

飲料水中の有機ハロゲン化合物の簡易な除去法の検討

日野 隆信, 中西 成子, 小室 芳洵

Simple Removal Techniques of Organic Halogen Compounds in Drinking Water

Takanobu HINO, Shigeko NAKANISHI, Yoshinobu KOMURO

I はじめに

従来、化学物質による地下水の汚染は、ガソリンや六価クロム等の散発的な事故例があったが、いずれも局所的な地下水汚染でとどまっている。しかし、現在、問題となっているのは、昭和57年度、58年度に環境庁が実施した地下水汚染実態調査^{1),2)}によって明らかにされた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（以下、トリクロロエチレン等とする）による全国的に広範な地下水汚染である。自家用井戸が汚染された場合、汚染されていない滞水層に井戸を掘り直すか、水道に切り換える等の対策がなされている。いずれにしても、良質で安全な飲料水が確保されるまでの間、住民はもらい水をするか、汚染地下水に何等かの処理をして飲料水を確保しなければならない。

水中からトリクロロエチレン等を除去する処理技術としては、暴気法、活性炭吸着法、煮沸処理などがあるが、一般家庭で処理することを想定し、これらの技術の適否を検討した。

II 試料

1. トリクロロエチレン等添加水；地下水に0.1, 1.0, 10mg/ℓ)になるようにトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンおよび1,1,1-トリクロロエタンの各物質を添加し、30分間振とうさせ、恒温水槽（15℃）中で1時間以上放置したものをトリクロロエチレン等添加水とした（以下、添加水という）。

2. トリクロロエチレン等汚染水；トリクロロエチレン（0.8~1.5mg/ℓ）、テトラクロロエチレン（約4mg/ℓ）また1,1,1-トリクロロエタン（約1.5mg/ℓ）で汚染された井戸水を用いた（以下、汚染水という）。

III 実験方法

1. 暴気法；15ℓのポリバケツに13ℓの添加水を入れ、エアポンプ（2.9W）で空気を550ml/分の割合でバケツ底部のボールディフューザー（直径22mm）から通気する。

2. 煮沸法；アルミニウム合金製ヤカン（容量2.3ℓ）に添加水1.5ℓを入れ、電熱器（600W）またはガスコンロ上（ガス全開）で加熱、または汚染水1.5ℓを入れ、ガスコンロ上（ガス全開）で加熱する。所定の温度あるいは煮沸時間ごとに一定量の試料水を分取し、ただちに氷冷し、溶媒抽出・ECDガスクロマトグラフ法³⁾で測定する。

IV 物理化学的性状

表1にトリクロロエチレン等の物理化学的性状を示した。純物質の常温における揮発のし易さは蒸気圧から見ると1,1,1-トリクロロエタンが最も揮発し易く、次いでトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンである。しかし、汚染地下水ではこれらの物質が水に溶解しているので常温での気散は気液分配比が大きく関連すると考えられる。すなわち、水に溶解したトリクロロエチレン等は密閉した容器中で、気液間において平衡状態を保持し、一定の条件下では濃度比が一定である。表1に示した分配比が平衡状態における気液間の濃度比であり、25℃の平衡条件での気相濃度は1,1,1-トリクロロエタンが最も高く、次いでテトラクロロエチレン、トリクロロエチレンである。いずれの物質も放置により空气中に気散する性質がある。

表1 物理化学的性状

示性式	沸点 ℃	蒸気圧 mmHg, 25℃	分配比(気/水) 25℃	溶解度 g/l, 25℃	
1,1,1-トリクロロエタン	CH ₃ CCl ₃	73.9	124	約1.3	0.72
トリクロロエチレン	CHCl=CCl ₂	86.6	74	0.2-0.4	1.1
テトラクロロエチレン	CCl ₂ =CCl ₂	121.2	18.6	0.5-0.8	0.14

V 結果と考察

1. 自然放置での気散

トリクロロエチレン等は気液分配するという性質があり、汚染水を放置しておくだけでもトリクロロエチレン等は気散するはずであるが、気散速度は分配比だけでは予測がつかない。

初期濃度としてトリクロロエチレン0.58mg/l、テトラクロロエチレン0.50mg/lおよび1,1,1-トリクロロエタン0.40mg/lの添加水13lをポリバケツに溜め置きした。図1に示した結果のように、20時間放置の残存率はトリクロロエチレン63.5%、テトラクロロエチレン53.2%、1,1,1-トリクロロエタン80.2%と減衰速度が緩やかであり、自然放置だけで飲用に供することは実用上無理で、高濃度の汚染水を煮沸処理する前の予備手段として、また、風呂の水などの生活用水として使う場合、一昼夜溜め置きすればある程度の減少を期待できる。

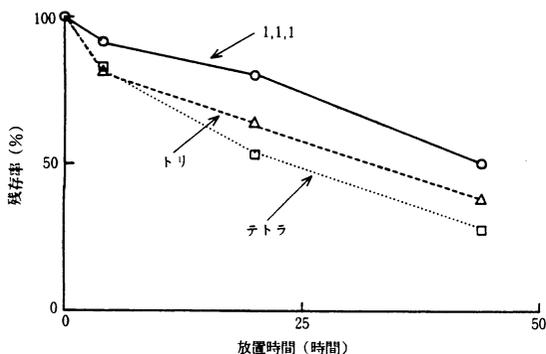


図1 自然放置によるトリクロロエチレン等の気散
(注)残存率(%)=測定時濃度/測定開始時濃度×100

2. 暴気による気散

暴気法はトリクロロエチレン等が溶解している水中に空気を吹き込み、あるいはシャワー状にして散水させるなどで空気との接触を増加させ、水中から気相への移動速度を速める処理法をいう。

この原理を利用して簡易に家庭で行なえる方法として、自然放置と同じ初期濃度の添加水13lをポリバケツに入れ、底部から金魚用のエアープンプで暴気した。

30分間の暴気で残存率がトリクロロエチレン53.5%、テトラクロロエチレン45.7%および1,1,1-トリクロロエタン48.7%であり、溜め置きと比べると減衰速度は早い。しかし、初期濃度が高いと基準値以下にするのに長時間を要し、この場合の濃度ではトリクロロエチレンで3時間以上、テトラクロロエチレンで4時間以上であった(図2)。

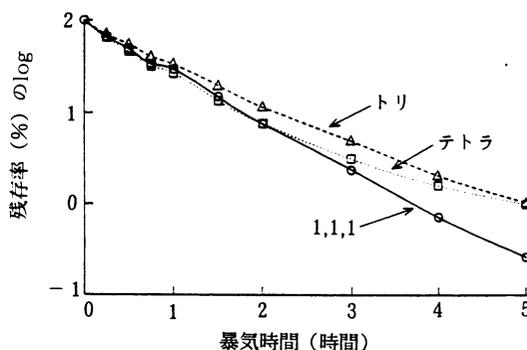


図2 暴気によるトリクロロエチレン等の減少

3. 活性炭法

粒状活性炭吸着法はパイロットプラントでの実験例⁴⁾があるが、自家用井戸で用いるには活性炭の破過の検出と細菌学的なことも含まれる維持管理上の問題があり、個人レベルの使用は困難と考える。

4. 煮沸処理

加熱・煮沸処理は行政指導の一つとして現実に実施されている方法である。

図3に示した結果は、初期濃度としてトリクロロエチレン4.39mg/l、テトラクロロエチレン1.53mg/lおよび1,1,1トリクロロエタン0.84mg/lの汚染水を加熱・煮沸処理した場合である。トリクロロエチレン等は加熱と同時に3物質とも減少を始め、60℃を超えたところから急速に減少し、さらに水蒸気の始める90℃以上から指数関数的な減少が始まる。水蒸気が激しく始まる97℃に達した時点で除去率はトリクロロエチレン68.7%、テトラクロロエチレン77.9%、1,1,1-トリクロロエタン68.4%に達する。

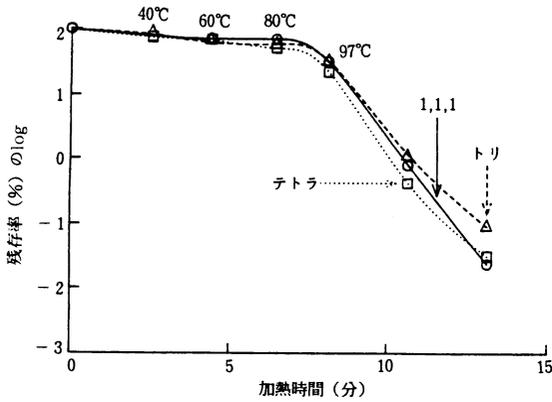


図3 加熱によるトリクロロエチレン等の減少
(ヤカンの蓋は閉, ガス加熱)

加熱時にヤカンの蓋を開けた場合と、閉めておいた場合の効果について検討した。

「ヤカンの蓋を開けて加熱しなさい」としているのが一般的のようであるが、図4の実験結果からは蓋を閉めたままの方が沸騰してからトリクロロエチレンの気散が速い。テトラクロロエチレンおよび1,1,1-トリクロロエタンについても同様であった。この原因を水温上昇の違いと考え、蓋の開閉の相違が水温の上昇に関する状況を示したのが図5である。蓋を開けたまま加熱するという発想は、気散した汚染物質の再溶解を防ぎ、気散を促進させるという考えによるものだと推定されるが、沸騰状態では気液平衡にならないので、蓋を閉めて熱を逃がさずに、より激しく沸騰させる方が汚染物質の気散が速くなると考える。

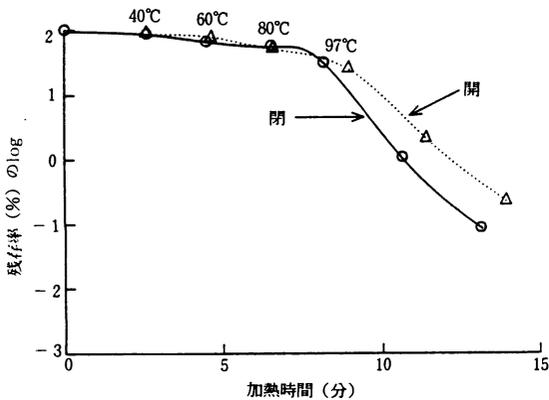


図4 加熱によるトリクロロエチレンの減少
(ヤカンの蓋の状態による相違)

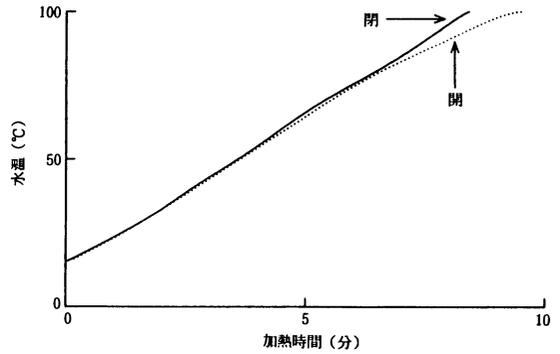


図5 加熱時間と水温の上昇
(ヤカンの蓋の状態による相違)

では、家庭で汚染地下水を煮沸処理する場合、ある濃度の汚染水を最低何分間の煮沸をすれば基準値以下にできるか。この問題に答えるために、加熱器具、ヤカンの材質などで気散曲線が大きく変化するという例を図6に示した。テトラクロロエチレンの場合を示したが、トリクロロエチレンおよび1,1,1-トリクロロエタンも同様で、条件の相違で基準値の1/10以下にするのに要する時間は2~10分と大きな差になる。

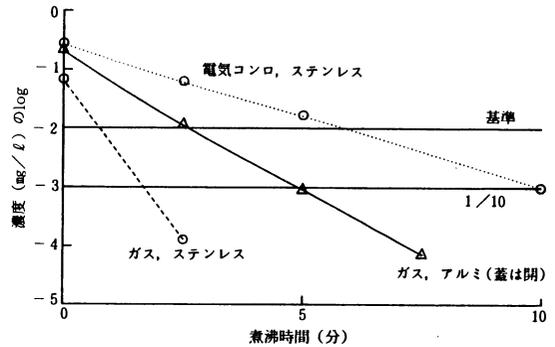


図6 煮沸によるテトラクロロエチレンの除去

5. 放冷時の気散

十分な煮沸を行えばガスクロマトグラフで検出できるレベル以下まで低減することが可能であるが、十分に気散しない内に加熱を止めたらどうなるかを示したのが図7である。3物質いずれも水温の低下と共に気散し、21時間後には加熱停止時の濃度の約1/10以下に減少した。湯ざまし、再沸騰させた水を飲むことも暴露の危険性をより少なくする方法である。

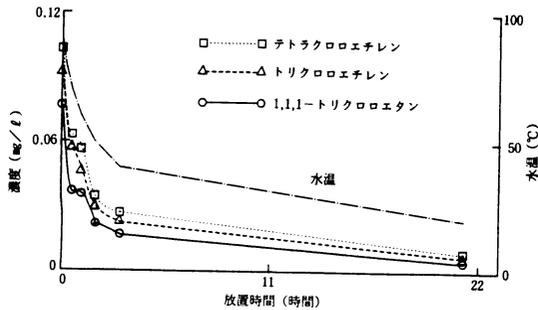


図7 やかん放冷時におけるトリクロロエチレン等の減少

VI まとめ

煮沸でトリクロロエチレン等を気散させる方法が、少量の飲料水を確保するのに簡易で現実的な方法であるが、煮沸試験のデータは化学検査のように、どこで行っても同じデータが得られるわけではなく、ある特定の条件下

で求めた値である。すなわち、加熱方法、容器の形状と材質、室温、気圧、試験時のサンプリング方法など、この条件のどれかが変れば気散曲線は変化するので試験データは煮沸時間の一つの目安であると言えよう。通常、家庭で湯を沸すのに水温や時間を測ったり、必ずしも火力を全開の状態で使用するわけではないので、煮沸時間は安全側に十分に取るべきである。

文献

- 1) 環境庁水質保全局 (1983): 昭和57年度地下水汚染実態調査結果
- 2) 環境庁水質保全局 (1984): 昭和58年度地下水汚染実態調査結果
- 3) 厚生省環境衛生局 (1984): 総トリハロメタン, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン及び, 1,1,1-トリクロロエタンの検査法, 環水第15号別表
- 4) 米国環境保護庁編, 水質問題研究会訳: 飲料水中の各種化学物質の健康影響評価, 日本水道協会 (東京), pp524, 1988.