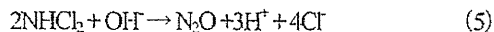
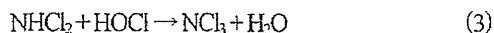
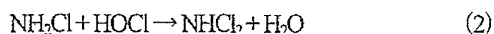
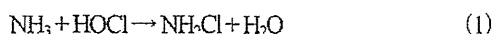


反応によって分解すること、式 (3) は、式 (4) , 式 (5) と競合反応にあると述べている。このとき、塩素処理条件を、残留塩素濃度が一定となるように設定した場合、アンモニア態窒素濃度が低い方が、塩素とアンモニアの濃度比が大きくなるため、アンモニア態窒素濃度が低い方が式 (3) の方が優先されると述べている。すなわち、アンモニア態窒素濃度が小さい方が、トリクロロミンへの変換率が大きくなり、その結果、上に凸の曲線となったと推測している³⁾。

アンモニア態窒素濃度とトリクロロミン生成能との関係については、アンモニア態窒素濃度が同じ場合、トリクロロミン生成能は原水の方がアンモニウム水溶液よりも小さい値であり、その傾向は、アンモニア態窒素濃度が大きい場合に顕著であった (図-3) 。田中ら³⁾も、生物活性炭ろ過水を用いた実験において、DPDを用いた吸光度法による測定により、アンモニア溶液の方がトリクロロミン濃度が高かったことを報告している。この点については次節でさらに検討を行う。



(NH₃ : アンモニア, HOCl : 次亜塩素酸, NH₂Cl : モノクロロミン, NHCl₂ : ジクロロミン, NCl₃ : トリクロロミン, H₂O : 水分子, OH⁻ : 水酸化物イオン, N₂ : 窒素分子, H⁺ : 水素イオン, Cl⁻ : 塩化物イオン, N₂O : 亜酸化窒素)

次に、原水中の全有機態窒素濃度とトリクロロミン生成能との関連性について評価したところ、両者の間には関連性は認められなかった (図-2 (b) , R² = 0.24) 。この理由は、全有機態窒素の一部は、トリクロロミン前駆物質ではあるが、本研究の対象水の場合、アンモニア

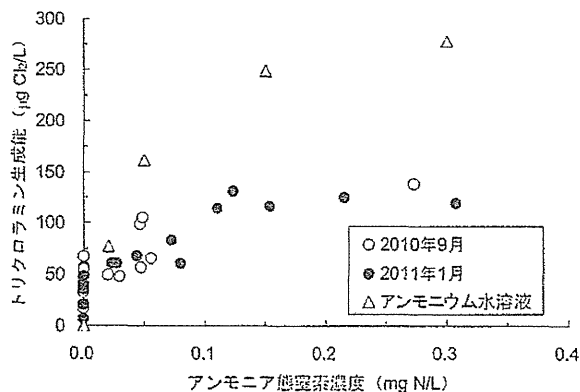


図-3 15 浄水場の原水とアンモニウム水溶液中のアンモニア態窒素濃度とトリクロロミン生成能の比較 (反応時間, 24 時間; 24 時間後の遊離塩素濃度, 1.0±0.2 mg Cl₂/L ; pH 7.0 (6mM リン酸緩衝液) ; 20°C)

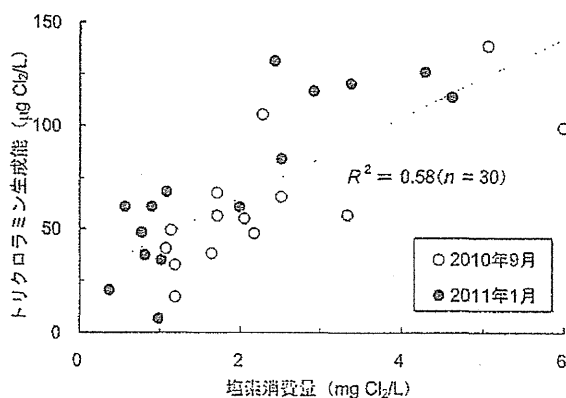


図-4 原水中の塩素消費量とトリクロロミン生成能との関係 (反応時間, 24 時間; 24 時間後の遊離塩素濃度, 1.0±0.2 mg Cl₂/L ; pH 7.0 (6mM リン酸緩衝液) ; 20°C)

の方が主なトリクロロミン前駆物質であったこと、全有機態窒素濃度とアンモニア態窒素濃度には関連性が認められなかったことによると考えられた (図省略, R² = 0.08) 。また、トリクロロミン生成能は、遊離アミノ酸濃度 (図-2 (c) , R² = 0.005) や全アミノ酸濃度 (図-2 (d) , R² = 0.09) , 全有機炭素濃度 (図-2 (e) , R² = 0.15) との間にも関連性は認められなかった。

一方、トリクロロミン生成能と塩素消費量とは関連性が認められた (図-4, R² = 0.58) 。本研究では、トリクロロミン生成能は 24 時間後の遊離塩素濃度を一定にして評価しているため、試料によって塩素添加量は異なる。塩素消費量は、塩素添加量と 24 時間後の塩素濃度との差とした。塩素消費量は、アンモニア態窒素や全有機態窒素等と異なり、トリクロロミン前駆物質を示す指標ではない。にもかかわらず、両者の間に関連性が認められたのは、トリクロロミン前駆物質は塩素消費物質の一部であることから、本研究の対象水では、塩素消費量が多い水の方が、トリクロロミン前駆物質も多く存在していたと推測された。例えば、原水中のアンモニア態窒素濃度と塩素消費量の間には関連性が認められた (R² = 0.46) 。一方、塩素消費量は、全有機炭素濃度とより関連性があったが (R² = 0.64) , 前述したとおり、全有機炭素濃度はトリクロロミン生成能との関連性は認められなかった (図-2 (e)) 。この点については、両者に関連性はあったものの、一部、全有機炭素濃度は高くはなかったが塩素消費量とトリクロロミン生成能が高かった対象水、全有機炭素濃度は比較的高かったが塩素消費量とトリクロロミン生成能はあまり高くなかった対象水があったためと考えられた。

(2) トリクロロミン生成能におよぼす天然有機物の共存影響

図-3 では、原水中に存在している物質によって、トリクロロミンの生成が低下している結果が示された。原水中に存在している物質のうち、NOM を採り上げ、トリクロロミン生成への共存影響について検討した。図-5 に、アンモニウム水溶液とグリシン水溶液のトリクロロミン生成能におよぼす 5 種の NOM の共存影響について

示す。グリシンは含窒素有機化合物でありトリクロロアミン前駆物質として知られている⁹⁾。アンモニア濃度およびグリシン濃度は 0.1 mg NL, NOM の添加濃度は、1.0 mg CL であった。

トリクロロアミン生成能は、アンモニウム水溶液中では 240 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ であったが、NOM が共存する場合には 46~150 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ であった。また、グリシン水溶液中では 230 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ であったが、NOM が共存した場合には 110~210 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ であった。また、アンモニウム水溶液中のトリクロロアミン生成能におよぼす共存する NOM 濃度の影響について検討したところ、SRNOM 濃度の増加にしたがってトリクロロアミン生成能は低下した(図-6)。これらの結果から、NOM は、トリクロロアミンの生成を低下させることが明らかとなった。すなわち、図-3 において、アンモニア態窒素濃度が同じ場合、アンモニウム水溶液の場合に比べて原水の方がトリクロロアミン生成能が低かった原因の一つは、NOM の共存によるものであると考えられた。また、NOM の共存によるトリクロロアミン生成能の低下の程度は、アンモニウム水溶液の方がグリシン水溶液よりも大きかった(図-5)。

NOM が共存したことによってトリクロロアミン生成能が低下した理由、この低下の程度がアンモニウム水溶液の方が大きかった理由について考察する。生物活性炭ろ過水を用いた研究では、原水中の有機物と塩素との反応が式(3)と競合したため、アンモニウム水溶液よりもトリクロロアミン生成能が低下したと考察している³⁾。しかし、この報告および本研究のいずれも、反応後の遊離塩素濃度が一定となるように設定しているため、有機物等、塩素と反応する物質の存在に応じて、添加する塩素量は増減させている。したがって、塩素に対する反応の競合以外による影響の方が大きいと推測される。

式(1)~(3)に示す通り、アンモニアの場合、塩素との反応によって、モノクロロアミン、ジクロロアミンを経てトリクロロアミンが生成される。これら無機クロロアミン類は、酸化剤であるため NOM の一部の部位と反応すると考えられる。したがって、アンモニウム水溶液のトリクロロアミン生成能が低下したのは、トリクロロアミンになる途中の段階で NOM と反応して他の物質に変化した、あるいはトリクロロアミンが生成された後に NOM と反応して他の物質に変換した可能性が考えられた(式(6)~式(8))。ただし、無機クロロアミン類の NOM との反応によって、例えば、トリクロロアミンがジクロロアミンやモノクロロアミンに変換される等、単に無機クロロアミン類が還元されただけでは、その後の塩素との反応によってトリクロロアミンが生成する可能性がある。このため、無機クロロアミン類と NOM との反応によってトリクロロアミンの生成が低下するには、無機クロロアミン類の窒素は、

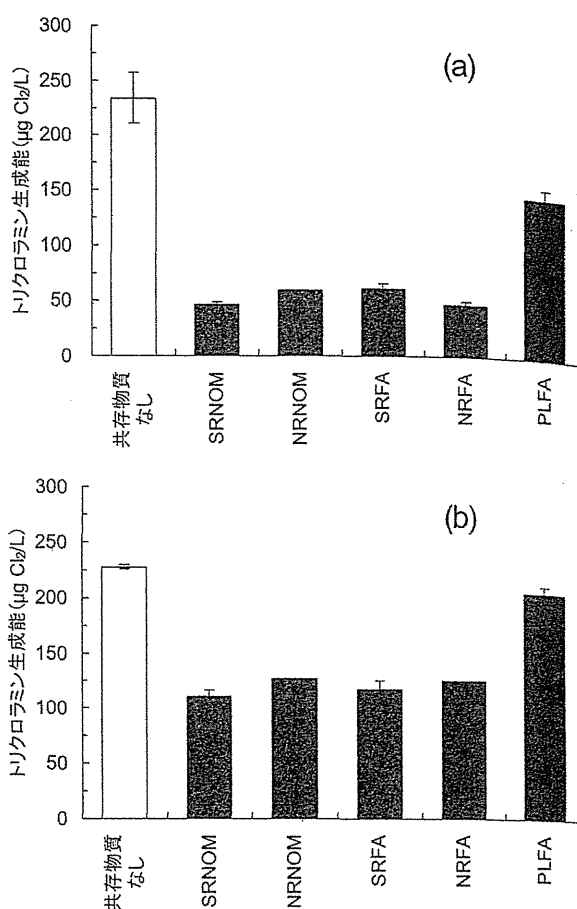


図-5 (a)アンモニウム水溶液と(b)グリシン水溶液のトリクロロアミン生成能におよぼすNOMの共存影響(アンモニアおよびグリシン濃度, 0.1 mg NL; NOM濃度, 1.0 mg CL; 反応時間, 24時間; 24時間後の遊離塩素濃度, $1.0 \pm 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$; pH 7.0 (1 mMりん酸緩衝液); 20°C)

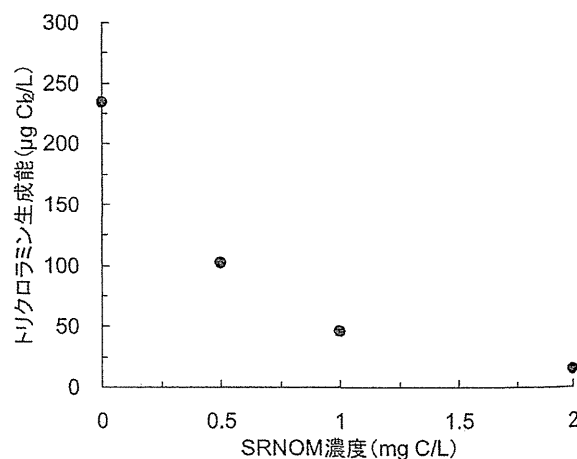
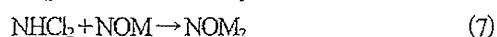
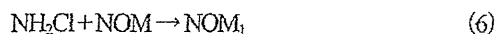


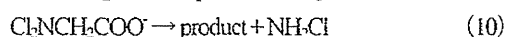
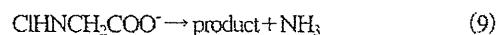
図-6 アンモニウム水溶液のトリクロロアミン生成能におよぼすSRNOM濃度の影響(アンモニア濃度, 0.1 mg NL; SRNOM濃度, 0.5~2.0 mg CL; 反応時間, 24時間; 24時間後の遊離塩素濃度, $1.0 \pm 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$; pH 7.0 (1 mMりん酸緩衝液); 20°C)

NOM に窒素が結合する、窒素分子となる等、その後の塩素との反応によってトリクロラミンが生成しない形態になったと考えられる。



(NOM_1 , NOM_2 , NOM_3 : NOM の反応生成物)

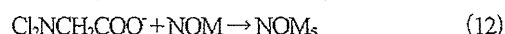
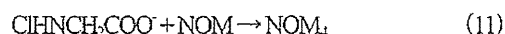
塩素とグリシンの反応によってトリクロラミンが生成する場合、まず、有機クロラミン類である *N*-クロログリシンが生成され、続いて *N,N*-ジクロログリシンが生成する²⁰。これら提案されている分解経路では、それぞれアンモニア、モノクロラミンが脱離すると報告されている(式(9), 式(10))²⁰。その後、塩素と反応することで、トリクロラミンが生成されると推測される。したがって、グリシン水溶液のトリクロラミン生成能が NOM の共存によって低下したのは、有機クロラミン類が NOM と反応したため、有機クロラミン類から脱離した(または、その後の塩素との反応によって生成した)モノクロラミン、ジクロラミンが NOM と反応したため、あるいは生成したトリクロラミンが NOM と反応したためと推測された(式(6)~式(8), 式(11), 式(12))。なお、塩素が過剰に存在している場合、*N*-クロログリシンは速やかに *N,N*-ジクロログリシンへ変換すると報告されている²¹。本研究では、常に塩素は存在していたため、グリシンは *N,N*-ジクロログリシンにまで変換され、モノクロラミンとして脱離する反応の方が割合として大きかったのではないかと推測された。



($\text{ClHNCH}_2\text{COO}^-$: *N*-クロログリシン, $\text{Cl}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$: *N,N*-ジクロログリシン)

ところで、グリシンが塩素と反応し、有機クロラミン類が生成され、無機クロラミン類が脱離・生成され NOM と反応するまでには時間を要する。したがって、グリシンの方が NOM の共存によってトリクロラミン生成能の低下の程度が小さかったのは、この間に、塩素と NOM との反応が進み、無機クロラミン類が生成したときには、NOM のうち、無機クロラミン類と反応する部位が減少したためと推測された。また、この結果から、有機クロラミン類と NOM との反応によってトリクロラミンの生成が低下する経路(式(11), 式(12))の寄与は小さいと推測された。なお、有機クロラミン類が生成してから無機クロラミン類が脱離・生成するまでの時

間は、含窒素有機化合物によって異なる。したがって、トリクロラミン前駆物質として、他の含窒素有機化合物を対象とした場合、NOM の共存影響は、グリシンの場合と異なる傾向となる可能性があると考えられた。

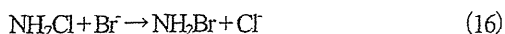
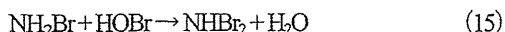
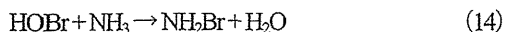
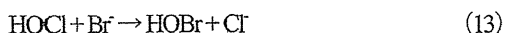


(NOM_4 , NOM_5 : NOM の反応生成物)

5種の NOM のいずれについても、その共存によって、アンモニウム水溶液およびグリシン水溶液のトリクロラミン生成能は低下したが、その程度は、PLFAの方が他の4種の NOM より小さかった。5種の NOM 溶液(1.0 mg CL)それぞれについて、トリクロラミン生成能を測定したところ、PLFAでは55 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ であったが、それ以外の NOM では5 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ 以下であった。アンモニウム水溶液やグリシン水溶液に、5種の NOM が共存した場合の塩素消費量は同程度であった。これらの結果から、トリクロラミン生成能への PLFA の共存影響が小さかった理由は、PLFA 自体にもトリクロラミン前駆物質となる部位が存在しているためと考えられた。また、IHSSによると²²、各 NOM の元素分析での窒素と炭素の重量比(N/C w/w)は、PLFAでは0.12 w/w、他の4種の NOM では0.01~0.02 w/wであった。すなわち、溶存有機炭素濃度が同じ場合、PLFAに含まれる窒素濃度は他に比較して高い値であった。NOM中の窒素の形態としては、今回対象とした5種の NOM のうち、PLFAについてはアミノ酸の含有量は報告されてはならず²³、本研究でも検討は行わなかった。しかし、上述した N/C の結果は、PLFAには、トリクロラミン前駆物質となりうる1級アミノ基²⁴等の部位が、他の NOM より多い可能性があることを支持するものであると考えられた。

(3) トリクロラミン生成能におよぼす臭化物イオンの共存影響

臭化物イオンが存在すると、その濃度に応じて次亜塩素酸は次亜臭素酸へと変換され(式(13))、アンモニアが存在するとさらに無機ブロマミン類に変換される(式(14), 式(15))。また、無機クロラミン類も無機ブロマミン類等に変換される(式(16))。本節では、臭化物イオンの影響について検討した。図-7にアンモニウム水溶液とグリシン水溶液のトリクロラミン生成能におよぼす臭化物イオンの影響について示す。アンモニア濃度とグリシン濃度は、それぞれ0.05および0.1 mg NLであった。添加した臭化物イオン濃度は、原水中で想定できる濃度範囲である。



(HOBr: 次亜臭素酸, NH₂Br: モノプロロミン, NHBBr₂: ジプロロミン, Br⁻: 臭化物イオン)

いずれの場合も、臭化物イオンの添加濃度が 20 μg/L の場合でトリクロロアミン生成能は低下し、その添加濃度の増加にともなってより低下した。臭化物イオンが存在すると次亜塩素酸は次亜臭素酸へと変換し、その程度は臭化物イオン濃度が高い場合により大きくなる。アンモニアの場合、次亜臭素酸との反応によって無機プロロミン類が生成したことにより、トリクロロアミン生成能が低下したと考えられた。一方、深瀬ら¹⁹⁾は、アンモニウム水溶液のトリクロロアミン生成への臭化物イオンの影響について、100 μg/L の添加濃度までは増加し、それ以降の濃度では若干の減少傾向にあったことを報告している。これは本研究と異なる傾向であったが、実験条件も本研究と異なっていた。すなわち、この報告¹⁹⁾では、精製水にアンモニウム水溶液を作成し、その後、臭化物イオンと次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加していたが、本研究ではりん酸緩衝液により pH を 7.0 に設定していた。また、塩素の添加方式(報告¹⁹⁾では一定濃度を添加)や水温も異なっていた。したがって、本研究と異なる実験結果となった理由の一つとして、これら実験条件の違いが推測された。

グリシンについては、有機クロロアミン類から無機クロロアミン類やアンモニアが脱離した後に、次亜臭素酸と反応したり、クロロアミン類が臭化物イオンと置換したことによると考えられた。また、有機クロロアミン類が有機プロロミン類になったことも考えられた。

図-8 に NOM が共存した場合のアンモニウム水溶液と

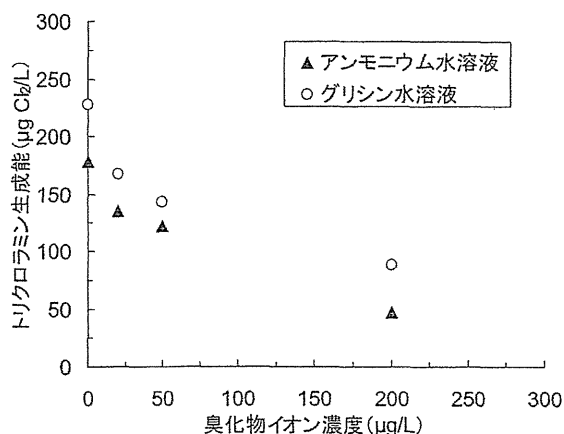


図-7 アンモニウム水溶液およびグリシン水溶液のトリクロロアミン生成能におよぼす臭化物イオン濃度の影響 (アンモニア濃度, 0.05 mg N/L; グリシン濃度, 0.1 mg N/L; 臭化物イオン濃度, 20~200 μg/L; 反応時間, 24時間; 24時間後の遊離塩素濃度, 1.0±0.2 mg Cl₂/L; pH 7.0 (1 mM リン酸緩衝液); 20°C)

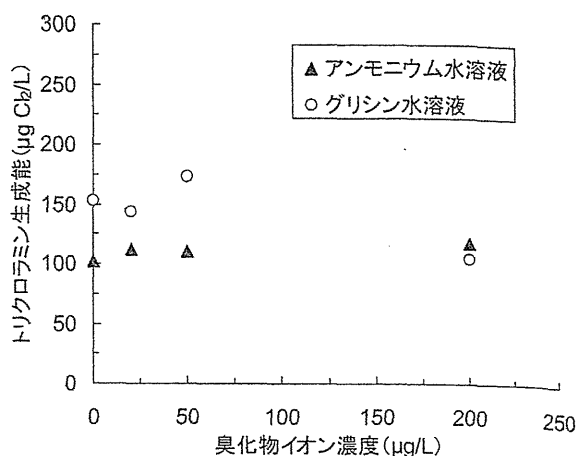
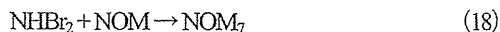
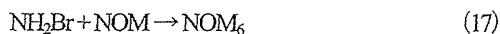


図-8 アンモニウム水溶液およびグリシン水溶液のトリクロロアミン生成能におよぼす NOM および臭化物イオンの共存影響 (アンモニア濃度およびグリシン濃度, 0.1 mg N/L; SRNOM 濃度, 0.5 mg C/L; 臭化物イオン濃度, 20~200 μg/L; 反応時間, 24時間; 24時間後の遊離塩素濃度, 1.0±0.2 mg Cl₂/L; pH 7.0 (1 mM リン酸緩衝液); 20°C)

グリシン水溶液のトリクロロアミン生成能への臭化物イオンの影響を示す。アンモニア濃度とグリシン濃度は 0.1 mg N/L, 共存する NOM は SRNOM を用い、その濃度は 0.5 mg C/L であった。アンモニウム水溶液の場合、200 μg/L までの臭化物イオンでは影響が認められなかった。NOM の共存によるトリクロロアミン生成への阻害影響については前述したが、臭化物イオンがさらに共存する場合には、生成した無機プロロミン類が、無機クロロアミン類の代わりに NOM と反応したために、NOM と臭化物イオンのそれぞれの影響が加算されることがなかったと推測された(式(17), 式(18))。臭化物イオン濃度がより高い場合には影響が認められる可能性が考えられた。



(NOM₆, NOM₇: NOM の反応生成物)

一方、グリシンの場合、臭化物イオン濃度が 50 μg/L まででは影響がなかったが、200 μg/L ではトリクロロアミン生成能が若干低下した。この影響の機構については、本研究では明らかにすることは出来なかった。

図-9 に、原水中に臭化物イオンを添加した場合の、トリクロロアミン生成能への影響について示す。図の横軸は、原水中に存在していた濃度 (D 浄水場原水, 50 μg/L; G 浄水場原水, 75 μg/L) と添加した濃度の和となっている。いずれの原水の場合も、添加した範囲 (50, 200 μg/L) では、トリクロロアミン生成能への影響は認められなかった。図-8 の結果も考慮すると、これら原水中のトリクロ

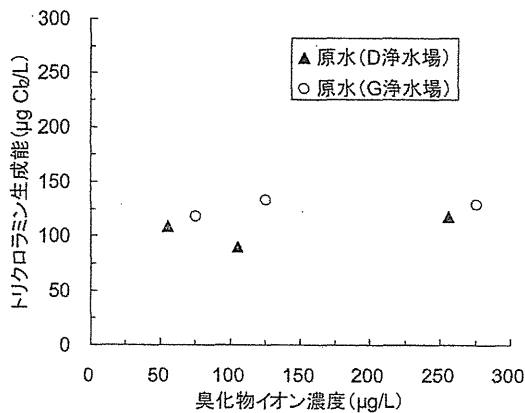


図9 原水中のトリクロラミン生成におよぼす臭化物イオンの影響 (DおよびG浄水場の原水中の臭化物イオン濃度, 70および55 µg/L; 臭化物イオン添加濃度, 50, 200 µg/L; 反応時間, 24時間; 24時間後の遊離塩素濃度, $1.0 \pm 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$; pH 7.0 (1 mMリッ酸緩衝液); 20°C)

ラミン前駆物質へのアンモニアの寄与が高かったためと考えられた。事実, D, E原水中のアンモニア態窒素濃度はそれぞれ0.26, 0.14 mg N/Lと比較的高い値であった。淀川河川水 (アンモニア態窒素濃度, 0.073 mg N/L; 臭化物イオン濃度, 46 µg/L) を用いた実験でも, 200 µg/Lの臭化物イオンの添加の有無でトリクロラミン生成能がそれぞれ50 µg Cl₂/L強, 70 µg Cl₂/L弱であったことから¹²⁾, 大きくは変わらないと考えられ, 本研究結果と同様と推測された (結果は, 図からの読み取り)。したがって, 少なくともアンモニア態窒素濃度がある程度存在している場合には臭化物イオンの影響は, 考慮しなくても良いと考えられた。このため, 図-2において臭化物イオンの影響は検討していないが, 影響は小さいと判断された。

4. まとめ

(1) 2010年9月, 2011年1月における15原水を対象とした調査から, トリクロラミン前駆物質は原水中に常に存在していること, その濃度範囲は6~140 µg Cl₂/Lの範囲であることが示された。トリクロラミン生成能は, アンモニア態窒素濃度と関連性が認められた。ただし, アンモニア態窒素濃度が同じ場合, トリクロラミン生成能の値にはばらつきが認められた。

(2) アンモニア態窒素濃度が同じ場合, アンモニウム水溶液中のトリクロラミン生成能の方が, 原水中よりも大きい値であった。いずれの場合も, アンモニア態窒素に対してトリクロラミン生成能は上に凸の曲線となった。

(3) アンモニウム水溶液, グリシン水溶液にNOMが共存した場合, トリクロラミン生成能は低下したことから, NOMには, トリクロラミンの生成を低下させる影響があることが示された。対象とした5種のNOMのうち, 4種の共存影響の程度は同程度であったが, PLFAについては, PLFA自体がトリクロラミン前駆物質でもあったため影響が小さかった。

(4) アンモニウム水溶液, グリシン水溶液に臭化物イオンが共存した場合, トリクロラミン生成能は低下した。一方, NOM共存下で, 臭化物イオンを添加した場合, アンモニウム水溶液ではその影響は認められなかった。グリシン水溶液については, 50 µg/Lまでは影響しなかったが, 200 µg/Lではトリクロラミン生成能が低下した。原水に臭化物イオンを添加した場合, その影響は認められなかった。

謝辞: 本研究は, 厚生労働科学研究費補助金「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」(研究代表者: 西村哲治)によって行われた。原水中のトリクロラミン生成能の実験にあたり埼玉県企業局の宮内裕紀氏および沖縄県企業局の石原祥之氏に, 試料の採取にあたり関係水道事業者の方々にご協力いただいた。記して謝意を表す。

参考文献

- White G.C.: Handbook of chlorination and alternative disinfectants, 4th edition, Wiley, 1998.
- Jafvert C.T. and Valentine R.L.: Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, pp. 577-586, 1992.
- 田中利昭, 増子敦, 尾崎勝, 佐藤親房: 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*, Vol. 909, pp. 2-12, 2010.
- Shang C. and Blatchley III E.R.: Differentiation and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, pp. 2218-2223, 1999.
- Shang C., Gong W.L. and Blatchley III E.R.: Breakpoint Chemistry and Volatile Byproduct Formation Resulting from Chlorination of Model Organic-N Compounds, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, pp. 1721-1728, 2000.
- 小坂浩司, 鈴木恭子, 伊藤貴史, 越後信哉, 浅見真理: 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*, Vol. 47, pp. 93-98, 2010.
- Schmalz C., Frimmel F.H. and Zwiener, C.: Trichloramine in swimming pools - Formation and mass transfer, *Water Res.*, Vol. 45, pp. 2681-2690, 2011.
- 鍋谷好雄, 西川真人: カルキ臭の原因物質と低減化, *水道協*

- 会雑誌, Vol.751, pp.16-23, 1997.
- 9) 東京都水道局. <http://www.waterworks.metro.tokyo.jp/tokyo-sui/pro/pro0.html>.
- 10) 千葉県水道局. <http://www.pref.chiba.lg.jp/suidou/oishii/tonikumi/a-p4.html>.
- 11) Krasner S.W. and Barrett S.E.: Aroma and flavor characteristics of free chlorine and chloramines, *Proc. AWWA Water Quality Technology Conference*, pp.381-398, 1984.
- 12) 佐藤尚行: *N*-クロロアルドイミンおよびトリクロロミンの塩素処理水におけるカルキ臭への寄与の評価, *京都大学大学院工学研究科都市社会工学専攻修士論文*, 2011.
- 13) Kosaka K., Seki K., Kimura N., Kobayashi Y. and Asami M.: Determination of trichloramine in drinking water using head space gas chromatography/mass spectrometry, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol.10(1), pp.23-29, 2010.
- 14) 田中航也, 深瀬勝己, 林広宣: ヘッドスペースーガス chromatograph質量分析計による浄水中の無機クロロミンの測定, *水道協会雑誌*, Vol.921, pp.2-12, 2011.
- 15) 深瀬勝己, 田中航也, 瀬上知弘, 林広宣: HS-GC/MS法を用いたトリクロロミンの分析と挙動に関する調査, 第54回日本水道協会関西支部研究発表会, 2010. (2012.5.25 受付)
- 16) APHA, AWWA and WEF: Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21th edition, 2005.
- 17) 日本水道協会: 上水試験方法, 日本水道協会, 2001.
- 18) 浅見真理, 小坂浩司, 松岡雪子, 鴨志田公洋: IC/MS/MS法を用いた環境水及び水道水中のハロゲン酸分析法と過塩素酸の検出, *環境化学*, Vol.17, pp.363-375, 2007.
- 19) 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, pp.III_23-III_30, 2011.
- 20) Dotson A. and Westerhoff P.: Occurrence and removal of amino acid during drinking water treatment, *J. AWWA*, Vol.101 (9), pp.101-115, 2009.
- 21) Na C.Z. and Olson T.M.: Mechanism and kinetics of cyanogen chloride formation from the chlorination of glycine, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.40, pp.1469-1477, 2006.
- 22) IHSS: Elemental compositions and stable isotopic ratios of IHSS samples, <http://www.humicsubstances.org/elements.html>. (2012.9.6 確認)
- 23) IHSS: Amino acid compositions of IHSS samples, <http://www.humicsubstances.org/aminoacid.html>. (2012.9.6 確認)

Relationship between trichloramine formation potential by chlorination and water quality parameters

Reina NAKAMURA^{1,2}, Naoya KOBASHIGAWA^{1,3}, Koji KOSAKA¹, Yuji HISAMOTO⁴, Shinya ECHIGO⁵, Mari ASAMI¹ and Michihiro AKIBA⁶

¹Area on Water Management, Dept. of Environmental Health, National Institute of Public Health

²Yokohama Waterworks Bureau

³Water Supply Division, Health Service Bureau, Ministry of Health, Labour and Welfare

⁴Graduate School of Engineering, Kyoto University

⁵Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

⁶National Institute of Public Health

Formation potentials of trichloramine (NCl₃), one of the major chlorinous odor compounds, in 15 raw waters were evaluated. Effects of co-existing compounds on NCl₃ formation by chlorination were also examined. NCl₃ formation potentials in 15 raw waters were 6-140 µg Cl₂/L. The NCl₃ formation potentials were correlated with ammonia concentration in raw water. NCl₃ formation potentials in ammonium solution were higher than those in raw waters when ammonia concentrations in the sample solutions were same. NCl₃ formation potentials of ammonium and glycine solutions decreased in the presence of natural organic matter (NOM). Thus, it was found that NOM reduced NCl₃ formation in chlorination. Among 5 NOMs used, the effects of the Pony Lake fulvic acid (PLFA) on NCl₃ formation was smaller than those of other 4 NOMs. This was because PLFA had the portions of the NCl₃ precursors by chlorination. NCl₃ formation potentials of ammonium and glycine solutions decreased in the presence of bromide ion. However, for ammonium solution, the effects of bromide ion was not observed when NOM was also co-exsited. In case of glycine solution, the effects of 20 and 50 µg/L of bromide ion was not observed, but those of 200 µg/L of bromide ion was observed when NOM was also co-exsited. The effects of bromide ion was not observed when bromide ion was added to raw waters.

13 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

Control of Chlorinous Odor and TOC by the Combination of Advanced Oxidation and Ion Exchange

メタウォーター (株) 久本祐資

京都大学 井尻智之 越後信哉 伊藤禎彦

METAWATER Co., Ltd. Yusuke HISAMOTO

Kyoto Univ. Tomoyuki IJIRI, Shinya ECHIGO, Sadahiko ITOH

1. はじめに

近年、人々の水道水離れを引き起こしている一因として、塩素消毒に由来するカルキ臭が挙げられる¹⁾。カルキ臭は異臭味や人々の健康不安に起因しており²⁾、高度浄水処理が導入されている大阪市でさえ不満があるのが現状である³⁾。顧客満足度を改善し、持続的な水道事業の運営を行うためにカルキ臭の制御は重要な課題であると言える。

カルキ臭原因物質としては塩素自体の臭いだけでなく、アンモニア態窒素や遊離アミノ酸等の有機窒素化合物と残留塩素との反応により生じるトリクロラミンや*N*-クロロアルドイミンなども考えられている。カルキ臭低減のためには、カルキ臭原因物質の前駆体の除去や残留塩素濃度低減させる方法があるが、微生物学的安定性の観点から前者の選択肢の方が優先順位は高い。よって、ある一定条件(残留塩素濃度:1mg-Cl₂/Lなど)で塩素消毒を行った際に生じるカルキ臭(以下、カルキ臭生成能)を指標とし、前駆体の除去を行える処理プロセスへの改善を行う必要がある。

カルキ臭生成能の低減方法として、オゾン/紫外線処理と陽陰イオン交換処理を組み合わせたプロセスが検討されており、ラボスケールにおいて有機物や無機物の制御およびカルキ臭の低減効果が示されている⁴⁾。このプロセスでは、オゾン/紫外線処理により有機窒素化合物などの有機物を無機化・イオン化させ、陽イオン交換処理でトリクロラミンの前駆物質であるアンモニア態窒素を、陰イオン交換処理により有機物の除去を行う。

以上の背景より、本研究では実験プラントを用いて連続系における本プロセスのカルキ臭低減効果およびTOC低減率などの処理性について評価を行い、また本プロセスの各処理過程におけるカルキ臭原因物質のカルキ臭への寄与率の算出を試みた。

2. 調査方法

2.1 実験施設

本研究では、大阪市水道局柴島浄水場最適先端処理技術実験施設のC系列(図1)を用いて実験を行った。本実験施設の流入水である急速砂ろ過水は柴島浄水場3系で処理されている実処理水である。(流量:1.0 m³/day) 酸化処理におけるオゾン注入率は、通常の運転条件に比較的近い注入率(1.5 mg-O₃/L)と高オゾン注入率(3 mg-O₃/L)の2パターンとし、オゾン/紫外線処理時は、酸化塔では主波長254 nmと185 nmをもつ真空紫外線ランプを、酸化反応塔では主波長254 nmの低圧水銀ランプを用いた。陽イオン交換体には強酸性ゲル型カチオン交換樹脂、陰イオン交換体には強塩基性ポラス型陰イオン交換樹脂を用い、再生はそれぞれ62.5%希硫酸、10%塩化ナトリウムで行った。実験は2011年10月から2012年2月にかけて行った。(秋季2回、冬季2回) 本実験の主な採水箇所としては、①急速砂ろ過後、②オゾン/紫外線処理+活性炭処理後、③陽イオン交換処理後、④陰イオン交換処理後の計4箇所とした。

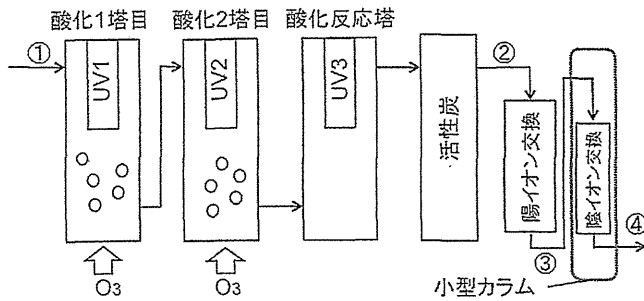


図1. パイロットプラント(C系)の処理フロー

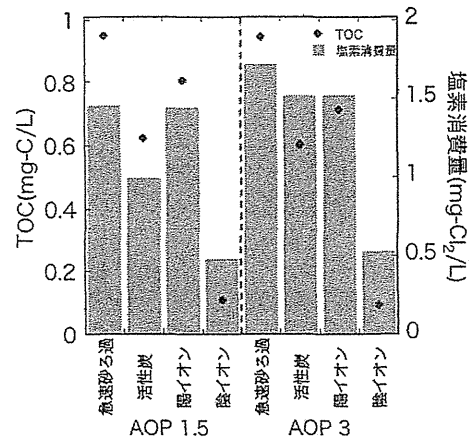


図2. 各処理過程における TOC と塩素消費量 (図中の AOP はオゾン/紫外線処理を意味し、その右側の数字はオゾン注入率を示す。)

2. 2 実験方法

調査は秋季と冬季に2回ずつ計4回行った。一回の調査はオゾン注入率 1.5, 3 mg-O₃/L の2日に分け、各々でオゾン単独処理とオゾン/紫外線処理を行い、計4フローにて採水を行った。

本研究ではオゾン/紫外線処理+イオン交換処理の組み合わせによるカルキ臭生成能の低減効果、本プロセスにおける活性炭処理の有無による処理性の比較についての検討を行った。処理性の評価は TOC, 塩素消費量, カルキ臭生成能を中心に行った。また、カルキ臭原因物質の一種であるトリクロラミンを測定し、各処理プロセスにおけるトリクロラミンのカルキ臭への寄与率の算出を行った。寄与率はサンプル中のトリクロラミン濃度を臭気閾値で除した値がサンプルの臭気強度に占める割合とした。カルキ臭生成能はカルキ臭の直接的な指標となる臭気強度で表し、塩素接触時間 24 時間、遊離残留塩素濃度 1 mg-Cl₂/L のときの臭気強度⁹⁾とした。測定方法として、TOC は TOC 計を用いて NPOC 法、遊離残留塩素濃度は DPD/FAS 滴定法、トリクロラミン濃度は HS-GC/MS 法¹⁰⁾により測定した。臭気強度の測定は三点比較法⁷⁾を用いた官能試験により測定した。パネルの人数を 6 人、最大及び最小値を除いた 4 人分のデータを幾何平均し、測定値とした。測定時はサンプルを 40 °C に加温して測定を行った。

3. 実験結果と考察

3. 1 促進酸化処理+イオン交換処理の組み合わせの処理性

オゾン注入率 1.5, 3 mg-O₃/L における、急速砂ろ過後(急速砂ろ過)、オゾン/紫外線処理+活性炭処理後(GAC)、陽イオン交換処理後(陽イオン)、陰イオン交換処理後(陰イオン)の処理水に対して、TOC と塩素消費量を測定した結果(採水計4回の算術平均)を図2に示す。陰イオン交換処理後の TOC, 塩素消費量に大幅な低減効果がみられ、最大で TOC:0.083 mg-C/L, 塩素消費量:0.17 mg-Cl₂/L にまで低減でき、どちらも高オゾン注入率での陰イオン交換処理後であった。また、各処理プロセスにおけるカルキ臭生成能の測定結果を図3に示す。カルキ臭についても陰イオン交換処理により臭気強度が低減され、最大で 21 TON まで低減できた。今回、採水期間における急速砂ろ過後のアンモニウムイオン濃度が 5~10 µg-N/L 程度(一回のみ 23 µg-N/L)と低い値であったため、陽イオン交換処理におけるアンモニウムイオンの除去効果が確認されなかった。

3. 2 本プロセスにおける活性炭処理の有無による処理性の比較

本プロセス中の活性炭の有無による処理性の比較を行った。それぞれの TOC, 塩素消費量, カルキ臭生成能の測定結果を図 3,4 に示す。この時のオゾン注入率は 3 mg-O₃/L で、活性炭処理がある場合(GAC 有り)のデータは採水計 4 回のデータの算術平均値を用いた。TOC, 塩素消費量はともに活性炭処理を省いた場合(GAC 無し)においても大きく低減しており、活性炭処理がある場合と同等の処理性を有することがわかった。またカルキ臭生成能は 38 TON であり、活性炭処理がある場合の臭気強度(算術平均)39 TON と同等であった。今回、急速砂ろ過後のアンモニウムイオン濃度が 38.6 μg-N/L と他の採水時よりも高濃度で存在したが、陽イオン交換処理により除去することで陰イオン交換処理後は 8.9 μg-N/L と低濃度のときと同等の値まで低減できた。

以上のことから、活性炭処理を省いた場合にも、オゾン/紫外線処理+イオン交換処理によって、TOC, 塩素消費量, カルキ臭生成能を大幅に低減できることが示された。

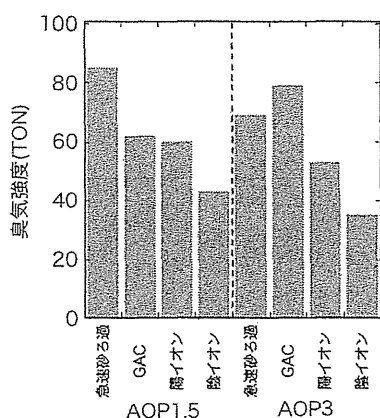


図 3. 各処理過程における臭気強度

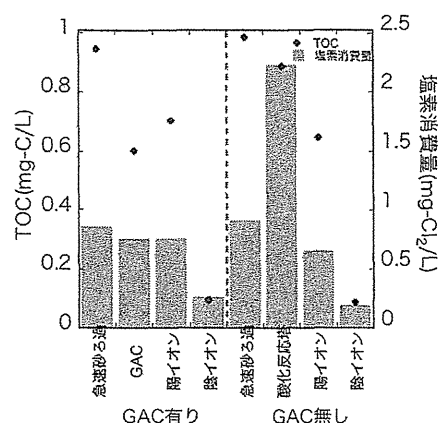


図 4. 活性炭処理の有無による TOC, 塩素消費量の比較

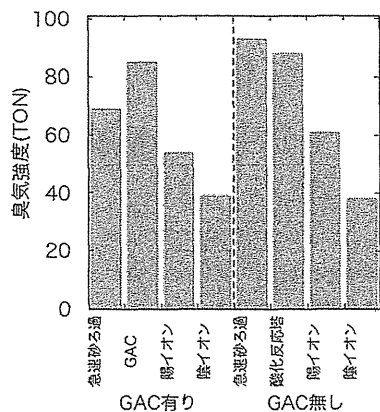


図 5. 活性炭処理の有無による臭気強度の比較

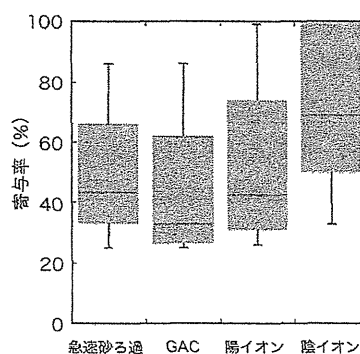


図 6. 各処理過程でのトリクロロミンのカルキ臭への寄与率

3. 3 本プロセスのカルキ臭におけるトリクロロミンの寄与

カルキ臭原因物質として知られているトリクロロミンの各処理過程でのカルキ臭への寄与率の算出を行った。カルキ臭への寄与率の計算には官能試験により求めた臭気閾値を用いた。(トリクロロミン:1.69 μg-Cl₂/L) オゾン注入率3 mg-O₃/Lのオゾン/紫外線処理時の各処理過程でのトリクロロミンのカルキ臭への寄与率を図6に示す。後段の処理に移るにつれてトリクロロミンの寄与率が増加しており、陰イオン交換処

理後のトリクロロアミンの寄与率は67% (中央値) であった。

以上のことから、本プロセスではトリクロロアミンのカルキ臭への寄与が大きいという結果を得た。

4. まとめ

本研究ではパイロットプラントにおいて、促進酸化処理+イオン交換処理によるカルキ臭低減効果の調査を行い、次のような結果を得た。

- 1) オゾン注入率 3 mg-O₃/L 条件下で陰イオン交換処理後に、最大で TOC:0.083 mg-C/L, 塩素消費量:0.17 mg-Cl₂/L にまで低減でき、またカルキ臭生成能についても陰イオン交換処理後が最も臭気強度が低減されており、最大で 21 TON まで低減できた。
- 2) TOC, 塩素消費量はともに活性炭処理を省いた場合においても大きく低減しており、活性炭処理がある場合と同等の処理性を有することがわかった。またカルキ臭生成能は 38 TON であり、活性炭処理がある場合の臭気強度(算術平均)39 TON と同等であった。
- 3) トリクロロアミンの臭気閾値を 1.69 µg-Cl₂/L とした場合、本プロセスにおける陰イオン交換処理後のトリクロロアミンの寄与率は 67% (中央値) であり、本プロセスではトリクロロアミンのカルキ臭への寄与が大きいという結果を得た。

謝辞 本研究は大阪市水道局との共同研究及び厚生労働科学研究補助金地域健康安全・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」の一部として行った。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 伊藤禎彦, 越後信哉: 水の消毒副生成物, 技報堂出版, 2008.
- 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) 河谷幸生, 石本知子: 大阪市での高度浄水処理導入後の経過と今後の技術ニーズ, 環境衛生工学研究, Vol.23, No.3, pp. 10-15, 2009.
- 4) 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.
- 5) 久本裕資: アミノ酸の水道水カルキ臭に及ぼす影響の評価と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, 京都大学大学院工学研究科 都市環境工学専攻修士論文, 2012.
- 6) Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y. and Asami, M.: Determination of trichloramine in drinking water using headspace gas chromatography/mass spectrometry, *Water Sci. Technol.*, Vol. 10, No. 1, pp. 23-29, 2010.
- 7) 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.

キーワード: カルキ臭, 促進酸化処理, イオン交換処理

Key Words: Chlorinous odor, Advanced oxidation process(AOP), Ion exchange

