加熱下におけるばっきと細孔分布の異なる活性炭による 水道水中の残留塩素, トリハロメタン, 2-メチル・イソ・ボルネオールの濃度変化

浦田 隆行^{1,2)}, 徳満 修三²⁾, 清野 竜太郎¹⁾, 田坂 雅保¹⁾

¹⁾信州大学大学院 工学系研究科 (〒380-8553 長野市若里4-17-1)

²⁾松下電器産業株式会社 電化・住設社 電化住設研究所
(〒561-0821 大阪府豊中市日出町2-2-8)

[平成12年 9 月18日受理]

Changes in Concentration of Residual Chlorine, Trihalomethanes and 2-Methylisoborneol in Tap Water by Aeration and with Activated Carbon Having Different Pore Size Distribution under Heating

Takayuki URATA^{1,2)}, Shuzo TOKUMITSU²⁾, Ryotaro KIYONO¹⁾ and Masayasu TASAKA¹⁾

¹⁾Graduate School of Science and Technology, Shinshu University
(4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553)

²⁾Home Appliance and Housing Electronics Research Laboratory,
Home Appliance and Housing Electronics Company, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.
(2-2-8 Hinode-cho, Toyonaka, Osaka 561-0821)

[Received September 18, 2000]

Summary

The concentration of trihalomethanes in the gas phase equilibrated with a liquid phase increased with temperature. Moreover, the concentration of CHCl_3 , a main compound of trihalomethanes in tap water originated from river water, in the gas phase was higher than that in the liquid phase at 90 °C.

While blowing air into heated water, trihalomethanes in an electric thermo-pot transferred fast from liquid to gas phase due to the increase of the contact area. It is necessary to discharge the gas containing trihalomethanes outside of the pot in order to remove trihalomethanes effectively.

In the initial period of use activated carbon adsorbed trihalomethanes in heated water. Activated carbon with a wide distribution of pore diameter could not fully desorb trihalomethanes adsorbed, but that with a narrow distribution of pore diameter of about 1.4 nm could desorb almost completely at about 100 °C. Therefore, the activated carbon with the narrow distribution of pore diameter had a long lifetime for the removal of trihalomethanes.

The activated carbon was able to adsorb 2-methyl-isoborneol in heated water, and it kept the adsorptivity for a long time if the concentration of 2-methyl-isoborneol was about 100 pg/ℓ.

Key words: chlorine, trihalomethane, 2-methylisoborneol, activated carbon, aeration

1. はじめに

水道水中にはトリクロロアミン等のいわゆるカルキ臭の原因物質または原因物質を生成する残留塩素、トリハロメタンやハロ酢酸などの塩素処理による消毒副生成物、さらに水源の富栄養化によるかび臭等が含まれている¹⁻⁸⁾。これらの物質は不快な臭いや有害性を有している¹⁻¹⁴⁾。わが国においては、1992年の水道水水質基準(厚生省令)において、消毒副生成物の中でトリハロメタンなどが健康に関する項目に、ハロ酢酸等が監視項目に、かび臭の原因物質である2-メチルイソボルネオール(2-MIB)とジオスミンが快適水質項目において設定された¹⁵⁾。また、水道水はそのまま利用するだけでなく、加熱した後飲用などに利用することが多い。加熱により残留塩素濃度や2-MIB濃度は減少し、ハロゲン化副生成物濃度は増加及び減少することが報告されている¹⁶⁻²⁰⁾。高橋らによると、やかんでトリハロメタンを消失させるためには沸騰を5~10分間続ける必要がある¹⁹⁾。しかし、5~10分間沸騰させるのにはエネルギーを消費するうえ手間が掛かるので、さらに有効な方法の開発が求められる。また、お茶の種類によっては50~90℃で入れるのが望ましいので²¹⁾、できるだけ短時間の沸騰で残留塩素、消毒副生成物やかび臭などを除去することが必要である。

これまで、水道水中の残留塩素、主要な消毒副生成物の一例としてトリハロメタン、かび臭物質の一例代表として2-MIBの、加熱の仕方による濃度変化および加熱水中において活性炭を用いたときの濃度変化を調べてきた^{20, 22)}。その結果、(1)トリハロメタンは気体と液体の接触面積の増加につれて気中への移動が増加すること、(2)トリハロメタンは加熱により一旦減少しても、残留塩素が水中に存在している場合は、再度増加する場合があること、(3)加熱水中に活性炭を用いると、有効に残留塩素を除くことができるだけでなく、トリハロメタンの増加も抑えることができること等が明らかになった。

沸騰の他に、液相の揮発性分を除去する方法としてばっきがあり、浄水場等で利用されている^{13, 14, 23-25)}。しかし、加熱水中のばっきによる効果については、これまでほとんど研究されていない。また活性炭については、その吸着等の性能に細孔分布等の状態が大きく影響し、目的に合う細孔分布を有する活性炭を使用する必要がある²⁶⁻²⁸⁾。しかし、活性炭の細孔分布等が、加熱水中におけるトリハロメタンの濃度にどのような影響を及ぼすのかについては、ほとんど研究されていない。

本報では、加熱水中でのばっきによる気液接触の効果と細孔分布の異なる活性炭による残留塩素、トリハロメタン及び2-MIBの濃度変化を詳細に求め、加熱中における各成分濃度の低減及び短時間の沸騰での効果的な除

去方法を見いだしたので報告する。

2. 実験方法

2. 1 試薬と試料水

薬品はすべて和光純薬社製を使用した。トリハロメタン類は、水質試験用有機ハロゲン化物標準品を、次亜塩素酸ナトリウムは有効塩素濃度が5%以上の化学用溶液を、*o*-トリジン溶液は0.1% *o*-トリジンの塩酸溶液を使用した。その他の物質は市販の特級品をそのまま使用した。

水道水の試料としては、大阪府豊中市の給水栓から採取したものを使用した。超純水は、ミリポア社製の純水装置(RFG 40型 Low TOC システム)を用いて採取した。超純水の抵抗率は18M Ω ·cm以上であった。残留塩素試験用の試料は、水道水または超純水に次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し、1 $\pm$ 0.05mg/lに調製した。トリハロメタン試験用の試料は、水道水または超純水にCHCl₃、CHBrCl₂、CHBr₂Cl、CHBr₃を添加し、総トリハロメタン濃度を約40 μ g/lに調整した。総トリハロメタンの内訳はCHCl₃が20 μ g/l、CHBrCl₂が10 μ g/l、CHBr₂Clが5 μ g/l、およびCHBr₃が3 μ g/lとした。2-メチルイソボルネオール(2-MIB)試験用の試料は、水道水または超純水に2-MIBを添加し100pg/lとした。

2. 2 実験装置

電気湯沸かし器は、市販品をFig. 1に概略を示すように改造したものを使用した。改造点は、(1)電気湯沸かし器から外部への出湯経路の他に、容器内部への循環経路を設けたこと、(2)循環経路に気体を吸引する吸気器を設けたこと、(3)吸気器の吸気口を容器内部または電気湯沸かし器の外部とを選択できるようにしたこと、(4)容器内部の湯を外部への出湯と内部循環に切り替え

Fig. 1 Schematic diagram of electric pot with activated carbon column and aspirator

る弁を設けたこと、(5) ポンプへの電圧の印加を自由に变化できるようにしたことである。ヒーターの電力は1000Wである。活性炭カラムはポリプロピレン製の内径40mmの筒内に活性炭を詰め、上下の口を目開き0.8mmのメッシュで封じたものを使用した。電気湯沸かし器の容量は4ℓ、定格水量は3ℓであり、水を3ℓ入れたときの上部空間に位置するように活性炭カラムを取り付けた。

2. 3 分析

分光光度計は、島津製作所社製 UV-240を使用した。ガスクロマトグラフは、島津製作所社製 GC-15AのECD(電子捕獲型)検出器付きを使用した。ガスクロマトグラフ-質量分析計は、パーキンエルマー社製オートシステムガスクロマトグラフ-Q-mass 910型 質量分析計を使用した。吸着樹脂は、ウオーターズ社製 Sep-Pak C18カートリッジを使用した。比表面積・細孔分布測定装置は、島津製作所社製の ASAP2010を使用した。原子吸光測定装置は、日立製作所社製の Z-6100を使用した。

残留塩素の定量は、*o*-トリジンによる吸光光度法によりおこなった。トリハロメタンの定量は、日本水道協会

指定の上水試験方法の IV-4 有機物、揮発性有機化合物、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法、溶媒抽出-ガスクロマトグラフ法に基づきおこなった。2-MIBの定量は、日本水道協会指定の上水試験方法の IV-4 有機物、2-メチルイソボルネオール及びジェオスミン、固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法に基づきおこなった。その他の条件は既報^{21,22)}と同様である。

2. 4 活性炭

活性炭としては、クラレケミカル社製の SBJ 炭と前報²²⁾ で使用した SXJ 炭を用いた。それぞれの電子顕微鏡写真を Fig. 2 に示す。SBJ 炭はフェノールの一次粒子を凝集させ球状に造粒し、約800℃の下で水蒸気により賦活されたものであり、割れにくく微粉が少ない特徴を有している。SXJ 炭は石炭を原料として造粒され、約800℃の下で水蒸気により賦活されたものである。粒度はいずれも 1.397mm (12メッシュ) ~ 1.981mm (9メッシュ) が99%以上になるよう調整した。なお、充填密度はいずれの活性炭も 0.4 (g/ml) である。

N₂を用いて測定した活性炭の比表面積などの結果を Table 1 に、細孔分布を Fig. 3 に示す。SBJ 炭は SXJ 炭に比べ、比表面積、マイクロポアの細孔容量はおおよそ2倍であった。平均細孔径は SBJ 炭が 1.40nm, SXJ 炭が 2.31nm であり大差はない。しかし、SBJ 炭の細孔分布は 2nm 以下がほとんどであるのに対し、SXJ 炭の細孔径は広く分布している。

熱水中で活性炭を使用した際の活性炭材料に含まれる

Fig. 2 Scanning electron microscopy of activated carbon

a: SBJ activated carbon
b: SXJ activated carbon⁽²²⁾

Fig. 3 Pore size distribution of SBJ (○) and SXJ (△)

Table 1 Pore distribution of active carbon by nitrogen gas adsorption process

	specific surface area (m ² /g)	pore capacity (ml/g)		Average pore diameter (nm)
		1-300nm	<1nm	
	(BET)	(desorption)	micro pore	
SXJ ⁽²²⁾	1072	0.397	0.376	2.31
SBJ	1954	0.433	0.796	1.40

成分の溶出量を見積もるため、金属成分の溶出量の測定を行った。1ℓの超純水に活性炭を10g入れ、1時間煮沸した後の純水中への溶出成分の濃度を原子吸光法により測定した。結果をTable 2に示す。いずれの活性炭も熱水中での金属成分の溶出量は非常に僅かであり、熱水中でも活性炭材料からの溶出物はほとんど無いと推定される。

2. 5 平衡吸着量の測定

超純水を用いCHCl₃を1mg/ℓとなるよう調製した試験水1ℓと活性炭適量を密閉容器に入れ、所定の温度で振とうさせた。24時間後の液中のCHCl₃の濃度を測定し、平衡吸着量を求めた。本実験で用いた活性炭は、24時間以上振とうさせても吸着量は変化しなかった。

3. 結果と考察

3. 1 ばっきによるトリハロメタンの除去

3. 1. 1 温度による気液平衡の変化

トリハロメタンの平衡時における気相中と液相中の濃度比は、50℃までは既に報告されている^{12,13)}。さらに、高温での数値を知るために以下の実験を行った。

22.5mℓの密閉容器に、超純水にトリハロメタンの成分であるCHCl₃又はCHBr₃を添加した溶液10mℓを入れ、30℃、60℃と90℃での気体と液体に対する分配を測定した。気相中濃度は密閉容器のヘッドスペース中の濃度を測定し、液相中濃度は気相中濃度測定結果から算出した。気液平衡を示す気体と液体の濃度比Hは式(1)で

Table 2 Concentration (mg/ℓ) of some elements dissolved from SXJ and SBJ activated carbon

Elution component	K	Na	Ca	Mg	Mn	Fe
SXJ ⁽²⁾	0.07	0.18	1.05	<0.01	<0.01	<0.01
SBJ	0.05	0.09	0.28	<0.01	<0.01	<0.01

Fig. 4 The ratio of the concentration of trihalomethane in the gas phase to that in the liquid Phase (H) against temperature

●: Chloroform
■: Bromoform

定義し、単位体積あたりの質量の比で表した。

$$H = \text{気中の濃度}(\mu\text{g}/\ell) / \text{液中の濃度}(\mu\text{g}/\ell) \cdots (1)$$

Fig. 4に気液の濃度比と温度の関係を示す。30℃での測定値は米国環境保護庁の出版物に報告された結果とよく一致している¹³⁾。30℃ではいずれの成分も主に液相中に存在しているが、90℃では気相中での存在割合が増加した。特に、トリハロメタンの主成分であるCHCl₃は気相中の濃度の割合が液相中を上回った。トリハロメタンのような揮発成分はばっきによる除去は有効であり、特に高温時にはその効果が顕著であると期待される。

3. 1. 2 吸気器による、残留塩素とトリハロメタンの濃度変化

残留塩素は、加熱によってほとんど揮発しないことが知られている²⁰⁾。そこで、ばっきによる効果は主としてトリハロメタンに対して調べた。

Fig. 1に示した電気湯沸かし器を用い、超純水および水道水を用いて調製した試料水中のトリハロメタン濃度の変化をFig. 5に示す。実験は、(1) 加熱のみの場合、(2) 水を循環して加熱した場合、(3) 水を循環して加熱するとともに、容器内部から吸気し循環管内でばっきさ

Fig. 5 Residual percentages of trihalomethanes in (a) high purity water and (b) tap water against heating time

Flow rate (ℓ/min) and air inlet:

○, (0.0 ℓ/min, no inlet);
□, (2.0 ℓ/min, no inlet);
▲, (2.0 ℓ/min, from inside);
●, (2.0 ℓ/min, from outside)

せた場合、(4) 水を循環して加熱するとともに、湯沸かし器の外部から吸気し循環管内でばっきさせた場合についておこなった。吸気器の吸気速度は300mℓ/minであった。

いずれの試料も沸騰までの加熱中は、気液の接触面積が増大するにつれ液相中のトリハロメタン濃度は低下し、沸騰によってさらに急激に減少した。外部から空気を導入することにより、内部からの場合に比べ、液相中の濃度はわずかに低下した。常温において、ばっきによるトリハロメタン等の除去を目的とする場合は、液体の容量に対して気体の容量は5～30倍となるように提案したものが多い^{13,23,25)}。本実験で、電気湯沸かし器の容器の容量は4ℓ、用いた水量は3ℓであるので、気体を内部から取り込む場合は、気体は液体の1/3である。一方、外部から空気を取り込む場合には沸騰までの約18分間で、気体は液体の約1.8倍程度である。これらの場合、気液平衡に基づくトリハロメタンの液相から気相への移動だけでトリハロメタンを除去しようとするとは不十分である。内部のトリハロメタンが排出されなければ、Fig. 4に示した濃度比以上は液相から気相に移動できない。トリハロメタンを電気湯沸かし器の外部へ排出するために、外部から空気を流入させると外部の汚れも同時に流入する可能性がある。電気湯沸かし器を用いてトリハロメタンを取り除くためには、ばっきの他に別的手段を組み合わせる必要がある。

3. 2 活性炭による残留塩素とトリハロメタンの除去

3. 2. 1 活性炭によるトリハロメタンの吸着

温度による各活性炭へのトリハロメタンの吸着量変化を調べるために、トリハロメタンの主な成分であるCHCl₃の30℃と90℃における平衡吸着量を測定した。その結果をFig. 6に示す。いずれも30℃に比べ90℃の吸着量は1/20以下であった。SXJ炭に比べSBJ炭の30℃における吸着量はおよそ2倍であり、比表面積およびマイクロポアの細孔容量の比と同じであった。

Fig. 6 Adsorption isotherm of chloroform

Activated carbon and temperature:
 ●, (SXJ, 30 °C); ■, (SXJ, 90 °C);
 ○, (SBJ, 30 °C); □, (SBJ, 90 °C)

3. 2. 2 循環経路内の活性炭による残留塩素とトリハロメタンの濃度変化

超純水および水道水を用いて、残留塩素とトリハロメタンを調製した試料について、吸気器の吸入口を容器内側とし、循環管の出口に活性炭を設置して実験をおこなった。細孔分布の影響を調べるため、SXJ活性炭は30g、SBJ活性炭は15g使用し、表面積、吸着容量などを同一にした。未使用の新しい活性炭を用いた場合の残留塩素の濃度変化をFig. 7に、トリハロメタンの濃度変化をFig. 8に示した。さらに、水道水を用いての残留塩素、トリハロメタンと2-MIBを調製した試料について、100回実験をおこなった後の活性炭を使用してさらに実験をおこなった。本実験では、試料水3ℓをFig. 1に示した装置に入れ湯沸かしした後、約95℃で12時間保温する操作を使用回数1回とした。湯沸かし中、湯は循環し活性炭と接触するが、保温中は循環をさせなかった。超純水および水道水を用いて調製した試料についてのトリハロメタンの濃度変化をFig. 9に示した。

超純水または水道水を用いての実験のいずれの場合も、残留塩素濃度は活性炭を用いることにより急速に低

Fig. 7 Residual percentages of residual chlorine against heating time. Test solution was prepared with (a) high-purity water and (b) tap water

Flow rate (ℓ/min) and activated carbon:

○, (0 ℓ/min, nothing);
 □, (2.0 ℓ/min, nothing);
 ●, (2.0 ℓ/min, SBJ);
 ▲, (2.0 ℓ/min, SXJ)

下した。活性炭の種類による違いは殆ど無く、表面積が同じであれば、同程度の性能を發揮した。残留塩素の除去性能は、100回使用後でも変化はなかった。活性炭による残留塩素の除去は吸着によるのではなく触媒作用であるので、その性能は非常に長期間維持できた^{22,26)}。湯沸かし器内の高温条件下で活性炭を使用することにより、少量の活性炭で長期間残留塩素が除去できた。

新しい活性炭を用いた場合、超純水および水道水を用いて調製したいずれの試料においても、トリハロメタンの濃度は活性炭を使用することにより減少した。加熱時間は、例えばトリハロメタンを95%除去する場合、沸騰のみの場合に比べ、活性炭及びばっきをおこなうことにより、約3分間の短縮が図れた。Fig. 6のCHCl₃に対する平衡吸着量が、この実験でのトリハロメタンにも適用できるとすると、濃度が約40 µg/l、温度が90℃の場合、30gのSXJ活性炭及び15gのSBJ活性炭はいずれも約0.7 mgの吸着能力を有する。濃度が約40 µg/lの試料水3 ℓ中のトリハロメタン量は0.12 mgであるので、活性炭が

新しいときは高温でもトリハロメタンを吸着できる。超純水を用いた試料で、活性炭を用いた場合は用いない場合よりもトリハロメタン濃度が低下した。これは、活性炭により吸着されたためと推定される。水道水を用いた試料において、活性炭を用いた場合は、トリハロメタンの濃度を湯沸かし中も大きく減少させることができ、浄化に必要な沸騰時間の短縮が図れた。これは活性炭のトリハロメタンの吸着作用と残留塩素の除去によるトリハロメタンの生成を抑制した効果による。なお、前報²⁰⁾と同様に、活性炭を用いたものは、保温中においてもトリハロメタン濃度の増加はなかった。

100回使用後の結果について考察すると、SBJ炭は初期との差は小さいが、SXJ炭は初期に比べトリハロメタンの除去効果が減少した。超純水を用いた試料について試験した結果では、活性炭を用いた場合と用いない場合では、ほとんど同程度の除去効果となった。SXJ炭のトリハロメタンの吸着作用がほとんど無くなったことを示している。Fig. 5に示されているように、ばっき

Fig. 8 Residual percentages of trihalomethanes against heating time using new activated carbon

Test solution was prepared with (a) high-purity water and (b) tap water

Amounts of activated carbon (g), flow rate (ℓ/min) and injection flow rate (ℓ/min):

- , (0 g, 0 ℓ/min, 0 ℓ/min);
- , (0 g, 2.5 ℓ/min, 0.3 ℓ/min);
- , (SBJ 15 g, 2.5 ℓ/min, 0.3 ℓ/min);
- ▲, (SXJ 30 g, 2.5 ℓ/min, 0.3 ℓ/min)

Fig. 9 Residual percentages of trihalomethanes against heating time using activated carbon after 100 times used

Test solution was prepared with (a) high-purity water and (b) tap water

Amounts of activated carbon (g), flow rate (ℓ/min) and injection flow rate (ℓ/min):

- , (0 g, 0 ℓ/min, 0 ℓ/min);
- , (0 g, 2.5 ℓ/min, 0.3 ℓ/min);
- , (SBJ 15 g, 2.5 ℓ/min, 0.3 ℓ/min);
- ▲, (SXJ 30 g, 2.5 ℓ/min, 0.3 ℓ/min)

をしない場合の残留トリハロメタンの量から類推して、トリハロメタンの25%を活性炭が吸着すると仮定すると、100回の試験では約3mgが吸着されることになる。しかし、約40 $\mu\text{g}/\ell$ の濃度における90 $^{\circ}\text{C}$ の活性炭の平衡吸着量は、30gのSXJ活性炭及び15gのSBJ活性炭共に約0.7mgしかないので、SXJ炭において吸着能力が認められなくなったのは、吸着できる容量を超えてしまったことによる。しかし、SBJ炭にはトリハロメタンの除去効果が認められた。SBJ炭は短時間でトリハロメタンを吸着するだけでなく、長時間保温中に吸着したトリハロメタンを気相中へ脱離していると推測される。

3. 2. 3 活性炭の寿命

(1) 平衡吸着量

100回使用後の各活性炭の30 $^{\circ}\text{C}$ における CHCl_3 の吸着平衡をFig. 10に示す。SXJ炭の吸着量は初期に比べ減少しているのに対し、SBJ炭はほとんど減少しなかった。

(2) 脱離実験

Fig. 6の30 $^{\circ}\text{C}$ における平衡吸着測定で用いた乾燥重量1gに相当する活性炭を、乾燥した1 ℓ の密閉容器に入れ、90 $^{\circ}\text{C}$ に1時間保持した後の容器内の気相中の CHCl_3 量を測定した。測定後、活性炭は新しい密閉容器に移し、さらに容器内の気相中の CHCl_3 量を測定した。この操作を繰り返し、脱離量を求めた結果をFig. 11に示した。SBJ炭は脱離実験を繰り返す毎に CHCl_3 を脱離し、20回程度で吸着した量を100%近く脱離したが、SXJ炭は65%程度までしか脱離しなかった。

本脱離条件で、SBJ炭はトリハロメタンの脱離が十分おこなわれた。他方、SXJ炭は完全には脱離されなかった。これは、活性炭の細孔分布の違いが主な要因であると推定される。SBJ炭は1.4nmの細孔径を中心とし、その分布は狭い。しかし、SXJ炭は、SBJ炭に比べより小さな細孔からさらに大きな細孔まで非常に広い分布を有している。SXJ炭がSBJ炭ほど再生しなかったのは、1.4nm以下の細孔内でトリハロメタンが強く拘束されたためであると推定される。また、SXJ炭は、SBJ炭に

比べ、水道水中に存在する大きな分子も吸着できる細孔を有している。トリハロメタンを吸着し、脱離できる細孔の割合はSBJ炭に比べ非常に少ないので、トリハロメタンの吸着性能は時間とともに低下したものと推測される。

湯沸かし中は、電気湯沸かし器内の水は循環し活性炭と接触することにより、トリハロメタンは短時間で活性炭に吸着される。そして、SBJ炭では、比較的長時間の保温中に活性炭からトリハロメタンが脱離し、湯沸かし器の蒸気通路より排出され活性炭は再生されたと推定される。

3. 3 ばっきと活性炭による2-メチルイソボルネオールの除去

水道水に2-メチルイソボルネオール(2-MIB)を100 $\mu\text{g}/\ell$ となるよう溶解させた試験液を用い、Fig. 1に示した電気湯沸かし器における、2-MIBの濃度変化を求めた結果をFig. 12に示した。活性炭は未使用と100回使用後のものである。2-MIBもばっきにより気相中へ移動することが認められた。高温水中でも2-MIBは活性炭に吸着し、使用100回後でもいずれの活性炭に対する吸着性能に変化はなかった。活性炭及びばっきをおこなうことにより、加熱時間の短縮が図れた。Fig. 13に30 $^{\circ}\text{C}$ における2-MIBに対する吸着等温線を示す。トリハロメタンに比べ、吸着能力が高く、さらに含有濃度も低いため、100回程度の使用では変化が認められなかったものと推定される。

トリハロメタンのように活性炭に吸着されにくい物質は、適切な細孔分布を持つ活性炭を使用することにより脱離と吸着を行い、活性炭の長寿命化を図り、長期間除去能力を維持することができた。2-MIBのように、分子量が比較的高いため活性炭に吸着されやすく、また含有濃度が低い物質については、高温条件下でも吸着性能は長期間維持された。トリハロメタン以外の消毒副生成物や2-MIB以外の臭気物質に対しても今後検討するこ

Fig. 10 Adsorption isotherm of chloroform

Activated carbon: ●, SXJ; ○, SBJ

Fig. 11 Desorption of trihalomethanes from activated carbon

Activated carbon: ●, SXJ; ○, SBJ

Fig. 12 Residual percentage of 2-MIB using (a) new activated carbon and (b) activated carbon after 100 times used

Amounts of activated carbon (g), flow rate of water (l/min) and flow rate of aeration (l/min):

- , (0 g, 0 l/min, 0 l/min);
- , (0 g, 2.5 l/min, 0.3 l/min);
- ▲, (SXJ 30 g, 2.5 l/min, 0.3 l/min);
- , (SBJ 10 g, 2.5 l/min, 0.3 l/min)

Fig. 13 Adsorption isotherm of 2-MIB
Activated carbon: ●, SXJ; ○, SBJ

とにより、長期間除去能力を維持し、加熱時間の短縮を図ることができる活性炭浄水技術の確立が可能であると推定される。

要約

液相と平衡にある気相のトリハロメタンの濃度は温度の上昇とともに増大する。さらに、河川水を原水とした

水道水中のトリハロメタンの主成分である CHCl_3 は 90°C においては液相よりも気相での濃度が高くなった。

湯沸かし器で加熱水中に空気を吹き込み、気相と液相の接触面積を増加させると、トリハロメタンは液相から気相に速く移動した。トリハロメタンを効果的に除去するためには、トリハロメタンを含む気体を装置外へ排出することが必要である。

使用初期の活性炭は、加熱水中でトリハロメタンを吸着した。細孔径が広く分布している活性炭は、吸着したトリハロメタンを完全には脱離できないが、細孔径が 1.4 nm 程度の分布の狭い活性炭は、 100°C 程度でも吸着したトリハロメタンをほぼ 100% 脱離することができた。したがって、トリハロメタンの除去のために、分布の狭い活性炭は長い寿命をもっていた。

2-メチルイソボルネオールは加熱水中でも活性炭に吸着され、 100 pg/l 程度の濃度であれば、活性炭はその吸着性能を長期間維持した。

文 献

- 1) 鍋田好雄, 西川真人: カルキ臭の原因物質と低減化, 水道協会雑誌, **66**, 16-23 (1997)
- 2) Rook, J.J.: Production of portable water from a highly polluted river. *Water Treat. Exam.*, **21**, 259 (1972)
- 3) Rook, J.J.: Formation of haloform during chlorination of natural water. *Water Treat. Exam.*, **23**, 234 (1974)
- 4) Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J. and Kroner, R.C.: The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water. *J. AWWA*, **66**, 739 (1974)
- 5) 上野 仁, 本寿 昭, 佐谷戸安好, 中室克彦: 揮発性塩素処理副生成物の変異原性及び給水栓水における分布, 水道協会雑誌, **65**, 20-27 (1996)
- 6) Koch, B. and Kansner, S.W.: Occurrence of distribution by-products in a distribution system. Proceedings: Annual Conference sponsored by American Water Works Association. Pt.2. pp.1203-1230 (1989)
- 7) Peters, R.J.B., Erkelen, C., de Leer, E.W.B. and de Galan, L.: The analysis of halogenated acetic acids in Dutch drinking water, *Water Res.*, **25**, 473-477 (1991)
- 8) 日本水道協会: 水道水のかび臭の原因と対策 (1), 水道協会雑誌, **47**, 67-90 (1978)
- 9) Hariss, R.H., Brecher, E.M. and the Editors of Consumer Reports: Is the water safe to drink?. *Consumer Rep.*, **39**, 436 (1974)
- 10) U.S. National Institute of Health: Drinking water disinfectants. *Environ. Health Perspec.*, **46** (1982)

- 11) 八木正一：水道における臭気の表現方法とかび臭強さ及び感知濃度の測定方法，臭気の研究，**20**，(5)，309-319 (1989)
- 12) 梶野勝司，芦谷和芳：水中のトリハロメタンの分析法，用水と廃水，**8**，43-51 (1981)
- 13) 米国環境保護庁（真柄泰基訳）：飲料水とトリハロメタン制御，公害対策技術同友会，東京（1985）
- 14) 丹保憲仁：水道とトリハロメタン，技術同出版，東京（1983）
- 15) 厚生省令第69号，水質基準に関する省令
- 16) 菅谷なえ子，中川友夫，山本親男，高橋保雄，森田昌敏：加熱水中の消毒副生成物濃度の変化，環境化学，**7**，801-808 (1997)
- 17) 高橋保雄，西尾高好，森田昌敏：水道水中の消毒副生成物と排水の消毒副生成物生成能，環境化学，**7**，489-494 (1997)
- 18) Takahashi, Y., Onodera, S. and Morita, M.: Characterization and determination of halogenated organic compounds in river water and drinking water. *J. Environ. Chem.*, **10**, 273-280 (2000)
- 19) 高橋保雄，森田昌敏：加熱による水道水中のハロゲン化消毒副生成物の濃度及び組成変化，環境化学，**8**，465-472 (1998)
- 20) 浦田隆行，徳満修三，清野竜太郎，田坂雅保：種々の加熱条件下における水道水中の残留塩素，トリハロメタン，2-メチルイソボルネオール濃度変化，環境化学，**9**，29-37 (1999)
- 21) 茶の入れ方研究会：茶業研究報告，**40**，58-66 (1973)
- 22) Urata, T., Tokumitsu, S., Kiyono, R. and Tasaka, M.: Change in Concentrations of Residual Chlorine and Trihalomethanes with Activated Carbon under Various Heating Conditions. (submitted to *J. Environ. Chem.*)
- 23) 日本水道協会：トリハロメタンに関する対策について，水道協会雑誌，No.561，59-74 (1981)
- 24) 米国環境保護庁（水道浄水プロセス協会訳）：高度浄水処理技術の技術指針—最適な浄水プロセス選定のために，pp73-74 (1989)
- 25) 斉藤隆彦，奥山貞一，加藤 勝，小山正俊：結合塩素転換処理とばっき処理の併用によるトリハロメタンの低減化，用水と廃水，**39**，211-220 (1997)
- 26) Hassler, J.W.: Activated carbon, Chemical publishing company, New York (1963)
- 27) 布浦雅子，北野正明，宮浦年男，足立伸一，前田吉門，伊都輝夫：活性炭による浄水処理—細孔分布と処理効率—，大阪府立公衆衛生研究所研究報告，**23**，105-120 (1985)
- 28) 山崎達明，佐藤嘉久，小林左東司：活性炭の細孔分布とフミン質吸着特性，日本化学会誌，**3**，285-290 (1993)