

HS-GC/MS法を用いたトリクロロアミンの分析と挙動に関する調査

大阪市水道局 深瀬 勝己
田中 航也
洲上 知弘
林 広宣

1. はじめに

本市では「大阪市おいしい水指標」の臭気に関する項目として、「におい指標」の目標値を設定しているが、十分達成されているとはいえない¹⁾。高度浄水処理の導入により、カビ臭が完全に除去されていることから、本市の水道水においては、塩素消毒に由来するカルキ臭と考えられる。

カルキ臭の原因物質は、無機クロロアミン²⁾や有機クロロアミン³⁾等が考えられているが、本市ではトリクロロアミンについて調査を行っている。トリクロロアミンの定量はこれまでDPD吸光光度法(以下DPD法)により行われてきたが、測定上の様々な問題が明らかとなっており、筆者らはヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計(HS-GC/MS)を用いた分別定量の手法等について検討し、結果の一部は昨年報告した⁴⁾。

本稿では、HS-GC/MS法とDPD法による分析を並行して実施することによってDPD法の問題点をさらに明確にするともに、共存物質がトリクロロアミンの生成に及ぼす影響やトリクロロアミンの除去方法および実態調査の結果について報告する。なお、調査に用いた浄水は、全て本市庭窪浄水場で処理されたものである。

2. 試薬及び測定方法

2.1 クロロアミン類混合標準溶液の調製

予め5に冷却した精製水2Lに、1000mg-N/L塩化アンモニウム溶液2mL、1mol/L塩酸2mL、市販の次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素濃度約12%)を精製水で希釈して10000mg-Cl/Lとしたもの3mLの順に加え、5で1日以上遮光保管したものをを用いた。

この溶液は、使用の直前にDPD法により遊離塩素と各クロロアミンの濃度を決定した。

2.2 DPD法によるクロロアミン類の測定

DPD法によるクロロアミン類の測定は、Standard Methods⁵⁾に準じて波長552nmで行った。測定に用いたガラス製25mL比色管は、予め1%程度の次亜塩素酸ナトリウム溶液に浸漬し、測定の直前に水道水、精製水の順で洗浄後乾燥させたものをを用いた。なお、緩衝液添加後のpHが、DPD法による測定において望ましい範囲とされる6.2から6.5の範囲内にあることを全ての測定試料について確認した。

2.3 HS-GC/MS法によるクロロアミン類の測定

ヘッドスペースサンプラーはPerkin Elmer製TurboMatrix110、ガスクロマトグラフ質量分析計は島津製作所製GC/MS-QP2010Plusを用い、電子衝撃イオン化法(EI法)によりSIMで分析を行った。分析カラムはDB1-MS(長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25µm、アジレント製)を用いた。

内部標準液は1,1,2-トリクロロエタン-d₃をメタノールで1000mg/L溶液としたものを精製水で40mg/Lに希釈して用いた。なお、内部標準のピークはトリクロロアミンの分析に影響を及ぼさないことを確認している。測定用のバイアル(容量22mL)は予め1%程度の次亜塩素酸ナトリウム溶液に浸漬し、使用の直前に精製水ですすぎ乾燥させたものをを用いた。その他の分析条件は表1に示した。

表1 トリクロロアミンの分析条件

ヘッドスペース部				GC/MS部			
注入時間	0.05分	加圧時間	1分	キャリアガス圧力	119kpa	イオン源温度	200
オープン温度	35	保温時間	15分	カラム流量	2.25ml/分	インターフェース温度	150
ニードル温度	35	HSキャリアガス圧力	139kpa	定量イオン	m/z=84	確認イオン	m/z=119,121
トランスファーライン温度			35	制御モード	圧力		
				昇温条件	30 (3分) 30 /分 80 (1.5分)		

3. 結果と考察

3.1 クロロアミン類の実態調査

本市浄水のクロロアミン類をHS-GC/MS法とDPD法とによって測定した結果を表2に示す。本市の浄水場では高度浄水処理を行っており、後オゾン処理とGAC処理の後、次亜塩素酸ナトリウムを注入し、浄水としているが、今回の調査結果においては、GAC処理水中にアンモニア態窒素が検出された冬季においてのみ、トリクロロアミンが検出された。この結果から、塩素添加前のGAC処理水中にアンモニア態窒素が多く検出される場合にトリクロロアミンが多く生成すると

推測される。

また、DPD 法と HS-GC/MS 法の測定結果を比較すると、DPD 法による測定結果の方が高くなっていた。この結果から、DPD 法による測定では無機クロロミン以外の物質を見かけ上無機クロロミンとして測定していると考えられる。

表 2 本市庭窪浄水場浄水の実態調査結果

(単位は mg/L)

採水日	遊離塩素	モノクロロミン		ジクロロミン		トリクロロミン		GAC
	DPD	DPD	GC/MS	DPD	GC/MS	DPD	GC/MS	NH3-N
H22.1.13	0.55	0.02	0.0042	0.11	0.0322	0.06	0.0020	0.04
H22.1.19	0.54	0.02	-	0.04	0.0053	0.08	0.0012	0.06
H22.1.21	0.54	0.04	0.0128	0.10	0.0140	0.06	0.0007	0.06
H22.7.29	0.69	0.02	-	0.06	0.0012	-	-	<0.02
H22.8.2	0.65	0.03	0.0059	0.05	0.0048	-	-	<0.02
H22.8.3	0.71	0.01	-	0.05	0.0021	-	-	<0.02

3.2 GAC カラムを用いたクロロミンの除去と再塩素処理に係る実験

クロロミンが検出される浄水を GAC カラムに通水した場合の除去性および通水後の水を再び塩素処理した場合におけるクロロミンの生成について調べた。

図 1 は調査の概要を模式図で示したもので、トリクロロミンが検出される浄水を GAC カラムに通過させた後の水をガラス瓶に採取し、各クロロミンの濃度を測定した。次いで、採取した試料に次亜塩素酸ナトリウムを 1mg-Cl/L となるように添加し、密栓後室温で 1 時間遮光静置した後、各クロロミンの濃度を測定した。実験に用いた GAC は石炭を原料とするもので、カラムの詳細は表 3 に示した。なお、実験時の GAC による TOC 除去率は約 20%であった。

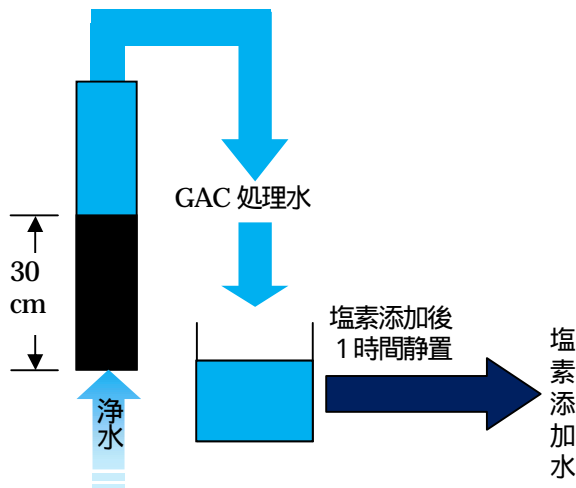


図 1 カラム実験の模式図

表 3 GAC カラムの概要

カラムの概要	
カラム内径	5cm
GAC高さ	30cm
通水量	500ml/分
接触時間	約1分
線速度	15.3m/hr

処理前の浄水、GAC カラムによる処理水、その後の塩素添加水について、HS-GC/MS 法によって測定を行った結果を図 2 に、DPD 法による測定結果を図 3 に示した。HS-GC/MS 法による結果では、浄水中のトリクロロミン濃度は 0.002mg-Cl/L で、GAC 処理によってトリクロロミンは除去され、その後に塩素を添加しても再びトリクロロミンが生成しないことがわかった。これは、GAC 処理を行うことによってトリクロロミンが還元分解されて窒素として除去されるためであると考えられる⁹⁾。この結果から、塩素添加により一旦トリクロロミンを生成させた後に GAC 処理することが、トリクロロミンの除去に有効であると考えられる。

一方、DPD 法によって見かけ上トリクロロミンとして測定された濃度は 0.07mg-Cl/L と HS-GC/MS 法の測定結果より大幅に高く、GAC 処理後ではトリクロロミンが検出されなかったが、塩素を添加すると、見かけ上 0.03mg-Cl/L のトリクロロミンが再び生成するという結果となった。これらの結果は、DPD 法ではトリクロロミンの濃度が正確に測定されていないことを示しており、トリクロロミンの浄水処理性や生成特性を DPD 法で評価することは適切ではないと考えられる。

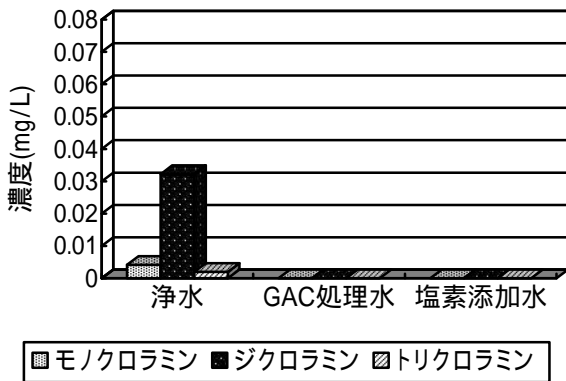


図2 HS-GC/MS法による測定結果

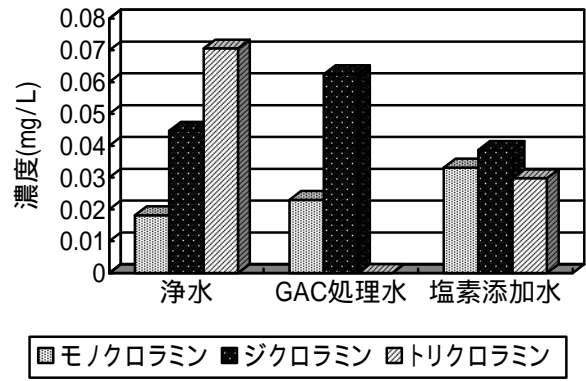


図3 DPD法による測定結果

3.3 アミノ酸を含む水を塩素処理した場合におけるトリクロロアミンの生成

3.3.1 アミノ酸の添加

塩化アンモニウムを 0.05mg-N/L となるよう添加した精製水にスレオニン、プロリン、ロイシンをそれぞれ段階的に添加し、次亜塩素酸ナトリウムを 1mg-Cl/L となるように添加した後、5 で 24 時間遮光静置した試料水について、DPD 法と HS-GC/MS 法でトリクロロアミンを測定した。

結果を、図4(スレオニン)、図5(プロリン)、図6(ロイシン)に示す。トリクロロアミンへの変換効率が高いと報告されているスレオニンを添加した場合では、DPD 法と HS-GC/MS 法とも同様の傾向が見られたが、DPD 法による測定結果のほうが常に高い値を示した。それに対して、トリクロロアミンへの変換効率が低いと報告されているプロリンでは、プロリンの添加量が増加すると DPD 法で測定された見かけのトリクロロアミン生成量は増加し、その後一定となったのに対して、HS-GC/MS 法による測定ではトリクロロアミン生成量が減少していくことがわかった。また、ロイシンを添加した場合、DPD 法による測定では添加濃度が 0.05mg-N/L までの間で濃度が大きく上昇したが、HS-GC/MS 法による測定ではあまり濃度変化が見られなかった。これらの結果は、アミノ酸を塩素処理した場合にもトリクロロアミンが生成する場合があることを示すとともに、DPD 法で見かけ上無機クロロアミンとして測定されるものの中にアミノ酸と塩素が反応して生成する有機クロロアミンも含まれていることを示唆している。また、森實ら³⁾は、プロリン、ロイシンを塩素処理するとアンモニアを塩素処理した時よりも強い臭気を発すると報告しており、DPD 法で見かけ上トリクロロアミンとして検出されている物質の中に強い臭気の原因となるものが含まれている可能性がある。

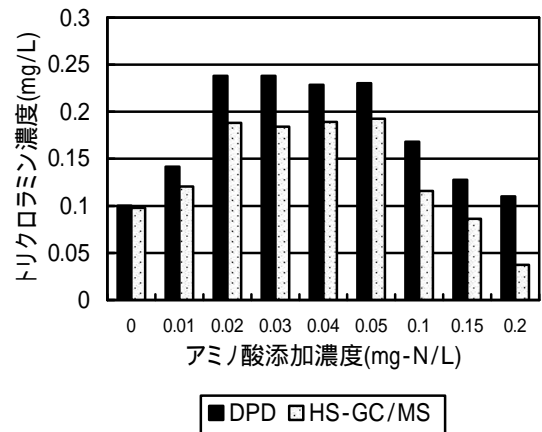


図4 アミノ酸の添加による測定結果の比較 (スレオニン添加)

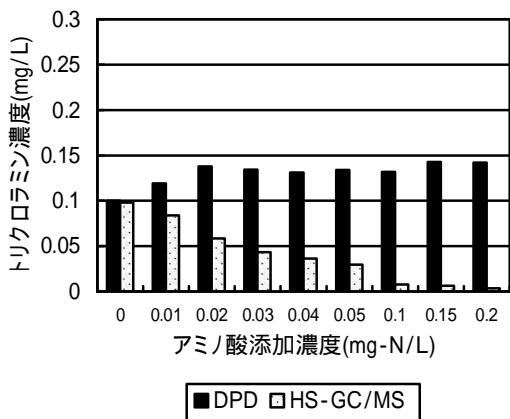


図5 アミノ酸の添加による測定結果の比較 (プロリン添加)

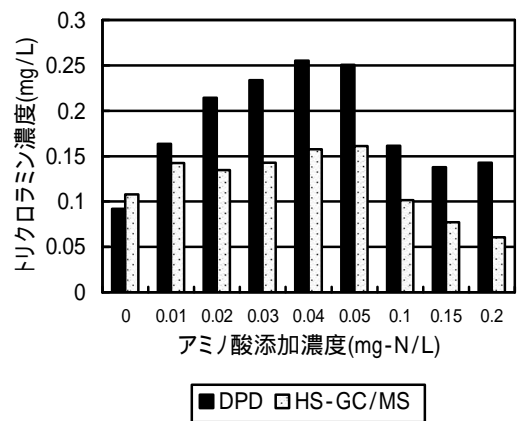


図6 アミノ酸の添加による測定結果の比較 (ロイシン添加)

3.3.2 尿素の添加

尿素は加水分解されてアンモニアの供給源となる他、尿素と次亜塩素酸とが反応することによってトリクロラミンを生成することが報告されていることから⁸⁾、尿素を添加した水を塩素処理した場合のトリクロラミン生成量について調べた。調査は、「3.3.1 アミノ酸の添加」と同様の方法で尿素を段階的に添加することにより行った。

結果を図7に示す。トリクロラミンについて DPD 法と HS-GC/MS 法の測定結果を比較すると、生成量の変化については両者とも同様の傾向を示すものの、DPD 法による測定結果の方が HS-GC/MS 法の測定結果よりも常に高くなっていたことがわかった。

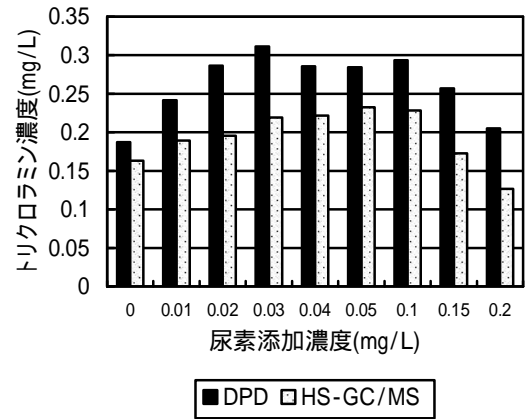


図7 尿素の添加による測定結果の比較

3.3.3 臭化物イオンの添加

本市の原水中には 20～50 µg/L 程度の臭化物イオンが含まれていることから⁹⁾、臭化物イオンが存在する水を塩素処理した場合のトリクロラミン生成量について調べた。調査は、「3.3.1 アミノ酸の添加」と同様の方法で臭化物イオンを段階的に添加することにより行った。

結果を図8に示す。DPD 法と HS-GC/MS 法共に臭化物イオンの添加量が多くなるにつれてトリクロラミンの生成量が増加することがわかった。予備実験として塩素と臭化物イオン、アンモニアと臭化物イオンを添加した試料についてトリクロラミンの測定を行ったが、DPD 法と HS-GC/MS 法との両方の測定においてトリクロラミンが検出されることがなかったため、臭化物イオンが共存することによって、トリクロラミンの生成反応が促進されている可能性がある。

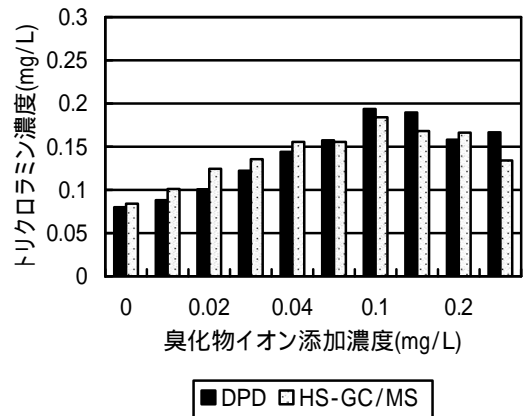


図8 臭化物イオンの添加による測定結果の比較

4. まとめ

本市浄水を HS-GC/MS 法で測定した結果、トリクロラミンが検出されたが、一方、併せて実施した DPD 法の測定結果と比較すると、DPD 法の結果は HS-GC/MS 法より常に高い値であり、DPD 法は微量のトリクロラミン濃度を正確に測定する上で適切ではないと考えられる。

塩素添加により一旦トリクロラミンを生成させた後に GAC 処理を行うことによって、その後に塩素を添加してもクロラミンは検出されなかったが、DPD 法ではクロラミンを検出する結果となった。

アミノ酸、尿素、及び臭化物イオンが共存する場合、トリクロラミンの生成量が増加することが確認されたが、DPD 法と HS-GC/MS 法の測定結果は、共存物質によって違いが見られることがわかった。

5. 参考文献

- 1) <http://www.city.osaka.lg.jp/suido/page/0000070737.html>
- 2) White, G.C. Van Nostrand Reinhold Company, "Handbook of chlorination for potable water, wastewater cooling water, industrial processes, and swimming pools", 1972.
- 3) 森實圭二、梅谷友康、寺嶋勝彦、大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績、第 49 集、平成 9 年度、pp.1-5
- 4) 深瀬勝己、田中航也、林広宣、第 53 回研究発表会発表概要集、日本水道協会関西地方支部、2009、pp.50-53
- 5) Standard Methods for the Examination Water and Wastewater, 19th ed. 1995, 4500-Cl G.
- 6) 松下拓、大野浩一、松井佳彦、厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）分担研究報告書、2010
- 7) 伊藤貴史、鈴木恭子、小坂浩司、浅見真理、第 61 回全国水道研究発表会講演集、pp.486-487
- 8) K.Basden, Clean Air and Environmental Quality Volume 40 No2, 2006, pp.32-35
- 9) 大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績、第 60 集、平成 20 年度、pp.363-367