

8.1.1 文 献 调 査

8. 1. 1. A. 海水中の低濃度油分とトリハロメタン濃度の調査

(8.1.1.A)

目 次

1. 目的	1
2. 調査方法	1
3. 調査結果	1
3.1 海水中の油分	1
3.2 海水中のトリハロメタン	4
4. まとめ	6

(8.1.1.A)

表 一 覧

表番	題 名	頁
Table 1	海中油田近辺 (Ekofisk Oil Field) における油分濃度分布	2
Table 2	日本周辺海域の汚染調査結果	3
Table 3	日本主要湾の石油分測定結果	3
Table 4	大阪湾内海水中のハロゲン化有機物濃度 (mg/l)	5

8.1 調査及び予備実験

8.1.1 文献調査

A 海水中における油分およびトリハロメタンに関する文献調査

1. 目的

海水淡水化の際の障害と考えられる油分、有機物、トリハロメタン等の溶存状態を調べ分離除去法の検討に資するため文献調査を行った。

2. 調査方法

文献検索としてJOISによるデータベースに基づいて海水中の溶存有機物に関する調査を行った。

3. 調査結果

文献検索の結果抽出された文献についてその要約を次に示す。

3.1 海水中の油分

海水中の油分についての文献は極めて少ない。

Table 1 は海中油田近辺における油分濃度の分布を調べた報告¹⁾の一例を紹介するものである。

油の掘削終了後50時間にサンプリングした結果によると掘削地点から5海里(9km)離れた地点で最大の油分濃度が検出され約0.13~0.24ppmを示した。

また、20海里(37km)も離れるとほとんどブランクの値と同じ程度(0.07ppm)まで減少することが判る。

別の文献²⁾によると我が国周辺海域における海水中の石油分はTable 2 に示すごとくほとんどの測定で10 μ g/l以下となっており、海域による違いは特に見られない。また日本国内の主要湾における石油分の測定結果をTable 3 に示す。

「海水」全湾域において最大値、最小値、平均値とも日本・周辺海域と同様のレベルにあることが判る。

1) D. CORMACK : Response to oil and Chemical marine pollution, Applied Science Publishers LTD.

2) 海上保安庁水路部 : 海洋汚染調査報告、第19号、平成5年3月発表

(8.1.1.A)

Table 1 海中油田付近 (Ekofisk Oil Field) における油分濃度分布

Distance and direction from rig	Depth (m)	Concentration (ppm)
3 n. m. N, thin sheen	1	0.118
3 n. m. N, thin sheen	2	0.135
3 n. m. N, thin sheen	4	0.121
5 n. m. N, thin sheen	1	0.245
5 n. m. N, thin sheen	2	0.133
5 n. m. N, thin sheen	4	0.133
10 n. m. N, thin sheen	1	0.089
10 n. m. N, thin sheen	2	—
10 n. m. N, thin sheen	4	0.040
15 n. m. N, sheen windrows	1	0.055
15 n. m. N, sheen windrows	2	0.055
15 n. m. N, sheen windrows	4	0.044
15 n. m. N, 3 n. m. W, fiecks of w/o emulsion	1	0.053
	2	0.061
	4	0.043
15 n. m. N, 3 n. m. W, fiecks of w/o emulsion	1	0.033
	2	0.019
	4	0.038
20 n. m. N	1	0.005
No visible sheen	2	0.011
No visible sheen	4	0.028

*Reference: D. Cormack: Response to oil and chemical marine pollution, Applied Science Publishers Ltd.

Table 2 日本周辺海域の汚染調査結果

(単位: $\mu\text{g}/\ell$)

項目	日本海北部			日本海南部			親潮域			黒潮域			日本周辺海域		
	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大
石油	6.9	2.8	20.9	5.3	2.5	15.6	5.7	2.0	48.6	4.3	2.0	24.9	5.2	2.0	48.6
カドミウム	0.006	<0.003	0.013	0.004	<0.003	0.020	0.006	<0.003	0.042	0.004	<0.003	0.007	0.004	<0.003	0.042
水銀	0.002	<0.001	0.021	0.001	<0.001	0.004	0.002	0.001	0.020	0.001	<0.001	0.006	0.001	<0.001	0.021
銅	0.5	0.1	3.7	0.5	0.2	4.5	0.3	<0.1	1.2	0.3	<0.1	1.3	0.4	<0.1	4.5
亜鉛	0.8	<0.3	8.0	0.6	<0.3	5.0	0.6	<0.3	4.0	0.6	<0.3	6.3	0.6	<0.3	8.0
PCB	<0.0001			<0.0001			<0.0001			<0.0001			<0.0001		

(8.1.1.A)

Table 3 日本主要湾の石油分測定結果

石油

(単位：海水 $\mu\text{g}/\ell$ 、堆積物 $\mu\text{g}/\text{g}$)

湾域	海水(IGOSS法油分)			堆積物(脂肪族炭化水素)	
	平均値	最小値	最大値	最小値	最大値
内浦湾	4.3	2.7	7.3	2.6	13.1
仙台湾	3.0	1.7	5.7	2.3	33.5
東京湾	4.3	1.8	8.6	10.4	183.1
駿河湾	4.3	2.4	12.2	14.0	32.0
伊勢湾	2.4	1.2	3.6	0.4	54.0
大阪湾	3.1	2.0	7.1	9.6	85.7
紀伊水道	1.6	1.4	1.9	3.2	9.3
瀬戸内海 ・響灘	2.6	1.6	6.5	2.6	31.2
豊後水道	2.3	1.7	2.9	0.2	1.1
鹿児島湾	4.7	2.0	10.0	3.8	17.4
若狭湾	3.3	3.2	3.4	3.5	7.2
富山湾	4.2	2.4	7.5	1.7	16.7

(8.1.1.A)

3.2 海水中のトリハロメタン

海洋におけるトリハロメタンの実測値に関する文献は非常に少ない。アラビア湾の海水を用いて海水淡水化処理をする場合に塩素添加によって生成するトリハロメタンの調査を行った文献¹⁾を下記に紹介する。

Arabian Gulf sea water の蒸留法海水淡水化プラントにおけるTHMの生成条件を把握するための基礎実験がEmirate of Abu DhabiのWater and Electricity Departmentで実施されている。それによると通常の自然海水であれば蒸留法海水淡水化プラントで生成するTHMは政府並びに国際規格の範囲内に納まる。しかし原油流出などで海水が汚染された場合には、塩素注入(chlorination)レベルを低減してTHM生成を防ぐと共に蒸留水のサンプリング頻度を多くしてTHM生成を追跡する必要があると結論づけている。

日本の測定例を発表している文献²⁾によると海水中のTHM濃度は、クロロホルムとして神戸港(492 ppb)、高砂沖(1149 ppb)、姫路沖(507 ppb)などの高濃度の報告と、大阪湾内で3~250 pptの低濃度の報告がある。岡本らが実施した大阪湾内での結果をTable 4に示す。この結果は、岡本らが 同年に実施した瀬戸内海の周防灘やひうち灘の調査結果よりも10~100倍高い値であったと述べている。

THM成分は溶解度、蒸気圧がともに高いため、水圏および大気圏に速やかに拡散することを考慮すると、沖合いに高濃度のTHMが存在する可能性が極めて少なく、岡本らが示したように数10ppt~数100pptの濃度範囲にあると思われる。

(8.1.1.A)

Table 4 大阪湾内海水中のハロゲン化有機物濃度 (mg/ℓ)

St. NO*	CCl ₄	CHCl ₃	CHCl =CCl ₂	CCl ₂ =CCl ₂	CH ₂ Cl -CH ₂ Cl	Salinity (%)
St. 1	50	250	1200	730	3600	20.1
2-S	30	160	290	390	2000	21.1
2-B	3.7	10	31	50	87	32.3
3	49	180	240	290	770	27.1
4	22	15	130	210	550	24.6
5	13	51	94	150	1600	27.8
6	12	23	72	110	3600	30.5
7-S	14	23	150	140	1900	29.1
7-B	1.9	3.4	13	13	36	33.4
8-S	12	81	82	100	800	30.2
8-B	2.6	5.2	14	20	27	33.4
9	21	27	170	160	230	30.9
10	19	41	130	130	90	29.8
11	70	14	53	61	270	31.6
12	23	50	41	42	130	30.7
13	9.4	27	36	33	120	31.8
14	2.5	12	27	34	100	32.5
15	5.2	16	39	43	260	30.7
16-S	36	20	67	88	470	30.2
16-M	2.1	32	29	9.8	46	33.6
16-B	1.5	11	10	11	41	34.0
17	4.8	13	41	42	160	31.4
18	1.8	14	51	23	44	32.9
19	1.0	57	30	18	41	31.8
20	1.0	45	13	32	31	31.8

*S:Surface M:Middle B:Bottom

- 1) A. M. Shams El Din, Rasheed A. Arain and A. A. Hammoud(1991)
A contribution to the problem of trihalomethane formation from the Arabian Gulf Water, Desalination, 8513-32
- 2) (財) 電力中央研究所エネルギー・環境技術研究所
電力中央研究所報告、復水器冷却水中のトリハロメタン測定法：昭和57年5月

(8.1.1.A)

4. まとめ

正常の海水中に含まれる油分を測定した文献は少ないが文献検索により抽出された文献の内容を要約すると海中油田近辺における油分濃度は最大でも0.13~0.24ppmであった。最低濃度は0.07ppmでブランクと同程度であった。

また、日本の周辺海域及び主要湾における石油分の測定結果ではいずれも0.01ppm程度であり、淡水化プロセスには特に障害となる範囲ではなかった。

海水中のトリハロメタンについての文献によると通常自然海水であれば海水淡水化プラントで生成するTHMは国際規格の範囲内に納まるが、原油流出などの海水汚染の場合には塩素注入レベルを低減してTHN生成を防ぐと共に生産水中のTHM測定頻度を多くする必要があると結論づけている。

8. 1. 1. B. トリハロメタン等の有機ハロゲン化合物の分析法の調査

(8.1.1.B)

目 次

1. 目的	1
2. 調査方法	1
3. 調査結果	1
3.1 THM等の有機ハロゲン化合物の生成メカニズム	1
3.2 THMの分析法	8
3.3 測定法諸条件の検討	12
3.4 試料の保存と運搬	15
4. まとめ	17

(8.1.1.B)

表 一 覧

表番	題 名	頁
Table 1	T H M生成条件因子	7
Table 2	T H M測定のための前処理法	8
Table 3	T H M測定の前処理法評価	9
Table 4	当所提案の G C測定条件	12
Table 5	当所 G C条件下における各成分の保持時間	12
Table 6	水中及び海水中における T H M成分の検出感度比 (イオン強度の影響) ..	13
Table 7	保存中の残留塩素の影響	15
Table 8	分配操作時の残留塩素の影響	15

(8.1.1.B)

図 一 覧

図番	題 名	頁
Fig. 1	トリハロメタン類	2
Fig. 2	フミン質の推定構造式例	4
Fig. 3	カルボニル化合物からのトリハロメタン生成反応機構	5
Fig. 4	メターヒドロキシ芳香族化合物からのトリハロメタン生成機構	5
Fig. 5	水質汚濁循環とクロロホルム生成量の関連	6
Fig. 6	塩素注入量によるトリハロメタン生成量の変化量	6
Fig. 7	pH によるクロロホルム生成量の変化例	6
Fig. 8	トリハロメタン生成量の経時変化例 (河川水)	6
Fig. 9	分析用バイアルビン	8
Fig. 10	曝気装置概要	10
Fig. 11	吸着管概要	10
Fig. 12	有機溶媒抽出概略	10
Fig. 13	溶媒抽出法概略	11
Fig. 14	塩濃度と気相中のクロロホルム量の関係	14
Fig. 15	クロロホルムの分配率と温度の関係	14
Fig. 16	検量線	14
Fig. 17	水中ジクロロプロモメタン、ジブロモクロルメタン量の保存による変化 ...	16
Fig. 18	保存によるクロロホルム濃度の変化	16
Fig. 19	pH 降下によるクロロホルム中間体の加水分解抑制降下	16

(8.1.1.B)

8.1.1.B トリハロメタン (THM) 等有機ハロゲン化合物に関する分析データ、溶解度、分析法、除去法等についての文献調査

1. 目的

海水中における溶解性有機物質と塩素間における反応に関する検討を行う。トリハロメタンの生成メカニズムについては海水中に溶解する有機物（前駆体物質）に塩素、ブロムなどのハロゲンが反応して生成することは良く知られているが、その中間生成物の反応機構はきわめて複雑である。これらの点を文献調査し、その生成を低減するための方策を考えることに寄与する。

2. 調査方法

文献情報検索 (JOIS) のデータベースで下記のkey wordにもとづき1981年1月～1993年11月に公表された文献30件の中から関連の深いものを選び要約を行った。

- ① 海水×溶存×有機物×分析
- ② 海水×溶存×有機物×吸着
- ③ 海水×有機ハロゲン化合物×(溶解度+分析+除去+生成機構)

3. 調査結果

3.1 THM等の有機ハロゲン化合物の生成メカニズム

① THM規制の経緯

米国EPA(環境保護庁)は1975年、全国有機物実態調査(NORS: NATIONAL ORGANICS RECONNAISSANCE SURVEY)を行なうとともに、水道水中の低沸点有機塩素化合物の許容基準の設定、生成機構の検討、これらの化合物の除去法などについて研究を開始し、塩素処理がハロゲン化有機化合物生成の重要な要因であることを明らかにした。

これらの結果に基づきEPAは、1979年11月水道水中の総THMの最大濃度レベル(MCL: MAXIMUM CONTAMINANT LEVEL)を0.10mg/l以下に規制することを決定した。

THMの規制は現在水道水が対象となっている。なお、米国EPAは将来の目標値として0.010～0.025mg/lを示唆するとともに、粒状活性炭処理あるいはこれらと同等の処理の義務付けを近い将来に提案することが考えられている。

② THMの生成と諸因子

[THMの定義および種類]

THMは、分子構造において最も簡単な炭化水素であるメタン(CH₄)の水素の3個が塩素、ヨウ素、臭素などのハロゲン原子で置換されたもので、Fig. 1はこれらを列挙したものである。

(8.1.1.B)

これらのうち、水道水中などから最も多く検出されるのはクロロホルム (CHCl_3) であり、プロモジクロロメタン (CHBrCl_2)、ジプロモクロロメタン (CHBr_2Cl)、プロモホルム (CHBr_3) がこれにつき、これら4種のTHM化合物を総計して総THM量 (TTHM: mg/l) を定義する。

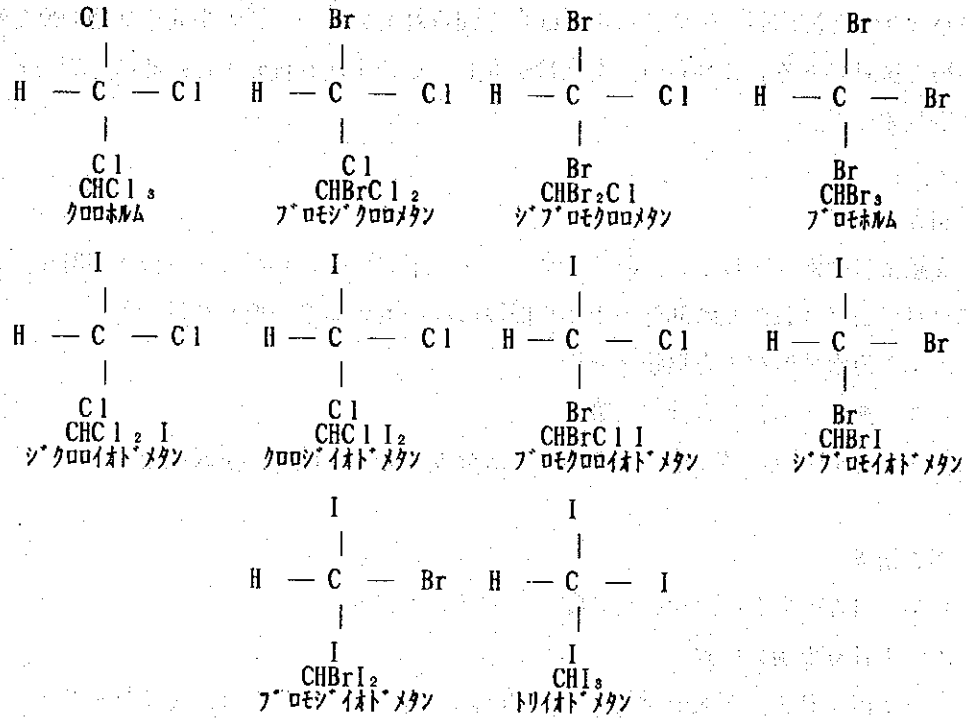


Fig. 1 トリハロメタン類

(8.1.1.B)

[前駆物質]

THM生成の前駆物質となる有機物はフミン質 (Fig. 2 参照) が主体と考えられているが、フミン質以外にもタンニン酸、含窒有機化合物、さらには河川や湖沼に生成する微生物、例えば藻類やクロロフィル α などからのTHM生成が報告されている。

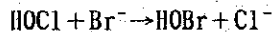
したがって、一般的には水酸基やアミノ基をもった芳香族化合物やカルボニル結合を持った化合物などがTHMを生成しやすく、炭化水素以外の多くの有機物がTHMの前駆物質になりうると考えられる。また、源水の富栄養化による藻類の増殖がTHM前駆物質を増加させる可能性がある。

[生成反応]

前駆物質と塩素からTHMが生成する反応機構は、きわめて複雑であり、不明な点が多いが、代表的反応例としてFig. 3 及びFig. 4 を示すことができる。

水中にハロゲンイオンが存在すると $X_2 + H_2O \rightarrow HOX + H^+ + X^-$ となりHOXがFig. 3, 4 に示したように順次反応に関与し、酸化、塩素化、加水分解の3過程を経て、末端がハロゲン化されてTHMを生成する。

水中に臭素イオンやヨウ素イオンが存在するところに次亜塩素酸等を加えると



のように容易に酸化されて臭素やヨウ素を含むTHMを生成する。

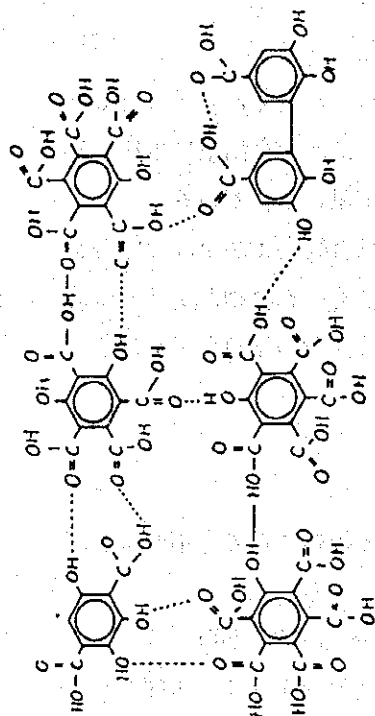
[生成条件]

THMの生成量は、前駆物質濃度と塩素濃度によって変化する。同質の前駆物質については、THM生成量と前駆物質濃度 (TOC、COD) とは1次の比例関係 (Fig. 5) にあり、異質の前駆物質を含む場合には、TOCやCODとTHM生成量との相関性は低くなる。

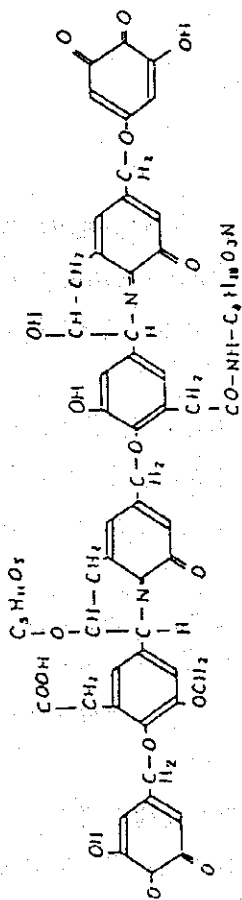
塩素濃度とTHM生成量は、アンモニウムイオンを含まない場合、ほぼ塩素添加濃度の0.2~0.3乗に比例する (Fig. 6)。しかし、アンモニウムイオンなどを多量に含む場合は、塩素がアンモニウムイオンと反応してクロラミンなどを生成するため、THM生成量は極くわずかである。

THM生産量はpHにより影響を受け (Fig. 7)、pH=10、まではpHが高いほど、すなわち水酸イオン濃度が高いほど加水分解反応が進行しやすくTHM生成量が多くなるが、pH=10以上では減少する。これは、高pHでは次亜塩素酸がイオン化して反応性が小さくなる、あるいは生成したTHMが分解する、等が考えられている。

THM生成反応速度は比較的遅く、反応が完結するまでには長時間を要する (Fig. 8)。したがって、温度が高いほど反応速度は速くなり、一定時間後のTHM生成量が多くなり、温度が10°C高くなると生成THMは1.6~1.7倍程度になることが認められて

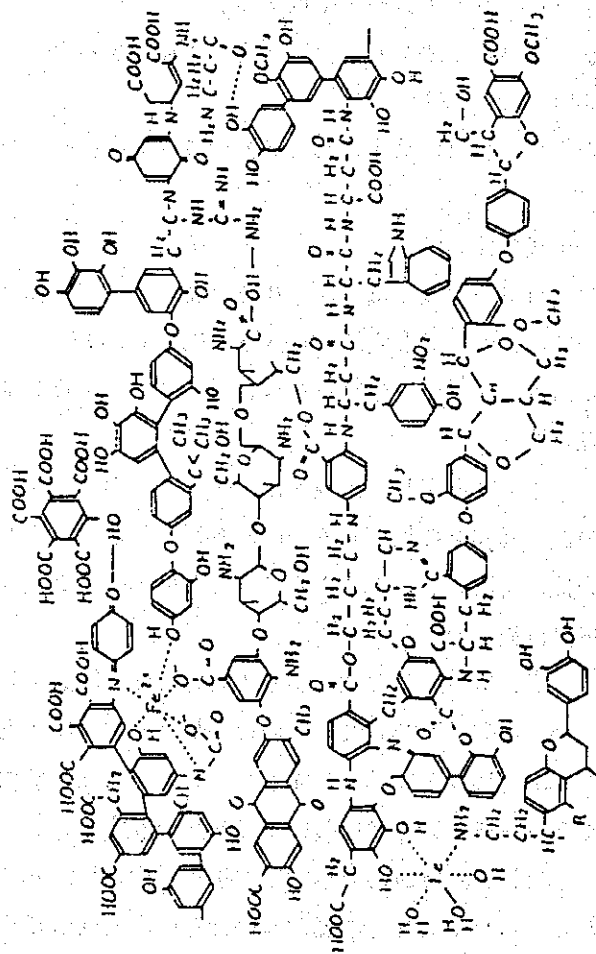


c) フルボールの推定構造式例

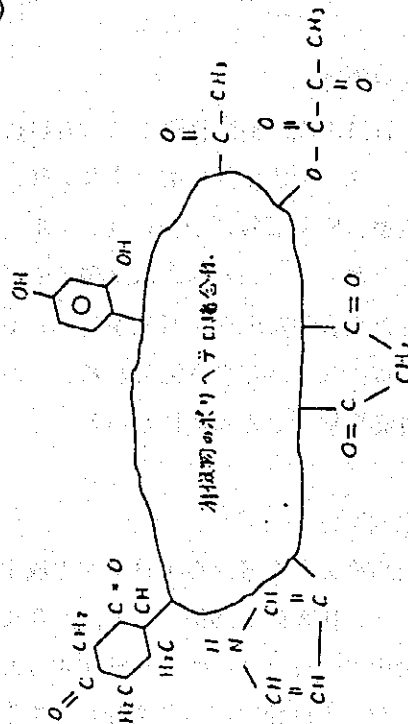


a) フミン酸の推定構造式例

(8.1.1.B)



b) フミン酸の推定構造式例



d) フミン酸の推定構造式例

Fig. 2 フミン質の推定構造式例

(8.1.1.B)

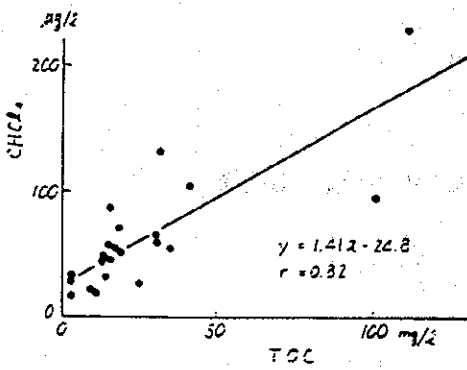
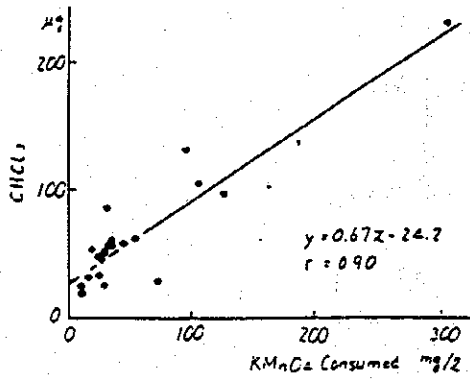


Fig. 5 水質汚濁循環とクロロホルム生成量の関連

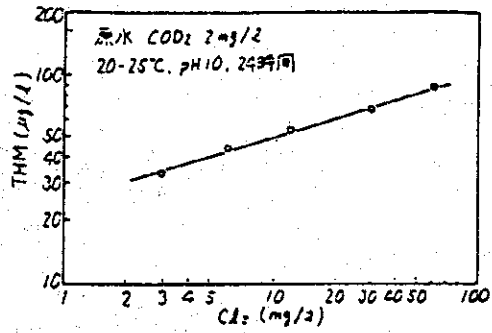


Fig. 6 塩素注入量によるトリハロメタン生成量の変化例

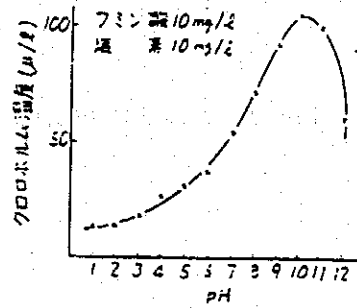


Fig. 7 pHによるクロロホルム生成量の変化例

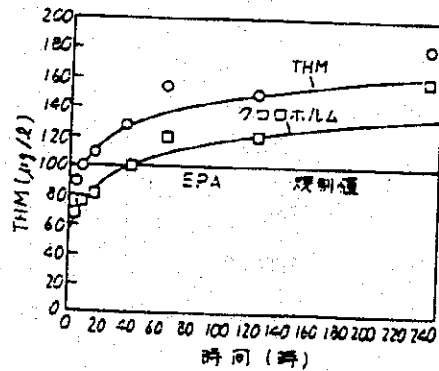


Fig. 8 トリハロメタン生成量の経時変化例 (河川水)

(8.1.1.B)

いる。

以上の結果を総括すると、THMの生成と諸因子の関係はTable 1を得ることができ、これら因子の相互作用の結果としてTHM生成量が決定されると思われる。

Table 1 THM生成条件因子

因 子		生成量
塩素注入量 塩素との接触時間 水 温 pH 水質 (COD, TOC等)	多い 長い 高い 高い 悪い	多い 多い 多い pH=10で最高 多い

3.2 THMの分析法

① 分析機器の選択

THMなどハロゲン化有機物の分析には、電子捕獲型検出器（ECD）付ガスクロマトグラフ（GC法）とGC-質量分析（GC-MS）法が多用されている。

ECD付GC法は、ECDがハロゲン原子を含んだような親電子化合物に対して特異的に高感度を示す性質を利用したもので、THMは1分子中に3原子のハロゲンを含んでいることから、ECD付GCにより高感度な測定が出来る。

また、GC-MS法は気体、液体の定性・定量法としては、現状では最も優れた方法と考えられ、主として米国で多用されている。しかし、GC-MS法は、装置が高価であり、容易に普及させることは困難であり、一般的方法にはなりがたいと考える。したがって、本提案法は、分析計器の普及度が高く、電力で実施可能な方法としてGCによる方法を提案する。

② 前処理法の概要と選択

THM測定のための前処理法を大別すると、Table 2に示した3法がある。以下に概要を述べる。

[ヘッドスペース法]

ヘッドスペース法は、THMが非極性の低沸点塩素有機物であり、水から揮発しやすい性質を利用した方法で、我国において多用されている。すなわち、Fig. 9に示したようなバイアル瓶に一定量の検水を採取した後、密閉し振とうすることによって水中に溶存するTHMを気相に移行させ、その一定量をGCに注入し、検出するものである。このため分配操作条件によって、再現性および精度が変わる危険性がある。

[パージトラップ法]

パージトラップ法は、ヘッドスペース法が低沸点成分を対象にした方法であるのに対して、低沸点及び中沸点成分を対象にした方法であり、溶媒抽出法とともに米国で広く

Table 2 THM測定のための前処理法

	米国	日本
ヘッドスペース法	×	○
パージトラップ法	○	×
有機溶媒抽出法	○	×

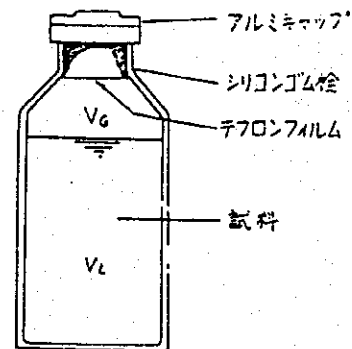


Fig. 9 分析用バイアルびん

(8.1.1.B)

利用されている。

この方法は試料を希ガス（窒素、ヘリウム等）で曝気し（Fig. 10参照）、気化したTHM等を吸着剤（Fig. 11参照）に捕集し、加熱追い出しして分離・検出する方法である。この方法はヘッドスペース法に比べて検出感度が優れている反面、測定および前処理に長時間を要し、更に曝気装置、濃縮管、加熱装置などの装置が必要である。

[有機溶媒抽出法]

この方法は、試料中の全有機化合物の測定を目的とした方法で、直接有機溶媒で抽出する方法（Fig. 12参照）と樹脂に吸着捕集後、有機溶媒で抽出し捕集する方法（Fig. 13参照）がある。この方法は豊富な情報が得られる反面、試料中に高沸点成分を含むため、分析所要時間が長い。または、複数のGC条件が必要などの欠点がある。

3つの前処理法を比較して、Table 3を得ることができた。

Table 3 THM測定の前処理法評価

内容 前処理法	前 所要 時間	分 所要 時間	操 簡便 さ	必 要な 置	試 料の 処理 能力	計 稼動 率	検 成 分 出	測 定 精 度	検 出 感 度
ヘッドスペース法	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	△
パージトラップ法	○	○	△	△	△	○	○	○	◎
有機溶媒抽出法	○	△	△	○	△	△	◎	○	◎

- 判定基準 (1) THMは非極性の低沸点有機化合物で、水から揮発しやすいので手早く分析を行わないと操作中の損失が大きく、分析誤差が大きくなる。
(2) 実態調査などでは、一次に多数の試料を扱う必要があるので、できるだけ短時間に測定できる方法でなければならない。
(3) 分析法としては、個人間誤差が少なく、できるだけ簡便な方法が望ましい。

(8.1.1.B)

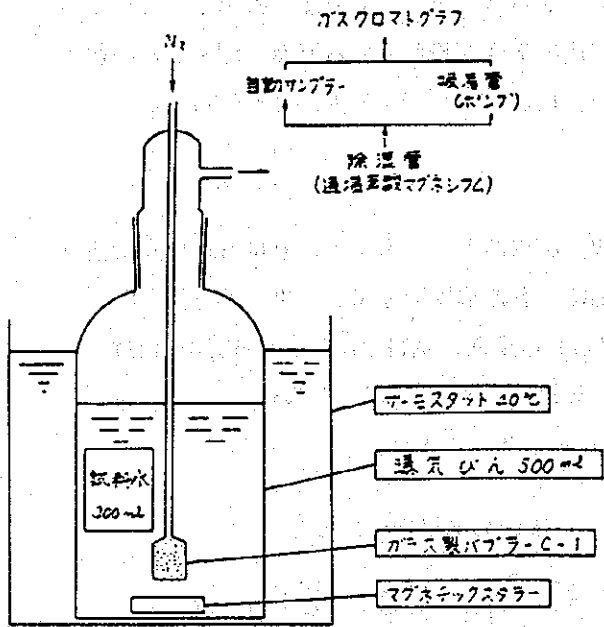


Fig.10 曝気装置概要

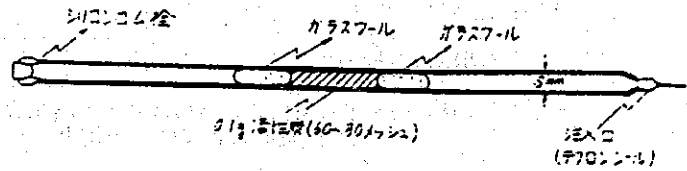


Fig.11 吸着管概要

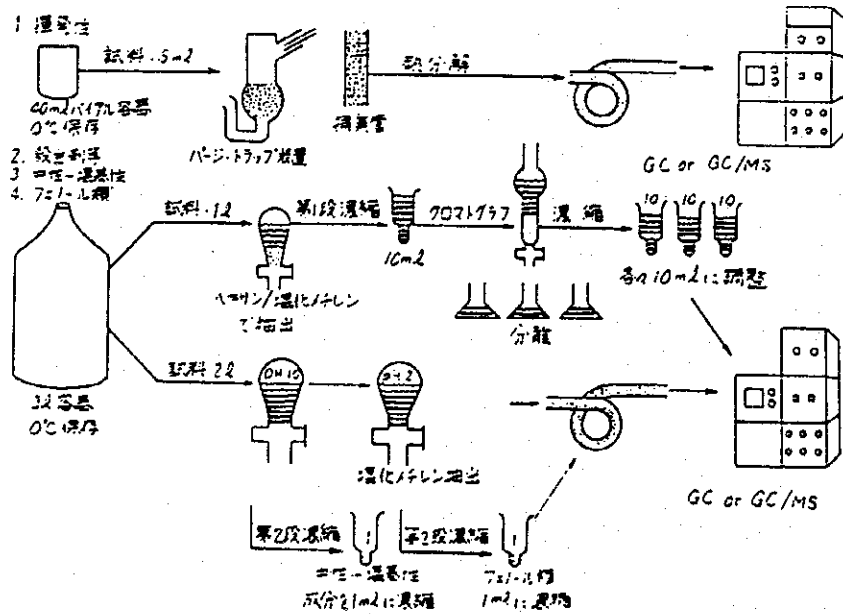


Fig.12 有機溶媒抽出概略

(8.1.1.B)

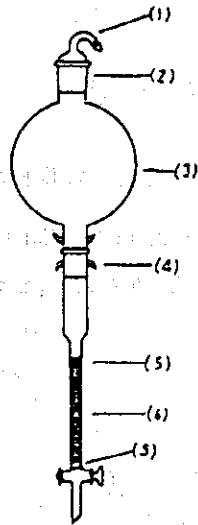


Fig. 13 溶媒抽出法概略

(1) キャップ (2) 50/50 (3) 容器 (5 ㍓)

(4) 34/40 (5) ガラスウエール

(6) I. D-1.5cm × 10cm, XAD-2樹脂 (20~50メッシュ)

(8.1.1.B)

3.3 測定法諸条件の検討

① GC測定条件

THMの測定には種々のGC条件が提案されているが、シリコン系の充填剤を用いる方法が多い。

Table 4に当所提案のGC測定条件を示した。

Table 4 当所提案のGC測定条件

カラム	充填剤	10%Silicone DC-200, Chromosorb-W, AW-DMCS, 80-
	長さ	100mesh 3φmm×4m, ガラスカラム
温度	カラム	85°C
	注入口	150°C
	検出器	250°C
キャリアガス 気-液平衡温度 ヘッドスペースガス注入量 放電ガス流量		ヘリウム 50ml/min 1.6kg/cm ² (20±0.2)°C 0.2ml ヘリウム 90ml/min

この条件により、Table 5に示したようにC₁~C₂の12種のハロゲン化有機物を15分以内に測定することが出来る。ただし、トリクロロエチレンとジクロロプロモメタンは分離できなかった。

Table 5 当所GC条件下における各成分の保持時間

成分名	保持時間(分)
ジクロロメタン	1.90±0.00 _s
クロホルム	2.70±0.01 _s
1・1・1-トリクロロエタン	3.23±0.00 _s
四塩化炭素	3.59±0.00 _s
トリクロロエチレン	4.19±0.00 _s
ジクロロプロモメタン	4.19±0.00 _s
1・1・2-トリクロロメタン	5.99±0.09 _s
ジプロモクロロメタン	6.93±0.01 _s
テトラクロロエチレン	8.31±0.01 _s
1・1・1・2-テトラクロロエタン	10.00±0.01 _s
プロモホルム	11.96±0.00 _s
1・1・2・2-テトラクロロエタン	13.78±0.00 _s

② イオン強度の影響

ヘッドスペースGC法は、揮発性を有するTHMを液相と気相に分配し、その気相中のTHM化合物を測定するが、その分配率は、Fig. 14に示したように塩濃度(イオン強度)によって影響を受ける。

海水は一種の無機電解質水溶液で、ほぼ3.3~3.7%の塩類を含むので人工海水(JIS-K-2510-1980年)を使って、淡水と海水の分配率を検討した。

(8.1.1.B)

この結果はTable 6に示したが、人工海水中の各THM成分は、塩分濃度の影響を受け、精製水に比べて、25~35%高い値を示し、その値は成分間で若干異なる。従って、海水中のTHM成分を定量する場合は、海水で作成した検量線からその濃度を求める必要がある。

また、分配率はFig. 14に示したように分配操作時の温度によって影響を受けるので、分配操作時の温度は一定に保つ必要がある。

Table 6 水中及び海水中におけるTHM成分の検出感度比(イオン強度の影響)

項目 成分名	既知濃度 (ppb)	ピーク面積		人工海水/精製水
		精製水	人工海水	
クロホルム	2.68	9.05	12.1	1.34
ジクロロメタン	4.73	36.8	45.2	1.23
トリクロロメタン	5.78	20.4	25.8	1.26
ブromoホルム	25.0	12.8	16.0	1.25

n = 5 恒温槽温度 (20±0.2) °C

③ 検量線と精度

検量線の一例をFig. 16に示した。

定量操作に従って分析したときの定量下限値は成分によって異なるが、いずれの成分もpptオーダーであり、また、繰返し精度も日常試験として用いるのに充分信頼しうるものと思われる。

(8.1.1.B)

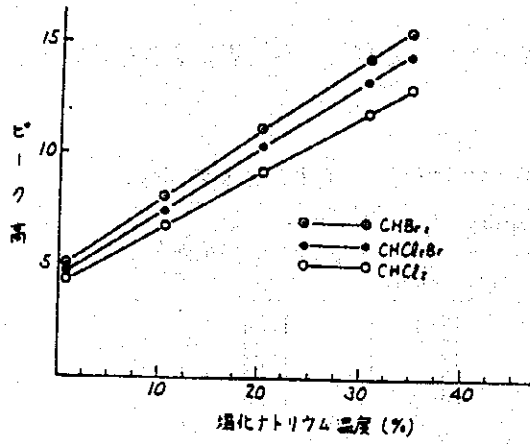


Fig. 14 塩濃度と気相中のクロロホルム量の関係

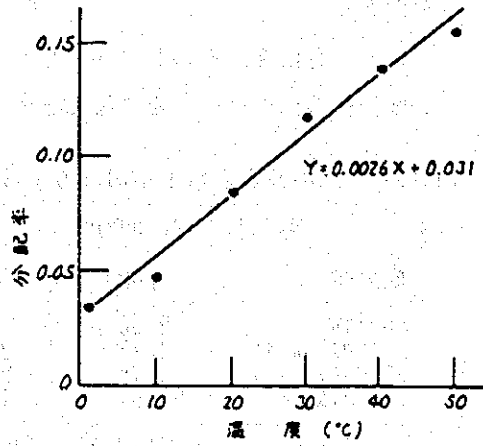


Fig. 15 クロロホルムの分配率と温度の関係

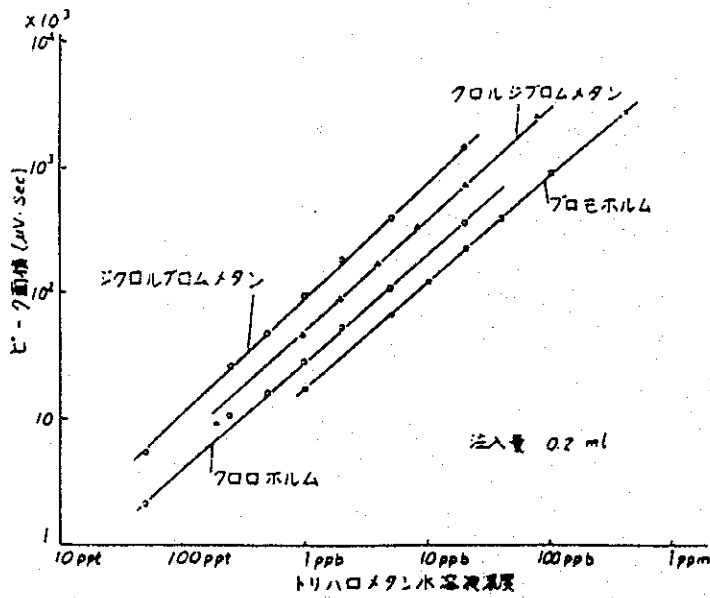


Fig. 16 検量線

3.4 試料の保存と運搬

① 保存中の残留塩素の影響

復水器冷却水、あるいは水道水のように残留塩素を含有する試料をそのまま運搬、保存した場合、Table 7に示したように残留塩素が試料中の有機物と反応してTHMを生成し、しかも保存温度が高いほどこの傾向は顕著である。また、試料中の残留塩素は、分配操作時にも影響を及ぼす (Table 8)

Table 7 保存中の残留塩素の影響

温度 (°C)	24 h r		96 h r	
	無	有	無	有
4	8.7	9.2	8.3	9.4
16	8.7	10.1	7.0	9.9
27	8.2	11.7	7.5	13.3

但し、残留塩素 1 ppm
試料：クロホルム

Table 8 分配操作時の残留塩素の影響

残留塩素	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	Unknown
無	0.81	1.49	0.1	—
有	0.96	1.55	0.1	0.1

したがって、試料中の残留塩素を除去する必要があり、その方法はチオ硫酸ナトリウム、あるいは亜硫酸ナトリウムを残留塩素濃度に対して当量加える (Fig. 17)。しかし、クロホルムは脱塩素後もFig. 18に示したように保存温度及び期間によって影響を受ける。

② 保存中のクロロホルムとpH

THM生成に及ぼすpHの影響は、pHがアルカリ性に移行するに従って、生成量が増加しpH=10で最高となる。また、クロロホルムは脱塩素後も保存中に増加する。これは、ハロホルム反応の中間生成物が加水分解されることにより、クロロホルムが生成するといわれている。

ハロホルム反応を抑制する方法としてpHを下げるのが考えられる。pHとクロロホルム生成の関係をFig. 19に示した。

リン酸で試料のpHを2にすることにより、保存温度が高温の40°Cの場合でもクロロホルム濃度の増加は抑えられた。したがって、採取した試料は第一に脱塩素し、次にpH=2に調整してから、運搬ならびに保存を行う必要がある。

(8.1.1.B)

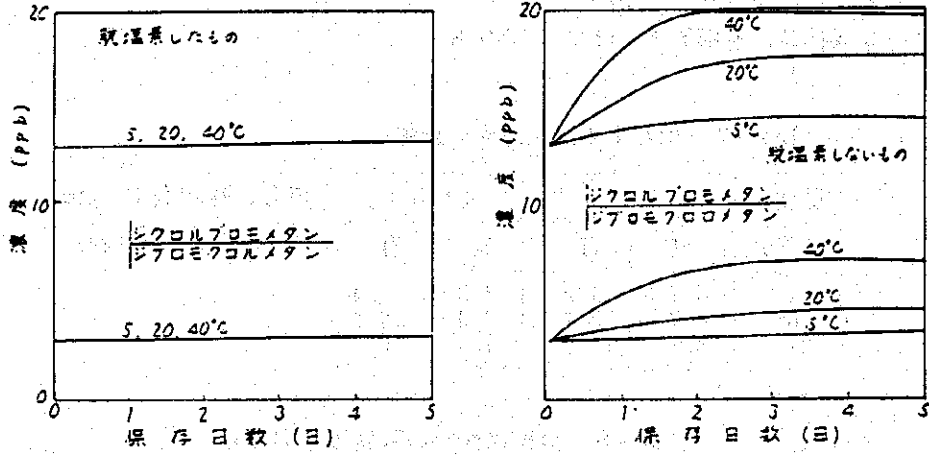


Fig.17 水中ジクロロプロモメタン、ジプロモクロロメタン量の保存による変化

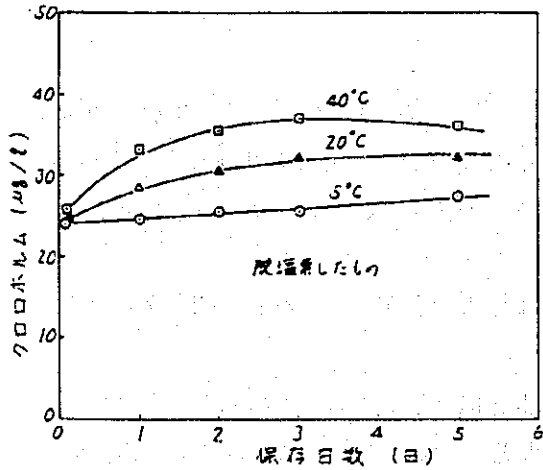


Fig.18

保存によるクロロホルム濃度の変化

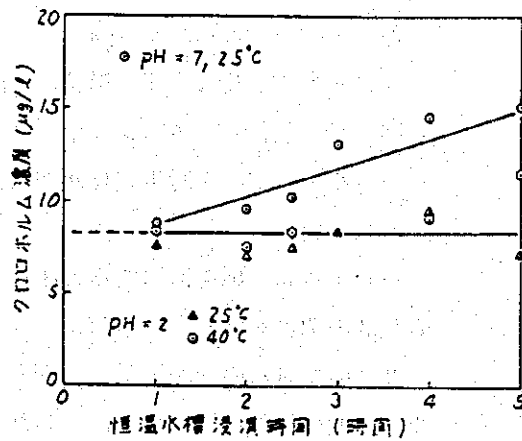


Fig.19

pH降下によるクロロホルム中間体の加水分解抑制効果

(8.1.1.B)

引用文献：

熊井一馬 矢田部照夫 小泉道夫 (1982)

復水器冷却水中のトリハロメタン測定法・電力中央研究所エネルギー・環境技術研究所
研究報告

4. まとめ

有機ハロゲン化合物のうち特にトリハロメタンに関する分析法、生成機構、生成条件、分布精度などについて概要を把握することができた。

定量下限値は成分（クロロホルム、プロモホルム、クロルジブロムメタン、ジクロルブロムメタン）によって異なるが、いずれの成分もpptオーダーであり、分析精度も高いことが判明した。

8.1.1.C. トリハロメタンの除去法の調査

(8.1.1.C)

目 次

1. 目的	1
2. 調査方法	1
3. 結果	1
3.1 THMのRO膜による除去性能 ¹⁾	1
4. まとめ	3

(8.1.1.C)

表 一 覧

表番	題 名	頁
Table 1	UTC-80膜と酢酸セルロース膜のトリハロメタン分離性能	2

(8.1.1.C)

図 一 覧

図番	題 名	頁
Fig. 1	海水に添加したトリハロメタンの分離性能	3

(8.1.1.C)

8.1.1.C ROモジュールの耐油性についての文献調査並びにトリハロメタン等 有機ハロゲン化合物の除去についての文献調査及び実験

1. 目的

海水淡水化用RO膜の障害となる油分海水に対する耐性の文献調査とトリハロメタン等有機ハロゲン化合物の除去について文献調査を行い、今後の海水淡水化技術の安全性指針に寄与する。

2. 調査方法

主要技術レポートなどを中心にして文献調査を行った。

3. 結果

ROモジュールの耐油性についての文献は抽出されなかった。

THMの分離除去法には吸着法、膜分離法等が開発されているが、ここでは膜分離法の現状技術について文献調査を行った。

3.1 THMのRO膜による除去性能¹⁾

最近世界各国で飲料水を海水やカン水から得ようという動きが高まっている。大都市近辺での海水やカン水の淡水化では原水の汚染が淡水化に及ぼす影響も無視できなくなっている。近年水道水質新基準項目に総THM、プロモホルムが追加されTHMの除去が重要視されるようになってきた。

① 膜によるトリハロメタンモデル物質の除去性能

全芳香族ポリアミド複合膜のUTC-80膜と酢酸セルロース(CA)膜のSC-8000膜の各種THM添加系の除去性能をTable 1に示す。UTC-80膜の透過水中ではほとんどのTHM物質が10ppb以下しか検出できなかった。例えばクロロホルムとプロモホルムはそれぞれ9.5ppbあるいは1ppb以下であり、除去率はそれぞれ95%及び99.3%以上であった。一方、SC-8000膜の透過水の各THMの濃度は原水中の濃度とほとんど同じであった。この実験から、架橋全芳香族ポリアミド複合膜はCA膜に比べはるかに高いTHM除去率を有していることが分かる。

(8.1.1.C)

Table 1 UTC-80膜と酢酸セルロース膜のトリハロメタン分離性能

トリハロメタン	UTC-80			酢酸セルロース膜	
	供給液	透過液	排除率	透過液	排除率
	(ppb)	(ppb)	(%)	(ppb)	(%)
クロロホルム	190	9.5	95.5	190	0
クロロジブロメタン	195	1.4	99.3	150	23
ブロモジクロロメタン	175	3.7	96.0	150	14
ブロモホルム	145	< 1	>99.3	120	17
ジクロロ酢酸	130	<10	>92.0	-	-
トリクロロ酢酸	190	3	98.0	-	-
コロロアセトニトリル	170	69	59.0	-	-
泡水クロラール	190	6.4	97.0	-	-
トリクロロエチレン	150	< 1	>99.3	88	41
トリクロロエタン	130	< 1	>99.2	95	27
テトラクロロエチレン	135	<0.5	>99.6	60	56
膜性能 Rejection	99.67%			97.1%	
Flux	0.55m ³ /m ² day			0.49m ³ /m ² day	

測定条件：3.5%NaCl, 25°C, pH6.5, 5.5MPa,
供給液にトリハロメタン物質を添加して測定

② トリハロメタンと膜の親和性

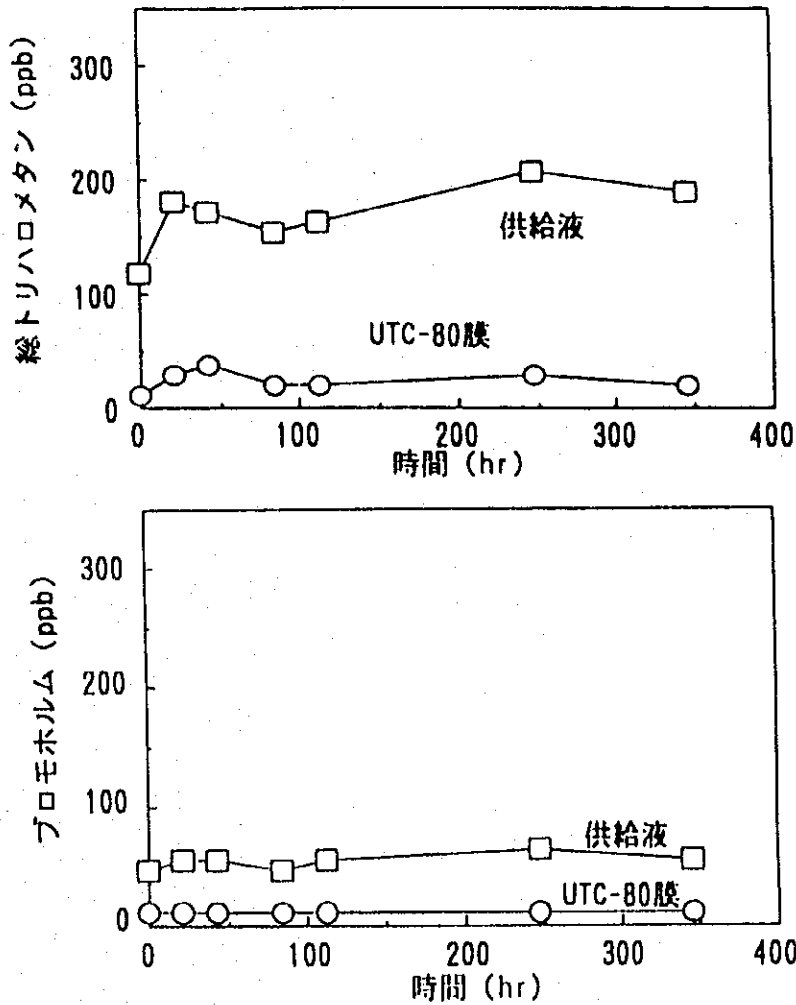
UTC-80膜は食塩に対してもSC-8000膜よりも高い脱塩率を示しているが、これに比べてTHM除去率の差は遙かに大きい。このTHM除去率の大きな違いはCAがポリアミドよりもTHMにたいする親和性が強く、そのため膜にTHMが吸着しやすいことによると考えられる。膜素材とTHMの溶解度パラメータによるとCAはポリアミドよりも疎水性でTHMに親和性が高いことが知られている。膜の分離性能は膜素材と分離対象物質の親和性と、膜の細孔径および操作条件（圧力）に依存する。

UTC-80膜はTHMとの親和性が低いためTHMは膜表面および細孔内に吸着しにくくなり、膜を透過しにくくなると考えられる。一方、CAは水よりもTHMとの親和性が高いのでTHMは膜表面や細孔内に吸着しやすく、膜を透過しやすいと考えられる。このように溶質との親和性が大きい場合、膜の細孔径が小さくなると親和性の高い溶質が水よりも選択的に膜の細孔内に取り込まれ、透過液中に濃縮されることも起こると考えられる。

③ 実プラントでのトリハロメタン除去性能

海水にTHMを添加してTHM除去性能を測定した場合（Fig. 1）、SU-800膜エレメントは、ほぼ90%の高いTHM除去率を示している。THMの除去を考えた飲料水製造プラントにはCA膜よりも架橋全芳香族ポリアミド複合逆浸透膜が向いていると考えられる。

(8.1.1.C)



測定装置 : 変換テストプラント
測定条件 : 海水, 25°C, pH 6.5, 5.5 MPa
供給液 (海水) にトリハロメタン物質を添加して測定

Fig. 1 海水に添加したトリハロメタンの分離性能

4. まとめ

RO膜による海水中のトリハロメタンの除去率について文献調査を行った。RO膜の種類によっては90%程度の高いTHM除去率を示すことが判明した。今後はこの高い除去率がどの程度の運転期間保持されるか確認する必要がある。

- 1) 栗原 優、スパイラル膜、(財)造水促進センター
「造水先端技術講習会講演要旨集」(1993, NOV. 29~30)

8.1.2 実験室規模の予備実験

8. 1. 2. A. 低濃度含油海水中の油分分析法

(8.1.2.A)

目 次

1. 各種測定法の検討	1
1.1 n-ヘキサン法（重量法）	1
1.2 四塩化炭素抽出法（赤外法）	2
1.3 簡易油分計法	2
1.4 TOC法	3
1.5 ガスクロ法	5
1.6 蛍光光度法	10
2. 各種測定法の比較	34
3. まとめ	36
4. 参考文献	36

(8.1.2.A)

表 一 覧

表番	題 名	頁
Table 1	含油模擬海水のT O C法及びI R法による比較	3
Table 2	T O C法とC G法による油分測定結果	9
Table 3	イソオクタン添加量と油分抽出率	29
Table 4	抽出回数と検出油分 (抽出イソオクタン量: 10ml)	29
Table 5	イソオクタン層回収後の分液漏斗内壁の洗浄必要性検討	30
Table 6	海水中の蛍光物質測定結果	30
Table 7	油分散海水における蛍光光度法による油分測定結果	31
Table 8	各種希釈油分散海水中の油分測定値	32
Table 9	各種油分測定法の比較	35

図 一 覧

図番	題 名	頁
Fig. 1	TOC法及びIR法による海水中の油分測定	3
Fig. 2	A重油のクロマトグラム	6
Fig. 3	CG法によるA重油検量線(1)	7
Fig. 4	CG法によるA重油検量線(2)	7
Fig. 5	標準資料(A重油)と油分散海水(A重油/海水)の クロマトグラムの比較	8
Fig. 6	最適蛍光及び励起波長決定法	11
Fig. 7	標準試料調製法	12
Fig. 8	標準試料分析法	12
Fig. 9	抽出条件検討用油分散海水調製法(1)	13
Fig. 10	抽出条件検討用油分散海水調製法(2)	13
Fig. 11	抽出に用いるイソオクタン量の検討法	14
Fig. 12	抽出回数の検討法	15
Fig. 13	イソオクタン層回収後の分液漏斗内壁の洗浄必要性検討法	16
Fig. 14	海水中における蛍光物質測定法	18
Fig. 15	油分散海水中の油分測定法	20
Fig. 16	TOC法及び蛍光光度法による油分散海水中の油分測定	21
Fig. 17	A重油1ppm/イソオクタンのスキヤニング	23
Fig. 18	イソオクタンのスキヤニング	24
Fig. 19	蛍光光度法におけるA重油の検量線(1)	25
Fig. 20	蛍光高度法におけるA重油の検量線(2)	26
Fig. 21	蛍光高度法におけるA重油の検量線(3)	26
Fig. 22	蛍光高度法におけるA重油の検量線(4)	27
Fig. 23	蛍光高度法におけるA重油の検量線(5)	27
Fig. 24	蛍光光度法におけるA重油の検量線(6)	28
Fig. 25	蛍光光度法におけるA重油の検量線(7)	28
Fig. 26	蛍光光度法及びTOC法による各種希釈油分散海水中の油分	32

8.1.2 実験室規模の予備実験

A 低濃度含油海水の油分分析法

1. 各種測定法の検討

従来、公定法として一般に使用されている油分分析法は n-ヘキサン法（重量法）及び四塩化炭素抽出法（赤外法）である。これらの検出限界はppmオーダーである。

原油が海水に流出した場合、海水中に分散する油分は非常に低く、この低濃度油分の除去能を測定するためには、より低い油分まで測定できることが必要となるので、従来用いられている油分分析法では、測定・評価するのは非常に困難であると考えられる。

本プロジェクトでの分析対象となる試料には以下のような特徴がある。

- ・油分が低い
- ・試料数が多い
- ・実験によっては分析に供することのできる試料の量が少ないものがある

従って、ここで使用する油分測定法は、検出限界が低く、測定操作が簡単、迅速であることが要求される。更に、試料体積は少なく済むことが望ましい。

ここでは、このような条件を満足する油分分析法について調査・検討を行なう。

1.1 n-ヘキサン法（重量法）

(1) 原理

油分測定の公定法として用いられている。

主に揮散しにくい鉱物油及び動植物油脂類の定量に適用する。油分をn-ヘキサンで抽出し、その後、ヘキサンを80℃で揮散させることにより残留物質（ヘキサン抽出物質）を定量する。検出限界は、試料1Lを用いたときで5ppm。試料濃度が低い場合（ただし、0.5ppm以上）のときは、塩化鉄（III）で試料を沈降濃縮させてから測定する¹⁾。

本法では、操作中に蒸発操作が入るので低沸点成分は揮発してしまう。

(2) 検討結果

本法は測定限界が低いだけでなく、試料の蒸発操作の所要時間がかかるため、本プロジェクトにおける油分測定法には適用不能であることは明らかである。

1.2 四塩化炭素抽出法（赤外法）

(1) 原理

油分測定の公定法として用いられている。

塩酸酸性で四塩化炭素による抽出を行なったとき試料中に、炭化水素誘導体、動植物油脂類、脂肪酸などが抽出される。この四塩化炭素溶液について赤外線吸収を測定し、イソオクタン、セタン、ベンゼン混合標準物質（OCB混合標準物質）対応量で表す。

(8.1.2.A)

検出限界は、OCBで $0.2\text{mg}^{2)}$ 。この方法は抽出操作だけであるため、低沸点成分についての分析も可能である。

(2) 検討結果

本測定法は抽出溶媒として四塩化炭素を使用するが、SWCCでは良質の四塩化炭素の入手が不能であること、更に検出限界を高めるためには試料の体積を増やさなければならぬことから、本プロジェクトにおける油分測定法には適用不能である。

1.3 簡易油分計法

(1) 原理

装置内の試料セルに試料及び四塩化炭素を入れ、装置内のモーターによりセル内を攪拌・抽出し、抽出された油分を装置内蔵の赤外分析計により測定する。測定原理は四塩化炭素抽出法（赤外法）と同じである。

尚、本法は従来SWCC/JICAプロジェクトで海水中の油分測定に使用されていた方法である。

(2) 検討結果

操作はほとんど自動化されており測定時間も1～2分程度で非常に迅速である。しかしながら、SWCCではフレッシュな四塩化炭素が手に入らず、劣化しているためバックグラウンドが高く、ひどいときはキャリブレーションができない。

試料の体積は最大15mlしかなく、検出限界は高くないことから本プロジェクトにおける油分測定法には適用不能である。また、原因は不明であるが、SWCCで用いた装置は測定値に再現性がなかった。

1.4 TOC法

(1) 原理

試料を二酸化炭素を除去した空気と共に、全炭素測定用酸化触媒充填管及び無機体炭素測定用酸性触媒充填管に送り込み、赤外線分析計によって測定された全炭素量から無機体炭素量を差し引くことにより算出する。

測定範囲：4 ppb～4000ppm @ Cl⁻濃度3%以下（島津TOC-5000使用時³⁾）

(2) 検討方法

1) 四塩化炭素抽出法（赤外法）との相関

油分測定の公定法として使用されている四塩化炭素抽出法（赤外法）との相関を調べた。

(8.1.2.A)

器具・試薬

超音波洗浄器 (Branson B 5200 ; 47kHz, 120W)

三角フラスコ (1L)

超純水

A重油

TOC分析計 (島津 TOC-5000)

ピーカー

ピペット

手順

以下の手順にて油分散水を調製し、これをTOC法及びIR法で油分測定して相関を調べた。本法を海水中の油分測定に用いると海水に含まれる無機炭素によるバックグラウンドが高いため、特に、微量油分の測定には正確な測定が困難である。そこで、ここでは海水の代わりに超純水を用いて相関を調べた。

超純水200mL (300mL三角フラスコ使用)

↓ ← A重油 1mL

超音波処理 (超音波洗浄器) 5分

↓
静置10分

↓
容器底部から100mLを採取

↓ ← 超純水
各種濃度に希釈

↓
TOC法及びIR法で油分測定

Fig. 1 TOC法及びIR法による海水中の油分測定

(3) 結果及び考察

1) 四塩化炭素抽出法 (赤外法) との相関

Table 1 に TOC 法及び IR 法による比較結果を示す。

Table 1 含油模擬海水の TOC 法及び IR 法による比較

試料	油分濃度 [ppm]		(3)/(1)
	TOC法	IR法	
A	2.9	5.3	1.8
B	9.0	16.4	1.8

(8.1.2.A)

Table 1には試料を移送後のTOC, IRの両法による測定結果を示したがTOC法を用いて油分測定を行なった場合の方がIR法による場合と比べて値が小さく、その比率は1.8と一定値であった。TOC法は試料を高温で燃焼させ、CO₂ガスに変換し、炭素原子数として測定する。一方、IR法は試料中のC原子間の結合エネルギーによる吸収によって測定しており、測定原理は全く異なる。

TOC法による測定値がIR法による値と一致していないのは、この両者の測定原理の違い、キャリブレーション法の違いによるためと考えられる。

2) 測定範囲

試料濃度 100ppb~で測定可能。(SWCC TOC計最小目盛)

本法は測定に要する試料体積が数10 μ l程度でよいこと、また、操作が簡単であること、更に測定時間が5~10分程度と迅速であるなど多くの利点がある。しかし、海水中に含まれる無機炭素によるバックグラウンドが高いうえ、SWCCにある装置は試料注入が手動式であるためか測定値のばらつきが比較的大きい。

従って、非常に低い油分の測定に適用するのは困難である。

1.5 ガスクロ法

(1) 原理

試料を四塩化炭素などの有機溶媒で抽出し、これをガスクロにかけ、クロマトグラムの面積あるいはピーク高さから定量する。

(2) 検討方法

器具・試薬

超音波洗浄器 (Branson B 5200 ; 47kHz, 120W)
分液漏斗 (100ml)
ガスクロ装置一式
A重油
四塩化炭素 (和光 特級)

手順

① 標準試料の調製

- ・100mlのメスフラスコにA重油0.012gを入れ、四塩化炭素にて定容する(120ppm)。
- ・上記試料を四塩化炭素にて希釈し、1~100ppmまでの試料を作成する。

② 油分散海水の調製

- ・1Lの三角フラスコに海水500ml及びA重油2.5mlを加え、超音波洗浄器にて10分間超音波処理を行なう。
- ・10分間静置後容器底部より200mlサイフォンにて抜き出す。

(8.1.2:A)

- ・上記試料を海水にて各種倍率に希釈する。
- ③ 標準試料の分析
 - ・前項にて調製した試料を専用バイヤルに入れオートサンプラーにかける（試料は自動的に設定条件にてガスクロにかけられる）。
- ④ 油分散海水の分析
 - ・前項にて希釈した各試料20mlに四塩化炭素 2 mlを添加し、分液漏斗にて20秒×3回振盪し、試料中の油分を抽出する。
(この操作により10倍の濃縮操作が行なわれる。)
 - ・四塩化炭素相に抽出された油分を専用バイヤルに入れオートサンプラーにかける（試料は自動的に設定条件にてガスクロにかけられる）。

GC測定条件

分析装置 : 島津 GC-17A
レコーダー : 島津 CR-6A
カラム : DB-1 (0.25mm×25m, 無極性)
試料注入量 : 0.5 μ l
スプリット比 : 1 : 10
カラムオープン温度 : 280°C
検出器温度 : 310°C
カラム昇温条件 : 50°C, 5 min.
10°C/min. (50~280°C)
280°C, 10min.

(3) 結果及び考察

1) 標準試料での検討結果

クロマトグラム

- ・120ppmのA重油をカラムにかけた場合、各ピークは明瞭に分離されたが、非常に低濃度の試料では、試料に由来するピークとノイズによるピークの区別が困難であった (Fig. 2)。

検出されるピーク面積からの定量

- ・レコーダーの検出感度及び試料 (A重油) 濃度により、検出されるピークが変わり、また、試料中に含まれるn-パラフィン以外の成分由来のピークはベースラインの変動と区別ができないので、試料中全ての成分のピーク的面積から定量分析を行なうのは不可能。
- ・成分中のn-パラフィンのピークの一部に関する面積から検量線を作成は可能。
例えば、検出されたn-パラフィンのピークのうち、3個の大きいピークにおけるリテンションタイム24.9min., 26.2min., 27.4min. の3ピーク)の面積を合計したのから検量線を作成した場合、5 ppmまで定量性が確認された

(8.1.2.A)

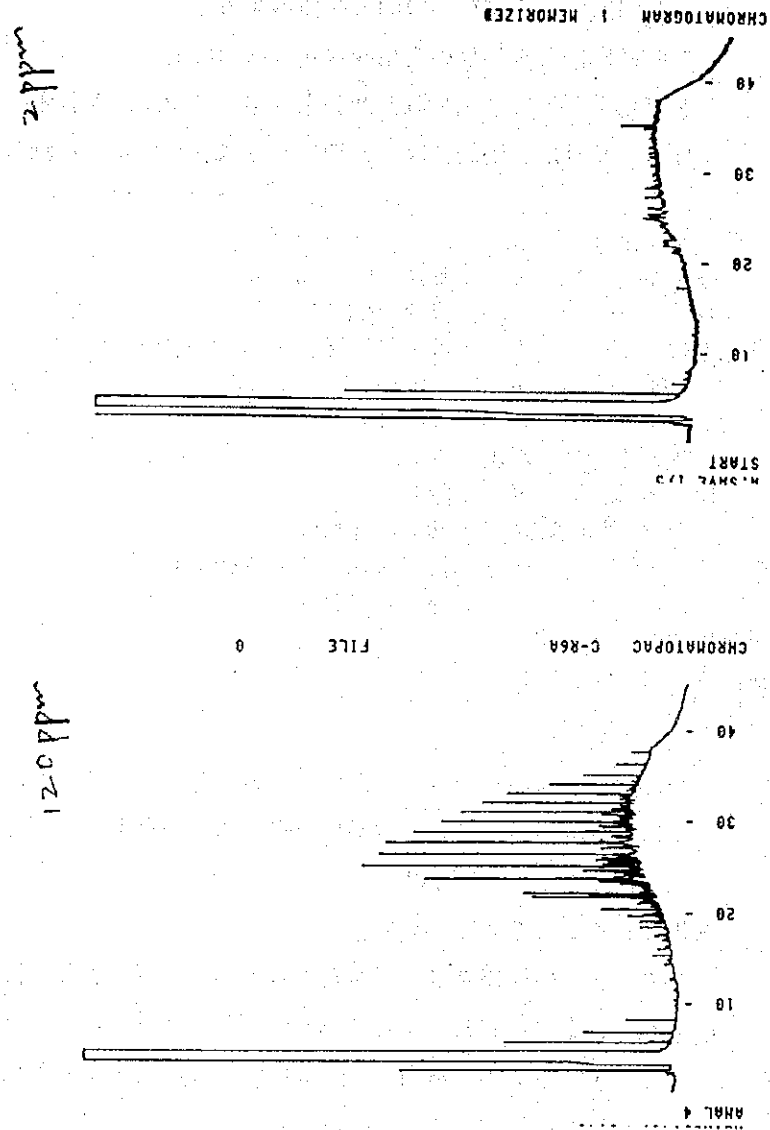


Fig. 2 A 重油のクロマトグラム

(8.1.2.A)

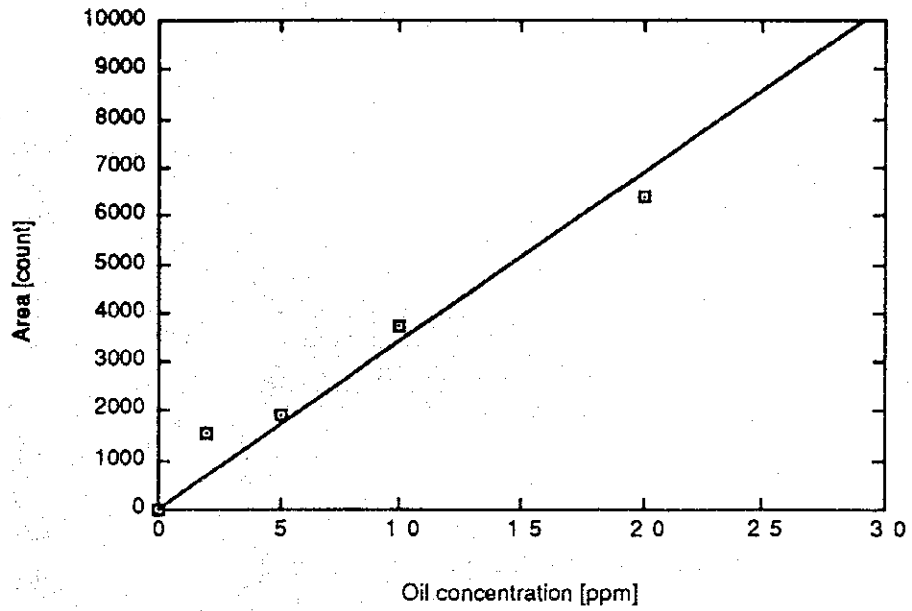


Fig. 3 GC法によるA重油検量線 (1)

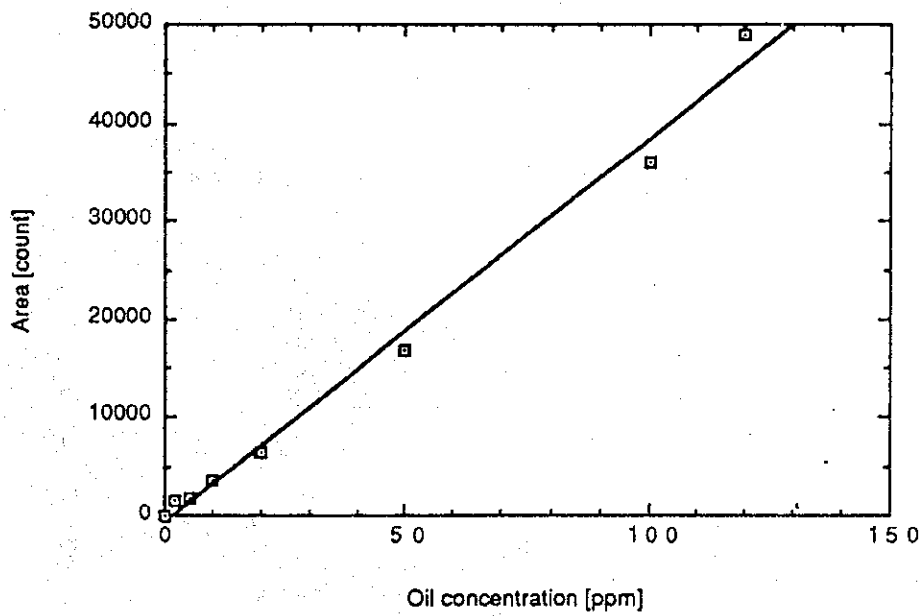
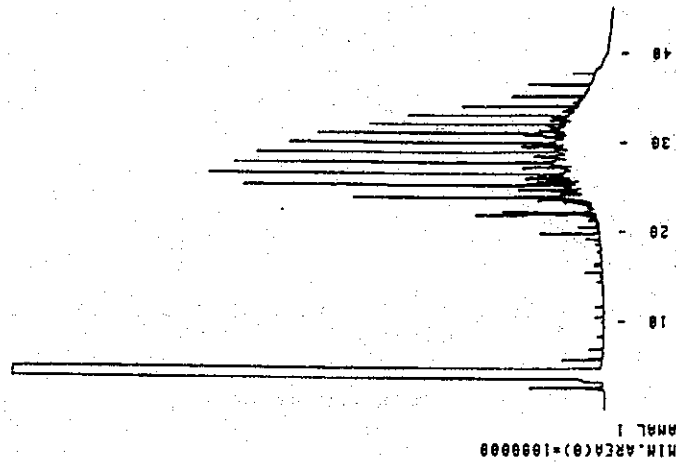
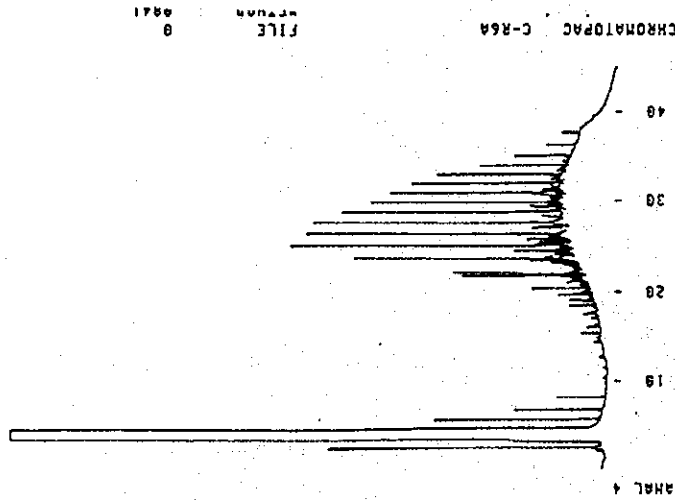


Fig. 4 GC法によるA重油検量線 (2)

(8.1.2.A)



油分散海水 (A重油/海水)



標準試料 (A重油)

Fig. 5 標準試料 (A重油) と油分散海水 (A重油/海水) のクロマトグラムの比較

(8.1.2.A)

Table 2 TOC法とGC法による油分測定結果

試料	油分濃度 [ppm]		GC/TOC
	TOC法 ^{*1.2.1}	GC法 ^{*1.2.2}	
1	12.8	66	5.2
2	5.8	9.1	1.6
3	2.2	1.6	0.7
4	1.0	0.4	0.4
5	0.5	0.4	0.8
6	0.4	Nil	—

*1.2.1: 海水中のブランクTOC(3.1ppm)を差し引いた値

*1.2.2: Fig. 3.4 の検量線から換算し、四塩化炭素抽出操作中の試料中の濃縮倍率(10倍)を補正した値

(8.1.2.A)

(Fig. 3, 4)。

但し、油分濃度が低くなるにつれて、定量に用いるピークの全ては検出されなくなるので、定量性は失われる。

2) 油分散海水での検討結果

標準試料との成分分布比較

・ A重油を海水に分散させ、四塩化炭素で抽出した試料のクロマトグラムは、標準試料におけるそれと大きな差はなかった (Fig. 5)。

したがって、油分散海水においても、標準試料で作成した検量線を用いて定量して差しつかえないといえる。

TOC法との比較 (Table 2)

・ 油分散海水を海水で各種倍率に希釈した試料における油分測定値はTOC法とGC法では大きな違いがあった。特に”希釈なし”試料においては約5倍もの差があった。

これは、TOC法は試料中に分散している油分のみを測定するが、GC法では、この他に容器表面に浮上している油分や、容器の壁に付着している油分も四塩化炭素によって抽出されるため、特に中～高濃度試料においてはTOC法よりも高い値が出ると思われる。また、低濃度領域でTOC法とGC法の測定値が大きくは変わらないのは、低濃度試料では、高濃度試料のように容器表面に浮上している油分や、容器の壁に付着している油分の量が少ないためと考えられる。

以上のことから本法は次のようにまとめることができる

- ・ レコーダーの検出感度及び試料 (A重油) 濃度により、検出されるピークが変わるので、試料中全ての成分のピークの面積から定量分析を行なうのは不可能。
- ・ 成分中のn-パラフィンのピークの一部に関しての面積から検量線を作成は可能。この場合 5 ppm程度までは精度良く測定できる。
- ・ 非常に低濃度の試料では、試料に由来するピークとノイズによるピークの区別が困難。
- ・ A重油を海水に分散させ、四塩化炭素で抽出した試料のクロマトグラムは、標準試料におけるそれと大きな差はなかった。
- ・ TOC法とGC法での相関性は中～高濃度試料においてはほとんどとれない。

更に、本法は測定に要する時間が長いため、数多くの試料を測定することができないのが致命的な欠点である。

1.6 蛍光光度法

(1) 原理

光を照射するとき、蛍光を発する物質を含む溶液に紫外線などの励起光を照射して分

(8.1.2.A)

子軌動を励起させ、再び基底状態に移るとき発する蛍光を測定する方法である。蛍光の強さと蛍光物質の濃度の間には一定の関係があるので、蛍光強度から定量分析を行なうことができる。

重油に限らず石油類は各種炭化水素の混合物であり、これらは芳香環などの蛍光物質の存在に応じた蛍光を発する。

本法は、試料をイソオクタン等の有機溶媒で抽出した後、試料中に含まれる芳香環の発する蛍光強度を測定し、これと前もって作成した目的物質の検量線をもとにして定量を行なう。

(2) 検討方法

1) 最適蛍光及び励起波長の決定

器具・試薬

蛍光光度計 (日本分光 FP-770)
A重油標準液 (1 ppm, イソオクタンに溶解)
蛍光測定用セル

手順

Fig. 6 の手順にて最適蛍光及び励起波長を決定した。

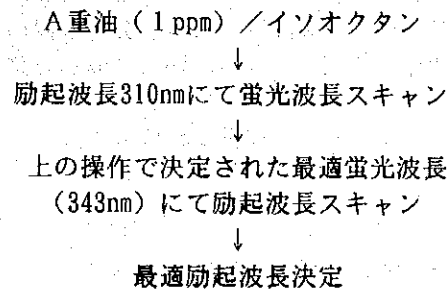


Fig. 6 最適蛍光及び励起波長決定法

測定条件

スリット幅: 励起 10nm, 蛍光 10nm

2) 検量線の作成

器具・試薬

蛍光光度計 (日本分光 FP-770)
A重油
100mlビーカー
イソオクタン (関東化学 蛍光分析用)
メスフラスコ (50, 100ml)
ホールピペット (各種)
ガラス製ピペット (各種)
ゴム球

(8.1.2.A)

手順

① 標準試料の調製

Fig. 7の手順で標準試料を調製した。

A重油1.0021g/100mlビーカー

↓
100mlに定容 (10000ppm)

↓
イソオクタンにて希釈
(1ppb~100ppm)

Fig. 7 標準試料調製法

② 標準試料の分析

Fig. 8の手順にて蛍光強度を測定し、検量線を作成した。

標準試料

↓
蛍光強度測定 (励起波長310nm, 蛍光波長343nm)
(但し、試料中の油分濃度により、分析装置の印加電圧
を変更(High, Midium, Low, Very Lowから選択))

Fig. 8 標準試料分析法

測定条件

スリット幅: 励起 10nm, 蛍光 10nm

励起波長: 310nm

蛍光波長: 343nm

③ 実サンプルにおける抽出法の検討

器具・試薬

蛍光光度計 (日本分光 FP-770)

分液漏斗振盪機 (岩城 KM-SHAKER, V-SN)

超音波洗浄器 (Branson B 5200 ; 47kHz, 120W)

分液漏斗 (100ml)

A重油

イソオクタン (蛍光分析用)

ガラス製漏斗

濾紙 (5 A)

海水

無水硫酸ナトリウム (特級)

メスフラスコ (25ml)

(8.1.2.A)

手順

まず、Fig. 9 及びFig. 10の手順により油分散海水を調製した。

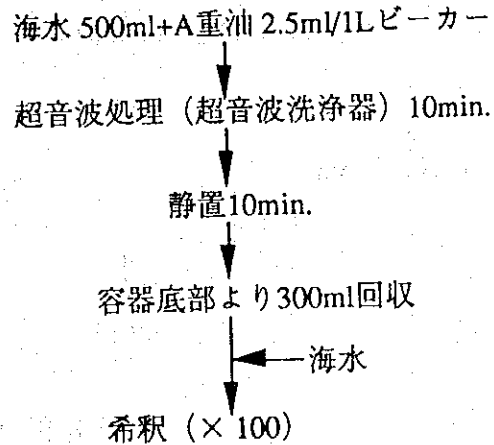


Fig. 9 抽出条件検討用油分散海水調製法 (1)

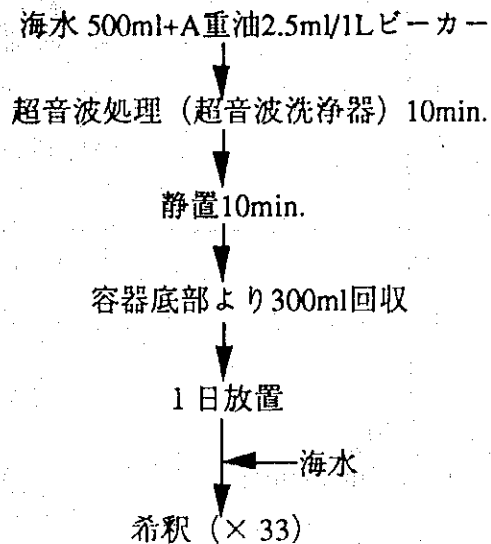


Fig. 10 抽出条件検討用油分散海水調製法 (2)

① 抽出に用いるイソオクタン量の検討

Fig. 11の手順にて、抽出に用いるイソオクタン量を検討した。なお、油分散海水は、Fig. 9 “抽出条件検討用油分散海水調製法 (1)” により調製した。

(8.1.2.A)

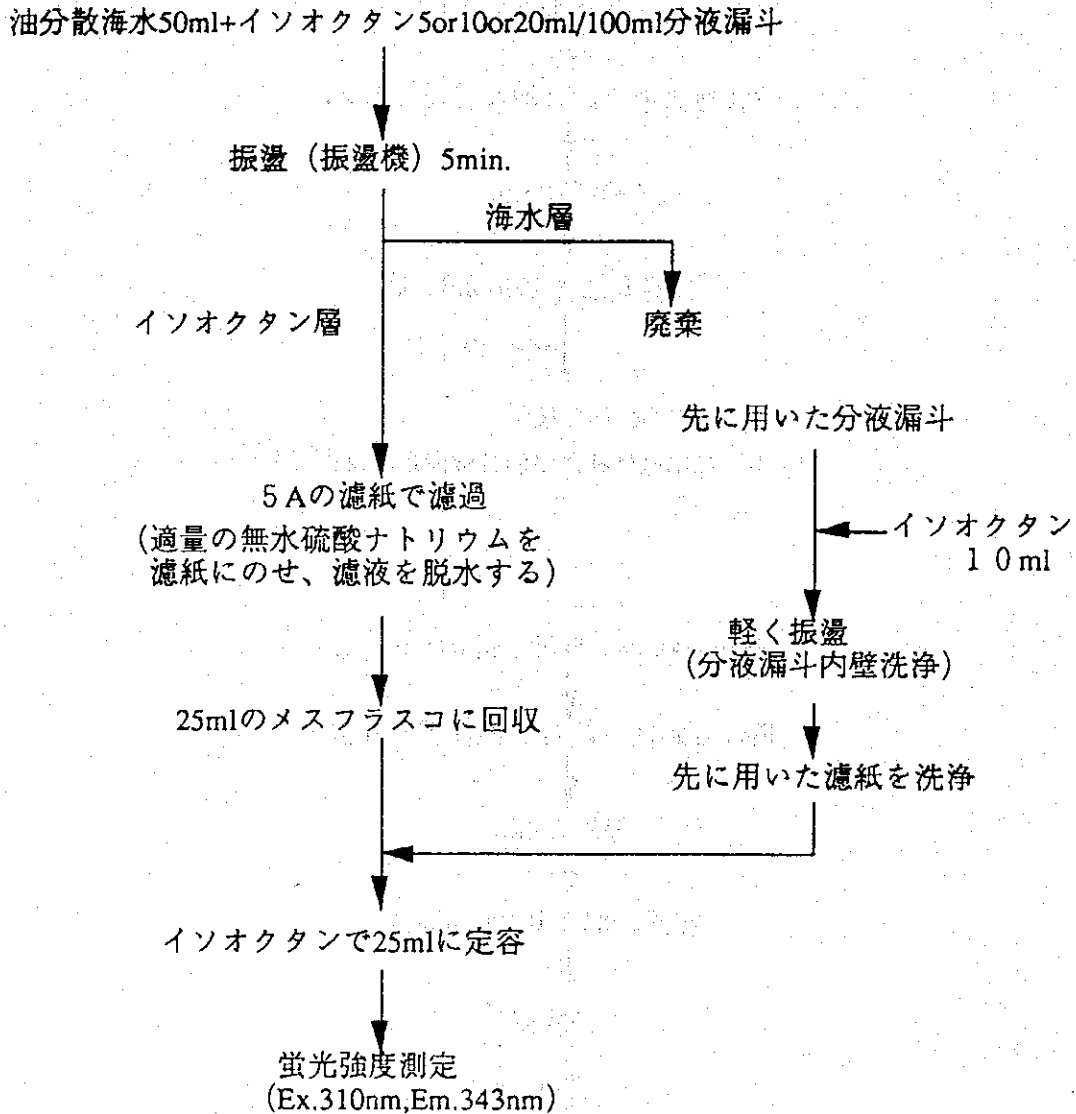


Fig. 11 抽出に用いるイソオクタン量の検討法

測定条件

スリット幅：励起 10nm, 蛍光 10nm
励起波長：310nm
蛍光波長：343nm 抽出回数の検討

(8.1.2.A)

② 抽出回数の検討

Fig. 12の手順にて、抽出に用いるイソオクタン量を検討した。なお、油分散海水は、Fig. 9 “抽出条件検討用油分散海水調製法(1)”により調製した。

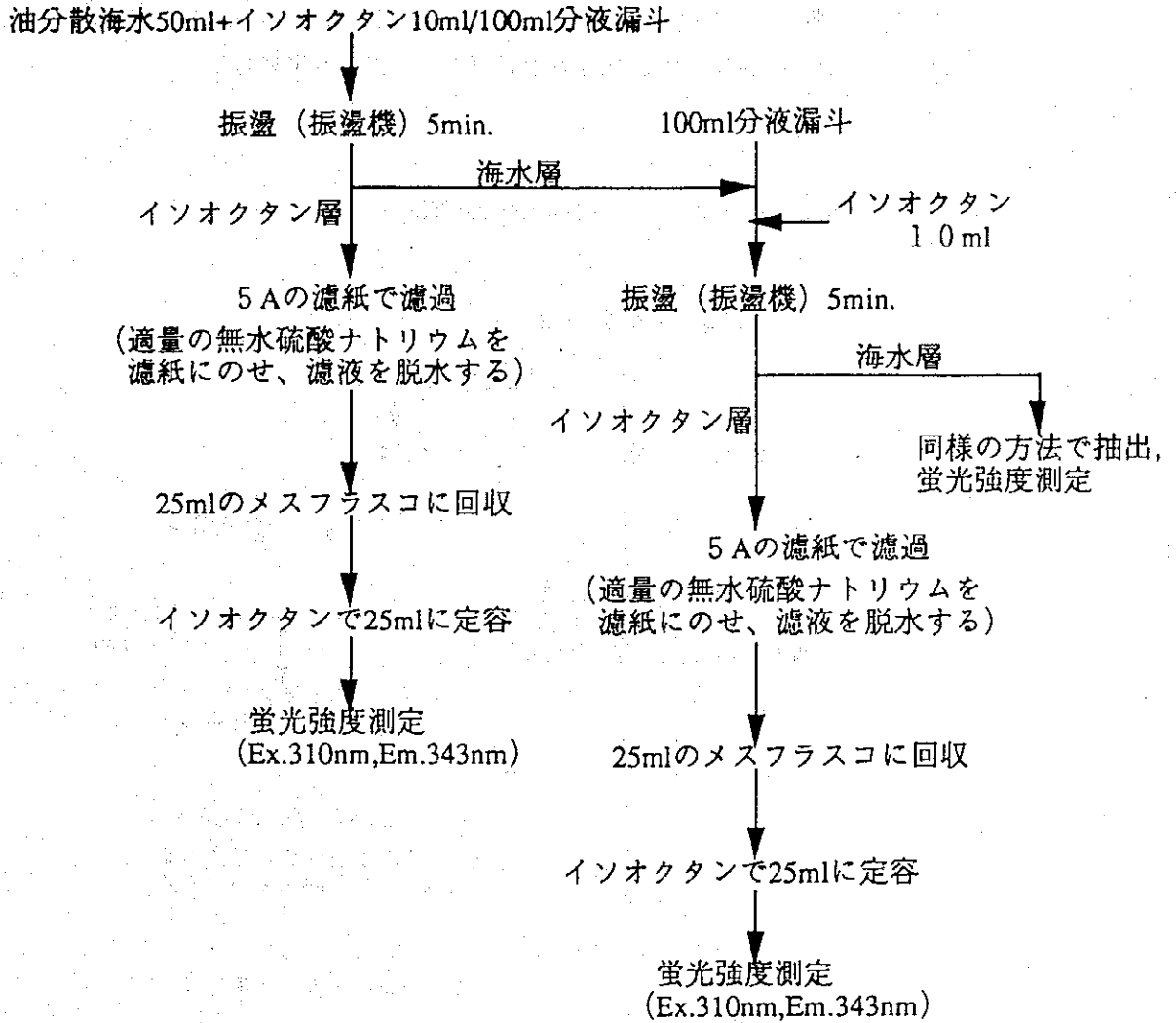


Fig. 12 抽出回数の検討法

(8.1.2.A)

測定条件

スリット幅：励起 10nm, 蛍光 10nm

励起波長：310nm

蛍光波長：343nm

3) イソオクタン層回収後の分液漏斗内壁の洗浄必要性検討

Fig.13の手順にて、抽出に用いるイソオクタン量を検討した。なお、油分散海水は、Fig.10“抽出条件検討用油分散海水調製法(2)”により調製した。

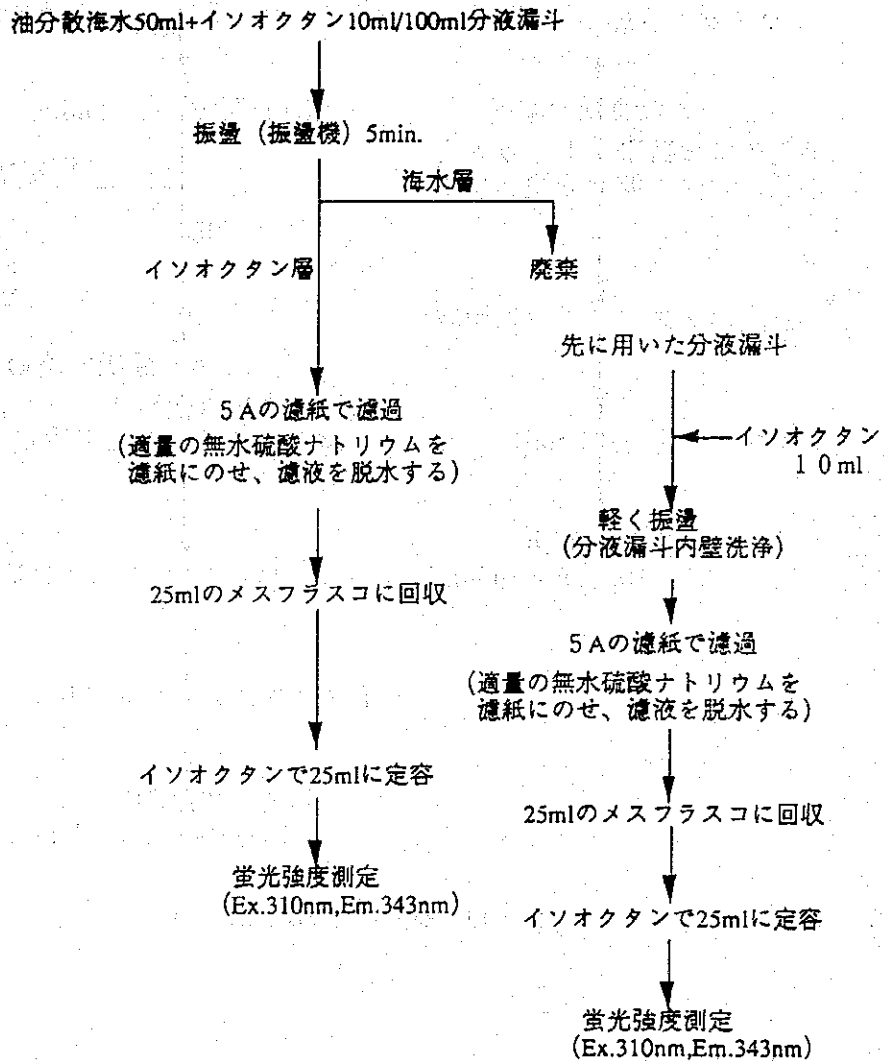


Fig.13 イソオクタン層回収後の分液漏斗内壁の洗浄必要性検討法

(8.1.2.A)

測定条件

スリット幅：励起 10nm

励起波長：310nm

蛍光波長：343nm

4) ブランク（海水中の蛍光強度）の把握

器具・試薬

蛍光光度計（日本分光 FP-770）

分液漏斗振盪機（岩城 KM-SHAKER, V-SN）

超音波洗浄器（BRANSON B 5200 ; 47kHz, 120W）

分液漏斗（100ml）

A重油

イソオクタン（関東化学 蛍光分析用）

ガラス製漏斗

濾紙（Advantec 5A, ϕ 11cm）

海水

無水硫酸ナトリウム（和光 特級）

メスフラスコ（25ml）

手順

Fig. 14の手順にて海水中における蛍光物質量の測定を行なった。

(8.1.2.A)

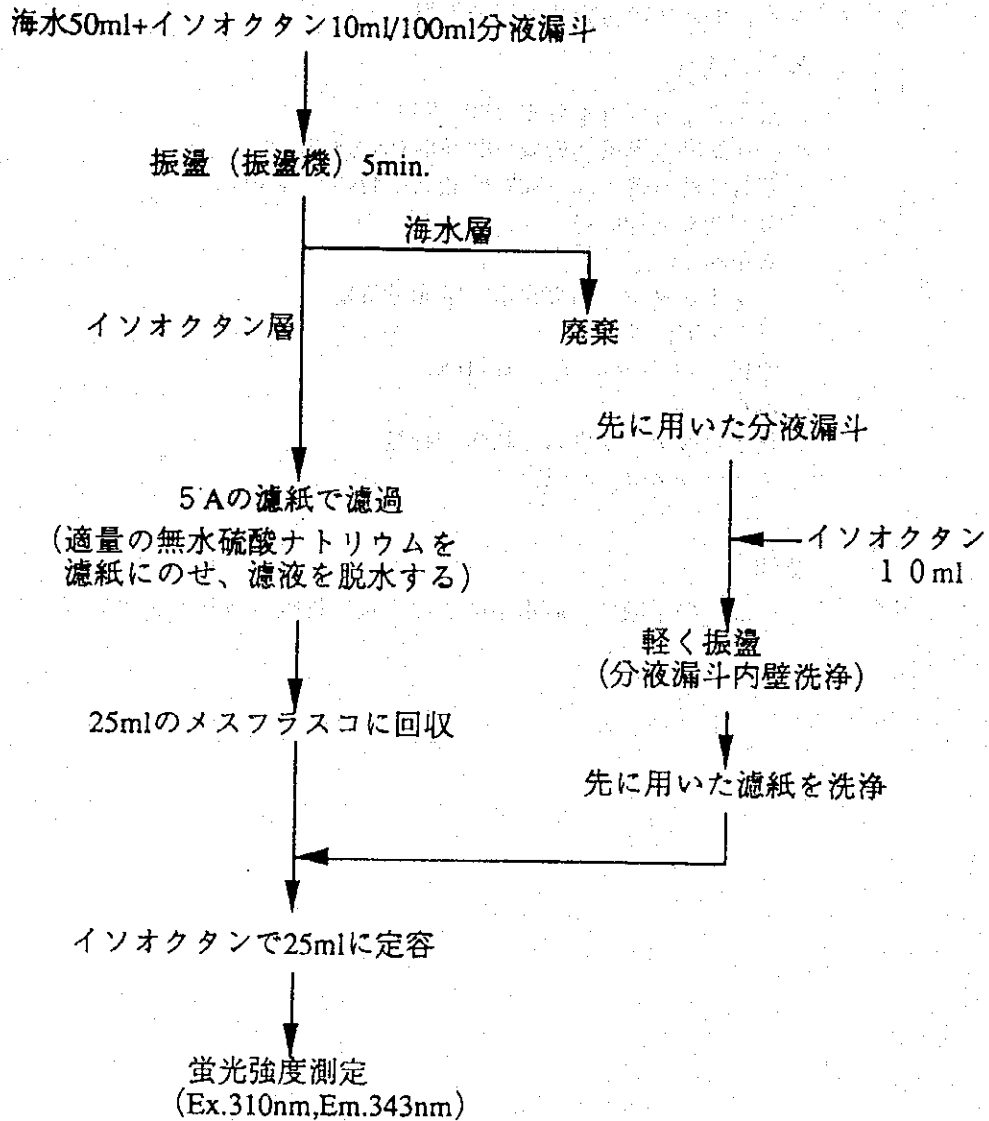


Fig. 14 海水中における蛍光物質濃度測定法

測定条件

スリット幅：励起 10nm, 蛍光 10nm
励起波長：310nm
蛍光波長：343nm

(8.1.2.A)

5) 再現性チェック

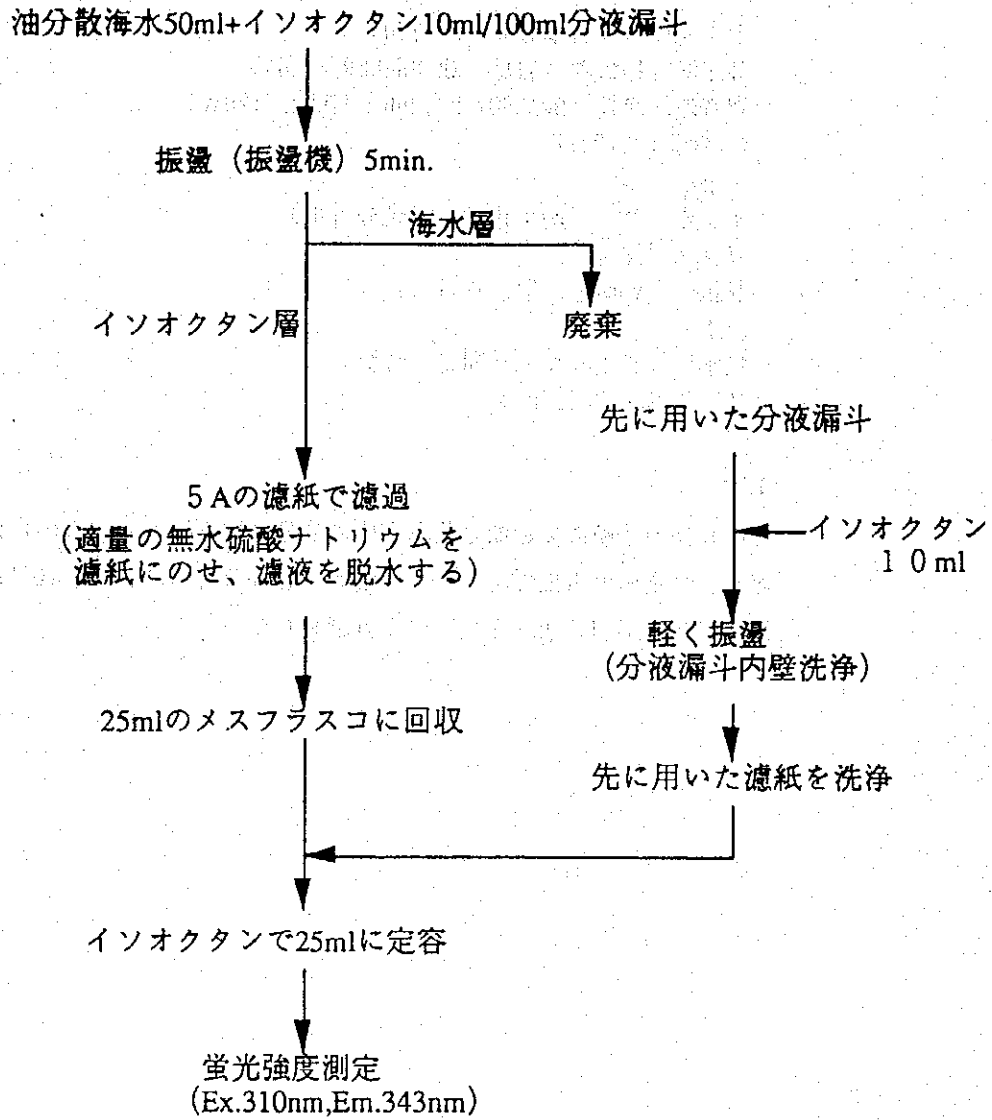
器具・試薬

蛍光光度計 (日本分光 FP-770)
分液漏斗振盪機 (岩城 KM-SHAKER, V-SN)
超音波洗浄器 (BRANSON B 5200 ; 47kHz, 120W)
分液漏斗 (100ml)
A重油
イソオクタン (関東化学 蛍光分析用)
ガラス製漏斗
濾紙 (Advantec 5A, ϕ 11cm)
海水
無水硫酸ナトリウム (和光 特級)
メスフラスコ (25ml)

手順

Fig. 15の手順にて、油分散海中の油分測定を行ない、この操作を5回繰り返し、測定値の再現性を調べた。なお、油分散海水は、Fig. 10 “抽出条件検討用油分散海水調製法 (2)” により調製した。

(8.1.2.A)



この一連の操作を5回行なう

Fig. 15 油分散海水中の油分測定法

測定条件

スリット幅：励起 10nm, 蛍光 10nm
励起波長：310nm
蛍光波長：343nm

6) TOC法との比較

器具・試薬

- 蛍光光度計 (日本分光 FP-770)
- 分液漏斗振盪機 (岩城 KM-SHAKER, V-SN)
- 超音波洗浄器 (BRANSON B 5200 ; 47kHz, 120W)
- 分液漏斗 (100ml)
- A重油
- イソオクタン (関東化学 蛍光分析用)
- ガラス製漏斗
- 濾紙 (Advantec 5A, ϕ 11cm)
- 海水
- 無水硫酸ナトリウム (和光 特級)
- メスフラスコ (25ml)

手順

Fig. 16の手順にて、TOC法及び蛍光法による油分散海水中の油分測定を行ない、両者の測定値の比較を行なった。なお、蛍光光度法は、“Fig. 15 油分散海水中の油分測定法”にて実施した。

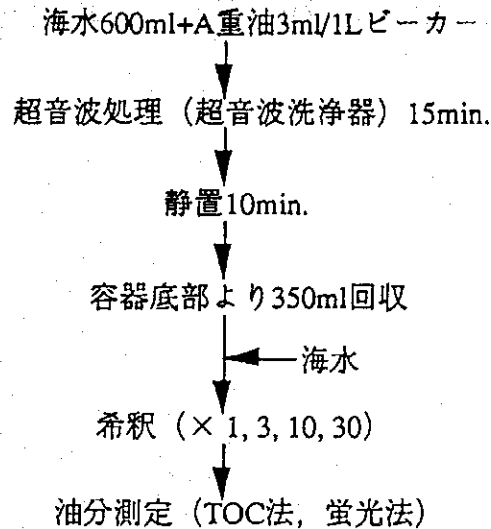


Fig. 16 TOC法及び蛍光光度法による油分散海水中の油分測定

(8.1.2.A)

測定条件

スリット幅：励起 10nm, 蛍光 10nm

励起波長：310nm

蛍光波長：343nm

(3) 結果及び考察

1) 最適蛍光及び励起波長の決定

励起及び蛍光波長をスキャンした結果、A重油においての、最適励起及び蛍光波長はそれぞれ、

励起波長：310nm

蛍光波長：343nm

であった (Fig. 17)。

但し、ブランクのイソオクタンについても最適励起及び蛍光波長がそれぞれ310nm及び343nmにピークをもつので、ブランクとして補正する必要がある (Fig. 18)。

2) 検量線の作成

検量線の作成結果をFig. 19~25に示す。

○ 定量性の成り立つ濃度範囲

A重油を使用した場合、約10ppb~50ppm程度の濃度について定量性の成り立つことが確認された。

約10ppb以下の濃度になると、蛍光強度としては検出されるものの誤差が大きく、直線上にのらなかった (Fig. 19~24)。また、約50ppm以上の濃度になると直線から外れ、傾きが頭打ちになる傾向のあることが確認された (Fig. 25)。

(8.1.2.A)

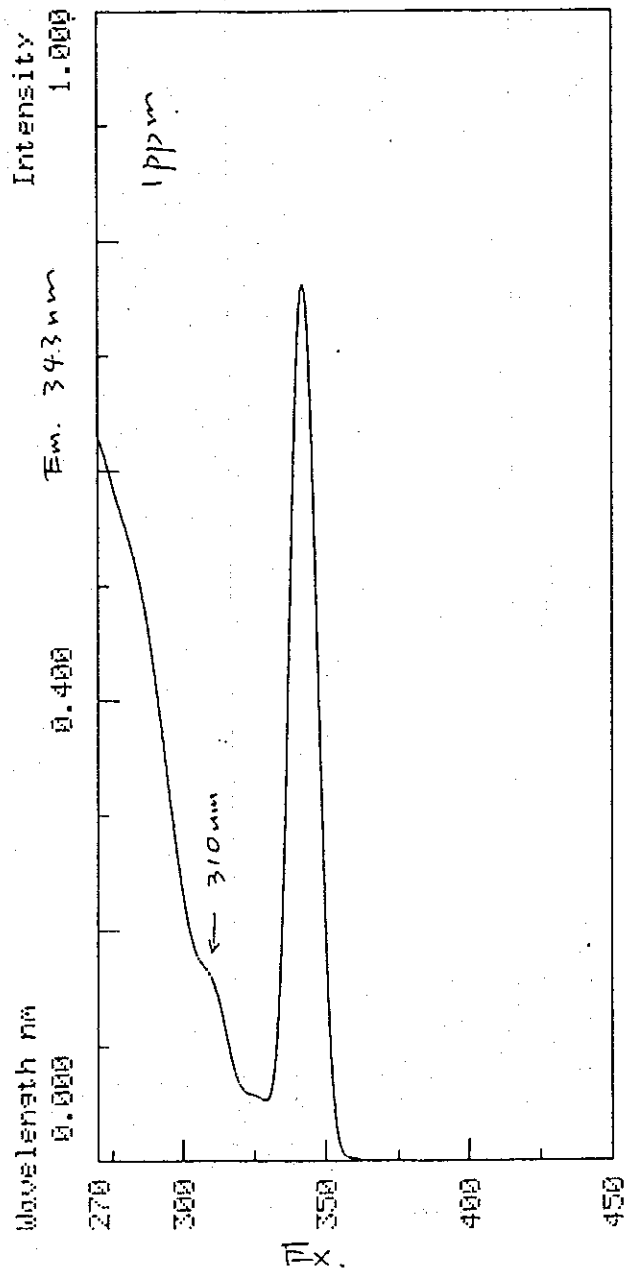
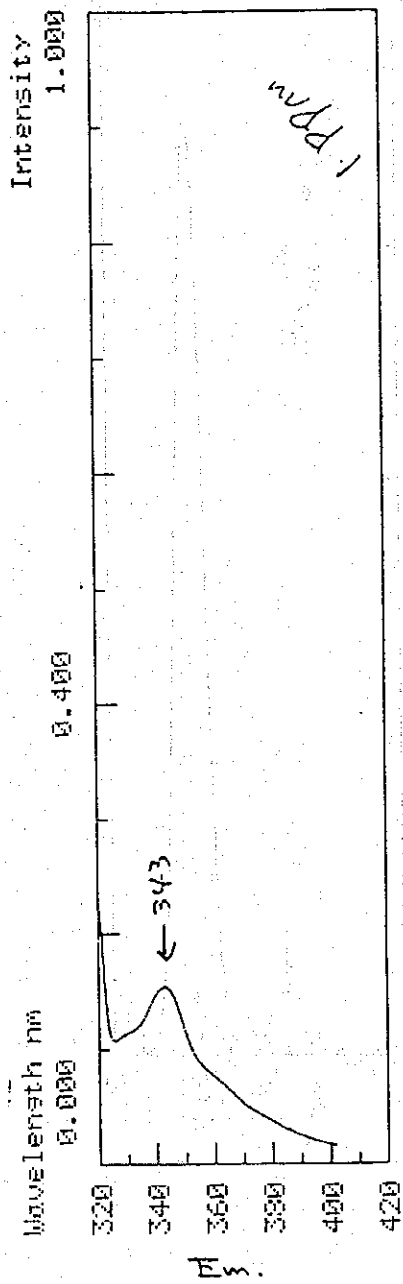


Fig. 17 A重油 1 ppm / イソオクタンのスキャンニング

(8.1.2.A)

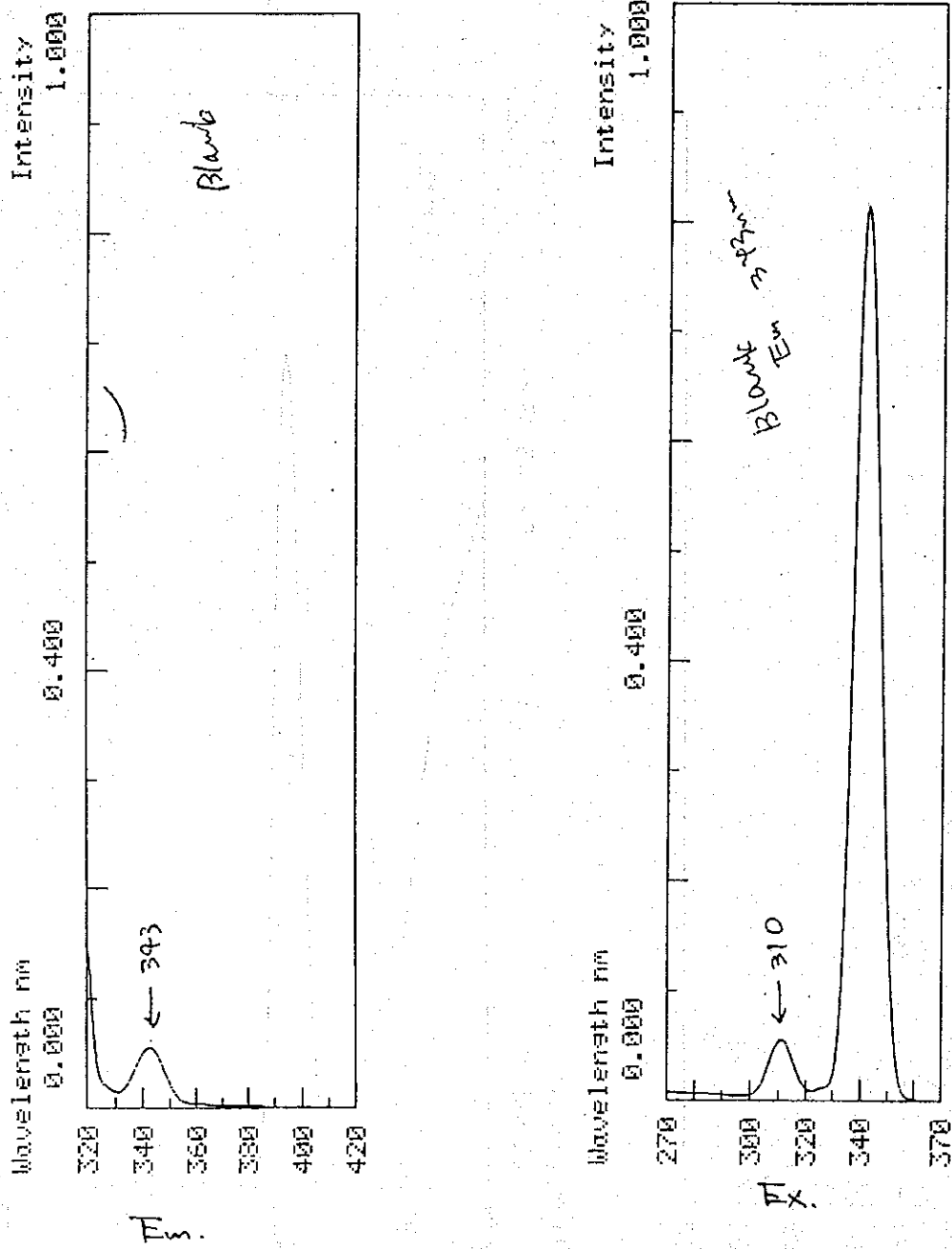


Fig. 18 イソオクタンのスキヤニング

(8.1.2.A)

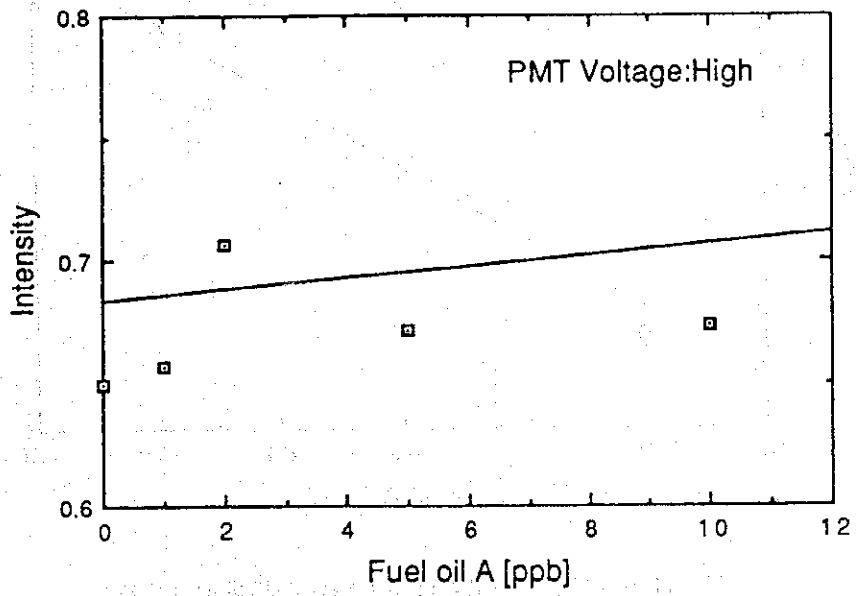


Fig. 19 蛍光光度法におけるA重油の検量線 (1)

(8.1.2.A)

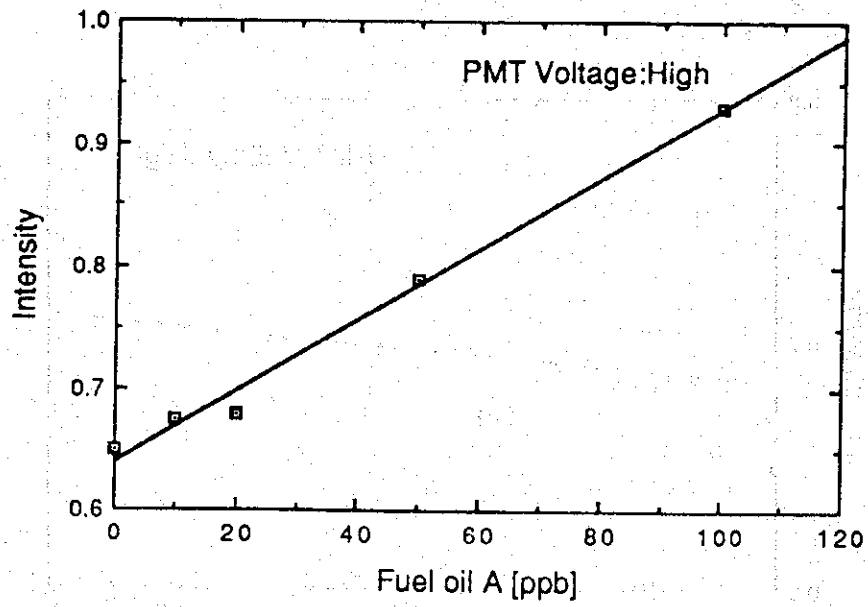


Fig. 20 蛍光高度法におけるA重油の検量線 (2)

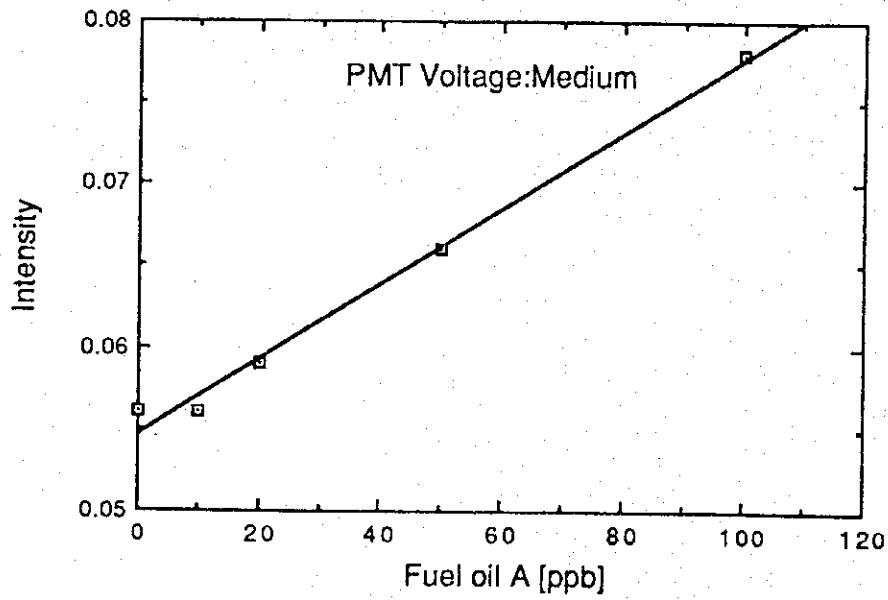


Fig. 21 蛍光高度法におけるA重油の検量線 (3)

(8.1.2.A)

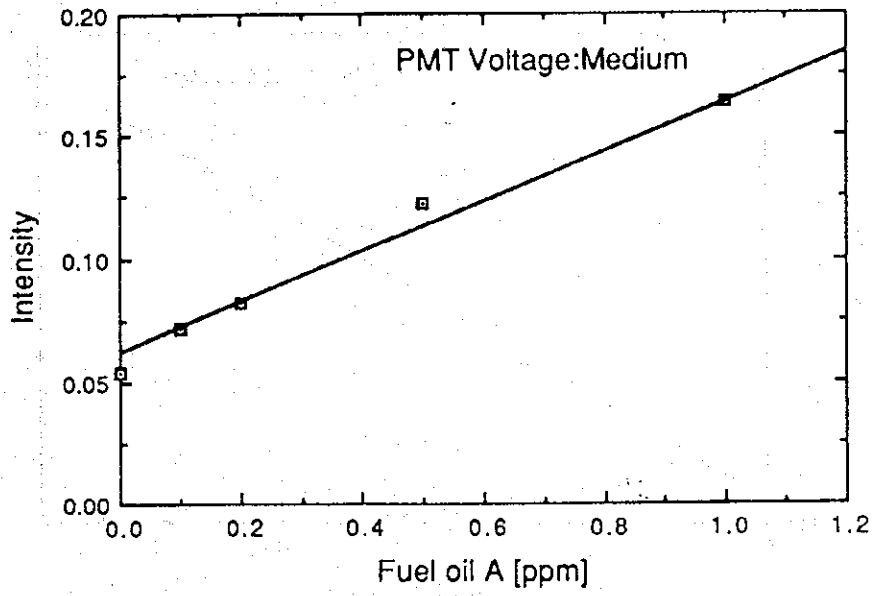


Fig. 22 蛍光高度法におけるA重油の検量線 (4)

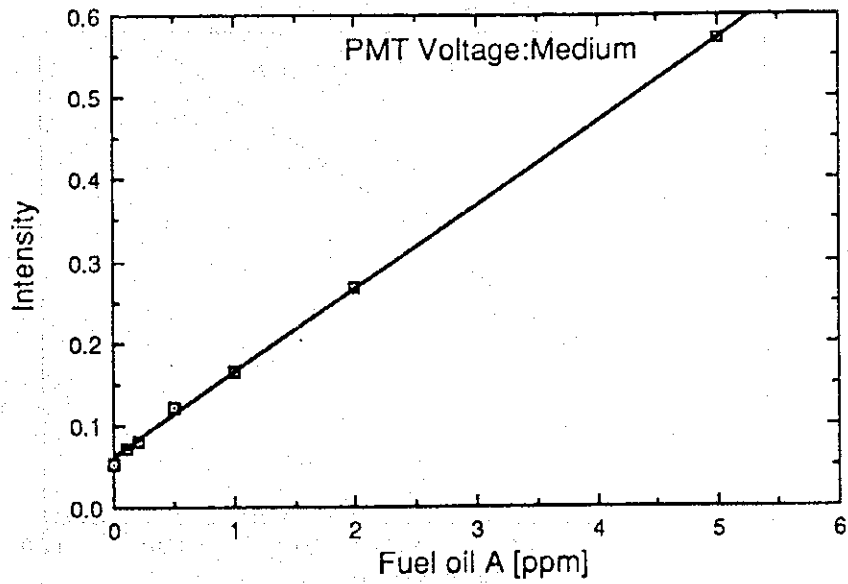


Fig. 23 蛍光高度法におけるA重油の検量線 (5)

(8.1.2.A)

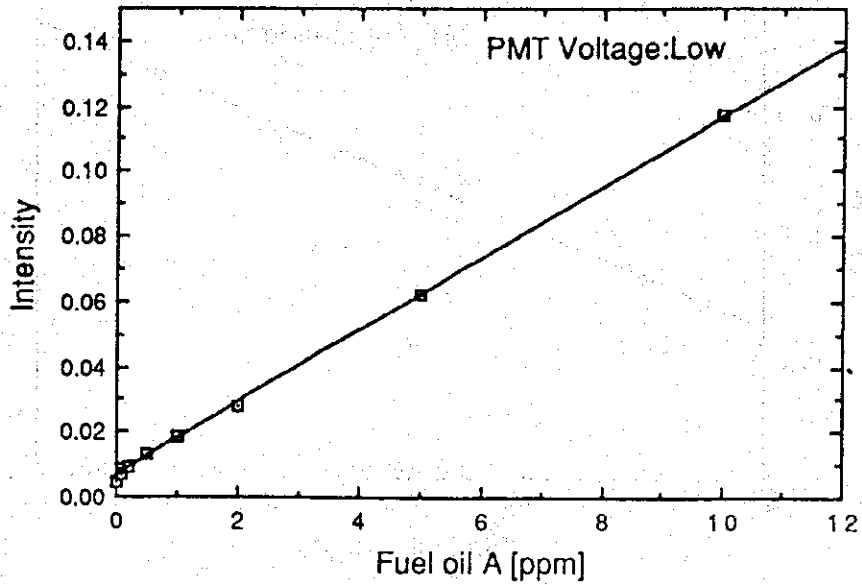


Fig. 24 蛍光光度法におけるA重油の検量線 (6)

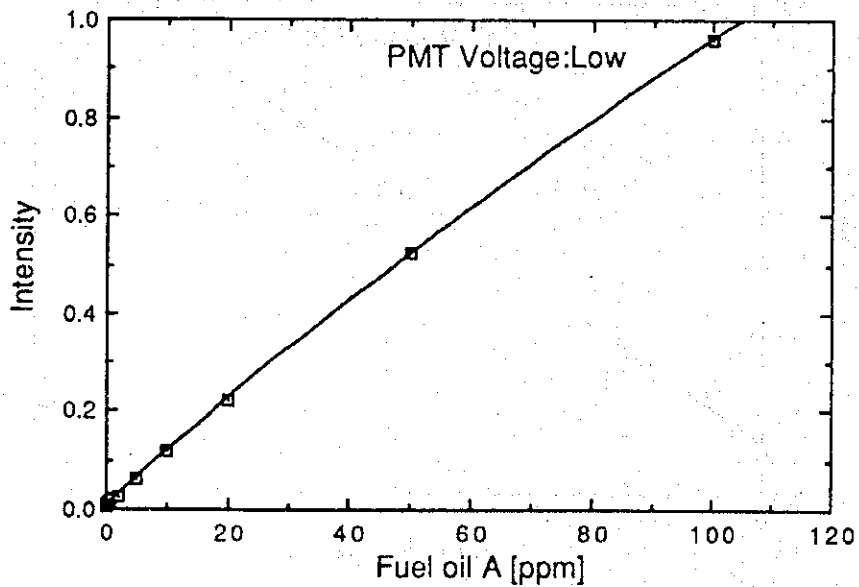


Fig. 25 蛍光光度法におけるA重油の検量線 (7)

3) 実サンプルにおける抽出法の検討

① 抽出に用いるイソオクタン量の検討 (Table 3)

試料の抽出効率、抽出に用いるイソオクタン量の多い方が高かった。しかし、抽出溶媒の量が多すぎると操作上の手間などの点から不都合であると考えら

(8.1.2.A)

れる。

ここでは、抽出効率は不十分ではあることは念頭においたうえで、今後用いるイソオクタン量は、10mlとすることにする。

Table 3 イソオクタン添加量と油分抽出率

添加イソオクタン [ml]	蛍光強度 ^{*1.3.1}	油分 [ppm] ^{*1.3.2}	抽出率 [%] ^{*1.3.3}
5	0.147	0.69	49
10	0.185	1.03	74
20	0.219	1.40	100

*1.3.1: 印加電圧Midiumで測定

*1.3.2: A重油の検量線を用いて、蛍光強度測定値を油分に換算した値（海水中のブランク補正済み）

*1.3.3: 添加イソオクタン20mlのときの抽出油分の値を100%とした値

② 抽出回数の検討 (Table 4)

最初の一回の抽出操作によって、油分のほとんどは回収された。その後の抽出操作では油分はほとんど回収されず、3回目の抽出操作では、油分は検出されなかった。

この結果と、操作に係る手間を考慮することにより、抽出回数は最初の1回で十分と判断される。

Table 4 抽出回数と検出油分 (抽出イソオクタン量: 10ml)

抽出回数 [回目]	蛍光強度 ^{*1.4.1}	油分 [ppm] ^{*1.4.2}
1	0.180	0.97
2	0.085	0.02
3	0.078	0

*1.4.1: 印加電圧Midiumで測定

*1.4.2: A重油の検量線を用いて、蛍光強度測定値を油分に換算した値（海水中のブランク補正済み）

③ イソオクタン層回収後の分液漏斗内壁の洗浄必要性検討 (Table 5)

最初の一回の抽出操作によって、油分のほとんどは回収された。試料回収後、分液漏斗内壁を洗浄しても油分は検出されなかった。

従って、イソオクタン層回収後の分液漏斗内壁の洗浄の必要はないといえる。

(8.1.2.A)

Table5 イソオクタン層回収後の分液漏斗内壁の洗浄必要性検討
(抽出イソオクタン量：10ml)

	蛍光強度 ^{*1.5.1}	油分 [ppm] ^{*1.5.2}
抽出1回目試料	0.172	0.89
内壁洗浄試料	0.077	0

*1.5.1：印加電圧Midiumで測定

*1.5.2：A重油の検量線を用いて、蛍光強度測定値を油分に換算した値（海水
中のブランク補正済み）

④ ブランク（海水中の蛍光強度）の把握

海水をイソオクタンで抽出し、励起及び蛍光波長をスキャンした場合のパターン及び同じ条件で測定した場合の蛍光強度をイソオクタンのそれと比較した結果、海水中にも蛍光を発する物質が微量ながら存在することが確認された（Table6）。

従って、油分散海水の測定の際にはブランクとして補正する必要がある。

なお、これらの海水中に含まれる蛍光を発する物質は、海水中のアミノ酸などであると考えられる。

Table6 海水中の蛍光物質測定結果

印加電圧	蛍光強度	A重油換算濃度 ^{*1.6.1}
High	0.976	116ppb
Midium	0.081	170ppb
Low	0.008	0.2ppm

*1.6.1：A重油の検量線を用いて、蛍光強度測定値を油分に換算した値（海水
中のブランク補正済み）

⑤ 再現性チェック

同じ試料について繰り返し再現性を調べた結果、非常に再現性がよく、信頼性の高い測定法であることが確認された（Table7）。

(8.1.2.A)

Table 7 油分散海水における蛍光光度法による油分測定結果

測定回	蛍光強度 ^{*1.7.1}	油分 [ppm] ^{*1.7.2}
1	0.169	0.86
2	0.170	0.87
3	0.171	0.87
4	0.173	0.89
5	0.172	0.88
平均	0.171	0.87
SD	0.002	0.01

*1.7.1: 印加電圧Mediumで測定

*1.7.2: A重油の検量線を用いて、蛍光強度測定値を油分に換算した値（海水中のブランク補正済み）

⑥ TOC法との比較

本実験においては、蛍光光度法による油分濃度7.5ppmまでの試料に対しては、それに対応するTOC法による測定値の平均値とは直線関係にあり、その相関は、

$$\text{蛍光光度法} / \text{TOC法} = 1.6$$

であった。（但し、TOC法による測定値には1.1~3.1ppmのバラツキあり）

蛍光光度法による油分濃度25ppmの試料においては、TOC法による測定値の平均値は8.3ppmであり、その比は3.0と大きくかけ離れていた（Fig. 26, Table 8）。

これは、油分が高くなるにつれて、試料中の油滴がたとえ非常に微細で浮上速度が非常に遅くても、それらが互いに衝突することにより油滴径が増大し、浮上速度が大きくなることにより試料表面に浮上するため、試料内部の油分を測定するTOC法ではそれらが捕えられなくなるため、蛍光光度法による油分測定値に対するTOC法による油分測定値の比は低濃度試料の場合と比較して大きくなると考えられる。

TOC法は、1回の測定に用いる試料の量はわずか数10 μ lでしかないので、特に試料中の油分が低いときは、その中に捕えられる油滴数は少ないため、誤差が生じやすいと考えられる。逆に、油分が高い場合には、試料中の油分の一部は表面に浮上してしまうので、試料をシリンジで採取した後、触媒充填管へ注入するTOC法では捕えることができないため、測定値は低めにでると考えられる。

蛍光光度法の場合は、TOC法と比較して手間と時間がかかり、限られた時間内に多量の試料を測定することができないことが大きな欠点ではある。

しかし、測定に用いる試料の量がTOC法と比較してはるかに多く、また、油分を抽出してから測定するため、上記のようなTOC法における欠点はなく、その結果は

(8.1.2.A)

Table 7に示したように非常に信頼性が高い。

従って、信頼性の高い結果を得るためには、TOC法よりも蛍光光度法を用いるほうが望ましいと思われる。

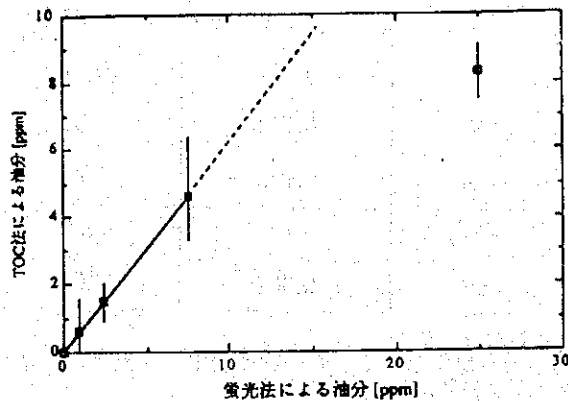


Fig. 26 蛍光光度法及びTOC法による各種希釈油分散海水中の油分

Table 8 各種希釈油分散海水中の油分測定値

油分散海水	油分 [ppm]		TOC法/蛍光光度法 ^{*1.8.1}
	蛍光光度法	TOC法 ^{*1.8.1}	
×1 (希釈なし)	25	8.3	0.3
×3希釈	7.5	4.6	0.6
×10希釈	2.4	1.5	0.6
×30希釈	0.9	0.6	0.7

*1.8.1: TOC法測定値は各試料3回の測定したときの平均値

(4) 結論

- ・およそ10ppb~50ppmの範囲で定量性が成り立つ。
- ・油分散海水に対しての抽出条件を確立した。測定値の再現性は非常に良い。
- ・海水中にも若干の蛍光物質が存在するので、試料測定の際には補正が必要。
- ・油分散海水において、油分が低濃度の場合TOC法との相関がとれるが、ある程度以上の濃度になると相関はとれなくなる。

本法について検討した結果、A重油を用いたとき、10ppb~50ppm程度の油分測定が可能であり、再現性も良く、バックグラウンドも低い。また、測定に必要な試料も50mlとTOC法と比較して多いが、公定法である四塩化炭素抽出法(赤外法)と比較して少量で

(8.1.2.A)

済む。

使用する油種により芳香環の含有割合が異なるため油種により測定感度が異なるが、使用する油種を一種類に決定してしまうことにより問題はなくなる。

(8.1.2.A)

2. 各種測定法の比較

各油分測定法についての検討結果を以下に示す。

相関

I R (簡易油分計) / T O C 法	: 約1.5 (T O Cでの油分: 25~560ppmにて検討)
I R (J I S法) / T O C 法	: 約1.8 (T O Cでの油分: 3~9 ppmにて検討)
ガスクロ / T O C 法	: 相関とれず (T O Cでの油分: 1~13ppmにて検討)
蛍光光度法 / T O C 法	: 約1.6 (T O Cでの油分: 1~5 ppmにて検討)

測定範囲

I R (簡易油分計)	: 0.25ppm~ (文献データ)
I R (J I S法)	: 1 ppm (試料1Lのとき) ~
T O C 法	: 100ppb~ (S W C C T O C 計最小目盛)
ガスクロ法	: 5 ppm (試料1Lのとき) ~
蛍光光度法	: 10ppb~50ppm

- ・ I R法については文献等による調査結果。
- ・ 実際には S W C C では良質の四塩化炭素が得られないため I R法の適用は困難。

Table 9 に各種油分測定法の検討結果をまとめた。実際の油分測定にはサンプル量を多くとれないビーカースケールの実験には T O C 法を、それ以外の実験における油分測定には蛍光光度法を適用した。

Table 9 各種油分測定法の比較

測定法	長所	短所	SWCCで実施する場合の総合評価
n-ヘキサン法 (重量法)	<ul style="list-style-type: none"> 汎用的 技術的に確立されている 	<ul style="list-style-type: none"> 測定感度低い 測定時間長い (1サンプルあたり数十分) 低沸点油分揮発 	×
四塩化炭素抽出法 (赤外法)	<ul style="list-style-type: none"> 汎用的 技術的に確立されている 	<ul style="list-style-type: none"> 試料が大量に必要 (1ppmのとき1L程度必要) SWCCでは良質の四塩化炭素入手不能→バックグラウンド上昇 測定時間長い (1サンプルあたり数十分) 	×
簡易油分計法	<ul style="list-style-type: none"> 迅速 (1サンプルあたり約5分)、簡単 	<ul style="list-style-type: none"> データ信頼性? SWCCでは良質の四塩化炭素入手不能→バックグラウンド上昇 	×
TOC法	<ul style="list-style-type: none"> 試料量微量 (数十μl) 迅速 (1サンプルあたり約10分)、簡単 	<ul style="list-style-type: none"> 試料海水のときバックグラウンド高い→測定下限数ppm程度 SWCCの装置は再現性悪い (手動注入のため?) 	△
ガスクロ法	<ul style="list-style-type: none"> 特になし 	<ul style="list-style-type: none"> 測定感度低い (測定下限5ppm程度) 測定時間長い (1サンプルあたり数十分) 	×
蛍光光度法	<ul style="list-style-type: none"> 高感度 (測定下限10ppb程度) 高信頼性 再現性良好 迅速 (1サンプルあたり約10分) 	<ul style="list-style-type: none"> 操作煩雑 試料多量 (50ml) に必要 	○ △~× (ピーカースケール)

(8.1.2.A)

3. まとめ

- (1) 本研究で測定する油分は非常に低く、また試料数が非常に多いのが特長であり、これに対応できる高感度で迅速に測定できる測定法を確立する必要がある。各種測定法を検討した結果、TOC法と蛍光光度法を本研究での測定法として採用した。
- (2) TOC法は迅速で比較的高感度であり、更に試料の量が少量ですむが、海水中の無機炭素によるバックグラウンドが高い。
- (3) 蛍光光度法は迅速で高感度であり再現性も良いので本研究には最も適した測定法。ただし、試料が比較的大量(50ml)に必要であり、ビーカースケールの実験には適さない。

4. 参考文献

- (1) 日本工業規格 JIS K0102 59-64, 1993, 日本工業標準調査会
- (2) 日本工業規格 JIS K0102 65-66, 1993, 日本工業標準調査会
- (3) 島津製作所 TOC-5000 取扱説明書2. 油分添加調整実験

8. 1. 2. B. 海水中の低濃度油分の除去

(8.1.2.B)

目 次

1. 除去法の選択	1
1.1 各種除去法の比較	1
1.2 実プラントでの前処理システム (SWCC文献 ³⁾)	4
2. 凝集濾過による油分除去検討	7
2.1 凝集剤の比較 (塩化第二鉄と硫酸第二鉄の比較)	7
2.2 ミニカラムでの検討	11
3. 凝集条件の最適化検討	13
3.1 ビーカースケールでの検討	13
3.2 ベンチスケールでの検討	16
1. フロック形成法の検討	16
2. 凝集条件の検討	23
4. 溶解性油分の測定	30
(参考) 国内実験結果	35
5. 濾材の逆洗再生検討 (逆洗流量の決定)	47
6. まとめ	49
7. 参考文献	49

図 一 覧

図番	題 名	頁
Fig. 1	砂濾過（ミニカラム）による油分除去	4
Fig. 2	油分散海水調製法	8
Fig. 3	凝集濾過実験手順	8
Fig. 4	凝集剤添加量（ Fe^{3+} 換算）と油分除去率との関係	10
Fig. 5	ミニカラムを用いての凝集濾過	12
Fig. 6	油分散海水調製法	14
Fig. 7	凝集反応時間とフロックサイズの関係（凝集剤： $FeCl^3$ ）	15
Fig. 8	凝集反応時間と透明度の関係（凝集剤： $FeCl^3$ ）	15
Fig. 9	油分添加調製装置による油分散海水調製法	17
Fig. 10	凝集剤添加法検討フロー	18
Fig. 11	“Fig. 10 Case 1”の原水槽（兼凝集反応槽）におけるフロック	20
Fig. 12	“Fig. 10 Case 1”における砂濾過塔入口のフロック	20
Fig. 13	“Fig. 10 Case 2”における砂濾過塔入口のフロック	21
Fig. 14	凝集剤添加法の違いによる砂濾過	22
Fig. 15	油分添加調製装置による油分散海水調製法	24
Fig. 16	凝集反応塔を使用したフロック形成実験フロー	25
Fig. 17	凝集濾過法による油分除去実験フロー	26
Fig. 18	凝集剤濃度、反応時間とフロックサイズの関係	27
Fig. 19	凝集条件の違いによる油分除去能の比較	27
Fig. 20	濾過塔（1）入口	28
Fig. 21	濾過塔（1）出口	28
Fig. 22	濾過塔（2）出口	29
Fig. 23	メンブレンフィルターによる油分散海水の濾過（1）	33
Fig. 24	油分散海水調整法	38
Fig. 25	メンブレンフィルターによる油分散海水の濾過（2）	41
Fig. 26	膜濾過後油分散海水のCG-MS（四重極型MS）クロマトグラム	42
Fig. 27	膜濾過後油分散海水に含まれる 不確定成分のGC-AEDクロマトグラム	43
Fig. 28	膜濾過後油分散海水のGC-MS（磁場型MS）クロマトグラム	44
Fig. 29	膜濾過後油分散海水に含まれる不確定成分のマスマスペクトル	45

(8.1.2.B)

表 一 覧

表番	題 名	頁
Table 1	紅海沿岸のSWCC海水淡水化プラントの前処理	6
Table 2	メンブレンフィルターによる油分散海水の濾過	32
Table 3	各種淡水化水素の溶解度	35
Table 4	メンブレンフィルターによる油分散海水の濾過	36
Table 5	グリセンに対する各原油などの蛍光強度	36
Table 6	メンブレンフィルターによる油分散海水の濾過	40
Table 7	油分散海水における膜濾過前後の油分	46
Table 8	各種濾材の最適展開率及びLV	48
Table 9	逆洗時の水温と乗数値	48

(8.1.2.B)

8.1.2.B. 海水中の低濃度油分の除去

1. 除去法の選択

1.1 各種除去法の比較

(1) 目的

油分散海水中における油分除去法的手段として凝集濾過法の有効性を調べる。

(2) 実験方法

器具・試薬

超音波ホモジナイザー (超音波工業 USH-300Z20S)
ペリスタリックポンプ (東京理化学器械 RP-1000)
ガラス製カラム (柴田科学 HLC-20S; ϕ 2 cm, L=30cm)
TOC分析計 (島津 TOC-500)
シリコンチューブ
塩化第二鉄 (Fisher, Anhydrous purifiedグレード)
海水
A重油
砂 (0.6mm)

油分測定法

TOC法

手順

それぞれ以下のような手順で実施した。

1) 油分散海水の調製

- ・ 1lの海水をペリスタリックポンプで超音波ホモジナイザー内を循環させながら、2.5mlのA重油を海水の循環しているシリコンチューブに注入し、そのまま10分間超音波処理を行なう。
- ・ 得られた濃厚油分散水を海水にて希釈し、約30ppmに調製する。

2) 油分除去能評価

凝集剤を使用しない場合

- ・ 約10ppmに希釈した油分散海水を、砂の充填してあるガラス製のミニカラムにペリスタリックポンプにて通水し、カラムの入口及び出口における油分濃度を測定する。

凝集剤を使用する場合

- ・ 約30ppmに希釈した油分散海水に塩化第二鉄 3 ppm(as FeCl_2)を添加し、1分間の急速攪拌 (約100rpm)、次いで30分間の緩速攪拌 (約40rpm) を行

(8. 1.2. B)

なう。

- ・緩速攪拌を続けながら、上記試水を、砂の充填してあるガラス製のミニカラムにペリスタリックポンプにて通水し、カラムの入口及び出口における油分濃度を測定する。

実験条件

カラムサイズ : ϕ 2 cm, L=30cm
濾材 : 砂 (0.6mm)
濾材高 : 20cm
通水速度 : 3.1L/hr. (LV 10m/hr., SV 50/hr.)

(3) 結果及び考察

一般に、含油排水の処理法として各種の方法があるが含油排水の種類は非常に多く、排水に性状や求められる水質、コストなど総合的な要因からその処理法はおのずと選択されることになる。浮上油及び分散油のようにすでに浮上しているか、あるいは時間をおくことにより浮上する種類のもの、すなわち油層と水層が分離しやすいタイプの排水は比較的容易に油分除去が可能である。この場合、分離効率を向上させるため、いかに油滴径を大きくして浮上速度を上げるかがポイントとなる。たとえば、油滴径が大きい場合には自然放置あるいはAPI, CPIなどの自然分離により対処可能であるが、この方法により処理可能な油滴径は $100\mu\text{m}$ ないし $30\mu\text{m}$ 以上が限度とされており、油滴径がこれより大きい場合にはコアレッサなどを用いて粗粒化処理を行なうが、この場合、除去可能な油滴径の最下限は $10\mu\text{m}$ といわれている¹⁾。

粒径の小さい分散油、界面活性剤の多い乳化油や溶解油の場合には、大量の塩を添加し、塩析により分離する方法、酸を加えてエマルジョンブレイクさせて分離する方法、無機凝集剤や高分子凝集剤を添加し分離させる方法などがある。

凝集法によるエマルジョン状態の含油排水の処理は、古くから行なわれている方法であり、鉄塩あるいはアルミニウム塩または高分散性の珪酸などの無機凝集剤を添加して乳化状態を破壊すると同時に、油分を金属水酸化物と共凝集させて除去する。この方法により得られたフロクの分離法には凝集沈殿法、凝集浮上法、凝集濾過法などがある²⁾。

実プラントにおける前処理システムとしては、“1.2 実プラントでの前処理システム”に述べるように凝集濾過法が採用されている。ここでの前処理の対象物質は油分ではなく、海水中に存在する懸濁成分である。海水中の分散油分の除去として凝集濾過法を用いている例はほとんど報告されていないが、この処理に凝集濾過法が適用できるならば実プラントでの前処理装置を有効利用することができる。

Fig. 1 に凝集剤を用いた場合と用いない場合における油分除去の違いを示す。

(8.1.2.B)

ここに示すように、凝集剤を用いた場合の油分除去能は用いない場合と比較して非常に大きかった。これは凝集剤を用いない場合には試料中の油滴が砂に付着したもののみが除去されるのに対して、凝集剤を用いた場合には凝集剤添加により生じたフロックがほとんどの油滴を捕捉し、このフロックが砂によって除去されるためであると考えられる。

両者を比較することにより、油滴はそれ単独での濾材への付着能はそれほど大きくないが、フロックには捕捉されやすいということが考えられる。

この実験結果から、凝集濾過法が油分散海水中における油分除去法の手段として非常に有効であることが明らかになった。

(8.1.2.B)

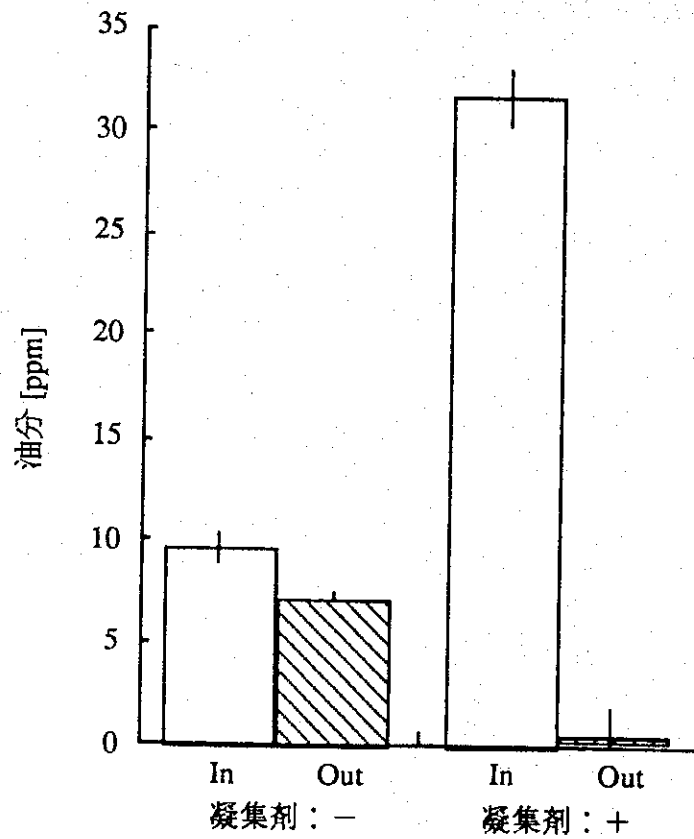


Fig. 1 砂濾過（ミニカラム）による油分除去

1.2 実プラントでの前処理システム（SWCC文献³⁾）

(1) 目的

文献調査結果から今回の研究における油分の処理法としては凝集処理が適当であると考えられるが、この処理法は油分除去のためでなく、海水中に存在する濁質成分の除去のために既に実プラントで採用されている。ここでは実機にて採用されている前処理シ

(8.1.2.B)

ステムについて調査する。

(2) 結果

SWCCは紅海沿岸に5基の逆浸透膜式海水淡水化プラントを稼働させている。

1. アルビルク	2275m ³	1983年	3月稼働開始
2. ウルムジ	4400m ³	1986年	3月稼働開始
3. ジェッダ-I	56800m ³	1989年	4月稼働開始
4. ドバ	4400m ³	1989年	6月稼働開始
5. ハッケル	4400m ³	1989年	10月稼働開始

Table 1 に示すように、上記5基のプラントの取水口はいずれも水深4~12mの位置にあり、塩素滅菌を行なった後、凝集濾過による前処理を行なっている。ここに示したようにSWCCでは、海水の前処理に無機系の凝集剤を用いた凝集濾過を採用している。

凝集剤には塩化第二鉄1.2~1.3ppm(as Fe³⁺)、硫酸第二鉄0.57及び3ppm(as Fe³⁺)、Magnifloc 573C 2.3ppmが用いられている。濾材にはアンスラサイト(0.85~2.5mm)及び砂(0.45~1.35mm)からなる加圧二層濾過、重力式砂濾過が用いられている。また、濾過装置の後段にはカートリッジフィルターが設けられており、砂濾過装置で除去できなかった5~20μm程度の微細な粒子を除去するようになっている。

従って、海水中の油分除去に凝集濾過法が有効であることを確認できれば、実際に海上への油流出が起こった場合であっても既存の装置を用いて対処できることになる。

Table 1 紅海沿岸のSWC海水淡水化プラントの前処理

Description	ジェッター-I	ウルムジ	ハゲケル	ドバ	アルビルク
Coagulant					
Chemical	FeCl ₃ ·6H ₂ O	None	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Magnifloc 573C
Dosing rate [mg/L]	1.2-1.3		0.57	3	2.3
Filter #1					
Type	Gravity	Gravity	Pressure/Vertical	Pressure/Vertical	Pressure/Vertical
Material	Concrete	Concrete	Rubber lined steel	Rubber lined steel	Rubber lined steel
Anthracite Particle Size [mm]	0.9	0.85-0.95	1.14-2.5	1.40-2.5	
Anthracite Depth [cm]	60	20.32	50	60	
Sand Particle Size [mm]	0.45	0.55-0.65	0.71-1.25	0.71-1.25	1.35
Sand Depth [cm]	60	20.32	50	50	72
Filter #2					
Type	None	Pressure/Vertical	Pressure/Vertical	Pressure/Vertical	Pressure/Vertical
Material		Rubber lined steel	Rubber lined steel	Rubber lined steel	Rubber lined steel
Anthracite Particle Size [mm]		0.8-0.9	Nil	Nil	0.82
Anthracite Depth [cm]		25.4			40
Sand Particle Size [mm]		0.45-0.55	0.4-0.8	0.4-0.8	0.6
Sand Depth [cm]		25.4	90	90	40
Cartridge Filter					
Size [μ m]	10	20	5	5	5
Change rate	Once/2-3 month	Once/3 month	Once/6 month	Once/6 month	Once/6 month
Housing Material	RTR	317 L	316 L	316 L	FRP

2. 凝集濾過による油分除去検討

2.1 凝集剤の比較（塩化第二鉄と硫酸第二鉄の比較）

(1) 目的

凝集濾過に用いる凝集剤の選定を行なう。平成3年度のSWCC-JICA共同研究で各種凝集剤について検討を行ない、その結果、塩化第二鉄と硫酸第二鉄が有効であることが明らかになった⁴⁾。そこで今回はこの両者について比較検討を行なう。

(2) 実験方法

器具・試薬

超音波洗浄器 (Blackstone HT-1.9, 5A, 0.6kVA)
TOC分析計 (島津 TOC-500)
ジャーテスター (Philips & Bird)
ガラス製漏斗
ビーカー
ピペット
三角フラスコ (1L)
グラスウール (Pyrex fiber grass, Sliver 8micron)
A重油
海水
塩化第二鉄 (Fisher, Anhydrous purified グレード)
硫酸第二鉄 (BDH, Technical グレード)

油分測定法

TOC法

手順

1) 油分散海水の調製

Fig. 2 の手順で油分散海水を調製した。

(8.1.2.B)

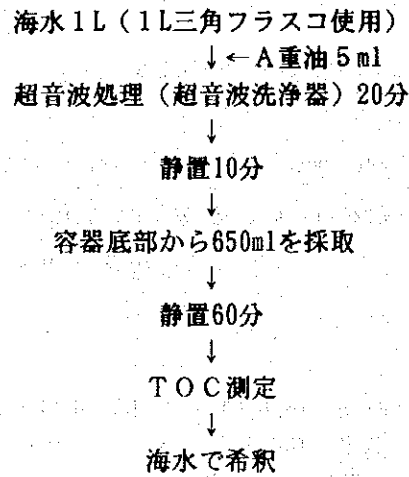


Fig. 2 油分散海水調製法

2) 凝集濾過実験

Fig. 3 の手順で凝集濾過実験を行なった。

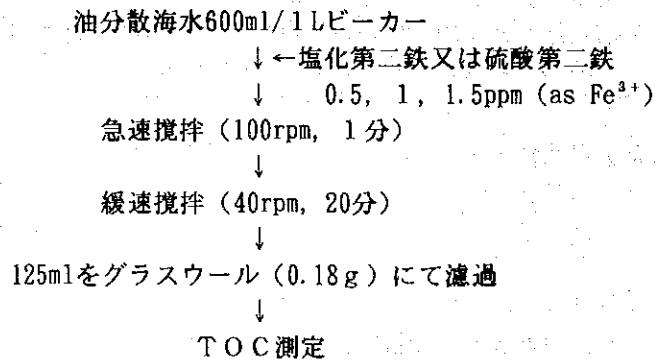


Fig. 3 凝集濾過実験手順

(8.1.2.B)

(3) 結果及び考察

Fig. 4 にそれぞれの凝集剤を用いたときの凝集剤中の Fe^{3+} 濃度と油分除去率の関係を示した。凝集反応は凝集剤中に含まれる Fe^{3+} が水中で水和し水酸化第二鉄水和物となったものがフロックとなるので、ここでは Fe^{3+} 濃度での比較を行なった。

塩化第二鉄、硫酸第二鉄の両者とも、 Fe^{3+} で1～1.7ppm程度添加することにより、油分の80%程度以上除去され、大差はなかった。実際のプラントでもどちらも共によく使われており、また、現地では既に塩化第二鉄が供与機材としてあることもあり、今回の研究では塩化第二鉄を用いることにする。

なお、実機を運転する際にはそれを用いた場合の最適条件を改めて設定する必要がある。

(8.1.2.B)

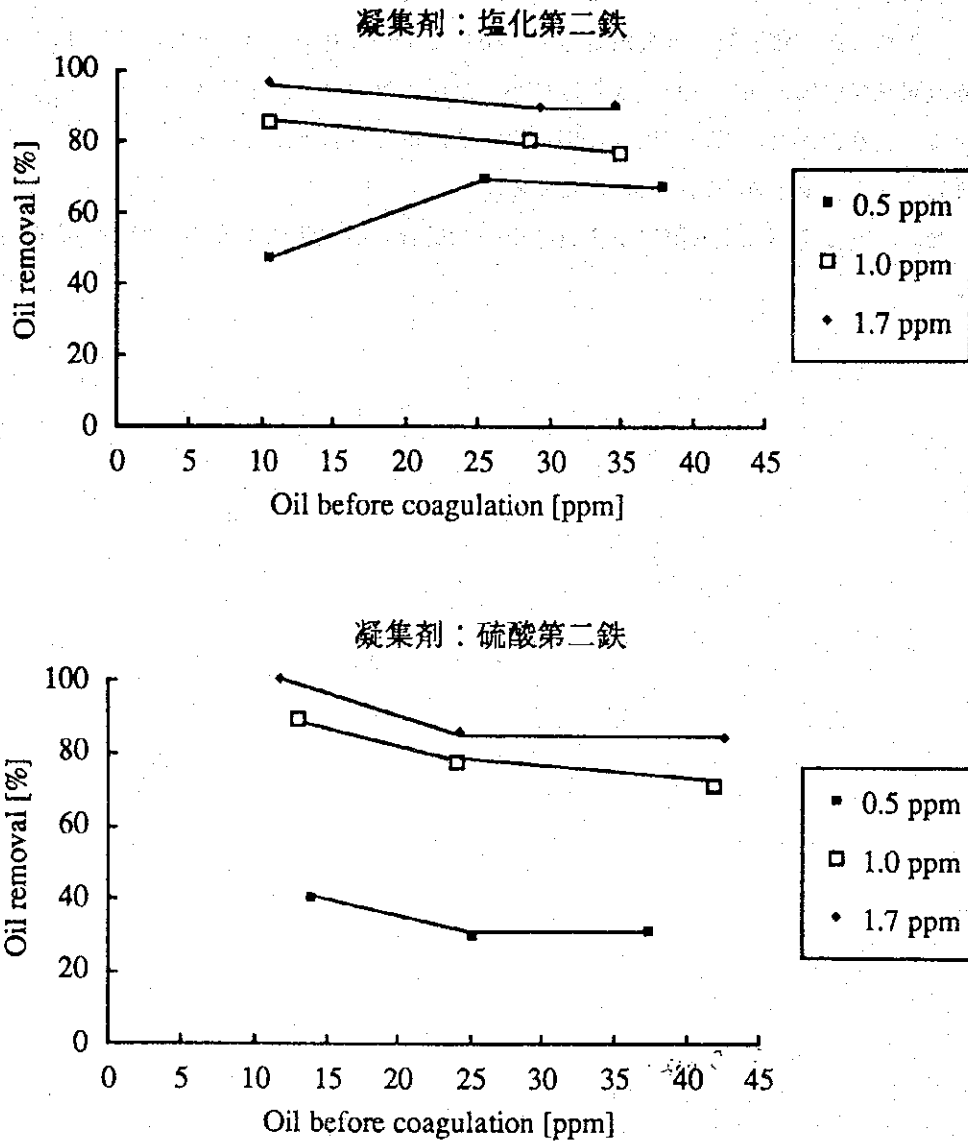


Fig.4 凝集剤添加量 (Fe^{3+} 換算) と油分除去率との関係

(8.1.2.B)

2.2 ミニカラムでの検討

(1) 目的

油分散海中の油分の除去に凝集濾過法を適用した場合に十分な油分除去効果があるかを小スケールの実験系で検討する。

(2) 実験方法

器具・試薬

超音波ホモジナイザー（超音波工業 USH-300Z20S）
ペリスタリックポンプ（東京理化工械 RP-1000）
ガラス製カラム（柴田科学 HLC-20S； ϕ 2 cm, L=30cm）
TOC分析計（島津 TOC-500）
シリコンチューブ
海水
A重油
砂（0.6mm）
アンラサイト（1.0mm）
高分子濾材（1.0mm）
塩化第二鉄（Fisher, Anhydrous purified グレード）

油分測定法

TOC法

手順

それぞれ以下のような手順で実施した。

1) 油分散海水の調製

- ・ 1Lの海水をペリスタリックポンプで超音波ホモジナイザー内を循環させながら、2.5mlのA重油を海水の循環しているシリコンチューブに注入し、そのまま10分間超音波処理を行なう。
- ・ 得られた濃厚油分散水を海水にて希釈し、約30ppmに調製する。

2) 油分除去能評価

- ・ 上記方法にて約30ppmに希釈した油分散海水に塩化第二鉄 3 ppm (as FeCl_2) を添加し、1分間の急速攪拌（約100rpm）、次いで30分間の緩速攪拌（約40rpm）を行なう。
- ・ 緩速攪拌を続けながら、上記油分散海水を、各吸着剤の充填してあるガラス製のミニカラムのそれぞれにペリスタリックポンプにて通水し、カラムの入口及び出口における油分濃度を測定する。

(8.1.2.B)

実験条件

カラムサイズ：φ 2 cm, L=30cm

濾材：砂 (0.6mm)

濾材高：20cm

通水速度：3.1L/hr. (LV 10m/hr., SV 50/hr.)

(3) 実験結果

Fig. 5 に示したように、どの濾材を用いた場合でも約30ppmの油分は1～2 ppm程度まで低下し、非常に効果的であることが確認された。ただし、今回は実験スケールが小さく、蛍光光度法による正確な油分測定ができなかったため濾材間の油分除去能の差は明瞭でなかった。これについては実験スケールを大きくし、蛍光光度法による測定を行なうことにより、より詳しい情報が得られると考えられる。

いずれにせよ、本結果から凝集濾過法を前処理装置を用いてのベンチスケールでの油分除去実験に適用する場合においても十分な効果が期待されると思われる。

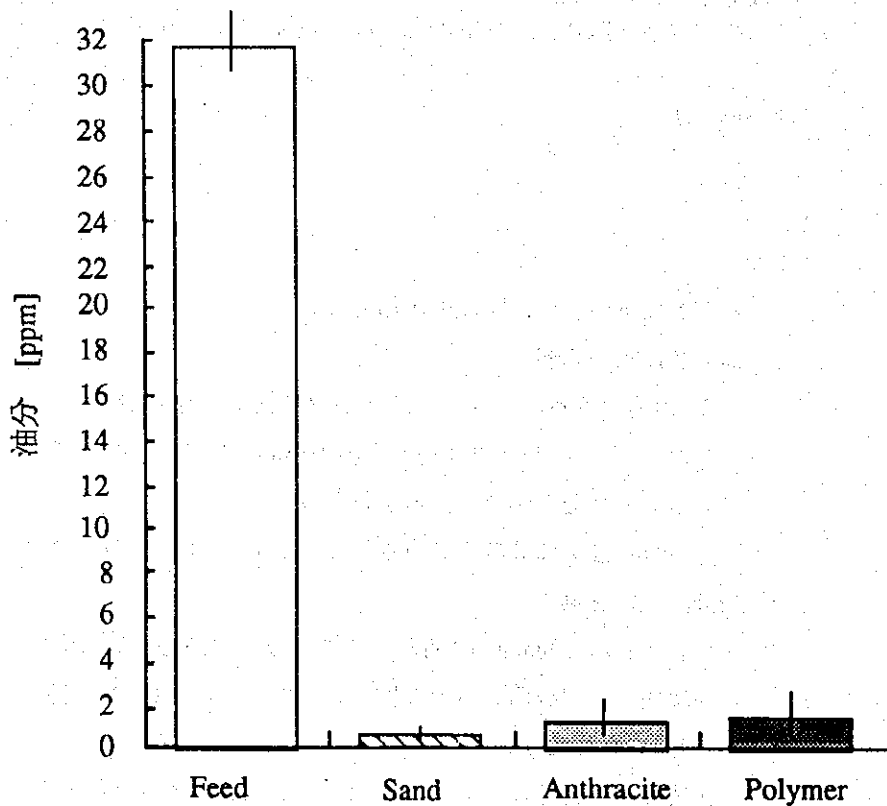


Fig. 5 ミニカラムを用いての凝集濾過

3. 凝集条件の最適化検討

3.1 ビーカースケールでの検討

(1) 背景・目的

凝集濾過法で油分を効率よく除去するためには、油分散海水中の分散油分（油滴）を十分にフロックとして凝集させることが必要であると考えられる。

ここでは分散油分を効率よく除去するため、凝集剤濃度、反応時間などの凝集条件の最適化をビーカースケールにて検討する。

(2) 実験方法

器具・試薬

超音波洗浄器

蛍光分光光度計（日本分光 FP-770）

顕微鏡（オリンパス BHS-PC-B-SW）

ジャーテスター

分液漏斗（100ml）

ガラス製漏斗

分液漏斗振盪機（岩城 KM-SHAKER, V-SN）

濾紙（Advantec 5A, φ11cm）

メスフラスコ（25 ml）

海水

A重油

塩化第二鉄（三恵化成）

イソオクタン（関東化学 蛍光分析用）

無水硫酸ナトリウム（和光 特級）

油分測定法

蛍光光度法

手順

1) 油分散海水の調製

Fig. 6 に示した手順にて、約10ppmの油分散海水を調製した。