

図-6.6 中間塩素処理を想定した実験結果③ 5日後（福岡県南広域水道企業団の事例）

総じて北千葉広域水道企業団、沖縄県企業局での中間塩素処理を導入する浄水場における浄水のジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸濃度は低い値となっている。また、福岡県南広域水道企業団で行った前塩素処理浄水と比較した調査においても、中間塩素処理での総ハロ酢酸濃度は、低い値となっている。このことから、中間塩素処理は、少なくともジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の生成を抑制するのに有効な処理のひとつであろう。

6.2.2 凝集処理

奈良県水道局での事例を示す。凝集剤注入量の増加した場合のハロ酢酸除去効果についての実験結果を図-6.7、表-6.2に示す。

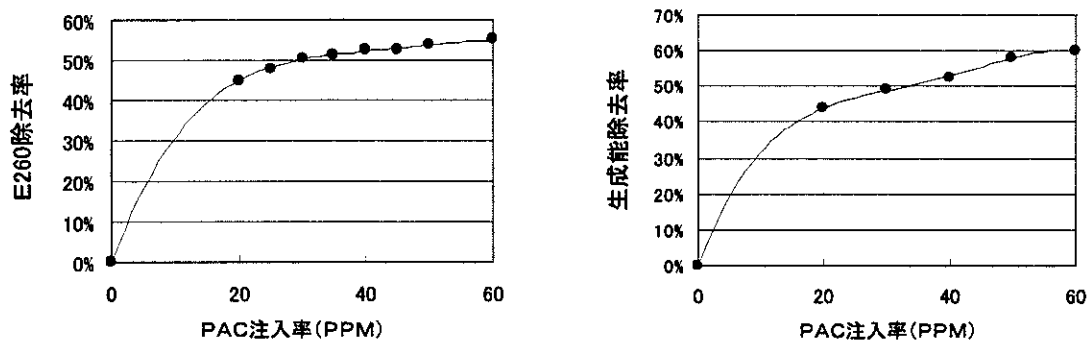


図-6.7 凝集処理による除去調査の結果(奈良県水道局の事例)

表-6.2 凝集によるハロ酢酸生成能の除去率(奈良県水道局の事例)

	DCAA	TCAA	クロロホルム	T-THM	BCAA	BDCAA	DBAA	CDBAA
20PPM	44%	46%	43%	36%	14%	17%	-18%	-18%
30PPM	49%	50%	46%	37%	16%	17%	-24%	-22%
40PPM	53%	58%	49%	36%	17%	27%	-32%	-17%
50PPM	58%	61%	53%	43%	20%	24%	-31%	-23%
60PPM	60%	63%	53%	45%	24%	32%	-26%	-13%

本実験の凝集条件は急速攪拌 180rpm・3分、緩速攪拌 50rpm・10分、凝集剤(PAC)注入率 20~60mg/L、凝集 pH7.0 である。その結果、ジクロロ酢酸除去率は 44~60%とクロロホルムをわずかに上回る除去率を示したが、凝集剤を 3 倍に増加しても除去率の増加はジクロロ酢酸で 16%、クロロホルムで 10%とわずかであった。凝集処理による紫外線吸光度除去とジクロロ酢酸の除去曲線からみて、注入率を更に増加させても効果はほぼ平衡状態と予測される。

阪神水道企業団でも同様の実験を行っている。予備実験のため諸条件は通常の浄水処理範囲内(硫酸バンド注入率 35~49mg/L、凝集 pH6.0~7.0)であるが、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸生成能の処理性については、凝集 pH による差は認められなかった。しかし、僅かであるが、凝集剤注入率増加に伴う処理性の向上を確認している。

総じて凝集剤注入率の増加による除去性の向上は、僅かに認められる程度にとどまっている。

6.2.3 粉末活性炭注入

北千葉広域水道企業団での事例を示す。北千葉広域水道企業団での粉末活性炭注入の要件は、THMs 低減化及び臭気物質の除去であり、特に THMs 低減化においては原水の 260nm 紫外線吸光度、水温、浄水 THMs 濃度(受水団体給水末端での総 THMs 濃度が水質基準値 70%以下となるよう浄水処理を実施)を指標として注入制御を行っている。平成 11 年度の粉末活性炭注入実績は 6 月~9 月下旬までの間、最大 25mg-Dry/L であった。粉末活性炭注入による低減効果については図-6.1 より、生成濃度が高くなると思われる夏期のジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の生成濃度についても、比較的強く抑えられている。

奈良県水道局での事例を示す。浄水及び給水末端(流達日数 3 日)における平成 11 年度のハロ酢酸検出状況を図-6.8 に示すが、ジクロロ酢酸は、給水末端でクロロホルム対策として粉末活性炭処理(平均 8mg/L)を行った期間(9 月~10 月)を除いて、11 月上旬まで指針値(0.02mg/L)超過していた。粉末活性炭によるジクロロ酢酸低減効果については、浄水で 0.016mg/L から 0.010mg/L、給水末端においても 0.025mg/L から 0.020mg/L の改善効果が見られた。

また、同水道局で行われた粉末活性炭+凝集沈殿処理を行った場合の除去効果の実験結果を図-6.9、図-6.10、表-6.3 に示す。本実験での粉末活性炭注入率は 0~30mg/L、接触条件は 90rpm・1 時間の攪拌とし、活性炭処理後の凝集条件は凝集剤(PAC)注入率 0~60mg/L、急速攪拌 180rpm・3分、緩速攪拌 50rpm・10分、凝集 pH7.0 である。その結果、ジクロロ酢酸生成能除去率は活性炭 10mg/L から 30mg/L までほぼ定量的な除去効果を示し、除去率は 14~40%であった。紫外線吸光度除去率とジクロロ酢酸生成能除去率との間に高い相関が得られていた。

福岡県南広域水道企業団での事例を示す。粉末活性炭/前塩素/凝集沈殿を想定した実験結果を先の 2-1)中間塩素処理で示した図-6.4~6.6 を参考にすると、原水に粉末活性炭を 0~10mg/L の注入率で注入し、50rpm・30 分間攪拌させ、次亜塩素酸ナトリウム 5mg/L 注入してさらに 20 分間攪拌させ、その後、0.45μm メンブランフィルターでろ過したろ液を 20°C で保存し、1、3、5 日経過後の総ハロ酢酸、THMs の生成濃度をみた場合、THMs は

1日経過後では粉末活性炭の注入率が高いほどその生成は抑えられていた。3日経過後の残留塩素存在下ではまだ増加傾向にあったが、5日後にはほとんど増加しなかった。本実験では、前駆物質の吸着あるいは、生成物質の吸着によるものかは判断できなかったものの、THMsについては粉末活性炭の有効性が確認された。総ハロ酢酸は、1日経過後の生成量は粉末活性炭5mg/L、10mg/L注入したものにおいては低減効果がみられたものの、3日経過後では粉末活性炭無添加との差は認められなかった。これは、粉末活性炭に吸着されなかった親水性前駆物質と塩素との反応が1日経過以後に進んだものと推測できる。なお、総ハロ酢酸については、THMsに比べると粉末活性炭注入・前塩素処理による低減効果は低い。

総じて粉末活性炭処理では、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の除去効果が北千葉広域水道企業団と奈良県水道局で認められたが、福岡県南広域水道企業団の調査によると、総ハロ酢酸としては、THMs程の低減効果はみられなかった

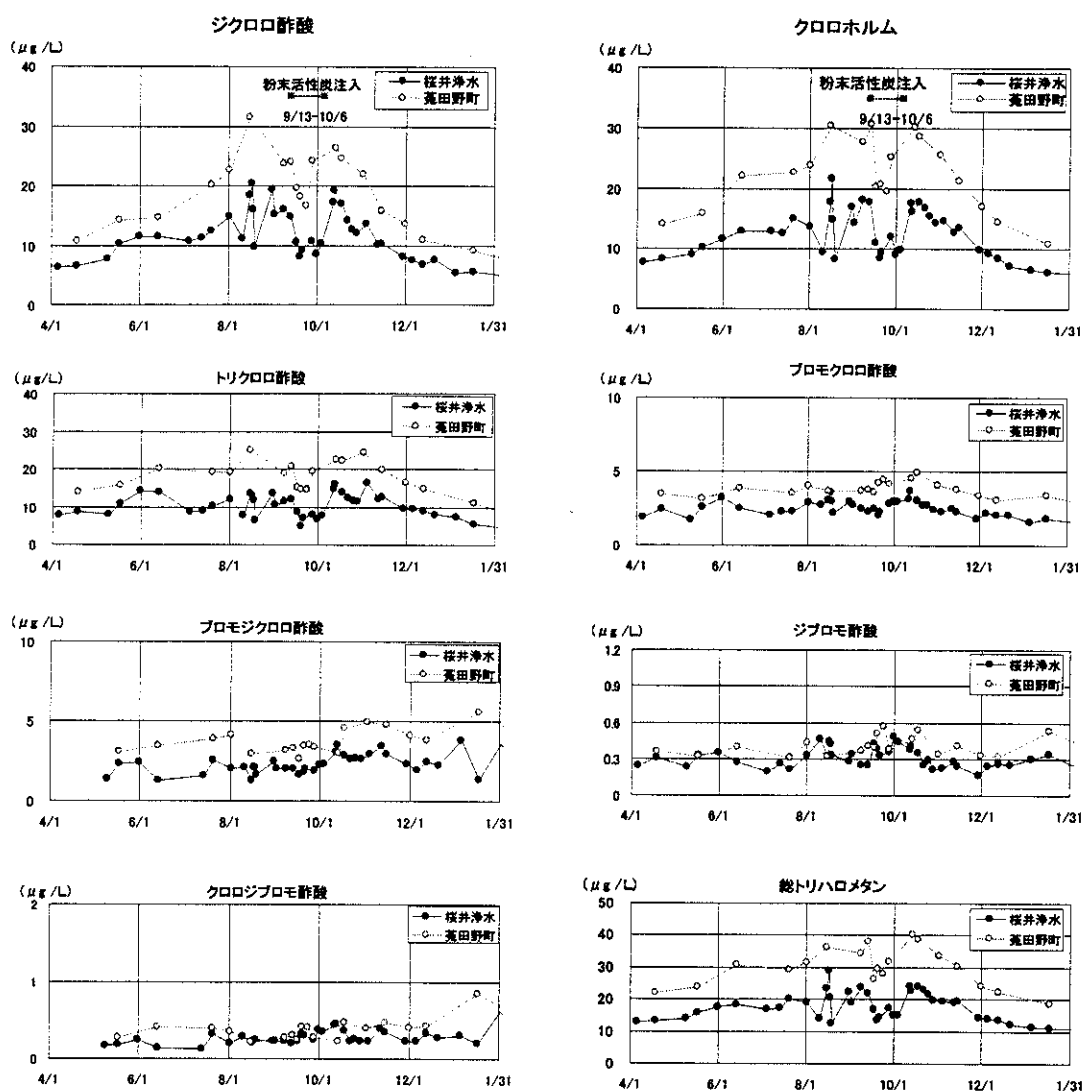


図-6.8 浄水及び給水末端でのハロ酢酸検出状況
(平成11年度 奈良県水道局の事例)

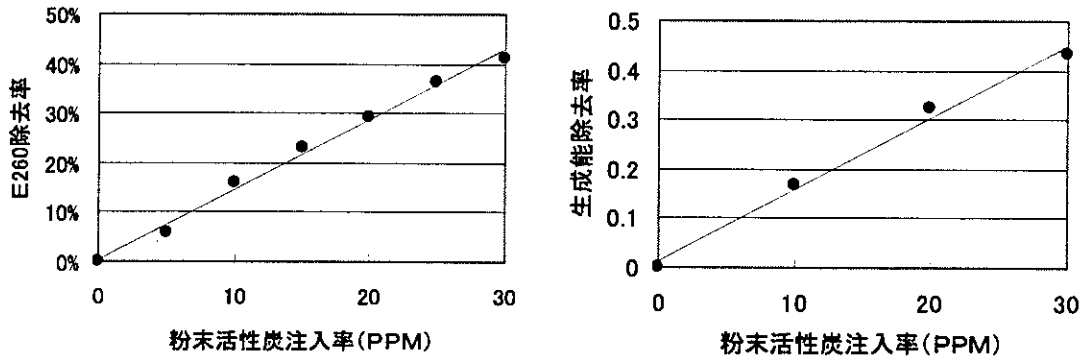


図-6.9 粉末活性炭注入による実験結果
(奈良県水道局の事例)

[採水日:H11.10.15 濁度:5.9 PH:7.3 E260:0.270 KMnO4消費量:6.7mg/L]

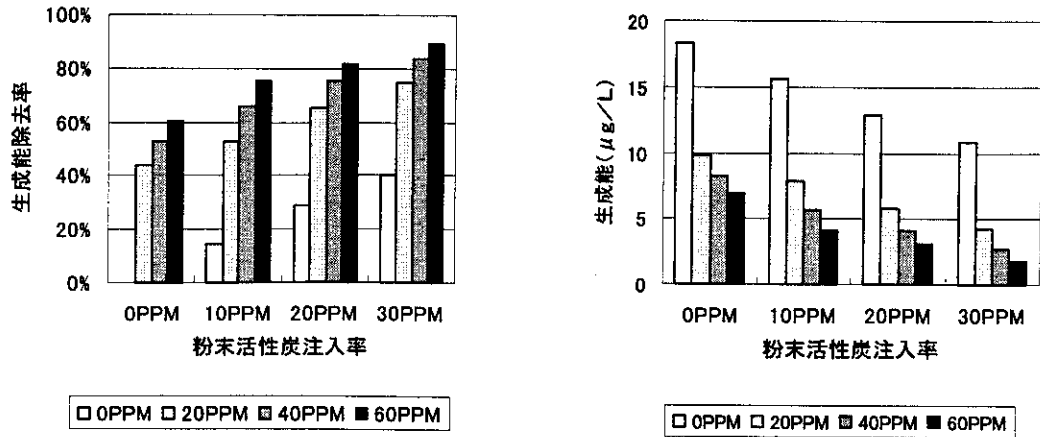


図-6.10 粉末活性炭・凝集処理による実験結果(奈良県水道局の事例)

表-6.3 粉末活性炭・凝集処理によるハロ酢酸生成能の除去率(奈良県水道局の事例)

粉末活性炭	PAC	ジクロロ酢酸	クロロホルム	E260 除去
0PPM	0PPM	0%	0%	0%
	20PPM	44%	43%	45%
	40PPM	53%	49%	55%
	60PPM	60%	53%	60%
10PPM	0PPM	14%	19%	18%
	20PPM	53%	53%	57%
	40PPM	66%	65%	65%
	60PPM	76%	71%	71%
20PPM	0PPM	29%	34%	28%
	20PPM	65%	65%	67%
	40PPM	75%	72%	74%
	60PPM	82%	78%	78%
30PPM	0PPM	40%	48%	38%
	20PPM	75%	71%	75%
	40PPM	84%	79%	80%
	60PPM	89%	83%	85%

6.2.4 高度浄水処理

(1) 粒状活性炭処理

茨城県企業局での事例を示す。霞ヶ浦を水源とする霞ヶ浦浄水場では、通常の前塩素凝集沈澱・砂ろ過の後に粒状活性炭処理を行っている。平成11年11月～12年2月に実施した霞ヶ浦浄水場の砂ろ過水、粒状活性炭処理水、浄水のハロ酢酸検出状況を記す。砂ろ過水ではクロロ酢酸を除くハロ酢酸8物質が検出されており、ジクロロ酢酸(0.005～0.011mg/L)、トリクロロ酢酸(0.004～0.008mg/L)、ジブロモ酢酸(0.005～0.010mg/L)、ブロモクロロ酢酸(0.006～0.008mg/L)、ジブロモクロロ酢酸(0.006～0.009mg/L)であった。

砂ろ過後の粒状活性炭処理では砂ろ過水で検出されたハロ酢酸類は、ほぼ100%除去されていた。砂ろ過水、浄水の採水直後と24時間後(20℃保存)のハロ酢酸濃度の比較を表-6.4に示す。

表-6.4 採水直後と24時間後のハロ酢酸濃度の比較

(茨城県企業局の事例)

実験条件：500ml ねじ口瓶に採水後、20℃の恒温槽で24時間保存

	砂ろ過水		浄水	
	採水直後	24時間後	採水直後	24時間後
CF	0.005	0.012	0.006	0.006
BDCM	0.008	0.017	0.005	0.007
DBCM	0.007	0.014	0.002	0.006
BF	0.002	0.003	<0.001	0.003
T-THM	0.022	0.046	0.013	0.022
CAA	<0.001	0.006	<0.001	<0.001
DCAA	0.006	0.016	<0.001	0.003
TCAA	0.006	0.015	0.001	0.003
BAA	0.002	0.008	<0.001	0.003
DBAA	0.005	0.010	<0.001	0.005
TBAA	<0.001	0.002	<0.001	<0.001
BCAA	0.006	0.015	<0.001	0.003
DBCAA	0.007	0.014	<0.001	0.002
BDCAA	0.009	0.026	0.001	0.004
HAA5*	0.019	0.055	0.001	0.014
水温(℃)	6.7	-	6.7	-
pH値	7.16	7.17	7.13	7.12
遊離残留塩素	0.9	0.5	0.8	0.4

*HAA5=CAA+DCAA+TCAA+BAA+DBAA

砂ろ過水ではハロ酢酸各物質とも24時間後には採水直後の2～4倍にまで生成濃度は増加し、HAA5(クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ブロモ酢酸、ジブロモ酢酸の合計)は0.055mg/Lに達していた。一方の浄水では、24時間後でもHAA5は0.014mg/Lと

砂ろ過水の 1/4 程度であった。これは砂ろ過後の粒状活性炭処理により砂ろ過水中のハロ酢酸とその前駆物質や反応中間体が効果的に除去されたためと考えられる。

(2)オゾン・生物活性炭処理

東京都水道局の事例を示す。主要浄水場のうち高度浄水処理が一部行われている A 浄水場、B 浄水場(A、B ともに中ゾーン・BACシステム：凝集沈澱/オゾン/BAC/凝集/砂ろ過)及び従来処理の C 浄水場についての平成 11 年度の浄水でのハロ酢酸類検出状況を調査した。本調査は平成 11 年 5 月、8 月、11 月、12 年 2 月に実施したものであるが、3 浄水場共浄水にハロ酢酸 5 物質が検出され、主にジクロロ及びトリクロロ酢酸であった。各浄水でのハロ酢酸類の検出濃度は、A 浄水場ではジクロロ酢酸<0.001~0.004mg/L、トリクロロ酢酸<0.001~0.005mg/L、ジブromo酢酸<0.001~0.002mg/L、ブromokロロ酢酸<0.001~0.003mg/L、B 浄水場はジクロロ酢酸<0.001~0.002mg/L、トリクロロ酢酸<0.001~0.003mg/L、ジブromo酢酸<0.001~0.002mg/L、ブromokロロ酢酸 0.001~0.002mg/L、C 浄水場はジクロロ酢酸 0.004~0.008mg/L、トリクロロ酢酸 0.004~0.008mg/L、ジブromo酢酸<0.001~0.002mg/L、ブromokロロ酢酸 0.002~0.004mg/L であった。高度浄水処理が従来処理に比べてハロ酢酸生成の抑制に高い効果を発揮していた。

平成 11 年 6 月に行った A 浄水場及び B 浄水場の高度浄水処理過程におけるジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸生成能の除去性についての調査結果を表-5 に示す。

表-6.5 高度浄水処理におけるハロ酢酸生成能の挙動

単位:ug/l

	ジクロロ酢酸生成能		トリクロロ酢酸生成能	
	A 浄水場	A 浄水場	A 浄水場	B 浄水場
原水	20	12	32	21
沈澱水	8	6	12	8
オゾン処理水	11	4	18	4
生物活性炭	5	0	9	0
高度ろ過池	0	1	0	0

(東京都水道局の事例)

A 浄水場のジクロロ酢酸生成能の推移を対原水との除去率で見ると、沈澱水で 60%、オゾン処理で 45%となっていた。これはオゾンにより高分子有機物が低分子化し、塩素との反応性が増したことにより除去率が減少したものと推測できる。また、生物活性炭処理で除去率は 75%に増加し、ろ過水ではほぼ 100%除去されていた。トリクロロ酢酸生成能もジクロロ酢酸生成能と同じ挙動を示し、高度浄水処理で 100%除去できている。一方、B 浄水場についても、A 浄水場と同様の結果であるが、オゾン処理での除去率が高く、生物活性炭処理ではほとんどが除去されていた。以上の結果からオゾン・生物活性炭による高度浄水処理は、特にジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の除去に有効であると示されている。

沖縄県企業局での事例を示す。平成12年2月の北谷浄水場の高度浄水処理(生物酸化・後バン・BACシステム：生物酸化/凝集沈澱/砂ろ過/バン/BAC)でのジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の検出状況を表-6.6に示す。

表-6.6 高度浄水処理におけるハロ酢酸の検出状況
(沖縄県企業局北谷浄水場の事例)

単位：μg/l

	原水	生物	沈殿	ろ過	オゾン	活性炭	浄水
DCAA	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
TCAA	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1	0.1

調査の結果ではジクロロ酢酸は各処理過程で定量下限値以下であり、トリクロロ酢酸は各処理過程ごとに減少し、生物活性炭処理で定量下限値程度になっていた。

北谷浄水場の平成12年2月に行われた高度浄水処理過程におけるジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の各生成能の除去性についての調査結果を表-6.7、図-6.11に示す。調査の結果ではジクロロ酢酸生成能は生物処理11%、凝集沈澱47%、砂ろ過37%、オゾン処理25%、生物活性炭処理50%の除去率が得られていた。トリクロロ酢酸生成能は生物酸化処理15%、凝集沈澱56%、砂ろ過43%、オゾン処理52%、生物活性炭処理40%の除去率であった。生物活性炭処理後の生成能はジクロロ酢酸生成能で定量下限値以下、トリクロロ酢酸生成能は0.1μg/Lとなり、高度浄水処理でジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸生成能のほとんどが除去されていた。

表-6.7 高度浄水処理におけるハロ酢酸生成能の挙動

単位：μg/l

	原水	生物	沈殿	ろ過	オゾン	活性炭	浄水
DCAA	5.3	4.7	2.5	1.6	1.2	<1.0	<1.0
TCAA	10.0	8.5	3.7	2.1	1.0	0.6	0.1

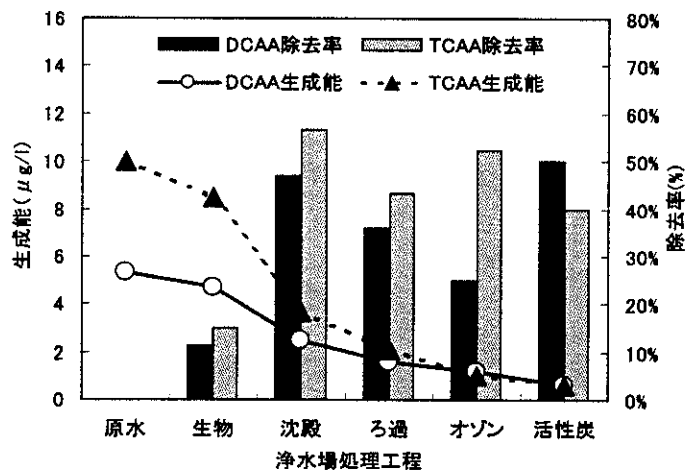


図-6.11 高度浄水処理におけるハロ酢酸生成能及び除去率
(沖縄県企業局北谷浄水場の事例)

大阪府営水道での事例を示す。大阪府営水道では従来処理を行っていた平成6年から9年にかけて送水系でジクロロ酢酸を440回測定している。指針値(0.02mg/L)を超過したのは39回で、そのほとんどが水温が高い夏期に集中していた。高度浄水処理(後オゾン・GACシステム：凝集沈澱/砂ろ過/オゾン/GAC)稼働前後の送水系でのジクロロ酢酸の推移を図-6.12に示す。高度浄水処理が稼働した平成10年6月以降は最大でも0.002mg/Lと極めて低濃度で推移しており、高度浄水処理によりジクロロ酢酸の生成が抑制できている

阪神水道企業団での事例を示す。同企業団では現在、高度浄水処理への移行を進めていることから、高度浄水処理(中オゾン・BAC流動層システム：凝集沈澱/オゾン/BAC/凝集/砂ろ過)と従来の前塩素/凝集沈澱・砂ろ過の2つの異なる処理フローを有している。

平成5年7月より稼働している猪名川浄水場の高度浄水処理過程及び従来浄水のハロ酢酸の検出状況を表-6.8に示すが、高度浄水処理過程ではジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸は沈澱水(沈澱池内で発生する藻類対策から遊離残留塩素がでない程度に次亜塩素酸ナトリウムを注入)とオゾン処理(平成5~11年度オゾン注入率0.9~1.8mg/L)で生成されていたが、後段の生物活性炭処理で、いずれも検出濃度以下にまで除去されている。浄水については最大でジクロロ酢酸0.005mg/L、トリクロロ酢酸0.003mg/Lであり、高度浄水処理によりジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の生成を抑制できている。しかし、従来処理浄水で生成された上記2種類のハロ酢酸濃度はTHMsに次いで高く、またその総和は総THMsと同程度か超える濃度となっている。

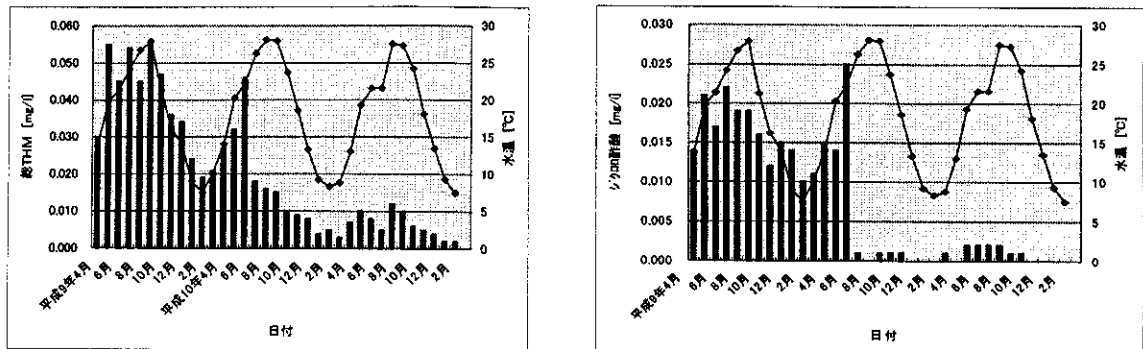


図-6.12 高度浄水処理稼働前後におけるジクロロ酢酸の推移
(大阪府水道の事例)

表-6.8 高度浄水処理過程でのハロ酢酸検出状況
(阪神水道企業団の事例)

単位：mg/L

		高度浄水処理				従来処理
		沈 澱	オゾン	活 性 炭	浄 水	浄 水
トリハロメタン	Max	0.012	0.013	0.009	0.018	0.042
	Min	0	0.001	0	0.002	0.008
	Ave	0.004	0.004	0.004	0.008	0.017
ジクロロ酢酸	Max	0.004	0.006	<0.001	0.005	0.024
	Min	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.004
	Ave	<0.001	0.003	<0.001	<0.001	0.008

トリクロロ酢酸	Max	0.003	0.003	<0.001	0.003	0.021
	Min	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.003
	Ave	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.008

トリハロメタン:平成5年7月~11年12月 n=78

ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸:平成5年7月~11年10月 n=25

奈良県水道局での事例を示す。奈良県水道局では平成7年から THMs 対策として高度浄水処理実験プラントを用いて処理フローの検討を行っている。生物接触ろ過-凝集沈殿-砂ろ過-オゾン-活性炭を処理フローとする高度浄水処理実験プラントによるハロ酢酸生成能の除去性についての調査結果を図-6.13、表-6.9に示す。

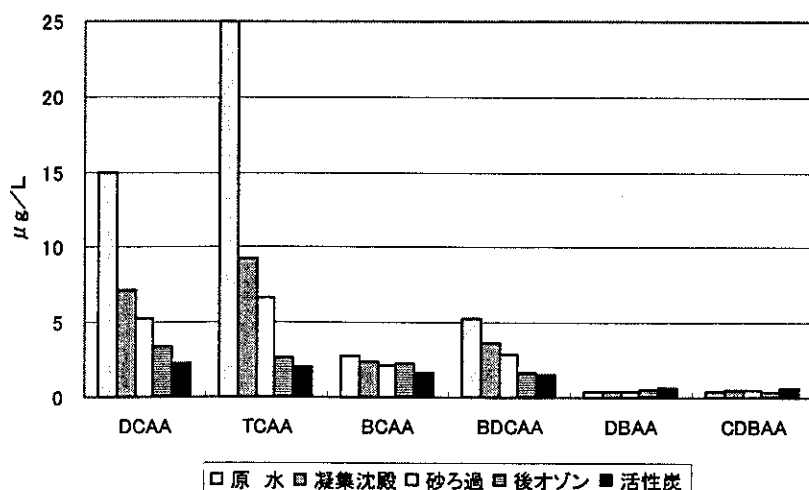


図-6.13 処理工程毎のハロ酢酸生成能
(奈良県水道局の事例)

表-6.9 実験プラントによる処理工程毎ハロ酢酸生成能 (µg/L)
(奈良県水道局の事例)

	原水	凝集沈殿	砂ろ過	後オゾン	活性炭
DCAA	15	7.1	5.3	3.4	2.2
TCAA	25	9.3	6.7	2.6	2.0
BCAA	2.8	2.4	2.1	2.2	1.6
BDCAA	5.3	3.6	2.9	1.6	1.5
DBAA	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6
CDBAA	0.4	0.5	0.5	0.4	0.6
T-HAA	47	22	15	10	7.9
クロホルム	20	10	8.3	3.7	2.7
T-THM	28	17	15	9.0	7.8

実験プラントでの活性炭処理後の生成能は、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸について各原水生成能が 25 µg/L、15 µg/L からほぼ 2 µg/L まで低減化され 92%、84%と高い除去性を示した。一方、臭素化ハロ酢酸については、プロモジクロロ酢酸 73%、プロモクロロ酢

酸 41%と低下し、2 臭化物であるクロロジプロモ酢酸、ジプロモ酢酸について、逆に 34%、87%増加する結果となったが、濃度的には、1 臭素化物で 1.5~1.6 $\mu\text{g/L}$ 、2 臭素化物で 0.6 $\mu\text{g/L}$ と低いレベルであった。各処理過程ごとのハロ酢酸生成能構成割合を図・6.14、表・6.10 に示すが、本プラントの最終処理となる活性炭処理水での構成割合は原水のトリクロロ酢酸 52%、ジクロロ酢酸 30%に対し、24%、25%に低下したが、プロモジクロロ酢酸、プロモクロロ酢酸が原水 10%、6%に対し 18%、19%、クロロジプロモ酢酸、ジプロモ酢酸は原水 1%が 7%と大きく増加していた。臭素をより含有する物質ほど初期生成能は低いが、処理過程が進むにつれて相対的に増加する傾向が認められた。

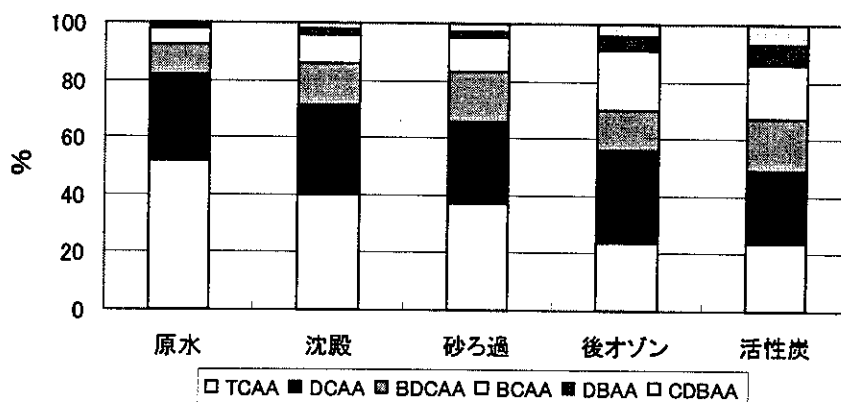


図-6.14 実験プラントによる処理工程毎ハロ酢酸構成割合 (奈良県水道局の事例)

表-6.10 実験プラントによる処理工程毎ハロ酢酸構成割合 (%) (奈良県水道局の事例)

	原水	沈殿	砂ろ過	後オゾン	活性炭
TCAA	52	40	37	24	24
DCAA	30	31	29	32	25
BDCAA	10	15	17	14	18
BCAA	6	10	12	21	19
DBAA	1	2	2	5	7
CDBAA	1	2	3	4	7

総じてオゾン・生物活性炭処理においては、従来处理と比較し、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸生成の抑制に高い効果を発揮していた。しかし、奈良県水道局の調査においては、構成割合は少ないながらも臭素を含むハロ酢酸生成能は増加傾向にあり、臭化物が除去されないため、処理過程の後段では、臭素化ハロ酢酸を生成しやすくなることがわかった。

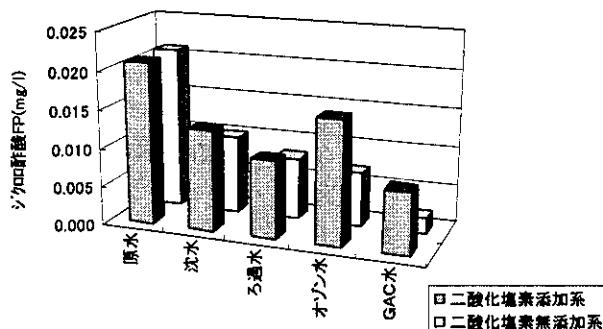
6.2.5 二酸化塩素について

大阪府営水道において、二酸化塩素を酸化剤として原水に添加した系と添加しない系との各プロセスでのジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジプロモ酢酸それぞれの生成能(次亜塩による 24 時間生成濃度)の挙動を図・6.15 に示す。なお、淀川原水ではモノクロロ酢酸

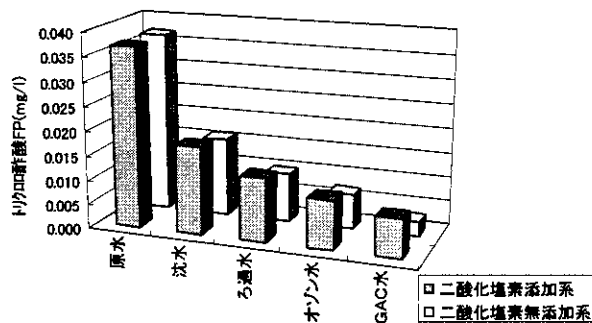
生成能は認められなかった。また、二酸化塩素添加時の残留二酸化塩素濃度、同亜塩素酸濃度及び同塩素酸濃度の各プロセスの値を表-6.11に示す（調査期間：平成8年12月～平成9年11月、ハロ酢酸生成能の測定回数=3～12）。

いずれの実験条件においても、GAC処理水のハロ酢酸生成能は低いレベルに減少していたが、二酸化塩素添加系での全酸化剤添加量が無添加系に比べて高く、二酸化塩素添加系でのハロ酢酸生成能は無添加系に比べて若干高い傾向にあった。生成能試験時の試料水への次亜塩素酸添加条件が、24時間後の残留塩素濃度ではなく、注入量を同一とする条件であったことが要因の一つと考えられる。GAC処理後でみた場合、実用上の問題は生じないレベルと考えられるが、二酸化塩素やオゾンによる酸化処理によって水中有機物が酸化され、塩素注入量が同じ条件の場合は、よりハロ酢酸類を生成しやすい可能性が示唆される。二酸化塩素添加系での生成能試験では次亜塩素酸の注入条件に関する検討も含めてさらなる検討が必要である。

二酸化塩素添加によるジクロロ酢酸FPの挙動



二酸化塩素添加によるトリクロロ酢酸FPの挙動



二酸化塩素添加によるジブロモ酢酸FPの挙動

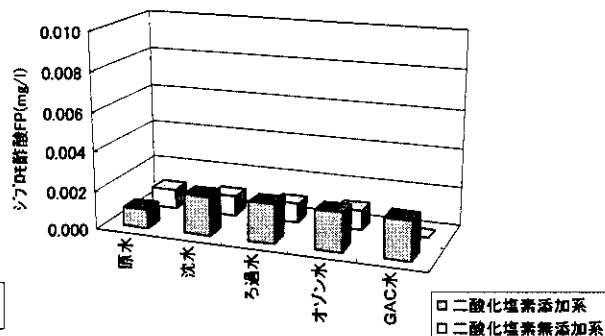


図-6.15 各処理プロセスでのハロ酢酸の挙動(大阪府水道部の事例)

表-6.11 二酸化塩素添加時の各プロセスにおける濃度 (mg/l) (大阪府水道部の事例)

	原水	沈水	ろ過水	オゾン水	GAC水
水温	16.6	-	-	-	-
残留二酸化塩素	-	0.09	0.01	0.00	0.00
残留亜塩素酸	-	0.53	0.52	0.00	0.00
残留塩素酸	-	0.40	0.48	1.01	1.01

茨城県企業局での事例では二酸化塩素と塩素の併用処理におけるハロ酢酸類の評価を行っている。実験は通常の後塩素処理において、二酸化塩素を消毒剤として塩素を併用した場合と、通常の前塩素処理において、塩素の代わりに二酸化塩素を用い、凝集沈殿・砂ろ過後に塩素処理をおこなう場合を想定し、凝集、ろ過後のハロ酢酸の生成能を測定している。実験条件は表-6.11のとおり、それぞれの実験において、二酸化塩素・塩素併用と比較系の塩素単独処理をほぼ同等の消毒効果が得られる実験条件として、2つの注入パターンで調査している。その結果を表-6.12～6.13に示す。後塩素で二酸化塩素・塩素併用の場合、二酸化塩素の注入率を高めた条件2では、トリブロモ酢酸が0.001mg/L検出されるのみだった。また、前塩素に二酸化塩素を用いた場合は、総ハロ酢酸の生成濃度が0.018～0.025mg/Lと、前塩素に次亜塩素酸ナトリウムを用いたときの数値(0.04mg/L前後)と比較し、低い値となっている。

総じて二酸化塩素を用いた処理においては、前塩素および後塩素いずれに用いた場合でも、ハロ酢酸の生成は低い値となっている。茨城県企業局の調査では、二酸化塩素を用いた場合、次亜塩素酸ナトリウムを用いた場合と比較し、総ハロ酢酸の生成が抑制されることが確認された。

表-6.11 実験条件
(茨城県企業局の事例)

後塩素処理実験

	二酸化塩素	次亜塩素酸ナトリウム
条件1	0.1mg/L (+1.7mg/L)	0.3mg/L (+1.4mg/L)
条件2	0.5mg/L (+0.7mg/L)	1.0mg/L (+0.7mg/L)

()内は、ガラス瓶に採水後の次亜塩素酸ナトリウムの添加濃度

前塩素処理実験

	二酸化塩素	次亜塩素酸ナトリウム
条件1	0.1mg/L (+1.7mg/L)	0.3mg/L (+1.4mg/L)
条件2	0.5mg/L (+0.7mg/L)	1.0mg/L (+0.7mg/L)

()内は、ガラス瓶に採水後の次亜塩素酸ナトリウムの添加濃度

表・6.12 後塩素処理実験の水質測定結果
(茨城県企業局の事例)

測定項目		単位	砂ろ過水	二酸化塩素+塩素		塩素+塩素		
				条件1	条件2	条件1	条件2	
				ClO2:0.1mg/L Cl2:1.7mg/L	ClO2:0.5mg/L Cl2:0.7mg/L	Cl2:0.3mg/L Cl2:1.4mg/L	Cl2:1.0mg/L Cl2:0.7mg/L	
一般項目	pH値		6.90	7.51	7.37	7.51	7.60	
	濁度	度	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	
	色度	度	4	4	5	4	3	
無機イオン	塩化物イオン	mg/L	58.0	—	—	—	—	
	臭化物イオン	mg/L	0.27	—	—	—	—	
有機物	DOC	mg/L	2.7	2.7	2.7	2.8	2.6	
	KMnO4消費量	mg/L	5.5	4.1	4.8	4.1	4.4	
消毒副生成物	トリハロメタン	クロロホルム	mg/L	<0.001	0.003	<0.001	0.006	0.004
		ブロモジクロロメタン	mg/L	<0.001	0.010	0.001	0.015	0.011
		ジブロモクロロメタン	mg/L	<0.001	0.024	0.002	0.027	0.025
		ブロモホルム	mg/L	<0.001	0.014	0.007	0.012	0.015
		総トリハロメタン	mg/L	<0.001	0.051	0.010	0.060	0.055
	ハロ酢酸類	クロロ酢酸	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		ジクロロ酢酸	mg/L	<0.001	0.002	<0.001	0.001	0.002
		トリクロロ酢酸	mg/L	<0.001	0.002	<0.001	0.002	0.002
		ブロモ酢酸	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
		ジブロモ酢酸	mg/L	<0.001	0.008	<0.001	0.005	0.007
		トリブロモ酢酸	mg/L	<0.001	0.003	0.001	0.003	0.004
		ブロモクロロ酢酸	mg/L	<0.001	0.005	<0.001	0.002	0.004
		ジブロモクロロ酢酸	mg/L	<0.001	0.005	<0.001	0.003	0.004
		ブロモジクロロ酢酸	mg/L	<0.001	0.004	<0.001	0.003	0.003
	ハロアセトニトリル類	クロロアセトニトリル	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		ジクロロアセトニトリル	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		トリクロロアセトニトリル	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		ジブロモアセトニトリル	mg/L	<0.001	0.004	0.001	0.003	0.004
		トリブロモアセトニトリル	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	ジブロモクロロアセトニトリル	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
	抱水クロラール	mg/L	<0.001	0.001	<0.001	0.002	0.001	
	アルデヒド類	ホルムアルデヒド	mg/L	<0.001	0.004	0.005	0.004	0.003
		アセトアルデヒド	mg/L	<0.001	0.010	0.009	0.008	0.008
		プロピオンアルデヒド	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		ブチルアルデヒド	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		バレールアルデヒド	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

表-6.13 前塩素処理実験の水質測定結果
(茨城県企業局の事例)

測定項目		単位	原水	二酸化塩素+塩素		塩素+塩素		
				条件1	条件2	条件1	条件2	
				ClO ₂ :1.0mg/L Cl ₂ :0.7mg/L	ClO ₂ :2.0mg/L Cl ₂ :0.7mg/L	Cl ₂ :1.0mg/L Cl ₂ :0.7mg/L	Cl ₂ :0.5mg/L Cl ₂ :1.2mg/L	
一般項目	pH値		7.94	7.42	7.37	7.47	7.48	
	濁度	度	10.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	色度	度	9	3	4	3	2	
無機イオン	塩化物イオン	mg/L	56.6	—	—	—	—	
	臭化物イオン	mg/L	0.31	—	—	—	—	
有機物	DOC	mg/L	4.0	3.3	3.4	3.3	2.9	
	KMnO ₄ 消費量	mg/L	10.9	6.6	6.5	5.4	4.9	
消毒副生成物	トリハロメタン	クロロホルム	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	0.003	0.004
		ブロモジクロロメタン	mg/L	<0.001	0.001	<0.001	0.010	0.010
		ジブロモクロロメタン	mg/L	<0.001	0.003	0.001	0.016	0.014
		ブロモホルム	mg/L	<0.001	0.007	0.005	0.010	0.008
		総トリハロメタン	mg/L	<0.001	0.011	0.006	0.039	0.036
	ハロ酢酸類	クロロ酢酸	mg/L	<0.001	<0.001	0.005	0.005	<0.001
		ジクロロ酢酸	mg/L	<0.001	0.002	0.001	0.005	0.004
		トリクロロ酢酸	mg/L	<0.001	<0.001	0.001	0.002	0.002
		ブロモ酢酸	mg/L	<0.001	0.002	0.004	0.003	0.003
		ジブロモ酢酸	mg/L	<0.001	0.007	0.009	0.008	0.009
		トリブロモ酢酸	mg/L	<0.001	0.002	0.001	0.002	0.003
		ブロモクロロ酢酸	mg/L	<0.001	0.003	0.002	0.008	0.007
		ジブロモクロロ酢酸	mg/L	<0.001	0.003	0.002	0.004	0.005
		ブロモジクロロ酢酸	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	0.004	0.004
	ハロアセトニトリル類	クロロアセトニトリル	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		ジクロロアセトニトリル	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		トリクロロアセトニトリル	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		ジブロモアセトニトリル	mg/L	<0.001	0.003	0.006	0.004	0.005
		トリブロモアセトニトリル	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	ジブロモクロロアセトニトリル	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
	抱水クロラール	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	<0.001	
	アルデヒド類	ホルムアルデヒド	mg/L	<0.001	0.006	0.011	0.006	0.005
		アセトアルデヒド	mg/L	<0.001	0.010	0.018	0.011	0.010
		プロピオンアルデヒド	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		ブチルアルデヒド	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
		バレールアルデヒド	mg/L	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

6.3 まとめ

アンケート調査を実施した浄水場においては、低減化対策として凝集沈澱の強化、塩素注入点の変更、及び粉末活性炭処理が導入可能な処理技術として提案された。

1) 中間塩素処理

中間塩素処理を実施している北千葉広域と沖縄県のジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の濃度は低い。また、福岡県南の前塩素処理との比較においても総ハロ酢酸の濃度は低い。また、塩素注入率が低いほど総ハロ酢酸生成量を抑制できる。

2) 凝集処理

沖縄県では凝集沈澱におけるジクロロ酢酸生成能の平均除去率が 56%、トリクロロ酢酸生成能は 68%で、凝集沈澱による低減効果が確認されている。しかし、奈良県と阪神水道の調査では、凝集剤注入率の増加による除去性の向上は、僅かに認められる程度であった。

3) 粉末活性炭

粉末活性炭処理では、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸生成能の除去効果が北千葉広域と奈良県で認められたが、福岡県南の調査では総ハロ酢酸生成能としてはトリハロメタン生成能ほどの低減はみられなかった。

4) 高度浄水処理

(1) 粒状活性炭処理

前塩素・凝集沈澱・砂ろ過後に粒状活性炭処理を行っている茨城県では、砂ろ過水で検出されたハロ酢酸生成能はほぼ 100%除去され、浄水においてもすべてのハロ酢酸が 0.002mg/L 以下であった。

(2) オゾン・生物活性炭処理

東京都、沖縄県、大阪府及び阪神水道の事例から、オゾン・生物活性炭処理においては、従来処理と比較してジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の生成抑制に高い効果が認められた。奈良県では臭素系のハロ酢酸は低減されにくい結果であった。

7 米国における規制の動向

7.1 法規制の経緯

1996年、安全飲料水法改定に基づいて1994年7月に第1段階消毒剤・消毒副生成物規則(D/DBP Rule)の草案が公表され、1998年12月16日に公布された。

このUSEPA, Disinfectants and Disinfection Byproducts; Final Rule. Fed.Reg., 63: 241:69390 (Dec. 16, 1998)をもとにハロ酢酸等消毒副生成物の規制状況を紹介する。

ハロ酢酸は、HAA5(モノクロロ酢酸、モノプロモ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸及びジプロモ酢酸の合計)として最大許容量 0.060mg/L、総トリハロメタン(TTHM)は、0.080mg/L として規制される。規制は、四半期毎の年平均値に対して適用されることとなっている。本規則の施行時期は、水源、給水人口に応じて、表流水を水源とする10,000人以上の大規模水道では、公布より3年後、10,000人未満の小規模水道では、5年後に、一方、地下水水源においては、すべて5年後に設定されている。なお、今後、引き続いてより規制を強化した第2段階消毒剤・消毒副生成物規則策定の議論が行われ、予定では、2000年11月、草案の公表、2002年5月に最終規則の公布、2005年5月施行となっている。

7.2 第1段階消毒剤・消毒副生成物規則の消毒副生成物除去

本規則では、TTHM及びHAA5削減に対しての最適処理技術(BAT)として強化凝集、強化軟水化及びGAC10(空塔接触時間10分、再生賦活化頻度6ヶ月以内)が示されている。強化凝集、強化軟水化によるDBP前駆物質除去の処理指標としてTOCを採用し、TOC除去により消毒副生成物全体の削減を目指している。

7.2.1 DBP前駆物質除去要件

強化凝集による除去は、表流水を水源とした通常ろ過処理施設を対象とし、次の要件の少なくとも1つを満たさなければ、TOC除去達成のために強化凝集や強化軟水化処理を行なわねばならないとしている。

- ①原水 TOC<2.0mg/L ②処理水 TOC<2.0mg/L
- ③原水 TOC<4.0mg/L、アルカリ度<60mg/L、THM<0.040mg/L、HAA5<0.030mg/L
- ④TTHM<0.040mg/L、HAA5<0.030mg/L(塩素のみによる消毒)
- ⑤原水紫外吸収比(SUVA)≤2.0L/mg·m ⑥処理水 SUVA≤2.0L/mg·m

以上の要件は、TOCやフミン質成分指標であるSUVA(E254/DOC)が小さい程、強化凝集には適さないことによるものとしている。

7.2.2 TOC除去要件

本規則では、上記の要件を満たさないと強化凝集または、強化軟水化処理による消毒副生成物前駆物質の削減を行わねばならないとしている。ここでTOCを前駆物質指標として除去要件を規定している。要件は、規模にかかわらず、表流水を水源とする通常ろ過処理に適用している。また処理技術は、2段階で適用している。第1段階は、原水のTOCとアルカリ度に基づいて表-1に除去すべき原水のTOCのパーセントを規定している。この除去率は、影響を受ける処理場の90%が達成できるレベルを意図して設定されている。表

では、TOC が低い程、またアルカリ度が高い程、除去率は低くなっている。この TOC 除去要件が水質因子や運転上の制約により技術的に実行不可能である場合は、第 2 段階で、代替の処理基準を定めている。

表-1 第 1 段階除去率

原 水 TOC(mg/L)	原水アルカリ度(mg/L CaCO ₃ として)		
	0-60	>60-120	>120
>2.0-4.0	35.0%	25.0%	15.0%
>4.0-8.0	45.0%	35.0%	25.0%
>8.0	50.0%	40.0%	30.0%

代替の TOC 除去率は、1 年間、少なくとも 4 回ジャーテストを行うことで決定することとしている。ジャーテストでは、凝集剤(硫酸バンドまたは、鉄凝集剤)が 10mg/L ずつ各アルカリ度範囲に設定された目標 pH(アルカリ度が 0-60,>60-120,>120-240,>240 mg/L (CaCO₃ として)に対する目標 pH は、各々 5.5、6.3、7.0、7.5)に下がるまで添加され、ジャーテストの結果から TOC(mg/L)が凝集剤添加量(mg/L)に対してプロットし、スロープが 0.3/10 以上から 0.3/10 以下に変化した点(PODR: Point of diminishing return)を探し、代替の TOC 除去率が得られるとしている。さらに実処理での強化凝集効果の検討を行うとともにパイロット、または、実証プラントにより排水処理、腐食制御等の 2 次的効果も検討するとしている。ジャーテストのプロットで PODR の定義に適合しなければ、その原水は、強化凝集に適さない TOC を含有していると見なされ、強化凝集要件からの免除を申請出来るとしている。強化軟水化処理の場合、ジャーテストによる第 2 段階の手続きを経ずに 3 つの代替処理基準のひとつに適合することが求められている。これらの基準を以下のように示している。

①最終処理水の SUVA が 2.0L/mg·m 以下である。②マグネシウム硬度(CaCO₃ として)を最低 10mg/L 除去する。③アルカリ度を 60mg/L(CaCO₃ として)以下に下げる。

7.3 規則による影響

EPA は、第 1 段階 D/DBP Rule を遵守する 10000 人以上の表流水を水源とする水道による処理法の選択を予測していた。高度技術(オゾン、二酸化塩素、粒状活性炭、膜)を選択すると予測した水道の数は、1994 年の提案以来 1998 年までに 17 から 6.5%に低下していた。また、この規則によって影響を受けない水道の割合は、28 から 39%に増加していた。これらの変化は、暫定地表水処理規則(IESWTR)における消毒要件に起因して、第 1 段階 D/DBP Rule に遵守するために処理が必要となる水道の数を減少させた。また、多くの水道は、すでに 1994 年提案に遵守するよう処理法を変更していた。表流水を用いている小規模水道では、高度技術を用いると予測した水道の数は、大規模水道と同様に低下していた。しかし、処理の改良を要すると予測される水道の割合は、変化していなかった。小規模水道では、より高い割合(70%)で大規模水道(61%)より影響を受けるとし、その原因として小規模水道では、1979 年 TTHM 基準を遵守する必要がなかったためとしている。

8 MX 検出実態とその前駆物質の挙動

8.1 はじめに

植物の維管束細胞壁成分として知られるリグニンは、塩素と反応して強変異原性物質である 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX) を生成する化合物である。リグニンは、フェニルプロパン系の成分が複雑に縮合した無定形高分子であり、自然界に存在するフミン質もリグニン由来であると言われている。

本市の浄水場で取水する原水には、通常 2~3mg-C/L の有機炭素が存在するが、その大部分がフミン質であることを考えると、塩素処理が施されている浄水中には MX が存在する可能性があると言える。事実、諸外国をはじめ我が国においても、これまで水道水から ng/L レベルの MX が検出されたという報告例^{1) 2)}がある。

最近になって MX が変異原性のみでなく、発ガン性も有しているという研究成果³⁾が示された。従って今後は、水道水中の MX 濃度にいっそう関心が高まるものと予測される。

このようなことから、今回高速液体クロマトグラフー質量分析計(LC-MS)を用いて ng/L レベルにおける迅速・簡便な MX 定量方法を検討し、その定量方法を用いて本市・柴島浄水場における浄水の MX 濃度を長期間にわたって調査した。また、浄水処理における塩素処理プロセスで生成した MX が、水道水中で安定して存在するかどうかについても調査したので併せて報告する。

8.2 調査方法

8.2.1 固相濃縮・LC-MS/MS による MX の測定法

表-1 には、LC-MS/MS 分析における分析条件を示した。LC 部では、ODS 系のカラムを使用し、移動相として 0.5% 塩酸水溶液とメタノールを 70 対 30 の比率で混合した溶液を 1mL/min. の流速で流した。LC 部から溶出した目的成分は、インターフェース部で脱溶

表-1 MXの分析条件

HPLC	
移動相	MeOH : 0.5% 塩酸水溶液 (30 : 70)
流速	1.0 ml/min.
カラム	Excelpak SIL-C18/5B 4.6 mm I.D. × 150mm
カラム温度	30 °C
試料注入量	100 µl
インターフェース	
イオン化法	ESI (-)
SHEATHガス	70 psi
AUXILIARYガス	15 ml/min.
HEATED CAPILLARY温度	250 °C
SPRAY電圧	4.5 kV
MS/MS	
MP電圧	2000 V
モニターイオン	前段MS : M/Z 215(-) 後段MS : M/Z 171(-)
後段MS走査速度	M/Z 170.5±0.5/ 3sec
コリジョンガス	Ar 2.0±0.1 mT
オフセット電圧	10.0 V

媒及びイオン化されるが、今回イオン化にはエレクトロスプレーイオン化法(ESI)を用いることにした。LC 部を通さずに直接、インターフェース部から 10mg/L の MX を注入して、前段の四重極型 MS により質量スペクトルを採取したところ、図-1 に示したように ESI 法によって MX 由来の強い負イオンが得られることがわかった。このうち、 $M/Z=215$ は MX の擬分子イオンである。次に、前段 MS でこの擬分子イオンのみを通過させ、コリジョンセル内でこれを解離させ生成したプロダクトイオンを後段 MS で調べたところ、カルボキシル基が欠損した $M/Z=171$ の強い負イオンを検出した。この結果から、LC-MS/MS 分析では、前段 MS で $M/Z=215$ の SIM (Selected Ion Monitoring)を行い、後段 MS で $M/Z=171$ の SIM を行うことにした。

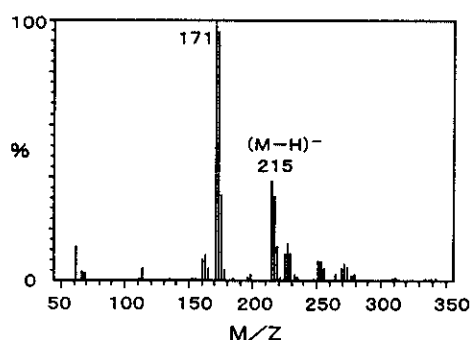


図-1 前段MSで得られたMXの質量スペクトル

図-2 は、精製水中に MX 標準溶液を添加して $5\mu\text{g/L}$ とした試料を LC-MS/MS 分析した結果である。図中には、前段 MS で $M/Z=215$ の擬分子イオンを測定した結果と、後段 MS でそれから生成した $M/Z=171$ のプロダクトイオンを測定した結果を同時に示したが、これより LC-MS/MS 分析によってバックグラウンドノイズが大きく引き下げられ、選択性の高い測定が可能であることが確かめられた。

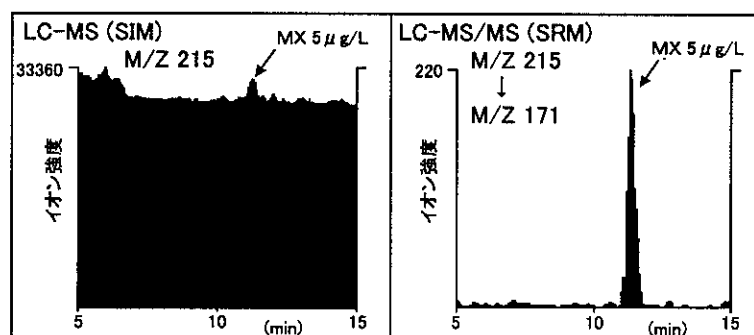


図-2 LC-MS分析とLC-MS/MS分析の比較

次に、図-3 はスチレンジビニルベンゼン共重合体による固相カートリッジを用いた濃縮法の手順である。使用した固相カートリッジは、予めメタノール 5mL 及び精製水 5mL を順次通水し、コンディショニングを行った。試料は、毎分 15mL の速度で通水し、MX を

吸着させた。固相に吸着した MX は、メタノール 6mL（毎分 6mL の速度）で溶出した。回収したメタノールは、窒素ガスを吹きつけて 0.5mL 以下に濃縮した後、精製水で全量を 1mL にして LC・MS/MS 分析を行った。

本試験法の定量限界値を求めるため、精製水中に MX 標準液を添加して ng/L レベルとした試料について、固相カートリッジによる千倍濃縮、及び LC・MS/MS 分析を行った。定量限界値は、同一濃度の試料を 5 検体試験し、測定値の変動係数が 20% となる濃度として求めたところ 0.2ng/L であった。また、固相濃縮における回収率は、およそ 70% であった。

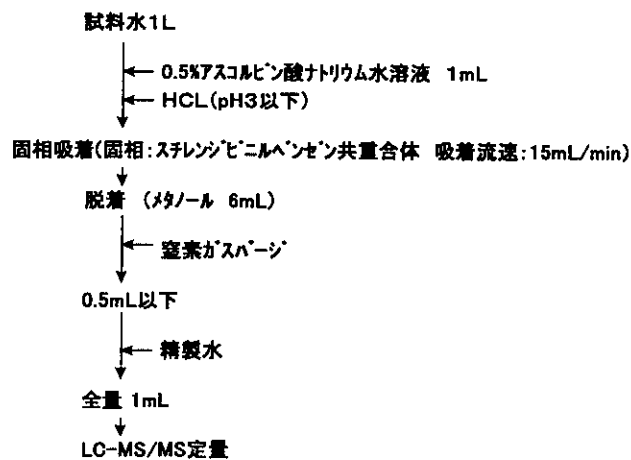


図-3 前処理濃縮法

8.2.2 MX 前駆物質の測定法

琵琶湖・淀川水系の数地点で河川水を採水し、MX 前駆物質濃度を調査した。この際、24 時間経過後の試料に遊離塩素が 1mg/L 程度残留するように塩素注入した後、反応 pH7.0, 反応温度 20°C に保って 24 時間後の MX 濃度を測定し、これを MX 前駆物質濃度と定義した。

8.2.3 調査箇所

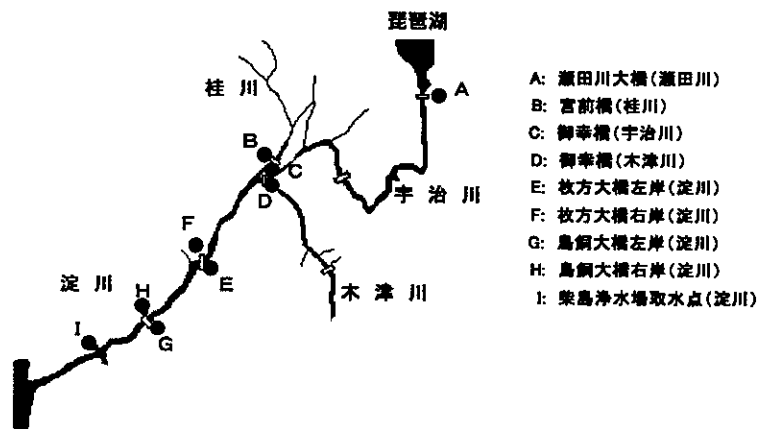


図-4 琵琶湖・淀川水系におけるMX前駆物質の調査地点