

から下流にかけてその割合が増大する傾向が認められる（1/2 から 2/3 に）。当企業団取水口上流域（本川）は生活環境保全に関する環境基準の河川 A 類型に指定されている。筑後川における利水は農水が全利水許可量の約 90%（発電を除く）を占めており、残りの 10%を上・工水で分け合っている。利水の特徴として夜明ダム上流は農水をはじめ、上・工水とも利水規模は小さいが、夜明ダムから筑後大堰間には筑後川 3 大農業用水の取水があり、全利水の 50%を占めている。

2) 筑後川の流況（平成 8 年、9 年）

筑後川流域の年間降水量は約 1800mm 程度で、その約 40%が 6 月から 7 月にかけての梅雨期に集中しており、引き続き 8 月から 9 月の台風期と合わせた 4 ヶ月の降雨量は年間の約 65%に達する。また、筑後川の年総流出量は約 42 億 m³ であるが、降雨が短期間に集中するため、流況の変動が激しく、河況係数は約 9,000 と著しく大きい特徴を持っている。表-6-1、表-6-2 に平成 8、9 年度の月別降水量及び本川流量の月平均値を、図-11-1、図-11-2 に流域降水量及び本川流量の日変動を示した。平成 8 年度は 5、6、12 月以外は平年比が 100%をきっており、渇水傾向にあった。平成 9 年度は 6、10、2 月以外は平年比が 100%を超えており、冬季に降水量が多かった。平成 9 年度の年間降水量は 8 年度の 1.4 倍 あった。また本川流量も年間平均で 1.7 倍多かった。

3) 各地点における消毒副生成物生成能について

表-7 に今回検討した地点（本川 4 箇所、支川 4 箇所）の平成 8 年、9 年度の最大、最小、平均を示した。夜明ダムでトリハロメタン以外の消毒副生成物生成能が高かったことを除くと、他の地点では下流にいくに従い、消毒副生成物生成能は高くなった。図-12 に本川（企業団取水口）、図-13 に支川（巨瀬川）の総トリハロメタン、及びハロ酢酸類の経月変化を示した。支川、本川共に顕著な季節的変動は見られなかったが、本川では冬季が夏季に比べ低くなる傾向がみられた。

4) 各地点における関連水質項目

本川（企業団取水口）、支川（巨瀬川）における各調査項目間の相関係数を求め、それぞれ、表-8、表-9 に示した。本川、支川共に消毒副生成物生成能と有機物関連項目との間には、特に高い相関はなかった。またトリハロメタンとハロ酢酸についても高い相関は得られなかった。

3.4.3 おわりに

今回は消毒副生成物生成能及び関連水質項目により、水源における前駆物質の特性を明ら

かにすることができなかつた。月 1 回の調査であり、2 ヶ年のため、筑後川の流況等についてももう少し詳細に検討する必要がある。

筑後川水系では、平年程度降雨があれば、下記の時期を除いて、極端に原水中の有機物が高くなることはないようである。

現在、浄水のトリハロメタンを毎日測定し、構成団体末端の総トリハロメタンが 0.07mg/L を超過しないように、浄水処理を行っているが、田植えが行われる時期、特に代掻き時期において、水田からのもどり水が増える時、また長期にわたり降雨がない後、まとまった降雨があった直後は、塩素消費物質が増加し、トリハロメタンが上昇する傾向にある。

今後は、このような時期に消毒副生成物生成能を集中的に測定し、他の有機物関連項目との関係を明らかにし、前駆物質の特性を明らかにしていく予定である。

参考文献

- 1) 金子光美編著 水質衛生学 技報堂出版 p.406-407
- 2) 真柄泰基、相沢貴子、浅見真理 ハロ酢酸の生成特性に関する検討 平成 6 年度塩素代替消毒剤の導入に関する研究報告書 日本水道協会 p.41-50
- 3) 奈良県水道局 トリハロメタン及び消毒副生成物の実態調査 平成 9 年度水道水源水域及び利水過程における親水性利水障害物質の適正に関する研究報告書 p.156-160
- 4) 東京都水道局 消毒副生成物（ハロ酢酸他）生成能調査結果 平成 8 年度水道水源水域及び利水過程における親水性利水障害物質の適正に関する研究報告書 p.129-138
- 5) 横浜市水道局 横浜市の水道水における消毒副生成物の挙動 平成 6 年度塩素代替消毒剤の導入に関する研究報告書 日本水道協会 p.31-40
- 6) 東京都水道局 活性炭処理プラントにおける消毒副生成物前駆物質の処理性 平成 6 年度塩素代替消毒剤の導入に関する研究報告書 日本水道協会 p.108-120
- 7) 千葉県水道局 高度浄水処理における消毒副生成物の挙動 平成 6 年度塩素代替消毒剤の導入に関する研究報告書 日本水道協会 p.80-102
- 8) 奈良県水道局 高度処理実験における農薬及び消毒副生成物の除去 平成 8 年度水道水源水域及び利水過程における親水性利水障害物質の適正管理に関する研究報告書 p.254-265
- 9) 真柄ら、平成 5 年度環境庁委託業務結果報告書、浄水操作によって生ずる有害物質の抑制に関する調査
- 10) Aizawa, T, Y. Magara, F. Souna, M. Asami, Formation and control of chlorination by-products, 9th IWSA-ASPAC Regional Conference Exhibition, B128-135, Manila, 1994.11

表-6-1 筑後川上流域(日田測候所)の降水量と本川流量

月	平成8年度 降雨日数*(日)	平成8年度 水量(mm)	平年降水量 (mm)	平年比 (%)	本川流量 月平均(m ³ /s)
4	8	96.0	148.8	64.5	65.8
5	9	191.5	172.5	111.0	54.5
6	23	602.0	324.7	185.4	396.9
7	13	139.0	323.4	43.0	209.8
8	9	141.0	194.0	72.7	85.9
9	8	93.5	159.8	58.5	68.4
10	14	77.5	92.7	83.6	52.7
11	10	63.0	66.3	95.0	45.8
12	10	54.5	48.8	111.7	52.8
1	9	55.0	70.2	78.3	46.8
2	6	58.0	82.5	70.3	50.0
3	12	102.5	110.7	92.6	83.2
年間	131	1673.5	1794.4	93.3	99.8

* 0.5mm以上

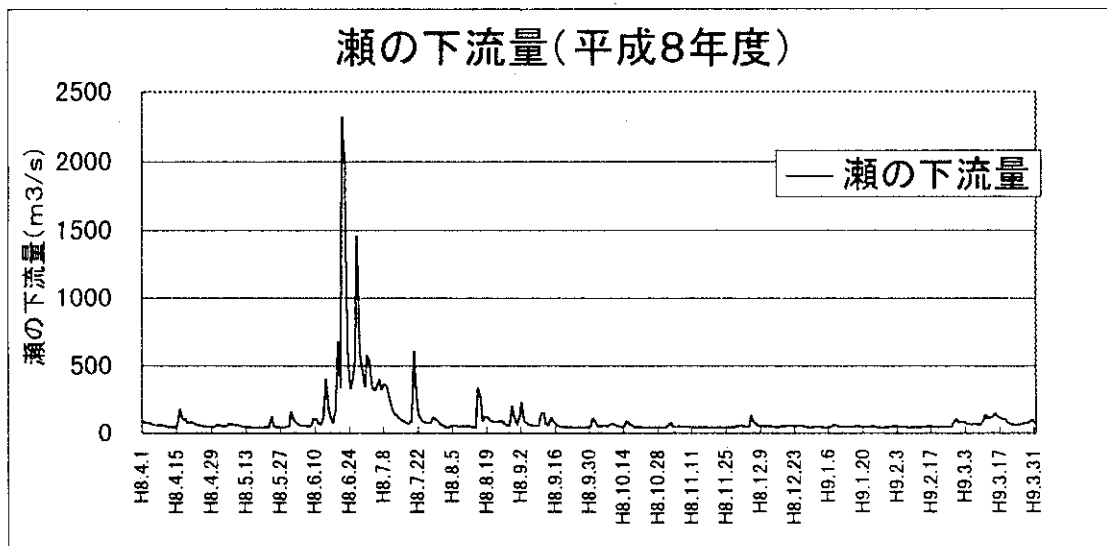
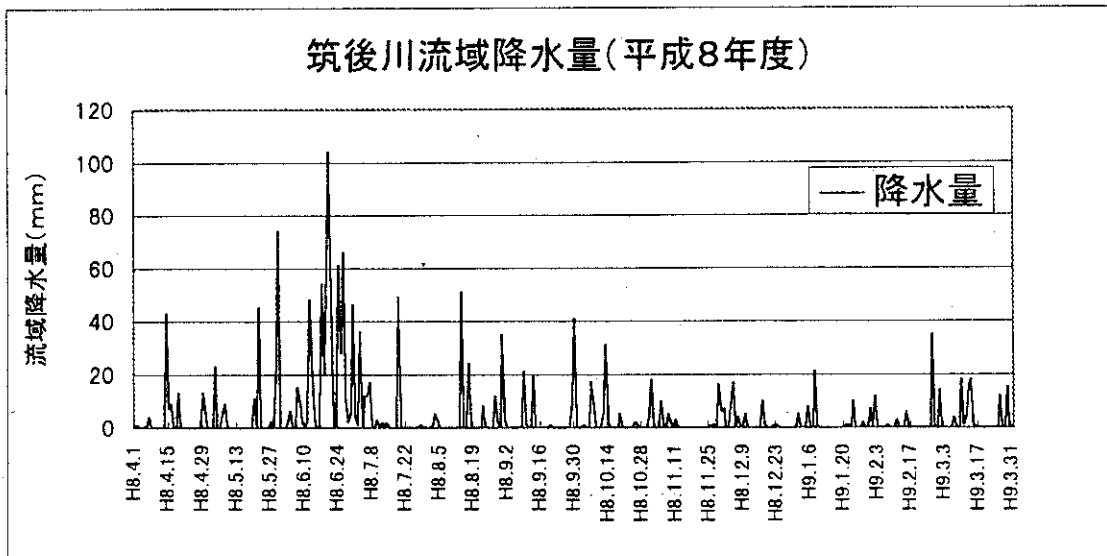


図-11-1 流域の降水量と本川流量

表-6-2 筑後川上流域(日田測候所)の降水量と本川流量

月	平成9年度 降雨日数*(日)	平成9年度 水量(mm)	平年降水量 (mm)	平年比 (%)	本川流量 月平均(m ³ /s)
4	10	175.5	148.8	117.9	133.0
5	10	268.5	172.5	155.7	227.7
6	11	202.0	324.7	62.2	84.5
7	16	671.5	323.4	207.6	682.3
8	13	168.0	194.0	86.6	187.5
9	7	223.0	159.8	139.5	197.8
10	3	16.5	92.7	17.8	52.2
11	12	154.0	66.3	232.3	83.5
12	12	88.0	48.8	180.3	90.3
1	19	197.0	70.2	280.6	151.9
2	10	77.5	82.5	93.9	84.0
3	13	135.5	110.7	122.4	103.6
年間	136	2377.0	1794.4	132.5	174.5

* 0.5mm以上

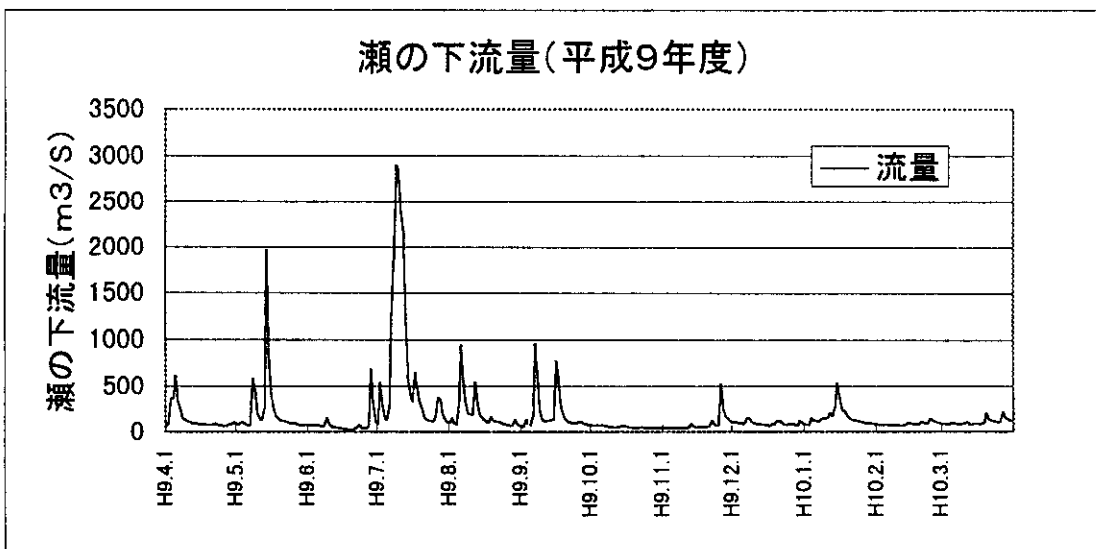
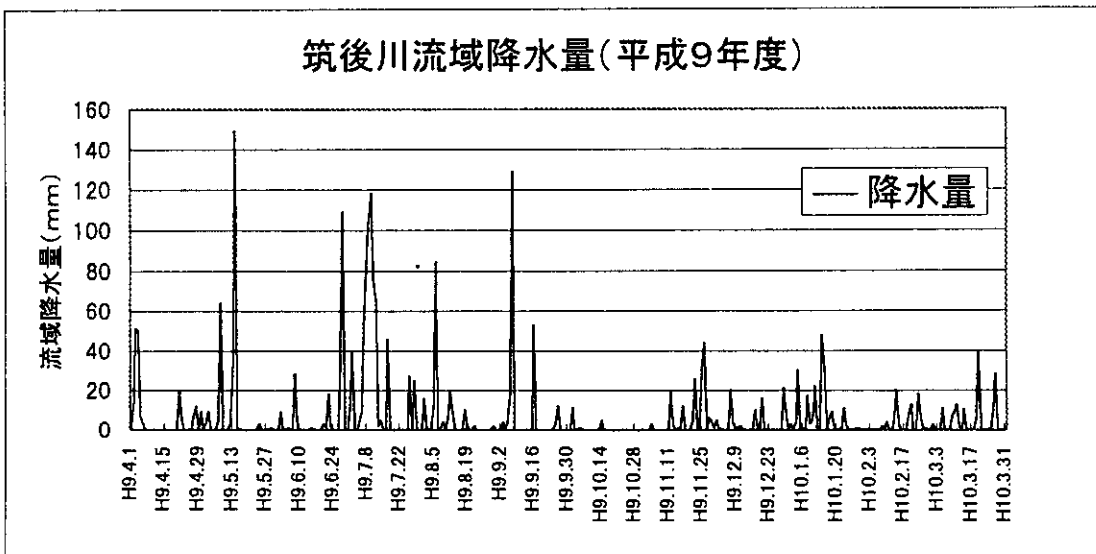


図-11-2 流域の降水量と本川流量

表-7 筑後川水系における消毒副生成物生成能測定結果（平成8年、9年）

	距離からの距離 (km)	本川					支川			
		夜明ダム	両筑橋	大城橋	企業団取水口	佐田川	小石原川	巨瀬川	高良川	
		78	98	105	115	101	104	106	114	
クロホルム	最大(mg/l)	0.028	0.022	0.024	0.026	0.027	0.025	0.036	0.038	
	最小(mg/l)	0.008	0.007	0.007	0.010	0.008	0.006	0.011	0.009	
	平均(mg/l)	0.015	0.015	0.016	0.018	0.017	0.016	0.023	0.019	
ジブロクロロメタン	最大(mg/l)	0.003	0.004	0.005	0.005	0.012	0.007	0.007	0.011	
	最小(mg/l)	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	
	平均(mg/l)	0.002	0.002	0.003	0.003	0.006	0.005	0.004	0.005	
ブromoジブロメタン	最大(mg/l)	0.008	0.010	0.013	0.013	0.019	0.016	0.017	0.016	
	最小(mg/l)	0.004	0.006	0.006	0.007	0.007	0.007	0.009	0.005	
	平均(mg/l)	0.006	0.008	0.009	0.010	0.011	0.011	0.013	0.011	
総トリハロメタン	最大(mg/l)	0.035	0.032	0.037	0.042	0.056	0.047	0.051	0.055	
	最小(mg/l)	0.014	0.017	0.018	0.019	0.025	0.021	0.023	0.019	
	平均(mg/l)	0.023	0.025	0.028	0.031	0.034	0.032	0.039	0.035	
ホルムアルデヒド	最大(mg/l)	0.0181	0.0104	0.0098	0.0128	0.0130	0.0145	0.0207	0.0236	
	最小(mg/l)	0.0021	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0021	<0.0001	<0.0001	<0.0001	
	平均(mg/l)	0.0072	0.0038	0.0045	0.0048	0.0066	0.0065	0.0063	0.0080	
ジクロロ酢酸	最大(mg/l)	0.0216	0.0114	0.0132	0.0182	0.0180	0.0194	0.0278	0.0243	
	最小(mg/l)	0.0056	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.0092	0.0005	<0.0005	<0.0005	
	平均(mg/l)	0.0104	0.0063	0.0067	0.0080	0.0133	0.0071	0.0106	0.0082	
トリクロロ酢酸	最大(mg/l)	0.0384	0.0264	0.0257	0.0344	0.0401	0.0332	0.0585	0.0513	
	最小(mg/l)	0.0075	0.0013	0.0006	0.0010	0.0087	0.0038	0.0059	<0.0005	
	平均(mg/l)	0.0171	0.0116	0.0118	0.0148	0.0217	0.0126	0.0212	0.0151	
ジクロロアセトトリフルオロエチレン	最大(mg/l)	0.0131	0.0113	0.0110	0.0159	0.0257	0.0104	0.0185	0.0189	
	最小(mg/l)	0.0015	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.0018	<0.0005	<0.0005	<0.0005	
	平均(mg/l)	0.0051	0.0040	0.0041	0.0047	0.0072	0.0048	0.0069	0.0067	
抱水クロラール	最大(mg/l)	0.0149	0.0113	0.0106	0.0188	0.0181	0.0129	0.0145	0.0344	
	最小(mg/l)	0.0033	0.0022	0.0021	0.0025	0.0023	0.0028	0.0034	0.0035	
	平均(mg/l)	0.0075	0.0057	0.0060	0.0077	0.0086	0.0069	0.0090	0.0103	

*夜明ダムと佐田川は平成8年度の降水量のみ（平成9年度の降水量は平成8年度の1.4倍）

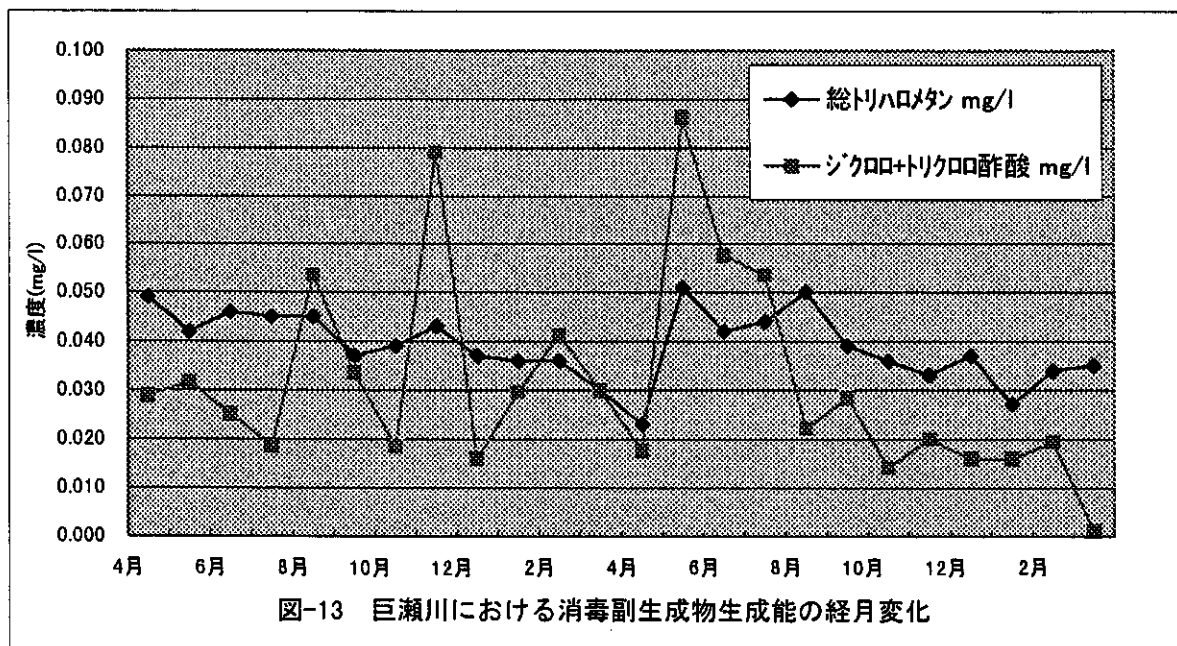
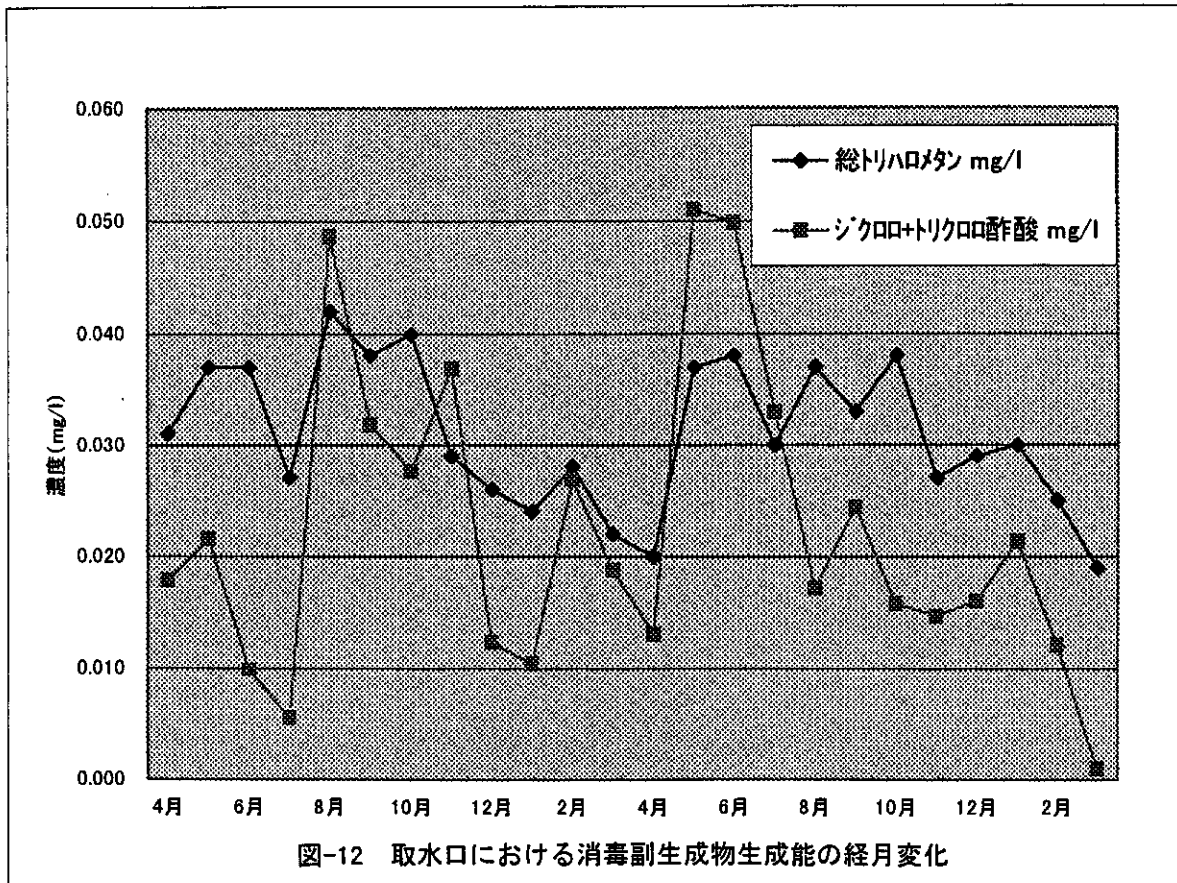


表-8 企業団取水口における各調査項目の相関

調査項目	相関係数									
	クロホルム	ジプロクロロ	プロモジクロロ	総トリハロメタン	ホルムアルデヒド	ジクロロ酢酸	トリクロロ酢酸	ジクロロアセトニトリル	抱水クロール	
水温	0.791	-0.216	0.374	0.750	0.368	0.507	0.492	0.248	0.546	
pH値	-0.084	0.084	0.082	-0.038	-0.083	0.199	0.090	-0.061	0.096	
濁度	0.145	-0.509	-0.415	-0.061	-0.067	-0.120	-0.080	0.230	-0.291	
SS	0.310	-0.327	-0.099	0.195	0.281	-0.149	-0.011	0.347	-0.062	
色度	0.570	0.116	0.424	0.616	0.215	0.378	0.483	0.348	0.433	
過マンガン酸カリウム消費量	0.565	0.037	0.489	0.622	0.437	0.338	0.506	0.512	0.402	
BOD	0.078	0.279	0.030	0.112	0.044	-0.344	-0.191	0.180	-0.164	
TOC	0.268	0.178	0.427	0.366	0.201	0.026	0.289	0.452	0.300	
紫外部吸光度(E ₂₈₀)	0.619	0.155	0.549	0.700	0.129	0.432	0.530	0.195	0.549	
電気伝導率	-0.050	0.796	0.664	0.246	0.193	0.038	0.164	0.172	0.302	
生	クロホルム	1.000	-0.180	0.365	0.927	0.434	0.482	0.514	0.531	0.342
	ジプロクロロメタン	-0.180	1.000	0.668	0.167	-0.016	0.044	0.098	-0.148	0.247
	プロモジクロロメタン	0.365	0.668	1.000	0.677	0.092	0.430	0.524	0.080	0.623
	ブromホルム	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
成	総トリハロメタン	0.927	0.167	0.677	1.000	0.407	0.551	0.598	0.463	0.499
	ホルムアルデヒド	0.434	-0.016	0.092	0.407	1.000	0.280	0.326	0.479	0.161
	ジクロロ酢酸	0.482	0.044	0.430	0.551	0.280	1.000	0.948	-0.013	0.614
能	トリクロロ酢酸	0.514	0.098	0.524	0.598	0.326	0.948	1.000	0.144	0.652
	ジクロロアセトニトリル	0.531	-0.148	0.080	0.463	0.479	-0.013	0.144	1.000	-0.110
	抱水クロール	0.342	0.247	0.623	0.499	0.161	0.614	0.652	-0.110	1.000

表-9 巨瀬川における各調査項目の相関

調査項目	相関係数									
	クロホルム	ジプロクロロ	プロモジクロロ	総トリハロメタン	ホルムアルデヒド	ジクロロ酢酸	トリクロロ酢酸	ジクロロアセトニトリル	抱水クロール	
水温	0.618	-0.103	0.227	0.635	0.360	0.427	0.396	0.218	0.296	
pH値	-0.089	0.192	0.040	-0.016	-0.448	-0.016	-0.052	0.389	-0.352	
濁度	0.381	-0.338	-0.162	0.274	0.136	0.075	0.222	0.321	-0.094	
SS	0.590	-0.454	-0.358	0.395	0.144	-0.017	0.099	0.475	-0.031	
色度	0.518	-0.282	0.114	0.499	0.437	0.353	0.498	0.355	0.209	
過マンガン酸カリウム消費量	0.598	-0.398	-0.006	0.510	0.266	0.409	0.508	0.556	0.180	
BOD	0.554	-0.386	-0.134	0.438	-0.121	0.111	0.230	0.657	0.055	
TOC	0.687	-0.317	-0.198	0.547	0.120	0.154	0.246	0.818	-0.090	
紫外部吸光度(E ₂₈₀)	0.685	-0.266	0.196	0.678	0.272	0.468	0.534	0.581	0.285	
電気伝導率	-0.329	0.560	0.460	-0.059	-0.115	-0.053	-0.007	0.142	-0.073	
生	クロホルム	1.000	-0.395	0.010	0.897	0.297	0.441	0.456	0.564	-0.016
	ジプロクロロメタン	-0.395	1.000	0.764	0.019	-0.135	-0.129	-0.230	-0.240	-0.085
	プロモジクロロメタン	0.010	0.764	1.000	0.435	0.132	0.321	0.249	-0.189	0.159
	ブromホルム	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
成	総トリハロメタン	0.897	0.019	0.435	1.000	0.299	0.509	0.487	0.495	0.004
	ホルムアルデヒド	0.297	-0.135	0.132	0.299	1.000	0.509	0.530	0.097	0.028
	ジクロロ酢酸	0.441	-0.129	0.321	0.509	0.509	1.000	0.954	0.194	0.381
能	トリクロロ酢酸	0.456	-0.230	0.249	0.487	0.530	0.954	1.000	0.253	0.456
	ジクロロアセトニトリル	0.564	-0.240	-0.189	0.495	0.097	0.194	0.253	1.000	-0.368
	抱水クロール	-0.016	-0.085	0.159	0.004	0.028	0.381	0.456	-0.368	1.000

4. ハロ酢酸・抱水クロラールの検出状況

4.1 水道統計における検出状況

4.1.1 調査の概要

平成9年度に実施されたハロ酢酸類等の水質検査結果、原水の水質検査結果、検査施設の水源及び浄水処理方法について、厚生省及び社団法人日本水道協会（日水協）からの基準項目並びに監視項目のデータを基に解析及び考察を行った。

平成9年度の基準項目に関するデータは、全国6,068か所で行った年間12～365回の水質検査結果で、過マンガン酸カリウム消費量、塩素イオン、pH、残留塩素、クロロホルム、ジブromokクロロメタン、ブromोजクロロメタン、トリハロメタン、ジクロロメタンの最大値、最小値、平均値を用いた。また、監視項目に関するデータは、全国1,275か所で行った年間1～24回の検査結果で、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、抱水クロラール、ホルムアルデヒドの最大値、最小値、平均値を用いた。

ここでは、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、抱水クロラール、ホルムアルデヒドの平均値に対する基準項目の水質検査結果との相関関係と、浄水並びに原水における検出状況について解析した。

但し、基準項目に関するデータと監視項目に関するデータの間には共通のID等のリレーションシップできるフィールドが存在しないため、それぞれのデータに記載されている情報（浄水場名、配水池名、採水場所、取水場名等）を基に、データのリレーションを行った。

4.1.2 浄水におけるハロ酢酸類の検出状況結果

1) ジクロロ酢酸の検出状況

検査件数（1,275件）の2/3が検出限界以下であり、指針値の40%超過で検出されているのは、検査件数の2.3%（30件）であった。指針値を超過して検出されたものはなかった。

2) トリクロロ酢酸の検出状況

検査件数（1,274件）の3/4が検出限界以下であり、また、指針値の20%を超過したものはなくジクロロ酢酸と比べ検出割合が低かった。

3) 抱水クロラール

検査件数（1,268件）の3/4が検出限界以下であるが、指針値の40%を超過し60%までの範囲で検出されたのが0.4%（5件）あった。指針値の60%を超えて検出されたものはなかった。

4) ホルムアルデヒド

検査件数（1,246件）の80%以上が検出限界以下であるが、指針値の40%を超過し60%までの範囲での検出が0.5%（6件）あった。指針値の60%を超えて検出されたものはなかった。

4.1.3 原水中のハロ酢酸類等の検出状況

浄水に比べ検査件数は少ないが、原水中のハロ酢酸類等の検出状況はジクロロ酢酸と抱水クロラールで指針値の20%を超えて検出された事例があった。

また、ホルムアルデヒドでは指針値の0~10%の範囲で検出される件数がハロ酢酸、抱水クロラールより2~3倍以上多かった。ハロ酢酸、抱水クロラールが検出限界以下でホルムアルデヒドのみ検出された検体が13件あった。これは、アルデヒド類の生成はハロ酢酸等と異なり酸化処理のみでも起こるためと考えられる。

4.1.4 ハロ酢酸類と各水質項目の関連性について

ハロ酢酸類とその生成に関与する影響因子である有機物や水温等との関係では、あまり傾向がみられなかった。これは、ハロ酢酸類を年1回しか測定していない事業者が多くあり、年平均である原水・浄水水質検査結果と採水した時期等が一致していないことと、地下水に伏流水、浅井戸、湧水が含まれており水源種別の特徴が現れなかったことが原因ではないかと考えられた。

そこで、年4回以上測定しているジクロロ酢酸と浄水有機物等の関係を図-14に示す。この図に示されるように平均同士の関係を見ると、浄水有機物等の増加に伴いジクロロ酢酸が増加する傾向がみられる。このことから、最高値が検出された時の原水・浄水水質検査結果が存在すれば、ハロ酢酸類が高く検出される原因の解明の可能性が高くなると考えられる。

ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、抱水クロラール及びホルムアルデヒドの関係を調査した結果、図-15に示すようにジクロロ酢酸が増加するに従ってトリクロロ酢酸が増加する傾向が見られた。

4.1.5 処理技術との関連性

浄水処理でのハロ酢酸等の生成能除去技術について全国水道事業者で研究された事例をまとめると以下ようになる。

凝集沈殿、高度処理それぞれでもある程度効果はあるが、凝集沈殿と高度処理の組み合わせ処理がハロ酢酸類生成能の低減に効果を発揮すると思われる。

これらの処理を行っても前駆物質は完全に除去できず、後塩素処理で再びハロ酢酸類等が生成する。しかも、浄水場から各家庭の給水栓に配水する過程で水道水の滞留時間が長くなるほどハロ酢酸類等の濃度は増加することなどの問題が残る。

今後、これらの問題解決の方法として、塩素消毒に替わる代替消毒方法を早急に検討していく必要があると思われる。

最近では、代替消毒方法として二酸化塩素消毒が注目されている。もともと、フェノール化合物や藻類等が塩素と反応して生じる不快な味や臭いを分解する目的で用いられたが、トリハロメタンやハロ酢酸のような有機塩素化合物を生成しないという利点がある。

4.1.6 おわりに

今回の調査で、ハロ酢酸類等が指針値を超えて検出される事例はなかった。しかし、EPAが改正したハロ酢酸の新水質基準値(5種類のハロ酢酸合計で0.06mg/L)と比較すると、

ジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸の2項目でこの数値を超えてしまう検査結果がいくつか確認された。

ハロ酢酸類等は工業製品の原料などに使用されているが、今回の調査では、原水でもハロ酢酸類等が指針値の20%以上検出されている場合があった。原水からハロ酢酸類等が検出された場合には、汚染源として医薬品や農薬製造工場等の排出源が考えられることから排出源対策が重要となり、このような水源の浄水処理は、各水源の状況に適した凝集沈殿と高度処理の組み合わせによるなどの対策が必要になると思われる。

今後はさらに全国の浄水場でハロ酢酸類等の検査が実施されると思うが、ハロ酢酸類等の実態を把握するには水道統計データのほか、ハロ酢酸類等の実態解明のために、浄水池から採水場所までの滞留時間（塩素接触時間）、最高値が検出された時の原水・浄水水質検査結果、採水月日、水温、塩素接触時間について系統的な調査が必要である。

また、水道統計には各浄水場の固有IDを記入しデータのリンクを容易にし、水源種別をさらに細分類できれば、より信頼性が高い項目間の相関が得られると思われる。

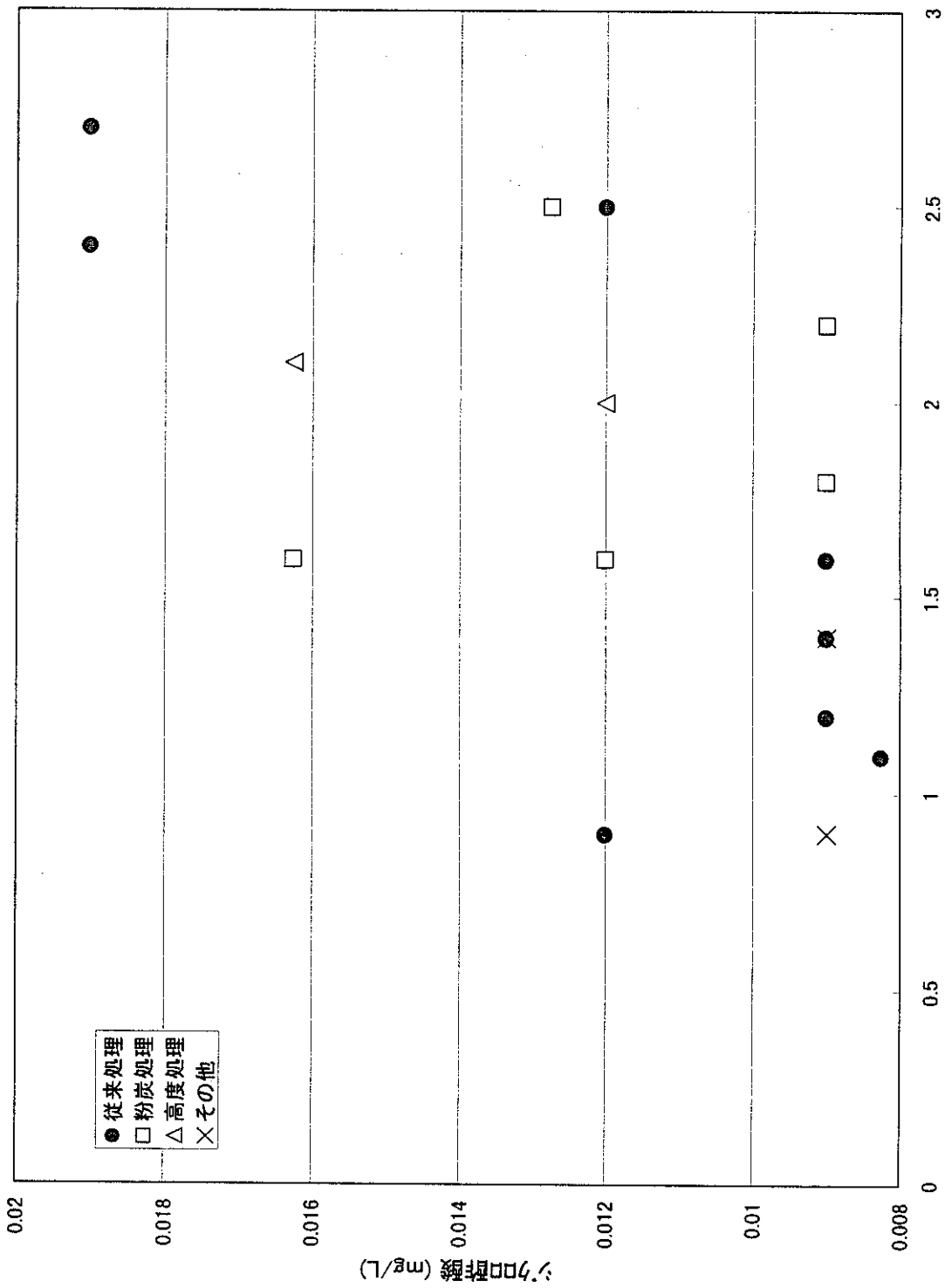


図-14 浄水有機物等とジクロロ酢酸の関係
(年4回以上測定した地点の結果)

4.2 水道事業体におけるハロ酢酸等の検出実態調査

4.2.1 はじめに

水道水中に検出される代表的な塩素消毒副生成物としてトリハロメタン類(THMs)、ハロ酢酸類(HAA)、抱水クロラール(CHLH)が知られているが、このうち、早くから発癌性が指摘されていた THMs については、その生成機構や各種原水を用いた生成特性並びに除去技術に関する調査研究が実施されてきた。水道事業体ではその成果を受けて、THMs の低減化を主目的とした高度浄水処理施設（オゾン・GAC 処理方式）を導入し始めている。

一方、平成 10 年 12 月 17 日付の「水道水質に関する基準の見直し」において、HAA の一つであるジクロロ酢酸(DCAA)の指針値が現行の 0.04mg/L から 0.02mg/L（暫定）へと強化されることとなった。しかしながら、HAA や CHLH に関する生成機構や生成特性については不明な点が多い上に、従来処理での的確な除去方法や導入が進められている高度浄水処理による低減化についての研究例は少ない。

そこで、HAA の内、特に生成量が問題となる DCAA とトリクロロ酢酸(TCAA)に注目して、本年度は本研究分科会に参加している 5 つの水道事業体（沖縄県企業局、奈良県水道局、福岡県南広域水道企業団、阪神水道企業団、大阪府水道部）での検出実態を調査するとともに、DCAA 前駆物質の除去方法の一つとして粉末活性炭処理、凝集処理について検討したので報告する。

なお、本年度は高度浄水処理導入以前のいわゆる従来処理方式を中心に検討を進めた。

1) 5 事業体の浄水場の概要

表-10 に今回調査した 5 事業体の浄水場の概要を示す。原水は河川表流水、湖沼水（ダム湖水を含む）、ダム放流水、淡水化施設生産水等である。凝集剤はパックもしくはバンドが使用されており、従来処理方式では前塩素処理もしくは中塩素処理が併用されている。

2) HAA 等の生成能試験法と測定法

図-16 は生成濃度と温度あるいは時間との関係であるが、DCAA、TCAA、CHCL の生成はすべて THM の生成と類似した温度・時間依存性を示した。このことより、生成能試験時には温度と時間の厳密な設定が必要であるが、生成濃度に対して pH 値は大きく影響しないと言われていることから、THM 生成能試験時程の厳密な pH 値設定は重要でないと考えられる。

表-11 に 5 つの水道事業体での HAA 生成能試験法を比較したが、どの事業体も、生成反応時の pH 値は 7 ± 0.2 、時間は 24 時間、温度は 20℃の条件を採用しており、THM の生成能試験に準じた生成能試験方法を採っている。

表-12 は生成濃度の測定法を比較した結果である。40℃でのジアゾメタンの分解工程を設定している場合としていない場合があるが、それ以外には事業体間で大きな測定法上の相違点はなかった。

4.2.2 従来方式での検出実態

1) 検出実態の基礎資料

今回の調査では5事業体の平成7年度から9年度の3年間の、原水、沈澱処理水、ろ過処理水、オゾン処理水、GAC処理水、送水、給水末端水でのTHM、DCAA、TCAA、CHCL（以上、生成能を含む）、TOC、KMnO₄消費量、水温についてアンケート方式による実態把握を行った。表-13はその基礎統計資料である。給水末端での従来処理方式におけるTHMの最大値は0.061mg/Lであり、平均値は0.018から0.047mg/Lの範囲であった。またDCAAの最大値は0.026mg/Lであり、平均値は0.001から0.014mg/Lの範囲であった。

2) 原水生成能と関連水質項目

図-17は今回の5事業体での原水でみたDCAA、TCAA、CHCL、THMそれぞれの生成能とKMnO₄消費量の関係である。原水は表-10に示したように、河川表流水とダム湖水である。図にみられるように、これらの生成能はKMnO₄消費量と正の相関が認められた(相関関係からずれるデータがあるが、これは粉末活性炭処理を行っていたためである)。このことは、前駆物質の化学特性が副生成物間でそれぞれ類似していることを推定させるが、この点は低減化方法を検討する上で重要な要素であるので、化学特性の類似性については今後、さらに検討する必要がある。また、図より注目すべき点として、KMnO₄消費量が約6mg/L以上であると、DCAA生成能が0.02mg/Lを超過する傾向が指摘できる。

3) 送水での生成濃度と送水KMnO₄消費量の関係

図-18に従来処理方式における送水(浄水場出口水)での生成濃度と送水KMnO₄消費量の関係を示した。両者間には大きなばらつきが見られ、明瞭な相関関係は認められなかったが、注目すべき点は、送水時のKMnO₄消費量が快適水質項目の目標値(3mg/L)以下であっても、DCAAが0.02mg/Lを超過する場合のあること及びCHCLについても指針値(0.03mg/L)付近を示すことのあることである。

図-19は5事業体の給水末端(到達時間は1ないし2時間の地点から2ないし3日の地点までを含む)での生成濃度分布である。DCAAでは、107の測定例の内、約5%に相当する5例で0.02mg/Lを超過する結果であった。図-20は村野浄水場の送水系でみた送水系末端でのDCAAと水温およびKMnO₄消費量の関係である。水温が25℃以上でかつKMnO₄消費量が2mg/L付近の条件時に、DCAAは0.02mg/Lを超過する可能性が伺える。

上記した検討結果は従来処理方式によるものであるが、指針値をクリアーするためには、従来処理方式に対して何らかの処理工程の付加が必要であることを示すものと言えよう。

4.2.3 粉末活性炭処理等による除去に関する検討

上記したように、従来処理方式の給水末端ではDCAAは0.02mg/Lを超過するおそれがある。生成量が水温依存性を持っているために、超過頻度は高水温期の高KMnO₄消費量時に高くなるものと推定される。このような条件時の処理対策として、粉末活性炭処理が考えられる。

図-21は村野浄水場原水を用いた粉末活性炭によるDCAA生成能の除去実験結果(ジャーテスト、注入率は10から30mg湿重/L)である。DCAA生成能が0.013mg/Lと比較的低い値を示したため、さらに検討は必要であるが、粉末活性炭注入効果は大きく期待できない傾向を示した。また、図-22はDCAA生成能を凝集剤量の増量(容積注入率として

適正值である 10ppm からその 5 倍量の 50ppm まで)あるいは凝集 pH の制御 (6.2 から 7.2 の範囲、適正值は 7.0 程度)による除去を検討した結果であるが、いずれの方法も DCAA 生成能の低減化に大きい効果は示さなかった。

この結果より、DCAA の前駆物質は分子量が比較的小さく、しかも親水的性質を持っているものと推定できる。このような、前駆物質は粒状活性炭による除去も難しい面を持っていると考えられるが、図-23 は大阪府の実証プラント実験により得た高度浄水処理による DCAA 生成能等の処理性である (平成 5 年 3 月から 8 年 11 月までの全データの平均値)。従来処理浄水の DCAA 生成能は 0.017mg/L であるのに対して、高度浄水処理水のそれは 0.003、0.004mg/L であり、効果的に除去されることが示されている。従来処理では低減化が難しいことから、今後は高度浄水処理による低減化を検討する必要がある。このことについては、次年度検討する予定である。

4.2.4 まとめ

DCAA の指針値が 0.04mg/L から 0.02mg/L (暫定値)に強化されるのをを受けて、本研究分科会では HAAs、CHLH、THMs に関して、研究分科会に参加している 5 事業体の従来処理による検出実態を調査した。その結果の要約は以下のとおりである。

- (1) HAAs、CHLH の生成は THM のそれと類似した温度・時間依存性を示した。
- (2) HAAs、CHLH の生成能試験では pH 値が 7 ± 0.2 、時間が 24 時間、温度が 20℃の条件が採用されており、THM 生成能試験方法に準じて試験されている。
- (3) 5 事業体の給水末端での従来処理における THM の最大値は 0.061mg/L であり、平均値は 0.018 から 0.047mg/L の範囲であった。また DCAA の最大値は 0.026mg/L であり、平均値は 0.001 から 0.014mg/L の範囲であった。
- (4) 各事業体の原水の生成能は特別な処理している場合を除いて KMnO₄ 消費量と正の相関関係にあった。KMnO₄ 消費量が約 6mg/L 以上であると、DCAA 生成能が 0.02mg/L を超過する傾向を指摘した。
- (5) 従来処理では送水時に DCAA が 0.02mg/L を、また CHLH が 0.03mg/L を超過することがあると指摘した。
- (6) また、従来処理の工程内に導入が容易と考えられる粉末活性炭処理、凝集 pH 制御、凝集剤量の増加処理を検討したが、いずれの場合も DCAA 生成能の低減化は期待できなかった。

4.2.5 おわりに

本年度は前塩素あるいは中間塩素を併用した従来処理による THM、HAAs、CHLH の検出実態等を調査した。特に指針値が強化される DCAA については、従来処理では指針値のクリアーが難しい状況が発現するものと推定できた。次年度は高度浄水処理による低減化について検討する予定である。

表-10 今回検討した浄水場の概要

浄水場名	原水種別	浄水能力 m ³ /日	浄水方法
猪名川	河川表流水	916900	凝沈・オゾン・GAC・再凝集・中塩・砂ろ過
甲山	河川表流水	160000	凝沈(前塩素)・砂ろ過
桜井	ダム湖	138200	粉炭(臨時)・前塩・凝沈・中塩(臨時)・砂ろ過・後塩
御所	ダム放流水	308400	前塩・凝沈・砂ろ過・後塩
荒木	河川表流水 (緊急時、一部湖沼水)	150400	粉炭・前塩・凝沈・砂ろ過・後塩
北谷	河川表流水・ダム水・地下水・ 一次処理水(沈殿処理水)・ 淡水化施設生産水	194000	生物・凝沈・砂ろ過・オゾン・BAC
西原	一次処理水	160500	凝沈・中塩・砂ろ過・後塩
石川	河川表流水・ダム水・一次処 理水(沈殿処理水)	150000	前塩・凝沈・中塩・砂ろ過・後塩
名護	河川表流水	27000	前塩・凝沈・砂ろ過・後塩
村野	河川表流水	1240000	前塩・凝沈・砂ろ過・後塩

浄水場名	プロセスごとの滞留時間(分)					
	粉炭接触	生物	凝集沈殿	オゾン	砂ろ過	活性炭
猪名川			100		10	8.5
甲山			200			
桜井			150			
御所			258			
荒木	90		480		300(送水まで)	
北谷		150	144 (ろ過含)	60 (オゾン・GAC)		
西原			168			30
石川			240(1系) 108(2系)			36
名護			342(1系) 108(2系)			66
村野			180			30

浄水場名	水処理薬剤の注入率(ppm)					
	粉炭注入	凝集剤	前塩素	中塩素	後塩素	オゾン
猪名川		41.1(バンド)		2.8		1.4
甲山		39.6(バンド)		3.1		
桜井	10(注入時)	36(バック)		2.5 (11-6月のみ)	2.5 (7-10月)	0.5
御所		27(バック)		2.2(前・後合計)		
荒木	3.9	24		2.6	0.2	
北谷		30(バック)			1.2	1.32
西原		3.5(バンド)		2.1(前・中・後合計)		
石川		41.3(1系、バンド) 7.1(2系、バンド)		1.2	1.8	
名護		20.5ul/L		1.7	0.8	
村野						

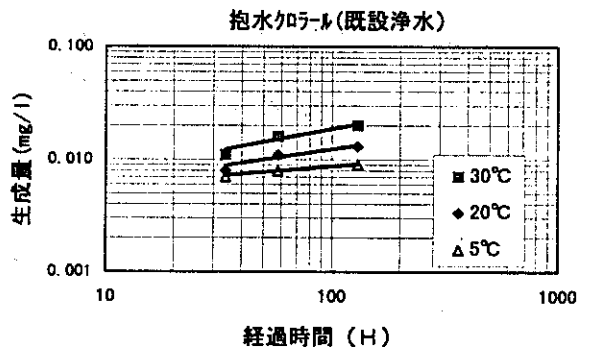
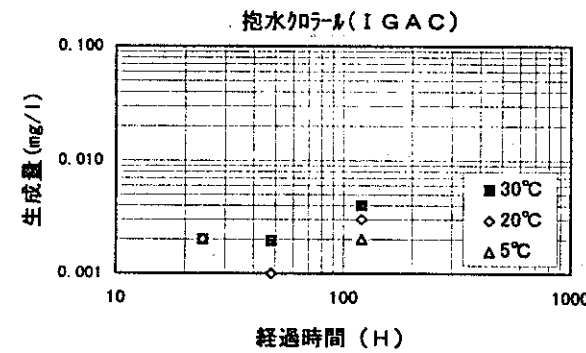
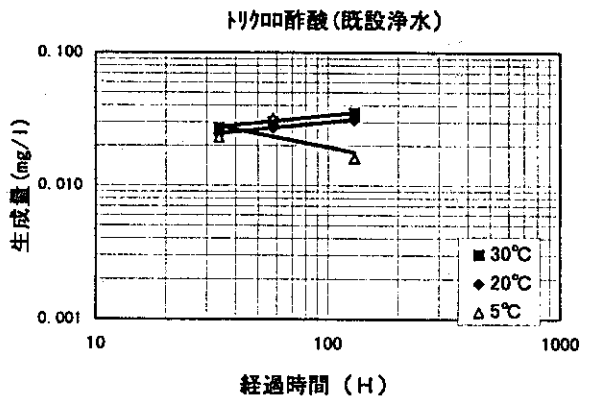
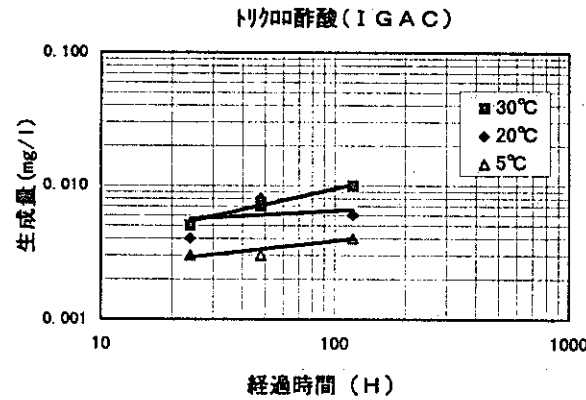
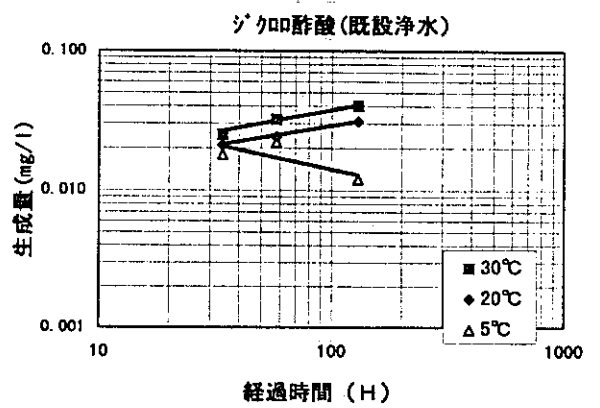
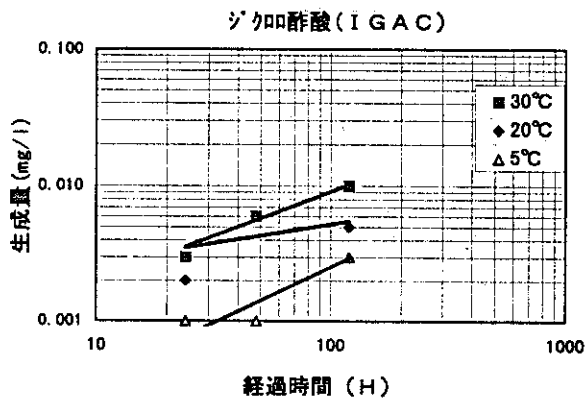
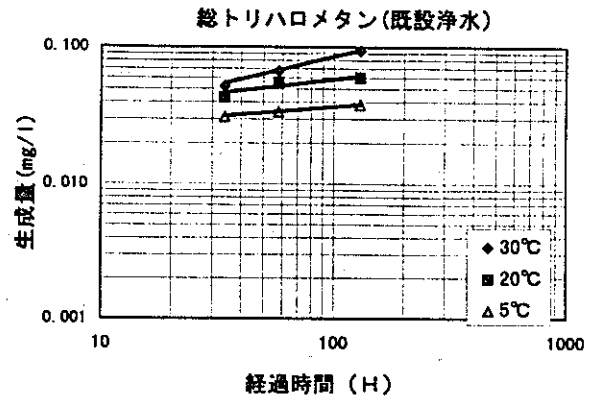
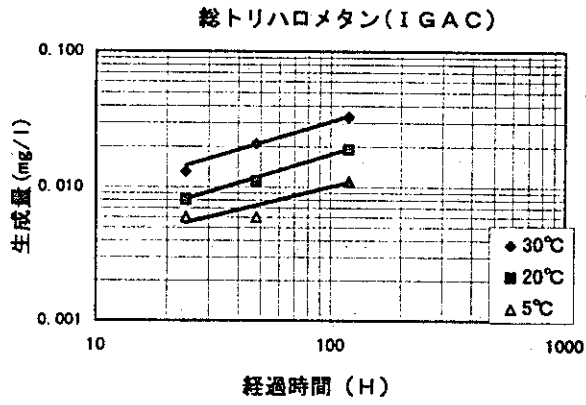


図-16 副生成物の生成温度特性と経過時間特性
(左：淀川原水を用いた実証プラントの GAC 処理水、 右：従来処理浄水)

表-11 5つの水道事業体における生成能試験法

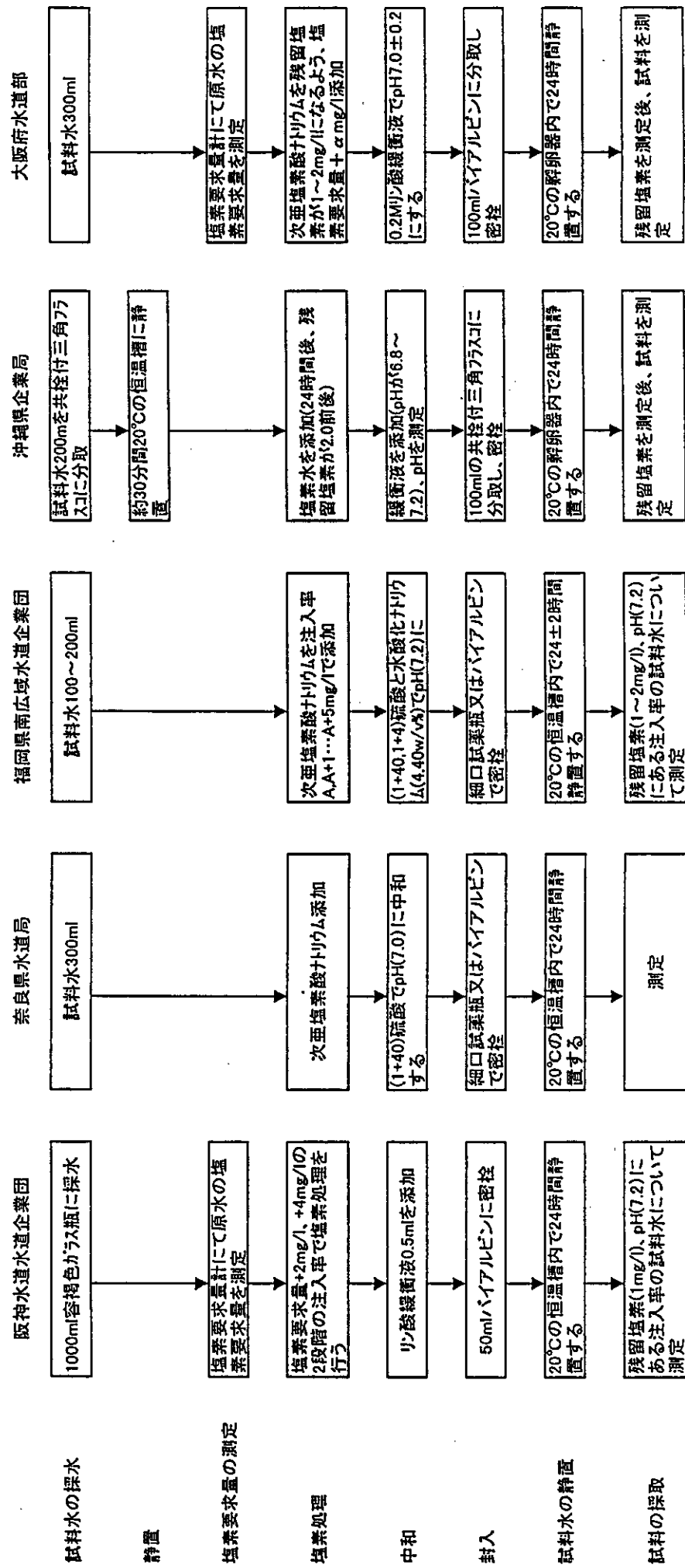


表-12 5つの水道事業体におけるHAA_s試験法

