

図6 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=10(水温 18°C)

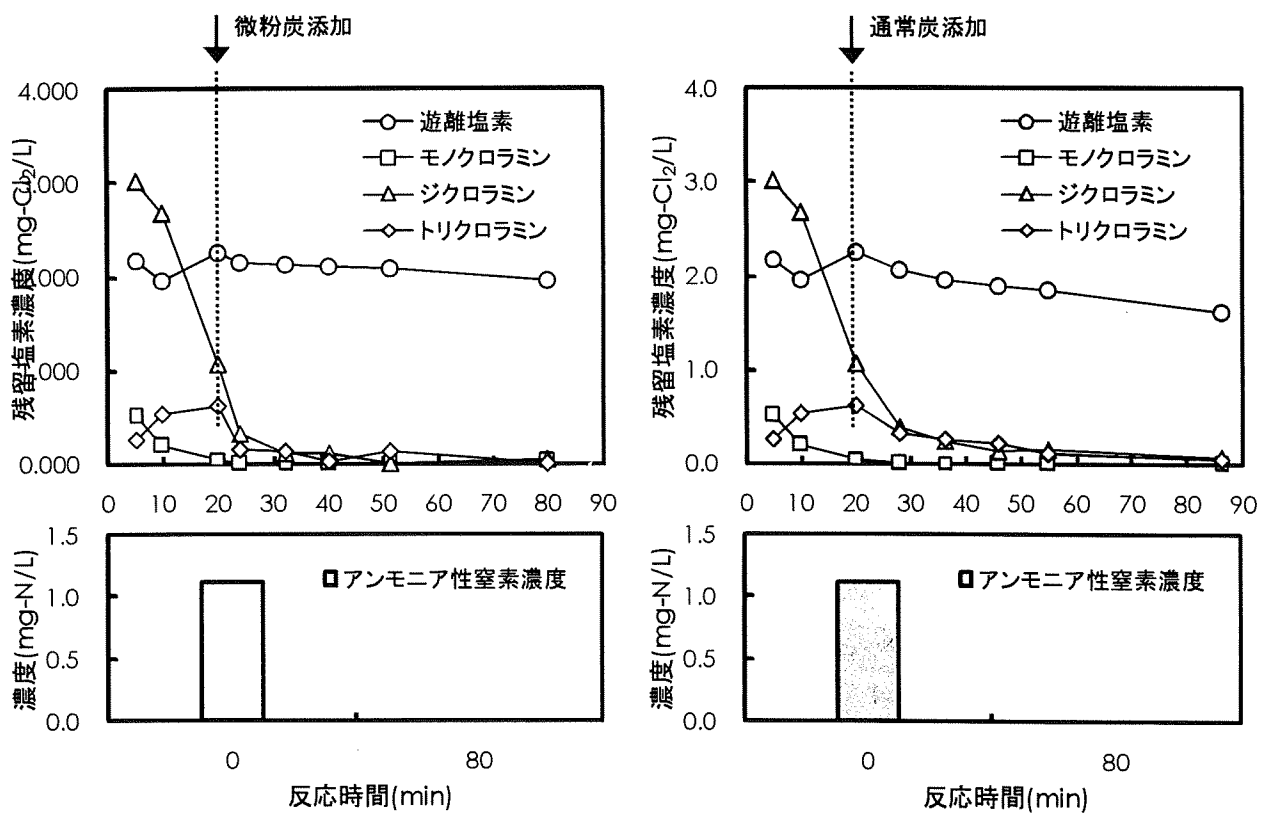


図7 塩素酸化-活性炭処理におけるクロラミン・遊離塩素濃度経時間変化と反応前後のアンモニア性窒素濃度：Cl/N=10(水温 5°C)

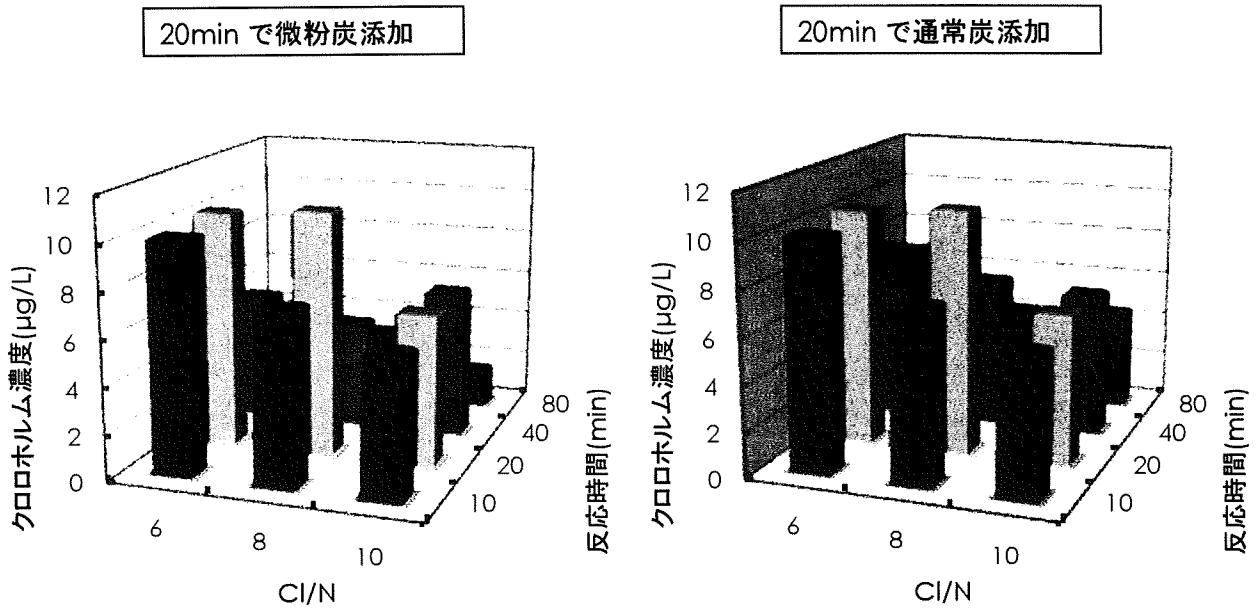


図8 塩素酸化-活性炭処理における、Cl/N比及び塩素-アンモニアの反応時間とクロロホルム濃度の関係：水温16~18°C

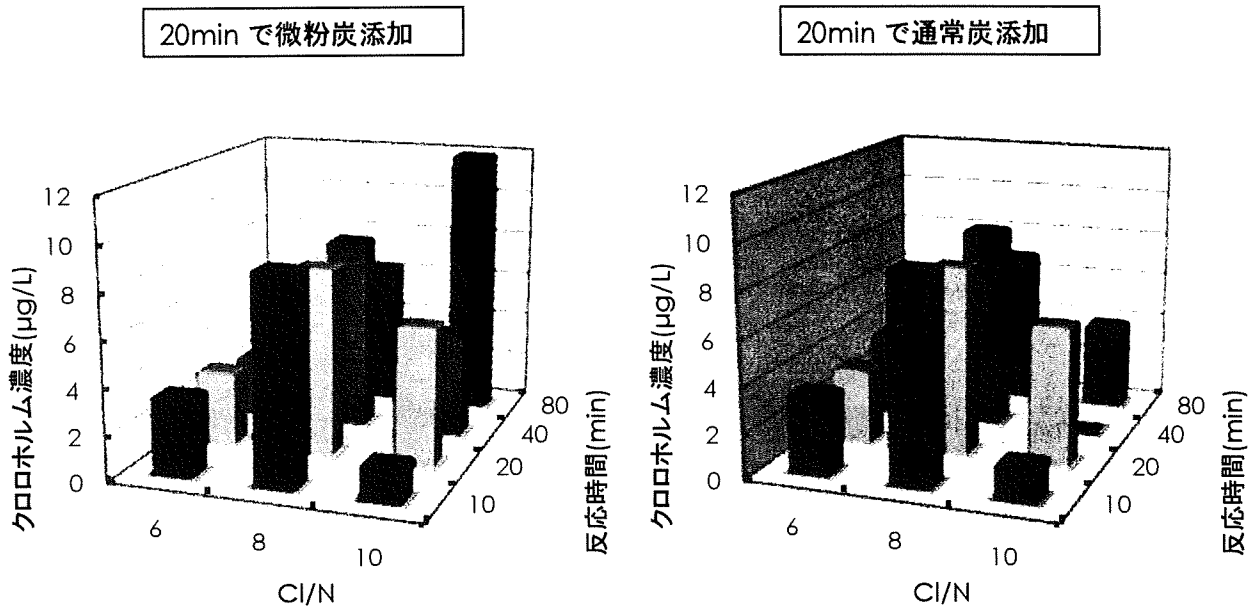


図9 塩素酸化-活性炭処理における、Cl/N比及び塩素-アンモニアの反応時間とクロロホルム濃度の関係：水温4~5°C

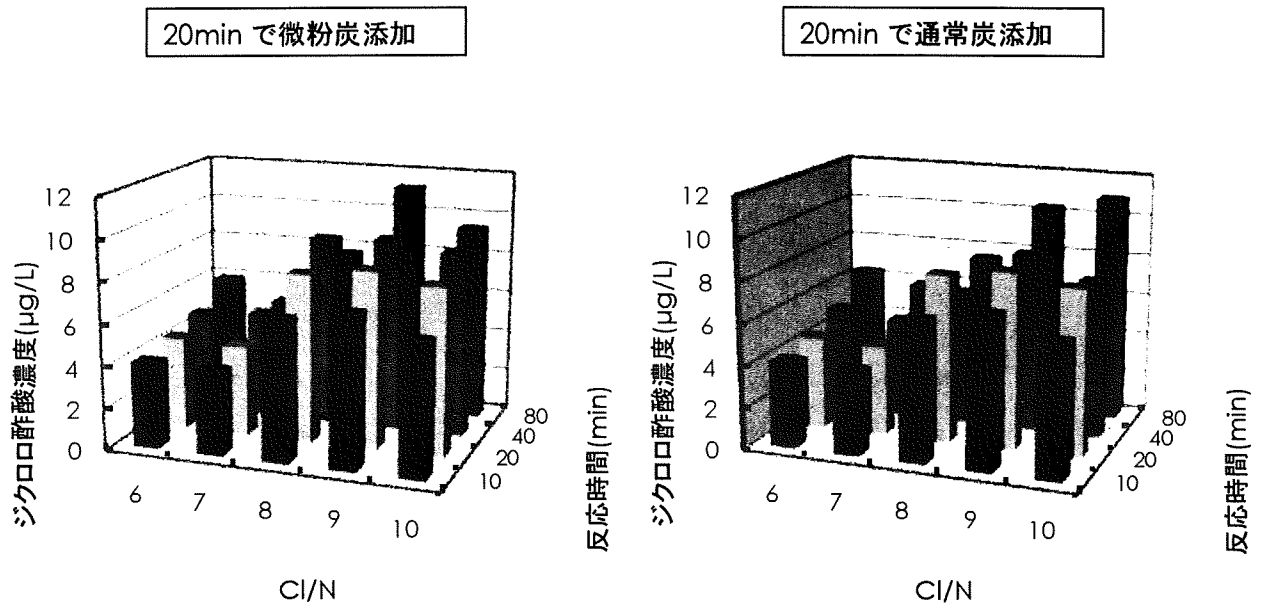


図 10 塩素酸化-活性炭処理における、Cl/N 比及び塩素-アンモニアの反応時間とジクロロ酢酸濃度の関係：水温 16～18℃

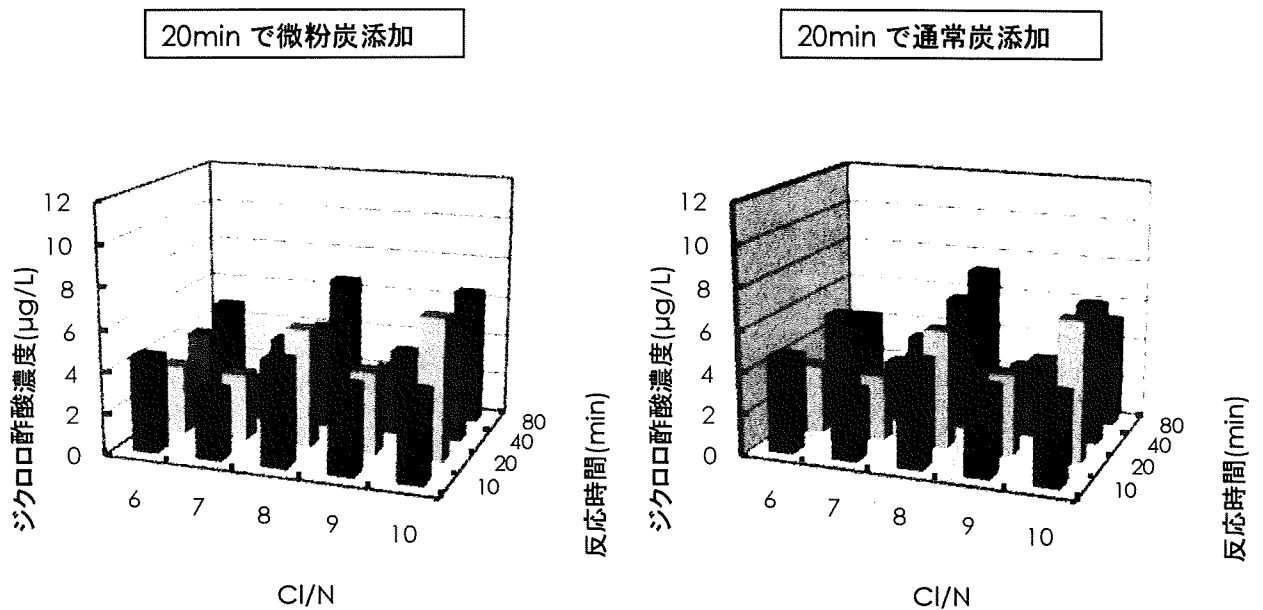


図 11 塩素酸化-活性炭処理における、Cl/N 比及び塩素-アンモニアの反応時間とジクロロ酢酸濃度の関係：水温 4～5℃

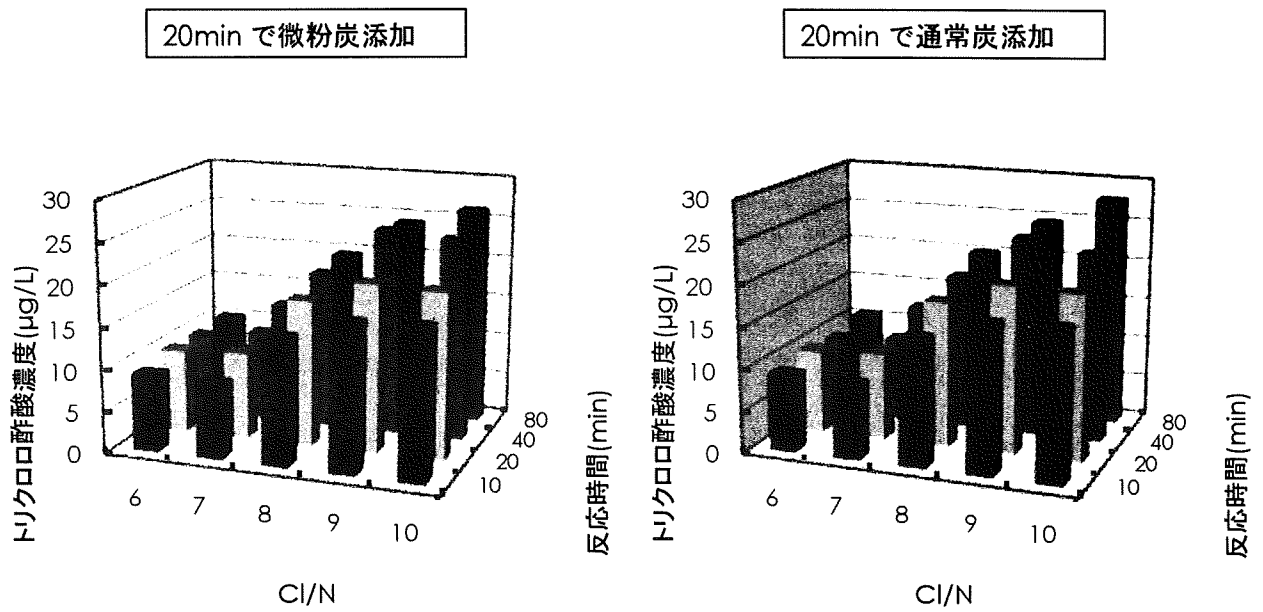


図 12 塩素酸化-活性炭処理における、Cl/N 比及び塩素-アンモニアの反応時間とトリクロロ酢酸濃度の関係：水温 16~18°C

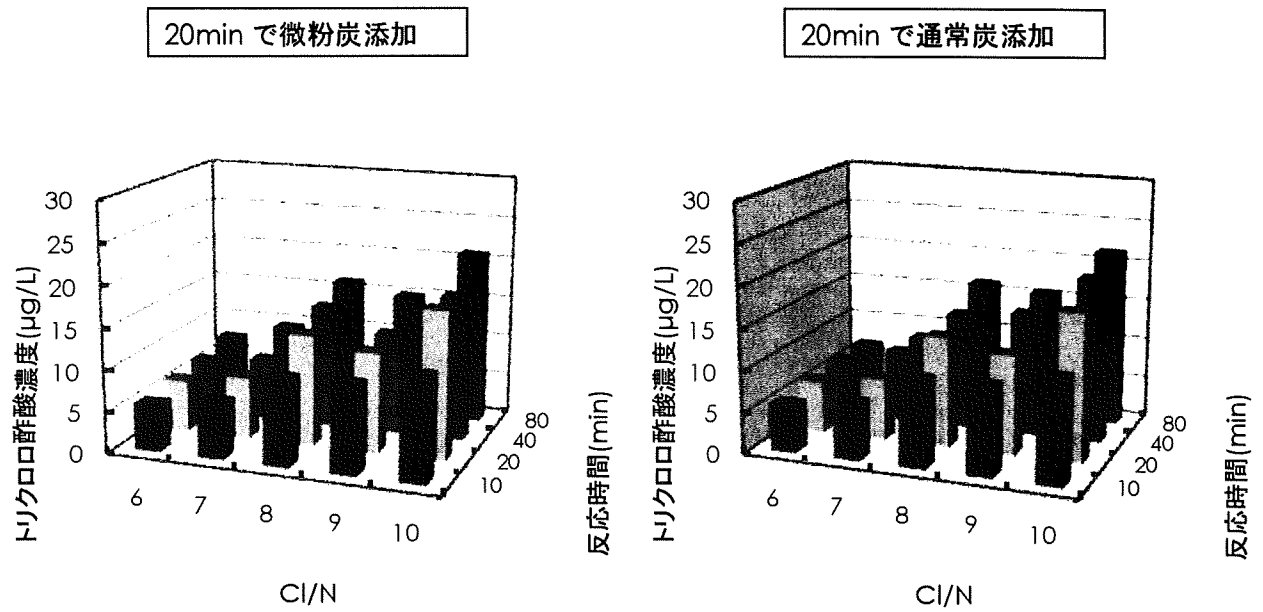


図 13 塩素酸化-活性炭処理における、Cl/N 比及び塩素-アンモニアの反応時間とトリクロロ酢酸濃度の関係：水温 4~5°C

「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
研究協力者 浅見 真理 国立保健医療科学院水道工学部 室長

研究要旨

トリクロラミンは、カルキ臭の主要な原因物質の一つであり、アンモニアの塩素処理によって生成する。一方、トリクロラミンは、一部の含窒素有機化合物の塩素処理によっても生成することが知られている。アンモニアおよび20種のアミノ酸について、塩素処理によるトリクロラミン生成能について評価した。全てのアミノ酸からトリクロラミンが検出され、アミノ酸はトリクロラミン前駆物質となることが確認されたが、生成能はアミノ酸によって大きく異なることが示された。モルあたりのアンモニアのトリクロラミン生成能は最も大きかったが、アミノ酸の種類によっては、アンモニアと同程度の生成能を有することがわかった。アルコール性水酸基を有するアミノ酸はトリクロラミン生成能が高く、また、概して1級アミノ基の数はトリクロラミン生成能と関連があるが、必ずしもそれだけでは説明できない場合もあると考えられた。塩素消費量とトリクロラミン生成能は相関が無いことが示された。また、塩素消費量が大きいアミノ酸の構造的特徴としては、電子供与基を有する芳香族アミノ酸、含硫アミノ酸が挙げられた。既存の原水中のペプチド等の結合アミノ酸を含む全アミノ酸およびアンモニア濃度、本研究で得られたアミノ酸およびアンモニアのトリクロラミン生成能から、アミノ酸の前駆物質としての寄与について概算したところ、トリクロラミン前駆物質としてのアミノ酸の寄与は、概してアンモニアに比較して小さいけれど、数分の一程度はあると推測された。

A. 研究目的

日本では、給水栓水中の遊離塩素濃度として0.1 mg-Cl₂/L以上（結合塩素濃度として0.4 mg-Cl₂/L以上）が義務付けられているが、一方で、トリハロメタン等の消毒副生成物の制御は一つの課題となっている。さらに、近年は、おいしい水づくりへの取り組みから、異臭味についての関心が高まっている。異臭味原因物質は様々であるが、水道利用者が特に不満を感じる臭気として、かび臭と塩素処理によるカルキ臭が挙げられる。前者については、ジェオスミンおよび2-メチルイソボルネオールが基準項目に指定されているが、後者については、規制対象とはなっていない。しかし、水道事業者によっては、おいしい水の観点から、独自に水道水質の目標項目を設定してお

り、項目の中には、カルキ臭が含まれている場合がある。

トリクロラミンは、カルキ臭の主要な原因物質の一つであり、その前駆物質としてはアンモニアが知られている。しかし、他の含窒素化合物も前駆物質であることが報告されており、例えば、含窒素化合物であるアミノ酸を塩素処理した結果、トリクロラミンが生成したとの報告がある²⁾。したがって、水道水中のトリクロラミンの由来やその制御を考える上で、トリクロラミンの前駆物質として、含窒素化合物の評価も重要であると考えられるが、これまで、そのような研究は非常に限定的である。

本研究では、代表的な含窒素化合物としてアミノ酸20種を取り上げ、塩素処理によりトリクロラミンの生成能について検討を

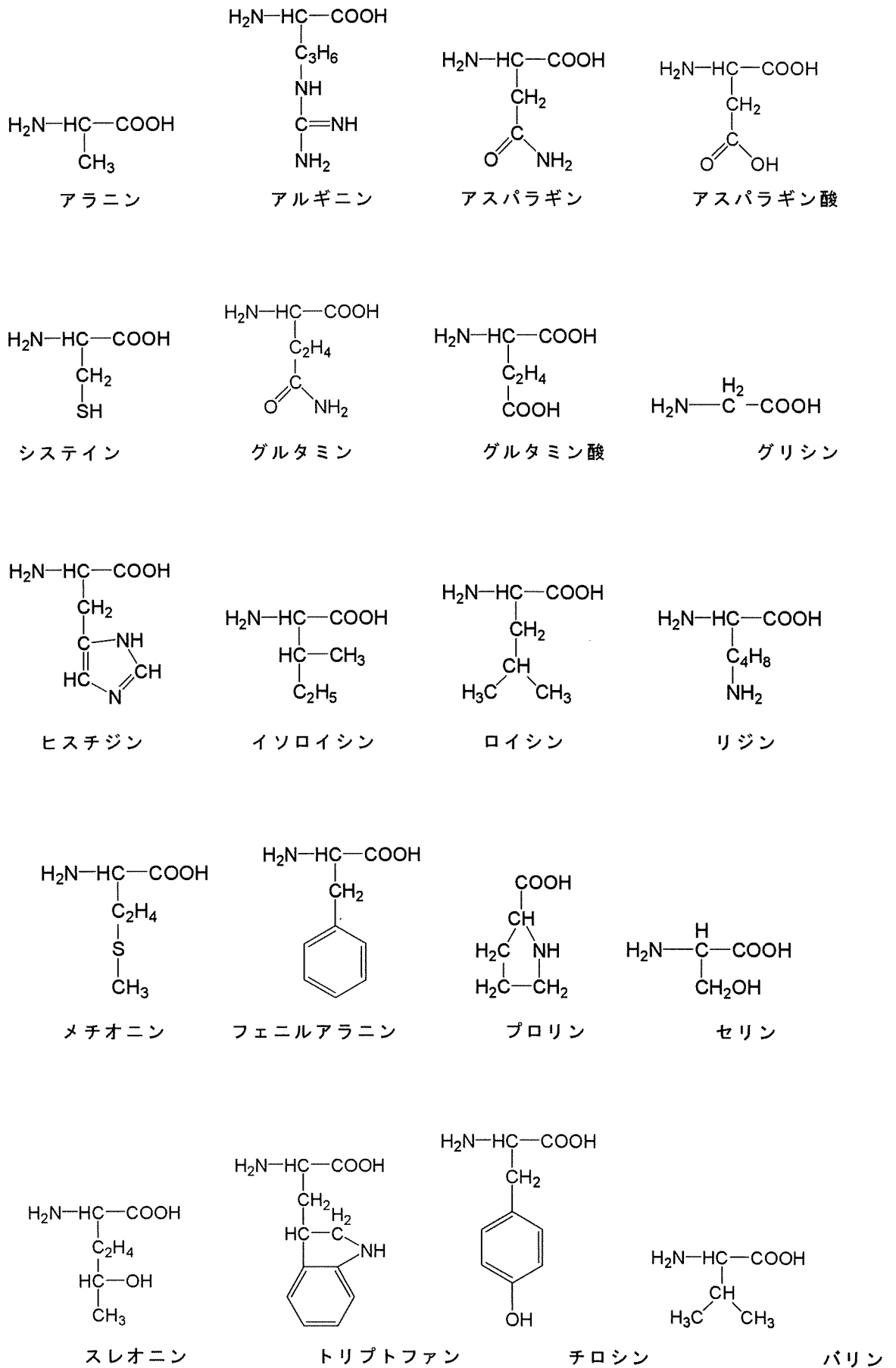


図 1 対象とした 20 種類のアミノ酸の構造式

行った。このとき、トリクロラミンの生成特性について、アミノ酸の構造の観点から評価するとともに、アンモニアによる生成能との比較も行った。

B. 研究方法

本実験では、各種溶液の作製や希釈において、水道水を Gradiant A10 (Millipore) で精製した超純水を使用した。各種アミノ酸は和光純薬から購入した。対象としたアミノ酸の構造式を図 1 に示す。塩化アンモニウムは Sigma-Aldrich から購入した。次亜塩素酸ナトリウム溶液(次亜)は、市販の溶液(Sigma-Aldrich)を精製水に希釈して使用した。

アミノ酸およびアンモニウム水溶液は、対象物質濃度が 5 μM 、pH が 7(1 mM りん酸緩衝液)、水温が 20°C の条件で作製し、その後、次亜を加えることで反応を開始させた。反応時間は 24 時間とし、反応終了後の遊離塩素濃度が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ となるように設定した。また、pH7 のりん酸緩衝液に次亜を添加し、同様に 24 時間後の遊離塩素濃度が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ となるよう作製した溶液をブランクとした。このとき、塩素の注入率は、1.1~5.3 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ の範囲であった。

試料水中の遊離塩素濃度は、DPD/FAS 滴定法で測定した。また、トリクロラミン濃度は、ヘッドスペース(HS)-GC/MS 法で測定した³⁾。このとき、GC/MS は 6890N/5975C (Agilent Technologies) を、カラムは HP-1MS (15 m \times 0.25 mm、0.25 μm 、Agilent Technologies) を使用した。本法の定量下限値は 15 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。

C. 研究結果および考察

図 2 に、アミノ酸およびアンモニウム水溶液の塩素処理後のトリクロラミン濃度を示す。トリクロラミン濃度は、アミノ酸お

よびアンモニウム水溶液について、それぞれ 41~130 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の範囲および 160 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。全てのアミノ酸からトリクロラミンが検出されたことから、アミノ酸はトリクロラミン前駆物質となることが確認されたが、生成能はアミノ酸によって大きく異なることが示された。生成経路については不明であるが、推測される経路として、1 級アミノ基が塩素化し、その後、脱離する反応が考えられた。ただし、唯一 1 級アミノ基を有しないプロリンにおいても、最も生成能は低かったが、塩素処理後にトリクロラミンは検出された。また、アミノ酸とアンモニアと比較した場合、モルあたりのアンモニアのトリクロラミン生成能は最も大きかったが、アミノ酸の種類によっては、アンモニアと同程度の生成能を有することがわかった。なお、トリクロラミンは、ブランクからも検出され、その濃度は約 20 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。この原因については、例えば大気からの汚染や試薬中の不純物が推測されたが、明らかにすることはできなかった。

トリクロラミンの生成能の大小について、アミノ酸の構造から考察した。20 種のアミノ酸のうち、スレオニン、セリン、グリシン、グルタミン、バリン、アスパラギン、フェニルアラニン、リジンの 8 種は、塩素処理後のトリクロラミン濃度が 100 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ を超えており、生成能が高いアミノ酸であった。このうち、生成能がいずれも 130 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であったスレオニン、セリンは、いずれの物質も側鎖にアルコール性水酸基を有していた(図 3)。すなわち、アルコール性水酸基が塩素化したアミノ基の脱離に有利である可能性が考えられた。

また、リジン、アスパラギン、グルタミンは、いずれも 1 級アミノ基を 2 つ有するアミノ酸である。したがって、上述したように、トリクロラミンの生成には、1 級ア

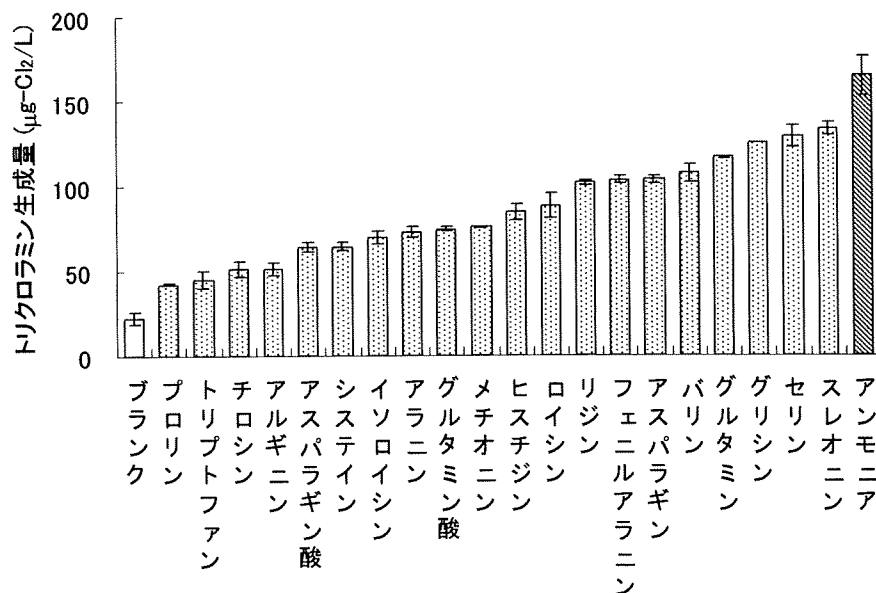


図2 アミノ酸およびアンモニウム水溶液の塩素処理後のトリクロラミン濃度

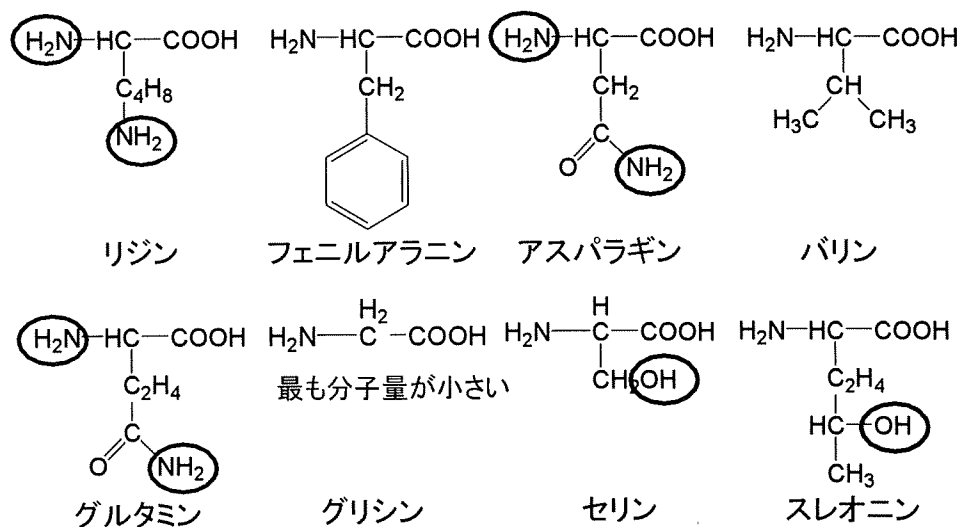


図3 トリクロラミンの生成能が高いアミノ酸

ミノ基が塩素化後、脱離する反応が関与していると考えられた。しかし、同様に1級アミノ基を2つ有するアルギニンの場合、トリクロラミン生成能は約 50 μg-Cl₂/L と低い値であった。このことから、概して1級アミノ基の数が多い方がトリクロラミン

は生成するが、必ずしもそれだけでは説明できない場合もあると考えられた。図3において、それ以外の物質については構造的な特徴は明確にはされなかったが、最も簡単なアミノ酸であるグリシンも生成能の高い物質であった。

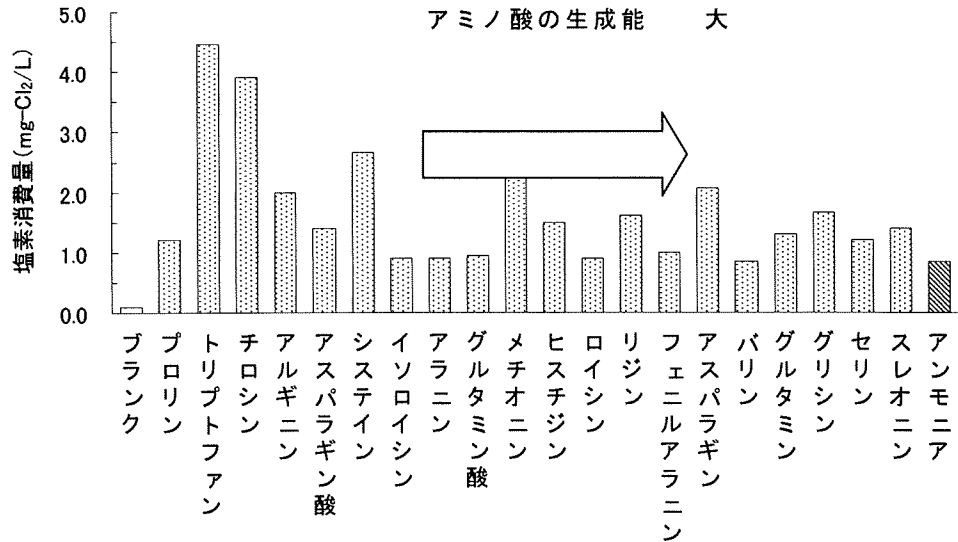


図 4 24 時間後のアミノ酸の塩素消費量

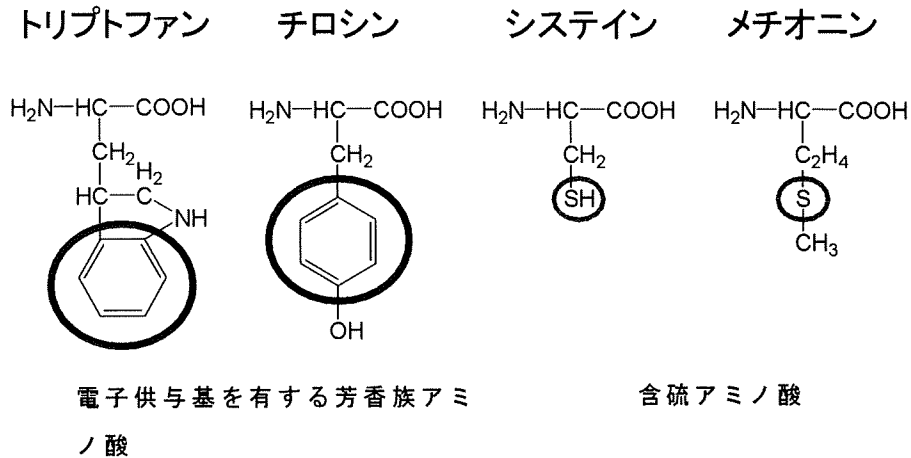


図 5 塩素消費量が高いアミノ酸

図 4 に、24 時間後のアミノ酸の塩素消費量を示す。図中、右の物質ほどトリクロラミンの生成能が高い順番となっている。トリクロラミンの生成能が低いトリプトファンやチロシンの塩素消費量が多いこと、トリクロラミン生成能が高いアンモニアやスレオニンの塩素消費量が低いことから、塩素消費量とトリクロラミン生成能は相関

が無いことが示された。また、塩素消費量が高いアミノ酸の構造的特徴としては、トリプトファン、チロシンといった電子供与基を有する芳香族アミノ酸、また、システイン、メチオニンといった含硫アミノ酸が挙げられた(図 5)。

トリクロラミン生成への寄与について、アミノ酸とアンモニアで比較した。Dotson

および Westerhoff⁴⁾は、原水中の、ペプチド等の結合アミノ酸を含む全アミノ酸濃度は、平均は 40 $\mu\text{g-N/L}$ 、範囲は 0.80~171 $\mu\text{g-N/L}$ であったと報告している。各アミノ酸の塩素処理後のトリクロラミン濃度とブランクのそれとの差から、窒素あたりのアミノ酸のトリクロラミンへの変換率を求めると、平均は 15%、範囲は 2.0~30%となった。アミノ酸によってトリクロラミン生成能は異なり、結合アミノ酸の生成能の情報はないが、トリクロラミン変換率としてこの平均値を採用し、原水中のアミノ酸濃度の報告値を乗じると、トリクロラミンの生成量として 30 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ (0.61~130 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$) が求められた。一方、アンモニアについては、国内水道の原水中の平均濃度の 80%が 50 $\mu\text{g-N/L}$ 以下に分布していたことから⁵⁾、アンモニア濃度を 50 $\mu\text{g-N/L}$ とし、アンモニアのトリクロラミン変換率を乗じると、トリクロラミンの生成量として 100 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ が算出された。したがって、アミノ酸とアンモニアのトリクロラミン生成量の平均値の比較から、アミノ酸の前駆物質としての寄与は、アンモニアの 30%と算出された。この計算から、トリクロラミン前駆物質としてのアミノ酸の寄与は、概してアンモニアに比較して小さいけれど、数分の一程度はあると推測された。

D. 結論

トリクロラミンは、カルキ臭の主要な原因物質の一つであり、アンモニアの塩素処理によって生成する。一方、トリクロラミンは、一部の含窒素有機化合物の塩素処理によっても生成することが知られている。アンモニアおよび 20 種のアミノ酸について、塩素処理によるトリクロラミン生成能について評価した。全てのアミノ酸からトリクロラミンが検出され、アミノ酸はトリクロラミン前駆物質となることが確認され

たが、生成能はアミノ酸によって大きく異なることが示された。モルあたりのアンモニアのトリクロラミン生成能は最も大きかったが、アミノ酸の種類によっては、アンモニアと同程度の生成能を有することがわかった。塩素消費量とトリクロラミン生成能は相関が無いことが示された。既存の原水中のペプチド等の結合アミノ酸を含む全アミノ酸およびアンモニア濃度、本研究で得られたアミノ酸およびアンモニアのトリクロラミン生成能から、アミノ酸の前駆物質としての寄与について概算したところ、トリクロラミン前駆物質としてのアミノ酸の寄与は、概してアンモニアに比較して小さいけれど、数分の一程度はあると推測された。

E. 健康危険情報

該当なし。

F. 研究発表

1. 論文発表

1) Kosaka K., Seki K., Kimura N. Kobayashi Y. and Asami M.: Determination of trichloramine in drinking water using head space gas chromatography/mass spectrometry, *Water Sci. Technol.: Water Supply* (in press).

2) 佐藤尚行, 越後信哉, 伊藤禎彦, 権大維, Songkeart Phattarapattamawong, 村田道拓, 小坂浩司: 極低濃度域カルキ臭原因物質のイオン交換法による制御, *環境工学研究論文集*, 2009, 46, 225-232.

2. 学会発表

1) 伊藤貴史, 鈴木恭子, 小坂浩司, 浅見真理: アミノ酸の塩素処理によるトリクロラミンの生成能評価, 第 61 回全国水道研究発表会 (発表予定).

G. 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。

H. 参考文献

- 1) <http://www.waterworks.metro.tokyo.jp/tokyo-sui/pro/pro1.html>.
- 2) 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.
- 3) Kosaka K., Seki K., Kimura N. Kobayashi Y. and Asami M.: Determination of trichloramine in drinking water using head space gas chromatography/mass spectrometry, *Water Sci. Technol.: Water Supply* (in press).
- 4) Dotson A. and Westerhoff P.: Occurrence and removal of amino acid during drinking water treatment, *J. AWWA*, 101 (9), 101–115.
- 5) <http://www.jwwa.or.jp/mizu/pdf/2007-b-01gen-02avg.pdf>.

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

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
佐藤尚行, 越後信哉, 伊藤禎彦, 権大維, Songkeart Phattarapattamawong 村田道拓, 小坂浩司	極低濃度域カルキ臭原因物質のイ オン交換法による制御	環境工学研究論文集	46	225-232	2009
Kosaka, K. , Seki, K. , Kimura, N. , Kobayashi, Y. and Asami, M.	Determination of trichloramine in drinking water using head- space gas chromatography/mass spectrometry	Water Science & Technology: Water Supply-WSTWS	10.1	23-29	2010

IV. 研究成果の刊行物・別刷

(27) 極低濃度域カルキ臭原因物質の イオン交換法による制御

佐藤 尚行^{1*}・越後 信哉²・伊藤 禎彦²・権 大維¹・
Songkeart Phattarapattamawong¹・村田 道拓³・小坂 浩司⁴

¹京都大学大学院 工学研究科 都市社会工学専攻 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C1)

²京都大学大学院 地球環境学堂 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C1)

³京都大学大学院 地球環境学舎 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

⁴国立保健医療科学院水道工学部 (〒351-0197 埼玉県和光市南2丁目3-6)

* E-mail: satoh@urban.env.kyoto-u.ac.jp

高度浄水処理プロセスをもってしてもカルキ臭に対する不満を持つ需要者が多い。消毒に用いる塩素がアンモニウムイオン等と反応することで生成するトリクロロミンがカルキ臭の主な原因物質の一つであると考えられており、イオン交換法は前駆体であるアンモニウムイオン除去に有効であると期待される。本研究では、アンモニウムイオンとトリクロロミンの分析にそれぞれポストカラム-イオンクロマトグラフ(IC)誘導体化法とヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GC/MS法)を適用し、イオン交換によるトリクロロミンの制御可能性の評価を行った。その結果、イオン交換法は、アンモニウムイオン濃度が100 µg-N/L付近ではトリクロロミン制御に有効であるが、極低濃度域ではアンモニウムイオン以外のトリクロロミン前駆体の存在が無視できないことを明らかにした。

Key Words : ammonium ion, ion exchange, chlorinous odor, zeolite, trichloramine

1. はじめに

我が国では、浄水処理において塩素消毒を行い、水中の微生物を不活化して感染症等のリスクを低減し我々の健康を守ってきた。しかし、最近では水道水への不満から水道水離れが進んでいる¹⁾。不満の原因の一つが塩素消毒によって発生する塩素の様な臭い、つまりカルキ臭である。

カルキ臭はアンモニウムイオンと、消毒に使われる塩素が反応して生じるトリクロロミンが主な原因物質の一つといわれている²⁾。カルキ臭のトリクロロミンによる閾値は非常に低い³⁾ため、トリクロロミンの制御は非常に難しい。また、トリクロロミンだけでなく有機クロロミンもカルキ臭の原因物質であることがわかってきた⁴⁾。しかし、それでもトリクロロミンがカルキ臭の主な原因物質の1つである可能性は否定できない。

トリクロロミンの制御には様々な方法があり、生物活性炭による処理⁵⁾や二段階不連続点塩素処理⁶⁾などが提案されているが、近年になってトリクロロミンの制御を行う新たな方策として、その前駆物質であるアンモニウムイオン(pHが7のとき、アンモニアの99%以上が電離するため、ここではアンモニアを含めてアンモニウムイオン

と表記する)の濃度を、特定のイオンに対して選択性を持つゼオライトによるイオン交換法を用いて制御することで、トリクロロミンの発生を抑えようとする試みがなされ、臭気の低減が認められた⁷⁾。ゼオライトを用いたイオン交換によるアンモニウムイオンの除去に関しては、Belcr and CinarやWangらによる報告^{8,9)}があり、比較的低濃度(10 mg-N/L程度)においては高いアンモニウムイオン除去率が示されている。しかしカルキ臭の閾値を考えると、さらに低い濃度域(数百 µg-N/L以下)におけるトリクロロミンやアンモニウムイオンの制御が必要となるが、このような濃度域における検討例はほとんどない。

本研究では、主にゼオライトを用いたイオン交換処理によりアンモニウムイオンを除去し、塩素処理により生成されるトリクロロミンを抑制して、カルキ臭の低減を図ることを目的に実験的検討を行った。具体的にはヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GC/MS法)によるトリクロロミン分析¹⁰⁾により、実際の水道水における臭気強度と水中のトリクロロミン濃度との関係性を調査した。また、イオン交換によるアンモニウムイオンの交換性能を見るために、超純水にアンモニウム塩のみを加えた系においてイオン交換を行い、アンモニウムイオンの分析を行った。アンモニウムイオンの分析は、

ポストカラム-イオンクロマトグラフ(IC誘導体化法¹⁾)を用いて行った。加えて、水道原水中に一般的に存在する無機イオン共存下でイオン交換実験を行い、有機物の影響が無視できると考えられる低濃度域でのアンモニウムイオンの除去特性について議論し、数値計算によるシミュレーション²⁾を行うことで、塩素処理によってアンモニウムイオンから生成するトリクロロアミン量を予測した。さらに、溶存有機物が共存する系においてより低い濃度域(以下極低濃度域)でのアンモニウムイオンの除去特性について議論を行い、塩素処理後に生成したトリクロロアミン濃度を測定し、有機物による影響を評価するために数値計算結果との比較を行った。

2 実験方法

(1) 実際の水道水のカルキ臭に対するトリクロロアミンの寄与

a) 調査概要と試料

関西圏の6カ所の水道水を採取しHS-GCMS法を用いてトリクロロアミン測定を行い、三点比較法により測定した臭気強度との比較を行った。これらの水道水には、地下水を塩素処理したもの、表流水を急速ろ過プロセスで処理したもの、これらの混合水、および表流水を高度浄水処理したものが含まれており、採水は2008年12月～2009年1月に行った。採水は蛇口より5分程度水を流した後、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。直後に測定を行わない場合は褐色瓶に採取した水を4℃の冷蔵所で保存した。

b) トリクロロアミン濃度分析についての検討

本分析に用いたトリクロロアミン標準液は、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2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)。このとき、使用した次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素濃度測定はフォトダイオードアレイ分光光度計(Multispec-1500, SHIMADZU)を用いて吸光度を測定することにより行った(測定波長は

292 nm, モル吸光係数は350 L/(mol cm)とした¹⁾)。また、調製した高濃度トリクロロアミン溶液の濃度は、使用時に分光光度計(前述)により測定を行った(測定波長は336 nm, モル吸光係数は190 L/(mol cm)とした¹⁾)。

トリクロロアミンの測定は、各試料を35℃に一定時間水浴にて加温し、ヘッドスペース内の気体を装置に注入して測定を行った。

本調査におけるHS-GCMS法によるトリクロロアミン濃度の測定には、ガスクロマトグラフ(GC 6890 Plus, Agilent)、および二重収束型質量分析計(JMS-AX505H, 日本電子)を用いた。本調査におけるHS-GCMS法によるトリクロロアミン濃度の測定条件は小坂らの方法を参考にした¹⁾。分析条件を表-1に示す。質量分析における定量はm/zが118.9608(精密質量)のピークエリアを用いた。

水道水には様々な化学物質が含まれており、中でもトリクロロアミンと同じく塩素消毒により発生する物質の一つであるクロロホルムは、質量分析計で測定される質量数が約119となりトリクロロアミンの質量数と非常によく似ている。そのためにHS-GCMS法での測定時に測定ピークが重なる可能性がある。そこで、クロロホルム濃度が300 µg/L、トリクロロアミン濃度が30 µg-Cl₂/Lの水と、実際の浄水場におけるオゾン/GAC処理水に塩素消毒を行い遊離残留塩素濃度を1.0 mg-Cl₂/Lとした水についてHS-GCMS法を用いて測定を行い、分離の程度を確認した。その結果、前者では質量数が118.9096のクロマトグラムにおいて時間が0.85, 0.89分の時にピークが二つに分かれていた。時間が0.89分に検出されるトリクロロアミンは完全に分離できているわけではないが、定量には十分耐えうるだけのピークを保持していた。この試料に加えたクロロホルムの濃度は水道水質基準の5倍とかなり大きくなっており、また、後者の水ではクロロホルムのピークが小さく質量数が118.9096の時に検出されなかったため、クロロホルムの妨害は小さく、トリクロロアミン濃度の定量は可能であることがわかった。

c) 三点比較法による臭気強度の測定

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が少なく、客観性の高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³⁾。

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手のおいが付着することを防止するためである。

(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トリクロロアミン低減に関する検討

a) 概要

実際の浄水の水質は季節によって変動し、特にアンモニウムイオン濃度は季節による生物活性の違いから、夏季と冬季で大きく異なる。そこで、実際の夏季と冬季の処理水を想定した2種類の試料について、イオン交換法を用いたアンモニウムイオン除去実験を行った。また、

表-1 トリクロロアミンの測定条件

分析カラム	HPIMS (15 m×0.25 mm)
注入温度	40℃
オープン温度	30℃
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℃
加温時間	45 min
注入量	3 mL

本研究では、試料水として浄水処理プロセスにおいて塩素添加後のトリクロロアミン低減効果を見るため、塩素を添加する直前のものを用いた。その上で、季節の影響が顕著に見られる高度浄水処理における実際の浄水プロセスであるオゾン/BAC 処理後の水(冬季は BAC の代わりに GAC による処理を行っている)を想定した。具体的には冬季において生物活性が低く、アンモニウムイオン濃度が卓越し(100 $\mu\text{g-N/L}$ 程度)、有機物の影響を無視できる場合を想定した処理水、および夏季の高度浄水処理(BAC 処理等)において生物活性が高く、処理水中のアンモニウムイオン濃度が極めて低い場合を想定した処理水である。さらにイオン交換体のアンモニウムイオン交換性能を検討するため、アンモニウム塩のみが存在する系でもイオン交換処理を行った。

b) ポストカラム-IC 誘導体化法によるアンモニウムイオン分析方法

測定には、島津製作所製の HPLC 分析装置を用いた。分析装置の構成は移動相ポンプ(LC-20AB)、反応液ポンプ(LC-10ADvp)、オートサンブラ(SIL-20AC)、カラム恒温槽(CTO-20AC)、および蛍光検出器(RF-10AXL)であった。分析カラムは Shodex IC YS-50(昭和電工)を、ガードカラムは Shodex IC YS-G(昭和電工)を用いた。アンモニウムイオン濃度の測定条件は Kuo らの方法を参考にした¹³⁾。分析条件を表-2 に示す。なお、本方法によるアンモニウムイオン濃度の定量下限値は 1 $\mu\text{g-N/L}$ であった。

上水試験方法では、電気伝導度検出によるイオンクロマトグラフィーを用いたアンモニウムイオン濃度測定の定量下限値は 0.02 mg-N/L となっている¹⁴⁾。また、この測定方法では、図-1 のようにアンモニウムイオンの検出ピークとナトリウムイオンの検出ピークが重なり、測定が困難となる場合がある。

c) ポストカラム-IC 誘導体化法によるアンモニウムイオン分析の妨害物質による影響

本測定方法は、ポストカラム反応試薬とアンモニウムイオンとの選択的反応により生成するアンモニウムイオ

表-2 アンモニウムイオンの測定条件

溶離液	2 mM メタンサルホン酸溶液
反応液	6.707 g/L α -フタルアルデヒド, 0.400 g/L 亜硫酸ナトリウム, 20.00 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 $^{\circ}\text{C}$
反応槽温度	55 $^{\circ}\text{C}$
注入量	50 μL

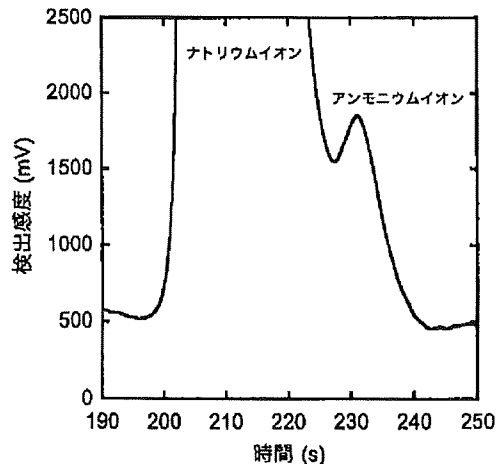


図-1 電気伝導度検出によるクロマトグラム
(アンモニウムイオン濃度, 20 $\mu\text{g-N/L}$,
ナトリウムイオン濃度, 10 mg/L)¹⁵⁾

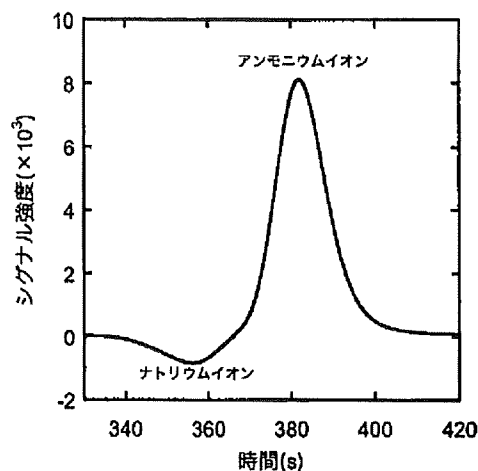


図-2 蛍光光度検出によるクロマトグラム
(アンモニウムイオン濃度, 10 $\mu\text{g-N/L}$,
ナトリウムイオン濃度, 10 mg/L)

ン濃度に対応する蛍光物質を測定するため、原理的にはナトリウムイオンの影響は受けない。そこでナトリウムイオンの妨害の有無を確認するため、超純水にアンモニウムイオンのみを添加した試料とそれにナトリウムイオンを 10 mg/L 加えた試料において検量線を作成した。ナトリウムイオン存在下でのアンモニウムイオンのクロマトグラムを図-2 に示し、ナトリウム量が異なる場合の検量線を図-3 に示す。

図-2 を見ると、ナトリウムイオンはアンモニウムイオンのピークの直前に負の測定値としてクロマトグラム上に現れているがその影響は小さく、明瞭なアンモニウムイオンのピークが確認できる。さらに、図-3 を見るとナトリウムイオンが存在していても検量線に大きな違いは生じていないことがわかる。このことから、本測定方法は図-3 の濃度範囲においてはナトリウムイオン存在下に

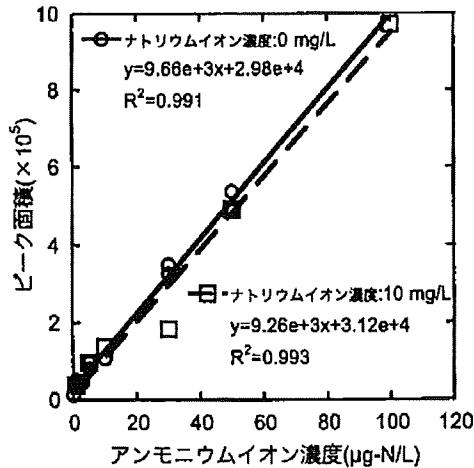


図-3 アンモニウムイオンの検量線

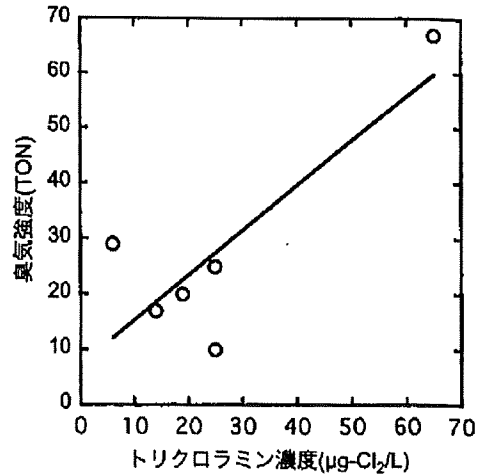


図-4 臭気強度とトリクロラミン濃度の関係

においても極低濃度のアンモニウムイオン濃度を測定できると判断した。

d) イオン交換法によるアンモニウムイオンの交換性能

超純水(MILLIPORE 製システム MQ Academic より精製)にアンモニウム塩を添加した水溶液に対して回分式のイオン交換試験を行い、イオン交換体のアンモニウムイオンの交換性能を評価した。処理対象水としてはアンモニウムイオン濃度が 100 µg-N/L となるように調製した水溶液を用いた。イオン交換体は、無機イオン交換体のゼオライトの中でも特にアンモニウムイオンに対するイオン交換の選択性が高いといわれる⁷⁾ナトリウム含有モルデナイト(Wako, イオン交換容量=2.6 meq/g¹³⁾)を用いた。また、一般的に用いられているイオン交換樹脂(有機イオン交換体)として使用 pH 範囲が 0-14 と広く、機械的強度が強いゲル型であるナトリウム含有強酸性陽イオン交換樹脂 SK1B(三菱化学)も用いた。このイオン交換樹脂はイオン交換容量が 2.0 meq/mL(見かけの湿密度で換算すると約 25 meq/g⁷⁾)でありモルデナイトとほぼ等しい。

試料はヘッドスペースが出来ないように共栓ビンに詰め、スターラーを用いて 24 時間常温で反応させた。また、イオン交換体の添加量は、0.5, 1.0, 2.0, 3.0 g/L とした。なお、試料を扱うときは、空気中のアンモニアと触れさせないように細心の注意を払った。

e) イオン交換法を用いた低濃度域(100 µg-N/L)におけるアンモニウムイオン除去特性

浄水プロセス(オゾン/GAC 処理)において、冬期のアンモニウムイオン濃度が卓越し、有機物の影響を無視できる場合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、イオン交換体のアンモニウムイオンの除去能を評価した。処理対象水としてはアンモニウムイオン濃度が 100 µg-N/L, ナトリウムイオン濃度 10 mg/L, カリウムイオン濃度 5 mg/L, マグネシウムイオン濃度 5 mg/L, カルシウムイオン濃度 15 mg/L となるように調製した水溶液を用いた。イオン交換体はゼオライトのナトリウム含有モルデナイトおよびナトリウム含有強酸性陽イオン交換樹脂の SK1B を用いた。

イオン交換処理は前項(イオン交換法によるアンモニ

ウムイオンの交換性能)の方法に準じて行った。さらに、アンモニウムイオンや次亜塩素酸等の平衡定数、トリクロラミンの生成に関わる反応速度定数および次数¹⁰⁾と各化学物質の初期濃度から平衡状態に達するまで時系列的に計算を行い、トリクロラミン生成量およびイオン交換処理の効率を推定した。数値計算には速度論シミュレーター COPASI¹²⁾を用いた。なお、この計算は pH が 7 に維持されるように行い、初期条件として次亜塩素酸およびアンモニウムイオンの濃度を与えた。

f) イオン交換法を用いた極低濃度域(数 µg-N/L)におけるアンモニウムイオン除去特性

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(アンモニウムイオン濃度が約 8 µg-N/L(7.65 µg-N/L), ナトリウムイオン濃度 18 mg/L, カリウムイオン濃度 3 mg/L, マグネシウムイオン濃度 3 mg/L, カルシウムイオン濃度 14 mg/L, pH 7.0)を用いた。使用したイオン交換体は、低濃度域による実験で用いたイオン交換体に、無機イオン交換体ゼオライトの一種でありモルデナイト同様アンモニウムイオンの除去性能が大きいといわれるクリノプチロライト(イオン交換容量=2.6 meq/g¹³⁾)を加えた。

イオン交換処理は低濃度域における方法に準じて行い、イオン交換後の試料を孔径 1 mm のガラス繊維ろ紙(ADVANTEC)により試料水での共洗い後に減圧ろ過した。そして、ろ水を共栓ビンに注ぎ、100 倍に希釈した次亜塩素酸ナトリウム溶液を塩素添加率が 1.7 mg-Cl₂/L(残留塩素濃度が 1.0 ± 0.1 mg-Cl₂/L となる添加率)となるように添加した。さらに水酸化ナトリウム水溶液、および希硫酸を用いて pH を 7.0 付近となるように調整した後で、ヘッドスペースができないように栓をし、パラフィルムで密封して均等に反応させるためにスターラーで 10 秒程度攪拌したあと、常温、暗所で 6 時間静置した。その後、20 mL のバイアルビンに試料を 10 mL とり、HS-GCMS 法を用いてトリクロラミン濃度を測定した。トリクロラミン濃度の測定は GCMS(6890N/5975C, Agilent Technologies)を用いて行い、分析条件および測定方法は全て小坂らの方法¹⁰⁾に従った。

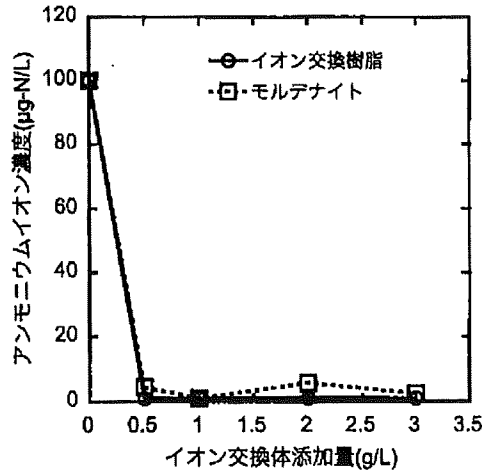


図-5 イオン交換によるアンモニウムイオン濃度の変化
(初期アンモニウムイオン濃度, 100 µg-N/L; 共存イオン無し)

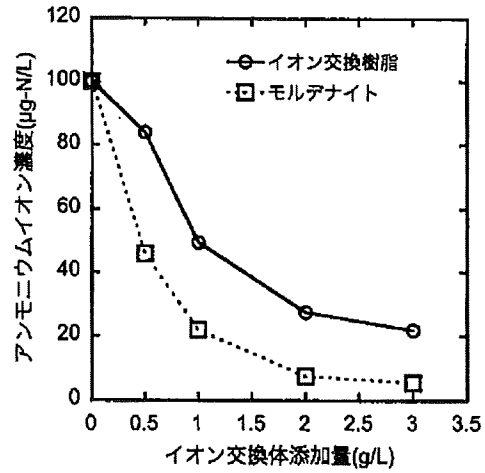


図-6 イオン交換によるアンモニウムイオン濃度の変化
(初期アンモニウムイオン濃度, 100 µg-N/L)

3. 結果と考察

(1) カルキ臭に対するトリクロロミンの寄与

実際の水道水の臭気強度とトリクロロミン濃度の関係を見ると(図4, 線は傾向を表す)トリクロロミン濃度が最大値の時に最高臭気強度となる点が, トリクロロミン濃度と臭気強度の相関を支配しているため, トリクロロミン濃度と臭気強度には相関があるとは明確に確認できない。しかし, トリクロロミン濃度が極端に高い場合は, 両者に関係があると推定される。さらに既往の文献¹⁹⁾においてトリクロロミンはカルキ臭の原因物質の一つであると述べられていることから, トリクロロミン濃度が高くなれば臭気強度も大きくなると予想できる。従って, 現段階ではトリクロロミンがカルキ臭の主な原因物質であるとは断定できないが, イオン交換法を用いて, 一定の残留塩素存在下でのトリクロロミンの発生を抑制することが, カルキ臭の低減に繋がる可能性があると判断できる。臭気強度とトリクロロミン濃度の相関が明確に示されない理由としては, トリクロロミン以外の臭気物質の存在が考えられる。

(2) イオン交換法によるアンモニウムイオンの交換性能

イオン交換後のアンモニウムイオン濃度変化を図5に示す。イオン交換樹脂を用いた場合のアンモニウムイオンの最小濃度は定量限界以下, モルデナイトを用いた場合は約 2 µg-N/L であった。どちらのイオン交換体を用いた場合でも, イオン交換体添加量が 0.5 g/L 以上ではアンモニウムイオン濃度に大きな変化が無かったことから, これらの値(イオン交換樹脂では 1 µg-N/L 以下, モルデナイトは 2 µg-N/L)がイオン交換による実質的な処理限界値であることがわかる。

(3) イオン交換法を用いた低濃度域(100 µg-N/L)におけるアンモニウムイオン除去特性

イオン交換後のアンモニウムイオン濃度変化を図6に

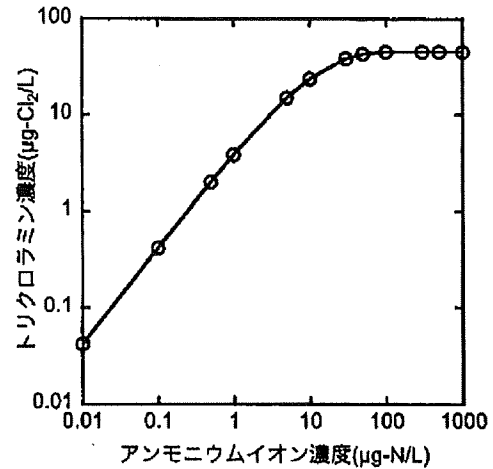


図-7 トリクロロミン生成量の数値計算結果
(純水系; 遊離残留塩素濃度, 1.0 mg/L; pH 7.0)

示す。イオン交換樹脂を用いた場合のアンモニウムイオンの最小濃度は 22 µg-N/L(アンモニウムイオン除去率 78%), モルデナイトを用いた場合は 5 µg-N/L(アンモニウムイオン除去率 95%)であった。本実験はバッチ式なので定量的に比較できないが, Wang らの報告⁹⁾によるとアンモニウムイオン濃度 10 mg-N/L, 共存イオンが存在する試料においてモルデナイトによる連続式のイオン交換で 80%以上となり, 本結果と同じように高い除去率が得られている。イオン交換体添加量が 2 g/L と 3 g/L の値を比べると, アンモニウムイオン濃度の差はイオン交換樹脂で 6 µg-N/L, モルデナイトで 2 µg-N/L であった。そのため, イオン交換体添加量が 3 g/L のときにおいても, いまだアンモニウムイオンの除去が進んでおり, イオン交換体添加量を増せばさらに多くのアンモニウムイオンが除去できる可能性があることがわかる。競合イオン存在下でのアンモニウムイオン除去率はイオン交換樹脂で 78%, モルデナイトで 95% となっていること, モルデ

ナイトとイオン交換樹脂のイオン交換容量がほぼ等しいことから、モルデナイトの方がイオン交換樹脂に比べてアンモニウムイオンの除去性能がよいといえる。モルデナイトはアンモニウムイオンに対して選択性を持っているため、イオン交換樹脂に比べて競合イオンの影響が少なくなっているものと考えられる。

残留塩素濃度を 1.0 mg-Cl₂/L に固定したときの初期アンモニウムイオン濃度に対するトリクロロアミン濃度の数値計算結果を図7に示す。この結果から有機物濃度が比較的低いと仮定できる場合、任意のアンモニウムイオン濃度を当てはめることにより、残留塩素濃度が 1.0 mg-Cl₂/L の時のトリクロロアミン生成量を推定できるはずである。実際に既知濃度のアンモニウムイオン水に次亜塩素酸ナトリウムを加えて測定したトリクロロアミン濃度と数値計算の結果を比べてみると、相対誤差は 20%であった。本実験はアンモニウムイオン濃度が高く有機物由来の窒素の影響が無視できることを想定しているため、アンモニウムイオン濃度の実験値に対するトリクロロアミン生成量を予測するために上記の結果(図7)がそのまま利用できる。イオン交換後の処理水と control(イオン交換をしていない試料)におけるアンモニウムイオン濃度、トリクロロアミン生成シミュレーション計算の結果、トリクロロアミンの臭気強度を表3に示す。臭気強度は臭気物質が1つしか含まれていない場合、一般に臭気物質濃度をその物質の臭気閾値で除した値で表せる。トリクロロアミンの閾値については、柳橋³⁾は 2 μg-Cl₂/L、鍋田⁹⁾は 1 μg-Cl₂/L と様々な値が報告されているが、今回は柳橋の値を用いた。この結果、競合系でも 65%程度にトリクロロアミンを抑制できることがわかる。アンモニウムイオンの除去率が高かったモルデナイトでさえも臭気強度は 8 となったことは、比較的高添加量のイオン交換処理でも臭気強度を 1/3 に低減させることは可能ではあっても、完全に除去することは容易ではないことを示している。

(4) イオン交換法を用いた極低濃度域(数 μg-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約 8 μg-N/L と極低濃度

表3 イオン交換前後のアンモニウムイオン、トリクロロアミン濃度の比較 (初期アンモニウムイオン濃度, 100 μg-N/L)

イオン交換処理に使用したイオン交換体	塩素添加前のアンモニウムイオン濃度 (μg-N/L)	塩素添加後のトリクロロアミン濃度(計算値) (μg-Cl ₂ /L)	トリクロロアミンの臭気強度 (TON)
無し(control)	100	45	23
陽イオン交換樹脂(SK1B)	22*	34	17
モルデナイト	5*	16	8

遊離残留塩素濃度: 1±0.1 mg-Cl₂/L

トリクロロアミンの臭気閾値: 2 μg-Cl₂/L

*イオン交換処理後のアンモニウムイオン濃度に等しい

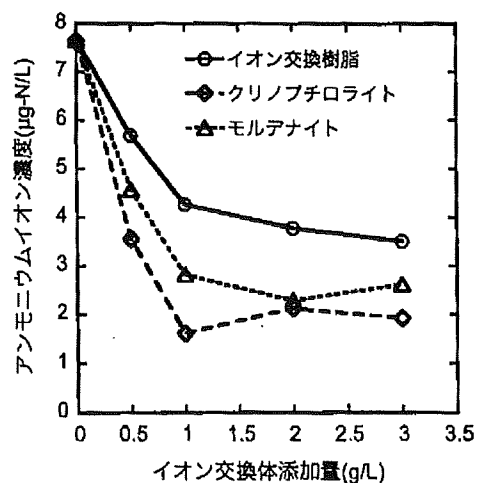


図8 イオン交換によるアンモニウムイオン濃度の変化 (オゾン/GAC 処理水; 初期アンモニウムイオン濃度, 8 μg-N/L)

域にあるオゾン/GAC 処理水にイオン交換を行った場合のアンモニウムイオン濃度を図8に示す。図を見るとアンモニウムイオンはイオン交換により除去されていることがわかる。

アンモニウムイオンの除去率は、イオン交換体添加量 3 g/L においては図8に示すとおりになり、最大で 70% を超える除去率が得られた。また、3つのイオン交換体のイオン交換容量がほぼ等しいことからアンモニウムイオンの除去性能はクリノプチロライト ≒ モルデナイト > イオン交換樹脂の順に良いことがわかる。ここで、モルデナイトとクリノプチロライトはアンモニウムイオン濃度の差が 1 μg-N/L 未満であるため、同程度と判断した。以上の結果から、初期濃度が 10 μg-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が可能であることが明らかになった。

一方、本実験の条件下では、イオン交換樹脂によるアンモニウムイオン除去率は 54%、モルデナイトによる除去率は 75%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 μg-N/L)での除去率(イオン交換樹脂で 78%、モルデナイトで 95%)より低かった。その原因としては、比較した試料のアンモニウムイオンの濃度域では、イオン交換の濃度依存性は非線形になっていることが考えられる。また、アンモニウムイオンが極低濃度域にある試料のモルデナイトによるイオン交換後のアンモニウムイオン濃度は約 2 μg-N/L であり、超純水にアンモニウム塩のみを加えた系によるイオン交換実験の結果から得られたアンモニウムイオン除去の限界濃度(約 2 μg-N/L)に近くなっているため、これ以上の除去はできなくなり、除去率が低下したのではないかとこの可能性もある。これらのことは、初期アンモニウムイオン濃度がさらに低くなると、アンモニウムイオンの除去率もさらに小さくなる可能性があることを示している。

そこで有機物が共存している試料において、アンモニウムイオンが塩素処理によりどれくらいトリクロロアミンに変換したのかを見るために、イオン交換体添加量が