

201237007A

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 24 年度 総括・分担研究報告書

研究代表者
西村 哲治
(帝京平成大学)

平成 25 (2013) 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24年度 総括・分担研究報告書

研究代表者

帝京平成大学 薬学部

西村 哲治

研究分担者

京都大学大学院 地球環境学堂

越後 信哉

国立保健医療科学院 生活環境研究部

小坂 浩司

北海道大学大学院 環境創生工学部門

松下 拓

平成25(2013)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

- 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～・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 15

西村 哲治

2. 促進酸化処理とイオン交換の組み合わせによるカルキ臭と消毒副生成
物の制御・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 25

越後 信哉

3. 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・・・・ 49

小坂 浩司

4. 超微粉化活性炭によるクロラミン類の還元的分解・・・・・・・・・・ 61

松下 拓

III. 研究成果の刊行に関する一覧表・・・・・・・・・・・・・・・・ 85

IV. 研究成果の刊行物・別刷・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 87

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 帝京平成大学 薬学部

研究要旨

オゾン/真空紫外線 (O_3 /VUV) 処理＋イオン交換処理において、カルキ臭生成能はオゾン注入率の違いや活性炭処理の有無にかかわらず、超純水に塩素処理した際と同等の臭気強度 (10~20 TON) まで低減可能であった。消毒副生成物生成能についても最終的な生成量としてはオゾン注入率の違いや活性炭処理の有無による影響はみられなかった。塩素処理副生成物のトリハロメタン、ハロ酢酸生成能については、 O_3 /VUV 処理により増加がみられたが、陰イオン交換処理により大幅な低減効果がみられた。オゾン処理副生成物である臭素酸イオンについては、陰イオン交換処理により完全に除去できた。以上のことから、 O_3 /VUV 処理＋イオン交換処理によりカルキ臭生成能、消毒副生成物の同時制御が可能であることが示された。現行の高度浄水処理プロセスとの処理性の比較を行った結果、カルキ臭と消毒副生成物の両方の観点から本プロセスが優れていることが示された。

トリクロラミンの生成に関して、原水と処理水において、二段階塩素処理による抑制率に明確な差は認められない試料と若干抑制効果に違いのある試料があり、抑制効果の認められた試料は、アンモニアの濃度が高く、共存物質が少ない状態であった。二回目塩素注入時間を、10分、1、4、8時間に変更したところ、1、4、8時間については抑制効果が認められたが、時間の変化による差は認められなかった。一回目塩素注入時から二回目塩素注入までの pH の変更は、抑制効果に明確な差は認められなかった。二段階塩素処理では、各試料の各種のトリハロメタン生成能に明確な差が認められなかったことから、トリハロメタンを増加させることなく、トリクロラミンの制御ができることが示唆された。

同位体窒素を含む塩化アンモニウムを用いてトリクロラミンを生成し、生成したトリクロラミンと活性炭を接触させ、気相中の同位体窒素濃度を測定することにより、トリクロラミンは超微粉化活性炭により「還元的に分解」されることを示した。自然由来有機物 (NOM) が共存することによりトリクロラミンの分解を阻害するが、調べた複数の NOM 共存下でも超微粉化活性炭によりトリクロラミンを分解除去可能であることが示された。

臭気物質及び揮発性有機化学物質 (VOC) の信頼性の高い網羅的迅速定量分析法のため、精度が高く、不確かさの小さい定量値が算出可能な新規キャリブレーション法を用いた多次元データベースシステムを構築した。このシステムが、構築した他の機種にも適用できるかについて検証した。その結果、VOCによる水道水質試験の微量分析を想定したモデル実験において、操作過程を含めた不確かさが付随するにもかかわらず、67.0%の定量値において精度及び確度ともに高い定量値を得ることができ、他機種の装置でも本システムが適用可能であることがわかった。本研究により、新規網羅的迅速定量分析法として、SIトレーサビリティを確保した自動定量が可能な信頼性の高い分析法を構築できた。

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

化学物質による異臭発生や塩素処理による異臭物質生成が原因となる水道水の臭気を低減するため、異臭原因化学物質の同定及び的確な定量分析方法の確立など、これまでの感覚的に捉えていた「水道水の臭気」を科学的な根拠に立って解析するとともに、臭気原因物質及びその前駆体物質の削減と臭気を低減化するための効率的で効果的な新たな技術の確立により、臭気被害を未然に防止する施策に貢献する。

カルキ臭の制御を目的に、オゾン/VUV 処理とイオン交換処理を組み合わせたプロセスを取り上げ、カルキ臭低減効果の有効性を示してきた。活性炭処理がなくとも十分な処理性が得られる可能性がみられたことから、 O_3 /VUV 処理と陽陰イオン交換処理を組み合わせたプロセスにおけるオゾン注入率、活性炭処理の有無によるカルキ臭低減効果の実証実験を行った。さらに各処理プロセスについて消毒副生成物の生成特性の把握を行い、本プロセスの処理性の評価を行った。

トリクロラミンの前駆物質として、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。そのため、浄水プロセス中での水質の変化が二段階塩素処理によるトリクロラミン生成能に対する抑制効果に与える影響について、また、トリクロラミン以外の副生成物の生成状況について、モデル水や浄水場の原水に沈殿処理水を加えて評価を行った。既存の二段階塩素処理の条件から、二回目塩素注

入時間の変更と二回目塩素注入時間と一回目塩素注入から二回目塩素注入までの pH に関して有効性の評価を行った。

トリクロラミンの活性炭による除去機構が分解であるか吸着であるのかは解明されていない。そのため、粉末活性炭と、粉末活性炭をさらに粉碎した微粉化活性炭を用いて、トリクロラミンの除去機構の解明を行った。また、自然由来有機物の影響について検討を加えた。

水道水中の臭気物質や VOC は、標準状態で大気中に揮散しやすいため、分析操作に細心の注意と迅速性が必要とされ、分析操作に対する精度管理及び分析手法に対するバリデーションが要求される。このことから、得られる分析値の同一性をより一層高く確保するために、計量学的に精確な自動定量分析法として、多次元データベースを用いた迅速、精確、網羅的な定量分析法を開発するため基礎研究を進めた。昨年度構築した新規キャリブレーション法を用いた多次元データベースの有効性を他機種に適用し、定量精度を検証した。

B. 研究方法

1. プラントの概要

オゾン処理または O_3 /VUV 処理及びイオン交換処理を用いたカルキ臭低減効果に関する調査は、大阪市水道局柴島浄水場最先端処理技術実験施設の一部を用いた。

2. 試薬

特級以上の純度もしくは適合する純度の試薬を、超純水で希釈して用いた。水は、水処理装置で精製した超純水を用いた。

3. 実験装置

オゾンガスの発生には、オゾン発生機 SGA-01-D10 (住友精密工業) を用いた。紫外線ランプは、主波長に 254 nm と 185 nm をもつ VUV ランプ (QGL65-31、岩崎電気) と、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。陽イオン交換処理直後に、ガラスカラム（φ40×500 mm、桐山製作所）に強塩基性ポーラス型陰イオン交換樹脂（DIAION PA308、三菱化学）を500 mL 充填し、陽イオン交換処理水を SV 7.2 /h（3.6 L/h）の条件で通水させた。

4. 酸化処理手順

調査は、2012年秋季（採水1回目：9月26日、27日、採水2回目：10月16日、17日）、2012年、2013年冬季（採水1回目：12月19日、採水2回目：1月8日、9日）の計4回行った。1回の調査につきオゾン注入率1.5 mg-O₃/LについてO₃/VUV処理＋イオン交換処理、O₃/VUV処理＋活性炭処理＋イオン交換処理、高度浄水処理として一般的に用いられているO₃処理＋活性炭処理の3フローと、オゾン注入率3 mg-O₃/LについてO₃/VUV処理＋イオン交換処理の1フローの計4フロー（12月のみオゾン注入率3 mg-O₃/Lのフローを除いた3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。採水を行う場合には、紫外線ランプ点灯等の採水条件変更後は、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、低温条件下で持ち帰り、低温室（4℃）に保存した。

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 6.7～7.2に調整した。

5. 分析方法

溶存オゾン濃度の測定には、溶存オゾン濃度計 PL-603 (Ebara) を用いた。カルキ臭生成能は官能試験によった。

トリクロラミン濃度は、ヘッドスペース-GC/MS法により測定した。

過酸化水素濃度は、定法に従いDMP法によって測定した。

塩素添加1日後の遊離残留塩素濃度が1.0±0.2 mg-Cl₂/Lとなる条件で塩素処理

を行った際の塩素処理副生成物生成量を塩素処理副生成物生成能と定義した。対象とした塩素処理副生成物はトリハロメタン、ハロ酢酸、ハロアセトニトリル、抱水クロラールである。

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

1) 平成24年10月に、地域別に4箇所の浄水場の原水と、そのうち2箇所については沈殿処理水の採取を行った。また、平成25年2月に原水2箇所及び沈殿処理水について、採取を行った。

採取した全ての試料を対象に、水温20℃、pH7(1mMりん酸緩衝液)の条件で、一回目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(以下「BP+0.1」)及び②0.5mg/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±0.2mg/Lとなるように調製したものを二段階塩素処理とした。BPとは不連続点を表し、BPをおおよそ0.1mg/L上回る塩素と、BPを大きく超えた塩素注入量を検討した。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±0.2mg/Lとなるように調製した。24時間後の遊離塩素濃度、30分後及び二回目塩素注入前のモノクロラミン濃度とジクロラミン濃度はDPD/FAS滴定法で測定した。

2) 二段階塩素処理の塩素処理条件変更による影響について

原水にアンモニア(0.1mg-N/L)を添加した試料について、(1)と同様の実験に加えて、二回目塩素注入時間を1および8時間後に設定した実験を行った。また、平成24年10月に採取した原水を対象に、二回目塩素注入時間を既存の4時間後に8時間後を加

えて同様の操作を行った。さらに、平成 25 年 2 月に採取した原水を対象に、二回目塩素注入時間を既存の 4 時間後に 10 分後を加えて同様の操作を行った。10 分後の試料については、10 分後の遊離塩素濃度が、0.1mg/L 及び 0.5mg/L になるように、一回目の塩素注入を行い、同様の操作を行った。1 か所の原水については、試料の水温を 20℃の条件で、水酸化ナトリウム溶液を、一回目塩素注入から二回目塩素注入前までの pH がおよそ 8.0 になるように添加を行い、その後一回目塩素注入した実験も行った。4 時間後にりん酸緩衝液(5mM)添加し、pH を 7.0 に調製した後、二回目塩素注入を行った。一回目塩素注入から二回目塩素注入前までの pH がおよそ 6.0 になるように硫酸を添加し、その後は同様の操作を行った実験も行った。

7. 使用した活性炭

市販の粉末活性炭(太閤 10、フタムラ化学)を、50 %粒径が 0.7・m 程度となるように粉碎した微粉化活性炭を使用した。

8. トリクロロミン除去機構の解明

同位体窒素を用いてトリクロロミン溶液を調製し、気相をアルゴンガスで置換した密閉容器内でトリクロロミンと活性炭を接触させ、気相中同位体窒素ガスを定量することでトリクロロミンの分解を確認した。

窒素ガスの定量には GC-MS (7890A-5975C、Agilent 製; カラム: CP-Molsieve 5Å (50m × 0.32mm、30 μm、Agilent 製)) を使用し、マニュアル注入で測定した。内部標準には ³⁸Ar を用いた。

9. トリクロロミン分解に対する自然由来有機物 (NOM) の影響

実験原水として北海道苫小牧市の白鳥湖水を用いた。また、溶存無機イオン濃度をこれに合わせたイオン調整水(以下 NOM free 水)も作製し、ここに白鳥湖水と溶存有機炭素濃度が同じになるようにスワニー川自然有機物を溶解させたイオン調整水

(以下 SNOM 水) も実験に用いた。

トリクロロミン分解実験用の実験水は調製後、アンモニア性窒素を所定の濃度となるよう添加し、次亜塩素酸ナトリウム溶液を入れ、0.1 mol/L 塩酸で pH を 6.9 に合わせた。これを 30 分攪拌した後、20℃で 24 時間静置し反応させた。24 時間後、活性炭を 3 mg/L となるように添加し、攪拌した。活性炭添加後、ろ過して活性炭を除去し、無機クロロミン類濃度、トリハロメタン濃度を HS-GC/MS 質量分析法により、全窒素濃度、遊離塩素濃度、溶存有機炭素濃度、溶存無機イオン濃度、E260 を測定した。

10. 多次元データベースシステム検証のための検量線試料の調製

揮発性有機物質 (VOC) の検量線は、0.2、0.5、1、2、5、10 μg/L の濃度の範囲で作成した。あらかじめ NaCl 3 g 及び精製水 10 mL ずつ分注しておいた HS バイアルに、この混合溶液 2 μg/L を精密に加え、密封した。試料調製は、それぞれの機関で行った。

11. 多次元データベースシステム検証のための測定手順

測定前に、一日 1 回、チューニングを行った。検量線及び測定試料を測定した。測定試料は想定濃度 10 μg/L を各 n=5/日 × 異なる 3 日で 3 セット測定し、データベースの検量線より定量濃度を算出した。

C. 結果及び考察

1. 促進酸化処理 + 陽陰イオン交換処理におけるオゾン注入率がカルキ臭低減に及ぼす影響

促進酸化処理 (O₃/VUV 処理) + 陽陰イオン交換処理プロセスにおけるオゾン注入率 (1.5、3 mg/L) による処理性の評価を秋季の試料水に対して行った。2 回の採水ともオゾン注入率の違いに関わらず、溶存オゾン濃度は 0.10 mg-O₃/L と低く、溶存オゾンが紫外線により分解され、ヒドロキシルラジカルが生成していたものと考えられる。

TOC はどちらのオゾン注入率においても、0.1 mg-C/L 程度減少し、オゾン注入率による違いは特にみられなかった。酸化処理の後段で行っている陰イオン交換処理により大幅に TOC が除去でき、オゾン注入率 1.5 mg-O₃/L の条件で最大 0.12 mg-C/L まで低減できた。これは、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ためと考えられる。

アンモニウムイオン濃度は、いずれのオゾン注入率においても、注入率の増加に関係なく、酸化処理により増加していた。酸化処理により生成したヒドロキシルラジカルが、アミノ酸のアミノ基を分解してアンモニウムイオンが生成したと考えられる。酸化処理によりカルキ臭原因物質であるアンモニウムイオンの増加がみられたが、陽イオン交換処理により低減できていた。

酸化処理後に過酸化水素が秋季 2 回目でも 6 μM 程度検出され、高オゾン注入率の方が、全体的に塩素消費量が高い結果となった。この結果は、生成した過酸化水素が塩素と 1:1 のモル比で反応したため、高オゾン注入率の方の過塩素酸が多く生成し、塩素消費量が高くなったと考えられる。過酸化水素による塩素消費分を差し引いた塩素消費量については O₃/VUV 処理後に高オゾン注入率の方が高くなったが、陰イオン交換処理後では差はほとんどみられなかった。この要因として、O₃/VUV 処理により生成されるアルデヒドやカルボン酸等のカルボニル化合物の寄与が考えられた。

後段の処理に移るにつれて臭気強度が低減し、陰イオン交換処理後で最も高い低減効果がみられた。これは陽陰イオン交換処理によりアンモニウムイオンや親水性有機物の除去による低減効果と考えられた。

促進酸化処理 (O₃/VUV 処理) + 陽陰イオン交換処理プロセスでオゾン注入率 1.5 mg-O₃/L において幾何平均で 14 TON まで低

減されており、超純水に塩素処理を行ったサンプルの臭気強度 10~20 TON と同程度であることから、カルキ臭を十分低減できることは事実である。

いずれのオゾン注入率においてもカルキ臭原因物質の前駆体である遊離アミノ酸はほとんど検出されなかった。

2. カルキ臭低減効果からみた促進酸化処理 + イオン交換処理プロセスにおける活性炭処理の意義

水温は、生物活性炭処理において水温低下に伴い活性炭表面の付着細菌の活性が低下するなど、処理性を左右する重要なファクターであると考えられる。よって、平均水温約 23 °C の秋季と約 8 °C の冬季において、オゾン注入率が 1.5 mg-O₃/L の際の、活性炭処理の有無による処理性の違いをそれぞれ評価した。なお、本実験におけるオゾン注入率は全て 1.5 mg-O₃/L である。

TOC は秋季・冬季ともに活性炭処理により 0.2 mg-C/L 程度の除去がみられた。水温に関わらず同程度の除去性から、生物分解されやすい低分子化合物よりも、粒状活性炭で除去されやすいとされる疎水性物質や微量汚染物質等が除去されたことにより、減少したものと考えられる。また、イオン交換処理の前段に活性炭処理が有る場合では無い場合に比べて、陰イオン交換処理後で 0.05~0.10 mg-C/L 程度の更なる低減がみられた。活性炭処理有りの場合、最大 0.08 mg-C/L まで低減できた。これは活性炭処理により除去されイオン交換処理により除去できない疎水性物質の寄与や、陰イオン交換処理で除去できない親水性中性・塩基性画分が生物活性炭処理により分解・除去できたことなどが考えられた。

以上のことから、本プロセスでは、活性炭処理がなくても十分な TOC 除去性が得られることがわかった。

アンモニウムイオンは、秋季においては、活性炭処理の有無における違いは特にみら

れなかった。一方、冬季については、急速砂ろ過水中のアンモニウムイオン濃度は高く、低水温下での処理であったため、活性炭処理でもアンモニウムイオンの除去はみられず、生物活性炭は低水温下ではアンモニウムイオンの除去性は著しく低下することが示された。また、活性炭処理の有無による陽イオン交換処理のアンモニウムイオン除去性の違いは特にみられなかった。さらに、陽イオン交換処理を行うことで秋季・冬季ともアンモニウムイオン濃度を数 $\mu\text{g/L}$ に低減できており、水温に関わらず安定して高い除去率を有することが示された。

活性炭処理が無い場合は、秋季で $5\mu\text{M}$ 程度、冬季で $10\mu\text{M}$ 程度の過酸化水素が検出された。これは、水温低下により紫外線ランプ照射前の溶存オゾン濃度が増加したためであると考えられる。また、活性炭処理が有る場合では過酸化水素は検出されなかった。これは、活性炭により過酸化水素が還元されることによる。

過酸化水素以外の塩素消費量は活性炭処理の有無に関わらず、秋季、冬季ともに陰イオン交換処理後に大きく低減していた。

(最大で $0.08\text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ (活性炭処理有り))このことから、過酸化水素により塩素消費量の違いが生じ、過酸化水素以外の塩素消費量に関しては活性炭処理が無くても同等の処理性が得られることを示したといえる。

活性炭処理の有無に関わらず、後段の処理に移るにつれて臭気強度が低減し、陰イオン交換処理後で最も高い低減効果がみられた(臭気強度は最小で 11 TON)。また、活性炭処理の有無による臭気強度への影響は陽陰イオン交換処理ともにみられなかった。過酸化水素により塩素注入率が増えたことによりカルキ臭が増大することが懸念されたが、同等の処理性が得られたことから、過酸化水素によるカルキ臭への寄与は無視できることが示唆できた。以上のことから、本プロセスにおいては活性炭処理が

無くても十分にカルキ臭を低減することができることが示された。

活性炭処理の有無に関わらず、遊離アミノ酸はほとんど検出されず、本実験においても遊離アミノ酸のカルキ臭への寄与は少ないことが示唆された。

また、総アミノ酸については、秋季1回目は $2\mu\text{M}$ 程度と高濃度で検出されているが、秋季2回目以降は $0.4\mu\text{M}$ 以下と採水時期により大きく異なる結果であった。これまでと同様、陽イオン交換処理後に総アミノ酸が増加し、陰イオン交換処理後に遊離アミノ酸が増加する傾向が見られた。

以上のことから、本プロセスでは促進酸化処理により有機物の低分子化・イオン化による親水性物質の増加を促進させ、陽イオン交換処理でアンモニウムイオン、陰イオンで親水性物質の除去を行っている。活性炭処理がある場合においてさらに疎水性物質の除去が見込まれるが、塩素消費量やカルキ臭への寄与がみられなかったことから、本プロセスにおいて陰イオン交換処理により除去できない物質はカルキ臭の観点からは特段考慮しなくともよい物質と判断でき、本プロセスにおいては活性炭処理が無くても十分な処理性が得られることを示した。なお、本プロセスでは過酸化水素の生成による塩素消費量の増加がみられるため、塩素添加量の低減や安定した残留塩素濃度の維持のためには、過酸化水素除去の工夫が必要である。

各処理過程のトリクロラミン生成能をトリクロラミンの閾値($1.69\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$)で除することでトリクロラミン自体の臭気強度を算出し、各処理過程のカルキ臭生成能に対する求めた値の占める割合を寄与率とした。後段の処理に移行するにつれて、トリクロラミン生成量は減少したが、トリクロラミンの寄与率は増加した。寄与率の増加から、本プロセスにより生じるカルキ臭にはトリクロラミンが大きく寄与していると

いえる。よって、本プロセスによりアンモニウムイオンの除去等でトリクロロアミン生成能が低減したことやその他のカルキ臭原因物質が制御できたことによりカルキ臭の低減につながったといえる。

3. 促進酸化処理＋イオン交換処理における消毒副生成物の生成特性

促進酸化処理において、活性炭処理の有無やオゾン注入率の違いによる消毒副生成物の生成能への影響はほとんどみられなかった。また、急速砂ろ過水に比べ、促進酸化処理ではトリハロメタンやハロ酢酸が特に大幅に低減されていた。除去率はトリハロメタン 76%程度、ハロ酢酸 45%程度、ハロアセトニトリル 32%程度、抱水クロラール 13%程度であった。オゾン注入率による影響が見られなかったことからオゾン注入率 1.5 mg-O₃/L における各処理過程での生成能把握を行った。ハロアセトニトリル以外の物質は、酸化処理で生成量の増加がみられた。しかし、陰イオン交換処理により生成量が大きく低減できていることから、酸化処理により増加した親水性化合物が陰イオン交換処理により除去されたことで、塩素処理副生成物生成能に大幅な低減効果がみられたといえる。

臭化物イオンは、測定値にばらつきがみられたが、酸化処理により少し低減された後、陰イオン交換処理の前段まで一定の濃度で検出された。しかし、陰イオン交換処理においてほとんどが除去されており、この結果から水中の臭化物イオンが除去されたことにより塩素処理を行ったとしても次亜臭素酸がほとんど生成されず、有機臭素系消毒副生成物が制御できたと考えられる。

臭素酸イオンについては冬季 2 回目のみ測定した。オゾン注入率の増加により酸化処理における臭素酸イオン生成量に増加がみられたが、高オゾン注入率時においても陰イオン交換処理により完全に除去できおり、本プロセスにおいて臭素酸イオンの

制御も可能であることが示された。

4. 現行の高度浄水処理との処理性の比較

活性炭の処理性が異なると考えられる平均水温約 23 °C の秋季と約 8 °C の冬季において、オゾン注入率が 1.5 mg-O₃/L の場合の、プロセス（促進酸化処理 (O₃/VUV 処理)＋陽陰イオン交換処理) と現行の高度浄水処理プロセスであるオゾン処理＋活性炭処理 (O₃/GAC) との処理性の比較を行った。

TOC は、秋季・冬季ともに現行の高度浄水処理では 0.68～0.87 mg-C/L、本プロセスでは 0.12～0.21 mg-C/L となり、低減することができた。これは活性炭処理により除去されにくい親水性化合物が陰イオン交換処理により除去されたためである。

アンモニウムイオンは、秋季では高度浄水処理で 4.2 µg-N/L、本プロセスで 2.5 µg-N/L まで低減できており、アンモニウムイオン濃度が低かったこともあり、処理性に大きな差はみられなかった。しかし、冬季では現行の高度浄水処理プロセスでは急速砂ろ過水と同程度のアンモニウムイオンが検出されたが、本プロセスでは 0.2 µg-N/L (99%以上除去) まで低減できた。

この要因として、冬季は急速砂ろ過水中のアンモニウムイオン濃度が高く、活性炭処理によるアンモニウムイオンの除去がみられなかったことが挙げられる。高度浄水処理では 10 °C 未満で著しく処理性が低下するが、本プロセスは低水温下やアンモニウムイオン濃度の高い試料においても一貫して高い処理性を有することがわかった。

塩素消費量の内訳を過酸化水素とそれ以外の物質による塩素消費の大きく 2 つに分けられると仮定した。過酸化水素以外の塩素消費量について比較すると、現行の高度浄水処理では秋季で 0.51 mg-Cl₂/L (約 34% 低減)、冬季で 0.87 mg-Cl₂/L (約 8% 低減) であるのに対し、本プロセスでは秋季で 0.18 mg-Cl₂/L (約 73% 低減)、冬季で 0.19 mg-Cl₂/L (約 80% 低減) と大幅な低減がみ

られた。この要因としては、現行の高度浄水処理は低水温下で塩素要求量の高いアンモニア態窒素の活性炭処理による除去能の低下により、塩素消費量が増加したことが考えられた。秋季と比較した冬季の塩素消費量増加分は、アンモニウムイオン濃度増加による塩素消費に相当していた。なお、本プロセスでは過酸化水素以外の塩素消費量は水温によらず高い除去性を有しているが、過酸化水素は水温の低下に伴い増加傾向にあるため、過酸化水素による塩素消費量の増加には留意すべきである。

本プロセスと現行の高度浄水処理とのカルキ臭生成能の比較を行った。秋季の高度浄水処理は 37 TON、本プロセスは 14 TON であり、冬季で高度浄水処理は 58 TON、本プロセスは 13 TON であった。現行の高度浄水処理では、冬季にアンモニア態窒素の除去性低下による臭気強度の低減効果が低いが、本プロセスでは水温によらず超純水に塩素処理を行った際と同等の臭気強度まで低減できた。これらのことから、本プロセスは高度浄水処理よりも臭気強度を低減できるだけでなく、季節によらず高いカルキ臭低減効果を維持できることが示された。

急速砂ろ過水（注：中オゾン後）に比べ、高度浄水処理の除去率はトリハロメタン 33%程度、ハロ酢酸 8%程度、ハロアセトニトリル 14%程度、抱水クロラール 15%程度であった。本プロセスの除去率はトリハロメタン 76%程度、ハロ酢酸 45%程度、ハロアセトニトリル 32%程度、抱水クロラール 13%程度であった。高度浄水処理に比べて本プロセスではトリハロメタン、ハロ酢酸、ハロアセトニトリルにおいて高い除去性を有し、特にトリハロメタンとハロ酢酸において本プロセスの方が高い除去性を有していた。これは、これらの物質の前駆体は主に親水性化合物で、活性炭処理では除去しにくい親水性化合物を本プロセス陰イオン交換処理により除去できたこと、また

現行の高度浄水処理プロセスでは残留している臭化物イオンが本プロセスでは陰イオン交換処理によりほぼ除去され、臭素系消毒副生成物生成に関わる次亜臭素酸が生成されなかったことが要因として考えられる。抱水クロラールに関しては、ほとんど差がみられなかったが、急速砂ろ過水においても 2 µg/L程度と本プロセスにおける原水でも低濃度の生成量であったことが要因として考えられた。これらのことから、塩素処理副生成物生成能（トリハロメタン、ハロ酢酸、ハロアセトニトリル）の観点から、現行の高度浄水処理プロセスに比べて、本プロセスの方が優れていると判断できる。

臭素酸イオンは、冬季 2 回目のみ測定した。現行の高度浄水処理では 2 µg/L 程度検出されており、水質基準値である 10 µg/L の 20%程度であった。本プロセスでは O₃/VUV 処理により劇的に増加しており、水質基準値の 10 µg/L 以上で検出されたが、後段の陰イオン交換処理により完全に除去されていた。

このように、現行の高度浄水処理（ただし、O₃ 注入率は実施設よりも高い）では水質基準値の 20%程度検出されているが、本プロセスでは酸化処理により生成量が増大するが陰イオン交換処理により完全に除去できていることから、オゾン処理副生成物である臭素酸イオンについても本プロセスの方が高い制御性を有するといえる。

以上のことから、本プロセスはカルキ臭生成能及び消毒副生成物生成能の制御のいずれにおいても優れており、本プロセスは現行の高度浄水処理プロセスの処理性を大きく上回っていると考えられる。

5. 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

原水および処理水の一段階塩素処理後の試料については、トリクロラミン生成能が 55~128 µg-Cl₂/L の範囲であった。

二段階塩素処理による抑制効果は、28%

～54%の範囲で抑制効果が認められたが、BP+0.1 と BP+0.5 で抑制率に差は認められなかった。1 試料については、原水と処理水において、生成量及び抑制率に明確な差は認められなかった。他の 1 試料については、原水と処理水における、抑制率に差が認められた。これらの理由は、処理水のアンモニアの濃度が原水に比べて低く、一段階塩素処理時の生成量が異なっていたことから、抑制率に差が生じたと推測された。

10 月に採水した試料は、一段階処理後の試料は、トリクロラミン生成能が 179～246 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の範囲であった。アンモニアの濃度が高かったこともあり、全体的に高い生成能を示した。1 試料については、原水より処理水の方が高い生成能を示し、10 月とは異なる結果となった。これは、アンモニアによるトリクロラミン生成への寄与が大きい場合、共存物質の影響により生成能が低下することがわかっており、この採水地点の処理水は、アンモニア濃度が高く、原水と比較して共存物質が少ないかったため、共存物質による影響を受けにくい処理水の方が高い生成能を示したと考えられる。

二段階塩素処理による抑制効果については、抑制率は 48%～80%の範囲で全ての試料で認められ、10 月の試料より高い抑制率が得られた。これも、アンモニアによるトリクロラミン生成に対する寄与が大きい場合、二段階塩素処理により高い抑制効果が得られることから、アンモニア濃度の高い 2 月の試料においては、二段階塩素処理により高い抑制効果が得られたと考えられる。また、原水と沈殿処理水との抑制効果を比較したところ、アンモニア濃度は同程度であるが、沈殿処理水の方が若干高い抑制効果が認められた。これは、原水と比較して沈殿処理水の方が、共存物質が少なくアンモニアによるトリクロラミン生成の寄与が大きいと考えられるため、二段階塩素処理により、高い抑制効果が得られたと推測され

た。また、沈殿処理水においては BP+0.5 の方が BP+0.1 より高い生成能を示し、原水および 10 月の試料と異なる傾向を示した。

6. 二段階塩素処理の塩素処理条件変更による影響について

アンモニアを添加することで、一段階塩素処理における生成能は 76 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ から 122 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ まで増加した。

二回目の塩素注入時間変更による影響は、BP+0.1 においては、抑制率に明確な差は認められなかった。BP+0.5 においては、抑制率 27%～43%と若干の差が表れたが、明確な差とは認められなかった。BP+0.5 における生成能の差は、二回目塩素注入時のジクロラミンの濃度が 1 時間の場合のみ他の時間より若干高かったことから、生成能が増加して抑制率に差が生じたと考えられた。

BP+0.5 において、4 時間後と 8 時間後の抑制率に明確な差は認められなかった。この理由としては、両試料における二回目塩素注入時のジクロラミンの濃度に差がなかったためと考えられた。

二段階塩素処理を行った際の、二回目塩素注入時間の違いによるトリクロラミン生成能は、4 時間後に高い抑制効果が認められたが、10 分後の試料については、4 時間後の試料のような高い抑制効果は認められなかった。これは、10 分後のジクロラミンの濃度が 4 時間後より高く、10 分後ではジクロラミンの分解が進んでいなかったため、抑制効果が得られなかったと考えられた。

アンモニア 0.1mg-N/L を添加した試料に対し、一回目塩素注入から二回目塩素注入までの pH を変更し、二段階塩素処理を行った際のトリクロラミン生成能は、BP+0.1 において pH を 8.0 付近に調製した試料が pH7.0 の試料に比べ、生成能が高く、抑制効果に差が認められた。この試料については、二回目塩素注入前のジクロラミンの濃度は低かったが、モノクロラミンの濃度が 0.48mg-Cl₂/L と、pH7.0 時の 0.10mg-Cl₂/L

に比べ非常に高かったため、トリクロラミンの抑制に至らなかったと思われる。また、BP+0.5 については抑制率に明確な差は認められなかった。

pHを6.0付近に調製した試料についても、pH8.0のときと同様に、BP+0.1において、生成能が高く、抑制効果に差が認められた。これについては、二回目塩素注入前のジクロラミンの濃度が0.86 mg-Cl₂/Lと、pH7.0に調製した際の0.13mg-Cl₂/Lに比べ非常に高かったため、抑制効果に差が生じたと考えられた。

7. 二段階塩素処理による消毒副生成物への影響について

二段階塩素処理時によるTHM各種(CHCl₃、CHBrCl₂、CHBr₂Cl、CHBr₃)の生成能は、試料によっては生成能に若干差が生じたものも見られるが、明確な差は認められなかった。塩素処理条件を変更した場合についても、二段階塩素処理によるTHM各種生成能への影響は認められなかったため、二段階塩素処理により、THM各種の増加による悪影響を受けることなく、トリクロラミンの制御ができることが示唆された。この原因についてはあきらかではないが、一段階塩素処理と二段階塩素処理で添加した塩素の総量、反応時間共に大きな差がないことから、生成量に差が生じなかったと推測された。

8. トリクロラミンの除去機構の解明

1) トリクロラミン濃度の変化

活性炭添加操作前のトリクロラミン初期濃度は、活性炭を添加しなかったコントロール、添加した系でそれぞれ260、300µg-Cl₂/Lであった。実験終了時のトリクロラミン最終濃度はコントロールで190 µg-Cl₂/Lであった。コントロールの減少は、気液混合の際の溶液の振とうや気相との接触によるトリクロラミンの揮発や自己分解のために生じたものと考えられた。一方、活性炭を添加した場合のトリクロラミン最終濃度は定量下限値以下となった。これにより、

活性炭によってトリクロラミンが除去されたことが確認された。また、コントロール、活性炭添加系ともモノクロラミン、ジクロラミンは検出されなかった。

2) 同位体窒素ガスの測定

活性炭添加操作を行った後の30分静置では、コントロールでは比が0.07となった。さらに時間が経過した60分静置、90分静置でもこの比に変化はなかったことから、30分間の静置で気相と液相が平衡状態になっていることがわかった。これに対し、活性炭を添加した系では比が0.28となった。この差は活性炭の添加により同位体窒素ガスが発生したことを示している。したがって、トリクロラミンは活性炭により除去されており、かつモノクロラミン、ジクロラミンは検出されなかったため、ここで発生した同位体窒素ガスはトリクロラミン由来のものであると考えられた。

予想では0.48 µmolの同位体窒素ガスが発生すると考えられたが、実際の測定では0.79 µmolの同位体窒素ガスが発生し、予想値よりも大きい結果となった。予想値と測定値に大きな差が出た理由は、トリクロラミン濃度を大きな誤差を含んでいる可能性があるDPD比色法により測定していることが原因と考えられた。

このことにより、トリクロラミンは活性炭により分解されていることが確認され、活性炭によるトリクロラミンの除去は活性炭の細孔への吸着除去ではなく、窒素ガスへの分解除去であることが明らかとなった。

9. 活性炭のトリクロラミン除去に対するNOMの影響

1) 各実験水のトリクロラミン生成量

白鳥湖水とSNOM水は次亜塩素酸濃度が高くなるほど生成するトリクロラミン濃度が高くなった。一方、NOM free水は添加塩素濃度が10 mg-Cl₂/Lのときのトリクロラミン濃度が最も高く、その後一度トリクロラミン生成量が減少し、添加塩素濃度20

mg-Cl₂/L 以降は生成量が増加した。添加塩素濃度 20 mg-Cl₂/L 以降の各実験水を比較すると、白鳥湖水、SNOM 水、NOM free 水の順にトリクロラミン生成量が多かった。NOM free 水のトリクロラミン生成量が最も少なかったのは、添加したアンモニア性窒素以外にトリクロラミン前駆物質が溶液中になかったためと考えられ、他の実験水では含まれる自然由来有機物の中に次亜塩素酸と反応してトリクロラミンを生成するものがあると考えられた。

また、遊離塩素濃度はいずれの実験水も添加塩素濃度が高くなるほど上昇し、全ての添加塩素濃度において NOM free 水、白鳥湖水、SNOM 水の順に濃度が高かった。遊離塩素濃度の差異は各実験水の塩素要求量が異なるためと考えられ、塩素要求量の最も少ない NOM free 水の遊離塩素濃度が最も高かった。得られたトリクロラミン濃度、遊離塩素濃度の結果から、トリクロラミン濃度は SNOM 水の濃度に合わせ、遊離塩素濃度は NOM free 水の濃度に合わせることにした。

2) 各実験水中の成分

塩素イオンとカリウムイオン濃度に違いが見られた。塩素イオン濃度が違うのは、添加する塩化アンモニウム溶液の量が各実験水によって異なっていたためであると考えられた。カリウムイオン濃度以外は各実験水ともイオン組成に違いはなく、イオン組成による結果の差はないと考えられた。

亜硝酸性窒素はいずれの実験水にも含まれていなかった。NOM free 水では、全窒素濃度と無機窒素濃度の合計がほぼ同じ値であった。一方、白鳥湖水と SNOM 水においては全窒素濃度が無機窒素濃度の合計を上回り、白鳥湖水と SNOM 水には有機態窒素が含まれていることが示された。また、塩化アンモニウム溶液を添加する前の実験原水には、アンモニア性窒素は検出されなかった。このことから、検出されたアンモニア性窒素は全て添加した塩化アンモニウムに由来

すると考えられた。

白鳥湖水と SNOM 水の溶存有機炭素濃度は約 3.0 mg-C/L であり、ほとんど差異は認められなかった。また、NOM free 水の溶存有機炭素濃度は 0.4 mg-C/L であり、他の 2 種類の実験原水と比較して十分な差異が認められた。示すフミン酸濃度の指標である E260 の値は NOM free 水が 0.0000 cm⁻¹ であったのに対し、白鳥湖水と SNOM 水ではそれぞれ 0.0931、0.1288 cm⁻¹ であった。溶存有機炭素濃度と E260 の値から算出した白鳥湖水と SNOM 水の SUVA (Specific UV absorption) 値は単位溶存有機炭素濃度あたりの E260 値で算出され、溶存有機炭素中のフミン酸の割合を表す。白鳥湖水と SNOM 水の SUVA 値はそれぞれ 3.1、3.8 L/(mg·m) であった。このことから、SNOM 水中の自然由来有機物は白鳥湖水中の自然由来有機物に比べてフミン酸の割合が大きく、これら 2 つの自然由来有機物は組成の異なる有機物であることがわかった。

3) NOM 共存下における活性炭によるトリクロラミン分解実験

活性炭を添加しなかったコントロールでは、30 分間の攪拌後の残存率は 0.8 以上であり、トリクロラミンが除去されない結果となった。一方、活性炭を添加した系では、NOM free 水では活性炭添加後速やかに残存率が低下し、添加 5 分後で残存率が 0.2 を下回った。同様に、活性炭を添加した系では白鳥湖水、SNOM 水ともトリクロラミン残存率が低下し、いずれも 30 分後のトリクロラミン残存率が 0.2 以下となった。このことから、活性炭は自然由来有機物との共存下でもトリクロラミンを分解除去できることが明らかとなった。しかし、これら自然由来有機物を含んだ実験水は自然由来有機物を含まない NOM free 水よりもトリクロラミンの分解が遅い結果となった。遊離塩素濃度、pH とも各実験水の間で大きな違いはなかったことから、この違いは自然由来有

機物に起因するものと考えられた。すなわち、自然由来有機物が活性炭によるトリクロロアミンの分解除去を阻害することが明らかとなった。また、いずれも自然由来有機物を含んでいる白鳥湖水と SNOM 水の間でも、白鳥湖水よりも SNOM 水のほうがトリクロロアミンの分解が早い結果となった。白鳥湖水と SNOM 水では自然由来有機物の組成が違ふことから、自然由来有機物の中でもその種類によってトリクロロアミンの分解に与える影響が異なることが示唆された。しかし、この時の溶存有機炭素濃度と E260 値、全窒素濃度の推移は、活性炭を添加していないコントロールと同じであった。今回の実験では各実験水において活性炭によるトリクロロアミンの分解速度の違いを観察するために、活性炭濃度を低く設定した。また、接触時間も最大で 30 分と短かった。これらの理由により、今回の実験の時間内では白鳥湖水と SNOM 水の間で溶存有機炭素濃度や E260 値に顕著な差が現れなかったと考えられた。

10. 新規キャリブレーションシステムによるデータベースの構築

1) 多次元データベースの構築

従来の内標準法で高精度の分析値を得ることができない恐れが生じる理由として、① オートチューニングでは、数種のモニターイオンを指標として質量測定範囲のイオン強度バランスを一定の許容範囲で制御していることから、測定日及び測定対象のモニターイオンが異なれば、イオン強度バランスの許容範囲内で検出感度の変動も異なり、日差変動を完全に補正できない、② ①を補正するチューニング方法の設定、あるいは、複数種全ての測定対象の感度変動を補正できる万能な IS を設定することは現時点では不可能である。この 2 点の問題点を解決するため、従来の一種の IS で補正する内標準法を見直し、モニターイオンおよび保持時間の異なる複数の IS を用い、さら

に日差変動及び装置間変動を補正するためにチューニングデータを用いた二段階で構成された新規キャリブレーション法 MICO を考案した。本法により、分析機器の感度変化等のキャンセルアウトが可能となるため、従来法の絶対検量線法及び内標準法と比較して、ばらつきがより小さい精確な定量値が算出可能であると考えた。

今年度は、MS 検出器の応答変動を制御する手法を再定義して、デジタルデータベースを構築することで、測定対象の標準物質を必要としない網羅的迅速定量分析法の確立を目指した。

具体的には、得られた検量線データを qGC/MS データベースに登録し、MICO を用いた多次元データベース (MDPD-MICO-qGC/MS) を構築した。MDPD-MICO-qGC/MS は、従来の GC/MS 定量分析法とは根本的に原理が異なり、測定対象化合物に関する多次元情報 (純度、MS スペクトル、保持時間、検量線情報等) をデジタルデータとして GC/MS 制御 PC に登録し、この一度設定した検量線を参照することにより、以降の分析について国際単位系 (SI) にトレーサブルで、且つ、精度が高く不確かさの小さい定量分析を可能とする新規分析法である。

2) 他機種における定量値の精度評価

NIHS で構築したシステムが他機種で適用可能かを検討するため、VOC23 種を測定対象として、NIHS、JEOL、Nishikawa の 3 機関 3 機種 4 測定法において、MDPD-MICO-qGC/MS の実用性を検証した。定量値を算出する試料として、想定濃度 10 $\mu\text{g/L}$ を測定し、NIHS が作成したデータベース及び検量線を用いて定量濃度を算出した。

具体的には、各機関及び各測定法で得られた $n=5 \times 3$ セットの 15 個の定量値データについて、平均値および相対標準偏差 (RSD) を算出した。また、それぞれ機関で得られた定量値 (VOC 22 種 \times 4 測定法合計 88 個) について、想定濃度 10 $\mu\text{g/L}$ と平均値、ば

らつきの程度 (RSD の大きさ) をそれぞれ 確度、精度として評価した。その結果、67.0% の定量値が想定濃度 $10 \mu\text{g/L} \pm 20\%$ 以内で算出でき、全ての化合物で 15 個の定量値データのばらつきが 20% 以内となった。

これらの結果から、異なる装置や分析法においても、MDPD-MICO-qGC/MS を適用でき、高い分析精度及び再現性を確保することができることが示された。

3) MDPD-MICO-qGC/MS の有用性

装置間差の検証試験は、それぞれの機関で使用する試薬や調製操作は規定せず、通常業務と同様に操作していただいた。すなわち、機関、調製者、調製法及び装置が異なる状況下で実施した結果を用いて MDPD-MICO-qGC/MS の有用性を評価した。HS-GC/MS での定量値に付随する操作過程を含めた不確かさは、実験者の熟練度及び測定機器に影響することが推察される。これについては、昨年度の検討結果より、調製から測定までの拡張不確かさは 16.2% ($k=2$) であると見積もられ、それぞれの機関で得られたデータには、それぞれにこの不確かさを含んでいると言える。それにも関わらず、約 70% の定量値において、高い確度及び精度が得られたことから、MDPD-MICO-qGC/MS の有用性が高いと示唆された。

我々の提案する MDPD-MICO-qGC/MS による VOC の一斉分析は、水道水質の検査において、一定以上の高い定量精度を保ちつつ、精度の問題点を解決する可能性が高いことが示された。すなわち、本法は、測定対象 VOC と同一の標準物質を用いず、且つ、測定毎の検量線作成を必要としない、迅速且つ網羅的な定量分析を可能とする一斉分析法として適用できることが認められた。

D. 結論

O_3/VUV 処理 + イオン交換処理におけるカルキ臭生成能には、オゾン注入率の違いや活性炭処理の有無による影響は特にみられ

ず、超純水に塩素処理した際と同等の臭気強度まで低減可能であった。消毒副生成物生成能についても最終的な生成量としてはオゾン注入率の違いや活性炭処理の有無による影響は特にみられなかった。塩素処理副生成物のトリハロメタン、ハロ酢酸生成能については O_3/VUV 処理により増加がみられたが陰イオン交換処理により大幅な低減効果がみられた。オゾン処理副生成物である臭素酸イオンについては陰イオン交換処理により完全に除去できた。以上の結果から、 O_3/VUV 処理 + イオン交換処理によりカルキ臭生成能、消毒副生成物の同時制御が可能であることを示した。

カルキ臭と消毒副生成物の両方の観点から、現行の高度浄水処理プロセスより本プロセスの処理性が優れていた。

トリクロラミンの生成に関して、原水と処理水において、二段階塩素処理による抑制率に明確な差は認められない試料と若干抑制効果に違いのある試料があり、抑制効果の認められた試料は、アンモニアの濃度が高く、共存物質が少ない状態であった。二回目塩素注入時間を、10 分、1、4、8 時間に変更したところ、1、4、8 時間については抑制効果が認められたが、時間の変化による差は認められなかった。一回目塩素注入時から二回目塩素注入までの pH の変更は、抑制効果に明確な差は認められなかった。二段階塩素処理では、各試料の各種のトリハロメタン生成能に明確な差が認められなかったことから、トリハロメタンを増加させることなく、トリクロラミンの制御ができることが示唆された。

活性炭によるトリクロラミンの除去は窒素ガスへの分解反応であることが明らかとなった。自然由来有機物との共存下でも活性炭はトリクロラミンを分解できることがわかったが、自然由来有機物はトリクロラミンの分解反応を阻害することが判明した。組成の異なる自然由来有機物は、活性炭に

よるトリクロラミンの分解反応への阻害の度合いも異なることが示唆された。

我々の構築したSIトレーサビリティが確保されたMDPD-MICO-qGC/MSは、モニターイオンおよび保持時間の異なる複数のISにより検出感度の変動をキャンセルアウトし、且つ、チューニングデータにより日差変動および装置間変動の補正を可能とし、さらに、データベース化された情報と参照するのみで自動定量が可能な新規網羅的迅速定量分析法である。VOCによる水道水質試験の微量分析を想定したモデル実験により、MDPD-MICO-qGC/MSにおいて精度と確度ともに高い定量値を得ることができ、他機種の装置でも適用可能であることが検証できた。

今回検討したMDPD-MICO-qGC/MSは、水道水中の臭気物質やVOC等の検査において、測定対象の標準物質や検量線を必要しない迅速且つ高精度で、網羅的な自動モニタリング法等に応用可能であることを示す基礎データを示すものである。今後、さらなる精度の向上と本データベースの拡充を行い、本法の実用化を目指す。

E. 健康危機情報

なし。

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 久本祐資、越後信哉、伊藤禎彦：浄水酸化処理過程におけるアミノ酸の挙動：カルキ臭に及ぼす影響、環境工学研究論文集 G(環境)、Vol. 49、pp. III_673-III_679、2012.
- 2) 中村玲奈、小橋川直哉、小坂浩司、久本祐資、越後信哉、浅見真理、秋葉道弘：塩素処理によるトリクロラミン生成能と一般水質項目との関係、土木学会論文集 G(環境)、2012、68(7)、III_641-III_650.

2. 学会発表

- 1) Echigo, S., Itoh, S., Ishihara, S.,

Aoki, Y., and Hisamoto, Y.: Reduction of chlorinous odor by the combination of oxidation and ion-exchange treatments, Proc. The 9th International Symposium on Water Supply Technology, pp.99-100, 2012.

- 2) 越後信哉、伊藤禎彦、久本祐資、オゾン処理におけるアミノ酸の挙動、日本オゾン協会第21回年次研究講演会、2012.
- 3) 久本祐資、井尻智之、越後信哉、伊藤禎彦：促進酸化処理とイオン交換処理の組み合わせによるカルキ臭と有機物の制御、環境衛生工学研究、Vol.26、No.3、pp.65-68、2012.
- 4) 越後信哉、伊藤禎彦、久本祐資、小松良光：連続系における酸化処理とイオン交換処理の組み合わせによるカルキ臭制御、第63回全国水道研究発表会講演集、pp.226-227、2011.
- 5) 福田圭佑、小坂浩司、浅見真理、秋葉道宏：浄水プロセスがトリクロラミン生成能に及ぼす影響、第47回日本水環境学会年会（発表予定）.
- 6) 安芸朋子、田澤しおり、井阪雅仁、松下拓、白崎伸隆、松井佳彦、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、松江、2012.5.

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。

H. 謝辞

本研究課題の遂行に際しては、下記の研究協力者及びその所属組織より協力を頂いた。ここに記して謝す。(敬称省略)

東京都水道局 金見 拓
大阪市水道局 田中航也

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～

研究分担者 西村 哲治 帝京平成大学 薬学部 教授

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 研究員

研究協力者 杉本 直樹 国立医薬品食品衛生研究所 食品添加物部 室長

研究要旨

臭気物質及びVOCの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引き続き行った。昨年度構築した、精度が高く、不確かさの小さい定量値が算出可能な新規キャリブレーション法 Multi Internal standards Calibration Objective (MICO) を用いた多次元データベースシステムが、他機種にも適用できるかについて検証した。その結果、VOCによる水道水質試験の微量分析を想定したモデル実験において、操作過程を含めた不確かさが付随するにもかかわらず、67.0%の定量値において精度及び確度ともに高い定量値を得ることができ、他機種の装置でも本システムが適用可能であることがわかった。本研究により、新規網羅的迅速定量分析法として、SIトレーサビリティを確保した自動定量が可能な信頼性の高い分析法を構築できた。

A. 研究目的

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や 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) の検査法 (告示法) として、ページ・トラップ-ガスクロマトグラフ/質量分析計 (PT-GC/MS) 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定められている¹⁾。

水道水中の臭気物質や VOC は、標準状態で大気中に容易に揮散するため、分析操作に細心の注意と迅速性が必要とされ、分析操作対する精度管理及び分析手法に対するバリデーションが要求される。このことから、水道水中の揮発性物質については、得られる分

析値の同一性をより一層高く確保するために、迅速且つ網羅的なスクリーニングができる上、計量学的に精確な自動定量分析法の開発が望まれている。

このような背景から、平成 22 年度より、多次元データベースを用いた迅速、精確、網羅的な定量分析法 (Multi Dimensional Property Database - quantitative GC/MS (MDPD-qGC/MS)) の開発のための基礎研究を開始した。平成 22 年度は、分析条件を構築し、使用標準物質の純度、GC の保持時間及び MS スペクトルの要素について多次元データベースへの登録を行った。平成 23 年度は、MDPD-qGC/MS に高い分析精度を実現させるため、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