

IV. 消毒副生成物分科会 報告書

— 消毒副生成物の生成実態と処理技術 —

分担研究報告書

WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究
—— 消毒副生成物分科会 ——

主任研究者	眞柄 泰基	北海道大学大学院工学研究科 教授
分担研究者	伊藤 禎彦	京都大学大学院工学研究科 助教授
分担研究者	浅見 真理	国立公衆衛生院水道工学部水質管理室

研究要旨

監視項目の暫定値を超える水道が出るのが懸念されるハロ酢酸について、実態調査と制御方法の提示を行った。また、MX の実態調査にむけて分析法の検討、前駆有機物の前処理性とハロ酢酸生成能の生成特性、ハロ酢酸のリスク管理手法に関する検討、TOX かそれにかわるハロゲン化有機物指標に関する検討を行った。

ハロ酢酸類は、凝集強化、粉末活性炭、中間塩素処理、クロラミン処理、二酸化塩素処理に関する検討を行った。活性炭については、活性炭の孔径の異なる活性炭の分析を行ったところ孔径の大きな活性炭では、分子量の大きい有機物の除去性が高いことがわかった。また、取水の水質の低下に関しては、取水位置の変更、高濁度時の取水停止によるピークカット、浄水処理の高度化などの方策が考えられた。

MXの分析方法に関して、GC/MSとLC/MS/MS法を用いて分析方法に関する比較を行った。1ng/l程度の濃度は検出できるが、純水に比べ実試料では標準添加の値が正または負の誤差を与えることもわかった。消毒が終了した後その処理水の毒性は安定ではなく変化するという観点から検討し、配水過程の水道水の有害性を比較するにはMXが適している点を指摘した。

ハロ酢酸の分析方法については、イオンペア LC/MS法を用いた分析で $\mu\text{g/l}$ レベルの分析方法を確立した。また、イオンクロマトグラフを用いた分離により、臭素酸、硝酸等のイオンとハロ酢酸を一斉に分析する手法としてIC/MS法も確立した。

リスクの発生状況、および対応策によるリスク低減効果を定量的に把握するためのツールを確立するため、ジクロロ酢酸を例に、信頼性分析を用いたリスク管理手法について検討した。その結果、対策技術のうち「方法Aよりも方法Bの方が何倍優れている」、などその信頼性を定量的に示した。

A. 研究目的

塩素処理副生成物として監視項目指針値が改訂されたハロ酢酸、およびWHO飲料水水質ガイドラインを設定するには情報が少ないとされているMX、ならびにオゾン処理

の副生成物として臭素酸とヨウ素酸を研究対象とした。ハロ酢酸に関するこれまでの研究はトリクロロ酢酸とジクロロ酢酸が主体であったが、USEPAがハロ酢酸5物質（モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ

酢酸、ジブロモ酢酸、モノブロモ酢酸)の最大許容レベル(MCL)を60 μ g/lに設定したことや塩素処理によって他にも臭素原子を含むハロ酢酸が生成することから我が国のハロ酢酸の監視指標を設定する目的でハロ酢酸9物質を調査研究の対象とした。また、臭素酸・ヨウ素酸の生成原因物質である臭化物イオンとヨウ化物イオンは自然界では共存しており、オゾン処理では臭素酸と共にヨウ素酸も生成される可能性があることからこれらの生成特性を検討した。各副生成物については測定法、実態調査、低減技術等について検討した。

このほかに、MXの実態調査にむけて分析法の検討、前駆有機物の前処理性とハロ酢酸生成能の生成特性、ハロ酢酸のリスク管理手法に関する検討、TOXかそれにかわるハロゲン化有機物指標に関する検討を行った。

B. 研究方法

ハロ酢酸類は、監視項目にあげられていることから国内での関心も高い。凝集強化、粉末活性炭、中間塩素処理、クロラミン処理、二酸化塩素処理に関する検討を行った。

MXの分析方法に関して、GC/MSとLC/MS/MS法を用いて分析方法に関する比較を行った。

ハロ酢酸の分析方法については、イオンペアLC/MS法を用いた分析で μ g/lレベルの分析方法を確立することを目的とした。また、イオンクロマトグラフを用いた分離により、臭素酸、硝酸等のイオンとハロ酢酸を一斉に分析する手法としてIC/MS法を確立することを目的とした。

ハロ酢酸等の検出実態調査は、前年度ま

での9水道事業体に引き続き、給水条件が変化した事業体や、独自の検討を行っている事業体で継続して実施した。

副生成物削減技術については各水道事業体に対応している通常処理、高度浄水処理プロセスにおいて単位操作毎に特徴を比較し、原水水質に対応した効率的な処理技術を検討した。基本的検討は前年度までに終了しているため、特に、原水制御による低減化の可能性、活性炭の種類を含めた粉末活性炭処理の検討、残留塩素制御による生成抑制の検討などを重点的に実施した。

消毒副生成物の健康影響評価としては、発ガン過程におけるイニシエーション活性の指標としてチャイニーズハムスター肺細胞を用いた染色体異常試験を行い、また、プロモーション活性の指標となるマウス繊維芽細胞を用いた形質転換試験を行った。いずれも水質管理の場に応じた指標物質を呈示することが目的である。

一方、リスクの発生状況、および対応策によるリスク低減効果を定量的に把握するためのツールを確立するため、ジクロロ酢酸を例に、信頼性分析を用いたリスク管理手法について検討した。

C. 研究結果

実態調査では、給配水に要する時間が延びたことによる影響、濁水時および高濁時の影響、高度処理過程での挙動などを把握した。

低減化技術では、活性炭については、活性炭の孔径の異なる活性炭の分析を行ったところ孔径の大きな活性炭では、分子量の大きい有機物の除去性が高いことがわかった。また、取水の水質の低下に関しては、

取水位置の変更、高濁度時の取水停止によるピークカット、浄水処理の高度化などの方策が考えられた。また、浄水場出口以降、給配水過程での遊離塩素濃度を低減することで、総トリハロメタンやハロ酢酸類の生成量を抑制できることを確認した。さらに、二酸化塩素処理の効果についても把握を試みた。

MXの分析方法に関して、前処理における検討では、pHを2以下としPS-2等の固相で濃縮を行う方法が最も回収率が良かった。pHをいずれの条件でも、1ng/l程度の濃度は検出できるが、純水に比べ実試料では標準添加の値が正または負の誤差を与えることがわかった。

ハロ酢酸の分析方法については、イオンペアLC/MS法を用いた分析で $\mu\text{g/l}$ レベルの分析方法を確立した。アイソクラティック分析により短時間でジクロロ酢酸等の分析を行うことができ、実試料の分析と浄水条件の管理に用いている。また、イオンクロマトグラフを用いた分離により、臭素酸、硝酸等のイオンとハロ酢酸を一斉に分析する手法としてIC/MS法も確立し、 $\mu\text{g/l}$ レベルの分析に供することができた。ハロ酢酸9物質を分離測定する方法としてメチル誘導体化—GC/MSの測定条件を検討し、各化合物の定量下限値を求めた。また、メチル誘導体化は収率が一定でなく測定誤差要因となることから誘導体化を行わない方法としてIC/MS法を開発し、実用化した。

消毒副生成物の生成能の推測に関する検討では、E260が、原水の種類に関係なくトリハロメタンやハロ酢酸の生成量との間に高い相関があることがわかり、浄水原水や処理水の水質監視に有効であることを示し

た。

水道水の発がんに関連する有害性と指標物質に関する課題では、消毒が終了した後その処理水の毒性は安定ではなく変化するという観点から検討し、配水過程の水道水の有害性を比較するにはMXが適している可能性を指摘した。

リスクの発生状況、および対応策によるリスク低減効果を定量的に把握するためのツールを確立するため、ジクロロ酢酸を例に、信頼性分析を用いたリスク管理手法について検討した。その結果、例えば、対策技術とされている中間塩素処理、高度浄水処理などについて、「方法Aよりも方法Bの方が何倍優れている」、などその信頼性を定量的に示した。

D. 考察

消毒副生成物の中で、MXについては発がん性のデータが出されたが、国内の実態把握が不十分であったため、来年度実態調査を行っていきたい。また、バイオアッセイのデータなどを元に、指標性の高い項目を整理するほか、分析方法、採水時期等を検討する。一方、浄水処理技術としては、具体的な個別の処理技術の改善から、代替消毒剤による処理技術などとの組み合わせによる低減化手法についても今後検討を行いたい。

E. 結論

実態調査では、給配水に要する時間が延びたことによる影響、渇水時および高濁時の影響、高度処理過程での挙動などを把握した。

低減化技術では、活性炭、取水の水質の

低下への対応法、給配水過程での遊離塩素濃度低減、二酸化塩素処理の効果について成果を得た。

MX の分析方法に関して、1ng/l 程度の検出に成功した。ハロ酢酸の分析方法については、イオンペア LC/MS 法を用いた分析を確立したほか、イオンクロマトグラフを用いた分離により、臭素酸、硝酸等のイオンとハロ酢酸を一斉に分析する手法として IC/MS 法も確立した。

水道水の発がんに関連する有害性と指標物質に関する課題では、配水過程の水道水の有害性を比較するには MX が適している点を指摘した。

信頼性分析を用いたリスク管理手法について検討した結果、対策技術を定量的に比較する手法を示した。

F. 研究発表

1) 浅野雄三、小林健一、浅見真理、伊藤禎彦、相澤貴子：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- ハロ酢酸低減化に関する処理技術-、第 53 回全国水道研究発表会講演集、2002.5

2) 北原陽一、川地利明、伊藤陸雄、服部和夫、鈴木朗、島垣純、相澤貴子、真柄泰基：ハロ酢酸の生成実態及び処理技術（I）- 実態調査-、第 53 回全国水道研究発表会講演集、2002.5

3) 伊藤禎彦、池田大助、仲野敦士：水道水の染色体異常誘発性・形質転換誘発性の塩素処理後の変化過程、第 53 回全国水道研究発表会講演集、2002.5

4) 伊藤禎彦、仲野敦士、荒木俊昭：配水過

程における強変異原物質 MX の指標性、第 53 回全国水道研究発表会講演集、2002.5

5) Mari Asami, Yasuo Sekiguchi, Yoshinori Inoue, Takako Aizawa : Simultaneous Analysis of Oxidation/Disinfection By-product Ions with Ion Chromatograph-Mass Spectrometry, International Water Association, 3rd World Water Congress, Melbourne, Australia, 7-12 April, e20880a, 2002

6) Sadahiko Itoh, Daisuke Ikeda, Yuichiro Toba, and Hisashi Sumitomo: Changes of Activity Inducing Chromosomal Aberrations and Transformations of Chlorinated Humic Acid, Water Research, Vol.35, No.11, pp.2621-2628, 2001

7) 伊藤禎彦、藪下登史子、仲野敦士、河川水の染色体異常誘発性、形質転換誘発性と塩素処理による変化、環境衛生工学研究、Vol.15, No.3, pp.159-164, 2001.7

8) Hisashi SUMITOMO and Sadahiko ITOH: Evaluation and Control of Toxicity in Drinking Water, Proceedings of Water Resources Management Seminar, JSPS-VCC Program on Environmental Science, Engineering and Ethics, pp.60-68, 8th-9th October 2001, University Malaysia Sabah, Kota Kinabalu, Malaysia

消毒副生成物の生成実態と処理技術

1. ハロ酢酸の生成実態と低減化技術

ハロ酢酸の実態については平成10～12年度調査研究で、9水道事業体におけるハロ酢酸9物質の検出状況が整理され、その濃度分布も報告されている。

またハロ酢酸低減策についても、同様に、導入可能な処理技術として、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-生物活性炭処理および二酸化塩素処理をとりあげ、その効果の検討結果が報告されている。

平成13年度は、条件変化に伴う継続調査、またハロ酢酸制御を目的とした事業体独自の検討などを行ったのでその内容を中心に報告する。以下、高度浄水処理を含むものと含まないものに分類して記載する。

1. 1 高度浄水処理を含まないもの

1. 1. 1 粉末活性炭処理、中間塩素処理、凝集強化など

奈良県水道局では中塩素処理、原水の取水位置変更、粉末活性炭処理による制御について検討した。

はじめに原水の生成能を示す。桜井浄水場の水源である室生ダムは、少雨のため7月下旬から水位低下が著しく、8月22日の台風11号による降雨まで取水制限（最大53%）を伴う渇水状況にあった。図1に平成13年度のハロ酢酸及びトリハロメタン原水生成能の推移を示す。例年と同様に生成能が高い期間は、7月から10月の間であり、この間の生成能の高いピークは、いずれも濁水流入による影響を受けたものである。

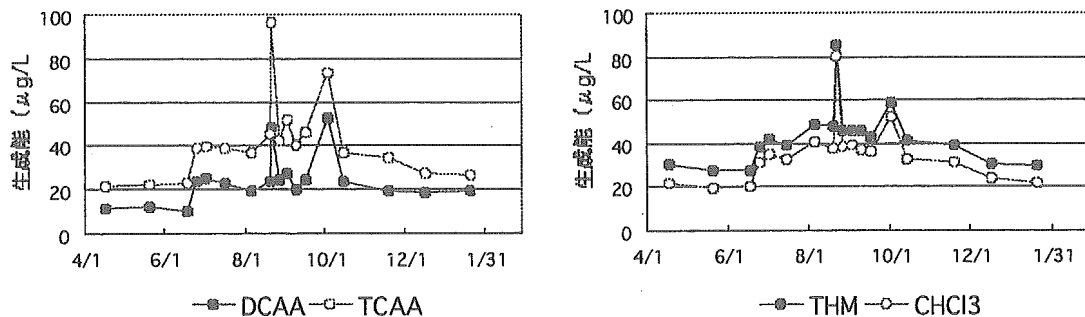


図1 原水生成能

クロロホルム、ジクロロ酢酸対策として、6月1日から中塩素処理に、7月17日に取水位を中層から底層（No3→4ゲート）へ変更した。その後、水温、生成能の上昇に伴い浄水ジクロロ酢酸濃度が管理目標値0.012mg/L近くまで増加したので粉末活性炭処理を8月6日から10月17日まで73日間継続した。その間の最大注入率は、25mg-dry/L、平均注入率16mg-dry/Lであった。図2に浄水ジクロロ酢酸と粉末活性炭注入状況を示す。

渇水の進行と共に原水中の溶存マンガ、アンモニア性窒素が増加したため、8月中旬より前塩素を中間塩素と併用した。浄水ジクロロ酢酸濃度は、台風通過時の濁水（濁度900度）による影響で上昇し、最大値0.023mg/Lを検出した。その後も降雨に伴い数度のピークにみまわれた。

送水末端の菟田野町（流達日数3日）におけるジクロロ酢酸濃度は、濁度上昇時の影響で約2週間程度、指針値0.02mg/Lを超過したものと推測された。ジクロロ酢酸濃度の推移を図3に示す。本年度のような高濃度ピーク時に対し、既存施設の粉末活性炭注入能力（最大30mg-dry/L）では末端におけるジクロロ酢酸濃度を指針値以下に削減することは出来なかった。

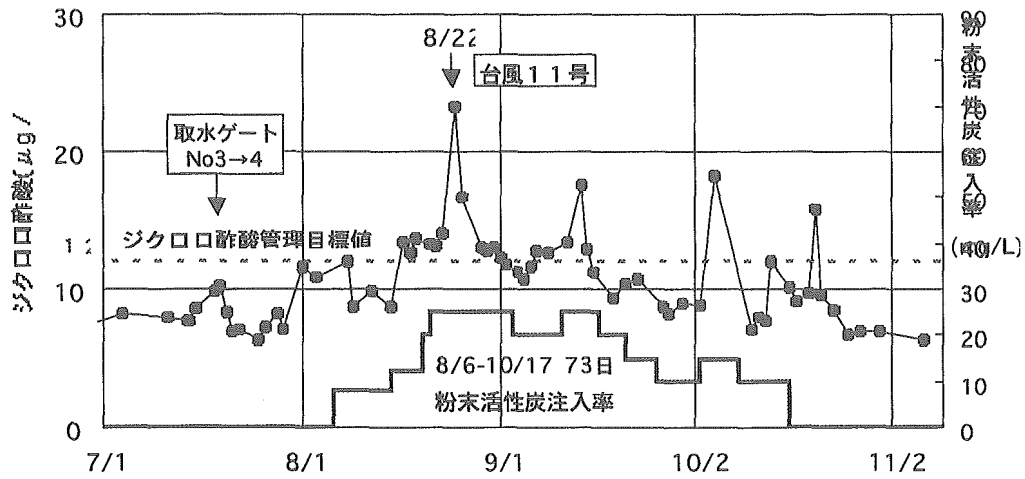


図2 平成13年度 桜井浄水場ジクロロ酢酸及び粉末活性炭注入状況

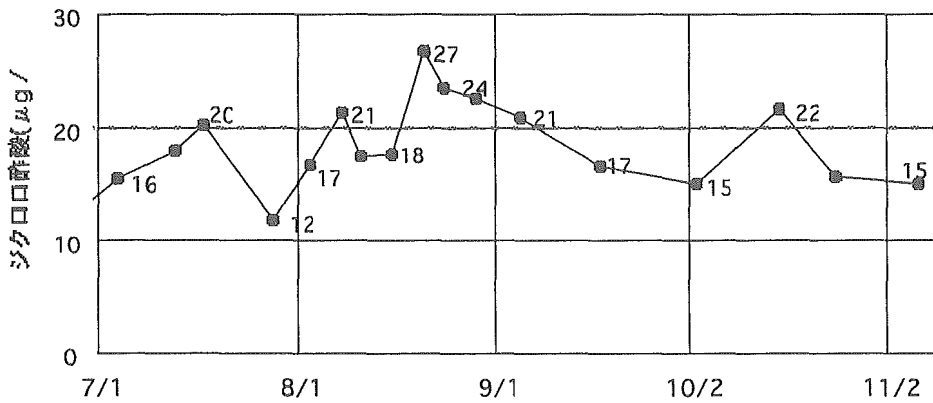


図3 平成13年度 菟田野町ジクロロ酢酸

粉末活性炭による生成能除去を図4に示す。生成能除去率は、ジクロロ酢酸、クロロホルム共に注入率25mg-dry/Lで約30%、10mg-dry/Lで約20%であり、ほぼこれまでの実績と同等の除去効果が得られた。

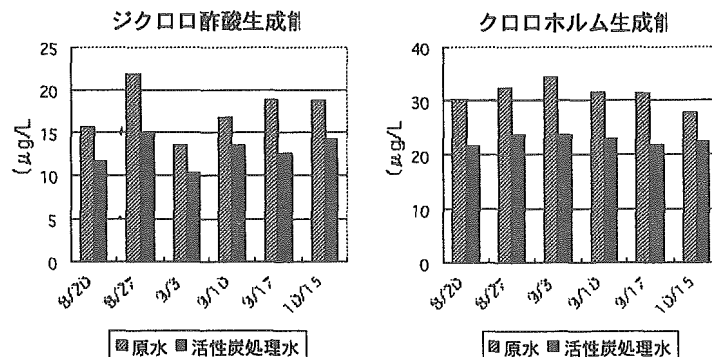


図4 粉末活性炭による生成能除去

北千葉広域水道企業団では、平成12年度に引き続き、13年度も浄水池及び給水過程におけるハロ酢酸の実態調査を実施した。また、浄水場においてはトリハロメタンを指標としたハロ酢酸制御を行った。今年度は継続調査対象としている送水系統の途中で調整池が運用を開始したため、給水栓までの到達時間が

1日延び5日間となったことから、この影響についても監視を行った。

消毒副生成物対策としては、粉末活性炭注入の他、硫酸注入による原水pHの調整、凝集処理強化を実施した。

調査対象とした給水過程の概要を図5に示した。調査地点までの到達時間はSt1までおよそ2日間、St2まで5日間である。平成13年度は、中継ポンプ場の調整池運用を開始したため12年度に比べ1日程度長くなった。

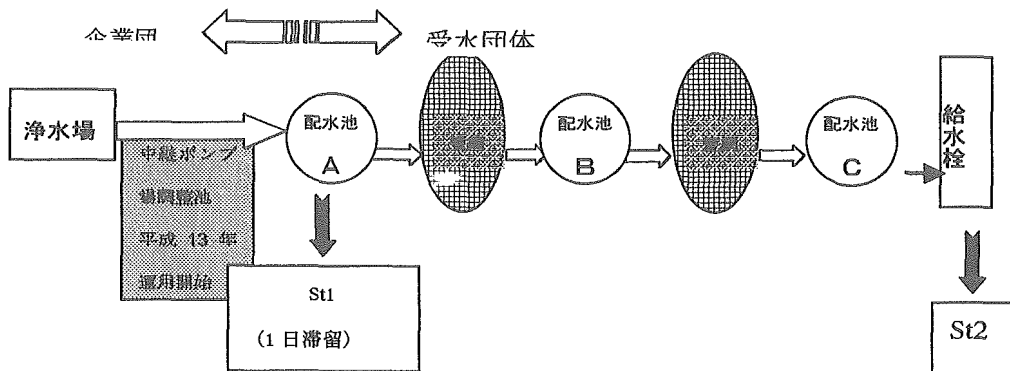


図5 給水過程の概要

平成13年度夏季の水質の概要を図6に示す。7月から8月上旬にかけては少雨で、河川流量が一時期20 m³/Sまで落ち込み、その後40 m³/S前後推移し8月10日には10%取水制限に至った。渇水期においては水温が30℃になり藻類が増殖し原水pHは9を超え、凝集不良、THMの増加が懸念された。その後上流域

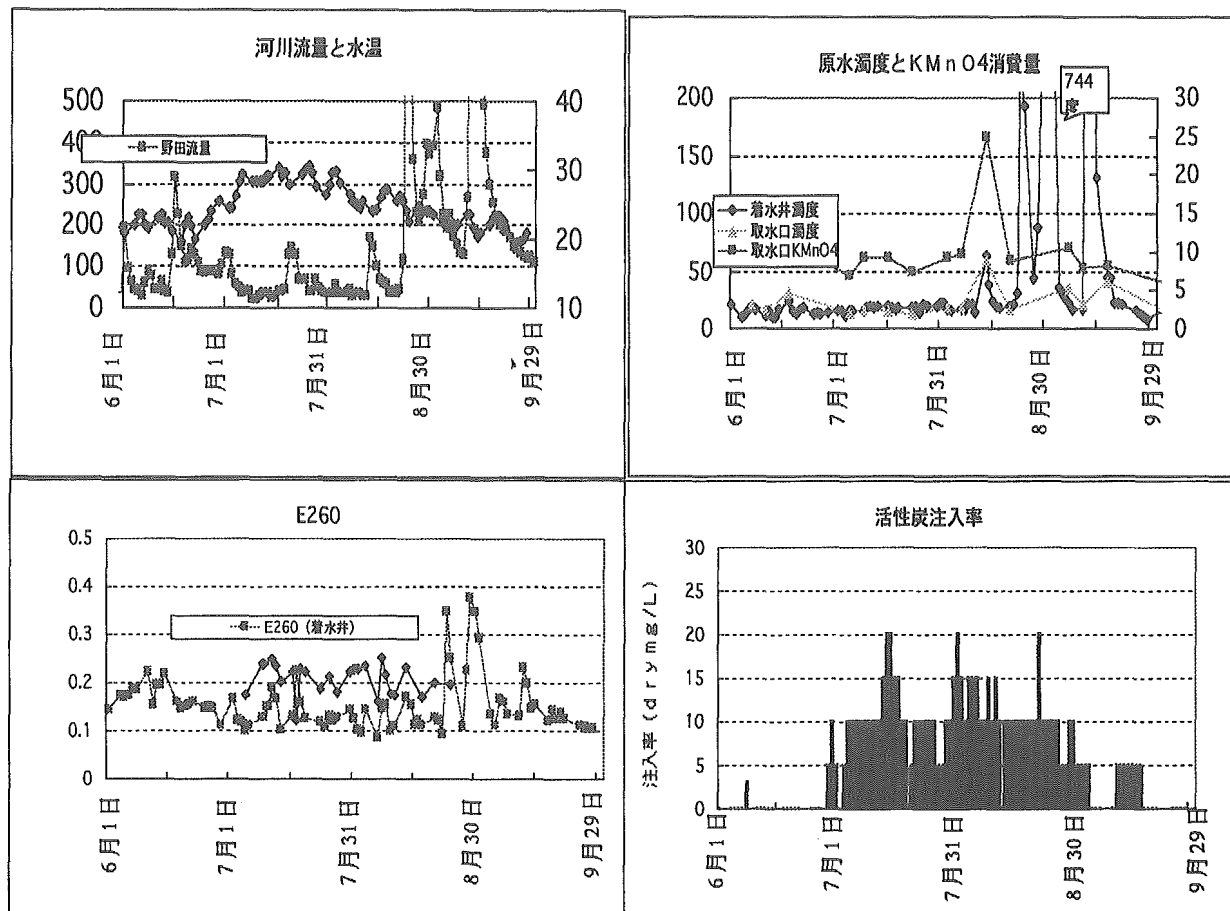


図6 水質の概要

での雷雨と2回の台風による降雨で、一転河川流量は増加し、高濁度となり水質は改善された。

6月から9月の期間の北千葉浄水場浄水池におけるハロ酢酸の状況を表1に示した。

ジクロロ酢酸は0.001～0.007mg/L、トリクロロ酢酸は0.002～0.006 mg/Lで活性炭処理を行っている時には低く抑えられている。この時の総ハロ酢酸は約0.010mg/Lであった。その他ジブromo酢酸、ジブromoクロ酢酸、トリブromo酢酸も検出された。

次に、浄水池のトリハロメタンの状況を図7に示した。総トリハロメタンは0.009～0.023mg/L、平均0.016mg/L、クロロホルムは0.002～0.010 mg/L、平均0.005mg/L、ブromoジクロロメタンは0.003～0.009mg/L、平均0.006mg/Lであった。

浄水場では表2の制御目標値を定め、消毒副生成物管理を行っている。クロロホルム、ブromoジクロロメタンで制御目標値を超えることもあったが、概ね満足できる管理結果であった。

表1 浄水池におけるハロ酢酸

(mg/L)

月日	ジクロロ酢酸	ブromoクロ酢酸	トリクロロ酢酸	ジブromo酢酸	ジクロロブromo酢酸	ジブromoクロ酢酸	総ハロ酢酸	活性炭注入率
6月7日	0.006		0.005					0
7月5日	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.013	10
8月2日	0.001	0.000	0.002	0.000	0.002	0.002	0.007	15
9月6日	0.007		0.006					0

モノクロ酢酸、モノブromo酢酸、トリブromo酢酸は不検出

表2 トリハロメタン制御目標値（浄水池出口）

	クロホルム	ブromoジクロロメタン	総トリハロメタン
制御目標値	0.006 mg/L (ジクロロ酢酸制御のため)	0.007 mg/L	0.023 mg/L

S町におけるハロ酢酸の実態調査結果を図8に示した。図9には総ハロ酢酸に占める各成分の生成割合を示した。塩素接触後およそ2日間経過したSt1（配水池Aに入る直前）の地点では総ハロ酢酸は、0.020～0.040mg/L、平均0.028mg/Lであった。各成分ではジクロロ酢酸は0.004～0.010mg/L、平均0.008mg/L、トリクロロ酢酸は0.002～0.010mg/L、平均0.006mg/L、ブromoクロ酢酸は0.004～0.007mg/L、平均0.005mg/Lであった。総ハロ酢酸に占める各成分の割合は平均で、ジクロロ酢酸が28%、トリクロロ酢酸は21%、ブromoクロ酢酸は20%であり、これら3成分を合わせると総ハロ酢酸の70%を占めた。

St2では、総ハロ酢酸は、0.026～0.059mg/L、平均0.036mg/Lであった。各成分ではジクロロ酢酸は0.007～0.015mg/L、平均0.011mg/L、トリクロロ酢酸は0.004～0.012mg/L、平均0.008mg/L、ブromoクロ酢酸は0.003～0.009mg/L、平均0.006mg/Lであった。総ハロ酢酸に占める各成分の割合は平均で、ジクロロ酢酸が30%、トリクロロ酢酸は23%、ブromoクロ酢酸は18

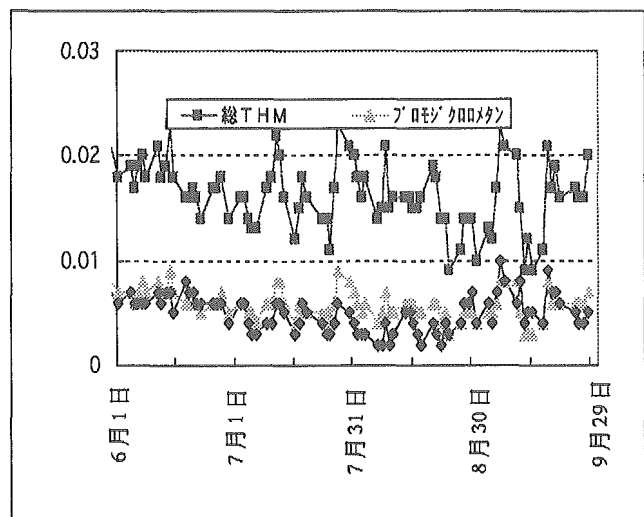


図7 浄水池のトリハロメタン

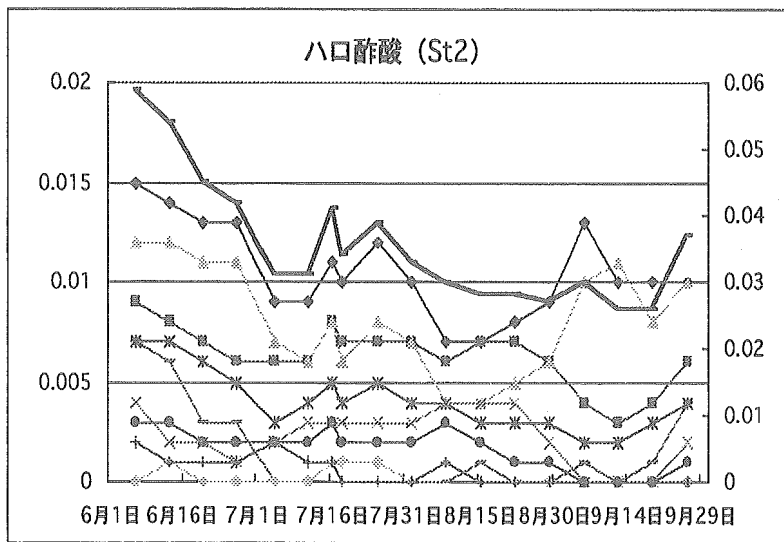
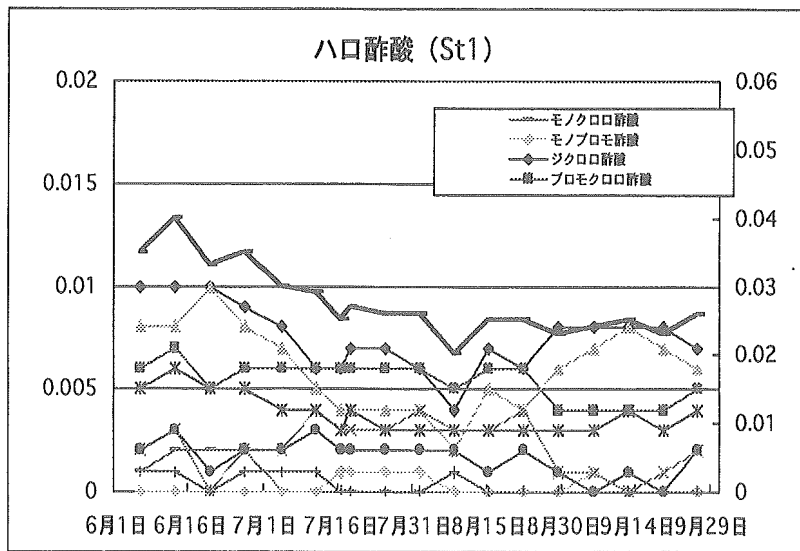


図8 給水過程におけるハロ酢酸

%であり、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の割合がやや増加し、ブromochloro酢酸はやや減少した。これら3成分を合わせるとSt1同様に総ハロ酢酸の70%を占めた。

次に、トリハロメタンの実態調査結果を図10に示した。St1においては、総トリハロメタンは0.024～0.040mg/L、平均0.032mg/L、クロロホルムは0.006～0.015 mg/L、平均0.011 mg/L、ブromochloroメタンは0.008～0.014mg/L、平均0.011mg/Lであった。St2においては、総トリハロメタンは0.028～0.056mg/L、平均0.044mg/L、クロロホルムは0.012～0.024 mg/L、平均0.018 mg/L、ブromochloroメタンは0.008～0.018mg/L、平均0.014mg/Lであった。

浄水場において制御目標値に従い、活性炭注入など浄水処理を適切に実施した結果、トリハロメタンは基準値の7割以下に、ハロ酢酸は指針値以下に管理できた。

調整池が稼動し到達時間が長くなったことによる影響を見るために、平成12年度、13年度の調査地点までの到達時間とハロ酢酸、トリハロメタンの平均濃度の関係を図11、表3に示した。St1では到達時間が1日長くなったことにより、ジ

クロロ酢酸、トリクロロ酢酸、クロロホルムが約50%増加し、総ハロ酢酸、ブromochloroメタン、総トリハロメタンが20～30%増加した。St2では、いずれも5%程度増加した。

図12にはSt2におけるクロロホルムとジクロロ酢酸の比を示した。浄水場ではこの比と浄水池から給水栓までのクロロホルムの増加倍率を基に浄水池クロロホルムの制御目標値を定めジクロロ酢酸を制御を試行している。平成12年度はクロロホルム/ジクロロ酢酸が1.60であったが平成13年度は1.69と0.1程度大きくなっ

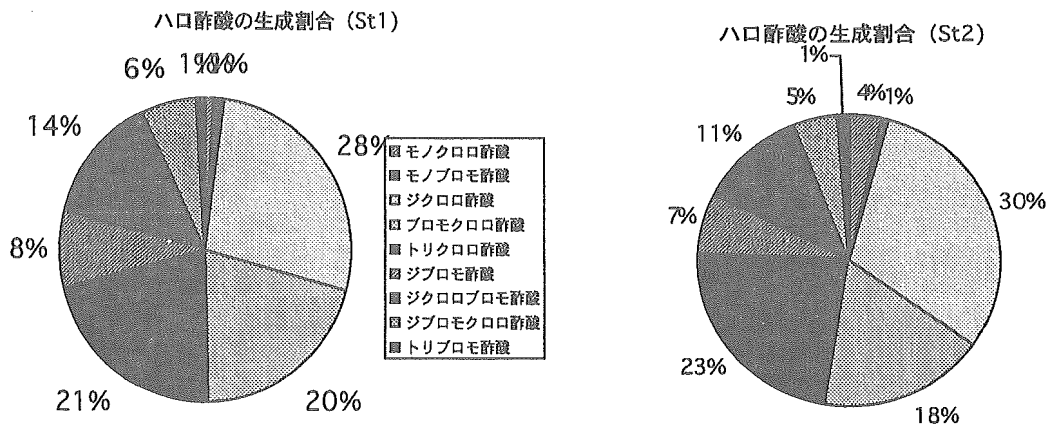


図9 ハロ酢酸の生成割合

のに対して、開放系試料では48時間以降は減少する挙動を示し、試料容器中の空間(気相)へ移行したTHMsが残留塩素調整、試料分取で開栓する際に気散していることが認められた。よって今後同様な調査を行う場合は、満水状態で密栓する方法をとることにした。

残留塩素濃度の違いによるTHMs、CH、DCAA及びTCAAの経時的変化の比較を、図14(従来処理砂ろ過水、空間を残した開放系試料の結果)及び図15(凝集沈澱水MFろ過水、満水状態にした密栓系試料の結果)に示す。図14に示した開放系試料THMsの72時間以降の挙動は、前述の結果から空間への気散が影響したものと考える。開放系、密封系のいずれもTHMs等の生成量は経時的に増加するが、水質管理の指標となるTHMsとCH、DCAA及びTCAAとでは72時間以降、異なった挙動を示した。生成量の

の差は、調査時期の違い、供試試料の水質的要因に負うところが大きいと考える。THMsは72時間後までの生成量の増加が大きく、その後は緩やかな増加もしくは平衡傾向を示し、最大生成量が予測できるような挙動であるのに対して、CHやDCAAなどは168時間以降でも生成量が更に増加する傾向を示した。THMsと他の消毒副生成物とでは、残留塩素存在下での生成機構等が異なるのではないかと推測される。

表4 阪神水道企業団浄水施設の概要

猪名川浄水場 (特・備系)			
浄水方法	中オゾン/活性炭流動層		施設能力 916,900 ⁰ 日
原水	OH, AP ⁺	Cl ₂ , OH, AP ⁺	Cl ₂
	凝集・沈澱	オゾン	活性炭
			再凝集
			砂ろ過
凝集沈澱	上向流傾斜管式沈澱池		滞留時間2時間
オゾン	散気管式オゾン接触槽		接触時間10分
活性炭	上向流流動層方式、石炭系破砕炭、層厚2.1m		空塔接触時間8.5分
再凝集	不連続点中間塩素処理		滞留時間15分
砂ろ過	ろ過面積104m ² ろ過速度140m/日		滞留時間30分
薬品注入	次亜塩素酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、苛性ソーダ		
甲山浄水場			
浄水方法	前塩素/凝集沈澱/砂ろ過		施設能力 160,000 ⁰ 日
原水	Cl ₂ , OH, AP ⁺		Cl ₂
	凝集・沈澱		砂ろ過
凝集沈澱	横流式沈澱池、不連続点前塩素処理		滞留時間3時間20分
砂ろ過	ろ過面積88m ² ろ過速度140m/日		滞留時間30分
薬品注入	液体塩素、硫酸アルミニウム、消石灰		
浄水処理方法	従来処理 (甲山浄水場)	高度浄水処理 (猪名川浄水場)	
調査日	平成12年11月28日	平成14年3月6日	
凝集剤注入率	28mg/l	32mg/l	
塩素注入率	2.4mg/l	1.1mg/l	
オゾン注入率		0.8mg/l	
浄水残留(遊離)値	1.1mg/l	0.9mg/l	
浄水pH値	pH6.7 (BTB法)	pH7.49 (ガラス電極法)	

(備考) 凝集剤、塩素、オゾンの注入率、浄水残留及びpH値は調査当日の値

表5 供試試料および着水原水の水質

○従来処理砂ろ過水 (平成12年11月実施の供試試料)														
	WT ℃	TUB 度	COL 度	pH	Cl-D mg/l	KMnO4 mg/l	NH3-N mg/l	TOC mg/l	UV260	EC uS/cm	THMs mg/l	CH mg/l	DCAA mg/l	TCAA mg/l
着水原水	14.6	2.0	8.0	6.9	-	4.8	0.04	1.7	0.032	192	0.036	0.006	0.014	0.021
砂ろ過水	-	<0.1	1.0	6.7	-	2.2	<0.01	1.4	0.013	204	0.018	0.004	0.008	0.007
○凝集沈澱水 (平成14年3月実施の供試試料)														
	WT ℃	TUB 度	COL 度	pH	Cl-D mg/l	KMnO4 mg/l	NH3-N mg/l	TOC mg/l	UV260	EC uS/cm	THMs mg/l	CH mg/l	DCAA mg/l	TCAA mg/l
着水原水	10.0	5.0	12.0	7.0	5.1	3.9	0.10	1.5	0.031	181	0.028	0.005	0.010	0.015
沈澱水	-	0.1	2.0	6.7	1.2	2.4	0.12	1.4	0.019	189	0.002	<0.001	<0.001	<0.001
MFろ過水	-	<0.1	2.0	7.5	0.9	2.3	0.12	1.3	0.019	-	-	-	-	-

備考: 表中に示す着水原水のTHMs等消毒副生成物は生成能の値である

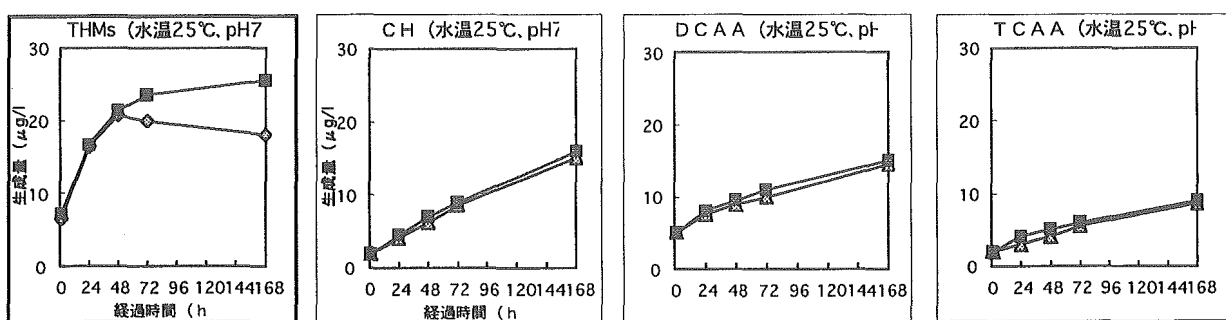
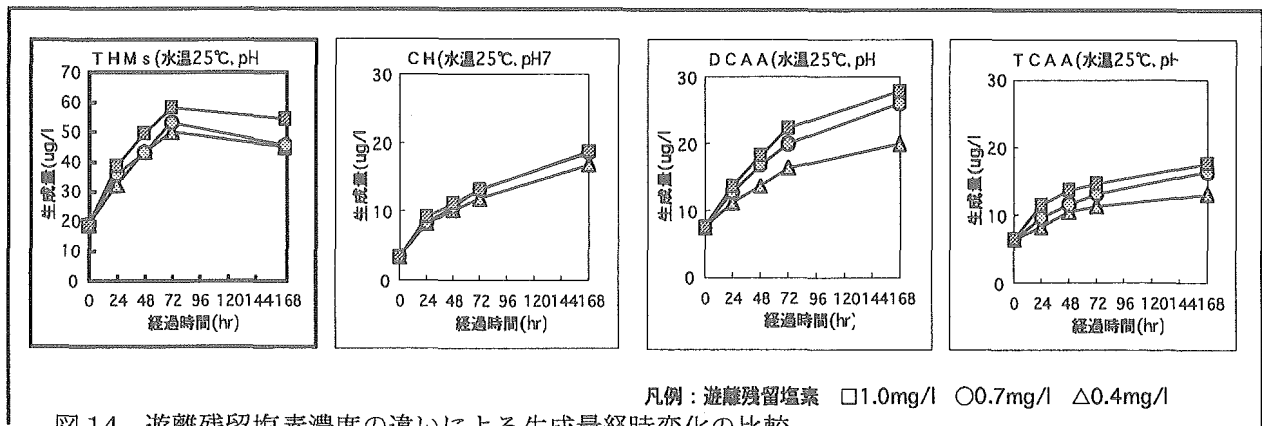


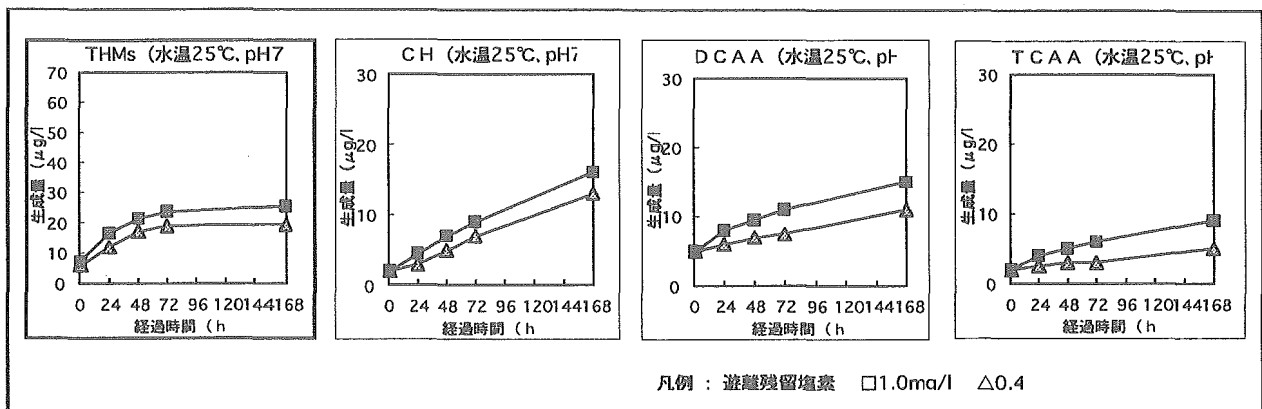
図13 開放と密封系試料による生成量の挙動

凡例: □密封系 △開放系

(凝集沈澱水MFろ過、遊離塩素1.0mg/l保持の場合 平成14年3月調査の結果)



凡例：遊離残留塩素 □1.0mg/l ○0.7mg/l △0.4mg/l
 図14 遊離残留塩素濃度の違いによる生成量経時変化の比較
 (従来処理砂ろ過水、空間を残した場合 平成12年11月調査の結果)



凡例：遊離残留塩素 □1.0mg/l △0.4
 図15 遊離残留塩素濃度の違いによる生成量経時変化の比較
 (凝集沈澱水MFろ過、満水状態の場合 平成14年3月調査の結果)

開放系、密封系のいずれも遊離塩素が高いほど生成量は多くなる傾向を示した。生成量が大きかった従来処理砂ろ過水(開放系)を例としてみると、THMs(水質基準値0.1mg/l)、CH(指針値0.03mg/l)は、最大で基準及び指針値の70%値近く、DCAAは72時間以降は指針値(0.02mg/l)を超える生成量となった。また、TCAA(指針値0.3mg/l)は指針値1/10以下の生成量であるが、DCAAとTCAAの総和は、最大で0.025(24時間後)~0.046mg/l(168時間後)となり、米国環境保護局(USEPA)で示されたハロ酢酸の基準値(DCAA、TCAAを含む5物質の総量で0.06mg/l)の42~76%を占める。

処理水(浄水)の水質的要因等によっては、浄水場から給水栓までの到達時間が長くなる給配水過程では、DCAAはTHMsよりも厳しい水質管理上の要件となることを示す結果であった。

表6に残留塩素濃度の違いによる生成量抑制について、遊離塩素1.0mg/l保持と比較して遊離塩素0.7mg/l、0.4mg/lに低減した場合の24時間、72時間、168時間経過後の生成量と抑制率を示した。今回設定した

表6 残留塩素濃度の違いによる生成量抑制の比較

○開放系(従来処理砂ろ過水)									
DBPs (ug/l)	遊離残留塩素 0.7mg/l			遊離残留塩素 1.0mg/l			抑制率 (%)		
	24h	72h	168h	24h	72h	168h	24h	72h	168h
THMs	35.6	52.7	45.3	38.3	57.8	54.0	7	9	16
CH	8.4	13.3	18.7	9.2	13.2	18.8	9	-1	1
DCAA	12.8	20.0	26.1	13.6	22.4	27.9	6	11	6
TCAA	9.7	13.2	16.4	11.5	14.7	17.6	16	10	7

DBPs (ug/l)	遊離残留塩素 0.4mg/l			遊離残留塩素 1.0mg/l			抑制率 (%)		
	24h	72h	168h	24h	72h	168h	24h	72h	168h
THMs	31.8	49.6	44.7	38.3	57.8	54.0	17	14	17
CH	8.3	11.9	16.8	9.2	13.2	18.8	10	10	11
DCAA	11.2	16.4	20.0	13.6	22.4	27.9	18	27	28
TCAA	8.3	11.3	13.0	11.5	14.7	17.6	28	23	26

○密封系(凝集沈澱水MFろ過)									
DBPs (ug/l)	遊離残留塩素 0.4mg/l			遊離残留塩素 1.0mg/l			抑制率 (%)		
	24h	72h	168h	24h	72h	168h	24h	72h	168h
THMs	12.0	19.0	19.4	16.7	23.6	25.5	28	19	24
CH	3.0	7.0	13.0	4.5	9.0	16.0	33	22	19
DCAA	6.0	7.5	11.0	8.0	11.0	15.0	25	32	27
TCAA	2.5	3.0	5.0	4.0	6.0	9.0	38	50	44

備考：開放系、密封系試料いずれも水温25°C、pH7.5での結果(平成12年11月、平成14年3月)

残留塩素濃度の中間値0.7mg/lでは、遊離塩素1.0mg/l保持に対して10%前後の抑制率であるが、遊離塩素0.4mg/lに低減させた場合では、20～30%程度の抑制は期待できる結果が得られた。本調査の結果から、浄水場出口以降での生成量抑制対策として、給配水過程での残留塩素濃度を低減(一定濃度の残留塩素を確保)することで、THMsやハロ酢酸等の生成量を抑制できることを確認できた。

1. 1. 3 クロラミン転換処理による生成抑制効果の検討

クロラミン(結合塩素)は遊離塩素に比べて消毒効果が弱い(次亜塩素酸の殺菌力を1とすると、モノクロラミンは1/150となる。同じ接触時間で遊離塩素と同等の効果をおよぼすには25倍量、同一量では100倍の接触時間が必要)、残留性は高い。クロラミン単独では処理する水質が良好なとき以外は、他の消毒剤との併用が必要である。THMs等の消毒副生成物の生成をしないことから、水源汚濁が著しく代替水源のない島嶼の水道でTHMs低減対策として若干の使用事例がある⁹⁾。

本調査では、遊離塩素処理した供試試料水にアンモニアを添加し、遊離塩素をクロラミンに転換した後、168時間(7日間)経過後までの消毒副生成物生成量の経時変化を遊離塩素処理水と比較し、クロラミン転換による抑制効果についてを検討した(調査期間：平成14年3月)。以下に調査結果を記す。

(1) 調査方法

本調査には凝集沈澱水を0.45 μm MFでろ過し、pH7.5に調整したものを供試試料とした。この供試試料を塩素添加1時間後の遊離塩素濃度が0.4、1.0mg/lとなるように、2段階の塩素注入率(1.5mg/l、2.2mg/l)で遊離塩素処理を行なった。遊離塩素処理1時間経過後、供試試料を半量ずつに分け、一方はそのまま遊離塩素処理試料、残る半量はクロラミン転換試料としてアンモニアをCl:N=5:1の比で添加し、クロラミンを生成させて遊離塩素を結合塩素へ転換させた。遊離塩素処理及びクロラミン転換の両試料とも満水状態で水温25℃で静置し、生成量の経時変化を比較した。遊離塩素処理試料のみ、塩素添加1時間後の遊離塩素濃度(0.4、1.0mg/l)を保持するように、24時間毎に消費分の追加塩素を行った。

(2) 結果及び考察

表7に遊離塩素及びクロラミン転換後の残留塩素の推移を示す。クロラミン転換試料では、転換後から24時間経過後まで痕跡程度の遊離塩素が存在していたが、その後は消失した。クロラミンは24時間あたりの残留塩素消費が0.1mg/l以下であったのに対して、遊離塩素では0.3mg/l前後であり、遊離塩素に比べてクロラミンは残留性が高いことが確認できた。

遊離塩素及びクロラミン転換後の全有機ハロゲン化合物(TOX)、THMs、CH、DCAA及びTCAAの経時変化の比較を図16に示す。遊離塩素処理ではTOXをはじめとする消毒副生成物は経時的な生成量の増加を示す。クロラミン転換処理では、THMsは痕跡程度の遊離塩素が存在していた24時間経過後まで若干、生成量の増加がみられるが、その後の生成はなかった。CH、DCAA及びTCAAはクロラミン転換後から

表7 遊離塩素及びクロラミン転換後の残留塩素濃度の変化

	遊離塩素処理条件		経過時間毎の残留塩素濃度 (mg/l)										平均
	塩素注入率	残塩値(1h)	遊離塩素	1時間後	24時間後	48時間後	72時間後	96時間後	120時間後	144時間後	168時間後		
遊離(L)	1.50	0.40	遊離	0.38	0.06	0.13	0.14	0.23	0.23	0.20	0.12	0.17	
			加臭	0.12	0.12	0.40	0.26	0.22	0.18	0.19	0.20	0.22	
			総残塩	0.50	0.18	0.59	0.40	0.47	0.43	0.39	0.32	0.40	
			調整後の遊離塩素		0.34	0.31	0.26	0.25	0.26	0.36	0.28	0.29	
			残留塩素消費量		0.34	0.31	0.26	0.25	0.26	0.36	0.28	0.29	
			調整後の遊離塩素		0.34	0.31	0.26	0.25	0.26	0.36	0.28	0.29	
遊離(H)	2.20	1.00	遊離	1.01	0.23	0.50	0.71	0.79	0.78	0.71	0.71	0.71	
			加臭	0.18	0.27	0.21	0.25	0.23	0.19	0.30	0.21	0.24	
			総残塩	1.20	0.62	1.01	0.97	1.12	0.97	1.01	0.92	0.95	
			調整後の遊離塩素		0.66	0.20	0.29	0.23	0.25	0.44	0.29	0.34	
			残留塩素消費量		0.66	0.20	0.29	0.23	0.25	0.44	0.29	0.34	
			調整後の遊離塩素		0.66	0.20	0.29	0.23	0.25	0.44	0.29	0.34	
加臭(L)		0.40	遊離	0.38	0.05	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	
			加臭	0.12	0.45	0.31	0.35	0.33	0.33	0.30	0.27	0.33	
			総残塩	0.50	0.50	0.43	0.36	0.33	0.33	0.32	0.30	0.27	
			調整後の遊離塩素		0.07	0.02	0.03	0.00	0.01	0.02	0.03	0.03	
			残留塩素消費量		0.07	0.02	0.03	0.00	0.01	0.02	0.03	0.03	
			調整後の遊離塩素		0.07	0.02	0.03	0.00	0.01	0.02	0.03	0.03	
加臭(H)		1.00	遊離	1.01	0.05	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	
			加臭	0.18	1.09	0.99	0.96	0.91	0.91	0.89	0.85	0.85	
			総残塩	1.20	1.19	1.04	0.96	0.94	0.91	0.89	0.85	0.75	
			調整後の遊離塩素		0.10	0.03	0.02	0.03	0.02	0.04	0.10	0.05	
			残留塩素消費量		0.10	0.03	0.02	0.03	0.02	0.04	0.10	0.05	
			調整後の遊離塩素		0.10	0.03	0.02	0.03	0.02	0.04	0.10	0.05	

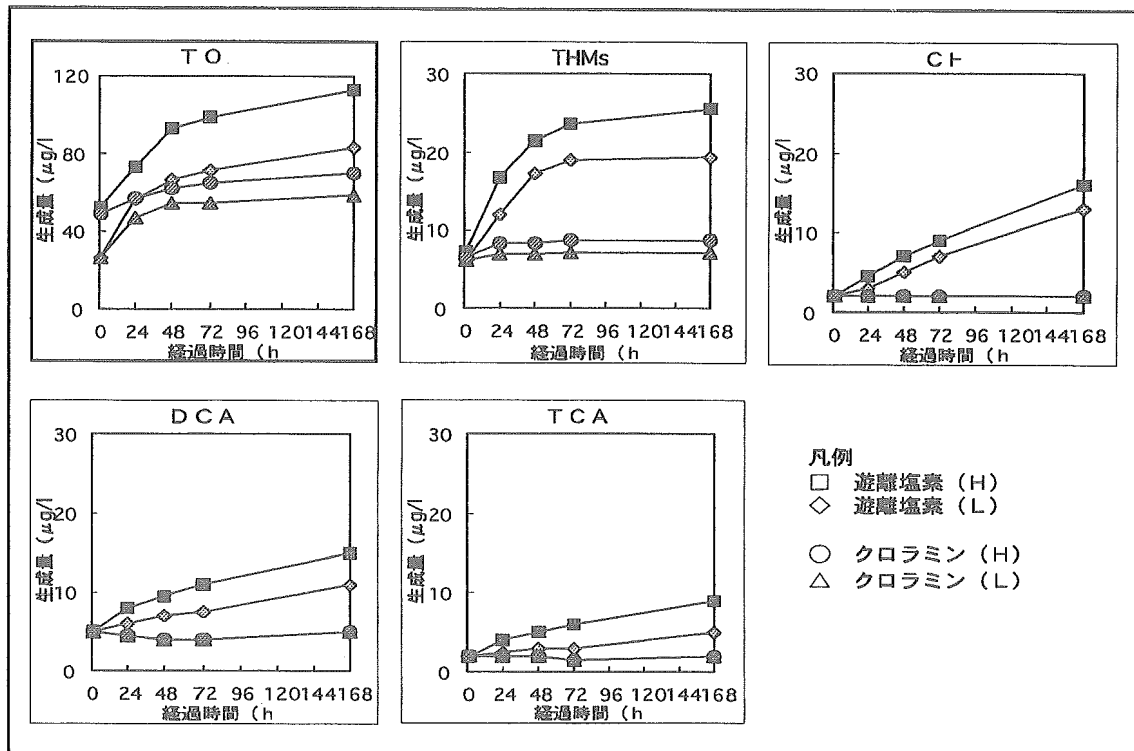


図16 遊離塩素、クロラミン転換後の生成量経時変化の比較

生成は認められなかった。TOXはクロラミン転換後においても生成される。しかし、遊離塩素に比べると生成量は少なく、168時間経過後で40%程度は低減できていた。表8にクロラミン転換による生成量抑制効果を示した。

本調査では浄水場出口以降でのハロ酢酸等の生成量抑制対策として、残留塩素濃度の低減及びクロラミン転換処理による生成抑制効果について検討した。

残留塩素濃度の低減に関する検討では、遊離残留塩素ではトリハロメタン等の生成量は経時的に増加し、水質管理の指標となるトリハロメタンと抱水クロラール、ハロ酢酸とでは72時間以降、異なった挙動を示した。処理水(浄水)の水質的要因等によっては、到達時間が長くなる給配水過程では、ジクロロ酢酸はトリハロメタンよりも厳しい水質管理上の要件となることを示す結果であった。浄水場出口以降での生成量抑制対策として、残留塩素濃度を低減することで、ハロ酢酸等の生成量を抑制できることを確認できた。

クロラミン転換に関する検討では、遊離塩素からクロラミンへの転換後、トリハロメタン、抱水クロラール及びハロ酢酸の生成は認められなかった。全有機ハロゲン化合物はクロラミンでも生成されるが、遊離塩素に比べると生成量は少なく、遊離塩素の40%程度に低減できていた。クロラミンは遊離塩素に比べて残留性は高いが、消毒効果が弱いという問題がある。また、クロラミンに起因する臭気(カルキ臭)が問題となる場合が考えられる。

残留塩素濃度の低減やクロラミン転換処理は、ハロ酢酸等の生成量抑制対策として、実現可能(導入の可能性が高い)な選択肢の一つであるが、現行水質基準の指標病原微生物項目のみならず、O-157や水系感染症を起こす病原性微生物に対する消毒効果の低下が危惧されるところであり、消毒副生成物の生成抑

表8 クロラミン転換による生成量抑制の効果

DBPs (ug/l)	クロラミン(H) 残留塩素 1.0mg/l			遊離塩素(H) 残留塩素 1.0mg/l			抑制率 (%)		
	24h	72h	168h	24h	72h	168h	24h	72h	168h
TOX	57.0	65.0	70.0	73.3	98.8	113.0	22	34	38
THMs	8.3	8.7	8.7	16.7	23.6	25.5	50	63	66
CH	2.0	2.0	2.0	4.5	9.0	16.0	56	78	88
DCAA	4.5	4.0	5.0	8.0	11.0	15.0	44	64	67
TCAA	2.0	1.5	2.0	4.0	6.0	9.0	50	75	78

DBPs (ug/l)	クロラミン(L) 残留塩素 0.4mg/l			遊離塩素(L) 残留塩素 0.4mg/l			抑制率 (%)		
	24h	72h	168h	24h	72h	168h	24h	72h	168h
TOX	47.0	54.5	58.6	73.3	98.8	113.0	36	45	48
THMs	6.9	7.1	7.1	16.7	23.6	25.5	59	70	72
CH	2.0	2.0	2.0	4.5	9.0	16.0	56	78	88
DCAA	4.5	4.0	5.0	8.0	11.0	15.0	44	64	67
TCAA	2.0	1.5	2.0	4.0	6.0	9.0	50	75	78

備考：凝集沈澱水MFろ過水、水温25℃、pH7.5での結果(平成14年3月実施)

制(低減化)と微生物安全性の面から適切に評価した上で、最適な残留塩素濃度の決定及び管理をしなければならぬと考える。また、給配水過程での残留塩素濃度減少要因の解消(高度浄水処理の導入等による塩素消費の少ない浄水水質への改善や経年管路の更新、管網整備による末端までの流達時間の短縮等)を図ることも必要である。

1. 2 高度浄水処理を含むもの

1. 2. 1 高度浄水処理における HAA 生成能、TOX 生成能などの挙動



奈良県水道局桜井浄水場でのオゾン、BAC 処理による高度浄水処理実験プラントでの実験結果から各処理過程における TOXFP 及び他の水質項目との挙動を比較した。処理フローを図 17 に示す。

図 17 高度浄水処理実験フロー

実験結果は、平成 10 年 1 月～12 年 12 月まで 3 年間、月 1 回のデータをもとにまとめた。図 18 に各処理過程における生成能を、図 19 に各水質項目の原水からの残存率を示した。ハロ酢酸生成能 (HAAFP) については、平成 11 年 4 月までは BDCAA、DBCAA 及び TBAA を除く 6 物質、以降は、9 物質の合計を表している。

TOXFP は、凝集沈殿で 47%、最終の活性炭処理までで 79% 除去された。TOXFP を他の水質指標と除去傾向を比較すると KMnO₄ 消費量が最も良く一致した除去率を示し、THMFP は、除去率で 7～10% 低く、一方 HAAFP、及び E260 は、5% 程高い傾向を示した。TOC については、最終、活性炭処理で除去率 49% と 30% 近く低かった。

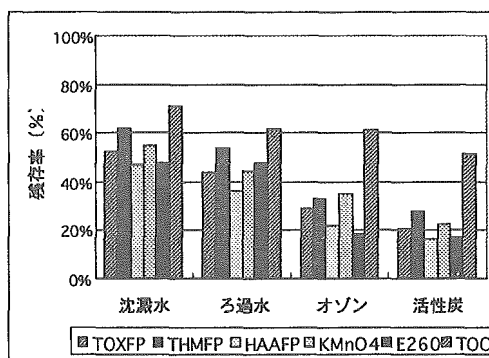
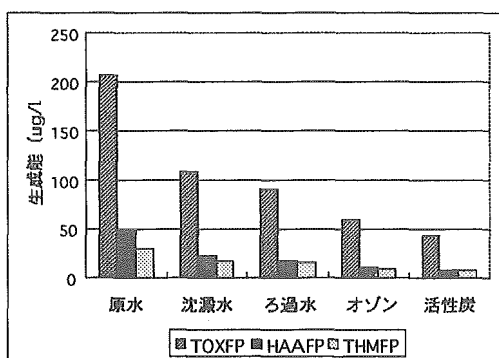


図 18 各処理過程における生成能

図 19 原水生成能からの残存率

THMFP、HAAFP (ハロ酢酸 9 種)、HANFP (ハロアセトリル 4 種) 及び抱水クロラール濃度を各々 TOX に相当する塩素量に変換し、TOXFP に占める割合を算出した。各処理過程における TOXFP 中の構成比を表 9、図 20 に示す。測定した消毒副生成物が TOXFP 中に占める割合は、処理過程を通じて 26～29% とほぼ 30% を占め、大きな変化は、見られなかった。その大部分を THMFP と HAAFP で占め、THMFP と HAAFP の割合は、THMFP が 12～13% と一定であったのに対して、HAAFP は、原水から活性炭処理水で、14% から 9% へと割合が低下していた。

阪神水道企業団では異臭味成分や各種化学物質の除去及び消毒副生成物の抑制を目標に中間オゾン・活性炭流動層を主プロセスとした高度処理を導入しており、実証プラント稼働当初 (平成元年) より消毒副生成物前駆物質の総括指標として全有機ハロゲン化合物生成能 (TOXFP) やトリハロメタン生成能

表9 TOXFP中に占める各生成能の構成割合

	THMFP	HAAFP	HANFP	抱水FP	計
原水	12%	14%	1%	2%	29%
沈澱水	13%	11%	1%	2%	27%
ろ過水	13%	10%	1%	2%	26%
オゾン	12%	9%	1%	6%	27%
活性炭	13%	9%	2%	2%	26%

(THMFP) を測定している。

図21に猪名川浄水場高度浄水施設(平成10年供用開始)と実証プラント各プロセスにお

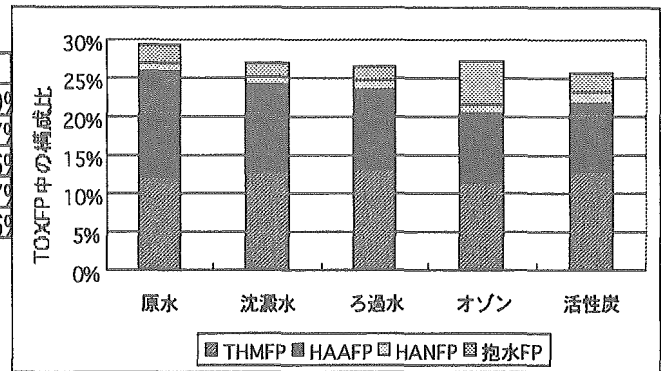


図20 TOXFP中に占める各生成能の構成割合

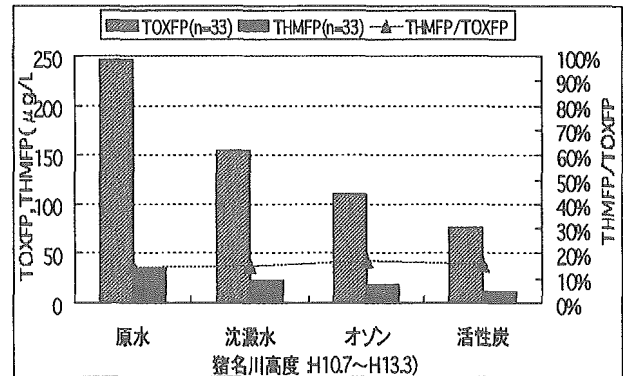
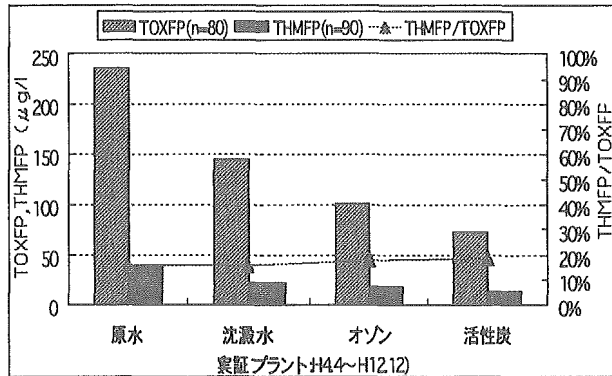


図21 各プロセスにおけるTOXFP、THMFPの挙動

けるTOXFPとTHMFPの挙動、表10に各プロセスにおけるTOXFP、THMFP及び有機物の原水に対する残存率、図22に従来処理、高度処理水のTOXを示す。

TOXFPは実施設、実証プラントとも凝集沈澱により対原水比で約60%、沈澱・オゾン・活性炭処理で約30%に低減されており、THMFPも同様の傾向を示している。

有機物については、凝集沈澱・オゾン・活性炭処理により原水に対して過マンガン酸カリウム消費量(KMnO4)が25%程度、260nm紫外部(UV260)吸光度は20%程度まで除去されている。全有機炭素(TOC)についてはオゾン処理ではあまり低減されず、凝集沈澱と活性炭処理により対原水比で約50%まで除去されている。また、TOXFP、THMFPはオゾン・活性炭処理により対原水比で約30%低減されており、KMnO4とUV260の低減率(25~35%)とほぼ同じである。

全有機ハロゲン化合物(TOX)は従来処理(前塩素処理)に対し、前駆物質が低減されたことにより実施設で約30%、実証プラントで約40%に低減されている。

全有機ハロゲン化合物前駆物質は、高度処理により原水の約70%が除去されており、従来処理(前塩素処理)に比べ全有機ハロゲン化合物は約1/3に低減されている。

表10 各プロセスにおけるTOXFP、THMFP及び有機物の原水に対する残存率

	実証プラント			猪名川高度		
	沈澱水	オゾン	活性炭	沈澱水	オゾン	活性炭
TOXFP	61%	43%	30%	63%	45%	31%
THMFP	60%	48%	30%	64%	53%	33%
KMN	51%	41%	25%	53%	41%	24%
UV260	53%	23%	18%	52%	29%	17%
TOC	68%	65%	48%	79%	74%	53%

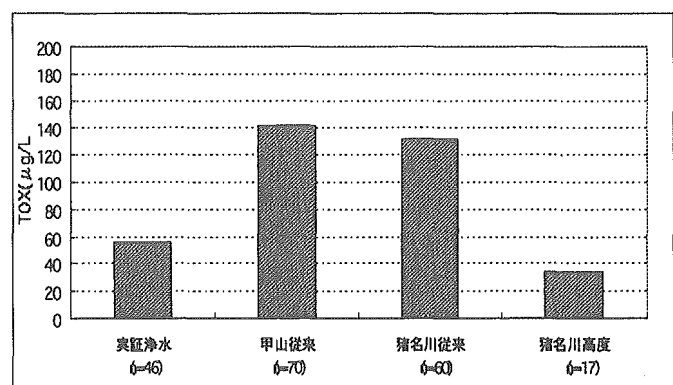


図22 従来処理、高度処理水のTOX

1.2.2 生物処理および粒状活性炭処理

茨城県企業局霞ヶ浦では、通常の凝集沈澱処理と砂ろ過処理に、原水水質改善のための生

物処理、異臭味とトリハロメタン対策のための粒状活性炭処理を付加して処理を行っている。

従来は、トリハロメタン以外の消毒副生成物の検査は、茨城県水質管理計画に基づき、監視項目については年2回行ってきたが、浄水処理工程や送水過程での調査は行っていなかった。そこで、今後のハロ酢酸の管理に資するため、浄水場における実態調査と生成特性を把握するための実験を行った。

(1) 実態調査

1) 調査対象浄水場の概要

調査対象として、湖沼水を原水とする霞ヶ浦浄水場と河川水を原水とする利根川浄水場を選定した。

(1) 霞ヶ浦浄水場

霞ヶ浦を水源としており、最大給水能力は16万m³/日である。その処理フローを図23に示す。

(2) 利根川浄水場

利根川を水源としており、最大給水能力は10万m³/日である。その処理フローを図24に示す。異臭味や溶解性有機物の除去対策として、必要に応じて原水に粉末活性炭を注入している。

2) 調査方法

(1) 調査期間及び頻度 平成11年11月～平成12年10月(毎月1回)

(2) 採水箇所 霞ヶ浦浄水場：砂ろ過池、粒状活性炭ろ過池、浄水池、県南配水場

利根川浄水場：浄水池、守谷配水場

(3) 調査項目及び測定方法

ハロ酢酸(9物質) [ハロ酢酸(CAA)、ジハロ酢酸(DCAA)、トリアハロ酢酸(TCAA)、ブハロ酢酸(BAA)、ジブハロ酢酸(DBAA)、トリブハロ酢酸(TBAA)、プロメクロハロ酢酸(BCAA)、ジブプロメクロハロ酢酸(DBCAA)、ブプロメジクロハロ酢酸(BDCAA)]・PFBOA 誘導体化-GC/ECD法

3) 結果及び考察

(1) 霞ヶ浦浄水場

図25に、霞ヶ浦浄水場における総ハロ酢酸の測定結果を示す。砂ろ過水では、CAAを除く8物質が検出され、相対的に検出濃度が高かったのは、DCAA(0.005～0.015mg/L)、TCAA(0.004～0.009mg/L)、DBAA(0.005～0.015mg/L)、BCAA(0.006～0.014mg/L)であった。粒状活性炭処理では、砂ろ過水中に検出されたハロ酢酸は、大部分が除去され、浄水においても、すべてのハロ酢酸が0.004mg/L以下であった。また、浄水場から約16km離れた県南配水場においては、最大でTCAA、DBAAが0.005mg/L、DCAA、BCAAについても0.002～0.003mg/L程度の範囲で検出された。

砂ろ過水、浄水の採水直後と20℃で24時間保存後のハロ酢酸濃度の比較を表11に示す。砂ろ過水では、各物質とも24時間後には採水直後の2～4倍に増加し、HAA5は、0.055mg/Lに達した。一方、浄水では、24時間後でもHAA5は0.014mg/Lと砂ろ過水の1/4程度であり、砂ろ過

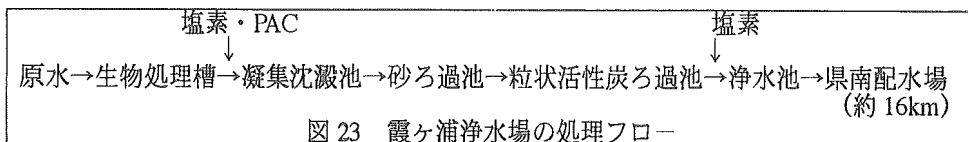


図23 霞ヶ浦浄水場の処理フロー

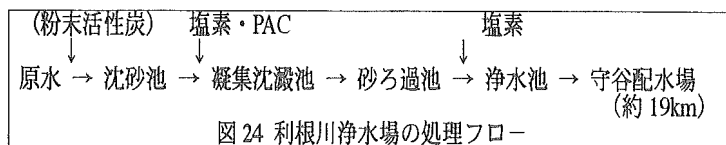


図24 利根川浄水場の処理フロー

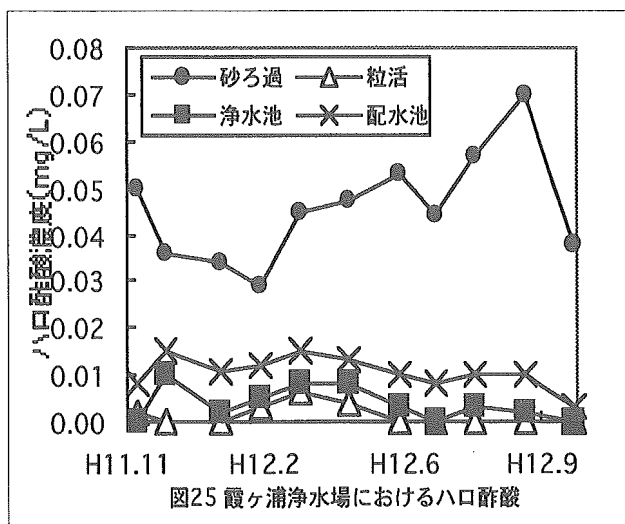


図25 霞ヶ浦浄水場におけるハロ酢酸

処理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が効果的に除去されたものと考えられる。

(2) 利根川浄水場

図26に、利根川浄水場における総ハロ酢酸の測定結果を示す。浄水では、霞ヶ浦浄水場と同様にCAAを除く8物質が検出され、相対的に検出濃度が高かったのは、DCAA(0.003~0.013mg/L)、TCAA(0.003~0.014mg/L)であった。霞ヶ浦浄水場の砂ろ過水と比べると、TCAAを除き各ハロ酢酸とも低い検出濃度で、特に臭素系ハロ酢酸で顕著であった。これは、霞ヶ浦浄水場の方が有機物濃度と臭化物イオン濃度が高いことに起因していると考えられる。次に、守谷配水場では、浄水池からの送水過程での増加が11、12月など比較的水温の低い時期に見られたが、水温の高い夏季についてはほとんど増加しない。これは夏季においては浄水池までに生成し、その後は増加しないが、冬季は生成速度が遅く、浄水池では生成途中である事が考えられる。

(2) ハロ酢酸の生成特性

1) 実験方法

霞ヶ浦浄水場の生物処理水をGF/Bでろ過したろ液について、表12のように実験条件を設定し、ハロ酢酸の生成濃度を調査した。各実験とも、試験水を300mLのねじ口瓶に気泡が入らないように満水にとり、24時間反応後の遊離残留塩素が1mg/L程度となるように次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し、恒温槽で所定の時間保存後、ハロ酢酸濃度を測定した。試験水の水質は、臭化物イオン0.21mg/L、塩化物イオン42.2mg/L、過マンガン酸カリウム消費量7.4mg/Lであった。

調査項目及び測定方法は実態調査に同じ。

2) 結果及び考察

(1) pH値の影響

図27に、pH5~9におけるハロ酢酸濃度とpH値の関係を示す。ハロ酢酸のうち、DBAAはpH値が高いほど生成濃度も高くなったが、逆にTCAAはpH値が高いほど生成濃度が低くなった。また、DCAAはpH7から9で生成濃度が増加したが、DBCAA及びBDCAAは逆に減少した。

(2) 臭化物イオンの影響

図28に、ハロ酢酸の生成濃度と臭化物イオン濃度の関係を示す。ハロ酢酸は臭化物イオン濃度が高くなると、DBAA、TBAA等の臭素系ハロ酢酸の増加がみられた。これに対し、塩

表11 採水直後と24時間経過後のハロ酢酸濃度の比較
(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
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

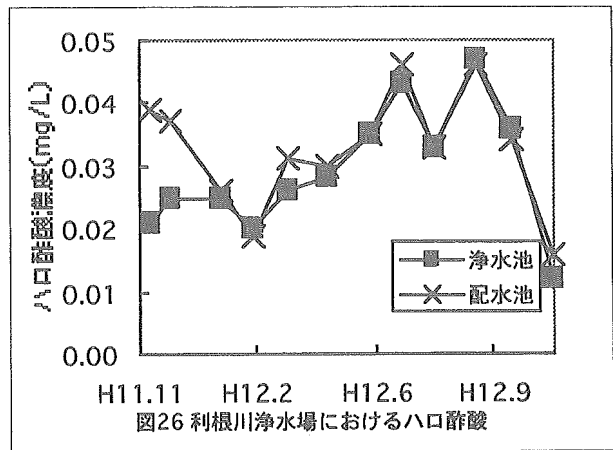


図26 利根川浄水場におけるハロ酢酸

表12 実験条件

	設定値	反応条件
pHの影響	pH 5, 7,	20℃, 24時間反応
臭化物イオンの影響	0.21, 0.41	pH7, 20℃
反応時間の影響	24 ~ 96時間	pH7.20及7.30℃
水温の影響	20, 30℃	pH7, 24時間反応

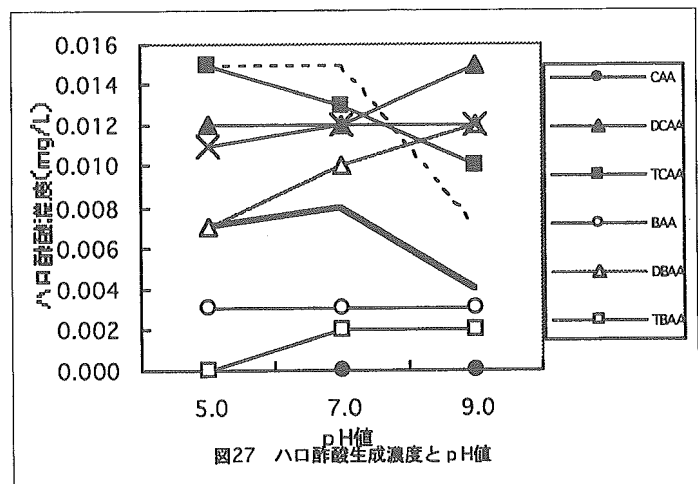


図27 ハロ酢酸生成濃度とpH値

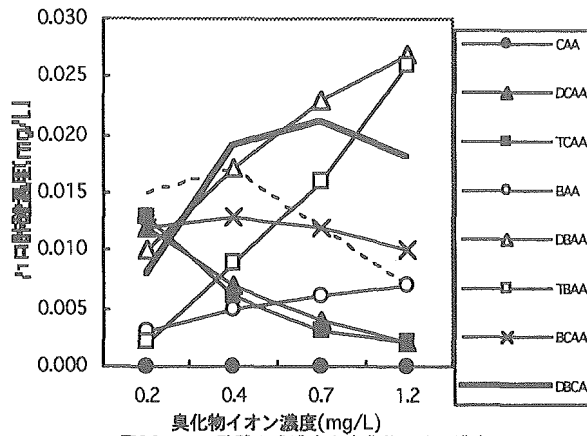


図28 ハロ酢酸生成濃度と臭化物イオン濃度

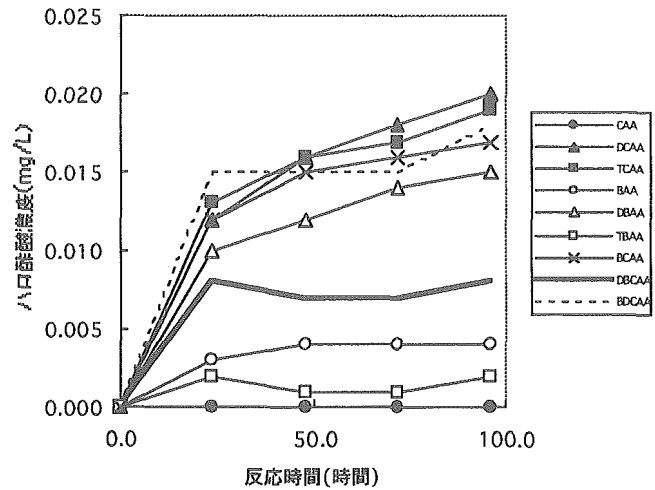


図29 ハロ酢酸生成濃度と塩素との反応時間 (20℃)

素系ハロ酢酸であるDCAA、TCAAの生成濃度は減少した。

(3) 反応時間の影響

図29に、水温が20℃のときのハロ酢酸の生成濃度と塩素との反応時間の関係を示す。ハロ酢酸の生成は、塩素添加から24時間までの増加が顕著であり、その後は横這いまたは緩やかな増加であった。なお、30℃においても同じ傾向を示した。

(4) 水温の影響

図30に消毒副生成物の生成濃度と水温の関係を示す。ハロ酢酸のほとんどの物質は、20℃よりも30℃の時のほうが高い生成濃度を示した。

(3) まとめ

霞ヶ浦浄水場では、粒状活性炭処理により、前駆物質も含め、ハロ酢酸が効果的に低減され、その結果、浄水場から配水場までの増加も少ないものと考えられる。一方、利根川浄水場のような粉末活性炭のみの処理施設では、冬季の低水温時に、浄水池から守谷配水場までの滞留時間の中で、CAA、TBAA以外のハロ酢酸が2倍程度に増加したが、増加後の配水池での濃度は夏季の浄水池における値より低いことがわかった。

また、ハロ酢酸の生成にはpH値、臭化物イオン濃度、水温、残留塩素との反応時間が影響しており、反応条件の違いにより生成する物質の濃度に差が表れるものと考えられる。

今後は、水道水の安全性をより高めるため、粒状活性炭処理以外のハロ酢酸の低減化対策についても検討を行う必要がある。

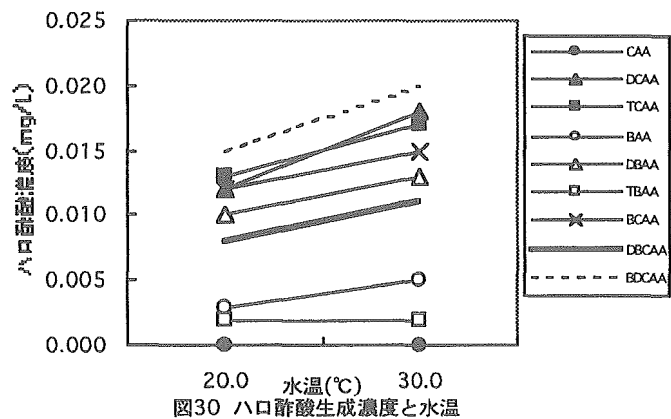


図30 ハロ酢酸生成濃度と水温

1. 2. 3 二酸化塩素処理

現在茨城県企業局では霞ヶ浦(西浦)原水を用い高度浄水処理実験を行なっている。その中で、ACT21の持ち込み実験として代替消毒剤調査を行っており、最終消毒剤として次亜塩素酸ナトリウムと二酸化塩素の二種類の比較をしている。実験開始から一年間の結果をまとめて報告する。

(1)概要

1)高度浄水処理プラントについて

場所：茨城県企業局霞ヶ浦浄水場内

水源：霞ヶ浦西浦(木原沖)

処理工程：図31のとおり

処理水量：各系統500m³/日 計1000m³/日

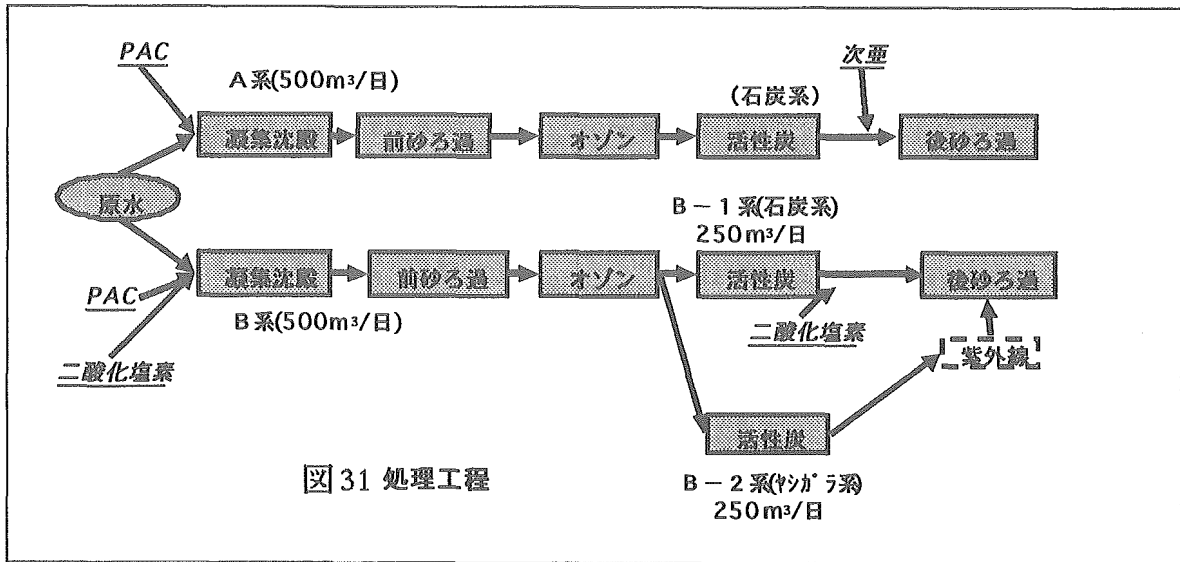


図 31 処理工程

2)調査について

①採水期間 平成 12 年 10 月～平成 13 年 9 月

②採水箇所

A系：(原水), 沈澱池, 前砂ろ過池, オゾン接触池, BAC, 後砂ろ過池

B系：沈澱池, 前砂ろ過池, オゾン接触池, BAC 1, 後砂ろ過池, BAC 2

県南：沈澱池, 粒活接触池, 浄水

③検査項目(ただし全ての箇所では行っていない)

水温, PAC, 濁度, pH 値, アルカリ度, オゾン注入率, 残留オゾン, 残留塩素, E260, 色度, 過マンガン酸カリウム消費量, 溶解性過マンガン酸カリウム消費量, 塩素イオン, 臭素イオン, 臭素酸イオン, 二酸化塩素, 亜塩素酸イオン, 塩素酸イオン, よう素酸イオン, 2-MIB, Geosmin, TOC, DOC, 塩素要求量, 残留塩素, 消毒副生成物(クロロホルム, ブロモクロロメタン, ジブロモクロロメタン, ブロモホルム, ホルムアルデヒド, ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸, ジクロロアセトニトリル, 抱水ケラール, ホルムアルデヒド), 消毒副生成物生成能

④検査頻度

全ての項目については月 2 回(隔週)で検査

(2) 結果

1)消毒副生成物について

最終消毒剤としての次亜塩素酸ナトリウム(A系)と二酸化塩素(B系)についての消毒副生物生成量の比較を行なった。結果(後砂ろ過水, 浄水)については表 13 のとおり。

①トリハロメタン

後砂ろ過水についてはオゾン+生物活性炭処理を行うため, 高度処理の生成濃度は低くなっているが, A系については水温の高い夏季には検出されるようになった。しかし, B系については対象期間

表 13	A系後砂ろ過水			B系後砂ろ過水			県南水道 浄水	
	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小
水温	29.3	3.5	17.7	29.3	3.6	17.3	29.1	5.2
pH 値	7.48	7.04	7.22	7.50	7.11	7.27	7.28	6.92
濁度塩素	1.2	0.8	1.0	0.0	0.0		0.9	0.5
E260	0.121	0.044	0.064	0.091	0.041	0.088	0.101	0.006
色度	1	0	0	0	0	0	0	0
KMnO4	3.5	0.5	2.1	3.5	0.7	2.6	2.8	1.6
Cl	77.0	46.2	61.1	69.0	46.6	57.0	67.4	43.5
Br	0.19	0.04	0.09	0.27	0.02	0.18	0.00	0.00
BrO3	26.50	0.78	6.22	15.60	0.00	7.69	0.00	0.00
二酸化塩素	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.09	0.00	0.00
ClO3	0.36	0.04	0.21	1.39	0.14	0.58	0.00	0.00
ClO2	2.1	0.0	0.7	564.0	0.3	204.5	0.0	0.0
IO3	43.60	8.45	17.30	26.80	3.43	15.45	0.00	0.00
TOC	2.2	0.3	1.4	2.0	0.7	1.5	1.8	0.5
DOC	1.9	0.4	1.3	1.8	0.7	1.4	2.5	0.4
THM	0.013	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.030	0.006
THMFP	0.053	0.000	0.028	0.039	0.008	0.023	0.037	0.021
ホルムアルデヒド	0.018	0.001	0.005	0.004	0.001	0.003	0.006	0.000
ジクロロ酢酸	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
トリクロロ酢酸	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
ジクロロアセトニトリル	0.008	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000
抱水ケラール	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ホルムアルデヒド生成能	0.020	0.004	0.008	0.009	0.004	0.006	0.008	0.002
ジクロロ酢酸生成能	0.009	0.000	0.003	0.008	0.000	0.003	0.009	0.003
トリクロロ酢酸生成能	0.002	0.000	0.001	0.004	0.000	0.001	0.006	0.001
ジクロロアセトニトリル生成能	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
抱水ケラール生成能	0.002	0.000	0.001	0.005	0.000	0.001	0.002	0.001