

ベンジル基を持つアミノ酸である。添加アミノ酸濃度が 100 μM となるように調整した試料を測定することで、*N*-クロロアルドイミンのリテンションタイムと質量スペクトルを得た。Ala, および Phe 由来の *N*-クロロアルドイミンの定量下限は初期アミノ酸濃度換算で、0.5 μM および 1 μM まで検出できたが、それ以下の濃度は検出できなかった。

(4) 測定例

淀川水系において採取した水に塩素処理を行い、トリクロラミン濃度、各種 *N*-クロロアルドイミンおよびカルキ臭臭気強度の測定を行った。サンプリング地点は琵琶湖、木津川、宇治川、桂川および淀川である。木津川、宇治川、桂川は 3 川の合流部手前で採取した。また、A 浄水場の水についてもトリクロラミン濃度および各種 *N*-クロロアルドイミンの測定を行った。測定結果を表 3 に示す。

表より原水を塩素処理したサンプルにおいても、検出可能な量の *N*-クロロアルドイミン生成しうることが確認できた。桂川の臭気強度は原水そのものの臭気が非常に強く、カルキ臭の臭気強度を測定できなかった。なお、どの測定値も臭気強度とは正の相関を持っていないことがわかる。

3. 臭気強度とトリクロラミンおよび *N*-クロロアルドイミン濃度の関係

本実験において測定した各水道原水の臭気強度とトリクロラミン濃度の関係を図 6 に示す (13 の水道原水の塩素処理後のデータに加えて実際の水道水 4 種も合わせてプロットしてある)。また、カルキ臭の臭気強度に対して *N*-クロロ-3-メチルブチルアルドイミン、*N*-クロロ-2-メチルブチルアルドイミンおよび *N*-クロロ-2-メチルプロピオンアルドイミン濃度を図 7 に示す (塩素処理後の水道原水のみ)。カルキ臭の臭気強度と *N*-クロロアルドイミンとの間には明確な相関が認められなかった。一方、とカルキ臭の臭気強度とトリクロラミン濃度の間には相関があるように見える。しかしながら、図中に示す水道水における値はリン酸緩衝液による影響が含まれていない値である。水道原水における塩素処理では、pH を一定にするためにリン酸緩衝液を用いている。図 6 から水道水における値を除くと、両者に相関は見られなくなる。リン酸緩衝液による臭気強度およびトリクロラミン濃度の増加量が、単純に相加関係にあると仮定し、リン酸緩衝液による影響を取り除いたとみなした状態を考える。1 mM リン酸緩衝液に塩素処

理を行った場合の臭気強度は 47.25 であり、トリクロラミン濃度は 23 $\mu\text{g}\cdot\text{Cl}_2/\text{L}$ であるため、各臭気強度およびトリクロラミン濃度からこれらの値を差し引き、水道水の値を含めて図 8 に示す。この場合、両者の間に明確な相関を見出すことはできなかった。

Phattarapattamawong の報告³⁾にもあるが、臭気強度とトリクロラミン濃度には相関関係がない可能性が高いといえる。その理由としては、水道原水にはアンモニウムイオンの他にも多様な有機物を含んでおり、塩素処理によって生成したトリクロラミン以外の臭気物質が、カルキ臭におけるトリクロラミンの寄与を低下させたことが考えられる。

次に、臭気強度と全有機窒素との関係を図 9 に示した。この図中の値は、リン酸緩衝液の影響を含んでいるが、その影響は低アンモニウムイオン濃度条件下では一律に臭気強度に加算されると考えられ、この図における相関には影響がないと考えられた。臭気強度と全有機窒素の間には一定の相関があることが示された。これは、カルキ臭生成能を化学分析により評価できる可能性を示している。

以下では、トリクロラミンおよび *N*-クロロアルドイミンのカルキ臭への寄与率を評価した。寄与率の評価には各カルキ臭原因物質の臭気閾値を用いた。つまり、カルキ臭原因物質の濃度から臭気閾値を除すことにより、その原因物質単体における臭気強度を予測し、実際に測定したカルキ臭臭気強度に対する割合を求めた。先行研究では、トリクロラミン、*N*-クロロ-2-メチルプロピオンアルドイミンおよび *N*-クロロ-3-メチルブチルアルドイミンの臭気閾値が求められていて、それぞれ、2 $\mu\text{g}\cdot\text{Cl}_2/\text{L}$ ⁴⁾、5.4 nM および 6.0 nM¹⁾ である。一方、しかしながら、*N*-クロロアセトアルドイミンおよび *N*-クロロ-3-メチルブチルアルドイミンの臭気閾値は知られていない。そこで、臭気閾値の知見のないこれらの化合物に関しては、久本の報告による塩素処理を行ったアミノ酸の臭気強度⁵⁾から生成する *N*-クロロアルドイミンの臭気閾値を推定し、寄与率の評価に用いることとした。

また、Freuze ら¹⁾は、*N*-クロロ-2-メチルプロピオンアルドイミンおよび *N*-クロロ-3-メチルブチルアルドイミンについて、塩素処理前のアミノ酸濃度における 35% が *N*-クロロアルドイミンに変換するとして臭気閾値の濃度を求めた。そこで、本研究では塩素処理前のアミノ酸濃度における 35% が *N*-クロロア

ルドイミンに変換すると仮定して、塩素処理後のアミノ酸の臭気強度から *N*-クロロアルドイミンを逆算することにより、臭気閾値の推定を行った。その結果、*N*-クロロアセトアルドイミンの臭気閾値は 3.0 nM、*N*-クロロ-2-メチルブチルアルドイミンの臭気閾値は 2.4 nM となった。

算出した寄与率を図 10 に示す。臭気強度およびトリクロラミンにはリン酸緩衝液の影響が含まれるため、これを除いた寄与率を図 11 に示す。リン酸緩衝液の影響はカルキ臭の臭気強度への寄与率に影響を与えているが、本来、臭気の強さは容易に加減算できるものではなく、カルキ臭のような混合臭を考える場合には特に、マスキング等の効果を考えなければならぬ。そのため、加減算によりリン酸緩衝液への影響を取り除く操作には誤差が含まれている可能性が高く、リン酸緩衝液の影響を含めた寄与率および影響を除いた寄与率を併記した。

リン酸緩衝液の影響を含めた寄与率は、平均してトリクロラミンで約 20%、*N*-クロロアセトアルドイミンで約 10% となった。また、リン酸緩衝液の影響を除いた寄与率は、平均してトリクロラミンで約 19%、*N*-クロロアセトアルドイミンで約 18% となった。*N*-クロロ-2-メチルブチルクロロアルドイミン、*N*-クロロ-3-メチルブチルクロロアルドイミンおよび *N*-クロロ-2-メチルプロピオンクロロアルドイミンのカルキ臭臭気強度への寄与率はリン酸緩衝液の影響の有無にかかわらず、1.5% 以下であった。このことから、相対的には、塩素処理水におけるカルキ臭の臭気強度は、トリクロラミンおよび *N*-クロロアセトアルドイミンの影響を強く受けることがわかるが、それでもなお 20% 程度であり、カルキ臭強度を特定の物質の濃度で説明することは現状では難しいと考えられた。

以上の結果は、トリクロラミン以外にも複数の物質がカルキ臭に関与しており、今後は各物質の挙動・生成実態と合わせて、いくつかの物質の寄与をまとめて評価する必要があるといえる。

D. 結論

本研究により得られた知見を以下に示す。
・複数のカルキ臭原因物質の複合効果について検討した。今回の調査範囲では、相乗効果は確認されず、相加的あるいはやや相殺的な効果が認められた。

・バリン、ロイシン、イソロイシンに由来する *N*-クロロアルドイミンの分析法について整備し実際の水道原水を塩素処理した水からも検出した。
・単一のカルキ臭原因物質とカルキ臭の相関は低かった。トリクロラミンの寄与率は 20%、*N*-クロロアルドイミンのうち寄与率が比較的高かった *N*-クロロアセトアルドイミンで 10-18% であった。また、単一の指標としては全有機窒素の方が、他の指標（アンモニウムや個別物質濃度）よりも塩素処理後の臭気強度との相関が高かった。

E. 参考文献

- 1) 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.
- 2) 小坂浩司, 鈴木恭子, 伊藤貴史, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏: アミノ酸の塩素処理によるトリクロラミンの生成特性, 環境工学研究論文集, 47: 93-98, 2010.
- 3) Phattarapattamawong, S., Control of chlorinous odor in drinking water by oxidation processes and characterization of chlorinous odor precursors by fractionation technique, 京都大学大学院工学研究科博士論文, 2010.
- 4) 柳橋泰生, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信哉, 宮本太一, 大河内由美子, 臭気強度(TON)の測定における三点比較法の適用, 水道協会雑誌 Vol.78, No.1, pp.2-12, 2009.
- 5) 久本祐資, 越後信哉, 伊藤禎彦, 大河内由美子, 小坂浩司: 溶存有機物を構成する窒素化合物のカルキ臭生成能, 環境工学研究論文集, 47: 99-108, 2010.

F. 成果発表

1. 論文発表

- 1) 久本祐資, 越後信哉, 伊藤 禎彦, 大河内由美子, 小坂浩司: 溶存有機物を構成する窒素化合物のカルキ臭生成能, 環境工学研究論文集, Vol.47, pp.99-108, 2010.

2. 学会発表

- 1) 久本祐資, 越後信哉, 伊藤 禎彦: 溶存有機物を構成する窒素化合物からのカルキ臭生成特性: オゾン処理の影響, オゾン協会第 19 回年次研究会講演会, 2010.
- 2) Echigo, S., Itoh, S., Phattarapattamawong, S. (2010) Evaluation and control of chlorinous odor

after drinking water chlorination,
PACIFICHEM 2010; 2010 International
Chemical Congress of Pacific Basin
Societies, ENVR 150.

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。

表 1: HS-GC/MS による N-クロロアルドイミンの分析条件

分析カラム	HP1MS (15 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
注入口温度	40 °C
オープン温度	35 °C (2 min) → 20 °C/min → 80 °C → 40 °C/min → 200 °C (2 min)
注入モード	スプリットレス
サンプリング時間	0.1 min
キャリアガス	He
圧力	50.0 kPa
カラム流量	25.0 mL/min
イオン源温度	200 °C
インタフェース温度	150 °C
イオン化法	EI+
データの型	SIM
m/z	
Val由来	70(1.3 min)
Ile由来	55(2.4 min)
Leu由来	77(2.4 min)

表 2: トリクロラミンおよび N-クロロアルドイミンの分析例

	NCl ₃		N-クロロアルドイミン (nM)			臭気強度 (TON)
	(μg-Cl ₂ /L)	(nM)	Ile	Leu	Val	
淀川	22	310	4.3	7.7	-	134
琵琶湖	49	690	3.3	-	-	112
木津川	90	1268	3.6	8.8	-	95
宇治川	57	803	4	-	7.5	179
桂川	155	2183	7.8	16.6	6.3	-
A浄水場原水	40	563	5	10	-	50

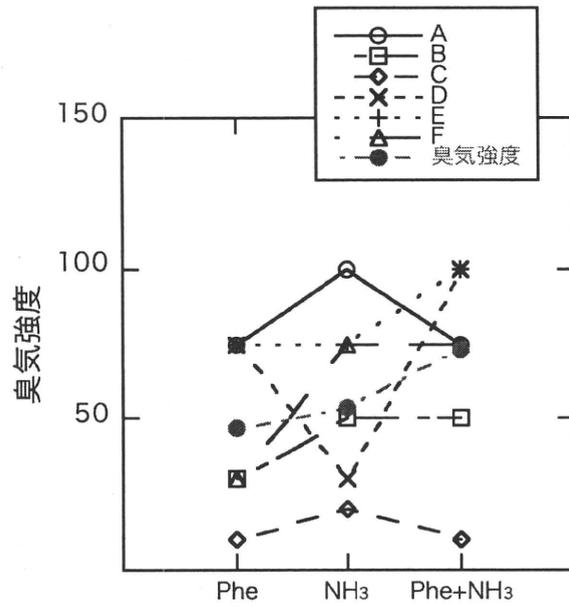


図 1: 複数のカルキ臭原因物質の複合効果に関する検討(1回目)

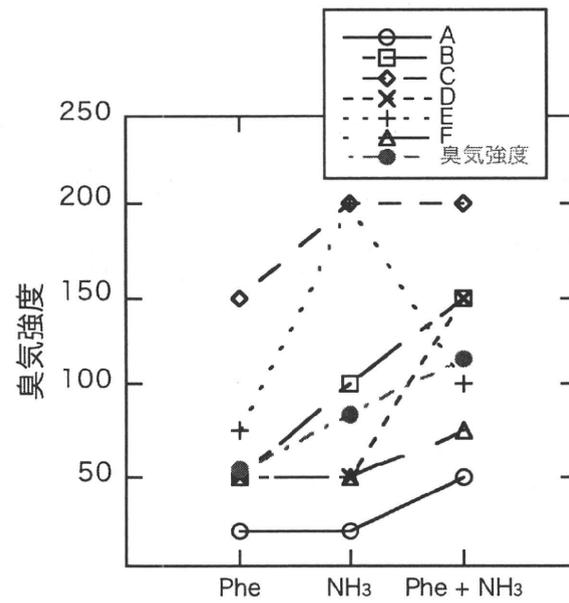


図 2: 複数のカルキ臭原因物質の複合効果に関する検討(2回目)

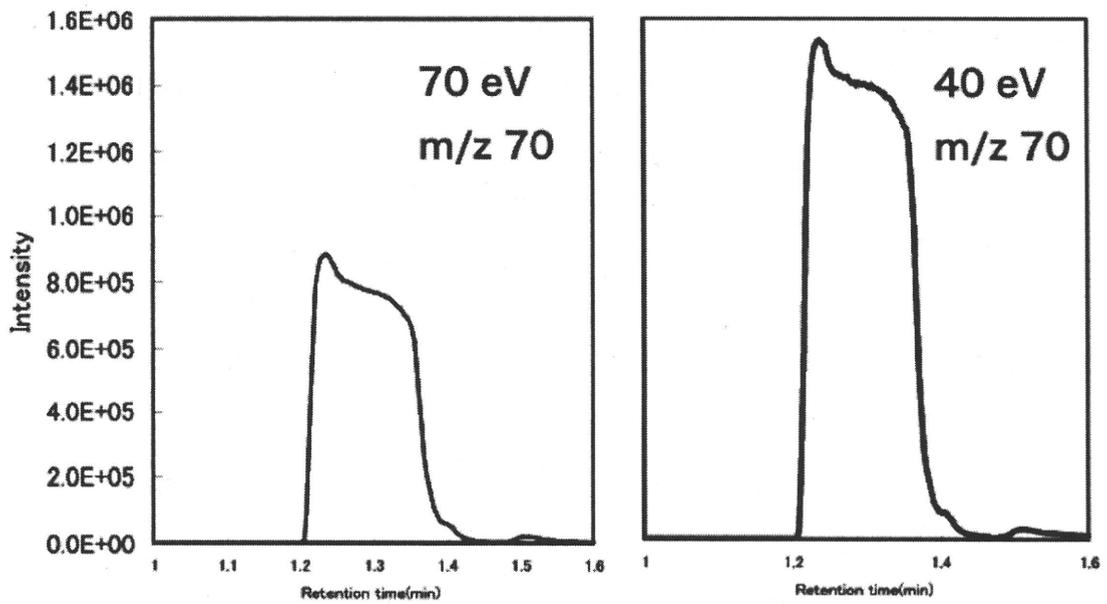


図 3: Val 由来の N-クロロアルドイミンのクロマトグラム

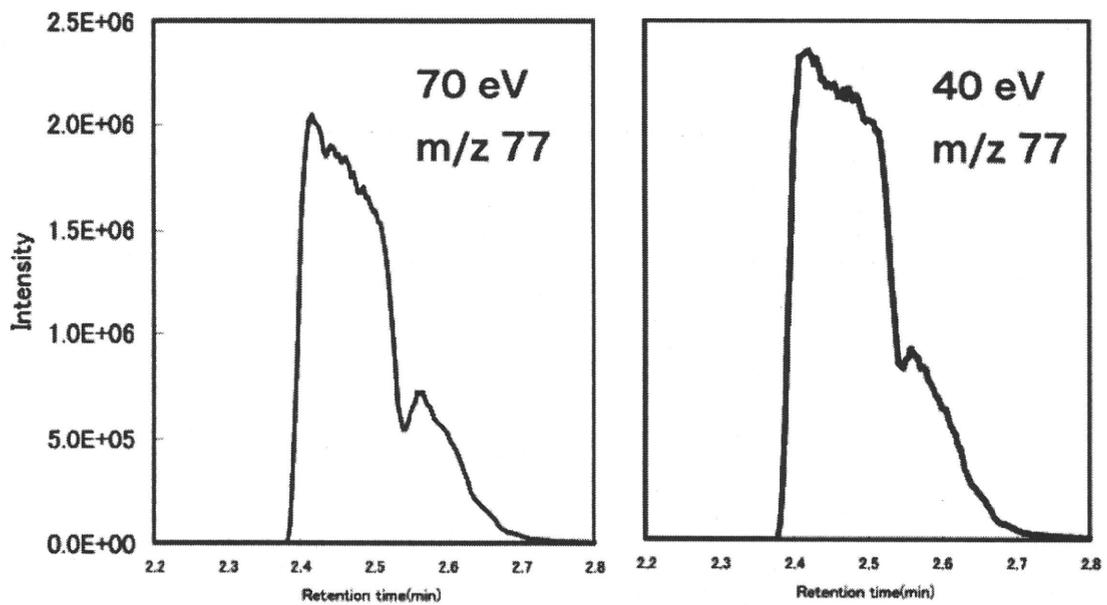


図 4: Leu 由来の N-クロロアルドイミンのクロマトグラム

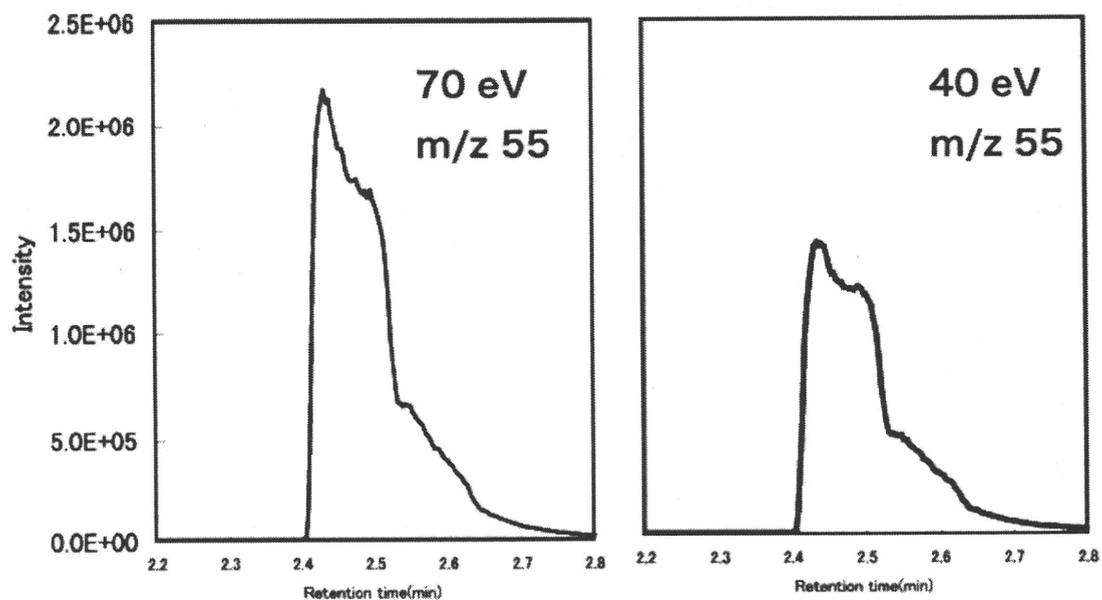


図 5: Ile 由来の N-クロロアルドイミンのクロマトグラム

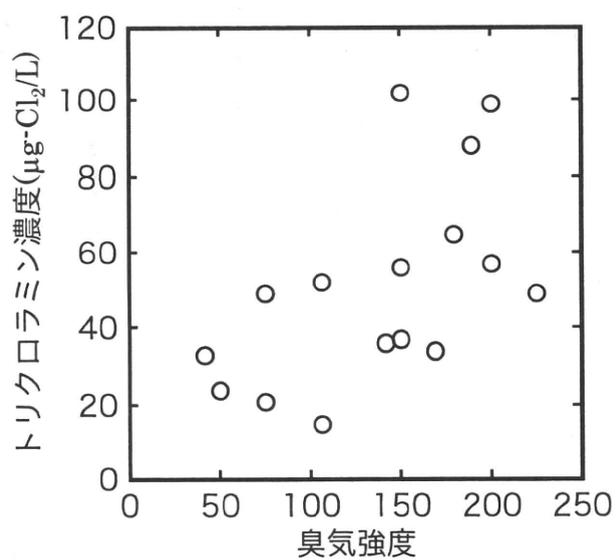


図 6: 臭気強度とトリクロラミン濃度の関係(リン酸緩衝液の影響の補正なし)

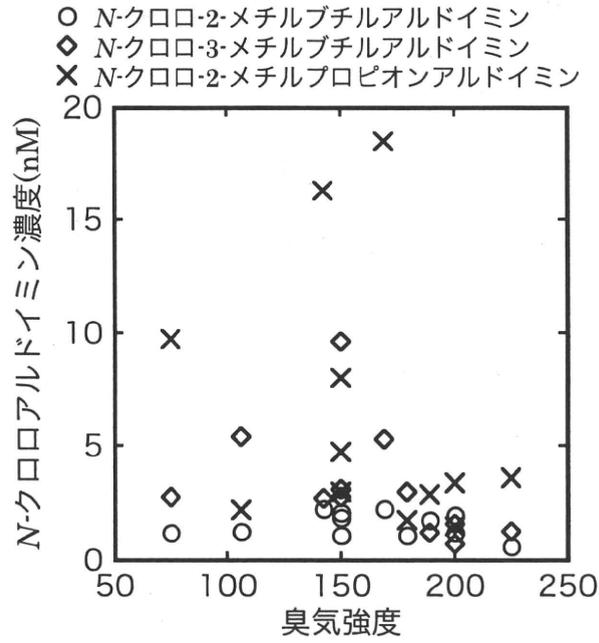


図 7: 臭気強度と *N*-クロロアルドイミン濃度の関係

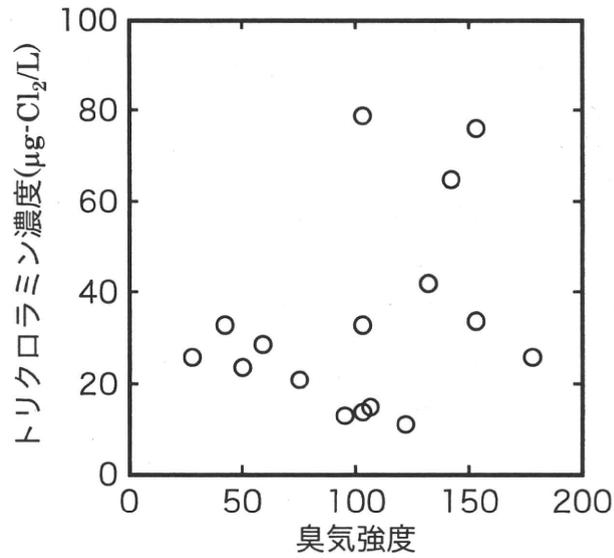


図 8: 臭気強度とトリクロラミン濃度の関係(リン酸緩衝液の影響の補正後)

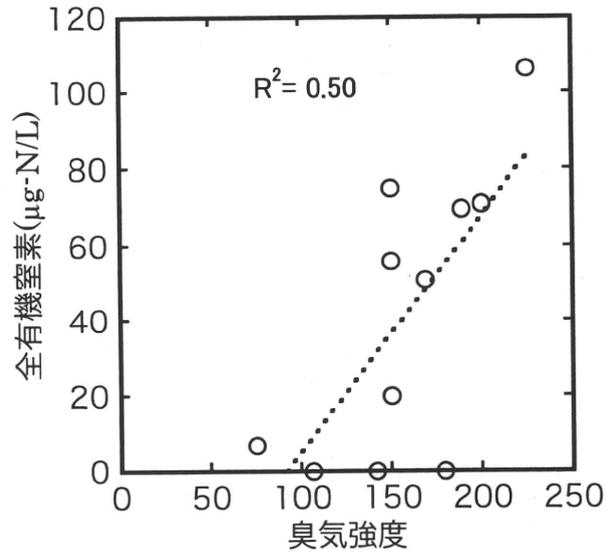


図 9: 臭気強度と全有機窒素の関係(リン酸緩衝液の影響の補正後)

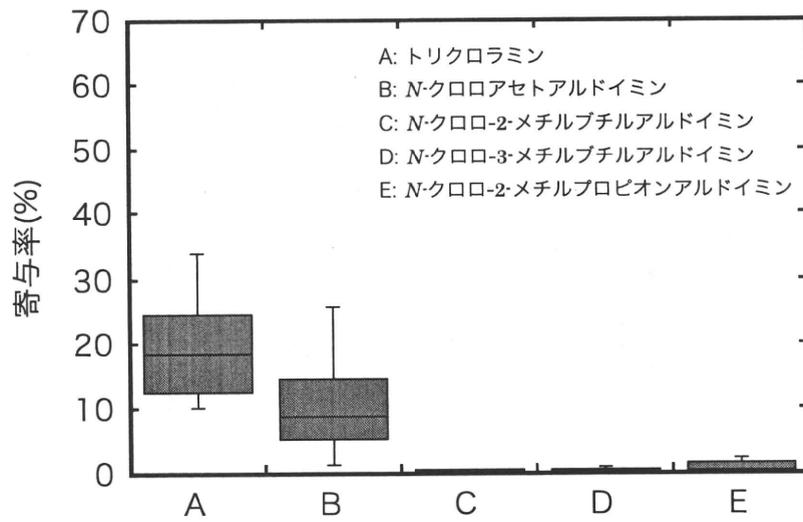


図 10: 個別物質の寄与率の分布(リン酸緩衝液の影響の補正なし)

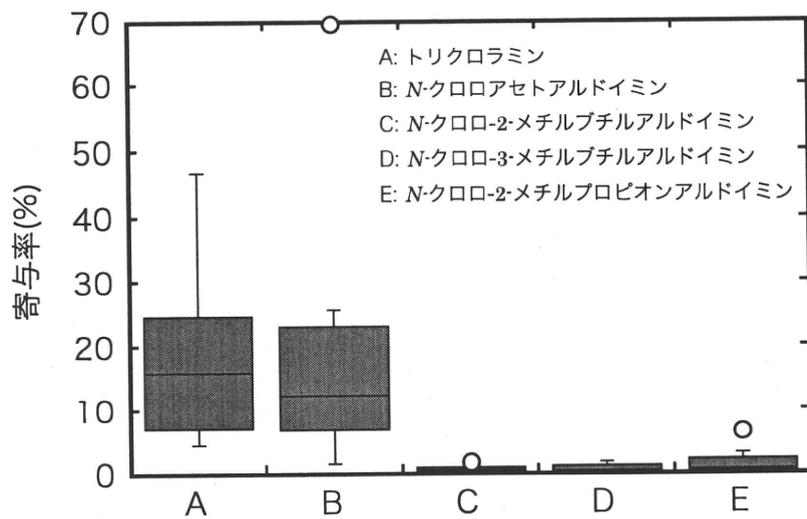


図 11: 個別物質の寄与率の分布(リン酸緩衝液の影響の補正後)

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)
「異臭被害原因物質の同定・評価及び浄水処理工程における挙動並びに低減化に関する研究」
分担研究報告書

超微粉化活性炭によるクロラミン類の還元的分解

研究分担者 松下 拓 北海道大学大学院
研究協力者 安藝朋子 北海道大学大学院
研究協力者 井阪雅仁 北海道大学大学院
研究協力者 松井佳彦 北海道大学大学院

研究要旨

実浄水場に近い条件にて、3種の活性炭（通常炭）によるトリクロラミンの分解を試みた結果、いずれの活性炭を用いても30～40分でトリクロラミン濃度が定量下限値以下に分解できることがわかった。また、トリクロラミンは活性炭により分解してもモノクロラミン、ジクロラミンには変化しないことがわかった。最終的には、窒素ガスに還元されたと推測できた。トリクロラミンの分解には活性炭の材質と粒径が影響している可能性があることがわかった。3種の通常炭から作製した微粉炭を添加した場合、いずれの活性炭を用いても3～4分でトリクロラミン濃度は定量下限値以下になり、微粉炭が通常炭よりも速くトリクロラミンを分解できることを示した。この分解速度の向上は、微粉化により粒径が小さくなったことに起因する。また、全比表面積やメソ孔、ミクロ孔の容積の大小とトリクロラミンの分解速度の間に相関がなかった。活性炭の外表面積の総和とトリクロラミン分解速度定数の間には正の相関がある可能性が示された。

フェニルアラニンやアスパラギンを塩素処理した際に生成されるカルキ臭も、活性炭添加により除去可能であることがわかった。

以上より、生物分解に頼らないカルキ臭の除去法として、活性炭処理を提案できる可能性が示唆された。

A. 研究目的

1. 水道業界の現状

現在、水道業界では「安全でおいしい水」を目標に水道水の供給を行っている。しかし水道水を直接飲む人は少なく、「水道水離れ」が進行しているのが現実である。人々が水道水を直接飲まない原因として、ペットボトルや浄水器の普及がある。ペットボトルや浄水器の普及により人々が塩素を含まない水に慣れ、水の味やにおいに敏感になったためである。また、かつての水道水にあったような、味やにおいが良くないという先入観も根強く、

水道水は味やにおいに関して高い品質が要求されている。その要求のひとつとして、水道水の「カルキ臭」がある。カルキ臭はカビ臭と並んで水道水の利用者が特に不満を感じる臭気である。カルキ臭自体は規制対象にはなっていないが、東京都水道局など独自にカルキ臭を水道水質の目標項目に設定している事業者もある。

このカルキ臭の原因物質は、クロラミン類、特にトリクロラミンである。トリクロラミンは無機クロラミンの一種であり、水道原水中に含まれるアンモニア性窒素と次亜塩素酸が

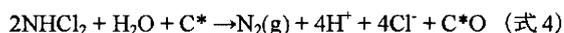
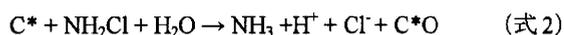
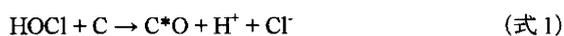
反応することによって生成する。無機クロラミンにはトリクロラミンのほかにもモノクロラミン、ジクロラミンがあり、このうちジクロラミンとトリクロラミンは臭気原因物質である。しかし臭気はトリクロラミンのほうが強く (Krasner and Barrett, 1984)、カルキ臭に対する寄与も大きい。このことから、水道事業体ではトリクロラミンの生成を抑制することが課題となっている。

2. アンモニア性窒素の除去

トリクロラミンはアンモニア性窒素と次亜塩素酸が反応することによって生成するため、トリクロラミンの抑制には前駆物質であるアンモニア性窒素を除去することが必要となる。アンモニア性窒素の除去方法としては生物酸化やオゾン酸化といった方法が挙げられるが、生物酸化には冬場の除去効率低下という欠点がある。これは冬場の低水温により微生物の活性が低下するからである。冬場の低水温は避けられず、水温を上げようとするときにさらにエネルギーが必要になる。また、オゾン酸化は高度な設備を必要とするため、すべての浄水場がオゾン酸化を取り入れることは困難である。このような理由から、生物酸化やオゾン酸化に頼らないアンモニア性窒素の除去法が求められている。

3. 活性炭処理

生物酸化やオゾン酸化に頼らないアンモニア性窒素の除去法として考えられているのが活性炭処理である。活性炭は還元剤としての作用を持ち、以下の式のような反応により遊離塩素、モノクロラミン、ジクロラミンを分解することが知られている (Snoeyink and Suidan, 1975; Bauer and Snoeyink, 1973)。



ここで、C は活性炭表面を、C*O は活性炭表

面が酸化された様子を表す。

さらに、トリクロラミンも図 1.1 のような粉末活性炭により還元分解できることがわかっている (Matsui *et al.*, 2008)。この研究からは、活性炭の添加により遊離塩素を残したままトリクロラミンを選択的に分解除去できること、また、図 1.2 のように活性炭を粒径 1 μm 以下にまで微粉化することによりトリクロラミンの分解除去性が向上することが分かっている。

しかしこの研究で行った実験は、トリクロラミンの初期濃度が 1.4 mg-Cl₂/L、pH が 3.0 という、実処理場とは大きく異なる条件下で行われている。実際の浄水場でのトリクロラミン濃度はこれより大幅に小さく、pH 中性付近であることが予想される。また、実験に使用した活性炭は 1 種類のみであるため、別の活性炭を用いたときにトリクロラミンを分解できるかについても未検討である。さらに、この研究ではトリクロラミンの定量方法として DPD 比色法 (American Public Health Association, 2005) を用いている。DPD 比色法は定量下限値が 0.05 mg-Cl₂/L (American Public Health Association, 2005) であり、トリクロラミンの臭気の閾値といわれている 0.02 mg-Cl₂/L (Krasner and Barrett, 1984) よりも高い。このため、DPD 比色法で定量下限値以下の濃度と算出されても、カルキ臭が感じられる可能性がある。

4. GC/MS によるトリクロラミンの定量

DPD 比色法ではトリクロラミン臭気の閾値以下の濃度のトリクロラミンを測定することができないため、より定量下限値の低い測定方法が求められている。その方法として、GC/MS による測定がある。GC/MS による測定として、MIMS (membrane introduction mass spectrometry: 膜導入質量分析) 法は以前から行われていた (Shang and Blatchley, 1999; Lee *et al.*, 2007; Li and Blatchley III, 2007) が、この方法は特殊な前処理の工程が必要であり、一般的な設備では定量が難しい。これに対し、

ごく最近、より一般的な定量法が確立されつつあり、その定量下限値は 0.015 mg-Cl₂/L とされている (Kosaka *et al.*, 2010)。この測定法を用いれば、トリクロラミン臭気の閾値以下の濃度のトリクロラミンも定量可能になる。

5. 含窒素有機物からのカルキ臭の生成

塩素処理に伴い生成されるカルキ臭の原因物質は、無機クロラミン類 (特にトリクロラミン) であると考えられており、その前駆物質は、アンモニア性窒素あるいはアミノ酸などの含窒素有機物であると考えられている。一方、含窒素有機物と塩素との反応により、有機クロラミンやアルデヒド類が生成されることが既に知られている (Li and Blatchley III, 2007; Lee and Westerhoff, 2009)。これらの一部はカルキ臭を有している可能性が指摘されている (Froese *et al.*, 1999; Kajino *et al.*, 1999; 久本ら, 2010) が、その処理法についての検討はなされていない。

6. 研究目的

以上のことから、本研究では、以下の2点を研究目的とした。

- 1) 実浄水場に近い条件にて、活性炭によるトリクロラミンの分解を試み、GC/MS を用いることで低濃度のトリクロラミンを分解除去できるか検証する。
- 2) 含窒素有機物由来のカルキ臭の活性炭による分解を試みる。

B. 研究方法

1. 試薬

ストックする調整試薬と実験の都度調製する試薬をそれぞれ以下の表 2.1.1、表 2.1.2 にまとめた。なお、試薬はすべて和光純薬のものを使用した。また、希釈溶媒には特記しない限り Milli-Q 水 (Milli-Q Advance, Millipore) を使用した。

2. 試料水

トリクロラミン試料水の作成は Kosaka *et al.*, 2010 に従った。5 L の試料水用リン酸緩衝液にアンモニア性窒素を 0.25 mg-N/L とな

るようにピペットを用いて 1 分以上かけてゆっくり添加し、次に遊離塩素を 4 mg-Cl₂/L とするように (Cl₂/N = 16) 送液ポンプ (77521-50, Cole-Parmer Instrument Company) を用いて約 10 分かけて添加した。これを 30 分間マグネティックスターラー (FS-01N, Fine) で攪拌しつつ反応させ、トリクロラミンを生成させた。その後、常温で 1.5 時間静置し、さらにトリクロラミンを安定させるため一晩以上冷蔵庫にて静置した。実験にはこれを常温に戻したものを使用した。このようにして作成した試料水のトリクロラミン濃度は、実験時には 0.3 ~ 0.4 mg-Cl₂/L であった。

3. 活性炭

本研究では、市販の粉末活性炭 A, B, C (それぞれ PICA 製 SP23, PICA 製 MP23, フタムラ化学製 太閤 W) とそれらをさらに粉碎した微粉化活性炭を用いた。以下、微粉化していない活性炭を通常炭 A, B, C、微粉化した活性炭を微粉炭 A, B, C と記述する。図 2.3.1. 図 2.3.2. 図 2.3.3. に各活性炭の粒度分布を、表 2.3.1. に各活性炭の材質と 50% 粒径を示す。

活性炭はそれぞれスラリー状態で保存されており、スラリー重量%は予め求めている。その求め方を以下に示す。

- 1) ねじ口瓶に活性炭を適量とり、純水と混ぜる。
- 2) 予め重量を測ってある乾燥したビーカーに 1) を 2 mL 程度とり、重量を測定する。
- 3) をオープン (Muffle Furnace FO-310, ヤマト科学) で 105 °C、12 時間の加熱を行い乾燥させた後、重さを測りスラリー重量%を求める。

4. トリクロラミン分解速度実験

粉末活性炭によるトリクロラミンの分解速度を検討するため、通常炭あるいは微粉炭を用いてクロラミンの分解速度実験を行った。

1 L のトリクロラミン溶液に、通常炭または微粉炭を 2 mg/L になるように添加した後、マグネティックスターラーを用いて約 200

rpm で攪拌しつつ、所定の時間ごとに採水した。これを孔径 0.2 μm の PTFE メンブレンフィルタ(Advantec) でろ過して活性炭を除去した後、DPD 比色法 (American Public Health Association, 2005) によりクロラミン類及び遊離塩素濃度を測定した。なお、採水時以外はできるだけアルミ箔でふたをし、揮発の影響が少なくなるようにした。

5. 含窒素有機物由来カルキ臭の分解実験

pH 7.0 に調整した 0.1 mM リン酸緩衝液に、0.1 μM になるようにアミノ酸 (L-フェニルアラニンもしくは L-アスパラギン) を添加した。ここに次亜塩素酸ナトリウムを添加して、1 晩塩素処理を行い (遊離残留塩素 1 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$)、含窒素有機物由来のカルキ臭を生成した。その後、5 mg/L となるように活性炭を添加し、30 分間攪拌した。活性炭添加前後の試料の臭気強度を、三点比較法により評価した。

6. 活性炭の細孔分布の測定

活性炭の特性を調べるため、細孔分布の測定をガス吸着量計 (Autosorb iQ, Quantachrome Instruments) を用いて行った。ガス吸着量計は、ある平衡蒸気圧における固体表面に吸着されるまたは固体表面から脱着されるガスの量を容量法によって測定する機器である。得られた体積・圧力のデータを解析して、比表面積や細孔容積を求めた。

1) 前処理

予め重量を量っておいたサンプルセルに約 40 mg の活性炭を入れた。その後、前処理部にサンプルセルを接続し、表 2.6.1 の条件で活性炭を脱気した。脱気が終わった後、再びサンプルセルの重量を測定した。

2) 測定

前処理が完了したサンプルセルを本体に取り付け、デュワー瓶に液体窒素を充填した後、表 2.6.2 の条件で測定した。

3) 解析

比表面積は BET 法により算出した。相対圧力 P/P_0 が 0.05~0.35 の範囲の吸着等温線データを用いて P/P_0 と $1/W(P_0/P)$ をプロットす

ると、ほとんどの固体で良い直線性を得る。しかし活性炭などマイクロ孔が発達しているサンプルの場合、 $0.05 < P/P_0 < 0.35$ の範囲でプロットを取ると直線性が悪くなる。そのためこのようなサンプルを解析する場合、 $0.01 < P/P_0 < 0.1$ の低圧範囲で BET プロットを取るほうが良い。今回の解析も $0.01 < P/P_0 < 0.1$ の範囲でプロットを取った。このようにして求めた比表面積を基に、孔径 2~50 nm のメソ孔は BJH 法、孔径 2 nm 以下のマイクロ孔は DFT 法により細孔分布を計算した。

C. 研究結果

1. GC/MS によるトリクロラミンの測定

DPD 比色法で 0.37 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ と算出されたトリクロラミン溶液を GC/MS で測定した。3 回測定を行い、そのうちの 1 回のクロマトグラフを図 3.1.1 に示す。3 回の測定すべてで、保持時間 1 分以内にモニタリングイオンである $m/z = 51, 119, 121, 123$ のピークが同時に現れた。また、内標準物質であるヘキサフルオロベンゼンのピークも同じ時間に現れた。各イオンの強度は $m/z = 119, 121$ が同程度、 $m/z = 123$ がその 3 分の 1 程度であった。この強度比は窒素と塩素の同位体比から予想される強度比と同じであり、Kosaka *et al.*, (2010) の結果とも一致する。このことから、このピークはトリクロラミンのものであると考えられた。

このように高濃度のトリクロラミンの測定は成功した。しかし低濃度のトリクロラミンを測定すると、定量用である $m/z = 51$ のイオンのベースラインが高く現れ、信頼できる定量はできなかった。このときのクロマトグラフを図 3.1.2 に示す。

現在のところ、低濃度のトリクロラミンの定量には至っていない。メソッドを組み換えるなどして最適な条件を模索しているのが現状である。

2. トリクロラミン分解速度実験

(1) 通常炭を用いたトリクロラミン分解実験

トリクロラミンに通常炭を添加した実験の結果を図 3.2.1 に示す。まず、コントロール試験において、残存率の減少がみられた。ヘッドスペースがないように密栓をして保存した場合、60 分間の範囲ではトリクロラミン濃度の減少がなかったことから、これはトリクロラミンの自己分解ではなく揮発によるものだと考えられた。

活性炭を添加した場合は、いずれの活性炭を用いても 30~40 分でトリクロラミン濃度が定量下限値以下になった。このことから、今回用いた活性炭は、いずれもトリクロラミンを分解できることがわかった。このとき、遊離塩素も濃度が減少し、60 分後の残存率は約 85 %であった (図 3.2.2)。コントロール試験では 60 分後でも残存率が約 98 %だったことから、遊離塩素も活性炭により分解されていることが分かった。しかし、その分解速度はトリクロラミンの分解速度の 4~20 %程度であったため、活性炭によりトリクロラミンを選択的に分解できたといえる。このことは、Matsui *et al.*, (2008) によって報告された結果とも一致する。しかし、今回の実験で得られた減少速度は、Matsui *et al.*, (2008) における遊離塩素濃度の減少速度よりも小さい。この要因として、今回の実験の活性炭注入率 (2 mg-Cl₂/L) が Matsui *et al.*, (2008) において行われた実験の活性炭注入率よりも低かった (5 mg-Cl₂/L) ことが挙げられる。また、今回の実験におけるトリクロラミン溶液の pH は 6.0、水温は常温であったのに対し、Matsui *et al.*, (2008) では pH 3.0、水温は 5 °C であったため、これら pH や水温も遊離塩素の分解に影響を与えている可能性が示唆された。

モノクロラミンとジクロラミンは、実験の間は検出されなかった。このことから、トリクロラミンは活性炭により分解してもモノクロラミン、ジクロラミンには変化しないことが分かった。また、トリクロラミンは分解してもアンモニアに変化しないことが報告されている (Matsui *et al.*, 2008)。さらに、ジクロ

ラミンは、(式 4) のように窒素ガスに還元されることから、トリクロラミンも同じように反応し、窒素ガスに還元されたと推察した。

各活性炭のトリクロラミン分解速度に着目すると、活性炭によってトリクロラミンの分解速度に差があり、通常炭 A は通常炭 B、C に比べて分解速度が小さいことが分かった。通常炭 A と通常炭 B、C の間には、材質と粒径の違いがある。材質に関しては、通常炭 A はヤシ殻活性炭であるのに対し通常炭 B、C はいずれも木質活性炭である。また、通常炭 A の粒径は約 19 μm であるのに対し、通常炭 B、C の粒径は約 13 μm である。このことから、トリクロラミンの分解には活性炭の材質と粒径が影響している可能性があることが分かった。

(2) 微粉炭を用いたトリクロラミン分解実験

トリクロラミンに微粉炭を添加した実験の結果を図 3.2.3 に示す。微粉炭を添加した場合、いずれの活性炭を用いても 3~4 分でトリクロラミン濃度は定量下限値以下になった。これは、微粉炭を添加すると通常炭よりも速くトリクロラミンを分解できるということを示している。この分解速度の向上は、微粉化した、つまり粒径が小さくなったことに起因する。よって、粒径が小さくなるほどトリクロラミンの分解速度が大きいことが分かった。

通常炭の場合と同様、この実験においてもモノクロラミン、ジクロラミンは一度も検出されなかった。また、遊離塩素の残存率は 10 分後で約 90 %だった (図 3.2.2)。コントロール試験における 10 分後の遊離塩素残存率は約 99 %だったことから、遊離塩素はやはり活性炭によって分解されているものの、その分解速度はトリクロラミンの分解速度の 1 %以下であり、微粉炭を用いてもトリクロラミンの選択的な分解が可能であることが示された。このことも先の Matsui *et al.*, (2008) で報告された結果と一致している。

3. 細孔分布の測定

各活性炭の全比表面積の測定結果を図

3.3.1 に、各活性炭のメソ孔容積とマイクロ孔容積の測定結果をそれぞれ図 3.3.2、図 3.3.3 に示す。図 3.3.1 から、微粉化しても活性炭の全比表面積の変化は見られなかった。メソ孔、マイクロ孔の細孔容積についても同様であり、これらは微粉化してもほとんど変化しない。図 3.3.4、図 3.3.5、図 3.3.6 は、横軸にそれぞれ全比表面積、メソ孔容積、マイクロ孔容積、縦軸にトリクロラミン分解速度定数をプロットしたものである。トリクロラミン分解速度定数は、トリクロラミンの分解反応を一次反応と仮定して算出した。これらの図は、全比表面積やメソ孔、マイクロ孔の容積の大小とトリクロラミンの分解速度の間に相関がないことを示している。この結果から、活性炭の細孔はトリクロラミンの分解に影響しないと考えられた。ただし、これら細孔分布の測定は微粉炭 A、B 以外は各活性炭とも測定回数が 3 回以下のため、さらに測定回数を重ね、より精度の高いデータを得ることが必要である。

細孔内でトリクロラミンの分解反応が行われないとすると、活性炭の外表面で分解反応が行われることが考えられた。活性炭粒子の形を球形と仮定すると、粒径が n 分の 1 になることで単位体積当たりの外表面積は n 倍に増加する。図 3.3.7 は、活性炭の単位体積当たりの外表面積とトリクロラミン分解速度定数をプロットしたものである。これを見ると、活性炭の単位体積当たりの外表面積が大きいほどトリクロラミン分解速度が大きいという傾向があり、活性炭の外表面積の総和とトリクロラミン分解速度定数の間には正の相関がある可能性が示された。これにより、トリクロラミンの分解反応は活性炭の外表面で行われることが示唆された。

4. 含窒素有機物由来カルキ臭の分解

図 3.4.1 に、アミノ酸の塩素処理により生成されたカルキ臭の臭気強度を、活性炭接触前後で比較した。遊離残留塩素濃度が $1 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ になるようにアミノ酸の塩素処理を行ったため、図中の「活性炭添加前」の試料

には塩素処理で生成した物質と、遊離残留塩素が共存している。そこで、予め $1 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ の次亜塩素酸ナトリウムの臭気強度を三点比較法で測定することにより「活性炭添加前」の試料の臭気強度のうちの遊離残留塩素の寄与を推定した。

図 3.4.1 に示す通り、いずれのアミノ酸を塩素処理した場合でも、活性炭添加前のカルキ臭は、遊離残留塩素由来の臭気強度より大きかった。すなわち、この試料中には、遊離残留塩素以外にカルキ臭を発する物質が存在することがわかった。これは、久本ら(2010)の報告にも一致する。なお、この試料中には無機クロラミンが存在していないことを DPD 比色法により確認している。すなわち、この試料中のカルキ臭を発する物質は、有機クロラミンあるいはアルデヒドなどの臭気物質であると推察された。

ここに活性炭を添加すると、試料の臭気強度が大きく減少した。また、活性炭添加により、一部の遊離残留塩素の還元的分解に伴い、遊離残留塩素由来の臭気強度も減少し、「活性炭添加後」の試料の臭気強度とほぼ同程度となった。このことは、「活性炭添加後」の試料中には遊離残留塩素以外の臭気がないことを意味する。すなわち、活性炭の添加により、有機クロラミンあるいはアルデヒドなどの臭気物質由来のカルキ臭が除去可能であることが示された。

D. 結論

活性炭の添加により、トリクロラミンをほぼ完全に分解除去可能であることが分かった。この効果は、活性炭を微粉化することにより、大幅に向上することが分かった。また、フェニルアラニンやアスパラギンを塩素処理した際に生成されるカルキ臭も、活性炭添加により除去可能であることがわかった。以上より、生物分解に頼らないカルキ臭の除去法として、活性炭処理を提案できる可能性が示唆された。

E. 参考文献

- Bauer R. C. and Snoeyink V. L. (1973) Reactions of chloramines with active carbon, *Journal Water Pollution Control Federation*, **45**(11), 2290–2301.
- Froese, K. L., Wolanski, A. and Hrudey, S. E. (1999) Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water, *Water Research*, **33**(6), 1355–1364.
- Kajino, M., Morizane, K., Umetani, T. and Terashima, K. (1999) Odors arising from ammonia and amino acids with chlorine during water treatment, *Water Science and Technology*, **40**(6), 107–114.
- Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y., Asami, M. (2010) Determination of trichloramine in drinking water using headspace gas chromatography/mass spectrometry, *Water Science & Technology: Water Supply*, **10**(1), 23–28.
- Krasner, S. W. and Barrett, S. E. (1984) Aroma and flavor characteristic of free chlorine and chloramines, *Proc. AWWA WQTC*, Denver.
- Lee, W., Westerhoff, P., Yang, X., Shang, C. (2007) Comparison of colorimetric and membrane introduction mass spectrometry techniques for chloramines analysis, *Water Research*, **41**, 3097–3102.
- Lee, W. and Westerhoff, P. (2009) Formation of organic chloramines during water disinfection – chlorination versus chloramination, *Water Research*, **43**, 2233–2239.
- Li, J. and Blatchley III, E. R. (2007) Volatile disinfection byproduct formation resulting from chlorination of organic–nitrogen precursors in swimming pools, *Environmental Science & Technology*, **41**(19), 6732–6739.
- Matsui, Y., Murai, K., Sasaki, H., Ohno, K., Matsushita, T. (2008) Submicron-sized activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds, *Journal of Water Supply: Research and Technology–AQUA*, **57**(8), 577–583.
- Shang, C. and Blatchley III, E. R. (1999) Differential and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS, *Environmental Science & Technology*, **33**(13), 2218–2223.
- Snoeyink, V. L. and Suidan, M. T. (1975) Dechlorination by activated carbon and other reducing agents. In: Johnson, J. Donald. Disinfection: water and wastewater, Ann Arbor, Ann Arbor Science, 339–358.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005) American Public Health Association / American Water Works Association / Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- 東京都水道局, http://www.waterworks.metro.tokyo.jp/water/w_info/s_keikaku-h22.pdf.
- 久本祐資, 越後信哉, 伊藤禎彦, 大河内由美子, 小坂浩二 (2010) 溶存有機物を構成する窒素化合物のカルキ臭生成能, *環境工学研究論文集*, **47**, 99–107.

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

(1) 学会発表

1. 安藝朋子, 井阪雅仁, 松下拓, 松井佳彦 (2011) 活性炭による有機・無機クロラミン類の還元的分解, 第45回日本水環境学会年会講演要旨集, 381.
2. 井阪雅仁, 安藝朋子, 松下拓, 松井佳彦 (2011) クロラミン類を含む浄水カルキ臭の粉末活性炭による除去, 第62回全国水道研究発表会.

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

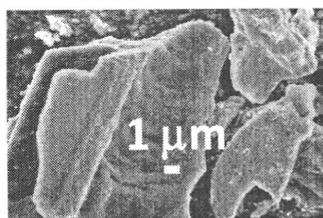


図1.1 粉末活性炭

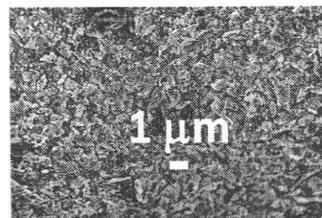


図1.2 微粉化した粉末活性炭

表 2.1.1. ストック試薬一覧

塩化アンモニウム溶液	
・NH ₄ Cl (試薬特級)	3.82 g/L (1000mg-N/L)
リン酸二水素カリウム溶液	
・KH ₂ PO ₄ (試薬特級)	50 mM (6.8 g/L)
リン酸水素二ナトリウム溶液	
・Na ₂ HPO ₄ (試薬特級)	50 mM (7.1 g/L)
DPD 指示薬 (沈殿ができたなら廃棄)	
・DPD 硫酸塩無水物 (和光特級)	1.1 g/L
・64%硫酸	4 mL/L
・EDTA (試験研究用)	200 mg/L
リン酸緩衝液	
・Na ₂ HPO ₄ (試薬特級)	24 g/L
・KH ₂ PO ₄ (試薬特級)	46 g/L
・EDTA (試験研究用)	800 mg/L
ヨウ化カリウム溶液 (調製後 1 週間で廃棄)	
・KI (試薬特級)	5 g/L
内部標準原液	
・ヘキサフルオロベンゼン (HFB) (和光特級)	200 mg/L (メタノール [試薬特級]で希釈)

表 2.1.2. 実験の都度調製する試薬一覧

遊離塩素溶液	次亜塩素酸ナトリウム (化学用) 原液を純水で希釈し、その濃度を吸光光度法 (DR-4000、HACH) により測定した。
試料水用リン酸緩衝液	表 1 のリン酸水素二ナトリウム溶液とリン酸二水素カリウム溶液を、それぞれ 5 mM になるように純水で希釈し、これらを混合することで試料水を pH6 に合わせた。
内部標準液	表 1 の内部標準原液を純水で希釈し、4 mg/L の溶液を調製した。

表 2.3.1. 活性炭の材質・50%粒径

活性炭	材質	50%粒径 (μm)	
		通常炭	微粉炭
A	ヤシ殻	19.1	0.65
B	木質	13.2	0.69
C	木質	13.5	0.86

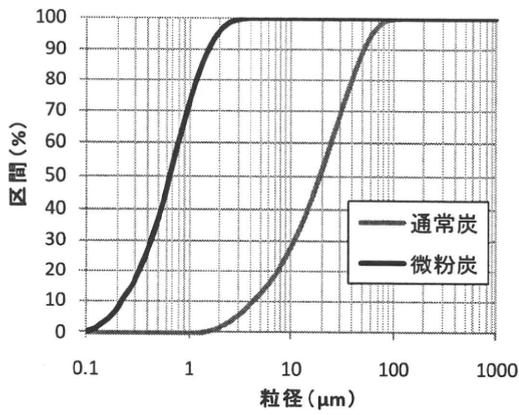


図2.3.1. 活性炭Aの粒径分布

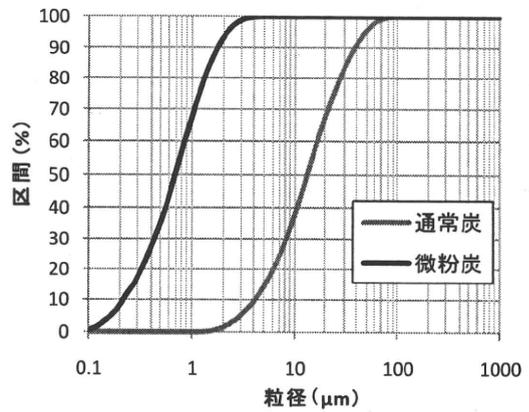


図2.3.2. 活性炭Bの粒径分布

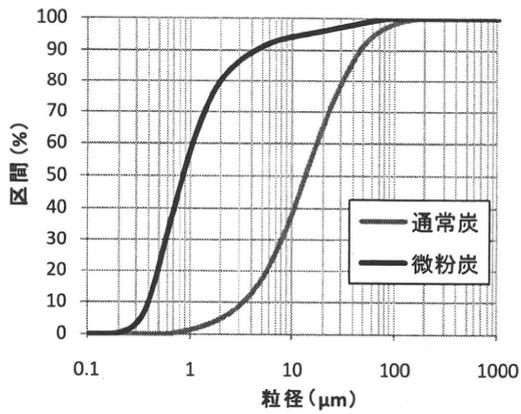


図2.3.3. 活性炭Cの粒径分布

表2.6.1. Autosorb iQの前処理条件

		Target Temp.	Rate (deg/min)	Soak Time (min)
Heating Profile		30	5	10
		50	5	10
		70	2	20
		90	2	20
		100	1	30
		105	1	60
Pressure Controlled Heating, Limit:		20 torr		
Completion		Vacuum		
State	Test in segment	6	50 mtorr/min at every: 15 min	
Evacuation Cross-over		Fine Powder		
Backfill Pressure		780 torr		

表2.6.2. Autosorb iQの測定条件

	Name	Nitrogen
	Temp.	77.35
Adsorbate Gas	XArea	16.2000
	MolWt.	28.0130
	Non-ideality	6.580 e-05
	Use Gas Port	Nitrogen
	P ₀ Options	Station
	Evacuation Cross-over	Fine Powder

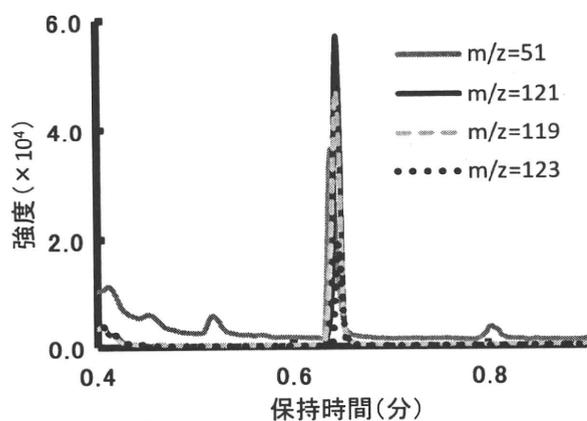


図3.1.1. GC/MSによるトリクロラミンの測定 (0.37mg-Cl₂/L)

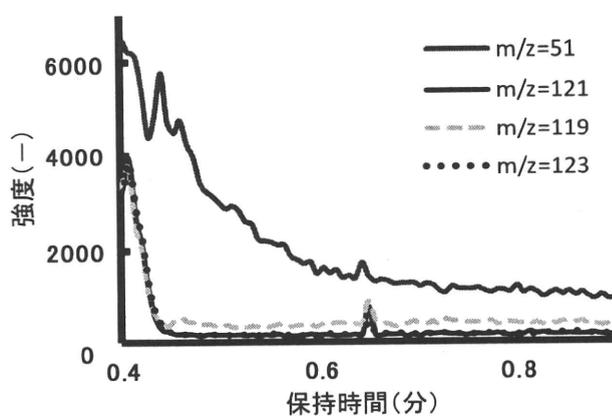


図3.1.2. GC/MSによるトリクロラミンの測定 (0.0185mg-Cl₂/L)