

図-1 ハロ酢酸類及び無機イオン類のクロマトグラム(濃度:1 μ M、注入量:1ml)

3 ハロ酢酸の生成特性

3. 1 原水の紫外外部吸光度(E260)による消毒副生成物生成量の推測

3. 1. 1 研究目的と背景

水質基準値、監視項目などが近年増加しつつあるが、いずれの項目もその測定に多大の労力と時間を要するため、測定頻度は年一度、または数ヶ月に一度であるような項目が多くみられる。塩素添加により生成するトリハロメタン(THMs)や、ハロ酢酸(HAAs)などの消毒副生成物を直接することも多大の労力と時間を要する。したがって時々刻々と変動するTHMs ハロ酢酸(HAAs)などの濃度を絶えず測定し、その生成量抑制のための強化凝集を行うなどの迅速な対応は困難である。本研究はいずれの水道原水にも普遍的に存在し、かつ迅速簡単に精度よく測定可能な波長260nmにおける紫外外部吸光度(E260)により消毒副生成物の生成量を迅速に推測する可能性を検討することを目的とした。

3. 1. 2 実験方法

塩素添加実験に用いた原水は、環境水試料として江別パルプ排水、旭川パルプ排水（河水により希釈されている。）、石狩泥炭水、釧路泥炭水、下水放流水（高度処理水）の5種類。これらをガラス繊維ろ紙（Whatman、GF/B）でろ過したものを試料水として用いた。また、試薬試料水として、フミン酸（和光純薬）、フミン酸（Aldrich）、クラフトパルプリグニン（KPリグニン）（Aldrich）、リグニンスルホン酸（Aldrich）の4種類を用いた。試薬は水酸化ナトリウム水溶液に溶かし、精製水を用いて希釈してすべて10mg/lに調整した。

測定対象物質は、THMsとして、クロロホルム、ブromジクロロメタン、ジブromクロロメタン、ブromホルムの4種、HAAsとして、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ブrom酢酸の4種である。

各試料水のE260、DOCを測定した結果を表-1に示す。

表-1 各試料水のE260、DOC

	DOC(mg/L)	E260
江別パルプ排水	19.0	0.503
石狩泥炭水	8.8	0.335
釧路泥炭水	2.6	0.108
旭川パルプ排水	2.3	0.075
下水放流水	3.7	0.098
KPリグニン	1.6	0.198
フミン (wako)	4.0	0.409
リグニンスルホン酸	3.1	0.09
フミン酸 (aldrich)	2.2	0.233

3. 1. 2. 1 紫外外部吸光度測定

各試料水を光路1cmの石英セルに入れ、波長260nmでの紫外外部吸光度を分光光度計（セントラル化学、DR/4000型）で測定した。E260はpHによって値が変動するため、試料水のpHを7に調整してから測定を行った。

3. 1. 2. 2 DOC測定

フタル酸水素カリウム2.125gを精製水1Lに溶かし、全有機炭素標準液（1mgC/ml）を作成する。これを用いて4点検量線を作成し、全有機炭素計（島津製作所、TOC-5000A）を用い、最大5回まで繰り返し測定し、そのうち信頼性の高い3つのデータを平均したものを

測定値とした。

あらかじめガラス繊維ろ紙で懸濁物質を除去した試料水を、塩酸で酸性化、高純度空気を通気処理し、IC（無機体炭素）を除去した後、TC（全炭素）を測定したものをDOCとする。

3. 1. 2. 3 塩素処理

各試料水に、数段階に添加量を変えて次亜塩素酸ナトリウムを添加し、DPD法で24時間後の残留塩素濃度を測定する。残留塩素濃度測定には、分光光度計（セントラル化学、DR/4000型）を用いた。塩素添加量と残留塩素濃度の関係を表す直線のグラフを作成して、残留塩素濃度が約1mg/lになるおよその塩素添加量を求める。

その添加量から、さらに±0.5～1.0 mg/lの範囲で数段階に塩素添加量を変えて添加し、直ちにスターラーで攪拌しながら硫酸と水酸化ナトリウム溶液でpHを7に調節したものを、トリハロメタン類測定の際は18mlの褐色バイアルに、ハロ酢酸類測定の際は150mlの褐色瓶に空気相がなくなるように満水にして、25℃の恒温槽で24時間反応させる。

24時間後、残留塩素濃度が約1 mg/lとなったサンプルにアスコルビン酸ナトリウム溶液を加えて塩素化反応を終了させ、検水とした。

ただし、トリハロメタン類測定の際は、褐色バイアルに入るサンプル量が少ないため、数本のサンプルを同じ塩素添加濃度で同時に塩素処理し、そのうち一本を残留塩素測定用に使い、その測定値を残り数本の残留塩素濃度とした。

3. 1. 2. 4 トリハロメタン生成量測定

GC/MS（Hewlett Packard、HP 6890 GC System/HP 5973 Mass Selective Detector）を用いたヘッドスペースーガスクロマトグラフィー質量分析計を用いてイオン選択検出法（SIM）で測定した。本法の定量下限値は検水量80mlのとき、各揮発性有機化合物として0.0005～0.005mg/lである。

この測定において定量下限値付近の測定精度はCV約20%である。

3. 1. 2. 5 ハロ酢酸生成量測定

検水を硫酸酸性化で、塩化ナトリウムを飽和量以上加え、tert-ブチルメチルエーテルで抽出し、ジアゾメタンによるメチル化を行い、ガスクロマトグラフィー質量分析計を用いてイオン選択検出法（SIM）で測定した。

定量下限値は、検水量50mlのときクロロ酢酸は0.050mg/l、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸はともに0.003mg/l、プロモ酢酸は0.004mg/lである。

この測定において、定量下限値付近の測定精度はCV約20%である。

3. 1. 3 実験結果と考察

図-1は、塩素処理により生成したTHMsとHAAsの生成比を示したものである。今回測定した環境試料においては、生成比0.67～0.87と、ほぼ同じ生成特性が得られた。図-2は各原水から生成したHAAsの構成を示す。いずれの原水でもHAAsの主たる成分はトリクロロ酢酸である。反応時間が24時間と長く、十分な量の残留塩素が残存したこともその主たる

要因と考えられる。図-3はそれぞれTHMs、HAAs生成量とE260の関係を示したものである。環境試料ではTHMs、HAAsともにE260と高い相関関係が得られた。また、環境試料と試薬試料では明らかに異なる特性を示した。これらの性質の異なるグループはDOC/E260値によって分類することができる。すなわち、図-4に示すように一般的に環境水はDOC/E260値が20~60の範囲の値を示すのに対し、今回測定した試薬試料はリグニンスルホン酸を除きその値が20以下であり、環境水とは異なる性質を持った試料であることがわかる。試薬試料のDOC/E260値が10程度と環境水に比べて低いことは、質量中に占める不飽和結合部の存在密度が高いか、モル吸光係数の大きい不飽和結合部の存在を示唆している。一般的に糖類のように紫外部260nmに吸収を示さない成分の生成能は低いですが、今回、用いた試薬試料のように質量中に占める不飽和結合部の存在密度が高く、モル吸光係数の大きすぎる場合は、THMsや、HAAsの生成能は逆に低くなる場合もあることを示している。このように試料の性質が大きく異なり、E260単一では消毒副生成物生成量を予測するための指標として不十分である場合、図-5のDOC/E260のような比較的測定の容易な指標を用いて、原水のタイプを調べ、予測精度を上げることが考えられる。

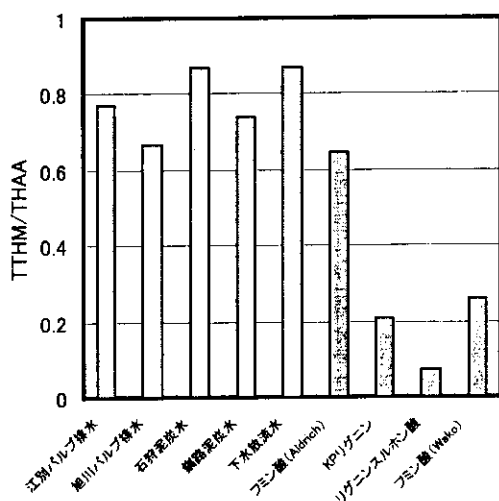


図-1 各原水のTHM/THAA

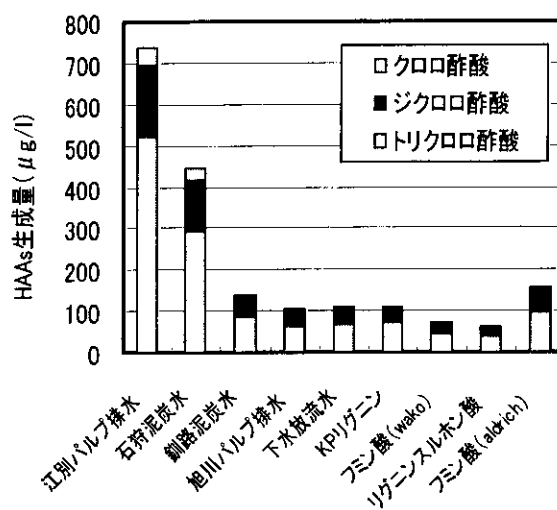


図-2 各原水から生成したHAAsの構成

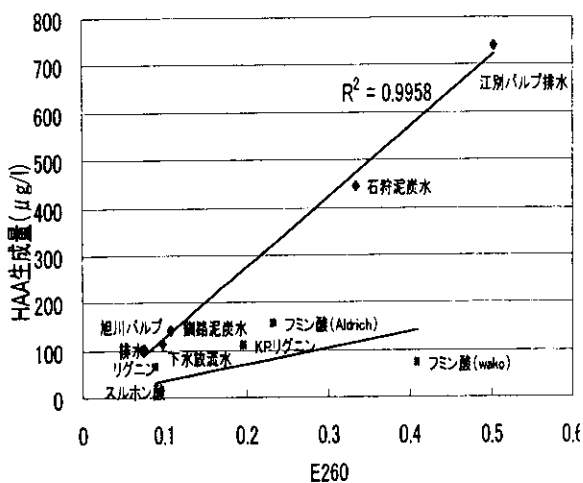


図-3 HAA生成量とE260の相関

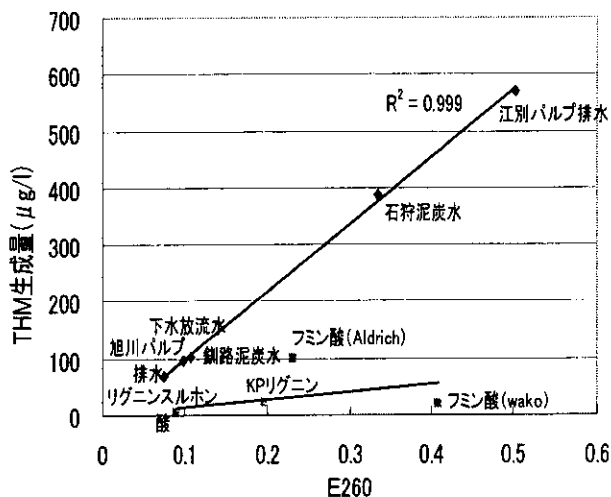


図-4 THM生成量とE260との相関

3. 1. 4 まとめ

紫外部吸光度であるE260は、浄水処理過程で生じる消毒副生成物であるTHMs、HAAsの生成量と高い相関を示し、その測定の簡便さ、迅速さから、浄水の水質予測、評価に適している。また、E260単一では消毒副生成物生成量を予測するための指標として不十分である場合、DOC/E260のような比較的測定の容易な指標により原水を分類し、予測精度を上げることが考えられる。

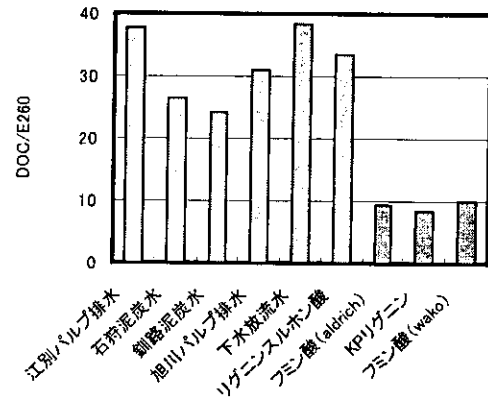


図-5 各試料水のDOC/E260

3. 2 温度、接触時間、pH、塩素添加量等水質要因による生成特性

3. 2. 1 温度による生成特性

温度によるハロ酢酸生成特性を調べるため、原水に塩素添加後、pHを7に調整し、5℃から25℃までの水温にて1日後の生成量を測定した。各水温における生成量を表-2 図-6に示す。各ハロ酢酸とも水温に対して生成量はほぼ直線関係にあり、水温5℃から25℃への増加率はジクロロ酢酸110%、トリクロロ酢酸100%とほぼ約2倍に増加し、他のハロ酢酸も70%から110%の増加率を示した。一方、クロロホルムは約2.5倍に増加しハロ酢酸よりも高い増加率を示した。図-7に各水温における各ハロ酢酸構成比を示すがジクロロ酢酸が約30%、トリクロロ酢酸55%と変化は見られなかった。

表-2 水温とハロ酢酸生成量 (μg/l)

	DCAA	TCAA	BDCAA	BCAA	CDBAA	DBAA	クロロホルム
5℃	12	23	4.4	1.7	0.2	0.1	17
10℃	15	30	6.2	2.2	0.3	0.1	19
15℃	18	35	6.9	2.5	0.4	0.2	24
20℃	22	39	7.7	2.9	0.4	0.2	30
25℃	26	45	7.5	3.4	0.4	0.2	41

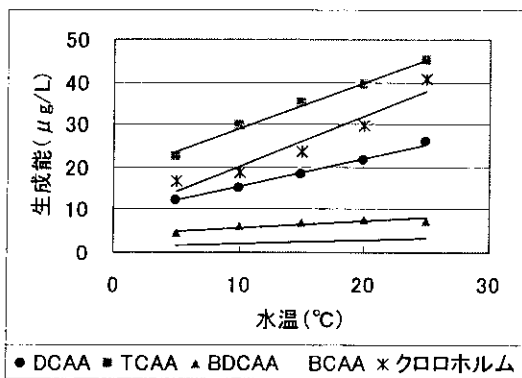


図-6 水温とハロ酢酸生成量

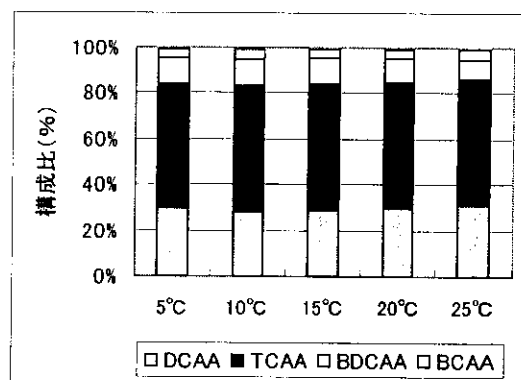


図-7 水温とハロ酢酸構成比

3. 2. 2 浄水濃度の経日変化

浄水をバイアル瓶に満水状態で密閉し、浄水流水中に浸せきし、1,3,7日後に取り出し、ジクロロ酢酸、クロロホルム濃度を測定した。浄水と経日後の相関を各々図-8、図-9に示す。各日数経過後の増加率は、この期間についてほぼ一定でジクロロ酢酸の1,3,7日後の増加率は、130%、156%、188%、クロロホルムは、140%、174%、226%であった。図-10に各増加率を示した。ジクロロ酢酸の経日的増加率はクロロホルムと比べて低かった。

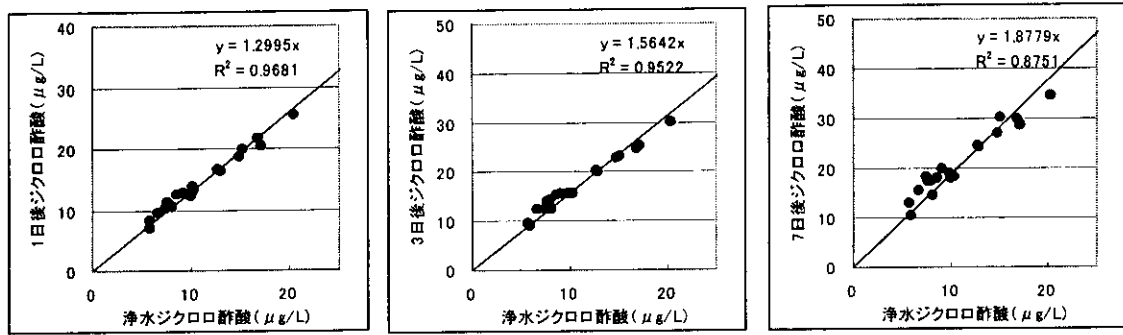


図-8 浄水と経過日数後ジクロロ酢酸

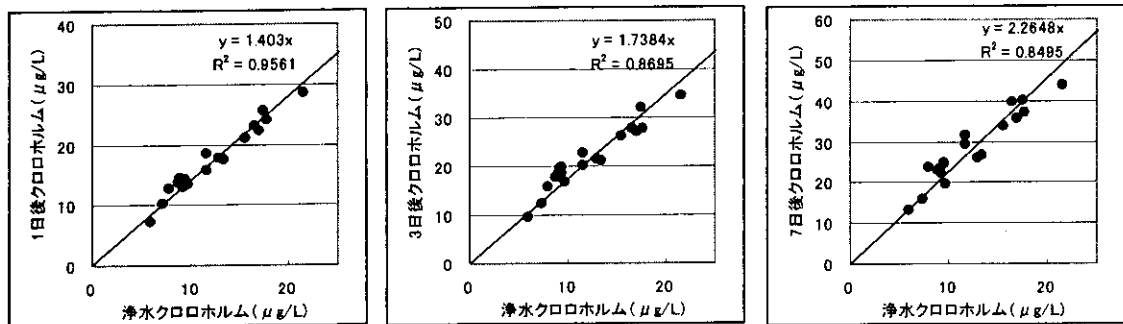


図-9 浄水と経過日数後クロロホルム

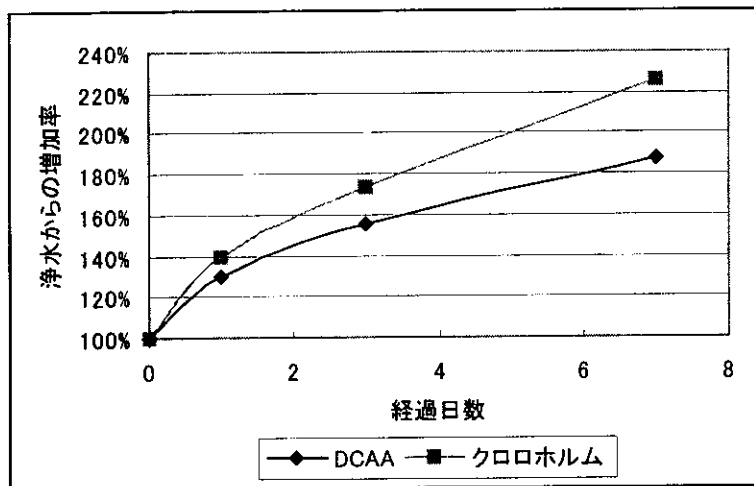


図-10 経過日数後の増加率

3. 2. 3 pHによるハロ酢酸生成特性

試料水に塩素添加後、pHを5,7,9に調整し、各消毒副生成物の生成量を調査した。図-11、にpHによる生成量、図-12にpH7を基準とした生成割合を示した。クロロホルムは、高pHでの約2倍近い増加、低pHでの半減とpH依存性が非常に大きい。一方、ハロ酢酸では、トリクロロ酢酸が高pHで半減したがジクロロ酢酸では、pHによる影響は、あまりみられず、クロロホルムとジクロロ酢酸の生成過程の相違を表している。

[採水日:H12.7.25 原水濁度:2.9, pH:7.4, E260:0.21, TOC:1.9mg/l]

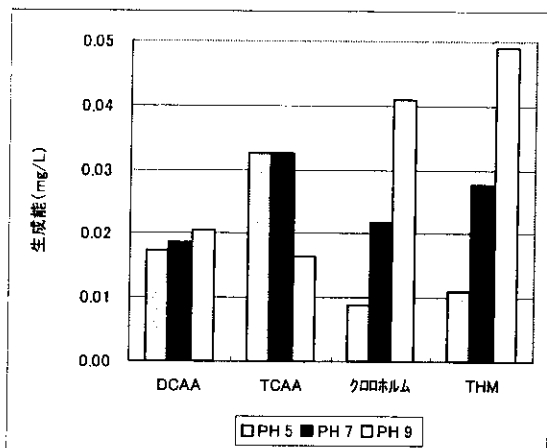


図-11 pHによる生成能

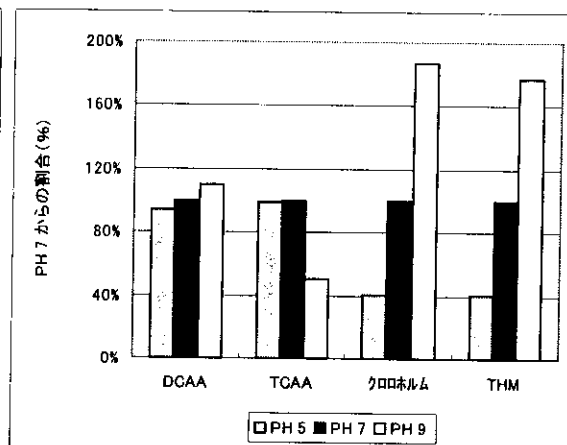


図-12 pH7を基準とした生成割合

3. 2. 4 塩素量による生成特性

塩素添加量による生成特性を調べるために添加量を3.5ppmから9.0ppmまで変化させて9時間、24時間及び72時間後のハロ酢酸等の生成量を測定した。表-3に結果を、図-13に各接触時間における生成量を示す。接触時間9時間において塩素添加量による生成量の差はジクロロ酢酸1.3倍、クロロホルム1.2倍、総トリハロメタン1.1倍と大きく変わらなかったのに対してトリクロロ酢酸は2.5倍と塩素添加量に大きな影響を受けた。この傾向は接触時間24時間においてもトリクロロ酢酸で1.7倍と若干、差が縮小したものの大きな変化は見られなかった。1mg/l程度の残留塩素濃度を維持した条件で塩素添加量が生成量に与える影響は比較的小さいものであった。

表-3 塩素添加量と生成量 (mg/l)

接触時間	塩素添加量	DCAA	TCAA	クロロホルム	T-THM	残留塩素
9h	3.5PPM	0.017	0.019	0.023	0.028	1.0
	4.5PPM	0.019	0.033	0.024	0.029	1.7
	6.0PPM	0.021	0.042	0.026	0.031	3.1
	9.0PPM	0.022	0.048	0.027	0.032	5.4
24h	3.5PPM	0.024	0.037	0.032	0.038	0.6
	4.5PPM	0.026	0.046	0.034	0.040	1.2
	6.0PPM	0.031	0.057	0.036	0.042	2.5
	9.0PPM	0.033	0.062	0.038	0.044	4.7
72h	3.5PPM	0.030	0.047	0.048	0.056	0.1
	4.5PPM	0.037	0.062	0.052	0.060	0.5
	6.0PPM	0.043	0.074	0.055	0.063	1.6
	9.0PPM	0.049	0.081	0.059	0.067	3.2

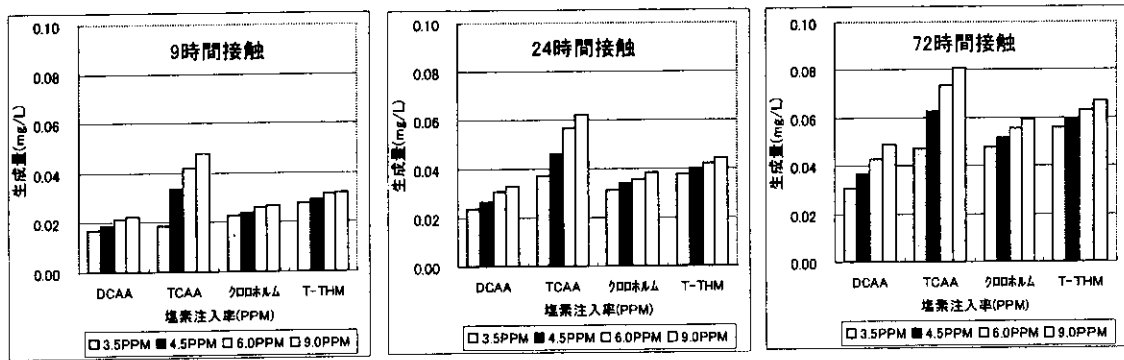


図-13 各接触時間における塩素添加量と生成量

3. 2. 5 まとめ

- (1) 水温が5℃から25℃までの1日後のハロ酢酸生成量は水温に対して、ほぼ直線関係にあり、約2倍に増加した。
- (2) 浄水におけるジクロロ酢酸濃度は1, 3, 7日後に各々130%、156%、188%に増加した。これはクロロホルムと比べて低い増加率であった。
- (3) pHによるハロ酢酸生成特性についてはトリクロロ酢酸が高pHで減少したがジクロロ酢酸ではpHによる影響はあまりみられず、pH依存性が大きいクロロホルムと対照的に生成過程の相違が見られた。
- (4) トリクロロ酢酸の生成は塩素添加量の影響を大きく受けたが残留塩素を1mg/l程度維持した条件では塩素量が生成量に与える影響は比較的小さいものであった。

3. 3 塩素処理副生成物の温度特性からの生成予測

3. 3. 1 はじめに

GC/MSで測定を行った河川系の2原水（木曾川及び江戸川）、湖沼系の1原水（霞ヶ浦）を用いた場合のトリハロメタン類とハロ酢酸類の生成にかかわる影響因子（特に温度条件）に着目した時の生成特性についての検討を行った。また、水質管理の指標として生成能試験の短時間化の可能性や、測定頻度の多いトリハロメタン類を代替指標としてハロ酢酸類、特にジクロロ酢酸の生成量の予測について検討を行った一部をここで報告する。

3. 3. 2 実験方法

木曾川、江戸川、霞ヶ浦の3原水を口径0.45μmのメンブランフィルターで吸引ろ過したものを試料水とした。このとき使用した原水の水質を以下の表-4に示す。

この試料水を250ml褐色瓶に入れ、30mg/l次亜塩素酸ナトリウム溶液添加し、水温20, 40, 60, 80℃の条件下で、30, 60, 120分静置した。所定時間静置したのち、L-アスコルビン酸を褐色瓶の中に添加して残留塩素を消去した後、t-ブチルメチルエーテルで抽出、ジアゾメタンでメチル誘導体化したものをGC/MSで測定した。

さらに同じ試料水を用いて、次亜塩素酸ナトリウム溶液注入率を木曽川で2mg/l、江戸川で4mg/l霞ヶ浦で6mg/lとした場合のトリハロメタン及びハロ酢酸生成能を測定した。このときのGC/MS測定条件についても上記と同様とした。

表-4 使用した原水の水質

	木曽川	江戸川	霞ヶ浦
pH	6.9	7.3	8.1
濁度 (度)	2.5	3.9	12
色度 (度)	4	4	14
アルカリ度 (mg/l)	15.5	41	54.1
KmnO ₄ 消費量 (mg/l)	3.1	5.1	10.5
電気電導率 (μS/cm)	—	289	298
塩化物イオン (mg/l)	—	—	37.0
アンモニア性窒素 (mg/l)	—	0.10	—
TOC (mg/l) *	1.215	1.443	3.345
E260*	0.098	0.118	0.302

*TOC、E260については、0.45 μmメンブランフィルターで吸引る過した溶液の測定値である。

3. 3. 3 結果及び考察

3. 3. 3. 1 静置温度におけるトリハロメタン及びハロ酢酸の生成特性について

図-14、図-15に静置温度の違いによるトリハロメタン及びハロ酢酸生成量の変化を示す。

この結果より試料水や静置時間にかかわらず、静置温度の上昇に伴って生成量は増加した。また、同一温度では、静置時間の増加に伴っても濃度が増加した。トリハロメタンでは温度上昇と共に、クロロホルム、プロモジクロロメタンが生成し、次いでジブロモクロロメタンが生成した。一方、ハロ酢酸では温度上昇と共に、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、プロモクロロ酢酸が生成し、次いでジブロモ酢酸、ジブロモクロロ酢酸が生成する傾向が見られた。

静置温度80℃の場合には、それぞれの試料水において60分の段階で最も高い値を示し、60分以降についてはそれぞれの試料水で減少傾向を示した。本試験においては消毒副生成物の揮散を防止するため、褐色瓶に試料水を満たし、塩素を注入した上で水封し、瓶を良く振って塩素の混和を図ったが、塩素の混合が十分に行われていない可能性もあり、また水温が80℃では、水温が均一になっておらずデータに多少のばらつきが出たことも考えられる。

さらに、トリハロメタン生成能と高温・高塩素濃度でのトリハロメタン生成量を比較すると、クロロホルムでは、木曽川、江戸川が40℃30分で、霞ヶ浦が40℃60分でほぼ生成能と同一レベルのクロロホルム量を生成することが分かった。また、総トリハロメタンでは木曽川が40℃30分で、江戸川が40℃90分で、霞ヶ浦が40℃120分で生成能と同一レベルの総

トリハロメタン量を生成した。

ハロ酢酸生成能と生成量の比較では、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸では、3試料水ともに40℃30分で、24時間後の生成能試験の結果を超える生成量となった。総ハロ酢酸についても木曾川・江戸川が40℃30分で、霞ヶ浦が40℃60分で、生成能を超える生成量となった。

3. 3. 3. 2 温度変化によるトリハロメタン及びハロ酢酸構成比の変化について

温度変化によるトリハロメタン構成比を図-16に、ハロ酢酸構成比を図-17に示す。この結果からトリハロメタン類ではクロロホルムが、ハロ酢酸類ではジクロロ酢酸の構成比が温度上昇とともに高くなっていることがわかった。それに対して、トリハロメタン類ではブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン等が、ハロ酢酸類ではトリクロロ酢酸が減少する傾向が見られた。他の物質もそれぞれの絶対量が増えていることを考慮するとクロロホルムとジクロロ酢酸は、他と比較して生成時の温度の影響を受けやすいことがわかった。

3. 3. 3. 3 トリハロメタンとハロ酢酸の相関性について

ハロ酢酸測定をトリハロメタン測定と比較すると、前処理で毒性の高いジアゾメタンを使用し、メチル誘導体化を行うなど煩雑な分析操作を要する。そこで比較的分析頻度の高いトリハロメタンからハロ酢酸の濃度が予測できないかどうか今回の実験データを用いて検証した。その結果を図-18に示す。

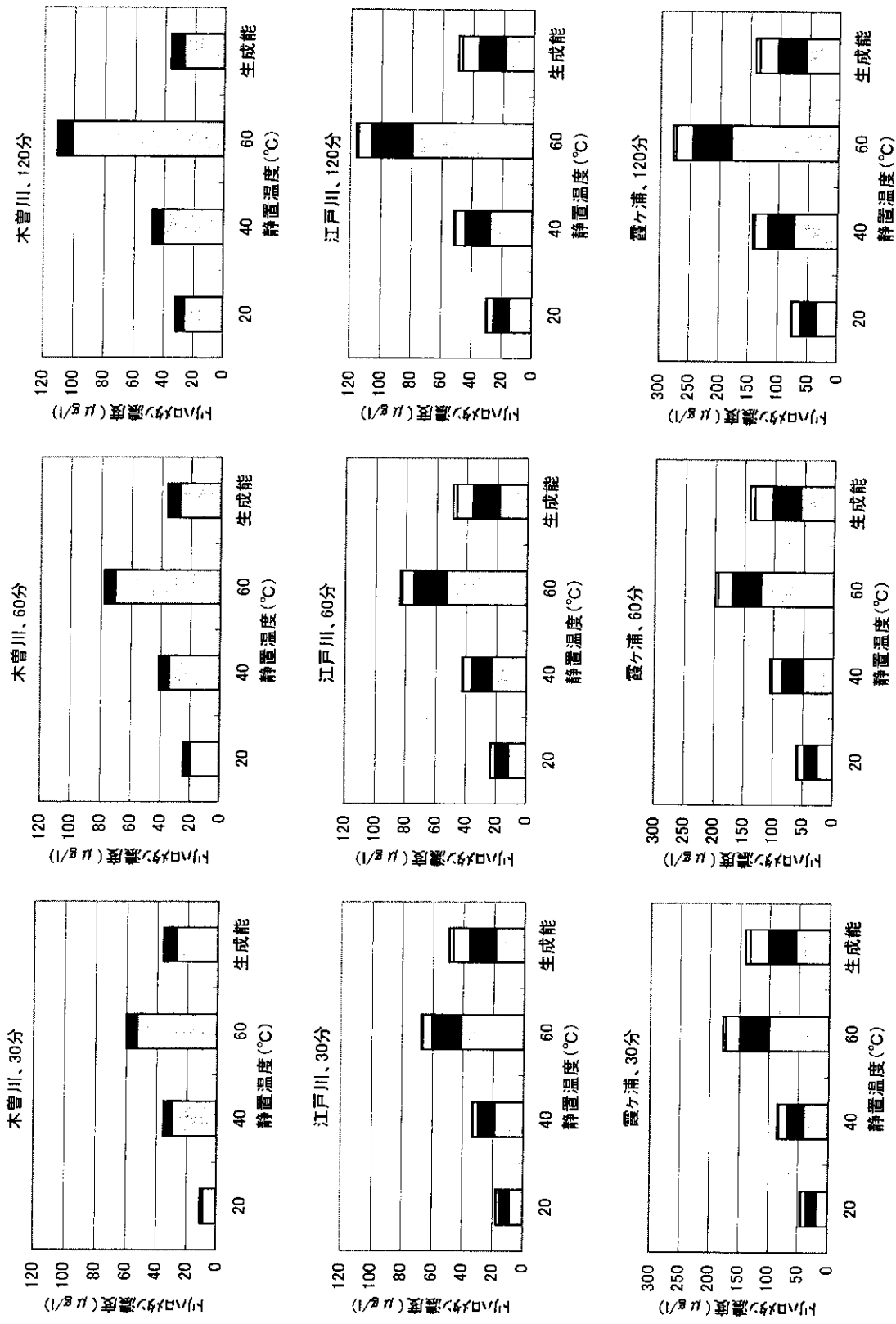
総トリハロメタンと総ハロ酢酸はいずれの試料水でも比較的良好な関係が得られた。ここで、各原水に対しての回帰式を比較してみると、木曾川がその傾きがほかに比較して大きいことがわかる。これは、水系による特徴的な結果と考えられる。

以上よりそれぞれの原水についてそのトリハロメタン濃度からハロ酢酸類、特にジクロロ酢酸濃度を予測することができることがわかった。

3. 3. 4 まとめ

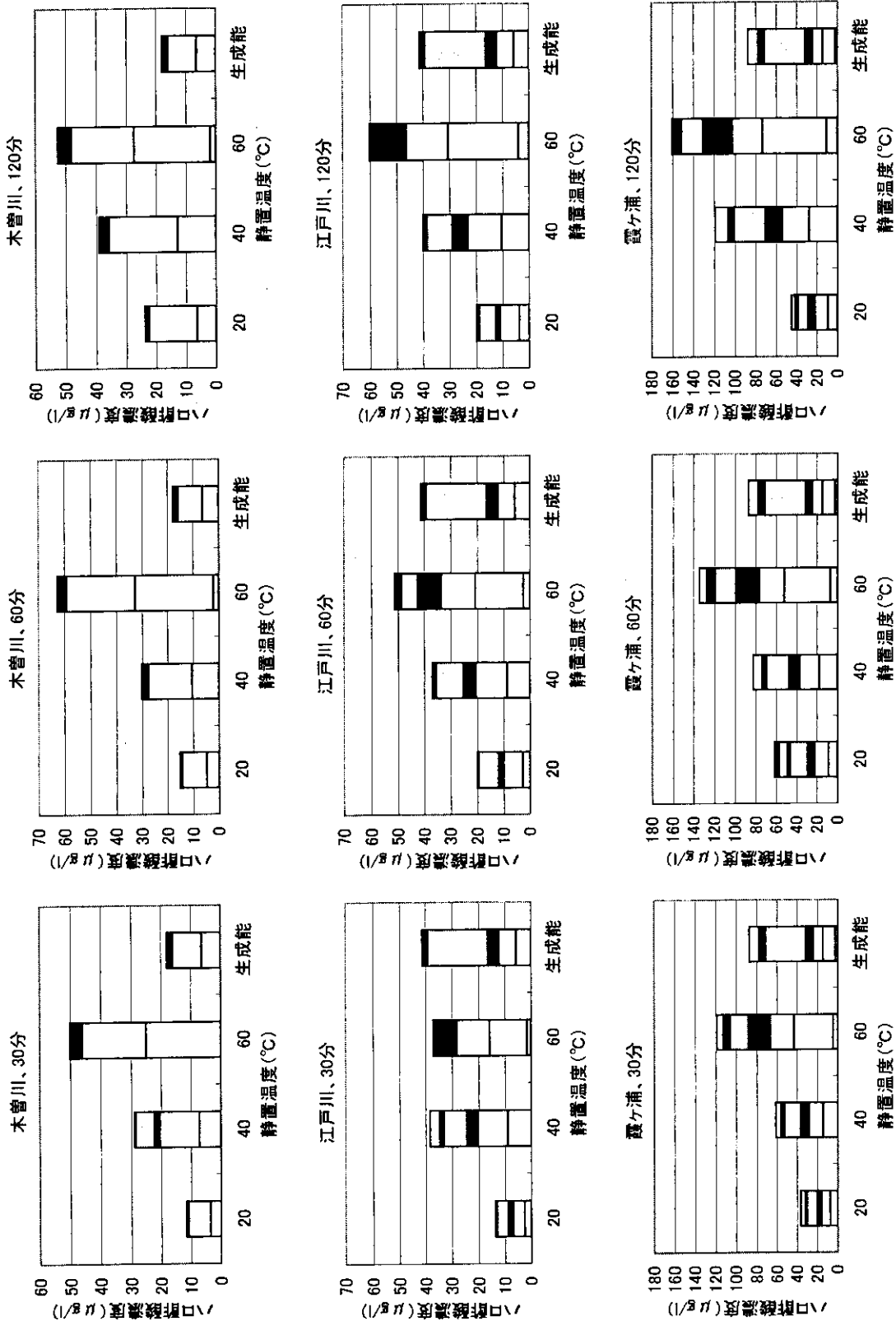
トリハロメタン及びハロ酢酸生成量は、温度上昇とともに増加傾向がみられた。また、同一温度で比較した場合、静置時間の増加にもなっても増加する傾向が見られた。これらの傾向は、ハロ酢酸に比べてトリハロメタンのほうが顕著であった。生成能試験との比較では、試料水によって多少異なるもののトリハロメタンでは40℃120分が、ハロ酢酸では40℃30分がほぼ相当する結果を得ることができた。また、温度上昇によるトリハロメタン、ハロ酢酸の構成比の変化からクロロホルムとジクロロ酢酸の構成比が大きく、特に温度の影響を受けやすいことがわかった。

総トリハロメタンと総ハロ酢酸、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸との濃度相関は良好であった。しかし、試料水によってその回帰式の傾きは異なり水系による違いが見られたことから、水系の特徴を把握して生成予測を行うことが必要である。

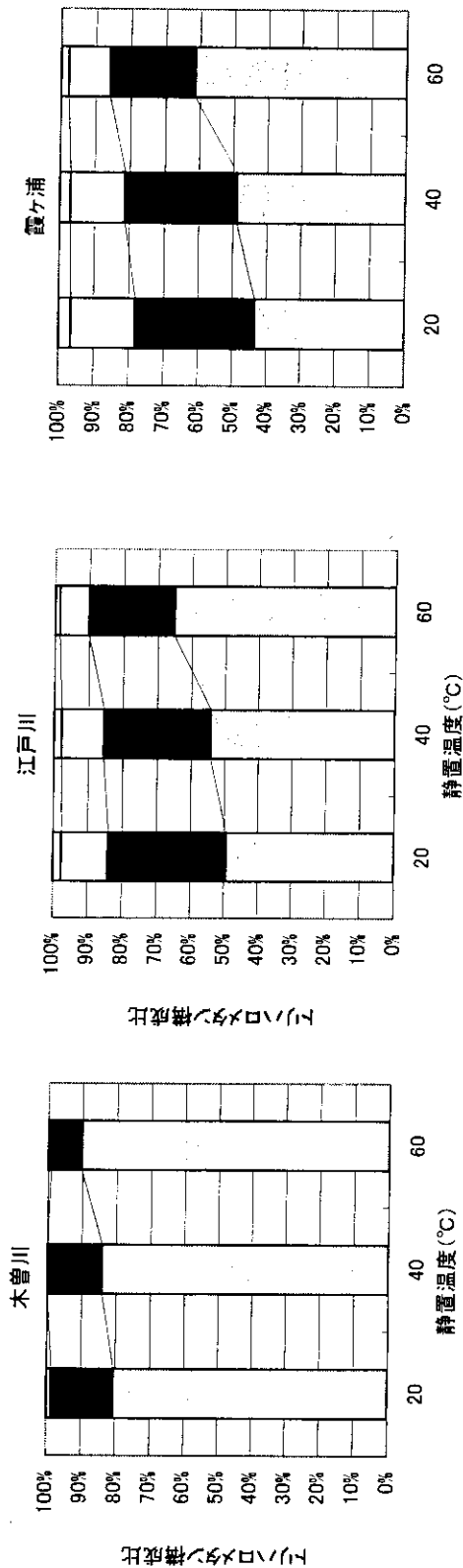


□クロロホルム ■ブロモホルム ▒ブロモクロホルム ◻クロブロホルム

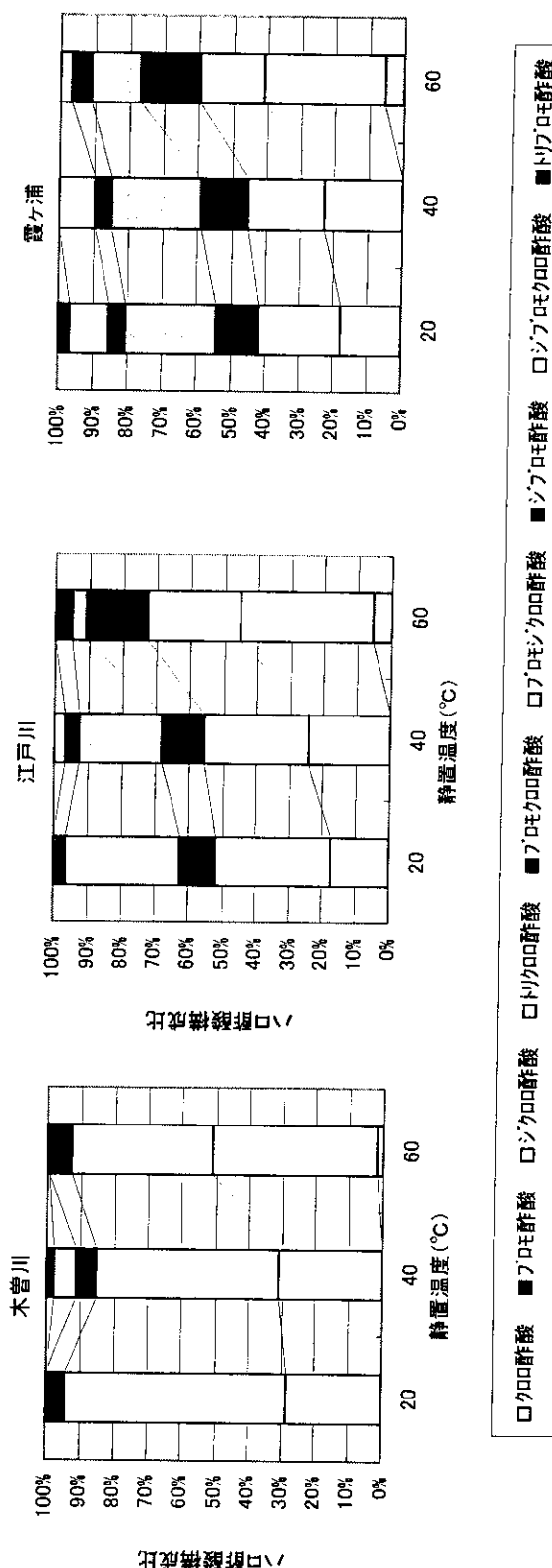
図-14 静置温度におけるトリハロメタン生成量の変化



図一15 静置温度におけるハロ酢酸生成量の変化



図一16 温度変化によるトリハロメタン構成比



図一17 温度変化によるハロ酢酸構成比

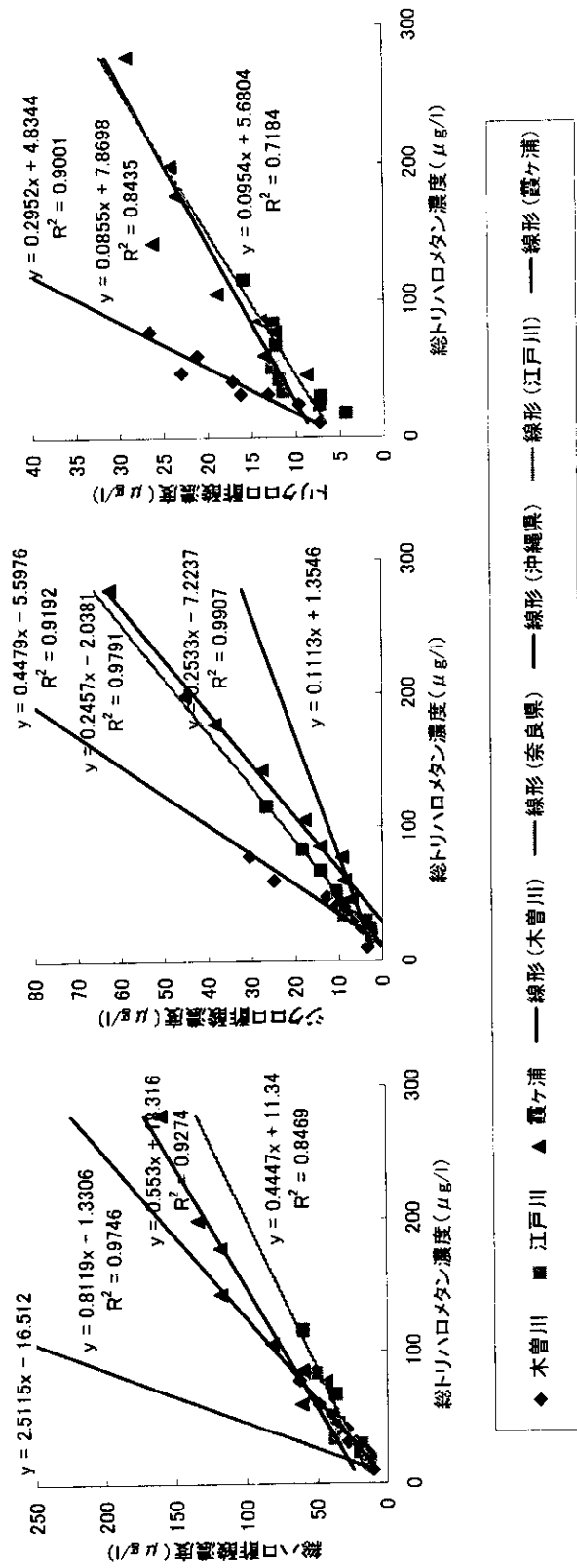


図-18 トリハロメタンとハロ酢酸の相関

3. 4 高度浄水処理水のジクロロ酢酸生成濃度の予測

3. 4. 1 はじめに

大阪府水道部は平成10年7月に3浄水場すべてで（村野浄水場、庭窪浄水場そして三島浄水場（原水はすべて淀川表流水））オゾン・GAC処理を付加した高度浄水処理を全面稼働させた。高度浄水処理導入の主目的であったTHMsは従来方式（前塩素・急速ろ過方式）の1/3濃度を維持しており、極めて安定した状態で推移している。

本研究会の目的の一つである、ジクロロ酢酸(DCAA)については、平成12年度の「実態調査及び低減化手法」の報告書に述べたように、送水末端（送水経過時間：約48時間）で数μg/L程度生成するのみであり、高度浄水処理がDCAAに関して、極めて優れた除去性能を持つことが実証されつつある。

ここでは、高度浄水処理水、中間塩素処理水並びに原水のそれぞれのDCAA生成実験式を基に、DCAA低減化方法を検討する。

3. 4. 2 実験方法

大阪府水道部（原水は淀川表流水）の現状のGAC水(平成10年7月稼働、一部再生業務進行中)そのものは前述したように、DCAAをほとんど生成しない。そこで、GAC水をXAD-2樹脂あるいはロータリーエバポレーターで濃縮した後に生成実験を行うこととした。実験に入るに先立って前記2方法による濃縮回収率を検討したところ、XAD-2樹脂による濃縮ではTOC回収率は22%、ロータリーエバポレーターでは100%であったので、本実験ではロータリーエバポレーター濃縮を採用した。

生成実験は平成12年9月28日に実施した。対象試料水は村野浄水場の砂ろ過水（中間塩素処理を想定した試料水）及びGAC水とし、GAC水のみロータリーエバポレーターを用いて濃縮（5倍濃縮）した。DCAAの生成条件として、pHは7及び8、時間は6、24、72時間、温度は20度(年間平均水温)、30度(夏季の最高水温)とした。測定対象物質はTHMS、トリクロロ酢酸、ブromokloro酢酸及び抱水クロラールとした。

3. 4. 3 生成実験式

上記の実験結果について、pH、水温及び時間を変数としたDCAA生成実験式を、(1)式、(2)式に示した。GAC水については濃縮前の数値に換算するとともに、TOC回収率(今回の回収率は52%であった)を補正した。

砂ろ過水（中間塩素処理水）

$$\text{DCAA (mg/l)} = 2.05 * 10^{-5} * (\text{pH})^{1.10} * (\text{水温})^{0.84} * (\text{時間})^{0.47} \dots (1)$$

GAC水

$$\text{DCAA (mg/l)} = 1.32 * 10^{-4} * (\text{pH})^{(-0.89)} * (\text{水温})^{1.08} * (\text{時間})^{0.56} \dots (2)$$

また、今回の調査と時期は異なるが、淀川表流水でのDCAA生成実験式は(3)式、(4)式として得られている。淀川表流水の生成能と既設浄水生成能の比は約30%であるので、これを補正して従来処理浄水での生成濃度とする。

(20℃の場合)

$$DCAA = 0.284 * (0.0062 * (\text{原水TOC}) + 0.0083) * (\text{時間})^{0.373} \dots (3)$$

(30℃の場合)

$$DCAA = 0.284 * (0.0062 * (\text{原水TOC}) + 0.0083) * (\text{時間})^{0.515} \dots (4)$$

3. 4. 4 考察

調査時の砂ろ過水とGAC水のTOCはそれぞれ、1.4mg/lと1.1mg/lであり、流出比で表すと約79%であった。調査時期は高度浄水処理が稼動して2年2ヶ月経過した段階であり、一部のGACは再生もされている。今回の調査は、GAC処理が安定期に入った後の処理状態を対象としたものと考えられる。以下に、DCAA低減化に関して、従来処理、中間塩素処理、高度浄水処理を比較検討する。なお、表－5に平成8年、9年、11年の水質状況

表－5 村野浄水場の水質状況

年	原 水				浄 水				送水末端			
	DCAA	UV	TOC	KMn	DCAA	UV	TOC	KMn	DCAA	UV	TOC	KMn
8	0.025	0.204	2.3	7.4	0.020	0.067	1.3	1.8	0.011	-	-	1.7
9	0.024	0.197	2.3	6.9	0.016	0.060	1.3	1.7	0.010	-	-	1.7
11	0.040	0.224	2.8	6.8	0.002	0.029	1.0	1.0	<0.002	-	-	1.0

ただし原水と浄水のDCAAは24時間生成能(20℃、pH7)、送水末端のDCAAは採水時の濃度。UV:紫外外部吸収度(50mm)、KMn:過マンガン酸カリウム消費量

また8年、9年は従来処理、11年は高度浄水処理。10年は高度浄水処理過渡期のため表に記載せず。

(平均値)を示したように、ここでの検討は、淀川表流水であって、TOC、KMnO4消費量、紫外外部吸収度、DCAA生成能がそれぞれ、2.5mg/l程度、7mg/l前後、0.20程度、0.02から0.04mg/l程度の原水についての結果である。

表－6に従来処理による送水末端の生成予測濃度を示す。従来処理では48時間経過後

表－6 従来処理方式による送水末端のDCAA濃度予測(mg/l)

水温	経過時間	送水末端濃度
20℃	24時間	0.015
	48時間	0.020
	72時間	0.023
	96時間	0.026
30℃	24時間	0.016
	48時間	0.023
	72時間	0.028
	96時間	0.033

(原水のTOCは2.5mg/lとした)

の地点において、夏季の高水温期には0.023mg/lに達し指針値を超過する、と予想される結果であった。

これに対して、図-19から図-21には中間塩素処理水、GAC水の生成濃度予測値を示した（pH6.5、7.0、7.5を想定した5℃、20℃、30℃での24時間、48時間、96時間、120時間生成濃度。なお、図には実験条件範囲を越えたpH、温度、時間の計算結果も示してある）。これらの図より、DCAAの生成は水温には依存するが、pH依存性は小さいものと指摘できる。一例として表-7には、従来処理、中間塩素処理、高度浄水処理でのDCAA生成濃度予測値を比較した。

表-7 従来処理等のDCAA生成濃度比較(pH7、48時間後、mg/l)

水温	従来処理	中間塩素処理	高度浄水処理
20℃	0.020	0.014	0.005
30℃	0.023	0.019	0.008

表よりpH7の条件で、GAC水の48時間経過後(大阪府水道部の送水末端)のDCAA濃度は夏季で0.008mg/l程度、これに対して、中間塩素処理では、0.019mg/lと想定される。中間塩素処理は従来処理の7/10から8/10、高度浄水処理は1/4から1/3に低減できるものと指摘できるものの、中間塩素処理では高水温期に指針値のクリアーは難しくなるものと推定される。

3.4.5 まとめ

DCAAに関する、従来処理、中間塩素処理、高度浄水処理の生成実験式を作成し、以下の点が指摘できた。

- ① 従来処理では夏季の高水温期に送水末端(48時間後)でDCAAは0.02mg/lを超過すると計算された。
- ② 従来処理の生成濃度に対して、中間塩素処理では7/10から8/10、高度浄水処理では1/4から1/3に低減できると推定した。
- ③ 高度浄水処理では、DCAAが指針値を超過することはほとんどないと推定されたが、中間塩素処理では夏季の高水温期に超過することがあると推定した。

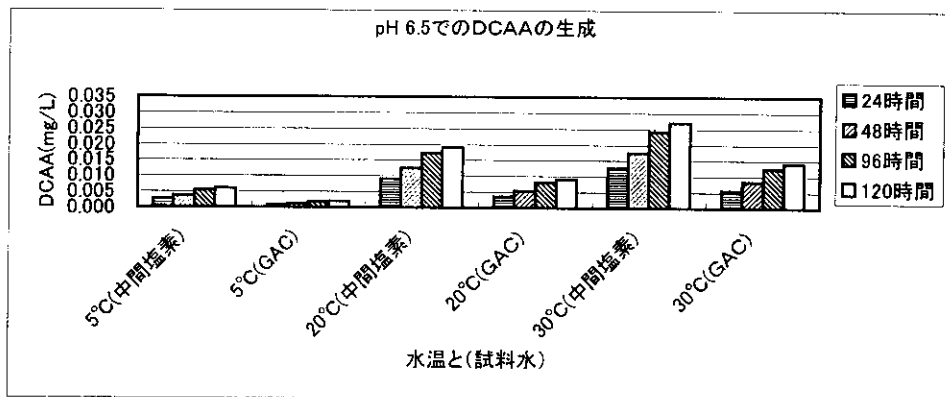


図-19 pH6.5でのDCAAの生成濃度予測

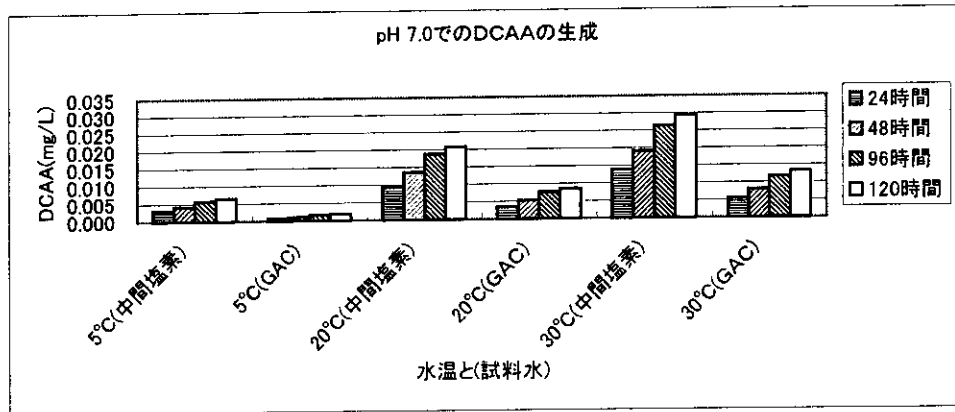


図-20 pH7.0でのDCAAの生成濃度

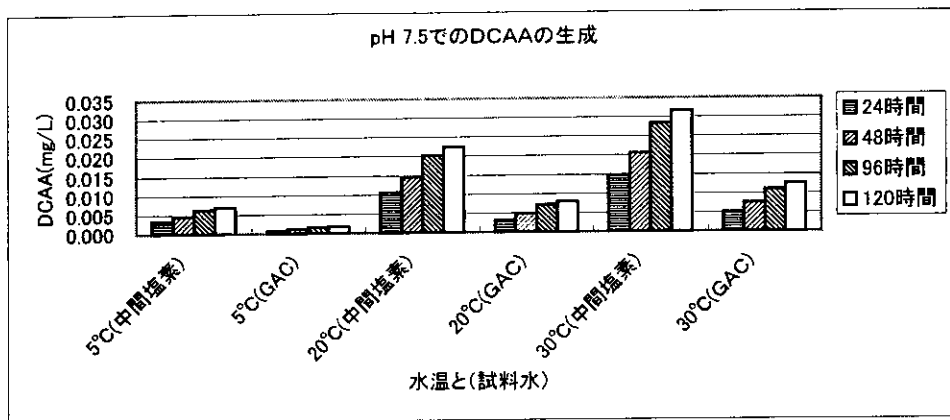
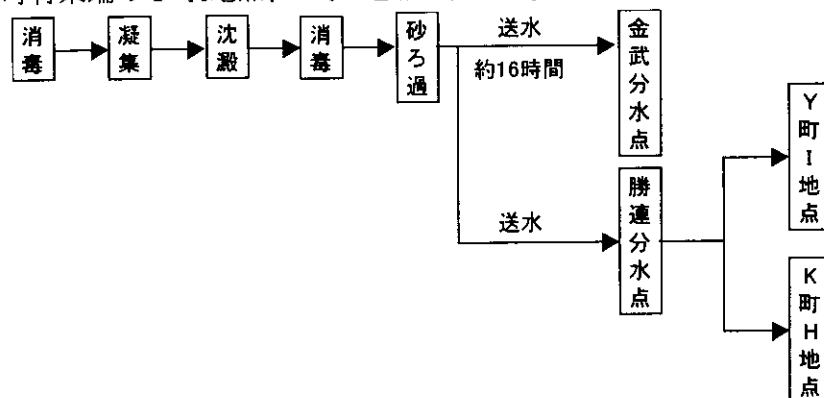


図-21 pH7.5でのDCAAの生成濃度

3. 5 送水末端における生成濃度の予測（送水時間による生成濃度の測定）

3. 5. 1 石川浄水場の処理フロー

石川浄水場の処理フローを図-22に示す。ハロ酢酸の調査は石川浄水場浄水、金武分水点、受水市町村末端のY町I地点、K町H地点で行った。



※前塩素は時期により注入することがある。

※凝集・沈澱まで2系に分かれており、1系の着水井～凝集・沈澱は主に河川表流水を、2

系の着水井～凝集・沈澱は一次処理水を原水としている。
 ※Y町I地点、K町H地点は受水市町村末端の調査地点である。

図-22 石川浄水場の処理フロー

3. 5. 2 石川浄水場系のハロ酢酸検出状況

受水市町村末端のハロ酢酸濃度の実態を把握するために、石川浄水場系の受水市町村末端2カ所におけるハロ酢酸濃度の調査を平成11年9月から行っている。石川浄水場系における平成10年度以降の測定結果を図-23に示す。

調査の結果、受水市町村末端では、浄水場送水、当事業体の送水末端の分水点より、さらに高いハロ酢酸濃度を示し、時間経過に伴うハロ酢酸濃度の増加がみられた。

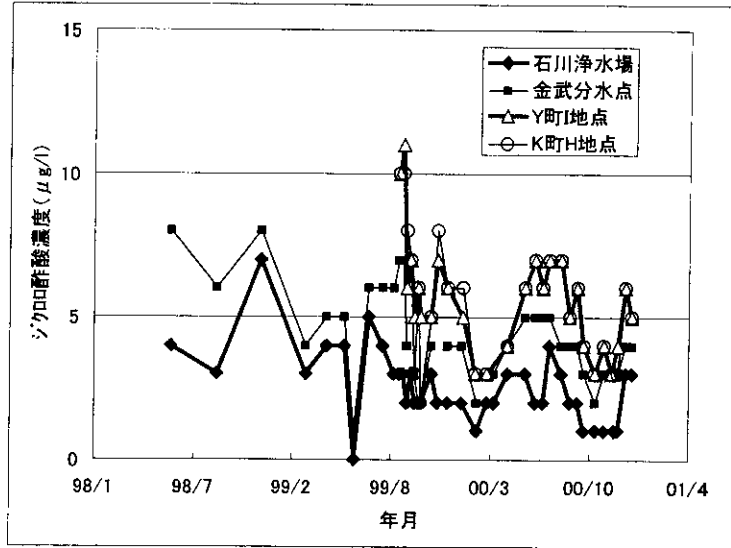


図-23 石川浄水場系におけるジクロロ酢酸濃度

3. 5. 3 浄水場送水と送水末端濃度の関連性

浄水場送水と送水末端のハロ酢酸濃度の関連性を調べ、当県の水道水で問題となる可能性のある濃度レベルにあるジクロロ酢酸について、送水末端濃度の予測を試みた。石川浄水場系のデータには当事業体の分水点より更に送水時間を要する市町村末端（Y町I点及びK町H点）のデータも含め検討した。

図-23の結果から、送水末端でのジクロロ酢酸濃度の変動は、浄水場送水中のジクロロ酢酸濃度と同様な挙動をとることがわかる。このことから、送水末端濃度の予測には、浄水場送水のジクロロ酢酸濃度を解析の一因子として考えることができる。また、金武分水点より更に送水時間を要する市町村末端におけるジクロロ酢酸濃度が高くなる傾向がみられることから、濃度増加は送水時間と関連があるであろうことが伺える。しかし、受水市町村末端までに多くの分

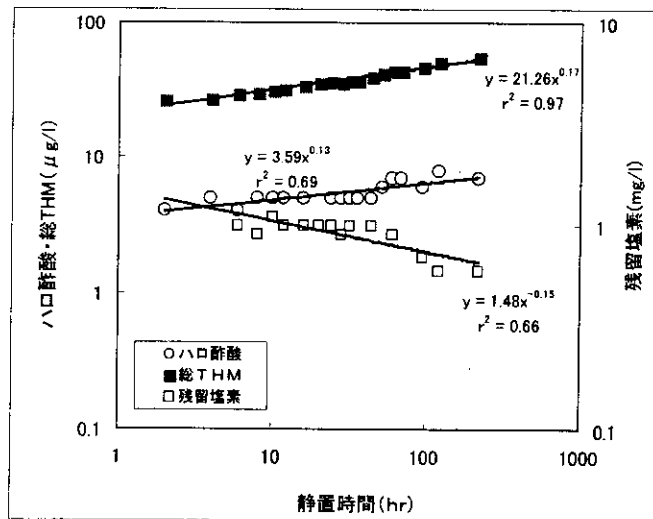


図-24 時間経過に伴うハロ酢酸、総トリハロメタン及び残留塩素の変化

岐点や調整池・配水池等があり、また、季節的な人口変動の激しい地域である（リゾート施設等があり、夏期人口が大きくなる）ことから、実際に送水に要する時間を求めることはかなり困難である。送水時間がジクロ酢酸濃度の増加と関連があるのは、塩素接触時間と関連があるためと考えられる。図-24に時間経過に伴う浄水中のハロ酢酸、総トリハロメタン及び残留塩素の変化を示す。この結果、ハロ酢酸、トリハロメタンの増加の割合は、残留塩素の減少の割合と関わりが深いことがわかる。このことから、送水到達時間の代替指標として、浄水場送水と送水末端での残留塩素の濃度比に着目した。残留塩素の濃度比は、送水到達時間の他、水温の変動等の様々な因子を含んだ指標として考えることができる。変数に浄水場送水のジクロ酢酸、浄水場送水と送水末端における残留塩素の濃度比を用い、重回帰分析を行った。その回帰式は、

$$C_{DCAA,b} = -4.62 \times \frac{C_{Cl,b}}{C_{Cl,o}} + 1.01 \times C_{DCAA,o} + 5.17 \quad \dots (1)$$

- $C_{DCAA,b}$: 送水末端のジクロ酢酸濃度 ($\mu\text{g/l}$)
- $C_{DCAA,o}$: 浄水場送水のジクロ酢酸濃度 ($\mu\text{g/l}$)
- $C_{Cl,b}$: 送水末端の残留塩素濃度 (mg/l)
- $C_{Cl,o}$: 浄水場送水の残留塩素濃度 (mg/l)

となった。この回帰式により予測した送水末端のハロ酢酸濃度と、実測値を比較した結果を図-25に示す。

予測値と実測値はほぼ近い値を示し（回帰式の傾き1.00）、相関もある程度高かった ($r=0.71$)。この結果、浄水場送水から送水末端のハロ酢酸濃度を予測するには、浄水場送水のハロ酢酸及び残留塩素濃度、送水末端の残留塩素濃度の3因子で、かなりの予測が可能であると思われる。

(1)式を用いると、浄水場送水でのジクロ酢酸の制御目標値を設定することが可能である。浄水場出口及び送水末端での残留塩素を、それぞれ、 1.5mg/l 及び 0.4mg/l としたとき、送水末端でジクロ酢酸が指針値の7割 ($14\mu\text{g/l}$) を超過しないためには、浄水場出口のジクロ酢酸は $10\mu\text{g/l}$ 以下に制御すればよいと試算される。予測値と実測値の乖離の最大値は、予測値の1.53倍であったことから、安全側に試算した場合、浄水場出口のジクロ酢酸を $5\mu\text{g/l}$ 以下にすればよいと試算される。

また、ジクロ酢酸とクロホルムは相関が高い ($r=0.72$) 傾向がみられるため、浄水場送水のジクロ酢酸の代わりにクロホルムを用いて、送水末端のジクロ酢酸濃度の予測を行った。上述の手法

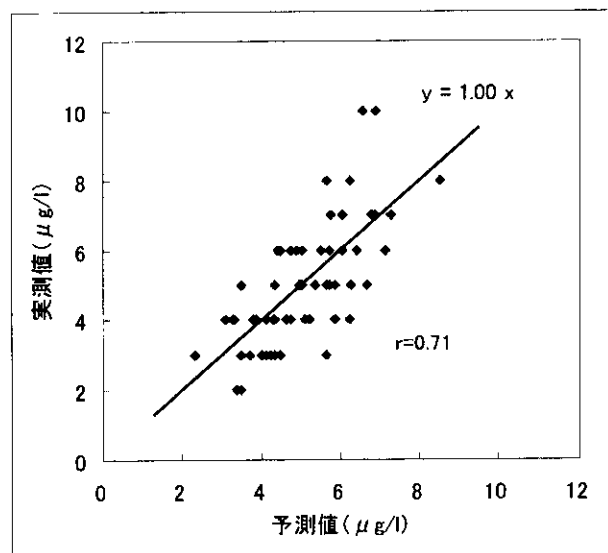


図-25 浄水場送水のジクロ酢酸から予測した送水末端のジクロ酢酸と実測値の関係