

3. 3,5-ジメチルピラゾールの高度浄水処理における挙動と臭気との関係

外山 義隆
春田 知昭
北本 靖子

1. はじめに

3,5-ジメチルピラゾール（以下、DMP）は、微量であっても塩素と反応することによりクロラミン様臭の異臭を発生する物質であり、厚生労働省から平成 27 年 3 月 6 日に通知された「浄水処理対応困難物質」の設定についての別紙¹⁾別添 2「過去に水質事故の原因となった物質等」にも記載されている。

大阪市（以下、本市）が取水する淀川水系においても過去（平成 7、8 年度）に DMP 流出に起因する給水の異臭事故が発生しており、DMP を塩素処理することで、4-Chloro-3,5-DMP、4-Bromo-3,5-DMP 及び 1,4-Dichloro-3,5-DMP が生成され、これらの生成物が異臭の原因であると報告されている²⁾。本市における給水の異臭に関する問い合わせや苦情が多く寄せられた本事故の発生時期が、高度浄水処理導入前であったことを鑑みると、DMP の処理は通常の浄水処理では困難であると推定される。

また、DMP は PRTR 法の対象化学物質に指定されていないが、化学工業において農薬類や医薬品類の合成原料等として一般的に使用されていると考えられることから、DMP 流出事故は現在も発生する可能性があると考えられる。そこで、本市の現状の高度浄水処理フローを想定し、DMP の処理性調査を行ったところ、オゾン及び粒状活性炭（以下、GAC）の組み合わせが DMP の処理に有効であることがわかった³⁾。また、調査過程において、オゾン処理により DMP は存在しなくなるものの、DMP 臭素化合物である 4-Bromo-3,5-DMP（以下、Bromo-DMP）が生成されることが明らかとなった。しかし、オゾン処理により生成する Bromo-DMP が有する臭気やその浄水処理性については知見が無く、また Bromo-DMP が塩素と反応することにより生成する物質や臭気についても不明である。

本稿は、DMP をオゾン処理することによって生成する Bromo-DMP の生成挙動及び浄水処理性に加え、Bromo-DMP を塩素処理することで生成される物質と臭気との関係について調査した結果をとりまとめたものである。

2. 浄水処理フロー

本市の浄水処理フローを図-1 に示す。淀川の表流水を原水として取水し、急速砂ろ過池の前後に 2 段のオゾン処理、後段に GAC 処理を配置した高度浄水処理を採用している。中オゾン接触池では、オゾン注入率 0.7mg-O₃/L を上限とした溶存オゾン濃度に基づくフィードバック制御を基本としており、後オゾン接触池では、臭素酸生成抑制の観点から溶存オゾン濃度と接触時間の積（以下、CT 値）が 2.5mg-O₃・min/L となるよう、目標溶存オゾン濃度を設定している。

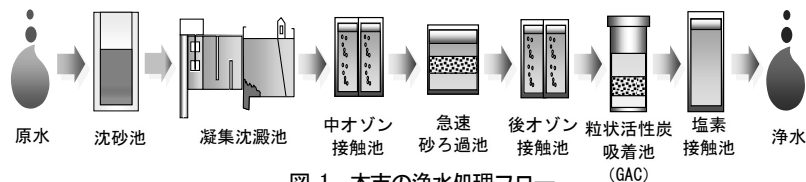


図-1 本市の浄水処理フロー

3. 調査方法

3. 1 分析装置

分析は直接注入 LC-MS/MS 法（LC：Accela 1250、MS：TSQ Vantage、Thermo Fisher Scientific 製）を用いて行った。

3. 2 試薬

精製水は超純水製造装置（Milli-Q Integral 10、Merck 製）で精製したものを使用し、DMP 標準品（Alfa Aesar 製）、4-Chloro-3,5-DMP 標準品（以下、Chloro-DMP、fluoro chem 製）、Bromo-DMP 標準品（関東化学 製）はメスフラスコを用いて 1000mg/L となるようそれぞれ精製水で溶解し、定容したものを標準原液とした。臭化物イオン標準液（1000mg/L、化学分析用）は関東化学製、メタノール（LC/MS 用）及びギ酸（LC/MS

用)は富士フィルム和光純薬製を用いた。次亜塩素酸ナトリウム溶液⁴⁾(以下、塩素水)及びアンモニア態窒素標準原液⁵⁾は上水試験方法に従い調製したものを使用した。

3. 3 試料の前処理

濁質を有する試料はカートリッジフィルター(孔径:0.2 μ m、メンブレン材質:PVDF、Whatman 製)を用いてろ過を行った。

3. 4 DMP、DMP 塩素化合物及び DMP 臭素化合物一斉分析の検討

DMP、Chloro-DMP 及び Bromo-DMP 標準原液を 1mg/L となるよう精製水で希釈したものをインフュージョン分析した。また、Chloro-DMP 標準原液及び Bromo-DMP 標準原液を 1mg/L となるよう精製水で別々に希釈したものに、遊離塩素濃度が 1mg/L となるよう塩素水をそれぞれ添加したものを攪拌し、一定時間静置させた後にインフュージョン分析し、MS 条件及び SRM 条件を検討した。

3. 5 臭気閾値調査

Chloro-DMP 標準原液及び Bromo-DMP 標準原液を 10mg/L となるよう精製水で希釈したものを標準液とし、100mL メスフラスコに段階的な濃度(0、5、10、20、30、40 μ g/L)となるようそれぞれ標準液を添加し、精製水で定容したものを 300mL 三角フラスコに移し、複数名のパネラーで Chloro-DMP 及び Bromo-DMP の臭気閾値を調査した。

また、上記の Bromo-DMP 標準液を 50 μ g/L となるよう精製水で希釈したものをを用いて、100mL メスフラスコに段階的な濃度(0、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.1、0.2 μ g/L)となるよう水道水(遊離塩素濃度:0.46mg/L)で定容した後に攪拌し、20 分静置後に 300mL 三角フラスコに移し、複数名のパネラーで Bromo-DMP 塩素反応物の臭気閾値についても調査を行った。

3. 6 オゾン処理による DMP 及び Bromo-DMP の挙動調査

オゾン発生装置 WAT-08(ラウンドサイエンス製)を用いてバッチ式のオゾン処理実験を行った。DMP が 100 μ g/L となるよう 5L の砂ろ過処理水(水温:26.6 $^{\circ}$ C、臭化物イオン濃度:34 μ g/L)に標準原液を添加し、オゾンガスを毎分約 0.2mg/L で通気させ、オゾン接触時間毎(0、1、3、6、9、12、15、20、30、45、60 分)に採水した後、直ちに溶存オゾン濃度を測定し、曝気により残留オゾンを除去したものを分析用試料とした。また、Bromo-DMP 生成と臭化物イオン(以下、Br⁻)との関係を検証するため、急速砂ろ過処理水に Br⁻を 50 μ g/L 及び 100 μ g/L 添加した試料についても上記と同様の条件で実験を行った。

3. 7 Bromo-DMP の浄水処理性調査

3. 7. 1 急速砂ろ過処理実験

直径 30mm、長さ 1000mm のアクリル製円筒型カラムに、本市庭窪浄水場で約 11 年使用後のろ過砂を層厚約 60cm となるよう充填したものを実験に用い、砂ろ過処理水(水温:28.5 $^{\circ}$ C)に Bromo-DMP が 100 μ g/L となるよう添加したものを通水試料とした。また、ろ過速度による処理性の違いを検証するため 50、100、150m/d となるよう流量調整を行い、一定時間通水したものを採水し試料水とした。

3. 7. 2 GAC 処理実験

直径 30mm、長さ 1000mm のアクリル製円筒型カラムに、本市柴島浄水場で 2 年 8 ヶ月及び 5 年使用後の GAC(石炭系、水蒸気賦活のもの)を層厚約 60cm となるよう充填したものを実験に用い、砂ろ過処理水(水温:28.5 $^{\circ}$ C)に Bromo-DMP が 100 μ g/L となるよう添加したものを通水試料とした。また、空間速度(以下、SV)による処理性の違いを検証するため SV4、7、10/h となるよう流量調整を行い、一定時間通水したものを採水し試料水とした。さらに活性炭の物理吸着能の検証を行うため、同様の条件で新炭での調査も行った。

3. 7. 3 塩素処理実験

Bromo-DMP が 1mg/L となるよう調製したものを標準液として、100mL メスフラスコに 10 μ g/L となるよう標準液を添加し、遊離塩素濃度が段階的な濃度(0.1、0.5、1.0、1.5mg/L)となるよう塩素水も添加して精製水で定容し、攪拌後 20 分静置したものを試料水として、Bromo-DMP 及び Bromo-DMP 塩素反応物の挙動及び臭気の確認を行った。さらに塩素添加後の経時変化を確認するため、暗所に上記試料を保管し(気温:23 $^{\circ}$ C)、8 時間及び 24 時間後に採取し、Bromo-DMP 及び Bromo-DMP 塩素反応物の挙動を確認した。

次に本市では凝集沈澱池において、殺藻を目的に遊離塩素が検出されない程度の塩素注入を行う場合が

あることから、結合塩素と DMP の反応について調べることにした。精製水に塩素水及びアンモニア態窒素標準原液を添加して、段階的な濃度（0.1、0.5、1.0、1.5mg/L）に調製した結合塩素水に、DMP 濃度が 1mg/L となるよう調製した標準液を、100 倍希釈されるよう添加した後に精製水で定容し、攪拌後 20 分静置したものを試料水とし、結合塩素による DMP 及び DMP 塩素反応物の挙動について調査を行った。併せて、Br-の有無による挙動の変化を検証するため、Br-を 50 μ g/L 及び 100 μ g/L 添加した試料についても上記と同様の条件で実験を行った。

4．結果及び考察

4．1 DMP、DMP 塩素化合物及び DMP 臭素化合物一斉分析の検討結果

既報³⁾によるイオン化効率の観点から、イオン化法として大気圧化学イオン化法（APCI）を採用し検討した結果、表-1の条件で DMP、Chloro-DMP 及び Bromo-DMP の同時分析が可能であった（図-2）。また、Chloro-DMP 及び Bromo-DMP に塩素水を添加し、反応生成物についてイオン化したところ、Chloro-DMP は m/z165、167、Bromo-DMP は m/z209、211 のピークを確認することができた。Chloro-DMP の反応生成物と考えられる m/z165、167 は Chloro-DMP に塩素原子が付加した分子の擬分子イオンの m/z と一致するため、1,4-Dichloro-3,5-DMP（以下、Dichloro-DMP）が生成したと想定される。同様に Bromo-DMP の反応生成物として確認できた m/z209、211 は Bromo-DMP の分子に塩素原子が付加した分子の擬分子イオンの m/z と一致するため、1-Chloro-4-Bromo-3,5-DMP（以下、Chloro-Bromo-DMP）に由来するものと推定される。なお、これら 2 物質の標準品については現段階では入手できていないため、定量は行っていない。

表-1 の分析条件を基に検出下限値、定量下限値、検量線、添加回収率及び変動係数を求めた結果を表-2 に示す。S/N 比が 3 となる濃度を検出下限値、S/N 比が 10 以上かつ面積値が 2000 以上となる濃度を定量下限値とした。検量線の直線性を確認した結果、各物質とも良好な直線性が得られた。また、柴島浄水場原水を供試水とし、各物質が定量下限値の濃度になるよう添加した試料について 5 回の繰り返し測定を行い、回収率及び変動係数を調査した結果、各物質とも良好な結果が得られた。

4．2 臭気閾値調査結果

Chloro-DMP 及び Bromo-DMP の臭気閾値を調査した結果、

表-1 分析条件

LC条件				
RPLC				
分離モード		ACQUITY BEH SHIELD RP18 1.7μm 2.1×50mm(Waters)		
カラム	min	メタノール (%)	精製水 (%)	0.5%塩酸 (%)
分離条件	0	15	80	5
	0.5	15	80	5
	6.00	95	0	5
	8.50	95	0	5
	8.51	15	80	5
	11.0	15	80	5
オープン温度		30℃		
注入量		50μL		
流 速		0.2mL/min		
MS条件				
APCI (+)				
Discharge Current 2μA				
Capillary Temperature 150℃				
Vaporizer Temperature 170℃				
Sheath Gas Pressure 0-2.5min:15 2.5-8.5min:70 8.5-11min:15				
Aux Gas Pressure 0-2.5min:10 2.5-8.5min:30 8.5-11min:10				
Collision Gas(Ar) Pressure DMP:1.0mTorr Chloro-DMP, Bromo-DMP: 1.5mTorr Dichloro-DMP, Chloro-Bromo-DMP : 1.5mTorr				
SRM条件				
	モニターイオン (m/z)	Collision Energy (V)	S-Lenz Voltage (V)	
DMP		17	76	
Chloro-DMP		22	74	
Bromo-DMP		31	87	
Dichloro-DMP※		165.0>129.1	80	
Chloro-Bromo-DMP※		209.0>130.0	69	
※ 推定				

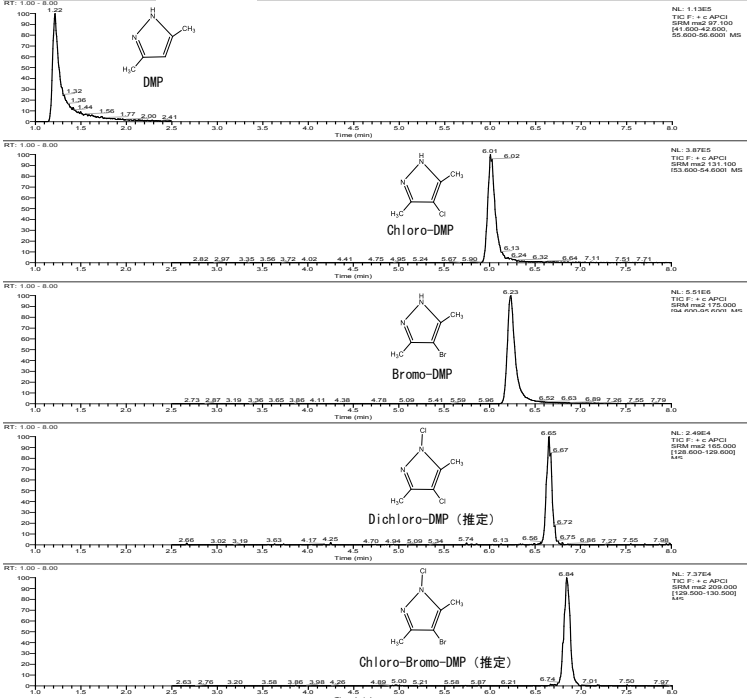


図-2 DMP5種のクロマトグラム

表-2 検出・定量下限値、検量線、添加回収率及び変動係数

	DMP	Chloro-DMP	Bromo-DMP
検出下限値 (μ g/L)	0.1	0.05	0.002
定量下限値 (μ g/L)	0.5	0.2	0.02
検量線範囲 (μ g/L)	0.5-20	0.2-10	0.02-5
検量線決定係数	0.9998	0.9992	0.9998
添加濃度 (μ g/L)	0.5	0.2	0.02
回収率 (%)	94	103	92
CV%	1.9	5.3	11.3

Chloro-DMP は 40 $\mu\text{g/L}$ 、Bromo-DMP は 10 $\mu\text{g/L}$ であり、臭気の種類は共に薬品様臭であった。

次に、Bromo-DMP 塩素反応物の臭気閾値を調査した結果、パネラーの半数以上が臭気を検知した濃度は 0.03 $\mu\text{g/L}$ であり、臭気の種類については、カルキ臭或いは薬品様臭という回答であった。これらの試料を分析したところ、Dichloro-DMP 及び Chloro-Bromo-DMP のピークを確認できなかったため、表-1 の分析条件では Bromo-DMP 塩素反応物の臭気閾値付近濃度の検出は不可であることが示された。

4. 3 オゾン処理による DMP 及び Bromo-DMP の挙動調査結果

オゾン処理による DMP 及び Bromo-DMP の挙動を図-3 に示す。DMP はオゾン処理によって速やかに減少するが、Bromo-DMP 濃度は上昇し、注入率 0.6~1.2mg- O_3/L をピークにその後減少する挙動を示した。また、Br-濃度が高いほど Bromo-DMP の生成量が増加する傾向がみられた。この結果から、DMP をオゾン処理することによって生成する Bromo-DMP は Br-の含有量に依存し、濁水等による Br-濃度上昇時には、Bromo-DMP の生成量も増加するものと考えられる。

次に、後オゾン接触池を想定した CT2.5 のオゾン処理では、DMP は消失しているが、Bromo-DMP はいずれの結果においても残存していた。後オゾン処理で Bromo-DMP は低減できるものの、通常のオゾン注入率では完全に処理できない可能性が示唆された。

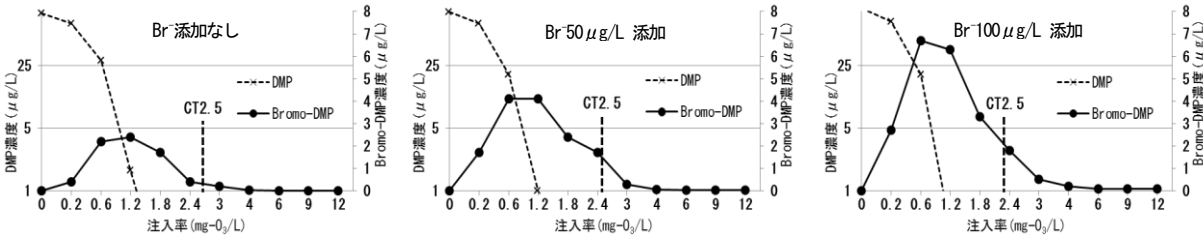


図-3 オゾン処理による DMP 及び Bromo-DMP の挙動

4. 4 Bromo-DMP の浄水処理実験結果

4. 4. 1 急速砂ろ過処理実験

実験結果を表-3 に示す。ろ過速度に因らず Bromo-DMP は処理されなかった。本実験におけるアンモニア態窒素除去率は約 60%と、実施設と比較するとやや低い条件であったが、Bromo-DMP の処理に急速砂ろ過処理の効果は期待できないものと考えられる。

表-3 急速砂ろ過処理性調査結果

ろ過速度 (m/d)	砂ろ過		
	流入水 ($\mu\text{g/L}$)	流出水 ($\mu\text{g/L}$)	除去率 (%)
50	116	116	<1
100		114	<1
150		119	<1

4. 4. 2 GAC 処理実験

表-4 GAC 処理性調査結果

実験結果を表-4 に示す。経年炭、新炭ともに Bromo-DMP 除去率は 99%以上と高い

空間速度 (SV)	経年炭 (2年8ヶ月使用) [NH ₃ -N除去率90%以上]			経年炭 (5年使用) [NH ₃ -N除去率90%以上]			新炭		
	流入水 ($\mu\text{g/L}$)	流出水 ($\mu\text{g/L}$)	除去率 (%)	流入水 ($\mu\text{g/L}$)	流出水 ($\mu\text{g/L}$)	除去率 (%)	流入水 ($\mu\text{g/L}$)	流出水 ($\mu\text{g/L}$)	除去率 (%)
4	94	<0.02	≥99	92	<0.02	≥99	97	<0.02	≥99
7		<0.02	≥99		<0.02	≥99		<0.02	≥99
10		<0.02	≥99		<0.02	≥99		<0.02	≥99

処理性を示し、SV の違いによる除去率の変化もみられなかった。また、物理吸着能の効果が高い 5 年使用炭でも高い除去率であることから、Bromo-DMP は活性炭への吸着性が高い物質と推測する。

4. 4. 3 塩素処理実験

遊離塩素による実験結果を表-5 に示す。Bromo-DMP は塩素濃度が高くなるにつれ、また時間経過とともに濃度は低下したが、Chloro-DMP については検出されなかった。Dichloro-DMP は、添加 20 分後の塩素濃度 1.0 及び 1.5mg/L の試料でピークが確認されたが、時間経過とともに減少し、24 時間後の試料ではピークは確認できなかった。Chloro-Bromo-DMP は塩素添加試料全てにおいて、時間経過とともに面積値が増加する傾向がみられた。臭気については、遊離塩素濃度が高くなるにつれ、薬品様臭の強度が強くなる傾向にあった。また、時間経過による臭気の変化については、臭気強度の大きな変化は感じず、臭気は薬品様臭という表現に変わりはないものの、時間経過に伴い薬品様臭の性状が僅かであるが変化しているような傾向にあった。分析及び臭気の結果から、Bromo-DMP と遊離塩素が反応すると、Dichloro-DMP 及び Chloro-Bromo-DMP ともに生成されるが、時間経過とともに Dichloro-DMP は減少し、Chloro-Bromo-DMP の生成量が増加することがわかった。臭気が僅かながら変化したような印象を受けたのは、これらの影響を

受けている可能性がある」と推測された。

次に、DMP と結合塩素との反応による結果を表-6 に示す。Br-を添加していない試料では、結合塩素濃度の影響を受けるものの、Chloro-DMP 及び Bromo-DMP が微量生成された。Br-を添加した試料では、Bromo-DMP の生成量が増加した。Dichloro-DMP 及び Chloro-Bromo-DMP については、ピークは確認されず、臭気についても薬品様臭は認められなかった。この結果から、DMP 流入時に凝集沈殿池において殺藻目的で塩素注入を行っている場合、DMP の一部は Bromo-DMP に変化し、結合塩素及び Br-濃度が高いほど、生成量が増加するものと考えられる。また DMP と結合塩素との反応では薬品様臭は発生せず、Dichloro-DMP 及び Chloro-Bromo-DMP も検出されなかった。このことから、Dichloro-DMP 及び Chloro-Bromo-DMP は薬品様臭を発する物質であると考えられ、遊離塩素との反応により生成することがわかった

表-5 Bromo-DMP と遊離塩素との反応による調査結果

遊離塩素 (mg/L)	20分					8時間					24時間				
	Bromo-DMP ($\mu\text{g/L}$)	Chloro-DMP ($\mu\text{g/L}$)	Dichloro-DMP (面積値)	Chloro-Bromo-DMP (面積値)	臭 気	Bromo-DMP ($\mu\text{g/L}$)	Chloro-DMP ($\mu\text{g/L}$)	Dichloro-DMP (面積値)	Chloro-Bromo-DMP (面積値)	臭 気	Bromo-DMP ($\mu\text{g/L}$)	Chloro-DMP ($\mu\text{g/L}$)	Dichloro-DMP (面積値)	Chloro-Bromo-DMP (面積値)	臭 気
0	9.8	<0.2	4	45	微薬品様臭	9.7	<0.2	93	55	微薬品様臭	9.6	<0.2	112	20	微薬品様臭
0.1	9.6	<0.2	96	25	薬品様臭	9.3	<0.2	74	752	薬品様臭	8.4	<0.2	5	11052	薬品様臭
0.5	8.5	<0.2	131	26	薬品様臭	7.2	<0.2	181	30419	薬品様臭	7.4	<0.2	45	29217	薬品様臭
1.0	7.5	<0.2	3819	9255	薬品様臭	7.2	<0.2	147	39807	薬品様臭	7.2	<0.2	31	43097	薬品様臭
1.5	7.5	<0.2	2219	32762	薬品様臭	7.2	<0.2	1275	43322	薬品様臭	7.3	<0.2	84	53101	薬品様臭

表-6 DMP と結合塩素との反応による調査結果

結合塩素 (mg/L)	DMP10 $\mu\text{g/L}$						DMP10 $\mu\text{g/L}$ + Br ⁻ 50 $\mu\text{g/L}$						DMP10 $\mu\text{g/L}$ + Br ⁻ 100 $\mu\text{g/L}$					
	DMP ($\mu\text{g/L}$)	Bromo-DMP ($\mu\text{g/L}$)	Chloro-DMP ($\mu\text{g/L}$)	Dichloro-DMP (面積値)	Chloro-Bromo-DMP (面積値)	臭 気	DMP ($\mu\text{g/L}$)	Bromo-DMP ($\mu\text{g/L}$)	Chloro-DMP ($\mu\text{g/L}$)	Dichloro-DMP (面積値)	Chloro-Bromo-DMP (面積値)	臭 気	DMP ($\mu\text{g/L}$)	Bromo-DMP ($\mu\text{g/L}$)	Chloro-DMP ($\mu\text{g/L}$)	Dichloro-DMP (面積値)	Chloro-Bromo-DMP (面積値)	臭 気
0	10.0	<0.02	<0.2	168	20	無臭	9.7	<0.02	<0.2	24	41	無臭	9.6	<0.02	<0.2	15	72	無臭
0.1	9.9	<0.02	<0.2	15	151	微カルキ臭	9.0	1.6	<0.2	89	98	微カルキ臭	8.1	3.2	<0.2	20	58	微カルキ臭
0.5	9.6	<0.02	<0.2	36	17	弱カルキ臭	6.4	5.6	<0.2	63	73	弱カルキ臭	4.8	8.4	<0.2	87	42	弱カルキ臭
1.0	9.8	<0.02	<0.2	97	62	弱カルキ臭	5.9	6.2	<0.2	71	31	弱カルキ臭	2.6	11.8	<0.2	25	30	弱カルキ臭
1.5	8.8	0.03	0.4	263	108	弱カルキ臭	4.3	8.1	0.2	95	46	弱カルキ臭	1.0	14.2	<0.2	35	72	弱カルキ臭

5. まとめ

- 1) 分析法を検討した結果、DMP、Chloro-DMP、Bromo-DMP、Dichloro-DMP 及び Chloro-Bromo-DMP の同時分析が可能であったが、Bromo-DMP と遊離塩素との反応により生成され、薬品様臭の原因物質と考えられる Dichloro-DMP、Chloro-Bromo-DMP の臭気閾値付近の濃度の検出については不可であった。
- 2) 臭気閾値調査の結果、Chloro-DMP の臭気閾値は 40 $\mu\text{g/L}$ 、Bromo-DMP の臭気閾値は 10 $\mu\text{g/L}$ 、Bromo-DMP 塩素反応物の臭気閾値は 0.03 $\mu\text{g/L}$ であった。
- 3) DMP をオゾン処理することで生成する Bromo-DMP は Br-濃度が高いほど生成量は増加する。また、本市の後オゾン接触池を想定した CT2.5 のオゾン処理では DMP は消失するが、生成した Bromo-DMP は低減可能であるものの、完全に処理できない可能性があることがわかった。
- 4) 急速砂ろ過処理では、Bromo-DMP の除去能は認められなかった。
- 5) GAC 処理は、経年炭、新炭ともに Bromo-DMP に対して高い処理性を有しており、DMP に起因する給水の異臭事故防止に GAC 処理が効果的に機能するものと考えられた。

6. 参考文献

- 1) 厚生労働省：平成 27 年 3 月 6 日健水発第 0306 第 2 号 別紙「浄水処理対応困難物質」の設定について
- 2) 水道水に生じた異臭（クロラミン様臭）について、大阪府水道部水質試験所、水質試験成績並びに調査報告、第 37 集、pp.473-482（平成 8 年度）
- 3) 外山ら：異臭原因物質である 3,5-ジメチルピラゾールの存在実態と浄水処理性、日本水道協会関西地方支部第 62 回研究発表会概要集、pp.13-16（平成 30 年度）
- 4) 日本水道協会：上水試験方法 2011 年版 IV.有機物編、pp.126-127（2011）
- 5) 日本水道協会：上水試験方法 2011 年版 II.理化学編、pp.204（2011）