

京都大学工学部○学生員 稲波文雄
正会員 京宮 功
正会員 山田春美

1. はじめに 浄水工程の1つである塩素処理により有機塩素化合物が生成する。そこで、本研究では、K浄水場の各プロセス水について調査を行ない、浄水の各プロセスにおけるTHM、THM中間体、TOX等で表わされる有機塩素化合物の生成状況の把握を試みた。同時に、同浄水場の原水について塩素処理を行ない、有機塩素化合物の生成特性を検討した。

2. 実験方法 1)試料-K浄水場各プロセス水および原水について、昭和57年3月11日の10時、13時、16時に採水した試水をコンポジットしたもの。採水地点を図1に示す。 2)THM-亜硫酸ナトリウムで脱塩素後、リン酸を加え、pHを約2にしたのちヘッドスペース法で測定。

3)THM中間体-脱塩素後、80℃の温浴に1時間浸漬し、加水分解を促進させ、冷却後、THMを測定。この方法により測定した値をTHM総量とし、THM総量とTHM量の差をTHM中間体量と定義。 4)TOX-脱塩素後、濃硝酸でpH2に調整。活性炭を入れたカラムに通束し、有機ハロゲン物質を吸着後、硝酸カリウム溶液で無機ハロゲンを除去。この活性炭を燃焼させマイクロクロメトリーにより検出し、塩素換算値として表示。

5)塩素処理-塩素投入後、pHを7±0.2に調整。温度20℃、遮光状態で接触。

3. 結果および考察

1)浄水プロセスにおける有機塩素化合物生成特性

表1に各プロセスでの有機塩素化合物の生成特性を示す。THM、THM総量ともに浄水プロセスが進むにつれて増大し、後塩素処理後では、着水井のそれぞれ2.7、3.1倍生成している。TOXについては、着水井において46mg/lの生成がみられ、これは後塩素処理後の82%であり、また、ろ過の前で20%の減少がみられるなど

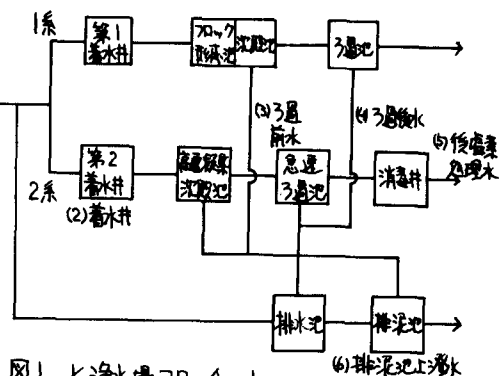


図1 K浄水場フローチャート

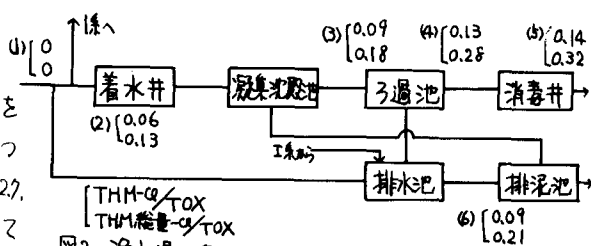


図2 浄水場の各プロセスにおけるTHM、THM総量のTOX中に占める割合

表1 浄水場調査結果

	残留塩素 mg/l	CHCl ₃ mg/l	CHCl ₃ 総量 mg/l	THM mg/l	THM総量 mg/l	TOX mg/l	TOC mg/l	THM TOC	THM総量 TOC	TOX TOC	CHCl ₃ 総量 CHCl ₃	CHCl ₃ 総量 CHBrCl ₂
(1) 疏水	—	0	0	0	0	7	1.9	0	0	3.7	—	—
(2) 着水井	0.37	1.9	5.4	3.7	7.1	46	1.6	2.0	4.4	28.2	2.8	1.1
(3) ろ過前	0.50	3.5	9.7	6.7	13.2	60	1.1	6.3	12.3	56.1	2.8	1.1
(4) ろ過後	0.37	4.6	12.2	8.5	16.8	50	1.0	8.3	16.5	49.0	2.7	1.2
(5) 後塩素処理後	0.87	5.4	16.2	9.9	21.8	56	1.0	9.7	21.4	54.9	3.0	1.3
(6) 排水池上澄水	0.50	5.9	16.8	10.3	22.3	90	1.4	7.2	15.6	62.9	2.9	1.3
(7) 給水井	—	7.7	17.5	13.4	23.9	55	—	—	—	—	2.3	1.1

排水池上澄水を除いてあまり大きな変動はしていない。

そこで、各プロセスでのTOXに占めるTHM、THM総量の塩素の割合をみた。なお、 CHBrCl_3 の臭素は塩素に換算して計算を行なった。その結果を図2に示す。浄水プロセスにおいてTHM、THM総量はTOXの6~19%、13~32%を占めていた。給水栓では、THM- α 、THM総量- α はTOXの19%、36%を占め浄水場における値よりも大きかった。この図より、浄水工程が進むにつれてTHM- α 、THM総量- α のTOXに占める割合が大きくなっているのがわかる。これは、2)でも述べたように有機物と塩素との接触では初期の段階においては塩素化によるTOX生成のほうがTHM生成よりも速いから、接触時間が長くなるにつれて加水分解によりTHM類以外の有機ハロゲン化合物からTHM類が生成されることを示している。

2)塩素接触時間の有機塩素化合物生成に及ぼす影響 採水地点(1)の浄水原木の250 μm 以下の水と45 μm の液について投入塩素量4 mg/L で塩素処理を行ない、有機塩素化合物の経時変化をみた。図3、4は各々45 μm の液の溶解性物質、45~250 μm の浮遊性物質によるTHM等有機塩素化合物の経時変化を示している。溶解性、浮遊性物質ともにTOX、THM、THM中間体は、塩素接触時間が長くなるにつれて増加している。

生成速度をみると溶解性物質ではTOXは初期の1時間に45%生成し、これは、1時間から24時間の間での1.7 $(\text{mg}/\text{L})/\text{hr}$ 、24時間以降での0.5~0.6 $(\text{mg}/\text{L})/\text{hr}$ と比べて極めて小さな値となっている。また、THMは塩素接触時間1時間で24時間生成量の16%であるのに対してTOXでは5%も生成していることより、短時間の塩素接触でTOXは高い生成量を示すことがわかる。浮遊性物質についてもTHMは塩素接触1時間で24時間生成量の11%生成するのに対してTOXは68%生成し、その値が25%であることより短時間の塩素接触では浮遊性物質中のTOX前駆物質は無視し得ない。THM類以外の有機塩素化合物は、溶解性部分で48時間~96時間、浮遊性物質で24時間から48時間減少傾向を示している。これは、THM類以外の有機塩素化合物からTHM、THM中間体への加水分解によるものと考えられる。TOX生成量は96時間塩素接触まで増加し、有機物と塩素との付加反応は、逆反応傾向にあるといえる。

図5は、TOX中に占めるTHM、THM中間体、THM類以外の有機塩素化合物の存在比率の塩素接触時間による変化を示したものである。THMでは、1時間で10%以下であるが、96時間では20%となっている。同様に、THM総量では、20%から50%弱へと増加している。これは、塩素接触時間が長くなるにつれて塩素の付加反応よりも加水分解などのTHM生成反応のほうが大きくなることを示している。

4. まとめ 浄水場での調査の結果、THMは有機ハロゲン化合物の小部分にすぎなかった。また、TOXは、短時間の塩素接触で高い生成量を示し、浮遊性物質も有機ハロゲン化合物の前駆物質として無視できないことなどがわかった。

なお、この研究を行なうにあたり、藤井滋徳助手、ならびに当時4回生の小倉啓宏、向川泰和両氏の協力を得た。感謝の意を表します。

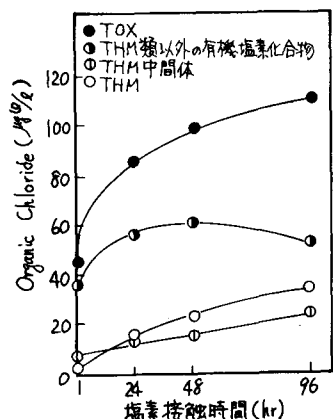


図3 有機塩素化合物生成量の経時変化

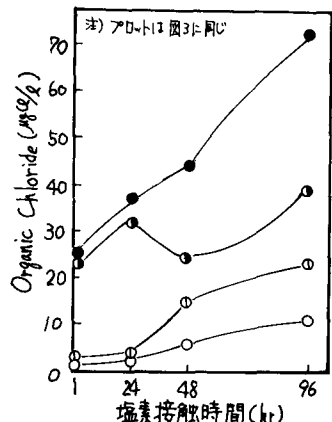


図4 有機塩素化合物生成量の経時変化

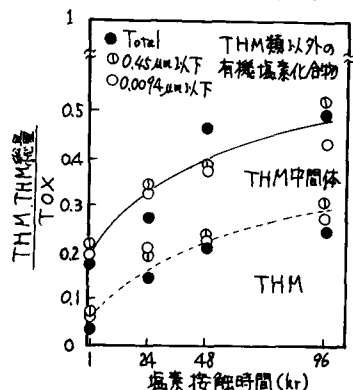


図5 有機塩素化合物組成比