

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301  
 研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21360257  
 研究課題名（和文） 促進酸化とイオン交換による親水性化合物を考慮した次世代高度浄水処理プロセスの開発  
 研究課題名（英文） Development of a new drinking water treatment process with the Combination of advanced oxidation and ion exchange  
 研究代表者  
 伊藤 禎彦 (ITO SADAHIKO)  
 京都大学・地球環境学堂・教授  
 研究者番号：10184657

研究成果の概要（和文）：オゾン処理およびオゾン/紫外線処理とイオン交換処理を組み合わせることで溶存有機物やアンモニウムイオン、塩素要求量の効率的な制御を試みた。オゾン/紫外線処理はオゾン注入率の上昇に伴い、溶存有機物をよりイオン化することができ、これをイオン交換処理によって除去することで有機物、無機物共に高効率で制御できることを示した。また、臭素酸イオンについても、酸化処理で生成した場合でも、イオン交換処理により高効率で除去可能であり、本プロセスは合理的であることを示した。

研究成果の概要（英文）：The combination of ozone/ultraviolet treatment and ion-exchange treatment was applied to the reduction of DOC, ammonium ion, and chlorine demand. Our results showed that this new process is an effective way to control both hydrophobic and hydrophilic organic compounds and inorganic ions by ionizing hydrophobic and neutral compounds. Also, bromate ion, an oxidation byproduct, was effectively removed by anion-exchange treatment.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費      | 合計         |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 5,500,000  | 1,650,000 | 7,150,000  |
| 2010年度 | 4,300,000  | 1,290,000 | 5,590,000  |
| 2011年度 | 3,400,000  | 1,020,000 | 4,420,000  |
| 年度     |            |           |            |
| 年度     |            |           |            |
| 総計     | 13,200,000 | 3,960,000 | 17,160,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：促進酸化処理，イオン交換，溶存有機物，微生物学的安定性，浄水処理システム

## 1. 研究開始当初の背景

オゾン-活性炭処理に代表される高度浄水処理プロセスは、カビ臭物質の分解、トリハロメタンの生成抑制など我が国の大河川下流域の水道事業体において、水道水質の改善に一定の役割を果たしてきた。しかし、高度浄水プロセスにおける溶存有機物の除去プロファイルを見ると、必ずしも効率よく有機

物全体が除去されているわけではない。特に、親水性酸は、従来の高度浄水プロセスではほとんど除去されていない。このような親水性化合物はハロ酢酸の前駆体として重要であることが知られている。したがって、親水性画分の比率が圧倒的に高い我が国の原水水質を考えると、フミン質（疎水性画分）の除去を主眼にした現在の高度浄水処理プロセス

スは、科学的に的外れな対応をしているといえる。加えて、除去されなかった親水性化合物は、塩素を消費し、AOC 成分として配水管路内の微生物学的安定性にも影響を及ぼす。このため、消毒副生成物の生成ばかりでなく、カルキ臭等の快適性や処理水の微生物学的安定性の観点からも適正な対応が取られているとは言い難い。

以上の状況を踏まえ、オゾン-活性炭処理に代表されるいわゆる高度浄水処理プロセスはゴールではなく通過点であり、次世代の高度浄水処理プロセスを目指すべきである、と考えた。具体的には、促進酸化処理で臭素酸イオン制約下において十分な酸化処理を行い、溶存有機物を多価イオンに積極的に変換し、イオン交換処理で効率よく制御するプロセスが必要である。AOC や塩素消費に比較的低分子の溶存有機物が関与することを考えれば、膜処理よりも効率がよいと期待でき、今こそイオン交換技術を最大限に利用した、我が国の原水水質にマッチした新しいプロセスを開発すべきと考えた。

## 2. 研究の目的

本研究では、水道原水から除去が困難であるとされる親水性の化合物の除去を可能とする浄水処理プロセスを開発する。具体的には、従来の高度浄水処理プロセスに、促進酸化処理とイオン交換処理を加える。これにより、従来制御が困難であった臭素酸イオンの制御を達成と微量汚染物質の酸化分解を両立し、かつ難除去性の溶存有機物やアンモニウムイオン、臭化物イオンなど最終消毒剤の塩素と反応し、有機臭素系消毒副生成物の生成や塩素消費、カルキ臭の生成の制御が可能となる。最終的に、本研究ではこの新しいプロセスの処理性を評価したうえで、処理水の微生物学的安定性、化学的安全性、および快適性を確認し、次世代の高度浄水処理プロセスを提案することを目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究は(1)オゾン処理およびオゾン/紫外線処理による DOC, 塩素消費量, アンモニウムイオンの変化 (2)イオン交換処理による DOC, 塩素消費量, アンモニウムイオンの変化, (3)オゾン処理およびオゾン/紫外線処理とイオン交換処理を組み合わせた DOC, 塩素消費量, アンモニウムイオンの変化の評価から構成される。あわせて、(4)促進酸化プロセスでの有機物の特性の変化の様子(親水性・疎水性)を追跡した。以下にそれぞれの実験方法を示す。

(1) オゾン処理およびオゾン/紫外線処理による DOC, 塩素消費量, アンモニウムイオンの変化

試薬は和光純薬特級のものを用いた。また、水溶液の調製や希釈、実験器具の洗浄等には Millipore 社製 Milli-Q Academic A10 で精製した超純水を用いた。

処理対象水としては、枚方大橋左岸にて採水した淀川の表流水を孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のセルローズ混合エステルタイプのろ紙(ADVANTEC)を用いてろ過したのものを用いた(DOC, 1.6 mg-C/L)。

酸化処理は半回分式で行った。装置はオゾン反応槽と紫外線照射装置から構成される。これらと接液部の材質がフッ素樹脂であるマグネットポンプ(IWAKI)をテフロンチューブで接続し、流量 4.2 L/min で試料を循環させ処理を行った。オゾン反応槽の底部には散気管を設け、そこからオゾンガスを連続的に送入した。オゾンガスは超高純度酸素(JAPAN AIR GASES)を原料としてオゾン発生器(AZH-3S, 浜松ベジタブル)を用いて生成させた。また、紫外線照射装置(NPU-1/2SP, 日本フォトサイエンス)には 185, 254 nm の波長の紫外線が照射可能な紫外線ランプ(AIY-11, 日本フォトサイエンス)を設置した。なお、光路長は 37.5 mm, ランプ電力は 16 W, ランプ電流は 0.4 A であった。

(2) イオン交換処理による DOC, 塩素消費量, アンモニウムイオンの変化

試薬および処理対象水は 3.1 と同様のものを用いた。陽イオン交換処理はアンモニウムイオンの除去、陰イオン交換処理は有機物の除去を想定して行った。陽イオン交換体には、X 型ゼオライト、陰イオン交換体としてはポーラス型強塩基性陰イオン交換樹脂である DIAION PA308(三菱化学)を用いた。

イオン交換処理は連続式で行った。350 g のゼオライト、500 mL のイオン交換樹脂を充填したガラスカラム( $\phi$  40×500 mm, 桐山製作所)に処理対象水 3 L を陰イオン交換、陽イオン交換の順で通水した。

(3) オゾン処理およびオゾン/紫外線処理とイオン交換処理を組み合わせたプロセスの処理性評価

試薬, 処理対象水, 酸化処理装置は 3.1 と、イオン交換体は 3.2 と同様のものを用いて、酸化処理とイオン交換処理を連続して行った。

(4) 有機物の特性評価

DAX-8 樹脂と陰イオンおよび陽イオン交換樹脂を用いた分画を行い、オゾン処理や促進酸化処理によるイオン化の程度を把握した。

(5) 分析方法

臭素酸イオンはイオンクロマトグラフィ-・ポストカラム誘導体化法(反応試薬:  $\text{O}$

ジアニシジン) により測定した。アンモニウムイオン濃度もイオンクロマトグラフィー・ポストカラム誘導体化法によって測定した。遊離残留塩素濃度の分析には DPD/FAS 法、DOC は NPOC 法により測定した。

#### 4. 研究成果

(1) オゾン処理およびオゾン/紫外線処理による DOC, 塩素消費量, アンモニウムイオンの変化

酸化処理後の DOC 変化を図 1 に示す。オゾン処理では大きな変化がなかった。一方、オゾン/紫外線処理ではオゾン注入率 2 mg/L で 1.3 mg-C/L, 5mg/L で 1.0 mg-C/L, 10 mg/L で 0.6 mg-C/L まで低減された。

アンモニウムイオンについて見るとオゾンでは処理対象水(処理前の水, 以下原水)から約 10  $\mu\text{g-N/L}$  の増加, オゾン/紫外線処理では約 30  $\mu\text{g-N/L}$  の増加となりオゾン/紫外線処理の方が増加率が大きくなった。これは前述した有機物の無機化が原因であると考えられ, 水中に存在しているアミノ酸やペプチドといった有機窒素化合物がヒドロキシルラジカルによって分解され, アンモニウムイオンが生成したと考えられる。

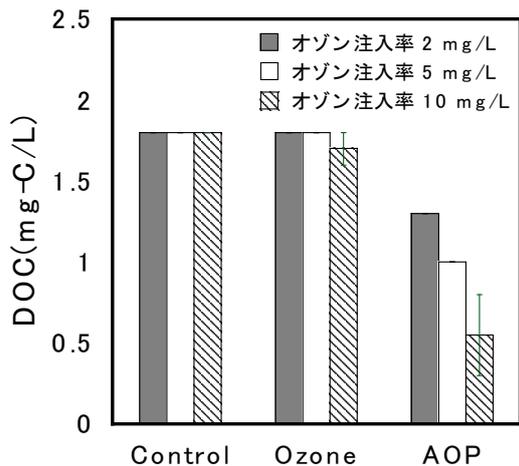


図 1 オゾン処理, およびオゾン/紫外線処理による DOC 変化(Control: 処理対象水(淀川表流水)に塩素処理をおこなった試料, Ozone: オゾン処理を行った試料, AOP: オゾン/紫外線処理を行った試料, 以下同様)

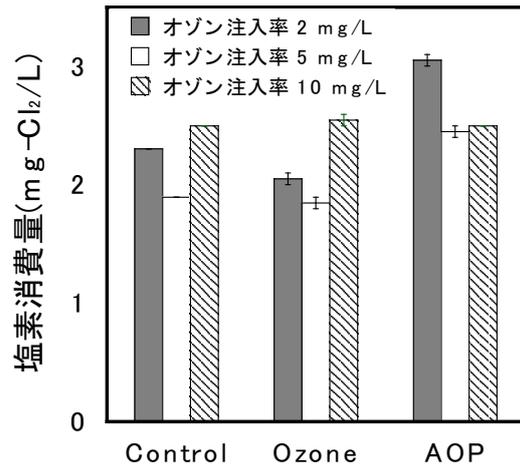


図 2 オゾン処理, およびオゾン/紫外線処理による塩素消費量変化

次に塩素消費量の変化を図 2 に示す。オゾン処理では原水と比較して 0~0.3 mg-Cl<sub>2</sub>/L の差となり大きな変化がなかった。一方で、オゾン/紫外線処理では塩素消費量が増大する傾向にあった。過酸化水素の生成量は無視できる程度であったことを考慮すると、有機物の低分子化ともないカルボニル化合物等比較的塩素との反応性が高い化合物が生成したものと考えられた。

(2) イオン交換処理による DOC, 塩素消費量, アンモニウムイオンの変化

アンモニウムイオンは、陽イオン交換処理で 10  $\mu\text{g/L}$  以下に制御できた。(図 3) また、DOC は陰イオン交換処理で約 0.3 mg/L 程度に、塩素消費量についても 0.2 mg-Cl<sub>2</sub>/L となり、塩素との反応性を低減することができた。

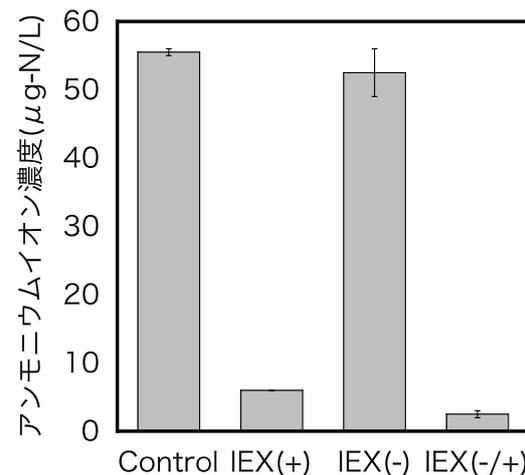


図 3 イオン交換処理によるアンモニウムイオン濃度変化(IEX(+): 陽イオン交換処理を行った試料, IEX(-): 陰イオン交換処理を行った試料, IEX(+/-): 陽イオン交換処理と陰イオン交換処理を組み合わせさせた試料, 以下

同様)

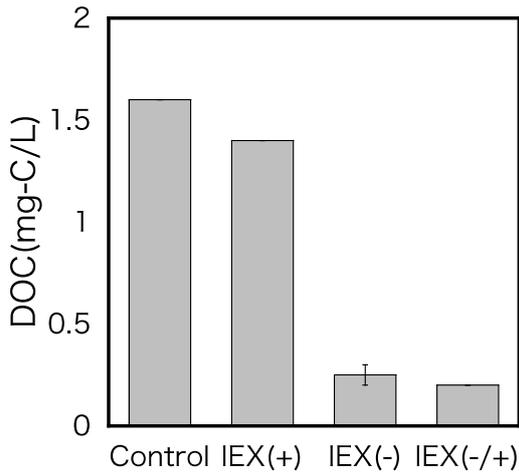


図4 イオン交換処理によるDOC変化

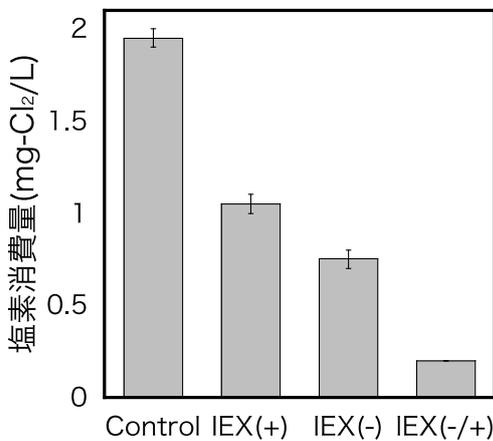


図5 イオン交換処理による塩素消費量変化

(3) オゾン/紫外線処理とイオン交換処理の組み合わせの処理性評価

連続処理後のDOC変化を図6に示す。オゾン処理後にイオン交換処理を行うことで連続処理では0.3 mg-C/Lとなったが、オゾン/紫外線処理とイオン交換の組み合わせでは最小で0.1 mg-C/Lとなり、イオン交換あるいはオゾン/紫外線処理単独よりも高い効果が得られた。また、オゾン注入率を上げることで除去率が大きくなる傾向を確認した。

さらに、オゾン/紫外線処理に増大傾向にあった塩素消費量も後段のイオン交換処理により低減された。オゾン/紫外線処理による連続処理の場合はオゾン注入率の変化が塩素消費量に大きな影響を与える結果となった(図7)。これはオゾン注入率2 mg/Lの場合はオゾン/紫外線処理を行うことで塩素消費量が増大したことが要因であると考えられる。

また、臭素酸イオンはオゾン処理(注入率2 mg/L)では約4 μg/Lの生成であり、オゾン/紫

外線処理(オゾン注入率2 mg/L)では検出されなかった。一方、オゾン注入率を10 mg/Lとした場合、オゾン処理では約18 μg/L生成し、基準値である10 μg/Lを大幅に超えるという結果となった。これに対してオゾン/紫外線処理では約6 μg/Lに留まり、オゾン注入率が10 mg/Lであってもオゾン/紫外線では基準値以下となり、臭素酸イオンの制御に有効であることが示された。なお、陰イオン交換処理を行った試料は臭素酸イオンが検出されず、強い酸化処理によって臭素酸イオンが生成した後も陰イオン交換処理によって制御が可能であった。

以上のことからオゾン/紫外線処理により生成する物質はイオン交換処理によって除去が可能であり、オゾン/紫外線処理とイオン交換処理は補完性が高く、これらを組み合わせた処理プロセスはカルキ臭低減のための浄水処理方法として合理的かつ高効率であると考えられる。

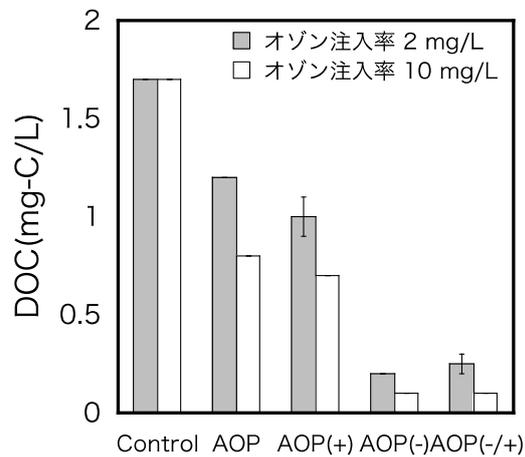


図6 オゾン/紫外線処理とイオン交換の連続処理によるDOCの変化

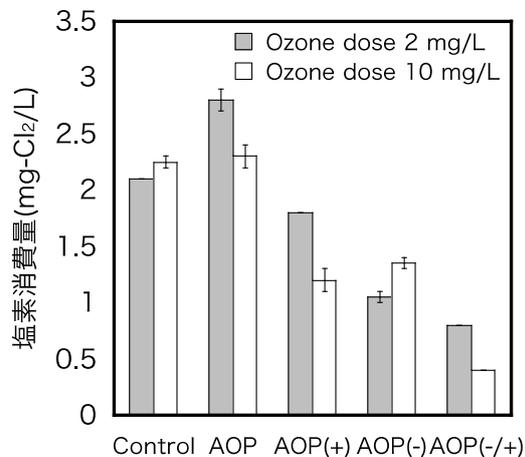


図7 オゾン/紫外線処理とイオン交換の連続処理による塩素消費量変化

(4) 酸化処理による溶存有機物の組成変化

分画手法により、オゾン/過酸化水素処理により詳細な処理特性の把握を試みた。分画手法には、Leenheerの方法を用いた。この方法では試料を pH 2 に調整した後、疎水性画分を DAX-8 に、次に塩基性 DOM (Bas) を陽イオン交換樹脂 MSC に、さらに親水性酸を陰イオン交換樹脂 MSA 吸着させるものである。この方法により、原水は親水性中性物質が多く、DOC の除去が難しい場合にも、促進酸化処理により十分にイオン化が進行し、後段のイオン交換処理で効率的に DOC の制御が可能となることを指摘した。また、塩素消費量の観点から重要な溶存有機物の画分は単位 DOC あたりでは塩基性画分であるが、濃度比を考慮すると親水性酸が重要であることがわかった。さらに、オゾン/過酸化水素処理後の残留過酸化水素の除去法について検討を行ったが、粒状活性炭との短時間（数秒間）の接触では十分に除去されないことが明らかとなった。残留過酸化水素濃度は後段の塩素要求量に大きく影響するため、通常の粒状活性炭処理を簡略化する場合には十分な注意が必要であることを指摘した。

大河内 由美子 (OHKOUCHI YUMIKO)  
京都大学・地球環境学堂・助教  
研究者番号：00391079

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2 件)

- ① 石原哲志, 越後信哉, 伊藤禎彦: オゾン/紫外線処理とイオン交換処理によるカルキ臭の制御, 第 45 回日本水環境学会年会, 講演集, p.385, 2011.3.20, 北海道大学
- ② 石原哲志, 青木佑輔, 越後信哉, 伊藤禎彦: 酸化処理とイオン交換処理の組み合わせによるカルキ臭の制御, 第 20 回日本オゾン協会年次研究講演会, 講演集, pp.127-130, 2011.6.25, 千葉工業大学津田沼キャンパス

[その他]

ホームページ等

<http://www.urban.env.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 禎彦 (ITO SADAHIKO)  
京都大学・地球環境学堂・教授  
研究者番号：10184657

(2) 研究分担者

越後 信哉 (ECHIGO SHINYA)  
京都大学・地球環境学堂・准教授