

Monitoring dissolved organic carbon in surface and drinking waters

表流水及び飲料水中の溶存有機炭素 (DOC) の管理

Christian Volk, Larry Wood, Bruce Johnson, Jeff Robinson, Hai Wei Zhu and Louis Kaplan

自然有機物質(Natural Organic Matter:NOM)の存在は浄水処理や水質、塩素消毒に大きな影響を与える。浄水処理前後の河川水中の溶存有機炭素(Dissolved Organic Carbon:DOC)濃度をオンライン式の TOC 分析計を用いて 22 ヶ月以上の間、毎日測定した。有機物質の定量的及び定性的な性質を堆積性や流出性、季節や測定を行った条件などに関連付け考察された。降雨の際には、DOC 濃度がベースラインの濃度の 3.5 倍以上に増加した。それと同時に、色度、UV 吸収度、濁度はそれぞれ 8 倍、12 倍、300 倍に増加した。処理水の DOC 濃度は原水の水質と密接な関係にあり、平均的な有機物の除去率は 42%であった。

Introduction

表流水中の自然有機物質(NOM)は、飲料水の様々な問題の起因となる。有機物は水の味、臭気、色度の原因となる。また、有機化合物は浄水処理における消毒物質と反応して、消毒副生成物の形成の元となる。NOM は消毒設備内の微生物の増殖にも関係している。それゆえ、飲料水プラントや消毒設備における有機物質の管理が重要な認識を得ている。

有機物質は様々な発生源から生じている。水中で成長した生物の死骸から生じた有機物質の断片は、内部的もしくは原地性の NOM として分類される。このような有機物の発生源は、バクテリアや藻、維管束植物などの有機体の排泄や腐食によるものである。外部からの有機物(異地性)は分流点から水路へ進入し、また地表の植物や土壌の分解から生じる。有機物質の化学的性質は結合性である。今までのところ、水中に存在する有機物すべてを識別するのは不可能である。有機物質はその構造が非常に複雑であり、数百の分子や重合体の混合物から成り立っており、構成するこれらの化合物は非常に濃度が低いため、研究方法が困難である。その結果として、有機物質の性質は、化学特性や分子量など、測定技術に困った有機物質の一部分の情報を与える測定や分留のみが可能である。

全有機炭素(TOC)もしくは溶存有機炭素(DOC)のような代替指標は、全有機物質濃度を指標となる。TOC 分析計は、酸化剤(過硫酸)と紫外線酸化の組み合わせ、もしくは高温酸化を使用することにより、二酸化炭素に酸化した有機炭素の濃度を測定する。生成された二酸化炭素(CO₂)の量は、非分散赤外線吸収(NDIR)もしくは導電率により測定することができる。たいいていの水は、炭酸塩や重炭酸塩を含んでいるため、これら無機物質の濃度はあらかじめ測定するか、もしくは TOC を測定する前に無機炭素(IC)を除去するために、サンプルを酸性化し不活性ガスでパージする。淡水中の有機物質の濃度は、一般的に 0.1mg/L から 10-20mg/L のレンジである。

さらに、元素分析、分光光度計、HPLC、熱分解 GC-MS、NMR、限外ろ過、分留など洗練された分析法により、有機物質の組成や構造、特異的な重合体や化学特性の存在、明白な有機物質の分子量毎に定量した。NOM は一般的にフミン質(フミン酸とフルボ酸)とフミン質以外の物質の親水性酸、アミノ酸、タンパク質、炭水化物、カルボン酸、その他の微量の化合物を含む。

飲料水中の有機物質を管理するために、様々な浄水処理プロセスが使用されている。有機物質を除去率は、一般的に 10-90%と幅広く変化する。有機物の除去効率は、原水中の有機物質の性質や量、処理効率や運転状況などのいくつかの要素に起因する。一般的には、有機物質濃度は沈澱、吸着、粒状活性炭(GAC)、ろ過や膜処理により低減される。オゾンや塩素による酸化処理は、生分解性化合物の形成してしまう。

水道施設では、だんだん厳しくなる消毒副生成物や水質の基準に応じなければならない。アメリカ環境保護局(USEPA)では、飲料水中の消毒副生成物の削減を目的とした新しい規定を發布した。この規定は、浄水処理過程や処理水の TOC を測定することにより NOM の濃度を管理することを含む。浄水処理過程にて有機物質の濃度を削減することにより、水質問題の改善や、過剰な塩素剤を使用し、消毒副生成物を形成することなく水中の微生物を効果的にコントロールすることができる。効果的な NOM 管理は、原水中の元来含まれる有機物の量や発生、変動を正確に理解できていることに限る。定期的なサンプリング(週一回もしくは月一回)による長期間の有機物質濃度の季節的变化は、いくつかの研究により伝えられている。しかしながら、原水、処理水に関するオンライン式の TOC 分析計を使用した日時的な有機物の濃度をモニタリングした研究はない。本研究では、河川水や滞留水、ろ過水、処理水中の DOC を監視し、浄水処理における NOM の除去を評価した。本研究における目的は以下のものである。(i)低メンテナンス TOC 分析計のフィールド試験、(ii)長期に渡る有機物濃度の変動に関する考察と

水中のDOC濃度に影響を与えるパラメータに関する研究、(iii)浄水処理における有機物処理評価

Material and methods

Source water

インディアナ州マンシーを流れるホワイト川は 241 平方マイル(625km²)の流域面積を有する。流域に面する土地の多くは、盛んな農業地域をして使用されている。いくつかの集落が浄水場のの上流のホワイト川沿いに位置している。年間の平均水量は、130MGD(5.7m³/s)である。この川の流量は、浄水場の 6 マイル上流に位置する 71 億ガロンの貯水槽から放水されることで増加する。年間平均降雨量は、およそ 35 インチ(890mm)である。

Study site

IN610 プラント(インディアナ - アメリカ水道局)は、前処理、凝集剤注入、フロック形成、沈澱、ろ過、最終処理を行う一般的な浄水場である。前処理では、粉末活性炭(春夏期間に微少の汚染物質を除去するため)と塩素を使用する。塩化第二鉄と陽イオン性ポリマーが凝集剤として使用されていた。2重ろ過の構造があり、その構造はGAC(61cm)の 24 インチと砂の 6-8 インチ(15-20cm)から成る。GACは1997.3より採用された。その後、1999.4までにGACの50%が年一回を基本に再活性化/新品のGACに交換された。膜処理により、塩素やアンモニアにより形成するクロラミン、フッ化物、オルトリン酸を配水系に入る前に処理する。プラント処理能力は平均11MGC(42,000m³/day)である。

TOC Measurement

河川水、沈殿槽水、ろ過水、処理水の有機物質濃度を、携帯型 TOC 分析計(Sievers Model 800)を用い毎日測定した。この分析計は UV/過硫酸酸化により有機物を CO₂ に酸化し、透過膜式導電率法の組み合わせによるものである。無機炭素(IC)は、リン酸を加え酸性化しCO₂の形態にした後、真空脱気によりサンプルから取り除かれる。TOC 分析計は 60 ミクロンのプレフィルターを有する。実験は 1998.8.28 から 2000.6.13 まで実施された。TOC 分析計は実験の当初(1998.8-1999.2)、グラブサンプルモードで使用された。その後、初期型マルチストリームサンプラー(Sievers, Model800/810/820 MS, 4サンプル流路切替、河川水、滞留水、ろ過水、処理水)をTOC分析計と使用することにより、それぞれの有機物濃度を正確に管理した。TOC 分析計は、流路毎にサンプリング順番、洗浄時間、測定回数や試薬の流量等の分析条件を設定した。ラインでの目詰まりを防止するため、オンライン式のフィルターとして 3 ミクロンのステンレススチールフィルター(Collins Producta Co., Model 9700 filter system, Living-stone, TX)により、ろ過を行った。マルチストリームサンプラーを使用することにより、各流路から1データを集計するのに、1日

約 5時間、TOC 分析計を運転した。結果は、mg DOC/L として表す。

Other parameters

254nmUV 吸収(UV254, cm⁻¹)、色度(プラチナ - コバルト色度単位)(Hach 分光光度計, Model DR 4000, Hach Company, Loveland CO)、濁度(NTU)、水位(feet)、降雨量(inches)、他の測定データが毎日記録された。紫外線吸収係数(SUVA, L/mg cm)は、254nm の UV 吸収を DOC の比を取ったものである。(SUVA = UV Abs_(cm-1) X 100/DOC_(mg/L))

Data analysis

測定データは表計算ソフト(Lotus 123, Lotus Development Corp., Cambridge MA) グラフソフト(Harvard Graphics, Software Publishing Corp., Santa Clara, CA)、統計ソフト(Stat-graphics, STSC, Rockville,MD)

Results and discussion

本章では機器測定結果を示し、河川水の水質について、処理水に与える影響について考察する。全 546 サンプルをホワイト川よりサンプリングした。Table 1 は様々な水質項目について、平均値とレンジについて示している。ホワイト川における DOC 濃度は、2.15-11.90mg/L の間であり、その平均値は 4.00mg/L であった。紫外線吸収係数の平均値は、2.81L/mg cm (レンジは 1.40-10.5)。SUVA 値は通常は低く(<3L/mg cm)、原水中のフミン質が低濃度であることを示す。

Analyzer performance

実験スペースや人的な限りがあるために、分析計は信頼性があり、コンパクトで、取り扱いが容易かつ低メンテナンスであることが重要である。TOC 計のような分析計の扱いは、退屈で時間のかかるようになった。22 ヶ月間にわたり、全 2,200 の DOC 測定が集計され、10,100 以上に相当する TOC が測定された。この実験期間中、一切の問題が起らず、Sievers の分析計は非常に信頼できるものであった。定期的なメンテナンスは、試薬の交換(酸と酸化剤、各 3 ヶ月毎)、UV ランプ(6 ヶ月毎)、プレフィルター(6 週間毎)である。分析計の校正は、2.5mgC/L のフタル酸水素カリウム(KHP)溶液を用い、定期的に確認を行った。Fig.1 は、実験期間中に機器校正を行い、変動がなかったことを示している。全体としては、2.5mg/L KHP 標準液の DOC 平均値は、2.51mg/L、最大偏差は 4%であった(変動係数 = 0.03;n=39)。さらに、サンプル水を定期的に研究室に送り、燃焼酸化式 TOC 分析計で測定を行った(Fig.2)。このデータにより比較すると、ふたつの分析計の間には分析計の種類や酸化方式、試験方法が様々であるに関わらず、良い相関がある(p<0.05,n=82)。

Table 1 Summary of water quality data for the monitoring period

Parameter	Average	Range	Coefficient of variation(%)
河川水 DOC (mg/L)	4.00	2.15-11.90	29.7
UV 吸収(cm ⁻¹)	0.118	0.037-0.830	74.4
河川水 比UV 吸収係数(L/mg cm)	2.81	1.40-10.51	33.7
色度 (色度単位)	11.8	2-66	62.3
河川水 濁度(NTU)	15.4	1-344	176.9
アルカリ度(mg/L as CaCO ₃)	256	92-370	15.6
河川水 pH	8.0	7.4-8.5	2.3
水温()	13.2	2.2-26.7	51
河川水 水位(feet)	2.44	2.08-7.28	18.4
沈澱水 DOC(mg/L)	2.55	1.56-4.45	20
ろ過水 DOC(mg/L)	2.27	1.30-4.17	21
処理水 DOC(mg/L)	2.23	1.27-4.11	21

Typical changes after precipitation and runoff

原水水質の変動は、降雨と関連があった。ある降雨(1999.7.17-21)に TOC 分析を 1 週間以上に渡って測定したところ、有機物濃度は降雨により変化した。水位、濁度、DOC、UV 吸収の急激な変化(2, 3 時間以内)について、Fig.3 に示す。水位は降雨から 12 時間後に増加し始め、18 時間後にピークに達した(水位増加 1 フィート)。同時刻内に、原水の濁度、DOC 濃度、UV 吸収が、それぞれ 7NTU から 135NTU へ、3.1mg/L から 10.1mg/L へ、0.08/cm から 0.45/cm へ一斉に増加しており、土壌から侵出した溶存有機物質が表流水によって河川に流れ込んだことを示している。ピークに達した後は、水位、濁度、有機物濃度は一週間以内で徐々にベースラインに下がっていった(Fig.3)。同様の傾向が処理過程においても確認された。処理水においても DOC 濃度は降雨後に増加した。滞留水、ろ過水、処理水の DOC 濃度の最大値は、処理装置内に留まる時間があるので、河川水より 6-8 時間遅れて検出された。

Fluctuation of source water quality as a function of precipitations

同様の変動が試験期間中に連続して測定された(Fig.4)。ホワイト川に含まれる DOC は、堆積や流出に対応して変動した。降雨とそれに続いて起こる原水への流出の影響

は、降雨量や堆積時間、先行降雨(データ非公開)などに関連していた。水質の変動に関しては 1 年中起こっていたが、とりわけ冬(雪解け後の流出)と春(降雨による流出)には変動が大きく、濁度の急激な変動の連続に伴い水位の上昇が見られた(Fig.4)。激しい降雨の時には、水位が 3 倍に上昇した。DOC や濁度はそれぞれ 3.5 倍、300 倍に増加した(Fig.4)。そのような急激な変動は表流水には顕著に現れる。Soulsby は酸性森林の貯水池(Wales)において DOC 濃度が降雨により変動することを発表した。同様に、Tao は Yichum River(China)における DOC を UV 吸収、流量に関する研究を行った。ホワイト川においては、UV 吸収は DOC の変動と密接な関連があった。UV 吸収は、降雨の間に 12 倍程度に増加し、河川流量が多い際に SUVA(フミン質の指標となる)の増加に常に関連していた。フミン質の存在は、色度の増加と関連しており、8 倍にまで増加していた(Fig.4)。これらの測定により、土壌から侵出し、堆積している NOM の量と組成の変動が示された。Aiken は、河川水中の UV 吸収が 3 倍になるとともに、DOC 濃度が 2 倍に増加したことを発見した。この観測は、DOC 濃度を予想するために UV 吸収を使用することの限度を示している。

22 ヶ月以上に渡り、おおよそ 32 の高濁度、DOC、色度、UV 吸収のピークが降雨の際の高水位とともに記録され

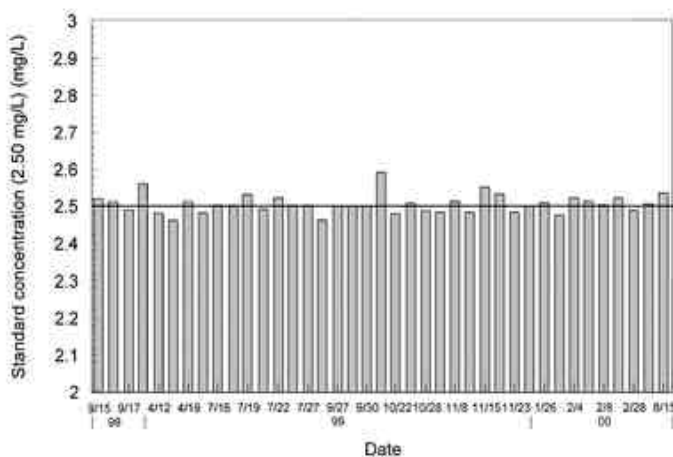


Fig.1 Calibration checks for a 2.5mg/L standard solution

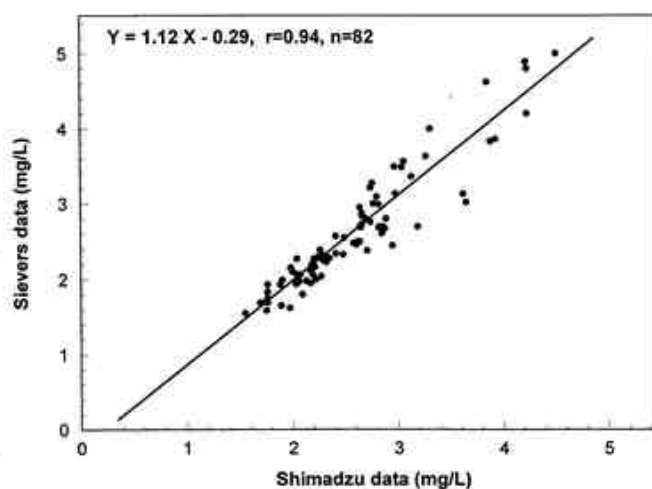


Fig.2 Relationship between the Shimadzu 5000 and Sievers 800 data

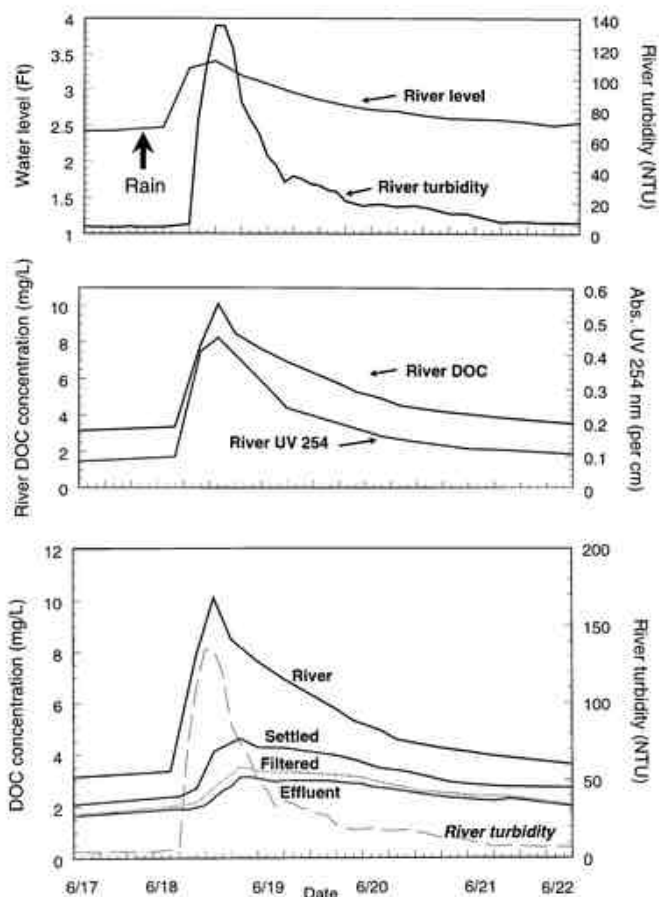


Fig.3 Changes in water quality after a rainfall event

た。全体の約6%が降雨の時間にあたり、河川水質がそれぞれ DOC 6mg/L、水位 3.7 フィート、SUVA 5.29L/mg cm (高濃度のフミン質を含む)、濁度 92NTU を超えた時と一致していた。

Other factors affecting river water quality

降雨と降雨の間、全体の 87%においては、河川水の水質はベースラインで安定していた。この状態においては、DOC 5mg/L、SUVA 2.64、水位 2.36 フィート、濁度 15NTU 以下であった。ある種のパラメータがベースライン以下の特定の有機物に影響を与えていた。有機物の濃度は季節的に変化していた。バックグラウンドの有機物濃度は冬の間低くなり、1998年、1999年の冬にはそれぞれ平均 2.60 ± 0.22 mg/L、 2.72 ± 0.2 mg/L であった。それに対し、暖かい季節の1999年7月から10月にかけては、DOC 4.41 ± 0.59 mg/L であった。これらのデータより、NOMの生成は冬(藻の活動が低くなる)の間は低減され、堆積物からの有機物の流出は最小限となった。

また、連続的な試験を行うことにより、河川水の水質測定に大きな影響をもたらした。供給水におけるDOCの急激な増加は、貯水池から河川へ放水があったときと一致していた(1999年9月 Fig.4 参照)。貯水池から高濃度の藻を含む水が放水されたことより、河川水に藻の濃度の増加をもたらされた。貯水池の水が放水される前(1999

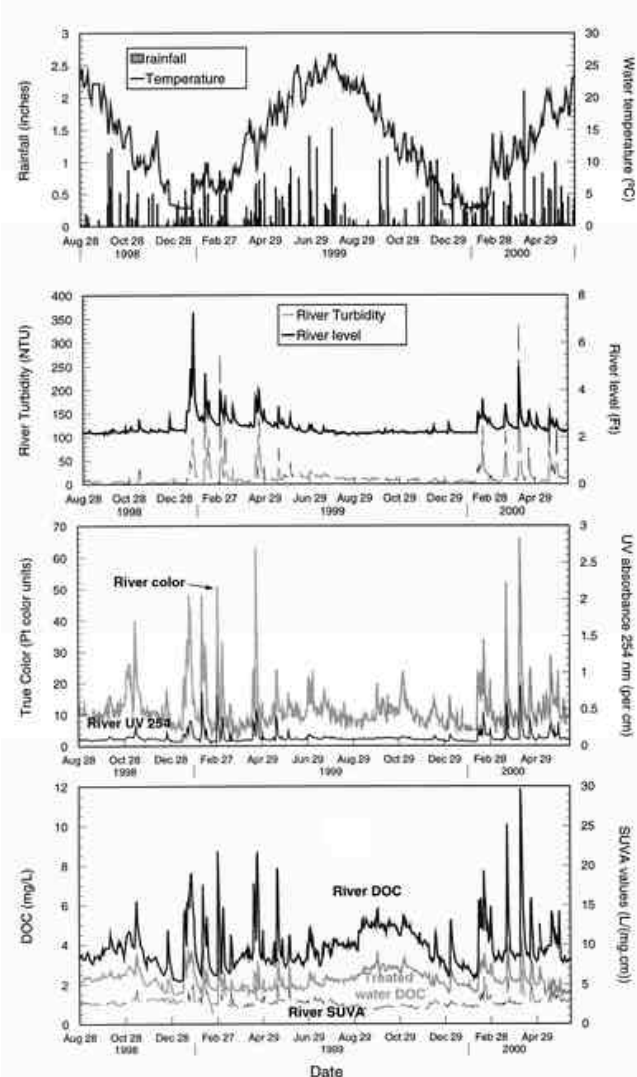


Fig.4 Fluctuations observed as a function of the time

年7-8月)のDOC濃度は平均して3.86mg/Lであったが、河川と湖の水が混合した後(1999年9-10月)では4.88mg/Lであった。さらに、河川水中に木の葉があることにより、色度が11から24に上昇した(1999/10/31-11/15)(Fig.4)。DOCの濃度は、この期間に4.66mg/Lから5.03mg/Lに増加した。

この試験により、環境中から水中へ溶出するDOC濃度の長期に渡る変動や、季節的な変化や降雨によって原水へもたらされる急激なNOMの流出などが確認された。

Fluctuations in treated water quality

河川の水質の変化は処理水の水質にも表れた(Fig.4)。ホワイト川の有機物が増加すると、処理水のDOC濃度も増加した。飲料水の水質測定点では、これらの有機物濃度の増加は、消毒処理において味や臭いの問題を引き起こす可能性を含んでいた。また消毒副生成物の増加にも繋がった。一般的には浄水場では河川水のDOC濃度の上昇に、よく気を遣っていた。濁度の濃度が上昇した際、河川水のDOCは138%上昇したのに対し、処理水では

67%しか上昇しなかった。

一般的な処理工程において、DOC の除去率は平均して41.9%、最小 16.9%から最大 72.9%の間であった。除去率が最も低いのは、沈殿槽水であった(Table 1)。塩化第 2 鉄と陽イオン性ポリマー(凝集剤 pH:7.0-7.4)を使用した凝集/フロック形成、沈澱した後の DOC 除去率は平均して 34.7%(レンジ:7.1-66%)であった。凝集沈澱による有機物の除去には、有機物の特性や無機物質の濃度や性質、沈殿槽の形状や管理、凝集の状態(pH、凝集剤の種類、温度)などたくさんの因子に影響を受けることが研究されている。その結果として、凝集による有機物除去はさまざまであった。さらに、この試験において沈澱槽水の DOC 濃度はろ過により 11.1% (レンジ:0-43.3%)減少した(Table 1)。GAC ろ過による有機物の除去は吸着と微生物分解によるものであると考えられる(データなし)。吸着は主に毎年春(1999 年、2000 年 4 月)に GAC の 50%を定期交換の後に効果を表していた。フィルター上部の塩素濃度が 0.2mg/L 以下になると、微生物が集まり、バイオフィルムを形成し、水中に含まれる物質の微生物分解を促進した。有機物の量を減少するという点でいうと、吸着と微生物ろ過という2つの処理方法は違うものである。微生物ろ過は特に生分解性の有機物を減らす、吸着は生分解性、非生分解性の分子を捉える。

Conclusions

本研究により、Sievers TOC 分析計は信頼性があり、低メンテナンスの分析計であることを実証した。TOC 分析は原水の TOC 濃度や処理施設の管理に有益なツールである。河川水や処理水の有機物濃度は、降雨/流出や季節、処理技術に密接な関連がある。浄水場では、浄水設備にて有機物を除去するようにする。有機炭素濃度を削減することは、結果として長期間における水質改善に繋がる(DBP 濃度の低減、消毒の改善、味、臭いのクレームをなくす、微生物の再成長の防止)。

Acknowledgement

本研究において、設計、メンテナンスに携わった方々、Mark LeChevallier 氏とその助手に謝辞を述べる。Indiana-American Water Company, Inc. (Greenwood, IN) 及び Ionics-Sievers Instruments, Inc.(Boulder, CO)より資金提供を受けた。

References

- 1 G. Aiken, in Proceedings of the Workshop on NOM in Drinking Water, Chamonix, France, Sep. 19?22, 1993, 37.
- 2 B. H. Kornegay, K. J. Kornegay and E. Torres, Natural Organic Matter in Drinking Water: Recommendations to Water Utilities, AWWA Research Foundation, Denver, CO, 2000.
- 3 J. C. Block and L. Mathieu, Analisis Magazine, 1991, 19(7), 54.
- 4 G. L. Amy, in Proceedings of the Workshop on NOM in Drinking Water, Chamonix, France, Sep. 19?22, 1993, 19.
- 5 J. Mallevalle, in Proceedings of the Workshop on Natural Organic Matter, Poitiers, France, Sep. 18?19, 1996, I-1.

- 6 C. J. Volk, in Methods in Enzymology, Microbial growth in biofilms. ed. R. J. Doyle, Academic Press, New York, NY, 2001, 337, 144.
- 7 E. M. Thurman and R. L. Malcolm, Environ. Sci. Technol., 1981, 45, 463.
- 8 C. J. Volk, C. B. Volk and L. A. Kaplan, Limnol. Oceanogr., 1997, 42, 39.
- 9 J. F. Croue, G. V. Korshin and M. Benjamin, Characterization of Natural Organic Matter in Drinking Water. AWWA Research Foundation, Denver, CO, 2000.
- 10 J. K. Edzwald, in Proc. Am. Water Works Assoc. Water Quality and Technology Conference, San Francisco, CA, Nov. 6?10, 1994, 1775.
- 11 J. C. Joret and M. Prevost, Biodegradable Organic Matter in Waters, personal communication.
- 12 US EPA, Fed. Regist., 1998, 63(241), 69390.
- 13 E. T. Urbansky, J. Environ. Monit., 2001, 3, 102
- 14 J. K. Edzwald, W. C. Becker and K. L. Wattier, J. Am. Water Works Assoc., 1985, 77(4), 122.
- 15 S. Tao, Water Res., 1998, 32, 2205
- 16 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water., American Public Health Association, Washington DC, 20th edn., 1998.
- 17 I. Najm, in Proc. Am. Water Works Assoc. Water Quality and Technology Conference, New Orleans, LA, Nov. 12?15, 1995, 71.
- 18 L. A. Kaplan, J. Am. Water Works Assoc., 2000, 92(4), 149.
- 19 C. Soulsby, J. Hydrol., 1995, 170, 159
- 20 G. Aiken and E. Cotsaris, J. Am. Water Works Assoc., 1995, 87(1), 36.
- 21 P. M. Huck, P. M. Fedorack and W. B. Anderson, J. Am. Water Works Assoc., 1991, 83, 69.
- 22 S. J. Randtke, in Proceedings of the Workshop on NOM in Drinking Water, Chamonix, France, Sep. 19?22, 1993, 155.
- 23 J. G. Jacangelo, J. DeMarco, D. M. Owen and S. J. Randtke, J. Am. Water Works Assoc., 1995, 87, 64.