

スコ中の試料のヘッドスペースガスの臭気物質濃度の減衰の程度について検討した。

(1) 理論的検討

気体の液中への溶解についてはヘンリーの法則があり、定温下において一定容積の液体中に溶解する気体の量は、平衡状態における気体の圧力に比例する⁷⁾。ジェオスミン及び2-MIBについて、Omur-Ozbekら⁸⁾は、次式で表わされるヘンリー定数の測定値 (39℃) をそれぞれ0.0213、0.0199と報告している。

$$C_{air} = m \cdot C_{water} \dots \dots \dots \text{式-5}$$

C_{air} : ヘッドスペースの濃度 (mol/mL)

m : ヘンリー定数 (無次元)

C_{water} : 水中濃度 (mol/mL)

式-5を $C=M/V$ (M : 当該物質の量、 V : 体積)

として変形すると、

$$M_{air} / V_{air} = m \cdot M_{water} / V_{water} \dots \dots \dots \text{式-6}$$

M_{air} : ヘッドスペース中の当該物質の量 (mol)

V_{air} : ヘッドスペースの体積 (mL)

M_{water} : 水中の当該物質の量 (mol)

V_{water} : 水の体積 (mL)

となる。ヘッドスペースの空気の臭いを嗅ぐ行為を1回実施することにより、 M_{air} がすべて消費されるとすると、 $n-1$ 回目の水中の当該物質の量 $M_{water}(n-1)$ 、 n 回目のヘッドスペースの当該物質の量 $M_{air}(n)$ 及び水中の当該物質の量 $M_{water}(n)$ の間には次式の関係が成り立つ。

$$M_{water}(n-1) = M_{air}(n) + M_{water}(n) \dots \dots \dots \text{式-7}$$

式-6及び式-7を組み合わせると、式-8が導かれ、 $n-1$ 回目のフラスコ選定操作の際の水中の当該物質の濃度から n 回目のヘッドスペース中の濃度を推計することができる。

$$M_{air}(n) = M_{water}(n-1) / (1 + V_{water} / mV_{air}) \dots \dots \dots \text{式-8}$$

39℃のヘンリー定数を用いて、 $V_{air}=100\text{mL}$ 、 $V_{water}=200\text{mL}$ とし、ヘッドスペース中の当該物質の濃度の初期値 $C_{air}(1) (=m \cdot C_{water}(1))$ を100とした場合に、ジェオスミン及び2-MIBの $C_{air}(n)$ を計算したところ、ジェオスミン、2-MIBともに6回の測定で約95%の濃度となり、11~12回の測定で約90%となるという結果が得られた。

また、水道水におけるカルキ臭の原因物質とされる⁹⁾トリクロラミンのヘンリー定数について、

Holzwarthら¹⁰⁾は、トリクロラミンが最も安定的に水中に存在する pH1.8の条件で測定を行い、20℃で435.00、40℃で1067.00と報告している。40℃の時のヘンリー定数を用いて、上記のジェオスミン及び2-MIBと同様の計算を行うと、1回目のフラスコ選定操作のヘッドスペースの濃度を100とした場合に、2回目では0.19となり、非常に低い値となった。

(2) 実験的検討

ヘンリー定数が大きいトリクロラミンについては、理論的検討の結果、同じ付臭フラスコを複数回使用することが困難である可能性が示唆された。このため、実際に、トリクロラミンについて三角フラスコ中の試料の水中のトリクロラミン濃度の減衰の程度を調べる実験を行った。

調製したトリクロラミン溶液について、3つの三角フラスコに入れ、フラスコ選定操作の回数を変えて、操作を終えた後の水中のトリクロラミン濃度を測定した。フラスコ選定操作の回数は、0回、6回及び12回とした。それぞれ、操作を終了した後に三角フラスコの水中のトリクロラミン濃度をDPD/FAS法¹¹⁾で分析した。この場合、濃度は $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ で表されることに注意されたい。5回同じ操作を行った。

実験結果を表-3に示す。三角フラスコの水中のトリクロラミンの濃度は、フラスコ選定操作0回に比べると、5回の操作の平均で、6回後では89%、12回後では60%であった。この結果、フラスコ選定操作を6回行っても、濃度が10%程度の減少に止まることがわかった。原因としては、①理

表-3 フラスコ選定操作による三角フラスコの水中トリクロラミン濃度の減少

実験回	フラスコ選定操作の回数			操作後の残存濃度比率	
	0回 (mg/L)	6回 (mg/L)	12回 (mg/L)	6回 (%)	12回 (%)
1	0.22	0.19	0.13	86.4	59.1
2	0.20	0.18	0.11	90.0	55.0
3	0.18	0.16	0.12	88.9	66.7
4	0.22	0.20	0.13	90.9	59.1
5	0.20	0.18	0.12	90.0	60.0
平均	-	-	-	89.2	60.0

論的検討では、1回のフラスコ選定操作でヘッドスペース中の空気に含まれる臭気物質が全て消費されるという仮定が過大であったこと、②文献のヘンリー定数の算定条件が異なっていたこと、③三角フラスコ中のトリクロラミンが気液平衡に達していなかったこと等が考えられる。

以上により、濃度が10%程度減少するのを許容範囲と考えると、トリクロラミンについても、実験の結果からは6回程度は同じ付臭フラスコで測定することが可能であると考えられた。

5.2 人工付臭水を用いた実験

(1) 三点比較法と直接法の比較

三点比較法を用いる場合と用いない(三点比較を行わず臭気物質のみを入れたフラスコをパネルに与えて(対照水を与えずに)臭気の有無を判定してもらう(以下、「直接法」という。))場合の測定値の違い、また、異なる日に再度測定を実施した場合の測定値の再現性を調べるため実験を行った。

臭気の測定を行う際の試料の希釈倍数については、3倍、10倍、30倍、100倍といったいわゆる3倍系列をとった。無臭味水に臭気物質(トリクロラミン、ジェオスミン)を一定量加えた2種類の検体の臭気強度(TON)を測定した。パネルの人数は、悪臭防止法にもとづく測定方法も参考として、6人とした。1週間後に同一パネルに対して、同一の手順で作成した検体を用いて試験を実施し、測定値の再現性を調べた。各パネルの臭

気強度(TON)は、正解した最大希釈倍数と不正解した最小希釈倍数の幾何平均値を用いた。3倍、30倍及び300倍の試料の調製を容易にするため、三角フラスコ中の水の量は150mLとした。直接法による測定は、各々の臭気物質溶液を入れ、蓋をした三角フラスコを40℃に保温した恒温槽に入れて試験を行った。三点比較法による測定は、各希釈倍数の試験において、調製した試験水の入ったフラスコ(付臭フラスコ)1個と150mLの無臭味水のみを入れたフラスコ(無臭フラスコ)2個を一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検水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。

表-4は、臭気強度(TON)の対数値(平均)の差及び測定値に差異があった人数を示す。まず、直接法と三点比較法による臭気強度(TON)測定値(6人の平均値)の差異をみたところ、統計的には有意ではなかったが、計4回(2種類の検体・2日間)の測定の全てにおいて3人以上で直接法と三点比較法の結果が異なっており、特に初日のジェオスミンの測定では6人全員で異なっていた。つぎに、トリクロラミン及びジェオスミンの2回の測定(初日と1週間後)における臭気強度(TON)の測定値の変化をみたところ、統計的には有意ではなかったが、三点比較法では、直接法に比べて臭気強度(TON)の対数値(平均)の変化も小さく、2回の測定結果において臭気強

表-4 臭気強度 (TON) の対数値 (平均) の差及び測定値に差異があった人数

	臭気強度 (TON) の対数値 (平均) の差	測定値に差異があった人数		臭気強度 (TON) の対数値 (平均) の差	測定値に差異があった人数
【直接法と三点比較法による臭気強度 (TON) 測定値の差異】					
初日・トリクロラミン	0.08	3人	初日・ジェオスミン	0.42	6人
1週間後・トリクロラミン	0.08	4人	1週間後・ジェオスミン	0	4人
【2回の測定における臭気強度 (TON) 測定値の変化】					
直接法・トリクロラミン	0.17	3人 (1人) [#]	直接法・ジェオスミン	0.33	4人 (2人) [#]
三点比較法・トリクロラミン	0	2人 (0人) [#]	三点比較法・ジェオスミン	0.08	3人 (0人) [#]

※ 括弧内の人数は、2回の測定値において臭気強度 (TON) の対数値の差が1以上あった者の数

度 (TON) の対数値の差が1以上あった者はいなかった。

同じパネルが同じ試料について、直接法と三点比較法を用いて臭気を測定した結果の半数以上が異なったことになったということは、直接法による臭気の測定には限界があると考えられた。また、三点比較法による2回の測定(初日と1週間後)の測定結果の変動が小さかった(トリクロラミンでは結果が一致した。)ことから、三点比較法による測定の再現性は高いと考えられた。

(2) 三点比較法と上水試験方法の比較

4で提案した、現行の上水試験方法の臭気強度(TON)の測定方法と同じ細かい希釈系列を用いた三点比較法による臭気強度(TON)の測定と現行の上水試験方法による臭気強度(TON)の測定を同時に行い、優劣を比較した。

臭気物質としてはトリクロラミンを用いた。パネルの人数は6人とした。2週間の間隔をおいて、同じパネルに対して同じ測定を実施し、測定値の変動を調べた。検水のトリクロラミン濃度は0.1mg/Lとした。予備試験では、検水4mL(50倍希釈、トリクロラミン濃度0.002mg/L)の入った三角フラスコの臭気について、パネル6人全員が両日とも感じたため、本試験では、①検水4.0mL(50倍希釈)、②検水2.9mL(69倍希釈)、③検水2.0mL(100倍希釈)、④検水1.3mL(154倍希釈)、⑤検水1.0mL(200倍希釈)で試験を実施した。上水試験方法にもとづく臭気強度(TON)の測定では、各パネルは、対照水の臭気を嗅いだ後、検水量の少ない方から操作を行い、臭気を感じる最小検水量を求めた。三点比較法を用いた臭気強度(TON)の測定では、検水量の多い方からフラスコ選定操作を行い、測定を行った。同じ検水量で2回測定を行い、2回とも的中した場合に、その検水量での正解とみなし、その後、1段階検水量の少ない三角フラスコを用いて測定を行い、不正解となった時点で測定を終了した。

2つの方法の臭気強度(TON)の対数値の比較を図-1及び図-2に示す。また、同一パネルに対して2週間の間隔をおいて測定を行った際の初日と2週間後の測定値の比較を図-3及び図-4に示す。表-5は、臭気強度(TON)の対数値(6人のパ

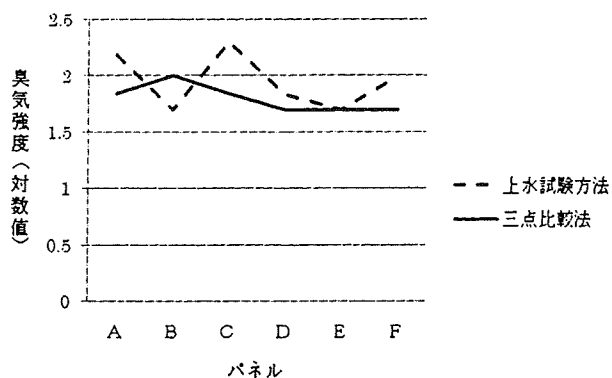


図-1 上水試験方法と三点比較法による臭気強度(TON)(初日・トリクロラミン)

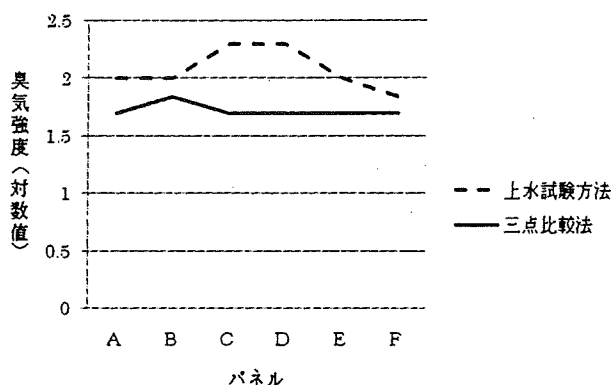


図-2 上水試験方法と三点比較法による臭気強度(TON)(2週間後・トリクロラミン)

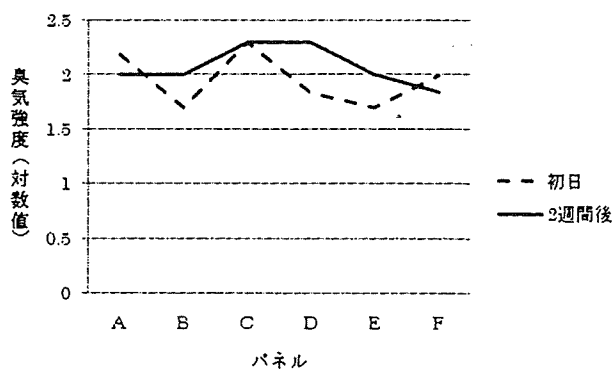


図-3 臭気強度(TON)の測定値の変化(上水試験方法・トリクロラミン)

ネルの平均値)の差及び測定値に差異があったパネルの人数を示したものである。まず、初日及び2週間後の測定において、上水試験方法と三点比較法による臭気強度(TON)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、2週間後では6人全員において上水試験方法によ

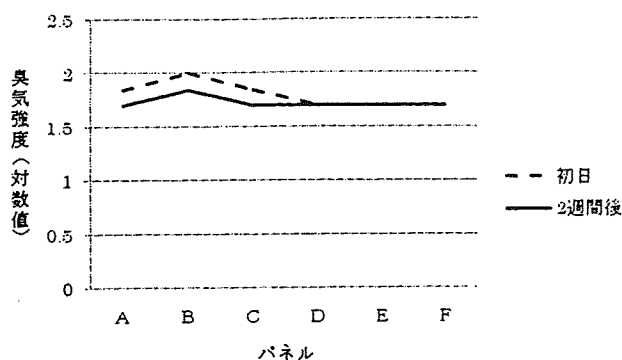


図-4 臭気強度 (TON) の測定値の変化 (三点比較法・トリクロラミン)

表-5 臭気強度 (TON) の対数値 (平均) の差及び測定値に差異があった人数

	臭気強度 (TON) 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 (TON) 測定値の差異】		
初日・トリクロラミン	0.16	5人
2週間後・トリクロラミン	0.35*	6人
【2回の測定における臭気強度 (TON) 測定値の変化】		
上水試験方法・トリクロラミン	0.12	5人
三点比較法・トリクロラミン	0.07	3人

*: 5%有意差有

る臭気強度 (TON) の測定結果と三点比較法を適用した臭気強度 (TON) の測定結果が異なっていた。2週間後の測定では、上水試験方法による臭気強度 (TON) と三点比較法を用いた臭気強度 (TON) には統計的に有意な差があった (有意水準: 5%)。つぎに、2回 (初日と2週間後) の測定における臭気強度 (TON) 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 (TON) 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。

現行の上水試験方法により臭気強度 (TON)

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、臭気の有無の判断に難しい面があると考えられる。測定を行う希釈倍数を現行の上水試験方法と同じように細かくして三点比較法による臭気強度 (TON) を測定しても、三点比較法による2回の測定 (初日と2週間後) の測定結果の変動が小さかったことから、4で提案した、現行の上水試験方法と同じ希釈系列で行う三点比較法を用いた新しい臭気強度 (TON) の測定方法の再現性は高いと考えられた。

5.3 水道水を用いた測定

(1) 目的及び方法

4で提案した三点比較法を適用した臭気強度 (TON) の測定方法の実用性を検証するため、実際の水道水の測定を行った。三点比較法を適用した上で、現行の上水試験方法のように測定を行う希釈倍数系列を細かく設定しても実際に臭気強度 (TON) を測定することが可能かどうかを確認することを主目的とした。また、残留塩素の存在が臭気強度 (TON) に与える影響をみるため、残留塩素を除去した場合と除去しなかった場合の両方を実施し比較した。

伊藤ら²⁾が平成17年に実施した大阪市内におけるアンケート調査で、カルキ臭を強く感じると評価した回答者のいる地点 (a~eの5地点) とカルキ臭を全く感じないと評価した回答者のいる地点 (f~jの5地点) の水道水を大阪市内の給水栓 (表-6) から、平成19年10月~11月に採水し、遊離塩素、トリクロラミン等の濃度を測定するとともに、三点比較法 (同一希釈倍数で2回試験を行い、2回とも的中で正解) を用いて臭気強度 (TON) を測定した。パネルは3人とした (「4.2パネル」の項参照)。残留塩素を除去した検水と除去しない検水の両方について試験を行った。残留塩素の除去は1000mLの検水に対して5%のチオ硫酸ナトリウム溶液を2mL添加することにより行った。遊離塩素、トリクロラミン等の濃度については、DPD/FAS法により、臭気強度 (TON) の測定の直前に測定した。

(2) 結果

表-6 採水箇所

カルキ臭を強く感じると評価された地点		カルキ臭を全く感じないと評価された地点	
地点	住所	地点	住所
a	大阪市旭区清水	f	大阪市旭区森小路
b	大阪市北区大淀中	g	大阪市北区天神橋
c	大阪市城東区野江	h	大阪市鶴見区浜
d	大阪市鶴見区鶴見	i	大阪市東淀川区西淡路
e	大阪市淀川区塚本	j	大阪市福島区吉野

10地点 (a~j) の臭気強度 (TON)、トリクロラミン等の測定結果を表-7に示す。なお、残留塩素を除去した場合の遊離塩素、モノクロラミン、ジクロラミン及びトリクロラミンは検出下限 (0.01mg/L) 未満であった。

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

また、残留塩素を除去しなかった検水の臭気強度 (TON) 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 (TON) の算術平均値は19であり、幾何平均値は10であった。地点i及び地点j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 (TON) 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 (TON) の算術平均値は23であり、幾何平均値は14であった。

カルキ臭を強く感じると評価された地点 (a~e) とカルキ臭を全く感じないと評価された地点 (f~j) に分けて、各測定項目の平均値と中央値を表-8に示した。地点i及び地点jの測定値を除いた値も併記した。カルキ臭を強く感じると評価された地点 (a~e) とカルキ臭を全く感じないと評価された地点 (f~j) または地点 (f~h) の各項目の結果について Wilcoxon-Mann-Whitney の検定を行ったところ、地点i及びjのデータを除くと有意差のある項目はなかった (有意水準: 5%)。

遊離塩素濃度及びトリクロラミン濃度と臭気強度 (TON) (対数値) の相関を図-5及び図-6に示した。遊離塩素濃度については負の相関を示した。なお、地点i及びjは除外して表示した。相関係数rは、遊離塩素は0.03、トリクロラミンは0.16であり、相関は認められなかった。

表-7 各地点における臭気強度 (TON) 等の測定値

地点	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
遊離塩素 (mg/L)	0.31	0.15	0.32	0.28	0.31	0.19	0.29	0.21	0.06	0.13
モノクロラミン (mg/L)	0.04	0.02	0.03	0.03	0.05	0.04	0.03	0.03	0.01	0.02
ジクロラミン (mg/L)	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.04	0.03	0.05
トリクロラミン (mg/L)	0.17	0.12	0.13	0.13	0.15	0.16	0.18	0.15	0.23	0.22
臭気強度 (TON) (残留塩素除去)	2.3	2.5	1.4	2.6	5.0	1.6	1.3	1.8	1.4	3.0
対数値	0.36	0.40	0.16	0.42	0.70	0.20	0.10	0.26	0.16	0.48
臭気強度 (TON) (残留塩素除去せず)	8.9	33	13	13	8.9	13	88	3.6	2.5	2.7
対数値	0.95	1.5	1.1	1.1	0.95	1.1	1.9	0.56	0.40	0.43

表-8 カルキ臭を強く感じる地点と全く感じない地点の比較

	カルキ臭を強く感じると 評価された地点 (a~e)		カルキ臭を全く感じないと 評価された地点 (f~j)	
	平均値	中央値	平均値	中央値
遊離塩素 (mg/L)	0.27	0.31	0.18 (0.23)	0.19 (0.21)
モノクロラミン (mg/L)	0.034	0.030	0.026 (0.033)	0.030 (0.030)
ジクロラミン (mg/L)	0.018	0.020	0.030 (0.023)	0.030 (0.020)
トリクロラミン (mg/L)*	0.14	0.13	0.19 (0.16)	0.18 (0.16)
臭気強度 (TON) (対数値) (残留塩素を除去せず)	1.1	1.1	0.89 (1.2)	0.56 (1.1)

() 内は、地点 i 及び地点 j の測定値を除いた値

*: 5% 有意差有 (ただし、地点 i, j を除かない場合)。

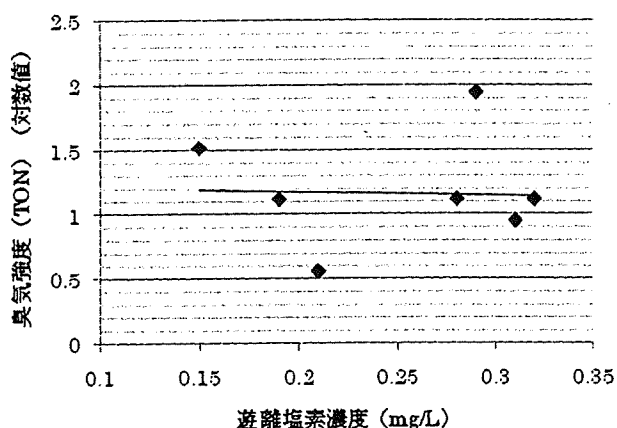


図-5 遊離塩素濃度と臭気強度 (TON) (残留塩素除去せず) の相関

(3) 考察

残留塩素を除去する場合と除去しない場合で臭気強度 (TON) が大きく変化することが判明し、残留塩素を除去した場合はほとんどの地点で目標値を達成した。しかしながら、残留塩素を除去しない場合は、逆に、ほとんどの地点で目標値を達することがなく、最大では臭気強度 (TON) が88にまで達しており、需要者にとっては、満足することができないことが理解できる結果となった。高度浄水処理水においても残留塩素が関与した臭気が存在する実態の一部を把握したといえる。

なお、カルキ臭を全く感じないと評価された地点で臭気強度 (TON) の最大値が検出されたことは、アンケート調査と採水時期の違い、アンケート調査で回答を行った者の給水設備の衛生状態、個人の嗅覚の感受性の違い等が理由として考えら

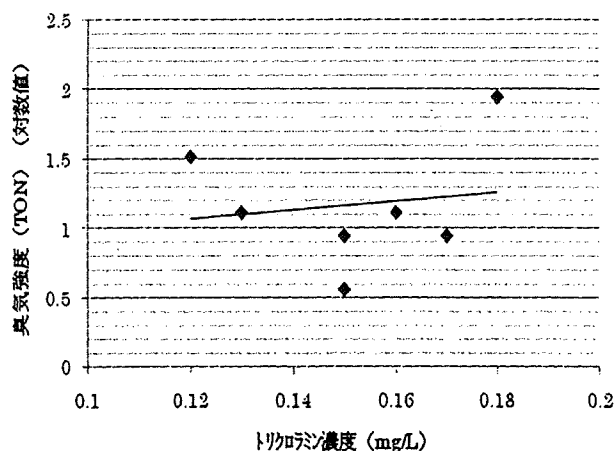


図-6 トリクロラミン濃度と臭気強度 (TON) (残留塩素除去せず) の相関

れた。

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。森實ら¹²⁾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¹³⁾は、平成19年に行った調査において、アンモニア態窒素が検出されていない期間でも水道水の臭気強度 (TON) が100以上になることがあり、塩素と反応して臭気を発現させる物質が多く存在していることを報告している。今回の測定で臭気強度 (TON) の最大値が88にまで達したことを含め、臭気の原因物質については今後の研究課題と考えられる。

6. 結言

本研究の結果得られた主要な知見を以下に記す。

(1) 三点比較法により臭気強度 (TON) を測

定する場合、偶然の正解により測定値が本来の結果からずれてしまう確率は負の二項分布(パスカル分布)を示すことが判明した。偶然の正解による測定値への影響を回避するには、2回以上の的中を正解とみなしパネルの人数を2人以上とすることが必要であることがわかった。

- (2) 水道水の臭気強度 (TON) の測定において測定値の安定性を図るためには、一定の基準臭を用いて嗅覚障害者等を除いた上で、一定のパネルによる測定することが現実的と考えられた。
- (3) 人工的にトリクロラミン、ジェオスミンで付臭した検体について、試料の希釈を3倍系列にして、1週間の間隔をおいて同一パネルで三点比較法を用いた場合と用いない場合(直接法)で差をみたところ、直接法に比べ、三点比較法は、測定値の変動が小さかった。また、トリクロラミンで付臭した検体について、試料の希釈を上水試験方法と同様の細かい希釈系列で、三点比較法を適用した方法と現行の上水試験方法による方法で測定したところ、三点比較法による方法が再現性等において優れていることが明らかとなった。
- (4) 実際の水道水(高度浄水処理水)を10地点で採取して、残留塩素を除去した場合と除去しない場合の両方について臭気強度 (TON) を測定したところ、残留塩素を除去した場合の臭気強度 (TON) で水道水の水質管理目標である3を超過したのは1地点のみであった。残留塩素を除去しなかった場合の臭気強度 (TON) の最大値は88にも達しており、実際に供給されている残留塩素を含む水道水については臭気強度 (TON) が大きな値を示した。この結果、高度浄水処理水においても残留塩素が関与した臭気が存在する実態の一部を把握した。
- (5) 以上、現行の上水試験方法による臭気強度 (TON) の測定方法を生かしつつ、改良方法

を提案し、理論的検討、室内実験、実際の水道水の測定を実施した結果、偶然の正解の影響を排除することができるようにした三点比較法を適用した臭気強度 (TON) の測定方法が開発されたものと考えられる。

参考文献

- 1) 厚生労働省健康局水道課：全国水道関係担当者会議資料、平成19年2月28日
- 2) 伊藤禎彦、城征司、平山修久、越後信哉、大河内由美子：水道水に対する満足感の因果モデル構築と満足感向上策に関する考察、水道協会雑誌、Vol. 76、No. 4、pp. 25-37、2007
- 3) 平成15年厚生労働省告示第261号：水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法
- 4) 財団法人水道協会：上水試験方法2001年版、pp. 103-106、2001
- 5) 平成11年環境庁告示第18号：臭気指数及び臭気排出強度の算定の方法
- 6) 豊田文一、北村武、高木貞敬：嗅覚障害—その測定と治療、株式会社医学書院、1978
- 7) 合田健：水質工学 基礎編、丸善株式会社
- 8) Pinar Omur-Ozbek and Andrea M. Dietrich: Determination of Temperature-Dependent Henry's Law Constants of Odorous Contaminants and Their Application to Human Perception, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 39, pp. 3957-3963, 2005
- 9) 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、No. 4、pp. 16-23、1998
- 10) G. Holzwarth, R. G. Balmer and L. Soni: The Fate of Chlorine and Chloramines in Cooling Towers, *Henry's Law Constants for Flashoff*, *Water Res.*, Vol. 18, No. 11, pp. 1421-1427, 1984
- 11) APHA, AWWA, and WEF: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., Baltimore, MD, USA, 1998.
- 12) 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—、大阪市水道局水質試験所年報、平成9年度
- 13) 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関する臭気について、日本水道協会関西地方支部第51回研究発表会発表概要集、2007

(平成20年4月24日受付)

(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 地球環境学舎 (〒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: sato@urban.env.kyoto-u.ac.jp

高度浄水処理プロセスをもつ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一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、Belar 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、ミキシングティ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ミン濃度の測定条件は小坂らの方法を参考にした¹⁰⁾。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 トリクロロミンの測定条件

分析カラム	HP1MS (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分析の定量下限値は 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	2mM メタンスルホン酸溶液
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

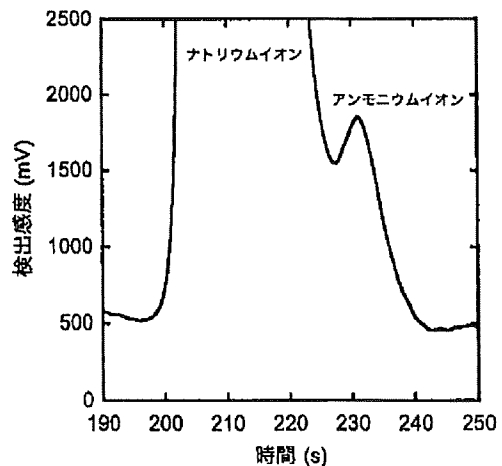


図-1 電気伝導度検出によるクロマトグラム
(アンモニウムイオン濃度, 20 $\mu\text{g-N/L}$,
ナトリウムイオン濃度, 10 mg/L)⁷⁾

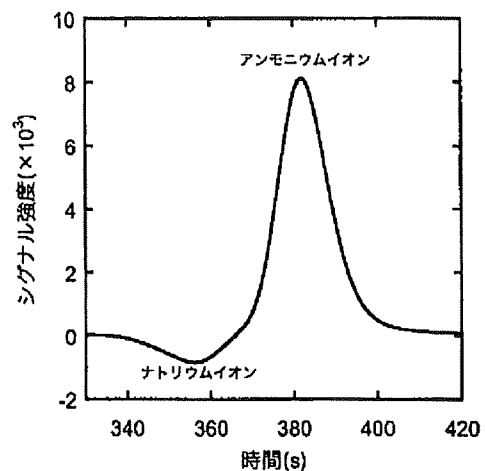


図-2 蛍光光度検出によるクロマトグラム
(アンモニウムイオン濃度, 10 $\mu\text{g-N/L}$,
ナトリウムイオン濃度, 10 mg/L)

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

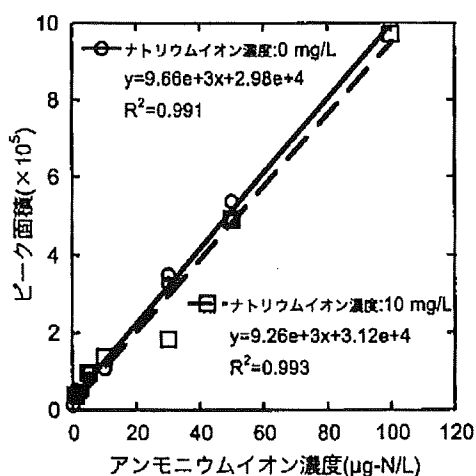


図-3 アンモニウムイオンの検量線

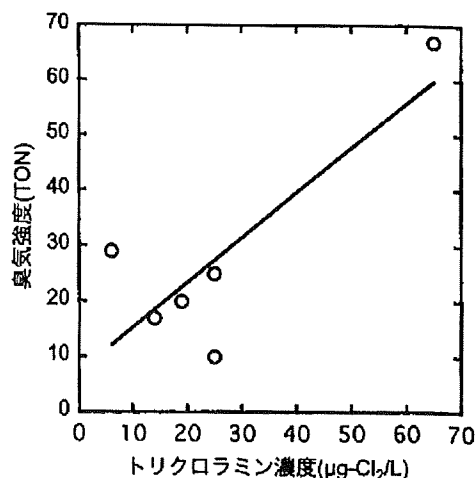


図-4 臭気強度とトリクロロミン濃度の関係

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強いといわれる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 2.5 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、トリクロロ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、トリクロロ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ロクロライト(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ロミン濃度を測定した。トリクロロミン濃度の測定は GC/MS(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。

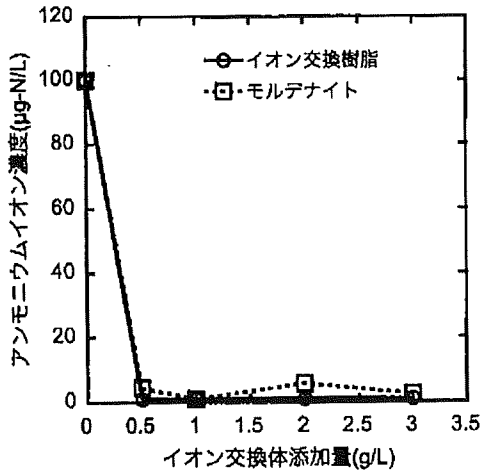


図-5 イオン交換によるアンモニウムイオン濃度の変化
(初期アンモニウムイオン濃度, 100 µg-N/L; 共存イオン無し)

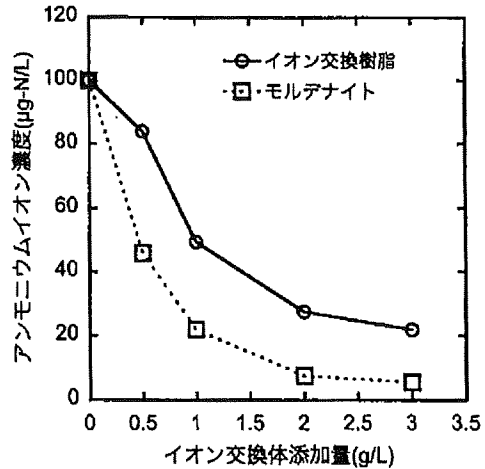


図-6 イオン交換によるアンモニウムイオン濃度の変化
(初期アンモニウムイオン濃度, 100 µg-N/L)

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

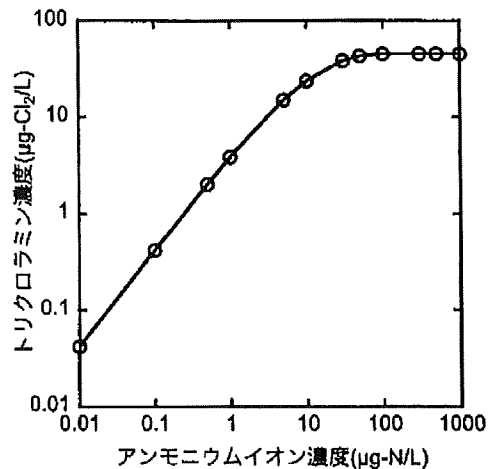


図-7 トリクロロミン生成量の数値計算結果
(純水系; 遊離残留塩素濃度, 1.0 mg/L; pH 7.0)

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⁶⁾ 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	塩素系添加前のアンモニウムイオン濃度 (μg-N/L)	塩素系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

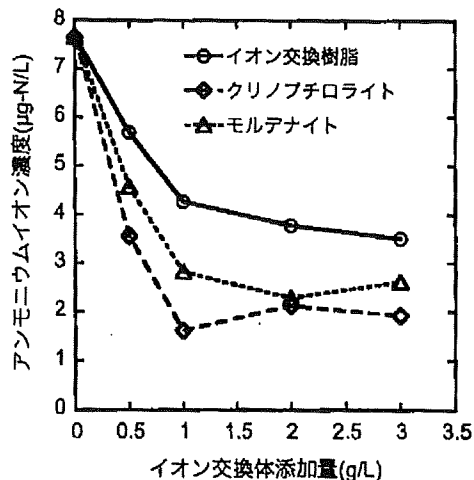


図-8 イオン交換によるアンモニウムイオン濃度の変化
(オゾン/GAC 処理水; 初期アンモニウムイオン濃度, 8 μg-N/L)

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は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)に近づいているため、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

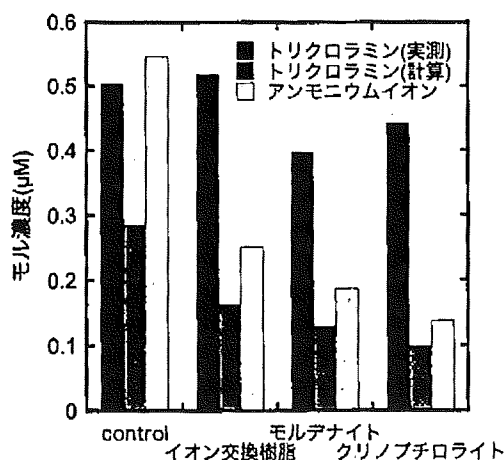


図9 アンモニウムイオン濃度とトリクロロミン濃度の比較

3.0 g/Lの時のアンモニウムイオン濃度、実測したトリクロロミン濃度を図9に示した。さらに低濃度域におけるイオン交換実験で用いた COPASI による数値計算をここでも行い、その結果も図9に示した。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ミンやアンモニウムイオン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」と仮定して解析を進めた。アンモニウムイオンが塩素処理によってトリクロロミンに変化する場合、アンモニウムイオン量とトリクロロミン量の比は1対1となるため、各濃度を比較するために図9では各数値をモル濃度に換算して表示した。イオン交換樹脂を用いたオゾン/GAC 処理水のトリクロロミン濃度は control(イオン交換をしていない試料)と同程度であった。一方、Mordeナイト、およびクリノブチロライトで処理した場合のトリクロロミン濃度は control よりもそれぞれ22% および13% 減少した。クリノブチロライトよりもMordeナイトを用いてイオン交換した方がトリクロロミン濃度は低くなっている。しかし、アンモニウムイオン濃度の除去率は同程度であることから、この差はアンモニウムイオン由来のトリクロロミンによる影響ではなく、有機物由来のトリクロロミン生成により生じた可能性があることがわかる。Mordeナイトとクリノブチロライトはゼオライトであり、酸素とシリカ等で構成される結晶格子の大きさが異なるため、除去可能な有機物が異なりその除去性能が異なる可能性がある。

アンモニウムイオンのトリクロロミンへの変換率は、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。塩素処理後のトリクロロミンの窒素量が塩素処理前のアンモニウムイオンに含まれる窒素量より明らかに増加しているため有機物由来のトリクロロミンが生じていると考えられる。

トリクロロミンの濃度は、前述したように計算値と実測値では相対誤差で20%の差が見られることが確認されている。しかし本結果では実測値の方がそれを大きく超

えて0.2~0.35μM 大きい(相対値で40~75%)ことがわかる。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-Cl₂/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0.2 μM 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ミンが生成していることが示唆される。有機物質中にはCN=10~30 で窒素が含まれている¹⁷⁾。すなわちDOC=1 mg-CLの場合、2.1~6.5 μM 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ミンを半減できることがわかる。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して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。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

HS-GCMS法によるトリクロロミン濃度と臭気強度の関係について検討した。その結果、有機クロロミン等トリクロロミン以外の化合物がカルキ臭へ寄与している可能性も否定できないが、トリクロロミン発生を抑制することがカルキ臭の臭気強度の低減に繋がる可能性があることを見いだした。

イオン交換処理による低濃度域(100 μg-N/L)でのアンモニウムイオンの除去についての実験を行った。その結果、比較的高い濃度であってもイオン交換によって数μg-N/Lのレベルまでアンモニウムイオンは除去可能であることが示された。また、競合イオンの存在下ではMordeナイトによるアンモニウムイオンの除去性能が高く、交換体の添加量しだいではさらに除去率が上がる可能性があることを示した。

イオン交換処理による極低濃度域(数 μg-N/L)でのアンモニウムイオンの除去についての実験を行った。その結果、クリノブチロライト、およびMordeナイトが有効であり65%以上除去できることが示されたことから、イオン交換によるアンモニウムイオン除去は10 μg-N/Lを下回るような除去にも有効であることが示された。塩素処理によるトリクロロミンの生成量を調べたところ、アンモ

ニウムイオンを除去するとアンモニウムイオン由来のトリクロロアミンに50%以上の低減が見られたが、極低濃度域においては、有機物由来のトリクロロアミンが無視できないほど存在する可能性が高いと推測できた。また、イオン交換処理を行うことでトリクロロアミンや臭気強度(TON)を低減できるが、低減率は高くはないことが示された。さらに、これらのことから、カルキ臭を効率よく低減させるためにはイオン交換だけではなく、他の高度処理との組み合わせも検討する必要があることがわかった。

謝辞：本研究は、厚生労働科学研究費補助金地域健康危機管理研究事業「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」の一部として行った。

参考文献

- 1) 内閣府大臣官房政府広報室：水に関する世論調査, 2008.
- 2) Kajino M., Morizane K., Urnetani T., Terashima K.: Odors arising from ammonia and amino acids with chlorine during water treatment, *Water Sci Technol.*, Vol.40, No.6, pp.107-114, 1999.
- 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) Freuze, L., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D., Cavard, J.: Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Res.*, Vol.39, No.12, pp.2636-2642, 2005.
- 5) Andersson A., Laurent P., Kihn A., Prévost M., Servais P.: Impact of temperature on nitrification in biological activated carbon (BAC) filters used for drinking water treatment, *Water Res.*, Vol.35, No.12, pp.2923-2934, 2001
- 6) 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.

- 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, 京都大学工学研究科修士論文, 2008.
- 8) Beler-Baykal, B., Cinar-Engin, C.: Ion exchange with clinoptilolite to control ammonium in drinking water, *Journal of Water Supply: Research and Technology — AQUA*, Vol.56, No.8, pp.541-547, 2007.
- 9) Wang Y., Kniya Y., Okuhara T.: Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using Na-mordenite, *Water Res.*, Vol.41, No.41, pp.269-276, 2007.
- 10) 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.
- 11) Schurter L. M., Bachelor P. P., Mangerum D. W.: Nonmetal redox kinetics: mono-, di-, tri-chloramine reactions with cyanide ion, *Environ Sci Technol.*, Vol.29, No.4, pp.1127-1134, 1995.
- 12) Hoops S., Sahle S., Gauges R., Lee C., Pahle J., Simus N., Singhal M., Xu L., Mendes P., Kummer U.: COPASI — a Complex Pathway Simulator, *Bioinformatics*, Vol.22, pp.3067-74, 2006.
- 13) Kuo C., Wang P., Wu C.: Fluorometric determination of ammonium ion by chromatography using postcolumn derivatization with o-phthalaldehyde, *J. Chromatogr. A*, Vol.1085, pp.91-97, 2005.
- 14) 日本水道協会：上水試験方法, 2001.
- 15) 妹尾学, 阿部光雄, 鈴木喬：イオン交換—高度分離技術の基礎, 講談社, 1991.
- 16) Jafvert C., Valentine R.: Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water, *Environ Sci Technol.*, Vol.26, No.3, pp.557-586, 1992.
- 17) 伊藤禎彦, 越後信哉：水の消毒副生成物, 技報堂, 東京, 2008.

(2009.5.22受付)

Control of Chlorinous Odor Compound in Ultra Trace Concentration by Ion-Exchange Treatment

Naoyuki SATOH¹, Shinya ECHIGO², Sadahiko ITOH²,
Dawei QUAN¹, Songkeart PHATTARAPATTAMAWONG¹,
Michihiro MURATA², and Koji KOSAKA³

¹Dept. of Urban Management, Graduate School of Engineering, Kyoto University

²Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

³National Institute of Public Health

Drinking water utilities are now realizing that even advanced drinking water treatment process (i.e., ozone/GAC treatment) is not a perfect solution for controlling chlorinous odor of drinking water. It is believed that trichloramine, a reaction product between chlorine and ammonium ion, is a major contributor to the chlorinous odor. For this reason, in this study, ion-exchange treatment was applied to the reduction of ammonium ion and trichloramine. The combination of a post-column ion chromatography for ammonium ion and a headspace-GC/MS method for trichloramine revealed that ion-exchange treatment was effective for the removal ammonium ion even for a trace concentration, but the formation of trichloramine from organic precursors was not negligible in some cases.

Determination of trichloramine in drinking water using headspace gas chromatography/mass spectrometry

K. Kosaka, K. Seki, N. Kimura, Y. Kobayashi and M. Asami

ABSTRACT

Trichloramine (NCl_3) is one of the major causes of the chlorine odor in drinking water. In the present study, a method was developed for analysis of NCl_3 concentration in water using headspace gas chromatography/mass spectrometry (HS–GC/MS). For quantification of NCl_3 , m/z of 51 was selected because other major m/z of NCl_3 were also observed as fragments of trichloromethane (CHCl_3) and the peaks of NCl_3 and CHCl_3 overlapped on the chromatogram. The limit of quantification for NCl_3 was set to $15 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$. The calibration curve of NCl_3 was expressed as a quadratic curve because of the partial NCl_3 decomposition. NCl_3 concentrations in chlorinated ammonium solution were determined by HS–GC/MS and titration using *N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine and ferrous ammonium sulfate (DPD/FAS), and the results using the two methods were similar at pH 6 and 7. However, at pH 8, NCl_3 was detected using HS–GC/MS, but not using DPD/FAS titration. NCl_3 concentrations in nine tap water samples were determined using HS–GC/MS and ranged from < 15 to $46 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$. The results of the present study indicated that HS–GC/MS is applicable to determination of NCl_3 in drinking water.

Key words | chlorination, drinking water, headspace gas chromatography/mass spectrometry, trichloramine

K. Kosaka (corresponding author)
Y. Kobayashi
M. Asami
Department of Water Supply Engineering,
National Institute of Public Health,
2-3-6 Minami,
Wako Saitama 351-0197,
Japan
E-mail: kosaka@niph.go.jp

K. Seki
Chiba Prefectural Waterworks Bureau,
3-1-7 Wakaba,
Mihama-ku, Chiba 261-0014,
Japan

N. Kimura
Kawasaki Waterworks Bureau,
5-1-1 Mita,
Tama-ku Kawasaki 214-0034,
Japan

INTRODUCTION

Trichloramine (NCl_3) is an inorganic chloramine formed by chlorination of ammonia (Jafvert & Valentine 1992; Schurter *et al.* 1995; Shang & Blatchley III 1999), and also by chlorination of some nitrogen-containing organic compounds (Shang & Blatchley III 1999; Shang *et al.* 2000; Li & Blatchley III 2007).

There is increasing consumer interest in Japan regarding not only the safety of drinking water but also in improving both its taste and odor. The major complaints regarding the odor of drinking water are related to its chlorine and musty odors. With regard to musty odors, the drinking water standards in Japan list target values of 10 ng/L for both 2-methylisoborneol and geosmin (Water Supply Division, Health Bureau, Ministry of Health, Labour and Welfare). However, the drinking water standards include no

regulations regarding the chlorine odor. Recently, several programs to produce high-quality drinking water taking into consideration both taste and odor have been conducted by some water utilities in Japan, and they have set their own drinking water quality goals surpassing the national drinking water quality standards (Bureau of Waterworks, Tokyo Metropolitan Government; Chiba Prefectural Waterworks Bureau). In some cases, these drinking water quality goals include NCl_3 as a target item because this component is known to be one of the major causes of the chlorine odor in drinking water. For example, the target value of NCl_3 is currently under consideration in the standards of the Bureau of Waterworks, Tokyo Metropolitan Government, and its specified goal is for most people to not notice a chlorine odor in the drinking water.

doi: 10.2166/ws.2010.042

Titration using *N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine and ferrous ammonium sulfate (DPD/FAS), and colorimetric methods using DPD have conventionally been applied to determine the concentrations of inorganic chloramines, i.e. monochloramine (NH_2Cl), dichloramine (NHCl_2), and NCl_3 , in water (APHA, AWWA, and WEF 2005). Recently, several groups made use of membrane inlet mass spectrometry (MIMS) as an alternative method for analysis of inorganic chloramines in water. Shang & Blatchley III (1999) reported that the concentrations of inorganic chloramines in chlorinated ammonium solution determined by MIMS were similar to those determined by DPD/FAS titration. However, they also reported that the concentrations of inorganic chloramines in chlorinated glycine solution determined by DPD/FAS titration were higher than those determined by MIMS. Shang *et al.* (2000) reported similar results regarding the concentrations of inorganic chloramines in chlorinated amino acid solutions. In addition, Lee *et al.* (2007) reported that the concentrations of inorganic chloramines were overestimated by the colorimetric method using DPD in the presence of natural organic matter containing organic nitrogen. These results suggested that in the case of DPD/FAS titration or the colorimetric method using DPD, organic chloramines were detected as inorganic chloramines, including NCl_3 , when some organic compounds containing nitrogen were chlorinated. Therefore, analytical methods with higher accuracy, such as MIMS, were considered suitable for determination of NCl_3 in drinking water containing many organic compounds. The reported method detection limit (MDL) of NCl_3 by MIMS is $60 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ (Shang & Blatchley III 1999). NCl_3 concentration in finished water was reported to be around $20 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ when chlorine injection points and its dose were changed in a rapid sand filtration system to reduce the NCl_3 concentration (Hosoda *et al.* 2009). In this previous study (i.e. Hosoda *et al.* 2009), NCl_3 concentration was determined by a colorimetric method using DPD, and therefore the accuracy of the results may have been poor. However, the required MDL of NCl_3 is lower than that by MIMS when the goal is reduction of NCl_3 concentration in drinking water. In the present study, headspace gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC/MS) was applied to tap water samples for determination of NCl_3 in drinking water.

METHODS

Reagents and solutions

Ultrapure water obtained using a Gradient A10 ultrapure water system (Millipore, Bedford, MA) was used for preparation and dilution of stock solutions. Hexafluorobenzene (HFB) was purchased from Acros Organics (Geel, Belgium). In the present study, quenching agents for chlorine and chloramines could not be added to the samples. Therefore, HFB was selected as an internal standard for NCl_3 because its structure appears to be unreactive with chlorine and chloramines. In fact, addition of HFB had no effect on NCl_3 concentrations in the samples (data not shown). Sodium hypochlorite (NaOCl) solution was prepared by diluting commercially available NaOCl solution (Wako Pure Chemicals, Osaka, Japan). Standard NCl_3 solution was prepared by mixing NaOCl solution with ammonium chloride (NH_4Cl ; Aldrich, St. Louis, MO) solution at a chlorine to ammonia molar ratio of 3.15:1 at pH 6 (5 mM phosphate buffer) at 30°C with reference to a previous study by Shang & Blatchley III (1999). After mixing for 30 min at 30°C , the standard NCl_3 solution was stored for about 1.5 h at 30°C and used for the experiments. The NCl_3 concentration in the standard solution was determined by DPD/FAS titration (APHA, AWWA, and WEF 2005), and ranged from 200 to $300 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$. Note that the FAS concentration used in this study was set to 1/10 that in the FAS solution described previously (APHA, AWWA, and WEF 2005). Fresh standard NCl_3 solution was prepared on each experimental day. Other reagents used were of analytical grade.

Comparison of NCl_3 concentrations in chlorinated ammonium solution determined by HS-GC/MS and DPD/FAS titration

To compare the NCl_3 concentrations determined by HS-GC/MS and DPD/FAS titration (APHA, AWWA, and WEF 2005), NH_4Cl solution was chlorinated at pH 6–8 (5 mM phosphate buffer) at 30°C . After 30 min, NCl_3 concentrations in the solutions were determined by the two methods. As described above, the FAS concentration in the solution was set to 1/10 (or 1/5) that in the FAS solution

described previously. The yield of NCl_3 at pH 8 was lower than those at pH 6 and 7. Therefore, higher chlorine and NH_4Cl concentrations were required to produce similar NCl_3 concentrations to those at pH 6 and 7.

Sampling of tap water

Nine tap water samples (A–I) were collected from four prefectures in Japan (i.e., Tokyo, Saitama, Chiba, and Kanagawa) in January 2009. The source waters of these water purification plants were surface water from several basins and ground water combined with surface water in some cases. Six tap water samples were produced by rapid sand filtration systems. Three tap water samples were blended waters produced by rapid sand filtration systems and ozone/biological treatment systems in the distribution reservoir or distribution network. Tap water samples before and after passage through a point-of-use treatment device were collected from one area (B). The treatment device involved activated carbon treatment followed by filtration. The tap water samples were collected in glass bottles covered with aluminium foil without a headspace.

After sampling, they were transported to the laboratory under cool conditions and analyzed.

Analytical method of NCl_3 by HS–GC/MS

Standard NCl_3 solution was diluted to 5 mM in phosphate buffer (pH 6) at 30°C. Samples of 20 mL of NCl_3 solution at the desired concentration were prepared. Samples of 10 mL of NCl_3 solution were poured into 20-mL headspace vials, HFB solution was added as an internal standard (final concentration, 2 $\mu\text{g/L}$), and the vials were capped. The vials were shaken vigorously by hand for about 5 s and incubated for 3 min at 35°C. Then, 1.5 mL of gas phase in the vial was sampled with a gas-tight syringe and analyzed by GC/MS. To draw the calibration curve, the same procedures were repeated by changing the desired NCl_3 concentration in the solution. In the case of tap water, the bottle containing the tap water sample was initially warmed at 30°C, and then the same procedures as described for the NCl_3 solution were performed.

Table 1 shows the analytical conditions of GC/MS. Separation was performed using an Agilent 6890 gas

Table 1 | Analytical conditions of GC/MS

GC	
Equipment	Agilent 6890N (Agilent Technologies)
Column	HP-1MS (15 m × 0.25 mm, 0.25 μm , Agilent Technologies)
Temperature program	30°C (1.5 min) → 30°C/min → 60°C (0.5 min)
Carrier gas	Helium
Flow rate	1.0 mL/min
Injection mode	Pulsed split (15 psi (0.2 min), 2:1)
Injection temperature	40°C
MS	
Equipment	Agilent 5975C (Agilent Technologies)
Ion source	Electron ionization
Ion voltage	70 V
Aux temperature	110°C
Quadrupole temperature	150°C
Ion source temperature	110°C
Analytical mode	SIM
m/z	NCl_3 51 (quantification) 119, 121, 123 (identification) HFB 186 (quantification) 117 (identification)

chromatograph (Agilent Technologies, Palo Alto, CA) equipped with an HP-1MS capillary column (15 m \times 0.25 mm, 250 μ m; Agilent Technologies). The injection temperature was 40°C and flow rate was 1.0 mL/min (helium). Injection mode was pulsed split and the split ratio was 1:2. The temperature program was as follows: 30°C (1.5 min), 60°C at 30°C/min, and 0.5 min hold. Detection was performed using an Agilent 5975C mass spectrometer (Agilent Technologies) in selected ion monitoring (SIM) mode. The m/z values of NCl_3 were 51 (quantification), 119 (identification), 121 (identification), and 123 (identification), and those of HFB were 186 (quantification) and 117 (identification). Aux temperature was 150°C, quadrupole temperature was 110°C, and ion source temperature was 150°C. Note that the sensitivities of NCl_3 for several of the initial samples were lower and varied on each experimental day. Thus, on each experimental day, samples containing NCl_3 were initially injected into the GC/MS system at several time points for preconditioning to stabilize the sensitivity for NCl_3 . It should also be noted that samples were warmed and incubated in HS-GC/MS. Thus, to minimize the production or decomposition of NCl_3 during warming and incubation, water samples the reactivity of which with chlorine had become stable (e.g. tap water) were considered suitable. Note that in some cases (e.g. in winter), the stability of tap water may be insufficient and the NCl_3 concentration in the tap water may be changed to some degree by the increase in water temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

Analytical conditions of NCl_3 by HS-GC/MS

Figure 1 shows the SIM chromatogram of NCl_3 in chlorinated ammonia solution determined by HS-GC/MS. The mass spectrum of NCl_3 obtained in this study (Figure 2) was the same as that reported by Shang & Blatchley III (1999). Thus, the peak shown in Figure 1 was confirmed to be that of NCl_3 .

Figures 3 and 4 show the SIM chromatogram and the mass spectrum of trichloromethane (CHCl_3) determined by HS-GC/MS, respectively. The main fragment of CHCl_3 was m/z 83, but m/z 119, 121, and 123 were also observed

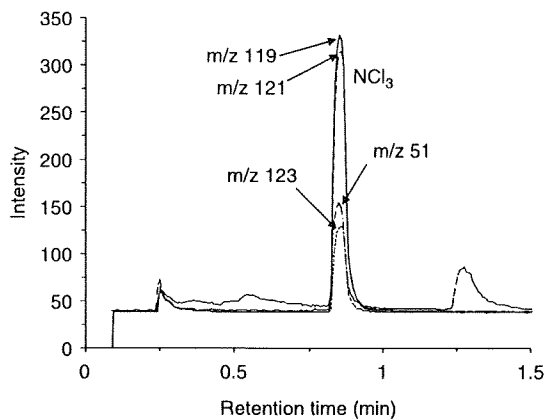


Figure 1 | SIM chromatogram of NCl_3 in chlorinated ammonia solution determined by HS-GC/MS.

as minor fragments. These three m/z values corresponded to those of the molecular ion of NCl_3 . In Figures 3 and 4, the intensities of the three fragments increased in the order 119, 121, and 123. Other major fragments of NCl_3 were also observed in the fragment of CHCl_3 , except for m/z 51. Figures 1 and 3 show that the peak of NCl_3 overlapped with that of CHCl_3 . CHCl_3 is known to be one of the major disinfection by-products of chlorination. Thus, in this study, m/z 51 was selected for quantification of NCl_3 .

The NCl_3 peak areas decreased with decreasing concentrations of NCl_3 in the solution. The peak area per amount of NCl_3 injected was significantly lower at lower NCl_3 concentrations. Thus, the calibration curve of NCl_3 was not linear and was expressed by a quadratic curve (Figure 5). When a longer column (60 m) was used for separation, NCl_3 was not detected regardless of its

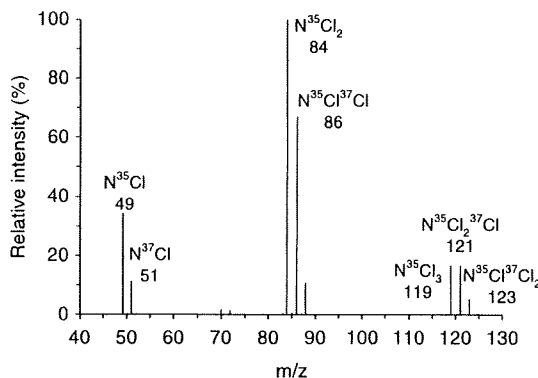


Figure 2 | Mass spectrum of NCl_3 determined by HS-GC/MS.

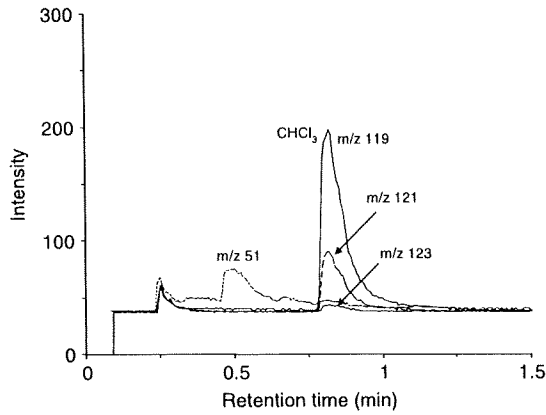


Figure 3 | SIM chromatogram of CHCl_3 determined by HS-GC/MS.

concentration. That is, NCl_3 was considered to be partially decomposed at least in the column, and it was also suggested that NCl_3 may have been decomposed during incubation. Thus, the calibration curve of NCl_3 was expressed by a quadratic curve because of the partial NCl_3 decomposition. The relative standard deviation (number of repetitions = 5) at $15 \mu\text{g}\text{-Cl}_2/\text{L}$ of NCl_3 was less than 10%. Thus, the limit of quantification (LOQ) of NCl_3 was set to $15 \mu\text{g}\text{-Cl}_2/\text{L}$ in this study. Moreover, the peak of NCl_3 overlapped with that of HFB (Figure 8). However, the peak of HFB did not affect determination of NCl_3 in the present study because HFB did not have a fragment of m/z 51.

As reported previously (Shang & Blatchley III 1999), other inorganic chloramines (i.e. NH_2Cl and NHCl_2) also have a fragment at m/z 51. Figure 6 shows the SIM chromatograms of NH_2Cl , NHCl_2 , and NCl_3 at m/z 51 as

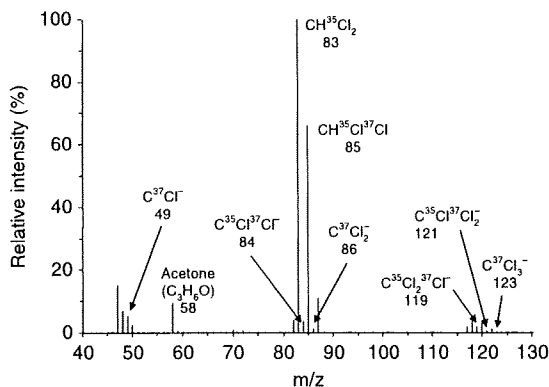


Figure 4 | Mass spectrum of CHCl_3 determined by HS-GC/MS.

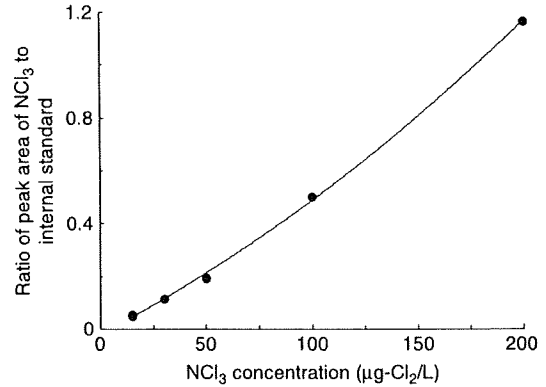


Figure 5 | Calibration curve of NCl_3 determined by HS-GC/MS.

determined by HS-GC/MS. The SIM chromatogram at m/z 53 is also shown in the figure because it was reported that NH_2Cl has a fragment at m/z 53 (Shang & Blatchley III 1999). The mass spectra of NH_2Cl and NHCl_2 in the present study (data not shown) were the same as those reported previously (Shang & Blatchley III 1999). The peaks of three inorganic chloramines were separated in the chromatogram. However, it was possible that the peak of NCl_3 may be affected by that of NH_2Cl at higher concentrations of NH_2Cl . NCl_3 is more volatile than NH_2Cl , so the sensitivity of NH_2Cl was much lower under the conditions used in the present study. In addition, NH_2Cl is the dominant chlorine species at chlorine doses less than that required for breakpoint chlorination, while NCl_3 is frequently detected when the chlorine dose is higher than this level (Shang & Blatchley III 1999). Thus, the peak

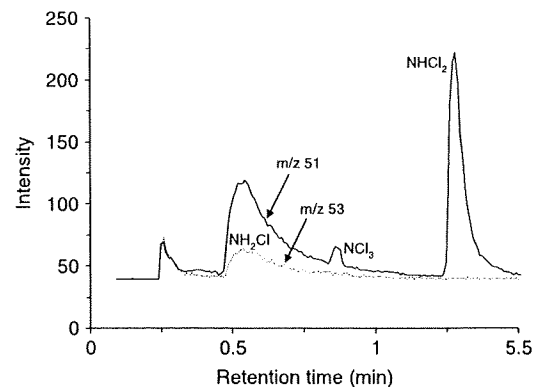


Figure 6 | SIM chromatograms of NH_2Cl , NHCl_2 and NCl_3 in chlorinated ammonium solution determined by HS-GC/MS.