

厚生科学研究研究費補助金

生活安全総合研究事業

水道におけるダイオキシン類の
除去機構等に関する調査

平成12年度 総括研究報告書

主任研究者 眞柄 泰基

平成13(2001)年3月

厚生科学研究研究費補助金

生活安全総合研究事業

水道におけるダイオキシン類の
除去機構等に関する調査

平成12年度 総括研究報告書

主任研究者 眞柄 泰基

平成13（2001）年3月

目 次

I. 総括研究報告

水道におけるダイオキシン類の除去機構等に関する調査	----	1
---------------------------	------	---

眞柄泰基(北海道大学大学院)

国包章一(国立公衆衛生院)

相澤貴子(国立公衆衛生院)

安藤正典(国立医薬品食品衛生研究所)

古市徹 (北海道大学大学院)

II. 研究成果の刊行に関する一覧表	-----	7
--------------------	-------	---

III. 研究成果の刊行物・別刷	-----	9
------------------	-------	---

I. 総括研究報告書

総括研究報告書

水道におけるダイオキシン類の除去機構等に関する調査

研究者 眞柄 泰基 北海道大学大学院工学研究科 教授
国包 章一 国立公衆衛生院 水道工学部長
相澤 貴子 国立公衆衛生院 水道工学部水質管理室長
安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部部長
古市 徹 北海道大学大学院工学研究科 教授

研究要旨

ダイオキシンについては浄水処理過程での除去についての知見も少なく、塩素消毒によるダイオキシン類の副成する可能性もあり、浄水処理過程での除去機構及び動態を明らかにしていくことが求められている。このようなことから、平成12年度でも全国の代表的な水道水におけるダイオキシン類及びコプラナPCBについて測定を行い、浄水処理過程における除去機構及び動態の概要の把握を行った。

その結果、全国の20カ所の水道事業体においてダイオキシン類の実態調査から、水道原水では最大0.39pgTEQ/lのダイオキシン類が検出されたが、浄水過程では約90%の除去率があることから、水道水中の濃度は0.1pg/l以下まで低減化されていることが明らかとなった。

浄水処理過程におけるダイオキシン類の挙動調査を行った。その結果、ダイオキシン類は、原水19.00pg/l、沈殿水11.21pg/l、砂濾過水3.32pg/l、オゾン処理水1.34pg/l、活性炭処理水0.10pg/l、浄水(高度処理水)0.12pg/lと変化していた。原水中ではmono-ortho-PCBsの割合が約58%、TeCDDs及びOCDDsのがそれぞれ約12%と11%であり、mono-ortho-PCBsが非常に高い割合を示すことが分かる。また、PCDFsのはPCDDs(2.1pg/l、約28%)とCo-PCBs(12pg/l、約63%)に比べて低い数値(1.7pg/l、約9%)を示す。沈殿水は原水の約60%の濃度でほとんど同じパターンである。砂濾過水は3.32pg/lで大部分のダイオキシンがこの段階で除去されている。また、残っているダイオキシンは強力な酸化剤のオゾン及び吸着性の高い活性炭によって除去されていることを示している。

塩素処理過程で4塩素化フランの生成に関する検討を行った。その結果、リグニン・KP リグニン・パルプ排水からはダイオキシン類の生成が認められ、生成量はPCDFsがPCDDsに比べ高い傾向が見られた。また、浄水中では原水中に比べPCDFsの存在割合が増加しており、このことから塩素処理によりよりPCDFsが生成することが明らかとなった。

A 研究目的

水道水水源が、ダイオキシン類が廃棄物焼却炉等の汚染源との関係やCNP等農薬の不純物として存在していたそれらにより影響を受けていることも考えられる。

また、TDIの見直しの検討に伴い、TDIと水道の寄与の関係が変わりうること、コプラナPCBsも毒性等価換算に含めることとなる可能性があること、コプラナPCB

sのTEQの寄与はダイオキシン類のそれより10倍以上となっているデータがあることから、水道水に関するダイオキシン類及びコプラナPCBsについてのデータの把握の必要性が生じている。

このように、ダイオキシンについて浄水処理過程での除去についての知見も少なく、塩素消毒によるダイオキシン類の副成する可能性もあり、浄水処理過程での除去機構及び

動態を明らかにする必要がある。

B. 研究方法

ダイオキシン類の水道における存在状況等についての調査方法、調査地点等を選定した。その結果を基に全国20浄水場において豊水期および低水期の2回の調査を行った。また、浄水過程におけるダイオキシン類の挙動調査を行った。

水道の塩素処理によってダイオキシン類が生成する可能性が昨年度の調査から示唆されたので、実験室レベルで河川水やリグニン系の試薬について塩素処理をおこない、生成するダイオキシン類について検討した。

C. 研究結果と考察

(1) 水道原水および浄水に関する調査

原水でのダイオキシン濃度は平均でPCDDsが約51pg/L、PCDFsが約4pg/L、Co-PCBsが約11pg/Lである。また、全平均濃度(PCDDs + PCDFs + Co-PCBs)は約66pg/Lであり、そのうちPCDDsの濃度が約77%と高い割合で存在している。また、地下水の平均濃度(総量)は2.2pg/lであるのに対し、表流水は73.3pg/lであった。実測濃度の検出状況(20地点38サンプル)は大部分50pg/l(23地点、58%)以下であり、最高濃度は277pg/lであった。

PCDDsの総濃度は約51pg/lで、そのうちOCDDは約29pg/l(57%)、TeCDDsは約15pg/l(23%)である。また、異性体の分布はOCDDs、1,3,6,8-TCDD、1,3,7,8-TCDDの順である。PCDFsの総濃度は約4.3pg/lで、そのうちTeCDFsは約1.15pg/l(27%)、HpCDFsは約0.92pg/l(21%)である。原水の実測値の中でPCDFsが占める割合はPCDDs(77%)及びCo-PCBs(16%)に比べ最も少ない7%であることが分かる。異性体の分布はOCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDFの順である。Co-PCBsの総濃度は約10.8pg/lで、その内non-ortho-PCBsは約1.1pg/l(10%)、mono-ortho-PCBsは約9.7pg/l(90%)である。異性体の分布で、non-ortho-PCBsの中では、3,3',4,4'-TeCBが1.02pg/l(89%)で圧倒的に高く、mono-ortho-PCBsの中では、2,3',4,4',5-PeCBが5.86pg/l(61%)、2,3,3',4,4'-PeCBが2.28pg/l(24%)の順で

ある。

毒性等量 (TEQ) 値としては PCDDs が約 0.072pg-TEQ/L、PCDFs が約 0.043pg-TEQ/L、Co-PCBs が約 0.007pg-TEQ/L であり、全濃度 (PCDDs + PCDFs + Co-PCBs) は約 0.122pg-TEQ/L である。大部分は 0.2pgTEQ/l (30 地点、79%) 以下であり、最高濃度は 0.39pgTEQ/l であった。毒性値では PCDDs が約 60% PCDFs が 35% を占め Co-PCBs の占める割合は 5% 程度となった。

PCDDs の総濃度は 0.072pg-TEQ/l で、その内 PeCDDs は約 0.031pg-TEQ/l (43%)、HxCDDs は約 0.018pg-TEQ/l (24%)、HpCDDs は約 0.014pg-TEQ/l (20%) である。また、異性体の分布は 1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD の順である。PCDFs の総濃度は 0.043pg-TEQ/l で、その内 HxCDFs は約 0.019pg-TEQ/l (44%)、PeCDDs は約 0.017pg-TEQ/l (40%) である。ダイオキシン類全体濃度の中で実測値の総 PCDFs の割合は約 7% から TEQ 値の比率は約 35% まで増加している。また、異性体の分布は 2,3,4,7,8-PeCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF の順である。Co-PCBs の総濃度は約 0.0072 pg-TEQ/l で、その内 non-ortho-PCBs は約 0.0058pg-TEQ/l (81%)、mono-ortho-PCBs は約 0.0014pg-TEQ/l (19%) である。

浄水中でのダイオキシン類の平均濃度は PCDDs が約 1.9pg/L、PCDFs が約 0.3pg/L、Co-PCBs が約 1.7pg/L である。また、全濃度 (PCDDs + PCDFs + Co-PCBs) は約 3.9pg/L である。また、地下水の平均濃度(総量)は 0.6pg/l であるのに対し、表流水は 4.3pg/l と、原水同様に地下水の濃度レベルは小さい。

PCDDs の総濃度は約 1.9pg/l で、その内 TeCDDs は約 1.6pg/l (84%)、PeCDDs は約 0.1pg/l (5%) である。原水では OCDD の占める比率 (57%) が高いが、浄水では TeCDDs が圧倒的に高い。また、異性体の分布は 1,3,6,8-TCDD、1,3,7,9-TCDD の順である。PCDFs の総濃度は約 0.31pg/l で、その内 TeCDFs は約 0.22pg/l (71%)、HpCDFs は約 0.053pg/l (17%) である。浄水の中で PCDFs が占める割合も原水の 7% とほぼ同じ割合を示していることが分かる。異性体の分布は 2,3,7,8-TeCDF、1,2,7,8-TeCDF の順である。Co-PCBs の総濃度は約 1.67pg/l で、その中

non-ortho-PCBs は約 0.18pg/l(11%)、mono-ortho-PCBs は約 1.5pg/l(90%)である。異性体の分布で、non-ortho-PCBs のでは、3,3',4,4'-TeCB が 0.16pg/l(89%)で圧倒的に高い、mono-ortho-PCBs の中では 2,3',4,4',5-PeCB が 1.00pg/l(67%)、2,3,3',4,4'-PeCB が 0.36pg/l(24%)の順である。

毒性等量 (TEQ) 値としては PCDDs が約 0.003pg-TEQ/L、PCDFs が約 0.004pg-TEQ/L、Co-PCBs が約 0.0008pg-TEQ/L であり、全濃度 (PCDDs + PCDFs + Co-PCBs) は約 0.008pg-TEQ/L である。PCDDs の総濃度は 0.0032pg-TEQ/l で、その中 PeCDDs は約 0.0018pg-TEQ/l(56%)、TeCDDs は約 0.00073pg-TEQ/l(23%)、HxCDDs は約 0.00046pg-TEQ/l(14%)である。PeCDDs 及び TeCDDs の割合が高いことが分かる。また、異性体の分布は 1,2,3,7,8-PeCDD、2,3,7,8-TeCDD、1,2,3,6,7,8-HxCDD の順である。PCDFs の総濃度は 0.0044pg-TEQ/l で、その中 TeCDFs は約 0.0022pg-TEQ/l(50%)、PeCDDs は約 0.0015pg-TEQ/l(34%)である。ダイオキシン類全体濃度の中で実測値の総 PCDFs の割合は約 8%から TEQ 値の比率は約 51%まで増加している。また、異性体の分布は 2,3,4,7,8-PeCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF の順である。Co-PCBs の総濃度は約 0.00080 pg-TEQ/l で、その中 non-ortho-PCBs は約 0.00061pg-TEQ/l(76%)、mono-ortho-PCBs は約 0.00019pg-TEQ/l(24%)である。

測定濃度としての全除去率は約 94%、毒性等量値 (TEQ) の全除去率は約 93%であった。すなわち、浄水中濃度は原水濃度の 10 分の 1 以下になっていることがわかる。この結果から浄水処理過程でダイオキシンは良好に除去されていることが分かる。さらに浄水処理により除去されているのは付加塩素数の多いダイオキシン同族体であり、その結果として浄水中には付加塩素数の少ないダイオキシン同族体の占める割合が高まることとなっている。付加塩素数の多いダイオキシンの特徴として一般に塩素付加数が多いほどダイオキシンは水に溶けにくい傾向を示すことを考え合わせると、浄水処理によって除去されるダイオキシン類の多くは濁質に付着しているものであると推察される。

平成 11 年度の調査結果を解析したところ、農薬と思われるダイオキシン類の占める割合が高いことが明らかになった。また、懸濁物質に吸着していると思われるダイオキシン類が多かった。これらのことを確認するため、東京都玉川水処理実験施設でダイオキシン類、CNP、PCP、THMs、TOC に関して測定を行った。原水の中で PCP 及び CNP が少量検出されていることから、原水で検出されているダイオキシン類と関係があると思われるが、PCP 及び CNP の量とダイオキシン類量の関係は今後の課題として検討すればいいと思う。

(2) 浄水処理過程におけるダイオキシン類の除去に関する調査

浄水処理過程におけるダイオキシン類の挙動を明らかにするために浄水処理工程別に試料を採取し、PCDDs、PCDFs、Co-PCBs を測定した。調査対象としては東京都実験処理施設で 12 月に 1 回採取した。採取した工程は原水、沈殿水、濾過水、オゾン処理水、活性炭濾過水及び塩素処理水とした。濃縮操作は、延べ 3 日間(連続 48 時間)にわたって原水及び沈殿水は間欠的に、砂ろ過水以外は連続的に採取することにした。

処理工程においてダイオキシン類は、原水 19.00 pg/l、沈殿水 11.21pg/l、砂濾過水 3.32pg/l、オゾン処理水 1.34pg/l、活性炭処理水 0.10pg/l、浄水(高度処理水)0.12pg/l と変化していた。原水中では mono-ortho-PCBs の割合が約 58%、TeCDDs 及び OCDDs のがそれぞれ約 12%と 11%であり、mono-ortho-PCBs が非常に高い割合を示すことが分かる。また、PCDFs のは PCDDs (2.1pg/l、約 28%)と Co-PCBs (12pg/l、約 63%)に比べて低い数値(1.7pg/l、約 9%)を示す。沈殿水は原水の約 60%の濃度でほとんど同じパターンである。砂濾過水は 3.32pg/l で大部分のダイオキシンがこの段階で除去されている。また、残っているダイオキシンは強力な酸化剤のオゾン及び吸着性の高い活性炭によって除去されていることを示している。

ダイオキシン類の濃度分布は原水からオゾン処理水までは Co-PCBs の割合が少しずつ増加し、相対的に PCDDs 及び PCDFs は減少している。しかし、活性炭処理水及び浄水(高度処理水)では、PCDDs 及び PCDFs の減少はない。

TEQ 濃度は原水 0.044pg/l、沈殿水 0.025pg/l、砂濾過水 0.0038pg/l、オゾン処理水 0.0020pg/l、活性炭処理水 0.00021pg/l、浄水（高度処理水）0.00018pg/lと変化していた。原水中の同族体の特徴は、実測値の場合 mono-ortho-PCBs の濃度の割合が約 58%と高かったが、TEQ 値では PCDFs が約 52%、PCDDs が約 32%、Co-PCBs が 17%と大きく変化した。沈殿水は実測値と同様に原水の約 44%の濃度で、類似のパターンを示している。砂濾過水は 0.0038pg/l で実測値と同じパターンで大部分のダイオキシンがこの段階で除去される。

原水対比除去率は原水に対して工程上で一般特性を知るためである。実測値として原水対比各工程別の除去率は沈殿水 41.0%、砂濾過水 82.5%、オゾン処理水 92.9%、活性炭処理水 99.5%、浄水 99.4%である。平成 11 年の研究結果から、ダイオキシンの中で懸濁態と溶存態の比率は 96:4 で、懸濁態が大部分を占めていることを考慮すると、沈殿池での凝集沈殿で高い除去が予測されるが、実際には沈殿水で 41.0%しか除去されない。砂濾過まで処理しても除去率は 82.5%である。その理由についてはさらに検討の必要がある。

原水中で PCDDs 及び PCDFs は同じ除去パターンを示す。すなわち、付加塩素数によってその除去率に大きな差があり四塩素化ダイオキシン及びフランの除去率は約 27~33%で、八塩素化ダイオキシン及びフランの除去率は約 62~66%である。砂濾過水及びオゾン処理水もほとんど同じ除去パターンを示している。

原水対比 TEQ 除去率は実測値として沈殿水 44.1%、砂濾過水 91.5%、オゾン処理水 95.5%、活性炭処理水 99.5%、浄水 99.6%である。沈殿水は 44.1%であり実測値の 41.0%とほぼ一致しているが、砂濾過水では TEQ 値が実測値より 9%高い除去率を示す。それは TeCDDs 及び PeCDDs の高かったためである。原水中で PCDDs 及び PCDFs の同族体除去は実測値の除去パターンとほぼ一致している。ダイオキシン類 (PCDDs、PCDFs、Co-PCBs) の除去は沈殿水でそれぞれ 38.5%、49.1%、39.5%であるが、砂濾過水以後オゾン処理水からはそれぞれ 96%、96%、93%以上高い除去率を示している。

(3) 4 塩素化フランなどの塩素処理による生成に関する調査

浄水中に TeCDFs の占める割合が高くなり、試料によっては原水より高くなることもある。このようなことから、TeCDFs の増加は水中に存在するリグニン類と塩素との反応によるものと考えられる。そこで、このことについての室内実験を行った。各試料を褐色瓶に取り、pH が 7 となるように塩酸・水酸化ナトリウムを、残留塩素量が 1ppm となるように次亜塩素酸ナトリウムをそれぞれ添加した。同様に次亜塩素酸ナトリウムを添加しない試料も作成し、それぞれ 24 時間放置した。24 時間後の塩素添加試料中の測定対象物質濃度から塩素未添加試料中の測定対象物質濃度を差し引いたものを試料 1L あたりの生成量とした。

下水放流水からは塩素添加によりダイオキシン類の生成は確認されなかった。下水放流水の塩素未添加試料中の PCDDs/Fs の濃度は共に 1.2pg/l であった。フミンについても、一部同族体については生成が認められたもののその生成量は微小であった。リグニン・KP リグニン・パルプ排水からはダイオキシン類の生成が確認され、生成量は PCDFs が PCDDs に比べ高い傾向が見られた。また、浄水中では原水中に比べ PCDFs の存在割合が増加しており、このことから塩素添加により PCDFs の生成の可能性が考えられる。

KP リグニン、リグニンについては 2, 4, 6-trichlorophenol のみ生成が確認されたが、他の異性体の生成は確認されなかった。フミンについては今回測定を行った 4 種すべて生成は確認されなかった。前述した環境試料の実験結果でも、PCDFs はリグニン・KP リグニン中では検出されたもののフミン中では検出されておらず、同様の傾向が確認された。クロロフェノール類 (10 種) の混合物を塩素処理した結果においても、ダイオキシン類が生成され、その中で TeCDFs の占める割合が大半を占めていたことから前述した環境試料と同様の傾向が確認された。

これらのことから、リグニンを含む試料を塩素処理した結果生成するクロロフェノール類が TeCDFs の生成に寄与するものと考えられるが、さらに検討が必要である。

E. 結論

水道におけるダイオキシン類についてその存在状況についてある程度明らかにすることが出来た。しかし、水道水には塩素処理によって生成すると考えられる低塩素数の塩素化フランの存在比が高まることから、さらに、水道における実態調査とともに、その発生・存在機構についての研究を行うことが必要である。

F. 研究発表

Masaki Itoh, Shoichi Kunikane and Yasumoto Magara, Evaluation of nanofiltration for disinfection by-products control in drinking water treatment, Membranes in Drinking and Industrial Water Production, October 3-6, Paris, France, 2000

正木広志、金賢求、亀井翼、眞柄泰基、増田修一、松村徹、浄水処理過程におけるダイオキシン類の挙動に関する研究、第35回日本水環境学会年会、平成13年3月14日～16日、岐阜、日本、2000

Hyun-koo Kim, Hiroshi Masaki, Tasuku Kamei and Yasumoto Magara, Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and Co-PCBs in drinking water in Japan, 2000年度大韓環境工学会 秋季学術研究発表 November 3-4 Sokcho Korea 2000

松村徹、関好恵、眞柄泰基、伊藤裕康、森田昌敏 現場型水試料自動濃縮装置を用いた大容量・長期サンプリングと低濃度ダイオキシン類及びPCBの測定分析. 第9回環境化学討論会, 414-415. 2000

Magara, Y., Aizawa, T., Ando, M., Seki, Y., and Matsumura, T. Dioxins and PCB in Japanese tap water. Organohalogen compounds, 46, 463-466 2000

II. 研究成果の刊行に関する一覧表

研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻名	ページ	出版年
Masaki Itoh, Shoichi Kunikane and Yasumoto Magara,	Evaluation of nanofiltration for disinfection by-products control in drinking water treatment, Membranes in Drinking and Industrial Water Production	IWA Intenational conference Proceedings 、 Paris	1	41-52	2000
正木広志、 金賢求、亀井翼、 眞柄泰基、 増田修一、 松村徹	浄水処理過程におけるダイオキ シン類の挙動に関する研究	第35回日本水環 境学会年会論文 集	1	100	2000
Hyun-koo Kim, Hiroshi Masaki, Tasuku Kamei and Yasumoto Magara	Polychlorinated dibenzo-p-dioxins,dibenzofurans and Co-PCBs in drinking water in Japan	2000 年度大韓環 境工学会 秋季 学術研究発表講 演集	1	249-252	2000
松村徹、関好恵、 眞柄泰基、 伊藤裕康、 森田昌敏	現場型水試料自動濃縮装置を 用いた大容量・長期サンプリン グと低濃度ダイオキシン類及び PCBの測定分析	第9回環境化学 討論会、論文集	1	414-415	2000
Magara,Y., Aizawa,T., Ando,M., Seki,Y., and Matsumura,T	Dioxins and PCB in Japanese tap water	Organohalogen compounds	46	463-466	2000

Ⅲ. 研究成果の刊行物・別刷

200000758A

以降 P.9-31までは雑誌/図書等に掲載された論文となりますので
P.7の「研究成果の刊行に関する一覧」をご参照ください。

