

(5) 塩素処理水の臭気に対する カルキ臭原因物質の寄与

佐藤 尚行¹・越後 信哉^{2*}・伊藤 禎彦²・小坂 浩司³

¹神奈川県内広域水道企業団 (〒241-8525 横浜市旭区矢指町1194番地)

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

³国立保健医療科学院生活環境研究部 (〒351-0197 埼玉県和光市南2丁目3-6)

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

高度浄水処理プロセスをもつてもカルキ臭に対する不満を持つ需要者が多い。カルキ臭は、消毒剤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ラミンやアミノ酸と反応することで生成するN-クロロアルドイミンが主な原因物質の一つであると考えられている。本研究では、様々な水道原水に塩素処理を行い、ヘッドスペース(HS)-GC/MS法を適用することでトリクロラミンおよびN-クロロアルドイミン (ポテンシャル)を測定し臭気強度に対する寄与率を求めた。その結果、塩素処理後の水道原水におけるカルキ臭の臭気強度に対する寄与率は、トリクロラミンで約20%、N-クロロアセトアルドイミンで10~20%あることを示した。

Key Words : chlorinous odor, N-chloralaldimine, 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臭、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、消毒に使われた塩素が反応して生じたトリクロラミンが主な原因物質の1つといわれている²⁾。また、近年の研究によりカルキ臭の原因物質として溶存有機物である有機クロラミンやN-クロロアルドイミンが挙げられている³⁾。カルキ臭の原因といわれる物質は、臭気に対する閾値が非常に低く、これを取り除くことは非常に困難である。カルキ臭の制御を行う方法としては残留塩素を制御する方法および塩素と反応して臭気を発する物質を制御する方法の2種類が考えられる。カルキ臭の主な前駆物質としては既存の研究により、アンモニウムイオンおよび含有機窒素化合物(中でも親水性有機物および塩基性画分の有機物)である可能性が高いと推測できる^{4,7)}。従来の研究において、この前駆物質を除去する方法、つまり塩素処理前の水質改善によるカルキ臭の制御が試みられるも、カルキ臭を

完全に制御するには至っていない^{4,6)}。現行では制御が困難だからこそ、よりカルキ臭を効率的に取り除く手段の開発が必要となる。カルキ臭を効率的に除去するためには、カルキ臭の性質を理解し、その構成を把握するとともに、原因物質ごとに最適な処理方法の提案が必要となるが、カルキ臭の原因物質は未だに全てを特定されているわけではない。また、カルキ臭の原因とされている臭気物質に対しても、有効な分析方法が提案されている例は少ない^{8,9)}。

本研究では、まず、塩素処理を行ったアミノ酸溶液を用いてN-クロロアルドイミンの測定方法の検討を行った。次に、関西近傍の12箇所の水系の異なる河川より採水した水道原水に塩素処理を行い、発生した臭気の臭気強度と水質項目、臭気原因物質濃度についての比較を行い、これらのカルキ臭への寄与を評価した。最後に、淀川より採水した水道原水のpH、臭化物イオン濃度、塩素注入率等を変化させて塩素処理を行い、各水質の変化に対する臭気強度の変化について実験的検討を行った。

2. 実験方法

前節で述べたように、本論文は、*N*-クロロアルドイミンの測定に関する検討、塩素処理を行った水道原水に対するカルキ臭およびカルキ臭原因物質の分析、水質条件とカルキ臭の関係に関する検討から構成される。以下、実験に用いた試薬について述べた上で、これら3つの実験項目別に方法について記載する。なお、*N*-クロロアルドイミン以外の一般的な分析方法は(5)分析方法にまとめて記載した。

(1) 試薬

実験には特に断りのない限り、和光純薬製の特級試薬を用いた。*N*-クロロアルドイミンの生成にはタンパク質を構成する20種類のL-アミノ酸(フェニルアラニンのみ東京化成製、それ以外は和光純薬製、試薬特級)および次亜塩素酸ナトリウム(和光純薬、化学用)を用いた。本研究では超純水として、すべてMillipore製の超純水製造システム(MQ-Academic A10)で精製したMilli-Q水を用いた。試薬の調製および希釈にはこの超純水を用いた。次亜塩素酸ナトリウムの濃度は使用する毎に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した($\lambda = 292 \text{ nm}$, $\epsilon = 350 \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{cm})$)¹⁰⁾。

(2) *N*-クロロアルドイミンの測定に関する検討

タンパク質を構成する20種類のアミノ酸に塩素処理を行い、生成した物質をヘッドスペース-ガスクロマトグラフィー/質量分析(HS-GC/MS)法を用いて同定することで、各アミノ酸に対する*N*-クロロアルドイミン測定の可否を検討した。

はじめに*N*-クロロアルドイミン標準液を調製した。pH 7に調整した1 mMリン酸緩衝液中に、対象とするアミノ酸を1種類を1 mM加え、5 mMの濃度となるように次亜塩素酸ナトリウムを加えた(Cl/amino acid比 = 5)。これは上水塩素処理過程では、遊離アミノ酸濃度に対して塩素が大過剰に存在しているためである⁷⁾。その後、室温の暗所で3時間(高い生成量を示す時間⁹⁾)静置して反応させ、この溶液を*N*-クロロアルドイミン標準液とした

(後述するように本研究では、*N*-クロロアルドイミン濃度は塩素処理前のアミノ酸濃度に換算した値で表示する。このため、標準液の濃度は塩素処理前のアミノ酸濃度として5 mMとなる)。測定は標準液を適宜希釈し、以下の要領で行った。まず、試料40 mLを50 mLガラスバイアルに採り、フッ素樹脂加工されたセプタムおよびアルミシールを用いて密封した。次に、バイアルをウォーターバスを用いて40 °Cで20分間加温した。さらにウォーターバスから取り出したバイアルを約10 秒間激しく震とうし、ガスタイトシリンジを用いてヘッドスペースガスを3 mL, GCに導入した。本実験におけるGC/MSの分析条件は、トリクロラミンの分析方法⁹⁾を参考に定めた。また、検出できた*N*-クロロアルドイミンについて、測定方法の最適化を行った。本実験におけるGC/MSの分析条件を表-1に示す。

(3) 塩素処理を行った水道原水に対するカルキ臭およびカルキ臭原因物質の分析

実際の浄水処理に用いられる原水を想定し、浄水施設の取水口付近から採水した水道原水に塩素処理を行い、各水質とカルキ臭の臭気強度を比較した。

採水対象とした河川は、旭川、市川、員弁川、揖保川、加古川、木曽川、雲出川、高梁川、千種川、長良川、武庫川および吉井川であり、できる限り実際の浄水施設の取水口付近より採水した(2010年12月採水)。採水は、1 Lのねじロビンおよび300 mLのねじロビンにヘッドスペースを作らないように行い、採水した試料は孔径1 μm のガラス濾紙(GA-100, ADVANTEC製)を用いて減圧ろ過を行った後、冷暗所に保存した。本実験では図-1に示す流れの通りに塩素処理および各測定を行った。本実験では、厚生労働省による水道水に対する水質管理目標設定項目にある残留塩素1 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ 以下という目標値に基づき、塩素処理を行う際の目標遊離残留塩素濃度を1 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ (24時間後)とした。また、pHは、リン酸緩衝液を添加(最終濃度1 mM)し、7に調整して塩素処理を行った。反応後の分析項目は、*N*-クロロアルドイミン、

表-1 *N*-クロロアルドイミン分析条件

GC部	GC-2010(SHIMADZU)
カラム	HP-1MS(0.25 mm i.d. × 15 m, 0.25 μm , Agilent technologies)
キャリアガス	He(2.07 mL/min)
圧力	50.0 kPa
試料導入方式	スプリットレス
試料導入部温度	40 °C
オープン温度	35 °C(3 min) → 35 °C(2 min) → 10 °C/min → 80 °C(0 min) → 20 °C/min → 40 °C/min → 200 °C(2 min) → 40 °C/min → 200 °C(3 min)
MS部	GCMS-QP2010 Plus(SHIMADZU)
イオン化法	EI+
イオン化電圧	40 eV
測定モード	SIM
イオン源温度	200 °C
インターフェース温	150 °C

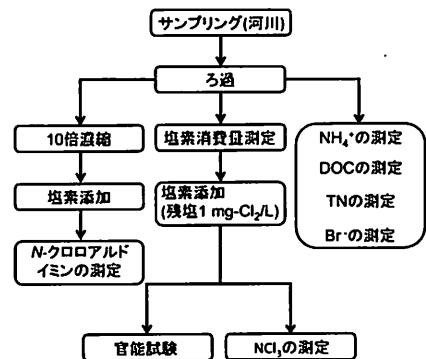


図-1 実験フローの概略

トリクロロアミン、及び臭気強度とした。

N-クロロアルドイミンの測定は(2)で述べた方法と同様の手順、条件で行った。ただし、本実験においては *N*-クロロアルドイミンを確実に定量するため、エバポレーターを用いて 10 倍に濃縮した河川水に塩素処理を行い(塩素注入率も 10 倍)、測定値を 10 分の 1 にすることにより分析を行った。本操作により測定した *N*-クロロアルドイミン濃度は、臭気強度と同様の条件により測定を行っておらず、*N*-クロロアルドイミンの生成ポテンシャルと考えるべきものである。ただし本研究では、この濃度が、濃縮前の試料を塩素処理した場合の *N*-クロロアルドイミン濃度と等しい(つまり量論的關係は濃度条件によらない)と仮定して考察を行った。

(4) 水質条件とカルキ臭の関係

本実験では水質条件および塩素処理条件を変化させた水道原水に塩素処理を行うことで、カルキ臭原因物質の生成量の変化およびカルキ臭原因物質の寄与率の変化を調査した。

本実験では、原水として淀川表流水(枚方大橋下)を用いた(2011年1月採水)。採水は、20 Lのポリタンクを用い、採水後は、直ちに孔径0.45 μm のセルローズ混合エステルメンブレンフィルター(ADVANTEC製、ブランク実験によりの臭気強度への影響が少ないことを確認済)により、加圧ろ過器を用いてろ過を行った。変化させた水質条件および塩素処理条件等を表-2に示す。また、分析項目は、トリクロロアミン濃度、*N*-クロロアルドイミン濃度および臭気強度とした。

表-2 変化させた水質条件

pHの変化	6, 7および8
臭化物イオン濃度の変化	46および246 $\mu\text{g/L}$
原水の希釈および濃縮	3倍希釈、原水、および3倍濃縮
遊離残留塩素濃度の変化	0.3, 1および3 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$

(5) 分析方法

原水の水質項目の分析は以下の通りである。アンモニウムイオン濃度は、*o*-フタルアルデヒドを用いたポストカラム-イオンクロマトグラフ誘導体化法により測定した¹¹⁾。原水中遊離アミノ酸濃度の測定は島津製作所のポストカラム誘導体化法によるアミノ酸分析システムにより行った。また、溶存有機炭素(DOC)の分析は島津全有機体炭素計TOC-V_{CSN}を使用し、NPOC法により行った。臭化物イオン濃度はイオンクロマトグラフィーにより測定した¹²⁾。全有機窒素は全窒素から無機窒素を差し引いた値とした。全窒素はTN計(TNM-1、島津製作所)、無機窒素における亜硝酸イオンおよび硝酸イオン濃度は、イオンクロマトグラフィーによった。

塩素処理後の臭気強度の測定は、三点比較法による官能試験¹³⁾を用いて行った。塩素処理前の水道原水自体の臭気は、淀川のような大河川の下流域でも10未満であり⁵⁾、今回の測定ではカルキ臭に対して無視できるものと仮定した。また、塩素処理後のトリクロロアミン濃度は、HS-GC/MS法により測定を行った。測定条件は小坂らの方法⁹⁾を参考に決定した(表-3)。

表-3 トリクロロアミン分析条件

GC部	GC-2010(SHIMADZU)
カラム	HP-1MS(0.25mm i.d. $\times$ 30 m, 0.25 μm , Agilent technologies)
キャリアガス	He(2.07 mL/min)
圧力	50.0 kPa
高圧注入	100 kPa(0.3 min, スプリット比2.0)
試料導入方式	スプリットレス
試料注入量	3 μL (マニユアルインジェクション)
試料導入部温度	40 $^{\circ}\text{C}$
オープン温度	35 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 80 $^{\circ}\text{C}$ (0 min) $\rightarrow$ 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 200 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)
MS部	GCMS-QP2010 Plus(SHIMADZU)
イオン化法	EI+
測定モード	SIM
m/z	118.9(定量イオン), 84, 86(確認イオン)
イオン源温度	200 $^{\circ}\text{C}$
インターフェース温度	150 $^{\circ}\text{C}$

3. 実験結果及び考察

(1) *N*-クロロアルドイミンの測定に関する検討

20種類のアミノ酸溶液にそれぞれ塩素処理を行い、HS-GC/MS法にて測定を行った結果、アラニン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニンおよびバリン由来の *N*-クロロアルドイミンのみ検出できた。この中で、アラニン、ロイシンおよびバリンは原水によっては多く検出されることがあるといわれているアミノ酸である¹⁴⁾。 *N*-クロロアルドイミンの検出例として、アラニン由来の *N*-クロロアルドイミンのマススペクトルを図-2に示す。 *N*-クロロアルドイミン基(-CHNCl)の質量数は62であり、 *N*-クロロアルドイミンからHClが脱離したフラグメントイオン CH_3CN^+ の分子量は41であるため、このピークがアラニンを由来とした *N*-クロロアルドイミンであると推定された。

上記以外のアミノ酸については、 *N*-クロロアルドイミンは検出できなかった。その理由としては、次に示す3つが考えられる。一つ目はこれらのアミノ酸を塩素処理しても実際に *N*-クロロアルドイミンが生成されなかったことである。検出された *N*-クロロアルドイミンは、側鎖を炭素原子および水素原子のみで構成したアミノ酸から生成した化合物であり、側鎖に反応性の高い官能基がある場合、その構造が *N*-クロロアルドイミンの生成に影響を与え、 *N*-クロロアルドイミンが生成されなかった可能性が考えられる。二つ目は生成した *N*-クロロアルドイミ

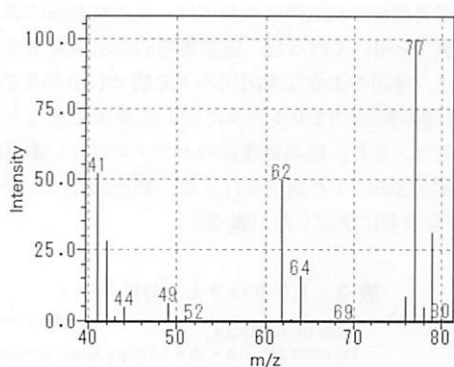


図-2 アラニン由来N-クロロアルドイミンの
マスペクトル

ンが難揮発性の化合物であったことである⁹⁾。この場合には、そもそもカルキ臭の観点からは分析対象にならない。三つ目は本研究におけるHS-GC/MS法では、検出できないN-クロロアルドイミンであったことである。つまり、用いたカラムでは分離できなかったことおよびカラム壁面や昇温の影響により分解した可能性が考えられる。

検出可能であった5種類のN-クロロアルドイミン測定条件の最適化を行ない、検出したN-クロロアルドイミンの保持時間、検出に使用した質量荷電比および定量限界を表-4にまとめた。これらのN-クロロアルドイミンの定量限界で、フェニルアラニン由来のN-クロロアルドイミン以外は、HPLCによるアミノ酸分析の定量限界(0.1 μM)と同等かそれ以下であるため、一部アミノ酸分析では定量できない濃度域にあるアミノ酸由来のN-クロロアルドイミンを測定できることがわかる。

表-4 N-クロロアルドイミンの定量下限

N-クロロアルドイミン	前駆体となるアミノ酸	定量下限 (nM)	m/z (保持時間)
N-クロロアセトアルドイミン	アラニン	50	77 (0.6 min)
N-クロロ-2-メチルブチルアルドイミン	イソロイシン	10	55 (2.4 min)
N-クロロ-3-メチルブチルアルドイミン	ロイシン	10	77 (2.4 min)
N-クロロフェニルアセトアルドイミン	フェニルアラニン	5000	91 (5.5 min)
N-クロロ-2-メチルプロピオンアルドイミン	バリン	10	70 (1.3 min)

なお、本研究においては、N-クロロアルドイミンの分析を行うが、N-クロロアルドイミンそのものの濃度を定量しているわけではないことに注意が必要である。本来、N-クロロアルドイミン濃度の定量を行う場合は、既知濃度のN-クロロアルドイミン溶液を用いて検量線を作成する必要があるがN-クロロアルドイミンについては標準品が存在しない。このため、本研究では調製したN-クロ

ロアルドイミン水溶液(初期アミノ酸濃度1 mM, Cl/amino acid比5)における初期アミノ酸濃度をN-クロロアルドイミン濃度の基準とした。つまり、N-クロロアルドイミン濃度は、それぞれのN-クロロアルドイミンのシグナルを得るために必要なアミノ酸濃度として表示されている。

(2) 塩素処理を行った水道原水に対するカルキ臭およびカルキ臭原因物質の分析

塩素処理後の各水道原水の臭気強度を図-3に示す。臭気強度は75~225と水源により大きく異なることが分かった。また、各N-クロロアルドイミン濃度を図-4に示す。ここで、フェニルアラニン由来のN-クロロアルドイミンはどの原水からも検出されなかった。N-クロロアルドイミン濃度も、臭気強度と同様に原水により、大きく異なることがわかった。同様にトリクロロアミンについても水源により大きく異なる傾向を示した。

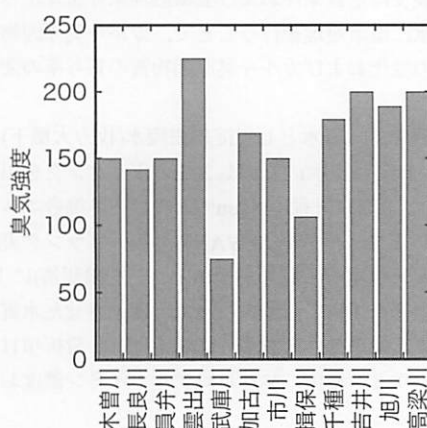


図-3 水道原水の臭気強度(24時間後の遊離残留塩素濃度: 約1 mg-Cl₂/L)

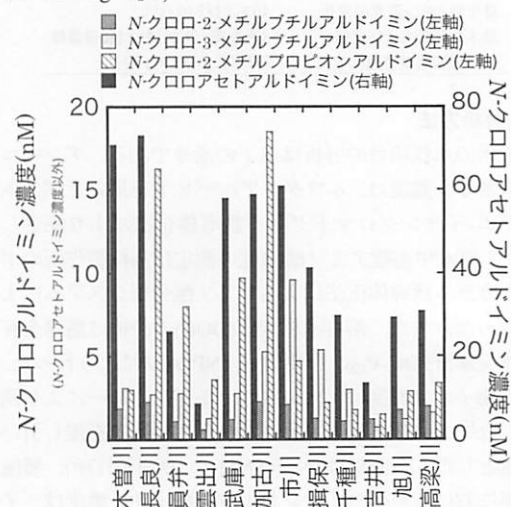


図-4 水道原水ごとのN-クロロアルドイミン濃度(遊離残留塩素濃度:約1 mg-Cl₂/L)

次にカルキ臭原因物質とその前駆物質の関係をしてみると、トリクロラミンとその主な前駆物質であるアンモニウムイオンと、両者に相関は見られなかった。*N*-クロロアルドイミンに関しては、由来とする遊離アミノ酸濃度が定量限界以下(0.2 μM 以下)であり、比較できなかった。

本実験では、水道原水に対して塩素処理を行う際に、pHの調整にリン酸緩衝液を用いた。しかしながら、リン酸緩衝液を用いることで臭気強度に影響を与える恐れがある。水中にリン酸イオンが存在することで、アンモニウムイオンからのトリクロラミン生成速度が増加する¹⁵⁾。また、リン酸緩衝液を調製した時に用いた試薬に不純物として、アンモニウム塩が含まれていた可能性がある。小坂らは、遊離残留塩素濃度1 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ で塩素処理を行った1 mMリン酸緩衝液により生成するトリクロラミン濃度は23 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ であると報告している¹⁶⁾。さらに本実験において、1 mMリン酸緩衝液の臭気強度を求めたところ、臭気強度は47となった。したがって、図-3の各値には約50のリン酸緩衝液由来の臭気強度が、また、トリクロラミン濃度約23 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 程度が潜在的に含まれている可能性があるため測定値の取り扱いには注意が必要である(注：相対的な比較には問題ない)。このため以下の評価では、リン酸緩衝液により生成するトリクロラミン濃度および臭気強度を差し引いた値による評価を行った。つまり、リン酸緩衝液による臭気強度およびトリクロラミン濃度の増加量は単純に加算されると仮定¹¹⁾し、1 mMリン酸緩衝液に塩素処理を行った場合の臭気強度47、トリクロラミン濃度23 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ を、水道原水の臭気強度およびトリクロラミン濃度からそれぞれ差し引いた。

次に、カルキ臭原因物質とカルキ臭強度の関係を検討した。カルキ臭の臭気強度とトリクロラミン濃度の間には、明確な相関は認められなかった(決定係数0.1)。この理由としては、水道原水にはアンモニウムイオンの他にも多様な有機物が含まれており、塩素処理によって生成したトリクロラミン以外の臭気物質が、カルキ臭におけるトリクロラミンの寄与を低下させたことが考えられる。また、ロイシン、イソロイシンおよびバリン由来の*N*-クロロアルドイミン濃度もカルキ臭の臭気強度との間には相関は見られなかった。これはすなわち、特定の*N*-クロロアルドイミンがカルキ臭の臭気強度を支配するわけではないことを示している。この傾向は臭気強度とアラニン由来の*N*-クロロアルドイミンとの関係でも同様であり、水道水においては臭気強度と個別の*N*-クロロアルドイミン類の間に相関関係はないことが示唆された。

しかしながら、*N*-クロロアルドイミンは臭気物質であるため、その濃度が臭気閾値以上ある場合、僅かでもカルキ臭に影響を与えていると考えられる。そこで、トリクロラミンおよび*N*-クロロアルドイミンのカルキ臭への

寄与率を評価した。寄与率は、カルキ臭原因物質の濃度から臭気閾値を除すことにより、その原因物質単体における臭気強度を予測し、実際に測定したカルキ臭臭気強度に対する割合とした。臭気閾値はロイシンおよびバリン由来の*N*-クロロアルドイミンについては文献値⁷⁾より、アミノ酸換算としてそれぞれ6.0 nMおよび5.4 nMとした。閾値の知見がない化合物は久本の報告⁷⁾による塩素処理を行ったアミノ酸の臭気強度から、生成される臭気物質は*N*-クロロアルドイミンおよびトリクロラミンのみであるという仮定を置き、アラニン由来およびイソロイシン由来の*N*-クロロアルドイミン臭気閾値を3.0 nMおよび2.4 nMとした。また、トリクロラミンの臭気閾値を2 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ とした。

アミノ酸由来のトリクロラミン生成量は文献値¹⁶⁾を用いて算出し、リン酸緩衝液の影響を考慮した寄与率を図-5に示す。寄与率は、平均してトリクロラミンで約19%、アラニン由来の*N*-クロロアルドイミンで約18%となった。ロイシン、イソロイシンおよびバリン由来の*N*-クロロアルドイミンのカルキ臭臭気強度への寄与率は1.5%以下であった。このことから、塩素処理水におけるカルキ臭の臭気強度は、トリクロラミンおよびアラニン由来の*N*-クロロアルドイミンの影響を強く受けることがわかる。

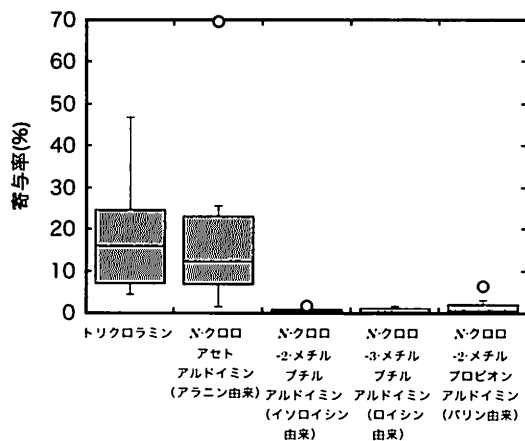


図-5 臭気強度に対する各臭気物質の寄与率(リン酸緩衝液の影響を除いたもの)

各水道原水ごとのカルキ臭原因物質の臭気強度への寄与率を図-6に示す。トリクロラミンおよび*N*-クロロアルドイミンの寄与率の合計は、どの水道原水においても概ね50%未満であることがわかる。武庫川はトリクロラミンおよびアラニン由来の*N*-クロロアルドイミンの寄与率が特に大きく、トリクロラミンおよび*N*-クロロアルドイミンの寄与率の合計値は100%を超えることがわかった。寄与率が100%を超えた理由としては、複数の臭気物質が

混合したときに生じることのあるマスキング効果により、実際の臭気は個別の臭気物質における臭気強度の合計よりも低くなったことが考えられる。この解釈は寄与率の相加性の仮定に影響するが、本研究ではマスキング効果等により厳密には相加関係は成立しないが、近似的には成立するという立場をとることとする。また、寄与率が100%に達していない水道原水の塩素処理水では、本実験において測定したトリクロロミンおよびアラニン、イソロイシン、ロイシン、バリンならびにフェニルアラニン由来のN-クロロアルドイミン以外の臭気物質、例えば他のアミノ酸由来のN-クロロアルドイミン、アルデヒド、有機クロラミンおよびジクロロアセトニトリル等の影響が強く作用したと考えられる^{3,17,18)}。

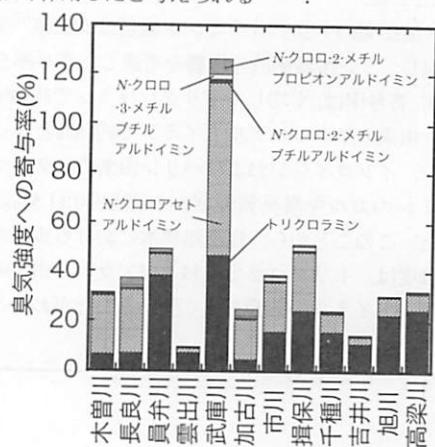


図-6 水道原水ごとの臭気物質の臭気強度への寄与率
(リン酸緩衝液の影響を除いたもの)

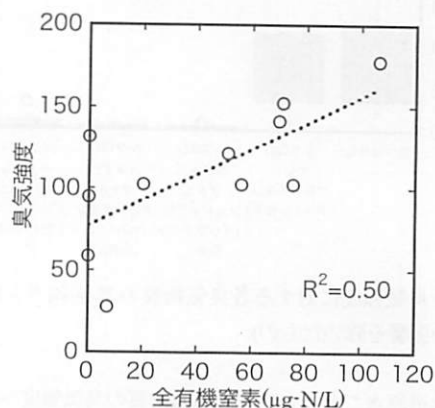


図-7 全有機窒素と臭気強度の関係
(リン酸緩衝液の影響を除いたもの)

また、臭気強度と全有機窒素の間には弱いながらも一定の相関があった(図-7)。これは、カルキ臭生成能を化学分析により評価できる可能性を示している。

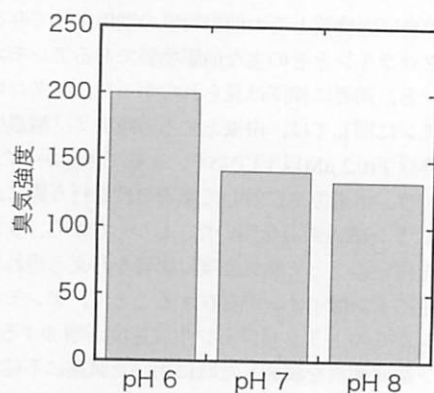


図-8 pHが臭気強度に及ぼす影響

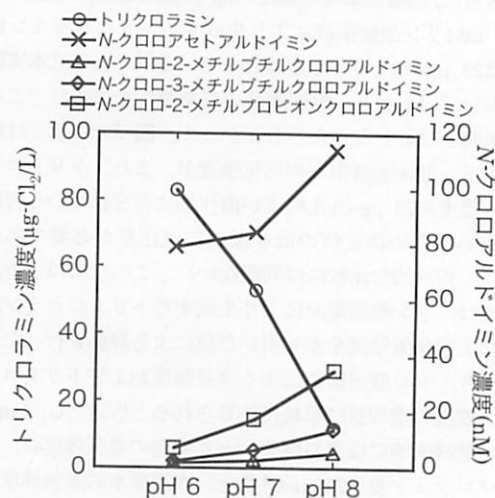


図-9 カルキ臭原因物質濃度のpH依存性

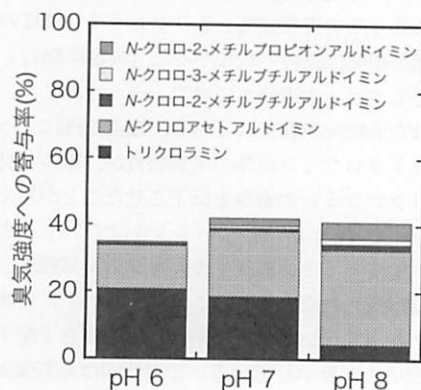


図-10 各pHにおける個別物質のカルキ臭への寄与率

(3) 水質条件とカルキ臭の関係

pHを変化させた場合の臭気強度の変化を図-8に示す。pHが一定であれば次亜塩素酸(HOCl)は、次亜塩素酸イオン(OCl⁻)と平衡状態にある。両者を比較すると、次亜塩素酸の方がハロゲン化剤としての反応性が高いといわれ

ている¹⁹⁾。本実験においてはpHの変化範囲は通常の浄水にあり得る範囲としており、pHが低くなるとアンモニウムイオンに対する塩素化が進み、トリクロロアミンの生成量が増加することに対応して¹⁵⁾、臭気強度が大きくなると考えられる。臭気強度を測定した試料から実際に検出したトリクロロアミン濃度および生成ポテンシャルとしてのN-クロロアルドイミン濃度のpHによる変化を図-9に示す。上記のように低pH側でトリクロロアミン濃度が高く、逆に高pH側になるほどN-クロロアルドイミン濃度が増加していた可能性が高いことがわかる。各pHでのカルキ臭原因物質の臭気強度への寄与率を図-10に示す。pHの変化により、カルキ臭原因物質の生成量も変化するため、トリクロロアミンおよびN-クロロアルドイミン個別の臭気強度への寄与率は変化するが、両者を合計した寄与率は大きな変化がないことが分かった。このことから、塩素処理水中のトリクロロアミンとN-クロロアルドイミンは、pHの変化により相補的な関係にあるといえる。

臭化物イオン濃度を46 $\mu\text{g/L}$ から246 $\mu\text{g/L}$ に増加させた場合、臭気強度が142から189と約33%増加することがわかった。トリクロロアミンおよびN-クロロアルドイミン生成量はそれぞれ増加していたが、寄与率に明確な変化が見られなかった。臭気強度が増加した原因は明らかではないが、臭化物イオンが触媒的に働き、ハロゲン化反応が促進されたこと等が考えられる。

原水に塩素処理を行い、遊離残留塩素濃度を変化させたときの臭気強度の変化を図-11に示す。遊離残留塩素濃度が1.0 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ から3.0 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ に増加した場合、臭気強度が約2倍に増加したことから、少なくとも遊離残留塩素濃度1.0 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ 以上では臭気強度は遊離残留塩素濃度に依存する可能性があることがわかった。遊離残留塩素である次亜塩素酸は臭気物質のひとつであるが、Krasner²⁰⁾は、次亜塩素酸の臭気閾値は0.28 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ と推定しており、約125となる臭気強度の差を説明しきれものではなく（塩素濃度の差2 mg/L に対応する臭気強度は約7($=2.0/0.28$)に過ぎない）、次亜塩素酸そのものが本実験における臭気強度に直接影響を与えている可能性は低いといえる。つまり、遊離残留塩素濃度が増加すれば臭気強度も増加する理由は、次亜塩素酸によるカルキ臭原因物質の生成であることがわかる。次に、原水を希釈あるいは濃縮したときの臭気強度の変化を考える。試料の希釈あるいは濃縮による有機物濃度およびアンモニウムイオン濃度の変化に対して臭気強度は大きく変化しなかった。遊離残留塩素濃度を1 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ とした場合だけでなく、低遊離残留塩素濃度および高遊離残留塩素濃度においても、希釈あるいは濃縮の影響は明確に認められなかった。そこで、遊離残留塩素濃度変化および原水を希釈あるいは濃縮したときのトリクロロアミン濃度およびアラ

ニン由来のN-クロロアルドイミン濃度の変化を図-12, 13に示す。残留塩素濃度が高くなるとトリクロロアミン濃度が大きく増加し、濃縮した原水を用いるとN-クロロアルドイミン濃度が大きく増加した。従って、水道原水における通常のアンモニウムイオン濃度および有機物量の範囲ではトリクロロアミン生成は残留塩素濃度に、アラニン由来のN-クロロアルドイミン濃度は有機物濃度によって

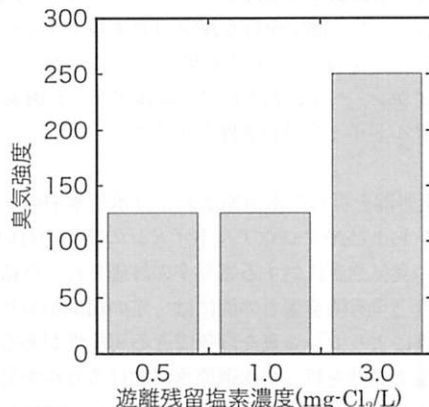


図-11 遊離残留塩素濃度が臭気強度へ及ぼす影響

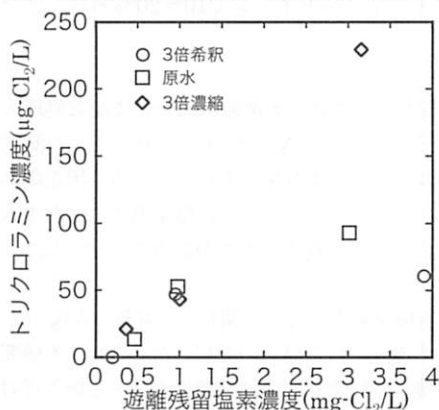


図-12 遊離残留塩素濃度および原水水質によるトリクロロアミン濃度の変化

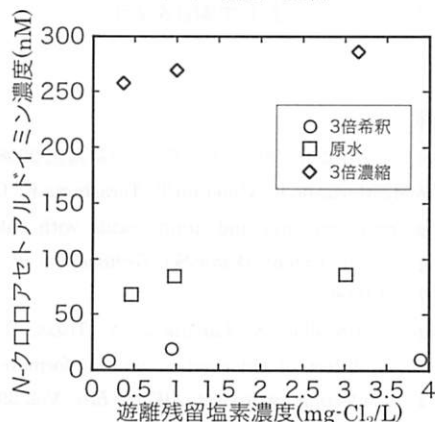


図-13 遊離残留塩素濃度および原水水質によるN-クロロアセトアルドイミン濃度の変化

支配されると考えられる。

5. まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

(1) HS-GC/MS法による*N*-クロロアルドイミンの測定方法の検討を行い、測定を行う*N*-クロロアルドイミンのスクリーニングを行った。その結果、アラニン、ロイシン、イソロイシン、バリンおよびフェニルアラニン由来の*N*-クロロアルドイミン分析条件を定めた。

(2) 塩素処理を行った水道原水および水道水中のトリクロロアミンおよび*N*-クロロアルドイミンの測定を行い、カルキ臭の臭気強度に対する寄与率の評価を行った結果、臭気強度と全有機窒素との間には一定の相関があり、全有機窒素によりカルキ臭を評価できる可能性があること、また、塩素処理を行った水道原水におけるカルキ臭の臭気強度に対する寄与率は、トリクロロアミンで約20%、*N*-クロロアセトアルドイミンで10~20%あることを示した。

(3) 水質を変化させた水道原水について塩素処理後のトリクロロアミンおよび*N*-クロロアルドイミンの測定を行い、カルキ臭への寄与率に変化を与える要因を調べること、トリクロロアミンのように塩素濃度に依存するものと原水の水質に依存するものがあることを示した。

謝辞：有機態窒素の分析に関して、廣瀬一人氏（現 厚生労働省水道課）にご協力いただいた。また、本研究は、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) 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) Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D. and Cavard, J.: Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Res.*, Vol. 39, No. 12, pp. 2636-2642, 2005.
- 4) 村田道拓, 越後信哉, 伊藤禎彦: 促進酸化処理およびイオン交換処理によるカルキ臭低減効果, 環境衛生工学研究, Vol. 23, No. 3, pp. 27-30, 2010.
- 5) Phattarapattamawong, S.: Control of chlorinous odor in drinking water by oxidation processes and characterization of chlorinous odor precursors by fractionation technique, Ph.D. Thesis, Kyoto University, 2010.
- 6) 青木佑輔, 越後信哉, 大河内由美子, 伊藤禎彦: 酸化処理とイオン交換を利用した水道水のカルキ臭制御, 日本水環境学会年会講演集, p. 191, 2010.
- 7) 久本祐資, 越後信哉, 伊藤禎彦, 大河内由美子, 小坂浩司: 溶存有機物を構成する窒素化合物のカルキ臭生成能, 環境工学研究論文集, Vol. 47, pp. 93-98, 2010.
- 8) Brosillon, S. a., Lemasle, M., Renault, E., Tozza, D., Heim, V. and Laplanche, A. : 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*, Vol. 77, No. 8, pp. 1035-1042, 2009.
- 9) 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.
- 10) Schurter, L. M., Bachelor, P. P. and Margerum, D. W. : Nonmetal redox kinetics: mono-, di-, and trichloramine reactions with cyanide ion, *Environ Sci. Technol.*, Vol. 29, No. 4, pp. 1127-1134, 1995.
- 11) 佐藤尚行, 越後信哉, 伊藤禎彦, 樫大維, Phattarapattamawong, S., 村田道拓, 小坂浩司: 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, 環境工学研究論文集, Vol. 46, pp. 225-232, 2009.
- 12) 越後信哉, 伊藤禎彦, 宮川幸雄, 谷田慎也: 琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの発生構造, 土木学会論文集, Vol. 46, No. 4, pp. 218-225, 2009.
- 13) 柳橋泰生, 樫大維, 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.
- 14) Thurman, E. M.: *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Dr W. Junk Publishers, Martinus Nijhoff, 1985.
- 15) Jafvert, C. T. and Valentine, R. L. : Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water, *Environ Sci. Technol.*, Vol. 26, No. 3, pp. 577-586, 1992.
- 16) 小坂浩司, 鈴木恭子, 伊藤貴史, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏: アミノ酸の塩素処理によるトリクロロアミンの生成特性, 環境工学研究論文集, Vol. 47, pp. 99-108, 2010.

- 17) Froese, K. L., Wolanski, A. and Hrudey, S. E.: Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water, *Water Res.*, Vol. 33, No. 6, pp. 1355-1364, APR 1999.
- 18) Li, J. and Blatchley, Ernest R. III: Volatile disinfection byproduct formation resulting from chlorination of organic-nitrogen precursors in swimming pools, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 41, No. 19, pp. 6732-6739, 2007.
- 19) 伊藤禎彦, 越後信哉: 水の消毒副生成物, 技報堂, 東京, 2008.
- 20) Krasner, S.W. and Barrett, S. E.: Aroma and flavor characteristics of free chlorine and chloramines, *Proc. Am. Water Works Assoc. Wat. Qual. Technol. Conf.*, pp. 381-398, 1984.

(2011. 5. 30 受付)

Contributions of Odorous Substances to the Chlorinous Odor of Chlorinated Water

Naoyuki SATOH, Shinya ECHIGO², Sadahiko ITOH², and Koji KOSAKA³

¹ Kanagawa Water Supply Authority

² Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

³ Department of Environmental Health, National Institute of Public Health

Chlorinous odor is a major concern of water consumers even in the areas covered by advanced drinking water treatment systems. Among the various odorous compounds in drinking water, trichloramine and *N*-chloroaldehydes are believed to be major contributors to chlorinous odor. In this study, the contributions of these compounds were evaluated with a headspace-GC/MS technique. It was found that the contributions of trichloramine and *N*-chloroacetaldehyde were approximately 20% and 10-20%, respectively.