

平成 28 年度厚生労働科学研究 分担研究報告書

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  
消毒副生成物に関する研究 ー消毒副生成物分科会ー

研究代表者	松井佳彦	北海道大学大学院工学研究院
研究分担者	伊藤禎彦	京都大学大学院工学研究科
	浅見真理	国立保健医療科学院生活環境研究部
	松下 拓	北海道大学大学院工学研究院
	小坂浩司	国立保健医療科学院生活環境研究部
	越後信哉	京都大学大学院工学研究科
研究協力者	高田裕志	大阪広域水道企業団
	福原次朗	沖縄県企業局
	小林利男	東京都水道局
	佐藤 賢	茨城県企業局
	城山二郎	奈良県水道局
	田中康夫	阪神水道企業団
	中井喬彦	横浜市水道局
	宮田雅典	大阪市水道局
	山中伸行	京都市上下水道局
	木村直広	北千葉広域水道企業団
	仲田義信	川崎市上下水道局
	篠田 豊	東京都水道局
	清宮佳幸	千葉県水道局

研究要旨

基準値が強化されたトリクロロ酢酸の対策として、緩速ろ過池に粒状活性炭(GAC)を敷き込む際の運用方法について、ろ過水色度上限の引き上げと原水ピークカット値引き下げを組み合わせ、GACの使用期間の延長を実現した。また、水温と原水吸光度に基づいたハロ酢酸制御法の効果を確認した。浄水処理対応困難物質のうち、クロロホルム前駆体 6 物質について、オゾン処理、GAC 処理ともにクロロホルム生成能の大幅な低減に効果があることを示した。下水処理水に含まれるホルムアルデヒドが比較的短時間で河川水中で分解することを確認した。新規消毒副生成物であるハロアセトアミド類について、全国の 12 の浄水場において浄水中の実態調査を行い、浄水中に普遍的に存在していること(総濃度 0.3-3.8 µg/L)、ジハロアセトアミドの濃度・検出頻度が高いことを示した。ラフィド藻の発生と消毒副生成物生成能が対応することを示した。国内外で新規消毒副生成物に関する文献調査を行い、論文の件数が増加傾向にあること、含ヨウ素化合物の研究が多いことを述べた。フェルニルアラニンの塩素処理由来の臭気に関して、新たに検出された 2-クロロ-2-フェルニルアセトアルデヒドと考えられる物質の寄与を含めると全臭気の 60%が検出された個別物質で説明できた。また、有機のカルキ臭原因物質が無視できない可能性を示した。流入河川に存在するクロラミン類の原因物質の除去についてオゾン処理や PAC 処理の効果は限定的であった。カルキ臭の予測手法として揮発性窒素分析(TPN)を取り上げ、浄水カルキ臭(官能試験による測定)の長期トレンドに TPN が追随する傾向があることを示した。数値計算モデルにより、カルキ臭原因物質であるトリクロロミンの活性炭処理での挙動を把握することができた。

A. 研究目的

水質基準の改正に際して重要と考えられる事項として、ハロ酢酸、ホルムアルデヒド、ハロアセトアミド等を対象に、生成実態、分析技術、低減策について調査を行った。また、カルキ臭の原因物質に着目して、実態調査とモニタリング・制御技術に関する検討を行った。

以下に研究課題ごとの具体的な研究の目的・概要を示す。

1. ハロ酢酸の制御に関する調査

奥多摩町の小河内浄水所は緩速ろ過方式の浄水所であり、クロロ酢酸の水質基準が強化されると基準値を超過する恐れがあったことから、3つのろ過池の砂層上に、粒状活性炭を層厚 20cm で直接敷き込み運用した。これまでの調査の推定結果をもとに、3か月周期での活性炭交換で運用を行っていたが、活性炭確保の状況が変わったため、活性炭交換周期を延長する必要に迫られ

た。そこで、ろ過水色度上限の引き上げ、ピークカット色度の引き下げを行い、累積色度上限値を引き上げてろ過池を運用することで、活性炭の運用可能日数の延長を図った。

また、大阪広域水道企業団では水温と原水吸光度に基づいたトリクロロ酢酸制御を行った。

## 2. 浄水処理対応困難物質に関する調査(大阪市水道局)

ホルムアルデヒド前駆物質と同様に「浄水処理対応困難物質」の対象となったクロロホルム前駆物質について、高度浄水処理での除去性について調査を行った。

## 3. ホルムアルデヒドに関する調査(京都市上下水道局)

平成24年5月、関東地方の一部で水質基準を超えるホルムアルデヒドが検出され、千葉県の水給人口87万人の区域で給水停止に至るといった事態がおこった。これをきっかけに、ホルムアルデヒドやその前駆物質に関する関心が高まっている。そこで、下水処理放流水についてホルムアルデヒドの挙動を調査した。

## 4. ハロアセトアミドに関する調査

### 4.1 ハロアセトアミド類の全国実態調査(国立保健医療科学院)

ハロアセトアミド類(HAcAms)は、窒素系副生成物の一種で、窒素系副生成物は既知の消毒副生成物よりも強い毒性を有すると報告されている。海外では、水道水中での存在状況が報告されているが、日本ではほとんど存在しない。そこで、全国の浄水場を対象にHAcAmsとその生成能の調査を行った。

### 4.2 浄水プロセスにおけるハロアセトアミドの挙動(阪神水道企業団)

消毒副生成物の中でも毒性が強いとされるハロゲン化含窒素消毒副生成物のHAcAmsについて、浄水場における実態調査を行った。

## 5. 消毒副生成物のモニタリングと制御(奈良県水道局他)

トリハロメタンおよびハロ酢酸等の生成状況をモニタリングを継続した。

## 6. 消毒副生成物に関する文献調査(京都大学)

2016年に出版された消毒副生成物の関連論文について、その傾向を分析した。

## 7. 臭気原因物質に関する調査

### 7.1 GC-MS-olfactometryによる塩素処理由来臭気物質の探索(北海道大学)

浄水の異臭味は、多くの浄水場の共通の問題である。特に、塩素を消毒剤として用いる浄水場では、塩素処理由来の異臭味が大きな問題となる場合がある。トリクロロアミンは、塩素処理由来のいわゆるカルキ臭の原因物質として広く受け入れられてきた。この物質は、主に原水中に含まれるアンモニア態窒素と、消毒のため浄水処理工程にて添加される塩素との間の反応により生成される。一方、塩素との反応により、一部の含窒素有機物は、トリクロロアミン以外の異臭味を有する物質へと変換される。中でも、原水中に含まれるアミノ酸は、塩素処理にて生成される異臭味の前駆物質であると報告されている(Hrudey et al., 1988; Froese et al., 1999; Kajino et al., 1999)。特に、アルデヒド類やN-クロロアルドイミン類が、アミノ酸と遊離塩素との反応により生成される異臭味原因物質として疑われている。Hrudey et al. (1988)は、カナダの浄水中に3種のアルデヒドがそれらの臭気閾値以上の濃度で存在していることを見だし、これらが浄水の異臭味に寄与しているであろうと報告している。また、Freuze et al. (2005)は、消費者から来る浄水異臭味についての苦情の原因として、N-クロロアルドイミン類を疑っている。

アミノ酸のひとつであるフェニルアラニンは、塩素処理により異臭味を発生(Bruchet et al., 1992)、その異臭味レベルは他のアミノ酸と比べて大きいと報告されている(Bruchet et al., 1992; 久本ら, 2010)。フェニルアラニンの塩素処理における生成物は既に広く研究されており、フェニルアセトアルデヒド(PAA)(Hrudey et al., 1988; Bruchet et al., 1992; Conyers and Scully 1993; Froese et al., 1999; Freuze et al., 2005; Ma et al., 2016)、フェニルアセトニトリル(PAN)(Conyers and Scully 1993, Conyers et al., 1993, Freuze et al., 2005, Ma et al., 2016)、N-クロロフェニルアセトアルドイミン(NCPAAI)(Conyers and Scully 1993, Freuze et al., 2005)、塩化ベンジル(BC)(Ma et al., 2016)、N-クロロフェニルアラニン(Freuze et al., 2005)、2-クロロシアン化ベンジル(Ma et al., 2016)、2,6-ジフェニルピリジン(Ma et al., 2016)の生成が報告されている。しかしながら、これらの生成物が異臭味を有するのかが否か(一部は分かっているが)、また、個々の生成物がそれぞれ「フェニルアラニン塩素処理溶液の全臭気」にどの程度寄与しているのかが不明である。理由のひとつは、標準品が市販されていない生成物の存在である。例えば、NCPAAIは標準品が市販されていないため、異臭味の有無を判断する官能試験を行うことができない。確かに、NCPAAIを高濃度で含む溶液の生成法(Freuze et al., 2004)は提案されている

が、この溶液は PAA と PAN も(さらには遊離塩素も)含んでいる。現段階では NCPAAI の精製法が確立されていないため、従来の手法(臭気三点比較法など)では NCPAAI 単独の官能試験を行うことはできない。よって、NCPAAI のような標準品が市販されていない生成物については、臭気の有無の判断や、臭気への寄与の推定ができないのが現状である。このような、標準品が市販されていない生成物を含む混合物全体の臭気に対する、個々の生成物の寄与を推定可能な手法の確立が必要であろう。

Gas chromatography (GC)-mass spectrometry (MS)-olfactometry(GC-MS-O)は、GC カラムによる分離後に、ヒト嗅覚により揮発性有機物の臭気を感じ取るシステムである(Delahunty et al., 2006)。GC に注入された混合物中に含まれる個々の物質は、GC カラムにより時間的に分離され、その後 2 つに分けられる。一方は臭い嗅ぎポートへと導入され、ポートから出てきた気体のおいさをパネラーが嗅ぐことにより、それぞれの物質の臭気の有無が判断される。他方は MS へと導入され、質量分析によりそれぞれの物質の同定が可能となる。このような GC-MS-O は、食品業界、飲料業界、香料業界、製油業界などにおいて広く用いられており、どのような物質が製品の芳香に寄与するのかを調べるために用いられている(Delahunty et al., 2006)。これに対し、GC-MS-O の水処理領域への適用はほとんどないが、湖沼水(Peter et al., 2009)、地下水(Hochereau and Bruchet, 2004)、水道水(Benanou et al., 2003; Hochereau and Bruchet, 2004)などの異臭味の原因物質の特定に用いられた例がある。しかしながら、特定された異臭味原因物質により、対象水の異臭味がどの程度説明できるのかといった定量的な議論はこれまで行われていない。

本研究では、フェニルアラニンケーススタディとし、GC-MS-O と臭気三点比較法を組み合わせることにより、塩素処理によりフェニルアラニンより生成される個々の生成物が、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気にそれぞれの程度寄与するのかを定量的に評価することを目的とした。まず、塩素処理によりフェニルアラニンから生成される物質を同定し、そのうち標準品が入手可能な生成物について定量した。次に、それらの標準品が入手可能な生成物に対し臭気三点比較法を行うことによりそれぞれの生成物の臭気閾値を求め、濃度と閾値より、それぞれの生成物の臭気への寄与を算定した。さらに、標準品が入手できない生成物に対し、GC-MS-O による臭気官能試験を行い、それぞれの生成物の臭気の有無を判断するとともに、それらの GC-MS-O ベースでの臭気閾値を求め、臭気への寄与

を算定した。最後に、これらの結果を合わせることにより、フェニルアラニン塩素処理溶液が有する臭気の内訳を評価した。

## 7.2 有機クロラミンに関する調査(東京都水道局)

河川水中のアミノ酸等の窒素系有機化合物は、塩素と反応してトリクロラミン以外の有機クロラミンを生成し、臭気に影響を及ぼすといわれている。

そこで、カルキ臭の原因となる有機クロラミンの前駆物質を特定することが重要となるが、極微量の複数の物質が相乗的に影響していることも考え、はじめにアミン類を総量として分析し、臭気との関連を調査した。

## 7.3 江戸川水系におけるクロラミン生成能に関する調査(千葉県水道局, 国立保健医療科学院)

水道水中の残留塩素を DPD 法で測定した際に検出されるクロラミン類(結合塩素)の由来と処理性について調査を行った。

## 7.4 全揮発性窒素のカルキ臭強度指標としての妥当性評価(京都大学)

実際の浄水を対象として臭気強度を測定し、全揮発性窒素(Total Purgeable Nitrogen, TPN)、残留塩素濃度、トリクロラミンとの相関を把握することを目的とする。具体的には、各指標のトレンドとその追随性を評価するとともに、塩素処理前の高度処理(オゾン+活性炭)プロセス水を異なる塩素注入率あるいは pH で塩素処理した後の臭気強度と TPN、トリクロラミン濃度の比較を行い、水道水のカルキ臭強度の指標としての TPN の妥当性を評価した。

## 7.5 数値計算モデルによるカルキ臭原因物質の活性炭処理での挙動の把握(北海道大学)

カルキ臭原因物質であるトリクロラミンの活性炭処理工程における挙動を、室内実験とモデルシミュレーションにより把握することを目的とした。

## B. 研究方法

### 1. 八口酢酸の制御に関する調査

#### 1.1 小内浄水所におけるトリクロロ酢酸対策

平成 27 年 4 月 1 日~10 月 21 日は元々の条件(原水色度ピークカット値, 15; る過水色度上限, 1.2)から、平成 27 年 10 月 22 日~平成 28 年 1 月 19 日の間は、る過水色度上限を 1.6 に、さらに平成 28 年 1 月 20 日から同 3 月 15 日の間はピークカット色度を 10 とし運用し、水質の評価を行った。

## 1.2 水温と原水吸光度に基づいたトリクロロ酢酸制御

塩素注入点において、紫外外部吸光度(250 nm, 50 mm),水温を用いて、給水末端でのハロ酢酸濃度を管理(ジクロロ酢酸,トリクロロ酢酸ともに0.015 mg/L以下を目標)した。管理値は表1のとおりで、紫外線吸光度または水温が上昇しつつある時、Step 1として塩素注入点を後段に変更(着水井 フロック形成池 沈澱池末端), Step 2としてこれに加え、粉末活性炭処理を実施した(最大注入率:10 mg-dry /L程度)。平成28年度の実施状況を表2に示す。

## 2. 浄水処理対応困難物質に関する調査

塩素処理によりクロロホルムを生成しやすい物質として、「浄水処理対応困難物質」に位置付けられた6物質(アセトンジカルボン酸(ADC),1,3-ジハイドロキシベンゼン(DHB),1,3,5-トリヒドロキシベンゼン(THB),アセチルアセトン(ACA),2'-アミノアセトフェン(2'-AAP),3'-アミノアセトフェン(3'-AAP)を調査対象とした。

大阪市の浄水場と同様の処理フローを有する最適先端処理技術実験施設(以下,実験施設)において、調査対象物質のオゾン処理(中オゾン処理),急速砂ろ過処理,GAC処理による除去性及びクロロホルム生成能低下率を調査した(調査期間:平成27年7月27日~10月29日)。各処理ステップの上流から2 µM(利根川水系における水質事故時のHMTの最大検出濃度)となるようシリジポンプを用いて連続注入し,所定時間経過後,流入水及び処理水を採水した。各試料について,調査対象物質の濃度(ADCは除く)及びクロロホルム生成能を測定した。実験施設の運転条件は,実施設と同等の処理条件である。なお,残留オゾン有する試料は,あらかじめアスコルビン酸水溶液を添加したビンに採取した。クロロホルム生成能測定における塩素の添加濃度は,処理水水質による塩素消費量の差を考慮し,中オゾン流入水及び処理水試料は塩素として3.5 mg/L,その他の試料は3 mg/Lとした。

ACA,2'-AAP,3'-AAPの分析には,液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計(LC-MS/MS)(LC:Accella 1250,MS/MS:TSQ Vantage(Thermo Fisher Scientific製))を用い,DHB,THBの分析にはイオンクロマトグラフ-タンデム質量分析計(IC-MS/MS)(IC:ICS-3000,MS/MS:TSQ Quantum Ultra(Thermo Fisher Scientific製))を用いた。なお,ADCについては,本分析法による定量は不可能であった。

クロロホルム生成能は,試料水(pH 7前後)に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加し,20で24時間暗所静置後,アスコルビン酸ナトリウム0.01~0.02 g,(1+1)塩酸を試料10 mLにつ

き1滴添加し,HS-GC/ECDによりクロロホルム濃度を測定した(定量下限値:1 µg/L)

## 3. ホルムアルデヒドに関する調査

放流後のホルムアルデヒドの挙動を調べるため,鳥羽水環境保全センター吉祥院支所放流口の上流,放流水及び下流4カ所において西高瀬川の採水を行った。放流口から末端(4つ目の採水地点)までは,およそ1.6 kmである。

## 4. ハロアセトアミドに関する調査

4.1 ハロアセトアミド類の全国実態調査(国立保健医療科学院)

HAcAmsのうち,クロロアセトアミド(CAcAm),プロモアセトアミド(BAcAm),ジクロロアセトアミド(DCAcAm),プロモクロロアセトアミド(BCAcAm),ジプロモアセトアミド(DBAcAm),ジプロモアセトアミド(TCAcAm)の6物質を対象とした。

試料は2015年9月,2016年2月に全国12浄水場(WPP-1~WPP-12)の原水と水道水を採取した。水道水はアスコルビン酸ナトリウムで脱塩素し,りん酸緩衝液でpHを約5に調整した。原水はガラス繊維ろ紙(GF/F;Whatmann)でろ過後に,生成能試験に用いた。

HAcAmsは,液液抽出とGC-MS(PCI)により測定を行った。定量下限値は,DCAcAmは0.1 µg/L,他の5種は0.2 µg/Lであった。

生成能試験は塩素反応時間24時間,24時間後の塩素濃度 $1 \pm 0.2$  mg Cl<sub>2</sub>/L,pH 7,20の条件で行った。2015年9月のWPP-3とWPP-5については塩素処理時間の影響について検討した。2016年2月のWPP-3,WPP-5,WPP-9についてはpHの影響について検討した。このとき,塩素添加量の条件は24時間後に塩素濃度が $1 \pm 0.2$  mg Cl<sub>2</sub>/Lとなるようにした。残留塩素はアスコルビン酸ナトリウムで除去し,りん酸緩衝液でpHを約5に調整した。

## 4.2 浄水プロセスにおけるハロアセトアミドの挙動

対象物質は4.1と同様である。調査は猪名川浄水場の工程水を対象とした。分析フローを図1に,GC/MS分析条件を表3に示す。内部標準は1,2-ジプロモプロを使用し,固相抽出により濃縮を行った。本方法における定量下限値は0.2 µg/Lである。

## 5. 消毒副生成物のモニタリングと制御

A市給水末端,A市受水池,桜井浄水場内浄水中のトリハロメタンおよびハロ酢酸の濃度をモニタリングし,原水水質等との関連について考察を行った。

## 6. 消毒副生成物に関する文献調査

2016 年に出版された論文について、chlorination AND by-products の条件で SCOPUS 上に検索を行い、ヒットした文献(表 4)について、総説や明らかに内容が異なるものを除いた内容を分類し、その傾向について整理した。なお、ヒット件数としては、増加傾向にあることを確認している。

## 7. 臭気原因物質に関する調査

### 7.1 GC-MS-olfactometry による塩素処理由来臭気物質の探索

#### 7.1.1 フェニルアラニン塩素処理溶液の調整

リン酸緩衝液 (pH 7.0, 0.1 mM) に 1  $\mu$ M になるようにフェニルアラニンを添加し、溶解させた。ここに、24 時間後の残留遊離塩素濃度が 1 mg-Cl<sub>2</sub>/L となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、マグネティックスターラーにより 30 分間攪拌した。これをヘッドスペースのない容器に密封し、暗所 20 °C にて 24 時間静置することにより、フェニルアラニン塩素処理溶液を調整した。得られたフェニルアラニン塩素処理溶液を 3 分し、1 つめを臭気三点比較法に供し、臭気強度を求めた。また、フェニルアラニン、遊離塩素、クロラミン類濃度を定量するとともに、塩素処理によりフェニルアラニンから生成された分解生成物の同定と定量をページ&トラップ-GC/MS (P&T-GC/MS) 法により行った。2 つめは、溶媒抽出後に GC-MS-0 分析に供した。3 つめは、固相マイクロ抽出 (SPME; solid phase micro extraction) 後に GC-MS-0 分析に供した。

#### 7.1.2 高濃度 NCPAAI 溶液と TP 探索用溶液の調整

予備実験にて、上記のフェニルアラニン塩素処理溶液を溶媒抽出あるいは SPME 後に GC-MS-0 分析したところ、GC-MS-0 の感度不足のため、臭気が感知されなかった。そこで、以下の通り、初期フェニルアラニン濃度を 100 倍と 200 倍にした 2 つの溶液を調整し(詳細は以下)、GC-MS-0 分析に供することとした。

1 つめの溶液は、NCPAAI を高濃度で含む溶液である(以降、高濃度 NCPAAI 溶液と記述する)。前述の通り、NCPAAI はフェニルアラニンを塩素処理することにより生成される物質の 1 つであるが、標準品が市販されていない。高濃度 NCPAAI 溶液は、Freuze et al. (2004)の方法に従い、以下の通り調整した。リン酸緩衝液 (pH 7.0, 100 mM) を氷中にて冷却し、17.0 mg-Cl<sub>2</sub>/L になるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。ここにフェニルアラニンを粉末のまま 100  $\mu$ M になるように添加し、10 分間氷中にて攪拌することに

より塩素と反応させた。予備実験の結果、このように調整した高濃度 NCPAAI 溶液には NCPAAI の他に、PAA と PAN が生成されていることが分かった。この溶液 (50 mL) をクロロホルム (5 mL) にて溶媒抽出し、得られたクロロホルム相をクロロホルムにて段階的に (2 倍ずつ) 希釈した希釈列を作製した。得られた希釈列サンプルにベンズアルデヒド (BA, 5 mg/L) を内部標準物質として添加した後、GC-MS-0 分析に供した。

2 つめの溶液は、NCPAAI 以外の未報告の生成物の探索を目的として調整した(以降、TP 探索用溶液と記述する; TP, transformation product)。リン酸緩衝液 (pH 7.0, 200 mM) を氷中にて冷却し、68.2 mg-Cl<sub>2</sub>/L になるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。ここにフェニルアラニンを粉末のまま 200  $\mu$ M になるように添加し、10 分間氷中にて攪拌することにより塩素と反応させ、TP 探索用溶液とした。このように調整した TP 探索用溶液を SPME (詳細は以下) により抽出し、2 倍ずつの疑似希釈列を作製した。得られた疑似希釈列を GC-MS-0 分析に供した。

#### 7.1.3 SPME

10 mL のサンプルを 20 mL のバイアル入れ、密封して 40 °C の温浴槽に浸漬させた。これをマグネティックスターラーで攪拌しつつ、SPME ファイバー (PMDS/DVA; 厚さ 65  $\mu$ m; シグマアルドリッチジャパン) をバイアルのフタ越しに挿入して、気相中に揮発した有機物を吸着させた。その際、吸着時間を調整することにより (25.0, 12.5, 6.25, 3.13, 1.56, 0.78, 0.39 分)、サンプルの疑似希釈列を作製した。さらに、これらのサンプル吸着後の SPME ファイバーを、BC を 5 mg/L になるように添加した Milli-Q 水 10 mL を入れた 20 mL バイアルに挿入し、内部標準物質である BC を追加的に吸着させた。

#### 7.1.4 臭気三点比較法

フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気を、臭気三点比較法により測定した。まず、フェニルアラニン塩素処理溶液を適宜リン酸緩衝液 (pH 7.0, 0.1 mM) にて希釈し、2 倍の希釈列を作製した。これらの希釈列を 300 mL ずつ、500 mL の三角フラスコにそれぞれ入れた。また、リン酸緩衝液を 300 mL ずつ 500 mL の三角フラスコに入れ、希釈列サンプル 1 本と、リン酸緩衝液 2 本の 3 本により、1 つのセットを構築した。これらの三角フラスコを 40 °C の温浴槽にて保温した。まず、パネラーは、無希釈のフェニルアラニン塩素処理溶液を含むセットから官能試験を開始した。それぞれのフラスコ中の試料の臭いを嗅いだ後、3 つのフラスコのうち、希釈列サンプルがどれであるかを申告した。正解の場合は、再度同

じセットの官能試験を行い、2回目も正解の場合は、次の希釈倍率のサンプルを含むセットの官能試験を行った。1回目あるいは2回目の官能試験にて申告が間違っていた場合は、正解したセットのうち最大の希釈倍率を、フェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度とした。本研究では、6人のパネラーにより臭気三点比較法を行い、得られた臭気強度のうち、最大と最小のものを除いた4つの値の幾何平均を取ることでフェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度を決定した。

#### 7.1.5 GC-MS-0 分析

本研究では、GC/MS (GC, 7890A; MS, 5975C; アジレントテクノロジー) に臭い嗅ぎポート (ODP 2, ゲステル) を増設することにより構築したシステムを用い、GC-MS-0 分析に用いた。また、分離カラムとして HP-1MS (長さ 15 m; 内径 0.25 mm; 相厚 0.25  $\mu\text{m}$ ; アジレントテクノロジー) を用いた。

まず、前述の溶媒抽出により調整した無希釈クロロホルムサンプル (4  $\mu\text{L}$ ) あるいは、SPME により得られた吸着時間の最も長い (25 分) SPME ファイバーを、GC-MS-0 システムに供した。試料中の NCPAAI や PAA などの生成物は、GC カラムにて時間的に分離される。カラム出口にて、ガスは 2 分され、一方は MS へと導入され、質量分析により同定あるいは定量される。他方は臭い嗅ぎポートへと導入され、パネラーにより臭いの有無が判断される。パネラーが臭いを検知できた場合には、次の (疑似) 希釈サンプルへと進み、これを臭いが検知できなくなるまで繰り返した。また、それぞれのサンプルにおける NCPAAI, PAN, それ以外の生成物、内部標準物質の GC/MS クロマトグラムにおける面積値を記録した。本研究では、6人のパネラーにより GC-MS-0 分析を行い、最大感度と最小感度の値を除いた4つの値の幾何平均を取った。

#### 7.2 有機クロラミンに関する調査

まず、下水処理水の割合が高い河川水を原水として、凝集沈殿・砂ろ過した試料を新炭及び経年炭カラムで処理を行い、アンモニア態窒素、TOC、UV260 及び有機アミノ化合物を測定した。なお、有機アミノ化合物は昨年度検討した資機材の浸出試験を改良したアンモニア標準添加法で行った。

次に有機アミノ化合物からクロラミンが生成されるかを確認するため、砂ろ過水、新炭及び経年炭処理水に塩素を添加後、pH を 7.0 に調整し、20 で 24 時間静置した (24 時間後遊離残留塩素濃度は 1mg/L 程度)。

さらに、閾値の低いトリクロラミンを極力生成

させないように、経年炭処理水にアンモニア態窒素濃度の 8 倍量の塩素を添加後、pH を 7.0 に調整し、20 で 24 時間静置したものとおよび超純水に同濃度のアンモニア態窒素を添加した試料も同様に塩素処理し、臭気試験を行った。

#### 7.3 江戸川水系におけるクロラミン生成能に関する調査

クロラミン類の原因物質として、溶存有機物が考えられることから、浄水処理で溶存有機物の処理に利用されるオゾン処理、粉末活性炭 (PAC) 処理及び、溶存有機物の除去が期待される固相カラム処理によるクロラミン類生成量の変化を調査した。本調査はクロラミン類の生成が最も多かった大場川を対象とした。なお、PAC 処理は栗山浄水場での最大注入率と最大混入率を考慮して大場川、江戸川の混合水 (1:7) を用いた。結合塩素生成能試験は、これまでの実験と同様に、試料水中のアンモニア態窒素濃度 (単位は  $\text{mgNH}_4\text{-N/L}$ ) の 10 倍に 1.0~1.2  $\text{mg-Cl}_2\text{/L}$  を加えて、20 で 1 時間静置した。残留塩素は DPD 吸光度法により遊離塩素、モノクロラミン様物質、ジクロラミン様物質 + 1/2 トリクロラミン様物質に分別定量した。

#### 7.4 全揮発性窒素のカルキ臭強度指標としての妥当性評価

浄水臭気強度への追従性：高度浄水処理を行っている A 浄水場の浄水を対象に評価を行った。採水は 2016 年 10 月~2017 年 1 月の間に一週間以上の時間をかけて計 9 回行った。試料を保存するガラス瓶は、超音波洗浄を行った後に MQW で洗浄したものをを用いた。

主な分析項目は、トリクロラミン、TPN、臭気強度、残留塩素濃度とした。いずれも昨年度の報告書と同様の手法を用いて分析を行った。ただし、トリクロラミンの標準液の調整方法を 100  $\mu\text{g-Cl}_2\text{/L}$  程度の原液から希釈する方法から、塩素とアンモニウムイオンの反応から直接 50, 100, 200  $\mu\text{g-Cl}_2\text{/L}$  程度の 3 段階の標準液を作成しそれを DPD 法で検定して用いる方法に変更した。

塩素注入率の影響：A 浄水場の後塩素処理直前の水を採水した (採水日：平成 28 年 10 月 24 日と平成 29 年 1 月 10 日)。まず、塩素処理を行う際の塩素添加量を決定するため、採取した水の塩素消費量を測定した上で、24 時間後の塩素濃度が 0.5, 1.0, 1.5  $\text{mg-Cl}_2\text{/L}$  の 3 段階となるよう次亜塩素酸ナトリウムを加えた。

pH の影響：A 浄水場の後塩素処理直前の水 (採水日：平成 28 年 12 月 6 日と平成 29 年 1 月 16 日)

を採水した直後に直ちに pH を硫酸と水酸化ナトリウムを用いて 6.5, 7.0, 8.0 の三段階に調整した。続いて、塩素消費量を算出した。塩素注入率は 24 時間後の塩素濃度換算で 1 回目 (平成 28 年 12 月 6 日採水の試料) は 0.5 mg-Cl<sub>2</sub>/L, 2 回目は (平成 28 年 12 月 6 日採水の試料) 1.0 mg-Cl<sub>2</sub>/L となるようにした。

## 7.5 数値計算モデルによるカルキ臭原因物質の活性炭処理での挙動の把握

### 7.5.1 バッチ式トリクロロアミン除去実験

本研究では、いずれも市販の 4 種の木質炭, 2 種のヤシ殻炭, 1 種の石炭系活性炭を粉砕して作成した 7 種の微粉炭 (SPAC) により、<sup>15</sup>N でラベルしたトリクロロアミンを用い、バッチ式トリクロロアミン除去実験を行った。

### 7.5.2 拡散 - 反応モデル

これまでの検討から、活性炭との接触により、トリクロロアミンは窒素ガスへと還元的に分解されることが分かっている (Sakuma et al., 2015)。そこで、そこで本研究では 2 つの反応を仮定してモデルを構築した。すなわち、トリクロロアミンと活性炭細孔表面の還元性を有する官能基の間の速い反応と、トリクロロアミンと活性炭母材との間の遅い反応の異なる 2 つの反応である。前者の速い反応は 2 次反応に従うと考えた。すなわち、反応速度がトリクロロアミン濃度と (細孔表面における) 還元性官能基密度の積で表されることになる。一方、後者の遅い反応は 1 次反応に従うと考えた。これは、活性炭母材の量が、反応相手であるトリクロロアミン (や遊離塩素) の量と比べると、極めて大きいと考えられるからである。以上の反応と、活性炭細孔内部でのトリクロロアミンの拡散移動とを組み込んだ以下 4 つの拡散 - 反応モデルを構築した。これらのモデルは、拡散を記述している部分は共通であるが、反応部分が異なっている。

モデル A では、トリクロロアミンの分解を 1 次反応として表した。このモデルでは、遊離塩素については拡散も反応も考えず、トリクロロアミンと還元性官能基の間の 2 次反応も考えない。モデル B では、トリクロロアミンの分解を、トリクロロアミンと還元性官能基の間の 2 次反応でのみ表した。このモデルでも、遊離塩素については拡散も反応も考えず、トリクロロアミンの 1 次反応に従った分解も考えない。モデル C では、トリクロロアミンの分解は 1 次反応と 2 次反応の平行反応であるとした。このモデルでも、遊離塩素については拡散も反応も考えず、還元性官能基はトリクロロアミンでのみ消費されると考えた。モデル D では、トリクロロアミンの分解は 1 次反応と 2 次反応の平行反応であり、同様に遊離塩素も 1 次反

応と 2 次反応の平行反応であるとした。よって、還元性官能基は、トリクロロアミンと遊離塩素に競合的に消費されることになる。

## C. 調査結果及び D. 考察

### 1. ハロ酢酸の制御に関する調査

#### 1.1 小内浄水所におけるトリクロロ酢酸

調査期間 350 日間 (平成 27 年度 4 月から 3 月まで) における原水色度と集まる過水色度 (日最大値) を測定したが、トリクロロ酢酸の水道水質基準 50% の目安である、ろ過水色度 1.2 度を越えることなく、1.0 度以下で運用することができた。また、全てのろ過池で、原水色度累積負荷上限の最大値 1133 度を超過することはなかった。累積色度上限値、449 度/100 m<sup>3</sup>, 691 度/100 m<sup>3</sup> に到達したのはほぼ試算値 (それぞれ 125 日間, 193 日間) どおりであった。

トリクロロ酢酸濃度の最大値は 0.001 mg/L と水質基準値を大きく下回っており、粒状活性炭の運用可能日数を延長できることが確認された。

#### 1.2 水温と原水吸光度に基づいたトリクロロ酢酸制御

平成 27 ~ 28 年度は、原水の紫外部吸光度が上昇することがあったが、塩素注入より前段に凝集沈殿及び粉末活性炭処理を行うことにより、紫外部吸光度を管理値以下に抑制した。その結果、当初の課題であった夏期の濃度上昇を抑制し、給水栓濃度は年間を通じ、概ね目標濃度 0.015 mg/L 以下に維持することができた (図 2)。

### 2. 浄水処理対応困難物質に関する調査

中オゾン処理による調査対象物質の除去率とクロロホルム生成能低下率を図 3 に示す (ブランク値を引いた値)。調査の結果、すべての物質について、中オゾン処理により定量下限値以下の濃度となり、クロロホルム生成能についても 86 ~ 99% 低下した。これらの結果から、調査対象物質はオゾンとの反応性が高く、クロロホルム生成能をほとんど持たない化合物に変化していることが示唆された。

急速砂ろ過処理による除去率とクロロホルム生成能低下率を図 4 に示す。ADC については、急速砂ろ過処理によりクロロホルム生成能が 95% 低下した。一方、その他の物質については除去率、クロロホルム生成能低下率共に 30% 未満にとどまった。これらの結果から、ADC 以外の 5 物質については、急速砂ろ過処理による除去性は低いことが明らかになった。

調査対象物質の GAC での除去率とクロロホルム生成能低下率を図 5 に示す。なお、本調査で使用した実験施設の GAC は、通水開始から約 6 年が経過していた。また、本調査は水温が概ね 20



以上の条件で行った。図 5 から、定量可能な 5 物質すべてについて、GAC 処理により 100%の除去率を示した。また、6 物質すべてについて、GAC 処理によるクロロホルム生成能低下率は 90%以上と高い処理性を示した。GAC 処理では物理吸着作用と GAC 層内に生息する微生物による生分解が除去機構として考えられる。GAC 処理において、生物処理能の寄与が大きい場合、水温が低下する冬季には処理性が低下する恐れがある。調査対象物質の除去に対し、物理吸着能と生物処理能のどちらの寄与が大きいかについては、新炭を用いた処理性調査及び生物処理能が低下する冬季に再度本調査を行うことにより確認する必要がある。

### 3. ホルムアルデヒドに関する調査

ホルムアルデヒドは流下に伴い濃度が減少した(図 6)。また、調査日により違いが見られ、水温の高い時期には、特に低い濃度まで低減する傾向が認められた。なお、8月10日、9月15日、10月13日については、同時に塩化物イオンを測定したが、放流口から下流 4 までほとんど変動がなかった。このことから、ホルムアルデヒドの濃度低下は、雨水や地下水、支流からの流入水などによって希釈されたことによるものではないと考えられる。

これらのことから、ホルムアルデヒドは放流後に環境中で減少することが確認できた。これは、ホルムアルデヒドの生分解性が高いためと考えられる。

### 4. ハロアセトアミドに関する調査

#### 4.1 ハロアセトアミド類の全国実態調査

図 7 に水道水中の HAcAms 濃度の実態調査結果を示す。全ての試料から 1 種以上の HAcAms は検出され、総濃度は 2015 年 9 月で 0.3~3.8 µg/L、2016 年 2 月で 0.3~1.8 µg/L であった。総濃度は、夏季の方が高い結果であった。過去の報告では、HAcAms の総濃度は米国では 7.4 µg/L、中国では 8.18 µg/L、西オーストラリアでは 10.27 µg/L、英国では 7.0 µg/L と報告されており、これらの値に比べて低い値であった。

個別の HAcAms について見ると、di-haloAcAms の存在割合と濃度が高かった。特に DCaAcAms は全ての試料から、BCaAcAms は 24 試料中 21 試料から検出された。臭素系の di-HAcAms の存在は、原水の臭化物イオン濃度が高い場合でより高かった。

図 8 に、原水の HAcAms 生成能の結果を示す。全ての試料から 1 種以上の HAcAms は検出され、総濃度は 2015 年 9 月で 0.8~11 µg/L、2016 年 2 月で 0.9~8.0 µg/L であった。12 浄水場中、WPP-5 で最も濃度が高かった。しかし、DOC 当たりのモル濃度で見ると、WPP-5 は 17~19 nmol/mg-C、

他の浄水場は 4~17 nmol/DOC であり、同程度であった。原水の生成能と水道水中の濃度を比較すると、水道水中の方が低い値であった。WPP-5 についても、水道水中の濃度は他の浄水場に比べて高いというわけではなかった。

図 9 (左) に、原水の HAcAms 生成能におよぼす塩素処理時間の影響を示す。WPP-3、WPP-5 の 2、24 および 72 時間後の HAcAm 生成能は、それぞれ 1.0、2.7、3.3 µg/L および 5.1、11、13 µg/L であった。したがって、少なくとも 72 時間までは塩素処理時間の増加にともなって生成能は増加することが示された。

図 9 (右) に、原水の HAcAms 生成能におよぼす pH の影響を示す。WPP-3、WPP-5、WPP-9 のいずれも、pH が高い方が総濃度は高い値であった。個別の HAcAms について見ると、di-HAcAms は pH が高い方が濃度は高い傾向にあった。一方、TCaAcAm は pH による影響を受けなかった。

#### 4.2 浄水プロセスにおけるハロアセトアミドの挙動

2016 年 9 月からの浄水処理過程における検出状況(平均値)を図 10 に示す。沈澱水で DCaAcAm 及び BCaAcAm が生成され、後段の活性炭により低減されている。その後、浄水で再び DCaAcAm 及び BCaAcAm と新たに DBaAcAm が生成されている。沈澱水での生成は藻類対策として注入している前塩素処理によるもの、浄水での生成は中間塩素処理によるものと考えられる。

### 5. 消毒副生成物のモニタリングと制御

桜井浄水場内浄水、受水地及び給水末端におけるジクロロ酢酸濃度の推移を図 11 に示したジクロロ酢酸の最大は受水地で 0.013 mg/L(7/4)、給水末端で 0.016 mg/L(9/20)を検出した。昨年度は給水末端の遊離残塩が低濃度の期間があり、この期間でのジクロロ酢酸は受水地で 0.006~0.012 mg/L、給水末端で 0.001~0.004 mg/L であったことから、受水地からの送水過程で何らかの要因によりジクロロ酢酸が分解されたと報告したが、今年度は適切な遊離塩素濃度が維持されたため、ジクロロ酢酸濃度の減少は確認できなかった。

ジクロロ酢酸とクロロホルムの相関を図 12 に示した。浄水、受水地及び給水末端において、ジクロロ酢酸はクロロホルムとの相関が高いことが認められた。

桜井浄水場内浄水、受水地及び給水末端におけるトリクロロ酢酸濃度の推移を図 13 に示した。トリクロロ酢酸の最大は受水地で 0.020 mg/L(11/7)、給水末端で 0.022 mg/L(8/15)を検出した。今年度は 11 月頃から前駆物質を多く含んだ原水の流入があったため、給水末端でのト



リクロロ酢酸濃度はこの時期としては高い 0.02 mg/L 付近で推移していた。そこで水源となる室生ダム湖の水質調査を行ったところ、ダム湖内においてラフィド藻の発生を確認した。さらにその水を検査した結果、クロロホルム、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の各生成能が 0.1mg/L 以上、また流入原水の生成能比と一致したことから、生成能の上昇にラフィド藻が関係している可能性が高いことがわかった。

トリクロロ酢酸とクロロホルムの相関を図 14 に示した。ラフィド藻が原因と思われる前駆物質を多く含んだ原水の流入により、昨年度と比較して受水地及び給水末端での相関は低下している。

## 6. 消毒副生成物に関する文献調査

### 6.1 個別物質からの反応生成物に関する研究

医薬品類の反応生成物に関する研究が多い(例: UV 吸収剤 [1-7], X 線造影剤 [8-12], florfenicol [13], 抗生物質 chloramphenicol 関連物質(ジクロロアセトアミド等の前駆体として等) [14-17], acebutolol [18], mefenamic acid [19], chloroquinolone [20], sulfonamides [21], metformin [22], パラベン [23])。また、ナノマテリアルに関する検討例も散見された(グラフェン酸化物 [24], カーボンナノ粒子 [25])。その他の人為由来化学物質としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸 [26], 有機リン系農薬およびそのオキシソルホン体 [27], ビスフェノール A [28], ビスフェノール F [29] に関する調査例があった。天然由来化合物については vinca alkaloids [30], ミクロシスチン LR [31, 32], アミノ酸やペプチドからの窒素系副生成物 [33-35] に関する調査例があった。近年の新しい傾向として UV/Cl<sub>2</sub> 処理など新規の酸化処理に関する調査が多くカルバマゼピン [36], アミノ酸やペプチド [37], trimethoprim [38], chlortoluron [39], 医薬品類全般 [40, 41], イブプロフェン [42] などが採り上げられていた。

全体的に個別物質と消毒剤・酸化剤に関する研究が多いが、精密質量分析技術がこの分野でも普及しつつあり、原体の化学構造が明確な場合、多段階反応の最初の数ステップが比較的容易に観察できる様になったためと考えられる。今後、こういった初期反応に関する情報と最終的な反応産物(副生成物)を結びつける研究の進展が期待されるが、それには分析化学だけではなく化学情報学のような技術の援用が重要になるものと考えられる。

### 6.2 副生成物の制御に関する研究

Persulfate(S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>)による処理(含む UV 併用) [17, 43, 44], 藻類由来のタンパクアミノ酸の

MIX による除去性 [45], 生物ろ過による DBP 前駆体制御 [46], 陰イオン交換の DBP への影響 [47], プール水中のハロ酢酸の生物活性炭による除去 [48], 電気化学的消毒 [49, 50], UF, MF による制御 [51], イオン交換能を持つ凝集剤による親水性前駆物質除去 [52], フェライトによる前駆物質の酸化 [53], 電気容量性脱イオン (Capacitative deionization) による制御 [54], UV/Cl<sub>2</sub> [55] 処理, UV・光触媒 [56], 凝集の重要性 [57] など多様な研究が行われていた。逆にいうと、特定の技術が注目を集めている状況にはないともいえる。

### 6.3 生成特性・新規副生成物同定に関する研究

対象とする消毒副生成物で分類すると窒素を含む化合物とヨウ素(特に多い)や臭素を含むハロゲン化合物に関する研究が主であった。*N*-ニトロソアミン類について、*N*-ニトロソジメチルアミン (NDMA) 生成に関する硝化菌の影響 [58], 処理条件と NDMA の関係 [59], 中国 [60], 台湾 [61] における NDMA の実態調査などの研究が行われていた。また、ハロアセトアミドに関しては、逆洗水からのハロアセトアミド生成ポテンシャル [62], ハロアセトアミド実態調査 [63], クロラミン処理によるハロアセトアミド [64] に関する報告があった。さらに、その他含窒素化合物としてフェニルアセトニトリル [65], クロロフェニルアセトアルドイミン [66] に関する検討例があった。

ハロゲン化合物については、新規ヨウ素系消毒副生成物の同定 [67-70], TOX 生成のモデル化 [71], 臭化物イオンの影響 [72, 73], ヨウ素系副生成物の生成特性 [74, 75], ハロアセトアルデヒド [77], trihalo-hydroxy-cyclopentene -diones [78], 吸着性ハロゲン [79] に関する検討例があった。また、UV/クロラミン処理ではヨウ素酸イオンも有機ヨウ素化合物の前駆体となりうるとの指摘があった [76]。また、プール水のリスク評価 [80, 81], プール水のオゾン処理 [82], プール水中 DBPs への塩化物イオンの影響 [83], プールのトリハロメタン [84] など、プール水中の消毒副生成物に関連する研究も散見された。

前駆体観点からも様々な研究がなされている。下水処理水からの DBP [85, 87], 海水の淡水化にともなう DBP [88], 浄水プロセス内の溶存有機物プロファイル [89], 有機クロラミンの生成 [90, 91], 植物由来の溶存有機物の熟成(時間経過)の影響 [92], 微生物細胞関連物質からの生成特性 [93], 高分解能質量分析による溶存有機物の変化 [94], 降水イベントの影響 [95], 藻類由来の溶存有機物の影響 [96-100], 前駆体の生分解性 [101], DBP 生成に関連する因子の探索 [102], 紅茶の調理時における副生成物生成 [103] など多様な視点から検討がなされているが、特に水の

再生利用に関連し溶存有機物が高くなる状況を想定した研究が多い。

共存有機物の影響に関しては、CuOの影響[104]、金属イオンの塩素系 DBP および臭素酸イオンへの影響（銅[105]、カルシウム[106]、アルミニウム[107]）などの検討例があり、金属イオンが消毒副生成物の生成を促進する例があり興味深い。

#### 6.4 毒性に関する研究

淡水二枚貝への影響[108]、鯉への影響[109]、臭化物イオンの影響[110]、魚類への影響[111]、血中濃度[112, 113]、マウス肝への酸化ストレス[114]、ハロベンゾキノン(2,5-dichloro >>2,6-dichloro)[115]、キノロン系抗生物質の塩素処理生成物[116]、プール水の酸化ストレス[117]、トマトの成長への影響[118]、過マンガン酸による前酸化の影響[119]、UV吸収剤・アミノ酸[7]、下水再利用時におけるオゾン処理との比較[120]、AOPとの比較[121]、低濃度のbromodichloromethane[122]、プリン・ピリミジン[123]、2D-GC/MS+*in cillico*の毒性評価、微量汚染物質の塩素処理副生成物の網羅検索[135]など手法、対象物質も多岐にわたるが、全体的な傾向として、バイオアッセイだけではなく、計算機上の評価を援用して毒性について検討する例が増加している印象がある。

#### 6.5 配水システムに関する研究

追塩の最適化[124, 125]、管内堆積物の副生成物への影響[126]、塩素濃度の推移[127]、接触時間が伸びた場合の生成特性[128]、副生成物からみた管内水質[129]、トリハロメタン生成に関するバイオフィルムの影響[130]など配水システム内での消毒副生成物の消長も多数取り上げられている。

#### 6.6 分析に関する研究

蛍光による DOM[131]、マイクロ液抽出による THM 分析[132]、反応停止剤に関する検討も引き続き行われている[133, 134]。

### 7. 臭気原因物質に関する調査

#### 7.1 GC-MS-olfactometry による塩素処理由来臭気物質の探索（北海道大学）

##### 7.1.1 P&T-GC/MS による分解物の同定と定量

塩素添加前に存在していた 1 μM のフェニルアラニンには、フェニルアラニン塩素処理溶液中には残存していなかった。すなわち、塩素処理により、フェニルアラニンは完全に分解生成物へと変換されたと判断された。フェニルアラニン塩素処理溶液を P&T-GC/MS 分析したところ、トータルイオンクロマトグラム (TIC) に塩素処理前試料には観察されなかった 6 つのピークが検

出された (図 15)。これらのピークのマスペクトルを、NIST ライブラリーに含まれるマスペクトルと比較したところ (図なし)、Peak #1-1~1-6 は、それぞれクロロベンゼン (BC)、BA、ベンゾニトリル (BN)、BC、PAA、PAN であることが示唆された。これらの物質はいずれも標準品が市販されていたため、購入して同様の手法で分析したところ、いずれの物質も、フェニルアラニン塩素処理溶液と標準品の間で、マスペクトルも GC 保持時間も一致し (図なし)、同定結果の妥当性が示された。「研究目的」にて述べたとおり、PAA、PAN、BC は、フェニルアラニンの塩素処理過程で生成されるとの報告があるが、CB、BA、BN はこれまで生成の報告はない。おそらく、これらの 3 物質の濃度が非常に低かったためではないかと考えられた。また、モノクロラミンとジクロラミンは検出されなかったが、トリクロラミンが検出された。小坂ら (2010) も塩素処理によるフェニルアラニンからのトリクロラミンの生成を報告しており、本研究の結果と一致する。

図 16 に、フェニルアラニン塩素処理溶液中での生成物の生成状況をまとめる。塩素処理におけるフェニルアラニンからの主要な生成物は、PAA、PAN、トリクロラミンであった。PAA と PAN は、初期添加フェニルアラニンのベンゼン環のうち、それぞれ 31% と 57% に相当したのに対し、CB、BA、BN、BC は検出されたものの、その生成濃度は極めて低かった。これらの生成物を合計すると大部分 (93%) のベンゼン環を説明できたが、残りの 7% が説明できなかった。このことから、P&T-GC/MS 法では検出されなかった生成物の存在が示唆された。あるいは、一部のベンゼン環が、塩素処理により開裂したのかもしれない。

これに対し、初期添加フェニルアラニンに含まれる窒素原子は、定量された生成物のみでは 57% しか説明できなかった。このことも、P&T-GC/MS 法では検出されなかった生成物の存在を示唆した。一方、アンモニア態窒素と遊離塩素の間の反応、あるいはモノクロラミンとジクロラミンの間の反応により、窒素ガスが生成されることが知られている (Bauer and Snoeyink, 1973)。同様に、塩素処理によりフェニルアラニンからトリクロラミンが生成され、それが遊離塩素と反応して、窒素ガスとして大気中へと放出された可能性も考えられた。

##### 7.1.2 臭気三点比較法による入手可能な生成物の臭気への寄与の推定

臭気三点比較法により、フェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度が 142 であることが分かった ("実験値", 図 17)。

前節にて定量された、標準品が入手可能な生成

物の臭気全体への寄与を推定するため、まず、臭気三点比較法により、それぞれの生成物の臭気閾値を調べた。その結果、いずれの生成物も臭気を有することが分かった(表5)。本研究で得られた臭気閾値は、既存文献で報告された臭気閾値よりも小さい傾向にあった。これは、おそらく、用いた官能試験法の違いによるものであろう。フェニルアラニン塩素処理溶液中でのPAA、PAN、トリクロロアミン、遊離塩素の濃度は、それらの臭気閾値より大きかった。これに対し、BA、CB、BN、BCの濃度は、それらの臭気閾値より小さかった。すなわち、PAA、PAN、トリクロロアミン、遊離塩素はフェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気に寄与するが、BA、CB、BN、BCは寄与しないと考えられた。

次に、これらの3つの生成物と遊離塩素の、臭気全体に対する寄与を定量的に議論するため、フェニルアラニン塩素処理溶液中のそれぞれの物質の検出濃度を臭気閾値で除することにより、それぞれの物質の臭気強度を算出した。このようにして算出した4物質の臭気強度を合計しても、フェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度の45%程度であり("臭気三点比較法", 図17)、臭気全体を説明することはできなかった。このことには、以下の2つの可能性が考えられた。すなわち、(1) 生成物間における臭気の相乗効果、あるいは(2) P&T-GC/MS法により検出できない生成物の臭気への寄与である。

そこで、生成物間における臭気の相乗効果について検討するため、フェニルアラニン塩素処理溶液と同濃度のPAN + PAA + 遊離塩素を含む溶液と、同濃度のPAN + PAA + 遊離塩素 + トリクロロアミンを含む溶液を標準品を用いて調整し、臭気三点比較法によりそれぞれの溶液の臭気強度を調べた。その結果、これらの溶液の臭気強度は、計算により求められた個々の物質の臭気強度の合計とほぼ同じであることが分かった(図18)。すなわち、これらの物質の臭気強度への寄与は相加的であり、物質間に臭気の相乗効果はないことが分かった。混合物における物質間の臭気の相互作用については未だ議論が続いている段階ではあるが、相互作用には以下3つのタイプがあることは受け入れられているようである。すなわち、1つめが、混合物の臭気強度が個々の物質の臭気の積み上げより小さくなる "hypoadditivity" (Olsson 1994; Cain et al., 1995)であり、2つめが、混合物の臭気強度が個々の物質の臭気の積み上げに等しくなる "complete additivity" (Patterson et al., 1993; Wise and Cain, 2000)であり、3つめが、混合物の臭気強度が個々の物質の臭気の積み上げより大きくなる "hyperadditivity" (Laska and Hudson, 1991; Miyazawa et al., 2008)で

ある。本研究で調べたフェニルアラニン塩素処理溶液では、PAN、PAA、遊離塩素、トリクロロアミンの間で complete additivity が確認された。分子レベルでは、嗅覚上皮組織上に存在する嗅覚受容体の組み合わせにより、物質の臭気が感知される (Kajiya et al., 2001)。嗅覚受容体は、物質の化学構造の微細な差を区別可能であるが、その一方で類似した構造を有する他の物質も許容すると報告されている (Kajiya et al., 2001)。PAN と PAA はいずれもフェニルアラニンから生成された物質であり、構造も類似してあるため、これらの物質間では complete additivity となったのではないかと推察される。しかしながら、これらの物質とは全く構造の異なるトリクロロアミンや遊離塩素との間でも complete additivity が確認された理由は、現段階では不明である。いずれにせよ、本研究で確認された4物質間での complete additivity より、臭気強度の実験値と計算値の間の差は、生成物間の臭気の相乗効果ではなく、おそらく未検出の生成物によるものであろうと判断された。

#### 7.1.3 高濃度 NCPAAI と GC-MS-0 による臭気を有する生成物の探索

「研究目的」にて述べたように、NCPAAI がフェニルアラニンの塩素処理により生成されるとの報告があるにも関わらず、ここまで行ってきた P&T-GC/MS 法ではこの物質が検出されなかった。そこで、GC/MS の前処理を、P&T 法から溶媒抽出法に変え、フェニルアラニン塩素処理溶液の分析を行った。その結果、GC/MS トータルイオンクロマトグラム上に、3つのピークが検出された(図19)。標準品とのマススペクトルおよび GC 保持時間の比較から、Peak #5-1 と #5-2 は、それぞれ PAA と PAN であることが分かった。また、マススペクトル解析(図20)と、既存文献 (Conyers and Scully, 1993) とのフラグメントの比較から、Peak #5-3 は NCPAAI であると推察された。Freuze et al. (2005) は、NCPAAI は臭気を有し、その臭気閾値は 3 µg/L であると報告している。しかしながら、彼らは高濃度 NCPAAI 溶液中の NCPAAI 濃度を、初期添加のフェニルアラニン濃度の 35% であると仮定し、高濃度 NCPAAI 溶液に対して行った官能試験結果から、この臭気閾値を算出している。しかしながら、この過程の妥当性についての議論はなく、この物質の臭気閾値のみならず、本当にこの物質が臭気を有するかについても疑問が残る。

本研究では、フェニルアラニン塩素処理溶液に対して GC-MS-0 分析を行うことにより、NCPAAI が臭気を有するか否かを直接的に調べようとしたが、図19のいずれのピークからも、臭気は感知されなかった。そこで、同様の手法を、高濃度

NCPAAI 溶液へ適用することを試みた。その結果、図 19 に示した 3 つのピークと同じ保持時間にピークが検出され、そのマススペクトルは、PAA, PAN, NCPAAI と一致した。一方、GC-MS-0 分析では 3 回の臭気が感知され、そのタイミングは、上記の 3 つのピークの保持時間と同じであった。すなわち、PAA と PAN のみならず、NCPAAI も臭気を有することが明らかとなった。

#### 7.1.4 TP 探索用溶液と GC-MS-0 による臭気を有する生成物の探索

NCPAAI 以外の臭気に寄与する生成物を探索するため、前処理を SPME に変更し、TP 探索溶液に対して GC-MS-0 分析を行った。図 21 に示すように、いくつかのピークが GC/MS トータルイオンクロマトグラム上にて観察された。Peak #7-1 は内部標準物質として添加した BC であり、Peak #7-2 と #7-3 はそれぞれ PAA と PAN であった。一方、GC-MS-0 分析の結果、臭気が 2 回検知された。一方は保持時間 3.6 分付近であり、PAA のピークと一致した。他方は保持時間 6.2 分付近であり、Peak #7-4 と一致した。この結果より、Peak #7-4 として検出された生成物が臭気を有する可能性が示唆された。

Peak #7-4 のマススペクトル(図 22(a))より、この生成物のモノアイソトピック分子量は 154 であることが分かった。モノアイソトピック分子量が偶数であるため、窒素ルールと親物質であるフェニルアラニンの構造よりこの生成物は窒素原子を持たないと推察された。また、 $m/z$  156 の相対強度が、 $m/z$  154 の相対強度の  $1/3$  であることより、この生成物は塩素原子を 1 つ有することが分かった。これらの情報と、親物質であるフェニルアラニンの構造より、この生成物の構造として表 6 の 4 種が候補として挙げられた。このうち、2-(2-クロロフェニル)アセトアルデヒドと 2-クロロ-2-フェニルアセトアルデヒド(2C2PAA)の標準品は市販されおらず入手できなかったが、2-(3-クロロフェニル)アセトアルデヒドと 2-(4-クロロフェニルアセトアルデヒド)の標準品は市販されており入手できた。そこで、これら 2 つの物質を Milli-Q 水に溶解し、SPME 処理後に GC-MS-0 分析に供した。得られたピークのマススペクトルを調べたところ、いずれの物質のピークからも Peak #7-4 と同じようなフラグメントイオンは得られたが、マススペクトルはいずれも Peak #7-4 とは異なるものであった(図 22)。さらに、これらの 2 物質の GC 保持時間は(6.7~6.8 分)、Peak #7-4(6.2 分)とは大きく異なった。これらの結果より、Peak #7-4 として検出された生成物は、2-(3-クロロフェニル)アセトアルデヒドや 2-(4-クロロフェニルアセトアルデヒド)ではないことが分かった。

Flego and Zannoni (2011)や、メーカー資料によると、本研究で GC-MS-0 分析に用いた分離カラムである HP-1MS では、物質の沸点が保持時間に影響を与え、同じような構造の物質間では、沸点が高い物質ほど保持時間が長くなる。表 5 に示すように、2-(2-クロロフェニル)アセトアルデヒドの沸点は、2-(3-クロロフェニル)アセトアルデヒドや 2-(4-クロロフェニルアセトアルデヒド)の沸点と同じであると予測されたのに対し、2C2PAA の沸点は、これらの物質より低いと予測された。Peak #7-4 の保持時間が、2-(3-クロロフェニル)アセトアルデヒドや 2-(4-クロロフェニルアセトアルデヒド)の保持時間より短かったことより、Peak #7-4 として検出された生成物は、おそらく 2C2PAA であろうと推察された。すなわち、フェニルアラニンを塩素処理することにより生成された 2C2PAA は臭気を有していると推察された。なお、フェニルアラニンの塩素処理により 2C2PAA が生成されたという報告はこれまでにない。

#### 7.1.5 NCPAAI と 2C2PAA の臭気への寄与

本研究のこれまでの検討で、NCPAAI と 2C2PAA は臭気を有することが分かった一方で、標準品が市販されていないため、それらの臭気閾値を臭気三点比較法にて調べることができない。そのため、フェニルアラニン塩素処理溶液の臭気に対する、これらの生成物の寄与を評価することができない。そこで、GC-MS-0 分析の結果と、臭気三点比較法の結果を組み合わせることにより、これらの生成物の臭気への寄与を評価することを試みた。評価法の概略は、まず、GC-MS-0 における NCPAAI, 2C2PAA, PAA の臭気閾値に相当する相対濃度を実験的に求めた。次に、フェニルアラニン塩素処理溶液中における、これらの生成物の相対濃度を GC-MS-0 により測定した。このようにして得られた相対濃度を、臭気閾値の相対濃度で除することにより、フェニルアラニン塩素処理溶液における、これらの生成物の GC-MS-0 ベースの臭気強度を算定した。さらに、算定された各生成物の GC-MS-0 ベースの臭気強度を用い、PAA に対する NCPAAI と 2C2PAA の GC-MS-0 ベースでの臭気強度の比を算出した。最後に、臭気三点比較法にて求めたフェニルアラニン塩素処理溶液中の PAA の臭気強度に、NCPAAI と 2C2PAA の GC-MS-0 ベースでの臭気強度の比を乗じることにより、フェニルアラニン塩素処理溶液中の NCPAAI と 2C2PAA の臭気三点比較法換算の臭気強度を算出した。なお、PAA を比較対象としたのは、この生成物が、本研究で用いたいずれの官能試験でも(臭気三点比較法、溶媒抽出-GC-MS-0, SPME-GC-MS-0)臭気が感知されたためである。評価法の詳細を以下に記述する。

GC-MS-0 分析により得られた, NCPAAI, 2C2PAA, PAA と, 内部標準物質の面積値より, 各 (疑似) 希釈段階における NCPAAI, 2C2PAA, PAA の内部標準物質に対する面積比を算出した。この面積比の常用対数値に対し, (疑似) 希釈率から算出したサンプルの相対濃度 (無希釈サンプルを 1 としたときの相対濃度) の常用対数値をプロットした。例として, パネラー#1 に対する PAA の結果を図 23 に示す。灰色のプロットは, パネラー#1 が PAA の臭気を感じてきたことを意味し, 白色のプロットは感知できなかったことを意味する。まず, パネラー#1 に対する GC-MS-0 ベースの PAA の臭気閾値に相当する相対濃度 ( $RC_{OT, PAA, 1}$ ) を, パネラー#1 が臭気を感じてきた試料のうち最も低濃度の試料の PAA の面積比より, 近似直線を用いて求めた。また, 同様に, フェニルアラニン塩素処理溶液を GC-MS-0 に供し, 溶液に含まれる PAA の GC-MS-0 ベースの相対濃度 ( $RC_{CPS, PAA, 1}$ ) を決定した。これらの値を用い, パネラー#1 に対する, フェニルアラニン塩素処理溶液に含まれる PAA の GC-MS-0 ベースの臭気強度 ( $OFI_{GCMSO, PAA, 1}$ ) を以下の式より算定した。

$$OFI_{GCMSO, PAA, 1} = \frac{RC_{CPS, PAA, 1}}{RC_{OT, PAA, 1}} \quad (1)$$

同様に, パネラー#1 に対する, フェニルアラニン塩素処理溶液に含まれる NCPAAI の GC-MS-0 ベースの臭気強度 ( $OFI_{GCMSO, NCPAAI, 1}$ ) を算定した。溶媒抽出での PAA と NCPAAI の抽出率 (それぞれ  $RR_{PAA}$ ,  $RR_{NCPAAI}$ ) を考慮し, PAA に対する NCPAAI の臭気強度の比 ( $ROFI_{NCPAAI, 1}$ ) を以下の通り算定した。

$$ROFI_{NCPAAI, 1} = \frac{OFI_{GCMSO, NCPAAI, 1} / RR_{NCPAAI}}{OFI_{GCMSO, PAA, 1} / RR_{PAA}} \quad (2)$$

但し, 本研究では PAA と NCPAAI の溶媒抽出における抽出率はそれぞれ 0.83 と 0.93 であった。前述の通り, 本研究では GC-MS-0 分析を 6 人のパネラーに対して行い, 得られた臭気強度の比のうち最大と最小を除いた 4 人のパネラーの値を採用し, PAA に対する NCPAAI の GC-MS-0 ベースの臭気強度の比 ( $ROFI_{NCPAAI}$ ) とした。

$$ROFI_{NCPAAI} = \left( \prod_{i=1}^4 ROFI_{NCPAAI, i} \right)^{1/4} \quad (3)$$

最後に, 臭気三点比較法により既に得られていた, フェニルアラニン塩素処理溶液に含まれる PAA の臭気強度 ( $OFI_{FT, PAA}$ ) に, ここで求めた PAA に対する NCPAAI の GC-MS-0 ベースの臭気強度の比を乗ずることにより, フェニルアラニン塩素処理溶液中の NCPAAI の臭気三点比較法換算の臭気強度 ( $OFI_{FT, NCPAAI}$ ) を算出した。

$$OFI_{FT, NCPAAI} = OFI_{FT, PAA} \times ROFI_{NCPAAI} \quad (4)$$

このようにして算出された, フェニルアラニン塩素処理溶液に含まれる NCPAAI の臭気三点比較法換算の臭気強度は, 3 となり, フェニルアラ

ニン塩素処理溶液の有する臭気の 2% に相当した。同様に, フェニルアラニン塩素処理溶液に含まれる 2C2PAA の臭気三点比較法換算の臭気強度は 18 と算出され, これはフェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気の 13% に相当した。

以上より, 本研究で検出された生成物のフェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気への寄与を, 図 17 の "+ GC-MS-0" に示す。本研究では, GC-MS-0 分析と臭気三点比較法を組み合わせることにより, フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気のうち, 60% を説明することができた。また, その内訳は, 遊離塩素 13%, 2C2PAA 13%, トリクロロアミン 12%, PAA 11%, PAN 8%, NCPAAI 2% であった。

このように, 混合物中に存在しているため, 臭気の有無の判断ができなかった個々の物質に対し, GC-MS-0 分析を行うことにより, 臭気の有無の判断ができることが示された。また, 本研究で用いた GC-MS-0 分析と臭気三点比較法を組み合わせることにより, 標準物質の有無に関わらず, 個々の物質の臭気全体への寄与をそれぞれ評価することができることが示された。今後, 本手法を浄水等に適用することにより, 現段階でその詳細が分かっていない浄水カルキ臭の全体像を把握することができるかもしれない。

## 7.2 有機クロロアミンに関する調査

図 24 に処理工程ごとの分析結果を示す。アンモニア態窒素は経年炭処理のみで除去できたが, 30% 程度と低かった。TOC 及び UV<sub>260</sub> は, 凝集沈殿で 25% 程度, 新炭処理で 80% 程度, 経年炭処理で 50% 程度除去できた。有機アミノ化合物は, 砂ろ過で 30% 程度, 新炭処理で 80% 程度, 経年炭処理で 50% 程度除去できることが確認できた。特に新炭処理での除去性が TOC や UV<sub>260</sub> と同様に高かった。

クロロアミン生成能試験の結果を表 7 を示す。ブレイクポイント以上の塩素を添加していることから, アンモニア態窒素由来のモノ及びジクロロアミンはほぼ分解し, 生成したモノ及びジクロロアミンは有機アミノ化合物由来のクロロアミンと考えられる。なお, 新炭及び経年炭処理でのモノ及びジクロロアミン生成能の除去率は, それぞれ 80% 程度及び 50% 程度であり, 有機アミノ化合物の各処理での除去率とほぼ一致した。

臭気試験の結果, 経年炭処理水を塩素処理した試料の方がアンモニア態窒素を処理した試料よりも臭気を強く感じられた (30 人中 29 人)。

また, クロロアミンの分析結果, モノクロロアミンが経年炭処理水で高く, ジクロロアミンは同程度, トリクロロアミンがアンモニア態窒素で検出された。

経年炭処理水の方が臭気を強く感じたことから,

有機アミノ化合物から生成するクロラミンがアンモニア態窒素から生成されるクロラミンよりも臭気に寄与する影響が大きいと考えられた。

### 7.3 江戸川水系におけるクロラミン生成能に関する調査

オゾン処理によるクロラミン類の生成状況を図 25 に示す。オゾン注入率の増加にともなってモノクロラミン様物質濃度は低下した。しかし、オゾン注入率が 1.4 mg/L のときもオゾン処理前に比べて 60%程度は生成していた。また、ジクロラミン様物質 + 1/2 トリクロラミン様物質についてはほとんど抑制できなかった。この結果から、大場川河川水中に存在するクロラミン様物質（特にジクロラミン様物質 + 1/2 トリクロラミン様物質）の前駆物質となる部位は、オゾン処理によって塩素との反応性があまり変化しなかったと考えられる。クロラミン類前駆物質の部位として考えられるアミノ基に対するオゾンの反応は、グリシンのアミノ基が硝酸イオンに変化するもの、三級アミン類が二級アミン類に変化するなど多くの反応が報告されている。今回の実験の結果、結合塩素生成能という点ではオゾン処理の影響があまり見られなかったことから、前駆物質は、比較的親水性の物質ではあるが、単純な低分子のアミンではないと考えられた。

次に大場川と江戸川河川水を混合した試料水の PAC 処理によるクロラミン類の生成状況を図 26 に示す。PAC 注入率の増加にともなってクロラミン類濃度も低下した。しかし、減少したのはモノクロラミン様物質のみであり、PAC による抑制は限定的であることが分かった。PAC 処理によりモノクロラミン様物質とジクロラミン様物質 + 1/2 トリクロラミン様物質の濃度に差が出たことから、クロラミン類の原因物質として、PAC への吸着挙動が異なる複数の物質があると考えられた。また、PAC による有機物の吸着は、有機物の疎水性・親水性が影響するため、ジクロラミン様物質 + 1/2 トリクロラミン様物質を生成する成分は、モノクロラミン様物質を生成する成分よりも親水性が高いと考えられた。

さらに、クロラミンの原因物質の疎水性・親水性を PAC 以外で確認するために大場川河川水を対象に、C18 固相カラムにより疎水性の成分を除去した。この場合カラム通水前後の試料でクロラミン類濃度を比較すると、モノクロラミン様物質濃度が 0.16 mg-Cl<sub>2</sub>/L から 0.12 mg-Cl<sub>2</sub>/L と 25%に低減されたのに対して、ジクロラミン様物質 + 1/2 トリクロラミン様物質濃度は 0.27 mg-Cl<sub>2</sub>/L から 0.25 mg-Cl<sub>2</sub>/L とほとんど変化しなかった。なお、C18 固相カラムの通水前後の有機物に関する水質を比較すると、E<sub>260</sub> は 0.496 から 0.369 と約 25%の減少、溶存有機炭素は 4.1 から

3.5 mg-C/L と約 15%の減少にとどまった。有機物濃度の変化からも、大場川河川水に含まれる有機物は親水性の高い成分が多いことが確認できた。

流入河川に存在するクロラミン類の原因物質の除去についてオゾン処理や PAC 処理の効果は限定的であった。しかし、クロラミン類生成の原因物質があまり除去されない性質を利用し、浄水中のクロラミン類濃度を測定することで、流入河川からの影響など、原水水質を評価できる可能性があることが分かった。

### 7.4 全揮発性窒素のカルキ臭強度指標としての妥当性評価

#### 7.4.1 浄水カルキ臭強度への追従性評価

計 9 回採水した A 浄水場浄水の遊離残留塩素濃度、TPN、トリクロラミン濃度、臭気強度の測定結果を図 27~7-30 に示す。大まかな傾向としては、TPN が最も臭気強度に追従しているように見える。また、トリクロラミンについても、11 月末から 12 月が低い傾向は、TPN および臭気強度と一致していた。あわせて、臭気強度 (TON) と各測定値 (TPN、トリクロラミン、遊離残留塩素濃度)、TPN とトリクロラミンを比較した結果を図 31~33 に示す。これらの結果を整理して、浄水の臭気強度と各測定値の線形回帰分析による決定係数を比較すると、TPN、遊離残留塩素濃度、トリクロラミンの順に高かった (表 7)。つまり、今回検討した指標の中では TPN が最もカルキ臭の臭気強度を推定する指標として有効であると考えられた (図 31)。しかし、11 月 28 日採水した浄水は TPN が 10.5 µg-N/L に対して TON は 31 であり、回帰直線から大きくずれる結果となった。原因は不明であるが、この可能性として含窒素化合物以外のカルキ臭原因物質によるカルキ臭への寄与がより大きかったと考えられる。スピアマンの順位相関係数についても同様の傾向であった。

異なる塩素注入率により 24 時間後の遊離残留塩素濃度を变化させた場合の臭気強度と TPN、トリクロラミンを比較した結果について述べる (表 8)。今回の実験のように、極端に注入率 (したがって遊離残留塩素濃度) を变化させた場合には、遊離残留塩素濃度が大きくなると臭気強度、TPN、トリクロラミン濃度が増加する傾向が確認できた。つまり、TPN およびトリクロラミン濃度ともに臭気強度に追従することがわかった。

pH を变化させた場合の結果を表 9 に示す。それぞれの採水日で遊離残留塩素濃度はほぼ一定であったが、各指標は pH 条件により大きく異なった。トリクロラミンは酸性側で安定であることが知られているとおり、酸性条件下での濃度が高かった。一方 TPN および臭気強度は中性付



近で最大となり、傾向が一致した。この原因は明確ではないが、トリクロロミン以外の臭気原因物質が中性条件下で生成しやすいことなどが考えられる。

#### 7.5 数値計算モデルによるカルキ臭原因物質の活性炭処理での挙動の把握

1種の木質炭の微粉炭を用い、微粉炭添加濃度1, 2, 3 mg/Lにおける分解実験を行った。この際、トリクロロミンの初期濃度を、600~700  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の高濃度あるいは、70  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の低濃度に設定した。この結果を、モデル計算による結果と比較したところ、モデルDが最も実験結果を再現できることが分かった。また、他の6種類の微粉炭を用いた場合でも、モデルDにより実験結果を再現できることが分かった。さらには、粒径の異なる活性炭に対するトリクロロミン濃度変化の予測を試みたところ、実験値に対するフィッティングをしなかったにも関わらず、全ての粒径の活性炭におけるトリクロロミンと遊離塩素濃度変化を、モデルDによりうまく再現することができた。すなわち、本研究で構築した拡散-反応モデル(モデルD)は、活性炭添加濃度、トリクロロミン初期濃度、活性炭粒径を問わず、活性炭処理におけるトリクロロミンと遊離塩素濃度の変化を再現することが可能であることが示された。

以上より、モデルDに基づき推察すると、活性炭との接触によるトリクロロミンの分解は、次のようなメカニズムに従うと解釈できた。まず、トリクロロミンと遊離塩素は、活性炭母材の末端に存在する、ある特定の官能基と反応する。活性炭表面に存在するこの官能基の量は、トリクロロミンや遊離塩素の量に対して十分ではないため、トリクロロミンや遊離塩素との反応により徐々に消費され、枯渇していく。従って、この反応は、2次反応として表現されると考えられる。次に、トリクロロミンと遊離塩素は、活性炭母材と反応する。この母材は、活性炭細孔表面の大部分を占めるため、母材の反応サイト量は、トリクロロミンや遊離塩素の量と比べて無尽蔵であると考えられる。従って、この反応は1次反応として表現されると考えられる。これらをまとめると、トリクロロミンは、活性炭母材により1次反応的に、ある特定の官能基により2次反応的に分解されると解釈しうる。

#### E. 結論

- ・ 八口酢酸の制御に関して、ろ過池への活性炭の敷き込みによる制御における活性炭の延命化が可能であること、水温および原水吸光度に基づく管理が有効であることを示した。
- ・ クロロホルムの生成に関連する浄水処理対

応困難物質の浄水処理性について調査を行った結果、オゾン処理ならびにGAC処理では、すべての物質に対し高い処理性を示した。急速砂ろ過処理では、ADCを除く調査対象物質の除去性は低いことが明らかになった。以上の結果から、調査対象物質の除去に対し、オゾン処理及びGAC処理が有効であることが明らかになった。

- ・ 下水処理水に含まれるホルムアルデヒドが比較的短時間で河川水中で分解することを確認した。
- ・ 全国12浄水場の全ての水道水から1種以上のHAcAmsの存在が示され、その総濃度は0.3~3.8  $\mu\text{g/L}$ の範囲であった。Di-HAcAmsが主なHAcAmsであった。
- ・ 前塩素処理に起因するHAcAmsは活性炭処理で低減するが、その後の塩素処理で再度生成することを確認した。
- ・ 水源におけるラフィド藻発生時には給水末端でもトリクロロ酢酸が高くなる可能性を示した。
- ・ 消毒副生成物に関する文献調査を行い、関連文献数が増加していること、ヨウ素含む副生成物に関する研究、個別物質と塩素の反応生成物に関する研究が多いことを示した。
- ・ GC-MS-0分析と臭気三点比較法を組み合わせることにより、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気のうち、60%を説明することができた。
- ・ 有機のカルキ臭原因物質が無視できない可能性を示した。
- ・ 流入河川に存在するクロロミン類の原因物質の除去についてオゾン処理やPAC処理の効果は限定的であった。
- ・ TPNおよびトリクロロミン濃度のカルキ臭を含む臭気強度への追従性を評価した結果、TPNの方が追従性が高い可能性が示された。ただし、実際の浄水についてTPNと臭気強度が対応しない場合もあった。
- ・ カルキ臭原因物質であるトリクロロミンの活性炭処理工程における濃度変化を表現可能な拡散-反応モデルを構築し、活性炭によるトリクロロミンの挙動を把握することができた。分解には2つの異なるメカニズムが働いていることが示唆された。一方は、1次反応として表現される活性炭母材によるトリクロロミンの還元的分解であり、他方は、2次反応として表現される活性炭母材末端に存在する還元性官能基によるトリクロロミンの還元的分解である。

#### F. 参考文献

Amoore, J. E. and Hautala, E. (1983) Odor as an aid



- to chemical safety: odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution, *Journal of Applied Toxicology*, **3**(6), 272–290.
- Bauer, R. C. and Snoeyink, V. L. (1973) Reactions of chloramines with active carbon, *Journal Water Pollution Control Federation*, **45**(11), 2290–2301.
- Benanou, D., Acobas, F., de Roubin, M. R., David, F. and Sandra, P. (2003) Analysis of off-flavors in the aquatic environment by stir bar sorptive extraction–thermal desorption–capillary GC/MS/olfactometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **376**(1), 69–77.
- Bruchet, A., Costentin, E., Legrand, M.F. and Mallevalle, J. (1992) Influence of the chlorination of natural nitrogenous organic compounds on tastes and odors in finished drinking waters, *Water Science and Technology*, **25**(2), 323–333.
- Buttery, R. G., Turnbaugh, J. G. and Ling, L. C. (1988) Contribution of volatiles to rice aroma, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **36**, 1006–1009.
- Cain, W. S., Schiet, F. T., Olsson, M. J. and de Wijk, R. A. (1995) Comparison of models of odor interaction, *Chemical Senses*, **20**, 625–637.
- Conyers, B. and Scully, F. E. (1993) N-chloroaldimines. 3. Chlorination of phenylalanine in model solutions and in a wastewater. *Environmental Science & Technology*, **27**(2), 261–266.
- Conyers, B., Walker, E., Scully, F. E. and Marbury, G. D. (1993) N-chloroaldimines. 4. Identification in a chlorinated municipal wastewater by gas chromatography/mass spectrometry, *Environmental Science & Technology*, **27**(4), 720–724.
- Delahunty, C. M., Eyres, G. and Dufour, J. -P. (2006) Gas chromatography-olfactometry, *Journal of Separation Science*, **29**(14), 2107–2125.
- Eduardo, I., Chietera, G., Bassi, D., Rossinib, L. and Vecchieta, A. (2010) Identification of key odor volatile compounds in the essential oil of nine peach accessions, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **90**, 1146–1154.
- Flego, C. and Zannoni, C. (2011) N-containing species in crude oil fractions: An identification and quantification method by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with quadrupole mass spectrometry, *Fuel*, **90**(9), 2863–2869.
- Freuze, I., Brosillon, S., Herman, D., Laplanche, A., Démocrate, C. and Cavard, J. (2004) Odorous Products of the Chlorination of Phenylalanine in Water: Formation, Evolution, and Quantification, *Environmental Science & Technology*, **38**(15), 4134–4139.
- Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D. and Cavard, J. (2005) Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Research*, **39**(12), 2636–2642.
- Froese, K. L., Wolanski, A. and Hrudey, S. E. (1999) Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water, *Water Research*, **33**(6), 1355–1364.
- Hochereau, C. and Bruchet, A. (2004) Design and application of a GC-SNIFF/MS system for solving taste and odour episodes in drinking water, *Water Science and Technology*, **49**(9), 81–87.
- Hrudey, S. E., Gac, A. and Daignault, S. A. (1988) Potent odour-causing chemicals arising from drinking water disinfection, *Water Science and Technology*, **20**(8-9), 55–61.
- Kajino, M., Morizane, K., Umetani, T. and Terashima, K. (1999) Odors arising from ammonia and amino acids with chlorine during water treatment, *Water Science and Technology*, **40**(6), 107–114.
- Kajiya, K., Inaki, K., Tanaka, M., Haga, T., Kataoka, H. and Touhara, K. (2001) Molecular bases of odor discrimination: reconstitution of olfactory receptors that recognize overlapping sets of odorants, *The Journal of Neuroscience*, **21**, 6018–6025.
- Krasner, S. W. and Barrett, S. E. (1984) Aroma and flavor characteristics of free chlorine and chloramines, Proceedings of the 12th Annual American Water Works Association Water Quality Technology, Denver, 381–398.
- Laska, M. and Hudson, R. (1991) A comparison of the detection thresholds of odour mixtures and their components, *Chemical Senses*, **16**, 651–662.
- Ma, X., Deng, J., Feng, J., Shanaiah, N., Smiley, E. and Dietrich, A. M. (2016) Identification and characterization of phenylacetonitrile as a nitrogenous disinfection byproduct derived from chlorination of phenylalanine in drinking water, *Water Research*, **102**, 202–210.
- Miyazawa, T., Gallagher, M., Preti, G. and Wise, P. M. (2008) Synergistic mixture interactions in detection of perithreshold odors by humans, *Chemical Senses*, **33**, 363–369.
- Noguerol-Pato, R., González-Rodríguez, R. M., González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B. and Simal-Gándara, J. (2011) Influence of tebuconazole residues on the aroma composition of Mencía red wines, *Food Chemistry*, **124**, 1525–1532.
- Noguerol-Pato, R., González-Álvarez, M., González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B. and Simal-Gándara, J. (2013) Evolution of the aromatic profile in Garnacha Tintorera grapes during raisining and comparison with that of the naturally sweet wine obtained, *Food Chemistry*, **139**, 1052–1061.
- Olsson, M. J. (1994) An interaction model for odor quality and intensity, *Perception & Psychophysics*, **55**(4), 363–372.
- Patterson, M. Q., Stevens, J. C., Cain, W. S. and Cometto-Muñiz, J. E. (1993) Detection thresholds for an olfactory mixture and its three constituent compounds, *Chemical Senses*, **18**, 723–734.
- Peter, A., Köster, O., Schildknecht, A. and von Gunten, U. (2009) Occurrence of dissolved and particle-bound taste and odor compounds in Swiss lake

- waters, *Water Research*, **43**(8), 2191–2200.
- Piriou, P., Mackey, E. D., Suffet, I. H. and Bruchet, A. (2004) Chlorinous flavor perception in drinking water, *Water Science and Technology*, **49**(9), 321–328.
- Sakuma, M., Matsushita, T., Matsui, Y., Aki, T., Isaka, M. and Shirasaki, N. (2015) Mechanisms of trichloramine removal with activated carbon: stoichiometric analysis with isotopically labeled trichloramine and theoretical analysis with a diffusion-reaction model, *Water Research*, **68**, 839–848.
- Wise, P. M. and Cain, W. S. (2000) Latency and accuracy of discriminations of odor quality between binary mixtures and their components, *Chemical Senses*, **25**, 247–265.
- 久本祐資, 越後信哉, 伊藤禎彦, 大河内由美子, 小坂浩司 (2010) 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.
- 小坂浩司, 鈴木恭子, 伊藤貴史, 越後信哉, 浅見真里, 秋葉道宏 (2010) 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**, 15–20.

G. 健康危機情報  
なし

H. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Kosaka K., Nakai T., Hishida Y., Asami M., Ohkubo K. and Akiba M.: Formation of 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone from aromatic compounds after chlorination, *Water Research*, 2017, 110, 48–55.
- 2) Matsushita, T., Matsui, Y., Ikekame, S., Sakuma M. and Shirasaki, N., Trichloramine removal with activated carbon is governed by two reductive reactions: a theoretical approach with diffusion-reaction models, *Environmental Science & Technology*, 2017, 51, 4541–4548.
- 3) Kosaka K., Ohkubo K. and Akiba M.: Occurrence and formation of haloacetamides from chlorination at water purification plants across Japan, *Water Research*, 2016, 106, 470–476.
- 4) 小坂浩司, 浅見真里, 大久保慶子, 秋葉道宏: ミックスモードカラムを用いた液体クロマトグラフタンデム質量分析計による水道水中の臭素酸イオンと八口酢酸の一斉分析法の検討, *水道協会雑誌*, 2017, 86(2), 2–12.
- 5) 中村暁彦, 細田耕, 加々郁子, 勢川利治: 花火大会が水道原水及び給水における過塩素酸濃度を与える影響: *水道協会雑誌*, 2017, 86(1), 2–10.

2. 学会発表

- 1) 小坂浩司, 浅見真里, 大久保慶子, 秋葉道宏: ミックスモードカラムを用いたLC/MS/MSによる水道水中の臭素酸イオンと八口酢酸の一斉分析法の検討, 第53回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 青森, 2016.11, 198–199.
- 2) 伊藤禎彦, 越後信哉, 小坂浩司, 北本靖子, 田中康夫, 百々生勢, 消毒処理水の全体毒性の評価に関する研究動向, 平成28年度全国会議(水道研究発表会)講演集, 京都, 2016.11, 718–719.
- 3) 菱田祐太, 森智裕, 河内智彦, 小坂浩司, 浅見真里, 秋葉道宏, 粉末活性炭処理による八口ベンゾキノン類生成能の低減効果, 平成28年度全国会議(水道研究発表会)講演集, 京都, 2016.11, 710–711.
- 4) 小坂浩司, 福田圭佑, 中村怜奈, 浅見真里, 越後信哉, 秋葉道宏: 高度浄水プロセスにおけるトリクロロアミン生成能の挙動, 第25回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 京都, 2016.5, 85–88.
- 5) Sakuma, M., Matsushita, T., Matsui, Y., Aki, T., Isaka, M., Hatase, T. and Shirasaki, N.: Investigating mechanism underlying removal of trichloramine with super-powdered activated carbon, IWA World Water Congress 2016, Brisbane, Australia, 9–14 October 2016.
- 6) 畑瀬大樹, 佐久間美紀, 松下拓, 田澤しおり, 松井佳彦, 白崎伸隆, 浄水カルキ臭の制御に向けたGC-Olfactometryによる臭気評価法の確立: フェニルアラニン塩素処理由来の臭気を用いた検討, 第51回日本水環境学会年会, 熊本, 2017/3/15–17.

3. 書籍

- 1) Kosaka K.: Analysis of oxyhalides and haloacetic acids in drinking water using IC-MS and IC-ICP-MS, In Michalski R. (ed.) Application of IC-MS and IC-ICP-MS in Environmental Research, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2016, 152–177.

4. その他

- 1) Kosaka K.: Detecting carcinogens in drinking water, *The Column*, 2016, 12 (12), 2–6.