トリクロロミン生成能におよぼす 2段階塩素処理条件の影響

小坂 浩司¹・福田 圭祐²・浅見 真理³・越後 信哉⁴・秋葉 道宏⁵

¹正会員 国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究領域（〒351-0197 埼玉県和光市南 2-3-6）

E-mail: kosaka@niph.go.jp

²新潟市水道局（〒950-2005 新潟県新潟市青山水道 1-1）

³正会員 国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究領域（〒351-0197 埼玉県和光市南 2-3-6）

⁴正会員 京都大学大学院工学研究科（〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂 C1）

⁵正会員 国立保健医療科学院（〒351-0197 埼玉県和光市南 2-3-6）

2段階塩素処理によるトリクロロミン生成能〔 NCl_3 formation potential（-FP）〕の低減効果を、対象水の違い、塩素処理条件の影響について検討した。本研究で用いた試料では、過去の報告と同様、全 NCl_3 前駆物質に対するアンモニア態窒素の割合が高い場合に2段階塩素処理の効果が認められた。原水と凝集沈殿水との比較では NCl_3 -FP 低減効果に違いは認められなかった。2段階塩素処理の効果は、2回目塩素添加までに数時間は必要であることが示された。2回目塩素添加までの pH の影響は、pH が 6～8 の範囲では pH が 7 の場合が NCl_3 -FP 低減に対して最も効果が高かった。2段階塩素処理によるトリハロメタン（THM）-FP への影響は対象水や塩素処理条件によらず小さかった。

Key Words: chlorinous odor, drinking water, trichloramine, two-step chlorination, trihalomethane

1. はじめに

我が国では、水道水質基準等により、安全、安心な水道水の供給が行われている¹⁾。加えて、快適性に対する関心も高く、おいしい水への取り組みも行われている^{2),3)}。快適性のうち、カルキ臭は消費者の関心が高い項目の一つで、トリクロロミン (NCl_3) はその主要な原因物質の一つである^{4),5)}。

NCl_3 は、式 (1)～式 (3) にしたがって次亜塩素酸 (HOCl) とアンモニア (NH_3) の反応によって生成する^{6),7)}。 HOCl と一部の含窒素有機化合物^{8),9)} との反応によっても生成する。塩素処理による NCl_3 の生成は、昔から知られているが、環境水や有機物が存在する場合、塩素の測定法で通常用いられている N,N -ジエチル- p -フェニレンジアミン (DPD) 法では、有機クロロミン等が DPD 法で測定される場合がある⁸⁾。このため、水道水中の NCl_3 の測定や生成特性等に関する研究は、確度が高い測定法が開発されて以降の方が多い。著者らは、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) 法による高感度の測定法を開発し¹⁰⁾、水道原水中の NCl_3 生成能〔formation potential（-FP）〕は、原水中の NH_3 濃度

と相関があったことを報告した¹¹⁾。また、カルキ臭に占める NCl_3 の寄与は、個別物質としては最も高かったことが報告されている¹²⁾。

NCl_3 の低減策として、生成した NCl_3 の分解、 NCl_3 の生成しにくい条件での塩素処理が挙げられる。前者の場合、(粉末)活性炭処理や紫外線処理による検討が報告されている¹³⁾⁻¹⁵⁾。後者の場合、実際の浄水場で適用可能な方法として、2段階塩素処理が報告されている¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。これは、不連続点〔breakpoint chlorination (BP)〕塩素処理付近となるように塩素を加え (1 回目塩素添加)、生成したジクロロミン (NHCl_2) の分解を促進させた後に〔式 (4)、式 (5) 等〕、再び塩素を加える (2 回目塩素添加) という方法である¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。ところで、浄水場によっては、前塩素処理と後塩素処理の組み合わせ、中間塩素処理と後塩素処理の組み合わせ等、複数地点での塩素添加が行われている。これら塩素処理の組み合わせでは、結果として2段階塩素処理と同等の NCl_3 低減効果が認められる場合もあるが、 NCl_3 低減に着目して

表-1 対象水の一般水質

浄水場	採取月	試料種	TOC (mg C/L)	NH ₃ (mg N/L)	TON (mg N/L)	pH
A	10	原水	1.7	<0.02	0.24	7.5
B	10	原水	3.7	0.03	0.59	7.3
C	10	原水	1.6	0.03	0.21	7.2
	10	沈殿水*	0.8	0.05	0.12	7.1
	2	原水	1.0	0.1	0.07	7.1
	2	沈殿水*	0.7	0.1	0.03	6.9
D	10	原水	1.3	0.06	0.44	7.5
	10	沈殿水*	0.8	0.02	0.19	7.3
	2	原水	1.9	0.33	0.12	7.7

*沈殿水；凝集沈殿水

前塩素処理や中間塩素処理の条件を設定していないため、NCl₃低減につながらない場合もある。東京都水道局では¹⁷⁾、実際の浄水場で2段階塩素処理を適用している。2段階塩素処理はNH₃がNCl₃の主な前駆物質の場合、NCl₃-FP低減効果があったことが報告されている¹⁸⁾。このように、2段階塩素処理の有効性は示されているが、2段階塩素処理の条件の検討は少ない。また、2段階塩素処理による塩素処理副生成物の生成への影響は報告されていない。これらの検討は、2段階塩素処理をより効果的に適用するためには重要であると考えられる。

本研究では、2段階塩素処理の1回目塩素添加地点として、原水と凝集沈殿処理後の砂ろ過処理前の上澄水（凝集沈殿水）について、NCl₃-FP低減効果の比較を行った。また、2段階塩素処理条件として、2回目塩素添加までの反応時間とpHを採り上げ、NCl₃-FP低減効果への影響を検討した。このとき、消毒副生成物であるトリハロメタン（THM）について、2段階塩素処理によるTHM-FPへの影響を評価した。

2. 実験方法

(1) 試薬および水溶液

各水溶液の調製は、超純水製造装置（Gradient A10；Millipore）で製造した超純水を用いた。次亜塩素酸ナトリウム溶液（ツルクロン TW）は、鶴見曹達から入手した。他の試薬は、特級以上のものを使用した。NCl₃標準原液は、実験日ごとに、塩化アンモニウム（Sigma-Aldrich）水溶液と次亜塩素酸ナトリウム溶液を、攪拌条件下において30°Cで混合（1：3.15 mol/mol）することで作成した⁸⁾。

(2) 2段階塩素処理によるNCl₃-FPおよびTHM-FPの評価

2段階塩素処理によるNCl₃-FP、THM-FPの実験は、2012年10月に採取した4浄水場（A～D浄水場）の原水、C、D浄水場の凝集沈殿水、2013年2月に採取したC、D浄水場の原水およびC浄水場の凝集沈殿水であった。原水、凝集沈殿水ともに、浄水場で塩素処理が行われる前の水である。表-1に対象水の一般水質〔全有機炭素（TOC）、NH₃、全有機態窒素（TON）、pH値〕を示す。実験は、pHの影響を検討する以外は、pHが7（5mMりん酸緩衝液）、水温は20°Cの条件で行った。

実験において、試薬や溶液および環境に由来するNH₃等のNCl₃前駆物質の汚染をできるだけ低減するため、次のような作業を行った。まず、超純水は実験直前に採取した。ガラス器具は、洗浄し、超純水でリンス、乾燥させた後、使用前日に硝酸水溶液に付け、使用当日に水道水で洗浄し、30分以上水道水につけた後、超純水でリンスしたものを使用した。硝酸水溶液につけたのは、ガラス表面の水酸基を非解離の状態にし、ガラス表面とアンモニウムイオンとの結合を切断するためである。また、水道水につけたのは、水道水中の遊離塩素により、ガラス表面の塩素に対する活性をなくすためである。りん酸緩衝液の作成に用いるりん酸塩は、100°Cで2時間加熱し、NH₃等を揮散させた後に使用するとともに、定期的に作成しなおした。

まず、試料に1回目塩素として、少量の次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加した¹⁸⁾。添加濃度は、30分後の遊離塩素濃度が、0.1 mg Cl₂/L程度（BP + 0.1）および0.5 mg Cl₂/L程度（BP + 0.5）となるようにそれぞれ設定した。すなわち、BP + 0.1はBPを若干超えた場合、BP + 0.5はBPを大きく超えた場合を意図している。以前の研究では、BP + 0.1の半分の添加量（BPを超えない条件：< BP）でも実験を行ったが、NCl₃-FPの低減効果が認められなかったため¹⁸⁾、本研究では検討しなかった。続いて、1回目塩素添加してから4時間後に2回目塩素添加を行った。2回目塩素添加量は24時間後の遊離塩素濃度が1.0 ± 0.2 mg Cl₂/Lとなるように設定した。この試料中のNCl₃、THM濃度を2段階塩素処理によるNCl₃-FP、THM-FPに用いた。なお、2回目塩素添加までの時間を4時間としたのは、前塩素処理を行ってから凝集沈殿砂ろ過処理までの大まかな時間としたためである¹⁸⁾。2段階塩素処理との比較のため、対象水に24時間後の遊離塩素濃度が1.0 ± 0.2 mg Cl₂/Lとなるように次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加した試料（1段階塩素処理）中のNCl₃、THMも測

定した。

2段階塩素処理の条件の影響は、2回目塩素添加までの時間とpHの点から評価した。前者の場合、2回目塩素添加の時間（4時間）を、10分、1および8時間に変えて検討した。このとき、BPの判定条件は、1回目塩素添加後の30分としたが、2回目塩素添加の時間が10分の場合のみ、BPの判定時間も10分とした。この検討は、10月のA、C、D浄水場原水（A浄水場原水は0.1mgN/LのNH₃を添加：最終NH₃濃度、0.1mgN/L）、2月のD浄水場原水について行った。後者の場合、HCl、NaOHでpHを6、8付近として1回目塩素添加を行い、4時間後にりん酸緩衝液でpHを7にした後に、2回目塩素添加を行った。2回目塩素添加までのpHを変えたのは、浄水場出口以降ではなく、浄水プロセスでのpH調整の効果を評価するためである。この検討は、10月のCおよびD浄水場原水（0.1mgN/LのNH₃を添加：最終NH₃濃度、0.13および0.16mgN/L）について行った。

5mMりん酸緩衝液（pH7）に、24時間後の遊離塩素濃度が1.0 ± 0.2 mg Cl₂/Lとなるように次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加した試料をブランクとした。ブランクのNCl₃濃度は20 μg Cl₂/L程度で、試料とブランクのNCl₃濃度の差をNCl₃-FPとした。ブランクからNCl₃が検出されたのは、上述したように、実験中のNH₃等のNCl₃前駆物質による汚染が原因と推測された。ブランクからのNCl₃濃度の低減策の一つに、緩衝液を使用しないという方法も考えられたが、超純水は緩衝能が低いと、作業場の効率性も考慮すると、pHの調整に何らかの緩衝液は必要であった。りん酸緩衝液の代わりに炭酸緩衝液の使用も考えられたが、炭酸塩は使用前に加熱することが困難であるため、本研究では検討しなかった。一方、THMについては、ブランク濃度は定量下限値未満であったため差し引きは行わなかった。

(3) 測定方法

NCl₃濃度は1,1,2-トリクロロエタン-*d*₃（Cambridge Isotope Laboratories）を内部標準に用い、HS-GC/MS法（6890N/5975C；Agilent Technologies）で測定した^{10), 18)}。NCl₃の定量下限値は15 μg Cl₂/Lであった。THM濃度はHS-GC/MS法（6890/5973；Agilent Technologies）で測定した¹⁹⁾。各THM〔クロロホルム（CHCl₃）、ブロモジクロロメタン（CHBrCl₂）、ジブロモクロロメタン（CHBr₂Cl）、ブロモホルム（CHBr₃）〕の定量下限値は1 μg/Lであった。遊離塩素、NH₂Cl、NHCl₂濃度、標準原液中のNCl₃濃度は、DPDと第一アンモニウム硫酸（FAS）を用いた滴定法²⁰⁾で測定した。原水や凝集沈殿水が対象であ

るため、DPD/FAS法によるNH₂Cl、NHCl₂濃度は有機クロラミン等を含んでいる可能性がある。TOCはTOC計（TOC-VCPH；島津製作所）で測定した。全窒素（TN）はTN計（TNM-1；島津製作所）で、硝酸イオン（NO₃⁻）濃度と亜硝酸イオン（NO₂⁻）濃度はイオンクロマトグラフ法で、NH₃濃度はインドフェノール法¹⁹⁾で測定した。TONは、TNとNO₃⁻、NO₂⁻およびNH₃との差から求めた。

3. 結果および考察

(1) 2段階塩素処理によるNCl₃-FPの低減効果

図-1に10月の4浄水場の原水、2月の2浄水場の原水について、2段階塩素処理によるNCl₃-FPへの影響を示す。1段階塩素処理でのNCl₃-FPは75～250 μg Cl₂/Lの範囲であった。2段階塩素処理によるNCl₃-FPの低減効果は、AおよびB浄水場原水では認められなかったが、それ以外では認められた。低減効果が認められた原水中のNH₃濃度は0.03～0.3 mg N/Lの範囲（表-1）で、2月のCおよびD浄水場原水のように、NH₃濃度が高い場合に低減効果はより高かった。A浄水場原水のNH₃濃度は< 0.02 mg N/Lと低かった。一方、B浄水場原水のNH₃濃度は10月のC浄水場原水と同じで、10月のD浄水場原水より低かったが、NCl₃-FPはB浄水場原水の方が高かったことから、含窒素有機化合物由来のNCl₃前駆物質の存在が示唆された。含窒素有機化合物のうち、NCl₃前駆物質となりうるのはNH₂構造等、一部であるため、TONの大小と含窒素有機化合物由来のNCl₃前駆物質の大小は必ずしも一致するわけではないが、B浄水場原水のTONは最も高かった（表-1）。これらの結果から、NH₃が主なNCl₃前駆物質の場合に2段階塩素処理によるNCl₃-FPの低減効果が認められることが示された。この傾向は、過去の報告¹⁸⁾と一致するものであった。

次に、BP + 0.1とBP + 0.5を比較した場合、NCl₃-FPに違いは認められなかった。NH₂ClやNHCl₂が存在している場合、HOClの濃度が高い方がNHCl₂への変換が進み、生成したNHCl₂の分解につながるが〔式（4）および式（5）等〕、NHCl₂とHOClとの反応によりNCl₃の生成反応も進む〔式（3）〕^{16), 18)}。つまり、NCl₃の低減に関連する反応と生成に関連する反応は競合関係にある。また、本研究の場合、BPの判定時間は30分、2回目塩素添加は4時間後であるため、原水中の共存物質との反応で遊離塩素濃度は低下する。したがって、本研究で用いた原水の場合、遊離塩素、NH₂Cl、NHCl₂濃度、共存物質の影響を反

図-1 2段階塩素処理による原水の NCl_3 -FP への影響 [A および B 浄水場 (10 月), C および D 浄水場 (10, 2 月)]

図-3 原水および凝集沈殿水の NCl_3 -FP への 2 段階塩素処理の影響の比較 (沈殿水: 凝集沈殿水) [C 浄水場 (10, 2 月) D 浄水場 (10 月)]

映した結果, BP + 0.1 と BP + 0.5 の NCl_3 -FP は同程度であったと考えられた。なお, 過去の研究⁽⁸⁾では, 有意差は認められなかったものの, 対象水によっては BP + 0.1 の方が NCl_3 -FP が低い場合もあったことが報告されており, 次節でも同様の傾向は条件によっては認められた。

図-2 に, 2 段階塩素処理による THM-FP への影響を示す。図には THM の各構成物質 (CHCl_3 -FP, CHBrCl_2 -FP, CHBr_2Cl -FP, CHBr_3 -FP) の結果を示している。1 段階塩素処理での THM-FP は 24~76 $\mu\text{g/L}$ の範囲であった。1 段階塩素処理と BP + 0.1, BP + 0.5 で THM-FP を比較すると, 10 月の B および C 浄水場原水のように 1 段階塩素処理の方が若干低い場合, 10 月の A 浄水場原水のように 1 段階塩素処理の方が若干高い場合があったが, 全体的には概ね同程度であった。この結果から, 2 段階塩素処理は NCl_3 -FP には影響するが, THM-FP への影響は小さいことがわかった。この理由として, 1 段階塩素処理と 2 段階塩素処理で添加した塩素の総量は同じであったこと, かつ FP による評価のため, いずれの条件でも THM が生成する時間は十分であったことが考えられた。

図-2 2段階塩素処理による原水の THM-FP への影響 [A および B 浄水場 (10 月), C および D 浄水場 (10, 2 月)]

(2) 2段階塩素処理による NCl_3 -FP の低減効果への浄水プロセスの影響

図-3 に, 10 月の C および D 浄水場, 2 月の C 浄水場について, 2 段階塩素処理による NCl_3 -FP への原水と凝集沈殿水の比較結果を示す。1 段階塩素処理における原水と凝集沈殿水の NCl_3 -FP は, 10 月の D 浄水場の原水では凝集沈殿水の方が小さかったが, 10 月の C 浄水場の原水では同程度, 2 月の C 浄水場では原水の方が小さかった。10 および 2 月の C 浄水場では, NH_3 濃度は原水と凝集沈殿水で同程度であったが, D 浄水場では, NH_3 濃度は凝集沈殿水の方が低く, これによって NCl_3 -FP が低下したと考えられた。一方, 共存物質によっては, その存在により NCl_3 -FP が低下することが報告されている⁽¹¹⁾。すなわち, 凝集沈殿処理による影響は, NH_3 前駆物質が除去されることによる NCl_3 -FP の低減と, NCl_3 -FP を抑制する共存物質の除去による NCl_3 -FP の増加があると考えられる。したがって, この両面の影響により, 凝集沈殿処理では NCl_3 -FP の低減が必ずしも期待できるわけではないと考えられた。2 段階塩素処理による NCl_3 -FP の低減効果を見ると, 原水と凝集沈殿水のいずれでも認められた。しかし, いずれかの水の方がより低減効果が認められるというわけではなかった。

図-4 に, 1 段階塩素処理における原水と凝集沈殿水の CHCl_3 -FP と NCl_3 -FP との関係を示す。 NCl_3 は塩素が付加した物質であるため, THM のうち CHCl_3 のみを採り上げた。 CHCl_3 -FP と NCl_3 -FP の間には相関が認められなかった。 CHCl_3 -FP は 10 月の方が高い傾向にあったが, NCl_3 -FP は 2 月の方が高い傾向にあった。また, 凝集沈殿処理により CHCl_3 -FP は 46%~70% 低減したが, NCl_3 -FP はほとんど変わらなかった場合や, 増加した場合もあった (図-3)。

図-4 1段階塩素処理の $\text{CHCl}_3\text{-FP}$ と $\text{NCl}_3\text{-FP}$ との関係
(沈殿水：凝集沈殿水)

図-6 2段階塩素処理における2回目塩素添加時の塩素濃度
(2回目塩素添加までの時間の影響) [A 浄水場原水 (10月； NH_3 添加後の最終 NH_3 濃度：0.1 mg N/L), C 浄水場原水 (2月)]

これは、それぞれの前駆物質が異なるため^{6), 8), 9), 21)}、通常処理での除去性も異なることが一因であると考えられる。すなわち、 NCl_3 と消毒副生成物では浄水プロセスでの制御が異なることが確認された。

(3) 2段階塩素処理条件の $\text{NCl}_3\text{-FP}$ 低減効果への影響

図-5に、0.1 mg N/Lの NH_3 を添加したA 浄水場原水(最終 NH_3 濃度、0.1 mg N/L)を対象に、2段階塩素処理による $\text{NCl}_3\text{-FP}$ への2回目塩素添加時間の影響を示す。前節で示したように、A 浄水場原水は、2段階塩素処理による $\text{NCl}_3\text{-FP}$ の低減効果は認められなかったが(図-1)、 NH_3 を添加した場合、1段階塩素処理による $\text{NCl}_3\text{-FP}$ は120 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ に増加し、2段階塩素処理による $\text{NCl}_3\text{-FP}$ の低減効果が認められた(図-5の4時間の結果)。BP+0.1とBP+0.5で

図-5 2段階塩素処理による $\text{NCl}_3\text{-FP}$ におよぼす2回目塩素添加時間の影響 [A 浄水場原水 (10月； NH_3 添加後の最終 NH_3 濃度：0.1 mg N/L), C 浄水場原水 (2月)]

の $\text{NCl}_3\text{-FP}$ は、それぞれ110および70 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ で、低減効果はBP+0.5の方が大きかった。

BP+0.1では、2回目塩素添加時間が1～8時間で、 $\text{NCl}_3\text{-FP}$ はほとんど変わらなかった。BP+0.5では、2回目塩素添加時間が1時間での $\text{NCl}_3\text{-FP}$ は4、8時間より若干大きかったが、4、8時間では同程度であった。図-6に、2回目塩素添加時の遊離塩素、 NH_2Cl 、 NHCl_2 濃度を示す。BP+0.1では、2回目塩素添加時の NH_2Cl 、 NHCl_2 は添加時間が長い方が若干低下していたが、大きくは変わらなかった。BP+0.5では、1時間の場合、 NH_2Cl 、 NHCl_2 濃度が若干高かった。すなわち、2回目塩素添加までの時間の影響は、 NCl_3 前駆物質である NH_2Cl 、 NHCl_2 濃度と関連していると考えられた。

また、CおよびD 浄水場の原水についても、2回目塩素添加時間(4、8時間)による $\text{NCl}_3\text{-FP}$ への影響を検討したところ、A 浄水場原水の場合と同様に、違いはほとんど認められなかった(図省略)。

2回目塩素添加時間をより短くしたときの影響を検討した。図-5に、C 浄水場原水について、2回目塩素添加時間が10分、4時間の場合の、2段階塩素処理による $\text{NCl}_3\text{-FP}$ への影響を示す。 $\text{NCl}_3\text{-FP}$ の低減効果は、2回目塩素添加時間が4時間の場合は認められたが、10分の場合はBP+0.1とBP+0.5のいずれにおいても小さかった。このとき、2回目塩素添加時の NH_2Cl および NHCl_2 濃度のいずれも、10分の方が高かった(図-6)。この結果から、10分では NH_2Cl の NHCl_2 への変換と、生成した NHCl_2 の分解のいずれもほとんど進まなかったため、 $\text{NCl}_3\text{-FP}$ の低減効果が小さかったと考えられた。したがって、2段階塩素処理によって NCl_3 の生成を低減させるには、 NHCl_2 の分解等も考慮し2回目塩素添加までの時間として、数時間を設定することが望ましいこと

図-7 2段階塩素処理による THM-FP におよぼす 2 回目塩素添加時間の影響 [A 浄水場原水 (10 月; NH₃添加後の最終 NH₃濃度: 0.1 mg N/L)]

図-8 2段階塩素処理による NCl₃-FP におよぼす 2 回目塩素添加までの pH の影響 [C 浄水場原水 (10 月; NH₃添加後の最終 NH₃濃度, 0.13 mg N/L), D 浄水場原水 (10 月; NH₃添加後の最終 NH₃濃度, 0.16 mg N/L)]

図-9 2段階塩素処理における 2 回目塩素添加時の塩素濃度 (2 回目塩素添加までの pH の影響) [C 浄水場原水 (10 月; NH₃添加後の最終 NH₃濃度, 0.13 mg N/L), D 浄水場原水 (10 月; NH₃添加後の最終 NH₃濃度, 0.16 mg N/L)]

が示された。田中ら¹⁶⁾は、DPD 法で NCl₃の測定を行い、2 回目塩素添加まで 2 時間は必要であると報告しており、同様の結果であった。なお、2 回目塩素添加時間が 1～8 時間の範囲では、結合塩素濃度 (NHCl₂濃度と NH₂Cl 濃度の和) は BP + 0.1 に比べて BP + 0.5 の方が低かった。これは、BP + 0.5 において遊離塩素濃度が高く、式 (2) の反応、および続く式 (3)～(5) の反応が進んだためと考えられた。THM-FP への影響については、2 回目塩素添加時間までの時間を変えても影響は認められなかった。これは、前節と同様、総塩素添加量に違いが認められなかったためと考えられた (図-7)。

次に、2 段階塩素処理における、2 回目塩素添加までの pH の変更による NCl₃-FP への影響を検討した。10 月の C 浄水場および D 浄水場原水に 0.1 mg

N/L の NH₃ を添加し、それぞれ 2 回目塩素添加までの pH を 8, 6 付近とした (最終 NH₃濃度, 0.13 および 0.16 mg N/L)。2 回目塩素添加までの pH を 8 付近にした場合、BP + 0.1, BP + 0.5 での NCl₃-FP は、それぞれ 120, 80 μg Cl₂/L であった (図-8)。いずれも pH が 7 の方が、NCl₃-FP の低減効果が認められたが、特に BP + 0.1 において顕著だった (それぞれ 84, 68 μg Cl₂/L)。2 回目塩素添加時のクロラミン類濃度を見ると、pH が 8 で BP + 0.1 において、NH₂Cl 濃度が高かった (pH 7: 0.10 mg Cl₂/L, pH 8: 0.48 mg Cl₂/L) (図-9)。NH₂Cl は、高 pH でより安定であることが知られている^{6), 7)}。したがって、pH 8 の BP + 0.1 では、NH₂Cl の NHCl₂ への変換が十分に進まず、その結果、NCl₃-FP の低減が小さかったと考えられた。

2 回目塩素添加までの pH を 6 付近にした場合、NCl₃-FP は、BP + 0.1 および BP + 0.5 のいずれも 1 段階塩素処理の場合より低かったが、pH が 7 の場合に比べて高かった (図-8)。特に BP + 0.1 において顕著であった。これは、pH が 8 の場合と類似の傾向であった。しかし、2 回目塩素添加時の NH₂Cl, NHCl₂濃度を見ると、pH 8 の場合と異なり、NHCl₂濃度に違いが認められた (図-9)。すなわち、BP + 0.1 における pH が 6, 7 での NHCl₂濃度は、それぞれ 0.86, 0.13 mg Cl₂/L であった。NHCl₂の分解は pH が高い方が進みやすい [式 (4)]^{6), 7), 16)}。pH が 6 の場合は、NHCl₂の分解が進まなかったため、NCl₃-FP の低減効果が小さかったと考えられた。これらの結果から、NH₂Cl の NHCl₂ への変換速度、生成した NHCl₂の分解速度は pH による影響を受けるため、2 段階塩素処理において、2 回目塩素添加までの pH

は、7付近に設定するのが NCl_3 -FP低減に対して効果的であることがわかった。

4. まとめ

- (1) 原水中の NCl_3 -FPは $75\sim 250\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ の範囲にあり、原水中の NH_3 濃度が高い場合に NCl_3 -FPは高い傾向にあった。
- (2) 2段階塩素処理によるTHM-FPへの影響は小さいことが示された。原水、凝集沈殿水中の NCl_3 -FPと CHCl_3 -FPとの間に相関性は認められなかった。
- (3) 本実験の試料の場合、2段階塩素処理による NCl_3 -FP低減効果は、原水と凝集沈殿水のいずれでも認められたが両者に明確な違いは認められなかった。THM-FPとは異なる結果であった。
- (4) 2段階塩素処理を行う場合、2回目塩素添加までに数時間は必要で、数時間～8時間では効果は変わらなかった。2回目塩素添加までのpHは、6～8の範囲では、7が最も NCl_3 -FP低減効果が高いことがわかった。

謝辞：本研究は、厚生労働科学研究費補助金「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」(H22－健危－一般－007)(研究代表者：西村哲治)および厚生労働科学研究費補助金「水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究(H25－健危－一般－007)」(研究代表者：松井佳彦)によって行われた。試料の採取にあたり関係水道事業体の方々に、実験にあたり茨城県企業局の佐藤賢氏および沖縄県企業局の福原次郎氏にご協力いただいた。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 厚生労働省健康局水道課：水質基準項目と基準値(51項目)，2014。
- 2) 東京都水道局：TOKYO 高度品質プログラム(東京都版水安全計画)，2012。
- 3) 千葉県水道局：おいしい水づくり計画，2007。
- 4) World Health Organization: Guidelines for Drinking-water Quality 4th edition, World Health Organization, 2011。
- 5) 鍋谷好雄，西川真人：カルキ臭の原因物質と低減化，水道協会雑誌，Vol. 751，pp. 16-23，1997。
- 6) White G. C.: Handbook of chlorination and alternative disinfectants 4th edition, Wiley, 1998。
- 7) Jafvert C. T. and Valentine R. L.: Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, pp. 577-586, 1992。
- 8) Shang C. and Blatchley III E. R.: Differentiation and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, pp. 2218-2223, 1999。
- 9) 小坂浩司，鈴木恭子，伊藤貴史，越後信哉，浅見真理：アミノ酸の塩素処理によるトリクロロアミンの生成特性，環境工学研究論文集，Vol. 47，pp. 93-98，2010。
- 10) Kosaka K., Seki K., Kimura N., Kobayashi Y. and Asami M.: Determination of trichloramine in drinking water using head space gas chromatography/ mass spectrometry, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol. 10, No. 1, pp. 23-29, 2010。
- 11) 中村怜奈，小橋川直哉，小坂浩司，久本祐資，越後信哉，浅見真理，秋葉道宏：塩素処理によるトリクロロアミン生成能と一般水質項目との関係，土木学会論文集 G (環境)，2012，Vol. 68，pp. III_641-III_650。
- 12) 佐藤尚行，越後信哉，伊藤禎彦，小坂浩司：塩素処理水の臭気に対するカルキ臭原因物質の寄与，土木学会論文集 G (環境)，2011，Vol. 67，pp. III_41-III_49。
- 13) 深瀬勝己，田中航也，淵上知弘，林広宣：浄水中のトリクロロアミンの実態調査と低減方法に関する検討，水道協会雑誌，Vol. 82，pp. 22-34，2013。
- 14) 安芸朋子，田澤しおり，井阪雅仁，松下拓，白崎伸隆，松井佳彦：微粉化活性炭によるカルキ臭の還元的分解，第63回全国水道研究発表会講演集，pp. 206-207，2012。
- 15) 益崎大輔，田中航也，平林達也：浄水中の塩素臭低減化技術－紫外線処理の効果－，全国会議(水道研究発表会講演集)，pp. 574-575，2013。
- 16) 田中利昭，増子敦，尾崎勝，佐藤親房：クロロアミン類生成に関する新たな知見と浄水処理での低減化への適用，水道協会雑誌，Vol. 909，pp. 2-12，2010。
- 17) 重枝孝明，橋本英樹，山腰修蔵，拜島崇文：平成21年度冬期の東京都水道局朝霞浄水場高度浄水処理系のトリクロロアミン対策，第62回全国水道研究発表会講演集，pp. 616-617，2011。
- 18) Kosaka K., Kobashigawa N., Nakamura R., Asami M., Echigo, S. and Akiba M.: Control of trichloramine formation by two-step chlorination in water purification process, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol. 14, No. 4, pp. 650-656, 2014。
- 19) 日本水道協会：上水試験方法，日本水道協会，2001。
- 20) APHA, AWWA and WEF: Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21th edition, APHA, 2005。

EFFECTS OF CONDITIONS OF TWO-STEP CHLORINATION ON TRICHLORAMINE FORMATION POTENTIAL

Koji KOSAKA, Keisuke FUKUDA, Mari ASAMI, Shinya ECHIGO and Michihiro AKIBA

The effects of types of water (raw waters and waters after sedimentation-coagulation at water purification plants) and conditions of two-step chlorination on trichloramine formation potentials (NCl_3 -FPs) were investigated. Like the cases of the pervious study, the effects of two-step chlorination were observed when ammonia was a main NCl_3 precursor in waters. The reduction of NCl_3 -FP by two-step chlorination in both raw waters and waters after sedimentation-coagulation was shown and the difference was not observed for the reduction of NCl_3 -FP by two-step chlorination. It was shown that several hours were required until second chlorine addition for NCl_3 -FP control. As for pH (6-8) until second chlorine addition, pH 7 was the highest for NCl_3 -FP control. The effects of two-step chlorination on trihalomethane (THM)-FP were low regardless of types of waters and chlorination conditions.