

Octamethy-cyclotetrasiloxane, Fluoroethene (または Formic acid), Tetradecamethyl-cycloheptasiloxane, Butanedioic acid methyl- bis (1-methylpropyl) ester, Octamethy-cyclotetrasiloxane, 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)、オフロキサシンからは Methylene chloride, Carbon tetrachloride, Octamethy-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, Octamethy-cyclotetrasiloxane, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester、ノルフラキサシンからは Methylene chloride, Carbon tetrachloride, Octamethy-cyclotetrasiloxane, Dichloro (3-chloropropyl) methyl-silane, Trichloronitromethane, Trisiloxane 1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3-(trimethylsiloxy) tetrasiloxane, Butanedioic acid methyl- bis (1-methylpropyl) ester, Octamethy-cyclotetrasiloxane, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester、シプロキサシンからは Methylene chloride, Carbon tetrachloride, Octamethy-cyclotetrasiloxane, Dichloro (3-chloropropyl) methyl-silane, Butanedioic acid methyl- bis (1-methylpropyl) ester, Octamethy-cyclotetrasiloxane, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester 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、サラフロキサシンからは Methylene chloride, Trichloronitromethane, Propanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Octamethy-cyclotetrasiloxane, Toluene, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane が検出され、Xylene, Butanedioic 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) は特異的に検出されず、ダノフラキサシンからは Methylene

chloride, Dichloroethenyl-silane, Octamethy-cyclotetrasiloxane が検出され、Trichloronitromethane, Butanedioic acid bis(2-methylpropyl) ester, Dichloroethenyl-silane, 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) は特異的に検出されず、エンロフラキサシンからは Methylene chloride, Carbon tetrachloride, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester Dichloro (3-chloropropyl) methyl-silane, Octamethy-cyclotetrasiloxane が検出され、2,2-Dibuthyl methylmalonate (または 3,3,5-Tributoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-5-(trimethylsiloxy) tetrasiloxane) は特異的に検出されず、エノキサシンからは Methylene chloride, Carbon tetrachloride, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Dichloro (3-chloropropyl) methyl-silane, Octamethy-cyclotetrasiloxane が検出され、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 は特異的に検出されず、ディフロキサシンからは Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Dichloroethenyl-silane が検出され、Methylene chloride, Dichloro (3-chloropropyl) methyl-silane, Trichloronitromethane, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris (trimethylsiloxy)tetrasiloxane は特異的に検出されず、レボフラキサシンからは Methylene chloride, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Dichloroethenyl-silane が検出され、Dichloro (3-chloropropyl) methyl-silane, Trichloronitromethane, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris (trimethylsiloxy)tetrasiloxane は特異的に検出されず、ガティフラキサシンからは Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Methylene chloride が検出され、Fluoroethene (または Formic acid), Tetradecamethyl-cycloheptasiloxane, 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) は特異的に検出されず、オフロキサシンからは Methylene chloride, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Dichloroethenyl-silane が検出され、Dichloro (3-chloropropyl) methyl-silane, Trichloronitromethane, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy)tetrasiloxane は特異的に検出されず、ノルフラキサシンからは Methylene chloride, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Dichloro (3-chloropropyl) methyl-silane が検出され、Trichloronitromethane, Trisiloxane-1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3-(trimethylsiloxy) tetrasiloxane は特異的に検出されず、シプロキサシンからは Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester と Methylene chloride が検出され、Dichloro (3-chloropropyl) methyl-silane は特異的に検出されなかった。

4. アミノ酸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、アラニンからは Acetonitrile, Chloroform, Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または 2,2-Dibutyl methylmalonate)、アルギニンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または 2,2-Dibutyl methylmalonate)、アスパラギンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または 2,2-Dibutyl methylmalonate)、グルタミン酸からは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または 2,2-Dibutyl methylmalonate)、アスパラギンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または 2,2-Dibutyl methylmalonate)、グリシンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Butanedioic acid bis (2-methylpropyl) ester (または 2,2-Dibutyl methylmalonate)、ヒスチジ

ンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, 2,2-Dibutyl methylmalonate (または Propanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester)、イソロイシンからは Chloroform, 3-Methyl-butanal, 2-Methyl-butanal, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester、ロイシンからは Chloroform, 3-Methyl-butanal, 3-Methyl-butanenitrile, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester、リジンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester、メチオニンからは 2-Propenenitrile, Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester、フェニルアラニンからは Chloroform, Benzaldehyde, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Benzyl nitrile、プロリンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester、セリンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester、スレオニンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester、トリプトファンからは Chloroform, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Trichloronitromethane、バリンからは 2-Methyl-propanal, Isobutyronitrile, Chloroform, 4-Methyl-1,3,2-dioxathiane-2-oxide, Butanedioic acid methyl-bis (1-methylpropyl) ester, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Trichloronitromethane, Dodecamethylcyclohexasiloxane がそれぞれ検出された。システイン、グルタミンおよびチロシンからは揮発性有機化合物は検出されなかった。

D. 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

医薬品類を約 24 時間, 塩素処理した結果, 骨格構造が類似したベザフィブラート, フェノフィブラート, クロフブリック酸からは Methylene chloride, Chloroform, Benzene および Dodecamethyl-Cyclohexasiloxane の 4 物質が共通して生成することが明らかとなった。同様に, 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からは N-Chlorodimethylamine, Methylene chloride, Dichloroethenyl-silane, Chloroform, Benzene, Toluene, 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethylsiloxy) tetrasiloxane および Dodecamethyl-cyclohexasiloxane の 8 物質が共通して生成することが明らかとなった。エリスロマイシン, ロキシトロマイシンからは, N-Chlorodimethylamine, Methylene chloride, Chloroform, Benzene および Toluene の 5 物質が共通して生成することが明らかとなった。これらの結果は, 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。一方, 30 分間の短時間の反応時間においても, ベザフィブラート, フェノフィブラート, クロフブリック酸からは Methylene chloride, Chloroform, Benzene Toluene および Dodecamethyl-Cyclohexasiloxane の 5 物質が共通して生成することが明らかとなった。約 24 時間の反応後と比較して, Toluene が 1 物質多く検出されていた。これらの 3 医薬品類については, 時間の長短によらず, 同様の揮発性有機化合物が生成し, 一部は時間とともに分解がすすむが 24 時間後に検出された 4 物質が蓄積することが示唆された。同様に, 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の 30 分後の反応生成物として, N-Chlorodimethylamine, Methylene chloride, Dichloroethenyl-silane, Chloroform, Carbon Tetrachloride, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Toluene, Butanedioic acid methyl bis(1-methylpropyl) ester および Dodecamethyl-cyclohexasiloxane の 8 物質が共通して検出され, Carbon Tetrachloride, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Butanedioic acid methyl bis(1-methyl-propyl) ester が加わり, Benzene と 3-Isopropoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5,5-tris(trimethyl-siloxy) tetrasiloxane の 2 物質が共通して検出されなかった。エリスロマイシン, ロキシトロマイシンからは, Methylene chloride, Chloroform, Dichloroethenyl-silane, Carbon Tetrachloride, Toluene, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Butanedioic acid methyl bis(1-methylpropyl) ester, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane の 8 物質が共通して検出され, Dichloroethenyl-silane, Carbon Tetrachloride, Octamethyl-cyclotetrasiloxane, Butanedioic acid methyl bis(1-methylpropyl) ester の 4 物質が加わり, N-Chlorodimethylamine, Benzene, の 2 物質が共通して検出されなかった。これらの結果から, Toluene, Octamethyl-cyclotetrasiloxane 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。

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), Octamethy-cyclotetrasiloxane (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), Octamethy-cyclotetrasiloxane (15/15) および Benzene (14/15) の5物質であった。

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

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), Octamethy-cyclotetrasiloxane (10/10), Methylene chloride (9/10) および Hexadiaoic 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), Hexadiaoic acid bis(2-methyl-propyl) ester (10/10), Butanedioic acid methyl bis(1-methylpropyl) ester (9/10), Methylene chloride (9/10), Carbon Tetrachloride (8/10), Octamethy-cyclotetrasiloxane (6/10) および Trichloro-nitromethane (5/10) の7物質であった。

これらの結果から、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。

4. アミノ酸の塩素処理生成揮発性有機化合物

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。アミノ酸から比較的小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。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。

E. 結論

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が高くなった。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。

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

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 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、7 物質であった。

4. アミノ酸の塩素処理生成揮発性有機化合物

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。

F.健康危機情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- 1) 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)

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

H. 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

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・評価および低減化技術に関する研究

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

分担研究者 小坂 浩司 国立保健医療科学院水道工学部 研究員
研究協力者 浅見 真理 国立保健医療科学院水道工学部 室長

研究要旨

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、昨年度に引き続き、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開発を試みた。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 $15\sim 46\ \mu\text{g/L as Cl}_2$ であった。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)。1地点で、設置されていた浄水器の影響を評価したところ、浄水器通過後の水道水からはトリクロラミンは検出されなかった。

A. 研究目的

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。近年、幾つかの水道事業体では、おいしい水に関するプロジェクトが行われ、カルキ臭の指標として、トリクロラミンが用いられている場合もある。

トリクロラミンの測定方法として、米国のStandard Methodsでは、DPD試薬と硫酸第一鉄アンモニウム(FAS)を用いた滴定法、吸光度法が示されている。それぞれの検出下限値として 18 、 $10\ \mu\text{g/L as Cl}_2$ が示されているが、理想的な状態の場合であり、通常、その実現は困難である。また、これらの方法では、有機クロラミン等、トリクロラミン以外の物質もトリクロラミンとして検出される場合がある。ShangおよびBlatchleyは、トリクロラミンを含む無機クロラミンの確度の高い方法として、膜導入質量分析(MIMS)法を提案した。しかし、MIMS法でのトリクロラミンの検出下限値は $60\ \mu\text{g/L as Cl}_2$ と報告されており、実際の水道水中の濃度を測定するには感度が不十分である。また、MIMS法の適用には、専用の装置が

必要となる。

本研究では、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試みた。

B. 研究方法

トリクロラミン標準原液は、pH 6の $5\ \text{mM}$ りん酸緩衝液 $1\ \text{L}$ 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 $1:3.15\ \text{mol/mol}$ で混合させ、 $30\ ^\circ\text{C}$ のウォーターバス中で30分間攪拌を行い、その後1時間程度静置させた後に実験に用いた。標準原液中のトリクロラミン濃度はDPD/FAS滴定法で測定し、この濃度を標準原液中のトリクロラミン濃度とした。なお、標準原液中のトリクロラミン濃度は、 $200\sim 300\ \mu\text{g/L as Cl}_2$ 程度となるように作成した。標準原液中のトリクロラミン濃度は、検量線作成後にも測定を行い、検量線の作成前後で原液中のトリクロラミン濃度がほぼ一定であることは確認した。トリクロラミン標準原液は実験日ごとに作成した。

トリクロラミン標準溶液は、 $20\ \text{mL}$ 三角フラス

コ内で、pH 6 の 5 mM リン酸緩衝液(30°C)にトリクロラミン標準原液を一定量加え、数秒撹拌することで調製した。トリクロラミン標準溶液中のトリクロラミン濃度は、トリクロラミン標準原液中のトリクロラミン濃度に希釈倍率を乗じた値とした。

トリクロラ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。内部標準は、塩素が存在する状態に添加するため、塩素との反応性が低い物質でなくてはならない。このため、構造から判断して、塩素との反応性が低いと考えられるヘキサフルオロベンゼンを内部標準に用いた。内部標準添加後、バイアルを約 5 秒激しく振り混ぜた後、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。トリクロラミンの場合、定量イオンとして m/z 51 を、確認イオンとして m/z 119, 121, 123 を選定し、内部標準の場合、定量イオンとして m/z 186 を選定した。

なお、HS-GC/MS 法では試料水を加温している。加温によるトリクロラミンの生成、分解の影響を小さくするため、測定対象となる試料水は、塩素との反応が進行した水が望ましいと考えられる。

続いて、HS-GC/MS 法の妥当性の検証を行った。すなわち、トリクロラミン濃度が検量線内に入るようにアンモニアの塩素処理水 pH 6~8 (5 mM リン酸緩衝液)、反応時間 30 分、30°C) を作成し、試料水中のトリクロラミン濃度を HS-GC/MS 法と DPD/FAS 滴定法とで比較を行った。

また、2009 年 1 月、4 都道府県(A~D)の 9 地点の水道水を採水し、水道水中のトリクロラミンの実態調査を行った。そのうちの 1 地点において、トリクロラミン濃度におよぼす浄水器の影響について評価した。

C. 研究結果および D. 考察

図 1 に、トリクロラミンのマスペクトルを、図 2 に、クロロホルムのマスペクトルを示す。過去の報告では、トリクロラ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 ($C^{35}Cl_2^{37}Cl$) を持っていることがわかる。同様に、トリクロラ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。図 3 に、クロロホルムのクロマトグラムを、図 4 に、トリクロラミンのクロマトグラムを示す。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ていることがわかる。したがって、トリクロラ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 ($N^{37}Cl$) が妥当と考えられ、本研究では、m/z 51 を定量イオンに採用した。このとき、検量線の最小濃度とした 15 µg/L as Cl_2 で変動係数が 10 未満であったため(n=5)、15 µg/L as Cl_2 を定量下限値とした。また、検量線はトリクロラ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ラ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、トリクロラミンとピークが重なった(後述する図 6 参照)。しかし、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 µg/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。

なお、トリクロラミンの 3 つの分子イオンである、m/z 119, 121, 123 のクロロホルムの強度は、m/z 119, 121, 123 の順に大きかった。このとき、m/z 119, 121 については、クロロホルム濃度 10 µg/L でピークが認められたが、m/z 123 については 60 µg/L でピークが認められた。トリクロラミンの場合、ピーク強度は、m/z 51 の方が m/z 123 より大きい、バックグラウンドも同様に若干高かった。このため、水質によっては、m/z 123 も定量イオンの候補になりうると考えられた。

図 5 に、DPD/FAS 滴定法、HS-GC/MS 法によるアンモニアの塩素処理水中のトリクロラミン濃度の測定結果の比較を示す。pH 6, 7 では、両法の結果は概ね同等であり、本法の妥当性が確認された。一方、pH8 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。

次亜塩素酸ナトリウム溶液の添加量が等しい場合、pH8 におけるトリクロラミンの生成濃度は pH6, 7 に比べて小さい。このため、pH6, 7 の場合と同程度の濃度のトリクロラミンを生成するには、より多くの次亜塩素酸ナトリウム溶液が必要となり、その結果、遊離塩素、結合塩素を合わせた塩素濃度は増加し、滴定量は増えることとなる。しかし、本研究で検討した範囲では、トリクロラミン濃度測定において添加するよう化物イオン濃度が、遊離塩素と結合塩素を合わせた塩素濃度に対して量論的に足りなくなることはなかった。また、試料水が DPD 水溶液、DPD 測定用リン酸緩衝液と混合された後の pH、滴定後の pH

は、DPD/FAS 滴定法で示された pH 領域(pH 6.2～6.5)内であった。さらに、試料水中から、カルキ臭は感じられた。これらの結果から、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。

図 6 に、水道水中のトリクロラミンのクロマトグラムを示す。水道水中から、トリクロラミンの存在が確認されたことがわかる。図 7 に、水道水中のトリクロラミン濃度の実態調査結果を示す。トリクロラミンは、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。試料水数は少ないが、A 都道府県が他より高い傾向にあった。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、トリクロラ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。

1 地点において、設置されていた浄水器の影響を評価した。浄水器を使用しない場合にはトリクロラミンが検出されたが(42 $\mu\text{g/L as Cl}_2$)、浄水器通過後の水道水からはトリクロラミンは検出されなかった。浄水器の種類や、その状態によっては、浄水器の使用により、トリクロラミンが除去

されることが示された。

E. 結論

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試みた。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。

F. 健康危険情報

本研究成果は特に該当しない。

G. 研究発表

- 1) 小坂浩司, 関桂子, 木村直美, 古林祐正, 浅見真理: 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, 第 60 回全国水道研究発表会 (発表予定)。

H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定も含む。)

1. 特許取得
該当なし。
2. 実用新案登録
該当なし。
3. その他
該当なし。

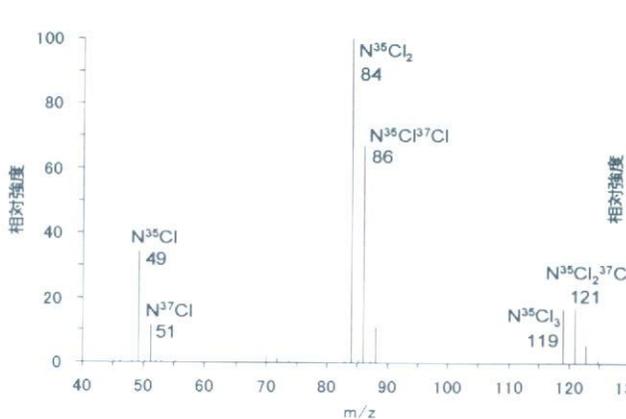


図 1 トリクロラミンのマススペクトル

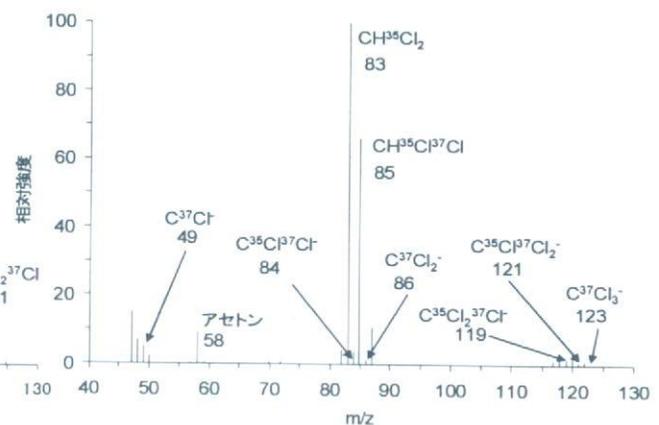


図 2 クロロホルムのマススペクトル

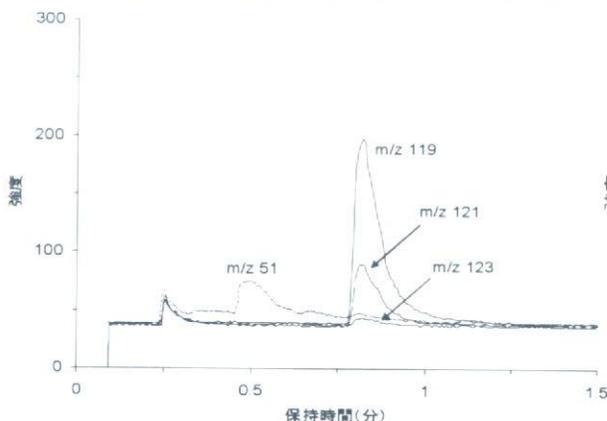


図 3 クロロホルム(100 $\mu\text{g/L}$)の SIM クロマトグラム

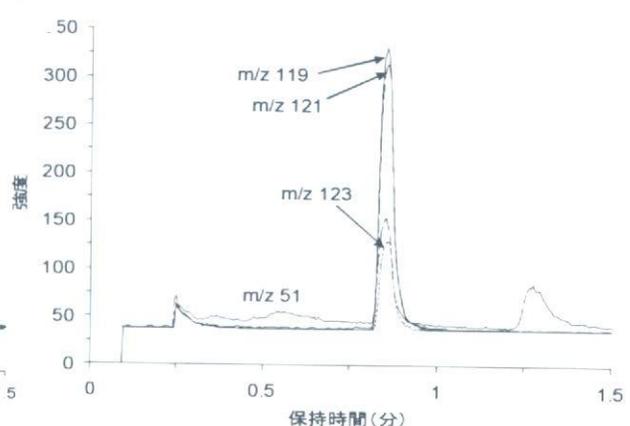


図 4 トリクロラミン(15 $\mu\text{g/L as Cl}_2$)の SIM クロマトグラム

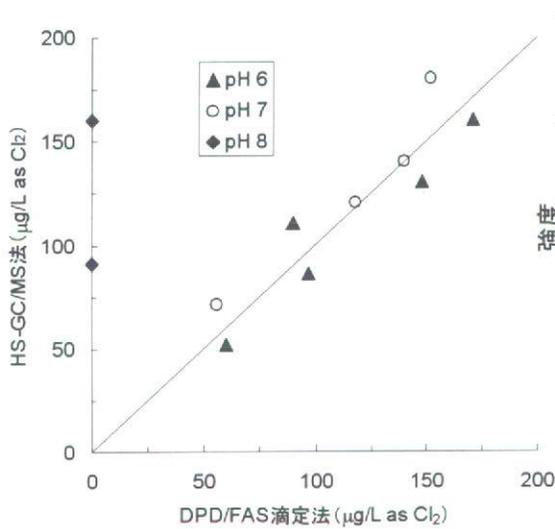


図5 DPD/FAS 滴定法、HS-GC/MS 法によるアンモニアの塩素処理水中のトリクロロラミン濃度測定結果の比較

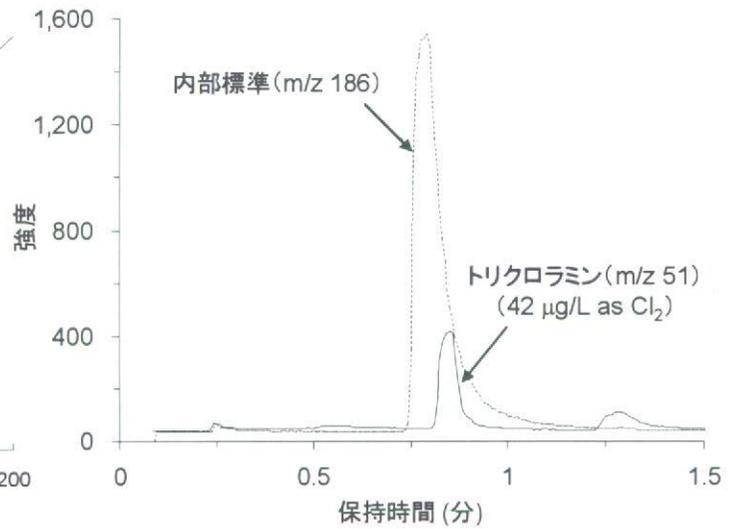


図6 水道水中のトリクロロラミンのクロマトグラム

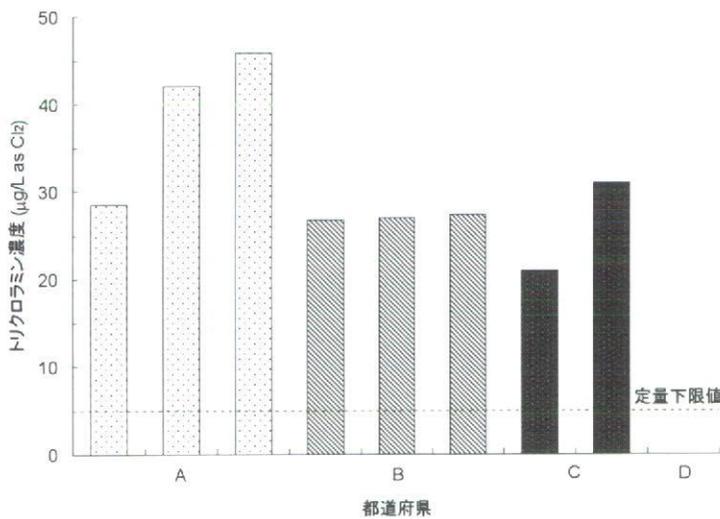


図7 水道水中のトリクロロラミン濃度

参考文献

- 1) APHA, AWWA and WEF: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed.*, Washington DC, 2005.
- 2) Shang, C. and Blatchley III, E. R.: Differentiation and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2218-2223, 1999.

トリクロラミンの測定方法(案)

トリクロラミンとは、結合塩素の一つであり、水道水のカルキ臭の原因物質の一つとされている。

1 試料の採取及び保存

試料は、精製水で洗浄した褐色のガラス瓶又はアルミホイルで覆ったガラス瓶に採取し、満水にして密栓する。トリクロラミンの測定は、試料の採取後、速やかに行う。速やかに試験できない場合は冷所に保存する。また、試料の採取において、残留塩素の除去、pHの調整は行わない。

2 ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法

1) 原理

本法は、一定温度で、トリクロラミンが液相から気相へと一部移行した気相の一定量を、ガスクロマトグラフー質量分析計を用いて選択イオン検出(SIM)法で測定し、トリクロラミン濃度を求める方法である^{注1}。

本法の定量下限は機種や分析条件によって異なるが、少なくとも10~20 µg-Cl₂/Lの濃度において、測定精度がCV10%以下になるように測定条件を設定する。

注1 通常、ヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析法では、気-液平衡状態に達してから気相を採取する。しかし、トリクロラミンの場合、反応性が高く、比較的不安定な物質であるため、本法では、気液平衡に達する前に気相の採取を行う。

2) 試薬

(1) 精製水

(2) 次亜塩素酸ナトリウム溶液：市販の次亜塩素酸ナトリウム溶液を精製水で希釈したもの。

(3) 塩化アンモニウム溶液：塩化アンモニウム試薬を精製水で希釈したもの。

(4) (1+3)硫酸

(5) 硫酸第一鉄アンモニウム(FAS)溶液(I)：硫酸第一鉄アンモニウム

(Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O) 1.106 gをメスフラスコ1 Lに採り、(1+3)硫酸1 mLを加え、精製水に溶かし、全量を1 Lとしたもの。

(6) 硫酸第一鉄アンモニウム(FAS)溶液(II)：FAS溶液(I) 100 mLをメスフラスコ1 Lに採り、(1+3)硫酸0.9 mLを加え、精製水を用いて全量を1 Lとしたもの。

(7) リン酸緩衝液(DPD滴定法用)：リン酸一水素ナトリウム24 g、リン酸二水素カリウム46 g、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム800 mgを精製水に溶かし、全量を1 Lとしたもの。

(8) DPD溶液：N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン(DPD)シュウ酸塩1 g (あるいはDPD硫酸塩5水和物1.5 g、またはDPD硫酸塩1.1 g)、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム200 mgを精製水に溶かし、8 mL(1+3)硫酸8 mLを加え、精製水を用いて全量を1 Lとしたもの。

- (9) よう化カリウム溶液 (5 g/L) : よう化カリウム溶液 500 mg をメスフラスコ 100 mL に採り、精製水に溶かし、全量を 100 mL としたものを。
- (10) 250 mM りん酸緩衝液 : りん酸一水素ナトリウム、りん酸二水素カリウムを用いて作成したもの。本溶液の、精製水による 50 倍希釈後の pH が 6.0 になるように設定する。
- (11) 内部標準物質原液 (100 mg/L ヘキサフルオロベンゼン溶液)^{注1} : ヘキサフルオロベンゼン 10 mg をメスフラスコ 100 mL に採り、メタノールに溶かし、全量を 100 mL としたものを。本溶液は、冷凍庫に保存する。
- (12) 内部標準物質溶液 (2 mg/L ヘキサフルオロベンゼン溶液) : 内部標準物質原液 2 mL をメスフラスコ 100 mL に採り、精製水を用いて、全量を 100 mL にしたもの。本溶液は、実験日ごとに調製する。
- (13) トリクロラミン標準原液 : 250 mM りん酸緩衝液を 20 mL 採り、精製水を用いて全量 1 L とし、褐色の三角フラスコ (1 L) に移し、30°C の恒温槽に入れる。30°C に保持した状態で、攪拌子を用いて攪拌させながら、塩化アンモニウム溶液を少量加え、続いて次亜塩素酸ナトリウム溶液を、塩化アンモニウム濃度と次亜塩素酸ナトリウム溶液濃度がモル比で 1 : 3.15 になるように少量加える。30 分間攪拌を続け、続いて 1 時間程度静置したものをトリクロラミン標準原液とする。本溶液のトリクロラミン濃度は、DPD 溶液と FAS 溶液 (I) あるいは FAS 溶液 (II) を用いた吸光光度法、または滴定法によって求める^{注2}。
- (14) トリクロラミン標準原液希釈液 : 250 mM りん酸緩衝液を 10 mL 採り、精製水を用いて全量 500 mL としたものを。本溶液は、30°C の恒温槽に入れ、30°C を保持させる。
- (15) ガラス器具温度調整溶液 : 精製水を洗浄瓶に採り、30°C の恒温槽に入れ、水温を 30°C に保持したもの。

注1 検水中には塩素が存在しているため、内部標準物質は、塩素との反応性が低いものを選定する。ヘキサフルオロベンゼンは、ガスクロマトグラフの分離条件によっては、ピークがトリクロラミンと重なる場合がある。ただし、測定質量数が異なるため、本法で用いる濃度範囲では、トリクロラミンの測定に影響はない。ヘキサフルオロベンゼン以外の内部標準物質の候補として、例えば 1, 1, 2-トリクロロエタン-d₃ もある。

注2 トリクロラミンの濃度が 200~300 µg-Cl₂/L 程度となるように作成する。トリクロラミン標準原液中のトリクロラミン濃度は検量線の作成前後で測定し、その濃度がほぼ一定であることを確認する。

3) 器具及び装置

- (1) 三角フラスコ (1 L)
- (2) 三角フラスコ (500 mL)
- (3) 三角フラスコ (30 mL)
- (4) 洗浄瓶
- (5) バイアル瓶 (20 mL) : ヘッドスペース分析用
- (6) セブタムシリンジ

- (7) キャップ
- (8) キャップ締め器
- (9) ガスタイトシリンジ
- (10) ガスクロマトグラフー質量分析計
 - a) 試料導入部：最適条件に設定する^{注1,2}。
 - b) 分離管：内径0.25 mm, 長さ15~30 mの熔融シリカ製のキャピラリーカラムで、内面に100%ジメチルポリシロキサンを0.25 μmの厚さに被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの^{注3}。
 - c) 分離管の温度：最適条件に設定する^{注4}。
 - d) イオン源温度：機器の最適条件にする。
 - e) イオン化電圧：70 eV
 - f) 検出器：選択イオン測定(SIM)法が行えるもの。
 - g) 真空ポンプ：機器の最適条件のもの。
 - h) キャリアーガス：純度99.999%以上のヘリウムガス。
 - i) 測定質量数：表1による。
 - j) 測定精度の確保：測定精度を確保すること。

注1 試料の注入は、高圧注入モードで行う。ガスクロマトグラフは、試料注入時の圧力から分析時の圧力へと、速やかに低下させることが可能なもの。例えば、Agilent Technologies 6890シリーズ。

注2 試料導入部の温度が高すぎると、分解により、トリクロラミンの感度は低下する。例えば、マニュアル注入の場合、40°C。オートサンプラーを用いる場合、トランスファーライン温度等、他の設定温度も含めて最適化を行う。

注3 例えば、HP-1ms, DB-1ms。トリクロラミンは、カラム内で分解するため、カラムの種類や長さは、分離度も考慮する必要があるが、分解の程度が小さいものを選定すること。

注4 トリクロラミンは、低温時で溶出する。検量線作成の前後で、トリクロラミン標準原液中のトリクロラミン濃度が一定となるよう、1サイクルの時間はできるだけ短い方が望ましい。例えば、流量は1 mL/minで、昇温条件は30°C (1.5分) → 30°C/分 → 60°C (0.5分)。

4) 試験操作^{注1,2}

- (1) 前処理：検水は30°Cの恒温槽に入れ、30°Cとなった後に試験に用いる^{注3}。バイアルに検水10 mLを採り、内部標準液を10 μL加える。直ちに、セプタム及びバイアルキャップをのせ、キャップ締め器で固定する。バイアルを数秒間激しく振り混ぜた後^{注4}、バイアルを35°Cの恒温槽に入れ、数分間静置し^{注5}、これを試験溶液とする。
- (2) 分析：ガスタイトシリンジを用いて、試験溶液の気相を一定量採取し(例えば0.5~1.5 mL程度)、直ちにガスクロマトグラフー質量分析計に注入する。SIM法により、トリクロラミン及び内部標準物質のフラグメントイオンをモニターする。トリクロラミンのフラグメントのピークの保持時間が標準物質の保持時間と一致す

ることを確認し、保持時間に相当する位置のトリクロラミンと内部標準物質のピーク高さ又はピーク面積の比を求める。

- (3) 検量線の作成：三角フラスコ(20 mL)に、30°Cに保持されたトリクロラミン標準原液希釈液を採り、攪拌子を用いて攪拌させている状態^{注6}で、30°Cに保持されたトリクロラミン標準原液を加える。トリクロラミン標準原液希釈液とトリクロラミン標準原液を合わせた液量は20 mLにする。数秒間攪拌させた後、(1)と同様にバイアルに10 mL採り、同様の作業を行ったものをトリクロラミン標準液とし、以下(2)と同様に操作する。標準液中のトリクロラミン濃度は、トリクロラミン標準原液中のトリクロラミン濃度に希釈倍率で除した値とする。トリクロラミン標準原液の希釈率を変えて、同様の作業を繰り返す。例えば、トリクロラミン標準原液希釈液19.5, 19, 15, 10, 0 mLに対して加えるトリクロラミン標準原液は、それぞれ0.5, 1, 5, 10, 20 mLとなる^{注7}。このとき、トリクロラミン標準液中のトリクロラミン濃度は、トリクロラミン標準原液濃度のそれぞれ0.025, 0.05, 0.25, 0.5, 1倍の濃度となる。

各トリクロラミン標準液中のトリクロラミン濃度と内部標準物質のピーク高さ又はピーク面積の比を求め、トリクロラミンの検量線を作成する^{注8}。

- (4) 濃度の計算：(2)で求めた試験溶液の気相のトリクロラミンと内部標準物質のモニターイオンのピーク高さ又はピーク面積の比を、(3)の検量線に照らして、検水中のトリクロラミン濃度(a $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$)を求める^{注9}。

注1 30°Cに保持した各溶液を三角フラスコ(20 mL)やバイアルに採ってから、最終的に、密栓したバイアルを35°Cの恒温槽に入れるまでの間に、水温が低下しないよう、作業は速やかに行う。水温の低下を防ぐ方法として、例えば、試験室の温度を30°C程度にすること、作業者の手の温度を冷やさないことがある。また、三角フラスコ(20 mL)やバイアルは、使用直前に、ガラス器具温度調整溶液を用いて内部をゆすぎ、これらガラス器具内部の温度を試料の水温と同じにする。

注2 測定に先立ち、あらかじめ数回、トリクロラミン溶液の気相をガスクロマトグラフー質量分析計に注入し、装置の感度を安定化させる。

注3 検水中には残留塩素が存在しているため、加温中にトリクロラミンが生成したり、あるいは生成したトリクロラミンが分解する可能性がある。このため、水温を30°Cするのに必要な加温時間をあらかじめ求めておく。

注4 攪拌時間は、一定とする(例えば5秒間)。

注5 加温時間が長いとトリクロラミンが分解するため、長すぎないように注意する(例えば3分間)。

注6 トリクロラミンの気散に注意し、攪拌速度は、大きすぎないようにする。

注7 加えるトリクロラミン標準原液の量が20 mLの場合、直接、バイアルにトリクロラミン標準原液を加えてよい。

注8 試験溶液の気相を、ガスクロマトグラフー質量分析計に注入してから検出されるまでの間に、トリクロラミンの一部は分解されるため、検量線は下に凸の曲線となる。

注9 遊離塩素，結合塩素は平衡関係にあるため，検水中のpHは一定に保つ必要がある。検水中のトリクロラミン濃度が検量線の最高濃度を越えた場合，あらかじめ検水を精製水により希釈するのではなく，検量線の測定濃度範囲を変えることで対応することが望ましい。

表1 トリクロラミンの測定質量数

測定対象物質	測定質量数
トリクロラミン	51 (定量用) 注1
	119, 121, 123 (確認用) 注2
ヘキサフルオロベンゼン (内部標準物質)	186 (定量用)
	117 (確認用)

注1 トリクロラミンより保持時間は短いですが，モノクロラミンもフラグメントイオンとしてm/z 51を持つ。

注2 トリクロラミンの測定質量数のうち，119, 121, 123は，クロロホルムもフラグメントイオンを持つ。これらイオンを定量用に用いる場合には，クロロホルムとの分離を確認するか，検水中のクロロホルム濃度がトリクロラミンの定量に影響を及ぼさないことを確認する必要がある。

水道水異臭被害を及ぼす原因物質の同定・評価および低減化技術に関する研究

カルキ臭の評価とその制御

分担研究者 越後信哉（京都大大学大学院工学研究科）

研究要旨

三点比較法によるカルキ臭評価と HS-GC/MS 法によるトリクロロアミン分析を実際的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、トリクロロア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ア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アミン生成の主たる前駆体である、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 µg/L を数 µg/L まで低減することが可能となった。また、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ロアミンへの変換効率を考えると、有機のトリクロロアミン前駆体が重要になる場合があることが示唆された。

A. 研究目的

水道水の快適性を確保する上ではカルキ臭を含めた臭気の評価は必要不可欠である。水道水のカルキ臭は複数の化学物質が原因となって発生すると考えられるが、その主たるものの一つとして、トリクロロアミン(NCl_3)が挙げられる。トリクロロアミンはアンモニウムイオン (NH_4^+) や窒素を含有する溶存有機物が塩素処理されることにより生じるといわれている。水中のアンモニウムイオンはイオン交換法によって除去可能であるが、分析方法の問題から交換体添加量が高い場合およびアンモニウムイオン濃度が極めて低い場合の知見は無い。そこで本研究では、最近開発された分析方法を用いて、実際的水道水におけるカルキ臭とトリクロロアミンの関係について検討を行った。また、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。

本研究での具体的な検討項目は以下の二点である。

(1) 実際的水道水のカルキ臭に対するトリクロロアミンの寄与に関する検討

実際的水道水において、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。

(2) イオン交換法を応用した低濃度域、極低濃度域におけるトリクロロアミン前駆体の低減対策

トリクロロアミンの主たる前駆体であると考えられるアンモニウムイオンの除去をイオン交換法により試みる。評価は、アンモニウムイオン除去率とトリクロロアミン濃度で行う。なお、ここでいう低濃度域とは 100 µg/L、極低濃度域とは 10 µg/L 付近の値を意味する。それぞれ、冬季の生物活性炭によるアンモニア酸化機能が低下している場合と、夏季の比較的アンモニア濃度が低い場合を想定した。

B. 研究方法

1. 実際的水道水のカルキ臭に対するトリクロロアミンの寄与に関する検討

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アミン測定した。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アミン濃度、さらには三点

比較法による臭気強度との比較を行った。

1) 実態調査

京都府、大阪府内の6カ所の水道水を採取した。これらの水道水は、高度浄水処理水、地下水、表流水を急速ろ過プロセスで処理したものを含む。採水は1000 mL 褐色瓶(2本)にヘッドスペースが生じないようにして行った。褐色瓶は直後に測定を行わない場合は4℃の冷暗所で保存した。採水は2009年1月に行った。

2) トリクロロアミン濃度分析

本調査におけるHS-GC/MS法によるトリクロロアミン濃度の測定には、ガスクロマトグラフ(GC 6890 Plus, Agilent)、および二重収束型質量分析計(JMS-AX505H, 日本電子)を用いた。本調査におけるHS-GC/MS法によるトリクロロアミン濃度の測定条件は小坂ら¹⁾の方法を参考にした。分析条件を表1に示す。

測定はトリクロロアミン標準液の希釈液により、検量線を作成してから行った。なお、各試料は35℃に一定時間加温してから測定を行った。

トリクロロアミン標準液は、20 mg N/L 塩化アンモニウム水溶液と320 mg Cl₂/L 次亜塩素酸ナトリウム水溶液を硫酸酸性条件下(pH 3.5)で、ミキシングティーを介して接続した2つのシリンジを用いて混合することで調製した(反応時間1日)。

また、同時にDPD滴定法(Standard Method)²⁾によりFAS溶液を用いてトリクロロアミン濃度の測定も行った。

3) 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が少ない三点比較法³⁾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。これは、手のにおいがフラスコに付着することで、触れる回数の多い無臭フラスコにパネルの手のにおい

が付着するのを防止することを目的としている(分析手順の詳細を末尾に添付した)。

2. 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

実際の処理水を想定した2種類の試料について、イオン交換法を用いたアンモニウムイオン除去実験を行った。また、アンモニウムイオン分析について、妨害物質の影響や定量限界について検討を行った。

1) ポストカラムイオンクロマトグラフ誘導体化法によるアンモニウムイオン分析についての検討

測定には、島津製作所製のHPLC分析装置を用いた。分析装置の構成は移動相ポンプ(LC-20AB)、反応液ポンプ(LC-10ADvp)、オートサンプラ(SIL-20AC)、カラム恒温槽(CTO-20AC)、および蛍光検出器(RF-10AXL)であった。分析カラムにはShodex製のIC YS-50を、ガードカラムにはShodex製のIC YS-Gを用いた。アンモニウムイオン濃度の測定条件はKuoらの方法⁴⁾を参考にした。分析条件を表2に示す。

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

実際の浄水プロセス(オゾン/GAC処理)において、冬期のアンモニウムイオン濃度が卓越し、有機物の影響を無視できる場合を想定した水溶液(注:このような条件下では溶存有機物は無視できると仮定した)に対して回分式のイオン交換試験を行い、イオン交換体のアンモニウムの除去能を評価した。イオン交換体としては、ナトリウム含有陽イオン交換樹脂SK1B(三菱化学)、ナトリウム含有モルデナイトの2種類を評価対象とした。

処理対象水としてはアンモニウム濃度が100 µg-N/L ナトリウムイオン濃度10 mg/L、カリウムイオン濃度5 mg/L、マグネシウムイオン濃度5 mg/L、カルシウムイオン濃度15 mg/Lとなるように調製した水溶液を用いた。

試水とイオン交換体はヘッドスペースがないように共栓ビンに入れ、スターラを用いて24時間常温で反応させた。また、イオン交換体の添加

量は、0.5, 1.0, 2.0, 3.0 g/Lとした。なお、試料を扱うときは、空気中のアンモニアとの接触が無いように細心の注意を払った。

さらに、アンモニアや次亜塩素酸等の平衡定数、トリクロロミンの生成に関わる反応速度定数⁹⁾を用いて数値計算を行い、トリクロロミン生成量およびイオン交換処理の効率を推定した。数値計算には速度論シミュレーターCOPASI[®]を用いた。なお、この計算はpHが7.0に維持されるように行い、初期条件として次亜塩素酸およびアンモニウムイオンの濃度を与えた。

3) イオン交換法を用いた極低濃度域(数 $\mu\text{g-N/L}$)におけるアンモニウムイオン除去特性
処理対象水としては関西圏の高度浄水処理を導入している浄水場のオゾン/GAC 処理水(アンモニウム濃度が 7.65 $\mu\text{g-N/L}$ ナトリウムイオン濃度 18.1 mg/L, カリウムイオン濃度 3.19 mg/L, マグネシウムイオン濃度 2.67 mg/L, カルシウムイオン濃度 14.3 mg/L)を用いた。その他の条件は、pH = 7.0, TOC = 1.3 mg/Lであった。使用したイオン交換体は、低濃度域による実験で用いたイオン交換体に、ナトリウム含有A型ゼオライト、クリノプチロライトの二つを加えた。

イオン交換処理は低濃度域における方法に準じて行い、イオン交換後の試料を孔径1mmのガラス繊維濾紙(ADVANTEC)により吸引濾過した。そして、濾水に次亜塩素酸ナトリウム溶液を塩素添加率が1.7 mg-Cl₂/Lとなるように添加した。水酸化ナトリウム水溶液、および希硫酸を用いてpHを7.00付近となるように調整した後で、ヘッドスペースができないように栓をし、パラフィルムで密封して常温、暗所で6時間静置した。その後、HS-GC/MS法を用いてトリクロロミン濃度を測定した。トリクロロミン濃度の測定は、GC/MS (6890N/5975C, Agilent Technologies)を用いて行い、分析条件、および測定方法は全て小坂ら¹⁾の方法に従った。

3. 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。

C. 研究結果および考察

1. 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

1) トリクロロミンの測定方法の比較

HS-GC/MSとDPD滴定法によって測定したトリクロロミン濃度を比較したものを図1に示す。トリクロロミンの濃度はHS-GC/MSによる測定では概ね数10 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ のオーダーで分布することがわかった(注:調査に先立って国立保健医療科学院との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)。また、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という結果を得た。これは塩素処理により発生した有機クロロミン等トリクロロミン以外の物質がDPD滴定法によって測定されたためと考えられる。

仮に両者の差が発生した有機クロロミンの量であるとする水道水の有機クロロミン量は6~305 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であることになる。この結果は従来の方法によるトリクロロミン分析では、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ミン以外の物質の化学構造は現段階では未知のものであるが、物質質量としてはトリクロロミンに匹敵するものであり、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。

2) トリクロロミン濃度と臭気強度の関係

臭気強度とトリクロロミン濃度の関係を見ると(図2)トリクロロミン濃度と臭気強度には強くはないが一定の相関があることがわかる($R^2 = 0.68$)。したがって、現段階ではトリクロロミンがカルキ臭の主な原因物質であるとは断定できないが、一定の寄与をしているものと推定される。また、文献値のようにトリクロロミンの閾値を1 $\mu\text{g/L}$ ¹⁾であるとする、トリクロロミン濃度($\mu\text{g/L}$)が理論上のトリクロロミンによる臭気強度に一致する。

今回実測された TON とトリクロラミン濃度($\mu\text{g/L}$)のオーダーが一致することを考えれば、トリクロラ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、トリクロラ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、トリクロラ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。

さて、以上の調査から、トリクロラミンがカルキ臭原因物質のうち重要なものの一つであるということが示唆された。トリクロラ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ラ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。そこで、以下ではイオン交換法によるトリクロラミンの生成抑制について検討を行うこととした。

2. 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ラミン低減に関する検討

1) ポストカラムイオンクロマトグラフ誘導体化法によるアンモニウムイオン分析方法についての検討

上水試験方法では、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の定量下限値は 0.02 mg-N/L となっている。また、この測定方法では、図3のように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。

本測定方法は、ポストカラム反応試薬とアンモニウムイオン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ため、ナトリウムイオンの影響は受けないはずである。そこでナトリウムイオンの妨害の有無を確認するため、超純水にアンモニウムイオンのみを添加した試料とそれにナトリウムイオンを 10 mg/L

加えた試料において検量線を作成した。

ナトリウムイオン存在下でのアンモニウムイオンのクロマトグラムを図4に示し、検量線を図5(ナトリウムイオン無しの場合)、図6(ナトリウムイオンが共存する場合)に示す。図4を見ると、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。さらに、図5, 図6を見るとナトリウムイオンが存在していても検量線に違いは生じていないことがわかる。このことから、本測定方法は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。

本測定方法はナトリウムイオンの妨害がほとんどないため、電気伝導度検出器を用いたイオンクロマトグラフィーによる測定方法よりも定量限界が低いと期待できる。イオンクロマトグラフィーによる測定方法の定量限界は $20 \mu\text{g-N/L}$ であるため、 $10 \mu\text{g-N/L}$ 以下における定量可能性を調べた。結果を図7に示す。現在の測定環境では図7のようにアンモニウムイオンを加えていない超純水であってもピークが確認され、濃度 $1 \mu\text{g-N/L}$ より低濃度ではシグナル強度はほとんど変わらなくなる。この原因として考えられるのは、超純水を採取してからバイアルに封入するまでの間に大気にふれてしまうため、大気中にながらも存在するアンモニアが超純水中に溶け込んでしまうことである。そのため、本測定では定量限界を $1 \mu\text{g-N/L}$ とした。

図7を見ると検量線においてアンモニア態窒素濃度が $0 \mu\text{g-N/L}$ である点においてもシグナル強度が0になっていないことがわかる。この原因としては、前項で述べたようにアンモニア態窒素が含まれていないと見なしている超純水においても実際はアンモニア態窒素が僅かながらも含まれている可能性、もしくは溶離液にアンモニアが溶け込んでしまった可能性が考えられる。超純水や溶離液はほぼ中性であり大気に触れたときにアンモニアが溶け込んでしまうためにこのように

なると考えられる。現在の実験環境においては超純水や溶離液を大気に全く触れさせないことは不可能であるため、検量線の扱い方を考える必要がある。超純水にアンモニアが溶け込んでいた場合、濃度が0 $\mu\text{g-N/L}$ である点は実際には濃度が0 $\mu\text{g-N/L}$ ではなかったということであるため、検量線を負の濃度域まで延ばしてシグナル強度が0となる点を改めて濃度が0 $\mu\text{g-N/L}$ と再定義する必要がある。溶離液にアンモニアが溶け込んでいた場合、検出されたシグナル強度はブランク値となりこの値をシグナル強度の切片とした検量線を用いれば良いことになる。超純水の測定を行うとき、溶離液を作成するときのどちらも必ず大気と接触しているため、2つの原因が重なってシグナル強度が検出された可能性もある。原因が特定できないため、ここでは0 $\mu\text{g-N/L}$ におけるシグナル強度をブランクとして扱うことにする。この方法はアンモニア態窒素濃度を過小評価(最大 3 $\mu\text{g-N/L}$ 程度)する可能性があり、注意が必要である。

2) イオン交換法を用いた低濃度域(100 $\mu\text{g-N/L}$)におけるアンモニウムイオン除去特性

イオン交換後のアンモニウムイオン濃度変化を図8に示す。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 $\mu\text{g-N/L}$ 、モルデナイトを用いた場合は 5.47 $\mu\text{g-N/L}$ 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 $\mu\text{g-N/L}$ 、モルデナイトで 2.09 $\mu\text{g-N/L}$ 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る。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。モルデナイトは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なっているものと考えられた⁷⁾。

残留塩素濃度を 1 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ 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ミン濃度の数値計算結果を図9に示す。この結果から有機物濃度が比較的低いと仮定できる場合(注：数値計算では有機物の反応を無視している)、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 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ の時のトリクロロミン生成量を求めることができる。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ミンへの変換効率が高いということに注意が必要である。すなわち、アンモニウムイオンの除去率とトリクロロ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。

本実験はアンモニウムイオン濃度が高く有機物由来の窒素の影響が無視できることを想定しているため、アンモニウムイオン濃度の実験値に対するトリクロロミン生成量を予測するために上記の結果がそのまま利用できる。

競合イオンが有る場合のイオン交換実験の結果(処理後のアンモニウムイオンの濃度)、それに基づいて計算したトリクロロミン生成量、さらに水中のカルキ臭原因物質がアンモニウムイオン由来のトリクロロミンだけと仮定した場合の臭気強度を表3に示す。この結果、競合系でも65%程度にトリクロロミンを抑制できることがわかる。なお、トリクロロミンの閾値については、柳橋は 2 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ ³⁾、鍋田らは 1 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ ⁸⁾と様々な値が報告されているが、今回は柳橋の値を用いた。閾値を 2 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 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。今後カラムシステムなどによる、より高効率の処理システムについても検討する必要があると考えられる。