

図7 各処理プロセス中の臭気強度
 左：秋季、右：冬季、n=2の幾何平均。
 O₃はオゾン処理、AOPはO₃/VUV処理、
 GACは活性炭処理を意味する。

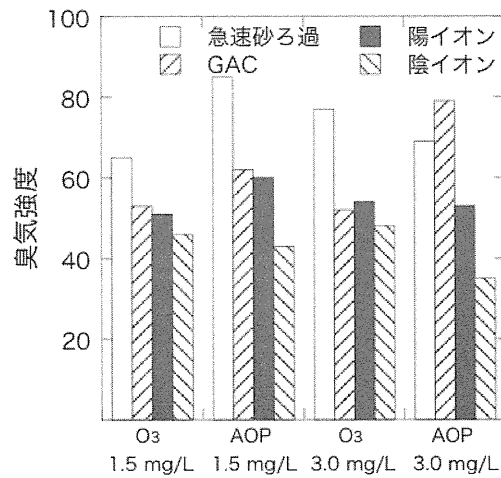


図8 各処理プロセス中のカルキ臭生成能
 秋季と冬季の幾何平均。n=4の幾何平均。
 O₃はオゾン処理、AOPはO₃/VUV処理、
 GACは活性炭処理を意味する。

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（北海道大学大学院工学研究院）
研究協力者 安藝朋子（北海道大学大学院工学院）
研究協力者 井阪雅仁（北海道大学大学院工学院）
研究協力者 田澤しおり（北海道大学工学部）
研究協力者 松井佳彦（北海道大学大学院工学研究院）

研究要旨

本研究では、活性炭を用いたトリクロラミンの分解を試みた。用いたいずれの活性炭でもトリクロラミンが分解除去可能であったが、その分解速度は活性炭の種類により異なることが分かった。活性炭特性と分解速度の関係性を調べたところ、活性炭表面の塩基性官能基当量と分解速度定数の間に正の相関があることが分かった。また、低水温時（5℃）には、活性炭によるトリクロラミンの分解が抑制されることが分かったが、活性炭添加濃度を増やす（1 mg/L → 5 mg/L）ことにより、常温下と同程度の処理が可能であることが示された。

A. 研究目的

1. はじめに

水道水離れ（柳橋ら，2009）の一因に、水道水の異臭味問題が挙げられる（田中ら，2010）。異臭味の原因物質として、我が国では、カビ臭原因物質であるジェオスミンや 2-メチルイソボルネオール（田中ら，2011）、カルキ臭原因物質であるクロラミン類等が挙げられている（Kosaka et al., 2010）。

2. クロラミン類について

クロラミンは、無機クロラミンと有機クロラミンに大別される。このうち、無機クロラミンには、モノクロラミン、ジクロラミン、トリクロラミンが含まれ、その中でもトリクロラミンは強いカルキ臭を有している（Kosaka et al., 2010）。トリクロラミンの前駆物質は、水道原水中に含まれるアンモニア性窒素であり、浄水処

理過程において添加される塩素と反応し、トリクロラミンが生成する。通常、トリクロラミンの制御は、生物処理によりアンモニア性窒素を除去することで行われている。しかしながら、冬季のような低水温下では微生物の働きが期待できず、残存するアンモニア性窒素が塩素と反応することにより生成されるカルキ臭が大きな問題となる。低水温下でもトリクロラミンを制御できるような処理法の確立が望まれる。

3. 活性炭によるクロラミン類の制御

ジクロラミンを含む溶液に活性炭（PAC）を添加することにより、ジクロラミンを還元的に分解することができるという報告がある（Bauer and Snoeyink, 1973; Snoeyink et al., 1975）。活性炭によるトリクロラミンの還元的分解についての既往研究はないが、同様の反応により、トリクロラミンも分解される可能性も十分考え

られる。しかしながら、既往研究では、ジクロロアミン分解に要する時間が 45 時間と極めて長く、実処理場への適用は難しいと考えられてきた。

一方、粉末活性炭をさらに細かく粉砕した超微粉化活性炭 (Super-powdered activated carbon: S-PAC) を用いることにより、天然有機物 (NOM) やカビ臭物質の吸着速度が著しく向上したとの報告がある (Matsui et al., 2005, 2008, 2009, 2011)。S-PAC を用いることにより、クロロアミン類の分解速度が大きく向上し、実施場へも適用可能な処理法が確立できるかもしれない。

4. 本研究の目的

本研究では、S-PAC を用い、トリクロロアミンを還元的に分解する処理法について検討を行うことを目的とした。特に、(1) 低温下でもトリクロロアミンは分解可能か？ (2) トリクロロアミン分解に寄与する因子は何か？ について詳細に調べた。

B. 研究方法

1. 用いた活性炭

本研究では、4 種類の木質炭 (wood-based) , 2 種類のヤシ殻炭 (coconut shell-based) , 1 種類の石炭質炭 (coal-based) の 7 種の粉末活性炭を、粒径 0.7~0.9 μm に粉砕した S-PAC を用いて実験を行った。また、活性炭粒径がトリクロロアミン分解に与える影響を調べるため、1 種の木質炭については、粒径 1.9 μm と 8.8 μm の粉末炭も用意した。

2. トリクロロアミン生成法

pH 6 のリン酸緩衝液 (5 mM) に塩化アンモニウムを 0.25 mg-N/L となるように添加した。これをマグネティックスターラーで攪拌しつつ、次亜塩素酸ナトリウムを 4 mg- Cl_2 /L となるようにゆっくりと添加した。このようにして作成した溶液中トリクロロアミン濃度は、300~400 $\mu\text{g-Cl}_2$ /L 程度であった。なお、本研究では、トリクロロアミンを含むクロロアミン類と遊離塩素は、DPD 比色法により定量した。

3. 活性炭によるトリクロロアミン分解実験

本研究では、サイフォンを取り付けた落とし蓋を用いることにより、ヘッドスペースをなくした状態でトリクロロアミンの分解実験を行った。

ガラスビーカーにトリクロロアミン溶液を入れ、ここに所定量の活性炭を添加した。これを、マグネティックスターラーで攪拌しつつ、経時的にサンプリングを行った。採取したサンプルは、PTFE 膜 (孔径 0.2 μm) をろ過して活性炭を取り除いた後に、クロロアミン類および遊離塩素を定量した。

4. 活性炭表面の官能基量の測定 (ボーエム滴定)

活性炭表面の酸性あるいは塩基性官能基の量を調べるため、ボーエム滴定を行った。ボーエム滴定とは、活性炭と長時間接触させた酸またはアルカリ溶液へのアルカリまたは酸溶液の pH 7.0 での滴下量の差から活性炭で消費された酸またはアルカリの量を求め、それらの値から活性炭の酸性および塩基性の官能基当量を調べる手法である (Boehm, 1964)。

C. 結果及び考察

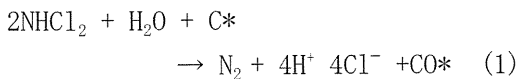
1. 活性炭によるトリクロロアミンの分解

昨年度までの実験では、反応試料と蓋の間にヘッドスペースが存在しており、このヘッドスペースへのトリクロロアミンの揮発のため、活性炭を加えない control 実験でもトリクロロアミン濃度が経時的に減少していた。本年度は、このヘッドスペースを落とし蓋によりなくし、これまでの実験では生じていた「control 実験におけるトリクロロアミンの減少」を無視しうる程度まで減らすことができた (図 1)。

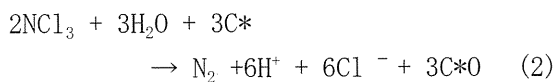
図 2 に活性炭添加に伴うトリクロロアミン濃度の経時変化を、図 3 にトリクロロアミン残存率の経時変化を示す。図より、トリクロロアミン濃度は活性炭との接触により経時的に減少することが分かった。すなわち、活性炭添加により、トリクロロアミンを除去可能であることが示された。

活性炭は、トリクロロアミンと同じ無機クロロ

ミン類に含まれるジクロロアミンを、還元的に分解するという報告がある (Bauer and Snoeyink, 1973; Snoeyink et al., 1975)。これらの報告では、活性炭とジクロロアミンは式(1)のように反応し、ジクロロアミンが窒素ガスと塩化物イオンへと還元されると推察されている。



但し、C*は活性炭を、CO*は活性炭表面に存在する酸素を示している。本研究で観察された活性炭添加によるトリクロロアミンの減少も同様な還元反応であり、以下の式(2)の通り進行するのではないかと考えている。



現段階ではトリクロロアミンの還元を直接示す証拠を掴んでおらず、今後の検討が必要であると考えている。なお、活性炭処理中に、モノクロロアミンとジクロロアミンの濃度を定量していたが、処理時間を通じていずれの物質も検出されなかった。

さらに、図4のようにトリクロロアミンの残存率を片対数グラフにプロットしたところ、プロットが直線近似できた。このことから、活性炭によるトリクロロアミンの分解反応は一次反応的であると推察された。そこで、トリクロロアミン初期濃度とトリクロロアミンの分解速度との関係を調べた。図5に示す通り、トリクロロアミンの初期濃度に関わらず、トリクロロアミンの分解速度定数は $0.026 \sim 0.030 \text{ min}^{-1}$ と一定であった。これらより、活性炭によるトリクロロアミンの分解は1次反応であることが分かった。これを基に、以降は1次反応を仮定した分解速度定数を用いて、活性炭によるトリクロロアミンの分解についての議論を進める。

2. 活性炭の粒径がトリクロロアミン分解に与える影響

図6にトリクロロアミンと遊離塩素の残存率の経時変化を示す。いずれの粒径の活性炭を用いても、トリクロロアミンと遊離塩素が経時的に減少することが分かった。また、トリクロロアミンも遊離塩素も、活性炭粒径を小さくするほど、分解速度が大きくなることが分かった (図7)。粒径を小さくすることで、単位重量あたりの活性炭表面積が増加することが、分解速度の向上に寄与するものと考えられた。

既往の研究では、活性炭によるジクロロアミンの分解に45時間を要したと報告されており (Bauer and Snoeyink, 1973; Snoeyink et al., 1975)、活性炭処理の実処理場への適用は難しいのではと考えられていた。しかしながら、これらの研究で用いられていた活性炭は、粒径が $149\text{--}177 \mu\text{m}$ であり、本研究で用いたものと比べると2~3桁大きいものである。本研究で用いたサブマイクロサイズの活性炭を用いることにより、実施場に適用可能な接触時間内で、トリクロロアミンを分解除去できる可能性が示された。

また、いずれの粒径の活性炭でも、遊離塩素の分解速度より、トリクロロアミンの分解速度の方が大きかった。すなわち、活性炭による還元的分解は、遊離塩素とトリクロロアミンが共存している場合でも、トリクロロアミンに対して優先的に進行することが分かった。すなわち、実処理場での適用時にも、消毒効果の高い遊離塩素を保持しつつ、トリクロロアミンを選択的に除去可能であることが示された。

3. 水温がトリクロロアミン分解に与える影響

実浄水場においてトリクロロアミンの臭気が問題となる時期は融雪期等の低水温期である (Kajino et al., 1999) ことから、低水温におけるトリクロロアミン分解実験を行った。

図8に、低水温下と常温下でのトリクロロアミンの分解プロフィールを示す。常温 (22°C) では、活性炭との接触60分で、トリクロロアミンは初期濃度の10%程度まで分解された。これに

対し、低水温下（1℃あるいは5℃）では、活性炭と60分間接触後のトリクロラミンの残存率は30～45%程度であった。また、図9に示すように、低水温下でのトリクロラミンの分解速度定数は、常温での分解速度定数に比べ、1/3～1/2程度に留まることが分かった。以上の結果から、水温が低下すると、活性炭によるトリクロラミンの分解反応速度が小さくなることが明らかとなった。既往の研究でも、低水温下での遊離塩素の活性炭分解速度の抑制が報告されており（Suidan et al., 1977）、本研究で得られた結果を支持する。以上より、浄水場で微粉化活性炭を用いてトリクロラミンの分解除去を行う場合、季節によって活性炭添加量を調節するなどの措置が必要であると考えられた。

そこで、低水温下でのトリクロラミンの分解速度に与える活性炭添加濃度の影響を調べた（図9）。低温下においても、活性炭添加量を増加させることにより、トリクロラミンの分解速度が大きくなった。すなわち、活性炭添加量を5 mg/L程度まで増加することで、常温下と同等の分解が得られた。すなわち、低温下であっても活性炭添加量を増加させることにより、トリクロラミンの分解除去が可能であることが示された。

4. 活性炭の特性がトリクロラミンの分解に与える影響

トリクロラミンの分解速度は、活性炭の材質に依存することが分かった（図10）。いずれの活性炭も粒径が0.7～0.9 μmと同程度であるが、wood-basedの活性炭は、他の材質（coconut-based, coal-based）に比べて分解速度が大きい傾向にあった。そこで、それぞれの活性炭表面の塩基性官能基量をポーエム滴定により定量したところ、トリクロラミン分解定数との間に正の相関が観察された（図11）。すなわち、活性炭表面に存在する塩基性官能基当量が多いほど、トリクロラミンの分解速度が大きくなる傾向があることが分かった。活性炭による臭素酸の分解には、チオール基（-SH）やジスルフィド

基（-S-S-）等の還元性を有する塩基性官能基が大きく寄与したとの報告（Siddiqui et al., 1996）もあり、本研究で得られた結果を支持する。

そこで、CHNSO 元素分析装置を用い、それぞれの活性炭中の硫黄含有率を測定したが、トリクロラミン分解定数との間に相関は見られなかった（図12）。本測定法では、活性炭細孔表面のみならず、活性炭全体における硫黄含有率が測定される。細孔表面と活性炭本体では、元素組成が異なる可能性が考えられた。あるいは、還元性を有しない含S官能基として活性炭中に存在している可能性も考えられた。

D. 結論

本研究では、超微粉化活性炭を用いた、トリクロラミンを還元的分解処理を試みた。その結果、超微粉化活性炭を用いることにより、微生物活動が期待できない低水温下においても、トリクロラミンを分解除去可能であることが示された。また、トリクロラミンの分解能は活性炭の種類により異なり、表面に塩基性官能基が多く存在する活性炭の方がトリクロラミンを分解する能力が高いことが分かった。

E. 参考文献

1. Bauer, R. C. and Snoeyink, V. L. (1973) Reaction of chloramines with active carbon, *Journal Water Pollution Control federation*, 45(11), 2290-2301.
2. Boehm, H. P. (1964) Acidic surface oxides on carbon, *Carbon*, 1(3), 394.
3. Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y. and Asami, M. (2010) Determination of trichloramine in drinking water using headspace gas chromatography/mass spectrometry, *Water Science and Technology: Water Supply*, 10(1), 23-29.
4. Matsui, Y., Murase, R., Sanogawa, T., Aoki, N., Mima, S., Inoue, T. and Matsushita, T.

- (2005) Rapid adsorption pretreatment with submicron powdered activated carbon particles before microfiltration, *Water Science and Technology*, 51(6-7), 249-256.
5. Matsui, Y., Ando, N., Murai, K., Sasaki, H., Ohno, K. and Matsushita, T. (2008) Submicron-sized activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds, *Journal of Water Supply: Research and Thchnology*, 57(8), 577-583.
6. Matsui, Y., Ando, N., Sasaki, H., Matsushita, T. and Ohno, K. (2009) Branched pore kinetic model analysis of geosmin adsorption on super-powdered activated carbon, *Water Research*, 43(12), 3095-3103.
7. Matsui, Y., Ando, N., Yoshida, T., Kurotobi, R., Matsushita, T. and Ohno, K. (2011) Modeling high adsorption capacity and kinetics of organic macromolecules on super-powdered activated carbon, *Water Research*, 45(4), 1720-1728.
8. Siddiqui, M., Zhai, W., Amy, G. and Mysore, C. (1996) Bromate ion removal by activated carbon, *Water Research*, 30(7), 1651-1660.
9. Snoeyink, V. L. and Suidan, M. T. (1975) Dechlorination by activated carbon and other reducing agents, In: Jhonson, J. D. Disinfection: water and wastewater, Ann Arbor, Ann Arbor Science, 330-358.
10. Suidan, M. T., Snoeyink, V. L. and Schmitz, R. A. (1977) Reduction of aqueous free chlorine with granular activated carbon-pH and temperature effects, *Environmental Science and Technology*, 11(8), 785-789.
11. 田中利昭、増子敦、尾崎勝、佐藤親房 (2010) クロラミン類生成に関する新たな知見と浄水処理での低減化への適用、*水道協会雑誌*, 79(6)、2-12.
12. 田中航也、深瀬勝己、林広宣 (2011) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析計による浄水中の無機クロラミンの測定、*水道協会雑誌*, 80(6)、2-12.
13. 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 (2009) 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*, 78(1)、2-12.
- F. 健康危機情報
なし
- G. 研究発表
1. 論文発表
なし。
2. 学会発表
- 1) Aki, T., Isaka, M., Matsushita, T. and Matsui, Y., Reductive decomposition of inorganic and organic chloramines with activated carbon, Proceedings of the 4th IWA-ASPIRE Conference, Tokyo, Japan, 2-6 October 2011.
- 2) 安芸朋子、田澤しおり、井阪雅仁、松下拓、白崎伸隆、松井佳彦、微粉化活性炭によるカルキ臭の還元的分解、第63回全国水道研究発表会、2012.
- 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。

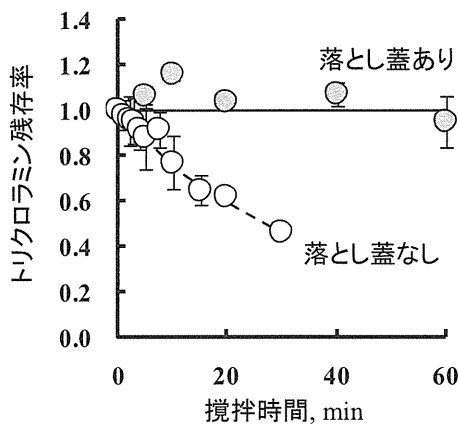


図1. トリクロロアミンの揮発に与える落とし蓋の影響(初期トリクロロアミン濃度 0.3–0.4 mg-Cl₂/L)

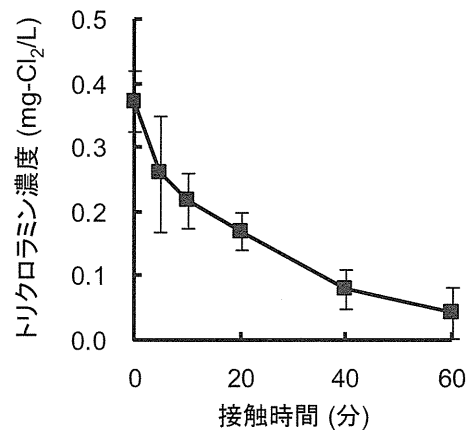


図2. トリクロロアミン濃度の経時変化(トリクロロアミン初期濃度: 0.3 mgCl₂/L, 活性炭添加濃度: 1.0 mg/L, 反応温度: 22 °C)

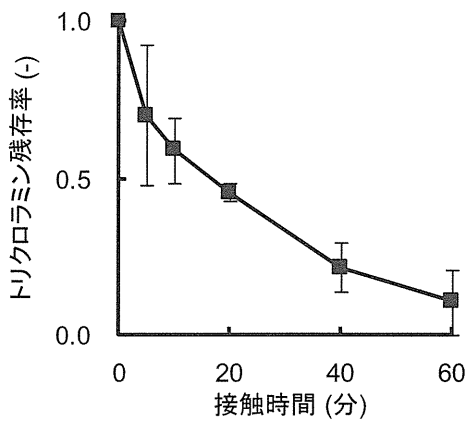


図3. トリクロロアミン残存率の経時変化(トリクロロアミン初期濃度: 0.3 mgCl₂/L, 活性炭添加濃度: 1.0 mg/L, 反応温度: 22 °C)

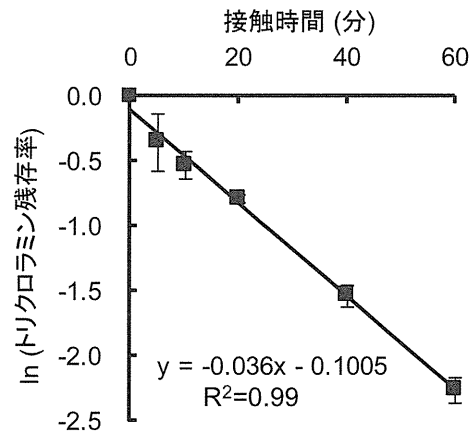


図4. トリクロロアミン残存率の片対数プロット(トリクロロアミン初期濃度: 0.3 mgCl₂/L, 活性炭添加濃度: 1.0 mg/L, 反応温度: 22 °C)

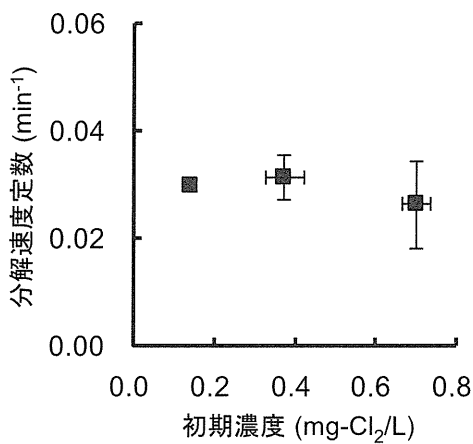


図5. トリクロロアミンの初期濃度と分解速度定数の関係

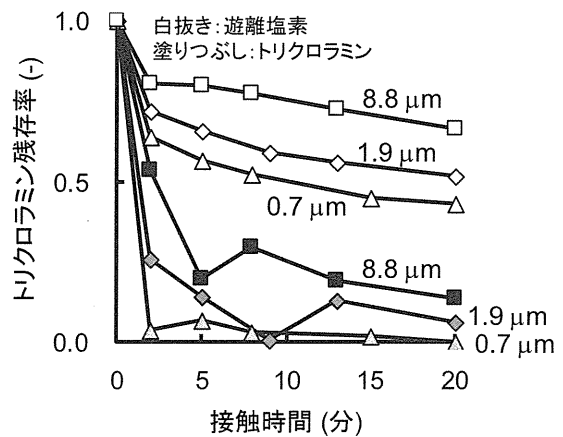


図6. トリクロロアミンと遊離塩素残存率の経時変化(活性炭添加濃度: 1.0 mg/L, 反応温度: 22 °C)

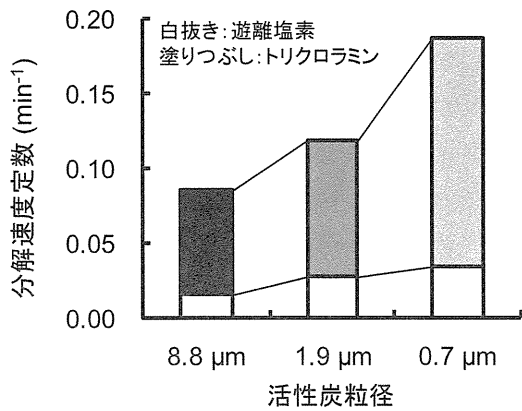


図7. 活性炭の粒径がトリクロロアミンの分解速度に与える影響(活性炭添加濃度: 1.0 mg/L, 反応温度: 22 °C)

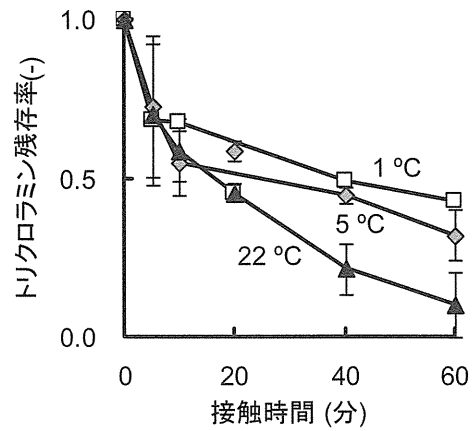


図8. 水温がトリクロロアミンの分解に与える影響(活性炭添加濃度: 1.0 mg/L, 活性炭粒径: 0.7 μm)

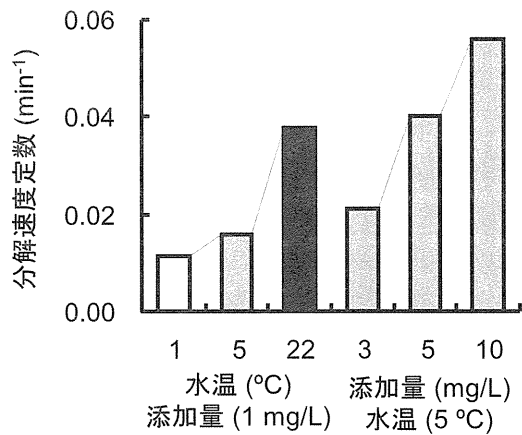


図9. 低水温下での活性炭添加量がトリクロロアミン分解に与える影響

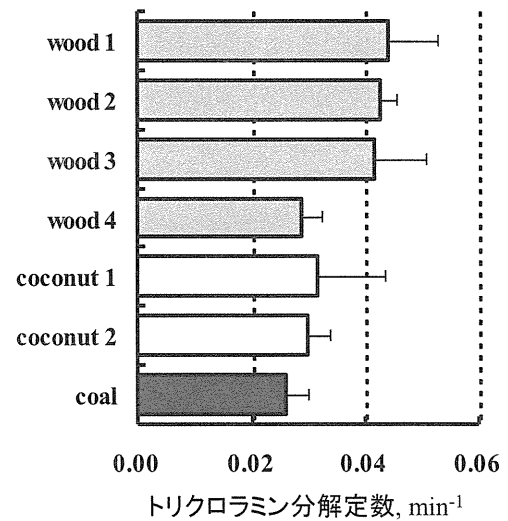


図10. 活性炭材質がトリクロロアミンの分解に与える影響(活性炭添加濃度 1 mg/L, 初期トリクロロアミン濃度 0.3-0.4 mg-Cl₂/L)

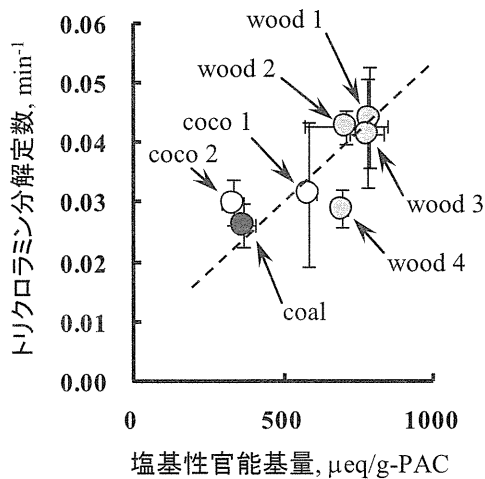


図11. 活性炭表面塩基性官能基量とトリクロロアミン分解定数の関係

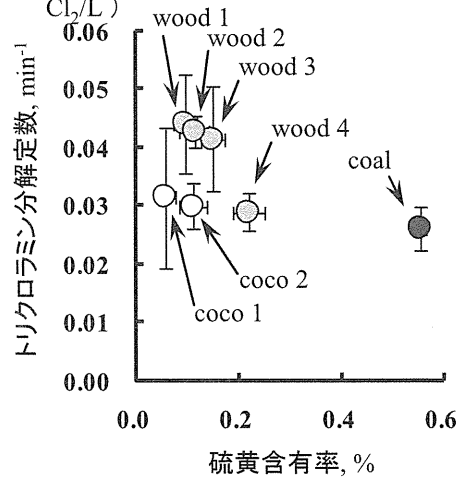


図12. 活性炭硫黄含有率とトリクロロアミン分解定数の関係

Ⅲ. 研究成果の刊行に関する一覧表

研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
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	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	III_23 ～ III_30	2011
佐藤尚行、越後信哉、 伊藤禎彦、小坂浩司	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	III_41 ～ III_49	2011

