

201134012A

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

異臭被害原因物質の同定・評価及び
浄水処理工程における挙動
並びに低減化に関する研究

平成23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24 (2012) 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

異臭被害原因物質の同定・評価及び 浄水処理工程における挙動 並びに低減化に関する研究

平成23年度 総括・分担研究報告書

研究代表者

国立医薬品食品衛生研究所 西村哲治

分担研究者

京都大学大学院 越後信哉

北海道大学大学院 松下拓司

国立保健医療科学院 小坂浩司

平成24（2012）年3月

目 次

I. 総括研究報告書

異臭被害原因物質の同定・評価及び浄水処理工程における挙動
並びに低減化に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1

西村 哲治

II. 分担研究報告書

1. 臭気物質およびVOCの信頼性の高い網羅的迅速定量分析法の開発
ー多次元データベースの構築と定量分析値の計量トレーサビリティ
の確保ー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 19

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・・・・ 33

小坂 浩司

3. カルキ臭原因物質前駆体の挙動とその制御・・・・・・・・・・・・ 43

越後 信哉

4. 超微粉化活性炭によるクロラミン類の還元的分解・・・・・・・・ 59

松下 拓

III. 研究成果の刊行に関する一覧表・・・・・・・・・・・・・・・・ 67

I. 総括研究報告書

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）
総括研究報告書

異臭被害原因物質の同定・評価及び浄水処理工程における挙動
並びに低減化に関する研究

研究代表者 西村哲治 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部

研究要旨

臭気物質及び揮発性有機化合物（VOC）に対する信頼性の高い網羅的迅速定量分析法の開発のため、水道水中の臭気物質及びVOCについて、ヘッドスペース（HS）-ガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS）における定量値に付随する操作過程を含めた不確かさと、算出される定量値の精度について検証した。本研究のモデル実験の場合、分析者の熟練度及び測定機器の測定精度が全体の不確かさに影響することが推察される結果が得られた。また、測定機器の測定値変動を解消するため、定量値の新規算出方法を検討した結果、3つの内部標準物質及びチューニングデータを用いて補正する手法（MICO）を用いることにより、精度が高く不確かさの小さい定量値を算出することができることを示した。このMICOを用いてデータベースを構築することが、VOCのモニタリングおよび精確な定量分析に有用であり、かつ構築されたデータベースが信頼性の高い網羅的迅速定量分析法に適用可能であることが明らかとなった。

遊離アミノ酸よりも高濃度で水道原水中に存在する結合アミノ酸のうち、ジペプチドからのトリクロラミン生成量は、遊離アミノ酸に比較して低かった。このことから、カルキ臭原因物質前駆体として遊離アミノ酸と結合アミノ酸を同列に扱うべきではないことを示した。

酸化処理とイオン交換処理の組み合わせにより、カルキ臭制御の可能性について連続系において検討を行い、この組み合わせの有効性について確認した。また、カルキ臭生成能、TOC、塩素消費量の制御の観点から、陰イオン交換処理の重要性を示した。

アンモニア水、原水、原水にアンモニアを添加した試料についての結果から、トリクロラミン前駆物質としてアンモニアの寄与が大きいときに、二段階塩素処理によってトリクロラミン生成の抑制が顕著な傾向にあることがわかった。一方、含窒素有機化合物（グリシン）についてはあまり効果がないと推測された。浄水処理工程における実態調査の結果から、前塩素を添加しているオゾン処理水及びBAC水は、原水と比較していずれもトリクロラミン生成能が小さくなった。従って、実際の浄水場でもアンモニア濃度が高い場合、二段階塩素処理によってトリクロラミン生成能が低減していることが示された。天然有機物が共存している場合、トリクロラミン前駆物質がアンモニアまたはグリシンのいずれの場合もトリクロラミン生成能が小さくなることがわかった。臭化物イオンのみが共存する場合、その濃度が増加するほどトリクロラミン生成能が減少していることがわかった。

用いたいずれの活性炭でもトリクロラミンが分解除去可能であったが、その分解速度は活性炭の種類により異なることが分かった。活性炭特性と分解速度の間の関係を調べたところ、活性炭表面の塩基性官能基当量と分解速度定数の間に正の相関があることが分かった。また、低水温時（5℃）には、活性炭によるトリクロラミンの分解が抑制されることが分かったが、活性炭添加濃度を増やす（1 mg/L → 5 mg/L）ことにより、常温下と同程度の処理が可能であることが示された。

研究分担者

越後信哉 京都大学大学院地球環境学堂
准教授

小坂浩司 国立保健医療科学院生活環境研究部
水質管理分野 研究員

松下 拓 北海道大学大学院工学研究院 准教授

A. 研究目的

有機化合物の定量分析にはクロマトグラフィーが広く採用されているが、クロマトグラフィーは測定対象と同一の標準物質の相対ピーク面積比から定量する相対分析法であることから、標準物質が必須である。したがって、定量値の信頼性は、純度が精確に保証された認証標準物質 (certified reference material: CRM) や校正事業者登録制度 (Japan Calibration Service System: JCSS) で登録された校正事業者により濃度が値付けされた混合標準液を使用し、国際単位系 (International System of Units: SI) におけるトレーサビリティを確保していくことが必要である。一方で、ほとんどの定量データは、様々な要因による不確かさを含んでおり、SI にトレーサブルで精確な定量値を得る方法を確立するためには、分析の一連の不確かさを明らかにする必要がある。このような背景から、平成 22 年度より、迅速、精確、網羅的な定量分析法として多次元データベースを用いた網羅的迅速定量分析法 (quantitative GC/MS - Multi Dimensional Property Database (qGC/MS-MDPD)) の開発のため、分析条件、データベースの構築、定量精度の向上に関する基礎研究を開始した。本法は、従来の GC/MS 定量分析法とは根本的に原理が異なり、SI にトレーサブルで、且つ化合物に関する多次元情報 (絶対純度、MS スペクトル、保持時間 (保持指標)、検量線情報等) がデータベースに登録されているため、これを参照するだけで精度が高く不確かさの小さい定量分析値が算出可能となる方法である。化合物の多次

元情報を登録する際には時間がかかるものの、一旦登録した化合物については、再度検量線作成等の分析操作をすることなく、迅速かつ網羅的な定量分析が可能となる。絶対純度、GC の保持時間、MS スペクトルの多次元データベースへの登録に引き続き、qGC/MS-MDPD 開発に必要な高い分析精度を達成するための基礎的な知見を得るため、計量学的に絶対純度が精確な JCSS VOC 23 種を用いて、水道水質検査における試料調製操作のモデル実験を行い、調製過程に生じる不確かさを検証した。さらに、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ/質量分析計 (HS-GC/MS) における機器の不確かさを小さくするため、機器の検出感度のばらつきを補正する方法についてその有効性を検討し、従来法である絶対検量線法や内標準法と比較した。

これまで、アミノ酸がカルキ臭原因物質前駆体のうちの重要な物質群の一つと考えられることを示してきた。アミノ酸の中でも遊離アミノ酸の方がジペプチドよりもカルキ臭生成能が高く、カルキ臭原因物質前駆体として重要な物質群だと考えられる。しかし、我が国では国外と比べ、アミノ酸濃度が高く、さらに総アミノ酸は遊離アミノ酸の 20 倍以上の濃度で検出されており、結合アミノ酸もカルキ臭原因物質前駆体として無視できないと考えられる。そこで高濃度のジペプチドに由来するトリクロロミン生成量について調査した。加えて、ジペプチドはオゾン処理によりカルキ臭生成能が高くなることもあることが報告されているため、オゾン処理におけるジペプチドおよび遊離アミノ酸の挙動について検討した。さらに、オゾン処理およびオゾン/真空紫外線処理 (O_3/VUV) 処理における遊離アミノ酸と総アミノ酸の除去能の調査を行った。また、トリクロロミン前駆物質としてアンモニアと含窒素有機化合物 (グリシン)、天然有機物 5 種及び臭化物イオンが共存した場合について、トリクロロミン生成に及ぼす影響について検討した。

また、遊離残留塩素濃度を一定濃度以上維持したままカルキ臭を制御するためには、塩素消毒前にカルキ臭原因物質前駆体を除去する浄水処理プロセスの構築が必要である。紫外線の有効性、オゾン注入率の影響、後段のイオン交換処理への影響を評価し、カルキ臭の低減に最も有効と考えられる処理フロー及び条件の組み合わせについて検討するため、オゾン処理と O_3/VUV 処理の効果の比較、オゾン注入率による比較、また酸化処理後の陽イオン交換処理、さらに陰イオン交換処理後のカルキ臭生成能の比較を、連続系のパイロットプラントを用いて評価した。すなわち、一方、これまで原水の二段階塩素処理によるトリクロラミンの生成抑制に関する調査は少なく、二段階塩素処理がどのような水質に対して効果があるのか、塩素の注入条件がどのような影響を与えるのかについて明らかになっていない。そこで、アンモニア水や国内 8 箇所の浄水場の原水について二段階塩素処理を行い、トリクロラミン生成への抑制効果について検討した。

水道原水中に含まれるアンモニア性窒素は、生物処理によりアンモニア性窒素を除去することで、通常、トリクロラミンの制御が行われている。しかしながら、冬季のような低水温下では微生物の働きが期待できず、残存するアンモニア性窒素が塩素と反応することにより生成されるカルキ臭が大きな問題となる。低水温下でもトリクロラミンを制御できるような処理法の確立が望まれる。

粉末活性炭をさらに細かく粉砕した超微粉化活性炭 (Super-powdered activated carbon: S-PAC) を用い、トリクロラミンを還元的に分解する処理法について検討した。特に、低温下のトリクロラミン分解の可能性、クロラミン分解に寄与する因子について詳細に調べた。

B. 研究方法

1. 臭気物質およびVOCの信頼性の高い網羅的迅速定量分析法の開発

1. 1 試薬及び試液

揮発性有機化合物 (VOC) は、和光純薬工業株式会社製 JCSS 揮発性有機化合物 23 種混合標準液 (Cat. No. 224-01721, Lot EPE1212) を用いた。

GC/MS の内部標準物質 (Internal Standard: IS) は VOC の告示法で用いられているフルオロベンゼン (fluorobenzene)、*p*-ブロモフルオロベンゼン (*p*-bromofluorobenzene) および 1,4-ジオキサン- d_8 (1,4-dioxane- d_8) とし、これらは和光純薬工業株式会社製を購入、それぞれ化学用、特級、試薬のグレードを使用した。塩化ナトリウムは和光純薬工業株式会社 残留農薬・PCB 試験用を、メタノールは関東化学株式会社製高速液体クロマトグラフィ用を、精製水はミリ-Q (超純水) を用いた。

1. 2 装置および器具

HS は TELEDYNE TEKMAR HT3 を、GC/MS は Shimadzu GCMS-QP2010 Plus (島津製作所株式会社製) を用いた。

なお、標準液及び試料溶液の調製には、化学用体積計 (5-100mL メスフラスコ、10-500 μ L マイクロシリンジ、10mL メスピペット)、電動オートピペッター (マルチピペット Xstream (エッペンドルフ製)、10mL (不確かさ $\pm 0.4\%$)、1~5 mL (不確かさ $\pm 0.5\%$)) を用いた。

HS用バイアルは、ジーエルサイエンス株式会社製の125 X 22-CV T708及び 500 X 20-AC-ST3 731 (CHROMACOL LTD) を使用した。塩析に用いた塩化ナトリウムは、電子天秤等で精密に秤量せず、食塩 (分析用グレード) 3g用 (和光用) (株式会社アイスティサイエンス) を用いた。

1. 3 不確かさ算出のための試料調製手順

1) IS標準液の調製

IS標準原液としてメタノールでfluorobenzene及び*p*-bromofluorobenzeneの5000mg/Lを作製し、IS混合標準液 (fluoro-benzene, 1,4-dioxane- d_8 及

び*p*-bromofluorobenzeneの濃度それぞれ30、80000、125mg/L) をメタノールで作製した。

2) 試料調製手順

濃度がJCSSにより証明された混合標準液をIS標準液と混合し、メタノールで希釈した。1000mg/L標準原液を250 μ Lマイクロシリンジで精密に250 μ Lとり、メスフラスコで5mLに定容した。あらかじめ塩化ナトリウム3g及び精製水10mLずつ分注しておいたHS用バイアルに、この混合溶液2 μ Lを10 μ Lマイクロシリンジで精密に加え、密封した。調製した試料をGC/MSに供した。

1. 4 不確かさの算出方法

希釈に用いたガラス容量器、マイクロシリンジ及びメスフラスコの調製器具に付随する不確かさは、器具自体が持つ誤差である許容誤差とアナログ計器の読み取りにおける実験者の偏りを用いて算出した。アナログ計器の読み取りは、精製水を精密に量り取り、その重量を秤量し、25回試行において得られた実験標準偏差 (SD) により相対標準偏差 (RSD) を算出した。実験者の偏りおよびGC/MSの繰り返し測定における不確かさについては、25回の試行により得られたRSDから算出した。

測定結果の不確かさは調製から測定の一連の作業から得られる様々な成分の合成であり、測定結果に付随する推定標準偏差を合成標準不確かさといい、合理的に測定量に結び付けられ得る値の分散を特徴づける。このため、合成標準不確かさはVOC 23種のうちbenzeneの測定における数値を用いて、合成分散の正の平方根として算出した。

1. 5 検量線および定量値算出のための試料調製

1) 検量線試料の調製

VOCの検量線は、IS混合標準液とVOC 23種混合標準液1000mg/Lをマイクロシリンジで精密にはかり取り、0.2、0.5、1、2、5、10 μ g/Lの濃度になるように、それぞれメタノールで定容した。予め塩化ナトリウム3gおよび精製水10mLずつ分注しておいたHS用バイアルに、この混合溶液2 μ Lをマイクロシ

リンジで精密に加え、密封した。検量線試料は、用事調製を行い、調製後、直ちに測定に供した。

2) 測定試料の調製

IS混合標準液及びVOC 23種混合標準液1000 mg/Lをマイクロシリンジで精密にはかり取り、メタノールで定容した。この混合溶液をマイクロシリンジで精密にはかり取り、精製水で定容し、最終濃度が、fluorobenzeneは0.6 μ g/L、1,4-dioxane-*d*₈は1600 μ g/L、*p*-bromofluorobenzeneは2.5 μ g/L及びVOCは1または10 μ g/Lとなるように、予め塩化ナトリウム3gを加えたHS用バイアルに10mLずつメスピペットで分注した。測定試料は用事調製を行い、調製後、直ちに測定に供した。

1. 6 GC/MS による VOC の分析

1) HS 条件

HS 条件は、バルブオープン温度 ; 160°C、サンプル加熱温度 ; 60°C、バイアル振とう時間 ; 10min、サンプルバイアル容量 ; 10 mL、加圧圧力 ; 7 psi、加圧時間 ; 2min、サンプルループ充填時間 ; 0.3 min、インジェクション時間 ; 2 min、トランスファーライン温度 ; 160°Cとした。

2) GC/MS 分析条件

GC/MS の測定条件は、カラム ; Inert Cap AQUATIC (0.25mm i. d. \times 60m, 1.00mm、ジーエルサイエンス株式会社)、注入方法 ; スプリット、スプリット比 ; 5、インサート ; 片側テーパーウールあり、キャリアーガス ; He、カラム温度 ; 40°C (1min) \rightarrow 5°C/min \rightarrow 80°C \rightarrow 10°C/min \rightarrow 200°C (4min)、イオン化法 ; EI、イオン化電圧 ; 70eV、インターフェイス温度 ; 200°C、イオン源温度 ; 220°C、測定モード ; スキャンモード ; スキャン範囲 (*m/z*) ; 40-200 定量イオン (*m/z*) とした。なお、*m*-および *p*-xylene はピーク分離できないため、両者の総和とした。

3) 測定手順

HS-GC/MS 測定前に、EPA625 の DFTPP チューニングを行った (1回/日)。その後、検量線および測定試料を測定した。

2. 塩素処理によるジペプチドからのトリクロラミン生成量

2. 1 試薬

塩素処理の対象として用いたジペプチドは、H-Leu-Leu-OH、H-Phe-Phe-OH、H-Ala-Ala-OH (BACHEM) である。塩素処理には次亜塩素酸ナトリウム (和光純薬、化学用) を使用した。その他の試薬は特に断りのない場合、和光純薬製試薬特級を用いた。また水溶液の調製、希釈等はすべて MILLIPORE 社製の Milli-Q Advantage A10 で精製した超純水を用いた (他の実験も同様)。

2. 2 操作手順

対象物質 10 μ M の水溶液を調製した。調製時に 100 mM リン酸緩衝液を 1mM になるように添加し、pH を 7.0 に調整した。

塩素消費量の文献値をもとに、1 日後の遊離残留塩素濃度が 1mg-Cl₂/L になるように次亜塩素酸ナトリウム水溶液を加え、100mL メスフラスコにヘッドスペースができるだけ小さくなるように密栓し、常温、暗所で保存した。塩素処理を行った 1 日後に、HS-GCMS 法によりトリクロラミン濃度を測定した。また、同時に、DPD/FAS 滴定法により遊離残留塩素濃度を測定した。塩素消費量は (注入塩素濃度 - 遊離残留塩素濃度) mg-Cl₂/L として求めた。

ロイシン、フェニルアラニンについては LC-MS/MS を用いて塩素処理による対象物質の濃度変化を追跡した。

2. 3 分析方法

トリクロラミン濃度は、HS-GCMS 法により測定した。内標準物質としては 1, 1, 1-トリクロロエタンの重水素化体を用いた。

3. オゾン処理による遊離アミノ酸およびジペプチドの変化

3. 1 試薬

対象とした化合物は、H-Leu-Leu-OH 及び H-Phe-Phe-OH のジペプチドとこれらを構成する遊離アミノ酸である。

3. 2 装置及び操作手順

オゾンガスは、高純度酸素 (JAPAN AIR GASES) を原料に、オゾン発生器 (AZH-3S、浜松ベジタブル) を用いて生成させた。また、オゾン発生器に流入する酸素ガス圧は 0.2MPa に、流量は定流量弁付流量計 (RK2503F、KOFLOC) により 0.4L/min に調整した。

オゾン発生器を起動してから 30 分程度、ガス洗浄瓶にオゾンガスを送入し、定常状態にした。予めガス洗浄瓶 (300mL 用) に入れておいたヨウ化カリウム水溶液 200mL に、2 分間オゾンガスを送入し、オゾン送入量をヨウ素滴定法により測定した。さらに、試料と接触後の排ガスのオゾン流量 (mg/min) を同様に、ヨウ化カリウム水溶液 200 mL を予め入れておいたガス洗浄瓶に送入して、ヨウ素滴定法により測定した。オゾン送入量 (1.53mg-O₃/min) から排オゾン流量 (1.13mg-O₃/min) を差し引きオゾン注入量を求めた。

10.0 mg-O₃/L となるオゾン注入率を達成するように、オゾン注入量から送入時間を計算し、試料に対してオゾン を 5 分間送入した (0.40 mg-O₃/min)。なお、試料処理用のガス洗浄瓶には 300 mL のものを用い、一回あたりの処理量は 200 mL とした。反応後のサンプルは密閉状態で 10 分間静置し、その後 100 mL スクリューキャップ付きガラス瓶にヘッドスペースができるだけ小さくなるように密栓し、冷蔵保存した。

3. 3 分析方法

ロイシンとフェニルアラニンのジペプチドおよび遊離アミノ酸の測定には、LC-MS/MS (AB Sciex、API-4000 Q TRAP) を用いた。HPLC による分離は、アイソクラティック分析で行い、0.1%ギ酸とアセトニトリルをそれぞれ 90%と 10%にて測定した。

4. 水道原水等環境水の酸化処理による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化

4. 1 対象試料と調査の概要

2010年11月15日に枚方大橋左岸の淀川表流水、

琵琶湖南湖水、A 下水処理場放流水を採水し、回分式の処理方式でオゾン処理を行った後、処理前後の遊離アミノ酸、総アミノ酸を測定し、それぞれのアミノ酸の増減を調査した。さらに、2011 年 9 月 19 日に淀川表流水を採水し、半回分式の処理方式で O_3/VUV 処理を行い、アミノ酸を測定した。

4. 2 オゾン処理 (回分式)

酸素ガスおよび発生器はオゾン処理 3. 2 と同様である。

超純水にオゾンガスを数時間氷冷しながら送入し、高濃度のオゾン水を調製した ($15.6 \text{ mg-O}_3/\text{L}$)。オゾン濃度は Indigo 法を用いて測定した。それぞれの試料にオゾン濃度 $1 \text{ mg-O}_3/\text{L}$ となるようにオゾン水を注入し、試料は 100mL メスフラスコに気相をできるだけ小さくするように密栓した。

4. 3 O_3/VUV 処理

オゾン発生器、及び酸素ガス圧等は 3. 2 と同様である。これにテフロンチューブで紫外線照射装置 (NPU-1/2SP、日本フォトサイエンス) を接続した。用いた紫外線ランプは 185、254nm を主波長にもつもの (AY-11、日本フォトサイエンス) である。紫外線ランプは 254nm の波長が 185nm の波長より相対光強度が大きく、光路長は 37.5mm、ランプ電力は 16W、ランプ電流は 0.4A のものを用いた。またマグネットポンプ (IWAKI) を用いて 4.5L/min で試料を散気管と照射装置の間で循環させて処理を行った。

4. 4 分析方法

アミノ酸の測定方法は、HPLC-ポストカラム誘導体化法によった。

5. 酸化処理+活性炭処理+イオン交換処理におけるカルキ臭低減効果

5. 1 プラントの概要

本研究で用いたパイロットプラントは、大阪市水道局柴島浄水場最適先端処理技術実験施設の C 系列と呼称されるプラントを用いた。このプラントの流入原水は、柴島浄水場 3 系の砂ろ過水 (実

施設) であり、パイロットプラントでは酸化処理 (オゾン処理または O_3/VUV 処理)、生物活性炭処理及びイオン交換処理の順で処理が行われる。

5. 2 実験装置と試薬

紫外線ランプは、酸化カラム 1 塔目および 2 塔目では主波長に 254nm と 185nm をもつ VUV ランプ (QGL65-31、岩崎電気) を、酸化反応塔では主波長に 254 nm をもつ低圧水銀ランプ (QGL65W-2、岩崎電気) を用いた。

陽イオン交換体には強酸性ゲル型カチオン交換樹脂 (レバチットモノプラス S100、Lanxess) を使用した。再生には 62.5%の希硫酸 (南海化学) を用いた。洗浄方式は並流方式であり、逆洗浄、薬品洗浄、薬品押出行程、洗浄行程の順で行った。

陽イオン交換処理直後に、カラムを用いて陰イオン交換処理を連続式で行った。すなわちガラスカラム ($40 \times 500 \text{ mm}$ 、桐山製作所) に陰イオン交換樹脂を 500 mL 充填し、陽イオン交換処理水を通水させた。通水には送液ポンプ (7518-00、Master Flex) を用いた。陰イオン交換樹脂には強塩基性ポーラス型陰イオン交換樹脂 (DIAION PA308、三菱化学) を使用した。樹脂の選定にあたっては、陰イオン交換樹脂自体からの臭気がしない点や超純水を通水後に塩素処理をしても臭気に影響がない点を考慮した。陰イオン交換樹脂の再生は 10% 塩化ナトリウム (和光純薬製試薬特級) で行い、再生後超純水で再生剤の除去を行った。なお、pH 調整のために水酸化ナトリウム (和光純薬製試薬特級)、塩素処理に次亜塩素酸ナトリウム (和光純薬、化学用) を使用した。その他の試薬は特に断りのない場合、和光純薬製試薬特級を用いた。

5. 3 実験手順

調査は、2011 年秋季 (採水 1 回目:10 月 18 日、19 日、採水 2 回目:10 月 31 日、11 月 2 日)、2011 年冬季 (採水 1 回目:11 月 29 日、30 日、採水 2 回目:12 月 14 日、15 日) に 2 回ずつ計 4 回行った。1 回の調査は 2 日間の実験で構成され、1 日目にオ

ゾン注入率を 1.5mg-O₃/L、2 日目にオゾン注入率を 3.0mg-O₃/L に設定し、両日とも午前におゾン処理、午後にお₃/VUV 処理を行った。つまり、一回の調査につき 4 つのフローで実験を行い、これを 4 回（秋季 2 回、冬季 2 回）繰り返した。

O₃/VUV 処理の採水を行う場合には、O₃/VUV 処理水が陽イオン交換処理水に到達するように、ランプ点灯後十分に時間が経ってから採水を行った。採水後、保冷剤により 4℃にて冷やして持ち帰り、低温室（4℃）に保存した。なお、サンプル瓶は全て硝酸による酸洗浄を行ったものを用いた。

この 4 つのフロー（2 段階のオゾン注入率（1.5 mg-O₃/L 及び 3.0 mg-O₃/L）と 2 種類の酸化処理（オゾン処理及び O₃/VUV 処理）の組み合わせにはそれぞれで採水地点が 7 カ所あり、上流から酸化塔への流入水（以後急速砂ろ過水と称す）、酸化塔 1 塔目、酸化塔 2 塔目、酸化反応塔、活性炭処理水、陽イオン交換処理水、および陰イオン交換処理水である。

急速砂ろ過水、活性炭処理水、陽イオン交換処理水及び陰イオン交換処理水についてはカルキ臭生成能、塩素消費量、トリクロラミン生成能及びアミノ酸（アミノ酸測定は秋季採水 1 回目を除く）を測定した。またカルキ臭生成能、トリクロラミン生成能を測定する際は、水酸化ナトリウムにより pH を 7.0-0.2 に調整した。

酸化 1 塔目、酸化塔 2 塔目、酸化反応塔を加えた 7 カ所では、全有機炭素（TOC）、全窒素（TN）、硝酸イオン、亜硝酸イオン、臭化物イオン、アンモニウムイオン、全有機窒素（TON）、pH、UV260、および臭素酸イオン（臭素酸イオン測定は冬季採水 2 回目のみ）を測定した。また、冷蔵保存した試料はアンモニアフリーのチャンバー内に静置し、常温に戻してから測定を行った。

5. 4 分析方法

本研究では、「塩素添加 1 日後の遊離残留塩素濃度が 1 mg-Cl₂/L、40° C の条件下での臭気強度

をカルキ臭生成能と定義する。

臭気強度の評価は三点比較法により行った。

アンモニウムイオン濃度は、o-フタルアルデヒドを反応試薬としたイオンクロマトグラフィー・ポストカラム誘導体化法によった。

6. 二段階塩素処理によるトリクロラミン生成への抑制効果

6. 1 試薬及び器具

本実験では、各種溶液の作成や希釈において、水道水を Gradient A10（Millipore）で精製した超純水を使用した。次亜塩素酸ナトリウム溶液は、ツルクロン TW（鶴見曹達）を精製水に希釈して使用した。

使用するガラス器具は洗剤で洗った後、水道水及び超純水ですすぎ、硝酸 1%に 24 時間程度つけ置きした。使用する日に硝酸から取り出し、水道水及び超純水ですすぎ実験に使用した。ヘッドスペース用 20mL バイアルについては洗浄後、200℃で乾燥させ、硝酸 1%につけ置きした。測定の前に、水道水に 30 分程度つけ置きして超純水ですすいだ後、実験に用いた。

6. 2 原水、アンモニア及びグリシンを対象とした二段階塩素処理による抑制効果

実験に用いる原水は、平成 23 年 7 月に特定した浄水場で採取した。また平成 23 年 10 月及び平成 24 年 2 月に地域別に 8 箇所の浄水場の原水を採取した。採取した試料はフィルター（GF/F;Whatman）でろ過したあと冷蔵保存し、実験に用いた。

アンモニア水（0.05、0.1mg-N/L）、7 月原水+アンモニア 0.1mg-N/L 及びグリシン 0.1mg-N/L に調製した試料水を水温 20℃、pH7（1mM りん酸緩衝液）の条件で、一回目塩素として次亜塩素酸ナトリウムを添加してから 30 分後の遊離塩素濃度が、おおよそ 0.1mg/L になるような添加量の半分（以下、条件 I）、0.1mg/L（以下、条件 II）及び 0.5mg/L（以下、条件 III）となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。次に一回目塩素を加えてから 4

時間後に、二回目塩素として次亜塩素酸ナトリウムを再度加え、二回目塩素を加えてから24時間後に遊離塩素濃度が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg/L}$ となるように調製したものを二段階塩素処理とした。条件Ⅰは不連続点未満、条件Ⅱは不連続点をおよそ 0.1 mg/L 上回る塩素注入量、条件Ⅲは不連続点を大きく超えた塩素注入量を想定している。トリクロラミン生成能を比較するため一段階塩素処理として、次亜塩素酸ナトリウムを添加し、24時間後の遊離塩素濃度が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg/L}$ となるように調製した。また、ブランクとして 1 mM りん酸緩衝液を同様に調製した。暗所で24時間静置後、トリクロラミン濃度を測定した。各試料水のトリクロラミン濃度からブランク値を差し引いた値を生成能とした。24時間後の遊離塩素濃度はDPD/FAS滴定法で測定した。

8か所の原水について、10月及び2月に上述と同様の手順で実験を行った。ただし、一回目塩素の添加量は条件Ⅱと条件Ⅲのみとした。また、平成23年10月に採取した8原水の中から3か所についてはアンモニアを 0.1 mg-N/L になるように加え、同様の検討を行った。

6. 3 浄水処理工程における実態調査

浄水処理工程における実態調査として、二段階塩素処理を実施している浄水場の原水と工程水を、12月に1回、1月に2回、2月に2回の頻度で採取し、トリクロラミン生成能を測定した。対象とした浄水場では、高度処理を導入していたため、工程水としてオゾン処理水と生物活性炭処理水（BAC水）を採取した。

7. トリクロラミン生成能に及ぼす原水水質の影響

アンモニア、グリシン、天然有機物5種及び臭化物イオンを組合せてトリクロラミン生成能の調査を行った。またアンモニア及びグリシンについては、トリクロラミンの主な原因物質であることから、単独で測定を行いトリクロラミン生成能の比較を行った。天然有機物5種は、Suwannee

(NOM) : SW (NOM)、Suwannee (フルボ酸) : SW (FA)、Nordic (NOM) : NR (NOM)、Nordic (フルボ酸) : NR (FA)、Pony (フルボ酸) : PN (FA) をIHSSから購入した。アンモニア 0.1 mg-N/L (あるいはグリシン 0.1 mg-N/L) + 共存有機物5種をそれぞれ 1.0 mg-C/L になるように調製した試料水を $\text{pH}7$ (1 mM りん酸緩衝液) とし、 20°C 保温した24時間後の遊離塩素濃度が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg/L}$ となるよう次亜塩素酸ナトリウムを添加した。また、ブランクとして 1 mM りん酸緩衝液を同様に調製した。暗所で24時間静置後トリクロラミン濃度を測定した。試料水中のトリクロラミン濃度とブランクとの差をトリクロラミン生成能とした。また、アンモニア 0.05 mg-N/L (あるいはグリシン 0.1 mg-N/L) + 臭化物イオン (20 、 50 、 $200 \mu\text{g/L}$) になるように調製した試料を同様の手順で実験を行った。

試料水をヘッドスペース用 20 mL バイアルに 10 mL 分取し、内部標準として $1, 1, 2$ -トリクロロエタン- d_3 を添加し、約5秒間激しく振り混ぜた後、 35°C に保持された加温器に3分間静置した。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 (長さ 15 m 、内径 0.25 mm 、膜厚 $0.25 \mu\text{m}$ 、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) $\rightarrow 30^\circ\text{C/分} \rightarrow 60^\circ\text{C}$ (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。トリクロラミンの定量下限値は $15 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。

8. 超微粉化活性炭によるクロラミン類の還元的分解

8. 1 活性炭

4種類の木質炭 (wood-based) , 2種類のヤシ殻炭 (coconut shell-based) , 1種類の石炭質炭 (coal-based) の7種の粉末活性炭を、粒径 $0.7 \sim 0.9 \mu\text{m}$ に粉砕したS-PACを用いて実験を行った。

また、活性炭粒径がトリクロラミン分解に与える影響を調べるため、1種の木質炭については、粒径1.9 μmと8.8 μmの粉末炭も用意した。

8. 2 トリクロラミン生成法

pH 6 のリン酸緩衝液 (5 mM) に塩化アンモニウムを 0.25 mg-N/L となるように添加した。これをマグネティックスターラーで攪拌しつつ、次亜塩素酸ナトリウムを 4mg-Cl₂/L となるようにゆっくりと添加した。このようにして作成した溶液中トリクロラミン濃度は、300~400 μg-Cl₂/L 程度であった。トリクロラミンを含むクロラミン類と遊離塩素は、DPD 比色法により定量した。

8. 3 活性炭によるトリクロラミン分解実験

サイフォンを取り付けた落とし蓋を用いることにより、ヘッドスペースをなくした状態でトリクロラミンの分解実験を行った。

ガラスビーカーにトリクロラミン溶液を入れ、ここに所定量の活性炭を添加した。これを、マグネティックスターラーで攪拌しつつ、経時的にサンプリングを行った。採取したサンプルは、PTFE 膜 (孔径 0.2 μm) をろ過して活性炭を取り除いた後に、クロラミン類および遊離塩素を定量した。

8. 4 活性炭表面の官能基量の測定 (ボーエム滴定)

活性炭表面の酸性あるいは塩基性官能基の量を調べるため、ボーエム滴定を行った。ボーエム滴定とは、活性炭と長時間接触させた酸またはアルカリ溶液へのアルカリまたは酸溶液の pH 7.0 での滴下量の差から活性炭で消費された酸またはアルカリの量を求め、それらの値から活性炭の酸性および塩基性の官能基当量を調べる手法である。

9. 特記事項

臭気強度の評価にあたっては、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. 結果及び考察

1. 臭気物質およびVOCの信頼性の高い網羅的迅速定量分析法の開発

1. 1 調製過程に生じる不確かさの検証

モデル実験として JCSS VOC 23 種混合標準液を用い、微量分析の一つである水道水質検査法 (別表第 15) を想定して、小容量のガラス器具を用いて試料調製を行い、その不確かさを算出した。標準原液の希釈から HS 用バイアルに試料を封入し、HS-GC/MS で測定するという一連の流れの中には、調製器具、実験者、測定機器とすべてに不確かさの要因を考えることができた。これらの結果より、不確かさは使用器具及び実験者によって異なるが、相対的に大小があり、今回のモデル実験の場合、小容量マイクロシリンジの操作熟練度 > GC/MS 繰り返し精度 > マイクロシリンジの許容誤差 > 標準液濃度 > 大容量マイクロシリンジの操作熟練度 > メスフラスコの許容誤差 > メスフラスコの操作熟練度の順となった。最終的に得られる測定量の不確かさは、不確かさの伝播則により、調製から測定までのさまざまな不確かさ成分の合成である。測定結果 y の合成標準不確かさ $u_c(y)$ は、

$$u_c(y) = \sqrt{(u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2)}$$

u_1, u_2, u_n : 各成分の不確かさ

であることから、本試料調製の測定結果に付随する不確かさ (u) は各要因の合成で、

$$\begin{aligned} u &= \sqrt{(0.50^2 + 0.253^2 + 0.637^2 + 6.252^2 + 5.130^2)} \\ &= 8.13 (\%) \end{aligned}$$

となり、95%信頼水準に相当する拡張不確かさは合成標準不確かさに包含係数を乗じた 16.2% ($k=2$) となった。

不確かさは、標準液測定の手順において合理的に算出されたものであるが、今回のモデル実験の場合、実験者の熟練度及び測定機器が全体のばらつきに影響することが推察された。精度の高い定量分析値を得るためには、分析者が不確かさの概

念や大小を把握し、実験者の熟練度を向上、また、各段階の不確かさを可能な限り小さくするための使用器具の選定や作業手順の設定等が重要であると考えられる。

1. 2 定量値の新規算出方法の検討

検量線の作成は時間と労力を要するため、試料測定時に毎回作成するのではなく、一回作成したら、それを継続して使用できることが理想である。これを実現するには、測定対象物質それぞれについて、精確な定量分析が可能な検量線を作成する必要がある。まず、従来方法である絶対検量線法 (a) および内標準法 (b) の検量線を作成した。すなわち、各VOCについて濃度0.2、0.5、1、2、5、10 $\mu\text{g/L}$ を調製し、各濃度3回測定し、これを異なる5日で5セット行ったすべての平均による検量線を作成した。また、定量値を算出する試料、想定濃度1および10 $\mu\text{g/L}$ (各n=20/回×異なる4日で4セット)を測定し、検量線より濃度を算出した。

内標準法では、試料の注入量の変動や感度変動に伴う不確かさは、ISと測定対象成分が常に同じ変動を示すことを前提とし、ISにより機器の感度変動等が相殺され無視できると考えられている。しかし、現状では、モニターイオンが違えばGC/MSの検出感度のばらつき(日内および日差変動)は異なり、それを補正できるISを対象化合物ごとに個別に設定することは不可能である。つまり、内標準法は補正が十分でないと思われ、そのため、従来の特定のISで補正する内標準法を応用して、保持時間の異なる3つのISを用いて機器のドリフトなどの感度変化をキャンセルアウトする定量値の補正方法(Multi Internal standards Calibration Objective; MICO)を考案した(c)。さらに、日差変動及び装置間変動を補正するため、ISのピーク面積値やチューニング結果を用いた補正方法を追加した(d)。すべての算出方法において、データの異常値棄却は行わなかった。

1. 3 定量値の精度の評価

高い分析精度および再現性を確保することを目指し、絶対検量線法、内標準法の2法及び新規MICO法の4法について、想定濃度1および10 $\mu\text{g/L}$ の定量値を算出した。

VOC 23種すべての結果より、以下の傾向が得られた。絶対検量線法では、ほとんどがRSD 20%以上と日内および日差変動が大きかった。内標準法では、選択したISに依存するため、IS三種すべてを平均して算出した方法がより精確な定量値を算出できた。また、本実験は1台の装置で検証を行ったため、内標準法及び新規MICO法は同等となったが、機器間の検証では新規MICO法による補正が有用であると予想される。内標準法では算出で確度があがり(RSD10%前後)、新規MICO法では真度があがることから、新規MICO法の算出方法が最も効果的であると結論した。

次に、想定濃度10 $\mu\text{g/L}$ で得られた定量値のばらつきを基にVOC 23種を分類した。絶対検量線法での定量値及びRSDが20%以上だったVOCは、80%以上あった。一方、定量値もしくはRSDが20%以内となったVOCは、絶対検量線法aが18%、内標準法b1が68%、内標準法b2が77%、内標準法b3が78%、新規MICO法dが77%であった。内標準法は、新規MICO法と比較して同等であったが、定量値およびRSDともに10%以内となった物質数が少ない傾向がみられ、新規MICO法が有用であった。

MICOは、機器変動および装置間変動を補正し、さらに不確かさの小さい定量値を算出できることから、GC/MSデータベース構築に応用可能と考えられた(図5)。実際、水道水質の検査機関は、高い定量精度を保ちつつ、迅速な一斉分析法の開発を待ち望んでいる。我々の提案するMICOを用いたqGC/MS-MDPDによるVOCの一斉分析は精度の問題点を解決する可能性が高い。

2. 塩素処理によるジペプチドからのトリクロロミン生成量

塩素処理によって遊離アミノ酸が消失するのに

対して、ジペプチドは半減程度であり、遊離アミノ酸に比べてジペプチドの反応性は低かった。塩素消費量が遊離アミノ酸に比べて若干低いことから、ペプチド結合の反応は緩慢であると考えられる。

また、遊離アミノ酸からは塩素処理によりトリクロロアミンが生成したのに対し、ジペプチドからは生成されなかった。10 μM と高濃度のジペプチドでも生成されなかったことを考慮すると、水道原水中のトリクロロアミンはアンモニア由来、もしくは遊離アミノ酸のようなアミノ基をもつ低分子化合物にのみ由来すると推定された。

3. オゾン処理による遊離アミノ酸およびジペプチドの変化

遊離アミノ酸とジペプチドのどちらもオゾン処理によって大幅な減少が見られ、アミノ基とオゾンの反応性が非常に高いことを反映している。また、フェニルアラニンはアミノ基だけでなく芳香環とも反応したと考えられる。ロイシンを含むジペプチドの減少率はロイシンの減少率よりも大きかった。またペプチド結合とオゾンが反応した結果、遊離アミノ酸のロイシンがわずかながら生成した。このことはオゾン処理によってジペプチドが低分子化され、遊離アミノ酸を生成する可能性を示したことになる。つまり、オゾン処理によってカルキ臭生成能が完全には消失しない理由として、遊離アミノ酸のようなカルキ臭生成能が高い低分子物質が生成したことが一因であると推測できる。しかし、フェニルアラニンのジペプチドからは遊離アミノ酸のフェニルアラニンは生成されなかった。つまり、アミノ酸の種類によって、オゾン処理による結合アミノ酸から遊離アミノ酸への生成量が異なることを示している。

4. 水道原水等環境水の酸化処理による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化

淀川表流水、琵琶湖南湖水及び A 下水処理場放流水（環境水よりも有機態窒素の比率が高いこと

を想定）のオゾン処理（回分式）による遊離アミノ酸、総アミノ酸の変化、さらに、淀川表流水の O_3/VUV 処理による遊離アミノ酸、総アミノ酸の変化を調査した。

オゾン処理を行うことで、遊離アミノ酸は増加し、総アミノ酸は減少した。遊離アミノ酸とオゾンの反応性は高く、遊離アミノ酸はオゾンと反応することで減少するが、それ以上に遊離アミノ酸への分解が示唆された。オゾン処理後に増加している遊離アミノ酸はグリシン、セリン、アラニン、アスパラギン酸、トレオニンであった。特にグリシン、セリン、アラニンは遊離アミノ酸の中でも特に検出濃度が高い遊離アミノ酸であった。

O_3/VUV 処理においても遊離アミノ酸が増加し、総アミノ酸が減少する傾向は同様であった。ただし、遊離アミノ酸の増加量はオゾン処理に比べて少なかった。 O_3/VUV 処理では処理前後において、TOC が 1.24mg-C/L から 0.97 mg-C/L に減少し、またアンモニウムイオン濃度が 23 $\mu\text{g-N/L}$ から 45 $\mu\text{g-N/L}$ に増加した。つまり、 O_3/VUV 処理では有機物の低分子化だけでなく、有機物の無機化が進行したと考えられる。

以上の結果は、実際の水道原水中に、酸化処理により遊離アミノ酸に変換される化合物群が存在することを示すものである。

5. 酸化処理+活性炭処理+イオン交換処理におけるカルキ臭低減効果

TOC は陰イオン交換処理により、全ての処理条件において劇的に低下し、秋季、冬季で同じ傾向であった。また秋季も冬季も共通して、オゾン処理よりも O_3/VUV 処理、低オゾン注入率よりも高オゾン注入率の場合に、陰イオン交換処理後の TOC が、0.04 mg-C/L と若干の差ではあるが、低かった。冬季では、高オゾン注入率、 O_3/VUV 処理の場合に、陰イオン交換処理後の TOC は 0.09 mg-C/L であり 0.1 mg-C/L 未満まで減少した。

急速砂ろ過水に対する TOC 減少率も同様の傾

向で、高オゾン注入率、 O_3/VUV 処理の場合に最大 90%となった。酸化処理後の陰イオン交換処理が有効な理由として、酸化処理によりカルボン酸等が生成され、水中で陰イオンとして存在しているため、陰イオン交換処理によって効率的に除去されたと考えられる。

また、高オゾン注入率、 O_3/VUV 処理の場合に、陰イオン交換処理後の TOC が最も減少した理由として、ヒドロキシルラジカルが多く生成されることで、酢酸等のカルボキシル基をもつ化合物が多く生成され陰イオン交換処理により除去しやすい物質が増加したこと、または無機化が進行したことで、陰イオン交換処理前の TOC が減少したことが考えられる。

一方、陽イオン交換処理後の TOC は、活性炭処理後に比べて、秋季では 0.08-0.29 mg-C/L、冬季では 0.02-0.08 mg-C/L の増加した。原理的には陽イオン交換処理でも若干の有機物が除去され、TOC は減少するはずである。この原因として、陽イオン交換処理を長期使用していなかったために配管の汚れや樹脂の汚れ等が溶出したと考えられる(注：秋季の 1 回目は TOC が全ての場合に 0.6 mg-C/L 以上増加したため、平均に加えなかった。)

陽イオン交換は主にアンモニウムイオン (NH_4^+) の低減を意図して行った操作である。しかし、秋季では、陽イオン交換処理前の濃度に関係なく、陽イオン交換処理後には 10-13 $\mu\text{g-N/L}$ となった。冬季では、陽イオン交換処理前に 16 $\mu\text{g-N/L}$ の試料が 5 $\mu\text{g-N/L}$ に制御できており、全ての条件で低濃度に制御された。秋季のアンモニウムイオン濃度が減少しなかった理由として、再生が不十分であったこと等が考えられた。加えて、陽イオン交換樹脂の吸着性は、イオンの価数が高い程、価数が同じときは原子番号が大きい程一般的には大きく、アンモニウムイオンよりも鉄イオン等が選択的に除去されたことも一つの要因と考えられる。

塩素消費量は、TOC と同様、陰イオン交換処理後に劇的に低下した。オゾン処理よりも O_3/VUV 処理の場合に、急速砂ろ過水の塩素消費量に対しての低減率は大きくなり、最大 77%低減した。特に、陰イオン交換処理前後の処理性では、オゾン処理では 50%前後の低減率に対し、 O_3/VUV 処理では 65%前後の低減率であった。オゾン注入率では明確な差が見られなかったが、オゾン処理と O_3/VUV 処理では陰イオン交換処理により除去される物質が異なることが示唆された。

また、陰イオン交換処理後の急速砂ろ過水に対する低減率が、TOC は 87-90%に対して、塩素消費量は 44-70%であった。なお、陰イオン交換処理後の塩素消費量と、超純水に塩素を添加した場合の塩素消費量 (ほぼ 0 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$) やアンモニアのみが 10 $\mu\text{g-N/L}$ 残存している場合の塩素消費量 (0.08 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$) を比較すると、依然として 0.2 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ 程度高い。以上のことから、酸化処理、活性炭処理及びイオン交換処理を行った後でも、ある程度塩素と反応する化合物が残存していたことが示唆された。

硝酸イオン、亜硝酸イオン及び臭化物イオン等の陰イオンは、全ての処理条件において、陰イオン交換処理後に数 $\mu\text{g/L}$ 未満に除去された。臭素酸イオンも、陰イオン交換処理後には 1 $\mu\text{g/L}$ 未満に除去された。つまり陰イオン交換処理を行うことで、水道水質基準に設定されている臭素酸イオンを除去でき、有機物を大幅に除去できるため、消毒副生成物の生成を抑制できるといえる。

陰イオン交換処理後の急速砂ろ過水に対するカルキ臭生成能の低減率は、オゾン処理よりも O_3/VUV 処理の場合に大きく、また、カルキ臭生成能は秋季と冬季の 2 回ずつの合計 4 回のうち 3 回、高オゾン注入率、 O_3/VUV 処理の場合に、最も低い値であり、最小で 21 TON であった。

この結果は、同様の条件における超純水の塩素処理後の臭気強度が約 20 TON であり、塩素自体

の臭気と変わらない水準にまでカルキ臭生成能を低減できたときもあったことを示している。つまり、 O_3/VUV 処理とイオン交換処理の組み合わせがカルキ臭生成能の低減に有効であることを示す結果となった。

酸化処理後については、オゾン処理ではカルキ臭生成能が低下するが、大幅な低減には結びつかず、高オゾン注入率、 O_3/VUV 処理の場合にはカルキ臭生成能は増加する傾向であった。一方、酸化処理後の陽イオン交換処理については、高オゾン注入率、 O_3/VUV 処理の場合を除いては、陽イオン交換処理前後で明確な差は見られなかった。また、陽イオン交換処理後に塩素消費量や TOC が増加したにも関わらず、カルキ臭生成能は増加しなかった。つまり、塩素との反応性が増大したが、臭気物質はあまり生成されなかった。

高オゾン注入率、 O_3/VUV 処理においては、陽イオン交換処理後にカルキ臭生成能が大きく減少した。塩素消費量も他の 3 条件と異なり減少した。つまり、高オゾン注入率、 O_3/VUV 処理では、他の 3 条件と水質が異なり、よりイオン化が進行した結果、アンモニウムイオンが生成し、それらが陽イオン交換処理で除去されたものと考えられた。陽イオン交換処理における、アンモニウムイオン濃度の減少量も、高オゾン注入率、 O_3/VUV 処理の場合に最も大きかった。高オゾン注入率、 O_3/VUV 処理ではアンモニウムイオン濃度が冬季においては $10 \mu\text{g-N/L}$ 以上減少しており、臭気強度が低下した一因と考えられる。

オゾン処理では、陰イオン交換処理後に陽イオン交換処理後に比べてカルキ臭生成能が若干減少するが、明確な差が見られなかった。一方、 O_3/VUV 処理では陰イオン交換処理後に陽イオン交換処理後に比べてカルキ臭生成能が大きく低減した。

陰イオン交換処理により TOC や塩素消費量が劇的に減少しているにも関わらず、オゾン処理条件下にカルキ臭の低減効果が低い理由として、

Cl/N 比の変化があげられる。塩素と窒素化合物の反応において、Cl/N 比が異なると生成物が異なる。陰イオン交換処理後は、陽イオン交換処理後までと比べると、TOC が非常に低く、遊離残留塩素濃度を $1 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ になるように塩素を添加するため、Cl/N 比が高くなり、陰イオン交換処理によるカルキ臭生成能の低減効果が小さくなったと考えられた。しかし、実際の浄水処理においては、遊離残留塩素濃度を下げた場合、つまり Cl/N 比を小さくした場合、陰イオン交換処理により塩素処理後の臭気強度が大きく低減する可能性がある。

O_3/VUV 処理では、陰イオン交換処理後の急速砂ろ過に対するカルキ臭生成能の低減率は、オゾン注入率に関わらず 50%以上であった。オゾン注入率が高い方がカルキ臭生成能は低くなり、35 TON であった（秋季と冬季の全ての幾何平均）。本実験ではオゾン注入率によるカルキ臭生成能の低減率は同等であったが、オゾン注入率の違いにより最終的なカルキ臭生成能の値が異なったこと、各操作後の塩素消費量の変化やアンモニウムイオン濃度の変化、カルキ臭生成能の変化等を考慮すると、オゾン注入率によって陰イオン交換処理によって除去される物質は異なると考えられ、オゾン注入率が $3.0 \text{ mg-}O_3/\text{L}$ 以上ではさらなるカルキ臭生成能の低減が期待される。

トリクロラミン生成量とカルキ臭生成能に相関は見られなかった（相関係数: 0.22）。また、急速砂ろ過水のカルキ臭生成能を除いた場合にも相関は見られなかった。本調査では、アンモニウムイオン濃度が低く、トリクロラミンとは異なる臭気物質による寄与が大きかったと考えられる。ただし、臭気強度が高い場合には、必ずトリクロラミンの濃度が高く、一定程度寄与しているものと考えられた。

O_3/VUV 処理とイオン交換処理を組み合わせた処理を行った後も、TOC の減少率に比べて塩素消費量の減少率が小さく塩素を消費すること、また

カルキ臭生成能が最小で 21 TON を示したが 4 回の幾何平均では 35 TON であり、超純水に塩素を添加した試料よりも高い値であることなど、まだカルキ臭に対して完全な制御が出来ているとはいえない。

以上のことから、オゾン処理や O_3/VUV 処理といった酸化処理のみではカルキ臭の制御には不十分であるが、後段に陽イオン交換処理と陰イオン交換処理を行うことにより、 O_3/VUV 処理がカルキ臭の制御に有効に機能することが示された。また、陰イオン交換処理によって TOC、塩素消費量が大幅に除去され、消毒副生成物の除去にも有効と考えられた。

6. 二段階塩素処理によるトリクロロミン生成への抑制効果

6. 1 原水、アンモニア及びグリシンを対象とした二段階塩素処理による抑制効果

アンモニア水 0.05mg-N/L の場合は、一段階塩素処理で $140 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、条件 I で $160 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ と増加したため抑制効果がなかった。一方、条件 II で $65 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、抑制率 54%、条件 III で $120 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、抑制率 14% となった。アンモニア水 0.1mg-N/L の場合は、一段階塩素処理で $230 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、条件 I では $200 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ と小さくなっているが抑制効果はほとんどないといえる。条件 II で $82 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、抑制率 59%、条件 III で $110 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、抑制率 47% となった。原水+アンモニア 0.1mg-N/L の試料水については、一段階塩素処理で $110 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、条件 I で $130 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ と増加したため抑制効果がなかった。一方、条件 II で $72 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、抑制率 35%、条件 III で $69 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、抑制率 37% となった。グリシン 0.1mg-N/L の場合は、いずれも二段階塩素処理による抑制効果はみられなかった。アンモニア水及び原水+アンモニア 0.1mg-N/L の試料水は、一段階塩素処理と比較して条件 I が若干高い場合と低い場合があるが、二段階塩素処理による抑制効果はほとんどなかった。条件 II 及び条件 III では抑制効果

が確認できた。このとき一段階塩素処理と二段階塩素処理では、添加した塩素の総量はほぼ同じだった。これらの結果から、二段階塩素処理では、トリクロロミン前駆物質のうちアンモニアに対する抑制効果はあるが、含窒素有機化合物グリシンに対しては、あまり効果がないと推測された。

平成 23 年 10 月に採取した 8 原水を用いた二段階塩素処理におけるトリクロロミン生成抑制の検討では、条件 I については上述の検討結果でほとんど抑制効果がないといえたので、試験を行わなかった。

一段階塩素処理と比較して、二段階塩素処理の方が若干高い場合と低い場合があるが、8 原水中 3 試料については比較的抑制効果が確認できた。これらは、一段階塩素処理で $38\sim 87 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ (平均 $66 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$)、条件 II で $28\sim 74 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ (平均 $55 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$)、抑制率平均 17%、条件 III で $26\sim 66 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ (平均 $50 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$)、抑制率平均 24% であった。二段階塩素処理のトリクロロミン生成への効果の違いが見られた原因として、トリクロロミン前駆物質であるアンモニア濃度の違いに注目すると、アンモニアは 8 原水中 5 原水から検出された。その濃度は 0.10、0.05、0.03、0.03mg-N/L であった。一試料については、アンモニアが検出されたにもかかわらず抑制効果が見られなかったが、原因については明らかにはできなかった。しかし、他の 3 試料については抑制効果が確認できた。この結果から、アンモニアが何らかの影響を与えていると考えられた。

二段階塩素処理におけるアンモニア態窒素の添加により、いずれの試料水も顕著にトリクロロミン抑制効果が表れた。一段階塩素処理で $60\sim 140 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ (平均 $110 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$)、条件 II の場合で $37\sim 110 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ (平均 $75 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$)、抑制率平均 32%、条件 III の場合で $24\sim 53 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ (平均 $42 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$)、抑制率平均 62% であった。条件 II 及び条件 III のいずれにおいても抑制効果が示された

が、3 試料とも条件Ⅲの方が抑制効果が大きかった。これらの結果は、抑制効果が認められたという点で図 2 と一致した。

平成 24 年 2 月に採取した 8 原水を用いた一段階塩素処理と二段階塩素処理のトリクロラミン生成能を比較すると、二段階塩素処理の方が比較的抑制効果が確認できた。アンモニア濃度が 0.26、0.16mg-N/L と高かった原水の結果が顕著であった。この傾向は、10 月の場合と同様であった。

6. 2 浄水処理工程における実態調査

原水のアンモニア濃度は 0.16～0.47mg-N/L の範囲であった。

前塩素を添加しているオゾン処理水及び BAC 水は、原水と比較していずれもトリクロラミン生成能が小さくなった。従って実際の浄水場でもアンモニア濃度が高い場合、二段階塩素処理によってトリクロラミン生成能が低減していることが示された。また、オゾン処理水よりも BAC 水のトリクロラミン生成能が小さいことがわかった。

7. トリクロラミン生成に及ぼす共存有機物の影響

アンモニアのみ及びグリシンのみの試料水に比べ、アンモニアと有機物が共存している場合で 46～150 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、平均 72 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、グリシンと有機物が共存している場合で 110～210 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、平均 140 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ と、いずれもトリクロラミン生成能が小さくなった。これらはトリクロラミン前駆物質が、トリクロラミンになる途中の段階で有機物と反応して他の物質に変化したのか、トリクロラミンが生成されてから、有機物と反応して他の物質になったのかは判断できないが、共存有機物によってトリクロラミン生成能に抑制効果を与えていることが確認できた。

共存有機物 5 種のトリクロラミン生成能を測定すると、PN (FA) のみ 55 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 検出され、それ以外は検出されなかった。

8. トリクロラミン生成に及ぼす臭化物イオンの影響

アンモニアのみ及びグリシンのみの試料水に比べ、臭化物イオンとアンモニアが共存している場合で 47～140 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、平均 100 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、臭化物イオンとグリシンが共存している場合で 88～170 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、平均 130 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ と、トリクロラミン生成能が小さくなった。いずれも臭化物イオンの濃度が増えるほど減少していた。

臭化物イオンが存在すると次亜塩素酸はその濃度に応じて一部は次亜臭素酸へと変換する。次亜臭素酸とアンモニアまたはグリシンが反応したことにより、ブロミン等の臭素系の化合物が生成されたため、トリクロラミンの生成が低下したと推測された。

9. 活性炭によるトリクロラミンの分解

昨年度までの実験では、反応試料と蓋の間にヘッドスペースが存在しており、このヘッドスペースへのトリクロラミンの揮発のため、活性炭を加えない対照実験においても、トリクロラミン濃度が経時的に減少していた。本年度は、このヘッドスペースを落とし蓋によりなくし、これまでの実験で生じていた対照実験におけるトリクロラミンの減少を無視しうる程度まで減らすことができた。

トリクロラミン濃度は活性炭との接触により経時的に減少することが分かった。すなわち、活性炭添加により、トリクロラミンを除去可能であることが示された。

活性炭は、トリクロラミンと同じ無機クロラミン類に含まれるジクロラミンを、還元的に分解するという報告がある。現段階ではトリクロラミンの還元を直接示す証拠を掴んではおらず、今後の検討が必要である。なお、活性炭処理中に、モノクロラミンとジクロラミンの濃度を定量していたが、処理時間を通じていずれの物質も検出されなかった。

さらに、トリクロラミンの残存率を片対数グラ

フにプロットしたところ、プロットが直線近似できた。このことから、活性炭によるトリクロロミンの分解反応は一次反応的であると推察された。トリクロロミン初期濃度とトリクロロミンの分解速度との関係は、トリクロロミンの初期濃度に関わらず、トリクロロミンの分解速度定数は $0.026 \sim 0.030 \text{ min}^{-1}$ と一定であった。これらより、活性炭によるトリクロロミンの分解は 1 次反応であることが分かった。

10. 活性炭の粒径がトリクロロミン分解に与える影響

いずれの粒径の活性炭を用いても、活性炭と接触することにより、トリクロロミンと遊離塩素が経時的に減少することが分かった。また、トリクロロミンも遊離塩素も、活性炭粒径を小さくするほど、分解速度が大きくなることが分かった。粒径を小さくすることで、単位重量あたりの活性炭表面積が増加することが、分解速度の向上に寄与するものと考えられた。

既往の研究では、活性炭によるジクロロミンの分解に長時間を要したと報告されており、活性炭処理の実処理場への適用は難しいのではと考えられていた。しかしながら、これらの研究で用いられていた活性炭は、粒径が $149\text{-}177 \mu\text{m}$ であり、本研究で用いたものと比べると 2~3 桁大きいものである。本研究で用いたサブマイクロサイズの活性炭を用いることにより、実施に適用可能な接触時間内で、トリクロロミンを分解除去できる可能性が示された。

また、いずれの粒径の活性炭でも、遊離塩素の分解速度より、トリクロロミンの分解速度の方が大きかった。すなわち、活性炭による還元的分解は、遊離塩素とトリクロロミンが共存している場合でも、トリクロロミンに対して優先的に進行することが分かった。

11. 水温がトリクロロミン分解に与える影響

融雪期等の低水温期には、実浄水場においてト

リクロロミンの臭気が問題となる。

常温 (22°C) では、活性炭との接触 60 分で、トリクロロミンは初期濃度の 10% 程度まで分解された。これに対し、低水温下 (1°C あるいは 5°C) では、活性炭と 60 分間接触後のトリクロロミンの残存率は 30~45% 程度であった。低水温下でのトリクロロミンの分解速度定数は、常温での分解速度定数に比べ、 $1/3 \sim 1/2$ 程度に留まることが分かった。以上の結果から、水温が低下すると、活性炭によるトリクロロミンの分解反応速度が小さくなることが明らかとなった。以上より、浄水場で微粉化活性炭を用いてトリクロロミンの分解除去を行う場合、季節によって活性炭添加量を調節するなどの措置が必要であると考えられた。

低温下においても、活性炭添加量を 5 mg/L 程度まで増加することで、常温下と同等の分解が得られた。活性炭添加量を増加させることにより、トリクロロミンの分解速度が大きくなった。すなわち、低温下であっても活性炭添加量を増加させることにより、トリクロロミンの分解速度が大きくなり、分解除去が可能であることが示された。

12. 活性炭の特性がトリクロロミンの分解に与える影響

トリクロロミンの分解速度は、活性炭の材質に依存することが分かった。いずれの活性炭も粒径が $0.7 \sim 0.9 \mu\text{m}$ と同程度であるが、wood-based の活性炭は、他の材質 (coconut-based, coal-based) に比べて分解速度が大きい傾向にあった。そこで、それぞれの活性炭表面の塩基性官能基量をボーエム滴定により定量したところ、トリクロロミン分解定数との間に正の相関が観察された。すなわち、活性炭表面に存在する塩基性官能基当量が高いほど、トリクロロミンの分解速度が大きくなる傾向があることが分かった。活性炭による臭素酸の分解には、チオール基 (-SH) やジスルフィド基 (-S-S-) 等の還元性を有する塩基性官能基が大きく寄与したとの報告もあり、CHNSO 元素分析装置を