

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検討した。平成24年度は、昨年度構築した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の有効性を他機種に適用し、定量精度を検証した。

他機種の検討では、日本電子株式会社（以下 JEOL）と西川計測株式会社（以下 Nishikawa）にご協力いただいた。

B. 研究方法

1. 試薬および装置

試薬および試液として、VOC 23 種混合溶液、GC/MS の内部標準物質（Internal Standard: IS）にはフルオロベンゼン（fluorobenzene）、*p*-ブromofluorobenzene（*p*-bromofluorobenzene）及び1,4-ジオキササン-*d*₈（1,4-dioxane-*d*₈）、塩化ナトリウム（NaCl）、メタノール（MeOH）、精製水を、装置として、HS-GC/MS を使用した。国立医薬品食品衛生研究所（以下 NIHS）、JEOL、Nishikawa でそれぞれ使用した試薬および装置は Table 1 に示した。

標準液および試料溶液の調製には、化学用体積計（5-100 mL メスフラスコ、10-500 μ L マイクロシリンジ、10 mL メスピペット）、ピペッターを用いた。

2. 検量線のための試料調製

データベースに登録した検量線は、NIHS で作成した。

2. 1 IS標準液の調製

IS標準原液としてMeOHでfluorobenzene及び*p*-bromofluorobenzeneの5000 mg/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

度がそれぞれ30、80000、125 mg/L）をMeOHで作製した。

2. 2 検量線試料の調製

VOCの検量線は0.2、0.5、1、2、5、10 μ g/Lの濃度について測定し、0.2から10 μ g/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1000 mg/Lをマイクロシリンジで精密にはかり取り、それぞれMeOHで定容した。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 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。

3. MICO適用による定量値算出のための試料調製

試料調製は、それぞれの機関で行った。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、MeOH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、水で定容し、fluorobenzene、1,4-dioxane-*d*₈、*p*-bromofluorobenzene及びVOCそれぞれの最終濃度0.6、1600、2.5、10 μ g/Lの測定試料として、あらかじめNaClを加えたHSバイアルに10 mL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。

4. GC/MSによるVOCの分析

データベースの検量線データの測定条件を4. 1及び4. 2に示した。JEOLでは、Trap法とLoop法の二法について検討を行った。それぞれの機関で用いた測定条件および測定した23種VOCの保持時間をTable 2及びTable 3に示す。

4. 1 HS条件

HS条件：バルブオープン温度；160 $^{\circ}$ C、サンプル加熱温度；60 $^{\circ}$ C、バイアル振とう時間；10 min、サンプルバイアル容量；10 mL、加圧圧力；7 psi、加圧時間；2 min、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。

4. 2 GC/MS 分析条件

GC/MS 条件: カラム ; Inert Cap AQUATIC (0.25 mm i.d.×60 m, 1.00 mm, 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(1 min)→5 °C/min→80°C-10 °C/min→200°C(4 min)、イオン化法 ; EI、イオン化電圧 ; 70 eV、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)は Table 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。

4. 3 測定手順

HS-GC/MS 測定前に、一日 1 回、チューニングを行った。その後、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. 結果および考察

1. 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

クロマトグラフィーは、相対ピーク面積比から定量する相対分析法である。また、分析機器の検出器の応答能は一定ではなく、経時的に変動しているため、結果として得られる定量値の変動を制御できない。よって、現行の水道水質試験の告示法においても、定量値の誤差変動の制御を目的として、試料測定毎の標準物質による検量線の作成を要求している。一方、検量線作成には時間と労力を要し、迅速な分析を妨げるため、告示法は継続的なモニタリングや緊急対応には不向きであるというパラドックスが生じている。この問題は、測定対象それぞれについて、精確な

定量分析が可能な普遍的な検量線、すなわち、得られる誤差定量値の変動の制御を可能とすれば解消することができる。

昨年度は、告示法で示された方法、すなわち、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、2 点挙げた。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、VOC 23 種すべてにおいて、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。これらのことから、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 (Fig. 1)。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、VOC 23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。すなわち、定量値を算出する試料として、想定濃度10 µg/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。Table 4 に A-D のそれぞれの機関のデータから得られた定量値の平均値を示す。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 µg/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。確度は平均値 x が想定濃度 10 µg/L に対し、 $\pm 5\%$ 以内 ($9.5 \leq x \leq 10.5$ µg/L)、 $\pm 5-10\%$ ($9.0 \leq x < 9.5$, $10.5 < x \leq 11.0$)、 $\pm 10-20\%$ ($8.0 \leq x < 9.0$, $11.0 < x \leq 12.0$)、 $\pm 20\%$ より大きい ($x < 8.0$, $x > 12.0$) に分類した。精度は RSD y が 5% 以内 ($y \leq 5\%$)、 $5-10\%$ ($5 < y \leq 10$)、 $10-20\%$ ($10.0 < y \leq 20.0$)、 20% より大きい ($y > 20.0$) に分類した (Fig. 2)。その結果、67.0%の定量値が想定濃度 10 µg/L $\pm 20\%$ 以内で算出でき、すべての化合物で 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

できた。

3. MDPD-MICO-qGC/MS の有用性

装置間差の本検証試験は、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今回のデータには、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、高い確度及び精度を実現できたことから、MDPD-MICO-qGC/MS の有用性が高いと示唆された (Fig. 2)。

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

クロマトグラフィーにより精確な定量値を得るためには、検出器の応答に一定の変動があることに起因した測定毎の検出感度のばらつきを制御することが必要である。

我々の構築した SI トレ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。

以上の結果は、迅速な対応且つ高精度なモニタリング値の求められる水道水中の臭気物質やVOC等の検査において、今回検討したMDPD-MICO-qGC/MSが、測定対象の標準物質や検量線を必要しない迅速且つ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. 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

F. 成果発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

G. 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。

Table 1 各機関が使用した試薬および装置

使用試薬および装置	NIHS	JEOL	Nishikawa
VOC	和光純薬工業 JCSS	和光純薬工業 水質試験用	和光純薬工業 水質試験用
Fluorobenzene	和光純薬工業 化学用	和光純薬工業 95%	和光純薬工業 水質試験用
1,4-dioxane- <i>d</i> ₈	和光純薬工業 試薬	CIL 99%	和光純薬工業 水質試験用
<i>p</i> -bromofluorobenzene	和光純薬工業 特級	和光純薬工業 98%	和光純薬工業 水質試験用
NaCl	和光純薬工業 残留農薬・PCB試験用	和光純薬工業 和光一級	関東化学 特級
MeOH	関東化学 HPLC用	和光純薬工業 トリハロメタン測定用	和光純薬工業 HPLC用
水	精製水 ミリ-Q超純水	Volvic ミネラルウォーター	サントリー ミネラルウォーター
HS	TELEDYNE TEKMER HT3	JEOL MS62070STRAP	Agilent G1888
GC	Shimadzu	Agilent 7890A	Agilent 6890N
MS	GCMS-QP2010 Plus	JEOL JMS-Q1050GC	Agilent 5975A

Table 2 各機関の分析条件

測定条件	NIHS	JEOL-Trap	JEOL-Loop	Nishikawa
バルブオープン温度 (°C)	160	100	100	130
サンプル加熱温度 (°C)	60	60	60	60
バイアル振とう時間 (min)	10	10	10	10
加圧圧力	7 psi	100 kPa	20 kPa	10 psi
加圧時間 (min)	2	0.05	0.05	0.2
サンプルループ充填時間 (min)	0.3	(大気圧までの降圧時間)		0.02
インジェクション時間 (min)	2	1	1	1
トランスファーライン温度 (°C)	160	150	150	160
その他	—	GLTrap1×3回抽出 Loop 1 mL		—
カラム名	Inert Cap AQUATIC	Inert Cap AQUATIC	Inert Cap AQUATIC	Inert Cap AQUATIC
カラムメーカー名	ジーエルサイエンス	ジーエルサイエンス	ジーエルサイエンス	ジーエルサイエンス
カラムサイズ	0.25 mm i.d.×60 m, 1.00 µm	0.25 mm i.d.×60 m, 1.00 µm	0.25 mm i.d.×60 m, 1.00 µm	0.25 mm i.d.×60 m, 1.00 µm
注入方法	スプリット	ダイレクト	スプリット	スプリット
スプリット比	5	なし	5	5
インサート特徴	片側テーパーウールあり	なし	石英製ストレート i.d. 2 mm	石英製ストレート i.d. 2 mm
キャリアーガス	ヘリウム	ヘリウム	ヘリウム	ヘリウム
カラム温度	40 °C(1 min)→5 °C/min→80 °C →10 °C/min→200 °C(4 min)	40 °C(3 min)→10 °C/min →200 °C(2 min)	40 °C(1 min)→5 °C/min→80 °C →10 °C/min→200 °C(4 min)	40 °C(1 min)→5 °C/min→80 °C →10 °C/min→200 °C(4 min)
イオン化法	EI	EI	EI	EI
イオン化電圧 (eV)	70	70	70	70
インターフェイス温度 (°C)	200	180	200	200
イオン源温度 (°C)	220	180	230	230
測定モード	スキャン	スキャン	スキャン	スキャン
測定範囲 (m/z)	40-200	40-260	45-280	45-280

Table 3 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)		
			NIHS	JEOL	Nishikawa
1	1,1-Dichloroethene	61	7.50	6.30	6.94
2	Dichloromethane	49	8.23	6.85	7.56
3	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene	61	8.86	7.15	8.05
4	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene	61	10.46	8.23	9.47
5	Chloroform	85	10.76	8.42	9.73
6	1,1,1-Trichloroethane	97	11.45	8.85	10.29
7	Carbon Tetrachloride	117	12.02	9.18	10.76
8	Benzene	78	12.37	9.41	11.08
9	1,2-Dichloroethane	62	12.23	9.39	10.99
10	1,1,2-Trichloroethane	130	13.39	10.06	11.97
11	1,2-Dichloropropane	63	13.64	10.28	12.20
12	Bromodichloromethane	83	14.20	10.67	12.67
13	<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	75	15.08	11.25	13.45
14	Toluene	91	15.82	11.69	14.05
15	<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	75	16.01	11.92	14.24
16	1,1,2-Trichloroethane	97	16.38	12.17	14.58
17	Tetrachloroethene	129	17.00	12.48	15.04
18	Dibromochloromethane	129	17.50	12.98	15.52
19	<i>p</i> -Xylene	91	18.80	13.82	16.59
20	<i>m</i> -Xylene	91			
21	<i>o</i> -Xylene	91	19.64	14.46	17.29
22	Tribromomethane	173	20.57	15.24	18.11
23	1,4-Dichlorobenzene	146	23.10	17.14	20.20
	Fluorobenzene	96	12.66	9.61	11.35
IS	1,4-Dioxane- <i>d</i> ₈	96	14.35	11.15	12.93
	<i>p</i> -Bromofluorobenzene	95	20.73	15.38	18.30

Table 4 データベースより算出された各機関の定量値

	VOC	($\mu\text{g/L}$)	A	B	C	D
1	1,1-Dichloroethene		8.4	8.1	9.2	7.7
2	Dichloromethane		9.6	4.4	4.8	3.1
3	trans-1,2-Dichloroethene		9.4	7.2	8.1	6.2
4	cis-1,2-Dichloroethene		10.3	8.5	9.4	7.3
5	Chloroform		10.3	6.8	7.4	11.5
6	1,1,1-Trichloroethane		9.0	7.9	8.9	9.5
7	Carbon Tetrachloride		8.6	8.8	10.5	10.3
8	Benzene		9.9	7.9	8.7	6.8
9	1,2-Dichloroethane		11.5	7.3	8.5	8.3
10	1,1,2-Trichloroethene		9.7	11.4	12.4	8.1
11	1,2-Dichloropropane		10.9	8.6	9.0	6.4
12	Bromo-dichloromethane		11.3	7.5	8.0	8.4
13	cis-1,3-Dichloropropene		11.4	10.7	10.9	9.8
14	Toluene		11.1	11.5	12.4	9.7
15	trans-1,3-Dichloropropene		11.8	10.8	11.5	10.9
16	Tetrachloroethene		10.9	9.3	9.8	11.3
17	Dibromochloromethane		11.9	9.9	10.7	8.4
18	o-Xylene		10.0	13.4	14.9	12.6
19	Tribromomethane		12.7	8.3	8.6	9.0
20	1,4-Dichlorobenzene		12.2	13.4	15.4	11.5
21+22	m+p-Xylene		9.8	13.9	15.2	12.5
23	1,1,2-Trichloroethane		11.7	7.1	7.5	7.5

A-D は NIHS、JEOL Trap 法、JEOL Loop 法、Nishikawa のいずれかの結果を示す。

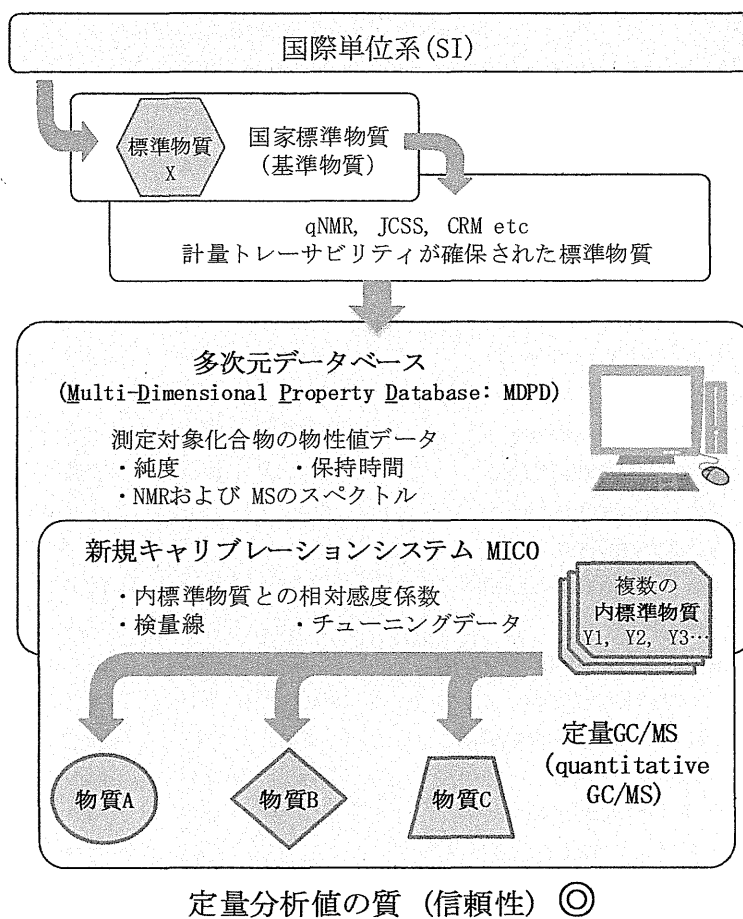


Fig. 1 MDPD-MICO-qGC/MS による信頼性の高い定量分析法の構築

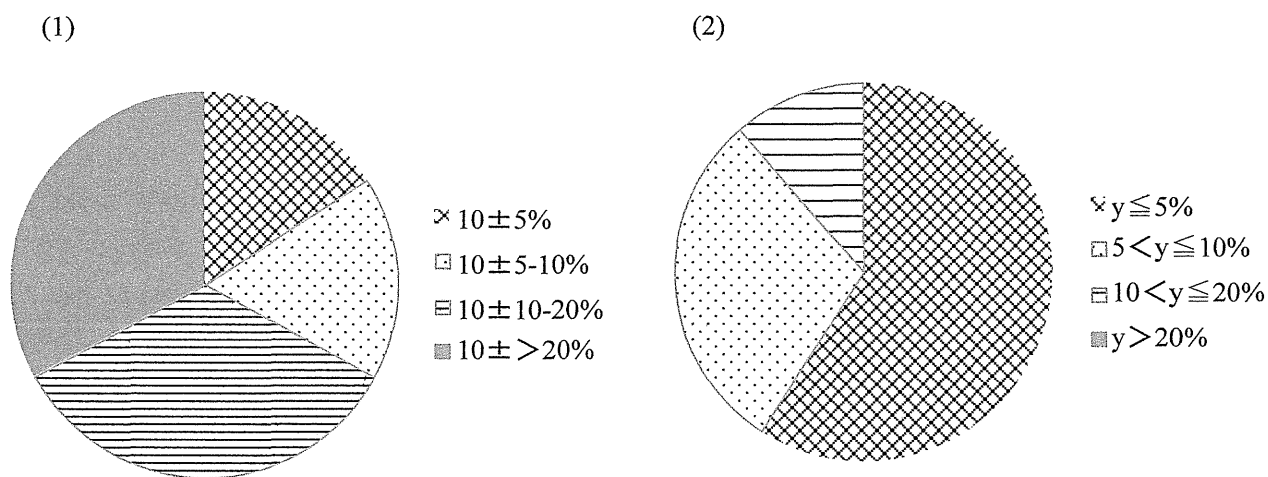


Fig. 2 VOC 定量値 (88 定量値) の分類
(1) 確度, (2) 精度

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年度研究報告書

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

研究分担者 京都大学大学院 地球環境学堂 越後信哉

研究協力者 京都大学大学院 地球環境学堂 伊藤禎彦

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けるオゾン注入率や活性炭処理の有無によるカルキ臭生成能、消毒副生成物生成能への影響について評価した。カルキ臭生成能につい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を示した。さらに、現行の高度浄水処理プロセスとの処理性の比較を行い、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を示した。

A. 研究目的

これまで、水道水離れを引き起こす要因の一つであるカルキ臭の制御を目的に、オゾン/真空紫外線処理 (O_3/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その有効性を示してきた。昨年度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パイロットプラントを用いて、 O_3/VUV 処理+活性炭処理+陽陰イオン交換処理のプロセスのカルキ臭低減効果を示すとともに、同プロセスにおいて活性炭処理が無くても十分な処理性を得られる可能性を指摘した。しかし、この活性炭処理の有無に関する処理性評価はごく限られた実験結果に基づくものであ

り、オゾン注入率についても $3 \text{ mg} \cdot O_3/L$ のみで検討していることから、この評価の妥当性を確認するためにデータの補完を行う必要がある。

そこで、本年度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同パイロットプラントを用いて、 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活性炭処理の必要性について検証した。具体的には O_3/VUV 処理+陽陰イオン交換処理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、カルキ臭

生成能と消毒副生成物の大きく分けて二つの観点から本プロセスの処理性の評価を行った。

B. 研究方法

1. プラントの概要

本研究で用いたパイロットプラント大田市水道局柴島浄水場最適先端処理技術実験施設の一部である(図1)。この実験施設は4系列の水処理施設からなるが、本実験ではこのうちC系列を用いた。この系列はおいしい水実現のための実験フローであり、本実験ではそのうちの酸化処理(オゾン処理または O_3/VUV 処理)およびイオン交換処理を用いてカルキ臭低減効果に関する調査を行った。なお、図1の活性炭塔は活性炭処理の有無による処理性評価を行う際に用いた。

表1にパイロットプラントの諸元、水理条件等を示す。このプラントの流入原水は柴島浄水場実施設3系の砂ろ過水であり、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(活性炭処理を行う場合)、イオン交換処理の順で処理を行った。

2. 試薬

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。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。また、官能試験におけるガラス器具の加温洗浄にはMILLIPORE社製Elix純水製造システムで製造した純水を用いた。

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、酸化カラム1塔目および2塔目では主波長に254 nmと185 nm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、小型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($\phi 40 \times 500$ 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SV 7.2/h(3.6 L/h)の条件で通水させた。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ラス型陰イオン交換樹脂(DIAION PA308, 三菱化学)を使用した。陰イオン交換樹脂の再生は10%塩化ナトリウムで行い、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、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。

4. 実験手順

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, 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 $1.5 \text{ mg} \cdot O_3/L$ について O_3/VUV 処理+イオン交換処理, O_3/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 O_3 処理+活性炭処理の3フローと、オゾン注入率 $3 \text{ mg} \cdot O_3/L$ について O_3/VUV 処理+イオン交換処理の1フローの計4つのフロー(12月のみオゾン注入率 $3 \text{ mg} \cdot O_3/L$ のフローを除いた3フロー)で実験を行い(表2), 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

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（採水箇所については後述）。採水後、保冷剤により低温条件下で持ち帰り、低温室（4℃）に保存した。また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。なお、昨年度の経験から、紫外線ランプのスリーブの洗浄が O₃/VUV 処理での溶存オゾン濃度に大きく影響することがわかっているため、本実験では各回の実験開始の日に紫外線ランプのスリーブの洗浄を行った。

表 2 の 4 つのフローにはそれぞれ採水箇所が 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）(①)，酸化塔 1 塔目 (⑤)，酸化塔 2 塔目 (⑥)，酸化塔反応塔 (⑦or ②)，活性炭処理水 (②')，陽イオン交換処理水 (③)，陰イオン交換処理水 (④) である（() 内の番号は図 1 中の番号に対応する）。

急速砂ろ過水 (①)，活性炭処理水 (②')（活性炭処理を行わない場合は酸化反応塔 (②)，陽イオン交換処理水 (③)，および陰イオン交換処理水 (④) についてはカルキ臭生成能およびトリクロラミン生成能（酸化反応塔は除く），トリハロメタン・ハロ酢酸・ハロアセトニトリル・抱水クロラール生成能（秋季採水のみ），塩素消費量，アミノ酸，過酸化水素（過酸化水素は秋季採水 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 6.7 ~ 7.2 に調整した。なお，これまでの調査結果により，アンモニウムイオンの増加等により，O₃/VUV 処理のみではカルキ臭低減効果は少ないことがわかっている²⁾。このため，本実験では酸化反応塔後をカルキ臭生成能およびトリクロラミン生成能の測定対象から除いた。酸化 1 塔目 (⑤)，酸化塔 2 塔目 (⑥)，酸化反

応塔 (⑦，活性炭処理が無い場合は②) を加えた 6, 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。またアンモニアによる影響のない場所を選定し，そこに冷蔵保存した試料を放置することで，常温に戻してから測定を行った。

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。また測定した溶存オゾン濃度は酸化反応塔の出口溶存オゾン濃度である。

カルキ臭生成能は官能試験³⁾によった。カルキ臭生成能の測定は一日 3 ~ 5 サンプルとし，各日同一フローの処理水に対して官能試験を行った。対象試料は急速砂ろ過水，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を塩素処理 (24 時間後の残留塩素濃度が 1 mg-Cl₂/L) した試料とした。

トリクロラミン濃度は小坂の方法⁴⁾を参考にヘッドスペース-GC/MS 法により測定した。

過酸化水素濃度は DMP 法によって測定した⁵⁾。

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。

トリハロメタンの測定には，トラップサンプラー (Turbo Matrix Trap 40, Perkin Elmer) 付き GC/MS を用いた。定量は内標準法により行った。

ハロ酢酸 (HAAs) は，液液抽出，メチ

ル誘導体化⁹⁾を行い、その後 GC/MS 法を用いて、内標準法にて定量した。なお、予備調査に基づき、ジクロロ酢酸 (DCA)、トリクロロ酢酸 (TCA)、ブromokロロ酢酸 (BCA)、ジブromokロロ酢酸 (DBA) の 4 種のみを測定対象物質とした。

ハロアセトニトリル (HANs) および抱水クロラール (CH) 濃度の測定⁷⁾は、液液抽出を用いた GC/MS 法で行い、内標準法により定量した。なお、予備調査に基づきジクロロアセトニトリル (DCAN)、ブromokロロアセトニトリル (BCAN) のみを対象とした。

臭素酸イオン濃度は σ -ジアニシジンをを用い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て測定した。なお、サンプル中の残留オゾン⁸⁾は採水直後にチオ硫酸ナトリウム溶液を添加することで除去した。(陽イオン交換、陰イオン交換処理水は pH 3 程度であるため、採水後 pH を中性にした後に添加した)。

遊離アミノ酸は異ら⁸⁾の方法を参考に LC-MS/MS を用いて測定した。また、TOC は NPOC 法、アンモニウムイオン濃度は σ フタルアルデヒドを誘導体化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⁹⁾によった。

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

本項では促進酸化処理 (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) が処理性に及ぼす影響を評価した。オゾン注入率による処理性の評価は秋季に行った。O₃/VUV 処理のオゾン注入率による溶存オゾン濃度への影響を表 3 に示す。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。なお、秋季 1 回目は水温が 25 °C と高かった。

一般水質項目の変化について述べる。各オゾン注入率 (1.5 mg/L および 3.0 mg/L) での各処理過程 (①, ⑤, ⑥, ②, ③, ④) における TOC を図 2、アンモニウムイオン濃度を図 3 に示す。

TOC はどちらのオゾン注入率においても、各酸化塔において減少傾向にあり、酸化塔全体で 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。ま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。これらの結果は昨年度の傾向と同様のものであった。

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酸化処理によりアンモニウムイオン濃度が増加していた。グリシンやセリンのアミノ基はヒドロキシルラジカルにより分解されてアンモニウムイオンが主に生成されると報告されており^{10,11)}、O₃/VUV 処理によりヒドロキシルラジカルが生成され、この反応と類似の反応が進行したのと考えられる。なお、オゾン注入率の増加による酸化処理でのアンモニウムイオンの生成量への影響は見られなかった。また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、後段の陽イオン交換処理により低減できていた。

次に、急速砂ろ過水 (①)、酸化反応塔処理後水 (②)、陽イオン交換処理後水 (③)、陰イオン交換処理後水 (④) における塩素消費量と過酸化水素濃度を表 4 に示す。

O₃/VUV 処理では過酸化水素が生成されることが知られている¹²⁾。過酸化水素は塩素と 1:1 のモル比で反応するため、過酸化水素の生成量により塩素消費量が増減し、過酸化水素以外の塩素消費物質の処理性について塩素消費量の値から直接評価することは困難であると考えられる。よって、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、過酸化水素による塩素消費分を除いた各処理過程での塩素消費量を図 4 に示す。酸化処理後に過酸化水素が秋季 2 回目で 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。しかし、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る¹³⁾。

Deborde et al. は塩素はアルデヒドやカルボン酸等のカルボニル化合物の官能基とは反応しにくい、カルボニル基の α 炭素と結合している水素原子と塩素が置換反応を起こしやすいと述べている¹³⁾。また Larson and Weber は塩素と溶存有機物との反応はハロゲン化反応よりも酸化反応の方が多（すなわち、酸化反応による塩素消費の方が多）¹⁴⁾としており、カルボニル化合物は塩素を消費しやすい物質であるといえる。よって、O₃/VUV 処理でカルボニル化合物などの塩素消費の大きい物質が生成され、それらの物質が陰イオン交換処理に除去されたものと考えられる。

次にカルキ臭生成能について述べる。各オゾン注入率における各処理過程でのカルキ臭生成能を図 5 に示す。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を除去することによる低減効果であると考えられた。

昨年度までの同施設における調査では本プロセスに活性炭処理を追加したフローにおけるオゾン注入率の影響を評価し、陰イオン交換処理後の臭気強度が低オゾン注入率 (1.5 mg-O₃/L) で 43TON, 低オゾン注入率 (3.0 mg-O₃/L) で 35TON であり、高オゾン注入率の方が少しではあるが低減されることを示した。

またラボスケールで O₃/VUV 処理+陽陰イオン交換処理におけるオゾン注入率の影響評価をしており、低オゾン注入率 (2 mg-O₃/L) で 52TON, 高オゾン注入率 (10 mg-O₃/L) で 34TON であり、高オゾン注入率の方がよりカルキ臭低減効果が高かった²⁾。これらのことから本来であれば高オゾン注入率の方が低減効果が得られる傾向がみられるはずであるが、本実験では陰イオン交換処理後において高オゾン注入率の方が臭気強度は大きくなった。原因はよくわからないが、可能性としては低分子化が進行してにおい物質が生成しやすくなったことが考えられる。ただし、いずれにおいてもオゾン注入率 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 と同程度であり、カルキ臭を十分低減できることは事実である。このことからオゾン注入率は 1.5 mg-O₃/L でも十分な処理性が得られたため、以降、本プロセスの処理性を評価する際のオゾン注入率を 1.5 mg-O₃/L に統一することとした。

最後に、カルキ臭原因物質の前駆体である遊離アミノ酸の各処理プロセスにおける挙動を表 5 に示す。いずれのオゾン注入率においても遊離アミノ酸はほとんど検出されなかった。異ら⁸⁾は柴島浄水場における原水と実 GAC 処理水において遊離アミノ酸の測定

を行い、ほとんど検出されなかった（数 nM 程度）と報告しており、本結果と同様であった。またこの報告では遊離アミノ酸を塩素処理した際の臭気強度から各アミノ酸の臭気閾値を算出しており、各物質により異なるが 3 ~ 110 nM 程度であった（閾値範囲における最大、最小値の算術平均）。これらのことから、本実験における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も測定を行い、秋季 1 回目は 2 μM 程度と高濃度で検出されているが、秋季 2 回目は 0.2 μM 程度と採水時期により大きく異なる結果となった。久本らは全国 15 カ所の浄水場原水に対してアミノ酸実態調査を行い、総アミノ酸濃度（平均）は秋季で 4.1 μM、冬季で 1.36 μM と季節により変動がみられたと報告しており¹⁵⁾、本実験結果においても原水の組成が変動したと考えられた。またイオン交換処理後に総アミノ酸が若干増加する傾向が見られた。樹脂からの溶出が考えられたが陰イオン交換処理後の臭気強度が十分に低かったことから、特段考慮すべきことではないと判断した。

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

本項では促進酸化処理（O₃/VUV 処理）＋陽陰イオン交換処理プロセスでの活性炭処理の有無による処理性の違いを評価した。平均水温は秋季が約 23 °C、冬季が約 8 °C であった。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、本実験では平均水温約 23 °C の秋季と約 8 °C の冬季において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。

まず、一般水質項目の変化について述べる。

活性炭処理の有無による各処理過程（活性炭処理有り：①、⑤、⑥、⑦、②'、③、④、無し：①、⑤、⑥、②、③、④）における TOC を図 6、アンモニウムイオン濃度を図 7 に示す。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を有していたことから、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有無によらず TOC の優れた除去性を有しており、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については、秋季において活性炭処理による除去がみられた。しかし、活性炭処理の無い場合、後段の陽イオン交換処理により十分に低減されており、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なかった。これは黒沢らの水温 10 °C 前後から生物活性炭処理によるアンモニウムイオンの除去率の低下がみられたという報告¹⁶⁾と一致しており、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・冬季ともに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。

次に、急速砂ろ過水 (①)、酸化反応塔処理後水 (②) (活性炭処理有りの場合は活性炭処理後水 (②'))、陽イオン交換処理後水 (③)、陰イオン交換処理後水 (④) における塩素消費量と過酸化水素濃度を表 6 に示す。

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、活性炭処理がある場合では過酸化水素は検出されなかった。活性炭により過酸化水素が還元されることは知られており、塩素消費量から処理性を評価するにあたって過酸化水素による塩素消費を考慮せずに実測値から評価することは困難である。よって、本実験においても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、塩素消費量の内訳を図 8 に示す。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 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{Cl}_2/\text{L}$ (活性炭処理有り)) このことから、表 6 における塩素消費量の違いは過酸化水素によるものであるといえ、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。

次にカルキ臭生成能について述べる。活性炭処理の有無毎の各処理過程でのカルキ臭生成能を図 9 に示す。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。塩素注入率に対する含窒素化合物の窒素の比 (モル比) がカルキ臭原因物質の生成に寄与する^{17,18)}とされており、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。

次に、遊離アミノ酸の各処理プロセスにおける挙動を表 7 に示す。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り、原水の組成が変わったことが考えられた。

また本実験においても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。樹脂からの溶出が考えられたが陰イオン交換処理後の臭気強度が十分に低かったことから、特段考慮すべきことではないと判断した。

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 (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すべき物質ではないと判断でき、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。

最後に、本プロセスにおけるカルキ臭原因物質について考察を行う。O₃/VUV 処理＋イオン交換処理プロセスの各処理過程において、カルキ臭原因物質の一つとされているトリクロラミンによるカルキ臭生成能への寄与をみた (図 10)。

この評価では既に述べたように、カルキ臭生成能への活性炭処理の有無による影響がみられないことから、活性炭処理の 4 データも含めた 8 データを用いてトリクロラミン生成量と寄与率の算出を行った (寄与率については陰イオン交換処理後で 400%という寄与率が 1 回算出されたが、この結果ははずれ値として表記しなかった)。ここで、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 µg-Cl₂/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。なお、寄与率の算出はカルキ臭生成能が各臭気物質の臭気強度の総和で表される (マスキング効果等を考慮しない) という仮定に基づいて行った。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。しかし、別途測定した塩素の閾値 (0.11 mg-Cl₂/L) を用いて塩素自体によるカルキ臭への寄与を差し引いた場合でのトリクロラミンの寄与率を算出したところ、陰イオン交換処理水において寄与率が 200%を超え

る結果となった (塩素自体の寄与率も平均 66%)。これは、寄与率の算出にあたって、マスキング効果を考慮しなかったことや、人の嗅覚が変動性を有し、臭気閾値が変動したことなどの様々な要因が考えられた。いずれにしても、後段の処理に移るにつれてトリクロラミンの寄与が大きくなっていることは事実である。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ラ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、本プロセスの主なカルキ臭原因物質はトリクロラミンと塩素であるということが示された。

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

ここまで、促進酸化処理 (O₃/VUV 処理)＋陽陰イオン交換処理においてオゾン注入率や活性炭処理の有無によらず十分なカルキ臭低減効果が得られることを示し、カルキ臭の観点からの処理性評価を行った。本項では本プロセスにおける消毒副生成物の生成特性の把握を行うことで、消毒副生成物の観点から処理性の評価を行った。

まず、塩素処理副生成物の生成特性について述べる。各フローにおける塩素消毒副生成物生成能を図 11 に示す。図中の生成能は各フロー最終ステップ後のものであり、全て陰イオン交換処理後の試料のものである (砂ろ過は流入水である急速砂ろ過水を指す。) 促進酸化処理のフローにおいて、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、促進酸化処理のフロー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)。この要因を確認するために各処理過程における塩素処理副生成物生成能の把握

を行った。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 $1.5 \text{ mg-O}_3/\text{L}$ にて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において酸化処理で生成量の増加がみられた。岩本ら¹⁹⁾は促進酸化処理（オゾン/過酸化水素処理）により生成されたヒドロキシルラジカルと有機物の反応により次亜塩素酸または次亜臭素酸と反応性の高い THMs 前駆体が新たに生成される可能性を示唆しており、実験結果と一致した。Jo ら²⁰⁾は疎水性化合物の少ない琵琶湖・淀川水におけるハロ酢酸生成能には親水性画分の寄与が大きいとしている。抱水クロラルの生成経路としてアセトアルデヒドの塩素化があり²¹⁾、アセトアルデヒドはオゾン処理等の処理で生成されることから、酸化処理によりこれらの物質の生成量が増加したことは同様の傾向であったといえる。その後、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。

さらに、有機物が除去された全体的に塩素と反応性を有する物質が減少したことに加えて、有機臭素系消毒副生成物の生成量が大幅に低減されていたことから臭化物イオンの影響も考えられる。塩素処理過程では水中の臭化物イオンが次亜塩素酸により次亜臭素酸に速やかに酸化される。次亜臭素酸は溶存有機物との反応性が高く、様々な有機臭素系消毒副生成物が生成される²¹⁾。

このことから、水中の臭化物イオンが有機臭素系消毒副生成物生成に関与するため、各処理過程における臭化物イオンの挙動の把握を行った（図 12）。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臭化物イオン濃度で検出された。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なかったため、有機臭素系消毒副生成物が制御できたと考えられる。

次にオゾン処理副生成物である臭素酸イオンの測定結果を図 13 に示す。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ており、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

本項では本研究で取り上げたプロセス（促進酸化処理（ O_3/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（ O_3/GAC ）との処理性の比較を行った。処理性の評価に関しては 1. ～ 3. 同様にカルキ臭生成能と消毒副生成物の二つの観点から行った。活性炭の処理性が異なると考えられる平均水温約 $23 \text{ }^\circ\text{C}$ の秋季と約 $8 \text{ }^\circ\text{C}$ の冬季において現行の高度浄水処理プロセスとの処理性の評価を行った。なお、本実験におけるオゾン注入率は全て $1.5 \text{ mg-O}_3/\text{L}$ とした。

まず、一般水質項目の変化について述べる。現行の高度浄水処理との比較による各処理過程（現行の高度浄水処理：①, ⑤, ⑥, ⑦, ②'）, 促進酸化+イオン交換：①, ⑤, ⑥, ②, ③, ④における TOC を図 14 アンモニウムイオン濃度を図 15 に示す。

TOC は本プロセスにおいて、秋季・冬季ともに現行の高度浄水処理では 0.8 mg-C/L 程度（ $0.68 \sim 0.87 \text{ mg-C/L}$ ）, 本プロセスでは 0.2 mg-C/L 程度（ $0.12 \sim 0.21 \text{ mg-C/L}$ ）まで低減できた。これは活性炭処理により除去されにくい親水性化合物が本プロセス

の陰イオン交換処理により除去されたためであるといえる。

次に、アンモニウムイオンは、秋季では高度浄水処理で $4.2 \mu\text{g-N/L}$ 、本プロセスで $2.5 \mu\text{g-N/L}$ まで低減できており、急速砂ろ過水中の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 $0.2 \mu\text{g-N/L}$ (99%以上除去) まで低減できた。

この要因として、2. でも述べたように冬季は急速砂ろ過水中のアンモニウムイオン濃度は高く、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一方で、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。

現行の高度浄水処理の急速砂ろ過水 (①)、活性炭処理後水 (②')、本プロセスの急速砂ろ過水 (①)、酸化反応塔処理後水 (②)、陽イオン交換処理後水 (③)、陰イオン交換処理後水 (④) における塩素消費量の内訳を図 16 に示す。

本実験においても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 $0.51 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ (約 34%低減)。冬季で $0.87 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ (約 8%低減) であるのに対し、本プロセスでは秋季で $0.18 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ (約 73%低減)、冬季で $0.19 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ (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 ($1 \mu\text{M}$ アンモニア態窒素の塩素消費量は $0.17 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ ²²⁾)

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 (秋季からの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。

次に、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 (図 17)。秋季で高度浄水処理は 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くなったが、本プロセスでは水温によらず一貫して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。

最後に消毒副生成物について比較を行う。まず、塩素処理副生成物の生成特性について述べる。各プロセスにおける塩素消毒副生成物生成能を図 18 に示す。この図の生成能は各フロー最終ステップ後のものであり、本プロセス (AOP1.5+Ion Ex) は陰イオン交換処理後、現行の高度浄水処理 (O_3+GAC) では活性炭処理後の試料のものである。

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。よって、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。これは前述したように、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(図19)、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)の観点からは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。

次にオゾン処理副生成物である臭素酸イオンの測定結果を図20に示す。臭素酸イオンについては冬季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。本来であれば促進酸化処理でも臭素酸イオンを制御できる²³⁾はずであるが本実験では高濃度で生成された。酸化塔1塔目から2塔目にかけて生成量が多くなっていったため、オゾン注入率1.5 mg・O₃/Lにおける1, 2塔目の溶存オゾン濃度の測定を行った結果、オゾン注入口付近に位置する酸化1塔目最下部が最も溶存オゾン濃度が高く(約0.6 mg・O₃/L)、その次の採水地点である酸化2

塔目最上部では溶存オゾンが検出されなかった。これは酸化2塔目最上部の真空紫外線ランプによりヒドロキシルラジカルの生成に消費されたためであり、酸化塔1塔目最下部から2塔目最上部にかけて溶存オゾンとヒドロキシルラジカルが存在しているといえる。臭素酸イオンはオゾンとヒドロキシルラジカルとの反応により生成するため、酸化1塔目下部から酸化2塔目にかけて臭素酸イオンの生成経路に適した状態になっていると考えられた。

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ことに注意)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およ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。

D. 結論

O₃/VUV処理+イオン交換処理におけるオゾン注入率や活性炭処理の有無によるカルキ臭生成能、消毒副生成物生成能への影響について評価した。カルキ臭生成能につい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O₃/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