

上水道源水のオゾン処理による反応生成物

Organic Products of Ozone Treatment
in Water of Reservoirs

花井 義道*・青山 裕*

Yoshimichi HANAI* and Hiroshi AOYAMA*

Synopsis

In order to sterilize drinking water, chlorine is now used in Japan. Chlorine treatment results in the generation of a slight amount of halogenated organic compounds such as trihalomethanes which are classified as carcinogenic substances. Therefore, as a method of water sterilization, ozone treatment has become of interest in recent years.

The authors have treated the water of reservoirs (Lake Tsukui and Lake Tama) with ozone and investigated the reaction products by GC/MS-SIM method. As a result, nonyl aldehyde and decyl aldehyde were found to be main products. Their concentrations were 2.2 and 3.1 ppb, respectively, when treated with 2 g/m³, 1 l/min flow of ozone for 10 minutes.

1. はじめに

上水道の殺菌には塩素またはオゾンが用いられる。オゾンは強い酸化力が有り殺菌効果が優れているが、水道水での残留時間が短かく、蛇口まで殺菌効果を保証できないとの理由で、水道法によって塩素殺菌が義務付けられ、我が国ではオゾンは異臭水の脱臭等限られた用途にしか用いられていない。しかし、1970年代に入り、塩素処理によって発癌性を有するトリハロメタンが生成され、水道水を汚染している実態が明らかにされたため、再びオゾンが注目されるようになった。実際にオゾン処理を適用すると、多くの問題点があるため、厚生省の依頼を受けた衛生常設調査委員会が約300点に及ぶ内外の文献を調べ、総説を水道協会雑誌に発表している。¹⁾ オゾン処理によって有

害な成分が生成されるか否かは重要な課題であるため、水中のオゾンの反応機構についても記述されている。しかし、最も直接問題となる上水道源水のオゾン反応については調べられていない。そこで神奈川県と東京都の水源である津久井湖と多摩湖の水を採水し、オゾン処理実験によって生成される成分をGC/MSによって同定し、SIMによって定量することにした。

2. 試料および実験方法

試料は1989年6月14日に津久井湖で1 l ガラスびんに10本、7月28日に多摩湖で10 l ポリタンクに3本採水し、図1に示す装置でオゾン処理実験を行なった。オゾン発生器は日本オゾン(株)製0-1-2型、オゾン測定器は日本オゾン(株)製887型(紫外吸収方式)を用いた。試料水1 l をガラス製ガス洗滌びんに入れ、フィルターを通して1.0 l/minの流量で10分間曝気してオゾン処理した。オゾン濃度は放電電圧を調整して、0, 2, 5, 10, 15 mg/m³ に設定し、水温は津久井湖は20℃、多摩湖は26℃の室温で実験した。

* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境基礎工学研究室
Department of Environmental Engineering Science
and Technology, Yokohama National University
(1989年9月14日受領)

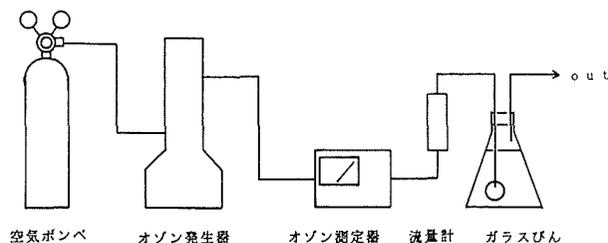


図1 オゾン処理実験装置

3. 分析方法

3.1. 残留オゾン量

比色式のテストキットOZ-2型, HACH社製セントラル科学(株)販売で, オゾン処理後5, 10, 30, 60分後に処理水の残留オゾン量を測定した。

3.2. 有機物の同定

未処理の試料水およびオゾン処理した試料水2ℓを吸着剤として1mlのTenax GCを充てんした捕集管にチューブ圧縮型のポンプで約10ml/minで通水し水中の有機成分を濃縮した²⁾。捕集管のGC注入針側に盲栓を, キャリアーガス導入側をテフロン管で1ℓ真空びんに接続し, 減圧状態で捕集管を90℃で10分間加熱して乾燥させた。この捕集管をGC/MSのキャリアーガス流路に接続し, 260℃に加熱して吸着成分をカラムへ導入した。GC/MSは日本電子DX-303HF, ガスクロマトグラフHP-5890, カラムはCrosslinked 5% phenylmethyl silicone, High performance capillary column 0.31mmφ×50m, 膜厚1.0μm (HP社製), 60℃(1min)→8℃/min→240℃(40min), キャリアーガス He 10ml/min, 注入口圧力0.7kg/cm²で使用した。MSの分析条件は, イオン化電圧70V, 加速電圧3500V, 走査範囲m/z 40~300, 走査周期1回/1秒, 測定時間60分とした。

3.2. アルデヒドと脂肪酸の定量

試料水500mlはベンゼン10mlを加え, 10分間振とう抽出し, ベンゼン層を試験管にとり, そのうち3mlを別の試験管に入れ, 約50℃に加熱し, N₂ガスを吹きつけ0.3mlまで濃縮し定量用試料とした。測定対象とした成分はC₈~C₁₂のアルデヒド, C₈~C₁₀とC₁₆の飽和の脂肪酸である。アルデヒドの定量にはベンゼン10mlに東京化成工業(株)製の2-エチルヘキシルアルデヒド, n-オクチルアルデヒド, n-ノニルアルデヒド, n-デシルアルデヒド, n-ウンデシルアルデヒド,

n-ドデシルアルデヒドを各10μℓ加え, さらにこの溶液5μℓを蒸留水500mlに加え, 試料と同じ方法で抽出, 濃縮して定量用の標準溶液とした。脂肪酸はn-オクチル酸, n-ノニル酸, n-デシル酸, パルミチン酸の標準溶液を同様の操作で作成した。

抽出液はGC/MS, SIM法で測定した。アルデヒドは, カラムOV-101, 2%, Chromosorb W HP, 100~120 mesh, 2mmφ×0.9m, 60℃(1min)→15℃/min→120℃(10min), キャリアーガス He 10ml/min, m/z=57, イオン化電圧70Vで測定した。脂肪酸はカラム Crosslinked methyl silicone gum, High performance capillary column 0.31mmφ×25m, 膜厚0.52μm (HP社製), 80℃(1min)→15℃/min→240℃(2min), キャリアーガス He 14ml/min, 注入口圧力0.7kg/cm², m/z=60, イオン化電圧70Vで測定した。導入量は5μℓとした。

4. 測定結果

4.1. 残留オゾン量

表1に曝気空気中オゾン濃度と, 処理後の残留オゾン量の時間変化を示す。簡易型の測定セットであるため測定誤差が大きい, 曝気空気中オゾン濃度と5分後の残留量とはほぼ比例関係が認められる。残留量は時間とともに大幅に減少し, 曝気空気中オゾン濃度10g/m³の処理水は60分間後には0.05mg/ℓまで減少した。

4.2. GC/MS検出成分

多摩湖で採水した未処理の水と, 曝気空気中オゾン濃度10g/m³で処理した水を分析したTICクロマトグラムと各ピークの同定結果を図2と図3に示す。未処理の水からBHT(2, 6-di-t-butyl-4-methyl phenol)の大きなピーク, その他フェノール類等が検出された。しかし, オゾン処理水ではn-ノニルアルデヒド, n-デシルアルデヒドのピークが大きく, 炭素数5から13の直鎖のアルデヒドのピークが顕著

表1 処理水中残留オゾン量の時間変化

曝気空气中 オゾン濃度 g/m^3	単位 mg/ℓ							
	津久井湖処理水				多摩湖処理水			
	5分	10分	30分	60分	5分	10分	30分	60分
2	0.05	0	0	0	0.1	0.05	0	0
5	0.4	0.2	0.1	0.05	0.4	0.3	0.1	0
10	0.8	0.6	0.2	0.05	0.6	0.4	0.2	0.05
15	0.9	1.1	0.4	0.2	0.9	0.7	0.4	0.2

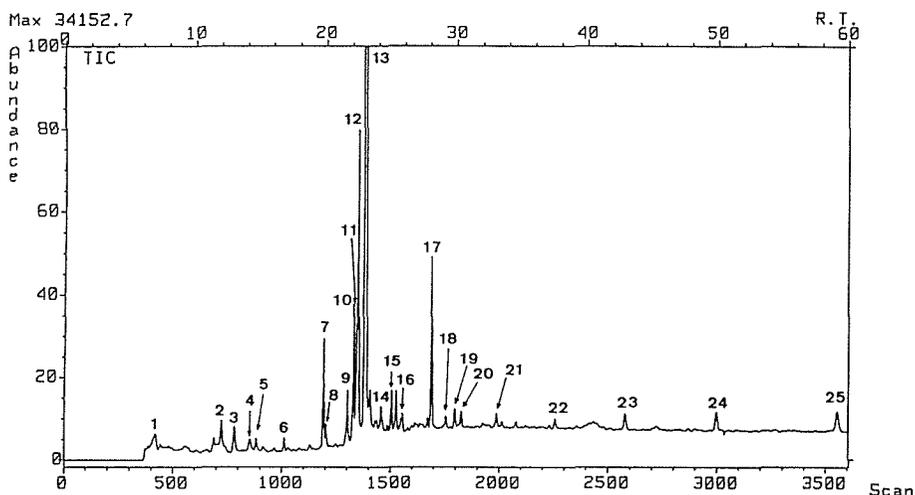


図2 多摩湖の水（オゾン処理前）のTICクロマトグラム

1. benzene 2. 6-methylhept-5-en-one 3. p-dichlorobenzene 4. acetophenone 5. n-nonyl aldehyde
 6. n-decyl aldehyde 7. 2-t-butyl-4-methylphenol 8. ? 9. ? 10. 2-t-butyl-4-methoxyphenol
 11. 2,6-di-t-butyl-p-benzoquinone 12. 2,6-di-t-butyl-4-aminoethylphenol 13. 2,6-di-t-butyl-4-methylphenol
 14. ? 15. ? 16. ? 17. 2,6-di-t-butyl-4-ethylphenol 18. ? 19. ? 20. ? 21. DBP
 22. n-heneicosane 23. n-docosane 24. n-tricosane 25. n-tetracosane

であった。その他芳香族酸化物、脂肪酸等が検出された。しかし、BHT等フェノール類は不検出となった。

4.3. アルデヒド、脂肪酸

GC/MSのクロマトグラムから判断して、*n*-オクタールアルデヒド、*n*-ノニールアルデヒド、*n*-デシルアルデヒドがオゾン処理による代表的な生成物と判断されたため、これらのアルデヒドと、さらに酸化反応が進行して生成すると考えられる*n*-オクタール酸、*n*-ノニール酸、*n*-デシル酸、また天然脂肪酸として存在量が多いパミルチン酸を定量した。SIMのクロマトグラムを図4、5に、測定結果を表2に示す。

津久井湖の水を曝気空气中のオゾン濃度 $2 \text{ g}/\text{m}^3$ 処理した場合、*n*-オクタールアルデヒドは 0.14 から 0.65

$\mu\text{g}/\ell$ に、*n*-ノニールアルデヒドは 0.12 から $2.2 \mu\text{g}/\ell$ に、*n*-デシルアルデヒドは 0.09 から $3.1 \mu\text{g}/\ell$ に増加した。 C_{11} 、 C_{12} のアルデヒドは検出限界以下であり、 C_9 と C_{10} のアルデヒドが主生成物と考えられる。これらの生成物の濃度はオゾン処理濃度を高くしても増加する傾向はなく、津久井湖では減少、多摩湖は同レベルであった。 $C_9 \sim C_{10}$ の脂肪酸の濃度はオゾン処理によっても明確な変化は見られなかった。しかし測定対象中最も高濃度の C_{16} のパミルチン酸はオゾン処理によって減少する傾向が認められた。

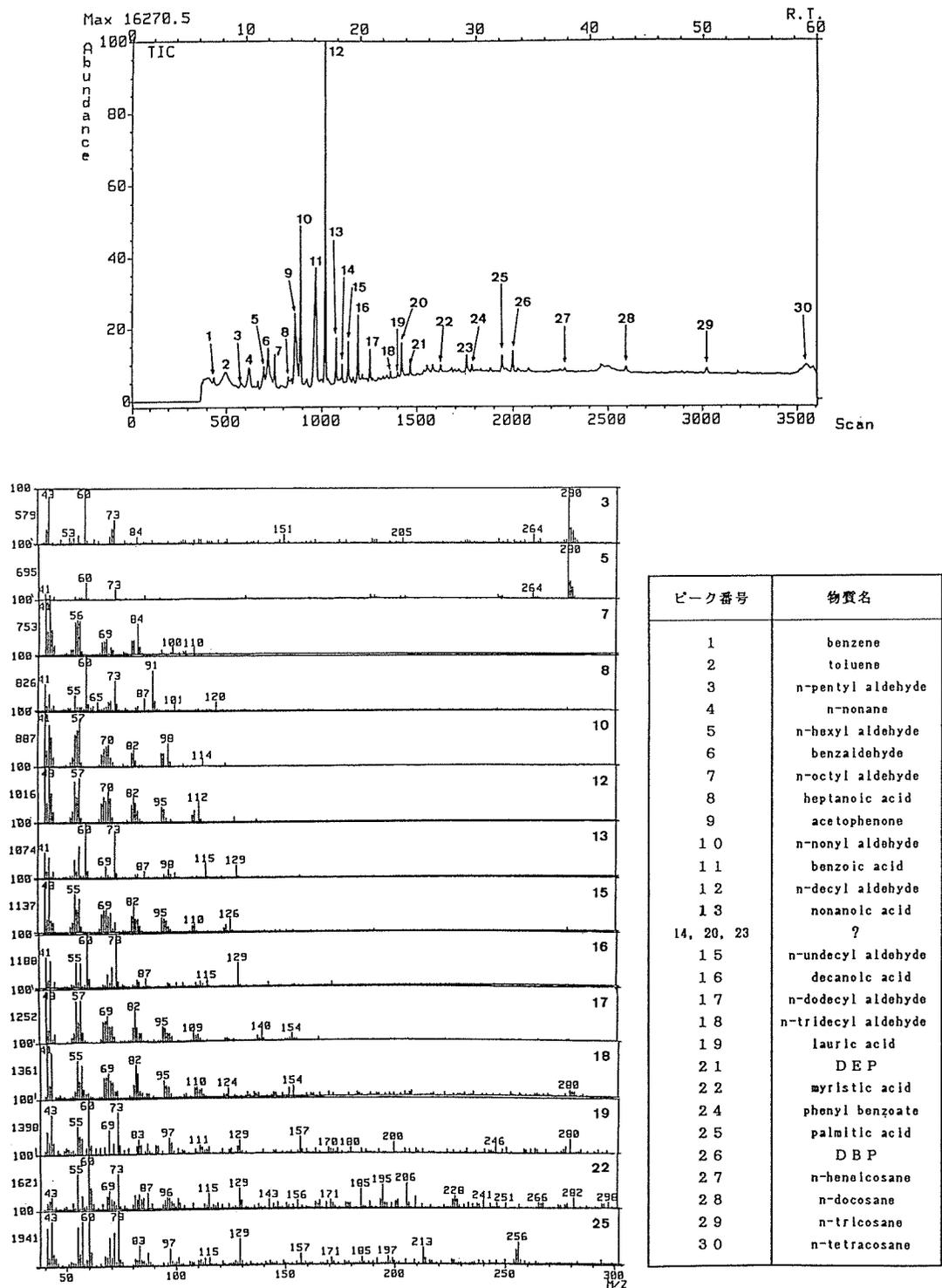
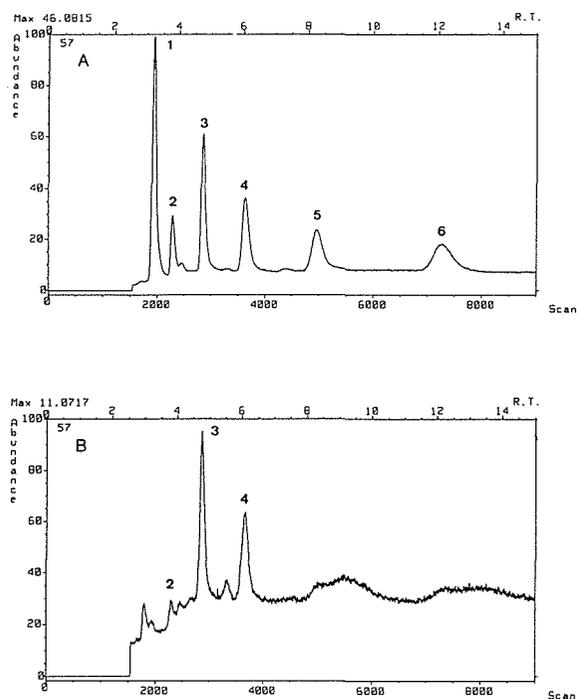


図3 オゾン処理水のTICクロマトグラムとMSスペクトル
多摩湖 オゾン濃度 10 g/m^3

表2 オゾン処理水中アルデヒドと脂肪酸の濃度変化

処理水 1 ℓ 処理時間 10分 単位 $\mu\text{g}/\ell$

曝気空気中 オゾン濃度	アルデヒド			脂肪酸			
	n-C ₈	n-C ₉	n-C ₁₀	n-C ₈	n-C ₉	n-C ₁₀	n-C ₁₂
津久井湖							
未処理	0.14	0.15	0.08	0.37	0.32	0.12	17
0 g/m ³	0.14	0.12	0.09	0.37	0.38	0.12	13
2 g/m ³	0.65	2.2	3.1	0.33	0.27	0.06	4.6
5 g/m ³	0.08	1.1	0.89	0.31	0.21	0.05	3.1
10 g/m ³	0.06	0.93	1.1	0.32	0.24	0.06	4.0
15 g/m ³	0.06	0.89	0.64	0.41	0.24	0.06	3.6
多摩湖							
未処理	0.08	0.15	0.27	0.27	0.16	0.03	4.0
0 g/m ³	0.06	0.20	0.29	0.23	0.08	0.06	7.0
2 g/m ³	0.12	0.72	0.84	0.24	0.15	0.05	5.7
5 g/m ³	0.13	0.74	0.50	0.12	0.12	0.04	2.9
10 g/m ³	0.18	0.63	0.45	0.25	0.29	0.04	2.6
15 g/m ³	0.03	0.75	0.50	0.19	0.26	0.03	2.9

図4 アルデヒド類 SIM クロマトグラム $m/z=57$

A: 標準試料 1 2-ethylhexyl aldehyde (8.2ppb),

2 n-octyl aldehyde (8.3ppb), 3 n-nonyl aldehyde (8.3ppb),

4 n-decyl aldehyde (8.5ppb), 5 n-undecyl aldehyde (8.3ppb),

6 n-dodecyl aldehyde (8.4ppb)

B: 津久井湖 オゾン処理水 オゾン濃度 2 g/m³

2 (0.65ppb), 3 (2.2ppb), 4 (3.1ppb)

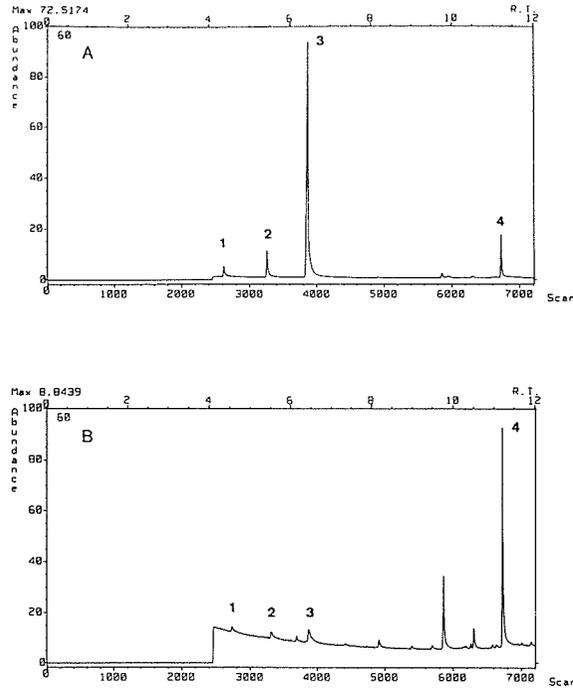


図5 脂肪酸類 SIM クロマトグラム $m/z=60$

A: 標準試料 1 n-octanoic acid (4.5ppb), 2 n-nonanoic acid, (4.6ppb), 3 n-decyl acid (4.4ppb), 4 parmitic acid (6.3ppb),
 B: 津久井湖オゾン処理水オゾン濃度 $10\text{g}/\text{m}^3$
 1 (0.32ppb), 2 (0.24ppb), 3 (0.06ppb), 4 (4.0ppb)

5. おわりに

上水道源水のオゾン処理による主な反応生成物はアルデヒド類であった。生成量が多かったのは炭素数9のノニルアルデヒド, 10のデシルアルデヒドであった。生成量は1ppb程度であり, 水道水に10~50ppb程度存在するトリハロメタンと比較すると微量である。これらのアルデヒドは天然に常在する高級脂肪酸から生成すると考えられる。とくにオレイン酸等の不飽和の脂肪酸がオゾンとの反応性が高く, アルデヒド類の起源物質ではないかと考えられる。生成機構に関するより詳細な実験は今後の課題としたい。

文 献

- 1) 衛生常設調査委員会：オゾン処理調査報告書, 水道協会雑誌, 53 (11), 42-131 (1984)
- 2) 加藤龍夫・秋山賢一・鈴木 茂：水中有機物のTENAX-GC吸着濃縮によるガスクロマトグラフ分析, 横浜国大環境研紀要, 7, 11 (1981)