

4. シクロヘキシルアミンの迅速測定法およびオゾン処理時における臭気原因物質の挙動調査

春田 知昭
北本 靖子

1. はじめに

平成 24 年 5 月に利根川水系で発生したホルムアルデヒドによる水質事故の再発防止の観点から、通常の浄水処理では対応が困難且つ水質基準項目等を高い比率で生成する物質が、厚生労働省から「浄水処理対応困難物質」として平成 27 年 3 月に通知された¹⁾。本報告で取り上げるシクロヘキシルアミン(以下 CHA)は、微量であっても塩素と反応することにより「たまねぎ腐敗臭」と表現される不快な臭気を発生する事が知られており²⁾、上記通知の別紙中で「過去に水質事故の原因となった物質等」として、「浄水処理対応困難物質」に準じた対応をするよう明記されている。本市水源である淀川水系においても、同物質の流出により昭和 43~44 年の間に計 4 件の異臭事故が発生しており、注視が必要である。

CHA は、ガスクロマトグラフ質量分析計(以下 GCMS)を使用した定量法が広く知られているが、前処理から測定に約 1 時間程度を要し³⁾、また塩素処理による生成化合物についての詳細な知見はほとんど得られていない。本稿では上記の通知及び、別紙記載内容に基づき、この CHA 及び CHA に塩素処理を行うことで生じる臭気原因物質に対して、前処理なしでの測定が可能なイオンクロマトグラフ(以下 IC)を用いた CHA の迅速測定法⁴⁾の調査と、同様に前処理なしで迅速な測定が可能なパージ&トラップーガスクロマトグラフ質量分析計(以下 P&T-GCMS)を用いて、塩素処理によって生じる臭気原因物質の調査を行った。さらに、浄水処理過程におけるオゾン処理での挙動についても詳細な知見が得られていないことから、これらの測定法を用いて、CHA 由来の臭気に対してオゾン処理が与える影響を調べた結果について報告する。

2. 調査方法

2. 1 試薬

シクロヘキシルアミン標準品は、和光純薬工業(株)社製、特級を使用した。精製水は、メルクミリポア社製 Milli-Q Integral 10 にて精製したものを使用した。

2. 2 分析装置

2. 2. 1 IC 分析

IC 測定にはサーモフィッシャーサイエンティフィック社製 ICS-3000 を用いた。分離カラムには同社製 IonPacCS17 を使用し、MSA(メタンスルホン酸)を溶離液とした。その他の分析条件は表-1 に示す。本測定法における定量下限値は、精製水に段階的に CHA を添加した試料(n=5)を測定することにより求めた。また、精製水及び本市原水を用いて添加回収試験を行った。

2. 2. 2 P&T-GCMS 分析条件

P&T 部は GL サイエンス社製 PT6000 を用い、トラップカラムは GL サイエンス社製 AquaTrap-1 を使用した。GCMS 部には島津製作所製 QP2010Ultra を使用し、分離カラムには GL サイエンス社製 Inert Cap AQUATIC を使用した。その他の分析条件は表-2 に示す。

表-1 IC 分析条件

分離カラム	IonPac CS17
ガードカラム	IonPac CG17
注入量(μL)	100
流量(mL/min)	0.25
移動相(mM) (MSA:イソクラテック)	10
カラムオープン温度(°C)	40
サプレッサー条件(mA)	8
検出器	電気伝導度検出器
セル温度(°C)	40

表-2 P&T-GCMS の分析条件

P&T部	パージ	パージ容器の容量(mL)	5
		パージ時間(min)	6
		パージ流量(mL/min)	40
		ドライパージ時間(min)	1
	トラップ管	メーカー名	GLサイエンス
		名称	AQUATrap-1
	デソープ	温度(°C)	220
		時間(min)	2
トラップ管のベイク	温度(°C)	230	
	時間(min)	1	
トランスファー温度(°C)		150	
GC部	スプリット	スプリット比	1:3
		注入口温度(°C)	150
	分離カラム	メーカー名	GLサイエンス
		型式	Inert Cap AQUATIC
		内径(mm)	0.25
		長さ(m)	60
		膜厚(μm)	1
	昇温条件		40°C(1min)- 12°C/min -210°C(15min)
MS部	インターフェース温度(°C)	200	
	イオン源温度(°C)	200	

2. 3 オゾン処理

オゾン発生装置 WAT-08（ラウンドサイエンス社製）を用いてバッチ式のオゾン処理実験を行った。事前調査として、オゾンゼロガスを通気し曝気による CHA の気散影響について調査を行ったが、影響は見られなかった。試料は、柴島浄水場 3 系急速砂ろ過処理水（以下、砂ろ過処理水）に CHA を添加したもの（IC 測定：5 μg/L 添加、P&T-GCMS 測定：100 μg/L 添加、臭気試験：1 μg/L 添加）に、オゾンガスを 0.10～0.25mg/L/min で通気させ、オゾン接触時間（0、6、12、18、24 分）の接触時間ごとに一定量を採用して直ちに曝気を行い、残留オゾンを除去したものを試料水とした。これに対し、IC 分析により CHA を、さらにその後塩素処理を行ったものについて P&T-GCMS のスキャンモード測定により生成物を調べるとともに、臭気試験を行った。

2. 4 塩素処理

塩素処理には、上水試験方法⁶⁾に従い調製した塩素水を使用した。P&T-GCMS 用試料には遊離塩素濃度が 1.0mg/L または 2.0mg/L になるように塩素水を添加し、臭気試験用試料には柴島浄水場浄水（遊離塩素濃度：約 0.5mg/L）に CHA を添加、または遊離塩素濃度が 0.5mg/L になるよう塩素水を添加し塩素処理を行った。

2. 5 臭気試験

臭気試験は、300mL 三角フラスコに 200mL の試料水を採用し、最大 12 人のパネラーに対して行った。臭気検知濃度調査については、精製水を用いて段階的な濃度（0、0.1、0.2、0.3、0.4 μg/L）に調製した CHA 試料水を用いて異臭の有無を確認した。また、オゾン処理後の塩素添加による臭気試験については、砂ろ過処理水を用いて 2. 3 と同様の接触時間毎に試料を採用し、接触時間の長い試料から順に臭気試験を行い、その異臭の有無を確認した。

3. 結果と考察

3. 1 IC による分析

IC 分析による CHA 濃度と変動係数（CV%）、及び面積値（平均）の関係を図-1 に示す。添加濃度と面積値の回帰式から試料を定量し、回収率を算出したところ（表-3）、原水添加による測定では、一定の感度低下は見られたものの、IC による CHA の定量下限値は溶媒抽出 GCMS 測定法³⁾と同等の 5 μg/L であり、測定時間は 20 分程度に短縮することができた。なお、100 μg/L に調製した CHA 精製水試料に、遊離塩素濃度が 1 mg/L になるように塩素水を添加したものについて測定を行ったところ、CHA のピークは検出されなかったが、その塩素反応物の特異的なピークは検出することができなかった。

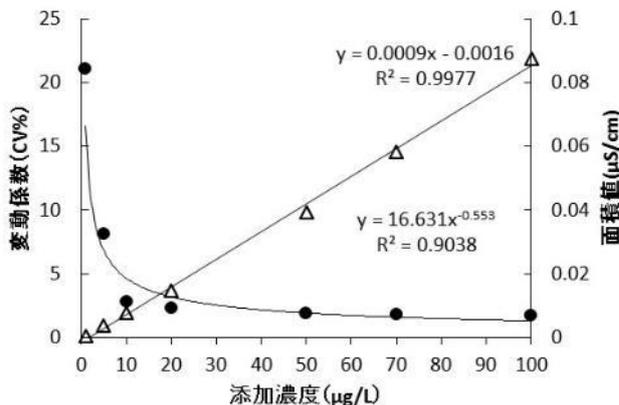


図-1 CHA 精製水添加濃度と CV 値、ピーク面積値との関係

表-3 精製水及び原水の回収率及びピーク S/N 比

添加濃度 (μg/L)	精製水 回収率(%)	S/N	原水 回収率(%)	S/N
1	164.4	22	—	n.a.
5	110.2	22.9	87.6	9.2
10	98.0	39.1	87.1	19.2
20	88.7	77.1	87.1	50.9
50	91.0	246.4	93.1	113.0
70	94.5	352.9	97.5	208.5
100	100.5	403.9	100.7	285.4

表-4 CHA 塩素反応物の臭気試験結果

添加濃度 (μg/L)	0.1	0.2	0.3	0.4
臭気を感じた人数 (人)	1	2	7	10

3. 2 塩素反応物の臭気検知濃度調査

塩素反応物の臭気が異臭として検知される CHA 濃度を把握するため調査を行った。予備試験として、CHA を 1 μg/L となるよう添加した試料水を作成し、パネラー 5 人による臭気試験を行ったところ、5 人全員が異臭を検知した。このため、さらに低濃度となるよう添加した試料水 0.1～0.4 μg/L を作成し、パネラ

ー10 人による臭気試験を実施した (表-4)。この結果より、塩素反応物によって発生する臭気を半数以上が検知する CHA の添加濃度は、0.2~0.3 $\mu\text{g/L}$ 程度と推測された。しかし、この検知濃度は IC を用いた CHA 迅速測定時の定量下限値 (5 $\mu\text{g/L}$) を遥かに下回るため、IC を用いた迅速測定法で塩素反応物の臭気が検知される濃度域の定量を行うことは困難であることが判明した。

3. 3 P&T-GCMS による測定結果

IC での CHA 測定では、塩素反応物を臭気検知濃度域で検出できないことから、P&T-GCMS 法を用いて、塩素添加の有無によるクロマトグラムの相違点の確認、及び CHA 塩素反応物の定性を行った。塩素を添加しない試料の測定結果からは CHA を含む特徴的なピークは検出されなかったが、塩素添加試料からは複数のシクロヘキシル骨格を有するピークが検出された。得られたクロマトグラムにライブラリ検索を行ったところ、シクロヘキセン、クロロシクロヘキサン、1(3)-クロロシクロヘキセン、シクロヘキサノン、2-クロロシクロヘキサノン、シクロヘキサノン、2-クロロシクロヘキサノンが高い類似度を示した (図-2)。また、強度が高く検出されたピーク B について、既報⁵⁾ のにおい嗅ぎ GCMS 測定結果から考察すると、「たまねぎ腐敗臭」との関連が高い臭気原因物質と推定されたが、同物質を同定するには至らなかった。

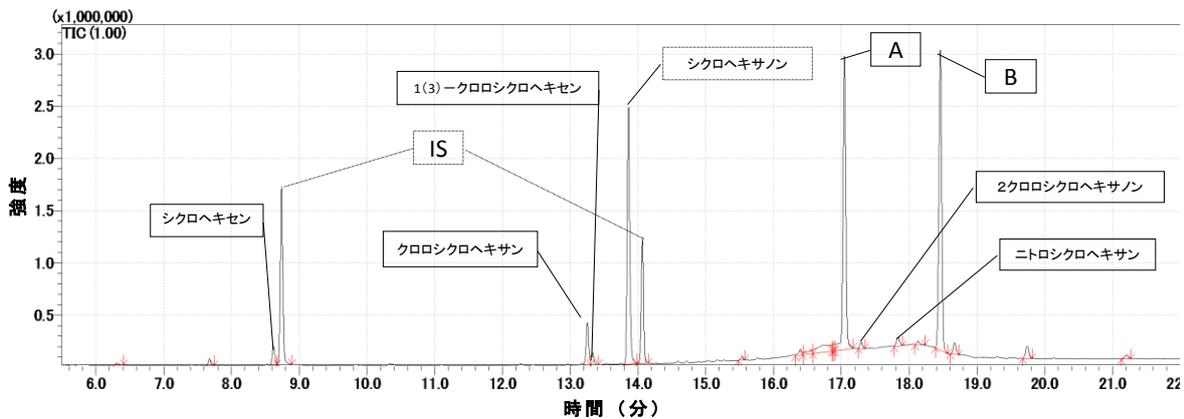


図-2 P&T-GCMS 測定結果 (遊離塩素濃度 2.0mg/L : CHA 250 $\mu\text{g/L}$)

3. 4 オゾン処理での挙動

3. 4. 1 CHA のオゾン処理

本市後オゾン接触池での目標 CT 値 (溶存オゾン濃度×接触時間) 2.5 付近では、CHA は約 80% 程度除去された (図-3)。

3. 4. 2 オゾン処理後の塩素添加による臭気、臭気原因物質、及び分解生成物の挙動調査

CHA (1 $\mu\text{g/L}$) をオゾン処理し、その後塩素処理した試料の臭気試験結果では、CT 値 4.8mg- O_3 ・min/L 以上の試料からは臭気が検知されず、CT 値 2.4mg- O_3 ・min/L 以下の試料からは半数程度のパネラーが臭気を検知した (表-5)。3. 4. 1 の結果より、オゾン CT 値 2.5mg- O_3 ・min/L 程度での CHA 残存分 (1 $\mu\text{g/L}$ の 80% 除去 : 0.2 $\mu\text{g/L}$ 相当) が塩素と反応し異臭が検知されることとなり、臭気検知濃度調査の結果である 0.2~0.3 $\mu\text{g/L}$ と矛盾しない。このことから、オゾン処理による CHA 分解生成物については塩素処理によって、たまねぎ腐敗臭等の異臭を発生しないと考えられ、CHA を含んだ原水を取水した場合、塩素処理により発生する異臭の抑制には、オゾン処理の強化が有効であることがわかった。また、

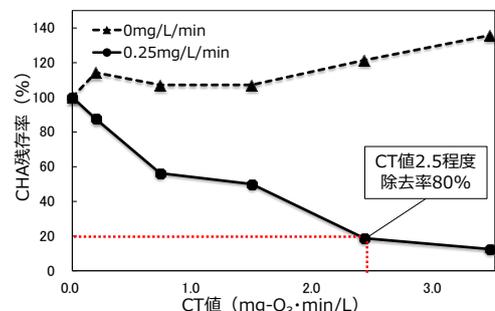


図-3 オゾン処理実験結果

表-5 オゾン処理後の臭気試験結果

O_3 接触時間 (min)	臭気検知 (人)	CT値 (mg- O_3 ・min/L)
24	0	7.83
18	0	4.80
12	5	2.36
6	10	0.62
0	12	0.00

O_3 注入率 0.15mg/L/min

P&T-GCMS (CHA : 100 $\mu\text{g/L}$) の測定から、検出された物質のうち、臭気原因物質と推定される B の TIC ピーク面積値がオゾン CT 値の増加とともに減少しており、上記図-3 及び表-5 の結果と矛盾しないことがわかった (図-4)。一方、オゾン CT 値と共に増加した特徴的なピークが検出され、このオゾン処理生成物に対してライブラリ検索を行ったところ、ニトロシクロヘキサンが高い類似度を示した (図-5)。

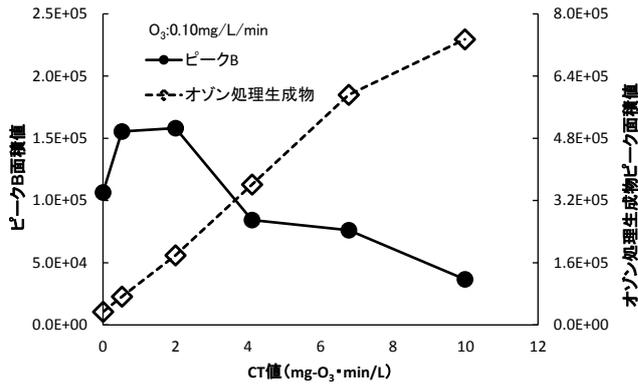


図-4 CHA のオゾン処理生成物及び、その後の塩素処理生成物の挙動

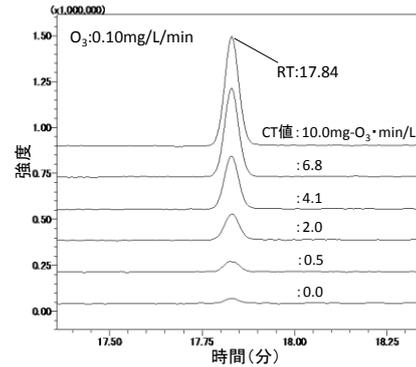


図-5 オゾン CT 値と処理生成物クロマトグラムの変化

4. まとめ

- ① IC による CHA の測定では、溶媒抽出 GCMS 法と同等の $5 \mu\text{g/L}$ 程度の定量下限値で測定することが可能であり、測定時間は溶媒抽出 GCMS 法の約 1/3 に短縮することができた。しかし、塩素反応物については検出することができなかった。
- ② 浄水に CHA が混入し、塩素と反応することにより異臭が検知される CHA の濃度は、およそ $0.2 \sim 0.3 \text{ g/L}$ と考えられた。このことから、臭気検知濃度域の CHA の定量を IC で行うことは困難であることがわかった。
- ③ 塩素反応物の主なピークとして、シクロヘキセン、クロロシクロヘキサン、クロロシクロヘキサン、シクロヘキサノン、2-クロロシクロヘキサノンが得られた。また、これらのピーク以外に、さらに強度が高い特徴的な 2 つのピーク A、B を検出し、B のピークは「たまねぎ腐敗臭」との関連が高い臭気原因物質と推測されたが、同物質を同定するには至らなかった。
- ④ CHA は、オゾン接触時間とともに分解が進み、CT 値 $2.5 \text{ mg-O}_3 \cdot \text{min/L}$ 程度のオゾン接触で約 80% 低減した。オゾン接触後の試料に塩素を添加すると、オゾン CT 値 $4.8 \text{ mg-O}_3 \cdot \text{min/L}$ 以上では異臭は検知されず、臭気原因物質のひとつと推測されるピーク B の減少が確認された。このことから、CHA のオゾン分解物は塩素添加を行っても臭気に影響しないことが明らかとなった。また、オゾン接触時間と共に増加するピークについてライブラリ検索を行ったところ、ニトロシクロヘキサンが高い類似度を示した。

5. 参考文献

- 1) 厚生労働省：健水発第 0306 第 1～3 号「浄水処理対応困難物質」の設定について別紙, 2015
- 2) 日本水道協会：実務に活かす上水道の事故事例集-事故防止と技術の継承に向けて-, pp.250, 2008
- 3) 川地利明：固相抽出-GC/MS・SIM 法によるシクロヘキシルアミンの迅速分析, 第 41 回全国水道研究発表会講演集 pp.584-587, 1990
- 4) 中西雄一：最新のイオンクロマトグラムの動向, (社)日本原子力学会「水化学部会」第 22 回定例研究会講演資料, pp.13
- 5) 日本水道協会：上水試験方法 2011 年版 IV. 有機物編, pp.126-127, 2011
- 6) 森内由香、橘高雷太、吉澤健一：東京都水道局における臭気に対する取り組み-シクロヘキシルアミンの塩素反応物の調査-, 平成 29 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集 pp.720-721, 2017