

Hexamethylcyclotrisiloxane, Methyl-bis (1-methyl-propyl) ester butanedioic acid, Dimethylfulvene (または *p*-Xylene, または *o*-Xylene), Methyl-bis (1-methylpropyl)ester propanedioic acid, Oktamethylcyklotetrasiloxan, Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), 2-[(trimethylsilyloxy)]trimethylsilyl ester benzoic acid, *p*-Trimethylsilyloxyphenyl- bis (trimethylsilyloxy) ethane, (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl)Octasiloxane (または (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl)Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsilyloxy) tetrasiloxane), Benzeneacetaldehyde が共通に検出された。

1 mg/mL の遊離塩素に対して 5 µg/mL のアミノ酸を約 24 時間と約 48 時間の反応時間の違いで比較すると, Hexadioic acid bis (2-methylpropyl) ester, Butanedioic acid methyl-bis (1-methyl-propyl) ester, Propanedioic acid methyl- bis (1-methylpropyl) ester), 3-Methyl-butanal, 2-Methyl-butanal, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane の 6 物質が共通に検出された。

Dimethylfulvene (または *p*-Xylene, または *o*-Xylene) は 48 時間の反応後に検出されなくなり, (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl) Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl)Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsilyloxy) tetrasiloxane) は生成の原因となるアミノ酸の種類が 11 種から 3 種に減少した。一方, Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid) は 12 種から 14 種に, Oktamethylcyklotetrasiloxan は 4 種から 8 種に, 2-[(trimethylsilyloxy)]trimethylsilyl ester benzoic acid は 5 種から 14 種に, 生成の原因となるアミノ酸の種類が増加した。

これらの結果から, Ethyl alcohol, Formic acid, ethyl ester, 2-Methyl-propanal, 2-Methyl-butanal, 3-Methyl-butanal, Dodecamethyl-cyclohexasiloxane, Hexamethylcyclotrisiloxane, Methyl-bis (1-methyl-propyl) ester butanedioic acid, Methyl-bis (1-methyl-propyl) ester propanedioic acid, *p*-Trimethylsilyloxy-

phenyl-bis(trimethylsilyloxy)ethane, (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl)Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl) Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsilyloxy) tetrasiloxane), Benzeneacetaldehyde は反応初期に生成し, Dimethylfulvene (または *p*-Xylene, または *o*-Xylene), (1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl) Octasiloxane (または(1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecamethyl) Hexasiloxane, または 1,1,1,3,5,5,7,7,7-Nonamethyl-3-(trimethylsilyloxy) tetrasiloxane) 短時間の反応で生成するとともに時間の経過に従い酸化・分解されていくと考えられた。Hexadioic acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), Oktamethylcyklotetrasiloxan, 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid は長時間の反応後に生成し, 比較的安定に存在する物質であると推測された。

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に関して, 国内外の文献, 情報を調べ, 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を進めた。

2. アミノ酸の塩素処理生成揮発性有機化合物

1 mg/mL の遊離塩素に対して 5 µg/mL のアミノ酸を約 24 時間, 室温で反応を行った結果, 2 種の揮発性有機化合物が生成したアミノ酸は 6 種類, 3 種生成したアミノ酸は 5 種類, 4 種生成したアミノ酸は 2 種類, 5 種生成したアミノ酸は 4 種類, 6 種生成したアミノ酸は 2 種類および 7 種生成したアミノ酸は 1 種類であった。約 24 時間の反応において 18 種の揮発性有機物質が, 1~20 のアミノ酸から生成した物質として同定され, 4 揮発性有機物質が頻度高く, 共通して検出された。

1 mg/mL の遊離塩素に対して 5 µg/mL のアミノ酸を約 48 時間, 室温で反応を行った結果, 2 種の

揮発性有機化合物が生成したアミノ酸は 6 種類、3 種生成したアミノ酸は 6 種類、4 種生成したアミノ酸は 4 種類および 5 種生成したアミノ酸は 4 種類であった。約 48 時間の反応において 16 種の揮発性有機物質が、1~20 のアミノ酸から生成した物質として同定され、頻度高く共通して検出された揮発性有機物質は 3 物質であった。

1 mg/mL の遊離塩素に対して 0.5 µg/mL と 5 µg/mL のアミノ酸を約 24 時間、室温で反応を行った結果を比較すると、18 種の揮発性有機物質が共通に検出された。1 mg/mL の遊離塩素に対して 5 µg/mL のアミノ酸を約 24 時間と約 48 時間の反応時間の違いで比較すると、6 種の揮発性有機物質が共通に検出された。その中で、2 種の揮発性有機物質は反応時間が長くなると出発物質となるアミノ酸の種類数が減少し、3 物質は反応時間が長くなると増加した。これらの結果から、反応初期に生成する 13 種の揮発性有機物質は、比較的短時間の間に他の物質に変化すると推測された。また、2 種の揮発性有機物質は短時間の反応時間で生成、時間の経過に従い酸化・分解されて他の物質に変化していくと考えられた。Hexadioic

acid bis (2-methyl-propyl) ester (または Dibutyl ester hexanedioic acid), Oktamethylcyklotetrasiloxan, 2-[(trimethylsilyloxy)] trimethylsilyl ester benzoic acid の 3 種の揮発性有機物質は長時間の反応後に生成し、長時間安定に存在する可能性が示唆された。

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

表 1

物質名(英名)	物質名(和名)	CAS No.	m/z	臭気閾値 μg/L(水中)	関知臭気
(+)-Limonene	(+)-リモネン			0.01	オレンジ様
(1-Methylethyl) benzene	(1-メチルエチル)ベンゼン	98-82-8	105, 120	5	フルーツ様香気
(E)-1,3-Dichloro-1-propene	(E)-1,3-ジクロロ-1-プロペン			120	原油臭
(E)-1-Propenylbenzene	(E)-1-プロペニルベンゼン			5	
(S)-(+)-Carvone	(S)-(+)-カルボン			41	ジャスミン様香気
(Z)-1,3-Dichloro-1-propene	(Z)-1,3-ジクロロ-1-プロペン			120	原油臭
1,1-Trichloroethane	1,1-トリクロロエタン	71-55-6	97, 99, 61, 119	470	
1,1-Dichloroethylene	1,1-ジクロロエチレン			1500	
1,1-Dichloropropane	1,1-ジクロロプロパン	78-99-9	77, 41, 76, 79	1.4	
1,2,3-Trichlorobenzene	1,2,3-トリクロロベンゼン			10	
1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	1,2,4,5-テトラクロロベンゼン	120-82-1	180, 182, 109, 145, 84	130	
1,2,4-Trichlorobenzene	1,2,4-トリクロロベンゼン	95-50-1	146, 148, 111, 75, 50	5	
1,2-Dichlorobenzene	1,2-ジクロロベンゼン	107-06-2	62, 49, 64	1	
1,2-Dichloroethane	1,2-ジクロロエタン			7000	
1,2-Dichloropropane	1,2-ジクロロプロパン			100	
1,2-Diethylbenzen	1,2-ジエチルベンゼン			1.2	
1,3,5-Trichlorobenzene	1,3,5-トリクロロベンゼン	108-70-3	180, 182, 145, 184, 74, 109	10	
1,3,5-Trimethylbenzene	1,3,5-トリメチルベンゼン	108-67-8	105, 120	3	
1,3-Dichlorobenzene	1,3-ジクロロベンゼン	541-73-1	146, 148, 111, 75	20	
1,3-Dichloropropane	1,3-ジクロロプロパン	142-28-9	76, 41, 78	1.4	
1,3-Diethylbenzen	1,3-ジエチルベンゼン	141-93-5	105, 119, 134, 91	1.2	
1,4-Dichlorobenzene	1,4-ジクロロベンゼン	106-46-7	146, 148, 111	30	
1,4-Diethylbenzen	1,4-ジエチルベンゼン			1.2	甘い臭い
1-Butanal	1-ブタナール			70	甘い不快臭
1-Butanol	1-ブタノール	71-36-3	56, 41, 43, 42	270	甘い不快臭
1-Chloro-2-methylbenzene	1-chloro-2-メチルベンゼン	95-49-8	91, 126	100	
1-Decanal	デカナール	112-31-2	43, 57, 41, 70, 55, 44, 82	0.1	オレンジ様香気
1-Ethyl-2-methylbenzene	2-メチルスチレン	611-15-4	117, 118, 115, 91	5	
1-Ethyl-3-methylbenzene	3-メチルスチレン	100-80-1		5	
1-Ethyl-4-methylbenzene	4-メチルスチレン	622-97-9		5	
1-Heptanal	1-ヘプタナール			200	フルーツ様香気
1-Hexanal	1-ヘキサナール	66-25-1	44, 41, 56, 43, 57	200	木様香気

1-Methyl-3-nitrobenzene	1-メチル-3-ニトロベンゼン				130	
1-Methyl-4-nitrobenzene	1-メチル-4-ニトロベンゼン				3	
1-Methylethylbenzene	1-メチルエチルベンゼン				5	甘い芳香臭
1-Methoxy-3-(2-methylpropyl)pyrazine	1-メチオキシ-3-(2-メチルプロピル)ピラジン				130	
1-Nonanal	1-ノナナル	124-19-6	57, 41, 43, 56, 55, 44		200	花様
1-Octanol	1-オクタノール	124-13-0	43, 41, 57		0.6	オレンジ様
1-Octene	1-オクテン				0.5	
1-Propenylbenzene	1-プロピニルベンゼン				5	
1-Propylbenzene	1-プロピルベンゼン				5	
1-Undecanal	1-ウンデカナル				0.6	バラ様香気
2,2-Dichloropropane	2,2-ジクロロプロパン	594-20-7	83, 85, 47		1.4	
2,3,6-Trichloroanisole	2,3,6-トリクロロアニソール				0.007	
2,4,6-Trichlorophenol	2,4,6-トリクロロフェノール				300	
2,4,6-Trichloroanisole	2,4,6-トリクロロアニソール				0.007	
2,4,6-Trichlorophenol	2,4,6-トリクロロフェノール				300	
2,4-Dichlorophenol	2,4-ジクロロフェノール				40	フロロフェニール
2,6-Dichlorophenol	2,6-ジクロロフェノール				8	フロロフェニール
2-Chlorophenol	2-クロロフェノール				0.2	臭
2-Ethyl-1-butanol	2-エチル-1-ブタノール				70	カビ臭, 甘い臭い
2-Ethyl-1-hexanol	2-エチル-1-ヘキサノール				75	カビ臭
2-Methoxy-3-(1-methylethyl)pyrazine	2-メトキシ-3-(1-メチルエチル)ピラジン	25773-40-4	137, 152, 124		0.002	カビ臭
2-Methoxy-3-(2-methylethyl)pyrazine	2-メトキシ-3-(2-メチルエチル)ピラジン				0.002	カビ臭
2-Methyl-1,3-dinitrobenzene	2-メチル-1,3-ジニトロベンゼン				100	
2-Methylisoborneol	2-メチルイソボルネオール				0.009	カビ臭
2-Methylnaphthalene	2-メチルナフタレン				10	ジャスミン様香気
2-Propenoic acid 2-hydroxyethyl ester	2-プロピオニック酸2-ヒドロキシエチルエステル				10	
α -Benzene hexachloride	α -ベンゼンヘキサクロライド				88	
Aldrin	アルドリン	1912-24-9	200, 215, 58, 43, 173		17	カビ臭
β -Benzene hexachloride	β -ベンゼンヘキサクロライド				0.32	
Benzene	ベンゼン	71-43-2	70, 77		72	甘い油臭
β -Hexachlorocyclohexane	β -ヘキサクロシクロヘキサン				0.3	
β -Ionone	β -イオノン				0.007	スミレ様香気
Biphenyl	ビフェニール				0.5	
Bis(2-chloroisopropyl)ether	ビス(2-クロロイソプロピル)エステル				300	

Bromoform	プロモフォルム	75-25-2	173, 171, 175, 91	300	
Campher	カンフル			100	樟脳様
Chlorobenzene	クロロベンゼン			40	甘い臭い
Chlorocyclohexane	クロロシクロヘキサン			100	
Chloroethene	クロロエタン			3400	
Chloroform	クロロホルム	67-66-3	83, 85, 47	100	
Chlorpyrifos	クロルピリフオス			1.2	
cis-Chlordane	シス-クロルデン	5103-71-9	66, 375, 373, 377	0.5	
Coumarine	クマリン			50	干草様香気
Cyclohexylamine	シクロヘキシルアミン			0.1	タマネギ臭
Dibenzofuran	ジベンソフラン			3.3	クレオソート臭
Dichlorohexane	ジクロロヘキサン			100	
Dichloromethane	ジクロロメタン			9100	
Dieldrin	デルドリン	60-57-1	79, 66, 263	41	カビ臭
Endrin	エンドリン	72-20-8	66, 67, 195, 263, 245, 147	18	カビ臭
Ethylmethylbenzene	エチルメチルベンゼン			5	
Ethyl butyrate	エチルブチレイン			2.4	刺激臭
Ethylbenzene	エチルベンゼン			2	甘い臭い
Eucalyptol	エウカリプトール			20	樟脳様香気
γ-Benzene hexachloride	γ-ベンゼンヘキサクロライド			0.13	
Geosmin	ジオスミン			0.004	
Guaiacol	グアイアコール			3	
Heptachlor	ヘプタクロール	76-44-8	66, 100, 272, 237, 65	20	カビ臭
Heptan-3-one	ヘプタ-3-オン			7.5	
Heptanal	ヘプタナール			200	フルーツ様香気
Heptanol	ヘプタノール			3	
Hexachlorobutadiene	ヘキサクロブタジエン			6	
Indole	インドール			300	ジャスミン様香気
L-(+)-Mentone	L-(+)-メントン			20	ハンカ様
Linalol	リナノール			6	花様香気
Menthol	メントール			40	ハンカ様
Menthone	メントール			10	
Mesitylene	メシチレン			10	独特な臭気
Methyl t-butyl ether	メチルtertブチルエーテル			15	
m-Xylene	m-キシレン	106-38-3	91, 106, 105	20	甘い臭い
Naphthalene	ナフタレン			5	

Nenol	ネノール				20:バラ様
Nonanal	ノナナール				1
Octanal	オクタナール				0.7
o-Dichlorobenzene	o-ジクロロベンゼン				10:
o-Xylene	o-キシレン	95-47-6	96, 106, 105		20:甘い臭い
p-Dichlorobenzene	p-ジクロロベンゼン				0.3
Pentanal	ペンタナール				12:
pp-DDT	pp-DDT	50-29-3	235, 237, 165		350:
Propionic acid vinyl ester	プロピオニック酸ビニルエステル				40:
p-Xylene	p-キシレン	106-42-3	91, 106, 105		20:甘い臭い
Salicylic acid methyl ester	サリシル酸メチルエステル				100:甘い香り
Skatole	スカトール				1,2:
Styrene	スチレン				36:刺激臭
Tetrachloroethylene	テトラクロロエチレン	127-18-4	166, 129, 131, 164, 159, 94, 133		240:塩素系溶剤臭
Tetrachloromethane	テトラクロロメタン				520:
Toluene	トルエン	108-88-3	91, 92		24:酸っぱい魚臭
trans-1,2-Dichloroethylene	トランス-1,2-ジクロロエチレン				260:
trans-2,4-Heptadienal	トランス-2,4-ヘプタジエナール	4313-03-5	81, 53, 41, 110		5:
trans-2-Nonenal	トランス-2-ノネナール	18829-56-6	41, 55, 79, 43, 89, 69, 57, 42		200:
trans-Chlordane	トランス-クロルデン	5103-74-2	375, 373, 377, 66		0.32:
Tribromomethane	トリブロモメタン				300:フェノール臭
Trichloroethylene	トリクロロエチレン	79-01-6	130, 132, 95, 97, 60		300:塩素系溶剤臭
Tridecanal	トリデカナール	10486-19-8	57, 43, 41, 55, 82, 71, 96		0.6:花様

「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」

臭気総括評価法の検討

分担研究者 越後信哉（京都大大学院地球環境学堂）

研究要旨

カルキ臭原因物質の前駆体の探索のため、遊離アミノ酸のカルキ臭生成量を測定した。カルキ臭の強さはアミノ酸の種類により大きく異なることがわかった。特にフェニルアラニンからの臭気が強いことが明らかとなった。各遊離アミノ酸の塩素消費量やトリクロラミンの生成特性と臭気強度の間には明確な相関が認められず、トリクロラミン以外の臭気原因物質が寄与していることが示唆された。また、結合アミノ酸からのカルキ臭生成量を評価するために、ジペプチドからのカルキ臭生成量を測定した結果、対応する遊離アミノ酸よりは生成量が低いことがわかった。さらに、カルキ臭制御方法の検討を行い、酸化処理とイオン交換処理の組み合わせによるカルキ臭低減の可能性を示した。

A. 研究目的

水道水の快適性を確保する上ではカルキ臭を含めた臭気の評価は必要不可欠である。水道水のカルキ臭は複数の化学物質が原因となって発生すると考えられるが、その主たるものの一つとして、トリクロラミン(NCl_3)が挙げられる。トリクロラミンはアンモニウムイオン(NH_4^+)や窒素を含有する溶存有機物が塩素処理されることにより生じるといわれている。カルキ臭の原因物質にはアンモニウムイオン由来のトリクロラミン、有機窒素化合物由来のトリクロラミン、クロロアルドイミン、有機クロラミンなどの有機物が考えられているが、その化学的描像は依然として不明である。また、アンモニウムイオンや有機態窒素の除去によるカルキ臭の制御プロセスについては十分に検討がなされているとはいいがたい状況である。そこで本研究では、アミノ酸やペプチドといったカルキ臭原因物質の前駆体と考えられる化合物の塩素処理にともなう臭気の評価することで前駆体の化学構造のスクリーニングを行なった。あわせて、酸化処理とイオン交換法の組み合わせによるカルキ臭の制御について検討を行った。

本研究での具体的な検討項目は以下の二点である。

(1) アミノ酸およびジペプチドの塩素処理にともなうカルキ臭の評価

14種類のアミノ酸の塩素処理によって生成するカルキ臭を評価することでカルキ臭の前駆体を推定する。また、遊離アミノ酸より

も存在量が圧倒的に多いとされる結合アミノ酸からのカルキ臭生成量を評価し、カルキ臭原因物質の前駆体の化学構造に関する情報を収集する。

(2) 酸化処理とイオン交換法を応用したカルキ臭制御に関する検討

溶存有機物の反応性の低減とトリクロラ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目的に、酸化処理（オゾン処理等）とイオン交換法を行い、カルキ臭低減効果を評価する。

B. 実験方法

1. アミノ酸およびジペプチドの塩素処理にともなうカルキ臭の評価

(1) 遊離アミノ酸の選定

遊離アミノ酸のうち、存在量や構造上の特徴から前駆体の候補物質の選定を行った。まず、琵琶湖・淀川水系 A 浄水場でのアミノ酸の検出状況¹⁾を表 1 に示す。

水源や季節、採水地点により水質は異なると考えられるが、この調査結果ではグリシン、アラニン、セリンの濃度が比較的高いことがわかる。これらの検出状況と、特徴的な官能基を持つ等化学的な特性を踏まえた上で、表 2 に示す 14 の遊離アミノ酸について実験を行なうこととした。

表 1: 水中のアミノ酸濃度¹⁾

	遊離アミノ酸		結合アミノ酸	
	原水	塩素混和前	原水	塩素混和前
グリシン	-	-	0.29	0.14
アラニン	0.02	0.03	0.22	0.03
グルタミン酸	-	-	-	0.16
アスパラギン酸	-	0.07	-	-
グルタミン	-	-	0.31	-
アスパラギン	-	-	0.07	-
バリン	-	-	0.17	0.11
セリン	-	-	0.14	0.07
ロイシン	-	0.04	0.14	0.03
フェニルアラニン	-	0.08	0.11	-
メチオニン	-	0.05	-	0.06
トレオニン	-	-	0.14	0.08
β -アラニン	-	-	0.03	-
プロリン	-	-	0.07	-
イソロイシン	-	-	0.09	-
合計	0.11	0.30	1.85	0.75

表 2: 選定したアミノ酸

物質名	分子量	特徴
グリシン	75.1	存在量が多い、他と異なる反応
アラニン	89.1	存在量が多い、側鎖にアルキル基
バリン	117.2	存在量が多い、側鎖にアルキル基
ロイシン	131.2	側鎖にアルキル基、文献でTONが高い
メチオニン	149.2	アミノ基より塩素と反応する硫黄原子をもつ
セリン	105.1	存在量が多い、側鎖にヒドロキシ基
グルタミン酸	147.1	酸性アミノ酸
アスパラギン酸	133.1	酸性アミノ酸
アスパラギン	132.6	2つのアミン基
グルタミン	146.2	2つのアミン基
フェニルアラニン	165.2	芳香族アミノ酸
リシン	146.2	塩基性アミノ酸
トリプトファン	204.2	トリクロロミンが少なく塩素消費量が多い芳香
β -アラニン	89.1	原水に存在、 α -アラニンとの比較

(2) ジペプチドについて

後述するように遊離アミノ酸の中で TON の高かったフェニルアラニン、ロイシン、TON の低かったアラニンの3種類の組み合わせを対象とした。具体的には H-Ala-Ala-OH, H-Leu-Leu-OH, H-Phe-Phe-OH, 3種類とした。ジペプチドの合成は和光純薬に依頼した。

(3) 実験手順

遊離アミノ酸、ジペプチドともに以下の方法によりカルキ臭の評価を行った。

- ① 対象物質 0.1 μ M の溶液を調製した。pH は 0.1 mM リン酸緩衝液により 7.0 に調整した。
- ② 1 日後の残留塩素濃度が 1 mg/L になるように①で作成した溶液に塩素を加えた。
- ③ 塩素処理をした 1 日後に三点比較法を用いて官能試験を行い、TON(臭気強度)を測定した。また DPD/FAS 滴定法により残留塩素濃度を測定した。

(3) 緩衝液について

緩衝液の調製に用いた試薬(リン酸二水素カリウム(KH_2PO_4)とリン酸水素二ナトリウム(Na_2HPO_4))にアンモニウム塩などの不純物が存在する等の理由からブランク(すなわち緩衝液と塩素を反応させたもの)でも一定のカルキ臭が感じられた。0.1 mM リン酸緩衝液(pH 7.0)に 24 時間後の残留塩素濃度が 1 mg/L になるように塩素を加え TON(臭気強度)を測定したところ TON は 23 であった。この結果から、以後 TON が 23 より十分に大きい場合に、その試料がカルキ臭原因物質の前駆体となりうると判断した。

(4) 三点比較法による官能試験

臭気強度の測定方法として、従来の上水試験法に比べてパネル間のばらつきの少ない三点比較法による官能試験を用いた。試料の希

釈倍率はそれぞれ 2-200 倍の 8 段階とした。

パネルは 6 人とし、測定データのうち、各地点において最高・最低のものを除き、それぞれ残り 4 人分のデータの幾何平均を算出し、その地点の臭気強度とした。また、パネルおよびオペレータは試験中ポリエチレン手袋を着用した。これは、手のおいしがフラスコに付着することで、触れる回数が多い無臭フラスコにパネルの手のおいしが付着するのを防止することを目的としている。

2. 酸化処理とイオン交換法を応用したカルキ臭制御に関する検討

(1) 対象水

処理対象水としては関西圏の浄水場の砂ろ過後の水を用いた。

(2) オゾン処理およびイオン交換処理

試料のオゾン処理は、半回分式で行なったオゾン注入率は 2.5-10.0 mg/L とした。イオン交換体としては陰イオン交換樹脂 M1EX(Orica), ナトリウム含有モルデナイトの 2 種類を評価対象とした。

(3) 塩素処理

24 hr 後の残留塩素が 1 mg/L になるように注入率を設定した。

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. アミノ酸およびジペプチドの塩素処理にともなうカルキ臭の評価

(1) 遊離アミノ酸について

塩素処理後の遊離アミノ酸について TON(臭気強度)を測定した結果を図 1 に示す。また、塩素消費量およびトリクロロミン濃度との比較をそれぞれ図 2, 3 に示す。

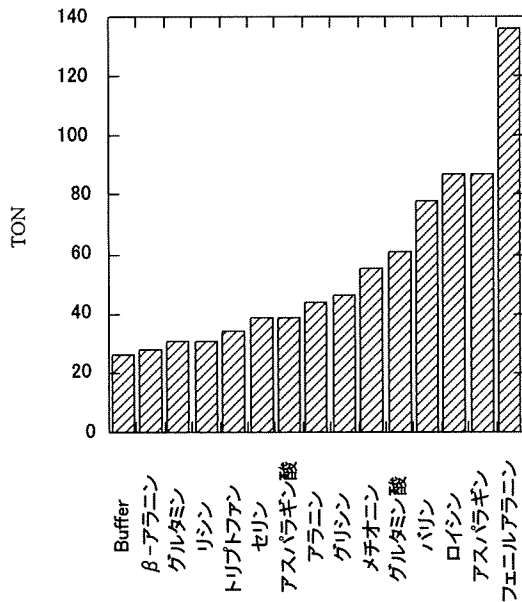


図 1 アミノ酸の塩素処理による TON

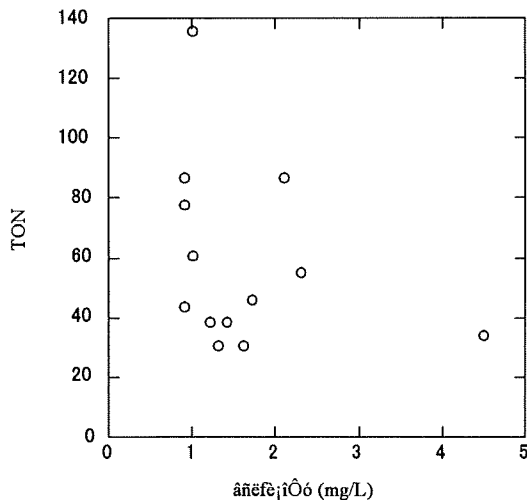


図 2 アミノ酸の塩素処理による TON と塩素消費量の比較

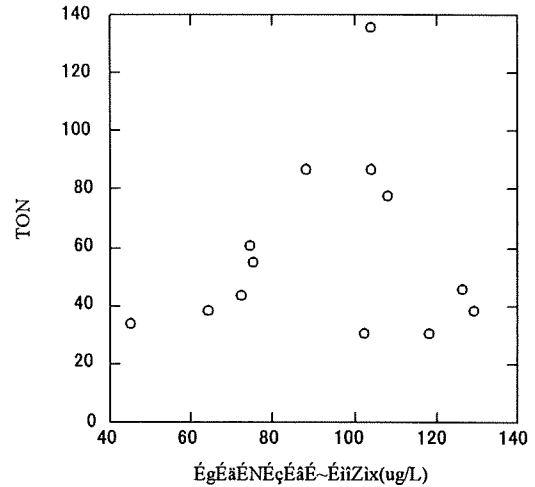


図 3 アミノ酸の塩素処理による TON とトリクロロミン濃度の比較

(注：塩素消費量とトリクロロミンについては遊離アミノ酸 5 μM, リン酸緩衝液 1 mM 溶液に残留塩素濃度 1 mg/L になるように塩素処理した結果である。データは小坂浩司先生(国立保健医療科学院)提供のもの)。

塩素消費量は芳香族アミノ酸や還元性硫黄原子をもつアミノ酸が比較的多いが、カルキ臭との強い相関関係は認められなかった。また、トリクロロミンと TON についても明確な相関関係は認められなかった。

個別の遊離アミノ酸で見るとフェニルアラニン、ロイシン、バリン、メチオニン、アスパラギン、グルタミン酸の TON が高かった。

フェニルアラニンは Cl/N が 1 より大きいとき N-クロロフェニルアセトアルドイミン、フェニルアセトニトリルを多く生成する^{3,4)}。またこのときは N-クロロフェニルアラニンやフェニルアセトアルデヒドは生成されにくいことが知られている。ニトリル基の臭気閾値は高いため N-クロロフェニルアセトアルドイミンが臭気物質の 1 つと考えられる。

バリン、ロイシンは原水に多く存在しバリン、ロイシン由来のクロロアルドイミンやアルデヒドが比較的多く存在する^{3,4)}。今後は、これらの物質の分析方法の確立、実態調査も重要な課題となるものと考えられた。

(2) ジペプチドについて

塩素処理後の TON を図 4 に示す。比較のため同条件での遊離アミノ酸の塩素処理による TON を示す。対応する遊離アミノ酸に比べて TON が低いことがわかる。塩素消費量が遊離アミノ酸より少なかったことを考えると、ペプ

チド結合が切断されずに塩素と反応している可能性がある。

これまで、ペプチドに代表される結合アミノ酸がカルキ臭原因物質の前駆体であると想定してきたが、単位濃度あたりのカルキ臭生成量は遊離アミノ酸よりも低いことが明らかとなった。今後は、存在量の比率も考慮して、結合アミノ酸の寄与についてさらに検討する予定である。

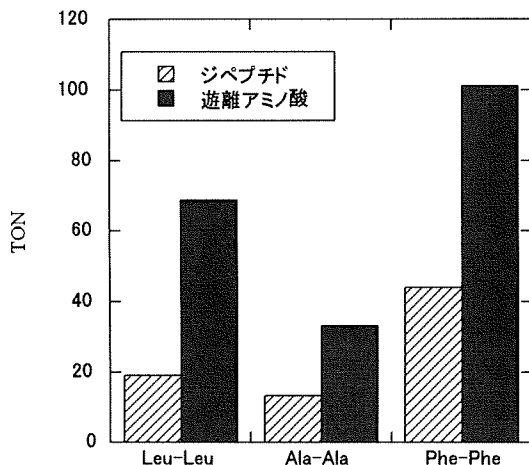


図4 ジペプチドの塩素処理による TON

2. 酸化処理とイオン交換法を応用したカルキ臭制御に関する検討

比較的高い注入率でオゾン処理を行なったが、pH、塩素注入率、DOC ではほとんど変化はみられなかった（表3）。アンモニア濃度は増加したが 5 $\mu\text{g-N/L}$ 程度と極低濃度であった。

表3 オゾン処理後の水質

	アンモニウムイオン ($\mu\text{g-N/L}$)	DOC (mg/L)	BrO_3^- ($\mu\text{g/L}$)
Control	10	1.1	—
O_3 2.5mg/L	14	1.1	3
O_3 5.0mg/L	17	1.1	7
O_3 10.0mg/L	15	1.1	20

官能試験結果を図5に示す。TON値としては O_3 注入率10 mg/Lにおいて最大の低減が見られ、幾何平均で56という結果であったが、今回の実験結果では、単独のオゾン処理のみで臭気を低減させる場合は、オゾン注入率を高

めても効果は高くないと判断できる。

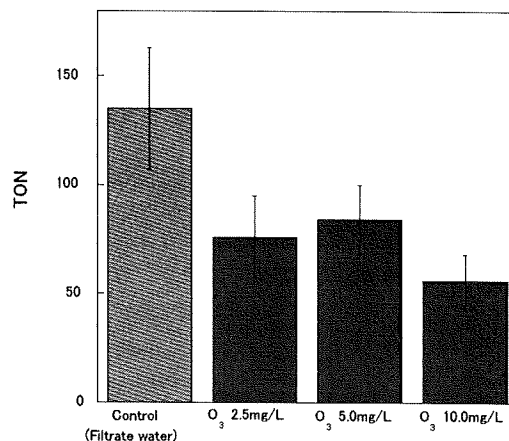


図5 オゾン処理の効果 (TON)

次に、 O_3 注入率5 mg/Lでの酸化処理を行い、それにイオン交換処理を組み合わせる臭気低減が見られるか検討を行った。イオン交換体の添加量は粒状モルデナイト10 g/L、MIEX 3 g/Lとした。表4に塩素注入率、pH、アンモニア濃度、DOC測定結果を示す。想定していた粒状モルデナイトでのアンモニアの除去、MIEXでのDOC除去が確認された。両イオン交換体を添加した処理水に関しては、アンモニアの除去率、DOCの除去率共に単独のイオン交換体と比較して少し下がるものの、アンモニア、DOC共に約50%の除去が確認された。それに伴い、塩素注入率の減少も確認された。

表4 連続処理後の水質

	アンモニウムイオン ($\mu\text{g-N/L}$)	DOC (mg/L)
Control (O_3 5.0mg/L)	9	1.2
O_3 5.0mg/L + Mordenite	4	1.1
O_3 5.0mg/L + MIEX	8	0.5
O_3 5.0mg/L + Mordenite + MIEX	5	0.6

官能試験の結果を図6に示す。Controlのオゾン処理水がTON=120と比較的高い値を示したが、イオン交換による臭気強度の除去が確認できた。ただし、粒状モルデナイトを用いた処理水に関しては、残留遊離塩素濃度が0.72 mg/Lと1.0 mg/Lよりも低くなってしまったので、実際はもう少し高い臭気強度となる可能性はあるものの、TON=39と30%以下に臭気を低減できた。アンモニアを約4 µg-N/Lまで除去できたことによりトリクロロアミンの生成量が大きく下がったことの効果である可能性もある。また、MIEXではTON=60、両イオン交換の組み合わせではTON=54までの臭気強度低減ができたが、必ずしも相加的、相乗的效果があるとは結論できない結果となった。

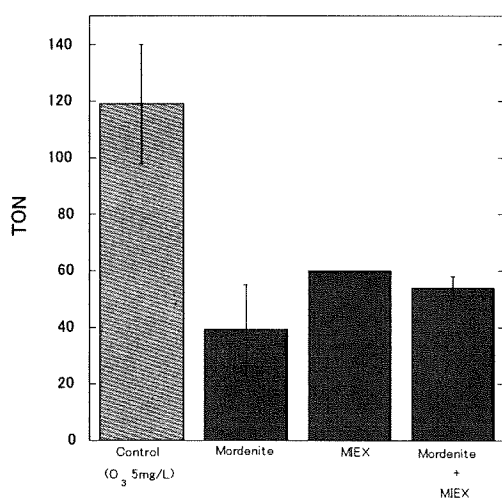


図6 イオン交換処理の効果 (TON)

D. 結論

本研究により得られた知見を以下に示す。

- ・遊離アミノ酸のカルキ臭生成量を測定した。カルキ臭の強さはアミノ酸の種類により大きく異なることがわかった。
- ・結合アミノ酸からのカルキ臭生成量を評価するために、ジペプチドからのカルキ臭生成量を測定した結果、対応する遊離アミノ酸よりは生成量が低いことがわかった。
- ・酸化処理とイオン交換処理の組み合わせによるカルキ臭低減の可能性を示した。

E. 参考文献

- 1) 石川卓：浄水中の同化可能有機炭素を基質とする微生物再増殖に対して残留塩素濃度低減が与える影響，京都大学工学研究科，

修士論文，2009。

- 2) Kajino, M., Morizane, K., Umetani, T., and Terashima, K.: Odors Arising from Ammonia and Amino Acids with Chlorine During Water Treatment, *Water Sci. Technol.*, 40(6): 107-114, 1999.
- 3) Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza D., and Cavard, J.: Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Res.*, 39(12): 2636-2642, 2005.
- 4) Freuze, I., Brosillon, S., Herman, D., Laplanche, A., Démocrate, C., and Cavard, J.: Odorous products of the chlorination of phenylalanine in water: formation, evolution, and quantification, *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4134-4139, 2004.

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

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

研究分担者 北海道大学大学院 松下 拓

研究協力者 北海道大学大学院 大野 浩一

北海道大学大学院 松井 佳彦

研究要旨

塩素の添加量が窒素との反応当量を超えていれば、活性炭添加前に塩素－アンモニア反応はほぼ完了し、かつ反応前後での残留遊離塩素は少なく抑えられることが示唆された。水温が低い条件下全般では反応時間 20 分の時点でもジクロラミンが卓越して残留しており、これが活性炭添加によって分解されてアンモニア性窒素除去が達成されることが示された。また、微粉炭によるジクロラミン分解速度は通常炭より優位であり、トリクロラミンが微量生成した場合でも微粉炭添加でより短時間で分解されることが明らかとなった。ただしこの条件では、残留遊離塩素濃度が過剰になることが懸念される。この理由の一つには、ジクロラミンの分解で一部が遊離塩素に戻った可能性が考えられた。また、ジクロラミンの酸化により活性炭の酸化が進み、遊離塩素に対する分解能が残されていない可能性もある。アンモニア濃度の増減幅が大きい原水の処理には、活性炭添加量を増やす必要があるだろう。

ジクロロ濃度は活性炭添加後も減少せず、トリクロロ酢酸濃度は添加前と同様に増加を続ける傾向がみられた。また、塩素添加量の増加に伴い濃度も増加した。クロロホルムは、活性炭添加後で濃度が減少したが、一部分が吸着によるもので、多くは揮発の影響と推測される。また塩素添加量とクロロホルム生成量の関係もまちまちであり、さらなる検討が必要とされる。いずれの物質に関しても、微粉炭と通常炭とをそれぞれ添加した系での間の生成量の差異はみられず、本実験での反応時間のような短い時間軸においては、生成量の違いは発現しないことが分かった。

以上の点から、ジクロラミン、トリクロラミンを還元分解することから、塩素酸化によるアンモニア態窒素除去を補完する処理として粉末活性炭処理が効果的であり、処理性が向上することが示唆された。一方で、トリハロメタン・ハロ酢酸に対しては吸着除去することが難しいため、処理時間を短縮することや塩素添加量を抑えることで、これら消毒副生成物の生成量を抑える必要があると考えられる。よって、アンモニア性窒素の除去に際しては、塩素添加量は窒素との反応当量分以上を保った上で、できるだけ少なく抑える必要があると考えられた。

アンモニアを含む原水に対し、塩素を添加して、ジクロラミン・トリクロラミンが卓越して残留する状態にし、活性炭により分解除去することにより、微生物分解が期待できない低水温期においても効率的な窒素除去が可能であること示された。

A. 研究目的

昨年度までの研究で、アンモニア態窒素を加えた Milli-Q 水を塩素処理することにより生成させたクロラミン類に対し、粉末活性炭を用いた還元処理を行い、(1) モノクロラミンは分解されないが、ジクロラミンとトリクロラミンは分解される。(2) 分解処理後の試料水にはアンモニア性窒素が存在しない（すなわち、窒素ガスへと分解された）ことが示された。また、活性炭を超微粉化することにより、上記反応が促進されることが分かった。すなわち、水道原水中のアンモニアの除去法として、塩素と超微粉化活性炭添加による物理化学的処理法の有効性が示された。

しかしながら、上記処理中にて生成が懸念される塩素処理副生成物（トリハロメタン類、ハロ酢酸類）の活性炭への吸着性を、市販の標準物質を用いて Milli-Q 水中にて実験し評価したところ、超微粉化活性炭を使った場合でも十分な吸着を得ることができないことが分かった。一方、環境水を活性炭により吸着処理したところ、塩素処理副生成物の前駆物質である有機物（E₂₆₀での評価）がいくぶん減少することが分かり、その減少度合いは超微粉化活性炭を用いた場合に大きくなった。また、吸着処理後の環境水に塩素を添加したところ、活性炭未処理試料と比較して、トリハロメタン類、ハロ酢酸類共に生成量が減少した。すなわち、処理中に生成されるであろう塩素処理副生成物を生成してから除去することは難しいため、生成量自体を抑制する方向で考えるべきであることが分かった。

以上より、塩素と超微粉化活性炭添加によるアンモニアの物理化学的処理法の有効性が「Milli-Q 水系」にて示されたが、その際に、塩素処理副生成物の生成を抑制する必要があることが示された。そこで本年は、「環境水」にアンモニアを添加した原水

を用い、塩素／窒素比と水温（常温と低温）を変化させつつ、塩素と活性炭添加によるアンモニアの処理を行い、その処理効率と生成される塩素処理副生成物の間の関係を調べ、副生成物の生成を低く抑えつつアンモニアを効率よく除去できる処理法の確立を目指すことを目的とした。

B. 研究方法

1. 試料水

試料水には、北海道苫小牧市白鳥湖水を使用した。白鳥湖水は、不溶解性成分の影響を排除するため予め孔径 0.45 μm の Mixed Cellulose メンブレンフィルタ (Advantec) によってろ過したものをを用いた。なお、以降特記しないかぎり、Milli-Q 水を純水、フィルタろ過後の白鳥湖水を単に白鳥湖水と記述するものとする。

2. 活性炭

活性炭は、購入した状態の日本エンバイロケミカルズ社-白鷺 C (以下、通常炭とする) と、ビーズミルによりそれを粉砕した微粉化活性炭を用いた (以下、微粉炭とする)。それぞれ粒度分布測定器 (SK-レーザーサイクロンマイザー LMS-350, セイシン企業) により粒度分布の測定を行い、50% 粒子径 (D₅₀) で通常炭 15.4 μm から微粉炭 0.77 μm まで微粉化されたことが明らかとなった。通常炭はデシケーター内、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 °C) に保管した。使用に際しての手順は以下のように行った。(1) オープン (Muffle Furnace FO-310, ヤマト科学) で 105 °C, 20 分の加熱を行い乾燥させた。(2) 電子天秤で使用量を定量し、少量の純水とともに濃縮管に入れた。(3) シェーカーで攪拌を行い、活性炭粒子を分散させた。(4) アスピレータ (WP-15, ヤマト科学) により真空吸引し、活性炭細孔内の気泡を抜い

た。なお、微粉炭についてはスラリー状で保管しているため、スラリーの活性炭含有率を予め調べておき、オープンでの乾燥は行わずにスラリーのまま定量した。

3. 定量法

3. 1 遊離塩素とクロラミン類の定量

遊離塩素及びモノクロラミン、ジクロラミン、トリクロラミンの分別定量は、DPD比色法(DPD Colorimetric Method)により行った。

試薬の混合のため、20 mL 三角フラスコ(Iwaki)を5つ用意した。以下に示す手順A, B, N, Cに従いDPD試薬によって発色させた試料を1 cm 石英セルに移し、分光光度計(UV-1700, 島津製作所)にて波長 510 nmでの吸光度を測定した。試料水は残留塩素濃度が全塩素にして2.0 mg-Cl₂/L以下(DPD比色法の定量限界は0.05~4.0 mg-Cl₂/Lである)とし、それを超える濃度のものは純水で希釈してから測定を行った。(手順A) 20 mL 三角フラスコにリン酸緩衝液 0.5 mL (リン酸水素二ナトリウム 24 g, リン酸二水素カリウム 46 g を純水に溶解させ、これを予め 800 mg の EDTA を純水に溶解させた溶液と併せたのち純水で希釈して全量を 1 L としたもの), DPD 指示薬 0.5 mL (DPD 硫酸塩 1.1 g, 64%硫酸 4 mL, EDTA 200 mg をそれぞれ純水に溶解させ、希釈して全量を 1 L としたもの) を入れ、そこに試料水 9 mL を加えて混和した。これを 1 cm セルに移し、吸光度を測定した。(手順B) 20 mL 三角フラスコにリン酸緩衝液 0.5 mL, DPD 指示薬 0.5 mL を入れ、そこに試料水 9 mL と 2 g/L のヨウ化カリウム溶液 50 μL を加えて混和した。これを 1 cm セルに移し吸光度を測定した。(手順N) 20 mL 三角フラスコ(1)にリン酸緩衝液 0.5 mL, DPD 指示薬 0.5 mL を入れた。また、別の 20 mL フラスコ(2)に試料水 9 mL と 2 g/L のヨウ化カリウム溶液 50 μL を加えて混和した。その後、(1)に(2)を加

えて混和し、1 cm セルに溶液を移して吸光度を測定した。(手順C) 20 mL 三角フラスコにリン酸緩衝液 0.5 mL, DPD 指示薬 0.5 mL を入れ、試料水 9 mL を加えて混和した。さらに KI 結晶約 0.1 g を加えて混和し、2 分間静置後に 1 cm セルに移し、吸光度を測定した。

次亜塩素酸ナトリウムの原液を純水で希釈し、その濃度を吸光度法(DR/4000, Hach)により測定、これを標準液とした。この標準液を用いて検量線用の試料を作成し、上記手順 A により、遊離塩素濃度(mg-Cl₂/L)と吸光度(cm⁻¹)を散布図グラフにプロットした。プロットを2次式により近似し検量線を作成した。これより手順 A, B, N, C で求めた吸光度から、遊離塩素及びクロラミン濃度(単位 mg-Cl₂/L)を以下の通り算出した。(トリクロラミン共存下) 遊離塩素=A, モノクロラミン=B-A, ジクロラミン=C-B。(トリクロラミン非共存下) 遊離塩素=A, モノクロラミン=B-A, ジクロラミン=C-N, トリクロラミン=2(N-B)。

3. 2 アンモニア態窒素濃度の定量

アンモニア態窒素濃度の測定は、サリチル酸法により行った。まず、試料水を必要に応じて純水で希釈し全量を 25 mL としてから、アンモニア性サリチル酸パウダーピロー(Hach)を添加しガラスびんに移して密栓し、よく混和して3分静置した。その後アンモニア性シアヌール酸パウダーピロー(Hach)を添加して再度よく混和し、15分静置した。静置後、25 mL ガラスセルに試料水を入れ、DR/4000 (Hach)により波長 655 nm の吸光度を測定、アンモニア性窒素濃度を算出した。本法では、アンモニア性窒素をモノクロラミンへと酸化し、そのモノクロラミンを試薬で緑色に発色させることにより定量を行う。そのため、モノクロラミンの存在下では適切な定量を行うことはできない。なお、本法における定量限界は

0.07~0.80 mg-N/Lである。

3. 3 トリハロメタン濃度定量

本研究では、試料の抽出法として SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction)法を採用した。SBSE 法は、液-液分配の理論を応用した抽出法であり、吸着剤としてポリジメチルシロキサン(PDMS)でコーティングした攪拌子(Twister)を試料水中で攪拌することにより、PDMS 相に目的成分を分配し、抽出を行うものである。目的成分を吸着した Twister を加熱脱着装置に挿入し、GC への目的成分の導入がなされる。操作が容易で、かつ高感度、広範囲の化合物が分析可能な手法である。なお、Twister は長さ 20 mm、PDMS 層厚さ 0.5 mm のものを用いた。トリハロメタンの測定に当たっては、試料水 100 mL を容量 100 mL の規格ビンに移してヘッドスペースを残さないように密栓し、試料水中で Twister を攪拌した(2 時間、1000 rpm)。試料抽出後は Twister を取り出し、純水で軽くすすいで無塵紙で水分を拭き取ったのち、ガラスチューブに Twister を挿入した。

定量には Agilent 社製の GC/MS システム (HP6890GC, HP5973MSD) に前処理装置として Gerstel 社製の加熱脱着装置 (TDSA) を組み合わせ、スプリットレス・モードで導入した。検出は、定量分析では SIM モードにて、定性分析ではスキャンモードにておこなった。

3. 4 ハロ酢酸濃度定量

ハロ酢酸類は、LC-MS/MS (Agilent 1100, API-3000) により定量した。

4. 分解実験

4. 1 アンモニア性窒素除去を目的とした塩素酸化-活性炭処理実験

ジクロロアミンの生成割合を増やすため、実験 pH は 6.7 とした。アンモニア態窒素濃度を 1 mg-N/L に対し、塩素添加量を 6, 7, 8, 9, 10 mg-Cl₂/L に設定した。さらに、

実験は常温(16~18 °C)と低水温(4~5 °C)で行い、低水温の実験前には予め白鳥湖水を冷暗所にて約 24 時間静置して冷却し、保冷剤を入れて冷却した水道水中に試料水のビーカーを浸して水温を維持した。

塩素とアンモニアの反応は、常温では経験的に 20 分ほどで完了するため、遊離塩素を添加したのち 20 分で活性炭を添加することとした。前述の実験と同様に、微粉炭と通常炭添加の系それぞれの挙動を検討することを目的として、クロラミン・遊離塩素濃度とトリハロメタン、ハロ酢酸濃度の経時変化を測定した。なお、トリハロメタン、ハロ酢酸の測定に当たっては、試料水に残留塩素がある場合は当量のアスコルビン酸でこれを脱塩した。

C. 研究結果

塩素とアンモニアの反応は、常温では経験的に 20 分ほどで完了する。吸着速度実験の結果から、活性炭によるトリハロメタン・ハロ酢酸の吸着除去は期待できないことが示唆されたので、これらの前駆体と活性炭との接触時間をできるだけ短くするため、塩素とアンモニアの反応開始から 20 分で活性炭を添加することとした。まず、クロラミン・遊離塩素濃度の経時変化とアンモニア窒素濃度の測定結果について図 1~7 に示した。各結果には実験時の水温も併せて表記している。

水温 18 °C, Cl/N=8 のときのように、塩素の添加量が窒素との反応当量を超えていれば、活性炭添加前に塩素-アンモニア反応はほぼ完了し、かつ反応前後での残留遊離塩素は少なく抑えられることが示唆された。水温 4 °C, Cl/N=8 のときなど、水温が低い条件下全般では反応時間 20 分の時点でもジクロロアミンが卓越して残留しており、これが活性炭添加によって分解されてアンモニア性窒素除去が達成されることが

示された。また、微粉炭によるジクロロアミン分解速度が通常炭より優位であり、トリクロロアミンが微量生成した場合でも微粉炭添加でより短時間で分解されることが明らかとなった。

上記の結果と、C1/N=6 および 7 の条件ではいずれもモノクロアミンが残留していることから、窒素との反応当量(C1/N=7.6)以上の塩素を添加し、かつ微粉炭添加を合わせることでアンモニア性窒素除去が安定して行えることが示唆された。

ただ、このような条件では、時に残留遊離塩素濃度が過剰になることが懸念される。特に、図 3 に顕著であるが、活性炭添加によりジクロロアミン濃度が減少する一方で、遊離塩素はほとんど減少していない、という現象がみられた。この理由の一つには、既往の報告にもあるように、ジクロロアミンの分解で一部が遊離塩素に戻った可能性が考えられた。また、ジクロロアミンの酸化により活性炭の酸化が進み、遊離塩素に対する分解能が残されていないという可能性もある。実務上、アンモニア濃度は本研究の条件よりも低濃度であり、したがって予期しない遊離塩素の残留があったとしても 5 mg/L 程度の微粉炭で対応が可能と考えられるが、アンモニア濃度の増減幅が大きい原水を処理するにあたっては、活性炭添加量を増やす必要があるだろう。

なお、各条件下で生成した消毒副生成物については図 8~13 に示した。吸着速度実験結果より推測される通り、ジクロロ濃度は活性炭添加後も減少せず、トリクロロ酢酸濃度は添加前と同様に増加を続ける傾向がみられた。また、塩素添加量の増加に伴い、生成するこれらの濃度も増加した。C1/N=6 と C1/N=7 で生成量に違いが見られないのは、アンモニアが塩素との反応速度が大きく、これらの前駆物質との反応前に塩素の大部分が消費されたためと考えられ

る。クロロホルムに関しては、活性炭添加後で濃度が減少したが、これは一部分が吸着によるもので、多くは揮発の影響と推測される。また塩素添加量とクロロホルム生成量の関係もまちまちであり、水温や攪拌条件の差による揮発の影響がこの状況を生み出したと考えられ、さらなる検討が必要とされる。いずれの物質に関しても、微粉炭と通常炭とをそれぞれ添加した系での間の生成量の差異はみられず、本実験での反応時間のような短い時間軸においては、前述のような生成量の違いは発現しないことが分かった。

D. 考察

以上の点を踏まえ、ジクロロアミン、トリクロロアミンを還元分解することから、塩素酸化によるアンモニア性窒素除去を補完する処理として粉末活性炭処理が効果的であることが示唆された。また、微粉炭を用いることにより処理性が向上することが示された。一方で、トリハロメタン・ハロ酢酸に対しては吸着除去することが難しいため、処理時間を短縮することや塩素添加量を抑えることで、これら消毒副生成物の生成量を抑える必要があると考えられる。よって、アンモニア性窒素の除去に際しては、塩素添加量は窒素との反応当量分以上を保った上で、できるだけ少なく抑える必要があると考えられた。

E. 結論

アンモニアを含む原水に対し、塩素を添加して、ジクロロアミン・トリクロロアミンが卓越して残留している状態にした後に、活性炭により分解除去することにより、微生物分解が期待できない低水温期においても効率的な窒素除去が可能であることが示された。

F. 健康危険情報

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, *J. Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 57(8), 577-583, 2008.

2. 学会発表

1. Murai, K., Shiratori, Y., Ando, N., Matsui, Y., Ohno, K. and Matsushita, T.,

Removal of chlorinous odor compounds by submicron-sized powdered activated carbon, Proceedings of the 8th IWA Conference on Off-Flavours, Deajeon, Korea, 5-9 October 2008.

2. 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, Proceedings of IWA International Conference on Particle Separation (PS2007), Toulouse, France, 9-12 July 2007.

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

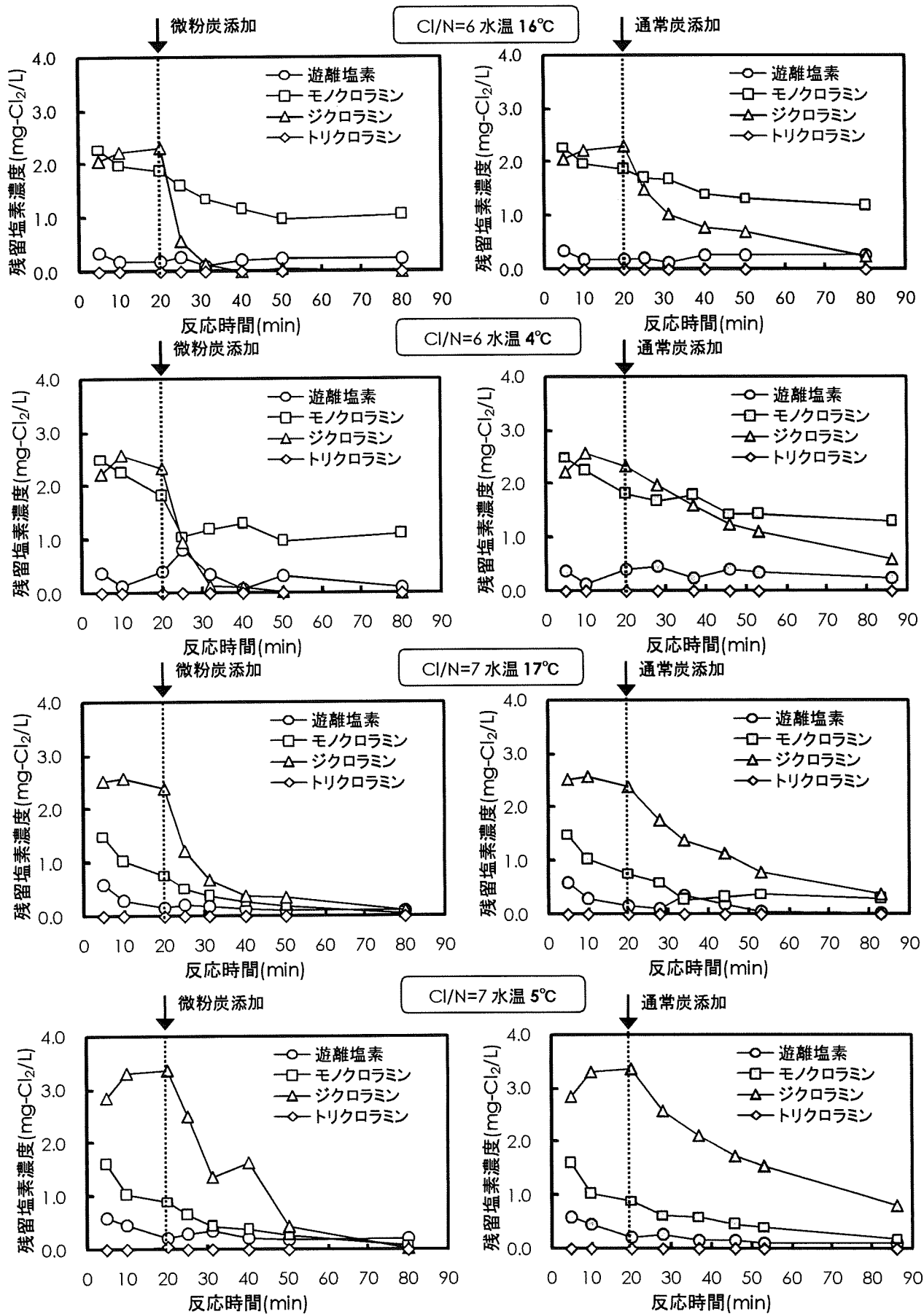


図1 塩素酸化-活性炭処理におけるクロラミン・遊離塩素濃度経時間変化,
 Cl/N=6(水温 16°C&4°C), Cl/N=7(水温 17°C&5°C)

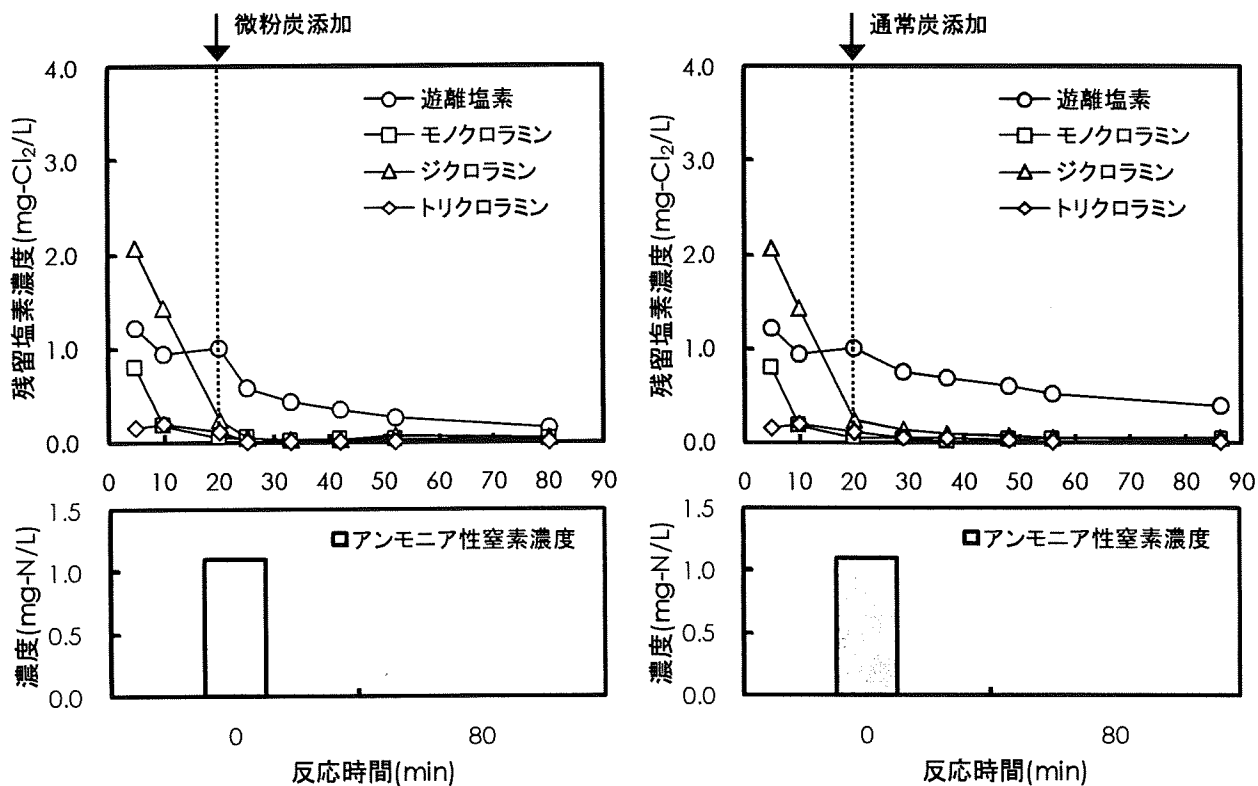


図2 塩素酸化-活性炭処理におけるクロラミン・遊離塩素濃度経時間変化と反応前後のアンモニア態窒素濃度：Cl/N=8(水温 18°C)

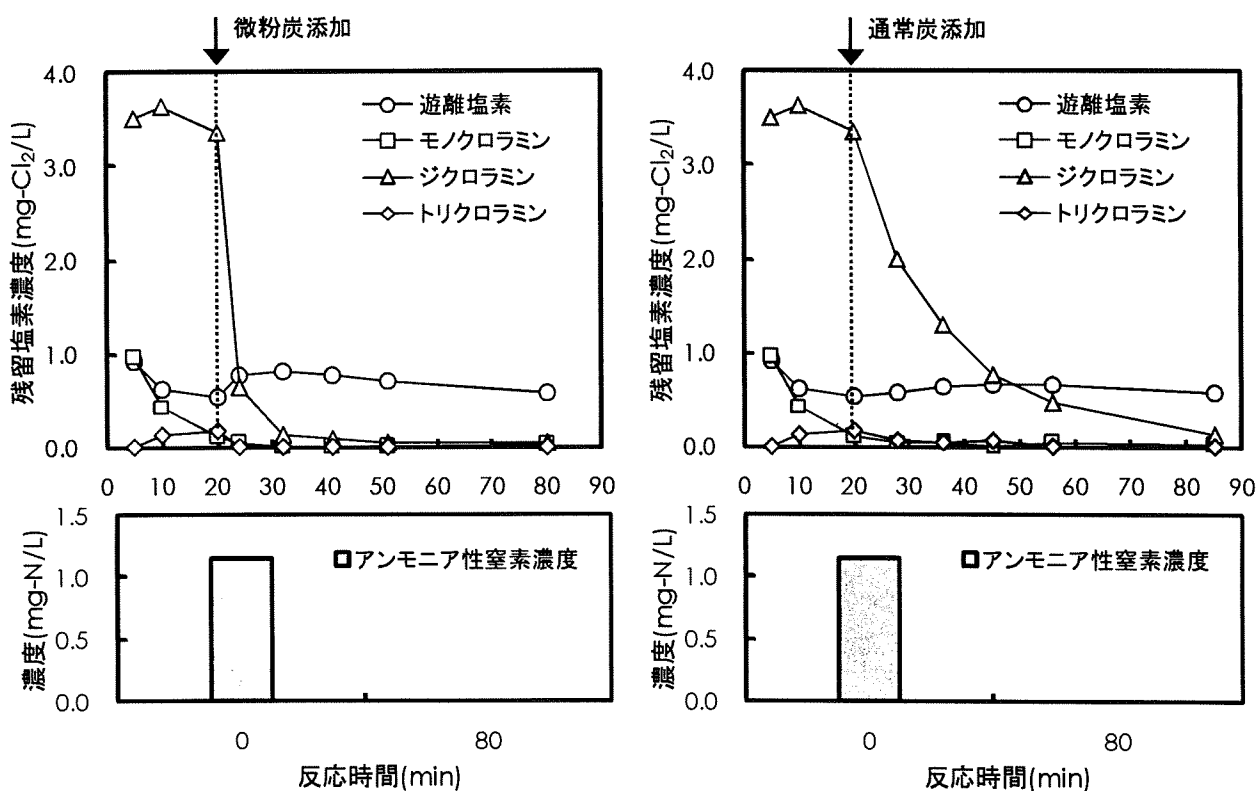


図3 塩素酸化-活性炭処理におけるクロラミン・遊離塩素濃度経時間変化と反応前後のアンモニア態窒素濃度：Cl/N=8(水温 4°C)

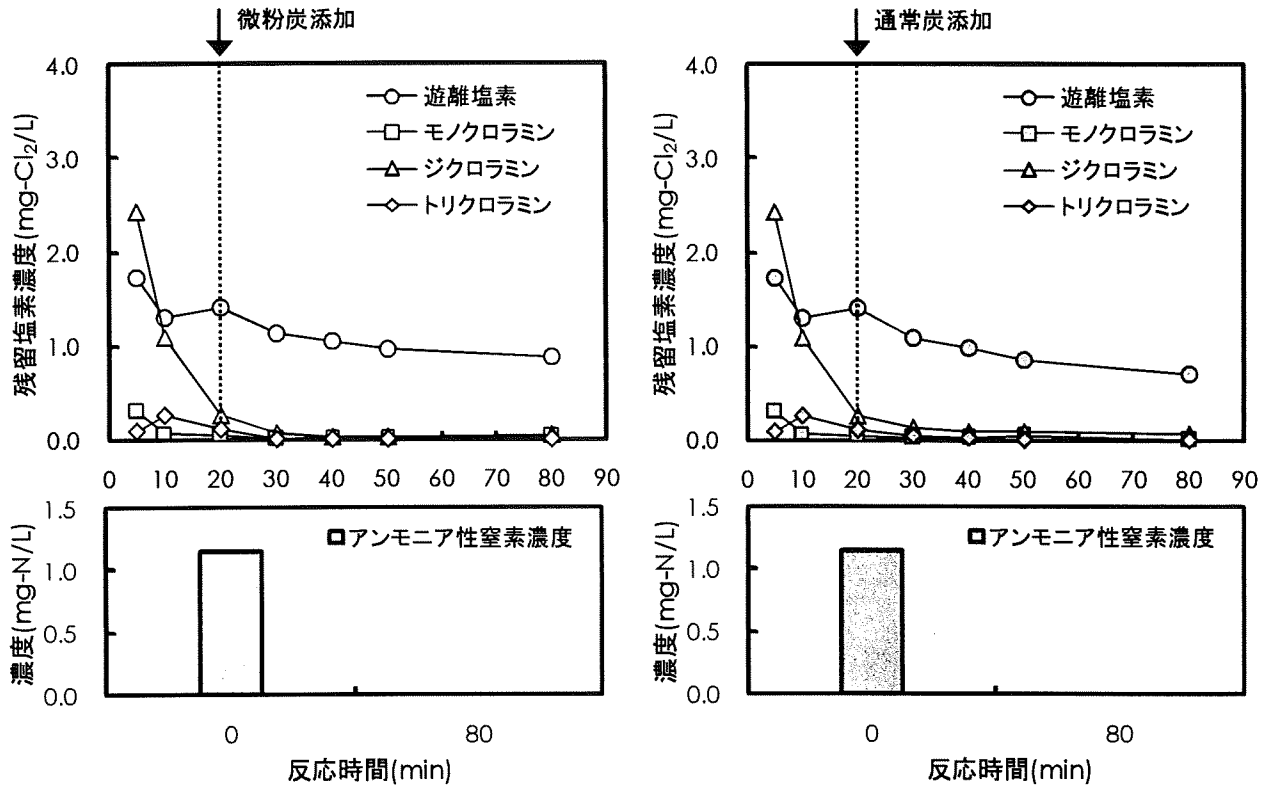


図4 塩素酸化-活性炭処理におけるクロラミン・遊離塩素濃度経時間変化と反応前後のアンモニア態窒素濃度 : Cl/N=9(水温 18°C)

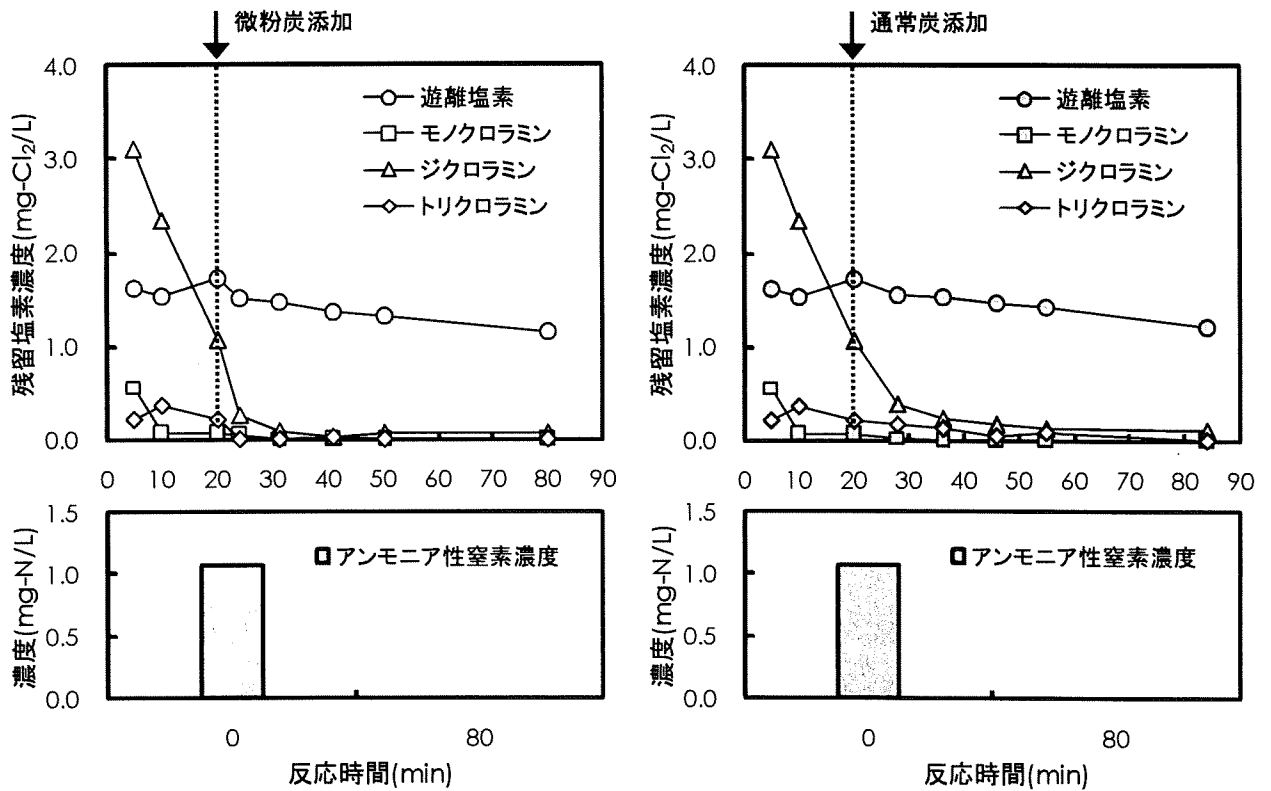


図5 塩素酸化-活性炭処理におけるクロラミン・遊離塩素濃度経時間変化と反応前後のアンモニア態窒素濃度 : Cl/N=9(水温 5°C)