

平成 8 年 3 月に琵琶湖・淀川水系において、図-4 に示す 9 地点 (A~I) で MX 前駆物質濃度を調べた。また、本市の柴島浄水場において、凝集沈殿処理と急速砂ろ過を中心とした従来処理系統での浄水中 MX 濃度を、平成 7 年 8 月から平成 9 年 11 月の間 40 回調査した。さらに、平成 8 年 5 月と 6 月に処理能力 2000m³/日の高度浄水処理実証プラントにおいて、図-5 に示す処理フローの各処理プロセスで MX 前駆物質濃度を調査した。

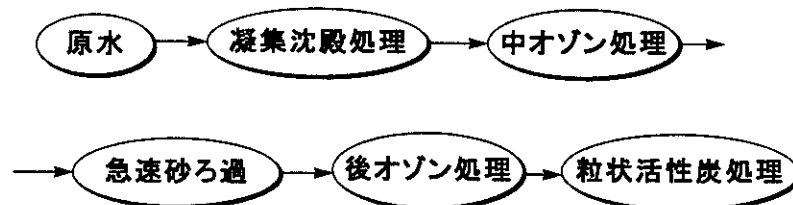


図-5 大阪市水道局における高度浄水処理フロー

8.3 結果及び考察

8.3.1 琵琶湖・淀川水系における MX 前駆物質濃度

表-2 は、琵琶湖・淀川水系における MX 前駆物質濃度を測定した結果である。河川の流下過程での濃度は 1.3~5.9ng/L の範囲であった。また、単位有機炭素当たりの生成量は、何れの調査地点においても概ね 1ng-MX/mg-C 前後であった。林らは、木津川の全有機炭素(TOC)濃度に対する総有機ハロゲン生成能の比率が淀川水系における他の河川より高いことを報告⁴⁾しているが、MX の生成に関しても同様の傾向が認められた。

8.3.2 浄水の MX 濃度

図-6 に示したクロマトグラムは、柴島浄水場の浄水、及び浄水に MX 標準溶液を 5ng/L になるように添加した試料を、それぞれ固相濃縮を行った後測定して得られたものである。浄水 MX 濃度を絶対検量線法で求めたところ 2.0ng/L であり、浄水に標準溶液を添加した試料は 7.2ng/L であった。この結果から、精製水中の MX と浄水中の MX を検出する感度が概ね同じであることがわかった。同時に、本試験法が、浄水の MX 測定に十分適用できることが確かめられた。

図-7 は、柴島浄水場における従来処理系統で、長期間にわたって浄水の MX 濃度を測定した結果である。調査期間中の MX 濃度は、平均値で 2.8ng/L であった。先に琵琶湖・淀川水系における MX 前駆物質濃度が、1ng-MX/mg-C 前後であることを示したが、浄水場原水の TOC 濃度が通常 2~3mg-C/L であることから、実際の調査で得た浄水の濃度は、この値とよく一致した結果であった。

MX 測定結果を個々に見ると、概ね 2ng/L 前後で推移しているものの、時折 10ng/L 以上まで大きく増加した場合があった。その際の原水 TOC 濃度を調べても大きな増加は認められなかったため、通常とは質的に異なる前駆物質が一時的に河川水へ流入した可能性が示唆された。

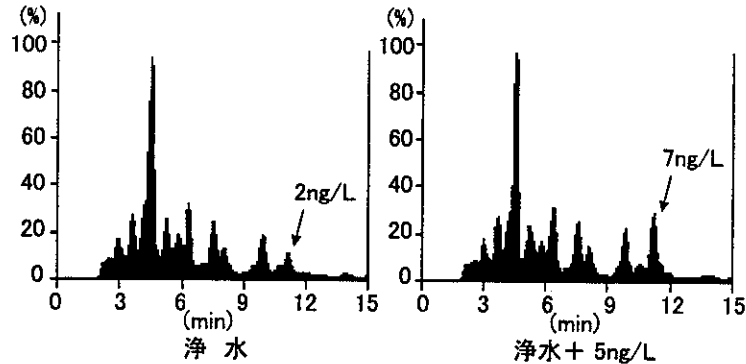


図-6 浄水測定時のクロマトグラム

8.3.3 高度浄水処理過程における MX 前駆物質の挙動

表-3 は、高度浄水処理過程における MX 前駆物質濃度の挙動を調査した結果である。原水中に存在する MX 前駆物質は、凝集沈澱処理によって減少した。これは、MX 前駆物質の一つであるフミン酸が、凝集沈澱処理によって除去可能^{5) 6)}であるため生じた現象である。

表-3 高度浄水処理過程でのMX前駆物質の挙動

	H8.5.29	H8.6.18
原水	3.7	4.2
凝集沈澱処理水	2.7	3.0
中オゾン処理水	2.7	1.1
急速砂ろ過水	2.4	0.6
後オゾン処理水	3.3	1.6
GACろ過水	<0.2	0.3
従来処理系浄水	3.7	1.7

と思われる。その後の処理プロセスでは、中オゾン処理後の急速砂ろ過と後オゾン処理後の GAC ろ過で濃度減少することが確かめられた。急速砂ろ過における MX 前駆物質の濃度減少は、生物学的な分解作用、GAC ろ過においては活性炭による吸着、或いは生物学的な分解作用が考えられる。オゾン処理のみの処理効果については、濃度が減少する場合と増加する場合があります、オゾン注入率との関係などを考慮した処理性の検討が今後必要である。

最終処理水である GAC ろ過水を塩素処理した場合、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った。この値と、従来処理（凝集沈澱処理－中間塩素処理－急速砂ろ過）で処理した浄水の測定結果を比較すると、残留する遊離塩素の濃度がほぼ同じであるにも拘わらず、明らかに GAC ろ過水が低い値を示した。Melnick ら

は、MXの発ガンリスクレベルがクロロホルムのおよそ170倍⁷⁾であると試算しているが、我が国のクロロホルムの水質基準値が0.06mg/L(60,000ng/L)であることを考えると、本市の高度処理水及び従来処理水に存在するMXの濃度レベルは、問題のない程度のものと考えられる。

8.3.4 水道水中におけるMXの安定性

水中でのMXは、低pH域で安定して存在するが、中～高pH域で不安定であると言われている。石黒らは、古紙再生工場の塩素漂白工程で検出されたMXが、その後のアルカリ処理工程で消失することを報告⁸⁾しているが、この現象はそれを裏付けるものである。そこで、異なったpHにおけるMXの安定性を調査した。

図-8は、pHの違いによるMXの濃度変化を調べた結果であるが、試料水のpHが高くなるにつれてMXの濃度減少が顕著に現れている。特に、pH12では2日間経過した時点

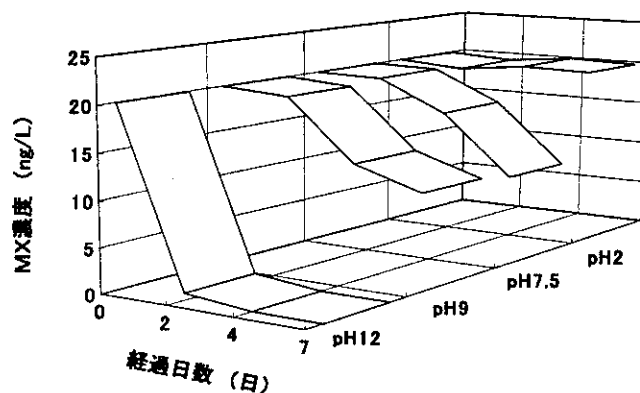


図-8 MX分解におけるpHの影響

でMXは消失した。しかしながら、本市の水道水と同じpH7.5のレベルでは、非常に緩やかな減少曲線を示した。

林らは市販のフミン酸を水溶液として塩素処理した際、フミン酸中の有機炭素量と注入した塩素の重量比が1対10でMX生成量が最大値を示し、それ以上塩素注入比を増加させた場合、MX生成量が減少すると報告⁹⁾している。また、Schenckらは、MXが遊離塩素によって分解することを報告¹⁰⁾している。水道水には、通常1mg/L程度の遊離塩素が残留しているため、その濃度レベルでのMXの分解性を次に調べた。

図-9は、MXが遊離塩素によって濃度減少するようすを示しているが、塩素添加後から時間単位でMXは分解し、24時間経過した時点で約35%の濃度減少が認められた。市内給水栓までの流達時間を考慮すると、この濃度減少は実際の給・配水システムでも期待できるレベルのものである。

MX と塩素が反応して生成した物質について Kronberg らは、2-Chloro-3-(dichloromethyl)butenedioic acid を同定¹⁾しており、同時にこの酸化生成物の変異原性強度は、MX の 1/75 であると報告している。

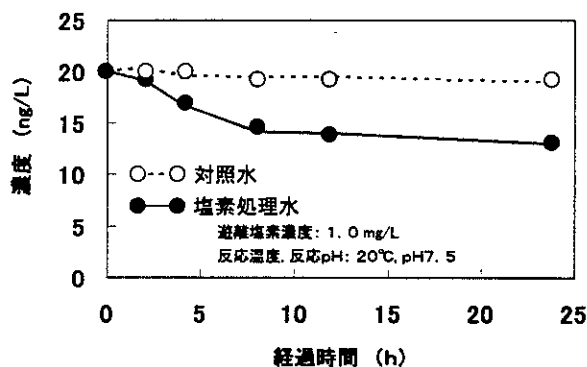


図-9 塩素接触によるMXの濃度減少

8.4 まとめ

- 1) 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。
- 2) 本市・柴島浄水場において、凝集沈澱処理及び急速砂ろ過による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。その結果、浄水中には平均 2.8ng/L の MX が存在していることが明らかになった。
- 3) 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。
- 4) MX は、中～高 pH で不安定であると言われているが、中性域では分解が緩やかであり、浄水場から市内給水栓に至るまでに pH を要因とした濃度減少は期待できないことがわかった。また、MX と塩素との反応については、浄水中に残留する 1mg/L 程度の遊離塩素によって、MX が時間単位で濃度減少することが確かめられた。

参考文献

- 1) Hemming, J., Holmbom, B., et al.: Determination of Strong Mutagen 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in Chlorinated Drinking and Humic Waters, *Chemosphere*, Vol.15, No.5, pp.549～556, 1986
- 2) Meier, J.R., Knohl, R.B., et al.: Studies on the Potent Bacterial Mutagen 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone Aqueous Stability, XAD Recovery and Analytical Determination in Drinking Water and in Chlorinated Humic Acid Solutions, *Mutation Research*, 189, pp.363～373, 1987
- 3) Komulainen, H., Kosma, V.M., et al.: Carcinogenicity of the Drinking Water Mutagen 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone in the Rat, *J. of the*

National Canc. Insti.,89,pp.848~856,1997

- 4) 林広宣, 森口泰男 他: 琵琶湖・淀川水系における消毒副生成物の生成能と高度浄水処理過程における挙動, 日本水道協会関西地方支部第 38 回研究発表会概要集, pp.24~27,1994
- 5) 丹保憲仁, 伊藤英司: 天然有機着色水の凝集に関する電気泳動的研究, 水道協会雑誌, 第 508 号, pp.38~50, 1977
- 6) 伊藤英司, 丹保憲仁 他: ヘテロ凝集機構についての基礎的研究第 4 報粘土系濁質、天然有機着色水混合系の凝集に関する電気泳動的研究, 北海道公害防止研究所報, 5 号, pp.55~70, 1978
- 7) Melnick,R.L., Boorman,G.A., et al.: Water Chlorination, 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX), and Potential Cancer Risk, J. of the National Canc. Insti., Vol.89,pp.832~833,1997
- 8) 石黒靖尚, 大野健治 他: 水道水及び排水中の 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX)の定量, 水道協会雑誌, 第 716 号, pp.15~21, 1994
- 9) 林信吾, 井上嘉高 他: フミン水の塩素処理に伴う MX の生成に関する研究, 第 43 回全国水道研究発表会概要集, pp.714~716, 1992
- 10) Schenck,K.M., Meier,J.R., et al.: Recovery of 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone from Water Samples on XAD Resins and the Effect of Chlorine on Its Mutagenicity, Environ. Sci. Technol., Vol.14, No.6, pp.863~867, 1990
- 11) Kronberg,L., Christman,R.F.: Presented at the Fourth International Meeting of the International Humic Substances Society, Matalascana Beach, Spain, Oct.3-7, 1988

9 オゾン処理副生成物の実態調査

9.1 はじめに

臭素酸イオン (BrO_3^-) 及びヨウ素酸イオン (IO_3^-) は、オゾン処理や塩素処理により生成される副生成物である。特にオゾン処理による生成が多く、オゾン処理施設の普及に伴い問題となっている事業体もある。現在日本では BrO_3^- の規制値はないが、USEPA では $10 \mu\text{g/l}$ の基準値、WHO 飲料水水質ガイドラインでは $25 \mu\text{g/l}$ の推奨値が定められている。また、 IO_3^- に関しては報告が少なく、毒性は知られていないが、オゾン処理により生成することが確認されている。

以下に、浄水場における BrO_3^- と IO_3^- に関する実態調査及び生成因子に関して検討した結果を報告する。今回、後オゾン処理を行っている2浄水場について調査を行い、A浄水場は1999年度、B浄水場は1998、99年度のデータをまとめた。2浄水場の浄水水質を表-1に示した。

表-1 A,B 浄水場の浄水水質

	A浄水場			B浄水場		
	平均	最大	最小	平均	最大	最小
水温($^{\circ}\text{C}$)	18.4	28.5	6.0	24.8	29.3	17.7
pH	7.2	7.4	7.1	7.4	7.6	7.1
導電率($\mu\text{S/cm}$)	179	208	149	427	560	270

9.2 副生成物の実態調査

9.2.1 BrO_3^- の実態

BrO_3^- の原水における濃度分布を図-1に、浄水における濃度分布を図-2に、またそれぞれの平均等を表-2に示した。ここで原水と表現している水は、オゾン処理前の水のことを示している。

原水に関してA、B浄水場を比較すると、B浄水場の方が BrO_3^- が高い濃度を示すことがあるものの、平均値や中央値を見ると大きな差はなかった。

しかし、浄水における BrO_3^- 濃度を比較するとA、B浄水場では特徴的な差が見られた。A浄水場は平均値が $6.0 \mu\text{g/l}$ 、最大でも $8.5 \mu\text{g/l}$ とUSEPAの基準値である $10 \mu\text{g/l}$ を超過することはなかった。しかしB浄水場を見ると、平均は $14.6 \mu\text{g/l}$ と $10 \mu\text{g/l}$ を超過している。また、各濃度で5~10

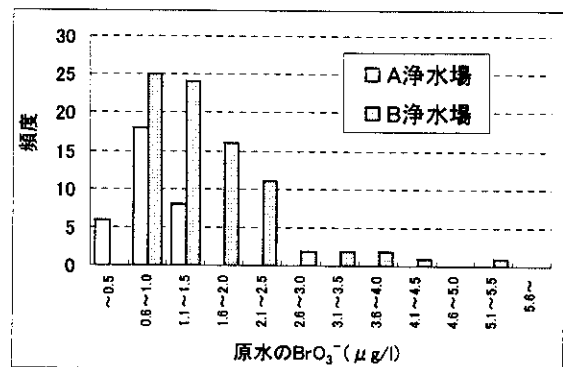


図-1 原水における BrO_3^- 濃度分布

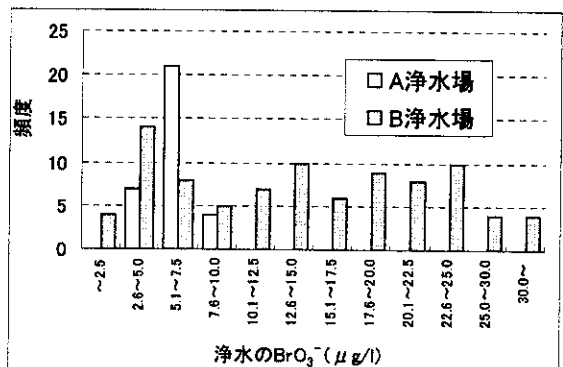


図-2 浄水における BrO_3^- 濃度分布

回程度の頻度で分布し、全体の25%以上は21.6 $\mu\text{g/l}$ 以上であった。WHOの推奨値である25 $\mu\text{g/l}$ を超えることが8回あった。

表-2 原水、浄水における BrO_3^- ($\mu\text{g/l}$)

	原水					浄水				
	平均	中央値	最小	最大	上側四分位	平均	中央値	最小	最大	上側四分位
A浄水場	0.8	0.8	0.0	1.4	1.1	6.0	5.7	3.9	8.5	7.2
B浄水場	1.6	1.2	0.6	5.1	2.0	14.6	14.1	1.8	38.4	21.6

9.2.2 IO_3^- の実態

IO_3^- の原水における濃度分布を図-3に、浄水における濃度分布を図-4に、平均値等を表-3に示した。原水とは、ポン処理前の水を示している。

原水の IO_3^- 濃度分布を見ると、A浄水場は最大2.0 $\mu\text{g/l}$ であったが、B浄水場は平均12.0 $\mu\text{g/l}$ 、最大は19.2 $\mu\text{g/l}$ とA浄水場と比較して高かった。

浄水の IO_3^- 濃度分布を見ると、A浄水場は平均でも6.5 $\mu\text{g/l}$ であり75%は7.3 $\mu\text{g/l}$ 以下だった。B浄水場を見ると、平均は32.9 $\mu\text{g/l}$ であり最大は49.8 $\mu\text{g/l}$ と高く、両浄水場で大きな差があった。

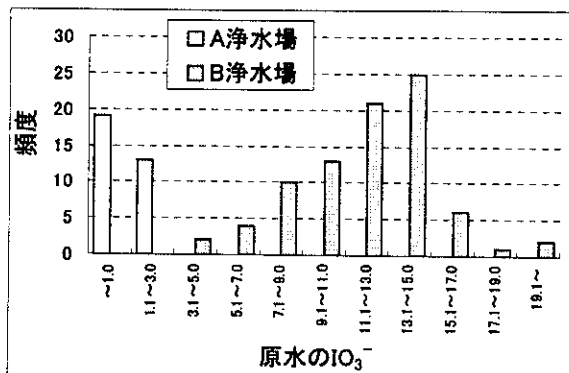


図-3 原水における IO_3^- 濃度分布

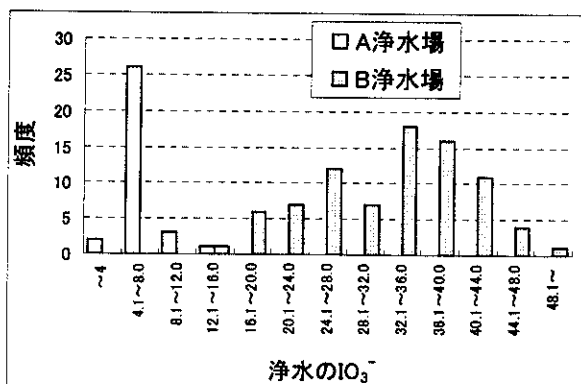


図-4 浄水における IO_3^- 濃度分布

表-3 原水及び浄水の IO_3^- ($\mu\text{g/l}$)

	原水					浄水				
	平均	中央値	最小	最大	上側四分位	平均	中央値	最小	最大	上側四分位
A浄水場	0.9	0.9	0.0	2.0	1.2	6.5	6.4	3.5	13.4	7.3
B浄水場	12.0	12.2	3.6	19.2	12.2	32.9	34.0	15.3	49.8	38.4

9.3 生成因子の検討

9.3.1 BrO_3^- 生成因子の検討

溶存オゾン濃度と BrO_3^- 濃度の関係を、図-5、図-6に示した。

図-5は、A、B浄水場をまとめて溶存オゾン濃度と BrO_3^- 濃度の相関を示した図である。図のように、相関は見られなかったしかし、両浄水場を分けて相関をとった図-6を見ると、A浄水場に関しては相関

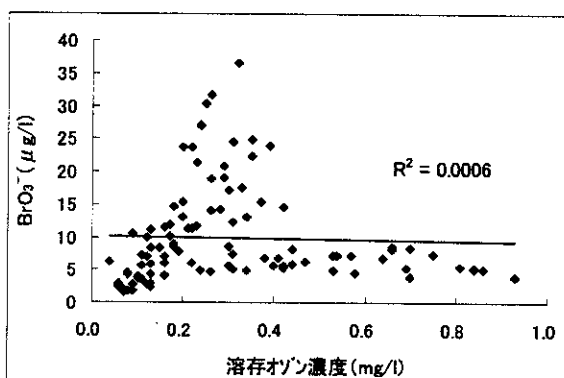


図-5 溶存オゾン濃度と BrO_3^- 濃度の関係

が低かったが、B 浄水場は相関が高かった。また、B 浄水場は溶存オゾン濃度が低くても、 BrO_3^- の生成量が多いことがわかった。A 浄水場は溶存オゾン濃度が高い場合でも、 BrO_3^- の生成量は $10 \mu\text{g/l}$ 以下であった。

オゾン注入率と BrO_3^- 濃度の関係を、図-7 に示した。溶存オゾンの時と同様に両浄水場をまとめたときは相関が見られなかった。そこで、図-7 で両浄水場を分けて相関をとっている。A 浄水場はオゾン注入率と BrO_3^- 濃度に相関が低かったが、B 浄水場は相関が高かった。また、B 浄水場は A 浄水場よりも注入率が低いにも関わらず、 BrO_3^- 濃度は高いことがわかった。

図-8 に、原水の臭化物イオン (Br^-) とオゾン処理水の BrO_3^- 生成量の関係を示した。原水とはオゾン処理前の水を示している。図のように両浄水場とも相関は見られず、 BrO_3^- 生成量が Br^- 濃度に依存しなかった。しかし、A 浄水場のように Br^- が低いところは BrO_3^- の生成量は低く、B 浄水場のように Br^- が高いと BrO_3^- の生成量が高くなる傾向が見えた。

原水の導電率と臭化物イオン (Br^-) の相関を、図-9 に示した。図のように、導電率が高いと Br^- 濃度も高くなる関係が見えた。以上のことから、A 浄水場のように導電率が低い (Br^- 濃度が低い) 場合は BrO_3^- 生成量は低く、オゾン処理条件と BrO_3^- 生成量に相関がなかった。しかし、B 浄水場のように導電率が高い (Br^- 濃度が高い) 場合はオゾン処理条件と BrO_3^- 生成量に高い相関があり、さらに BrO_3^- が生成しやすいことが予想された。

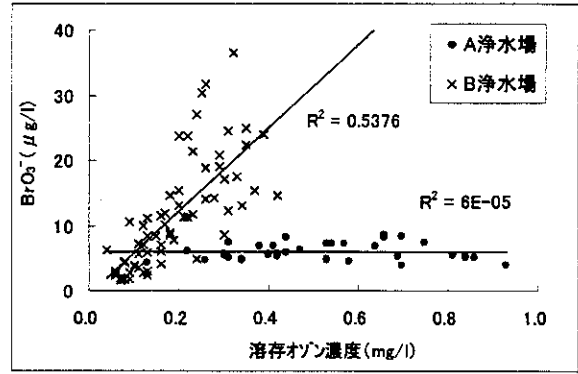


図-6 溶存オゾン濃度と BrO_3^- の関係

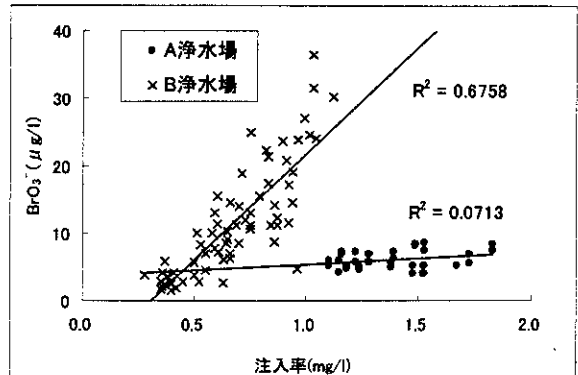


図-7 オゾン注入率と BrO_3^- の関係

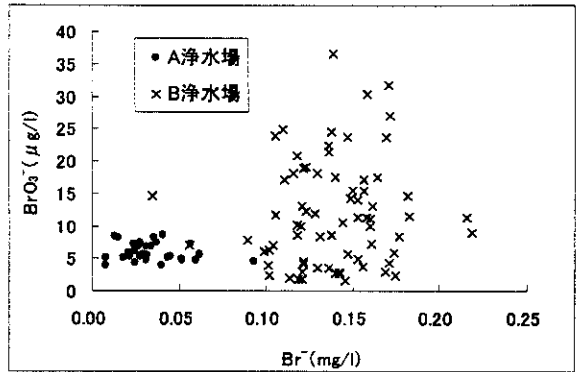


図-8 原水 Br^- 濃度と BrO_3^- 生成量の関係

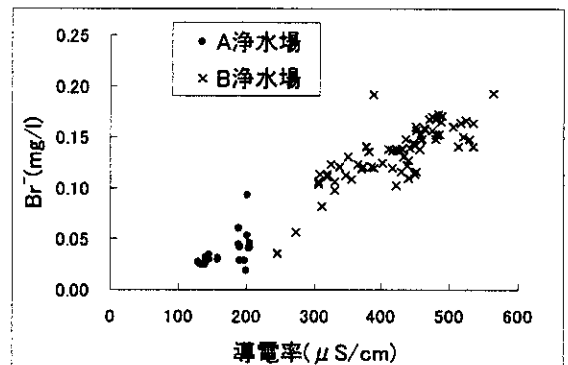


図-9 導電率と Br^- の関係

9.3.2 IO₃⁻生成因子の検討

溶存オゾン濃度と IO₃⁻ の関係を図-10 に示した。両浄水場ともに溶存オゾン濃度と IO₃⁻ 濃度に相関が低かった。また、B 浄水場は A 浄水場よりも溶存オゾン濃度は低い、IO₃⁻ の生成量は高かった。同様に、オゾン注入率と IO₃⁻ 生成量も相関が低かった。

浄水における導電率と IO₃⁻ 濃度の関係を、図-11 に示した。図のように、導電率が高いと IO₃⁻ 濃度も高い傾向が見られた。ちなみに、両浄水場をまとめて相関をとった場合、決定係数は 0.84 だった。導電率と IO₃⁻ 濃度に高い相関が見られた理由は、導電率が高いとヨウ化物イオンの濃度も高いことが予想され、その結果 IO₃⁻ 生成量も高くなると考えられた。

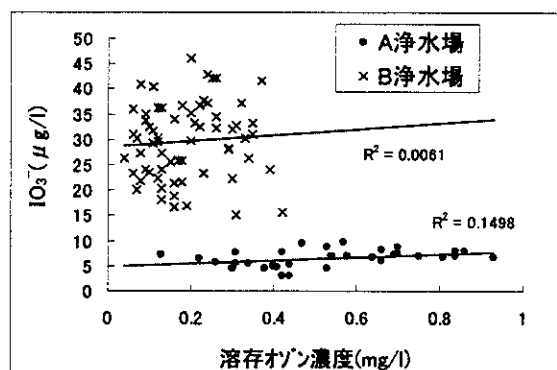


図-10 溶存オゾン濃度と IO₃⁻ の関係

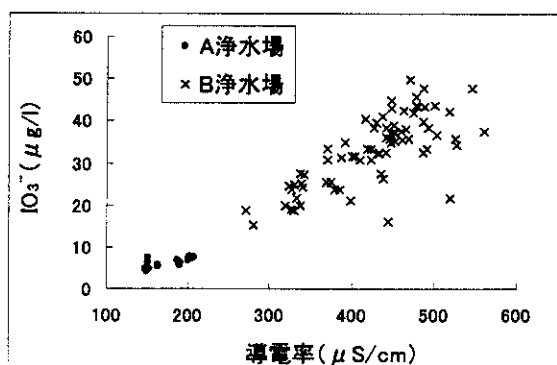


図-11 導電率と IO₃⁻ の関係

9.4 まとめ

- (1) 原水における BrO₃⁻ 濃度は、概ね 3.0 μg/l 以下であった。
- (2) 浄水における BrO₃⁻ は浄水場により差が大きく、A 浄水場は 10 μg/l 未満であったのに対し、B 浄水場は 25 μg/l を超えることもあった。
- (3) 原水における IO₃⁻ 濃度は浄水場により差があり、B 浄水場は濃度が高かった。
- (4) 浄水における IO₃⁻ 濃度は浄水場により差が大きく、A 浄水場は平均が 6.5 μg/l であったのに対し、B 浄水場は平均が 32.9 μg/l と高かった。
- (5) 導電率が高い (Br が高い) B 浄水場はオゾン処理条件と BrO₃⁻ 生成量が相関が高いが、導電率が低い (Br が低い) A 浄水場は相関が低かった。
- (6) 導電率が高い (Br が高い) B 浄水場ほど、BrO₃⁻ は生成しやすかった。
- (7) 両浄水場とも、IO₃⁻ 生成量とオゾン処理条件の相関が低かった。
- (8) IO₃⁻ 生成量は導電率と高い相関があった。

10. 臭素酸イオン、ヨウ素酸イオンの生成因子と低減化に関する検討

10.1 はじめに

北谷浄水場におけるオゾン処理副生成物について、1998年に実態調査を行った結果、臭素酸イオン (BrO_3^-) が高濃度で存在した。その結果をふまえて、同年から BrO_3^- 濃度を抑制することを目的とした調査を行ってきた。そこで、1998年から1999年におけるオゾン処理副生成物の状況報告及び低減化対策の結果と、生成因子に関して報告する。

10.2 BrO_3^- 生成状況と低減化対策の結果及び影響

10.2.1 1998年1月から12月の状況

1998年1月から12月の浄水における BrO_3^- 生成状況を、図-1に示した。オゾン処理水に溶存オゾンが 0.5mg/l 残留するような処理を行っていた1～3月は、 $25\ \mu\text{g/l}$ を頻繁に超え、 $40\ \mu\text{g/l}$ を超えることもあった。そこで、 0.3mg/l 残留するように処理条件を変更したところ、概ね $25\ \mu\text{g/l}$ 以下となった。しかし6月後半から9月の高水温期には、 $25\ \mu\text{g/l}$ を頻繁に超えた。9月に溶存オゾンを 0.1mg/l まで下げて処理を行ったところ、 BrO_3^- 濃度は $10\ \mu\text{g/l}$ 前後と大幅に減少した。溶存オゾン濃度を下げることにより、 BrO_3^- 濃度を低減化することが可能であることが確認できた。

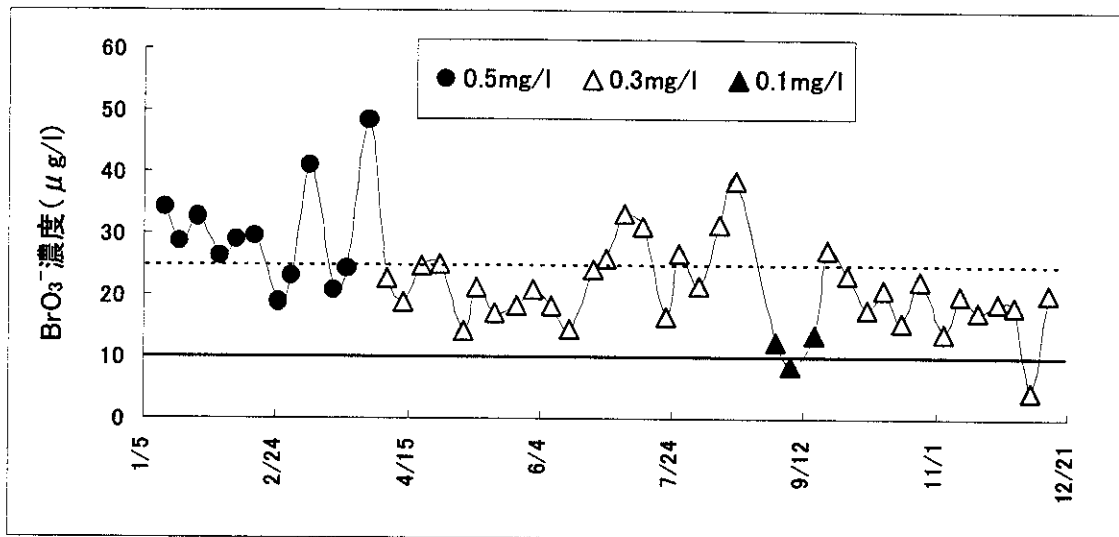


図-1 北谷浄水場における BrO_3^- 濃度 (1998 / 1 ~ 1998 / 12)

溶存オゾンを下げることで、オゾン処理本来の目的である THMFP の処理効果が低下することが懸念されたため、調査を行った。その結果を、図-2 に示した。溶存オゾンがほとんど残らないようにオゾン処理を行っても、THMFP は十分に低減可能であることが確認できた。また、そのときの BrO_3^- 生成状況を図-3 に示した。ろ過水は溶存オゾン 0mg/l と表記した。溶存オゾンを下げると、 BrO_3^- の生成量は大幅に減少した。そして、 0.01mg/l で処理を

したとき、 BrO_3^- はほとんど生成しなかった。

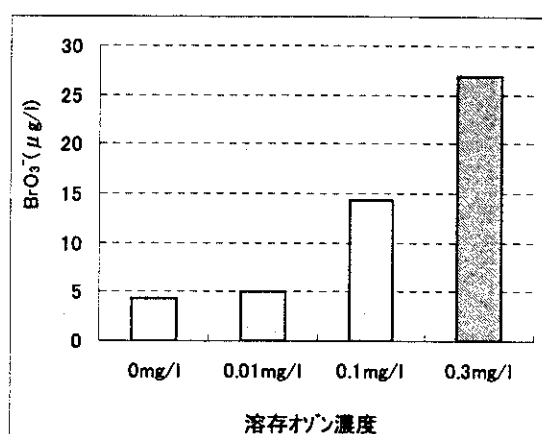
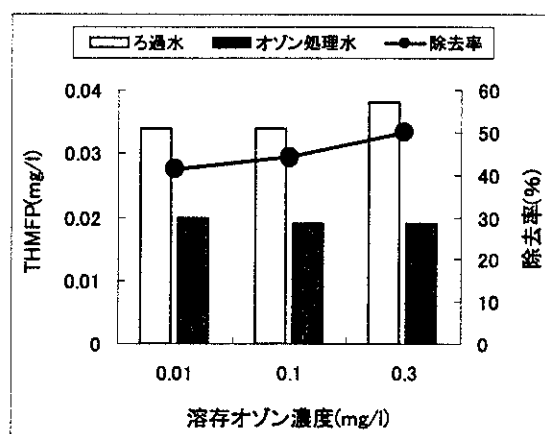


図-2 各溶存オゾン濃度における THMFP

図-3 各溶存オゾン濃度における BrO_3^- 濃度

10.2.2 1999年1月から12月の状況

1999年1月から12月の浄水における BrO_3^- 生成状況を、図-4に示した。1～5月は、溶存オゾンが 0.1mg/l 残留するようにオゾン処理を行った。このような処理を行うことで、 BrO_3^- 濃度は 10 $\mu\text{g/l}$ 以下に抑えられることが確認できた。2月に 10 $\mu\text{g/l}$ を超えているが、これは溶存オゾン計が不良のためオゾンが過剰注入されていたことが原因である。6月から、溶存オゾンが 0.2mg/l 残留するように処理を行った。 BrO_3^- を 10 $\mu\text{g/l}$ 以下に抑えるには、残留オゾンが 0.2mg/l でも多いことが確認された。また、9月から10月初旬にかけて1-1系接触池の工事があったため、オゾン処理は2系のみで行ったが、 BrO_3^- 生成量に関して特に変化はなかった。

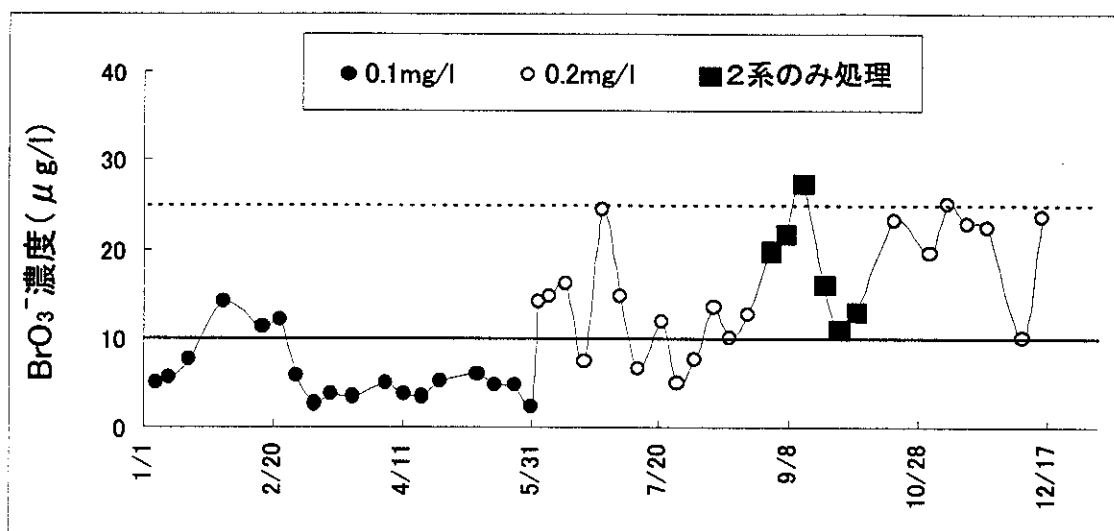


図-4 北谷浄水の BrO_3^- 濃度 (1999/1～1999/12)

10.3 亜硫酸イオン (IO_3^-) 生成状況

1999年1月から12月の、浄水における IO_3^- 濃度の経時変化を図-5に示した。 IO_3^- はオゾン処理条件に関わらず、15～50 $\mu\text{g/l}$ の範囲で変化した。

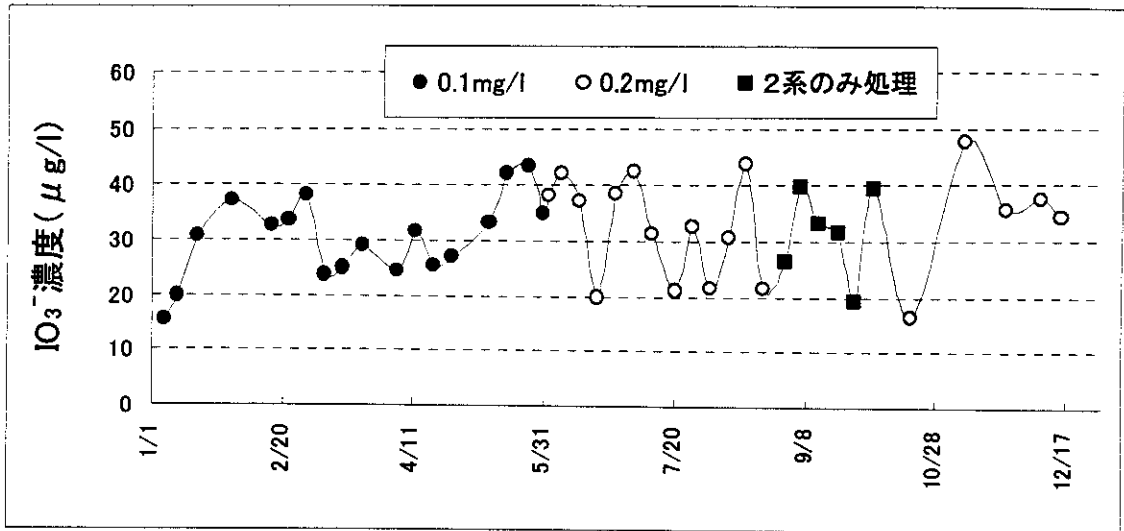


図-5 北谷浄水の IO₃⁻濃度 (1999/1 ~ 12)

10.4 各副生成物生成因子の検討

10.4.1 BrO₃⁻生成因子の検討

図-6 に 1 系ゾーン接触池における、処理条件と BrO₃⁻生成量の関係を示した。注入率及び溶存濃度が高くなると、BrO₃⁻の生成量も高くなることが示された。BrO₃⁻の生成量を 10 μg/l 以下にするには、注入率が 0.6mg/l 以下でかつ溶存濃度が 0.15mg/l 以下という処理条件であった。

ろ過水の臭化物イオン (Br⁻) と 1 系ゾーン処理水の BrO₃⁻の関係を、図-7 に示した。この両者の相関は低く、Br⁻濃度と BrO₃⁻生成量は関係がないように見えた。しかし、オゾン注入率や溶存濃度が同じ場合を比較すると、Br⁻が高い時は BrO₃⁻の生成量も高くなる傾向があることから、相関係数以上に Br⁻と BrO₃⁻は密接な関係があると予想された。

以上のことから、ろ過水の Br⁻、ゾーン注入率及び溶存濃度のパラメーターを用いて、BrO₃⁻の生成式を求めた。生成式は、主成分分析により求めた。以下に、北谷浄水場 1 系ゾーン接触池における生成式を示した。

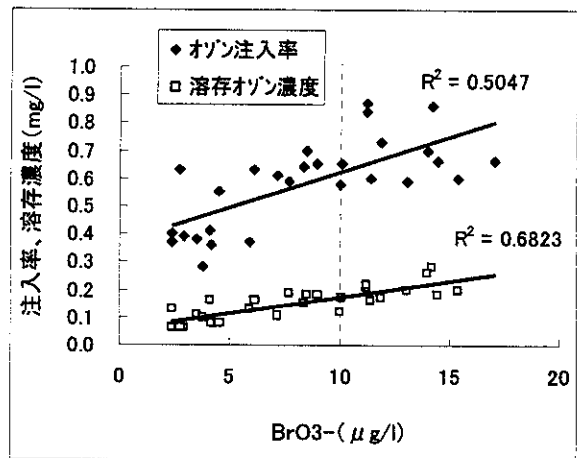


図-6 BrO₃⁻生成量とゾーン処理条件の関係 (1 系接触池)

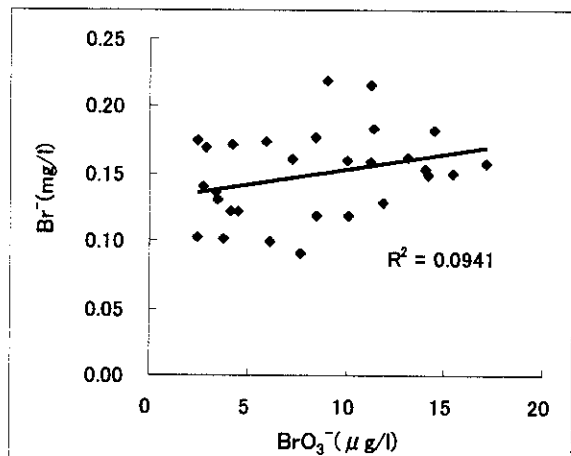


図-7 ろ過水の Br⁻と BrO₃⁻生成量の関係 (1 系接触池)

式 1系オゾン接触池における BrO_3^- 生成式

$$[\text{BrO}_3^-] = 2.40 \times [\text{注入率}]^{0.66} \times [\text{溶存オゾン濃度}]^{0.94} \times [\text{ろ過水 Br}^-]^{0.66}$$

BrO_3^- 及び Br^- の単位は $\mu\text{g/l}$ 、注入率及び溶存オゾン濃度の単位は mg/l

10.4.2 IO_3^- 生成因子の検討

1系オゾン接触池における処理条件と IO_3^- の生成量の関係を、図-8 に示した。 IO_3^- 生成量は、注入率及び溶存濃度ともに相関は低かった。

AC 処理水における IO_3^- と導電率の関係を、図-9 に示した。この両者には高い相関があった。これは導電率が高いと、元素イオン濃度も高くなるためと考えられた。

BrO_3^- がオゾン処理条件と高い相関があったのに対して、 IO_3^- 生成量がオゾン処理条件と相関が低かった。その理由として、 IO_3^- の生成速度が BrO_3^- の生成速度と比較して速いことが原因と予想された。各処理工程ごとの IO_3^- と BrO_3^- の濃度を、図-10 に示した。 BrO_3^- はオゾン接触池の2段目から多く生成しているのに対し、 IO_3^- は1段目で大部分の生成が終了していた。

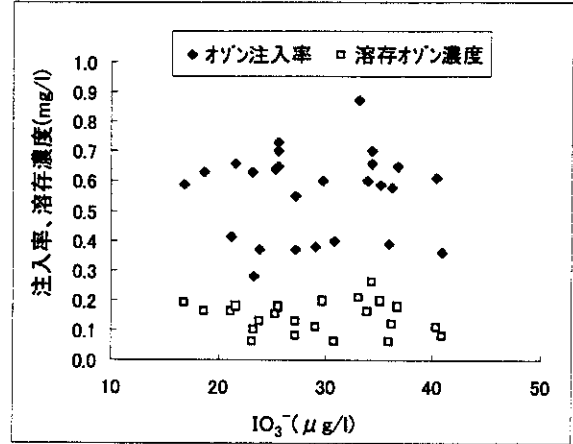


図-8 IO_3^- 濃度とオゾン処理条件の関係 (1系接触池)

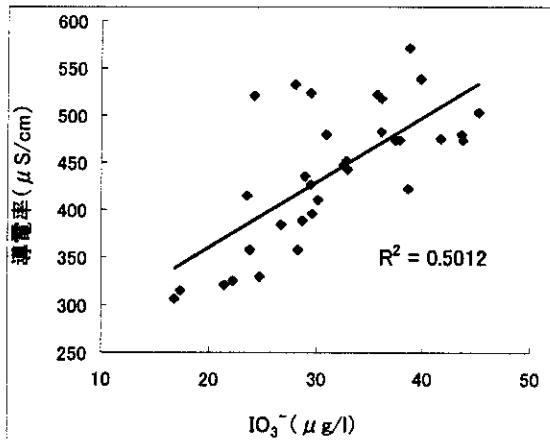


図-9 導電率と IO_3^- の関係

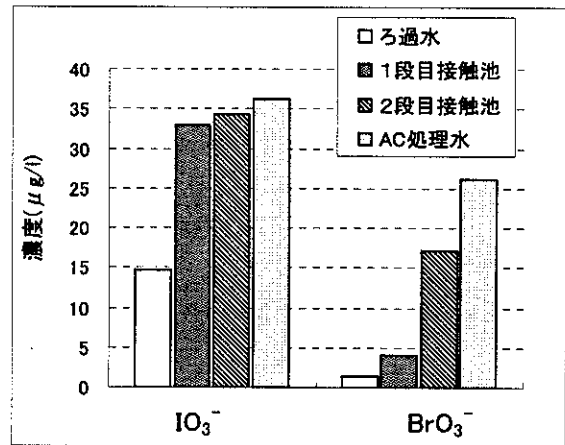


図-10 IO_3^- と BrO_3^- の生成場所

10.5 まとめ

オゾン処理副生成物である発ガン性物質臭素酸、 BrO_3^- や、ヨウ素酸、 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、 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 BrO_3^- 生成量は増えることを確認した。しかし今回は 2 浄水場の実態調査である為、データ数が少なかった。今後の課題として他の浄水場を含めた多くのデータを集めることが挙げられる。

副生成物の低減化対策を行っている北谷浄水場の報告から、オゾン処理条件を制御することで BrO_3^- 生成量を減少できることがわかった。そして BrO_3^- 生成因子としてオゾン注入率、溶存オゾン濃度そしてろ過水 Br 濃度が挙げられた。また、 IO_3^- 生成量は導電率と相関が高く、生成速度は BrO_3^- よりも速いことがわかった。

11. 配水過程における指標副生成物に関する研究

概 要

一般に、配水過程では、トリハロメタンやハロ酢酸の濃度は次第に増大していくことが知られている。一方、MXの濃度は、逆に次第に低下していく。これらはいずれも発がん性を有する副生成物であるが、水道水の有害性の変化を把握するにはどの物質に着目すればよいのだろうか。

本研究は、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行うことによって、配水過程における水道水の有害性を比較する目的にはMXが指標物質として適していることを推定したものである。

1. 調査研究の目的と内容

一般に、配水過程では、トリハロメタンやハロ酢酸の濃度は次第に増大していくことが知られている。一方、MXについては不安定性が指摘されてきており、逆に次第に低下していく。これらはいずれも発がん性を有する副生成物であるが、水道水の有害性の変化はどの物質に着目すれば把握できるといえるだろうか。

本研究では毒性の測定のために、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する。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う。

これらの試験法を用いて、塩素処理後の水の染色体異常誘発性、形質転換誘発性の変化と、副生成物の濃度変化を測定し、両者の対応関係について検討する。その結果から、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た指標副生成物を提示する。

ただし、本研究の範囲では、水の発がんに関連する有害性を *in vitro* 試験によって測定しており、毒性と指標副生成物との関連はあくまで推定できるととどまる点に注意が必要である。

2. 試薬フミン酸を用いた基礎的検討

はじめに、自然水中有機物質のモデルとして試薬フミン酸をとりあげ、その塩素処理水に関する基礎的検討を行った。

2.1 実 験 方 法

2.1.1 バイオアッセイ法

(1) 染色体異常試験法^{1,2)}

染色体異常試験には、新生チャイニーズハムスター肺細胞（細胞名 CHL/IU、大日本製薬）を使用した。染色体標本は1000倍で検鏡するとともに、任意の50細胞に対して、画像解析（Nikon LUZEX2D 使用）を行い、異常染色体を定量化した。染色体異常は大きく切断型、交換型の2つに分けられるが、本法では、交換型異常のみを検出している。染色

体異常誘発性は、50細胞中の交換型異常検出数（異常染色体数/50細胞）で表した。陰性対照の交換型異常検出数は、平均4.5/50細胞、標準偏差2.6であった。

培養液19mLに対して試料は1mL添加した。この結果、培養液中で試料は20倍に希釈されている。

(2) 形質転換試験法^{3,4)}

形質転換試験法には、マウス繊維芽細胞BALB/3T3A31-1-1（JCRB0601、ヒューマンサイエンス振興財団）を使用した。試験は、Tsuchiyaらによる改良法にしたがった⁴⁾。はじめにイニシエーターとして既知の発癌性物質である3-メチルコラントレン（3-MC）を作用させ、DNAに損傷を与える。その後、試料を加え形質転換した細胞を検出する。このように2段階で化学物質を作用させることから二段階形質転換試験ともよばれており、発がん過程のプロモーション段階の有害性を検出する指標となりうる。

3-メチルコラントレン（3-MC）の添加濃度は0.5mg/L、処理時間を2日とした。その後、試料を3～5日に一度の割合で培地交換しつつ添加し、約2週間培養する。培養終了後、ギムザ染色を行い、標本作製する。標本を画像解析により解析し、形質転換を起こしたとみられるコロニーを定量した⁵⁾。結果は、形質転換誘発率として表した。3-MCを作用させただけの陰性対照の形質転換誘発率は、平均0.0318、標準偏差0.0053であった。

一方、3-MCを作用させず、はじめから試料を添加し続ける方法があり、これは非二段階形質転換試験とよばれている。試料の遺伝子障害性を含めた有害性を測定できる方法といえる。この場合の陰性対照すなわち何も添加していない細胞における形質転換誘発率は、平均0.0109、標準偏差0.0020であった。

2.1.2 試薬フミン酸の塩素処理

試薬フミン酸には、和光純薬製のものを用いた。フミン酸溶液（1080mg-TOC/L）にリン酸緩衝液（200nM）を加えた後、次亜塩素酸ナトリウムを添加し、密閉状態、pH7.0、20℃の条件で暗所に3日間静置した。この間に添加した塩素の95%以上が消費された。脱塩素は行わず、そのまま染色体異常試験、形質転換試験の試料とした。試料水中の残留塩素は200mg/Lまでは試験結果に影響を与えないことを確認している。

塩素処理水の毒性と副生成物との関係を調べるため、加水分解の影響について検討した。塩素を2000mg/L添加し、pH5として、同様に3日間反応を行わせ、塩素処理水を作製する。その後、pHを所定の値に再調整した。この水について、経時的に染色体異常誘発性、形質転換誘発性、および副生成物濃度の変化を測定した。なお、このpH調整操作は、加水分解反応の影響について検討するためのもので、実際の浄水過程での操作を意図したものではない。

2.1.3 分析方法

クロロホルム、抱水クロラールはそれぞれヘキサン、MTBEで抽出して、GC-ECDで測定した⁵⁾。ハロ酢酸は、ジアゾメタンでメチル化した後、GC/MSで測定した⁵⁾。

染色体異常誘発性の指標のひとつになりうるものとしてカルボニル化合物⁶⁾を測定した。酸性亜硫酸ナトリウムを用いる滴定法⁷⁾によってアルデヒドおよびメチルケトン炭素を定量する方法を用いた。これは試料水に一定量の亜硫酸ナトリウムを添加して反応させ、そ

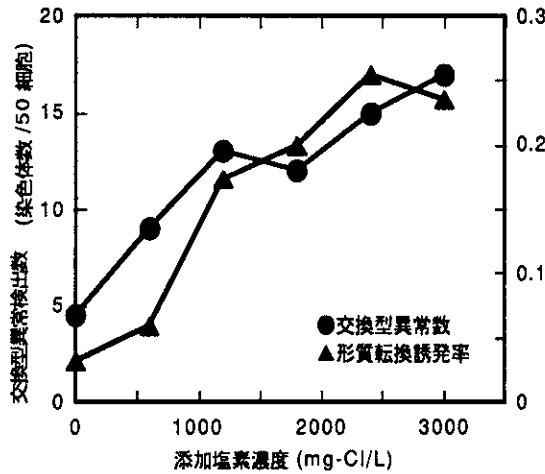


図1 塩素処理した試薬フミン酸の染色体異常誘発性と形質転換誘発性

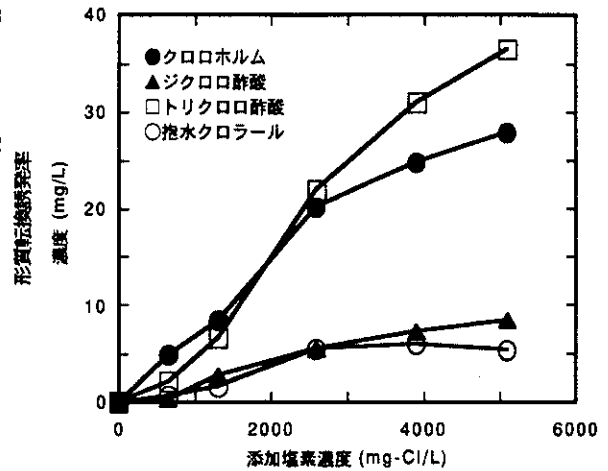


図2 試薬フミン酸の塩素処理による副生成物生成

の後過剰の亜硫酸イオンをヨウ素で滴定するものである。結果はカルボニル基炭素量として表示した。

2.2 実験結果と考察

(1) 染色体異常誘発性、形質転換誘発性および副生成物濃度の変化

図1は、塩素添加にともなう染色体異常誘発性、形質転換誘発性の生成を調べた結果である。形質転換誘発性は二段階試験の結果である。添加塩素量1000mg/Lのところ、ほぼTOC:Cl=1:1に相当するが、染色体異常誘発性、形質転換誘発性ともに3000mg/Lまで増大している。

図2はこのときの副生成物を調べた結果である。図1の誘発性に対する、生成したこれら生成物の寄与は非常に小さいことがわかっている。例えば、ジクロロ酢酸の場合、染色体異常誘発性に対する寄与率は0.2-1.2%、形質転換誘発性に対する寄与率は0.1-0.4%である。

図3は、染色体異常誘発性の変化を示したものである。明らかに不安定で、次第に低減

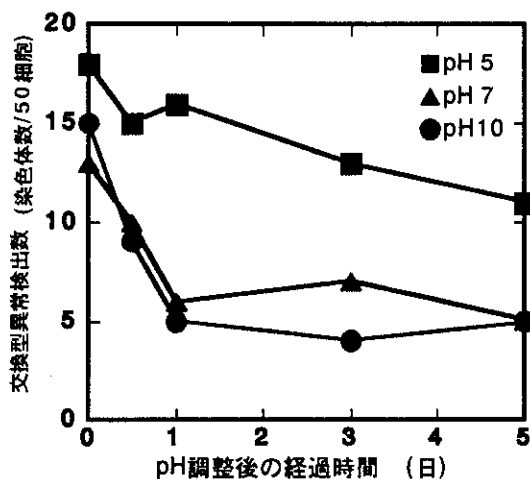


図3 染色体異常誘発性の変化

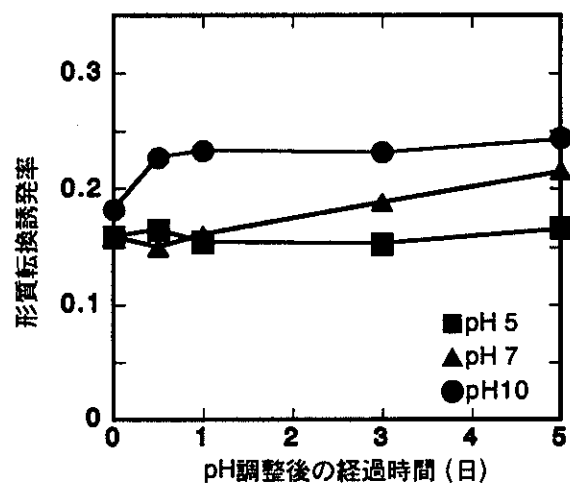


図4 形質転換誘発性の変化

していくものであることがわかる。pH 値が高いほど速やかに低減している。

図 4 は、二段階試験によって測定された形質転換誘発性の変化を示したものである。増大傾向を示し、pH 値が高いほど増大速度も大きいことがわかる。

図 3, 4 から、染色体異常誘発性と形質転換誘発性とは変化傾向が全く逆であることが明らかとなった。

このときのクロロホルムとジクロロ酢酸濃度の変化を、それぞれ図 5, 6 に示す。ともに増大し、pH 値が高いほど増大速度も大きい。

一方、TOX およびカルボニル化合物の変化を、それぞれ図 7, 8 に示す。ともに減少し、pH 値が高いほど減少速度も大きいことがわかる。ただし、減少速度は両者の間で異なっている。

ほかに、プロモーション活性との関連を想定して芳香族有機塩素化合物を測定したが、形質転換誘発性が増大する（図 4）のとは逆に低減する結果となった⁸⁾。

以上の結果、定性的に、TOX とカルボニル化合物は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することがわかった。

次に低減または増大速度を求めてみる。低減速度については次の一次反応を仮定した式

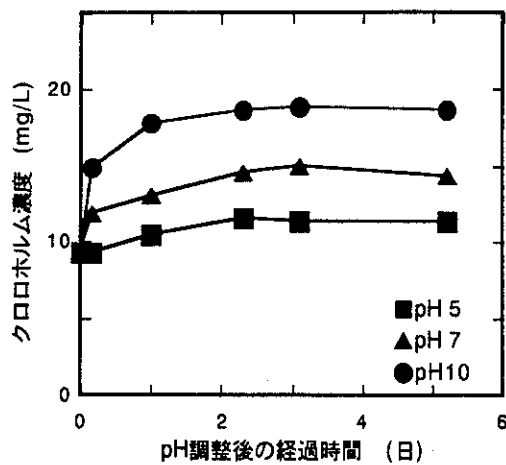


図 5 クロロホルム濃度の変化

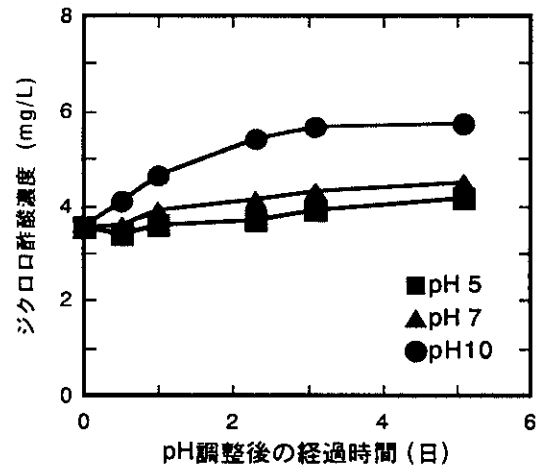


図 6 ジクロロ酢酸濃度の変化

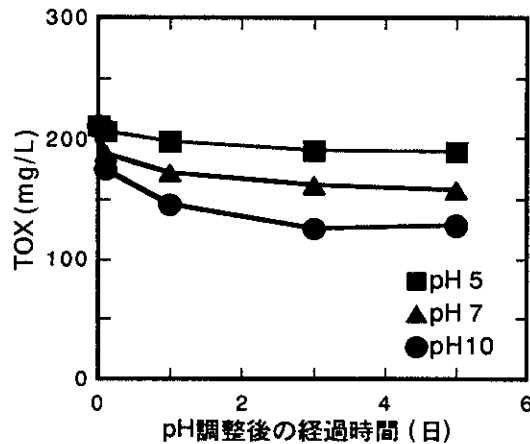


図 7 TOX の変化

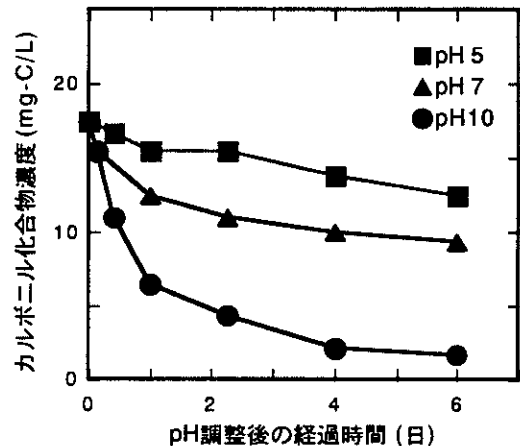


図 8 カルボニル化合物の変化

を用いる。

$$I_t = I_0 \cdot \exp(-K_I t) \quad (1)$$

ここに、 I_0, I_t : 初期または t 時間後の誘発性または物質濃度、 K_I : 減少速度定数。図 9 に結果を示す。染色体異常誘発性の低減は、TOX とカルボニル化合物の低減よりも速やかであることがわかる。

染色体異常誘発性の低減は、pH すなわち水酸化物イオンの濃度と比例関係にある点特徴である⁹⁾。また、この低減速度を、二酸化塩素処理水の染色体異常誘発性の低減速度と比較すると、塩素処理水の方が大きくより不安定であることを示した¹⁰⁾。二酸化塩素処理水の染色体異常誘発性の方がより安定であることを意味する。二酸化塩素処理によって生成する有機塩素化合物は極めて少量で、変異原性も低いとされる。実際、染色体異常誘発性は二酸化塩素処理水の方が弱い。しかし、その染色体異常誘発性は、二酸化塩素処理水の方がより安定であるので、時間の経過とともに塩素処理水との差は縮まっていき、約 4 日後には同じレベルに達する。さらにその後は大小関係が逆転し、二酸化塩素処理水の染色体異常誘発性の方が大きくなることを推定した¹¹⁾。

一方、増大速度については、前駆物質の存在を仮定した次式によって定量化する。

$$P_t = P_0 + (P_m - P_0) \{1 - \exp(-K_P t)\} \quad (2)$$

ここに、 P_0, P_t, P_m : 初期または t 時間後の誘発性または物質濃度、 P_m : pH10 における最大値。図 10 に結果を示す。形質転換誘発性の増大はクロロホルムやジクロロ酢酸よりも速やかである。

(2) 非二段階試験による形質転換誘発性の変化

図 11 は、非二段階試験によって測定した形質転換誘発性の変化を示したものである。形質転換誘発性は次第に低減する結果となった。また、pH 値が高いほど低減速度は大きい。この傾向は、図 4 の二段階試験の結果とは逆で、図 3 の染色体異常誘発性の変化傾向

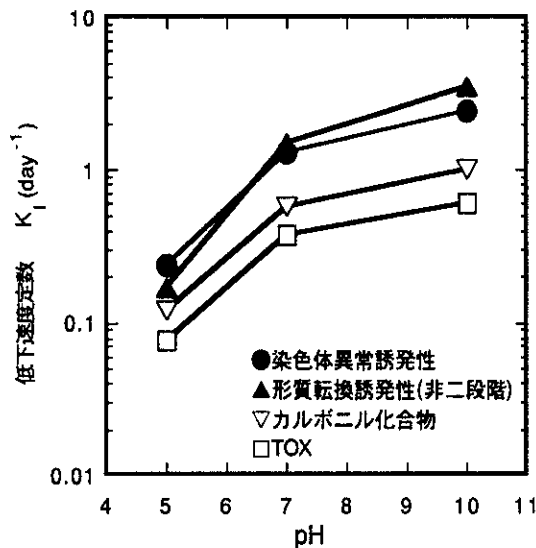


図 9 塩素処理後の低下速度

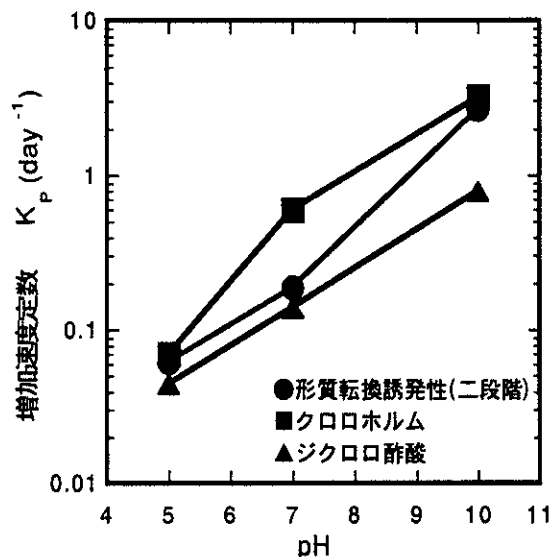


図 10 塩素処理後の増加速度

と一致している。非二段階試験では、イニシエーション過程を含めた形質転換誘発性を測定しているが、図11は、この活性が次第に低減していくことを示したものとして重要である。

図11でみられた減少速度を定量化した結果を図9中に同時に示した。非二段階試験による形質転換誘発性の低減速度は、染色体異常誘発性の低減速度と同レベルであることがわかる。すなわち、染色体異常誘発性として測定されるイニシエーション活性が大きく低減した結果、非二段階の形質転換誘発性も低減したと考えることができる。またこの結果は、塩素処理水のイニシエーション活性がプロモーション活性よりもはるかに大きいことを示唆している。

以上から得られた重要な結果は、クロロホルムやジクロロ酢酸のような典型的な副生成物が増大していくのとは逆に、塩素処理水の発がんに関連する有害性は次第に低減していくと推定される点である。

(3) 他の化学物質との比較

文献からイニシエーション活性、プロモーション活性またはその両方の活性をもつと考えられる物質を選定し、染色体異常試験および二段階の形質転換試験に供した。図12に14物質の結果を示す。横軸は染色体異常誘発強度、縦軸は形質転換誘発強度を示している。さらにこの平面上に、図3、4におけるpH7の結果を同時に示した。経時的変化は矢印によって示されている。

まず、塩素処理水の初期の水についてプロットされた位置を他の物質と比較すると、塩素処理水は形質転換誘発性よりも染色体異常誘発性の方が強いことがわかる。先に考察したように、

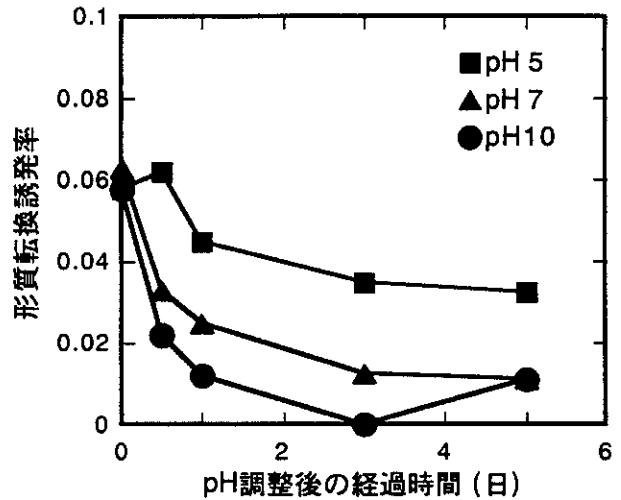


図11 形質転換誘発性の変化
(非二段階形質転換試験の結果)

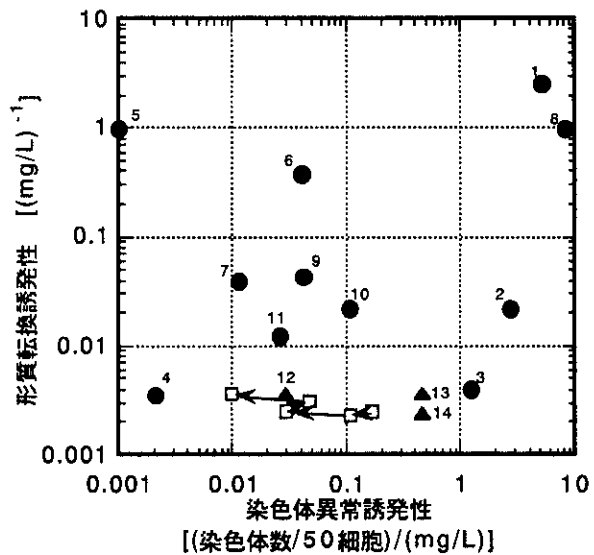


図12 染色体異常誘発性と形質転換誘発性の関係
形質転換試験は二段階試験による。
□→□は、塩素処理水の変化を示す。

- 1, 4-NQO; 2, Kercetin; 3, 5-fluorourasil; 4, sodium nitrite;
- 5, TPA; 6, mezerein; 7, BHA; 8, 3-MC; 9, teoferin; 10, urea;
- 11, caffein; 12, chloroform; 13, dichloroacetic acid;
- 14, trichloroacetic acid.