

14 イオン交換処理によるカルキ臭原因物質の制御

京都大学 佐藤尚行 越後信哉 伊藤禎彦
 国立保健医療科学院水道工学部 小坂浩司

Control of Bleach Odor Compounds by Ion-Exchange Treatment

Kyoto Univ. Naoyuki SATOH, Shinya ECHIGO, Sadahiko ITOH
 National Institute of Public Health, Koji KOSAKA

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ロアミンが主な原因物質の1つといわれている²⁾。カルキ臭のトリクロロアミンによる閾値は非常に低いため³⁾、トリクロロアミンの有効な除去方法の開発は非常に難しいが、近年になってトリクロロアミンの制御を行う新たな方策として、ゼオライトによるイオン交換法を用いることで臭気の高減が認められた⁴⁾。トリクロロアミンやアンモニウムイオンの制御はその測定が難しい非常に低い濃度域において行わざるを得ないが、この問題は新たな分析手法の開発によって解決されつつある^{5,6)}。

本研究では有機物を含有する系においてイオン交換実験を行い、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し、塩素処理後に発生したトリクロロアミン濃度を測定し、トリクロロアミン生成に関する数値計算結果との比較を行った。

2. 実験方法

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ア濃度が極めて低い場合を想定した処理水について、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、アンモニウムイオン分析について、妨害物質の影響について検討を行った。

2-1. ポストカラム-イオンクロマトグラフ誘導体化法によるアンモニウムイオン分析の検討

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。分析カラムには Shodex 製の IC YS-50 を、ガードカラムには Shodex 製の IC YS-G 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⁷⁾。分析条件を表-1 に示す。

2-2. イオン交換法を用いた極低濃度域(数 $\mu\text{g-N/L}$)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(アンモニア態窒素濃度 $7.65 \mu\text{g-N/L}$ 、ナトリウムイオン濃度 18.1 mg/L 、カリウムイオン濃度 3.19 mg/L 、マグネシウムイオン濃度 2.67 mg/L 、カルシウムイオン濃度 14.3 mg/L)を用いた。使用したイオン交換体は、ナトリウム含有陽イオン交換樹脂 SK1B(三菱化学)、ナトリウム含有モルデナイト(Wako)、クリノプチロライト(実験室で合成)である。試料はヘッドスペースができないように共栓ビンに入れ、スターラを用いて 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。イオン交換後の試料

表-1: アンモニウムイオンの測定条件

溶離液	2 mM メタンサルホン酸溶液
反応液	6.7065 g/L <i>o</i> -フタルアルデヒド, 0.4 g/L 亜硫酸ナトリウム, 20 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

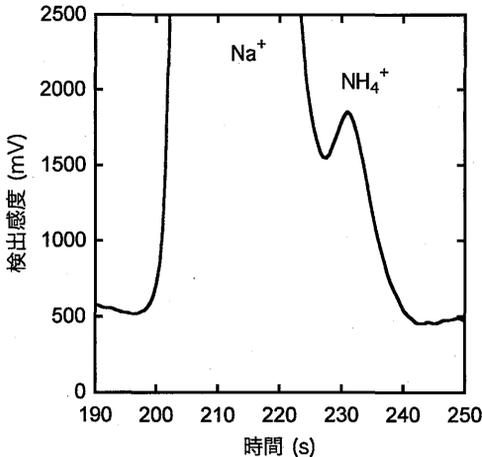


図-1 電気伝導度検出によるクロマトグラム
(NH₄-N=20 μg/L; Na⁺=10 mg/L)¹⁾

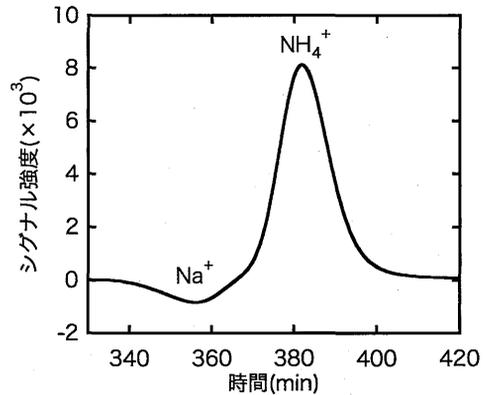


図-2 蛍光光度検出によるクロマトグラム
(NH₄-N=10 μg/L; Na⁺=10 mg/L)

を孔径 1 mm のガラス繊維ろ紙(ADVANTEC)により吸引ろ過した。そして、ろ水に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 1.7±0.1 mg-Cl₂/L となる添加率)となるように添加し、常温、暗所で 6 時間静置した後、HS-GC/MS 法を用いてトリクロロアミン濃度を測定した。トリクロロアミン濃度の測定は、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⁹⁾に従った。さらに、アンモニアや次亜塩素酸等の平衡定数、トリクロロアミンの生成に関わる反応速度定数¹⁰⁾を用いて数値計算を行い、トリクロロア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COPASI¹¹⁾を用いた。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。

3. 実験結果および考察

3-1 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

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。また、この測定方法では、図4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。

本測定方法は、ポストカラム反応試薬とアンモニアとの選択的反応により生成するアンモニウムイオ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妨害物質としてのナトリウムイオンの影響を検討した。

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-1、図-2 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。このことから、本測定方法はナトリウムイオン存在下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。

3-2 アンモニア濃度によるトリクロロアミン生成量の変化の数値計算

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ロアミン濃度の数値計算結果を図-3 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、任意のアンモニア態窒素濃度をあてはめることにより、残留塩素濃度が 1.0 mg-Cl₂/L の時のトリクロロアミン生成量を求めることができる。

3-3 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

初期アンモニア態窒素濃度が 7.65 μg-N/L のオゾン/GAC 処理水にイオン交換処理を行った場合のアンモニア態窒素濃度を図4 に示す。図を見るとアンモニア態窒素はイオン交換により除去されていることがわかる。アンモニア態窒素の除去率は、イオン交換体添加量 3 g/L においては図4 に示すとおりになり、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。以

上の結果から、初期濃度が 10 $\mu\text{g-N/L}$ 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。また、最大で 70% を超える除去率が得られた。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ア態窒素除去率は 54.1%、モルデナイトによる除去率は 74.8%であった。

イオン交換体添加量が 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、および数値計算により求めたトリクロロアミン濃度をモル濃度に換算し図-5 に示した。また、数値計算を行った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。本研究の試料では次亜塩素酸を消費する物質が無機クロロアミンやアンモニア以外にも存在するため、「有機物は次亜塩素酸のみと瞬時に反応する」という仮定をおいた上で図-3 の値を適用することにした。

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、およびクリノプロク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。クリノプロク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クリノプロクロライトの方が高いことから、有機物由来のトリクロロアミンが生成されていた可能性があることがわかる。アンモニア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。総窒素量が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、実測値の方が 3~5 $\mu\text{g-N/L}$ 大きいことが分かる。イオン交換を行った場合の方が、差が大きい、これは塩素注入率を 1.7 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ 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、アンモニア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 3 $\mu\text{g-N/L}$ 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 $\text{C/N}=10\sim30$ で窒素が含まれている¹⁰⁾。すなわち $\text{DOC}=1 \text{ mg/L}$ の場合、30~100 $\mu\text{g-N/L}$ 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。

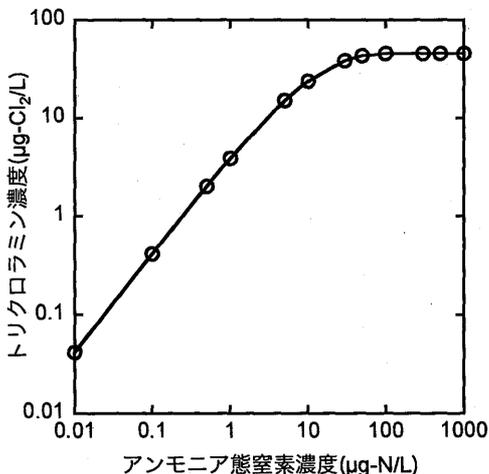


図-3 トリクロロアミン生成量の数値計算結果 (純水系; 遊離残留塩素濃度 1.0 mg/L , pH 7.0)

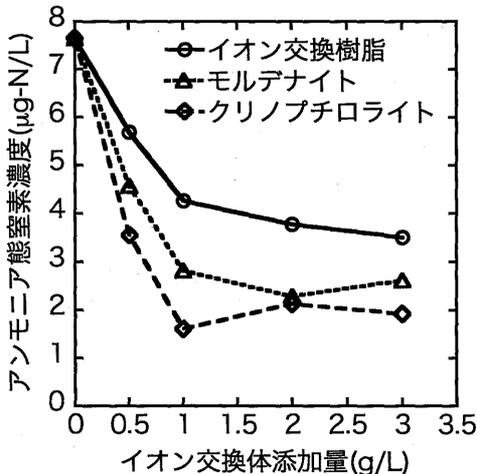


図-4 イオン交換によるアンモニア態窒素濃度の変化 (オゾン/GAC 処理水; $\text{NH}_4^+=7.65 \text{ } \mu\text{g-N/L}$)

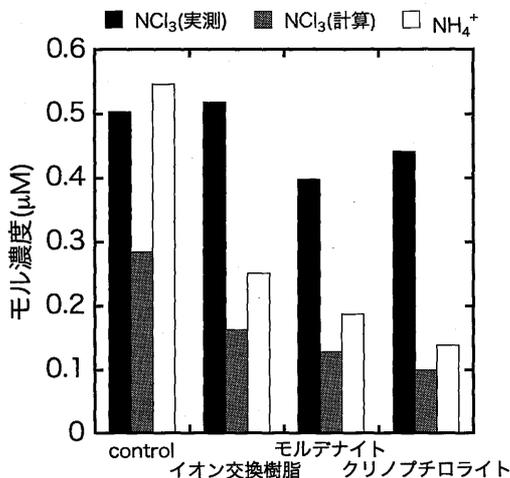


図-5 アンモニウムイオン濃度とトリクロロアミン濃度の比較

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分かる。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。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、その後に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

本研究では、イオン交換処理による極低濃度域(数 µg-N/L)でのアンモニア態窒素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。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ア態窒素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、低減率は高くないことが示された。

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) 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, 修士論文, 京都大学工学研究科, 2008.
- 5) 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.
- 6) Schurter L. M., Bachelor P.P., Margerum D.W.:Nonmetal redox kinetics:mono-, di-, tri-chloramine reactions with cyanide ion, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 29, No.4, pp.1127-1134, 1995.
- 7) 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.
- 8) Jafvert C., Valentine R.:Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water, *Environ Sci. Technol.*, Vol.26, No.3, pp.557-586, 1992.
- 9) Hoops S., Sahle S., Gauges R., Lee C., Pahle J., Simus N., Singhal M., Xu L., Mendes P., Kummer U. COPASI — a Complex PATHway Simulator, *Bioinformatics*, Vol.22, pp.3067-74, 2006.
- 10) 伊藤禎彦, 越後信哉:水の消毒副生成物, 技報堂, 東京, 2008.

キーワード: アンモニウムイオン、イオン交換、カルキ臭、ゼオライト、トリクロロアミン

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