

例えば、シクロヘキサンについては、CAS番号；110-82-7，化学式； C_6H_{12} ，分子量；84.2，沸点；81℃，無色の液体，変質しやすい，水溶解度；難溶，アルコールやエーテルに易溶，LogPow；3.4，水分解性；なし，化審法化学物質(3)-2233，用途および予想汚染源；工業用原料、有機溶剤，ヒトへの曝露における健康影響濃度および中毒症状；刺激臭があり、短期曝露では、液に接触すると皮膚が侵され発赤し、目に入ると目を刺激する。吸入により、めまい、頭痛、吐き気をもよおす。高濃度の蒸気を吸入すると麻酔作用があり意識を喪失する，中毒に対する処置；十分な水で洗い流す、経口摂取した場合は口をすすぎ、高濃度の場合は水に懸濁した活性炭を飲ませる。吐かすことは良くない。吸入した場合は、新鮮な空気を吸わせて安静に保つ。水に溶けにくいので気化した蒸気を吸入する恐れがある。水生動物に対して毒性を示す。急性経口毒性LD50（ラット）12,705mg/kg、（マウス）813mg/kgなどの情報を収集した。

3. 臭気原因化学物質の高感度一斉分析法の確立

臭気の原因となる化学物質は水から気化しやすい性質をもつため、一般的に揮発性有機化学物質に分類される。これらの有機化学物質は、ページ・トラップ-GC/MS法もしくはHS-GC/MS法により分析することができ、既に多くの文献などで測定条件が示されている。本研究では、高感度で分析できると予想されたダイナミック-HS-GC/MS法の適用を検討した。HS-GC/MS法では、水試料を加温して、水に溶解している揮発性有機化学物質を気相に追い出し、気相/水相の平衡状態に保った気相部分から一定量の揮発性有機化学物質を含む気体を分取してガスクロマトグラフに導入する方法である。一方、ダイナミック-HS-GC/MS法は、水試料を加温して、水に溶解している揮発性有機化学物質を気相に追い出し、気相の気体全量をトラップ

管に吸着する。この加温・追い出し・トラップ管への吸着の操作を数回繰り返した後、トラップ管に吸着された物質を全量ガスクロマトグラフ計に導入する方法である。したがって、この方法は水試料に含まれている揮発性有機化学物質を効率よく分析試料として計測器機に導入することができ、高感度に測定できることが期待される。

シクロヘキサノン（保持時間；18.7分）ジクロロアセトニトリル（N.D.）、トルエン（保持時間；20.1分）、*o*-、*m*-、*p*-キシレン（保持時間；24.6分，23.7分，23.4分）、1,4-ジオキサン（N.D.）、メチルエチルケトン

（保持時間；12.8分）、クロロホルム（保持時間；13.7分）、酢酸エチル（保持時間；13.5分）を分析対象に選択し、ダイナミック-HS-GC/MS法による分析条件の検討を行った。標準物質により得られた保持時間は設定した条件で上述した時間が得られた。精製水に添加した条件で、*o*-キシレンが20ng/L、メチルエチルケトンが5μg/L、クロロホルムが50ng/Lの定量下限値が求められたが、その他の項目については、ピーク形状が悪い、ピークが割れる、バックグラウンドが高い、ピーク面積値の再現性が悪い等の現象が見られ、精度の高い分析をすることはできなかった。改善策として、ガスクロマトグラフ計の分離カラムを親水性基の比率の高いカラムに変更する、カラム長を従来30mから60mに変更するなど試みたが、満足のいく結果を得ることはできなかった。

4. 資機材由来の臭気原因物質

浄水場の配水管から給水栓までの間において、塩素反応により生成するいわゆるカルキ臭以外の臭気の原因となりうる化学物質について調査を行った。

管の材料は、鋼もしくは塩化ビニルが主体であった。鋼製管は配水と接する内面は塗料で塗装されていることから適正な製品を使用している限り管の基材由来の臭気原因物

質は塗料由来と推測された。したがって、①塗料の由来の材質、②塩化ビニル、③塩化ビニル管の接着剤に注目して調査を行うこととした。

本年度は、水道用液状エポキシ樹脂塗料の成分について調査した。主剤の樹脂成分として、エピクロロヒドリンとビスフェノールFとの反応生成物からなるエポキシ樹脂、エピクロロヒドリンとビスフェノールAとの反応生成物からなるエポキシ樹脂、エピクロロヒドリンとビスフェノールFとの反応生成物からなるエポキシ樹脂の変性ポリオール、エピクロロヒドリンとビスフェノールAとの反応生成物からなるエポキシ樹脂の変性ポリオール、改質剤としてクマロンインデン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、1-フェニル-1-キシリルエタン、アルキル (C12-13) グリシジルエーテル、ケトン樹脂、顔料として二酸化チタン、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、カーボンブラック、マイカ、フタロシアニンブルー、ベンガラ、酸化鉄黄、無水石こう、添加剤としてゼオライト、シリコンオイル、アマイドワックス、有機ベントナイト、酸化ポリエチレン、シランカップリング剤、水添ひまし油、ワックス、2,4,6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、溶剤としてトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、ブチルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチルのいずれかの物質が使用されている。硬化剤の樹脂としてメタキシレンジアミン変性物、イソフォロンジアミン変性物、トリエチレンテトラミン変性物、ビス (パラアミノシクロヘキシル) メタン変性物、トルエンジイソシアネートの変性物、クマロンインデン樹脂、キシレン樹脂、トルエン樹脂、1-フェニル-1-キシリルエタン、ケトン

樹脂、顔料として二酸化チタン、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、カーボンブラック、マイカ、フタロシアニンブルー、ベンガラ、酸化鉄黄、無水石こう、添加剤としてゼオライト、シリコンオイル、アマイドワックス、有機ベントナイト、酸化ポリエチレン、シランカップリング剤、水添ひまし油、ワックス、2,4,6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、溶剤としてトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、ブチルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチルのいずれかの物質が使用されている。これらの物質の中で、塩素と反応して生成する物質を含め臭気の原因物質となる化学物質はキシレン、トルエン、エピクロロヒドリン、アミン類、フェノール類が考えられる。基本的に、現在承認されているこれらの塗料が適正に使用されている限りこれらの化学物質は溶出してこないことが調査・検討から認められた。

D. 考察

1. 異臭被害の予防対応策および発生時に利用できる臭気原因物質のデータベースの構築

水道水における異臭原因物質となる可能性のある化学物質として、揮発性有機物質に焦点をあてて、物質名、CAS 番号、化学式、分子量、沸点、水溶解度、LogPow、水分解性、光分解性、行政区分、(劇毒物指定等)、用途および予想汚染源、ADI/TDI、発がん性、ヒトへの曝露における健康影響濃度、体内動態 (標的臓器)、中毒症状、中毒に対する処置、水道における処理性 (凝集沈殿、ろ過、塩素処理、オゾン処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、生物活性炭処理、膜ろ過) 検

出法、簡易検出法等の項目について国内外の文献、情報を調べ、データベース構築をすすめた。

これらの揮発性化学物質の嗅覚閾値測定結果の情報があることから(永田ら、日環セ所報、17, 77-88(1990))、水に含まれている際の臭気閾値と気相から感知する閾値との関係、機器分析による定量下限値との関係について、今後、焦点を当てて情報の収集を努めていく予定である。

2. 臭気原因化学物質の高感度一斉分析法の確立

高感度で分析できると予想されたダイナミックHS-GC/MS法の適用を検討した。

精製水に添加した条件で、*o*-キシレンが20ng/L、メチルエチルケトンが5μg/L、クロロホルムが50ng/Lの定量下限値が求められた。しかし、その他の項目については、ピーク形状が悪い、ピークが割れる、バックグラウンドが高い、ピーク面積値の再現性が悪い等の現象が見られ、精度の高い分析をすることはできなかった。これは、加温・追い出し・トラップ管への吸着の操作を数回繰り返すことにより水分も同時に追い出されて、ガスクロマトグラフ計に導入されるために、保持時間の短い物質については、測定時間の早い時間帯に質量分析計に導入される水の影響を大きく受けて測定の精度が低くなることが原因であることが明らかとなった。改善策として、ガスクロマトグラフ計の分離カラムを親水性基の比率の高いカラムに変更する、カラム長を従来30mから60mに変更するなど試みたが、満足のいく結果を得ることはできなかった。トラップ管の後部に脱水装置を接続することにより改善ができると期待されるが、現状においては付属装置の開発はすすんでいない。これらのことより、本研究で対象とする水試料に本装置を適用するのは時期早々であるといわざるを得ない結果となった。今後は、従来から使用されているHS

GC/MS法を用いて検討を進める予定である。しかし、カビ臭であるジェオスミンと2-MIBについては保持時間が長いため、水の影響を受けない保持時間に分離することから、分析をすることは可能であった。両物質については、水試料中から効率的に分析装置に導入できることから、従来のHS-GC/MS法に比べ感度および精度を上げることが期待できることがわかった。

3. 資機材由来の臭気原因物質

浄水場の配水管から給水栓までの間において、塩素反応により生成するいわゆるカルキ臭以外の臭気の原因となりうる化学物質として、水道用液状エポキシ樹脂塗料に関する調査を行った。使用されている物質の中で、塩素と反応して生成する物質を含め臭気の原因となる可能性の高い化学物質はキシレン、トルエン、エピクロロヒドリン、アミン類、フェノール類が考えられるが、現在承認されているこれらの塗料が適正に使用されている限りこれらの化学物質は溶出してこないことが調査・検討により認められた。

塩化ビニル管の接着剤の有機溶剤に、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチルおよびシクロヘキサンが使用されている。十分に乾燥されて通水しないと、これらの化学物質が接着面から配水に溶出してくる可能性があることが明らかとなった。実際に、配管工事を行った後に強烈な臭気を伴う水道水が給水栓から出てきたことから、この水道水をHS-GC/MS法で分析した結果、これらの化学物質が検出された。不良な水道用資機材の使用や稚拙な配管工事により臭気被害が発生する可能性が示唆され、この方面の整備も必要であることが明らかとなった。

E. 結論

1. 異臭被害の予防対応策および発生時に利

用できる臭気原因物質のデータベースの構築

水道水における異臭原因物質となる可能性のある化学物質として、揮発性有機物質に焦点をあてて、物質名、CAS 番号、化学式、分子量、沸点、水溶解度、LogPow、水分解性、光分解性、行政区分、(劇毒物指定等)、用途および予想汚染源、ADI/TDI、発がん性、ヒトへの曝露における健康影響濃度、体内動態(標的臓器)、中毒症状、中毒に対する処置、水道における処理性(凝集沈殿、ろ過、塩素処理、オゾン処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、生物活性炭処理、膜ろ過)検出法、簡易検出法等の項目について国内外の文献、情報を調べ、データベース構築をすすめた。

2. 臭気原因化学物質の高感度一斉分析法の確立

高感度で分析できると予想されたダイナミック-HS-GC/MS法の適用を検討した。

精製水に添加した条件で、*o*-キシレンが20ng/L、メチルエチルケトンが5μg/L、クロロホルムが50ng/Lの定量下限値が求められたが、その他の項目については、精度の高い分析をすることはできなかった。この原因は、加温・追い出し・トラップ管への吸着の操作を数回繰り返すことにより水分も同時に吸着し、ガスクロマトグラフ計に過剰の水が導入されるために、保持時間の短い物質については測定時間の早い時間帯に質量分析計に導入される水の影響を大きく受けて測定の精度が低くなることが原因であることが明らかとなった。改善策として、ガスクロマトグラフ計の分離カラムを親水性基の比率の高いカラムに変更する、カラム長を従来30mから60mに変更するなど試みたが、満足のいく結果を得ることはできなかった。トラップ管の後部に脱水装置を接続することにより改善はすると考えられるが、現状においては付属装置の開発はすすんでいない。結論

として、本研究で対象とする水試料に本装置を適用するのは時期早々であるといわざるを得ない結果となった。

3. 資機材由来の臭気原因物質

浄水場の配水管から給水栓までの間において、塩素反応により生成するいわゆるカルキ臭以外の臭気の原因となりうる化学物質として水道用液状エポキシ樹脂塗料の材料由来の化学物質に関する調査を行った。使用されている物質の中で、塩素と反応して生成する物質を含め臭気の原因物質となる化学物質はキシレン類、トルエン、エピクロロヒドリン、アミン類、フェノール類が考えられるが、現在承認されている塗料が適正に使用されている限りこれらの化学物質は溶出してこないことが認められた。

塩化ビニル管の接着剤の有機溶剤に、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチルおよびシクロヘキサンが使用されている。十分に乾燥されて通水しないと、これらの化学物質が接着面から配水に溶出してくる可能性があることが明らかとなった。実際に、配管工事を行った後に強烈な臭気を伴う水道水が給水栓から出てきたことから、この水道水をHS-GC/MS法で分析した結果、これらの化学物質が検出された。

F.健康危機情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

1. 特許取得
なし

2. 実用新案登録
なし

3. その他
なし

「水道水異臭被害を及ぼす原因物質の同定・評価および低減化技術に関する研究」

水道におけるトリクロラミンの実態および前駆物質の低減化

分担研究者 小坂 浩司 国立保健医療科学院水道工学部 研究員

研究要旨

カルキ臭の主要な原因物質として知られているトリクロラミンについて、高感度で確度が高く、汎用性が高い、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GC/MS法)による水道水中の測定方法の開発を試みた。カラム内等で分解が生じているため、検量線は2次曲線にしたがったが、測定条件最適化の結果、これまでの方法では検出下限値未満に相当する水道水中のトリクロラミンを同定、検出することができた。本方法は、装置自体の改良を最小限に抑えることができることから、汎用性の高い測定方法としての発展が期待できる。

A. 研究目的

トリクロラミンは、カルキ臭の主要な原因物質として知られている。これまで、トリクロラミンの測定方法としては、DPD 試薬を用いた FAS による滴定法(DPD/FAS 法)が用いられている¹⁾が、DPD/FAS 法では、トリクロラミン以外の物質も検出されるため、多種多様な成分が存在している水道水を対象とした場合、より選択的かつ確度が高い測定方法が求められる。また、DPD/FAS 法の検出下限値は約 18 µg/L as Cl₂とされているが、これは理想的な条件下での値であり、通常、検出下限値はより高い値である。このため、DPD/FAS 法の測定方法の検出下限値は、人間の臭気閾値よりも高く、臭気物質の検出には、より高感度の測定方法が必要となる。本研究では、より高感度で確度が高く、汎用性が高い、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GC/MS 法)によるトリクロラミンの測定方法の開発を試みた。

B. 研究方法

測定対象とした水道水は、近郊の給水栓水より採取し、冷蔵庫に保存し、採取当日に測定した。測定は、また、アンモニアの塩素処理水(塩化アンモニウム(0.2 mg/L as N)と次亜塩素酸ナトリウム水溶液とを重量比 10 : 1 (mg as Cl₂ : mg as N)、pH 7.2 (2 mM リン酸緩衝液)で1時間反応させた後、3時間程度冷蔵庫に保存した試料)も対象とした。

トリクロラミンの保存標準液は、次亜塩素酸ナトリウム水溶液と塩化アンモニウムをモル比 3 : 1 で、pH 3.5~4 で反応させた後(HCl で調整)、一晚以上冷蔵庫で保存したものをを用いた。

トリクロラミン標準液は、超純水を HCl で pH 3.5~4.0 に調整した水(ウォーターバスで 30 °C に保持)に 20 mL の HS バイアル内で希釈し 5 秒間攪

拌させることで作成した。それ以外の試料は、30 °C にし、標準液と同様の手順で作成した。これら試料は HS 用試料として加温した。試料への塩の添加は、NaCl の場合、塩化物イオン濃度が高くなることによる塩化物イオン、HOCl、各種クロラミン間の平衡への影響および不純物中の臭化物イオンの影響が懸念されたこと、Na₂SO₄ の場合、特に低濃度でピークが認められなくなったことにより行わなかった。

トリクロラミンの測定は、オートサンプラーあるいはマニュアルによるパルスドスプリットモードの HS-GC/MS 法により行った(オートサンプラー : HP7694 K III、GC/MS : 5975C/6890N、いずれも Agilent Technologies)。昇温条件は、いずれも 30 °C (1.5 min)→30 °C/min→90 °C (3 min)とした。標準液中のトリクロラミン濃度は、オートサンプラーを用いた場合は、波長 336 nm におけるモル吸光係数²⁾により、マニュアルの場合は DPD/FAS 法により、実験日ごとに求めた。オートサンプラー、マニュアルのいずれの場合も、35 °C で一定時間加温しているため、塩素添加後にある程度時間が経過した給水栓水を対象とした測定法と考えられた。マニュアルでは、オートサンプラーは加温器として使用した。トリクロラミンはハロゲン化合物であるため、検出法は EI 法の他、NCI 法でも検討したが、EI 法の方が感度が良好であったため EI 法を採用した。注入口温度は、40 °C と通常の条件に比較して低く設定した。このため、実験日ごとに、実験終了後、注入口内温度を 80 °C に上昇させて注入口内の洗浄を行った。

C. 研究結果および D. 考察

図 1 に、トリクロラミンのマススペクトルを示す。また、図 2 および 3 に、それぞれオートサン

プラーを用いた場合のトリクロロアミンの検量線、水道水中のトリクロロアミンのクロマトグラムを示す。マススペクトルは既存の報告と同様であり³⁾、トリクロロアミンであることが確認された。

トリクロロアミン濃度が低くなるにつれて、濃度低下以上にエリアが小さくなっていったため、検量線作成には2次曲線の方が望ましいと考えられた。この感度低下については、①加温中の分解、②オートサンプラー内での分解、③試料注入から検出までの間での分解が考えられた。①については明らかにできなかったが、②と③については感度低下への要因であることがわかった。すなわち、②を支持するものとして、検討途中で、オートサンプラーの不活化処理を行ったが、これにより感度低下が一層著しくなった。③を支持するものとして、図1~3の結果はカラム長15mのときの結果であるが、カラム長60mにすると、高濃度の場合でもピークは認められなくなった。また、パルス時の流量を約7 mL/minとした方が(図1~3の条件)、約4 mL/minにした時よりも、MSの真空が低下しているにもかかわらず感度が良好であったことから、②、③のどちらかによるものとは言えないが、内部での分解が生じていることが明らかとなった。これらの結果から、オートサンプラーを用いた場合、トリクロロアミン濃度7 µg/L as Cl₂まで測定は可能で、水道水中からの検出もできたが、できるだけ試料採取からGC/MSへの導入までの経路は短い方が望ましいこと、パルス時の流量7 mL/minは機器のスペックオーバーであることから、以降は、パルス時の流量は約4 mL/minの条件で、ガスタイトシリンジを用いたマニュアルによる検討を行った。

図4~6に、それぞれマニュアルによるトリクロロアミンの検量線、標準液中、水道水中のトリクロロアミンのクロマトグラムを示す。マニュアルの場合、注入量は1 mLとオートサンプラーのときの3 mLよりも少なくなったが、15 µg/L as Cl₂の濃度まではエリアが確認できた。このときの5回繰り返しのCVは9.85%であり、定量も可能であると判断された。しかし、オートサンプラーのときと同様に検量線は2次曲線にしたがい、特に30 µg/L as Cl₂以下からの感度低下が顕著であった。カラムの種類を変更したり、単なるフューズドシリカチューブも用いたが改善は認められなかった。カラム長の変更についても、さらに短くすると、カラム圧が足りなくなったり、分離が不十分であったりして、同様に改善が認められなかった。

HS-GC/MS法の場合、標準液のpHは酸性であるが、実際の対象試料のpHは中性であるという問題点がある。そこで、中性におけるアンモニアの塩素処理水について、HS-GC/MS法とDPD/FAS法で比較を行った(図7)。有機クロロアミンの影響が

ない系であるにもかかわらず、HS-GC/MS法の測定結果が小さい値であった。しかし、両者とも定量あるいは検出下限値付近であったこと、特にHS-GC/MS法では、感度低下が大きい濃度領域であったことから、より高い濃度での両方の比較が必要であると考えられた。また、実際の水道水中における比較も今後は必要であると言える。

表1に、HS-GC/MS法による水道水中のトリクロロアミン濃度の測定結果を示す。通常処理を行っている浄水場の水道水の場合、4試料全てからトリクロロアミンは検出され、濃度範囲は21~61 µg/L as Cl₂であった。一方、高度処理を行っている浄水場の水道水が混合されている場合、3試料中1試料については検出されなかったが、残り2試料については検出され、濃度範囲は16~21 µg/L as Cl₂であった。これらの結果から、HS-GC/MS法は、水道水中のトリクロロアミンを検出するには十分な感度を有していると考えられた。

E. 結論

カルキ臭の主要な原因物質として知られているトリクロロアミンについて、HS-GC/MS法による水道水中の測定方法の開発を試みた。カラム内等で分解が生じているため、検量線は2次曲線にしたがったが、測定条件最適化の結果、これまでの方法では検出下限値未満に相当する水道水中のトリクロロアミンを同定、検出することができた。本方法は、装置自体の改良を最小限に抑えることができることから、汎用性の高い測定方法としての発展が期待できる。

F. 健康危険情報

本研究成果は特に該当しない。

G. 研究発表

該当なし。

H. 知的財産権の出願・登録状況(予定も含む。)

1. 特許取得

該当なし。

2. 実用新案登録

該当なし。

3. その他

該当なし。

表1 水道水中のトリクロラミン濃度の測定結果

浄水処理方式	地点	濃度 (μg/L as Cl ₂)
通常処理	A1	35
	A2	61
	A3	57
	B	21
通常処理と高度処理	C	<15
	D	16
	E	21

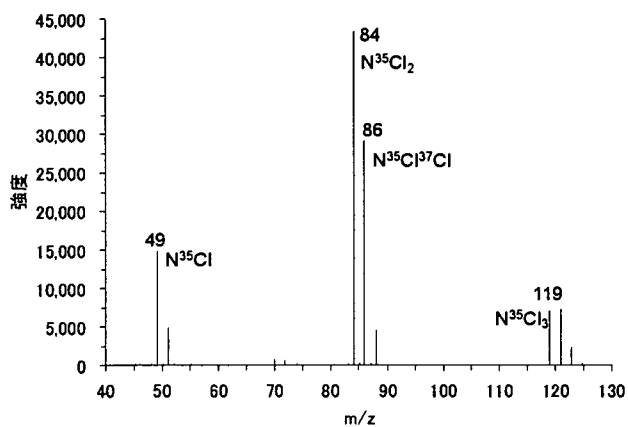


図1 トリクロラミンのマススペクトル

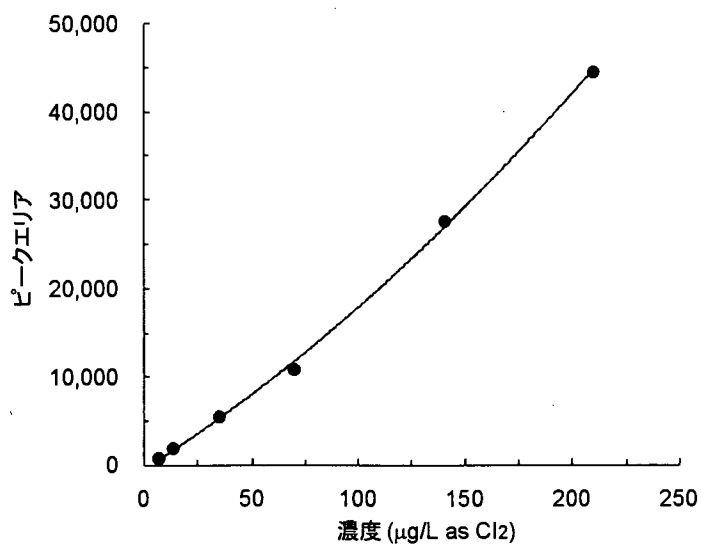


図2 トリクロラミンの検量線(オートサンプラー)

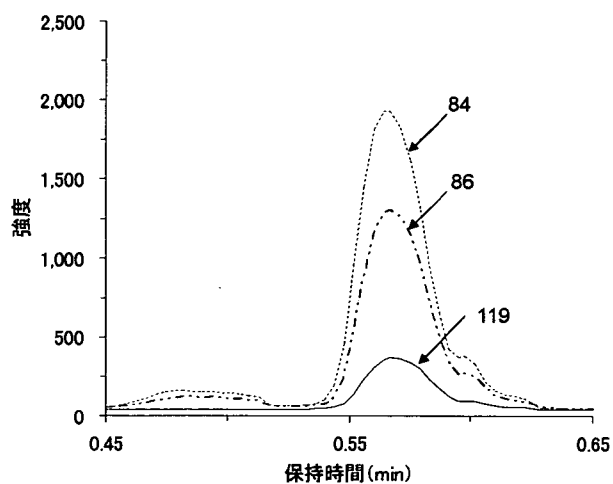


図3 水道水中のトリクロラミンのSIMクロマトグラム(オートサンプラー)

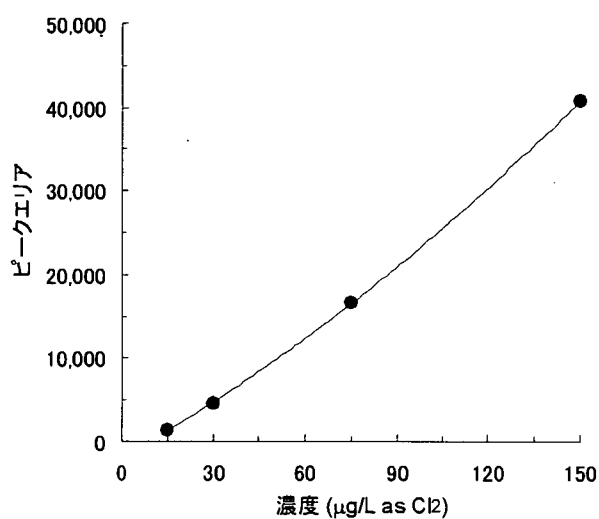


図4 トリクロラミンの検量線(マニュアル)

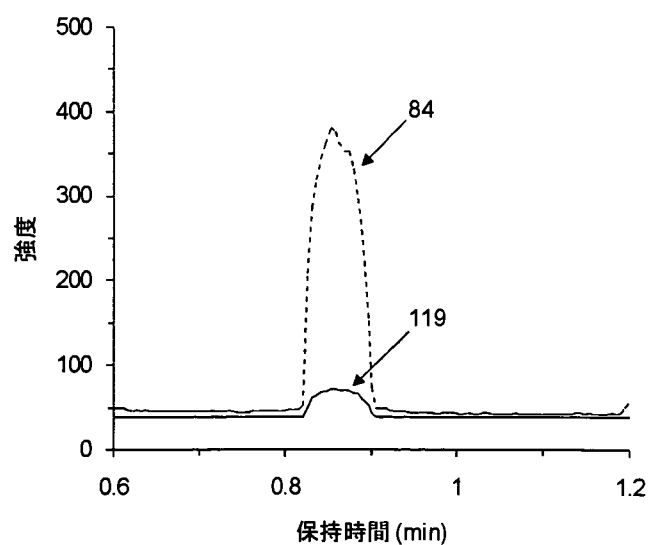


図5 標準液中のトリクロラミンのSIMクロマトグラム(マニュアル)
トリクロラミン濃度:15 µg/L as Cl₂

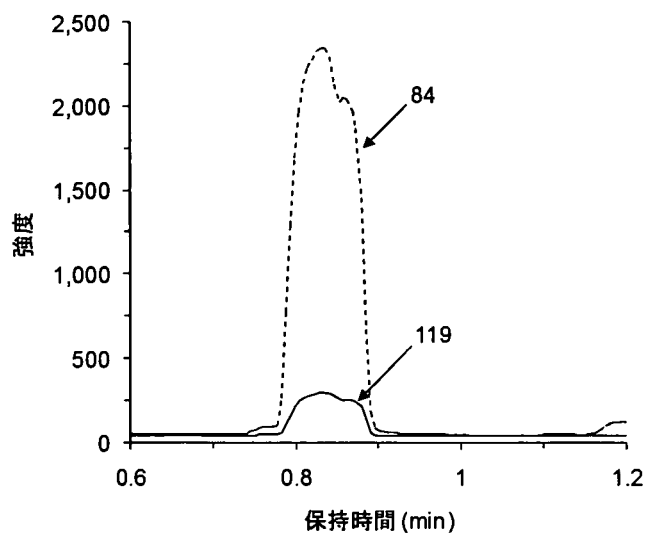


図6 水道水中のトリクロラミンのSIMクロマトグラム(マニュアル)

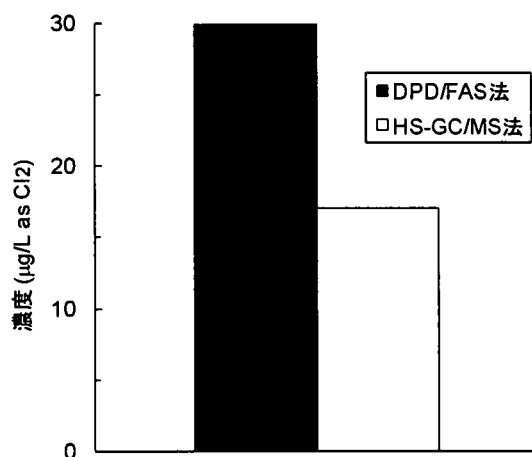


図7 HS-GC/MS法とDPD/FAS法によるアンモニアの塩素処理水中(pH7.2)のトリクロラミン濃度の比較

参考文献

- 1) APHA, AWWA and WEF: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed., Washington DC, 2005.
- 2) Schurter, L. M., Bachelor, P. P. and Margerum, D. W.: Nonmetal redox kinetics: Mono-, di-, and trichloramine reactions with cyanide ion, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1127-1134, 1995.
- 3) Shang, C. and Blatchley III, E. R.: Differentiation and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2218-2223, 1999.

「水道水異臭被害を及ぼす原因物質の同定・評価および低減化技術に関する研究」

カルキ臭の評価とその制御

分担研究者 越後信哉(京都大大学大学院工学研究科)

研究要旨

官能試験によるカルキ臭も含めた臭気評価は一般的には行われていない。本研究では、三点比較法により臭気の評価する方法を提案し、高度浄水処理水の臭気強度の実態調査を行った。また、カルキ臭原因物質の一つとされるトリクロロミンの前駆体であるアンモニウムイオンの除去に適したイオン交換体の選定を行い、その臭気低減効果について官能試験による評価を行った。その結果、(1)三点比較法の方が現行法より安定性の点で優れていること、(2)高度浄水処理水にもカルキ臭が広く存在すること、(3)脱塩素していない水道水の臭気強度が脱塩素された水道水よりも有意に高くカルキ臭の原因物質は主に還元剤により容易に還元される化合物であると推定されること、(4)トリクロロミンの前駆体であるアンモニウムイオンの除去を陽イオン交換により試み、モルデナイト等一部のゼオライトがイオン交換樹脂よりも優れていること、(5)イオン交換後に塩素処理した水の臭気強度を三点比較法で測定したところ最高で45%低減されることを示した。

A. 研究目的

水道水の快適性を確保する上ではカルキ臭も含めた臭気の評価は必要不可欠である。臭気の評価法には様々な方法が考えられるが、官能試験による評価は、水道水の臭気は複数の物質の複合的な作用であることを考えれば重要な指標といえる。そこで本研究では、水道水のカルキ臭を官能試験により客観的に評価する方法について検討を行った。また、その制御方法についても検討した。

本研究での具体的な検討項目は以下の二点である。

(1) 官能試験によるカルキ臭強度の測定手法に関する検討

現行法と三点比較法などについて比較を行い、カルキ臭強度が安定して測定できるような試験条件について整理を行う。

(2) イオン交換法を応用したトリクロロミン前駆物質の低減対策

トリクロロミンの主たる前駆体であると考えられるアンモニウムイオンの除去をイオン交換法により試みる。評価は、アンモニウムイオン除去率と官能試験による臭気強度で行う。

B. 実験方法

1. 官能試験によるカルキ臭強度の測定手法に関する検討

三点比較法と現行の上水試験方法による比較を行い、三点比較法が客観性・再現性に関する優位性についてトリクロロミン水溶液を用いて検討した。

1) トリクロロミン水溶液の調製

トリクロロミン原液は、20 mg N/L 塩化アンモニウム水溶液と 320 mg Cl₂/L 次亜塩素酸ナトリウム水溶液を硫酸酸性条件下(pH 3.5)で、ミキシングテーパーを介して接続した3つのシリンジを用いて混合することで調製した(反応時間1日)。

2) 官能試験の概要

試験は予備試験と本試験の2段階に分けられる。予備試験では、パネル 6 人全員がトリクロロミンが 0.002 mg/L 入った予備試験水の臭気を感じることができた。本試験には、上水試験方法、三点比較法ともに、0.1 mg/L トリクロロミン水溶液を用いて調製した希釈列を使用した。また、これらの2試験とも再現性を確認するために、1週間後に同様の実験を行った。

3) 上水試験方法

この試験では、高希釈倍数(低濃度)から順に、三角フラスコのヘッドスペースの空気の臭いを開栓と同時にパネルに嗅いでもらい、臭気を感じるかどうかの判定を依頼した。パネルが臭気を感じないという判定を行った時点で試験を終了した。フラスコ中の水量は200 mLとした。各試料はトリクロロミン溶液添加の後、蓋をした三角フラスコを恒温槽で45℃に保温して、試験に供した。

4) 三点比較法

試験水の調製は上水試験方法と同様とした。各希釈倍数の試験において、調製した水の入ったフラスコ(付臭フラスコ)1個と200 mLの無臭水のみを入れたフラスコ(無臭フラスコ)2個を1組としてパネルに渡し、パネルは3個のフラスコの中からクロロミンが注入されていると判定するフラスコ1個を選定した。同一希釈倍数において2回同じ操作を行った。2回のフラスコ選定操作において、2回ともパネルが付臭フラスコを選定した場合は希釈倍数を高くして試験を継続し、パネルが無臭フラスコを選定するか付臭フラスコを選定することが不能となった時点で終了した。

この方法は、パネルが臭気を感じたか客観的に判断できる点で現行法よりも優れている。

5) 実態調査

関西地方の高度浄水処理水が供給されている公共施設から10地点を選定し水道水を採取した。採水は蛇口を開き、給水管内に滞留している水道水を流出させるために約3分間流し続けた後、1000 mL褐色瓶(2本)にヘッドスペースが生じないようにして行った。褐色瓶は直後に測定を行わない場合は4℃の冷暗所で保存した。採水は2007年10~11月に行った。臭気の評価は三点比較法によった。パネル人数は3人とした。また、残留塩素の影響を検討するために1000 mLの検水に3%のチオ硫酸ナトリウム溶液を2 mLを添加し残留塩素を除去したものについても同様の試験を行った。

2. イオン交換法を用いたアンモニウムイオン除去によるカルキ臭低減に関する検討

1) 回分式におけるアンモニウムイオン除去実験によるイオン交換体のスクリーニング

実際の浄水プロセスを想定した水溶液に対して回分式のイオン交換試験を行い、各イオン交換体のアンモニウムの除去能を評価した。イオン交換体はカリウム含有またはナトリウム含有A型ゼオライト、カリウム含有またはナトリウム含有モルデナイト型ゼオライト、ナトリウム含有X型ゼオライ

ト(順にA3, A4, MOR-K, MOR-Na, Xと称する)を用い、さらにナトリウム含有陽イオン交換樹脂SK1B(三菱化学)を評価対象とした。

処理対象水としては関西圏の高度浄水処理を導入している浄水場のオゾン+GAC処理水をアンモニウム濃度が100または200 µg/Lとなるように調製した水溶液を用いた。その他の条件は、pH=7.0, TOC=1.3 mg/L, Na⁺=8.8 mg/L, K⁺=2.6 mg/L, Mg²⁺=2.8 mg/L, Ca²⁺=13.1 mg/Lであった。

イオン交換の反応時間は24時間とした。また反応前後のアンモニウム濃度はイオンクロマトグラフによって定量した。

2) 連続式におけるアンモニウムイオン除去実験

回分試験により選定したゼオライトを用いてカラム式連続通水試験を行い、アンモニウムイオン濃度を目標値(10または20 µg/L)以下に制御できる通水量を求めた。イオン交換体添加量は0.10 g, 流量は0.5 mL/minとした。その他の条件は回分式と同様である。

3) イオン交換処理による臭気低減効果の評価

回分及び連続実験で選定したゼオライト(MOR-Na, A4)を用いてイオン交換処理した後に塩素処理し、三点比較法を用いた官能試験により臭気強度を測定することでイオン交換による臭気低減効果を確認した。

さらにトリクロロミン以外のカルキ臭物質の対策として陰イオン交換樹脂(SA10A(三菱化学))を用いてDOCの低減を試み、同様に臭気低減効果について検討した。

処理対象水としては上記のオゾン+GAC水(NH₄⁺=未調整, 100 or 200 µg/Lに調整)3種類を用いた。

イオン交換体添加量2.0 g/L, 24時間処理を行った後、ろ過、pHを7.0に調整した。この後塩素処理を行い、官能試験により臭気強度を測定した。塩素添加率はイオン交換処理をしない場合(コントロール)に対して1)同じ添加率, 2)同じ残留塩素濃度となるようにした。

3. 特記事項

以上の実験では、パネル、すなわちヒトに化学物質を曝露する必要がある。このため、実験に先立っては「京都大学大学院工学研究科ヒトを対象とする研究実施要項」に従って申請を行い、承認を得た。

C. 研究結果および考察

1. 官能試験によるカルキ臭強度の測定手法に関する検討

1) トリクロロamin水溶液を用いた検討

各パネル(1~6)の上水試験方法と三点比較法の臭気強度(TON)の比較を図1および2に示す。また、表1には、臭気強度の対数値(6人のパネルの平均値)の差および測定値に差異があったパネルの人数を整理した。

なお、パネル3およびパネル4は、上水試験方法による臭気強度において、最初に測定を行った検水 1.0 mL(200倍希釈)で臭気を感じたと判定したため、200倍を超える希釈倍数でも臭気を感じる可能性はあるが、ここでは臭気強度を200倍とみなした。

上水試験方法と三点比較法による臭気強度測定値(6人のパネルの平均値)の差異をみたところ、初日で5人、1週間後では6人全員において上水試験方法による臭気強度の測定結果と三点比較法を適用した臭気強度の測定結果が異なっていた。1週間後の測定では、上水試験方法による臭気強度と三点比較法を用いた臭気強度には統計的に有意な差があった。

2回(初日と1週間後)の測定における臭気強度の測定値の変化をみたところ、統計的に有意ではなかったが、上水試験方法による方法では、臭気強度の対数値(6人のパネルの平均値)の変化が0.12であったが、三点比較法では、0.07と小さく、測定値に変動があった人数も、上水試験方法では5人であったのが、三点比較法では3人であり少なかった。

なお、上水試験方法により測定した臭気強度は、初日90、1週間後118であり、三点比較法を適用した臭気強度の測定では、初日62、2週間後53であった。検水のトリクロロamin濃度は0.1 mg/Lであるので、トリクロロaminの閾値は、上水試験方法の初日が0.0011 mg/L、1週間後が0.00084 mg/Lであり、三点比較法を適用した場合は、初日が0.0016 mg/L、2週間後が0.0019 mg/Lであり、鍋田ら¹⁾の報告(0.001 mg/L)とほぼ一致していた。

現行の上水試験方法により臭気強度を測定した場合と三点比較法を適用した場合で、1回目は6人中5人のパネル、2回目は全員の測定値が異なったことから、現行の方法では、臭気の有無の判断の客観性に問題がある可能性を指摘できる。

以上のことから、三点比較法を導入した官能試験は、再現性が高く、より安定な評価方法であることが分かる。

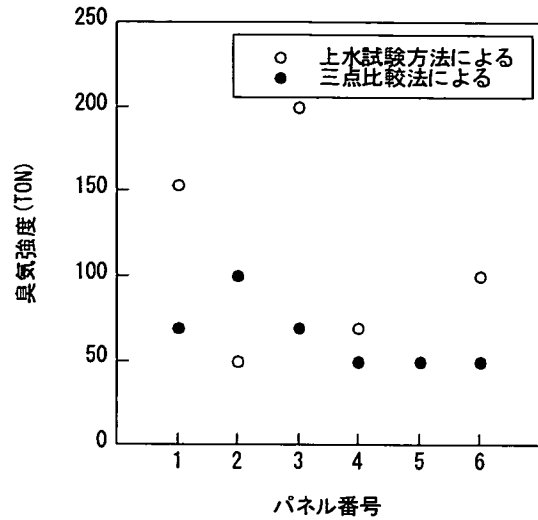


図1 トリクロロamin水溶液の臭気強度に関する上水試験方法と三点比較法の比較(初日)

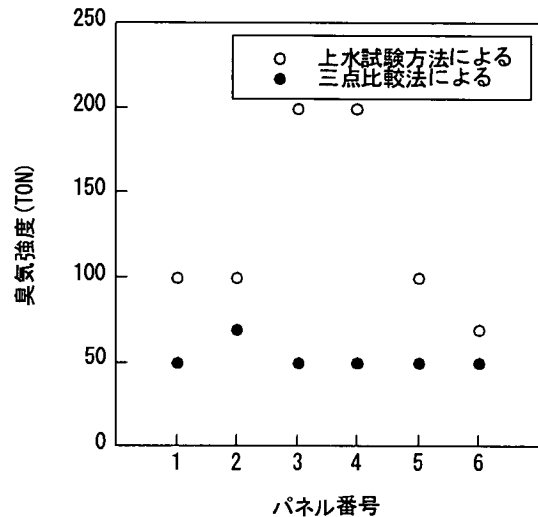


図2 トリクロロamin水溶液の臭気強度に関する上水試験方法と三点比較法の比較(1週間後)

表1 臭気強度の対数値(平均)の差および測定値に差異があった人数

	臭気強度の対数値(平均)の差	測定値に差異があった人数
【上水試験方法と三点比較法による臭気強度測定値の差異】		
初日	0.16	5人
1週間後	0.35*	6人
【2回の測定における臭気強度測定値の変化】		
上水試験方法	0.12	5人
三点比較法	0.07	3人

*: 5%有意差有

2) カルキ臭の実態調査

残留塩素除去前後の臭気強度測定結果を図3にまとめて示す。また、遊離残留塩素濃度の平均値は 0.22 mg/L、トリクロラミン濃度の平均値は 0.16 mg/L であった。これらの測定値は DPD 法によるものである。一方、チオ硫酸ナトリウム添加後の試料については残留塩素濃度は検出下限以下(0.01 mg/L)であった。

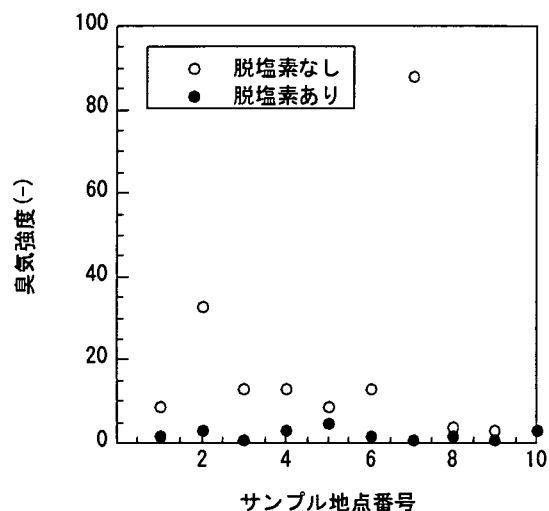


図3 高度処理水給水区域の水道水の臭気強度

残留塩素を除去しなかった検水の臭気強度は、8地点で目標値の3を超過しており、2.5から88の範囲であった。10地点の臭気強度の算術平均値は19であり、幾何平均値は10であった。地点9および地点10については、採水から測定まで4日間経過しており、残留塩素が消費された可能性があることから、この2地点のデータを除くと、臭気強度は、8地点全てで目標値の3を超過しており、3.6から88の範囲であった。8地点の臭気強度の算術平均値は23であり、幾何平均値は14であった。以上の結果から高度浄水処理プロセスを用いた場合でもカルキ臭が存在することが指摘できる。

一方、残留塩素を除去した検水の臭気強度は、1.3から5.0の範囲であった。水道水の水質管理目標値である3を超過したのは1地点のみで、10地点の臭気強度の算術平均値は2.3、幾何平均値は2.1であった。

残留塩素を除去しない検水の臭気強度と除去した検水の臭気強度について、Wilcoxon-Mann-Whitneyの検定を行ったところ有意な差があった(有意水準:5%)。従って、現段階ではカルキ臭原因物質を特定することはできないが、少なくともチオ硫酸ナトリウムのような還元

剤で容易に還元される化合物が主原因であることがわかる。

臭気の原因については、残留塩素が関係していると考えられるが、トリクロラミン濃度とは明確な関係がみられなかった(図4)。森實ら²⁾は、アミノ酸と塩素が反応することにより臭気が発生することを報告しており、和田ら³⁾は、平成19年に行った調査において、アンモニア性窒素の検出されていない期間でも水道水の臭気強度が100以上になることがあり、アンモニア性窒素と塩素の反応生成物が大阪市の水道水の臭気強度に寄与する割合は小さく、その他に塩素と反応して臭気を発現される物質が多く存在していることを報告しており、そのようなトリクロラミン以外の物質の臭気が原因となったことも考えられた。

臭気強度が50を超えることが予想されたが、実測値は一部の試料を除き20未満であった。この結果が、共存物質によるマスキング効果によるものなのか、あるいはDPD法自体による問題(有機クロラミンによる False positive)なのかは、今後GC/MSによる分析と官能試験を併用した分析により検討を行う予定である。

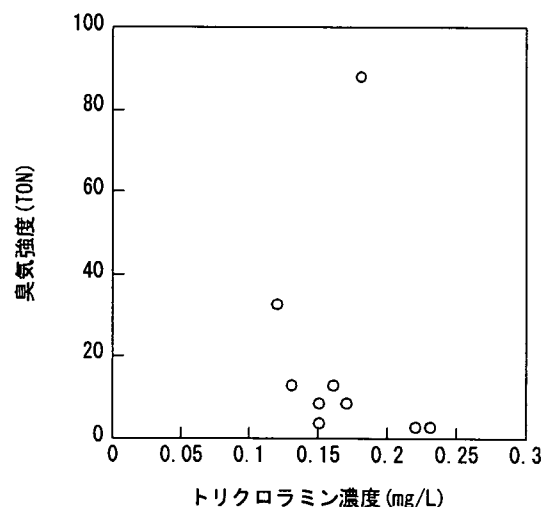


図4 水道水中のトリクロラミン濃度と臭気強度の比較

2. イオン交換法を用いたアンモニウムイオン除去によるカルキ臭低減に関する検討

1) 回分式におけるアンモニウムイオン除去能の評価

回分式試験ではSK1Bに比べいずれのゼオライトも高いアンモニウム除去率を示した(図5)。また、ナトリウム含有型とカリウム含有型ゼオライトではいずれもナトリウム含有型の方が高いアンモニウム除去率を示した。

ナトリウム型ではアンモニウム除去能はモルデ

ナイト>A型>X型>SK1Bの順に高かった。以上の結果から、一部のゼオライトがイオン一般的な交換樹脂よりアンモニウムイオン除去に関して優れていることがわかる。このため以下の実験ではMOR-Na, A4, X種類のゼオライトを用いることとした。

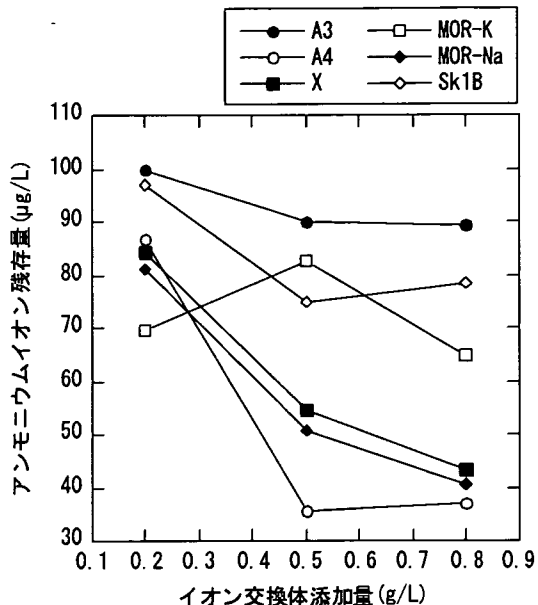


図5 回分式試験によるイオン交換体のアンモニウムイオン除去能に関する比較 (オゾン+GAC 処理水中; 初期 NH_4^+ 濃度, 100 $\mu\text{g/L}$ に調整)

2) 連続式におけるアンモニウムイオン除去の評価

連続試験の結果の一例を図6に示す。反応初期では目標とした10 $\mu\text{g/L}$ を達成できていることがわかる。アンモニウム濃度が10 $\mu\text{g/L}$ 以下を保てるような通水量を求めたところ、MOR-Na>A4>Xの順に多く、その値は1800, 700, 300 mL/gであった。

以上の結果より、アンモニウムの除去に有効なゼオライトとしてMOR-NaとA4を選定した。モルデナイトはアンモニウムに対する選択性が高く、水道原水からのアンモニウムイオン除去のような厳しい競合条件においてもアンモニウム除去に有効であると分かった。また、A型では競合を受けやすいものの、交換容量が非常に大きいため十分なアンモニウム除去が可能であることが分かった。X型でも同様のことが言えるが、ややイオン交換容量が少なく、いずれの場合でもA型には劣ったため、アンモニウム除去には不適と判断した。

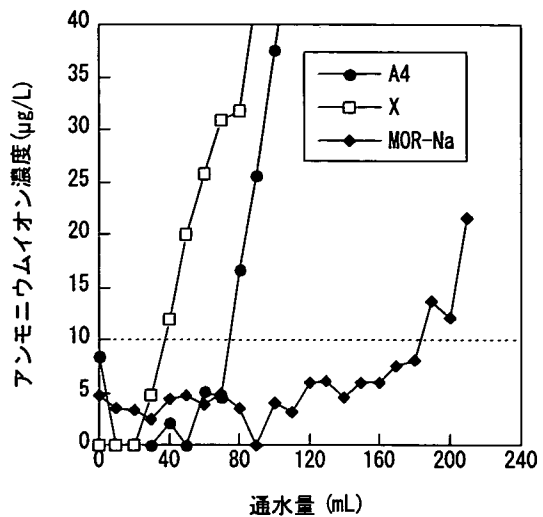


図6 カラム試験によるイオン交換体のアンモニウムイオン除去能に関する比較 (オゾン+GAC 処理水中; 初期 NH_4^+ 濃度, 100 $\mu\text{g/L}$ に調整)

3) イオン交換処理のカルキ臭低減効果の評価

a) 高アンモニウムイオン濃度の場合 (アンモニウムイオンを添加した場合)

アンモニウムイオンを添加してイオン交換を行った場合の臭気強度測定結果を表2.3に示す。全ての場合において塩素注入率が同様のときはコントロール試験よりも臭気強度が同じかそれ以上となる結果となった。これは残留塩素濃度が高くなることで無機トリクロロアミンや有機クロロアミンの生成量や安定性が増し、臭気増大につながっているためと考えられる。また、遊離残留塩素濃度の範囲を考えるとブランク試験の範囲を超えており、遊離残留塩素自体のにおいが臭気に大きく寄与していることも考えられる。

表2 イオンによるカルキ臭低減効果 (オゾン+GAC 処理水; 初期 NH_4^+ 濃度, 200 $\mu\text{g/L}$ に調整)

イオン交換体	塩素注入率 (mg/L)	臭気強度	遊離残留塩素濃度 (mg/L)
コントロール	3.0	65	1.2
MOR-Na	1.7	114	1.1
	3.0	200	2.3
A4	1.7	50	1.1
	3.0	84	2.3

表3 イオン交換によるカルキ臭低減効果
(オゾン+GAC 処理水; 初期 NH₄⁺濃度, 100 µg/L
に調整)

イオン交換体	塩素注入率 (mg/L)	臭気強度	遊離残留塩素 (mg/L)
コントロール	2.3	82	0.9
MOR-Na	1.7	53	1.1
	2.3	82	1.1
A4	1.7	68	1.2
	2.3	75	1.6

残留塩素濃度を同じとなるようにした場合初期アンモニウムイオン濃度が 200 µg/L で MOR-Na にて処理した場合を除けば, 臭気強度がコントロールを下回り, 陽イオン交換処理による臭気低減が達成されたといえる。臭気はコントロールと比べて約 17~35%減少した。和田ら³⁾による結果と比べると, アンモニウムイオンの有無で臭気強度が同じく 20 程度減少しており, 条件が異なるものの, アンモニウムイオン除去の効果を裏付けるデータと考えられる。また, イオン交換体の種類の違いについて, 初期アンモニウムイオン濃度 100 µg/L の場合 MOR-Na と A4 では塩素注入率を同程度にした場合 MOR-Na において同程度かそれ以上の臭気減少が認められる。1), 2) の結果と合わせて考えると, MOR-Na の方がより選択的なアンモニウムイオン除去をできるイオン交換体であり, このことがより大きな臭気低減につながったものと考えられる。このため, 以後のアンモニウムイオンを添加しない場合のイオン交換処理には MOR-Na のみを用いることとした。

以上, 高アンモニウムイオン濃度条件下ではアンモニウムイオンの除去が臭気低減にある程度有効であることが分かった。しかしイオン交換だけでは臭気が完全に取除かれることはないということも同時に示されたといえる。

b) 低アンモニウムイオン濃度の場合(アンモニウムイオンを添加しない場合)

MOR-Na を用いてオゾン+GAC 処理水をイオン交換, 塩素処理を行った試料についての官能試験結果を表 4 に示す。

やはりこの場合も塩素注入率を統一した場合, コントロールよりも臭気強度が大きくなった。これは前述の通り, 遊離残留塩素濃度が臭気に大きく寄与しているためと考えられる。

一方, 残留塩素濃度を統一した場合, 臭気の減少が認められた。この実験における臭気強度は一連の実験中で最小の値となった。臭気強度はコントロールと比べて約 45%減少した。また DOC 減少量は 5%未満であった。これらのことか

らアンモニウムイオンが検出限界以下でもアンモニウムイオンやその他の塩基性化合物が減少することで臭気物質の生成が抑制され, 臭気低減につながったことが示唆される。つまりこの濃度範囲においてもゼオライトによる陽イオン交換処理が有効であったことが指摘できる。

表4 イオン交換によるカルキ臭低減効果 (オゾン+GAC 処理水; 初期 NH₄⁺濃度, 5 µg/L 未満)

イオン交換体	塩素注入率 (mg/L)	臭気強度	遊離残留塩素 (mg/L)
コントロール	1.7	56	0.9
MOR-Na	1.3	31	0.8
	1.7	70	1.1

このうち, どの部分がトリクロラミンの減少によるものか前述したとおり分析が困難であるため現段階では不明である。GC/MS によるトリクロラミンの分析方法が確立されればより定量的な解析が可能となるものと期待される。

本実験の結果は, a) の場合と同様, 陽イオン交換がカルキ臭の低減に有効であることを示す一方でその限界を示すものとも解釈できる。今後はアンモニウムイオンの低減と同時に GAC 水中に残存する親水性 DOC の寄与についても考慮する必要があるものと考えられる。

c) 陰イオン交換処理を行った場合(アンモニウムイオンを添加しない場合)

陰イオン交換樹脂 SA10A を用いてイオン交換処理した際の官能試験結果について表 4 に示す。DOC 濃度の変化を測定したところ, 約 10%の減少であった。

これまでと同様, 塩素注入率を統一した場合, コントロールよりも臭気強度が大きくなった。考えられる理由は前述の通りである。

遊離残留塩素濃度を揃えた場合, SA10A で陰イオン交換処理を行った場合に臭気強度の減少が認められた。その割合は約 28%であった。陰イオン交換樹脂でアンモニウムイオンは除去されないため, 陰イオン交換処理により DOC が減少し, 臭気減少につながったものと考えられる。

この結果はアンモニウムイオン以外にもカルキ臭の原因となる物質が水中に存在することを示唆している。大阪市の報告²⁾によるとアミノ酸の中でも特にロイシンやプロリンを塩素処理することで強い臭気が発生する。これらのアミノ酸を除去できたことにより, 臭気の強い有機クロラミンの生成を抑制できた結果であると考えられる。

表5 陰イオン交換によるカルキ臭低減効果(オゾン+GAC 処理水; 初期 NH₄⁺濃度, 5 µg/L 未満)

イオン交換体	塩素注入率 (mg/L)	臭気強度	遊離残留塩素 (mg/L)
コントロール	1.7	56	0.9
SA10A	1.3	40	0.9
	1.7	97	1.3

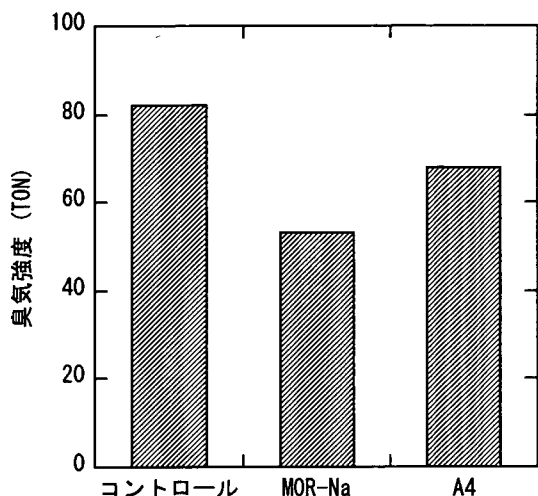


図7 イオン交換処理によるカルキ臭の低減効果(オゾン+GAC 処理水中; 初期 NH₄⁺濃度, 100 µg/L に調製)

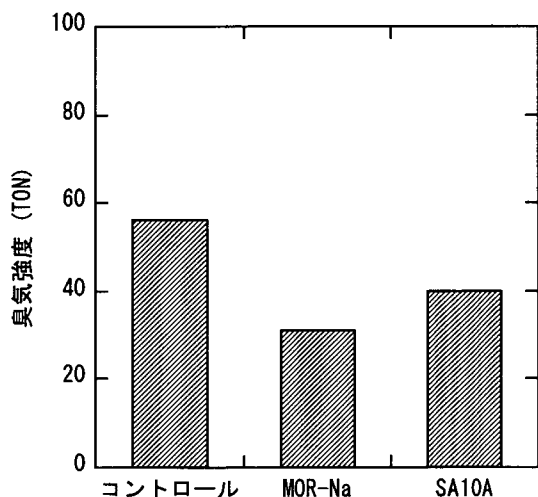


図8 イオン交換処理によるカルキ臭の低減効果(オゾン+GAC 処理水中; 初期 NH₄⁺濃度, 5 µg/L に未満)

ここまでの結果について, 特にアンモニウムイオンが比較的低濃度域かつ遊離残留塩素濃度を統一した場合の臭気強度を図 7,8 にまとめる。上述の通り, コントロール試験より臭気強度が減

少しており, このような条件でイオン交換処理の有効性が確認できる。アンモニウムイオンが 5 µg/L 未満(オゾン+GAC 処理水をアンモニウムイオンの調整無しに直接処理した場合)について比較すると(図 8), MOR-Na による処理と SA10A による処理では若干 MOR-Na による処理の方が臭気強度が小さくなっており, 臭気減少の割合も大きかった。アンモニウムイオン濃度が低い場合でも, 陰イオン交換による親水性 DOC の除去よりも陽イオン交換の方が有効であり, カルキ臭の前駆体はアンモニウムイオンか塩基性の化合物(プラスの電荷を持つイオン)であると推測された。

D. 結論

本研究では, 三点比較法により水道水の臭気を評価する方法を提案し, 高度浄水処理水の臭気強度の実態調査を行った。また, カルキ臭原因物質の一つとされるトリクロロアミンの前駆体であるアンモニウムイオンの除去に適したイオン交換体の選定を行い, その臭気低減効果について官能試験を行った。本研究により得られた主な知見を以下に列挙する。

- (1) カルキ臭強度が安定して測定できるような官能試験の条件について実験的検討を行い, 三点比較法の方が現行法より再現性の点で優れていることを明らかにした。
- (2) 高度浄水処理水が供給されている地域で実際の水道水の臭気強度を調査した。その結果, 高度浄水処理水にもカルキ臭が広く存在することが確認された。さらに, 脱塩素していない水道水の臭気強度が有意に高い(p<0.05)ことがわかった。このことから, カルキ臭の原因物質は主に還元剤により容易に還元される化合物であると推定された。
- (3) トリクロロアミンの前駆体であるアンモニウムイオンの除去を陽イオン交換により試みた。モルデナイト等一部のゼオライトが優れていることがわかった。また, イオン交換後に塩素処理した水の臭気強度を三点比較法で測定したところ最高で 45%低減されることがわかった。

E. 参考文献

- 1) 鍋田好雄, 西川真人: カルキ臭の原因物質と低減化, 水道協会雑誌, Vol.66, pp.16-23, 1997.
- 2) 森實圭二, 梅谷友康, 寺嶋勝彦: 浄水処理に起因する臭気の基礎的調査—塩素とアンモニア及びアミノ酸の反応—, 大阪市水道局試験所年報, pp.1-5, 1997.
- 3) 和田浩一郎, 立石浩之, 宮田雅典: 大阪市での高度浄水処理水に対する臭気について, 日本水

道協会関西地方支部第 51 回研究発表会概要集,
2007.大阪市

F.研究発表

1. 論文発表

柳橋泰生, 伊藤禎彦, 宮本太一, 越後信哉, 大河内由美子:水道水の臭気測定における三点比較法の適用, 環境衛生工学研究, Vol.21, No.3, pp.35-38, 2007.

2. 学会発表

笹山航, 越後信哉, 伊藤禎彦: カルキ臭の水道水のカルキ臭低減を目的としたイオン交換法によるアンモニウムイオン除去, 第 42 回日本水環境学会年会(発表予定)

柳橋泰生, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信哉, 大河内由美子: 臭気測定における三点比較法の適用と高度浄水処理水の臭気実態調査, 第 59 回全国水道研究発表会(発表予定)

水道水異臭被害を及ぼす原因物質の同定・評価および低減技術に関する研究

微粉化粉末活性炭によるカルキ臭物質の除去技術の構築

分担研究者 大野 浩一 北海道大学大学院工学研究科 助教

研究要旨

クロラミンの中でもジクロラミン・トリクロラミンはカルキ臭の主要な原因物質と考えられている。原水中にアンモニアが含まれると、塩素処理の際にこれらクロラミン類を生成し、異臭味の原因となる。本研究においては、水中のアンモニア態窒素の物理化学的処理方法として、塩素と粉末活性炭の添加による除去性について検討した。この方法は、アンモニアに塩素を添加することによりジクロラミン・トリクロラミンを生成させ、その後活性炭添加によってこれらのクロラミンを窒素ガスに還元することでアンモニアを除去するという方法である。特に活性炭については、近年の粉碎技術の進歩により、粉末活性炭を粒径 $1\mu\text{m}$ 以下にまで微粉化する技術が実用化されつつある。このことを踏まえて、市販の粉末活性炭（通常炭）とそれを微粉碎した微粉化活性炭（微粉炭）とを用いて分解性の比較を行った。本年度においては、純水に緩衝液とアンモニアを添加した試料水を用いて除去性の検討を行った。その結果として、(1) モノクロラミンについては微粉炭の添加によっても濃度に変化が見られなかったのに対し、ジクロラミン、トリクロラミンにおいては粉末活性炭添加後に経時的な濃度の減少が見られた。(2) ジクロラミン、トリクロラミン分解後、アンモニア態窒素は簡易分析において検出されなかった。(3) 活性炭の微粉化によりクロラミンと遊離塩素の分解除去性が向上し、特にジクロラミン・トリクロラミンに対してその効果が大きかった。これらの結果から、アンモニアを含む原水に対して、ジクロラミン・トリクロラミンが卓越して残留するように塩素を添加することによって、これら2種のクロラミンを粉末活性炭により分解除去することができ、かつ水中にアンモニア態窒素が残留しないということ、つまり、水道原水中に含まれるアンモニアの除去法として、塩素と活性炭添加による物理化学的処理方法の有効性が示唆された。その際、粉末活性炭の微粉化はクロラミン類の分解速度向上に寄与することが示された。

A. 研究目的

原水中にアンモニア態窒素が含まれると、塩素処理のとき次亜塩素酸(HOCl)と反応しクロラミンを生成する。クロラミンのうちモノクロラミン(NH_2Cl)は無臭であるが、ジクロラミン

(NHCl_2)、トリクロラミン(NCl_3)は独特のカルキ臭を有するため、処理水中に残留すると異臭味の原因となる。

アンモニア態窒素の浄水処理による除去方法としては、好気性細菌による生物酸化が多く行

われている。しかしながら、生物酸化は低水温時には活性が低くなるという欠点がある。一方、物理化学的処理としては、不連続点塩素注入法がある。アンモニア態窒素に対し重量比で $Cl/N=7.6$ 以上の塩素を添加すると、アンモニアは酸化されて窒素(N_2)として排出されクロラミンの大部分も消失する。しかしながら、原水中のアンモニア態窒素濃度は一定せず、さらに pH や水温の影響も大きく受けるため、塩素との反応のみで安定してアンモニアを除去することは難しい。

そこで本研究では、塩素による酸化と粉末活性炭を併せた処理に着目した。活性炭は吸着能力に加え、触媒的性格を有し還元剤としても作用する。遊離塩素、クロラミンに対しても還元剤として働き、それらを分解することが知られている。モノクロラミンにおいては分解されたのち再度アンモニアとなるものの、ジクロラミン・トリクロラミンは分解によって窒素(N_2)となりアンモニア態窒素は残留しないと報告されている。このため、塩素-アンモニア反応が完了せずともジクロラミンが残留する場合であれば、活性炭処理を付加することでアンモニア除去に対処できると考えられる。また、不連続点塩素処理においても少量残留するトリクロラミンの除去に対しても有効な手段となる可能性がある。

また、近年の粉砕技術の進歩により、粉末活性炭を粒径 $1\mu m$ 以下にまで微粉化する技術が実用化されつつある。これらの背景を踏まえて、本研究では、市販の粉末活性炭とそれを微粉砕した微粉化活性炭とを用い、アンモニア態窒素の物理化学的処理方法として、塩素と粉末活性炭の添加による除去性について検討することを目的とした。

B. 研究方法

(1) 活性炭

市販の粉末活性炭(白鷺, 日本エンバイロケミカルズ社製; 以下, 通常炭と表記), 及びそれを

微粉砕した微粉化活性炭(以下, 微粉炭)を用いた。粒径分布を図 1 に示す。通常炭の 50% 個数粒子径は $15.4\mu m$, 微粉炭では $0.8\mu m$ であった。

通常炭はデシケータ内, 微粉炭は純水を加えてスラリー状で密閉容器に入れて冷蔵庫内 ($4^\circ C$) にて保存した。通常炭については、使用前に純水を添加し真空吸引することにより活性炭細孔内の気泡を取り除いた。微粉炭についてはスラリー状で保存し、そのままの状態を実験に使用した。

(2) 試料水

Milli-Q 水にリン酸緩衝液を添加して所定の pH に調製し、その後アンモニア態窒素として $1mg-N/L$ となるように塩化アンモニウム (和光純薬製) を添加したものを試料水とした。

(3) クロラミン生成および分解実験

モノ・ジ・トリの各クロラミンが主として生成するように、所定量の次亜塩素酸ナトリウム (和光純薬製) を添加して攪拌した。各クロラミン生成のための調製条件を表 1 に示す。なお水温については、ジクロラミン卓越条件作成時には $5^\circ C$, その他の物質の作成時には常温 ($15\sim 20^\circ C$ 程度) とした。

各種クロラミン濃度が安定したところで試料水を二等分し、各々に通常炭あるいは微粉炭 $5mg/L$ を添加した。活性炭添加後も攪拌を継続し、所定時間経過後に順次採水を行った。その後、孔径 $0.2\mu m$ のメンブレンフィルタによって活性炭を取り除き、クロラミンと遊離塩素の濃度を測定し、通常炭と微粉炭での分解速度を比較した。また、ジクロラミン、トリクロラミンの実験では、活性炭添加前とクロラミン分解後でそれぞれアンモニア態窒素濃度を測定した。

また、遊離塩素の分解速度実験も行った。この実験においては、アンモニア態窒素を添加していない試料水を用いた以外は上記と同様に実験を行った。