

オゾン及び紫外線処理によるトリハロメタン生成能の変化と臭化物イオンの共存による影響

東京大学大学院工学系研究科都市工学専攻 ○ 山田 かおる

同上

大瀧 雅寛

同上

大垣 眞一郎

1. はじめに

浄水処理の過程で、難分解性の有機物と塩素の反応によって、トリハロメタンをはじめとする有機塩素化合物が消毒副生成物として生成する。これらの物質の多くは発癌性や変異原性を持つ疑いが強く、トリハロメタンのほかにもいくつかの物質に水質基準や水質目標基準が設けられている。

本研究では、家庭・工場排水や、下水処理水の流入などにより水源が汚濁しているとき、オゾン処理や紫外線照射処理によってどれだけ低減できるかを、多摩川下流の田園調布取水堰を取水源とする玉川浄水場パイロットプラントの処理水を用いて調べた。また、塩素処理によるトリハロメタン生成反応において、臭化物イオンが存在すると、その存在量は微量であっても、生成するトリハロメタンの量や、その構成に大きな影響をもたらす¹⁾。また、オゾンなどの酸化処理過程においては、次亜臭素酸を生成し、さらには発癌性の疑いのある臭素酸を生成する。日本の浄水場においても、オゾン処理を行なっているところでは臭素酸イオンの生成が確認されている²⁾。そこで、臭化物イオンの共存によるオゾン処理や紫外線照射処理におけるトリハロメタン生成能への影響について調べた。

2. 実験及び分析方法

試料には、玉川浄水場パイロットプラントの第1系砂ろ過処理水を用いた。その水質を表1に示す。

第1系では、原水→生物ろ過→凝集・沈殿→砂ろ過という工程で処理が行なわれている。原水は多摩川上流における下水処理水の流入により、アンモニア態窒素濃度が高いが、生物ろ過処理によって大幅に除去されている。また、臭化物イオン濃度が高いことも特徴である³⁾。

2.1 オゾン処理実験

オゾン処理実験装置の概略を図1に示す。オゾン発生器で発生させたオゾンガスを反応容器に導入し、反応させる。試料水の量は3L、オゾン発生器の電圧は30V、空気流量は50L/hrである。反応開始から3時間経過までは30分おきに、その後は3, 4, 5, 6, 9, 12時間後に120ml サンプリングし、残留オゾン濃度、

表1 試料水の水質

TOC	1.553(mgC/L)
NH ₄ ⁺ -N	0.02(mgN/L)
E ₂₈₀	0.0352(/cm·1)
Br ⁻	482.2(μg/L)

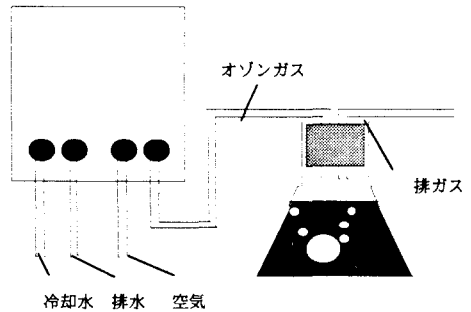


図3 オゾン反応装置

TOC, 260nm 吸光度(E_{260}), トリハロメタン生成能(THMFP), 臭化物イオン濃度(Br^-), 臭素酸イオン濃度(BrO_3^-), 次亜臭素酸(HOBr 及び OBr^-) 濃度を測定した。各水質の分析方法については、表 2 に示す。

2.2 紫外線照射実験

紫外線照射実験装置の概略を図 2 に示す。実験には二重円筒管型の中圧紫外線ランプを用い、出力監視用の窓から光をとりだして、試料の入った容器に照射した。試料の量は 350mL, ランプの強度は、反応容器上部での 254nm 線量率が $0.8\text{mW}/\text{cm}^2$ である。6, 12, 24 時間照射した試料について、オゾン実験と同様の水質項目について測定した。

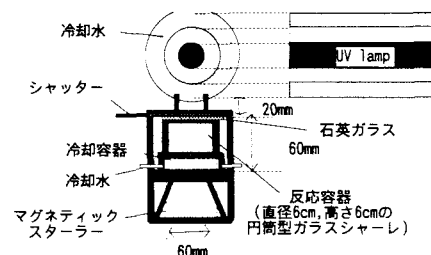


図 2 紫外線照射実験装置図

表 2 各水質の分析方法

分析項目	分析方法	分析装置
TOC	酸性曝気(NPOC)法	島津 TOC-5000A
NH_4^+-N	インドフェノール法	
E_{260}		日立 U-2000
Br^- BrO_3^-	LC-ICP/MS 法	LC : 島津 LC-10AD 使用カラム : ICS-A2H ICP-MS : HP-4500
THMFP	ヘッドスペース - GC/ECD 法	島津 GC-17A
残留 O_3	インディゴ法	Hach DR/700

3. 実験結果と考察

3.1 オゾン処理実験

図 3 に、オゾン処理によるトリハロメタンに関わる水質の変化を示す。TOC はほとんど変化していない。しかし、 E_{260} は反応初期に大きく減少している。このことから、有機物の無機化は起こっていないが、質的な変化が起こっていることが示唆される。図 4 に臭素のマスバランスを示す。臭化物イオンは減少、次亜臭素酸(図では OBr^- と表記)はほぼ一定、臭素酸は増加傾向にあった。また、臭化物イオン、次亜臭素酸、臭素酸の和(図では TBr)はほぼ一定であった。臭素酸は重量換算で約 $500\mu\text{g}/\text{L}$ 生成した。図5に、トリハロメタン生成能の変化と臭化物イオン濃度の変化を示す。12時間の処理で、総トリハロメタン(TTHM)の生成量は重量換算で約半分に減少した。特に反応初期での減少が大きい。これは、図3に示したように TOC が減少していないので、有機物が質的に変化し、トリハロメタンを生成しにくい物質に変化した

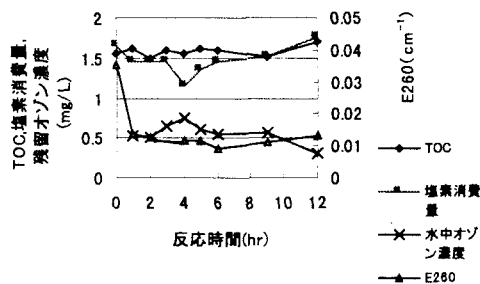


図3 オゾン処理による水質変化

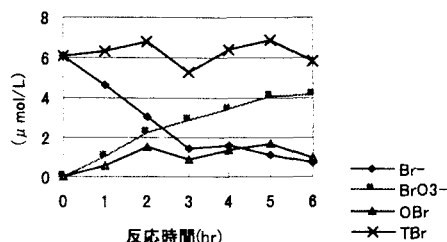


図4 オゾン処理における臭素のマスバランス

ためと考えられる。時間経過に連れてクロロホルムが増え、臭素付加トリハロメタンは減少しているのは、臭化物イオンの減少による。臭化物イオン濃度と臭素系トリハロメタンの相関は非常に高い。

4.2 紫外線照射実験

図6に、紫外線照射によるトリハロメタンに関わる水質の変化を示す。紫外線処理によっても、TOC、 E_{260} の変化から、オゾン処理と同様、無機化には至らないが有機物が質的に変化していることが分かった。塩素消費量は、照射時間が長くなるに従い増加した。これは、ヒドロキシルラジカルによる反応によって、塩素が攻撃できる部位が有機物中に増えたためと考えられる。図7のとおり、総トリハロメタンの生成量は24時間の照射で40%以上減少したが、ブロモホルムは増加している。また、紫外線照射による臭化物イオン濃度は変化せず、次亜臭素酸やブロモホルムの生成も認められなかった。

5. まとめ

- (1) オゾン処理、紫外線照射処理とも、トリハロメタン生成能を40から50%低減できた。
- (2) オゾン処理では処理後の臭素付加トリハロメタンの割合が減少した。これは、臭素が酸化されて減少したためである。

(3) 紫外線照射処理による臭化物イオンの酸化

□は、本実験の範囲内では認められなかった。

- (4) オゾン処理によって、臭素酸が約500 $\mu\text{g/L}$ 生成した。トリハロメタン生成能の減少と臭素酸生成のトレードオフが問題となる。

6. 謝辞

今回の実験にご協力下さった東京都水道局に感謝の意を表する。

7. 参考文献

- 1) 相沢貴子：博士論文，消毒副生成物からみた塩素処理の評価に関する研究，1994
- 2) 浅見，市川，相沢，真柄：第46回全国水道研究発表会，有機物共存下のオゾン処理による臭素酸イオンの生成特性及び実態調査，1995
- 3) 山田，大瀧，大垣：第31回日本水環境学会年会講演集 pp111，THM生成能からみた多摩川中流域河川水の特性，1997

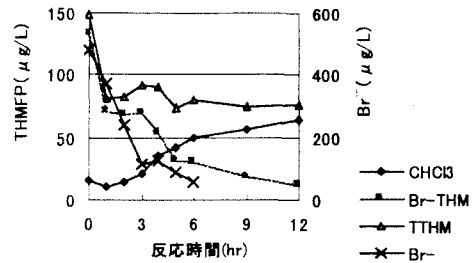


図5 オゾン処理によるトリハロメタン生成能の変化

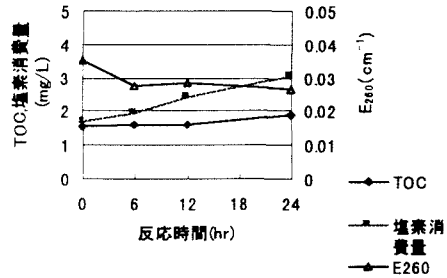


図6 紫外線照射処理による水質変化

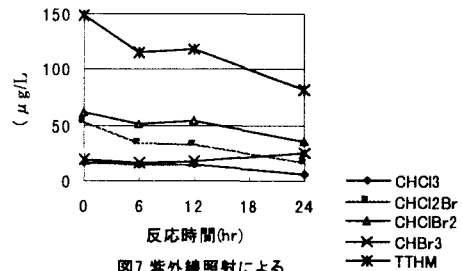


図7 紫外線照射によるトリハロメタン生成能の変化