

II-561

紫外線による有機塩素化合物の分解について

東大・工・都市

○大瀧 雅寛

大垣眞一郎

1. はじめに

近年、利水の短絡化、原水水質の悪化等により、水処理技術の高度化、多用化が必要とされてきている。その中で殺菌については、トリハロメタン等の副生成物の生成を考慮して、塩素殺菌の代替処理が注目されてきている。その中の一つが紫外線殺菌である。近年では、この紫外線殺菌も徐々に取り入れられているが、実用化が進むに連れ、紫外線の殺菌以外の効果についても明らかにする必要がある。本研究では中圧と低圧の二種類の水銀紫外線ランプを用いて、有機塩素化合物の分解効果とその副生成物について、実験考察を行ったものである。

2. 実験装置と方法

有機塩素化合物として、近年地下水汚染源として問題になっているトリクロロエチレン（TCE）、テトラクロロエチレン（PCE）、1,1,1-トリクロロエタン（TCA）を用いて対象試料とした。装置は、図1の様な循環装置を用い、紫外線ランプとしては、中圧と低圧ランプの2種類を用いた。試料はイオン交換水にいずれの化合物も1～5mg/lとなるように溶解し、装置内で循環させた。所定の循環時間で採水し、各項目を測定した。測定したのは有機塩素化合物濃度、塩素イオン濃度、水温、pHである。測定はそれぞれGC-FID、イオンクロマトグラフ、水温計、pH計を用いておこなった。またGC-MSを用い、分解生成物の同定を行った。

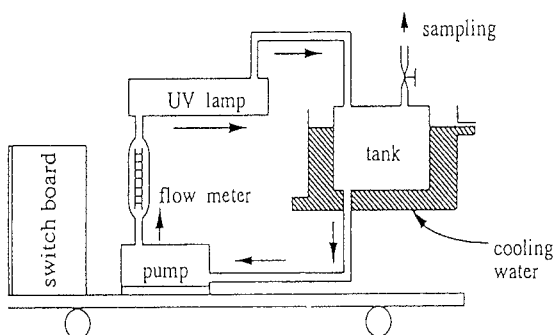


図1 循環装置

3. 実験結果

両ランプによる、各々の有機塩素化合物濃度変化を図2、3に示す。これにより、両ランプでの分解は一次反応に従うと仮定され、分解除去率は照射時間によって求められることがわかった。

$$\text{除去率} = 1 - C_t / C_0 = 1 - \exp(-k \cdot t)$$

C_0 : 初期濃度 [mg/l] C_t : 照射後濃度 [mg/l] k : 速度定数 [1/s] t : 循環時間 [s]

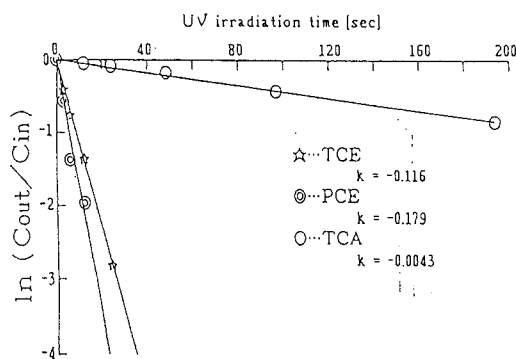


図2 中圧紫外線ランプによる有機塩素化合物の分解

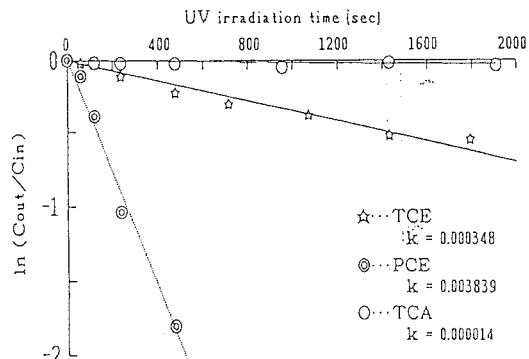


図3 低圧紫外線ランプによる有機塩素化合物の分解

4. 殺菌照射量とそれに伴う有機物分解について

表1¹⁾²⁾に示すように各微生物、ウィルス不活化に必要な紫外線線量がおおよそわかっている。現在、水道の殺菌指標は大腸菌で行われているが、表1に示されるとおり、大腸菌の紫外線感受性は強

く、比較的小エネルギーで不活化してしまう。必要紫外線照射量として目安となる値としては、U S standardで16[mWs/cm²]、W R C recommendで25[mWs/cm²]が現在提唱されている。³⁾ここでは、表1の数値を参考にしてウィルス不活化99.9%ならば50[mWs/cm²]、99.99%ならば100[mWs/cm²]を必要紫外線照射量とした。

表2に量ランプの各照射量で得られる除去率を示す。この結果から同じ殺菌効率を仮定すれば、中圧ランプは低圧ランプの4～5倍の分解除去

表2 各ランプにおける算定分解除去率

率が得られることがわかる。また上で仮定した照射量では中圧ランプの場合PCEで50～70%、TCEで35～60%の除去率が得られることになる。

ランプ種と照射率 [mW/cm ²]	設定照射量 [mWs/cm ²]	照射時間 [sec]	除去率 [%]		
			TCE	PCE	TCA
低圧UV Iavg=1.6	25	15.6	0.54	5.8	0.022
	50	31.3	1.1	11	0.044
	100	62.5	2.2	21	0.087
中圧UV Iavg=13.6	25	1.84	19	28	0.79
	50	3.7	35	48	1.6
	100	7.3	57	73	3.1

表1 各種微生物の紫外線感受性

菌種	所要殺菌UV量 [mWs/cm ²]	
	99.9%	99.99%
Bacteria;		
Salmonella paratyphi	9.6	12.8
Shigella paradipenteriae	5.04	6.78
E.coli	6.5	8.7
Total coliform	8.2	10.9
B.subtilis spores	60	80
Viruses;		
Polio 1	29	38
Rota SA11	25	33
Reo 1	45	60
Q8	40.8	54
Influenza	10.2	13.6
Protozoan cysts;		
Gardia lamblia	63 (70% reduction)	
Axastellanii	100	133

5. 分解による副生成物について

副生成物の毒性を検討するにあたり、塩素原子の挙動が最も問題となろう。イオンクロマトグラフ（図4）とpHの変化より、紫外線照射により脱離した塩素原子は、ほぼ全部が塩素イオンとなっていることがわかった。またGC-MSにより他の分解生成物を同定してみた結果、図5に示されるものが同定された。しかしこれらの塩素有機化合物はピークの大きさより、分解量の1/100～1/1000の量と推定され影響は少ないと考えられる。

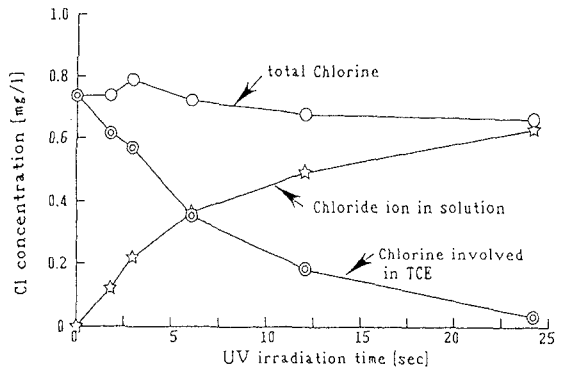


図4 TCEの分解における塩素の推移

6. 結論

- 1) 低圧、中圧ランプ共にTCE、PCEの分解に効果があるが、同じ消毒効果を仮定した場合、中圧は低圧ランプの4～5倍の分解除去効果がある。
- 2) 必要紫外線照射量をウィルスの99.99%除去に設定すれば、中圧ランプの場合、TCEで40～60%、PCEで50～75%の分解除去率が得られる。
- 3) 紫外線による脱塩素の結果、塩酸が生成される。

7. 参考文献

- 1) 加藤益雄、「紫外線消毒技術の適用分野」、造水技術、vol.15, No.1, 1989 pp33-39.
- 2) Ohgaki, S., Nagaoka, H., Sekiya, T. (1990), "Evaluation of ultraviolet light disinfection efficiency using bacteriophages." paper J.4, The 2nd Japan-U.S. Governmental Conference on drinking water quality management.
- 3) Water Research Centre (1989), Disinfection of portable water by ultraviolet irradiation - A critical review, PRU 2144-M.

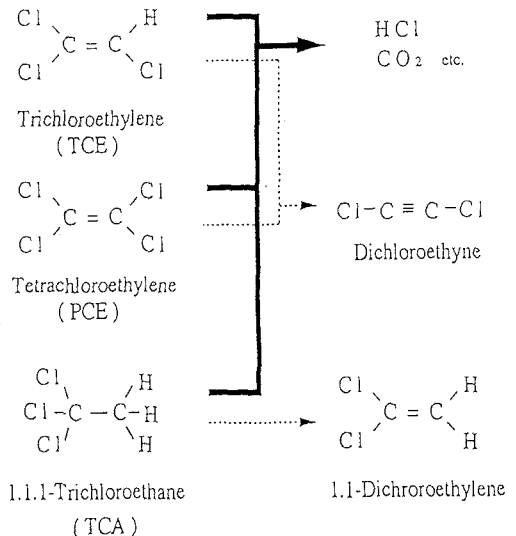


図5 紫外線反応による副生成物