

表 4. 6. 金武ダム排水路水実験原水水質(MF 膜前処理後)

水質基準項目			快適水質項目		
項目	水質基準値 mg/l	原水	項目	指針値 mg/l	原水
一般細菌	100個/ml	260,000	マンガン	0.01	
大腸菌群	不検出	26	アルミニウム	0.2	0.014
カドミウム	0.01	0.000	残留塩素	1	0.0
水銀	0.0005	0.0000	2-メチルイソボルネオール	0.00001	0.00000
セレン	0.01	0.000	ジオスミン	0.00001	0.00000
鉛	0.05	0.000	臭気強度(TON)	3	4.0
ヒ素	0.01	0.001	遊離炭酸	20	3.6
六価クロム	0.05	0.001	有機物等	3	
シアン	0.01	0.000	総硬度(Ca, Mg 等)	10~100	
硝酸性窒素	10	0.03	蒸発残留物	30~200	
亜硝酸性窒素		0.000	濁度	0.1度	
フッ素	0.8	0.01	ランゲリア指数	-1程度	
四塩化炭素	0.002	0.000	pH値	7.5程度	
1,2-ジクロロエタン	0.004	0.0000	監視項目		
1,1-ジクロロエチレン	0.02	0.000	トランス1,2-ジクロロエチレン	0.04	0.000
ジクロロメタン	0.02	0.000	トルエン	0.6	0.000
シス1,2-ジクロロエチレン	0.04	0.000	キシレン	0.4	0.000
テトラクロロエチレン	0.01	0.000	p-ジクロロベンゼン	0.3	0.000
1,1,2-トリクロロエタン	0.006	0.0000	1,2-ジクロロプロパン	0.06	0.000
トリクロロエチレン	0.03	0.000	フタル酸ジエチルヘキシル	0.06	
ベンゼン	0.01	0.000	ニッケル	0.01	0.001
クロロホルム	0.06	0.001	アンチモン	0.002	0.0817
ジブromクロロメタン	0.1	0.001	ほう素	0.2	0.000
ブromジクロロメタン	0.03	0.001	モリブデン	0.07	0.000
ブromホルム	0.09	0.000	ウラン	0.002	0.000
総トリハロメタン	0.1	0.003	亜硝酸性窒素	0.05	
1,3-ジクロロプロパン	0.002	0.000	ホルムアルデヒド	0.08	
シマジン	0.003	0.0000	ジクロロ酢酸	0.02	
チウラム	0.006	0.0000	トリクロロ酢酸	0.3	
チオベンカルブ	0.02	0.000	ジクロロアセトリル	0.08	
亜鉛	1	0.030	抱水クロラール	0.03	
鉄	0.3	0.010	イソキサチオン	0.008	0.0000
銅	1	0.002	ダイアジノン	0.005	0.0000
ナトリウム	200	18.2	フェニトロチオン(MEP)	0.003	0.0000
マンガン	0.05	0.005	イソプロチオラン	0.04	0.000
塩素イオン	200	26.1	クロロニル(TPN)	0.04	0.000
総硬度(Ca, Mg 等)	300	42	プロピザミド	0.008	0.0000
蒸発残留物	500		ジクロリス(DDVP)	0.01	0.000
陰イオン界面活性剤	0.2	0.01	フェノカルブ(BPMC)	0.02	0.000
1,1,1-トリクロロエタン	0.3	0.000	クロニトフェン(CNP)	0.005	0.0000
フェノール類	0.005	0.000	イブプロフェン(IBP)	0.008	0.0000
有機物等	10	14.1	E P N	0.006	0.0000
pH値	5.8~8.6	7.1	ベンタゾン	0.2	
味	異常無		カルボフラン	0.005	
臭気	異常無		2,4-ジクロロフェニル酢酸	0.03	
色度	5度	4.0	トリクロピル	0.006	
濁度	2度	0.31	ダイオキシン類	1pg-TEQ/l	

5. 4. 3. 3 用いた計算式

各水質項目の阻止率及び回収率を以下の式の通り定義する。

$$(1) \quad \text{阻止率(\%)} = \frac{C2 - C3}{C2} \times 100$$

ここで、 $C2 = (C1 + C4) / 2$

C1 : エレメント入口水中の濃度

C3 : 透過水中の濃度

C4 : 濃縮水中の濃度

$$(2) \quad \text{回収率(\%)} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \times 100$$

ここで、 Q_1 : 透過水流量 [L/min]

Q_2 : 濃縮排水流量 [L/min]

5. 4. 4 実結果及び考察

5. 4. 4. 1 アンチモンの除去

(1) 原水の pH 及び回収率の影響

アンチモン除去に対する原水の pH 及び回収率の影響を調べるため、原水 pH は 3 から 7 まで、回収率を 30 %、50 % 及び 70 % とした際の阻止率を図 4. 2 に示した。原水のアンチモン濃度は、NTR-729HF-S4 では $100 \mu\text{g/L}$ 、NTR-7250-S4 では $60 \mu\text{g/L}$ であった。原水の pH7 というのは原水をそのまま (pH=7.8) を用いたものであり、pH 調整は硫酸及び水酸化ナトリウムで行った。図 4. 2 に示したように NTR-729HF によるアンチモンの阻止は原水の pH 及び回収率の影響を受けなく 99.3 % 以上の高阻止率を示した。また、NTR-729HF-S4 のアルカリ側でのアンチモン阻止率も酸性側と同様の傾向を示し、高い除去率を維持した。一方、NTR-7250-S4 によるアンチモンの阻止率は回収率の変化によらず pH のみの影響を受けることが明らかとなった。これは pH が低くなるにつれ原水中の硫酸イオンの濃度が高くなり、共存イオンの濃度が高くなることによってアンチモンの阻止率が高くなったものと考えられる。

(図 4. 2.)

(2) 原水濃度の影響

アンチモン除去に対する原水濃度の影響を調べた結果を図 4. 3 及び図 4. 4 に示した。NTR-729HF-S4 の実験では初期原水濃度が $100 \mu\text{g/L}$ であり、 $200 \mu\text{g/L}$ 、 $300 \mu\text{g/L}$ になるよう試薬の 5 価アンチモンを加えた。NTR-7250-S4 の実験では初期原水濃度が $60 \mu\text{g/L}$ であり、 $150 \mu\text{g/L}$ 、 $200 \mu\text{g/L}$ になるよう試薬の 5 価アンチモンを加え pH3 から 7 まで実験を行った。また、金式ダムの水を低濃度のアンチモンとし、自然の状態 (pH=7.8) で実験を行った。アンチモンの阻止率は原水アンチモン濃度及び原水 pH に関わらず、NTR-729HF-S4 は 98.3 % 以上、NTR-7250-S4 は 93.6 % 以上を示した。

従って、アンチモンの水道水質基準値である 0.002 mg/L に適合するために、原水中の 5 価アンチモン濃度が $150 \mu\text{g/L}$ 以下であれば、NTR-729HF-S4 を用い直接ろ過を行っても水道水質基準値以下まで低減することができると考えられる。

(図 4. 3.)

(図 4. 4.)

(3) 操作圧力の影響

アンチモン除去に及ぼす操作圧力の影響を明らかにするため圧力 0.30 MPa から 1.0 MPa に変えながら実験を行った。原水のアンチモン濃度は NTR-729HF-S4 では 100 μ g/L、NTR-7250-S4 では 60 μ g/L であり、回収率は各 50 %であった。操作圧力変化による流速及び阻止率の変化を図 4.5 及び 4.6 に示した。二つの膜とも圧力の増加により流速が増加したが、NTR-7250-S4 の方が NTR-729HF-S4 より圧力の影響を多く受けた。圧力の増加によりアンチモンの阻止率については、NTR-729HF-S4 は圧力の変化に関わらず 98.7 %以上の高い除去率を維持した。一方、NTR-7250-S4 は圧力の増加に従いアンチモンの阻止率が多く減少した。これは NTR-7250-S4 の流量に及ぼす圧力の影響が大きく、アンチモンより水の移動速度が非常に大きくなったためであると考えられる。

(図 4.5.)

(図 4.6.)

(4) 塩酸及び硫酸の影響

硫酸及び硝酸で原水の pH 調整を行い、アンチモンの阻止率に及ぼす酸の影響を調べた。回収率 70 %、0.75 MPa で実験を行った結果を図 4.7 に示した。

用いた pH 域では、酸の種類に限らず NTR-729HF-S4 によるアンチモンの阻止率が NTR-7250-S4 によるアンチモンの阻止率より高かった。また、pH 調整に用いた酸の種類は NTR-729HF-S4 及び NTR-7250-S4 によるアンチモンの阻止率に影響を与えなかった。これは原水中の硫酸がアンチモンの阻止率に影響を与えていものと考えられる。

(図 4.7.)

5. 4. 4. 2 電気伝導度及びイオン類の除去

(1) 原水中イオン類の濃度

NTR-729HF-S4 及び NTR-7250-S4 に用いた原水の水質を表 4.7 と 4.8 に示した。硫酸で pH 調整を行ったため、低 pH になるにつれ硫酸イオンの濃度及び電気伝導度の値が高くなった。各イオンの単位は mg/L、電気伝導度(E.C.)は μ S/cm である。

表 4.7. 原水の水質 (NTR-729HF-S4)

pH	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	Br	E. C.
3	20.6	0.86	13.6	3.62	39.1	127	0.08	356
5	20.5	0.85	13.6	3.67	39.8	106	0.06	245
7	20.2	0.86	13.2	3.22	38.0	13.1	0.06	189

表 4.8. 原水の水質 (NTR-7250-S4)

pH	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	Br	E. C.
3	14.8	0.72	8.50	2.40	24.0	82.2	0.08	536.0
4	14.9	0.72	8.50	2.50	25.2	36.8	0.10	216.0
5	14.6	0.72	8.70	2.40	24.6	26.6	0.08	173.3
7	16.8	0.74	8.90	2.70	24.7	6.10	0.08	154.3

(2) 原水の pH 及び回収率の影響

NTR-729HF-S4 及び NTR-7250-S4 における電気伝導度及びイオンの阻止率に及ぼす pH 及び回収率の影響を調べた。回収率 30%、50%、70% で pH は硫酸で 3、5、7 となるよう調整をし電気伝導度及びイオンの阻止率は回収率に影響されずほぼ一定であったことから、得られた結果中、回収率 50% のみを表及び図に示した。

NTR-729HF-S4 による電気伝導度及びアニオンの阻止率を図 4.8 に、カチオンの阻止率を図 4.9 に示した。一価アニオンである塩化物イオンと臭素イオンは pH の影響を多く受けたが、二価アニオンである硫酸イオンは pH によらずほぼ 100% の阻止率を示した。電気伝導度は総イオンの値であることから pH の変化により阻止率も変化した。また、カチオンの阻止率についても一価イオン類及び二価イオンはそれぞれ同じような傾向を示した。二価カチオンの方が一価カチオンの方より全 pH 域で 100% 近い高阻止率を示した。これは二価アニオンである硫酸イオンとの荷電バランスによる結果であると考えられる。

(図 4.8.)

(図 4.9.)

また、NTR-7250-S4 による電気伝導度及びアニオンの阻止率を図 4.10 に、カチオンの阻止率を図 4.11 に示した。

図 4.10 に示したように一価イオンである塩化物イオン及び臭素イオンの阻止率が二価である硫酸イオンの阻止率より pH の影響を受けた。塩酸イオンは pH が低くなることにより阻止率も低くなったが、硫酸イオンはほとんど pH の影響を受けず 93% 以上の阻止率を示した。図 4.11 に示したようにカチオンは各イオンの価数によりその阻止率が異なり、二価イオンは pH によらず常に一価イオンより高い阻止率を示した。また、異なる濃度である同価数のカチオンはそれらの濃度によらずほぼ一定の阻止率を示した。これらの結果から逆浸透膜によるイオン類の除去には、各イオンが持つ価数が非常に重要な因子でることが明らかになった。

(図 4.10.)

(図 4.11.)

(3) 操作圧力の影響

NTR-729HF-S4 及び NTR-7250-S4 によるアニオン及びカチオンの阻止率に与える操作圧力の影響を明らかにするため、圧力 0.30 MPa から 1.0 MPa に変えながら実験を行った。回収率は各 50% であった。NTR-729HF-S4 による結果を図 4.12 及び図 4.13 に、NTR-7250-S4 による結果を図 4.14 及び図 4.15 に示した。

NTR-729HF-S4 によるアニオン及びカチオンの阻止率は圧力の増加に従って増加した。しかし、図 4.14 に示したように圧力の変化によらず硫酸イオンが塩素イオンと臭素イオンより高い阻止率を示した。また、硫酸イオンは圧力の増加によるアンチモンの阻止率(5.4.4.1の(3))と同じような結果がえられ、圧力の増加につれ阻止率が減少した。これはアンチモンと同原理で説明できると考えられる。また、図 4.15 に示したようにカチオンの阻止率も圧力増加につれ阻止率が減少したが、カルシウムは圧力の変化によらずほぼ 100% の阻止率を示した。

(図 4.12.)

(図 4.13.)

(図 4.14.)

(図 4.15.)

(4) 塩酸及び硫酸の影響

イオン類の阻止率に対する原水中の酸の影響を調べるため、硫酸及び硝酸で pH 調整を行い各イオンの阻止率を比較した。NTR-729HF-S4 及び NTR-7250-S4 における硫酸の影響は前述した結果(5.4.4.2の(2))についてである。NTR-729HF-S4 における塩酸の影響を図

4.16と4.17に、NTR-7250-S4による結果を図4.18と4.19にそれぞれ示した。

塩酸によるpH調整の結果、硫酸によるpH調整の結果と比べ、低pHにおける塩化物イオンの阻止率が高くなった。これは低pH域での塩化物イオンの濃度が非常に高くなったためと考えられる。硫酸イオンの阻止率はpH調整に用いた酸の種類には影響を受けなかった。一方、NTR-7250-S4によるカチオンの阻止率は塩酸を用いpH調整を行った結果、低pH域で二価イオンであるCa及びMgイオンの阻止率は増加したが、一価イオンであるNa及びKイオンの阻止率は減少した。

(図4.16.)

(図4.17.)

(図4.18.)

(図4.19.)

5.4.5 まとめ

NTR-729HF-S4によるアンチモンの除去は回収率、原水濃度及び圧力変化に限らずほぼ一定の高阻止率を示した。一方、NTR-7250-S4によるアンチモンの除去は回収率及び、原水濃度には影響を受けなかったが、圧力増加によりアンチモンの阻止率が低減した。

アンチモンの除去にはpH調整に用いた硫酸及び塩酸の影響もなかった。

また、NTR-729HF-S4及びNTR-7250-S4における電気伝導度及びイオンの阻止率に及ぼす回収率の影響はなかった。二価アニオンである硫酸イオンはpHによらずほぼ100%の阻止率を示した。しかし、一価アニオンである塩化物イオンと臭素イオンの阻止率はpHの影響を多く受けた。

平膜を用いた結果より現場の実験で用いたスパイラルモジュールによるアンチモンの阻止率が高い値を示した。これは膜装置のモジュール及び原水中のイオン類の影響であると考えられる。

従って、環境水中のアンチモンを除去にはNTR-729HF-S4を用いた膜処理が、高回収率、高阻止率及びろ過水中の低濃度が得られる有効な処理方法であると期待される。

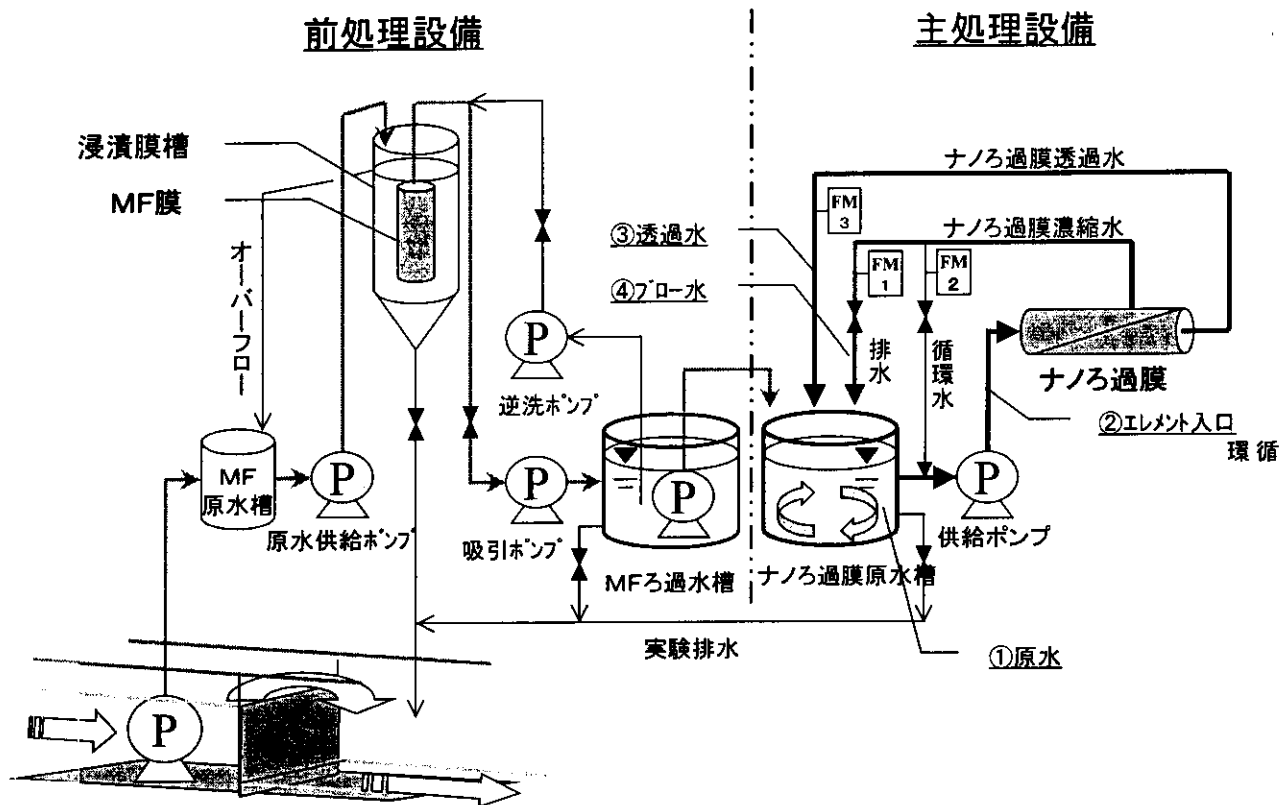


図 4.1. 実験装置のフローチャート

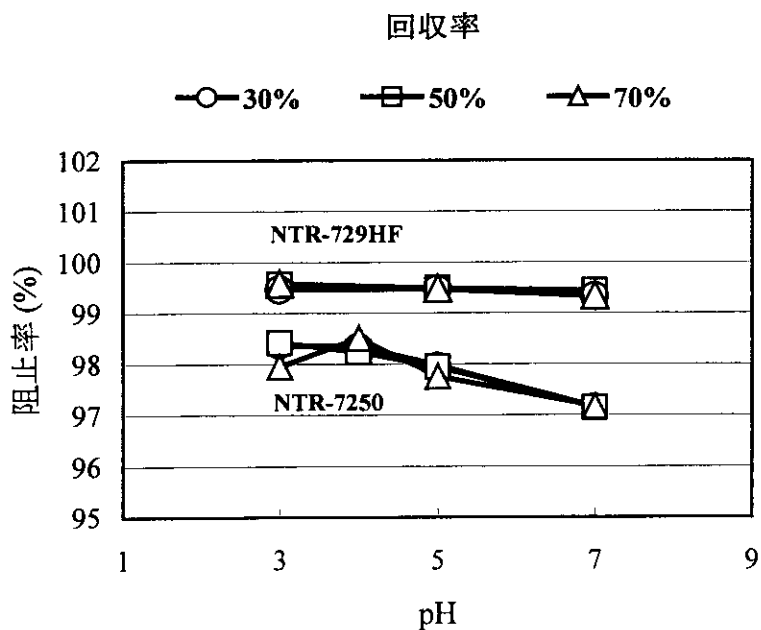


図 4.2. 原水の pH 及び回収率の影響

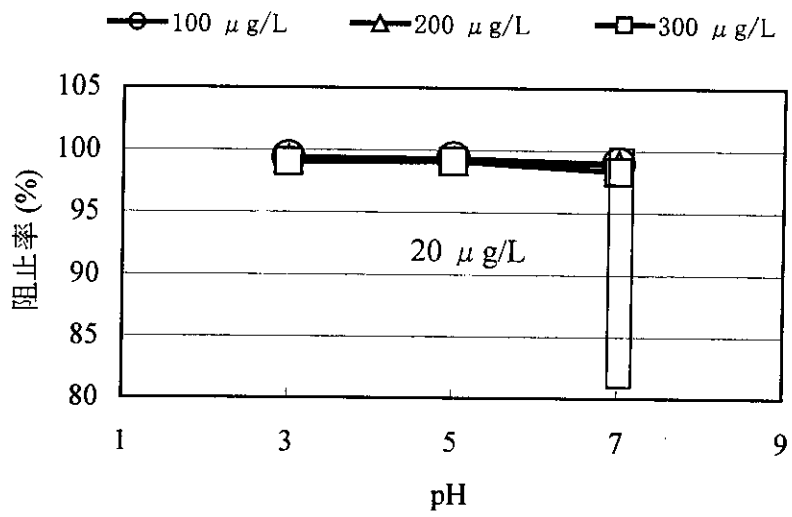


図 4.3. 原水濃度の影響(NTR-729HF-S4)

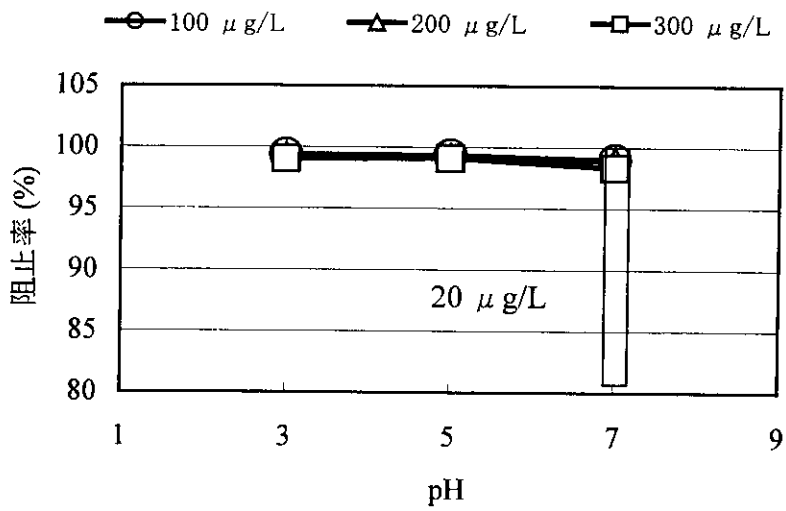


図 4.4. 原水濃度の影響(NTR-7250-S4)

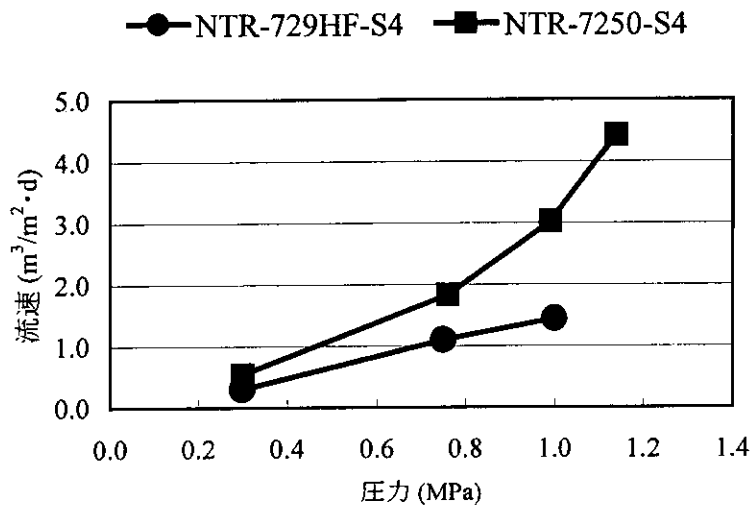


図 4.5. 流量に対する圧力の影響

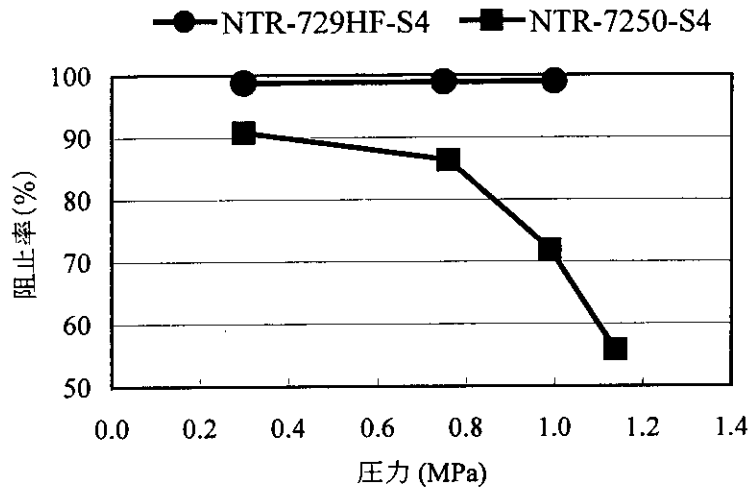


図 4.6. アンチモンの阻止率に対する圧力の影響

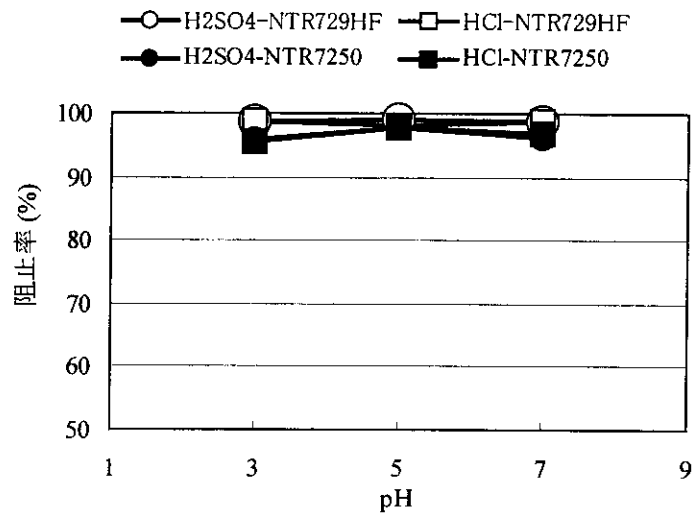


図 4.7. アンチモン阻止に及ぼす硫酸及び塩酸の影響 (NTR-729HF-S4)

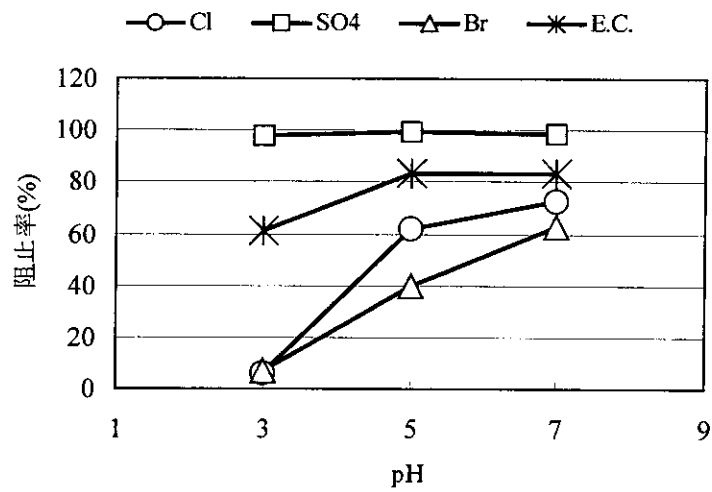


図 4.8. pH 変化による電気伝導度及びアニオンの阻止率 (NTR-729HF-S4)

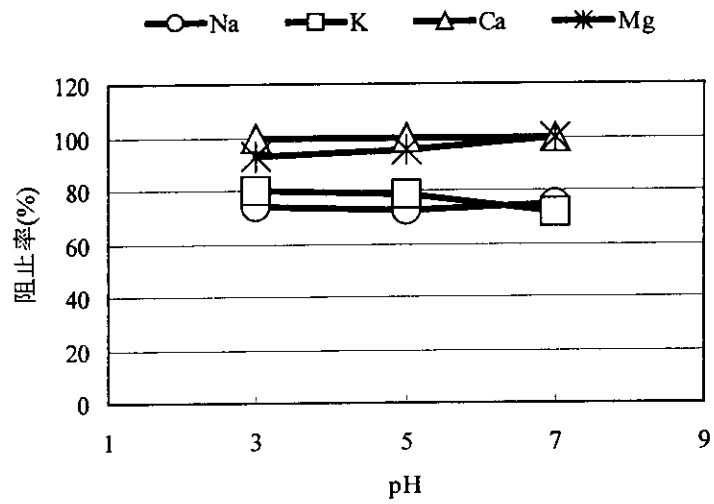


図 4.9. pH 変化によるカチオンの阻止率(NTR-729HF-S4)

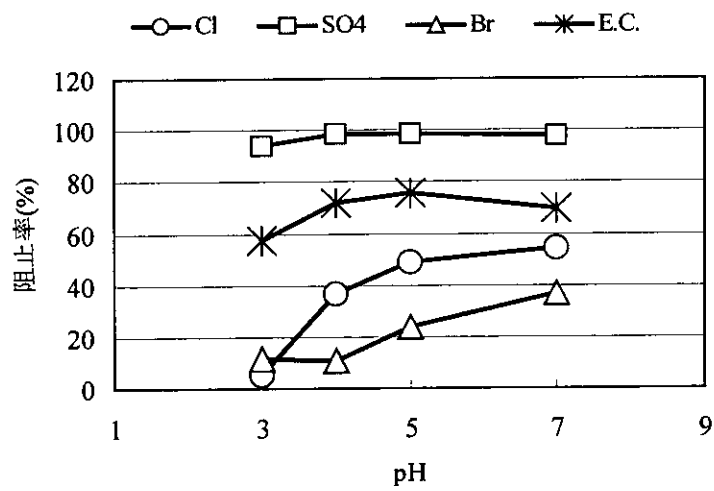


図 4.10. pH 変化による電気伝導度及びアニオンの阻止率 (NTR-7250-S4)

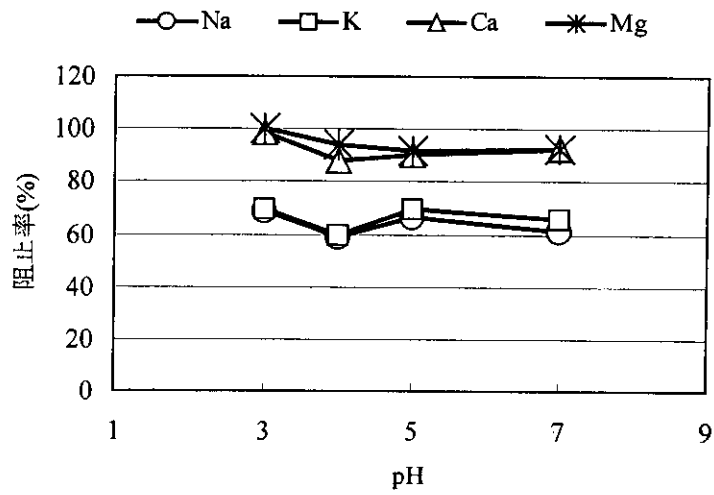


図 4.11. pH 変化によるカチオンの阻止率(NTR-7250-S4)

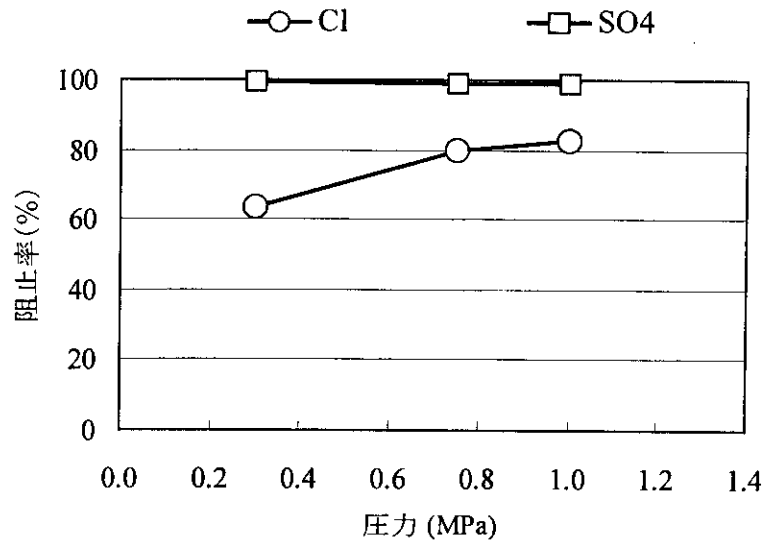


図 4.12. アニオンの阻止率に対する圧力の影響(NTR-729HF-S4)

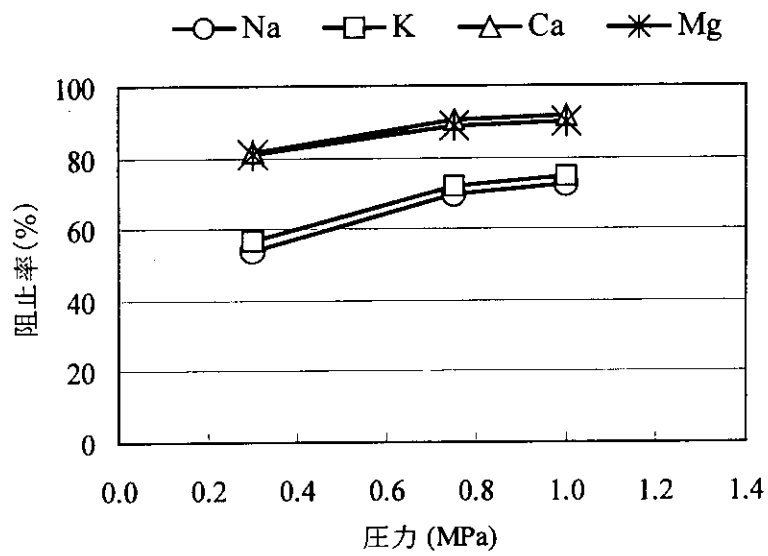


図 4.13. カチオンの阻止率に対する圧力の影響(NTR-729HF-S4)

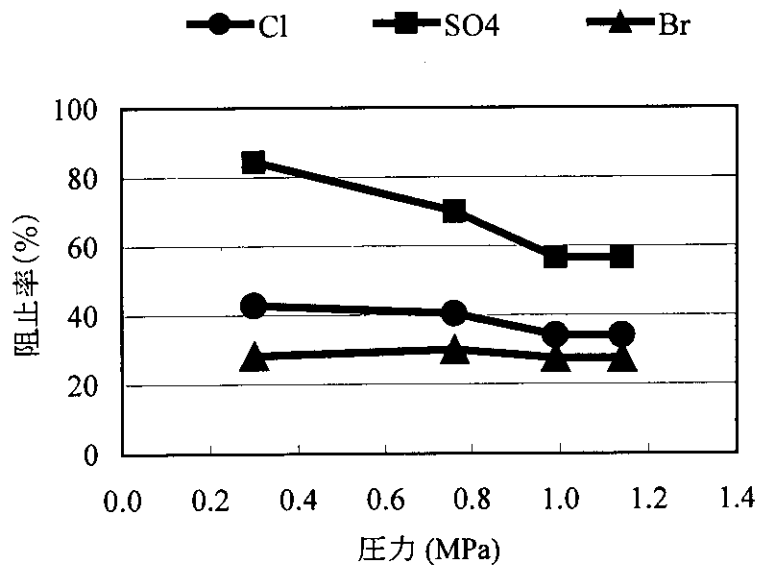


図 4.14. アニオンの阻止率に対する圧力の影響(NTR-7250-S4)

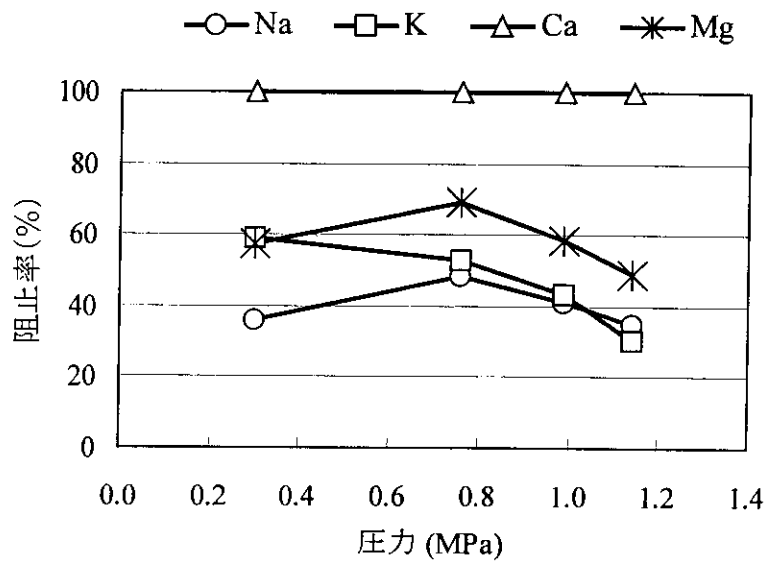


図 4.15. カチオンの阻止率に対する圧力の影響(NTR-7250-S4)

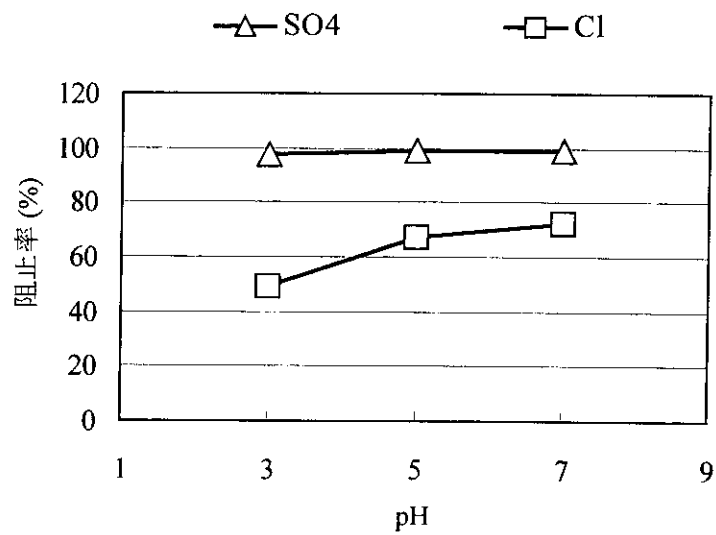


図 4.16. アニオン阻止率に及ぼす塩酸の影響 (NTR-729HF-S4)

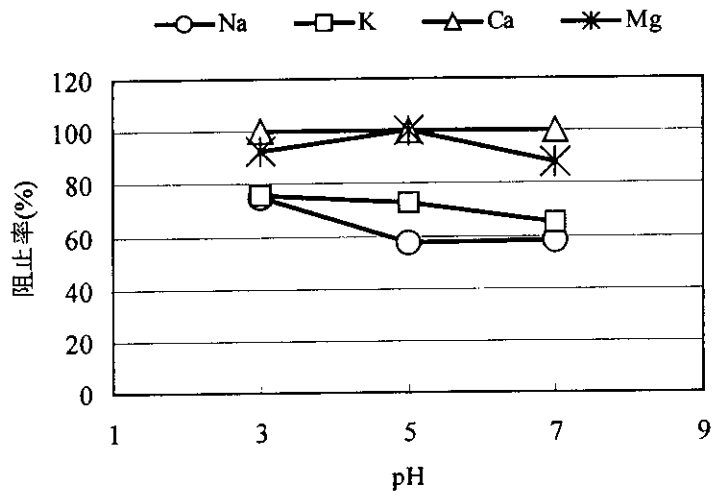


図 4.17. カチオン阻止率に及ぼす塩酸の影響 (NTR-729HF-S4)

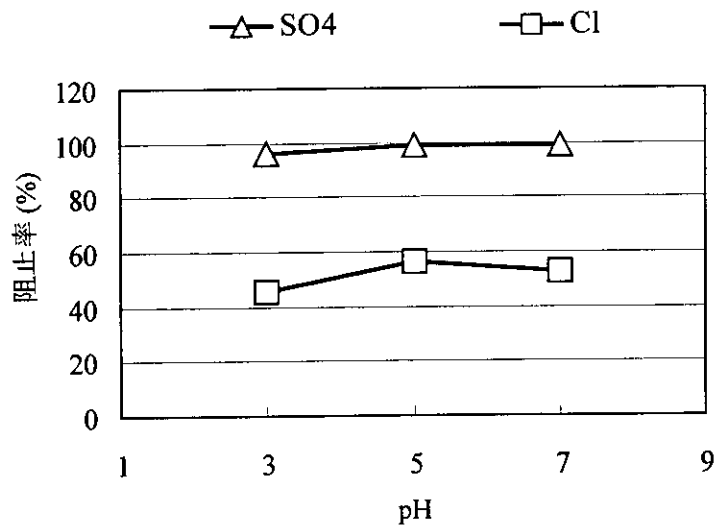


図 4.18. アニオン阻止率に及ぼす塩酸の影響 (NTR-7250-S4)

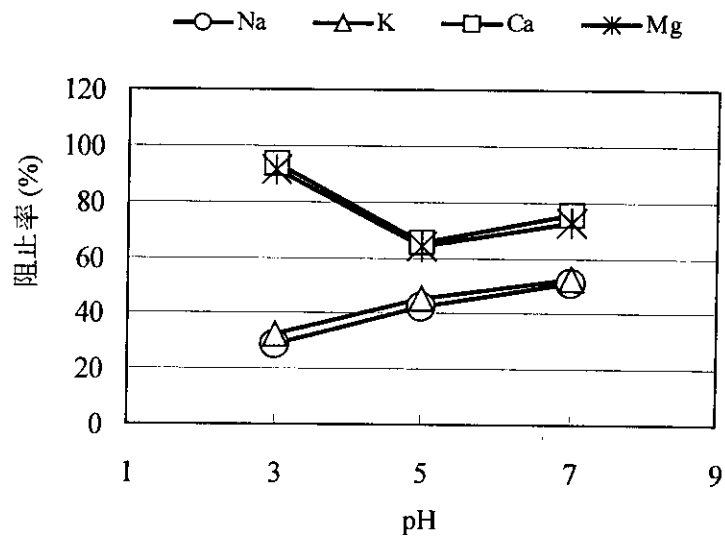


図 4.19. カチオン阻止率に及ぼす塩酸の影響 (NTR-7250-S4)

5. 5 おわりに

本研究では無機アンチモンである Sb(III)及び Sb(V)を対象とし、LC-ICP-MS を用いたアンチモンの化学形態別定量分析方法を確立した。その結果、Sb(III)及び Sb(V)の分析が短い保持時間で、同時分析ができた。

また、本研究に用いた環境水中には五価アンチモンのみ含まれており、さまざまなイオン類を含めていたため、純水系のアンチモンの方より高い阻止率を示した。電解質の存在によりアンチモンの阻止率は増加し、電解質の種類によってアンチモンの阻止率に与える影響も異なった。これらの結果から逆浸透膜によるアンチモンの除去には、共存するイオンの種類及び各イオンが持つ価数が大きい影響を与える重要な因子であることが明らかになった。

現場実験では、NTR-729HF-S4 によるアンチモンの除去は回収率、原水濃度及び圧力変化に限らずほぼ一定の高阻止率を示したが、NTR-7250-S4 によるアンチモンの除去は圧力増加によりアンチモンの阻止率が低減した。

従って、水処理システムにおける NTR-729HF-S4 膜の導入はアンチモン除去の有効な処理方法であると期待できる。

5. 6 研究成果

5. 6. 1 発表

- 1) Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes
; Meea KANG, Mutsuo KAWASAKI, Sinya TAMADA, Tasuku KAMEI
and Yasumoto MAGARA
; Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production
3-6 October 2000 Paris FRANCE
- 2) CHARACTERISTIC COMPARISON USING REVERSE OSMOSIS MEMBRANES
ON THE REMOVAL OF ARSENIC AND ANTIMONY
; Meea KANG, Mutsuo KAWASAKI, Sinya TAMADA, Tasuku KAMEI
and Yasumoto MAGARA
; 大韓環境工学会 2000 秋季学術研究発表会論文集 (I)
2000 年 11 月 3 日～4 日
- 3) The Application of Reverse Osmosis Membrane for the Removal of Arsenic in Drinking Water
; Meea KANG, Sinya TAMADA, Mutsuo KAWASAKI and Yasumoto MAGARA
; 12th IWA-ASPAC Regional Conference
5-9 November 2000 Chiangmai THAILAND
- 4) アニオンカラムを用いた無機アンチモンの分離及び定量に関する研究
; 姜美娥、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基; 水環境学会; 2001 年 3 月 14 日～16 日

5. 6. 2 論文

- 1) Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes
; Meea KANG, Mutsuo KAWASAKI, Sinya TAMADA, Tasuku KAMEI
and Yasumoto MAGARA
; Desalination 131 (2000) 293-298.
- 2) LC-ICP-MS を用いた水中アンチモンの化学形態別分離定量分析法の確立
; 姜美娥、亀井翼、眞柄泰基
; 水道協会雑誌, 第 70 巻第 3 号 (第 798 号) pp. 2-7.

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

1 ハロ酢酸低減化に関する処理技術

1. 1 低減化対策として導入可能な処理技術

今年度も昨年度に引き続き、ハロ酢酸低減策として導入可能な処理技術について、各処理性の検討を行った。処理技術としては、中間塩素処理、凝集処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、オゾン・生物活性炭処理及び二酸化塩素処理に着目し、その効果を検討した。以下、参加水道事業者による検討結果を記す。

1. 1. 1 中間塩素処理

沖縄県企業局の事例を示す。名護浄水場では、平成12年7月までは前塩素処理、平成12年8月からは中間塩素処理を行っている。前塩素処理実施時は、他浄水場系に比べハロ酢酸濃度が高い傾向がみられていたが、中間塩素処理実施後、ハロ酢酸5成分（クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ブromo酢酸、ジブromo酢酸）合計は浄水場浄水で5ug/L以下、送水末端でも7ug/L以下に抑えられるようになった。

福岡県南広域水道企業団の事例を示す。福岡県南広域水道企業団では、消毒副生成物の低減化及び粉末活性炭注入時における塩素の消費対策として、中間塩素処理導入に向けた検討を実施している。今回、前塩素注入方式と中間塩素注入方式における消毒副生成物の生成比較を行うため、以下のジャーテストを用いたバッチ実験を実施した。

原水 → 塩素添加 → 凝集 → デカンテーション → ろ過 → 残塩、THMs、ハロ酢酸の測定
(1L) ※ PAC: (固液分離) (0.45um) (30℃、24時間後、72時間後)
(23mg/L)

※塩素注入率

① 4mg/L ② 3.5mg/L ③ 3mg/L ④ 2.5mg/L

原水 → 凝集 → デカンテーション → 塩素添加 → ろ過 → 残塩、THMs、ハロ酢酸の測定
(1L) PAC (固液分離) ※ (0.45um) (30℃、24時間後、72時間後)
(23mg/L)

※塩素注入率

⑤ 4mg/L ⑥ 3.5mg/L ⑦ 3mg/L ⑧ 2.5mg/L
⑨ 2mg/L ⑩ 1.5mg/L ⑪ 1mg/L

表-1 前塩素及び中間塩素処理における消毒副生成物の生成量の比較

	シクロ酢酸 ($\mu\text{g/L}$)		トリクロロ酢酸 ($\mu\text{g/L}$)		T-THMs ($\mu\text{g/L}$)		次亜注入率 (mg/L)	残留塩素 (mg/L)		
	24hr	72hr	24hr	72hr	24hr	72hr		直後	24hr	72hr
①	14.5	18.3	14.7	16.6	30.5	39.1	4	2.4	2.16	1.05
②	10.3	14.1	12.2	13.4	28.4	35.7	3.5	2.09	1.84	0.95
③	9.7	13.9	11.3	14.7	27.1	35.8	3	1.77	1.22	0.8
④	9.3	12	9.7	12.1	27.1	34.7	2.5	1.38	0.93	0.53
⑤	9.7	13.3	9.7	11.6	29.1	38.5	4	2.68	2.13	1.63
⑥	9.5	14.3	8.7	12.6	29	38.1	3.5	2.1	1.75	0.97
⑦	9.5	12.9	9.3	10.6	28	37.1	3	2	1.55	0.78
⑧	9.6	11.1	8.8	10.6	28	37.9	2.5	1.44	1.08	0.37
⑨	8.9	10.6	8.8	10	26.8	34.7	2	1.24	0.62	0.54
⑩	8.5	8.9	8	8.3	25.2	30.4	1.5	0.48	0.31	0
⑪	7.3	7.1	6.4	6.2	23.2	24.2	1	0.42	0.2	0

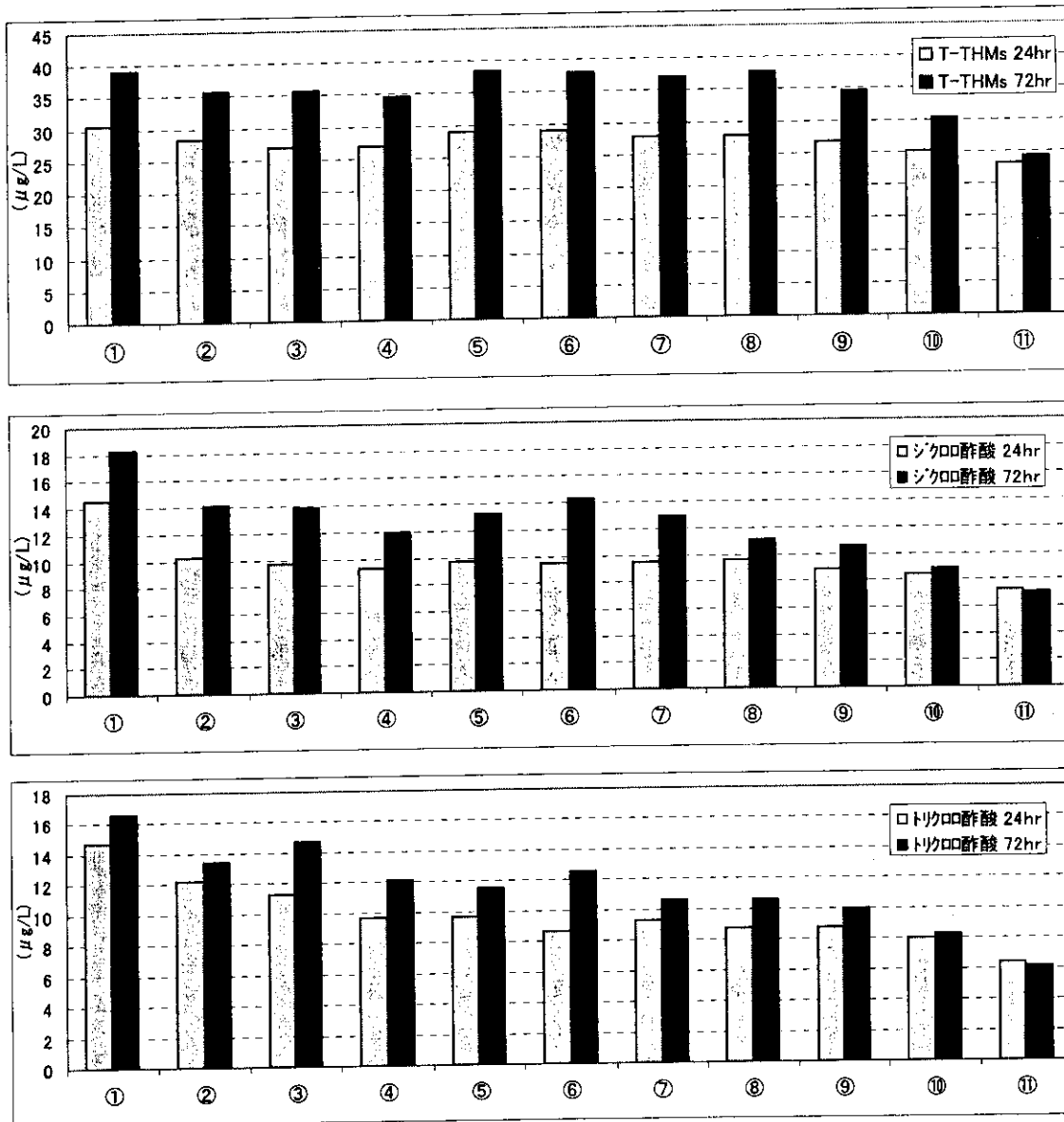


図-1 前塩素及び中間塩素処理における消毒副生成物の生成量の比較

前塩素処理と中間塩素処理の生成量の比較をする場合、同一の塩素注入率における試験区を比較対象とするのは妥当ではない。例えば、実プラントで前塩素注入率 2mg/L が注入された場合、混和（凝集）池で残留塩素は 1mg/L 程度、また沈澱池出口では残留塩素は 0.5mg/L 程度しか残っていない。つまり、原水との接触において初期消費や沈澱池内での消費（自己分解を含む）によって、1.5mg/L が消費されたことになる。よって、今回の実験では、前塩素処理の試験区①の場合、中間塩素処理の⑦⑧⑨と DBPs 生成量の比較をするべきである。

その結果、表-1、図-1 から総トリハロメタンでは 72 時間後において、最大（試験区①と⑨）で約 11% の低減効果が認められる。（試験区⑩と⑪は残留塩素が消失したため比較対象外とした）

総トリハロメタンと同様に、ジクロロ酢酸で試験区①と⑦⑧⑨を比較した場合、最大（試験区①と⑨）で約 42% の低減効果が認められる。これは、生成要因としてジクロロ酢酸

の方がトリハロメタン類よりも懸濁性前駆物質の影響を大きく受けていることが示唆された。また、トリクロロ酢酸においては、ジクロロ酢酸と同様に、前塩素処理に比べ中間塩素処理を行う方が、最大（試験区①と⑨）で約40%の低減効果が認められた。

阪神水道企業団の事例を示す。高度浄水処理施設（凝集沈澱/オゾン/BAC/凝集/砂ろ過）における凝集沈澱処理のみによる前駆物質の除去性は、臭素系の前駆物質を除いて原水の40～60%程度は除去できている。このことは、現行の浄水システムのまま中間塩素処理へ変更することで、トリハロメタンやハロ酢酸等の消毒副生成物の生成を低減できる可能性を示している。高度浄水処理への移行が難しい水道事業者では、中間塩素処理への移行は、消毒副生成物の低減化を図るために実現可能（導入の可能性が高い）選択肢の一つであるが、消毒効果の低下による現行水質基準の指標病原微生物項目のみならず、新たに病原性原虫やウイルス等の新興・再興病原微生物に対する留意が必要であり、消毒副生成物の低減化と微生物安全性の面から適切に評価しなければならない。

大阪府水道部の事例を示す。高度浄水処理（凝集/沈澱/砂ろ過/オゾン/BAC/消毒）沈澱処理水のDCAA生成能は12ug/Lであり、従来処理浄水（前塩素急速ろ過法）のそれ（17ug/L）に比べて約30%低い値を示した。この結果はDCAA生成能の除去に関して中間塩素処理が従来処理に比べて約30%の低減効果をもつことを示すものである。

総じて中間塩素処理は、トリハロメタン以上にジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の低減効果が確認された。しかしながら、消毒・酸化効果減少による水質低下には十分留意が必要である。

1. 1. 2 凝集処理

福岡県南広域水道企業団の事例を示す。実プラントの原水に70%硫酸を注入して、原水pHを調整し、前塩素-凝集・沈澱-砂ろ過の通常処理を行い、硫酸注入系及び無注入系におけるろ過池出口水のトリハロメタン及びハロ酢酸類の生成量を比較した。併せて、濁度、アルミニウム濃度を測定し、凝集改善の効果を検証した。

その結果、原水を6.8まで下げることによって、フロックの形成に改善が認められ、濁度、総粒子数、総アルミニウムにおいて、表-2に示すように硫酸無添加区と比較して明確な違いが確認された。しかし、トリハロメタンは約30%低減化されたものの、ハロ酢酸は凝集効果を強化しても硫酸無添加区との比較において違いは認められなかった。これは、活性炭による低減化と同様、ハロ酢酸の前駆物質が溶解性物質に起因しているためと推測される。

表-2 硫酸添加有無による処理性比較

H ₂ SO ₄	原水pH	PAC (mg/L)	濁度 (度)	総粒子数 (個)	総AL (mg/L)	総THMs (ug/L)	DCAA (ug/L)	TCAA (ug/L)
無注入	7.4	21	0.0108	182,742	0.134	9	2.6	4.8
注入	6.8	21	0.0005	13,749	0.020	6	2.6	4.9

阪神水道企業団の事例を示す。凝集強化処理による生成能の低減効果に関する調査には、猪名川浄水場高度浄水施設の着水原水（淀川表流水）を供試試料とした。表-3に調査に用いた着水原水の水質測定結果を示す。なお、調査に用いた着水原水は、降雨による濁度上昇初期の水であり、各水質項目とも平常時より高い値を示していた。

表-3 調査に用いた着水原水の水質測定結果

	水温 ℃	濁度 度	色度 度	pH	加剤度 度	伝導率 uS/cm	KMnO4 mg/L	TOC mg/L	UV260 —	NH3-N mg/L	Al mg/L	Fe mg/L
原水	22.5	9.0	20	7.2	32	157	7.6	1.7	0.051	0.26	0.23	0.31
// (溶存)			7.5					1.7			0.01	0.02
	CHCl3	1Br	2Br	THMs	CH	DCAN	CAA	DCAA	TCAA	BAA	DBAA	BCAA
	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
原水生成能	45.1	9.7	2.8	57.6	15.7	4.9	3.5	22.5	28.4	1.0	<1.0	3.8
// (GFB)	31.1	8.5	2.8	42.4	9.8	4.0	2.6	15.7	20.0	1.0	<1.0	3.4

表-4 凝集処理の条件

凝集剤	硫酸バンド、塩化第二鉄
注入率	30、40、60、80 mg/L
凝集pH	pH5.0、6.5、8.0
凝集条件	急速攪拌110rpm・7分、緩速攪拌40rpm・10分、静置沈降15分
水温・室温	22℃

本調査は表-4に示す凝集条件により硫酸アルミニウム（硫酸バンド）と塩化第二鉄とで、凝集 pH 及び凝集剤注入量の増加による生成能の低減効果を比較した。凝集 pH が pH5.0、6.5、8.0 になるように調整した着水原水 1 斗中に凝集剤を注入率 30 ~ 80mg/L 浄水場実注入率~実注入率+50mg/L の範囲) の 4 段階で添加し、急速攪拌 110rpm で 7 分、緩速攪拌 40rpm で 10 分、静置沈降 15 分の条件で凝集試験を行い、静置後の上澄水 200ml を分析試料とした。図-2、図-3 に硫酸バンド及び塩化第二鉄の各凝集条件での濁度、色度、全有機炭素、UV260 吸光度、アルミニウム、鉄及び消毒副生成物生成能の挙動を示す。

塩化第二鉄では凝集剤に起因する色度の上昇がみられる。残留濁度と色度は硫酸バンド、塩化第二鉄のいずれも pH6.5 付近が最も低く、淀川表流水では pH6.5 付近が最適凝集 pH 域であり、この範囲をはずれたところでの凝集性は悪くなる傾向を示す。

濁度の傾向と同じくクロロホルム、プロモジクロロメタン、抱水クロラール、ジクロロアセトニトリル及びジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸生成能も最適凝集 pH6.5 付近で凝集による低減が大きい。最適凝集域をはずれる凝集 pH でも、ある程度の凝集による低減は認められるが、この範囲では凝集剤に起因するアルミニウム、鉄が多く残留する。塩化第二鉄はほとんどが不溶性の鉄であるが、硫酸バンドは総アルミニウム中に占める溶存アルミニウムの量が多くなる。実際の浄水処理では、処理水のアルミニウム濃度増加（漏出）が凝集処理における制約要因となる。ジプロモクロロメタン、プロモ酢酸生成能については、今回の調査結果では凝集処理による低減効果は認められなかった。

図-4 ~ 図-6 に硫酸バンドと塩化第二鉄の凝集 pH6.5 での各生成能の低減効果を示すが、凝集剤注入率の増加による低減効果の比較では硫酸バンドは浄水場実注入率 30mg/L で THMs、抱水クロラール、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸生成能は 60% 程度の低減が認められた。浄水場実注入率+50mg/l にまで増加させても凝集による低減効果の向上は、あまり認められなかった。塩化第二鉄では注入率増加による低減効果の向上が見られ、硫酸バンドより幾分よい傾向を示した。