

Title	飲料水に関する衛生化学的研究
Author(s)	山本, 耕司
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33524
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	山本耕司
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第 5875 号
学位授与の日付	昭和 58 年 1 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	飲料水に関する衛生化学的研究
論文審査委員	(主査) 教授 近藤 雅臣 (副査) 教授 岩田平太郎 教授 青沼 繁 教授 三浦 喜温

論文内容の要旨

緒言

飲料水は人間の生活環境の清浄さに、直接、間接的に作用すると共に、健康にも密接に関連している。同時に、飲料水には過去の水道汚染による伝染病流行の事例^{1,2,3)}より、病原生物に対して極めて高い安全性が要求される。上水道では、外部からの細菌汚染対策および細菌の復活現象防止のため、浄水処理の過程で、一般家庭の蛇口においても残留塩素が保持されるよう塩素消毒を行っている。

近年、住宅団地の建設およびビルの高層化が進むに伴い、給水を円滑に行うために、一旦水道水を貯留する貯水槽が増設されている。貯水槽の水質管理は、水道供給者すなわち地方自治体の所管外であるために、とかく管理がおろそかになりやすく、水質の悪化をまねきやすい。特に、残留塩素の存在しない場合、貯水槽が細菌の培養床となる可能性がある。従って、貯水槽での残留塩素の保持は、水質の適正管理の必要条件である。

著者は、現在普及している貯水槽の大半を占めるガラス繊維強化プラスチック (Fiber Reinforced Plastics, FRP) 製貯水槽における遊離塩素の消失について検討した。貯水槽における遊離塩素の消失原因には、いかなる水槽材料の水槽でも生じるものとして、遊離塩素の空気中への気化、浄水処理後も水道水中に残存する河川水起因の有機物質など微量物質による消費と、水槽材料によるものとして、樹脂からの溶出物質による消費、材料特性 (光透過性) により生じる透過光による分解が考えられた。そこで、各原因についてモデル実験を行い、消失についての実験式を提出し、その妥当性を実施設での実験で検討した。その結果、遊離塩素の保持、再注入に関する指標となる実験式が得られた。

第1章 水道水中の残留塩素におよぼす貯水の影響⁴⁾

塩素を消毒剤として用いる施設, 例えば室内プールなどでは刺激臭を感じることもある。これは水中の遊離塩素が空气中へ気化したことによると考えられる。モデル実験において, 気化の生じる場合の蒸留水で希釈調整した塩素水中の遊離塩素の減少経過は, Fig. 1 に示したように時間に対し直線であった。このときの単位時間当りの遊離塩素の減少量, すなわち減少速度 dM_F/dt は気液界面積(S), 貯水水位(D), 初期遊離塩素濃度(C_{F0})に対して次のような依存性を示した。

$$dM_F/dt \propto S^{1.0} \cdot D^{0.0} \cdot C_{F0}^{0.0}$$

この結果より, 空气中への遊離塩素の気化は, 気液相間の物質移動であると考えられた⁵⁾。また, 気化速度および見かけの物質移動係数(Ke)は, 次式で与えられた。

$$dM_F/dt = Ke \cdot S$$

$$Ke = (11) \cdot \exp(-3.3 \times 10^3/T) \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}$$

ここでTは水温の絶対温度である。

原水起因の有機物質による消費をみるため, 水道水中での遊離塩素の減少経過を調べた(Fig. 2)。減少は非常に複雑であると推測されるが, 中西ら⁶⁾は見かけ上一次反応で近似できると述べた。そこで減少を, 時間に対する遊離塩素の残存率の対数で整理したところ, Fig. 2 に示したような直線関係が得られた。しかし, この直線の勾配, すなわち速度定数(α)はFig. 3 に示したように初期遊離塩素濃度により変化し, その-1乗に依存した。従って, この速度定数は見かけの速度定数である。原水起因の有機物質などの微量物質による消費速度および水温(Tw)を含む見かけの速度定数は次式で与えられた。

$$dC_F/dt = -\alpha C_F$$

$$\alpha = (2.9 \times 10^{-8}) \cdot Tw^{4.0} C_{F0}^{-1.0} \text{ 1/hr}$$

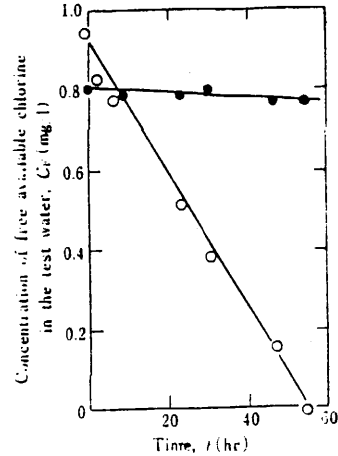


Fig. 1 Vaporization of Free Available Chlorine from the Water

Experimental condition: air-water interfacial area $S=65 \text{ cm}^2$, water level $D=15 \text{ cm}$, water temperature $T_w=32.5^\circ$. Control test: the vessel was sealed by film (●).

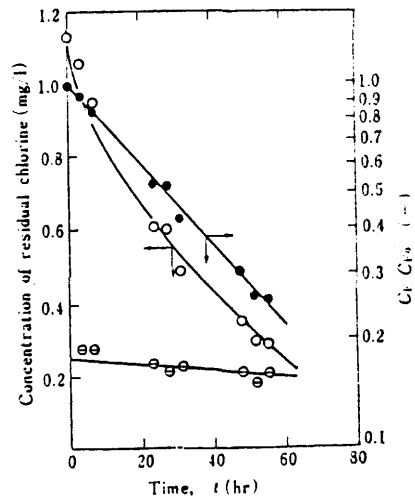


Fig. 2 Changes of Residual Chlorine in Water Supply as a Function of Time, and the Relationship between C_F/C_{F0} and Time

○: free available chlorine. ⊙: combined available chlorine. ●: C_F/C_{F0} (concentration of free available chlorine/initial concentration of free available chlorine). Experimental condition: $T_w=32.5^\circ$.

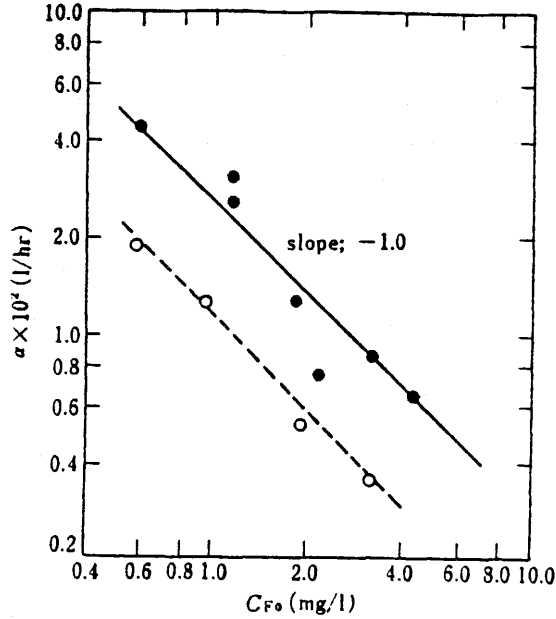


Fig. 3 Variation of the Apparent Rate Constant for Consumption (α) with the Initial Concentration of Free Available Chlorine (C_{F0})

●: the test water was water supply in Osaka city.
○: the test water was water supply in Kobe city.
 $T_w = 32.5^\circ$.

第2章 給水材料ガラス繊維強化プラスチックの水質におよぼす影響⁷⁾

ガラス繊維強化プラスチック(FRP)からの有機物質の溶出と、それによる水中の遊離塩素の消費についてはほとんど検討されていない。そこで、FRPの成形法の一つであるHLU法(Hand Lay Up Method)で成形した樹脂からの有機物質(全有機炭素量)と、樹脂中の揮発成分の大部分を占めるスチレンの溶出過程について検討した。これらの溶出量は、樹脂浸漬面積に比例して増加した。また、試験片を12箇月間水洗しても、有機物質の溶出量は70%、スチレンのそれは50%しか減少せず、これらが長期間貯留水中に溶出していることがわかった。これらの溶出過程は、Fickの拡散則に従った。塩素水に浸漬した場合、有機物質の溶出過程には変化は見られなかったが、スチレンの溶出過程には時間のズレが生じ、遊離塩素とスチレンとの反応が考えられた。反応生成物は、GC-MS、PBM法により、1-phenyl-2-chloroethanolであった。しかし、蒸留水と塩素水中へのスチレンの溶出量の差では、遊離塩素の減少量は説明できない。著者は、遊離塩素が樹脂表面に拡散し、表面でスチレンと反応し消失していると仮定した。このとき、水中での遊離塩素の拡散が、減少の律速段階であるとすると、減少速度は次式で与えられる。

$$\partial C_F / \partial t = D_F \partial^2 C_F / \partial x^2 \quad \text{I. C. } t \leq 0, x \geq 0; C_F = C_{F0}$$

$$\text{B. C. 1 } t > 0, x = 0; C_F = 0 \quad \text{B. C. 2 } t \geq 0, x = \infty; C_F = C_{F0}$$

上式の解和解より、遊離塩素の減少量 Q_F は次式で与えられた。

$$Q_F = (2/\pi) \sqrt{D_F} \cdot \sqrt{t} C_{F0} \cdot A^* \text{ mg}$$

ここで、 D_F は遊離塩素の水中での拡散係数、 A^* は樹脂浸漬面積である。上式より、遊離塩素減少量は経過時間の \sqrt{t} 乗に対して直線となると考えられた。Fig. 4 に示したように、実験値は直線関係を示し、この直線の勾配($dQ_F/d\sqrt{t}$)は、浸漬面積遊離塩素濃度の1乗に依存した。実験結果より、拡散係数 D_F は次式で与えられた。

$$D_F = [1.7 \times 10^4 \exp(-3.3 \times 10^3/T)]^2 \text{ cm/hr}$$

この拡散係数はMakramら⁸⁾の知見と一致した。以上のことより、著者の仮定が妥当であることがわかった。

FRPの材料特性である光透過性の遊離塩素減少におよぼす影響について検討した。紫外線による遊離塩素の減少は、塩素の自己分解、一次反応で説明でき、その速度は次式で与えられた。

$$dC_F/dt = -k_i C_F$$

また、速度定数 k_i は、紫外線照射強度(I)に比例した。

$$k_i = (1.5 \times 10^4) \cdot I \quad 1/\text{hr}$$

一方、照度1000 lx以下の可視光は、遊離塩素を減少させなかった。

第3章 貯水槽における残留塩素の挙動⁹⁾

貯水槽における残留塩素の挙動に関する知見はほとんどない。そこで、モデル水槽において残留塩素の減少挙動を追跡した。Fig. 4 に、大阪市立環境科学研究所屋上に設地した容量0.7tonの水槽に貯水したときの残留塩素の経時変化の一例を示した。遊離塩素は経時的に減少したが、結合型塩素はほとんど変化しなかった。水槽透過光の照度

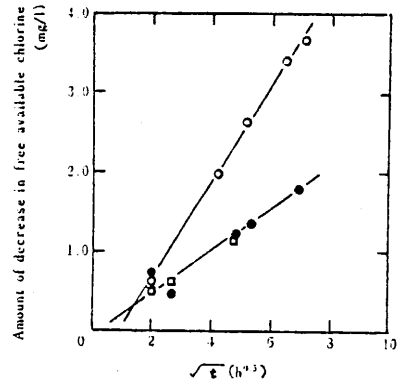


Fig. 4. Relation between the Amount of Decrease in Free Available Chlorine and the Square Root of Time.

Experimental condition: $T_w = 32.5^\circ\text{C}$; $A = 560 \text{ cm}^2$; l : initial concentration of free available chlorine. \square : 1.1 mg/l. \bullet : 2 mg/l. \circ : 4 mg/l.

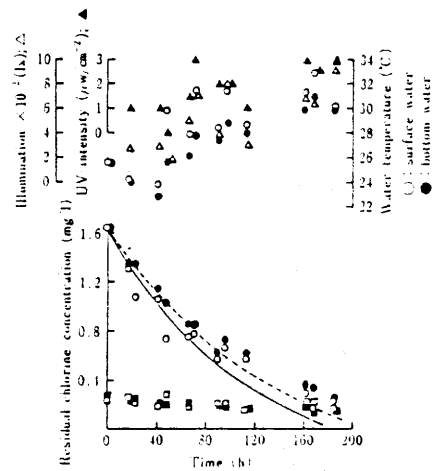


Fig. 5 Time Course of Residual Chlorine Concentration in Water during Storage in the Tank made by HLU Method, and Changes in Intensities of Sunbeams passed through the Tank and Water Temperature

\circ : free available chlorine concentration in the surface water. \bullet : free available chlorine concentration in the bottom water. \square : combined available chlorine concentration in the surface water. \blacksquare : combined available chlorine concentration in the bottom water. calculation condition: \cdots : $S = 1.43 \times 10^4 \text{ cm}^2$, $V = 7.87 \times 10^3 \text{ l}$, $T_w = 25.2^\circ\text{C}$, $\alpha = 7.2 \times 10^{-3} \text{ 1/h}$, $K_a = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mg/cm}^3/\text{h}$, --- : $T_w = 26.7^\circ\text{C}$, $\alpha = 9.0 \times 10^{-3} \text{ 1/h}$, $K_a = 1.8 \times 10^{-4} \text{ mg/cm}^3/\text{h}$.
 S : air-water interfacial area.
 V : volume of water.
 T_w : water temperature.
 α : apparent rate constant for chlorine consumption by components in water supply.
 K_a : apparent rate coefficient for vaporization of free available chlorine.

は1000 l以下，紫外線照射強度は $3\mu\text{w}/\text{cm}^2$ 以下であった。第1，2章でのモデル実験結果を基に，この減少を説明する実験式の提出を試みた。水槽での樹脂との接触面積，紫外線照射強度から，FRP製水槽での遊離塩素の消失は主に，空気中への気化および原水起因の有機物質など微量物質による消費によると考えられ，その速度は次式で与えられた。

$$dC_F/dt = -\alpha C_F - KeS(1/V)$$

ここで，Vは水槽容量である。Fig. 5中の実線及び破線は，上式による計算値である。図は実験値と計算値との比較の一例ではあるが，計算値が実験値に良く一致することがわかった。従って，提出した実験式はFRP製貯水槽における遊離塩素の消失を良く説明する式であると考えられる。

第4章 貯水槽における残留塩素の維持管理

第3章で得られたFRP製貯水槽での遊離塩素消失モデルを用い，モデル解析を行い，遊離塩素の保持を目的とする管理方法について検討した。大阪市の給水栓末端における遊離塩素濃度は $0.2\text{--}1.4\text{mg}/\ell$ の範囲で変動する¹⁰⁾。そこで，受水槽を想定したモデル解析をFig. 6に示した。横軸に給水栓濃度を，縦軸に貯留水中の遊離塩素濃度が $0.2\text{mg}/\ell$ となる貯留時間を示した。

$0.2\text{mg}/\ell$ は，既往の経口伝染病の病原菌に対する遊離塩素の殺菌効果¹¹⁾より決定した。この図は，塩素の再注入部位を受水槽の出口としたときのマニュアルとなる。次に，遊離塩素濃度 $0.2\text{mg}/\ell$ の貯留水が，受水槽から高置水槽にポンプアップされるときモデル解析の一例をFig. 7に示した。

モデル解析により，遊離塩素の存在時間が明確となり，円滑な塩素注入が可能となった。また，従来の貯水量を少なくする，水温上昇をおさえるなどの経験的管理法の正しさが証明された。

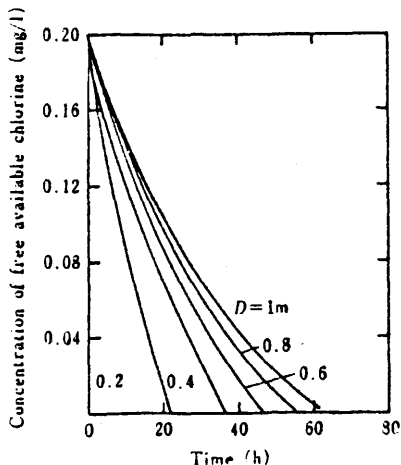


Fig. 7 Variation of Disappearance Curve of Free Available Chlorine in the Tank Water during Storage against Water Depth (D)

calculation condition: $V=1000\text{ l}$, $S=1\times 10^4\text{ cm}^2$, $C_{F0}=0.2\text{ mg/l}$, $T_w=20^\circ\text{C}$.

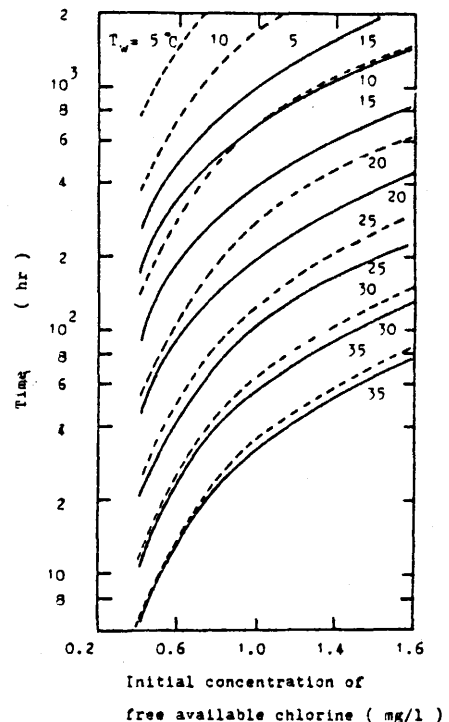


Fig. 6 Application of empirical model to water tank control.

—; water depth 1 m, - - -; water depth 3 m

第5章 総括ならびに結論

貯水により生じる遊離塩素の気化速度は、気液界面積のみに依存した。また、浄水処理後も水道水中に残存する原水起因の有機物質など微量物質による消費は、一次反応に近似できた。しかし、その速度定数は、初期遊離塩素濃度の -1 乗に依存した。

蒸留水に浸漬したFRPからの有機物質、スチレンの溶出過程は、物質移動すなわち拡散現象で説明できた。塩素水に浸漬した場合、スチレンの溶出過程に時間のズレが生じた。スチレンと遊離塩素との反応生成物は、1-phenyl-2-chloroethanolであった。しかし、スチレンの溶出量では、遊離塩素の減少は説明できなかった。遊離塩素の減少は、FRP表面への遊離塩素の拡散を律速とすることにより説明できた。

FRP製貯水槽における遊離塩素の消失は、空気中への気化と原水起因の微量物質による消費により説明でき、消失を定量的に把握するモデルが得られた。また、モデル解析により、貯水槽の適正管理が可能となった。

参考文献

- 1) 山本 俊一：空気調和・衛生工学, **53**, 637(1979)
- 2) 厚生省予防局防疫課：東京医事新誌, p601(1938)
- 3) 乗木 透雄 他：日本伝染病学会誌 **28**, 122(1954)
- 4) 山本 耕司 他：衛生化学, **27**, 23(1981)
- 5) 城塚 正 他：化学技術者のための移動速度論, オーム社, 84(1979)
- 6) 中西 弘 他：土木学会第34年会講演概要集, 第2部 365(1979)
- 7) 山本 耕司 他：衛生化学, **27**, 278(1981)
- 8) Makram T. Suidan et. al. : ES&T, **11**,785(1977)
- 9) 山本 耕司 他：衛生化学, **27**, 309(1981)
- 10) 大阪市水道局：大阪市水道局水道事業統計月報, 昭和55年3月, 8月
- 11) 八田 貞義 他：厚生科学, **5**, (2) (1947)

論文の審査結果の要旨

飲料水の安全性、衛生性の確保に関して高置貯水槽における残留塩素の消失などについて検討し、溶存遊離塩素の気化、貯水槽素材との反応による消失あるいは可視光線の影響などを検討し、貯水槽の適正管理手法の指標となる遊離塩素消失モデルを導出した。これらの研究は飲料水の衛生管理における重要な知見を得たものとして衛生化学分野における理論面のみならず実用面に関しても貢献するものであり、薬学博士の学位を授与するに値するものと判定した。