

(27) 極低濃度域カルキ臭原因物質の イオン交換法による制御

佐藤 尚行^{1*}・越後 信哉²・伊藤 禎彦²・権 大維¹・
Songkeart Phattarapattamawong¹・村田 道拓³・小坂 浩司⁴

¹京都大学大学院 工学研究科 都市社会工学専攻 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C1)

²京都大学大学院 地球環境学舎 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C1)

³京都大学大学院 地球環境学舎 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

⁴国立保健医療科学院水道工学部 (〒351-0197 埼玉県和光市南2丁目3-6)

* E-mail: sato@urban.env.kyoto-u.ac.jp

高度浄水処理プロセスをもってしてもカルキ臭に対する不満を持つ需要者が多い。消毒に用いる塩素がアンモニウムイオン等と反応することで生成するトリクロロミンがカルキ臭の主な原因物質の一つであると考えられており、イオン交換法は前駆体であるアンモニウムイオン除去に有効であると期待される。本研究では、アンモニウムイオンとトリクロロミンの分析にそれぞれポストカラム-イオンクロマトグラフ(IC)誘導体化法とヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GCMS法)を適用し、イオン交換によるトリクロロミンの制御可能性の評価を行った。その結果、イオン交換法は、アンモニウムイオン濃度が100 µg-N/L付近ではトリクロロミン制御に有効であるが、極低濃度域ではアンモニウムイオン以外のトリクロロミン前駆体の存在が無視できないことを明らかにした。

Key Words : ammonium ion, ion exchange, chlorinous odor, zeolite, trichloramine

1. はじめに

我が国では、浄水処理において塩素消毒を行い、水中の微生物を不活化して感染症等のリスクを低減し我々の健康を守ってきた。しかし、最近では水道水への不満から水道水離れが進んでいる¹⁾。不満の原因の一つが塩素消毒によって発生する塩素の様な臭い、つまりカルキ臭である。

カルキ臭はアンモニウムイオンと、消毒に使われる塩素が反応して生じるトリクロロミンが主な原因物質の一つといわれている²⁾。カルキ臭のトリクロロミンによる閾値は非常に低い³⁾、トリクロロミンの制御は非常に難しい。また、トリクロロミンだけでなく有機クロロミンもカルキ臭の原因物質であることがわかってきた⁴⁾。しかし、それでもトリクロロミンがカルキ臭の主な原因物質の一つである可能性は否定できない。

トリクロロミンの制御には様々な方法があり、生物活性炭による処理⁵⁾や二段階不連続点塩素処理⁶⁾などが提案されているが、近年になってトリクロロミンの制御を行う新たな方策として、その前駆物質であるアンモニウムイオン(pHが7のとき、アンモニアの99%以上が電離するため、ここではアンモニアを含めてアンモニウムイオン

と表記する)の濃度を、特定のイオンに対して選択性を持つゼオライトによるイオン交換法を用いて制御することで、トリクロロミンの発生を抑えようとする試みがなされ、臭気の低減が認められた⁷⁾。ゼオライトを用いたイオン交換によるアンモニウムイオンの除去に関しては、Belar and CinarやWangらによる報告^{8,9)}があり、比較的低濃度(10 mg-N/L程度)においては高いアンモニウムイオン除去率が示されている。しかしカルキ臭の閾値を考えると、さらに低い濃度域(数百 µg-N/L以下)におけるトリクロロミンやアンモニウムイオンの制御が必要となるが、このような濃度域における検討例はほとんどない。

本研究では、主にゼオライトを用いたイオン交換処理によりアンモニウムイオンを除去し、塩素処理により生成されるトリクロロミンを抑制して、カルキ臭の低減を図ることを目的に実験的検討を行った。具体的にはヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GCMS法)によるトリクロロミン分析¹⁰⁾により、実際の水道水における臭気強度と水中のトリクロロミン濃度との関係性を調査した。また、イオン交換によるアンモニウムイオンの交換性能を見るために、超純水にアンモニウム塩のみを加えた系においてイオン交換を行い、アンモニウムイオンの分析を行った。アンモニウムイオンの分析は、

ポストカラム-イオンクロマトグラフ(IC誘導体化法¹¹⁾を用いて行った。加えて、水道原水中に一般的に存在する無機イオン共存下でイオン交換実験を行い、有機物の影響が無視できると考えられる低濃度域でのアンモニウムイオンの除去特性について議論し、数値計算によるシミュレーション¹²⁾を行うことで、塩素処理によってアンモニウムイオンから生成するトリクロロミン量を予測した。さらに、溶存有機物が共存する系においてより低い濃度域(以下極低濃度域)でのアンモニウムイオンの除去特性について議論を行い、塩素処理後に生成したトリクロロミン濃度を測定し、有機物による影響を評価するために数値計算結果との比較を行った。

2. 実験方法

(1) 実際の水道水のカルキ臭に対するトリクロロミンの寄与

a) 調査概要と試料

関西圏の6カ所の水道水を採取しHS-GCMS法を用いてトリクロロミン測定を行い、三点比較法により測定した臭気強度との比較を行った。これらの水道水には、地下水を塩素処理したもの、表流水を急速ろ過プロセスで処理したもの、これらの混合水、および表流水を高度浄水処理したものが含まれており、採水は2008年12月～2009年1月に行った。採水は蛇口より5分程度水を流した後、1000 mL褐色瓶(2本)にヘッドスペースが生じないようにして行った。直後に測定を行わない場合は褐色瓶に採取した水を4℃の冷暗所で保存した。

b) トリクロロミン濃度分析についての検討

本分析に用いたトリクロロミン標準液は、20 mg-N/L塩化アンモニウム水溶液と320 mg-Cl₂/L次亜塩素酸ナトリウム水溶液を硫酸酸性条件下(pH 3.5)で、ミキシングティーを介して接続した2つのシリンジを用いて混合することで調製した(反応時間1日)。このとき、使用した次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素濃度測定はフォトダイオードアレイ分光光度計(Multispec-1500, SHIMADZU)を用いて吸光度を測定することにより行った(測定波長は

292 nm, モル吸光係数は350 L/(mol cm)とした¹¹⁾。また、調製した高濃度トリクロロミン溶液の濃度は、使用時に分光光度計(前述)により測定を行った(測定波長は336 nm, モル吸光係数は190 L/(mol cm)とした¹¹⁾。

トリクロロミンの測定は、各試料を35℃に一定時間水浴にて加温し、ヘッドスペース内の気体を装置に注入して測定を行った。

本調査におけるHS-GCMS法によるトリクロロミン濃度の測定には、ガスクロマトグラフ(GC 6890 Plus, Agilent)、および二重収束型質量分析計(JMS-AX505H, 日本電子)を用いた。本調査におけるHS-GCMS法によるトリクロロミン濃度の測定条件は小坂らの方法を参考にした¹⁰⁾。分析条件を表-1に示す。質量分析における定量はm/z が118.9608(精密質量)のピークエリアを用いた。

水道水には様々な化学物質が含まれており、中でもトリクロロミンと同じく塩素消毒により発生する物質の一つであるクロロホルムは、質量分析計で測定される質量数が約119となりトリクロロミンの質量数と非常によく似ている。そのためにHS-GCMS法での測定時に測定ピークが重なる可能性がある。そこで、クロロホルム濃度が300 µg/L、トリクロロミン濃度が30 µg-Cl₂/Lの水と、実際の浄水場におけるオゾン/GAC処理水に塩素消毒を行い遊離残留塩素濃度を1.0 mg-Cl₂/Lとした水についてHS-GCMS法を用いて測定を行い、分離の程度を確認した。その結果、前者では質量数が118.9096のクロマトグラムにおいて時間が0.85、0.89分の時にピークが二つに分かれていた。時間が0.89分に検出されるトリクロロミンは完全に分離できているわけではないが、定量には十分耐えうるだけのピークを保持していた。この試料に加えたクロロホルムの濃度は水道水質基準の5倍とかなり大きくなっており、また、後者の水ではクロロホルムのピークが小さく質量数が118.9096の時に検出されなかったため、クロロホルムの妨害は小さく、トリクロロミン濃度の定量は可能であることがわかった。

c) 三点比較法による臭気強度の測定

臭気強度の測定方法として、従来の上水試験法に比べてパネル間のばらつきが少なく、客観性の高い三点比較法による官能試験を用いた。試料の希釈倍率はそれぞれ2-200倍の8段階とした³⁾。

パネルは6人とし、測定データのうち、各地点において最高・最低のものを除き、それぞれ残り4人分のデータの幾何平均を臭気強度とした。また、パネルおよびオペレータは試験中ポリエチレン手袋を着用した。これは、手のにおいがフラスコに付着することで、触れる回数の多い無臭フラスコに手のにおいが付着することを防止するためである。

(2) イオン交換法を用いたアンモニウムイオン除去によるトリクロロミン低減に関する検討

a) 概要

実際の浄水の水質は季節によって変動し、特にアンモニウムイオン濃度は季節による生物活性の違いから、夏季と冬季で大きく異なる。そこで、実際の夏季と冬季の処理水を想定した2種類の試料について、イオン交換法を用いたアンモニウムイオン除去実験を行った。また、

表-1 トリクロロミンの測定条件

分析カラム	HP1MS (15 m×0.25 mm)
注入温度	40℃
オープン温度	30℃
流量	1.1 mL/min
イオン化法	EI+
データの型	SDM
m/z	118.9608, 116.9006, 86, 84
バイアル温度	35℃
加温時間	45 min
注入量	3 mL

本研究では、試料水として浄水処理プロセスにおいて塩素添加後のトリクロロミン低減効果を見るため、塩素を添加する直前のものを用いた。その上で、季節の影響が顕著に見られる高度浄水処理における実際の浄水プロセスであるオゾン/BAC 処理後の水(冬季は BAC の代わりに GAC による処理を行っている)を想定した。具体的には冬季において生物活性が低く、アンモニウムイオン濃度が卓越し(100 $\mu\text{g-N/L}$ 程度)、有機物の影響を無視できる場合を想定した処理水、および夏季の高度浄水処理(BAC 処理等)において生物活性が高く、処理水中のアンモニウムイオン濃度が極めて低い場合を想定した処理水である。さらにイオン交換体のアンモニウムイオン交換性能を検討するため、アンモニウム塩のみが存在する系でもイオン交換処理を行った。

b) ポストカラム-IC 誘導体化法によるアンモニウムイオン分析方法

測定には、島津製作所製の HPLC 分析装置を用いた。分析装置の構成は移動相ポンプ(LC-20AB)、反応液ポンプ(LC-10ADvp)、オートサンプラ(SIL-20AC)、カラム恒温槽(CTO-20AC)、および蛍光検出器(RF-10AXL)であった。分析カラムは Shodex IC YS-50(昭和電工)を、ガードカラムは Shodex IC YS-G(昭和電工)を用いた。アンモニウムイオン濃度の測定条件は Kuo らの方法を参考にした¹³⁾。分析条件を表2に示す。なお、本方法によるアンモニウムイオン濃度分析の定量下限値は1 $\mu\text{g-N/L}$ であった。

上水試験方法では、電気伝導度検出によるイオンクロマトグラフィーを用いたアンモニウムイオン濃度測定の定量下限値は0.02 mg-N/L となっている¹⁴⁾。また、この測定方法では、図-1 のようにアンモニウムイオンの検出ピークとナトリウムイオンの検出ピークが重なり、測定が困難となる場合がある。

c) ポストカラム-IC誘導体化法によるアンモニウムイオン分析の妨害物質による影響

本測定方法は、ポストカラム反応試薬とアンモニウムイオンとの選択的反応により生成するアンモニウムイオ

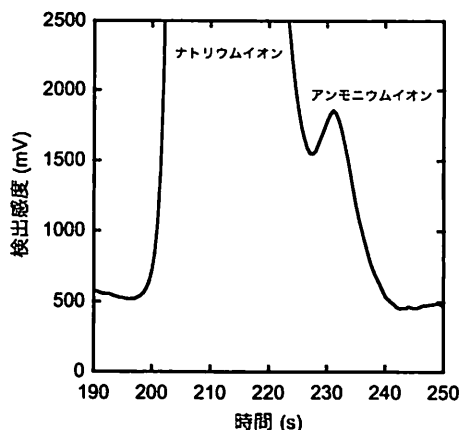


図-1 電気伝導度検出によるクロマトグラム
(アンモニウムイオン濃度、20 $\mu\text{g-N/L}$ 、
ナトリウムイオン濃度、10 mg/L)⁹⁾

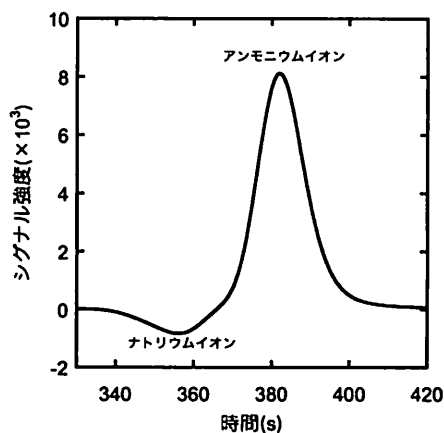


図-2 蛍光光度検出によるクロマトグラム
(アンモニウムイオン濃度、10 $\mu\text{g-N/L}$ 、
ナトリウムイオン濃度、10 mg/L)

表-2 アンモニウムイオンの測定条件

溶離液	2 mM メタンスルホン酸溶液
反応液	6.707 g/L α -フタルアルデヒド、 0.400 g/L 亜硫酸ナトリウム、 20.00 g/L ホウ酸緩衝液(pH12)
反応方式	ポストカラム方式
流量	溶離液: 1.000 mL/min 反応液: 0.250 mL/min
検出方法	蛍光光度検出 励起波長: 364 nm 蛍光波長: 425 nm
カラム槽温度	55 $^{\circ}\text{C}$
反応槽温度	55 $^{\circ}\text{C}$
注入量	50 μL

ン濃度に対応する蛍光物質を測定するため、原理的にはナトリウムイオンの影響は受けない。そこでナトリウムイオンの妨害の有無を確認するため、超純水にアンモニウムイオンのみを添加した試料とそれにナトリウムイオンを10 mg/L 加えた試料において検量線を作成した。ナトリウムイオン存在下でのアンモニウムイオンのクロマトグラムを図2に示し、ナトリウム量が異なる場合の検量線を図3に示す。

図2を見ると、ナトリウムイオンはアンモニウムイオンのピークの直前に負の測定値としてクロマトグラム上に現れているがその影響は小さく、明瞭なアンモニウムイオンのピークが確認できる。さらに、図3を見るとナトリウムイオンが存在していても検量線に大きな違いは生じていないことがわかる。このことから、本測定方法は図3の濃度範囲においてはナトリウムイオン存在下に

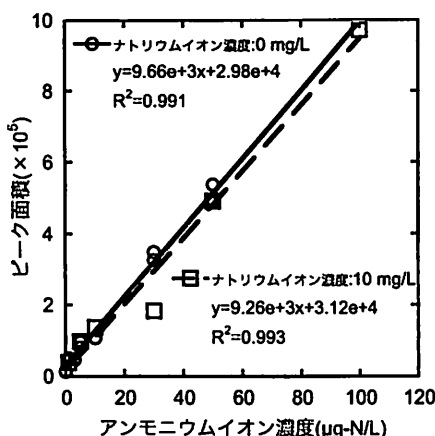


図-3 アンモニウムイオンの検量線

においても極低濃度のアンモニウムイオン濃度を測定できると判断した。

d) イオン交換法によるアンモニウムイオンの交換性能

超純水(MILLIPORE 製システム MQ Academic より精製)にアンモニウム塩を添加した水溶液に対して回分式のイオン交換試験を行い、イオン交換体のアンモニウムイオンの交換性能を評価した。処理対象水としてはアンモニウムイオン濃度が 100 μg-N/L となるように調製した水溶液を用いた。イオン交換体は、無機イオン交換体のゼオライトの中でも特にアンモニウムイオンに対するイオン交換の選択性が高いといわれる⁷⁾ナトリウム含有モルデナイト(Wako, イオン交換容量=2.6 meq/g¹⁹⁾)を用いた。また、一般的に用いられているイオン交換樹脂(有機イオン交換体)として使用 pH 範囲が 0~14 と広く、機械的強度が強いゲル型であるナトリウム含有強酸性陽イオン交換樹脂 SK1B(三菱化学)も用いた。このイオン交換樹脂はイオン交換容量が 2.0 meq/mL(見かけの湿密度で換算すると約 2.5 meq/g⁷⁾)でありモルデナイトとほぼ等しい。

試料はヘッドスペースが出来ないように共栓ビンに詰め、スターラーを用いて 24 時間常温で反応させた。また、イオン交換体の添加量は、0.5, 1.0, 2.0, 3.0 g/L とした。なお、試料を扱うときは、空気中のアンモニアと触れさせないように細心の注意を払った。

e) イオン交換法を用いた低濃度域(100 μg-N/L)におけるアンモニウムイオン除去特性

浄水プロセス(オゾン/GAC 処理)において、冬期のアンモニウムイオン濃度が卓越し、有機物の影響を無視できる場合を想定した水溶液に対して回分式のイオン交換試験を行い、イオン交換体のアンモニウムイオンの除去能を評価した。処理対象水としてはアンモニウムイオン濃度が 100 μg-N/L、ナトリウムイオン濃度 10 mg/L、カリウムイオン濃度 5 mg/L、マグネシウムイオン濃度 5 mg/L、カルシウムイオン濃度 15 mg/L となるように調製した水溶液を用いた。イオン交換体はゼオライトのナトリウム含有モルデナイトおよびナトリウム含有強酸性陽イオン交換樹脂の SK1B を用いた。

イオン交換処理は前項(イオン交換法によるアンモニ

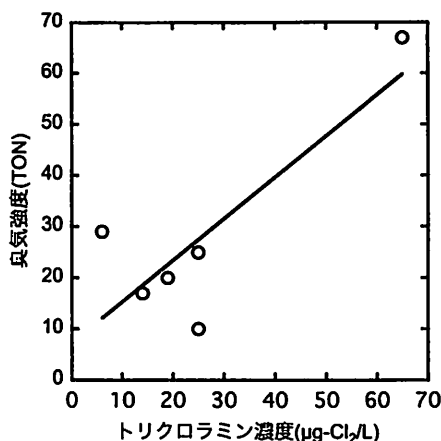


図-4 臭気強度とトリクロロミン濃度の関係

ウムイオンの交換性能)の方法に準じて行った。さらに、アンモニウムイオンや次亜塩素酸等の平衡定数、トリクロロミンの生成に関わる反応速度定数および次数¹⁰⁾と各化学物質の初期濃度から平衡状態に達するまで時系列的に計算を行い、トリクロロミン生成量およびイオン交換処理の効率を推定した。数値計算には速度論シミュレーター-COPASI¹²⁾を用いた。なお、この計算は pH が 7 に維持されるように行い、初期条件として次亜塩素酸およびアンモニウムイオンの濃度を与えた。

f) イオン交換法を用いた極低濃度域(数 μg-N/L)におけるアンモニウムイオン除去特性

処理対象水としては関西圏の高度浄水処理を導入している浄水場のオゾン/GAC 処理水(アンモニウムイオン濃度が約 8 μg-N/L(7.65 μg-N/L)、ナトリウムイオン濃度 18 mg/L、カリウムイオン濃度 3 mg/L、マグネシウムイオン濃度 3 mg/L、カルシウムイオン濃度 14 mg/L、pH 7.0)を用いた。使用したイオン交換体は、低濃度域による実験で用いたイオン交換体に、無機イオン交換体ゼオライトの一種でありモルデナイト同様アンモニウムイオンの除去性能が大きいといわれるクリノプチロライト(イオン交換容量=2.6 meq/g¹⁹⁾)を加えた。

イオン交換処理は低濃度域における方法に準じて行い、イオン交換後の試料を孔径 1 mm のガラス繊維ろ紙(ADVANTEC)により試料水での共洗い後に減圧ろ過した。そして、ろ水を共栓ビンに注ぎ、100 倍に希釈した次亜塩素酸ナトリウム溶液を塩素添加率が 1.7 mg-Cl₂/L(残留塩素濃度が 1.0 ± 0.1 mg-Cl₂/L となる添加率)となるように添加した。さらに酸化水ナトリウム水溶液、および希硫酸を用いて pH を 7.0 付近となるように調整した後で、ヘッドスペースができないように栓をし、パラフィルムで密封して均等に反応させるためにスターラーで 10 秒程度攪拌したあと、常温、暗所で 6 時間静置した。その後、20 mL のバイアルビンに試料を 10 mL とり、HS-GCMS 法を用いてトリクロロミン濃度を測定した。トリクロロミン濃度の測定は GC/MS(6890N/5975C, Agilent Technologies)を用いて行い、分析条件および測定方法は全て小坂らの方法¹⁰⁾に従った。

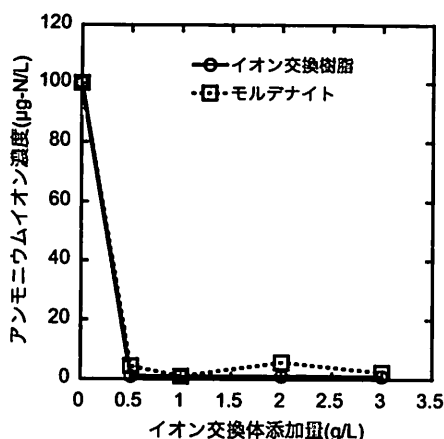


図5 イオン交換によるアンモニウムイオン濃度の変化
(初期アンモニウムイオン濃度, 100 μg-N/L; 共存イオン無し)

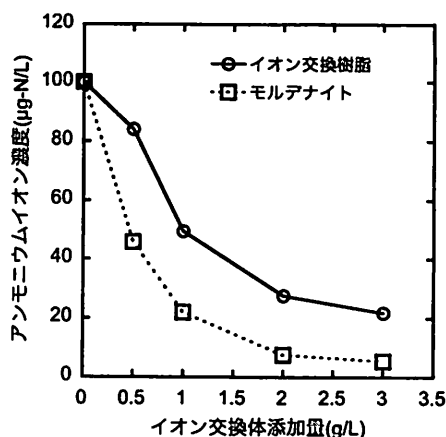


図6 イオン交換によるアンモニウムイオン濃度の変化
(初期アンモニウムイオン濃度, 100 μg-N/L)

3. 結果と考察

(1) カルキ臭に対するトリクロロアミンの寄与

実際の水道水の臭気強度とトリクロロアミン濃度の関係を見ると(図4, 線は傾向を表す)トリクロロアミン濃度が最大値の時に最高臭気強度となる点が, トリクロロアミン濃度と臭気強度の相関を支配しているため, トリクロロアミン濃度と臭気強度には相関があるとは明確に確認できない。しかし, トリクロロアミン濃度が極端に高い場合は, 両者に相関があると推定される。さらに既往の文献¹⁰⁾においてトリクロロアミンはカルキ臭の原因物質の一つであると述べられていることから, トリクロロアミン濃度が高くなれば臭気強度も大きくなると予想できる。従って, 現段階ではトリクロロアミンがカルキ臭の主な原因物質であるとは断定できないが, イオン交換法を用いて, 一定の残留塩素存在下でのトリクロロアミンの発生を抑制することが, カルキ臭の低減に繋がる可能性があると判断できる。臭気強度とトリクロロアミン濃度の相関が明確に示されない理由としては, トリクロロアミン以外の臭気物質の存在が考えられる。

(2) イオン交換法によるアンモニウムイオンの交換性

イオン交換後のアンモニウムイオン濃度変化を図5に示す。イオン交換樹脂を用いた場合のアンモニウムイオンの最小濃度は定量限界以下, モルデナイトを用いた場合は約2 μg-N/Lであった。どちらのイオン交換体を用いた場合でも, イオン交換体添加量が0.5 g/L以上ではアンモニウムイオン濃度に大きな変化が無かったことから, これらの値(イオン交換樹脂では1 μg-N/L以下, モルデナイトは2 μg-N/L)がイオン交換による実質的な処理限界値であることがわかる。

(3) イオン交換法を用いた低濃度域(100 μg-N/L)におけるアンモニウムイオン除去特性

イオン交換後のアンモニウムイオン濃度変化を図6に

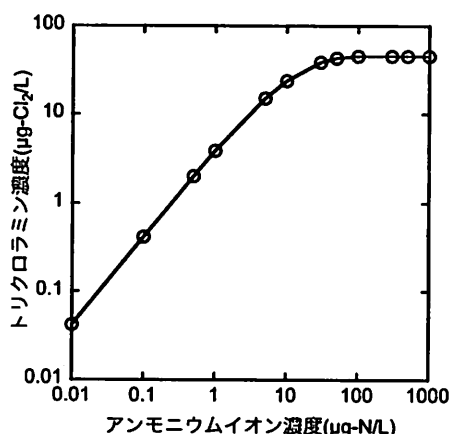


図7 トリクロロアミン生成量の数値計算結果
(純水系; 遊離残留塩素濃度, 1.0 mg/L; pH 7.0)

示す。イオン交換樹脂を用いた場合のアンモニウムイオンの最小濃度は22 μg-N/L(アンモニウムイオン除去率78%), モルデナイトを用いた場合は5 μg-N/L(アンモニウムイオン除去率95%)であった。本実験はバッチ式なので定量的に比較できないが, Wang らの報告⁹⁾によるとアンモニウムイオン濃度10 mg-N/L, 共存イオンが存在する試料においてモルデナイトによる連続式のイオン交換で80%以上となり, 本結果と同じように高い除去率が得られている。イオン交換体添加量が2 g/Lと3 g/Lの値を比べると, アンモニウムイオン濃度の差はイオン交換樹脂で6 μg-N/L, モルデナイトで2 μg-N/Lであった。そのため, イオン交換体添加量が3 g/Lのときにおいても, いまだアンモニウムイオンの除去が進んでおり, イオン交換体添加量を増せばさらに多くのアンモニウムイオンが除去できる可能性があることがわかる。競合イオン存在下でのアンモニウムイオン除去率はイオン交換樹脂で78%, モルデナイトで95%となっていること, モルデ

ナイトとイオン交換樹脂のイオン交換容量がほぼ等しいことから、モルデナイトの方がイオン交換樹脂に比べてアンモニウムイオンの除去性能がよいといえる。モルデナイトはアンモニウムイオンに対して選択性を持っているため、イオン交換樹脂に比べて競合イオンの影響が少なくなっているものと考えられる。

残留塩素濃度を 1.0 mg-Cl₂/L に固定したときの初期アンモニウムイオン濃度に対するトリクロラミン濃度の数値計算結果を図-7 に示す。この結果から有機物濃度が比較的低いと仮定できる場合、任意のアンモニウムイオン濃度を当てはめることにより、残留塩素濃度が 1.0 mg-Cl₂/L の時のトリクロラミン生成量を推定できるはずである。実際に既知濃度のアンモニウムイオン水に次亜塩素酸ナトリウムを加えて測定したトリクロラミン濃度と数値計算の結果を比べてみると、相対誤差は 20% であった。本実験はアンモニウムイオン濃度が高く有機物由来の窒素の影響が無視できることを想定しているため、アンモニウムイオン濃度の実験値に対するトリクロラミン生成量を予測するために上記の結果(図-7)がそのまま利用できる。イオン交換後の処理水と control(イオン交換をしていない試料)におけるアンモニウムイオン濃度、トリクロラミン生成シミュレーション計算の結果、トリクロラミンの臭気強度を表-3 に示す。臭気強度は臭気物質が 1 つしか含まれていない場合、一般に臭気物質濃度をその物質の臭気閾値で除した値で表せる。トリクロラミンの閾値については、柳橋⁹⁾ は 2 μg-Cl₂/L、鍋田⁸⁾ は 1 μg-Cl₂/L と様々な値が報告されているが、今回は柳橋の値を用いた。この結果、競合系でも 65% 程度にトリクロラミンを抑制できることがわかる。アンモニウムイオンの除去率が高かったモルデナイトでさえも臭気強度は 8 となったことは、比較的高添加量のイオン交換処理でも臭気強度を 1/3 に低減させることは可能ではあっても、完全に除去することは容易ではないことを示している。

(4) イオン交換法を用いた極低濃度域(数 μg-N/L)におけるアンモニウムイオン除去特性

初期アンモニウムイオン濃度が約 8 μg-N/L と極低濃度

表-3 イオン交換前後のアンモニウムイオン・トリクロラミン濃度の比較
(初期アンモニウムイオン濃度、100 μg-N/L)

イオン交換処理に使用したイオン交換体	塩素添加前のアンモニウムイオン濃度 (μg-N/L)	塩素添加後のトリクロラミン濃度(計算値) (μg-Cl ₂ /L)	トリクロラミンの臭気強度 (TON)
無し(control)	100	45	23
陽イオン交換樹脂(SK1B)	22*	34	17
モルデナイト	5*	16	8

遊離残留塩素濃度：1±0.1 mg-Cl₂/L

トリクロラミンの臭気閾値：2 μg-Cl₂/L

※イオン交換処理後のアンモニウムイオン濃度に等しい

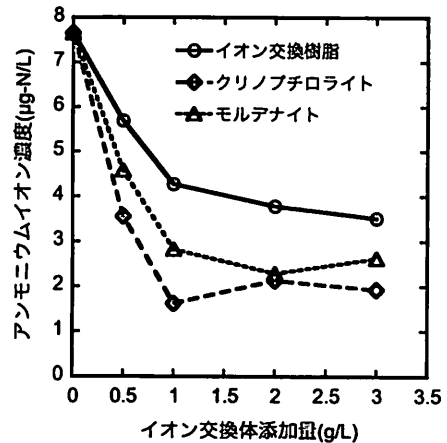


図-8 イオン交換によるアンモニウムイオン濃度の変化
(オゾン/GAC 処理水; 初期アンモニウムイオン濃度、8 μg-N/L)

域にあるオゾン/GAC 処理水にイオン交換を行った場合のアンモニウムイオン濃度を図-8 に示す。図を見るとアンモニウムイオンはイオン交換により除去されていることがわかる。

アンモニウムイオンの除去率は、イオン交換体添加量 3 g/L においては図-8 に示すとおりになり、最大で 70% を超える除去率が得られた。また、3 つのイオン交換体のイオン交換容量がほぼ等しいことからアンモニウムイオンの除去性能はクリノプチロライト ≒ モルデナイト > イオン交換樹脂の順に良いことがわかる。ここで、モルデナイトとクリノプチロライトはアンモニウムイオン濃度の差が 1 μg-N/L 未満であるため、同程度と判断した。

以上の結果から、初期濃度が 10 μg-N/L 以下という極低濃度条件下であってもイオン交換によるアンモニウムイオンの低減は可能であることが明らかになった。

一方、本実験の条件下では、イオン交換樹脂によるアンモニウムイオン除去率は 54%、モルデナイトによる除去率は 75% であった。これは、低濃度域(初期アンモニウムイオン濃度 100 μg-N/L)での除去率(イオン交換樹脂で 78%、モルデナイトで 95%)より低かった。その原因としては、比較した試料のアンモニウムイオンの濃度域では、イオン交換の濃度依存性は非線形になっていることが考えられる。また、アンモニウムイオンが極低濃度域にある試料のモルデナイトによるイオン交換後のアンモニウムイオン濃度は約 2 μg-N/L であり、超純水にアンモニウム塩のみを加えた系によるイオン交換実験の結果から得られたアンモニウムイオン除去の限界濃度(約 2 μg-N/L)に近くなっているため、これ以上の除去はできなくなり、除去率が低下したのではないかという可能性もある。これらのことは、初期アンモニウムイオン濃度がさらに低くなると、アンモニウムイオンの除去率もさらに小さくなる可能性があることを示している。

そこで有機物が共存している試料において、アンモニウムイオンが塩素処理によりどれくらいトリクロラミンに変換したのかを見るために、イオン交換体添加量が

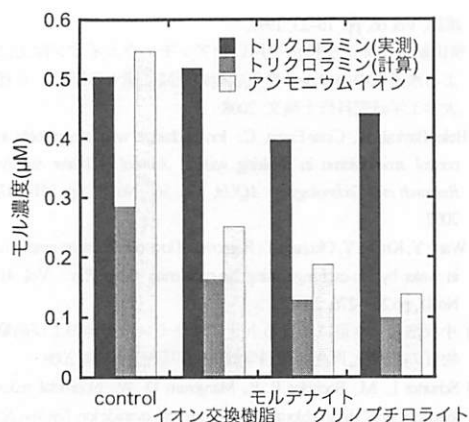


図-9 アンモニウムイオン濃度とトリクロロアミン濃度の比較

3.0 g/L の時のアンモニウムイオン濃度、実測したトリクロロアミン濃度を図-9 に示した。さらに低濃度域におけるイオン交換実験で用いた COPASI による数値計算をここでも行い、その結果も図-9 に示した。このプログラムは純水系における反応のシミュレーションを行うためのものであるため、次亜塩素酸を消費する無機クロロアミンやアンモニウムイオン以外の物質が含まれる場合、正常な値が出力されない可能性がある。そのため、ここでは「有機物は次亜塩素酸のみと瞬時に反応する」と仮定して解析を進めた。アンモニウムイオンが塩素処理によってトリクロロアミンに変化する場合、アンモニウムイオン量とトリクロロアミン量の比は 1 対 1 となるため、各濃度を比較するために図-9 では各数値をモル濃度に換算して表示した。イオン交換樹脂を用いたオゾン/GAC 処理水のトリクロロアミン濃度は control (イオン交換をしていない試料) と同程度であった。一方、モルデナイト、およびクリノプチロライトで処理した場合のトリクロロアミン濃度は control よりもそれぞれ 22% および 13% 減少した。クリノプチロライトよりもモルデナイトを用いてイオン交換した方がトリクロロアミン濃度は低くなっている。しかし、アンモニウムイオン濃度の除去率は同程度であることから、この差はアンモニウムイオン由来のトリクロロアミンによる影響ではなく、有機物由来のトリクロロアミン生成により生じた可能性があることがわかる。モルデナイトとクリノプチロライトはゼオライトであり、酸素とシリカ等で構成される結晶格子の大きさが異なるため、除去可能な有機物が異なりその除去性能が異なる可能性がある。

アンモニウムイオンのトリクロロアミンへの変換率は、いずれのイオン交換体を用いた場合でも 100% を越えていることがわかる。塩素処理後のトリクロロアミンの窒素量が塩素処理前のアンモニウムイオンに含まれる窒素量より明らかに増加しているため有機物由来のトリクロロアミンが生じていると考えられる。

トリクロロアミンの濃度は、前述したように計算値と実測値では相対誤差で 20% の差が見られることが確認されている。しかし本結果では実測値の方がそれを大きく超

えて 0.2~0.35 μM 大きい(相対値で 40~75%)ことがわかる。イオン交換を行った場合の方が差が大きいが、これは塩素注入率を 1.7 mg-Cl₂/L と一定にしており、有機物が一部除去された分だけ、系内の塩素濃度が高いということがモデルでは考慮されていないためだと考えられる。すなわち、アンモニウムイオン由来のトリクロロアミン濃度の値が若干過小評価されているものと考えられる。ただし、この違いも 0.2 μM の差を説明できる程ではなく、アンモニウムイオン以外の有機窒素化合物からもトリクロロアミンが生成していることが示唆される。有機物質中には CN=10~30 で窒素が含まれている¹⁷⁾。すなわち DOC=1 mg-CL の場合、2.1~6.5 μM の窒素が含まれていることになる。このような溶存有機窒素の化学的詳細については今後の調査を待たねばならないが、少なくとも量的には、アンモニウムイオンに匹敵あるいはそれを上回る窒素が含まれているといえる。以上をまとめると、イオン交換処理は 10 μg-N/L を下回るようなアンモニウムイオンの除去にも有効で、アンモニウムイオン由来のトリクロロアミンを半減できることがわかる。ただし、低アンモニウムイオン条件では、有機態窒素からのトリクロロアミン生成という反応経路を無視できないことも明らかになった。このことは、イオン交換処理の限界を示すと同時に、カルキ臭生成メカニズムに関して重要な知見であるといえる。有機態窒素は両性イオンである可能性が高く、イオン交換だけでは、高効率の除去は期待できないと考えられ、今後はまず促進酸化処理などでアンモニウムイオンに変換して、その後イオン交換するというような単位操作の組み合わせについても検討が必要であるといえる。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

HS-GCMS法によるトリクロロアミン濃度と臭気強度の関係について検討した。その結果、有機クロロアミン等トリクロロアミン以外の化合物がカルキ臭へ寄与している可能性も否定できないが、トリクロロアミン発生を抑制することがカルキ臭の臭気強度の低減に繋がる可能性があることを見いだした。

イオン交換処理による低濃度域(100 μg-N/L)でのアンモニウムイオンの除去についての実験を行った。その結果、比較的高い濃度であってもイオン交換によって数 μg-N/L のレベルまでアンモニウムイオンは除去可能であることが示された。また、競合イオンの存在下ではモルデナイトによるアンモニウムイオンの除去性能が高く、交換体の添加量しだいではさらに除去率が上がる可能性があることを示した。

イオン交換処理による極低濃度域(数 μg-N/L)でのアンモニウムイオンの除去についての実験を行った。その結果、クリノプチロライト、およびモルデナイトが有効であり 65% 以上除去できることが示されたことから、イオン交換によるアンモニウムイオン除去は 10 μg-N/L を下回るような除去にも有効であることが示された。塩素処理によるトリクロロアミンの生成量を調べたところ、アンモ

ニウムイオンを除去するとアンモニウムイオン由来のトリクロロアミンに50%以上の低減が見られたが、極低濃度域においては、有機物由来のトリクロロアミンが無視できないほど存在する可能性が高いと推測できた。また、イオン交換処理を行うことでトリクロロアミンや臭気強度(TON)を低減できるが、低減率は高くはないことが示された。さらに、これらのことから、カルキ臭を効率よく低減させるためにはイオン交換だけではなく、他の高度処理との組み合わせも検討する必要があることがわかった。

謝辞：本研究は、厚生労働科学研究費補助金地域健康危機管理研究事業「水道水異臭被害を及ぼす原因物質の同定・評価および低減化技術に関する研究」の一部として行った。

参考文献

- 1) 内閣府大臣官房政府広報室：水に関する世論調査, 2008.
- 2) Kajino M, Morizane K, Umetani T, Terashima K: Odors arising from ammonia and amino acids with chlorine during water treatment, *Water Sci Technol*, Vol.40, No.6, pp.107-114, 1999.
- 3) 柳橋泰生：水道水に含まれる物質の気相曝露に関する研究, 京都大学大学院工学研究科博士論文, 2008.
- 4) Freuze, I, Brosillon, S, Laplanche, A, Tozza, D, Cavard, J: Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Res*, Vol.39, No.12, pp.2636-2642, 2005.
- 5) Andersson A, Laurent P, Kilm A, Prévost M, Servais P: Impact of temperature on nitrification in biological activated carbon (BAC) filters used for drinking water treatment, *Water Res*, Vol.35, No.12, pp.2923-2934, 2001.
- 6) 鍋田好雄, 西川眞人：カルキ臭の原因物質と低減化, 水道協会

雑誌, Vol.66, pp.16-23, 1997.

- 7) 笹山航：イオン交換法を用いたアンモニウムイオン除去による水道水中のカルキ臭生成能の低減に関する研究, 京都大学工学研究科修士論文, 2008.
- 8) Beler-Baykal, B, Cinar-Engin, C: Ion exchange with clinoptilolite to control ammonium in drinking water, *Journal of Water Supply Research and Technology - AQUA*, Vol.56, No.8, pp.541-547, 2007.
- 9) Wang Y, Kniya Y, Okuhara T: Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using Na-mordenite, *Water Res*, Vol.41, No.41, pp.269-276, 2007.
- 10) 小坂浩司：水道におけるトリクロロアミンの実態および前駆物質の低減化, 厚生労働科学研究分担研究報告書, 2008.
- 11) Schurter L. M, Bachelor P. P, Margenau D. W: Nonmetal redox kinetics: mono-, di-, tri-chloramine reactions with cyanide ion, *Environ. Sci Technol*, Vol.29, No.4, pp.1127-1134, 1995.
- 12) Hoops S, Sahle S, Gauges R, Lee C, Pahle J, Simas N, Singhal M, Xu L, Mendes P, Kummer U: COPASI - a COMplex PATHway Simulator, *Bioinformatics*, Vol.22, pp.3067-74, 2006.
- 13) Kuo C, Wang P, Wu C: Fluorometric determination of ammonium ion by chromatography using postcolumn derivatization with o-phthalaldehyde, *J. Chromatogr. A*, Vol.1085, pp.91-97, 2005.
- 14) 日本水道協会：上水試験方法, 2001.
- 15) 妹尾学, 阿部光雄, 鈴木喬：イオン交換—高度分離技術の基礎, 講談社, 1991.
- 16) Jafvert C, Valentine R: Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water, *Environ. Sci Technol*, Vol.26, No.3, pp.557-586, 1992.
- 17) 伊藤栞彦, 越後信哉：水の消毒副生成物, 技報堂, 東京, 2008.

(2009.5.22受付)

Control of Chlorinous Odor Compound in Ultra Trace Concentration by Ion-Exchange Treatment

Naoyuki SATOH¹, Shinya ECHIGO², Sadahiko ITOH²,
Dawei QUAN¹, Songkeart PHATTARAPATTAMAWONG¹,
Michihiro MURATA², and Koji KOSAKA³

¹Dept. of Urban Management, Graduate School of Engineering, Kyoto University

²Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

³National Institute of Public Health

Drinking water utilities are now realizing that even advanced drinking water treatment process (i.e., ozone/GAC treatment) is not a perfect solution for controlling chlorinous odor of drinking water. It is believed that trichloramine, a reaction product between chlorine and ammonium ion, is a major contributor to the chlorinous odor. For this reason, in this study, ion-exchange treatment was applied to the reduction of ammonium ion and trichloramine. The combination of a post-column ion chromatography for ammonium ion and a headspace-GC/MS method for trichloramine revealed that ion-exchange treatment was effective for the removal ammonium ion even for a trace concentration, but the formation of trichloramine from organic precursors was not negligible in some cases.