

琵琶湖・淀川水質保全機構
令和5年度 水質保全研究助成 成果報告会

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

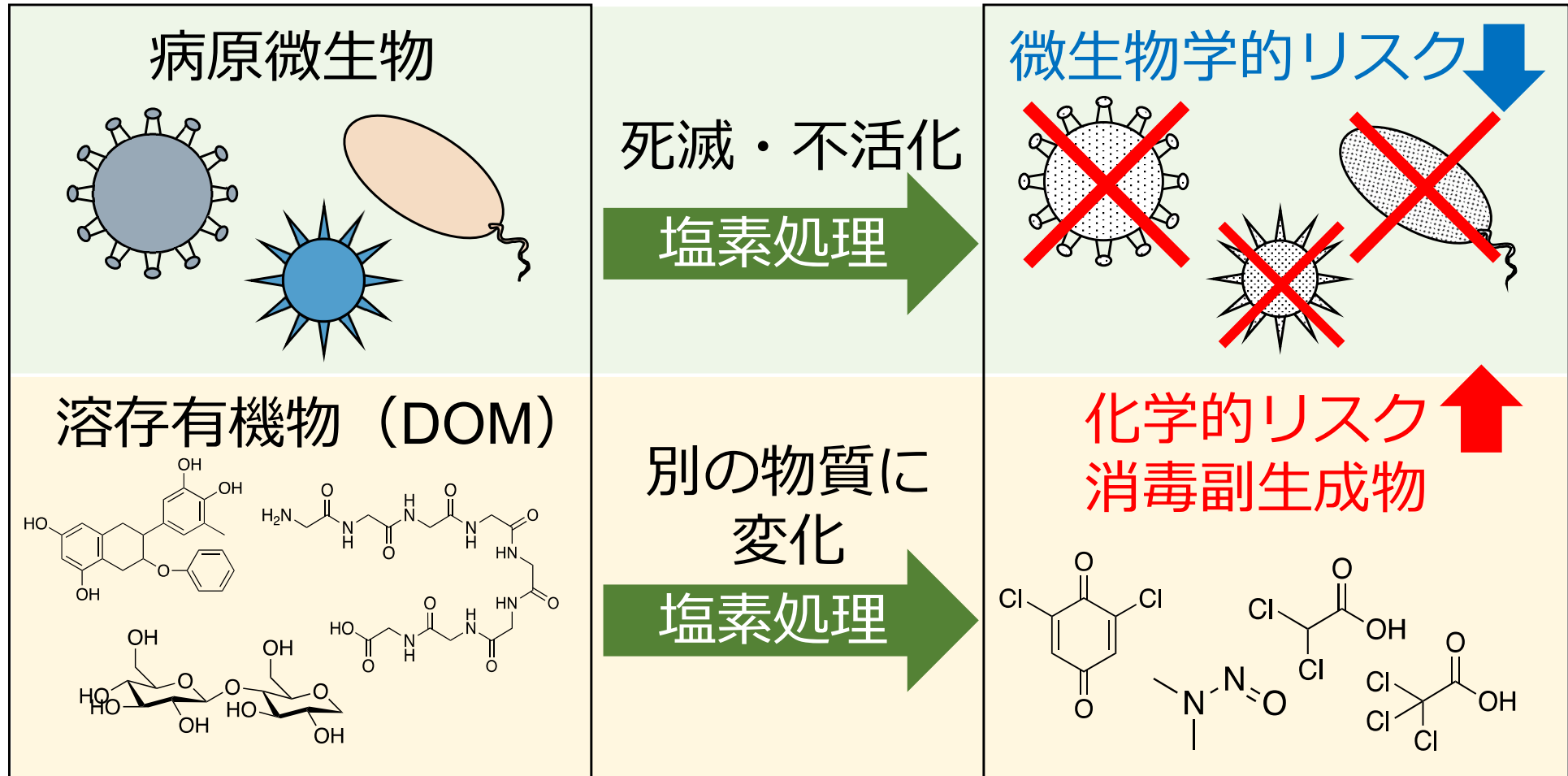
京都大学大学院地球環境学堂 多田悠人、越後信哉

背景

超親水性DOMとは？

超親水性ハロ酢酸前駆物質を生成するラフィド藻

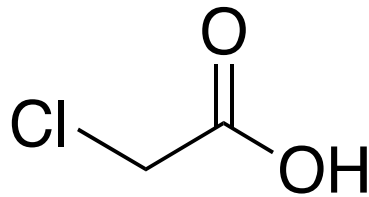
水道水中の消毒副生成物



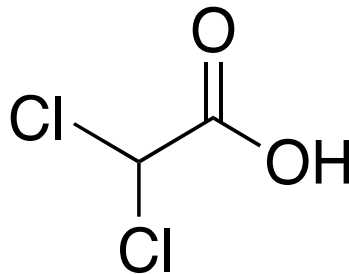
何を, どこまで, どうやって制御するのか

ハロ酢酸 (Haloacetic acids; HAAs)

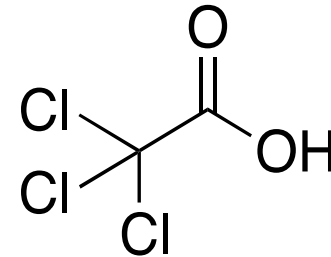
- 代表的な消毒副生成物の一種 (発がん性リスク)
- 塩素化体 (3種類) が基準項目、臭素化体 (6種類) が要検討項目に指定されている
- 2015年, ジクロロ酢酸 (DCAA) とトリクロロ酢酸 (TCAA) の基準値が強化 → 基準値超過が懸念
- ブロモクロロ酢酸、ブロモジクロロ酢酸の目標値案 (10 µg/L) が示された



モノクロロ酢酸
(MCAA)
20 µg/L



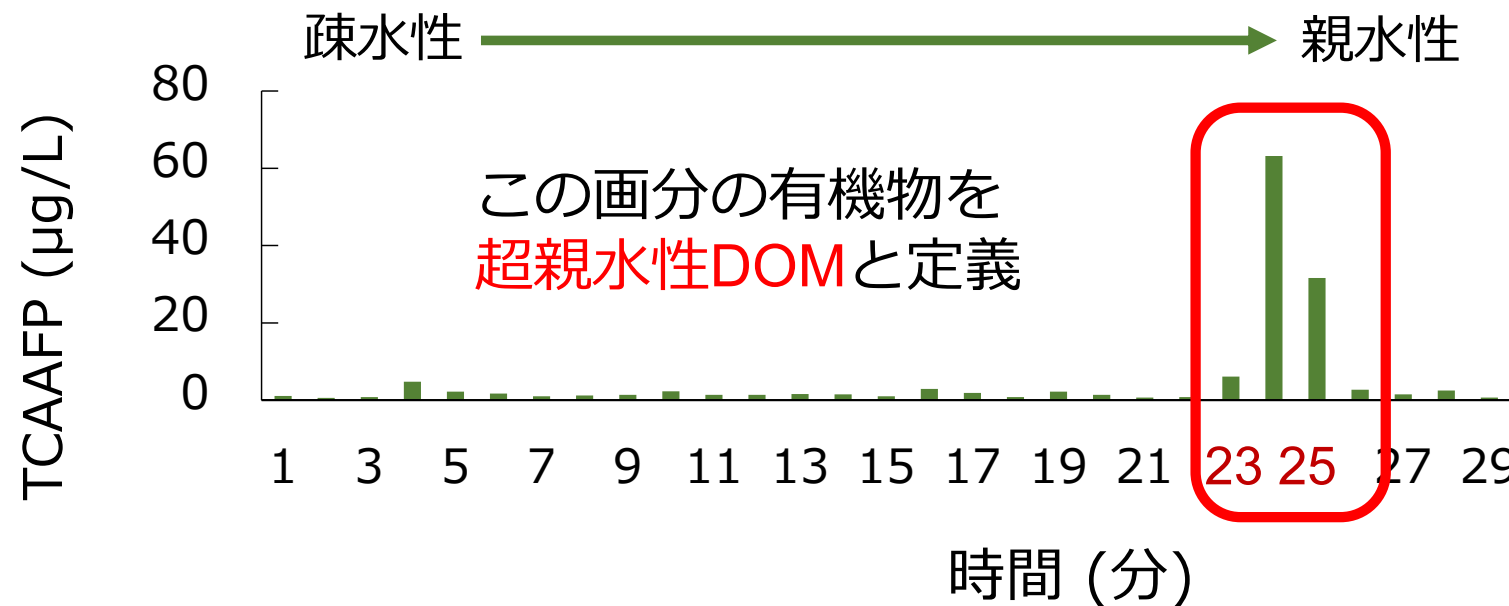
ジクロロ酢酸
(DCAA)
30 µg/L



トリクロロ酢酸
(TCAA)
30 µg/L

超親水性DOM

- 評価手法：高速クロマトグラフィー（HPLC）
- 親水性相互作用液体クロマトグラフィー（HILIC）による分離
- 疎水性物質は保持されず親水性物質に対して良好な保持
- 23分以降の非常に親水性が高い画分で極めて高いTCAAFP¹⁾

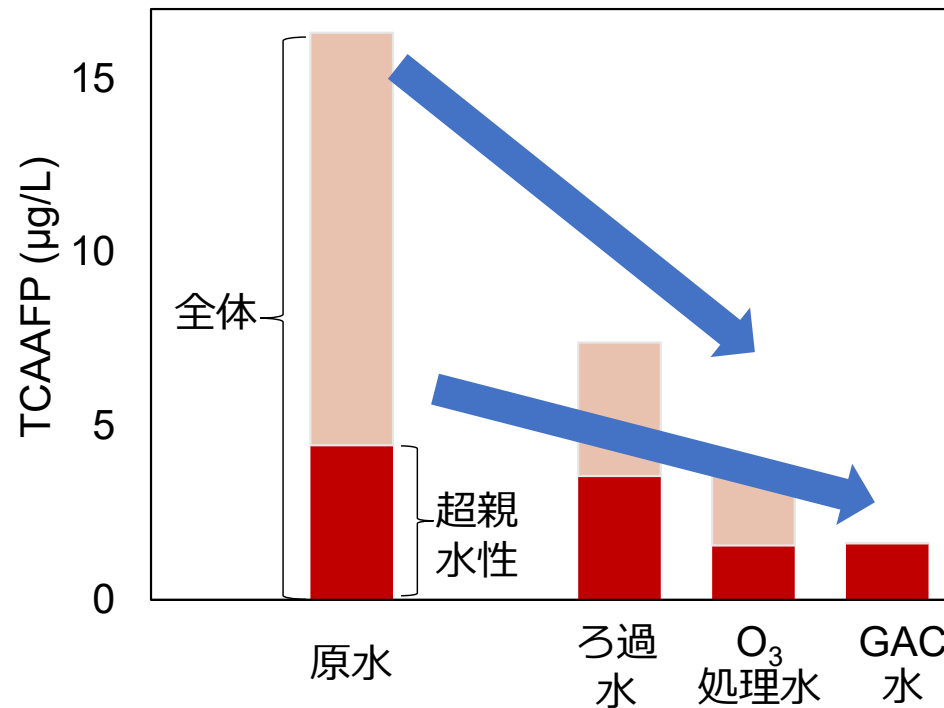


1) 奥田恵理香：京都大学大学院工学研究科修士論文, 2019

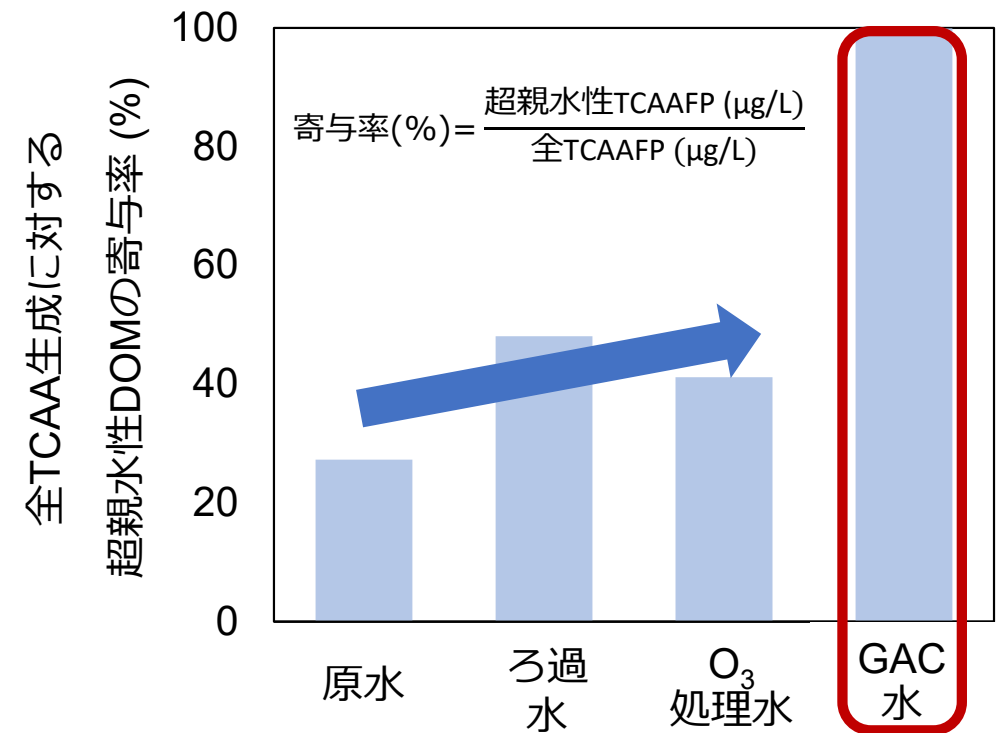
超親水性DOMとHAAFPの浄水処理過程での挙動 2)

- 対象浄水場：琵琶湖淀川水系内のA浄水場

- TCAAFP



- 超親水性DOMの寄与率



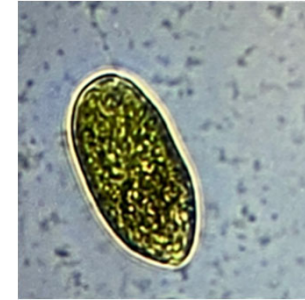
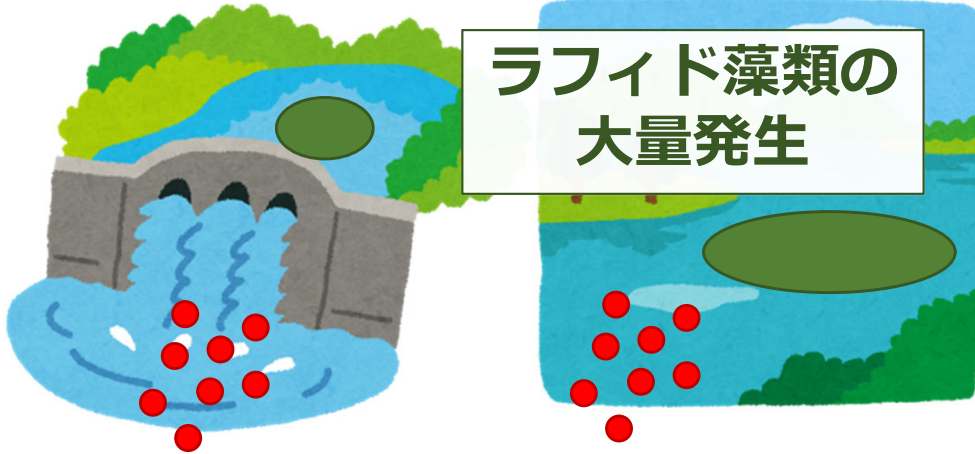
総DOMと比べて超親水性DOMは除去されにくく、
管理が重要

ラフィド藻類とは

ダム湖

湖沼

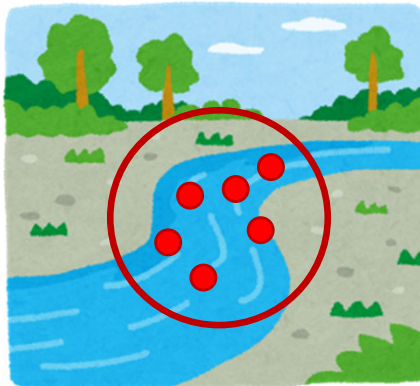
ラフィド藻類の
大量発生



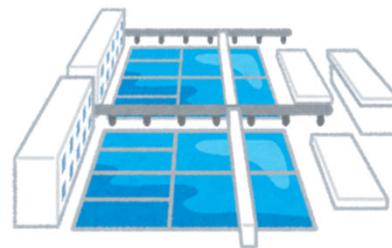
ラフィド藻類の例

G. semen, *M. bacillata*, *G. latum*

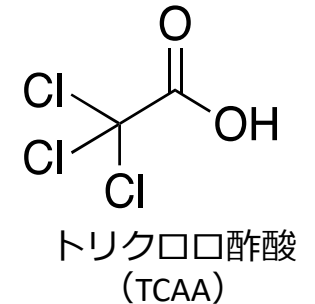
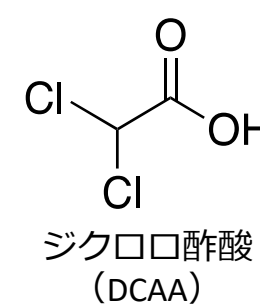
ハロ酢酸前駆体の放出



浄水場



ハロ酢酸の生成



ラフィド藻類の増殖が水道水中のハロ酢酸濃度を上昇させる

ラフィド藻と超親水性HAA前駆物質

- ラフィド藻増殖時に水道水中のHAA濃度が増加³⁾
- HAA前駆物質は、
 - 超親水性⁴⁾
 - 酸性官能基⁴⁾
 - 10 kDa 程度の高分子⁴⁾
 - 候補物質として糖鎖+多数のフェノール物質が挙げられる⁴⁾

→ 通常の急速濾過プロセスでは処理が困難

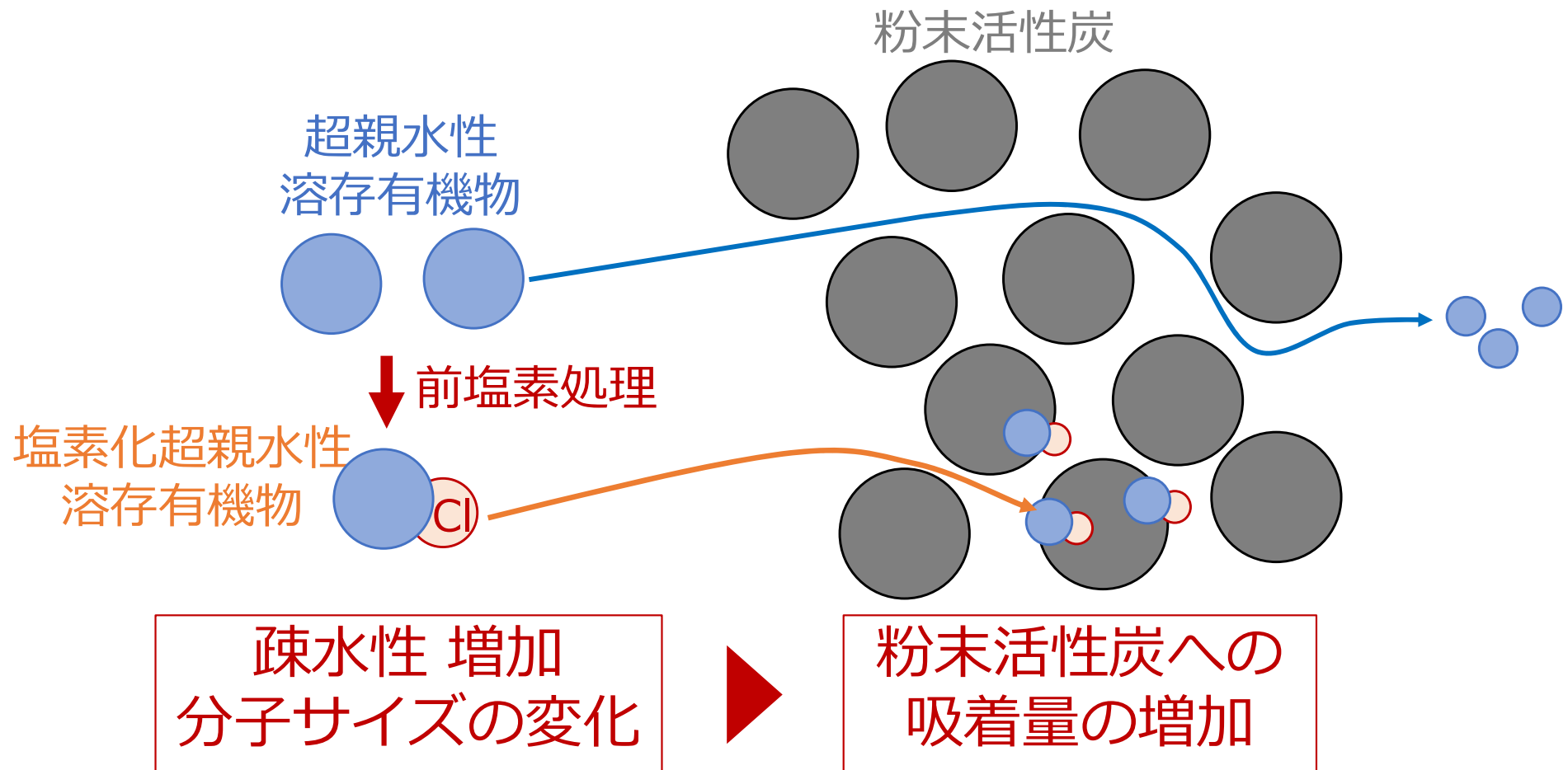
しかし、その処理方法は確立されていない

3) 横井ら,平成30年度全国会議（水道研究発表会）, 2018.

4) Tada et al, *Science of the Total Environment* 879 (2023): 163000.

前塩素 + 粉末活性炭処理

- 塩素処理によって処理性が増した事例あり⁵⁾
- プロセスの追加が容易い（大規模処理設備が不要）
- 考えられるメカニズム:



研究目的

重要なHAA前駆体である超親水性DOMの 前塩素処理・粉末活性炭処理による 処理性の評価と処理手法の提案

- 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
- 上記処理の組み合わせ

実験方法

対象試料

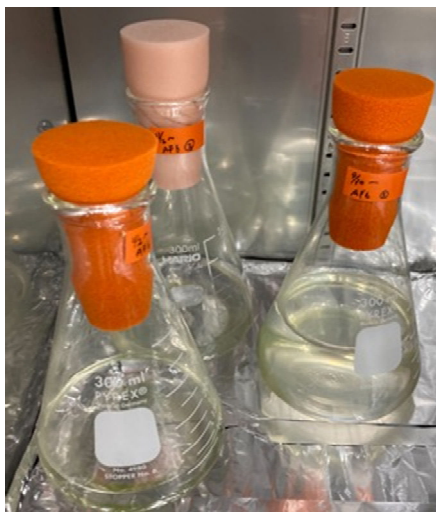
出典) 琵琶湖開発総合開発所HP

- 超親水性DOM

- ① 琵琶湖水南湖（琵琶湖水）
- ② 桂川下水放流口直下（桂川水）
- ③ 淀川枚方大橋（淀川水）

- ラフィド藻由来超親水性HAA前駆物質

- *Gonyostomum semen*（実験室内で培養）
- *Merotrichia* sp.（室生ダム④由来）

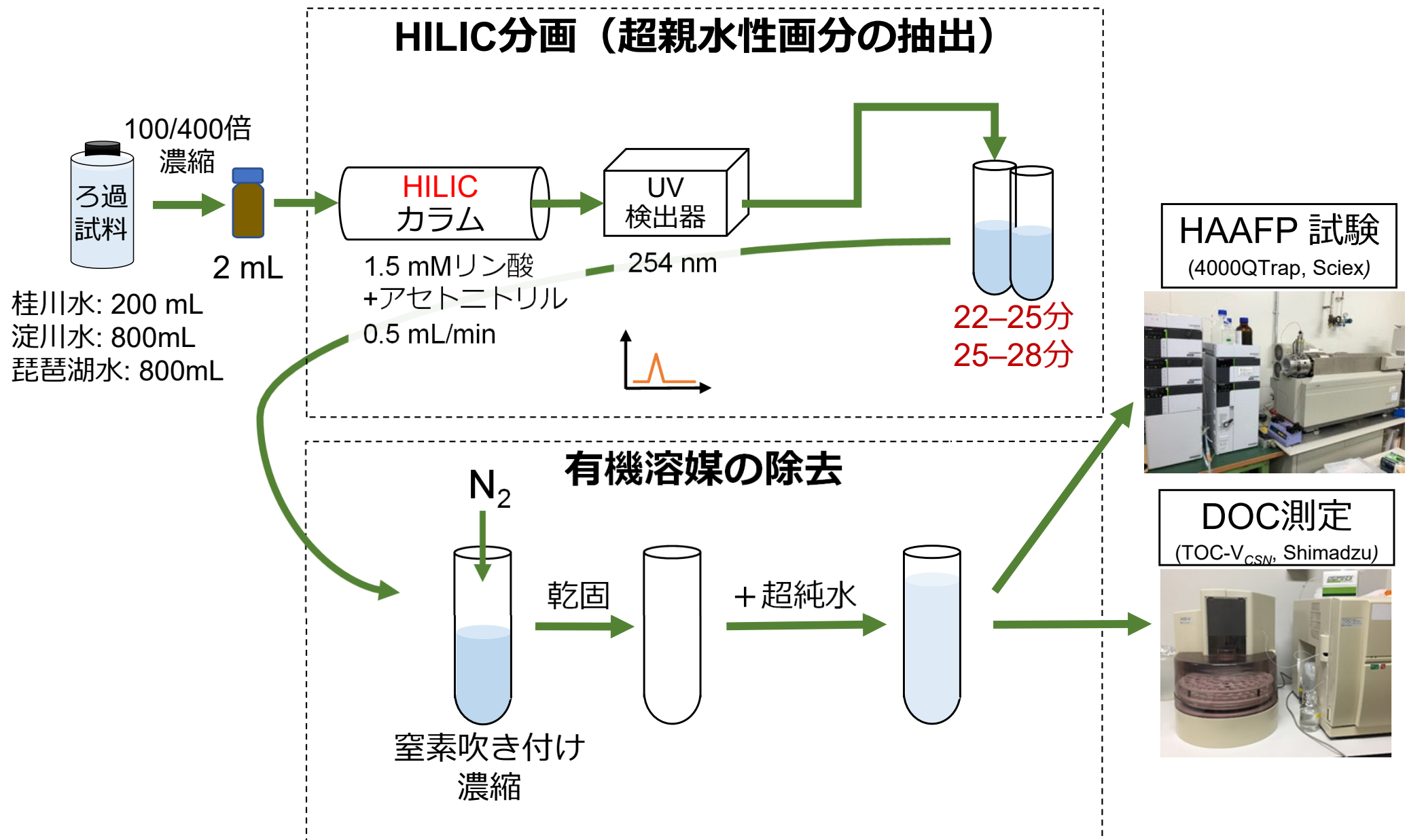


培養の様子



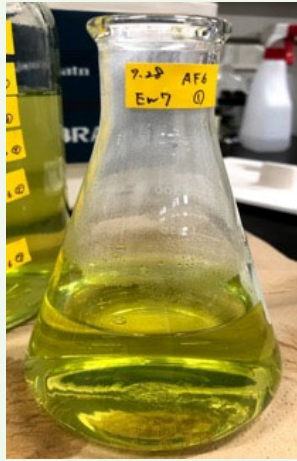
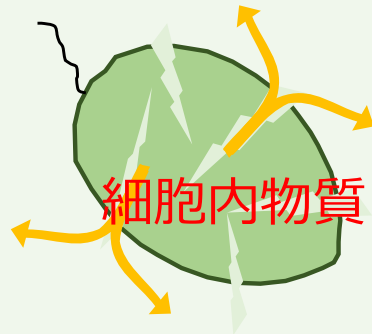
増殖したラフィド藻（室生ダム）

超親水性画分の抽出

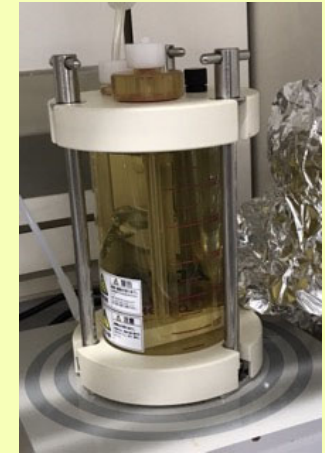
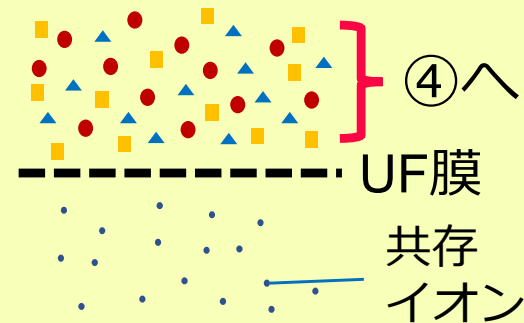


ラフィド藻培養液からのHAA前駆物質の抽出

超音波処理 (15分間)



UF膜 (3 kDa) ろ過



① 細胞の破碎

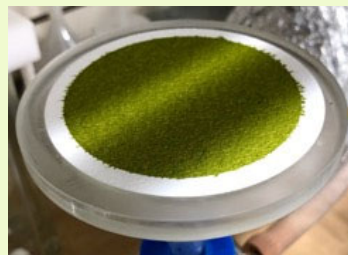
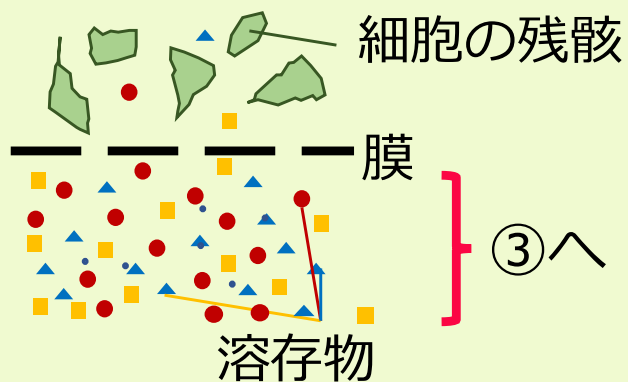
② 懸濁物の除去

③ 脱塩・濃縮

④ 精製

処理
実験

ろ過 (0.7 → 0.2 μm)



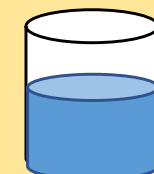
DOC 0.1, 1 mg C/L増

琵琶湖水



凝集沈殿用

超純水



その他

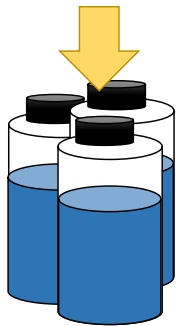
(夜)

HAAFP 試験

PBS: 5 mM (pH=7)

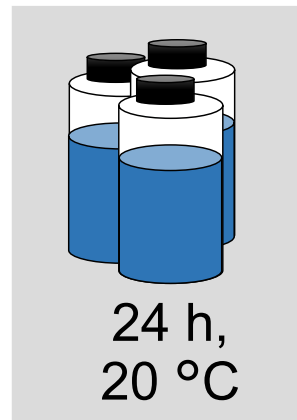
塩素添加量:

DOCの10倍 (mgCl_2/L , 過剰量)

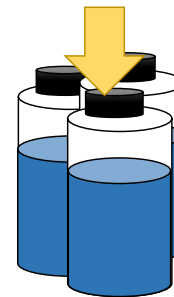


試料: 1.5 mL

- HPLC前濃縮試料
- 超親水性画分



NH_4Cl : 50 mg/L



HAAs 濃度

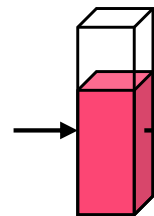
LC-MS/MS



残留塩素濃度

分光光度計

(UVmini-1240,
Shimadzu)



DPD法 (@ 515 nm)

粉末活性炭処理方法

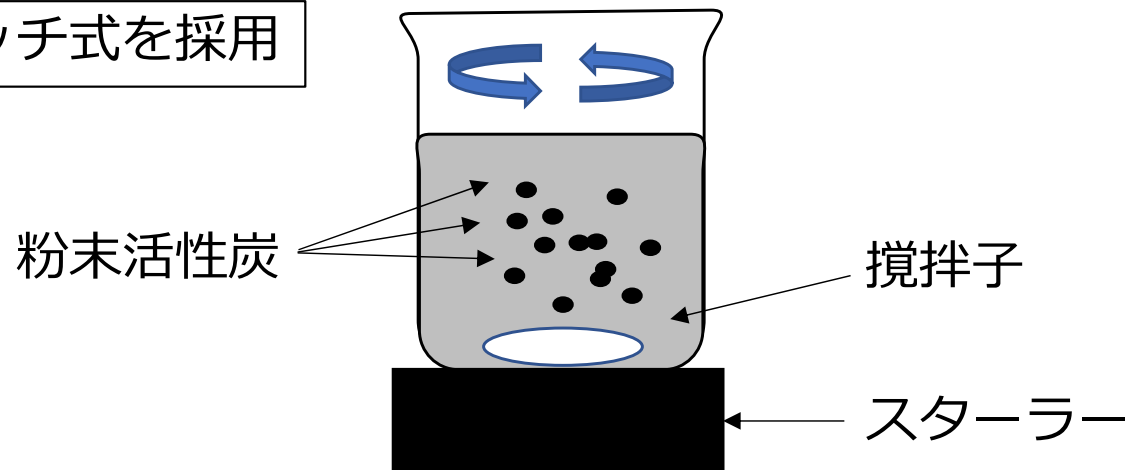
- 粉末活性炭

- エバダイヤ 5 LPD (一般的に用いられる)
- Norit SA Super (メソ孔が多い)

- 処理条件

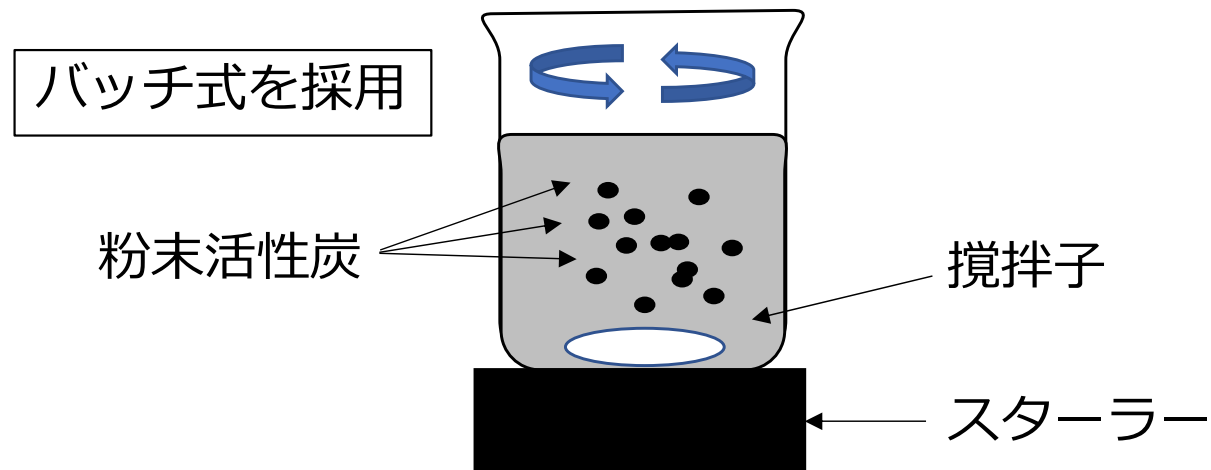
- pH : 7.0 (0.2 mM PBS)
- 接触時間 : 1 h
- 添加量 : 11, 74 mg/mg C (琵琶湖・淀川水系環境水)
- : 5, 10, 15, 30, 100 mg/L (ラフィド藻)

バッチ式を採用



前塩素 + 粉末活性炭処理方法

- 粉末活性炭
 - エバダイヤ 5 LPD（一般的に用いられる）
 - Norit SA Super（メソ孔が多い）
- 処理条件
 - 前塩素処理時間 : 1h
 - 前塩素注入率 : 0.5, 1.0, 2.0 mg/L
 - 粉炭条件は同様



凝集・沈殿処理方法

- 凝集剤 : ポリ塩化アルミニウム (PAC)
- 添加量 : 3.0 – 45 Al_2O_3 mg/L
- 測定項目 : 処理前後のHAAFP, pH, 濁度

急速攪拌
5 min/150 rpm



緩速攪拌
30 min/40 rpm



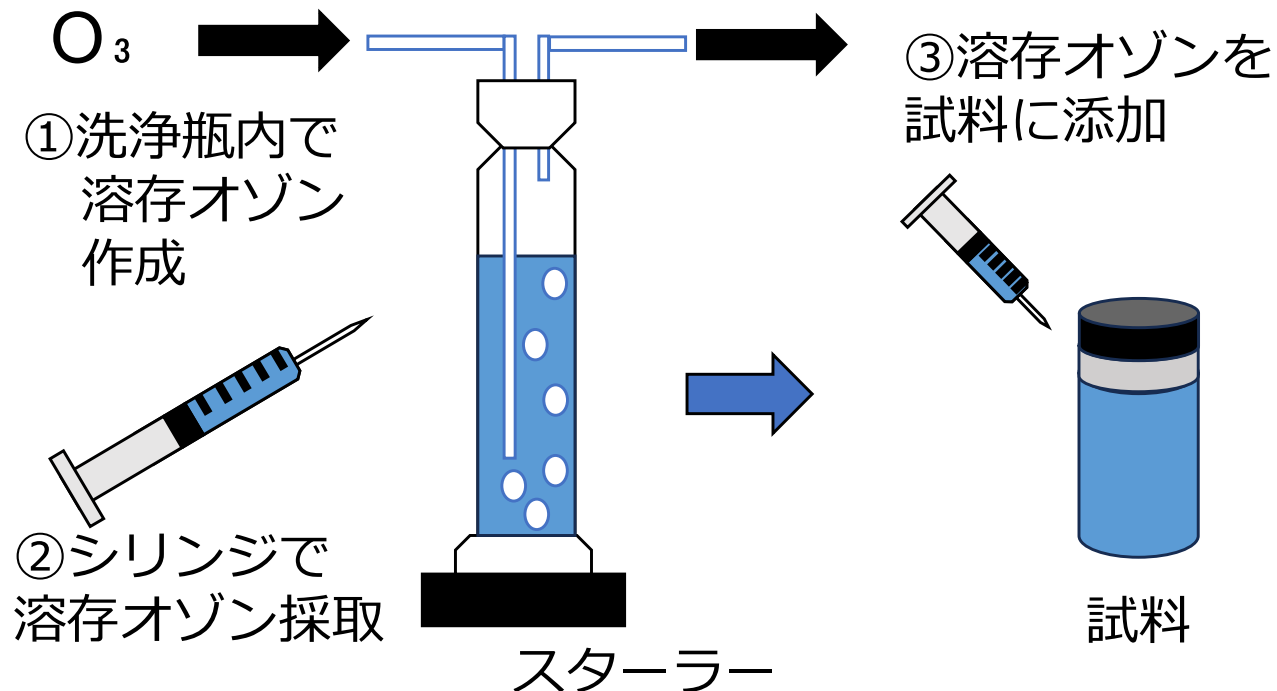
静置
30 min



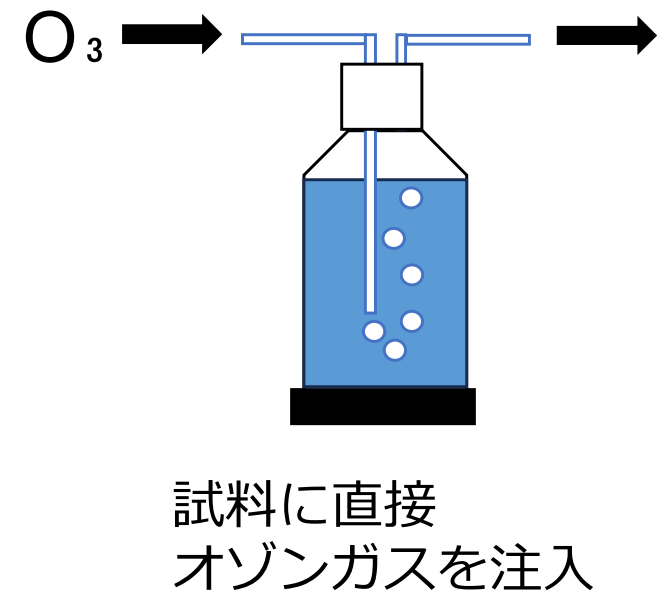
オゾン処理方法

- pH : 7 (5 mM PBS)
- 注入率 : 0.5, 1.0, 2.0 mg/mg C

注入率が低い場合

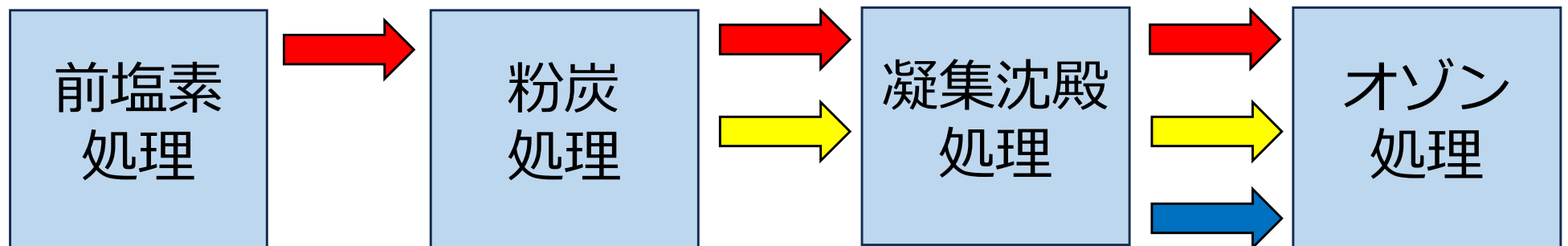


注入率が高い場合



連続処理

- パターン1 
- パターン2 
- パターン3 

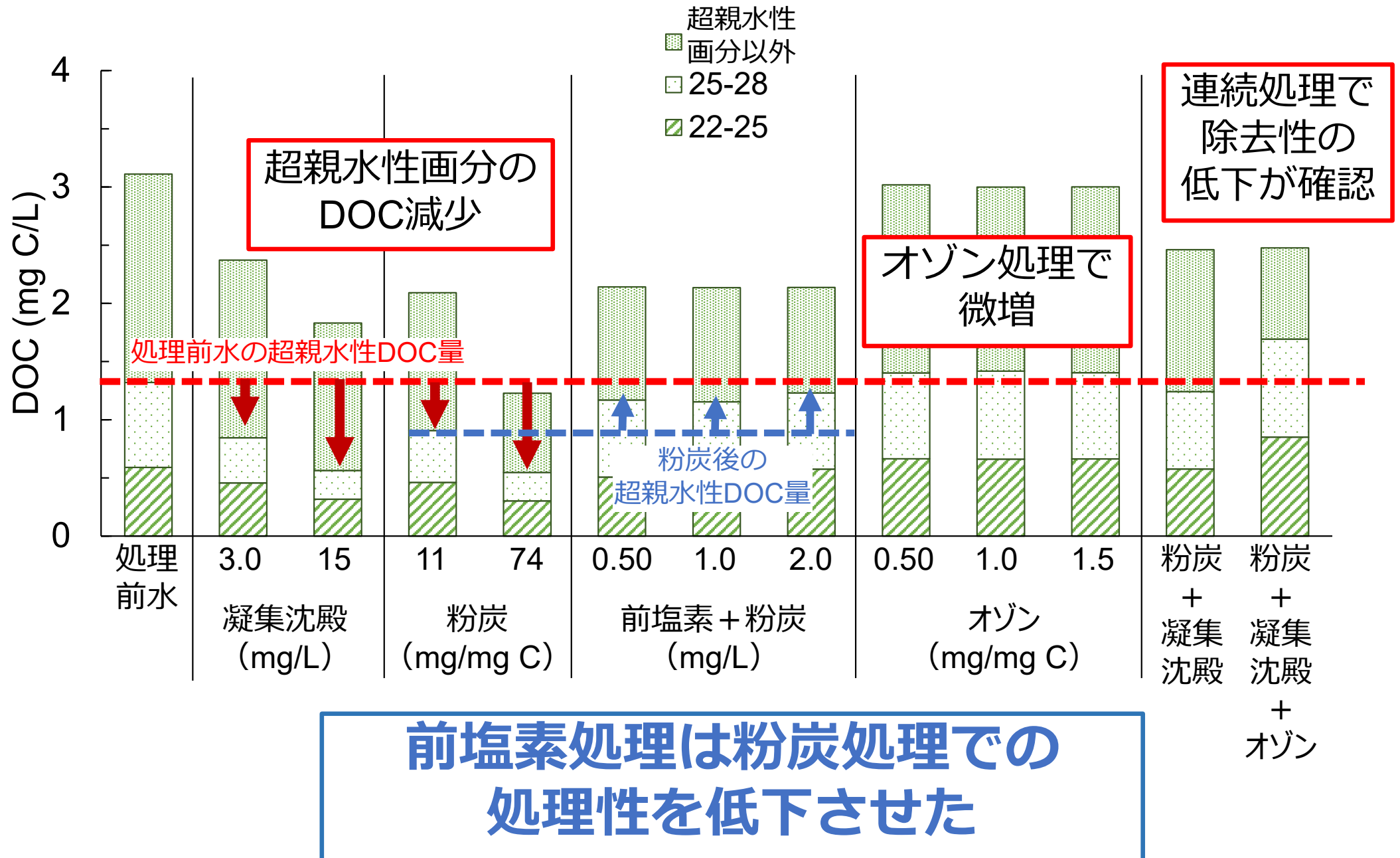


実験結果と考察

超親水性DOMの処理性について

処理前後のDOC

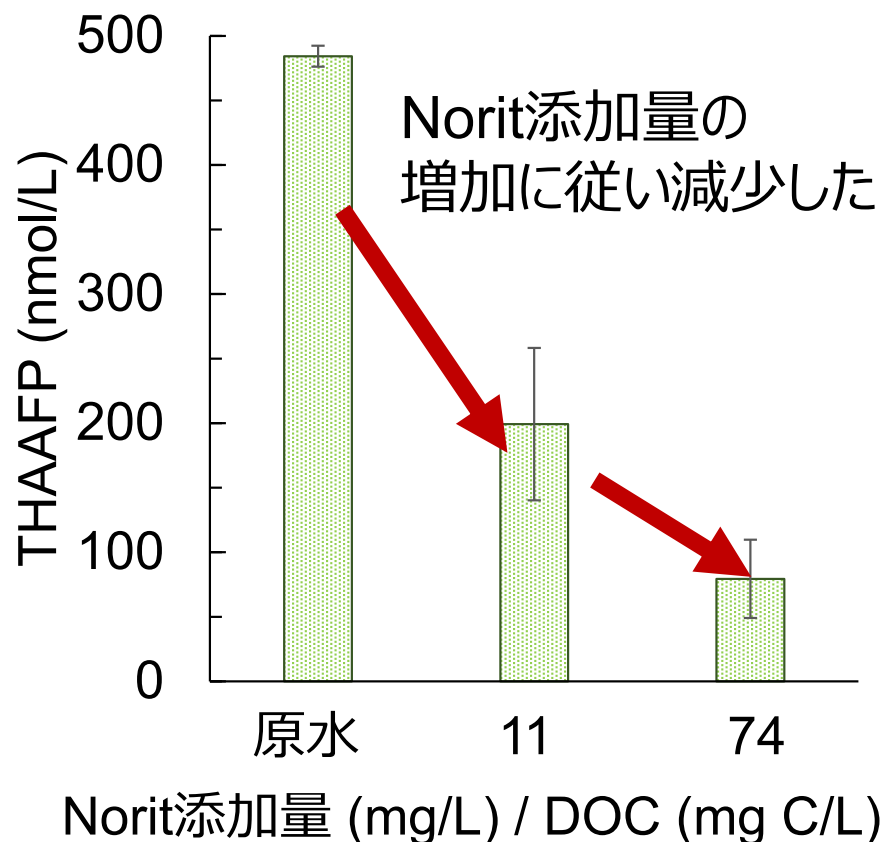
※桂川水の結果のみを示す。
淀川水、琵琶湖水は同じ傾向を示した。



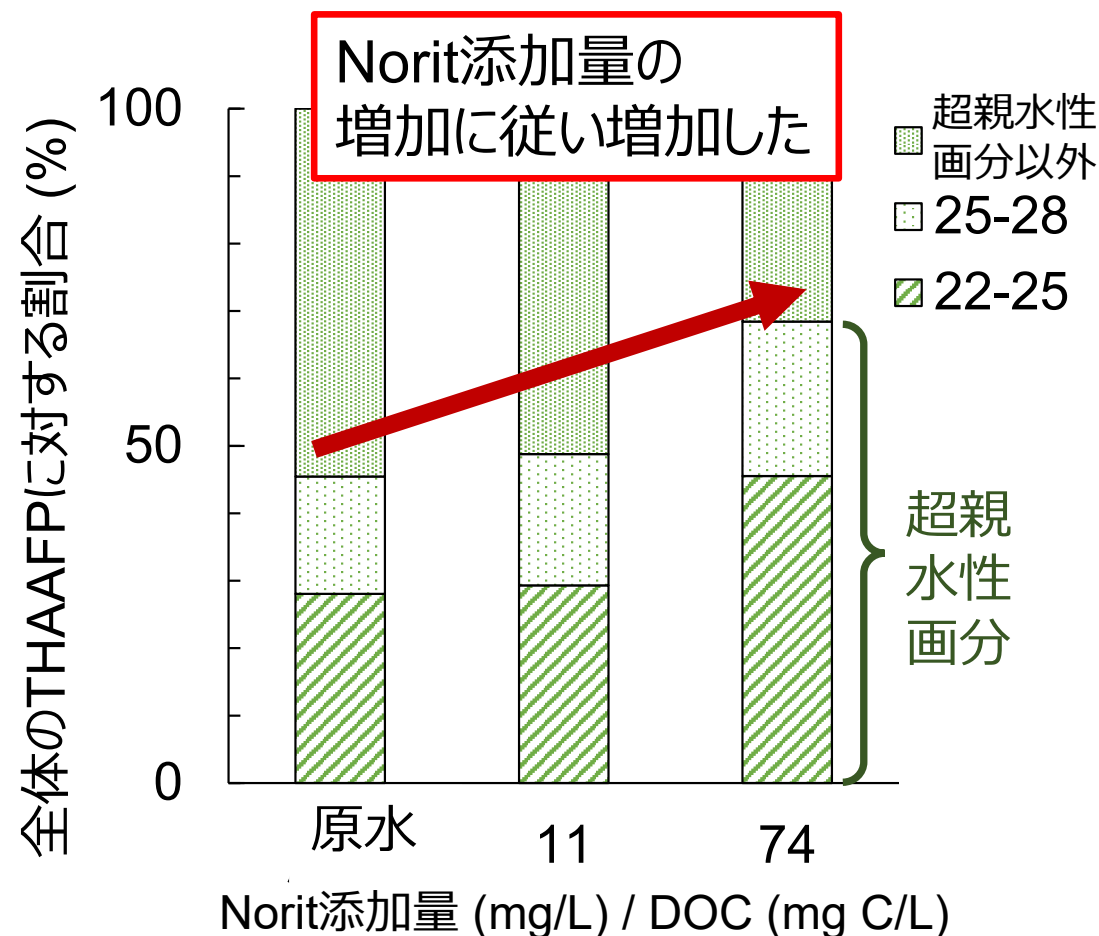
粉末活性炭処理 (Norit)

※DHAAFPはTHAAFPと同じ傾向を、淀川水、琵琶湖水は桂川水と同じ傾向を示した。 22

● 全体のTHAAFP (臭素化・塩素化体の合計値)



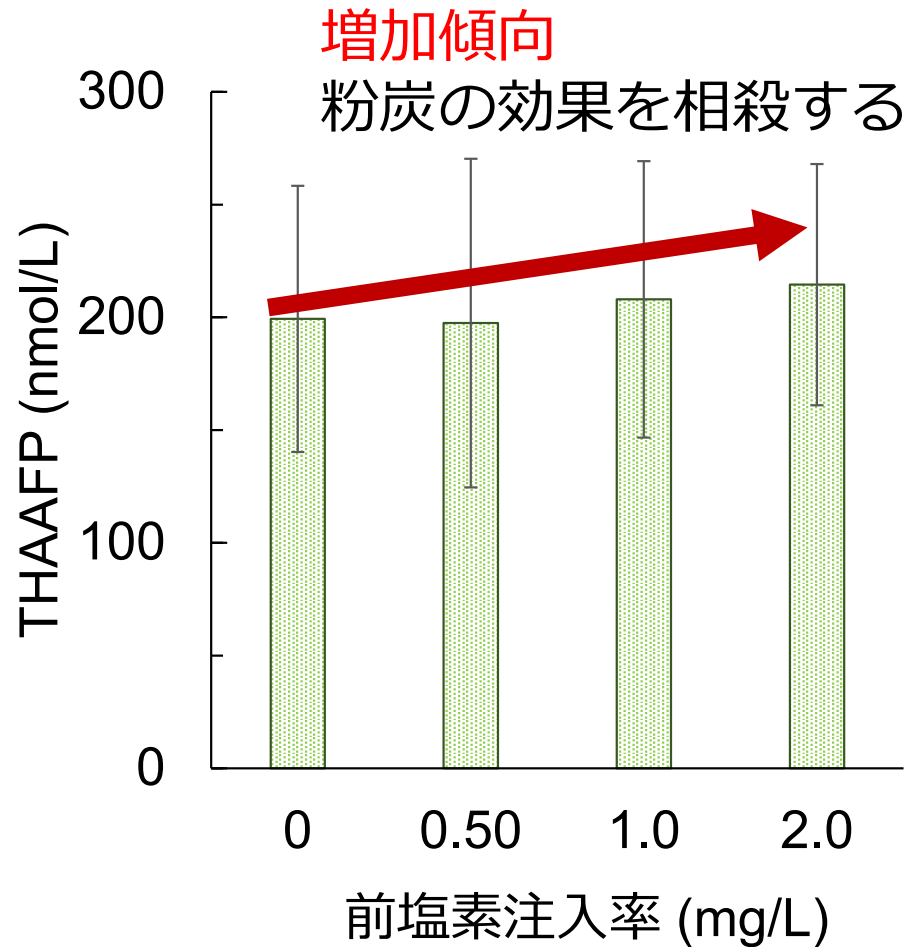
● 寄与率



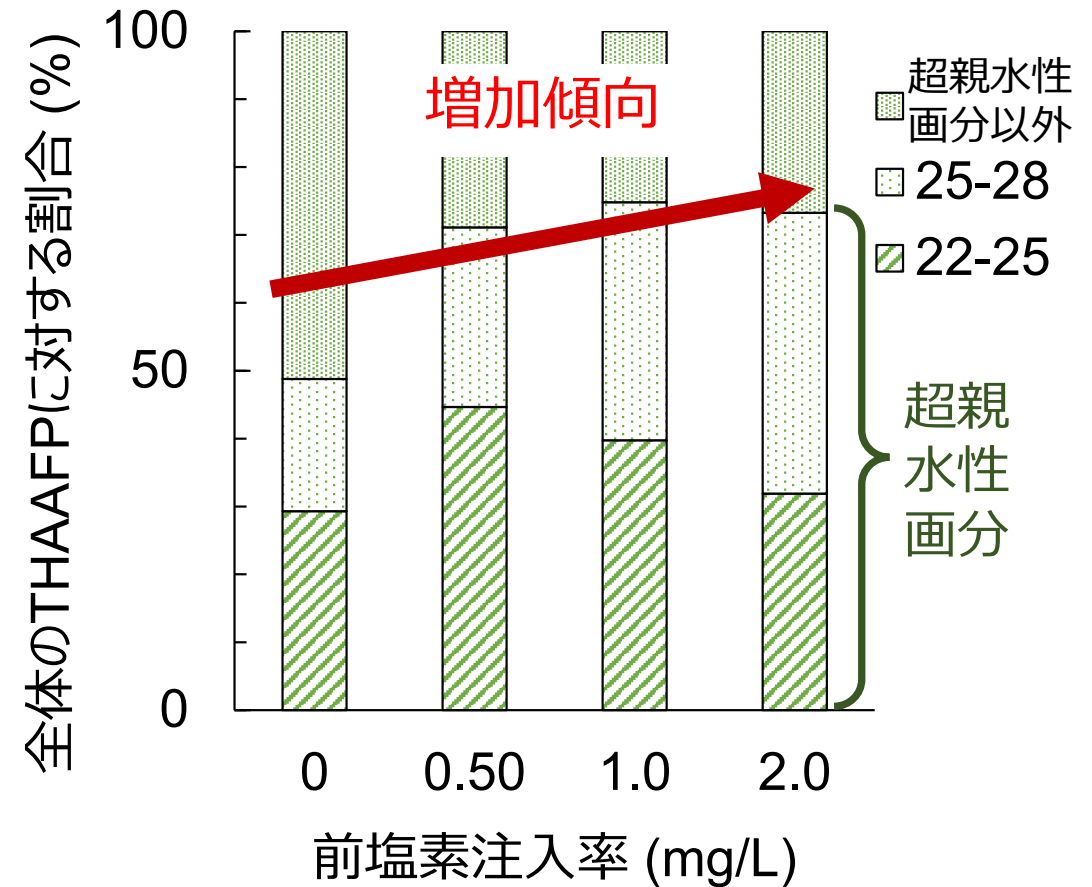
- 粉炭処理は超親水性HAA前駆体の除去に有効
- 総DOMの処理性に比べると低い

前塩素 + 粉末活性炭処理

● 全体のTHAAFP



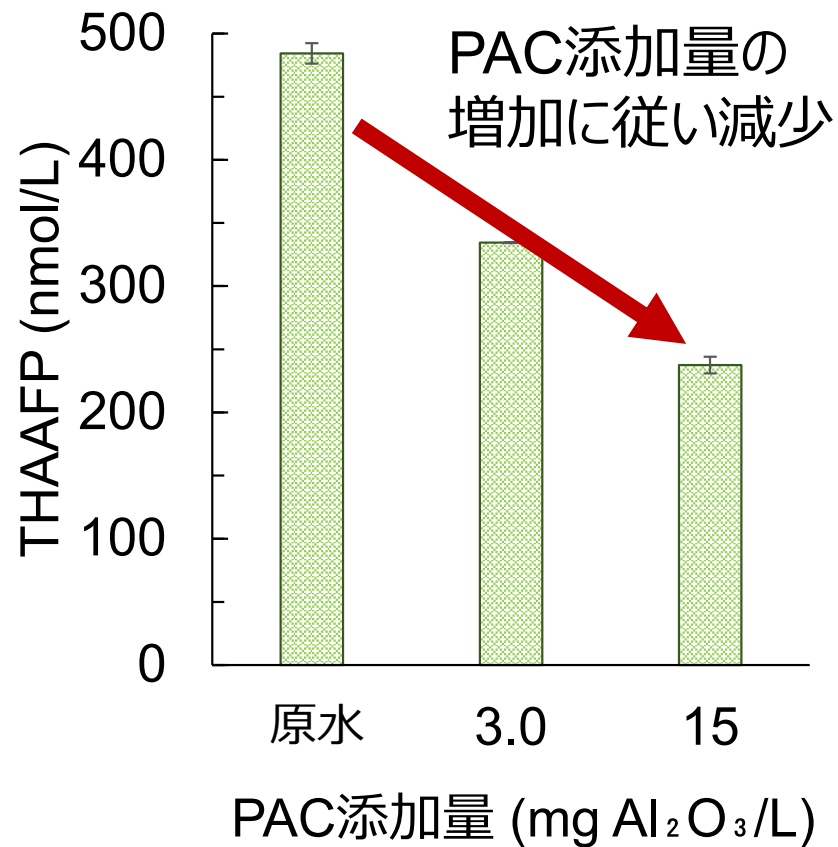
● 寄与率



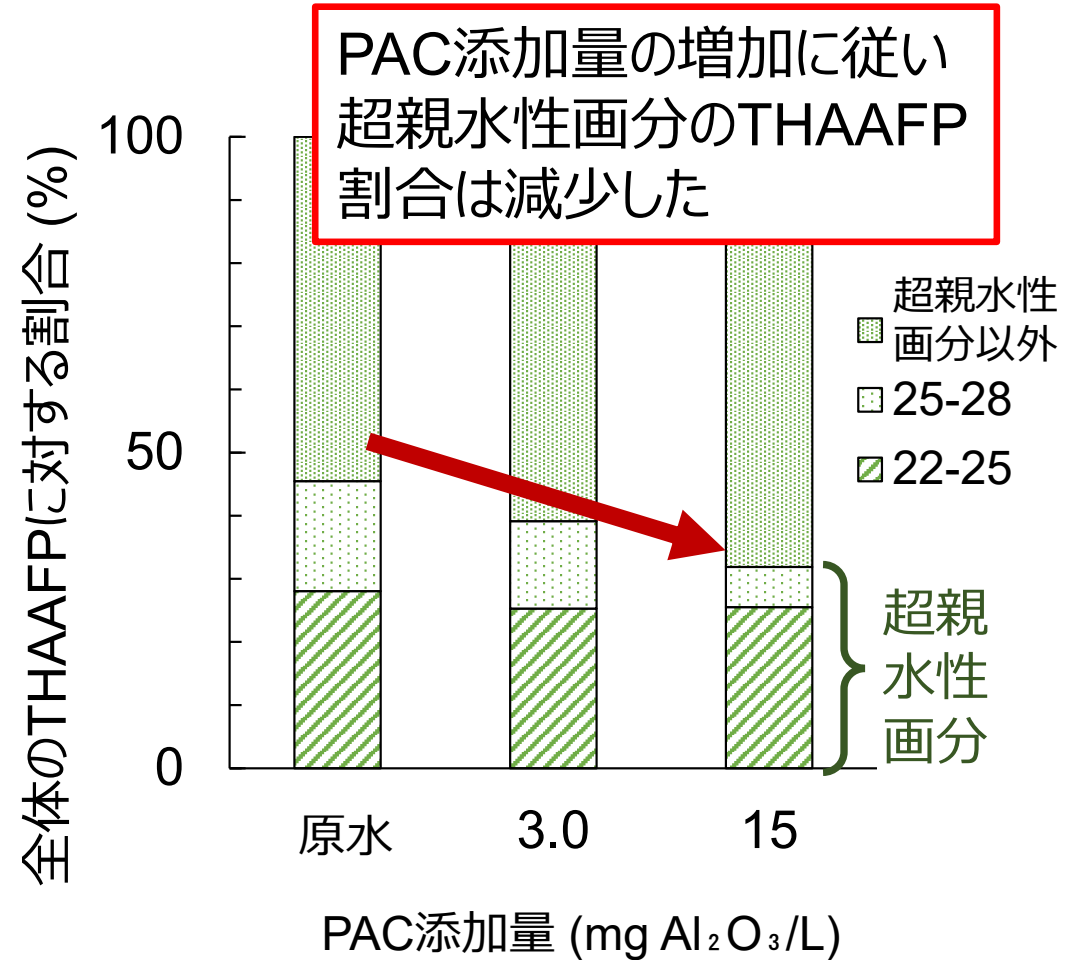
前塩素処理は超親水性HAA前駆体の除去に不適

凝集・沈殿処理

● 全体のTHAAFP



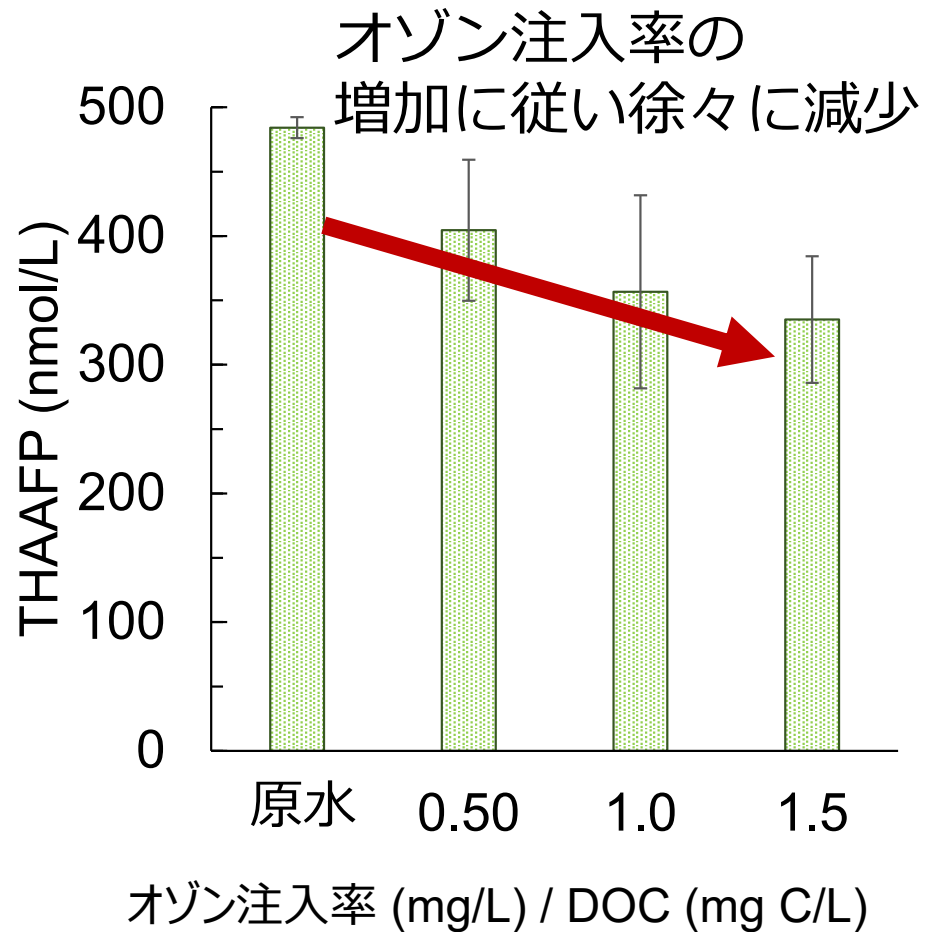
● 寄与率



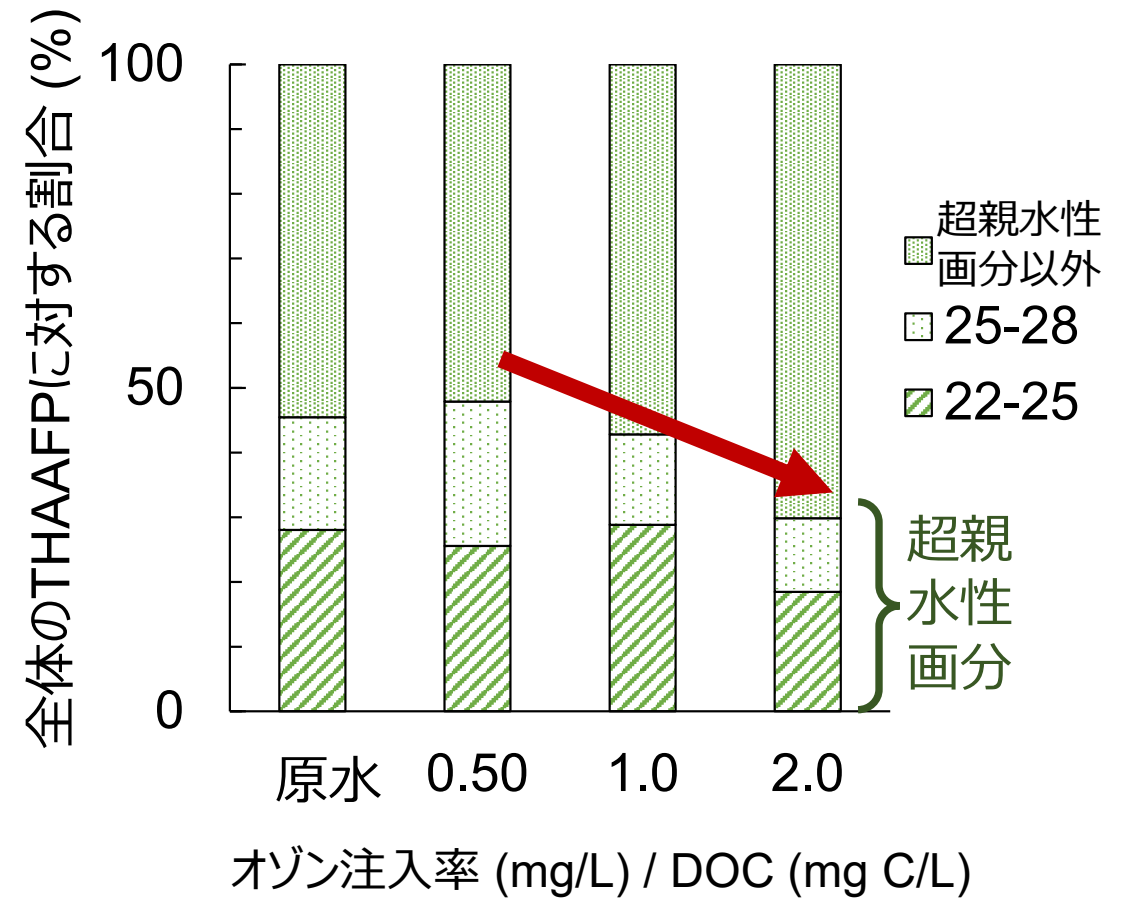
凝集・沈殿処理は超親水性HAA前駆体の除去に効果的

オゾン処理

● 全体のTHAAFP



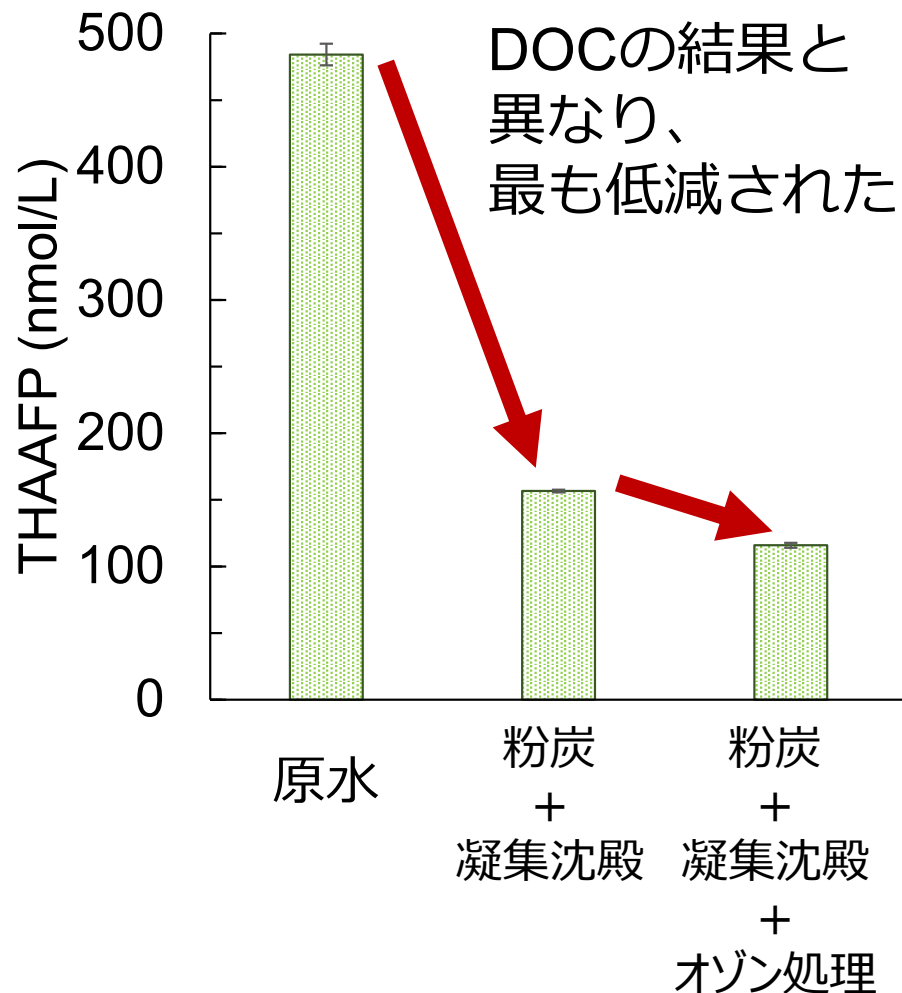
● 寄与率



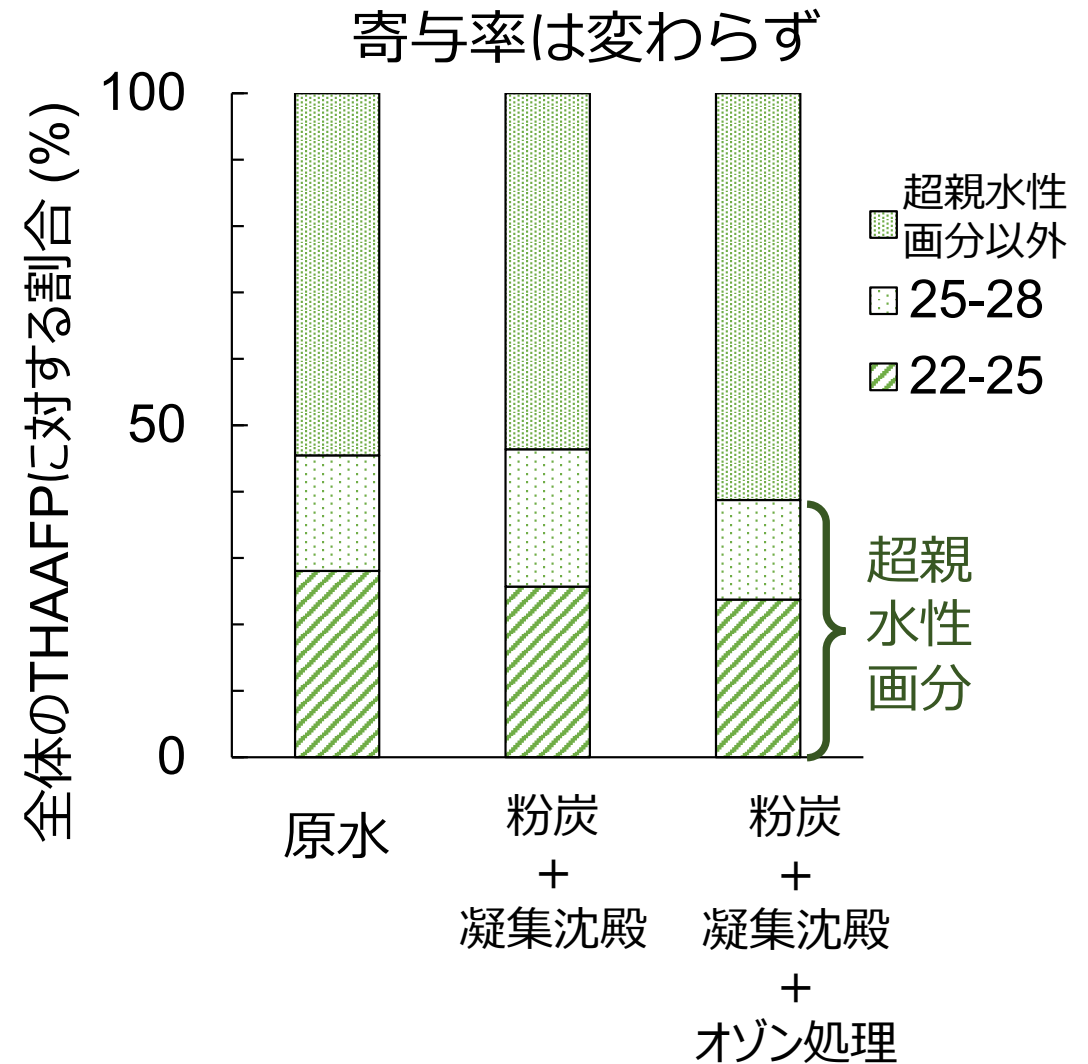
THAAの前駆体は芳香族性を持つ可能性が高く、オゾンで分解した可能性

連続処理

● 全体のTHAAFP



● 寄与率



連続処理がハロ酢酸の生成抑制に最も効果的

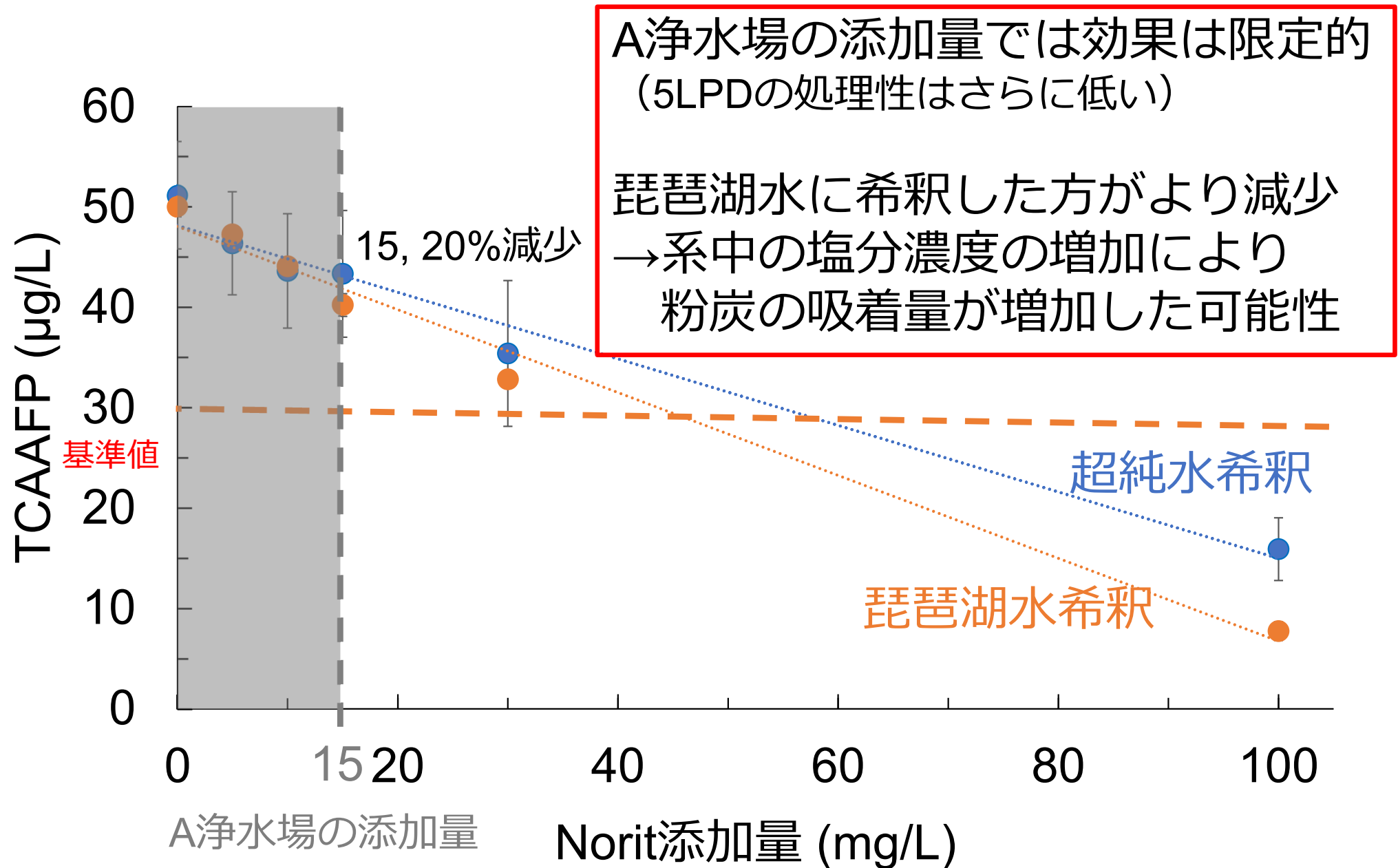
まとめ: 環境水中の超親水性DOM

- 前塩素処理は後段の粉炭による処理性を大きく低下させることが示された。
- 超親水性溶存有機物に由来するHAAFPを低減させるためには、粉炭処理、凝集・沈殿処理、オゾン処理が効果的であることが示された。
- 連続処理においてDOCの除去性は下がるが、HAA前駆体の除去率が増加することが示された。

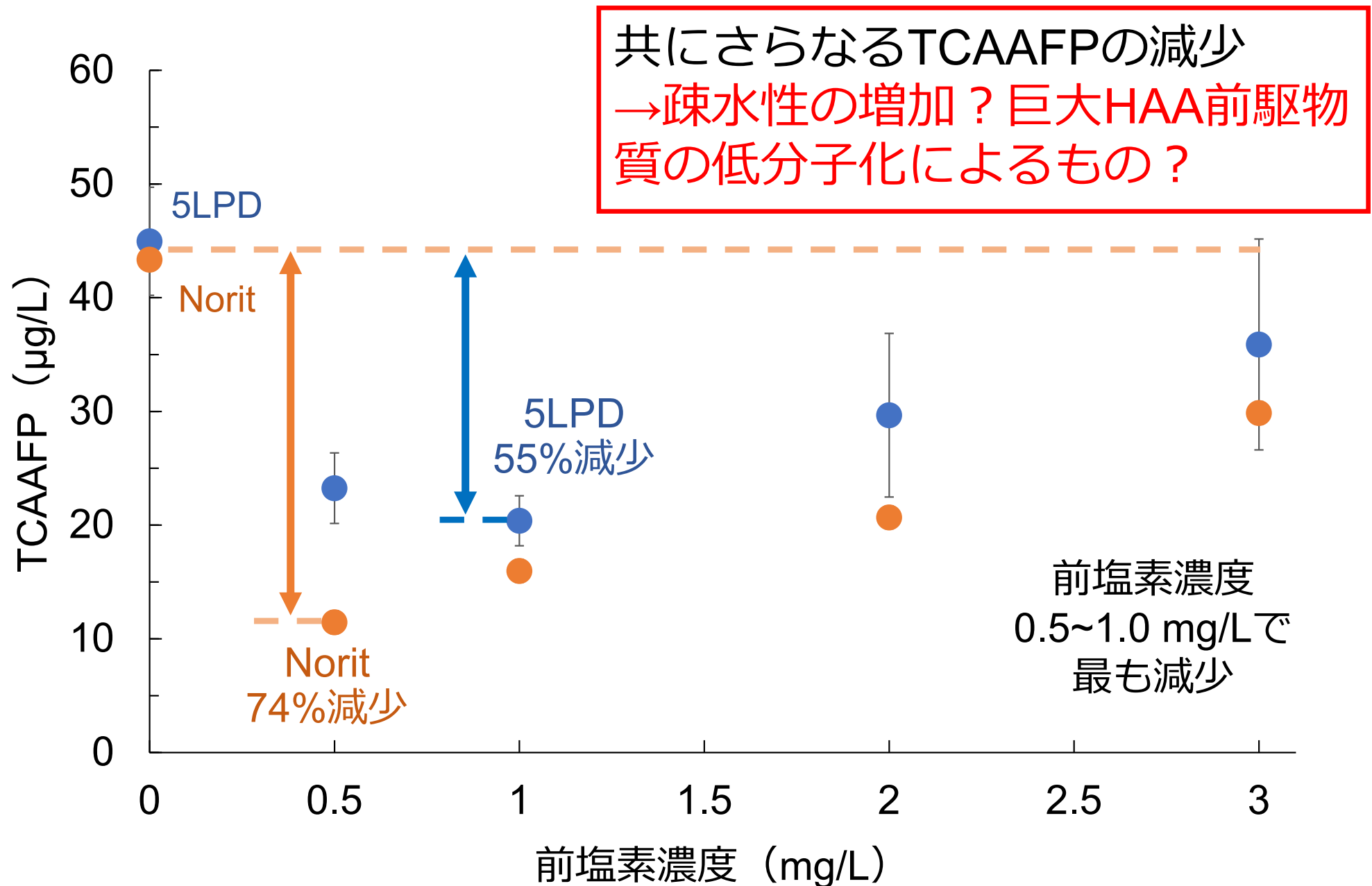
実験結果と考察

ラフィド藻類由来の超親水性DOMの処理性について

粉末活性炭処理（培養試料）



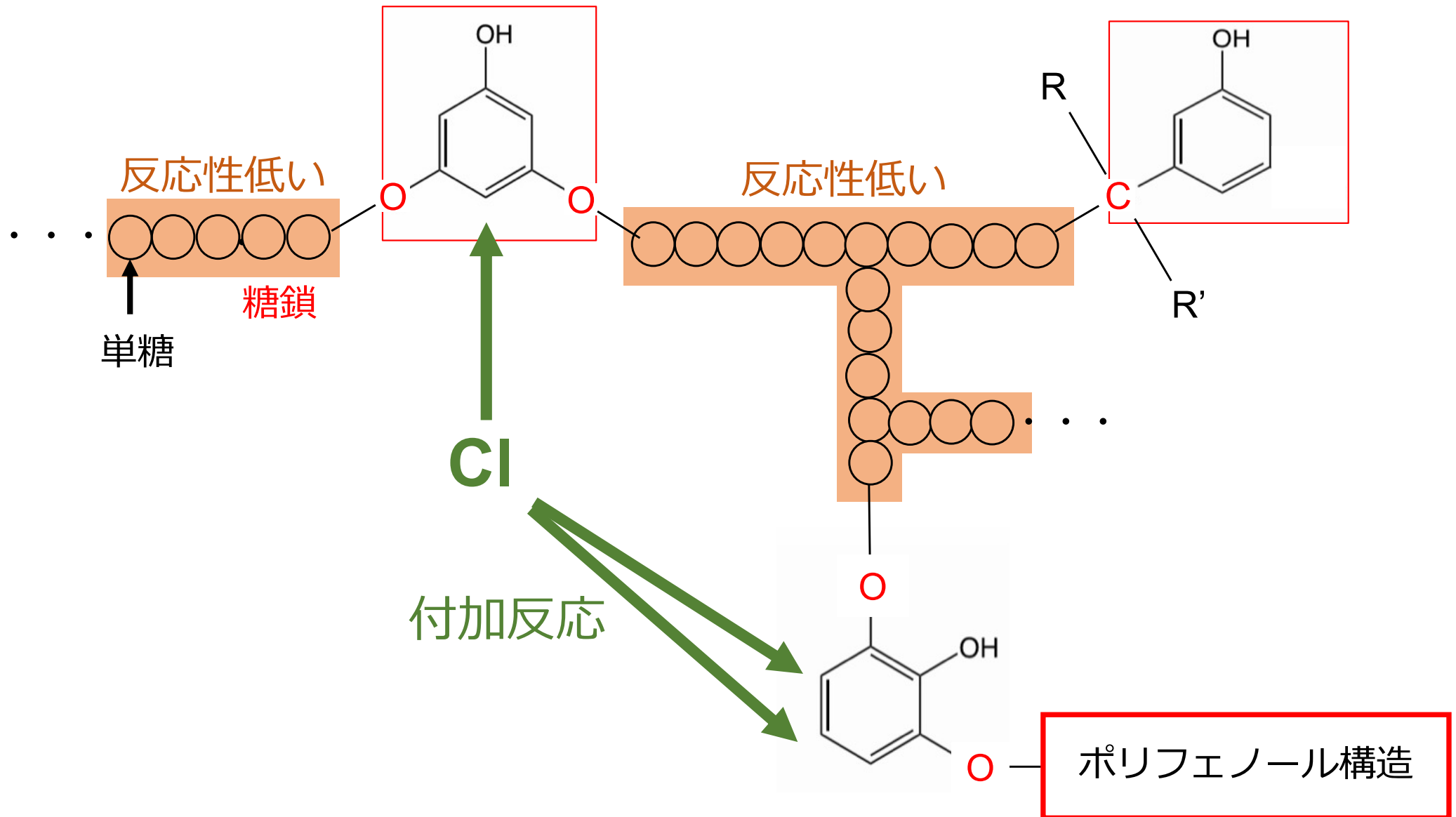
前塩素 + 粉末活性炭処理 (培養試料)



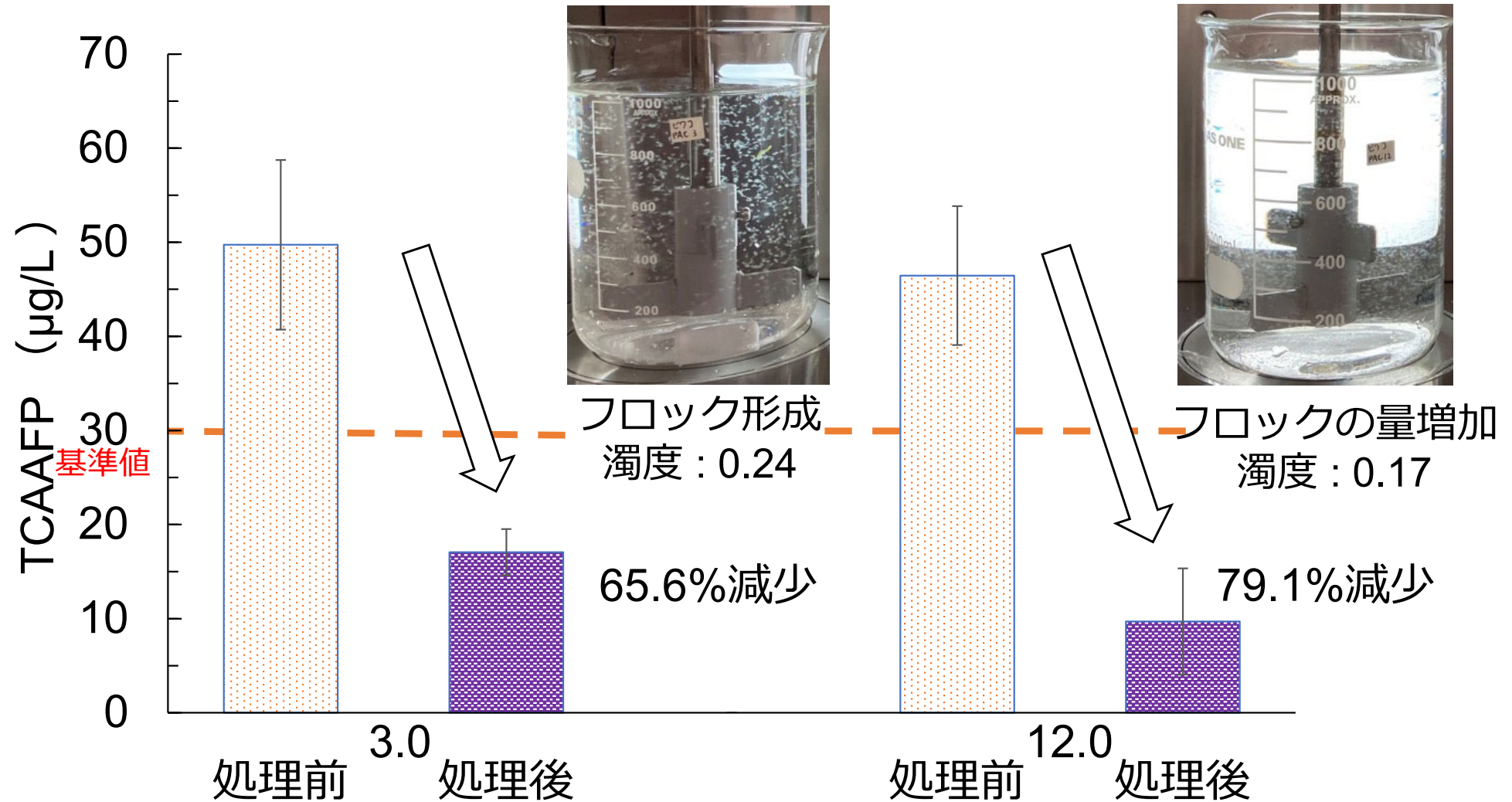
HAA前駆物質の構造的特徴からの考察

フェノール性官能基
→ HAAFPに寄与

NMRから解明された前駆体の構造

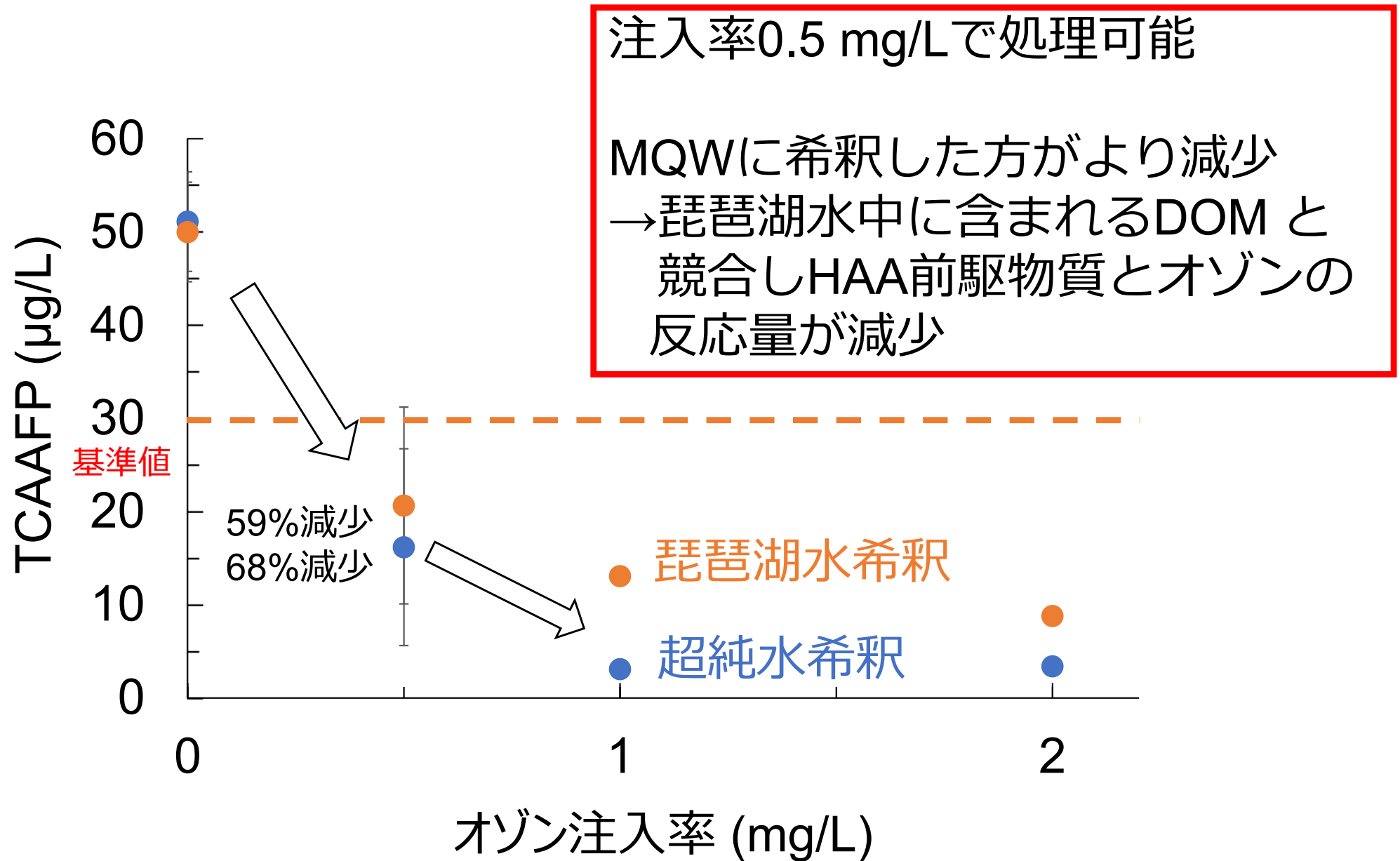


凝集・沈殿処理（培養試料）

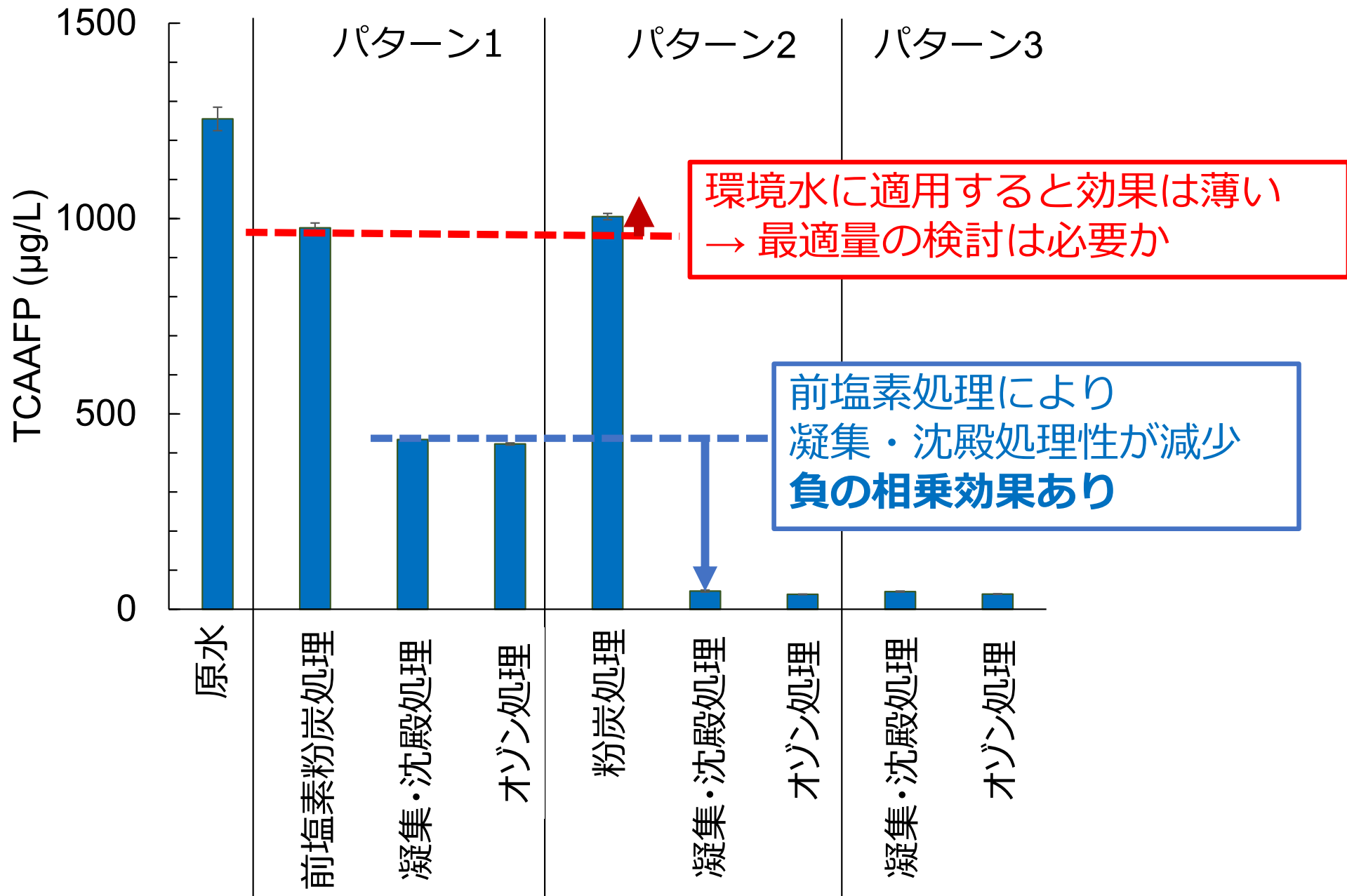


適切なPAC注入率ならば処理は十分に可能

オゾン処理（培養試料）



連続処理（室生ダム水）



まとめ: ラフィド藻由来の超親水性HAA前駆物質

- 前塩素処理が粉末活性炭処理の処理性を大きく向上させることが示された。
- ただし、前塩素処理と凝集・沈殿処理の処理性にはネガティブな関係があるため、添加量など考慮が必要である。
- 凝集・沈殿処理は藻類による凝集阻害が見られ、ラフィド藻類発生時にはPACの添加量を増やす必要性がある。
- 種は異なるが培養試料と室生ダムに対する処理性は概ね一致していた。

全体のまとめ

- 前塩素＋粉末活性炭処理は、ラフィド藻由来の高分子HAA前駆物質には有効である。
- 他の超親水性DOM（比較的低分子側と想定）には、前塩素＋粉末活性炭処理は効果的ではない。
- 超親水性DOMの除去のための一つの選択肢として、前塩素＋粉末活性炭処理を提示することができた。

ご清聴ありがとうございました