

染色体異常誘発性は塩素単独処理に比べて低減する、⑤オゾン／塩素処理水の有害性に関する臭素酸イオンの寄与は有機塩素化合物と有機臭素化合物のそれに比べて無視できる、などの結果を得た。

#### E. 研究発表

伊藤禎彦、仲野敦士、五十嵐淳一郎：信頼性分析を用いた水道水のジクロロ酢酸管理手法に関する一考察、環境衛生工学研究、Vol.16、No.3、pp.107-112、2002.8

伊藤禎彦、早坂剛幸、岡田朋之：三次元蛍光分析を用いた水道水中フミン物質の回収性の検討、環境衛生工学研究、Vol.16、No.3、pp.113-118、2002.8

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、pp.614-615、2002.5

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、pp.616-617、2002.5

北原陽一、川地利明、伊藤睦雄、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、pp.620-621、2002.5

浅野雄三、小林健一、豊岡健司、井上剛、赤嶺永正、亀井翼、伊藤禎彦、相澤貴子：ハロ酢酸の生成実態及び処理技術（Ⅱ）—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、pp.622-623、2002.5

上嶋善治、須原敏樹、小林健一、佐々木隆：ハロ酢酸の低減化に関する検討、第 53 回全国水道研究発表会講演集、pp.624-625、

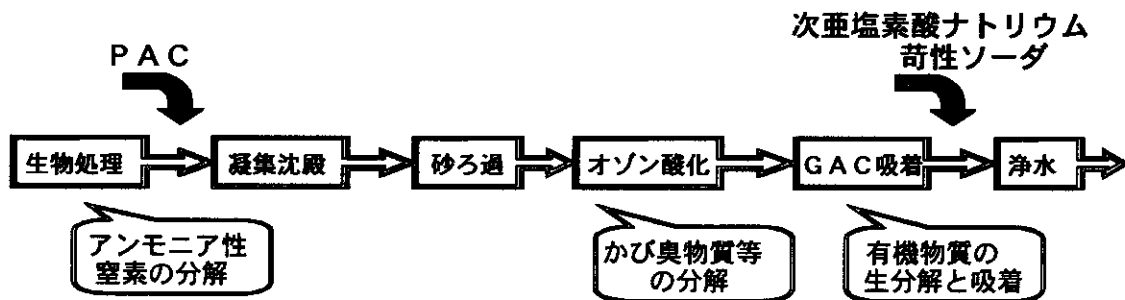
# 消毒副生成物の生成と制御に関する調査研究

## 1. 臭素酸イオンの生成と制御

### 1-1 臭素酸イオンの生成

#### 1-1-1 大阪府

大阪水道部は施設能力 233 万 m<sup>3</sup>/日（村野浄水場 179 万 7 千 m<sup>3</sup>/日、庭窪浄水場 20 万 3 千 m<sup>3</sup>/日、三島浄水場 33 万 m<sup>3</sup>/日）を有する用水供給事業体で、府内 41 市町村に上水を供給している。かび臭やトリハロメタンなどの微量化学物質の除去や低減を目的に、3 浄水場で旧来の凝集沈澱処理、急速砂ろ過処理の後段にオゾン処理、GAC 処理を加えた高度浄水施設（図 1、表 1）を稼働した。また前塩素処理を廃止して後塩素処理のみに転換している。特に三島浄水場では主にアンモニア性窒素を低減するため、ハニコーム式の生物処理を稼働している。



\* 1999 年時点で生物処理は三島浄水場のみ稼働

図 1 大阪府水道部の水処理（高度浄水処理）

表 1 大阪府水道部浄水場の施設諸元

処理項目		村野浄水場	庭窪浄水場	三島浄水場	
		平面系施設	北系施設(1期)	万博公園浄水施設	
オゾン処理	オゾン注入率	2 mg/L (将来 3 mg/L)			
	接触方法	向流式 3段	向流式 2段	向流式 3段	
	接触時間	7.5分	9.5分	7.8分	
	オゾン発生方式	空気式無声放電法			
	散気装置方式	ディフューザー式円筒散気管			
	排オゾン処理方式	二酸化マンガ触媒接触分解法			
粒状活性炭処理	活性炭吸着池	構造	下降流、重方式、自然平衡形		
		SV	約 6.0/H	約 6.0/H	約 6.0/H
		池層高	2.7 m	2.3 m	2.5 m
	活性炭	炭種	石炭系粒状活性炭		
		粒径	約 1 mm		
	下部集水装置	ユニット式多孔板			
	洗浄方式	空気・水同時洗浄			
排オゾン処理	活性炭接触分解法				
生物処理	接触材	---	---	ハニコームチューブ	
	接触時間	---	---	40分	

平成 12~14 年度の 3 浄水場の臭素酸イオン濃度の状況を表 2 に、pH 及び溶存オゾン濃度の状況を

表3にまとめた。2年間の浄水の臭素酸イオンの平均値は4~5 $\mu\text{g/L}$ であった。

表2 当部3浄水場の臭素酸イオン濃度(平成12~14年度)、単位は $\mu\text{g/L}$

		原水	浄水
平均	平成12年度(N=11)	0	4
	平成13年度(N=4)	0	5
	平成14年度(N=2)	—	—
範囲	平成12年度(N=11)	0	0~12
	平成13年度(N=4)	0	0~9
	平成14年度(N=2)	0	2~8

\*) 平成14年度は年4回測定であるが、現時点ではN=2、

表3 pH及び溶存オゾン(平成12~14年度)

		pH	溶存オゾン(mg/L)
		ろ過水	GAC池入口
平均	平成12年度(N=11)	7.2	0.28
	平成13年度(N=4)	7.1	0.28
	平成14年度(N=2)	—	—
範囲	平成12年度(N=11)	6.6~7.6	0.11~0.70
	平成13年度(N=4)	6.8~7.4	0.14~0.55
	平成14年度(N=2)	6.9~7.3	0.13~0.42

\*) ただし臭素酸イオン測定時の値

### 1-1-2 阪神水道企業団

阪神水道企業団では、中間オゾン・活性炭流動層システムを主プロセスとした高度浄水施設の整備を進め、平成13年4月の尼崎浄水場稼働に伴い、既に完成していた猪名川浄水場高度浄水施設と合わせて全量高度処理水となった。

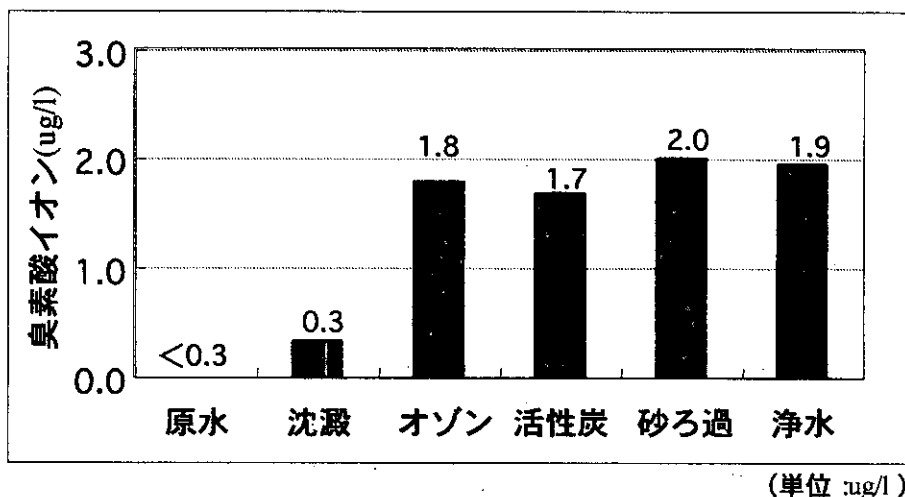
表4に猪名川浄水場高度浄水施設の施設概要を示す。浄水フローは凝集沈澱と砂ろ過の間にオゾン・活性炭・再凝集処理を組み入れ、不連続点中間塩素処理を再凝集池で行っている。オゾン処理では空気原料のオゾン発生器と散気管方式の3段向流接触槽を採用し、オゾン接触時間は約10分である。オゾンの注入は最大 $3\text{mg}\cdot\text{O}_3/\text{l}$ で、微生物不活化効果の確保と活性炭下部整流装置の良好な状態を保持する目的として、後段の活性炭流動層流入部で $0.25\text{mg}\cdot\text{O}_3/\text{l}$ の溶存オゾンを確認するよう制御を行っている。また、活性炭流動層は石炭系破壊炭を用い2.1mの炭層厚とし、空塔接触時間はトリハロメタン前駆物質等の基質除去速度に関するパイロットプラントの調査結果を考慮して8.5分とした。毎年20%量の活性炭を新炭と入れ替えることで一定の基質除去速度を維持できることから、活性炭の再生は行っていない。

表4 企業団猪名川浄水場の施設概要

猪名川浄水場 高度浄水施設			
浄水方法	中オゾン/活性炭流動層システム		施設能力
	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Cl}_2, \text{OH}^-, \text{Al}^{3+}$	916,900 $\text{m}^3/\text{日}$
原水	凝集	沈澱	オゾン
		活性炭	再凝集
		砂ろ過	処理水
凝集	フロキュレータ4軸/池		滞留時間 40分
沈澱	上向流傾斜管式沈澱池		滞留時間 1時間21分
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、石炭系破壊炭、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104 $\text{m}^2$ 、ろ過速度140 $\text{m}/\text{日}$		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		

図2に猪名川浄水場高度浄水施設について、臭素酸イオンの生成状況を示す。調査期間中（平成12年4月～15年3月）の各処理過程では、着水原水（淀川表流水） $<0.3\sim 0.6\text{ug/l}$ 、沈澱処理水 $0.3\sim 1.3\text{ug/l}$ 、オゾン処理水 $0.4\sim 5.1\text{ug/l}$ 、活性炭処理水 $0.5\sim 5.5\text{ug/l}$ 、砂ろ過水 $0.6\sim 5.8\text{ug/l}$ 、浄水 $0.6\sim 6.0\text{ug/l}$ の範囲で検出された。表5に示すように、オゾン処理ではオゾン注入率が高い夏期に高い値を示す。オゾンの自己分解によるOHラジカルの増加や、生成抑制として働くアンモニア性窒素濃度が低いことなどが、生成濃度を高くしたものと推察される。オゾン処理後段の活性炭処理での臭素酸イオンの除去は、あまり期待できない結果であった。そして、不連続点中間塩素処理後の砂ろ過水では、微量ながら臭素酸イオンは増加しており、消毒剤に用いる次亜塩素酸ナトリウム中に含まれる臭素酸イオンに起因しているものと考えられる。

浄水プロセス（特にオゾン処理）で生成した臭素酸イオンの除去は期待できないため、臭素酸抑制には原因となる臭化物イオンの低減やオゾン処理条件の制御による生成抑制の方法を確立していくことが重要と考えている。



	原水	沈澱	オゾン	活性炭	砂ろ過	浄水
最高	0.6	1.3	5.1	5.5	5.8	6.0
最低	<0.3	0.3	0.4	0.5	0.6	0.6
平均	<0.3	0.3	1.8	1.7	2.0	1.9

図2 臭素酸イオンの生成状況（平成12年4月～15年3月 n=35）

表5 高水温期と低水温期での臭素酸イオンの生成比較

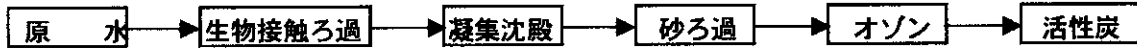
			平成12年8月	平成13年8月	平成14年8月
高水温期	水温	℃	32.5	31.3	31.8
	オゾン注入率	mg-O <sub>3</sub> /l	2.01	2.37	2.04
	アンモニア性窒素	mg/l	<0.01	0.09	0.01
	臭素酸イオン	ug/l	5.0	5.1	4.9
			平成13年2月	平成14年1月	平成15年1月
低水温期	水温	℃	7.2	6.6	5.4
	オゾン注入率	mg-O <sub>3</sub> /l	0.60	0.60	0.93
	アンモニア性窒素	mg/l	0.21	0.12	0.12
	臭素酸イオン	ug/l	0.8	0.8	0.7

1-1-3 奈良県

奈良県桜井浄水場では、消毒副生成物対策として平成7年6月から平成13年3月までの間、高度浄水処理実験プラントを用いた検討を行ってきた。ここでは、平成10年1月から平成11年12月まで2年間にわたって行った臭素酸イオンの測定結果について報告する。

図3に処理フローを示す。

図3 高度浄水処理実験フロー



オゾン処理条件は、当初、定率注入(1.5ppm)であったが平成10年12月から残留オゾン制御(0.3ppm)に切り替えた。図4に最終活性炭処理水の臭素酸イオンとオゾン処理水における残留オゾン濃度を、表6に臭素酸イオンとオゾン注入状況を示す。定率注入時には、残留オゾン濃度と共に臭素酸イオン濃度も高くなる傾向があり、最大濃度は10 $\mu\text{g/L}$ であった。しかし、残留オゾン制御に変更後は、最大濃度は、4 $\mu\text{g/L}$ に留まり、以降、オゾン注入は、残留オゾン制御(0.3mg/L)に引き続き実験を行った。

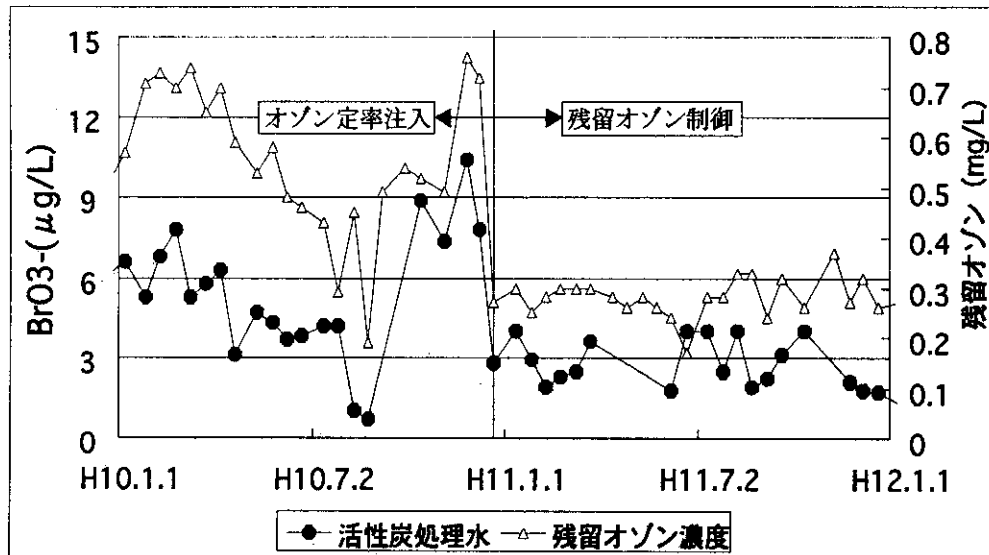


図4 臭素酸イオンと残留オゾン濃度

		臭素酸イオン ( $\mu\text{g/L}$ )	臭素イオン ( $\mu\text{g/L}$ )	オゾン注入率 (mg/L)	残留オゾン (mg/L)
オゾン 定率 注入	最高	10	27	1.5	0.8
	最低	0	16	1.5	0.0
	平均	6	22	1.5	0.6
残留 オゾン 制御	最高	4	31	1.3	0.4
	最低	2	17	0.7	0.2
	平均	3	25	0.9	0.3

表6 臭素酸イオンとオゾン注入状況

## 1-2 臭素酸イオンの制御

### 1-2-1 大阪府

#### (1) 臭素酸イオンの生成予測式（実施データ）

臭素酸イオンの生成はオゾン処理でのオゾン処理条件、pH、水温に強く影響される。そこでまず、オゾン処理での生成濃度の予測に式（1）を適用し、予測式の適用性をみた。ここでCT値はオゾン接触池出口の溶存オゾン濃度とオゾン接触池の滞留時間（分）の積、Tmは水温（℃）である。平成11、14年度に行った調査データを回帰分析したところ、図5に示すように良好な相関が得られたため、式（1）が臭素酸イオン生成の予測式として適切と判断し、評価ポイントである浄水の濃度に式（1）を適用した。ここで浄水の予測式のCT値にはGAC池入口の溶存オゾン濃度とオゾン接触池の滞留時間（分）の積を用いた。得られた回帰係数（a~d）を表7にまとめる。

$$\text{BrO}_3^- = a \times [\text{CT}]^b \times [\text{pH} - 6]^c \times \exp(d \times T_m) \dots \dots \dots (1)$$

表7 臭素酸イオン生成予測式の各係数

	a	b	c	d
村野1P浄水	0.395	1.04	0.281	0.0793
村野平面系浄水処理水	0.0616	1.84	0.346	0.0997

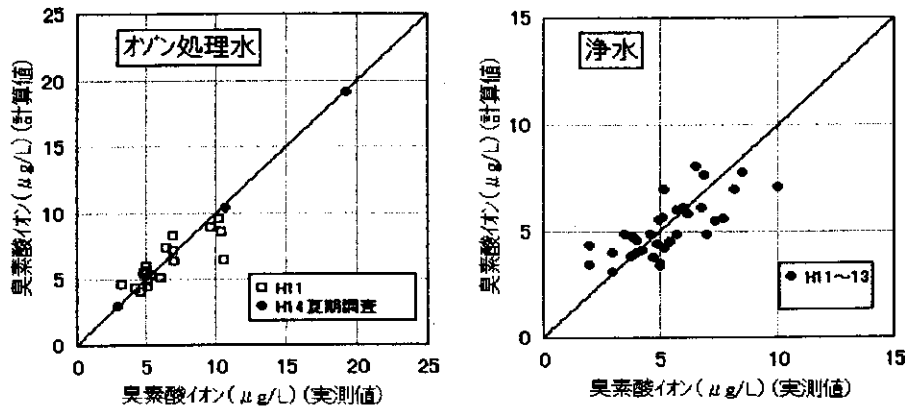


図5 生成予測式Aによる計算値と実測値の比較

図6は、式（1）の生成因子から水温項を分離し、水温を横軸にして他の因子の式（1）による計算値をプロットしたものである。図において下方にプロットされる点ほど臭素酸イオンの生成強度が相対的に高いと考えられる。そこで、規制に対する遵守をより厳しく捉える考え方から、散布図の下端側で回帰式を求め、式（1）の水温項等を修正した式（2）を検討用の予測式とした。

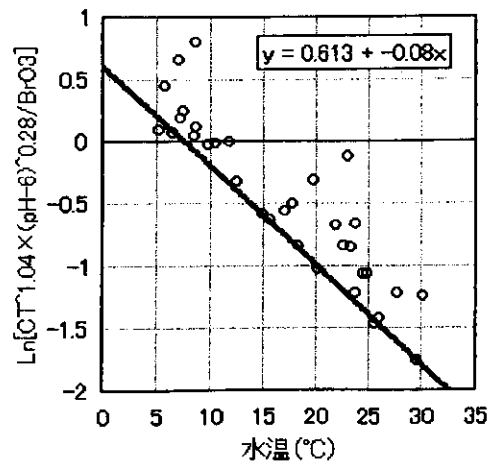


図6 生成予測式の修正

$$\text{BrO}_3^- = [\text{CT}]^{1.04} \times [\text{pH} - 6]^{0.281} \times \exp(0.08 T_m - 0.613) \dots \dots \dots (2)$$

## (2) 生成抑制策の検討

当部はCT値の抑制が臭素酸イオン生成低減の現実的な対応策と考えているが、一方で有機物の酸化分解、GAC処理でのマンガン除去能確保、GAC池での生物抑制、かび臭物質の分解等の必要性から、現在、GAC池入口で約0.2mg/L以上の溶存オゾンを確認している。

図7は、ろ過水pHを7.0、浄水の臭素酸イオン生成濃度を仮に10 $\mu$ g/Lとしたときの溶存オゾン濃度(GAC池入口)と水温の関係を修正予測式をもとに算定したものである。ここでオゾン接触池の滞留時間は便宜上9.1分の一定としてある。

図において曲線上の溶存オゾン濃度が10 $\mu$ g/L以下を満足する各水温での溶存オゾンの上限値を表している。

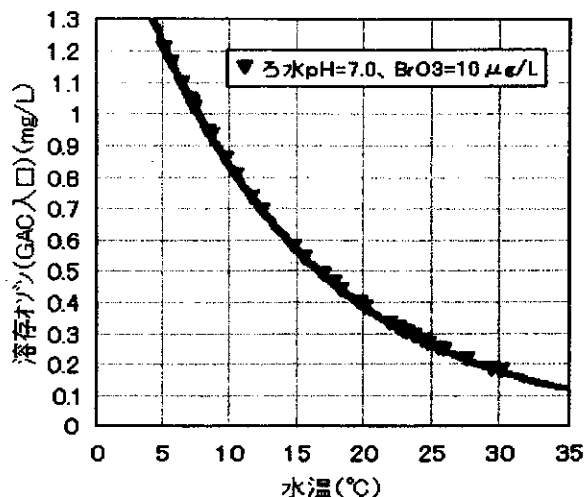


図7 オゾン注入操作図の例

低水温期(5~20°C)には10 $\mu$ g/L以下を満足する溶存オゾンの上限値が比較的高いため、臭素酸イオンの生成を低濃度で維持することができるが、概ね25°C以上の高水温期には溶存オゾンの上限値が極めて低くなる。現在、当部では実施設においてGAC池入口の溶存オゾンを実況より低い濃度に設定することが可能かどうか検討しているものの、現状では、高水温期に臭素酸イオンを、常に低濃度に抑制することは厳しい状況にある。

### 1-2-2 大阪市

大阪市の高度浄水処理システムは、凝集沈澱、中オゾン、急速砂ろ過、後オゾン、粒状活性炭、塩素消毒のフローで構成されている。

臭素酸イオンの多くは後オゾン処理で生成されることがわかっており、そこで、同じ処理フローを持つ高度浄水処理実証プラントを用いて、オゾン処理時に生成される臭素酸イオンの生成制御方法について、①オゾン注入率、②硫酸添加によるpH制御、③アンモニア添加、の3点を中心に検討した。

#### ① オゾン注入率

後オゾン処理におけるオゾン注入率と臭素酸イオン生成量の関係を調査したところ、アンモニア性窒素が<0.02mg/L、臭化物イオンが0.04mg/L、pHが6.9、水温が19.0°Cの時、後オゾン注入率を増加させると、溶存オゾン濃度の増加とともに、臭素酸イオンの濃度も増加した。後オゾン注入率が0.7mg/Lの時、溶存オゾン濃度は0.2mg/L、臭素酸イオンの生成量は約1 $\mu$ g/Lであった。

#### ② 硫酸添加によるpH制御

希硫酸を用いて、後オゾン処理でのpH値を7.0から6.2まで段階的に下げて臭素酸イオンの生成量を調査したところ、pH値が6.2の時、低水温時(12.5°C)では約88%、高水温時(29.0°C)では約65%、臭素酸イオンの削減効果が認められた。また、pH値が6.4ではそれぞれ、約61%、約47%となった。なお、後オゾン処理時のアンモニア性窒素濃度は<0.02mg/Lであった。

#### ③ アンモニア添加

後オゾン処理の前段にアンモニア性窒素(塩化アンモニウム)を添加して、臭素酸イオンの生成量を

調査したところ、アンモニア性窒素の添加量が 0.05~0.25mg/L の時、臭素酸イオンの生成量は急激に低下した。アンモニア性窒素の添加量が 0.10mg/L では約 27%、0.25mg/L では約 40%、臭素酸イオンの削減効果が認められた。しかし、アンモニア性窒素の添加量が 0.25mg/L 以上では、それほど低減しなかった。

### 1-2-3 茨城県

#### (1) はじめに

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っており、処理系としては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。ここでは、平成 13 年 10 月から平成 14 年 3 月までの結果について報告する。

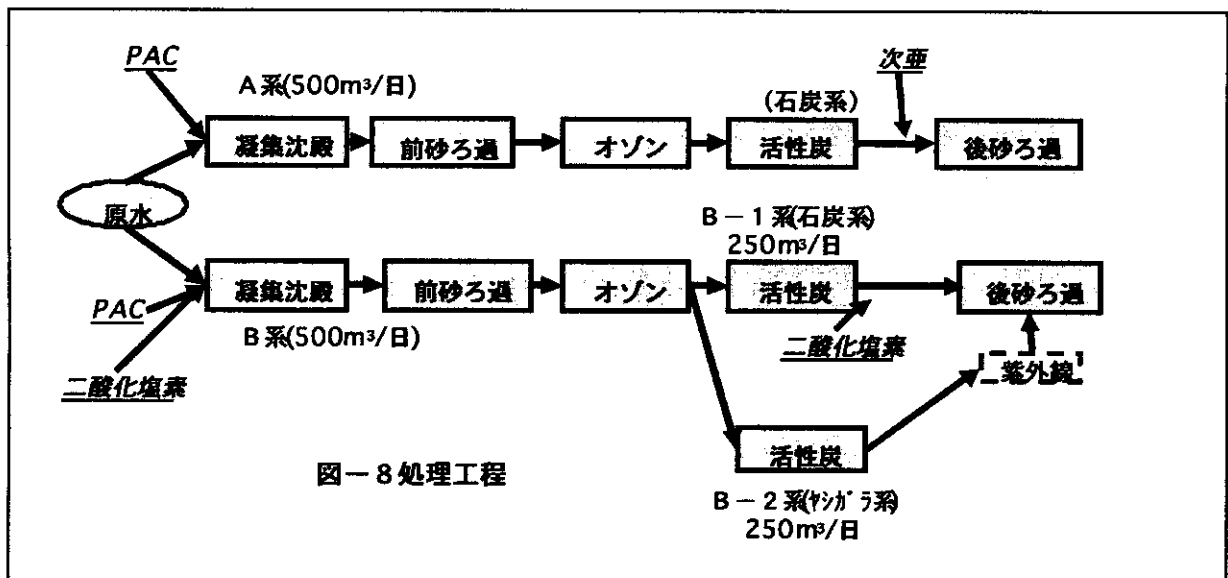
#### (2) 概要

##### 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-8 のとおり



処理水量：各系統 500m<sup>3</sup>/日 計 1000m<sup>3</sup>/日

#### 2) 調査について

①採水期間 平成 13 年 10 月～平成 14 年 3 月

②採水箇所 原水, A系後砂ろ過水, B系後砂ろ過水, 県南水道事務所浄水

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(クロホルム, ブロモクロホルム, ジブロモクロホルム, プロモホルム, 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, 抱水クロール, ホルムアルデヒド), 消毒副生



成物生成物生成能

④検査頻度

月4回（トリハロメタン以外の消毒副生成物及び生成能については隔週）

(3) 結果

検査結果については表8のとおり

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。

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、A系については最大でも0.004mg/Lであった。B系については対象期間においてまったく検出されなかった。高度処理において、通常の処理と比べ非常に低かった。生成能については次亜塩素酸ナトリウムを用いているため大きな差は出ていない。

②ハロ酢酸

トリハロメタン同様前段までの処理で除去できている。(検出されず) また、実施設においても検出される事はあまり無い。また、生成能についてはトリハロメタンと同様、2系列での差が見られなかった。

両系ともBAC処理の後、消毒剤との接触時間があまりないため消毒副生成物の生成量は少なかった。

2) 臭素酸イオンについて

年平均はA系砂ろ過水がB系に比べて約二倍となっている。オゾンの注入率は両系ともほぼ同じであるため、前二酸化塩素処理の効果と考えられる。

また、水温の低い時期であったため、A系後砂ろ過水においても最大で0.0053mg/lと低い値であった。

表8 水質等測定結果（茨城県企業局）

	原水			A系後砂ろ過水			B系後砂ろ過水			県南水道事務所浄水		
	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均	最大	最小	平均
水温	20.5	4.0	10.7	21.7	4.0	10.4	21.5	4.0	10.8	21.1	5.7	11.9
pH値	8.77	7.60	8.24	7.55	7.13	7.32	7.45	7.12	7.31	7.24	7.07	7.14
オゾン注入率(オゾン接触池)				1.59	0.00	0.74	1.57	0.47	0.97			
残留オゾン(オゾン接触池)				0.20	0.00	0.07	0.20	0.00	0.08			
残留塩素				1.1	0.9	1.0				0.8	0.5	0.6
二酸化塩素							0.48	0.00	0.30			
E260	0.838	0.406	0.561	0.088	0.051	0.071	0.097	0.049	0.079	0.113	0.068	0.088
色度	13	7	10	0	0	0	1	0	0	0	0	0
KMnO4消費量	17.6	11.0	13.2	3.3	2.0	2.4	3.8	2.6	3.0	3.2	2.2	2.6
溶解性KMnO4消費量	8.9	7.1	7.8	3.1	2.0	2.3	3.7	2.6	2.9	3.0	2.0	2.5
塩素イオン	53.0	28.1	40.2	67.1	41.7	55.3	63.9	35.8	51.9	67.7	34.9	46.8
臭素イオン	0.25	0.13	0.18	0.10	0.02	0.05	0.25	0.12	0.17			
臭素酸イオン				5.33	0.46	2.28	2.87	0.00	1.33			
TOC	6.6	3.7	4.8	2.0	1.1	1.5	2.0	1.2	1.6	2.1	0.9	1.6
DOC	5.3	2.5	3.0	1.9	1.1	1.5	1.8	1.2	1.5	2.2	1.0	1.5
塩素要求量	6.0	4.1	4.8	1.2	-0.4	0.4	1.7	0.6	1.1			
THM				0.004	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.027	0.007	0.014
ホルムアルデヒド	0.003	0.001	0.002	0.006	0.002	0.003	0.006	0.002	0.003	0.006	0.002	0.003
ジクロ酢酸				0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
トリクロ酢酸				0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001
ジクロアセトニトリル				0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
抱水クロール				0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
THMFP	0.076	0.043	0.055	0.056	0.018	0.030	0.034	0.018	0.026			
ホルムアルデヒドFP	0.017	0.010	0.013	0.010	0.004	0.007	0.011	0.004	0.007			
ジクロ酢酸FP	0.027	0.017	0.022	0.005	0.002	0.003	0.005	0.003	0.004			
トリクロ酢酸FP	0.042	0.025	0.033	0.002	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001			
ジクロアセトニトリルFP	0.009	0.006	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000			
抱水クロールFP	0.033	0.019	0.024	0.003	0.001	0.002	0.003	0.002	0.002			

### 1-3 次亜塩素酸ナトリウム溶液中の臭素酸イオンに関する研究

#### 1-3-1 大阪市

大阪市が消毒剤として購入している次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素濃度として約 12%）中の臭素酸イオン濃度を調査したところ、臭素酸イオン濃度は約 30mg/L であった。また、次亜塩素酸ナトリウム溶液の保存期間での臭素酸イオンの濃度変化はほとんど認められなかった。

#### 1-3-2 東京都

##### (1) はじめに

水道水中の臭素酸イオンは、主に臭素イオンを含む原水のオゾン処理で生成される。しかし、平成 14 年 5 月に実施した、浄水場の原水・浄水の実態調査では、次亜塩素酸ナトリウム(以下次亜と表記)注入

後に臭素酸イオンが増加すること、特に次亜製造設備を有する浄水場での増加が顕著であることを確認した。このため、次亜製造設備における製造過程での臭素酸イオンの挙動調査、簡単な電気分解装置による臭素酸生成実験等を実施し、臭素酸イオンの挙動について知見を得たので報告する。

(2) 調査内容

次亜製造設備は、塩水を電気分解することによって次亜塩素酸ナトリウムを製造する設備である。その概要を表9 および図9 に示す。

表9 次亜塩素酸ナトリウム製造設備の仕様

浄水場	I (施設能力:300,000m <sup>3</sup> /日)	J (施設能力:1,100,000m <sup>3</sup> /日)
電解方式	無隔膜塩水電解方式	無隔膜塩水電解方式
有効塩素濃度	1%	1%
製造能力	600kg-Cl <sub>2</sub> /日×4台	1200kg-Cl <sub>2</sub> /日×4台

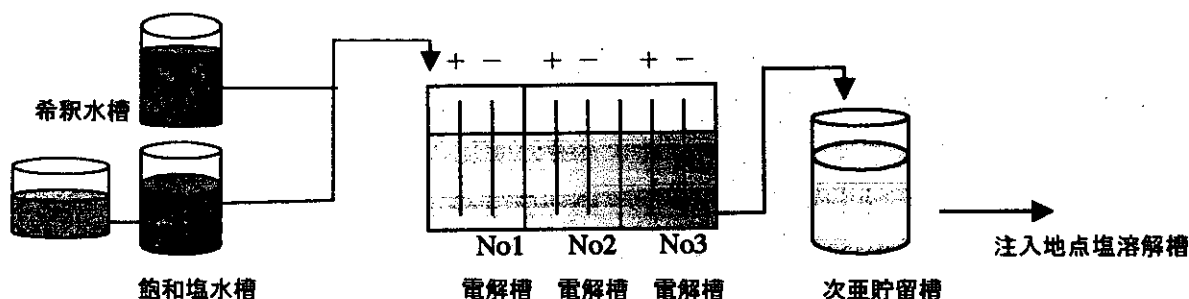


図9 次亜塩素酸ナトリウム製造設備の概略図

臭素酸イオンに関する調査・実験の内容および方法は次のとおりである。

1) 原水・浄水の臭素酸イオン

浄水場の原水・浄水の臭素酸イオンを測定し、消毒剤との関係を調査した。

2) 次亜中および次亜製造過程の臭素酸イオン

製造次亜および市販次亜中の臭素酸イオンと次亜製造過程における臭素酸イオンの挙動について調査した。

2 浄水場における次亜製造設備の第一、第二、第三の各電解槽出口および貯留槽で試料を採取し、直ちに臭素酸イオンを分析した。また、室温で24時間、48時間放置した後の臭素酸イオンを測定するとともに、供給塩水中の臭素イオンも測定した。

3) 各種原料塩の臭素イオン含有量

製造次亜中の臭素酸イオンは、原料塩中の臭素イオンが反応してできると考えられることから、原塩4種類、白塩6種類、並塩3種類、精製塩3種類の臭素イオン含有量を調査した。また、各原料塩の原産地、製造方法も調査した。

#### 4) 電気分解実験

簡単な電気分解実験装置(図10)を用いて塩水を電気分解し、経時的に臭素酸イオン生成量と臭素イオンの減少量を測定した。また、臭化ナトリウム溶液についても同様に電気分解実験を行った。実験条件を表10に示す。

#### 5) 分析方法

臭素酸イオンの分析はイオンクロマトグラフポストカラム法、臭素イオンの分析はイオンクロマトグラフ法で行った。定量下限値は、臭素酸イオンが0.0005mg/L、臭素イオンが0.005mg/Lである。

表10 電気分解実験条件

物質名	規格	臭素含有量	溶液濃度	溶液量	電気量
塩	並塩	0.13%	3%	2L	2A、5V
臭化ナトリウム	特級	77.66%	1%	2L	2A、7V

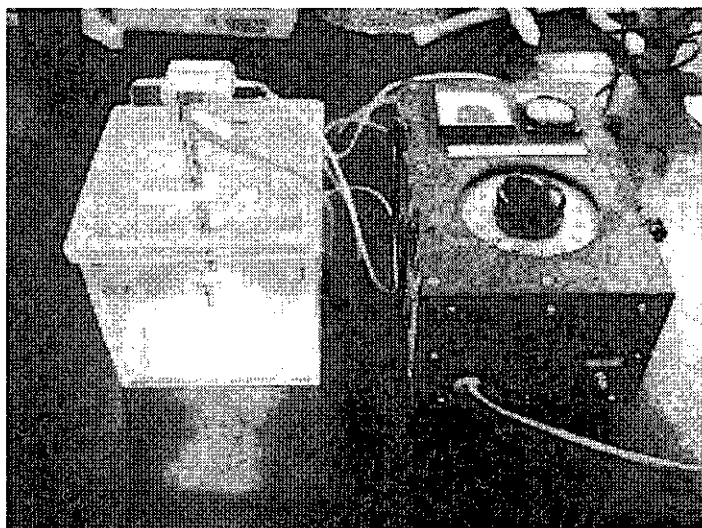


図10 電気分解実験装置

### (3) 調査結果

#### 1) 原水・浄水の臭素酸イオン

平成14年5月に実施した浄水場原水・浄水の臭素酸イオンの調査結果と使用している毒剤の種類を表11に示す。

消毒剤の種類と臭素酸イオンの増加との関係を見ると、液体塩素のみを使用する浄水では臭素酸イオンは増加していなかった。液体塩素を使用している、オゾン処理を併用している浄水場では、臭素酸イオンが増加していた。市販次亜を用いている浄水場では臭素酸イオンが微量増加していた。製造次亜を用いている浄水場では臭素酸イオンが大幅に増加していた。

表 1 1 浄水場原水・浄水の臭素酸イオン調査結果

浄水場	消毒剤の種類	浄水処理方式	臭素酸イオン (mg/L)	
			原水	浄水
A	液体塩素	急速ろ過	0.0000	0.0000
B	液体塩素	急速ろ過	0.0007	0.0007
C	液体塩素	急速ろ過 (オゾン、生物活性炭)	0.0000	0.0013
D	市販次亜	緩速ろ過	0.0000	0.0000
E	市販次亜	急速ろ過	0.0000	0.0006
F	市販次亜	緩速ろ過	0.0005	0.0009
G	市販次亜	緩速ろ過	0.0000	0.0007
H	市販次亜	急速ろ過	0.0008	0.0012
I	製造次亜	急速ろ過	0.0000	0.0053
J	製造次亜	急速ろ過 (オゾン、生物活性炭)	0.0008	0.0045

2) 次亜中および次亜製造過程の臭素酸イオン

市販次亜および製造次亜中の臭素酸イオン調査結果を表 1 2 に、次亜製造過程における臭素酸イオン調査結果を表 1 3 に示す。

臭素酸イオンの濃度は市販次亜の方がやや高いが、塩素注入率 1ppm 当たりの臭素酸イオン増加濃度を比較すると、市販次亜に比べ製造次亜が 10 倍程度高くなる。

また、次亜製造過程においては、第一電解槽出口でほぼ半量の臭素酸イオンが生成される。その後、第二、第三電解槽で徐々に増加し、貯留槽では第一電解槽の 2 倍程度の濃度となった。各電解槽の試料を 24~48 時間放置したときの臭素酸イオンの濃度は、貯留槽における濃度と同等であった。

2ヶ所の次亜製造設備における供給塩水中の臭素イオンはそれぞれ 8.0mg/L、19.3mg/L であった。それらがすべて臭素酸イオンに変化すると仮定した場合の臭素酸イオン濃度と貯留槽の臭素酸イオン濃度を比べると、設備Ⅱでは約 90%とほぼ一致したが、設備Ⅰでは貯留槽の濃度の方が高かった。

表 1 2 市販次亜および製造次亜中の臭素酸イオン

次亜の種類	浄水場	臭素酸イオン mg/L	有効塩素濃度 %	塩素 1ppm注入で増加する臭素酸イオン濃度 mg/L
市販次亜	E	30.5	13.6	0.0002
	H	50.0	13.0	0.0004
製造次亜	J	26.0	1.0	0.0026
	I	26.0	1.1	0.0024

表 1 3 次亜製造過程における臭素酸イオン

採取場所	設備Ⅰ（採取日 6/24）			設備Ⅱ（採取日7/18）		
	臭素酸イオン	臭素酸イオン(放置)	有効塩素	臭素酸イオン	臭素酸イオン(放置)	有効塩素
第一電解槽出口	10.0	19.0	0.39	15.0	26.0	0.44
第二電解槽出口	12.0	19.0	0.73	17.0	26.0	0.84
第三電解槽出口	13.0	19.0	1.04	20.0	26.0	1.20
貯留槽	21.0	20.0	0.97	27.0	26.0	1.07

\* 単位；臭素酸イオンは mg/L、有効塩素は%、臭素酸イオン(放置)は設備Ⅰについては48時間、設備Ⅱについては24時間放置後測定した値である。

### 3) 各種原料塩の臭素イオン含有量

各種原料塩の臭素イオン含有量を表 1 4 に示す。

臭素イオン含有量は、原塩が 100~180mg/kg、白塩が 380~1200mg/kg、並塩が 1100~1400mg/kg、精製塩が 25~83mg/kg であり、種類によって大きく異なっていた。原塩はメキシコ産の天日乾燥塩で、白塩と並塩は国内の海水をイオン交換膜で濃縮した後乾燥したもの、精製塩はメキシコ、オーストラリア産の天日乾燥塩を精製したものであった。臭素イオン含有量の分析結果は、新野<sup>1)</sup>らが報告した結果とよく一致していた。

表 1 4 各種原料塩中の臭素イオン含有量

原料塩の種類	臭素イオン含有量 (mg/kg)	製造法	原産地等
原塩 A	100	天日乾燥	メキシコ
" B	140	"	"
" C	140	"	"
" D	180	"	"
白塩 A	380	イオン交換膜で濃縮後乾燥	国内海水
" B	380	"	"
" C	510	"	"
" D	540	"	"
" E	690	"	"
" F	1200	"	"
並塩 A	1100	"	"
" B	1300	"	"
" C	1400	"	"
精製塩A	25	天日乾燥塩を精製	メキシコ、オーストラリア
" B	43	"	メキシコ
" C	83	"	"

### 4) 電気分解実験

#### ①塩水の電気分解

電気分解時間と次亜塩素酸の有効塩素および臭素酸イオンの生成量の関係を図 1 1 に示す。有効塩素は電気分解時間に比例して増加し、1 時間当たり約 1000mg/L 生成した。臭素酸イオンは 1 時間後に

は 3.4mg/L であったが、2 時間後から 4 時間後までは 1 時間当たり 10mg/L 以上増加した。4 時間後以降は増加量が減少し、6 時間後では 46.0mg/L であった。また、24 時間放置した後の濃度は 49.4mg/L であり、塩水中の臭素イオンの 88% が臭素酸イオンとなった。

電気分解により臭素酸イオンに変化した臭素イオン量（以下、臭素酸態臭素と定義する。）と塩水中の残存臭素イオンの関係を図 1 2 に示す。塩水中の臭素イオンは初期濃度が 34.8mg/L であり、電気分解 1 時間後に約 60%、3 時間後に約 85%、6 時間後に 100% 減少した。

電気分解 1 時間後以降における残存臭素イオンと臭素酸態臭素の和は当初の臭素イオン量よりも低い値であり、その量は時間とともに増加した。

電解液中の総臭素量は変化しないと考えると、臭素イオン、臭素酸イオンの他に次亜臭素酸等の臭素化合物が生成していると考えられる。当初の臭素イオン量から、残存している臭素イオンと臭素酸態臭素を差し引いた量を次亜臭素酸等とすると、その量は電気分解時間とともに減少した。このことから、次亜製造過程では、塩水中の臭素イオンは直ちに臭素酸イオンに変化するのではなく、次亜臭素酸等の臭素化合物を経て最終的に約 90% が臭素酸イオンに変化するものと推定できる。

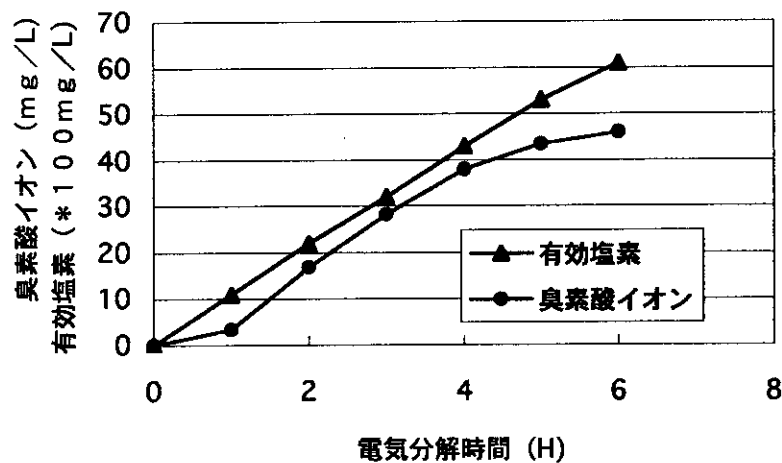


図 1 1 塩水の電気分解時間と次亜および臭素酸イオン生成量

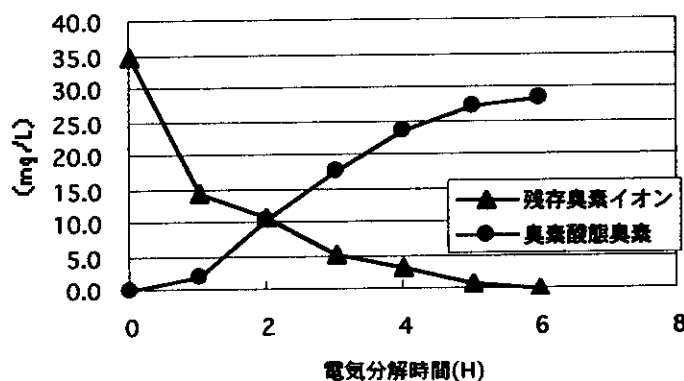


図 1 2 塩水の電気分解時間と残存臭素イオン および臭素酸態臭素

## ②臭化ナトリウム溶液の電気分解

次亜塩素酸が存在しなければ、ヨウ素滴定法により次亜臭素酸態臭素の測定が可能となることから、臭化ナトリウム溶液の電気分解を行い、次亜臭素酸態臭素と臭素酸態臭素の挙動を調査した。図13に実験結果を示す。電気分解で臭素イオンから次亜臭素酸態臭素と臭素酸態臭素が同時に生成されており、その生成量は電気分解時間とともに増加していた。次亜臭素酸態臭素に対する臭素酸態臭素の割合は電気分解1時間後では約16%であったが、その後は徐々に増加した。

電気分解中に採取した試料を塩水の電気分解実験と同様に24時間放置して測定した結果は、次亜臭素酸態臭素、臭素酸態臭素ともに若干増加している程度であった。

臭化ナトリウム溶液の電気分解では、次亜臭素酸、臭素酸イオンが同時に生成され、それぞれが安定的に存在していることが確認された。

塩水の電気分解実験では臭素イオンは次亜臭素酸等を経て最終的には約90%が臭素酸イオンとなると推測されたが、この実験結果から、次亜臭素酸が臭素酸イオンに変化するためには次亜塩素酸による酸化反応が必要であると考えられる。

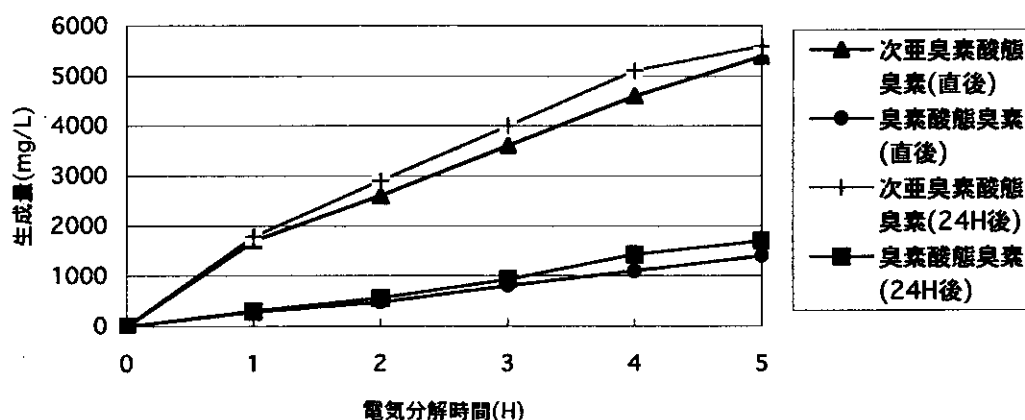


図13 臭化ナトリウム溶液の電気分解時間と次亜臭素酸態臭素および臭素酸態臭素の生成量（電気分解直後および24時間放置後）

\*臭化ナトリウム溶液中の臭素イオンの初期濃度:7800mg/L

### (4) まとめ

今回の調査・実験で、次のことが明らかになった。

1) 市販および製造次亜中には、臭素酸イオンが存在することが確認された。特に、有効塩素濃度が低い製造次亜においては、塩素注入率が低くても添加される臭素酸イオンが多くなることから、製造過程における臭素酸イオンの生成が問題となる。

2) 次亜製造過程の調査および塩水の電気分解実験で、原料塩中の臭素イオンの約90%が臭素酸イオンとなることがわかった。

また、原料塩中の臭素イオン含有量は、塩の種類により大きく異なり、原料塩の製造方法に原因があることがわかった。

3) 塩水の電気分解実験の結果から、次亜製造過程において、臭素イオンは直ちに臭素酸イオンに変化するのではなく、次亜臭素酸等を経て生成されることが推測された。また、臭化ナトリウム溶液の



電気分解においては、次亜臭素酸及び臭素酸イオンが同時に生成され、それぞれが安定的に存在していることから、塩水の電気分解に伴う臭素酸イオンの生成には次亜塩素酸の強力な酸化力も寄与しているものと考えられる。

4) 製造次亜の注入に伴う浄水中の臭素酸イオン濃度上昇を抑制するためには、原塩、精製塩といった臭素イオン含有量の低い原料塩の使用が有効である。また、より高濃度の次亜を製造できる隔膜方式の次亜製造設備を導入することも有効な可能性がある。なお、今後、原料塩における臭素含有量の規格化等の検討も必要と考える。

【参考文献】

- 1) 新野靖、西村ひとみ、古賀明洋、篠原富男、伊藤浩士：「市販食塩の品質」, 日本調理科学会誌, Vol.32, No.2(1999)

## 2. MX の生成と制御

### 2-1 MX の測定法の検討

#### 2-1-1 東京都

LC/MS/MS により MX を測定した。分析は pH3.0 に調整した試料水 1L を固相 PS2 に吸着後メタノール 5mL で溶出、0.5mL まで濃縮した後、精製水で 1mL として LC/MSMS で測定した。イオン化法は ESI(-)、測定質量数は 1stMS : 215、2ndMS : 171 である(詳細は 13 年度報告書)。

測定値の算出は標準添加法及び通常の検量線法を比較した(表 1 5)。検量線法を 1 としたとき標準添加法では 1.3~1.9 倍高い濃度となった。

浄水と給水栓水とを比較すると、給水栓水が低くなっていた。伊藤<sup>2)</sup>は琵琶湖水の塩素処理に伴う MX の生成変化を調べ、MX は塩素注入後 1 日以内に最高値となりその後減少すると述べており、今回の結果はそれを裏付けているように思われた。

標準添加法では試料水によって濃度に対する面積値の傾きが大きく異なっており、今後さらにマトリックスの影響を排除するための検討が必要である。

【参考文献】

- 1)伊藤 禎彦：バイオアッセイから見た塩素処理水の指標副生成物に関する研究, 厚生科学研究 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 研究報告書 平成 13 年度, pp358-365

表 1 5 MX 濃度(検討中) 単位 : ng/L

	標準添加法	検量線法	比
浄水	9.2	4.9	1.9
給水栓	3.6	2.8	1.3

注 : 比は標準添加法/検量線法

#### 2-1-2 名古屋市

名古屋市では、固相抽出-GC/MS法によるMXの分析法の開発を行ってきている。

MXを固相抽出により濃縮し、N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド(BSTFA)でトリメチルシリル(TMS)化誘導体として測定する方法について、四重極型GC/MSによるSIM法の適用を検討した。

四重極型GC/MSの測定条件は以下のとおりである。

キャピラリーカラム：スペルコ社製 MDN-5S 30m×0.25mmID×0.25μm

カラム温度：80℃(2分保持)-200℃(10℃/分)-270℃(25℃/分,10分保持)

注入法：スプリットレス法 注入口温度：150℃

キャリアガス：He 1ml/min (コンスタントフロー)

トランスファーライン温度：250℃ イオン源温度：200℃

イオン化法：EI法 (イオン化電圧70eV) モニタリングイオン：m/z 135,273,277 (SIM法)

分析フローを図14に示す。

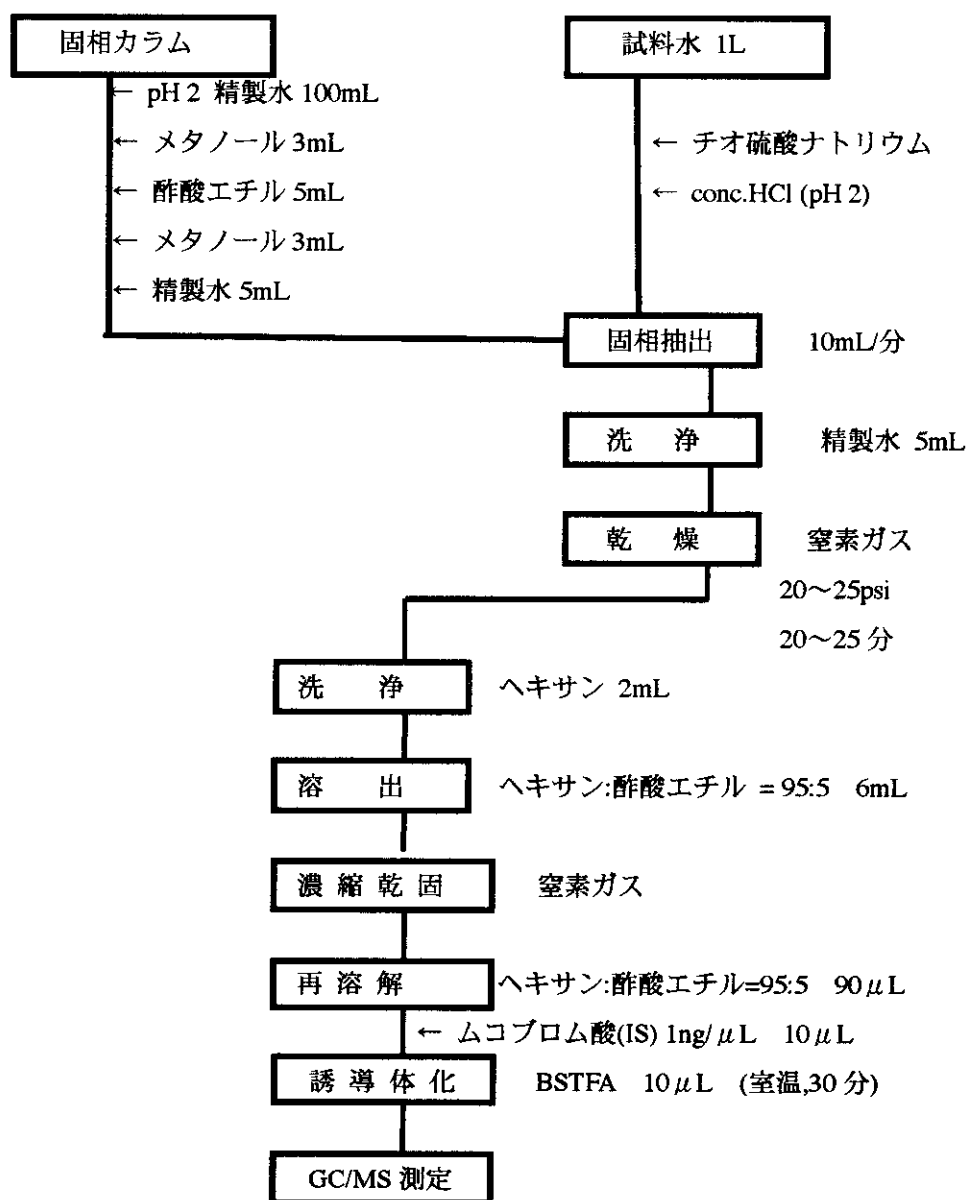


図14 MX分析フロー

図15, 16はガラス繊維ろ紙でろ過した凝集処理水に、MXを0.1~10ng/Lの濃度で段階的に添加し、固相抽出法により濃縮後、TMS誘導体化、GC/MS測定した結果得られた検量線である。

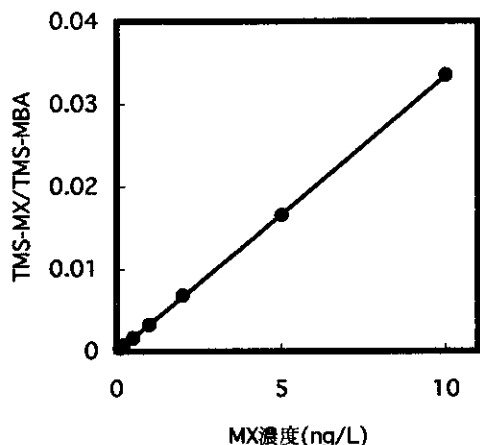


図15 検量線(MX0.1~10ng/L)

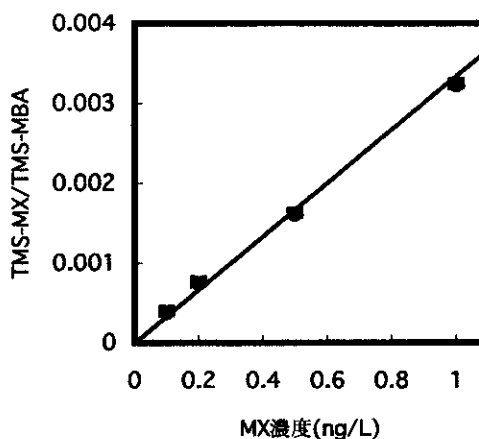


図16 検量線(MX0.1~1.0ng/L)

横軸に試料のMX濃度、縦軸にTMS-MXと内部標準であるTMS-MBAのピーク面積比を取ったところ、両者には良好な直線性が認められた。

MX添加濃度0.5ng/Lのとき、TMS-MXとTMS-MBAのピーク面積比の変動係数(n=5)は3.0%であった。図17に凝集処理水とMXを0.5ng/L添加した試料によるクロマトグラムを示す。凝集処理水にTMS-MXのピークはみられなかった。

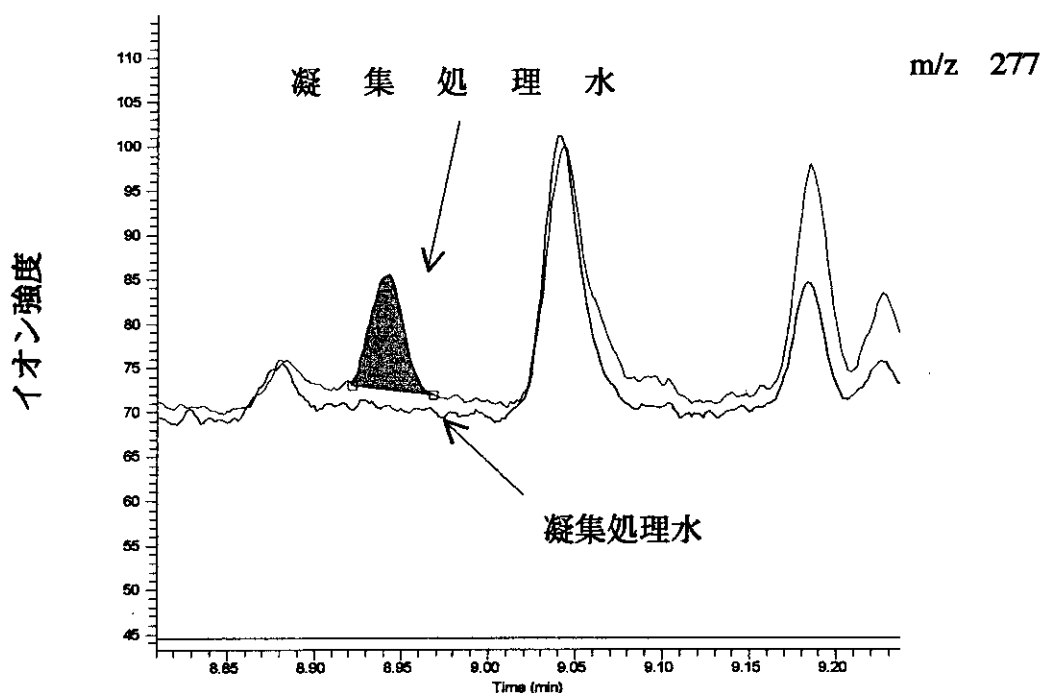


図17 凝集処理水および凝集処理水にMXを添加した試料のクロマトグラム

S/N比10:1から求めた凝集処理水中のMXの定量下限は0.2ng/Lであり、夾雑物を含む実試料でもMXを1ng/L以下のレベルまで定量できることを確認した。

図18のクロマトグラムは浄水場浄水について測定したものである。m/z 277によるマスクロマトグラムでは、妨害ピークの影響もなく、良好な感度でTMS-MXを検出できた。検量線により求めたMX濃度は2.1ng/Lであった。

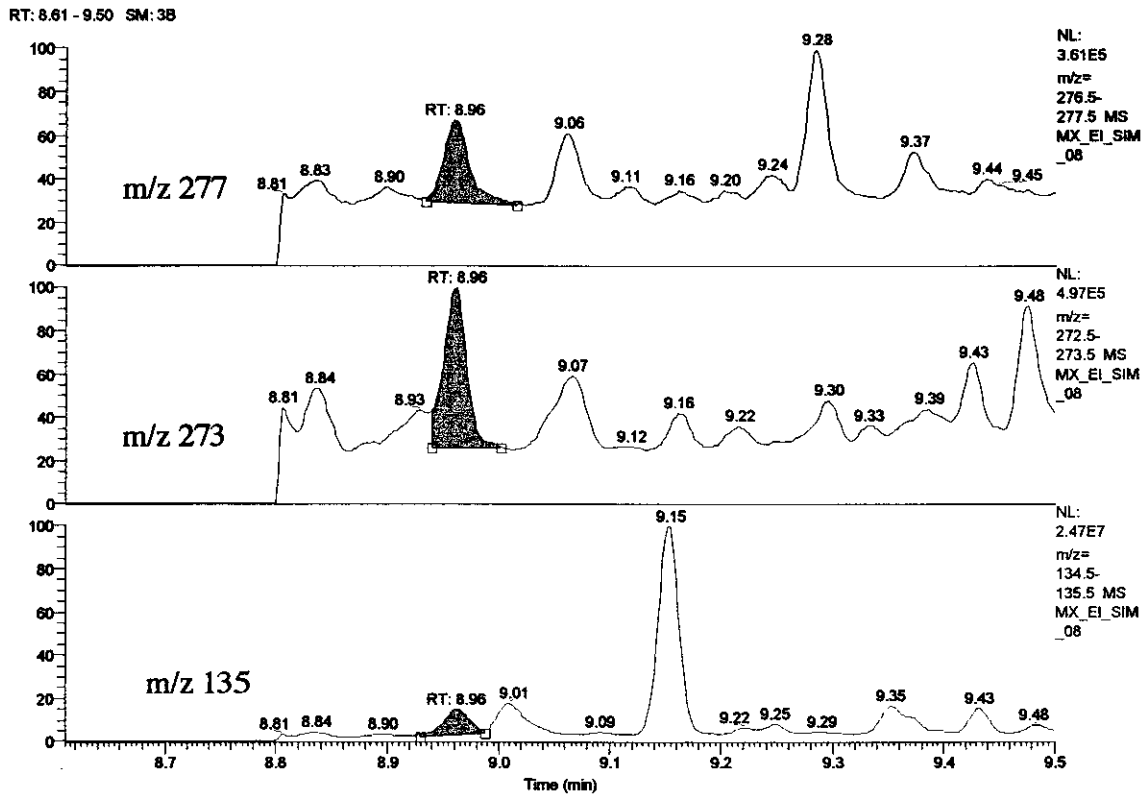


図18 浄水場浄水のクロマトグラム

## 2-2 浄水過程におけるMXの変化

大阪市では、高度浄水処理実証プラントでの各処理過程におけるMX前駆物質質量について、平成14年5月及び11月の2回、実態調査を実施した。また、MX調査と同時にトリハロメタン及びハロ酢酸も合わせて測定した。その結果を図19に示した。

GAC処理水のMX前駆物質質量は定量下限値(0.5ng/L)付近であり、原水のMX前駆物質質量の約5ng/Lに対して10分の1まで低下した。また、MX前駆物質質量は、トリハロメタン前駆物質質量と比較して、いずれの処理過程でも1万分の1程度であった。このように、MX生成前駆物質は、トリハロメタン前駆物質あるいはハロ酢酸前駆物質と同様に、高度浄水処理により効率よく除去されており、GAC処理水でのMX生成前駆物質質量は定量下限値(0.5ng/L)付近であることが認められた。