

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04420

研究課題名（和文）超高感度遊離残留塩素分析に基づく次世代水質管理手法の開発

研究課題名（英文）Development of Next Generation Water Quality Management Method Based on Ultra High Sensitivity Free Residual Chlorine Analysis

研究代表者

越後 信哉（Echigo, Shinya）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70359777

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：水道水の顧客満足度を改善するためには、浄水プロセスでの極限までの塩素消費量の低減と、配水システム内での高感度のモニタリングが必須となる。本研究では上記の技術ニーズのうち、まず、後者に注目し、これまで不可能であった0.001 mg/Lの濃度レンジに対応した高感度かつ高選択性の残留塩素モニタリング技術について比較検討を行い、目的に応じた技術の選択方法に整理するとともに、残留塩素濃度を低くした場合、次亜臭素酸として存在する可能性を指摘した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の意義は以下のように整理できる。（1）水道水水質管理の高度化のために、0.001 mg/Lの濃度レンジに対応した高感度かつ高選択性の残留塩素モニタリング技術を提案した点、（2）また、この方法を応用して、水道水のカルキ臭の測定技術を提案した点（バブリングによるトリクロロアミンの選択的除去）、（3）低残留塩素条件下では、次亜塩素酸ではなく次亜臭素酸が存在する可能性があり、次亜臭素酸の消毒剤のとしての機能をより詳細に評価することの重要性を指摘した点。

研究成果の概要（英文）：In order to improve customer satisfaction with tap water quality, it is essential to minimize chlorine consumption in water purification process and to monitor it with high sensitivity in water distribution systems. In this study, we first focused on the latter of the above technological needs, and conducted a comparative study of highly sensitive and highly selective residual chlorine monitoring technologies corresponding to the concentration range of 0.001 mg/L, which has been impossible before. In addition, we pointed out the possibility that hypobromous acid is the dominant hypochlorous acid under a low chlorine condition.

研究分野：水質化学

キーワード：おいしい水 残留塩素 カルキ臭 次亜塩素酸 次亜臭素酸 カーボンフェルト電極

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

水道水の顧客満足度は人口減少社会においてはますます重要となり、現在の状況を改善する必要があるが、我が国の公衆衛生が塩素消毒によって改善されてきた歴史的経緯を踏まえれば、欧州のように残留塩素なしの水道水の供給に転換するよりも、快適性を損なうことなく、微生物学的安全性が確保されている極低濃度の残留塩素を含む水道水を供給する方策を追求すべきであり、それが可能と考える（本研究の作業仮説）。このためには、浄水プロセスでの極限までの塩素消費量の低減と、配水システム内での高感度のモニタリングが必須となる。

以上の状況を踏まえ、本研究では上記の技術ニーズのうち、まず、後者に注目し、これまで不可能であった $\mu\text{g/L}$ の濃度レンジに対応した高感度かつ高選択性の残留塩素濃度計とその精度保証技術を整理することとした。

2. 研究の目的

本研究の最終目標は、塩素が入っていても塩素に由来する臭い（カルキ臭）がしない安全な水道水を作ることである。このために、高感度残留塩素選択性電極（電極法）と塩素標準試料不要のプローブ物質による分析法（LC-MS/MS によるプローブ法、以下プローブ法）の総合的な比較を行うとともに、これらの分析技術に関する不確実性および改善可能な点について、個別に検討を行い、高感度残留塩素分析のあり方について、整理を行った。

より具体的には、プローブ法の開発については、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸（CHBA）を用いた超高感度分析について、実験的に pH 変動や混在するアンモニウムイオンの影響を評価した。また、次亜臭素酸の存在実態を調べることで、残留塩素を低く維持した場合の遊離残留塩素に対する次亜臭素酸の寄与について考察を行った。加えて、CHBA の欠点である厳密な両論関係が成立しない点を解消するために新規プローブ物質に関する検討を行った。

3. 研究の方法

3.1 カーボンフェルト電極

開発したカーボンフェルト電極（CFE）を用いた高感度残留塩素測定法（電極法）とプローブ物質を用いる高感度残留塩素測定法（プローブ法）、現行の残留塩素法である DPD 法を、残留塩素の高感度測定の観点から総合的に比較評価した。CEF の測定装置はカーボンフェルト電極をこの電気化学的システムの作用極として用いた。また、カーボンフェルト電極と対極である白金電極と比較極である銀塩化銀電極は飽和 KCl 溶液内に浸漬し、飽和 KCl 溶液と連続供給される試料は多孔質ガラスを隔てて存在している。であり、プローブ法は 3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸（CHBA）を pH8 にて試料中の次亜塩素酸と反応させ、LC-MSMS で生成した塩素化物と反応させるものである。測定感度、可搬測定装置への応用可能性、選択性、およびその他の応用の可能性から総合的に考察した。それぞれの分析方法の応用可能性について総合的に考察した。

3.2 プローブ法の測定精度変動要因に関する検討

CHBA 法は、プローブ物質である CHBA と塩素の反応性生物である。3,5-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸（DCHBA）を測定するものである。測定後の DBHBA は LC-MSMS にて測定した。分離には逆相クロマトグラフィーによった。カラムは、Kinetex C-18 2.6 μm 50 \times 2.1 mm (Phenomenex) を用い、移動相は、0.1%ギ酸/メタノールとし、グラディエント分析を行った。質量分析計側の条件は 4.4 にまとめて記載する。

3.3 水道水中で存在しうる次亜臭素酸濃度

関西地域で採取された 12 の水道水サンプル中の次亜臭素をプローブ法で測定し、実際の水道水中の次亜臭素酸濃度の範囲の推定を試みた。プローブ法における反応の手順は次亜塩素酸測定に用いた方法と 3.2 と同様である。ただし、測定対象は DCHBA ではなく、3-ブロモ-5-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸（BCHBA）とした。逆相クロマトグラフィーによる分離の後、LC-MSMS にて測定した。なお、DCHBA とは異なり、BCHBA には市販の標準品が存在しない。このため、BCHBA を合成・精製した。この後精製した BCHBA 中に含まれる臭素量を燃焼-イオンクロマトグラフィー法により決定して、検量線を作成した。なお、回収した水道水 採取した水道水サンプルは、氷を入れて 10 $^{\circ}\text{C}$ 以下の実験室に移し、すべてのサンプルは 採取した水道水サンプルは、10 $^{\circ}\text{C}$ 以下で氷を入れて実験室に移し、採取後 6 時間以内にすべてのサンプルを測定した。

3.4 新規プローブ物質に関する検討

新規のプローブ物質として、3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル酢酸（CHPA）の可能性について検討した。これは、CHBA の場合、その約 20%が脱炭酸反応により、別の物質に変換されるため、両論的な関係がやや不明瞭であるためである。CHPA を用いる場合の欠点としてはジクロロ体の標準品がないことがあげられる。このため、別の候補物質として CHPA を pH 8 にて次亜塩素酸と

反応させ（最終Cl₂濃度=0.1 mg Cl₂/L）、生成した塩素化体について、LC-MSMS で分析条件の最適化を行い、総合的な感度（つまり感度と回収率をあわせた）ものについてCHBA法と比較をおこなった。分離条件は、3.2と同様である。

4. 研究成果

4.1 極低濃度塩素測定法の総合比較

電極法とプローブ法の定量下限はいずれも1 µg/L程度であり、これは現行の残留塩素測定で用いられているDPD法を吸光セルのセル長を改善したとしても10 µg/L程度が定量下限であることを考えるとおよそ1オーダー程度優れていることがわかる。一方で、求められる残留塩素濃度が10 µg/L以上であればDPD法でも対応できる可能性がある。選択性については、モノクロラミンとジクロラミンについては、これらの影響を受けることなく電極法とプローブ法ともに遊離残留塩素を選択的に検出することができた。ただし、両方ともトリクロラミンの影響を受け、これについては、バブリング（窒素パージ）により効率よく除去できた。また、バブリング前後の応答の差を見れば、トリクロラミン濃度の推定が可能であることを提案した。次亜臭素酸(HOBr)については、プローブ法のみが選択的な検出が可能であり、DPD法と電極法では正の誤差の原因となる。現状の残留塩素の濃度を考えれば、HOBrの影響は大きくないが、残留塩素濃度を低くした場合、相対的な濃度は高くなると考えられた。この場合は、プローブ法で区別して測定するか、電極法と原水中の臭化物濃度の測定を併用する必要があることを指摘した。現在の水道水中に含まれるHOBrについては測定例を4.3に示す。最後に可搬性であるが、これについてはプローブ法ではほぼ不可能であり、オンサイトでの分析の場合は目標とする定量下限に応じてDPD法を高感度分析用に改良するか、電極法の原理を用いたポータブルの測定装置を開発する必要がある。なお、電極法は無試薬で運用が可能な装置であり、これは可搬装置化の可能性の観点からは優れた特徴といえる。

また、CHBAを用いたプローブ法における塩素とプローブの反応は完全には1:1の量論関係が成立しない。これは、脱炭酸反応が並行して起こるためである。この副反応に附随する不確実性を解消する検討として、pH依存性（緩衝液を添加しても若干のpHの変動はありうる）の確認と（以下4.2）と新規のプローブの検討を行い（以下の4.4）、より合理的なプローブ物質の選択を試みることにした。

4.2 CHBA法の基本特性（pH依存性および試薬の保存について）

図1にCHBA法による塩素回収率のpH依存性を示す。pHが7~9の範囲では大きな変化はなく、pH8のリン酸緩衝液の添加によりpHを調整すれば、多少pHの変動があっても、塩素回収率の変化を考慮すれば、同一条件として測定できることがわかった。この点はCHBA法の欠点が、間接的にはあるが、解決されたという点で大きな成果である。

さらに、反応試薬（CHBA溶液および緩衝液）の保存状態により、保存液中のアンモニウムイオン濃度が増加した場合に、反応に影響があるため正確な分析のためには試薬の調整頻度や保存環境が重要であることを明らかにした。

4.3 水道水中の次亜臭素酸（HOBr）濃度の範囲

プローブ法で測定した水道水サンプルの遊離臭素濃度を図2に示す。全てのサンプルでその存在が確認され、HOBrの濃度は0.5~35 µg-Cl₂/Lと広範囲であった。現行の水質管理の枠組みでは、残留塩素濃度は0.1 mg/L（100 µg/L）以上に維持されており、HOBrの比率は高くないが、例えばこれが1オーダー下がる場合に、単純な比例計算をすれば、中央値では、電極法やDBP法で測った場合の遊離残留塩素の20%程度が実際はHOBrである可能性があることを示すものである。HOBrも消毒剤として効果があることが知られているが、塩素ほどに詳細に検討がなされているわけではない。残留塩素の設定値を下げる場合にはHOBrの消毒効果のより詳細な検討が必要となることが指摘できる。また、HOBrは反応性の高い化学種で、水中の溶存有機物と直ちに反応し、HOBrとしては存在濃度が低いことも考えられたが、低濃度ではあるが、一定程度の濃度で存在したことを示したことは、本研究の大きな成果といえる。

4.4 新規プローブ物質の性能評価

CHPAによる次亜塩素酸の補足効率および質量分析計でのイオン化効率をあわせた値である塩

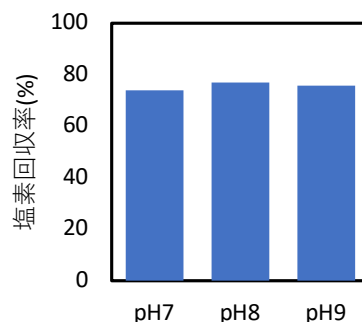


図1 プローブ法の塩素回収率のpH依存性

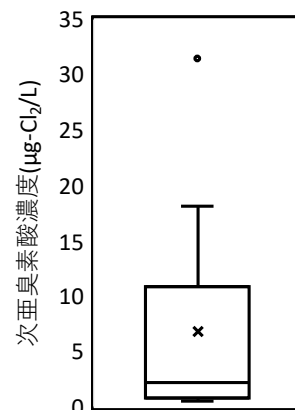


図2 水道水中の次亜臭素酸濃度の分布(Xは平均値を表す)

素化された CHPA（ここでは DCHPA とする）シグナル強度を指標に評価した。最適化後の質量分析計のパラメーターは表 1, 2 に示すとおりである。両物質とも比較的類似した条件で分析することができた。ただし、DBHBA の方が感度についておよそ 1 オーダー優れていた。このことと、4.2 で明らかにした CHBA の反応は pH 依存性がそれほどないことを考えると、総合的には CHBA 法が妥当であると結論した。

表 1 プローブ物質の質量分析条件

	Q1/Q3	DP(V)	CE(V)	CXP(V)	EP(V)
DCHBA	204.738/160.700	-35	-24	-25	-10
DCHPA	218.925/174.700	-30	-20	-17	-10

表 2 プローブ物質のイオン化条件

	DCHBA	DCHPA
イオン化法	ESI-	ESI-
カーテンガス	50 psi	20 psi
イオンスプレー電圧	-4500 V	-5500 V
イオンスプレー温度	600 °C	600 °C
ネブライザーガス	30 psi	50 psi
ターボガス	70 psi	50 psi
コリジョンガス	8	8

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小坂 浩司 (Kosaka Koji) (60370946)	国立保健医療科学院・その他部局等・上席主任研究官 (82602)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関