

LC-MS/MS法による水道水中の2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンの測定法検討と実態調査

中井 喬彦^{1, 2), 1)} 小坂 浩司¹⁾
浅見 真理¹⁾ 秋葉 道宏³⁾

Analysis and Occurrence of 2,6-Dichloro-1,4-benzoquinone in Drinking Water by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

Takahiko NAKAI^{1, 2), 1)}, Koji KOSAKA¹⁾, Mari ASAMI¹⁾ and Michihiro AKIBA³⁾

¹⁾ Area on Water Management, Department of Environmental Health, National Institute of Public Health, 2-3-6 Minami, Wako, Saitama 351-0197, Japan

²⁾ Planning Division, Department of Facilities, Yokohama Waterworks Bureau, 23 Yamasita-cho, Naka-ku, Yokohama 231-0023, Japan

³⁾ National Institute of Public Health, 2-3-6 Minami, Wako, Saitama 351-0197, Japan

Abstract

Halobenzoquinones (HBQs) are one of the groups of disinfection byproducts newly detected in drinking water. In this study, a method of analyzing 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone (DCBQ), the most ubiquitous HBQ, by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry was investigated. DCBQ standard addition was found to be appropriate when it was applied before the evaporation of the solid-phase extraction solution. The limit of quantitation in this method was $8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. The occurrence of DCBQ in drinking water from 12 water purification plants throughout Japan was investigated in the summer and winter of FY 2013. DCBQ was detected in 21 out of 24 samples and its concentration was in the range of $8\text{-}51 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. DCBQ was found in drinking water of all but one of the water purification plants. Thus, it was shown that DCBQ was widely present in drinking water in Japan. From Spearman's rank-order correlation coefficient, a significant relationship between DCBQ concentration and chloroform concentration in drinking water was observed.

Keywords: Disinfection byproduct; 2,6-Dichloro-1,4-benzoquinone; Chloroform; Liquid chromatography-tandem mass spectrometry; Chlorination

1. はじめに

日本の水道では水系感染症の原因となる病原微生物の感染リスクを低減するために、塩素消毒が行われている¹⁾。しかし、塩素消毒の結果、発がん性や生殖・発生毒性などを有する消毒副生成物が生成されることが課題となっており、現在、トリハロメタン (THMs) やハロ酢酸 (HAAs) など一部の消毒副生成物が水質基準項目や水質管理目標設定項目、要検討項目に指定されている²⁾。

これまでの消毒副生成物に関する研究から、塩素処理による消毒副生成物として600～700種類の物質が同定されている^{2, 3)}。しかし、全ての消毒副生成物が明らかになっているわけではなく、全有機ハロゲン (TOX) で評価した場合、説明できるのはその約50%であったことが報告されている^{2, 3)}。しかも、副生成物の中には、アルデヒド類のように、TOXに含まれない非ハロゲン

物質も存在している⁴⁾。このため、新規の消毒副生成物の探索も進められている⁴⁾。また、消毒副生成物となりうる物質について定量的構造毒性相関 (QSTR) を行った研究から、THMsなど既に規制されている消毒副生成物よりも最小毒性量 (LOAEL) が小さいと予測されている物質として、ハロベンゾキノロン類 (HBQs)、ハロシクロペンタン酸、ハロニトリル類・ハロアミド類、有機-N-ハロアミン類、高分子ニトロソアミン類の5つのグループが挙げられている⁵⁾。この中には、水道水中の実態が不明の物質、報告が限定的である物質も含まれる。

HBQsについては、慢性毒性に関する知見は少ないが⁶⁾、HBQsと構造的に類似したベンゾキノロンやヒドロキノンでは、サルモネラによる変異原性試験では陰性であるものの、ヒドロキシルラジカルを生成し、DNAを損傷する能力があることが知られている⁷⁾。HBQsはラットの幹細胞やPC12細胞で行われた*in vitro* QSTRの研究から、細胞内で活性酸素種 (ROS) を生成し、細胞毒性を示すこと

1) 国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究領域 〒351-0197 埼玉県和光市南 2-3-6

2) 横浜市水道局施設部計画課 〒231-0023 横浜市中区山下町 23 番地

3) 国立保健医療科学院 〒351-0197 埼玉県和光市南 2-3-6

1) 連絡先: ta00-nakai@city.yokohama.jp

が報告されている⁸⁾。また、T24細胞を用いた実験から、HBQsにより生成されたROSが細胞内のDNAやタンパク質を酸化的に損傷することが報告されている⁹⁾。

HBQsの水道水中の実態を把握するために、 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ レベルで高感度な測定を行うことが可能な固相抽出とLC-MS/MS法を組み合わせた測定方法が開発されている¹⁰⁻¹²⁾。この方法を用いて、米国・カナダの塩素処理を行っている4浄水場とクロラミン処理を行っている5浄水場の合計9浄水場の浄水の16試料を対象として行われた実態調査¹³⁾では、8種類のHBQsを測定し、2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン (DCBQ)、2,6-ジプロモ-1,4-ベンゾキノン (DBBQ)、2,6-ジクロロ-3-メチル-1,4-ベンゾキノン (DCMBQ)、2,3,6-トリクロロ-1,4-ベンゾキノン (TCBQ)の4種類のHBQsが検出されている。DCBQは16試料中全ての試料から、DBBQは16試料中11試料から、DCMBQは16試料中6試料から、TCBQが16試料中3試料から検出された。また、濃度範囲はDCBQが $4.5\sim 274.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、DBBQが $<0.5\sim 37.9\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、DCMBQが $<0.9\sim 6.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、TCBQが $<1.5\sim 9.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ であった。このように海外では水道水におけるHBQsの実態が報告されているが、日本の水道ではHBQsに関する検討が行われていない。

そこで、本研究では、HBQsの中でも、これまでの調査の中で最も検出頻度と濃度が高かったDCBQに着目して、報告されている固相抽出とLC-MS/MSを組み合わせたDCBQの測定方法¹⁰⁻¹²⁾について検討を行った。具体的には、DCBQの回収率と測定精度の向上を図るため、濃縮倍率と標準添加手順、残留塩素の除去方法について検討した。その方法を用いて全国12箇所の浄水場系統の水道水中の実態調査を行った。同時に、既に水質基準で規制されている消毒副生成物のTHMsのうち、DCBQと同様に塩素原子以外のハロゲンが付加されていないクロロホルムについて、DCBQとの関連性を検討した。

2. 方法

2.1 試薬および保存溶液

本研究ではGradient A10[®] (Millipore)で製造した超純水を精製水として使用した。チオ硫酸ナトリウム (試薬特級)、グリシン (試薬特級) およびアスコルビン酸ナトリウム (試薬特級) は和光純薬工業から、塩化アンモニウム (試薬特級) は関東化学から、トリメチルアミンは東京化成工業から購入した。ギ酸 (試薬特級およびLC-MS用) は和光純薬工業から購入した。

DCBQ (Fig. 1) は東京化成工業から購入し、0.25% (v/v) ギ酸添加メタノールを用いて調製し、5日ごとに作り直した。

DCBQはpH 7.0以上の中性および塩基性条件では、加水分解が促進されて水酸基が付加した5-ヒドロキシ-2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンに変化する¹³⁾。事実、DCBQはpH 7.0前後の水道水中で時間の経過と共に加水分解したことが報告されている^{14, 15)}。一方で、pH 4.5未満の酸性条件ではDCBQは安定した状態を保つことが報告されている¹¹⁾。また、酸性条件下で、どの程度安定であるかについての詳細な検討は報告されていないが、ギ酸を0.25% (v/v) となるように添加した

場合、DCBQ濃度は10日間変化しなかったと報告されている¹¹⁾。このため、Zhaoらの測定方法¹⁰⁾では、試料や溶離液等にギ酸を0.25% (v/v) となるように添加し、pH 2~3に調整しており、本研究でもこれを参考にした。なお、5日の間で、0.25% (v/v) ギ酸添加メタノール中のDCBQ濃度が変わらなかったことは確認した。

2.2 試料採取

平成25年9月~10月(夏季)と平成26年2月(冬季)に、全国12箇所の浄水場(A~L)で原水およびその浄水場の系統の水道水を採取した。10箇所の浄水場(A~H, J, K)では凝集沈殿-急速砂ろ過処理が行われており、その他の2箇所の浄水場(I, L)では凝集沈殿-急速砂ろ過処理に加えてオゾン/活性炭処理が適用されている。L浄水場の水道水には海水淡水化処理など他の浄水処理方式の水が混合されている。水道水は給水区域内の給水栓から採取したが、DおよびL浄水場については、他の水道事業者との受け渡し地点で採取した。

原水は褐色ガラス瓶に採取し、満水にして密栓した。原水の試料はガラス繊維ろ紙(GF/F; Whatman)でろ過した後に使用した。水道水はDCBQ測定用とTHMs測定用に分けて採取した。DCBQ測定用の場合、褐色ガラス瓶に採取し、採取後直ちに $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ となるようにグリシンを添加し、続いて0.25% (v/v) となるようにギ酸を添加し、満水にして密栓した。THMs測定用の場合、褐色ガラス製容器に採取し、採取後直ちに、アスコルビン酸ナトリウムとHClを添加し、満水にして密栓した。採取後は冷蔵し、DCBQは採取後6日までに測定した。これは、前述したように、ギ酸0.25% (v/v) 溶液中のDCBQの安定性を考慮したためである。夏季のD, E, H, I, K, L浄水場の試料および冬季の全ての試料は、異なる日に繰り返し測定し($n=2$)、平均値を採用した。この繰り返し測定の再現性には、DCBQの安定性の影響も含まれている。なお、本研究では、幾つかの試験で繰り返し測定を行っているが、特に断りのない限りは、併行試験を意味している。THMsは研究室に到着後、直ちに測定した(夏季のA, D, H浄水場の試料および冬季のA, D, E, G, I, J, K浄水場の試料は繰り返し測定し($n=2$)、平均値を採用)。添加回収試験に用いた水道水は国立保健医療科学院の試験室の給水栓から採取した。

2.3 窒素吹き付けによる濃縮時回収率変動の検討

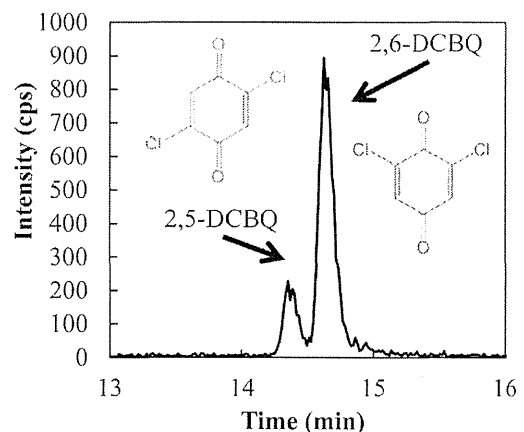


Fig. 1 MRM chromatogram of 2,6-DCBQ and 2,5-DCBQ in purified water (MRM: Multiple Reaction Monitoring).

当初は, Zhao らの測定方法¹⁰⁾に従って固相抽出を行った後に, LC-MS/MS 法によって DCBQ の測定を試みた。この方法の濃縮倍率は 1000 倍であり, 濃縮, 溶出, 窒素吹き付けによる濃縮した後に標準添加法によって定量を行っている。この測定方法で行った添加回収試験では 80% 以上の回収率であったことが報告されている¹⁰⁾。しかし, この測定方法を用いて検討する中で, 窒素吹き付けによる濃縮時に回収率が減少する傾向が見られたことから, 以下の手順で窒素吹き付けによる濃縮時の回収率の変化を調べた。

0.25% (v/v) ギ酸に 50 ng·L⁻¹ となるように DCBQ を添加した DCBQ 溶液を, 後述する 2.5 の方法で試料を濃縮し, 0.25% (v/v) ギ酸添加メタノールで溶出し, 10 mL とした試料を準備した。

この溶液を窒素吹き付けにより, 濃縮前と 5, 2, 1, 0.1 mL に濃縮した段階で, それぞれ 0.1 mL ずつ採取し, 0.25% (v/v) ギ酸溶液 0.1 mL を加えて, DCBQ の測定を行った。この検討は, 繰り返し行った ($n=2$)。回収率 (%) は, 各濃縮時に想定される DCBQ 濃度の計算値に対する測定値の割合とした。

2.4 遊離残留塩素除去剤の検討

Zhao らの測定方法¹⁰⁾では, 試料採取時にギ酸を添加しているが, 遊離残留塩素はギ酸の還元力によって除去されるとして, それ以外の遊離残留塩素除去剤は添加していない。しかし, 本研究で行った予備試験において, ギ酸を添加した水道水の遊離残留塩素濃度を調べたところ, 添加 4 時間経過後でも遊離残留塩素が検出された。また, 消毒副生成物の測定を行う場合, 通常は遊離残留塩素の除去を行っている。そこで, 遊離残留塩素除去剤の影響について検討した。遊離残留塩素の除去に通常よく用いられるチオ硫酸ナトリウムとアスコルビン酸ナトリウムに加えて, 塩化アンモニウム, グリシン, トリメチルアミン¹⁶⁾の 5 種類の物質を選び, 以下の手順で検討した。

水道水に各物質を 10 mg·L⁻¹ を添加し, 続いてギ酸を 0.25% (v/v) となるように添加した。その溶液に DCBQ を 5 μg·L⁻¹ となるように添加し, 30 sec 撹拌した後, DCBQ を LC-MS/MS で直接測定した。DCBQ の添加濃度に対する測定値の割合を回収率 (%) とした。

次に, 固相抽出等の前処理を含めた添加回収試験での遊離残留塩素除去剤の影響について検討した。ここでは, アスコルビン酸ナトリウムとグリシンを取り上げ, 前処理なしの場合と同様に準備した試料について, 2.5 の方法で DCBQ の測定を行った。ただし, DCBQ 添加濃度を 50 ng·L⁻¹ とした。この検討は, 異なる日に繰り返し行った ($n=2$)。DCBQ の添加濃度に対する測定値の割合を回収率 (%) とした。

2.5 DCBQ の測定方法

Zhao らの測定方法¹⁰⁾を参考にしながら, 前項までの結果を踏まえて, 以下の手順で行った。0.25% (v/v) となるようにギ酸を添加した試料 300 mL を, Sep-Pak コンセントレーター (Waters) を用いて, Oasis HLB カートリッジ (充填剤 500 mg; Waters) に 2 mL·min⁻¹ で通水して濃縮した。カートリッジはあらかじめ 0.25% (v/v) ギ酸添加メタノール 10 mL および 0.25% (v/v) ギ酸 20 mL でコンディショニングしたものを使用した。続い

て, 0.25% (v/v) ギ酸水溶液 50 mL, 0.25% (v/v) ギ酸水溶液とメタノールの混合物 (50 : 50 (v/v)) 10 mL でカートリッジを洗浄した後, 窒素ガスの吹き付けにより 5 min 乾燥した。乾燥後, 10 mL の 0.25% (v/v) ギ酸添加メタノールで溶出した。溶出液を 0.25% (v/v) ギ酸添加メタノールで 10 mL にメスアップし, 混合した。溶出液を 3 mL ずつ 3 つに分け, そのうち 1 つは DCBQ を添加せず, 残りの 2 つには最終濃度が各々 2.5 および 5 μg·L⁻¹ となるように DCBQ を添加した。この溶液をそれぞれ 40℃ の加温下で窒素ガスの吹き付けにより 0.5 mL まで濃縮した。この溶液に 0.25% (v/v) ギ酸溶液を加えて 1 mL とした後に試料を LC-MS/MS を用いて測定した。DCBQ を添加していない試料と DCBQ を添加した 2 試料の合計 3 試料を用いた標準添加法により定量した。LC-MS/MS の測定条件を Table 1 に示す。溶離液は, (A) 0.25% (v/v) ギ酸水溶液, (B) 0.25% (v/v) ギ酸添加メタノールを用いた。移動相のグラディエントの条件は Zhao らの方法¹⁰⁾を参考にして, DCBQ の構造異性体である 2,5-ジクロロ-1,4-ベンゾキノ (2,5-DCBQ) と DCBQ が良好に分離するように設定した。Fig.1 に, 0.25% (v/v) ギ酸水溶液で 5 μg·L⁻¹ に調製した DCBQ と 2,5-DCBQ の多重反応モニタリング (Multiple Reaction Monitoring : MRM) クロマトグラムを

Table 1 LC-MS/MS conditions for DCBQ analysis.

Equipment	1200 series LC system (Agilent) QTRAP 3200(AB Sciex)
Column	ACQUITY UPLC BEH C18 Column, 1.7 μm, 2.1 mm × 150 mm (Waters)
Temperature	Ambient temperature (22°C)
Injection volume	30 μL
Mobile phase	(A) 0.25 % Formic acid (B) Methanol with 0.25 % formic acid
Gradient of mobile phase (B)	0 ~ 1 min : 20%
	1 ~ 9 min : 20 → 60%
	9 ~ 17 min : 60 → 80%
	17 ~ 17.5 min : 80 → 90%
	17.5 ~ 24.5 min : 90%
	24.5 ~ 25 min : 90 → 20%
	25 ~ 35 min : 20%
Flow rate	150 μL·min ⁻¹
Ion source	ESI negative
Ion source voltage	-4500 V
Source temperature	300 °C
Gas I	55 psi
Gas II	50 psi
Curtain gas	30 psi
Analysis mode	Multiple Reaction Monitoring (MRM)
	Quantification : 176.8/112.8
	Confirmation : 176.8/140.9

示す。MS/MSにおけるネガティブモードでは、 $[M - H]^-$ をプレカーサーイオンに設定する 경우가多いが、HBQsの場合、 $[M + H]^+$ が最も安定で感度が高かったことが報告されている⁷⁾。本研究でも同様の傾向が見られたことから、 $[M + H]^+$ をプレカーサーイオンに設定し(176.8)、 $[M + H - HCl - CO]^+$ と $[M + H - HCl]^+$ をそれぞれ定量用(112.8)と確認用(140.9)のプロダクトイオンに設定した。

2.6 添加回収試験による回収率・定量下限値の確認

精製水、グリシンを $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ となるように添加した水道水、D浄水場の原水(平成25年9月採取)にギ酸とDCBQを添加後(各最終濃度:0.25% (v/v), $8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 2.5に示す方法で測定し、5回繰り返して添加回収試験を行った。原水はガラス繊維ろ紙(GF/F; Whatman)でろ過した後に試験に用いた。回収率はDCBQの添加濃度に対する測定値の割合とした。

2.7 その他の項目の測定方法

THMs濃度の測定は上水試験方法¹⁷⁾を参考にして、Agilent 5973 (Agilent)を用いて、ヘッドスペース・GC-MS法により測定した。遊離残留塩素濃度は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¹⁸⁾により測定した。TOCの測定はTOC-V CPH(島津製作所)を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 測定方法の検討

3.1.1 濃縮倍率と標準添加手順

Fig. 2に窒素吹き付けによる濃縮の各段階(濃縮量:0, 5, 8, 9, 9.5, 9.9 mL)におけるDCBQの回収率の結果を示す。濃縮量0 mLとは窒素吹き付けによる濃縮開始前を意味し、この時の回収率は固相カートリッジによる濃縮から溶出までの回収率を示している。DCBQの回収率は、濃縮量0 mLでは70%以上を示していたが、濃縮量の増加つまり濃縮倍率の増加に伴ってDCBQの回収率は徐々に低下し、0.5 mLまで濃縮した時(濃縮量:9.5 mL)には回収率は58%まで減少した。0.1 mLまで濃縮した時(濃縮量:9.9 mL)では回収率は大きく減少し、40%となり、濃縮倍率の増加に伴ってDCBQの回収率が低下することが明らかとなった。この原因として、DCBQは不安定な物質であることから、濃縮によって溶液中の共存物質濃度も高くなり、それとの反応による分解の可能性も考えられた。そこで、Zhaoらの測定方法¹⁰⁾では濃縮倍率を1000倍としているが、濃縮倍率が高くなりすぎないように濃縮倍率を300倍に下げることとした。また、ZhaoらはDCBQの標準添加を窒素吹き付けによる濃縮後に行っていたが、本研究では窒素吹き付けによる濃縮前に行うこととした(2.5参照)。なお、濃縮量0 mLでの回収率は、後述する $8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ のDCBQ添加での回収率と比べ、若干低い値となっていた。検討条件の違いとして、DCBQ添加濃度が、Fig. 2の方が $50 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ と高かったこと、すなわち、DCBQ添加濃度の違いが挙げられた。しかし、 $50 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ の添加濃度でも、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインで示された真度(70~120%)¹⁹⁾は満たしていたため、本研究では、この点について、さらなる検討は行わなかった。なお、本研究全体を通じて、DCBQ添加濃度あるいは実態調査

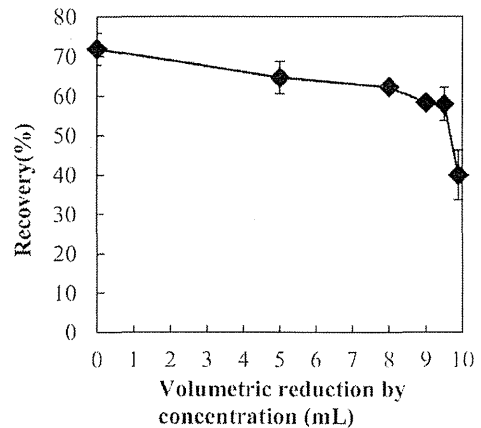


Fig. 2 Change in DCBQ recovery during concentration (n=2).

でのDCBQ濃度は、最大で $50 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度であった。

3.1.2 遊離残留塩素除去剤

5種類の遊離残留塩素除去剤を用いて水道水中の残留塩素を除去した後に、DCBQを添加して回収率を求めた結果をFig. 3に示す。なお、各遊離残留塩素除去剤の添加によって遊離残留塩素が消失したことを確認した。

遊離残留塩素除去剤としてチオ硫酸ナトリウムを添加した場合、回収率が37%と低かったのに対して、アスコルビン酸ナトリウムなどのそれ以外の4物質を添加した場合の回収率は、92~97%と高い値を示した。この結果から、5物質のうち、チオ硫酸ナトリウム以外の4物質は遊離残留塩素除去剤として使用できると推測された。

Fig. 3の結果は、固相抽出を必要としないDCBQ濃度での検討であったため、添加するDCBQ濃度を下げ、固相抽出も含めた一連の測定手順における遊離残留塩素除去剤の影響について検討した。チオ硫酸ナトリウム以外の4物質のうち、水質試験における遊離残留塩素除去剤としてよく用いられているアスコルビン酸ナトリウムとグリシンを選定した。水道水を対象とした添加回収試験の結果、アスコルビン酸ナトリウムおよびグリシンを添加した水道水におけるDCBQの回収率は、それぞれ95%および85%であり、いずれも80%以上の高い回収率が得られることが確認された。アスコルビン酸ナトリウムを添加した方がやや高い回収率を示したが、t検定では、両者の回収率に有意な差は認められなかった($p = 0.143$)。測定に影響を与えるチオ硫酸ナトリウムは還元性を有する。アスコルビン酸ナトリウムは同様に還元性を有することから、本研究では、遊離残留塩素除去剤として、グリシンを使用することとした。

3.1.3 確立した測定法によるDCBQの回収率

上記の検討結果を踏まえて改良した測定法を用いて、精製水、水道水および原水中のDCBQの回収率を検討した。水質基準項目について、告示法では、基準値の1/10以下が測定できることが求められる。未規制物質であるDCBQについては、そのような値はないため、QSTRから推定されているDCBQの推定LOAEL $0.049 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ ²¹⁾を用いて、日本の水道水質基準項目の評価値の算出方法^{20, 21)}を参考にして、耐容一日摂取量(TDI)からDCBQの推定評価値を計算した。計算式を以下に示す。不確か係数として1000(個体差および種間差として各々10, LOAELの使用のため10)、平均体

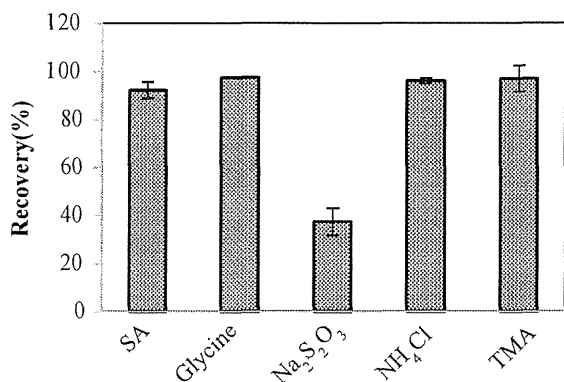


Fig. 3 Effect of quenching reagent for residual chlorine on recovery of DCBQ in tap water (n=2) (SA: sodium ascorbate, Na₂S₂O₃: sodiumthiosulfate, NH₄Cl: ammonium chloride, TMA: trimethylamine).

Table 2 Recovery and RSD of DCBQ.

	Recovery (%)	RSD (%)
Purified water	91	5.0
Tap water	84	8.2
Raw water	86	7.4

(n=5)

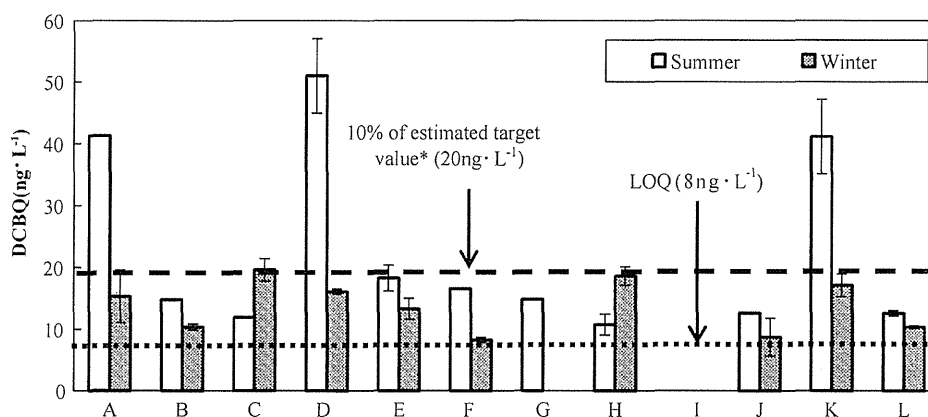


Fig. 4 Concentration of DCBQ in drinking water at 12 WTPs in summer and winter season (D, E, H, I, K, L in summer and all samples in winter: n=2, others: n=1).

* LOAEL used for calculation of target value was estimated from QSTR.

重を 50 kg とした。また、推定 LOAEL 値を用いていることから、推定評価値は有効数字 1 桁とした。

$$TDI [ng \cdot (kg \cdot d)^{-1}] = 49 [LOAEL: \mu g \cdot (kg \cdot d)^{-1}] / 1000 [不確実係数] = 49$$

$$\text{推定評価値} [ng \cdot L^{-1}] = 49 [TDI: ng \cdot (kg \cdot d)^{-1}] \times 50 [平均体重: kg] \times 0.2 [寄与率] / 2 [1日1人当たり水摂取量: L \cdot d^{-1}] \approx 200$$

本研究では、この推定評価値を基に、その10分の1である 20 ng·L⁻¹ 以下の濃度である 8 ng·L⁻¹ を DCBQ の添加濃度として検討を行った。添加回収試験の結果を Table 2 に示す。DCBQ の回収率の平均値は、精製水では 91%、水道水では 84%、原水では 86% であり、3 種類全ての水で 80% 以上の高い回収率であった。また、相対標準偏差 (RSD) は精製水では 5.0%、水道水では 8.2%、原水では 7.4% と、全て 10% 以下であった。なお、水道水中には DCBQ を添加しない場合でも定量下限値未満ではあるが DCBQ のピークが検出されたため、DCBQ を添加した場合と添加していない場合の差から回収率を算出した。この結果から、本研究で検討した測定方法を用いることで水中の DCBQ を測定できることが示された。このとき、本測定方法における定量下限値は、併行精度の RSD で 10% 以下が確保できている 8 ng·L⁻¹ を定量下限値と設定した。Zhao らの測定法¹⁰⁾では、DCBQ

の検出下限値は 1.0 ng·L⁻¹、定量下限値は 3 ~ 4.4 ng·L⁻¹ 程度であり、本研究の値より低い値であった。

3.2 水道水中の実態調査

Fig. 4 に 12 箇所の浄水場の系統の水道水中の DCBQ の存在状況を示す。原水については全て定量下限値未満であった。水道水の実態調査の結果、夏季では 12 試料のうち、I 浄水場の試料を除く 11 試料から DCBQ の存在が確認され、その濃度範囲は 11 ~ 51 ng·L⁻¹ であった。冬季では 12 試料のうち、G および I 浄水場を除く 10 試料から DCBQ の存在が確認され、その濃度範囲は 8 ~ 20 ng·L⁻¹ であった。夏季、冬季併せて 24 試料について、異なる日に繰り返し測定を行ったが RSD は 2 試料を除き 20% 以下であった (残り 2 試料: 冬季の A および K 浄水場)

米国およびカナダにおける調査では、DCBQ の最大濃度が 275 ng·L⁻¹ の濃度であったことが報告されている¹²⁾ が、今回の結果の最大値はそれよりも低い値であった。しかし、本研究により、DCBQ は国内の水道水中に広く存在していることが明らかとなった。

夏季と冬季の調査で DCBQ 濃度を比較すると、ノンパラメトリックな検定手法であるウィルコクソンの符号順位和検定では、必ずしも有意とはいえなかった ($p = 0.051$) が、12 浄水場のうち夏季の方が高い結果であっ

た浄水場は9浄水場であった。特に冬季よりも夏季に顕著に高い結果がみられたのが3浄水場（A, D, K浄水場）であった。A浄水場の場合、原水のTOC濃度は $3.3 \text{ mg}\cdot\text{C}\cdot\text{L}^{-1}$ で、他の浄水場に比べて高かったが（平均 $1.2 \text{ mg}\cdot\text{C}\cdot\text{L}^{-1}$ ）、DおよびK浄水場の場合、原水のTOC濃度はそれぞれ 0.91 および $0.88 \text{ mg}\cdot\text{C}\cdot\text{L}^{-1}$ であり、他の浄水場に比べて大きな差はなかった。

水道水中のDCBQ濃度が唯一、定量下限値未満であったI浄水場は、オゾン/活性炭処理を導入している。なお、同様にオゾン/活性炭処理を導入しているL浄水場では、 $10 \sim 13 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ と低い値ではあるもののDCBQの存在が認められた。I浄水場の違いとして、L浄水場では他の浄水処理系統の水が混合されていることや、オゾン注入率がI浄水場の注入率と比べて1/7程度と低かったことが挙げられ、これが影響している可能性が考えられた。今後、DCBQ生成能のオゾン/活性炭処理での挙動の評価等が必要であると考えられた。

12浄水場系統の水道水中のTHMs濃度を測定したところ、夏季および冬季のいずれも全て定量下限値以上であり、それぞれ $8 \sim 38$ および $4 \sim 39 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ の濃度範囲であった。THMsの構成成分を見ると、概ねクロロホルムの割合が最も高かったが、F浄水場やL浄水場系統の水道水では臭素系THMsの割合が比較的高かった。本研究では検討しなかったが、このような水道水については、今後、臭素系のHBQsの調査も必要であると考えられた。

THMsのうち、DCBQと同様に塩素原子以外のハロゲンが付加されていないクロロホルムについて、DCBQとの関連性を検討した。Fig. 5に、水道水中のDCBQ濃度とクロロホルム濃度との関係を示す。DCBQ濃度が高かった夏季の3浄水場系統の水道水のうち、2水道水はクロロホルム濃度も高かったが、残り1試料はクロロホルム濃度が低かった。ノンパラメトリックな検定であるスピアマンの順位相関係数を用いて両者の関連性について評価したところ、関連性は認められた（ $p = 0.56$, $p = 0.0052$ ）。

これまで、塩素処理によるTHMsの前駆物質については多数の報告がなされているが、HBQsの前駆物質についてはフェノール¹²⁾や市販のパーソナルケア製品²²⁾など、わずかに報告されているのみである。THMsは最終的な消毒副生成物の一つであると考えられるが、HBQsはさらに塩素と反応する中間体であるため、両者の生成特性は異なると考えられる。また、両者の前駆物質の浄水プロセスでの除去性も異なる可能性がある。Fig. 5の結果は、クロロホルム濃度が高い水道水は、DCBQ濃度も高い傾向にあることを示しているが、上述したような違いもあることから、DCBQの存在状況や管理に対して、クロロホルムのそれをどの程度活用できるについては、それ以外のHBQsも含め、さらなる知見を得ることが必要であると考えられた。

前節で算出したDCBQの推定評価値（ $200 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ）と水道水中のDCBQ濃度を比較したところ、推定評価値を超過する水道水はなかったが、推定評価値の10%の値である $20 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ を超過する試料が3試料あった。DCBQの評価値は、QSTRによる推定LOAELを用いた推定値であるため、水道水中の濃度との比較は参考程

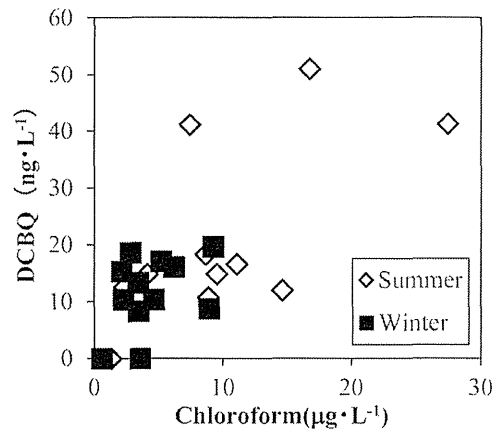


Fig. 5 Relationship between concentration of DCBQ and chloroform.

度であるが、2003年の厚生科学審議会生活環境水道部会の答申¹⁹⁾では、浄水（水道水）において、評価値の10%を超えて検出される、または検出される恐れが高い項目（ただし、特異値や暫定評価値は除く）を水道水質基準項目の要件の一つとしていることを考えると、DCBQについて、より幅広い実態調査を行うことや、その生成特性や制御方法の知見を得ることが必要であると考えられた。

4. まとめ

(1) 遊離残留塩素除去剤としてグリシンを用い、固相抽出後の窒素吹き付けによる濃縮の前段階で標準添加を行う標準添加法を適用し、固相抽出とLC-MS/MSを組み合わせたDCBQの測定方法を確立した。この方法による、精製水、水道水、原水中のDCBQの回収率は全て80%以上、RSDは10%以下で、定量下限値は $8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ であった。

(2) 平成25年年度の夏季と冬季に全国12箇所の浄水場系統の水道水についてDCBQの測定を行った結果、夏季ではDCBQは12試料のうち11試料の水道水に存在し、その濃度範囲は $11 \sim 51 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ であった。冬季では12試料のうち10試料の水道水に存在し、その濃度範囲は $8 \sim 20 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ であった。1浄水場を除く全ての浄水場系統の水道水からDCBQの存在は確認され、国内の水道水中にDCBQは広く存在していることが明らかとなった。

(3) 水道水中のDCBQ濃度とクロロホルム濃度との関連性をノンパラメトリックな検定であるスピアマンの順位相関係数を用いて評価したところ、両者の間に関連性が認められた。

謝 辞

本研究の一部は、厚生労働科学研究費補助金「水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究（H25-健危-一般-007）」（研究代表者：北海道大学 松井佳彦教授）により行われた。試料採取にあたり、関係水道事業者の皆様にご協力頂いたことを記して謝意を表す。

（原稿受付 2014年12月22日）

（原稿受理 2015年3月25日）

参考文献

- 1) 水道法令研究会 (2013) 水道法関係法令集, pp.38-39, 日本水道協会, 東京.
- 2) 伊藤慎彦, 越後信哉 (2008) 水の消毒副生成物, pp.1-22, 技報堂出版, 東京.
- 3) Krasner, S. W., Weinberg, H. S., Richardson, S. D., Pastor, S. J., Chinn, R., Scilimenti, M. J., Onstad, G. D. and Thurston, A. D. Jr. (2006) Occurrence of a new generation of disinfection byproducts, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7175-7185.
- 4) Pan, Y. and Zhang, X. (2013) Four groups of new aromatic halogenated disinfection byproducts: effect of bromide concentration on their formation and speciation in chlorinated drinking water, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 1265-1273.
- 5) Bull, R. J., Reckhow, D. A., Rotello, V., Bull, O. M. and Kim, J. (2006) Use of toxicological and chemical models to prioritize DBP, 347pp, AWWA Research Foundation, Denver, CO, U.S.A.
- 6) Bull, R. J., Reckhow, D. A., Li, X., Humpage, A. R., Joll, C. and Hrudey, S. E. (2011) Potential carcinogenic hazards of non-regulated disinfection by-products: haloquinones, halo-cyclopentene and cyclohexene derivatives, *N-halamines, halonitriles, and heterocyclic amines*, *Toxicology*, **286**, 1-19.
- 7) Monks, T. J. and Lau, S. S. (1998) The pharmacology and toxicology of polyphenolic-glutathione conjugates, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **38**, 229-255.
- 8) Siraki, A. G., Chan, T. S. and O'Brien, P. J. (2004) Application of quantitative structure-toxicity relationships for the comparison of the cytotoxicity of 14 *p*-benzoquinone congeners in primary cultured rat hepatocytes versus PC12 cells, *Toxicol. Sci.*, **81**, 148-159.
- 9) Du, H., Li, J., Moe, B., McGuigan, C. F., Shen, S. and Li, X. F. (2013) Cytotoxicity and oxidative damage induced by halobenzoquinones to T24 bladder cancer cells, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 2823-2830.
- 10) Zhao, Y., Qin, F., Boyd, J. M., Anichina, J. and Li, X. F. (2010) Characterization and determination of chloro- and bromo-benzoquinones as new chlorination disinfection byproducts in drinking water, *Anal. Chem.*, **82**, 4599-4605.
- 11) Hrudey, S. E. and Charrois, J. W. (2012) *Disinfection By-Products and Human Health*, pp.145-160, IWA Publishing, London, UK.
- 12) Huang, R., Wang, W., Qian, Y., Boyd, J. M., Zhao, Y. and Li, X. F. (2013) Ultra pressure liquid chromatography-negative electrospray ionization mass spectrometry determination of twelve halobenzoquinones at ng/L levels in drinking water, *Anal. Chem.*, **85**, 4520-4529.
- 13) Zhao, Y., Anichina, J., Lu, X., Bull, R. J., Krasner, S. W., Hrudey, S. E. and Li, X. F. (2012) Occurrence and formation of chloro- and bromo-benzoquinones during drinking water disinfection, *Water Res.*, **46**, 4351-4360.
- 14) Qin, F., Zhao, Y. Y., Zhao, Y., Boyd, J. M., Zhou, W. and Li, X. F. (2010) A toxic disinfection by-product, 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone, identified in drinking water, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 790-792.
- 15) Wang, W., Qian, Y., Li, J., Moe, B., Huang, R., Zhang, H., Hrudey, S. E. and Li, X. F. (2014) Analytical and toxicity characterization of halo-hydroxyl-benzoquinones as stable halobenzoquinone disinfection byproducts in treated water, *Anal. Chem.*, **86**, 4982-4988.
- 16) Kosaka, K., Asami, M., Nakai, T., Ohkubo, K., Echigo, S. and Akiba, M. (2014) Formaldehyde formation from tertiary amine derivatives during chlorination, *Sci. Total Environ.*, **488-489**, 325-332.
- 17) 日本水道協会 (2011) 上水試験方法 2011年度版 IV 有機物編, pp.94-96, 日本水道協会, 東京.
- 18) APHA, AWWA and WEF (2005) *Standard Method for the Examination of Water & Waste Water* 21st edition, pp.464-466, APHA, Washington DC.
- 19) 厚生労働省健康局水道課 (2013) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて, <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/jimuren/dl/120906-1.pdf> (2014年12月時点).
- 20) 厚生科学審議会 (2003) 水質基準の見直し等について (答申), <http://www.mhlw.go.jp/shingi/2003/04/dl/s0428-4e.pdf> (2014年12月時点).
- 21) 厚生科学審議会生活環境水道部会 (2003) 水質基準の見直しにおける検討概要, <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/konkyo0303.html> (2014年12月時点).
- 22) Wang, W., Qian, Y., Boyd, J. M., Wu, M., Hrudey, S. E. and Li, X. F. (2013) Halobenzoquinones in swimming pool waters and their formation from personal care products, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 3275-3282.

[論文要旨]

ハロベンゾキノロン類 (HBQs) は, 新規の消毒副生成物として関心が高まっている物質群である。本研究は日本の水道における HBQs の実態把握を目的として, HBQs のうち 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノロン (DCBQ) について, 固相抽出と LC-MS/MS を組み合わせた測定法を検討した。DCBQ の定量は, 固相抽出後の窒素吹付による濃縮前の標準添加が適していた。本法の定量下限値を $8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ と設定した。夏季と冬季に全国 12 箇所の浄水場系統の水道水中の DCBQ 濃度を測定した結果, DCBQ は 24 試料中 21 試料に存在し, その濃度範囲は $8 \sim 51 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。1 浄水場を除き, 全ての浄水場系統の水道水から DCBQ の存在が確認され, 国内の水道水に広く存在することがわかった。水道水中の DCBQ 濃度とクロロホルム濃度との関連性をスピアマンの順位相関係数を用いて評価した結果, 両者に関連性が認められた。

キーワード：消毒副生成物；2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノロン；クロロホルム；LC-MS/MS；塩素処理

Determination of a *N*-Nitrosodimethylamine Precursor in Water Using Ultra-high Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

Koji KOSAKA,*† Mari ASAMI,* Keiko OHKUBO,* and Michihiro AKIBA**

*Department of Environmental Health, National Institute of Public Health, 2-3-6 Minami, Wako, Saitama 351-0197, Japan

**National Institute of Public Health, 2-3-6 Minami, Wako, Saitama 351-0197, Japan

1,1,5,5-Tetramethylcarbohydrazide (TMCH) is the main precursor of *N*-nitrosodimethylamine upon ozonation in the Yodo River basin, Japan. This study was performed to develop an analytical method for TMCH using solid-phase extraction with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. TMCH is hydrophilic and a tertiary amine derivative, so Oasis® MCX cartridges were used as solid-phase cartridges. The recoveries of TMCH in tap and river waters as well as secondary effluent from a sewage treatment plant ranged from 75 to 94%. The limit of quantification of TMCH was 4 ng L⁻¹. The source of TMCH in the Yodo River basin was found to be effluent from one sewage treatment plant. The concentrations were < 4 ng L⁻¹ in raw water from water purification plants in regions other than the Yodo River basin, indicating that TMCH was used specifically in the basin.

Keywords *N*-Nitrosodimethylamine precursor, 1,1,5,5-tetramethylcarbohydrazide, Yodo River basin, ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

(Received February 9, 2015; Accepted April 13, 2015; Published August 10, 2015)

Introduction

N-Nitrosodimethylamine (NDMA) is one of the nitrosamines, a group of potentially carcinogens.¹ The 10⁻⁵ lifetime excess cancer risk of NDMA in drinking water was reported to be 7 ng L⁻¹.² The maximum acceptable concentration of NDMA in drinking water in Canada is 40 ng L⁻¹.³ The guideline value for NDMA reported by the World Health Organization is 100 ng L⁻¹.⁴ In Japanese drinking water regulation, NDMA is an item listed for further study with an index value of 100 ng L⁻¹.⁵

NDMA is known to be a disinfection byproduct upon chloramination and ozonation in water.⁶⁻⁹ Compared to NDMA formation upon chloramination, reports of NDMA formation upon ozonation from water at water purification plants (WPPs) and sewage treatment plants (STPs) have been limited.¹⁰⁻¹³ In the case of WPPs in Germany, *N,N*-dimethylsulfamide (DMS) was shown to be an NDMA precursor upon ozonation.¹⁰ In the case of the Yodo River basin, Japan, the effluent from one STP (STP A) was the main source of NDMA precursors upon ozonation, and 1,1,5,5-tetramethylcarbohydrazide (TMCH) was the main NDMA precursor.¹⁴ The origin of TMCH at STP A was industrial effluent discharged into the sewage pipes connected to this plant. TMCH has two *N,N*-dimethylhydrazino functional groups, which are functional groups that produce NDMA during ozonation.^{15,16} In addition, two compounds,

4,4'-hexamethylenebis(1,1-dimethylsemicarbazide) (HDMS) and 1,1,1',1'-tetramethyl-4,4'-(methylene-di-*p*-phenylene) disemicarbazide (TMDS), were also identified as being minor NDMA precursors upon ozonation in the Yodo River basin.^{14,17,18} In a previous study,¹⁴ TMCH concentrations were investigated only in primary, secondary, and final effluents of STP A. However, the results were the first report on the occurrence of TMCH in water. The NDMA formation yield of TMCH upon ozonation was around 140%; this was much higher than those of other reported NDMA precursors, such as DMS, HDMS, and TMDS.^{10,17} Thus, it is important to investigate the occurrence of TMCH in many types of water in Japan. In that previous study,¹⁴ TMCH was determined using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UHPLC-MS/MS). As the samples analyzed were the effluents of STP, the samples were determined without concentrating TMCH and the limits of quantification (LOQ) of TMCH were 20 or 50 ng L⁻¹.¹⁴ If the TMCH concentration in environmental water is determined, the development of a method for concentrating TMCH as a pretreatment of UHPLC-MS/MS is needed.

In this study, an analytical method for TMCH was developed using solid-phase extraction with UHPLC-MS/MS to achieve lower LOQ than that reported previously.¹⁴ Using the analytical method developed here, the presence of TMCH in the Yodo River basin and other regions in Japan was investigated.

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kosaka@niph.go.jp

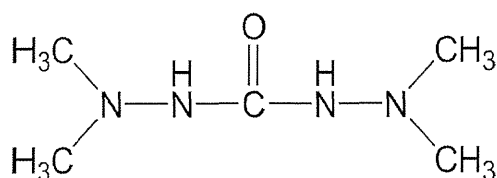


Fig. 1 Chemical structure of TMCH.

Experimental

Reagents

Ultrapure water was prepared using a Gradient A10 Ultrapure Water System (Millipore, Bedford, MA). Methanol (pesticide residue-polychlorinated biphenyls analysis grade and HPLC grade), and formic acid (LC-MS grade) were purchased from Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan). An ammonium solution [28.0% (v/v)] was purchased from Kanto Chemical (Tokyo, Japan). TMCH (> 99.5%) was synthesized on commission by Tokyo Chemical Industry (Tokyo, Japan). The chemical structure of TMCH is shown in Fig. 1. Other reagents used were of analytical grade.

Analytical method of TMCH

Glassware (e.g., measuring flask) was used for TMCH analysis. It was confirmed that TMCH was not absorbed on the glass under both acidic [1% (v/v) formic acid solution] and neutral conditions. First, formic acid was added to the sample to a final concentration of 1% (v/v). In the case of river water and STP effluent, the acidified samples were filtered with hydrophilic polytetrafluoroethylene membrane filters (0.45 μm ; Advantec Tokyo, Tokyo, Japan). Then, 20 mL of the sample was passed through an Oasis[®] MCX cartridge (60 mg; Waters, Milford, MA) at around 1 mL min⁻¹. The cartridge was preconditioned using 10 mL of methanol and 10 mL of aqueous 1% (v/v) formic acid solution before use. The cartridge was washed using 5 mL of an aqueous 1% (v/v) formic acid solution and 1 mL of methanol after passing the sample. The cartridge was dried using nitrogen gas for 5 min. Elution was performed from the dried cartridge with 3 mL of a mixture of an ammonium solution and methanol (5:95 v/v). The eluate was concentrated to 0.1 mL at 40°C under a gentle stream of nitrogen gas, and filled up to 1 mL using ultrapure water. The final solution was analyzed by UHPLC-MS/MS (Acquity UPLC system and Acquity TQD tandem mass spectrometer; Waters). The analytical conditions of UHPLC-MS/MS were mostly the same as those described previously.¹⁴ The analytical column was a BEH C18 column (2.1 mm \times 150 mm; Waters) and the column temperature was 30°C. The mobile phase for UHPLC was (A) ultrapure water and (B) methanol. The flow rate of the mobile phase was 0.2 mL min⁻¹. The gradient conditions of (B) were as follows: 5% at 0 min, increased linearly to 10% until 6 min, held until 11.5 min, increased linearly to 100% until 12 min, and held until 15 min. The injection volume was 25 μL . MS/MS was operated in the positive-ion electrospray ionization mode. The capillary voltage was 3.0 kV, the collision energy was 15 V, the ion source temperature was 140°C, the desolvation temperature was 400°C, the desolvation gas flow rate was 900 L h⁻¹, and the cone gas flow rate (argon) was 50 L h⁻¹. The multiple reaction monitoring (MRM) transitions were m/z 147 > 59 (quantification), m/z 147 > 85 (confirmation), and m/z 147 > 102 (confirmation). Standard solutions of TMCH were prepared in ultrapure water, and the calibration points were 50,

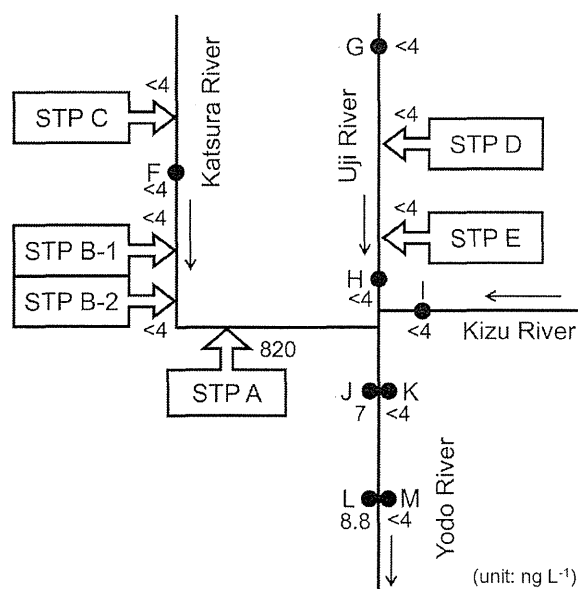


Fig. 2 Sampling points and TMCH concentrations in the final effluents of STPs A – E and river waters at F – M in the Yodo River basin in September, 2014.

100, 200, 500, and 1000 ng L⁻¹.

Recovery test of TMCH

Recovery tests of TMCH in water matrices were performed using tap water [total organic carbon (TOC), 0.9 mg C L⁻¹; pH 7.7], river water I (TOC, 1.4 mg C L⁻¹; pH 7.4), river water II (TOC, 1.7 mg C L⁻¹; pH 7.4), and secondary effluent of STP B (TOC, 2.9 mg C L⁻¹; pH 6.5). Residual chlorine in the tap water was quenched by adding a small amount of a 200 mM (32 g L⁻¹) sodium thiosulfate solution (Wako Pure Chemical Industries) (final concentration: 160 mg L⁻¹). The number of replicates for individual water matrices was five.

Occurrence of TMCH

Brown glass bottles were used for sample containers. To investigate the occurrence of TMCH in the Yodo River basin, six samples of final effluents of five STPs (STPs A – E) and eight river water samples (F – M) were collected in September, 2014 (Fig. 2). In the case of STP B, two effluents were collected (STPs B-1 and B-2). Ozonation is applied at STPs C and E, and samples of water before ozonation were also collected from these STPs. The sampling points of J and K were the same bridge (Torikai-Ohashi Bridge), but on the right and left banks, respectively. Similarly, the sampling points of L and M were the right and left banks of Hirakata-Ohashi Bridge, respectively. The final effluent of STP A was collected again in December, 2014. Moreover, raw waters of 26 WPPs at 21 prefectures throughout Japan were collected in November to December, 2014. All of the raw water samples were surface water and the main drinking water sources in the regions.

Results and Discussion

Recovery of TMCH in water matrices

Linearity of the TMCH calibration curve was observed from 50 to 1000 ng L⁻¹ ($R^2 > 0.99$) (Fig. 3). The relative standard

deviations (RSDs) of replicate analyses ($n = 5$) at 50, 100, 200, 500, and 1000 ng L⁻¹ of TMCH were 7.2, 4.1, 4.2, 2.5, and 2.5%, respectively. The mean signal-to-noise ratio of 50 ng L⁻¹ of TMCH of the replicate analyses was 21. TMCH is a highly hydrophilic compound. For example, the predicted logarithm of the octanol–water partition coefficient of TMCH using the US EPA’s EPISuite™ is -1.73 .¹⁹ The predicted logarithm of the distribution coefficient of TMCH at pH 7.4 using the Advanced Chemistry Development, Inc. Percepta Platform is -0.80 .¹⁹ Thus, solid-phase cartridges for the concentration of hydrophobic compounds (*e.g.*, C18 cartridges) were inappropriate. On the other hand, TMCH is a *tertiary* amine derivative (*i.e.*, a compound with *N,N*-dimethylhydrazino functional groups). Thus, Oasis® MCX cartridges filling mixed-mode (reversed phase/strong cation-exchange) water-wettable polymeric sorbents were used for solid-phase extraction.²⁰ Table 1 gives the results of recovery tests of TMCH in tap and river waters and secondary effluent (spiked TMCH concentration, 4 ng L⁻¹;

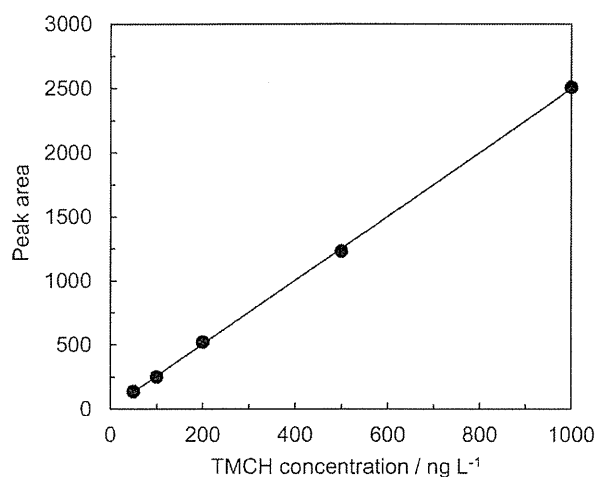


Fig. 3 Calibration curve of TMCH using UHPLC-MS/MS.

Table 1 Recovery of TMCH in water matrix^{a,b}

Matrix	Recovery, %	RSD, %
Tap water	94	4.3
River water I	75	8.4
River water II	84	11
Secondary effluent of STP B	82	9.4

a. Spiked TMCH concentration was 4 ng L⁻¹.

b. The number of replicates was five.

$n = 5$). TMCH was not found in the four water samples without spiking. The mean recoveries of TMCH in the four water samples were 94% (4.3%), 75% (8.4%), 84% (11%), and 82% (9.4%), respectively. The values in parentheses are the RSDs. It is described that RSDs required for organic compounds of standard and complementary items in Japanese drinking water regulation are $\leq 20\%$ at LOQ.^{21,22} Also, according to the guideline for validation of drinking water examination method,²³ the goal value of the recovery test is in the range of 70 – 120%. Since the RSDs and recovery values of TMCH in Table 1 were $\leq 20\%$ and 70 – 120%, respectively, the LOQ of TMCH was set at 4 ng L⁻¹.

Occurrence of TMCH in the Yodo River basin and other regions in Japan

The TMCH concentrations in river waters and final effluents of STPs in the Yodo River basin were investigated in September, 2014 (Fig. 2 and Table 2). The TMCH concentration in the final effluent of STP A was 820 ng L⁻¹. On the other hand, the TMCH level was < 4 ng L⁻¹ in the final effluents and water before ozonation of other STPs. TMCH concentrations in the river water upstream of STP A (*i.e.*, F – I) were < 4 ng L⁻¹ (Fig. 2). However, in the river water downstream of STP A, TMCH was found on the right bank (7 ng L⁻¹ for J and 8.8 ng L⁻¹ for L) and was < 4 ng L⁻¹ on the left bank (K and M).

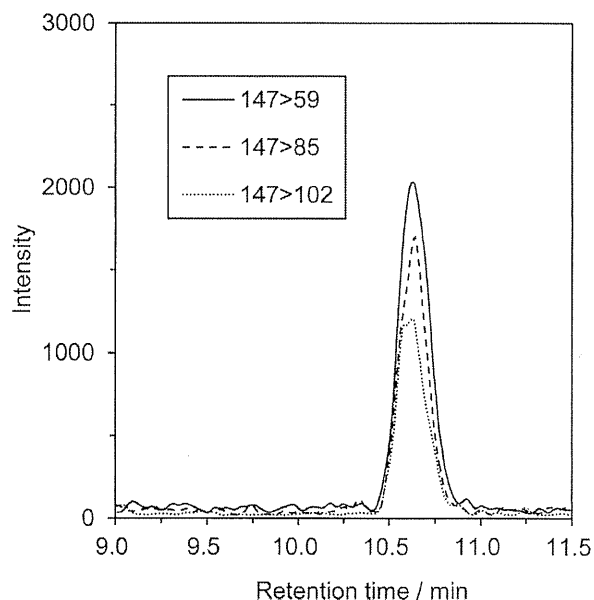


Fig. 4 MRM chromatograms of TMCH of river water at L using UHPLC-MS/MS.

Table 2 TMCH concentrations in final effluents of STPs A – E and river waters at F – M in the Yodo River basin in September 2014

Sample	TMCH concentration/ng L ⁻¹	Sample	TMCH concentration/ng L ⁻¹
Final effluent of STP A	820	River water at G	< 4
Final effluent of STP B-1	< 4	River water at H	< 4
Final effluent of STP B-2	< 4	River water at I	< 4
Final effluent of STP C	< 4	River water at J	7
Final effluent of STP D	< 4	River water at K	< 4
Final effluent of STP E	< 4	River water at L	8.8
River water at F	< 4	River water at M	< 4

Figure 4 shows MRM chromatograms of TMCH for L. The right bank is easily affected by the effluent from STP A. The results showed that the source of TMCH in the Yodo River basin was STP A. It is notable that at STP A TMCH was originally contained in the influent.¹⁴

The occurrence of TMCH in raw water of 26 WPPs throughout Japan was investigated in November and December, 2014. The TMCH concentrations in all of the raw waters were $< 4 \text{ ng L}^{-1}$. One of the 26 WPPs was located downstream of STP A of the Yodo River and the intake point of raw water was the right bank of the river, but the TMCH concentration was also $< 4 \text{ ng L}^{-1}$. In addition, the final effluent of STP A was collected again in December, 2014, and the TMCH concentration was $< 4 \text{ ng L}^{-1}$. It was reported that the TMCH concentrations in the final effluent of STP A in January and February 2014 were 70 and 86 ng L^{-1} , respectively.¹⁴ TMCH is an NDMA precursor on ozonation.¹⁴ At WPPs whose raw waters are affected by the effluent of STP A, the NDMA concentrations in water after ozonation were $> 90 \text{ ng L}^{-1}$ until April 2011, but subsequently decreased.¹⁴ This indicated that the amounts of TMCH discharge through the effluent of STP A decreased, although the TMCH concentrations in September, 2014 were higher than those in January and February, 2014. In a previous study,¹⁷ the occurrence of HDMS and TMDS, minor NDMA precursors found in the Yodo River basin, was investigated in river water throughout Japan. They were frequently detected in the Yodo River basin, but were also detected in other regions (e.g., the Tone River basin). This tendency was different from that of TMCH. Thus, TMCH was specifically found in water affected by the effluent of STP A in the Yodo River basin.

Conclusions

An analytical method for TMCH in water using solid-phase extraction, followed by UHPLC-MS/MS, was developed. The LOQ of TMCH was 4 ng L^{-1} . The source of TMCH in the Yodo River basin was effluent from STP A, although TMCH was originally contained in the influent. TMCH was not found in raw water of WPPs whose raw water samples are the main water systems other than the Yodo River basin.

Acknowledgements

The authors thank Dr. Shinya Echigo (Kyoto University, Japan) and the staff of water utilities for sample collection. This study was financially supported in part by CREST of the Japan Science and Technology Agency and a research grant from the Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan (H25-Kenki-Ippan-007).

References

1. International Agency for Research on Cancer, "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans", **2014**.
2. United States Environmental Protection Agency,

"N-Nitrosodimethylamine (CASRN 62-75-9) Integrated Risk Information System (IRIS)", **2014**.

3. Health Canada, "Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document N-Nitrosodimethylamine (NDMA) (H128-1/11-662E)", **2011**.
4. World Health Organization, "Guidelines for Drinking-water Quality", 4th ed., **2011**, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
5. Ministry of Health, Labour and Welfare (MHLW), "Standard Items and their Standard Values (51 Items)", **2014** (in Japanese), <http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html> (accessed December 2014).
6. W. A. Mitch and D. L. Sedlak, *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, *38*, 1445.
7. W. A. Mitch, J. O. Sharp, R. R. Trussell, R. L. Valentine, L. Alvarez-Cohen, and D. L. Sedlak, *Environ. Eng. Sci.*, **2003**, *20*, 389.
8. A. D. Shah and W. A. Mitch, *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, *46*, 119.
9. S. W. Krasner, W. A. Mitch, D. L. McCurry, D. Hanigan, and P. Westerhoff, *Water Res.*, **2013**, *47*, 4433.
10. C. K. Schmidt and H. J. Brauch, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*, 6340.
11. M. Asami, M. Oya, and K. Kosaka, *Sci. Total Environ.*, **2009**, *407*, 3540.
12. H. Tateishi, Y. Kitamoto, and M. Miyata, *J. Jpn. Water Works Assoc.*, **2009**, *895*, 8 (in Japanese).
13. M. Sgroi, P. Roccaro, G. L. Oelker, and S. A. Snyder, *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, *48*, 10308.
14. K. Kosaka, M. Asami, K. Ohkubo, T. Iwamoto, Y. Tanaka, H. Koshino, S. Echigo, and M. Akiba, *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, *48*, 11243.
15. K. Kosaka, F. Fukui, Y. Kayanuma, M. Asami, and M. Akiba, *Ozone Sci. Eng.*, **2014**, *36*, 215.
16. E. J. Marti, A. N. Pisarenko, J. R. Pellerd, and E. R. V. Dickenson, *Water Res.*, **2015**, *72*, 262.
17. K. Kosaka, M. Asami, Y. Konno, M. Oya, and S. Kunikane, *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, *43*, 5236.
18. D. Masuzaki and T. Hirabayashi, in Proc. 55th Workshop of Kansai Regional Branch, Jpn. Water Works Assoc. in 2011, 2011, Kashiwara, Nara, Japan, 31 (in Japanese).
19. Royal Society of Chemistry, "ChemSpider-Search and share chemistry".
20. Waters, "Oasis Sample Extraction Products", **2014**, http://www.waters.com/waters/en_US/Oasis-Sample-Extraction-Products/nav.htm?cid=513209 (accessed December 2014).
21. MHLW, "Establishment of Ministerial Ordinance for Drinking Water Regulation, Partial Revision of Ordinance for Enforcement of Water Works Law, and Consideration for Drinking Water Quality Management (Ken-sui-hatsu No. 1010001, 10 March, 2003) [Final revision, Ken-sui-hatsu No. 3025 (3), 25 March, 2015]", **2015** (in Japanese).
22. MHLW, "Examination Methods for Complementary Items (Ken-sui-hatsu No. 1010001, 10 October, 2003) (Final revision, 25 March, 2015)", **2015** (in Japanese).
23. MHLW, "Guideline for Validation of Drinking Water Examination Methods [Ken-sui-hatsu No. 0906 (1-4)]", **2012** (in Japanese).

トリクロラミン生成能におよぼす オゾン処理の影響

小坂 浩司^{1*}・福田 圭佑²・中村 怜奈³・浅見 真理⁴・
越後 信哉⁵・秋葉 道宏⁶

¹正会員 国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究領域 (〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6)

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

²新潟市水道局 (〒951-8560 新潟市中央区関屋下川原町1-3-3)

³横浜市水道局 (〒231-0017 神奈川県横浜市中区港町1-1)

⁴正会員 国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究領域 (〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6)

⁵正会員 京都大学大学院工学研究科 (〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂C1)

⁶正会員 国立保健医療科学院 (〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6)

カルキ臭の主な原因物質の一つであるトリクロラミンについて、浄水場のオゾン/活性炭処理での生成能の挙動を検討した。その結果、トリクロラミン生成能は、オゾン処理後に増加する場合があること、しかし、その後の活性炭処理でオゾン処理前と同程度あるいはそれより低下することが示された。オゾン処理後にトリクロラミン生成能が増加する理由の一つとして、共存する天然有機物の構造が変化し、トリクロラミン生成能を低下させる構成部位が減少したためと考えられた。この反応に対し、フェノール性水酸基が重要な部位であると考えられた。遊離塩素濃度を低く設定したり、pHを8に上げることは、トリクロラミン生成能の低減に有効であることが示された。

Key Words : advanced water purification process, chlorination, chlorinous odor, ozonation, trichloramine

1. はじめに

厚生労働省によると、水道の異臭味被害人口は1990年度の2000万人台をピークにその後減少したが¹⁾、2010年度以降は増減し、2013年度は約242万人と報告されている¹⁾。被害の多かった異臭味の種類として、かび臭・土臭、植物性臭気、魚臭を挙げている¹⁾。一方、カルキ臭への関心も高く、水道事業者が行っている意識調査では質問項目に挙がることが多い²⁾。おいしさの観点から水質目標にしている水道事業者もある³⁾。

カルキ臭の原因物質として、無機クロラミンであるトリクロラミン (NCl_3) やジクロラミン (NHCl_2)、また、*N*-クロロアルドイミン、有機クロラミン等が知られている。 NCl_3 はアンモニア (NH_3) や一部の含窒素有機化合物 [Nitrogenous Organic Compounds (NOC)] の遊離塩素との反応で生成する⁴⁾¹⁰⁾。水道水や環境水の塩素処

理水中の NCl_3 濃度と臭気強度との関係を見た研究では、両者に関連性は認められなかったことが報告されている¹¹⁾¹²⁾。しかし、臭気強度に対する個別化学物質の寄与を評価した場合、 NCl_3 の寄与は最も高く、平均で約19%であった¹¹⁾。

NH_3 の遊離塩素との反応による NCl_3 の生成は古くから知られており、その機構についても研究されている⁵⁾⁶⁾。一方、質量分析法等、より低濃度で精度が高い測定方法が開発⁸⁾¹³⁾されたことで、近年、環境水や水道水等を対象とした、より低濃度で実際に想定した系での研究も行われるようになった⁹⁾¹⁴⁾¹⁶⁾。 NCl_3 の処理法については、(粉末)活性炭 [Activated Carbon (AC)] 処理、紫外線処理の検討が報告されている¹⁷⁾¹⁸⁾。

一方、オゾン (O_3) 処理の研究事例は少ないが³⁾、実浄水場の O_3 処理前後で NCl_3 生成能 [Formation Potential (-FP)] に変化がなかったことが報告された¹⁹⁾。対象水中

の NH₃ 濃度は比較的高く、主な NCl₃ 前駆物質であると考えられた。水温が低く生物活性が低下する冬季であったため、O₃ 処理後段の AC 処理でも NH₃ の除去性能は低く、NCl₃-FP もほとんど変化しなかった¹⁹⁾。ここで、NCl₃-FP とは、設定した塩素処理条件で対象水を塩素処理した時の NCl₃ の生成量である。この研究では NCl₃-FP 試験は 20°C で行われており、NCl₃-FP が低水温の影響を受けてはいなかった¹⁹⁾。なお、NCl₃ の生成は水温が低下すると増加したが、その影響の程度は pH の影響に比べると大きくはなかったことが報告されている⁷⁾。

ところで、NH₃ 濃度が同じ場合、NCl₃-FP は、NH₃ のみの場合に比べて水道原水の方が小さかったことが報告されている¹⁵⁾。また、NH₃ やグリシン (NOC としての NCl₃ 前駆物質) の NCl₃-FP は、市販の天然有機物 [Natural organic matter (NOM)] が共存した場合に低下したことが報告されている¹⁵⁾。これら研究は、共存物質、特に共存有機物が NCl₃-FP に影響をおよぼすことを示しているが、どのような構造 (部位) が関係しているかは不明である。

上述の研究¹⁹⁾では、NCl₃-FP におよぼす O₃ 処理の影響は認められなかったが、共存有機物の影響を考慮すれば、O₃ 処理によって共存有機物の構造が変化することで NCl₃-FP への影響の程度が変わる場合もありうる。NCl₃ 前駆物質に関しては、NH₃ は O₃ 処理での反応性が低いが²⁰⁾、NOC の場合、O₃ 処理によって分解し、NCl₃ 前駆物質質量が増減する可能性もある。

さらに、遊離塩素処理条件 (以下、塩素処理条件) に関しては、NCl₃ の生成が低下する条件として、遊離塩素濃度を低下させること、pH を上昇させることが知られている¹³⁾²¹⁾。しかし、実際の給配水過程を想定した場合に、どの程度効果があるかについての検討は少ない。

本研究では、O₃/AC 処理を導入している浄水場について、高度浄水プロセスでの NCl₃-FP の挙動の検討を行った。このとき、塩素処理による NCl₃-FP への影響がないように、O₃/AC 処理以降に塩素処理を行っている浄水場を対象とした。また、モデル物質を用い、NCl₃-FP へ影響をおよぼす共存有機物の構造について検討を行うとともに、O₃ 処理による NCl₃-FP への影響について評価した。遊離塩素濃度や pH といった塩素処理条件の NCl₃-FP への影響についても検討した。

2. 実験方法

(1) 試薬および保存溶液

各溶液の調製には、Gradient A10 (ミリポア) で精製した超純水を用いた。次亜塩素酸ナトリウム溶液 (ツルク

ロンTW) は、鶴見曹達から入手した。スワニー川天然有機物 [Suwannee River (SR) NOM] とポニー湖フルボ酸 [Pony Lake Fulvic Acid (PLFA)] は、国際腐植物質学会から購入した。NCl₃ 標準原液は、5 mM リン酸緩衝液 (pH 6) を温浴 (30°C) し、攪拌しながら塩化アンモニウム水溶液と次亜塩素酸ナトリウム溶液を 1 : 3.15 mol/mol となるように加えることで作成した⁹⁾。標準原液は実験日ごとに作成した。標準原液中の NCl₃ 濃度は *N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン [*N,N*-Dimethyl-*p*-phenylenediamine (DPD)] と第一アンモニウム硫酸 [Ferrous Ammonium Sulfate (FAS)] を用いた滴定法²²⁾で測定した。

(2) O₃/AC 処理プロセスにおける NCl₃-FP の挙動

2010 年 6~12 月に、O₃/AC 処理を含む高度浄水プロセスを導入している 2 浄水場 (A, B 浄水場) の原水と工程水を採取し、NCl₃-FP の挙動について検討した。NCl₃ 生成は塩素処理の影響を受けるため、AC 処理後に塩素処理を行っている浄水場を選定した。

採取した A, B 浄水場の工程水は、凝集沈殿処理水 (沈殿水)、O₃ 処理水、AC 処理水であった。B 浄水場は、凝集沈殿処理後に砂ろ過処理を行っているため、砂ろ過水も採取した。表-1 に、原水の pH、全有機炭素 [Total Organic Carbon (TOC)]、NH₃ 濃度を示す。

NCl₃-FP 試験はアルミホイルで遮光したガラス製の三角フラスコを用いて行った (試料容量 : 120 mL)。NCl₃-FP 条件は、上水試験方法における消毒副生成物-FP 試験の条件を参考とし²³⁾、塩素処理の反応時間は 24 h、24 h 後の遊離塩素濃度は 1.0±0.2 mg Cl₂/L、pH は pH 7 (6 mM リン酸緩衝液)、水温は 20°C とした。遊離塩素消費量 (以下、塩素消費量) は、試料への添加に用いた次亜塩素酸ナトリウム溶液中の遊離塩素濃度とその添加量から塩素注入率を算出し、その値と 24 h 後の遊離塩素濃度との差から求めた。また、同様の手順でリン酸緩衝液 (6 mM) を用いた試料をブランクとした。NCl₃-FP は、対象試料とブランク中の NCl₃ 濃度の差と定義した。ブランクの NCl₃ 濃度は 20 µg Cl₃/L 程度であった。

リン酸緩衝液に塩素を添加した試料をブランクとしたのは、リン酸塩等の試薬、ガラス容器等の器具、環境に由来する NH₃ 等の NCl₃ 前駆物質からの NCl₃ 生成の影響を評価するためである。ただし、超純水中に NCl₃ 前駆

表-1 A, B 浄水場原水の水质

浄水場	採取月	pH	TOC (mg C/L)	NH ₃ (mg N/L)
A	6	7.5	1.8	0.07
	12	7.5	1.6	0.04
B	7	7.6	1.5	0.04

物質が存在していた場合は、 NCl_3 -FP の値は過小評価となる。一方、 NCl_3 は塩素処理によって生成するため、工程水にりん酸緩衝液を添加し、24 h 静置しただけでは NCl_3 は生成しない。したがって、この試料では上述したりん酸塩等由来の NCl_3 を評価することができないため、本研究ではブランクには用いなかった。

なお、(3)~(5)の実験を含め、ほとんどの場合で塩素処理後の試料水中の NCl_3 濃度は2回測定し、平均値を採用した。相対標準偏差は多くの場合で10%以下、数試料を除き20%以下であった。また、10程度の実験条件では異なる日に複数回実験を行った。この実験間の NCl_3 -FPの相対標準偏差は、2条件を除き3.7~15%の範囲で、残り2条件は35%、48%であった。実験間の標準偏差は、実験結果の図中にエラーバーとして示した。

(3) NCl_3 -FPにおよぼす共存有機物種の影響

どのような構造(部位)を持つ有機物が NCl_3 前駆物質と共存する場合、 NCl_3 -FPに影響をおよぼすか、代表的な NCl_3 前駆物質であり、(4)の検討を考慮し O_3 処理での反応性が低い NH_3 を用いて検討を行った。 NH_3 濃度は0.1 mg/NLとした。 NH_3 のみの場合、 NH_3 濃度が<0.02 mg/NLであっても NCl_3 前駆物質として影響する⁷⁾。一方、他の NCl_3 前駆物質や共存有機物が存在する場合、 NCl_3 前駆物質として影響をおよぼす NH_3 濃度は対象水によって異なる。例えば、原水中の NH_3 濃度が0.1 mg/NL以上の場合、概して NH_3 が主な NCl_3 前駆物質であったことが報告されている¹⁹⁾。

共存有機物として、1種のNOM(SRNOM)と10種の個別化学物質(フェノール、レゾルシノール、フタル酸、安息香酸、ホルムアルデヒド、ギ酸、酢酸、シュウ酸、グルコース、エタノール)を用いた(図-1)。個別化学物質は、NOMの構成部位を持つ単純な構造を示す物質、あるいはNOMの O_3 処理生成物として知られている物質から選定した。NOMの構成部位を持つ物質²⁰⁾

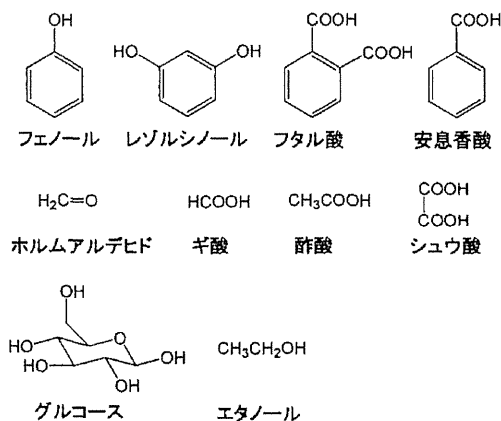


図-1 共存有機物(個別化学物質)の構造

としては、芳香族化合物のうち、 O_3 分子との反応性が高いフェノール性水酸基を持つ物質(フェノール、レゾルシノール)、反応性が低いカルボキシル基を持つ物質(フタル酸、安息香酸)を対象とした。また、糖類、アルコール²⁰⁾としては、それぞれグルコース、エタノールを対象とした。NOMの O_3 処理生成物²⁰⁾であるアルデヒドおよび低級カルボン酸の中から、それぞれホルムアルデヒド、およびギ酸、酢酸、シュウ酸を対象とした。

共存有機物濃度は、実浄水場の工程水で想定できる濃度として、1 mg/C/Lを設定した。しかし、個別化学物質(あるいは個別部位)濃度は、1 mg/C/Lより低いと考えられる。また、一部の物質は3 mg/C/Lでも実験を行った。このとき、対象共存有機物として、NOMを構成している部位を持つ物質の中からは、共存影響が顕著に表れたフェノール性水酸基を持つ物質(結果および考察を参照)以外のフタル酸、安息香酸、グルコース、エタノールを、 O_3 処理生成物の中からは、低級カルボン酸の代表として酢酸を選定した。

NH_3 のみの場合についても NCl_3 -FPを測定した。 NCl_3 -FPは、(2)と同様の条件で求めた(ただし、りん酸緩衝液濃度は5 mM)。

さらに、 NH_3 (0.45 mg/NL) にフェノール (2 mg/C/L) が共存しない場合とする場合について、塩素処理後の窒素の形態を検討した。窒素として、全窒素 [Total Nitrogen (TN)]、硝酸イオン (NO_3^-)、亜硝酸イオン (NO_2^-) を測定した。塩素処理条件は、 NCl_3 -FPと同じ条件とした。 NH_3 は遊離塩素と速やかに反応すること²⁰⁾、反応時間が24 hで、遊離塩素が 1.0 ± 0.2 mg Cl_2 /L 残存することを塩素処理条件にしているため、塩素処理後の試料水中の NH_3 濃度の測定は行わなかったが、塩素処理後には NH_3 は残存していないと考えられた。

(4) NCl_3 -FPにおよぼす O_3 処理の影響

NCl_3 前駆物質と共存有機物が存在する条件で O_3 処理を行い、その前後の NCl_3 -FPを測定し、影響の有無について検討した。 NCl_3 前駆物質は、(3)と同様に NH_3 (0.1 mg/NL) とし、pHは7 (5 mM りん酸緩衝液) とした。 NH_3 はpHが7では、 O_3 処理でほとんど反応しないため²⁰⁾、 O_3 処理による共存有機物の構造変化による影響を見ることがとなる。共存有機物は、(3)の実験結果(結果および考察を参照)を踏まえ、SRNOM、フェノール、フタル酸を選定した(いずれも1 mg/C/L)。

また、PLFA (0.1 mg/NL) を O_3 処理した場合の NCl_3 -FPにおよぼす影響についても検討した [pH 7 (5 mM りん酸緩衝液)]。PLFAは、窒素の含有率が他のNOMに比較して大きく(窒素と炭素の重量比: 0.12 w/w)、 NCl_3 前駆物質であったことが報告されている²⁰⁾。PLFA

の O_3 処理による影響は、 NO_3^- 前駆物質となる部位の増減と共存影響をおよぼす部位の構造変化の両方が含まれた結果となる。

O_3 処理の実験は、半回分式で行った。 O_3 発生器は POX-20 (富士電機) を用いた (原料: 純酸素)。試料量は 1 L、 O_3 濃度は 5 mg/L、ガス流量は 250 mL/min、水温は 20°C とした。 O_3 との反応性が高い物質が分解した状態を想定し、 O_3 処理時間は、溶存 O_3 濃度として 0.1~0.2 mg/L 程度となるような時間とした。このため、 O_3 の吹込み時間は 2~10 min (O_3 注入率: 2.5~12.5 mg/L) と対象水によって異なった。その後、溶存 O_3 が消失するよう 1 h 程度静置した。 O_3 処理前後の水について、(2)と同様の条件で NO_3^- -FP を評価した (ただし、りん酸緩衝液濃度は 5 mM)。

(5) NO_3^- -FP におよぼす遊離残留塩素濃度、pH の影響

NO_3^- 生成には、遊離塩素濃度や pH と関連があることが知られている。これら 2 つの影響因子の NO_3^- -FP への影響について検討を行った。影響因子以外の塩素処理条件は (2) と同様とした。一方、影響因子に関連した塩素処理条件は異なっているが、 NO_3^- -FP は、設定した条件における NO_3^- 生成量としており、より高い値となるような条件ではないため、本研究では、いずれの場合も NO_3^- -FP と呼ぶこととした。

塩素処理後 (24 h 後) の遊離塩素濃度の影響を見る場合、6、12 月の A 浄水場 AC 処理水および 7、11 月の B 浄水場 AC 処理水を対象とし、遊離塩素濃度は 0.1~0.2、 0.5 ± 0.1 、 1.0 ± 0.2 mg Cl₂/L に変化させた。pH の影響を見る場合、11 月の B 浄水場 AC 処理水を対象とし、pH は 6、7、8 で変化させた。

(6) 測定方法

NO_3^- 濃度はヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法 (6890N/5975C; アジレントテクノロジー) で測定した¹³⁾。内部標準に 1,1,2-トリクロロエタン-*d*₃ (ケンブリッジアイソトープラボラトリー) を用いた。定量下限値は 15 μg Cl₂/L であった。 O_3 濃度は PG-620HA (荏原実業) で、溶存 O_3 濃度はインジゴを用いた吸光光度法で測定した²¹⁾。遊離塩素濃度は、DPD と FAS による滴定法で測定した²²⁾。TOC 濃度は TOC 計 (TOC-V CPH; 島津製作所) で、TN 濃度は TN 計 (TNM-1; 島津製作所) で測定した。 NO_3^- および NO_2^- 濃度はイオンクロマトグラフ (DX-500; ダイオネクス) で、 NH_3 濃度はインドフェノール法²³⁾で測定した。

3. 結果および考察

(1) O_3 /AC 処理プロセスにおける NO_3^- -FP の挙動

図-2 に、 O_3 /AC 処理を含む高度浄水プロセスにおける NO_3^- -FP の挙動を示す。6、12 月の A 浄水場、7 月の B 浄水場の原水および AC 処理水中の NO_3^- -FP は、それぞれ 39~89 および 21~30 μg Cl₂/L の範囲であった。 NH_3 濃度は、それぞれ 0.04~0.07 および < 0.02~0.04 mg N/L の範囲であった。この NH_3 濃度範囲の場合、 NH_3 が NO_3^- 前駆物質として影響するかどうかは、対象水によって異なると思われる。

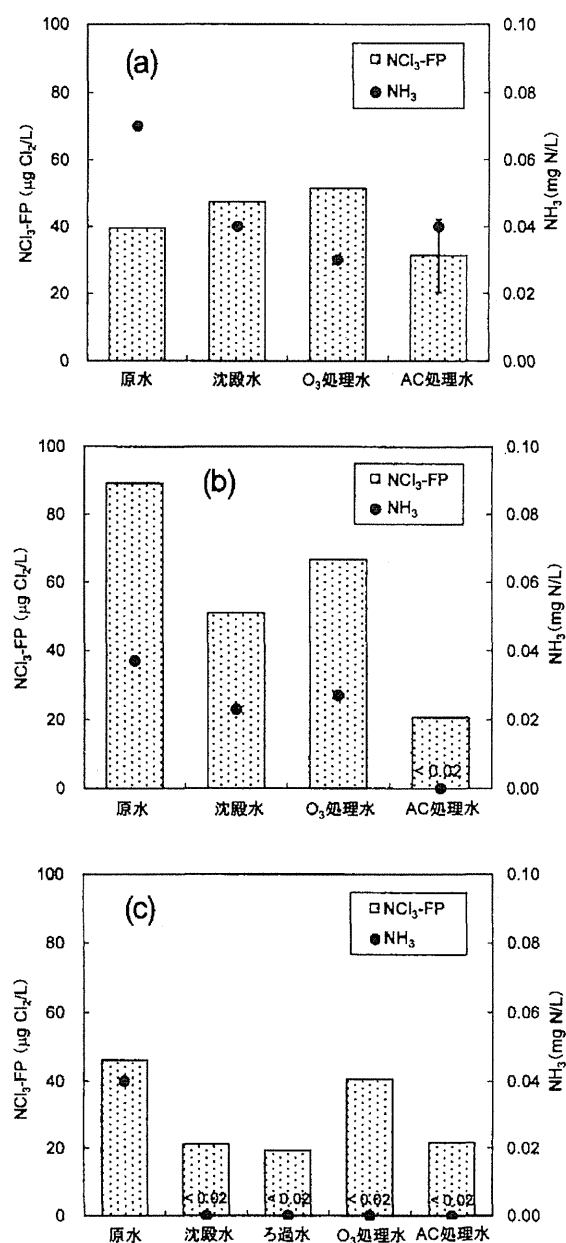


図-2 高度浄水プロセスにおける NO_3^- -FP の挙動 [(a) 6月および (b) 12月の A 浄水場, (c) 7月の B 浄水場] (反応時間, 24 h; 24 h 後の遊離塩素, 1.0 ± 0.2 mg Cl₂/L; pH 7; 20°C)

本研究では浄水中の NCl_3 濃度は測定しなかったが、 O_3/AC 処理を導入している別の浄水場では、AC処理水中の NH_3 濃度は0~0.05 mg N/L、浄水中の NCl_3 濃度は16~110 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ の範囲であった（値は図からの読み取りを含む）²⁸。AC処理水中の NH_3 濃度が< 0.02 mg N/Lの場合では、浄水中の NCl_3 濃度は16~約40 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ の範囲であった。この報告²⁸と本研究では対象水や塩素処理条件が異なり、比較することは困難であるが、浄水中の NCl_3 濃度とAC処理水の NCl_3 -FPの値は、 NH_3 濃度も考慮すれば、大幅に異なっていないと考えられた。

12月のA浄水場と7月のB浄水場の場合、 NCl_3 -FPは沈殿水で低下し、 O_3 処理水では増加した。しかし、その後のAC処理によって、 NCl_3 -FPは沈殿水と同程度か、それ以下にまで低下する傾向が認められた。砂ろ過を行っているB浄水場では、沈殿水と砂ろ過水の NCl_3 -FPは同程度の値であった。一方、6月のA浄水場の場合、 NCl_3 -FPの挙動は異なった。すなわち、原水に比べ沈殿水では若干増加し、 O_3 処理水ではあまり変わらなかった。ただし、AC処理水では低下した。また、 NCl_3 -FPの挙動は NCl_3 前駆物質の一つである NH_3 の挙動とは一致しなかった。

これらの結果から、 O_3 処理によって NCl_3 -FPの低減効果は期待できず、場合によっては増加する場合があることがわかった。しかし、 O_3/AC 処理全体で評価した場合には、その低減に有効であることが示された。以前の研究では、 NCl_3 -FPは O_3/AC 処理を含む高度浄水プロセスでほとんど変わらなかったことが報告されている¹⁹。 O_3 処理で変化がなかったのは本研究でも認められたが、AC処理については、冬季で水温が低く生物活性が低下したため、 NCl_3 前駆物質の除去性能が低かったことによると考えられた。

NCl_3 前駆物質のみの場合に比べ、原水やNOM共存下では NCl_3 -FPが低下することが報告されている²⁹。 O_3 処理の影響として、一部の NCl_3 前駆物質や共存物質（特に共存有機物）はその構造が変化すると考えられる。したがって、 O_3 処理によって NCl_3 -FPが増加する理由の一つとして、 NCl_3 前駆物質濃度の増加、あるいは共存有機物による NCl_3 -FP低下の程度の減少が推測される。(2)、(3)において、これらの可能性について検討を進める。

(2) NCl_3 -FPにおよぼす共存有機物種の影響

図-3に、 NH_3 (0.1 mg N/L) の NCl_3 -FPにおよぼす共存有機物種 (1 mg C/L) の影響を示す。 NCl_3 -FPは、 NH_3 のみでは310 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ であったが、幾つかの共存有機物存在下では低下した。SRNOM、フェノール、レゾルシノールが共存した場合は顕著であった。フェノール、レゾルシノールは代表的なNOMの構成部位の一つである、

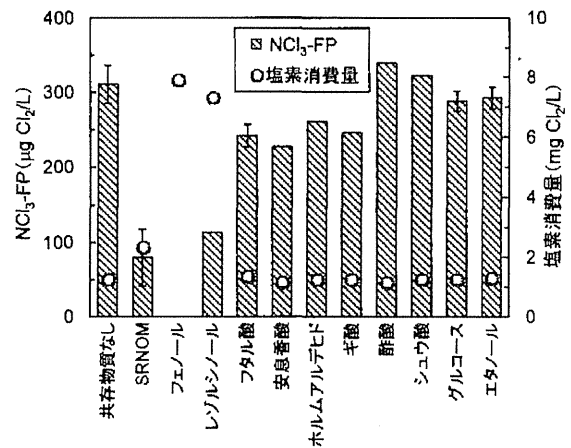


図-3 NH_3 の NCl_3 -FPにおよぼす共存有機物種の影響 (NH_3 , 0.1 mg N/L; 共存有機物, 1 mg C/L; 反応時間, 24 h; 24 h後の遊離塩素, $1.0 \pm 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$; pH7; 20°C)

フェノール性水酸基を有する物質として選定した。したがって、フェノール類は NCl_3 -FPを低下させる物質群であり、NOMの共存影響についても、フェノール性水酸基が重要な部位であると考えられた。

遊離塩素濃度が一定の条件で NCl_3 -FPが低下する理由として、 NCl_3 前駆物質 [NH_3 , モノクロラミン (NH_2Cl), NHCl_2] が共存有機物と反応する場合、生成した NCl_3 が共存有機物と反応する場合が考えられる。一般的に、有機物の遊離塩素との反応性は、 NH_2Cl や NHCl_2 よりも速やかであるため、 NCl_3 -FPの低下は、 NCl_3 と有機物との反応による方が大きいと推測された。最近の研究で、 NCl_3 のフェノール類との反応性は遊離塩素と同等以上であることが報告され²⁹、図-3の結果を支持していると考えられた。

他の8物質が共存した場合、塩素消費量は NH_3 のみの場合と同程度であった。フタル酸、安息香酸は、電子吸引性であるカルボキシル基を有しており、芳香族化合物でもフェノール類と異なり遊離塩素との反応性は低い。残り6物質は、アルコール、カルボニル基（アルデヒド、カルボン酸等）といった含酸素の部位を有しているが、この含酸素の部位と遊離塩素との反応性は、概して低いことが知られている²⁹。つまり、これら8物質は遊離塩素との反応性が低いため、塩素消費量に影響をおよぼさなかったと言える。

一方、 NCl_3 -FPは、フェノール類ほどではないが、一部の物質（フタル酸、安息香酸、ホルムアルデヒド、ギ酸）が共存する場合、 NH_3 のみの場合に比べて低下した（230~260 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ ）。したがって、これら4物質は遊離塩素との反応性は低いが、 NCl_3 と反応し、分解したと推測された。フタル酸と安息香酸はフェノール類と同じ芳香族化合物であり、NOMの構成部位の一つとして選

定した。NOMの構成部位の中には、塩素消費量に影響はおよぼさないが、 $\text{NCl}_3\text{-FP}$ を低下させる部位があることがわかった。 O_3 処理生成物の点から選定した物質については、ホルムアルデヒドとギ酸が影響をおよぼした。したがって、 O_3 処理によって、 $\text{NCl}_3\text{-FP}$ を低下させる物質が一部生成されることがわかった。このうち、ギ酸は酢酸、シュウ酸と同様に低級カルボン酸であり、物質群が一緒でも NCl_3 との反応性は異なることが示された。

フタル酸、安息香酸、グルコース、エタノール、酢酸の5物質について、共存有機物濃度を3 mg C/Lにして検討も行った。共存によって $\text{NCl}_3\text{-FP}$ が低下した物質は、共存有機物濃度の増加にしたがって低下の程度は大きくなり、低下しなかった物質は共存有機物濃度を変えてもほとんど変わらなかった(図省略)。

$\text{NCl}_3\text{-FP}$ が低下した場合、 NCl_3 前駆物質である NH_3 がどのような物質へと変換したのか、フェノールを共存有機物として、窒素の形態の点から検討した(NH_3 : 0.45~0.47 mg NL)。 NH_3 のみの場合、塩素処理後のTNは< 0.1 mg NL、 NO_3^- 、 NO_2^- はいずれも< 0.02 mg NLであった。一方、フェノール(2 mg C/L)が共存する場合、塩素処理後のTNは0.17 mg NL、 NO_3^- 、 NO_2^- はいずれも< 0.02 mg NLであった。TNと NO_3^- 、 NO_2^- の差をNOCとすると、フェノールが共存した場合のTNはNOCであると考えられる(NH_3 と塩素との反応性は非常に速やかであり²⁰⁾、24 h後は残存していないと考えられたため、測定してはいないが< 0.02 mg NLとみなした)。したがって、フェノールが共存した場合、 NCl_3 はフェノールと反応し、その一部はNOCへと変わったため、 $\text{NCl}_3\text{-FP}$ の低下につながったと考えられた。

(3) $\text{NCl}_3\text{-FP}$ におよぼす O_3 処理の影響

(1)では、実浄水場において、 O_3 処理後に $\text{NCl}_3\text{-FP}$ が増加している傾向が示された(図-2)。本節では、モデル物質を用いて O_3 処理実験を行い、 $\text{NCl}_3\text{-FP}$ への影響について検討した。 NH_3 (0.1 mg NL)を前駆物質とし、(2)で $\text{NCl}_3\text{-FP}$ が低下した共存有機物のうち、SRNOM、フェノール、フタル酸を共存有機物(1 mg C/L)とした。

図-4に、共存有機物存在下での NH_3 の $\text{NCl}_3\text{-FP}$ におよぼす O_3 処理の影響を示す。SRNOMとフェノールの場合、 O_3 処理後の $\text{NCl}_3\text{-FP}$ は、 O_3 処理前に比べて増加し、それぞれ150および240 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ になった。 O_3 処理後の塩素消費量はいずれも低下した。一方、フタル酸の場合、 $\text{NCl}_3\text{-FP}$ は O_3 処理前後でほとんど変わらなかった。塩素消費量は、 O_3 処理後に増加した。なお、SRNOM、フェノール、フタル酸のいずれの場合も、 NH_3 濃度は O_3 処理前後でほとんど変わらなかった。

フェノール類は、 O_3 分子との反応性が高い物質群で

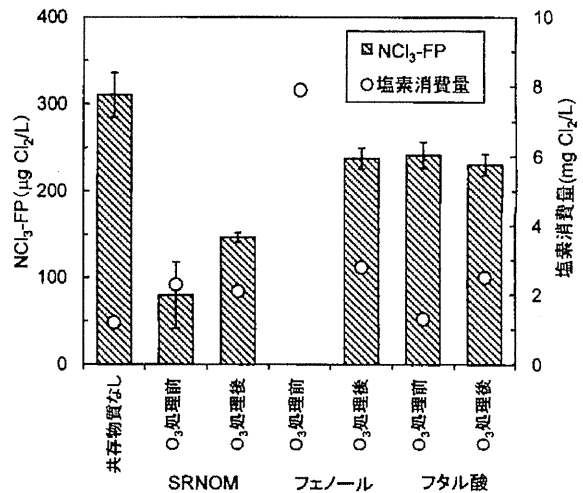


図-4 共存物質存在下での NH_3 の $\text{NCl}_3\text{-FP}$ におよぼす O_3 処理の影響 (NH_3 , 0.1 mg NL; 共存物質, 1 mg C/L; 反応時間, 24 h; 24 h後の遊離塩素, $1.0 \pm 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$; pH7; 20°C)

ある²⁰⁾。SRNOMとフェノールの結果は、 O_3 処理によって、遊離塩素や NCl_3 との反応性が高い部位が減少したため、 $\text{NCl}_3\text{-FP}$ が増加したと考えられた。なお、フェノールの方が O_3 処理後の $\text{NCl}_3\text{-FP}$ が大きかった理由は、本研究では明確にできなかったが、例えば O_3 処理で分解しなかった部位や O_3 処理生成物の違いが推測された。 O_3 処理生成物については、(2)において、 $\text{NCl}_3\text{-FP}$ に影響をおよぼした物質とおよぼさなかった物質があったことが示されている(図-3参照)。

フタル酸については、 O_3 処理によって一部遊離塩素と反応しやすい物質になったが、その物質の $\text{NCl}_3\text{-FP}$ への共存影響がフタル酸と同程度であったため、 O_3 処理前後で $\text{NCl}_3\text{-FP}$ がほとんど変わらなかったと推測された。

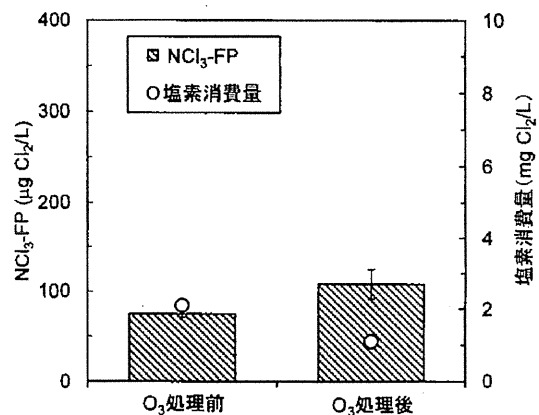


図-5 PLFAの $\text{NCl}_3\text{-FP}$ におよぼす O_3 処理の影響 (PLFA, 0.1 mg NL; 反応時間, 24 h; 24 h後の遊離塩素, $1.0 \pm 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$; pH7.0; 20°C)

続いて、NOCが NCl_3 前駆物質の場合の O_3 処理による影響について検討した。図-5に、PLFAの NCl_3 -FPにおよぼす O_3 処理の影響を示す。 O_3 処理によって NCl_3 -FPは74から110 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ へと増加し、一方、塩素消費量は低下した。

PLFAの場合、 NCl_3 前駆物質となる構成部位は、アミノ基、特に第1級アミノ基と推測される¹⁰⁾。中性付近での O_3 処理によって、 NH_3 の場合と異なり、第1級アミノ基は NCl_3 前駆物質にならない部位へと変換することもありうる。にもかかわらず、 O_3 処理によって NCl_3 -FPが増加したのは、 NCl_3 -FPを低下する(NCl_3 との反応性が高い)他の部位が減少した、一部のNOCが NCl_3 前駆物質となりうる部位へと変換した割合の方が大きかったためと推測された。

これらの結果から、実浄水場において O_3 処理後に NCl_3 -FPが増加した場合があった理由の一つは、共存有機物(NOM)の構造が変化し、共存によって NCl_3 -FPを低下させる構成部位が減少したことによると考えられた。このとき、フェノール性水酸基が重要な部位であると考えられた。NOMの構造変化による影響は、 O_3 処理による反応性が低い NH_3 が主な NCl_3 前駆物質の場合だけでなく、NOCが NCl_3 前駆物質の場合にも認められる場合があると考えられた。

(4) NCl_3 -FPにおよぼす遊離残留塩素濃度、pHの影響

図-6に、AC処理水を対象とした場合の、 NCl_3 -FPにおよぼす24 h後の遊離塩素濃度の影響を示す。全ての対象水で、遊離塩素濃度を低く設定した方が NCl_3 -FPは減少した。例えば、 NCl_3 -FPは遊離塩素濃度が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$ では16~39 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ であったが、遊離塩素濃度が $0.1 \sim 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$ では0付近であった。このとき、一部の条件を除いて、遊離塩素濃度を低下させた程度以上に、 NCl_3 -FPは大きく低下した。

図-7に、B浄水場のAC処理水を対象とした場合の、 NCl_3 -FPにおよぼすpHの影響を示す。pHが6, 7の場合は NCl_3 -FPは変わらず40 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ 程度であった。遊離塩素と無機クロロミンは平衡関係にあり、その関係はpHの影響を受ける⁹⁾。このため、遊離塩素濃度が同程度であっても、 NCl_3 濃度はpHによって異なると言える。例えば、 NCl_3 の支配的なpHは < 4.4 と報告されている³⁰⁾。一方、遊離塩素濃度が同程度で、反応時間が180分までにおいて、pHが5と7で比較を行った研究では、 NCl_3 濃度はあまり変わらない、あるいは若干pH 5の方が小さかった(値は図からの読み取り)⁷⁾。本研究の結果から、反応時間が24 hでも類似の傾向にあることがわかった。一方、pH 8では NCl_3 -FPが大きく低下した(16 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$)が、この傾向も、pHが8の場合、 NH_3 からの NCl_3 の生成が低かった

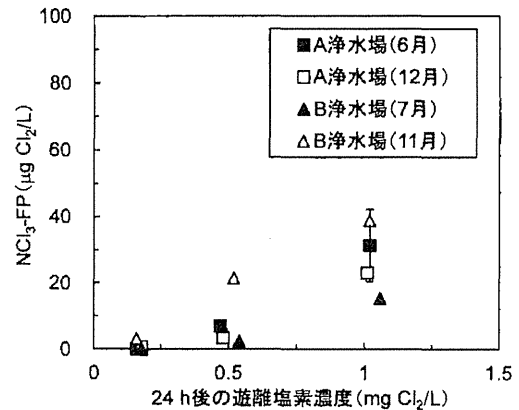


図-6 NCl_3 -FPにおよぼす遊離塩素濃度の影響 (対象試料, AC処理水; 反応時間, 24 h; pH7; 20°C)

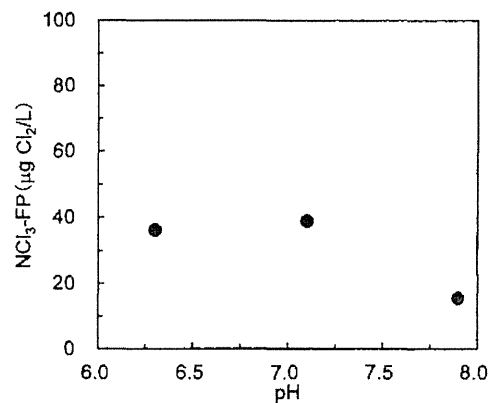


図-7 NCl_3 -FPにおよぼすpHの影響 [対象試料, 11月のB浄水場のAC処理水; 反応時間, 24 h; 24 h後の遊離塩素, $1.0 \pm 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$; pH7; 20°C]

との報告と一致している¹³⁾。したがって、AC処理水に対する NCl_3 -FPの傾向は、これまでの報告と同様であると考えられた。

したがって、給配水過程での消毒効果の維持・確保は前提とはなるが、水道水中の遊離塩素濃度を低減化すること、pHを8程度まで上昇させることは、給配水過程での NCl_3 の生成を低減するという点では、有効であると考えられた。このうち、pHは水質基準として5.8~8.6が定められているが、水質管理目標設定項目として7.5程度が示されている³¹⁾ため、浄水場出口で意図的に8程度まで上昇させることは、現実的には運転管理上ありそうにはないと推測される。一方、遊離塩素濃度の低減化は、水道水のおいしさの観点から実施している水道事業者もあり⁹⁾、本研究の結果も、それを支持するものであると言える。

4. まとめ

(1) O₃/AC処理において、O₃処理によってNCl₃-FPは増加する場合があることがわかった。しかし、その後のAC処理でNCl₃-FPは低下した。O₃/AC処理全体で見ると、O₃処理前よりもNCl₃-FPが低下する場合があることが示された。

(2) NOMの構成部位のうち、NCl₃-FPを大きく低下させる部位は、フェノール性水酸基であることがわかった。フェノール性水酸基ほどではないが、NOMを構成する他の部位やNOMのO₃処理生成物のうち、塩素消費には影響しないがNCl₃-FPを減少させる部位、物質があることが示された。

(3) 実浄水場のO₃処理によってNCl₃-FPは増加する場合があった理由の一つは、NOMの構造が変化し、共存によってNCl₃-FPを減少させる部位が減少したことによると考えられた。この現象に対し、特に、フェノール性水酸基が重要な部位であると考えられた。

(4) 遊離塩素濃度を低く設定すること、pHを8に上昇させることで、NCl₃-FPは低下することが示された。

謝辞：本研究は、厚生労働科学研究費補助金「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（H22-健危-一般-007）」および「水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究（H25-健危-一般-007）」によって行われた。試料の採取にあたり関係水道事業者の方々にご協力いただいた。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 厚生労働省健康局水道課：平成 26 年度全国水道関係担当者会議，2015。
- 2) 東京都水道局：平成 26 年度水道事業に対するお客様満足度調査報告書，2014。
- 3) 横浜市水道局：水道に関するお客様意識調査【一般家庭（家事用）】報告書，2014。
- 4) 東京都水道局：おいしさに関する水質目標，https://www.waterworks.metro.tokyo.jp/suigen/s_mokuhyo.html (2015.8.28 確認)
- 5) White G.C.: Handbook of chlorination and alternative disinfectants, 4th edition, Wiley, 1998.
- 6) Jafvert C.T. and Valentine R.L.: Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, pp. 577-586, 1992.
- 7) 田中利昭, 増子敦, 尾崎勝, 佐藤親房：クロラミン類生成に関する新たな知見と浄水処理での低減化への適用, *水道協会*

雑誌, Vol.909, pp.2-12, 2010.

- 8) Shang C. and Blatchley III E.R.: Differentiation and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, pp. 2218-2223, 1999.
- 9) Shang C., Gong W.L. and Blatchley III E.R.: Breakpoint chemistry and volatile byproduct formation resulting from chlorination of model organic-N compounds, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, pp. 1721-1728, 2000.
- 10) 小坂浩司, 鈴木恭子, 伊藤貴史, 越後信哉, 浅見真理：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*, Vol.47, pp.93-98, 2010.
- 11) 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)*, Vol. 67, pp. III_41-III_49, 2011.
- 12) 木村亮太, 越後信哉, 川口佳彦, 伊藤禎彦：水道水のカルキ臭評価を目的とした揮発性窒素化合物の測定手法の開発, *第49回日本水環境学会年会講演集*, p.158, 2015.
- 13) Kosaka K., Seki K., Kimura N., Kobayashi Y. and Asami M.: Determination of trichloramine in drinking water using head space gas chromatography/mass spectrometry, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol.10, pp.23-29, 2010.
- 14) 田中航也, 深瀬勝己, 林広宣：ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計による浄水中の無機クロラミンの測定, *水道協会雑誌*, Vol.921, pp.2-12, 2011.
- 15) 中村怜奈, 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)*, Vol. 68, pp. III_641-III_650, 2012.
- 16) 小坂浩司, 福田圭祐, 浅見真理, 越後信哉, 秋葉道宏：トリクロラミン生成能におよぼす2段階塩素処理条件の影響, *土木学会論文集 G (環境)*, Vol. 70, pp. III_9-III_16, 2014.
- 17) Sakuma M., Matsushita T., Matsui Y., Aki T., Isaka M. and Shirasaki N.: Mechanisms of trichloramine removal with activated carbon: Stoichiometric analysis with isotopically labelled trichloramine and theoretical analysis with a diffusion-reaction model, *Water Res.*, 68, pp. 839-848, 2015.
- 18) 益崎大輔, 田中航也, 平林達也：浄水中の塩素臭低減化技術-粒状炭・低圧紫外線処理によるトリクロラミンの分解-, *水道協会雑誌*, Vol.967, pp.2-14, 2015.
- 19) Kosaka K., Kobashigawa N., Nakamura R., Asami M., Echigo, S. and Akiba M.: Control of trichloramine formation by two-step chlorination in water purification process, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol.14, No.4, pp. 650-656, 2014.
- 20) von Sonntag C. and von Gunten U.: Chemistry of Ozonation in Water and Wastewater Treatment, International Water Association Publishing, 2012.
- 21) 鍋谷好雄, 西川真人：カルキ臭の原因物質と低減化, *水道協会雑誌*, Vol. 751, pp. 16-23, 1997.
- 22) APHA, AWWA and WEF: Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21th edition, APHA, 2005.

- 23) 日本水道協会：上水試験方法，日本水道協会，2001.
- 24) Thuman E. M.: Organic Geochemistry of Natural Waters, D. Reidel Publ. Co., 1985.
- 25) 日本オゾン協会：オゾンハンドブック，サンユー書房，2004.
- 26) Debordea M. and von Gunten U.: Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review, *Water Res.*, Vol. 42, pp. 13–51, 2008.
- 27) International Humic Substance Society (IHSS): Elemental Compositions and Stable Isotopic Ratios of IHSS Samples. <http://www.humicsubstances.org/elements.html>. (2015.8.28 確認)
- 28) 田中康夫，宗像伸明，中村英靖：高度浄水処理を導入した浄水場におけるトリクロロミンの存在実態調査，平成 26 年度全国会議（水道研究発表会），pp. 610–611, 2014.
- 29) Soltermann F., Canonica S. and von Gunten U.: Trichloramine reactions with nitrogenous and carbonaceous compounds: Kinetics, products and chloroform formation, *Water Res.*, Vol. 71, pp. 318–329, 2015.
- 30) 財団法人水道技術研究センター：浄水技術ガイドライン，財団法人水道技術研究センター，2000.
- 31) 厚生労働省健康局水道課：水質基準項目と基準値（51 項目）. <http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suisu/kijun/kijunchi.html>. (2015.8.28 確認)

(2015.5.22 受付)

EFFECTS OF OZONATION ON TRICHLORAMINE FORMATION POTENTIAL

Koji KOSAKA, Keisuke FUKUDA, Reina NAKAMURA, Naoya KOBASHIGAWA,
Mari ASAMI, Shinya ECHIGO and Michihiro AKIBA

Trichloramine is one of the major chlorinous odor compounds in drinking water. Trichloramine formation potential upon chlorination increased after ozonation at actual water purification processes. The formation potential, however, decreased after following activated carbon process. Thus, the levels of the trichloramine formation potential after activated carbon process was similar to or lower than that before ozonation. It was considered that one of the reasons of the increase of trichloramine formation potential after ozonation was the change of the chemical structures of natural organic matter in the process water by ozonation, and the amounts of reaction sites which affected trichloramine formation potential was decreased. It was also considered that phenolic groups were important reaction sites for this reaction. Trichloramine formation potential upon chlorination decreased when free chlorine concentration decreased and pH of the sample increased at 8.