

# 前塩素処理・粉末活性炭処理を用いた 超親水性溶存有機物の制御

京都大学大学院地球環境学堂 多田悠人, 越後信哉

## 1. はじめに

水道原水として利用される環境水中に存在する溶存有機物は、浄水処理過程で消毒剤と反応し、発がんリスクなど人体に悪影響を及ぼす消毒副生成物となり得る。先行研究において、琵琶湖・淀川水系中に含まれる溶存有機物のうち、逆相モードでは分離できず、親水性相互作用クロマトグラフィー（HILIC）モードでのみ分離できる、極めて親水性の高い溶存有機物（超親水性溶存有機物）が、代表的な消毒副生成物の一種であるトリクロロ酢酸（TCAA）の主要な前駆体であることを示した（平成31年度琵琶湖・淀川水質保全機構水質研究助成<sup>1)</sup>による）。また、浄水処理プロセスにおいて、超親水性溶存有機物は除去されにくく、琵琶湖・淀川流域のある浄水場において、処理後の水中に存在するTCAA前駆体は全て超親水性であることも示されている（令和3年度琵琶湖・淀川水質保全機構水質研究助成<sup>2)</sup>による）。以上より、超親水性溶存有機物の制御は水道工学上非常に重要であると考えられるが、その制御手法の検討は行われていない。

そこで本研究では、超親水性溶存有機物の処理性を評価し、制御手法の検討を行うことを目的とした。具体的な課題は以下の3点である。対象とした処理方法は、粉末活性炭処理、凝集沈澱処理、オゾン処理、および前塩素処理と粉末活性炭の組み合わせた連続処理（前塩素処理・粉末活性炭処理）である。前塩素処理は、塩素を溶存有機物の除去前に添加するため、浄水処理後に塩素を添加する方法と比べ、消毒副生成物生成能（FP）を増加させる可能性が指摘されており、消毒副生成物抑制の観点からは、あまり好ましい処理手法とはされていない。しかし、適切な塩素添加量を設定できれば、超親水性溶存有機物を適度に塩素化し、疎水性度合いや分子サイズを変化させ、粉末活性炭への吸着を促進できる可能性がある（図1）。実際に、Jiangらは<sup>3)</sup>、前塩素処理が後段に続く粒状活性炭処理による溶存有機物の処理性を向上させ、天然由来の溶存有機物を効果的に除去できることを示しており、本手法は十分に検討に資すると考えられた。

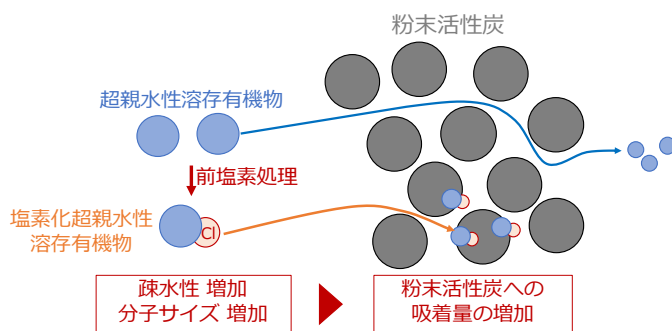


図1 前塩素処理・粉末活性炭処理の概要

- ① 琵琶湖・淀川水系中の環境水を処理実験に供し、処理水中の超親水性溶存有機物量とそのハロ酢酸（HAAs）FPを測定することで、各処理における超親水性溶存有機物の低減効果を確認する。
- ② ラフィド藻が生成する超親水性TCAA前駆体を処理実験に供し、各処理におけるTCAA FPの低減効果を確認する。
- ③ 前塩素処理・粉末活性炭処理が有効であるかどうか、また、超親水性溶存有機物の制御に適した処理方法を考察する。

## 2. 方法

### 2.1 概要

本研究は、(1) 琵琶湖・淀川水系の環境水中に存在する超親水性溶存有機物および(2) 琵琶湖・淀川水系のダム湖や湖沼で増殖が報告されたラフィド藻に由来する超親水性 TCAA 前駆体を対象にし、前塩素処理・粉末活性炭処理、粉末活性炭処理、凝集沈澱処理、オゾン処理、および連続処理における処理性評価により構成される(図 2)。(1) については、処理前後における超親水性溶存有機物量と HAAFP の低減量を評価した。(2) については、TCAA 前駆体が超親水性であることは既知<sup>4)</sup>であるため、処理前後における TCAAFP の低減量のみに着目し評価を行った。

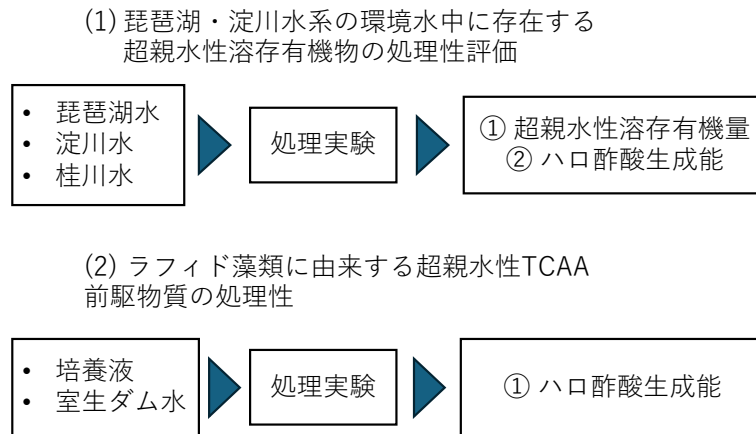


図 2 実験の概要

### 2.2 試料

2023 年の 5 月から 10 月にかけて、琵琶湖・淀川水系内の 3 地点(琵琶湖・南湖、桂川・A 下水処理場放流口直下、淀川・枚方大橋直下)で環境水を採取した(以後、琵琶湖水、桂川水、淀川水と表記)。また、ラフィド藻に由来する超親水性 TCAA 前駆体の処理性評価には、2023 年 10 月下旬に室生ダム(木津川上流のダム湖)においてラフィド藻(*Merotrichia* sp.)が発生した際に採取した環境水と実験室内で培養したラフィド藻(*Gonyostomum semen*, *G. semen*)培養液を用いた。環境水の採水後、研究室内に持ち帰りただちにガラス繊維ろ紙 GF/F(Whatman, 孔径 0.7 μm)によりろ過を行った。ただし、凝集沈澱処理に使用した環境水はろ過を行っていない。

ラフィド藻 *G. semen* 培養液は、国立環境研究所より購入した(NIES-1380)。*G. semen* の培養条件は以下の通り:培地、琵琶湖水に AF-6 培地と同濃度の栄養塩を加えたもの;温度、20 °C;照度、2000 lux;明暗周期、14: 10 h;培養期間、4 週間程度。生育後、まず、*G. semen* の細胞を破碎するために培養液を 15 分間超音波処理し、ろ過(0.2 μm 親水性 PTFE, ADVANTEC)により懸濁物質を除去した。続いて、3 kDa 限外ろ過膜(メルク)を用いて高分子画分の回収と脱塩を行った。再度ろ過(0.2 μm)したのち、ろ液を逆相-強陽イオン交換固相抽出カートリッジ(Oasis MCX, Waters)に通水させ、必要濃度に超純水および琵琶湖水に希釈したのちに、処理実験に供した。さらに通過液を凍結乾燥により粉末状にし、核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

### 2.3 超親水性溶存有機物の定量方法

超親水性溶存有機物は、HILIC カラムを用いた高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分画により抽出した。まず、ロータリーエバポレーター(N-1300, EYELA)と窒素吹き付

け式試験管濃縮装置 (MGS-3100E, EYELA) により試料を 100–500 倍濃縮した。その際、濃縮液中に沈殿が見られたため、濃縮液を親水性 PTFE メンブレンフィルター (孔径 0.2  $\mu\text{m}$ , アドバンテック) により再度ろ過し、HILIC 分画操作に供した。HILIC 分画の条件を表 1 に示す。カラムには HILIC カラム (HILIC-OH5, 4.6  $\times$  150 mm, Agilent Technologies) を用い、移動相はアセトニトリルと 1.5 mM リン酸水溶液を用いた。分取後、超親水性画分 (保持時間 22–25, 25–28 分の画分) 10 mL を濃縮用ガラス管に移し、窒素吹き付け式試験管濃縮装置により乾固させることで画分内に含まれるアセトニトリルを除去した。その後、20 mL の超純水に再溶解し、DOC 濃度を測定した。また、HAAFP については超純水 5 mL に再溶解後に、FP 試験を行った。

表 1 HILIC 分画の測定条件

項目	
LC システム	Prominence 20AD (Shimadzu)
UV 検出器	SPD-20A (Shimadzu)
フラクションコレクター	FRC-10A (Shimadzu)
カラム	HILIC-OH5, 4.6 $\times$ 150 mm (Agilent Technologies)
移動相	A: 1.5 mM リン酸水溶液, B: アセトニトリル
グラディエント条件 (%)	B 液 : 95 (0–15 分) $\rightarrow$ 5 (25–42 分) $\rightarrow$ 95 (45–62 分)
温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	30
1 回あたりの注入量 ( $\mu\text{L}$ )	50
注入回数 (回)	8
フラクションの保持時間 (分)	22–25, 25–28
流量 (mL/分)	0.5

## 2.4 HAAFP 試験

10 mL 褐色のガラス容器に試料 4–10 mL と攪拌子を入れ、リン酸緩衝液を加え pH 7.0 (最終濃度 5 mM) とした。これに塩素濃度が DOC の 10 倍となるように少量の次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え、20 秒間攪拌し、20  $^{\circ}\text{C}$  の暗所で 24 時間反応させた。その後、残留塩素濃度を *N,N*-ジエチルパラフェニレンジアミン (DPD) 法により測定し、塩素が十分量残存することを確認したのち、塩化アンモニウム溶液を 50 mg N/L になるように少量加え、反応を停止した。この試料をバイアル瓶に移し、液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計 (LC-MS/MS) を用いて HAAs を測定した。

対象とした HAAs は、塩素および臭素で置換された 9 つの HAAs を対象とした。しかし、1 つのハロゲン原子で置換されたクロロ酢酸およびブロモ酢酸ほどの試料からも検出されなかったため、ジハロ酢酸 (DHAA) およびトリハロ酢酸 (THAA) のみ結果を示す。また、ラフィド藻由来の試料は TCAA のみの結果を示す。

## 2.5 処理実験方法

処理実験は全て実験室内で、バッチ式で行った。温度条件は全て室温 (約 20  $^{\circ}\text{C}$ ) である。また、室生ダム水は前塩素処理・粉末活性炭処理および連続処理においてのみ使用し、ラフィド藻培養液は単位処理においてのみ使用した。

### 2.5.1 凝集・沈殿処理

凝集剤として、ポリ塩化アルミニウム (PAC) を使用した。PAC 添加濃度は、試料に合わせ 3.0–45 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$  とした。PAC の添加と同時にジャーテスター (JMD-6E, 宮本理

研工業)をスタートさせ、5分間の急速攪拌(150 rpm)、30分間の緩速攪拌(40 rpm)を連続的に行った後、30分間静置した。その後、親水性PTFEメンブレンフィルターによりろ過し、その後の実験に供した。また処理前後で濁度とpHを計測し、濁質の除去ができていないかの確認を行った。

### 2.5.2 粉末活性炭処理および前塩素処理・粉末活性炭処理

粉末活性炭として、木質系粉末活性炭であるエバダイヤ 5LPD(水ing)とNorit SA Super(CABOT)を用いた。5LPDは一部の試料においてのみ行っている。粉末活性炭はあらかじめ水分を除去し(110℃で3時間加熱)、実験直前までデシケータ内で保管した。接触条件は以下の通り:pH7(リン酸緩衝液,0.2 mM)、注入率15,100 mg/mg C(桂川水,琵琶湖水,淀川水)、5.0,10,15,30,100 mg/L(ラフィド藻培養液)、温度25℃、接触時間1hとした。また、前塩素処理・粉末活性炭処理は塩素注入率0.5,1,2 mg/L(桂川水,琵琶湖水,淀川水)、0.5,1,2,3 mg/L(ラフィド藻培養液)、2.0–2.4 mg/mg C(室生ダム水)、反応時間を1h、粉末活性炭注入率は15 mg/mg C(桂川水,琵琶湖水,淀川水)、15 mg/L(室生ダム水,ラフィド藻培養液)とした。接触後、親水性PTFEメンブレンフィルターによりろ過し、その後の測定に供した。

### 2.5.3 オゾン処理

環境水(桂川水,琵琶湖水,淀川水)のオゾン処理は,pH7.0に調製(リン酸緩衝液,0.2–5 mM)した試料をメディウム瓶に入れ、散気管を用いてオゾンガスを連続的に注入することで行った。溶存有機物量(mg C/L)に対するオゾン注入率(mg/L)が0.5,1,1.5,2.0 mg/mg Cとなるようにした。反応後は室温で24時間暗所で静置させ、残留オゾンを十分に分解させた後、その後の測定に供した。

ラフィド藻培養液については、溶存オゾンを添加することで処理を行った。リン酸緩衝液を加えてpHを7.0に調製し、オゾン注入率が0.50,1.0,2.0 mg/Lとなるように溶存オゾンを注入した。室温で24時間暗所で静置させ、残留オゾンを十分に分解させた後、HAAFP試験を行った。

### 2.5.4 連続処理

連続処理としては3パターンのシナリオを想定した。前塩素処理・粉末活性炭処理+凝集沈殿処理+オゾン処理(記載順に処理を行った)をパターン1、粉末活性炭処理+凝集沈殿処理+オゾン処理をパターン2、凝集沈殿処理+オゾン処理をパターン3とした。

桂川水,琵琶湖水,淀川水に関しては、桂川水の前塩素処理・粉末活性炭処理の処理性が非常に低いことが単位処理操作により判明したため、パターン2および3のみを行った。粉末活性炭注入率を15 mg/mg C、PAC注入率3.0 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L、オゾン注入率を0.5 mg/mg C(処理前水の溶存有機物濃度に対して)とした。

室生ダム水は、前塩素処理・粉末活性炭処理で最もTCAAFPが減少した塩素注入量である2.3 mg/mg Cとし、粉末活性炭注入率を15 mg/L、PAC注入率3.0 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/L、オゾン注入率を0.5 mg/Lとした。

## 2.6 NMR分析

ラフィド藻類に由来する超親水性TCAA前駆体の処理性を考察するために、NMRによる超親水性TCAA前駆体の構造推定を行った。凍結乾燥により粉末にしたラフィド藻類培養液を1次元<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C測定をそれぞれ行った。約2 mgの粉末試料に約300 μLの重水を加え溶解し、マイクロ試料管に移し測定を行った。測定にはECZ800R(JEOL)を用い、内部標準物質には3-(トリメチルシリル)プロピオン酸-d<sub>4</sub>ナトリウム塩(TSP-d<sub>4</sub>)を用

いた。得られたスペクトルより重要な化学構造を抽出し、先行研究の結果を踏まえ構造推定を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 琵琶湖・淀川水系の環境水中に存在する超親水性溶存有機物の処理性

図3に桂川水、淀川水、琵琶湖水の各処理前後における炭素量あたりの溶存有機物濃度を示す。また、図4および5に各処理前後におけるTHAAFPおよびDHAAFPを示す

まず、粉末活性炭のみの処理性に着目すると、全ての環境水において溶存有機炭素濃度の減少が見られた。また、粉末活性炭の添加率を過剰量である100 mg/mg C程度まで増やすと処理性の増加が確認された。桂川水では、粉末活性炭注入率が15 mg/mg Cの場合、溶存有機炭素は3.1 mg/Lから2.1 mg/Lと30%ほどの減少が見られ、超親水性溶存有機炭素は1.3 mg/Lから0.91 mg/Lと同程度の減少が見られた。しかし、淀川水・琵琶湖水では全体量の減少割合は桂川水と同程度あったが、超親水性溶存有機炭素の減少量は8.7%および18%と非常に小さい値となっていた。以上より、通常の粉末活性炭添加率の範囲内では粉末活性炭のみによる処理は、超親水性溶存有機物の除去に関して効果は限定的という

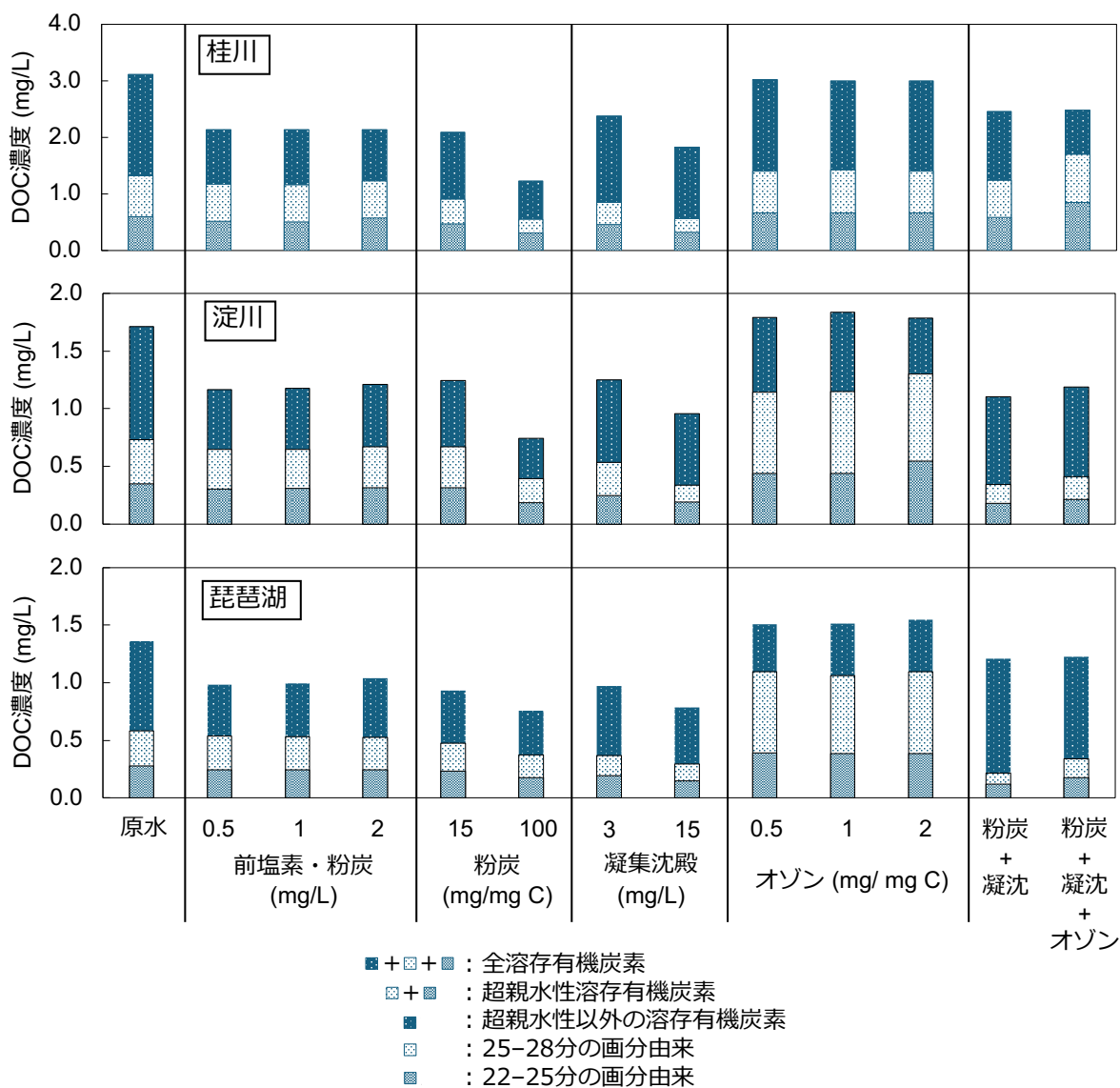


図3 処理前後における溶存有機炭素濃度

ことが示された。続いて、THAAFP および DHAAFP に着目すると全体量に関しては溶存有機炭素濃度と同等の傾向を示した。また、超親水性溶存有機物についても処理後に超親水性溶存有機物の占める割合が増えていることが確認された。

続いて、前塩素処理・粉末活性炭処理に着目すると、粉末活性炭のみ場合（15 mg/mg C を参照）と比較して、全溶存有機炭素濃度に大きな変化はなかった。HAAFP は、塩素添加量を増やすにつれ増加傾向があることが分かった。特に傾向が顕著であった琵琶湖水では、0.5 mg/L の塩素添加による前塩素処理・粉末活性炭処理において、THAAFP が 57 nmol/L であったが、2.0 mg/L の塩素添加によって 80 nmol/L にまで増加した。また、超親水性溶存有機物に関しては、全溶存有機炭素濃度は、粉末活性炭のみ場合と同程度もしくは増加傾向があることが示された。しかし、HAAFP は、水源や HAAs の種類により大きく異なる傾向が見られた。桂川水の THAAFP および全ての環境水の DHAAFP において超親水性画分の寄与が大きくなっていた。しかし、淀川水と琵琶湖水の THAAFP は前塩素により超親水性画分の寄与が低減することが示された。桂川水は下水処理水放流口の影響を受け人為由来の成分が多いこと、その逆で琵琶湖水は人為由来の汚染源による影響が少

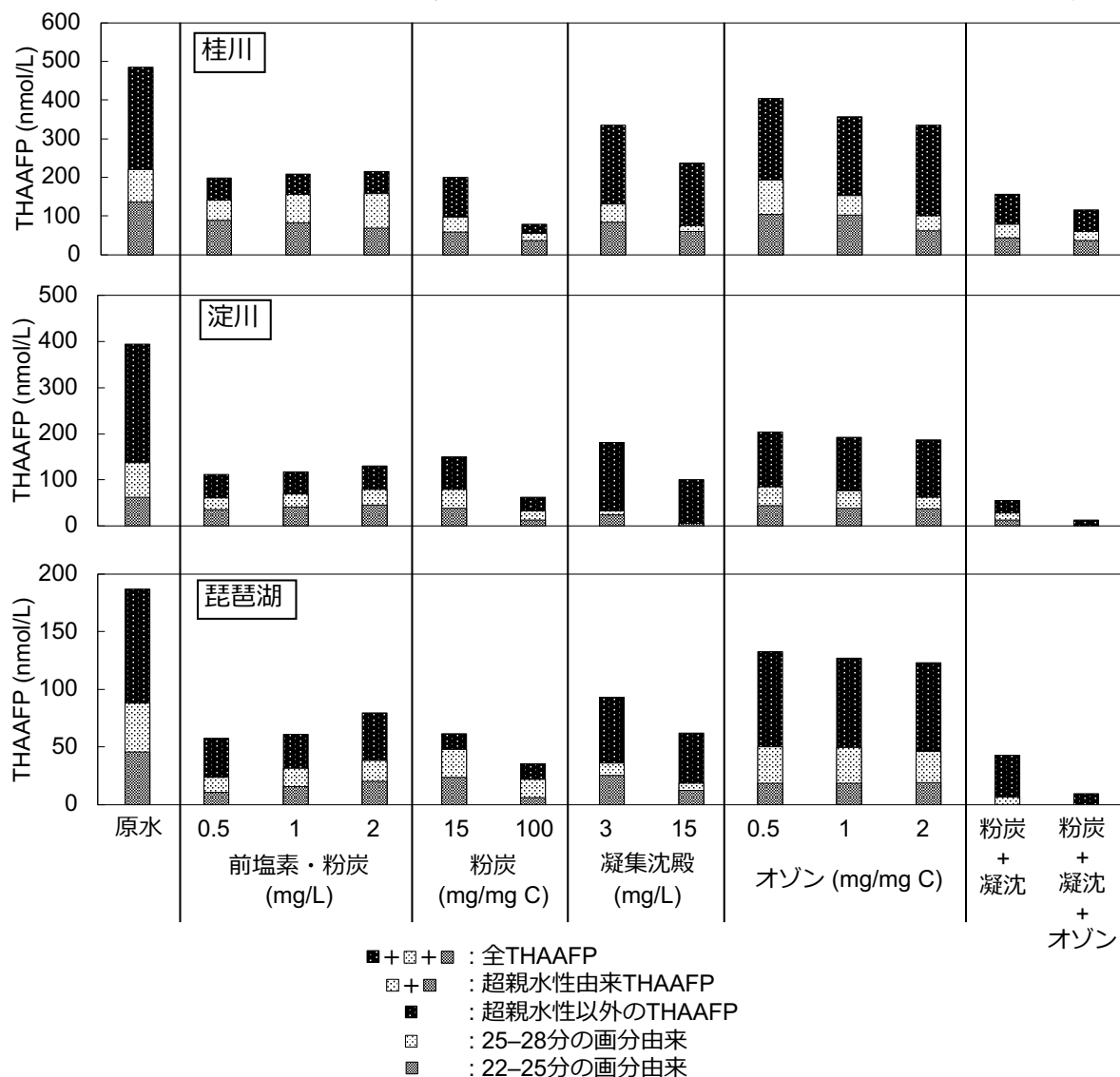


図4 処理前後における THAAFP（淀川水、琵琶湖水の連続処理における超親水性画分由来の THAAFP は下限値以下であった）

ないことを考慮すると、人為由来の超親水性溶存有機物には前塩素処理・粉末活性炭処理は適さない可能性が考えられた。自然由来の溶存有機物は人為由来溶存有機物よりも比較的高分子と考えられ、構成要素の分子量の大きさにも影響を受けた可能性がある。

凝集沈殿処理については3試料とも同様の傾向を示した。全溶存有機炭素濃度、超親水性溶存有機炭素濃度ともに3 mg/LのPAC添加量で24-36%、15 mg/LのPAC添加量で42-57%の減少が見られた。それに伴いHAAFPも同程度の減少が見られた。凝集沈殿処理は粉末活性炭処理、前塩素処理・粉末活性炭と異なり、溶存有機物の特性によらず除去できることが示された。また、オゾン処理については、処理後に全溶存有機炭素濃度は変化しなかったが、超親水性溶存有機炭素濃度の大幅な増加が見られた。しかし、HAAFPはどの試料においても減少が見られ、選択的にHAA前駆体がオゾンと反応し分解されたことが示唆された。

最後に連続処理に着目すると、溶存有機物量は個別の処理性と変化はなかったが、HAAFPは最も減少が確認された。超親水性溶存有機物は処理性が非常に低いことが想定

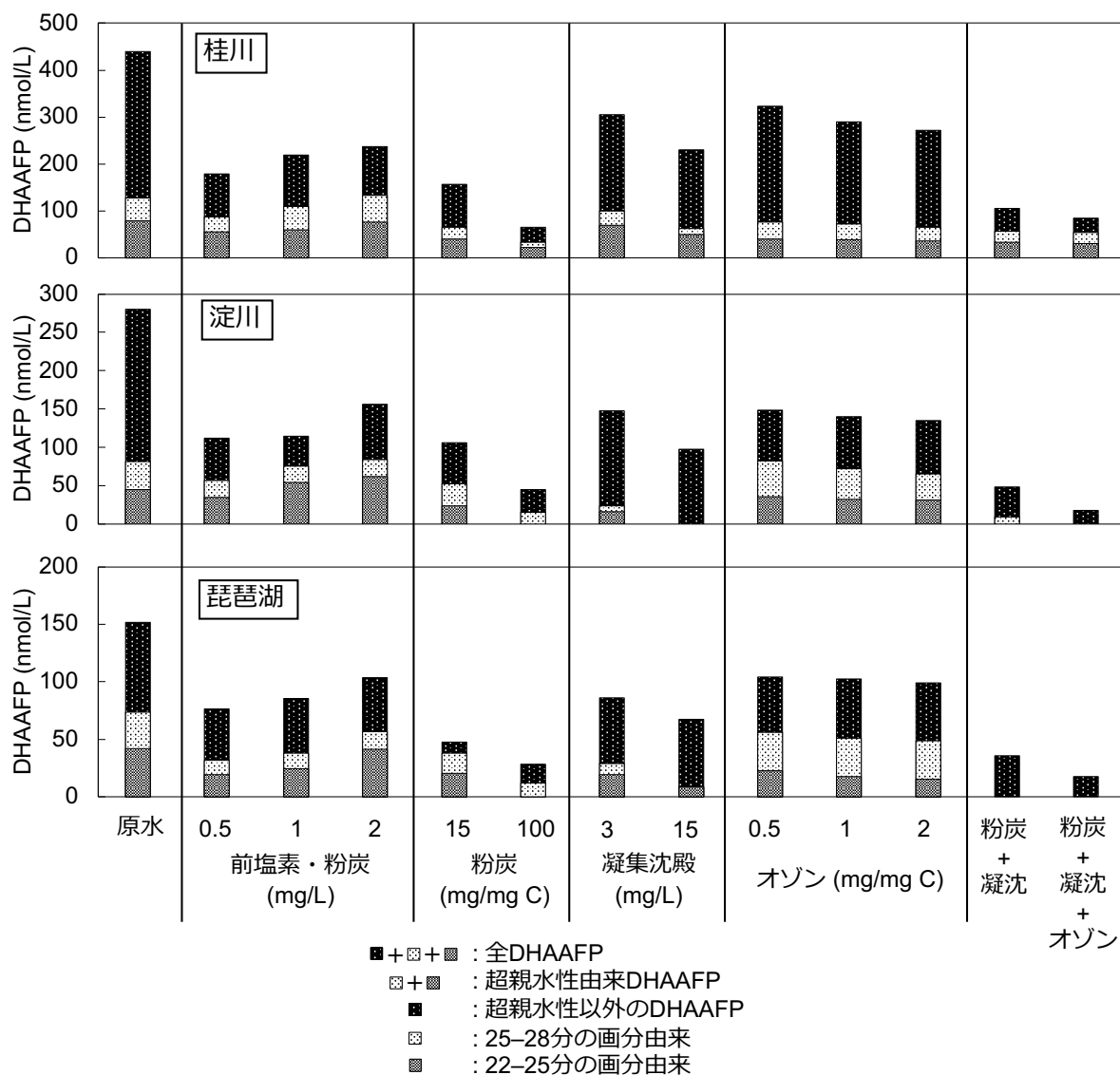


図5 処理前後におけるDHAAFP（淀川水、琵琶湖水の凝集沈殿15 mg/mgCおよび連続処理における超親水性画分由来のDHAAFPは下限値以下であった）

されたが、本研究で用いた試料においては連続処理により超親水性溶存有機物に由来するHAAFPを6割以上減少したことが確認された。

粉末活性炭処理、凝集沈殿処理、オゾン処理において全溶存有機物、超親水性溶存有機物およびそれらに由来するHAAFPを低減できることが示された。また、前塩素処理・粉末活性炭処理は、粉末活性炭処理のみの場合に比べ、劇的に処理性が向上することではなく、また、HAAFPを増加させる可能性もあるため、導入には慎重な検討が求められる。

### 3.2 ラフィド藻類に由来する超親水性 TCAA 前期物質の処理性

図6にはラフィド藻類培養液、図7に室生ダム水の前塩素処理・粉末活性炭処理後のTCAAFPを示す。培養液については、前塩素処理を行わなかった場合は、45 µg/L (5LPD) および 43 µg/L (Norit) であったが、前塩素濃度 0.5 mg/L において TCAA 濃度が 23 µg/L (5LPD) および 11 µg/L (Norit) となり、大幅な減少が見られた。しかし、前塩素注入率を増加させると次第に粉末活性炭処理後の TCAAFP は増加することが示された。これは、過剰量の塩素により TCAA 前駆体が TCAA にまで分解されたことに起因する。また、琵琶湖水に添加した場合には、TCAAFP の低減量は少なくなり、マトリックスの影響を受けることが示唆された。室生ダム水についても同様に前塩素処理により処理性が増加していることが示された。粉末活性炭処理のみでは TCAAFP が 1600 µg/L であったのに対し、前塩素処理により、最大 1200 µg/L まで減少可能であることが示された（塩素注入率 2.3 mg/mg C のとき）。

NMR 測定により推定された超親水性 TCAA 前駆体の構造の概要を図8に示す。TCAA 前駆体は糖鎖を基本骨格に持ち、フェノール性官能基を構造内含有する物質と推定された。糖鎖は塩素と反応性は全くなく TCAA の生成に寄与しない。フェノールは重要な TCAA 前駆体として知られ<sup>5)</sup>、フェノール性官能基が塩素と反応し TCAA を高濃度で生成すると考えられた。推定構造から前塩素処理により粉末活性炭処理による処理性が向上する2通りの仮説が立てられた。(1) 前塩素処理により添加された適量の塩素が、フェノール性官能基に対し付加反応を起こし、TCAA 前駆体は塩素化され分子量が増し、疎水性がわずかに増すことで粉末活性炭との疎水性吸着が促進された、(2) 高分子の TCAA 前駆体が適量の塩素により酸化され低分子化したことにより、粉末活性炭の処理に適した大きさになった。粉末活性炭処理の処理性増加に寄与した原因の解明は今後の課題である。

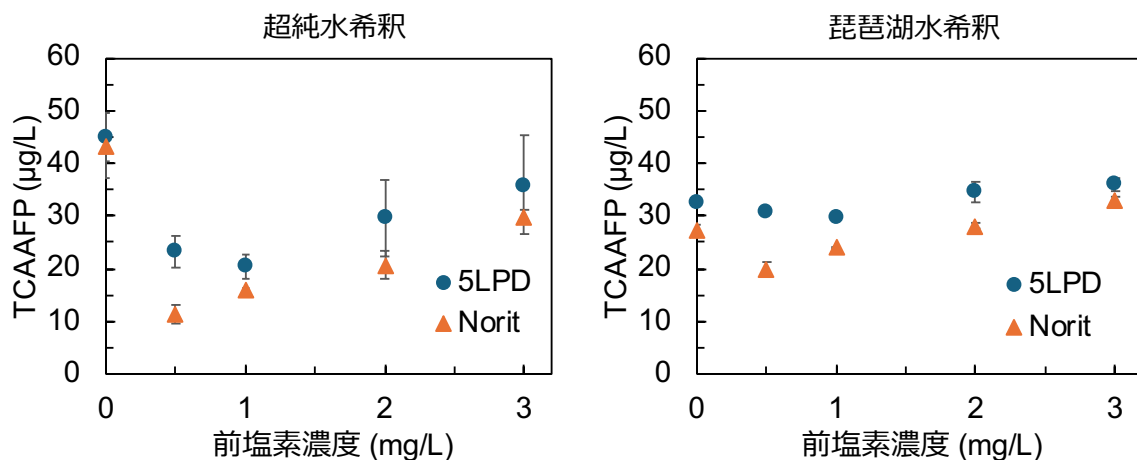


図6 ラフィド藻培養液の前塩素処理・粉末活性炭処理後における TCAAFP  
（左）超純水および（右）琵琶湖水に 0.1 mg C/L となるように希釈した）



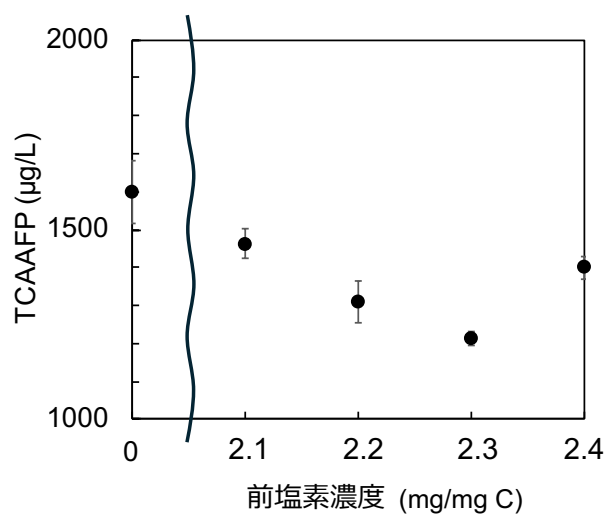


図7 室生ダム水の前塩素処理・粉末活性炭処理後における TCAA FP  
(粉末活性炭には Norit を使用)

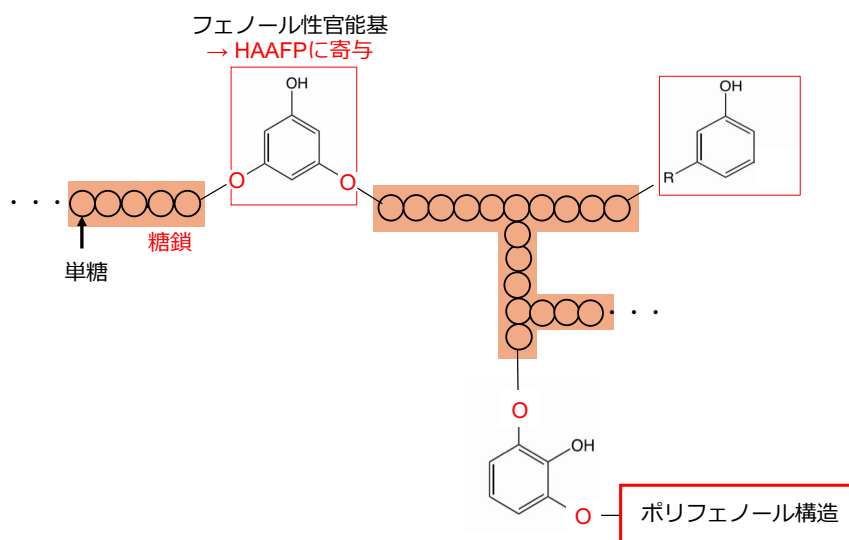


図8 NMR 測定により推定されたラフィド藻由来 TCAA 前駆体の構造の概略図

図9に室生ダム水の連続処理における TCAA FP を示す。最も TCAA FP が減少したのはパターン2 (粉末活性炭処理+凝集沈殿処理+オゾン処理) であり、TCAA FP は 36 µg/L となった。初期濃度が 1800 µg/L であり 98%除去されているが、TCAA の基準値 (30 µg/L) を超過しており、他の処理プロセスも検討する必要がある。パターン1の前塩素処理を含む処理は全ての処理を行った後でさえ TCAA FP は 420 µg/L と極めて高く、TCAA の基準値の10倍以上の値となった。パターン3に着目すると凝集沈殿処理後に 46 µg/L、オゾン処理を追加で行うと 38 µg/L であり、パターン2と遜色のない除去率であった。

以上より、前塩素処理・粉末活性炭処理は、単位処理のみを考慮した場合、粉末活性炭のみの処理より効果的であると示唆されたが、連続処理においては後続する凝集沈殿処理の処理性を大きく減少させるため使用に適さないことが示された。

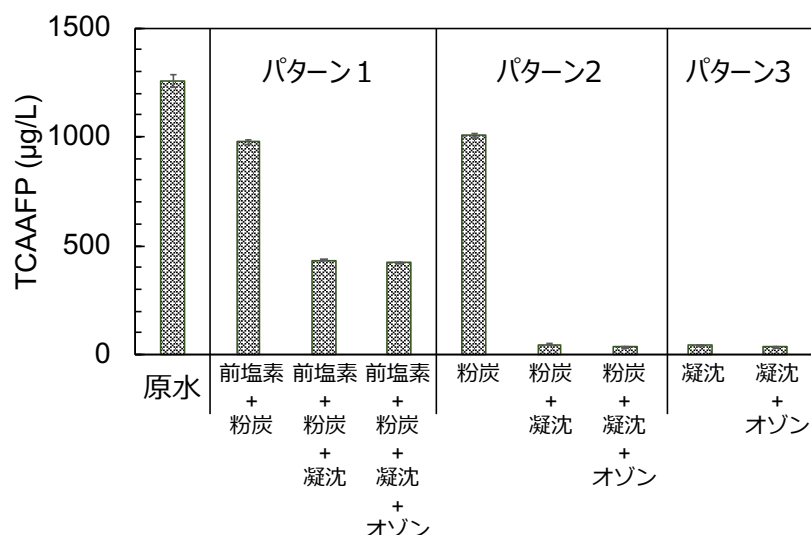


図9 室生ダム水の連続処理におけるTCAAFP (粉末活性炭にはNoritを使用)

#### 4. まとめ

本研究で得られた知見は以下の3点に整理できる。

- 琵琶湖・淀川水系の環境水中に存在する超親水性溶存有機物には、前塩素処理・粉末活性炭処理はあまり効果的ではない。特に人為由来溶存有機物には、負の効果をもたらす可能性がある。
- マトリックスの影響が小さい場合、塩素添加量 0.5–2 mg/L 程度の前塩素処理・粉末活性炭処理において、ラフィド藻類由来の高分子TCAA前駆体 (0.1 mg/L) を最大 75%除去可能であった。また、室生ダム水では塩素添加量 2.3 mg/mg C でTCAAFPを25% (1600µg/Lから1200 µg/L) 低減でき、前塩素処理・粉末活性炭処理はラフィド藻類由来のTCAA前駆体の除去に有効であることが示された。しかし、後続する凝集沈殿処理に負の影響をもたらす可能性があり、導入は慎重に検討する必要がある。
- ラフィド藻類が発生した際に採取した室生ダム水は、連続処理においてもTCAAFPをTCAAの水道水質基準値以下にすることができなかった。ラフィド藻類の増殖は水道水質に多大な影響を与える可能性があり、今後とも制御手法の確立に向けた検討が必要である。

謝辞：本研究は、令和5年度公益財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構・水質保全研究助成により遂行された。この場を借りて深く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 越後信哉, 消毒副生成物前駆体としての琵琶湖・淀川水系における超親水性溶存有機物の存在実態, 平成31年度水質保全研究助成成果報告書
- 2) 越後信哉, 琵琶湖・淀川水系における超親水性溶存有機物の化学的描像, 令和3年度水質保全研究助成成果報告書

- 3) Jiang, Jingyi, et al. "Removal of intermediate aromatic halogenated DBPs by activated carbon adsorption: a new approach to controlling halogenated DBPs in chlorinated drinking water." *Environmental science & technology* 51.6 (2017): 3435-3444.
- 4) Tada, Yuto, et al. "High formation of trichloroacetic acid from high molecular weight and ultra-hydrophilic components in freshwater raphidophytes upon chlorination." *Science of the Total Environment* 879 (2023): 163000.
- 5) 伊藤禎彦, 越後信哉: 水の消毒副生成物, 技報堂出版, 2008.