

二酸化塩素処理における副生成物の生成とその変化

京都大学大学院工学研究科 正員 伊藤 禎彦
 徳島大学工学部 フェロー 村上 仁士
 ㈱日水コン 正員 福原 勝
 徳島大学工学部 学生員○鈴江 弘典

1. はじめに

著者らは、代替消毒剤として有力とされる二酸化塩素をとりあげ、二酸化塩素注入直後からの変異原性ならびに副生成物の変化過程を調べた。酸化副生成物のうち、全有機ハロゲン化合物量(TOX)、クロロホルム、カルボニル基炭素量、 $C=O$ 直鎖低分子アルデヒド、無機副生成物として亜塩素酸イオン、塩素酸イオンをとりあげた。変異原性試験は、チャイニーズ・ハムスター肺細胞(CHL)を用いた染色体異常試験を行った¹⁾。

2. 実験方法

自然水中有機物質のモデルとして、試薬フミン酸を用いた。フミン酸溶液のTOCは1140mg/lである。二酸化塩素処理は、フミン酸溶液16mlに2Mリン酸緩衝液2mlを添加し、これに亜塩素酸ナトリウム溶液と塩酸を反応させて作製した二酸化塩素溶液2mlを添加した。反応は、密栓し、20℃、暗所で静置して行われた。処理水の初期pHは7.0で、その後やや低下したもののいずれも6.5以上の中性域に保たれていた。

亜塩素酸イオン、塩素酸イオンは、液体クロマトグラフ法、TOXは、全有機ハロゲン分析装置(三菱化成TOX-10Σ型)にて測定した。クロロホルムとアルデヒドは、ECD(島津製作所GC-8AIE)を用いそれぞれ溶媒抽出法と、PFOA誘導化法で、また、カルボニル基炭素量はバニリン反応法で測定した。

3. 実験結果および考察

二酸化塩素を添加した直後からの処理水の染色体異常誘発性の変化過程を調べたものを図1に示す。また、この処理水中の残留二酸化塩素濃度を測定した結果を図2に示す。

二酸化塩素処理水の染色体異常誘発性は、二酸化塩素を添加した直後から増大し、最大となる点を経て低減へと至っている。添加した二酸化塩素が多いほど、最大点における染色体異常誘発性は強いものとなる。また、添加した二酸化塩素が2000mg/lまでの処理水では、染色体異常誘発性が最大となるに要する時間は10時間以内と変化はなかった。一方、添加濃度4000mg/lの処理水では、二酸化塩素が処理水中に残留しているにもかかわらず、その染色体異常誘発性は緩やかに低減していった。ここで、図1,2より二酸化塩素の消費と、染色体異常誘発性の生成には時間差があることがわかった。

二酸化塩素処理水中の亜塩素酸イオン(ClO_2^-)および塩素

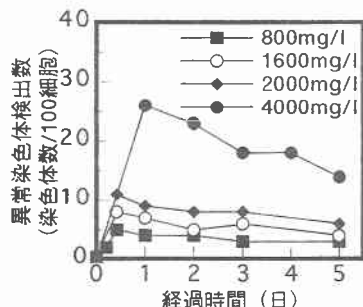


図1 二酸化塩素添加後の二酸化塩素処理水の染色体異常誘発性の変化

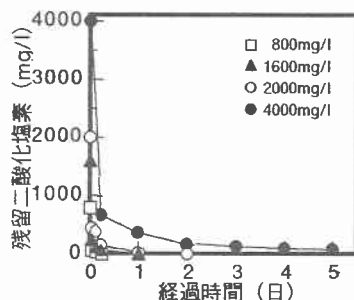


図2 二酸化塩素処理水中の残留二酸化塩素濃度の変化

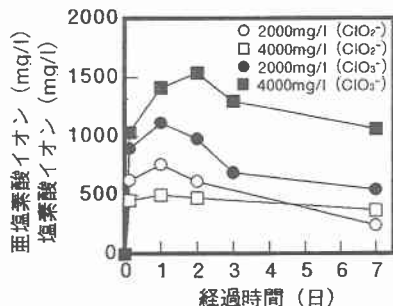


図3 二酸化塩素処理水中の亜塩素酸イオン

酸イオン(ClO_3^-)を測定した結果を図3に示す。生成量の最大点においては、添加した二酸化塩素の約60か65%がこれらの無機副生成物に変化した。 ClO_2^- 、 ClO_3^- ともに二酸化塩素添加後1日または2日後に最大となった後減少している。 ClO_2^- と ClO_3^- は弱い酸化力を有するので、処理水中の有機物と反応し徐々に濃度が低下していくものと考えられる。二酸化塩素処理を考える場合、これら無機副生成物の監視が必要であるが、このように時間とともに濃度が変化することにも注意する必要がある。

二酸化塩素を添加した直後からのTOXとクロロホルムの変化を調べた結果を図4,5に示す。TOXは、二酸化塩素添加後1時間で生成量が最大となった後、緩やかに減少した。クロロホルムは、二酸化塩素添加後1日間でほぼ最大生成量に近づき、その後は緩やかに増加した。これら有機塩素化合物の生成量を塩素処理の場合と比較¹⁾すると、TOXは塩素処理水の場合の5~7%程度、クロロホルムは1%程度であった。このように、二酸化塩素を使用すれば、処理水中の有機塩素化合物をはるかに低減することができ、このことが塩素と比較して二酸化塩素が有利とされる主たる理由である。

カルボニル基炭素量の変化を測定した結果を図6に示す。カルボニル基炭素量は二酸化塩素添加直後短時間で生成し、その後緩やかに減少していった。またカルボニル化合物のうち $\text{C}_0 \sim \text{C}_3$ の直鎖低分子アルデヒドを測定した結果を図7に示す。アルデヒドは二酸化塩素添加後速やかに生成し、最大となった後はほぼ変化はなかった。

これら酸化副生成物の測定結果(図4~7)を、図1の染色体異常誘発性の変化と比較したが、両者の関係は不明な点が多く、測定した範囲では、染色体異常誘発性の変化傾向と一致する酸化副生成物は見いだされなかった。すなわち、消毒処理水の有害性を論議する上で、染色体異常試験のような変異原性試験が重要であることを示していると考えられた。

4. まとめ

二酸化塩素処理水の染色体異常誘発性は、緩やかに生成し、最大となった後、減少することがわかった。また、本研究においては二酸化塩素処理水の有害性を表しうる酸化副生成物は存在しなかった。

参考文献

- 1) 伊藤禎彦ほか、上水消毒処理における染色体異常誘発性の生成と低減、第3回生物利用新技術研究シンポジウム論文集, pp. 109-113, 1995

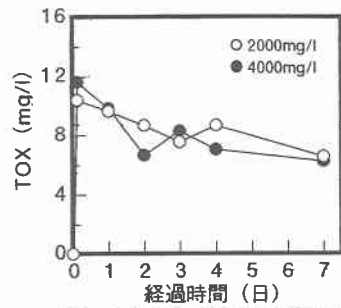


図4 二酸化塩素処理水中のTOX

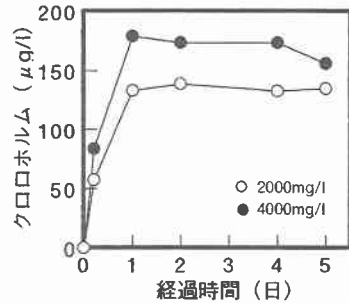


図5 二酸化塩素処理水中のクロロホルム

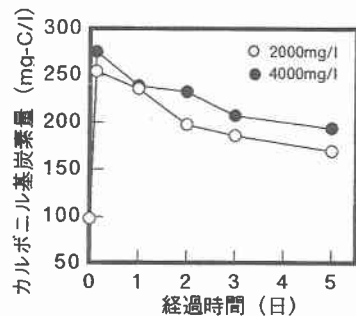


図6 二酸化塩素処理水中のカルボニル基炭素量

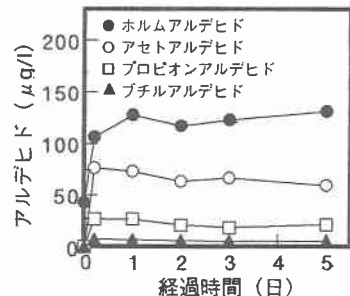


図7 二酸化塩素処理水中のアルデヒド
(添加二酸化塩素濃度4000mg/l)