

られた。オゾン処理副生成物である臭素酸イオンについては陰イオン交換処理により完全に除去できた。いずれにしても、O₃/VUV処理+イオン交換処理によりカルキ臭生成能、消毒副生成物の同時制御が可能であることを示した。

さらに、現行の高度浄水処理プロセスとの処理性の比較を行い、カルキ臭と消毒副生成物の両方の観点から本プロセスが優れていることを示した。

E. 参考文献

- 1) 石原哲志, 青木佑輔, 越後信哉, 伊藤禎彦: 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, Vol. 20, pp.127-130, 2011.
- 2) Echigo, S., Itoh, S., Ishihara, S., Aoki, Y., and Hisamoto, Y.: Reduction of chlorinous odor by the combination of oxidation and ion-exchange treatments, Proc. The 9th International Symposium on Water Supply Technology, pp.99-100, 2012.
- 3) 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.
- 4) 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生成特性, 環境工学研究論文集, Vol.47, pp. 93-98, 2010.
- 5) Kosaka, K., Yamada, H., Matsui, S., Echigo, S., and Shishida, K.: Comparison among the methods for hydrogen peroxide Measurements To Evaluate Advanced oxidation processes: Application of a spectrophotometric method using copper (II) ion and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.32, No.23, pp.3821-3824, 1988.
- 6) US EPA Method 552. 3: Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid - liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection, 2003.
- 7) 日本水道協会: 上水試験方法, 2001.
- 8) 巽有紀子, 田中航也, 平林達也: 浄水臭気における遊離アミノ酸の影響 — LC-MS/MS による浄水処理過程の実態調査 —, 第 63 回全国水道研究発表会講演集, pp.572-573, 2012.
- 9) 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, 環境工学研究論文集, Vol. 48, pp. 41-49, 2011.
- 10) Berger, P., Leitner, N. K. V., Doré, M. and Legube, B.: Ozone and hydroxyl radicals induced oxidation of glycine, *Water Res.*, Vol.33, No.2, pp.433-441, 1999.
- 11) LeLacheur, R. M. and Glaze, W. H.: Reactions of ozone and hydroxyl radicals with serine, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.30, No.4, pp. 1072-1080, 1996.
- 12) Peyton, G. R. and Glaze, W. H.: Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.22, No.7, pp. 761-767, 1988.
- 13) Deborde, M. and von Gunten, U.: Reaction of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - Kinetics and mechanisms: A critical review, *Water Res.*, Vol.42, pp.

- 13-51, 2008.
- 1 4) Larson, R. A. and Weber, E. J. : Organic Reactions in Environmental Chemistry, p.450, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
- 1 5) 久本祐資, 中村怜奈, 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), Vol.67, No.7, III_23-III_30, 2011.
- 1 6) 黒沢義乗, 真柄康基, 武藤暢夫: 生物活性炭処理による懸濁物質、アンモニア性窒素、鉄およびマンガンの除去, 水質汚濁研究, No.11, Vol.9, pp.577-589, 1988.
- 1 7) Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D. and Cavard, J. : Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Res.*, Vol.39, No.12, pp. 2636-2642, 2005.
- 1 8) 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, 1997.
- 1 9) 岩本卓治, 加藤康弘, 森岡崇行, 岡田光正, 茂庭竹生; AOP 併用型オゾン接触池の基礎的検討, 環境技術学会, Vol.33, No.11, pp.831-836, 2004.
- 2 0) Jo, I., Echigo, S., and Itoh, S.: Profiles of dissolved organic matter and haloacetic acid formation potential in drinking water treatment by a comprehensive fractionation technique, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol.13, No.1, 89-95, 2013.
- 2 1) 伊藤禎彦, 越後信哉: 水の消毒副生成物, 技報堂出版, 東京, 2008.
- 2 2) Phattarapattamawong, S., Echigo, S. and Itoh, S.: Simultaneous control of bromate Ion and chlorinous odor in drinking water using an advanced oxidation process(O_3/H_2O_2), *Ozone : Sci. Eng.*, Vol.33, No.2, pp.136-142, 2009.
- F. 健康危機情報
なし。
- G. 研究発表
1. 論文発表
- 1) 久本祐資, 越後信哉, 伊藤禎彦: 浄水酸化処理過程におけるアミノ酸の挙動: カルキ臭に及ぼす影響, 環境工学研究論文集 G(環境), Vol.49, pp. III_673- III_679, 2012.
2. 学会発表
- 1) Echigo, S., Itoh, S., Ishihara, S., Aoki, Y., and Hisamoto, Y.: Reduction of chlorinous odor by the combination of oxidation and ion-exchange treatments, Proc. The 9th International Symposium on Water Supply Technology, pp.99-100, 2012.
- 2) 越後信哉, 伊藤禎彦, 久本祐資, オゾン処理におけるアミノ酸の挙動, 日本オゾン協会第 21 回年次研究講演会, 2012.
- 3) 久本祐資, 井尻智之, 越後信哉, 伊藤禎彦: 促進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と有機物の制御, 環境衛生工学研究, Vol.26, No.3, pp.65-68, 2012.
- 4) 越後信哉, 伊藤禎彦, 久本祐資, 小松良光: 連続系における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制御, 第 63 回全国水道研究発表会講演集, pp.226-227, 2011.
- H. 知的財産権の出願・登録状況
1. 特許取得
なし
2. 実用新案特許
なし
3. その他
なし

表 1 パイロットプラントの諸元と水理条件

地点	特徴
流入水	急速砂ろ過水, 流量: 1.0 m ³ /h
酸化 I 塔目, II 塔目	それぞれ 150A × 6300H (mm), HRT: 6 min (向流接触) UV254 nm と 185 nm が主波長の VUV ランプ
酸化反応塔	200A × 6000H (mm), HRT: 11 min UV254 nm が主波長の低圧水銀ランプ
活性炭塔	400A × 5500H (mm), 活性炭量: 0.26 m ³ , SV: 3.8 /h
陽イオン交換塔	350A × 1900H (mm), 流量: 0.50 m ³ /h, SV: 5 /h 強酸性ゲル型陽イオン交換樹脂 (100L 充填)

表 2 対象処理プロセス (処理条件の O₃ はオゾン処理, AOP は O₃/VUV 処理, 数字はオゾン注入率である.)

処理条件	処理プロセス
AOP 1.5 mg-O ₃ /L	O ₃ /VUV 処理 + 陽陰イオン交換処理
AOP 3 mg-O ₃ /L	O ₃ /VUV 処理 + 陽陰イオン交換処理
AOP 1.5 mg-O ₃ /L	O ₃ /VUV 処理 + 活性炭処理 + 陽陰イオン交換処理
O ₃ 1.5 mg-O ₃ /L	O ₃ 処理 + 活性炭処理 (高度浄水処理)

表 3 O₃/VUV 処理のオゾン注入率による溶存オゾン濃度への影響

	処理条件	水温 (°C)	出口溶存オゾン濃度 (mg-O ₃ / L)
秋採水 1 回目	AOP 1.5	25	0.09
	AOP 3	25	0.09
秋採水 2 回目	AOP 1.5	21	0.03
	AOP 3	20	0.03

表 4 塩素消費量及び過酸化水素生成量

処理条件	処理フロー	秋季 1 回目		秋季 2 回目	
		塩素消費量 (mg-Cl ₂ /L)	過酸化水素 (μM)	塩素消費量 (mg-Cl ₂ /L)	過酸化水素 (μM)
AOP 1.5	急速砂ろ過水	0.56	-	0.66	nd
	酸化反応塔	1.19	-	1.38	5.8
	陽イオン交換	0.92	-	1.04	1.1
	陰イオン交換	0.40	-	0.54	5.1
AOP 3	急速砂ろ過水	0.67	-	0.68	nd
	酸化反応塔	1.45	-	1.54	5.9
	陽イオン交換	1.10	-	1.30	2.7
	陰イオン交換	0.57	-	0.70	6.8

表 5 各処理過程におけるアミノ酸濃度（オゾン注入率）

処理条件		アミノ酸	急速砂ろ過 (μM)	酸化反応塔 (μM)	陽イオン (μM)	陰イオン (μM)
秋季 1回目	AOP 1.5	遊離アミノ酸	0.002	0.14	nd	nd
		結合アミノ酸	1.7	1.8	1.7	2.4
	AOP 3	遊離アミノ酸	0.005	0.029	nd	nd
		結合アミノ酸	2.5	1.6	2.1	1.5
秋季 2回目	AOP 1.5	遊離アミノ酸	nd	nd	nd	0.002
		結合アミノ酸	0.07	0.21	0.28	0.80
	AOP 3	遊離アミノ酸	nd	nd	0.010	nd
		結合アミノ酸	0.07	0.16	0.02	0.01

表 6 活性炭処理の有無の塩素消費量と過酸化水素濃度への影響

処理条件	処理フロー	秋季（10月のみ）		冬季	
		塩素消費量 ($\text{mg-Cl}_2/\text{L}$)	過酸化水素 (μM)	塩素消費量 ($\text{mg-Cl}_2/\text{L}$)	過酸化水素 (μM)
AOP 1.5	急速砂ろ過水	0.66	nd	0.95	nd
	酸化反応塔	1.38	5.8	1.88	11.3
	陽イオン交換	1.04	1.1	1.36	7.6
	陰イオン交換	0.54	5.1	0.94	10.6
AOP/GAC 1.5	急速砂ろ過水	0.68	nd	0.96	nd
	酸化反応塔	1.54	nd	0.88	nd
	陽イオン交換	1.30	nd	0.49	nd
	陰イオン交換	0.70	nd	0.12	nd

表 7 各処理プロセス中のアミノ酸濃度（活性炭処理の有無）

処理条件		アミノ酸	急速砂ろ過 (μM)	活性炭（酸化反応塔） (μM)	陽イオン (μM)	陰イオン (μM)
秋季 1回目	AOP	遊離アミノ酸	0.002	0.14	nd	nd
		総アミノ酸	1.7	1.8	1.7	2.4
	AOP+GAC	遊離アミノ酸	0.001	nd	0.60	nd
		総アミノ酸	2.5	1.6	2.0	1.1
秋季 2回目	AOP	遊離アミノ酸	nd	nd	nd	0.002
		総アミノ酸	0.07	0.21	0.28	0.80
	AOP+GAC	遊離アミノ酸	nd	nd	nd	nd
		総アミノ酸	0.02	nd	1.50	0.03
冬季 1回目	AOP	遊離アミノ酸	nd	0.025	0.006	nd
		総アミノ酸	0.01	0.08	0.13	0.19
	AOP+GAC	遊離アミノ酸	nd	0.006	nd	nd
		総アミノ酸	0.01	0.05	0.22	0.07
冬季 2回目	AOP	遊離アミノ酸	0.009	0.009	0.002	0.004
		総アミノ酸	0.40	0.21	0.12	0.29
	AOP+GAC	遊離アミノ酸	0.009	0.009	0.002	0.023
		総アミノ酸	0.40	0.40	0.19	0.26

表 8 各処理過程における塩素処理副生成物生成能

処理条件	塩素処理副生成物	急速砂ろ過	酸化反応塔 (活性炭)	陽イオン	陰イオン
AOP	総トリハロメタン ($\mu\text{g/L}$)	13.9	20.3	14.1	2.2
	総ハロ酢酸 ($\mu\text{g/L}$)	13.2	17.1	17.8	4.3
	総ハロアセトニトリル ($\mu\text{g/L}$)	2.3	2.2	2.2	0.9
	抱水クロラール ($\mu\text{g/L}$)	1.7	6.9	7.3	1.3
AOP/GAC	総トリハロメタン ($\mu\text{g/L}$)	13.9	9.1	9.5	1.4
	総ハロ酢酸 ($\mu\text{g/L}$)	13.2	12.0	10.5	2.7
	総ハロアセトニトリル ($\mu\text{g/L}$)	2.3	1.8	1.9	0.8
	抱水クロラール ($\mu\text{g/L}$)	1.7	1.4	1.5	0.9

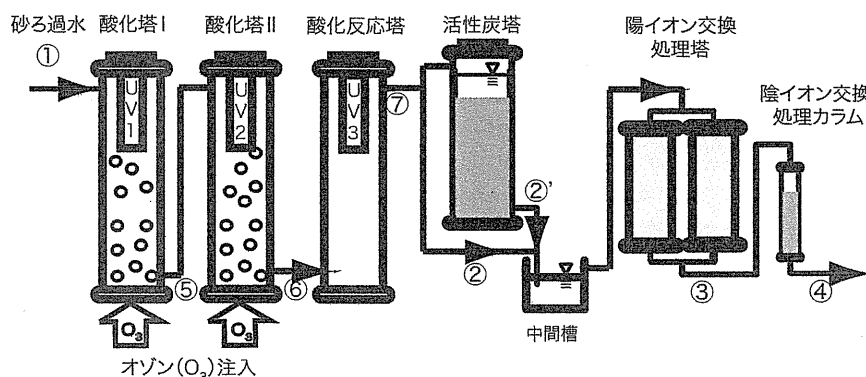


図 1 パイロットプラント概略図

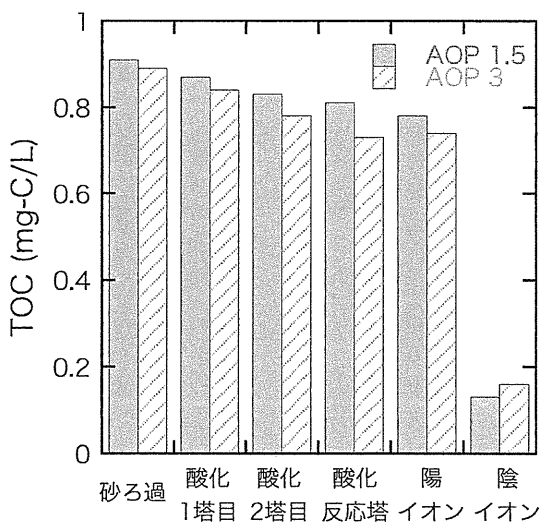


図 2 各オゾン注入率における TOC の処理性

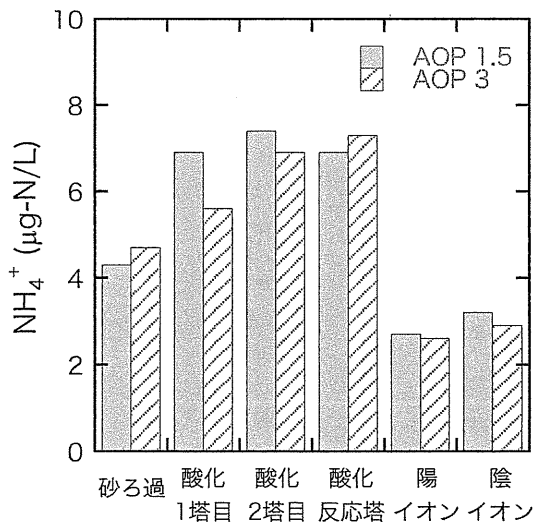


図 3 各オゾン注入率における NH₄⁺ の処理性

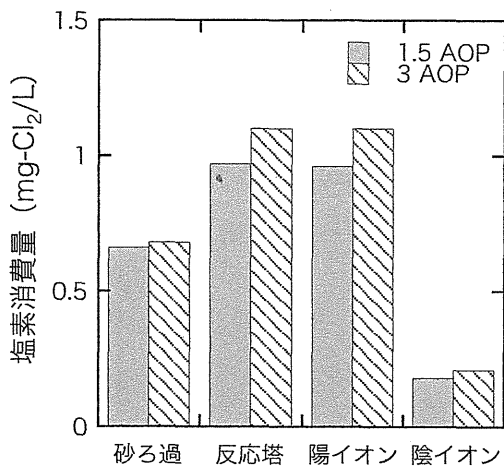


図4 過酸化水素による影響を除いた塩素要求量

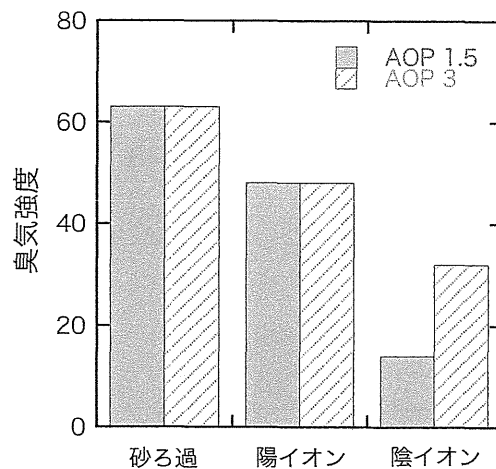


図5 各 O₃ 注入率での NH₄⁺ の処理性

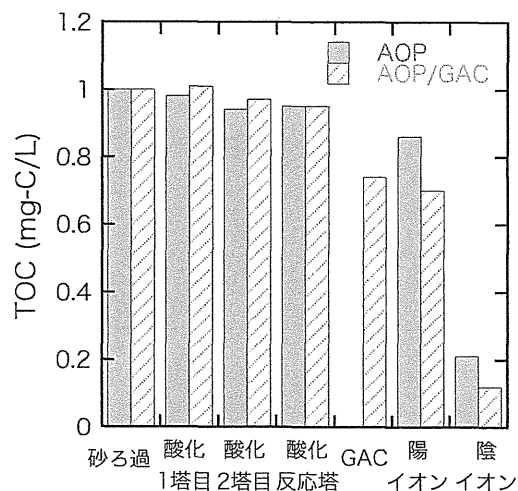
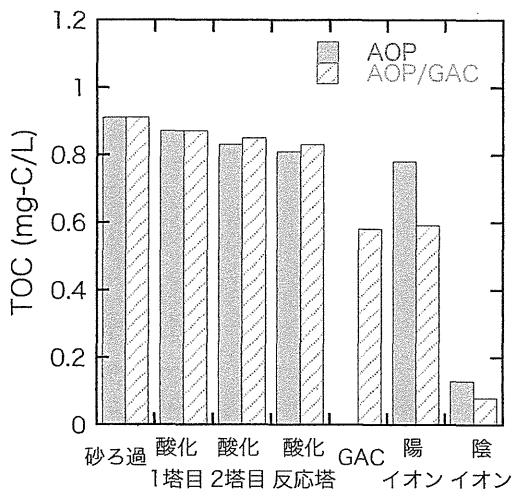


図6 活性炭処理の有無に関する TOC の処理性の比較 (左: 秋季, 右: 冬季)

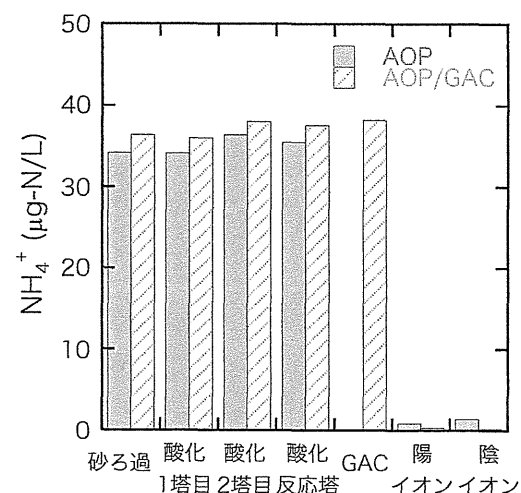
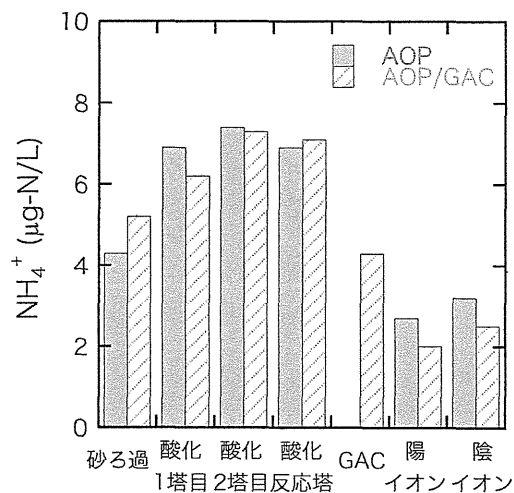


図7 活性炭処理の有無に関する NH₄⁺ の処理性の比較 (左: 秋季, 右: 冬季)

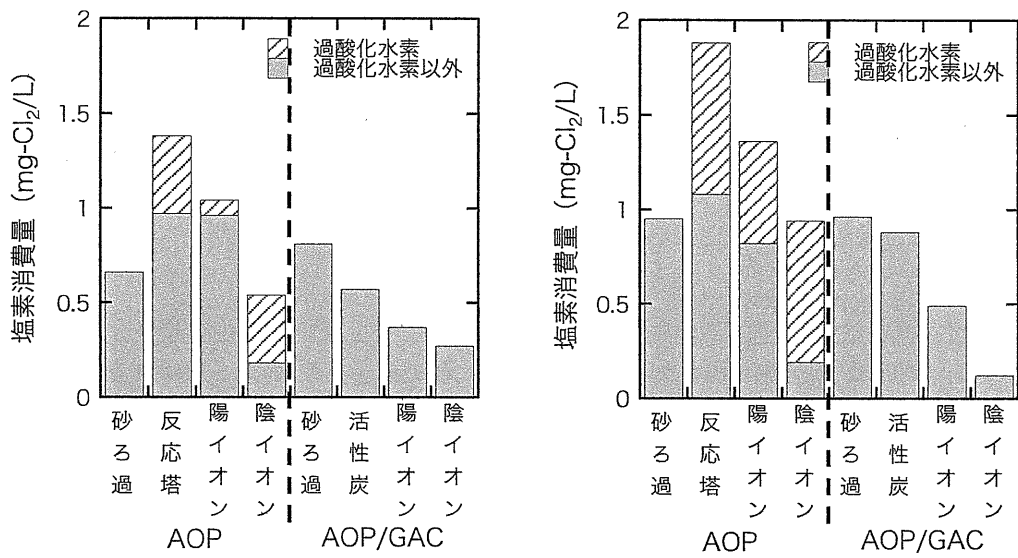


図 8 塩素消費量のオゾン注入率による影響 (左: 秋季, 右: 冬季, AOP/GAC については過酸化水素による塩素消費分を除外して表示)

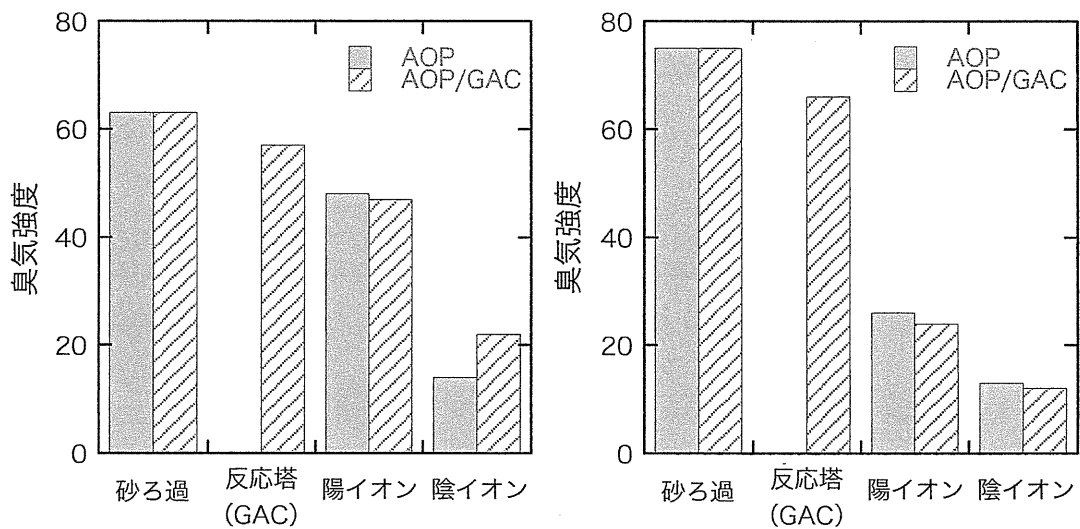


図 9 活性炭処理の有無がカルキ臭生成能に及ぼす影響 (左: 秋季, 右: 冬季, 図中の臭気強度は秋季・冬季採水でのそれぞれの幾何平均値)

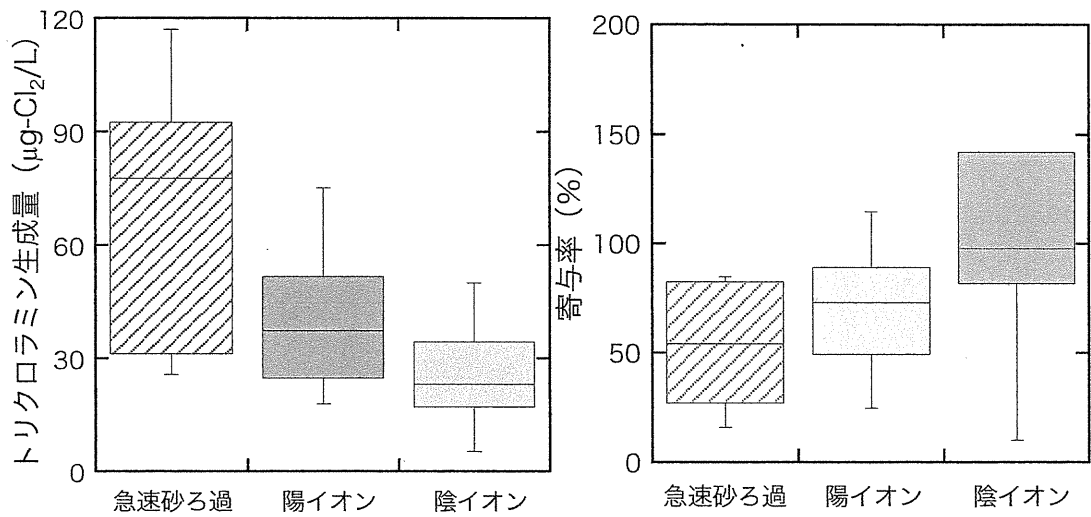


図 10 カルキ臭生成能におけるトリクロラミンの寄与率 (左：濃度, 右：寄与率)

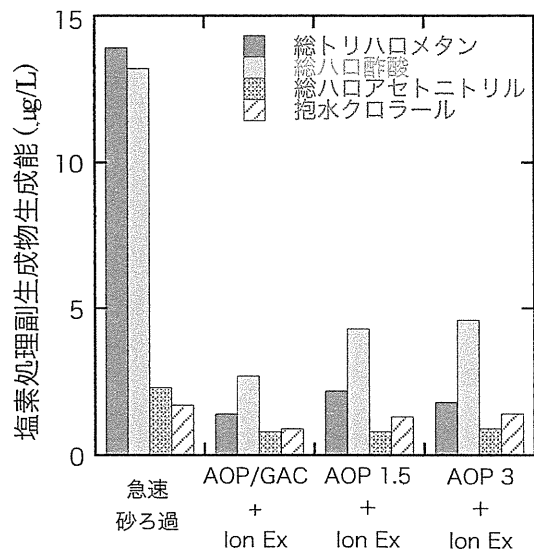


図 11 各フローにおける塩素消毒副生成物生成能

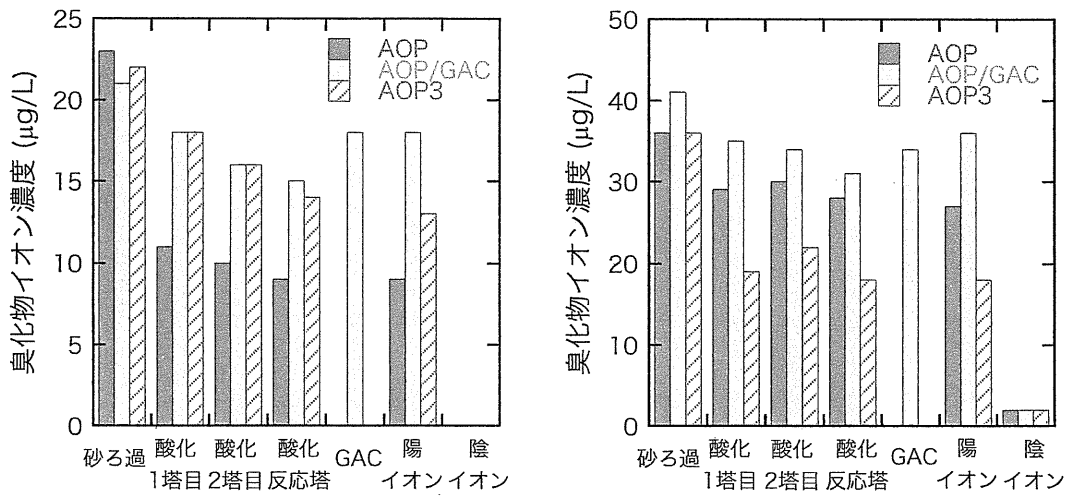


図 12 各処理過程における臭化物イオンの挙動

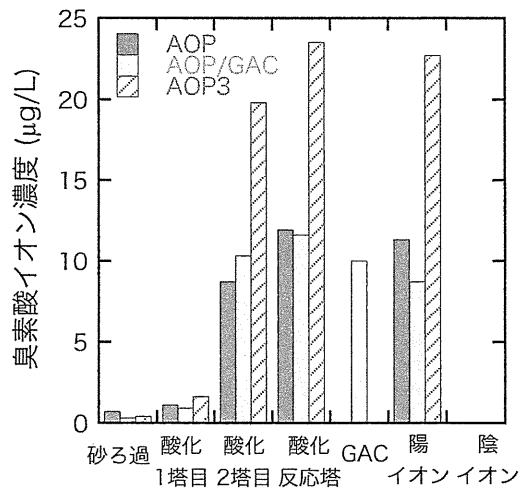


図 13 各処理過程における臭素酸イオン生成量

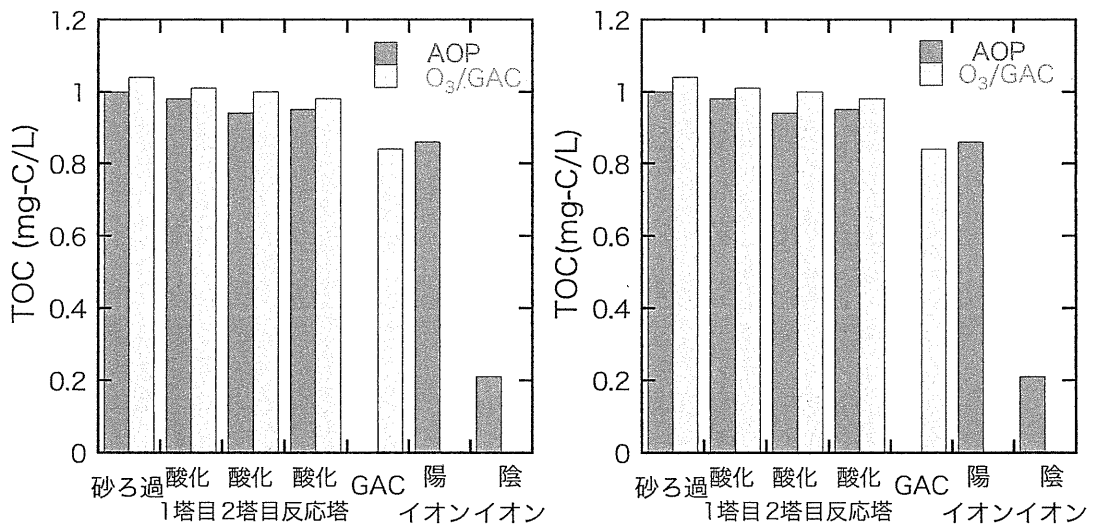


図 14 現行の高度浄水処理との TOC 処理性の比較 (左: 秋季, 右: 冬季)

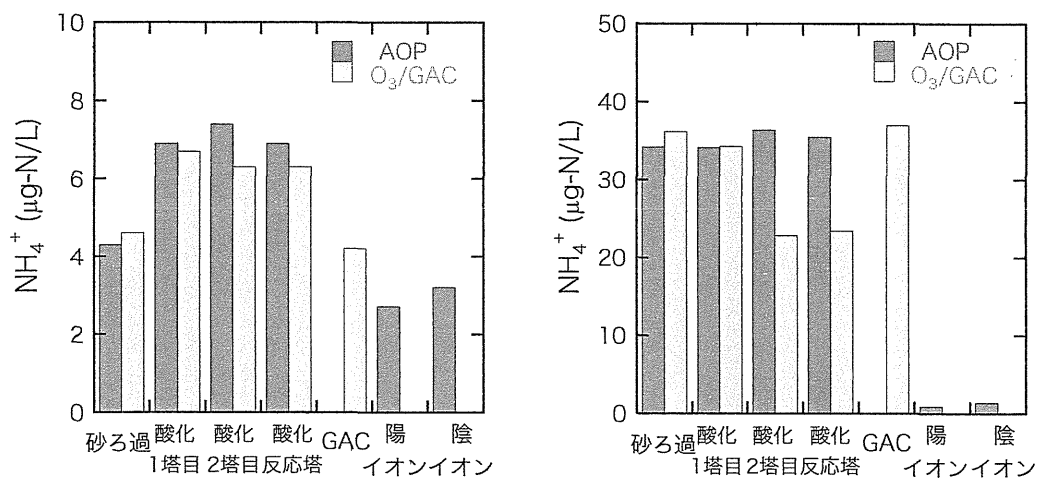


図 15 現行の高度浄水処理との NH_4^+ 処理性の比較 (左：秋季，右：冬季)

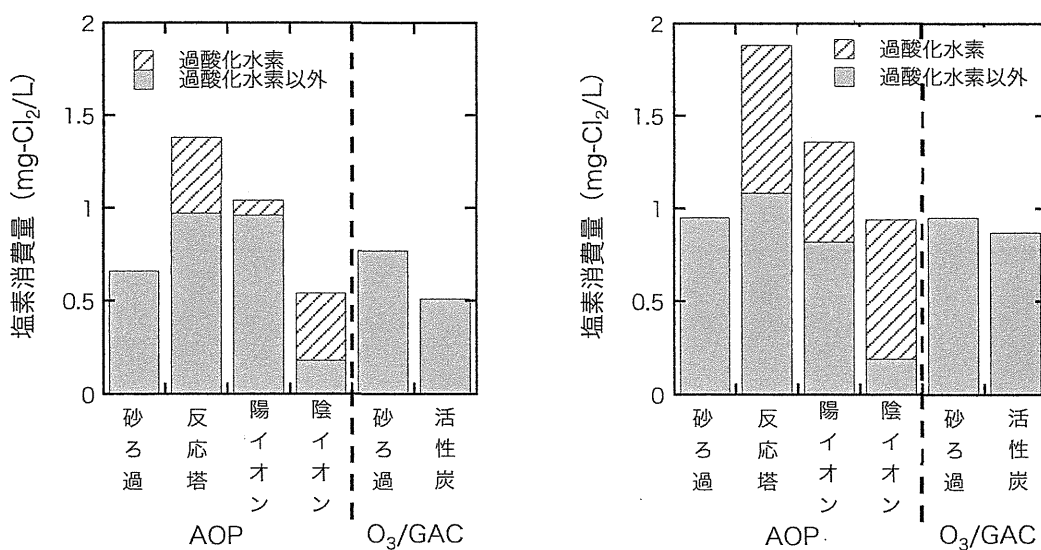


図 16 現行の高度浄水処理との塩素消費量の比較 (左：秋季，右：冬季)

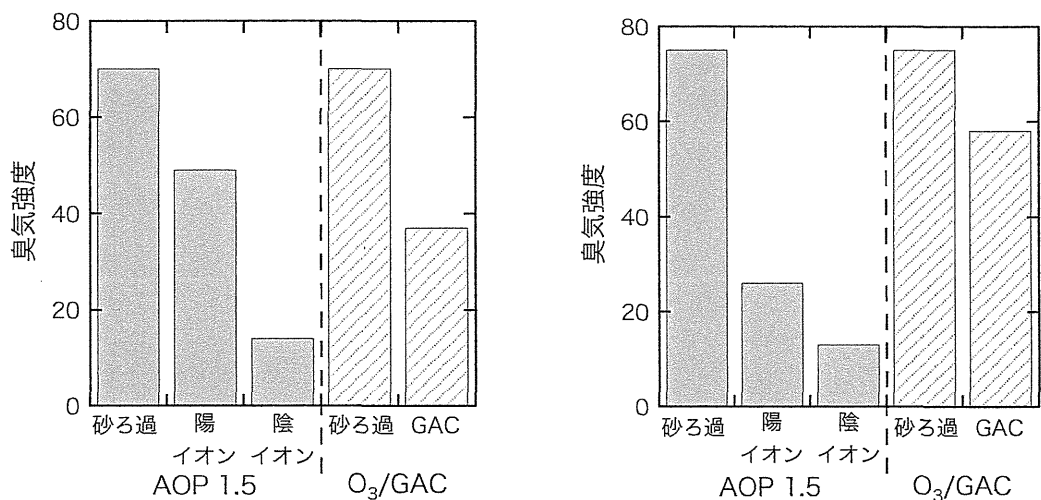


図 17 現行の高度浄水処理とのカルキ臭生成能の比較 (左：秋季，右：冬季)

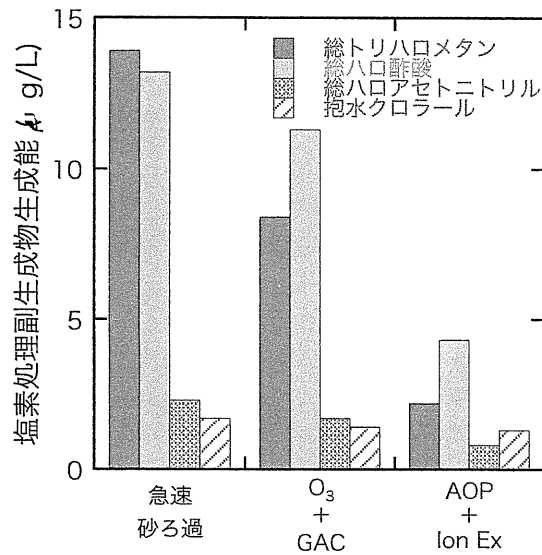


図 18 現行の高度浄水処理との消毒副生成物生成能比較

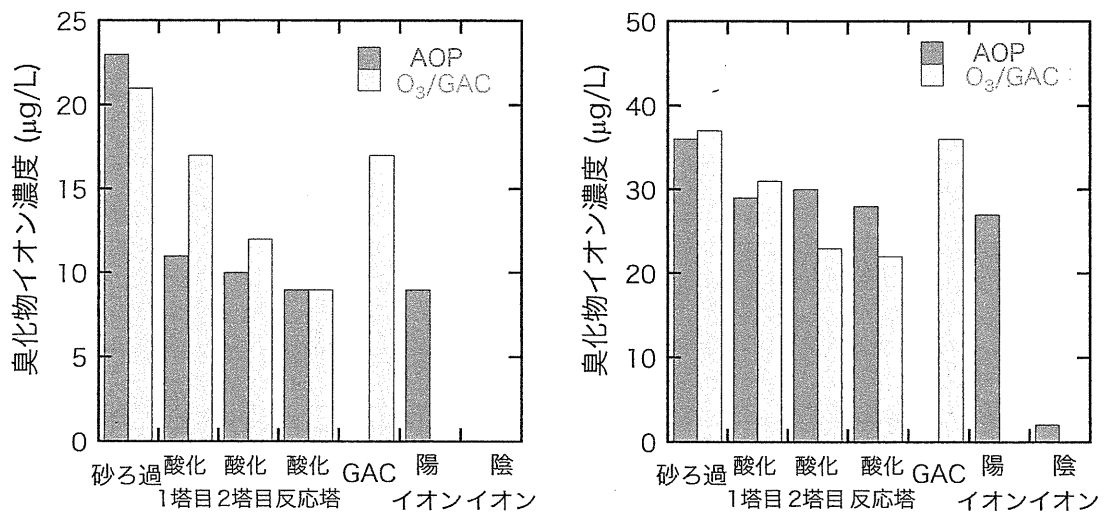


図 19 高度浄水処理との臭化物イオンの挙動の比較 (左: 9月, 右: 10月)

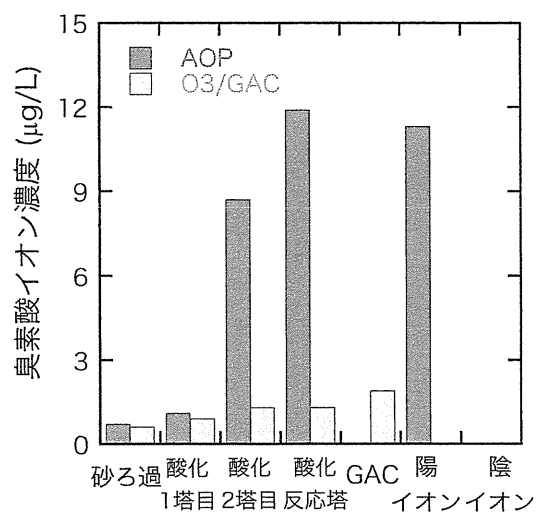


図 20 現行の高度浄水処理との臭素酸イオンプロファイルの比較

厚生労働科学研究費補助金（地域健康危機管理研究事業）
「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

研究課題：水道におけるトリクロラミンの実態および前駆物質の低減化

研究分担者 小坂 浩司 国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究分野
研究協力者 福田 圭佑 国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究分野
研究協力者 浅見 真理 国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究分野

研究要旨

カルキ臭はアンモニアや含有機窒素化合物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。原水と沈殿処理水を対象に、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の検討を行い、浄水プロセス中の水質の変化が二段階塩素処理の抑制効果に与える影響について評価を行った。また、二段階塩素処理の条件の変更を行い、塩素処理条件の観点から有効性の評価を行った。さらに、二段階塩素処理時の他の副生成物の生成状況を把握するため、今回対象とした試料中の THM 各種の測定を行い、他の副生成物制御の観点からも、有効性の評価を行った。原水と処理水を対象とした結果から、二段階塩素処理による抑制率に明確な差は認められない試料と若干抑制効果に違いのある試料があり、抑制効果の認められた試料については、アンモニアの濃度が高く、原水と比較して共存物質の少ない状況であり、アンモニアによるトリクロラミン生成に対する寄与が大きいと考えられるため、二段階塩素処理により高い抑制効果が得られたと推測された。二回目塩素注入時間を、10分、1、4、8時間に変更したところ、1、4、8時間については抑制効果が認められたが、時間の変化による差は認められなかったが、10分については、あまり抑制効果が得られないことがわかった。その他に一回目塩素注入時から二回目塩素注入までの pH についても変更を行ったが、抑制効果に明確な差は認められなかった。二段階塩素処理による THM 各種への影響については、各試料の生成能に明確な差が認められなかったことから、THM 各種の増加による悪影響を受けることなく、トリクロラミンの制御ができることが示唆された。

A. 研究目的

トリクロラミンはカルキ臭の原因物質の一つであり、前駆物質としてアンモニアや、アミノ酸をはじめとする、一部の含窒素有機化合物が知られている。これまで、水道におけるトリクロラミンの測定方法の開発や、生成特性、抑制策の検討を行ってきた。本年度は、二段階塩素処理に対する他の副生成物を含めた総合評価として、以下に示す内容について検討を行った。

(1) 二段階処理によるトリクロラミン生成能抑制効果

昨年度、小橋川ら¹⁾、モデル水や浄水場の原水等を用いて二段階塩素処理によるトリクロラミン生成能に対する抑制効果の検討を行った。今年度は、対象水に沈殿処理水を加えて、浄水プロセス中での水質の変化が二段階塩素処理の抑制効果に与える影響について評価を行った。

(2) 二段階塩素処理の塩素処理条件変更による

よる影響について

既存の二段階塩素処理の条件の変更を行い、塩素処理条件の観点から有効性の評価を行った。条件としては、二回目塩素注入時間の変更と二回目塩素注入時間と一回目塩素注入から二回目塩素注入までの pH を変更し評価を行った。

(3) 二段階塩素処理による消毒副生成物への影響について

浄水プロセス中で二段階塩素処理を行う場合、トリクロラミン以外の副生成物の生成状況についても考慮する必要がある。そこで、本研究で対象とする全ての試料において、THM 各種 (CHCl_3 、 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 、 CHBr_3) の測定を行い、他の副生成物制御の観点から、評価を行った。

B. 研究方法

1. 二段階塩素処理

本実験では、各種溶液の作成や希釈において、水道水を Gradient A10 (Millipore) で精製した超純水を使用した。次亜塩素酸ナトリウム溶液は、ツルクロン TW (鶴見曹達) を精製水に希釈して使用した。

使用するガラス器具は洗剤で洗った後、水道水及び超純水ですすぎ、硝酸 1% に 24 時間程度つけ置きした。使用する日に硝酸から取り出し、水道水及び超純水ですすぎ実験に使用した。ヘッドスペース用 20mL バイアルについては洗浄後、200°C で乾燥させ、硝酸 1% につけ置きした。測定の前に、水道水に 30 分程度つけ置きして超純水ですすいだ後、実験に用いた。

(1) 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

実験に用いる試料は、平成 24 年 10 月に地域別に 4 箇所 (以下原水-a~d) の浄水場の原水とそのうち 2 箇所 (以下処理水-c、d) については沈殿処理水の採取を行った。また、平成 25 年 2 月に原水 2 箇所 (c、d) およ

び沈殿処理水 (c) について、採取を行った。

採取した全ての試料を対象に、水温 20°C、pH7 (1mM リン酸緩衝液) の条件で、図 1 に示すように、一回目塩素として次亜塩素酸ナトリウムを添加してから 30 分後の遊離塩素濃度が、おおよそ ① 0.1mg/L (以下「BP+0.1」) 及び ② 0.5mg/L (以下「BP+0.5」) となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。次に一回目塩素を加えてから 4 時間後に、二回目塩素として次亜塩素酸ナトリウムを再度加え、二回目塩素を加えてから 24 時間後に遊離塩素濃度が $1.0 \pm 0.2\text{mg/L}$ となるように調製したものを二段階塩素処理とする。BP とは不連続点を意味し、① は不連続点を およそ 0.1mg/L 上回る塩素注入量、② は不連続点を大きく超えた塩素注入量を表している。トリクロラミン生成能を比較するため一段階塩素処理として、次亜塩素酸ナトリウムを添加し、24 時間後の遊離塩素濃度が $1.0 \pm 0.2\text{mg/L}$ となるように調製した。また、ブランクとして 1mM リン酸緩衝液を同様に調製した。暗所で 24 時間静置後、トリクロラミン濃度を測定した。なお、各試料水のトリクロラミン濃度からブランク値を差し引いた値を生成能とした。24 時間後の遊離塩素濃度は DPD/FAS 滴定法で測定した。また、30 分後および二回目塩素注入前のモノクロラミンとジクロラミンも DPD/FAS 滴定法により測定を行った。DPD/FAS 滴定法では、有機クロラミン等の影響で正確な測定は難しいため、ある程度の誤差を承知の上、傾向を把握するため測定を行った。

(2) 二段階塩素処理の塩素処理条件変更による影響について

1) 原水-a にアンモニア (0.1mg-N/L) を添加した試料について、(1) と同様の実験に加えて、二回目塩素注入時間を 1 および 8 時間後に設定した実験を行った。また、平成 24 年 10 月に採取した原水-c、d を対象に、

二回目塩素注入時間を既存の4時間後に8時間後を加えて同様の操作を行った。さらに、平成25年2月に採取した原水-cを対象に、二回目塩素注入時間を既存の4時間後に10分後を加えて同様の操作を行った。10分後の試料については、10分後の遊離塩素濃度が、0.1mg/Lおよび0.5mg/Lになるように、一回目の塩素注入を行い、同様の操作を行った。また、本試料においても、1-1と同様に30分後と二回目塩素注入前のモノクロラミンとジクロラミンの濃度の測定も行った。ただし10分後の試料については、二回目塩素注入前のみ測定を行った。

2) 平成原水-c、dにアンモニア(0.1mg-N/L)を添加した試料について、(1)と同様の実験に加えて、一回目塩素注入から二回目塩素注入までのpHの変更を行い、同様の実験を行った。

原水-cについては、試料の水温を20°Cの条件で、水酸化ナトリウム溶液を、一回目塩素注入から二回目塩素注入前までのpHがおおよそ8.0になるように添加を行い、その後一回目塩素注入を行った。4時間後にりん酸緩衝液(5mM)添加し、pHを7.0に調製した後、二回目塩素注入を行った。原水-dについては、硫酸を、一回目塩素注入から二回目塩素注入前までのpHがおおよそ6.0になるように添加を行い、その後は同様の操作を行った。また、(1)と同様に30分後と二回目塩素注入前(りん酸緩衝液添加前)のモノクロラミンとジクロラミンの濃度の測定も行った。

(3) 二段階塩素処理による消毒副生成物への影響について

本研究で対象とした全てに試料について、HS-GC/MS法によりTHM各種(CHCl_3 、 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 、 CHBr_3)の測定を行った。

2. トリクロラミン濃度の測定方法

試料水をヘッドスペース用20mLバイアルに10mL分取し、内部標準として1,1,2-

トリクロロエタン- d_3 を添加し、約5秒間激しく振り混ぜた後、35°Cに保持された加温器に3分間静置した。ガスタイトシリンジを用いて気体を1.5mL採取し、GC/MS(6890N/5975C、Agilent Technologies)にマニュアル注入した。カラムはHP-1MS(長さ15m、内径0.25mm、膜厚0.25 μm 、Agilent Technologies)を用い、注入口温度は40°C、キャリアガスはヘリウム、ガス流量は1.0mL/min、昇温条件は30°C(1.5min)→30°C/min→60°C(0.5min)とした。検出は、パルスドスプリットモード(スプリット比2:1)で、SIM法により行った。トリクロラミンの定量下限値は15 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であった。

3. THM各種濃度の測定方法

試料については、HS用バイアルに10mL分取を行い、内部標準液(フルオロベンゼンおよび4-ブロモフルオロベンゼン)を添加した後、アスコルビン酸ナトリウム溶液、塩酸(1+10)、塩化ナトリウムを添加し、以下に示す条件によりHS-GC/MS法により分析を行った。試料はオートサンプラー(MPS、GERSTEL)で1.0mL採取し、GC/MS(6890/5973、Agilent Technologies)に注入した。カラムはGL1010-29165(長さ60m、内径0.25mm、膜厚1.00 μm 、GL Sciences)を用い、注入口温度150°C、キャリアガスはヘリウム、ガス流量は1.0mL/min、昇温条件40°C(1.0min)→5°C/min→100°C→20°C/min→200°C(10min)とし、スプリットモード(スプリット比12.2:1)の条件で、SIM法により分析を行った。THM各種の定量下限は1.0 $\mu\text{g/L}$ であった。

C. 研究結果およびD. 考察

(1) 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

1) 図2に平成24年10月に採取した原水-a~dおよび処理水-c、dの試料の、二段階塩素処理によるトリクロラミン生成能を示

す。また、図 3 に各試料のトリクロロアミン生成能とアンモニアの関係を示す。まず、一段階塩素処理後の試料については、生成能が $55\sim 128\ \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の範囲であった。二段階塩素処理による抑制効果については、a および b-原水以外の試料において、28%~54%の範囲で抑制効果が認められたが、BP+0.1 と BP+0.5 で抑制率に差は認められなかった。c の試料については、原水と処理水において、生成量および抑制率に明確な差は認められなかった。d については、原水と処理水における、抑制率に差が認められた。この理由としては、d-処理水におけるアンモニアの濃度が原水に比べて低く、一段階塩素処理時の生成量が異なっていたことから、抑制率に差が生じたと推測された。

次に、図 4 に平成 25 年 2 月に採取した原水 c、d および沈殿処理水-c の試料の二段階塩素処理によるトリクロロアミン生成能を示す。図 5 には、各試料のトリクロロアミン生成能とアンモニアの関係を示す。10 月に採水した試料と比較すると、一段階処理後の試料については、生成能が $179\sim 246\ \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ の範囲であった。本試料においては、アンモニアの濃度が高かったこともあり、全体的に高い生成能を示した。c の試料については、原水より処理水の方が高い生成能を示し、10 月とは異なる結果となった。これについては、昨年度の小橋川²⁾の結果から、アンモニアによるトリクロロアミン生成への寄与が大きい場合、共存物質の影響により生成能が低下することがわかっており、今回の試料はアンモニア濃度が高く、原水と比較して処理水の共存物質が少ないと考えられる。よって、トリクロロアミン生成の過程で、共存物質による影響を受けにくい処理水の方が高い生成能を示したと考えられる。また、二段階塩素処理による抑制効果については、全ての試料

で認められ、抑制率は 48%~80%の範囲であり、10 月の試料より高い抑制率が得られた。これも昨年度の小橋川¹⁾の結果から、アンモニアによるトリクロロアミン生成に対する寄与が大きい場合、二段階塩素処理により高い抑制効果が得られることがわかっているため、アンモニア濃度の高い 2 月の試料においては、二段階塩素処理により高い抑制効果が得られたと考えられる。また、原水と沈殿処理水との抑制効果を比較したところ、アンモニア濃度は同程度であるが、沈殿処理水の方が若干高い抑制効果が認められた。これは、原水と比較して沈殿処理水の方が、共存物質が少なくアンモニアによるトリクロロアミン生成の寄与が大きいと考えられるため、二段階塩素処理により、高い抑制効果が得られたと推測された。沈殿処理水においては BP+0.5 の方が BP+0.1 より高い生成能を示し、原水および 10 月の試料と異なる傾向を示した。

(2) 二段階塩素処理の塩素処理条件変更による影響について

1) 図 6 に原水-a にアンモニア (0.1mg-N/L) を添加した試料について、二回目塩素注入時間を 1、4、8 時間後で、二段階塩素処理を行った際のトリクロロアミン生成能を示す。アンモニアを添加することで、一段階塩素処理における生成能は $76\ \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ から $122\ \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ まで増加した。a-原水においては、アンモニア添加以前は抑制効果に差がなかったが、添加した試料についてはトリクロロアミン抑制効果に差が表れており、BP+0.1 と 0.5 で抑制効果に若干の差が認められた。

二回目塩素注入時間変更による影響としては、BP+0.1 においては、抑制率に明確な差は認められなかった。BP+0.5 においては、抑制率 27%~43%と若干の差が表れたが、明確な差は認められなかった。BP+0.5 における生成能の若干の差は、今回の結果には

載せていないが、二回目塩素注入時のジクロロミンの濃度が1時間の場合のみ他の時間より若干高かったため、生成能が増加し抑制率に差が生じたと考えられた。

図7に平成25年2月に採取した原水-c、dの試料について、二回目塩素注入時間を4、8時間後で、二段階塩素処理を行った際のトリクロロミン生成能を示す。c-原水のBP+0.5の試料においては、4と8時間後で抑制率が47%と64%であり、若干の違いはあったが、明確な差は認められなかった。d-原水においては、抑制率に差は認められなかった。今回対象とした試料において、4時間後と8時間後で抑制率に明確な差が生じなかった理由としては、両試料における二回目塩素注入時のジクロロミンの濃度に差がなかったためと考えられた。

図8に原水cの試料について、二回目塩素注入時間を10分、4時間後で、二段階塩素処理を行った際のトリクロロミン生成能を示す。1-1の結果から4時間後については、高い抑制効果が認められたが、10分後の試料については、本処理により若干生成能は低下しているものの、抑制率は10%~16%の範囲であり、4時間後の試料のような高い抑制効果は認められなかった。これについては、10分後のジクロロミンの濃度が4時間後より高く、10分後ではジクロロミンの分解が進んでいなかったため、抑制効果が得られなかったと考えられた。

2) 図9、10に原水-c、dにアンモニア(0.1mg-NL)を添加した試料について、一回目塩素注入から二回目塩素注入までのpHを変更し、二段階塩素処理を行った際のトリクロロミン生成能を示す。

まず、c-原水を用いてpHを8.0付近に調製した試料については、BP+0.1においてpH7.0の試料に比べ生成能が高く、両試料で抑制効果に差が認められた。この試料については、二回目塩素注入前のジクロロミ

ンの濃度こそ低かったが、モノクロロミンの濃度が0.48mg-Cl₂/Lと、pH7.0時の0.10mg-Cl₂/Lに比べ非常に高かったため、トリクロロミンの抑制に至らなかったと思われる。また、BP+0.5については抑制率に明確な差は認められなかった。

次にd-原水を用いてpHを6.0付近に調製した試料についても、pH8.0のときと同様に、BP+0.1において、生成能が高く、抑制効果に差が認められた。これについては、二回目塩素注入前のジクロロミンの濃度が0.86 mg-Cl₂/Lと、pH7.0に調製した際の0.13mg-Cl₂/Lに比べ非常に高かったため、抑制効果に差が生じたと考えられた。

(3) 二段階塩素処理による消毒副生成物への影響について

図11に原水-a~dおよび処理水-c、dの試料において、二段階塩素処理時によるTHM各種(CHCl₃、CHBrCl₂、CHBr₂Cl、CHBr₃)の生成能を示す。試料によっては生成能に若干差が生じたものも見られるが、明確な差は認められなかった。結果としては載せていないが、塩素処理条件を変更した試料についても同様な結果であったことから、二段階塩素処理によるTHM各種生成能への影響は認められなかったため、本実験条件においては、二段階塩素処理により、THM各種の増加による悪影響を受けることなく、トリクロロミンの制御ができることが示唆された。

この原因についてはあきらかではないが、一段階塩素処理と二段階塩素処理で添加した塩素の総量、反応時間共に大きな差がないことから、生成量に差が生じなかったと推測された。

D. 結論

カルキ臭はアンモニアや含有機窒素化合物を含む原水を塩素処理したときに生じる不快臭であり、トリクロロミンが主な原因物質の一つと言われている。トリクロロミ

ンを対象に、原水と沈殿処理水を用いて、浄水プロセスにおける共存物質の変化が、二段階塩素処理によるトリクロラミン生成能抑制効果に及ぼす影響について評価を行った。10月の試料において、原水と沈殿処理水の二段階塩素処理による抑制効果を比較したところ、共に同程度の抑制効果が認められた試料と抑制効果に差が生じた試料があり、差が生じた原因としては、原水と処理水でのアンモニアの濃度の違いが影響していると推測された。また、2月の試料においては、原水と沈殿処理水のアンモニア濃度は同程度であったが、二段階塩素処理による抑制効果では、若干沈殿処理水の方が高い抑制効果が得られた。これは、原水と比較して沈殿処理水の方が、共存物質が少なくアンモニアによるトリクロラミン生成の寄与が大きいと考えられるためと推測された。

二段階塩素処理の二回目塩素注入時間の変更を行ったところ、1、4、8時間後では時間変化による抑制効果への影響は認められなかった、10分後と4時間後で比較したところ、10分後では、ジクロラミンの分解が進んでおらず、あまり抑制効果が得られないことがわかった。また、pHの変更については、BP+0.5では抑制効果に明確な差はなかったが、BP+0.1ではpH6.0と8.0の試料共に、生成量が増加し、抑制効果の低下が認められた。

二段階塩素処理時のTHM各種生成能の測定を行い、消毒副生成物制御の観点から二段階塩素処理の有効性評価を行ったところ、概ね全て試料において、二段階塩素処理によるTHM生成能への影響は認められなかった。

E. 健康危険情報

該当なし。

F. 研究発表

1. 論文発表

1) 中村玲奈, 小橋川直哉, 小坂浩司, 久本祐資, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道弘: 塩素処理によるトリクロラミン生成能と一般水質項目との関係, 土木学会論文集 G (環境), 2012, 68 (7), III_641-III_650.

2. 学会発表

1) 福田圭佑, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏: 浄水プロセスがトリクロラミン生成能に及ぼす影響, 第47回日本水環境学会年会 (発表予定).

G. 知的財産権の出願・登録状況 (予定も含む。)

1. 特許取得

該当なし。

2. 実用新案登録

該当なし。

3. その他

該当なし。

H. 参考文献

1) 小橋川直哉, 田中康夫, 江島英文, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道弘: 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63回全国水道研究発表会講演集, 2012, 276-277.

2) 小橋川直哉, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏: 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講演集, 2012, 290.

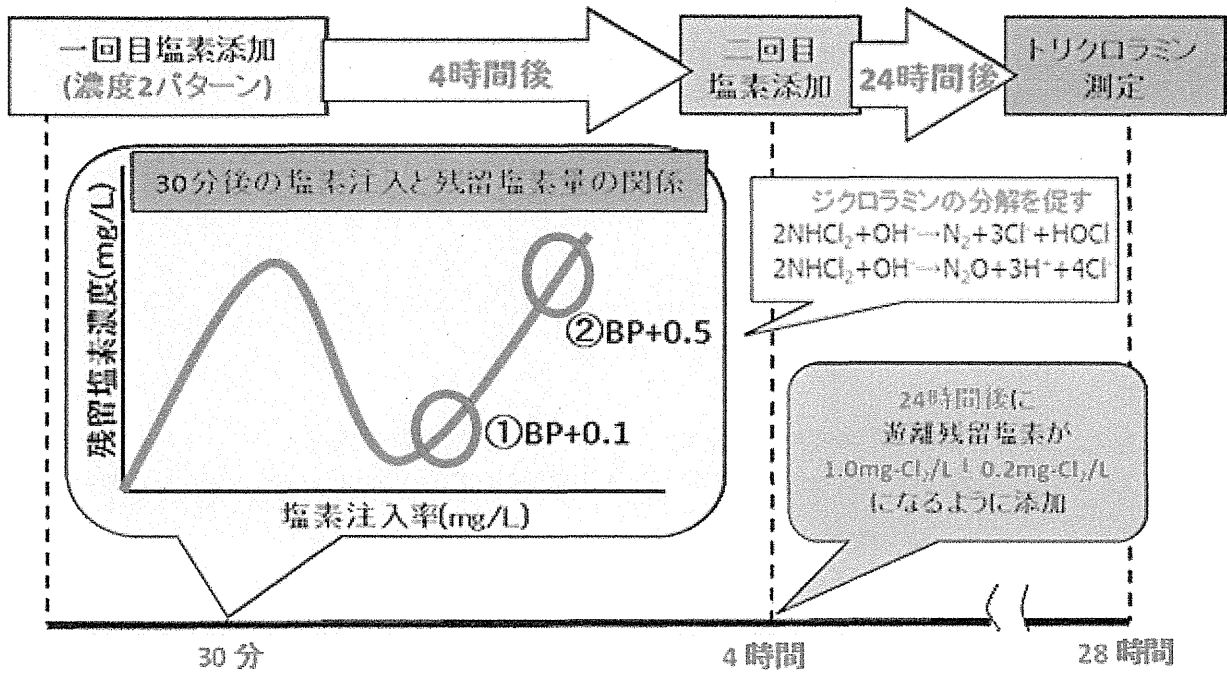


図1 二段階塩素処理概念図

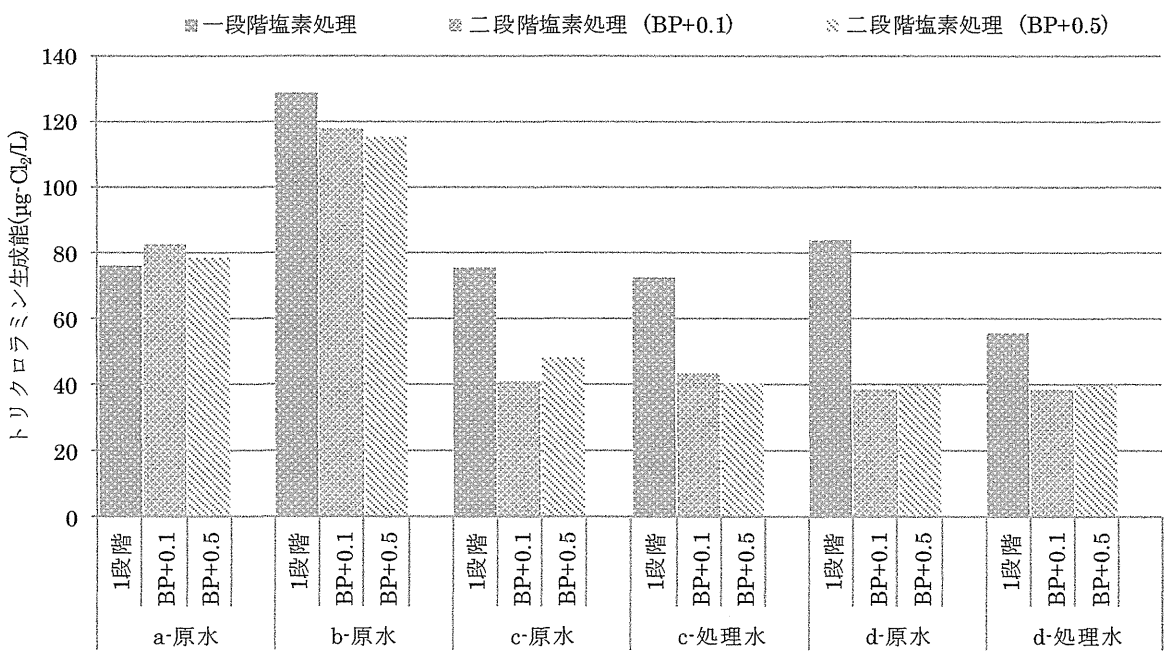


図2 一段階および二段階塩素処理時のトリクロロアミン生成能 (平成24年10月採取)

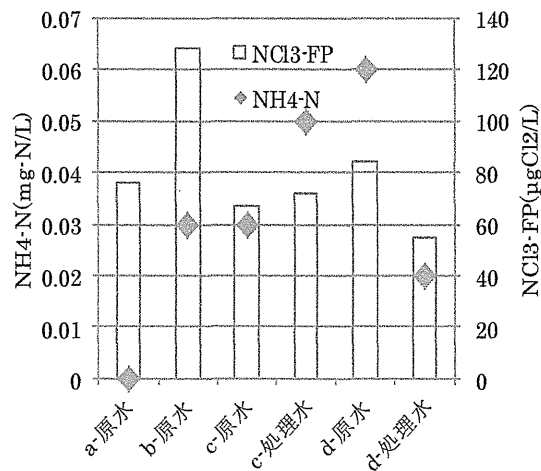


図3 アンモニア態窒素とトリクロラミン生成能の関係
(平成24年10月採取)

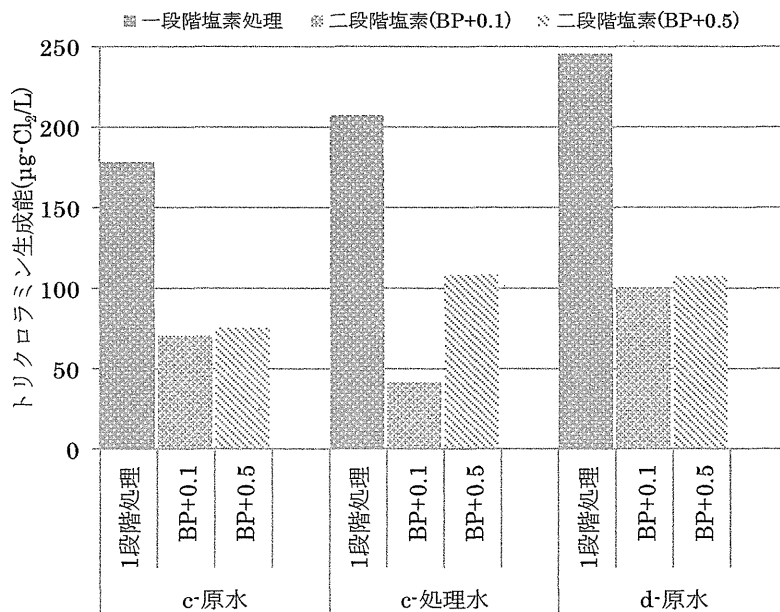


図4 一段階および二段階塩素処理時のトリクロラミン生成能
(平成25年2月採取)

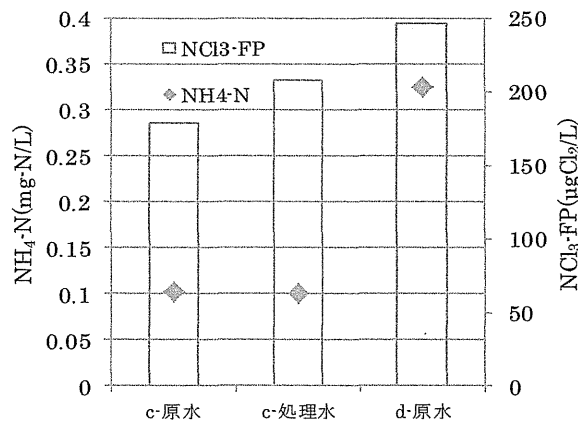


図5 アンモニア態窒素とトリクロラミン生成能の関係
(平成25年2月採取)