

京都大学工学部 正 山田 春美  
 京都大学工学部 正 宗宮 功  
 日本水道コンサルタント 森 正幸

1. はじめに

本研究では、塩素処理時のTHM生成を抑制するため、オゾン処理と塩素処理前段において施すことの効果について、1)オゾン処理条件の影響、2)水質の影響、3)オゾン反応生成物とTHM先駆体の関係等の観点から検討を行った。

2. 実験方法

- 1) 試料——琵琶湖南湖表層水、0市2次処理水、K市2次処理水、貯留水を東洋3紙No.5 Cでろ過したろ液。
- 2) オゾン処理条件——半バッチ式、水温20℃、流量2l/min、オゾン濃度1.6~52.3 mg/l、処理時間2~40分。残留オゾンは窒素パッキンによって除去した。
- 3) 塩素処理——処理に先だって試料はpH7.0±0.2に調整した。(試料物質はリン酸緩衝液でpH7.2に調整)塩素処理は102ml BODびんを用い、250~1000 mg/lのNaClO溶液を適量加え、密閉、遮光、20℃、24時間静置で行った。静置後、1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を適量加えた内容積13 mlのバイアルびんにBODびん中の試料10 mlを採取し、以下ヘッドスペース法に従って同定定量を行った。残留塩素の測定にはDPD法を用いた。
- 4) ガスクロマトグラフ条件——島津製作所製GC-4CM-ECD、充填剤20% Si l i c o n e DC 200, Chromosorb W, AW-DMCS, 80/100 メッシュ、ガラスカラム3.00 mmφ × 3.0 m、カラム温度80℃、検出器温度150℃、キャリアーガスN<sub>2</sub>60 ml/min、水浴温度25℃で行った。

3. 実験結果

1) オゾン処理条件の影響

オゾン濃度は1.6~24 mg/lの低濃度、13.8~20.5 mg/lの中濃度、35.2~52.3 mg/lの高濃度の3段階を、オゾン処理時間は5、10、20、40分の4段階をそれぞれパラメーターとした。図-1に0市2次処理水の結果を示す。

(A) 低濃度オゾン処理——CHCl<sub>3</sub>生成量の初期値は43.6 μg/lで、初期10分まで減少し10分で25%の除去率であった。CHBrCl<sub>2</sub>、CHBr<sub>2</sub>Clのブロム化合物はオゾン接触により増加し、40分で各々22、50%の増加を示した。TOCについてはほとんど変化がなかった。

(B) 中濃度オゾン処理——CHCl<sub>3</sub>、CHBrCl<sub>2</sub>、CHBr<sub>2</sub>Cl各々初期5分にピーク値を示した。その後減少傾向を示し、CHCl<sub>3</sub>のみ10分以降再び増加傾向を示し、40分までの処理時間内では初期値より高い値を示した。TOCはオゾン接触40分で1割弱減少した。

(C) 高濃度オゾン処理——CHCl<sub>3</sub>、CHBrCl<sub>2</sub>、CHBr<sub>2</sub>Clそれぞれ減少傾向を示し、特に後2者は初期5分間に急減した。それぞれ40分後に55、75、86%の除去を得た。TOCは40分で44%の除去率が得られた。

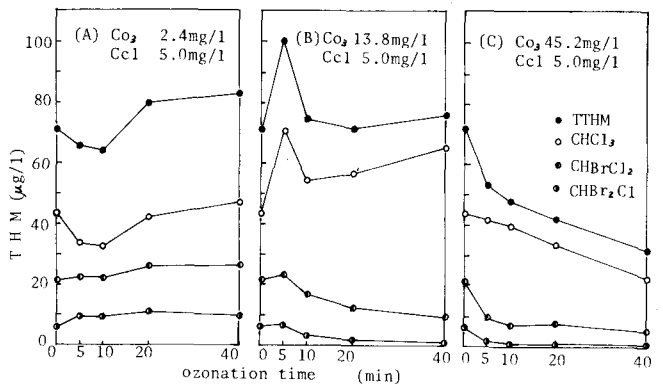


図-1 0市2次処理水のオゾン-塩素処理

2) 水質の影響

表-1に各試料のオゾン-塩素処理で得ら

れたTHM各成分の最大値, 最小値, 生成状況のタイプ別を示す。フミン酸, 貯留水の中濃度オゾン処理は3.1)の(A)(B)(C)とは様相を異にするのでそれぞれ図2, 3にその特徴を示す。K市については投入塩素濃度11.5mg/l, 残留塩素濃度6.50mg/lと強い塩素処理ではあったが, 初期値は0市のそれとあまり変りないのにオゾン処理によって最大値は初期値の3.5, 3.3, 5.2倍という多量のCHC<sub>2</sub>が生成し, これはオゾン処理を行うことによってTHM先駆体となり得る物質が多量に生成したことを表わしている。貯留水の中濃度オゾン処理ではオゾンによって分解されやすい先駆物質が初期に選択的に酸化分解された後, 酸化されにくい有機物の先駆物質のピークが現われ, これ以降先駆物質の酸化分解が進んだと考えられる。フミン酸の場合初期5分における変化は自然系の水との大きな相違点であり, 実験条件内ではピークは存在しなかった。これはオゾンがおもにフミン酸構造のTHM先駆物質になりやすい表面部位を選択的に酸化分解してしまうからだと思われる。10分以降わずかに増加するのは, フミン酸構造の低分子化が進み, 中間生成物が先駆物質になったものと考えられる。

### 3) オゾン反応生成物とTHM先駆体の関係

オゾン処理の中間生成物の中にはTHMの有力な先駆物質となるものがあることがわかったので, スクリーニングテストを行った。その結果, 著者らが2次処理水のオゾン主要生成物として同定した4種の物質, ホルムアルデヒド, メチルグリオキザール, ピルビン酸, 酢酸のうち, メチルグリオキザールはTHM先駆物質となる可能性があることがわかった。図-4は10(mg/l)プロピルアルコール水溶液のオゾン-塩素処理において生成したTHMとメチルグリオキザール量を表わしている。図-5はこの2者の関係を示した。これよりメチルグリオキザールX(μmol/l)とTHMY(μmol/l)の間には $Y = 0.00291 X$ なる関係が得られ, メチルグリオキザールはTHM先駆物質の一つであると認められた。

### 4. まとめ

オゾン処理により中間生成物が生じやすい条件下ではTHM生成量が増加するが, 中間生成物を生じる前段階でのTHM生成部位の選択的分解が進む場合や最終生成物まで分解が進む条件下では, THM抑制効果が期待しうる。

### < 参考文献 >

- 1) 梶野勝司, 塩素処理におけるトリハロメタンの形成, 水道協会雑誌, p. 17~36, 昭和52年7月
- 2) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th edition p. 329~332 (1975)
- 3) 宗宮, 山田, 泉, 小田垣, 二次処理水のオゾン処理による反応生成物の同定と定量, 水質汚濁研究, 161, 2, No.3, p.181(1999)

表-1 オゾン-塩素処理によるTHM生成特性

試料	pH	TOC (mg/l)	NH <sub>3</sub> -N (mg/l)	O <sub>3</sub> (mg/l)			C1 (mg/l)	RC1 (mg/l)	タイプ	CHCl <sub>3</sub> (μg/l)		CHBrCl <sub>2</sub> (μg/l)		CHBr <sub>2</sub> Cl (μg/l)		t <sub>0</sub> , t <sub>1/2</sub> , t <sub>90</sub> オゾン処理時間 0.5, 40分
				t <sub>0</sub>	Max.	Min.				t <sub>0</sub>	Max.	Min.	t <sub>0</sub>	Max.	Min.	
豊前湖湖水層水	7.60	2.6	0.012	14.6	2.5	0.50	B	16.3	t <sub>0</sub> 34.1*	t <sub>0</sub>	6.53	t <sub>0</sub> 3.24	1.69	t <sub>0</sub>	t <sub>90</sub> 0.41	
0市2次処理水	6.88	4.5	0.096	2.4	5.0	0.95	A	43.6	t <sub>0</sub> 47.1	t <sub>0</sub> 32.7	21.53	t <sub>0</sub> 26.27	t <sub>0</sub>	6.34	t <sub>90</sub> 10.97	
				45.2	5.0	0.95	C	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub> 70.6*	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub> 22.93*	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub> 9.58	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub> 6.89*	t <sub>90</sub> 1.13
				1.6	115	6.50	A	51.4	t <sub>0</sub> 181.5	t <sub>0</sub> 48.6	13.70	t <sub>0</sub> 26.30	t <sub>0</sub>	3.4	t <sub>90</sub> 5.9	
K市2次処理水	7.5	9.1	15.4	14.1	115	6.50	B	51.4	t <sub>0</sub> 168.5*	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub> 19.4*	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub> 9.9	t <sub>0</sub>	t <sub>90</sub> 3.6	
				35.2	115	6.50	B	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub> 265.9*	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub> 10.3*	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub> 4.0	t <sub>0</sub>	t <sub>90</sub> 0	
				14.1	5.0	1.08	O	26.0	t <sub>0</sub> 64.5*	t <sub>0</sub> 17.7	14.60	t <sub>0</sub> 12.19*	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub> 3.37	t <sub>0</sub>	t <sub>90</sub> 1.48*
京都大学本部構内の貯留水	9.12	5.0	0.082	40.4	5.0	1.08	C	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub> 9.4	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub> 2.06	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub>	t <sub>90</sub> 0.05	
				16.7	10	3.05	H	91.4	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub> 18.4	5.40	t <sub>0</sub>	t <sub>0</sub> 5.08	-	-	-

\*: peak値

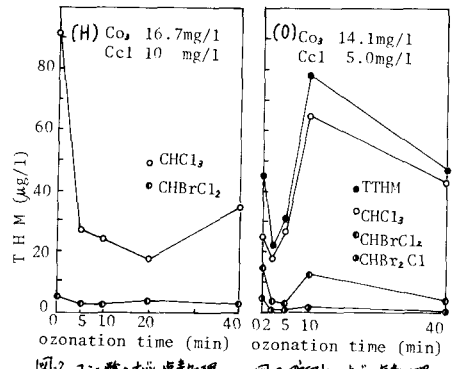


図-2 70mg/lオゾン-塩素処理 図-3 貯留水のオゾン-塩素処理

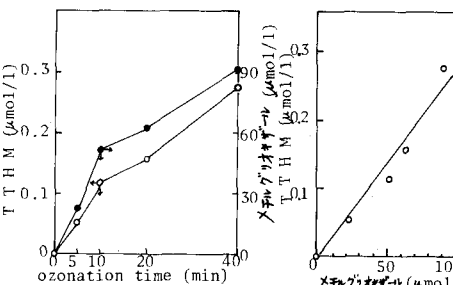


図-4 10(mg/l)プロピルアルコールのオゾン-塩素処理

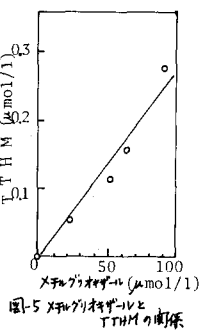


図-5 メチルグリオキザールとTHMの関係