

図-4 検量線

## 2. 5 回収率

添加回収率を表-2に示す。

表-2 各試料水(500ml)に3種の農薬を添加したときの回収率(%)

|      | ベノミル+MBC              | NAC                 |
|------|-----------------------|---------------------|
| 添加濃度 | 各 $0.2 \mu\text{g/l}$ | $0.2 \mu\text{g/l}$ |
| 測定濃度 | 各 $0.1 \mu\text{g/l}$ | $0.1 \mu\text{g/l}$ |
| 精製水  | 98.7                  | 132                 |
| 浄水   | 64.2                  | 124                 |
| 原水   | 64.0                  | 125                 |

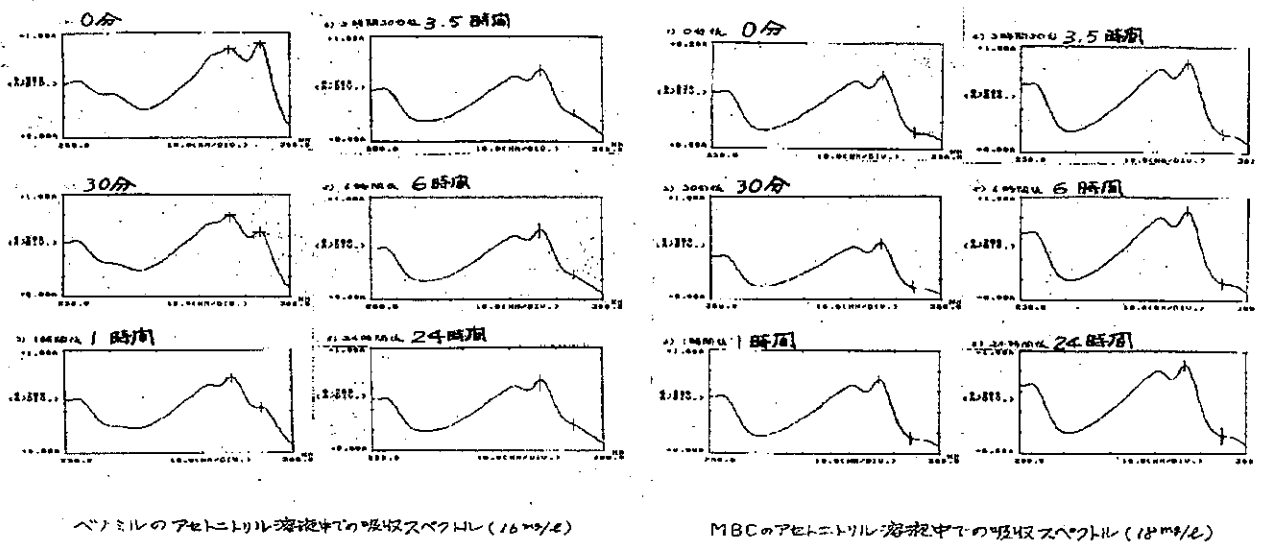
ベノミル+MBCの添加回収率は、精製水では99%であったが、原水、浄水では共に64%に低下した。NACについては、精製水、原水、浄水共に約130%であった。

メソミルの定量下限値は  $0.34 \mu\text{g/l}$  であった。(SN = 5、濃縮率で割戻し)

## 2. 6 ベノミルの安定性について

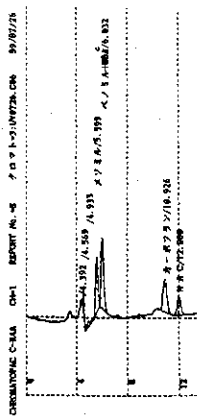
ベノミルは、環境中では速やかにMBC(カルベンダジム)に変換され、その半減期は水中で2時間、土壌中で19時間といわれている。また、MBCは環境中で微生物類の代謝や加水分解により分解され、その半減期は露出土壌上で6~12か月、芝生上で3~6か月、好気性および嫌気性条件下の水中ではそれぞれ2および25か月である。主要な分解産物は、2-アミノベンゾイミダゾール(2-A1B)である。

下記にアセトニトリル溶液中におけるベノミルとMBCのUV吸収スペクトルの経時変化を示した。その結果MBCは24時間でスペクトルの変化がみられないが、ベノミルは短時間でスペクトルに変化がみられた。



## 2. 7 メソミル、ベノミル、MBC及びNACのUV検出器による同時定量の検討

メソミル、ベノミル、MBC、NACのUV吸収曲線を図-6に示した。測定UV波長は233nmで行った。



最初の HPLC 条件でのメソミル、ベノミル、MBC、NACのクロマトを図-5に示した。

この条件ではメソミルとベノミル+MBCの分離はあまりよくなかったため、さらに HPLC 条件を検討した結果を図-7に示した。

図-5 メソミル、ベノミル、MBC、NACのクロマトグラム

移動相 : アセトニトリル:水=70 : 30  
 励起・蛍光波長 : Ex285nm,Em315nm  
 UV長 : 233nm  
 流量 : 1.0ml/min  
 温度 : 400℃  
 注入量 : 50 μ l

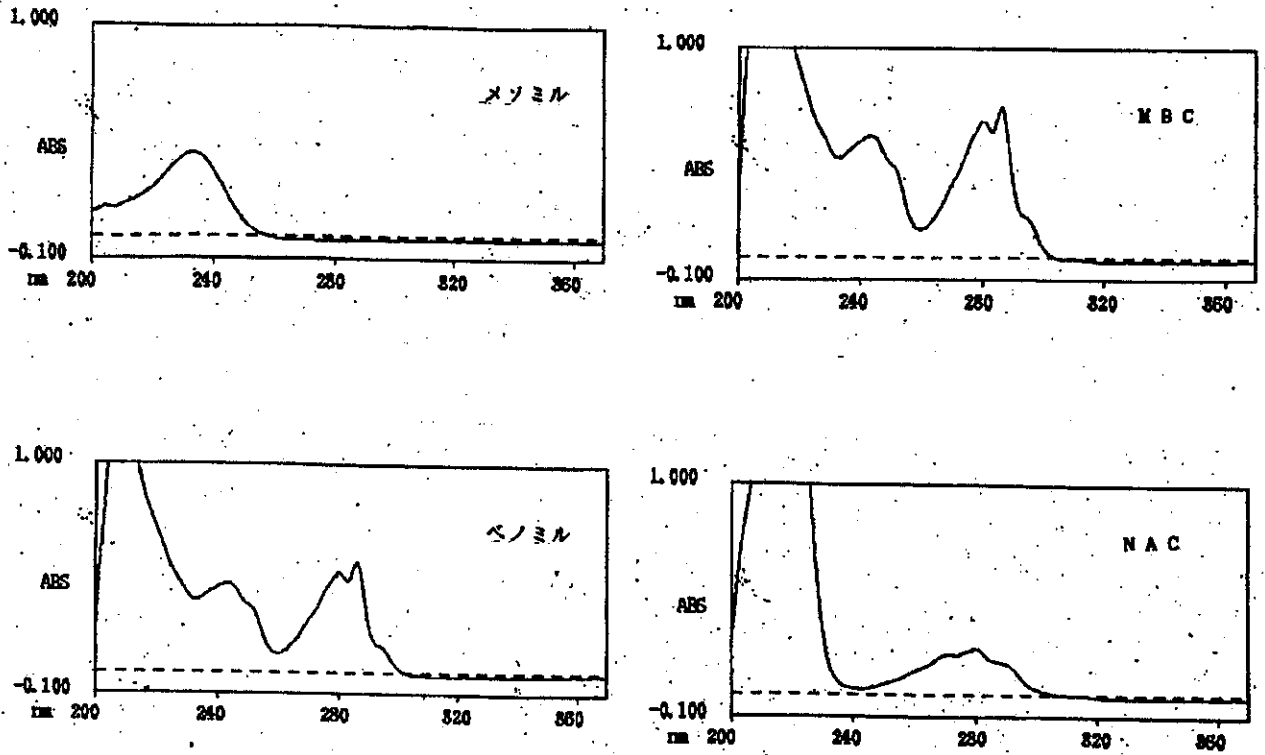


図-6 メソミル、ベノミル、MBC、NACのUV吸収曲線

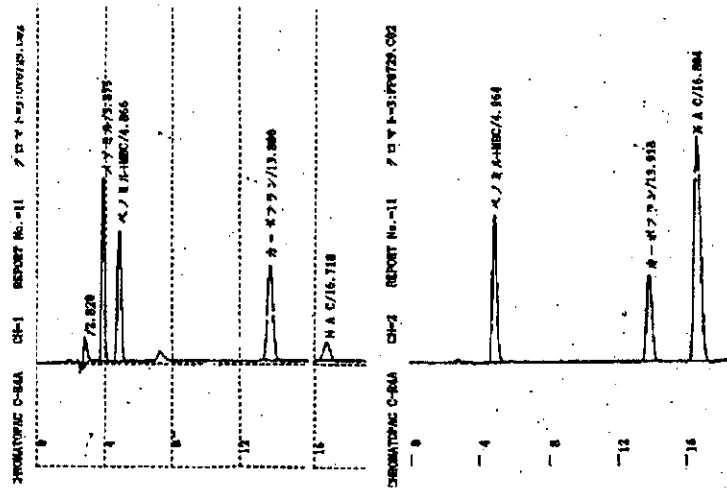


図-7 メソミル、ベノミル、MBC、NACのクロマトグラム

## 2. 8 まとめ

ベノミルは、溶媒に溶かすと速やかにMBCに変化するため、ベノミルそのものを定量することは出来ないことがわかった。

今回の試験方法ではベノミル、NAC、メソミルは蛍光検出器と UV 検出器を直列で接続し、同時定量する試験方法とした。

ベノミル、メソミル及び NAC を固相カラムに吸着後、アセトニトリルで溶出し、液体クロマトグラフを用いベノミル及び NAC は、蛍光検出器で、メソミルは紫外部検出器で同時測定し濃度を求める方法を検討した。但し、ベノミルはMBCとして測定することとした。

定量下限値は、ベノミル、メソミル及びカルバリル各  $5 \mu\text{g/l}$ 、 $0.5 \mu\text{g/l}$  である。

(2) 浄水処理における除去・生成  
機構の理論的解明に係る研究

執筆者（順不同、敬称略）

## I. 重金属等無機物質の凝集処理における挙動

|                  |       |
|------------------|-------|
| 国立公衆衛生院水道工学部     | 国包 章一 |
|                  | 相澤 貴子 |
|                  | 林 広宣  |
| 北千葉広域水道企業団水質センター | 庄司 明  |
|                  | 北原 陽一 |
|                  | 黒木 隆  |
| 札幌市水道局工務部        | 高坂 恒  |
| 沖縄県企業局水質管理事務所    | 赤嶺 永正 |
| 北海道大学大学院工学研究科    | 眞柄 泰基 |
|                  | 亀井 翼  |
|                  | 姜 美娥  |
| 横浜市水道局浄水部水質試験所   | 小泉 清  |
| 愛知県企業庁水質試験所      | 森島 信雄 |

## II. 塩素処理、オゾン処理等における副生成物の生成実態及び生成機構と処理技術

|                   |       |
|-------------------|-------|
| 北海道大学大学院工学研究科     | 眞柄 泰基 |
|                   | 亀井 翼  |
| 国立公衆衛生院水道工学部水質管理室 | 相澤 貴子 |
|                   | 浅見 真理 |
| 京都大学大学院工学研究科      | 伊藤 禎彦 |
| 阪神水道企業団建設部        | 佐々木 隆 |
| 福岡県南広域水道企業団水質センター | 松本 尚久 |
| 奈良県水道局水質第2係       | 浅野 雄三 |
| 大阪府水道部水質管理センター    | 服部 和夫 |
| 横浜市水道局浄水部水質試験所    | 梅原 孝史 |
| 沖縄県企業局水質管理事務所     | 赤嶺 永正 |
| 東京都水道局水質センター      | 島垣 純  |
| 北千葉広域水道企業団水質センター  | 川地 利明 |
| 茨城県企業局水質管理センター    | 伊藤 睦雄 |
| 大阪市水道局水質試験所       | 小笹 泰  |

## 分担研究報告書

水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究  
—浄水処理における除去・生成機構の理論的解明に関する研究—

主任研究者 真柄 泰基 北海道大学大学院工学研究科 教授  
分担研究者 国包 章一 国立公衆衛生院 水道工学部 部長  
分担研究者 小泉 清 横浜市水道局水質試験所 所長

研究要旨 浄水処理における除去・生成機構の理論的解明に係る研究では、重金属等無機物質の凝集処理過程における挙動解明調査として、ホウ素、アンチモン、鉛の水道水源における調査や凝集沈澱ろ過等浄水処理における挙動調査を行った。ホウ素については河川系における存在状況調査を行ったところホウ素は温泉等特定の発生源であるため、河川流量の影響を強く受けることが明らかとなった。海水淡水化を行っている水道ではホウ素が十分除去されないため水質基準を超過している例もあることが明らかとなった。ホウ素やアンチモンの凝集沈澱ろ過処理での除去率が低いことが明らかになるとともに、アンチモンを対象として逆浸透膜法による除去についての基礎実験を行った。また、鉛についての低減策についての基礎調査を行った。

### A. 研究目的

本研究ではWHO飲料水水質ガイドラインで検討対象とされたホウ素、アンチモン、鉛の水道における存在状況を調査するとともに、浄水処理における除去・生成機構の理論的解明をおこなう。

### B. 研究方法

本研究を実施するため水道事業者等の研究協力者を含めた分科会を作成し、水道における調査結果を解析する。また、水道原水および水道水に調査の対象として重金属類を添加し、ジャーテストによる除去試験や逆浸透膜処理実験などを行い、それらの除去機構などを明らかにする。

### C. 研究結果

水道における調査結果を解析し、わが国における存在状況を明らかにすることができた。また、水道原水および水や水道原水に調査の対象として重金属類を添加し、ジャーテストによる除去試験などを行い、それらの除去機構などを明らかにした。

### D. 考察

本調査ではホウ素、アンチモンおよび鉛を対象として調査を実施した。

海水淡水化施設50施設に対して、施設の概要、原水および浄水におけるホウ素濃度についての調査を行った。その結果、海水淡水化施設における水質基準1.0mg/Lを満たすため淡水と混合希釈していると

ころではその濃度は基準値以下であった。しかし、基準値を超過している施設もあることから二段逆浸透膜法による施設改良が必要である。陸水系でのホウ素濃度が監視項目の指針値を超えるところは無かったが、発生源が温泉など特定な施設であることから、河川流量と濃度の関係が明確である。また、海水遡上の影響を受ける所ではホウ素濃度が高まることが認められた。ホウ素の試験法の一つであるクルクミン法は測定精度が悪く、ICP法によるべきであることを明らかにした。

アンチモンを含む水道原水とアンチモンを含まない原水にアンチモン化合物を添加した試料を調整し、塩化第二鉄を凝集剤として用いてジャーテストを種々の条件でおこない、アンチモンの処理性を調査した。その結果、凝集pHによる溶存態への影響調査では、pHや塩素処理の有無にかかわらず溶存態アンチモンの残存率が高い。弱酸性条件で荷電量の多い一次錯体を形成するとアンチモンの除去率が高くなることが明らかとなった。しかし、溶解性のアンチモンの除去率は低いため、多量の凝集剤を必要とすることから、工学的には凝集沈殿処理では除去が困難であると結論づけることが出来る。

アンチモンを除去するため逆浸透膜法による実験を行った。その結果、高塩分阻止率の高い膜ほど除去率が高いことが明らかとなった。また、5価と3価のアンチモンに除去率の差があることが明らかとなった。アンチモンを含有する廃金属鉱山廃水には5価と3価のアンチモンが共存するため、5価のアンチモンの形態になるよう予備処理が必要であるものと推定された。なお、

3価と5価のアンチモンを分別定量するための試験法を開発する必要があることが明らかとなった。逆浸透膜処理によりアンチモンが水質基準の監視項目の指針値まで低下することが明らかとなったので、次年度以降連続処理実験を行うことにしている。

鉛にかんする水質基準値を改訂することとなっているが、鉛管の更新が十分でない。そのため、水道水中の鉛濃度を低下させるための方策について、特に浄水器による低減効果についての基礎調査を行った。

#### E. 結論

浄水処理における除去・生成機構の理論的解明に係る研究では、重金属等無機物質の凝集処理過程における挙動解明調査として、ホウ素、アンチモン、鉛について調査を行った。海水淡水化施設でのホウ素の除去率が低いため、水質基準を満たしていない施設が存在することが明らかとなった。早急に対策を講じる必要がある。

アンチモンについては凝集沈殿による除去性が低いことから、逆浸透膜法による処理実験を行った。その結果有効な処理方法であることが明らかになった。次年度以降には、連続実験を行う。

鉛管の更新など鉛対策が遅れていることから、浄水器による低減効果について基礎調査を行った。次年度以降には具体的に除去効果調査を行う。

#### F. 研究発表

姜美我、玉田真也、川崎陸夫、亀井翼、真柄泰基「逆浸透膜におけるヒ素およびアンチモンの除去機構に関する研究。」第34回水環境学会年会講演集、405、2000



大谷倫子、相澤貴子、他：水道水中のホウ素とその1日全摂取量への寄与、浅野孝、丹保憲仁監修、水環境の工学と再利用。北海道大図書刊行会。1999；306-320.

相澤貴子、澤田恵枝、浅見真理、野嶋義教：水中に存在するヒ素の化学形態別分離定量法と金属塩の影響、環境化学。1999；9(4)：899-907.

野嶋義教、澤田恵枝、浅見真理、相沢貴子：活性アルミナ吸着法及びNF膜ろ過法を用いたヒ素除去処理－原水の水質因子による影響の評価－、全国水道研究発表会、宮崎。1999

酒井徹志、井上嘉則、澤田恵枝、野嶋義教、浅見真理、相沢貴子、眞柄泰基：河川及び地下水に存在するヒ素の化学形態別分離定量法及び既存定量法との比較検討、分析化学会。1999

Takahashi Y., Ogawa M., Makita N., Nojima Y., Aizawa T., Magara Y.: The Removal of Arsenic with Coagulation and New Adsorbents, The 22 World Water Congress of IWSA. 1999

Y. Sato, M. Aoki, A. Tabata, T. Kamei, Y. Magara: Environmental Risk Assessment of Hazardous Materials in Water System of Sapporo City, Japan, Pan-Asia Pacific Conference on Fluoride and Arsenic Research 公演集、26頁 Shenyang, China 1999

## 分担研究報告書

水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究  
—浄水処理における除去・生成機構の理論的解明に関する研究—

主任研究者 真柄 泰基 北海道大学大学院工学研究科 教授  
分担研究者 相澤 貴子 国立公衆衛生院水道工学部 水質管理室長  
分担研究者 小泉 清 横浜市水道局 水質試験所所長  
分担研究者 伊藤 禎彦 京都大学大学院工学研究科 助教授

研究要旨 浄水処理における除去・生成機構の理論的解明に係る研究として塩素処理、オゾン処理等消毒処理により生成される副生成物としてハロ酢酸、MX、臭素酸等について検討した。ハロ酢酸類に関する調査ではジクロロ酢酸が暫定指針値を超えたのは総検査件数の2.5%存在することが明らかとなった。また、原水に臭素塩が存在すると含臭素ハロ酢酸が生成し、特にジブromo酢酸の検出率が高い。しかし、トリハロメタンと異なり臭素系ハロ酢酸が生成しても、全ハロ酢酸量は等モルである。ハロ酢酸類は高度浄水処理により高い低減率が認められ、凝集強化と粉末活性炭でも低減効果が認められる。塩素処理によりMXが短時間で生成することからイニシエーション活性・染色体異常が高く、トリハロメタンやハロ酢酸等は徐々に生成することから、プロモーション活性・形質転換が卓越してくることが明らかとなった。

変異原性が強いMXの生成率は1 ng/mgC であることが明らかとなった。浄水中に遊離塩素が存在すると24時間で35%に減少することが明らかとなった。

オゾンによりヨウ素酸が15-50 ppb生成することが認められたが、臭素酸のようにオゾン濃度を低減するとその生成量が少なくなることはなかった。

### A. 研究目的

本研究では監視項目指針値が改定されたハロ酢酸及び塩素処理等酸化処理により生成するハロ酢酸、MX、臭素酸等を対象にした。また、MXとハロ酢酸の健康影響リスクの差異を検討することとした。

### B. 研究方法

本研究を実施するため水道事業者等の研究協力者を含めた分科会を作成し、水道における調査結果を解析する。また、高度浄水処理をふくめ浄水処理過程におけるそれ

らや生成前駆物質の挙動調査を行い、それらの除去機構などを明らかにする。

### C. 研究結果

水道における調査結果を解析し、わが国における存在状況を明らかにすることができた。また、浄水処理過程における挙動調査結果から、それらの除去機構などを明らかにした。

さらに、発がん過程におけるイニシエーション活性、およびプロモーション活性の指標となるバイオアッセイを実施した。イニシエーション活性の指標としてはチャイニーズハムスター肺細胞を用いる染色体異常試験を行い、プロモーション活性の指標としてはマウス繊維芽細胞を用いる形質転換試験を行った。

### D. 考察

ハロ酢酸検出実態調査を行ったところ、9物質のうち検出頻度が高かった物質はジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジブロモ酢酸、ブロモクロロ酢酸の4物質であった。ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸は検出濃度も高く、最大では0.04mg/L以下0.03mg/L未満の範囲にまで検出された。ジクロロ酢酸においては、暫定指針値の70%値を超過した件数は延べ50件（総検査件数1070件の4.6%）であり、そのうち暫定指針値を超過した件数は延べ27件（総検査件数の2.5%）であった。ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸以外の7物質の検出濃度は概ね0.010mg/L以下であった。臭素系ハロ酢酸（ブロモ酢酸、ジブロモ酢酸、トリブロモ酢酸）のうち、検出頻度が高かったジブロモ酢酸であった。しかし、ジクロロ酢酸、

トリクロロ酢酸に比べ、検出濃度は低く、0.005mg/L程度であった。

5物質の合計（クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ブロモ酢酸、ジブロモ酢酸）がUS.EPAのMCL（0.06mg/L）を超過したものは1件もなかったが、MCLの70%値を超過したものは、延べ8件（総検査件数の1.4%）あった。

トリハロメタン、ハロ酢酸、ハロアセトニトリルの生成は、塩素添加から24時間までが顕著であり、その後は横這いまたは緩やかな増加であった。一方、ハロアセトニトリルは96時間まで増加がみられた。ハロ酢酸もトリハロメタンと同様に、臭化物イオン濃度が高くなると、ジブロモ酢酸、トリブロモ酢酸等の臭素系ハロ酢酸の増加がみられた。塩素系ハロ酢酸であるジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の生成濃度は減少した。

モル濃度換算では、ハロ酢酸は臭化物イオンの濃度に対してほとんど生成量が増加しないが、臭化物イオン濃度が高くなると、TCAA,DCAAの10倍強の総ハロ酢酸が生成するため、臭素化ハロ酢酸の濃度もモニタリングを行う必要がある。

琵琶湖・淀川水系における9地点でMX前駆物質濃度を調査したところ、1.3～5.9ng/Lの濃度範囲であった。単位有機炭素当たりのMX生成量は、全ての調査点で1ng-MX/mg-C前後であった。大阪市柴島浄水場従来処理系の浄水について、平成7年8月から平成9年11月の間40回にわたりMX濃度を調査した結果、浄水中には平均2.8ng/LのMXが存在していた。高度浄水処理を行った場合、MXを検出した場合でも定量限界値である0.2ng/L付近の濃度

レベルであり、高度浄水処理はMXの生成を低減できることが確かめられた。浄水中に残留する1mg/L程度の遊離塩素によって、MXが時間単位で減少することが確かめられた。

オゾン処理副生成物である発ガン性物質臭素酸、 $\text{BrO}_3^-$ や、ヨウ素酸、 $\text{IO}_3^-$ について、2浄水場における実態調査を行った。その結果からBr濃度が高い原水をオゾン処理すると、 $\text{BrO}_3^-$ が生成しやすいことがわかった。さらに、Br濃度が高いと溶存オゾン濃度やオゾン注入率の上昇に伴い $\text{BrO}_3^-$ 生成量は増えることを確認した。

試薬フミン酸の塩素処理水の染色体異常誘発性は、塩素処理後時間とともに次第に低減した。一方、形質転換誘発性（二段階試験）は次第に増大し、両者の変化傾向は全く逆であった。TOXとカルボニル化合物は定性的に染色体異常誘発性の変化傾向に一致し、クロロホルムとジクロロ酢酸は形質転換誘発性と変化傾向が一致していた。非二段階試験によって測定した形質転換誘発性は次第に低減した。この傾向は、二段階形質転換試験の結果とは逆で、染色体異常誘発性の変化傾向と一致した。

琵琶湖水を用いた実験の結果、染色体異常誘発性、二段階形質転換誘発性、非二段階形質転換誘発性の変化傾向については、試薬フミン酸を用いた実験結果と一致していた。測定した副生成物のうちでは、MXがこの有害性の変化傾向とよく対応しており、配水過程における水道水の有害性を比較する目的に適していると考えられた。

#### E. 結論

ハロ酢酸など副生成物の生成機構や浄水

における存在状況が明らかとなった。しかし、監視項目の暫定指針値を越える例があること。また、臭素酸など未規制の発ガン物質の生成が明らかとなった。さらには、in-vitro系での結果ではあるが、副生成物により健康影響リスクの発現様式が異なることが明らかとなった。これらのことから副生成物についてはさらに、酸化処理のベネフィットを考慮した検討を行う必要がある。

#### F. 研究発表

服部和夫、相澤貴子、眞柄泰基：実証プラントを用いた二酸化塩素の注入実験、水道協会雑誌、1999；68(8)：23-31。

相澤貴子：塩素代替消毒・酸化剤としての二酸化塩素の評価、造水技術、1999；25(3)：27-31。

浅見真理、相澤貴子：水中の臭素酸一毒性、生成および制御、Journal of Health Science、1999；45(6)：344-355。

相澤貴子：塩素処理の現状と課題、第27回日本環境化学会講演会予稿集、1999；19-25。

雨宮潤治、小笠原英城、浅見真理、相澤貴子：光触媒によるハロ酢酸類の分解性評価について、全国水道研究発表会、宮崎、1999

Asami, M., Aizawa, T., Morioka, T. Nishijima, W., Tabata, A., Magara, Y: Bromate Removal during transition from Granular Activated Carbon (GAC) to Biological Activated Carbon

(BAC), Water Research, 1999 ; 33(12):  
2797-2804.

伊藤禎彦、池田大助、鳥羽裕一郎：  
塩素処理水における発がんイニシエーショ  
ン・プロモーション活性の変化過程  
第 34 回日本水環境学会年会講演集、p.213,  
2000.3

伊藤禎彦、鳥羽裕一郎、池田大助、住友恒：  
NMR による塩素処理水中の芳香族塩素化  
化合物の定量およびその有害性の実験的考察、  
環境衛生工学研究、Vol.13, No.3,  
pp.122-127, 1999.7.

住友恒、伊藤禎彦、山下基、池田大助：  
マウス繊維芽細胞を用いる形質転換試験結  
果の画像解析による評価方法、  
環境衛生工学研究、Vol.12, No.3,  
pp.181-185, 1998.7

住友恒、伊藤禎彦：水道水の消毒と変異原  
性の生成、土木学会環境工学委員会 用  
水・廃水の高度処理技術に関する研究小委  
員会、pp.7-12, 1998.3

## I. 重金属等無機物質の凝集処理における挙動

### はじめに

水道原水における重金属については、カドミウム、水銀などが従来から問題となっていたが水質汚濁法による工場排水等からの排出規制が厳しくなったため、公共用水域における汚染は急速に解消してきた。平成5年12月施行された水道水の水質基準（新基準）では、基準を補完する監視項目が設定され、従来は問題とされていなかった、ホウ素に指針値として0.2mg/L（平成10年1.0mg/Lに改定）、アンチモンに0.002mg/Lが設定された。

また、健康関連項目の鉛については、新基準では従来の1/2の値である0.05mg/Lとかなり厳しい値が設定された。しかし、わが国の水道では鉛管が多用されていたため、厚生省はWHO飲料水のガイドライン値である0.01mg/Lに比べてもかなり緩やかな規制値を設定し、おおむね10年後には0.01mg/Lとする猶予期間を与え、各水道事業体には鉛管を他の安全な材質に変更することを勧告して現在に至っている。

そこで、アンチモン等有害金属分科会ではホウ素、アンチモン及び鉛についての分析方法、実態調査、除去方法などを調査・検討したのでここに報告する。

## 1. 海水淡水化施設におけるホウ素濃度の実態調査

### 1. はじめに

ホウ素は、天然には遊離状態で存在せず、ホウ酸やホウ酸塩として産出され、我が国では工業用原料として年間約 10 万トンが輸入されている。これらの用途はガラス、エナメルなどや、肥料、金属精錬などに使用された後、公共用水域に排出されることがある。我が国では海水ならびに火山地帯の地下水、温泉排水からホウ素が水道水源に混入することが問題となっているが、一般的には陸水におけるホウ素濃度は 0.1mg/L 以下で、従来の指針値である 0.2mg/L を超過することはない。

ホウ素による健康影響としては急性毒性として胃腸障害、皮膚炎、中枢神経への障害などが知られており、慢性毒性として嘔吐、食欲減退を起こすことがある。変異原性や発ガン性に関する報告はないが、海水中には 4-5mg/L のホウ素が存在し、海水を原水とする淡水化施設でのホウ素の実態を把握する必要があるものと考えている。

ホウ素については、水道法に基づく水質基準を補完する監視項目の 1 つとして、従来、指針値 0.2mg/L 以下が定められていたが、ホウ素の健康影響に関する科学的データや摂取量に関する新たな調査結果に基づき、平成 10 年度にその指針値が 1.0mg/L 以下に改正された。そして、海水淡水化施設の場合には限定的に基準項目に準じて扱うことが適当であり、また、地質、温泉水の影響を受ける地域においては、その検出状況にかんがみ、定期的にモニタリングを行う必要がある項目として位置づけられた。

このようなことから、国内の海水淡水化施設等を対象にしてホウ素濃度の実態調査及び監視項目としての測定結果の収集を行った。

### 2. 国内の海水及びかん水淡水化施設の概要

本調査にあたり、(財)造水促進センターより平成 11 年 3 月現在における国内の海水及びかん水淡水化施設に関する資料を提供してもらった。表-1 に施設の一覧を示す。

消火訓練用といった非飲用の施設も含めると、海水及びかん水淡水化施設は 48 施設であり、全処理能力は 61,646m<sup>3</sup>/d であった。

原水の種類でみると、処理量別では海水が 77.6%、かん水が 22.4%であり、同様に施設数別では海水が 62.5%、かん水が 37.5%であった。また、淡水化方式には多段フラッシュ(MSF)方式、逆浸透膜(RO)方式及び電気透析(ED)方式の 3 方式が用いられていた。各処理方式の割合は、処理量別では MSF 方式が 4.3%、RO 方式が 87.9%及び ED 方式が 7.8%であり、同様に施設数別ではそれぞれ、2.1%、87.5%及び 10.4%であった。これらを図 1-2 に示す。

### 3. 調査対象施設と調査内容

表-1 に示した海水及びかん水淡水化施設から、水道と認められない施設及び調査開始時に施設の未稼働が確認されている施設を除いた 35 施設を対象に、原水及び処理水の試料の送付と、各施設において現在までに行ったホウ素濃度測定結果及び施設の概要についてのアンケート調査を依頼した。その結果、表-2 に示す 25 施設から回答が得られ、調査

対象施設とした。

#### 4. 調査対象施設の概要

調査対象施設で用いられている処理方式は、MSF 方式が 1 施設、RO 方式が 20 施設及び ED 方式が 4 施設であった。

また、海水淡水化施設が 17 施設、かん水淡水化施設が 8 施設（1 施設についてはかん水 70%と海水 30%のブレンド）であった。これらかん水淡水化施設には、淡水化でなく硝酸性窒素の除去を目的としている施設も含まれていた。

淡水化処理過程において、ホウ素の低減化対策を行っている施設は 2 施設であった。1 つは、膜モジュール通過した生産水の一部をリターン水として再度膜モジュールに通過させる 2 段脱塩を行っており、ある程度ホウ素濃度を低減化した後、淡水系の浄水とブレンドすることにより指針値以下に抑えていた。もう 1 つの施設では、高压 RO と低压 RO の 2 段脱塩を行っており、本処理で指針値を超過する場合には、急速砂ろ過系浄水（雨水）とブレンドすることにより指針値以下に抑えていた。

淡水系等とブレンドすることによるホウ素の低減化対策は、他にも 4 施設で実施されていた（他にも確認が取れていない施設あり）。また、同一地区にかん水淡水化施設と海水淡水化施設のある事業体においては、海水系とホウ素濃度の低いかん水系をブレンドすることによる低減化対策も行われていた。

#### 5. 実態調査におけるホウ素の測定方法

ホウ素濃度の測定は北千葉広域水道企業団において行った。測定には誘導結合プラズマ質量分析計(ICP/MS)を用いた。また、クロスチェックとして 5 施設の測定を沖縄県企業局でも行った。

##### 5.1 測定方法

ホウ素濃度及び塩濃度が高いと思われる試料については、原水は 100 倍及び 10 倍、処理水は 10 倍希釈を行い測定試料とした。また、試料に濁質が見られるものについては、あらかじめ孔径 1 $\mu$ m のメンブレンフィルターでろ過したものを測定試料とした。

ガラス器具からの汚染を防ぐため、サンプル瓶及び装置の試料導入部等は全てポリエチレン、テフロン及び石英ガラスのものを用いた。

ホウ素は試料導入部にメモリー効果を起こすため、測定毎に試料導入部の洗浄を 5 分行い、また各試料間には何本かのブランク水を測定し、メモリーの影響がないことを確認した。

##### 5.2 装置条件

|            |                  |            |
|------------|------------------|------------|
| 装置         | 横河アナリティカルシステムズ社製 | HP4500     |
| RF パワー     |                  | 1.3kW      |
| プラズマガス流量   |                  | 15L/min    |
| キャリアガス流量   |                  | 1.2L/min   |
| スプレーチャンバ温度 |                  | 2℃         |
| 測定質量数      |                  | m/z 11     |
| 測定回数       |                  | 1sec × 3 回 |



定量方法  
内部標準物質

内部標準法  
Be<sub>4</sub>

## 6. ホウ素濃度測定結果

### 6.1 クロスチェック結果

北千葉広域水道企業団と沖縄県企業局で行った、各施設の原水及び処理水の測定結果を表-3 に示した。また、採水時の水温、pH 及び電気伝導度の測定結果についても併せて記載した。

クロスチェックを行った5施設とも、北千葉広域水道企業団と沖縄県企業局の測定値がほぼ一致したので、北千葉広域水道企業団の測定値を用いることとした。

### 6.2 原水、浄水のホウ素濃度及び除去率

水源別による原水及び浄水のホウ素濃度の比較を図-3 に、各処理方式による除去率の比較を図-4 に示した。

全施設をとおして、原水におけるホウ素濃度は、最大 4.9mg/L、最小 0.010mg/L、平均 3.0mg/L であった。同様に処理水においては、最大 2.5mg/L、最小 0.003mg/L、平均 0.95mg/L であった。処理水における指針値(1.0mg/L)超過地点はすべて海水淡水化施設であり、今回測定対象とした 25 施設(海水淡水化施設は 16 施設)中 13 施設であり、施設全体では 52%、海水淡水化施設では 81%の施設の処理水が指針値を超過する結果となった。

海水淡水化施設においては、原水のホウ素濃度が最大 4.9mg/L、最小 1.7mg/L、平均 4.1mg/L であった。同様に処理水では最大 2.5mg/L、最小 0.003mg/L、平均 1.3mg/L であり、平均値でも指針値を超過していた。

海水淡水化施設におけるホウ素の除去率は、最大 99.9%、最小 49%、平均 69.6%であった。多段フラッシュ(MSF)方式が除去率の最大値を示しており、ホウ素の低減化に有効であると考えられる。他の施設は逆浸透膜(RO)方式を用いており、平均除去率から考えてRO方式でホウ素を約 70%除去できるとしても、海水における平均ホウ素濃度が 4.1mg/L であることから、通常のRO方式では指針値をクリアすることは困難であると考えられる。

かん水淡水化施設においては、原水のホウ素濃度が最大 2.7mg/L、最小 0.01mg/L、平均 0.87mg/L であり、海水と比較し低い値であったことから、処理水についても最大 0.66mg/L、最小 0.008mg/L、平均 0.37mg/L と指針値を超過する施設はなかった。施設 D については、実体調査時に膜モジュールを使用していなかった。また、施設 M については、淡水化ではなく硝酸性窒素の除去が目的の施設であった。

かん水淡水化施設におけるホウ素の除去率は、最大 80.0%、最小 21.6%、平均 50.5% (除去率 0%の施設を除く)であった。処理方式としてRO方式と電気透析(ED)方式が用いられていたが、除去率の明確な差は認められなかった。

### 6.3 2段脱塩処理

調査対象施設中の施設 X 及び J においては 2 段脱塩処理が行われていた。施設 X では膜モジュール通過した生産水の 1/3 をリターン水として再度膜モジュールに通過させる方法で、施設 J では高圧 RO と低圧 RO の 2 段脱塩を行っていた。

施設 X の場合、この効果により生産水のホウ素濃度を約 10%低減化できたとのことである。また、施設 J の場合、完全な 2 段脱塩であるためホウ素の除去率は 80%と効果的で

あった。

#### 6.4 電気伝導度とホウ素濃度及びホウ素除去率

図-5 ～図-10 に原水及び処理水における電気伝導度とホウ素濃度の関係を、図-11 ～図-13 に電気伝導度除去率とホウ素除去率との関係を示す。

原水中の電気伝導度とホウ素濃度には相関がみられたが、処理水については相関はみられなかった。また、海水淡水化施設（RO 方式）における電気伝導度除去率とホウ素除去率については、電気伝導度除去率の範囲が狭いこともあり、あまり相関がみられなかったが、かん水淡水化施設（ED 方式）においては相関がみられた。

#### 6.5 RO方式における処理水温及び処理pHとホウ素除去率

淡水化方式に RO 法を用いている施設を対象に、処理水温及び処理 pH とホウ素除去率をプロットしたものを図-14、図-15 に示す。また、表-4 に各施設で使用されている逆浸透膜の種類と膜の交換頻度を示す。

各施設で用いられている膜材質及び膜モジュールの形状が異なり、それぞれ膜の除去特性も異なることから、処理水温及び処理 pH とホウ素除去率とでは、明確な相関はみられなかった。

### 7. 各施設におけるホウ素検出状況

各施設におけるホウ素の測定頻度、原水及び浄水の最低、最高、平均値といったホウ素検出状況を表-5 に示す。また、処理水中のホウ素濃度が指針値を超過した施設における浄水のブレンド状況を表-6 に示す。調査対象の 25 施設中 19 施設から回答を得た。この内、過去にホウ素の測定を実施していない施設が 10 施設であった。

回答が得られた施設で行なわれていた給水栓のホウ素濃度結果は、海水淡水化施設の生産水を他の淡水系浄水とブレンドして供給を行っているため、6. の実態調査結果より低い結果となった。

今回の調査では給水栓における実態調査を行っていないが、これら測定結果から、6. の実態調査で処理水のホウ素濃度が指針値を超過した 13 施設中、X、U 及び K の 3 施設における給水栓では、淡水系浄水あるいは海水系とホウ素濃度の低いかん水系とのブレンドにより指針値をクリアしていると考えられる。また、施設 I においては、指針値を超過しないように淡水系浄水とのブレンドを制御していた。

このように、処理水のホウ素濃度が指針値を超過した 13 施設中、施設 R と H を除く 11 施設においては、処理水を淡水系浄水とブレンドして供給を行っていた。ブレンド時の海水系割合は 50%以下であることから、これらの施設の給水栓においては指針値がクリアできているものと推察される。

### 8. まとめ

海水淡水化施設における原水及び処理水の平均ホウ素濃度は、それぞれ 4.1mg/L、1.3mg/L であり、16 施設中 13 施設の処理水で指針値を超過していた。同様に、かん水淡水化施設における原水及び処理水の平均ホウ素濃度は、それぞれ 2.7mg/L、0.37mg/L であり、処理水で指針値を超過した施設はなかった。

淡水化方式によるホウ素除去率は、MSF が 99.9%であり、RO 方式では平均 70%であっ

た。海水の平均ホウ素濃度が 4.1mg/L であることから、通常の RO 方式では指針値をクリアすることは困難であると考えられる。

調査施設中の 2 施設で 2 段脱塩処理が行われており、ホウ素の除去率増加には有効であるが、この場合においても処理水のホウ素濃度は指針値を超過する結果となっていた。

処理水のホウ素濃度が指針値を超過した 13 施設中 11 施設においては、海水淡水化施設の処理水を淡水系浄水等とブレンドして供給を行っており、給水栓中では指針値以下になっていると考えられる。

淡水系浄水とのブレンドを行っていない 2 施設については、これまでに給水栓中のホウ素濃度の測定を実施していないことから、調査が必要であると考えられる。また、淡水系浄水とのブレンドを行っている施設においても、指針値を 10%以上超過することが予想されるため、引き続きモニタリングが必要であると考えられる。

さらに、今回 35 施設に対して実態調査を依頼したが、回答を得られた施設は 25 施設であり、残りの 10 施設については実態が明らかとなっていないことから、これら施設の実態調査が必要と考える。

表-1 日本国内生活用海水及びかん水淡水化施設(平成11年3月現在(財)造水促進センター資料)

| No. | 運転開始年 | 設置場所 | 所在都県 | 淡水化方式 | 造水能力<br>(m <sup>3</sup> /日) | 原水  | 備 考          |
|-----|-------|------|------|-------|-----------------------------|-----|--------------|
| 1   | 42年   | 池島   | 長崎   | MSF   | 2650                        | 海水  |              |
| 2   | 54年   | 津和地島 | 愛媛   | RO    | 75                          | 海水  |              |
| 3   | 55年   | 小値賀島 | 長崎   | RO    | 680                         | かん水 |              |
| 4   | 60年   | 藍島   | 福岡   | RO    | 50                          | 海水  |              |
| 5   | 61年   | 北大東島 | 沖縄   | RO    | 240                         | 海水  |              |
| 6   | 61年   | 黄島   | 長崎   | ED    | 10                          | かん水 |              |
| 7   | 62年   | 粟国島  | 沖縄   | RO    | 400                         | かん水 |              |
| 8   | 62年   | 渡名喜島 | 沖縄   | RO    | 240                         | 海水  |              |
| 9   | 元年    | 波照間島 | 沖縄   | RO    | 240                         | かん水 |              |
| 10  | 元年    | 宇土市  | 熊本   | RO    | 3000                        | かん水 |              |
| 11  | 元年    | 横須賀市 | 神奈川  | RO    | 30                          | 海水  |              |
| 12  | 元年    | 台東区  | 東京   | RO    | 50                          | かん水 |              |
| 13  | 2年    | 南大東島 | 沖縄   | RO    | 300                         | 海水  |              |
| 14  | 2年    | 大島   | 東京   | ED    | 2500                        | かん水 |              |
| 15  | 2年    | 小宝島  | 鹿児島  | RO    | 10                          | 海水  |              |
| 16  | 2年    | 福江島  | 長崎   | ED    | 200                         | かん水 |              |
| 17  | 3年    | 小呂島  | 福岡   | RO    | 20                          | 海水  |              |
| 18  | 3年    | 本庄市  | 埼玉   | RO    | 240                         | かん水 |              |
| 19  | 4年    | 佐世保市 | 長崎   | RO    | 1000                        | 海水  |              |
| 20  | 4年    | 石垣島  | 沖縄   | RO    | 600                         | かん水 |              |
| 21  | 4年    | 伊東市  | 静岡   | RO    | 40                          | かん水 |              |
| 22  | 4年    | 六島   | 長崎   | RO    | 30                          | 海水  |              |
| 23  | 4年    | 南鳥島  | 東京   | RO    | 30                          | 海水  |              |
| 24  | 5年    | 大島   | 東京   | ED    | 1500                        | かん水 |              |
| 25  | 5年    | 硫黄島  | 東京   | RO    | 200                         | 海水  |              |
| 26  | 5年    | 金砂郷町 | 茨城   | RO    | 300                         | かん水 |              |
| 27  | 5年    | 南鳥島  | 東京   | RO    | 16                          | 海水  |              |
| 28  | 5年    | 白島   | 福岡   | RO    | 120                         | 海水  |              |
| 29  | 6年    | 南大東島 | 沖縄   | RO    | 300                         | 海水  | NO.13の施設の増設分 |
| 30  | 6年    | 度島   | 長崎   | RO    | 175                         | 海水  |              |
| 31  | 6年    | 春日町  | 兵庫   | RO    | 2700                        | かん水 |              |
| 32  | 6年    | 高松市  | 香川   | RO    | 200                         | 海水  |              |
| 33  | 6年    | 鹿島村  | 鹿児島  | RO    | 200                         | 海水  |              |
| 34  | 6年    | 三方町  | 福井   | RO    | 200                         | 海水  |              |
| 35  | 6年    | 瀬底島  | 沖縄   | RO    | 300                         | 海水  |              |
| 36  | 6年    | 波照間島 | 沖縄   | RO    | 230                         | 海水  |              |
| 37  | 7年    | 美保関町 | 島根   | RO    | 50                          | 海水  |              |
| 38  | 7年    | 大島   | 東京   | ED    | 500                         | かん水 | NO.14の施設の増設分 |
| 39  | 7年    | 南串山町 | 長崎   | ED    | 125                         | かん水 |              |
| 40  | 7年    | 大島村  | 長崎   | RO    | 400                         | 海水  |              |
| 41  | 8年    | 高島   | 長崎   | RO    | 22                          | 海水  |              |
| 42  | 8年    | 野母崎町 | 長崎   | RO    | 300                         | 海水  |              |
| 43  | 9年    | 沖縄本島 | 沖縄   | RO    | 40000                       | 海水  |              |
| 44  | 9年    | 岡村島  | 愛媛   | RO    | 226                         | 海水  |              |
| 45  | 9年    | 二神島  | 愛媛   | RO    | 45                          | 海水  |              |
| 46  | 9年    | 多良間島 | 沖縄   | RO    | 320                         | かん水 | 硬度軟水化施設      |
| 47  | 9年    | 魚島   | 愛媛   | RO    | 55                          | 海水  |              |
| 48  | 10年   | 利島   | 東京   | RO    | 100                         | かん水 |              |
| 49  | 10年   | 多良間島 | 沖縄   | RO    | 320                         | かん水 | 硬度軟水化施設      |
| 50  | 10年   | 富津市  | 千葉   | RO    | 110                         | 海水  | 消火訓練用        |

注) 淡水化方式 MSF:多段フラッシュ法、RO:逆浸透膜法、ED:電気透析法