

ンモニア及びグリシンがPN (FA) と共存している場合に、他と比較してトリクロラミン生成能が高かった原因であったと推測された。

### 3. トリクロラミン生成に及ぼす臭化物イオンの影響

図7にアンモニアとグリシンによるトリクロラミン生成に及ぼす臭化物イオンの影響について示す。アンモニアのみ及びグリシンのみの試料水に比べ、臭化物イオンとアンモニアが共存している場合で  $47 \sim 140 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、平均  $100 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、臭化物イオンとグリシンが共存している場合で  $88 \sim 170 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 、平均  $130 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  とトリクロラミン生成能が小さくなった。いずれも臭化物イオンの濃度が増えるほど減少していることがわかった。

臭化物イオンが存在すると次亜塩素酸はその濃度に応じて一部は次亜臭素酸へと変換する。図7の結果は、次亜臭素酸とアンモニアまたはグリシンが反応したことにより、ブロマミン等の臭素系の化合物が生成されたため、トリクロラミンの生成が低下したと推測された。

### D. 結論

カルキ臭はアンモニアを含む原水を塩素処理したときに生じる不快臭であり、トリクロラミンが主な原因物質の一つと言われている。トリクロラミンを対象に、二段階塩素処理によるトリクロラミン生成への抑制効果及びトリクロラミン生成に及ぼす原水水質の影響について検討した。アンモニア水、原水、原水にアンモニアを添加した試料についての結果から、トリクロラミン前駆物質としてアンモニアの寄与が大きいときに、二段階塩素処理によってトリクロラミン生成の抑制が顕著な傾向にあることがわかった。一方、含窒素有機化合物（グリシン）についてはあまり効果がないと推測された。浄水処理工程における実態調査の結果から、前塩素を添加しているオゾン処理水及びBAC水は、原水と比較していずれもトリクロラミン生成能が小さくなった。従って、実際の浄水場でもアン

モニア濃度が高い場合、二段階塩素処理によってトリクロラミン生成能が低減していることが示された。天然有機物が共存している場合、トリクロラミン前駆物質がアンモニアまたはグリシンのいずれの場合もトリクロラミン生成能が小さくなることがわかった。臭化物イオンのみが共存する場合、その濃度が増加するほどトリクロラミン生成能が減少していることがわかった。

### E. 健康危険情報

該当なし。

### F. 研究発表

#### 1. 論文発表

なし。

#### 2. 学会発表

1) 小橋川直哉、小坂浩司、浅見真理、秋葉道宏（発表予定）トリクロラミン生成能に及ぼす原水水質の影響、第46回日本水環境学会年会。

2) 小橋川直哉、田中康夫、江島英文、小坂浩司（発表予定）二段階塩素処理によるトリクロラミン生成への抑制効果、第62回全国水道研究発表会。

### G. 知的財産権の出願・登録状況

（予定も含む。）

#### 1. 特許取得

なし。

#### 2. 実用新案登録

なし。

#### 3. その他

なし。

### I. 参考文献

1) 重枝孝明、橋本英樹、山腰修蔵、薮島崇文（2011）平成21年度冬季の東京都水道局朝霞浄水場高度浄水処理のトリクロラミン対策、第62回全国水道研究発表会講演、

616-617.

- 2) 中村怜奈、宮内裕紀、石原洋之、小坂浩司、  
久本祐資、越後信哉、浅見真理、秋葉道宏

(2011):全国の水道原水中のトリクロラミン生成能の実態調査、第45回日本水環境学会年会講演集、389.

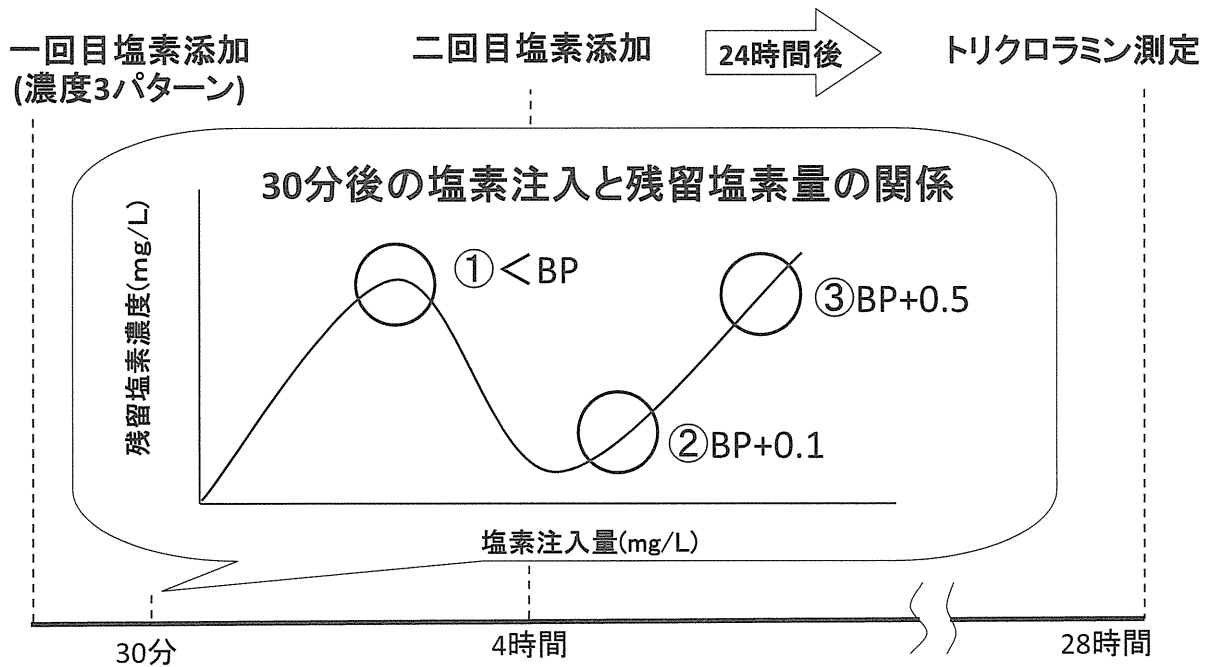


図1 二段階塩素処理のイメージ

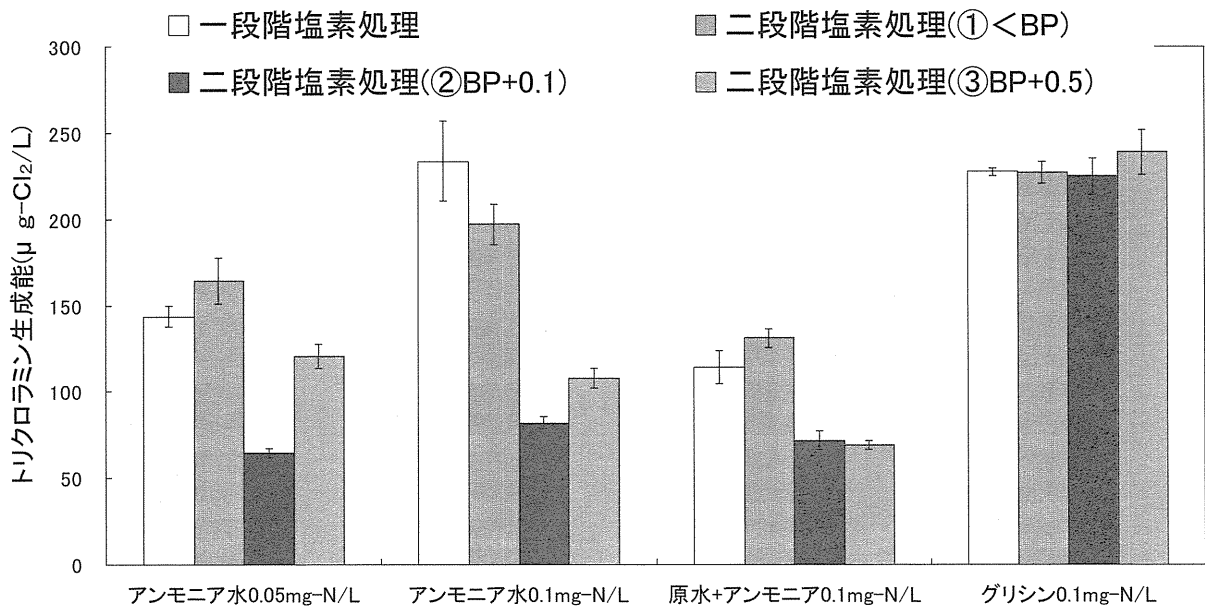


図2 二段階塩素処理におけるトリクロラミン生成能

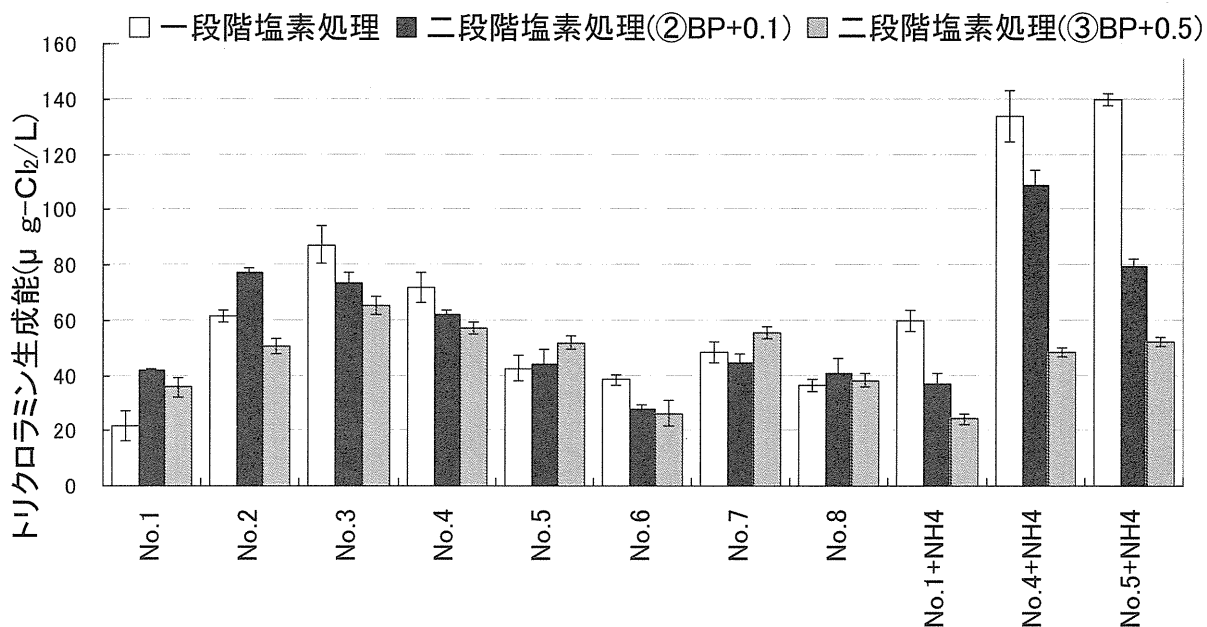


図3 8原水の二段階塩素処理におけるトリクロラミン生成能 (10月)

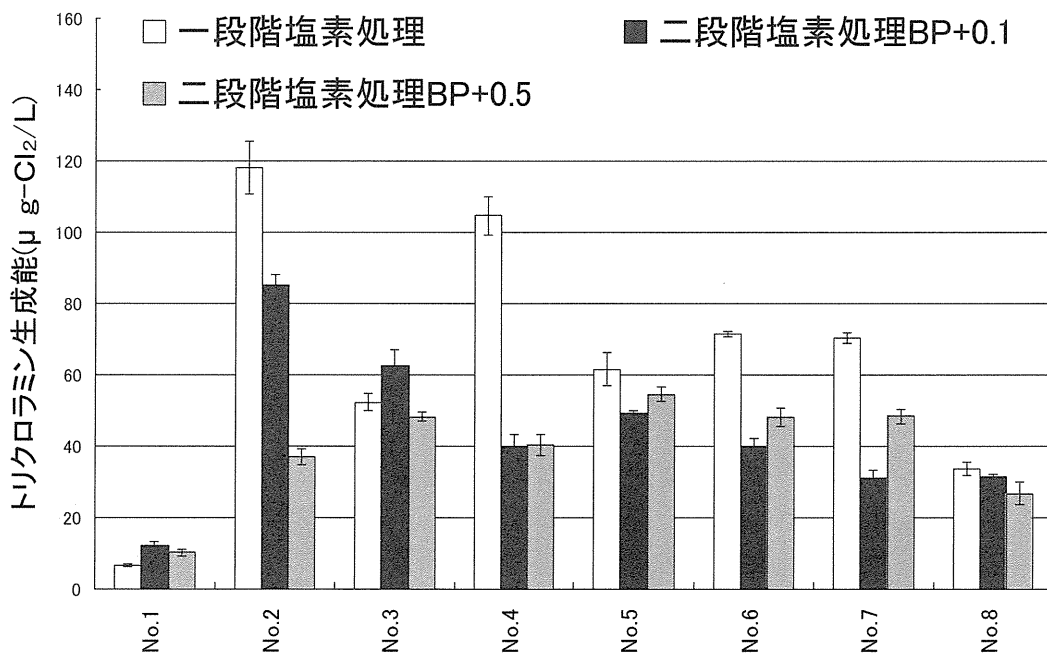


図4 8原水の二段階塩素処理におけるトリクロラミン生成能 (2月)

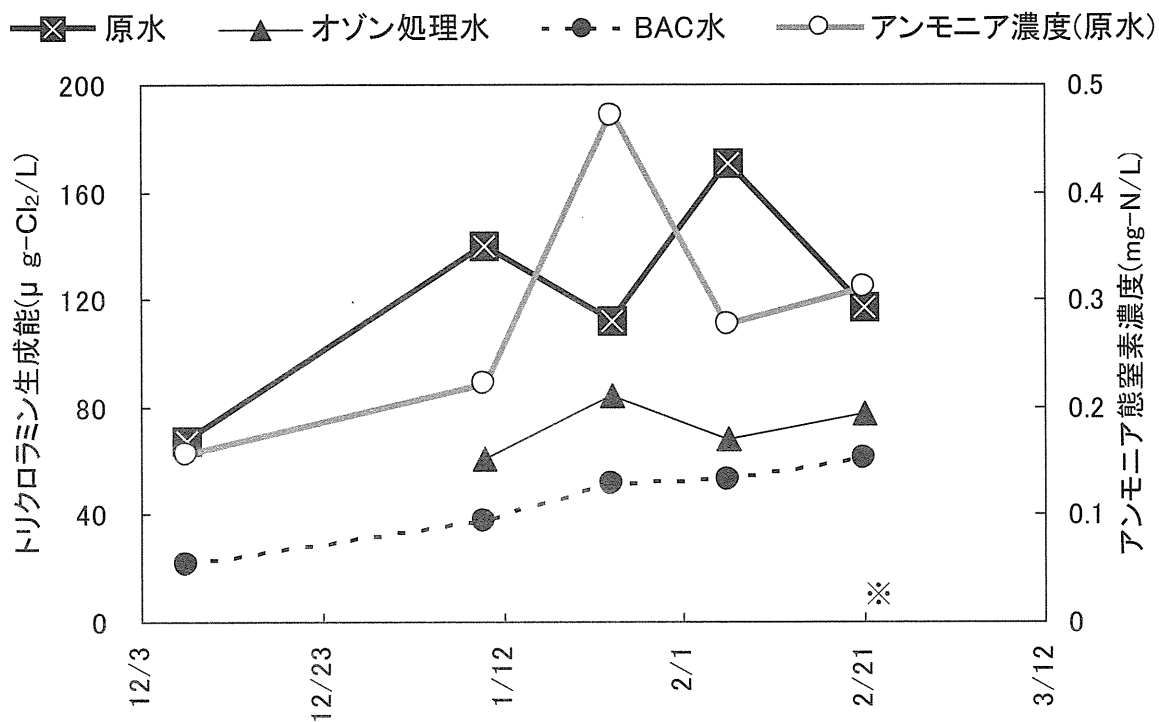


図5 浄水処理工程における実態調査  
 (※2/21 オゾン処理水の24時間後残留塩素は1.3mg/L)

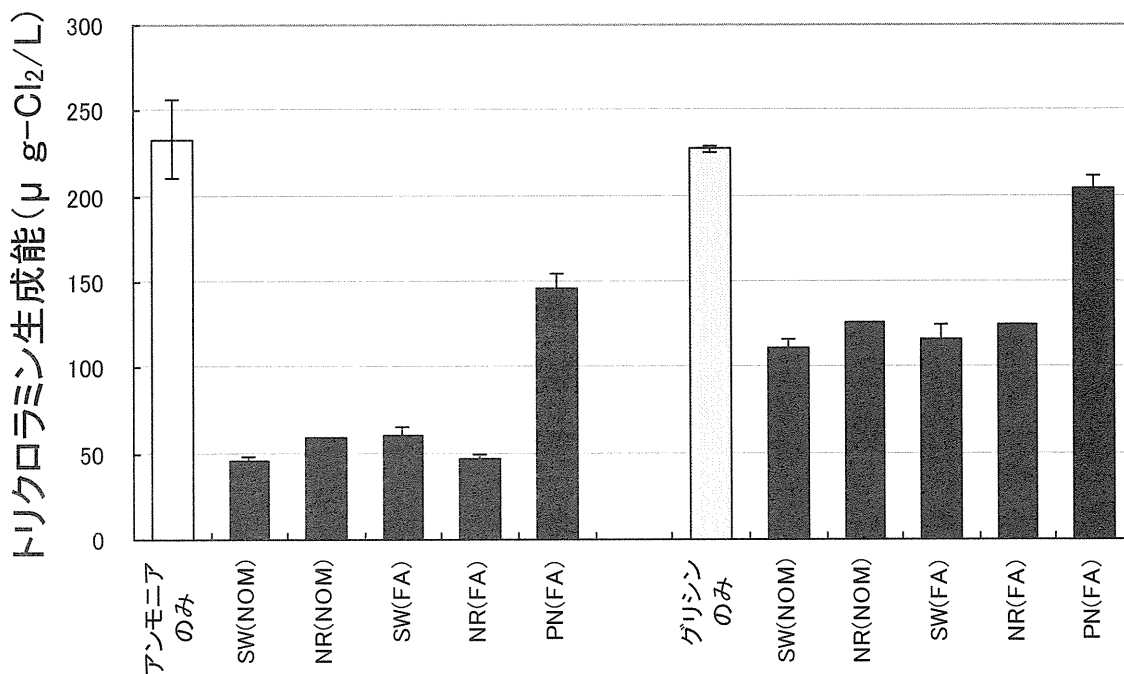


図6 トリクロロアミン生成に及ぼす共存有機物の影響

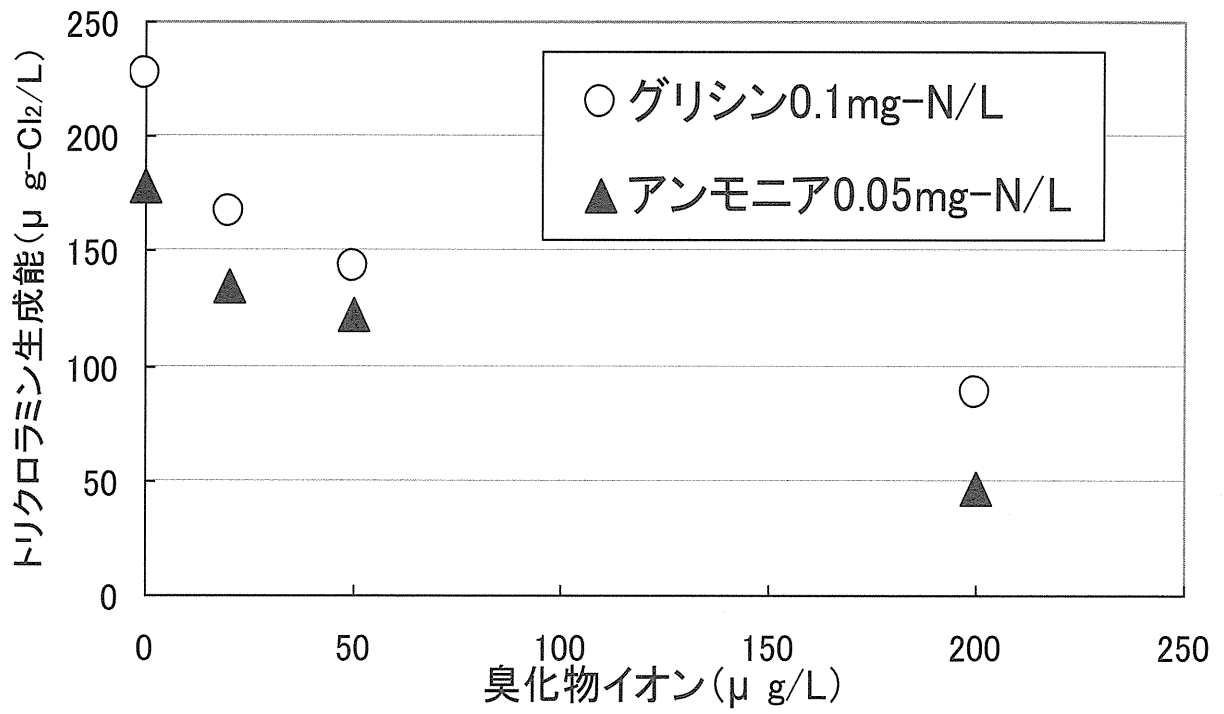


図7 トリクロラミン生成に及ぼす臭化物イオンの影響

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

カルキ臭原因物質前駆体の挙動とその制御

分担研究者 越後信哉（京都大学大学院地球環境学堂）

研究要旨

遊離アミノ酸よりも高濃度で水道原水中に存在する結合アミノ酸のうち、ジペプチドからのトリクロロミン生成量を評価した。遊離アミノ酸と比較して、ジペプチドからのトリクロロミンの生成量は低かった。このことから、カルキ臭原因物質前駆体として遊離アミノ酸と結合アミノ酸を同列に扱うべきではないことを指摘した。

さらに、酸化処理とイオン交換処理の組み合わせにより、カルキ臭制御の可能性について連続系において検討を行い、この組み合わせの有効性について確認した。また、カルキ臭生成能、TOC、塩素消費量の制御の観点から、陰イオン交換処理の重要性を示した。

A. 研究目的

これまで、アミノ酸がカルキ臭原因物質前駆体のうちの重要な物質群の一つと考えられることを示してきた。アミノ酸の中でも遊離アミノ酸の方がジペプチドよりもカルキ臭生成能が高く、カルキ臭原因物質前駆体として重要な物質群だと考えられる。しかし、我が国では国外と比べ、アミノ酸濃度が高く、さらに総アミノ酸は遊離アミノ酸の20倍以上の濃度で検出されており、結合アミノ酸もカルキ臭原因物質前駆体として無視できないと考えられる<sup>1)</sup>。そこで高濃度のジペプチドに由来するトリクロロミン生成量について調査した。加えて、ジペプチドはオゾン処理によりカルキ臭生成能が高くなることも報告されているため、オゾン処理におけるジペプチドおよび遊離アミノ酸の挙動について検討した。さらに、オゾン処理およびオゾン/真空紫外線処理 ( $O_3/UV$ ) 処理における遊離アミノ酸と総アミノ酸の除去能の調査を行った。

また、遊離残留塩素濃度を一定濃度以上維持したままカルキ臭を制御するためには、塩素消毒前

にカルキ臭原因物質前駆体を除去する浄水処理プロセスの構築が必要である。本調査研究では、 $O_3/UV$  処理とイオン交換処理の組み合わせについて、連続系のパイロットプラントを用いて、カルキ臭低減効果を評価した。具体的には、オゾン処理と  $O_3/UV$  処理の効果の比較、オゾン注入率による比較、また酸化処理後の陽イオン交換処理、さらに陰イオン交換処理後のカルキ臭生成能の比較を行った。すなわち、紫外線の有効性、オゾン注入率の影響、後段のイオン交換処理への影響を評価し、カルキ臭の低減に最も有効と考えられる処理フロー及び条件の組み合わせについて検討した。

B. 研究方法

1. 塩素処理によるジペプチドからのトリクロロミン生成量

この調査ではカルキ臭原因物質の一つと考えられるトリクロロミンについて、ジペプチドと遊離アミノ酸における塩素処理後の生成量の違いを比較した。

1. 1 試薬

塩素処理の対象として用いたジペプチドは、H-Leu-Leu-OH、H-Phe-Phe-OH、H-Ala-Ala-OH (BACHEM) である。塩素処理には次亜塩素酸ナトリウム (和光純薬、化学用) を使用した。その他の試薬は特に断りのない場合、和光純薬製試薬特級を用いた。また水溶液の調製、希釈等はすべてMILLIPORE社製のMilli-Q Advantage A10 で精製した超純水を用いた (他の実験も同様)。

## 1. 2 操作手順

実験の手順は以下のとおりである。

- 1) 対象物質 10  $\mu\text{M}$  の水溶液を調製した。調製時に 100 mM リン酸緩衝液を 1 mM になるように添加し、pH を 7.0 に調整した。
- 2) 塩素消費量の文献値をもとに、1 日後の遊離残留塩素濃度が 1  $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$  になるように次亜塩素酸ナトリウム水溶液を加え、100 mL メスフラスコにヘッドスペースができるだけ小さくなるように密栓し、常温、暗所で保存した。
- 3) 塩素処理を行った 1 日後に、HS-GCMS 法によりトリクロロアミン濃度を測定した。また、同時に、DPD/FAS 滴定法により遊離残留塩素濃度を測定した。塩素消費量は (注入塩素濃度 - 遊離残留塩素濃度)  $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$  として求めた。
- 4) ロイシン、フェニルアラニンについては LC-MS/MS を用いて塩素処理による対象物質の濃度変化を追跡した。

## 1. 3 分析方法

トリクロロアミン濃度は、小坂らの方法<sup>2)</sup>を参考に HS-GCMS 法により測定した。内標準物質としては 1,1,1-トリクロロエタンの重水素化体を用いた。

## 2. オゾン処理による遊離アミノ酸およびジペプチドの変化

遊離アミノ酸とジペプチドについて、ガス洗浄瓶、テフロンチューブを用いて構築した半回分式の処理方式でオゾン処理を行いその濃度変化を調べた。

### 2. 1 試薬

対象とした化合物は、1. で取り上げた物質のうち、ロイシンとフェニルアラニンのジペプチドとこれらを構成する遊離アミノ酸である。

### 2. 2 装置および操作手順

オゾンガスは、高純度酸素 (JAPAN AIR GASES) を原料に、オゾン発生器 (AZH-3S、浜松ベジタブル) を用いて生成させた。また、オゾン発生器に流入する酸素ガス圧は 0.2 MPa に、流量は定流量弁付流量計 (RK2503F、KOFLOC) により 0.4 L/min に調整した。以下に手順を示す。

- 1) オゾン発生器を起動してから 30 分程度、ガス洗浄瓶にオゾンガスを送入し、定常状態にした。
- 2) 三方弁のコックをひねり、予めガス洗浄瓶 (300 mL 用) に入れておいたヨウ化カリウム水溶液 200 mL に、2 分間オゾンガスを送入し、オゾン送入量をヨウ素滴定法により測定した。
- 3) 試料と接触後の排ガスのオゾン流量 ( $\text{mg}/\text{min}$ ) を同様に、ヨウ化カリウム水溶液 200 mL を予め入れておいたガス洗浄瓶に送入して、ヨウ素滴定法により測定した。オゾン送入量 (1.53  $\text{mg-O}_3/\text{min}$ ) から排オゾン流量 (1.13  $\text{mg-O}_3/\text{min}$ ) を差し引くことで、オゾン注入量を求めた。
- 4) 10.0  $\text{mg-O}_3/\text{L}$  となるオゾン注入率を達成するように、オゾン注入量から送入時間を計算し、試料に対してオゾンを送入した (0.40  $\text{mg-O}_3/\text{min}$ )。なお、試料処理用のガス洗浄瓶には 300 mL のものを用い、一回あたりの処理量は 200 mL とした。
- 5) 反応後のサンプルは密閉状態で 10 分間静置し、その後 100 mL スクリューキャップ付きガラス瓶にヘッドスペースができるだけ小さくなるように密栓し、冷蔵保存した。

## 2. 3 分析方法

ロイシンとフェニルアラニンのジペプチドおよび遊離アミノ酸の測定には、LC-MS/MS (AB Sciex、API-4000 Q TRAP) を用いた。HPLC による分離は、アイソクラティック分析で行い、0.1%ギ酸とアセトニトリルをそれぞれ 90%と 10%にて測定した。

## 3. 水道原水等環境水の酸化処理による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化

### 3. 1 対象試料と調査の概要

2010 年 11 月 15 日に枚方大橋左岸の淀川表流水、琵琶湖南湖水、A 下水処理場放流水を採水し、回分式の処理方式でオゾン処理を行った後、処理前後の遊離アミノ酸、総アミノ酸を測定し、それぞれのア



ミノ酸の増減を調査した。さらに、2011年9月19日に淀川表流水を採水し、半回分式の処理方式で $O_3/VUV$ 処理を行い、同様にアミノ酸を測定した。具体的には以下の操作により、オゾン処理(回分式)、 $O_3/VUV$ 処理を行った。

### 3. 2 実験操作

#### 3. 2. 1 オゾン処理(回分式)

酸素ガスおよび発生器はオゾン処理(2.2)と同様である。以下に手順を示す。

- 1) 超純水にオゾンガスを数時間氷冷しながら送入し、高濃度のオゾン水を調製した(15.6 mg- $O_3/L$ )。なお、オゾン濃度はIndigo法を用いて測定した。
- 2) それぞれの試料にオゾン濃度1 mg- $O_3/L$ になるようにオゾン水を注入した。試料は100 mLメスフラスコにヘッドスペースをできるだけ小さくなるように密栓した。

#### 3. 2. 2 $O_3/VUV$ 処理

オゾン発生器、および酸素ガス圧等は2.と同様である。これにテフロンチューブで紫外線照射装置(NFU-1/2SP、日本フォトサイエンス)に接続した。用いた紫外線ランプは185、254 nmを主波長にもつもの(AIY-11、日本フォトサイエンス)である。紫外線ランプは254 nmの波長が185 nmの波長より相対光強度が大きく、光路長は37.5 mm、ランプ電力は16 W、ランプ電流は0.4 Aのものを用いた。またマグネットポンプ(IWAKI)を用いて4.5 L/minで試料を散気管と照射装置の間で循環させて処理を行った。

### 3. 3 分析方法

アミノ酸の測定方法は昨年度の実態調査の方法と同様でHPLC-ポストカラム誘導体化法によった<sup>1)</sup>。

## 4. 酸化処理+活性炭処理+イオン交換処理におけるカルキ臭低減効果

### 4. 1 プラントの概要

本研究で用いたパイロットプラントは、大阪市水道局柴島浄水場最適先端処理技術実験施設の一部である。この実験施設は4系列の水処理施設からなるが、本実験ではこのうちC系列と呼称されるプラントを用いた。この系列はおいしい水道水実現のための実験フローであり、本実験ではそのうちの酸化処理(オゾン処理または $O_3/VUV$ 処理)、活性炭処理、お

よびイオン交換処理を用いてカルキ臭低減効果に関する調査を行った。図1に概略図を示す。このプラントの流入原水は柴島浄水場3系の砂ろ過水(実施)であり、パイロットプラントでは酸化処理(オゾン処理または $O_3/VUV$ 処理)、生物活性炭処理、イオン交換処理の順で処理が行われる。

### 4. 2 実験装置と試薬

紫外線ランプは、酸化カラム1塔目および2塔目では主波長に254 nmと185 nmをもつVUVランプ(QGL65-31、岩崎電気)を、酸化反応塔では主波長に254 nmをもつ低圧水銀ランプ(QGL65W-2、岩崎電気)を用いた。

陽イオン交換体には強酸性ゲル型カチオン交換樹脂(レバチットモノプラスS100、Lanxess)を使用した。再生には62.5%の希硫酸(南海化学)を用いた。洗浄方式は並流方式であり、逆洗浄、薬品洗浄、薬品押出行程、洗浄行程の順で行った。

陽イオン交換処理直後に、カラムを用いて陰イオン交換処理を連続式で行った。すなわちガラスカラム(40×500 mm、桐山製作所)に陰イオン交換樹脂を500 mL充填し、陽イオン交換処理水を通水させた。通水には送液ポンプ(7518-00、Master Flex)を用いた。陰イオン交換樹脂には強塩基性ポーラス型陰イオン交換樹脂(DIAION PA308、三菱化学)を使用した。樹脂の選定にあたっては、陰イオン交換樹脂自体からの臭気がしない点や超純水を通水後に塩素処理をしても臭気に影響がない点を考慮した。陰イオン交換樹脂の再生は10%塩化ナトリウム(和光純薬製試薬特級)で行い、再生後超純水で再生剤の除去を行った。なお、pH調整のために水酸化ナトリウム(和光純薬製試薬特級)、塩素処理に次亜塩素酸ナトリウム(和光純薬、化学用)を使用した。その他の試薬は特に断りのない場合、和光純薬製試薬特級を用いた。

### 4. 3 実験手順

調査は、2011年秋季(採水1回目:10月18日、19日、採水2回目:10月31日、11月2日)、2011年冬季(採水1回目:11月29日、30日、採水2回目:12月14日、15日)に2回ずつ計4回行った。1回の調査は2日間の実験で構成され、1日目にオゾン注入率を1.5 mg- $O_3/L$ 、2日目にオゾン注入率を3.0

mg-O<sub>3</sub>/L に設定し、両日とも午前におゾン処理、午後には O<sub>3</sub>/VUV 処理を行った。つまり、一回の調査につき 4 つのフローで実験を行い、これを 4 回 (秋季 2 回、冬季 2 回) 繰り返した。

O<sub>3</sub>/VUV 処理の採水を行う場合には、O<sub>3</sub>/VUV 処理水が陽イオン交換処理水に到達するように、ランプ点灯後十分に時間が経ってから採水を行った (サンプリングポイントについては後述)。採水後、保冷剤により 4℃ にて冷やして持ち帰り、低温室 (4℃) に保存した。なお、サンプル瓶は全て硝酸による酸洗浄を行ったものを用いた。

この 4 つのフロー (2 段階のおゾン注入率 (1.5 mg-O<sub>3</sub>/L および 3.0 mg-O<sub>3</sub>/L) と 2 種類の酸化処理 (おゾン処理および O<sub>3</sub>/VUV 処理) の組み合わせにはそれぞれで採水地点が 7 カ所あり、上流から酸化塔への流入水 (以後急速砂ろ過水と称す) (①)、酸化塔 1 塔目 (⑤)、酸化塔 2 塔目 (⑥)、酸化反応塔 (⑦)、活性炭処理水 (②)、陽イオン交換処理水 (③)、および陰イオン交換処理水 (④) である ( ) 内の番号は図 1 の番号に対応する)。

急速砂ろ過水、活性炭処理水、陽イオン交換処理水、および陰イオン交換処理水についてはカルキ臭生成能、塩素消費量、トリクロロミン生成能、およびアミノ酸 (アミノ酸測定は秋季採水 1 回目を除く) を測定した。またカルキ臭生成能、トリクロロミン生成能を測定する際は、水酸化ナトリウムにより pH を 7.0-0.2 に調整した。

酸化 1 塔目、酸化塔 2 塔目、酸化反応塔を加えた 7 カ所では、全有機炭素 (TOC)、全窒素 (TN)、硝酸イオン、亜硝酸イオン、臭化物イオン、アンモニウムイオン、全有機窒素 (TON)、pH、UV260、および臭素酸イオン (臭素酸イオン測定は冬季採水 2 回目のみ) を測定した。また、冷蔵保存した試料はアンモニアフリーのチャンバー内に静置し、常温に戻してから測定を行った。

#### 4. 4 分析方法

本研究では、「塩素添加 1 日後の遊離残留塩素濃度が 1 mg-Cl<sub>2</sub>/L、40℃ の条件下での臭気強度」をカルキ臭生成能と定義する。

臭気強度の評価は三点比較法により行った。

トリクロロミンの分析方法は 1. 3 と同様である。アンモニウムイオン濃度は、*o*-フタルアルデヒドを反応試薬としたイオンクロマトグラフィー・ポストカラム誘導体化法によった。

#### 5. 特記事項

臭気強度の評価にあたっては、パネル、すなわちヒトに化学物質を曝露する必要がある。このため、実験に先立っては「京都大学大学院工学研究科ヒトを対象とする研究実施要項」に従って申請を行い、承認を得た。

#### C. 研究結果及び考察

##### 1. 塩素処理によるジペプチドからのトリクロロミン生成量

ジペプチドを塩素処理した場合のトリクロロミン生成量の測定結果を図 2 に示す。また塩素消費量を表 1、塩素処理による遊離アミノ酸とジペプチド濃度の変化を表 2 に示す。塩素処理によって遊離アミノ酸が消失したのに対して、ジペプチドは半減程度であり、遊離アミノ酸に比べてジペプチドの反応性は低下した。塩素消費量が遊離アミノ酸に比べて若干低いことから、ペプチド結合の反応は緩慢であると考えられる。

また、遊離アミノ酸からは塩素処理によりトリクロロミンが生成したのに対し、ジペプチドからは生成されなかった。10 μM と高濃度のジペプチドでも生成されなかったことを考慮すると、水道原水中のトリクロロミンはアンモニア由来、もしくは遊離アミノ酸のようなアミノ基をもつ低分子化合物にのみ由来すると推定された。

##### 2. オゾン処理による遊離アミノ酸およびジペプチドの変化

オゾン処理によるロイシンとフェニルアラニン単体 (すなわち遊離アミノ酸) およびそれらのジペプチドの濃度変化を表 3 に示す。遊離アミノ酸とジペプチドのどちらもオゾン処理によって大幅な減少が見られた。この結果は、アミノ基とオゾンの反応性が非常に高い<sup>3)</sup> ことを反映したものと考えられる。また、フェニルアラニンはアミノ基だけでなく芳香環とも反応したと考えられる。

ロイシンについては、ジペプチドの減少量は遊離アミノ酸よりも大きかった。またペプチド結合とオゾンが反応した結果、遊離アミノ酸のロイシンがわずかながら生成した。このことはオゾン処理によって低分子化され、遊離アミノ酸を生成する可能性を示したことになる。つまり、オゾン処理によってカルキ臭生成能が完全には消失しない理由として、遊離アミノ酸のようなカルキ臭生成能が高い低分子物質が生成したことが一因であると推測できる。

### 3. 水道原水等環境水の酸化処理による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化

上記2.の結果を受けて、淀川表流水、琵琶湖南湖水、A下水処理場放流水（環境水よりも有機態窒素の比率が高いことを想定）のオゾン処理（回分式）による遊離アミノ酸、総アミノ酸の変化、淀川表流水の $O_3/VUV$ 処理による遊離アミノ酸、総アミノ酸の変化を調査した（図4）。オゾン処理を行うことで、遊離アミノ酸は増加し、総アミノ酸は減少した。

遊離アミノ酸とオゾンの反応性は高く、遊離アミノ酸はオゾンと反応することで減少するが、それ以上に遊離アミノ酸への分解が行われていることが考えられた。オゾン処理後に増加している遊離アミノ酸はグリシン（Gly）、セリン（Ser）、アラニン（Ala）、アスパラギン酸（Asp）、トレオニン（Thr）であった（表4）。特にグリシン、セリン、アラニンは遊離アミノ酸の中でも特に検出濃度が高い遊離アミノ酸<sup>1)</sup>であった。

2.でロイシンのジペプチドとオゾンが反応することで、遊離アミノ酸のロイシンは生成されたが、フェニルアラニンのジペプチドからは遊離アミノ酸のフェニルアラニンは生成されなかった。つまり、アミノ酸の種類によって、オゾン処理による結合アミノ酸から遊離アミノ酸への生成量が異なることを示している。また、 $O_3/VUV$ 処理においても遊離アミノ酸が増加し、総アミノ酸が減少する傾向は同様であった。ただし、遊離アミノ酸の増加量はオゾン処理に比べて少なかった。 $O_3/VUV$ 処理では処理前後において、TOCが1.24mg-C/Lから0.97mg-C/Lに減少し、またアンモニウムイオン濃度が23 $\mu\text{g-N/L}$ から45 $\mu\text{g-N/L}$ に増加した。つまり、 $O_3/VUV$ 処理では有機物の

低分子化だけでなく、有機物の無機化が進行したと考えられる。

以上の結果は、実際の水道原水中に、酸化処理により遊離アミノ酸に変換される化合物群が存在することを示すものである。

### 4. 酸化処理+活性炭処理+イオン交換処理におけるカルキ臭低減効果

まずカルキ臭生成能以外の水質項目の変化について述べる。4つの処理条件（2段階のオゾン注入率（1.5mg- $O_3$ /Lおよび3.0mg- $O_3$ /L）と2種類の酸化処理（オゾン処理および $O_3/VUV$ 処理）の組み合わせ）における単位操作後（①②③④）のTOCを図4、アンモニウムイオン濃度を図5、塩素消費量を図6に示す。

TOCは陰イオン交換処理により、全ての処理条件において劇的に低下した。この点については秋季、冬季で同じ傾向であった。また秋季も冬季も共通して、オゾン処理よりも $O_3/VUV$ 処理、低オゾン注入率よりも高オゾン注入率の場合に、陰イオン交換処理後のTOCが、0.04mg-C/Lと若干の差ではあるが、低かった。冬季では、高オゾン注入率、 $O_3/VUV$ 処理の場合に、陰イオン交換処理後のTOCは0.09mg-C/Lであり0.1mg-C/L未満まで減少した。

急速砂ろ過水に対するTOC減少率も同様の傾向で、高オゾン注入率、 $O_3/VUV$ 処理の場合に最大90%となった。酸化処理後の陰イオン交換処理が有効な理由として、酸化処理によりカルボン酸等が生成され、水中で陰イオンとして存在しているため、陰イオン交換処理によって効率的に除去されたと考えられる。

また、高オゾン注入率、 $O_3/VUV$ 処理の場合に、陰イオン交換処理後のTOCが最も減少した理由として、ヒドロキシルラジカルが多く生成されることで、酢酸等のカルボキシル基をもつ化合物が多く生成され陰イオン交換処理により除去しやすい物質が増加したこと、または無機化が進行したことで、陰イオン交換処理前のTOCが減少したことが考えられる。

一方、陽イオン交換処理後のTOCは活性炭処理後に比べて、秋季では0.08-0.29mg-C/L、冬季では0.02-0.08mg-C/Lの増加した。原理的には陽イオン交換処理でも若干の有機物が除去され、TOCは減少するはずである。この原因として、陽イオン交換処理を

長期使用していなかったために配管の汚れや樹脂の汚れ等が溶出したと考えられる（注：秋季の1回目はTOCが全ての場合に0.6 mg-C/L以上増加したため、平均に加えなかった。）。

次にアンモニウムイオンについて考える。陽イオン交換は主にアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) は低減の低減を意図して行った単位操作である。しかし、秋季では陽イオン交換処理前の濃度に関係なく、陽イオン交換処理後には 10-13  $\mu\text{g-N/L}$  となった。冬季では陽イオン交換処理前に 16  $\mu\text{g-N/L}$  の試料が 5  $\mu\text{g-N/L}$  に制御できており、全ての条件で低濃度に制御された。秋季のアンモニウムイオン濃度が減少しなかった理由として、再生が不十分であったこと等が考えられた。加えて、陽イオン交換樹脂の吸着性はイオンの価数が高い程、価数が同じときは原子番号が大きい程一般的には大きく、アンモニウムイオンよりも鉄イオン等が選択的に除去されたことも一つの要因と考えられる。ただし、本実験では、急速砂ろ過水のアンモニウムイオン濃度が低く、完全に機能した場合でも陽イオン交換処理によるカルキ臭低減の効果は低いと考えられた。

塩素消費量は TOC と同様、陰イオン交換処理後に劇的に低下した。オゾン処理よりも  $\text{O}_3/\text{VUV}$  処理の場合に、急速砂ろ過水の塩素消費量に対しての低減率は大きくなり、最大 77%低減した。特に陰イオン交換処理前後の処理性では、オゾン処理では 50%前後の低減率に対し、 $\text{O}_3/\text{VUV}$  処理では 65%前後の低減率であった。オゾン注入率では明確な差が見られなかったが、オゾン処理と  $\text{O}_3/\text{VUV}$  処理では陰イオン交換処理により除去される物質が異なることが示唆された。

また陰イオン交換処理後の急速砂ろ過水に対する低減率が、TOCは87-90%に対して、塩素消費量は44-70%であった。なお、陰イオン交換処理後の塩素消費量と、超純水に塩素を添加した場合の塩素消費量（ほぼ 0  $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ ）やアンモニアのみが 10  $\mu\text{g-N/L}$  残存している場合の塩素消費量（0.08  $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ ）を比較すると依然として 0.2  $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$  程度高い。以上のことから、酸化処理、活性炭処理、イオン交換処理を行った後でも、ある程度塩素と反応する化合物が残存していたことが示唆された。

また硝酸イオン、亜硝酸イオン、臭化物イオン等の陰イオンは、全ての処理条件において陰イオン交換処理後に数  $\mu\text{g/L}$  未満に除去された。臭素酸イオンも陰イオン交換処理後には 1  $\mu\text{g/L}$  未満に除去された。つまり陰イオン交換処理を行うことで、水道水質基準に設定されている臭素酸イオンを除去でき、有機物を大幅に除去できるため、消毒副生成物の生成を抑制できるといえる。

次にカルキ臭生成能について述べる。4つの処理条件（2段階のオゾン注入率（1.5  $\text{mg-O}_3/\text{L}$  および 3.0  $\text{mg-O}_3/\text{L}$ ）と2種類の酸化処理（オゾン処理および  $\text{O}_3/\text{VUV}$  処理）の組み合わせ）における単位操作後（①②③④）のカルキ臭生成能について、秋季、冬季における幾何平均値を図7に示す。あわせて処理の全体の傾向を把握するため、4回の幾何平均値を図8に示す。

陰イオン交換処理後の急速砂ろ過水に対するカルキ臭生成能の低減率は、オゾン処理よりも  $\text{O}_3/\text{VUV}$  処理の場合に大きく、またカルキ臭生成能は秋季と冬季の2回ずつの合計4回のうち3回、高オゾン注入率、 $\text{O}_3/\text{VUV}$  処理の場合に、最も低い値であり、最小で 21 TON であった。

この結果は、同様の条件における超純水の塩素処理後の臭気強度が約 20 TON であり、塩素自体の臭気と変わらない水準にまでカルキ臭生成能を低減できたときもあったことを示している。つまり、 $\text{O}_3/\text{VUV}$  処理とイオン交換処理の組み合わせがカルキ臭生成能の低減に有効であることを示す結果となった。

それぞれのフローで見ると、酸化処理後については、オゾン処理ではカルキ臭生成能が低下するが、大幅な低減には結びつかず、高オゾン注入率、 $\text{O}_3/\text{VUV}$  処理の場合にはカルキ臭生成能は増加する傾向であった。一方、酸化処理後の陽イオン交換処理については、高オゾン注入率、 $\text{O}_3/\text{VUV}$  処理の場合を除いては、陽イオン交換処理前後で明確な差は見られなかった。

また、陽イオン交換処理後に塩素消費量や TOC が増加したにも関わらず、カルキ臭生成能は増加しなかった。つまり、塩素との反応性が增大したが、臭気物質はあまり生成されなかった。

高オゾン注入率、 $O_3$ /MUV 処理においては、陽イオン交換処理後にカルキ臭生成能が大きく減少した。この条件では、塩素消費量も他の 3 条件と異なり減少した。つまり、高オゾン注入率、 $O_3$ /MUV 処理では、他の 3 条件と水質が異なり、よりイオン化が進行した結果、アンモニウムイオンが生成し、それが陽イオン交換処理で除去されたものと考えられた。

陽イオン交換処理における、アンモニウムイオン濃度の減少量も高オゾン注入率、 $O_3$ /MUV 処理の場合に最も大きかった。10  $\mu\text{g-N/L}$  アンモニウムイオン濃度に 1 日後の遊離残留塩素濃度を 1  $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$  となるように塩素を添加したときトリクロロアミン生成量は 23  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  と報告されており<sup>2)</sup>、トリクロロアミンの臭気閾値が 1  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ <sup>4)</sup> であるとする、23 TON 程度寄与していることになる。高オゾン注入率、 $O_3$ /MUV 処理ではアンモニウムイオン濃度が冬季においては 10  $\mu\text{g-N/L}$  以上減少しており、臭気強度が低下した一因と考えられる。

陰イオン交換処理後については、オゾン処理では陰イオン交換処理後に陽イオン交換処理後に比べてカルキ臭生成能が若干減少するが、明確な差が見られなかった。一方、 $O_3$ /MUV 処理では陰イオン交換処理後に陽イオン交換処理後に比べてカルキ臭生成能が大きく低減した。

青木ら<sup>5)</sup>はオゾン処理(オゾン注入率: 5  $\text{mg-O}_3/\text{L}$ )後にイオン交換処理を行い、カルキ臭生成能には一定の低減(約 20 TON)が認められたとしている。ただし陰イオン交換単独処理(MIEX)後のカルキ臭生成能と、オゾン処理と陰イオン交換処理(MIEX)を組み合わせた処理後のカルキ臭生成能に明確な差は見られず、必ずしも後者のほうが効果的とは限らないと報告している。

一方、石原ら<sup>6)</sup>はオゾン処理ではオゾン注入率に関わらず、オゾン処理とイオン交換処理を組み合わせた処理後のカルキ臭生成能は一定の効果が見られ 40 TON まで低減したと報告している。本実験の結果とオゾン注入率による変化が小さいことは一致したが、陰イオン交換処理前後のカルキ臭生成能の低減効果が低い点異なっていた。

陰イオン交換処理により TOC や塩素消費量が劇的

に減少しているにも関わらず、オゾン処理条件下にカルキ臭の低減効果が低い理由として、Cl/N 比の変化があげられる。塩素と窒素化合物の反応において、Cl/N 比が異なると生成物が異なる。例えばアンモニアと塩素の反応では、pH が酸性側で Cl/N 比が高いときに強い臭気を発する。カルキ臭原因物質のトリクロロアミンの生成が進行しやすくなるためである。また、アミノ酸と塩素の反応では、Cl/N 比が高いときに臭気閾値が低く比較的安定な物質の *N*-クロロアルドイミンが生成される<sup>7)</sup>。

つまり、陰イオン交換処理後は陽イオン交換処理後までと比べると、TOC が非常に低く、遊離残留塩素濃度を 1  $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$  になるように塩素を添加するため、Cl/N 比が高くなり、陰イオン交換処理によるカルキ臭生成能の低減効果が小さくなったと考えられた。しかし、実際の浄水処理においては遊離残留塩素濃度を下げた場合、つまり Cl/N 比を小さくした場合、陰イオン交換処理により塩素処理後の臭気強度が大きく低減する可能性がある。

$O_3$ /MUV 処理では、陰イオン交換処理後の急速砂ろ過に対するカルキ臭生成能の低減率は、オゾン注入率に関わらず 50% 以上であった。オゾン注入率が高い方がカルキ臭生成能は低くなり、35 TON であった(秋季と冬季の全ての幾何平均)(図 8)。

石原ら<sup>6)</sup>は  $O_3$ /MUV 処理とイオン交換処理を組み合わせた処理では、オゾン注入率によりカルキ臭生成能が異なるとしている。 $O_3$ /MUV 処理では、本実験ではオゾン注入率によるカルキ臭生成能の低減率は同等であったが、オゾン注入率の違いにより最終的なカルキ臭生成能の値が異なったこと、各単位操作後の塩素消費量の変化やアンモニウムイオン濃度の変化、カルキ臭生成能の変化等を考慮すると、オゾン注入率によって陰イオン交換処理によって除去される物質は異なると考えられ、オゾン注入率が 3.0  $\text{mg-O}_3/\text{L}$  以上ではさらなるカルキ臭生成能の低減が期待される。

次に、カルキ臭原因物質と考えられるトリクロロアミンとカルキ臭生成能について関係を見たが、トリクロロアミン生成量とカルキ臭生成能に相関は見られなかった(相関係数: 0.22)。また、急速砂ろ過水の

カルキ臭生成能を除いた場合にも相関は見られなかった。本調査ではアンモニウムイオン濃度が低く、トリクロラミンとは異なる臭気物質による寄与が大きかったと考えられる。ただし、臭気強度が高い場合には必ずトリクロラミンの濃度が高く、一定程度寄与しているものと考えられた。

O<sub>3</sub>/UV 処理とイオン交換処理を組み合わせた処理を行った後も、TOC の減少率に比べて塩素消費量の減少率が小さく塩素を消費すること、またカルキ臭生成能が最小で 21 TON を示したが 4 回の幾何平均では 35 TON であり、超純水に塩素を添加した試料よりも高い値であることなど、まだカルキ臭に対して完全な制御が出来ているとは言い難い。

石原ら<sup>6)</sup> はオゾン注入率 200 mg-O<sub>3</sub>/L で O<sub>3</sub>/UV 処理を行った後、イオン交換処理を行い塩素処理を行ったところ、塩素自体の臭気まで低減可能であることを示した。これはアンモニウムイオン濃度の経時変化から、極端な酸化条件によって有機窒素化合物がアンモニウムイオンに生成され、アンモニウムイオンが硝酸イオン等に変化するまで、酸化処理により無機化したためと推察した。

以上のことから、オゾン処理や O<sub>3</sub>/UV 処理といった酸化処理のみではカルキ臭の制御には不十分であるが、後段に陽イオン交換処理と陰イオン交換処理を行うことにより、O<sub>3</sub>/UV 処理がカルキ臭の制御に有効に機能することが示された。また、陰イオン交換処理によって TOC、塩素消費量が大幅に除去され、消毒副生成物の除去にも有効と考えられた。

#### D. 結論

本調査研究で得られた知見のうち主なものをあげる。

1) カルキ臭原因物質であるトリクロラミンは、10 μM ジペプチドの塩素処理によって生成されることはなく、水道原水中のトリクロラミンはアンモニア由来もしくは遊離アミノ酸のようなアミノ基をもつ低分子化合物由来と推定された。つまり、トリクロラミンの前駆体としては遊離アミノ酸と下都合アミノ酸は同列に扱うべきではないといえる。

- 2) 遊離アミノ酸、ジペプチドはオゾン処理することにより、大幅に減少した。またロイシンについては、ジペプチド (H-Leu-Leu-OH) から遊離アミノ酸がわずかながら生成された。さらに、河川水や湖水に酸化処理することにより、遊離アミノ酸は増加し、総アミノ酸は大きく減少した。つまり、酸化処理によりカルキ臭生成能が高い遊離アミノ酸が生成され、これがカルキ臭が完全に消失しない原因と考えられる。
- 3) オゾン処理+活性炭処理ではオゾン注入率によらずカルキ臭低減に一定の効果が得られた。しかし、オゾン処理+活性炭処理におけるカルキ臭生成能の 4 回の幾何平均は 50 TON を越えており、カルキ臭の制御には不十分であった。
- 4) 酸化処理後に陽陰イオン交換処理することでカルキ臭の低減が見られた。イオン交換処理による低減効果は O<sub>3</sub>/UV 処理の場合に大きく、高オゾン注入率、O<sub>3</sub>/UV 処理+活性炭処理+陽陰イオン交換処理の場合にカルキ臭は最も低減し、最大で 21 TON まで減少した (4 回の幾何平均 : 35 TON)。
- 5) カルキ臭制御に加え、TOC、塩素消費量は陰イオン交換処理により劇的に減少し、陰イオン交換処理の重要性を示した。

#### E. 参考文献

- 1) 久本祐資、中村玲奈、小坂浩司、越後信哉、大河内由美子、浅見真理、伊藤禎彦 (2011) 水道原水中のアミノ酸の存在実態、土木学会論文集 G (環境)、67 (7) : III-23-III-30.
- 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 (2010) 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.
- 3) von Gunten, U. (2003) Ozonation of drinking water : Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Res.*, 37: 1443-1467.
- 4) 鍋田好雄、西川真人 (1997) カルキ臭の原因物質と低減化、水道協会雑誌、66 (4) :16-23.
- 5) 青木佑輔、越後信哉、大河内由美子、伊藤禎彦 (2010) 酸化処理とイオン交換処理を利用し

た水道水のカルキ臭制御、日本水環境学会年会講演集、44: 191.

- 6) 石原哲志、青木佑輔、越後信哉、伊藤禎彦(2011) 酸化処理とイオン交換処理の組み合わせによるカルキ臭の制御、日本オゾン協会年次研究講演会講演集、20: 127-130.
- 7) Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D. and Cavard, J. (2005) Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Res.*, 39 (12) : 2636-2642.

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) 久本祐資、中村玲奈、小坂浩司、越後信哉、大河内由美子、浅見真理、伊藤禎彦(2011) 水道原水中のアミノ酸の存在実態、土木学会論文集G(環境)、67(7): III\_23-III\_30.
- 2) 佐藤尚行、越後信哉、伊藤禎彦、小坂浩司(2011) 塩素処理水の臭気に対するカルキ臭原因物質の

寄与、土木学会論文集G(環境)、67(7): III\_41-III\_49.

## 2. 学会発表

- 1) 久本祐資、中村玲奈、小坂浩司、越後信哉、大河内由美子、浅見真理、伊藤禎彦(2011) 水道原水中のアミノ酸濃度に関する実態調査、第62回全国水道研究発表会講演集、578-579.

## G. 健康危機情報

なし

## H. 知的財産権の出願・登録状況(予定も含む。)

### 1. 特許取得

なし。

### 2. 実用新案登録

なし。

### 3. その他

なし。

表1 ジペプチドおよびそれらを構成する遊離アミノ酸の塩素消費量

溶液	塩素消費量 (mg-Cl <sub>2</sub> /L)	注入塩素 (mg-Cl <sub>2</sub> /L)	遊離残留塩素 (mg-Cl <sub>2</sub> /L)
Ala	1.78	2.76	0.98
Leu	1.62	2.62	1.00
Phe	1.92	2.97	1.05
Ala-Ala	1.49	2.50	1.01
Leu-Leu	1.41	2.41	1.00
Phe-Phe	1.13	2.12	0.99

表2 ジペプチドおよびそれらを構成する遊離アミノ酸の塩素処理後の濃度

溶液	処理前濃度 (μM)	処理後濃度 (μM)
Leu	10	nd
LeuLeu	10	5.00
Phe	10	nd
PhePhe	10	4.85

表3 オゾン処理による遊離アミノ酸とジペプチドの変化

溶液	処理前濃度 (μM)	処理後濃度 (μM)	生成物 (μM)
Leu	10	0.47	
LeuLeu	10	0.13	Leu : 0.06
Phe	10	nd	
PhePhe	10	nd	



表4 酸化処理による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化

アミノ酸		淀川 表流水		琵琶湖 南湖水		A 下水処理場 放流水		淀川 表流水	
		オゾン単独 処理前	オゾン単独 処理後	オゾン単独 処理前	オゾン単独 処理後	オゾン単独 処理前	オゾン単独 処理後	オゾン/紫外線 処理前	オゾン/紫外線 処理後
Asp	遊離	nd	0.028	nd	0.036	nd	0.028	nd	nd
	総	1.25	nd	0.20	nd	0.30	nd	0.18	0.06
Thr	遊離	0.010	0.021	nd	0.030	nd	0.029	nd	nd
	総	0.51	nd	0.16	nd	0.28	nd	0.07	nd
Ser	遊離	0.041	0.112	0.038	0.171	0.011	0.156	nd	0.026
	総	1.36	0.13	0.20	0.24	0.49	nd	0.17	0.16
Glu	遊離	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	総	1.55	0.12	0.16	nd	0.75	0.17	0.17	0.07
Pro	遊離	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	総	0.13	nd	nd	nd	0.28	nd	0.12	0.13
Gly	遊離	0.028	0.076	0.030	0.111	0.022	0.099	0.007	0.058
	総	2.52	0.51	0.39	0.46	2.08	0.67	0.47	0.197
Ala	遊離	0.016	0.039	0.023	0.060	nd	0.057	nd	0.023
	総	0.94	0.23	0.25	0.19	0.94	0.40	0.38	0.19
Val	遊離	nd	nd	nd	0.018	nd	0.019	nd	nd
	総	0.48	nd	nd	nd	0.34	0.16	0.10	nd
Ile	遊離	nd	0.015	nd	0.017	nd	0.015	nd	nd
	総	0.70	nd	nd	nd	0.48	0.14	0.15	nd
Leu	遊離	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	総	0.81	nd	0.13	nd	0.54	nd	0.18	0.08
Tyr	遊離	nd	0.010	0.010	0.016	nd	0.013	nd	nd
	総	0.40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Phe	遊離	nd	0.006	nd	0.009	nd	nd	nd	nd
	総	0.31	nd	nd	nd	0.080	nd	0.07	nd
$\beta$ -Ala	遊離	nd	0.006	nd	nd	0.015	nd	nd	0.013
	総	0.17	nd	nd	nd	0.24	0.20	0.05	nd
His	遊離	nd	0.021	nd	0.028	0.010	0.032	nd	nd
	総	0.14	nd	nd	nd	nd	0.15	nd	nd
Lys	遊離	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	総	0.40	nd	nd	nd	0.16	nd	nd	nd
合計	遊離	0.095	0.334	0.101	0.496	0.138	0.448	0.007	0.119
	総	11.65	0.99	1.49	0.88	6.86	1.88	2.11	0.89

(単位は  $\mu$ M)

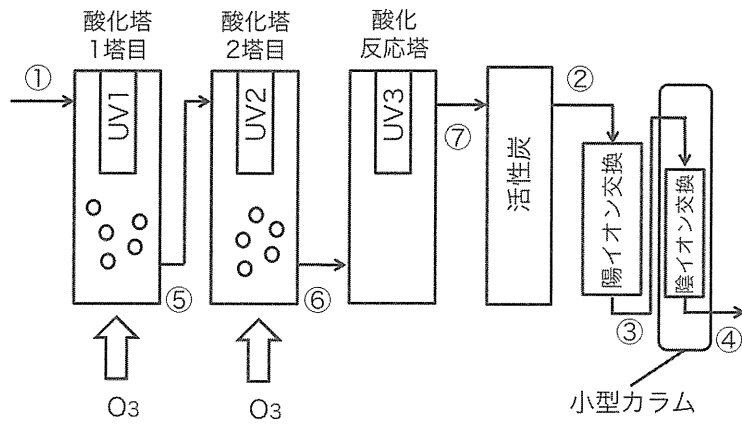


図1 パイロットプラントフロー図

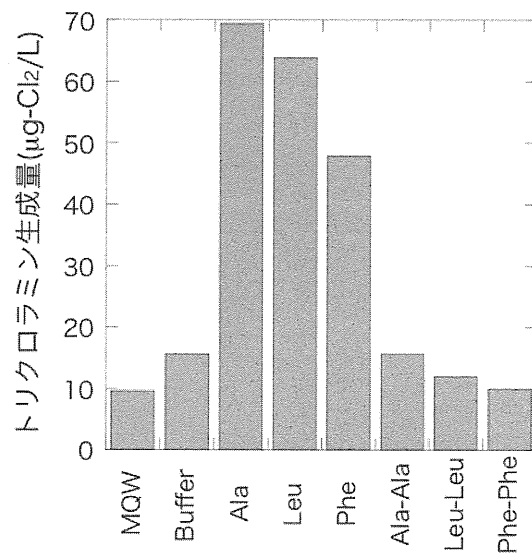


図2 ジペプチドおよびそれらを構成するアミノ酸からのトリクラミン生成能

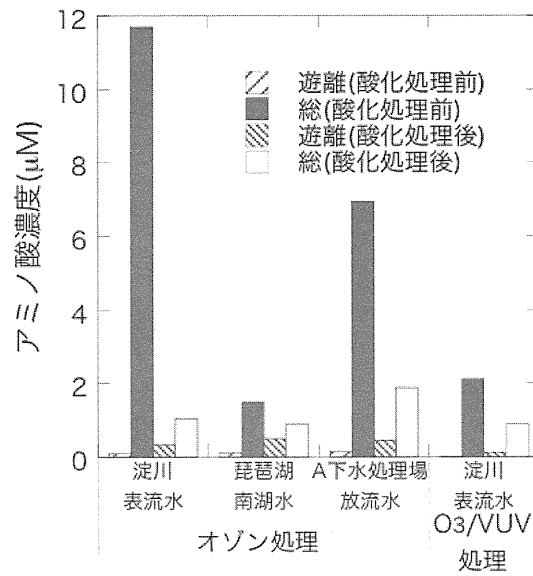


図3 酸化処理による遊離アミノ酸と総アミノ酸の変化

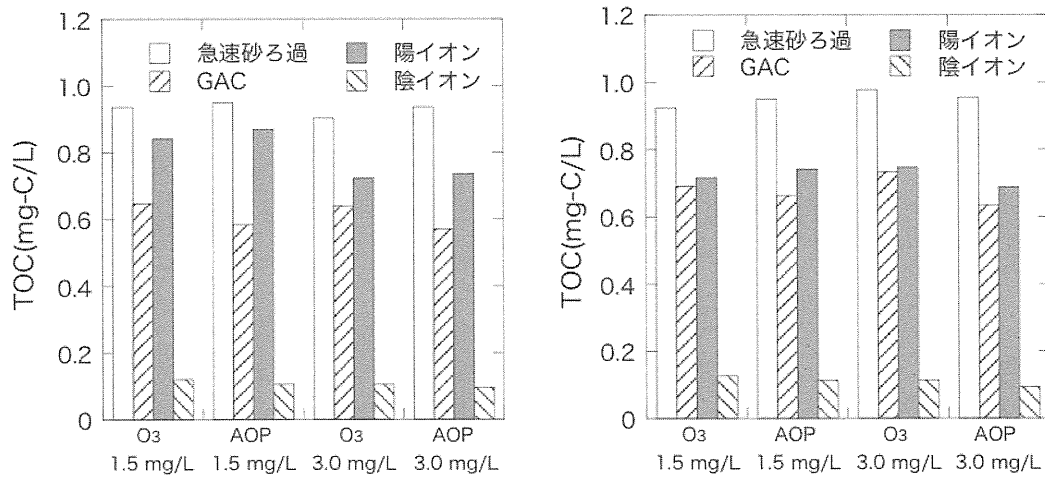


図4 各処理プロセス中のTOC

左：秋季，右：冬季。n = 2 の算術平均。ただし、陽イオン交換処理については秋季1回目を外れ値として除外した。O<sub>3</sub> はオゾン処理、AOP はO<sub>3</sub>/VUV 処理、GAC は活性炭処理を意味する。

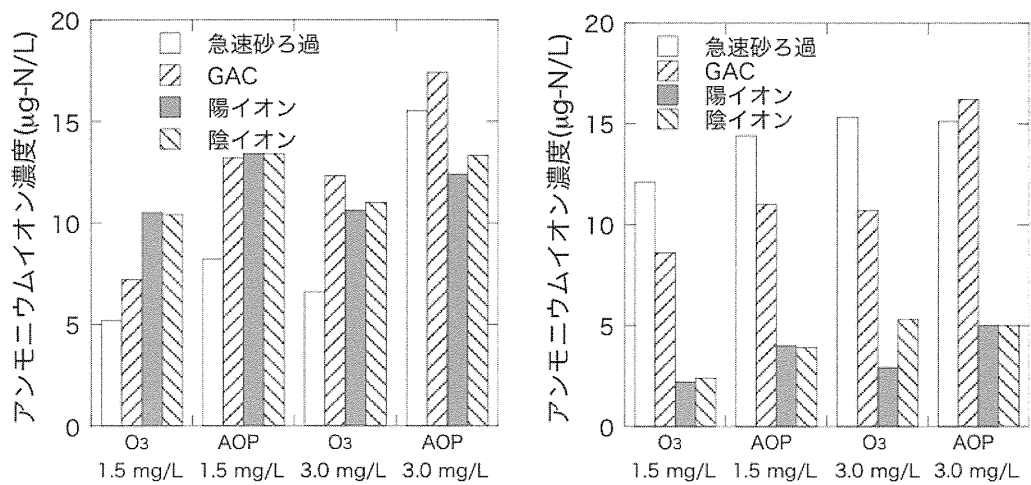


図5 各処理プロセス中のアンモニウムイオン濃度  
 左：秋季、右：冬季、n=2の算術平均。  
 O<sub>3</sub>はオゾン処理、AOPはO<sub>3</sub>/VUV処理、  
 GACは活性炭処理を意味する。

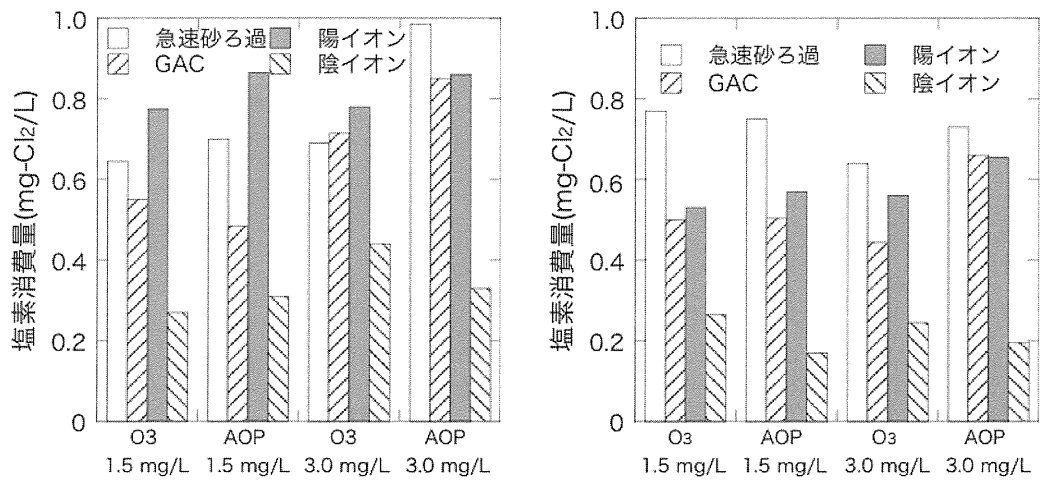


図6 各処理プロセス中の塩素消費量  
 左：秋季、右：冬季、n=2の算術平均。  
 O<sub>3</sub>はオゾン処理、AOPはO<sub>3</sub>/VUV処理、  
 GACは活性炭処理を意味する。