

II-397

高分子凝集剤処理に及ぼす塩素およびオゾン処理の影響

国立公衆衛生院 衛生工学部 正会員 相沢貴子
正会員 国包章一
正会員 真柄泰基

1. はじめに

我国の水道では汚泥処理のみに高分子凝集剤の使用が許可されている。しかし、安全性に問題なければ、無機凝集剤に高分子凝集剤を少量添加することにより懸濁物質の凝集、フロック形成に優れた処理効果を発揮するので、高分子凝集剤を凝集処理へ導入すれば処理水質の改善に期待がもてる。

高分子凝集剤を凝集処理に導入する上での問題の一つは、前塩素処理を実施している場合に、残留塩素が高分子凝集剤を分解し、有機ハロゲン化合物を生成することである¹⁾。また、浄水の高度処理プロセスに前オゾン処理を導入する場合には残留オゾンと高分子凝集剤が反応することが考えられる。

本研究では、アクリルアミド系高分子凝集剤(PAA)とその不純物であるアクリルアミドモノマー(AAM)ならびにAAMの加水分解物であるアクリル酸(AAC)に対する塩素処理とオゾン処理の影響を検討した。

2. 実験

①塩素処理：アニオン系PAA水溶液（100mg/l）に、塩素濃度が1：5になるように注入し、pH7.0±0.5、20℃で、攪拌しながら反応させた。反応時間経過後、残留塩素を亜硫酸ナトリウムで除去した。

②オゾン処理：アニオン系PAA水溶液（100mg/l）に0.5mg/lのオゾンガスを通気した。

③限外濾過：塩素処理をしたPAAはダイアフローメンブレン（YC05 MW=500, YM2 MW=1000, YM10 MW=1×10⁴, XM50 MW=5×10⁴およびXM300 MW=30×10⁴）を用いて濾液と残液に分子量分画した。

④平均分子量の測定：塩素処理をしたPAA水溶液は高速液体クロマトグラフィー〔HPLC カラム：shodex B-800P+shodex B-806 + Asahipak GS-510+Asahipak GS-320, 溶離液：10%アセトニトリル／0.25M リン酸緩衝液(pH 6.5), 検出器：RI〕により分子量既知の高分子凝集剤およびプルランを標準として求めた検量線から平均分子量を測定した。

⑤TOXの測定：塩素処理をしたPAA水溶液と限外濾過した各分子量分画液は、粘性が高いため10～20倍に希釈してからTOX計でTOXを測定した。

⑥AAM、AAC、クロロホルム(CHCl₃)、2,3-ジクロロプロピオン酸(2,3-DCPAC)の測定：AAMとAACはHPLCで、CHCl₃と2,3-DCPACはガスクロマトグラフィーで測定した。

3. 結果および考察

3-1 塩素処理によるPAAの分解

塩素処理（反応時間 3, 8, 24時間）を行ったPAAの平均分子量とTOX生成量の測定結果は表-1に示す。PAA分子量(MW 1400×10⁴)は3時間で350×10⁴、8時間で130×10⁴、24時間で42×10⁴と低分子化した。また、PAAの低分子化に伴い、TOXがPAA 1mg当たり反応時間 3時間で5.42μg、8時間で6.04μg、24時間で6.57μg生成した。

各々の反応時間の塩素処理PAAを限外濾過により濾液と残液に分子量分画し、TOX生成量を測定した結果は表-2に示す。なお、TOX生成量は、分子量分画でその絶対量が異なるためTOX生成率として比較した。PAAの塩素処理によって生成したTOXの分子量は、反応時間 3時間で分子量 30×10⁴以上が21%、500以下が26%となり、反応時間8時間では、30×10⁴以上が23%、500以下が50%となった。さらに、反応時

表-1 PAAの塩素処理による分子量の変化とTOX生成

反応時間 (hrs)	平均分子量 (×10 ⁴)	TOX生成量 (μg/PAA1mg)
0	1400	0
3	350	5.42
8	130	6.04
24	42	6.57

表-2 塩素処理PAAの分子量画群別TOX生成率

塩素反応時間 分子量(×10 ³)	TOX生成率(%)		
	3時間	8時間	24時間
～0.5	26.2	49.3	53.7
0.5～1.0	0.9	0.0	20.7
1.0～10	15.3	2.1	0.5
10～50	20.5	3.6	8.3
50～300	15.7	22.5	8.3
300～	21.4	23.6	8.5

間が24時間では、 30×10^4 以上のTOXが8%に低下した。したがって、PAA分子量は、塩素接触時間の増加により低分子化されるが、塩素処理によって分子量が30万以上の高分子量有機塩素化合物が生成されていることが明かとなった。

3-2 塩素処理によるAAMの分解

PAAの不純物であるAAMとその加水分解物であるAACは凝集に直接関与せず処理水中に残存する。

また、AAMの塩素処理によって、有機塩素化合物である2,3-DCPACとCHCl₃が生成される。そこで、塩素処理によりAAMがどの程度分解され、AAC、CHCl₃および、2,3-DCPACが生成されるかを検討した。実験はpH7でAAM水溶液(10g/l)に塩素濃度が1:3となるように塩素水を添加し、AAM、AAC、CHCl₃および2,3-DCPACの経時変化を測定した。測定結果は表-3に示す。

AAMは塩素反応時間 30分で検出限界(0.1mg/l)以下まで分解された。一方、AACは 5分～60分まで検出されたが、それ以降は分解消失した。また、AAMの分解に伴い、CHCl₃と 2,3-DCPACが増加した。

3-3 オゾン処理によるPAAの分解

PAAに対するオゾン処理の影響を調べるに、PAA水溶液(100mg/l)に0.5mg/lのオゾンガスを5,10,20分通気してオゾン処理を行い、PAAの分子量変化を測定した。結果は表-4に示す。

PAA(分子量 1400×10^4)はオゾン接触時間5分で分子量が96万まで低下し、その後も接触時間の経過に従い分子量が低下した。

3-4 オゾン処理によるAAMの分解性

オゾン処理によるAAMの分解性を検討するために、AAM水溶液(10mg/l) 0.5mg/lのオゾンガスを通気し、オゾン接触時間に伴うAAMとAAC濃度の変化を測定した。結果は表-5に示す。AAMはオゾン接触時間5分で9.2mg/lまで減少したが、それ以後は変化せず、また、AACも5分で1.1mg/l生成したが、それ以後は変化が認められなかった。したがって、本オゾン処理条件では、AAMは僅かにAACに酸化されるものの分解され難いことが明らかになった。

4. 結論

PAAの塩素処理ならびに、オゾン処理により高分子凝集剤の低分子化が認められた。したがって、PAAを凝集処理に導入する場合に、前段で前塩素処理または前オゾン処理を行うとすれば、残留酸化剤により高分子凝集剤が低分子化され凝集能力に影響を及ぼす可能性が考えられる。

PAAの塩素処理により有機ハロゲン化合物が生成された。これらの塩素化PAAの分子量は30万以上の高分子量から500以下の低分子量まで幅広い分子量分布を持つ。また、これらの物質の毒性情報は無いことから毒性試験を行う必要がある。一方、PAAの不純物であるAAMの塩素処理によりCHCl₃と2,3-DCPACが生成された。CHCl₃は発癌物質であるが、2,3-DCPACの毒性情報は無い。PAA凝集処理を行った場合には、AAMは処理水中に未凝集のまま残留するので、処理水中の有機ハロゲン化合物濃度が上昇する可能性がある。また、AAM、AAC、ならびに2,3-DCPACは親水性物質であることから活性炭処理では除去し難いと考えられる。したがって、高分子凝集剤を浄水処理に導入するか否かの判定には、毒性データに基づき、よりAAM含有率の低いPAAを製造すること、また、少量の注入率で処理効率の良いPAAの製造開発を検討する必要がある。

参考文献 1) 相沢, 武蔵, 真柄, 国包; 第39回全国水道研究発表会講演集, p.101-103, (1988, 5)

表-3 塩素処理によるAAMの消長とAAC、CHCl₃および2, 3-DCPACの生成

塩素反応時間 (min)	AAM (mg/l)	AAC (mg/l)	CHCl ₃ (mg/l)	2,3-DCPAC (mg/l)
0	10000	0	0	0
5	1490	980	2.64	1.44
15	3560	1040	2.40	0.72
30	<10	3580	6.94	516
45	0	920	11.0	579
60	0	1320	10.8	511
48 (hrs)	0	0	690	1570

表-4 オゾン処理によるPAAの分解

O ₃ 接触時間 (min)	O ₃ 注入率 (mg/l)	分子量 $\times 10^4$
0	0	1400
5	19.3	96
10	45.6	67
20	80.2	32

表-5 オゾン処理によるAAMの分解

O ₃ 接触時間 (min)	O ₃ 注入率 (mg/l)	AAM濃度 (mg/l)	AAC濃度 (mg/l)
0	0	10	0
5	25.6	9.2	1.1
10	30.7	8.2	1.1
30	90.5	7.9	1.1
45	149	8.4	1.0