

浄水処理におけるトリハロメタン制御の研究 第II報

—施設内における粒状活性炭カラム実験結果—

中村 晴彦¹⁾ 渡辺 幸夫¹⁾ 五十嵐太加志¹⁾ 日野 隆信²⁾
 中西 成子²⁾ 小室 芳洵²⁾ 真柄 泰基³⁾

Studies on Treatment Techniques to Remove Trihalomethanes
 and Trihalomethane Precursor Part II

—The Experimental Results of Granular Activated Carbon Columns
 Received Water from Water Treatment Plant—

Haruhiko NAKAMURA, Yukio WATANABE, Takashi IGARASHI
 Takanobu HINO, Shigeko NAKANISHI, Yoshinobu KOMURO
 and Yasumoto MAGARA

Summary

In spring to summer seasons, the K river has often been contaminated by various organic materials. The level of trihalomethane formation potential (THMFP) in the river water has also increased in same season. The THM are hard to remove from tap water by the present water purification plant.

Recently, we also found that activated carbon fluidized bed or activated carbon fixing bed showed good THM and THMFP absorbers.

In making a comparison between an activated carbon fluidized bed and an activated fixing bed, the later had larger power to remove trihalomethane precursors and THM from the water than the former. But the former had an advantage of the good maintenance when compared with the later.

In spite of good benefits of removing trihalomethane precursors and THM from the water, the activated carbon bed treatments gave planktons to grow up in the water purification plant, then the planktons stuck on the activated carbon bed and washing times increased of activated carbon bed.

We found that the THMFP, E260 and TOC, were good materials which were able to measure their levels in tap water which are influenced.

From our research measurement of E260 and TOC in river water made us to decide whether the contaminated water should be pass through activated carbon bed or not.

Now, we are trying to improve the activated carbon beds under various conditions in water.

I はじめに

著者らは、前報¹⁾において浄水処理施設を大幅に改善することなく、トリハロメタン（以下THM）低減化の試みとして中間塩素注入と粉末活性炭処理を組合せ、その効果を室内実験により検討した。その結果、中間塩素注入単独では、有効なTHM低減化を得ることは出来な

1) 九十九里地域水道企業団

2) 千葉県衛生研究所

3) 国立公衆衛生院

(1986年9月30日受理)

かったが、粉末活性炭を20~50mg/ℓ添加し、更に中間塩素注入を行なうことにより、約50%のTHM低減化が可能であることを報告した。しかし、その実用化にあたっては粉末活性炭添加に伴って生ずる大量の含炭汚泥の廃棄処理、粉末活性炭の種類の選択等、経費面、効果面からの検討が必要となってくる。そこで、今回著者らはさらに新たなTHM低減化の方法を追求するため一浄水処理施設において、三方式の粒状活性炭カラムを用いたTHM低減化の実験を行った。また、従来、THMの前駆物質も含めたすべての有機成分を全有機炭素（以下TOC）で測定し、その除去を予測するための目安としてきたが、今回の実験においては、THM前駆物質の指標として測定法のより簡易な分光光度計による260nm紫外外部吸光度の検討も行ったのであわせて報告する。

II 実験方法

1. 実験施設および水道原水とその水質

実験は1979年に稼働した給水人口13万人、処理能力48,000m³/日の浄水処理施設で実施した。この浄水処理施設の水道原水は、下総台地東部を南に流下し、太平洋に注ぐK川から揚水し、35.5kmのB導水路を経て取水される。

この浄水処理施設における浄水方法は、前塩素注入→凝集剤添加→凝集沈澱（沈澱池）→急速濾過（濾過池）→後塩素注入という極めて標準的な浄水処理システムで処理されているが、実験に際しては、前塩素注入を行わず、凝集沈澱後の水に塩素を注入する中間塩素処理を行った。

K川揚水機場および水道原水の水質について、過マンガン酸カリウム消費量、浮遊物質（以下SS）、BOD、CODの過去5年間の検査結果を図1に示した。前者に対し後者は、過マンガン酸カリウム消費量で約40%、SSで約80%、BODで約67%、CODで約40%と自然浄化による水質の向上が見られる。またその水道原水のTHM生成能の年平均値は0.3μmol/ℓである。

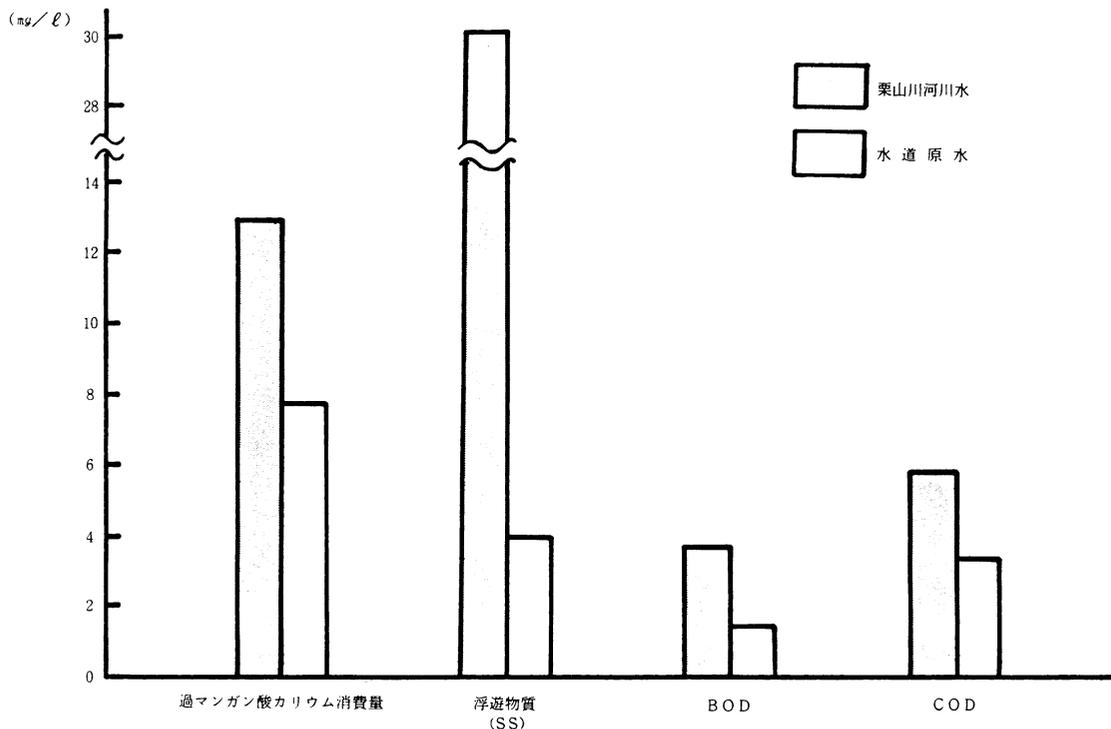


図1. 栗山川および水道原水の水質

2. 実験期間

1984年1月～6月

3. 実験用原水および試料水

実験用原水は、この浄水処理施設の処理段階から採水した。即ち、凝集沈澱処理後、中間塩素を注入する直前の水（以下沈澱池水）および急速汙過直後の水（以下汙過水）とし、次に述べる活性炭カラムを通して得た流出水を0.45 μmメンブランフィルターで汙過し試料水とした。

た。

4. 活性炭カラム

カラムは、内径70mm×長さ2,500mmの塩化ビニール管に900mmの厚さに粒状活性炭を充填したものを用いた。使用した活性炭の種類および通水の方法により、沈澱流動床方式（以下Run A）、沈澱固定床方式（以下Run B）、汙過固定床方式（以下Run C）の三方式として実験した。その実験条件を表1、図2に示した。

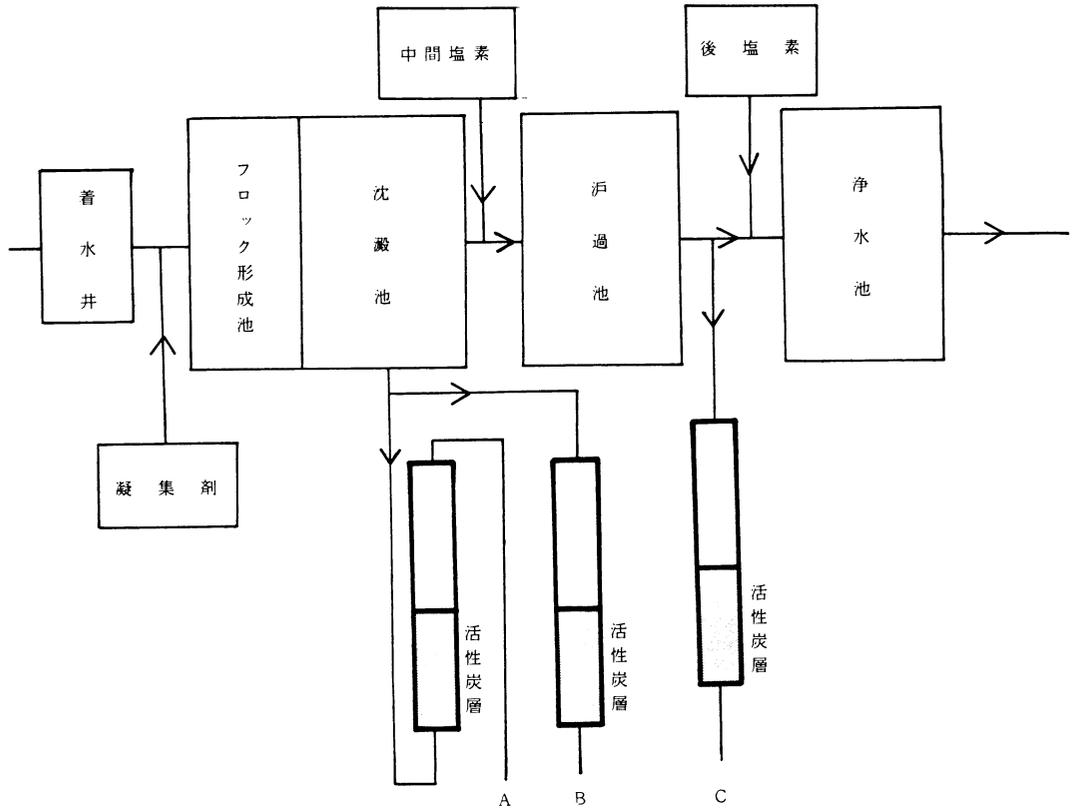


図2. 実験フロー

表1. 各活性炭床方式の実験条件

	RunA (沈澱流動床方式)	RunB (沈澱固定床方式)	RunC (汙過固定床方式)
使用活性炭	石油系ビーズ炭	石炭系破砕炭	同 左
カラムの寸法 (塩化ビニール管)	70 mm × 2500 mm	同 左	同 左
活性炭層の厚さ	900 mm (静止状態)	同 左	同 左
通水方式	上 向 流	下 向 流	同 左
通水量	約180m ³ /日、約30ℓ/時	約150m ³ /日、約25ℓ/時	同 左
採水地点	図2のA	図2のB	図2のC
実験期間	1984年1月30日～ 1984年5月21日	1984年1月30日～ 1984年6月18日	同 左

1) Run A: カラムに用いた粒状活性炭は、石油系ビーズ炭を用い、実験用原水は沈澱池水とし、図2のごとくカラム下部から上向流により約30ℓ/時の通水をした。

2) Run B: 粒状活性炭は石炭系破砕炭を用いた。実験用原水はRun A同様沈澱池水として、カラム上部から下向流により約25ℓ/時の通水をした。

3) Run C: 粒状活性炭は、Run Bと同様石炭系破砕炭を用いた。実験用原水は汙過水としRun Bと同様に下向流により約25ℓ/時の通水をした。

5. 分析方法

1) 総THM (以下T. THM): クロロホルム、ブromoジクロロメタン、ジブromoクロロメタン、ブromoホルムの合計濃度であり、その測定は前報と同様ヘッドスペース法²⁾により測定した。

2) Term THM: 実験を行なった浄水処理場の配水系内最長滞留時間が約72時間であるところから、通常測定されているTHM生成能における塩素との接触時間を72時間とした。

3) 全有機炭素量 (以下TOC): ドーマンDC80により測定した。

4) E220, E260の測定: 島津製作所UV-190 (10mmセル使用) で220nmおよび260nmの紫外部吸光度を測定し、それぞれE220, E260とした。

5) ゲルクロマトグラフィー: 浄水過程およびRun B, Run CのTOC, E260, E220の除去効果を測定したものであり、測定条件を表2に示す。

表2. ゲルクロマトグラフィー測定条件

分 画 条 件	
充てん材	セファデックス G-25
カラム	2.6 × 10.0 cm (ベッド容積 478 ml)
展開液	蒸留水
展開速度	60ml/時間
試料展開量	10ml
分画分取量	1フラクション 10ml

※ 実験開始126日目の水を検水とした。

III 結果および考察

1. THM生成量に及ぼす注入塩素量とその接触時間
 浄水処理場の水道原水 (未処理水) を0.45 μmメンブランフィルターで汙過した試料に塩素を4, 5, 6 ppmずつ注入し、生成されるTHMを一定時間毎に測定して、水道原水におけるTHM生成量を測定したのが図3である。

注入した塩素量が6 ppmの場合、24時間後には2.6 ppm, 72時間後には2.0 ppm, 120時間後には1.4 ppmと遊離残留塩素が減少し、逆にTHM生成量は24時間後0.4 μmol/ℓ, 72時間後0.8 μmol/ℓ, 120時間後0.83 μmol/ℓと増加する。これは、注入塩素量が4 ppm, 5 ppmの場合も濃度の違いはあってもほぼ同様の傾向を示している。このことより、THM生成量は、注入した塩素が水中に溶解している微量の有機成分 (THM前駆物質) と瞬時に反応し完結するのではなく、塩素注入当初は急激だが、時間の経過と共に緩やかな増加傾向を示し、またその量は注入塩素量 (少なくとも6 ppm以下の場合) に影響されることを示している。

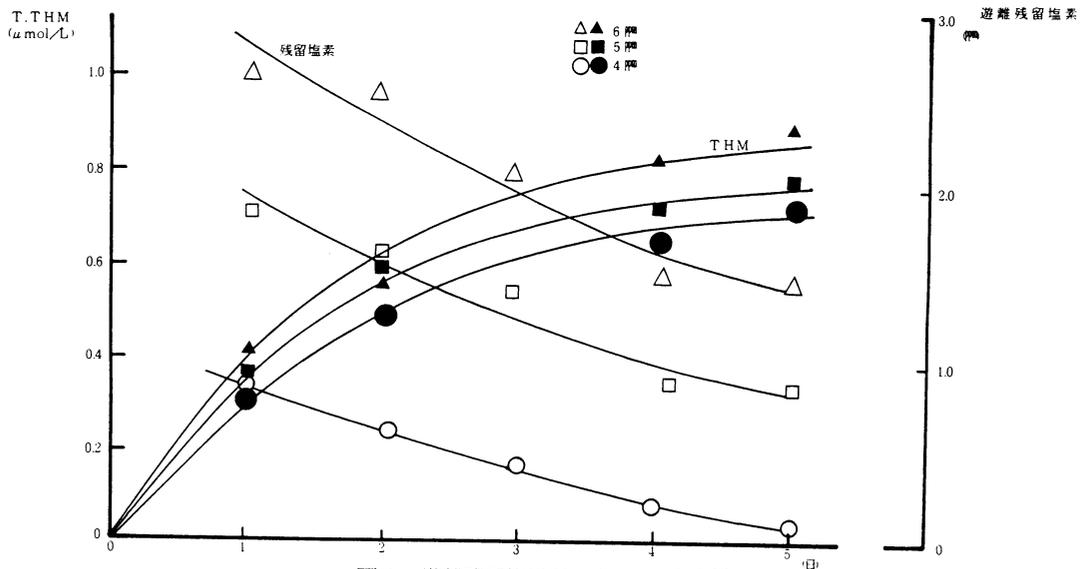


図3. 遊離残留塩素濃度とTHM生成量

2. 各粒状活性炭床方式の比較

1) Run A, Run BのT. THM破過率の経時変化

同一の実験用原水である沈澱水をRun A, Run Bの活性炭カラムを通水して得た流出水(試料水)のTHM破過率(試料水T. THM÷実験用原水T. THM×100)を一定の通水量ごとに測定し図4に示した。Run Aは

20,000ℓの通水量で45%, 40,000ℓで80%と急激に進行したが, Run Bの場合は, 20,000ℓで40%とRun Aとほぼ同様の傾向を示したが更に通水を継続しても破過率は進行することなく平衡状態となる。これはRun Bの粒状活性炭に生物が付着し易く, その生物の作用により生物活性炭¹⁾になったためと考えられる。

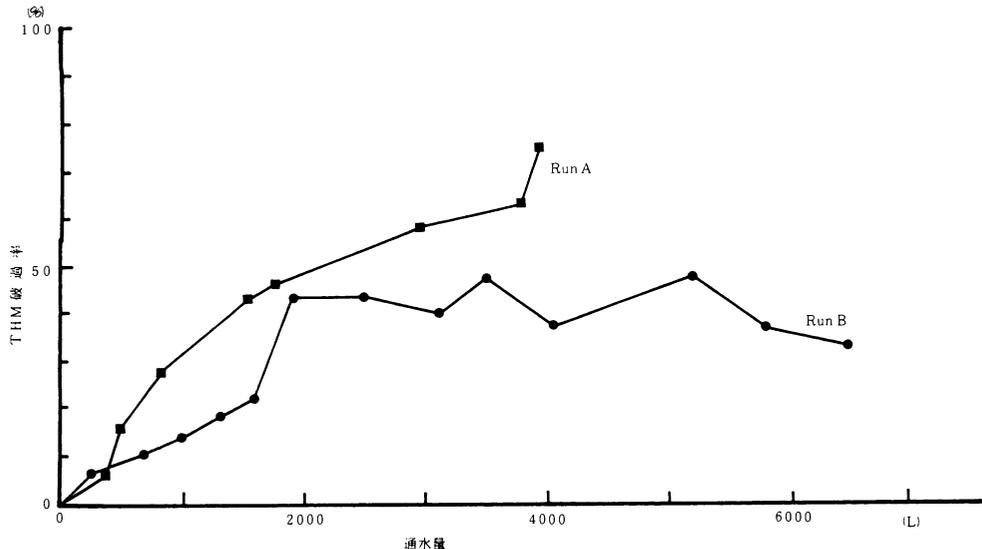


図4. 通水量とTHM破過率

2) 各活性炭床方式のTerm THM破過率の経時変化

図5に各活性炭床におけるTerm THM破過率を経時的に示した。Run AはRun Bに比較して破過速度が速い。これは通水する実験用原水は同一であっても, その速度がRun A 30ℓ/時, Run B 25ℓ/時と異なる

こと, 通水方式がRun Aの場合活性炭層下部からの上向流に対し, Run Bは活性炭層上部からの下向流であること, 更に使用活性炭がRun Aでは石油系ビーズ炭, Run Bでは石炭系破碎炭とそれぞれ相異なる性質を持った活性炭であることなどにより差が出たものと考えられる。

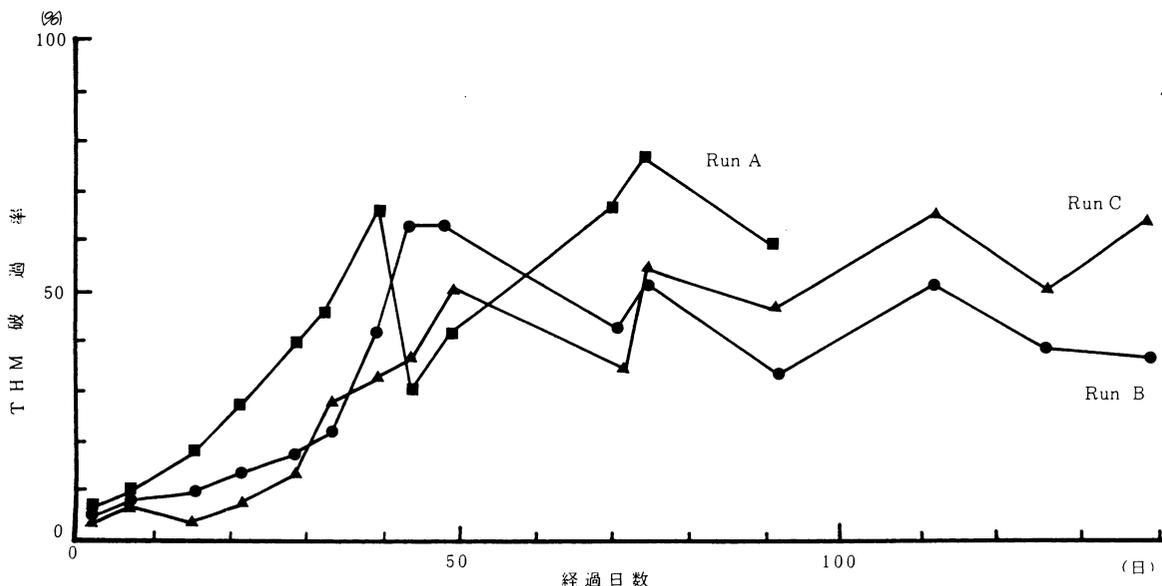


図5. Term THM破過率の経時変化

また、Run BとRun Cの場合、通水75日まではほぼ同様の破過曲線を示すが、75日以降はRun Cの方が若干高い傾向を示した。これは通水方式、方法、使用活性炭は同一であるが、通水する実験用原水がRun Bは沈澱水、Run Cは汙過水であることの違いである。即ち、Run Bの実験用原水中のTHM前駆物質は、塩素と接触する以前に活性炭に吸着されるが、Run CはTHM前駆物質は注入された塩素と反応して一部がTHMに変化した状態で吸着されるという吸着機構の違いによるためと解する。

3) 各活性炭床方式のTOC破過率の経時変化

図6にその変化を示したがTOC破過率の経時変化は、

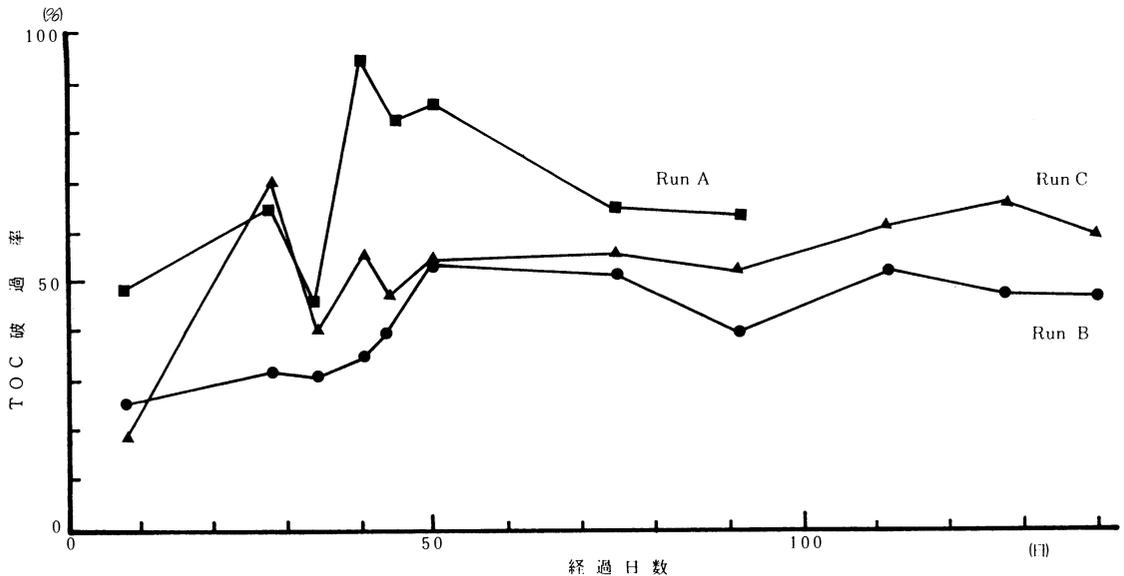


図6. TOC破過率の経時変化

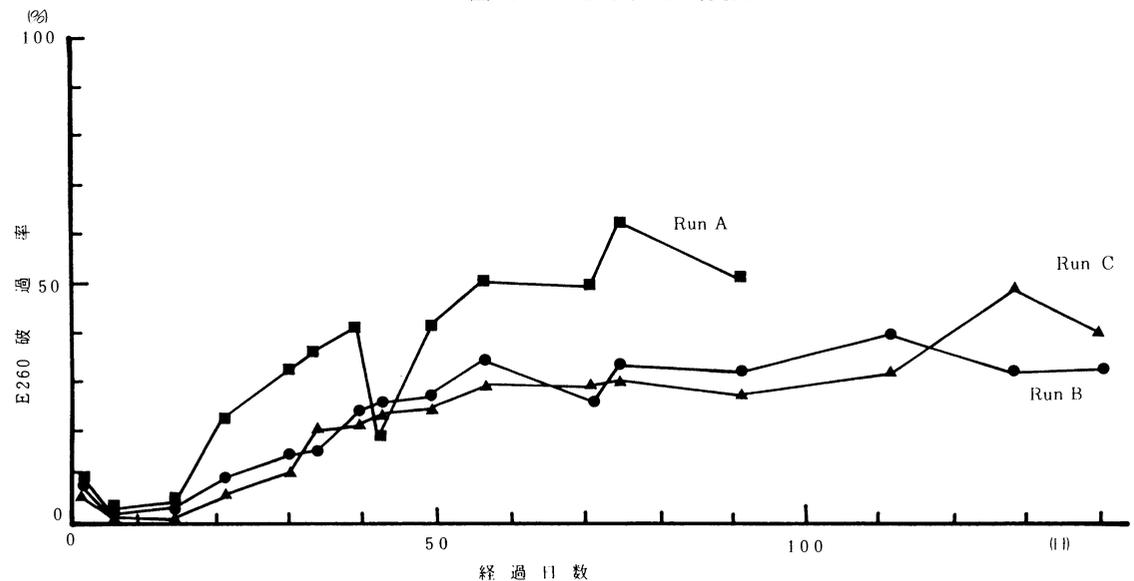


図7. E260破過率の経時変化

前述のTermTHM破過率とはほぼ同様の傾向を示し、Run Aの方が速い。Run B、Run Cの方は通水開始50日目頃から破過率は平衡状態になる。またRun CはRun Bに比較し、やや高い結果であった。これは前述のTermTHM破過率の場合と同様と考える。

4) 各活性炭床方式におけるE260破過率の経時変化

図7にその傾向を示したがRun AはRun B、Run Cに比べTOC破過率と同様にE260の破過が速い。しかしTOC破過率より低い値であった。またRun B、Run Cの間にはTermTHM、TOCよりもさらに破過率の差は観察されなかった。このことは、E260成分がTOC成分より活性炭に吸着され易い¹⁾ためと考えられる。

3. ゲルクロマトグラフィー

1) 水道原水, 実験用原水

図8は水道原水の, 図9はRun A, Run Bの実験用原水(沈澱池水)のゲルクロマトグラムである。TOC, E260, E220各成分の除去率は第II, 第III画群において顕著な差は認められないが, 第I画群で後者の減少が明らかに観察される。これは比較的分子量の大きな有機物(第I画群)が凝集沈澱処理過程で除去されていることを示している。

水道原水に対する沈澱池水のTOC除去率は22.1%, E260 37.8%, E220 8.7%であった。また, 水道原水に対するRun Cの滲過水のTOC除去率は29.6%, E260 63.1%, E220 10.0%であった。各浄水過程での除去率が高かったのはE260であり, 特に沈澱池水に比べ滲過水の除去率が増加している。これは, 塩素の注入により, E260吸光度成分が酸化を受けて, 一部が260nmに吸収されない有機物に分解されたためと推定される。

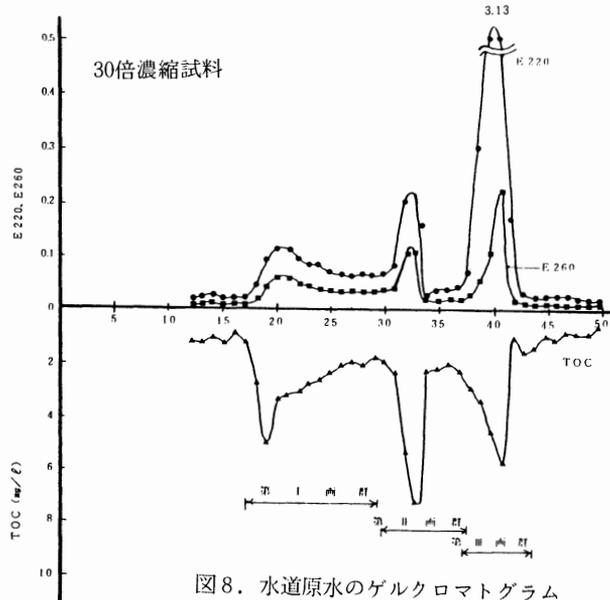


図8. 水道原水のゲルクロマトグラム

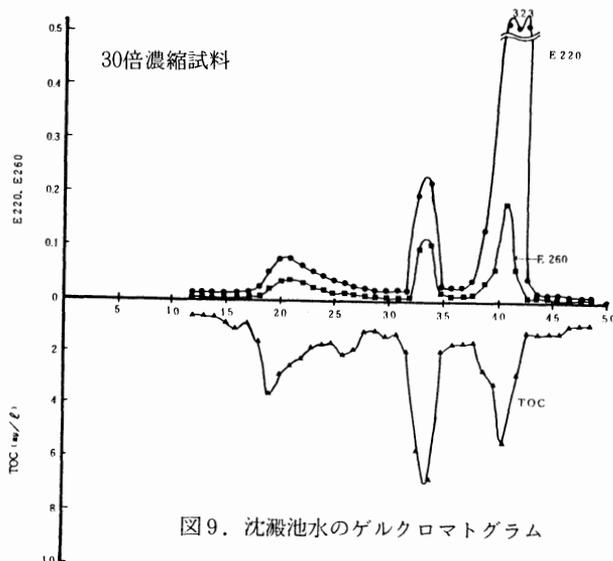


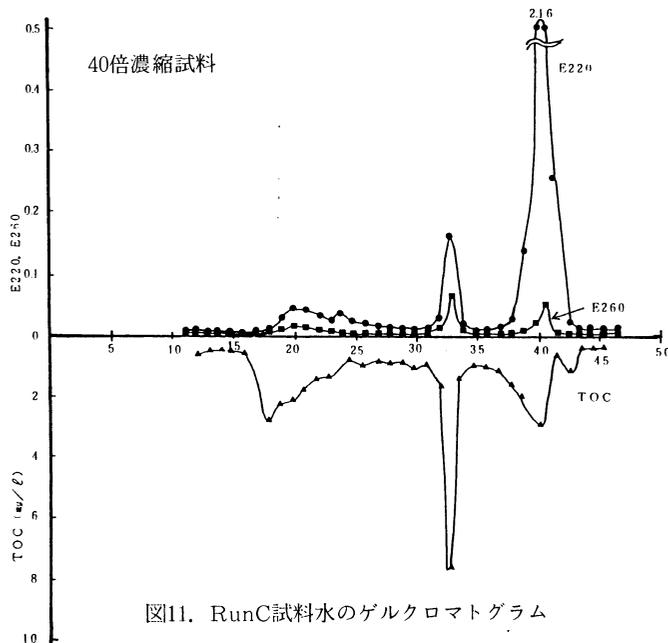
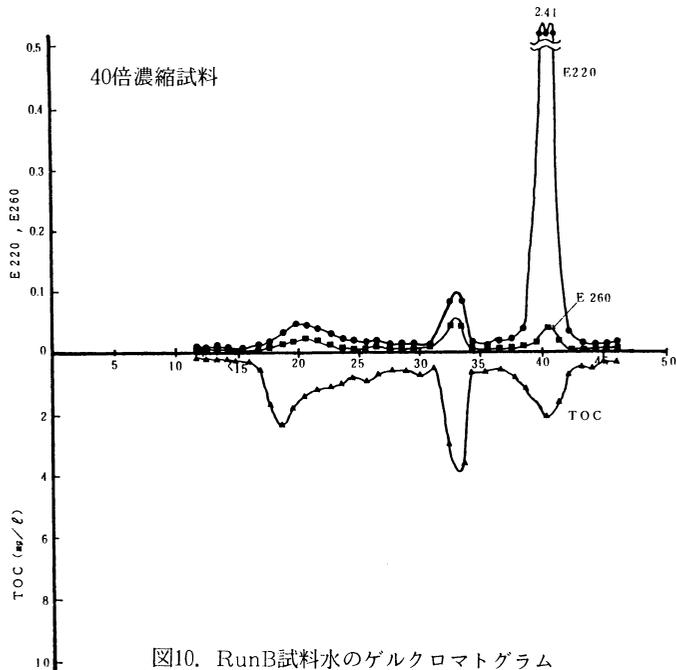
図9. 沈澱池水のゲルクロマトグラム

2) 試料水(各活性炭床からの流出水)

図10はRun B試料水のゲルクロマトグラムである。TOC, E260成分は、その実験用原水に比較して各画群とも平均して除去されているが、E220は余り除去されていない。これは、E220成分が主に溶解性の有機物でなく無機物で構成されているため、活性炭に吸着されにくいことに起因する。この試料水の除去率は水道原水に対して、TOCで59.2%, E260 75.9%, E220 15.4%で

あった。

図11はRun C試料水のゲルクロマトグラムである。TOC成分の除去率は第Ⅱ画群においてRun Bより低いが、E260, E220成分の除去率は各画群ともRun Bとほぼ同等かやや高かった。またRun C試料水の除去率は、水道原水に対しTOCで51.3%, E260 78.7%, E220 16.8%であった。



5. THMとTOC, E260の関係

図12にTHM生成量とTOC, 図13にTHM生成量とE260の関係を水道原水と沈澱池水について比較したものである。その結果TOC, E260ともその量が多くなるに従

い, THM生成量も増加するという傾向が認められた。このことは, TOCおよびE260がTHM生成量の指標となりうることを示すものである。

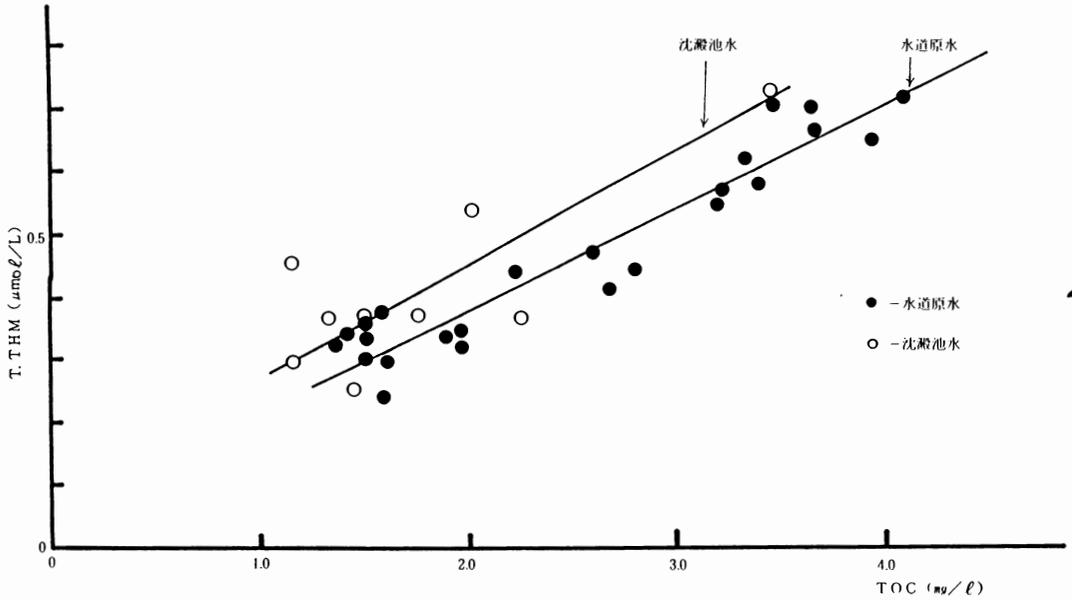


図12. TOCとTHMの関係

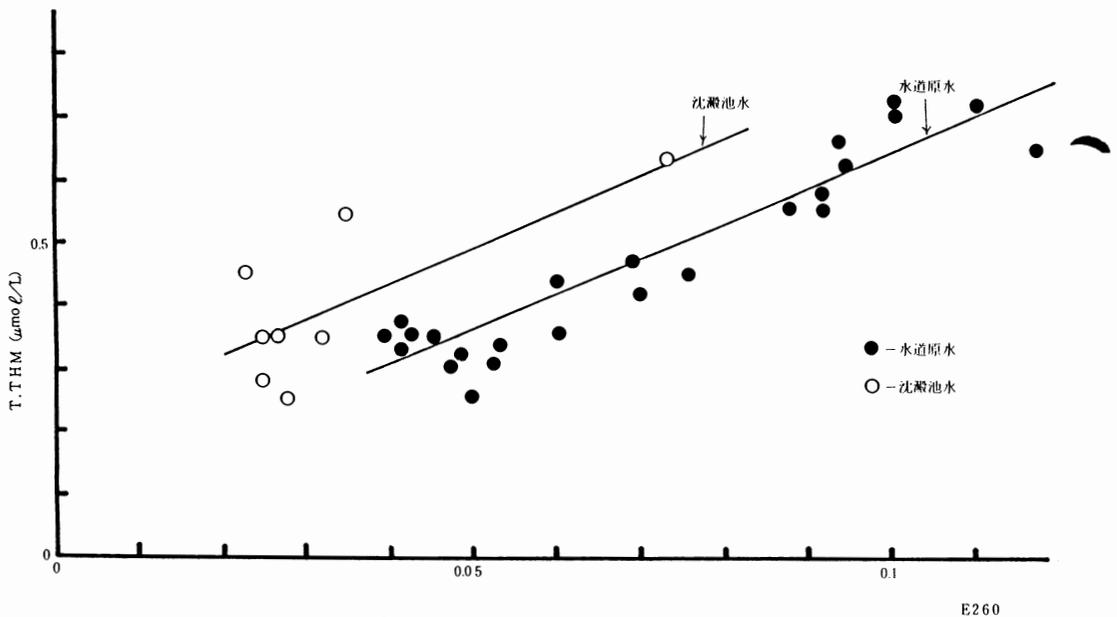


図13. E260とTHMの関係

IV まとめ

—浄水処理施設において粒状活性炭カラムによるTHM前駆物質の除去実験を行った。また、THM前駆物質の指標としてTOCおよびより簡易なE260nm紫外部吸光度成分の比較もあわせて行った。

1) THM生成量は注入塩素量および塩素とTHM前駆物質の接触時間にも影響された。

2) 流動床および固定床の2つの方式の粒状活性炭カラム通水によるTermTHM, TOC, E260の破過率について比較したところ、いずれの流量においても流動床方式が高かった。

3) THM前駆物質の目安としたTOC成分の除去率は、水道原水に対し凝集沈澱処理により22.1%更に汙過処理により水道原水に対し29.6%であった。この凝集沈澱処理水を固定床式の粒状活性炭カラムに通水することにより水道原水に対し59.3%の除去率を示した。同様に汙過水をカラムに通水した場合での除去率は51.2%であった。

4) この浄水処理施設における水道原水、沈澱池水のTOC成分とE260成分の多寡はそのTHM生成量と極めて高い相関関係にあることが判明した。そこで今後のTHM低減化対策の一環として測定方法の簡易なE260成分の検査は有効な方法と考える。

5) 実験では、THM前駆物質を活性炭カラムで除去

するのに適していると考えられる中間塩素処理を行った。フロック形成池と沈澱池の壁面および傾斜板にプランクトンがコロニーを形成し、フロックの沈降障害を起こした。また剥離したプランクトンが汙過池や各活性炭床の閉塞を起こし洗浄回数も多くなったことなど、今後解決すべき問題も多い。

著者らは、より効率的なTHM低減化のシステムを完成するため現在もなお実験中である。

稿を終るにあたり、ご指導、ご校閲をいただいた千葉県衛生研究所の七山悠三先生に深謝いたします。

文献

- 1) 日野隆信, 中西成子, 小室芳洵, 吉田豊, 相沢貴子, 真柄泰基 (1984): 浄水処理におけるトリハロメタン制御の研究第1報 (中間塩素および粉末活性炭の効果), 千葉県衛生研究所研究報告第8号37-42.
- 2) 厚生省生活衛生局水道環境部監修, 「上水試験方法」 (1985), p489, 日本水道協会.
- 3) 武蔵昌弘, 黒沢義乗, 真柄泰基, (1986): 生物活性炭処理に関する研究, 第20回水質汚濁学会講演集 185-186.