



Title	浄水過程における消毒副生成物の生成特性に関する基礎的研究
Author(s)	数井, 宏信; 正木, 広志; 金, 賢求 他
Description	第8回衛生工学シンポジウム (平成12年11月16日 (木) -17日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 5 水処理2 . 5-2
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 8, 203-206
Issue Date	2000-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7235
Type	departmental bulletin paper
File Information	8-5-2_p203-206.pdf



5-2 浄水過程における消毒副生成物の生成特性に関する基礎的研究

○ 数井宏信、正木広志、金 賢求、亀井 翼、眞柄泰基（北海道大学大学院）

1. 研究の目的と背景

水道水中のダイオキシンはその強い毒性¹⁾のため、公共用水域の環境基準として1pg/lという低い値が定められている。したがって、本研究ではまず、浄水場流入原水と浄水(塩素処理を含む。以下浄水と表記)のダイオキシン類濃度レベルの比較検討を行い、浄水処理によるダイオキシン類レベルの削減(または増加)効果を明らかにすることを試みた。さらに、多大な時間と多額の費用を要するダイオキシン類測定 of 代替指標として、ある特定の消毒副生成物(disinfection by-products 以下DBPsと表記)生成量が用い得る可能性を検討するため、従来報告されている²⁾ DBPsの生成特性についての再検討を行った。

2. 研究方法

2-1) ダイオキシン類の解析について

ダイオキシン類の測定データの解析については、1999年に行われた全国42地点の浄水場での原水、処理水のダイオキシン類の測定データから、それぞれPCDD、PCDFの同族体の割合を求めた。また原水と処理水におけるダイオキシン類の同族体ごとのそれぞれの平均値を求め、その値から浄水過程における各同族体の除去率を求めた。

2-2) 消毒副生成物の測定について

DBPsの生成特性に関する実験については、試薬のフミン(和光純薬製)を水に溶解した後に、次亜塩素酸ナトリウムを加えることによって塩素処理を行った。24時間一定温度に保った試料水を上水試験方法³⁾に基づき前処理を行い、GC/MS(HEWLETT PACKARD製GC6890-MS5973)を用いて測定を行った。実験の基本条件としてTOC1.6mg/l(温度の影響の実験では0.8mg/l)、塩素添加量10mg/l(温度の影響の実験では4mg/l)、pH7、反応温度20℃に設定後、塩素濃度を変化させた場合(5mg/l~20mg/l)、TOCを変化させた場合(0.8mg/l~8mg/l)、反応温度を変化させた場合(4℃~37℃)、pHを変化させた場合(3~11)のそれぞれについてDBPs生成量を測定した。なお本研究で測定したDBPsはジクロロアセトニトリル、抱水クロラール、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸である。

3. 研究結果と考察

3-1) ダイオキシン類の測定データの解析結果について

全国の浄水場におけるダイオキシン類濃度の平均値を求め、同族体ごとにまとめた。原水、処理水のデータを図1,2に示す。原水、処理水のデータから得たダイオキシン類の除去率は図3のようになった。図3よりダイオキシン類の除去率はTeCDFsを除いて80%以上であることが明らかになった。また図3より塩素付加数が低いものほど除去率が低くなっている。そのなかでもTeCDFsについては除去率が40%程度である。

ダイオキシン類は塩素付加数が低い物質ほど水への溶解性が高いことから、塩素付加数が低い物質ほど浄水処理による除去率が低くなると考えられる。

原水と処理水のデータを比べると、処理水でのTeCDFsの濃度が原水より高い地点がある。そのためTeCDFsの除去率が他の物質に比べて低くなっている。処理水のTeCDFsの濃度が原水より高くなった理由については以下のようなことが考えられる。

- (1) 塩素処理によってリグニン類と塩素が反応して TeCDFs が生成された。
- (2) 塩素処理によって他のダイオキシン類と塩素が反応して TeCDFs が生成された。

(1) については、ダイオキシン類はパルプ工場の排水から多く検出されていることから、リグニン類と塩素が反応して TeCDFs が生成する可能性がある。(2) については塩素付加数が 1 から 3 のダイオキシン類に塩素が付加することで TeCDFs になる可能性が示唆される。

図 4 に浄水処理による PCDD 濃度の割合の変化を示す。原水中の PCDD 濃度の割合は OCDD > TeCDDs > HpCDDs > PeCDDs >

HxCDDs であるが、処理水の PCDD 濃度の割合は TeCDDs > OCDD > PeCDDs > HxCDDs・HpCDDs となった。図 5 に浄水処理による PCDF 濃度の割合の変化を表す。原水中では TeCDFs > HpCDFs > HxCDFs・OCDF > PeCDFs であり、処理水の PCDF については TeCDFs > PeCDFs > HxCDFs > HpCDFs > OCDF の順であった。これらの結

果から原水中の PCDD, PCDF の濃度の割合は塩素付加数との関係はないが、浄水処理によって塩素付加数の少ない PCDD, PCDF 類が処理水中にしめる割合が高くなることがわかった。

塩素付加数の少ない物質が処理水中にしめる割合が高くなる理由としては以下のようなことが推測される。

- (1) 塩素付加数の多い物質は水への溶解性が低く浄水処理によって多く除去されるため、処理水中の塩素付加数の少ない物質の占める割合が高くなった。
- (2) 浄水処理によって塩素付加数が 1 から 3 のダイオキシン類と塩素に付加し四塩素化

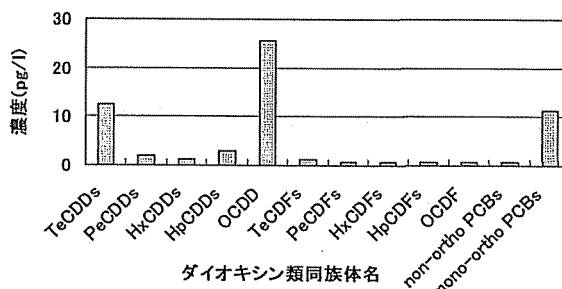


図 1 原水におけるダイオキシン類濃度の平均値

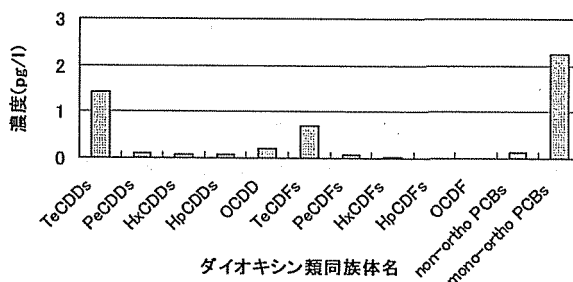


図 2 処理水におけるダイオキシン類濃度の平均値

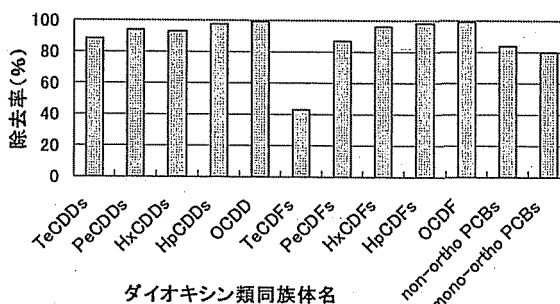


図 3 浄水処理における除去率

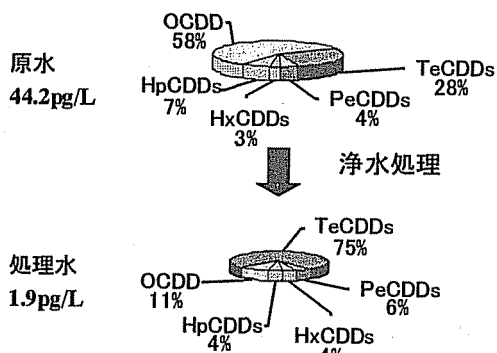


図 4 原水と処理水中のPCDDの同族体の割合

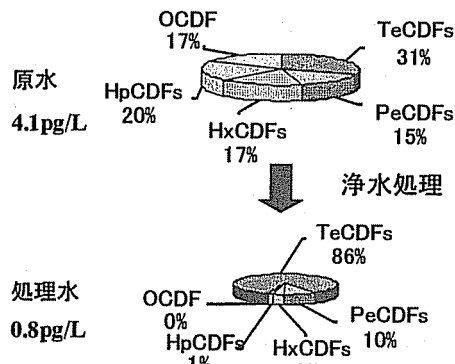


図 5 原水と処理水中のPCDFの同族体の割合

のダイオキシン類となった。

3-2) 消毒副生成物の生成特性について

塩素添加量を変化させた場合の DBPs の生成量については図 6 のようになった。消毒副生成物の生成量は水の塩素要求量を少し越えた塩素注入量の範囲まで、塩素注入量が多いほど増加する。そしてその量を越えると生成量は増加せず一定の量になった。

温度を変化させた場合の DBPs の生成量については図 7 のようになった。図 7 から温度が高くなるほど DBPs の生成量は増加した。

有機物濃度を変化させた場合の DBPs の生成量については図 8 のようになった。消毒副生成物の生成量は有機物の濃度に比例して生成量は増加した。塩素添加量を変化させた場合の結果から、さらに有機物濃度をあげると、有機物にたいして反応する塩素の量なくなるので生成量は一定になると考えられる。

pH を変化させた場合の DBPs の生成量については図 9 のようになった。どの物質も酸性域で生成量が増加し、アルカリ性域での生成量は減少した。

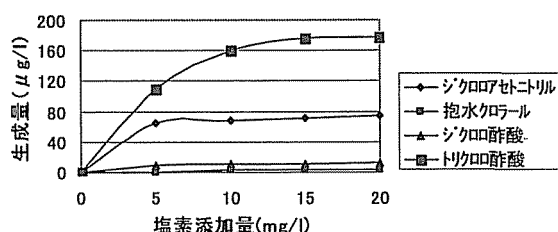


図6 塩素濃度を変化させた場合のDBPsの生成量

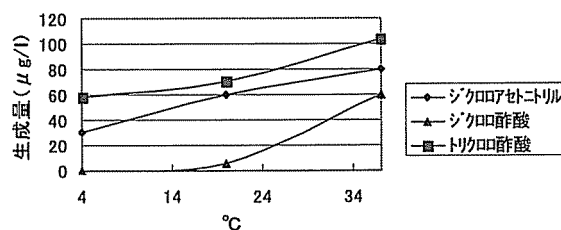


図7 温度を変化させた場合のDBPsの生成量

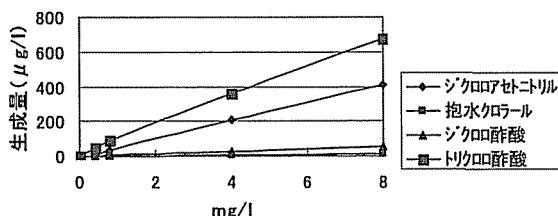


図8 有機物濃度を変化させた場合のDBPsの生成量

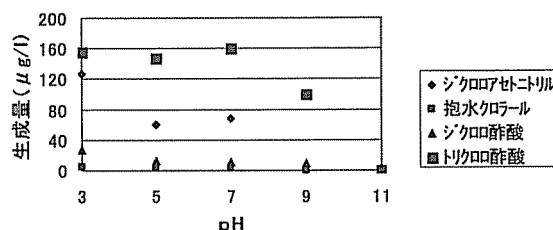


図9 pHを変化させた場合のDBPsの生成量

4. まとめ

全国 42 地点で測定された浄水場での原水、処理水のダイオキシン類の解析の結果から、浄水処理における TeCDFs の除去率が他のダイオキシン類より低くなることがわかった。場合によっては、TeCDFs は浄水処理によって、濃度が増加する場合がある。このことから塩素処理によってダイオキシン類が生成される可能性がある。

もしダイオキシン類が塩素処理によって生成されるならば、同じく塩素処理によって生成される DBPs が浄水過程におけるダイオキシン類生成の代替指標となりえるかもしれない。

原水と処理水中における PCDD、PCDF の同族体の割合から、浄水処理によって塩素付加数の少ない PCDD、PCDF 類が処理水中にしめる割合が高くなることがわかった。

DBPs（本研究ではジクロロアセトニトリル、抱水クロラール、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸を対象としている）生成特性については以下のように再確認された。

- （1） 塩素添加量を変化させた場合の DBPs の生成量は塩素添加量に応じて増加し、水の塩素要求量を少し越えた点からは一定になる。
- （2） 温度を変化させた場合の DBPs の生成量は温度に応じて増加する。
- （3） pH を変化させた場合の DBPs の生成量は酸性域で増加し、アルカリ性域で減少する。

今後はリグニンとフミンを含む原水にそれぞれ塩素処理を行い、DBPs とダイオキシン類生成との関連について検討を行う予定である。

5. 参考文献

- 1) 清水剛夫：ダイオキシン科学・分析・毒性、エヌ・ティー・エス、1999
- 2) 丹保憲仁：水道とトリハロメタン、技報堂出版、1983
- 3) 日本水道協会：上水試験方法、p357-383、1993