

用い、それぞれの活性炭中の硫黄含有率を測定したが、トリクロラミン分解定数との間に相関は見られなかった。本測定法では、活性炭細孔表面のみならず、活性炭全体における硫黄含有率が測定される。細孔表面と活性炭本体では、元素組成が異なる可能性が考えられた。あるいは、還元性を有しない含 S 官能基として活性炭中に存在している可能性も考えられた。

D. 結論

水道水質試験の微量分析を想定した標準液調製のモデル実験を行い、JCSSにより値付けされたVOC標準物質を用いて、試料調製の操作過程から測定各段階で生じる不確かさおよび精度を確保した定量値の算出方法を検証した。

水道水質検査のHS-GC/MSにおける分析値の不確かさの大小は、実験者の熟練度や分析機器の変動に起因していることが明らかになった。また、本研究で検討したMICOにより、内標準法と比較して、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た。数種の内標準物質を用い、MS検出器の応答変動を制御する手法を再定義してデータベースを構築することで、従来の半定量のデータベースとは異なり、測定対象の標準品を必要としない網羅的迅速定量分析法の確立が可能であると考えられる。我々の提案するSIトレーサビリティが確保されたq-GC/MS-MDPDは、水道水中の臭気物質やVOC等のモニタリングおよび精確な定量分析に応用可能であることが示唆された。今後、機器間差等の検証試験を行って実測データの蓄積を行うと共に、さらなる精度の向上と本法の実用化を目指す。

カルキ臭原因物質であるトリクロラミンは、10 μM ジペプチドの塩素処理によって生成されることはなく、水道原水中のトリクロラ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由来と推定された。つまり、

トリクロラミンの前駆体としては遊離アミノ酸と下都合アミノ酸は同列に扱うべきではないといえる。

遊離アミノ酸、ジペプチドはオゾン処理することにより、大幅に減少した。またロイシンについては、ジペプチド (H-Leu-Leu-OH) から遊離アミノ酸がわずかながら生成された。さらに、河川水や湖水に酸化処理することにより、遊離アミノ酸は増加し、総アミノ酸は大きく減少した。つまり、酸化処理によりカルキ臭生成能が高い遊離アミノ酸が生成され、これがカルキ臭が完全に消失しない原因と考えられる。

オゾン処理+活性炭処理ではオゾン注入率によらずカルキ臭低減に一定の効果が得られた。しかし、オゾン処理+活性炭処理におけるカルキ臭生成能の4回の幾何平均は50 TONを越えており、カルキ臭の制御には不十分であった。

酸化処理後に陽陰イオン交換処理することでカルキ臭の低減が見られた。イオン交換処理による低減効果は O_3/VUV 処理の場合に大きく、高オゾン注入率、 O_3/VUV 処理+活性炭処理+陽陰イオン交換処理の場合にカルキ臭は最も低減し、最大で21 TONまで減少した(4回の幾何平均: 35 TON)。

カルキ臭制御に加え、TOC、塩素消費量は陰イオン交換処理により劇的に減少し、陰イオン交換処理の重要性を示した。

カルキ臭はアンモニアを含む原水を塩素処理したときに生じる不快臭であり、トリクロラミンが主な原因物質の一つと言われている。トリクロラミンを対象に、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及びトリクロラミン生成に及ぼす原水水質の影響について検討した。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。

超微粉化活性炭を用いることにより、微生物活動が期待できない低水温下においても、トリクロラミンを分解除去可能であることが示された。また、トリクロラミンの分解能は活性炭の種類により異なり、表面に塩基性官能基が多く存在する活性炭の方がトリクロラミンを分解する能力が高いことが分かった。

E. 健康危機情報

なし。

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 久本祐資、中村玲奈、小坂浩司、越後信哉、大河内由美子、浅見真理、伊藤禎彦 (2011) 水道原水中のアミノ酸の存在実態、土木学会論文集 G (環境)、67 (7) : III_23-III_30.
- 2) 佐藤尚行、越後信哉、伊藤禎彦、小坂浩司 (2011) 塩素処理水の臭気に対するカルキ臭原因物質の寄与、土木学会論文集 G (環境)、67 (7) : III_41-III_49.

2. 学会発表

- 1) 田原麻衣子、杉本直樹、久保田領志、小林憲弘、清水久美子、西村哲治 (2011) GC/MS データ

ベースによる VOC の定量精度に関する研究、第 48 回全国衛生化学技術協議会年会。

- 2) 久本祐資、中村玲奈、小坂浩司、越後信哉、大河内由美子、浅見真理、伊藤禎彦 (2011) 水道原水中のアミノ酸濃度に関する実態調査、第 62 回全国水道研究発表会講演集、578-579.
- 3) Aki, T., Isaka, M., Matsushita, T. and Matsui, Y. (2011) Reductive decomposition of inorganic and organic chloramines with activated carbon, Proceedings of the 4th IWA-ASPIRE Conference, Tokyo.
- 4) 安芸朋子、田澤しおり、井阪雅仁、松下拓、白崎伸隆、松井佳彦 (2012) 微粉化活性炭によるカルキ臭の還元的分解、第 63 回全国水道研究発表会。

G. 知的財産権の出願・登録状況（予定も含む。）

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）
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
分担研究報告書

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
～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～

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
研究協力者 田原 麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
研究協力者 杉本 直樹 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の基礎研究を行った。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が示された。したがって、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高精度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。引き続き、機器間差の検証試験を行い、実用化を目指す。

A. 研究目的

環境分野において、定量分析値の信頼性確保や分析における精度管理が重要視されている。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。水道水質基準に関する省令において、カビ臭として代表されるジェオスミン及び2-メチルイソボルネオール（2-MIB）、揮発性有機化合物（volatile organic compounds: VOC）の分析法は、ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ/質量分析計およびヘッドスペース-ガスクロマトグラフ/質量分析計（HS-GC/MS）による一斉分析法が検査方法として定められている¹⁾。そのため、

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で、飛躍的に向上すると考えられる。

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いるが、系統立てて検討された例は少なく、今後、SIにトレーサブルで高精度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。また、水道水中のカビ臭、臭気物質やVOCは、標準状態で大気中に容易に揮散することから、得られ

る定量分析値の高い信頼性を確保するためには、分析操作のバリデーションと共に、試験操作の迅速性が可能な限り要求される。したがって、水道水中の揮発性物質については、迅速かつ網羅的なスクリーニングができる上、計量学的に精確な定量分析が可能な手法の開発が望まれている（図1）。

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。昨年度の絶対純度、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、平成23年度は、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、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。

B. 研究方法

1. 試薬及び試液

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。測定に供した23種のVOCのJCSSによる値付け濃度を表1に示した。

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ー用を、精製水はミリ-Q（超純水）を用いた。

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、10-500μL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±0.4%）、1~5 mL（不確かさ±0.5%））を用いた。

HS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。

3. 不確かさ算出のための試料調製手順

濃度がJCSSにより証明された混合標準液（段階1）をIS標準液と混合し、メタノールで希釈した。すなわち、1000mg/L標準原液を250μLマイクロシリンジで精密に250μLとり、メスフラスコで5mLに定容した（段階2）。あらかじめ塩化ナトリウム3gおよび精製水10mLずつ分注しておいたHSバイアルに、この混合溶液2μLを10μLマイクロシリンジで精密に加え、密封した（段階3）。調製した試料をGC/MSに供した（段階4）。以上の操作では、調製器具として、5mLメスフラスコ、250μLおよび10

μ Lのマイクロシリンジを使用した。

4. 不確かさの算出方法

希釈に用いたガラス容量器の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²⁾。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。

5. 検量線および定量値算出のための試料調製

5. 1 IS標準液の調製

IS標準原液としてメタノールでfluorobenzeneおよび*p*-bromofluorobenzeneの5000mg/Lを作製し、次に、IS混合標準液 (fluorobenzene, 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。

5. 2 検量線試料の調製

VOCの検量線は0.2、0.5、1、2、5、10μg/Lの範囲で作成した。すなわち、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、それぞれメタノールで定容した。あらかじめ塩化ナトリウム3gおよび精製水10mLずつ分注しておいたHSバイアルに、この混合溶液2μL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。

5. 3 測定試料の調製

IS混合標準液および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、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、fluorobenzene、1,4-dioxane-*d*₈、*p*-bromofluorobenzeneおよびVOCそれぞれの最終濃度0.6、1600、2.5、1または10μg/Lの測定試料として、あらかじめ塩化ナトリウム3gを加えたHS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。

6. GC/MSによるVOCの分析

6. 1 HS条件

HS条件: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。

6. 2 GC/MS分析条件

告示法 (水質基準に関する省令 (平成 15 年厚生労働省令第 101 号 : 別表第 14 又は別表第 15)) に準拠した GL Sciences のアプリケーションデータ (No. GA001-0000) を参考に分析条件を設定した。GC/MSの測定条件は以下に記述する。

GC/MS条件:カラム、Inert Cap AQUATIC (0.25 mm i. d. ×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) -5°C/min → 80°C -10°C/min → 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*)、表 2 に示す。

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。

6. 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。

C. 結果及び考察

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、いわゆる微量分析のひとつである水道水質検査の公定法（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 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、図 2 にフィッシュボーンダイアグラムとして示した調製器具、実験者、測定機器とすべてに不確かさの要因を考慮することができた。得られたすべての不確かさを表 3 に示した。これらの結果より、不確かさは使用器具およ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となった。その結果、一連の作業の中で不確かさが大きくなる要因は、小容量マイクロシリンジにおける実験者の熟練度や測定機器であった。また、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) は表 3 に示した各要因の合成で、

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

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、実験者の熟練度およ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、水道水質試験従事者

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。

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、測定対象の VOC 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 $n=20/\text{回} \times$ 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。

次に、GC/MS データベース構築のための新規算出方法を検討した。試料の注入量の変動や感度変動に伴う不確かさは、内標準法、すなわち、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予想される。そのため、従来の IS 一つ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、日差変動およ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)。検討した定量値の算出方法を表 4 に示す。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。

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、a-d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。結果の一部として水質基準が定められているbenzeneおよびbromodichloromethaneの定量値の比較を図3に示す。

VOC 23種すべての結果より、以下の傾向が得られた。a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。b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c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、cおよびdは同等となったが、機器間の検証ではdの補正が有用であると予想される。以上のことより、cの算出で精度があがり(RSD10%前後)、dで真度があがるため、dの算出方法が最も効果的なのではないかと考えられた。

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(図4)。絶対検量線aでの定量値および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(図4中1-3)となったVOCは、絶対検量線法a: 18%、内標準法b1: 68%, b2: 77%, b3: 78%、新規MICO d: 77%であった。bはd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1の数が少ない傾向がみられ、dの方が有用であった。

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。

D. 結論

本研究では、水道水質試験の微量分析を想定した標準液調製のモデル実験を行い、JCSSにより値付けされたVOC標準物質を用いて、試料調製の操

作過程から測定各段階で生じる不確かさおよび精度を確保した定量値の算出方法を検証した。

水道水質検査のHS-GC/MSにおける分析値の不確かさの大小は、実験者の熟練度や分析機器の変動に起因していることが明らかになった。また、本研究で検討したMICOにより、内標準法と比較して、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た。数種の内標準物質を用い、MS検出器の応答変動を制御する手法を再定義してデータベースを構築することで、従来の半定量のデータベースとは異なり、測定対象の標準品を必要としない網羅的迅速定量分析法の確立が可能であると考えられる。我々の提案するSIトレーサビリティが確保されたq-GC/MS-MDPDは、水道水中の臭気物質やVOC等のモニタリングおよび精確な定量分析に応用可能であることが示唆された。今後、機器間差等の検証試験を行って実測データの蓄積を行うと共に、さらなる精度の向上と本法の実用化を目指す。

E. 参考文献

- 1) 厚生労働省告示第261号「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」平成15年7月22日。
- 2) 上本道久(2008)測定値と分析値、ぶんせき402、262-269。

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) 田原麻衣子、杉本直樹、久保田領志、小林憲弘、清水久美子、西村哲治(2011.11)GC/MSデータベースによるVOCの定量精度に関する研究、第48回全国衛生化学技術協議会年会。

- H. 知的財産権の出願・登録状況（予定も含む。）
- | | | | |
|-----------|-----|--------|-----|
| 1. 特許取得 | なし。 | 3. その他 | なし。 |
| 2. 実用新案登録 | なし。 | | |

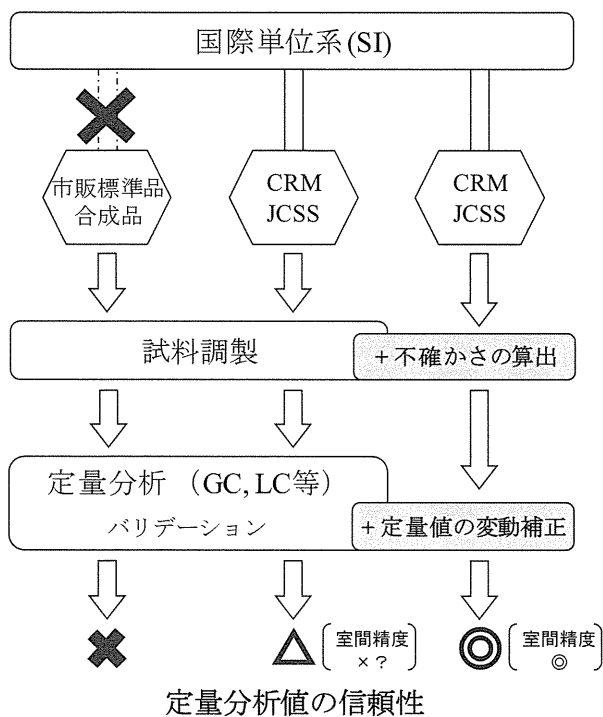


図1 定量分析値の信頼性および精度の確保

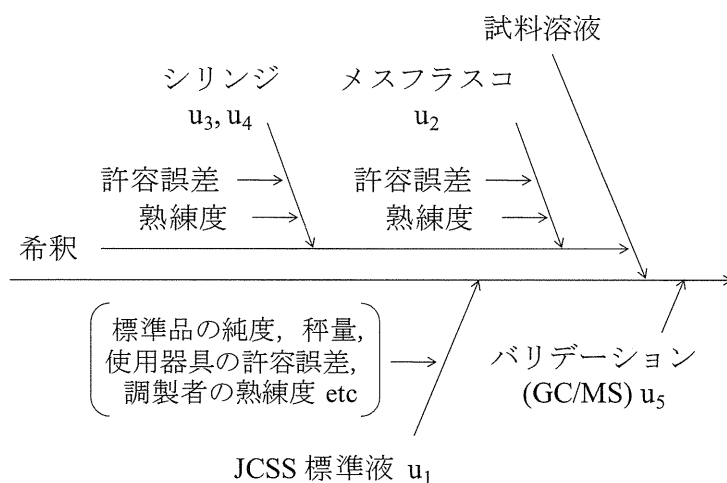


図2 VOCの水道水質検査に伴う不確かさの要因

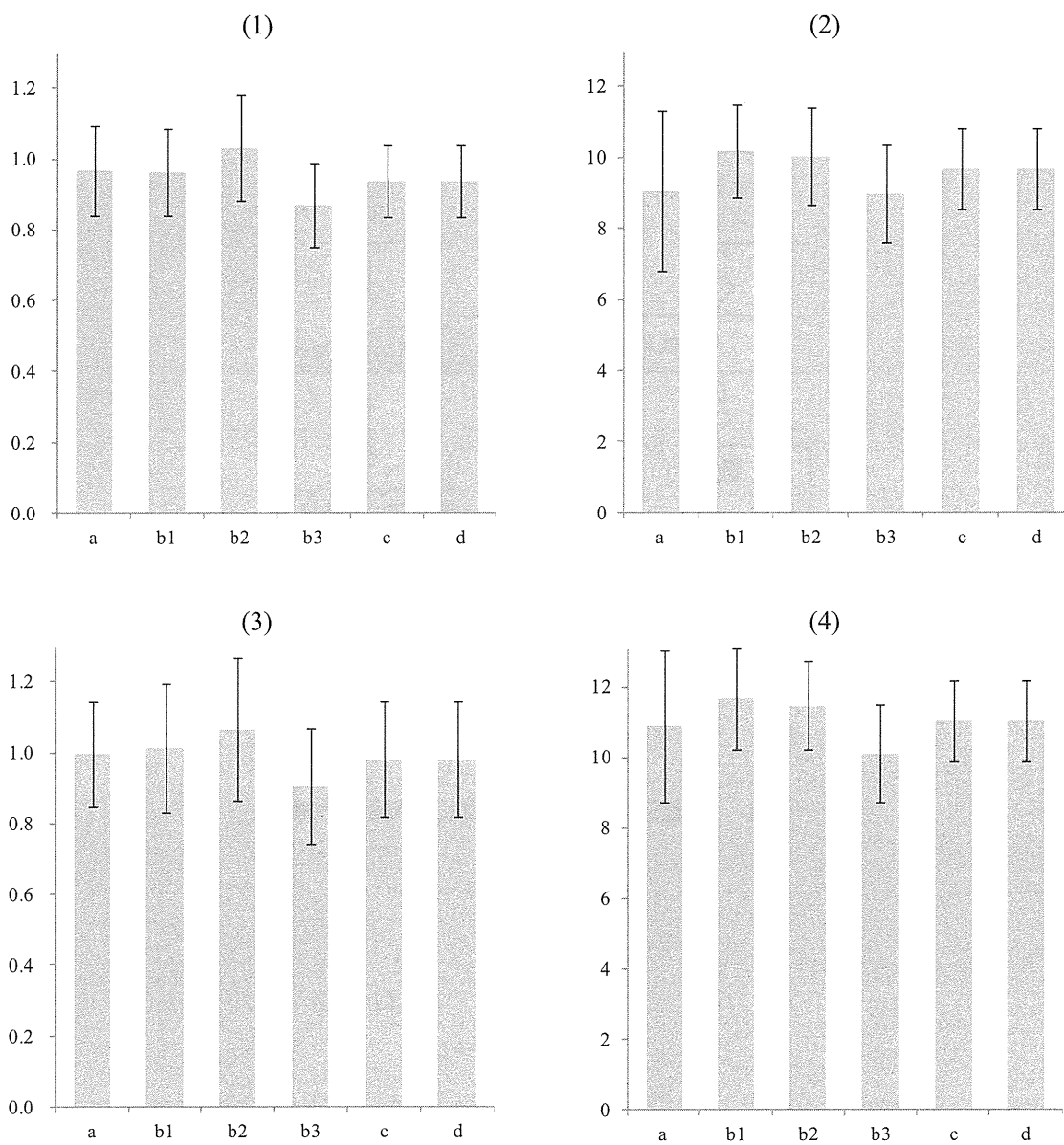


図3 a-dの補正方法から得られた定量値の比較
 Benzene (1)想定濃度 1 µg/L, (2) 10 µg/L,
 bromodichloromethane (3)想定濃度 1 µg/L, (4) 10 µg/L

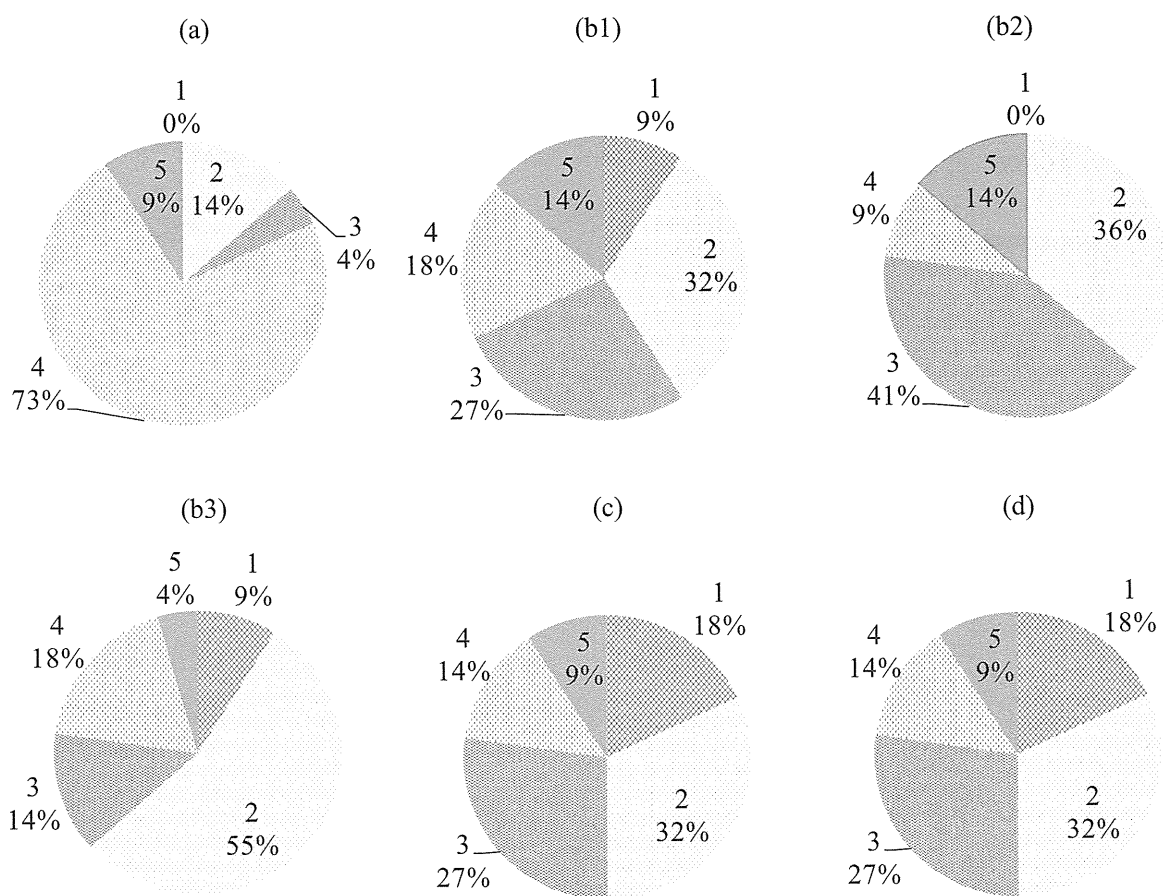


図4 VOC 23種の定量精度の比較

- 1: 定量値およびRSDともに10%以内,
 - 2: 定量値10%以内、RSD20%以内,
 - 3: 定量値およびRSDともに20%以内,
 - 4: 定量値もしくはRSDが20%以上,
 - 5: 定量値およびRSDともに20%以上
- (a) 絶対検量線法, (b1) 内標準法-IS fluorobenzene,
 (b2) 1,4-dioxane-*d*₈, (b3) *p*-bromofluorobenzene,
 (c) 新規MICO, (d) MICO + チューニング補正

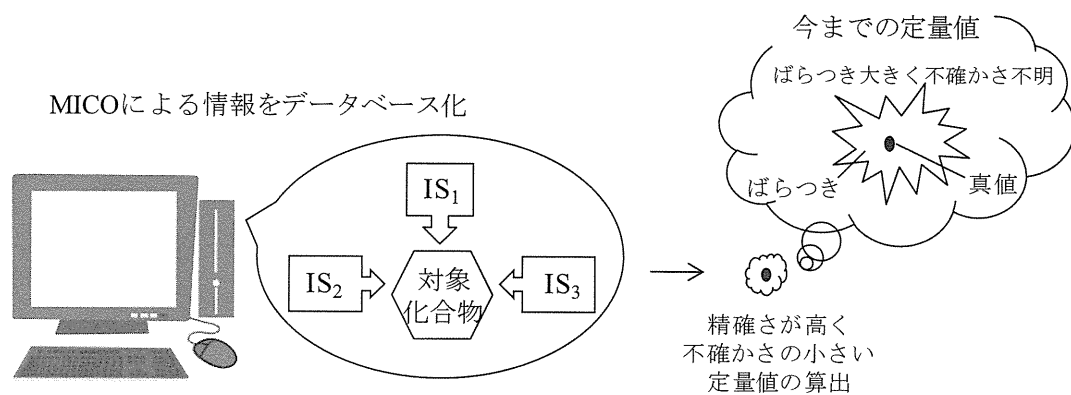


図5 MICOの概念図

表1 VOC 23 種混合標準液 (Lot EPE1212) の JCSS による各値付け濃度

No.	VOC	濃度 (mg/L)	不確かさ (%, k=2)
1	1,1-Dichloroethene	1005	2.2
2	Dichloromethane	1012	1.2
3	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene	1009	1.2
4	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene	1001	1.0
5	Chloroform	1014	1.1
6	1,1,1-Trichloroethane	1010	1.0
7	Carbon Tetrachloride	1006	3.4
8	Benzene	1010	1.0
9	1,2-Dichloroethane	1005	0.9
10	1,1,2-Trichloroethane	1008	0.9
11	1,2-Dichloropropane	1003	1.0
12	Bromodichloromethane	997	0.9
13	<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	1000	2.7
14	Toluene	1007	0.9
15	<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	981	3.6
16	1,1,2-Trichloroethane	1004	1.6
17	Tetrachloroethene	1007	0.9
18	Dibromochloromethane	1010	1.1
19	<i>p</i> -Xylene	1003	1.6
20	<i>m</i> -Xylene	1004	1.5
21	<i>o</i> -Xylene	1000	0.9
22	Tribromomethane	1001	1.3
23	1,4-Dichlorobenzene	999	1.3

表2 VOC 23種およびISの定量イオンと保持時間

No.	VOC	定量イオン (<i>m/z</i>)	保持時間 (min)
1	1,1-Dichloroethene	61	7.50
2	Dichloromethane	49	8.23
3	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene	61	8.86
4	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene	61	10.46
5	Chloroform	85	10.76
6	1,1,1-Trichloroethane	97	11.45
7	Carbon Tetrachloride	117	12.02
8	Benzene	78	12.37
9	1,2-Dichloroethane	62	12.23
10	1,1,2-Trichloroethene	130	13.39
11	1,2-Dichloropropane	63	13.64
12	Bromodichloromethane	83	14.20
13	<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	75	15.08
14	Toluene	91	15.82
15	<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	75	16.01
16	1,1,2-Trichloroethane	97	16.38
17	Tetrachloroethene	129	17.00
18	Dibromochloromethane	129	17.50
19	<i>p</i> -Xylene	91	18.80
20	<i>m</i> -Xylene	91	18.80
21	<i>o</i> -Xylene	91	19.64
22	Tribromomethane	173	20.57
23	1,4-Dichlorobenzene	146	23.10
	Fluorobenzene	96, 70	12.66
IS	1,4-Dioxane- <i>d</i> ₈	96, 64	14.35
	<i>p</i> -Bromofluorobenzene	95, 174	20.73

表3 VOCの測定結果に付随する不確かさの要因

段階	要因	不確かさ (%)	器具ごとの不確かさ (%)
1	CRM標準液	0.50	u_1 0.50
2	メスフラスコ (5 mL)	許容誤差	u_2 0.253
		熟練度	
	マイクロシリンジ (250 μ L)	許容誤差	u_3 0.637
		熟練度	
3	マイクロシリンジ (2 μ L)	許容誤差	u_4 6.252
		熟練度	
4	GC/MS繰り返し測定	5.1303	u_5 5.130

表4 定量値の新規算出方法

概要	検量線本数	計算式	得られる定量値
a 絶対検量線法	1	V	a
b 通常の内標準法 (IS一つでの比)	1	V/AP or V/BP or V/CP	b1, b2, b3
c IS三種それぞれにより比を算出し、この3つの値を平均した後、検量線を作成	1	Ave (V/AP, V/BP, V/CP)	c
d cに対し、IS三種それぞれで算出されるVOCおよびISそれぞれのm/zにおける強度比の平均で補正	1	$c \times \text{Ave}[(\text{VOC-Tc}/\text{VOC-Ts}_1)/(\text{A-Tc}/\text{A-Ts}_1), (\text{V-Tc}/\text{V-Ts}_1)/(\text{B-Tc}/\text{B-Ts}_1), (\text{V-Tc}/\text{V-Ts}_1)/(\text{C-Tc}/\text{C-Ts}_1)]$	d

* V: VOCのピーク面積値, A, B, C: IS三種, P: ISのピーク面積値

Tc: 検量線を作成した際のチューニング強度式から得られたVOCおよびISのm/zにおける強度値の平均

Ts₁, Ts₂, Ts₃, Ts₄: 試料測定日のチューニング強度式から得られたVOCおよびISのm/zにおける強度値

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
分担研究報告書

研究課題：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生活環境研究部水管理研究分野
研究協力者 小橋川 直哉 国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究分野
研究協力者 浅見 真理 国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究分野

研究要旨

カルキ臭はアンモニアを含む原水を塩素処理したときに生じる不快臭であり、トリクロラミンが主な原因物質の一つと言われている。トリクロラミンを対象に、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及びトリクロラミン生成に及ぼす原水水質の影響について検討した。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。

A. 研究目的

トリクロラミンはカルキ臭の原因物質の一つであり、前駆物質としてアンモニアや、アミノ酸をはじめとする、一部の含窒素有機化合物が知られている。これまで、水道におけるトリクロラミンの測定方法の開発や、生成特性について検討を行ってきた。本年度は、以下の2点について検討を行った。

1. 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

東京都など一部の浄水場で、トリクロラミンの低減化を目的とした二段階塩素注入方式が行われており、通常処理、高度処理のいずれの浄水プロセスにおいても、浄水中のトリクロラミン濃度が低下したことが報告されている¹⁾。し

かし、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。そこで本研究では、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。

2. トリクロラミン生成に及ぼす原水水質の影響

これまで原水の実態調査によって、アンモニア態窒素等の一般項目との関連性についての検討は行われている²⁾が、共存物質の影響については明らかになっていない。トリクロラミン前

駆物質としてアンモニアと含窒素有機化合物（グリシン）、共存物質として天然有機物 5 種及び臭化物イオンが共存した場合について、トリクロラミン生成に及ぼす共存物質の影響について検討した。

B. 研究方法

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°C 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。

1. 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

1. 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

実験に用いる原水は、平成 23 年 7 月に No. 4 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 (No. 1 ~ No. 8) 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。

1) アンモニア水 (0.05、0.1mg-N/L)、No. 4 の 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°C、pH7 (1mM リン酸緩衝液) の条件で、図 1 に示すように、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①0.1mg/L になるような添加量の半分 (以下「<BP」)、② 0.1mg/L (以下「BP+0.1」) 及び③0.5mg/L (以下「BP+0.5」) 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 ± 0.2 mg/L となるように調製したものを二段階塩素処理とする。BP とは不連続点を意味し、①は不連続点未満、②は不連続点をおよそ 0.1mg/L 上回る塩素注入量、③は不連続点を大きく超えた塩素注入量を表している。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 ± 0.2 mg/L となるように調製した。また、ブランクとして 1mM リン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。なお、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。

2) No. 1~No. 8 の原水について、10 月及び 2 月に 1) 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②BP+0.1、③BP+0.5 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 No. 1、No. 4 及び No. 5 についてはアンモニアを 0.1mg-N/L になるように加え、同様の検討を行った。

1. 2 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。

2. 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、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

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 0.1mg-N/L (あるいはグリシン 0.1mg-N/L) + 共存有機物 5 種をそれぞれ 1.0mg-C/L になるように調製した試料水を pH7 (1mM リン酸緩衝液)、20°C とし 24 時間後の遊離塩素濃度が 1.0 ± 0.2mg/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 1mM リン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 0.05mg-N/L (あるいはグリシン 0.1mg-N/L) + 臭化物イオン (20、50、200 μg/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。

3. トリクロラミン濃度の測定方法

試料水をヘッドスペース用 20mL バイアルに 10mL 分取し、内部標準として 1,1,2-トリクロロエタン-d₃ 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 1.5mL 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 15m、内径 0.25mm、膜厚 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 1.0mL/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。トリクロラミンの定量下限値は 15 μg-Cl₂/L であった。

C. 研究結果及び考察

1. 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

1. 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

1) 図 2 にアンモニア水 (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 に調製した試料水の、二段階塩素処理におけるトリクロラミン生成能を示す。アンモニア水 0.05mg-N/L は一段階塩素処理で 140 μg-Cl₂/L、①<BP で 160 μg-Cl₂/L と増加したため抑制効果がなかった。一方②BP+0.1 で 65 μg-Cl₂/L、抑制率 54%、③BP+0.5 で 120 μg-Cl₂/L、抑制率 14%となった。アンモニア水 0.1mg-N/L は一段階塩素処理で 230 μg-Cl₂/L、①<BP では 200 μg-Cl₂/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。②BP+0.1 で 82 μg-Cl₂/L、抑制率 59%、③BP+0.5 で 110 μg-Cl₂/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 μg-Cl₂/L、①<BP で 130 μg-Cl₂/L と増加したため抑制効果がなかった。一方②BP+0.1 で 72 μg-Cl₂/L、抑制率 35%、③BP+0.5 で 69 μg-Cl₂/L、抑制率 37%となった。グリシン 0.1mg-N/L 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①<BP 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。②BP+0.1 及び③BP+0.5 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、トリクロラ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。

2) 図3のNo. 1～No. 8に平成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アミン生成抑制調査を示す。図2の結果から①<BPについてはほとんど抑制効果がないといえるので①<BPについては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No. 3、No. 4及びNo. 6の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38～87 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ （平均66 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ ）、②BP+0.1で28～74 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ （平均55 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ ）、抑制率平均17%、③BP+0.5で26～66 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ （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アミン生成への効果の違いが見られた原因として、トリクロロア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。その中から高い順に4つを示すとNo. 3、No. 2、No. 4、No. 6から検出され、その濃度は0.10、0.05、0.03、0.03 mg-N/L であった。No. 2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（No. 3、No. 4、No. 6）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。

次に、図3のNo. 1+ NH_4 ～No. 5+ NH_4 に二段階塩素処理におけるアンモニア態窒素の影響を示す。いずれの試料水も顕著にトリクロロアミン抑制効果が表れており、一段階塩素処理で60～140 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ （平均110 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ ）、②BP+0.1で37～110 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ （平均75 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ ）、抑制率平均32%、③BP+0.5で24～53 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ （平均42 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ ）、抑制率平均62%であった。3試料とも③BP+0.5の方が②BP+0.1の試料水よりも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。

図4のNo. 1～No. 8に平成24年2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アミン生成抑制調査を示す。一段階塩素処理と二段階塩素処理のトリクロロアミン生成能を比較すると、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、No. 1とNo. 3を除いては比較的抑制効果が確認できた。アンモニア濃度が0.26、0.16 mg-N/L と高かったNo. 2及びNo. 4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。

1. 2 浄水処理工程における実態調査

図5に実態調査の結果を示す。原水のアンモニア濃度は0.16～0.47 mg-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ロア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ロア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水のトリクロロアミン生成能が小さいことがわかった。

2. トリクロロアミン生成に及ぼす共存有機物の影響

図6にアンモニアとグリシンによるトリクロロアミン生成に及ぼす共存有機物の影響について示す。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ロアミン生成能が小さくなった。これらはトリクロロアミン前駆物質が、トリクロロア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、トリクロロア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ロア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種のトリクロロア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。これは図6のA