

オゾンおよび塩素による化学酸化
処理に関する研究

1987年

山 田 春 美

オゾンおよび塩素による化学酸化
処理に関する研究

1987年

山 田 春 美

目 次

緒論

第1節 緒言	1
第2節 本論文で取り上げる問題	2
第1章 窒素とオゾンの反応	4
第1節 概説	
第2節 アンモニア性窒素の酸化	
2-1 実験の目的	
2-2 塩化アンモニウムを用いた場合のアンモニア性窒素の酸化	5
2-3 2次処理水中のアンモニア性窒素の酸化	13
2-4 要約	20
第3節 含窒素有機化合物の酸化・分解	21
3-1 実験目的	
3-2 実験方法	
3-3 実験結果	
3-4 要約	32
第4節 結論	34
第2章 炭素とオゾンの反応	36
第1節 概説	
第2節 カルボニル化合物の生成	37
2-1 はじめに	
2-2 実験方法	
2-3 実験結果	
2-4 要約	43
第3節 二次処理水の反応生成物の同定・定量とその挙動	44
3-1 はじめに	
3-2 実験方法	
3-3 反応生成物の同定	48
3-4 反応生成物の挙動	52
3-5 要約	55
第4節 オゾン処理生成物のGC-MS分析による検索	57
4-1 はじめに	
4-2 PFBOA法の特徴	
4-3 PFBOA法によるオゾン処理水中のカルボニル化合物の測定	58
4-4 オゾン処理水中のカルボニル化合物の同定とその挙動	62
4-5 要約	68
第5節 結論	72
第3章 有機化合物と塩素の反応	75
第1節 概説	
第2節 トリハロメタン生成特性に及ぼすトリハロメタン中間体の挙動	76

2-1	はじめに	76
2-2	実験方法	77
2-3	結果と考察	
2-4	要約	85
第3節	分子構造と塩素との反応性	86
3-1	はじめに	
3-2	実験方法	87
3-3	実験結果	
3-4	要約	106
第4節	結論	107
第4章	上水源および浄水プロセスにおける有機ハロゲン化合物の生成特性	109
第1節	概説	
第2節	実験方法	
第3節	実験結果	112
3-1	琵琶湖南湖表層水の挙動	
3-2	疏水の挙動	118
3-3	浄水プロセスでの挙動	124
第4節	結論	128
第5章	生物処理に係わる有機塩素系化合物前駆物質の特性	130
第1節	概説	
第2節	活性汚泥法終末処理場における有機塩素系化合物前駆物質および 低沸点有機塩素系化合物の挙動	131
2-1	実験方法	
2-2	結果および考察	134
2-3	要約	143
第3節	活性汚泥に係わる有機塩素系化合物前駆物質	144
3-1	はじめに	
3-2	実験方法	
3-3	結果および考察	146
3-4	要約	151
第4節	接触酸化-生物ろ過法における有機塩素系化合物前駆物質の挙動	154
4-1	はじめに	
4-2	実験方法	
4-3	結果と考察	156
4-4	要約	165
第5節	結論	166
第6章	塩素処理における有機塩素化合物生成量と速度論的考察	168
第1節	概説	
第2節	フミン酸の有機塩素化合物生成特性	
2-1	はじめに	

2-2	実験方法	169
2-3	結果	171
2-4	要約	175
第3節	琵琶湖疏水の有機塩素化合物生成量	177
3-1	はじめに	
3-2	実験方法	
3-3	結果	
3-4	要約	182
第4節	生物処理水の有機塩素化合物生成量	184
4-1	はじめに	
4-2	実験方法	
4-3	結果	
4-4	要約	189
第5節	提示生成速度式の考察	191
5-1	はじめに	
5-2	表示式について	
5-3	水質による特性	195
5-4	要約	196
第6節	有機塩素化合物の生成予測について	198
6-1	はじめに	
6-2	遊離塩素による有機塩素化合物の生成予測	
6-3	クロラミンによる有機塩素化合物の生成特性	202
6-4	予測の可能性	206
6-5	TOC規制によるTHM生成制御	209
6-6	要約	
第7節	結論	212
第7章	有機塩素化合物生成抑制としてのオゾン処理	214
第1節	概説	
第2節	オゾン-塩素処理によるTHM生成抑制特性	215
2-1	はじめに	
2-2	実験方法	
2-2	実験結果と考察	217
2-3	要約	223
第3節	有機化合物のオゾン-塩素処理	225
3-1	はじめに	
3-2	実験方法	226
3-3	結果	
3-4	要約	240
第4節	反応生成量の表示式からみたオゾン処理の抑制特性	242
4-1	はじめに	

4-2	実験方法	242
4-3	活性汚泥処理水のオゾン処理	
4-4	フミン酸のオゾン処理	250
4-5	要約	
第5節	結論	252
第8章	結論	255

緒 論

第 1 節 緒 言

水処理分野で殺菌消毒のために用いられるオゾンや塩素のような消毒剤は同時に化学酸化力をもつ。

塩素は、浄水処理においては疫病防止のための水中病原性細菌群の消毒に不可欠のものとされており、第1次大戦以後広く日本で消毒剤として使用されてきた。ところが、1974年に水道水中のトリハロメタンの存在がオランダのRook¹⁾と米国のBellar²⁾によって相次いで発表され、浄水工程の塩素処理によるトリハロメタンの生成が明らかにされた。これは塩素の酸化力のため、水源中にある種の有機物が存在するとそれと反応してトリハロメタンをはじめとし、種々の有機塩素系化合物を生成するため、これらの中にはクロロホルムのように発癌性のあるものや環境変異原性を持つものがある。そのため、各国で飲料水中のトリハロメタンについて規制または勧告が出されている。例えば米国では1979年に年平均0.10mg/lの規制値が、西ドイツでは0.05mg/lの勧告値が、欧州共同体で0.02mg/lに近い値が基準案として各々出されている。我が国でも1981年に年平均0.10mg/lの暫定的制御目標値が出された。従って、現在、塩素使用の是非が問われている。

オゾンは古くから、ヨーロッパの多くの浄水場で消毒剤として用いられていたが、現在では水道原水の悪化に伴い、高次の処理が必要となったことから、水処理においても消毒剤としてよりも酸化剤として使用されるケースがみられ、塩素処理に代わる酸化剤として注目されてきている。

最近の水道原水そのものは高度の科学技術の発達で人為的につくられた有機化合物で汚染されている。その上に水質の悪化のため多量の酸化剤の投与により新たに水処理で有機化合物を生成する可能性がある。全米の水道水からは、700種以上にのぼる有機化合物が検出されているし³⁾、ソ連では、1970年から200種近くの有機化合物が規制されている⁴⁾。

現在、オゾンや塩素をはじめとする酸化剤はその殺菌消毒力のみだけでなく、化学酸化力として作用した場合の反応生成物の安全性が問題となってきている。

世界的に飲料水の水質に対する人々の関心が高まり、より安全で美味しい水への要求がとみに強まっている状況下にあつて、新しい水処理プロセスの確立のために、我々水処理に従事する研究者は、疫学的安全性のために必須な化学酸化処理がその酸化

力のため水中の“どの種の有機物とどのような条件で、どのような反応をして、どのような生成物を生ずるのか”を把握しておかなければならない。

第2節 本論文で取り上げる問題

本論文の最終目的は水処理における化学酸化剤の有機物酸化反応を検討し、これを基に既存の水処理システムの中で化学酸化処理が引き起こす反応を十分把握評価し、水処理システムにおける化学酸化処理を位置付けることにある。そこで、先ず最近注目をあびているオゾン処理を取り上げ、次に従来使用されてきた塩素処理を取り上げ、さらにオゾン-塩素処理を取り上げ、これら各酸化処理における反応生成物に係わる諸問題を水中での有機物との酸化反応、塩素化反応、加水分解反応の3つの側面から、しかもそれらを処理時間を尺度として実験的検討を加えた。

本論文において取り上げた課題は具体的には次のようであった。

第1章と第2章は先ずオゾンの酸化反応における反応生成物とその挙動について検討を行なった。水中には大きくわけて窒素系化合物と炭素系化合物が存在する。前者の代表例であるアンモニアは都市域にあっては下水の2次処理水に大部分が由来し、わが国でも淀川をはじめとし多くの都市河川を水源とする浄水場ではアンモニア上昇の問題をかかえている。先ず第1章ではこのアンモニアおよび含窒素有機化合物のオゾンによるその酸化反応機構や酸化がおこる条件を明らかにした。第2章では炭素系化合物の挙動に注目した。オゾンは古くからフェノール等の酸化処理ではその効果が認められ、分解経路や生成物について一部明らかにされている。しかし、水道原水および汚水については、そこに含まれる有機成分が多種類でしかも希薄であることによる分析上の困難さのため、高分子の低分子化、疎水性から親水性等へのオゾンによるマクロな水質変換特性は明らかにされているが、個々の反応生成物に関する報告は数少ない。ここではオゾン反応生成物で特に現在問題の1つとして考えられるカルボニル化合物等の中間生成物を中心に、先ず分析方法について検討を加えた上で、2次処理水のオゾン処理における酸化反応の大きさを明らかにした。さらに微量分析法を導入・改良して上水処理におけるオゾン処理で生成するカルボニル化合物の定量を可能にし、希薄水溶液での酸化反応の解明の可能性を示した。

第3章から第6章は塩素処理における有機塩素化合物生成に関する研究である。塩素処理で生成される化合物はトリハロメタンだけではない。トリハロメタンは生成される全有機塩素化合物のたかだか20%にすぎない。そこで、第3章では市販の有機化

化合物試薬を用いて化学構造とトリハロメタン生成能との関係とトリハロメタン中間体の挙動を把握し、塩素による酸化・塩素化・加水分解の各反応で生じる反応生成物の基礎的な問題点を明らかにした。第4章では第3章で得られた成果を上水源および浄水プロセスにおいて検討を加え、水処理における加水分解反応による塩素化生成物の問題点を明らかにした。ところで上流での排水は下流で飲料用に取水される可能性もある。従って公共用水域に排出される有機塩素化合物の前駆物質について十分な知見を得る必要がある。現在、下水、し尿等有機性排水の殆は活性汚泥法等生物処理プロセスにより処理されているため、第5章では生物処理工程に係わる有機塩素化合物前駆物質の特性を明らかにした。また第6章ではさらに酸化・塩素化・加水分解の各反応を組み込んだ有機塩素化合物の反応生成量を示す実験式を求め、これらの反応の特性づけを定量化するとともに、有機塩素化合物生成量の数量化を試み、本式で生成予測が可能であることを示した。

第7章は、有機塩素化合物生成抑制としてのオゾン処理に関する研究である。ここではオゾン処理のTHM抑制としての効果を市販の有機化合物および表流水について検討を加え、前駆物質の種類やオゾン処理条件によってその効果が異なることをオゾンおよび塩素の酸化反応の側面から明らかにするとともに、第6章で求めた有機塩素化合物の反応生成量の表示式からの検討で、オゾンの効果は塩素化反応を抑える作用があるが、加水分解反応を抑えることはできないことを明らかにした。

以上、本論文でオゾンおよび塩素による化学酸化の反応生成物に係わる代表的な問題を酸化反応・塩素化反応・加水分解反応の側面から検討を行ったが、得られた成果およびこの解析手法を用いれば、今後の化学酸化処理等で生じる現象および問題を把握でき、しかも解決しうるであろうと考える。

〈参 考 文 献〉

- 1) Rook J.J., "Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Water"
"Water Treatment & Examination, Vol.23, Part2, p234(1974)
- 2) Thomas A.Bellar, James J.Lichtenberg and Robert C.Kroner, "The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Water", EPA-670/4-74-008, Cincinnati, Ohio, (1974)
- 3) Rip G.Rice, 私信
- 4) EPA, "National Revised Primary Drinking Water Regulations; Advance Notice of Proposed Rulemaking", Federal Register, 48, (194)45502(1983)

第 1 章 窒素とオゾンの反応

第 1 節 概説

水系には富栄養化の問題を引き起こし、しかも溶存酸素を消費する窒素源としては、アンモニアをはじめとし、微量ではあるがアミノ酸、蛋白質等の有機性窒素が含まれている。また藻類等の代謝産物、難分解性物質ならびに人間活動に係わる各種合成有機化合物等が含まれている。

近年、オゾン処理は塩素処理の補完として、あるいは難分解性物質の分解方法として注目されている。また、湖沼の富栄養化等による異臭味が問題となっており、一部の水道事業体では既に異臭味対策としてオゾン処理が稼働している。しかし、オゾン処理による中間生成物や酸化生成物については、限られたモデル物質に関する報告はあるが、水域環境に存在する物質は複雑多岐にわたり、また、これらのオゾン処理に伴う酸化生成物や中間生成物は微量であるため、また明確に把握されていない。

オゾン処理を浄水プロセスに適用するにあたっては、飲料水の安全性確保のために、オゾン処理における有害物質の生成による二次汚染の有無を早急に明らかにする必要がある。

ところで、塩素処理においてアンモニアが存在すると、塩素はアンモニアによって消費される。これはアンモニアが反応してモノクロラミン、ジクロラミンを経て窒素等に変化するため、浄水場では遊離残留塩素を保持するため、アンモニアが分解し、有効塩素濃度が極小値となる不連続点以上に塩素を注入している。

では、オゾン処理で、アンモニアが共存するとどのようなことになるのか。第 2 節ではアンモニア性窒素のオゾンによる酸化について基礎研究を行ない、アンモニア性窒素が酸化を受ける条件、酸化機構、反応速度論について論じた。また、第 3 節ではアミノ酸、蛋白質、エチルアミン、尿素等の含窒素有機化合物が酸化を受ける条件、酸化機構についての実験研究を行なった。

第 2 節 アンモニア性窒素の酸化¹⁾

2-1 実験の目的

窒素のオゾンによる酸化分解については未知な点が多く、シアン化合物、芳香族であるアニリン等は容易に分解されるが、アンモニア性窒素には無効であることが定説

となっていた。しかし、長年のオゾン処理の実験で、アンモニア性窒素がオゾンによって所定の条件を満足させた時には硝酸化されるという事実を確認し、pHによるアンモニアの存在形態の相違がオゾンとの反応に影響を及ぼすものと推測した。そこでアンモニア性窒素の硝酸化について、次に示すような2段階にわけて実験を行なった。

まず純粋基質の塩化アンモニウムを用い、アンモニア性窒素が酸化を受ける条件、酸化機構、アンモニア性窒素-オゾン反応の速度論について検討を加えた。次に2次処理水を用いた。2次処理水中にはアンモニア性窒素の他、種々の有機物、無機物が含まれており、これらのものはオゾンを消費したり、またpHの変化によって生成反応は大きく影響される。そこでアンモニア性窒素の硝酸化に及ぼす2次処理水のpH緩衝能、共存COD物質の影響を検討した。

2-2 塩化アンモニウムを用いた場合のアンモニア性窒素の酸化

2-2-1 実験方法

実験は半バッチ方式で行ない、そのフローシートを図1-1に示す。オゾン発生機は日本オゾン社製O-10-4型で、酸素源は純酸素を用いた。反応器はアクリル製の円筒で、直径5cm、高さ100cmである。オゾンによる酸化は、水酸化ナトリウム(1N)で初期pH調整を行なった塩化アンモニウム溶液(25°C)1ℓを反応器に入れ、流量3ℓ/minでオゾン化酸素を送入することによって行なった。サンプリングは定時に行ない未反応のアンモニア性窒素濃度を測定すると同時に、酸化生成物である亜硝酸イオン、硝酸イオンの濃度ならびにpH測定を行なった。アンモニア性窒素はネスラー法(JIS K 0102;1971)、亜硝酸イオンは酢酸アニリン法(水の分析)、硝酸イオンはブルシン法(JIS K 0102;1971)と波長220μmにおける吸光光度法を併用した。ガス中のオゾン濃度は酸性法ヨードメトリーに従い、反応前後で測定を行なった。

この実験では15ケースを実施し、実験条件は次のとおりである。

- | | |
|---------------|-------------------|
| 1. 送入オゾン濃度 | 0.9 ~ 56.3 mg/ℓ |
| 2. アンモニア性窒素濃度 | 2.75 ~ 62.88 mg/ℓ |
| 3. 初期pH | 8.30 ~ 12.15 |

2-2-2 実験結果

1) アンモニア性窒素の酸化生成物の検討

図1-2はアンモニア性窒素の残存量と亜硝酸性窒素、硝酸性窒素の生成量の経時変化の一例を示す。アンモニア性窒素の減少量と硝酸性窒素の生成量はほぼ当量関係にあり、このオゾン送入によるばっ気ではpHが高くてもアンモニア・エアストリッピング法によるアンモニアの放散はなく、減少したアンモニア性窒素はほとんど硝酸性

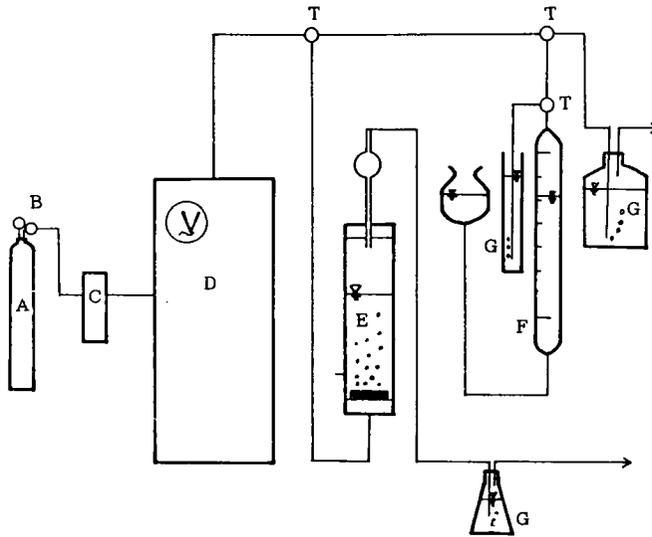


図1-1 実験装置

- A:酸素ボンベ B:圧力計 C:流量計
 D:酸素発生機 E:オゾン反応容器
 F:オゾン濃度測定装置 G:トラップ(2%KI)
 T:三方コック

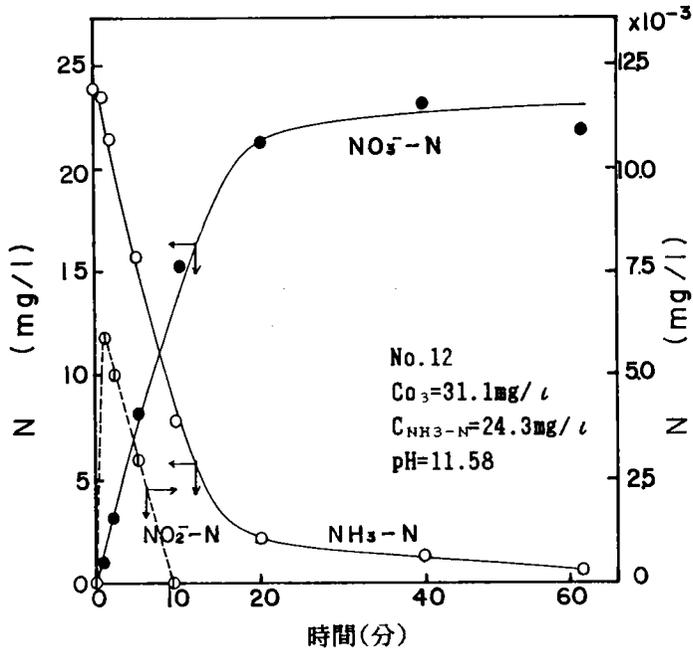


図1-2 アンモニア性窒素の酸化分解生成物

窒素に変化したことを示している。また、反応の初期において0.003~0.014mg/lの濃度ではあるが亜硝酸性窒素を確認した。しかし、反応条件によっては、亜硝酸性窒素の存在を確認出来なかった。

各実験における亜硝酸イオンの生成状況を表1-1に示す。亜硝酸イオンは長くても反応時間10分までしか確認されず、しかもその濃度はアンモニアや硝酸イオンにくらべて数千分の一という小さな値であった。また、アンモニア性窒素初濃度が低い場合や送入オゾン濃度が高い場合には亜硝酸性窒素の確認は困難であった。そこで、亜硝酸性窒素濃度7mg/lのpH 5,7,10各水溶液について30mg/lのオゾンを送入したところ、2分間で容易に硝酸化した。同一条件で酸素ばっきを行なったところ、30分経過しても亜硝酸濃度は何ら変化がみられなかった。

これらの結果から、アンモニア性窒素はオゾンによって亜硝酸性窒素をへて硝酸性窒素まで酸化されるが、亜硝酸から硝酸への酸化反応は非常に早いことがわかった。

2) アンモニア性窒素のオゾン酸化に及ぼす諸因子

(1) 初期pHの影響

アンモニア性窒素のオゾンによる酸化反応は初期pHに大きく影響される。アンモニア性窒素初濃度25mg/lと送入オゾン濃度30mg/lを一定とし、初期pHを8.3~12.15まで変化させた場合のアンモニア性窒素濃度の経時変化を図1-3に示す。初期pHの増加とともに酸化率は大きな値を示し、pHの高い領域では反応は急激に進む。また反応の進行に伴って反応溶液内でpH低下がおり、このpH低下が反応の続行を妨害する。図1-4にそのpH変化を示す。反応溶液のpHが7になるとオゾンによるアンモニアの硝酸化反応はほとんどみられない。ところで、この実験範囲では池畑ら²が示した『pH値が高すぎるため、かえってオゾンの自己分解を招き、ふたたびアンモニア性窒素の分解速度が遅くなる¹⁾』というようなことは認められなかった。

(2) 送入オゾン濃度の影響

アンモニア性窒素初濃度25mg/l、初期pH10の一定条件で送入オゾン濃度を変化させた場合のアンモニア性窒素の残存率とpHの経時変化を図1-5に示す。反応時間が5分までの範囲では送入オゾン濃度が高いほど酸化は速いが、反応時間が10分をすぎると送入オゾン濃度56mg/lの場合、酸化速度は遅くなっている。この時のpH経時変化は反応時間の経過にしたがって低い値を示し、20分後にはpH4.80となる。一方、送入オゾン濃度12mg/lのとき反応時間60分でもpH7.60を示し、反応時間10分後でも徐々ではあるが酸化反応はおこっている。このことは(1)にも関連するが、pHが高い範囲では送入オゾン濃度が高いほどアンモニア性窒素の酸化速度は速い。しかし、送

表1-1 亜硝酸イオンの生成状況

反応条件				NO ₂ ⁻ -N 生成量 (mg/l)				
実験番号	アンモニア性窒素 初濃度	初期 pH	送 入 オゾン 濃 度	反 応 時 間				
				1分	2分	5分	10分	20分
	mg/l		mg/l	-	-	-	-	-
1	2.75	10.00	28.9	-	-	-	-	-
2	6.55	10.00	33.3	-	-	-	-	-
3	24.63	10.38	30.0	...	0.003	-	-	-
4	62.88	10.15	28.7	+	+	-	-	-
5	6.53	11.48	33.4	-	-	-	-	-
6	26.46	9.90	0.9	+	-	-	-	-
7	24.10	10.07	12.1	0.008	0.006	0.001	-	-
8	26.08	11.52	14.2	+	+	+	-	-
9	25.94	9.98	56.3	+	-	-	-	-
10	26.70	8.30	29.4	-	-	-	-	-
11	25.90	9.30	29.0	+	-	-	-	-
12	24.30	11.58	31.1	0.006	0.005	0.003	-	-
13	24.90	12.15	21.9	0.014	0.011	0.009	0.005	-

注) + : NO₂⁻-N 定性反応陽性 - : NO₂⁻-N 定性反応陰性 ... : 測定せず

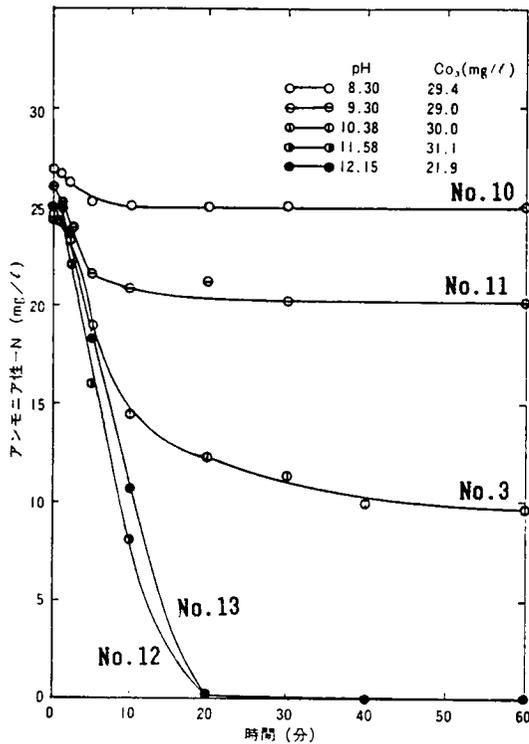


図1-3 初期pHの影響

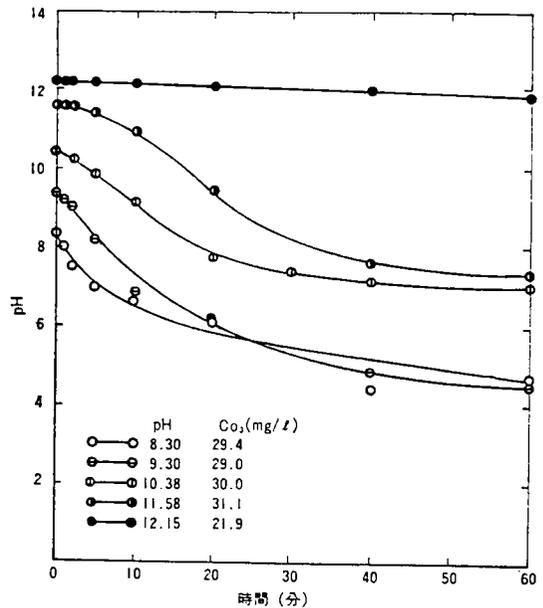


図1-4 pH変化

入オゾン濃度が高いと反応溶液のpHは大きく低下し、この影響でオゾン処理時間を長くしても、その効果があらわれないと考えられる。

(3) アンモニア性窒素初濃度の影響

次にアンモニア性窒素初濃度を変化させた場合のアンモニア性窒素の残存率とpHの経時変化を図1-6に示す。この図よりアンモニア性窒素初濃度がひくい方が高い酸化率を示すが、図1-7に示されるように生成物である硝酸性窒素量はアンモニア性窒素初濃度が高いほど多く、この実験範囲で硝酸性窒素の生成量に限界はなかった。またオゾンとの反応による溶液内のpH変化はアンモニア性窒素の初濃度が高いほど大きかった。

2-2-3 考察

1) アンモニア性窒素の酸化機構

水中でのアンモニアはpHと温度により存在形態が異なり、pH>7で下記の反応は右

$$K_B$$


へ進行しはじめ、その状況は図1-8に示される。従ってpHが高くなればアンモニアの存在形態は、遊離のアンモニアとして存在する割合が大きい。一方、オゾンによるアンモニアの硝酸化は初期pHが高いほどその酸化率は高い。このことから、オゾンは遊離のアンモニアと反応すると考えられる。またアンモニアが反応溶液中に含まれる場合、オゾン送入によるpH低下現象がおこる。これは硝酸イオンと同時に生成された水素イオンの影響である。また中間生成物として亜硝酸を確認した。これらの結果をまとめるとオゾンとアンモニア性窒素の間にはつぎのような反応が生じているものと推定される。



ある程度反応が進行し、反応溶液の酸性化が進むと、(1-1)式の左向きの反応のためアンモニア性窒素とオゾンの反応は続行しなくなると考えられる。

2) アンモニア性窒素の減少速度

先に記した(1-1)～(1-3)式により、化学量論的にアンモニア性窒素の減少速度をあらわすと次式になる。

$$-d[\text{NH}_3 - \text{N}] / dt = v = k[\text{NH}_3 - \text{N}][\text{O}_3]^2 \quad \dots (1-4)$$

$$K_B = [\text{NH}_4^+ - \text{N}][\text{OH}^-] / [\text{NH}_3 - \text{N}] \text{ より}$$

$$[\text{NH}_3 - \text{N}] = 1 / K_B [\text{NH}_4^+ - \text{N}][\text{OH}^-] \quad \dots (1-5)$$

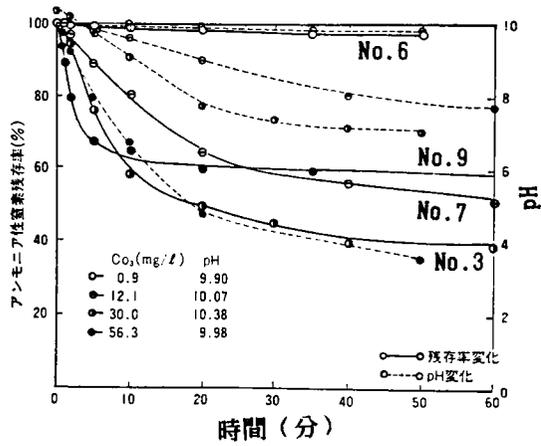


図 1-5 送入オゾン濃度の影響とそのpH変化

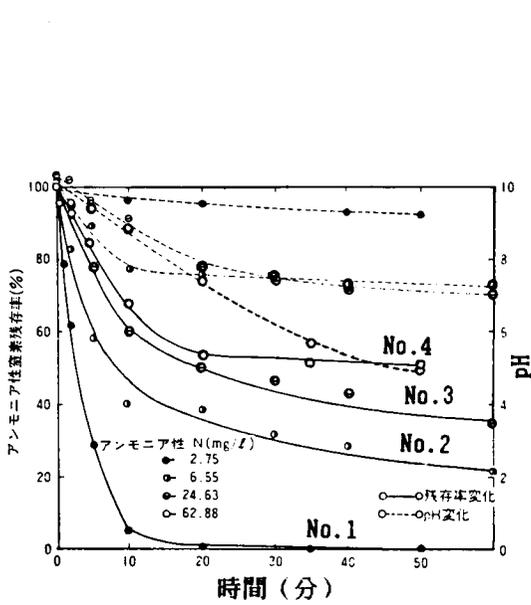


図 1-6 アンモニア性窒素初濃度の影響とそのpH変化

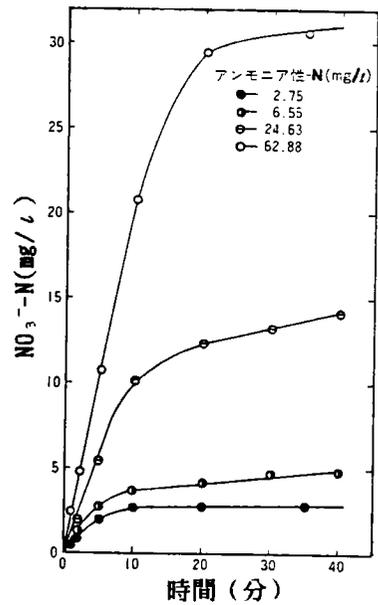


図 1-7 硝酸性窒素の生成量

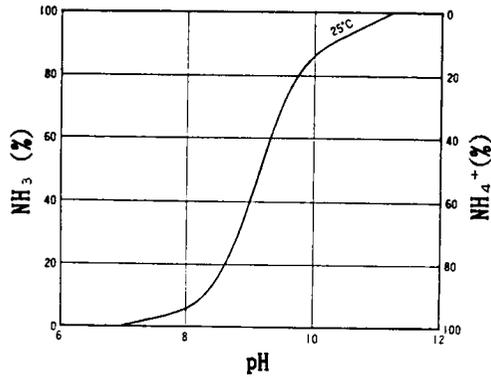


図 1-8 pHとNH₄⁺の硝化率

ところで

$$C_N = [\text{NH}_3 - \text{N}] + [\text{NH}_4^+ - \text{N}] \quad \dots (1-6)$$

とおき、(1-6)式を(1-5)式に代入し、

$$[\text{NH}_3 - \text{N}] = [\text{OH}^-] C_N / K_B + [\text{OH}^-] \quad \dots (1-7)$$

(1-7)式を(1-4)式に代入すると(1-8)式が得られる。

$$-d[\text{NH}_3 - \text{N}] / dt = k C_N ([\text{OH}^-] / K_B + [\text{OH}^-]) [\text{O}_3]^2 \quad (1-8)$$

反応速度と反応物質の濃度とは、一般に $v = kC^n$ なる関係で結ばれている。つぎに本実験に係わる反応速度次数を2つの異なる方法で求めた。第一は初期速度に注目し、初濃度をいろいろ変化させたときの初期速度を測定する方法で、第二は1つの反応経過を時間的に追跡し、各時刻における傾斜を測り、そのときの反応物濃度と対応させる方法である³⁾。まず、第一の方法より求めた。結果を表1-2に示す。図1-9は初期減少速度の対数をアンモニア性窒素の初濃度の対数に対してプロットしたもので、この直線の傾斜は0.53であった。従ってアンモニア性窒素濃度に関する反応次数 n_c はほぼ1/2次であると推定した。

次に第2の方法により、アンモニア性窒素の減少率の時間的変化の対数をアンモニア性窒素の残存率の対数に対しプロットし、得られた直線の傾斜より時間に関する反応次数 n_t をもとめた。図1-10はその関係を、表1-3は反応次数 n_t をそれぞれ示す。これらより、時間に関する反応次数 n_t はほぼ2次であると推定した。

以上、本反応に対し、濃度に関する反応次数は(真の次数) $n_c = 1/2$ 、時間に関する反応次数は $n_t = 2$ と異なる反応次数を得た。時間に関する次数が濃度に関する次数より大きいということは、反応が進行するにつれ速度は急に減少し、その減少の仕方は真の次数から期待されるよりも著しいということになる。反応体の濃度が初期値の半分になったとき、1/2という真の次数から考えると反応速度は初期値の $(1/2)^{1/2}$ 倍、すなわち0.707倍になると期待される。しかし実際には速度は初期値の $(1/2)^2$ 倍(0.25倍)に落ちるとおもわれる。この異常な減少からすると、反応中間体、あるいは反応生成物のあるものが抑制作用をすと考えられ、それはpH低下であると推定される。

ところで濃度に関する反応次数 $n_c = 1/2$ より、与えられた反応に対し反応速度式は次のように表示できる。

$$-dC_N / dt = k C_N^{1/2} \quad \dots (1-9)$$

$t = 0$ の時、 $C = C_{N_0}$ として積分すると

$$C_N^{1/2} - C_{N_0}^{1/2} = kt / 2 \quad \dots (1-10)$$

表1-2 アンモニア性窒素初濃度に対するその初期減少速度

アンモニア性窒素初濃度	初期減少速度
62.88 mg/l	2.04 mg/l·min
24.63	1.04
6.55	0.55

表1-3 時間に関する反応次数 n_t

アンモニア性窒素初濃度	n_t
62.88 mg/l	2.21
24.63	2.15
6.55	2.05

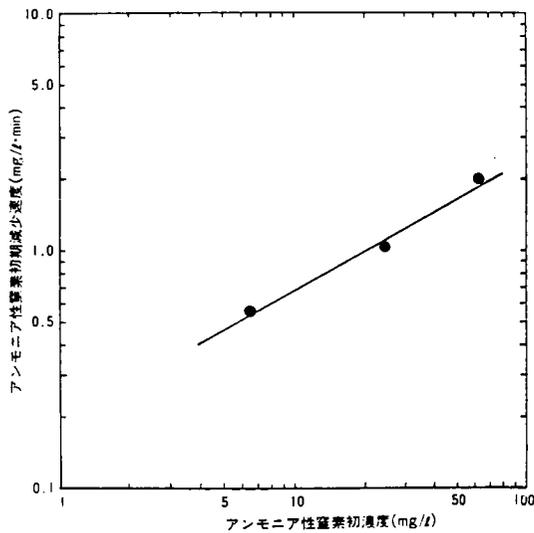


図1-9 アンモニア性窒素初濃度とアンモニア性窒素初期減少速度の関係

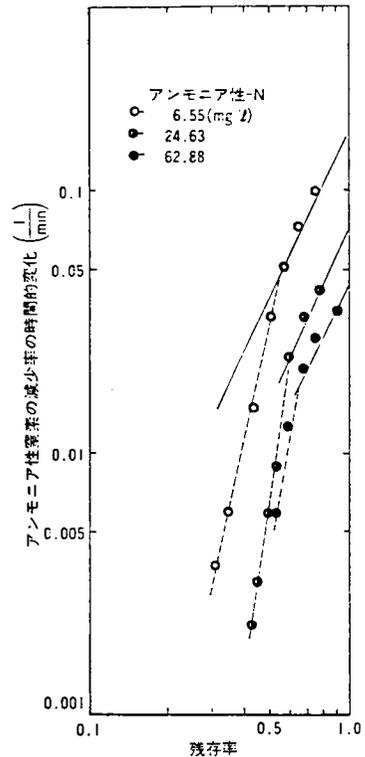


図1-10 アンモニア性窒素の残存率と減少率の時間的变化の関係

なる。図1-11に得られた実験結果の $(C_N^{1/2} - C_{N_0}^{1/2})$ に対する t のプロットの一例を示す。この方法によりもとめた k 値を表1-4に示す。図1-12はアンモニア性窒素初濃度 25mg/l 、初期 $\text{pH}10$ 一定の場合の k 値に対し送込オゾン濃度のプロットを示す。この結果、 k とオゾン濃度の間には直線関係が成り立ち、オゾン濃度は1次的に影響する。先に求めた化学量論的次數ではオゾン濃度に関しては2次であったが、実際の反応において(1-3)式は非常にすみやかに進行し、(1-2)式がおもに反応速度を律するものと考えたと化学量論的にもオゾン濃度に関して1次であるといえる。

次に水酸基イオン濃度との関係をもとめるため k に対し $C_{O_3} \cdot C_{OH} / (K_B + C_{OH})$ をプロットした。結果を図1-13に示す。これより次の関係式を求めた。

$$k = -9.76 \times 10^{-5} \times C_{O_3} \cdot C_{OH} / (K_B + C_{OH})$$

但し、ここでは実用的に C_{OH} は mol/l 、 $K_B = 1.585 \times 10^{-5}$ を用い、 C_{O_3} と C_N は mg/l で計算を行なった。

以上をまとめると、アンモニア性窒素初濃度 $6.55 \sim 62.88\text{mg/l}$ 、初期 $\text{pH}8.30 \sim 12.15$ 送込オゾン濃度 $0.9 \sim 56.3\text{mg/l}$ の範囲で、アンモニア性窒素の減少速度は反応初期において次のように表示できる。

$$-dC_N/dt = -9.76 \times 10^{-5} \times C_N^{1/2} \cdot C_{O_3} \cdot C_{OH} / (K_B + C_{OH}) \cdot (1-11)$$

なお図1-14(1)(2)(3)は、もとめたアンモニア性窒素の減少速度式(1-11)に、 C_N 、 C_{O_3} 、 pH の各実測値をいれ、残存率の経時変化をプロットしたものである。これより、(1-11)式は反応初期(特に反応溶液内の経時 pH の変化が $\text{pH} > 7$ の範囲まで)では実験値によく一致する。しかし、経時 pH 値が酸性側にずれてくると計算値と実験値は大きくはなれる。これは先にも述べたが、水中でのアンモニアの存在形態が pH で異なることに起因するものと考えられる。

2-3 2次処理水中のアンモニア性窒素の酸化

2-3-1 実験方法

大略は2-2に同じである。試水は京都市T下水処理場放流水をNO.5Cのろ紙でろ過したもの($\text{pH}7.60 \sim 7.72$, $\text{COD}31.4 \sim 60.9\text{mg/l}$, アンモニア性窒素 $14.2 \sim 20.8\text{mg/l}$)を用い pH 調整は消石灰、塩酸によって行なった。分析項目には共存有機物の影響を知るために重クロム酸法による COD (Standard Methods 2/5変法)を加えた。

2-3-2 実験結果

図1-15に2次処理水のオゾン処理におけるアンモニア性窒素、硝酸性窒素、 COD 値の経時変化を示す。硝酸性窒素の生成量はアンモニア性窒素の減少量とほぼ等

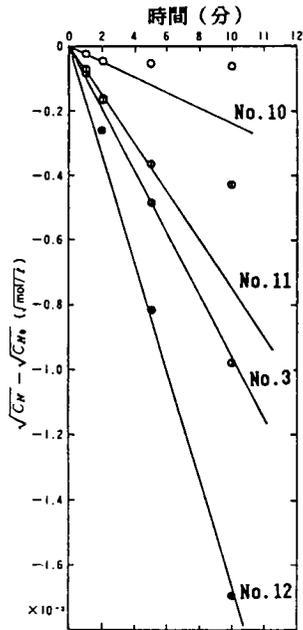


図 1-11 $(C_N^{1/2} - C_{N_0}^{1/2})$ と t の関係

表 1-4 k 値

実験番号 No.	アンモニア性 窒素初濃度 mg/l	送 入 オゾン濃度 mg/l	pH	$C_{OH}/K_B + C_{OH}$	$-k$ $\times 10^{-2}$
2	6.55	33.3	10.00	0.863	0.206
3	24.63	30.0	10.38	0.938	0.196
4	62.88	28.7	10.15	0.900	0.244
10	26.70	29.4	8.30	0.112	0.048
11	25.90	29.0	9.30	0.558	0.146
12	24.30	31.1	11.58	0.996	0.328
6	26.46	0.9	9.90	0.833	0.004
7	24.10	12.1	10.07	0.882	0.095
9	25.94	56.3	9.98	0.852	0.430
14	6.55	15.6	9.70	0.759	0.108
15	6.53	15.0	11.30	0.992	0.188
8	26.08	14.2	11.52	0.995	0.178
5	6.53	33.4	11.48	0.995	0.380

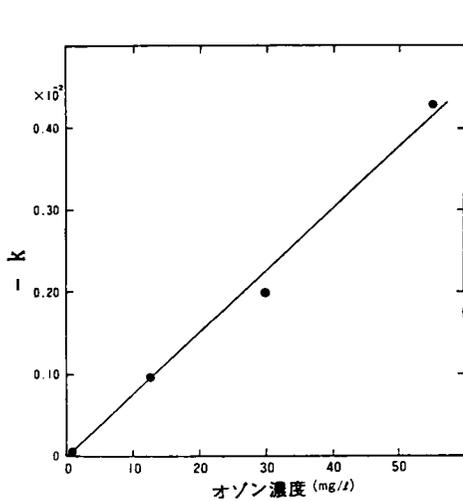


図 1-12 k とオゾン濃度の関係

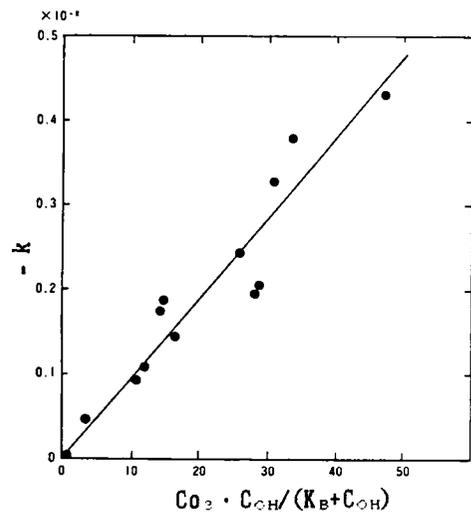


図 1-13 k と $CO_3 \cdot C_{OH} / (K_B + C_{OH})$ との関係

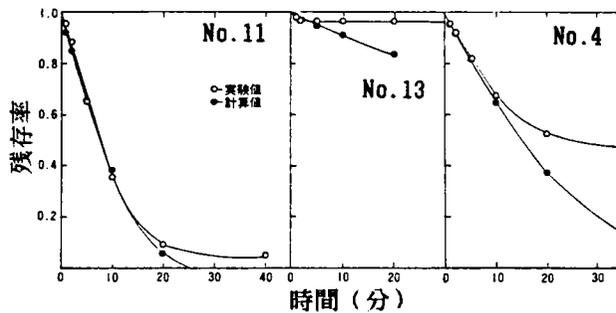


図 1-14 計算値と実験値

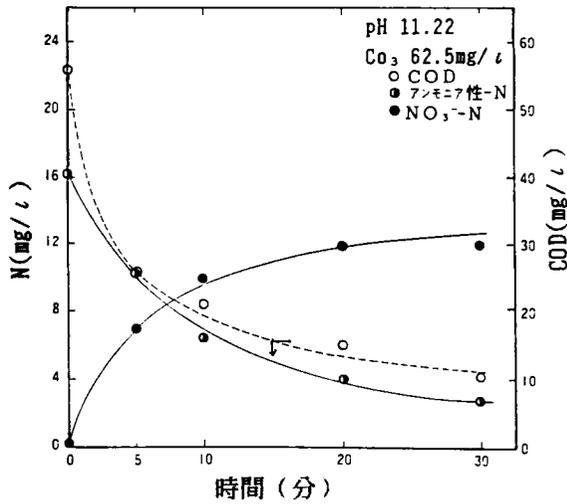


図 1-15 2次処理水のオゾン処理におけるアンモニア性-N, NO_3^- -N, COD値の経時変化

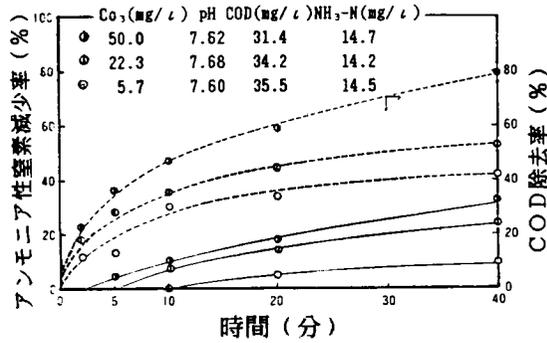


図 1-16 原 pH でのオゾン処理

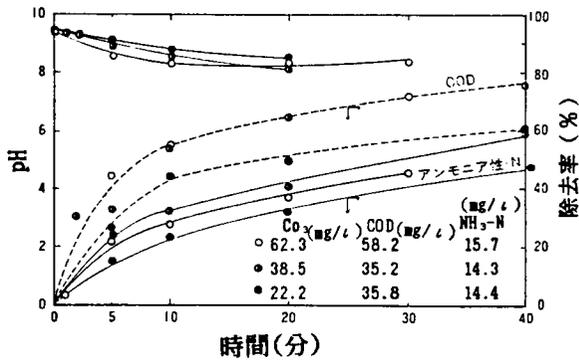


図 1-17 初期 pH 9.5 におけるオゾン処理

量関係にあったので、2次処理水中に含まれている有機化合物の窒素については検討を加えなかった。また亜硝酸性窒素は、定性反応で原水中でしか存在を確認できなかったため、アンモニア性窒素の硝酸化のみに注目した。

2-2において初期のpH値がアンモニア性窒素の硝酸化率に大きく影響を及ぼすことがわかったため、ここでは初期のpH値別に検討を行なった。

1) 原pHの場合

用いた2次処理水はpH 7.60~7.72であった。しかるに液性は若干アルカリ側にあり、しかも2次処理水にはpH緩衝能がある。この性質がアンモニア性窒素の硝酸化にどのように影響を及ぼすか。図1-16は送込オゾン濃度を変えた場合のアンモニア性窒素減少率とCOD除去率を示す。pHはオゾン処理5分後に8.05~8.22となり、その後40分経過後も大きな変化はなかった。したがって反応全域にわたってpHはアルカリ側にあるため、アンモニア性窒素の硝酸化が予想された。事実、オゾン送込時間に比例してアンモニア性窒素は減少し、また実験に用いたオゾン濃度範囲ではオゾン送込によるpH変化に差異がないため、アンモニア性窒素の減少率はオゾン濃度が高いほど高く、40分処理で10%~32%の減少率を示した。COD除去率もオゾン濃度が高いほど高く、40分処理で41%~80%を示した。

2) 初期pH9.5の場合

消石灰50mg/lを添加してpH値を約9.5に調整した場合、オゾン送込によるpH、COD除去率、アンモニア性窒素減少率の経時変化を図1-17に示す。オゾン送込によってpH値は最終的には約8.2に近づくようであるが、そのpHの下りかたはオゾン濃度が高いほど速いようである。COD除去率は原pHの場合より約5%アップの傾向にあるのに比べ、硝酸化率は20%アップの傾向がみられた。また初期pHが高いとアンモニア性窒素の初期減少速度は速いことも知られた。

3) 高アルカリの場合

図1-18にオゾン送込によるpHの経時変化を示す。純水系の実験1では初期pH 11.58でも、オゾン送込後40分も経過すればpHは8以下に下がった。しかし、2次処理水系ではpHの下りかたがやや緩慢である。図1-19は初期pH12.42の条件におけるpH、COD除去率、アンモニア性窒素減少率の経時変化を示す。20分もオゾンを送込すれば、アンモニア性窒素、COD値はそれぞれ0.5ppm、4ppmと減少した。

4) 酸性の場合

塩酸により2次処理水のpHを7以下にし、アンモニア性窒素の硝酸化を検討した。図1-20は初期pHが6.82と5.12の反応条件におけるpH、COD除去率、吸光度(at

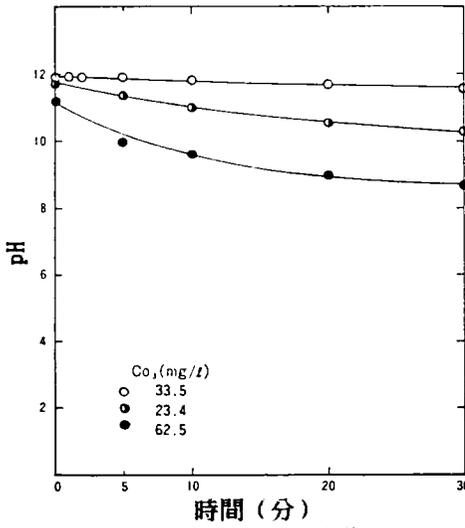


図 1-18 pH 変化

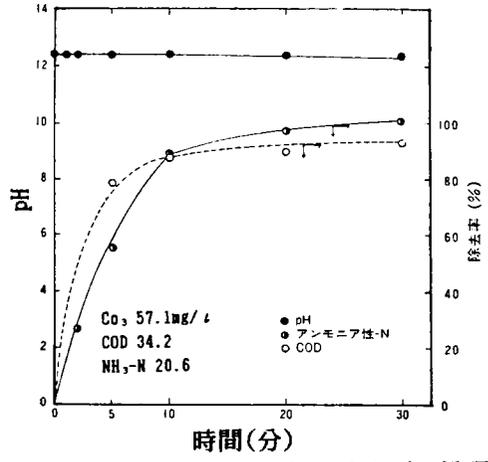


図 1-19 pH 12.42 におけるオゾン処理

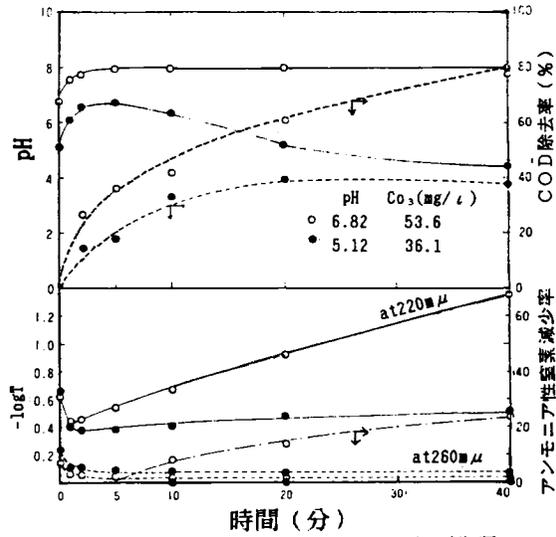


図 1-20 酸性側におけるオゾン処理

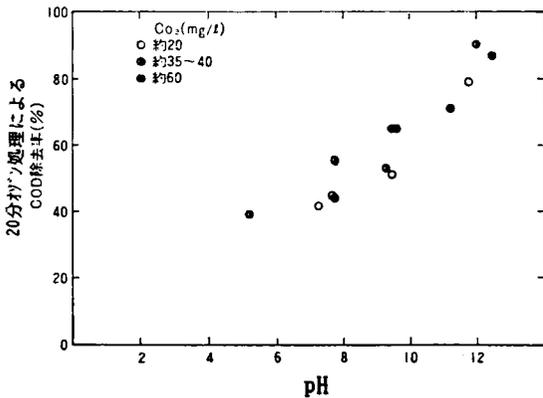


図 1-21 COD除去率と pH の関係

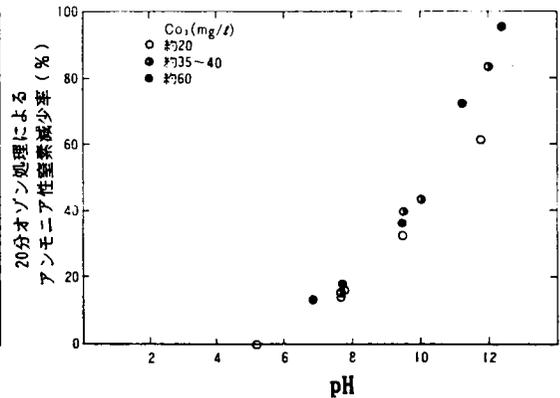


図 1-22 アンモニア性窒素減少率と pH の関係

220 μ 、260 μ ）、アンモニア性窒素減少率等のそれぞれの経時変化を示す。初期pHが6.82ではまだpH緩衝能があるため、オゾン送入によるpH変化やCOD除去率は原pHの場合と同じパターンをとる。しかし、pH酸性側という初期条件のためアンモニア性窒素の酸化反応は若干遅れ、pH回復後にその反応がおこるようである。一方、pHを5.12まで下げると、pH変化はまったく違った様相を示す。しかも、COD除去率は低くなり、アンモニア性窒素の経時変化もみられず、硝酸イオンも検出されなかった。なお、波長220 μ における吸光度測定は、その測定操作が容易であることから有機物尺度としての波長260 μ における吸光度測定を併用すれば、硝酸性窒素の増加状況の大略を知るうえにおいて、その有効性は高い。図1-20より、初期の両波長における吸光度の低下は、その波長で吸光度を示す有機物の減少を示し、その後硝酸性窒素の増加とともに吸光度が増加することが知られる。

2-3-3 考察

図1-21、-22はおのおの初期pH値に対するオゾン20分処理後のCOD除去率、アンモニア性窒素減少率の関係を示す。COD除去率もアンモニア性窒素減少率もpH値が高いほどその値が高く、pH値に対するその傾向はアンモニア性窒素減少率のほうが強いことが知られる。図1-23はオゾン処理5分後のアンモニア性窒素減少率の対数を、 $C_{O_3} \cdot C_{OH} / (K_B + C_{OH})$ の対数に対しプロットしたもので、ほぼ両者の間には直線関係が成り立つものとおもわれる。そこで実験1でもとめたアンモニア性窒素の減少速度式を2次処理水の場合についてあてはめた。得られた計算値と実験値を図1-24に示す。

原pHの初期条件では、計算値より実測値のほうが減少率として大きな値を示す。これは純水系では、オゾン送入によるpH低下が速やかで、反応初期の段階でアンモニア性窒素の硝酸化が止まってしまうのに比べ、2次処理水中では緩衝能のため、反応全域にわたってpHがアルカリ側に保たれていることによる違いであるとおもわれる。初期pH9.5の条件では計算値と実測値の間に大きな差があり、この差は初期pH値を高くしていくと縮まる傾向にあり、初期pH12.42の条件ではほぼ差がなくなる。pH9.5の反応条件ではオゾン送入によるpHの下がりかたは純水系におけるよりもゆるく、したがって計算値以上のアンモニア性窒素の硝酸化が認められてもよいのに、事実はこれに反する。これは共存するCOD物質とオゾンの反応による影響と推定される。図1-25に、ホウ砂-塩酸緩衝液でpHを8.1に調整した系における純粋基質のアンモニア性窒素の減少率の経時変化と、これとほぼ同一条件における2次処理水中でのアンモニア性窒素の減少率、COD除去率の経時変化を示す。原pHの初期条件では、もとも

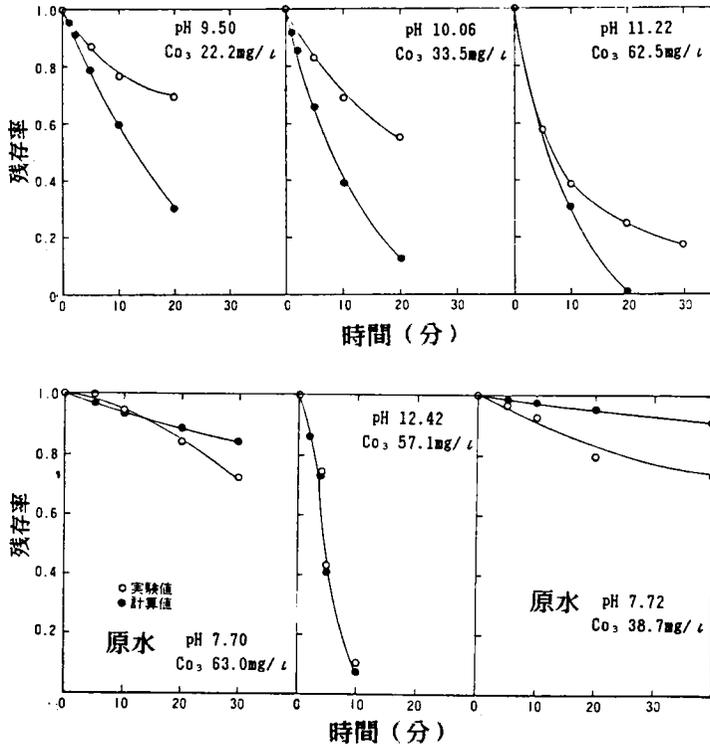


図 1-24 計算値と実験値

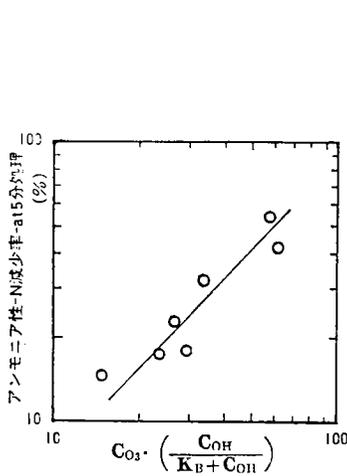


図 1-23 アンモニア性-N減少率と $Co_3 \cdot \frac{Co_{OH}}{K_B + Co_{OH}}$ の関係

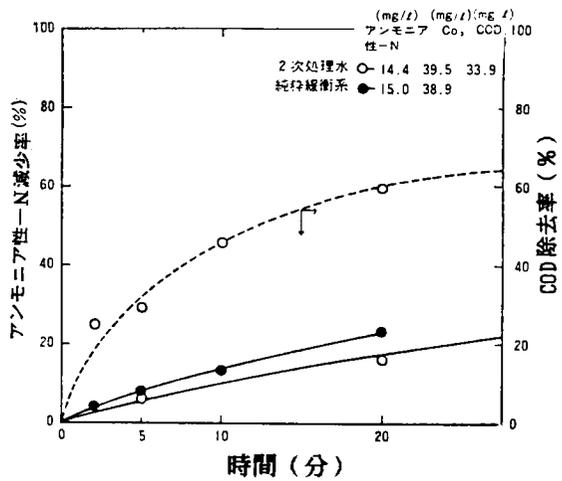


図 1-25 2次処理水中と純粹緩衝系中におけるアンモニア性窒素減少率の経時変化

とアンモニア性窒素の硝酸化はその反応が遅く、共存するCOD物質による妨害はごくわずかである。しかし、初期pH9.5の反応条件では、オゾンとCOD物質との反応におかれて本来のアンモニア性窒素の硝酸化反応が抑制され、pHを高くしていくにしたがってアンモニア性窒素の硝酸化反応は速くなり、共存するCOD物質に影響を受けず、アンモニア性窒素残存率の計算値と実験値に差がなくなってくるものと考えられる。このことはオゾンと反応するCOD物質があれば、オゾン濃度を高くしてもそのオゾンは、アンモニア性窒素の硝酸化に使われにくかった事実にも通じるものであろう。

2-4 要約

アルカリ側において、オゾンは強い自己分解を示す傾向があり、それとの関連はつかめなかったが、アンモニア性窒素のオゾン酸化において次のことがわかった。

- 1) オゾンとアンモニアの間では、アルカリ性にして遊離のアンモニアとすれば反応する。
- 2) アンモニア性窒素は亜硝酸性窒素をへて硝酸性窒素まで酸化されるが、亜硝酸から硝酸への酸化反応は非常に早い。
- 3) アンモニア性窒素のオゾン酸化による減少速度は反応初期（反応溶液内のpHの変化が $\text{pH}-7 > 1$ ）では次式で表示できる。

$$-dC_N/dt = -9.76 \times 10^{-5} \times C_N^{1/2} \cdot C_{O_3} \cdot C_{OH} / (K_B + C_{OH})$$

C_N : アンモニア性窒素濃度 (mg/l)

C_{O_3} : オゾン濃度 (mg/l)

C_{OH} : 水酸基イオン濃度 (mol/l)

K_B : 1.585×10^{-5} at 25 °C

- 4) 2次処理水では、緩衝能のため原pH(7.60~7.72)でもオゾンとの接触時間を十分にとれば、アンモニア性窒素の硝酸化は進む。
- 5) COD物質とオゾンの競合反応があるため、アンモニアの硝酸化反応は共存COD物質の反応性の影響を受ける。

第3節 含窒素有機化合物の酸化・分解⁴⁾

3-1 実験目的

水系には富栄養化の問題を引き起こし、しかも溶存酸素を消費する窒素源としてアンモニアをはじめとし、微量ではあるがアミノ酸、蛋白質等の有機性窒素が含まれている。第2節ではアンモニア性窒素はアルカリ水溶液で容易に硝酸化されることを明らかにした。ここではアミノ酸、蛋白質、エチルアミン、尿素のような有機性窒素のオゾンによる挙動をpHの影響を主として検討し、併せて同有機化合物の炭素の挙動も把握した。また下水放流水、生下水での挙動についても検討した。

3-2 実験方法

実験に用いた含窒素化合物はエチルアミン、尿素の他アミノ酸としてグリシン、ロイシン、イソロイシン、グルタミン酸、アルギニン、フェニルアラニン、チロシン、トリプトファンを、蛋白質として牛血清アルブミンを選び、市販の最高純度の試薬を直接使用した。各有機化合物は0.5mM水溶液を調整し、テスト1では1/30 Mリン酸緩衝液あるいは0.02M 炭酸塩緩衝液で所定のpH値に設定し、テスト2では重炭酸塩でアルカリ度を100mg/lとし、その後0.1Nの硫酸または水酸化ナトリウムで所定のpH値に設定した。

オゾン処理は2-2-1に準じた。但し、反応温度は20°Cで行なった。下水放流水、生下水は京都市T下水処理場より採水し、ろ紙No.5Aのろ液をオゾン処理用試水とした。アミノ酸、蛋白質の定量はそれぞれニンヒドリン法、フォーリンフェノール法によった。

3-3 実験結果

3-3-1 アミノ酸

ここでは下水中にみられる数種類のアミノ酸のオゾンによる酸化がアミノ酸の分子構造および反応溶液のpHによってどのように異なるのか検討した。

1) 窒素の挙動

表1-5はグリシンのオゾン酸化によるアンモニア、亜硝酸、硝酸の生成状況を示す。亜硝酸は反応開始時0であったがオゾン処理10分前後で最大値に達し、さらにオゾン処理をし続けると減少する。検出された量は高い場合でも0.035mg/lと低いが、オゾン処理を行なった反応時点すべてにおいて確認された。これはアンモニアの硝酸化においてはそのスピードが早く亜硝酸を確認できにくいという事実と異なる点である。しかし、検出された亜硝酸性窒素の濃度は高い場合でも全窒素濃度の1/200程度

表 1-5 グリシンのオゾン酸化

pH	反応時間 (min)	NO ₃ ⁻ -N (mg/l)	NH ₃ -N (mg/l)	NO ₂ ⁻ -N (mg/l)
pH 5.3	0	0	0	0
	2	0.18	0.05	0.010
	5	0.63	0.40	0.015
	10	1.29	1.30	0.005
	20	2.12	2.68	0.005
	40	3.59	3.05	0.004
pH 7.3	0	0	0	0
	2	0.95	0.45	0.020
	5	1.99	1.15	0.035
	10	3.59	1.75	0.035
	20	4.52	1.78	0.010
	40	5.24	1.38	0.006
	60	5.42	1.20	0.004
pH 10.3	0	0	0	0
	2	1.17	0.85	0.020
	5	2.82	1.85	0.020
	10	3.88	2.10	0.025
	20	4.92	1.30	0.015
	40	6.19	0.60	0.010

実験条件 テスト 1
 送入O₃濃度 30 mg/l
 初期アミノ酸-N 7 mg/l

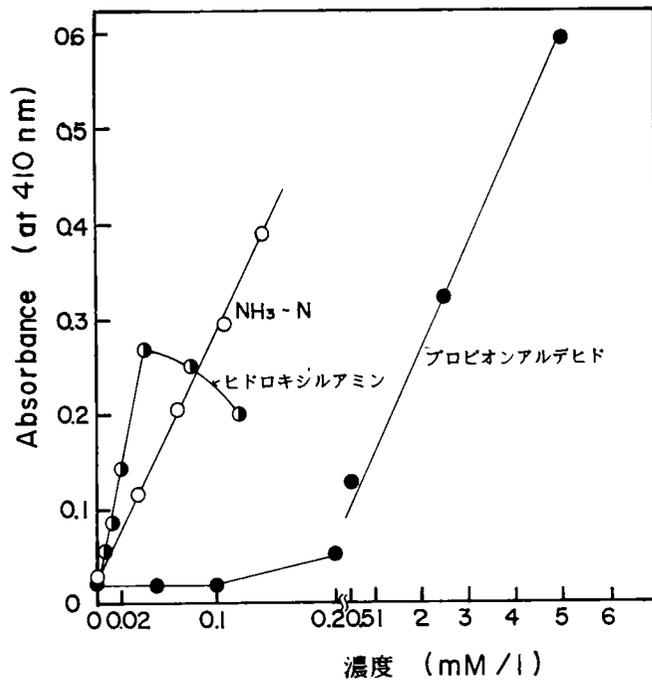
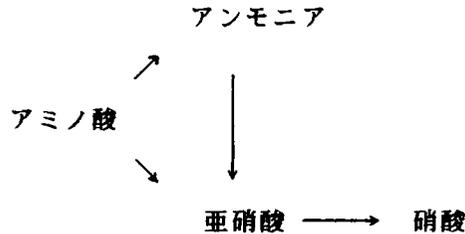


図 1-26 ネスラー法におけるヒドロキシルアミン、
 プロピオンアルデヒドの妨害状況

であり、亜硝酸が硝酸に酸化される速度は非常に速いことが推測される。

pH5におけるグリシンのオゾン処理では、アンモニアと硝酸の両方が反応の進行と共に増加した。従って次のことがいえる。アミノ酸は同時にアンモニアと硝酸に酸化され、その後遊離したアンモニアは硝酸へ連続的に酸化される。この関係は次のように図示できる。



既に亜硝酸から硝酸への反応は速くて初期pHの影響を受けず、一方、アンモニアから硝酸への反応はアルカリ側でpHが高くなるにつれて大きくなることを示した。ところで、ネスラー法でアンモニアの濃度測定を行なったところ、測定溶液中ににごりが観察された。これはオゾンによって生成した還元性物質の影響によるものと推定され、窒素化合物としてはヒドロキシルアミン、炭素化合物としてはアルデヒド類が考えられる。

図1-26はネスラー法におけるヒドロキシルアミンとプロピオンアルデヒドの妨害状況を示す。プロピオンアルデヒドはその濃度が0.5mg/l以上になると著しい妨害をしめす。そこで8-ヒドロキシルキノリン法⁵⁾とネスラー試薬法⁶⁾の両方を使用してヒドロキシルアミンの分析を行なったが、その存在は認められなかった。そこで先にごりはアルデヒドがネスラー試薬と反応して生じたものと推定された。従って、オゾン処理水中におけるアンモニアの測定方法はフェノール法が推薦される。

次にアンモニア性窒素初期生成速度 (v_1) と硝酸性窒素初期生成速度 (v_2) をもとめてみる。なお、本研究ではアミノ酸からアンモニアを経て生成した硝酸とアミノ酸から直接亜硝酸を経て生成した硝酸を区別することはできなかったので、それぞれ見かけの生成速度をあらわす。

図1-27はグリシンの初期濃度に対する v_1 、 v_2 とTOC減少速度を示す。これより速度 v_1 と v_2 の違いがわかり、速度次数は各々5/3次と1/3次で、TOC減少速度の次数は2/3次である。速度定数はアンモニア性窒素で $0.0046\text{mg}^{-2/3}/\text{l}^{-2/3}/\text{min}$ 、硝酸性窒素で $0.09\text{mg}^{2/3}/\text{l}^{2/3}/\text{min}$ である。グリシンの初期濃度がNで8.8mg/l以上の範囲では速度 v_1 は v_2 より大きくて、Nが8.8mg/l以下では逆になる。グリシンの濃度がオゾン濃度に比較して相対的に高い時、大部分のオゾンは炭素鎖の分解に消費さ

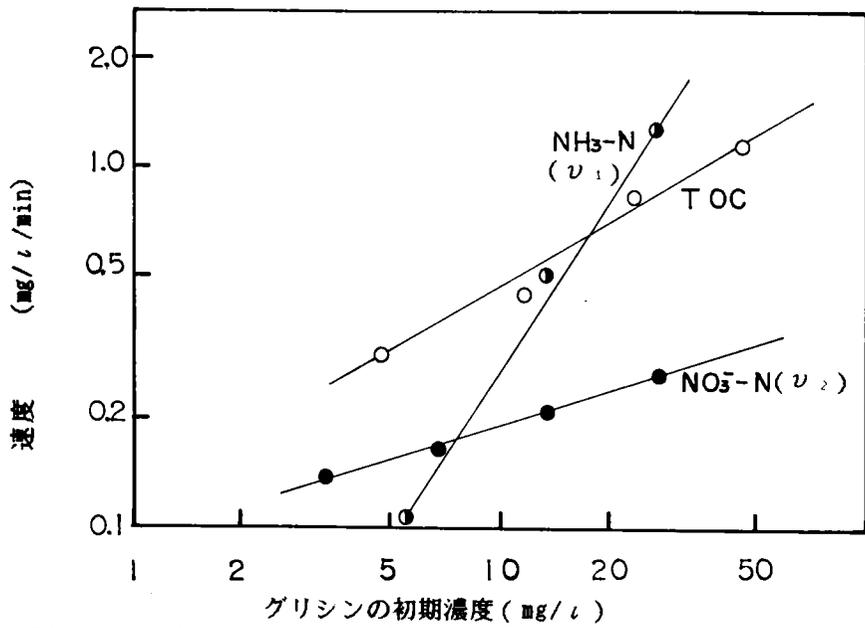


図1-27 グリシンの初期濃度に対する硝酸、アンモニアの各生成速度と TOC減少速度の関係(テスト 1)

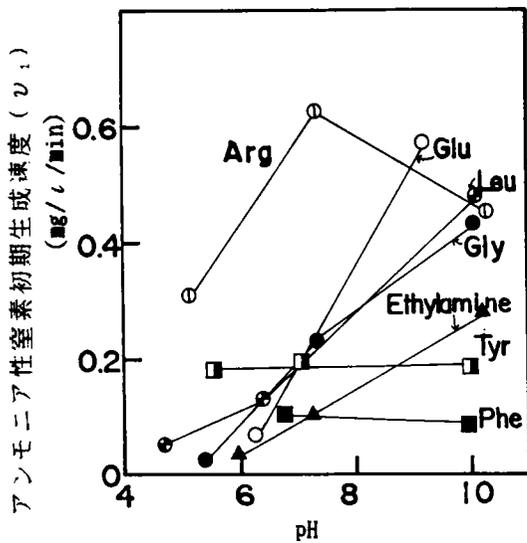


図1-28 アンモニア性窒素生成速度におよぼすpHの影響(テスト 1)

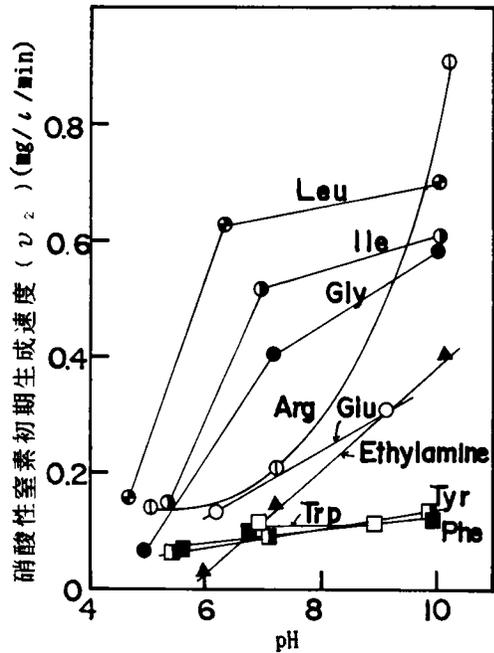


図1-29 硝酸性窒素生成速度におよぼすpHの影響(テスト 1)

れ、その結果、アミノ基との反応はアンモニア生成の段階でとどまるものと思われる。従って v_1 、 v_2 の大きさはアミノ酸の側鎖の構造によって大きく影響され、個々のアミノ酸によって異なることが推測される。

図1-28, 29は v_1 、 v_2 におよぼすpHの影響を示す。グリシン、ロイシン、イソロイシン、グルタミン酸のような脂肪族の側鎖を持つアミノ酸ではpHが高くなるほどアンモニアの初期生成速度は大きくなり、pHと初期生成速度はほぼ直線関係にある。一方、芳香族アミノ酸ではpHに無関係である。アミノ基とグアニジン基を持つアルギニンでは主にアミノ基の酸化・分解がおこるとおもわれる中性域まではpHが高くなるに従って v_1 も大きくなるが、グアニジン基の酸化がおこるアルカリ域では塩基が主に酸化され、 v_2 が大きくなるため、 v_1 は小さくなる。

硝酸の初期生成速度におよぼすpHの影響はアンモニアのそれとよく似ている。しかし、脂肪族アミノ酸において v_2 とpHの間の直線の勾配はアルカリ性側において小さくなっている。芳香族アミノ酸において v_2 は v_1 と同じようにpHに無関係である。アルギニンの v_2 はpHが高くなるとともに指数函数的に大きくなる。このようにアミノ酸のオゾン酸化におけるアンモニア、硝酸の初期生成速度は同時に分子中に存在する炭素数と構造上の酸化されやすさに影響される。

表1-6は種々の窒素化合物にたいするオゾン処理40分後に生じたアンモニア、硝酸の各生成率を示す。これらの実験条件下で、脂肪族アミノ酸の窒素はその9割がアンモニア性窒素と硝酸性窒素として検出された。一方、芳香族アミノ酸では5割程度であった。この違いはオゾンが優先的にベンゼン環を酸化することによるだろう。

2) 炭素の挙動

図1-30はグリシン、チロシン、グルタミン酸のオゾン酸化におけるTOC除去率の経時変化を示す。TOC除去率におよぼすpHの影響はアミノ酸の側鎖の官能基に依る。チロシンやグルタミン酸中の炭素鎖はpHに大きく影響されることなくオゾンによって分解されるが、芳香族アミノ酸においてはTOCは50%減少したにすぎない。脂肪族アミノ酸中のTOC減少速度はオゾン酸化の前段(本実験条件で5分処理)では溶液のpHの増加とともに早くなるが、高いpHでは後段で反応がとまる。これらの結果は高いpHでの分解生成物はさらなる分解を受けにくいことを示す。

図1-31はTOC初期減少速度におよぼすpHの影響を示す。一般にほとんどの脂肪族アミノ酸のTOC減少速度はオゾン酸化の前段でpHの増加にしたがって速くなる。芳香族アミノ酸は酸性側では速度はわずかに遅くなるが中性域、アルカリ域ではほとんどpHに影響を受けずほぼ同程度である。アルギニンでは酸性から中性域では脂肪

表1-6 各種窒素化合物の40分オゾン処理後のアンモニア性窒素と硝酸性窒素の割合

化合物	初期 pH	NO ₃ ⁻ -N/Total-N	NH ₃ -N/Total-N
グリシン	5.3	30.3 (%)	43.5 (%)
	7.3	74.9	19.7
	10.3	88.4	8.6
ロイシン	4.7	21.4	6.9
	6.4	84.3	10.7
	10.1	72.1	9.3
イソロイシン	5.0	11.1	...
	7.0	84.3	...
	10.1	71.3	...
グルタミン酸	6.3	50.1	34.7
	9.2	52.8	32.7
アルギニン	4.0	9.3	6.2
	6.4	8.9	6.6
	9.4	44.3	0.5
フェニルアラニン	5.3	20.0	18.6
	6.8	25.7	17.9
	10.0	25.7	14.9
チロシン	5.6	21.3	20.7
	7.1	32.9	13.6
	10.0	32.9	12.1
エチルアミン	6.0	7.7	20.7
	7.3	43.6	29.7
	10.2	50.8	0.1

(テスト 1)

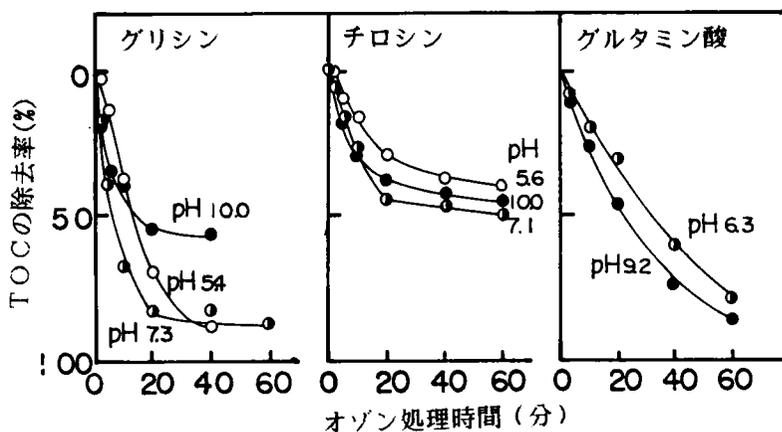


図1-30 オゾン酸化によるTOC除去 (テスト 1)

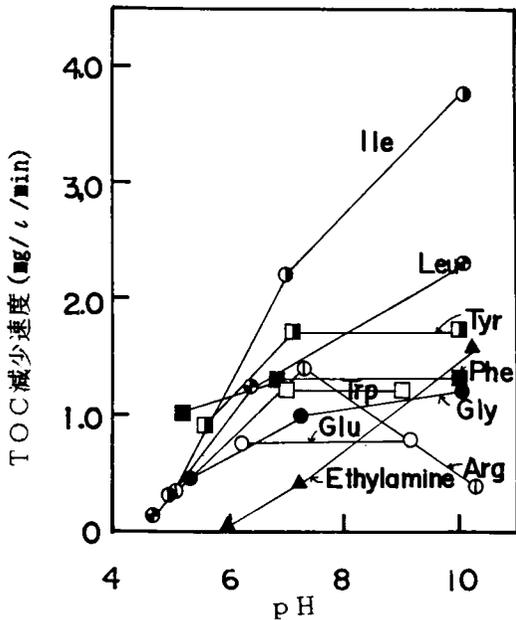


図1-31 アミノ酸のオゾン酸化におけるTOC減少速度におよぼすpHの影響 (テスト 1)

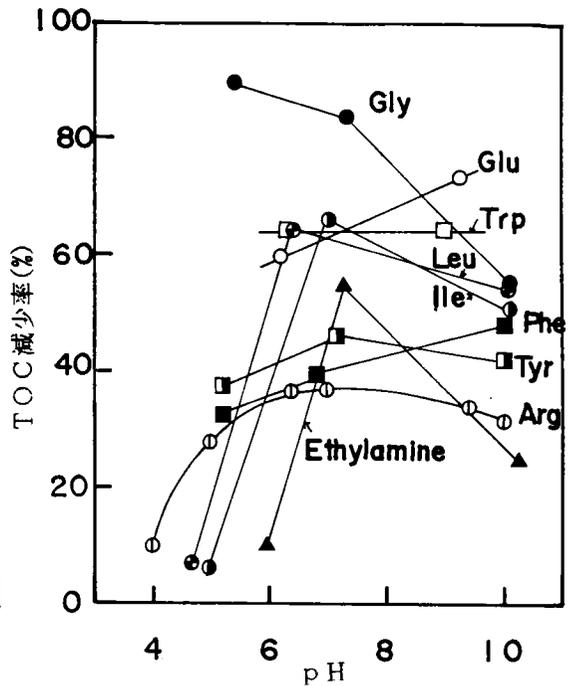


図1-32 pHとオゾン酸化40分後のTOC減少率の関係 (テスト 1)

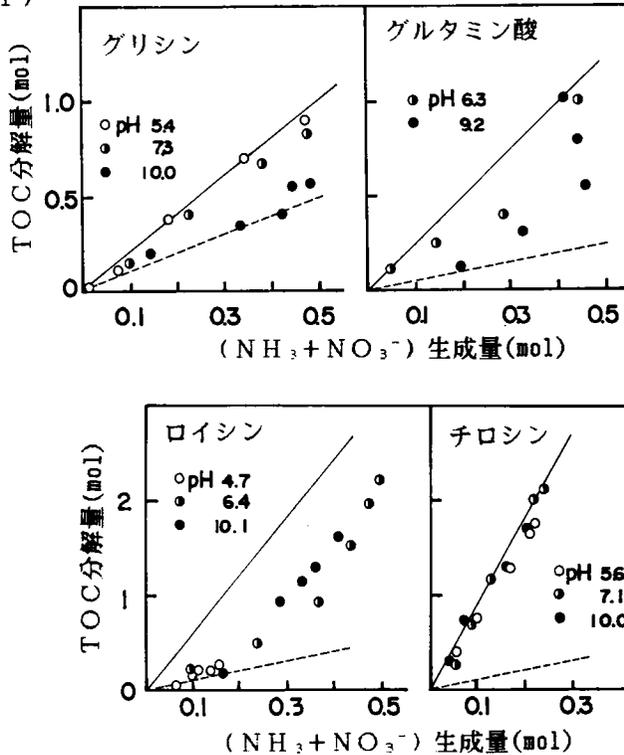
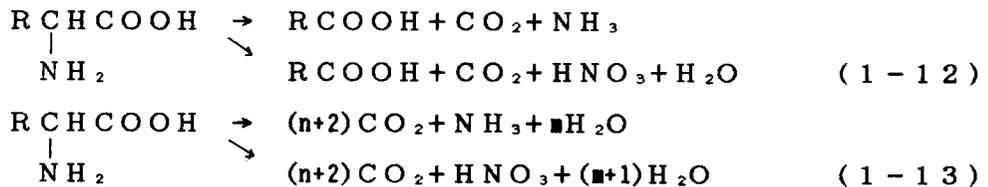


図1-33 アミノ酸のオゾン酸化におけるTOC分解量と $(\text{NH}_3 + \text{NO}_3^-)$ 生成量の関係 (テスト 1)
; 式(1-12) —; 式(1-13)による

族アミノ酸とほぼ同じ傾向を示すが、アルカリ側ではオゾンとグアニジン基の反応が優先するため遅くなる。

図1-32は溶液のpHに対しオゾン酸化40分後のTOC減少率をプロットしてものである。一般的にTOCの減少は中性域で高く、酸性またはアルカリ性では悪くなることを示している。

次に窒素または炭素のいずれがオゾンによって攻撃されやすいのかを調べるために、アミノ酸のオゾン酸化で分解されたTOCと生成した無機態窒素(NH₃+NO₃⁻)の関係をもとめた。これを図1-33に示す。アミノ酸の酸化について化学量論的には次に示す2つの式が考えられる。



式(1-12)はアミノ酸1モルが、1モルの炭酸ガスと炭素数がもとのアミノ酸より一つ少ないカルボン酸1モルとアンモニアまたは硝酸に分解することを意味する。式(1-13)はアミノ酸の炭酸ガスとアンモニアまたは硝酸への完全酸化を示す。

図1-33中の点線は式(1-12)の反応が起こったと考えた場合を、実線は式(1-13)の反応が生じたと考えた場合、(NH₃+NO₃⁻)生成モル数とTOC減少モル数(炭酸ガス生成モル数からの換算値)の関係を示す。これより次のことがわかる。

- (1)グリシンのオゾン酸化は酸性または中性の条件下では炭酸ガスへの完全酸化であるが、塩基性では式(1-12)に従う。
- (2)グルタミン酸の分解は速く、反応初期には炭素の分解速度より窒素の方が先に分解・酸化されやすい。
- (3)チロシンの分解は炭酸ガスへの完全酸化である。
- (4)ロイシンの分解は初期の0.2mol程度迄はpHに関係なく式(1-12)に従い、その後完全酸化に移る。

3-3-2 エチルアミン

図1-34はエチルアミンのオゾン酸化を示す。エチルアミン中の窒素と炭素の数はグリシンのそれと等しい。表1-5のグリシンの結果と比較すると、エチルアミンの分解はグリシンの1/2である。しかもエチルアミンではグリシンの場合よりアルカ

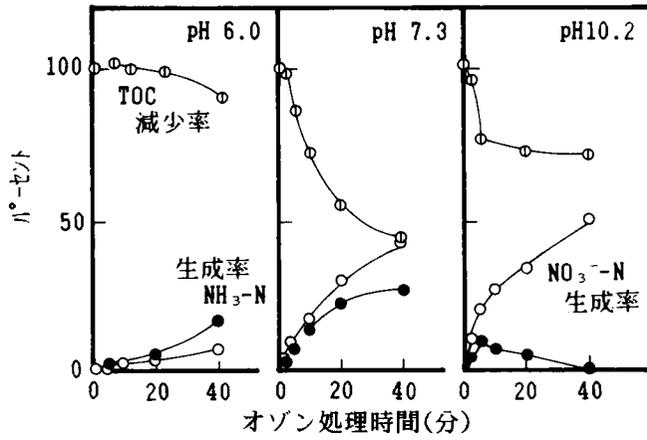


図1-34 エチルアミンのオゾン酸化 (テスト 1)

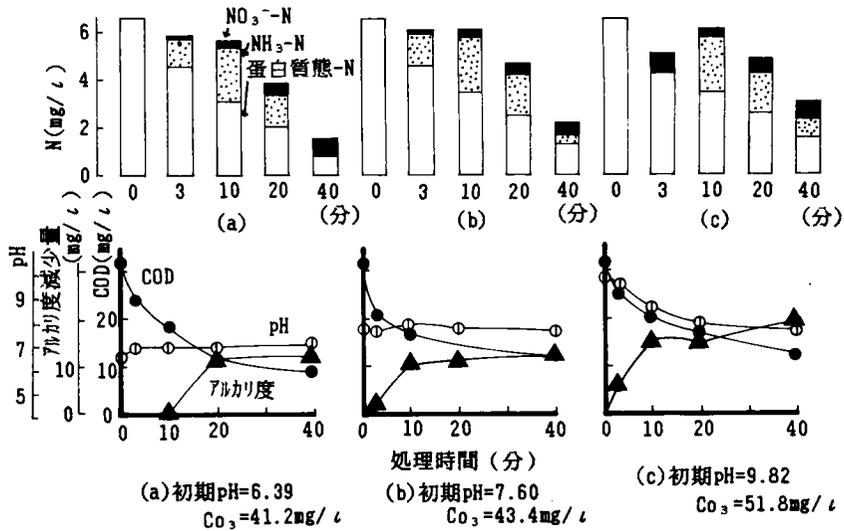


図1-35 牛血清アルブミンのオゾン処理

りpHでより著しい影響がある。pH7.3から6.0のようにわずかのpH低下によってpH6.0でのTOCの減少率と硝酸生成率はpH7.3での20%にまで減少する。この点においてエチルアミンとアミノ酸のあいだに大きな違いがある。図1-28, 29, 31の中にエチルアミンのアンモニア生成、硝酸生成、TOC分解の各初期速度とpHの関係を示す。これらからpHが高くなると速度を増すことがわかる。しかしながら、TOCの初期減少速度は、脂肪族アミノ酸の場合のように、初期pHが高いほうが初期反応は速いが、ある段階まで反応が進むとそれ以後反応は進まない傾向にあった。

3-3-3 牛血清アルブミン

牛血清アルブミンは水や希酸、希アルカリ、中性塩、塩基性塩に溶解するので選ばれた。図1-35は牛血清アルブミンの50mg/l水溶液のオゾン酸化の結果である。どのpH域でも蛋白質は酸化され、CODで6割の減少、アンモニアおよび硝酸の生成がみられた。亜硝酸も窒素量で0.007-0.027mg/l検出された。しかしアミノ酸についてはその生成を確認できず回収不明の窒素量が多い。蛋白質の減少速度や硝酸の生成速度にたいし、pHの大きな影響はなかった。

3-3-4 尿素

尿素のオゾン酸化はpH6.1、7.8、9.6で行なった。表1-7はpH7.8において窒素として14mg/lを含む尿素水溶液のオゾン酸化を示す。アルカリ度の減少は硝酸がわずかではあるが生成したことを示しているが、尿素はオゾンによって酸化されにくいといえる。

3-3-5 生水、下水放流水

生水の場合、図1-36でみられるようにオゾン処理時のpHが高いとアンモニア性窒素の減少、硝酸性窒素の増加、蛋白質態窒素の減少が顕著にあらわれている。初期pH7.40では蛋白質の分解によるアンモニア性窒素の増加ならびにアンモニアの硝酸化がみられる。初期pH5.85では蛋白質の酸化によるアンモニア性窒素、硝酸性窒素の増加がみられる。亜硝酸は生水のオゾン処理すべての反応時においてその存在を確認した。COD除去率、TOC減少率はpH10.0とpH5.85では前者の方が約10%高い値を示している。しかしpH7.40とpH10.00の間では大きな違いはみられなかった。ところでアンモニア性窒素1ppmが硝酸化するとアルカリ度は7.14ppm減少する。図より硝酸化の程度が大きいほどアルカリ度も大きく減少している。

下水放流水の場合もpHが高いほうがアンモニア性窒素の硝酸化は著しい。一方、蛋白質の酸化は中性域でも顕著におこっている。なおこの試料のように硝酸イオンを相当含む比較的良好な生物処理水ではオゾン処理時のpHが高いほどCOD除去率がよい

表 1-7 尿素のオゾン酸化

オゾン反応時間 (分)	アルカリ度 (mg/l)	NO ₃ ⁻ -N (mg/l)	NH ₃ -N (mg/l)	NO ₂ ⁻ -N (mg/l)
0	79.4	0	0	0
3	79.4	0	0	0
10	79.4	0.03	0	0
20	78.4	0.03	0	0
40	77.9	0.08	0	0
60	77.4	0.12	0	0

実験条件 テスト 2
 初期pH 7.8
 尿素濃度 0.5 mM/l
 送入O₃濃度 20 mg/l

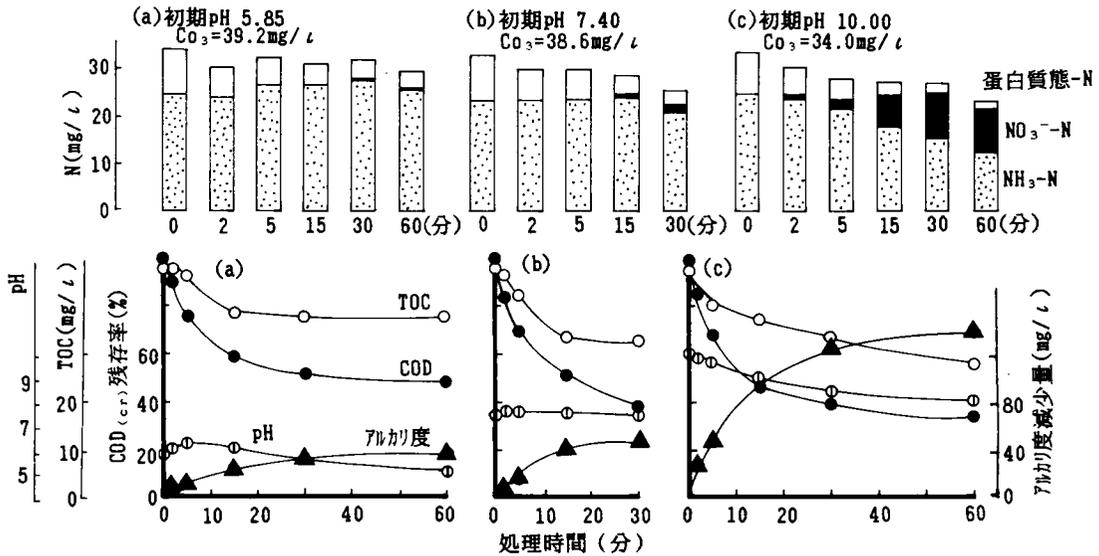


図 1-36 下水水のオゾン処理

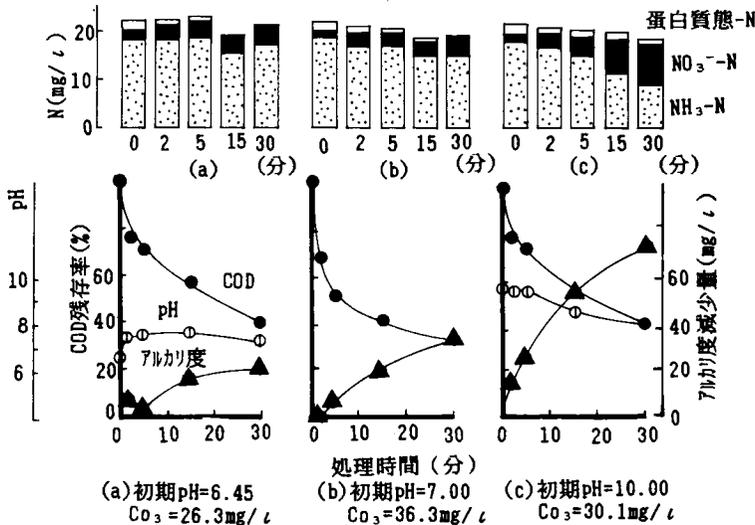


図 1-37 下水放流水のオゾン処理

というpH効果はみられなかった。

3-4 要約

表1-8にアミノ酸等のオゾン酸化・分解特性についてまとめた。以下に得られた知見を示す。

- (1) アミノ酸、蛋白質、エチルアミンはオゾンによってアルカリ域だけではなくて、酸性域でも酸化・分解される。
- (2) アミノ酸やエチルアミンのアミノ基はアンモニアへの分解反応と、硝酸への酸化反応が並発して起こる。
- (3) 遊離したアンモニアは中性以上のpHでのみ、さらに硝酸に酸化される。
- (4) 窒素系化合物のオゾン酸化において、反応初期の硝酸化速度におよぼすpHの影響は、蛋白質、芳香族アミノ酸、脂肪族アミノ酸、エチルアミン、アンモニアの順により大きくなる。
- (5) エチルアミン、アミノ酸、蛋白質のような分子内に炭素鎖をもつ窒素化合物の場合、TOCの減少率は中性域でもっとも高い。
- (6) 尿素はオゾンによってほとんど酸化されない。
- (7) 生下水、下水放流水のオゾン処理においてpHが中性域にあっても蛋白質態窒素、アミノ酸態窒素の分解によってアンモニア、硝酸が増加する。

表 1-8 アミノ酸等のオゾン酸化・分解の特性

側鎖	化合物	pH 依存度			炭素鎖に関する 優先反応	反応条件		NH ₃ 生成量最高時 におけるNH ₃ -N/NO ₃ ⁻ -N	
		$\frac{dNH_3-N}{dt}$ ini.	$\frac{dNO_3-N}{dt}$ ini.	$\frac{dTOC}{dt}$ ini.		pH中性 TOC 分解比	NO ₃ ⁻ -N 生成比	pH	$\frac{NH_3-N}{NO_3-N}$
脂肪族	グリシン	+	+	+	CO ₂ 化 アルカリ域；酸化 レベル上昇	83	75	5.4 7.3 10.0	0.85 0.39 0.54
	イソロイシン		+	+	CO ₂ 化 アルカリ域；酸化 レベル上昇	66	84		
	ロイシン	+	+	+	CO ₂ 化 アルカリ域；酸化 レベル上昇	65	84	4.7 6.4 10.1	0.41 0.15 0.24
酸性基	グルタミン酸	+	+	+	CO ₂ 化	60	50	6.3 9.2	0.69 0.92
塩基性基	アルギニン	+	+	+	酸化レベル上昇	36	34	5.0 7.0 10.0	0.67 1.52 0.75
	フェニールアラニン	-	-	-	酸化レベル上昇	40	26	5.3 6.8 10.0	1.25 0.71 0.45
芳香族	チロシン	-	-	-	酸化レベル上昇	47	33	5.6 7.1 10.0	0.94 0.54 0.88
	トリプトファン	-	-	-	酸化レベル上昇 CO ₂ 化	64	46		
	エチルアミン	+	+	+	CO ₂ 化	55	44	6.0 7.3 10.2	2.27 0.58 0.47
その他	尿素	ほとんど酸化されない							
	牛血清アルブミン		-						

+ : pHに依存
- : pHに依存しない

第 4 節 結 論

本章では、水中に含まれていると考えられるアンモニアおよび含窒素有機化合物、ならびに2種の汚水をオゾン処理することにより、オゾン処理による窒素の酸化・分解特性について検討を加えた。

第2節ではアンモニア性窒素のオゾンによる酸化について基礎研究を行なった。その結果、(1)アンモニアはアルカリ性にして遊離の型とすればオゾンと反応すること、(2)アンモニア性窒素は亜硝酸性窒素を経て硝酸性窒素まで酸化されるが、亜硝酸から硝酸への酸化反応は非常に早いこと、(3)アンモニア性窒素のオゾン酸化による減少速度は反応初期にはオゾン濃度の一次、アンモニア性窒素濃度の1/2次にしたがう(式(1-11))こと、(4)2次処理水では、緩衝能のため原pH(7.60~7.72)でもオゾンとの接触時間を充分とれば、アンモニアの硝酸化は進むこと、(5)COD物質とオゾンの競合反応があるため、アンモニアの硝酸化反応は共存COD物質の反応性の影響を受けること、などを明らかにした。

第3節は含窒素有機化合物が酸化を受ける条件や酸化機構について、8種類のアミノ酸と牛血清アルブミン、エチルアミンおよび尿素を用いて検討を加えた。アンモニアの場合と異なり、アミノ酸、蛋白質、エチルアミンはオゾンによってアルカリ域だけではなく、酸性域でも酸化・分解され、アンモニアへの分解反応と硝酸への酸化反応が並発しておこる。遊離したアンモニアはpH中性以上でのみさらに硝酸に酸化される。窒素の反応初期の硝酸化速度に及ぼすpHの影響は蛋白質<芳香族アミノ酸<脂肪族アミノ酸<エチルアミン<アンモニアである。アミノ酸、蛋白質、エチルアミンのような分子内に炭素鎖をもつ窒素化合物のオゾンによるTOCの減少率は中性域で最も高い。尿素はほとんど酸化されない。従って、生下水、下水放流水のオゾン処理においてpHが中性域にあっても蛋白質態窒素、アミノ酸態窒素の分解によってアンモニアおよび硝酸が増加するという結果が得られた。

以上の考察より、オゾン処理の窒素の酸化・分解特性として系外への窒素除去はほとんど生じないと思われるが質変換が起こることがわかる。オゾン-活性炭処理という組み合わせで処理が進められる場合、アンモニアが硝酸に変わりやすい条件で操作されれば窒素は有効に除去されることが期待できる⁷⁾であろう。

<参考文献>

- 1) 合田 健、宗宮 功、山田春美、“オゾン処理によるアンモニア性窒素の挙動”
用水と廃水、Vol.15, No.10, p.14(1973)
- 2) 池畑 昭、清水珠子、“上水処理を目的としたアンモニア態窒素のオゾン分解”
、工業用水、No.164, p.13 (1972)
- 3) キース・J・レイドラー、“化学反応速度論 I” 産業図書株式会社(1971)
- 4) Isao Somiya, Harumi Yamada and Takesi Goda、“The Ozonation of Nitrogenous in Water ” , Symp. on Advanced Ozone Technology (Nov.18, 1977 in Tronto)
- 5) Osajima, et al. , Abstr.,61,2483c(1964)
- 6) Fishbein W.N., Anal.Chim.Acta, 37, 484(1967)
- 7) 宗宮 功、山田春美、徳田正、“下水処理プロセスにおける汚濁物質除去特性”
、下水道協会誌, Vol.13, No.151, p1(1976)

第2章 炭素とオゾンの反応

第1節 概説

塩素は浄水処理においては疫病防止のため、水中病原性細菌群の消毒に不可欠のものとされていた。しかし、その酸化力のため原水中にある種の有機物が存在すると、それと反応して発癌性のクロロホルム等有機塩素化合物を生成する。この事実が発見されて以来、化学酸化処理による反応生成物に係わる研究は強い関心が寄せられている。

オゾンそれ自身は処理後の水中で無機塩を形成することはなく、かえって溶存酸素を増す利点がある。しかし、水中有機物を完全に炭酸ガスと水に分解することは工学上ほとんど困難であり、処理条件によって種々雑多な反応中間生成物を生ずる。従って、オゾンの使用にあたっては生成物の安全性が問われることとなり、反応生成物に関する十分な知見を得る必要がある。

オゾンの有機化合物に対する酸化作用は既に1855年にSchonbeinによって見出され、その後、1950年ごろから主としてシアン、フェノールを含む工場廃水処理やABSを含む廃水の処理へのオゾンの適用に関し研究が始まった。しかし、水中でのオゾン自身の不安定さ、有機物との反応経路の複雑さおよび微量でしかも種々の反応生成物に対する分析手法の問題等のため、反応生成物に関する情報は不足している。

ここでは有機性炭素とオゾンの反応に注目し、第2節で汚水ならびに純有機物の水溶液のオゾン処理におけるホルムアルデヒドとピルビン酸の生成を確認するとともにそれらの分解特性を把握した。第3節では第2節での基礎研究の成果をもとに2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン化によるカルボニル化合物の系統的把握およびベンジルエステル化によるカルボン酸の定量法の検討を行ない、オゾン処理条件によってどのような反応生成物が2次処理水から生成するのか実験的に検討した。第4節ではカルボニル化合物の分析限界濃度をさらに下げるべく、ガスクロマトグラフ分析でECD検出器の利用が可能な o -(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamineを使用する測定方法を検討するとともに、ガスクロマトグラフ-質量分析計により、オゾン処理水中のカルボニル化合物の同定を行なった。また、本法ではグリオキサールおよびメチルグリオキサールなどのジカルボニル化合物の定量がガスクロ分析で可能であることを見出した。

第2節 カルボニル化合物の生成^{1), 13)}

2-1 はじめに

第1章第3節でも述べたように、オゾン処理水中のアンモニア測定時においてネスラー試薬と反応して白濁する物質があった。これはオゾン処理生成物のカルボニル化合物であり、その後オゾンの反応においてホルムアルデヒドが微量ではあるが生成することを確認した。その酢酸分解菌による毒性濃度は井上ら²⁾によると2ppmであり、ホルムアルデヒドは環境変異原性を示す物質である。一方、ピルビン酸は好気性生物にとって易分解性である。従ってオゾン処理を考える上においてこれらの挙動を無視することはできない。ここでは最初沈殿池沈後水、2次処理水、グリシン・ロイシン・グルコース各水溶液のオゾン処理を行ない、ホルムアルデヒド、ピルビン酸の生成および分解特性について若干の検討を行なった。

2-2 実験方法

試料は最初沈殿池沈後水と2次処理水各々のNo.50ろ液を用いた。また純有機化合物としてグリシン、ロイシン、グルコース、フェノール、フミン酸各100mg/l水溶液(リン酸緩衝液でpHを調整)、およびホルムアルデヒド、ピルビン酸水溶液を用いた。ホルムアルデヒド、ピルビン酸の定量方法は第3節で詳細に述べるが0.2% 2,4-DNP 2N塩酸溶液から2,4-DNPHを調整することによって行なった。

2-3 実験結果

2-3-1 汚水におけるホルムアルデヒドの生成

図2-1は沈後水、2次処理水、および2次処理水のpHを硫酸または水酸化ナトリウムでpH6.1, 8.7, 10.7に調整した溶液について送込オゾン濃度49~55mg/lでオゾン処理を行なった時のホルムアルデヒドの経時変化を示す。この実験ではホルムアルデヒドは反応時間10分で最大値に達すること、沈後水の方が2次処理水よりその生成量が多いこと、pHが高いほうがホルムアルデヒドは少ないが、pH8.7, 10.7では反応の続行による増加がみられ新たに生成反応がおこったこと等がわかる。

2-3-2 ホルムアルデヒドの生成特性

図2-2は、グリシン、フェノールの各水溶液のオゾン分解におけるホルムアルデヒドとTOC残存率の経時変化を示す。グリシンはオゾンによって容易に酸化され、ホルムアルデヒド生成量は反応溶液のpHが高い場合では反応初期にピークを示す。ところでホルムアルデヒドはオゾンによって生成もするが分解もするため、ここで生成されたホルムアルデヒドの量とは見かけ上生成された量を表わす。フェノールのオゾ

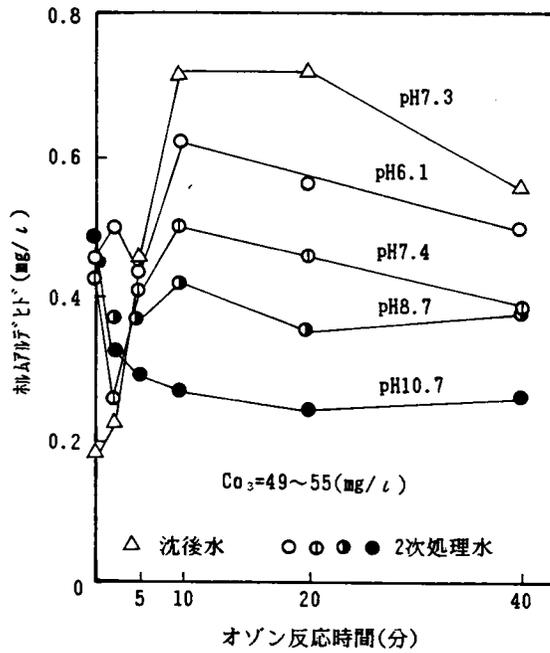


図 2-1 汚水のオゾン処理

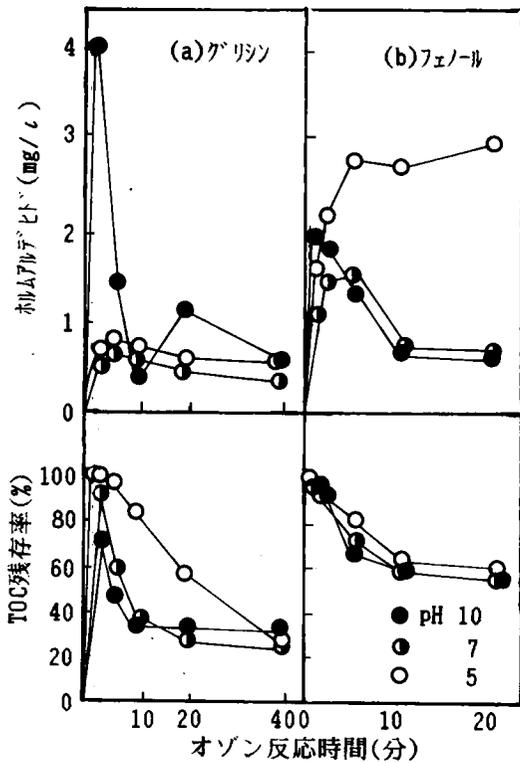


図 2-2 グリシン、フェノールのオゾン処理

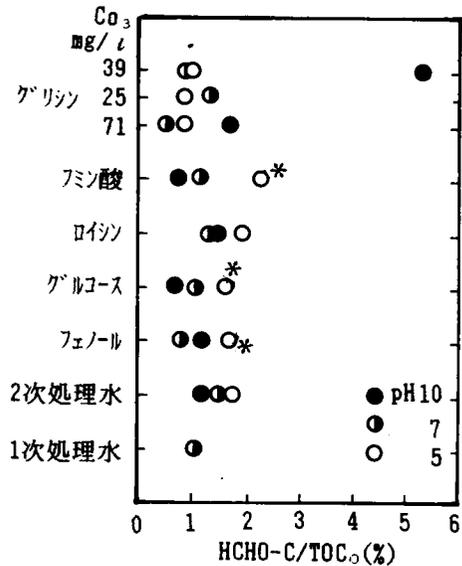


図 2-3 初期TOCとホルムアルデヒド生成量の関係

ン酸化において各反応時におけるT O Cの値はpHによって大きく異ならないが、ホルムアルデヒドは酸性側では反応時間の経過とともに増加する。ロイシン、グルコース、フミン酸においてもまた同様の傾向を示す。

図2-3は種々の有機物の初期T O Cあたり生成したホルムアルデヒドの量を炭素比で示す。このホルムアルデヒド量は実験条件内での極大値であり、図中*印は最大値を示す。アルカリ側でのグリシンのデータ以外、各化合物において生成したホルムアルデヒドの間で著しい違いは認められない。ただ酸性側でのホルムアルデヒド生成量はわずかに大きい。これは2-3-4で述べるがホルムアルデヒドがアルカリ側でより早く、酸性側でよりゆっくりとオゾンによって分解するため、これらのことからホルムアルデヒドはオゾンによって容易に生成するが、また容易に分解するといえ、ホルムアルデヒドとしての見かけの存在量は中性で初期T O Cの約1%である。

図2-4はグリシンのオゾン酸化におけるpHとオゾン濃度がホルムアルデヒドの生成量におよぼす影響を示す。ホルムアルデヒドの生成量はpHの増加に従って指数函数的に増加するが、図2-2からわかるようにオゾンによって容易に分解するため反応時間5分後のその濃度は微量である。またオゾン濃度が高いと生成したホルムアルデヒドの分解が早いことがわかる。

表2-1はロイシンのオゾン酸化の結果を示す。プロピオンアルデヒドも検出されホルムアルデヒドと類似の経時変化を示す。プロピオンアルデヒドは他の化合物では検出されないか、検出されても極微量であった。ロイシンにおいて生成したプロピオンアルデヒドの炭素量は初期T O Cあたり約7.5~8.8%であった。

2-3-3 ビルビン酸の生成特性

表2-1はまたロイシンのオゾン酸化におけるビルビン酸の生成特性を示す。第3節でも述べるが、オゾン処理によるビルビン酸の生成量は比較的多く、ホルムアルデヒドのように容易に分解しない。

図2-5は種々の有機物の初期T O Cあたり生成したビルビン酸の量を炭素比で示す。但しグリシンではグリオキシル酸の値を示すが、物質によってかなりの違いが見られる。フミン酸では初期T O Cの8~10%がビルビン酸として生成する。

2-3-4 ホルムアルデヒド、ビルビン酸の分解速度

オゾンによる分解に先立って曝気による消失の有無を調べるためホルムアルデヒド4mg/l水溶液をオゾン処理と同様の条件でオゾン化酸素の代わりに酸素で曝気したが、ホルムアルデヒドの消失はほとんど認められなかった。またホルムアルデヒド160mg/l水溶液についてオゾン処理によるホルムアルデヒドとT O Cの経時変化をとる

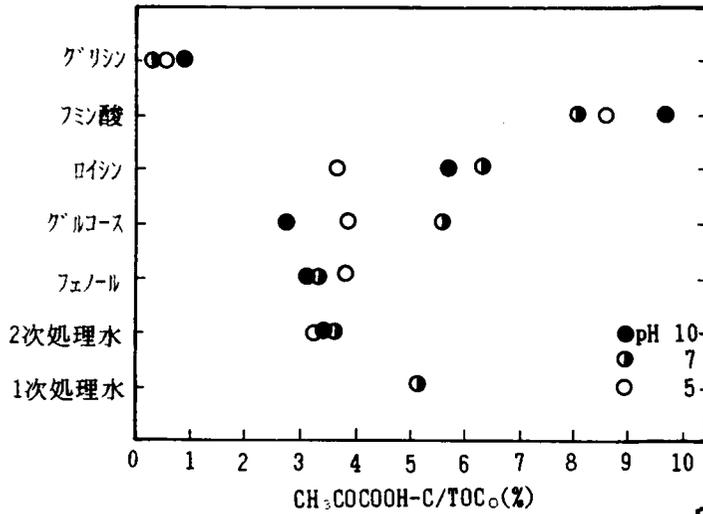


図2-5 初期TOCとオキソ酸生成量の関係

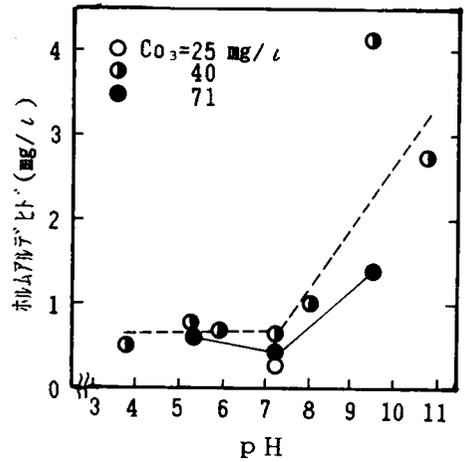


図2-4 グリシンのオゾン処理におけるpHとホルムアルデヒド生成量の関係

表2-1 ロイシンのオゾン処理

pH	オゾン 処理時間(分)	TOC (mg/l)	ホルムアルデヒド (mg/l)	プロピオンアルデヒド (mg/l)	ピルビン酸 (mg/l)
5.18	0	55.6			
	2	53.8	0.76	1.77	0.52
	5	50.3	1.47	2.83	1.31
	10	46.3	2.43	5.32	2.49
	20	40.0	2.62	6.23	3.71
	40	32.3	1.79	5.23	4.95
7.30	0	55.0			
	2	42.3	1.83	5.26	2.07
	5	31.0	1.44	6.25	5.67
	10	26.5	0.77	3.89	8.50
	20	24.5	0.70	2.75	8.53
	40	24.0	0.53	2.35	8.07
9.55	0	54.5			
	2	39.5	1.93	5.06	2.49
	5	31.8	1.40	6.69	6.46
	10	29.5	1.04	5.78	7.64
	20	26.5	0.70	3.92	7.28
	40	24.3	0.40	2.51	7.22

と、TOC減少量とホルムアルデヒド減少量の間にはほぼ1:1の関係があり、見かけ上、式(2-1)で表わせると考えることができた。

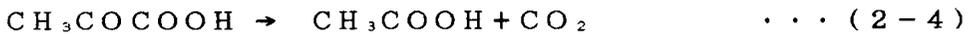


次に1~60mg/l濃度のホルムアルデヒド水溶液をオゾン処理し、初期分解速度をもとめこれの対数値をホルムアルデヒドの初期濃度に対してプロットしたところ図2-6に示すようにn=1/2の直線が得られた。オゾン濃度8.3~49.2mg/lの範囲ではkとオゾン濃度の間に直線関係があり、またpH5.9~10.3の範囲でpHとオゾン濃度を乗じものに対しkをプロットする図2-7が得られた。以上の結果より次式が得られた。

$$-d[\text{HCHO}] / dt = k_{\text{HCHO}} [\text{HCHO}]^{1/2} \quad \dots (2-2)$$

$$k_{\text{HCHO}} = 0.0044(\text{pH}) [\text{O}_3] - 0.2 \quad (\text{mg}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1}) \quad \dots (2-3)$$

次にピルビン酸3mg/l溶液のオゾン処理の経時変化における実測TOC値と実測ピルビン酸値から次式に従い計算したTOC値の関係をもとめたところ傾きが1の直線が得られ、ピルビン酸の分解は(2-4)式に従うことがわかった。そこでピルビン



酸の分解速度をホルムアルデヒドと比較することにした。

ホルムアルデヒドの初期分解速度は1/2次であるので、ピルビン酸の初期分解速度も1/2次と仮定して時間にたいし $2(a^{1/2} - (a-x)^{1/2})$ (但し、a:初濃度、x:反応した濃度)をプロットするとほぼ直線関係が得られ、ホルムアルデヒドと同様pHとオゾン濃度と乗じたものとkの間には図2-7に示すように直線関係が得られた。これより次の関係がもとまる。

$$-d[\text{CH}_3\text{COCOOH}] / dt = k_{\text{CH}_3\text{COCOOH}} [\text{CH}_3\text{COCOOH}]^{1/2} \quad \dots (2-5)$$

$$k_{\text{CH}_3\text{COCOOH}} = 0.0034(\text{pH}) [\text{O}_3] - 1.0 \quad (\text{mg}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2} \cdot \text{min}^{-1}) \quad \dots (2-6)$$

(2-3)、(2-6)式より k_{HCHO} と $k_{\text{CH}_3\text{COCOOH}}$ は(pH)・[O₃]に対しては同程度の影響を受けるが、もともと k_{HCHO} の方が $k_{\text{CH}_3\text{COCOOH}}$ より約1.2値が大きいことがわかる。

図2-8にホルムアルデヒドとピルビン酸各々のkとpHの関係を示す。ホルムアルデヒドはpH5.9以下ではその関係が異なるし、ピルビン酸ではpHが8より低いとその分解はほとんど生じないと思われる。このことより式(2-3)はpHが5.9以上でオゾン濃度が7.7mg/l以上で成り立ち、式(2-6)はpH8以上でオゾン濃度が37mg/l以上の場合に成り立つ。

これらよりピルビン酸は高アルカリ側、高オゾン濃度でないと分解されにくく、実際的な水処理分野におけるオゾン処理ではホルムアルデヒドは容易に分解されるが、

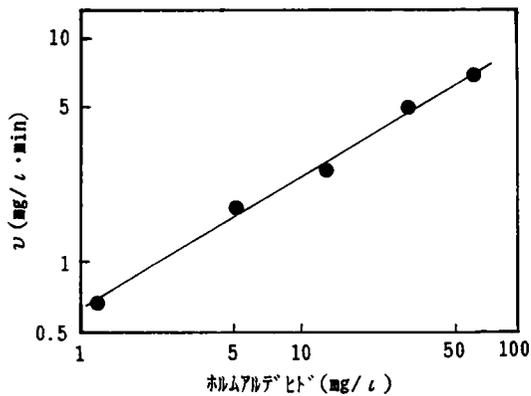


図2-6 初期分解速度と初期濃度の関係

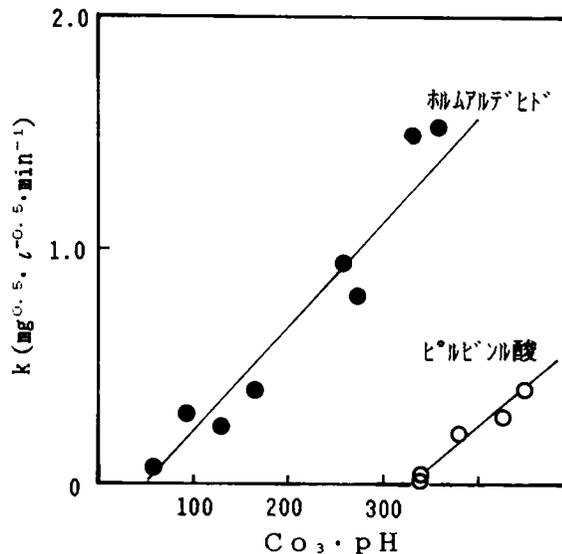


図2-7 kと(pH) · (CO₂)の関係

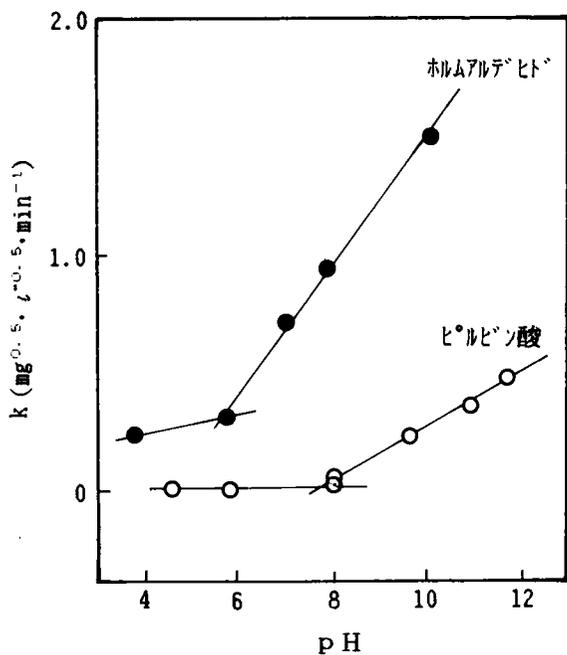


図2-8 pHとkの関係

ピルビン酸は分解されず、蓄積してくる物質であることがわかる。

2-4 要約

- (1) ホルムアルデヒドはオゾンによって容易に生成するが、また容易に分解し、その分解はpHが高いほど早い、従って有機物の分解がpHが高い方が早い場合比較的多量のホルムアルデヒドが生成しても速やかに分解される。一方、酸性での分解で徐々にホルムアルデヒドが生成する場合、長時間のオゾン処理を行なってもそれは比較的多量に存在する可能性がある。実験を行なった汚水についてはホルムアルデヒドとしての見かけの存在量は初期TOCの約1%である。
- (2) オゾン処理におけるピルビン酸の生成量は比較的多く、ホルムアルデヒドのように容易に分解せず、高アルカリ側、高オゾン濃度では分解されるが、酸性および中性側では安定で蓄積してくる物質である。

第3節 2次処理水の反応生成物の

同定・定量とその挙動^{3), 13)}

3-1 はじめに

一般的にオゾンは有機物と反応してオゾニドをつくり、オゾニドは分解してアルデヒド、ケトンなどのカルボニル化合物やカルボン酸を生ずる。Gouldら⁴⁾はフェノールのオゾン酸化による生成物としてグリオキシル酸、グリオキサール、シュウ酸の挙動を報告した。Powell P.K.Kuoら⁵⁾は2-プロパノール、酢酸、シュウ酸をオゾン処理、および紫外線照射を併用したオゾン処理を行なった結果、アセトン、酢酸、シュウ酸の分解を確認した。また第2節で各種有機物のオゾン処理によりホルムアルデヒドの生成および分解がおこることを報告した。これらの報告をみてもオゾン処理生成物は主としてカルボニル化合物やカルボン酸であるが、まだまだ系統的な把握はなされていない。ここでは、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン化によるカルボニル化合物およびベンジルエステル化によるカルボン酸の定量法の検討を行ない、2次処理水のオゾン処理において、送入オゾン濃度、処理時間等により、どのような反応生成物が、どの程度生成してくるかを実験的に検討した。

3-2 実験方法

3-2-1 試料

京都市T処理場の下水処理水を東洋ろ紙No.5Cでろ過したものを試料とした。その試料の性状はCOD_{Cr} 39.7~45.2mg/l, TOC 9.0~16.8mg/l, pH 7.45~8.09, フミン酸1.3~7.2mg/lであった。

3-2-2 オゾン処理方法

オゾン処理は第1章第2節2-2-1に準じた。処理条件は水温20°C、流量2l/min、送入オゾン濃度9.6~59.5mg/lであった。処理時間は1, 2, 5, 10, 20, 60, 80分とし、バッチ式で行なった。処理後ただちに空気ばつ気を行ない、残留オゾンを除去した。

3-2-3 測定項目と分析法

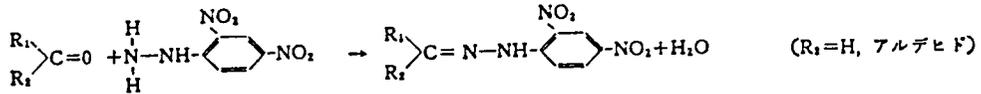
オゾン処理水を0.45μmメンブランフィルターでろ過したろ液について、COD_{Cr} (Standard Methods)、カルボニル化合物、低級脂肪酸を分析した。ガスクロマトグラフ分析には柳本G-80型-FIDを、吸光度測定には島津製SP50型を用いた。

3-2-4 カルボニル化合物の同定

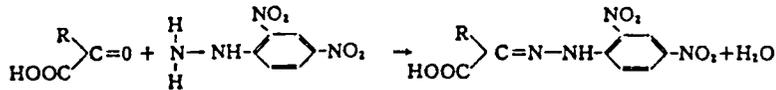
1) 原理

カルボニル化合物は2,4-dinitrophenylhydrazine（以下2, 4-DNPと略す）と反応して2,4-dinitrophenylhydrazone（以下2, 4-DNPHと略す）を生成する。その反応を以下に示す。

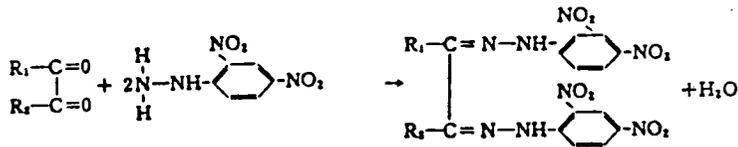
(1) アルデヒド、ケトン



(2) オキシ酸



(3) ジカルボニル化合物



ここで(1)のアルデヒド、ケトンは直接ガスクロマトグラフィーで検出できる。

(2)のオキシ酸は酸基をメチルエステル化すればガスクロマトグラフィーで検出できる。(3)のジカルボニル化合物はアルカリ溶液で紫色を呈する。

2) 2, 4-DNPH

試料100mlに対して、0.1% 2,4DNP 2NHCl溶液 40mlの割合で加え混合し、一昼夜放置して2, 4-DNPHにする。

3) 溶媒

カルボニル化合物の2, 4-DNPHを抽出する溶媒として酢酸エチル、キシレン、クロロホルムが考えられる。この中で2, 4-DNPHの溶解度は酢酸エチル媒体中ですぐれていたが、酢酸エチルは2, 4-DNPと反応してN-acetyl-2,4DNPを生じグリオキシル酸の2, 4-DNPHのメチルエステルと同じ保持時間を示すため適当でない⁶⁾。キシレンとクロロホルムを用いて1~5mg/lの既知の濃度(ヨウ化水銀カリウム滴定法による⁷⁾)のホルムアルデヒド溶液から調整した2, 4-DNPHを抽出し、後述の条件でガスクロマトグラフに注入した。別に作った検量線によって求めた抽出媒体中の濃度(Y mg/l)と原サンプルのホルムアルデヒド濃度(X mg/l)の間に次式の回帰式が得られた。

キシレン : $Y = 0.817X + 0.163$

クロロホルム : $Y = 0.572X + 0.448$

(X : 1 ~ 5)

これよりホルムアルデヒドの濃度が1~5mg/lの間ではキシレンの方が高い回収率を示した。しかし次の3点によりクロロホルムを使用することにした。

(1) キシレンはガスクロマトグラフィーの燃焼部でススを多く発生し、機器の汚染が激しい。

(2) 本実験の測定範囲は濃縮操作を行なってもホルムアルデヒド濃度1mg/l程度である。表2-2はホルムアルデヒド濃度1mg/lにおけるクロロホルムとキシレンの回収率を表わしている。この濃度ではクロロホルムの回収率の方が高い。

(3) 後述のジアゾメタンによるメチルエステル化の際に、クロロホルムは溶媒として使用可能であった⁹⁾。

4) 分析法

2, 4-DNPHの抽出、分離、秤量、ガスクロマトグラフィーおよび比色による同定は図2-9に示すフローに従って行なった。ここで用いた抽出法は主に清水ら⁹⁾の方法を参考にしたものである。

(1) 秤量法

生成した2, 4-DNPHの結晶をろ過し、2N HCl、蒸留水の順で十分に洗浄し、真空デシケーター中で乾燥後秤量を行なった。誤差はサンプル200mlで±1.5mg/lであった。標準物質の2, 4-DNPHも同様に調整した。

(2) ガスクロマトグラフィー

2, 4-DNPH化したサンプルをクロロホルムで抽出し、水洗後10%炭酸ナトリウム溶液を加え、アルデヒド、ケトンの2, 4-DNPHを含む中性クロロホルム層と、オキシ酸の2, 4-DNPHを含むアルカリ層に分離した。とりだしたクロロホルム層に内部標準物質としてアンスラセンを適量加え、ロータリーエバポレーターにより2~3mlに濃縮した。この操作で0.05mg/lまでのホルムアルデヒドが検出できた。なお一度蒸発乾固してから一定量のクロロホルムで再溶解する方法は難溶解性物質が多く不適當であった。

炭酸ナトリウム層は希塩酸で酸性にし、クロロホルムで抽出した。内部標準物質としてレブリン酸2, 4-DNPHを添加し、ジアゾメタンによりメチルエステル化し、ガスクロマトグラフィーに注入した。ガスクロマトグラフィー条件は10% Silicone SF-96 (担体 Chromosorb W) を使い、キャリアーガスHe、注入部温度 310°C、カラム温度240°Cであった。

(3) 比色法

表2-2 ホルムアルデヒドの回収率
(濃度 1.07mg/l)

溶媒	クロロホルム(n=9)	キシレン(n=7)
平均濃度(mg/l)	1.01	0.92
標準偏差	0.106	0.143
標準誤差	0.035	0.054
回収率 (%)	94.4	85.8

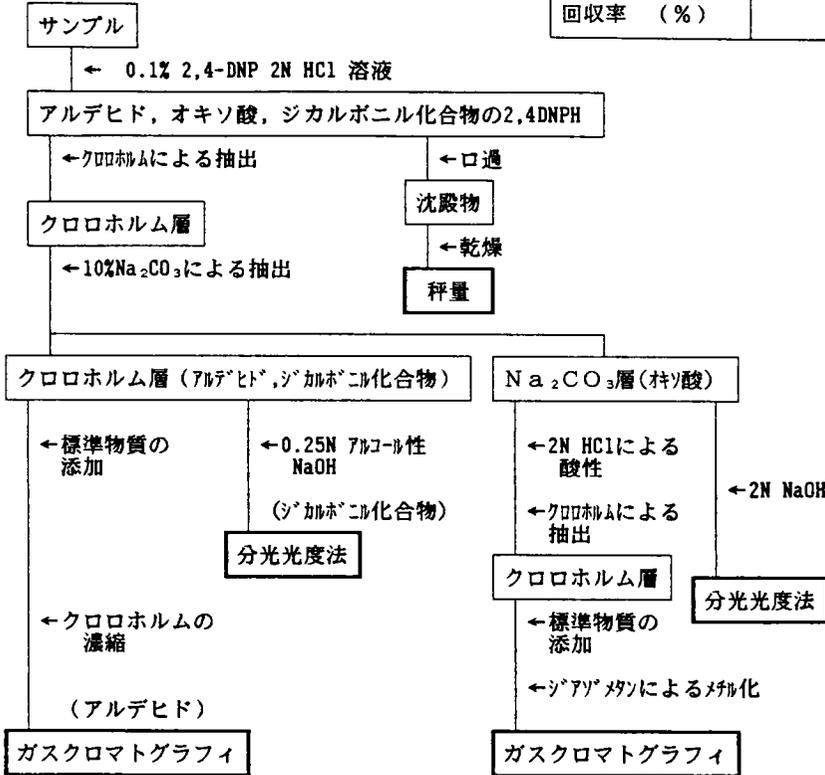


図2-9 カルボニル化合物の分析手順

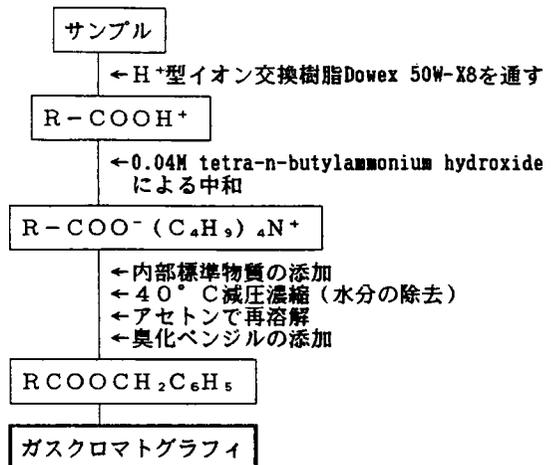


図2-10 揮発性脂肪酸の分析手順

(a) オキシ酸

ガスクロマトグラフィーによるオキシ酸の定量は操作手順が煩雑である。またガスクロマトグラフィーによって本実験ではオキシ酸の大部分をビルビン酸が占めることがわかった(グリオキシル酸の濃度は高い場合でも(0.06mg/l))ので、比色法も併用した。

炭酸ナトリウム層抽出液の一定量を取り、蒸留水で全容を5mlにし、4N水酸化ナトリウム溶液2mlを加えて発色させた。吸光度を波長440nmで測定し、同じ操作でもとめた検量線からビルビン酸をもとめた。

(b) ジカルボニル化合物

2, 4-DNPH中性クロロホルム抽出液0.5mlに0.25Nアルコール性NaOH溶液5mlを添加した。共存する2, 4-DNPの退色が激しいので、一定時間に所定波長で吸光度を測定した。

3-2-5 低級脂肪酸

Bethgeら⁹⁾によって示された低級脂肪酸の測定法にもとづいた。図2-10にそのフローを示す。

サンプル50mlをH⁺型イオン交換樹脂Dowex 50W-X8を通したのち、0.04M水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウムで中和し、内標準物質としてカプロン酸を添加し、40°Cで減圧濃縮し水分を完全に除去した。残留物であるテトラ-n-ブチルアンモニウム塩をアセトンに溶かし、ベンジルブロミドを加え、ベンジルエステル化してガスクロマトグラフに注入した。この方法の検出限界は0.1mg/lである。本法は中和してできた塩やベンジルエステル(b.p.200°C)は安定であるので、蒸発や分解によって試料を失うことはほとんどなく、回収率を100%近くあげることができる。しかし、サンプル量50mlでも溶媒のピークが検量線のそれと比べて幅が広く、またテーリングを起こしているためサンプル量を増すことによって検出限界を上げることは困難である。

ガスクロマトグラフィー条件はカラム充填剤 3% Butane-1,4-diol succinate (担体 Chromosorb WAW DMCS)、キャリアーガス He、注入口温度160°C、初期カラム温度120°C 15分、昇温2°C/min、最終温度150°Cであった。

3-3 反応生成物の同定

3-3-1 2, 4-DNPH

2, 4-DNPHは個々の物質で特有の色を呈する。オゾン処理経時変化による2, 4-DNPHの色の変化、および代表的カルボニル化合物の2, 4-DNPHの色

を表2-3, -4は表わしている。オゾン処理時間の経過とともに2, 4-DNPHの色は茶色→赤だいたい色→黄だいたい色→黄色と変化し、オゾン処理によってカルボニル化合物の組成が変化していることがわかる。

3-3-2 2, 4-DNPHのガスクロマトグラフィー

オゾン処理10分の中性2, 4-DNPHのガスクロマトグラムを図2-11に示す。4個のピークが認められ、標準物質と保持時間の関係より、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、フルフラールを同定した。このうち定量可能であったのはホルムアルデヒドで、同定できたモノアルデヒドの大部分をホルムアルデヒドが占めた。

オゾン処理20分のアルカリ性2, 4-DNPHのガスクロマトグラムを図2-12に示す。グリオキシル酸、ピルビン酸が同定でき、定量できるだけの高いピークを示したのはピルビン酸だけであった。

3-3-3 ジカルボニル化合物存在の検討

3-3-2からオゾン処理で主にホルムアルデヒド、ピルビン酸が生成することがわかった。しかしこれらの2, 4-DNPHの色は表2-4に示されるように各々黄色である。ところで表2-3で示されるようにオゾン処理10分までは2, 4-DNPHは赤橙色を呈する。そこでジカルボニル化合物の存在が推測され、オゾン処理水の中性2, 4-DNPHを0.25Nアルコール性NaOH溶液としたところ、深色移動し、図2-13に示すように波長約560nmで極大値を示した。ジカルボニル化合物としてはグリオキザール、ピアセチル、メチルグリオキザールが考えられ、おのおの2, 4-DNPHの0.25Nアルコール性溶液はそれぞれ波長575nm、540nm、560nmで極大値を示す。オゾン処理水の吸収スペクトルとメチルグリオキザールの吸収スペクトルが同様な傾向を示すこと、グリオキザールの発色はスミレ色でオゾン処理水とピアセチルとメチルグリオキザールのそれは紫色であること、ピアセチルについてはWesterfeld¹⁰⁾による方法で同定を行ないオゾン処理水のジカルボニル化合物がピアセチルでないことを確認したこと等から、ジカルボニル化合物2, 4-DNPHのほとんどがメチルグリオキザールであると推定した。

3-3-4 低級脂肪酸のガスクロマトグラフィー

オゾン処理80分の低級脂肪酸のガスクロマトグラムを図2-14に示す。ギ酸、酢酸、プロピオン酸が同定できたが、定量できるだけの量が存在したのは酢酸だけであった。

表 2 - 3 2次処理水のオゾン処理
によって生成した
2,4-DNPH誘導体の色

オゾン反応時間	色
0分	褐色
1	赤橙色
2	赤橙色
5	赤橙色
10	赤橙色
20	黄橙色
40	黄橙色
60	黄色
80	黄色

表 2 - 4 2,4-DNPH 誘導体の色

化合物	色	0.25Nアルコール性による色
ホルムアルデヒド	黄色	赤味を帯びた褐色
アセトアルデヒド	黄色	赤味を帯びた褐色
フクロピオンアルデヒド	黄橙色	赤味を帯びた褐色
フルフラール	深赤色	赤味を帯びた褐色
グリオキサール	赤橙色	スミレ色
メチルグリオキサール	赤橙色	紫色
ジアセチル	赤橙色	紫色
グリオキシル酸	黄色	
ピルビン酸	黄色	

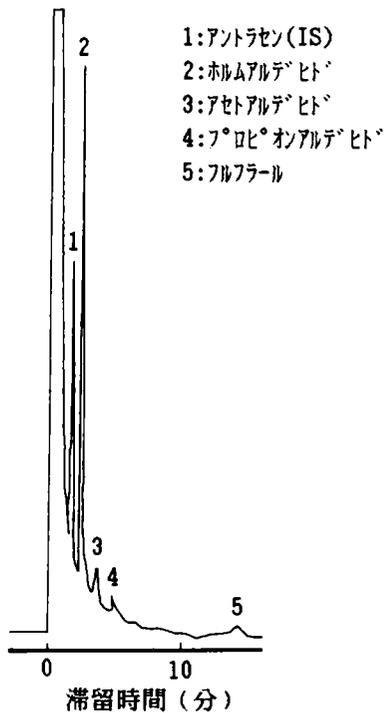


図 2 - 1 1 オゾン化2次処理水中の
カルボニル化合物の2,4-DNPH
誘導体のガスクロマトグラム
(オゾン反応時間: 10分)

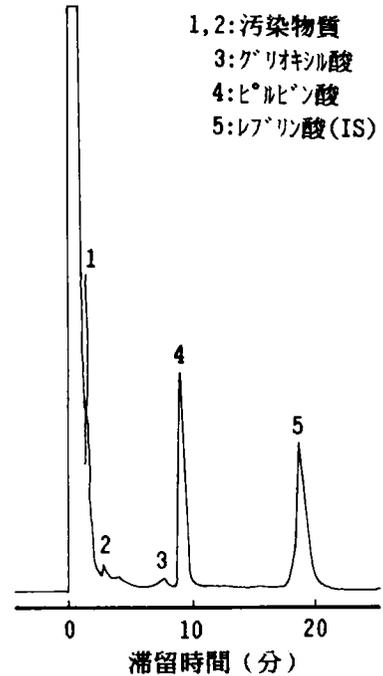


図 2 - 1 2 オゾン化2次処理水中のオキソ酸の
メチル化 2,4-DNPH 誘導体の
ガスクロマトグラム
(オゾン反応時間: 20分)

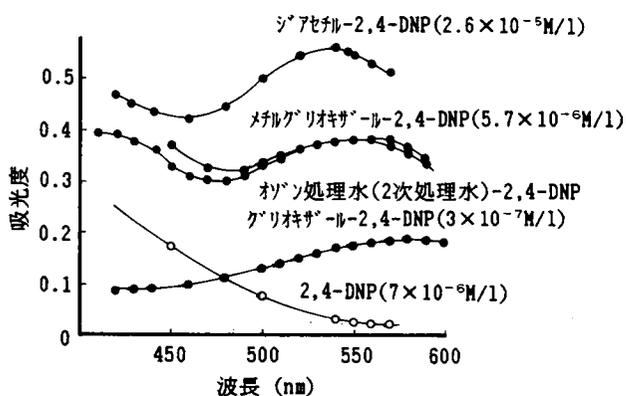


図 2-13 ジカルボニル化合物の 2,4-DNP 誘導体の吸収スペクトル

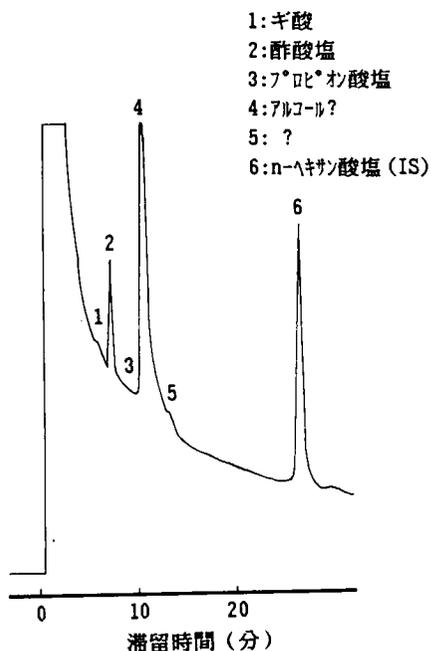


図 2-14 オゾン化 2 次処理水中の揮発性脂肪酸のベンジル誘導体のガスクロマトグラム (オゾン反応時間: 80 分)

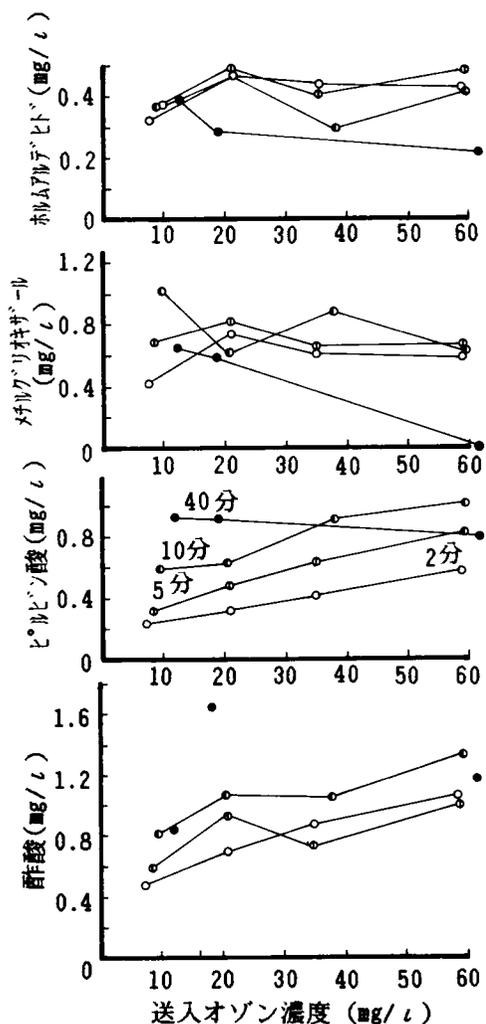


図 2-16 送入オゾン濃度の影響

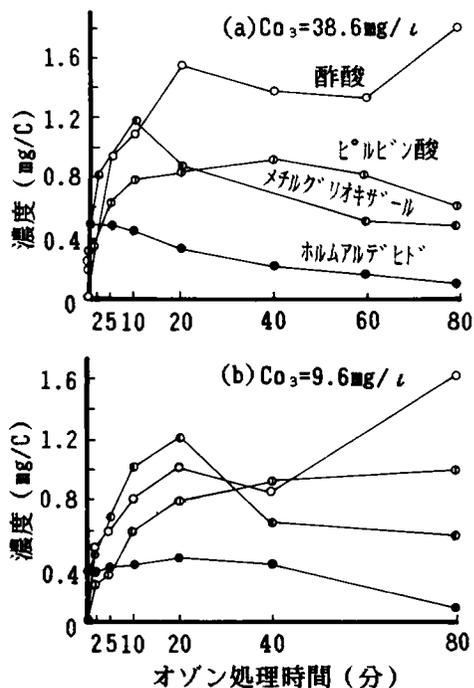


図 2-15 2 次処理水のオゾン処理

3-4 反応生成物の挙動

定量できた4物質、ホルムアルデヒド、メチルグリオキザール、ピルビン酸、酢酸についてその挙動を考察する。

3-4-1 経時変化

これらの4物質の濃度の経時変化を送入オゾン濃度38.6mg/lの場合を例にとって図2-15(a)に示す。ただしオゾンによる各物質の生成と分解は同時に起こっていると考えられるので、これらの図が示す各物質の濃度の増減は真の生成と分解を表わすのではなく、みかけの生成と分解を表わしている。

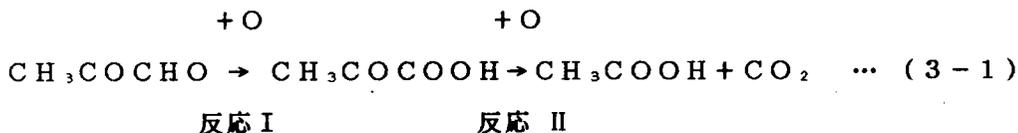
反応生成物の増減パターンは各物質で特徴的である。ホルムアルデヒドは反応初期1~2分でピークを生じ、以後ゆるやかに減少する。ホルムアルデヒドがオゾンにより酸化されるとすれば酸が生成されるのに、ギ酸がほとんど存在しないことから、また第2章2-3-4から、ホルムアルデヒドは見かけ上二酸化炭素と水になる。ホルムアルデヒドのピーク値は0.48mg/lであった。

メチルグリオキザールはホルムアルデヒドと似た傾向を示すが、増加する期間がやや長い。10分で1.2mg/lのピーク値を示し、以後減少している。オゾンにより生成もするが比較的分解もされやすい。

ピルビン酸はゆるやかに増加し、20分から40分程度でピークを迎え、60分、80分とほとんど変化しないか、あるいは場合によって徐々に減少する。ピーク値は0.90mg/l程度である。

酢酸は20分で増加し、40分や60分では変化がないか、むしろ減少傾向を示し、その後80分では再び増加している。20分で1.56mg/l、80分で1.80mg/lとなっている。

メチルグリオキザール、ピルビン酸、酢酸の間には深い関連があり、式(3-1)のような反応が考えられる。



10~20分のメチルグリオキザールの減少期にはピルビン酸量が増加、またはプラトー状であることから反応Iが起こっていることが推察できる。反応IIは第2章2-3-4でも述べたし、60~80分のピルビン酸の減少に伴って酢酸の再度の増加があることから理解できる。処理開始から20分までの間では酢酸の増加がピルビン酸の増加に比べて大きいのは、早い速度で反応I、IIが起こっているか、高分子の開裂など別の経路から酢酸の生成が起こっていると考えられる。

3-4-2 送込オゾン濃度の影響

送込オゾン濃度 9.6mg/l の条件における反応生成物の濃度の経時変化を図2-15 (b)に示す。ホルムアルデヒドは明確なピークを示さず20分まで増加し、以後徐々に減少している。ピルビン酸は80分まで増加を続け、メチルグリオキサールの減少は図2-15 (a)のそれに比べて少ない。これらのことはオゾン濃度が低いので分解まで反応がすみやかに進まないためと思われる。送込オゾン濃度 $9.6\sim 59.5\text{mg/l}$ の間で、送込オゾン濃度とホルムアルデヒド、メチルグリオキサール、ピルビン酸、酢酸それぞれの濃度との関係を示したのが図2-16である。

ホルムアルデヒドのみかけ上の生成は送込オゾン濃度にあまり関係なく $0.4\sim 0.5\text{mg/l}$ であった。これは今までにも述べたが、オゾン高濃度でホルムアルデヒドが実際多量に生成されてもすみやかに分解され、結果として低濃度で存在し、またオゾン低濃度ではホルムアルデヒドが生成されても分解が遅いため比較的長時間処理中に存在することによる。メチルグリオキサールに関しては、送込オゾン濃度低濃度の場合を除いて、接触時間10分まではオゾン濃度による差があまりなく、この期間内に $0.6\sim 0.9\text{mg/l}$ のピーク値を示し、接触時間40分になると送込オゾン濃度が高くなるにつれて、メチルグリオキサール濃度が低くなっており、オゾン濃度が高いほどよく分解されることがわかる。

ピルビン酸は、その濃度が接触時間10分までは送込オゾン濃度の増大とともに増加し、みかけの生成量が高まっており、送込オゾン濃度とみかけの生成量は比例関係にある。接触時間40分になると送込オゾン濃度が高い場合は減少がみられ、分解量の方が多くなっている。図2-15 (a)でみられるように、送込オゾン濃度 38.6mg/l ではピルビン酸濃度は40分まで増加し、60、80分のみかけの分解がみられる。

酢酸はピルビン酸の場合と同様、接触時間10分までは送込オゾン濃度の増大とともに酢酸濃度も増加している。接触時間40分では濃度値がばらつくが、これは送込オゾン濃度が高い場合は酢酸濃度の経時変化パターンで減少の傾向を示す時期であるからであろうと思われる。図2-15の40、60分での減少はこの時期に酢酸の分解速度が生成速度を上回ることを示している。

3-4-3 2, 4-DNPH量の経時変化

秤量法による2, 4-DNPH量の経時変化を図2-17に示す。また比色法により測定されたピルビン酸量、メチルグリオキサール量を2, 4-DNPH量に換算してともにあらわしている。ホルムアルデヒド2, 4-DNPHは本実験のような低濃度ではろ紙を通過しろ液中に存在することをGC法で確認したので、ここには表わし

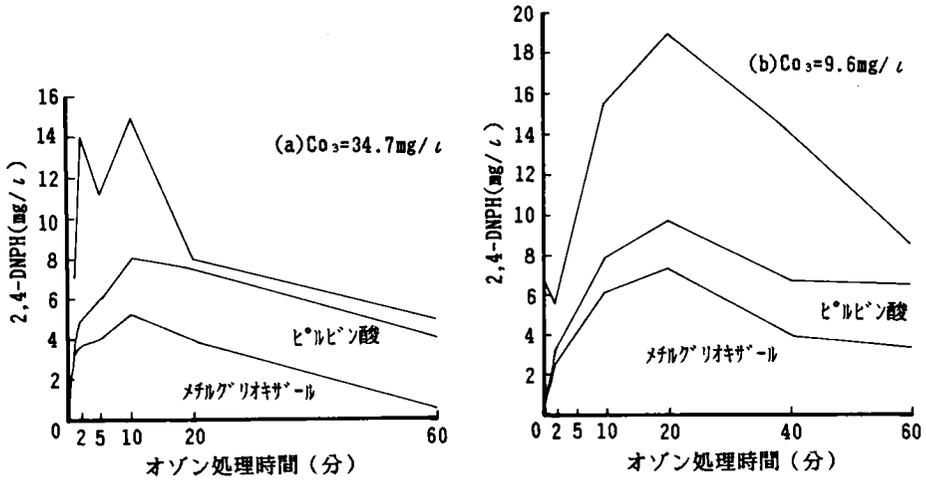


図 2-17 2次処理水のオゾン処理における 2,4-DNPH生成量

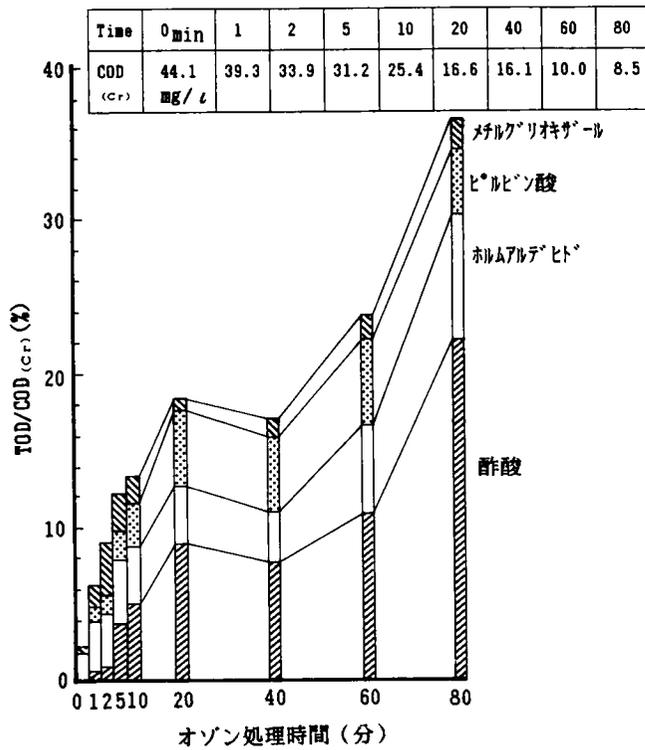


図 2-18 COD_(Cr)中に占める同定された化合物 (TODで計算)の割合

ていない。図2-17(a)より、2,4-DNPH量は反応時間2~10分でピークとなり、20分以降の減少期にはビルビン酸とメチルグリオキザールで80~90%を占めていること、特に60分ではビルビン酸が卓越していること、等がわかる。この事実は表2-3で示される2,4-DNPHの色が、反応初期の赤だいたい色は一部はメチルグリオキザールで、反応時間60分、80分の黄色はビルビン酸であることを裏付けている。反応初期10分については、本研究で同定されなかった物質が存在していることを示している。図2-17(b)は送込オゾン濃度が低い場合である。低濃度の場合カルボニル化合物は比較的ゆっくり生成し処理水中に長時間存在することがうかがわれる。しかも処理時間40分まではビルビン酸、メチルグリオキザール以外のカルボニル化合物が比較的多いことがわかる。

3-4-4 COD_{Cr}との関連について

ホルムアルデヒド、メチルグリオキザール、ビルビン酸、酢酸について理論的酸素要求量を求め、各反応時間ごとにCOD_{Cr}に対する比率をあらわした1例が図2-18である。この4物質の合計で、5分で12%、10分で14%、20分で18%、60分で24%、80分で36%程度を占めている。ホルムアルデヒドとメチルグリオキザールについては、3回の同様な実験によってそれぞれCOD_{Cr}に対する割合が異なっており、初期水質の影響かと思われる。ビルビン酸、酢酸は3実験とも近い値で、ビルビン酸は5分で2%、10分で3%、20分で4%、40分で5%、60分で6%、80分で4.5%であり、酢酸は5分で3%、10分で4%、20分で7%、40分で8%、60分で10%、80分で18%である。本研究では分析操作上シュウ酸を同定することができなかったが、80分処理すると残存するCOD_{Cr} 8.5mg/l中の20%近くを酢酸が占めているわけで、酢酸は通常のオゾン酸化過程の最終生成物の一つであるといえる。

3-5 要約

2,4-DNPHによるカルボニル化合物、およびベンジルエステル化によるカルボン酸の定量法を用い、2次処理水のオゾン処理生成物について検討を行なったところ、次のようなことが明らかになった。

- (1) カルボニル化合物、および低級脂肪酸のうち、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、フルフラール、メチルグリオキザール、グリオキシル酸、ビルビン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸を同定した。
- (2) 同定できた物質のうち卓越してくる種類は一定しており、ホルムアルデヒド、ビルビン酸、メチルグリオキザール、酢酸であり、0~2mg/lのオーダーで存

在した。これらの物質の生成特性は以下のものであった。

- (3) ホルムアルデヒド、メチルグリオキザールはオゾンにより生成されるが分解も容易である。特にホルムアルデヒドは分解が速く、送入オゾン濃度によるみかけ上の生成量の違いはほとんど認められなかった。メチルグリオキザールはオゾン濃度が高いほどよく分解される。
- (4) ビルビン酸はオゾンにより生成され、オゾンによる分解が比較的遅く、かつ徐々に濃度の高まる物質であった。酢酸はオゾン処理による最終生成物の一つとして考えられた。

第4節 オゾン処理生成物のGC-MS 分析による検索

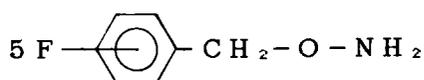
4-1 はじめに

一般にカルボニル化合物の測定では、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン（以下2,4-DNPHと略す）として誘導体化する方法が用いられており、第2, 3節でもこの方法を用いたが、本法はガスクロマトグラフ（以下GCと略す）においてはFID検出器を利用するため、対象が下水の2次処理水の場合でも溶媒抽出液をさらに濃縮する必要があった。また、メチルグリオキサールなどのジカルボニル化合物の2,4-DNPH誘導体にはその不揮発性のためGCによる分析手法を用いることができなかった。そこで操作が簡単で高感度のカルボニル化合物の分析手法が要求される。

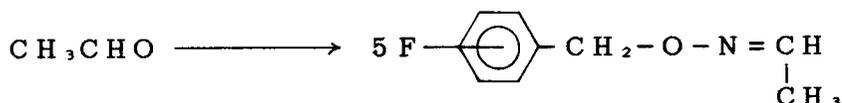
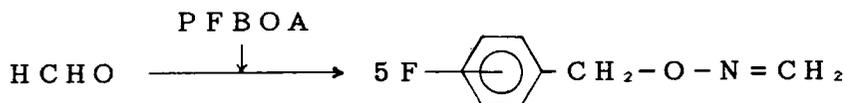
ここではGC用誘導体化試薬である o -(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine（以下PFBOAと略す）を使用する微量のカルボニル化合物の測定方法¹¹⁾を検討するとともに、ガスクロマトグラフ-質量分析によりオゾン処理水中のカルボニル化合物の同定を行ない、オゾン処理におけるカルボニル化合物の挙動を把握した。

4-2 PFBOA法の特長

2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして誘導化する方法で生成したヒドラゾンは揮発性が低く、また、分析操作中多量の2,4-ジニトロベンゼンが生成し、そのピークがガスクロマトグラムに遅れて現れるという不都合がある。しかも2,4-ジニトロフェニルヒドラジンは強い酸性溶液にしか溶けない。一方、PFBOAは下記に示す



ように分子内に5個のフッ素を含むカルボニル化合物誘導体化試薬で、カルボニル化合物とは縮合反応によってヒドロキシムを生成する。例を次に示す。



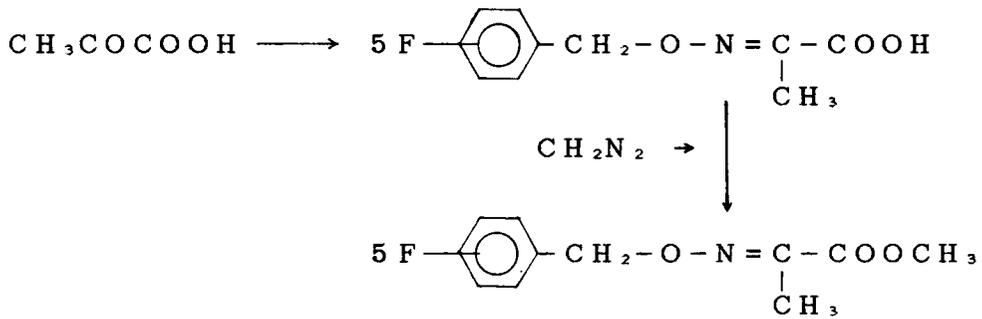


表 2-5 に 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン法との比較を示す。これからもわかるように、PFBOA 法には次のような利点がある。

- (1) 生成した誘導体は電子捕獲検出器 (ECD) にきわめて高感度であるため、特別な濃縮操作を用いることなく $\mu\text{g/l}$ オーダーでの測定が可能である。
- (2) 水溶液中でカルボニル基との縮合反応は室温で速やかに進行する。(アルデヒドは 40 分で可といわれているが、ケトン は 1 日)
- (3) 生成物は有機溶媒によって容易に抽出され、0.2 ~ 0.3 ml という少量の有機溶媒によって目的成分の有効な濃縮操作も兼ねることになる。無極性溶媒であるヘキサンによっても抽出可能である。
- (4) 過剰の PFBOA は酸性条件下で有機溶媒による抽出を行なうことによって除去可能である。
- (5) 生成した誘導体はきわめて揮発性で、従って低い温度での GC 分離が可能であり 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体では高沸点なため GC 分析不可能であったカルボニル化合物の測定が可能である。
- (6) PFBOA の塩酸塩はそのまま任意の濃度に水溶液として調製することができる。

4-3 PFBOA 法によるオゾン処理水中のカルボニル化合物の測定

4-3-1 実験方法

1) 試薬

- (1) PFBOA の塩酸塩 (Aldrich 製) : 0.2 mg/ml , 1 mg/ml 水溶液
- (2) 硫酸 : 1 N, 18 N, conc.
- (3) 溶媒 : 残留農薬用 n-ヘキサン
- (4) 内標準溶液 : p-chlorobenzylchloride 0.024 % (w/v) 原液を n-ヘキサンで 1000 倍に希釈したもの
- (5) 塩析剤として塩化ナトリウム、脱水剤として無水硫酸ナトリウム

表 2-5 カルボニル化合物の分析における 2,4-DNPH法とPFBOA法の比較

	2, 4-DNPH法	PFBOA法
GC検出部	FID	FID, ECD
サンプル量	100ml	5ml
溶媒量	20ml	0.3ml
1サンプルに必要な試薬量	400mg	0.1~0.5mg
誘導体の揮発性	低い	高い
例GC条件(注入部) (カラム)	310℃ 240℃	150~270℃ 90~215℃
試薬の特性	水に難溶、酸に溶ける	水に溶ける
取り扱いの注意	危険物	特になし
価格	50g-1300円	250mg-12800円 (Aldrich製)
濃縮操作	必要	不要
溶媒による抽出率		<

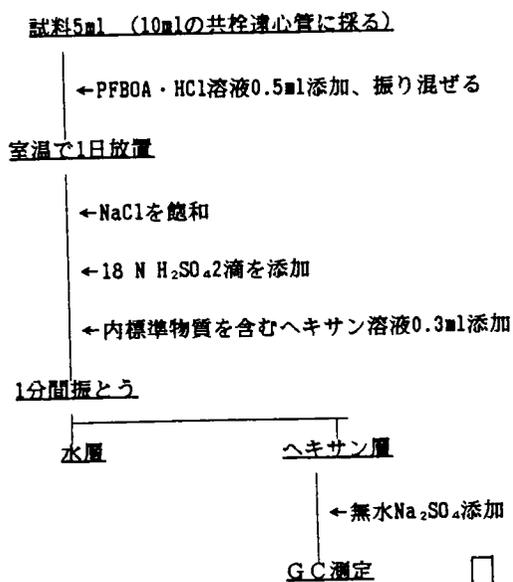


図 2-19 カルボニル化合物類の操作手順

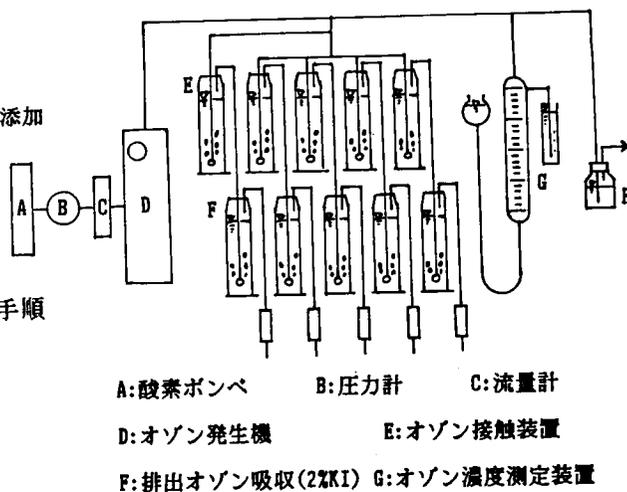


図 2-20 オゾン処理装置

2) 装置および分離条件

ガスクロマトグラフ：島津GC-4CM (^{63}Ni -ECD)

カラム：ガラスカラム (内径 3 mm, 長さ 2 m)

キャリアーガス：窒素 50 ml/min

充填剤：(a) 3 % GEXE-60(80-100mesh) Celite 545 AW DMCS

(b) 3 % Silicone OV-17(80-100mesh), Gas Chrom Q

温度：条件 充填剤 カラム 注入(検出器)

(i) (a) 90-120°C 150 or 200°C (昇温 2°C/min)

(ii) (a) 90-200°C 200°C (昇温 2°C/min)

(iii) (b) 90-200°C 250°C (昇温 2°C/min)

(iv) (b) 200°C 250°C

3) 手順

図2-19に操作手順を示す。

4) 試料

試料としては、蒸留水、琵琶湖疎水およびそのオゾン処理水、藻類培養液およびそのオゾン処理水を用いた。

5) オゾン処理

オゾン処理は、日本オゾン社製O-10-4型のオゾン発生機を用い、酸素源は酸素ポンプを使用し、図2-20に示す装置で行なった。送入オゾン濃度は 50 mg/l で接触時間を変えて、オゾン処理条件を消費オゾン量で表わした。消費オゾン量は送入オゾン濃度、溶存オゾン濃度、未反応オゾン濃度をヨウ素滴定法で測定し、読み取ったガス流量から計算により算出した。

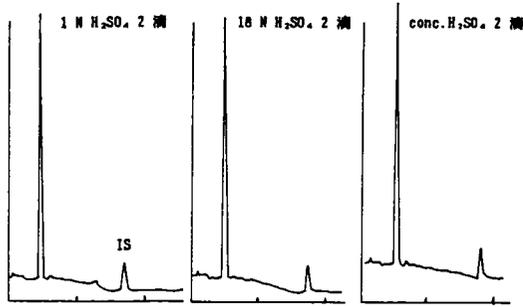
4-3-2 結果

1) 過剰のPFBOA溶液の分解に使用する硫酸濃度の影響

0.2 mg/ml と 1 mg/ml PFBOA水溶液を用いて未反応のPFBOAの分解に使用する硫酸の濃度を求めた。図2-21で見られるようにPFBOAの濃度が低い場合(1)は、1 N 硫酸では痕跡を示したが、18 N や conc.硫酸 2 滴ではPFBOAの残留は認められなかった。1 mg/ml PFBOA水溶液(2)に対しては、1 N 硫酸で明らかな残留が認められ、18 N または conc.硫酸 2 滴では痕跡程度になった。これらの結果より過剰のPFBOAが残存する場合は高濃度の硫酸を添加する必要があることがわかった。

2) GCカラムの温度条件および縮合反応時間の影響

(1) 0.2 mg/ml PFBOA 溶液添加



(2) 1 mg/ml PFBOA 溶液添加

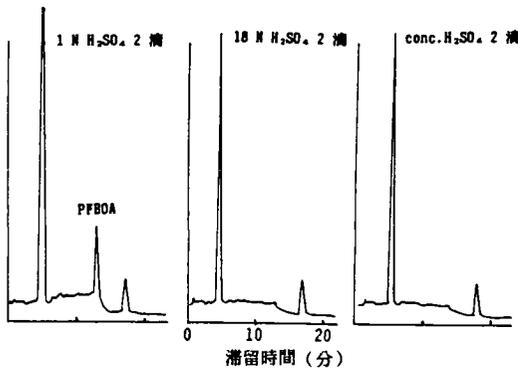
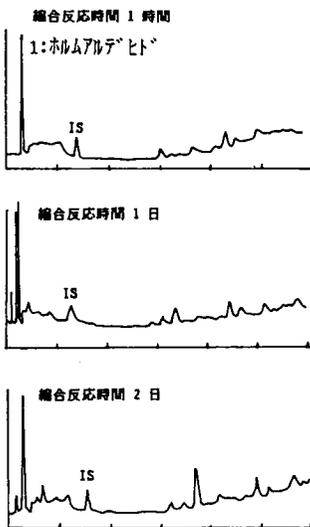
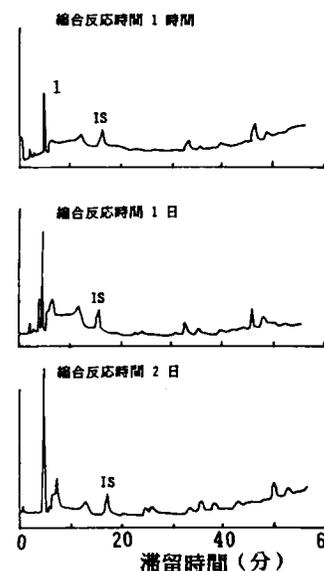


図 2-2 1 過剰の PFBOA の分解におよぼす硫酸濃度の影響
GC 温度条件 (i) 90~120°C. 縮合反応時間 1 日

(1) 蒸留水



(2) 琵琶湖疏水



(3) 琵琶湖疏水のオゾン処理水

(オゾン消費量 0.8 mg O₃/mg C)

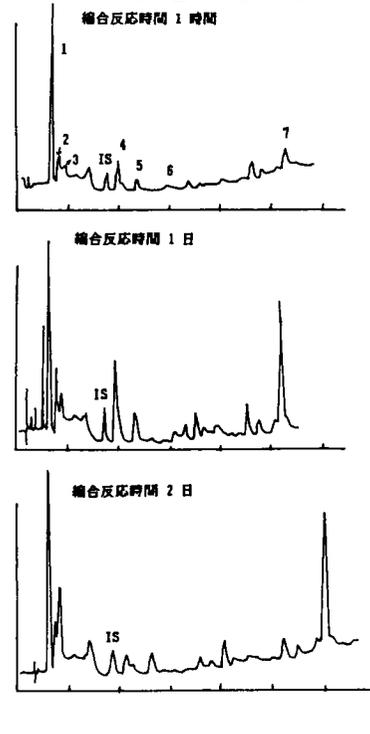


図 2-2 2 蒸留水、琵琶湖疏水およびそのオゾン処理水のクロマトグラム
GC 温度条件 (ii) 90~200°C. カラム XE-60

図2-22(1),(2),(3)に、蒸留水、琵琶湖疏水およびそのオゾン処理水（消費オゾン量 $2.3 \text{ mgO}_3/\text{l}$, $0.8 \text{ mgO}_3/\text{mgC}$ ）についてPFBOA試薬との反応生成物のECDによるクロマトグラムを示す。GC温度条件は(ii)の $90^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ （昇温 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ）である。これらの結果よりオゾン処理水では蒸留水、原水と比較し7個のピークが認められた。カラム温度条件(i)においては5個のピークが確認された。peak 1はホルムアルデヒドで、オゾン処理水中のその波高は蒸留水によるブランク値より高い値を示しているが、ブランク値自身大きな値を示している。このようにブランクにおいてホルムアルデヒドの位置の peak 高が高いことはこの方法の欠点であり、GCの検出器がFIDでは問題はないが、ECDによる微量分析では注意を要する。peak 3は文献値よりアセトンと推定されるが反応時間1日よりも2日後の方がより一層高い値を示した。peak 7の波高も縮合反応時間が1日、2日では高い。

3) 高沸点カルボニル化合物の挙動

オゾン処理水中のカルボニル化合物には、ホルムアルデヒド、アセトン等の易揮発性物質も存在するが、図2-22(3)にみられるように比較的高沸点のカルボニル化合物の生成も認められた。

このためこの物質のオゾン処理による挙動を把握するためにはカラム温度を 200°C に保持する必要があると思われる。しかし、充填剤XE-60の最高使用温度は 200°C であり、しかもその蒸気は、 ^{63}Ni の線源を汚染し易い傾向があるため、カラム充填剤をより一層高温部で安定なSilicone OV 17に変更し、高沸点カルボニル化合物の挙動を把握するため琵琶湖疏水を送入オゾン濃度が $50 \text{ mg}/\text{l}$ で2分、10分、30分間オゾン処理を行なった。各々の消費オゾン量は $4 \text{ mgO}_3/\text{l}$, $28 \text{ mgO}_3/\text{l}$, $41 \text{ mgO}_3/\text{l}$ であった。これらの試料を温度 200°C の恒温条件でGCに注入した。得られたクロマトグラムの1例を図2-23に示す。種々のピークの中で原水中に見られなかったピークは図中の peak 1~6で、図2-24にこれらの物質についてオゾン処理における挙動を各ピーク高の変化で示す。これより、これらの化合物はオゾン処理によって生成・分解することが推測される。なお、溶存オゾンは本分析においては妨害物質となる。

4-4 オゾン処理水中のカルボニル化合物の同定とその挙動

4-4-1 実験方法

1) 試料

琵琶湖表流水、酸化池水および下水の接触酸化-生物ろ過水をそれぞれ東洋ろ紙GS-25でろ過したろ液を用いた。

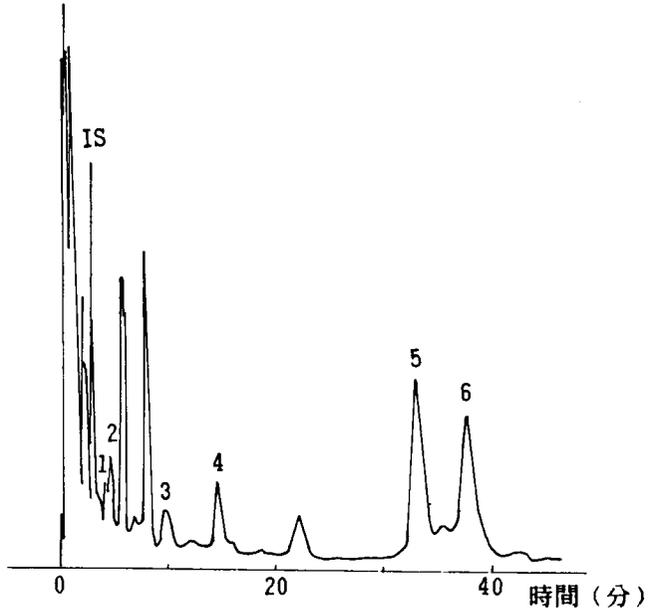


図2-23 琵琶湖疏水のオゾン処理水 (オゾン消費量 28 mg O₃/l) のクロマトグラム GC温度条件(iv)200°C

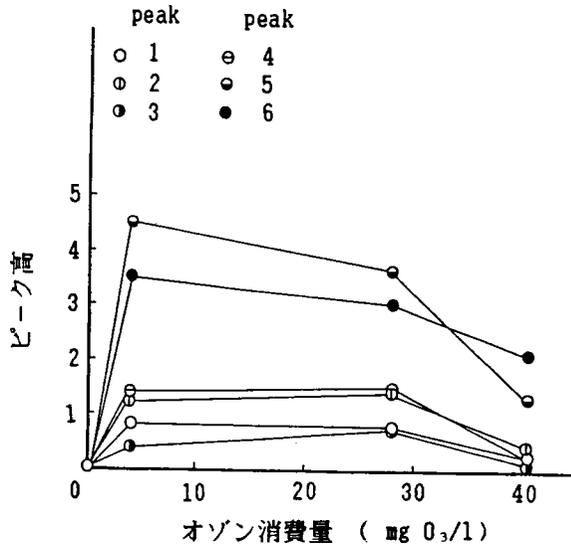


図2-24 高沸点カルボニル化合物のオゾン処理による挙動 (琵琶湖疏水)

2) オゾン処理

4-3-1の5)と同じ。

3) 分析方法

4-3-1の3)手順に準ずる。PFBOA・塩酸溶液は1 mg/ml 水溶液を、内標準物質には、p-chlorobenzyl chloride 0.024 % (w/v)原液の 1000 倍希釈液を用いた。過剰のPFBOAの分解は18 Nの硫酸を添加することによって行なった。ただしサンプル量は 1 リットルとし、これを60 mlの残留農薬試験用n-ヘキサンで抽出し、誘導体抽出液をクデルナダニッシュ濃縮器で0.05mlに濃縮した。縮合反応時間は 1 日とした。

4) GC-MS分析

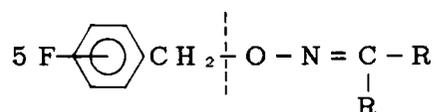
島津製作所製 LKB9000形ガスクロマトグラフ-質量分析計によった。

GC条件は、カラム：2 % OV-17, Chromosorb W, AW-DHCS, 80~100 mesh, 3mm×3m
カラム温度：90~200°C, 昇温 3°C/min, 注入口温度：250°C、セパレータ温度：250°C、キャリアーガス：He 30ml/min

MS条件は、分析管真空度：10⁻⁶Torrより良好, 電子電圧：20,70 eV, イオン源温度：290 °C, トラップ電流：60 μA, スキャン速度：range 7, スキャン範囲：10~600 m/e、加速電圧：3500 V

4-4-2 結果

図2-25に接触酸化-生物ろ過水のオゾン10分処理水（この時の原水、オゾン処理水それぞれのTOCは18.2 mg/l, 15.3mg/l, 消費オゾン量は 5.2 mg O₃/mg C)のPFBOA誘導体のGCクロマトグラムを示す。約30種のピークが認められた。PFBOA誘導体のマススペクトルデータ集は手に入らなかったため、実験で得たマススペクトルから化合物を推定し、その標品のGC保持時間より同定を行なった。マススペクトルの例を図2-26に示す。PFBOA誘導体のマススペクトルは、m/eが181で基準ピークを示すのが特徴で、下記に示すように炭素-酸素の間の開裂が起こっ



たとえられる。ただし、p-ベンゾキノンは m/e が 160 で基準ピークを示した。

ところで、図2-25中でみられた高沸点側で高いピークをもつカルボニル化合物はそれぞれグリオキザール、メチルグリオキザールであると、図2-26に示すマス

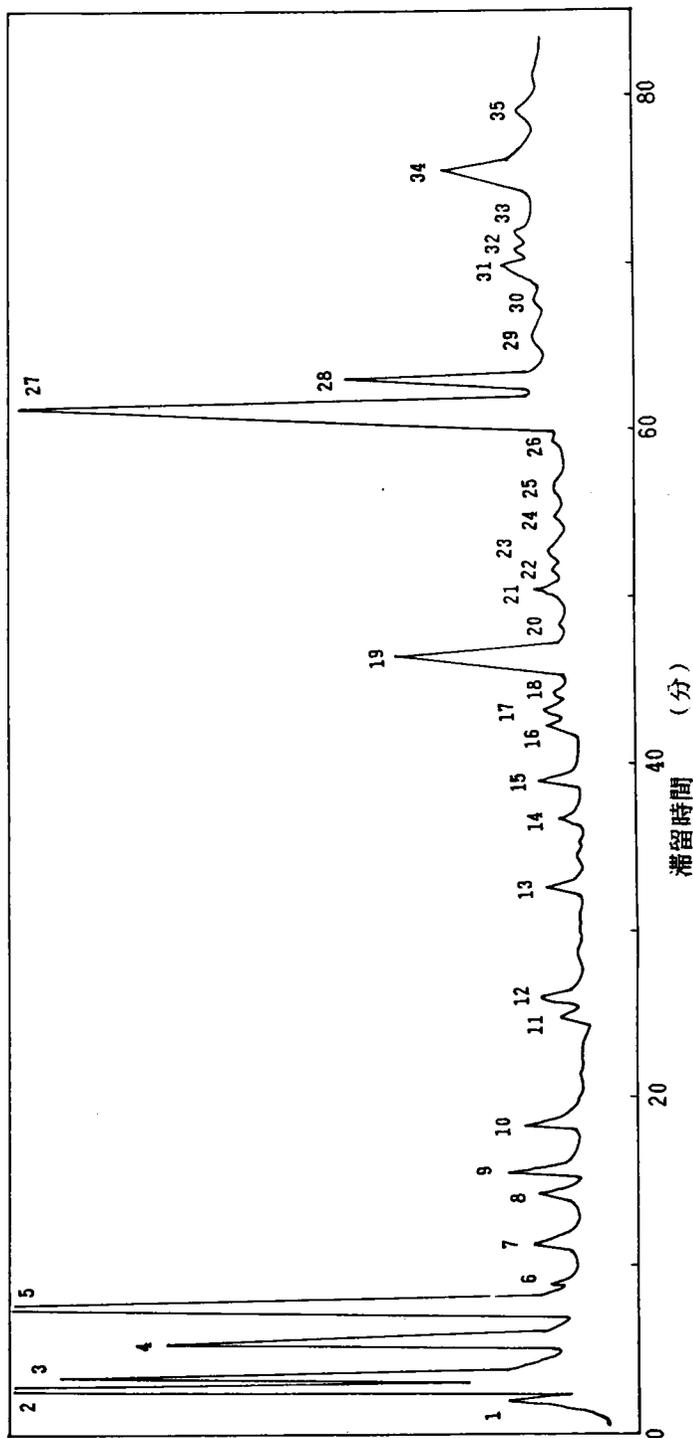
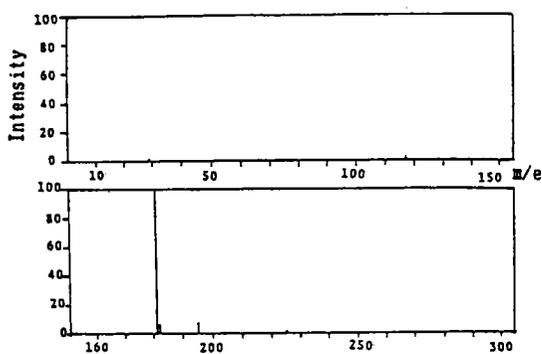


図 2-2 5 接触酸化-生物ろ過水の10分オゾン処理水のPFBOA誘導体のGCガスクロマトグラム
 ガスクロマトグラフ条件 カラム: 2mx3mmi.d. ガラスカラム (2% OV-17, Gas Chrom Q
 80-100 mesh) カラム温度: 90-200°C 昇温3°C/min キャリアーガス: He 30mL/min

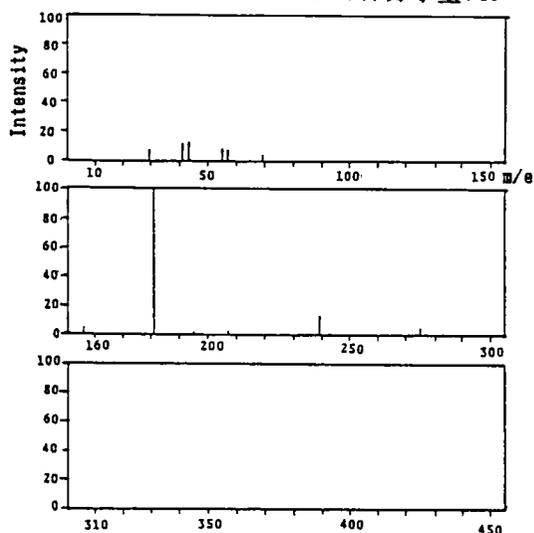
(1) Formaldehyde HCHO

分子量30 誘導体分子量225



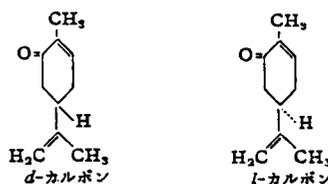
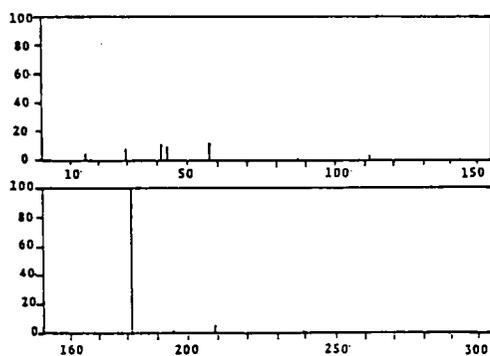
(4) Carvone C₁₀H₁₄O

分子量158 誘導体分子量346



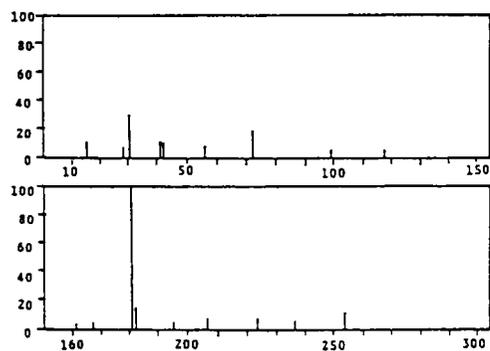
(2) Acetaldehyde CH₃CHO

分子量44 誘導体分子量239



(3) Acetone CH₃COCH₃

分子量58 誘導体分子量253



(5) p-Benzoquinone C₆H₄O₂

分子量108 誘導体分子量303

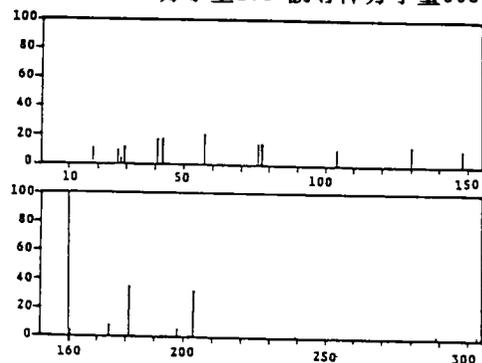
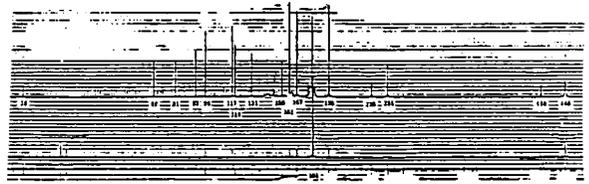
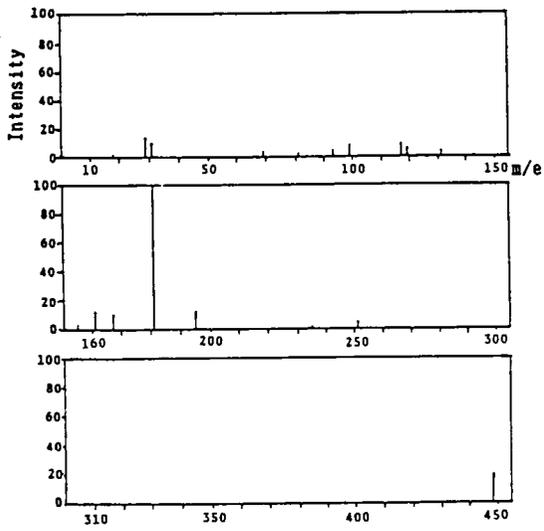


図2-26 マスペクトル(その1)

(6) Glyoxal (CHO)₂ 分子量58 誘導体分子量448



(7) Methylglyoxal CH₃COCHO 分子量72 誘導体分子量462

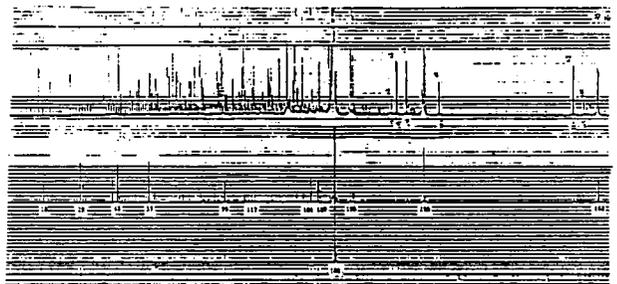
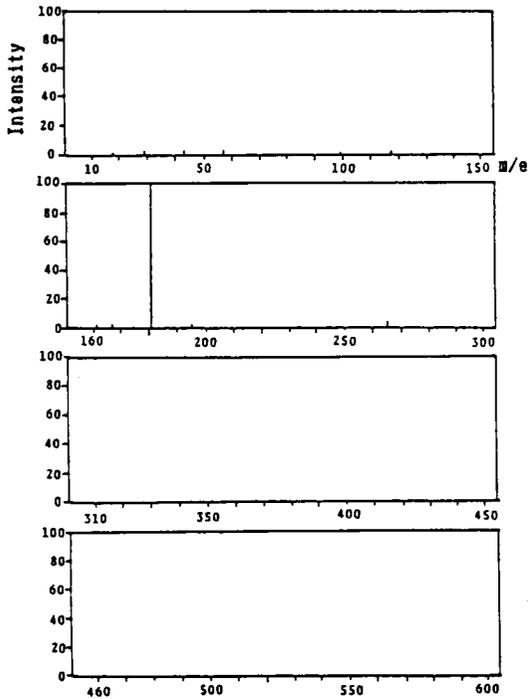


図2-26 マススペクトル(その2)

スペクトルから推定された。これらの2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの沸点は夫々328°C、300°Cと高く、GC分析は困難であるが、PFBOA誘導体にすればGC分析が容易である。

表2-6に同定結果を示す。これらの結果からもあきらかなように、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、プロピオンアルデヒド、メチルエチルケトン、ブチルアルデヒド、バレルアルデヒドなどの低級直鎖飽和アルデヒドやケトン、および3-メチル2-ブタノン、イソバレルアルデヒド、メチルイソブチルケトン、2-メチル-n-バレルアルデヒドのような側鎖飽和アルデヒドやケトン、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンのような環状化合物、カルボン、イオノンのような不飽和結合をもつ環状化合物、グリオキサール、メチルグリオキサール等のジアルデヒド化合物、ジケトン類であるアセチルアセトン、それにP-ベンゾキノン等19種のカルボニル化合物が同定された。

琵琶湖表流水、酸化池水の各々のオゾン処理水の場合もほぼ同様のGCクロマトグラムが得られたが、試料により、またオゾン処理条件によって各化合物のピーク高に違いが見られた。定性的な結果を表2-7にまとめる。未オゾン処理水でもホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンが検出されるが、アセトアルデヒド、アセトンはオゾン処理によって分解もするし、生成もする物質であった。

なお、琵琶湖表流水をオゾン濃度26mg/lで3分~40分送入した場合ホルムアルデヒドは0~2μg/l(80°C 1時間の加水分解操作を濃度測定の前処理として行なった場合は最高97μg/l)、グリオキサールは0.3~1μg/l、メチルグリオキサールは0~1.7μg/l各々検出された¹²⁾。

4-5 要約

- 1) 誘導体化試薬PFBOAを使用してオゾン処理中のカルボニル化合物についてホルムアルデヒド等の低沸点化合物ばかりでなく、高沸点化合物についてもその存在が確認された。
- 2) 水道原水のオゾン処理水のカルボニル化合物の分析にあたっては、次の条件で分析可能である。

サンプル量：5 ml

PFBOA・塩酸塩：1 mg/ml

分解用の硫酸：18N硫酸 2滴

溶存オゾンは除去すること

定量分析においては同一縮合反応時間で検量線を作成する必要があり、またG

表2-6 オゾン処理水中のカルボニル化合物同定結果

No	Compounds		M.W.	D.M.W
1	PFBOA分解物			
2	Formaldehyde	HCHO	30	225
3	PFBOA分解物			
4	Acetaldehyde	CH ₃ CHO	44	239
5	Acetone	CH ₃ CO CH ₃	58	253
6	Propionaldehyde	CH ₃ CH ₂ CHO	58	253
7	Isobutyraldehyde	(CH ₃) ₂ CHCHO	72	267
8	Ethyl methyl ketone	C ₂ H ₅ COCH ₃	72	267
9	3-Methyl-2-butanone	(CH ₃) ₂ CHCOCH ₃	86	281
10	Isovaleraldehyde	(CH ₃) ₂ CH ₂ CHO	86	281
11	n-Butylaldehyde	C ₃ H ₇ CHO	72	267
12	Methyl isobutyl ketone	CH ₃ COCH ₂ CH(CH ₃) ₂	100	295
13				
14				
15				
16	Acetylacetone	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	100	490
17	3,3,5-Trimethylcyclohexanone	(CH ₃) ₃ C ₆ H ₇ (:O)	140	335
18	2-Methyl-n-valeraldehyde	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHCH ₃ CHO	100	295
19	Carvone	C ₁₀ H ₁₄ O	150	346
20				275
21	p-Benzoquinone	C ₆ H ₄ O ₂	108	303
22				
23	n-Valeraldehyde	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	86	281
24				281
25				320
26				295
27	Glyoxal	(CHO) ₂	58	448
28	Methylglyoxal	CH ₃ COCHO	72	462
29				256
30				256
31	Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	192	387
32				
33				264
34				502

表2-7 オゾン処理によるカルボニル化合物の生成状況

試 水	接-生水*		酸化池水				表流水	
	1.1	5.2	0	2.7	5.6	7.2	0	1.2
消費オゾン量(mgO ₃ /mgC)	1.1	5.2	0	2.7	5.6	7.2	0	1.2
Formaldehyde	○	○	○	○	○	○	○	○
Acetaldehyde	○	○	○	○	-	+	○	-
Acetone	○	+	○	-	+	○	○	+
Propionaldehyde	○			○	-	+	○	-
Methyl ethyl ketone (Isobutyraldehyde)	○							
3-Methyl-2-butanone (n-Butyraldehyde)	○	+	○	○	-	+	○	○
Isovaleraldehyde (Methyl isobutyl ketone)	○	○	○	○	○	+	○	○
n-Valeraldehyde (2-Methyl-n-valeraldehyde)	○	+	○	○	○	+	○	+
Acetylacetone	○			○	-			
3,3,5-Trimethylcyclohexanone	○							
Carvone	○	+	○	○	○	-		
p-Benzoquinone	○	○	○	○	○	○		
Glyoxal	○	+						
Methylglyoxal	○	+						
Ionone	○	○						

接-生水* : 接触酸化-生物ろ過水 ○: 検出 +: 増加 -: 減少

C温度条件については下記に示すような2段階が勧められる。

対象物質	カラム温度	注入温度
ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等	100°C	150°C
グリオキザール、メチルグリオキザール等	215°C	270°C

- 3) PFBOAを使用する方法は用いる溶媒量が少なく、ECDによる測定が可能で微量分析としてすぐれている。しかし、ECD検出器によるガスクロマトグラムは試料が蒸留水でもホルムアルデヒドの位置で高いピークを示す。従って高濃度のホルムアルデヒドを定量する場合は問題ないが、微量分析においてはブランク値の取り扱いに注意を要する。
- 4) PFBOA誘導体化法により、オゾン処理水中のカルボニル化合物を19種同定できた。
- 5) 本法の誘導体の沸点は低いので、グリオキザール、メチルグリオキザール等もGC分析が可能であることがわかった。
- 6) 主なオゾン処理生成物としてはホルムアルデヒド、グリオキザール、メチルグリオキザール、アセトアルデヒド、アセトン、カルボンで、前3者は水道原水のオゾン処理水中に数 $\mu\text{g/l}$ のオーダーで検出された。

第5節 結論

本章は5節にまとめられている。

我が国の浄水場では塩素殺菌が多用されてきた。しかし、塩素処理ではクロロホルムをはじめとする有機塩素化合物が生成し、これらは発癌性や変異原性をもつものがあり、最近オゾン処理が塩素処理の補完として浄水処理に取り入れられつつある。現在、オゾン処理に伴い二次的に生成されるかもしれない反応生成物について、それらの毒性を環境変異原性から調査する研究がなされている。またオゾン処理が前塩素処理の代替法として操作されるとTHM等有機塩素化合物生成前駆物質となるオゾン処理に伴う中間生成物および最終生成物について早急に明確にする必要がある。ここでは主として3次処理としてのオゾン処理の酸化特性について検討するなかでオゾン処理の反応生成物について検討を行なった。ここに各節の研究成果を要約するとつぎのようである。

第2節ではオゾン処理による反応生成物であるカルボニル化合物について、中でもホルムアルデヒドとピルビン酸に焦点をあてた。ホルムアルデヒドはオゾンによって容易に生成するが、また容易に分解する。一方、ピルビン酸の生成量は比較的多いがホルムアルデヒドのように容易に分解せず、蓄積してくる物質であることを明らかにした。

第3節ではカルボニル化合物の同定・定量法として2,4-DNPH法を導入し、これを改善した上で、アルデヒド、ケトン、オキソ酸、ジカルボニル化合物等の系統的な分析実験とベンジルエステル化によるカルボン酸の同定・定量を行ない、2次処理水のオゾン処理による反応生成物の挙動を検討した。その結果、オゾン処理によりホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、フルフラール、メチルグリオキサール、グリオキシル酸、ピルビン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等カルボニル化合物や低級脂肪酸が生成されることを確認した。このうちホルムアルデヒド、ピルビン酸、メチルグリオキサール、酢酸は卓越してくる反応生成物であり、最大値2mg/lの程度で存在した。それらの生成特性は、(1)ホルムアルデヒド、メチルグリオキサールはオゾンにより生成されるが、分解も容易であること、(2)ピルビン酸、酢酸はオゾン処理により徐々に濃度の高まる生成物で、後者は最終生成物の一つとして考えられること、であった。

第4節ではさらにカルボニル化合物の測定に、PFBOA誘導体化試薬を用いた高感度の分析手法を導入し、オゾン処理生成物のガスクロマトグラフ-質量分析計によ

る検索を行なった。この方法では特別な濃縮装置を用いることなく浄水処理のオゾン処理から生成する数 μl 程度のカルボニル化合物の測定が可能となった。また、ジアルデヒド類はガスクロマトグラフによる測定は2,4-DNPH法では不可能であったが、PFBOA法では可能であることを確認した。オゾン処理水中のカルボニル化合物は19種同定でき、そのうち主な生成物はホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、カルボン、グリオキサールおよびメチルグリオキサールであった。

〈参 考 文 献〉

- 1) 山田春美, 宗宮 功, “ホルムアルデヒドとピルビン酸の挙動” 京都大学環境衛生工学研究会第9回シンポジウム講演論文集, 50(1987)
- 2) 井上善介, 本多淳裕, 岸本英紀, “低級アルデヒド排水の毒性とその処理法” 第28回日本公衆衛生学会総会講演要旨集 p.188(1970)
- 3) 宗宮 功, 山田春美, 泉 美子, 小田垣正則, “二次処理水のオゾン処理による反応生成物の同定と定量” 水質汚濁研究, Vol.2, No.3, 181(1979)
- 4) Joseph P.Gould and Walter J.Weber.Jr., “Oxidation of phenols by ozone” Journal WPCF, Vol.28, No.1, 47 (1976)
- 5) Powell, P.K. KuO, Edward, S.K. Chian and Bei. I. Chang, “Identification of end products resulting from ozonation and chlorination of organic compounds commonly found in water.” Environmental Science and Technology, Vol.11, No.13, 1177 (1977)
- 6) 清水康夫, 松任茂樹, 伊東保元, 岡田郁之助, “カルボニル化合物の2,4-dinitrophenylhydrazoneの直接ガスクロマトグラフィ”, 農化, Vol.43, No.4, 211(1969)
- 7) 船久保英一, “有機化合物確認法 I”, p.379 養賢堂(1975)
- 8) 清水康夫, 松任茂樹, 水沼保之, 岡田郁之助, “でんぶんのほう焼香気の成分の捕集分画ならびにカルボニル化合物の単離同定”, 日本食品工業会誌, Vol.17, No.9, 385(1970)
- 9) Bethge, P.O. and Lindstrom, K, “Determination of organic acids of low relative molecular mass (C_1 to C_4) in dilute aqueous solution”, Analyst, Vol.99, 137(1974)
- 10) Westerfeld, W.W., “A colorimetric determination of blood acetoin”, J.Biol.Chem. Vol.161, 495(1945)

- 1 1) Kobayashi,K.,Tanaka,M. and Kawai,S.、 “Gas chromatographic determination of low-molecular-weight carbonyl compounds in aqueous solution as their o-(2,3,4,5,6-penta-fluorbenzyl)-oximes” , Journal of Chromatography, Vol.187,417(1980)
- 1 2) 山田春美, 宗宮功、 “オゾン処理におけるカルボニル化合物の挙動”、第38回全国水道研究発表会(1987)
- 1 3) Yamada H. and Somiya I.、 “Identifiation of Products Resulting from Ozonation of Organic Compounds in Water” , OZONE:SCIENCE AND ENGINEERING, Vol.2, 251 (1980)

第3章 有機化合物と塩素の反応

第1節 概説

水道水の疫学的安全性確保のために必須とされる塩素処理により、水中にクロロホルムをはじめとするトリハロメタン（THM）が生成される。ところでこのクロロホルムのマウスへの多量経口投与では発癌性が確認されている。この塩素処理により得る安全性と塩素処理により受ける危険性が相乗して、近年水道水におけるTHMの抑制が重要なテーマとなっている。

THMは水道原水中のある種の有機物が塩素と反応して生成されるものである。その抑制にあたってはTHMに係わる前駆物質とはどのようなものであるか、その前駆物質の由来は何なのか、またどのような条件下で生成されやすいのかといった基本問題について、種々の基礎研究および現場研究を行なう必要がある。

ところで、THMは塩素処理によって生成する有機ハロゲン化合物の一部で、全有機ハロゲン化合物（TOX）のうち高々20%程度を占めるにすぎない。従って、THMだけに限らずTOXとしての挙動も把握しなければならない。

本章では有機化合物と塩素の反応に関して基礎研究を行なった。まず、第2節ではTHM生成特性を検討するに先立って、加水分解によってTHMを生成するTHMの中間体をとらえてみる必要があると考え、エタノール、クエン酸およびフミン酸等について中間体の挙動を把握するとともに、水道水源である琵琶湖疏水でのTHM中間体の量を把握した。第3節では48種の市販有機化合物を塩素処理することによりクロロホルム生成能を定量化し、どのような構造の物質がTHMの前駆物質となりやすいのかを実験的に把握し、分子構造のTHM生成に及ぼす影響や塩素との反応性を検討した。

第2節 トリハロメタン生成特性に及ぼす トリハロメタン中間体の挙動¹⁾

2-1 はじめに

有機化学の分野では古くクロロホルムの合成にエタノール、アセトアルデヒド、アセトンなどにアルカリ性で塩素を作用させる方法が用いられた。この反応は、いまやハロホルム反応としてメチルケトン RCOCH_3 (RはH、アルキル基またはアリール基) の特性反応となっている。たとえばエタノールからクロロホルム生成は次式で示される。



即ち、クロロホルムは(3-1)式の酸化反応、(3-2)式の塩素付加反応、(3-3)式のクロラールの加水分解反応から生成することを表わしている。また(3-1)式よりクロロホルム生成反応は、この反応の条件で酸化または加水分解されて CH_3COR を生じる物質、例えば $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{R}$ 型の化合物もクロロホルムを生成するということがわかる。

ところで水処理分野において用いられる塩素処理条件でRook²⁾, Arguello³⁾はエタノールからクロロホルムの生成を認めていない。

一方、クロラールはpH8、温度35°Cにおいてその半減期は2日であるといわれている。したがって、(3-3)式の反応が律速段階でエタノールと塩素との反応は(3-2)式のクロラールの型で存在しており、見かけ上クロロホルムを生成しない化合物として見なされうる可能性をもつものと推測し、クロロホルム中間体の存在を予測した。

THMの定量法として一般的に使われている方法にヘッドスペース法と液-液抽出法がある。同一試料について両者を比較検討してみると前者による方法で得た値が高いことが度々報告されている。これは後者が液-液抽出時点において存在するTHMのみを測定するのに対し、ヘッドスペース法では測定中、例えばバイアルびんを恒温浴槽に入れている間に加水分解が進んでTHM中間体からTHMが生成したことの結果によるものであり、バイアル封入時にリン酸添加によるpH降下が推奨される所以である。

THM生成特性を検討するに先立ち、THMの中間体をとらえてみる必要があると

思われ、分子構造の簡単なエタノール、クエン酸およびTHM生成能の高いフミン酸を選び個々の中間体の挙動を把握することを試みた。また実際、水道水源である琵琶湖疏水でのTHM中間体量も把握した。

2-2 実験方法

2-2-1 精製水

蒸留-イオン交換水5ℓを1時間30分前後煮沸しTHMが除去されたことを確認して脱塩素水とし、これを再度蒸留して精製水とした。

2-2-2 塩素処理

塩素処理は、食品添加物用次亜塩素酸溶液（和研薬）を適当な濃度に希釈し、pH調整（pH7.2~7.3）後使用した。

なお、反応容器にはBODビン（102ml）を使用し、塩素接触期間中は試料と気相との接触を絶ち遮光して恒温室に保存、20°Cの一定温度で反応を進行させた。

2-2-3 THMの測定

1) THM

内容積13mlのバイアルびんに試料採取後、亜硫酸ナトリウム溶液で脱塩素し、リン酸（1+10）1滴を加えてpHを約2付近にし、ヘッドスペース分析法によりTHMを測定した。

ガスクロマトグラフの条件は、20%シリコンDC-550クロモソルブW AW-DMCS、100~120メッシュ、3mm×3mのガラスカラム、カラム温度100°C、検出部温度200°C、キャリアーガスN₂ 60ml/min、恒温水槽温度25°Cであった。

2) THM中間体

脱塩素後、バイアル封入時に10N NaOHを一滴添加してpHを12付近に調整（アルカリ法）することによって加水分解を進行させ、生成したTHM量をヘッドスペース法で測定し、これを全THM（Total potential THM）とした。この値から、加水分解を促進させずに測定したTHM量（2-2-3の1）をさし引いた値をTHM中間体の量とした。なおTHMのうちクロロホルムについて着目した場合、全THMを全クロロホルム、THM中間体をクロロホルム中間体と表記する。

2-2-4 その他の分析項目

有効塩素の定量にはヨウ素法（上水試験方法）、残留塩素はDPD滴定法（Standard Methods）、TOCは住化ガスクロ方式全有機炭素-全窒素分析装置GCT-12N型によった。

2-3 結果と考察

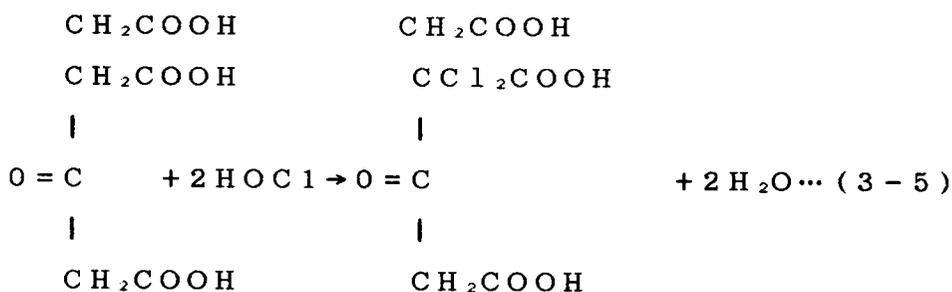
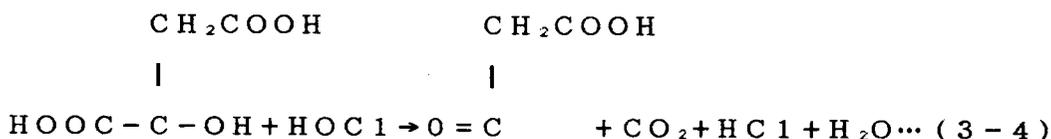
2-3-1 エタノール、クエン酸、フミン酸のクロロホルム中間体の挙動

エタノール、クエン酸、フミン酸の各TOC5mg/l溶液をリン酸緩衝液(6g PO₄³⁻/l)でpH7±0.2に調整し、投入塩素濃度10.6mg/lで塩素処理を行ない、塩素接触1, 2, 4, 6, 41日後に脱塩素し、バイアルびんへの封入時点のpHを(1)リン酸でpH2, (2)そのまま(pH7), (3)10N水酸化ナトリウムでpH11, の3段階とし、各pHでのクロロホルム生成量を求めた。図3-1はエタノール、クエン酸の結果を、図3-2はフミン酸の結果を表わしている。

エタノールの場合、pH7とpH11ではその生成量に大きな差があり、pH11の値は塩素接触時間1日でpH7値の1.8倍、6日および41日では12倍にもなっている。このことや、(3-1)~(3-3)式より、クロロホルムの中間体はクロラールであり、クロラールの加水分解がpHに大きく影響されることがわかる。また、全クロロホルム量は塩素接触時間1日で2.6μg/mgTOCであるが、6日後136.3μg/mgTOCを示した。塩素接触時間1日でクロロホルム生成量22.2μg/mgTOCを示すクエン酸より6日以上接触時間では高い値を示し、エタノールのクロロホルム生成反応は希薄水溶液中では非常に遅く、(3-1)式あるいは(3-3)式が律速段階であることを表わしている。なお、エタノールのクロロホルム、クロラールへの転化率は塩素接触時間41日後でも8%にすぎない。

pH2とpH7の間でも、pHが高い方がクロロホルム量は高く、中性でも若干加水分解が生じていることを示している。

クエン酸と塩素の反応は次式で示される。



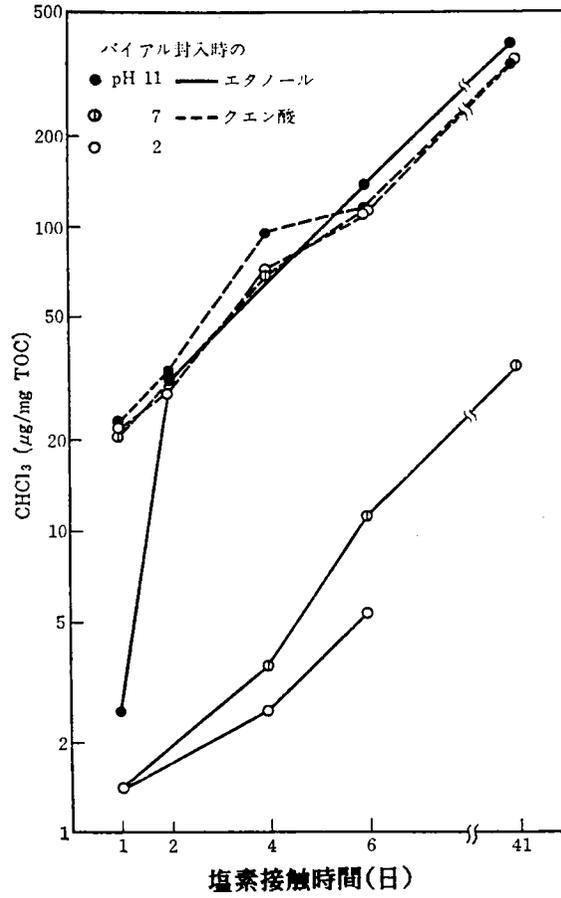


図3-1 エタノール、クエン酸の塩素処理

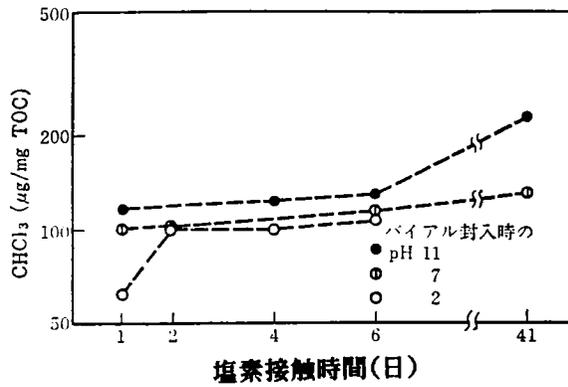
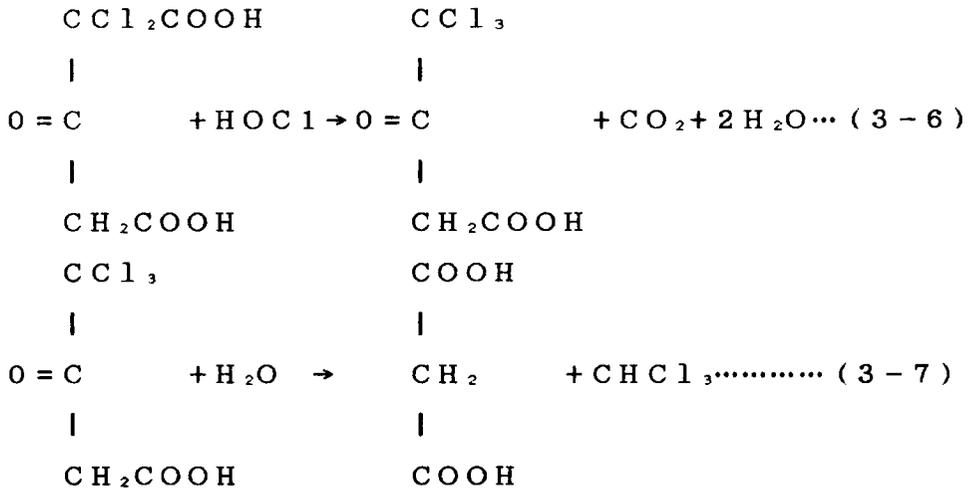


図3-2 フミン酸の塩素処理



クエン酸と塩素の反応も酸化、付加、加水分解反応からなっているが、(3-4)式のように脱炭素反応を伴う酸化反応、(3-6)式の脱炭素反応を伴う付加反応がある。

図3-1よりクエン酸については、バイヤル封入時のpH(11, 7, 2)の違いによってクロロホルム生成量には差は認められない。従って、クエン酸のクロロホルム中間体1,1,1-トリクロルアセト酢酸(CCl₃COCH₂COOH)の加水分解反応(3-7)式は、pHによる影響をほとんど受けないことがわかる。また、第3節で述べるが、クエン酸の酸化生成物である3-ケトグルタル酸(HOOCH₂CCOCH₂COOH)からのクロロホルム生成反応(3-5)~(3-7)式は数分内でその反応がほとんど完了することより当然(3-7)式の反応の速さは非常に早いものと思われ、見かけ上、クロロホルム中間体としては存在しない。クエン酸と塩素の反応は(3-4)式で示される3-ケトグルタル酸への酸化反応過程が律速段階であると考えられる。

フミン酸については、塩素接触時間6日まではpH7におけるクロロホルムと全クロロホルム量の間には、10%程度後者が高い値を示すにすぎないが、塩素接触時間41日ではクロロホルム中間体は全クロロホルム量の43%を占めるようになった。これは、フミン酸が塩素によって酸化され低分子化し、クロロホルム中間体の形態が変化してきたことを推測させる。また、塩素接触時間1日では pH2でのクロロホルム生成量は pH7の場合の60%であり、加水分解時におけるpHの影響が大きいことがわかる。2日以降ではpH2とpH7との差はほとんど認められない。

このように純粋物質についても塩素の反応は酸化、付加、脱炭酸、加水分解反応があり、それらの反応性は複雑である。従って、個々の物質において加水分解反応は異なり、クロロホルム中間体の形態もクロラール、トリクロルアセト酢酸、環状構造を

もつもの等があり、pHのおよぼす影響などそのクロロホルム生成特性もそれぞれ異なることがわかる。

2-3-2 リン酸緩衝液の作用⁴⁾

リン酸緩衝液の添加は、時にはTHMの低下を示すが、一般にTHMの増加を招く。その作用の大きさを把握するため、ここでは対象水として分子構造が簡単なエタノールを用いて検討を行なった。図3-3はエタノールの塩素処理(TOC5mg/l、投入塩素濃度10mg/l)におけるリン酸緩衝液の影響を示している。

クロロホルム生成量とリン酸緩衝液の濃度の間には直線関係があり、次式が得られる。

$$Y = 0.9X_p + 1.3 \quad Y: \text{クロロホルム} (\mu\text{g/l}) \text{ (at pH=7)}$$

$$Y_{\text{total}} = 4.9X_p + 5.7 \quad Y_{\text{total}}: \text{全クロロホルム量} (\mu\text{g/l}) \text{ (at pH=11)}$$

$$X_p: \text{リン酸緩衝液投入量} (\text{g PO}_4^{3-}/\text{l})$$

すなわち、リン酸緩衝液1g PO₄³⁻/l添加当り、クロロホルムで0.9μg/l、全クロロホルム量でその約5倍量の4.9μg/l増加する。

図3-4は塩素処理時のpH7を酸・アルカリにより調整した場合のエタノール水溶液からクロロホルム生成の経時変化を示している(塩素処理条件は図3-3と同一)。クロロホルム生成量は時間の経過と共に直線的に増加し、1日当りクロロホルムは1.5μg/l、全クロロホルム量は3.9μg/l増加する。その関係を次式に示す。

$$Y = 1.5X_d - 0.2 \quad X_d: \text{塩素接触時間} (\text{日})$$

$$Y_{\text{total}} = 3.9X_d + 1.9 \quad (\text{ただし } X_d \geq 1/24)$$

酸・アルカリによりpH調整を行なった場合、すなわち、リン酸根無添加の場合、全クロロホルム量はクロロホルムの2.6倍であるのにリン酸根添加の場合のそれは5.4倍の値を示すということは、リン酸根が加水分解反応より、酸化・塩素化反応をより進める作用があることを示している。

消費塩素量とリン酸根の濃度との間には、クロロホルムにみられたような直線関係ではないが、後者の増加につれ前者が増加する傾向が認められ、このことからリン酸根の増加により、より酸化・塩素化反応が進み、塩素を消費したといえる。

ところで、本実験で使用したTHM測定のパイアル法では、イオン強度の塩析効果が定量値に影響を及ぼす。従ってリン酸根の作用はこのパイアル法での塩析効果と同じ役割ではないかとの疑問が持たれる。そこでエタノールを蒸留水中に溶解して塩素処理し、脱塩素後に10N水酸化ナトリウムを1滴とリン酸緩衝液を所定量添加しクロロホルム生成量を測定したところ、リン酸根の増加に従いクロロホルムは増加する傾

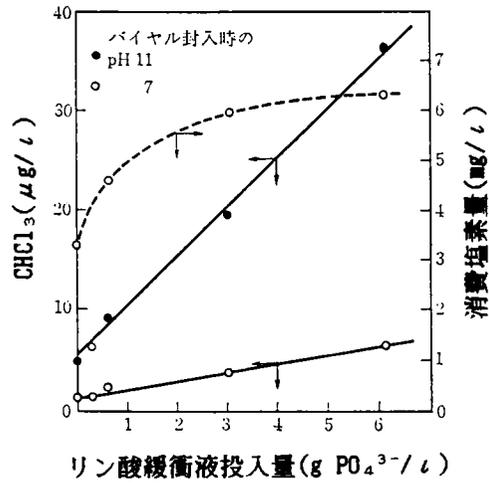


図3-3 エタノールの塩素処理におけるリン酸根の影響

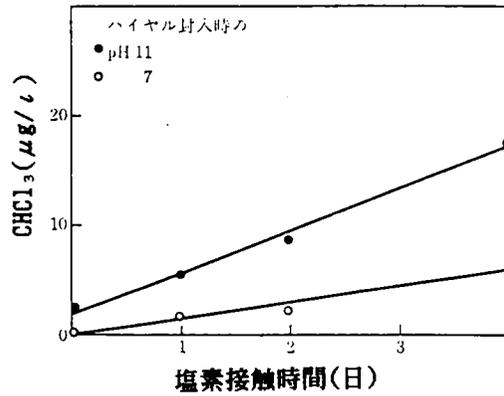


図3-4 エタノールの塩素処理
(リン酸緩衝液無添加)

向にあるが、塩素処理時にリン酸根が共存する場合と比べその影響ははるかに小さく、 $1\text{gP O}_4^{3-}/\text{l}$ 当り $0.1\mu\text{g}/\text{l}$ のクロロホルム増加量を示すに過ぎない。従って、塩素処理時のリン酸根の作用は塩析効果ではなく、直接反応に関与しているものと推定された。

次にpH中性調整剤としてのリン酸緩衝液の添加がTHM生成能に及ぼす影響を自然水系について調べ、その作用を水道原水やヒドロキノンについて検討したが、前者はリン酸根の増加によってクロロホルム生成量は増加するが、ヒドロキノンは無添加の場合に全クロロホルム生成量は高い値を示し、リン酸根の有無でTHM生成反応は異なる可能性を示唆した。

THM、全THM量は有機物と塩素の反応によって生成した全有機塩素系化合物の一部であり、これらの指標を用いている限り、リン酸根の塩素処理の作用を明らかにできなかった。しかし、一般にリン酸根の添加は有機物と塩素の反応を大きくする傾向が認められ、THM、全THM生成能を求めるにあたって、リン酸緩衝液の使用は十分注意をしなければならないことがわかった。

2-3-3 疏水のTHM中間体の挙動

ここでは、実際の水道水原水に含まれているTHM前駆物質からTHM中間体ほどの程度生成しうるか、プランクトン等浮遊物に起因するTHM中間体量についてもあわせて検討を加えた。

図3-5, 3-6は1981年10月19日から11月30日までの約40日間、2日~3日間隔で琵琶湖疏水で採水した試料を原水のまま(図3-5)と $0.45\mu\text{m}$ 東洋メンブランフィルターでろ過したろ水(図3-6)とにつき $\text{pH}7\pm 0.2$ 調整後、投入塩素濃度 $2.9\sim 3.1\text{mg}/\text{l}$ で塩素処理した時のクロロホルム生成量を示したものである。試料のろ水の TOC は $1.3\sim 2.8\text{mg}/\text{l}$ 、 SS は $4.2\sim 12.4\text{mg}/\text{l}$ であり、塩素処理は残留塩素が約 $1\text{mg}/\text{l}$ 前後となるようにした。なお原水そのままから生成するTHMをT-THM、 $0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルターろ水から生成するTHMをS-THMとする。

図3-5, 3-6より、通常THMとして測定される値に比し、pHを上昇させた場合にはT-THMで平均約2.0倍、S-THMで1.8倍の全THM量が測定された。

図3-7はバイアル封入時のpHが7, 12におけるS-THMとT-THMの関係を各々表わしている。その相関係数は $\gamma = 0.85, 0.83$ と高く次式の関係が得られ、浮遊物

$$\text{T-THM} (\mu\text{g}/\text{l}) = 8.0 + 0.93\text{S-THM}$$

$$\text{T-全THM量} (\mu\text{g}/\text{l}) = 20.2 + 1.02\text{S-全THM量}$$

質に起因するTHM、全THM量はそれぞれ $8.0, 20.2\mu\text{g}/\text{l}$ であり、従って中間体

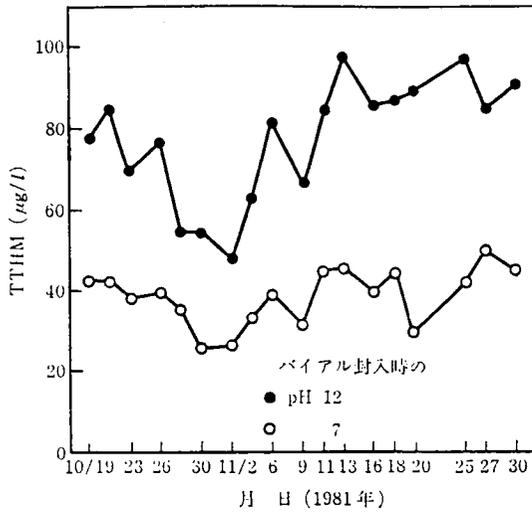


図 3-5 琵琶湖湖水の塩素処理

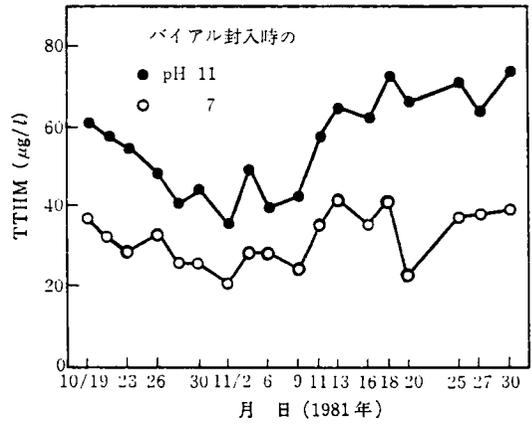


図 3-6 琵琶湖湖水のろ水の塩素処理

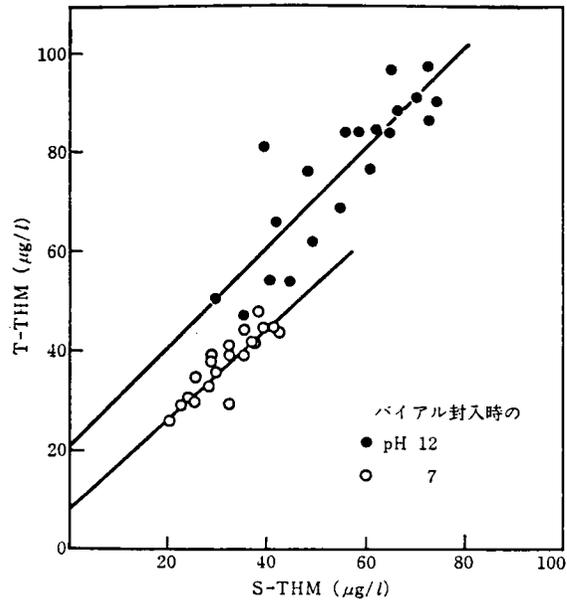


図 3-7 S-TTHMとT-TTHMの相関

の量は $11.8\mu\text{g/l}$ 程度であることがわかる。THM中間体はTHMの約1.5倍に相当する。この場合、浮遊物質とT-THMとの間に相関関係は認められなかった。

このように飲料水源となりうる水系におけるTHM前駆物質からのTHM中間体は、THMとして定量されるのとほぼ同量あるいはそれ以上のTHMを生成する可能性があることを示唆している。

2-4 要 約

- 1) THM生成特性を検討するにあたってTHM中間体の存在を無視しえないばかりか、ある時点でのTHM濃度や有機物と塩素との反応特性を把握する上において、THM中間体の挙動は重要な知見を提供してくれる。
- 2) 一般に塩素処理におけるリン酸根の添加は有機物と塩素の反応を大きくする傾向がある。
- 3) 飲料水源のTHM前駆物質からTHMとして定量されるのとほぼ同量あるいはそれ以上のTHMを生成するTHM中間体が存在する可能性がある。

第3節 分子構造と塩素との反応性

3-1 はじめに

トリハロメタン (THM) はある種の有機化合物が塩素と反応して生成される。自然水中の有機物は、主として植物関連の腐植土に起因するフミン質、水系滞水域での藻類繁茂起因の有機物、ならびに人間活動に係わる各種合成有機化合物に大きく分けられる。これらのうち、どのような構造の物質がTHMの前駆物質となりやすいのかは必ずしも明確になされていない。

水処理分野においては、Rook²⁾が浄水場の塩素処理と同一条件下でピロガロール、ジヒドロキシベンゼンのような多価フェノール類がクロロホルムを生成することをみつけた。Alguelloら³⁾は、THM生成反応を完遂させるために、塩素処理を高pH(11.0~12.0)で沸とう水中に1分間浸し、その後1分間水浴で冷却させて行ない、70種の有機化合物のTHM生成率(モルCHCl₃/モル化合物)を求めた。またHoehnら⁵⁾は藻類の細胞外産物のモデル化合物10種について、リン酸緩衝液を用いたpH7.5と炭酸塩緩衝液を用いたpH9.3で、Norwoodら⁶⁾はフミン酸の分解生成物のモデル化合物10種をpH7のリン酸緩衝液で40分塩素処理を行なった。

これらよりアセトアルデヒド、アセチルアセトン、アセトンは勿論のこと、レゾルシンをはじめとする多価フェノール、細胞外産物であるある種のアミノ酸、有機酸、糖類、また1価のフェノール類、芳香族アミン類もクロロホルム前駆物質であることがわかった。しかし、これらの反応条件は、例えばpH、塩素処理時間、リン酸緩衝液の添加有無等、各々で異なり同一尺度でクロロホルム生成能を比較することはできない。

またバイアル法によるTHM測定において、THM中間体の加水分解を抑制するためリン酸によるpH降下が推奨されているが、飲料時、例えば煮沸して加水分解が早められ、完全に煮沸してTHMを追い出す以前に使用することを想定すると、逆に加水分解によって生成する可能性のあるTHM量をも含めて危険側の値として把握する必要がある。

本節ではどのような構造の物質がTHMの前駆物質となりやすいのかを実験的に把握するため、48種の市販有機化合物を塩素処理することによりクロロホルム生成能を定量化し、分子構造のTHM生成に及ぼす影響や塩素との反応性を検討している。なお、ここでは塩素接触時間を1つのパラメータとし1時間から96時間までとり、塩素との反応の速さを求め、またバイアル封入時にpHを高めることにより間接的にクロ

クロホルム中間体を測定することを試みた。その際得られるクロロホルム量を「全クロロホルム量」とし、pH7付近で得られるクロロホルム生成量に対して危険側の値と考えることとした。

3-2 実験方法

3-2-1 試薬

48種の有機化合物としては市販特級試薬をそのまま用いた。表3-1に用いた有機化合物の分子構造を示す。塩素処理にあたって、トルエンはメタノールに所定量溶解した後水溶液としたが、他の物質については直接水溶液とした。

3-2-2 塩素処理

塩素接触期間中のpHを中性付近で一定に保つためリン酸緩衝液（リン酸2水素カリウムおよびリン酸1水素ナトリウムをそれぞれ0.544g/l, 1.326g/lの割合で溶解したもの=0.62P₀₄³⁻g/l）を用いた。初期のpH値は各有機化合物について7.2~7.5であった。

初期有機物濃度および投入塩素濃度は、それぞれTOC 3 mg/l, 28~30 mg/lに設定し、塩素接触時間は、1, 24, 48, 96時間とした。

3-2-3 分析方法

第2節2-2-3, 2-2-4に準じた。

3-3 実験結果

3-3-1 クロロホルム生成特性¹⁾

1) クロロホルム生成特性と塩素接触時間

THM生成能を炭素に注目して分類を行なった。なおここではTHMとしてはクロロホルムのみ同定したので炭素比を次のように定めた。

$$\text{炭素比} = \text{CHCl}_3\text{-C} (\mu\text{g/l}) / \text{初期TOC} (\text{mg/l})$$

炭素比が1とは1%のことである。各有機化合物について炭素比を求めた結果、値により次の5つの分類することとした。

- I 炭素比0.5未満 クロロホルムを生成しないか、または非常に少ないもの
- II 0.5~2 未満 クロロホルムを少量生成するもの
- III 2~10 未満 クロロホルムを中程度生成するもの
- IV 10~50 未満 クロロホルム生成率が大きいもの
- V 50 以上 クロロホルム生成率が極端に大きいもの

表3-2~3-5は各々バイアル封入時のpH7における1, 24, 48, 96時間塩素接触後のクロロホルム生成量の炭素比から有機化合物を分類したものである。表中の矢

表3-1 有機物質一覧表(その1)

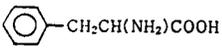
	物質名	構造式	分子量	炭素質量 分子量
アルコール	エタノール	C_2H_5OH	46.1	0.521
	エチレングリコール	$HOCH_2CH_2OH$	62.1	0.387
	n-ブチルアルコール	C_4H_9OH	74.1	0.648
アルドデ	プロピオンアルデヒド	CH_3CH_2CHO	58.1	0.620
ケトン	ピナコロン	$(CH_3)_3CCOCH_3$	100.2	0.719
カルボン酸	ギ酸	$HCOOH$	46.0	0.261
	酢酸	CH_3COOH	60.1	0.400
	アクリル酸	$CH_2=CHCOOH$	72.1	0.500
	グリコール酸	$CH_2(OH)COOH$	76.1	0.316
	ピルビン酸	$CH_3COCOOH$	88.1	0.409
	乳酸	$CH_3CH(OH)COOH$	90.1	0.400
	グリオキシル酸	$CHOCOOH \cdot H_2O$	92.1	0.261
	フマル酸	$HOOCCH=CHCOOH$	116.1	0.414
	コハク酸	$HOOCCH_2CH_2COOH$	118.1	0.407
	シュウ酸	$HOCCOOH \cdot 2H_2O$	126.1	0.191
	ムロン酸	$HOOCCH=CHCH=CHCOOH$	142.1	0.507
	2-ケトグルタル酸	$HOOCCH_2CH_2COCOOH$	146.1	0.411
	3-ケトグルタル酸	$HOOCCH_2COCH_2COOH$	146.1	0.411
	酒石酸	$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$	150.1	0.329
クエン酸	$C_6H_8(OH)(COOH)_3 \cdot H_2O$	210.1	0.343	
アミノ酸	アラニン	$CH_3CH(NH_2)COOH$	89.1	0.404
	L-グルタミン酸	$HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	147.1	0.364
	フェニルアラニン		165.2	0.654
アミン	メチルアミン	CH_3NH_2	31.1	0.387
エステル	酢酸エチル	$CH_3COOC_2H_5$	88.1	0.545
エーテル	エチルエーテル	$C_2H_5OC_2H_5$	74.1	0.648
糖類	グルコース	$C_6H_{12}O_6$	180.2	0.400
	マンニット	$C_6H_{14}O_6$	182.2	0.396

表3-1 有機物質一覧表(その2)

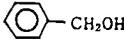
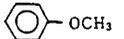
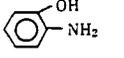
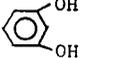
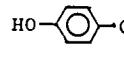
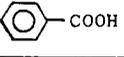
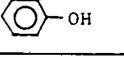
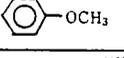
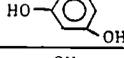
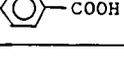
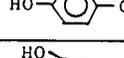
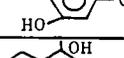
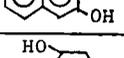
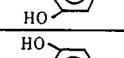
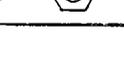
	物質名	構造式	分子量	炭素質量 分子量
芳香族	トルエン		92.1	0.912
	アニリン		93.1	0.774
芳香族	フェノール		94.1	0.766
	ベンズアルデヒド		106.1	0.792
芳香族	ベンジルアルコール		108.1	0.777
	メトキシベンゼン		108.1	0.777
芳香族	ベンゾキノン		108.1	0.666
	o-アミノフェノール		109.1	0.660
芳香族	レゾルシン		110.0	0.655
	ヒドロキノン		110.0	0.654
芳香族	安息香酸		122.1	0.688
	サルチルアルデヒド		122.1	0.688
芳香族	o-メトキシフェノール		124.1	0.677
	フロログルシン		126.2	0.571
芳香族	サリチル酸		138.1	0.609
	p-ヒドロキシ安息香酸		138.1	0.609
芳香族	3,5-ジヒドロキシ安息香酸		154.1	0.546
	ナフトレゾルシン		160.2	0.750
芳香族	没食子酸		188.1	0.447
	バニリン酸		168.2	0.571

表3-2 クロロホルム生成率（接触時間 1 hr）

分類	I		II	III	IV	V
	Ia	Ib				
炭素比**	0	0.5	2	10	50	
有機化合物	エチレングリコール	n-ブチルアルコール	フェノール	アニリン	35-ジヒドロキシ安息香酸	⇒
	酢酸	プロピオンアルデヒド	ベンゾキノン	サリチルアルデヒド	ナフトレゾルシン	⇒
	グリコール酸	ピナロン	o-アミノフェノール	⇒		3-ケトグルタル酸
	シュウ酸	ギ酸	ヒドロキノン	o-メトキシフェノール		レゾルシン
	酒石酸	アクリル酸	没食子酸	p-ヒドロキシ安息香酸		フロログルシン
	3-ケトグルタル酸	ビルビン酸		バニリン酸		
	トルエン	乳酸				
	ベンズアルデヒド	グリオキシル酸				
	ベンジルアルコール	フマル酸				
	安息香酸	コハク酸				
	グルタミン酸	ムコン酸	⇒⇒			
	フェニルアラニン	クエン酸				
	メチルアミン	メトキシベンゼン				
	酢酸エチル	サリチル酸				
	グルコース	エチルエーテル				
	マンニット					

**炭素比 = $\frac{\text{CHCl}_3\text{-C } \mu\text{g/l}}{\text{初期 TOC mg/l}}$

⇒⇒: 全クロロホルムにおいて分類欄に変更が生じたものの位置

表3-3 クロロホルム生成率（接触時間 24hr）

分類	I		II	III	IV	V
	Ia	Ib				
炭素比**	0	0.5	2	10	50	
有機化合物	エチレングリコール	n-ブチルアルコール	サリチル酸	クエン酸	アニリン	3-ケトグルタル酸
	酢酸	プロピオンアルデヒド	ベンゾキノン	フェノール		レゾルシン
	グリコール酸	ピナロン	没食子酸	o-アミノフェノール		フロログルシン
	シュウ酸	ギ酸	ヒドロキノン	サリチルアルデヒド	⇒	35-ジヒドロキシ安息香酸
	酒石酸	アクリル酸		o-メトキシフェノール	⇒	ナフトレゾルシン
	3-ケトグルタル酸	ビルビン酸	⇒⇒⇒			
	トルエン	乳酸	⇒			
	ベンズアルデヒド	グリオキシル酸		p-ヒドロキシ安息香酸		
	ベンジルアルコール	フマル酸		バニリン酸		
	安息香酸	コハク酸		クエン酸*		
	グルタミン酸	ムコン酸	⇒⇒⇒	フミン酸*	⇒	
	フェニルアラニン	メトキシベンゼン				
	メチルアミン	エチルエーテル				
	酢酸エチル	マンニット				
	グルコース	エタノール*				

**炭素比 = $\frac{\text{CHCl}_3\text{-C } \mu\text{g/l}}{\text{初期 TOC mg/l}}$

⇒⇒⇒: 全クロロホルムにおいて分類欄に変更が生じたものの位置

*: リン酸根濃度 $6.2\text{gPO}_4^{3-}/\text{l}$ 、TOC $5\text{mg}/\text{l}$ 、
投入塩素濃度 $10\text{mg}/\text{l}$

表3-4 クロロホルム生成率 (接触時間 48hr)

分類	I		II	III	IV	V
	I _a	I _b				
炭素比**	0		0.5	2	10	50
有機化合物	エチレングリコール	n-ブチルアルコール ⇒		クエン酸	アニリン	3-ケトグルタル酸
	酢酸	ピナロン	ビルビン酸 ⇒		o-メトキシフェノール	レゾルシン
	グリコール酸	プロピオンアルデヒド ⇒		フェノール		フロログルシン
	シュウ酸	ギ酸	メトキシベンゼン	ベンゾキノン		3,5-ジヒドロキシ安息香酸
	酒石酸	アクリル酸	サリチル酸 ⇒			ナフトレゾルシン
	2-ケトグルタル酸	乳酸 ⇒		o-アミノフェノール		
	トルエン	グリオキシル酸	没食子酸	ヒドロキノン		
	ベンズアルデヒド	フマル酸		サリチルアルデヒド ⇒		
	ベンジルアルコール	コハク酸 ⇒		p-ヒドロキシ安息香酸		
	安息香酸	ムコン酸 ⇒		バニリン酸		
	グルタミン酸	エチルエーテル		クエン酸*		
	フェニルアラニン	マンニト		フミン酸* ⇒		
	メチルアミン	エタノール*				
	酢酸エチル					
	グルコース					

**炭素比 = $\frac{\text{CHCl}_3\text{-C } \mu\text{g/l}}{\text{初期TOC mg/l}}$ ⇒: 全クロロホルムにおいて分類欄に変更が生じたものの位置

表3-5 クロロホルム生成率 (接触時間 96hr)

分類	I		II	III	IV	V
	I _a	I _b				
炭素比**	0		0.5	2	10	50
有機化合物	エチレングリコール	プロピオンアルデヒド ⇒		フェノール	ビルビン酸	3-ケトグルタル酸
	酢酸	ギ酸 ⇒		ベンゾキノン	クエン酸	レゾルシン
	グリコール酸	アクリル酸 ⇒		o-アミノフェノール	アニリン	フロログルシン
	シュウ酸	乳酸 ⇒			o-メトキシフェノール	3,5-ジヒドロキシ安息香酸
	酒石酸	グリオキシル酸 ⇒		ヒドロキノン	クエン酸*	ナフトレゾルシン
	2-ケトグルタル酸	フマル酸 ⇒		サルチルアルデヒド ⇒		
	トルエン	コハク酸 ⇒		サルチル酸		
	ベンズアルデヒド	エチルエーテル ⇒				
	ベンジルアルコール	マンニト ⇒		p-ヒドロキシ安息香酸		
	安息香酸	エタノール*				
	グルタミン酸		n-ブチルアルコール	バニリン酸		
	フェニルアラニン		ピナロン	フミン酸* ⇒		
	メチルアミン		ムコン酸			
	酢酸エチル		メトキシベンゼン			
	グルコース		没食子酸 ⇒			

**炭素比 = $\frac{\text{CHCl}_3\text{-C } \mu\text{g/l}}{\text{初期TOC mg/l}}$ ⇒: 全クロロホルムにおいて分類欄に変更が生じたものの位置

*: リン酸根濃度 $6.2\text{gPO}_4^{3-}/\text{l}$ 、TOC 5mg/l 、投入塩素濃度 10mg/l

印は、バイアル封入時のpHを7から12に上げること、即ち、加水分解反応によって生成したクロロホルムをも測定した全クロロホルム量において分類欄に変更が生じたものの位置を示している。

ところでリン酸緩衝液はT H M生成能に影響をおよぼし、一般にリン酸緩衝液の濃度の増加はT H M生成能の増加を招く傾向にある⁴⁾。表3-2~3-5はリン酸緩衝液の濃度がリン酸根 $0.62\text{g PO}_4^{3-}/\text{l}$ での結果であるが、参考として表中*印でエタノール、クエン酸、フミン酸についてリン酸根濃度 $6.2\text{g PO}_4^{3-}/\text{l}$ 、有機物濃度 $\text{TOC} = 5\text{mg}/\text{l}$ 、投入塩素濃度 $10\text{mg}/\text{l}$ の実験結果を示している。

塩素接触時間における変化をみると、塩素接触時間が長くなるにつれて、また加水分解反応によってクロロホルム生成の炭素比が大きくなる傾向にあり、クロロホルム生成が一番低い1時間塩素接触のpH7値と最高値の96時間でpH12の値を比べてみた場合 I に属する有機化合物は31から15へと約1/2に減少しているのがわかる。

実験を行なった化合物のうち96時間後もほとんどクロロホルムを生成しない物質 (I_a) はエチレングリコール、酢酸エチル、メチルアミン、フェニルアラニン、グルタミン酸、グルコース、酢酸、シュウ酸、グリコール酸、酒石酸、2-ケトグルタル酸に芳香族のトルエン、ベンジルアルコール、ベンズアルデヒドである。

一方、96時間の塩素接触で全クロロホルム量がVの炭素比50以上に属するものは、フミン酸の構成分子であるレゾルシノールタイプのメタ-ジヒドロキシ芳香環をもつレゾルシン、フロログルシン、ナフトレゾルシン、レゾルシン酸である3,5-ジヒドロキシ安息香酸およびβ-ケト酸の3-ケトグルタル酸で、これらは既に1時間塩素接触でVに分類される。96時間後III、IV、に属する化合物は脂肪族化合物のヒドロキシカルボン酸で、しかもV族の3-ケトグルタル酸とは酸化還元の関係にあるクエン酸およびオキソカルボン酸であるピルビン酸の他、すべて芳香族化合物でベンゼン環に活性基であるアミノ基、水酸基を置換したアニリン、o-メトキシフェノール、サリチルアルデヒド、アミノフェノール、フェノール、バニリン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、ベンゾキノン、ヒドロキノンである。また、生成したクロロホルム量ではI族であるのに、全クロロホルム量でIIIに属する化合物はエタノール、乳酸、エチルエーテルなど脂肪族化合物で、水酸基を含むものまたはそれに類する物質で、これらは長時間の塩素接触でクロロホルム中間体として存在する可能性があることを示している。

この実験においては、96時間塩素接触でクロロホルムの定量を打ち切ったので、クロロホルム生成がどのあたりで平衡に達するのかは判定しえないが、これらの結果が

らクロロホルム生成能の高い前駆物質は、1時間の塩素接触でその傾向が認められるが、Iに属していてクロロホルムの生成がないとされる物質についても、さらに長時間の塩素接触あるいは加水分解によってクロロホルムの生成が顕著に認められるようになる場合が皆無とは断定できないことを示している。

なおアラニンについてはpH12でのクロロホルム生成量がpH7値のそれより異常に小さい値を示したので、ここでは取り扱わなかった。

2) クロロホルム中間体の量とその挙動¹⁾

第2節でクロロホルム中間体は前駆物質によっては無視しえない存在であることを述べた。ここでは有機化合物によってクロロホルム中間体がどの程度存在し、しかも、塩素接触時間に対しどのような挙動をとるか解析を行なった。

ところで、水道原水のTHM中間体は2-3-3で示したようにTHMとほぼ同量存在する可能性があることから、データをもとにクロロホルム生成能がI₀以上に属する有機化合物を1時間から96時間の塩素接触全般に対するクロロホルム中間体の存在量に関して次の3種に分類した。

- a) 見かけ上、クロロホルム中間体が存在しないもの
- b) クロロホルム中間体が存在するが、その量はクロロホルム量より少ないもの
- c) クロロホルム中間体がクロロホルムと同量以上存在するもの

その結果表3-6が得られた。これより次のことがわかった。a)にはピナクロンを除くとクロロホルム生成能が高い物質である3-ケトルグルタル酸類、レゾルシン類が、b)には芳香族化合物、c)には脂肪族化合物が多く含まれる。また芳香族化合物でも塩素との反応が比較的遅いサリチル酸、没食子酸はc)に分類される。

次に塩素接触時間による影響についてみる。1時間塩素接触(表3-2参照)でバイアル封入時のpHによる大きな影響をうけるものは勿論、クロロホルム生成能が低いこともあるが脂肪族化合物では、ムコン酸のみで芳香族化合物では、ナフトレゾルシンをはじめとし、o-メトキシフェノール、アミノフェノールなどクロロホルム生成率でII以上の分類に属する物質にみられる。

一方、96時間塩素接触(表3-5参照)では先に記したエタノール、乳酸、エチルエーテルをはじめとし、I₀に属する脂肪族化合物にその効果が顕著に認められ、芳香族化合物については、バイアル封入時のpH7と12の間での差は小さくなっている。

これらのことは、クロロホルム生成能の高い物質はクロロホルム中間体としての存在量は少ないが、クロロホルム生成能が低く、しかも塩素との反応が比較的遅い物質はクロロホルムとしてよりクロロホルム中間体として存在する可能性があること、ま

表3-6 クロロホルム中間体の存在

見かけ上、クロロホルム中間体の存在しないもの	クロロホルム中間体が存在するもの	
	クロロホルムの量より少ないもの	クロロホルムと同量以上存在するもの
ピナロン 3-ケトグルタル酸 クエン酸 レゾルシン ナフトレゾルシン	アニリン フェノール メトキシベンゼン ベンゾキノン o-アミノフェノール ヒドロキノン サリチルアルデヒド o-メトキシフェノール フロログリシン p-ヒドロキシ安息香酸 3,5-ジヒドロキシ安息香酸 バニリン酸	エタノール n-ブチルアルコール プロピオンアルデヒド アクリル酸 ピルビン酸 グリオキシル酸 乳酸 フマル酸 コハク酸 ムコン酸 サリチル酸 没食子酸 エチルエーテル グルコース マンニット

たクロロホルム中間体は短時間の塩素接触では芳香族化合物に、長時間では脂肪族化合物に由来する傾向にあることを示している。

3) 有機物の分子構造からみたクロロホルム生成特性

塩素処理を行なった有機物質をアルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、エーテル、アミン、アミノ酸、糖類、カルボン酸、芳香族化合物の10種類にわけてそれぞれ種類についてクロロホルム生成特性をみてる。なお、水酸基をもつ物質について、ベンゼン核に水酸基が直接ついたものはフェノール類として芳香族化合物に入れ、カルボキシル基と水酸基の両方をもつ物質についてはカルボン酸として一括してとり扱った。

(1) アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、エーテル

図3-8(1)より、これらのクロロホルム生成量は低く、ピナコロンを除くとクロロホルム中間体が生成されやすいことがわかる。

(2) アミン、アミノ酸

クロロホルムはほとんど生成されず、分子内の窒素の影響で30~50%の塩素消費がみられた。

(3) 糖類

糖類や多価アルコールと塩素との反応性もあまり高くないが、クロロホルム中間体の生成が認められた。

(4) カルボン酸

ここでは、カルボン酸をモノカルボン酸、ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、オキソカルボン酸の4つに分けて考える。

図3-8(2)はカルボン酸からのクロロホルム生成特性を示す。酢酸ではクロロホルムはほとんど生成しなかった。二重結合をもつアクリル酸ではクロロホルム中間体のみ生成をみたが、96時間接触時でも $9.6 \mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ 以下と小さな値であった。ジカルボン酸では、コハク酸、ムコン酸で96時間接触で $16\sim 18 \mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ の全クロロホルムが生成されたが、フマル酸、シュウ酸ではそれぞれ7.3, $1.9 \mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ であった。クロロホルムはムコン酸の場合のみ、その生成が認められた。

ヒドロキシカルボン酸では、乳酸で96時間塩素接触でpH12のとき $50 \mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ の生成がみられた。しかし、逆に酒石酸ではまったくクロロホルムの生成はみられなかった。グリコール酸では、96時間でpH12のときのみ $4.4 \mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ のクロロホルム生成が認められた。

クエン酸はpH 7, pH 12による差がなく、96時間塩素接触でそれぞれ 220, $250 \mu\text{g}$

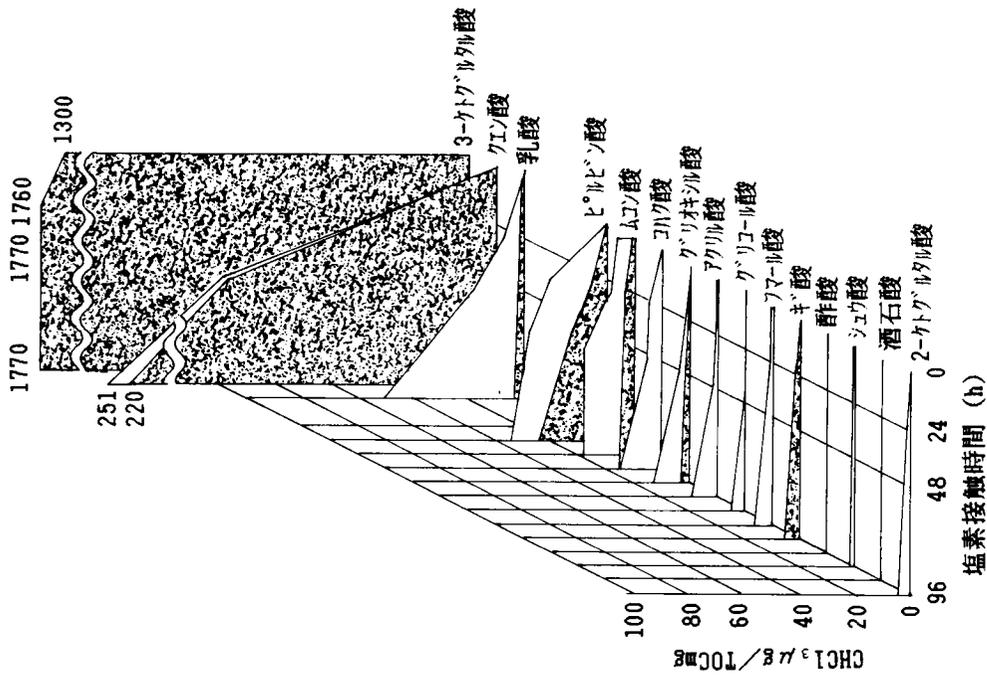


図3-8(2) カルボン酸からのクロロホルム生成特性

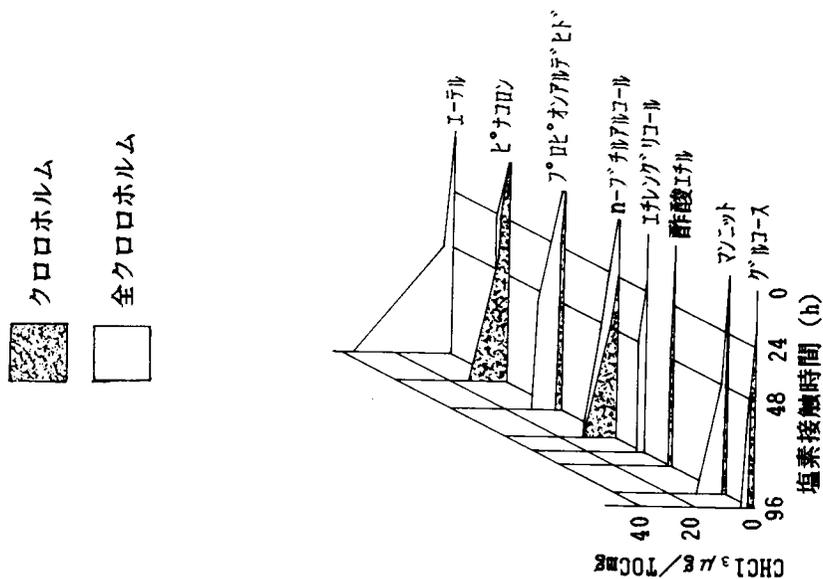


図3-8(1) クロロホルム生成特性

CHCl_3/mgC と非常に高い値を示す。しかも、その生成は接触時間と直線関係にあった。しかし1時間接触ではその生成は認められなかった。

ギ酸とグリオキシル酸はアルデヒドとしての性質をもっているために、長時間塩素と接触させることによって微量のクロロホルム生成が認められた。ところで、塩素の消費率はギ酸で24時間以後ほぼ50%弱、グリオキシル酸で50%強と大きな値となった。このことは塩素は酸化に使われ、クロロホルム生成には大きな影響がないことがわかる。ピルビン酸も96時間塩素接触時の全クロロホルムは $34.5 \mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ と高い。またpH7値も $25.0 \mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ と高く、pH7における経時変化はほぼ直線関係にあった。

ところで、図中異常に高い値を示しているのが3-ケトグルタル酸である。その反応は1時間で96時間の反応の73%が終了しており、塩素との反応は数分内で起こるといわれている事実とも一致する。この反応過程ではpHによる違いはなく、クロロホルム中間体からのクロロホルム生成におけるpH依存性がないことを示している。ところで、異性体である2-ケトグルタル酸ではpH7でほとんどクロロホルムを生成しない。pH 12、96時間塩素接触で $4 \mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ 生成する程度である。

以上、カルボン酸では一部のヒドロキシカルボン酸とオキソカルボン酸が高いクロロホルム生成能を示し、3-ケトグルタル酸およびクエン酸は各々酸化・還元の関係にあり注目される。

(5) 芳香族化合物

ベンゼン核に官能基が置換した場合、官能基の陰性度などの性質によって、表3-7のように活性化置換基と不活性化置換基の2つに分けることができる。活性化置換基がベンゼン核に置換した場合には、次亜塩素酸や次亜塩素酸イオンなどの求電子試薬に対する反応性がベンゼン核よりも強くなり、反対に不活性化置換基が置換した場合には、ベンゼン核よりも反応性が弱くなる。ここではベンゼン核についての官能基を活性化置換基と不活性化置換基の2つに分け、それらの強弱、個数、位置関係などに注目して解析を進める。

図3-8(3)に置換基が1つ置換した場合のクロロホルム生成特性を示す。

まず、ベンゼン核に不活性化置換基のみが置換した場合であるが、この条件にあてはまる物質は、安息香酸、ベンズアルデヒドの2つである。ベンジルアルコールは脂肪族アルコールに似た性質を示すが、酸化すると、ベンズアルデヒドを経て安息香酸になるので、このグループに便宜上入れることとする。これらの物質についていえることは、他の活性化置換基をもつ芳香族化合物と比較して、クロロホルム生成量が極端に少ない。消費塩素については、消費率20%以下であり、直線的な減少傾向を示し

表3-7 置換基の求電子芳香族置換に及ぼす効果⁷⁾

活性化基：オルト-パラ配向性 強力な活性化 -NH ₂ (-NHR, -NR ₂) -OH 普通の活性化 -OCH ₃ (-OC ₂ H ₅ など) -NHCOCH ₃ 弱い活性化 -C ₆ H ₅ -CH ₃ (-C ₂ H ₅ など)	不活性化基：メタ配向性 -NO ₂ -N(CH ₃) ₃ ⁺ -CN -COOH(-COOR) -SO ₃ H -CHO, -COR 不活性化基：オルト-パラ配向性 -F, -Cl, -Br, -I
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

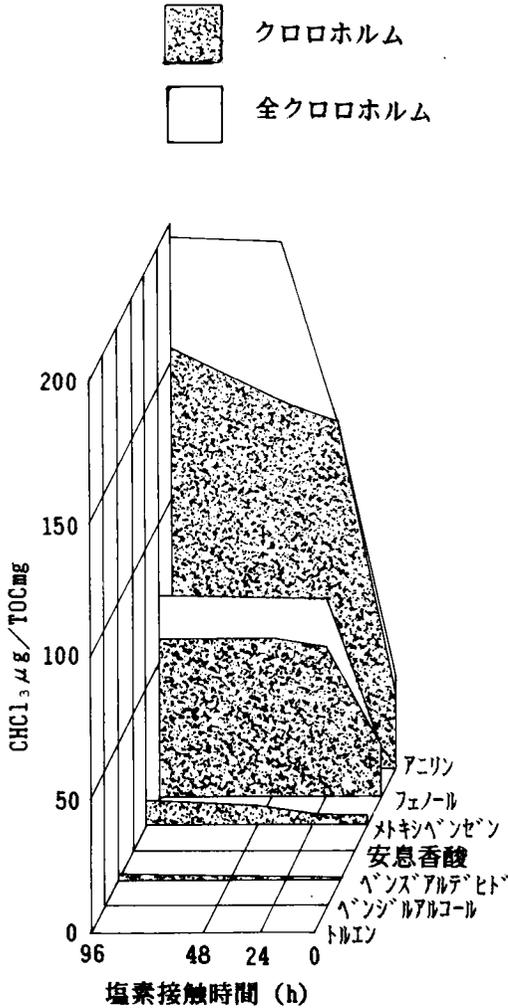


図3-8(3) クロロホルム生成特性
(芳香族化合物その1)

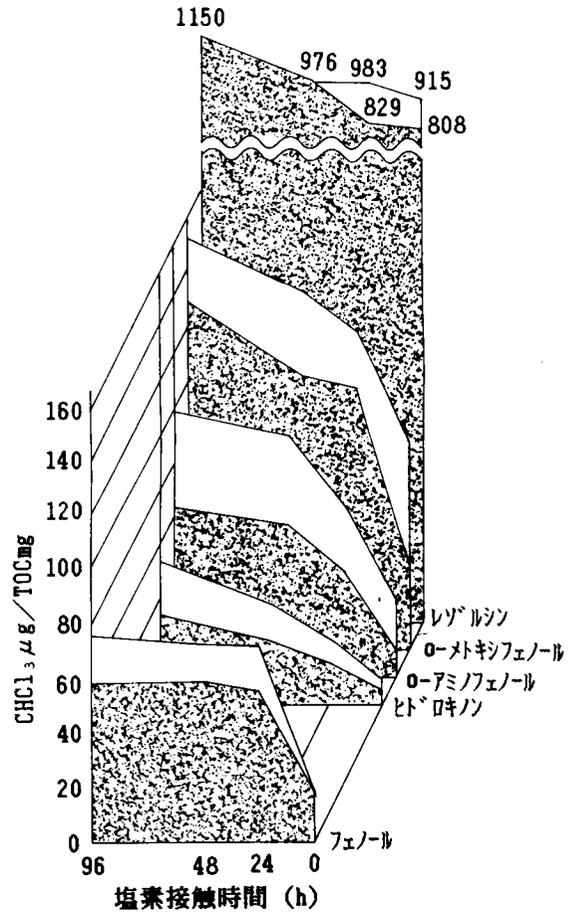


図3-8(4) クロロホルム生成特性
(芳香族化合物その2)
(フロログルシンはレゾルシンと類似のため省略)

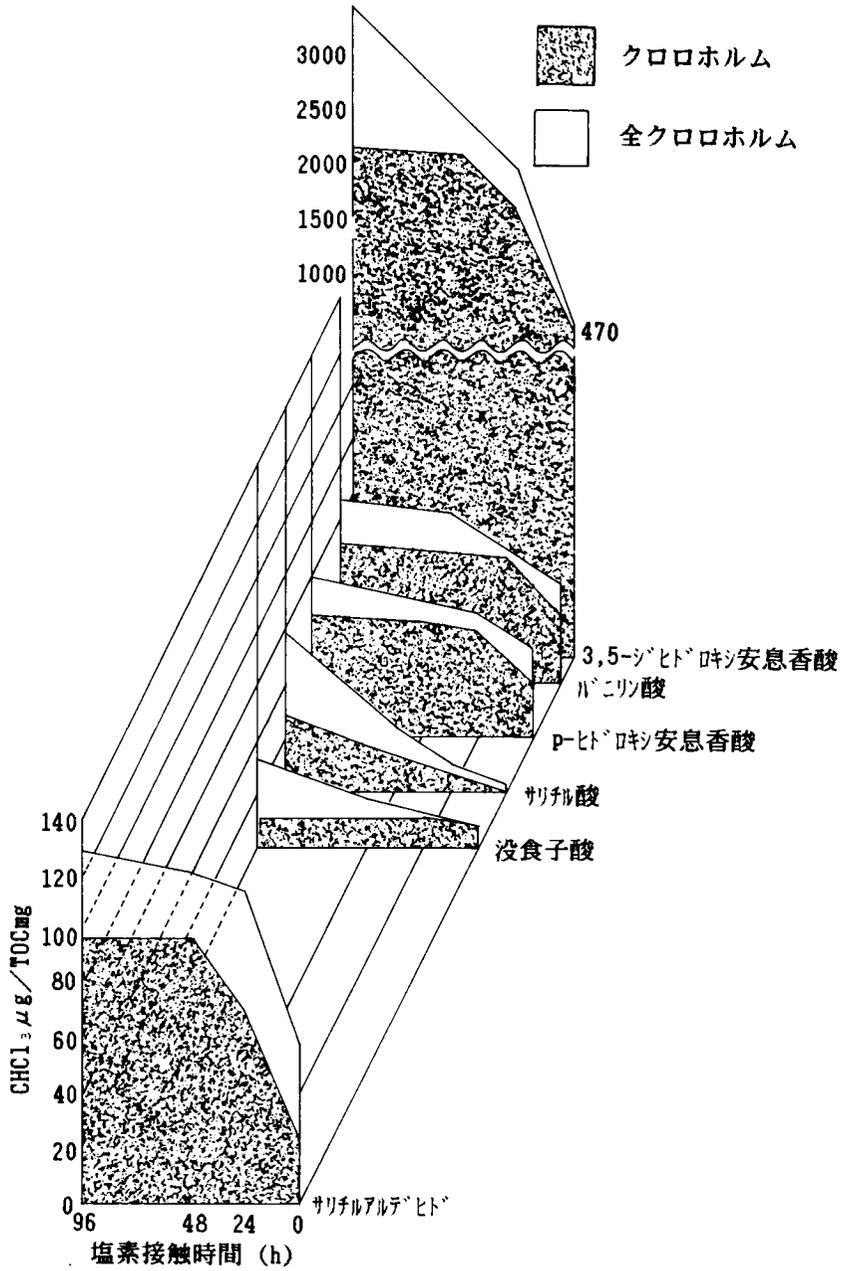


図3-8(5) クロロホルム生成特性(芳香族化合物その3)

ていて、極端な消費塩素量の増加は認められなかった。ベンズアルデヒドとプロピオンアルデヒドのクロロホルム生成量を比較した場合、ベンズアルデヒドのほうが少なくなっている。これは、ベンゼン核に置換したためにアルデヒド自体の反応性が弱まり、クロロホルム生成量が減少しているものと考えられることができる。

つぎに、ベンゼン核に活性化置換基のみが置換した場合について考える。1つ置換したものは、フェノール、アニリン、メトキシベンゼン、トルエンの4つがある。図3-8(3)中フェノール、アニリンは高い全クロロホルム生成を示す。フェノールについてみると、24時間接触後は両pHで、一定の値を示した。塩素については24時間で90%近くを消費し、あとは消費率で漸増傾向を示している。アニリンはクロロホルム生成量で、これらの4つの物質のうちで最高の値を示し、初期TOCの約2%がクロロホルム性の炭素となった。塩素消費率も24時間で70%を越え、96時間では90%になっている。メトキシベンゼンではクロロホルム生成量は少なく、96時間塩素接触後でも、 $5\mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ と低い値であった。トルエンについてはエタノールに溶かしたのち、再蒸留水に溶かしたので、エタノールに由来するクロロホルムを含んでいる可能性が高い。したがって、トリエンにより生成されるクロロホルム量は測定値よりも低い値であることが予想され、トルエンによるクロロホルム生成はほとんどない。

以上の結果よりみると、クロロホルム生成量ではアニリンが最も著しく、消費塩素量ではフェノールが最も高く、塩素との反応性とクロロホルム生成量とは一致していない。したがって、アミノ基と水酸基のどちらの活性度が高いとは、いちがいに決められないが、メトキシ基とメチル基の活性化作用がアミノ基、水酸基と比べて明らかに小さいことがわかる。

置換基が2つ以上ある場合について考える。活性化置換基が2つ置換したものは、レゾルシン、*o*-アミノフェノール、*o*-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ナフトレゾルシン、3つ置換したものは、フロログルシンである。これらの物質についてのクロロホルム生成特性を図3-8(4)に示す。

活性化置換基が2つ置換し、位置関係がオルト位である場合として、*o*-メトキシフェノールと*o*-アミノフェノールの2つがある。*o*-メトキシフェノールとメトキシベンゼンおよびフェノールを比較した場合、クロロホルム生成量は

o-メトキシフェノール > フェノール > メトキシベンゼン

の順である。消費塩素量、クロロホルム生成パターンよりみると、*o*-メトキシフェノールではメトキシ基より水酸基の性質によって塩素との反応が進んでいるらしいことがわかる。消費塩素量よりみると、*o*-メトキシフェノールではクロロホルム生成量が

増加しているにもかかわらずフェノールより減っている。したがって、置換基が2つついたことにより、必ずしも塩素との反応性が相対的に高まっているとはいえない。これをo-アミノフェノール、アニリン、フェノールを例にとって考えてみると、クロロホルム生成量はo-アミノフェノールではアニリンよりも小さく、フェノールと同程度である。消費塩素量はフェノール、アニリンよりも小さくなっている。このように活性化置換基同士がオルト位に置換した場合には活性化が高まり、クロロホルム生成量が相加的に増えるとは限らない。

つぎに、活性化置換基同士がメタ位に置換した場合について考えてみる。これにあてはまるものはレゾルシン、フロログルシン、ナフトレゾルシンの3つの物質である。これらの物質は、水酸基のみ互いにメタ位になるように置換している。共通していることは、クロロホルム生成量が極めて多く、24時間接触後では、 $830\sim 1180\mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ となっている。この値は他の物質と比べて、1桁あるいは2桁以上のひらきがある。水酸基が1つ置換したフェノールと比べても10倍以上のひらきがあり、水酸基がメタ位に置換したことによって、クロロホルム生成量が飛躍的に増加していることがわかる。全クロロホルム量は、1時間接触でpH7のときよりも高い傾向がみられる程度で、あとはほとんど大きなひらきはみられなかった。生成量よりみると、時間の経過に伴い多少の増加傾向はみられるが、1時間以内にほぼ塩素との反応は完了しているものと考えられる。消費塩素量についても1時間以内で大部分を消費し、あとは安定しており、この点からも、塩素との反応は1時間以内に起こっているものと考えられる。フロログルシンでは、実験を行なった48種の物質の中で唯一96時間接触で完全に残留塩素がなくなり、100%塩素を消費した。炭素比は、24時間接触以降では100以上の値を示している。このように、水酸基がベンゼン核に互いにメタ位になるように置換した場合は、活性化作用が相加され、クロロホルムの生成に相乗的な効果をもつことがわかる。これは、いままで行なわれてきた研究とも一致している。

ヒドロキノンには、パラ位に活性化置換基がついている。これは、96時間接触pH12でも、クロロホルム生成量は $52\mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ と低い値を示し、フェノールよりも低い。

最後に、活性化置換基と不活性化置換基の両方がある場合について考える。図3-8(5)は、このグループのクロロホルム生成特性を表わしている。

3,5-ジヒドロキシ安息香酸は、カルボキシル基がついているが、水酸基2つがメタ位に置換しているための影響が大きく、図3-8(5)のように、クロロホルム生成量は極めて大きい。1時間接触で $470\mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ 以上、96時間接触pH12では、 $3460\mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ と実験を行なった物質の中で最高の値となった。このように、クロロホル

ム生成量は大きい、消費塩素量は必ずしも大きくなく、96時間接触でも約25%の塩素が残留しており、消費塩素量の53%がクロロホルム性の塩素となっていた。3,5-ジヒドロキシ安息香酸は互いにメタ位にある水酸基の活性化作用のほうが大きく影響していることがわかる。

3,5-ジヒドロキシ安息香酸の水酸基の間に水酸基がもう1つ置換すると没食子酸になる。没食子酸は、活性化置換基が3つあり、活性化作用が大きいと思われるが、クロロホルム生成量では、96時間塩素接触pH12のときでも、 $32 \mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ と活性化置換基をもつ芳香族としては低い値となっている。消費塩素率からみても、24時間以後、50%台で大きな変動はない。pH12とpH7のときの生成比は時間の経過に伴い増加している、加水分解による効果が大きく表れてくることがわかる。没食子酸は、活性化置換基が3つあるが、これらが互いにオルト位になるように位置しているため、活性化作用をうち消し合っているものと考えられ、したがって、初期に塩素と反応してきた塩素化中間体が時間の経過に伴い加水分解されやすくなり、pHを上げることによって、全クロロホルムとして検出されるものと思われる。

p-ヒドロキシ安息香酸は1時間で96時間塩素接触時の約半分のクロロホルムが生成し、24時間接触以後では、おだやかな増加傾向に変わっている。pHのちがいによる生成量の比は、pH12の1時間で1.6と多少大きな値を示したが、24時間以後では1.2前後で安定している。24時間接触以後では塩素の消費はなく、24時間以内に塩素との反応は終わっている。

p-ヒドロキシ安息香酸と異性体の関係にあるサリチル酸について考える。サリチル酸はp-ヒドロキシ安息香酸と比べてみた場合、クロロホルム生成量、塩素消費量ともに小さくなっている。これはp-ヒドロキシ安息香酸のほうがサリチル酸よりも反応性が高く、クロロホルム生成量も多くなっているためと考えられる。またサリチル酸ではクロロホルム生成の増加率も大きく、この間に塩素との反応が起こっている。p-ヒドロキシ安息香酸では24時間以内で塩素との反応はほぼ終了しているのに対し、サリチル酸では96時間でもまだ反応は進行している。このことより、同じ置換基がついた場合でもその位置関係により反応性は異なり、クロロホルム生成量にちがいが見られる。

バニリン酸は、o-メトキシフェノールの水酸基のパラ位にカルボキシル基が置換したもの、あるいは、p-ヒドロキシ安息香酸の水酸基のオルト位にメトキシ基が置換したものと考えることができる。図3-8(5)よりバニリン酸とp-ヒドロキシ安息香酸では同じような値を示し、メトキシ基によるクロロホルム生成に及ぼす影響はあまり

大きくないことがわかる。また0-メトキシフェノールと比べた場合では、バニリン酸のクロロホルム生成量は、3分の2から半分の値を示しており、カルボキシル基が置換することによりクロロホルムの生成が少なくなっていることがわかる。これはカルボキシル基による不活性化作用によるものであると考えられる。

サリチルアルデヒドでは、アルデヒドによる不活性化作用は小さく、逆にフェノールよりも多くのクロロホルムを生成している。

以上のようにベンゼン核に活性化置換基と不活性化置換基の両方が置換しているときには、その位置関係、個数などによりベンゼン核の活性度も異なり、クロロホルム生成に大きな影響を与える。

3-3-2 無機化反応

塩素は酸化剤である。従って物質によっては塩素により酸化され、有機性炭素は炭酸ガスに酸化され無機化する。ここではTOCの減少に注目して無機化率を次のように定めた。

$$\text{無機化率} = \text{TOC}_{t=0} - \text{TOC}_{t=t} / \text{TOC}_{t=0}$$

TOC_{t=0}: 初期TOC (mg/l)

TOC_{t=t}: 塩素接触t時間後のTOC (mg/l)

なお例えばエチルアルコールが酸化されて酢酸に変化してもTOC自身の値には変化が生じない。ここではTOCにおいて変化があらわれる反応を取り扱ったので、無機化反応、無機化率という言葉を採用した。

表4-8は無機化率の値を(I)0~0.1未満、(II)0.1以上~0.2未満、(III)0.2以上~0.3未満、(IV)0.3未満~0.5未満、(V)0.5以上の5つに分類し、各有機化合物の無機化率から有機化合物を分類した結果を示す。表3-8中塩素接触時間によってその分類に移動が生じたものは矢印でその位置を示した。矢印で示す化合物は塩素との反応が遅いことを示している。

クロロホルム生成能でI_aに属する15物質中、エチレングリコール、フェニルアラニン、シュウ酸、酒石酸、安息香酸、2-ケトグルタル酸を除く9種は無機化率でもIに属し、無機化反応も生じていないと推測される。しかし2-ケトグルタル酸、シュウ酸は各々23~26%、37%の高い無機化率を示す化合物である。

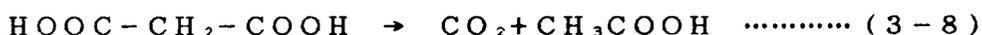
Vに属するグリオキシル酸、3-ケトグルタル酸は各々55~61%、52~55%と高い無機化率を示す。しかし、クロロホルム生成能では前者はI_b~IIに、後者はVに属する。グリオキシル酸は無機化反応が優先する例で、3-ケトグルタル酸は付加反応に無機化反応が伴う代表例であろう。なお、3-ケトグルタル酸と塩素の反応が第2節の式(3

表3-8 無機化率

分類	I		II		III		IV	V
無機化率	$0 \leq$	< 0.1	$0.1 \leq$	< 0.2	$0.2 \leq$	< 0.3	$0.3 \leq < 0.5$	$0.5 \leq$
有機化合物	n-ブチルアルコール		エチレングリコール		2-ケトグルタル酸		アラニン	グリオキシル酸
	ピナロン		プロチオンアルデヒド				シュウ酸	3-ケトグルタル酸
	酢酸エチル		フェニルアラニン	⇒			ビルビン酸	
	エチルエーテル		キ酸		フェノール	⇒		
	メチルアミン		ムコン酸		レゾルシン			
	グルタミン酸		クエン酸		アミノフェノール			
	グルコース		安息香酸					
	マンニット		フロログリシン	⇒				
	酢酸		サリチルアルデヒド		p-ヒドロキシ安息香酸	⇒		
	コハク酸		サリチル酸					
	アクリル酸		3,5-ジヒドロキシ安息香酸	⇒				
	フマル酸		没食子酸					
	グリコール酸		バニリン酸	⇒				
	乳酸		ヒドロキノ					
	酒石酸	⇒						
	ベンジルアルコール							
	ベンズアルデヒド							
	メトキシベンゼン							
	ナフトレゾルシン							
	0-メトキシフェノール							
アニリン						⇒		
ベンゾキノ	⇒							

⇒: 塩素接触時間によってその分類に移動が生じたものの位置

-7)のようにマロン酸で反応が止まっているとすると、無機化率は2/5程度を示すはずである。しかし、実際には1/2以上の無機化率を示すので、次式に示すように酢酸にまで酸化されているものと推定される。



一方、クロロホルム生成能が高いのに無機化がほとんど生じていない化合物はo-メトキシフェノール、ナフトレゾルシンである。フロログルシン、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、クエン酸、アニリンなどのクロロホルム生成能の高い化合物は無機化反応を伴う。

異性体の関係にあるp-ヒドロキシ安息香酸とサリチル酸は前者の方がクロロホルム生成能は高いが、無機化率でも前者が高い値を示す。

このように有機化合物と塩素との反応は無機化反応が優先する場合、付加反応が優先する場合と種々異なり、無機化反応とクロロホルム生成反応の間で相関関係は認められないことがわかった。

3-3-3 消費塩素量からみた反応特性

塩素は有機性炭素の酸化、無機化、アミノ基の酸化および有機性炭素への付加によって消費される。ここでは有機性炭素に着目して消費塩素率を次のように定めた。

$$\text{消費塩素率} = \text{消費塩素量 (mol)} / \text{初期TOC (mol)}$$

表3-9は消費塩素率の値を(I)0~0.2未満 (II)0.2~0.5未満 (III)0.5~1.0未満 (IV)1.0以上の4つに分け、有機化合物を分類した結果を示す。なお、グルタミン酸、フェニルアラニン、メチルアミン、アラニン、アニリンについては、当然アミノ基と塩素との反応が生じているが、ここでは窒素に関する塩素消費は考慮していないので注意を要する。

表より、消費塩素率でIVに属する化合物が18種もあり、このうちギ酸を除く化合物はクロロホルム生成能の高い物質である。このことは一般に消費塩素量とクロロホルム生成量とは相関がある傾向にある事実を裏付けている。

IIIに属する化合物のうち、クロロホルム生成能の低い物質はグリオキシル酸、シュウ酸、2-ケトグルタル酸、酢酸、メチルアミン、グルタミン酸であり、このうち前3者は無機化率が高いことより塩素は無機化反応に、メチルアミン、グルタミン酸はそのアミノ基による塩素の消費と考えられる。ところで酢酸についてはその分子構造上、比較的安定であると考えられ、無機化率、クロロホルム生成能も低いのに消費塩素率が高い。このことは水素が塩素に置換したTHM以外の有機ハロゲン化合物、例えばクロル酢酸の生成が予想される。

表3-9 消費塩素率

分類	I	II	III	IV
消費塩素率*	0 ≤ < 0.2	0.2 ≤ < 0.5	0.5 ≤ < 1.0	≥ 1.0
有機化合物	エチレングリコール	n-ブチルアルコール	グルタミン酸	アラニン
		プロピオンアルデヒド	酢酸	ギ酸
	グルコース	ピナコロン	シュウ酸	3-ケトグルタル酸
	グリコール酸	酢酸エチル	コハク酸	フェノール
	ベンズアルデヒド	エチルエーテル	アクリル酸	レゾルシン
	安息香酸	ベンジルアルコール	メチルアミン	フロログルシン
		フェニルアラニン	フマル酸	ナフトレゾルシン
		マンニット	クエン酸	サリチルアルデヒド
		ムコン酸	グリオキシル酸	0-メトキシフェノール
		乳酸	ビルビン酸	サリチル酸
		酒石酸	2-ケトグルタル酸	p-ヒドロキシ安息香酸
		メトキシベンゼン		3,5-ジヒドロキシ安息香酸
				没食子酸
				バニリン酸
				アニリン
			アミノフェノール	
			ヒドロキノン	
			ベンゾキノン	

*消費塩素率 = 塩素消費_{モル} / 初期TOC_{モル}

IIに属する化合物は無機化率、クロロホルム生成能が低い物質が多いが、それらはその分子構造上水酸基を含有しており、この水酸基の酸化に塩素を消費したと推定される。

Iに属する化合物はクロロホルム生成能でもI_aに属する化合物で、このうちエチレングリコール、安息香酸は無機化率ではIIに属するものの、グルコース、グリコール酸、ベンズアルデヒドは塩素との反応性が低いことを示している。

このようにクロロホルム生成能、無機化率、消費塩素量、窒素を含む置換基の有無等により、有機化合物と塩素との反応性の概要を知ることができる。

3-4 要約

取り扱った有機化合物は48種であるが、次のような結果を得た。

- 1) クロロホルム生成能の高い物質はレゾルシノールタイプのメタ-ジヒドロキシ芳香環をもつ化合物と β -ケト酸で、それに続くものとしては、芳香族化合物で芳香環に活性基であるアミノ基、水酸基を置換したアニリン、*o*-メトキシフェノール、サリチルアルデヒド、アミノフェノール、フェノール、バニリン酸、*p*-ジヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、ベンゾキノン、ヒドロキノンである。
- 2) クロロホルム生成能の高い物質は1時間の塩素接触でその傾向が認められるが、クロロホルムの生成がないとされる物質についても、さらに長時間の塩素接触あるいは加水分解によってクロロホルムの生成が顕著に認められるようになる場合がある。
- 3) クロロホルム生成能の高い物質はクロロホルム中間体としての存在量は少ないが、クロロホルム生成能が低く、しかも塩素との反応が比較的遅い物質は、クロロホルムとしてより、クロロホルム中間体として存在する可能性がある。
- 4) クロロホルム中間体は短時間の塩素接触では芳香族化合物に、長時間では脂肪族化合物に由来する傾向にある。
- 5) 有機化合物と塩素との反応は無機化反応が優先する場合、付加反応が優先する場合と種々異なり、無機化反応とクロロホルム生成反応の間で相関関係は認められない。
- 6) 一般に消費塩素量とクロロホルム生成量とは相関がある。

第4節 結論

工学的な見地からしてTHMの制御のためにはまず、有機物と塩素の反応を正しく理解しなければならない。有機物と塩素の反応は酸化、塩素化、加水分解反応から成り立っている。したがってこれら相互間の反応によって有機塩素系化合物生成状況は異なるため、まず純有機化合物を用いて系を単純化して反応因子と反応特性を把握することが必要である。第3章各節の研究結果ならびに内容を要約するとつぎのようである。

第2節ではトリハロメタン生成に及ぼすトリハロメタン中間体の存在は無視しえなく、水道水源から生成するトリハロメタン中間体はトリハロメタンとほぼ同量存在する可能性があることを確認し、中間体の挙動を把握する必要性を論じた。

第3節では48種の有機化合物について塩素処理を行ない、それらのクロロホルム生成能、クロロホルム中間体、無機化率、消費塩素量等から有機化合物と塩素との反応性の概要を知ることができた。すなわち、クロロホルム生成能の高い物質はレゾルシノールタイプのメタジヒドロオキシ芳香族をもつ化合物と β -ケト酸でそれに続くものとしては活性基のアミノ基、水酸基を置換した芳香族化合物であること、クロロホルム生成能の高い物質は1時間の塩素接触でその傾向が認められるが長時間の塩素接触あるいは加水分解によってクロロホルムの生成が顕著に認められるようになる場合もあること、クロロホルム生成能が低く塩素との反応が比較的遅い物質はクロロホルムとしてより中間体として存在する可能性があること、無機化反応とクロロホルム生成反応の間で相関関係は認められないこと、一般に消費塩素量とクロロホルム生成量とは相関があること等の結論が得られた。

塩素は酸化剤である。塩素との反応性が速やかなものは他の酸化剤、例えばオゾンではより容易に分解されるものと推定される。一方、塩素との反応性があってもその反応が遅いものはオゾンによる酸化分解も比較的遅く、オゾン等酸化剤を多量に消費すると推定される。

このように、ある一定の塩素処理条件におけるクロロホルム生成能だけでなく、塩素接触時間をパラメータとしクロロホルム中間体や無機化率、消費塩素量を把握することにより、クロロホルム生成特性ばかりでなく、塩素との反応特性を把握することは、THM対策を考える上において意味ある示唆を与えてくれるものと考えられる。

〈参 考 文 献〉

- 1) 宗宮功, 山田春美, “有機化合物の塩素処理—クロロホルム中間体とクロロホルム生成特性—” 水道協会雑誌、52, 9, 1~10(1983)
- 2) Rook, J.J. “Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters,” Water Treatment & Examination, 23, Part 2, 234~243(1974)
- 3) Argullo, M.D., Chriswell, C.D., Fritz, J.S., Kissinger, L.D., Lee, K.W., Richard, J.J. and Svec, H.J., “Trihalomethanes in Water; A Report on the Occurrence, Seasonal Variation in Concentration and Precursors of Trihalomethanes,” J.AWWA, 71, 9, 504~508(1979)
- 4) 宗宮功, 山田春美, トリハロメタン生成に及ぼすリン酸緩衝液の影響, 水道協会雑誌、52, 6, 27~32 (1983)
- 5) Hoehn, R.C., et al, “Algae as Sources of Trihalomethane Precursors,” J.AWWA, 72, 6, 344~350(1980)
- 6) Norwood, D.L., Johnson, J.D. and Christman, R.F., “Reaction of Chlorine with Selected Aromatic Models of Aquatic Humic Material,” Environmental Science & Technology, 14, 2, 187~190 (1980)
- 7) 中西香爾、黒野昌康、中平康弘、モリソン・ボイド有機化学(上)第3版、東京化学同人(1977)

第4章 上水源および浄水プロセスにおける有機ハロゲン化合物の生成特性^{1), 2)}

第1節 概説

THMは浄水処理工程の一つである塩素処理によって生成する有機ハロゲン化合物の一部で、全有機ハロゲン化合物(TOX)のうち高々20%程度を占めるにすぎず、OECD(経済協力開発機構)の水管理グループはその他の高沸点有機塩素化合物の重要性を提起した。さらに、OECDはこれら有機塩素化合物の毒性学的見地から全有機塩素化合物を規制する動きを示している。

一方、塩素処理においてTHM中間体が生成し、それは加水分解によってTHMを生成することが報告されている³⁾。また、第3章でも述べたように、化合物によってクロロホルムおよびクロロホルム中間体の生成特性が異なり、クロロホルム生成量の少ない化合物でもクロロホルム中間体を生成する化合物があり、その存在を無視できない。しかもTHM中間体はその毒性がTHMと同じであると考えられることから、その存在量を把握する必要がある。

ところで京阪神地域の飲料水水源として重要な働きをしている琵琶湖南湖の水質は昭和30年代中頃より昭和48年にかけて徐々に悪化傾向を示し、富栄養化した状態に達している。ここではほぼ一年にわたる琵琶湖南湖の調査及び実験をもとに、この南湖における富栄養化がTHM生成にどのような影響をおよぼすのか、生成特性を水質特性と関連付けて解析を行なった。それと同時に低沸点有機塩素化合物の存在量についても調査を行なった。また、水道原水の塩素処理において生成するTHM、THM中間体、TOX各々の生成特性並びに、現浄水処理工程におけるそれらの存在量の調査についても検討を行なった。

第2節 実験方法

2-1 琵琶湖南湖の調査

試料は図4-1に示す琵琶湖南湖11地点の水面下0.8mより採水した。採水日時は昭和54年11月から昭和55年10月まで月1回20日前後である。分析項目はクロロフィルa(Chl.a), T-COD_{Cr}, S-COD_{Cr}, T-N, Org-N, NH₃-N, NO₃⁻-N, T-P, pH, SS及び低沸点有機塩素化合物である。塩素処理には採取した試料の

ろ液（東洋ろ紙No.5C）を供した。低沸点有機塩素化合物の測定はヘッドスペース法によった。

2-2 疏水の採水

塩素処理用の試料は図4-2に示す第2疏水取水口にて採水を行なった。

2-3 浄水場調査の概要

調査は京都市K浄水場で昭和57年11月4日（調査1）と昭和58年3月11日（調査2）に行なった。K浄水場は、琵琶湖水である疏水を取水源として、約15万 m^3 ／日の水を処理しており、本調査はその内約11万 m^3 ／日を処理する第2系列で採水を行なった。図4-2は浄水場のフローチャートを示す。採水地点は図4-2に示す7地点で行ない、調査1、2ともに10時、13時、16時の3回に採水したものを各地点ごとにコンポジットし、その地点のサンプルとした。採水日の天候は両日とも晴天で、採水時の温度、pHは調査1では16.3～16.4 $^{\circ}\text{C}$ 、pH6.6～7.3、調査2では7.2～7.4 $^{\circ}\text{C}$ 、pH6.6～7.2であった。

2-4 塩素処理

2-4-1 次亜塩素酸ナトリウム溶液

高度さらし粉と希硫酸を反応させて生成した塩素ガスを水酸化ナトリウム溶液に捕集することにより調整した。脱塩素水には分液ロートにイオン交換-蒸留水2 ℓ とn-ヘキサン100mlを加え、約3分間振とうし、静置後水層を20分間煮沸し、n-ヘキサンを完全に除去したものをを用い、蒸留水には上記の脱塩素水を再度蒸留したものを使用した。

2-4-2 塩素処理条件

所定量の次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え、直ちに0.1N硫酸または水酸化ナトリウム溶液を用いてpH7とし、20 $^{\circ}\text{C}$ の暗所で反応させた。なおことわりのない限り塩素接触時間は24時間とした。

2-5 有機塩素系化合物の測定法

有機塩素系化合物をTHM、THM中間体、TOXとして測定した。前2者はヘッドスペース分析法、後者はTOX計によった。

2-5-1 THMは第3章2-2-3の1)に準じた。

2-5-2 THM中間体は、第3章2-2-3の2)のアルカリ法かまたは、脱塩素後密封状態で80 $^{\circ}\text{C}$ の湯浴に1時間保持、水冷後バイアル封入（加熱法）することによって加水分解を進行させた。調査1ではアルカリ法、その他では加熱法によった。5章以後では加熱法を採用した。

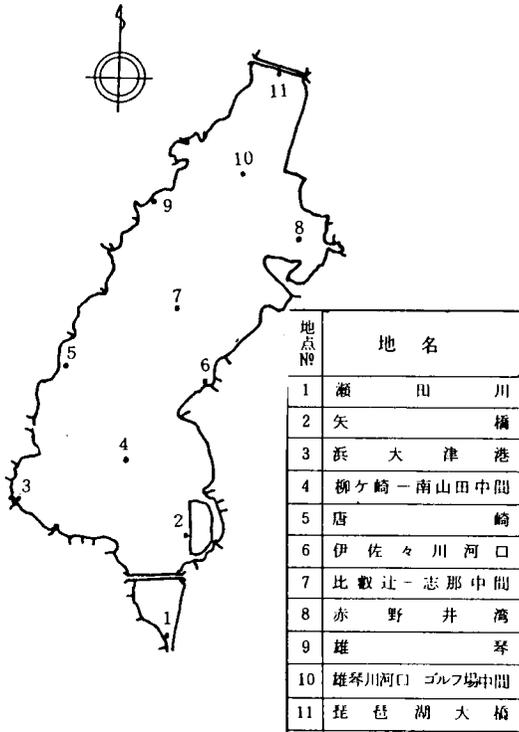
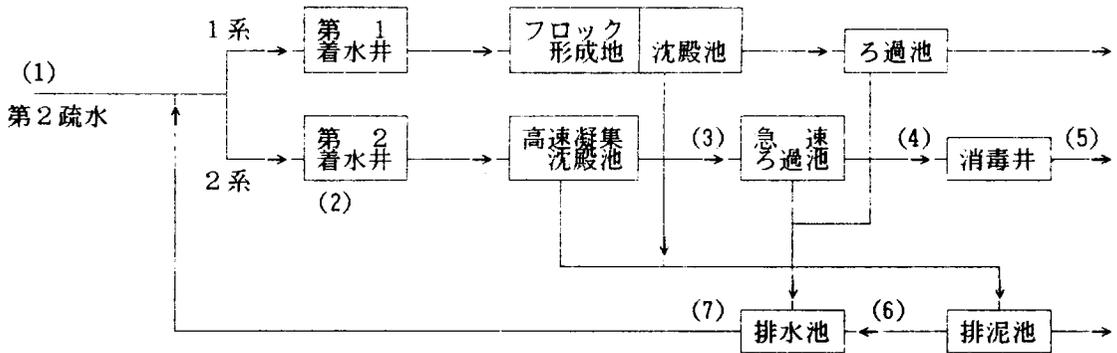


図 4 - 1 琵琶湖南湖採水地点



(1)~(7)は採水地点
 (1) 疏水 (5) 後塩素処理水
 (2) 着水井 (6) 排泥池上澄水
 (3) ろ過前水 (7) 排水池水
 (4) ろ過後水
 (7)は、ろ過池の逆洗水と(6)が混合したものである。

図 4 - 2 蹴上浄水場のフローチャート

2-5-3 TOX

TOX測定用の試料に0.1M亜硫酸ナトリウム溶液を加え脱塩素した後、濃硝酸を加えてpHを約2に調整し、活性炭40mgを入れた2本のカラムに試料を3.3ml/minの速さで通液した。このカラムに硝酸カリウム(NO_3^- 5g/l) 2mlを流し、無機ハロゲンを除去した。TOX計は三菱化成工業製TOX-10型によった。なおTOXは塩素換算値($\mu\text{gCl/l}$)で示した。このTOX量から塩素換算した全THM量を差し引いた値をTHM類以外の有機塩素系化合物量とした。

第3節 実験結果

3-1 琵琶湖南湖表層水の挙動

3-1-1 水質特性および低沸点有機塩素化合物

表4-1に11地点における昭和54年12月7日から昭和55年10月22日までの10回の分析結果の平均水質を示す。

南湖は平均深度4mで細長い形状の浅い湖であり、流動の主流は北より南へ向かうものである。各水質項目の分布状況を見ても北から南へ行くに従って水質値が高くなっているものが多いことがわかる。

伊佐々川河口のNo.6地点はし尿処理排水等の流入の影響をうける区域で $\text{NH}_3\text{-N}$ は実験期間中平均 $42\mu\text{gN/l}$ 、 SS 8.0mg/l を示し、南湖の平均の2倍に近い値を示す。また同時に T-P ; $66\mu\text{gP/l}$ 、 Chl.a ; $22.8\mu\text{g/l}$ と各々南湖の最高値を示した。 T-COD_{cr} 、 T-N 、 Org-N 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ も高く平均値の1.2~1.3倍の値を示した。赤野井湾No.8地点も汚濁が著しい場所で $\text{NO}_3\text{-N}$ は $121\mu\text{g/l}$ と南湖内で一番高く、 SS 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 T-P 、 Chl.a もそれぞれ 6.3mg/l 、 $31\mu\text{g/l}$ 、 $51\mu\text{g/l}$ 、 $17.8\mu\text{g/l}$ を示し、南湖平均に比し1.2~1.5倍の値で、他の項目も南湖内の位置から考えられるより高い値を示している。なお、この地点はNo.6地点と同様、湾内が浅く風による影響を受けやすい所である。浜大津港3地点は大津市街地からの負荷の影響をうける区域であり、また京都市上水道源である疏水への流出口である。

表4-2は表層水中で検出された低沸点有機塩素化合物の濃度範囲を示す。低沸点有機塩素化合物として1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンが検出された。一般に人為汚染の指標であると考えられるこれらの化合物が南湖において検出された最高濃度は1,1,1-トリクロロエタンでもppmの千分の1以下のオーダーと非常に低濃度ではある。しかし、検出される濃度範囲は南

表4-1 琵琶湖南湖の平均水質 (S. 54.12.7~S. 55.10.22)

地点 №	項目 地名	pH	SS mg/ℓ	Chl. a μg/ℓ	T-COD _{Cr} mg/ℓ	S-COD _{Cr} mg/ℓ	T-N μgN/ℓ	Org-N μgN/ℓ	NH ₃ -N μgN/ℓ	NO ₃ -N μgN/ℓ	T-P μgP/ℓ
1	瀬田川	8.1	4.6	13.2	7.34	5.07	756	641	28	87	41
2	矢橋	8.1	4.4	13.6	7.62	5.27	587	449	26	71	43
3	浜大津港	8.2	3.4	12.4	6.30	4.70	616	526	25	67	36
4	柳ヶ崎-南山田中間		4.1	14.7	6.37	4.75	692	537	18	79	38
5	唐崎	8.1	3.7	11.7	6.07	3.89	622	489	16	75	37
6	伊佐々川河口	8.2	8.0	22.8	7.61	4.59	751	596	42	112	66
7	比叡辻-志那中間	8.2	4.3	10.3	5.32	4.10	438	353	9	77	37
8	赤野井湾	8.2	6.3	17.8	6.56	4.61	592	441	31	121	51
9	雄琴	8.2	3.8	10.8	4.58	3.61	510	416	10	85	43
10	雄琴川河口・ゴルフ場中間	8.2	3.5	12.3	5.72	3.92	539	419	14	105	32
11	琵琶湖大橋	8.2	2.8	10.2	5.43	3.51	366	286	9	80	29
	平均	8.2	4.4	13.6	6.27	3.66	588	468	21	87	41

表4-2 琵琶湖南湖における低沸点有機塩素化合物

地点	地名	CCl ₃ -CH ₃ μg/l	CCl ₄ ng/l	CHCl=CCl ₂ μg/l	CCl ₂ =CCl ₂ μg/l
1	瀬田川	t-0.18	0.7-5.7	0-0.36	t-0.08
2	矢橋	t-0.06	0.3-2.3	0-0.18	t-0.02
3	浜大津港	t-0.15	t-2.1	0-0.36	t-0.38
4	柳ヶ崎-南山田中間	0-0.04	0.4-5.0	0-0.25	t-0.01
5	唐崎	0-0.04	0.4-5.4	0-0.25	0-0.01
6	伊佐々川河口	t-0.34	0.9-3.2	0-0.62	t-0.03
7	比叡辻-志那中間	t-0.04	0.6-2.8	0-0.35	0-0.01
8	赤野井湾	t-0.60	0.5-41.2	0-0.25	0-0.04
9	雄琴	0-0.06	1.0-2.5	0-0.37	0-0.01
10	雄琴川河口・ゴルフ場中間	0-0.09	t-5.3	0-0.23	0-0.01
11	琵琶湖大橋	0-0.04	t-3.6	0-0.17	0-0.01
	検出限界	0.01	0.3	0.07	0.01

注) t: ピークは認められたが検出限界以下

へ行くに従って高くなる傾向がみられ、しかも貯水量が2億 m^3 である南湖でこれらが検出されるということは将来における下流域での汚染に危ぐを感じる。以下各低沸点有機塩素化合物についてその特徴をみってみる¹⁾。

金属洗浄剤として使われている1,1,1-トリクロルエタンは赤野井湾No.8地点で4月に $0.60\mu\text{g}/\text{l}$ の最高濃度を、12, 5, 7, 9月に $0.07\sim 0.09\mu\text{g}/\text{l}$ 、伊佐々川河口No.6地点で10月 $0.34\mu\text{g}/\text{l}$ 、8月 $0.11\mu\text{g}/\text{l}$ 、瀬田川No.1地点で12月 $0.18\mu\text{g}/\text{l}$ 、9月 $0.10\mu\text{g}/\text{l}$ 観測された。なお浜大津港No.5地点で11月に $0.15\mu\text{g}/\text{l}$ 観測されたが他の期間では高くても $0.05\mu\text{g}/\text{l}$ であった。

四塩化炭素は赤野井湾で5月 $41.1\text{ng}/\text{l}$ 、6月 $5.8\text{ng}/\text{l}$ 、7月 $4.1\text{ng}/\text{l}$ 、9月 $12.9\text{ng}/\text{l}$ と他の地点より5~17倍の高い値を示した。

不燃性溶媒、抽出剤、クリーニング用などに広く使われているテトラクロルエチレンは昭和54年11月に浜大津港で $0.38\mu\text{g}/\text{l}$ を示した。しかしそれ以降は $0.01\sim 0.03\mu\text{g}/\text{l}$ の範囲にあり、瀬田川で8月に $0.07\mu\text{g}/\text{l}$ 、10月 $0.08\mu\text{g}/\text{l}$ 、赤野井湾で4月 $0.04\mu\text{g}/\text{l}$ 検出された。

トリクロルエチレンは前3者がほぼ採水日の全期間にわたって検出されたのとは様相を異にし、採水日の違いによる影響が大きい。昭和54年10月、11月は瀬田川、矢橋など南湖の下流域のみ検出され、12月~2月、5、7、10月はほとんどピークは認められず、4、6、8、9月に $0.02\sim 0.37\mu\text{g}/\text{l}$ の濃度範囲でほぼ全域にわたって存在した。最高濃度は4月に伊佐々川河口で $0.62\mu\text{g}/\text{l}$ を示した。

以上、低沸点有機塩素化合物による汚染は非常に低濃度ではあるが、部分的に高く、赤野井湾No.8地点、伊佐々川河口No.6地点が汚染をうける地域であるといえる。

3-1-2 THM生成特性

このように南湖内でも汚濁状況、藻類生成状況に差があることから、以下のような南湖の特徴的水質を示す5地点についてTHM生成特性について実験的検討を加えた。

1つは北湖よりの流入で南湖内とは異なる水質組成を示す琵琶湖大橋、2つめは南湖流出点である瀬田川、3つめは疏水流出口のある浜大津港、4つめは人為汚染の著しい伊佐々川河口、5つめは赤野井湾である。表4-3に各月における5ないし11地点のTHM生成平均値と参考として標準偏差を示す。THMは2月に $21.9\mu\text{g}/\text{l}$ と一番低い値を示し、4月に $29.1\mu\text{g}/\text{l}$ と少し高くなり、5月と6月はおよそ $40.0\mu\text{g}/\text{l}$ と高くなり、7月 $43.6\mu\text{g}/\text{l}$ と2月の2倍に近い値を示す。秋には再び低くなっている。また参考までに示した標準偏差はTHMが高い場合 $\pm 5.0\sim \pm 10.8\mu\text{g}/\text{l}$ と高く、この時期には地点間での差が大きいことを示している。表4-4は各地点での年

表4-3 THM生成量の地点間平均値

採水日	THM $\mu\text{g}/\ell$	
	n=5	n=11
S54.12.7	25.0 \pm 2.7	24.6 \pm 2.2
12.20	23.6 \pm 2.9	23.2 \pm 2.3
S55.2.20	21.9 \pm 1.8	22.0 \pm 2.2
4.21	29.1 \pm 5.5	26.8 \pm 4.7
5.23	40.0 \pm 6.8	39.8 \pm 6.6
6.23	38.1 \pm 5.0	
7.21	43.6 \pm 10.8	
9.24	22.4 \pm 2.9	
10.22	27.1 \pm 4.7	

表4-4 THM生成平均値

地名	地名	THM $\mu\text{g}/\ell$
1	瀬田川	30.1 \pm 8.4
3	浜大津港	28.1 \pm 7.0
6	伊佐々川河口	32.8 \pm 10.8
8	赤野井湾	34.1 \pm 12.9
11	琵琶湖大橋	25.3 \pm 4.3

表4-5 THM生成量と水質項目との相関係数

	S54.12.7 ~ S55.7	S54.12.7 ~ S55.10
chl. a	0.727	0.531
T-N	0.405	0.403
Org-N	0.453	0.434
T-COD _{Cr}	0.314	0.181
S-COD _{Cr}	0.031	0.095
P-COD _{Cr}	0.354	0.207
pH	0.823	0.542

平均値と標準偏差値とを示す。地点別にみても北湖水流入地点で $25.3\mu\text{g/l}$ のTHM生成であるのに対し南湖流出口の瀬田川ではそれより $4.8\mu\text{g/l}$ 高い値を示している。標準偏差も琵琶湖大橋では $\pm 4.3\mu\text{g/l}$ であるのに対し瀬田川地点ではその2倍に近い値を示している。人為汚染の著しい伊佐々川河口、赤野井湾のTHMはそれぞれ $32.8\mu\text{g/l}$ 、 $34.1\mu\text{g/l}$ とともに高い値を示し、標準偏差も $\pm 10.8\mu\text{g/l}$ 、 $\pm 12.9\mu\text{g/l}$ と高く季節差が大きいことを表わしている。また人為汚染を直接的に受けていると予想される疏水取入口ではむしろ、THM生成量が低いことがわかり注目される。

次にTHM生成量に対する各水質項目の相関関係を全期間を対象としてもとめた。その相関係数を表4-5に示す。有機性汚濁もしくは有機物量指標である COD_{Cr} 系の指標に関してはあまり相関がみられない。Chl.a、pHについても他より相関係数は高いもののそれぞれ0.531、0.542とそれ自身の値は高いといえない。

ところで昭和55年は冷夏であり、9月に入り一時的に異常に藻類の増殖をみたり、近年にない水道での着臭をみたりしたが、この異常状態とも思われる9、10月分を除いてChl.aとTHM生成との間で相関係数をもとめると0.727となりこの範囲でなら相関があるといえよう。そこで他の水質項目についてもこの期間に限って相関係数をもとめてみたところ、Org-N、T-N、S-COD_{Cr}、P-COD_{Cr}では大きな変化はないが、pHについては0.823と高い相関を示した。図4-3、-4にTHM生成量とChl.a、THM生成量とpHの関係を示す。なお図中の黒丸は昭和54年12月~昭和55年7月までのデータを、また白丸は9月、10月のデータを表わす。水域の富栄養化とは、水域での栄養塩が増加して一次生産性が高まる現象とみられ、生産の基礎となる光合成の直接の担い手であるクロロフィル量は生産力のよい指標であり、またpHは藻類活動の結果である。THMとChl.a、THMとpHの間で各々相関があるということは、THMが藻類の活動ときりはなすことができないものであることを示しているといえよう。

つぎに各地点別に種々の水質項目とTHMの相関について検討を加えた。相関係数を表4-6に示す。また図4-5に5地点におけるTHMの季節変化とChl.aの季節変化を示す。赤野井湾No.8地点ではChl.a、T-P、T-N、Kje-Nそれぞれ0.668、0.681、0.744、0.669と相関がある傾向を示す。一方、伊佐々川河口では、Chl.a、P-COD_{Cr}、T-COD_{Cr}についてその相関係数は0.744、0.801、0.646と高いが、Chl.aと相関があると考えられるT-P、T-N、Kje-Nなどについては、0.332~0.404と相関が低いことがわかる。ただしこの地点はし尿処理場放流水の影響を

表4-6 THM生成量と水質項目との相関係数

地点	地名	Chl. a	T-COD _{cr}	S-COD _{cr}	P-COD _{cr}	T-N	Kjé-N	NH ₃ -N	NO ₃ -N	Org-N	T-P	P-P	pH
1	瀬田川	-0.206	-0.035	0.139	-0.073	0.185	0.326	0.000	-0.574	0.278	-0.398	-0.586	0.585
3	浜大津港	0.110	-0.004	-0.217	0.126	-0.052	0.026	-0.340	-0.157	0.060	-0.031	-0.498	0.500
6	伊佐々川河口	0.744	0.646	-0.014	0.801	0.332	0.404	0.042	-0.020	0.450	0.386	0.106	0.596
8	赤野井湾	0.668	-0.163	-0.280	-0.139	0.744	0.669	0.445	0.226	0.574	0.681	0.574	0.672
11	琵琶湖大橋	0.032	0.264	0.355	0.165	-0.036	0.091	-0.542	0.045	0.097	0.423	-0.212	0.687

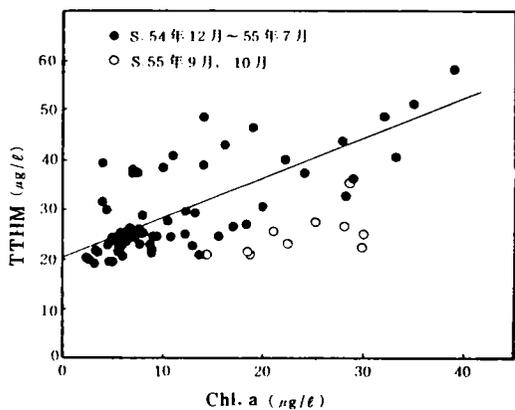


図4-3 TTHMとChl.a

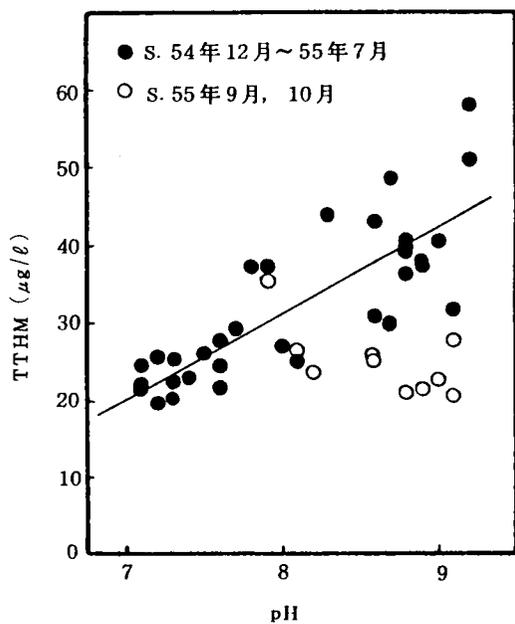


図4-4 TTHMとpH

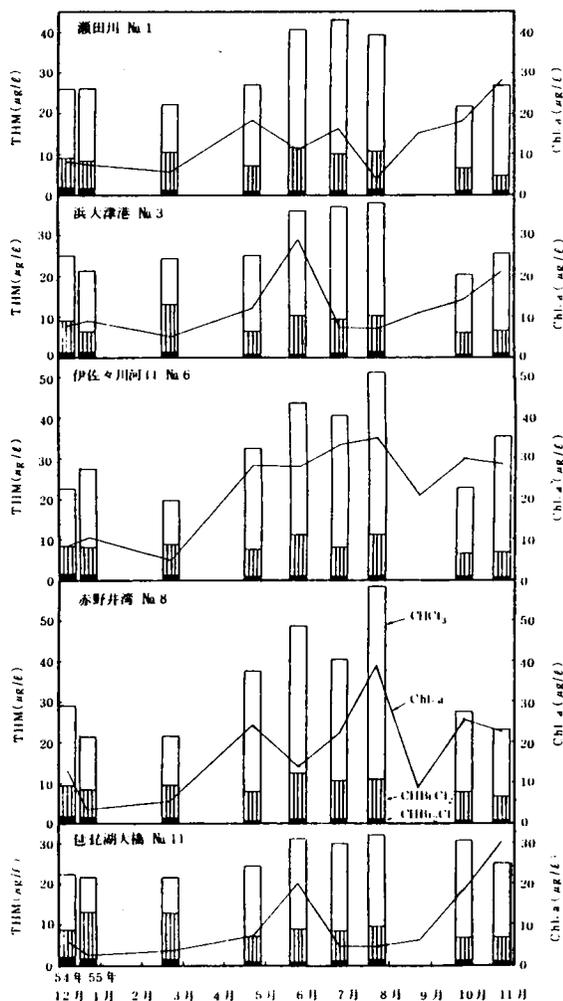


図4-5 TTHMとChl.aの季節変化

強く受けることから、T-NやT-Pについてはし尿処理水起因のものも含まれていると考えられ、妥当な結果となろう。結果的にTHM生成はChl.a(藻類)や有機物量(T-COD_{Cr}、P-COD_{Cr})に関与するところが大きいといえよう。

THMおよびChl.aの季節変化のパターンは浜大津港(疏水取入口)と琵琶湖大橋地点が類似の傾向を示すが、他の3地点ではChl.aは各々異った様相を示す。伊佐々川河口地点では4月から7月にかけてChl.aが28 $\mu\text{g}/\text{l}$ 以上と高いがそのわりにはTHM生成量は低く、単位Chl.a $\mu\text{g}/\text{l}$ あたり生成THM量 $\mu\text{g}/\text{l}$ は1.14~1.56の値をとる。赤野井湾地点では、Chl.aは5月が14 $\mu\text{g}/\text{l}$ と低いが、それを除く実施期間中は22.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ 以上であり、THMは伊佐々川河口地点より同値から15%高めの値となっている。なお5月をのぞいてTHM/Chl.aの値は1.49~1.80で、5月は3.46となっている。一方、瀬田川、琵琶湖大橋地点ではこの期間に限ってもTHM/Chl.aは1.25~9.78と変動が大きく、単純にChl.aとTHM生成量を結びつけることはできない。今後藻類の種や量とTHM生成量との関連について検討が不可欠であろう。

以上から、藻類増殖が活発である春から夏にかけてTHM生成量は増加し、しかも汚濁負荷が著しく、水深の浅いところではChl.aも高く、THM生成量も高いことがわかった。これは、汚濁負荷に伴う富栄養化による藻類の活動、それに伴うTHMを生成する前駆物質の増大による。

3-2 疏水の挙動(有機ハロゲン化合物生成特性)

塩素処理におけるTHMの生成状況についてはいくつかの報告があるが、THM中間体およびTOXについてはまだ明らかにされていない。ここでは水道原水としての疏水を対象にTHM中間体およびTOX生成状況について実験、検討を行なった。

3-2-1 塩素処理条件と有機ハロゲン化合物生成特性

1) 投入塩素量および塩素消費量との関係

図4-6は疏水原水を投入塩素量6段階で塩素処理した時の24時間後の有機ハロゲン化合物生成特性を示す。結合塩素のみ存在する状態ではTHMが生成されないが、TOXは生成すること、THM、全THM量は遊離残留塩素が0.4~2.0 mg/l の間ではその生成量に大きな違いはないが、TOXでは38 $\mu\text{gCl}/\text{l}$ も差があり投入塩素量の増加に従ってその量が増加する傾向があることがわかる。

図4-7は塩素消費量と有機ハロゲン化合物の生成特性を示す。THM、THM中間体、THM類以外の有機ハロゲン化合物(THMとして測定不可能な化合物=TOX-全THM量)の生成量は、塩素消費量が増大するにつれて増加する傾向にある。したがって、TOXについてもその傾向がみられる。また、遊離塩素が残留する領域

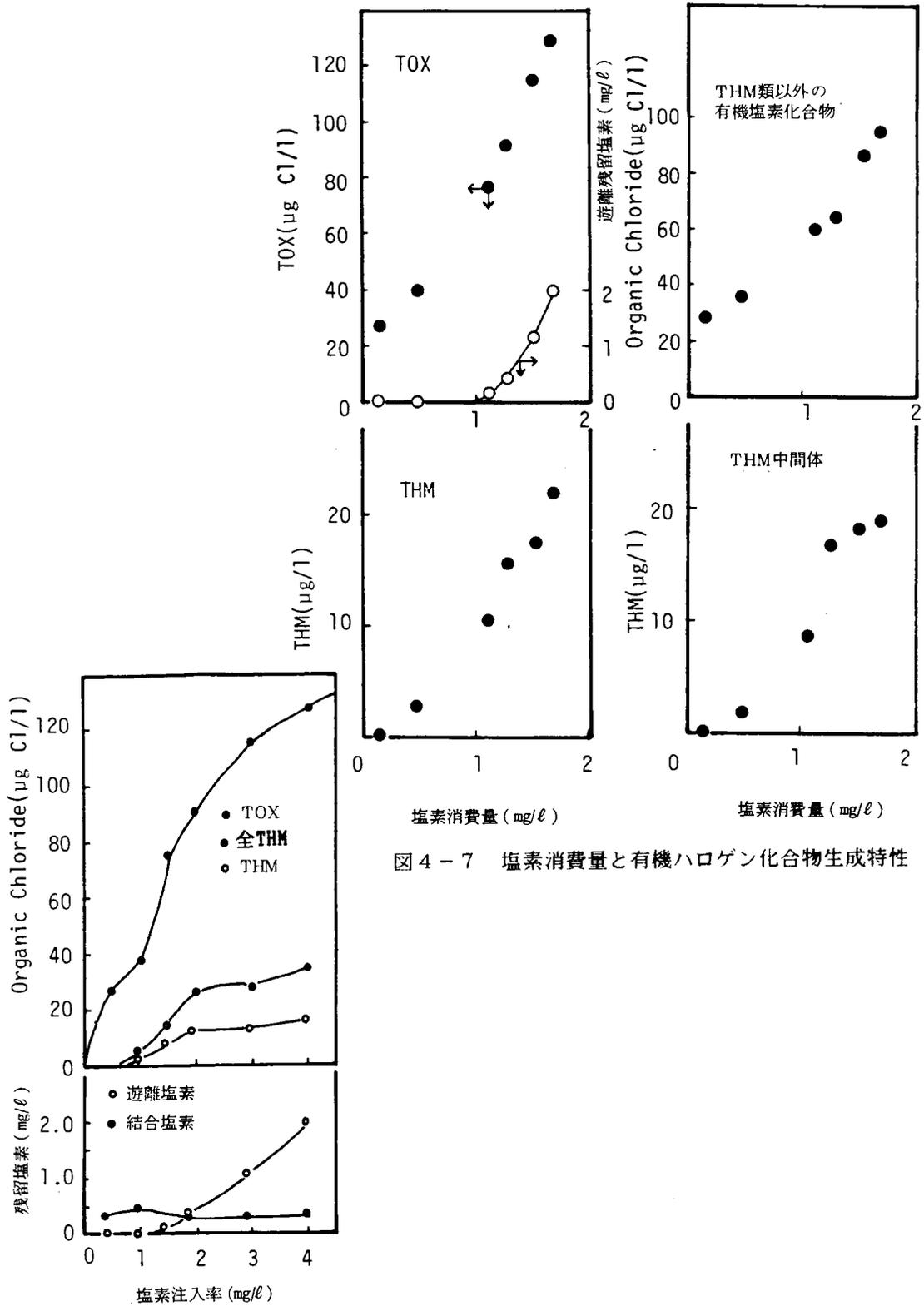


図4-6 塩素注入率と有機ハロゲン化合物生成特性(疏水原水)

塩素消費量 (mg/l)

塩素消費量 (mg/l)

図4-7 塩素消費量と有機ハロゲン化合物生成特性

の方が残留しない領域より塩素消費量あたりの有機ハロゲン化合物の生成量が多い。しかしTHM中間体は、THM、THM類以外の有機ハロゲン化合物の特性と異なり、残留塩素が0.4~2.0mg/l残存する場合塩素消費量が増大してもその量は2μg/l内の増加にとどまる。このことはTHM中間体は塩素処理によって生成もするが分解もするためと考えられる。

ところで図4-8は硫水0.45μろ液の塩素処理の結果である。この実験条件では試水に含まれている有機物に比らべて投入塩素量が多く4段階の投入塩素量の間で塩素消費量に大差なく遊離塩素が3mg/l以上残存している場合、TOX、全THM、THMの各生成量に大きな違いはみられなかった。

2) 塩素接触時間の影響

図4-9は硫水250μふるい水と0.45μろ水を投入塩素量6.8mg/lで塩素処理を行ない、1時間、1、2、4、7日におけるクロロホルム、全クロロホルムの経時変化を示す。浮遊性物質に起因するクロロホルム量は塩素接触時間1時間、1日ではほとんど認められないが、浮遊物質起因のクロロホルム中間体量は1時間ですでに11.4μg/lも生成し、この時点での全クロロホルムの47.5%を占める。なおこの1時間の値は浮遊性物質に起因するクロロホルム中間体量の7日目のその70%にあたる。0.45μろ水のクロロホルム中間体は1時間の塩素接触で3.1μg/lであるが、2日、4日、7日では各々14.3、19.2、38.5μg/lと増加傾向を示し、塩素接触時間の経過に従ってその生成量が増加している。これより長時間の塩素接触では0.45μろ水のTHM中間体の占める割合は高いが、短時間の塩素接触では浮遊性物質に由来するTHM中間体の存在量は無視しえないことがわかる。

さらに、昭和58年3月11日採水の硫水の250μふるい水と0.45μろ液各々について投入塩素量4mg/lで塩素処理を行ない生成した有機塩素化合物の経時変化を検討した。図4-10、-11は各々0.45μろ液、0.45μ~250μの浮遊性物質に由来するTHM、THM中間体、THM類以外の有機塩素化合物およびTOX生成量の経時変化を示す。

ろ液、浮遊性物質ともTOX、THM、THM中間体は接触時間が長くなるにしたがって増加する傾向にある。このことは接触時間とともに塩素消費量も増加していることから図4-7の結果より当然である。しかし、0.45μろ液で、THMが塩素接触1時間で24時間生成量の16%、THM中間体が61%、TOXが53%も生成すること、および、THM中間体は塩素接触24時間で生成するTOX中の15%であることから考えると、短時間の塩素接触でTOXは高い生成量を示すことがわかる。塩素接

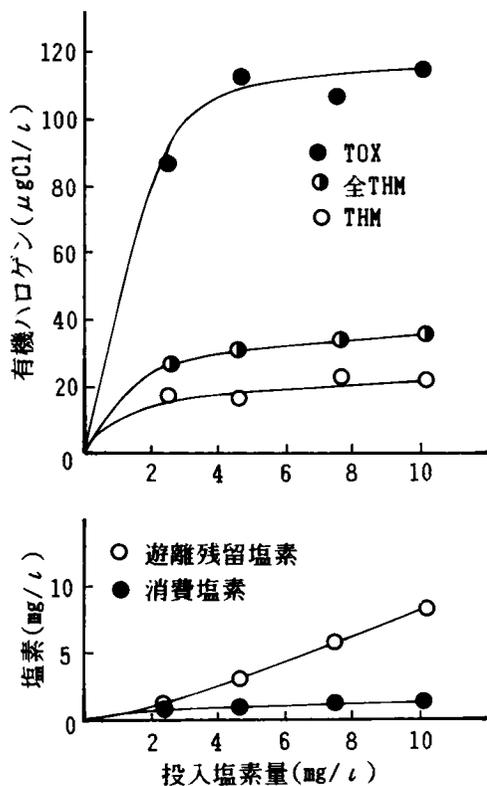


図4-8 投入塩素量と有機ハロゲン化合物生成特性(疎水 $0.45\mu\text{m}$ ろ液)

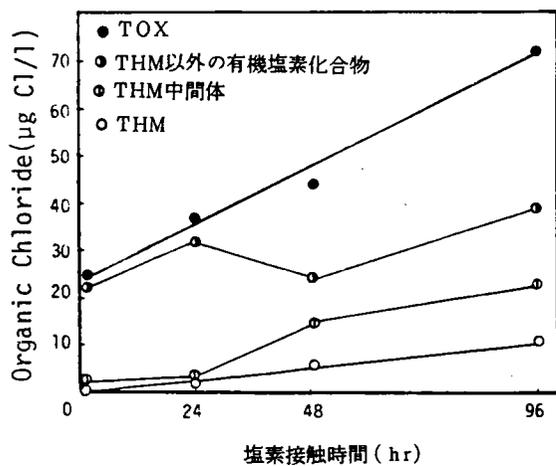


図4-11 有機塩素化合物生成特性の経時変化(浮遊性物質)(昭和58年3月11日採水)

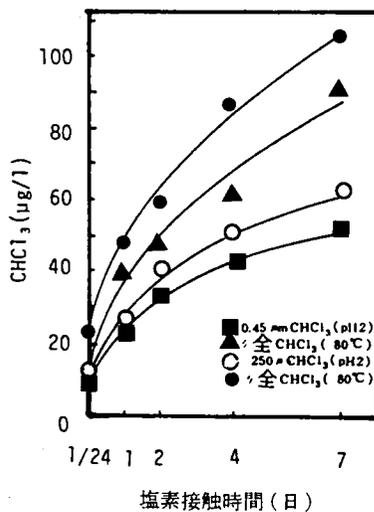


図4-9 THM中間体生成速度(昭和57年10月4日採水)

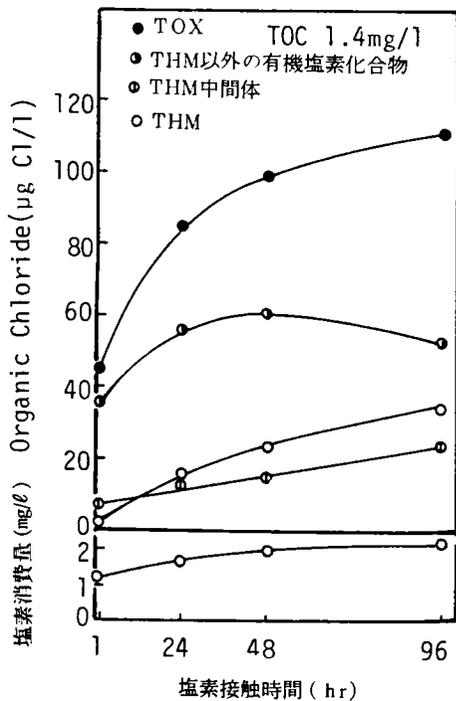


図4-10 有機塩素化合物の生成特性の経時変化(疎水 $0.45\mu\text{m}$ ろ液)(昭和58年3月11日採水)

触24時間以降において、単位時間あたりのTOX生成量は $0.5\sim 0.6\mu\text{g}/\text{l}$ 程度であるが、1時間から24時間の間では単位時間あたり $1.7\mu\text{g}/\text{l}$ であり初期1時間における $45\mu\text{g}/\text{l}$ という値はいかに大きいかわかる。浮遊性物質についても、THMが塩素接触1時間で24時間生成量の11%生成するのにTOXでは68%も生成し、その値が $25\mu\text{g}/\text{l}$ であることにより、 $0.45\mu\text{m}$ ろ液から生成するTOXの56%に相当する。また塩素接触1時間以降単位時間あたりTOX生成量は $0.5\sim 0.6\mu\text{g}/\text{l}$ 程度であり、TOXでも短時間の塩素接触では浮遊性物質に由来するTOX前駆物質を無視できない。なお3月11日のデータは10月4日のデータと比べ、浮遊物質に由来するTHM中間体は少ない。 $0.45\mu\text{m}$ ろ液の1時間塩素接触でクロロホルムが $1.7\mu\text{g}/\text{l}$ 、全クロロホルムが $9.1\mu\text{g}/\text{l}$ であった10月4日の調査の1/5~1/3程度の生成量であり、水質によってその特性が異なるためである。藻類増殖あるいは藻類の活動が活発な時、短時間塩素接触において浮遊性物質に由来するTHM中間体、TOX生成量の占める割合は $0.45\mu\text{m}$ ろ液のそれらに比してどのような値を示すか、興味のあるところである。

THM類以外の有機塩素化合物は $0.45\mu\text{m}$ ろ液で48時間から96時間で、浮遊性物質で24時間から48時間で減少傾向を示す。このことはTHM類以外の有機塩素化合物からTHM、THM中間体への加水分解がおこったものとおもわれる。しかし、96時間までの塩素接触時間内ではTOX生成量に関して上限はなく、TOX生成量からみても有機物への塩素の付加反応は逐次反応的な傾向があるといえよう。

図4-12はTOXに占めるTHM、THM中間体、THM類以外の有機塩素化合物の存在比率が塩素接触時間によってどのように変化するかを示している。THM類は1時間では20%であったものが96時間では50%近い値となり、塩素接触時間が長くなるにつれて、THM類の占める割合が高くなっている。

3-2-2 前駆物質の粒径分布からみた有機塩素系化合物生成特性

図4-13は疎水を $0.0011\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ まで11段階の粒径分布に分画し、各分画試料を投入塩素量 $3\text{mg}/\text{l}$ で塩素処理を行ない、前駆物質の粒径分布がTHM生成量および消費塩素量におよぼす影響を示す。これより疎水では $0.0011\mu\text{m}$ 以下(画群a)、 $0.0011\mu\text{m}\sim 0.0094\mu\text{m}$ (画群b)、 $0.0094\mu\text{m}\sim 0.45\mu\text{m}$ (画群c)、 $0.45\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ (画群d)の分画に大きくわけることができ、このうち画群cの寄与はほとんどないものと考えられる。画群a, b, dが全THM量で各々占める割合は0.5, 0.3, 0.2, THMでは0.3, 0.5, 0.2, 塩素消費量では0.4, 0.2, 0.4である。このことは分子量500以下の物質が原水の塩素消費量の40%を消費し、原水の全THMの50%を生成す

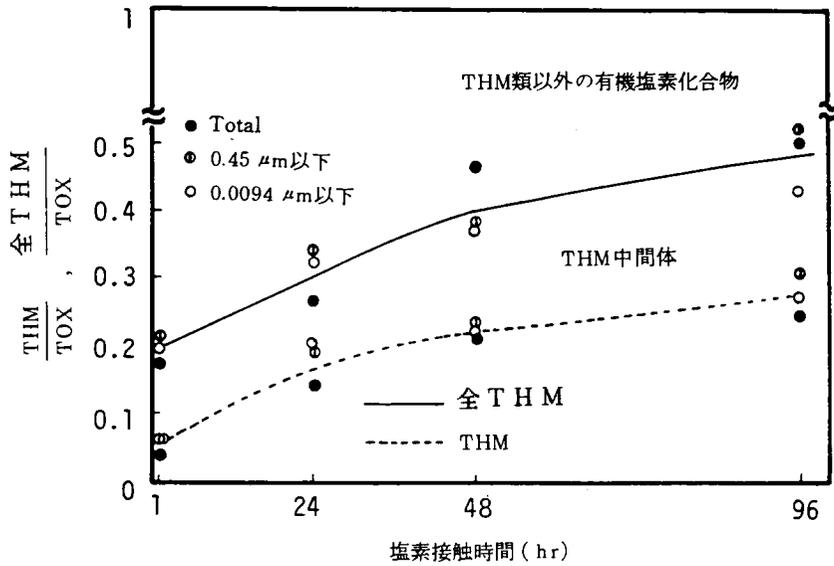


図4-12 塩素接触時間と有機塩素化合物組成比

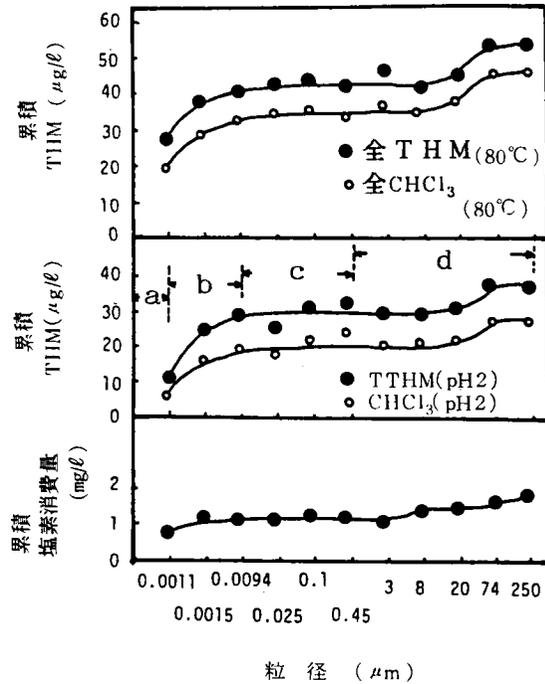


図4-13 THM前駆物質の粒径分布

ること、一方、浮遊性物質は40%の塩素を消費し、原水の20%の全THMを生成することを示している。分子量500~20万の物質と塩素との反応生成物はみかけ上THMとして存在し、THM中間体としてはほとんど存在しないものと推定される。これらの結果より、濾水を塩素処理した場合生成した全THMに及ぼす粒径分布の寄与率をもとめると表4-7が得られる。

3-3 浄水プロセスでの挙動

3-3-1 調査結果

表4-8、-9は調査1、調査2によって得られた各プロセスでの有機ハロゲン化合物の生成特性を示す。両調査において水質が異なるのは当然であるが、水温も調査1、調査2で各々16.3℃、7.3℃であり、調査1におけるクロロホルム及びクロロホルム中間体の生成量は、調査2より高い。

表4-8のA欄、および表4-9より調査1におけるろ過後、排泥池上澄水においては例外であるが各プロセスにおいて全クロロホルム量はクロロホルムの2.6~3.2倍存在し、上水源の生成能でみられた比率²⁾(=2.0)より高い。これは浄水工程内の処理滞留時間やあるいは投入塩素量では加水分解反応が進んでおらず、THM中間体として存在する割合が高いと推測される。表4-8のB欄は調査1の現場採水の試料に更に塩素を2.3mg/l投入し、20℃、24時間接触後のクロロホルム生成量を示す。その結果全クロロホルム量はクロロホルムの1.3~2.1倍となり、上水源のTHM中間体の挙動とほぼ一致することがわかる。このことは実際の浄水場においては測定されるTHMより100~200%以上のTHM中間体の存在が推測され、K浄水場のようにTHM生成能が低い水源である場合は幸であるが、水源の悪い浄水場では、THM中間体の挙動に大きな注意が向けられなければならないことを示している。

以下各プロセスにおける有機ハロゲン化合物の生成特性を、主として調査2の結果よりみてる。

(1) 濾水---濾水表流水では、THM、全THM量ともに定量限界以下であった。TOXは7μgCl/l検出された。これは農業等化学的に安定な物質に結合しているハロゲン原子が検出されたものと考えられることができる。

(2) 着水井---着水井において前塩素処理が行なわれるために、この工程以後の試水についてはTHMの生成がみられ、TOXは濾水と比べて大きく増加している。THM生成量は3.7μg/lであるが、TOXは46μgCl/lである。これは(5)で述べるが有機物と塩素との反応は、初期の段階において塩素化によるTOX生成の方がTHM生成よりも速いためである。

表4-7 全THMに及ぼす粒径分布の寄与率

画群	粒径分布	THM		THM中間体	
a	0.0011 μ m以下	11 μ g/l	(19%)	11 μ g/l	(19%)
b	0.0011 ~ 0.0094 μ m	20	(35%)	0	(0%)
c	0.0094 ~ 0.45 μ m	0	(0%)	0	(0%)
d	0.45 ~ 250 μ m	6	(11%)	9	(16%)

全THM 57 μ g/l

表4-8 浄水場調査(調査1)

採水地点	A				B			
	残留塩素 mg/l	CHCl ₃ (pH2) μ g/l	全CHCl ₃ (pH12) μ g/l	全CHCl ₃ CHCl ₃	残留塩素 mg/l	CHCl ₃ (pH2) μ g/l	全CHCl ₃ (pH12) μ g/l	全CHCl ₃ CHCl ₃
硫 水		0	0		1.02	23.5	47.9	2.0
着水井(塩素1.12ppm)	0.36	9.3	25.4	2.7	1.21	25.7	54.4	2.1
ろ 過 前	0.20	9.0	26.5	3.0	1.97	24.8	32.4	1.3
ろ 過 後	0.23	5.6	11.8	2.1	1.80	16.8	34.3	2.0
塩素処理後(塩素0.92ppm)	0.69	6.5	21.2	3.2	2.03	21.1	42.8	2.0
排泥地上澄水	0	18.2	35.0	1.9	1.05	38.3	68.0	1.8
排水池水(排泥池上澄水+逆洗水)	0	9.5	24.8	2.6	0.98	26.2	38.5	1.5

A: プロセス水 B: プロセス水に塩素(2.3mg/l)投入し24時間接触後

表 4 - 9 浄水場調査 (調査 2)

	残留塩素 mgCl/l	TOC mg/l	CHCl ₃ μg/l	全CHCl ₃ μg/l	THM μg/l	全THM μg/l	全CHCl ₃ CHCl ₃	全CHB,Cl ₂ CHB,Cl ₂	TOX μgCl/l	THM-Cl TOX	全THM量-Cl TOX
疏水		1.9	0	0	0	0	0	0	7	0	0
着水井	0.37	1.6	1.9	5.4	3.7	7.1	2.8	1.1	46	0.06	0.13
ろ過前	0.50	1.1	3.5	9.7	6.7	13.2	2.8	1.1	60	0.09	0.18
ろ過後	0.37	1.0	4.6	12.2	8.5	16.8	2.7	1.2	50	0.13	0.28
塩素処理後	0.87	1.0	5.4	16.2	9.9	21.8	3.0	1.3	56	0.14	0.32
排泥池上澄水	0.50	1.4	5.9	16.8	10.3	22.3	2.9	1.3	90	0.09	0.21
給水栓*	-		7.7	17.5	13.4	23.9	2.3	1.1	55	0.19	0.36

* 左・古田河原町

(3) ろ過前——有機物と塩素との接触時間が長くなるため着水井と比べてTHM、TOXともに増加している。TOXでは60 $\mu\text{g}/\text{l}$ と着水井の1.3倍にしかっていないが、THM、全THM量は各々約2倍量の6.7 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、13.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ を示す。

ところで着水井とろ過前の中でクロロホルム、全クロロホルム量の生成量の差は調査1ではほとんどないが、調査2ではろ過前の方が着水井での1.8倍生成した。このことはTHM生成に影響する因子である前駆物質の差異、水温および塩素接触時間などの差によるものと思われる、調査2では水温が低いことから塩素接触時間がTHM、全THM量に大きく影響したためと考えられる。一方、TOXであらわされる有機ハロゲン化合物はその生成速度が早いため、着水井とろ過前では大きな差はない。

また、着水井とろ過前の中でTOCが0.5 mg/l 除去されており大きな分子量の有機物質が除去されることによりそれに付加していた塩素も除去されたために見かけはTOXの生成量が低目であるとも考えられる。これは(6)に示す排泥池上澄水のTOXがかなり高いことから裏付けられる。

(4) ろ過後水——ここではTHM、全THM量は増加しているのに、TOXは50 $\mu\text{g}/\text{l}$ とろ過前水に比べて20%減少している。調査1ではクロロホルム、全クロロホルム量はろ過前水の各々62%、45%を示す。これらの減少傾向は、TOCではその指標が mg/l オーダであり減少傾向は明確でないが、有機塩素化合物は $\mu\text{g}/\text{l}$ オーダであり、例えば活性炭などのろ過により有機物質が除去されたためと推測される。

(5) 後塩素処理水——後塩素処理によりTHM、TOXともに増え、ろ過後水に比べてTHMで16%、TOXで12%増加している。TOCが1.0 mg/l と小さく、塩素と反応しやすい有機物があまり残っていないために増加率は小さいと考えられる。

(6) 排泥池上澄水——TOXは、90 $\mu\text{g}/\text{l}$ と一番大きな値を示している。これは、沈殿池急速ろ過池等より流入してくる排泥中に含まれるTOXによるものである。また、THM、全THM量ともに10.3、22.3 $\mu\text{g}/\text{l}$ と後塩素処理と同程度であり比較的大きな値を示している。

次に各プロセス水でのTOX中に占めるTHM、全THM量の割合について検討を行なった。なおTOXは塩素、臭素ともに区別なく塩素換算で表示されるために、プロモジクロロメタンの臭素は塩素とみなし、THM、全THM量を塩素換算値で表わした。結果を表4-9に示す。

これより、THMは着水井でTOXの6%、後塩素処理水で14%と低い値であり、全THM量でも一番高いのは後塩素処理水の32%であり、TOXの3分の1以下であ

る。また、浄水工程が進むにつれて、THM-C1、全THM量-C1のTOXに占める値が大きくなっていることがわかる。調査2において参考に給水栓でのTHM-C1、全THM量-C1のTOXに占める値を測定したところTOXは後塩素処理水とほとんどかわらないが、THM-C1、全THM量-C1は各々、TOXの19%、36%を占め、浄水場における値よりも高い。これは、塩素との接触時間が長くなるにつれて加水分解によりTHM類以外の有機ハロゲン化合物からTHM、THM類が生成されることを示す。

第4節 結論

琵琶湖南湖の低沸点有機塩素化合物とTHM生成量の調査および水道原水の一つである疏水のTHM、全THM、TOX各生成特性および現浄水プロセス内でのそれらの存在量を明らかにした。以下得られた成果を列挙する。

- 1) 合成有機化合物の一つである低沸点有機塩素化合物は汚濁の進行に伴って増加する傾向にある。
- 2) 琵琶湖南湖流出点の瀬田川のTHM生成量は琵琶湖北湖流入地点と比べて年間平均 $4.8 \mu\text{g}/\text{l}$ 高い値を示す。
- 3) Chl.aとTHM生成量の関係は単純には結びつけることはできないが、藻類の増殖が活発である春から夏にかけてTHM生成量は増加し、比較的水深が浅く汚濁負荷が高いと考えられる所では、Chl.aもTHM生成量も高いことがわかり、汚濁負荷の増加に伴う藻類増殖の活発化、それに伴うTHM生成量の増大が考えられる。
- 4) 上水源の塩素処理において、(1) TOXは投入塩素量の増加にしたがって増加する、(2) THM、THM中間体、THM類以外の有機塩素化合物の生成量は塩素消費量が増加するにつれて増加する、(3) $0.45 \mu\text{m}$ ろ液の塩素処理で、塩素接触1時間でTHMは24時間での生成量の16%であるのに、TOXは53%も生成し、TOXは短時間の塩素接触で高い生成量を示す、(4) TOX中に占めるTHM類の割合は塩素接触1時間で20%であったものが、96時間では50%となり塩素接触時間が長くなるにつれて高くなる。
- 5) 浮遊性物質は、1時間の塩素接触でその生成能の70%のTHM中間体を生成し、短時間の塩素接触では生成する全THMの50%に近い割合を占める。TOXも塩素接触1時間で $25 \mu\text{g}/\text{l}$ 生成され、これは $0.45 \mu\text{m}$ ろ液のその56%の値であり、とくに短時間塩素処理の場合、浮遊性物質が有機ハロゲン化合物の前

駆物質として無視できない存在であることを明らかにした。

- 6) TOX生成速度は、THM、全THM生成速度より早い。
- 7) 浄水プロセスにおいてTHM、THM中間体はそれぞれTOXの6~19%、7~18%、給水栓ではTHM類はTOXの36%を占めるだけであり、飲料水中にはTHMとしては測定されない有機ハロゲン化合物が多い。また浄水プロセスが進むに従って、THM類のTOX中に占める割合は高い。一方TOXは着水井で46 μ g/lも生成する。これは塩素処理後のその82%にあたる。
- 8) 凝集沈殿ろ過によって塩素の付加した浮遊性有機物は除去され、排泥池上澄水でのTHM、全THM量、TOXは他の工程より高い値を示す。

以上、有機物と塩素の反応によって生成するTHMは全有機ハロゲン化合物の小部分であることがわかった。有機ハロゲン化合物が塩素と有機物の反応で生成する以上、有機物の絶対量を減らすことは有機ハロゲン化合物を低減する対策として一番に考えなければならない点である。

ところで、本章の解析により浮遊性物質が有機ハロゲン化合物の前駆物質として無視できないことを示した。現浄水工程（凝集沈殿ろ過）で浮遊性有機物はほとんど除去されていることから、また京都市の浄水場においては生成する有機ハロゲン化合物の量は少ないので問題はないが、浮遊性有機物が塩素と反応する機会が可能な限り少ないプロセス、例えば前塩素処理を軽減する方向へ向けての対策の検討が必要であることを指摘した。

〈参考文献〉

- 1) 宗宮功、山田春美、“水域水質と有機塩素化合物生成特性及びオゾン処理による抑制効果”、京都大学環境衛生工学研究会第3回シンポジウム講演論文集、p137(1981)
- 2) 宗宮功、山田春美、稲波文雄、“浄水プロセスにおけるTOX、THM類の生成特性”、京都大学環境衛生工学研究会第5回シンポジウム講演論文集、p264(1983)
- 3) 梶野勝司、“塩素処理過程におけるトリハロメタン中間体の生成とトリハロメタン生成に及ぼす影響”、水道協会雑誌、51巻7号 p33(1982)
- 4) 京都大学衛生工学教室水質工学研究室、“琵琶湖総合開発に係わる影響調査と対策に関する調査-南湖の富栄養化-(その2)、p52(1981)

第5章 生物処理に係わる有機塩素系 化合物前駆物質の特性

第1節 概説

THM前駆物質は主として植物関連の腐植土に起因するフミン質や、微生物の代謝活動で生じる難分解性のフミン類似物質である。従って、泥炭池浸出水や、し尿処理水、下水処理水等の生物処理水および富栄養化した湖沼に含まれている。

長大河川に水源を依存するヨーロッパやアメリカでは勿論のこと、我が国でも淀川でみられるように、下水は処理されて、再び川に戻り、水は繰り返し利用される。下流の水道は不可避免的に下水処理水を含む水を取水することになる。その間に難分解性有機物が徐々に蓄積し、その濃度は高められていく。従って、飲料水中のTHMの抑制を考える場合や河川水中の抑制可能前駆物質量を推定する場合、公共用水域に排出されるTHM前駆物質についての知見を得ることは急務である。

そこで本章の第2節では下水終末処理場で広く用いられている活性汚泥処理プロセスに注目し、実際の処理場の24時間連続調査から、終末処理場内のTHM前駆物質の挙動を各処理プロセスの有機物除去機能とむすびつけて考察を行ない、活性汚泥法終末処理場の各プロセスにおけるTHM前駆物質の挙動を明らかにした。

ところで、実際の活性汚泥処理工程では、基質の代謝を伴う汚泥増殖反応と自己分解反応とが共存した状態で処理が進められると考える。従って、活性汚泥処理水には基質の代謝反応や汚泥の自己分解反応により生成する難分解性有機物が残存する。そこで、第3節では実際の下水処理場の返送汚泥を用いた回分実験から活性汚泥の自己分解過程において溶出する成分の有機塩素系化合物前駆物質量を把握するとともに、活性汚泥そのものの有機塩素系化合物生成原単位をもとめた。また、活性汚泥による基質の除去過程における溶解性成分の前駆物質特性についても把握・検討を行なった。

さて活性汚泥法では浮遊性基質の加水分解速度定数は溶解性基質の代謝速度定数に比較し1オーダー小さいことが明らかにされている¹⁾。従って、標準活性汚泥法ではばっ気槽の滞留時間を6~8時間とっているが溶解性基質の代謝は初めの1~2時間で終わり、後は浮遊性基質の代謝を行なっていると考えられる。

ところで、基質の代謝により処理水中に難分解性物質の溶出が生じる。一方、都市下水中の有機物質は一般に浮遊性のものが半分かそれ以上を占めている²⁾。また最近

では余剰汚泥の処理性の悪さや汚泥の最終処分地の確保の困難さなどから、発生する汚泥量の減少をはかる活性汚泥法の運転操作の検討が行なわれている。これらのことより都市下水処理においては代謝速度の遅い浮遊性基質をいかに処理するかが重要であり、溶解性基質との代謝速度の差に応じ、分離して処理するほうが効率的と考えられる。

そこで接触酸化と生物ろ過とを組み合わせた接触酸化－生物ろ過と称する方法が研究開発されつつある。この方法では、接触材に付着した生物膜により溶解性有機物を除去・代謝させるとともに、浮遊性有機物も生物膜との接触により凝塊化させる（一部は代謝させる）。次にろ層部においてろ材に付着した生物膜により残存溶解性有機物を除去・代謝させ、浮遊性有機物はろ過作用により除去する。ろ層閉塞時には逆流洗浄を行ない固形物は系外へ除去する。従って、浮遊性有機物は微生物による代謝を極力おさえて、固形物として除去しDO消費を減らすことを目指すものである。第4節ではこの接触酸化－生物ろ過法における有機塩素系化合物前駆物質の挙動をパイロットプラント実験の連続採水試料により検討した。

以下、広く生物処理に伴うTHM前駆物質の除去および生成状況を把握・検討したものである。なおTHMは塩素処理によって生成する有機ハロゲン化合物の一部であるので、THM中間体、全有機ハロゲン化合物(TOX)の挙動についても検討を行なった。また処理場においては、低沸点有機ハロゲン化合物が流入するので処理プロセスにおけるそれらの挙動についてもあわせて検討を行なった。

第2節 活性汚泥法終末処理場における 有機塩素系化合物前駆物質 および 低沸点有機塩素系化合物の挙動³⁾

2-1 実験方法

2-1-1 調査対象

調査対象としてA終末処理場を選んだ。フローシートを図5-1に示す。同処理場は、処理水量約35000 m^3/day の中規模下水処理場で、標準活性汚泥法による処理をおこなっている。沈砂池を通過した下水はI系、II系それぞれに分かれて流入し、それぞれの水処理系分からも生活污水・余剰汚泥が1つの汚泥処理系に入り、濃縮槽・脱水槽を通過して、その一部が濃縮槽越流水・脱水機のろ液となり場内返送水として再び沈砂池に戻されている。この場内返送水には、処理場内で発生した汚水や、濃縮槽の消泡水なども含まれている。なお、汚泥処理系は平日9時から5時までしか運転されていない。

さらにばっ気槽でリンを除去するために、ばっ気槽の出口付近に硫酸バンドを0.75 m^3/day 投入している。脱水槽には消石灰を1.5 m^3/day 、固化剤（アルサイト）0.91ton/day、塩化第2鉄0.81ton/day投入していた。（但、数値は昭和57年12月のもの）また最終沈殿池の処理水を汚泥処理系の希釈水として2400ton/day用いている。実験当月は脱水槽から含水率が74.2%の汚泥が約27ton/day搬出されていた。ブリエアレーションタンク、最初沈殿池、ばっ気槽、最終沈殿池各々の容量は順に1357、2430、7952、3940 m^3 であり各々の設定された標準的な滞留時間は50分、1.6時間、4時間、2時間である。ただ実質的な値をそれぞれの容量と各時間の流量とから1日の平均理論滞留時間としてもとめてみると、それぞれ1.9時間、3.4時間、6.9時間、3.4時間となり、標準設定値と比べるとどのプロセスにおいても滞留時間が長くなっていた。

2-1-2 調査方法

10月5日（調査1）と12月2日（調査2）の2回、各午前6時～翌日の午前6時にかけて24時間のサンプリング調査を行なった。採水地点は調査1と2とは若干異なるが図5-1に示すように、①、流入原水、②ブリエアレーションタンク流入水（タンク流入端で採水）、③最初沈殿池流出水（ばっ気槽流入端で採水）、④返送汚泥（ばっ気槽流入端で採水）、⑤ばっ気槽流出水（ばっ気槽流出端で採水）、⑥最終沈殿池処理水（終沈越流部で採水）の6地点である。なお、本処理場は原則として、午前10時から午後5時までの間にし尿投入を受け入れる可能性があるため調査2では、この間の10時、12時、14時、16時の流入原水は各時刻とその前後30分、計3回にわたって等量ずつ採水し、その3回分をコンポジットサンプルとした。

2-1-3 塩素処理

塩素処理に先立って試料はそのままと、0.45 μm メンブランフィルターろ液とにかけた。試料水は脱塩素水で希釈し（流入原水10倍、処理水2倍）、24時間後に遊離塩素が約1 mg/l 残留するように塩素水を加えたのち、0.1N硫酸または水酸化ナトリウム

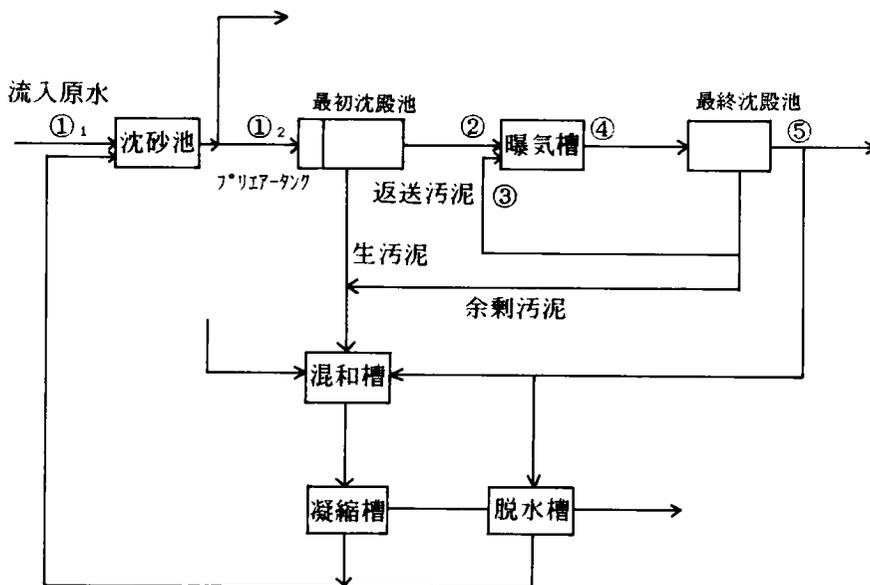


図5-1 A 終末処理場におけるフローシート採水地点

表5-1 終末処理場24時間調査による各プロセスの溶解性成分の水質特性 (調査. 1)

採水地点	1 ₂	2	3	4	5
	プリアレーション タンク 流入水	最初沈殿池 流出水	返送汚泥	曝気槽 流出水	最終沈殿池 流出水
pH	6.74 - 7.36	6.84 - 7.15	6.49 - 7.59	6.30 - 6.82	6.28 - 6.66
TOC(mg/l)	10.9 ± 10.7	8.3 ± 3.1	2.6 ± 0.4	2.5 ± 0.9	2.4 ± 0.7
COD _{Cr} (mg/l)	70.2 ± 36.1	66.9 ± 15.1	19.0 ± 2.1	16.8 ± 6.6	13.2 ± 3.2
BOD(mg/l)	30.4 ± 21.6	22.2 ± 5.4	3.7 ± 2.3	2.7 ± 1.0	2.5 ± 1.0
NH ₄ -N(mg/l)	13.1 ± 7.0	13.2 ± 3.2	0.76 ± 0.42	0.18 ± 0.05	0.67 ± 0.70
NO ₃ -N(mg/l)	0.058 ± 0.039	0.053 ± 0.013	4.15 ± 1.63	7.85 ± 0.98	7.51 ± 0.87
Org.-N(mg/l)	2.74 ± 1.96	3.02 ± 0.72	0.63 ± 0.27	1.58 ± 1.47	0.74 ± 0.11
アルカリ度(mg/l)	129 ± 27	111 ± 19	111 ± 17	65 ± 14	46 ± 6
BOD/COD _{Cr}	0.42 ± 0.20	0.34 ± 0.07	0.20 ± 0.15	0.20 ± 0.19	0.19 ± 0.13
SS(mg/l)	940 ± 318	43.6 ± 15.6	7075 ± 1042	2734 ± 117	5.25 ± 1.04

溶液を用いてpH7とし、20℃24時間暗所で塩素と反応させた。この条件下で生成したTHM、全THM（THM+THM中間体）、TOX各々の濃度をそれぞれの生成能とし、単位TOCあたりのこれらの値を各々の生成率とした。

2-1-4 分析手法

THM、全THM（THM+THM中間体）、TOX等の有機塩素系化合物の測定は第4章第2節の2-5に準じた。TOCは住化GCT-12N型、残留塩素はDPD法、COD_{Cr}は重クロム酸カリウム、BODはDOメーターを使用、NH₄⁺はネスラー法、NO₃⁻はフェノールジスルホン酸法によった。

2-2 結果および考察

2-2-1 終末処理場の各プロセスにおけるTHM生成特性

調査1における各プロセスのろ液の水質特性を表5-1に示す。ここで、TOCは0.45μmろ液、その他の分析項目は東洋ろ紙GS-25でろ過したろ液についての値である。処理水のSSは6.8mg/l以下であり、ブリエアレーションタンク流入水に対する処理水の除去率はTOCで78%、COD_{Cr}で81%、BODで92%、NH₄⁺-Nで95%と高く、運転状態は極めて良好であった。またNO₃⁻-Nは流入水で0.058mg/lであったものが、ばっ気槽流出水では7.85mg/lとなり、アルカリ度の減少、pHの低下とともに硝化菌による硝化が起きていることを示している。なお同処理場は沈砂池への流入水の負荷の割合はSSで6.9%、浮遊性COD_{Cr}で9.4%でしかなく、流入原水の負荷の割合が場内返送水に比べて極めて小さく、通常の都市下水処理場としては特異な状態で運転されていたと考えられる。

図5-2は採水地点①₂から⑤の5ヶ所各々の0.45μmろ液のTHM生成能の時間的変化を示す。THM生成能はブリエアレーションタンク流入水で95.8±24.8μg/l、処理水で97.5±27.5μg/lと両者の間では殆ど差はない。ばっ気槽流出水、返送汚泥各々のろ液では処理水のそれぞれの各々22, 38%高い値を示すが各プロセスにおいて大きな差は認められないといえよう。

表5-2は各プロセスにおける単位TOCあたりのTHM生成能(生成率; μg/mgC)を示す。データ自身のバラツキも大きいですが、ブリエアレーションタンク流入水(採水地点①₂)、最初沈殿池流出水(採水地点②)各々の値が16.5±13.4, 12.7±3.5μg/mgCであるのに、ばっ気槽まわりの水は54.2±10.3, 53.2±20.4, 41.1±17.3μg/mgCと前者の2.5から3.3倍高い値を示す。ところでTHM生成率の各プロセスにおける変動は表5-1で示されているBOD/COD_{Cr}と負の相関があると思われる。

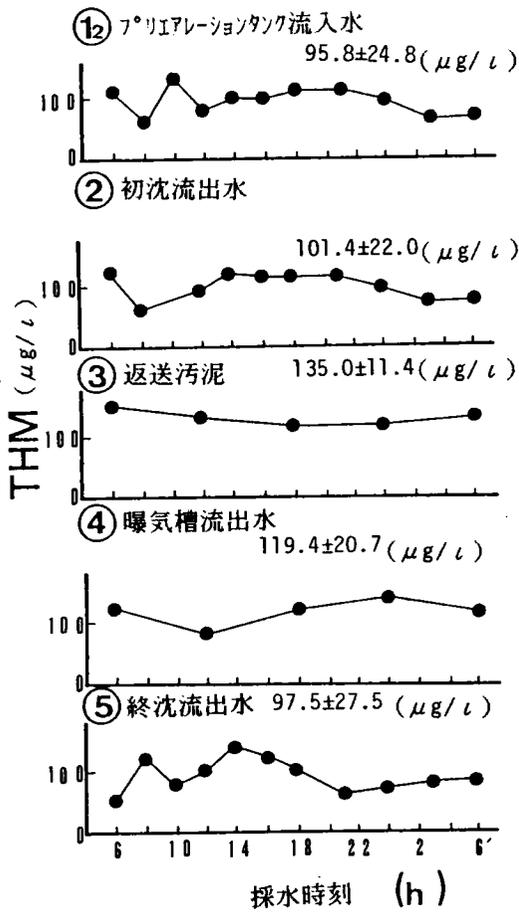


表5-2 活性汚泥終末処理場におけるTHM生成能の変化

地点 No.	採水地点	THM生成能(μg) TOC(mg)
1 ₂	フリアレーションタンク流入水	16.5 ± 13.4
2	初沈流出水	12.7 ± 3.5
3	返送汚泥	54.2 ± 10.3
4	曝気槽流出水	53.2 ± 20.4
5	終沈流出水	41.1 ± 17.3

図5-2 各プロセスにおける $0.45 \mu\text{m}$ ろ液のTHM生成能

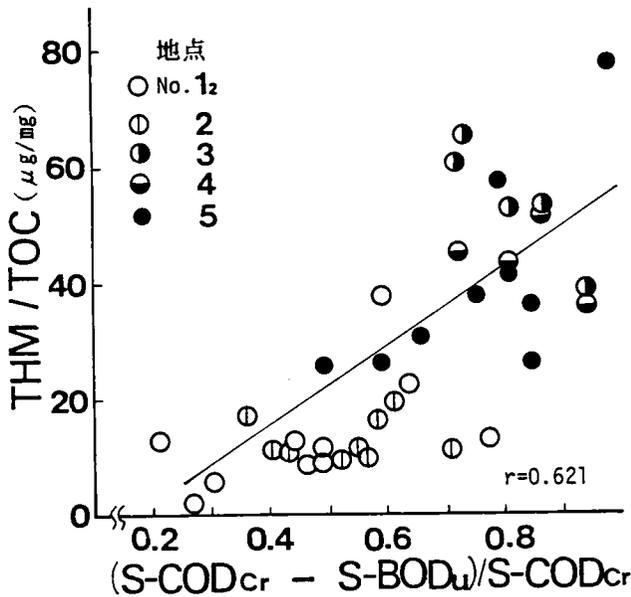


図5-3 THM/TOC VS $(\text{S-COD}_{\text{cr}} - \text{S-BOD}_{\text{u}}) / \text{S-COD}_{\text{cr}}$

そこで①₂から⑤の各プロセス水について溶解性全有機物量に対する難分解性有機物の占める割合を表わす指標とみなせる $(\text{COD}_{\text{Cr}}-\text{BOD}_{\text{u}})/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 値に対するTHM生成率をプロットした。なおここで BOD_{u} (最終BOD)は $\text{BOD}_{\text{s}}/0.7^{4)}$ として近似した。その結果、図5-3に示すような相関関係(相関係数 $r=0.621$)が得られた。

また図5-3のプロットのバラツキをみてみると、流入水より処理水のほうが $(\text{COD}_{\text{Cr}}-\text{BOD}_{\text{u}})/\text{COD}_{\text{Cr}}$ は高い値を示す傾向にあり、 $(\text{COD}_{\text{Cr}}-\text{BOD}_{\text{u}})/\text{COD}_{\text{Cr}}$ の値が高くなるに従って、THM生成率は高くなる傾向にあることがわかる。下水中の有機物のうち、易分解性有機物は活性汚泥によって代謝分解され、一部は老廃物、分解中間産物あるいは自己分解産物として難分解性有機物を構成し、処理水中に放出される。また活性汚泥によって分解されにくいものはそのまま残存してくるため、処理水中には、これら難分解性有機物が増加・蓄積してくる傾向にある。従って、溶解性全有機物に対する難分解性有機物の占める割合が高くなると、THM生成率は高い傾向を示し、原水より処理水の方がTHM生成率は高い値を示すことがわかる。

2-2-2 流入原水および処理水におけるTHM、全THM、TOX前駆物質の挙動

1) 溶解性成分

表5-3に調査2における流入原水(採水地点①₁)、処理水(採水地点⑤)の水質特性を示す。T-COD_{Cr}、T-BOD各々91.2,94.7%と高い除去率を示し、溶解性成分もS-TOC77.5%, S-COD_{Cr}85.5%, NH₄⁺-N87.1%除去と良好運転状態を示す。SSは流入原水で37.0~332mg/lであったものが、処理水で3.2~7.7mg/lに減少している。

図5-4、-5は流入原水、処理水それぞれのTHM、全THM、TOX生成能の時間変動を示す。図中各々の値は塩素量($\mu\text{g as Cl/l}$)として表わされている。流入原水において、各生成能の変動巾は平均値の5割近くもあり時間的変動を受けることがわかる。これは人間の水利用時間帯である8時から18時までの値が特に高いことに起因し、さらにこの時間帯はし尿投入可能性のある時間と一致している。処理水の各生成能に対する変動巾は各平均値の1割程度であり、流入負荷変動があるにもかかわらず、処理水質が一定していることを示す。

表5-4は有機塩素系化合物の生成特性を表わしている。流入原水のTHM、全THM、TOXそれぞれの生成能は $98.6 \pm 47.7 \mu\text{g/l}$ 、 $325.0 \pm 151.7 \mu\text{g/l}$ 、 $1963 \pm$

表5-3 24時間調査による流入原水と処理水の水質特性
(調査. 2)

	流入原水	処理水	除去率 (%)
SS(mg/l)	106.7 ± 87.8	5.3 ± 1.4	95.0
S-TOC(mg/l)	11.9 ± 6.9	2.8 ± 0.5	77.5
T-COD _{Cr} (mg/l)	273.5 ± 95.0	24.1 ± 5.6	91.2
S-COD _{Cr} (mg/l)	106.6 ± 45.3	15.5 ± 9.4	85.5
T-BOD(mg/l)	161.9 ± 63.7	8.5 ± 2.3	94.7
NH ₄ ⁺ -N(mg/l)	12.51 ± 7.33	1.62 ± 1.29	87.1
NO ₃ ⁻ -N(mg/l)	0.16 ± 0.09	7.45 ± 1.17	
アルカリ度(mg/l)	103.6 ± 17.8	53.4 ± 10.7	48.5

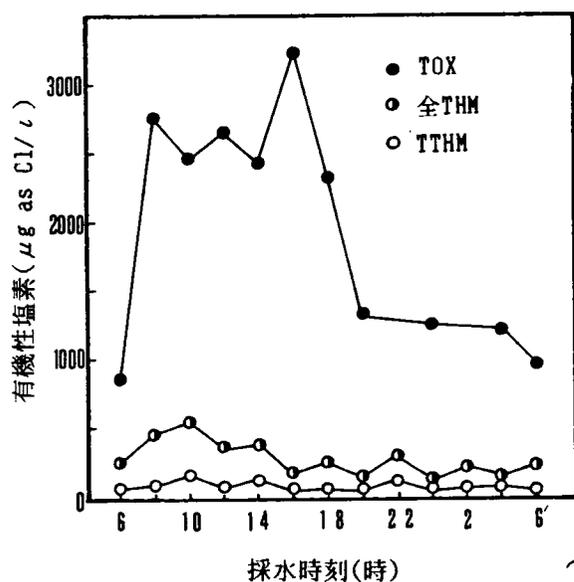


図5-4 流入水における有機塩素化合物生成能の時間的変動

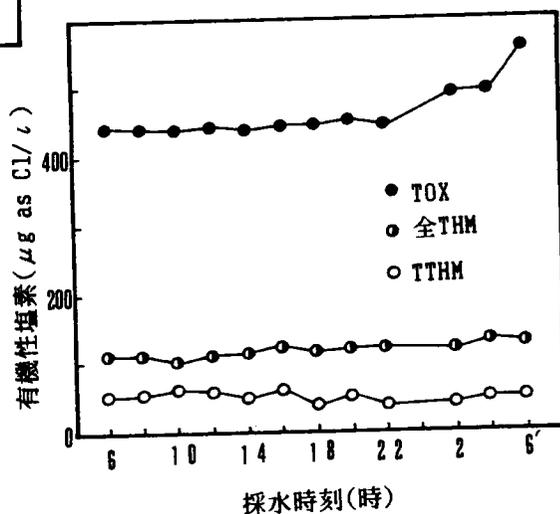


図5-5 処理水における有機塩素化合物生成能の時間的変動

839 $\mu\text{g as Cl/l}$ 、処理水では $70.7 \pm 7.7 \mu\text{g/l}$ 、 $148.3 \pm 10.1 \mu\text{g/l}$ 、 $461 \pm 5.3 \mu\text{g as Cl/l}$ 、であった。THM生成能は調査1の値と比較すると流入原水ではほぼ同じであるが、処理水では低い。しかし、活性汚泥処理によって溶解性成分のTHM生成能は22%、全THM生成能は54%、TOX生成能は77%低下したといえよう。

ところで図5-4、-5よりTHM、全THMはTOXのごく一部であることがわかる。THM、全THMがTOX中に占める割合は流入原水でそれぞれ、4.6%、15.6%、処理水では、11.9%、25.5%、言い替えるとTHM、THM中間体、THM以外の有機塩素系化合物(=TOX-全THM)の存在比率は流入原水で1:2.3:18.3、処理水で1:1.1:6.3で、有機塩素系化合物の中にはTOX計でも測定不可能な物質が存在するためTOXの値そのものが全有機塩素系化合物の量を表わしているとはいえないが、処理水に較べ流入原水には塩素処理によってTHMとしては測定されない有機塩素系化合物を生成しやすいものが多量に含まれていることがわかる。

THM、全THM、TOX各生成率は、流入原水で $10.0 \pm 4.8 \mu\text{g/mgC}$ 、 $32.9 \pm 15.6 \mu\text{g/mgC}$ 、 $186 \pm 67.6 \mu\text{g as Cl/mgC}$ 、処理水で $25.6 \pm 4.1 \mu\text{g/mgC}$ 、 $54.1 \pm 10.0 \mu\text{g/mgC}$ 、 $166 \pm 3.3 \mu\text{g as Cl/mgC}$ である。これらより、活性汚泥処理水のTOX生成率は生水のそれより9%低いが、THM生成率、全THM生成率はそれぞれ2.6倍、1.6倍生水より高い。処理水の有機物は塩素処理によってTHMとして測定される有機塩素系化合物を生成しやすいことがわかる。

ところで、著者らは昭和56年9月から11月末にかけて浄水源である疏水でTHM生成特性に藻類がどのような影響を与えるか調査を行なった。その結果、疏水のような表流水のTHM生成率は $12.8 \sim 32.2 \mu\text{g/mgC}$ で、特に高い生成率は緑藻類が優占した9月に認められ⁵⁾、また全THM生成率はTHM生成率の1.8~2倍になることがわかった⁶⁾。従って、下水の活性汚泥処理水のTHM生成率や全THM生成率の値は緑藻等の活動が活発な時の細胞外生成物に起因すると推定されるそれらの値とほぼ同じであると考えられる。

さて流入原水では有機塩素系化合物生成能に時間的変動がみられる。そこでTHM、全THM、TOX各生成能とTOC、 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ との相関係数を流入原水、処理水についてもとめた。その結果を表5-5に示す。流入原水では、THM、全THMの両生成能はこれらの水質項目とは相関はないが、TOX生成能はTOC、 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ との間でそれぞれ高い相関係数を得た。図5-6はこれらの相関係数を示す。この処理場の流入原水には10時から17時の間にし尿が投入される可能性がある。TOX生成能がTOCと高い相関を示すばかりでなく、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ とも比

表5-4 流入原水・処理水における有機塩素化合物の特性

	流入原水			処理水		
	THM	全THM	TOX	THM	全THM	TOX
生成能 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	98.6 ± 47.7	325.0 ± 151.7	1963 ± 839	70.7 ± 7.7	148.3 ± 10.1	461 ± 53
生成能/TOC ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	10.0 ± 4.8	32.9 ± 15.6	186 ± 67.6	25.6 ± 4.1	54.1 ± 10.0	166 ± 3.3
TOX中に占める 割合 (%)	4.6 ± 2.0	15.6 ± 6.7		11.9 ± 2.5	25.5 ± 3.1	
SSに由来する 生成能/SS ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	0.5 ± 0.3	1.8 ± 1.1	26 ± 14	1.9 ± 1.9	5.0 ± 4.5	27 ± 8

表5-5 相関係数

有機塩素化合物生成能	S-TOC	S-COD _{Cr}	NH ₄ ⁺ -N
流入原水			
THM	0.364	0.328	0.126
全THM	0.456	0.287	0.119
TOX	0.887	0.767	0.724
処理水			
THM	0.300	-0.384	-0.770
全THM	-0.055	0.351	0.533
TOX	0.100	0.196	0.462

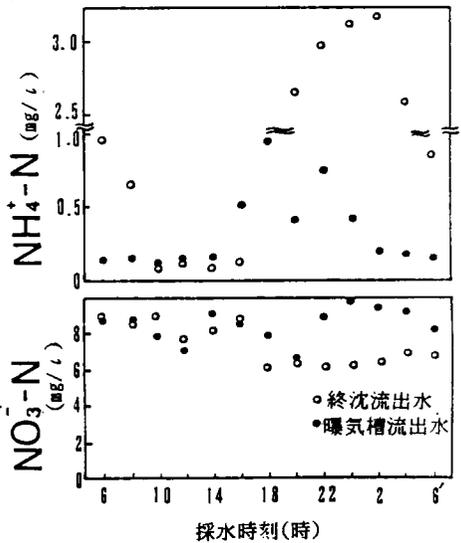


図5-7 曝気槽流出水および最終沈殿池流出水におけるNH₄⁺-N, NO₃⁻-Nの経時変化²⁾

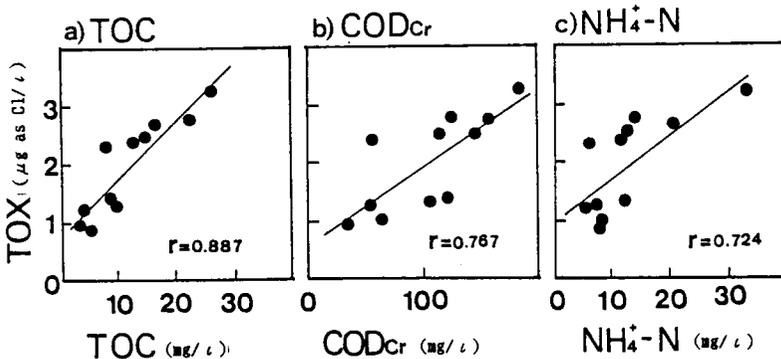


図5-6 流入原水中の溶解性成分のTOX生成能とTOC, COD, NH₄⁺-Nの関係

較的高い相関を示すことより、し尿投入がT O X前駆物質として何らかの係わりを持つものと考えられる。一方、処理水では先にも述べたように水質が一定していることもあって、有機塩素系化合物各々の生成能は水質項目と相関を示さないように思われる。実際、ほとんどの項目において相関は認められないが、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ とTHM生成能の間では相関係数 $r=-0.770$ と比較的高い負の相関があることがわかった。また表5-3より、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は処理水の水質項目中、24時間調査においてその変動巾が平均値の79.6%と他の水質項目と比較して非常に高いことがわかる。

ところで本実験では、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ が増加した処理水では $\text{NH}_4^+\text{-N}$ が塩素を消費し塩素と有機物の反応が低下したと考えられるが、遊離残留塩素はどの場合でも 1 mg/l 以上残存しており、また全THM、T O Xで同じ現象は認められていない。

図5-7は調査2におけるばっ気槽流出水と最終沈殿池処理水各々における $\text{NH}_4^+\text{-N}$ と $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の経時変化を示す。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は10時から16時にかけては、 0.1 mg/l であったのに対し、20時から4時にかけては 3.0 mg/l を超える値を示した。ばっ気槽流出水の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は24時間の間 1.0 mg/l 以下であったことから、最終沈殿池の中で $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の増加があったことを示している。一方、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の変化をみると6時から16時までの間は約 8 mg/l 前後の値であったのに対し、16時から翌日の6時までは約 6 mg/l の値を示し、 2 mg/l 程度の $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の減少がみられるが、この間 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ が増加している。これより最終沈殿池で $\text{NH}_4^+\text{-N}$ が増加した処理水では、THM生成能は低下するといえる。これは2-2-1で示した処理水のTHM生成能はばっ気槽流出水のTHM生成能より低い値であるという事実を裏付けている。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の増加は有機体窒素の分解に伴う生成、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の減少は脱窒反応に伴う分解等と考えられるがその反応は定かでない。従って前述の現象が何に起因するのか、今のところ不明である。なお、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ とTHM生成能の間の相関係数は $r=0.679$ であった。

2) 浮遊性成分

流入原水の浮遊性成分と処理水のそれとは質が異なる。ここでは浮遊性成分の質の違いが有機塩素系化合物生成特性におよぼす影響について検討を行なった。

図5-8に流入原水、処理水の単位浮遊性物質あたりのTHM、全THM、T O X各生成能の時間的変動を示す。その時点における浮遊性物質も図中に示す。T O X生成能は流入原水においては6時から16時、それ以降から翌日の4時までの間に各々ピークがあり、平均値は $26.2 \pm 14.3\text{ }\mu\text{g as Cl/mgSS}$ であった。処理水のそれは $27.3 \pm 7.9\text{ }\mu\text{g as Cl/mgSS}$ で変動巾は前者が后者の2倍近く大きい、平均値そのものには大きな違いがない。一方、単位浮遊性物質あたりのTHM、全THM各生成能の平均値は

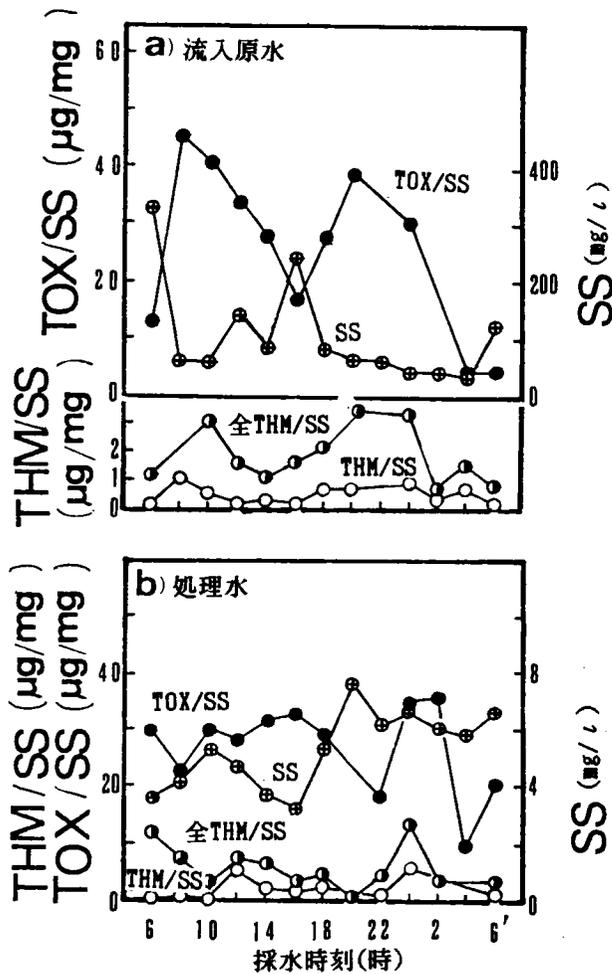


図5-8 浮遊性物質の有機塩素化合物生成能の経時変化

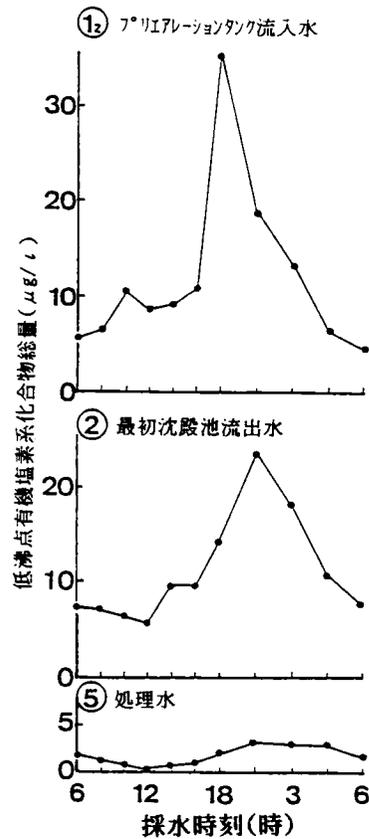


図5-9 全揮発性有機塩素化合物の日変動

表5-6 各プロセスにおいて検出された低沸点有機塩素化合物の濃度範囲(μg/l)

採水地点	1	2	3	4	5	検出限界
揮発性有機塩素化合物						
1,1,1-トリクロロエタン	0.04-0.32	0.07-0.35	0-0.12	0-0.26	0-0.25	0.04
トリクロロエチレン	0-20.2	0.7-11.3	0	0	0-0.2	0.2
テトラクロロエチレン	0.09-13.94	3.85-10.94	0.17-1.03	0.21-1.03	0.56-2.99	0.09
クロロホルム	0-10.1	0-4.9	0-0.8	0-0.7	0-1.3	0.3
ジブクロモロメタン	0-2.51	0.0.29	0	0	0-0.11	0.11

表5-4に示すように流入原水では各々、 $0.5 \pm 0.3 \mu\text{g}/\text{mgSS}$ 、 $1.8 \pm 1.1 \mu\text{g}/\text{mgSS}$ と低いのに処理水では各々、 $1.9 \pm 2.0 \mu\text{g}/\text{mgSS}$ 、 $5.0 \pm 4.5 \mu\text{g}/\text{mgSS}$ とTHMで3.7倍、全THMで2.8倍も高い。処理水中の浮遊性物質は微生物や老廃物が主成分であり、難分解性物質と思われるので、活性汚泥処理水の単位浮遊性物質あたりのTHM、全THM生成能が流入原水にくらべて高いのは妥当な結果であろうと思われる。

3) 低沸点有機塩素系化合物の挙動

米国においてはトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、シス-1,2-ジクロロエチレン、四塩化炭素および1,2-ジクロロエタンを改訂飲料水規則に取り入れることが考慮されている⁷⁾。そこで調査1においてはこれら塩素化炭化水素等低沸点有機塩素系化合物の活性汚泥処理プロセスにおける挙動についても検討を行なった。

同処理場で検出された低沸点有機塩素系化合物は1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロホルム、ブromジクロロメタンであり、表5-6に各プロセスにおける検出濃度範囲を示す。テトラクロロエチレンは午後9時に $13.9 \mu\text{g}/\text{l}$ と高い値を示し、流入平均値が $4.77 \pm 3.64 \mu\text{g}/\text{l}$ 、処理水平均値が $1.18 \pm 0.76 \mu\text{g}/\text{l}$ で常時同処理場へ負荷され、しかも処理水中に残存する傾向にある物質である。図5-9に検出された5種類の低沸点有機塩素系化合物総量のプリアレーションタンク流入水、最初沈殿池流出水、最終沈殿池処理水での経時変化を示す。流入水中に $4.5 \sim 35.4 \mu\text{g}/\text{l}$ 含まれていた低沸点有機塩素系化合物が処理水では $0.2 \sim 3.1 \mu\text{g}/\text{l}$ と86%の除去率を示す。

ところでプリアレーションタンク流入水と最初沈殿池流出水の間では平均値で8%の除去を示すが変動中を考えると両者の間に大きな違いは認められない。流入水はプリアレーションタンクで1.9時間、最初沈殿池で3.4時間滞留するが、この間低沸点有機塩素系化合物の揮散は殆ど認められない。最初沈殿池と最終沈殿池の間にはばっ気と生物分解効果がある。ばっ気槽とプリアレーションタンクでは前者が3.6倍滞留時間が長い、空気吹込率でも5.7倍大きく、アンモニアストリッピングのプロセスでも60~90%揮散性塩素系化合物が空気と共に揮散することより⁸⁾、また、1,1,1-トリクロロエタン(b.p.74.1°C)、トリクロロエチレン(b.p.87.2°C)、テトラクロロエチレン(b.p.120.8°C)のうち沸点の高いテトラクロロエチレンの残存量が多いので、活性汚泥処理における低沸点有機塩素系化合物の除去にはばっ気操作が関与していると推論される。

2-3 要約

実際の活性汚泥法終末処理場の24時間連続調査によって各プロセスにおける有機塩素系化合物前駆物質の挙動を処理プロセスの有機物除去機能の特性とむすびつける一方、低沸点有機塩素系化合物の挙動について検討を行ない、次のような成果を得た。

- 1) プリエアレーションタンク流入水、最初沈殿池流出水、返送汚泥、曝気槽流出水、最終沈殿池処理水、場内返送水各々の0.45 μ mろ液のTHM生成能は $95.8 \pm 24.8 \mu\text{g}/\text{l}$ ~ $135.0 \pm 11.4 \mu\text{g}/\text{l}$ であり、各プロセス間で大きな違いは認められなかった。
- 2) 各単位操作におけるTHM生成率は、プリエアレーションタンク流入水で $16.5 \pm 13.4 \mu\text{g}/\text{mgC}$ 、最初沈殿池流出水で $12.7 \mu\text{g}/\text{mgC}$ であるのに、曝気槽まわりの水は $41.1 \sim 54.2 \mu\text{g}/\text{mgC}$ と高い値を示した。
- 3) 各プロセスにおいて生物学的に難分解性有機物であるほどTHM生成率は高い傾向にある。
- 4) 活性汚泥法処理によって、溶解性成分のTHM生成能は22%、全THMは54%、TOX生成能は77%除去された。
- 5) 活性汚泥法処理水のTOX生成率は生下水のそれより9%低いが、THM、全THM生成率はそれぞれ2.6倍、1.6倍生下水より高く、各々 $166 \mu\text{g as Cl}/\text{mgC}$ 、 $25.6 \mu\text{g}/\text{mgC}$ 、 $54.1 \mu\text{g}/\text{mgC}$ であった。
- 6) 最終沈殿池ではTHM生成能は $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ と負の相関があり、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ が増加した処理水ではTHM生成能は低下する傾向にある。
- 7) 処理水中の単位浮遊物質量あたりのTHM、全THM各生成能は流入原水のそれに比べて、3.7倍、2.8倍高い。
- 8) 活性汚泥処理工程における曝気槽で、低沸点有機塩素系化合物は86%除去されていた。

第3節 活性汚泥に係わる有機塩素系

化合物前駆物質質量¹⁰⁾

3-1 はじめに

前節で活性汚泥処理水中の溶解性TOCは流入下水に比し著しく低下しているが、難分解性で、THM生成率が高いことを明らかにした。

ここでは実際の下水処理場の返送汚泥を用いた回分実験を行い、活性汚泥の自己分解過程において溶出する成分や活性汚泥そのもの、および活性汚泥による基質の除去過程における処理水中の溶解性成分、各々の前駆物質質量について把握検討を行ない、広く活性汚泥法に係わる有機塩素系化合物前駆物質質量を推定するための原単位をもとめることにした。

3-2 実験方法

活性汚泥の好気性消化過程における有機塩素系化合物前駆物質生成量を把握するための実験をI、溶解性基質除去過程における前駆物質質量を把握するための実験をIIとした。各々の実験方法を以下に示す。

3-2-1 実験I

〇市終末処理場の返送汚泥を採取して、初期MLSS濃度をパラメータとして各Run No.を設定した(表5-7)。なお汚泥を採取した処理場の曝気槽のMLSSは2500mg/lであった。内容積40lのポリ容器を反応槽とし、各試料20lを用意した。Run 1では30日間、Run 2では20日間、投入基質なしにヒーターを用いて水温を20℃にコントロールし、1N重炭酸ナトリウム溶液でpH値を7付近に調整しつつ、空曝気を行なった。活性汚泥は浮遊性基質を保持したまま、長時間好気性分解が進むことになる。この空曝気の蒸発量により減少する水量を補正するため、採水の直前に蒸発量分の水を加えた。空気量はRun 1では約10l/min、Run 2では約4l/minに保った。なお、終末処理場で採取した返送汚泥は、実験を始める前に汚泥中のゴミや砂利を除くために1mmのふるいにかけて、さらに汚泥中の溶解性基質を除去する目的で水洗いした。

3-2-2 実験II

実験IIとして経過時間120時間までの溶解性基質除去実験を行なった。設定条件を表5-8に示す。Run No.1-a,1-bで実験に用いた汚泥は実験IのRun 2で20日間空曝気した混合液を、Run No.2-a,2-bは新たに採取した〇市終末処理場の返送汚泥を用い、溶解性基質としてK市S団地下水処理場の最初沈殿池沈後水を東洋ろ紙GS-25でろ過したものを用いた。空気量は4l/minに保ち、pHは1N重炭酸ナトリウムで約7に保つ

表5-7 実験Iの条件

Run No.	Run 1		Run 2			
	No.1	No.2	No.1	No.2	No.3	No.4
初期 DNA / P-COD _{cr}	0.0273	0.0257	0.0217	0.0194	0.0206	0.0205
初期MLSS 濃度(mg/l)	2970	7340	1700	3000	6400	14000

表5-8 実験IIの条件

Run No.	1		2	
	a	b	a	b
初期 DNA / P-COD _{cr}	0.0156	0.0159	0.0220	0.0220
初期MLSS 濃度(mg/l)	1300	2500	3900	7100
基質	S*	S	S+P**	S+P

S* : 溶解性基質 P** : 浮遊性基質

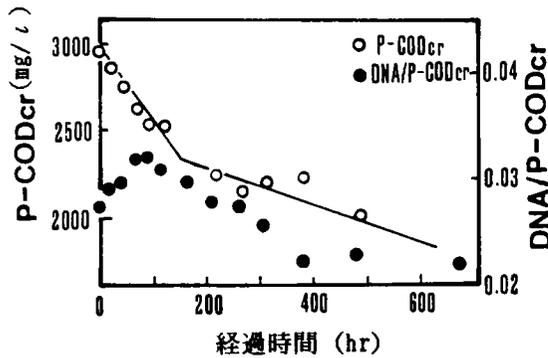


図5-10 活性汚泥の空ばっ気におけるP-COD_{cr}とDNA/P-COD_{cr}の経時変化

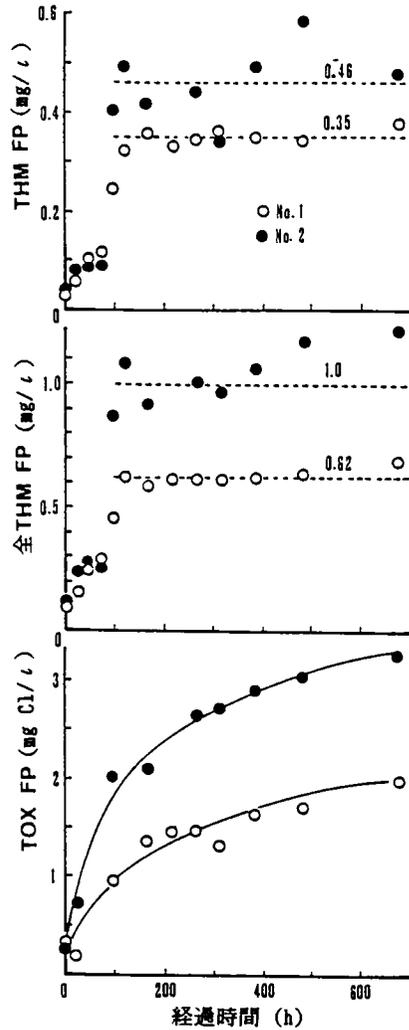


図5-12 活性汚泥の空ばっ気における溶解性物質の有機塩素化合物生成特性(Run 1)

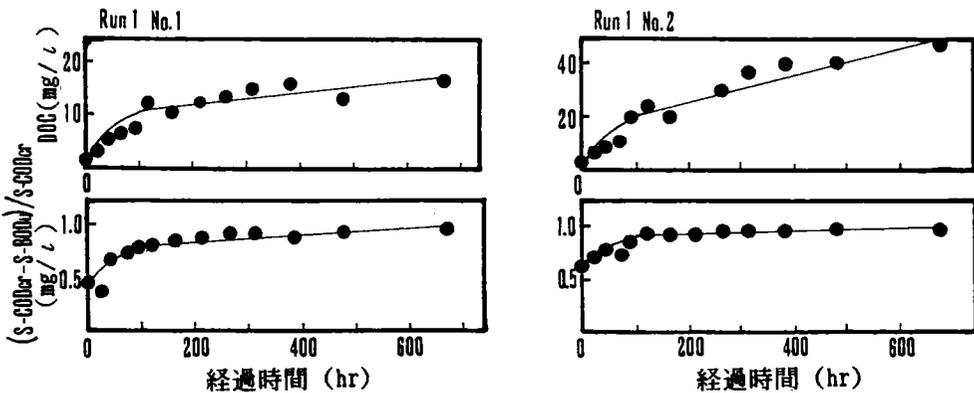


図5-11 活性汚泥の空ばっ気におけるDOCと(S-COD_{cr} - S-BOD_u) / S-COD_{cr}の経時変化 (Run 1)

た。水温は20°Cとした。従ってRun No.1-a,1-bは溶解性基質の除去過程を、Run No.2-a,2-bは汚泥中の固形性基質と溶解性基質両者の除去過程を表わす。なおRun No.1系列の汚泥はNo.2系列の汚泥に比し沈降性が悪かった。

3-2-3 塩素処理

塩素処理に先立って試料は実験ⅠのRun 2ではそのままのもの(Total)と東洋ろ紙GS-25でろ過したろ液を、実験ⅠのRun 1および実験Ⅱではろ液のみを試料とした。各試料はMLSS,DOCが高いため希釈操作を行なった。

その他の処理方法、および分析手法は2-1-3に準じた。ただし、DNAはBurtonの変法¹¹⁾によった。

3-3 結果および考察

3-3-1 自己分解過程と難分解性有機物の生成

図5-10にRun 1のNo.1の浮遊性COD_{cr}(P-COD_{cr})とDNA・P-COD_{cr}の経時変化を示す。P-COD_{cr}は従来いわれているように¹¹⁾100時間目をすぎた頃で傾きが変化する。DNA/P-COD_{cr}の経時変化をみると100時間目ごろまでは増加し、それ以後減少している。DNAは生物体量を表わす指標であるから、100時間目ごろまでは浮遊性基質が代謝されP-COD_{cr}が減じDNAが合成されているが、その後は微生物の死滅減少が卓越する自己分解過程であり、P-COD_{cr}の減少はDNAの減少を伴う。一方、自己分解期にあるP-COD_{cr}が生物体量のみとして計測されているわけではなく、曝気時間を長くとると汚泥の代謝によって難分解性の浮遊性有機物が増加していくものとおもわれる。

溶解性成分の増加は図5-11に、溶解性成分のTOC(DOC)の経時変化として示す。DOCの変化をみると初期にはほとんど0に近い値を示していたにもかかわらず、しだいに増加する。300時間が経過した頃からその増加量はゆるやかになるが、670時間ではRun 1 No.1でDOC16.6mg/l, Run 1 No.2で44.0mg/lの値を示すDOCの増加量は初期SS濃度が高い方が高く、ほぼ比例関係にある。この時点でSS量はNo.1, No.2各々、730mg/l, 2350mg/lと減少している。

ところで前述したが難分解性有機物はCOD_{cr}成分中で生物学的に分解されにくいものの割合で表わせる。ここでも難分解性有機物を(S-COD_{cr} - S-BOD_u)/COD_{cr}の値で与え、その経時変化を図5-11に示した。これより溶解性の難分解性有機物が経過時間とともに増加していることがうかがえる。

3-3-2 有機塩素系化合物前駆物質生成特性

図5-12にRun 1におけるTHM, 全THM, TOX各生成能の経時変化を示す。

溶解性成分のTHM，全THM各生成能は約100時間までの浮遊性基質代謝過程において徐々に増すが、自己分解過程ではほぼ一定の値に達し、THM生成能はNo.1で $350\mu\text{g}/\text{l}$ ，No.2で $460\mu\text{g}/\text{l}$ ，全THM生成能はNo.1で $620\mu\text{g}/\text{l}$ ，No.2で $1000\mu\text{g}/\text{l}$ を示す。TOX生成能は100時間以降も徐々に増加する傾向があり、120時間から480時間の間にNo.1は $1400\sim 2100\mu\text{g}/\text{l}$ ，No.2では $2100\sim 3300\mu\text{g}/\text{l}$ を示したTOX生成能の傾向はDOC（図5-11）の増加傾向と類似している。しかし、Run 2の実験ではRun 1でみられたような大きな違いはなかったが、これは採取した時点ですでにある程度自己分解が進んだ汚泥であった事に起因するものと推定される。

これらのことにより活性汚泥の自己分解過程における溶解性成分の有機塩素系化合物生成能は初期MLSS濃度が高い方が高いが、その量は汚泥の性状の影響を受けるものと推定される。

3-3-3 有機塩素系化合物生成率

図5-13はRun 1の単位TOCあたりのTHM、全THM、TOX生成能の経時変化を示す。各生成率は300~400時間以降ある一定値に収束する傾向がみられ、この時のTHM生成率、全THM生成率、TOX生成率はRun 1のNo.1で各々 $24.5\pm 5.5\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、 $48.3\pm 6.5\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、 $122\pm 23\mu\text{g as Cl}/\text{mgC}$ の値が得られた。前2者の値は第2節で示した実際の下水の最終沈殿池流出水のそれ（THM生成能 $25.6\mu\text{g}/\text{mgC}$ ，全THM $54.1\mu\text{g}/\text{mgC}$ ，TOX $166\mu\text{g as Cl}/\text{mgC}$ ）に近い値を示す。一方、Run 1のNo.2では、THM生成率 $13.3\pm 4.3\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、全THM生成率 $33.1\pm 7.5\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、TOX生成率 $87.0\pm 15.2\mu\text{g as Cl}/\text{mgC}$ でありNo.1のそれより低い。

図5-14はRun 1, Run 2あわせて有機塩素化合物各生成率と初期MLSS濃度の関係を示す。汚泥の自己分解過程ではMLSSが高い方がDOCは高くなる。またTHM、全THM、TOX各生成能も高くなる。ただ生成率でみるとMLSSが高い方が低くなるのがみられる。従って有機塩素系化合物生成率に関して初期MLSSの濃度効果があるといえよう。

3-3-4 有機塩素系化合物前駆物質としての活性汚泥

ここでは、Run 2のTotalの試料とろ液を各々塩素処理し、生成した有機塩素系化合物生成能の差を、その時に存在したMLSSから生成した有機塩素系化合物生成能と考えた。図5-15は試料No.1~No.4の単位SSあたり生成するTHM、TOX各生成能の経時変化を示す。THM生成能は $0.5\sim 1.4\mu\text{g}/\text{mgSS}$ で若干ばらつきはあるが、曝気時間を長く受けた汚泥ほど高い値（ $1.2\sim 1.4\mu\text{g}/\text{mgSS}$ ）を示す傾向にある。しかも初期MLSS濃度が低いものほど早く高い値を示す。これは曝気時間が長くなるに

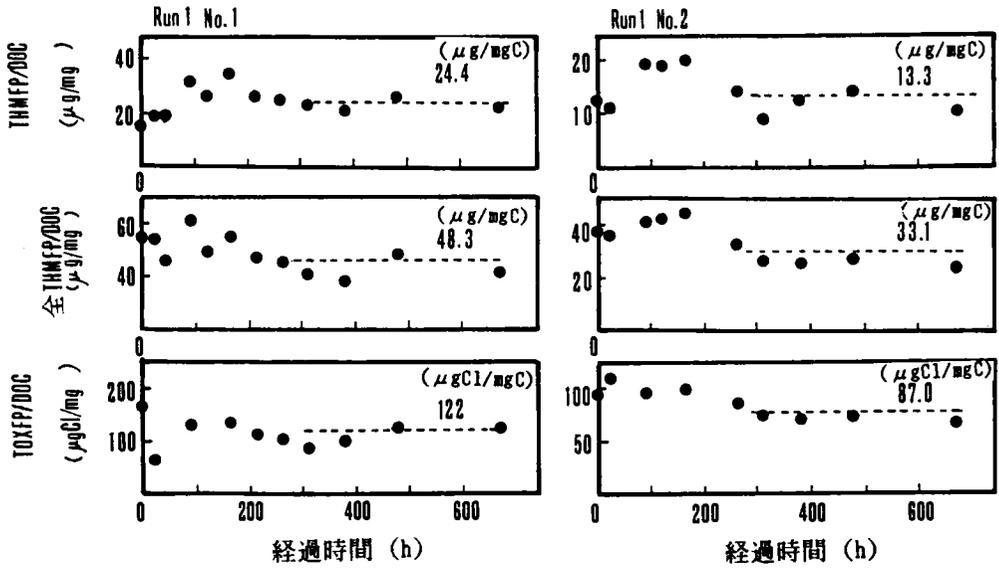


図5-13 活性汚泥の空ばっ気における単位DOCあたりの有機塩素化合物生成能の変動特性(Run 1)

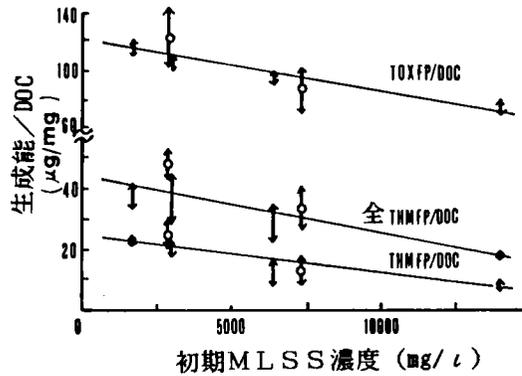


図5-14 THMFP, 全THMFP, TOXFPと初期MLSS濃度との関係

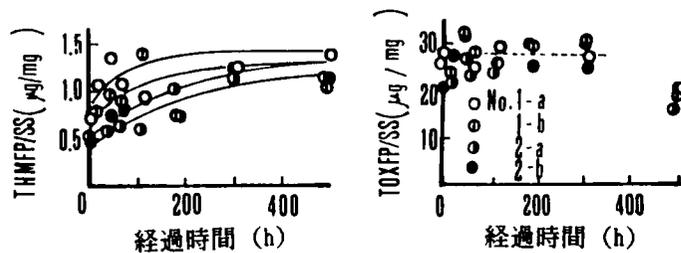


図5-15 活性汚泥の単位SSあたりのTHMFPとTOXFP

従って単位SSあたり浮遊性の難分解性物質の占める割合が高くなったためと推定される。一方、TOX生成能は300時間まではほぼ一定で、しかも初期MLSS濃度による影響はなく、試料No.1~No.4の平均値は $27 \pm 3 \mu\text{g as Cl/mgSS}$ であり、500時間になると、 $16 \sim 20 \mu\text{g as Cl/mgSS}$ と低い値をとる。このTOXとして推定される有機塩素系化合物のうち、浮遊物に付加した塩素と溶離した有機塩素を区別するため、塩素処理24時間後浮遊物を除去した液について、TOXの測定を行なった。その結果単位SSあたり浮遊物から溶離したTOX量は $7 \pm 1 \mu\text{g as Cl/mgSS}$ であった。

3-3-5 溶解性基質の除去過程における有機塩素系化合物前駆物質質量

図5-16に実験IIにおける試料No.1-a,1-b,2-a,2-b各々のDOCの経時変化を示す。試料No.1系列よりNo.2系列の方がすみやかに除去され、試料No.1系列は24時間以内で、No.2系列は12時間でほぼ溶解性基質を除去していると推定される。なおここで用いた溶解性基質のTOCは 35mg/l 、THM、全THM、TOX各生成能は各々 $160 \mu\text{g/l}$ 、 $820 \mu\text{g/l}$ 、 $1900 \mu\text{g as Cl/l}$ であった。

図5-17は溶解性成分のTHM生成能を示す。0~48時間においてバラツキはあるものの大きな変化はなく、主に基質が除去される0~12時間内においてNo.1-aで $96.4 \pm 10.2 \mu\text{g/l}$ 、No.1-bで $113.7 \pm 23.5 \mu\text{g/l}$ 、No.2-aで $104.6 \pm 27.1 \mu\text{g/l}$ 、No.2-bで $99.6 \pm 15.8 \mu\text{g/l}$ と、活性汚泥の量の違い、浮遊性基質の有無、基質除去経過時間の違い等々によらず、ほぼ類似の値を示す。従って、残存しているDOC量の大きさにかかわらず、またDOCの除去率にかかわらず、THM生成能はほぼ同じで活性汚泥処理水は $100 \mu\text{g/l}$ 前後のTHM生成能を有し、生物処理を行なう限りこの程度のTHM前駆物質の存在はさげられないものと思われる。この場合基質除去経過12時間でTHM生成能の低減率は投入した基質の約29~40%である。全THM生成能、TOX生成能の経時変化はDOCのそれと類似し、DOC除去率の高い汚泥No.2系列の方が生成能の低減率も高く、低減率は約67~90%であった。

ところで図5-16、-17よりTHM生成能はDOCの除去率にかかわらずほぼ一定である。従ってTHM生成率に注目するとDOCの除去率が大きく影響することがわかる。図5-18はDOC除去率に対し、THM生成率をプロットしたものである。これより見かけ上溶解性基質のTHM生成率はDOCの除去率が高くなるに従って高い値をとり、易分解性有機物の低下につれて生成率は増加することを示し、各試料について最高値は21~25 $\mu\text{g/mgC}$ であった。

3-3-6 活性汚泥の自己分解過程において生成される有機塩素系化合物前駆物質の意味

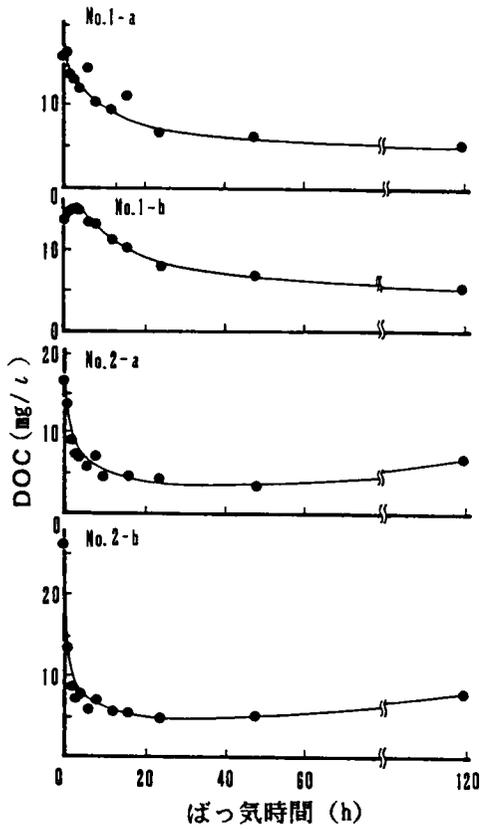


図5-16 活性汚泥の基質除去過程におけるDOC除去の時間変化(Run 2)

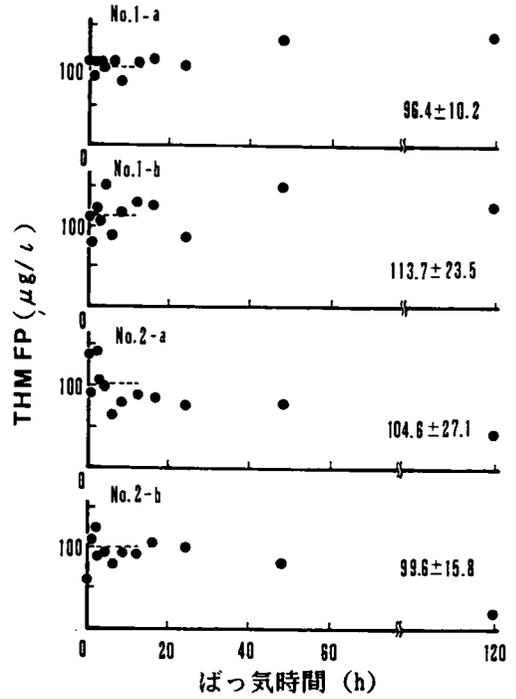


図5-17 活性汚泥の基質除去過程におけるTHMFPの時間変化(Run 2)

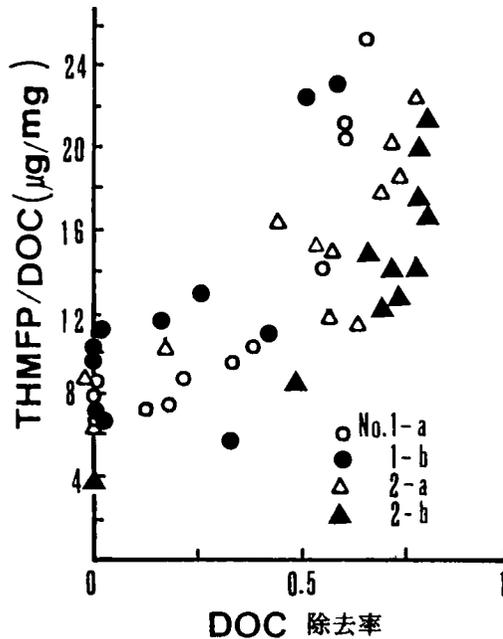


図5-18 単位DOCあたりのTHMFPとDOC除去率の関係

表5-9に各種有機排水の有機塩素系化合物生成率の一例を示す。○市活性汚泥法最終沈殿池流出水のTHM、全THM、TOX各生成率は25.6 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、54.1 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、166 $\mu\text{gCl}/\text{mgC}$ であった³⁾。同時期同処理場から採取した活性汚泥の自己分解過程におけるろ液(MLSS 2940 mg/l , Run 1のNo.1)のTHM生成率、全THM生成率は各々24.4 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、48.3 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ であり、最終沈殿池流出水の値に近い。しかしTOX生成率は最終沈殿池流出水の値の73%にすぎない。これは活性汚泥処理によって処理されず蓄積してくる難分解性物質のTHM、全THM、TOX各生成率は活性汚泥の自己分解過程で生成する難分解性物質より高く、特にTOX生成率については高い値を示すものと予想される。そこで難分解性物質として広く知られているフミン酸(和光純薬製、酸・アルカリで精製したもの)の各生成率をもとめたところ、THM、全THM、TOX各生成率は34.2 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、82.7 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、255 $\mu\text{gCl}/\text{mgC}$ となり、フミン酸の各生成率は活性汚泥の自己分解過程のろ液のそれより明らかに高く、しかもTHMでは1.4倍程度であるが、全THMで1.7倍、TOX生成率で2.1倍も高い値を示す。したがって汚泥の自己分解過程で生成する難分解性物質と、最終沈殿池流出水での有機塩素系化合物生成率の違いは、後者は例えばフミン酸のように難分解性物質の蓄積による影響と推定される。次節で述べるがS団地下水の接触酸化-生物ろ過法におけるパイロットプラント実験より、団地下水最初沈殿池処理水中の難分解性物質の有機塩素系化合物生成率を試算^{1,2)}からもとめたところ、THM生成率 28.5 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、全THM生成率74.0 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ 、TOX生成率473 $\mu\text{g as Cl}/\text{mgC}$ を得た。

ところで表5-9に示すようにフミン酸のTOX中に占めるTHM、全THMの割合は塩素%で各々11.6%、29.0%である。下水流入水、生物処理水、最初沈殿池処理水中の難分解性物質のそれらは各々フミン酸の値より低い。一方、活性汚泥の自己分解過程におけるろ液から生成するTHMはTOXの17.8%、全THMは35.2%も占め、フミン酸のそれらよりも高い。即ち活性汚泥の自己分解過程において生成する難分解性物質は塩素と反応して有機塩素系化合物を生成する場合、その有機塩素系化合物中THM、あるいは加水分解によってTHMを生成するものの占める割合が高い物質であることがわかる。

3-4 要約

活性汚泥の自己分解過程および基質除去過程における有機塩素系化合物前駆物質量を把握・検討するための実験を行ない次のような成果を得た。

- 1) 活性汚泥の自己分解過程において溶出するTOC成分は難分解性物質でTHM、全THM、TOX等有機塩素系化合物前駆物質であり、初期MLSS約3000 $\text{mg}/$

表 5-9 種々のタイプの試水の有機塩素系化合物生成特性

試水	THMFP/DOC ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	全THMFP/DOC ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	TOXFP/DOC ($\mu\text{gCl}/\text{mg}$)	THMFP/TOXFP (C1%)	全THMFP/TOXFP (C1%)
○市 生水 ³⁾	10.0	32.9	186	4.6	15.6
S団地 生水 ^{1,2)}	7.7	22.3	103	7.3	22.5
○市 活性汚泥 処理水 ³⁾	25.6	54.1	166	11.9	25.5
S団地 下水の ^{1,2)} 接触酸化-生物 ろ過水	11.7	23.6	105	10.2	20.3
活性汚泥の 自己分解による 溶出成分 ^{1,0)} (MLSS 3000mg/l)	24.4	48.3	122	17.8	35.2
フミン酸 (和光純薬)	34.2	82.7	255	11.9	29.0
S団地 生下水中の 難分解性物質 (計算値) ^{1,2)}	28.5	74.0	473	5.4	13.9

ιの場合、THM生成率、全THM生成率、TOX生成率は各々 $24.4 \pm 5.5 \mu\text{g}/\text{mgC}$ 、 $48.3 \pm 6.5 \mu\text{g}/\text{mgC}$ 、 $122 \pm 23 \mu\text{g as Cl}/\text{mgC}$ で、前2者は下水の最終沈殿池処理水の生成率に近い値を示した。

- 2) 汚泥の自己分解過程では各生成率は初期MLSS濃度が高い試料ほど低い値を示す傾向がみとめられ、特にTHM生成率では顕著であった。各々の最高値と最低値は、初期MLSS濃度 $1700 \sim 14000 \text{mg}/\iota$ でTHM生成率は $24 \sim 7 \mu\text{g}/\text{mgC}$ 、全THM生成率は $48 \sim 18 \mu\text{g}/\text{mgC}$ 、TOX生成率は $122 \sim 70 \mu\text{g as Cl}/\text{mgC}$ であった。
- 3) 空曝気を長く受けた汚泥ほど単位SSあたりのTHM生成能は高い値を示す傾向にあり、その範囲は初期MLSS濃度 $1700 \sim 14000 \text{mg}/\iota$ において $0.5 \sim 1.4 \mu\text{g}/\text{mgSS}$ であった。汚泥のTOX生成能は、初期MLSS濃度、曝気時間にかかわらず300時間以内ではほぼ一定で $27 \pm 3 \mu\text{g as Cl}/\text{mgSS}$ でこのうち $7 \pm 1 \mu\text{g as Cl}/\text{mgSS}$ は24時間の塩素処理で溶離する。
- 4) 12時間までの活性汚泥による溶解性基質除去過程における処理水中の溶解性成分のTHM生成能は、活性汚泥量の多少、浮遊性基質の有無、DOC残存量等々の違いによらず、ほぼ類似の $96.4 \sim 113.7 \mu\text{g}/\iota$ を示した。
- 5) 48時間までの溶解性基質除去過程における処理水中の溶解性成分のTHM生成率は、DOC除去率が高くなるに従って高い値を示し、最高値は $21 \sim 25 \mu\text{g}/\text{mgC}$ であった。
- 6) 活性汚泥の自己分解過程において生成する難分解性物質は塩素と反応した場合有機塩素系化合物を生成するが、加水分解によってTHMとなる物質の占める割合は高い。

これらの結果から判断して、活性汚泥処理水中の溶解性成分は難分解性で、その有機塩素系化合物前駆物質量はおよそ単位DOC当りTHMで $24 \mu\text{g}$ 、全THMで $48 \mu\text{g}$ 、TOXで $122 \mu\text{g}$ 程度であると結論される。

第4節 接触酸化－生物ろ過法における 有機塩素系化合物前駆物質の挙動¹²⁾

4-1 はじめに

活性汚泥法では基質の代謝により難分解性物質の溶出がある。しかもこの難分解性物質は有機塩素系化合物生成能が高い。したがって、微生物による浮遊性有機物の代謝を極力おさえた系では有機塩素系化合物前駆物質の低減が可能なのか。

本節では接触酸化－生物ろ過法によるパイロットプラント実験の連続採水試料から有機塩素系化合物前駆物質の挙動について検討した。

4-2 実験方法

4-2-1 接触酸化－生物ろ過装置概要

接触酸化－生物ろ過法による実験は、約10万人の団地排水を処理しているK市S処理場に設置したパイロットプラントで行なった。図5-19にその装置を示す。パイロットプラントは、1 m²×5.5 mHの鉄製の方形塔で、上部から処理場の最初沈殿池流出水を流入させ、接触酸化部、ろ層部を通す下向流式タイプである。接触酸化部容積は 2.4 m³であり、そこに充填されている接触材はポリエチレン製のネット (TRICALNET) で、単位容積あたりの接触面積は、実験開始時の昭和58年7月には約 30 m²/m³、10月には42 m²/m³とした。ろ層部は粒径4~8.5mm、比重1.51の人工軽量骨材 (LIONITE) が、1.13 mあるいは 1.5 mの高さまで充填されていた。空隙率は0.366である。空気はろ層部において、低部より若干上の点から圧入されている。

本装置の接触酸化部は、溶解性有機物の代謝分解及び微生物としての固定化、さらにコロイドの凝塊化と生物膜への吸着等を、続ろ層部では残存する溶解性有機物除去と、凝塊化した固形物やかく離した生物の物理的抑留による除去等を、各々目的としている。

4-2-2 連続採水について

パイロットプラントにおいて9月30日 (Run 1)、11月18日 (Run 2)、12月20日 (Run 3) の3回の連続採水実験を行なった。表5-10に各Runの運転条件を記す。連続採水は、処理水を逆洗用水として逆洗後、筒内に水が満たされてから2時間毎に流入水、接触酸化水、ろ層流出水 (以後処理水と称す) を採水し、逆洗を開始するまで12~13.4時間継続した。本装置の操作因子であるろ過線速度 (Linear Velocity 以後 Lv(m/day)と略す) は32.2~45.3m/day、滞留時間は1.8~2.5時間、空気量

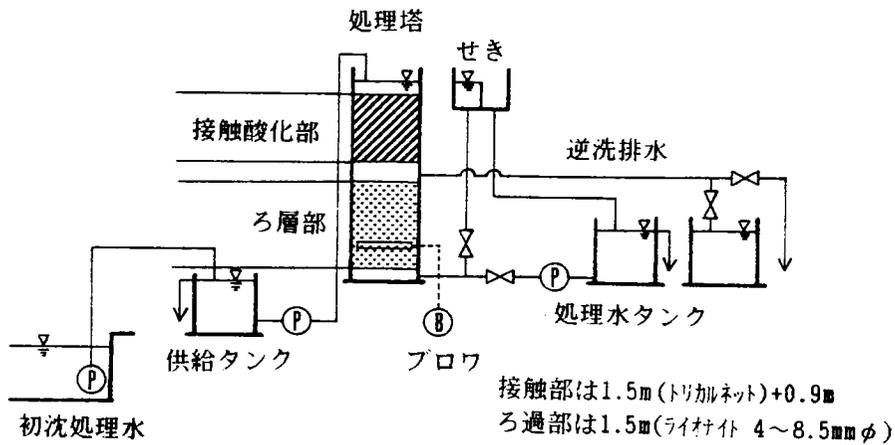


図5-19 接触酸化-生物ろ過法によるパイロットプラント

表5-10 操作条件

		Run 1	Run 2	Run 3
採水日		9/30	11/18	12/20
Lv (m/d)		32.2	32.2	45.3
G/L		7.0	7.0	5
接触材面積 (m ² /m ³)		32.5	42.2	42.2
ろ材径 (mm)		4~8.5 約 70% 8.5~16.5 約 30%	4~8.5	4~8.5
ろ層厚 (m)		1.13	1.5	1.5
ろ過継続時間 (hr)		13.4	12.0	12.0
滞留時間 (hr)		2.5	1.8	1.8
生物量 (mgSS/l)	接酸	2000	3500	3500
	ろ層	8400	12300	7900
水温 (°C)	IN*	22.0	17.6	14.1
	接**	22.0	16.1	13.3

*: 流入水

** : 接触酸化水

／液量比 (G/Lと略す) は5~7、流入水温は14.1~22°Cであった。

4-2-3 塩素処理

塩素処理に先立って試料はろ紙GS-25でろ過し、ろ液を試料とした。ただしRun 2については別に未ろ過試料についても塩素処理を行なった。試料水は高濃度のアンモニア性窒素(以後 NH_4^+-N と略す)を含むため、脱塩素水で12.5倍に希釈(NH_4^+-N 1.6mg/l以下)した。以下、2-1-3に準ずる。

4-3 結果および考察

4-3-1 水処理成果

表5-11は各Runの連続採水実験における溶存性の COD_{cr} (S- COD_{cr})、 BOD (S- BOD)、 NH_4^+-N 、 DOC の除去特性(平均値表示)を示す。 NH_4^+-N は処理水中に12.5~19.4mg/lも含まれ、除去率は14~43%であるがS- COD_{cr} は流入水で83.9~155.3mg/l、処理水では29.6~52.0mg/lと65~70%の除去率を示している。S- BOD は流入水で62.3~80.4mg/l、処理水で7.3~11.2mg/lと、82~91%と高い除去率を示す。 DOC は26.1~54.9mg/lの流入水が11.8~19.7mg/lとなり55~70%の除去率である。各Runともほぼ同じ除去率であるが、Run 2は上記4項目とも一番高い除去率を示し、特に NH_4^+-N に関しては43%と他のRunの2倍以上の値を示している。これらより、接触酸化-生物ろ過法は滞留時間が活性汚泥法に比較して1/2~1/3と短い、その浄化能力は硝化が進んでいないもののほぼ同程度の成績を上げていることがわかる。流入水の DOC は時間的変動が大で平均値の15~22%変動している。しかし、接触酸化水、処理水のそれは変動中は小さい。

4-3-2 有機塩素系化合物生成能の挙動

表5-12は溶解性成分の有機塩素系化合物生成能の低減特性(平均値表示)を示す。本実験ではTHMとしてクロロホルム、モノプロモジクロロメタンが検出され、この2者を合計したものをTHMとして示した。なおモノプロモジクロロメタンの量はTHM重量の流入水で5%以下、接触酸化水、処理水で各々11%以下であった。

THM生成能は、接触酸化水で28~42%、処理水で35~48%の低減率を、全THM、TOX生成能は各々50~65%、54~63%の低減率を得た。本法での低減率は活性汚泥終末処理場のTHM、全THM、TOX各低減率22、54、77%と比較する³⁾と、全THM生成能では同程度、TOX生成能では低く、THM生成能では高い。本法でのTOX生成能の低減率が低いことは DOC の除去率が活性汚泥法による終末処理場の結果(91.6%)より低いことが原因しているかもしれない。各生成能の絶対量はT

表5-11 接触酸化-生物ろ過法のパイロットプラントにおけるS-COD_{Cr}, S-BOD, NH₄⁺-N, DOCの測定結果(平均値)

		Run 1	Run 2	Run 3
S-COD (mg/l)	IN	83.9±12.8	133.1±15.2	155.3±23.3
	接	34.6±2.4(58.8%)	55.6±3.3(58.2%)	72.2±5.8(53.5%)
	OUT	29.6±2.6(64.7%)	40.2±4.3(69.8%)	52.0±5.0(66.5%)
S-BOD (mg/l)	IN	66.4±17.5	80.4±22.7	62.3±18.1
	接	13.3±2.1(80.0%)	14.9±2.5(81.5%)	19.6±1.9(68.5%)
	OUT	7.3±0.8(89.0%)	7.3±1.3(90.9%)	11.2±2.2(82.1%)
NH ₄ ⁺ -N (mg/l)	IN	15.9±3.1	24.2±4.1	22.5±2.7
	接	13.4±1.9(15.7%)	19.5±1.2(19.5%)	22.9±2.6(-1.8%)
	OUT	12.5±2.5(21.4%)	13.8±2.4(43.0%)	19.4±2.4(13.8%)
DOC (mg/l)	IN	26.1±5.7	39.5±6.0	54.9±9.2
	接	14.6±1.6(43.1%)	15.5±1.0(60.8%)	25.7±1.3(53.2%)
	OUT	11.8±0.9(54.8%)	12.1±1.7(69.4%)	19.7±3.1(64.1%)

IN : 流入水 接 : 接触酸化水 OUT : 処理水 () : 除去率

表5-12 溶解性成分から生成する有機ハロゲン化合物生成能の低減特性(平均値)

		Run 1	Run 2	Run 3
THM (μg/l)	IN	205±19	314±39	367±82
	接	147±12(28.2%)	207±8(33.9%)	214±13(41.8%)
	OUT	134±21(34.6%)	184±19(41.5%)	191±19(47.9%)
全THM (μg/l)	IN	446±66	916±117	1380±158
	接	260±25(41.8%)	381±30(58.4%)	610±51(55.8%)
	OUT	225±35(49.6%)	325±55(64.5%)	486±80(64.8%)
TOX (μgCl/l)	IN	3590±670	3480±490	3790±470
	接	1700±130(52.6%)	1780±220(49.0%)	2040±60(46.1%)
	OUT	1330±230(63.0%)	1350±120(61.2%)	1750±230(53.9%)

IN : 流入水 接 : 接触酸化水 OUT : 処理水 () : 除去率

HMで1.9~2.7倍、全THMで1.5~6.9倍、TOXで2.9~3.8倍程度を示すに止まった。時間的変動は流入水について見られるが接触酸化水、処理水については変動巾は小さい。このことはDOCの変動巾が小さいことから妥当な結果である。

ところで各Runについて各生成能の低減率を比較すると、THMではRun 3が、全THMではRun 2, Run 3が、TOXではRun 1が各々高く、有機塩素系化合物生成能の低減率に関するLv, 接触材面積, 水温, および $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ の除去率等の影響は必ずしも明確に表れていない。

表5-13はRun 2における未ろ過水とろ過水の各々の塩素処理によって生成する有機塩素系化合物生成能の差を浮遊生成成分の単位SS (mg)あたりの有機塩素系化合物生成特性として表わしたものである。処理水中の単位SSあたりの各生成能は流入水のそれに比較し3倍~6倍も高いが、SSが接触酸化水で41%, 処理水で94%も除去されていることよりTHM生成能は74%, TOX生成能は84%低減された。

4-3-3 有機塩素系化合物生成率の挙動

表5-14は各Runの流入水、接触酸化水、処理水別の溶解性成分のTHM生成率、全THM生成率、TOX生成率の平均値を示す。Runによって流入水、処理水の各生成率が異なり、THM生成率は流入水で $6.7 \sim 8.2 \mu\text{g}/\text{mgC}$ 、処理水で $9.8 \sim 15.4 \mu\text{g}/\text{mgC}$ 、全THM生成率は流入水 $17.6 \sim 25.9 \mu\text{g}/\text{mgC}$ 、処理水 $19.1 \sim 27.1 \mu\text{g}/\text{mgC}$ 、TOX生成率は流入水 $72 \sim 146 \mu\text{g as Cl}/\text{mgC}$ 、処理水 $89 \sim 113 \mu\text{g as Cl}/\text{mgC}$ を示した。流入水の各生成率はO市終末処理場調査³⁾で得られた値の55~77%と低目であった。

THM生成率はRun 2, 3では流入水、接触酸化水、処理水と処理の程度が進むに従ってTHM生成率は高くなる傾向にある。しかし活性汚泥処理水の $25.6 \mu\text{g}/\text{mgC}$ ³⁾と比較するとまだ低い。

表5-15は塩素量表示でTHM、全THMがTOX中の占める割合を表わしている。これらの値が接触酸化-生物ろ過処理によって変われば、前駆物質の質が変わったと推測可能である。しかし、THMの割合は1~4%程度高くなっているが、全THMでは逆に低くなる場合もあり、処理前後の前駆物質の質の変化は大きくなく、流入水水質の影響が著しいことを示す。

4-3-4 生物学的難分解性物質と有機塩素系化合物生成率

図5-20に $(S-\text{COD}_{Cr} - S-\text{BOD}_u) / (S-\text{COD}_{Cr})$ の経時変化を示す。各Runとも処理が進むに従って有機物中の難分解性物質の比率は高くなり、各Runの平均値で流入水は0~0.46, 接触酸化水は0.45~0.74を示した。次に各RunについてTHM生成率と $(S-\text{COD}_{Cr} - S-\text{BOD}_u) / (S-\text{COD}_{Cr})$ の関係をもとめた

表5-13 浮遊性成分の単位SSあたりの
有機塩素化合物生成能 (Run 2)

	THM FP/SS ($\mu\text{g}/\text{mgSS}$)	TOX FP/SS ($\mu\text{g}/\text{mgSS}$)	SS mg/l
流入水	3 \pm 2	27 \pm 12	58.0 \pm 6.0
接触酸化水	4 \pm 2	26 \pm 13	34.0 \pm 8.1
ろ過水	17 \pm 9	88 \pm 35	3.2 \pm 0.8

表5-14 有機塩素系化合物生成率

		Run 1	Run 2	Run 3
THM TOC ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	IN	8.2 \pm 1.7	8.2 \pm 2.1	6.7 \pm 2.0
	接	10.2 \pm 1.2	13.4 \pm 1.1	8.3 \pm 0.7
	OUT	9.9 \pm 4.7	15.4 \pm 2.2	9.8 \pm 1.2
全THM TOC ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	IN	17.6 \pm 3.6	23.4 \pm 5.6	25.9 \pm 5.9
	接	18.0 \pm 2.2	24.6 \pm 1.4	23.8 \pm 2.0
	OUT	19.1 \pm 3.6	27.1 \pm 4.4	24.6 \pm 2.0
TOX TOC ($\mu\text{gCl}/\text{mg}$)	IN	146 \pm 50	90 \pm 18	72 \pm 18
	接	117 \pm 11	114 \pm 10	80 \pm 4
	OUT	113 \pm 24	113 \pm 14	89 \pm 10

表5-15 THM,全THMがTOX中に占める割合

		Run 1	Run 2	Run 3
THM TOX (Cl %)	IN	5.2 \pm 0.8	8.1 \pm 1.5	8.6 \pm 2.0
	接	8.1 \pm 1.5	10.3 \pm 1.3	9.1 \pm 0.7
	OUT	9.1 \pm 2.0	11.8 \pm 1.2	9.6 \pm 1.6
全THM TOC (Cl %)	IN	11.3 \pm 2.2	23.8 \pm 4.8	32.5 \pm 3.3
	接	13.4 \pm 1.2	18.9 \pm 1.7	26.3 \pm 2.5
	OUT	15.3 \pm 3.6	21.1 \pm 4.0	24.4 \pm 3.5

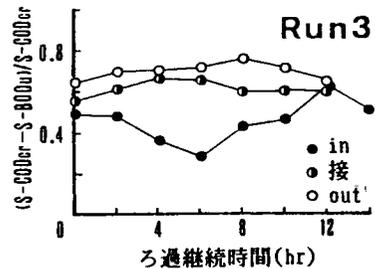
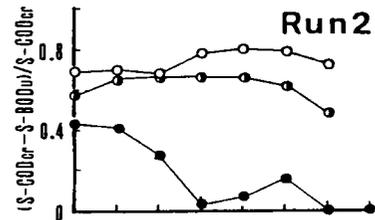
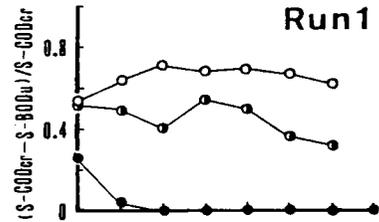


図5-20 接触酸化-生物ろ過
プロセスにおける $(S-COD_{cr} - S-BOD_u) / (S-COD_{cr})$
の時間変化

(図5-21)。Run 1については相関係数は0.55と低いが、Run 2,3は各々 0.89, 0.76と両者の間に相関関係がある傾向を示している。Run 2では流入水そのものの難分解性物質の占める割合は 0~0.44 と大きく変動し、処理水も0.68~0.80と高い値を示し、その割合0.1の増加に従ってTHM生成率は1.0増加する。Run 3は流入水のTHM生成率がRun 1, 2に比し低いがRun 2と同様の傾向、増加率を示す。Run 1では処理によるTHM生成率の増加にたいする影響は低い。これは流入水の $(S-COD_{Cr}-S-BOD_u) / (S-COD_{Cr})$ が 0 に近いことに起因していると推定される。

全THM生成率と $(S-COD_{Cr}-S-BOD_u) / (S-COD_{Cr})$ の間には相関は認められなかった。

TOX生成率と $(S-COD_{Cr}-S-BOD_u) / (S-COD_{Cr})$ の間にはRun 1では相関が認められなかったがRun 2($r=0.723$), Run 3 ($r=0.787$)では相関がある傾向が認められた。

次に、 NH_4^+-N による塩素消費量は削除して、単位DOCあたりの塩素消費量をもとめ、これを $(S-COD_{Cr}-S-BOD_u) / (S-COD_{Cr})$ に対しプロットした。これを図5-22に示す。各Runとも両者の間には相関関係が得られるが、実験日毎に汚水中有機物組成がかなり異なるようである。これらの図より難分解性物質の割合が高い方が単位DOCあたりの塩素消費量は大きく、生物学的に難分解性物質は易分解性物質より単位DOCあたりの塩素消費量は大きいことが示された。

4-3-5 有機塩素系化合物生成率の試算

一般に生物処理水には原水中に既に存在した生物学的難分解性物質や生物の代謝産物及び生物の自己分解生成物に係る難分解性有機物が含まれるが、本実験において前者の一部は凝塊化、生物膜への吸着、あるいはろ層での物理的吸着によって除去され、接触酸化水及び処理水中に溶存する難分解性物質は主として後者の影響を強く受ける場合が多いと考えられるので、以下の試算を行なった。

接触酸化水、処理水はともに生物作用が係わっているため、両者の溶解性成分の生物難分解性物質と易分解性物質各々の有機塩素系化合物生成前駆物質としての質の違いはないと考えれば例えばTHMに関しては次の式が成り立つ。

$$C_{con1} \times \alpha_{THM} + C_{con2} \times \beta_{THM} = THM生成能_{con} \dots\dots\dots (5-1)$$

$$C_{out1} \times \alpha_{THM} + C_{out2} \times \beta_{THM} = THM生成能_{out} \dots\dots\dots (5-2)$$

C_{con1} : 接触酸化水中の難分解性物質のDOC(mg/l)

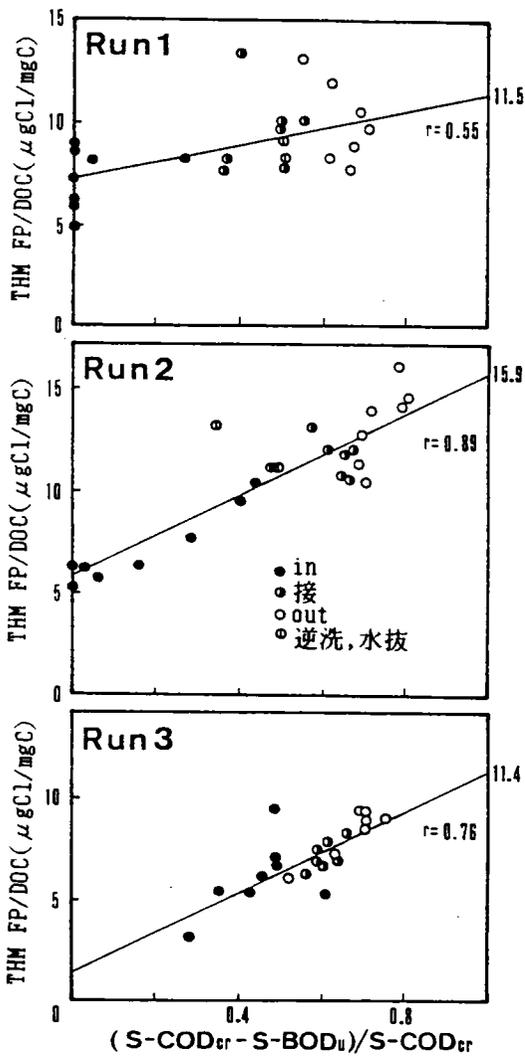


図5-21 (S-COD_{cr}-S-BOD_u) / (S-COD_{cr})とTHM FP/DOCの関係

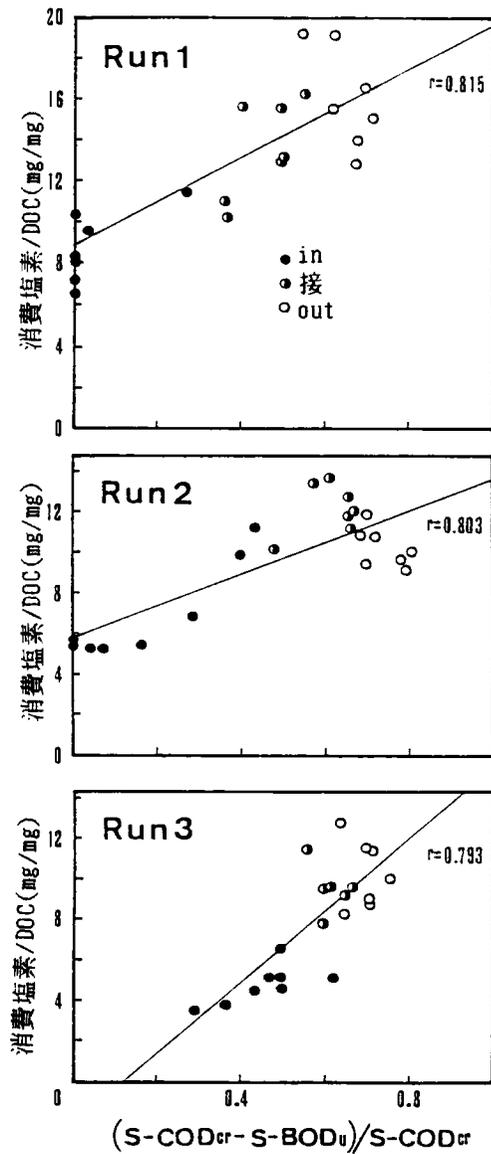


図5-22 (S-COD_{cr}-S-BOD_u) / (S-COD_{cr})と単位DOCあたりの消費塩素量の関係

C_{con2} : 接触酸化水中の易分解性物質のDOC (mg/l)

C_{out1} : 処理水中の難分解性物質のDOC (mg/l)

C_{out2} : 処理水中の易分解性物質のDOC (mg/l)

α_{THM} : 生物処理水の難分解性物質のTHM生成率 ($\mu\text{g}/\text{mgC}$)

β_{THM} : 生物処理水の易分解性物質のTHM生成率 ($\mu\text{g}/\text{mgC}$)

そこで先ず、流入水、接触酸化水、処理水各々の難分解性物質量を ($S-COD_{Cr}-S-BOD_u$) の平均値としてもとめ、これを ($S-COD_{Cr}$) / (DOC) の平均値よりDOC量に換算した。表5-16に各々の値を示す。

ここでRun 1の α_{THM} , β_{THM} をもとめてみる。表5-16より $C_{con1}=6.5\text{mg}/\text{l}$, $C_{out1}=7.6\text{mg}/\text{l}$ であるので表5-11のDOC, 表5-12のTHM生成能より $C_{con2}=8.1\text{mg}/\text{l}$, $C_{out2}=4.2\text{mg}/\text{l}$, THM生成能 $_{con}=147\mu\text{g}/\text{l}$, THM生成能 $_{out}=134\mu\text{g}/\text{l}$ が得られ、次式が成り立つ。

$$6.5\alpha_{THM} + 8.1\beta_{THM} = 147(\mu\text{g}/\text{l}) \dots\dots\dots (5-3)$$

$$7.6\alpha_{THM} + 4.2\beta_{THM} = 134(\mu\text{g}/\text{l}) \dots\dots\dots (5-4)$$

式(5-3)、(5-4)より $\alpha_{THM} = 14\mu\text{g}/\text{mgC}$, $\beta_{THM} = 7\mu\text{g}/\text{mgC}$ がもとめられた。

ここでもとめた易分解性物質のTHM生成能の値は流入水中の易分解性物質のそれと同じであると仮定すると式(5-5)が成り立つ。

$$C_{in1} \times \gamma_{THM} + C_{in2} \times \beta_{THM} = \text{THM生成能}_{in} \dots\dots\dots (5-5)$$

C_{in1} : 流入水中の難分解性物質のDOC (mg/l)

C_{in2} : 流入水中の易分解性物質のDOC (mg/l)

γ_{THM} : 流入水中の難分解性物質のTHM生成率 ($\mu\text{g}/\text{mgC}$)

表5-16より $C_{in1} = 1.0\text{mg}/\text{l}$ であるので、表5-11、-12より $C_{in2} = 25.1\text{mg}/\text{l}$ 、THM生成能 $_{in}=205\mu\text{g}/\text{l}$ および $\beta_{THM} = 7\mu\text{g}/\text{mgC}$ を式(5-5)に代入すると、 $\gamma_{THM}=27\mu\text{g}/\text{mgC}$ が得られた。同様に生物処理水の難分解性物質、易分解性物質および流入水中の難分解性物質各々の全THM生成率 ($\alpha_{Total-THM}$, $\beta_{Total-THM}$, $\gamma_{Total-THM}$)、TOX生成率 (α_{TOX} , β_{TOX} , γ_{TOX}) が求められた。各Runについて得られた値を表5-17に示す。Run 2のTOX生成率については上記の方法でもとめることができなかったが、これらの値は表5-14の値から考察すると妥当な結果である。これより、生物処理後の難分解性物質のTHM、全THM生成率は各々13~19 $\mu\text{g}/\text{mgC}$, 21~32 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ で、易分解性物質の3~6 $\mu\text{g}/\text{mgC}$, 13~19 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ に比べ、より高い値を示す傾向にある。流入水中の難分解性物質はRun 1, 2で各々

表5-16 難分解性物質

		S-COD _{Cr} -S-BOD _u (mg/l)	S-COD _{Cr} /DOC (mg/mg)	DOC換算値 (mg/l)
RUN 1	IN	3.2	3.3	1.0
	接	16	2.4	6.5
	OUT	19	2.5	7.6
RUN 2	IN	22	3.4	6.5
	接	34	3.6	9.6
	OUT	30	3.3	8.9
RUN 3	IN	71	3.0	24
	接	39	2.8	14
	OUT	36	2.7	13

IN：流入水，接：接触酸化水，OUT：処理水

表5-17 有機塩素系化合物生成率（計算値）

有機塩素系化合物生成率		Run 1	Run 2	Run 3
THM ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	α_{THM}	14	19	13
	β_{THM}	7	4	3
	γ_{THM}	27	30	11
THM ($\mu\text{gCl}/\text{mg}$)	$\alpha_{\text{THM-Cl}}$	12	17	11
	$\beta_{\text{THM-Cl}}$	6	3	3
	$\gamma_{\text{THM-Cl}}$	24	27	10
全THM ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	$\alpha_{\text{Total-THM}}$	21	32	27
	$\beta_{\text{Total-THM}}$	15	13	20
	$\gamma_{\text{Total-THM}}$	72	76	23
TOX ($\mu\text{gCl}/\text{mg}$)	α_{TOX}	107	—	108
	β_{TOX}	124	—	46
	γ_{TOX}	473	—	98

$\gamma_{\text{THM}} = 27, 30 \mu\text{g}/\text{mgC}$, $\gamma_{\text{Total-THM}} = 72, 76 \mu\text{g}/\text{mgC}$ と、Run毎に類似した高い値を示す。一方Run 3の γ_{THM} , $\gamma_{\text{Total-THM}}$, γ_{TOX} は、生物処理後の難分解性物質のそれらに近い値の11, 23, $98 \mu\text{g}/\text{mgC}$ を示す。このことと、流入水中の難分解性物質の量がDOCで $24 \text{mg}/\text{l}$ と流入水中の44%も占めていたことから、Run 3では処理場内の汚泥返送水等に起因すると考えられる難分解性物質が大量に最初沈殿池内に流入したものと推定される。

ところで、Run 2で各TOX生成率をもとめることができなかった。これはRun 1とRun 2の γ_{THM} , $\gamma_{\text{Total-THM}}$ がほぼ近い値を示すため、 γ_{TOX} もほぼ似た値を示すと仮定すると、流入水中の難分解性物質量がRun 1ではDOC $1 \text{mg}/\text{l}$ であるのにRun 2では $6.5 \text{mg}/\text{l}$ も存在し、接触酸化-生物ろ過処理で十分吸着除去されずに接触酸化水、処理水中に残存していることにより、その量を区別できなかったためである。

4-3-6 有機塩素系化合物の挙動

Run 2の実験調査で流入水、処理水、そのものに含まれている低沸点有機塩素系化合物とTOXを測定した。低沸点有機塩素系化合物としては、クロロホルム、モノブROMOジクロロメタン、ジブROMOクロロメタンが検出され、〇市終末処理場で検出された1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等は検出されなかった。図5-23にTHM(塩素量表示)、TOXの経時変化を示す。THM

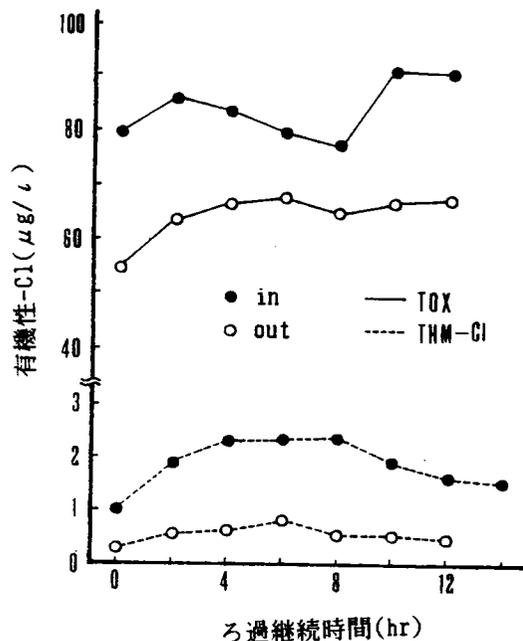


図5-23 接触酸化-生物ろ過プロセスにおけるTHM, TOXの時間変化 (未塩素処理)

は平均 $1.9 \pm 0.5 \mu\text{g as Cl/l}$ であったものが、 $0.6 \pm 0.1 \mu\text{g as Cl/l}$ となり、各時間毎における除去率の平均値は $81 \pm 3 (\%)$ であった。一方TOXは流入水で平均 $84 \pm 6 \mu\text{g as Cl/l}$ 、処理水で $65 \pm 5 \mu\text{g as Cl/l}$ で、除去されたTOX中に除去されたTHMが占める割合は $8 \pm 4\%$ でTHM以外の有機塩素系化合物も除去されているが、TOXの各時間毎における除去率の平均値は $23 \pm 6\%$ と低い。なお処理場の水道水のTOXは $141 \mu\text{g as Cl/l}$ であった。

THM以外の低沸点有機塩素系化合物が検出されなかったことより、本実験を行なった団地の都市下水中に含まれる有機塩素系化合物は水道水に主に起因するものと推定され、一度生成したTHM以外の有機塩素系化合物は除去されにくいことがわかった。

4-4 要約

滞留時間が活性汚泥法の $1/2 \sim 1/3$ で、浮遊性物質からの代謝廃物の影響が少ない接触酸化-生物ろ過法における有機塩素系化合物前駆物質量を把握・検討し次のような成果を得た。

- 1) 本法の溶解性成分の各低減率はTHM生成能で $35 \sim 48\%$ 、全THM生成能で $50 \sim 65\%$ 、TOX生成能で $54 \sim 63\%$ であった。
- 2) THM生成率は接触酸化水、処理水と処理がすすむに従って高い値を示し、処理水で $9.8 \sim 15.4 \mu\text{g/mgC}$ であった。
- 3) $(S-COD_{Cr} - S-BOD_5) / (S-COD_{Cr})$ とTHM生成率、TOX生成率、単位DOCあたりの塩素消費量各々の間に相関傾向が認められ、難分解性物質が COD_{Cr} 中に占める割合が高くなる場合ほど単位DOCあたり高い塩素消費量を示し、高いTHM、TOX生成能を示す傾向があった。
- 4) 接触酸化-生物ろ過法の処理水中の生物難分解性物質に係るTHM生成率は $13 \sim 19 \mu\text{g/mgC}$ であった。
- 5) 未塩素処理水のTHM、TOX調査により、一度生成したTHM以外の有機塩素系化合物は除去されにくく、TOX除去率は 23% であった。

第 5 節 結 論

公共用水域に排出される THM をはじめとする有機塩素化合物前駆物質は何なのかを知ること、それに関連して同物質の由来を知るとは、水源保全と浄水処理の高度化についての費用負担が論じられている社会情勢下においては重要な指針を与える。第 5 章各節の研究結果ならびに内容を要約するとつぎのようである。

第 2 節では活性汚泥法終末処理場の 24 時間連続調査より、各プロセスにおける THM 前駆物質の挙動を明らかにした。その結果、プリアレーションタンク流入水、最初沈殿池流出水、返送汚泥、ばつ気槽流出水、最終沈殿池処理水、場内返送水各々の 0.45 μ m³ろ液の THM 生成能は 96~135 μ g/l で各プロセス間で大きな違いは認められなかった。しかし処理水中の残留難分解性物質や活性汚泥代謝過程で生成する難分解性物質に起因する TOC あたりの THM、全 THM 生成能は生下水より高く、藻類等の細胞外生産物に起因するそれらの値とほぼ同じ 25.6 μ g/mgC、54.1 μ g/mgC であった。

第 3 節では活性汚泥の自己分解過程において溶出する TOC 成分は難分解性物質で有機塩素化合物の前駆物質であり THM 生成率、全 THM 生成率は各々下水処理水に近い 24 μ g/mgC、48 μ g/mgC を、また TOX 生成率は 122 μ g/mgC を示すこと、また活性汚泥による溶解性基質除去過程における処理水中の溶解性成分の THM 生成能は、活性汚泥量の多少、浮遊性基質の有無、DOC 残存量等々の違いによらず、ほぼ類似の 96.4~113.7 μ g/l であること、および活性汚泥の THM 生成能は 0.5~1.4 μ g/mgSS、TOX 生成能は 27 μ g as Cl/mgSS であること等を明らかにした。

第 4 節では浮遊性物質からの代謝廃物の影響が少ない接触酸化-生物ろ過法の溶解性成分の各低減率は THM 生成能で 35~48%、全 THM 生成能で 50~65%、TOX 生成能で 54~63% で、処理水の THM 生成率は 10~15 μ g/mgC であることを明らかにした。

また第 2 節~第 4 節において難分解性物質が COD_{Cr} 中に占める割合 ($(S-COD_{Cr}-S-BOD_u) / (S-COD_{Cr})$) が高くなる場合ほど単位 DOC あたり高い塩素消費量を示し、高い THM 生成能や TOX 生成能を示す傾向があることを明らかにした。

このように有機塩素化合物前駆物質の主たるものが都市排水中の生物難分解性有機物であることが再確認された。

(参考文献)

- 1) 宗宮功、河村清史、安福秀章、“活性汚泥による都市下水中有機物質の代謝に関する研究(Ⅱ)－都市下水中有機物質の代謝速度の検討－”、下水道協会誌、Vol.17、p1-11。(1980)
- 2) 宗宮功、河村清史、“都市下水中の有機物質について”、水処理技術、Vol.21 p3-12 (1980)
- 3) 山田春美、宗宮功、“活性汚泥法終末処理場における有機ハロゲン化合物前駆物質および低沸点有機ハロゲン化合物の挙動”、水質汚濁研究、Vol.7、No.4、p239、(1984)
- 4) 萩原耕一、BOD試験法解説、績文堂 (1964)
- 5) 宗宮功、山田春美、野沢英児、“藻類増殖とTHM生成能の調査研究”、原水の複合汚染に伴う浄水対策に関する調査研究、京都大学工学部衛生工学教室、p97(1982)
- 6) 宗宮功、山田春美、稲波文雄、“有機化合物の塩素処理－クロロホルム中間体とクロロホルム生成特性－”、水道協会雑誌、Vol.52、No.9、p1-10、(1983)
- 7) Thomas Love Jr, O, “Treatment of Drinking Water Containing Trichloro ethylene and Related Industrial Solvents”, Jour. AWWA, Vol.74, No.8, p413-415, (1982)
- 8) Reinhard M., “Trace Organics Removal by Advanced Waste Treatment” Proc. ASCE.105, EE4, pp675-693. (1979)
- 9) 貫上佳則、“都市下水処理場における有機物除去機能の評価”、京都大学卒業論文 (1983)
- 10) 山田春美、宗宮功、“活性汚泥に係る有機塩素系化合物前駆物質質量”、水質汚濁研究 Vol.8, No.4, p223. (1985)
- 11) 河村清史、“活性汚泥法による都市下水処理に関する基礎的研究”、京都大学学位論文 (1982)
- 12) 山田春美、宗宮功、“接触酸化－生物ろ過法における有機塩素系化合物前駆物質の挙動”、水質汚濁研究、Vol.8, No.4, p239 (1985)

第6章 有機塩素系化合物の生成量と 速度論的考察

第1節 概説

塩素処理における有機塩素化合物生成に関し、第3章では有機物と塩素の反応における反応因子と反応特性について、第4章では上水源および浄水プロセスにおける生成特性を、第5章では生物処理に係わる有機塩素化合物前駆物質の特性について論じ、有機塩素化合物の生成反応、それに係わる前駆物質は何なのか、およびそれに関連して同物質の由来を検討した。そうして、研究の焦点は有機塩素化合物生成反応の速度論的研究に向けられるべきである。そこで、その成果を実際の処理施設に応用すべく有機塩素化合物の生成量を予測することと結び付けて考えることが必要である。

水中における前駆物質と塩素の反応は、酸化、塩素化、加水分解等種々の素反応が複合化したもので、いくつかの逐次反応や併発反応からなると考えられ、純理論的にこれらの有機塩素化合物の生成量を求めることは非常に困難である。

本章ではTHM、全THM（THM+THM中間体）並びにTOX生成反応は、反応初期の急速生成反応と続く緩速生成反応とがあり、これの和として生成量を示すのが妥当であると考え、第2節では試薬フミン酸について、第3節は琵琶湖湖水について、第4節では、生物処理水について各々反応生成量を示す実験式を求め、有機塩素系化合物生成量の数量化を試みるとともに前駆物質の性状を把握することを試みた。また、第3節では温度の影響についても考察を行なった。この得られた実験式について第5節ではその意味を論じた。第6節ではこの式をもとに有機塩素化合物の生成予測の可能性について検討を加えた。

第2節 フミン酸の塩素処理における有機 塩素系化合物の生成特性¹⁾

2-1 はじめに

水中における有機塩素系化合物前駆物質と塩素の反応は塩素化、酸化、加水分解等の素反応が複合化したもので、いくつかの逐次反応や並発反応等から成ると考えられ、純理論的にこれらの有機塩素化合物の生成量を求めることは非常に困難である。

しかし総合的な指標であるTHM及びTOXの生成量については、実験的には前駆物質の種類と濃度、pH、投入塩素量等の影響を受けることが明らかにされており、わが国にあっても何人かの研究者によって定式化されている。いくつかの例を以下に示す。浦野^{21,22)}はこれらの条件を因子としてTHM生成量及びTOX生成量を次のように示している。

$$[\text{THM}] = k \cdot (\text{pH} - a) \cdot [\text{TOC}] \cdot [\text{Cl}_2]_0^m \cdot t^n \dots\dots (6-1)$$

$$[\text{TOX}] = k_{\text{tox}} \cdot [\text{TOC}] \cdot [\text{Cl}_2]_0 \cdot t \dots\dots\dots (6-2)$$

ここで $[\text{Cl}_2]_0$:投入塩素量、 t :塩素処理時間である。

同様に湯浅ら²³⁾も次式で示している。

$$[\text{THM}] = k \cdot [\text{Cl}_2]^a \cdot [\text{TOC}]^b \cdot [t]^c \dots\dots\dots (6-3)$$

これらの式では生成量が各因子の指数乗の積として表現されている。ただ、反応を詳細にみるとTHM、全THM (THM+THM中間体)並びにTOX生成反応には反応初期の急速生成反応と続く緩速生成反応とがあり、これらの和として生成量を示すのが妥当と考えられる。

有機塩素系化合物は有機物と塩素との反応によって生成する。従ってその反応生成量は消費された塩素量と相関があると考えられる。図6-1、6-2は異なる水道原水の24時間塩素処理後(pH7)の実測データについて塩素消費量に対し、THM、TOXの各生成量をプロットしたものである。THM、TOXの各生成量は塩素消費量にほぼ比例して増加することがわかる。従って、有機塩素系化合物生成の反応速度論的検討を行なうに当たってまず塩素消費反応の速度論から検討するのが妥当と考え、以下フミン酸について塩素消費速度、有機塩素系化合物生成速度を求めた。

2-2 実験方法

2-2-1 フミン酸水溶液

フミン酸は和光純薬製のものをアルカリ溶解、酸沈殿を2回繰り返して精製して用いた。これを0.1Nの水酸化ナトリウム溶液に溶かしたものを原液とし、所定の濃度に再蒸留水で希釈し、硫酸でpHを 7 ± 0.2 に調整し、試水とした。

再蒸留水としては2ℓ分液ロートにイオン交換-蒸留水1.5ℓと、n-ヘキサン100mlを加え振とうし、静置後水層を20分間煮沸し、n-ヘキサン層を完全に除去後、再度蒸留したものをを用いた。

2-2-2 塩素処理

試水に所定濃度になるように塩素水を添加、直ちに1Nまたは0.1N硫酸あるいは水酸化ナトリウムを用いてpH7とし、1回の採水時刻に102 ml BODびん2~3本の割で分注

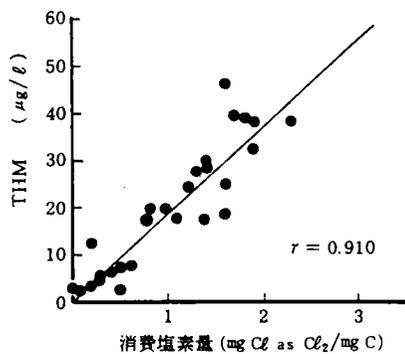


図6-1 塩素消費量とTHM生成量の関係

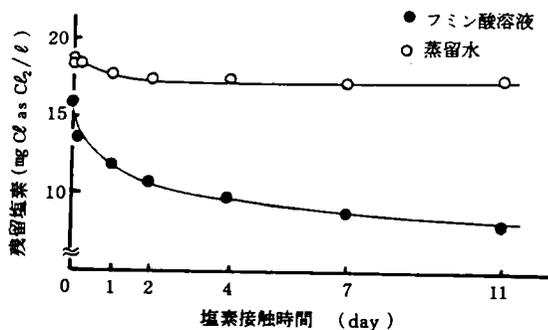


図6-3 残留塩素の経時変化 ($Cl_2/TOC_0=5.6$)

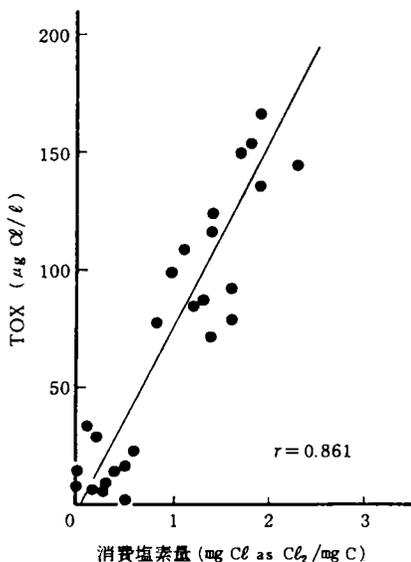


図6-2 塩素消費量とTOX生成量の関係

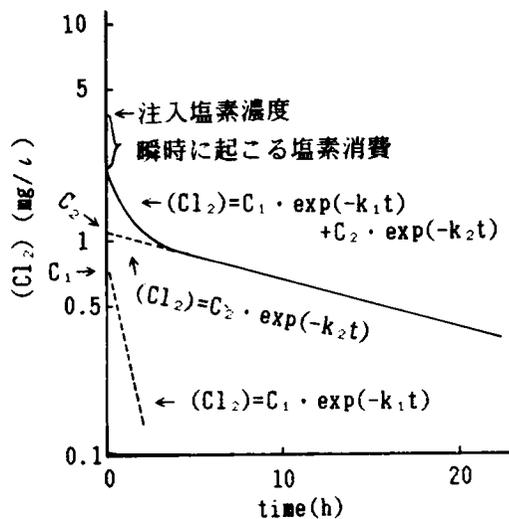


図6-4 塩素消費曲線

表6-1 塩素消費反応速度定数と係数 (フミン酸)

項目 実験No	投入塩素率 mg Cl as Cl ₂ / mg C	L ₁ mg Cl as Cl ₂ / mg C	L ₂ mg Cl as Cl ₂ / mg C	k ₁ (day ⁻¹)	k ₂ (day ⁻¹)
Na 1	1.0	0.5	0.5	7.1	0.24
Na 2	2.1	0.5	1.6	13.5	0.11
Na 3	12.1	1.4	10.7	18.8	0.017
Na 4	58.7	3.5	55.2	15.8	0.0067

し、20°C、暗所で塩素と反応させた。塩素接触時間は1時間～7日間で、適宜サンプリングを行った。

2-2-3 分析方法

1) 有機塩素系化合物の分析方法

有機塩素系化合物をTHM、THM中間体、TOXとして測定した。測定方法は第4章第2節の2-5に準じた。

2) その他の分析方法

TOCは住化GCT-12N型、紫外吸光度は島津UV-240型分光光度計、残留塩素はDPD滴定法、アンモニア性窒素はインドフェノール法によった。

2-3 結果

2-3-1 塩素消費反応の速度

図6-3はフミン酸(TOC=3.4mg/l)溶液を塩素処理した時の残留塩素の経時変化を示す。残留塩素は初期に大きく減少し、あとは徐々に減少するというパターンがみられ、下に凸の曲線になっている。このパターンはTOC、E₂₆₀、E₄₁₀の減少パターンと類似し、THM、全THM、TOXの生成パターンと逆傾向が類似するものである。この塩素消費反応型はBernhardtら⁵⁾が指摘した次の3つの過程を再確認させるものである。

- (a) 瞬時消費反応；塩素注入とほぼ同時に起こり、経時変化は測定できない程速い反応。
- (b) 急速塩素消費反応；塩素注入後はじめの3時間ぐらいの間に起こる反応。
- (c) 緩速塩素消費反応；塩素注入後かなり長時間にわたって起こる反応。

小林ら⁶⁾はこの考えに基づき、図6-4に示すような残留塩素濃度を、急速塩素消費反応(サフィックス1で表示)と緩速塩素消費反応(サフィックス2で表示)の2つの一次反応式の和という形で表わし、次式を提出している。

$$\begin{aligned} [Cl_2] &= [Cl_2]_1 + [Cl_2]_2 \\ &= C_1 \cdot \exp(-k_1 t) + C_2 \cdot \exp(-k_2 t) \dots \dots \dots (6-4) \end{aligned}$$

ここで[Cl₂]：塩素濃度

C₁：急速塩素消費反応係数

C₂：緩速塩素消費反応係数

k₁：急速塩素消費反応速度定数

k₂：緩速塩素消費反応速度定数

ところで水中で塩素は自己分解することが知られている。この速度を把握するため、

塩素処理実験と同時に、塩素を再蒸留水に投入してその残留塩素を測定した。その一例を図6-3に示す。この実験結果によると、塩素はその濃度に関して一次反応的に減少しているが、その速度は、フミン酸との反応による消費速度に比し極めて小さく、本実験での解析においては特に考慮する必要がないものと判断した。そこでフミン酸水溶液(TOC=3.1mg/l)に初期TOC当りの投入塩素量(投入塩素率と略記)1.0, 2.1, 12.1, 58.7mg Cl as Cl₂/mg Cの4段階で、塩素接触時間30分から7日までの範囲においてpH7で塩素処理を行ない、塩素消費反応速度式を求めることを試みた。なお本実験では結果を一般化しやすくするため、塩素濃度を初期TOC当りの塩素濃度で表わし、式(6-4)を次式のように変形した。

$$[\Delta \text{Cl}_2/\text{TOC}_0] = L_1 \cdot \exp(-k_1 t) + L_2 \cdot \exp(-k_2 t) \dots \dots \dots (6-5)$$

ここで $[\Delta \text{Cl}_2/\text{TOC}_0]$: 初期TOC当りの残留塩素濃度(mg Cl as Cl₂/mg C)

L_1 : 急速塩素消費反応係数(mg Cl as Cl₂/mg C)

L_2 : 緩速塩素消費反応係数(mg Cl as Cl₂/mg C)

k_1 : 急速塩素消費反応速度定数(1/day)

k_2 : 緩速塩素消費反応速度定数(1/day)

t : 塩素接触時間 (day)

図6-4(但し、図中 $C_1 \rightarrow L_1$ 、 $C_2 \rightarrow L_2$ 、縦軸の残留塩素 \rightarrow 残留塩素/TOC₀である)に示すように時間に対し初期TOC当りの残留塩素濃度の値を片対数紙上にプロットし、式(6-5)の係数及び定数を求めた(表6-1)。 k_1 は投入塩素率と係わりがそれほど強くないと考えられ、またいずれの実験値もほぼ似通っているので平均値とし、 $k_1=13.8(1/\text{day})$ を与える。さらに L_1 、 L_2 、 k_2 については投入塩素率に依存する係数と考えられるので各の関係をプロットしてみた(図6-5,-6)。その結果、次のような投入塩素率との関係が得られた。

$$L_1 = 0.05 Z_0 + 0.47 \text{ (mg Cl as Cl}_2\text{/mg C)} \dots \dots \dots (6-6)$$

$$L_2 = 0.95 Z_0 - 0.47 \text{ (mg Cl as Cl}_2\text{/mg C)} \dots \dots \dots (6-7)$$

$$k_2 = 0.23 Z_0^{-1.02} \text{ (1/day)} \dots \dots \dots (6-8)$$

ここで Z_0 : 投入塩素率(mg Cl as Cl₂/mg C) $t=0$

ところで瞬時の塩素消費を除く初期TOC当りの塩素濃度は($L_1 + L_2$)であるから、実験で求めた急速及び緩速塩素消費量は初期TOC当り次式で示される。

$$[\Delta \text{Cl}_2/\text{TOC}_0] = (L_1 + L_2) - (L_1 \cdot \exp(-k_1 t) + L_2 \cdot \exp(-k_2 t)) \\ = L_1 (1 - \exp(-k_1 t)) + L_2 (1 - \exp(-k_2 t)) \dots \dots (6-9)$$

式(6-9)に式(6-6)~(6-8)を代入すると次式が得られる。

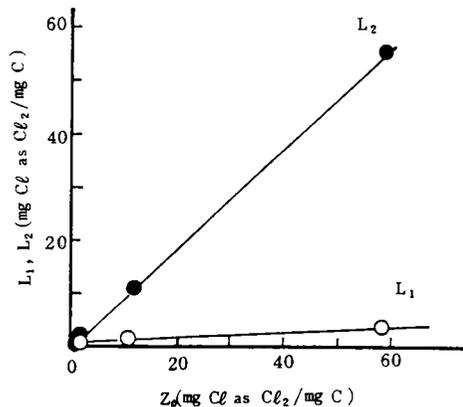


図6-5 投入塩素率 (Z_0) と L_1 , L_2 との関係 (フミン酸)

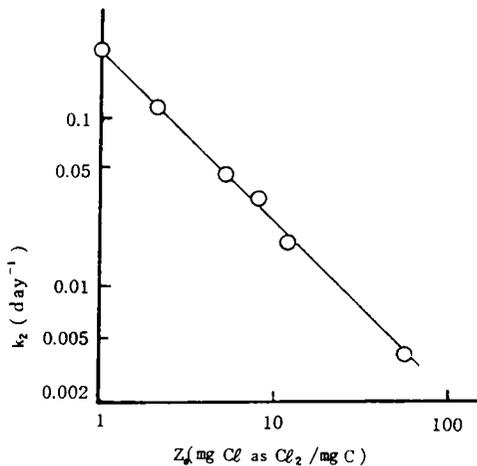


図6-6 投入塩素率 (Z_0) と k_2 の関係 (フミン酸)

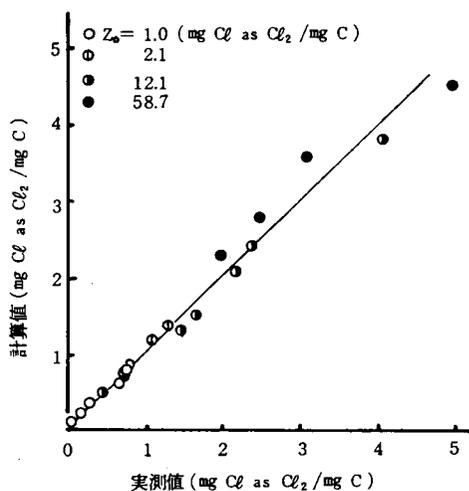


図6-7 塩素消費量の実測値と式(7-10)による計算値

表6-2 THM, 全THM, TOXの生成に係わる係数 (フミン酸)

No	投入塩素率 (mg Cl as Cl_2 / mg C)	THM				全THM				TOX			
		A_1	A_2	α_1	α_2	B_1	B_2	β_1	β_2	C_1	C_2	r_1	r_2
		$(\mu\text{g Cl} / \text{mg C})$				$(\mu\text{g Cl} / \text{mg C})$				$(\mu\text{g Cl} / \text{mg C})$			
1	1.0	10.9	23.9	21.0	52.0	28.9	25.8	55.6	56.1	91	26	175	57
2	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	105	56	181	37
3	12.1	24.5	252	22.7	22.9	49.0	214	45.4	19.5	141	251	131	23
4	58.7	32.7	879	9.6	16.0	62.0	785	18.2	14.2	167	1280	49	23

$$[\Delta \text{Cl}_2/\text{TOC}_0] = (0.05Z_0 + 0.47) (1 - \exp(-13.8t)) \\ + (0.95Z_0 - 0.47) (1 - \exp(-0.23 \times Z_0^{-1.02}t)) \dots (6-10)$$

ただし、t : 塩素接触時間 (day)

式(6-10)によって求めた計算値と実測値を図6-7に示す。図6-7より、投入塩素率が1.0から58.7mg Cl as Cl₂/mg C、塩素接触時間が30分から7日までの広範囲にわたって、経時的な塩素消費量の変化は式(6-10)で投入塩素率をパラメータとして表示できることが示されている。

2-3-2 塩素消費反応と有機塩素系化合物生成の反応速度論

図6-1, -2に示したように、THM, TOX生成量は塩素消費量の増加に従って増加する。ここでは2-3-1で求めた式(6-10)をもとにTHM, 全THM, TOX各生成量を推定する実験式を求める。

急速塩素消費及び緩速塩素消費におけるTHMの生成係数をそれぞれ α_1 、 α_2 とすると、THM生成速度は次式で表わされる⁶⁾。

$$d(\text{THM})/dt = \alpha_1(-d[\text{Cl}_2]_1/dt) + \alpha_2(-d[\text{Cl}_2]_2/dt) \dots (6-11)$$

従って式(6-9), (6-11)よりTHM生成量は式(6-12)で表わされる。ただしTHM生成量は初期TOC当りのTHM生成量で表示する。

$$\text{THM}/\text{TOC}_0 = \alpha_1 \cdot L_1 (1 - \exp(-k_1 t)) + \alpha_2 \cdot L_2 (1 - \exp(-k_2 t)) \\ = A_1 (1 - \exp(-k_1 t)) + A_2 (1 - \exp(-k_2 t)) \dots \dots \dots (6-12)$$

α_1, A_1 ; THMの急速生成に係わる係数、

α_2, A_2 ; THMの緩速生成に係わる係数

表6-2に式(6-12)におけるTHM生成係数をまとめる。なおTHM生成量はTOX生成量と比較検討しやすくするために便宜的に塩素換算で表わした。

同様に全THM生成量、TOX生成量は各々式(6-13), (6-14)で表わし得る。

$$\text{全THM}/\text{TOC}_0 = \beta_1 \cdot L_1 (1 - \exp(-k_1 t)) + \beta_2 \cdot L_2 (1 - \exp(-k_2 t)) \\ = B_1 (1 - \exp(-k_1 t)) + B_2 (1 - \exp(-k_2 t)) \dots \dots \dots (6-13)$$

$$\text{TOX}/\text{TOC}_0 = \gamma_1 \cdot L_1 (1 - \exp(-k_1 t)) + \gamma_2 \cdot L_2 (1 - \exp(-k_2 t)) \\ = C_1 (1 - \exp(-k_1 t)) + C_2 (1 - \exp(-k_2 t)) \dots \dots \dots (6-14)$$

β_1, B_1 : 全THMの急速生成に係わる係数

β_2, B_2 : 全THMの緩速生成に係わる係数

γ_1, C_1 : TOXの急速生成に係わる係数

γ_2, C_2 : TOXの緩速生成に係わる係数

THMの生成に係わる係数と同様、式(6-13)、(6-14)より全THMの生成に係わる係数、TOXの生成に係わる係数を求め表6-2に示す。ただしTHM生成量と同様全THM生成量も塩素換算した値である。

これらの生成に係わる係数と Z_0 との関係を求めたところ、 $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \gamma_1, \gamma_2$ に関して明白な関係が求められなかったが、 $A_1, A_2, B_1, B_2, C_1, C_2$ に関しては図6-8、-9に示すように次のような関係が得られた。(以降、 A_1 を急速THM生成係数、 A_2 を緩速THM生成係数、 B_1 を急速全THM生成係数、 B_2 を緩速全THM生成係数、 C_1 を急速TOX生成係数、 C_2 を緩速TOX生成係数と称する。)

$$A_1 = 11.5 Z_0^{0.27} \quad (\mu\text{g Cl/mg C}) \quad \dots\dots\dots (6-15)$$

$$B_1 = 29.5 Z_0^{0.19} \quad (\mu\text{g Cl/mg C}) \quad \dots\dots\dots (6-16)$$

$$C_1 = 93.3 Z_0^{0.15} \quad (\mu\text{g Cl/mg C}) \quad \dots\dots\dots (6-17)$$

$$A_2 = B_2 = C_2 = 24.8 Z_0^{0.09} \quad (\mu\text{g Cl/mg C}) \quad \dots\dots\dots (6-18) \text{ 式}$$

(6-8)、(6-15)~(6-18)を式(6-12)~(6-14)の各々に代入し、 $k_1=13.8(1/\text{day})$ を与えると、THM生成量、全THM生成量、TOX生成量は式(6-19)~(6-21)のように、投入塩素率の関数として集約的に示すことができる。

$$\begin{aligned} \text{THM}/\text{TOC}_0 &= 11.5 Z_0^{0.27} (1 - \exp(-13.8t)) \\ &\quad + 24.8 Z_0^{0.09} (1 - \exp(-0.23 \times Z_0^{-1.02} t)) \quad \dots\dots\dots (6-19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{全THM}/\text{TOC}_0 &= 29.5 Z_0^{0.19} (1 - \exp(-13.8t)) \\ &\quad + 24.8 Z_0^{0.09} (1 - \exp(-0.23 \times Z_0^{-1.02} t)) \quad \dots\dots\dots (6-20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{TOX}/\text{TOC}_0 &= 93.3 Z_0^{0.15} (1 - \exp(-13.8t)) \\ &\quad + 24.8 Z_0^{0.09} (1 - \exp(-0.23 \times Z_0^{-1.02} t)) \quad \dots\dots\dots (6-21) \end{aligned}$$

図6-10に $Z_0=1.0, 12.1\text{mg Cl as Cl}_2/\text{mg C}$ における各々のTHM、全THM及びTOX生成量について得られた実験式のパターンを描き、実測データをプロットしたが、ほぼ測定結果を満足すべき値がえられている。

2-4 要約

試薬フミン酸水溶液の塩素処理における塩素消費量およびTHM、全THM、TOX各生成量は急速生成反応と緩速生成反応の2つの生成反応の和として、しかも投入塩素率の関数として表わすことができた。

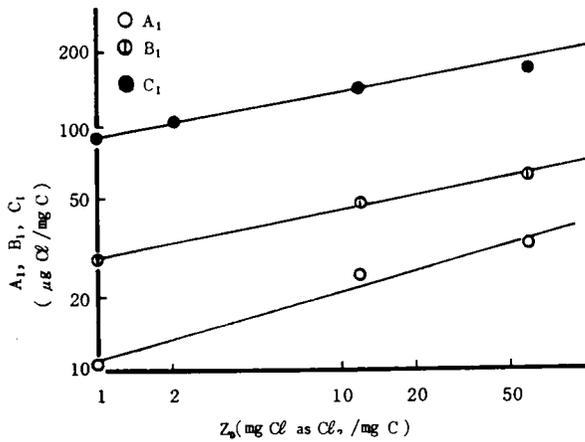


図6-8 投入塩素率 (Z_0) と A_1 , B_1 , C_1 の関係 (フミン酸)

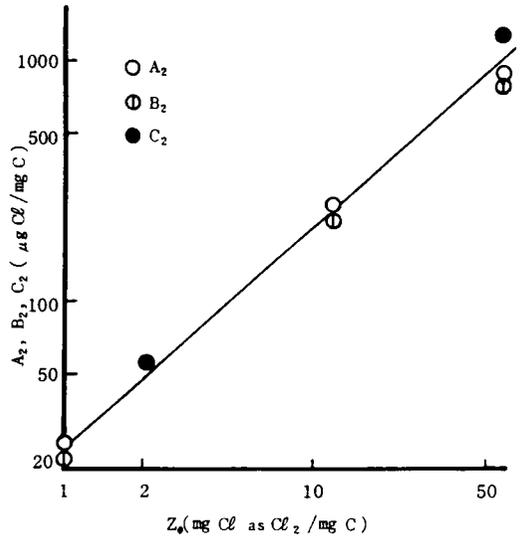


図6-9 投入塩素率 (Z_0) と A_2 , B_2 , C_2 の関係 (フミン酸)

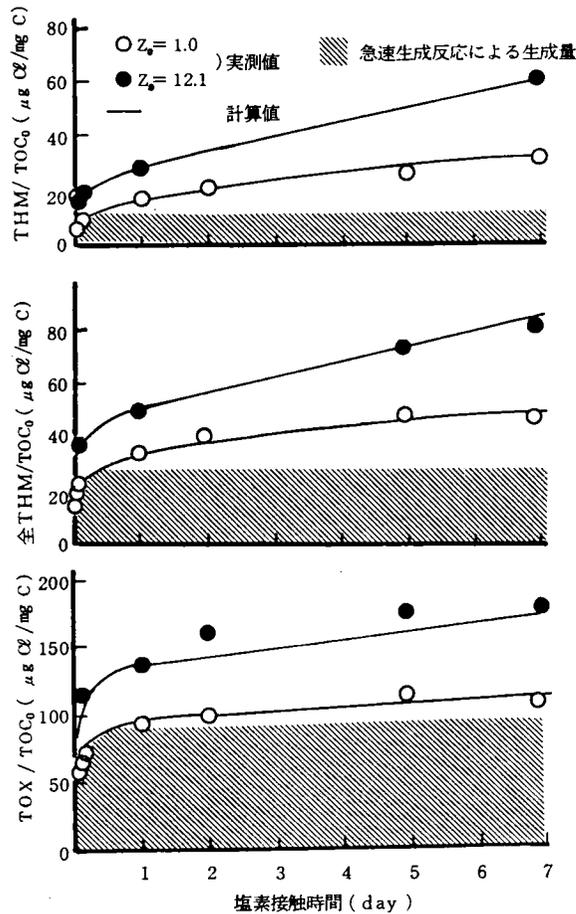


図6-10 フミン酸における投入塩素率とTHM, 全THM, TOX生成量の関係 (計算値と実測値)

第3節 琵琶湖疏水の塩素消費量と有機塩素系化合物の生成量¹⁾

3-1 はじめに

前節で試薬フミン酸の塩素処理から、THM、全THM、TOX各生成量が急速生成反応と緩速生成反応の和として表わせることがわかった。ここでは水道原水として利用されている表流水について、前節と同様の反応生成量を示す実験式を求めた。また温度の影響についても考察を行なった。

3-2 実験方法

3-2-1 疏水

水道水源として利用されている琵琶湖疏水の京都市K浄水場取水口より採水した。<その1>昭和59年8月22日採水、水温30°C、pH7.10、DOC1.7mg/l。フィルター-0.45μmでろ過したろ液を試水とした。

<その2>昭和58年7月13日採水、水温25°C、pH7.08、TOC1.9mg/l、TOC2.7mg/l、SS5.2mg/l。そのままのものと、フィルター-0.45μmでろ過したろ液を試水とした。

3-2-2 塩素処理および分析方法

第2節2-2に準じた。

3-3 結果

前節の式(6-10)および(6-19)~(6-21)は試薬フミン酸の水溶液によって得た実験式である。ここでは水道原水の一例として琵琶湖疏水を取りあげた。

3-3-1 塩素消費反応の速度

疏水<その1>のフィルター-0.45μmろ液について投入塩素率0.3, 0.9, 3.9, 9.7, 20.6mg Cl as Cl₂/mgCの5段階、pH7で塩素処理を行ないフミン酸と同様、塩素消費反応速度式を求めることを試みた。表6-3に得られた係数と定数を示す。また図6-11, 12に各々L₁, L₂と投入塩素率、k₂と投入塩素率の関係を示す。これらよりフミン酸と同様次のような関係が認められた。

$$L_1 = 0.08Z_0 + 0.30 \text{ (mg Cl as Cl}_2\text{/mg C)} \dots\dots\dots (6-22)$$

$$L_2 = 0.92Z_0 - 0.30 \text{ (mg Cl as Cl}_2\text{/mg C)} \dots\dots\dots (6-23)$$

$$k_1 = 9.5 \text{ (1/day)} \dots\dots\dots (6-24)$$

$$k_2 = 0.14Z_0^{-0.49} \text{ (1/day)} \dots\dots\dots (6-25)$$

表6-3 塩素消費反応速度定数と係数（琵琶湖疏水<その1>）

投入塩素率 (mg Cl as Cl ₂ / mg C)	L ₁ (mg Cl as Cl ₂ / mg C)	L ₂ (mg Cl as Cl ₂ / mg C)	k ₁ (day ⁻¹)	k ₂ (day ⁻¹)
0.29	0.05	0.24	8.9	0.27
0.85	0.47	0.31	10.9	0.15
3.88	0.92	2.95	12.2	0.071
9.53	0.95	8.56	9.4	0.041
20.6	2.0	18.5	6.3	0.035

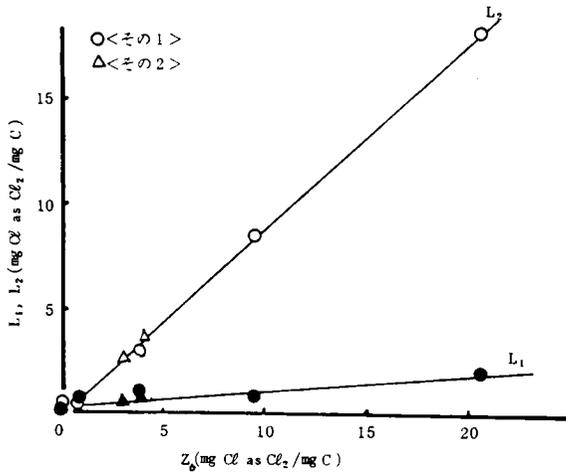


図6-11 投入塩素率 (Z₀) と L₁, L₂ の関係 (琵琶湖疏水)

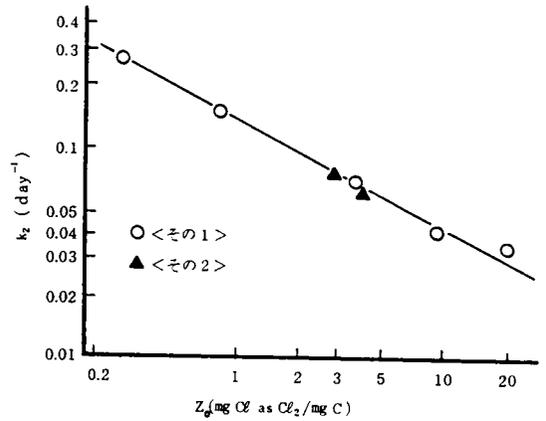


図6-12 投入塩素率 (Z₀) と k₂ の関係 (琵琶湖疏水)

表6-4 THM, 全THM, TOX生成係数 (琵琶湖疏水<その1>)

生成係数 投入塩素率 (mg Cl as Cl ₂ / mg C)	THM		全THM		TOX	
	A ₁ (μg Cl / mg C)	A ₂ (μg Cl / mg C)	B ₁ (μg Cl / mg C)	B ₂ (μg Cl / mg C)	C ₁ (μg Cl / mg C)	C ₂ (μg Cl / mg C)
0.85	17.5	18.2	28.3	—	54	—
3.88	20.5	94.2	34.0	101	72	104
9.65	21.1	174	42.0	191	76	208
20.6	24.2	394	44.9	532	86	438

従って、硫水の初期TOC当り急速及び緩速塩素消費量は次式で示される。

$$[\Delta \text{Cl}_2/\text{TOC}_0] = (0.08Z_0 + 0.30) (1 - \exp(-9.5t)) \\ + (0.92Z_0 - 0.30) (1 - \exp(-0.14 \times Z_0^{-0.49}t)) \dots (6-26)$$

3-3-2 有機塩素化合物生成速度

表6-4は硫水におけるTHM生成係数、全THM生成係数及びTOX生成係数を示す。なお各生成係数はフミン酸と同様、初期TOC当りの有機性塩素量($\mu\text{g Cl}/\text{mg C}$)として表示している。また図6-13は A_1, B_1, C_1 と Z_0 との関係を、図6-14は A_2, B_2, C_2 と Z_0 との関係を示し、各々次の関係式が得られた。

$$A_1 = 17.8 Z_0^{0.095} \quad (\mu\text{g Cl}/\text{mg C}) \quad \dots (6-27)$$

$$B_1 = 28.8 Z_0^{0.15} \quad (\mu\text{g Cl}/\text{mg C}) \quad \dots (6-28)$$

$$C_1 = 56.2 Z_0^{0.14} \quad (\mu\text{g Cl}/\text{mg C}) \quad \dots (6-29)$$

$$A_2 = B_2 = C_2 = 23.4 Z_0^{0.97} \quad (\mu\text{g Cl}/\text{mg C}) \quad \dots (6-30)$$

式(6-24)、(6-25)及び式(6-27)~(6-30)よりTHM、全THM、TOX各生成量は次式で示され得る。

$$\text{THM}/\text{TOC}_0 = 17.8 Z_0^{0.095} (1 - \exp(-9.5t)) \\ + 23.4 Z_0^{0.97} (1 - \exp(-0.14 \times Z_0^{-0.49}t)) \dots (6-31)$$

$$\text{全THM}/\text{TOC}_0 = 18.8 Z_0^{0.15} (1 - \exp(-9.5t)) \\ + 23.4 Z_0^{0.97} (1 - \exp(-0.14 \times Z_0^{-0.49}t)) \dots (6-32)$$

$$\text{TOX}/\text{TOC}_0 = 56.2 Z_0^{0.14} (1 - \exp(-9.5t)) \\ + 23.4 Z_0^{0.97} (1 - \exp(-0.14 \times Z_0^{-0.49}t)) \dots (6-33)$$

図6-15に Z_0 が0.3, 0.9, 3.9, 9.7, 20.6mg Cl as $\text{Cl}_2/\text{mg C}$ におけるTHM、TOX生成量について得られた実験式のパターンを描き、実測データをプロットした。 Z_0 が0.9mg Cl as $\text{Cl}_2/\text{mg C}$ 以上ではかなり良い一致をみている。ところで水中の有機物から有機塩素化合物が生成されるにはその有機物と反応する塩素が存在することが必要条件である。琵琶湖硫水に塩素を添加した時の残留塩素濃度は式(6-5)、(6-26)より次式で表わされる。

$$[\Delta \text{Cl}_2/\text{TOC}_0] = (0.08Z_0 + 0.30) (\exp(-9.5t)) \\ + (0.92Z_0 - 0.30) (\exp(-0.14 \times Z_0^{-0.49}t)) \dots (6-34)$$

ただし本報告において残留塩素濃度は遊離塩素と結合塩素の和として表わしている。図6-16は残留塩素の経時変化を式(6-34)より求めたものである。図中白丸は実測データである。投入塩素率が0.3mg Cl as $\text{Cl}_2/\text{mg C}$ の場合急速塩素消費反応の

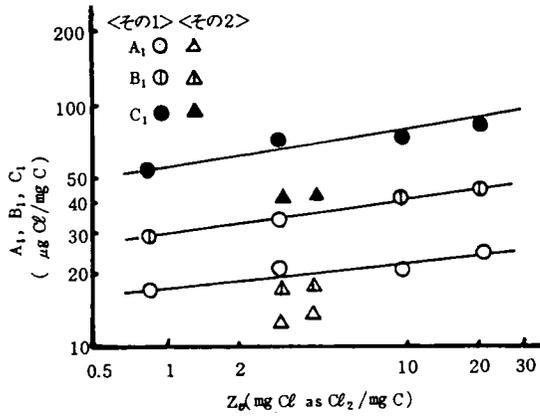


図6-13 投入塩素率 (Z_0) と A_1 , B_1 , C_1 の関係 (琵琶湖湖水)

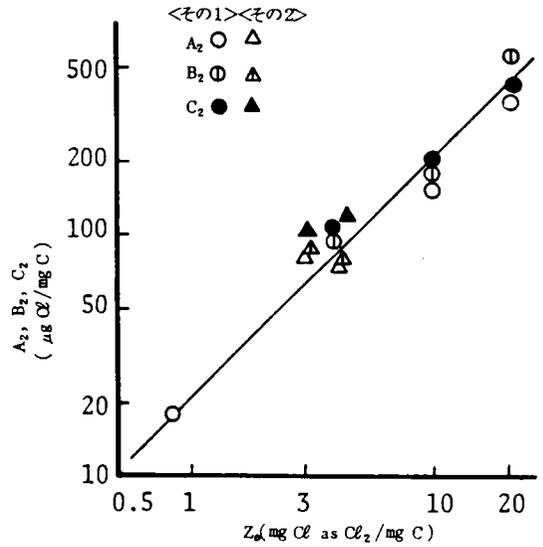


図6-14 投入塩素率 (Z_0) と A_2 , B_2 , C_2 の関係 (琵琶湖湖水)

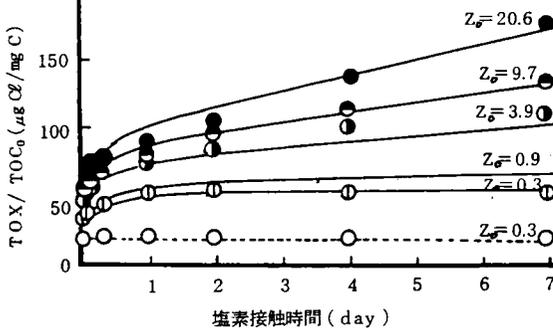
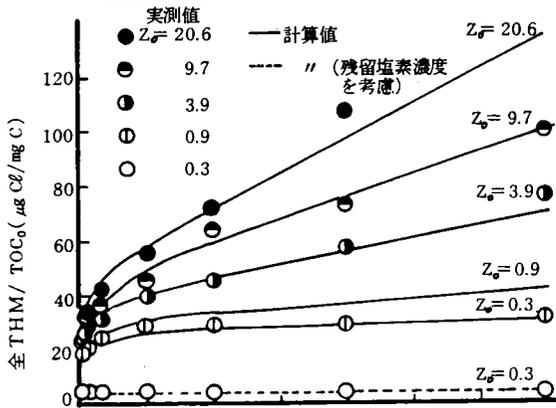
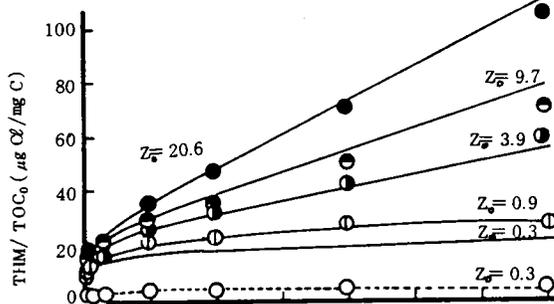


図6-15 琵琶湖湖水における投入塩素率とTHM, 全THM, TOX生成量の関係 (計算値と実測値)

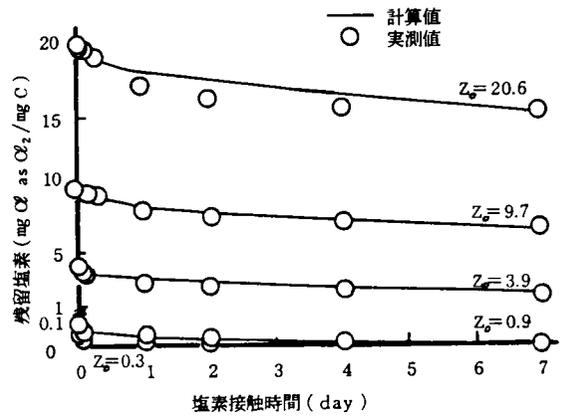


図6-16 琵琶湖湖水における残留塩素濃度の経時変化 (計算値と実測値)

みで残留塩素濃度を計算したが塩素接触時間3時間で0.1mg Cl as Cl₂/mg Cとなり、実測値でも1時間の測定時点では既に遊離の残留塩素は存在しなかった。THM生成は、結合塩素量が最大となる点を過ぎるところから進み、またTOX生成は結合塩素内の範囲内で起こる⁷⁾と報告されており、THM生成に関しては結合塩素濃度で限界値があると推定される。試水のTHM, 全THM, TOXがもはや生成しない残留塩素濃度を計算式より求めてみると、THM, 全THMは残留塩素濃度が0.24mg Cl as Cl₂/mg C, TOXは0 mg Cl as Cl₂/mg Cの時点である。即ち、投入塩素率0.3mg Cl as Cl₂/mg Cの場合、各々の残留塩素濃度を示すのはTHM, 全THMは0.02日、TOXは0.05日後である。従って生成反応はTHM, 全THMは塩素接触時間0.02日で、TOXは0.05日で停止するとして式(6-31)~(6-33)より生成量を求めると図6-15に点線で示すようなパターンが得られる。実際、遊離塩素及び結合塩素消失後も加水分解反応によってTHM, 全THMの増加は認められるが、その量は遊離塩素存在下の生成反応に比し小さいのでここでは無視する。またpH7で残留塩素がない状態で長時間放置すれば、TOXをはじめとしTHM, 全THMとも逆に分解し減少するが、ここではこの現象について考察をしない。このように残留塩素濃度の経時変化により、有機塩素系化合物を生成するところの有機物と反応する塩素が消失した時点がわかれば、その時点で生成反応が停止すると考えることによって、反応過程で塩素が消失する場合でも提出した式で各生成量の推算は可能である。

3-3-3 採水日時の違いの影響

表6-5は疎水<その2>の0.45μmメンブレンフィルターろ液(Run S)と元試料(Run T)について温度10°C, 20°C, 30°Cの3段階で塩素処理を行ない、式(6-9), (6-12)~(6-14)に示す係数及び定数を求めまとめたものである。Run S, Run Tの初期TOCは各々1.9mg/l, 2.7mg/lで、投入塩素率は各々4.2, 3.1 mg Cl as Cl₂/mg Cであった。温度の影響について検討するまえに、温度20°Cでの各係数が疎水<その1>の試水で求めた各係数と一致するか否か検討を行なった。k₁は20, 23(1/day)と<その2>の方が<その1>より約2倍大きな値を示す。k₂については図6-12中三角印で示すが<その1>と同じくk₂=0.14Z^{0.49}式で表わされ得る。A₁, B₁, C₁を図6-13に各々プロットしてみると、THM, 全THM, TOXとも<その1>より小さく1/5~2/3の値である。A₂, B₂, C₂は図6-14に示すようにA₂=B₂=C₂=23.4Z^{0.97}にほぼ近い値を示す。L₁, L₂についても図6-11に示すように直線上にのる。これらのことはA₁, B₁, C₁及びk₁は水質によって直接影響を受けるパラメータであることが推測される。なぜなら、疎水<その1>の

試料は採水時の水温が30°Cもあり、猛暑の終わり頃で藻類等の代謝分解等による有機塩素系化合物生成能が、採水時の水温25°C採水時7月中旬である<その2>の試料より高いのは当然と思われる。一方、 A_2 、 B_2 、 C_2 及び k_2 は疏水<その1>、<その2>とも良い一致を得ている。

3-3-4 温度の影響

図6-17は疏水<その2>の試料から実測して得られた反応速度定数 k_1 、 k_2 のアレニウスプロットを示す。Run S、Run Tの k_1 、 k_2 ともに直線関係が得られ、 k_1 についてはRun Sが26kJ/mol、Run Tが27kJ/molとほぼ類似の活性化エネルギーをもつものと思われる。 k_2 に関してはRun Sが59kJ/mol、Run Tが50 kJ/molと k_2 の約2倍大きな活性化エネルギーを示す。これらはフミン酸について浦野が求めた式(6-1)の k 値の活性化エネルギー約37kJ/mol⁹⁾の値と比較すると妥当な値である。図6-18はTHM、全THM、TOXの生成係数に及ぼす温度の影響を示す。急速生成係数に関しTOXでは温度による影響をほとんど受けずほぼ一定の値である。THM、全THMについては温度の増加とともに大きくなる傾向がみられ10°Cの上昇で3~5 μ gCl/mgC大きくなる。緩速生成反応では0.45 μ mろ液の場合、THM、全THM生成係数は温度の増加とともに大きな値を示し、10°Cの上昇で18~19 μ gCl/mgCの割合で増加している。Run Tの浮遊物を含んだ場合、温度による影響はTHM、全THM、TOXとも0.45 μ mろ液の場合のように明確な傾向は認められなかった。

3-4 要約

琵琶湖疏水の塩素処理における塩素消費量およびTHM、全THM、TOX各生成量も前節のフミン酸と同様、急速反応と緩速反応の和として表わすことができ、次の知見を得た。

- 1) 残留塩素濃度がある限界値に達する点で有機物と塩素との反応がとまるとして、遊離残留塩素が存在しない条件での生成量も推算可能である。
- 2) 急速生成係数に関し、TOXでは温度による影響をほとんど受けずほぼ一定であるが、THM、全THMについては温度の増加とともに大きくなる傾向がある。

表 6-5 速度定数と生成係数（琵琶湖疏水<その2>）

試 水	反応温度 (°C)	k_1 (day ⁻¹)	k_2 (day ⁻¹)	L_1	L_2	THM		全 THM		TOX	
				mgCl as Cl ₂ /mg C		A_1	A_2	B_1	B_2	C_1	C_2
						(μg Cl/mg C)		(μg Cl/mg C)		(μg Cl/mg C)	
Run S 0.45 μm ろ液	10	16.4	0.039	0.52	3.74	4.1	48.2	14.0	55.7	40	80
	20	22.8	0.064	0.62	3.60	8.0	81.4	18.1	86.7	44	113
	30	34.1	0.108	0.70	3.52	10.1	120	19.2	125	41	107
Run T Total	10	13.8	0.037	0.34	2.76	2.3	67.6	11.2	102	42	112
	20	19.8	0.076	0.50	2.64	4.7	86.7	16.0	92	43	104
	30	27.4	0.161	0.83	2.31	10.1	69.3	19.7	101	48	90

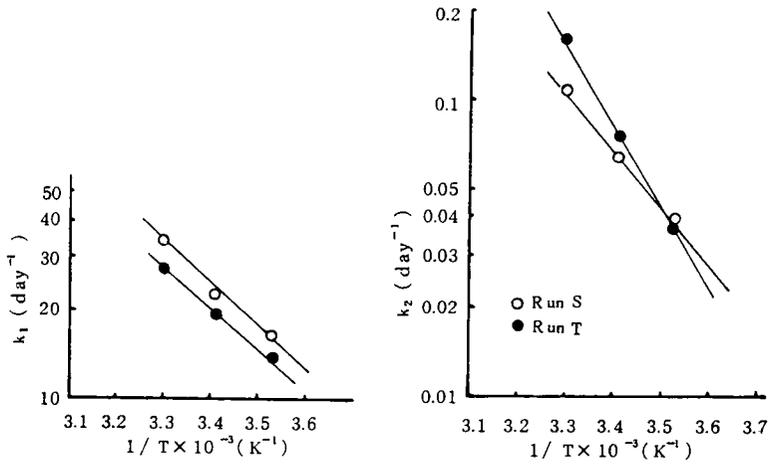


図 6-17 反応速度定数 k_1 , k_2 に与える温度影響

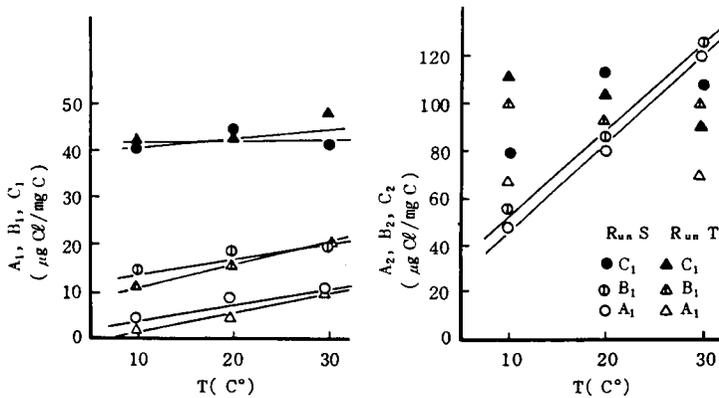


図 6-18 生成係数に与える温度の影響

第4節 生物処理水の塩素消費量と有機 塩素系化合物生成量⁹⁾

4-1 はじめに

ここでは活性汚泥法終末処理場の2次処理水と、滞留時間が活性汚泥法の1/3~1/2である接触酸化-生物ろ過法のパイロットプラントからの処理水について、初期塩素量に対する各生成量の表示式を誘導した。

4-2 実験方法

4-2-1 試水

1) 活性汚泥法による処理水

硝化が進んでいるA市終末処理場2次処理水と処理水中のアンモニア濃度が高いB市終末処理場2次処理水を対象とした。採水した処理水は東洋ろ紙GS-25でろ過しそのろ液を試水とした。

(a) A処理水：A市活性汚泥法終末処理場2次処理水

<その1>昭和59年10月23日午前10時に採水を行った。DOC3.2mg/l, NH_4^+-N 0.018mg/lで、この時、場内の汚泥処理系の一部が濃縮槽越流水、脱水機のろ液となり場内返送水として再び沈砂池に戻されていた。

<その2>昭和59年12月15日午後0時に採水を行った。DOC3.6mg/lで、この時、汚泥濃縮槽は工事中で、汚泥処理系の場内返送水は沈砂池に流入していなかった。

(b) B処理水：B市活性汚泥法終末処理場2次処理水

昭和59年10月15日午前10時に当処理場で最も水質が良い処理系列より採水した。DOC5mg/l, NH_4^+-N 8mg/lで、塩素処理前に再蒸留水で2倍に希釈した。

2) 接触酸化-生物ろ過法による処理水

約10万人の団地排水を処理しているK市S団地下水処理場の接触酸化-生物ろ過法のパイロットプラント(第5章第4節参照)^{10)・11)}(G/L=5, $L_v=45(\text{m}/\text{day})$, 水温23°C)の処理水を昭和59年9月25日午後3時に採水し、東洋ろ紙GS-25でろ過したろ液を試水とした。DOC13.5mg/l, NH_4^+-N 10.2mg/lで塩素処理前に再蒸留水で10倍に希釈した。

4-2-2 分析方法

分析方法は第2節の2-2に準じた。

4-3 結果

4-3-1 活性汚泥法による処理水

1) A処理水<その1>

A処理水<その1>について4段階の初期塩素率(Z_i) (2.1, 4.0, 14.3, 32 mg Cl as Cl₂/mgC)で塩素処理を行い、塩素消費反応式を求めた。下水処理水では有機塩素化合物前駆物質以外、例えばアンモニアのように反応初期に急速な塩素消費を示す物質の存在を無視することができないため、塩素を投入後pH7に調整した時点での塩素濃度を単位TOC当りの値で表示し初期塩素率(Z_i)とした。これを前節の投入塩素率(Z₀)と同様に扱った。図6-19はZ_iとL₁、L₂それぞれの直線関係を示す。k₁は9.7~17.2(1/day)であった。k₂はZ_iとの間に図6-20に示すような両対数紙上での関係があった。従って、フミン酸および琵琶湖疏水と同様、次の様な関係が認められた。

$$L_1 = 0.06 Z_i + 0.30 (\text{mgCl as Cl}_2 / \text{mgC}) \dots\dots\dots (6-35)$$

$$L_2 = 0.94 Z_i - 0.30 (\text{mgCl as Cl}_2 / \text{mgC}) \dots\dots\dots (6-36)$$

$$k_1 = 13.5 (1/\text{day}) \dots\dots\dots (6-37)$$

$$k_2 = 0.62 Z_i^{-1.13} (1/\text{day}) \dots\dots\dots (6-38)$$

これより、A処理水の初期TOC当りの塩素消費量は次式で示される。

$$[\Delta \text{Cl}_2 / \text{TOC}_0] = (0.06 Z_i + 0.30) (1 - \exp(-13.5t)) \\ + (0.94 Z_i - 0.30) (1 - \exp(-0.62 Z_i^{-1.13}t)) \dots\dots (6-39)$$

この塩素消費反応速度式から求めたTHM, 全THMおよびTOX各急速生成係数と緩速生成係数の値を表6-6に示す。これらの生成係数とZ_iの間には、各々図6-21, -22に見られるように両対数紙上で関係があり、次式で表わすことが出来た。なお、C₁およびA₂, B₂, C₂の係数を求める際には、それぞれA処理水<その2>のデータや同じ傾向を示す他の試水について得られたデータを考慮した。

$$A_1 = 14 Z_i^{0.15} (\mu \text{gCl} / \text{mgC}) \dots\dots\dots (6-40)$$

$$B_1 = 26 Z_i^{0.15} (\mu \text{gCl} / \text{mgC}) \dots\dots\dots (6-41)$$

$$C_1 = 82 Z_i^{0.15} (\mu \text{gCl} / \text{mgC}) \dots\dots\dots (6-42)$$

$$A_2 = 15 Z_i^{1.0} (\mu \text{gCl} / \text{mgC}) \dots\dots\dots (6-43)$$

$$B_2 = 15 Z_i^{1.2} (\mu \text{gCl} / \text{mgC}) \dots\dots\dots (6-44)$$

$$C_2 = 15 Z_i^{1.4} (\mu \text{gCl} / \text{mgC}) \dots\dots\dots (6-45)$$

従って、式(6-37)、(6-38)および式(6-40)~(6-45)より、THM, 全THMおよびTOX各生成量は次式で示される。

$$\text{THM} / \text{TOC}_0 = 14 Z_i^{0.15} (1 - \exp(-13.5t)) \\ + 15 Z_i^{1.0} (1 - \exp(-0.62 Z_i^{-1.13}t)) \dots\dots (6-46)$$

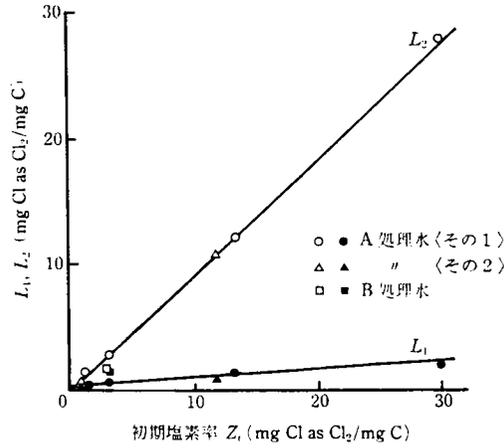


図6-19 初期塩素率 (Z_i) と塩素消費反応係数の関係 (活性汚泥法による処理水)

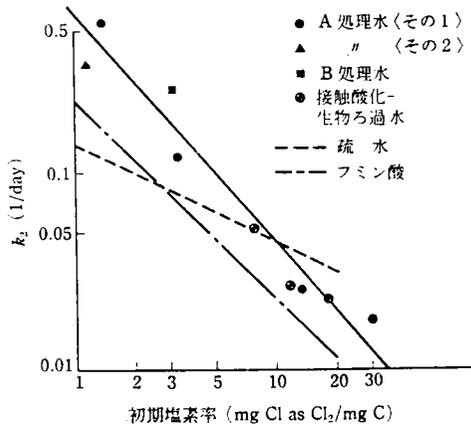


図6-20 初期塩素率 (Z_i) と k_2 の関係

表6-6 THM, 全THM, TOX生成係数 (活性汚泥法, A処理水) <その1>

生成係数 初期塩素率 (mg Cl as Cl ₂ /mg C)	THM		全THM		TOX	
	A ₁ (μg Cl/mg C)	A ₂ (μg Cl/mg C)	B ₁ (μg Cl/mg C)	B ₂ (μg Cl/mg C)	C ₁ (μg Cl/mg C)	C ₂ (μg Cl/mg C)
1.39	15.3	27.4	28.9	22.5	100	23
3.32	17.9	51.1	30.7	61.0	97	78
13.4	18.5	216	40.8	253	104	499
30.1	24.6	715	40.9	1,029	137	1,549

$$\text{全THM} / \text{TOC}_0 = 26 Z i^{0.15} (1 - \exp(-13.5t))$$

$$+ 15 Z i^{1.2} (1 - \exp(-0.62 Z i^{-1.13} t)) \dots (6-47)$$

$$\text{TOX} / \text{TOC}_0 = 82 Z i^{0.15} (1 - \exp(-13.5t))$$

$$+ 15 Z i^{1.4} (1 - \exp(-0.62 Z i^{-1.13} t)) \dots (6-48)$$

2) 採水日ならびに処理場の違いの影響

A処理水<その2>について、Ziが1.12, 11.8 mgCl as Cl₂/mgCの2段階で塩素処理を行った時のk₁は各々16, 22(1/day)、k₂は各々0.34, 0.028(1/day)であった。k₁の値は<その1>と大きな違いはない。またk₂についても図6-20中に三角印で示す様に<その1>とほぼ近い値を示した。急速、ならびに緩速塩素消費反応係数L₁, L₂についても図6-19中に示すようによい一致を得ている。ところが有機塩素系化合物生成係数に関しては、図6-21, -22に示す様にC₁, C₂はほぼ一致するものの、THM, 全THMの急速生成係数は<その1>の1/2に近い値である。緩速生成係数もZiが1.12mg/lと小さいところでは明確ではないが、11.8mg/lと高いところでは、<その1>の1/2以下である。<その1>のTHM, 全THMの生成係数が高いのは、<その2>は汚泥処理工程の返送水が沈砂池に流入していなかったことより、汚泥処理工程からの返送水の有無の影響が現れたものとおもわれる。

B処理水はアンモニア性窒素濃度が8mg/lと高く、この点でA処理水とは大きく異なる。この試水について投入塩素率Z₀=18.4mgCl as Cl₂/mgCで塩素処理を行ったところ、初期塩素率Z_iは3.05mgCl as Cl₂/mgCとなった。従って、反応初期の塩素消費の主成分をNH₄⁺-Nと仮定すると、NH₄⁺-N 1mgあたり約9.6mgの塩素(Cl as Cl₂)が消費されたことになる。この時の急速ならびに緩速塩素消費反応係数については図6-19中四角印で示すようにL₁=1.5, L₂=1.5mgCl as Cl₂/mgCで、A処理水とは異なるが、塩素消費反応速度定数はk₁=20.6(1/day), k₂=0.26(1/day)で、A処理水のそれらとほぼ似通った値を示す。有機塩素化合物の急速生成係数はA₁=8.5μgCl/mgC, B₁=17.2μgCl/mgCで、これはA処理水<その2>とよい一致を示す。しかしC₁は60μgCl/mgCで、これはA処理水<その2>の60%程度の値である。緩速生成係数はA₂=49.2, B₂=87.4, C₂=79μgCl/mgCで、図6-22中に示すようにTHMならびにTOX生成係数についてはA処理水<その1>とよい一致を示す。

4-3-2 接触酸化-生物ろ過法による処理水

本処理法では微生物による浮遊性有機物の代謝を極力おさえている。また活性汚泥法と比較し、より滞留時間が短いため、微生物による自己分解過程および基質代謝

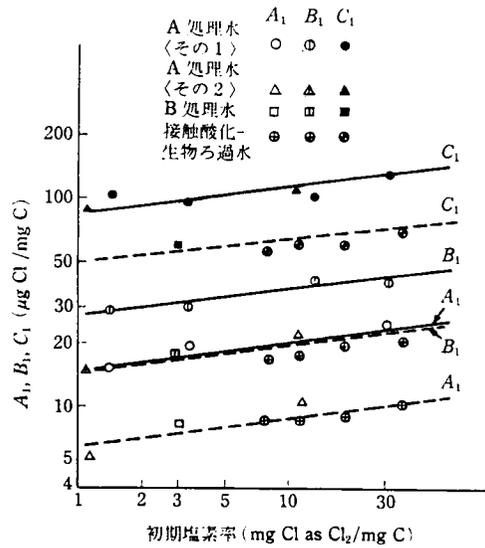


図 6-21 生物処理水における初期塩素率 (Z_i) と急速生成係数の関係

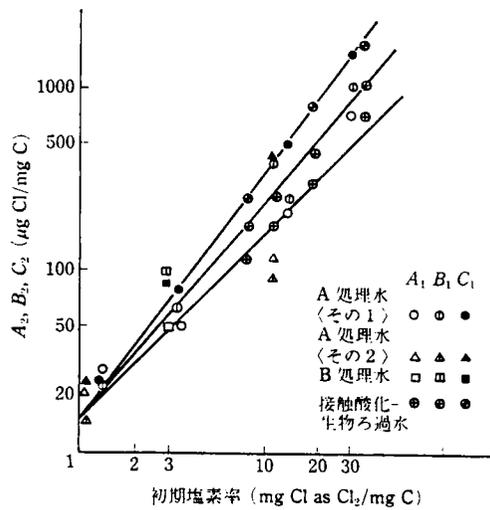


図 6-22 生物処理水における初期塩素率 (Z_i) と緩速生成係数の関係

過程における有機塩素化合物前駆物質の生成の影響は活性汚泥法のそれより少ないと考えられる。この試水を投入塩素率 Z_0 が16.3, 20.3, 25.4, 40.5 mgCl as Cl₂/mgCの4段階で塩素処理を行ったところ、初期塩素率 Z_i はそれぞれ8.1, 11.7, 18.8, 35.8 mgCl as Cl₂/mgCとなり表6-7に示すような塩素消費反応速度定数ならびに係数が得られた。 k_1 は平均値として20.7(1/day)が得られ、また k_2 は図6-20中○印で示すように活性汚泥法による処理水のそれらとよい一致を示す。しかし、 L_1 , L_2 については図6-23に示すように次の関係式が得られた。

$$L_1 = 0.14 Z_i + 0.30 \text{ (mgCl as Cl}_2\text{/mgC)} \quad \dots\dots\dots (6-49)$$

$$L_2 = 0.86 Z_i - 0.30 \text{ (mgCl as Cl}_2\text{/mgC)} \quad \dots\dots\dots (6-50)$$

A処理水における式(7-35), (7-36)と比較すると、 L_1 の Z_i にかかる係数がA処理水より大きくなっている。これはNH₄⁺-Nを初めとする反応の初期に塩素を消費する物質の共存による影響と思われる。ところで、この試水についてはNH₄⁺-N 1 mgに対し11.6~13.9 mgの塩素(Cl as Cl₂)が消費されており、この値は4-3-2の活性汚泥法によるB処理水の値より大きく、NH₄⁺-N以外にも反応初期に急速に塩素を消費した物質があることを推測させる。

表6-8は接触酸化-生物ろ過法による処理水の初期TOC当りの急速及び緩速塩素消費量を式(6-51)で示してもとめたTHM, 全THMおよびTOXの各生成係数を示す。

$$[\Delta \text{Cl}_2 / \text{TOC}_0] = (0.14 Z_i + 0.30)(1 - \exp(-20.7t)) + (0.86 Z_i - 0.30)(1 - \exp(-0.62 Z_i^{-1.13}t)) \dots\dots (6-51)$$

これを各々図6-21, 6-22中にプロットしてみたところ急速生成係数はいずれの項目も活性汚泥法のA処理水<その1>の1/2に近い値を示し、各々次のような初期塩素率(Z_i)との関係を得た。

$$A_i = 6 Z_i^{0.15} \text{ (}\mu\text{gCl/mgC)} \quad \dots\dots\dots (6-52)$$

$$B_i = 14 Z_i^{0.15} \text{ (}\mu\text{gCl/mgC)} \quad \dots\dots\dots (6-53)$$

$$C_i = 45 Z_i^{0.15} \text{ (}\mu\text{gCl/mgC)} \quad \dots\dots\dots (6-54)$$

一方、緩速生成係数はA処理水のそれらとはほぼ類似の値を示し、式(6-43)~(6-45)で表わすことができた。

4-4 要約

生物処理水の塩素処理における塩素消費量ならびに有機塩素化合物各生成量についてもフミン酸や琵琶湖疏水で得られたと同様の表示式を誘導できた。但し、下水処理水では有機塩素化合物前駆物質以外、例えばアンモニアのように反応初期に急速な塩

素消費を示す物質の存在を無視できないため投入塩素率に変わって初期塩素率を用いた。

表6-7 塩素消費反応速度定数と係数（接触酸化-生物ろ過法による処理水）

初期塩素率 (mg Cl as Cl ₂ /mg C)	L_1 (mg Cl as Cl ₂ /mg C)	L_2 (mg Cl as Cl ₂ /mg C)	k_1 (1/day)	k_2 (1/day)
8.1	1.47	6.60	18.7	0.052
11.7	1.52	10.2	24.2	0.027
18.8	3.35	15.4	19.6	0.023
35.8	5.11	30.7	20.3	—

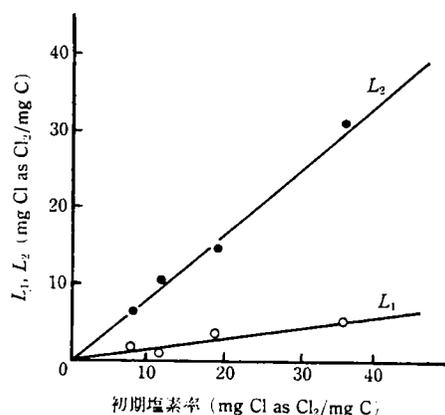


図6-23 初期塩素率 (Z_i) と塩素消費反応係数の関係
(接触酸化-生物ろ過法による処理水)

表6-8 THM, 全THM, TOX生成係数
(接触酸化-生物ろ過法による処理水)

生成係数 初期塩素率 (mg Cl as Cl ₂ /mg C)	THM		全THM		TOX	
	A_1 ($\mu\text{g Cl/mg C}$)	A_2 ($\mu\text{g Cl/mg C}$)	B_1 ($\mu\text{g Cl/mg C}$)	B_2 ($\mu\text{g Cl/mg C}$)	C_1 ($\mu\text{g Cl/mg C}$)	C_2 ($\mu\text{g Cl/mg C}$)
8.1	8.3	114	16.6	173	57	232
11.7	8.5	117	17.3	257	60	384
18.8	8.9	300	20.0	443	61	794
35.8	10.3	722	20.7	1,081	69	1,608

第5節 提示生成速度式の考察

5-1 はじめに

第2～第4節で述べたように各種の水について、各種の条件で塩素処理を行ない、塩素消費量ならびにTHM、全THM（THM+THM中間体）および全有機ハロゲン化合物（TOX）各生成量について総合的な表示を試み、それぞれを反応初期の急速生成反応と、続く緩速生成反応の和として以下の式で表わすことを提示した。

$$[\Delta Cl_2/TOC_0] = L_1(1-\exp(-k_1t)) + L_2(1-\exp(-k_2t)) \dots\dots\dots (6-5)$$

$$THM/TOC_0 = A_1(1-\exp(-k_1t)) + A_2(1-\exp(-k_2t)) \dots\dots\dots (6-12)$$

$$\text{全THM}/TOC_0 = B_1(1-\exp(-k_1t)) + B_2(1-\exp(-k_2t)) \dots\dots\dots (6-13)$$

$$TOX/TOC_0 = C_1(1-\exp(-k_1t)) + C_2(1-\exp(-k_2t)) \dots\dots\dots (6-14)$$

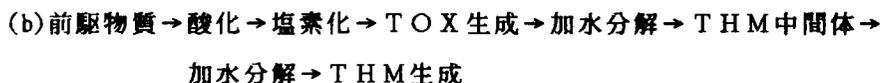
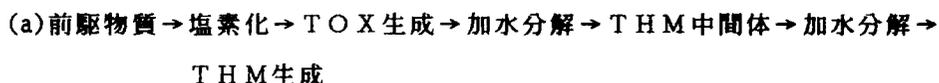
ここで k_1 は定数、 k_2 、 L_1 、 L_2 、 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 、 C_1 、 C_2 は各々投入塩素率（投入塩素量/ TOC_0 ）または初期塩素率（初期塩素量/ TOC_0 ）の関数としてあらわされた。

表6-9に得られたフミン酸、琵琶湖疏水および生物処理水の有機塩素化合物生成量の表示式に係わる諸係数をまとめる。なお、前2者の値については再度図面上にプロットし急速生成係数の初期塩素率 Z_i の指数は0.15、緩速生成係数のそれは1.0として各 Z_i にかかる係数を求めた。これより、有機塩素系化合物の表示式のパラメータの持つ意味および生成量からみた前駆物質の特性について考察を行った。

5-2 表示式について

5-2-1 有機物と塩素の反応と表示式の意味

一般に有機物と塩素の反応において、次のような反応径路を考えることができる。



反応初期は直接塩素化する(a)の反応が、それ以後は有機物が塩素で酸化された後に塩素化される(b)の反応がおこると考えられる。梶野¹²⁾はクロロホルム生成反応に消費される塩素よりも前駆物質の酸化反応で消費される量が格段に多いことを報告しており、また、塩素化反応は、酸化反応より速いことが知られている。

本表示式において、急速生成係数は実験を行った試水について、THM、全THM、TOXとも初期塩素率の0.15乗の関数として一般化したが、著しい誤差は認められ

表6-9 生物処理水及びフミン酸、琵琶湖疏水の有機塩素化合物生成量に係わる諸係数

項目	生物処理水				⑤ フミン酸	琵琶湖疏水	
	活性汚泥法			④ 接触酸化-生物ろ過水		⑥<その1>	⑦<その2>
	A 処理水		③ B 処理水				
	①<その1>	②<その2>					
k_1 (1/day)	13.5	19	21	21	13.8	9.5	20~23
k_2 (1/day)	$0.62Z_i^{-1.13}$	①に類似	①に類似	①に類似	$0.23Z_i^{-1.02}$	$0.14Z_i^{-0.49}$	⑥に類似
L_1 (mg Cl as Cl ₂ /mg C)	$0.06Z_i+0.30$	"	①<	$0.14Z_i+0.30$	$0.05Z_i+0.47$	$0.08Z_i+0.30$	"
L_2 (mg Cl as Cl ₂ /mg C)	$0.94Z_i-0.30$	"	①>	$0.86Z_i-0.30$	$0.95Z_i-0.47$	$0.92Z_i-0.30$	"
A_1 (μg Cl/mg C)	$14Z_i^{0.15}$	④に類似	④に類似	$6Z_i^{0.13}$	$15Z_i^{0.15}$	$16Z_i^{0.15}$	⑥の 2/3
B_1 (μg Cl/mg C)	$26Z_i^{0.15}$	"	"	$14Z_i^{0.15}$	$32Z_i^{0.15}$	$29Z_i^{0.15}$	⑥の 1/2
C_1 (μg Cl/mg C)	$82Z_i^{0.15}$	①に類似	"	$45Z_i^{0.15}$	$93Z_i^{0.15}$	$56Z_i^{0.15}$	⑥の 2/3
A_2 (μg Cl/mg C)	$15Z_i^{1.0}$	①>	①に類似	$15Z_i^{1.0}$	$22Z_i^{1.0}$	$22Z_i^{1.0}$	⑥に類似
B_2 (μg Cl/mg C)	$15Z_i^{1.2}$	①>	"	$15Z_i^{1.2}$	A_2 に同じ	A_2 に同じ	"
C_2 (μg Cl/mg C)	$15Z_i^{1.4}$	①に類似	①に類似	$15Z_i^{1.4}$	A_2 に同じ	A_2 に同じ	"
備考	汚泥処理工程水を含む。 NH ₄ ⁺ -N: 0.018mg/l	汚泥処理工程水を含まない。 NH ₄ ⁺ -N: 微量	NH ₄ ⁺ -N: 8mg/l	NH ₄ ⁺ -N: 10.2mg/l	和光純薬製	昭.59.8.22 採水	昭.58.7.13 採水

Z_i: 初期塩素率 (mg Cl as Cl₂/mg C)

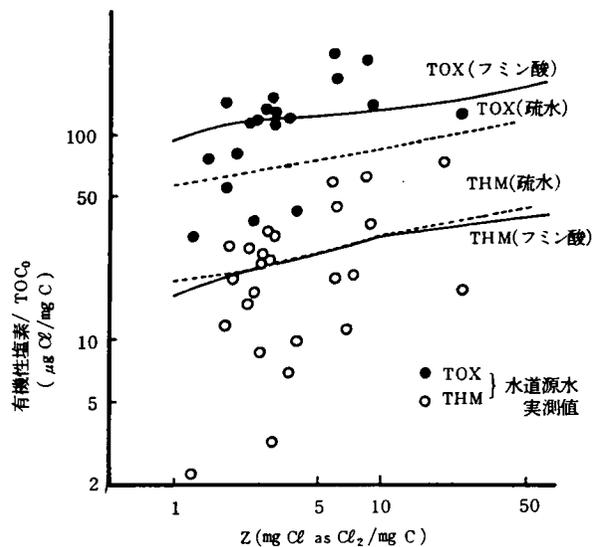


図6-24 塩素接触24時間後のTHM, TOX生成量 (計算値と実測値)

ず、この値が後で述べるTHMの緩速生成係数の $Z_i^{1.0}$ と比較して小さいことは、例えば初期塩素率が1と50 mgCl as Cl₂/mgCの場合を想定してみても、 $Z_i^{0.15}$ の値は各々1と1.8 μgCl/mgCとなり、初期塩素率の多少にかかわらず、急速生成係数に關与する塩素は少量であると言え、急速生成反応は主に(a)の塩素化反応を示すものと考えられる。また、急速塩素消費反応速度定数 k_1 が定数で、水の由来によって大きく異なる値ではないことも塩素化反応を推定させる。

一方、緩速塩素消費反応速度定数 k_2 は、初期塩素率によってことなるが、これは緩速生成反応が(b)の酸化反応を主として表わしていることを示す。従って律速段階である酸化反応が、大きく Z_i によって影響を受け、 Z_i が小さい時は酸化反応は速く終結するが、 Z_i が大きい場合、酸化反応は徐々にしかも延々と継続することを意味する。緩速生成係数が $Z_i^{1.0}$ から $Z_i^{1.4}$ と Z_i に大きく依存することも、酸化反応であることを裏付ける。

5-2-2 生成係数

1) A_1, B_1, C_1

A_1, B_1, C_1 は水質によって異なり、3-3-3でも検討したが藻類の活動の活発さ等の影響も受ける値である。THM, 全THM, TOX各生成能の高い試水においては、これらの値は高い値を示し有機塩素化合物生成特性を表わす代表的なパラメータである。初期塩素率が高くなるほど大きな値を示すが、 Z_i の指数はよく似た値を示す。

また $A_1 < B_1 < C_1$ であることより急速生成反応による各生成量はTHM, 全THM, TOXの順に大きくなっている。このことは反応の初期には塩素の付加反応がTHM生成速度より速いことを意味している。

2) A_2, B_2, C_2

一方、緩速生成係数はフミン酸、疎水とも $A_2 = B_2 = C_2$ であり、有機物と塩素の反応は、急速生成反応で生成したTOXからTHMあるいはTHM中間体への分解及び新たに緩速生成反応でのTHM, 全THM, TOXの各生成がある(同様のことがTHM中間体についてもいえる)と推定されるが、見かけ上、緩速生成反応で生成される有機塩素化合物はTHMであるといえる。

また A_2, B_2, C_2 はフミン酸では $24.8 Z_i^{0.90}$ μgCl/mgC、疎水では $23.4 Z_i^{0.97}$ μgCl/mgCと近似していること、及び疎水において採水日時の違いによる影響がなかったことより、自然水の緩速生成係数は試水源の差異にかかわらずほぼ一定の値を示すものと推測される。これについては今後種々の試水について確証する必要がある。

ところで図6-10中斜線部分は $Z_0=1 \text{ mgCl as Cl}_2/\text{mgC}$ の場合の急速生成反応での各々の生成量を示す。短時間の塩素接触では急速生成反応での生成量が全反応の生成量の大部分を占める。この急速生成反応はほぼ0.5日で停止状態を呈するが、この時点で $Z_0=1 \text{ mgCl as Cl}_2/\text{mgC}$ の場合THMの80%、全THMの92%、TOXの97%は急速生成反応で生成している。

5-2-3 有機塩素化合物生成能

式(6-12)~(6-14)において $t=\infty$ のときに例えば、

$$\text{THM}/\text{TOC}_0 = A_1 + A_2 \dots\dots\dots (6-56)$$

となり、 $A_1 + A_2$ は究極的なTHM生成量を示す。同様に $B_1 + B_2$ 、 $C_1 + C_2$ は各々究極的なTHM生成量、TOX生成量を示し、これらは投入塩素量の関数であるので、投入塩素量さえ決めれば求められ得る。

現在、我が国では24時間反応後、遊離の残留塩素が約1~2mg/lとなるだけの塩素を加えて、20°C, pH7, 24時間反応後のTHM生成量をTHM生成能としているが、これは反応の一時点を代表している値である。

図6-24は塩素接触24時間におけるフミン酸、疏水各々のTHM、TOXの実験式的パターンに、図6-1, 6-2で示した水道原水の実測値をプロットしたものである。これより本実験でフミン酸水溶液から得た実験式は水道原水のほぼ平均的な値を示していること、疏水のTHM生成能はほぼ近似しているが、TOX生成能は低いこと、従来の24時間塩素接触による生成能では生成特性からみた相互の比較検討ができないこと等がわかる。また米国では25°C以上、7日間放置し遊離塩素が残るような条件でTHM生成能を測定することとしているが、結果が出るのに時間を要する。しかし本研究によってTHM, 全THM, TOX各生成量が式(6-12)~(6-14)で表わされることが明らかになり、しかも緩速生成係数はTHM, 全THM, TOXとも、また自然水についてはほぼ一定であると推測されることより急速生成反応即ち、短時間で各生成量を測定し k_1, A_1, B_1, C_1 を求めれば、他の条件での有機塩素化合物生成量の推算が可能で、生成特性の相互比較も可能である。

5-2-4 アンモニア等共存還元物質の影響

生物処理水ではアンモニア等共存還元物質を含み、これらと塩素の反応は速やかでTHMなど有機塩素化合物生成反応より速い。著者らは、先に各生成量の表示式において投入塩素率(Z_0)を用い、 NH_4^+-N が1mgあたり約9mgの塩素を消費する¹³⁾といわれている事実より、 $Z_i = Z_0 - 9(\text{NH}_4^+-\text{N})$ として一般化することを試みたが、第4節4-3 結果のところ述べてのように、生物処理水ではアンモニア以外の共存還元物質

が多く、計算上 NH_4^+-N が 1mg あたり B 活性汚泥法処理水では 9.6mg 、接触酸化-生物ろ過水では $11.6\sim 13.9\text{mg}$ の塩素を消費し、一般化は不可能であった。従って、投入塩素率にかわって初期塩素率 (Z_i) という実測値が必要となった。

5-3 水質による特性

5-3-1 塩素消費反応の特性

L_1, L_2 はその水の由来に係わらずほぼ同じであるといえる。但し NH_4^+-N など反応の初期に急速な塩素消費を起こす物質が共存する場合、 L_1 は大きくなり L_2 は小さくなる。このことは共存物質が反応初期10分以降も塩素を消費することを推測させる。

k_1 は表6-9の如く、 $9.5\sim 23(1/\text{day})$ を示し、変動はあるが水の由来によって大きく異なる値ではないと推定される。

k_2 は生物処理水の間では大きな差はない。しかし、図6-20中、一点鎖線はフミン酸、点線は硫水のそれを示すが、これらとは異なる。例えば現場的な値である初期塩素率が $1\text{mgCl as Cl}_2/\text{mgC}$ の場合、生物処理水の k_2 はフミン酸の2.7倍、硫水の4.4倍と大きな値である。従って、 L_2 がフミン酸、硫水、A 活性汚泥法処理水で類似しているため、緩速塩素消費量は初期塩素率が低い場合 ($1\sim 2.5\text{mgCl as Cl}_2/\text{mgC}$) では硫水 \leq フミン酸 $<$ 生物処理水の順に多くなり、塩素接触時間1日で生物処理水は硫水の3.5倍量の塩素を消費する事がわかる。

5-3-2 急速有機塩素化合物生成係数の特性

生物処理水に係わる急速生成係数の大きさも $A_1 < B_1 < C_1$ の関係があり THM、全 THM、TOX の順に大きくなり、その個々の値は取水源、取水時によって異なる。しかし、実験に供した試料からは、図6-21の実線と点線で示すように大きく2つの系列に分けることができる。実線はA 活性汚泥法処理水<その1>に代表されるように、汚泥処理工程返送水を含む処理水等、汚泥の処理に係わる廃水の割合が高い試水である。点線は、処理水中のDOCやアンモニアの残存濃度が高い接触酸化-生物ろ過水やB 活性汚泥法処理水のように、流入水の負荷が高く 汚泥処理工程の影響が低い試水である。なお、実験時の初期塩素率では塩素のほとんどが遊離の塩素として残存しており、共存する NH_4^+-N による THM 生成抑制の影響はない。

TOX の急速生成係数値に占める THM、全 THM の割合は、接触酸化-生物ろ過水では、各々13%、31%で、A 活性汚泥法処理水<その1>の17%、32%と類似している。このことから、接触酸化-生物ろ過水等での前駆物質の量は、A 活性汚泥法処理水<その1>よりすくないが、質はほぼ同じであるものと推定される。この活性汚泥の自己分解過程及び基質の代謝過程で生成される難分解性物質の有機塩素化合物

の急速生成係数は $A_1=14Z_i^{0.15}$, $B_1=26Z_i^{0.15}$, $C_1=82Z_i^{0.15}$ ($\mu\text{g Cl}/\text{mg C}$) で、フミン酸のそれら ($A_1=15Z_i^{0.15}$, $B_1=32Z_i^{0.15}$, $C_1=93Z_i^{0.15}$ ($\mu\text{g Cl}/\text{mg C}$)) と類似している。ところで、表6-9中、硫水<その1>の値は藻類の活動が活発であった時のデータを示す。この時の硫水の $A_1=16Z_i^{0.15}$ と $B_1=29Z_i^{0.15}$ はA活性汚泥法処理水<その1>のTHM, 全THMとはほぼ類似の値を示すものの、 $C_1=56Z_i^{0.15}$ ($\mu\text{g Cl}/\text{mg C}$) でTOXは約6割程度であり、藻類の代謝生成物とは質を異にするようである。

5-3-3 緩速有機塩素化合物生成係数の特性

先に著者は自然水の緩速生成係数は試水源の差異にかかわらず、ほぼ一定の値を示すものと推測した。ところが、生物処理水では活性汚泥法によろうと接触酸化-生物ろ過法によろうとほぼ類似の値をとるが、フミン酸、硫水とは、次の点で異なった。初期塩素率 Z_i にかかる係数はフミン酸、硫水のそれより小さく、7割程度の大きさであった。フミン酸、硫水ではTHM, 全THM、TOXとも Z_i の1.0乗の関数として表わせたが生物処理水ではTHMは $Z_i^{1.0}$, 全THMは $Z_i^{1.2}$, TOXは $Z_i^{1.4}$ となり、初期塩素率が例えば $1\text{mg Cl as Cl}_2/\text{mg C}$ 付近では差はないが、高くなるにしたがってTHM<全THM<TOXの傾向は強くなる。但、A活性汚泥法処理水<その2>のようにTHM、全THMに関してはより小さな値を取る場合もあり、さらに検討を要する。この緩速生成係数値は初期塩素率の影響が大きく、それが $1\text{mg Cl as Cl}_2/\text{mg C}$ からその10倍量になると、THMで10倍、全THMで16倍、TOXで25倍大きくなる。硫水では各々10倍程度である。これらのことは生物処理水の前駆物質が高濃度の塩素によって酸化された場合、分子が切断されるとそこへ塩素が付加し、一部はTHM, THM中間体を生成するが、それ以外の有機塩素付加化合物を生成することを推測させる。しかし、フミン酸、硫水、生物処理水の緩速生成係数値はオーダーの上からは似通った値である。

5-4 要約

フミン酸、硫水および生物処理水として活性汚泥法終末処理場の処理水と、接触酸化-生物ろ過法のパイロットプラントからの処理水をえらび、これらの塩素処理から、塩素消費量、THM, 全THMおよびTOX各生成量を式(6-5)、(6-12)~(6-14)で示すような急速生成反応と緩速生成反応の和として表わすことができた。このような実験式を求めることにより得られた成果を以下に示す。

- 1) ここに提示した急速生成反応は主に(a)の塩素化反応を、緩速生成反応は(b)の酸化反応を示すものと考えられる。

- 2) 急速反応速度定数 k_1 はある一定値で、緩速反応速度定数 k_2 は初期TOC当りの初期塩素量の関数として表わすことができた。
- 3) 急速生成係数は水質によって異なる値を示し、有機塩素化合物生成特性を表わす重要な指標である。この係数は一般的にTHM, 全THM, TOXの順に大きくなる。
- 4) 本式を用いれば究極的なTHM, 全THM, TOX生成量は各々 $A_1 + A_2$, $B_1 + B_2$, $C_1 + C_2$ として求めることができる。
- 5) 急速塩素消費反応速度定数 k_1 はフミン酸、硫水、生物処理水の間で大きく異なる値ではなかった。
- 6) 緩速塩素消費反応速度定数 k_2 は生物処理水の間では大きな差はない。しかし、フミン酸、硫水と異なり初期塩素率が $1 \sim 2.5 \text{ mg Cl as Cl}_2 / \text{mg C}$ と低い場合、生物処理水 > フミン酸 > 硫水の順である。
- 7) フミン酸、硫水および生物処理水の急速生成係数はTHM, 全THMおよびTOXとも初期塩素率の0.15乗の関数として一般化できた。従って、これらの間の大きさを比較する場合、初期塩素率の係数を比べればよい。生物処理水の急速生成係数は $\text{THM} < \text{全THM} < \text{TOX}$ の関係があり、各値は、取水源、取水時によって異なる。生物処理水中に汚泥処理工程返送水の影響があり、汚泥の処理に係わる廃水の割合が高い場合、THM, 全THMおよびTOXともフミン酸の生成係数と類似した。一方、汚泥処理工程の影響が低い試水では、それらは前者の約1/2程度であった。
- 8) フミン酸、硫水の緩速生成係数はTHM, 全THMおよびTOXとも初期塩素率の1.0乗の関数として表わせたが、生物処理水のそれは活性汚泥法処理水、接触酸化-生物ろ過水ともTHMは1.0乗, 全THMは1.2乗, TOXは1.4乗となり、初期塩素率が高くなると $\text{THM} < \text{全THM} < \text{TOX}$ の傾向にあった。初期塩素率の係数は生物処理水はフミン酸、硫水の7割程度であった。

以上のようにこのような式で有機塩素化合物生成量を表わすことによって水質による生成特性をより一層明確にすることができた。

第6節 有機塩素系化合物の

生成予測について

6-1 はじめに

塩素処理における塩素消費量、ならびにTHM、全THM（THM+THM中間体）および全有機ハロゲン化合物（TOX）各生成量は、急速生成反応と、続く緩速生成反応の和として表わすことができた。そこで前述のデータをもとに再度検討を行ない、遊離塩素によるTHM、全THM、TOX等の有機塩素系化合物の生成量の予測を試みた。また、クロラミンによる有機塩素系化合物の生成特性についても検討を加えた。クロラミンに関するデータはその旨、明記した。

6-2 遊離塩素による有機塩素系化合物の生成予測

6-2-1 予測式

試薬フミン酸水溶液、琵琶湖疎水、活性汚泥法の2次処理水について表6-9（項目⑤，⑥，①）に示す各係数値を前述の式（6-5）、（6-12）に代入し、塩素消費量、ならびにTHMの生成量を求めた。図6-25、6-26は得られたそれぞれの経時変化を示す。これらより、初期塩素率が2~3mgCl as Cl₂/mgCの塩素処理条件では塩素消費量の経時変化は各試水によって異なるが、THMの生成量の経時変化はほぼ似通った値を示すことがわかる。そこで、試水の種類にかかわらず反応速度定数を一定とし、活性汚泥法の2次処理水で得られた値である $k_1=13.5(1/day)$ 、 $k_2=0.62 \times Zi^{-1.13}(1/day)$ （但、Zi:初期塩素率(mgCl as Cl₂/mgC)）を用い、前述のデータについて再度計算をし、各生成係数を求めた。図6-27a),b),c)はそれぞれTHM、全THM、TOXの急速生成係数と初期塩素率の関係を、図6-28a),b),c)は緩速生成係数と初期塩素率の関係を示す。実験を行なった試水については急速生成係数は大きく2つに分けることができ、ここでは便宜上、急速生成係数が高いグループに属するものをH、低いグループに属するものをLと表わした。緩速生成係数は試水によって異ならず、同じであるとすることができた。表6-10に最小自乗法により求めたこれらの係数値と初期塩素率の関係を示す。これらの値は個々の試水についての値と大きくずれていないことがわかる。この関係を用いると、初期TOCあたりの初期塩素量がわかれば、ある時間後の有機塩素化合物の生成量を推定することができる。

6-2-2 計算値と実測値の対比

ここではTHMに関して文献値よりTOCと塩素量が記載されているデータについて本式による計算を行ない、実測値と対比を行なった。なお、本式のTHMは塩素量

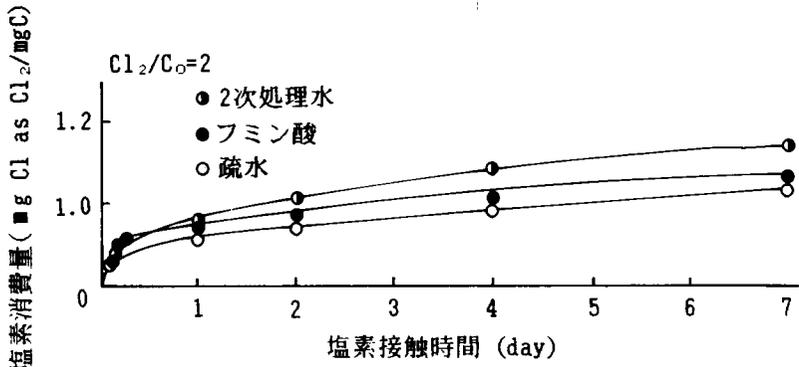


図6-25 塩素消費量の経時変化

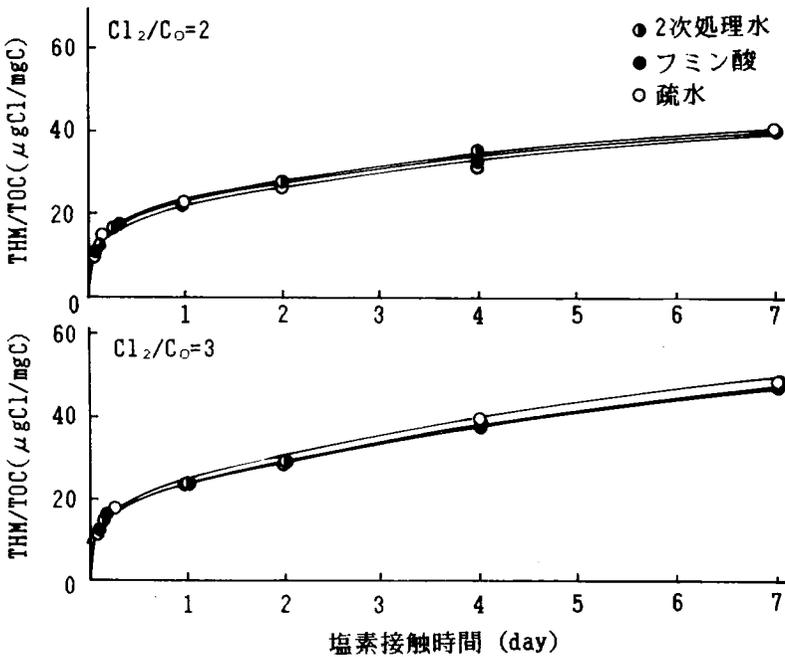


図6-26 THMの経時変化

表6-10 有機塩素化合物生成係数

	L	H		
$A_1 (\mu\text{gCl/mgC})$	$7.4 \times Z_i^{0.12}$	$13.3 \times Z_i^{0.20}$	$A_2 (\mu\text{gCl/mgC})$	$13 \times Z_i^{1.1}$
$B_1 (\mu\text{gCl/mgC})$	$18.2 \times Z_i^{0.05}$	$26.7 \times Z_i^{0.13}$	$B_2 (\mu\text{gCl/mgC})$	$13 \times Z_i^{1.1}$
$C_1 (\mu\text{gCl/mgC})$	$48.5 \times Z_i^{0.13}$	$93.4 \times Z_i^{0.12}$	$C_2 (\mu\text{gCl/mgC})$	$18 \times Z_i^{1.2}$

Z_i : 初期塩素率 (mgCl/mgC)

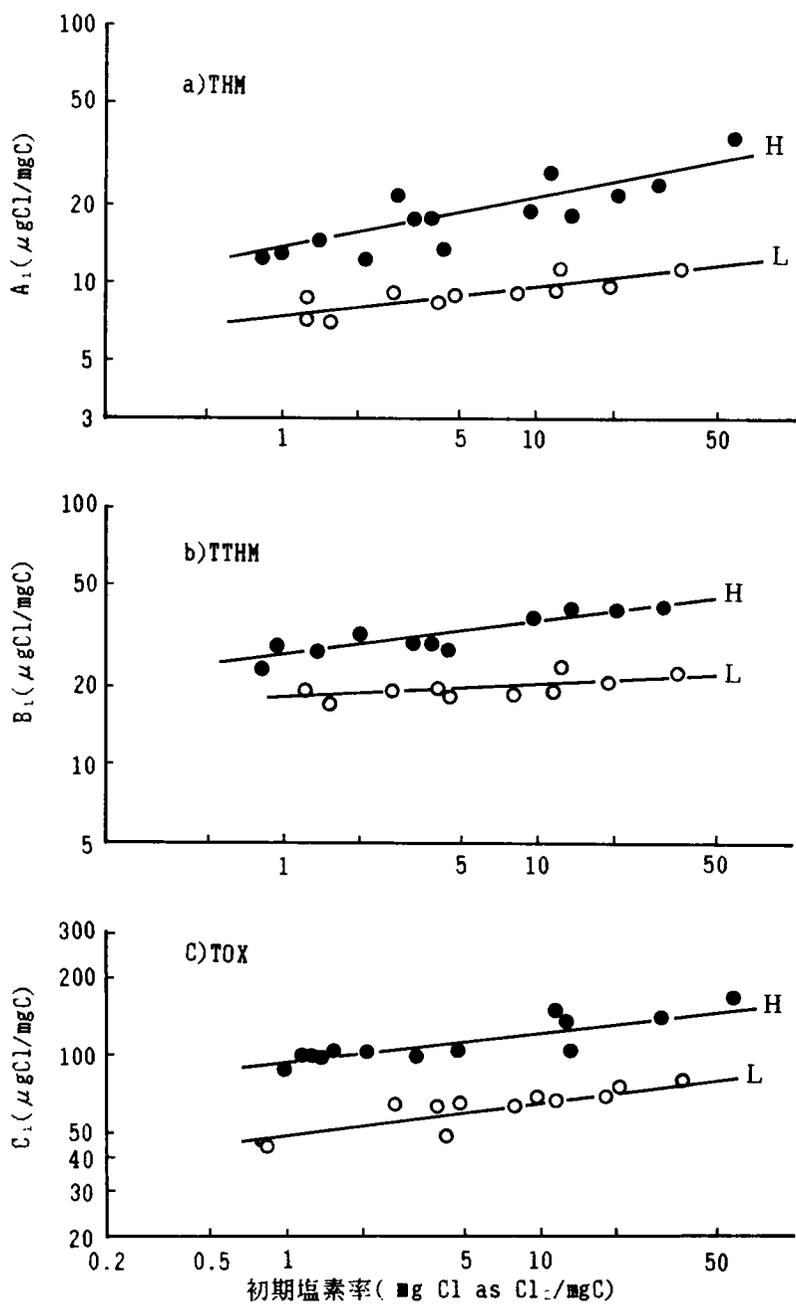


図6-27 急速生成係数と初期塩素率の関係

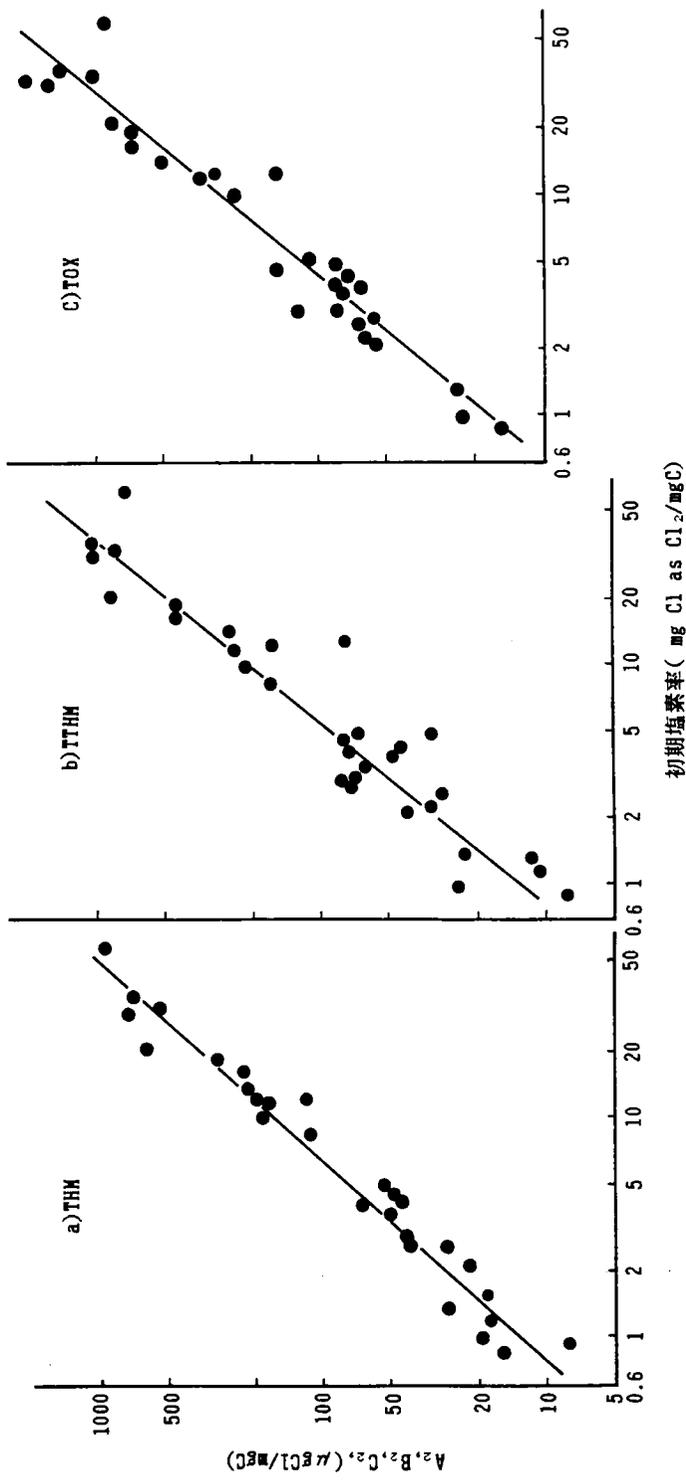


図 6-28 緩速生成係数と初期塩素率の関係

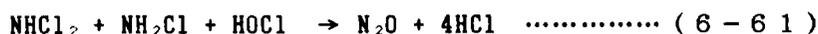
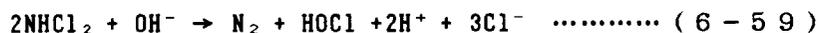
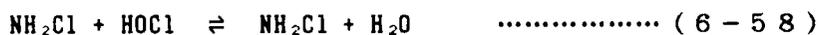
換算をしているので、1.12を乗じてクロロホルム換算を行なった。結果を図6-29 a), b), c)、図6-30、図6-31 a), b)に示す。

浦野¹⁴⁾のフミン酸はHグループに属するものと、Lグループに属するものがあった。腐葉土抽出水からのTHM生成は塩素接触時間が3日まではHグループで近似できた。印旛沼のデータは投入塩素率がTOC 5.2 mg/lにたいし、20 mg/lの場合Lグループで近似できた。Reckhow & Singer¹⁵⁾のフルボ酸からのTHM生成に関しては、Hグループで計算した本式の値は低目であるがほぼ全体を近似している。丹保・亀井¹⁶⁾の自然の着色水についてはCl₂/TOCが2.5, 5の場合、塩素接触時間4日まではLグループでほぼ近似できた。水道原水である白川のデータはHグループで近似できた。これらからわかるように提示した本式でTHM生成量の概略をとらえることが可能であることがわかったが、HとLとの場合が水質的にどのように区別されるものであるかについては、なお不明であり、今後のデータ蓄積を要する。

ところで、試水によっては、初期に急速に塩素を消費する場合もあると考えられ、投入塩素量を初期塩素量として取り扱う事が出来ない場合もある。本式で用いる塩素量は初期塩素率で表わしている。図6-32に丹保・亀井の2次処理水からのTHMの生成状況を示す。このデータの記載上の投入塩素率は3.13 mgCl as Cl₂/mgCであるが、反応の初期に急速に塩素の消費があると考えて、例えば初期塩素率を1.5 mgCl as Cl₂/mgCとすると、Lグループでほぼ近似できる。このように塩素消費そのものにもう少し注意を向ける必要があることがわかる。

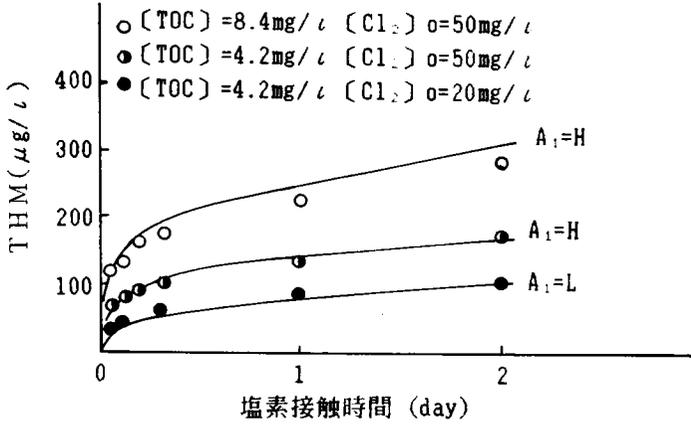
6-3 クロラミンによる有機塩素化合物の生成特性

塩素によるNH₃の分解反応は式(6-57)、(6-58)によってモノクロラミン、ジクロラミンが生成することが知られている。続いて大部分のジクロラミンが式(6-59)によって分解してN₂とHOClを生成すると報告されている。

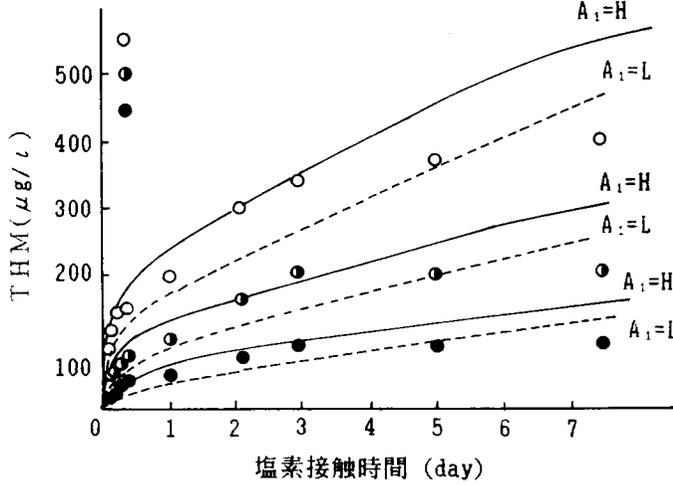


従って、クロラミン存在下では式(6-59)により、また式(6-57)、(6-58)は可逆反応であるため、遊離の塩素が存在する。このため、塩素投入初期のアンモニアとの競合反応以外に事実上有機塩素化合物が生成されると推定され、接触時間が長くなるにつれて生成量は増加すると思われる。ここではこの生成状況を検討し

a) 試薬フミン酸水溶液からのTHM生成(浦野)



b) 腐葉土抽出水からのTHM生成(浦野)



c) 印旛沼からのTHM生成(浦野)

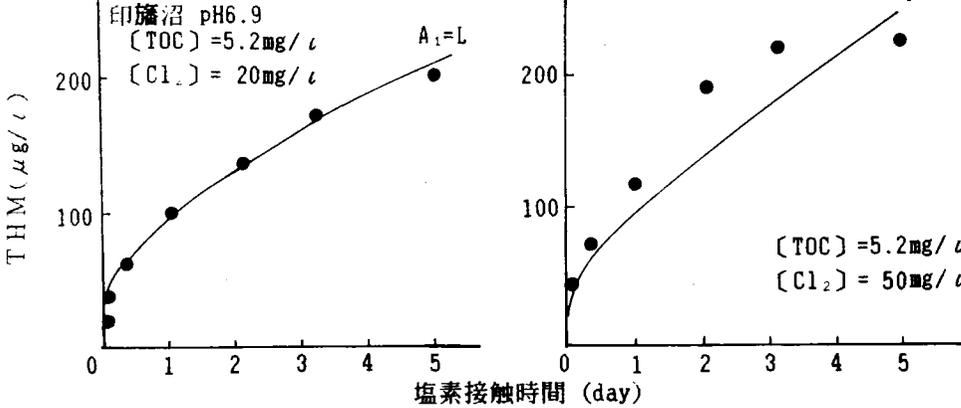


図6-29 計算値と実測値の対比(その1)¹⁴⁾

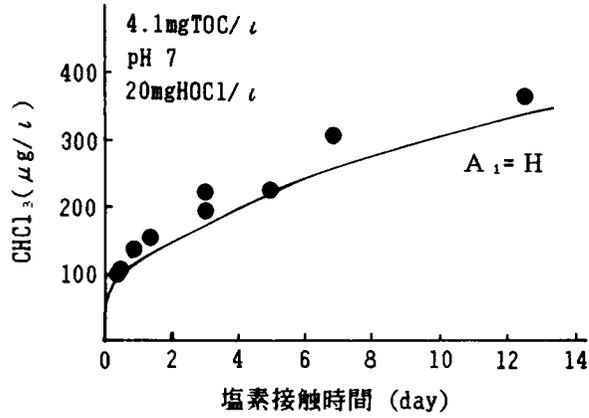


図6-30 計算値と実測値の対比(その2)
-フルボ酸からのクロロホルム生成(Reckhow and Singer)¹⁵⁾-

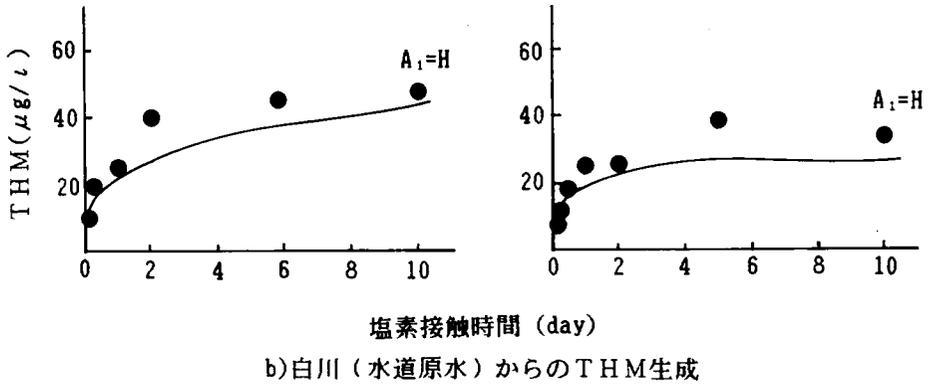
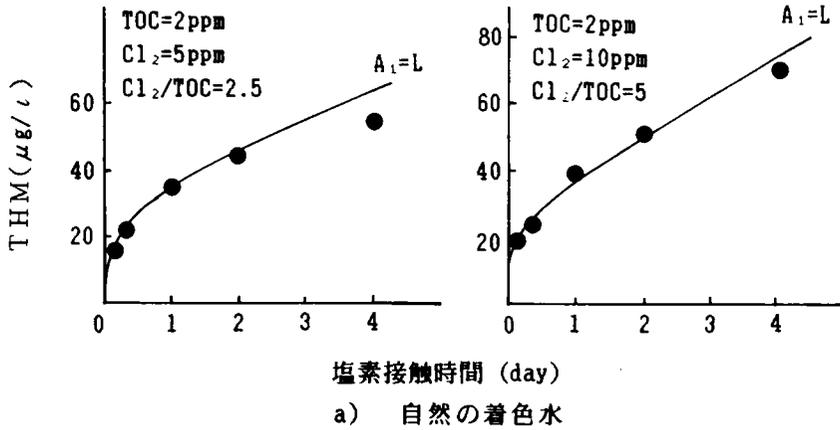


図6-31 計算値と実測値の対比(その3)(丹保・亀井)¹⁶⁾

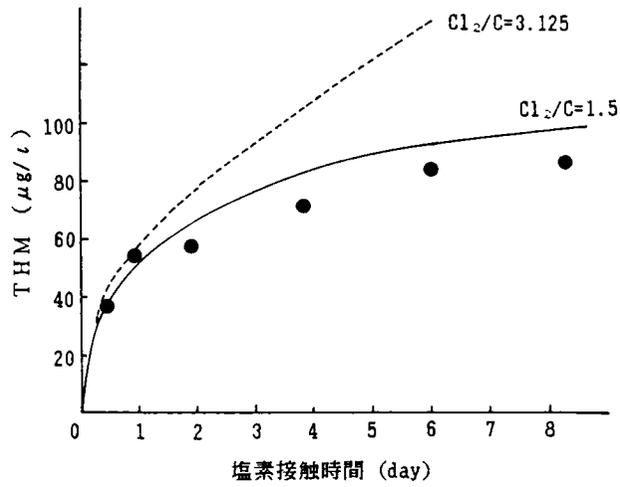


図6-32 2次処理水からのTHM生成(丹保・亀井)

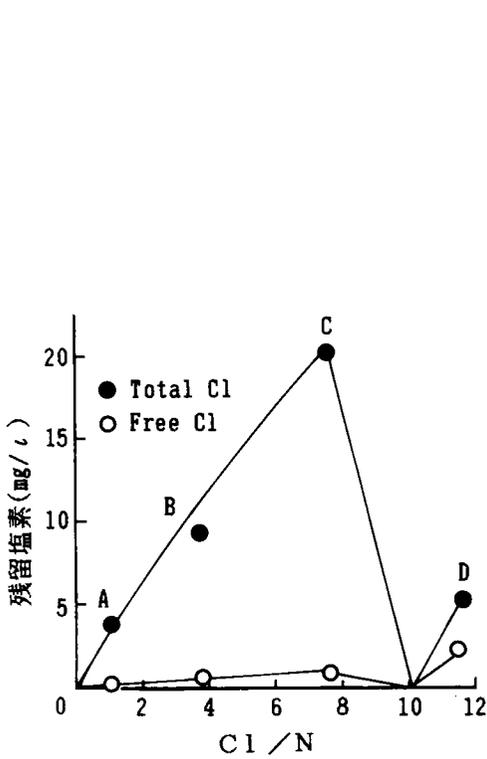


図6-33 投入塩素量と残留塩素量の関係
(1時間塩素処理後, B下水処理水)

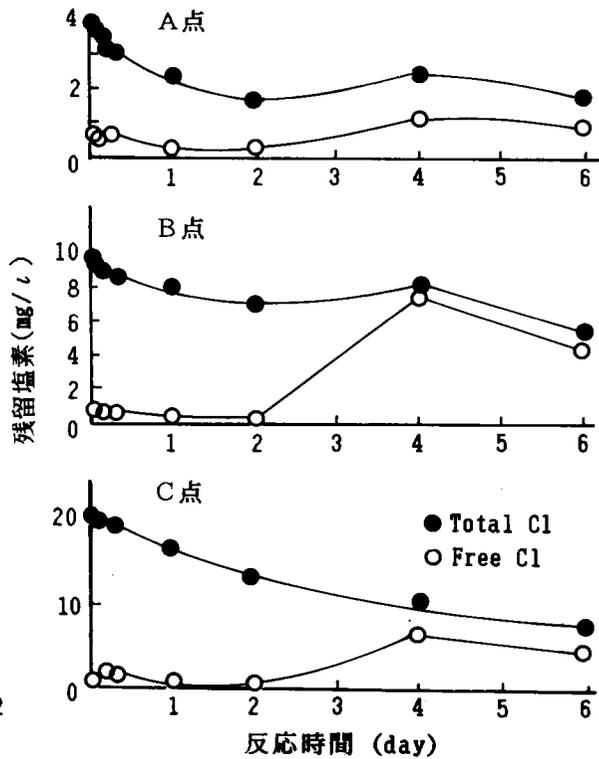


図6-34 A, B, C各点における残留塩素の経時変化(B下水処理水)

てみる。

6-3-1 実験方法

1) 試水と塩素処理条件

B 下水処理水(DOC 5mg/l, $\text{NH}_4\text{-N}$ 8mg/l)を東洋ろ紙GS-25フィルターでろ過し、これを脱塩素水で2倍に希釈したものを試水とし、Cl/N(重量比)が1, 3.8, 7.7, 11.5で各々塩素処理を行なった。以降の手順は前節に準じ、接触時間は1,2,3,4,7時間、1,2,4,6日とした。

6-3-2 実験結果

図6-33はCl/Nが1, 3.8, 7.7, 11.5における塩素接触1時間後の残留塩素を示す。ここでCl/Nの順に従って各々A, B, C, D点とする。A, B点は結合塩素量が最大となる前、C点は最大以後、D点はブレイクポイント以後の遊離塩素が残留する点である。

図6-34はA, B, C各点における残留塩素の経時変化を示す。残留塩素はA, B点においては4日目に増加している(この理由は定かでない)が、一般に減少傾向にある。遊離塩素はどの時点でも存在し、反応初期では1mg/l以下であったのに、4日目のA, B, C各点で各々1.2, 7.6, 6.3mg/lと高い値を示した。このC点における6日後のTHM、全THMは著しい増加が認められた。

図6-35はこの時における有機塩素化合物の生成状況を表わしている。C点におけるTOXの値が増減しているものの、ほぼどの場合でもTHM、全THM、TOXとも接触時間が長くなるに従って生成量は増加している。A点では1時間後THM/TOCは $0.02 \mu\text{gCl}/\text{mgC}$ であったのが4日後には $0.79 \mu\text{gCl}/\text{mgC}$ 、TOX/TOCでは $5.6 \mu\text{gCl}/\text{mgC}$ のものが $17.6 \mu\text{gCl}/\text{mgC}$ と微量ではあるが増加している。B点でも1時間後THM/TOC、TOX/TOCは各々0.44, $12.4 \mu\text{gCl}/\text{mgC}$ であったのが4日後にはそれぞれ4.4倍、2倍に増加している。C点では1時間後THM/TOC、TOX/TOCは1.5, $21 \mu\text{gCl}/\text{mgC}$ であったのが4.9倍、2倍に増加している。この各生成量を6-2で示した $k_1=13.5(1/\text{day})$ 、 $k_2=0.62 \times Z_c^{-1.13}(1/\text{day})$ (但、 Z_c :初期クロラミン率($\text{mgCl as Cl}_2/\text{mgC}$)を用い、各生成係数を求めた。図6-35中の実線は、生成係数値を求めた時の計算値であり、実測値をうまく近似している。図6-36a), b)はそれぞれ、急速生成係数と初期塩素率の関係、および緩速生成係数と初期塩素率の関係を、表6-11は各係数値を示す。クロラミンによる有機塩素化合物の生成量のデータは少ないが、表6-10の塩素処理における生成係数と比較するとTOXで1桁、THMで2桁小さい値である。

6-4 予測の可能性

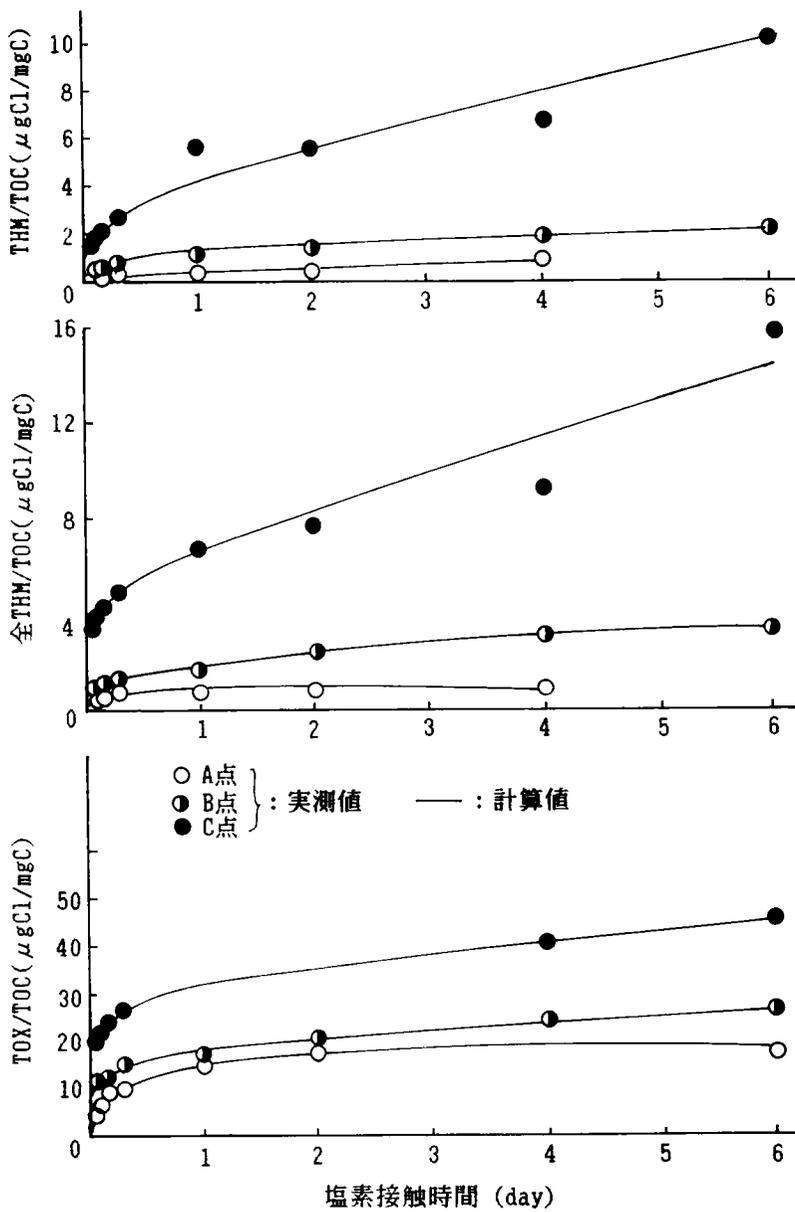


図6-35 結合塩素存在下における有機塩素化合物の生成特性

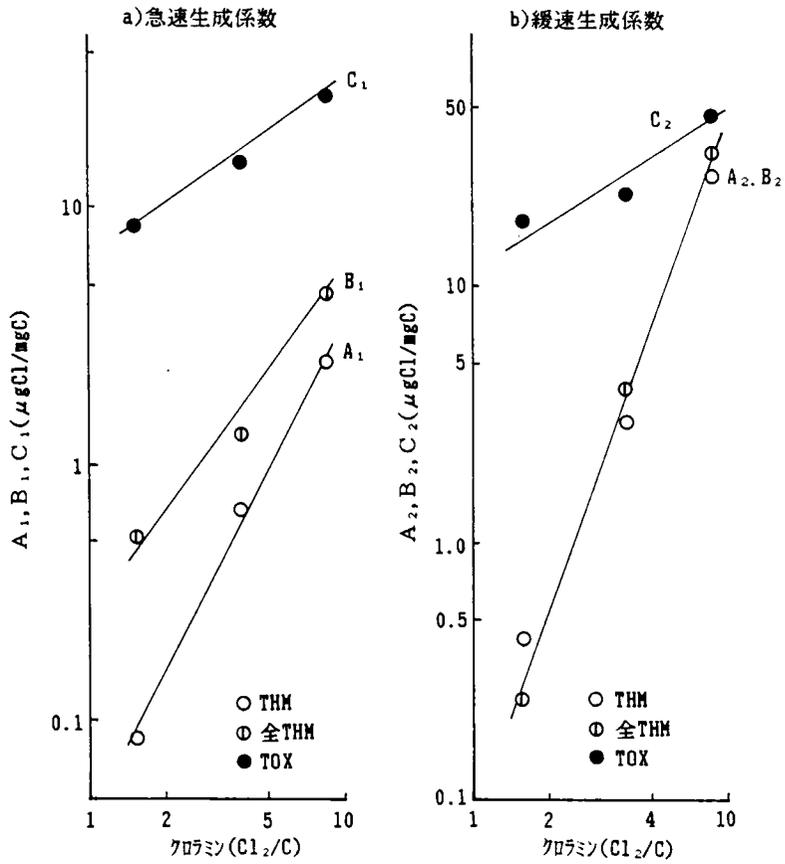


図6-36 クロラミンによる生成係数と初期クロラミン率の関係

表6-11 クロラミンによる有機塩素化合物生成係数

(単位 $\mu gCl/mgC$)

T H M		全 T H M		T O X	
A_1	A_2	B_1	B_2	C_1	C_2
$0.04 \times Z_c^{2.0}$	$1 \times Z_c^{2.6}$	$0.35 \times Z_c^{1.4}$	$1 \times Z_c^{2.6}$	$6.4 \times Z_c^{0.71}$	$12 \times Z_c^{0.64}$

Z_c : 初期クロラミン率 ($mgCl/mgC$)

図6-37に実験によって求めた値(オゾン処理水を含む)、および文献値^{14)・16)}から投入塩素量を初期塩素量であると仮定して、先に述べた k_1 , k_2 の値を用いて求めた生成係数をプロットした。6-2-2で述べたように投入塩素量=初期塩素量であるとは言えないので、このプロットすべてを正確さにおいて同一には取り扱えない。また図中自然の着色水は初期塩素率の傾きが著者らの傾きとは異なる可能性を示す。しかし、本予測式が多くの試水に適用できること、また、同様の手法によりクロラミンからの有機塩素化合物の生成も取り扱えることにより、急速生成係数、緩速生成係数とも例えば図中に示すように3ないし4つのグループに分け、試水の起源や水質指標によって各係数のグループ分けを行えば、ある幅をもって予測は十分可能であると推定される。またかりに終局THM生成量($A_1 + A_2$)を規制値としての50~100 $\mu\text{g}/\text{l}$ 以下に想定し、投入可能塩素量を検討してみると、通常の塩素投入率においては、急速反応でこの値に達することはほとんど考えられず、ベースを作った上で緩速反応によってかなりの部分が生成されることがわかる。また、塩素の注入限界はCl/TOC値が5~10の範囲になることがわかる。

6-5 TOC規制によるTHM生成制御

図6-37より、実験で得たHグループは文献値からのデータと比較しても生成係数が高いグループに属することがわかる。そこでHグループの $A_1 = 13.3 \times \text{Zi}^{0.20}$ ($\mu\text{gCl}/\text{mgC}$), $A_2 = 13 \times \text{Zi}^{1.1}$ ($\mu\text{gCl}/\text{mgC}$)を用いて浄水処理での現場的な値である初期塩素率が1 $\text{mgCl as Cl}_2/\text{mgC}$ でTHM生成量を計算し、初期TOC濃度が1~5 mg/l で、どのように生成量が異なるかを図6-38に示した。これより、塩素接触7日間でのTHM濃度が100 $\mu\text{g}/\text{l}$ 以下であるためには、TOCが3.4 mg/l 以下でなければならぬ。またTHMの規制値が30 $\mu\text{g}/\text{l}$ 以下であるのなら、塩素処理におけるTOC濃度は1 mg/l 以下とする必要があることがわかる。

6-6 要約

- 1) THMの生成量を反応初期の急速生成反応と、続く緩速生成反応の和として表わし、試水の種類にかかわらず $k_1 = 13.5$ (1/day), $k_2 = 0.62 \times \text{Zi}^{-1.13}$ (1/day)を用い、急速生成係数、緩速生成係数を求めて一般化した。
- 2) 上記の反応速度定数と $A_1 = 13.3 \times \text{Zi}^{0.20}$ ($\mu\text{gCl}/\text{mgC}$)、または $7.4 \times \text{Zi}^{0.12}$ ($\mu\text{gCl}/\text{mgC}$), $A_2 = 13 \times \text{Zi}^{1.1}$ ($\mu\text{gCl}/\text{mgC}$)を用いて、一部の試水のTHM生成量を予測できた。
- 3) クロラミンからのTHM, 全THMおよびTOX各生成量も上記の手法を用いて特性づけができた。

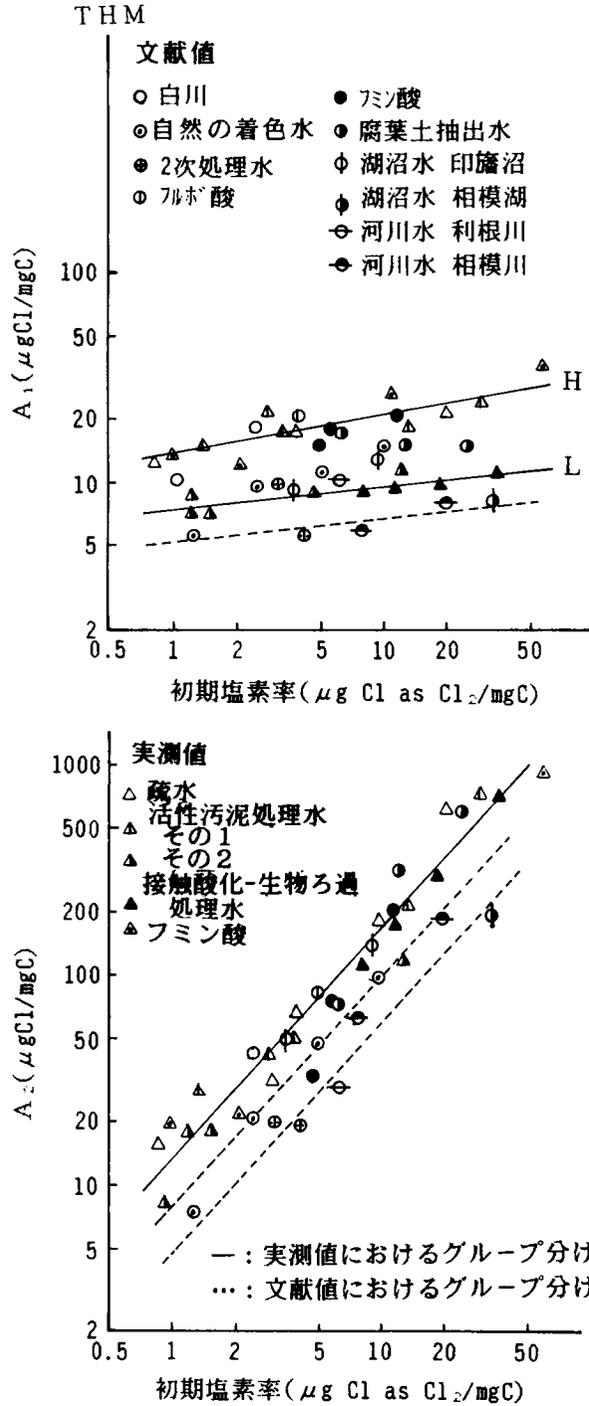


図6-37 文献値による生成係数と初期塩素率の関係

4) このような手法を用いて生成量のグループ分けを行なえば予測が可能であると推論できた。

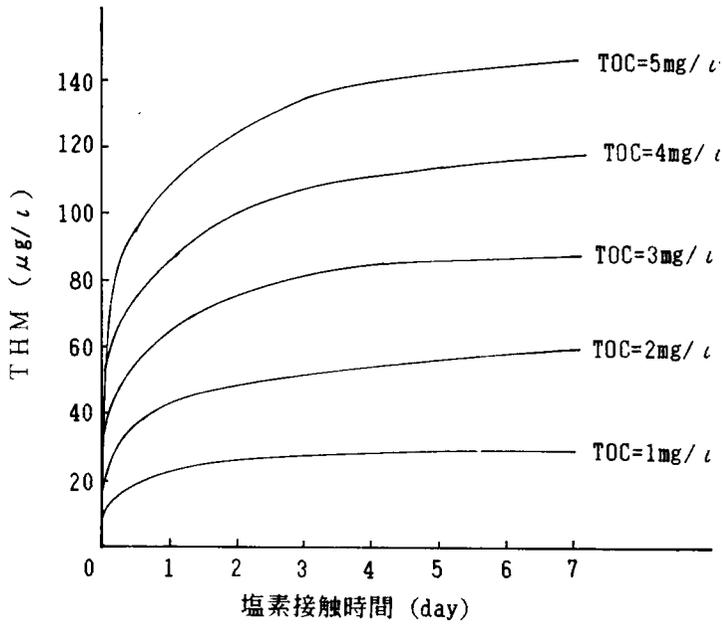


図 6-38 初期塩素率 1 mg Cl as Cl₂/mgC
における THM 生成量

第7節 結論

有機塩素系化合物は有機物と塩素の反応によって生成する。従ってその反応生成量は消費された塩素量と相関があると考えられる。第6章はこの概念に基づき、水道にとって不可欠である塩素処理によって不可避免的に生成するTHM等有機塩素化合物の制御を目的としている。各節の研究成果ならびに内容を要約すると次のようである。

第2節ではフミン酸の塩素処理から先ず塩素消費量をもとめそれに基づいてTHM、全THM、TOX各生成量を急速生成反応と緩速生成反応の2つの反応による生成量の和として求めることができ、さらにその生成量は初期TOC当りの投入塩素量から求め得ることを明らかにした。同様にして第3節では琵琶湖磷水について、第4節では生物処理水（活性汚泥処理水、接触酸化-生物ろ過法による処理水）について各々表示式を誘導し、前述の式が広範な実験で成立することを明らかにした。また第3節では遊離残留塩素が存在しない条件での生成量も推算可能であること、THM、全THMについては温度の影響が急速生成係数に表れることを明らかにした。

ところでこのように種々の試水について塩素処理を行ない表示式を誘導した結果、下水処理水のように有機塩素系化合物前駆物質以外、例えばアンモニアのように反応初期に急速な塩素消費を示す物質の存在を無視出来ない場合もあるため、投入塩素率に変わって初期塩素率（塩素を投入後 pH 7 に調整した時点での塩素濃度のことで、単位TOC当りの値で表示）を用いた。

第5節では提示した生成速度式と有機物と塩素の反応の意味を論じ、急速生成反応は主に塩素化反応を、緩速生成反応は酸化反応を示すものと考えられること、またTHM、全THM、TOXの相互の関係および各々の究極の量も本式で求めることができることを明らかにした。

最後に第6節で初期塩素率が2～3 mgCl as Cl₂/mgCの塩素処理条件下においては一部の試水のTHMを予測できることを示した。またクロラミンについても同手法で生成する有機塩素化合物の特性づけができること、および生成量の特性に応じてグループ分けを行なえば予測が可能であることを提言した。

（参考文献）

- 1) 山田春美、宗宮功、“塩素処理における有機塩素化合物と生成特性”、水道協会雑誌、Vol.54, No.7, pp.22-32 (1985)
- 2) 浦野紘平、武政隆夫、“塩素処理によるトリハロメタン生成の速度”、水道協会雑誌、Vol.53, No.5, p.27 (1984)

- 3) 武政隆夫、浦野紘平、“水中有機汚濁物質と塩素との反応によるT O X生成速度式”、第18回水質汚濁学会講演集、p.42 (1984)
- 4) 湯浅晶、丹保憲仁、“トリハロメタン生成能に関する研究(Ⅲ) - 塩素添加量がT H M生成量に及ぼす影響 - ”、水道協会雑誌、Vol.52, No.9, p.17(1983)
- 5) Bernhardt H. et al, PB Report, No.301313, p.110 (1978)
- 6) 小林敏昭、前田満雄、“塩素注入とトリハロメタン生成に関する基礎的検討”第33回全国水道研究発表会講演集、p.337 (1982)
- 7) 伊藤和広、羽布津博明、相沢貴子、真柄泰基、“河川水の全有機性ハロゲン(T O X)生成能と浄水処理過程におけるその挙動”、水道協会雑誌、Vol.53 No.8, p.14 (1984)
- 8) Urano K., Wada H., and Takemasa T., “:Empirical Rate Equation for Triharomethane with Chlorination of Humic Substances in Water”, Water Research, Vol.17 p.1797 (1983)
- 9) 山田春美、宗宮功、“有機塩素化合物生成量からみた生物処理に係わる前駆物質の特性”、水道協会雑誌、Vol.55, No.2, pp.20-26 (1986)
- 10) 山田春美、宗宮功、“接触酸化 - 生物ろ過法における有機塩素化合物前駆物質の挙動”、水質汚濁研究、 Vol.8, No.4, pp.239-248 (1985)
- 11) 宗宮功、小野芳朗、高岡信幸、中川博夫、“接触酸化 - 生物ろ過法による有機物除去特性に関する研究(1)”下水道協会誌、Vol.22, No.252, pp.60-65 (1985)
- 12) 梶野勝司、“水道における有機塩素化合物の生成過程とその制御に関する研究”北海道大学博士論文(1981)
- 13) 宗宮功、山田春美、“塩素処理における有機塩素化合物生成に及ぼすアンモニアの影響”、京都大学環境衛生工学研究会第7回シンポジウム講演論文集 pp.203-209(1985)
- 14) 浦野紘平、武政隆夫、“塩素処理によるトリハロメタン生成速度”、水道協会雑誌、Vol.53 No.5 pp.27-37(1984)
- 15) Reckhow, D.A. and Singer, P.C., “The Removal of Organic Halide Precursors by Preozonation and Alum Coagulation” J. AWWA, Vol.76, April, p.151 (1984)
- 16) 丹保憲仁、亀井翼、“動力学モデルと水質変換マトリックスによるT H M生成とその削減量の予測”、土木学会報告書、(1985)

第7章 有機塩素化合物生成抑制 としてのオゾン処理

第1節 概説

浄水処理工程でTHMを制御する方向としては次のものが考えられる。

1) 浄水処理工程で生成したTHMの除去

活性炭吸着、ばっ気およびオゾン処理が考えられるが、いずれの方法にせよ効率が悪く、一度生成したTHMの除去は経済的な負担が大きい。

2) 塩素注入点の変更

凝沈処理後の水を中間塩素処理する。

3) 代替消毒剤

二酸化塩素、オゾン、およびクロラミンが塩素に代わる消毒剤として使われている。現在、消毒剤および消毒剤と水中有機物との反応生成物の安全性が検討されている。

4) THM生成能を有する前駆物質の除去

THM前駆物質の除去はTOCの除去法として考えられ、凝集沈殿処理、活性炭吸着処理、オゾン酸化処理が検討されている。凝集処理によって除去される有機物はTHM生成能の高い有機物である¹⁾。しかし、有機成分除去としては、凝集処理には限界がある。粒状活性炭処理は脱臭・脱色は勿論TOC除去にも効果があり、当然THMの生成を抑制する。近年、粒状活性炭層において生物分解と活性炭吸着の両作用を行なわせる生物活性粒状活性炭ろ過が有望視されている²⁾ -⁵⁾。

ところでオゾンは従来、有機物の酸化、フミン質等に由来する着色物質の脱色に用いられており、高分子量の物質を低分子量の物質に変化されることが知られている。これらはオゾンの酸化分解反応を利用したもので、THM前駆物質の低減効果についても期待がもたれる。ここではその低減特性について論じる。

水道原水等をオゾン処理したあと塩素処理した場合のTHM生成抑制効果についての実験研究例は数多く検討されているが、それらによると効果を肯定するものと否定するものがあり、結果はまちまちである^{2), 6)}。

第7章第2節では先ず塩素処理の前段にオゾン処理を実施することの概略的な抑制効果を把握することを目的に、オゾン処理条件ならびに水質の影響を検討した。また臭素化THM生成への抑制効果について基礎研究を行なった。

ところで前駆物質と塩素からTHMが生成する反応機構については、既に記述した
が次の2様式が考えられている。1) 前駆物質→ハロゲン化→加水分解→THM生成
2) 前駆物質→酸化→ハロゲン化→加水分解→THM生成。ハロゲン化反応は一般に
早く、1)の様式では加水分解反応が律速段階でpH、温度によって異なる。2)の様
式では酸化反応が非常に遅く、この反応が律速段階である。ハロゲン化反応も酸化反
応であり、有機物と塩素との反応の最終物質としては、もとの化合物より炭素数が少
ないカルボン酸(例えばクエン酸ではマロン酸)が生成され、このカルボン酸はそれ
以上塩素と反応しない。従って、一般にTHM等塩素化合物を生成しやすい有機物は
酸化されやすい物質であり、容易にオゾンによって酸化され、また塩素との反応より
も強い酸化反応が進むような条件下の最終生成物はもはや塩素と反応しない。一方、
THM生成反応における酸化段階までをオゾンで進めれば当然その生成物は塩素とす
みやかに反応を起こし、塩素のみとの反応より早い速度でTHMを生成すると推測さ
れる。そこで第3節ではこれらの抑制特性を代表的な物質をとりあげて検討を行なっ
た。

第4節はTHMに限らず全THM(THM+THM中間体)およびTOX各生成量
について、その反応生成量の表示式からみたオゾン処理の抑制特性を論じた。

第2節 オゾン—塩素処理による

THM生成抑制特性

2-1 はじめに

塩素処理工程におけるTHM生成を抑制するための対策として、塩素処理の前段に
てオゾン処理を実施することの概略的な抑制効果を把握するため、琵琶湖表層水、淀
川水系、2次処理水、貯留水(一種の酸化池水)およびフミン酸を対象とし、(1)
オゾン処理条件の影響、(2)水質の影響、(3)臭素化THM生成への抑制効果の
観点から検討を行なった。

2-2 実験方法及び試水

琵琶湖表層水、淀川水系として宇治川(天ヶ瀬ダム)、京都市都市下水の影響を強
く受ける桂川、比較的人為汚染の少ない木津川、三川合流後の淀川の各表流水、O市・
K市下水処理場放流水、京都大学本部構内の貯留水各々を東洋ろ紙No.5Cでろ過し
たる液を供試試水とした。それぞれの水質特性を表7-1に示す。

表7-1 水質特性

試料	採水日	pH	TOC (mg/l)	NH ₃ -N (mg/l)
疏水取入口付近の琵琶湖南湖表層水	s54 12.20	7.60	2.6	0.012
○市終末処理場最終沈殿池放流水	12.17	6.88	4.5	0.096
○市終末処理場最終沈殿池放流水	12.24	7.35	5.6	-
K市終末処理場最終沈殿池放流水	10.30	7.50	9.1	15.4
京都大学本部構内の貯留水	10.22	9.58	5.0	0.082
フミン酸 5ppm		7.20	2.9	-
宇治川 天ヶ瀬	s55 11.26	7.30	1.7	0.16
観月橋	11.26	7.10	1.4	0.18
御幸橋	11.7	7.20	1.7	0.28
	11.26	7.10	0.9	0.12
桂川 久世橋	11.7	7.00	5.0	1.15
宮前橋	11.7	7.06	3.5	3.25
	11.26	7.00	2.6	3.67
木津川 御幸橋	11.7	7.16	1.2	0.13
	11.26	7.02	0.7	0.04
淀川 枚方大橋(右岸)	11.26	7.00	0.9	1.48
(中央)	11.7	6.90	2.5	1.10
	11.26	7.02	0.8	0.96
(左岸)	11.26	6.94	1.4	0.95
鳥飼大橋	11.26	6.98	1.3	1.49

2-3 実験結果と考察

2-3-1 淀川水系表流水のオゾン処理抑制特性

1) 送入オゾン濃度の影響

琵琶湖表層水（昭和55年10月22日採水）、淀川枚方大橋表流水（同年11月7日採水）を試料とし、低中高濃度オゾン処理を行ないTHM抑制効果を検討した。各々の送入オゾン濃度は、低（2.3~4.7mg/l）、中（25.8~29.4mg/l）、高（52.8~53.6mg/l）であった。実験結果を各々図7-1(a), (b)に示す。琵琶湖表層水は減→増→減のパターンを示し、低濃度処理の場合オゾン10分接触で1.7倍増加するが、中高濃度5分処理で70%程度抑制される。淀川表流水では、琵琶湖表層水に比べて大きな抑制効果は期待できない。高濃度5分処理では23%しか抑制されず、20分処理によっても40%しか抑制し得ない。中濃度5分処理ではTHM生成量が逆に10%増加し、10分以上の長時間処理を除いては効果はマイナスである。しかし低濃度処理は、琵琶湖表層水では1分処理で13%抑制されたのみであったが、淀川表流水では1分処理でTHM抑制量が30%に達したのをはじめ、その後増加の傾向はあるが、2分、5分、10分の残存率も80%以下に抑えられていた。

つぎにオゾン処理が消費塩素量に与える影響について検討を加えた。琵琶湖表層水の場合、3 mg/lの塩素を投入したが、図7-2(a)に示したように低濃度1分処理で残留塩素量が処理前の3倍量に達している以外は、処理前と同程度か逆に減少した。淀川表流水（図7-2(b)）については、12 mg/lの塩素を投入したが、低濃度1~5分処理で0.3mg/l、高濃度10分処理で0.75mg/l増加している。このことは琵琶湖表層水についてはTHM前駆物質等の有機物がオゾンの反応をうけて、酸化レベルが上昇したときには残留塩素は高くなり、また高分子の低分子化への段階において酸化物質の前段階の還元性物質で存在する場合、塩素は消費され、結果としては残留塩素の減少として表われてくる。淀川については、THM前駆物質以外にも被酸化物質が存在し、通常はそれらすべてが塩素を酸化剤として消費するが、オゾン処理を行なうと、その一部がオゾンによりあらかじめ酸化されてしまうため、塩素の消費量が減少することを示している。また同時にオゾンがTHM前駆物質以外に多く使われ、THM生成抑制効果は淀川枚方大橋表流水ではあまり期待できないことを示している。

2) オゾン低濃度1分処理の効果

1)の実験において琵琶湖表層水、淀川枚方大橋表流水に対して、低濃度オゾン処理の場合、THM生成量は1分間接触で一旦減少し、それ以後再び増加するという特性を示した。オゾン処理を実際の浄水工程で使用する場合、経済性を考慮する必要が

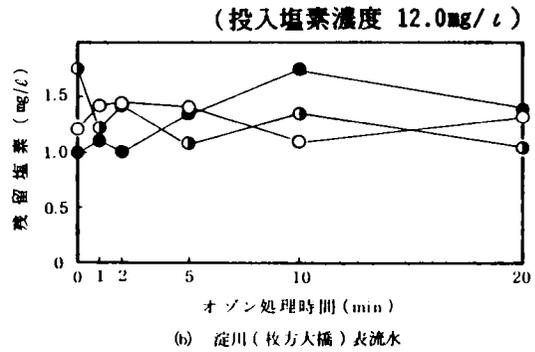
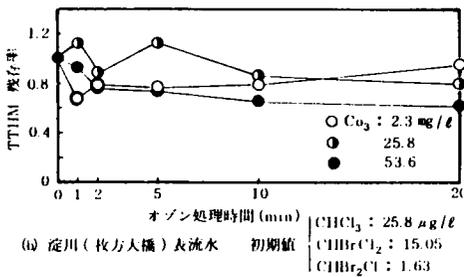
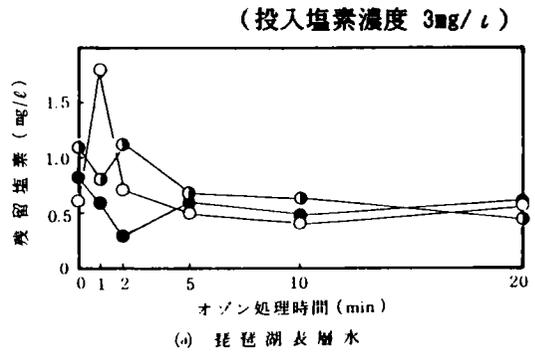
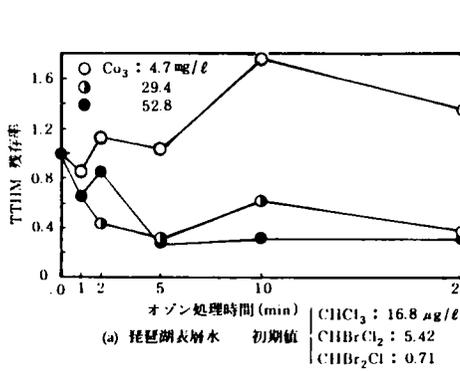


図7-1 オゾンによるTHMの除去

図7-2 残留塩素におよぼすオゾンの効果

表7-2 淀川水系低濃度オゾン1分間処理(オゾン濃度 2.6mg/l)

地点	地名	TOC mg/l	投入 O_3 /TOC mg/mg	投入 塩素量 mg/l	TTHM $\mu g/l$			残留塩素 mg/l		
					オゾン処理前	オゾン処理後	残存率%	オゾン処理前	オゾン処理後	後-前
1	宇治川 天ヶ瀬	1.7	3.0	2.9	29.8	24.9	83.6	1.04	1.23	0.19
2	観月橋	1.4	3.6	3.9	37.4	26.5	70.9	2.24	1.91	-0.33
3	御幸橋	0.9	5.7	4.8	39.4	25.6	65.0	2.22	1.91	-0.31
4	桂川 宮前橋	2.6	2.0	24.1	39.8	34.7	87.2	2.22	2.95	0.73
5	木津川 御幸橋	0.7	7.3	2.9	30.8	22.0	71.4	1.01	1.00	-0.01
6	淀川 枚方大橋(右岸)	0.9	5.7	11.6	39.5	37.8	95.7	3.84	3.73	-0.11
7	(中央)	0.8	6.4	7.7	35.7	33.6	94.1	1.26	1.18	-0.08
8	(左岸)	1.4	3.6	7.7	34.1	28.0	82.1	0.73	1.10	0.37
9	鳥飼大橋	1.3	3.9	11.6	38.7	30.3	78.3	2.32	2.68	0.36
10	穂谷川	6.8	0.8	19.3	54.7	30.6	55.9	0.75	0.83	0.08

あり、ここでは低濃度で最もその効果が期待し得る1分処理を行なった場合のTHM抑制効果について検討を行なった。

試料は淀川水系各地点で採取した表流水で、オゾン処理条件はオゾン濃度2.6mg/l、オゾン接触時間1分で、投入オゾン量は各試水1lあたり5.1mgであった。その結果を表7-2に示す。宇治川観月橋、御幸橋、木津川御幸橋では1分低濃度オゾン処理でTHM生成量は29~35%程度抑制された。鳥飼大橋ではTHM残存率は78.3%であるが、淀川枚方大橋、桂川宮前橋表流水では82.1~99.1%で、しかも桂川の影響を強く受ける枚方大橋の右岸、中央では95.7, 94.1%を示し、オゾン処理の効果は期待し得ない。なお枚方の下水を含む穂谷川はTOCも6.8mg/lと高いが、THM抑制率は44%と高い値を示した。残留塩素については枚方大橋左岸、鳥飼大橋、桂川宮前橋で0.36~0.73mg/l増加し、宇治川観月橋、御幸橋では0.3mg/l逆に減少した。前者の場合、投入塩素量におよぼす影響は3~5%の減少であり、オゾン処理が塩素消費量に与える影響は大きいとは言えない。また、投入オゾン濃度/TOCとTHM抑制効果の間に相関関係は認められなかった。

低濃度1分処理の実験からも河川の汚濁負荷の進行に伴いオゾンはTHM前駆物質以外の被酸化物質に使われ、オゾンの高い抑制効果は期待し得ないことがわかった。

2-3-2 O市下水処理場放流水のオゾン処理抑制特性⁷⁾

図7-3はO市2次処理水のオゾン-塩素処理結果を示す。オゾン処理条件は送入オゾン濃度2.4、13.8、45.2mg/lで投入塩素濃度5.0mg/l、残留塩素濃度は1mg/lであった。THMのオゾンによる抑制効果は前述の淀川表流水と類似し、オゾン濃度が低い場合、オゾン接触初期では減少傾向が認められたが10分以降では増加を続け、オゾン処理の付加が逆効果となっている。これはオゾンによって水中の有機物が酸化分解され、高分子の低分子化がなされる段階でその中間生成物が、塩素処理時のクロロホルム生成を容易にしているものと思われる。

中濃度ではクロロホルムは5分接触時にピークを生じることが多く、10分まで減少し、以後わずかに増加する傾向にあった。この初期5分のピークはオゾンによる有機物の酸化分解過程で酸化されやすい高分子の低分子化および、それに伴う多量の前駆物質の増加によると思われる。これ以後は、この前駆物質の酸化が進み、前駆物質量が10分まで減少する。この間、酸化されにくい物質の低分子化あるいは低分子のさらなる低分子化が進み、減少もあるが増加もあり見かけ上の増加となっていると思われる。

高濃度の場合、初期5分から10分までの急激な減少およびこれに続くゆるやか

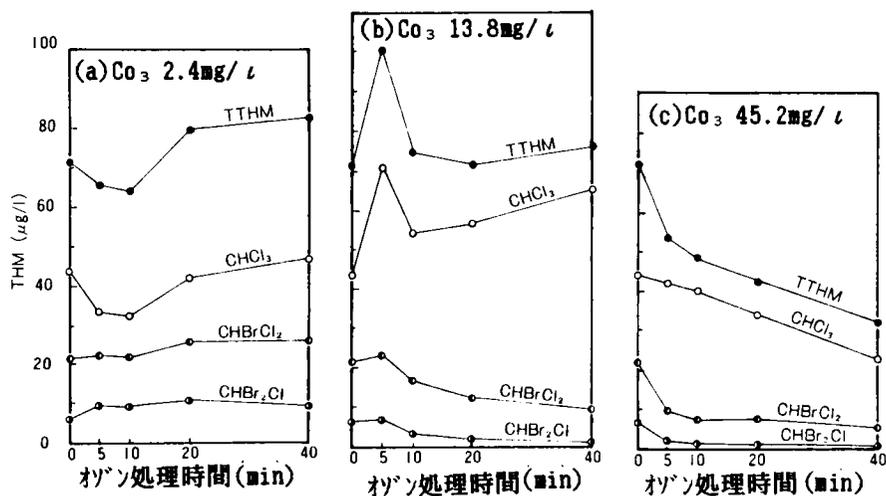


図7-3 O市2次処理水のオゾン-塩素処理
(投入塩素濃度 5.0mg/l)

表7-3 オゾンのTHM抑制処理に対する水質の影響

	送 入 オ ゾ ン 濃 度 (mg/l)	投 入 塩 素 濃 度 (mg/l)	残 留 塩 素 濃 度 (mg/l)	THM 生 成 タ イ プ	THM							
					未オゾン処理水		最大値		最小値			
					(μg/l)	THM/TOC (μg/mg)	オゾン 接 触 時 間 (分)	(μg/l)	THM/TOC (μg/mg)	オゾン 接 触 時 間 (分)	(μg/l)	THM/TOC (μg/mg)
琵琶湖南湖 表層水	14.6	5.0	1.0	b	29.2	11.2	40分	46.6 (1.6)	17.9	0分		
O市 2次処理水	2.4	5.0	1.0	a	71.5	15.9	40分	82.8 (1.2)	18.4	10分	64.2 (0.90)	14.2
	13.8	5.0	1.0	b			5分	100.4 (1.4)		20分	71.5 (1.0)	17.9
	45.2	5.0	1.0	c			0分			40分	30.2 (10.42)	12.9
K市 2次処理水	1.6	115	6.5	a	68.5	7.5	20分	216.6 (3.16)	23.8	0分		
	14.1	115	6.5	b			5分	191.22 (2.79)		0分		
	35.2	115	6.5	b			5分	276.2 (4.03)		40分	61.2 (0.89)	10.0
貯留水	14.1	5	1.1	o	45.0	9	10分	78.2 (1.74)	15.6	2分	22.2 (0.49)	4.4
	40.4	5	1.1	c			0分			40分	11.6 (0.26)	2.4
フミン酸	16.7	10	3.1	h	96.8	19.4	0分			20分	22.2	4.4

a, b, c: O市2次処理水-図7-3(a), (b), (c), o: 貯留水-図7-5, h: フミン酸-図7-4
(): 未オゾン処理水で除した値

な減少がある。これは酸化されやすい有機物の非前駆物質までの酸化分解および、酸化されにくい有機物の非前駆物質までの酸化に相当すると思われる。もちろん酸化の過程で前駆物質ができていることは事実であろう。この場合T O Cは33~44%減少した。プロモジクロロメタン、ジプロモクロロメタンについては低濃度のオゾン条件では接触時間が長くなるほどその生成量が増加した。しかし、中濃度以上では、オゾン濃度が高くなるほど、またオゾン接触時間が長くなるほど減少する傾向にあった。

2-3-3 水質の影響⁷⁾

表7-3に各試料のオゾン-塩素処理で得られたTHMの最大値、最小値ならびに単位T O Cあたりの値を示すとともに、図7-3のO市2次処理水の(a),(b),(c)で生成状況のタイプ別を示す。なお、フミン酸、貯留水の中濃度オゾン処理はこれらとは様相を異にするので各々図7-4、-5にその特徴を示す。

K市2次処理水については、アンモニア含有量が15.4mg/lと多いため投入塩素濃度115mg/l、残留塩素濃度6.50mg/lと強い塩素処理ではあったが、初期値はO市2次処理水のそれと大きな違いはなかった。しかし、オゾン処理を行うとTHMの最大生成量はオゾン濃度順に初期値の3.2, 2.8, 4.0倍となり、多量のTHMが生成した。その1例を図7-6に示す。これはオゾン処理を行うことによってTHM前駆物質が多量に生成したことを表わしている。

貯留水の中濃度オゾン処理ではオゾンによって分解されやすい前駆物質が初期に選択的に酸化分解された後、酸化されにくい有機物の前駆物質化のピークが現われ、これ以降前駆物質の酸化分解が進んだと考えられる。

フミン酸の場合初期5分における変化は自然系の水との大きな相違点であり、実験条件内ではピークは存在しなかった。これはオゾンが初期に主としてTHM前駆物質である表面部位を選択的に酸化分解し、20分以降はフミン酸の低分子化が進み、その中間生成物がTHM前駆物質となりわずかに増加するものと考えられる。

ところで、表7-3は各試水における単位T O CあたりのTHM生成能も示している。未オゾン処理水では9~19.4 μ g THM/mg Cであるのに、オゾン処理で増加する場合には15.6~32.1 μ g THM/mg Cと1.2倍~4.3倍も高くなる。オゾンによる抑制効果があるフミン酸や貯留水では、2.4~4.4 μ g THM/mg Cと原水の約1/4の値を示す。

2-3-4 オゾン処理による臭素化THMの生成抑制特性

従来の研究によれば、オゾン-塩素処理をすると塩素処理のみを行なった場合に比べて、含臭素率の高いTHMの増加があると報告されている。ところが2-3-3で

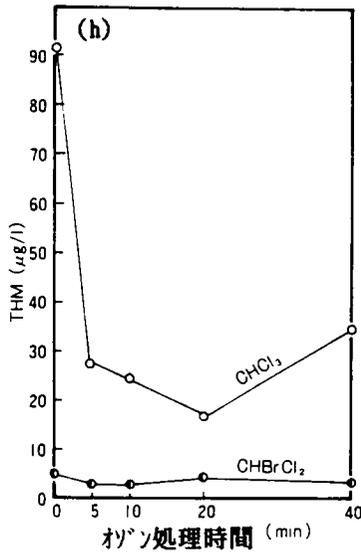


図7-4 フミン酸のオゾン-塩素処理
(オゾン濃度 16.7mg/l,
投入塩素濃度 10mg/l)

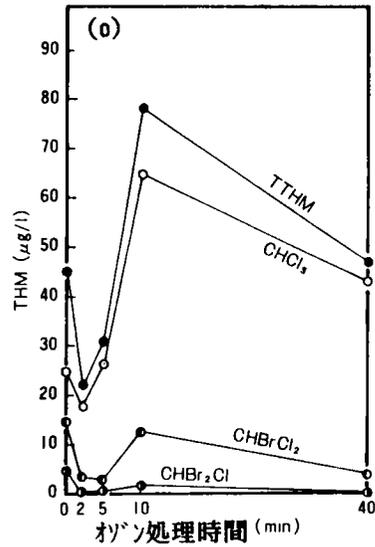


図7-5 貯留水のオゾン-塩素処理
(オゾン濃度 14.1mg/l,
投入塩素濃度 5.0mg/l)

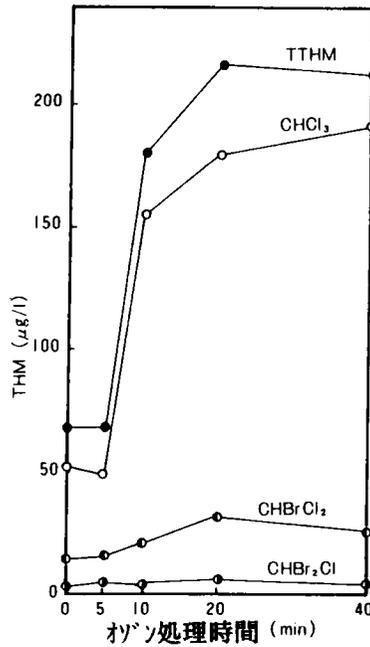


図7-6 K市2次処理水のオゾン-塩素処理
(オゾン濃度 1.6mg/l,投入塩素濃度
115mg/l)

見られたようにオゾン送入濃度が低濃度の場合にのみ含臭素率の高いTHMの増加がみられ、中濃度以上では減少傾向にあった。

塩素処理における含臭素THMの生成は水中に存在する臭素イオンが塩素によって次亜臭素酸、または次亜臭素酸イオンに酸化され、これが塩素と同様な反応をするためである。塩素処理前にオゾン処理をすると有機ハロゲン化合物生成前駆物質が分解されるとともに臭素イオンがオゾンによって次亜臭素酸イオンに酸化され、さらに臭素酸イオンにまで酸化される¹⁰⁾。低オゾン処理では次亜臭素酸イオンに酸化された状態であるため含臭素THMの生成量は高い。しかし、高オゾン処理では臭素酸イオンにまで酸化されるため、含臭素THMの生成量は低くなると思われる。

次にこの点を検討するためにフミン酸を前駆物質とし、オゾン処理の前段階または後に臭素イオンの添加を行ない、臭素イオンのオゾン処理による影響の有無を調べた。その結果を図7-7に示す。フミン酸に臭素を1mg/l添加したもののオゾン-塩素処理と、オゾン処理されたフミン酸に臭素イオンを1mg/l添加したのちの塩素処理とでは、若干の違いがみられた。この場合送入オゾン濃度は15~20mg/lであった。後者の場合、各THMの生成比はオゾン接触時間の違いにかかわらずほぼ一定であったが、前者の場合は5分のオゾン接触時間ではブロモホルムの生成割合が高くなるが、オゾン接触時間が長くなるにしたがって含臭素率の高いブロモホルムが減少し、ブロモジクロロメタンの占める割合が増加している。またブロモホルムの生成量も後者のほうが大きい。

次に水中有機物とオゾンとの反応を除いた場合、すなわち臭素イオン1mg/lを純水に加えこれをオゾン処理したのち、フミン酸を加えてその後塩素処理を行なった。送入オゾン濃度は前述と同一条件である。この結果を図7-8に示す。オゾン接触時間が長くなるほどTTHM($\mu\text{mol/l}$)が減少し、かつ含臭素率の高いTHMの生成比が低下する。

これらのことは、水中の臭素イオンはオゾンとの反応で次亜臭素酸イオン、臭素酸イオンにまで酸化されることを示す。従って、共存する臭素イオンが少ない場合はオゾンによってそれが臭素酸イオンにまで酸化され、臭素化THMの生成は抑制されるが、共存する臭素イオンが多い場合、オゾンによる抑制効果は期待できない。

2-4 要約

塩素処理工程におけるTHMの生成を抑制するための1手法として、塩素処理の前段階処理としてオゾン処理をとりあげた。オゾン処理の効果を概略的に把握する立場から、

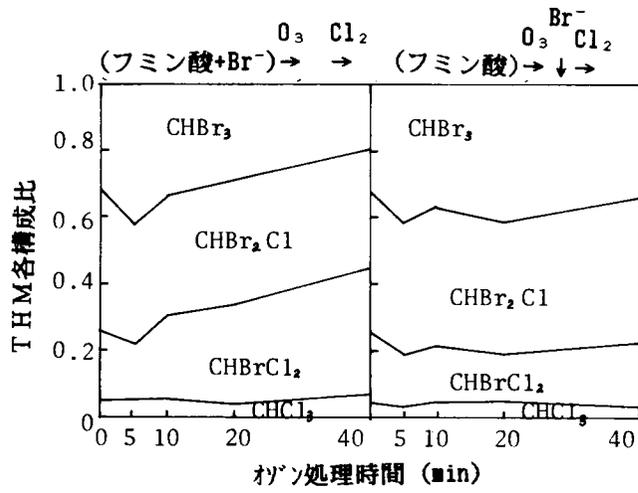


図7-7 オゾン処理における臭素イオンの影響

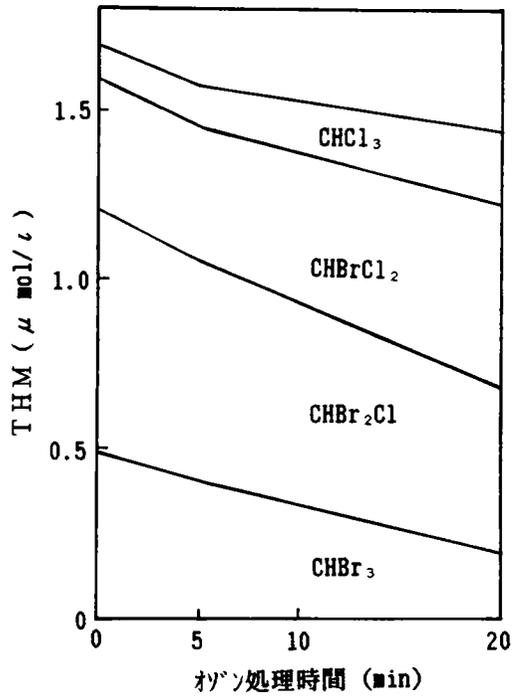


図7-8 臭素イオンのオゾン処理におけるTHM生成量

先ず対象水質による相違を把握するため、琵琶湖表層水、2次処理水等を対象とし、オゾン処理の操作因子としてオゾン濃度、オゾン接触時間を取り上げた。また臭素化THMの生成抑制についてもフミン酸を用いて検討を行なった。得られた成果を列記すると以下の様である。

- 1) オゾンのTHM抑制効果は水質、送入オゾン濃度、オゾン接触時間によっては効果がある場合やない場合があり、まちまちである。
- 2) オゾン処理により中間生成物が生じやすい条件下、たとえば低オゾン濃度処理等ではTHM生成量が増加する傾向にあり、抑制効果は期待しえない。
- 3) オゾン処理により中間生成物を生じる前段階でのTHM生成部位の選択的分解が進む場合やオゾン処理により最終生成物まで分解が進む条件下ではTHM抑制効果が期待しうる。
- 4) 生成THMのうち、臭素化合物は低オゾン濃度処理では増加する傾向にあるが、オゾン処理時間の増大、送入濃度の増加により抑制される。
- 5) フミン酸水溶液のオゾン-塩素処理によるクロロホルム生成はオゾン処理により明らかに抑制されており、オゾン処理によるフミン酸の酸化分解度がTHM生成量を左右するようである。

第3節 有機化合物のオゾン-塩素処理⁸⁾

3-1 はじめに

オゾン処理によるTHM抑制効果は原水水質およびオゾン処理条件により大きく変動する。前節では琵琶湖表層水、淀川枚方大橋表流水を試水とし、低中高濃度オゾン処理を行ないTHM抑制効果を検討した。琵琶湖表層水はオゾン処理時間の経過に伴いTHM生成量は減-増-減のパターンを示す。低濃度処理の場合オゾン10分接触で1.7倍増加し、中濃度5分接触で約70%抑制されたが、淀川表流水では高濃度5分処理では23%しか抑制されず、20分処理によっても40%しか抑制し得ないという結果を得た。

このようにオゾンの効果は水質の成分により異なることがわかる。ここではこのオゾンの効果をより定量的に扱うことを目的とし、純有機物質、主にフミン酸の構成成分であると考えられる11種の芳香族化合物についてオゾン処理を行ない、オゾン処理のTHM生成に及ぼす抑制効果および生物分解性の変化を検討した。さらに、THM生成能が高くかつ自然水中で同定されている等の理由で、フミン酸、クエン酸につ

いても同様の検討を加え、自然水として対象とした〇市下水2次処理水、疏水表流水とともに解析を加えた。

3-2 実験方法

3-2-1 試料

リン酸2水素カリウムおよびリン酸1水素ナトリウムをそれぞれ0.544g/l、1.326g/lの割合で溶解したリン酸緩衝液にTOCが6mg/lとなるように有機化合物を投入し、これを試料とした。

試料は、安息香酸、フェノール、アニリン、サリチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、レゾルシン、メトキシベンゼン、o-アミノフェノール、サリチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキノン、フミン酸、クエン酸の13種であった。

3-2-2 オゾン処理

オゾン処理装置は第2章第4節の4-3-1の5)によった。オゾン処理は25~35mg/lのオゾンを含む酸素ガスを各接触筒において流量を平均17,30,87,221 ml/minと変化させることにより、注入オゾン量を変え、操作パラメーターとした。接触時間は8ないし10分間、水温20℃、処理に供したサンプル量は500mlであった。処理後ただちに空気ばっ気を行ない、残留オゾンを除去した。

3-3-3 塩素処理

BODビンにピペットで50mlの試料を入れ、次亜塩素酸ナトリウム溶液を適量入れ、再蒸留水でBODビンを満たしたのちに密栓し、20℃、24時間塩素接触させた。反応終了後アスコルビン酸で脱塩素操作を行なった。

3-3-4 測定項目と分析法

溶存オゾンとオゾンガス濃度はヨウ素滴定法、残留塩素はDPD法(Standard Methods)とヨウ素法(上水試験方法)、BODは下水試験方法、カルボニル化合物は2,4-DNP吸光度法によった。TOCは住化ガスクロ方式全有機炭素-全窒素分析装置GCT-12N型、E₂₆₀吸光度測定には島津製QV50型、蛍光は日立分光蛍光光度計650-10S形を使用した。THM測定条件は第3章第2節の2-2-3の1)に従った。

3-3 結果

3-3-1 芳香族化合物に対するオゾン処理の抑制効果

1) クロロホルム生成量におよぼすオゾンの効果

オゾン-塩素処理を行ない消費オゾン量とクロロホルム生成量の関係をもとめたところ図7-9、-11に示すように、オゾン消費するに従ってクロロホルム生成量が単調に減少していくもの(aグループ)と、オゾンの消費に従ってクロロホルム生成量は一端増加し、その後減少していくもの(bグループ)との2つに分けることができた。なお、ここではことわりのない限り消費オゾン量とは単位初期TOC(mg/l)あたりの消費したオゾン量(mg/l)をさし、クロロホルム生成量とは、各オゾン処理後における残存TOC(mg/l)あたりのクロロホルム生成量(mg/l)をさしている。

(1) 単調な減少傾向を示す化合物

図7-9に示すように、aグループに属する化合物は、フェノール、アニリン、レゾルシン、o-アミノフェノール、サリチルアルデヒド、p-ヒドロキシ安息香酸である。これらの化合物は、分子内に強力な置換基である水酸基またはアミノ基の少なくともいずれかを持っており、活性化置換基による活性化作用が大きく塩素との反応性が高いために、オゾン処理をしない場合にはクロロホルム生成量が高い物質であり、クロロホルム生成量は47~2168 μ g/mgCを示している。

図7-9よりオゾンの効果はクロロホルム生成量の高い化合物ほどその効果は顕著で、少量の消費オゾン量でクロロホルム生成量の減少率が大きく、TOC1mg/lあたり4mg/lの消費オゾン量、いかえれば有機炭素1モルあたりオゾン1モルの消費があった場合、クロロホルム生成量は数 μ g/lにまで低下することがわかる。

図7-10はaグループの塩素処理時における塩素残留率を示しているが、オゾン消費量が少ない間は30%以下の塩素残留率を示したものが、オゾン消費量の増大、即ち酸化分解されるに従って、40~80%の塩素残留率を示すようになる。このことはオゾン処理によって酸化分解され、より安定な化合物となり、塩素消費が減少したものかあるいは未分解物が少なくなったためと思われる。

o-アミノフェノールは例外であり、オゾン処理をしない時の塩素消費率は50%弱であり、消費オゾン量の増加に従い若干の塩素を消費する傾向にあった。

(2) 一端増加し、その後減少傾向を示す化合物

図7-11に示すようにbグループに属するものはヒドロキノン、サリチル酸、安息香酸、ベンズアルデヒド、メトキシベンゼンである。

ここで不活性置換基のみが置換している芳香族化合物である安息香酸とベンズアルデヒドはオゾン処理前ではほとんどクロロホルムを生成しない。また、弱い活性化置換基であるメトキシ基が置換しているメトキシベンゼンのクロロホルム生成量は3.2

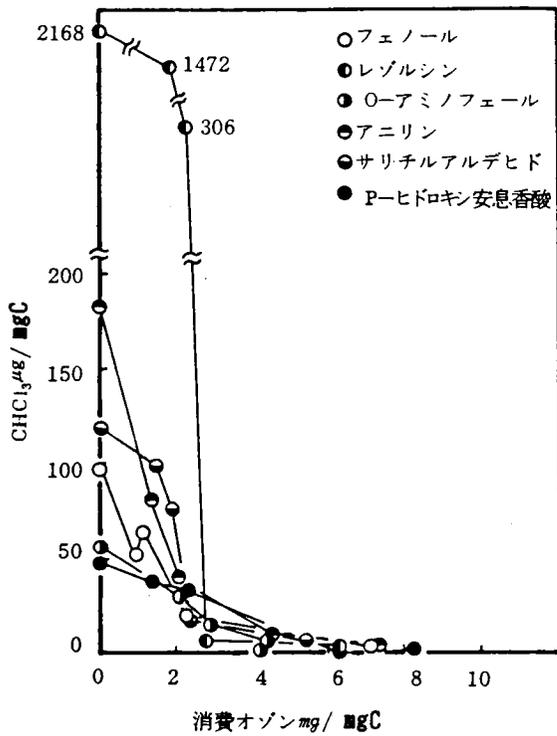


図7-9 クロホルム生成量におよぼすワゾン効果 (aグループ)

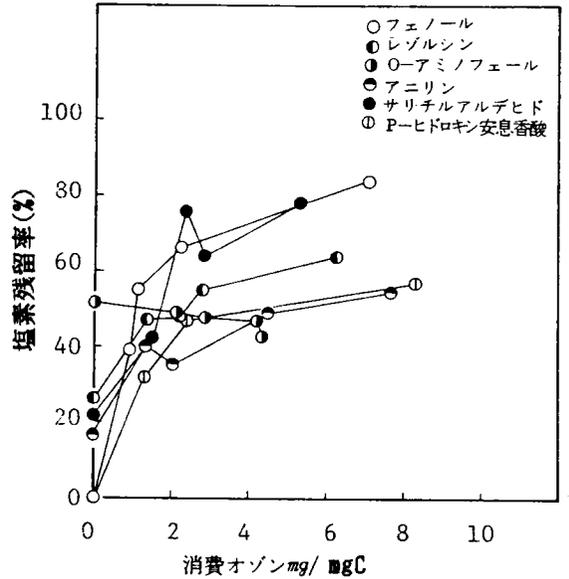


図7-10 塩素残留率の変化 (aグループ)

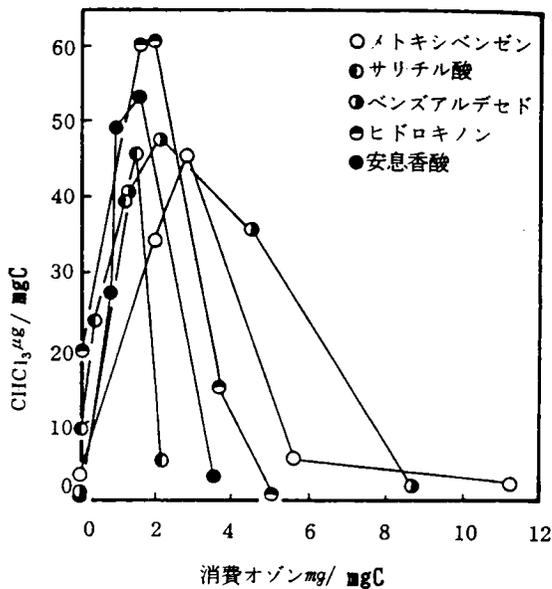


図7-11 クロホルム生成量におよぼすワゾン効果 (bグループ)

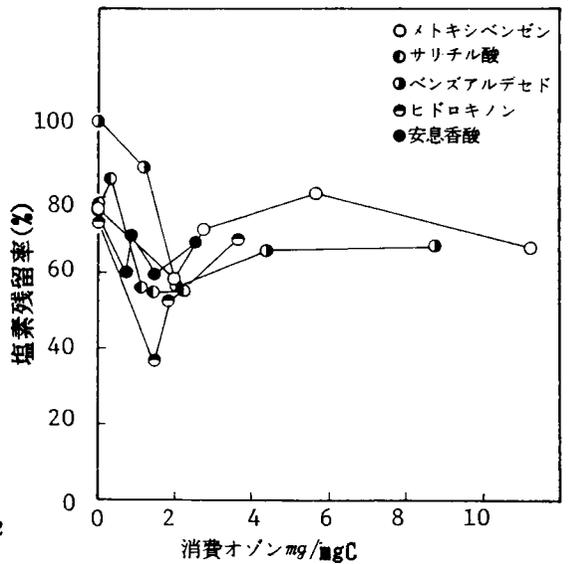


図7-12 塩素残留率の変化 (bグループ)

$\mu\text{g}/\text{mgC}$ である。活性化置換基をもつヒドロキノン、サリチル酸は各々クロロホルム生成量は19.8, 9.6 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ とbグループの中では比較的高いが、aグループのその値には及ばない。

これらの化合物についてオゾン処理を行なうとクロロホルム生成量の増加がみられ、その極大値は46.0~61.6 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ を示す。

この場合消費オゾン量が1.5~3 mg/mgC の範囲内でクロロホルム生成量は極大値を示し、サリチル酸、安息香酸では消費オゾン量が4 mg/mgC に達すればその量は数 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ にまで減少する。メトキシベンゼン、ベンズアルデヒドでも消費オゾン量が8 mg/mgC に達すればクロロホルム生成量は数 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ にまで減少する。

図7-12はbグループの塩素処理時における塩素残留率を示している。これらの化合物はオゾン処理をしないときには塩素消費量は、ベンズアルデヒドではほとんど消費しないのをはじめとして高いものでもヒドロキノンの33%にすぎず塩素との反応性が低いことを示している。ところが、オゾン処理を行なうとクロロホルム生成量が極大値をとる近辺で塩素消費量も極大値を示している。

このように芳香族化合物でも塩素との反応性が低く、クロロホルム生成量が少ない化合物ではオゾン処理をすることによりクロロホルム生成量は増加し、塩素消費量も増加するがさらにオゾン処理を行なうと、クロロホルム生成量は数 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ の値まで低下する。

ところでこれら5つの化合物について極大を示すクロロホルム生成量は50 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ 前後の値でほぼ似通っている。実験を行なった化合物の数が少ないため明確に断定しえないが、次のような仮説を考えることもできよう。芳香族をオゾン処理した時にできる反応経路では、どの化合物も一度はある特定の構造の反応生成物となっているのではないかということである。

2) 水質に及ぼすオゾンの効果

オゾンによるTOCの減少、BODの増加についてはよく知られていることである。ここではクロロホルム生成量に及ぼす効果と組み合わせて有機性炭素の無機化、生物分解性についてのオゾンの効果について検討を加える。また、 E_{260} 発現性やクロロホルム生成量とオゾン処理の関係についても検討を加える。

(1) 無機化について

図7-13, -14は各々aグループ、bグループのオゾン消費に伴うTOC残存率の変化を示している。これよりaグループとbグループの間で大きな違いはなく、この実験の条件内では、芳香族化合物のオゾン処理によるTOCの無機化率は50%が

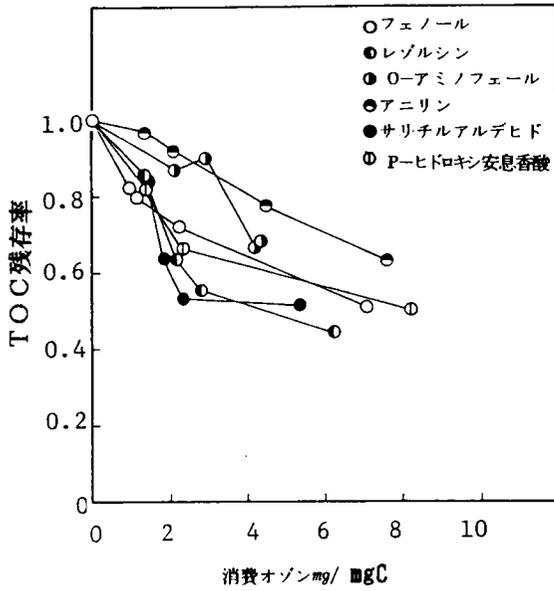


図7-13 TOCの変化 (aグループ)

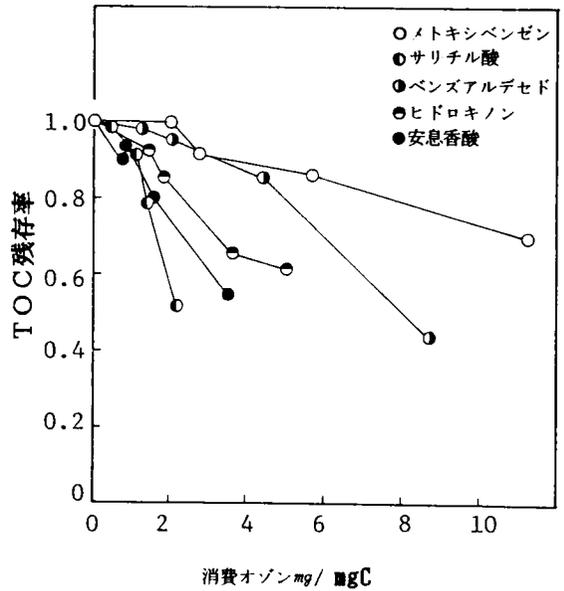


図7-14 TOCの変化 (bグループ)

表7-4 塩素処理に伴う無機化率とBOD/TOC

化合物名	塩素接触時間			BOD * / TOC
	24 h	48 h	96 h	
フェノール	27.8	44.4	44.4	2.14
p-ヒドロキシ安息香酸	34.2	55.3	55.3	3.90
レゾルシン	20.5	22.0	23.1	2.21
サリチルアルデヒド	18.0	18.0	18.0	2.26
o-アミノフェノール	21.0	21.0		1.55
アニリン	8.3	22.2	30.6	0.73
サリチル酸	0	16.1	16.1	0.61
安息香酸	15.0	15.9	25.0	1.84
ヒドロキノン	15.9	15.9	15.9	
ベンズアルデヒド	0	10	10	2.21
メキシベンゼン	4.0	4.0	4.0	3.02

* BOD/TOC : オゾン処理前の(BOD/TOC)の比

その限界に近い値であると思われる。またグループ別にかかわりなく消費オゾン量が $4\text{mg}/\text{mgC}$ でクロロホルム生成量が数 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ になる化合物は TOC の無機化率でも 40～50% の値を示す。

ところで b グループのメトキシベンゼン、ベンズアルデヒドはクロロホルム生成量を数 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ には同じ b グループ内の化合物が消費するオゾン量の 2 倍量のオゾン消費してやっと同じ効果が期待できる。このことは言い替えればオゾンによる酸化分解の効率が悪いことを示している。

表 7-4 は塩素処理時における TOC の無機化率を示したものである。塩素及びオゾンは酸化剤である。したがってこの表からもわかるように塩素処理で無機化が 15% 以上生じる化合物ではその反応がサリチル酸のように遅くてもオゾンによる無機化を受けやすくしたがってクロロホルム生成量も減少させ得ることを示している。ところがメトキシベンゼンやベンズアルデヒドのように塩素処理においても無機化の起こりにくいものはオゾン処理による分解も非能率的であることがわかる。

一方、アミノ基を含むアニリン、o-アミノフェノールはオゾンによる無機化の効率は悪い。これは分子内に含むアミノ基が酸化されるためにもオゾン消費するからであろう。

以上のことから、塩素処理時にクロロホルム生成量が高く、しかも、TOC の無機化が生じている場合、オゾンはクロロホルム生成抑制効果の点でも TOC の無機化効果の点でもその効果が期待できる。

(2) 生物分解性について

処理に伴う生物分解性の変化を次の比で示すこととし、生物分解性の比とよぶこととする。

$$(BOD/TOC)_t / (BOD/TOC)_0$$

$(BOD/TOC)_0$: オゾン処理前の (BOD/TOC) の比

$(BOD/TOC)_t$: 各オゾン処理後の (BOD/TOC) の比

図 7-15, -16 は各々 a グループ、b グループの生物分解性とオゾン消費量の関係を示している。

表 7-4 に各化合物の初期生物分解性を示す。この比は 10 種類の化合物中、サリチル酸、アニリンを除いて 1 以上の値を示している。これらの芳香族化合物をオゾン処理した際の変化は図 7-15、-16 からわかるように消費オゾン量の増加とともに生物分解性が向上する傾向はみられず、 $1\text{mg}/\text{mgC}$ のオゾン消費するだけで BOD の減少は生じており、生物分解性は 1 から 0.5 近辺にまで低下しその後のオゾン消費によっ

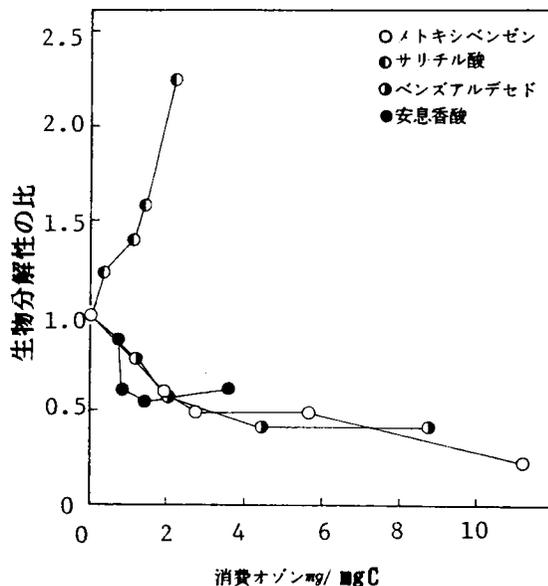
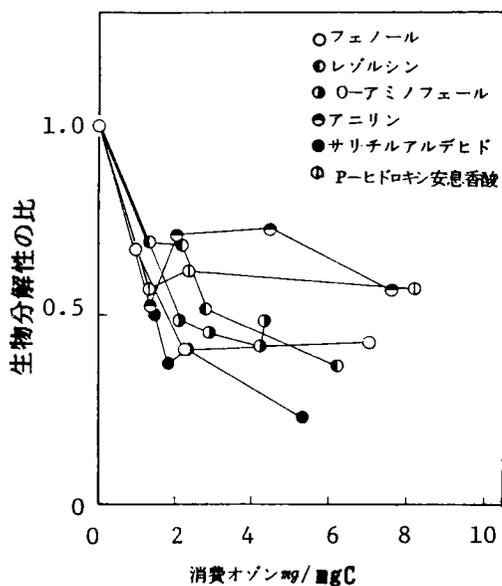


図7-15 生物分解性の変化(aグループ) 図7-16 生物分解性の変化(bグループ)

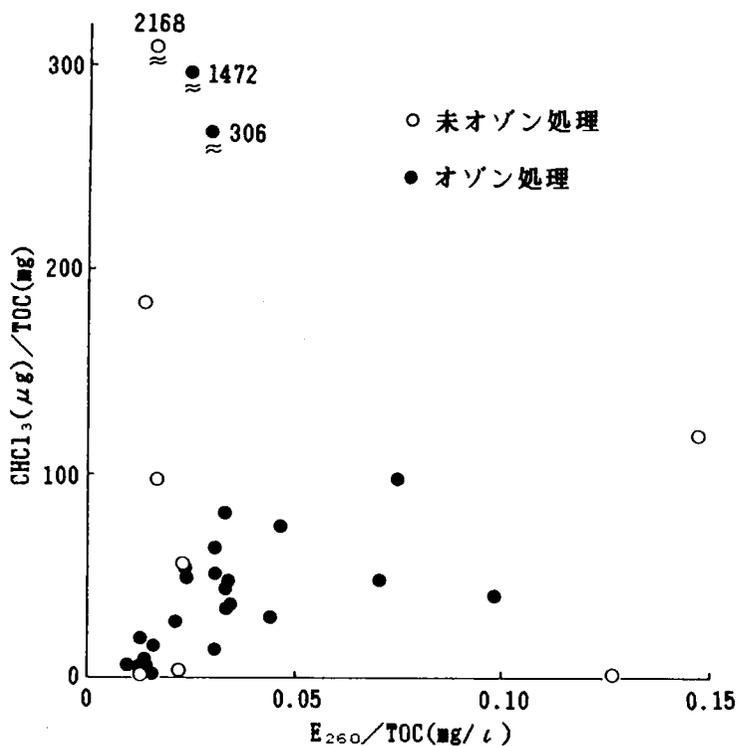


図7-17 クロロホルム生成量とE₂₆₀

て大きな変化を示さない。この傾向は a b のグループ別による違いは見られない。ただ、初期生物分解性の値が 0.73 を示すアニリンでは消費オゾン量 1.3 mg/mgC で生物分解性が 0.52 あったものが消費オゾン量 2~4.5 mg/mgC で 0.72 と増加の傾向を示し、以後減少する傾向を示したが、オゾン処理によって生物分解性が 1 を越すことはなかった。また、初期生物分解性の値が 0.61 を示すサリチル酸では、オゾン消費とともに急激に生物分解性が向上し、消費オゾン量 2.2 mg/mgC でその値は、2.2 となりオゾン処理に伴う生物分解性増加の効果が認められた。

以上から溶存有機物中で比較的分子量である芳香族化合物に対するオゾン処理の効果は、生物分解性の向上にはそれほど連ならないことがわかる。

(3) E₂₆₀発現性について

丹保等⁹⁾は通常用の廃水中の有機物の THM 生成能と E₂₆₀/DOC の間には相関があり、オゾン処理を行なうと E₂₆₀発現性有機成分は E₂₆₀非発現成分へと変性し、オゾン酸化を受けた有機物ではオゾン処理を行なわない試水に見られた E₂₆₀/DOC の比の増加と直線相関にある THM 生成能の増加は見られなくなることを示している。

ここでは、純有機化合物の安息香酸、フェノール、アニリン、サリチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、レゾルシン、メトキシベンゼン、アミノフェノールの 8 種について E₂₆₀/TOC 比とクロロホルム生成量とオゾン処理の関係を求めた。図 7-17 中白丸は未オゾン処理時の E₂₆₀/TOC 比とクロロホルム生成量の関係を、黒丸はオゾン処理時の E₂₆₀/TOC 比とクロロホルム生成量の関係を示している。純有機化合物は 8 種類と数は少ないが、未オゾン処理の場合、E₂₆₀/TOC とクロロホルム生成量の間には相関がほとんどない。むしろオゾン処理を行なった場合、レゾルシンのように特にクロロホルム生成量の高いものを除くと E₂₆₀/TOC とクロロホルム生成量の間には部分的に若干の相関がある傾向にある。

このことは対象となった有機物成分の構成とその特性およびオゾンによる酸化分解の度合や生成物の特性が異なるためであり、オゾン処理の効果を一般化することの困難さを示唆していよう。

(4) 中間生成物について

芳香族化合物をオゾン処理した場合、消費オゾン量の増加に伴ってクロロホルム生成量は減少する場合と一端増加する場合がある。これらは各々複雑な反応経路をたどると考えられるが、これらの化合物がオゾン処理によって分解する時、全く違った経路を経るのか、あるいは、同様な過程を経るのかが興味の焦点となる。個々の芳香族

化合物の分解経路については既にいくつもの報告がみられるが、クロロホルム生成特性という総合的な立場から再度検討してみる。

なお以下では、TOCの値で除しないクロロホルム生成量をクロロホルム ($\mu\text{g}/\text{l}$) としてあらわす。

図7-18 (a) はフェノールのオゾン処理におけるクロロホルム ($\mu\text{g}/\text{l}$)、フェノール残存率とカルボニル濃度を示し、図7-18 (b) はその時の E_{260} 、蛍光 I (E_{280}/E_{330})、蛍光 II (E_{330}/E_{430}) の変化を示している。これよりフェノールの消失とともにクロロホルム生成量も減少し、フェノールが消失した時点、即ち、消費オゾン量が $2.2\text{mg}/\text{l}$ の時、カルボニル化合物が極大に達することがわかる。

表7-5 はオゾン処理の生成物として同定された化合物のクロロホルム生成量を表わしている。この表よりオゾン処理で生成するカルボニル化合物のキノン、ビルビン酸、グリオキシル酸、メチルグリオキサール、脂肪族アルデヒド類はクロロホルム前駆物質の有力成分であるとは考えられない。このことは前述のカルボニル化合物が極大に達した時のクロロホルム生成量の値が $19.2\mu\text{g}/\text{mgC}$ であることから妥当な推測であろうと思われる。ところで図7-18 (b) より消費オゾン量 $1\text{mg}/\text{l}$ 付近で E_{260} 、蛍光 I、II とも極大値を示す。ここで蛍光 I は、ヒドロキノン、ベンゾキノンがピークを示す波長域である。蛍光 II についてはその成分は未確認であるが、このことはフェノールからの中間体の生成を意味している。この時点のクロロホルム生成量は $51.4\sim 63.5\mu\text{g}/\text{mgC}$ の値である。この値は前述の b グループの極大値に近い値である。

次にフェノールのオゾン分解物の1つであるヒドロキノンの分解過程を検討してみる。図7-19 は、ヒドロキノンをオゾン処理した時のクロロホルム、カルボニル濃度、蛍光 I、蛍光 II の変化をオゾン消費量に対して示したものである。これよりヒドロキノン、ベンゾキノンがなくなった時点（多分ベンゼンが消失した点）、即ち、消費オゾン量が $3.7\text{mg}/\text{mgC}$ の時、カルボニル化合物は極大値を示し、クロロホルム生成量は $15.2\mu\text{g}/\text{mgC}$ である。これは、フェノールのその値 $19.2\mu\text{g}/\text{mgC}$ と類似している。クロロホルム生成量が $56.3\mu\text{g}/\text{mgC}$ と極大を示すのは、オゾン消費量が $1.44\text{mg}/\text{mgC}$ の時点で蛍光 I、蛍光 II 各々とも比較的高い値を示す。蛍光 II が極大を示す点では、いまだ蛍光 I もその値を示し、この時点でのクロロホルム生成量は $52.3\mu\text{g}/\text{mgC}$ を示し、蛍光 I、蛍光 II で蛍光を示す物質がクロロホルム前駆物質としての有力な成分であることを示唆している。

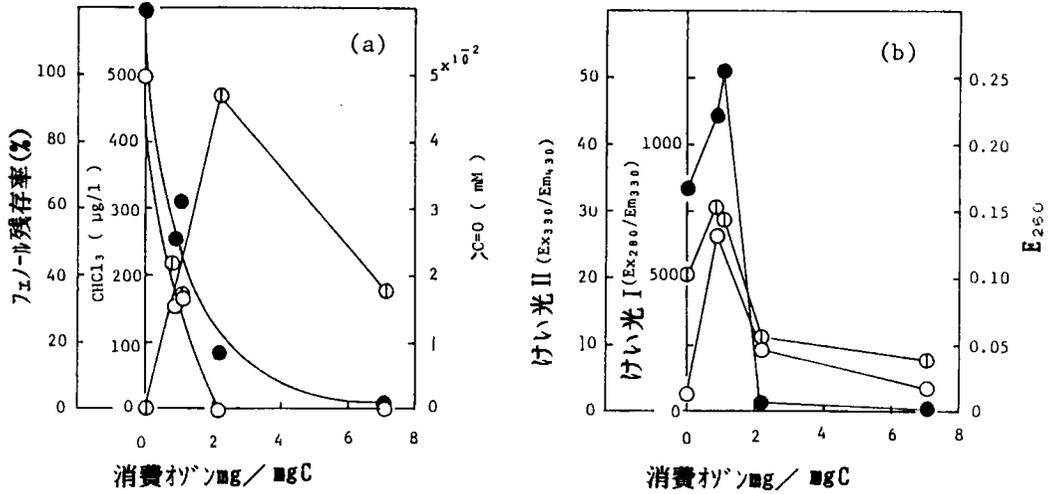


図7-18 フェノールのオゾン処理

- (a) ○ フェノール残存率(%)
 ⊙ >C=O(mM)
 ● CHCl₃(μg/l)
- (b) ● けい光 I (Ex280/Em330)
 ○ けい光 II (Ex330/Em430)
 ⊙ E₂₆₀

表7-5 オゾン処理生成物のクロロホルム生成量

化合物名	CHCl ₃ (μg) TOC(mg)
ヒドクソン	15.5
p-ベンゾキノン	17.3
グリオキシル酸	1.1
キ酸	4.6
ソユウ酸	0
フマル酸	0
ムコン酸	4.0
ピルビン酸	4.5
アセトアルデヒド	< 0.19 *
フロピオンアルデヒド	1.3
メチルグリオキサール	8.7 **

* 相沢氏のデータ ** 1)よりの計算値

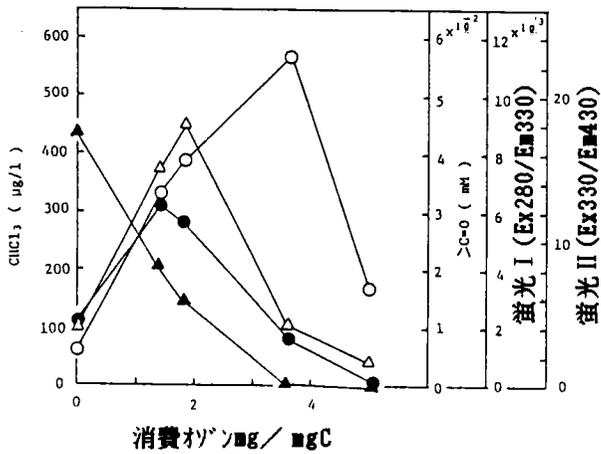


図7-19 ヒドロキノンのオゾン処理

- >C=O (mM)
- CHCl₃ (μg/l)
- △ 蛍光 II (Ex330/Em430)
- ▲ 蛍光 I (Ex280/Em330)

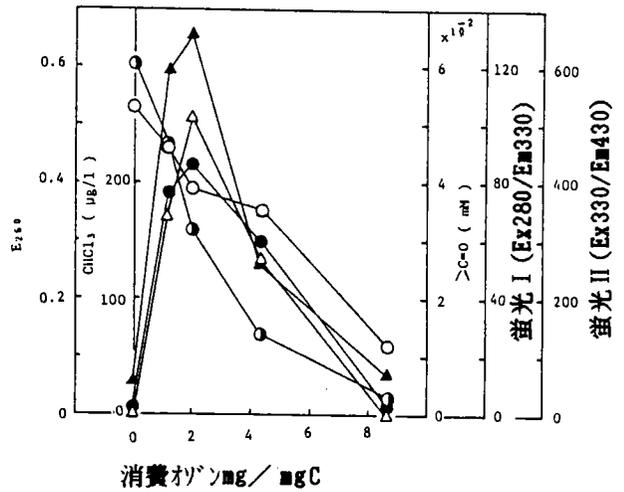


図7-20 ベンズアルデヒドのオゾン処理

- >C=O (mM)
- E₂₆₀
- CHCl₃ (μg/l)
- △ 蛍光 II (Ex330/Em430)
- ▲ 蛍光 I (Ex280/Em330)

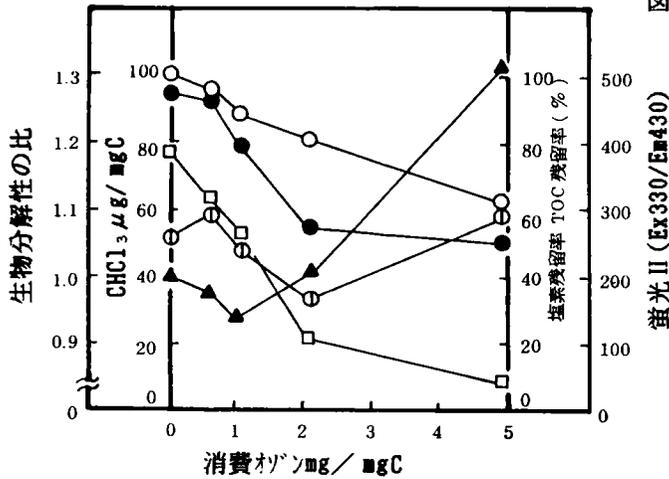


図7-21 フミン酸のオゾン処理

- CHCl₃ μg/
- TOC残留率 (%)
- ⊙ 塩素残留率 (%)
- ▲ 生物分解性の比
- 蛍光 II (Ex330/Em430)

同様に図7-20はベンズアルデヒドの結果を示す。ベンズアルデヒドではそのもの自身カルボニル化合物でありベンズアルデヒドのアルデヒド基の減少と他のカルボニル化合物の増加があると思われるが、見かけ上、他のカルボニル化合物が優先する結果はみられなかった。クロロホルム生成量は、蛍光Ⅰ、Ⅱが極大を示すところ（オゾン消費量が2.01mg/mgCの時点）で47.8μg/mgCの極大値を示した。なお、ベンズアルデヒドのE₂₆₀は、蛍光Ⅰ、Ⅱとは様相を異にし、オゾン消費に従って減少する傾向にあった。

これらから、オゾン処理で生成するといわれる脂肪族のカルボニル化合物は、クロロホルムの前駆物質の有力な成分ではないことがわかり、蛍光Ⅰ、Ⅱで蛍光を示す物質がその有力な成分と思われる。なお、蛍光Ⅰ、Ⅱで蛍光を示す物質はいまだベンゼン環を保有しているものと推測される。

3-3-2 フミン酸等に対するオゾン処理の抑制効果

1) フミン酸に対するオゾンの効果

図7-21は、消費オゾン量に対してフミン酸のオゾン処理の効果を示している。クロロホルム生成量はオゾン消費するにつれて単調な減少傾向を示している。その減少傾向は消費オゾン量が小さいところで小さく、消費オゾン量が0.6から2mg/mgCの間では急激に減少し、消費オゾン量2 mg/mgCの時点で40%のクロロホルム生成量の減少を示している。それ以後はゆるやかな減少で芳香族化合物のように消費オゾン量が4mg/mgCに達してもその値は数μg/mgCに達せず、51μg/mgCの値を示す。

TOCの変化は、その無機化がオゾンの消費に伴って漸次生じ、消費オゾン量5mg/mgC近くで40%の無機化率を示す。このことは、フミン酸はこの実験で取り扱った芳香族化合物よりも分子量がかなり大きいため酸化分解して中間体物質を生成し、その中間体に由来するクロロホルム生成量が多いため芳香族化合物よりもクロロホルム生成抑制効果が小さいと考えられる。このことは塩素残留率のオゾン消費による変化が上下に変動することからも推測される。

ところで生物分解性に着目してみると消費オゾン量が2mg/mgCまでは生物分解性が若干の低下を示すがそれ以後上昇し、消費オゾン5mg/mgC付近では明確な生物分解性の向上がみられた。蛍光Ⅱ（E_{X330}/E_{M430}）のオゾン処理による減少はクロロホルム生成量とよい相関があった。

2) クエン酸に対するオゾンの効果

遊離のクエン酸は池、水道、河川水に存在し、廃水中で10.2mg/lの濃度で存在したことが報告されている^{10)~12)}。このクエン酸はクロロホルム生成量が93.8μg/mgC

と脂肪酸の化合物では高い値を示し、このクエン酸の酸化物である3-ケトグルタル酸はクロロホルム生成量が $1740 \mu\text{g}/\text{mgC}$ と非常に高い値を示し、しかも塩素との反応は数分内に起こる速さである。これらクエン酸、3-ケトグルタル酸はフルボ酸組成として同定されたとの報告¹³⁾もあるのでこのクエン酸がオゾン処理によってどのような挙動を示すのか実験を試みた。その結果を図7-22に示す。

図よりTOCの無機化が生じているのにクロロホルム生成量が増加していることがわかる。このことはクエン酸が3-ケトグルタル酸に酸化されてクロロホルム生成量が増加した事を示す。クエン酸が3-ケトグルタル酸に酸化された場合TOCの無機化は16.7%生じる必要があるがこの実験条件内で23%の無機化が生じており、3-ケトグルタル酸のさらなる無機化が生じたことが期待される。

ところで第3章第2節にクエン酸と塩素との反応を示した。クエン酸の塩素処理で接触時間1時間では、クロロホルムが生成しないこと及び3-ケトグルタル酸からのクロロホルム生成反応は数分内で起こる速さであることからクエン酸から3-ケトグルタル酸への酸化が律速段階であると考えられる。したがってオゾン処理でクエン酸から3-ケトグルタル酸に酸化するにも効率が悪いと予想され、実際本実験操作で注入オゾン量に対する消費オゾン量の割合は他の化合物の1/2から1/10という低さであった。

クエン酸のオゾン処理に伴うカルボニル化合物量と E_{260} の間には相関があるが、このカルボニル化合物が3-ケトグルタル酸であることを確認していない。

ところでクエン酸は少量のオゾン消費して生分解性が向上する傾向にある。

3) 疏水表流水に対するオゾンの効果

昭和56年11月9日～12月4日採水の疏水表流水20倍減圧濃縮液を適当に希釈しTOC $5.1 \text{mg}/\text{l}$ とした試料について今までと同様のオゾン処理を行なった。なお、浮遊物は $0.45 \mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ過した。その結果を図7-23に示す。クロロホルム生成量はなだらかではあるが減少傾向を示し、消費オゾン量 $2.5 \sim 3 \text{mg}/\text{mgC}$ で増加の傾向を示したがそれでも初期の33%は減少し、消費オゾン量 $4.5 \text{mg}/\text{mgC}$ で66%の減少を示した。しかしもともとのクロロホルム生成量も $13.9 \mu\text{g}/\text{mgC}$ と低く、TOCの無機化も消費オゾン量 $2.5 \text{mg}/\text{mgC}$ までほとんどなくその後も12%程度のTOCの無機化をみただけであった。一方、残留塩素率はオゾンの消費とともに減少しておりオゾンによってより塩素を消費しやすい形態に変化したものと思われる。 E_{260} 、蛍光II (E_{330}/E_{430})はオゾン消費とともに減少した。カルボニル化合物量はオゾン消費とともに消費オゾン量 $3 \text{mg}/\text{mgC}$ まで増加し、その後減少するが、

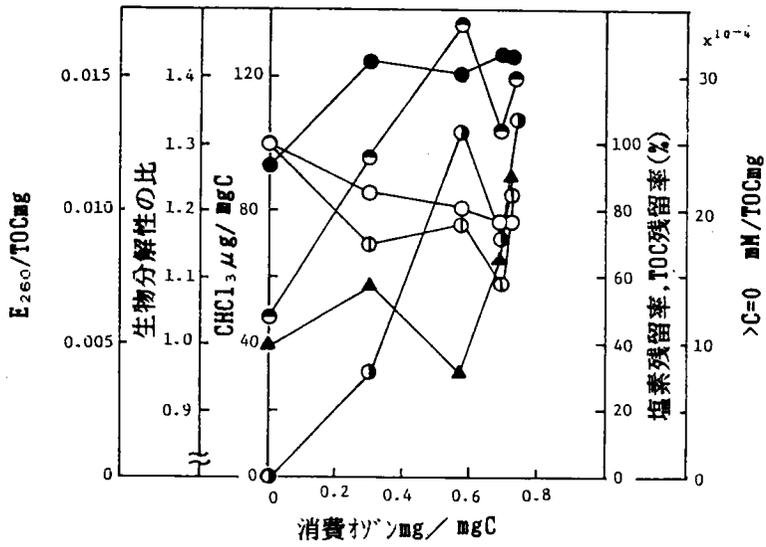


図7-22 クエン酸のオゾン処理

- CHCl₃ μg /
- TOC残留率 (%)
- 塩素残留率 (%)
- ▲ 生物分解性の比
- E₂₆₀/TOCmg
- >C=0 mM/TOCmg

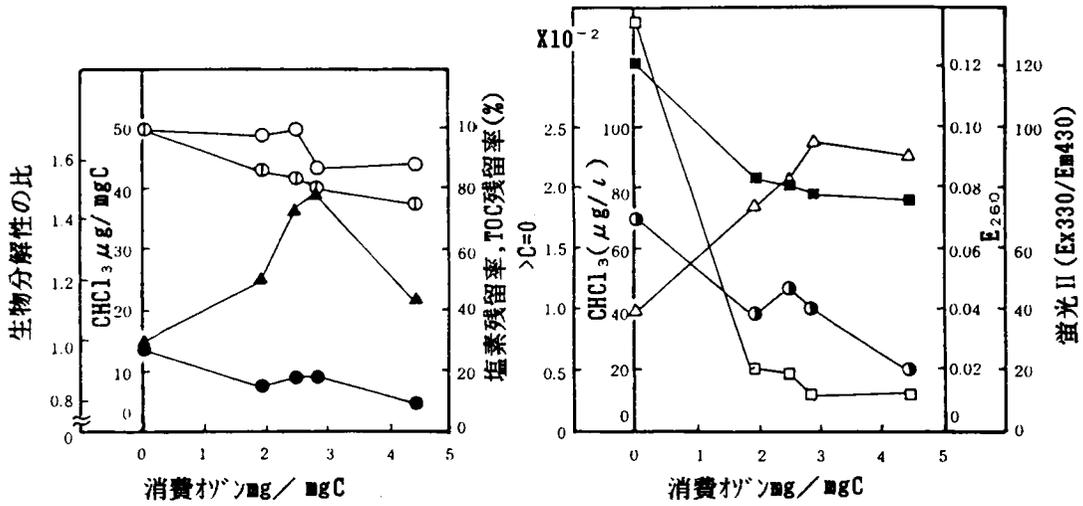


図7-23 疎水表流水のオゾン処理

- CHCl₃ μg / mgC
- TOC残留率 (%)
- 塩素残留率 (%)
- ▲ 生物分解性の比
- CHCl₃ (μg / l)
- △ >C=0 (mM)
- E₂₆₀
- 蛍光 II (Ex330/Em430)

これとクロロホルム生成量の間に関係はみられなかった。

生物分解性に関しては、オゾン処理によって増加の傾向がみられた。

4) 2次処理水に対するオゾンの効果

O市2次処理水を0.45μミリポアフィルターでろ過後オゾン処理を行なった。その結果を図7-24に示す。クロロホルム生成量は消費オゾン量1.5mg/mgCまでは減少し、その量は1/2になる。しかし、その後若干の増加傾向を示す。TOCはなだらかに減少し、TOC1mgあたり消費オゾン量2.5mgの割合で25%の無機化が生じている。残留塩素は増加しその後減少傾向にあり、これはクロロホルム生成量と逆の関係にある。E₂₆₀、蛍光は、消費オゾン量0.5mg/mgCの時点で急激に減少し、あとは大きな変化は見られない。

カルボニル化合物はオゾン処理により増加-減少-増加の傾向を示す。これは、カルボニル化合物のオゾンによる生成-分解-生成を示している。しかし、これとクロロホルム生成量の間に関係はみられなかった。生物分解性は、消費オゾン量に伴い変動があるもののオゾン処理によるその傾向がみられた。

3-4 要約

本節で得られた成果を列挙すると以下の様である。

- 1) 芳香族化合物をオゾン処理した場合、クロロホルム生成量は減少する場合と増加する場合がある。しかし、後者はオゾンの注入量が少ない場合であり、注入オゾン量が十分にあり、TOC 1 mgあたりオゾン8 mg以上の消費がある場合には、確実なクロロホルムの抑制効果があった。これを図7-25にまとめて示す。
- 2) 芳香族化合物のオゾン処理において50%近いTOCの無機化が認められた。生物分解性についてはサリチル酸において著しい傾向がみられたが他の化合物については、その効果が認められずBODも減少した。
- 3) オゾン処理生成物である脂肪族のカルボニル化合物はクロロホルム前駆物質の有力な成分でないことがわかり、ベンゼン環をもち、蛍光I (E_{X260}/E_{M330})、蛍光II (E_{X330}/E_{M430})で蛍光を示す物質がその有力な成分であろうと考えられた。
- 4) フミン酸、疏水表流水、2次処理水においてオゾンによりクロロホルム生成量は減少するが、その効果は芳香族化合物ほど顕著ではない。しかし、これらはオゾン処理によって生物分解性が向上するのでオゾン-活性炭生物ろ過処理の有効性が伺われた。これを図7-26にまとめて示す。

有効性が伺われた。これを図7-26にまとめて示す。

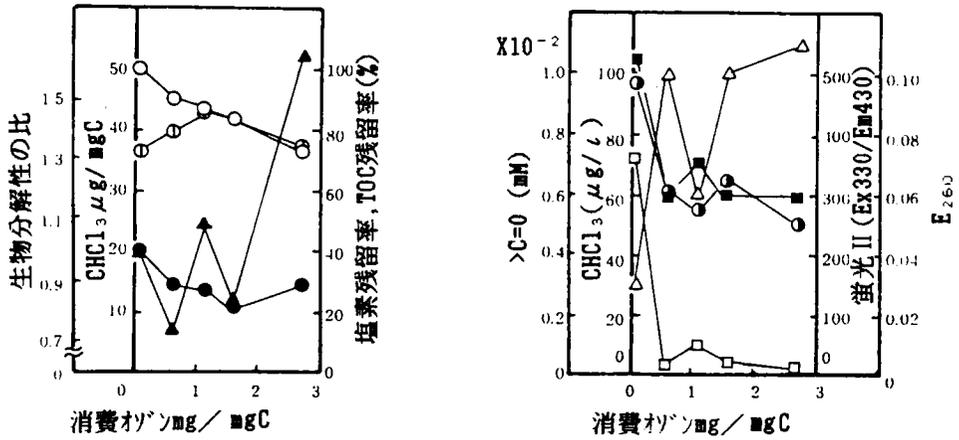


図7-24 2次処理水のオゾン処理

- CHCl₃ μg/mgC
- CHCl₃ (μg/l)
- TOC残留率(%)
- △ >C=0 (mM)
- 塩素残留率(%)
- E₂₆₀
- ▲ 生物分解性の比
- 蛍光 II (Ex330/Em430)

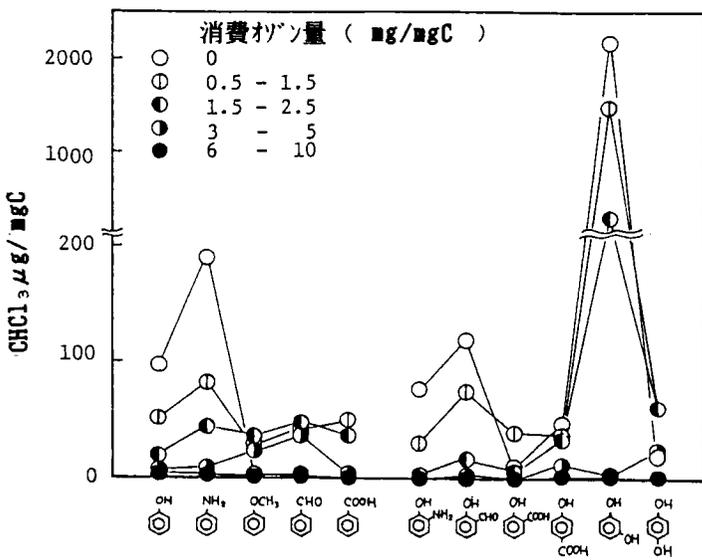


図7-25 芳香族化合物のクロロホルム生成にたいするオゾン効果

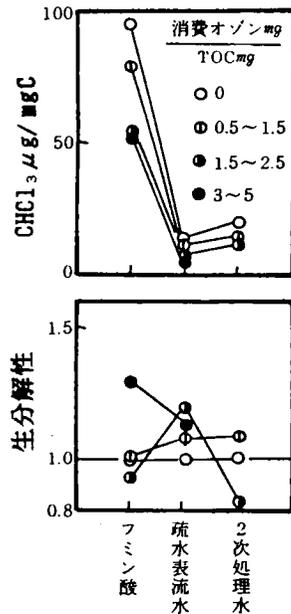


図7-26 オゾンのクロロホルム生成抑制効果と生物分解性効果

第4節 反応生成量の表示式からみた オゾン処理の抑制特性

4-1 はじめに

オゾンのTHM生成の抑制効果はある場合には有効であり、ある場合には逆にTHMの増加をまねく。ここでは、第6章で示したTHM、全THM(THM+THM中間体)および全有機ハロゲン化合物(TOX)等の有機塩素系化合物反応生成量の表示式からみたオゾン処理による生成抑制効果を公共用水域に排出される、あるいは含まれる水を対象として、活性汚泥処理水およびフミン酸について検討した。

4-2 実験方法

4-2-1 試水

- (1) A終末処理場の活性汚泥法2次処理水を東洋ろ紙GS-25でろ過したろ液
- (2) 和光純薬製フミン酸水溶液を酸、アルカリで2回精製処理したもの

4-2-2 オゾン処理

オゾン処理は水温20℃で行ない、試水(1)については41mg/lのオゾンを含む酸素ガスを300~600ml/minの流量で試水9リットルを含むオゾン接触装置に注入した。オゾン処理条件は接触時間15分と45分で行った。試水(2)については500mlの反応容器を用い、試水各0.4リットルに110mg/lのオゾン化酸素ガスを105~160ml/minの流量で、それぞれ2分、5分、20分間の3段階注入した。オゾン処理条件はいずれの試水も単位TOCあたりの消費オゾン量(mg/mgC)で表わした。溶存オゾンはオゾン処理終了時に酸素ばっ気により除去した。

4-2-3 塩素処理と分析手法

第6章第2節2-2によった。

4-3 活性汚泥処理水のオゾン処理

4-3-1 オゾン処理による水質変化と有機塩素化合物生成抑制特性

1) 水質変化

表7-6は実験に用いた活性汚泥処理水およびそのオゾン処理水の特性を示す。オゾン処理条件は接触時間を2段階に変えて行なったので、Run 1の消費オゾン量が1.3mg/mgCでのオゾン処理を低オゾン処理、Run 2の消費オゾン量6.0mg/mgCでのそれを高オゾン処理とそれぞれ称した。ここで消費オゾン量が1.3mg/mgCは前節で述べた純物質についての実験結果から⁹⁾、ある物質についてはこの条件のオゾン処理によって逆にTHMが増加する領域であり、消費オゾン量6.0mg/mgCは一旦増加したTHMも減

表7-6 活性汚泥処理水のオゾン処理

	Run 1 低 オゾン処理		Run 2 高 オゾン処理	
	オゾン消費量 1.3mg /mgC		オゾン消費量 6.0mg /mgC	
	原 水	O ₃ 15分処理水	原 水	O ₃ 45分処理水
TOC(mg/l)	3.0	3.0	2.5	2.0
IC(mg/l)	21.8	18.0	7.0	5.5
E ₂₂₀	0.853	0.820	1.370	1.340
E ₂₆₀	0.056	0.013	0.046	0.010
NH ₄ ⁺ -N(mg/l)	4.9	4.8	0	0
pH	7.3	8.3	7.5	8.2

表7-7 有機塩素化合物のオゾン処理による効果

		原水	低オゾン処理+塩素処理				原水	高オゾン処理+塩素処理			
Cl ₂ /C*		4.4	2.2	2.6	16.5	31.9	4.8	4.5	7.4	18.0	30.8
THM		(μg/l)	残存率(%)				(μg/l)	残存率(%)			
塩素接触時間	2 hr	39.2	46	62	84	130	20.8	27	28	56	93
	4 hr	43.6	56	68	90	129	25.7	35	34	57	90
	1 日	79.4	65	68	89	117	53.9	42	43	59	79
	4 日	116.0	77	85	119	151	82.5	48	54	64	89
全THM		(μg/l)	残存率(%)				(μg/l)	残存率(%)			
塩素接触時間	2 hr	74.5	72	92			41.5	52	72		
	4 hr	84.6	79	94	105	129	50.7	70	74	96	111
	1 日	142.9	75	78	108	117	85.1	70	74	80	107
	4 日	198.4	75	79	128	136	130	58	68	100	110
TOX		(μg/l)	残存率(%)				(μg/l)	残存率(%)			
塩素接触時間	2 hr	264	55	61	81	89	176	37	46	61	86
	4 hr	297	54	66	65	70	214	32	46	50	72
	1 日	406	60	58	79	110	254	45	61	69	101
	4 日	529	61	67	104	110	332	51	60	76	93

Cl₂/C* : 初期塩素率 (mg Cl as Cl₂ / mg C)

残存率 : オゾン処理水の有機塩素化合物生成能 / 原水の有機塩素化合物生成能

少する領域である。

Run 1, Run 2で用いた原水中のDOCは 各々 3.0 mg/l, 2.5 mg/lとほぼ同程度の量であるが、Run 1では無機炭素の含有量は 21.8mg/lとRun 2の3倍もあり、また、アンモニア性窒素も4.9mg/lと高く、し尿の影響が強いことが推測される。Run 2では無機炭素は7.0mg/lでアンモニア性窒素も検出されなかった。

オゾン処理による水質変化は低オゾン処理ではDOCはほとんど変化は認められなかったが、高オゾン処理では20%低減できた。E₂₆₀の低下率は低オゾン処理、高オゾン処理でそれぞれ 77%, 78%となった。低オゾン処理に用いた原水は先にも述べたようにアンモニア性窒素を含んでいたがオゾン処理後にE₂₂₀の値は高くなり、オゾンによる硝化はほとんど認められなかった。

2) 有機塩素化合物生成抑制特性

上記のオゾン処理水についてそれぞれ初期塩素率（塩素投入後、pH7に調整しおえた時点での単位TOC当りの塩素量）が2.2~33 mgCl as Cl₂/mgCの範囲で塩素量を4段階変えて処理を行ない、有機塩素化合物の生成特性を把握することを試みた。

表7-7は低オゾン処理水および高オゾン処理水それぞれのTHM, 全THM, TOX生成量の残存率を示す。原水そのものの有機塩素化合物の生成量は高オゾン処理に用いた方が、低オゾン処理に用いたものの53~72%と低目であった。残存率による比較では高オゾン処理のほうが低オゾン処理よりも低い、これは高オゾン処理ではDOCが20%減少していることから明らかでTHM, TOXの残存率は27%から51%と比較的低い値を示す。しかもTHMでは低オゾン処理水、高オゾン処理水とも塩素接触時間が短い方がより残存率は低く、接触時間 2時間と4日では残存率で21%~35%の差があり、投入塩素率が少ない場合顕著にオゾン処理の効果が認められる。ただし、高オゾン処理-高塩素処理では接触時間の違いによる残存率の差は明確ではない。また、後塩素処理における塩素濃度が高くなると残存率は100%を越え、オゾン処理の効果はなくなる。全THMについては高オゾン処理でも70%台の残存率を示し、THM, TOXのようにオゾンによる高い低減率は得られなかった。

ところでA終末処理場処理水から含臭素THMも生成するのでTHM, 全THMを構成している個々の化合物の挙動についても検討を加えた。図7-27は低オゾン処理水、高オゾン処理水、およびそれぞれの原水のクロロホルム、含臭素THM（プロモジクロロメタン+クロロジプロモメタン）、クロロホルム中間体、含臭素THM中間体（プロモジクロロメタン中間体+クロロジプロモメタン中間体）の生成量を示す。

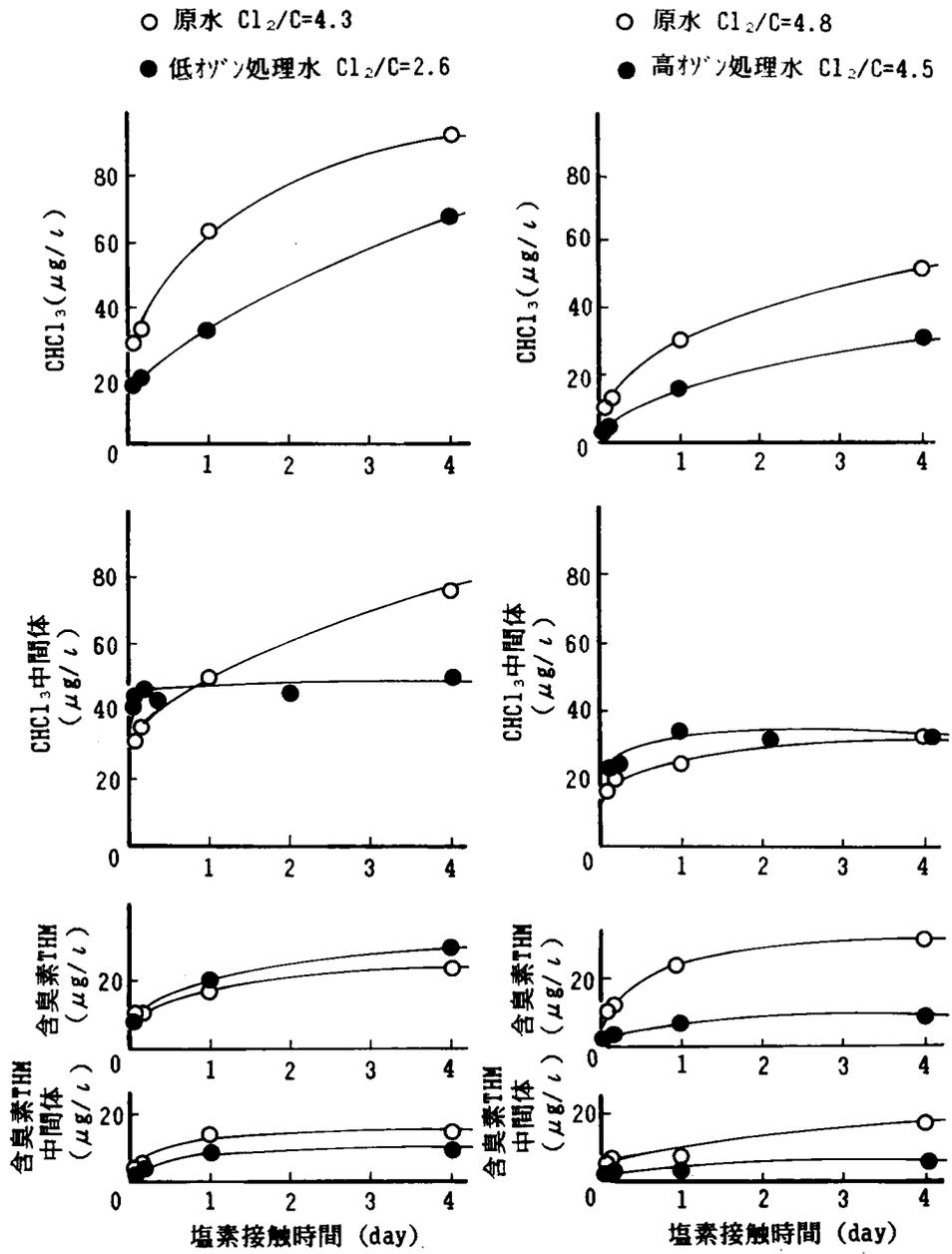


図7-27 オゾン処理によるTHM各成分の生成抑制特性

この下水処理水からはプロモホルムは生成されず、含臭素THM生成能は17~24 $\mu\text{g/l}$ であった。これらをオゾン処理するとクロロホルムは低オゾン処理で60%、高オゾン処理で50%の残存率となるが含臭素THMは低オゾン処理では逆に原水より高くなり、塩素接触1日で原水の約2割増える。一方、高オゾン処理では30%の残存率である。含臭素THM中間体も低オゾン処理では、塩素接触の初期には9割という高い残存率を示す。しかし、塩素接触時間が長くなるに従って加水分解によって含臭素THMに分解して6割程度となる。高オゾン処理では塩素接触初期でも4割しか残存しない。

オゾン処理後のクロロホルム中間体はそれぞれ塩素接触初期には原水より高い値を示す。しかし、原水のように塩素接触時間の経過と共に増加する傾向は見られず、塩素接触1日以降プラトー状態にあった。このプラトー状態時にクロロホルムの値は増加していることより、クロロホルム中間体は分解してクロロホルムを生成する一方、新たにクロロホルム中間体も生成しているものと推定されるが定かではない。いずれにしろ活性汚泥処理水をオゾン処理するとクロロホルム、含臭素THM、および含臭素中間体はオゾン処理条件によっては低減できるがクロロホルム中間体前駆物質を生じることが示す。従って、表7-8に示すように塩素接触時間が短い場合、原水よりもオゾン処理水の方がTOX中に占める(THM + THM中間体)の割合は高くなる。

4-3-2 反応生成量の表示式からみたオゾン処理の特性

もともと有機塩素化合物の生成量は塩素濃度の影響が大きく、初期塩素率が異なるとオゾン処理の効果が明確に把握できない。また、有機物濃度が異なっても明確にできない。そこで単位TOCあたりの反応生成量の表示式からみたオゾン処理の特性について検討を行なった。

1) 有機塩素化合物生成速度におよぼすオゾン処理の影響

第6章で述べたように塩素処理における塩素消費量、ならびにTHM、全THMおよびTOX各生成量は、2つの1次式の和として表わす事ができる^{14)・15)}。

そこで先に得られたデータの中でTHM、全THM各生成量をTOXと同じ塩素換算値で表わし、しかも各生成量を単位TOCあたりの値とし、前述の実験式中の k_1 、 k_2 を求めたところ、 k_1 は11.4~15.7(1/day)で平均値として13.8(1/day)を得た。 k_2 については低オゾン処理水は白丸で、高オゾン処理水は黒丸で初期塩素率との関係をそれぞれ図7-28に示す。図中実線は活性汚泥処理水そのものから得られた値¹⁵⁾($k_2=0.62 Z_i^{-1} \cdot 10^{13}$ (1/day), Z_i :初期塩素率)である。これらの結果より活性汚泥処理水

表7-8 オゾン処理によるTOX中に占める全THMの割合の変化

試水	活性汚泥 処理水		活性汚泥 処理水		フミン酸			
	消費オゾン量 (mg/mgC)							
消費オゾン量 (mg/mgC)	0	1.3	0	6.0	0	1.1	2.2	7.3
塩素 接触時間 Cl ₂ /C (mgCl/ mgC)	4.3	2.6	4.8	4.5	2.8	2.9	3.6	4.6
2 時間	24 %	36 %	19 %	28 %	18 %	23 %	26 %	30 %
4	24	34	19	44	19	22	26	26
24	29	39	27	45	29	32	30	37
96	33	36	31	38	33	36	41	37

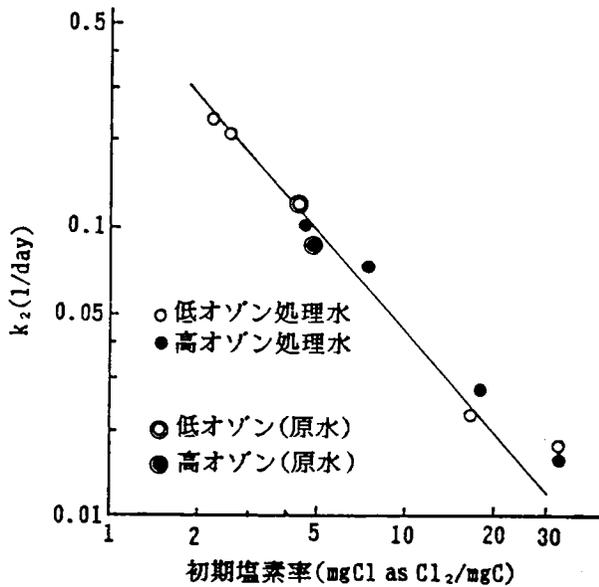


図7-28 初期塩素率と k_2 の関係

のオゾン処理は生成速度定数に関しては大きくは影響しないことがわかる。

2) 有機塩素化合物生成係数におよぼすオゾン処理の影響

(1) 生成係数 A_1 , B_1 , C_1

4-3-2の1)で求めた速度定数を用いて生成係数 A_1 , B_1 , C_1 を求めた。図7-29 a), b) は各々低オゾン処理水、高オゾン処理水について得られた値と初期塩素率との関係を示す。図中点線は活性汚泥処理水から得られた値¹⁵⁾を、四角印は本オゾン処理実験に用いた活性汚泥処理水の値を示す。また、 A_1 -H、 A_1 -Lとは先に生物処理水のTHM反応生成量の生成係数をもとめたところ¹⁵⁾、その値が高いグループと低いグループに大別できた。それらを各々表わす。 B_1 -H、-Lおよび C_1 -H、-Lについても同様である。低オゾン処理用の原水はTHM, 全THM, TOXとも生成量は高かったが、このことはこの図より、原水の生成係数 A_1 , B_1 , C_1 が高いグループに属していたことがわかる。高オゾン処理用の原水の A_1 , B_1 は低いグループに属していた。これらをオゾン処理すると生成係数 B_1 は殆ど変わらず逆に高オゾン-高塩素処理では高い値を示す。 A_1 , C_1 に関しては原水に用いたと同じ 4.5 mgCl as Cl₂/mgC付近の初期塩素率で、低オゾン処理の場合は未オゾン処理水の7割、高オゾン処理で4割の値となった。

ところで図7-29 a), b) の点線及び実線の傾きからわかるように、塩素処理において初期塩素率が高くなると、生成係数 A_1 , B_1 , C_1 は大きくなるが、この傾向はオゾン処理水の方がその原水より強い。また、低オゾン処理水より高オゾン処理水の方が強い。しかもその傾きの上限は実験範囲内においては高いグループの値に近い。このことはオゾンも塩素も酸化剤であり、オゾン処理により有機塩素系化合物生成部位が分解された分だけ生成量は低下するが、投入塩素濃度が高いとさらに塩素の酸化力・付加力により生成量は上がることを示す。従ってオゾン処理後の投入塩素量が少ない場合有機塩素化合物の生成は抑制されるが、投入塩素量が多い場合オゾンの抑制効果はなくなり、逆に全THMのように未オゾン処理水より高くなる場合もある。実際の水処理においては後塩素処理の塩素量は低いので急速生成係数を低減させるのにオゾンは効果があるといえよう。

(2) 生成係数 A_2 , B_2 , C_2

図7-30 a), b), c) は低オゾン処理水、高オゾン処理水の生成係数 A_2 , B_2 , C_2 と初期塩素率との関係を示す。図中、実線は活性汚泥処理水、琵琶湖疏水、フミン酸等の平均値を示す。

A_2 , B_2 については、高オゾン処理により生成係数は低い値を示す傾向にあるが、

この時の原水とは大きな違いは認められない。また、 C_2 についてはオゾン処理による大きな差はない。従って、オゾンは生成係数 A_2 、 B_2 、 C_2 に関しては大きく影響しないと考えられる。

以上、反応生成量の表示式を用いて活性汚泥処理水のオゾンの抑制効果について検討を加えたところ、生成係数 A_1 、 C_1 を低減させるのに効果があり、オゾンに続く塩素処理では投入塩素量が少なく、しかも塩素接触時間が短い場合、よりオゾンの抑制効率がよいことがわかった。

4-4 フミン酸のオゾン処理

表7-9はフミン酸とそのオゾン処理水について、水質特性および有機塩素化合物生成の残留率を示す。消費オゾン量 1.1 mg/mgCの条件でTOCは4%減少するのみであるが、 E_{260} では50%減少する。消費オゾン量 2.2 mg/mgCでは、TOC、 E_{260} は各々19%、69%減少する。7.3mg/mgCではTOCも47%除去された。これらの試水にたいし初期塩素率が2.8~4.6mgCl as Cl₂/mgCで塩素処理を行なったところ、表に示すようにTHMの残存率は消費オゾン量が多くなるに従って約77%、45%、13%と減少する。同様な結果がTHM中間体、TOXでも得られている。しかしTHM中間体は3者の中で一番高い残存率を示し、消費オゾン量 1.1 mg/mgCの条件では原水より高くなることもある。また、表7-8からフミン酸よりそのオゾン処理水の方がTOX中に占める（THM + THM中間体）の割合が高いことがわかり、活性汚泥処理水ほどではないが、やはりTHM中間体前駆物質が生成することを示唆している。ところでフミン酸のオゾン処理水では活性汚泥処理水でみられたように塩素接触時間とともに残存率が高くなる傾向は認められず、いずれの接触時間でも同程度の残存率を示した。

次に各オゾン処理水にたいし、前述の生成係数を求めた。図7-31は係数 A_1 、 B_1 、 C_1 を原水のそれで除し、百分率で表わした値を消費オゾン量/TOCにたいしプロットしたものである。図中丸印はフミン酸を、三角印は先の活性汚泥処理水で初期塩素率が3 mgCl as Cl₂/mgCの値を示す。これより全THMに関しては試水による差が大きくしかも効率はわるいがTHM、TOXについては単位TOC当りの消費オゾン量が増すほどオゾンは生成係数 A_1 、 C_1 を低減させるといえる。

4-5 要約

活性汚泥処理水、フミン酸の有機塩素化合物生成量に及ぼすオゾン処理の生成抑制効果について検討したところ、次のような成果を得た。

- 1) オゾンによりTHM、TOX前駆物質は分解されるが、クロロホルム中間体前駆物質は逆に生成されやすいことがわかった。特に活性汚泥処理水では顕著であつ

表7-9 フミン酸のオゾン処理による特性と有機塩素化合物抑制特性

		原水	2分	5分	20分
消費オゾン量		0(mgO ₃ /mgC)	1.1	2.2	7.3
TOC		2.7 (mg/l)	2.6	2.2	1.7
E ₂₆₀		0.208	0.104	0.031	0.010
THM	2hr*	(45.6)**	73	49	11
残存率	4hr	(57.0)	76	45	11
(%)	1日	(91.2)	84	48	14
	4日	(133.7)	75	39	17
THM	2hr	(52.2)	118	64	42
中間体	4hr	(47.4)	113	74	36
残存率	1日	(117.5)	75	35	28
(%)	4日	(139.2)	90	56	26
TOX	2hr	(483)	78	40	17
残存率	4hr	(496)	79	42	16
(%)	1日	(638)	73	39	17
	4日	(730)	78	39	19

*: 塩素接触時間, **: 生成量 THM(μg/l), 全THM(μg/l), TOX(μgCl/l)

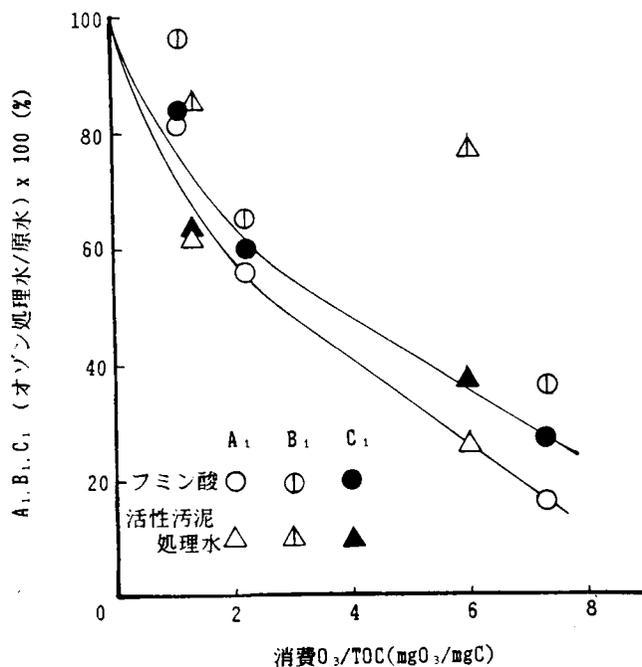


図7-31 消費O₃/TOCと生成係数A₁, B₁, C₁の関係

た。

- 2) 従って、オゾン処理水のTOX中に占める全THMの割合は未オゾン処理水より高くなる。
- 3) 有機塩素化合物生成量表示式中のTHM, TOXの生成係数 A_1 , C_1 に関してオゾンの効果が認められ、単位TOC当りの消費オゾン量が増すほど低減させることができることがわかりその関係を図示した。
- 4) 活性汚泥処理水のオゾン処理に続く塩素処理は投入塩素量が少ない方が、また塩素接触時間が短い方が、オゾンによる抑制効果が高い。

第5節 結論

本章においては塩素処理工程における有機塩素化合物の生成を抑制するための1手法として塩素処理の前段処理としてオゾンの効果について論じた。ここに各節の研究成果を要約するとつぎのようである。

第2節では概略的なオゾン処理のTHM抑制効果をオゾン処理対象水の水質とオゾン処理の操作条件から把握した。その結果、原水水質および送入オゾン濃度やオゾン接触時間等の処理条件によってその抑制効果が大きく変動することがわかった。これはある条件のオゾン処理ではTHMを生成しやすい中間生成物が生じることを意味し、オゾンによりその前段階でのTHM生成部位の選択的分解が進む場合やTHMを生成しない最終生成物にまで分解が進む条件下ではTHM抑制効果が期待しうること、また臭素化THMは低オゾン処理では増加する傾向にあるが、長時間のオゾン処理や送入オゾン濃度を高めることにより抑制されるが共存する臭素イオンが多い場合、オゾンによる抑制効果は期待できないこと、などが明らかになった。

第3節ではオゾンのTHM抑制効果をより定量的に扱うことを目的に、フミン酸の構成成分であると考えられる11種の芳香族化合物およびTHM生成能が高く、かつ自然水中で同定されているフミン酸、クエン酸ならびに自然水として2次処理水、表流水について解析を行なった。

芳香族化合物をオゾン処理した場合、クロロホルム生成量は減少する場合と増加する場合があります、前者はTOC1mgあたりオゾン4mgの消費でクロロホルム生成量を単位TOCmgあたり数 μ gにまで低下できる。しかし後者でも8mg以上の消費があれば確実なクロロホルム抑制効果があった。オゾン処理により生成したクロロホルム生成前駆物質は未だベンゼン環をもち蛍光を示す物質であり、脂肪族のカルボニル化合物では

なかった。また、フミン酸、疏水表流水、2次処理水はオゾンによりクロロホルム生成量は減少するが、その効果は芳香族化合物ほど顕著ではなかった。

第4節ではTHMをはじめとし、全THMおよびTOX等の有機塩素系化合物の生成抑制効果を活性汚泥処理水とフミン酸について第6章で提示した反応生成量の表示式から論じた。その結果、オゾンによりTHM、TOX前駆物質は分解されるが、クロロホルム中間体前駆物質は逆に生成されやすいこと、有機塩素化合物生成量表示式中のTHM、TOXの急速生成係数に関して単位TOC当りの消費オゾン量が増すほど低減させることが可能であること、活性汚泥処理水のオゾン処理に続く塩素処理は投入塩素量が少ない方が、また塩素接触時間が短い方が、オゾンによる抑制効果が高い。

残留性を比較した場合オゾンと塩素では後者が優れている。従って給配水系統での汚染防御のためには今後とも塩素消毒が用いられることは必須であろうと思われる。しかし、塩素処理により生成する有機塩素化合物の中には発癌性、変異原性を持つものがあり、塩素投入量が最小限になるよう努力され、その補完として同じ酸化剤であるオゾンが用いられる動向である。このような背景下あって、本論は有益な知見を提供している。

〈参考文献〉

- 1) 相沢貴子, “トリハロメタン生成能による浄水処理プロセスの評価(II)”
水道協会誌, 第558号 pp.17~27. (1981)
- 2) Rice.R.G,et al , “Use of Ozone in Drinking Water Treatment” ,Jour AWWA
Vol.73,No.1,pp.44~57. (1981)
- 3) Nebel C., “Ozone Treatment of Potable Water-Part 2” ,Public Works,Vol.
112,No.7,pp.68~71. (1981)
- 4) 丹保憲仁, “水道とトリハロメタン” ,技報堂出版. (1983)
- 5) 河相好孝, “オゾン・活性炭併用処理による有機ハロゲン化合物生成抑制に関する基礎的研究” ,第35回全国水道研究発表会, pp.450~452. (1984)
- 6) Trussel.R.R.and Umphres.M.D., “The Formation of Trihalomethanes” ,
Jour.AWWA,Vol.70,No.11,pp.604~612. (1978)
- 7) 宗宮功、山田春美、森正幸, “オゾン処理によるトリハロメタン生成抑制効果について”、水処理技術, Vol.21, No.1 pp.897(1980)
- 8) Yamada,H.,Somiya,I. and Inanami,F., “The Effect of Preozonation on

- the Control of Trihalomethane Formation” ,Ozone:Science and Engineering, Vol.8, No.2, pp.129~150(1986)
- 9) 丹保憲仁、堤行彦、“水中有機成分のオゾン酸化とその生物分解性”,下水道協会誌、Vol.19, No.216, pp.43~52, 1982
- 10) Bjork,R.G.Anal.Biochem, Vol.63, pp.80(1975)
- 11) Kempf,T.and Pribyl, J,Gas-Wasserfach, Wasser-Abwasser, Vol.116,pp.278(1975)
- 12) Afghan,B.K,Leung,R. and Ryan,J.F.Water Res, Vol.8, pp.789(1974)
- 13) Andarson,H.A. and Russell,J.D.,Nature Vol.260, pp.597(1976)
- 14) 山田春美、宗宮 功、“塩素処理における有機塩素化合物の生成量と生成特性”、水道協会雑誌、 Vol.54, No.7,pp.22-32(1985)
- 15) 宗宮 功、山田春美、“有機塩素化合物生成量からみた生物処理に係わる前駆物質の特性”、水道協会雑誌、 Vol.55, No.2,pp.20-26(1986)

第 8 章 結 論

水処理システムにおける化学酸化処理の位置付けに関して、反応生成物に係わる諸問題を酸化剤と水中での有機物との酸化反応、塩素化反応、加水分解反応の3つの側面から検討した。まず、オゾン処理により酸化反応の大きさを論じ、次に塩素処理においておこる反応を酸化反応、塩素化反応、加水分解反応に分け、各々の反応を特性づけるとともに、特に、従来水処理分野では論じられなかった反応生成物からみた加水分解反応の重要性を指摘し、オゾン-塩素処理ではオゾンの酸化反応と塩素の酸化反応の大きさについて検討を加えた。なお、塩素処理における加水分解反応の問題点は当然オゾン処理でも生じると思われ、本論文では論述していないが、既にその反応の大きさについては実験検討を加えている。水処理において、いや水処理だからこそ酸化剤の酸化反応（塩素を用いる場合は塩素化反応も）に加えて、加水分解反応が引き起こす問題も明らかにしなければならないことを提案する。

本研究で得られた主要な結論を以下にまとめる。

第1章はオゾン処理による窒素の酸化・分解特性を明らかにするため、アンモニアおよび含窒素有機化合物について酸化を受ける条件や酸化機構について基礎研究を行った。アンモニアはアルカリ性にして遊離の型とすればオゾンと反応すること、アンモニア性窒素は亜硝酸性窒素を経て硝酸性窒素まで酸化されるが、亜硝酸から硝酸への酸化反応は非常に早いこと、アミノ酸や蛋白質やエチルアミンおよび尿素はアルカリ域だけではなく、酸性域でも酸化・分解され、アンモニアへの分解反応と硝酸への酸化反応が並発しておこり、遊離したアンモニアはpH中性以上でのみさらに硝酸に酸化されること、また、これらの化合物のように分子内に炭素鎖をもつ窒素化合物のオゾンによるTOCの減少率は中性域で最も高いこと、尿素はほとんど酸化されないこと、従って、生水や下水放流水のオゾン処理においてはpHが中性域にあっても蛋白質態窒素、アミノ酸態窒素の分解によってアンモニアおよび硝酸が増加するという結果が得られた。このように、窒素化合物はオゾン処理による系外への移行はほとんど生じないと思われるが質変換が起こることを明らかにした。

第2章はオゾン処理による炭素系化合物の反応生成物であるカルボニル化合物について主に焦点をあてた。まず、同定・定量法として2, 4-DNPH法を導入し、これを改善した上で、アルデヒド、ケトン、オキソ酸、ジカルボニル化合物等の系統的な分析実験とベンジルエステル化によるカルボン酸の同定・定量を行った。さらにカルボニル化合物の測定に関しては、PFBOA誘導体化試薬を用いた高感度の分析手法を導入し、本法では特別な濃縮装置を用いることなく浄水処理でのオゾン処理から

生成する数 $\mu\text{g}/\text{l}$ 程度のカルボニル化合物の測定が可能で、2, 4-DNPH法ではガスクロマトグラフによる測定は不可能であったジアルデヒド類が、PFBOA法では可能であることを確認した。オゾン処理水中の主な生成物はホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、アセトン、カルボン、グリオキサール、メチルグリオキサール、フルフラール、グリオキシル酸、ピルビン酸、ギ酸、酢酸およびプロピオン酸等で、このうちホルムアルデヒド、ピルビン酸、メチルグリオキサール、酢酸は卓越してくる反応生成物であり、下水2次処理水のオゾン処理では最大値 $2\text{mg}/\text{l}$ の程度で存在した。それらの生成特性は、(1)変異原性のあるホルムアルデヒド、メチルグリオキサールはオゾンにより生成されるが、分解も容易であること、(2)好気性生物にとって異分解であるピルビン酸、酢酸はオゾン処理により徐々に濃度が高まる生成物で、後者は最終生成物の一つとして考えられることであった。

第3章では、有機物と塩素の反応における反応因子と反応特性を把握するための水道原水および、48種の純有機化合物について塩素処理を行い、塩素接触時間をパラメータとしてクロロホルム生成能、クロロホルム中間体生成能、無機化率、消費塩素量等を測定し、各有機物の構造と有機塩素化合物の生成特性の関係を調べた。クロロホルム生成能の高い物質はレゾルシノールタイプのメタジヒドロオキシ芳香族をもつ化合物と β -ケト酸でそれに続くものとしては活性基のアミノ基や水酸基を置換した芳香族化合物で、クロロホルム生成能の高い物質は1時間の塩素接触でその傾向が認められるが長時間の塩素接触あるいは加水分解によってクロロホルムの生成が顕著に認められるようになる場合や、クロロホルム生成能が低く塩素との反応が比較的遅い物質はクロロホルムとしてより中間体として存在する可能性があり、水道原水から生成するトリハロメタン中間体はトリハロメタンとほぼ同量存在することを示した。また、一般に消費塩素量とクロロホルム生成量とは相関があることを明らかにした。

第4章では、琵琶湖南湖表層水の低沸点有機塩素化合物とTHM生成量の調査と疏水のTHM、全THM、TOX各生成特性の把握および現浄水プロセス内でのTHM、全THM中間体ならびにTOXの存在量の調査を行った。低沸点有機塩素化合物は汚濁の進行に伴って増加し、THM生成量も琵琶湖北湖流入地点と比らべて琵琶湖南湖流出点の瀬田川では年間平均 $4.8\mu\text{g}/\text{l}$ 高い値を示した。上水源の塩素処理においては、THM、THM中間体、THM類以外の有機塩素化合物の生成量は塩素消費量が増加するにつれて増加し、TOXは短時間の塩素接触で高い生成量を示す。このTOX中に占めるTHM類の割合は塩素接触1時間で20%であったものが、96時間では50%となり塩素接触時間が長くなるにつれて高くなる。このことは浄水プロセス調査に

においても確認されTHM、THM中間体はそれぞれTOXの6~19%、7~18%で、給水栓ではTHM類はTOXの36%を占めるだけであり、飲料水中にはTHMとしては測定されない有機ハロゲン化合物が多く、また浄水プロセスが進むに従って、THM類のTOX中に占める割合は高くなることを示した。また、浮遊性物質が有機ハロゲン化合物の前駆物質として無視できないことを明らかにした。

第5章では、公共用水域に排水されるTHMをはじめとする有機塩素化合物前駆物質は何なのかを知ること、それに関連して同物質の由来を知るために、生物処理に係わる有機塩素化合物前駆物質の特性について検討を加えた。活性汚泥法終末処理場の24時間連続調査から、プリアレーションタンク流入水、最初沈殿池流出水、返送汚泥、ばつ気槽流出水、最終沈殿池処理水、場内返送水各々の0.45 μ mろ液のTHM生成能は96~135 μ g/lで各プロセス間で大きな違いは認められず、処理水中のTOCあたりのTHM、全THM生成能は生水より高く、藻類等の細胞外生産物に起因するそれらの値とほぼ同じ25.6 μ g/mgC、54.1 μ g/mgCであった。活性汚泥の自己分解過程における溶出成分のTHM生成率、全THM生成率は各々下水処理水に近い24 μ g/mgC、48 μ g/mgCを、またTOX生成率は122 μ g/mgCを示し、溶解性基質除去過程における処理水中の溶解性成分のTHM生成能は、DOC残存量等々の違いによらず、100 μ g/l前後で、活性汚泥のTHM生成能は0.5~1.4 μ g/mgSS、TOX生成能は27 μ gas Cl/mgSSであること等を明らかにした。浮遊性物質からの代謝廃物の影響が少ない接触酸化-生物ろ過法による処理水の溶解性成分のTHM生成率は10~15 μ g/mgCであった。また、難分解性物質がCOD_{Cr}中に占める割合((S-COD_{Cr}-S-BOD₅)/S-COD_{Cr})が高くなる場合ほど単位DOCあたり高い塩素消費量を示し、高いTHM生成能やTOX生成能を示す傾向があることを明らかにした。このように有機塩素化合物前駆物質の主たるものが都市排水中の生物難分解性有機物であることを再確認した。

第6章では、THM等の制御を目的として、有機塩素系化合物の生成量は消費された塩素量と相関があることに基づき、速度論的考察を行った。先ず塩素消費量をもとめそれに基づいてTHM、全THM、TOX各生成量を急速生成反応と緩速生成反応の2つの反応による生成量の和として求め、さらにその生成量は初期TOC当りの投入塩素量から求め得ることを明らかにした。この式がフミン酸、硫水、活性汚泥処理水、接触酸化-生物ろ過法による処理水などの広範な実験で成立することを明らかにした。さらに提示した生成速度式と有機物と塩素の反応の意味を論じ、急速生成反応は主に塩素化反応を、緩速生成反応は酸化反応を示すものと考えられること、また

THM、全THM、TOXの相互の関係および各々の究極の量も本式で求めることができることを示した。また初期塩素率が2~3 mgCl as Cl₂/mgCの塩素処理条件下においては一部の試水のTHMを予測できることを示し、生成量の特성에応じてグループ分けを行えば予測が可能であることを提言した。

第7章では塩素処理工程における有機塩素化合物の生成を抑制するための1手法として塩素処理の前段処理としてオゾンの効果について論じた。原水水質および送込オゾン濃度やオゾン接触時間等の処理条件によってその抑制効果が大きく変動する、これはある条件のオゾン処理ではTHMを生成しやすい中間生成物が生じることを意味する。より定量的にTHM抑制効果を扱うことを目的に、フミン酸の構成成分であると考えられる11種の芳香族化合物およびフミン酸、クエン酸、2次処理水ならびに表流水について実験を行った。芳香族化合物をオゾン処理した場合、クロロホルム生成量は減少する場合と増加する場合があり、前者はTOC 1 mgあたりオゾン 4 mgの消費でクロロホルム生成量を単位TOC mgあたり数μgまで低下できる。しかし後者でも 8 mg以上の消費があれば確実なクロロホルム抑制効果があった。オゾン処理により生成したクロロホルム生成前駆物質は未だベンゼン環をもち蛍光を示す物質であった。フミン酸、疏水表流水、2次処理水はオゾンによりクロロホルム生成量は減少するが、その効果は芳香族化合物ほど顕著ではない。反応生成量の表示式からTHMをはじめとし、全THMおよびTOX等の有機塩素系化合物の生成抑制効果を活性汚泥処理水とフミン酸について実験を行い、オゾンによりTHM、TOX前駆物質は分解されるが、クロロホルム中間体前駆物質は逆に生成されやすいこと、有機塩素化合物生成量表示式中のTHM、TOXの急速生成係数に関して単位TOC当りの消費オゾン量が増すほど低減させることが可能で、活性汚泥処理水のオゾン処理に続く塩素処理は投入塩素量が少ない方が、また塩素接触時間が短い方が、オゾンによる抑制効果が高いことを示した。

本研究では、前述のようないくつかの基礎的ならびに実験的研究を行ったが、今後なお検討すべき課題は多く残されている。

その第1は、例えば現在、反応生成物の安全性の面から前塩素処理に代わってオゾン処理が導入される傾向にある。が、オゾン副産物の潜在する毒性についてはヨーロッパでのオゾン使用の長い歴史があるにもかかわらず、ほとんど知られていないことである。これはオゾンによる副産物の研究は方法論的に難しいという事実による。先ず、オゾン副産物は一般に前駆物質よりより極性であるため、従来の標準抽出法では

水相から分離されにくい。本論文では誘導体化法を使用して、オゾンの副産物の同定・定量を行なったがこれは全副産物の一部である。また、例えばフミン酸のオゾン化副産物の質量分析による特性はまだ実証されておらず、ライブラリー検索は不可能である。さらに副産物は不安定なものが多く分析のための前処理で変質・消失しやすいこと等である。従って、“オゾンの副産物は何か、毒性はあるのか”について、まだまだ不明確な部分が多い。今後も大きな課題として残されており、分析技術の発達を期待する。

第2は、塩素処理による反応生成物において、THM以外で毒性がある有機塩素系化合物の同定およびその生成機構についても研究をすすめる必要があると思われる。塩素処理水中でTHMとして検出できる量は全有機塩素系化合物の高々2割程度にすぎない。殺菌効果の残留性があるという利点から考えると今後も塩素処理は使用されると考えられる。従って、塩素処理による反応生成物の同定および安全性も明らかにする必要がある。

最後は、本研究では取り上げなかったが、オゾンと紫外線または超音波等との併用処理に関する研究もその発展が望まれる。特にオゾン-紫外線処理については既にオゾン単独処理より強い酸化力があることが知られている。水質の悪化または用途によっては本法の実用化はそう遠くないと思われる。その反応生成物についても十分な知見を得る必要がある。

謝 辞

終りにのぞみ、本研究の遂行および本論文作成にあたり終始懇切丁寧なる御指導ならびに御鞭達を賜りました京都大学工学部宗宮 功 教授に対し深甚なる感謝の意を表します。さらに本論文作成にあたり御懇篤なる御指導と御助言を賜りました京都大学工学部平岡正勝教授ならびに住友 恒教授に対し厚く感謝の意を表します。

また著者が衛生工学教室水質工学研究室に席を置いて以来、種々の御指導と御便宜を賜りました摂南大学合田 健 教授（前、京都大学工学部教授）に厚く感謝の意を表します。さらに実験や調査の際に御協力頂きました京都大学津野 洋 助教授、藤井滋穂助手、小野芳朗助手の諸氏に感謝いたします。最後に本研究に対し有益な御助言と御便宜を賜りました水質工学研究室内、環境微量汚染制御実験施設内ならびに衛生工学教室内の多くの方々に厚く御礼申し上げます。