

Characterization of organic precursors for chlorinous odor before and after ozonation by a fractionation technique



Songkeart Phattarapattamawong^{a,*}, Shinya Echigo^b, Sadahiko Itoh^b

^a Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand

^b Graduate School of Engineering, Kyoto University, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 June 2015

Received in revised form

17 September 2015

Accepted 1 November 2015

Available online 6 November 2015

Keywords:

Ozonation

Chlorinous odor

Fractionation

Threshold odor number (TON)

Dissolved organic matter (DOM)

Trichloramine

ABSTRACT

To identify the primary fraction of dissolved organic matter (DOM) responsible for chlorinous odor, waters treated by the conventional treatment (i.e., coagulation, flocculation, sedimentation and rapid sand filtration (RSF)) and ozonation were characterized by a fractionation technique prior to chlorination. Furthermore, chlorinous odor strengths originated from organic fractions were compared with that resulted from trichloramine (NCl₃). Odor strengths and trichloramine concentrations were determined by the triangle sensory test and head space-GC/MS, respectively. The major DOM fraction for outlet water of RSF was hydrophobic acid (HoA), whereas the hydrophilic acid (HiA) fraction was dominant in the ozonated water. For a fixed DOC level (1 mgC/L), the base (Bas) or hydrophilic base (HiB) fraction was found to be the major organic precursor of chlorinous odor for the effluent of RSF. Even the mass percentages of DOM fractions in RSF water were considered, Bas was the major DOM fractions responsible for chlorinous odor. For ozonated water, two major precursors of chlorinous odor were HiA and hydrophilic neutral (HiN) fractions. Furthermore, the influence of trichloramine on chlorinous odor intensity for ozonated water should not be negligible. Under variation of seasonal organic contents, changes in precursors of chlorinous odor were observed.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Chlorinous odor, an undesired smell produced during chlorination, can lead to consumers' suspicion on tap water quality (Bruchet et al., 2004; Yanagibashi, 2008). To avoid this negative public perception on water supply service, the appropriate control of chlorinous odor is necessary. Trichloramine (NCl₃) has been considered as a major compound causing chlorinous odor (Yiin and Margerum, 1990), and it is formed when ammonium ion (NH₄⁺) and some nitrogenous organic compounds react with chlorine. However, the odor threshold concentration of trichloramine (3.4 µg/L as NCl₃) is still higher (i.e., its odor is less intense) than those of some chlorinated-organic compounds (e.g., *N*-chloroaldimines) (Freuze et al., 2004, 2005; Yanagibashi, 2008). Thus, the studies on the chlorinous odor have recently focused on organic odor precursors (e.g., amino acids) (Freuze et al., 2005; Brosillon et al., 2009).

Dissolved organic matter (DOM), a heterogeneous mixture of

organic materials, is believed to be a major precursor of chlorinous odor (Freuze et al., 2005; Brosillon et al., 2009). However, the chemical characteristics of the organic precursors are not fully understood. Identifying the DOM fractions responsible for chlorinous odor formation is an important step for designing treatment processes for chlorinous odor control because different DOM fractions behave differently. For example, compounds with high hydrophobicity and large molecular weight (MW) are easily removed in coagulation/flocculation, sedimentation, and sand filtration, while compounds that are low hydrophobicity or low MW (e.g., amino acids) are not effectively removed in these processes. Also, DOM can be converted into smaller compounds in ozonation (Marhaba and Van, 2000; Chiang et al., 2002). Our previous study found that the ozonation could reduce chlorinous odor formation potential by approximately 50% (Phattarapattamawong et al., 2011). However, it is still unclear which DOM fraction is mainly responsible for chlorinous odor formation and if chemical oxidation (e.g., ozonation) changes the relative importance of DOM fraction with respect to chlorinous odor.

A common approach to isolate the fraction of DOM that has similar chemical properties is a technique of resin-adsorption chromatography. The method is the separation based on the

* Corresponding author.

E-mail address: songkeart.pha@kmutt.ac.th (S. Phattarapattamawong).

amphiphilic and amphoteric properties. Briefly, hydrophobic substances (i.e. humic and fulvic compounds) that is adsorbed at acidic pH onto the XAD-8 resin is separated from hydrophilic fractions (Leenbeer, 1981). The XAD-4 resin is used for separating the transphilic fraction, intermediate polar compounds, from hydrophilic fractions. All fractions are more or less reactive to chlorine. Hydrophilic fractions were the greater chlorine consumer than hydrophobic compounds (i.e., humic and fulvic acids) which were more reactive to chlorine than transphilic fractions (Croue et al., 2000). Leenbeer (2004) found that amino groups (i.e., common exhibited in hydrophilic base fraction) were highly reactive to chlorine. Then, it is reasonable to believe that hydrophilic fractions of DOM that become predominant in finished water are more significant to be precursors of chlorinous odor, particular in hydrophilic bases. However, little information on chlorinous odor is available due to the complexity and heterogeneity of DOM. Therefore, isolation of DOM prior chlorination is an important step to understand the role of DOM on the formation of chlorinous odor.

The objective of the study is to identify the major DOM fraction causing chlorinous odor in water treated by the conventional treatment (i.e., coagulation, sedimentation, and Rapid Sand Filtration (RSF)) and ozonation. DOM fractions were isolated by a resin chromatography technique prior to chlorination. Also, relative importance of organic odor compounds and inorganic substances (i.e., trichloramine) was compared. Furthermore, the consistency of chlorinous odor precursors under seasonal variation was investigated. The major organic fraction responsible for chlorinous odor was firstly introduced in the study. This can provide information on designing a treatment process after ozonation for control of chlorinous odor.

2. Materials and methods

2.1. Water samples

The RSF water was collected several times at a drinking water treatment plant. The treatment process consisted of coagulation/flocculation, sedimentation, and RSF. The sample water after RSF was collected in 20-L tanks and stored at 4 °C before fractionation. To compare the seasonal contribution of DOM fractions to chlorinous odor, 100 L of RSF waters were collected in the autumn (hereinafter referred to RSW1: dissolved organic carbon (DOC), 0.84 mg/L; pH, 7.1; ammonium ion (NH_4^+), 1 $\mu\text{g/L}$; bromide ion (Br^-), 22 $\mu\text{g/L}$) and in the spring (hereinafter called to RSW2: DOC, 0.86 mg/L; pH, 7.4; NH_4^+ , 2 $\mu\text{g/L}$, Br^- , 40 $\mu\text{g/L}$). These two seasons were selected because they presumably presented high concentrations of amino acids than summer and winter (Brosillon et al., 2009). Also, summer samples may contain too much other odor compounds such as 2-MIB and interfere the evaluation of chlorinous odor. A similar thing could be for winter samples, it may contain too much inorganic ammonia that may interfere the assessment of organic fraction responsible for the odor. To study the effect of ozonation on chlorinous odor precursors, RSW2 was ozonated with a pilot-scale ozone contactor in the counter-current mode at an ozone dose of 1.75 mgO_3/L for 30 min. The ozonated water was named as OW (DOC, 0.85 mg/L; pH, 7.0; NH_4^+ , 4 $\mu\text{g/L}$, Br^- , 7 $\mu\text{g/L}$).

2.2. Chemicals

All the chemicals were purchased from Wako Pure Chemical Industries (Japan), except *o*-dianisidine dihydrochloride, which was purchased from Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd (Japan). Ultra-pure water (Milli-Q water), produced by a Millipore (Tokyo, Japan) Academic-A10 purification system, was used for preparing stock

solutions. Trichloramine stock solution was prepared by mixing ammonium nitrogen standard solution (NH_4Cl) and sodium hypochlorite solution at a molar ratio of 1:3.15 under an acidic condition (adjusted with sulfuric acid to pH 3–4). Then, the stock solution without headspaces was stored in the dark for 24 h. Trichloramine concentration of the stock solution was measured by direct UV measurement at 336 nm ($\epsilon = 190 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Schurter et al., 1995). The concentration of sodium hypochlorite solution (at least 5%) was determined by the DPD-ferrous titration method (APHA et al., 2005).

2.3. Fractionation

A resin adsorption chromatography technique was used (Leenbeer, 2004; Jo, 2008). DAX-8 resin (Sigma–Aldrich), Dowex[®]-Marathon[®]-MSC strong cation-exchange resin (Dow Chemical), Amberlite[®] XAD-4 (Rohm and Haas), and Dowex[®]-Marathon[®]-MSA strong anion-exchange resin (Dow Chemical) were employed for separation. For each DAX-8, MSC and MSA columns, 0.5 L (wet volume) of resin was used. For XAD-4, 0.2 L (wet volume) was filled in the cartridge. All columns were cleaned with Milli-Q water till the effluent DOC concentration was less than 0.2 mg/L. The flow diagram of the fractionation procedure is shown in Fig. 1. One hundred liter of the sample water was adjusted to pH 2 with HCl before feeding at the rate of 15 bed volume/hr (BV/hr) to the columns of DAX-8, MSC, and XAD-4, connected in series (Stage 1). The hydrophobic acid (HoA) fraction in the DAX-8 resin at stage 1 was eluted with 0.01 N NaOH at the flow rate of 5 BV/hr. Acetonitrile (75%) with the flow rate of 5 BV/hr was used to elute the organic matters on DAX-8 and XAD-4 resins at stage 1, and the obtained organic matters were referred as hydrophobic neutral (HoN) and transphilic (Trs) fractions, respectively. After stage 1, the sample pH was neutralized (pH 7) and fed to the column of MSA (Stage 2) at the flow rate of 15 BV/hr. The organic fraction desorbed from the MSA column with 1 N NaCl was called as hydrophilic acid (HiA). A fraction of the eluent (1 N HCl solution) from MSC resin was alkalinized to pH 12, and was passed through the column of DAX-8 (Stage 3) at the flow rate of 5 BV/hr. The remaining organic matters in the eluent that was not adsorbed by DAX-8 in the stage 3 were called as hydrophilic base (HiB). The fraction of hydrophobic base (HoB) in DAX-8 of stage 3 was eluted with 75% acetonitrile (CH_3CN) with the flow rate of 5 BV/hr. The DOM fraction that was not retained by this operation was considered as hydrophilic neutral (HiN) fraction. The bulk water (i.e., RSW1, RSW2, and OW) was called as "Control." The DOC concentrations of each fraction were calculated as below:

$$\text{DOM} = \text{DOC1} \quad (1)$$

$$\text{DOC of HoA} = \text{DOC3} \times \text{volume of eluent/sample volume} \quad (2)$$

$$\text{DOC of HoN} = \text{DOC1} - \text{DOC2} - \text{HoA} \quad (3)$$

$$\text{DOC of HoB} = \text{DOC7} - \text{DOC8} \quad (4)$$

$$\text{DOC of HiB} = \text{DOC8} \times \text{volume of eluent/sample volume} \quad (5)$$

$$\text{DOC of Trs} = \text{DOC4} - \text{DOC5} \quad (6)$$

$$\text{DOC of HiA} = \text{DOC5} - \text{DOC6} \quad (7)$$

$$\text{DOC of HiN} = \text{DOC6} \quad (8)$$

The isolates were concentrated by a vacuum evaporator (Rotary evaporator RE71, Yamato). The recovery of DOM was in the range of

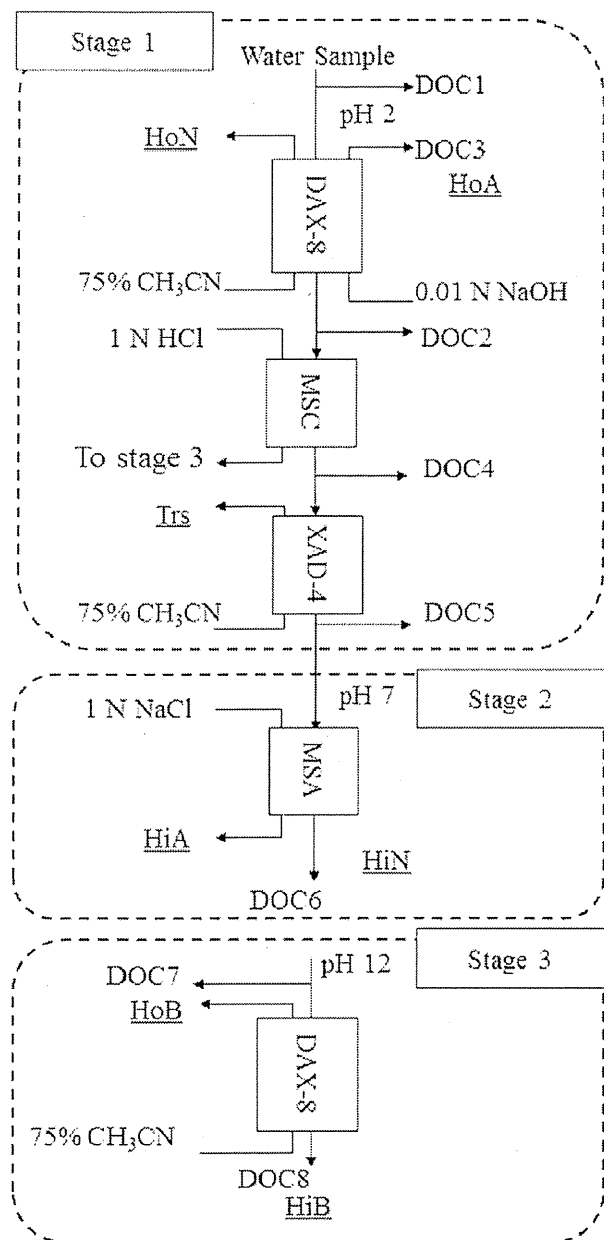


Fig. 1. The schematic diagram of the procedure for DOM fractionations.

78–104% with the averaged DOC recovery of 88–91% (Supplementary Information 1). The pH of the concentrates was neutralized in order to minimize the decomposition of organic compounds, and stored at 4 °C.

2.4. Chlorination

The DOCs of all the fractions were adjusted to approximately 1 mg/L with Milli-Q water. The DOCs of original samples were adjusted by using the vacuum evaporator. The concentration of residual chlorine after 1 day was controlled at 1 mg/L. All the analyses were duplicated for quality control. Note that “odor strength” mentioned in this study means the odor strength after this chlorination process.

2.5. Analytical methods

The DOC of the samples was analysed with a TOC-5000 A analyser (Shimadzu). The specific UV-absorbance (SUVA), an indicator for aromatic content, was calculated as the ratio of the UV_{254} to DOC. Odor strength was determined by a triangle sensory test. The detailed procedure was described elsewhere (Phattarapattamawong et al., 2011). In short, the samples were diluted with Milli-Q water at various dilution ratios (ranging from 5 to 400), and two blanks were prepared for each diluted sample. The sample and blank flasks were incubated at 40 °C for 20 min before delivering to panelists. Six panelists were separately asked to identify the flask with odor out of the three flasks (identical in appearance). The highest dilution ratio that a panelist could detect, the odor strength (dimensionless number), is expressed with the unit of Threshold Odour Number (TON). Any TON value (odor strength) shown in this study is a geometric mean of TON values, obtained from four panelists (excluding the highest and lowest values). The sensory test was duplicated for all the samples. Trichloramine concentrations were measured with a gas chromatograph (GC) (6890 Plus, Agilent) connected to a mass spectrometer (MS) (JMS-AX505H, JEOL). The method originally developed by Kosaka et al. (2009), and used with minor modification (Phattarapattamawong et al., 2011). In short, trichloramine was separated with a HP1MS capillary column (15 m × 0.25 mm i.d. × 0.32 μm, J&W Scientific). Then, it was detected by selected ion monitoring mode ($m/z = 118.9096$ for quantification; 84.0000 and 86.0000 for confirmation). The detection limit was 15 μg/L as NCl_3 .

3. Results and discussion

3.1. The seasonal contribution of DOM fractions to chlorinous odor in RSFW1 and RSFW2

The DOC concentrations of the DOM fractions (in parentheses) and their percentages to the original DOC for the RSFW1 (0.84 mg/L) and RSFW2 (0.86 mg/L) are shown in Fig. 2. The HoA fraction was the major DOM fraction and its percentages were 32.3% and 28.6% for RSFW1 and RSFW2, respectively. Both concentrations of HoA were similar (0.27 mg/L for RSFW1 and 0.25 mg/L for RSFW2). The second predominant fraction was difficult to be identified due to it depended on the seasonal variation. The secondary large fraction in the autumn (RSFW1) was HiA fraction, while that in the spring (RSFW2) was the Trs fraction. These indicated that the concentration of hydrophobic compounds in water treated by a series of coagulation/flocculation, sedimentation and RSF was season-independent, whereas the non-hydrophobic content was sensitive to season change. The uncertainty in non-hydrophobic content can be explained by the ineffective removal of hydrophilic compounds by physical treatments (i.e., coagulation/flocculation, RSF) (Croué et al., 1993). The concentration of the HoB fraction for RSFW1 was negligible (less than 1% of DOM fractions). Thus, the summation of HoB and HiB (hereinafter called to Bas) was used for fractionation of RSFW2 samples in order to save time for the fractionation process. To obtain the DOC concentration of the Bas fraction in DOC7, DOC4 was subtracted from DOC2.

To compare the odor strength in the DOM fraction, the concentration of DOC was normalized to 1 mg/L prior to the sensory test. For RSFW1, the HiB fraction, which presumably consists of amino acids, exhibited the strongest average odor strength (140 TON) among all DOM fractions as seen in Table 1. The HiN fraction also presented strong odor strength (72 TON), when compared to the odor strength of the control sample (63 TON). The other fractions showed less odor strength than the control sample. Thus, HiB fraction was the major DOM fraction causing chlorinous odor at a

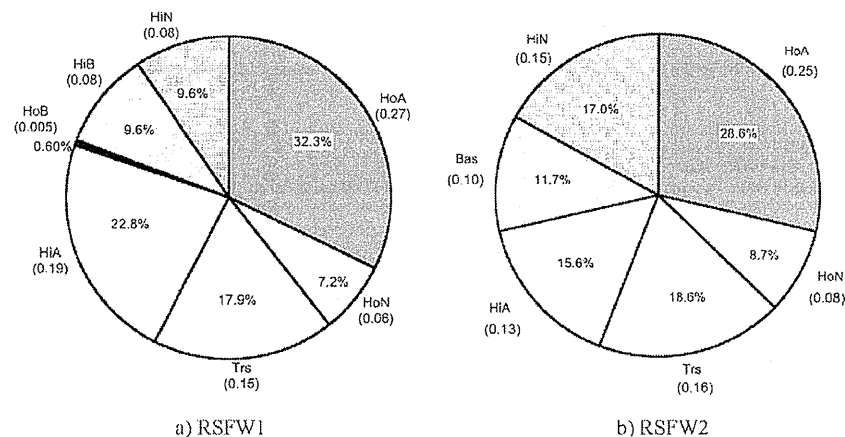


Fig. 2. The DOC concentrations (mg/L), shown in parentheses, and their percentages in the DOM fractions for a) RSWF1 and b) RSWF2.

fixed DOC level for RSWF1. Similar results were observed in RSWF2, indicated by the highest odor strength in the Bas fraction. This is the first time, to our knowledge, that the Bas fraction (or HiB fraction) is identified as the major precursor of chlorinous odor among DOM fractions. Because of the difficulties in the removal of inorganic ions without disturbing the nature of organic matters, the odor strengths were determined in the presence of bromide and ammonium ions, and their effects on chlorinous odor formation will be discussed later.

To identify the DOM fraction responsible for chlorinous odor in bulk water, the odor strength contribution (OSC), the odor strength for DOC of 1 mg/L multiplied by the concentration of DOM isolation, was used. The HiB fraction for RSWF1 and the Bas fraction for RSWF2 showed the highest OSC responsible for 13.4 and 16.4, respectively (Table 1). The OSC of HoB for RSWF1 was extremely low (0.2). Thus, the HiB fraction was the primary precursors of the chlorinous odor in water after RSF. Chlorination of the HiB fraction presented the highest odor strength and OSC even if organic contents in DOM were season-dependent. This is suspected that precursors of chlorinous odor such as amino acids still remains in the water, and its products after reacting to chlorine generate unpleasant smell (Freuze et al., 2004, 2005). Hence, the removal of HiB fraction prior to chlorination is necessary for the control of chlorinous odor. The second major OSC for RSWF1 was dissimilar to that for RSWF2. The second OSC for RSWF1 was the HiA fraction, whereas that for RSWF2 was the HoA fraction. Therefore, seasonal organic contents of DOM caused the different organic precursors of chlorinous odor although the conventional treatment was used for removing large-and-high hydrophobic compounds.

Table 2 shows chemical properties of RSWF1 and RSWF2, and

Table 1

Comparing odor strength and odor strength contribution (OSC) in organic fractions between RSWF1 and RSWF2 (DOC ~ 1 mg/L; residual chlorine ~ 1 mg/L after 24 h).

Organic fraction	TON		OSC		
	RSWF1	RSWF2	RSWF1	RSWF2	
Control	63 ± 6	52 ± 5	62.8	52.3	
HoA	25 ± 12	57 ± 23	8.1	16.4	
HoN	42 ± 10	24 ± 10	3.0	1.9	
Trs	51 ± 1	24 ± 10	9.1	4.4	
HiA	46 ± 2	32 ± 17	10.4	4.8	
HiN	72 ± 9	34 ± 10	6.8	5.9	
Bas	HiB	140 ± 65	141 ± 75	13.4	16.4
	HoB	38 ± 14		0.2	

their DOM fractions after adjusting DOC to approximately 1 mg/L. For RSWF1, the chlorination of HoB fraction under low ammonium ion (3 µg/L) produced very high concentration of trichloramine (251 µg/L as NCl₃), indicated that HoB fraction mainly contained of organic structures with nitrogen. However, the HoB did not exhibit high odor strength after chlorination, indicating that trichloramine is not a major contributor to chlorinous odor. Trichloramine concentrations were extremely low for HiB fraction (below detection limit after chlorination) even though the HiB fraction contained the highest concentration of ammonium ion (90 µg/L) among the DOM fractions. These unexpected results may be explained by the hypothesis that organic compounds in both HiB and HoB fractions are highly reactive to chlorine (faster than ammonium ion in case of organic compounds in HiB fraction), but their chlorination byproducts are different. The chlorination of HoB fraction primarily produces inorganic chlorinated byproducts (e.g., trichloramines), whereas the chlorination of HiB fraction mainly induces the formation of chlorinated organic byproducts.

Trichloramine concentration was below the detectable level when Bas fractions for RSWF2 were chlorinated (Table 2). This implied that HoB fractions in Bas fractions were rather low reactive than HiB fractions. Therefore, compounds ranking from the highest-to-lowest reactivity in Bas fractions were in HiB fractions, HoB fractions, and ammonium ion, respectively. Furthermore, the fact of Bas fractions giving the highest OSC and odor strength clearly showed that our previous conclusion regarding to trichloramine slightly responsible for chlorinous odor was reproducible.

Bromide ion concentrations can promote the formation of hypobromous acid (HOBr), a stronger oxidant than hypochlorous acid (HOCl) (Chang et al., 2001). This led to awareness of HOBr that may result in the formation of different chlorinous odor compounds. Bromide ion concentrations before chlorination for RSWF1 and RSWF2 are presented in Table 2. The concentrations of bromide ion for each fraction were rather low (less than 50 µg/L). Our previous study found that the elevation of bromide ion to 100 µg/L did not affect the odor strength after chlorination (Phattarapattamawong et al., 2011). Thus, the effects of bromide ions on the formations of chlorinous odor compounds were neglected in this study.

To estimate the chlorine demand of organic compounds in each fraction, chlorine consumption by ammonium ion was considered. The formula to calculate chlorine consumption by ammonium ion (with the molar ratio of 1.5 (chlorine):1 (ammonium ion)) is based on the assumption that nitrogen gas (N₂) is the major end-product. Chlorine demands by organic compounds and ammonium ions in

Table 2

Chemical properties for RSFW1 and RSFW2, and their DOM fractions after adjusting DOC (The presented values were averages of duplicated data, except HoB because of the limited mass of HoB fraction for RSFW1).

Sample	Parameter	Control	HoA	HoN	Trs	HiA	Bas		HiN
							HoB	HiB	
RSFW1	Chlorine demand (mg/L)	1.90	1.99	1.48	1.42	1.93	1.37	2.70	1.90
	Residual chlorine (mg/L)	0.95	0.80	0.93	1.02	0.85	0.97	0.92	0.98
	Adjusted DOC (mg/L)	0.84	1.00	1.01	1.02	0.93	1.01	0.89	0.85
	NH ₄ ⁺ (μg/L)	6	11	11	16	74	3	90	44
	pH	7.5	7.5	7.6	7.4	7.4	7.1	7.1	7.6
	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.021	0.026	0.010	0.001	0.009	0.001	0.008	0.004
	SUVA (L m ⁻¹ mg ⁻¹)	2.37	2.61	0.95	0.07	0.94	0.10	0.91	0.38
	Br ⁻ (μg/L)	22	41	7	4	n/d	n/d	n/d	31
	NCl ₃ (μg/L as NCl ₃)	103	57	83	169	n/d	251	n/d	44
RSFW2	Chlorine demand (mg/L)	2.00	1.98	1.32	2.39	1.74	3.06	1.70	1.70
	Residual chlorine (mg/L)	0.99	0.87	0.89	0.97	0.78	1.12	1.17	1.17
	Adjusted DOC (mg/L)	0.86	1.11	0.99	1.09	1.00	1.02	0.81	0.81
	NH ₄ ⁺ (μg/L)	2	92	19	52	51	121	105	105
	pH	7.1	7.0	6.8	6.9	7.5	7.2	7.0	7.0
	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.009	0.009	0.003	0.010	0.005	0.012	0.000	0.000
	SUVA (L m ⁻¹ mg ⁻¹)	1.05	0.81	0.30	0.92	0.50	1.18	0.00	0.00
	Br ⁻ (μg/L)	40	19	n/d	n/d	n/d	n/d	47	47
	NCl ₃ (μg/L as NCl ₃)	43	38	70	111	34	n/d	41	41

Note: n/d Non detectable.

each fraction are summarized in Table 3. Among the DOM fractions, HiB and Bas fractions accounted for the highest chlorine demand by organic compounds (2.02 mg/L as Cl₂ for HiB fractions and 2.14 mg/L as Cl₂ for Bas fractions) for a fixed DOC. This is in agreement with a previous study that amino sugars and amino groups in a Bas fraction (HiB + HoB) showed a significant chlorine demand (Leenbeer, 2004). The second largest consumer of chlorine for RSFW1 was different from that for RSFW2. The second largest consumer of chlorine for RSFW1 was the HoA fraction (1.90 mg/L as Cl₂), while that for RSFW2 was the Trs fraction (1.99 mg/L as Cl₂). The organic fraction with high chlorine demands was initially expected to contribute the great odor strength. This is true for the case of Bas fractions. However, the contrast was found for HoA and Trs fractions in RSFW1 and RSFW2, respectively. This indicated that an amount of reacted chlorine did not directly associate with the chlorinous odor intensity. The major factor of odor generation was played on characteristics of organic compounds.

To evaluate the odor strength originated from organic compounds, the term 'estimated odor strength' from trichloramine was used. This is defined as the ratio of the detected trichloramine concentration to the odor threshold concentration of trichloramine (3.4 μg/L as NCl₃) (Yanagibashi, 2008). The assumption for the evaluation is that the total odor strength is equivalent to the summation of individual odor strengths. Thus, the odor strength contributed from organic compounds can be calculated from subtraction of the estimated odor strength from the total odor strength. Odor strengths of the DOM fractions and the contributions of trichloramine to odor strength are shown in Table 4. The

estimated odor strength from trichloramine in the original RSF water (30 and 13 TON for RSFW1 and RSFW2, respectively) was lower than observed odor strengths (63 and 52 TON for RSFW1 and RSFW2, respectively). This indicates that the chlorinous odor does not consist of only trichloramine, but also unidentified odor compounds. In addition, because of very low contribution of trichloramine to the odor strength in Bas (for RSFW2), HiB and HiA fractions (for RSFW1), it is clear that organic compounds in Bas and HiA fractions were the major components causing chlorinous odor as mentioned above. Estimated odor strength for some fractions (i.e., HoB for RSFW1 and Trs for RSFW2) was higher than observed odor strengths. This inconsistency may be explained by the fact that the calculation is based on the maximum potential for trichloramine contributing to odor strength. Note that the odor strength threshold concentration of trichloramine (3.4 μg/L as NCl₃) used in this study is 10-times lower than that reported by Bruchet et al. (2004).

3.2. The effect of ozonation on the DOM fractions contributing to chlorinous odor

Water samples were collected at the outlet of RSF process and ozonation to study not only the influence of ozonation on the organic fraction causing chlorinous odor, but also the remaining fractions responsible for chlorinous odor after ozonation. The DOC concentrations of the DOM fraction and their DOC percentages for the water after ozonation were summarized in Fig. 3. Comparing the DOM between RSFW2 and OW, ozonation changed the property

Table 3

Chlorine demands of organic compounds in each fraction for RSFW1 and RSFW2.

Sample	Parameter	Control	HoA	HoN	Trs	HiA	Bas		HiN
							HoB*	HiB	
RSFW1	Total chlorine demand (mg/L)	1.90	1.99	1.48	1.42	1.93	1.37	2.70	1.90
	Chlorine consumption by ammonium ions (mg/L)	0.05	0.09	0.08	0.12	0.57	0.02	0.68	0.33
	Chlorine consumption by organic matters (mg/L)	1.85	1.90	1.40	1.30	1.36	1.35	2.02	1.57
RSFW2	Total chlorine demand (mg/L)	2.00	1.98	1.32	2.39	1.74	3.06	1.70	1.70
	Chlorine consumption by ammonium ions (mg/L)	0.02	0.70	0.14	0.40	0.39	0.92	0.80	0.80
	Chlorine consumption by organic matters (mg/L)	1.98	1.28	1.18	1.99	1.35	2.14	0.90	0.90

Note: * Data was not repeated.

Table 4
Observed odor strengths compared to the estimated odor strength from trichloramine concentration for RSFW1 and RSFW2.

Sample	Parameter	Control	HoA	HoN	Trs	HiA	Bas		HiN
							HoB*	HiB	
RSFW1	Observed odor strength (observed TON)	63	25	42	51	46	38	140	72
	Estimated odor strength	30	17	24	50	n/d	74	n/d	44
RSFW2	Observed odor strength (observed TON)	52	57	24	24	32	141		34
	Estimated odor strength	13	11	21	33	10	n/d		12

Note: * Data was not repeated.
n/d Non detectable.

of DOM significantly. The concentration of Bas fractions in RSFW2 was 0.10 mg/L (Fig. 2). After ozonation, DOC of Bas fraction was reduced by 50% as shown in Fig. 3. Similar trend was also found in the oxidation of hydrophobic fraction (HoA + HoN). After ozonation, the DOC concentration of HoA and HoN fractions decreased by more than 50%, whereas DOC concentrations of HiA, HiN and Trs fractions were increased by 57, 12, and 16%, respectively. This can be explained with the hypothesis that after organic compounds in hydrophobic fraction were oxidized by O_3 and $\bullet OH$, the products become more hydrophilic (e.g., carboxylic acids and alcohols). This assumption is supported by the fact that O_3 and $\bullet OH$ can react quickly with double bonds, aromatic compounds and deprotonated amines (von Gunten, 2003). Huang et al. (2005) also reported that the concentration of aromatics, amines and amino acids, commonly presented in Bas fraction, could be decreased by ozonation, whereas the increase of alcohols and aliphatic carboxylic acids were observed. Chang et al. (2002) found that ozonation could decrease aromatic C=C double bonds, whereas the structures of single bond (e.g., O–H, C–H) was present in ozonated water. Therefore, hydrophilic fraction (i.e., HiA, HiN, and Bas) became dominant in the ozonated water, accounting for 62% of DOM.

Fig. 4 shows the odor strength and the odor strength contributions (OSC) for the DOM fractions of water before and after ozonation. Under the same concentration of DOC, odor strengths of several non-hydrophobic fractions (HiA, HiN and Trs) increased by 30–50% with ozonation, while the odor strength of the Bas fraction decreased approximately 60%. Furthermore, the odor strength of the HoA fraction decreased from 57 TON to 20 TON, when RSFW2 was ozonated. This indicated that precursors of strong odor compounds in Bas and HoA fractions were oxidized by ozonation and their products were in Trs, HiA, and HiN fractions in which its odor strength (TON) was less than the original odor precursors in HoA and Bas fractions. Previous studies found that ozonation can oxidize and convert amino acids (chlorinous odor precursors) to nitrate ion (chlorine-resistant substances) (Berger et al., 1999; Leitner et al.,

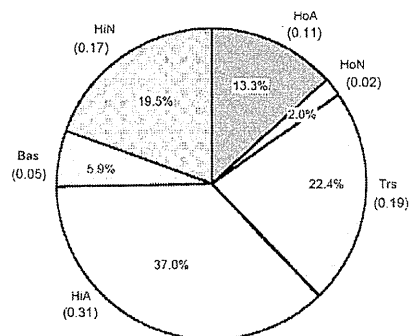


Fig. 3. The DOC concentrations (in parentheses) and the percentages of DOM fractions after ozonation (OW).

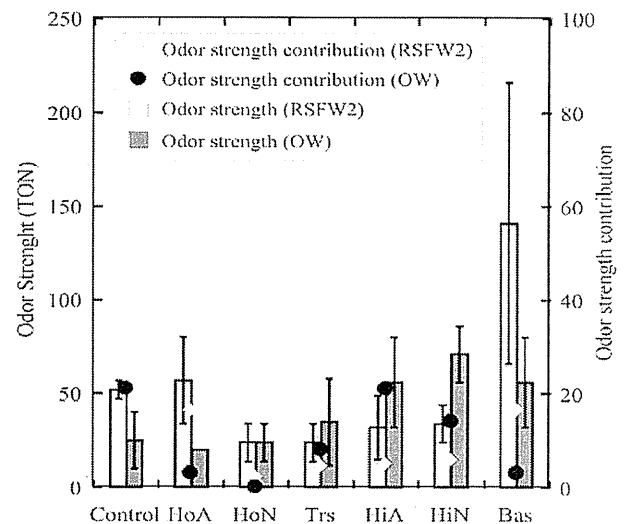


Fig. 4. The odor strengths (TONs) (DOC ~ 1 mg/L; residual chlorine ~ 1 mg/L after 24 h) and odor strength contributions (OSCs) for RSFW2 and OW.

2002 and references therein). This resulted in the odor strength of the control sample (bulk DOC) for OW (25 TON) decreased by 50% compared to RSFW2 (52 TON), while changes in DOC concentration were not observed.

When compared to RSFW2, the DOC concentration of HiA fraction after ozonation greatly increased (by 57%), leading to the higher OSC for HiA fraction (21) than Bas fraction (3). Thus, the major fraction responsible for chlorinous odor changed from Bas to HiA by ozonation. The second dominant contributor to chlorinous odor was the HiN fraction with the OSC of 14. The third major fraction was Trs, indicated by the OSC of 8. OSC for other fractions was less than 3.

Table 5 shows the chemical properties of OW. The SUVA value of OW was lower than that of RSFW2 by $0.94 \text{ L m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$, accounted

Table 5
Chemical properties of OW.

Parameter	Control	HoA	HoN	Trs	HiA	HiN	Bas
Chlorine demand (mg/L)	1.57	1.32	1.34	1.84	1.32	1.16	2.94
Residual chlorine (mg/L)	1.28	0.94	1.08	1.14	0.77	0.76	1.22
Adjusted DOC (mg/L)	1.10	1.02	0.96	0.98	1.09	0.87	1.06
NH_4^+ ($\mu\text{g/L}$)	4	22	2	10	69	33	117
pH	7.3	7.1	7.1	6.9	7.2	7.1	6.9
UV_{254} (cm^{-1})	0.001	0.006	0.003	0.006	0.002	0.000	0.014
SUVA ($\text{L m}^{-1} \text{ mg}^{-1}$)	0.09	0.59	0.31	0.61	0.18	0.00	1.21
104							
Br^- ($\mu\text{g/L}$)	7	32	6	n/d	n/d	86	n/d
NCl_3 ($\mu\text{g/L}$ as NCl_3)	68	39	36	66	34	53	n/d

Note: n/d Non detectable.

Table 6
Chlorine demands of organic compounds in the DOM fractions for OW.

Parameters	Control	HiN	HoA	HiA	Bas	HoN	Trs
Total chlorine demand (mg/L)	1.57	1.16	1.32	1.32	2.94	1.34	1.84
Chlorine consumption by ammonium ions (mg/L)	0.03	0.25	0.17	0.52	0.89	0.02	0.08
Chlorine consumption by organics (mg/L)	1.54	0.91	1.15	0.80	2.05	1.32	1.76

Table 7
Observed odor strengths compared to the estimated odor strength from trichloramine concentration in the DOM fractions for OW.

Parameters	Control	HiN	HoA	HiA	Bas	HoN	Trs
Observed odor strength (Observed TON)	25	71	20	56	56	24	35
Odor strength contributed from trichloramine	20	16	11	10	n/d	11	19

for 91% decomposition of aromatic content. Similar results were reported by Chang et al. (2002) and Chiang et al. (2002). Thus, decreases in chlorinous odor for ozonated sample were presumably explained by oxidation of aromatic compounds. This was supported by the previous study that presented the greatest odor strength from chlorination of aromatic amino acids (e.g., phenylalanine and tyrosine) among amino acids (Hisamoto et al., 2010). Moreover, ozonation reduced chlorine demand (Table 6). For bulk water samples, the chlorine demand of OW lower by 22% than that of RSFW2 (Table 2). Chlorine demands for HiA and Trs fractions after ozonation were reduced by 41 and 12%, respectively. Chlorine demand of HoA fraction decreased by 10%. The chlorine demands for other fractions compared to OW changed only slightly (less than 10%).

Table 7 presents the comparison between observed odor strengths and the estimated odor strength from trichloramine concentration. Although trichloramine was a minor odor contributor for RSFW2, the estimated odor strength from trichloramine was 80% of observed odor strength for the OW. This indicated that trichloramine was a minor odor compound in chlorinated water treated by conventional treatment, but it could be the dominant odor compound when organic precursors of chlorinous odor were ozonated.

To control chlorinous odor in water after ozonation, the removal of hydrophilic compounds (i.e., HiA and HiN fractions) is necessary. Furthermore, effects of trichloramine after ozonation may not be negligible. Thus, it was suggested that ozonated water should be treated by a series process of activated carbon (i.e., GAC or BAC) with an ion-exchange prior to chlorination in order to minimize the odor precursors and trichloramine precursor (NH_4^+).

4. Conclusions

The results of this study are summarized as follows:

- For water after RSF, the Bas or HiB fraction was the major DOM fractions responsible for chlorinous odor when DOC concentrations of fractions were normalized to 1 mgC/L. When mass percentages of organic compounds were considered, the greatest contributor to chlorinous odor was Bas (HiB) fractions.
- Although a series of coagulation/flocculation, sedimentation and RSF was used as pre-treatment prior to chlorination, seasonal changes in organic contents of DOM caused the different organic precursor responsible for chlorinous odor. Apart from Bas (HiB) fractions exhibited the highest odor strength for both seasons, the second odor predominant were found in HiA and HoA fractions for autumn and spring, respectively.
- Under the same unit of DOC, ozonation increased odor strength in hydrophilic fractions (except HiB), while decreases in odor

strength were observed in HoA and Bas fractions. Overall, ozonation decreased odor strength in bulk samples (i.e., ozonated water) by more than 50%, when compared with water after RSF. Two majorities of odor organic precursors for ozonated water were in HiA and HiN fractions.

- Upon comparing odor strengths that were generated from organic fractions and trichloramine in water after RSF, most of chlorinous odor was contributed by organic compounds. When water is ozonated, the contribution of odor strength from trichloramine should not be negligible because it potentially covered 80% of bulk odor strength.

Acknowledgements

This experiment is a part of research project funded by the Department of Waterworks of the Osaka Prefecture Government. Also, the authors would like to thank all the panellists who devoted time for the sensory test.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.001>.

References

- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF), 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, twenty-first ed. American Public Health Association, Washington DC.
- Berger, P., Leitner, K.V.N., Doré, M., Legube, B., 1999. Ozone and hydroxyl radicals induced oxidation of glycine. *Water Res.* 33, 433–441.
- Bruchet, A., Duguet, J.P., Suffet, I.H. (Eds.), 2004. Role of oxidants and disinfectants on the removal, masking and generation of tastes and odours. *Environ. Sci. Biotechnol.* 3, 33–41.
- Brosillon, S., Lemasle, M., Renault, E., Tozza, D., Heim, V., Laplanche, A., 2009. Analysis and occurrence of odorous disinfection by-products from chlorination of amino acids in three different drinking water treatment plants and corresponding distribution networks. *Chemosphere* 77, 1035–1042.
- Chang, E.E., Lin, Y.P., Chiang, P.C., 2001. Effects on bromide on the formation of THMs and HAAs. *Chemosphere* 43, 1029–1034.
- Chang, C.N., Ma, Y.S., Zing, F.F., 2002. Reducing the formation of disinfection by-products by pre-ozonation. *Chemosphere* 46, 21–30.
- Chiang, P.C., Chang, E.E., Liang, C.H., 2002. NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes. *Chemosphere* 46, 929–936.
- Croué, J.P., Korshin, G.V., Benjamin, M.M., 2000. Characterization of Natural Organic Matter in Drinking Water. AWWA Research Foundation, Denver, p. 324.
- Croué, J.P., Lefebvre, E., Martin, B., Legube, B., 1993. Removal of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances during coagulation/flocculation of surface waters. *Water Sci. Technol.* 27, 143–152.
- Freuze, I., Brosillon, S., Herman, D., Laplanche, A., Democrite, C., Caward, J., 2004. Odorous products of the chlorination of phenylalanine in water formation, evolution, and quantification. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4124–4139.
- Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D., Caward, J., 2005. Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. *Water Res.* 39, 2636–2642.
- Hisamoto, Y., Echigo, S., Itoh, S., Ohbouchi, Y., Kosaka, K., 2010. Chlorinous odor

- formation potential from dissolved organic nitrogen compounds. *Environ. Res.* 47, 99–108 (in Japanese).
- Huang, W.J., Fang, G.C., Wang, C.C., 2005. The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water. *Sci. Total Environ.* 345, 261–272.
- Jo, I., 2008. Contribution of Hydrophilic and Basic Fraction of Dissolved Organic Matter to the Transformation Potential of Haloacetic Acids by a Comprehension Fractionation Technique. Master thesis, Kyoto University, Japan (in Japanese).
- Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Furubayashi, H., Asami, M., 2009. Development of an analytical method for trichloramine in drinking water by HS-GC/MS. In: Proc. 66th JWWA Annual Meeting, pp. 402–403 (in Japanese).
- Leenheer, J.A., 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 15, 578–587.
- Leenheer, J.A., 2004. Comprehensive assessment of precursors, diagenesis, and reactivity to water treatment of dissolved and colloidal organic matter. *Water Sci. Technol. Water Supply* 4, 1–9.
- Leimer, N.R.V., Berger, P., Logebe, B., 2002. Oxidation of amino groups by hydroxyl radicals in relation to the oxidation degree of the α -Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3083–3089.
- Marhaba, T.F., Van, D., 2000. The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant. *J. Hazard. Mater.* 74 (3), 133–147.
- Phattarapattamawong, S., Echigo, S., Itoh, S., 2011. Simultaneous control of bromate ion and chlorinous odor in drinking water using an advanced oxidation process (O_3/H_2O_2). *Ozone Sci. Eng.* 33 (2), 136–142.
- Schwartz, L.M., Bachelor, P.P., Margerum, D.W., 1995. Nonmetal redox kinetics: mono-, di-, and trichloramine reactions with cyanide ion. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1127–1134.
- von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 37, 1443–1467.
- Yanagibashi, Y., 2008. A Study on Inhalation Exposure of Chemicals in Drinking Water. PhD Dissertation, Kyoto University, Japan (in Japanese).
- Yim, B.S., Margerum, D.W., 1990. Non-metal redox kinetics: reaction of trichloramine with ammonia and with dichloramine. *Inorg. Chem.* 29, 2135–2141.

浄水処理過程における人為由来化合物からの 消毒副生成物の生成機構*

越 後 信 哉

1. はじめに

ある水道原水があって、それからどのような消毒副生成物がどの程度生成するか正確に予測することは、最新の知見を持ってしてもなかなか難しい。その最大の理由は、多くの消毒副生成物の前駆体である溶存有機物 (Dissolved Organic Matter, DOM) の構造が、無限に複雑ではないにせよ、よくわからないことであろう。では、今号で取り上げる人為由来の化合物との反応はどうか？ 個別の化合物からの消毒副生成物の生成機構・生成特性が体系的に理解されていれば、予見的な化学物質管理や、事故時の原因物質の探索が容易となると期待できる。反応の対象が明確である分、有機化学の教科書に載っている知識を組み合わせれば予測できそうなものであるが、必ずしも容易ではない。例えば、フェノールのような比較的単純な構造の物質を塩素過剰の条件で処理すると、最終的にはトリハロメタンやハロ酢酸が生成することが知られているが、その反応経路は完全には解明されていない。何が難しいのか？ 今後この分野の研究では何をすべきなのか？ 本稿では、まず、例として平成24年5月に利根川水系で問題となったヘキサメチレンテトラミンに代表されるアミン類と塩素の反応によるアルデヒドの生成反応について概観する。その上で主に塩素処理に由来する副生成物の反応論に関する知見を整理し、今後の課題と期待について述べる。

2. アミン類と塩素の反応

2.1 アミン類と塩素の反応の第1ステップ

ヘキサメチレンテトラミンを含むアミン類と塩素 (以下単に塩素と述べた場合遊離塩素 (HOCl または OCl⁻ を指す)) の反応の第1ステップは、窒素原子の非共有電子



Shinya Echigo
Ph. D.

平成7年 京都大学工学部衛生工学科卒業
9年 同大学大学院工学研究科環境地球工学専攻修士課程修了
14年 イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校大学院環境工学専攻博士課程修了
同年 京都大学大学院工学研究科助手
16年 同講師
19年 同准教授
20年 同大学大学院地球環境学准教授
25年 同大学大学院工学研究科都市環境工学専攻准教授

* Formation Mechanisms of Disinfection Byproducts from Anthropogenic Compounds in Drinking Water Treatment

対への攻撃である。一般にアミンと塩素の反応性は高く、第1級アミン > 第2級アミン >> 第3級アミンの順である¹⁾。最も反応性の低い第3級アミンであっても、HOCl との pH 7 における見かけの反応速度定数は 100 M⁻¹·s⁻¹ 程度であり、HOCl が 1 mg-Cl₂·L⁻¹ で一定濃度だとすると半減期は 10 分程度となる¹⁾。アミンのタイプによらず、浄水・配水過程のタイムスケール内で進行すると考えてよい。なお、第4級アンモニウムカチオンについては、窒素原子が非共有電子対を持たず、他のアミンのような求電子反応が起きにくいと考えられ²⁾、実際にアルデヒドの生成量も低い³⁾。以下それぞれのアミンについて、反応機構と生成物について整理する。

2.2 第3級アミンと塩素の反応

ヘキサメチレンテトラミンも第3級アミンに分類される。第3級アミンは第2級の *N*-クロロ化合物に変換され、側鎖の開裂によりカルボニル化合物が生成する^{4,5)}。この反応は最終段階であるカルボニル化合物の生成ステップまで含めても速く、比較的低濃度でも高い変換率で進行すると考えられる (例えば 30 分以内にトリメチルアミンがほぼ同量のホルムアルデヒドに変換される)⁶⁾。図1に推定される反応経路をまとめて示す⁷⁾。ここではアルデヒドが生成する場合 (R₁ と窒素の間に -CH₂- がある場合) を示した。

以上から推測すると、ヘキサメチレンテトラミンのみではなく、第3級アミンであれば図1の経路にしたがってアルデヒドが生成するものと考えられる。この反応でホルムアルデヒドが生成するかどうかは R₁ の構造によって決まる。C-C 結合が存在する場合には、それ以外のアルデヒドのままであり、R₁ が H の場合や脱離しやすい構造の場合のみホルムアルデヒドの生成に至る。

2.3 第1級アミンと塩素の反応

第1級アミンも塩素と反応して、アルデヒドを生成することがある。Joo and Mitch はモノメチルアミン、*n*-

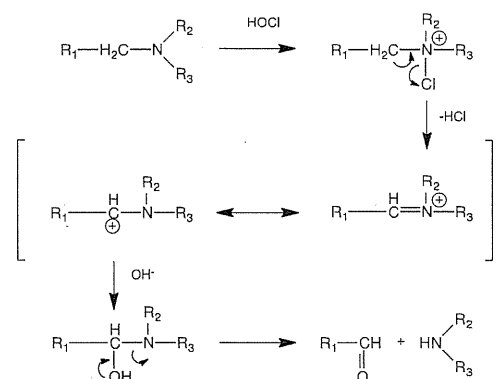


図1 第3級アミンの塩素と塩素の反応の模式図^{5,7)}

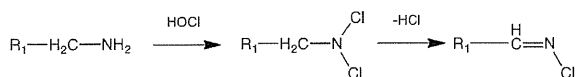


図2 第1級アミンの塩素と塩素の反応の推定図⁹⁾

プロピルアミンからのホルムアルデヒドおよびプロピオンアルデヒドへの変換率はそれぞれ1%程度、9~29%と報告している⁸⁾。これらの変換率を得るには数日の反応時間が必要であることに注意を要する(すなわちアルデヒドへの変換率は時間の関数である)。この報告では浄水処理条件より1桁程度高い塩素濃度で実験を行っており、より浄水処理に近い条件の場合、変換率はさらに低い可能性がある。第3級アミンよりも生成反応が遅い理由は、中間体のイミン(図1右下と図2の右端を比較のこと)が正電荷を持たず、相対的に安定なためである⁹⁾。

以上の情報をまとめると、第1級アミンからもアルデヒドは生成するが、変換率、反応速度ともに第3級アミンよりは低いと推定される。

2.4 第2級アミンと塩素の反応

第2級アミンも塩素と反応してアルデヒドを生成する。ただし、反応機構は第1級アミンの場合と類似しており、アルデヒドの生成反応としても第1級アミンの反応に近いと推定される。反応が第3級アミンに比較して遅い理由も2.3で述べたことと同様である⁹⁾。

3. 有機物と塩素の反応の特徴

アミンと塩素との反応の検討から消毒副生成物の生成反応の一般的な特徴がいくつかわかる。大別すれば(1)多段階であること、(2)速度論は必ずしも万能ではないこと、とまとめることができよう。上記の例にはないが、さらに付け加えるのであれば、(3)分岐すること、も大きな特徴である。

まず(1)であるが、例から明らかのように、数段階の反応ステップを経て安定した副生成物に至るというケースが多い(他の例としてはアスパラギン酸からのジクロロ酢酸生成経路があげられる)^{10, 11)}。逆にいえば、塩素が付加して反応完了というわかりやすい反応はほとんどないということある。Larson and Weberも強調していることであるが、最終的に塩素化(塩素が付加、あるいは置換され分子上に残る)反応は、マイナーな反応で、塩素と有機物の反応は、塩素がCl⁻に還元される酸化反応の方が主である⁵⁾。これは大変重要なことで、塩素と有機物の反応についてよく誤解されている点である。また、多段階であるということが、最終的な生成物の予測を困難としている大きな理由である。

次に、(2)速度論は必ずしも万能ではないこと、であるが、上の例でいえば第1級アミンの方が塩素との反応性が高いにも関わらず、最終的なホルムアルデヒドへの変換率は第3級アミンの方がはるかに高い。浄水処理・給配水の時間スケールで反応が進行することを確認する上で、速度論的な情報を確認することは大切であるが、反応が多段階であることもあり、最終的な生成物(の種類や量)を決定する要因は別のこともある。

3つめの反応の分岐についても一言述べたい。塩素と有機物との反応は、酸化反応、不飽和結合への付加反応、

求電子置換反応に大別され、浄水処理の条件では速度論的に求電子置換反応がほとんどであるとされるが¹⁾、実際には加水分解反応等様々な反応が付随する。つまり、反応経路は一通りではなく、いくつかの経路が存在することが多く、このことも塩素処理反応の追跡を困難にしている一因である。例えば、アミノ酸と塩素の反応では、生成物がカルボニル化合物となる経路とニトリル類となる経路がある¹⁾。

4. 個別物質と塩素の反応生成物に関する検討例

以下では、代表的な消毒副生成物の生成機構について、主に個別物質と塩素との反応に関する知見を整理する。

4.1 ホルムアルデヒド

まず、ホルムアルデヒドについて先述のアミン以外の化合物との反応について述べる。含窒素化合物のうちでは、アミドと塩素の反応も様式としてはアミンと塩素の反応と同様である。ただし、隣接するカルボニル基により電子密度が低下し、塩素の攻撃を受けにくいいため、反応性は低い¹⁾。このため、アミノ酸とペプチドについては、末端のアミノ基のみとの反応と考えてよい¹⁾。なお、遊離アミノ酸は塩素条件によっては高い変換率でアルデヒドに変換される¹²⁾。ただし、構造的にはホルムアルデヒドの生成を考える場合はグリシンが前駆体の候補となるが、グリシンの塩素処理によるホルムアルデヒドの生成効率は低いことが知られている¹³⁾。これら以外の窒素化合物として、アミノ糖類や複素環式化合物について文献検索を行ったが、ヘキサメチレンテトラミンのように、特異的にアルデヒドを生成する物質群に関する報告は見できなかった。逆に、Dennis et al.はウラシルの塩素処理ではホルムアルデヒドは生成しなかったと報告している¹⁴⁾。

次に、窒素を含まない化合物と塩素の反応によるアルデヒドの生成であるが、酸化的にホルムアルデヒドが生成する可能性がある反応には、1級アルコールの酸化、グリコール類の酸化的開裂、オレフィンの酸化、1級ハライドの酸化、1級アルコールのエステル酸化がある⁷⁾。これらは、有機合成で用いられるような収率の高いものであるが、触媒が必要であったり、速度論的には遅かったり、他の酸化剤によるものも含まれ、塩素と反応して比較的高収率でアルデヒドを生成するもののスクリーニングの参考にはなるが浄水処理の条件でこの反応に該当する具体的な物質は知られていない。

平成24年の水質事故を受けて、上記の知見を踏まえた上で、Kosaka et al.はホルムアルデヒドの収率が高い化合物としていくつかの第3級アミン、ヒドラジン、グアニジン、スルファミドを実験的に見いだしている(ただし、ヘキサメチレンテトラミンよりは低い)³⁾。なお、塩素処理ではないが、いうまでもなく、オゾンとアルケン(オレフィン)の反応は、水質化学で最もよく知られたアルデヒド生成反応である。

4.2 トリハロメタン

トリハロメタンの生成反応は、ハロホルム反応によるとされる。塩素処理消毒副生成物の生成反応のうち比較的理解が進んでいる数少ない反応経路の一つである。

対象の有機物が、天然由来か人為由来かによらず、この反応が主な生成経路と考えてよい。ただし、単にカル

ポニル炭素の隣にメチル基があればトリハロメタンに至るかといえばそうではなく、図3に示すように $-CH_2-$ の両側がカルボニル炭素である(β -ジケトン構造)であるなど、電子密度が高い状態が実現されないと浄水処理の条件では反応は進行しない(例えばアセトンはハロホルム反応にしたがわない)⁵⁾。この β -ジケトン構造は、元々の物質にそのまま存在している必要はなく、酸化反応の進行にともなって β -ジケトン構造が現れ、トリハロメタンが生成することもある点に注意が必要である。フェノールからのクロロホルム生成反応は、このタイプに分類できる。さらに、レゾルシノールのように、エノール型として存在しているものもある(レゾルシノールの塩素処理によるクロロホルムの収率は95%であるが、フェノールは11%であり、塩素に対する反応性は高くても生成物は決定的に異なる)¹⁵⁾。以上のように、トリハロメタンの生成経路はある程度解明されているともいえるが、反応開始時の化学構造の酸化分解については、未だ不明点も多い。この点で、消毒副生成物問題の元祖ともいべきトリハロメタンについても、反応機構に関する情報は限られているといえる。

個別物質と塩素の反応については、トリハロメタン問題が顕在化した頃、すなわち比較的初期の一連の研究と残留医薬品、化粧品など身体ケア製品由来の化学物質(Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)の問題が注目されるようになった最近の研究に大別される。初期の研究では、上述のレゾルシノールに代表される1,3-ジヒドロキシベンゼン類等の特異的に収率の高い物質の存在が報告され、その反応機構に関する検討が行われた^{17, 18)}(注: DOM中の1,3-ジヒドロキシベンゼン類のトリハロメタン前駆物質としての重要性は後に速度論的に否定されている¹⁵⁾)。一方、近年の研究では、有機リン系の農薬から一定量のトリハロメタンが生成すること¹⁹⁾や、いわゆる薬用石けんの主成分であるトリクロサン(5-クロロ-2-(2,4-ジクロロフェノキシ)フェノール)の塩素処理副生成物としてクロロホルムが生成すること²⁰⁾などが指摘されている。いずれの研究も重要な結果を得ているが、特異的にトリハロメタンの生成率の高い物質の発見には至っていない。

4.3 ハロ酢酸

トリハロメタン同様多段階の酸化反応を経て、ハロホルム反応と類似の経路で生成すると考えられる(図3参照)もののはっきりとした反応機構として理解されているわけではない。個別物質からのハロ酢酸生成量に関する情報についても1980年代に若干の検討が行われたも

の、最近にいたるまで検討例は少ない。著者らは、芳香族化合物では、トリハロメタン同様、レゾルシノール(1,3-ジヒドロキシベンゼン)類縁物質が高い生成能を示すこと、生成物としてはトリクロロ酢酸がほとんどであり、脂肪族化合物については、ある種のアミノ酸等いくつかの例外を除き生成能は低く、ジハロ酢酸の生成量が相対的に高いという結果を得ている²¹⁾。さらに、この調査の対象物質についてはハロ酢酸とトリハロメタン生成量の間には一定の相関があり、大まかには求電子置換反応の起こりやすさが反応性を支配すると考えられる。

個別物質との反応に比べて、DOM中の前駆体の特性解析に関する研究は相対的に多い。各DOM画分からのハロ酢酸生成量の比較では^{22, 23)}、トリハロメタンと同様に疎水性画分の方が単位DOCからのハロ酢酸の生成量が高いことがわかっている。さらに、NMRによる官能基分析の結果などからトリハロメタンは脂肪族、ハロ酢酸は芳香族が主な前駆体になっていると指摘されている^{22, 24)}。近年の研究では、ヨード造影剤イオパミドールの塩素処理やクロラミン処理により、DOM存在下でのみ毒性が高いとされるヨード酢酸やジクロロヨードメタンが生成することが示され、有機ヨウ素化合物からの新たなハロ酢酸・トリハロメタン生成経路として注目を集めている²⁵⁾。このような例は、最近では“DBPs of Pollutants”²⁶⁾という一つのジャンルをなしているが、どちらかといえば毒性学的に注目されている物質に関連した研究が多く、基準項目を対象とするケースは少ない。

4.4 ハロアセトニトリル

ハロアセトニトリルのうち、ジクロロアセトニトリルが日本では水質管理目標設定項目(目標値 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)となっている。これらの前駆体はアミノ酸や塩素により酸化分解されてアミノ酸を生成するような化学構造を持つものであると考えられている。DOMに関する研究では、親水性画分や窒素含有量の高い画分がハロアセトニトリルの前駆体となることや²⁷⁾、タンパク質量とジクロロアセトニトリルの生成量の間には強い相関があることが知られている²⁸⁾。

個別物質との反応機構については、アスパラギン酸の塩素化反応が最もよく知られたものである^{10, 11)}。トリプトファンについても、塩素処理副生成物としてジクロロアセトニトリルが生成するとの報告がある²⁹⁾。ただし、現在までのところ、ペプチドなどアミノ酸以外の含窒素化学構造がどのように低分子化して、アミノ酸のようにハロアセトニトリルに変換されるかは明らかにされていない。ペプチド結合は塩素処理ではほとんど開裂しない

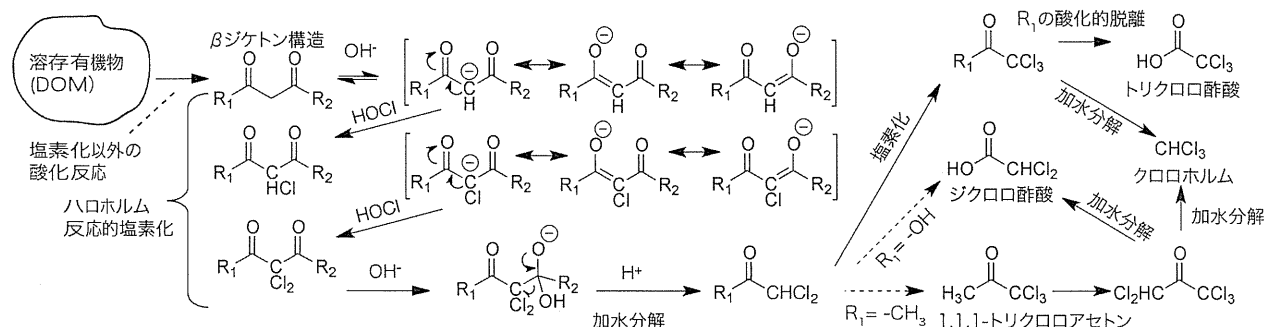


図3 トリハロメタンとハロ酢酸の生成経路の概念モデル¹⁶⁾

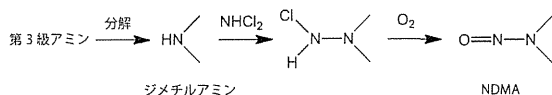


図4 クロラミン処理における主なNDMA生成経路の推定図^{9,34,35)}

ことが知られており、反応メカニズムは単純ではない可能性が高い³⁰⁾が、遊離のアミノ酸の濃度が低いこと³¹⁾を考えると結合アミノ酸の寄与も十分に検討する必要がある。さらに、人為由来のアミン類が寄与するとの指摘もある⁹⁾。また、いくつかの医薬品について検討例がある³²⁾が体系的な調査はなされていない。

4.5 N-ニトロソジメチルアミン (NDMA)

NDMAは、水質基準の要検討項目に設定されている(目標値:0.0001 mg・L⁻¹)。下水由来のもの等原水中に元々存在しているものに加えて、塩素処理やオゾン処理の副生成物としても生成しうるが、主としてクロラミン処理による副生成物と考えられている。これまでの知見をまとめると、下水処理水中の人為起源の化合物の寄与が大きく³³⁾、とくにクロラミン処理中におけるジメチルアミンとジクロラミン(モノクロラミンとの平衡反応で常に系に存在する)との反応が、主な反応経路と考えられている³⁴⁾。他にも第2級アミンとモノクロラミンとの反応やニトロソ化(亜硝酸イオンとの反応)も起こりうるが速度論的検討から通常の条件ではマイナーな経路とされている^{9,34)}。ただし、量論的にすべてのNDMAの生成量がジメチルアミンで説明できるわけではなく、第3級アミンが分解(図1でアルデヒドに加えて第2級アミンが生成していることに注意)してジメチルアミン変換された後に、上記の反応によりNDMAの生成に至るものと考えられている(図4)^{9,34~35)}。また、反応経路は明らかにされていないが、シャンプー等に含まれる第4級アンモニウムカチオンの寄与の可能性も示されている³⁶⁾。

その他の個別の前駆体としては、クロラミン処理による消化性潰瘍用剤の成分であるラニチジンや除草剤ジウロン³²⁾からの生成、オゾン処理による農薬トリフルアニドの代謝産物であるジメチルスルファミド^{37,38)}、黄ばみ防止剤として用いられる一部のセミカルバジド系化合物³⁹⁾、ある種の退色防止剤⁴⁰⁾からの生成などが知られている。

4.5 臭素酸イオン

臭素酸イオン(BrO₃⁻)はオゾン処理副生成物のひとつで、基準項目となっている(基準値:10 μg・L⁻¹)。その主たる前駆体は臭化物イオン(Br⁻)であり、その起源は天然由来と人為由来の両方が考えられる。また、臭化物イオンはプロモホルム等臭素を含む有機の消毒副生成物の前駆体ともなる。国内の水道原水の臭化物イオン濃度は、50 μg・L⁻¹以下のところが多いが、下流域や海水の影響を受けやすい島嶼部では数百 μg・L⁻¹程度の水源も存在する⁴¹⁾。下水処理水中の臭化物イオン濃度は環境水よりも一般的に高く⁴²⁾、その影響を受ける大河川の下流域では臭化物イオン濃度は高い傾向にある⁴¹⁾。下水処理施設に流入する臭化物イオンの起源は幅広く(家庭からの廃水、商工業活動に付随する廃水両方に含まれる)、排出源制御には限界がある。したがって、浄水処理施設での対応が事実上唯一の対応策となる。臭素酸イオンについては100 μg・L⁻¹以下の場合には、オゾン注

入率の最適化で対応が可能とされる⁴³⁾。それ以上では、促進酸化処理の導入等反応条件の大幅な変更が必要な場合がある。

5. まとめにかえて

反応機構について解説するとして話を始めたわりには、分からないことが多いということになってしまった。塩素処理副生成物の予測がかくも難しいことと最近の関連研究の動向がある程度ご理解いただければと思う。2.2, 2.3で述べたが、窒素原子に水素が結合しているかどうかという小さな差異が、最終的な生成物の量や種類に大きく影響する。

まとめのかわりに、この研究分野の発展に向けて3点期待を述べたい。まず、流域単位での水質管理について、様々な取り組みがなされているが、今回述べたような水処理過程や水環境中における化学変換が十分に考慮されているとは言い難い。このような視点も十分に考慮した統合的取り扱いが望まれる。

次に、トリハロメタン問題の初期に取り扱われたような比較的単純な物質との反応論について、質量分析技術が高度に発達した時代だからこそ深化させられることもあるはずである。DOMとの反応よりは多少は単純な系であり、より深い理解と反応の体系化が進展することを期待する。いまのところ、原体構造が概ね維持されている反応初期の中間体⁴⁴⁾と最終生成物に研究が集中しているが、その間をつなぐ努力も必要であろう。このためには、分析化学だけではなく、計算化学の応用も重要と考えられる(他の酸化処理の研究が参考になろう⁴⁵⁾)。さらに、個々の学術論文等に散逸している個別物質との消毒剤の反応に関する情報を統合し、反応様式を類型化する学術的・行政的試みもより重要となる。

最後に、2つ目の課題の進展はDOMからの消毒副生成物の生成機構の理解にも深く関連している。DOM構造の理解は進歩日々しているが、消毒副生成物の生成機構の理解のためにはまだまだ不十分である。DOMは複雑な化合物の複雑な混合物ではあるが、無限に複雑なわけではない。個別物質との反応論の成果がDOMの理解につながることも期待したい。

参考文献

- 1) Deborde, M. and von Gunten, U. (2008) Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - Kinetics and mechanisms: A critical review, *Water Res.*, 42 (1-2), 13-51.
- 2) Mitch, W. A. and Sedlak, D. L. (2004) Characterization and fate of N-nitrosodimethylamine precursors in municipal wastewater treatment plants, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1445-1454.
- 3) Kosaka, K., Asami, M., Nakai, T., Ohkubo, K., Echigo, S. and Akiba, M. (2014) Formaldehyde formation from tertiary amine derivatives during chlorination, *Sci. Total Environ.*, 488-489, 325-332.
- 4) Ellis, A. J. and Soper, F. G. (1954) Studies of N-halogeno-compounds. 6. The kinetics of chlorination of tertiary amines, *J. Chem. Soc.*, 1750-1755.
- 5) Larson, R. A. and Weber, E. J. (1994) *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*, 433pp., Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- 6) Mitch, W. A. and Schreiber, I. M. (2008) Degradation of

- tertiary alkylamines during chlorination/chloramination: Implications for formation of aldehydes, nitriles, halonitroalkanes, and nitrosamines, *Environ. Sci. Technol.*, **42** (13), 4811-4817.
- 7) March, J. (1992) *Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms, and Structure*. 4th ed., 149pp., Wiley, New York.
 - 8) Joo, S. H. and Mitch, W. A. (2007) Nitrile, aldehyde, and halonitroalkane formation during chlorination/chloramination of primary amines, *Environ. Sci. Technol.*, **41** (4), 1288-1296.
 - 9) Shah, A. D. and Mitch, W. A. (2012) Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides, and *N*-nitrosamines: A critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways, *Environ. Sci. Technol.*, **46** (1), 119-131.
 - 10) Trehy, M. L., Yost, R. A. and Miles, C. J. (1986) Chlorination byproducts of amino acids in natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, **20** (11), 1117-1122.
 - 11) Peters, R. J. B., De Leer, E. W. B. and De Galan, L. (1990) Chlorination of cyanoethanoic acid in aqueous medium, *Environ. Sci. Technol.*, **24** (1), 81-86.
 - 12) 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.
 - 13) Mehrsheikh, A., Bleeke, M., Brosillon, S., Laplanche, A., Roche, P. (2006) Investigation of the mechanism of chlorination of glyphosate and glycine in water, *Water Res.*, **40** (16), 3003-3014.
 - 14) Dennis, W. H., Olivieri, V. P. and Kruse, C. W. (1978) Reaction of uracil with hypochlorous acid, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **83** (1), 168-171.
 - 15) Gallard, H. and von Gunten, U. (2002) Chlorination of phenols: kinetics and formation of chloroform, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (5), 884-890.
 - 16) Reckhow, D. A. and Singer, P. C. (1985) Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation, *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects* (Jolley, R. L. et al. (ed.)), Vol. 5, Lewis Publishers Inc., Chelsea, MI, 1229-1257.
 - 17) 宗宮功, 山田春美, 稲葉文雄 (1983) 有機化合物の塩素処理, 水道協会雑誌, **52** (9), 34-43.
 - 18) Boyce, S. D. and Hornig, J. F. (1983) Reaction pathway of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compound for humic acid, *Environ. Sci. Technol.*, **17** (4), 202-211.
 - 19) Acero, J. L., Benítez, F. J., Real, F. J. and González, M. (2008) Chlorination of organophosphorus pesticides in natural waters, *J. Hazard. Mater.*, **153** (1-2), 320-328.
 - 20) Rule, K. L., Ebbett, V. R. and Vikesland, P. J. (2005) Formation of chloroform and chlorinated organics by free-chlorine-mediated oxidation of triclosan, *Environ. Sci. Technol.*, **39** (9), 3176-3185.
 - 21) 越後信哉, 矢野雄一, 徐育子, 伊藤禎彦 (2007) 溶存有機物を構成する化学構造からのハロ酢酸生成特性, 環境工学研究論文集, **44**, 265-273.
 - 22) Liang, L. and Singer, P. C. (2003) Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water, *Environ. Sci. Technol.*, **37** (13), 2920-2928.
 - 23) Kanokkantapong, V., Marhaba, T. F., Wattanachira, S., Panyapinyophol, B. and Pavasant, P. (2006) Interaction between organic species in the formation of haloacetic acids following disinfection, *J. Environ. Sci. Health, Part A*, **41** (6), 1233-1248.
 - 24) Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A. and Kilduff, J. E. (2002) Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation, *Water Res.*, **36** (15), 3834-3848.
 - 25) Duirk, S. E., Lindell, C., Cornelison, C. C., Kormos, J., Ternes, T. A., Attence-Ramos, M., Osiol, J., Wagner, E. D., Plewa, M. J. and Richardson, S. D. (2011) Formation of toxic iodinated disinfection by-products from compounds used in medical imaging, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 6845-6854.
 - 26) Richardson, S. D. and Ternes, T. A. (2014) Water analysis: emerging contaminants and current issues, *Anal. Chem.*, **86**, 2813-2848.
 - 27) Hwang, C., Scilimenti, M. and Krasner, S. (2000) Disinfection by-products formation reactivities of natural organic matter fractions of a low-humic water, *Natural Organic Matter and Disinfection By-Products* (Barrett, S., Krasner, S. and Amy, G. (eds.)), American Chemical Society, Washington, DC, 173-187.
 - 28) Lee, W., Westerhoff, P. and Croué, J. P. (2007) Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, *N*-nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane, *Environ. Sci. Technol.*, **41** (15), 5485-5490.
 - 29) Bond, T., Henriot, O., Goslan, E. H., Parsons, S. A. and Jefferson, B. (2009) Disinfection byproduct formation and fractionation behavior of natural organic matter surrogates, *Environ. Sci. Technol.*, **43** (15), 5982-5989.
 - 30) Stanbro, W. D. and Lenkevich, M. J. (2004) Kinetics and mechanism of the decomposition of *N,N*-dihalo peptides, *Int. J. Chem. Kinetics*, **17** (4), 401-411.
 - 31) 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 (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.
 - 32) Le Roux, J., Gallard, H. and Croué, J. P. (2011) Chloramination of nitrogenous contaminants (pharmaceuticals and pesticides): NDMA and halogenated DBPs formation, *Water Res.*, **45**, 3164-3174.
 - 33) Krasner, S. W., Mitch, W. A., McCurry, D. L., Hanigan, D. and Westerhoff, P. (2013) Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: a review, *Water Res.*, **47**, 4433-4450.
 - 34) Schreiber, M. I. and Mitch, W. A. (2006) Nitrosamine formation pathway revisited: the importance of chloraminic speciation and dissolved oxygen, *Environ. Sci. Technol.*, **40** (19), 6007-6014.
 - 35) Mitch, W. A. and Sedlak, D. L. (2002) Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination, *Environ. Sci. Technol.*, **36** (4), 588-595.
 - 36) Kemper, J. M., Walse, S. S. and Mitch, W. A. (2010) Quaternary amines as nitrosamine precursors: a role for consumer products?, *Environ. Sci. Technol.*, **44** (4), 1224-1231.
 - 37) Schmidt, C. K. and Brauch, H. J. (2008) *N,N*-dimethylsulfamide as precursor for *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **42** (17), 6340-6346.
 - 38) von Gunten, U., Salhi, E., Schmidt, C. K. and Arnold, W. A. (2010) Kinetics and mechanisms of *N*-nitrosodimethylamine formation upon ozonation of *N,N*-dimethylsulfamide-containing waters: bromide catalysis, *Environ. Sci. Technol.*, **44** (15), 5762-5768.
 - 39) Kosaka, K., Asami, M., Konno, Y., Oya, M. and Kunikane, S. (2009) Identification of antiyellowing agents as precursors of *N*-nitrosodimethylamine production on ozonation from sewage treatment plant influent, *Environ. Sci. Technol.*, **43** (14), 5236-5241.
 - 40) Kosaka, K., Asami, M., Ohkubo, K., Iwamoto, T., Tanaka, Y., Koshino, H., Echigo, S. and Akiba, M. (2014) Identification of a new *N*-nitrosodimethylamine precursor in sewage containing industrial effluents, *Environ. Sci. Technol.*, **48** (19), 11243-11250.
 - 41) 伊藤禎彦, 越後信哉 (2008) 水の消毒副生成物, 325pp., 技報堂出版, 東京.
 - 42) Tagami, K. and Uchida, S. (2006) Concentrations of chlorine, bromine and iodine in Japanese rivers, *Chemosphere*, **65** (11), 2358-2365.
 - 43) von Gunten, U. (2001) ozonation of drinking water: Part II.

- Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, *Water Res.*, 37 (7) , 1469-1487.
- 44) Quintana, J. B., Rodil, R., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S. and Prada-Rodríguez, D. (2010) Investigating the chlorination of acidic pharmaceuticals and by-product formation aided by an experimental design methodology, *Water Res.*, 44 (1) , 243-255.
- 45) Minakata, D., Li, K., Westerhoff, P. and Crittenden, J. (2009) Development of a group contribution method to predict aqueous phase hydroxyl radical (HO•) reaction rate constants, *Environ. Sci. Technol.*, 43 (16) , 6220-6227.

第7回

続：米国ウエストバージニア州における化学物質 河川流出事故時の対応—事故後の調査について

国立保健医療科学院生活環境研究部
上席主任研究官 大野 浩一

1. はじめに

本連載の第5回（2015年5月号、以下前稿¹⁾とする）では、2014年1月9日に米国ウエストバージニア（WV）州にて発生した、石炭洗浄剤MCHM（4-メチルシクロヘキサンメタノール）の河川流出による水道原水汚染事故の概要と水質事故時の水道会社などの対応について紹介した。

前稿では、現地の水道会社であるウエストバージニア・アメリカンウォーター（WVAW）社へのヒアリング内容を中心に整理を行った。物性も毒性も未知の物質が上流から流れてきて時間に猶予がない中での対応、消防用水と基本的な衛生状態を確保するため、また管路凍結によるリスクなどを考慮した結果、取水・給水停止措置ではなくDNU指示（Do Not Use: トイレ洗浄と消防以外の目的に使用しないこと）を行うことを関連部局間で協議して決定したこと、DNU発令時からDNU解除時までの住民への広報などについて紹介した。詳細は前稿をご覧ください。

本稿においては、前稿で十分に紹介できなかった部分として、事故後におこなわれた調査報告をもとに、事故時の住民側の対応状況や健康影響、また住民が広報の情報などをどのようにうけとったのかについて

整理する。また、事故後に行われた慢性毒性に関する試験について、本年6月に最終報告がなされたことについても紹介したい。

2. CDCと州公衆衛生局が共同して行った調査について

MCHM流出事故を受けて、米国保健福祉局所属の疾病管理予防センター（CDC）とWV州保健福祉部所属の公衆衛生局が協力して、3つの調査を行っている。そのうち2つは医療機関への受診記録を解析した調査であり、もう1つはCASPER（キャスパー）調査と呼ばれる疫学的アンケート調査である。これらの調査について以下にまとめる。

3. 事故直後の受診状況に関する調査

前稿でも一部紹介したが、事故直後の緊急医療施設の受診記録に関する調査²⁾が行われた。その結果、約30万人の住民のうち流出事故由来の水道水に関連して受診した人数は369人（0.12%）と判断された。369名が訴えた症状（複数の場合あり）としては、吐き気・むかつき（38.2%）、発疹

(28.5%)、嘔吐 (28.2%)、腹痛 (24.4%)、下痢 (24.4%)、頭痛 (21.9%)、かゆみ (19.8%)、のどの痛み (14.9%)、眼の痛み (14.6%)、咳 (12.7%) の順であった。MCHMとの接触経路 (複数の場合あり) は、お風呂・シャワーなどの皮膚接触 (52.6%)、飲食 (43.9%)、蒸気などの吸入 (14.6%) となっている。皮膚接触や吸入により症状を訴えている人の割合が多いことが、この物質特有の特徴であったといえる。

また救急医療施設以外の診療所に関して、2014年1月9日から5月31日までの受診記録を調査した報告も行われた³⁾。事故の影響を受けた9郡800以上の診療所に問い合わせた結果、事故に関連したと考えられる症例として8つの郡から63件の報告を受けた⁴⁾。その症状の傾向は、緊急医療施設への受診者と同様であった。

興味深いのは緊急医療施設への受診日である。図1に受診日²⁾とWVAW社のプレスリリースより抽出した日別の累積DNU解除世帯割合¹⁾を示した。DNU発令中のみならずDNU解除期間中も受診者があまり変わらない傾向にあった。これは一つには、後述するようにDNU発令中もシャワーなどを中心に水道水を使用していた家庭があったことが考えられる。MCHMには皮

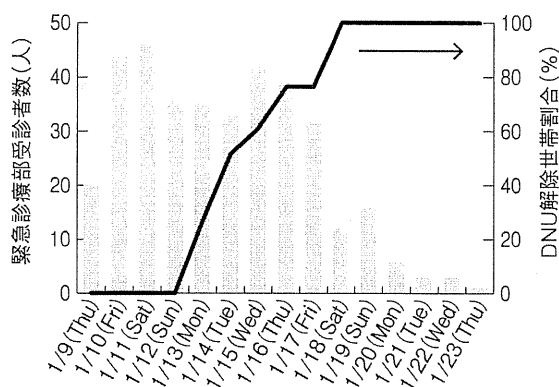


図1 緊急診療部受診者数の経日変化²⁾およびDNU解除世帯割合¹⁾

膚や眼への刺激性があることから、発疹やかゆみ、眼の痛みなどの症状が起こった可能性がある。また揮発性があることとリコラス (甘草) 臭がすることから、不快感やのどの痛み、吐き気などの症状もあったと思われる。さらに、もう一つの理由として、Wheltonら⁵⁾は、給水システムの洗い流し (フラッシング) に原因があった可能性を指摘している。前稿の図3と本文で示したとおり、家庭内配管のフラッシングに関する説明書はわかりやすいという評判であった。しかしながら、指示として初めに温水の蛇口を15分間開くことになっていたため揮発性のMCHMにより刺激を受けた可能性があるという指摘である。WVAW社は限られた時間でこの文書を準備したため、MCHMの揮発による刺激には十分な配慮が回らなかったのかもしれない。このあたりの点も含めて、突発的な想定外の事故の場合に、完璧な対応を期待することは難しい。しかしながら、事前の準備や次に示すようなCASPER調査など事故対応に関する住民調査などを行い、事故復旧時や将来の緊急事態への備えに役立てることが重要だと考えられる。

4. CASPER調査

CASPER調査とは、英語で“Community Assessment for Public Health Emergency Response” (公衆衛生に関する緊急事態対応のためのコミュニティ評価)の略であり、1970年初頭から世界保健機関 (WHO) を中心に世界中で開発されてきた疫学的手法である災害時迅速評価 (RNA: Rapid Needs Assessment) をベースにCDCが作成した

ツールである。RNAは災害時に地域コミュニティの情報を収集し、損害や健康リスクの程度を評価することで、意思決定者に対して適切な対応について提言するための比較的安価で実践的な標準化されたツールである。それに対してCASPERは迅速・安価に情報を提供できることは同じであるが、独自のものとして、世帯をベースにした調査であること、及び標本のサンプリング手法が科学的に妥当なものであることから信頼性の高い情報が得られるという特徴がある。また、CASPERのもう一つの特徴として、災害直後のみだけではなく、災害の4段階である「事前準備」(preparedness)、「災害応急対応」(response)、「復旧・復興」(recovery)、「被害抑止」(prevention/mitigation)のいずれの段階にも適用できること、つまり、災害時以外にも利用できる評価手法である、ということがある⁶⁾。

MCHM流出事故に対するCASPER調査は、事故発生から約3ヶ月後の2014年4月8～10日に行われた。調査の目的⁷⁾は、(1)世帯において感知された影響を評価する、(2) DNU発令前、発令中および解除後の世帯での水の使い方に関する情報を州公衆衛生局に提供する、(3) コミュニケーションについて評価することで、現在や将来の災害事象に対して有効な手法を特定する、という3つであった。以下に、報告書⁷⁾の概要をまとめる。

4-1. 調査手法

専門家間で2ページの質問票を作成した(注: 2ページとはいえず、質問票は字がかなり小さく、質問項目は枝間を除いても33問もある)。質問票の項目は主に(1)人口動態関連、(2) 化学物質流出・DND発令・

DNU解除の際における情報源、(3) 代替とした水、(4) 化学物質流出の影響、(5) 流出事故後の水道水に関連した身体的・精神的健康影響、(6) 公共水道への信頼に関するものであった。

調査対象世帯の選択は地理情報システム(GIS)とCASPERツール⁶⁾を用いて行った。なお、DNU解除のクラスターに関するシェイプファイル(前稿の図4参照)はWVAW社より入手し、2段階クラスターサンプリング法に従い30のクラスターを選択、各クラスターから7世帯へインタビューするよう試みた。この手法により、DNU指令が発令された対象地域に住む122,339世帯から、210世帯へのインタビューを行うことを目標とした。

インタビュー用に18のチームを結成した。各チームには最低1人は州公衆衛生局の職員が参加するようにした。チームは調査前日に警察官からの安全訓練を含む、調査に関する講習を8時間受けたうえで、インタビューを実施した。

インタビューの結果は、生データとともに各クラスターの世帯数などで重み付け調整をした割合を95%信頼区間と共に推定した。ただし本稿では95%信頼区間については議論しない。

4-2. 結果と考察

(1) 調査件数

調査件数は210件の目標に対して171件であり、達成率は81.4%だった。また訪問時に応答があった世帯(在宅世帯)のうちインタビューに協力した割合は63.3%であった。想定外だったのは、171件のうちDNU指令の影響を受けた世帯は75%(128件)しかなかったことであった(数が合わない

ので詳細は不明だが、他の公共水道の使用が33件、WVAW社の他の浄水場からの水が4件、井戸水が3件であった)。このことは、DNUの影響に関する調査に対しては、十分な件数に達していない可能性はあるものの、本調査ではCASPERの調査枠組に一致していると仮定して解析を行った。

(2) コミュニケーション

化学物質の流出事故について、約80%の世帯が事故当日1月9日（木曜日）に最初の情報を得ており、翌日までには93.3%の世帯が情報を得ていた（図2）。特に9日の夕方から10日の午前中に情報を得た世帯が多かった。DNU発令については、発令当日1月9日に情報を得ていたのは約66%であった。

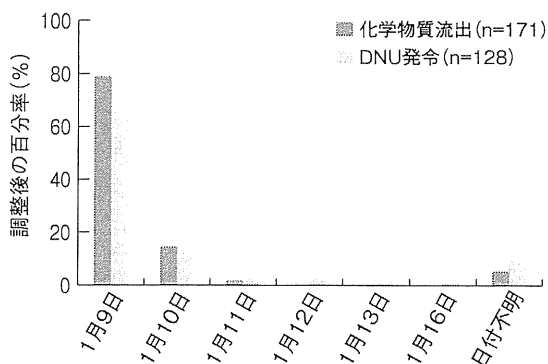


図2 化学物質流出事故及びDNU発令をいつ知ったか？⁶⁾

流出事故に関する「最初の」情報源（図3）は、テレビが最も多く（54.3%）、その後は直接の会話（12.5%、職場での会話が最多）、携帯電話での通話（9.3%、家族・親戚からが最多）、固定電話（8.2%、家族・親類からが最多）であった。DNU発令に関する最初の情報源も類似の傾向であった。ただし直接会話の相手は職場の同僚ではなく、家族・親戚からが最多だった。

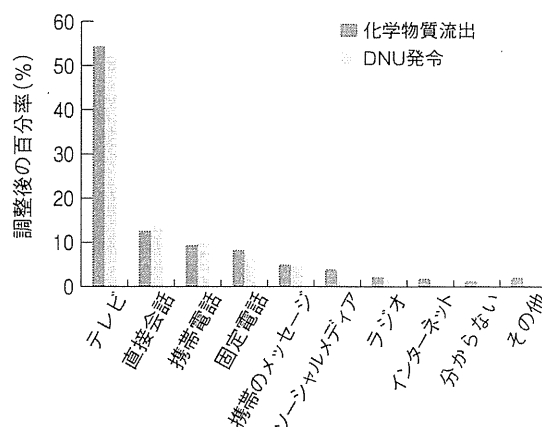


図3 最初の情報源について⁶⁾

DNU発令が18：00ごろで終業付近だったためと思われる。

これらのうち、テレビ、携帯電話、固定電話での情報入手は、通信インフラに障害がない場合の、米国での他の災害や緊急事態のときと同様であった。直接会話の割合が多かったのは、事故が起きたのが平日（木曜日）であったためと推測された。

流出事故に関する「主要な」情報源（図4）はテレビ（83.1%）、直接会話（49.5%）、新聞（45.6%）の順で、WVAW社ウェブサイト为主要な情報源としていたのは25%の世帯だけであった。「最も信頼できる」情報源についても、テレビ（58.0%）が最

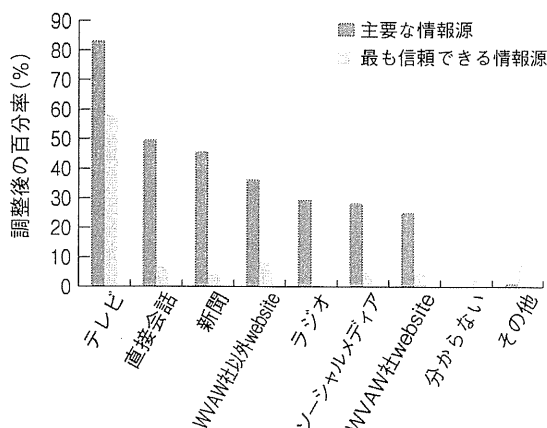


図4 流出事故に関する主要な情報源（複数回答あり）と最も信頼できる情報源（複数回答無し）⁶⁾

多であり、その他は割合が大きく減るものの、WVAW社以外のウェブサイト(8.5%)、直接会話(6.7%)、ソーシャルメディア(5.6%)、WVAW社のウェブサイト(5.1%)となった。その他(8.4%)には、171の調査世帯中16世帯が回答し、14世帯は「信頼できる情報源はなかった」と回答、1世帯が「医者」、1世帯は「WVAW社社長」と回答した。

DNU発令中の応急給水地点に関する情報源について質問したところ(図5)、テレビ(38.1%)、直接会話(28.2%)、ラジオ(13.8%)、ソーシャルメディア(12.1%)の順であった。流出事故やDNU発令に関する情報と比較して、ラジオ、ソーシャルメディア、インターネットの活用が相対的に増えているのが特徴であった。

DNU発令時の情報とは対照的に、DNU解除時の情報を初めて聞いた日付については日付不明という回答が70.5%を占めた。これは地域によって解除の日がバラバラだったことが一因かもしれない。DNU解除に関する最初の情報源は、テレビ(52.2%)、WVAW社websiteに掲載された地図(前稿の図4で示したもの)、固定電話(8.5%)の順であった。固定電話の比率

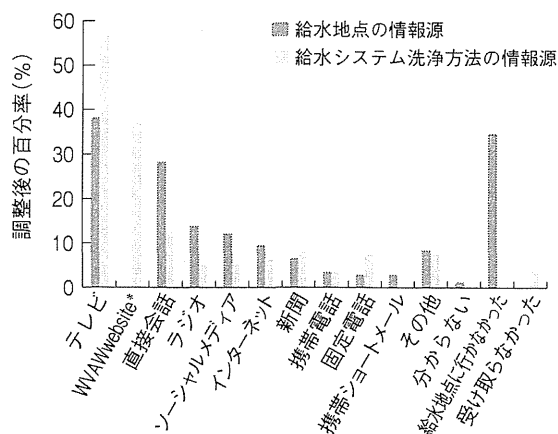


図5 給水地点に関する情報源およびDNU解除時の給水システム洗浄方法に関する情報源⁶⁾ *WVAW websiteは給水地点の情報源に関する質問の選択肢には含まれていない

が高かったのは、そのうち約半分がWVAW社からの電話連絡であったためである。

前稿の図3において、DNU解除時の給水システムの洗浄(フラッシュ)方法に関する説明書をWVAW社が作成したことを説明した。この資料があるという情報をどこで得たかという質問もあり、回答は図5の通りである。これもテレビからの情報入手が58.0%でトップ、その後36.9%でWVAW社website、12.3%で直接会話という順が続いた。この説明書がわかりやすかったかどうかという質問では94.1%がわかりやすかったと回答していた。

(3) 事前準備と代替水

米国国土安全保障省(DHS)の連邦緊急事態管理庁(FEMA)は、自然災害、あるいはテロや事故などの人工的危害などを含めたあらゆる非常事態に対する準備に関する情報サイト“Ready.gov”を作成している。その中には水の準備に関するサイト⁸⁾もあり、そこでは飲料、調理および公衆衛生用の水として最低1人1日1ガロン(約3.8L)を3日間分備蓄しておくべきである旨が伝えられている。

今回の調査では、これだけの量の水を備蓄していなかったと、約3/4(74.4%)の世帯が回答している。家族に対してのみ備蓄していた世帯は14.1%、家族と動物(ペットなど)用に備蓄していた家庭は9.7%であった。

DNU中に使用した代替水源(重複あり)としては、89.7%が購入した水(ボトル水など)、56.3%は応急給水地点で得たボトル水、42.5%が友人や親戚からの水、17.2%が給水地点で容器に入れた水、16.2%が雨水、

5.6%が敷地内にある井戸水、11.1%がその他であった。

また、代替水を得ようと試みた世帯は97.5%、初めて試みようとした日は事故当日（1月9日）が36.1%、10日が40.0%、11日が11.0%、それ以降が9.0%、日付不明が4.0%であった。3/4以上の世帯でははじめの2日のうちに代替水の入手を試みていた。そして、代替水入手を試みてから実際に入手できた期間については、当日が83.6%、1日後が8.7%、2日後1.5%、3日後0.8%、4日後0.7%、不明4.8%ということであり、多くが1日以内に代替水を入手できていた。入手までに1日以上かかった世帯でその理由を聞いたところ、約半分の世帯が、お店で水が売り切れていたためと回答した。

(4) 健康影響

DNUの影響を受けたか否かに関わらず（=171世帯中）、21.7%の世帯において、世帯内の誰かが流出事故によるものと思われる健康影響があったと回答している。健康影響があったと答えた世帯では、その89.6%が18歳以上の人、14.9%が18歳未満の人が影響を受けていた。症状は、救急診療部の受診者と類似のものであった。症状が起こった時期については、15.4%はDNU発令前、48.9%がDNU発令中、45.2%がDNU解除後ということであった。また、健康影響があった世帯（39世帯）の半分強（22世帯）においては、特に診療所には行っていない。その理由の多く（15世帯）は治療を受けるほど深刻な症状ではなかったため、ということであった。

(5) 水の使用状況と水道への信頼について

DNU指示の影響を受けた世帯がDNU発令中、DNU解除から1月末まで、調査時点（2014年4月上旬）のそれぞれの期間にWVAW社の水道水を使用したかどうか、という質問への回答を図6に示す。DNU発令中でも37.4%の世帯（127世帯中47世帯）で水道水を使用していた。DNU解除後から1月末までの間の使用率は66.8%で、おそらく臭いが残っていることもあり使用率の回復が遅かったと思われる。4月上旬の時点では98.3%の家庭（2世帯以外）で水道水を使用している。図7にはそれぞれの期間に「水道水を使用していた人」が使用した用途を示している。DNU発令中はシャワー/水浴が（80.1%）、手洗い（45.9%）、洗濯（37.7%）などと皮膚および吸入曝露

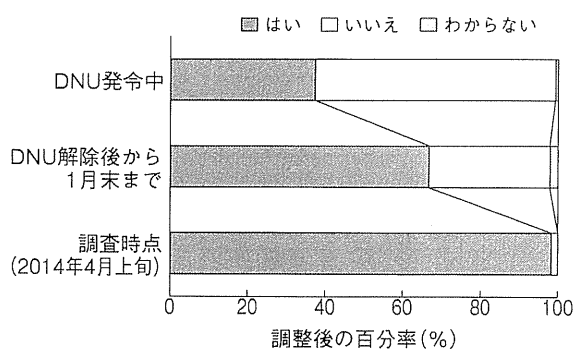


図6 影響を受けた世帯においてWVAW水道を使用したかどうか⁶⁾

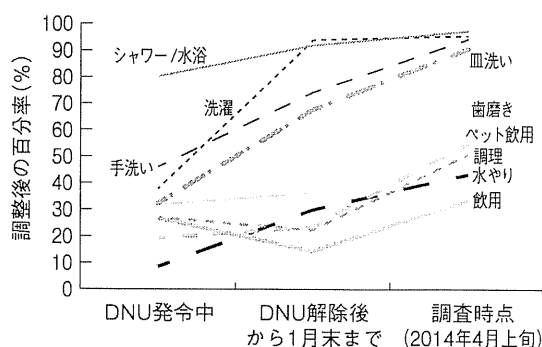


図7 影響を受けた水道水を使用していた世帯での各用途の使用割合⁶⁾