

### 3) イオン交換法を用いた極低濃度域(数 $\mu\text{g-N/L}$ ) におけるアンモニウムイオン除去特性

初期アンモニウムイオン濃度が  $7.65 \mu\text{g-N/L}$  のオゾン/GAC 処理水に対してイオン交換を行った場合のアンモニア態窒素濃度を図 10 に示す。このような極低濃度域でもアンモニア態窒素はイオン交換により除去されていることがわかる。

アンモニア態窒素の除去率は、イオン交換体添加量  $3 \text{ g/L}$  においては図 10 に示すとおりになり、アンモニウムイオンの除去性能はクリノプロクロライト > モルデナイト > A 型ゼオライト、イオン交換樹脂の順に良いことがわかる。以上の結果から、初期濃度が  $10 \mu\text{g-N/L}$  以下という極低濃度条件下であってもイオン交換によるアンモニウムイオンの低減は可能で、最大で 70% を超える除去率が得られることがわかった。

本実験の条件下では、イオン交換樹脂によるアンモニア態窒素除去率は 54.1%、モルデナイトによる除去率は 74.8% であった。これは、低濃度域(初期アンモニウムイオン濃度  $100 \mu\text{g-N/L}$ )での除去率(イオン交換樹脂で 72.8%、モルデナイトで 94.5%)より低かった。オゾン/GAC 処理水に含まれる競合イオンとしての金属イオン濃度は、低濃度域での実験における試料の金属イオン濃度よりも低くなっている。ここでナトリウムイオン濃度はオゾン/GAC 処理水の方が高いが、これはイオン交換体内に大量に存在するため濃度に差はほとんど無いと判断した。線型の平衡関係が成立しているとすれば、競合イオンの濃度が低いほどアンモニウムイオンの除去率が高くなるはずであるが、逆の結果となった。

その原因としては、オゾン/GAC 処理水のアンモニウムイオン濃度が低濃度域の試料よりもかなり低いこと、およびこのような極低濃度であっても平衡関係が非線型の濃度依存性をもつということが考えられる。オゾン/GAC 処理水のアンモニア態窒素濃度は  $7.65 \mu\text{g-N/L}$  であり低濃度域のアンモニウムイオン濃度  $100 \mu\text{g-N/L}$  の 13 分の 1 であるが、金属イオン濃度は低濃度域における試料の半分程度である。オゾン/GAC 処理水のアンモニ

ウムイオン濃度は金属イオン濃度に比べてかなり少なく、低濃度域における試料の 6 分の 1 程度であるため、競合イオンの影響をより強く受けたということである。これらのことから、アンモニウムイオン濃度が低くなるとイオン交換法による除去率も低くなると推察された。

次にイオン交換体添加量  $3 \text{ g/L}$  でイオン交換を行った試料に次亜塩素酸ナトリウムを添加した時に発生したトリクロロアミン濃度の実測値(測定には HS-GC/MS 法を用いた)を図 11 に示す。

イオン交換樹脂、および A 型ゼオライトを用いたオゾン/GAC 処理水のトリクロロアミン濃度は control(イオン交換をしていない試料)と同程度であった。一方、モルデナイト、およびクリノプロクロライトで処理した場合のトリクロロアミン濃度は control よりもそれぞれ 22% および 13% 減少した。クリノプロクロライトよりもモルデナイトを用いてイオン交換した方がトリクロロアミン濃度は低くなっている。アンモニウムイオン濃度の除去率はクリノプロクロライトの方が高いことから、有機物由来のトリクロロアミンが生成されていた可能性がある。そこで、以下ではトリクロロアミン濃度を窒素の濃度に換算し、塩素添加処理前のアンモニウムイオン濃度との変化を表 4 に示し、比較を行う。

アンモニアのトリクロロアミンへの変換率はいずれのイオン交換体を用いた場合でも 100% を越えていることがわかる。総窒素量が明らかに増加しているため有機物由来のトリクロロアミンが生じていると考えられる。

さらに低濃度域におけるイオン交換実験で用いた数値計算をここでも援用する。このプログラムは純水系における反応のシミュレーションを行うためのものであるため、次亜塩素酸を消費する無機クロロアミンやアンモニア以外の物質が含まれる場合、正常な値が出力されない可能性がある。そのため、ここでは「有機物は次亜塩素酸のみと瞬時に反応する」という仮定を明示した上で解析を進める。イオン交換後のアンモニア態窒素由来のトリクロロアミン生成量の予測結果を表 5 に

示す。いずれの場合も、実測値の方が3~5 µg-N/L大きいことが分かる。イオン交換を行った場合の方が、差が大きい、これは塩素注入率を1.7 mg-Cl<sub>2</sub>/Lと一定にしており、有機物が一部除去された分だけ、系内の塩素濃度が高いということがモデルでは考慮されていないためだと考えられる。すなわち、アンモニウムイオン由来のトリクロロアミン濃度の値が若干過小評価されているものと考えられる。ただし、この違いも3 µg-N/Lの差を説明できる程ではなく、アンモニウムイオン以外の有機窒素化合物からもトリクロロアミンが生成していることが示唆される。有機物質中にはC/N=10~30で窒素が含まれている。すなわちDOC = 1 mg/Lの場合、30~100 µg-N/Lの窒素が含まれていることになる。このような溶存有機窒素の化学的詳細については今後の調査を待たねばならないが、少なくとも量的には、アンモニウムイオンに匹敵あるいはそれを上回る窒素が含まれているといえる。以上をまとめると、イオン交換処理は10 µg-N/Lを下回るようなアンモニウムイオンの除去にも有効で、アンモニウムイオン由来のトリクロロアミンを半減できることが分かる。ただし、低アンモニウムイオン条件では、有機態窒素からのトリクロロアミン生成という反応経路を無視できないことも明らかになった。このことは、イオン交換処理の限界を示すと同時に、カルキ臭生成メカニズムに関する重要な知見であるといえる。有機態窒素は両性イオンである可能性が高く、イオン交換だけでは、高効率の除去は期待できないと考えられ、今後はまず促進酸化処理などでアンモニウムイオンに変換して、その後にイオン交換するというような単位操作の組み合わせについても検討が必要であるといえる。

#### D. 結論

本研究により得られた知見を以下に示す。

・三点比較法によるカルキ臭評価とHS-GC/MS法によるトリクロロアミン分析を実際の水道水に適用した結果、必ずしも高度処理水のカルキ臭が少ないとはかぎらないこと、トリクロロアミンと官能試験における臭気強度との間には弱い相関しか見

られず、臭気の原因物質としてクロラミン類のみではないことが示唆された。

・塩素処理におけるクロラミン生成の主となる前駆体である、アンモニウムイオンのイオン交換による除去性を評価する上で、ナトリウムイオンによる妨害があるため、ポストカラム法を整備した上で除去性の評価を行った。モルデナイトを使用した場合、アンモニウムイオン100 µg/Lを数µg/Lまで低減することが可能となった。

・低アンモニウムイオン濃度(10 µg/L 付近)の場合には、アンモニウムイオンをある程度は除去することができるが、あまり効果はなく、マスバランスとアンモニウムからトリクロロアミンへの変換効率を考えても、有機のトリクロロアミン前駆体が重要になる場合があることが示唆された。

#### E. 参考文献

- 1) 小坂浩司：水道におけるトリクロロアミンの実態および前駆物質の低減化、厚生労働科学研究分担研究報告書、2008。
- 2) APHA, AWWA, and WEF: *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., 1998.
- 3) 柳橋泰生：水道水に含まれる物質の気相曝露に関する研究、京都大学大学院工学研究科博士論文、2008。
- 4) Kuo C., Wang P., and Wu C.: Fluorometric determination of ammonium ion by chromatography using postcolumn derivatization with *o*-phthalaldehyde, *J. Chromatogr. A*, Vol. 1085, pp. 91-97, 2005.
- 5) Jafvert, C.T. and Valentine, R.L.: Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, pp. 577-586, 1992.
- 6) Hoops, S., Sahle, S., Gauges, R., Lee, C., Pahle, J., Simus, N., Singhal, M., Xu, L., Mendes, P., and Kummer, U.: COPASI - a Complex Pathway Simulator. *Bioinformatics*, Vol. 22, pp. 3067-74, 2006.

7) 笹山 航:イオン交換法を用いたアンモニウムイオン除去による水道水中のカルキ臭生成能の低減に関する研究, 修士論文, 京都大学工学研究科, 2008.

8) 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.

F. 研究発表

1. 論文・著書

1) 伊藤禎彦, 越後信哉: 水の消毒副生成物, 技報堂出版, 2008.

2) 柳橋泰夫, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信哉, 宮本太一, 大河内由美子: 臭気強度 (TON) の測定における三点比較法の適用, 水道協会雑誌, Vol. 78,

No. 1, pp. 2-12, 2009.

2. 学会発表

1) 笹山航, 越後信哉, 伊藤禎彦: 水道水のカルキ臭低減化を目的とした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講演集, p. 53, 2008.

2) 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講演集, pp. 606-607, 2008.

表 1 トリクロロアミンの測定条件

分析カラム	HP1MS (15 m × 0.25 mm)
注入温度	40 °C
オープン温度	30 °C
流量	1.1 ml/min
イオン化法	EI+
データの型	SIM
m/z	118.9608, 116.9006, 86, 84
バイアル温度	35 °C
加温時間	45 min
注入量	3 mL

表 2 アンモニウムイオンの測定条件

溶離液	2 mM メタンスルホン酸溶液
反応液	6.7065 g/L o-フタルアルデヒド, 0.4 g/L 亜硫酸ナトリウム, 20 g/L ホウ酸緩衝液(pH12)
反応方式	ポストカラム方式
流量	溶離液:1.000 mL/min 反応液:0.250 mL/min
検出方法	蛍光光度検出 励起波長:364 nm 蛍光波長:425 nm
カラム槽温度	55 °C
反応槽温度	55 °C
注入量	50 mL

表 3 イオン交換前後のアンモニウムおよびトリクロロアミン濃度の比較 (初期 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>=100 mg-N/L)

	元のNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (μg-N/L)	NCl <sub>3</sub> (mg-Cl <sub>2</sub> /L)	臭気強度 (TON)
control	100	45	23
イオン交換樹脂	21.8	34.3	17
モルデナイト	5.17	16.1	8

遊離塩素濃度: 1mg-Cl<sub>2</sub>/L

トリクロロアミンの閾値: 2 μg-Cl<sub>2</sub>/Lを仮定

表 4 イオン交換前後のアンモニアートリクロロアミン濃度の比較 (初期 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>=7.65 mg-N/L)

サンプル	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (実測値) (μg-N/L)	NCl <sub>3</sub> (実測値) (μg-N/L)	NCl <sub>3</sub> 変換率 (%)
control	7.65	7.06	92
イオン交換樹脂	3.51	7.26	207
A型ゼオライト	3.61	7.11	197
モルデナイト	2.62	5.56	212
クリノプチロライト	1.93	6.17	320

表5 トリクロロミンの実測値と計算値の比較

サンプル	Cl <sub>2</sub> (実測値) (μg-N/L)	Cl <sub>2</sub> (計算値) (μg-N/L)	実測値との差 (μg-N/L)
control	7.06	3.99	3.07
イオン交換樹脂	7.26	2.28	4.98
A型ゼオライト	7.11	2.33	4.78
モルデナイト	5.56	1.8	3.76
クリノプチロライト	6.17	1.38	4.79

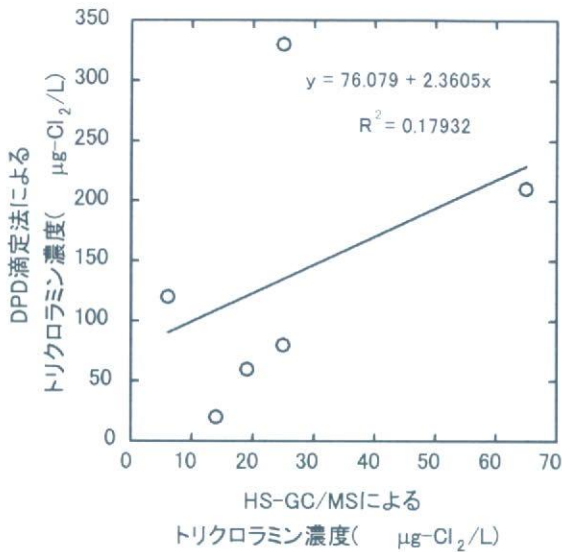


図1 トリクロロミン分析方法の比較

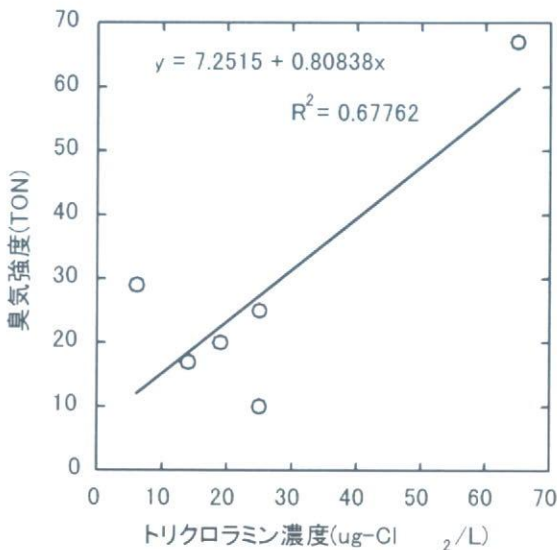


図2 臭気強度とトリクロロミン濃度 (HS-GC/MSIによる) の関係

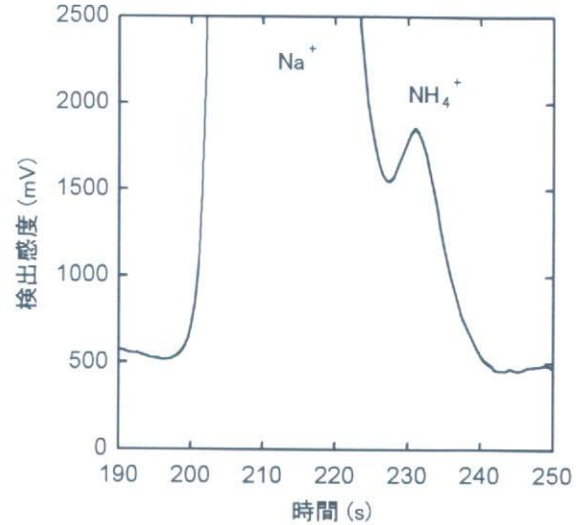


図3 電気伝導度検出によるアンモニウムイオンのピーク (NH<sub>4</sub>-N=20 mg/L; Na<sup>+</sup>= 10 mg/L)

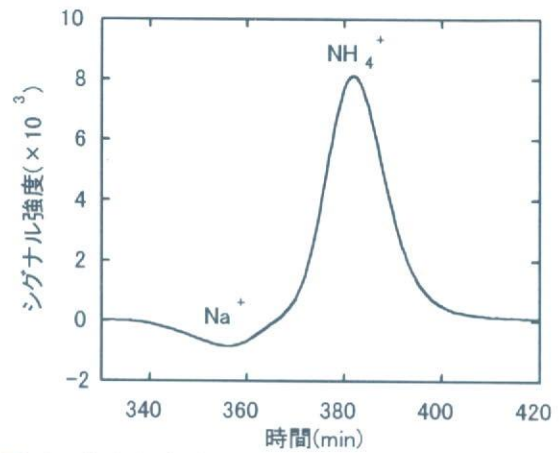


図4 蛍光光度検出によるアンモニウムイオンのピーク (NH<sub>4</sub>-N=10 mg/L; Na<sup>+</sup>= 10 mg/L)

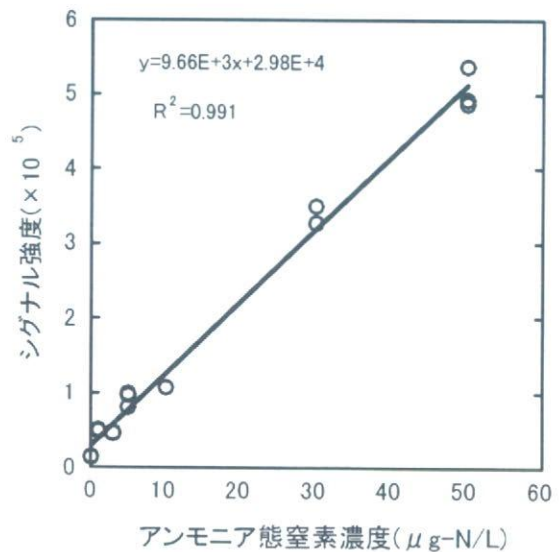


図5 検量線 (Na<sup>+</sup>=0 mg/L)

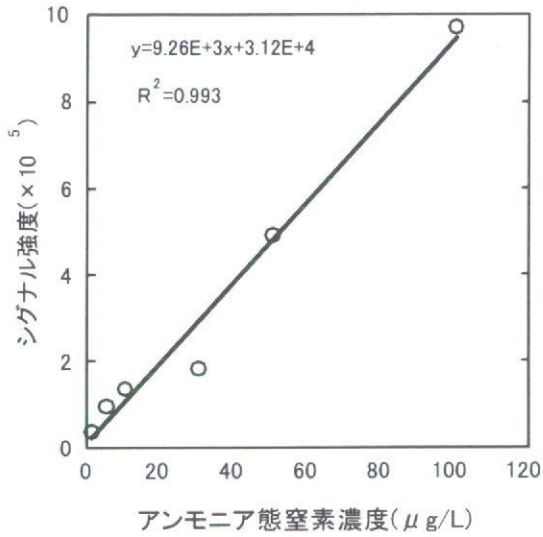


図6 検量線( $\text{Na}^+=10\text{ mg/L}$ )

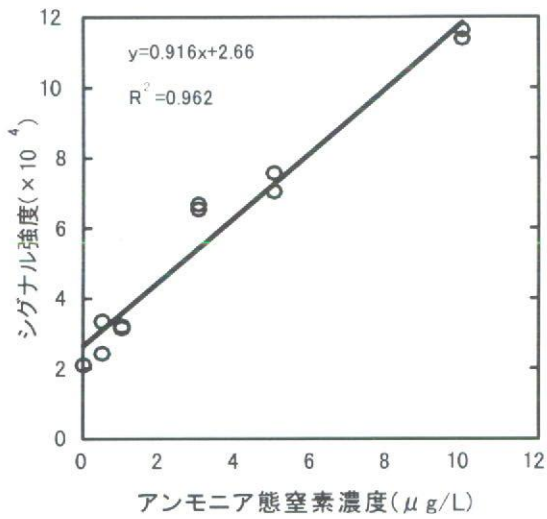


図7 定量下限値の測定

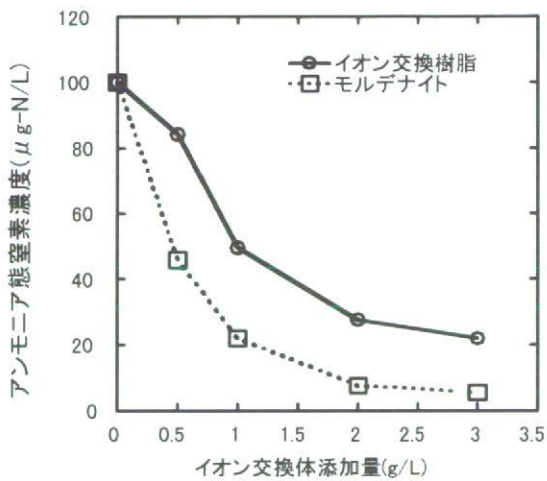


図8 イオン交換によるアンモニウムイオン濃度の変化( $\text{NH}_4^+=100\text{ mg-N/L}$ )

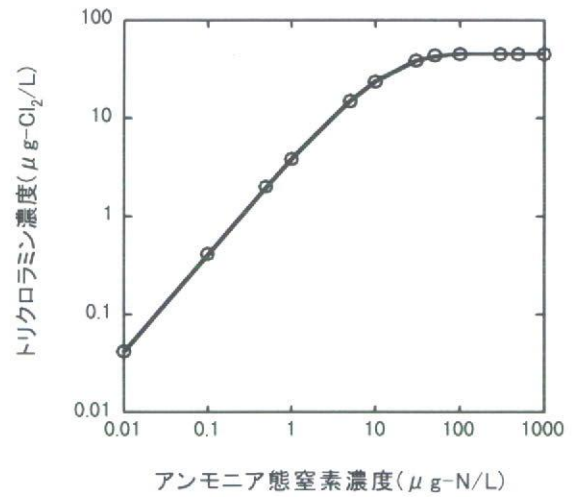
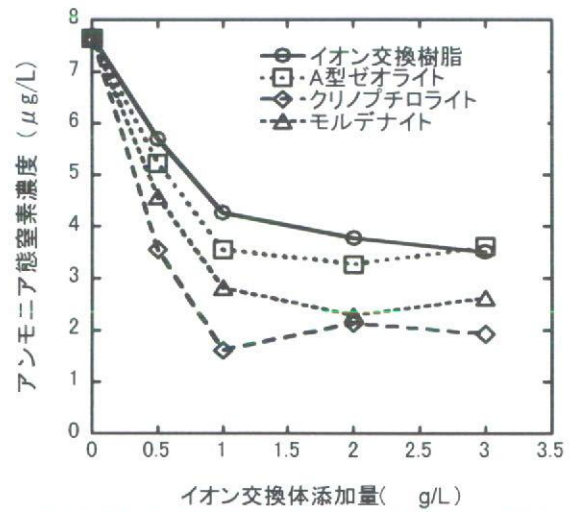


図9 トリクロロアミン生成量の数値計算結果



(純水系: 遊離残留塩素濃度  $1.0\text{ mg/L}$ ; pH  $7.0$ )

図10 イオン交換によるアンモニウムイオン濃度の変化(オゾン/GAC 処理水:  $\text{NH}_4^+=7.65\text{ mg-N/L}$ )

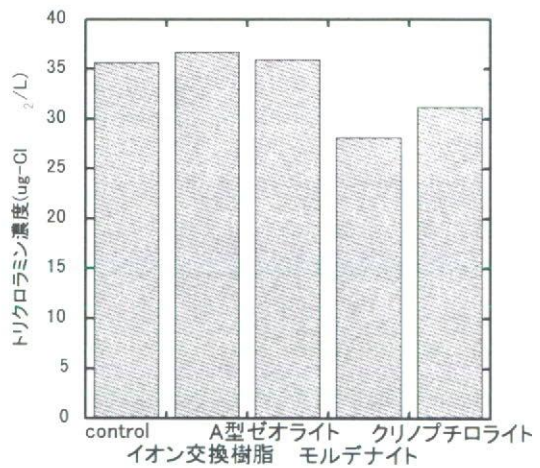


図11 塩素添加後のトリクロロアミン生成量 (イオン交換体添加量  $3\text{ g/L}$ )

## 三点比較法を適用した水道水臭気強度の測定方法 (案)

### 1 試料の採取及び保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶に採取し、直ちに試験する。やむを得ず保存する必要があるときは、無臭のガラス瓶 500 mL に試料を瓶口まで満たし、ヘッドスペースがないように密栓して冷暗所に保存する。ポリエチレン瓶などプラスチック製の容器は使用してはならない。本法は、塩素臭（カルキ臭）も含めて調べることを意図しているため、残留塩素を除去せずに試験する。

### 2 臭気強度 (TON)

#### A 原理

本法は、検水の臭気がほとんど感知できなくなるまで無臭味水で希釈し、臭気閾値希釈倍数をもって臭気の強さを表す方法である。<sup>注1</sup>

臭気を感じ取る能力は個人差があり、同一試料について少なくとも 6 人程度で試験するとよい。臭気に対して鈍感な人や極端に敏感な人は、測定者として適当ではない。<sup>注2,3</sup>

#### B 試薬

(1) 無臭味水：MilliQ 水

(2) 基準臭：厚生労働省で臭覚検査用診断薬として承認され、T & T オルトファクトメーターを基礎にして選定された 5 種類の臭覚判定試薬

(3) 無臭の対照液（パラフィン）

#### C 器具及び装置

(1) 三角フラスコ：共栓付きで容量 300 mL のもの

(2) 恒温水槽：40～50 °C に保持できるもの。ガラス器具並びに計量器などは、無臭味水で十分洗浄しておく。

(3) 幅 0.7 cm、長さ 15 cm の無臭ろ紙（ニオイ紙）

#### D 試験操作

(1) パネルの臭覚検査

ニオイ紙 5 枚 1 組として、任意の 2 枚の先端約 1 cm まで基準臭（1 種類）に浸し、残りの 3 枚を同様に無臭の流動パラフィンに浸す。この 5 枚 1 組のニオイ紙を被験者に渡し、被験者はその中から臭覚を用いて、においが付いていると判断した 2 枚の紙を選定させる。5 種類の基準臭について同じ手順で検査を行い、そのすべてについて正しく回答した者を正確な臭覚を有するとする。

(2) 予備試験<sup>注4</sup>

予備試験と以下の本試験において、同じ 6 人のパネルで行う。1 つの試料に対して、6 人が評価を行う。

検水 200, 40, 10, 4 mL をそれぞれ共栓フラスコ 300 mL に採り、無臭味水を加えて各 200 mL とし、これを予備試験水とする。別に、対照水として無臭味水 200 mL を共栓三角フラスコ 300 mL に採る。

次に、各三角フラスコを 40～50 °C に加温した後、まず対照水を振とうし、開栓と同時に発生する蒸気の臭気をかぐ。

次いで、検水量の少ない方から同様に操作して予備試験水の臭気を対照水と比較し、臭気が感じられる最小検水量を求める。<sup>注5</sup>

### (3) 本試験

予備試験で求めた最小検水量を表1の数値に照らして、それに対応した検水量を求める。各検水量に対して3個の共栓三角フラスコを用意し、そのうち1個に検水を採り、無臭味水を加えて当初希釈倍率になるように希釈し、全量が200 mLとなるように調製する。その他の2個の共栓三角フラスコに200 mLの無臭味水をそれぞれ採り、密栓したうえで40～50℃に加温する。

表1 臭気強度測定希釈検水量

予備試験での最小検水量 (mL)	200	40	10	4
本試験に用いる検水量 (mL)	200	40	10	4
	100	28.5	8	2.9
	67	20	6.7	2
	50	13.3	5	1.3
	40	10	4	1

次に、検水量の多い方から少ない方の順で以下の操作を繰り返す。<sup>注6</sup>  
 無臭味水と検水の入った3個の共栓三角フラスコを1組としてパネルに渡す。パネルはDの(2)と同様に臭気をかぎ、3個の共栓三角フラスコのうちから、検水が入っていると判定する1つのフラスコを選定する。同一希釈倍数で、同じ操作を再度実施する。2回のフラスコ選定操作において、2回とも検水の入ったフラスコを選定した場合は、当該希釈倍数における正解とみなす<sup>注7</sup>。

当該パネルが無臭フラスコを選定するか選定することが不能となった時点で試験を終了する。正解となる最小の検水量 (a mL) を記録し、次式によって試料の臭気強度を算出する。

$$\text{臭気強度(TON)} = 200/a \times \alpha \quad \alpha : \text{臭気補正係数}^{\text{注7}}$$

注1 臭気閾には、臭いの種類が分かる微かな臭いのする認知閾と、何の臭いであるか分からない微かな臭いのする感知閾があり、通常は感知閾で判定する。

注2 同じ人でも、そのときの状態によって感知能力に差異があるため、測定値として客観性に欠けることがある。このようなことから生じる個人誤差をなるべく少なくするためには、同一の検体について多人数による測定を行った方がよい。この場合、TON値と頻度の間には対数正規分布を示す相関がある。多人数によって測定した結果は、測定値を幾何平均値して求める。

注3 感度の鋭敏度には大きな個人差があり、同一人でも健康状態その他により変動するので、臭覚が平均的感度を有している者を選ぶ必要がある。

- 注4 予備試験は、希釈の範囲を決定するためのものであり、類似の検水を測定するなど、本試験での希釈の範囲を設定できる場合には省略することができる。
- 注5 予備試験の方法は、従来の上水試験方法と同様である。
- 注6 三点比較法では、濃度が高いものから下降系列で測定を行う。これは、濃度が低い試料から上昇系列で測定すると、最初に偶然の正解が発生し、その次に、より濃度が高い試料において不正解が発生するという矛盾した結果を生じさせる可能性があるためである。
- 注7 使用するフラスコの数に限りがある場合には、無臭味水の入ったフラスコを再利用しても良い。この場合、パネルの手のにおいがフラスコに移ることがあるのでポリエチレン製の使い捨て手袋などを着用すること。
- 注8 臭覚は個人の体調や空腹・満腹時等一日の内でも変わるので、補正もそれほど有効ではなく、完全な補正はできないので、通常は省略してもよい。



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—MF 膜処理システム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。本研究では、水中のアンモニア態窒素およびそれに派生するカルキ臭物質の物理化学的処理方法として、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、その後の活性炭添加によってこれらのクロラミンを除去するという方法を検討している。昨年度は、粉末活性炭の微粉化がクロラミン類の分解速度向上に寄与し、アンモニアとクロラミンの物理化学的処理による除去能力を示した。

本年度は、上記処理を行う際に生成が懸念される塩素処理副生成物として、トリハロメタン (THMs) とハロ酢酸 (HAAs) の挙動について検討を行った。まず純水系に THMs と HAAs をそれぞれ添加して粉末活性炭にて吸着処理を行った。その結果、通常炭のみならず、微粉炭においても十分な吸着能力は得られなかった。次に環境水において、通常炭と微粉炭を 5mg/L 添加し 60 分吸着させたところ、E260, SUVA 値のいずれもが活性炭を添加しなかった場合に比べ、若干減少した。この際、通常炭よりも微粉炭で減少量が多かった。また、これらの試料にその後塩素を添加し、24 時間後に THMs, HAAs の濃度を測定したところ、活性炭を添加していない試料に比べて、通常炭を添加した試料では THMs, HAAs 生成量が減少しており、微粉炭を添加していた試料ではさらなる減少が見られた。しかし、これらいずれにおいても十分な塩素処理副生成物制御能力を示すには至らなかった。以上のことから、アンモニアの物理化学的処理を行う際の塩素処理副生成物の抑制には、これらが生成してから活性炭で吸着させることは効率的ではなく、むしろ生成自体を抑制すべきと考えられた。そのためには、塩素と副生成物の前駆物質との接触時間を短くする、塩素の添加量を必要最小限にする、などといった対応が考えられる。

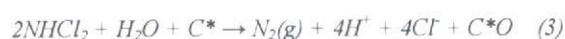
A. 研究目的

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<sub>2</sub>Cl) は無臭と言われているが、ジクロラミン (NH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、トリクロラミン (NCl<sub>3</sub>) 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。

現在、アンモニア態窒素の浄水処理方法としては、生物酸化が多く行われている。しかし、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、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<sub>2</sub>)として排出されクロラミンも消失する。しかしながら、原水中のアンモニア性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除去することは難しい。アンモニア濃度の変動に対応するために塩素を過剰に添加することも考えられるが、その場合は塩素酸化副生成物の生成が懸念される。

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、分解することが知られている(式1~3)。



なお、C\*は活性炭表面、C\*Oは活性炭表面が酸化された様子を表す。モノクロラミンは分解により再度アンモニアとなるものの、ジクロラミンは分解によって窒素(N<sub>2</sub>)となりアンモニア態窒素は残留しない。トリクロラミンについては活性炭との反応について定式化されていないが、ジクロラミンと同様に分解すると考えられる。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・トリ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。この方法は、不連続点塩素処理において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 $\mu\text{m}$  以下にまで微粉化する技術が

実用化されつつある。本研究ではこれらの背景を踏まえて、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。昨年度においては、アンモニアを含む純水系の原水を用いた塩素添加後に活性炭添加を行う実験を行った。塩素の添加率を変化させ、モノクロラミン・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して活性炭吸着を行った結果、ジクロラミン・トリクロラミンは、粉末活性炭により分解除去でき、かつ水中にアンモニア態窒素が残留しないということが示された。またその際、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。

本年度は、前塩素処理を行うことで懸念される塩素処理副生成物としてトリハロメタン (THMs) とハロ酢酸(HAAs)の生成と、その後の活性炭添加によるこれら塩素処理副生成物の挙動について検討を行った。

## B. 研究方法

### 1. 活性炭について

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。通常炭の 50%個数粒子径は 15.4 $\mu\text{m}$ , 微粉炭では 0.8 $\mu\text{m}$  である。

### 2. 純水系による THMs・HAAs 吸着実験について

#### 2. 1 THMs 吸着実験

純水にリン酸緩衝液を添加し, pH6.7 に調整, 各 500 $\mu\text{g/L}$  となるように, THMs 4 種を添加して実験原水とした。この原水に通常炭または微粉炭を 5 $\text{mg/L}$  添加, 気相と接触しないよう 200 $\text{mL}$  褐色瓶に満水に小分けして, スターラーにて攪拌を行った。所定時間毎に褐色瓶 1 つを開封, 0.2 $\mu\text{m}$  PTFE メンブレンフィルターによりろ過後, THMs 濃度を分析した。

## 2. 2 HAA<sub>s</sub> 吸着実験

純水にリン酸緩衝液を添加し pH6.7 に調整、各 100 $\mu$ g/L となるように、HAA<sub>s</sub> 9 種を添加して実験原水とした。この原水に微粉炭を 5mg/L 添加し攪拌を行った。所定時間毎に採水、0.2 $\mu$ m PTFE メンブレンフィルターによりろ過後、HAA<sub>s</sub> 濃度を分析した。

## 3. 環境水を用いた THM<sub>s</sub>, HAA<sub>s</sub> 生成能とその前駆物質の粉末活性炭による除去性に関する実験

環境水としては、白鳥湖水（北海道苫小牧市）を用いた。実験に際し、0.2 $\mu$ m PTFE メンブレンフィルタでろ過したものと、微粉炭または通常炭 5mg/L と 60 分接触させたのち 0.2 $\mu$ m PTFE メンブレンフィルタでろ過したものを、3 系統を試料水として用意した。遊離塩素として 3 mg-Cl<sub>2</sub>/L を添加し、褐色ビンにて室温で暗所にて約 24 時間静置した。その後、残留した遊離塩素濃度を測定し当量のアスコルビン酸で脱塩したのち、THM<sub>s</sub>, HAA<sub>s</sub> の濃度を測定した。なお、トリハロメタン生成能を調査する際には、試料水を孔径 1.0 $\mu$ m のガラス繊維ろ紙でろ過することが公定法で指定されている。しかしながら、本実験では活性炭を除去するため試料水を孔径 0.2 $\mu$ m の PTFE メンブレンフィルタでろ過しているため、条件を揃えるためこの径のフィルタを用いることとした。

## 4. 分析方法

### 4. 1 塩素濃度分析方法

遊離塩素とクロラミン濃度の定量は、DPD (N,N-ジエチルフェニレンジアミン) 比色法により行った。pH を 7 に合わせるためリン酸緩衝液を DPD 指示薬と混和し、試料水を添加したのち分光光度計 (DR/4000, HACH 社製) で波長 510nm の吸光度を測定する。予め遊離塩素で作成した検量線を用いて、遊離塩素、クロラミン濃度(mg-Cl<sub>2</sub>/L)を算出した。DPD 法の特徴として、クロラミンの化学種の違いによって反応性が異なることを利用して、分別定量ができることがある。遊離塩素・モノクロラミン・ジクロ

ラミン・トリクロラミンの分別定量については、Standard Methods (21st Ed.; APHA, AWWA, WEF, 2005)に準拠した。なお、DPD は遊離塩素やクロラミン類以外の物質とも反応して呈色する場合もあるが、その影響は微小であると見なした。

### 4. 2 THM<sub>s</sub> 分析方法

本研究では、THM<sub>s</sub> の抽出法として SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction)法を用いた。サンプルは、あらかじめコンディショニングした攪拌子 Twister (GERSTEL)を用いて抽出した。この攪拌子には吸着剤としてポリジメチルシロキサンが含まれている。抽出された THM<sub>s</sub> の測定は TDS (Thermal Desorption System) – GC – MS 法により行った。GC は HP6890GC, MS は HP5973MSD (それぞれ Agilent), 加熱脱着装置は TDSA 及び CIS-4(GERSTEL)を用いた。

### 4. 3 HAA<sub>s</sub> 分析方法

HAA<sub>s</sub> は LC-MS-MS により定量した。LC は Agilent 1100, MS-MS は API-3000 (Applied Biosystems) を用いて、MRM モードで測定した。カラムは ZORBAX C8 (4.6 $\times$ 150mm)を用いた。

## C. 研究結果および D. 考察

### 1. THM<sub>s</sub> 吸着実験

活性炭添加後のトリハロメタン残存率の経時変化を図 1 に示す。

トリハロメタンは活性炭によって吸着されるものの、活性炭処理によって吸着除去することは効果的ではないとされ、吸着量はさほど大きくない。本実験においても、除去効果は十分なものでなかった。初期濃度が 500 $\mu$ g/L であるため、総トリハロメタンで 100 $\mu$ g/L 以下という浄水の基準を鑑みて 9 割以上の除去率が望まれるところであるが、それを達成するためにはより多量の活性炭が必要と考えられ、経済性の点から、微粉炭を用いても活性炭処理は効果的な除去方法といえないということが示された。

また活性炭添加濃度 5mg/L において、通常

炭と微粉炭をそれぞれ添加した系で傾向に差異は見られなかった。活性炭の粒径が小さくなったことで吸着速度が増加すると予測したが、それに反する結果となった。

## 2. HAAs 吸着実験

HAAs では、微粉炭 5mg/L を添加しても濃度の低下は全く見られなかった(図 2)。活性炭による HAAs の吸着量は微小であるとされているが、今回の結果より、微粉炭であっても同様に吸着量は非常に小さいことが分かった。このため、THMs と同様に HAAs に関しても吸着除去するためにはより多量の活性炭が必要であり、活性炭処理は効果的な除去方法とはいえない。

以上より THMs, HAAs については粉末活性炭による効率的な吸着除去処理は望めず、むしろ生成量を抑えるべきと考えられた。そのためには、塩素とそれら塩素処理副生成物の前駆体の接触時間を短くすること、塩素の添加量を抑制することといった処置が考えられる。

## 3. 環境水を用いた THMs, HAAs 生成能とその前駆物質の粉末活性炭による除去性に関する実験

孔径 0.2 $\mu$ m PTFE メンブレンフィルタでろ過した白鳥湖水と、微粉炭または通常炭 5 mg/L と 60 分接触させたのちに同様のメンブレンフィルタでろ過した白鳥湖水の E260, SUVA 値を図 3 に示す。若干ではあるが E260, SUVA 値ともに活性炭添加により減少し、微粉炭で減少量が多いことが分かった。

その後塩素を添加し、24 時間静置したところ、THMs, HAAs のうちクロホルム、ブロモジクロロメタン、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の 4 種が生成した(図 4)。ブロモ系の塩素処理副生成物が少ないのは対象とした環境水中の臭素イオンが低い(数 10 $\mu$ g/L 程度)ためである。いずれも活性炭に接触させた試料水で生成量が少なくなっており、微粉炭では通常炭より生成量を抑えられることが分かった。ただし、生成量抑制の程度は大きくなく、このことから前述したとおり THMs, HAAs については、生成し

たものを吸着除去させるのではなく、生成量を抑えるべきと考えられた。

## E. 結論

本年度は、塩素と粉末活性炭によりアンモニアとカルキ臭物質の除去処理を行う際に懸念される、塩素処理副生成物としてトリハロメタン (THMs) とハロ酢酸(HAAs) の挙動について検討を行った。

純水系に THMs と HAAs をそれぞれ添加して粉末活性炭にて吸着処理を行った結果、通常炭のみならず、微粉炭においても吸着能力は不十分であった。

環境水において、通常炭と微粉炭を 5mg/L 添加し 60 分吸着させたところ、E260, SUVA 値のいずれもが若干減少した。通常炭よりも微粉炭で減少量が多かった。また、その後塩素を添加し 24 時間後に THMs, HAAs の濃度を測定したところ、活性炭を添加していない試料に比べて、通常炭を添加した試料では THMs, HAAs 生成量が減少しており、微粉炭を添加していた試料ではさらなる減少が見られた。しかし、これらの効果は各副生成物においてせいぜい 10 $\mu$ g/L 程度であり、こちらも十分な除去能力を示すには至らなかった。

以上のことから、アンモニアの物理化学的処理を行う際の塩素処理副生成物の抑制には、これらが生成してから活性炭で吸着させることは効率的ではなく、むしろ塩素処理副生成物の生成量を抑制すべきと考えられた。そのためには、塩素と副生成物前駆物質との接触時間を短くする、塩素の添加量を必要最小限にする、などといった対応が考えられる。

## F. 健康危険情報

特になし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

1) Matsui, Y., Murai, K., Sasaki, H., Ohno, K.

and Matsushita, T., Submicron-sized activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 57 (8), 577 – 583, 2008.

2. 学会発表

1) Ohno, K., Ozeki, T., Matsui, Y. and Matsushita, T., Change in chlorinated, brominated and iodinated disinfection byproducts by coexistent bromide and iodide

ions in water, *IWA World Water Congress 2008*, Vienna, Austria, 7–12 September 2008.

2) Murai, K., Shiratori, Y., Ando, N., Matsui, Y., Ohno, K. and Matsushita, T., Removal of chlorinous odor compounds by submicron-sized powdered activated carbon. *The 8th IWA Conference on Off-Flavours*, Deajeon, Korea, 5–9 October 2008.

H. 知的財産権の所得状況  
特になし

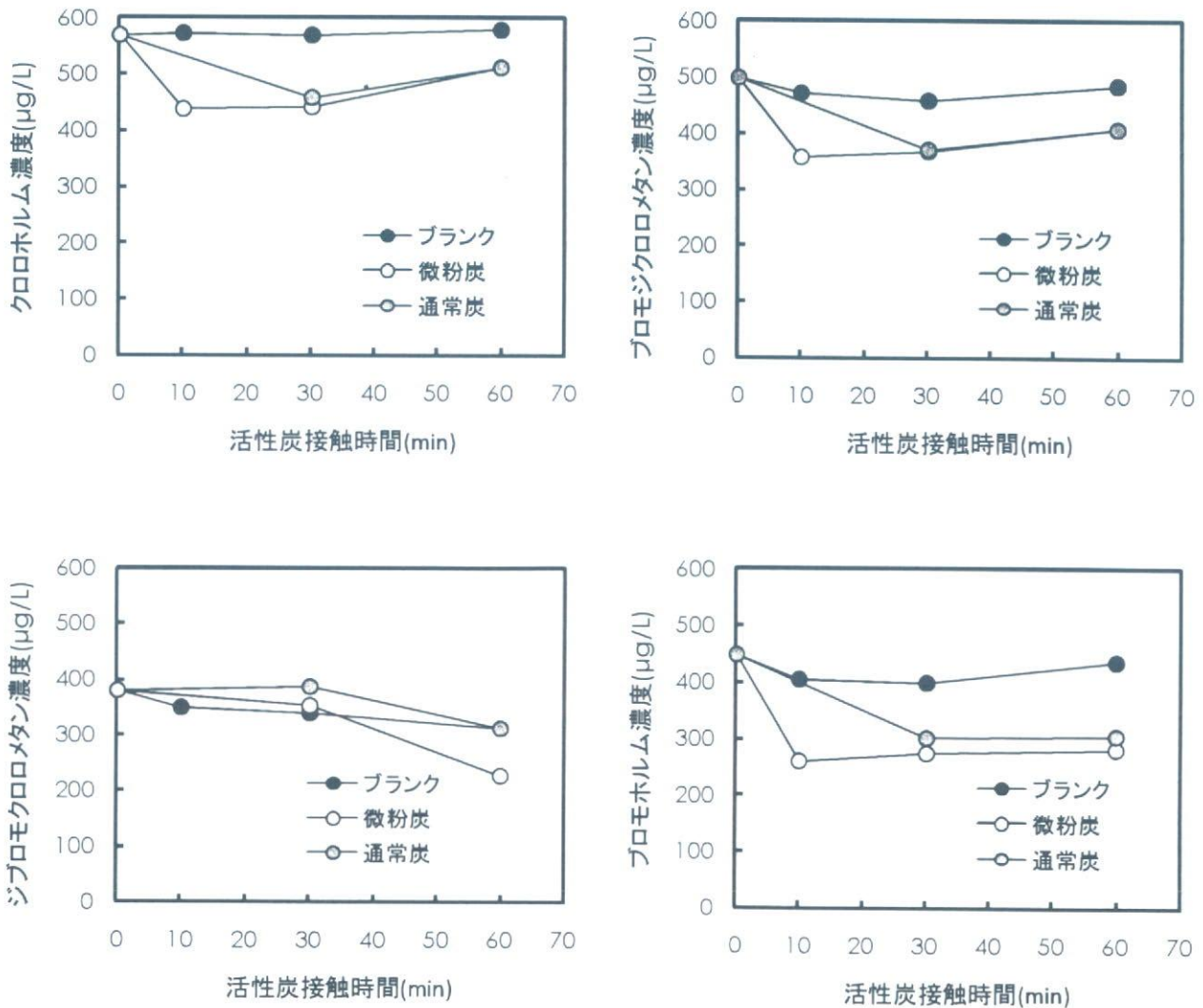


図 1. THMs 4 種の吸着実験結果 (pH6.7, PAC 添加濃度 5mg/L)

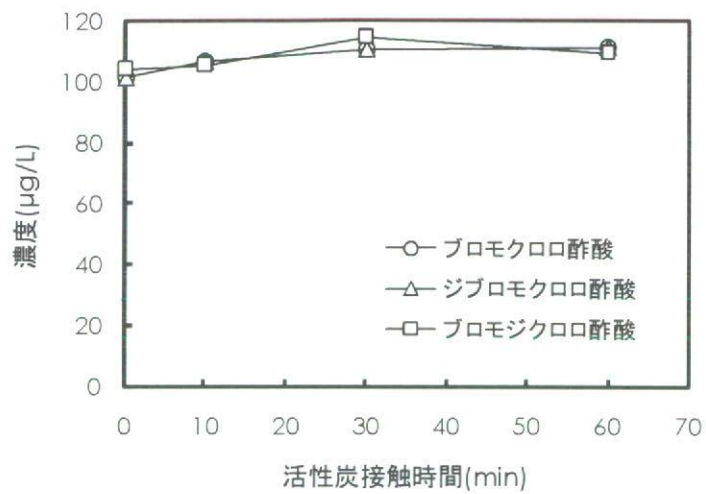
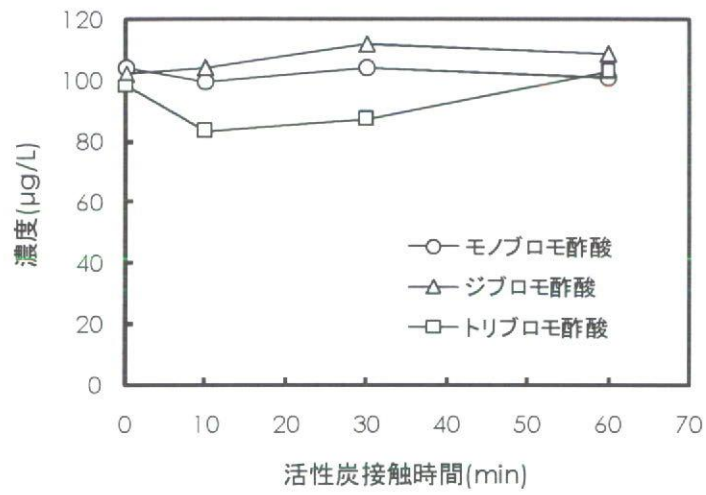
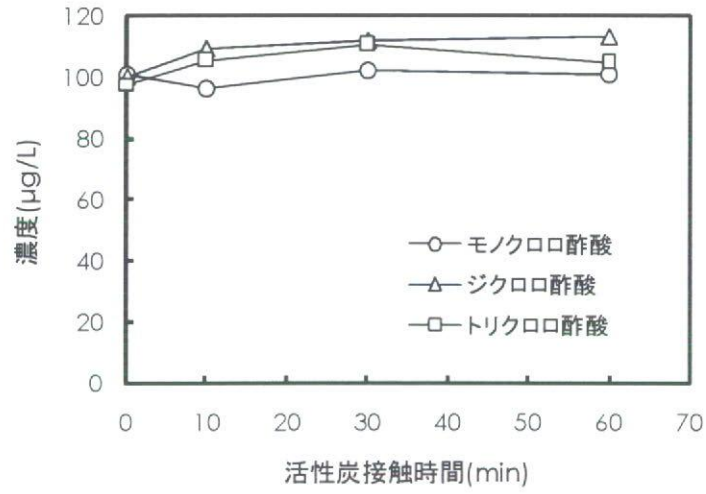


図 2. HAA<sub>s</sub> 吸着実験結果 (S-PAC 5 mg/L のみ, pH=6.7)

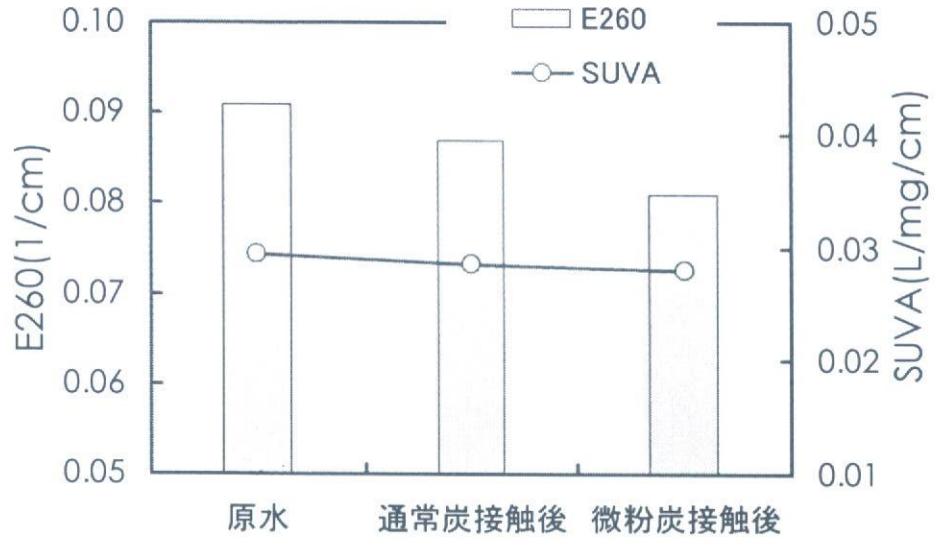


図 3. 環境水における E260, SUVA 値(E260/DOC)と通常炭または微粉炭に 60 分接触させたことによるそれらの減少効果

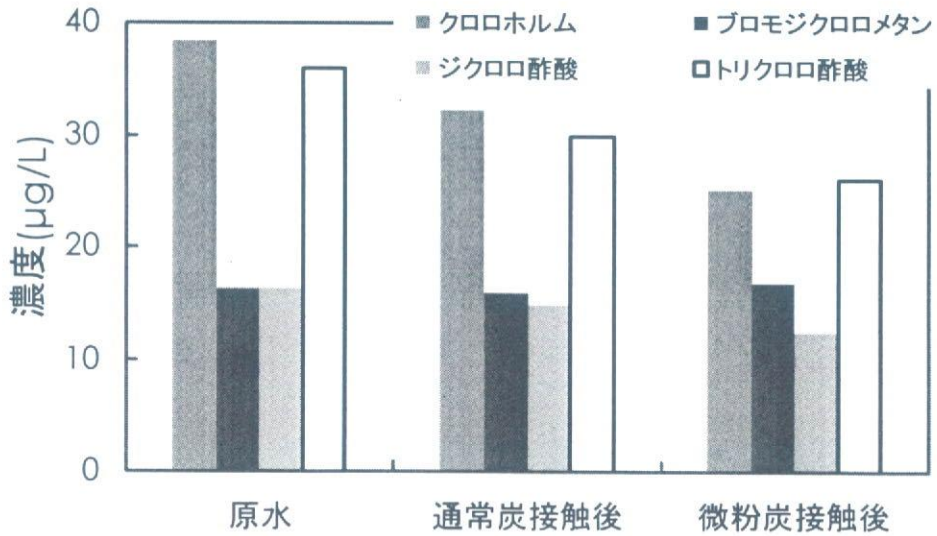


図 4. 図 3 の試料水にそれぞれ塩素 3mg/L を添加し暗所で 24 時間静置したあとの THMs と HAAs の生成について (上記の 4 種以外は検出されず)

### Ⅲ. 研究成果の刊行に関する一覧表



## 研究成果の刊行に関する一覧表

### 著書

著者氏名	論文 タイトル名	書籍全体の 編集者名	著書名	出版社名	出版地	出版年	ページ
伊藤禎彦, 越後信哉	水の消毒副 生成物	伊藤禎彦, 越後信哉	水の消毒副生成物	技報堂出版	東京	2008	1-325

### 雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
柳橋泰夫, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信 哉, 宮本太一, 大河内由美子	臭気強度 (TON) の測定における三点比較法 の適用	水道協会雑誌	78 (1)	2-12	2009
Matsui, Y., Murai, K., Sasaki, H., Ohno, K. and Matsushita, T.	Submicron-sized activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds.	Journal of Water Supply: Research and Technology- AQUA	57 (8)	577 - 583	2008

#### IV. 研究成果の刊行物・別刷

## HS-GC/MS 法による水道水中のトリクロロアミンの測定方法の開発

○小坂 浩司 (国立保健医療科学院)      関 桂子 (千葉県水道局)  
木村 直美 (川崎市水道局)              古林 祐正 (阪神水道企業団)  
浅見 真理 (国立保健医療科学院)

### 1. はじめに

トリクロロアミンは、アンモニアや一部の含窒素有機化合物と塩素との反応によって生成し、水道水中のカルキ臭の主原因物質として知られている。近年、幾つかの水道事業者では、おいしい水に関するプロジェクトが行われ、カルキ臭の指標として、トリクロロアミンが用いられている場合もある。

トリクロロアミンの測定方法として、米国の Standard Methods では、DPD 試薬と硫酸第一鉄アンモニウム (FAS) を用いた滴定法、吸光度法が示されている<sup>1)</sup>。それぞれの検出下限値として 18、10  $\mu\text{g/L as Cl}_2$  が示されているが、理想的な状態の場合であり、通常、その実現は困難である。また、これらの方法では、有機クロロアミン等、トリクロロアミン以外の物質もトリクロロアミンとして検出される場合がある。Shang および Blatchley<sup>2)</sup>は、トリクロロアミンを含む無機クロロアミンの確度の高い方法として、膜導入質量分析 (MIMS) 法を提案した。しかし、MIMS 法でのトリクロロアミンの検出下限値は 60  $\mu\text{g/L as Cl}_2$  と報告されており、実際の水道水中の濃度を測定するには感度が不十分である。また、MIMS 法の適用には、専用の装置が必要となる。本研究では、確度、感度が高く、汎用性のある方法として、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析 (HS-GC/MS) 法による、水道水中のトリクロロアミンの測定方法の開発を試みた。

### 2. 実験方法

トリクロロアミン標準原液は、pH6 の 5 mM リン酸緩衝液 1 L に、塩化アンモニウム水溶液と次亜塩素酸ナトリウム水溶液を 1 : 3.15 mol/mol で混合<sup>3)</sup>させ、30 °C のウォーターバス中で 1.5 時間程度経過させた後、実験に用いた。標準原液中のトリクロロアミン濃度は DPD/FAS 滴定法<sup>1)</sup>で測定し、このときの濃度が 200~300  $\mu\text{g/L as Cl}_2$  程度となるように設定した。なお、検量線作成後にも標準原液中のトリクロロアミン濃度を測定し、検量線の作成前後で原液中のトリクロロアミン濃度がほぼ一定であることを確認した。トリクロロアミン標準原液は実験日ごとに作成した。トリクロロアミン標準溶液は、20 mL 三角フラスコ内で、pH6 の 5 mM リン酸緩衝液 (30 °C) にトリクロロアミン標準原液を一定量加え、数秒攪拌することで調製した。トリクロロアミン標準溶液中のトリクロロアミン濃度は、トリクロロアミン標準原液中のトリクロロアミン濃度に希釈倍率を乗じた値とした。

トリクロロアミン標準溶液を調製後、速やかにヘッドスペース用 20 mL バイアルに 10 mL 分取し、内部標準としてヘキサフルオロベンゼン水溶液を添加した。そして、バイアルを約 5 秒激しく振り混ぜた後、35 °C に保持された加温器に 3 分間静置し、ガスタイトシリンジを用いて気体を 1.5 mL 採取し、GC/MS (6890N/5975C, Agilent Technologies) に注入した。カラムは、HP-1MS (15 m  $\times$  0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ , Agilent Technologies) を用い、注入口温度は 40 °C、キャリアガスはヘリウム、流量は 1.0 mL/min、昇温条件は 30 °C (1.5 分)  $\rightarrow$  30 °C/分  $\rightarrow$  60 °C (0.5 分) とした。検出は、パルスドスプリットモード (スプリット比 2 : 1) で、SIM 法により行い、トリクロロアミンと内部標準のそれぞれについて、m/z 51、186 を定量イオンに選定した。なお、HS-GC/MS 法では試料水を加温しており、加温によるトリクロロアミンの生成、分解の影響を小さくするため、測定対象となる試料水は、塩素との反応が進行した水が望ましいと考えられる。

HS-GC/MS 法の検証に、トリクロロアミン濃度が検量線内に入るようにアンモニアの塩素処理水 (pH6~8 (5 mM リン酸緩衝液)、反応時間 30 分、30 °C) を作成し、トリクロロアミン濃度を DPD/FAS 滴定法と比較した。また、2009 年 1 月、9 地点の水道水中のトリクロロアミンの実態調査、浄水器の影響について検討した。

### 3. 結果および考察

図1に、トリクロロアミンのマススペクトルを示す。トリクロロアミンの分子イオンである $m/z$  119、121の他、 $m/z$  84、86、49、51等が確認され、過去の報告<sup>2)</sup>と一致した。この報告では、定量イオンとして $m/z$  119を採用していたが、消毒副生成物であるクロロホルムが $m/z$  119のピークを持ち、トリクロロアミンのピークと重なった。同様に、トリクロロアミンのフラグメントの多くはクロロホルムからも検出された。よって、トリクロロアミンの定量イオンは、クロロホルムがフラグメントを持たない $m/z$  51 ( $N^{37}Cl$ ) が妥当と考えられた。このとき、検量線の最小濃度とした $15 \mu\text{g/L as Cl}_2$  で変動係数が10未満であったため ( $n=5$ )、定量下限値とした。また、検量線はトリクロロアミン濃度に対して下に凸の二次曲線となった。これは、カラム内でのトリクロロアミンの分解によるものと考えられた。

図2に、DPD/FAS 滴定法、HS-GC/MS法によるアンモニアの塩素処理水中のトリクロロアミン濃度の測定結果の比較を示す。pH 6、7では、両法の結果に差は認められたが、概ね良好であり、本法の妥当性が確認された。pH 8の場合、HS-GC/MS法ではトリクロロアミンは検出されたが、DPD/FAS 滴定法では検出されなかった。試料水中からカルキ臭を感じたこと、試料水が DPD 水溶液、DPD 測定用りん酸緩衝液と混合された後の pH、滴定後の pH は、DPD/FAS 滴定法で示された pH 領域 (pH 6.2~6.5) 内であったことから、DPD/FAS 滴定法では、試料水の pH によってはトリクロロアミンが存在しているにもかかわらず、検出されない場合があることが示唆された。

図3に、水道水中のトリクロロアミンのクロマトグラムを示す。トリクロロアミンは、9地点のうち8水道水中から検出され、その濃度範囲は $<15\sim 46 \mu\text{g/L as Cl}_2$  であった。定量下限値未満であった水道水は、pH が最も高い水道水であった (pH 8.0)。1地点において、設置されていた浄水器の影響を評価したところ、浄水器通過後の水道水からはトリクロロアミンは検出されなかった。本研究より、HS-GC/MS法は、水道水中のトリクロロアミン濃度の測定に有効な方法であると考えられた。

HS-GC/MS法の検討で、貝瀬光男氏 ((有) 貝瀬技研) にご協力いただいた。本研究は、厚生労働科学研究費補助金により実施した。本研究の一部は、平成20年度国立保健医療科学院短期研修水道工学研修で行った。

参考文献 1) APHA, AWWA and WEF (2005) Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21st edition. 2) Shang C. and Blatchley III E.R. (1999) Environ. Sci. Technol., 33, 2218-2223.

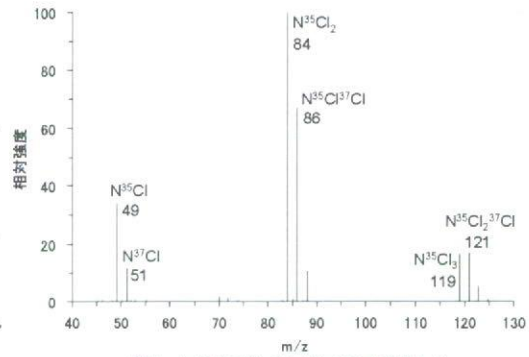


図1 トリクロロアミンのマススペクトル

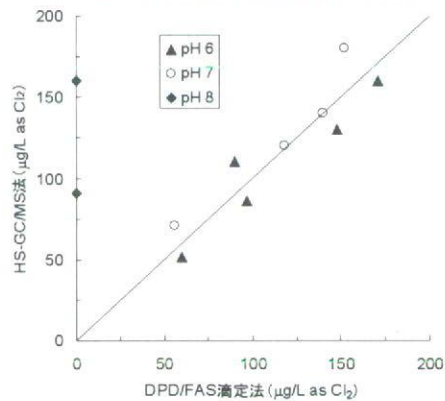


図2 DPD/FAS 滴定法、HS-GC/MS法によるアンモニアの塩素処理水中のトリクロロアミン濃度測定結果の比較

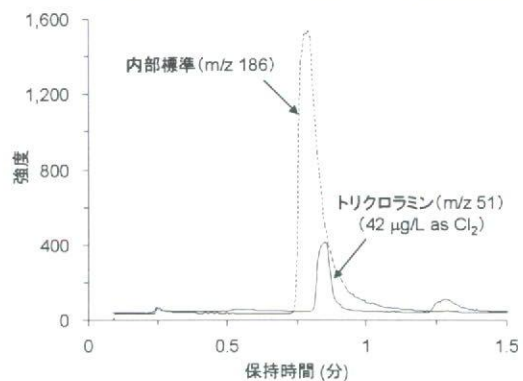


図3 水道水中のトリクロロアミンのクロマトグラム