

図6 二回目塩素注入時間変更によるトリクロラミン生成能 (アンモニア添加試料) (平成24年10月採取)

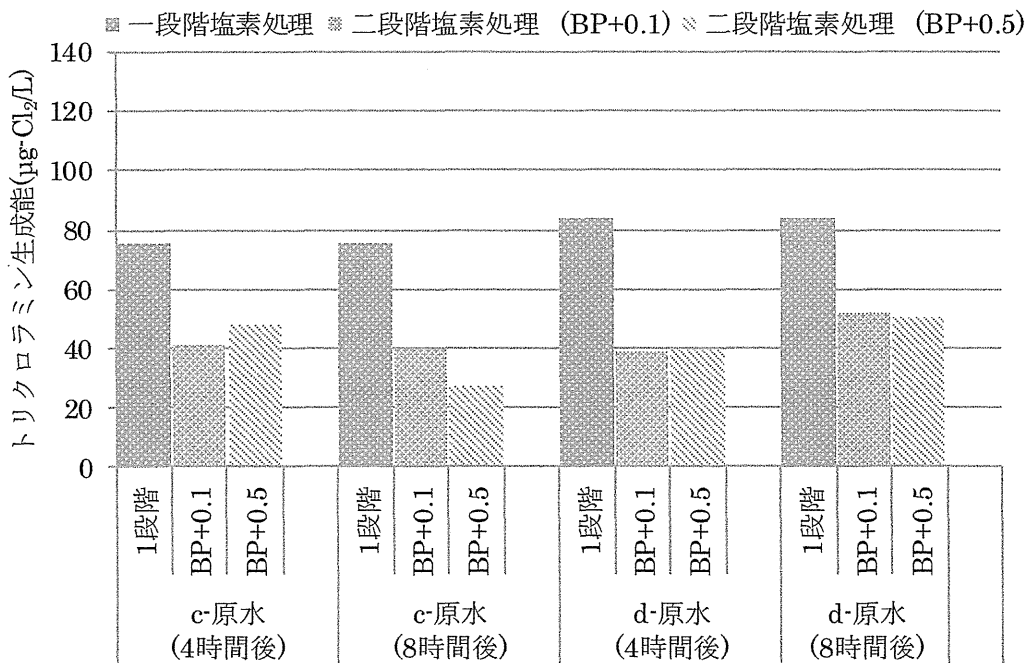


図7 二回目塩素注入時間変更によるトリクロラミン生成能 (平成24年10月採取)

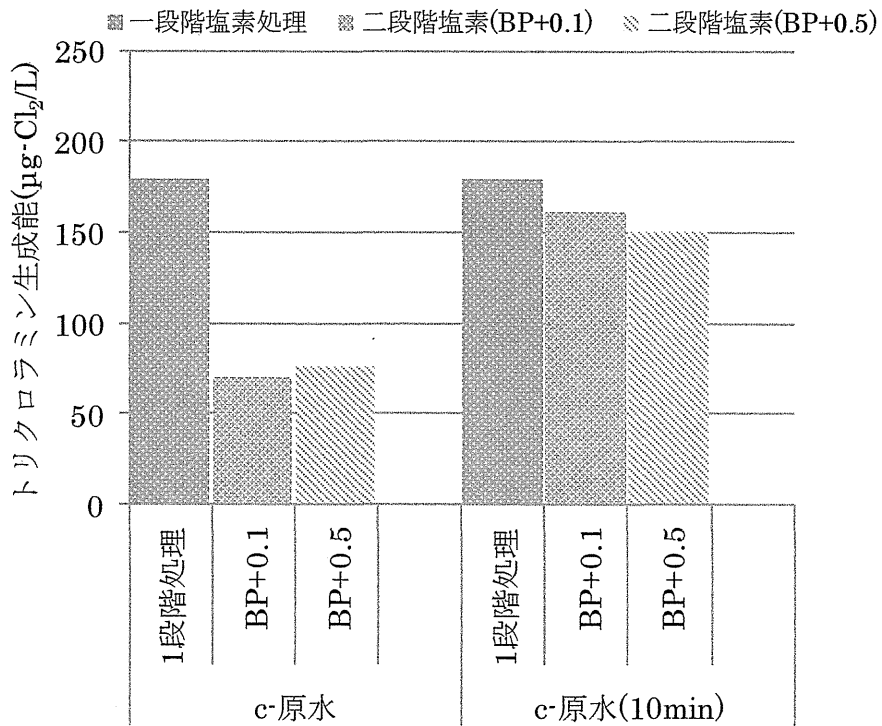


図8 二回目塩素注入時間変更によるトリクロロミン生成能
(平成25年2月採取)

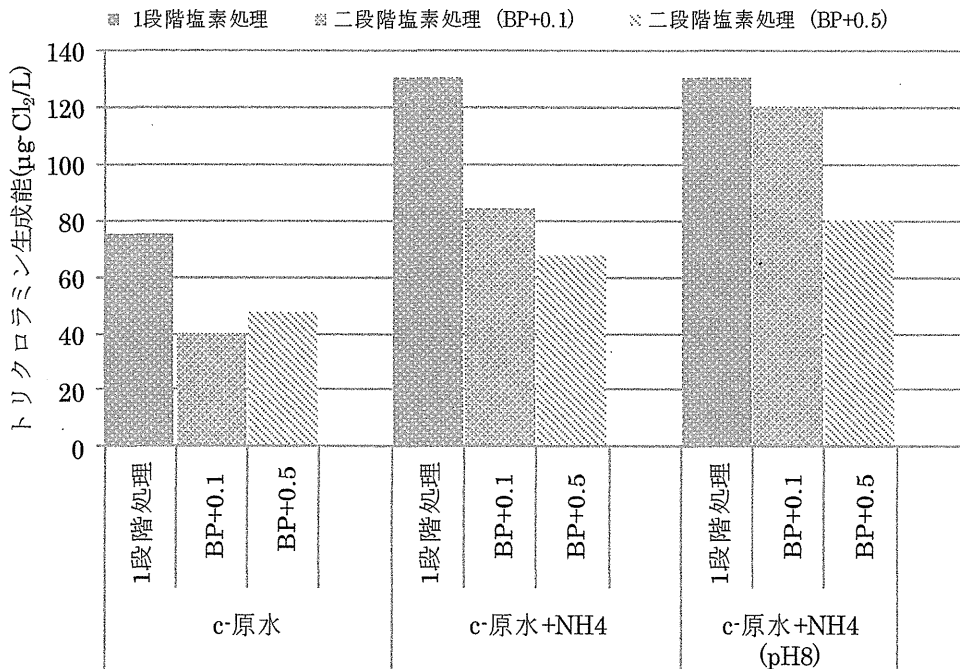


図9 pH変更によるトリクロロミン生成能(pH8.0)
(平成24年10月採取)

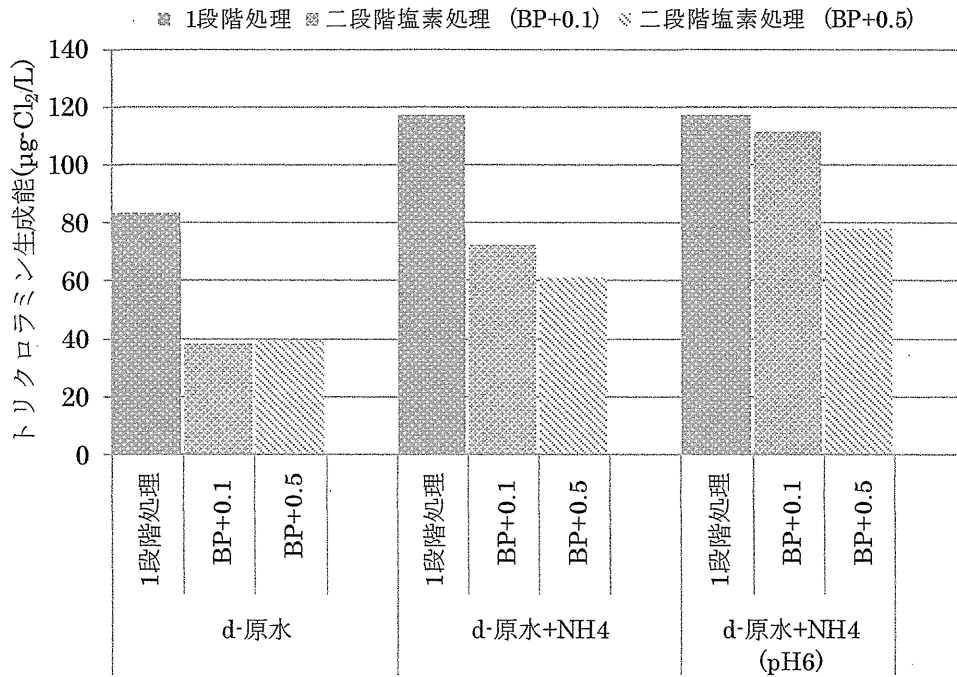


図10 pH変更によるトリクロロアミン生成能(pH6.0)
(平成24年10月採取)

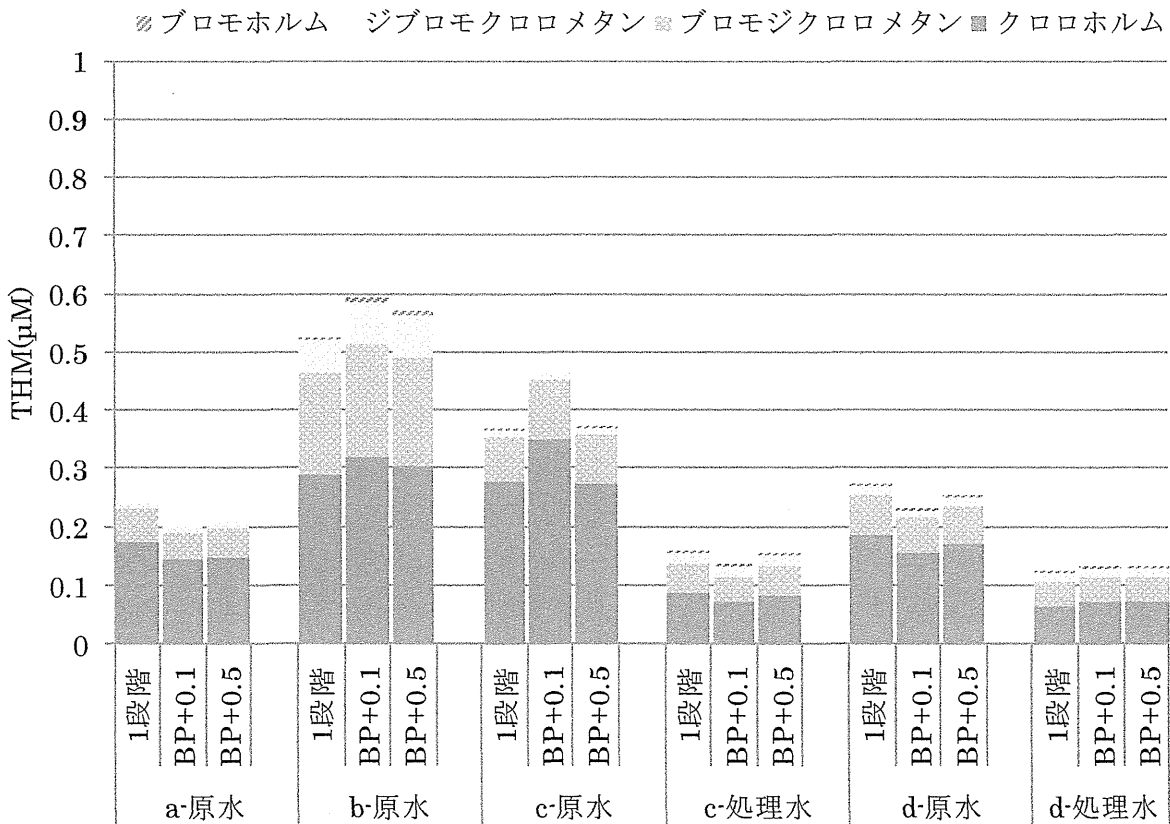


図11 二段階塩素処理によるTHM各種生成能
(平成24年10月採取)

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

超微粉化活性炭によるクロラミン類の還元的分解

研究分担者 松下 拓 北海道大学大学院工学研究院
研究協力者 松井佳彦 北海道大学大学院工学研究院
井阪雅仁 北海道大学大学院工学研究院
田澤しおり 北海道大学大学院工学研究院

研究要旨

本研究では、超微粉化活性炭によるクロラミン類の還元的分解について実験的に調べた。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、トリクロラミンは活性炭により「還元的に分解」されることを示した。また、トリクロラミンの活性炭による分解に与える共存自然由来有機物（NOM）の影響を複数のNOMを用いて調べた結果、いずれのNOMもトリクロラミンの分解を阻害するが、超微粉化活性炭によりNOM共存下で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。

A. 研究目的

1. はじめに

近年、水道業界では「安全でおいしい水」を目標に水道水を供給しているが、水道水を直接飲む人は年々減り続けており（柳橋ら、2009）、「水道水離れ」が問題となっている。この問題の原因の一つとして挙げられるのが、浄水器やペットボトルの水の普及である。浄水器やペットボトルの水の普及に伴い人々が水道水以外の水に慣れ、水の味や臭気に敏感になったと考えられる。また、かつての水道水にあったような味やにおいが良くないという先入観も根強く、水道水は味やにおいに関して高い品質が要求されている。水道水の臭気のうち、無機クロラミン類に代表されるカルキ臭と、ジェオスミンや2-メチルイソボルネオールに代表されるカビ臭は水道水の利用者が特に不満を感じる臭気であ

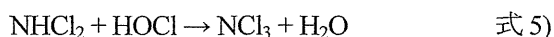
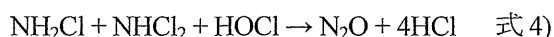
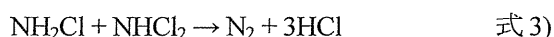
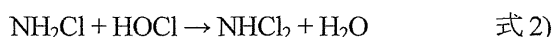
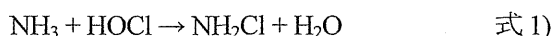
る。このうちカルキ臭は規制対象にはなっていないものの、水道事業者によっては独自にカルキ臭を水道水質の目標項目として設定している地域もあり（東京都水道局）、カルキ臭の低減が求められている。

カルキ臭の原因物質は、塩素消毒に使用される次亜塩素酸であると以前は考えられていた。しかし現在では、カルキ臭の原因物質は次亜塩素酸そのものではなく、次亜塩素酸と水道原水に含まれるアンモニア性窒素が反応して生成する無機クロラミン類であるということが分かっている。無機クロラミン類にはモノクロラミン、ジクロラミン、トリクロラミンの3種があり、このうちジクロラミン、トリクロラミンがカルキ臭を有する。しかし臭気はトリクロラミンのほうが強く（Krasner and Barrett, 1984）、カルキ臭に対する寄与も大きい。このことから、水道業界では

トリクロロアミン、あるいはその前駆物質であるアンモニア性窒素の抑制が課題となっている。

2. クロロアミン類の生成

カルキ臭の原因となる無機クロロアミン類は、水中のアンモニア性窒素と次亜塩素酸が反応することにより生成する。生成するクロロアミンは次亜塩素酸とアンモニア性窒素の濃度比 (Cl/N) によって変化し、濃度比が低い状態ではモノクロロアミンが生成し、濃度比が高くなるにつれジクロロアミンが生成する (式 1, 式 2)。しかし、さらに濃度比が上昇すると式 3)、式 4) のようにジクロロアミンの分解反応も起こり、クロロアミン類の濃度は減少に転じる。クロロアミン類濃度が減少し、遊離塩素を含めた残留塩素濃度が最小となる点を不連続点 (Break point) と呼ぶ。アンモニア性窒素以外に塩素消費物質が存在しない水の場合、不連続点となる濃度比は 7.6 (重量濃度比) である。トリクロロアミンは式 5) のようにジクロロアミンの分解反応と並行して生成し、不連続点を過ぎると増加する。



3. アンモニア性窒素の除去の現状

通常、トリクロロアミンの前駆物質であるアンモニア性窒素は微生物による酸化処理やオゾン酸化により除去されている。生物酸化は最も一般的な処理方法であり、多くの浄水場で採用されている。しかしこの方法は冬季の除去効率の低下という欠点を持っており、これは冬季の低水温による微生物の活性低下のために起こる。トリクロロアミンの臭気の閾値は $20 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ と低く (Krasner and Barrett, 1984)、アンモニア性窒素がわずかでも残留するとトリクロロアミンが生成し、カルキ臭を生じる。冬季の水温の低下は避けられず、人

為的に水温を上げることはエネルギーや経済性の観点から考えると現実的な解決法ではない。一方、オゾン処理は高度浄水処理として近年注目されており、アンモニア性窒素の高効率除去が可能である。しかしオゾン処理は高度な設備を必要とするため、全ての浄水場がオゾン酸化を取り入れることは困難である。このような理由から、生物酸化やオゾン酸化に頼らないアンモニア性窒素の処理方法が求められている。

4. 活性炭処理

今日、水道水で問題視される臭気のひとつであるカビ臭は、主に活性炭により処理されている。活性炭は通常の浄水処理(凝集、沈殿、砂ろ過)では除去できない溶存汚濁物質の除去が可能であり、ジェオスミンや2-メチルイソボルネオールなどのカビ臭物質の除去には極めて有効であることが知られている。

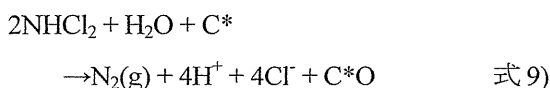
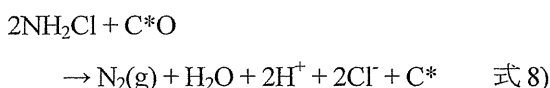
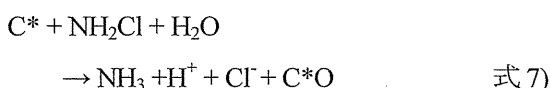
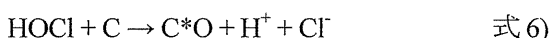
カルキ臭の原因物質である無機クロロアミン類も活性炭により除去できることが知られており、これまでに無機クロロアミンであるジクロロアミンとトリクロロアミンは活性炭により除去できることが報告されている (Bauer *et al.*, 1973; Snoeyink *et al.*, 1975; Matsui *et al.*, 2008)。

浄水処理における活性炭処理には主に粒状活性炭と粉末活性炭が用いられている。粒状活性炭は年間を通して活性炭処理を行う浄水場で用いられ、水蒸気で高温再生することで繰り返し用いられる。しかし専用の活性炭処理施設や再生施設が必要であるため、広大な敷地と費用を要する。一方、粉末活性炭は水道原水の水質が悪化した場合に応急処置として着水井などに投入され、目的物質を除去した後は凝集、沈殿、砂ろ過の工程で回収され、廃棄される。このように粉末活性炭は使い捨てであるため、従来の浄水処理施設に活性炭注入設備を加えるだけで容易に利用することができる。その反面、繰り返し利用することができないために多量の活性炭

を必要とし、汚泥量の増加や経済性が問題となる。

5. 活性炭によるクロラミン類の除去

活性炭は細孔への吸着作用に加え、還元剤としての作用も有しており、臭素イオンなどを還元することが知られている (Siddiqui *et al.*, 1996)。既存の研究から、遊離塩素、モノクロラミン、ジクロラミンに対しても以下の式のように活性炭が還元剤として作用すると推測されている (Snoeyink and Suidan, 1975 ; Bauer and Snoeyink, 1973)。



ここで、C は活性炭表面を、C*O は活性炭表面が酸化された様子を表す。トリクロラミンについては定式化されていないものの、他の無機クロラミン類と同様に還元され、窒素ガスに分解すると推測される。しかしながら、式 6)~式 9)を含め、活性炭のクロラミン類に対する反応が還元反応であり、その結果クロラミン類が窒素ガスへと還元的に分解されるというプロセスは、推測の域を出ておらず、実験的に確認されていないのが現状である。そのため、トリクロラミンを含むクロラミン類の活性炭による除去の機構が分解除去であるのか、あるいはカビ臭物質などと同じく吸着除去であるのかは未だ明らかとなっていない。

6. 微粉化活性炭

トリクロラミン除去を目的とした場合、これが問題となるのは主に冬季であるため、通年使用の粒状活性炭よりも一時使用の粉末活性炭が適している。粉末活性炭を使用する際は、先に述べたように汚泥量の増加や経済

性が問題となるが、近年新たに開発された微粉化活性炭の使用により、その問題の克服が期待されている。粉末活性炭をさらに粉碎した微粉化活性炭は、近年のナノテクノロジーの発展により作成が可能になった。微粉化活性炭は活性炭表面積が従来の活性炭よりも大きいいため、より効率よく目的物質と接触することができる。純水系においては、これを用いることにより、トリクロラミン除去の高速化の効果が報告されている (Aki *et al.*, 2011)。

7. 活性炭処理に対する自然由来有機物の影響

トリクロラミンやカビ臭物質の除去には活性炭処理が有効であるが、カビ臭物質の活性炭処理においては自然由来有機物がカビ臭物質の吸着を阻害することが報告されている (Newcombe *et al.*, 2002)。そのため、活性炭によるトリクロラミン除去に対しても自然由来有機物が何らかの影響を与える可能性がある。前塩素処理や中塩素処理後の処理水ではトリクロラミンと自然由来有機物の共存が考えられることから、トリクロラミン除去に対する自然由来有機物の影響を検討することは重要である。しかし、その影響についてはこれまで検討されてこなかったのが現状である。

8. 本研究の目的

トリクロラミンは活性炭によって除去されることが確認されているが、その除去機構が分解であるか吸着であるのかは未だに解明されていない。そのため、本研究ではトリクロラミンの除去機構解明を第一の目的とした。また、トリクロラミン除去に対する自然由来有機物の影響もこれまで検討されてこなかったため、その影響の検討も本研究の目的とした。

B. 研究方法

1. 使用した活性炭

1. 1. 使用した活性炭

本研究では市販の粉末活性炭（太閤 10、フタムラ化学）を、50%粒経が 0.7 μm 程度となるようにさらに粉碎した微粉化活性炭を使用した。この活性炭は活性炭濃度が 10%程度のスラリー状で冷蔵保存（4℃）されており、実験に使用する際は、スラリー状の活性炭を超純水（Milli-Q Advantage, Millipore 製）にて活性炭濃度が 1%程度になるように希釈して活性炭懸濁液を作成し、活性炭濃度を定量した後、実験に使用した。なお、活性炭懸濁液は実験に使用する場合以外は冷蔵保存（4℃）し、実験に使用する際はあらかじめ室温（約 20℃）に戻してから使用した。

1. 2. 活性炭濃度の定量法

ドライオーブン（Hot Air Rapid Drying Oven, いすゞ製作所製）で小型ビーカー（10 mL あるいは 20 mL）を乾燥（105℃, 30 min）させた後、「(a)小型ビーカーの重量(mg)」を標準型分析天秤（Mettler Toledo AG245 Dual Range Analytical Balance, メトラー・トレド製）にて計量した。次に、活性炭懸濁液の液中の活性炭濃度が均一になるようによく振った後、活性炭懸濁液 2 mL を小型ビーカーに添加し、その総重量を標準型分析天秤にて計量した（「(b)活性炭懸濁液と小型ビーカーの重さ(mg)」）。この活性炭懸濁液が入った小型ビーカーをドライオーブンで乾燥（105℃, 12 h）させた。このとき、小型ビーカー内には乾燥した活性炭が残っており、「(c)乾燥した活性炭と小型ビーカーの重量 (mg)」を標準型分析天秤にて計量した。このようにして計量した(a), (b), (c)から、次式により活性炭懸濁液中の活性炭含有率 (%)を求めた。

$$\text{活性炭含有率 (\%)} = ((c-a)/(b-a)) \times 100$$

この操作を 5 回繰り返して、活性炭含有率の平均値 M (Mean) および標準偏差 S (Standard deviation) を求め、変動係数 CV (Coefficient of

Variation, %) を算出した。本研究における活性炭懸濁液の活性炭濃度は、変動係数 CV が 5%未満の場合の活性炭含有量の平均値とした。

2. トリクロロミン除去機構の解明

2. 1. はじめに

トリクロロミンは活性炭により還元され、窒素ガスに分解されると予想している。これを確認するためには窒素ガスの定量が不可欠であるが、窒素ガスは大気中に大量に存在するため、通常の窒素を用いても大気由来の窒素ガスとトリクロロミン由来の窒素ガスを区別することができない。そのため、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、その前後の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。なお、ここで表記した圧力は全てゲージ圧である。

2. 2. トリクロロミン溶液の作成法

トリクロロミンは実験日の前日に調製した。0.5 L セパラブルフラスコに pH 7 リン酸緩衝液を 0.6 L 入れ、落とし蓋をして揮発を防止した。ここで使用した落とし蓋は、0.3 L ビーカーの底で型を取ったアルミホイルである。ここに 1000 mg-¹⁵N/L 塩化アンモニウム溶液と次亜塩素酸ナトリウム溶液をそれぞれ 0.3 mg-¹⁵N/L、4.8 mg-Cl₂/L になるように（重量 Cl₂/N = 16）落とし蓋の隙間から添加し、400 rpm で 30 分攪拌後、セパラブルフラスコで密閉し 1.5 時間静置した。これを濃度安定のため冷蔵庫で一晩静置したものを分解実験に用いた。

2. 3. 窒素ガス測定方法

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

位体である³⁸Arを用いた。

ガス体試料の採取と注入にはガスタイトシリンジ (1 mL シリーズ A-2, VICI 製) と横穴針 (サンプリングシリンジニードル 横穴針 L, VICI 製) を用いた。このガスタイトシリンジはニードルの根元でロックを掛けられる構造になっており、ガス体試料の圧力を保ったまま試料の採取と注入が行える。ガス体試料の採取と注入は以下の手順で行った。まず、ロックを掛けた状態でニードルを試料に刺した。次に、ロックを外してゆっくりピストンを引き、注入量よりも少し多めの量を採取した。その後、シリンジに気体が満たされるまで数秒待った後、ロックを掛けて引き抜いた。さらに、ロックを掛けた状態で注入量の目盛までピストンを戻した。最後に、GC の注入口にごく近い位置でロックを外し、直ちに GC へマニュアル注入した。確認はしていないものの、この方法で試料の採取と注入を行うことで測定の際のばらつきが小さくなると考えている。

あらかじめ容量を調べておいた、ゴム製のセプタム (特注, 神田ゴム製) とアルミキャップ (TS-S 型, ジーエルサイエンス製) をつけたバイアル (アルミシールバイアル 100 mL, ジーエルサイエンス製) に、無酸素ガス注入加圧装置 (IP-8, 三紳工業) を用いてアルゴンガス (99.99 %, エア・ウォーター製) を 0.2 MPa で充填した。ここに市販の³⁰N₂ ガス (99.5 atom%, SI サイエンス製) を、前出のガスタイトシリンジにて注入し、さらにこの混合ガスを適宜採取して同様にアルゴンガスを充填したバイアルに注入することで、目的濃度の³⁰N₂ ガスを作製した。

なお、³⁰N₂ ガスは 1/4 インチ NPT ねじのバルブがついたレクチャーボトルに入っており、ここからシリンジで直接ガスを採取するために、コネクターフィメール (1/8CF4N, ジーエルサイエンス製)、レデューサー (1/16RE1/8, ジーエルサイエンス製)、SUS

チューブ (外径 1/16 インチ)、ピークタフユニオン (ジーエルサイエンス製)、フィルポート (VISF-2, ジーエルサイエンス製) を取り付けた。フィルポートは標準針のみに対応しているため、レクチャーボトルから同位体窒素ガスを採取する際は標準針を用いた。

2. 4. 活性炭によるトリクロロミンの窒素ガスへの分解の確認

前日に調製したトリクロロミン溶液を室温に戻したのち、容器内の気相にアルゴンガス (99.999 %, エア・ウォーター製) を 0.2 MPa で 10 分間流し、気相をアルゴンガスで置換した。その後、振とう器 (MMS-3010, Eyela 製) を用いて 150 rpm で 20 分間振とうし、気液混合した。振とう終了後、30 分間静置し、気液平衡の状態になるのを待った。ここで一度セパラブルフラスコを開け、溶液中の溶存同位体窒素ガスを大気中に開放した。ここまでの操作は、トリクロロミン生成時に生成した、溶液中に溶存している同位体窒素ガスを追い出すためである。

その後、再度落とし蓋をつけ、活性炭を 3 mg/L となるように添加した。同時に、マグネティックスターラー (SW-500SD, Nissin 製) を用いて液相を 400 rpm で攪拌しながら気相を再びアルゴンガスで置換し (0.2 MPa, 10 分)、攪拌・置換が終了したら振とう器を用いて気液混合した (50 rpm, 20 分)。その後、気液平衡状態になるまで一定時間静置した。

同位体窒素ガスの測定は気相のアルゴンガス置換と静置の各操作の後に行った。また、2回の静置それぞれの後に DPD 法によって液相中のクロロミン類の測定を行い、それぞれをトリクロロミンの初期濃度、最終濃度とした。なお、活性炭添加後の液相中のクロロミン類濃度は、0.2 μm PTFE 膜 (Advantec 製) でろ過した後、測定した。

2. 5. トリクロロミンの定量法

トリクロロミンの定量法としては DPD 比色法が従来使われてきたが、DPD 比色法は有

機クロラミンが存在する場合、有機クロラミンと無機クロラミンを分別定量できない可能性が指摘されている (Lee *et al.*, 2007)。そのため、より精度の高い定量法が求められており、ヘッドスペースガスクロマトグラフ (HS-GC/MS) 質量分析法による定量法の開発が進められている。HS-GC/MS 質量分析法はトリクロラミンを有機クロラミンと混同せずに測定することができ、また従来の DPD 比色法に比べてより低濃度のトリクロラミンを定量することが可能である。

一般に HS-GC/MS とは、一定量の試料を上部に空間を残すようにバイアルに入れ、液体中に溶解している低沸点化合物が気相と液相の間で平衡状態になったときの気相を採取して、対象物質を GC-MS により検出する方法である。しかし、トリクロラミンは反応性が高く比較的不安定な物質であることから、トリクロラミンの定量には気液平衡に達する前の気相を用いて測定することとした。

前出の HS-GC/MS 質量分析法は従来の DPD 比色法よりも精度が高い。しかしながら、予備実験として三点比較法 (柳橋ら, 2009) によりトリクロラミンの臭気の閾値を求めたところ、従来の HS-GC/MS 質量分析法の定量下限値である $15 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ (Kosaka *et al.*, 2010) より低濃度の $3.5 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ との結果が得られた。これを受け、さらに低濃度のトリクロラミンを定量する必要性が生じたため、従来の HS-GC/MS 質量分析法 (Kosaka *et al.*, 2010) をベースに、より高感度の新しいトリクロラミンの定量法を検討した。

従来の HS-GC/MS 質量分析法によるトリクロラミンの定量では、トリクロラミンに分子量、構造が非常によく似ているクロロホルムとピークが被らないという理由で $m/z = 51$ が定量に使われてきた。しかしながら、トリクロラミンのマスマスペクトルで最も強度の高い m/z は $m/z = 84$ である。すなわち、クロロホルムとのピークの分離に成功すれば、こ

れを定量に用いることで感度の向上が期待できる。そこで、カラム長、注入モード、スプリット比などを変化させて、クロロホルムのピークと分離できる分析条件を検討した。

3. トリクロラミン分解に対する自然由来有機物 (NOM) の影響

3. 1. はじめに

トリクロラミンは活性炭により除去されることが報告されている (Matsui *et al.*, 2008; Aki *et al.*, 2011) が、これらの研究は純水系で行ったものである。実際の浄水場ではトリクロラミンと自然由来有機物の共存が考えられるため、活性炭によるトリクロラミン分解に対する自然由来有機物の影響を調べる必要がある。

3. 2. 使用した試料水

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 (Suwannee River Natural Organic Matter) を溶解させて 1 時間攪拌したイオン調整水 (以下 SNOM 水) も実験に用いた。これらの実験原水はアスピレーター (A-1000S, Eyela 製) を用いて $0.45 \mu\text{m}$ ガラス繊維膜と $0.2 \mu\text{m}$ PTFE 膜 (いずれも Advantec 製) でろ過した後、実験に用いた。

3. 3. 試料水のトリクロラミン生成量

各実験水に塩化アンモニウム (和光純薬製) を添加した後、次亜塩素酸ナトリウム (旭硝子製) を注入した。ここに 0.1 mol/L 塩酸 (和光純薬製) を用いて pH を 7 に合わせ、マグネティックスターラー (SW-500SD, Nissin 製) で 30 分攪拌後、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ で 24 時間反応させ、GC-MS により生成したトリクロラミンを測定した。実験水ごとに塩素要求量やトリクロラミン生成能が異なるため、添加塩素濃度を変化させて一定のアンモニア性窒素に対するトリクロラミン生成量を求めた。後述する

トリクロラミン分解実験ではこれを基にアンモニア性窒素濃度と遊離塩素濃度を決定し、初期トリクロラミン濃度と遊離塩素濃度がそれぞれ 300~500 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$, 40 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ となるように実験水を調製した。

3. 4. NOM 共存下におけるトリクロラミン分解実験

トリクロラ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、その後、いくつかの 0.1 L の栓付き三角フラスコにヘッドスペースができないように分注した。これらのうちのひとつに次亜塩素酸ナトリウム溶液（旭硝子製）を入れ、0.1 mol/L 塩酸（和光純薬製）で pH を 6.9 に合わせた。この時の塩酸の添加量を基にそれぞれの三角フラスコに添加する塩酸の体積を決定した。それぞれの三角フラスコに先に決定しておいた体積の塩酸と次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え、栓をした。これを 30 分マグネティックスターラーで攪拌した後、20 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間静置し反応させた。24 時間静置後、各実験水に活性炭を 3 mg/L となるように添加し、マグネティックスターラーを用いて攪拌した。活性炭添加後、所定の時間ごとに三角フラスコ内の溶液を 0.2 μm PTFE 膜（Advantec 製）でろ過して活性炭を除去し、無機クロラミン類濃度、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。また、次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加する前の実験水も同様に測定した。

C. 研究結果と考察

1. トリクロラミン定量法の再検討

1. 1. はじめに

一般に、カラム長を長くするとピークの分離度が向上する。そのため、トリクロラミンとクロロホルムのピークを分離するために、従来の 15 m カラムではなく 30 m カラムを用

いて以降の測定を行った。

1. 2. パルスド時間の検討

Pulsed split モードの場合、注入口に圧力をかける時間（パルスド時間）は物質の保持時間に影響する。そのため、まずパルスド時間の検討を行った。しかし、カラム長を 30 m に変更したことで、注入口に圧をかけた際の圧力（パルス圧）を 15 m カラムと同じにしても流量（パルスド流量）が違ってくる。そこで、まずパルスド流量が 15 m カラムの場合と同じになるようにパルス圧を 27 psi に調整し、パルスド時間の検討を行った。図 1 (a), (b) はパルス圧とパルスド流量を一定にしてパルスド時間を変化させて水道水を測定した時の $m/z = 84$ のクロマトグラムで、(a) はピークの全体図、(b) はピーク下部の拡大図である。水道水にはトリクロラミン、クロロホルムとも微量含まれているので、トリクロラミンとクロロホルムのピークの分離を確認するために水道水を測定した。図 1 (a) においてトリクロラミンとクロロホルムのピークはパルスド時間 1.0 分、0.1 分、0.3 分、0.2 分の順に現れた。各ピークの強度を比べると、パルスド時間が従来よりも短い 0.1 分は他の時間に比べてピーク強度が著しく小さかった。また、パルスド時間 0.2 分と 0.3 分に強度の違いはほとんどなく、1.0 分が最も強度が高い結果となった。図 1 (b) でトリクロラミンとクロロホルムのピークの分離の度合いを比較すると、パルスド時間 0.1 分は 2 つのピークがほとんど分離されなかった。その他の時間の場合、0.1 分の時よりも分離されているものの、依然として 2 つのピークはかぶっており、定量は行えるほど分離されていなかった。このため、パルスド時間は最も強度が高く、またピークが現れる時間が短い 1.0 分とし、他の条件を検討することとした。

1. 3. パルス圧の検討

図 2 にパルス圧を変化させた場合の水道水の $m/z = 84$ のクロマトグラムの (a) 全体図、(b)

拡大図を示す。パルス圧は前項と同じ 27 psi、従来の分析条件と同じ 15 psi、さらに圧力を下げた 10 psi と、注入口圧力を上げない Split モードにおける圧力である 6.2 psi で検討を行った。図 2 (a)において、各パルス圧でのトリクロラミンとクロロホルムのピークの強度はパルス圧が大きいほど高かった。一方、図 2 (b)においてトリクロラミンとクロロホルムのピークの分離度合いを比較すると、パルス圧が小さいほど 2 つのピークがよく分離されていることがわかった。この中で最もパルス圧の小さい、Split モードで測定したときのトリクロラミンのピーク強度を従来の分析条件で測定した時のピーク強度と比較した (図 3)。15 m カラムを使用し、Pulsed split モードで $m/z = 51$ を定量に用いた従来の条件におけるトリクロラミンのピークと、30 m カラムを使用して Split モードで $m/z = 84$ を定量に用いた検討中の条件におけるトリクロラミンのピークは、それぞれ保持時間 0.7 分、2.7 分に現れた。このとき、検討中の Split モードの条件で測定した時のピークは従来の Pulsed split モードの条件での測定で得られたピークよりも強度が高く、面積比にして約 19 倍の感度の向上が見られた。

1. 4. 注入モードの検討

前項の検討から、従来の Pulsed split モードから注入モードを変えて Split モードで測定したほうが、トリクロラミンのピークとクロロホルムのピークとの分離がより進むことがわかった。GC の注入モードは他にも Splitless と Pulsed splitless があるため、これらの注入モードの検討を行うことでトリクロラミンのピークとクロロホルムのピークとの分離がより進み、感度も向上する可能性が考えられた。そこで、これら 2 種類の注入モードで測定を行った。

まず、Splitless モードで検討を行った。Splitless モードは試料を全量カラムに導入するため、このときの注入量は 500 μL とした。

Split モードと Splitless モードで水道水を分析したときの $m/z = 84$ のクロマトグラムを図 4 に示した。トリクロラミンのピークとクロロホルムのピークとの間の谷は Splitless モードのほうがベースラインに近かった。このことから、Splitless モードは Split モードよりもさらにトリクロラミンとクロロホルムのピークとの分離が進むことがわかった。そこで、トリクロラミンとクロロホルムの混合試料を調製し測定することで、クロロホルム濃度が高くてもピークを分離できるかを調べた。トリクロラミン濃度 180 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、クロロホルム濃度 1500 $\mu\text{g/L}$ の混合試料を分析した時の $m/z = 84$ のクロマトグラムを図 5 に表した。クロロホルムが 1500 $\mu\text{g/L}$ という高い濃度で含まれていても、トリクロラミンのピークとクロロホルムのピークとの間の谷はベースライン近くまで下がっており、分離できていると判断された。そこで、この条件を用いてトリクロラミンの検量線を作製し、定量下限値を求めることとした。図 6 に作製した検量線を示した。定量下限値の向上が期待されたが、測定ごとのばらつきが大きく、定量下限値は求められなかった。一般に Splitless モードは試料の全量をカラムに導入するために、注入の際に混入する空気などの不純物の影響を受けやすい。この測定でも混入した不純物の影響により測定精度が下がったものと推察され、Splitless モードで安定した測定を行うことは困難であると考えられた。

次に、Pulsed splitless モードで水道水を測定した際の $m/z = 84$ のクロマトグラムを図 7 に表した。保持時間 1.5 分頃に現れるピークがトリクロラミンとクロロホルムであるが、分離はできていなかった。また、Splitless モードの場合と同様の理由により安定した測定は困難であると考えられるため、これ以上の検討は行わなかった。

1. 5. スプリット比と流量の検討

前項の結果を受け、Split と Pulsed split モー

ドで検討を行うこととした。一般的に、SplitあるいはPulsed splitモードではスプリット比を大きくするとベースラインが下がり、ピークが分離されやすくなる。その反面、カラムに導入される試料の量は減るため、ピークの強度は下がる。このため、すでにトリクロラミンとクロロホルムのピークの分離を達成している Split モードではスプリット比を大きくしても感度が低下するだけで、これ以上の改善は見込めない。一方、Pulsed splitモードでは、最もピーク強度が高かったパルス圧 27 psi でも感度の向上とトリクロラミンとクロロホルムのピークの分離を同時に達成できる可能性が考えられた。そのため、Pulsed splitモードでさらに検討を行った。

パルス圧を 27 psi に設定し、スプリット比を変化させながら 30 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ のトリクロラミンを分析した際のトリクロラミンの面積値を図 8 に表した。スプリット比を大きくするにつれ、面積値は減少する結果となった。また、 $m/z = 51$ を定量に用いた従来の分析法によって 30 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ のトリクロラミンを分析したときの $m/z = 51$ の面積値を破線で示した。これと比較すると、スプリット比 60 : 1 の面積値は従来の条件で得られた面積値よりも小さく、スプリット比 50 : 1 と 40 : 1 の面積値は従来のものと大きな違いがなかった。感度を向上させるためには、新しい分析条件における $m/z = 84$ の面積値が従来の条件の $m/z = 51$ の面積値よりも大きい必要がある。そのため、スプリット比は 30 : 1 以下が妥当だと考えられた。

この結果を受け、スプリット比 20 : 1 と 30 : 1 でトリクロラミンとクロロホルムのピークがどの程度分離されているかを確かめるために、トリクロラミンとクロロホルムの混合試料を分析した。図 9 にその際のクロマトグラムの(a) 全体図、(b) 拡大図を表した。図 9 (a)から、スプリット比 30 : 1 の時のピークよりも 20 : 1 の時のピークのほうが大きく現れ

ており、感度が高いことがわかった。一方、図 9 (b)に示すピーク下部の拡大図を見ると、クロロホルムとトリクロラミンのピーク間の谷はスプリット比 20 : 1 のほうがベースラインに近いことがわかった。このため、スプリット比 30 : 1 のほうがトリクロラミンとクロロホルムのピークをより分離できることが確認された。スプリット比 30 : 1 でも感度の向上が見込めることから、スプリット比は 30 : 1 とした。

また、一般的に流量を上げるとピークの分離は悪くなるがピーク高さが大きくなる。ピークが高くなることでより低濃度のトリクロラミンを検出できると考えられるため、流量 1.0 mL/min と 2.0 mL/min の場合でトリクロラミンのピーク高さやクロロホルムとのピークの分離を比較した。図 10 に流量を変えてトリクロラミンとクロロホルムの混合試料を分析した時の $m/z = 84$ のクロマトグラムの(a) 全体図、(b) 拡大図を示した。図 10 (a)より、トリクロラミンのピークの高さは流量が 2.0 mL/min の場合のほうが大きいことがわかった。一方、図 10 (b)において、トリクロラミンとクロロホルムのピーク間の谷のベースラインまでの距離は、流量を変えても違いがなかった。このことから、流量を大きくしても分離には影響しないことがわかった。これらのことから、流量は 2.0 mL/min とすることにした。

この条件でトリクロラミンの検量線を作成し、これと従来の分析条件で作成した検量線を図 11 に示した。新たな分析条件で作成した検量線では、いずれの濃度の試料も 3 回以上の測定を行い、CV 値が 15 %以下であったことから、最も低い濃度である 1.8 $\mu\text{g-Cl}_2$ の試料も測定可能と判断された。これより、トリクロラミンの臭気の閾値以下の濃度の試料も定量することができるようになった。また、従来の分析条件で作製した検量線と比べると、面積比にして約 20 倍の感度の向上

が見られた。以上より、Pulsed split モードでスプリット比と流量を上げることで、トリクロラミンとクロロホルムのピークの分離と感度の向上を達成することができた。

1. 6. GC-MS 分析条件の決定

図 12 に流量を 1.0 mL/min にした時の Pulsed split モードと Splitless モードでトリクロラミンとクロロホルムの混合試料を測定した時の、それぞれのトリクロラミンとクロロホルムのピークのクロマトグラムを重ねて表した。トリクロラミンとクロロホルムのピークの分離度合いを比べると、クロロホルムの濃度に大きな違いはないが、Pulsed split モードのほうがトリクロラミンとクロロホルムのピーク間の谷がベースライン近くまで下がっており、分離できていることがわかった。Split モードでは Splitless モードよりも分離が悪くなることから、全ての条件の中で Pulsed split が最もトリクロラミンとクロロホルムのピークを分離できていることがわかった。そのため、最終的に GC-MS 分析条件は前項で検討した Pulsed split モードでの条件を用いることとした。

2. トリクロラミンの除去機構の解明

2. 1. トリクロラミン濃度の変化

図 13 に実験前後のクロラミン類濃度を表す。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, 300 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。気液混合などを行った後の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 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。コントロールでは活性炭などのクロラミン類の濃度を減少させるような物質の添加はなかったことに加え、トリクロラミンは揮発や自己分解を起こしやすい物質であることから、この減少は、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、活性炭添加系とも実験全体を通じてモノクロラミン、ジクロラミンは検出されなかったため、活性炭の添加によりトリクロラミンがモノクロラミン、ジクロラミンに変化していないことが確認された。これらの結果は既存の研究結果 (Aki *et al.*, 2011) と合致するものであった。

2. 2. 同位体窒素ガスの測定

図 14 にセパラブルフラスコ内でトリクロラミンと活性炭を接触させたときの、それぞれの操作後の気相中同位体窒素ガス濃度とトリクロラミン初期濃度の比を表す。トリクロラミンは標準物質がなく、初期濃度を一定にすることができなかつたため、この表記方法を採用した。1 回目の気相の置換後 (置換 1) は、活性炭を添加した系、しなかった系のどちらとも同位体窒素ガスとトリクロラミン初期濃度の比が 0 に近くなり、気相のアルゴンガス置換が完全になされていることがうかがえた。これらの系の気相と液相を混合し 30 分間静置した後の気相では、いずれの系においても比が置換後より大きくなった (30 分静置 1)。トリクロラミンは落とし蓋をつけた状態で生成したため、生成過程で発生した同位体窒素ガスの大部分は液相中に溶存していたと考えられた。また、気相置換後から 30 分静置後までに新たに添加された物質はないことから、気液の混合後に比が増大したのは、気液混合によって落とし蓋が外れ気液平衡の状態となり、液相中に溶存していた同位体窒素ガスが気相中に出てきたためと推察された。これらの気相を開放し再度アルゴンガスで気相を置換した後の置換 2 では、いずれの系も再び比が 0 付近まで減少し、気相がアルゴンガスに置換されていることが確認された。

活性炭添加操作を行った後の 30 分静置 2

に着目すると、コントロールでは比が 0.07 となった。このことは、活性炭を添加しなくても気相中の同位体窒素ガス濃度が上昇したことを示している。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。30 分静置 1 で液相中に溶存している同位体窒素ガスを気相中に移行させたが、この状態は気液平衡の状態であり、液相中の同位体窒素ガスが完全に気相に移行したわけではない。そのため、ここで検出された同位体窒素ガスは 30 分静置 1 で気相に移行しなかった同位体窒素ガスが、気相を開放し、新たに気液平衡の状態となることによって気相中に出てきたものと考えられた。これに対し、活性炭を添加した系では比が 0.28 となり、活性炭を添加しなかった系と差が見られた。2 つの系の違いは活性炭の添加の有無だけであるため、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。図 13 に示したようにトリクロロアミンは活性炭により除去されており、かつモノクロアミン、ジクロアミンは実験を通じて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アミン由来のものであると考えられた。このことにより、トリクロア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ア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。

2. 3. 窒素ガスへの変換割合

図 15 にトリクロアミンが全量窒素ガスに分解したと仮定した場合に初期濃度から計算される同位体窒素ガス物質量の予想値と、測定された同位体窒素ガスから計算したトリクロアミン由来の同位体窒素ガスの物質量の比較を表す。予想では $0.48 \mu\text{mol}$ 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 $0.79 \mu\text{mol}$ 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、トリクロアミン濃度を DPD 比色法により測定していることが原因と考えられた。DPD 比色法では、それぞれの手順で得られた濃度値の差し引きによってクロアミン類濃度を決定する。さらに、トリクロアミンに関してはある手順で得られた吸光度の差をトリクロアミン濃度の半量と仮定している。すなわち、この濃度決定の方法は、それぞれの手順で測定する際の測定誤差、差を取ることに伴う誤差、ある測定値がトリクロアミン濃度の半量であると仮定する誤差を含んでおり、DPD 比色法で得られた濃度は大きな誤差を含んでいることを示している。そのため、濃度決定を DPD 比色法で行う以上、予想値と測定値に大きな差が出ることは避けられないと考えられた。また、GC-MS による分析もトリクロアミンの濃度決定は DPD 比色法で行うなど、現在のところトリクロアミン濃度の決定は DPD 比色法に頼っているのが現状である。今後、全窒素濃度を測定し、塩素換算ではなく窒素換算濃度でトリクロアミン濃度を決定することで誤差を低減できる予定である。このように、トリクロアミンの窒素ガスへの変換率は、予測値に対し測定値が上回る結果となったが、本研究では、少なくともトリクロアミンは窒素ガスへと分解されることが示された。

3. 活性炭のトリクロアミン除去に対する NOM の影響

3. 1. 各実験水のトリクロアミン生成量

図 16(a)に各実験水に塩化アンモニウム溶液を 0.3 mg-N/L となるように添加し、添加する次亜塩素酸濃度を变化させた場合の 24 時間後のトリクロアミン生成量を表す。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アミン濃度が高くなることがわかった。一方、NOM free 水は添加塩素濃度が $10 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ のときのトリクロア

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するという傾向が得られた。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、図 16(b) にこの時の遊離塩素濃度を示した。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。ここで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。

3. 2. 各実験水中の成分

前項の結果を受け、アンモニア性窒素と次亜塩素酸の添加濃度を決定して調製し、ろ過を行った後の実験原水の(a) 無機イオン組成、(b) 窒素成分濃度、(c) 溶存有機炭素濃度、(d) E260 を図 17 に示した。

図 17(a) では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が違う理由は不明だが、それら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。

図 17(b) で示される全窒素とアンモニア性

窒素、硝酸、亜硝酸濃度については、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。これより、NOM free 水に有機態窒素は含まれていないことが確認された。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った。このことは、白鳥湖水と SNOM 水には有機態窒素が含まれていることを示している。また、塩化アンモニウム溶液を添加する前の実験原水のイオン組成を測定したところ、アンモニア性窒素は検出されなかった。このことから、図 17(b) の測定で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。

図 17(c) に示すように、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。図 17(d) に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。ここで、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) 値を図 18 に示す。SUVA 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. 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

図 19 に NOM free 水、白鳥湖水、SNOM 水

中でトリクロラミンと活性炭を接触させたときの(a) トリクロラミン残存率、(b) 遊離塩素濃度、(c) pH、(d) 溶存有機炭素濃度、(e) E260 値、(f) 全窒素濃度の経時変化を示す。(a)のトリクロラミン残存率において、活性炭を添加しなかったコントロールでは、いずれの実験水でも 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に着目すると、自然由来有機物を含まない 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 を下回ったことから、トリクロラミンが活性炭により分解除去されていることが確認された。この結果は、自然由来有機物を含まない系で実験を行ったこれまでの研究結果 (Matsui *et al.*, 2008; Aki *et al.*, 2011) を支持するものであった。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。図 19(b)の遊離塩素濃度、(c)の 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ラ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 水の間でもトリクロラミンの分解速度に違いが見られ、白鳥湖水よりも SNOM 水のほうがトリクロラミンの分解が早い結果となった。前項に記したように、白鳥湖水と SNOM 水では自然由来有機物の組成が違うことから、自然由来有機物の中でもその種類によってトリクロラミンの

分解に与える影響が異なることが示唆された。しかし、図 19(d)、(e)、(f)に示したように、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ラ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。

参考文献

- Aki, T., Isaka, M., Matsushita, T. and Matsui, Y. (2011) Reductive decomposition of inorganic and organic chloramines with activated carbon, The 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition Abstract, 226.
- Bauer, R. C. and Snoeyink, V. L. (1973) Reactions of chloramines with active carbon, *Journal Water Pollution Control Federation*, **45**(11), 2290–2301.
- Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y. and Asami, M. (2010) Determination of trichloramine in drinking water using headspace gas chromatography/mass spectrometry, *Water Science and Technology: Water Supply*, **10**(1), 23–29.
- Krasner, S. W. and Barrett, S. E. (1984) Aroma and flavor characteristic of free chlorine and chloramines, Proceedings of AWWA WQTC, Denver.
- Lee, W., Westerhoff, P., Yang, X. and Shang, C. (2007) Comparison of colorimetric and membrane introduction mass spectrometry techniques for chloramines analysis, *Water Research*, **41**, 3097–3102.
- Matsui, Y., Murai, K., Sasaki, H., Ohno, K., and Matsushita, T. (2008) Submicron-sized

activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds, *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, **57**(8), 577–583.

Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C. and Knappe, D. R. U., (2002) Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects, *Carbon*, **40**(12), 2147–2156.

Siddiqui, M., Zhai, W., Amy, G. and Mysore, C. (1996) Bromate ion removal by activated carbon, *Water Research*, **30**(7), 1651–1660.

Snoeyink, V. L. and Suidan, M. T. (1975) Dechlorination by activated carbon and other reducing agents, In: Jhonson, J. D. *Disinfection: water and wastewater*, Ann Arbor, Ann Arbor Science, 339–358.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005) American Public Health Association/American Water Works Association, 4-67–4-68.

東京都水道局 http://www.waterworks.metro.tokyo.jp/water/w_info/s_keikaku-h22.pdf

柳橋泰生, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信哉, 宮本太一, 大河内由美子 (2009) 臭気強度 (TON) の測定における三点比較法の適用, *水道協会雑誌*, **78**(1), 2–12.

E. 結論

本研究により、以下の知見を得た。

1. 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。
2. GC-MS のカラム長、定量 m/z 、スプリット比などを変更することにより、GC-MS によるトリクロラミンの定量下限値を

従来の 15 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ から 1.8 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ にまで下げることができた。

3. 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。
4. 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。

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) 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, 2012/5/16-18.

H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

1. 特許取得

なし

2. 実用新案特許

なし

3. その他

なし

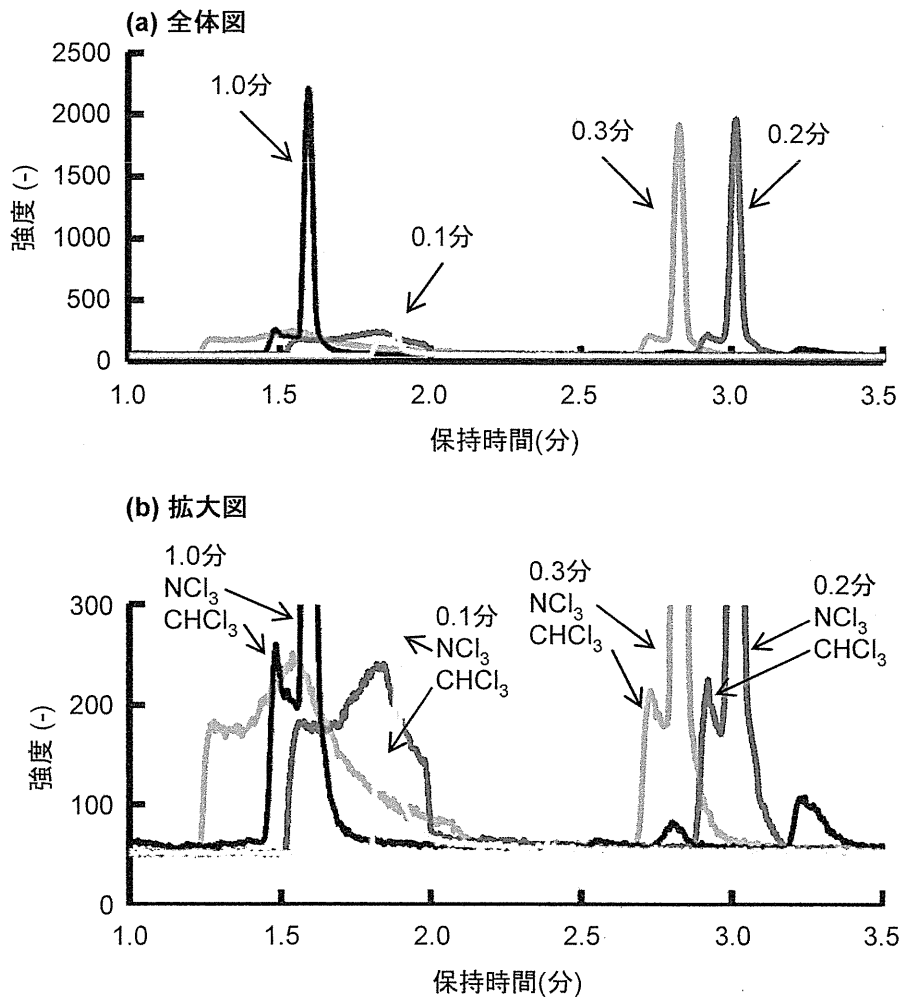


図1. パルスド時間を変化させた場合の水道水のクロマトグラム、 $m/z = 84$ 、
 (a) 全体図、(b) 拡大図 (NCl₃:トリクロラミン、CHCl₃:クロロホルム
 Pulsed split、パルス圧:27psi、スプリット比:2:1、流量:1 mL/min)

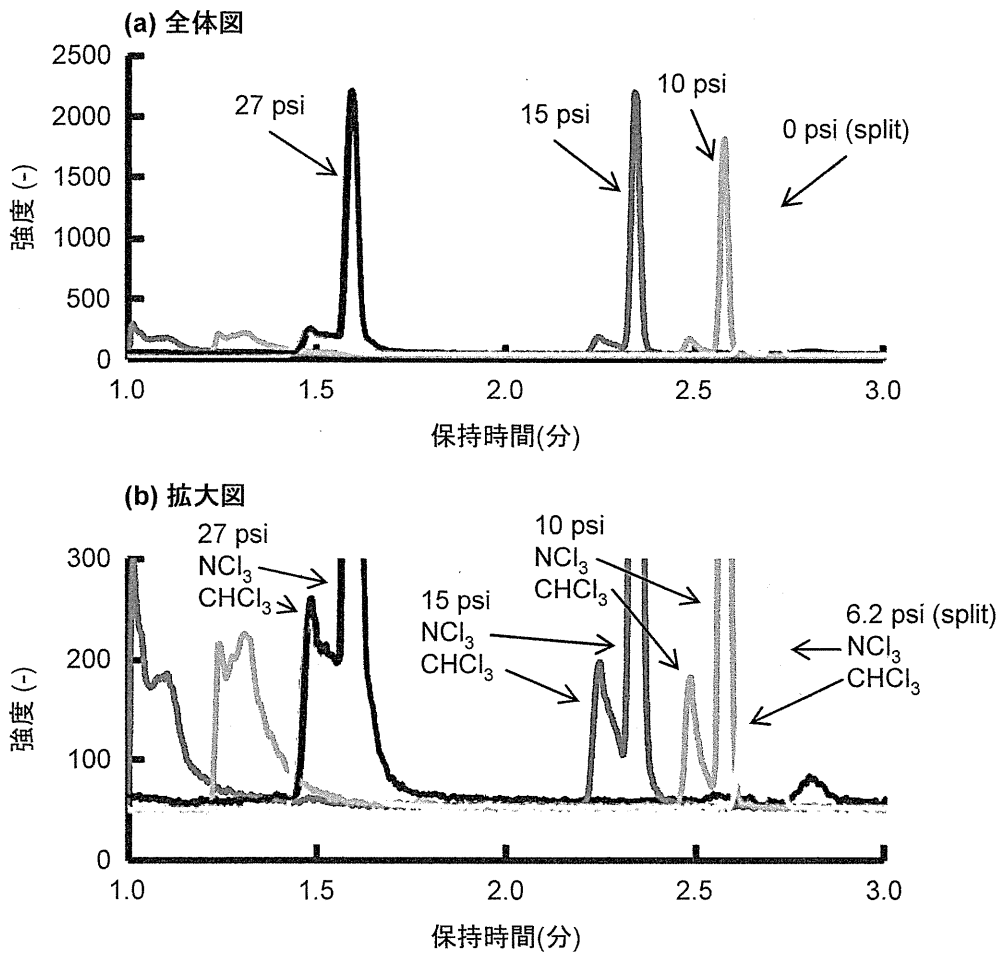


図2. パルス圧を変化させた場合の水道水のクロマトグラム、 $m/z = 84$. (a) 全体図、(b) 拡大図 (NCl₃:トリクロラミン、CHCl₃:クロロホルム、6.2 psi 以外はPulsed split、パルスド時間:1.0分、スプリット比:2 : 1、流量:1 mL/min)

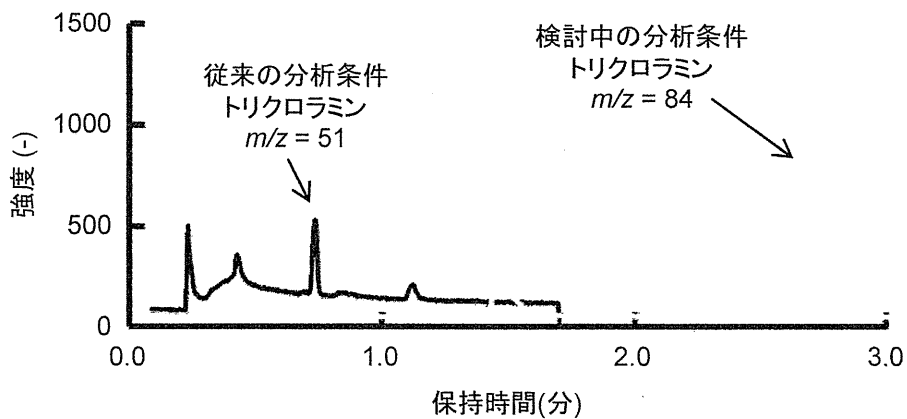


図3. 従来、検討中の分析条件での水道水のクロマトグラム (従来の条件:15 mカラム、Pulsed split、 $m/z = 51$ 検討中の条件:30 mカラム、Split、 $m/z = 84$)

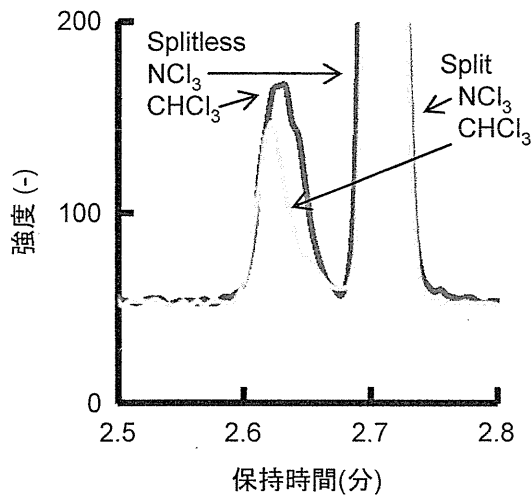


図4. Split, Splitlessモードで水道水を分析した際のクロマトグラム(a) 全景図、(b) 拡大図、 $m/z = 84$ (NCl_3 :トリクロロアミン、 CHCl_3 :クロロホルム Split、スプリット比:2 : 1、流量:1.0 mL/min、注入量:1500 μL Splitless、流量:1.0 mL/min、注入量:500 μL)

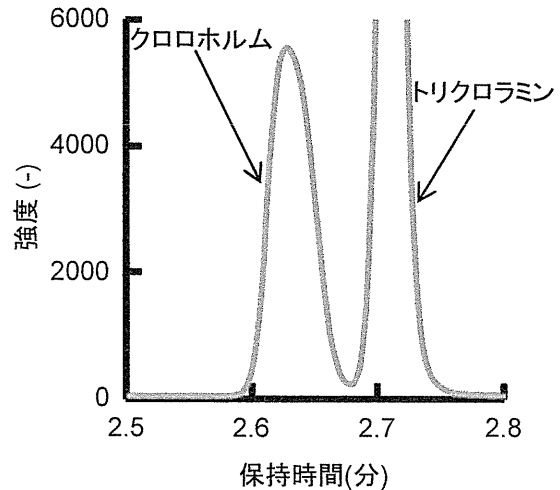


図5. Splitlessモードでトリクロロアミンとクロロホルムの混合試料を分析した際のクロマトグラム、 $m/z = 84$ (Splitless、流量:1.0 mL/min、注入量:500 μL 、トリクロロアミン濃度:180 $\mu\text{g}\text{-Cl}_2/\text{L}$ 、クロロホルム濃度:1500 $\mu\text{g}/\text{L}$)

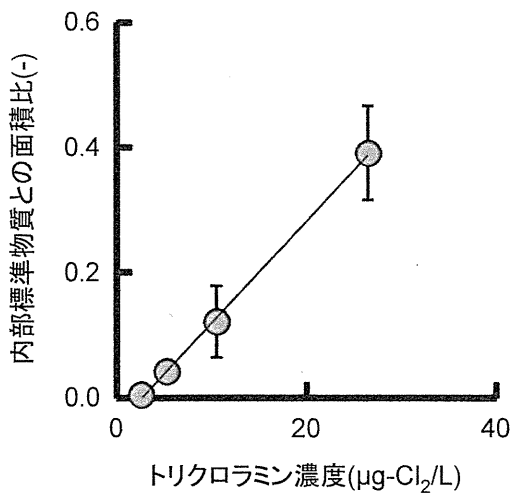


図6. Splitlessモードで作製したトリクロロアミン検量線、 $m/z = 84$ (流量:1.0 mL/min、注入量:500 μL)

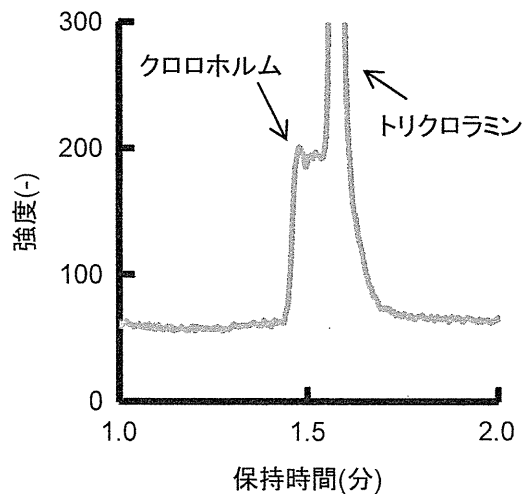


図7. Pulsed splitlessモードで水道水を分析した際のクロマトグラム、 $m/z = 84$ (パルス圧:27 psi、パルスド時間:1.0分、流量:1.0 mL/min)