

表 6 紫外線照射前後の紫外線透過率 (%)

条件	照射前	対照		低圧		中圧	
		1時間	5時間	1,000 mJ/cm ²	10,000 mJ/cm ²	1,000 mJ/cm ²	10,000 mJ/cm ²
条件 1	80.8	84.1	87.2	94.4	96.5	91.5	99.6
条件 2	98.8	98.8	99.3	98.8	98.5	99.0	98.6

※波長 254nm、10mm セルの値

※各試験終了後 1 時間以内に測定した

表 7 照射条件一覧

項目	記号	低圧照射条件	中圧照射条件
紫外線強度 (mW/cm ²)	I	4.4	24.8
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	J	1,000 10,000	1,000 10,000
試験対象水量 (L)	V	2.0	2.0
照射管容積 (L)	V _R	0.266	0.76

表 8 反応時間

条件		反応時間 (分)		
ランプ	反応条件	塩素反応時間	紫外線照射時間	合計
低圧	1,000 mJ/cm ²	30.0	28.5	58.5
	10,000 mJ/cm ²	30.0	284.8	314.8
中圧	1,000 mJ/cm ²	30.0	17.7	47.7
	10,000 mJ/cm ²	30.0	176.9	206.9
対照	1 時間	58.5	0.0	58.5
	5 時間	314.8	0.0	314.8

4. 試験結果

条件1の試験結果を表9に、条件2の試験結果を表10に示す。また紫外線照射時の残留塩素、トリハロメタン、臭素酸、亜硝酸態窒素およびアルデヒドの挙動を図4～図8に示す。

表9 条件1の試験結果

測定項目		照射前	対照		低圧		中圧	
			1時間	5時間	1,000 mJ/cm ²	10,000 mJ/cm ²	1,000 mJ/cm ²	10,000 mJ/cm ²
総トリハロメタン	mg/L	0.055	0.097	0.137	0.098	0.014	0.042	0.002
クロロホルム	mg/L	0.010	0.012	0.011	0.010	0.012	0.011	0.001
ジブロモクロロメタン	mg/L	0.020	0.038	0.064	0.028	0.002	0.012	<0.001
ブロモジクロロメタン	mg/L	0.022	0.038	0.044	0.031	<0.001	0.017	<0.001
ブロモホルム	mg/L	0.003	0.009	0.018	0.028	<0.001	0.002	<0.001
臭素酸	mg/L	0.001	0.001	0.001	0.035	0.015	0.005	<0.001
TOC	mg/L	1.74	1.66	1.68	1.64	1.54	1.68	1.19
残留塩素	mg/L	3.1	3.2	2.3	0.4	0.05	<0.05	<0.05
塩素酸	mg/L	0.47	0.47	0.48	0.68	0.64	0.55	0.60
アセトアルデヒド	mg/L	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.010	0.002	0.016
ホルムアルデヒド	mg/L	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.011	0.005	0.035

表10 条件2の試験結果

測定項目		照射前	対照		低圧		中圧	
			1時間	5時間	1,000 mJ/cm ²	10,000 mJ/cm ²	1,000 mJ/cm ²	10,000 mJ/cm ²
硝酸態窒素	mg/L	10.27	10.26	10.13	10.04	9.91	9.99	9.23
亜硝酸態窒素	mg/L	<0.005	<0.005	<0.005	0.008	0.034	0.086	1.02
臭素酸	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	0.061	0.125	0.030	0.017
TOC	mg/L	0.12	0.16	0.32	0.16	0.31	0.16	0.48
残留塩素	mg/L	2.0	1.9	1.9	0.9	0.1	0.1	<0.05
塩素酸	mg/L	0.07	0.07	0.07	0.14	0.17	0.10	0.10

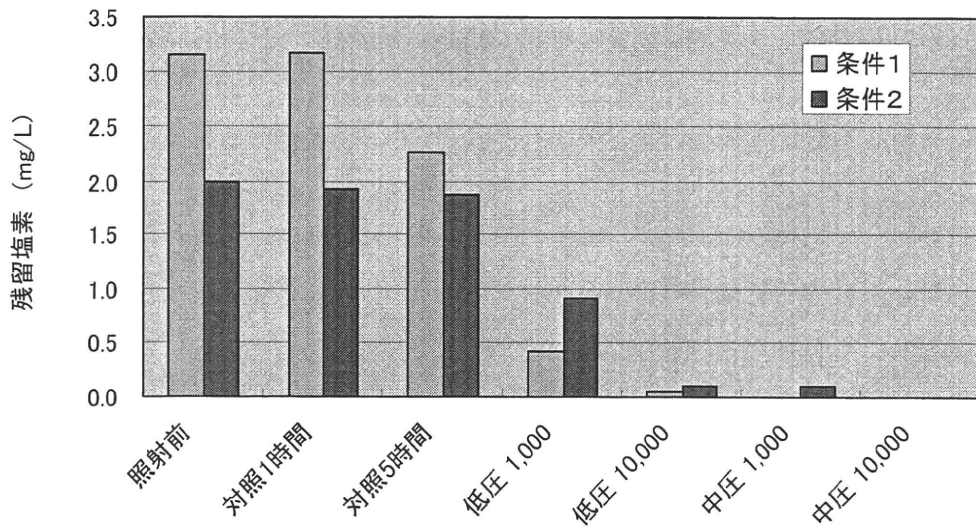


図4 紫外線照射時の残留塩素の挙動

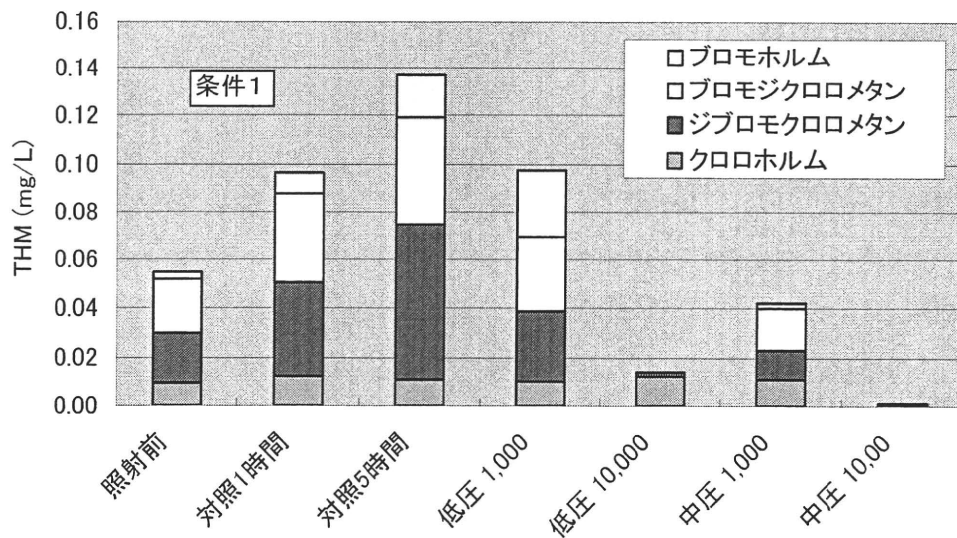


図5 紫外線照射時のトリハロメタン (THM) の挙動

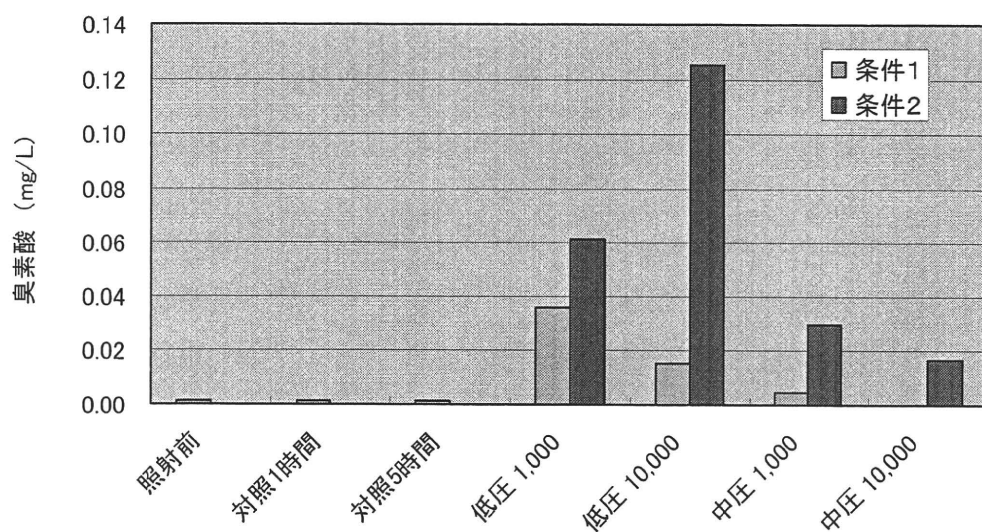


図6 紫外線照射による臭素酸の生成

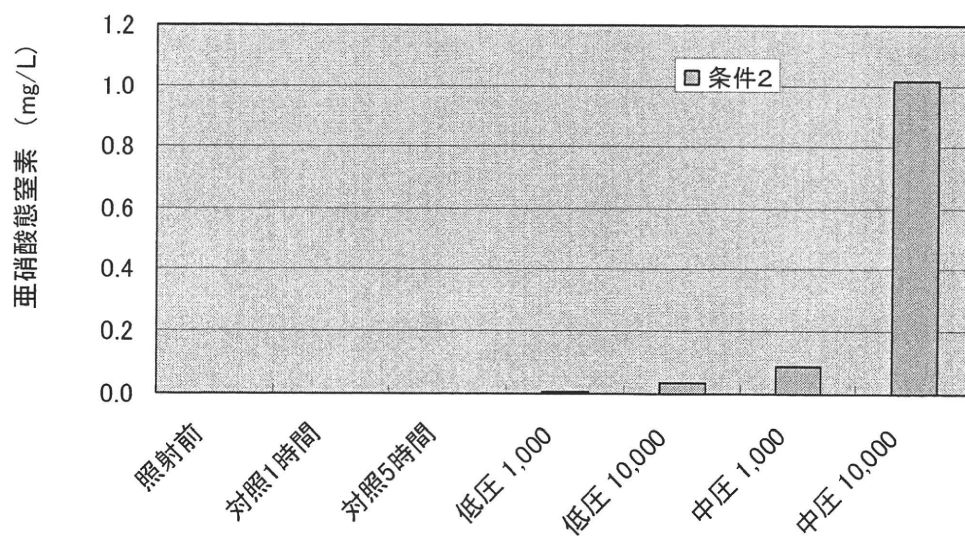


図7 紫外線照射による亜硝酸態窒素の生成

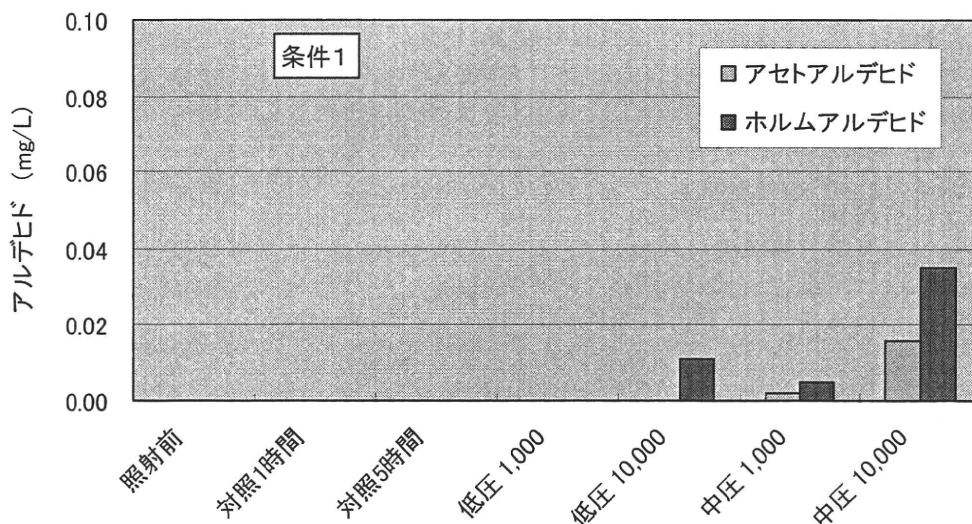


図8 紫外線照射によるアルデヒドの生成

上記の図表からみた、各水質項目別の結果は以下のとおりである。

(1) 残留塩素

残留塩素は紫外線照射によって分解される。低圧紫外線ランプよりも中圧の方が、また照射量の高い方が、残留塩素は減少する。条件1は、TOCの影響により、条件2に比べて残留塩素が分解されやすい傾向にある。

(2) トリハロメタン

残留塩素の影響で、対照1時間及び対照5時間では時間経過と共に増加する。「低圧紫外線ランプ、1,000mJ/cm²」では対照1時間と同程度、それ以外の条件では照射前より減少しており、紫外線照射によって分解される傾向がある。

(3) 臭素酸

臭化物イオンと残留塩素の共存下に紫外線を照射すると、酸化促進反応により臭素酸が生成される。条件1では、低圧紫外線ランプの場合は水道水質基準値(0.01mg/L)を満足できない。一方、中圧紫外線ランプでは残留塩素が分解されているため、臭素酸の生成は少ない。条件2では、いずれの条件でも臭素酸は生成され、水道水質基準値(0.01mg/L)を満足できない。

また、臭素酸の生成量が多い要因の一つとして、今回の試験条件は、臭化物イオンが通常の水道原水の数倍～十倍程度と非常に高いことが挙げられる。

(4) 亜硝酸態窒素

紫外線照射によって硝酸態窒素の還元が生じ、亜硝酸態窒素が生成される。低圧紫外線ランプより中圧の方が、さらに照射量の高い方が生成量が多い。中圧紫外線ランプではいずれの条件でも水質管理目標値（0.05mg/L以下(暫定)）を超える値となった。

(5) アセトアルデヒド及びホルムアルデヒド

アセトアルデヒドとホルムアルデヒドは紫外線照射によって僅かに増加するが、ホルムアルデヒドについては、いずれの場合も水道水質基準値（0.08mg/L）を下回っている。なお、アセトアルデヒドについては、水質基準や水質管理目標は設定されていない。

5. 考 察

紫外線照射試験の結果から、対象水中の前駆物質濃度が今回の試験条件のように高い場合には、1,000mJ/cm²、10,000mJ/cm²といったクリプトスポリジウム等対策で用いる照射量よりも非常に高い照射量で紫外線照射を行うと、臭素酸、亜硝酸態窒素、アセトアルデヒド及びホルムアルデヒドが生成され、トリハロメタンは分解されることが分かった。

通常の設定は、水量、水温、紫外線強度等が一定の範囲を超えると運転できないように設計されており、通常はこのような照射量になることはないと考えられるが、例えば、頻繁な運転停止を避ける目的で、水を流さずにランプを点灯し続けるような運転をする場合には、紫外線が過照射とならないような配慮が必要である。

2. 4 紫外線照射試験結果（その2）

1. 目的

紫外線照射による副生成物生成の有無を確認することを目的とする。

2. 試験内容

(1) 試験条件

試験条件は表 1 に示した。試験水組成は 2 条件とし、条件 1 はトリハロメタン（以下、THM と略すことがある）、臭素酸および塩素酸の生成、条件 2 は臭素酸および塩素酸の生成を確認するために設定した。紫外線照射は低圧および中圧の 2 種類のランプを用い、それぞれ 50、100、200、500 mJ/cm² 照射した。なお、照射方式は試験水循環式である。

表 1 試験条件

項 目	条 件
試験方法	循環照射式
紫外線ランプ	低圧、中圧
照射量	0、50、100、200、500 mJ/cm ²
照射温度	20℃
試験水	条件 1 : 残留塩素 : 1 mg/L、臭化物イオン : 0.5 mg/L、 TOC : 3 mg/L、pH : 7.0 条件 2 : 残留塩素 : 1 mg/L、臭化物イオン : 0.5 mg/L、 TOC : 0 mg/L、pH : 7.0

精製水に各物質を添加して調整した。

(2) 水質分析項目

紫外線照射前、照射後の試料について表 2 に示す水質項目を分析した。なお、分析方法は水道試験法に準拠した。トリハロメタン、臭素酸、塩素酸の分析試料は照射終了後直ちに残留塩素を消去してから分析に供した。

表 2 水質分析項目

水質項目	条件 1	条件 2
総トリハロメタン	○	—
クロロホルム	○	—
ブロモジクロロメタン	○	—
ジブロモクロロメタン	○	—
ブロモホルム	○	—
臭素酸	○	○
塩素酸	○	○
残留塩素	○	○
TOC	○	○

3. 試験方法

(1) 試薬

臭化カリウムは和光純薬 試薬特級を用いた。タンニン酸は和光純薬 化学用を使用した。次亜塩素酸ナトリウムは水道用（有効塩素濃度：14 %）を精製水で希釈して用いた。その他の試薬も試薬特級を使用した。

(2) 試験水の調製

試験水の組成を表 3 に示す。条件 1 の TOC 成分はタンニン酸により調整した。なお、TOC を 3.0 mg/L にするためのタンニン酸濃度は 5.5 mg/L である。試験水は次亜塩素酸ナトリウム以外のすべての試薬を添加した後、0.01 M 硫酸で pH を調整してから定容した。塩素添加の 30 分後に紫外線照射を開始した。

表 3 試験水の組成

組成		条件 1	条件 2	備考
炭酸水素ナトリウム	mM	2.0	2.0	
タンニン酸	mg/L	5.5	—	TOC:3.0mg/L (条件 1 のみ)
臭化カリウム	mg/L	0.75	0.75	臭化物イオン:0.5 mg/L
塩素注入率	mg/L	13.5	1.0	残留塩素:1 mg/L
pH	—	7.0±0.2	7.0±0.2	0.01 M 硫酸で調整

(3) 塩素注入率の決定

塩素注入率を決定するため、各試験水に所定量の次亜塩素酸ナトリウム希釈液を添加し、20℃で攪拌した。30 分、60 分後の遊離残留塩素を表 4 に示す。塩素添加 30 分後の遊離残留塩素が 1 mg/L になる塩素注入率は条件 1 で 13.5 mg/L、条件 2 で 1.0 mg/L である。

なお、次亜塩素酸ナトリウム希釈液の遊離残留塩素はヨウ素滴定で、試験水の遊離残留塩素は DPD 法で測定した。

表 4 塩素注入率の決定

条件 1			条件 2		
塩素 注入率 (mg/L)	残留塩素濃度 (mg/L)		塩素 注入率 (mg/L)	残留塩素濃度 (mg/L)	
	30 分後	60 分後		30 分後	60 分後
13.0	0.3	0.0	1.0	1.0	0.9
13.5	0.9	0.4	1.1	1.1	1.1
14.0	1.1	0.7	-	-	-
14.5	1.5	1.1	-	-	-
15.0	2.0	1.6	-	-	-

(4) 紫外線照射装置

紫外線照射装置の主な仕様を表5に、低圧照射装置の概要を図1に、中圧照射装置の概要を図2に示す。また、低圧ランプによる紫外線照射の状況を写真1に、中圧ランプによる紫外線照射の状況を写真2に示す。紫外線照射は「紫外線照射が水道水質に与える影響に係る調査のための JWRC 被照射液調製方法（財）水道技術研究センター」に準拠して実施した。

照射装置の紫外線強度は事前の換算紫外線照射量（RED）試験により求めた。詳細は次項に記す。なお、紫外線ランプは30分間以上点灯して安定した後に照射試験を開始した。また、試験中の試験水は遮光し、恒温水槽に浸漬して水温を20℃に保持した。

表5 照射試験の仕様

仕様	低圧紫外線水銀ランプ	中圧紫外線水銀ランプ
ランプ	50 W、発光長 425 mm	2,200 W、発光長 220 mm
照射管	合成石英製、内径 22 mm×長さ 350 mm × 1本 ランプと照射管の距離 30 mm	合成石英製、内径 22 mm×長さ 200 mm × 1本 ランプと照射管の距離 650 mm
紫外線強度	約 5.1 mW/cm ²	約 11.8 mW/cm ²
試験水の容量	10.0 L	10.0 L
循環水量	6.7 L/min	6.7 L/min

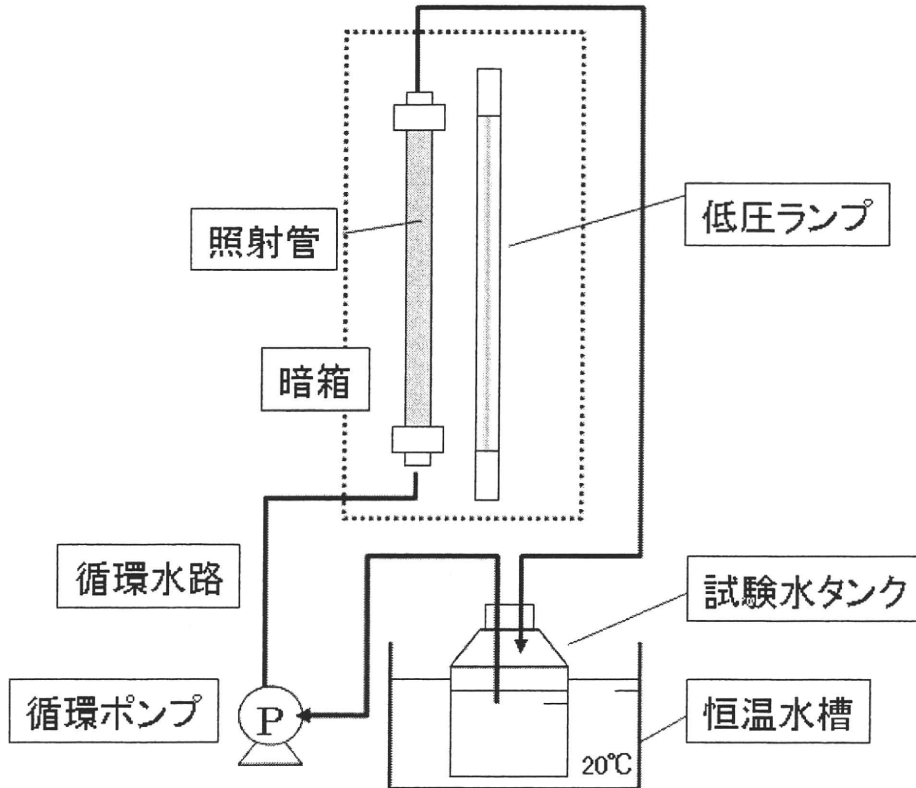


図1 低圧照射装置の概要

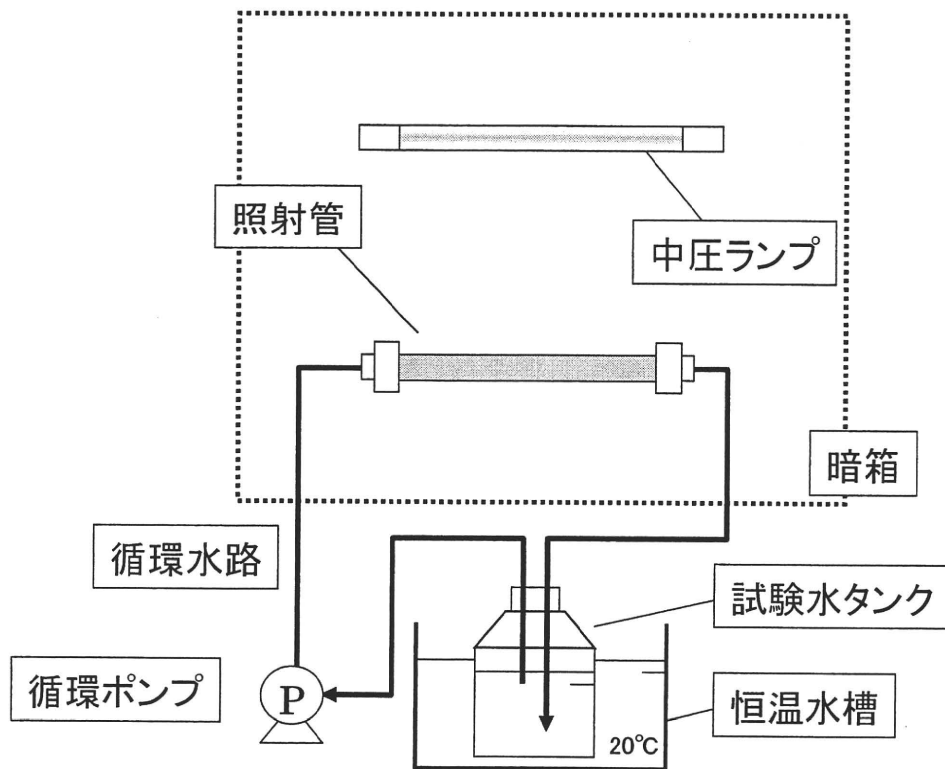


図2 中圧照射装置の概要

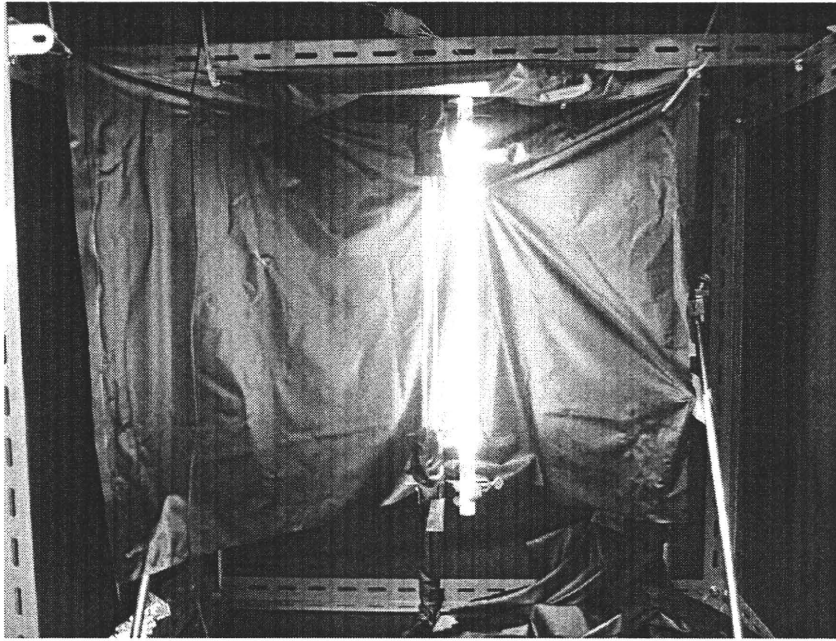


写真1 低圧ランプによる紫外線照射の状況

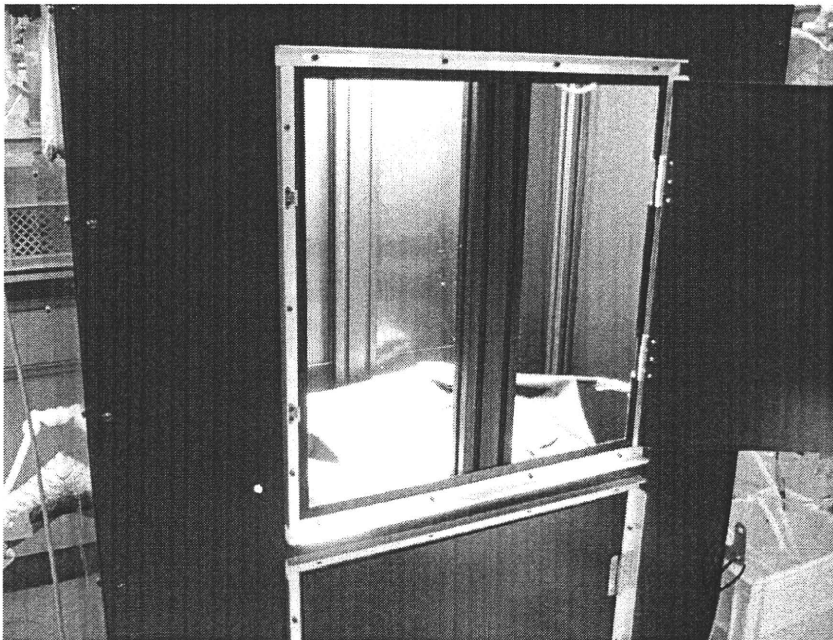


写真2 中圧ランプによる紫外線照射の状況

(5) 紫外線強度

装置の紫外線強度は「紫外線照射が水道水質に与える影響に係る調査のための JWRC 被照射液調製方法（（財）水道技術研究センター）」に準拠し、換算紫外線照射量（RED）試験により求めた。

RED 試験は「紫外線照射装置 JWRC 技術審査基準（中圧紫外線ランプ編）（（財）水道技術研究センター）」に準拠して実施した。

RED 試験は紫外線照射装置内に 10.0 L の MS2 ファージ液を循環させて所定時間紫外線照射した後にファージ生残率を求めることよって行った。そして、RED [MS2] は式 1 により算出した。ここでは、MS2 ファージの不活化速度定数 (D_0) を 9.2 (実測値) とした。なお、MS2 ファージ液は純水で調整したリン酸緩衝生理食塩水にファージ原液を加えて調製した。

図 3 に紫外線照射時間と RED [MS2] の関係を示す。各装置の 1 分間照射時の RED (近似式の傾き) を式 2 に代入し、紫外線強度を算出した。照射装置の紫外線強度は低圧が 5.1 mW/cm²、中圧が 11.8 mW/cm² である。

$$RED (mJ/cm^2) = -D_0 \ln(S_0) \quad (式 1)$$

ここで、 D_0 は MS2 ファージの不活化速度定数、 S_0 は MS2 ファージの生残率である。

$$I (mW/cm^2) = (J \times V) / (t \times V_R) \quad (式 2)$$

$$\text{低圧: } I (mW/cm^2) = (4.1 \times 10.0 \times 1000) / (1 \times 60 \times \pi (2.2/2)^2 \times 35) = 5.1$$

$$\text{中圧: } I (mW/cm^2) = (5.4 \times 10.0 \times 1000) / (1 \times 60 \times \pi (2.2/2)^2 \times 20) = 11.8$$

ここで、 I は紫外線強度 (mW/cm²)、 J は紫外線照射量 (RED 値、mJ/cm²)、 V は試験対象水量 (mL)、 t は照射時間 (秒) そして V_R は照射管容積 (mL) である。

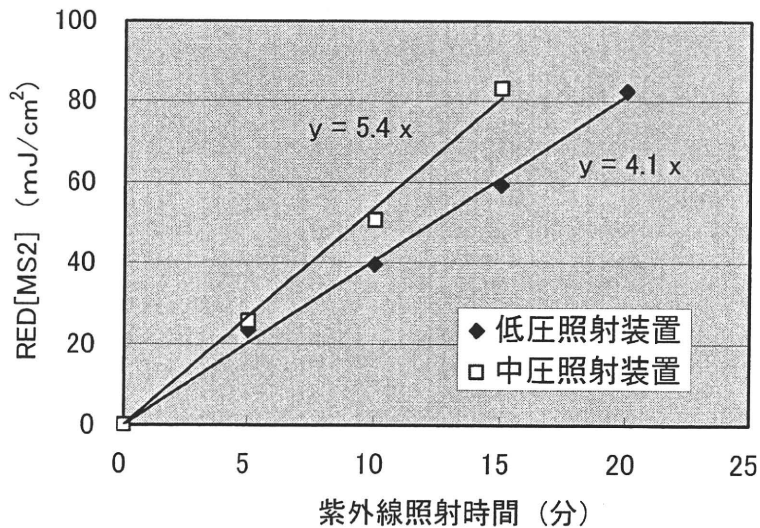


図 3 各照射装置における紫外線照射時間と換算紫外線照射量 RED [MS2] の関係

(6) 照射条件

各試験条件の紫外線照射前後における紫外線透過率（10mmセル、254 nm）を表6に示す。なお、紫外線透過率は石英ガラス製 10mm セルを使用し、超純水をブランクとして測定した。

条件1の紫外線透過率は紫外線照射前が70%程度であったが、100 mJ/cm²照射後は低圧74.2、中圧74.2%まで増加した。また、条件2の紫外線透過率は安定して高かった。

表7に照射条件を示す。紫外線強度 I は低圧が 5.1 mW/cm²、中圧が 11.8 mW/cm²であり、照射する紫外線照射量は 50 mJ/cm²、100 mJ/cm²、200 mJ/cm²および 500 mJ/cm²である。試験水は 10 L 調製し、照射開始前、各照射量照射時にそれぞれ 0.5 L ずつ採水した。そのため、試験水量 V は照射開始時が 9.5L であり、その後の採水時ごとに 0.5 L ずつ減少した。これらの値を式3に代入し、照射時間 t を求めた。なお、ここでは紫外線透過率を考慮した照射時間の補正は行っていない。

$$t \text{ (sec)} = J / (I \times (V_R / V)) \quad (\text{式 3})$$

$$= (J \times V) / (I \times V_R)$$

なお、本試験では、試験水に紫外線を照射しないで装置内を循環する対照試験を実施した。この対照試験の反応時間は低圧ランプで照射する場合と同じ時間に設定した。各条件における反応時間は表8に示す。

表6 紫外線照射前後の紫外線透過率 (%)

条件	照射前	対照*		低圧		中圧	
		100 mJ/cm ²	500 mJ/cm ²	100 mJ/cm ²	500 mJ/cm ²	100 mJ/cm ²	500 mJ/cm ²
条件1	70.3	72.1	73.6	74.2	78.7	74.2	77.7
条件2	99.4	99.4	99.2	99.6	99.2	99.5	98.9

※波長 254nm、10mm セルの値

※各試験終了後 1 時間以内に測定した

※対照は低圧ランプの照射時間放置して測定した

表7 照射条件一覧

項目	記号	低圧照射条件	中圧照射条件
紫外線強度 (mW/cm ²)	I	5.1	11.8
紫外線照射量 (mJ/cm ²)	J	50、100、200、500	50、100、200、500
試験対象水量 (初期) (L)	V	8.0~9.5	8.0~9.5
照射管容積 (L)	V _R	0.133	0.076

表8 反応時間

照射量 (mJ/cm ²)	照射容量 (L)	反応・照射時間 (分)		
		対照	低圧ランプ	中圧ランプ
50	9.5	11.7	11.7	8.8
100	9.0	22.7	22.7	17.2
200	8.5	43.6	43.6	33.0
500	8.0	102.6	102.6	77.6

反応・照射は次亜塩素酸ナトリウム添加 30 分後に開始した。

対照はランプを点灯せずに、低圧ランプ紫外線照射装置内を循環して反応した。

4. 試験結果

条件1の試験結果を表9～11に、条件2の試験結果を表12～14に示す。

表9 条件1、対照の試験結果

測定項目		対照 (分)				
		0	11.7	22.7	43.6	102.6
		低圧 0mJ/cm ² 相当	低圧 50mJ/cm ² 相当	低圧 100mJ/cm ² 相当	低圧 200mJ/cm ² 相当	低圧 500mJ/cm ² 相当
総トリハロメタン	mg/L	0.040	0.052	0.059	0.070	0.077
クロロホルム	mg/L	0.023	0.027	0.029	0.033	0.035
ブロモジクロロメタン	mg/L	0.013	0.019	0.022	0.028	0.032
ジブロモクロロメタン	mg/L	0.004	0.006	0.007	0.009	0.010
ブromoホルム	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
臭素酸	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
T O C	mg/L	2.63	2.62	2.66	2.60	2.64
残留塩素	mg/L	1.0	0.9	0.6	0.4	0.1
塩素酸	mg/L	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05

対照試験は低圧ランプ照射装置を用い、低圧ランプ紫外線照射試験の照射時間と同じ時間、紫外線を照射せずに反応した。

表10 条件1、低圧ランプ紫外線照射の試験結果

測定項目		低圧ランプ紫外線照射量 [mJ/cm ²]				
		0	50	100	200	500
総トリハロメタン	mg/L	0.046	0.083	0.103	0.100	0.072
クロロホルム	mg/L	0.025	0.038	0.049	0.049	0.039
ブロモジクロロメタン	mg/L	0.017	0.036	0.045	0.043	0.029
ジブロモクロロメタン	mg/L	0.005	0.009	0.010	0.008	0.004
ブromoホルム	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
臭素酸	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
T O C	mg/L	2.68	2.61	2.52	2.49	2.39
残留塩素	mg/L	1.0	0.2	0.0	0.0	0.0
塩素酸	mg/L	<0.05	0.05	0.06	0.07	0.08

表 11 条件 1、中圧ランプ紫外線照射の試験結果

測定項目		中圧ランプ紫外線照射量 [mJ/cm ²]				
		0	50	100	200	500
総トリハロメタン	mg/L	0.036	0.053	0.068	0.092	0.074
クロロホルム	mg/L	0.019	0.026	0.032	0.043	0.038
ブロモジクロロメタン	mg/L	0.013	0.021	0.028	0.039	0.029
ジブロモクロロメタン	mg/L	0.004	0.006	0.008	0.009	0.007
ブロモホルム	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
臭素酸	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
T O C	mg/L	2.61	2.57	2.59	2.50	2.41
残留塩素	mg/L	0.9	0.5	0.2	0.0	0.0
塩素酸	mg/L	<0.05	0.05	0.07	0.08	0.08

表 12 条件 2、対照の試験結果

測定項目		対照				
		0	11.7	22.7	43.6	102.6
		低圧 0mJ/cm ² 相当	低圧 50mJ/cm ² 相当	低圧 100mJ/cm ² 相当	低圧 200mJ/cm ² 相当	低圧 500mJ/cm ² 相当
臭素酸	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
TOC	mg/L	0.08	0.11	0.11	0.14	0.19
残留塩素	mg/L	1.0	0.9	1.0	1.0	0.9
塩素酸	mg/L	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

対照試験は低圧ランプ照射装置を用い、低圧ランプ紫外線照射試験の照射時間と同じ時間、紫外線を照射せずに反応した。

表 13 条件 2、低圧ランプ紫外線照射の試験結果

測定項目		低圧ランプ紫外線照射量 [mJ/cm ²]				
		0	50	100	200	500
臭素酸	mg/L	<0.001	0.002	0.005	0.011	0.026
TOC	mg/L	0.07	0.08	0.19	0.19	0.17
残留塩素	mg/L	1.0	0.9	0.9	0.9	0.6
塩素酸	mg/L	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

表 14 条件 2、中圧ランプ紫外線照射の試験結果

測定項目		中圧ランプ紫外線照射量 [mJ/cm ²]				
		0	50	100	200	500
臭素酸	mg/L	<0.001	0.001	0.003	0.007	0.019
TOC	mg/L	0.06	0.08	0.11	0.11	0.15
残留塩素	mg/L	1.0	0.9	0.9	0.9	0.7
塩素酸	mg/L	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

(1) 条件1 (TOC 3 mg/L) について

残留塩素と TOC 成分が反応し THM が形成される。これは紫外線照射によって促進される。残留塩素が消失した時点、低圧では照射量 100 mJ/cm²、中圧では照射量 200 mJ/cm² が THM 生成量のピークとなり、以降は、THM は減少に転じる (図 4 及び図 5)。総 THM の内訳をみると、クロロホルム、ブロモジクロロメタンの生成量が多い。ジブロモクロロメタンの生成量は少量、ブロモホルムは生成されていない (図 6)。

臭素酸は生成されない。残留塩素が TOC 成分との反応に優先的に消費されるため、臭素酸の生成が抑制されると考えられる (図 8)。

塩素酸は紫外線照射によってわずかであるが増加する。照射量が高いほど塩素酸生成量が増加する (図 7)。

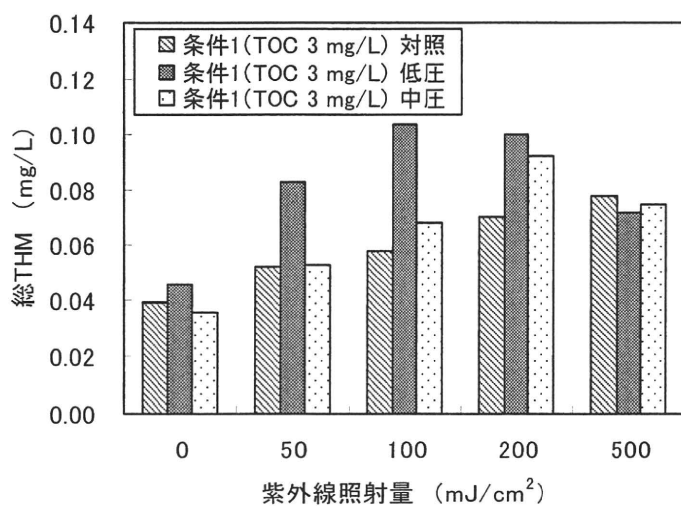


図 4 紫外線照射時の総トリハロメタンの挙動 (条件 1)

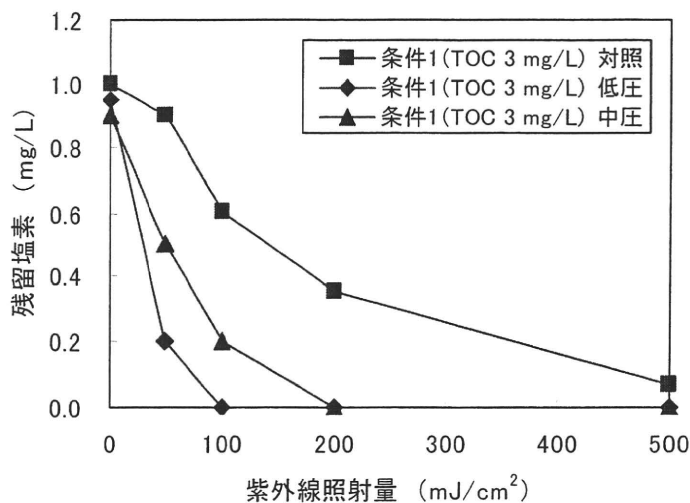


図 5 紫外線照射時の残留塩素の挙動 (条件 1)

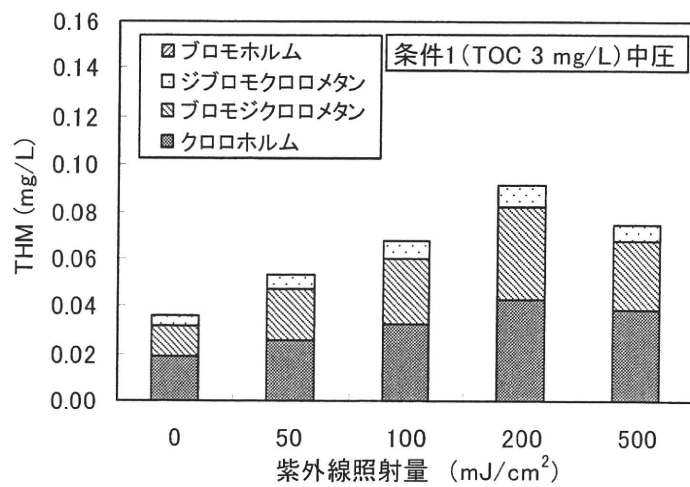
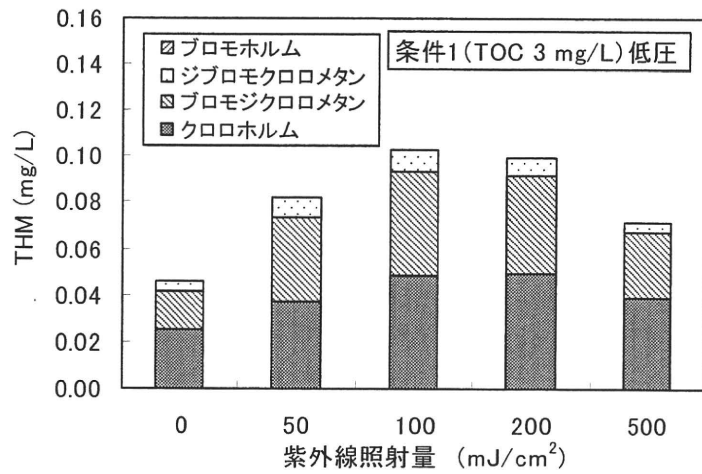
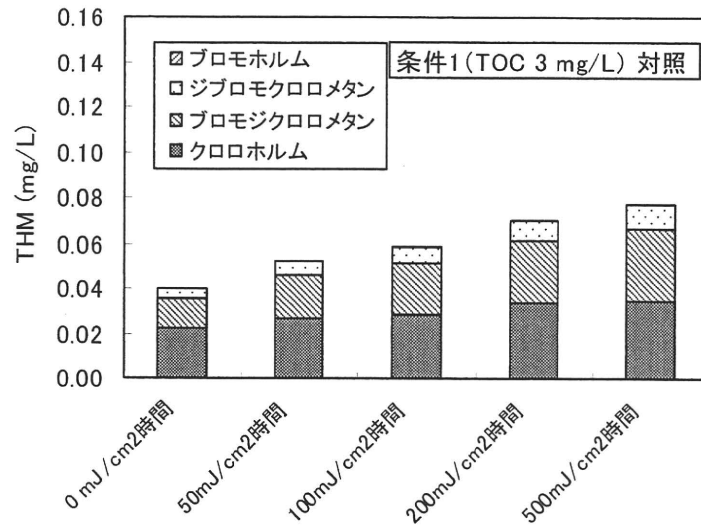


図6 紫外線照射時のトリハロメタンの挙動 (条件1)