

201237007B

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 22 年度～平成 24 年度 総合研究報告書

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22年度～平成24年度 総合研究報告書

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. 総合研究報告書

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. 研究成果の刊行に関する一覧表・・・・・・・・・・・・・・・・ 13

III. 研究成果の刊行物・別刷・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 15

I. 総合研究報告書

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 教授

研究要旨

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。

トリクロラミン生成には、アンモニアが主要な前駆体物質であるが、アミノ酸等のアンモニア態窒素の寄与も十分認められた。前駆物質の種類や濃度は原水によって大きく異なり、潜在的に存在するため、臭気原因物質の前駆体の削減が臭気発生の阻止に有効であった。

促進酸化処理（オゾン/真空紫外線処理）とイオン交換処理の組み合わせが、カルキ臭生成能の制御に対して、現行のオゾン/GAC処理よりも有効であった。また、カルキ臭生成能の低減化、TOCの低減化や塩素消費量削減、トリハロメタン等の消毒副生成物の低減を含め、臭気原因物質の削減に、陰イオン交換処理を行うことが効果的で有効な方法であることが明らかとなった。

アンモニア態窒素濃度が比較的高い場合は、一段階塩素処理に比べて、二段階塩素処理によりトリクロラミン生成能への抑制効果が認められた。また、2回目塩素添加の時間の差は、本研究ではあまり違いが認められなかった。アンモニウム水溶液とグリシン水溶液のいずれの場合も、天然有機物の共存または臭化物イオンの共存により、トリクロラミン生成能は抑制され、その影響の程度はアンモニウム水溶液の方が大きかった。

活性炭の添加により、トリクロラミンをほぼ完全に分解除去可能であることが分かった。この効果は、活性炭を微粉化した超微粉化粉末活性炭を用いることにより、消毒効果を軽減することなく、短時間で効果的に、トリクロラミンの選択的な分解除去が大幅に向上することが示された。活性炭によるトリクロラミンの除去は、窒素ガスへの還元的分解であることを実験的に証明した。分解速度は活性炭の種類により異なり、活性炭表面の塩基性官能基当量と分解速度定数の間に正の相関があることが分かった。また、低水温時（5 ° C）には、活性炭によるトリクロラミンの分解が抑制されることが、超微粉化粉末活性炭添加濃度を5mg/Lに増加することにより、水温5°Cにおいても水温20°Cと同程度に分解することができ、冬期や北部地域の低温下における臭気低減化に有用な処理法を示すことができた。分解効果は、共存する自然由来有機物（NOM）によりある程度抑制され、その程度はNOMの組成により異なることが分かったが、いずれのNOMでもトリクロラミンを分解除去できた。

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を開発・確立した。

分担研究者	所属機関	職名
越後 信哉	京都大学大学院 地球環境学堂	准教授
松下 拓	北海道大学大学院 環境創生工学部門	准教授
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	主任 研究官

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。

トリクロラミンはカルキ臭の原因物質の一つであり、アンモニアやアミノ酸をはじめとする一般的な含窒素有機化合物が前駆物質として推測されている。そこで、水道原水中の水質一般項目及びアミノ酸の実態とトリクロラミン生成能の関連性を調査し、従来の浄水処理工程における臭気の原因となる前駆体物質の挙動、カルキ臭制御プロセスとして二段階塩素処理、促進酸化処理とイオン交換処理及びこれらの組み合わせによる処理方法による臭気原因物質の前駆体の削減効率について評価し、適切かつ効率的なトリクロラミン生成の抑制対策を検討した。

カルキ臭の主要な原因物質と考えられている無機クロラミン類（特にトリクロラミン）に加え、カルキ臭に寄与が疑われつつある有機クロラミン類などのカルキ臭原因物質を対象とし、新しく開発を続けている

超微粉化粉末活性炭（Super-powdered activated carbon; S-PAC）を用いた還元的分解除去について、生物分解に頼らないカルキ臭の除去法として、活性炭処理を検討した。

水道水中の臭気物質や揮発性有機化合物 VOC は、室温で大気中に容易に揮散することから、分析操作に細心の注意と迅速性が必要とされ、分析方法とその測定結果に対して、精度管理及びバリデーションが重要である。このことから、水道水中の揮発性物質について、得られる分析値の同一性を確保するための手法を検討した。

これらの検討結果を基に、安全で安心できるおいしい水道水として安定供給を図る厚生労働行政における水道水水質の一層の向上に資することを目的とする。

B. 研究方法

1. カルキ臭原因物質の前駆体物質

カルキ臭原因物質の前駆体となる可能性のある遊離アミノ酸及び総アミノ酸濃度の実態を把握するため、全国規模の調査を行った。

2. 臭気原因物質の同定

トリクロラミン及び *N*-クロロアルドイミンは、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法によって測定した。

3. 三点比較法による臭気強度の測定

三点比較法による官能試験は、6 人のパネルにより試験した。測定データのうち各試料についての最高・最低値を除き、それぞれ残り 4 人分のデータの幾何平均を算出し、その試料の臭気強度とした。試料の希釈倍率は、2-200 倍の 8 段階とした。また、パネル及びオペレータは、触れる回数の多い無臭フラスコにパネルの手のにおいが付着するのを防止するため、試験中ポリエチレン手袋を着用した。

4. 二段階塩素処理の評価

対象水として、全国の浄水場の原水、トリクロラミン前駆物質として知られているアンモニア水溶液、グリシン水溶液を用いた。共存物質の影響を評価するときは、天然有機物(NOM)、臭化物イオンを添加した。トリクロラミン生成能は、pH 7、20°Cの条件下で、24時間後の遊離塩素濃度が 1.0 ± 0.2 mg-Cl₂/Lとなるように設定した。2段階塩素処理については、30分後の塩素濃度が①0.1 mg/Lになるような添加量の半分(以下「<BPJ」)、②0.1 mg/L(以下「BP+0.1」)、③0.5 mg/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。その後、1、4、8時間後に2回目塩素添加を行い、その24時間後の遊離塩素濃度が 1.0 ± 0.2 mg-Cl₂/Lとなるように設定した。原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。

5. 超微粉化活性炭によるクロラミン類の還元的分解

トリクロラミンを生成し、ここに通常粉末活性炭あるいは超微粉化粉末活性炭を添加することにより分解除去を試みた。活性炭は、市販の粉末活性炭(N-PAC、50%粒径15 μm程度)と、それを超微粉碎した超微粉化粉末活性炭(S-PAC、50%粒径0.7 μm程度)を用いた。トリクロラミンが生成しやすい条件下で、塩化アンモニウムに次亜塩素酸ナトリウムを反応させ、トリクロラミン水溶液を得た。ここに、上記の活性炭を添加しつつ攪拌し、経時的に試料を採取した。活性炭粉末を取り除くため、孔径0.2 μmのフィルタでろ過した後、クロラミン類と残留有機塩素濃度をDPD法あるいはヘッドスペース-GC/MS法により定量した。

6. 活性炭表面の官能基量の測定

(ボーエム滴定)

活性炭表面の酸性あるいは塩基性官能基の量を調べるため、活性炭と長時間接触さ

せた酸またはアルカリ溶液へのアルカリまたは酸溶液のpH 7.0での滴下量の差から、活性炭で消費された酸またはアルカリの量を求め、活性炭の酸性及び塩基性の官能基当量を調べた。

7. 臭気物質の網羅的迅速定量分析法の開発

試薬は、23種混合標準溶液中の揮発性化学物質を模擬臭気物質とした。内部標準物質にはフルオロベンゼン、*p*-ブロモフルオロベンゼン及び1、4-ジオキサン-*d*₈を使用した。

装置として、HS-GC/MSを使用した。

8. 特記事項

臭気強度の評価にあたっては、ヒトに化学物質を曝露する必要があるため、実験に先立って「京都大学大学院工学研究科ヒトを対象とする研究実施要項」に従い申請を行い、承認を得た。

C. 研究結果と考察

1. カルキ臭原因物質の前駆体物質

1. 1 カルキ臭原因物質前駆体であるアミノ酸

アミノ酸は含窒素化合物の一つであり、塩素消費量が多いことや、生物分解性が高いことから、残留塩素濃度の維持や微生物再増殖の抑制等の観点から注目されている。一方、アミノ酸は、トリクロラミン前駆物質の一つであると考えられるため、アミノ酸濃度について検討した。

全国規模の実態調査の結果、秋季では、遊離アミノ酸濃度は0.006~0.240 μMの範囲であり、平均濃度は0.106 μMであった。また、総アミノ酸濃度は1.17~13.55 μMの範囲であり、平均濃度は4.01 μMであった。冬季では、遊離アミノ酸濃度は0.004~0.188 μMの範囲であり、平均濃度は0.056 μMであった。また、総アミノ酸濃度は0.10~6.54 μMの範囲であり、平均濃度は1.36 μMであった。こ

これらのうち、主な遊離アミノ酸はグリシン、セリン、アラニンであった。総アミノ酸を構成する主な遊離アミノ酸としては、これらのアミノ酸に加えてアスパラギン酸、グルタミン酸が多く検出された。また、遊離アミノ酸濃度、総アミノ酸濃度、総アミノ酸中炭素が全有機炭素に占める割合、及び総アミノ酸中窒素が全有機窒素に占める割合が、国外に比べて高い傾向にあった。総アミノ酸中の窒素量に基づいた塩素消費量の推定値は高く、アミノ酸がジペプチド等の低分子で存在している場合は、塩素消費量の観点からアミノ酸の挙動について留意する必要があることが示された。

1. 2 トリクロロアミン生成能

塩素処理により生成するトリクロロアミンは、カルキ臭の主要な原因物質と考えられている。臭気発生抑制の制御を行うために、水道原水及び浄水工程におけるトリクロロアミン生成能の把握とその原因物質の同定は、重要な課題である。

遊離アミノ酸よりも高濃度で水道原水中に存在する結合アミノ酸のうち、ジペプチドからのトリクロロアミン生成量を評価した。遊離アミノ酸に比較して、ジペプチドからのトリクロロアミンの生成量は低かった。このことから、カルキ臭原因物質前駆体として遊離アミノ酸と結合アミノ酸を同列に扱うべきではないことが示された。ただし、ジペプチドの塩素処理に由来する臭気は、濃度が高くなるにつれて(1 μ M以上)強くなり、結合アミノ酸がジペプチドのように比較的小さな分子で存在している場合、カルキ臭生成に対する寄与が無視できないことに注意を払う必要があった。また、溶存する遊離アミノ酸やジペプチドは、オゾン処理により大幅に減少した。ロイシンについては、ジペプチドのオゾン処理により遊離アミノ酸がわずかながら生成した。このことを踏まえ、水道原水等の環境水のオゾン

処理実験を行い、結合アミノ酸は大きく減少し、遊離アミノ酸は増加することが認められた。つまり、オゾン処理等の酸化処理によりカルキ臭生成能が完全には消失しない一因は遊離アミノ酸の生成であると考えられた。

全国 15 水道原水中のトリクロロアミン生成能は、9 月の調査では 17~140 μ g-Cl₂/L(平均 61 μ g-Cl₂/L)、1 月の調査では 6~130 μ g-Cl₂/L(平均 72 μ g-Cl₂/L)であった。これらの結果から、トリクロロアミン前駆物質は、原水中に広く存在していること、原水によって大きく異なることが示された。主要な前駆物質としてアンモニア態窒素が推定されたことから、水道原水中のトリクロロアミン生成能とアンモニア態窒素濃度の関係について評価したところ、アンモニア態窒素濃度と正の相関があることがわかった。すなわち、アンモニア態窒素が、トリクロロアミン生成の前駆物質の一群であることが明らかとなった。一方、トリクロロアミン生成能と全有機炭素濃度、全有機窒素濃度、遊離アミノ酸濃度、全アミノ酸濃度との間には相関性は認められなかった。

2. 臭気原因物質の同定

異臭の多くの原因となるのはカルキ臭と呼ばれる臭気であり、そのカルキ臭の主要な原因物質と考えられているのはトリクロロアミンであるが、塩素処理により生じる微量の有機クロロアミン類等の寄与も疑われている。しかし、これらの微量の生成物に関する情報は少なく、実態の把握も十分ではなかった。

バリン、ロイシン、イソロイシンの塩素処理に由来する臭気原因物質の1つであり、臭気強度も比較的高いN-クロロアルドイミンをヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法により、実際の水道原水を塩素処理した水から検出した。塩素処理を行った水道原水及び水道水中のトリクロロアミンと

N-クロロアルドイミンの測定を行い、カルキ臭の臭気強度に対する寄与率の評価を行った結果、この調査では、臭気強度と全有機窒素との間には一定の相関があり、全有機窒素によりカルキ臭を評価できる可能性があること、また、塩素処理を行った水道原水におけるカルキ臭の臭気強度に対する寄与率は、トリクロラミンで約20%、N-クロロアセトアルドイミンで10~20%であった。一方、複数のカルキ臭原因物質の複合効果について検討した結果、今回の調査範囲では、相乗効果は確認されず、相加的あるいはやや相殺的な効果が認められた。

3. 浄水処理方法による臭気原因物質の削減

遊離残留塩素濃度を一定濃度以上に維持したままカルキ臭を制御するために、塩素消毒前にカルキ臭原因物質前駆体を除去できる浄水処理プロセスを検討した。

3. 1 促進酸化処理法の評価

紫外線の有効性、オゾン注入率の影響、後段のイオン交換処理への影響を評価し、カルキ臭の低減に最も有効と考えられる処理フロー及び条件の組み合わせについて検討するため、オゾン処理と O_3/VUV 処理の効果の比較、オゾン注入率による比較、また酸化処理後の陽イオン交換処理、さらに陰イオン交換処理後のカルキ臭生成能の比較を、連続系のパイロットプラントを用いて評価した。

促進酸化処理（オゾン/真空紫外線処理）とイオン交換処理の組み合わせによりカルキ臭制御の可能性について連続系において検討を行い、この組み合わせがカルキ臭生成能の制御に関して、現行のオゾン/GAC処理よりも有効であった。また、カルキ臭生成能の低減化、TOCの低減化や塩素消費量削減等を含めた水質制御による臭気原因物質の削減に、陰イオン交換処理を行うことが効果的で有効な方法であることが明らか

となった。あわせて、トリハロメタン等の消毒副生成物も、劇的に低減できることを確認した。

3. 2 二段階塩素処理の評価

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、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ため、トリクロラミン生成への抑制効果について検討した。

アンモニウム水溶液、原水にアンモニアを添加した場合、アンモニア態窒素濃度が比較的高い場合は、一段階塩素処理に比べて、二段階塩素処理によるトリクロラミン生成能への抑制効果が認められた。一方、アンモニア態窒素濃度が低い場合や、グリシン水溶液の場合はその抑制効果が認められなかった。また、2回目塩素添加の時間を1、4、8時間で比較したところ、本研究においてはあまり違いが認められなかった。

トリハロメタン生成については、一段階塩素処理と二段階塩素処理で違いがなかった（図1）。

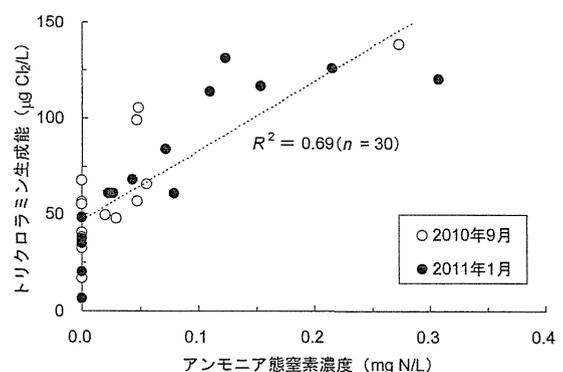


図1 水道原水中のアンモニア態窒素濃度とトリクロラミン生成能との関係

NOMが共存した場合、アンモニウム水溶液とグリシン水溶液のいずれの場合もトリ

クロラミン生成能は抑制され、アンモニウム水溶液の方がその影響の程度は大きかった。また、臭化物イオンが共存した場合も、いずれの対象水についてもトリクロラミン生成能は抑制された。

4. 超微粉化活性炭によるクロラミン類の還元的分解

トリクロラミンに加えて、カルキ臭の原因物質について、粉末活性炭をさらに細かく粉碎した超微粉化粉末活性炭を用いた還元的分解除去の検討を行った。特に、低温下のトリクロラミン分解の可能性について詳細な検討を行った。

同位体窒素により標識されたトリクロラミン($^{15}\text{NCl}_3$)をS-PACと接触させたところ、反応器の気相部分に $^{30}\text{N}_2$ ガスが生成された。すなわち、活性炭によるトリクロラミンの減少は、窒素への還元的分解反応が寄与していることが明らかとなった。しかしながら、 $^{30}\text{N}_2$ ガス生成量は、活性炭処理により減少したトリクロラミン量に比べて大きかったため、今後の更なる検討が必要であると考えられた。

トリクロラミンは、通常粉末活性炭の添加により、経時的に濃度が減少した。さらに、超微粉化粉末活性炭を用いることにより、分解速度が18~100倍と大幅に増加した。残留遊離塩素も、超微粉化粉末活性炭との接触により減少したが、その分解速度定数は、トリクロラミンの分解速度定数の1/140~1/60程度であり、消毒効果を軽減することなく、トリクロラミンの選択的な分解除去が可能であることが示された。

また、トリクロラミンの超微粉化粉末活性炭による分解は、水温が20℃から5℃に低下すると50%程度に抑制された。しかし、超微粉化粉末活性炭添加濃度を1mg/Lから5mg/Lに増加することにより、水温5℃においても水温20℃と同程度に分解することができた(図2)。

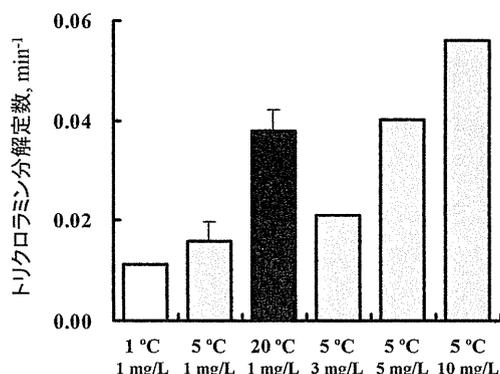


図2 微粉炭によるトリクロラミン分解に水温と添加量が与える影響

トリクロラミンの分解速度は、用いたいずれの活性炭でも確認できたが、超微粉化粉末活性炭の材質に依存した。粒径は0.7-0.9mmと同程度であるが、wood-basedの活性炭は、他の材質(coconut-based, coal-based)に比べて分解速度が大きい傾向がみられた。それぞれの粉末活性炭表面の塩基性/酸性官能基当量をBoehm滴定により定量した結果、トリクロラミン分解定数と塩基性官能基当量の間には正の相関が、酸性官能基当量との間には負の相関が観察された。すなわち、活性炭表面に存在する塩基性官能基当量が大きいくほど、トリクロラミンの分解速度が大きくなる傾向があることが分かった。実施にてトリクロラミンの除去に活性炭処理を用いる場合には、塩基性官能基当量の大きい活性炭を選ぶと効率が良くなると判断された。

一方、アミノ酸を塩素処理することによるカルキ臭の生成の確認と、そのカルキ臭の通常粉末活性炭/超微粉化粉末活性炭の添加による除去を試みた。アミノ酸としてフェニルアラニンを対象に検討した結果、塩素処理によりカルキ臭を発生し、生成したカルキ臭の原因物質として、フェニルアセトアルデヒドとフェニルアセトニトリル

を同定した。しかし、それぞれの濃度に由来する臭気を加えても(臭気強度 20 程度)、塩素処理後のフェニルアラニンのカルキ臭(臭気強度 150 程度)を説明することはできず、N-クロロフェニルアセトアルドイミンなどの微量生成物由来の臭気も寄与している可能性が示唆された。また、ここに通常粉末活性炭や超微粉化粉末活性炭を添加することにより、これらの物質濃度を大きく低減する、あるいはほとんど除去できることが分かった。

共存する自然由来有機物(NOM)のトリクロラミン分解に与える影響を調べたところ、共存 NOM のない系(buffered Milli-Q 水)と比べ、共存 NOM を含む湖沼水(苫小牧市白鳥湖)や、スワニー川フミンを添加した buffered Milli-Q 水では、トリクロラミンの分解速度が抑制された。

5. 臭気物質の網羅的迅速定量分析法の開発

水道水中の臭気物質や揮発性有機化合物は、室温で大気中に容易に揮散する物質が多いことから、分析操作に細心の注意と迅速性が必要とされるとともに、分析方法とその測定結果に対して、精度管理及びバリデーションが重要となってくる。水道水中の揮発性物質や浄水工程における臭気原因物質の挙動を評価する際に、測定機関ごとに得られる分析値の同一性を確保することが可能であり、迅速かつ網羅的な測定ができる上、計量学的に精確な自動定量分析できる多次元データベースを用いた方法(Multi Dimensional Property Database - quantitative GC/MS (MDPD-qGC/MS))の確立を行った。

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。分析条件

を構築し、使用標準物質の純度の確認した上で、ガスクロマトグラフによる分析を行った結果、分析機関で設置している装置の日差変動である検出感度のばらつきが大きい場合が多く、この問題を解決しなければ、精度の高い分析法の構築が困難であることが再確認された。しかし、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)を導入することにより、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と示された。さらに、MICO を用いてデータベースを構築することが、VOC のモニタリングおよび精確な定量分析に有用であり、かつ構築されたデータベースが信頼性の高い網羅的迅速定量分析法に適用可能であることが明らかとなった。本検討のために、装置を定め、揮発性有機物質(VOC)を標準物質として、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を行った。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として、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した。さらに、得られた検量線データを qGC/MS データベース構築に応用し、MICO を用いた多次元データベース(MDPD-MICO-qGC/MS)を構築した。

本研究で新しく構築したこの MDPD-MICO-qGC/MS の実用性を、VOC 23 種を測定対象物質として、3 機種 4 測定法において評価した結果、適用可能であることが検証できた。

D. 結論

トリクロラミン生成の前駆物質として、アンモニア態窒素が寄与していた。しかし、トリクロラミン前駆物質は、原水中に広く存在していること、全有機炭素濃度、全有

機窒素濃度、遊離アミノ酸濃度、全アミノ酸濃度との間には相関性は認められなかった。一方、臭気強度と全有機窒素との間には一定の相関があり、全有機窒素によりカルキ臭を評価できる可能性がある事例も認められた。これらの結果が示すように、トリクロロアミン生成の前駆物質の種類や濃度は原水によって大きく異なり、前駆体として水道原水に潜在的に存在することが明らかとなった。

全国の水道原水を対象に、トリクロロアミン生成能の範囲を明らかにし、その前駆物質が広く存在していることを示した。それらの結果から、トリクロロアミン生成能は原水中のアンモニア態窒素濃度と相関が高いことが認められた。

促進酸化処理（オゾン/真空紫外線処理）とイオン交換処理の組み合わせが、カルキ臭生成能の制御に関して、現行のオゾン/GAC処理よりも有効であった。また、カルキ臭生成能の低減化、TOCの低減化や塩素消費量削減、トリハロメタン等の消毒副生成物の低減を含め、臭気原因物質の削減に、陰イオン交換処理を行うことが効果的で有効な方法であることが明らかとなった。

フェニルアラニン塩素処理すると、カルキ臭気生成することを明らかとした。しかし、このカルキ臭には、微量生成物を含む複数の原因物質が寄与している可能性が示唆され、カルキ臭原因の複雑さが示された。通常粉末活性炭や超微粉化粉末活性炭により、これらの物質濃度を大きく低減することができるか、ほとんど除去できることが明らかとなった。

アンモニア態窒素濃度が比較的高い場合は効果が認められ、一段階塩素処理に比べて、二段階塩素処理によりトリクロロアミン生成能への抑制効果が認められた。また、2回目塩素添加の時間の差は、本研究ではあまり違いが認められなかった。トリハロメタン生成については、一段階塩素処理と二

酸濃度との間には相関性は認められなかった。段階塩素処理で違いがなかった。

NOM が共存した場合には、また、臭化物イオンが共存する場合には、アンモニウム水溶液とグリシン水溶液のいずれの場合もトリクロロアミン生成能は抑制され、アンモニウム水溶液の方がその影響の程度は大きかった。

トリクロロアミンは、通常粉末活性炭の添加により、低減化することが認められた。超微粉化粉末活性炭を用いることにより、残留遊離塩素の消毒効果を軽減することなく、短時間で効果的に、トリクロロアミンの選択的な分解除去が可能であることが示された。活性炭によるトリクロロアミンの除去は、吸着ではなく還元的分解であることが明らかとされた。活性炭の添加により、トリクロロアミンをほぼ完全に分解除去可能であり、その効果は活性炭を微粉化することにより大幅に向上することが分かった。また、トリクロロアミン分解速度は、活性炭表面の塩基性官能基当量と正の相関があることが分かった。超微粉化粉末活性炭添加濃度を5mg/Lに増加することにより、水温5℃においても水温20℃と同程度に分解することができ、冬期や北部地域の低温下における臭気低減化に有効な処理法を示すことができた。微生物分解によるトリクロロアミン前駆物質（すなわちアンモニア態窒素など）が期待できない冬季の低水温条件下でも、活性炭添加量を増やすことにより、トリクロロアミンを制御可能であることが示された。

これらの分解効果は、共存する自然由来有機物（NOM）によりある程度抑制され、その程度はNOMの組成により異なることが分かったが、いずれのNOMでもトリクロロアミンを分解除去できた。

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、この様にして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 SI にトレーサブルで、かつ、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を、開発・確立した。本方法は、臭気原因物質に対しても適用可能と考えられ、水質管理に有用な手法と期待される。

E. 健康危険情報

なし。

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 小坂浩司、鈴木恭子、伊藤貴史、越後信哉、浅見真理、秋葉道宏：アミノ酸の塩素処理によるトリクロロアミンの生成特性。環境工学研究論文集、47、93-98、2010.
- 2) 久本祐資、越後信哉、伊藤禎彦、大河内由美子、小坂浩司：溶存有機物を構成する窒素化合物のカルキ臭生成能、環境工学研究論文集、47、99-108、2010.
- 3) 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：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 (No. 7)、III_23-III_30、2011.
- 4) 佐藤尚行、越後信哉、伊藤禎彦、小坂浩司：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 (No. 7)、III_41-III_49、2011.
- 5) 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)、49、III_673- III_679、2012.
- 6) 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、秋葉道宏：塩素処理によるトリクロロア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)、68、III_641-650、2012.
- 7) 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、26 (No. 3)、65-68、2012. 2.

学会発表

- 1) Kosaka, K., Suzuki, K., Itoh, T., Echigo, S., Asami, M.: Trichloramine formation by chlorination of organic nitrogen compounds. Pacifichem. 2010.
- 2) 伊藤貴史、鈴木恭子、小坂浩司、浅見真理：アミノ酸の塩素処理によるトリクロロアミンの生成能評価、第 61 回全国水道研究発表会講演集、486-487、2010.
- 3) Echigo, S., Itoh, S., Phattarapattamawong, S: Evaluation and control of chlorinous odor after drinking water chlorination, PACIFICHEM 2010; 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, ENVR 150, 2010.
- 4) 久本祐資、越後信哉、伊藤禎彦：溶存有機物を構成する窒素化合物からのカルキ臭生成特性：オゾン処理の影響、オゾン協会第 19 回年次研究会講演会、2010.
- 5) Sugimoto, N., Tahara, M., Kubota, R., Shimizu, K., Hayakawa, K., Nishimura, T.: Development of a novel quantitative GC/MS using multi-dimensional property database. Pacifichem2010, 2010.
- 6) 杉本直樹、田原麻衣子、多田敦子、久保田領志、清水久美子、山崎壮、河村葉子、合田幸広、西村哲治：qNMR に基づく有機化合物の微量分析の検討、第 47 回全国衛生化学技術協議会年会、2010.
- 7) 中村玲奈、小坂浩司、浅見真理、秋葉道宏：浄水処理プロセスにおけるトリク

- ロラミン生成能の実態調査、第 62 回全国水道研究発表会講演集、614-615、2011.
- 8) 久本祐資、中村怜奈、小坂浩司、越後信哉、大河内由美子、浅見真理、伊藤禎彦：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、2011.
- 9) 中村怜奈、宮内裕紀、石原祥之、小坂浩司、久本祐資、越後信哉、浅見真理、秋葉道宏：全国の水道原水中のトリクロラミン生成能の実態調査、第 45 回日本水環境学会年会講演集、389、2011.
- 10) 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、226-227、2011.
- 11) 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：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、2011.
- 12) Aki, T., Isaka, M., Matsushita, T., Matsui, Y.: Reductive decomposition of inorganic and organic chloramines with activated carbon, Proceedings of the 4th IWA-ASPIRE Conference, Tokyo, 2011.
- 13) 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：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、2011.
- 14) 小橋川直哉、田中康夫、江島英文、小坂浩司、浅見真理、秋葉道宏：二段階塩素処理によるトリクロラミン生成の抑制効果、第 63 回全国水道研究発表会講演集、276-277、2012.
- 15) 小橋川直哉、小坂浩司、浅見真理、秋葉道宏：トリクロラミン生成能に及ぼ

す原水水質の影響、第 46 回日本水環境学会年会講演集、290、2012.

- 16) 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, p99-100, 2012.
- 17) 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.
- 18) 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、2012.

G. 知的所有権の取得状況

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

津久田昭彦、金見 拓

大阪市水道局

平林達也、田中航也

北海道大学大学院

松井佳彦、安藝朋子、井阪雅仁、

田澤しおり

京都大学大学院地球環境学堂

伊藤禎彦

国立保健医療科学院生活環境研究部水管理

研究分野

中村怜奈、小橋川直哉、福田圭佑、

浅見真理

日本水道協会

佐藤雄典、宇田川富雄

国立医薬品食品衛生研究所生活衛生科学部

杉本直樹、田原麻衣子

日本電子株式会社、西川計測株式会

Ⅱ. 研究成果の刊行に関する一覧表

研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
小坂浩司, 鈴木恭子, 伊藤貴史, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏	アミノ酸の塩素処理によるトリクロ ラミンの生成特性	環境工学 研究論文 集	47	93-98	2010
久本祐資, 越後信哉, 伊藤禎彦, 大河内由美子, 小坂浩 司	溶存有機物を構成する窒素化合物の カルキ臭生成能	環境工学 研究論文 集	47	99-108	2010
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	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	III_23 ~ III_30	2011
佐藤尚行, 越後信哉, 伊藤禎彦, 小坂浩司	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	III_41- III_43	2011
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)	49	III_673 - III_679	2012
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, 秋葉道宏	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)	68	II_641 - II_650	2012
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	26 (No. 3)	65-68	2012

Ⅲ. 研究成果の刊行物・別刷

(12) アミノ酸の塩素処理によるトリクロラミンの生成特性

小坂 浩司^{1*}・鈴木 恭子²・伊藤 貴史³・越後 信哉⁴
浅見 真理¹・秋葉 道宏¹

¹国立保健医療科学院水道工学部 (〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6)

²横浜市水道局 (〒231-0017 神奈川県横浜市中区港町1-1)

³釧路市上下水道部 (〒085-0057 北海道釧路市愛国西4-9-25)

⁴京都大学大学院地球環境学堂 (〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂C1)

* E-mail: kosaka@niph.go.jp

トリクロラミンは、カルキ臭の主要な原因物質の一つであり、アンモニアの塩素処理によって生成する。一方、トリクロラミンは、一部の含窒素有機化合物の塩素処理によっても生成することが知られている。20種のアミノ酸、3種のアミノ糖およびアンモニアについて、塩素処理によるトリクロラミン生成能について評価した。塩素処理24時間後のトリクロラミン濃度は、アミノ酸では41~130 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の範囲、アミノ糖では94~98 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の範囲、アンモニアでは160 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。アルコール性水酸基を有するアミノ酸であるスレオニン、セリンは、トリクロラミン生成能が高く、同様にアルコール性水酸基を有するアミノ糖はトリクロラミン生成能が比較的高かった。また、概して1級アミノ基の数はトリクロラミン生成能と関連があるが、必ずしもそれだけでは説明できない場合もあると考えられた。原水中のアミノ酸のトリクロラミン前駆物質としての寄与は、結合アミノ酸のトリクロラミンへの変換率が、構成するアミノ酸と同等程度の場合、アンモニアよりは小さいが、無視できないと推測された。

Key Words : trichloramine, chlorinous odor, chlorination, amino acid, amino sugar, formation potential

1. はじめに

近年、日本では、おいしい水づくりへの取り組みから、水道水中の異臭味についての関心が高まっている。異臭味原因物質としては、水道利用者が特に不満を感じる臭気として、かび臭と塩素処理によるカルキ臭がある。かび臭の場合、ジェオスミンおよび2-メチルイソボルネオールが水質基準項目に指定されている¹⁾。一方、カルキ臭の場合、規制対象とはなっていない。しかし、水道事業体によっては、おいしい水の観点から、独自に水道水質の目標項目を設定しており、カルキ臭が項目に含まれていたり、今後目標とすべき項目にされている場合がある²⁻⁴⁾。

トリクロラミンは、無機クロラミン類の一種であり、カルキ臭の主要な原因物質の一つであることが知られている^{5,6)}。無機クロラミン類のうち、ジクロラミンも臭

気原因物質であるが、トリクロラミンの方が揮散しやすく、臭気の閾値も小さいことが報告されている⁶⁾。上述した、水道事業体における独自の水質目標において、カルキ臭の指標として、トリクロラミンが用いられている場合もある^{2,3)}。

トリクロラミンは、アンモニアと遊離塩素との反応によって生成する⁷⁾。しかし、一部の含窒素有機化合物と遊離塩素との反応によっても生成する^{7,8)}。例えば、グリシン、システイン、アスパラギンといった数種のアミノ酸を塩素処理した結果、トリクロラミンが生成したことが報告されている^{7,8)}。したがって、カルキ臭の低減化の観点から、水道水中のトリクロラミンの由来やその制御を考える上で、トリクロラミンの前駆物質として、含窒素有機化合物の評価も重要であると考えられる。しかし、これまで、含窒素有機化合物の塩素処理によるトリクロラミンの生成に関する報告は極めて限定的であ

り、例えば、どのような物質がトリクロロアミンを生成しやすいのか、アンモニアと比べ、どの程度、トリクロロアミンの生成に違いがあるのか、について明らかとなっていない。

この理由として、測定方法の問題が挙げられる。トリクロロアミンを含む無機クロロアミン類の測定方法として、*N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン (DPD) と第一アンモニウム硫酸 (FAS) を用いた滴定法 (DPD/FAS 滴定法)⁹⁾、DPD を用いた吸光度法⁹⁾が知られている。しかし、これら DPD を用いる測定法では、一部の含窒素有機化合物の塩素処理副生成物である有機クロロアミンが存在する場合、有機クロロアミンを無機クロロアミン類として測定してしまう場合があるため、無機クロロアミン類の濃度を正確に測定できないことが知られている^{7,8)}。このため、含窒素有機化合物の塩素処理によるトリクロロアミンの生成について検討するには、質量分析法等、より精度の高い測定方法が必要となる。事実、上述した、数種のアミノ酸の塩素処理によるトリクロロアミンの生成についての結果は、膜導入質量分析法 (MIMS 法) によるものである^{7,8)}。しかし、MIMS 法は、その適用にあたり、専用の装置の作成が必要となる。このため、著者らは、汎用性が高く、精度も高いトリクロロアミンの測定方法として、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GCMS 法) による測定方法を開発し、実際の水道水中濃度の評価を行ってきた¹⁰⁾。

本研究では、代表的な含窒素有機化合物として20種のアミノ酸および3種のアミノ糖を採り上げ、HS-GCMS 法を用いて、塩素処理によるトリクロロアミンの生成能について評価した。このとき、化学構造の観点から対象物質によるトリクロロアミン生成能の差異について検討した。また、アンモニアについても同様に検討を行い、比較を行った。

2. 実験方法

(1) 試薬および保存溶液

20種のアミノ酸は和光純薬から、3種のアミノ糖はナカライテスクから購入した。アミノ酸は全てL体を、アミノ糖は全てD体を使用した。塩化アンモニウム、次亜塩素酸ナトリウム溶液は、Aldrichから購入した。各溶液の調製には、Gradient A10 (Millipore) で精製した超純水を使用した。

トリクロロアミン標準原液は、30°Cのウォーターバスにおいて、褐色の三角フラスコ中で、スターラー攪拌されたpH 6の5 mMりん酸緩衝液に、塩化アンモニウム水溶液と次亜塩素酸ナトリウム水溶液を1 : 3.15 mol/molとな

るように加え (最終容量 : 1 L)、30分間攪拌を行い、その後1時間程度静置させた後に実験に用いた。標準原液中のトリクロロアミン濃度はDPD/FAS滴定法で測定し、この濃度を標準原液中のトリクロロアミン濃度とした。トリクロロアミン標準原液は、実験日ごとに作成した。

各トリクロロアミン標準溶液は、複数の20 mL三角フラスコ内で、pH 6の5 mMりん酸緩衝液 (30°C) に、それぞれトリクロロアミン標準原液 (30°C) を異なる量加え、数秒攪拌することで調製した。各トリクロロアミン標準溶液中のトリクロロアミン濃度は、トリクロロアミン標準原液中のトリクロロアミン濃度に希釈倍率を乗じた値とした。

(2) トリクロロアミンの生成能評価

塩素処理によるトリクロロアミンの生成能の測定条件は、上水試験方法を参考にした¹¹⁾。すなわち、対象物質濃度 5 μM、pH 7.0 (1 mMりん酸緩衝液)、20°C、反応時間は24時間とし、24時間後の遊離塩素濃度が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ となるようにした。同様の手順でりん酸緩衝液について作成したものを、ブランクとした。24時間後の遊離塩素濃度は、DPD/FAS 滴定法で測定した⁹⁾。作成された試料水の一部は、アルミホイルされたガラス瓶に移し、30°Cに加熱した後に、トリクロロアミンの測定を行った。

(3) トリクロロアミンの測定方法¹⁰⁾

トリクロロアミン標準溶液 (あるいは試料水) をヘッドスペース用 20 mLバイアルに 10 mL分取し、内部標準としてヘキサフルオロベンゼン (Acros) 水溶液を添加した。内部標準は、塩素が存在する状態に添加するため、塩素との反応性が低い物質でなくてはならない。このため、構造から判断して、塩素との反応性が低いと考えられるヘキサフルオロベンゼンを内部標準に用いた。内部標準添加後、バイアルを約 5 秒激しく振り混ぜた後、35°Cに保持された加熱器に 3 分間静置し、ガスタイトシリンジを用いて気体を 1.5 mL 採取し、GCMS (6890N/5975C, Agilent Technologies) にマニュアル注入した。カラムは、HP-1MS (15 m×0.25 mm, 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 1.0 mL/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。トリクロロアミンの場合、定量イオンとして *m/z* 51 を、確認イオンとして *m/z* 119, 121, 123 を選定し、内部標準の場合、定量イオンとして *m/z* 186 を、確認イオンとして *m/z* 117 を選定した。トリクロロアミンの定量下限値は 15 μg-Cl₂/L であった。