silane, Benzene, Toluene, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、オキシテトラサイクリンからは N-Chlorodimethylamine, Methylene chloride, Dichloroethenyl-silane, Benzene, Toluene, 3-

Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、クロロテトラサイクリンからは N-Chlorodimethylamine, Methylene chloride, Hexane, Dichloroethenyl-silane, Benzene, Toluene, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、エリスロマイシンからは N-Chlorodimethylamine, Methylene chloride, Dichloroethenyl-silane, Benzene, Toluene, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、ロキシトロマイシンからは N-Chlorodimethylamine, Methylene chloride, Dichloroethenyl-silane, Benzene, Toluene, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、ジクロフェナックからは 2,3,3,a-Hexahydro-4,7-methano 1H-idene, Methylene chloride, Benzene, Toluene, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、メフェナム酸からは Methylene chloride, Benzene, 1,3-Dichloro-2-methyl-propane, 3-Chloro-2-butanone, Toluene, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、エテンザミドからは Methylene chloride, Benzene, Toluene, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、カルバマゼピンからは Methylene chloride, Methylhydrazine, Benzene, Toluene, Trichloronitromethane, 3,4-Dichloro-1-cyclobutane, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, p-Trimethylsiloxyphenyl-bis(trimethylsilyloxy)ethane (または Benzoic acid 2[(trimethylsilyloxy)-trimethylsilyl ester), Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、パロキセチンからは Methylene chloride, Hexane, Benzene, Toluene, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、フルボキサミンからは Methylene chloride, Hexane, Benzene, Toluene,

3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が検出された。また、全ての物質から、有意に高濃度の Chloroform が検出された。塩素反応時間が約 24 時間の反応時間の場合と比較して 30 分間の場合には、ベザフィブラートからは Carbon tetrachloride, Butanedioic acid methyl-bis(1-methylpropyl) ester, Propanedioic acid methyl-bis(1-methylpropyl) ester があわせて検出された。同様に、フェノフィブラートからは Hexane, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, Butanedioic acid methyl-bis(1-methylpropyl) ester が検出されず、クロブリック酸からは Methylene chloride, Benzene, Toluene, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が、トリクロサンからは Carbon tetrachloride, Benzene, Butanedioic acid methyl-bis(1-methylpropyl) ester, Hexanedioic acid bis(2-methylpropyl) ester があわせて検出され、3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane が検出されず、テトラサイクリンからは Carbon tetrachloride, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Butanedioic acid methyl-bis(1-methylpropyl) ester があわせて検出され、オキシテトラサイクインからは Carbon tetrachloride, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Butanedioic acid methyl-bis(1-methylpropyl) ester があわせて検出されて、Benzene が検出されず、クロロテトラサイクリンからは Carbon tetrachloride, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Butanedioic acid methyl-bis(1-methylpropyl) ester があわせて検出されて、Hexane が検出されず、エリスロマイシンからは Carbon tetrachloride, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Butanedioic acid methyl-bis(1-methylpropyl) ester があわせて検出されて、N-Chloro-dimethylamine と Benzene が検出されず、ロキシトロマイシンからは Carbon tetrachloride, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Butanedioic acid methyl-bis(1-methylpropyl) ester があわせて検出されて、N-Chlorodimethylamine と Benzene が検出されず、ジクロフェナックからは Carbon tetrachloride

と 4-Dihexylcarbamoyl-butyric acid, Benzoic acid(または 2-[(trimethylsilyl)oxy]-trimethylsilyl ester)があわせて検出されて、2,3,3,a-Hexahydro-4,7-methano 1H-idene が検出されず、メフェナム酸からは Formic acid, Benzoic acid 2-[(trimethylsilyl)oxy]-trimethylsilyl ester があわせて検出されて、Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が検出されず、エテンザミドからは Acetone, Acetic acid, Isobuthyl alcohol, Trichloronitromethane, Chloral hydride, Dichloronitromethane, 3-Heptanone, Dichloroacetic acid 2-methylpropyl ester があわせて検出されて、Octamethyl-cyclotetrasiloxane と Dodecamethyl-cyclohexasiloxane が検出されず、カルバマゼピンからは Formic acid, Acetic acid, Isobuthyl alcohol, Carbon tetrachloride, Hexamethyl-cyclotrisiloxane, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Decamethyl-cyclopentasiloxane があわせて検出されて、Methylhydrazine, 3,4-Dichloro-1-cyclobutane, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, p-Trimethylsiloxyphenyl-bis(trimethylsilyoxy)ethane (または Benzoic acid 2[(trimethylsilyl)oxy]- trimethylsilyl ester)が検出されず、パロキセチンからは Formic acid, Carbon tetrachloride, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester があわせて検出されて、Hexane, Benzene, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane が検出されず、フルボキサミンからは Formic acid, Carbon tetrachloride, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester があわせて検出されて、Hexane, Benzene, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane が検出されなかった。

3. キノロン系合成抗生物質の塩素処理生成揮発性有機化合物

塩素反応時間が約 24 時間の場合には、サラフロキサシンからは Methylene chloride, Carbon tetrachloride, Xylene, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester,

Butanedioic acid bis(2-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Benzeneacetic acid alpha, 4-bis[(trimethylsilyl)oxy] ester (または Benzoic acid 2-[(trimethylsilyl)oxy] trimethylsilyl este または 3-Hydroxymadelic ethyl ester di-TM)、ダノフラキサシンからは Methylene chloride, Carbon tetrachloride, Trichloronitromethane, Butanedioic acid methyl- bis (1-methylpropyl) ester, Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Dichloroethenyl-silane, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Benzeneacetic acid alpha, 4-bis[(trimethylsilyl)oxy] ester (または Benzoic acid 2-[(trimethylsilyl)oxy] trimethylsilyl este または 3-Hydroxy-madelic ethyl ester di-TM)、エンロフラキサシンからは Methylene chloride, Dichloro (3-chloropropyl) methyl-silane, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, 2,2-Dibuthyl methylmalonate (または 3,3,5-Tributoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-5-(trimethylsiloxy)tetrasiloxane), Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester、エノキサシンからは Dichloro (3-chloropropyl) methyl-silane, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, 2,2-Dibuthyl methylmalonate (または 3,3,5-Tributoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-5-(trimethylsiloxy)te trasiloxane) , Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester、ディフロキサシンからは Methylene chloride, Carbon tetrachloride, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Dichloro (3-chloropropyl) methyl-silane, Trichloronitromethane, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane, Butanedioic acid methyl- bis (1-methylpropyl) ester, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester、レボフラキサシンからは Methylene chloride, Carbon tetrachloride, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Dichloro (3-chloropropyl) methyl-silane, Trichloronitromethane, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane, Butanedioic acid methyl- bis (1-methylpropyl) ester, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester、ガティフラキサシンからは Methylene chloride, Carbon tetrachloride,