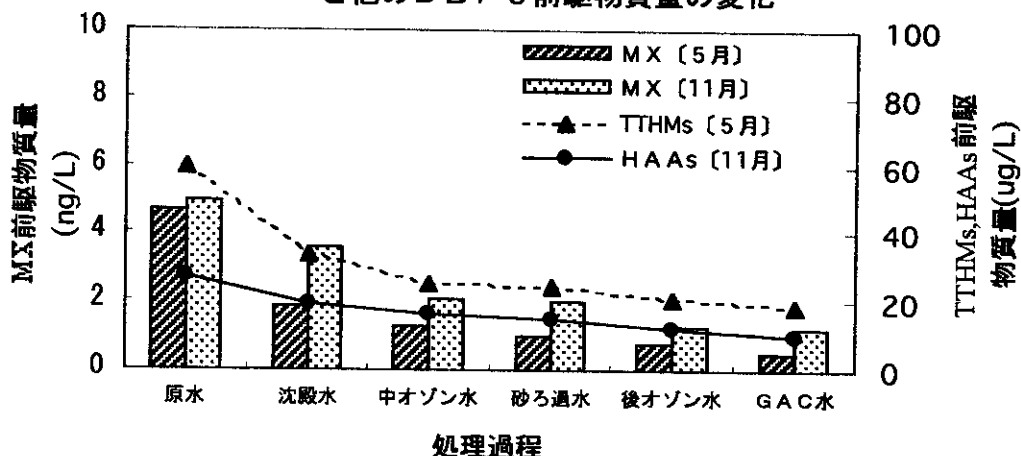


図19 高度浄水処理システムにおけるMX前駆物質と他のDBPs前駆物質の変化



3. ハロ酢酸類および他の副生成物

3-1 大阪府

表16に平成13、14年度の浄水場の原水と浄水の濃度範囲を、表17に送水幹線10地点の濃度範囲をまとめる。ハロ酢酸類の分析は平成13年度まではGC法であったが、平成14年度からGC/MS法に変更したため、モノクロロ、プロモジクロロ、ジプロモクロロ、トリプロモ酢酸の定量下限が向上している。

現状において、ハロ酢酸類5物質濃度の総和はUSEPAの規制値60 μ g/Lを満足している。

表16 3浄水場のハロ酢酸類9種の濃度範囲

単位 μ g/L

			原水	1P
5 物 質	モノクロ酢酸	平成13年度	<10	<10
		平成14年度	<1	<1
	ジクロ酢酸	平成13年度	<1	<1
		平成14年度	<1~1	<1~2
	トリクロ酢酸	平成13年度	<1	<1
		平成14年度	<1~1	<1~1
	モノプロモ酢酸	平成13年度	<1	<1~1
		平成14年度	<1~1	<1~1
	ジプロモ酢酸	平成13年度	<1	<1~1
		平成14年度	<1~1	<1~1
プロクロ酢酸		平成13年度	<1	<1~1
		平成14年度	<1~1	<1~2
プロモジクロ酢酸		平成13年度	<10	<10
		平成14年度	<1~2	<1~2
ジプロクロ酢酸		平成13年度	<20	<20
		平成14年度	<1	<1
トリプロモ酢酸		平成13年度	<60	<60
		平成14年度	<1	<1~2

表 1 7 送水幹線 10 地点のハロ酢酸類 9 種の濃度範囲
単位 $\mu\text{g}/\text{L}$

			10 地点
5 物 質	モノクロ酢酸	平成 13 年度	<10
		平成 14 年度	<1~1
	ジクロ酢酸	平成 13 年度	<1
		平成 14 年度	<1~4
	トリクロ酢酸	平成 13 年度	<1
		平成 14 年度	<1~2
	モノブromo酢酸	平成 13 年度	<1
		平成 14 年度	<1
	ジブromo酢酸	平成 13 年度	<1~2
		平成 14 年度	<1~2
	ブromoクロ酢酸	平成 13 年度	<1~2
		平成 14 年度	<1~4
ブromoジクロ酢酸	平成 13 年度	<10	
	平成 14 年度	<1~8	
ジブromoクロ酢酸	平成 13 年度	<20	
	平成 14 年度	<1~2	
トリブromo酢酸	平成 13 年度	<60	
	平成 14 年度	<1~1	

3-2 阪神水道企業団

表 1 8 に猪名川浄水場高度浄水施設について、平成 13 年 5 月~15 年 2 月までのハロ酢酸類の検出状況を示す。浄水処理過程及び浄水ではジクロ酢酸 (DCAA)、トリクロ酢酸 (TCAA)、ジブromo酢酸 (DBAA) 及びブromoクロ酢酸 (BCAA) が検出されているが、比較的検出頻度が高いのはジクロ酢酸であった。浄水処理過程での凝集沈澱 (沈澱池内での藻類発生対策から結合塩素処理) からオゾン処理で生成されたハロ酢酸類は、いずれも活性炭処理で定量下限濃度程度にまで除去されている。その後、不連続点中間塩素処理によって生成されるが、浄水では遊離残留塩素との接触時間が短いことなどから、ハロ酢酸の生成濃度は非常に低く、米国環境保護局 (USEPA) で示されるハロ酢酸類 5 物質の総量は<0.001~0.005mg/l であり、最高でも総量の 1/10 濃度程度でしかなかった。

参考までに図 20 に従来処理時 (平成 11 年 6 月~12 年 12 月) と高度浄水処理以降 (平成 11 年 5 月~15 年 2 月) のハロ酢酸 5 物質 (総量) の比較を示すが、高度浄水処理の導入により、従来処理に比べてハロ酢酸類等の生成抑制に対して高い効果を発揮している。

表 1.8 猪名川浄水場高度浄水施設におけるハロ酢酸類の検出状況
(平成 13 年 5 月～15 年 2 月 n=11)

1) 凝集沈殿 (単位:mg/l)							
	CAA	DCAA	TCAA	BAA	DBAA	BCAA	HAAs 5
最高	<0.001	0.003	0.002	<0.001	<0.001	0.001	0.005
最低	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
平均	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002

2) オゾン処理							
	CAA	DCAA	TCAA	BAA	DBAA	BCAA	HAAs 5
最高	<0.001	0.004	0.002	<0.001	0.001	0.001	0.006
最低	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
平均	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.003

3) 活性炭処理							
	CAA	DCAA	TCAA	BAA	DBAA	BCAA	HAAs 5
最高	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
最低	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
平均	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

4) 砂ろ過							
	CAA	DCAA	TCAA	BAA	DBAA	BCAA	HAAs 5
最高	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	0.003
最低	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
平均	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001

5) 浄水							
	CAA	DCAA	TCAA	BAA	DBAA	BCAA	HAAs 5
最高	<0.001	0.004	<0.001	<0.001	0.002	0.002	0.005
最低	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
平均	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002

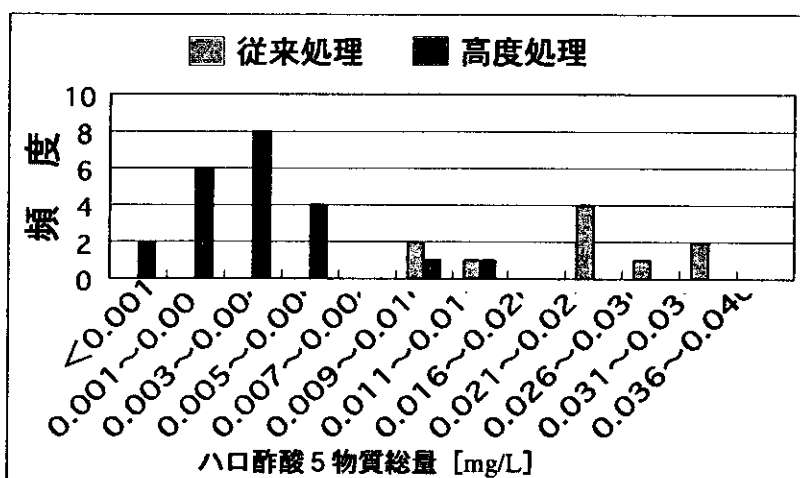


図 2.0 従来処理と高度浄水処理以降でのハロ酢酸 5 物質 (総量) の比較

ハロ酢酸類については、浄水処理過程及び浄水で検出されたハロ酢酸類はジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジブromo酢酸及びブromoクロロ酢酸の 4 物質で、比較的検出頻度が高いのはジクロロ酢酸で

あった。浄水で検出されるハロ酢酸濃度は非常に低く、米国環境保護局で示されたハロ酢酸類 5 物質の総量は、最高でも総量の 1/10 濃度でしかなかった。高度浄水処理導入以降、ハロ酢酸類等の生成に対して高い抑制効果が発揮できている結果となっているが、水道の広域化や配水容量の確保等によって送配水過程での滞留時間が増加し、その間の水質変化も重要視されてきており、これまでの水質管理指標であるトリハロメタン及び同生成能と同様に、ハロ酢酸類も管理すべき項目であると考えられる。

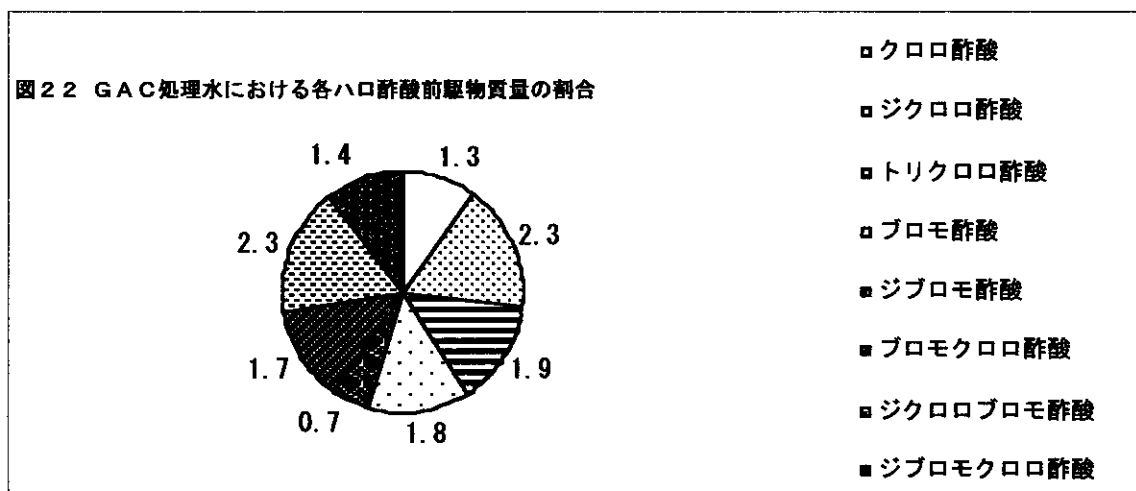
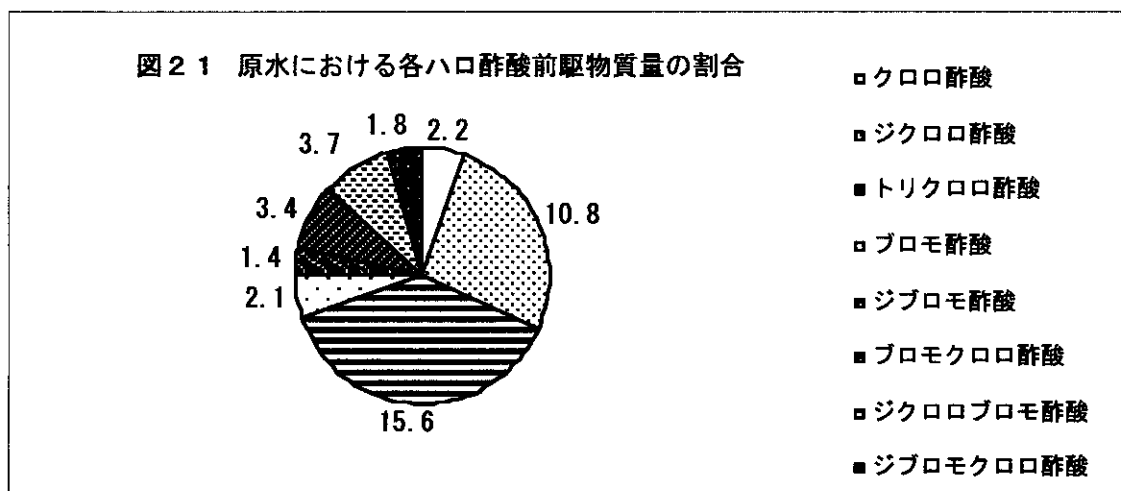
3-3 大阪市

① 浄水及び市内給水栓水のジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸濃度

平成 13 年度における浄水場（柴島、庭窪、豊野）浄水のジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の濃度はいずれも定量下限値（ジクロロ酢酸は 0.002mg/L、トリクロロ酢酸は 0.03mg/L）未満であった。また、市内給水栓水中では、42 回検査のうち 2 回、ジクロロ酢酸が定量下限値付近で検出されたものの、そのほかはすべて定量下限値未満であった。

② 各ハロ酢酸前駆物質質量

高度浄水処理実証プラントにおける原水及び GAC 処理水について 8 種類のハロ酢酸の前駆物質質量を調査し（平成 13 年度調査、N=7）、その結果を図 2 1、2 2 に示した。原水ではジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸が全体の約 70% を占めた（濃度比）。一方、GAC 処理水では、高度浄水処理によりいずれのハロ酢酸も、その前駆物質は効率よく除去され、特にジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸は著しかった。



3-4 奈良県

(1) 原水生成能

桜井浄水場の水源である室生ダムは、今年度も少雨のため8月以降、取水制限（30%）を伴う渇水状況にあった。図23に平成14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。この間の生成能の高いピークは、いずれも渇水からの復水途上で濁水流入による影響を受けたものである。

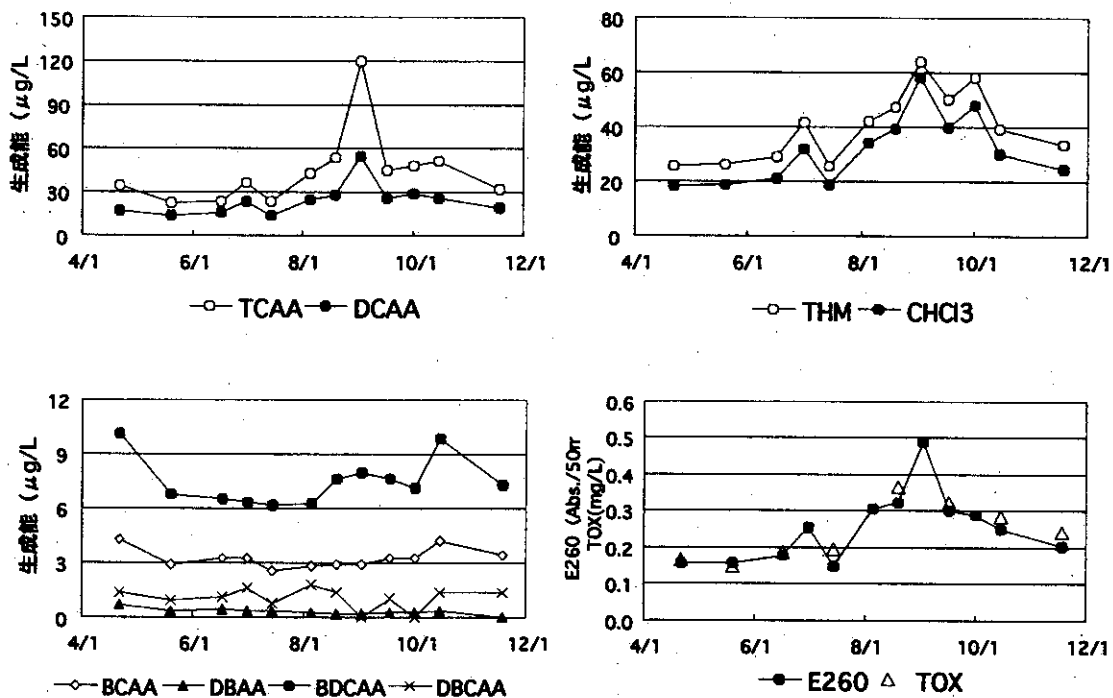


図23 原水生成能

(2) 桜井浄水場処理状況

クロロホルム、ジクロロ酢酸対策として、6月25日から前塩素処理を中間塩素処理に、7月9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8月12日に粉末活性炭処理を開始した。今期の最大注入率は、20mg-dry/Lであった。図24に浄水と送水末端（菟田野町、流達日数3日）におけるジクロロ酢酸と粉末活性炭注入状況を、図25にクロロホルム及びジクロロ酢酸以外のハロ酢酸の推移を示す。各ハロ酢酸の構成比は、ジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸で約70%を占め、さらにプロモジクロロ酢酸とプロモクロロ酢酸が各々10%と、これら4種でほとんどを占めていた。

本年度も原水の水質悪化のため、8月21日以降、前塩素と中間塩素の併用処理を行った。この間のジクロロ酢酸最大値は、浄水 0.026mg/L(8/31)、送水末端 0.038mg/L(9/3)で渇水時の濁水流入によるものである。粉末活性炭によるジクロロ酢酸、クロロホルム生成能除去率は、注入率 10mg-dry/L で共に約20%、20mg-dry/L で約30%であり、紫外吸収（E260）もほぼ同じ除去率を示し、これまでの実績とほぼ同等の低減効果が得られたが、送水末端においては、ジクロロ酢酸指針値（0.02mg/L）を約60日間、超過したものと推測された。

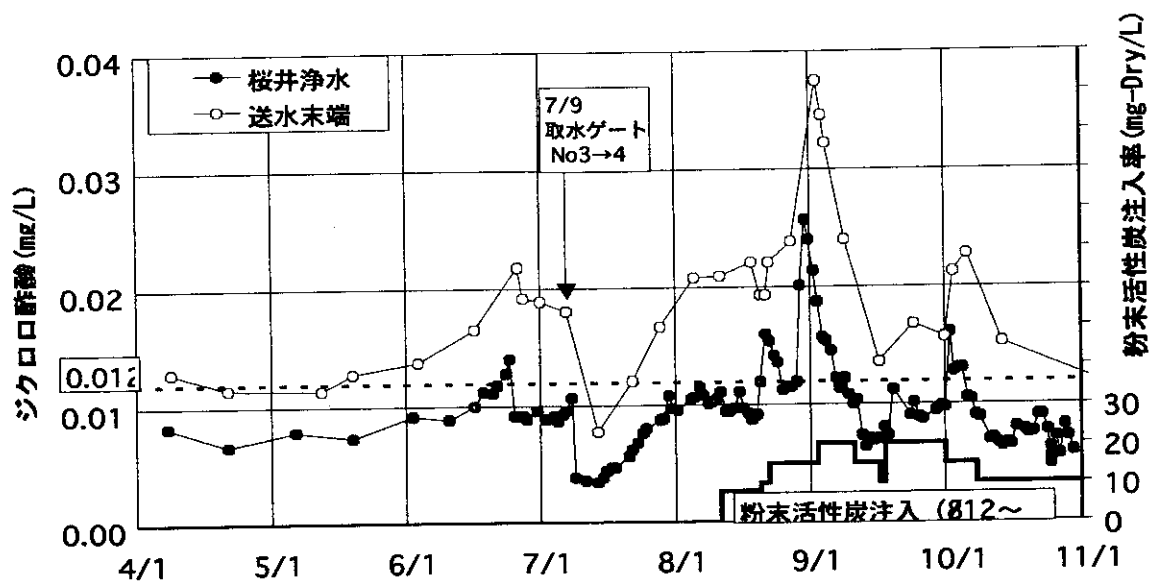


図 2 4 浄水、送水末端におけるジクロロ酢酸及び処理状況

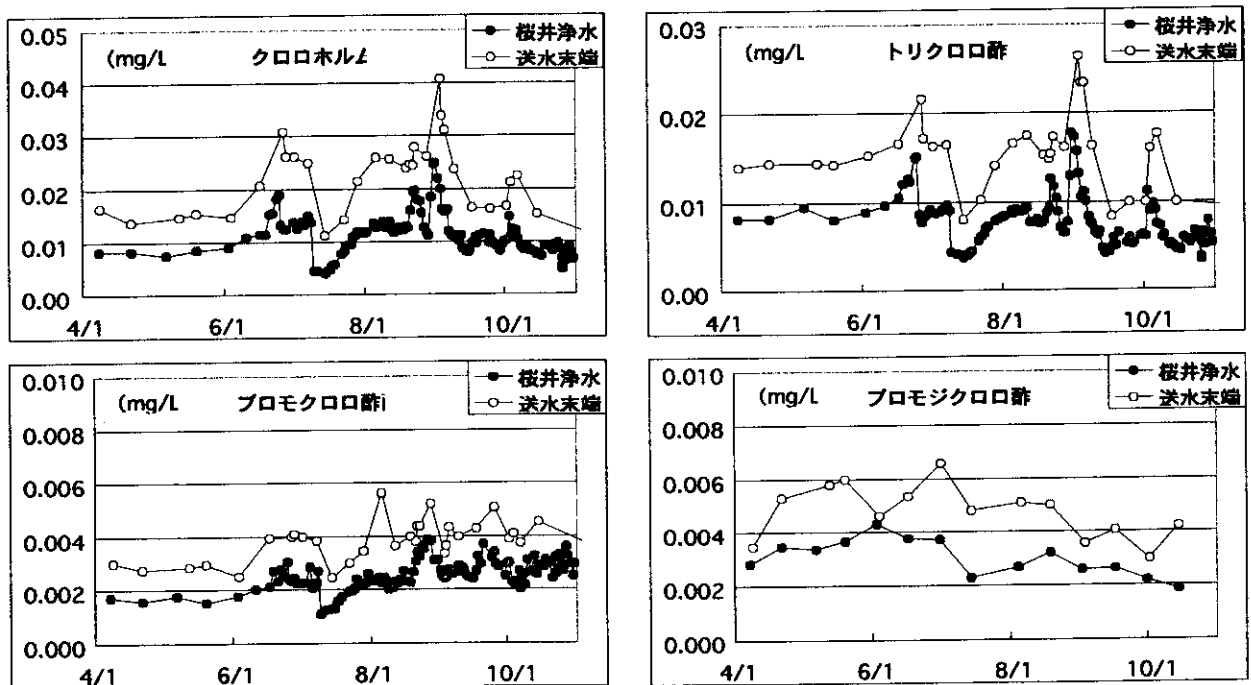


図 2 5 浄水、送水末端におけるクロロホルム、ハロ酢酸類の推移

3-5 東京都

東京都では都内給水栓 34 箇所について THM、ハロ酢酸類(9 項目)、抱水クロール、ハロアセトニトリル(5)、アルデヒド類(11)を 5~9 月及び 11、2 月に測定している。

測定月毎の最高値を表 1 8 に示す。基準値等の 10%を超過した項目は THM(基準値の 53%)、ジクロロ酢酸(指針値の 70%)、抱水クロール(同 43%)、ホルムアルデヒド(同 18%)であった。

表 19 平成 14 年度・都内給水栓の消毒副生成物検査結果(最大値)

東京都水道局

単位：mg/L

	5月	6月	7月	8月	9月	11月	2月	指針値	定量下限値
ハロ酢酸類									
モノクロ酢酸	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.005
ジクロ酢酸	0.011	0.012	0.011	0.014	0.008	0.006	0.004	0.02	0.001
トリクロ酢酸	0.016	0.014	0.013	0.013	0.010	0.010	0.005	0.3	0.001
モノブromo酢酸	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.005
ジブromo酢酸	0.001	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002		0.001
トリブromo酢酸	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.02
ブromoモノクロ酢酸	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.003	0.003		0.001
ブromoジクロ酢酸	0.006	0.006	0.007	0.009	0.004	0.005	0.004		0.003
ジブromoモノクロ酢酸	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.005
抱水ホルール	0.013	0.011	0.006	0.011	0.006	0.005	0.003	0.03	0.001
ハロアセトニトリル類									
モノクロアセトニトリル	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.002
ジクロアセトニトリル	0.003	0.003	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.08	0.001
トリクロアセトニトリル	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		5E-04
ブromoモノクロアセトニトリル	0.0014	0.0017	0.0019	0.0018	0.0012	0.0016	0.0016		5E-04
ジブromoアセトニトリル	0.0008	0.0009	0.0012	0.0013	0.0010	0.0012	0.0011		5E-04
アルデヒド類									
ホルムアルデヒド	0.012	0.009	0.007	0.011	0.008	0.009	0.014	0.08	0.001
アセトアルデヒド	0.004	0.004	0.003	0.003	0.007	0.002	0.006		0.002
ブromオキシアルデヒド	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001		0.001
ブromチルアルデヒド	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.005
バレアルデヒド	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.001
カブromチルアルデヒド	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.002
ヘブromチルアルデヒド	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.002
オクチルアルデヒド	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.001
ノナール	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.001
ベンズアルデヒド	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.001
グリオキサール二量体	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.002
Total-THM	0.034	0.042	0.035	0.053	0.046	0.024	0.016		

単位：mg/L

3-6 北千葉広域水道企業団

3-6-1 はじめに

平成13年度に引き続き、14年度も6月から9月まで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、この間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①継続調査対象としている送水系統途中の調整池運用水量を増量したこと、②受水団体配水池水位を昨年より高くしたことの2点から給水栓までの到達時間は14時間増加し、約6日間となった。

消毒副生成物対策としては、中間塩素処理、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。

3-6-2 調査地点の概要

調査対象とした給水過程の概要を図25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6日間である。

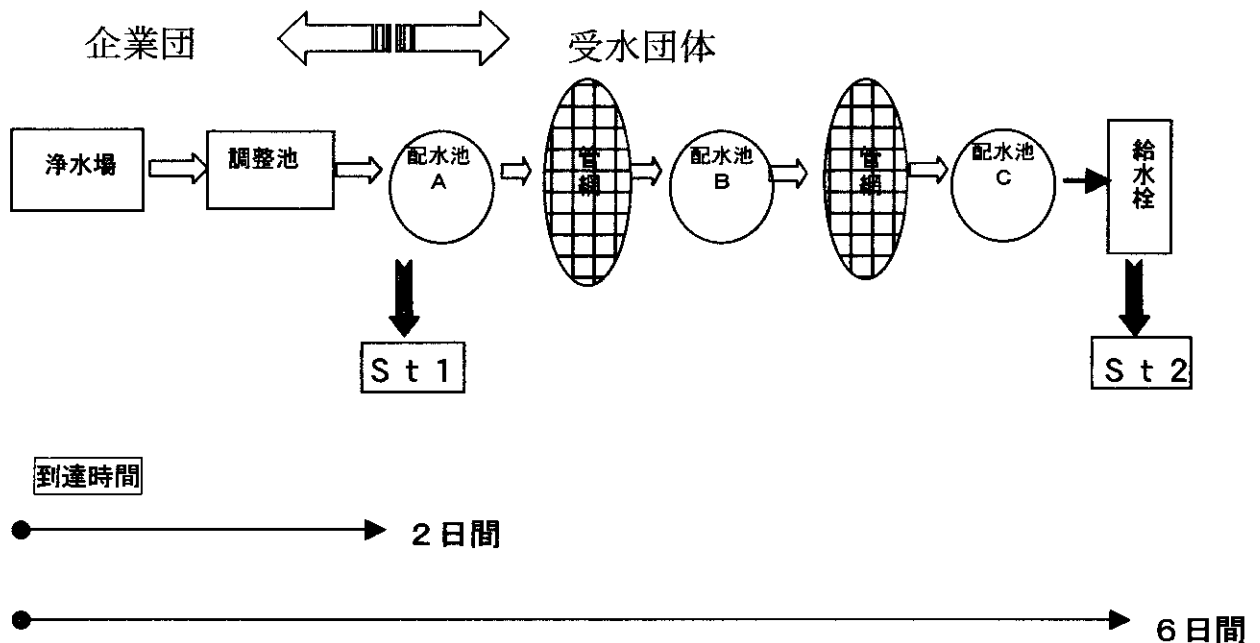


図26 給水過程の概要

3-6-3 水質の概要

平成14年度夏季の河川流量、活性炭注入率などを図27に示す。今年は6月から7月上旬にかけては河川流量が30~50m³/sと平常よりやや少なめで推移したが、その後9月下旬までは3つの台風通過に伴う降雨などで、比較的流量が多く水質は良好であった。この期間の活性炭注入率は0~15ppmで平均5ppmであった。着水井E260（50mm、粉末活性炭注入後）は0.06~0.30で平均0.14、浄水池水温は18.6~30.0℃、平均24.6℃であった。今年は気温の高い日が多く、水温にも影響を与え（高水温期間：7月初旬、7月下旬から8月中旬、8月下旬から9月上旬）消毒副生成物の増加が懸念されたが、浄水場においてはトリハロメタン対策として中間塩素処理、粉末活性炭注入及びpH制御を実施し、その結果トリハロメタンは概ね管理目標値以下になるように制御できた。

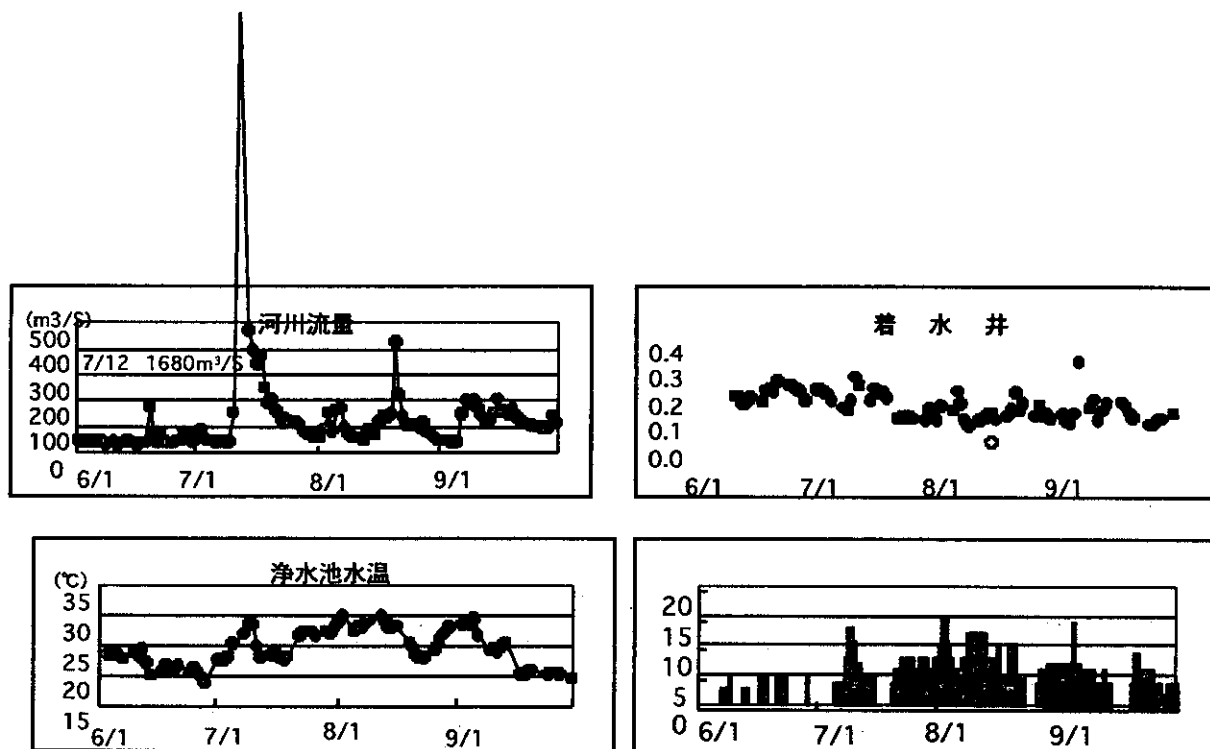


図 2.7 河川流量、活性炭注入率など

3-6-4 浄水池におけるハロ酢酸、トリハロメタン

ジクロロ酢酸は 0.002~0.006mg/L、トリクロロ酢酸は 0.002~0.005 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。活性炭処理時の総ハロ酢酸は 0.010~0.014mg/L であった。その他にプロモクロロ酢酸、ジクロロプロモ酢酸、ジプロモクロロ酢酸などが検出された。

次に、浄水池のトリハロメタンの状況を図 2.8 に示した。総トリハロメタンは 0.007~0.025mg/L、平均 0.016mg/L、クロロホルムは 0.000~0.009 mg/L、平均 0.004mg/L、プロモジクロロメタンは 0.002~0.009mg/L、平均 0.006mg/L であった。

浄水場では表 2.0 の管理目標値を定め、消毒副生成物制御を行っている。クロロホルム、プロモジクロロメタンで管理目標値を超えることもあったが、概ね満足できる結果であった。

表 2.0 浄水池におけるハロ酢酸

(mg/L)

月日	モノクロロ酢酸	ジクロロ酢酸	プロモクロロ酢酸	トリクロロ酢酸	ジプロモ酢酸	ジクロロプロモ酢酸	ジプロモクロロ酢酸	総ハロ酢酸	活性炭注入率
6月6日	0.000	0.002	0.002	0.005	0.000	0.003	0.002	0.014	3
7月4日	0.002	0.006	0.004	0.004	0.002	0.004	0.002	0.024	0
8月1日	0.000	0.002	0.003	0.002	0.002	0.001	0.000	0.010	10
9月5日	0.000	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.001	0.012	8

モノプロモ酢酸、トリプロモ酢酸は不検出

表 2 1 トリハロメタン管理目標値 (浄水池出口)

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

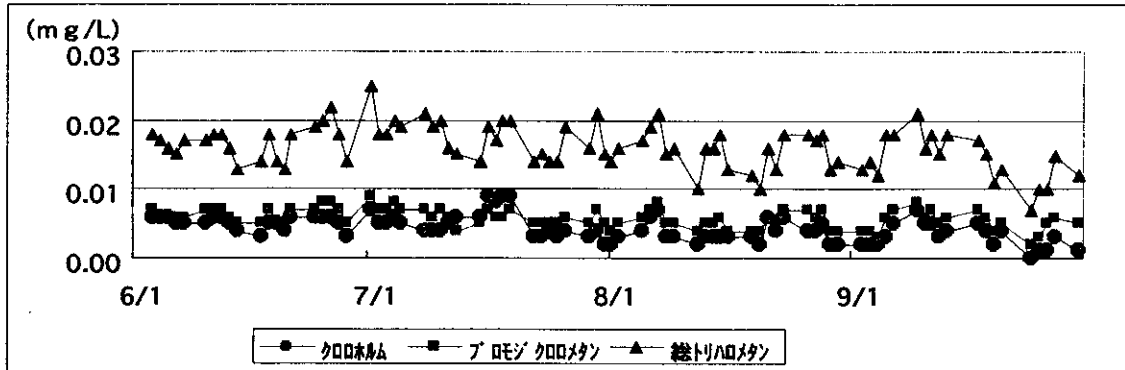


図 2 8 浄水池におけるトリハロメタンの状況

3-6-5 給水過程におけるハロ酢酸及びトリハロメタンの実態調査

S町におけるハロ酢酸の調査結果を図 2 9 に示した。図 3 0 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、0.011~0.033mg/L (H13;0.020~0.040)、平均 0.023mg/L (H13;0.028) であった。各成分ではジクロロ酢酸は 0.000~0.008 mg/L (H13;0.004~0.010)、平均 0.005mg/L (H13;0.008)、トリクロロ酢酸は 0.003~0.012 mg/L (H13;0.002~0.010、平均 0.006mg/L (H13;0.006)、プロモクロロ酢酸は 0.001~0.006mg/L (H13;0.004~0.007)、平均 0.004mg/L (H13;0.005) であった。ジクロロ酢酸、総ハロ酢酸は平成 13 年度に比べ低い値となった。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 20% (H13;28%)、トリクロロ酢酸は 27% (H13;21%)、プロモクロロ酢酸は 18% (H13;20%) であり、これら 3 成分を合わせると総ハロ酢酸の 65% を占めた。

およそ 6 日間経過した St2 (末端給水栓) の地点では総ハロ酢酸は、0.020~0.039mg/L (H13;0.026~0.059)、平均 0.029mg/L (H13;0.036) であった。各成分ではジクロロ酢酸は 0.005~0.011 mg/L (H13;0.007~0.015)、平均 0.008mg/L (H13;0.011)、トリクロロ酢酸は 0.004~0.014 mg/L (H13;0.004~0.012)、平均 0.008mg/L (H13;0.008)、プロモクロロ酢酸は 0.003~0.007mg/L (H13;0.003~0.009)、平均 0.005mg/L (H13;0.006) であった。St1 と同様にジクロロ酢酸、総ハロ酢酸は平成 13 年度に比べ低い値となった。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% (H13;30%)、トリクロロ酢酸は 26% (H13;23%)、プロモクロロ酢酸は 18% (H13;18%) であり、ジクロロ酢酸の割合が増加し、これら 3 成分を合わせると総ハロ酢酸の 72% を占めた。

次に、トリハロメタンの調査結果を図 3 1 に示した。St1 においては、総トリハロメタンは 0.020~0.042mg/L、平均 0.034mg/L、クロロホルムは 0.004~0.016 mg/L、平均 0.011 mg/L、ブromジクロロメタンは 0.006~0.014mg/L、平均 0.012mg/L であった。St2 においては、総トリハロメタンは 0.038~

0.052mg/L、平均 0.045mg/L、クロロホルムは 0.011~0.025 mg/L、平均 0.017 mg/L、プロモジクロロメタンは 0.012~0.017mg/L、平均 0.014mg/L であった。これらトリハロメタンの結果は平成 13 年度と同程度の値であった。

浄水場において管理目標値に従い、活性炭注入など浄水処理を適切に実施した結果、給水栓におけるトリハロメタン、ハロ酢酸ともに基準値、指針値の 7 割以下に管理することができた。

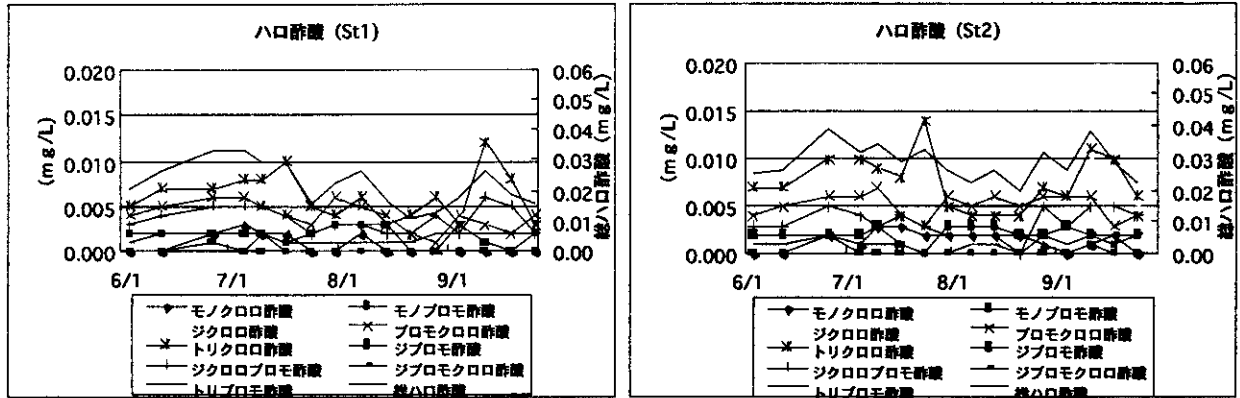


図 29 給水過程におけるハロ酢酸

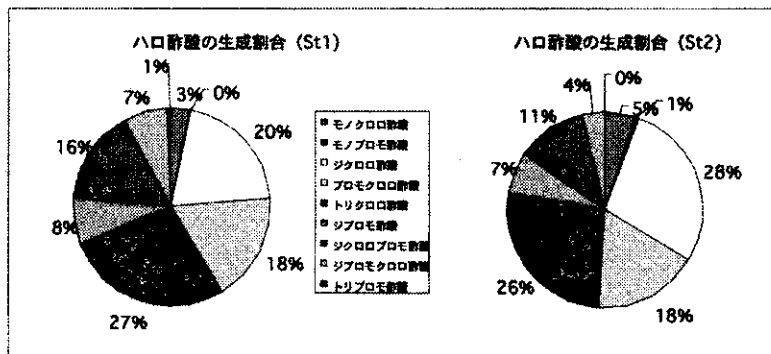


図 30 ハロ酢酸の生成割合

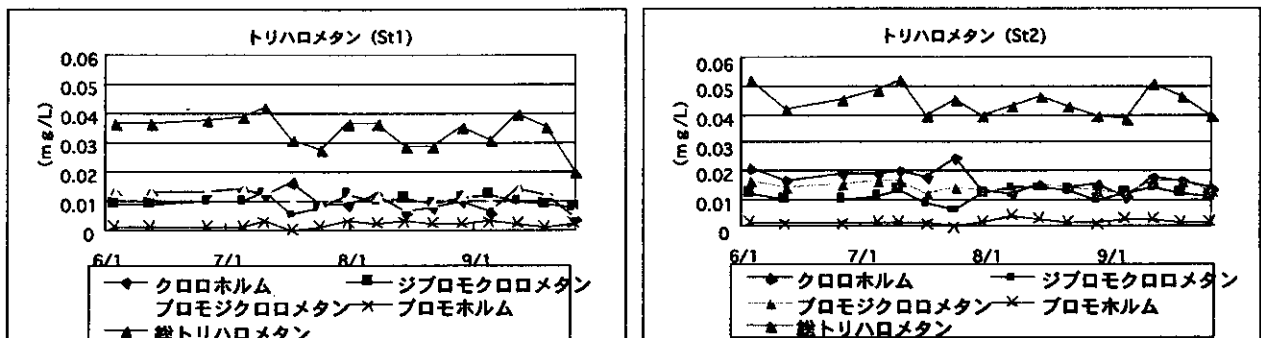


図 31 給水過程におけるトリハロメタン

3-6-6 水運用変更に伴う影響

平成 13 年度には送水系統途中に調整池が稼動し給水栓までの到達時間が 1 日長くなり約 5 日間となった。平成 14 年度には水運用方法の変更によりさらに 14 時間長くなった。このことによる影響を見るために、調査地点までの到達時間とトリハロメタンの増加倍率の関係を図 3 2 に示した。図中の回帰式を用いて平成 14 年度浄水池実績値(平均)から計算すると、St2 給水栓ではクロロホルム(ジクロロ酢酸)が前年度に比較し約 3% 増加、ブromोजクロロメタン、総トリハロメタンが 1~2% 増加と僅かに増えるもののほとんど影響のないことが分かった。

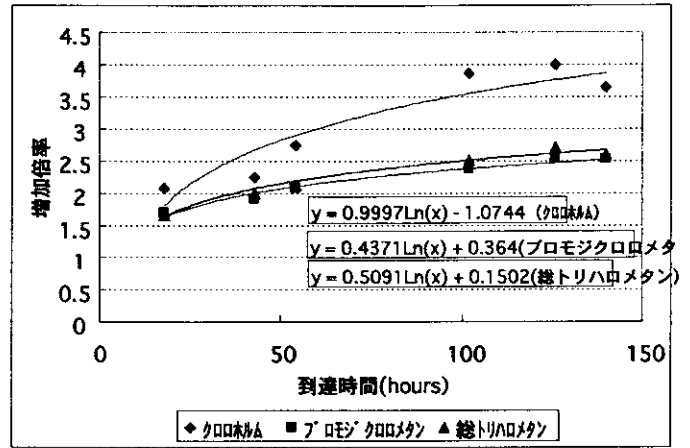


図 3 2 到達時間とトリハロメタンの増加倍率

図 3 3 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管理目標値を定めジクロロ酢酸の制御を試行している。クロホルム/ジクロ酢酸は平成 12 年度は 1.60、平成 13 年度は 1.69 であったが今年度は 2.07 と 0.4 大きくなった。クロホルム/ジクロ酢酸は到達(反応)時間が長くなると大きくなり、平成 13 年度に 0.1 大きくなった時には到達時間の延長によるものと考えたが、今年度大きくなった理由については明らかでない。今年度クロホルム/ジクロ酢酸が大きくなったのは、トリハロメタンは平成 13 年度と同程度の値であったがジクロロ酢酸は小さくなっているため(図 3 4)であるが、原因が水質にあるのか、水運用(追加塩素の状況)にあるのか現段階でははっきりしたことが言えないので、今後の検討課題としたい。また、この比率がジクロロ酢酸の制御の基礎になっているが、これまでの結果からある程度の幅を持って考えておく必要があり、今後も継続して調査を行う必要がある。

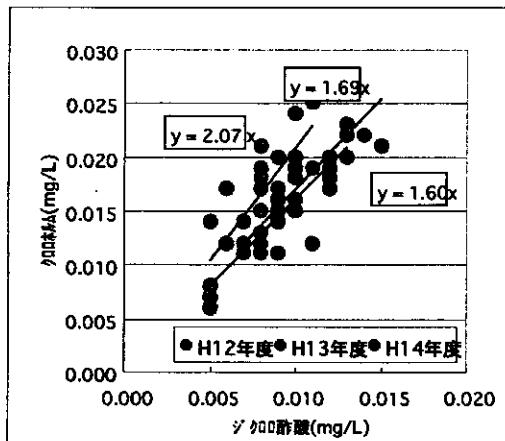


図 3 3 クロホルムとジクロ酢酸の比 (St-2)

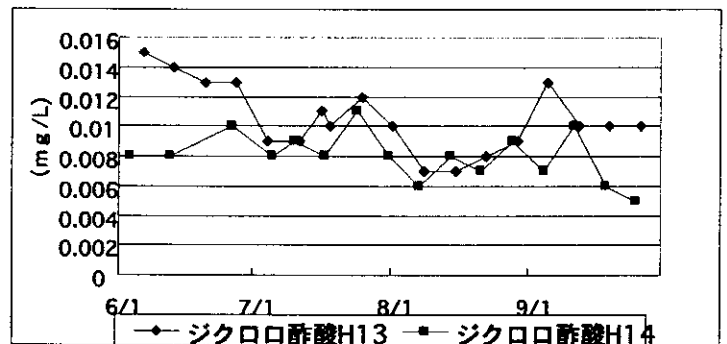


図 3 4 ジクロ酢酸 (St-2)

3-6-7 まとめ

平成 13 年度に引き続きハロ酢酸の実態調査を実施した。

- 1) 浄水場においてクロロホルムを指標としてジクロロ酢酸を制御した結果、到達時間 6 日間の給水栓 St2 においてもジクロロ酢酸は最大値 0.011 mg/L であり指針値の 7 割以下に制御できた。
- 2) St1、St2 いずれの地点においてもジクロロ酢酸、総ハロ酢酸は平成 13 年度に比べ低い値となった。
- 3) ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ブromokloro酢酸の 3 成分を合わせると総ハロ酢酸の約 70% を占めた。
- 4) 到達時間が 5 日間～6 日間の地点では到達時間が 1 日程度延長になってもトリハロメタン、ハロ酢酸の増加は数%と僅かである。
- 5) ジクロロ酢酸制御の基本としているクロホルムが平成 14 年度は平成 12、13 年度に比べ 0.4 ほど大きくなったが原因について明らかでないので、継続して調査を行う必要がある。

3-6-8 平成 13、14 年度消毒副生成物の実態調査結果

(1) はじめに

当企業団では、これまで浄水池、受水槽においては基準項目、監視項目の消毒副生成物の検査を実施してきたが、給水栓については実態を把握していなかった。そこで、消毒副生成物分科会で実施しているハロ酢酸の実態調査に合わせその他の消毒副生成物についても調査を実施した。

(2) 調査内容

調査地点：受水槽（到達時間 2 日間）、給水栓（到達時間 6 日間）

調査期間、頻度：平成 13 年 6 月～平成 15 年 2 月

（夏季は週 1 回、その他の期間に 3 回、水温が平均的な時期 2 回、最低の時期 1 回）

調査項目：トリハロメタン、ハロ酢酸、ホルムアルデヒド

ジクロロアセトニトリル、抱水クロラール、TOX

(3) 調査結果

受水槽の結果を図 35、36 に、給水栓の結果を図 37、38 に示す。給水栓での消毒副生成物はトリハロメタンが最も濃度が高く、総トリハロメタンは最大 0.056mg/L、平均 0.043 mg/L、次いでハロ酢酸で、ジクロロ酢酸は最大 0.015 mg/L、平均 0.009 mg/L、トリクロロ酢酸は最大 0.014 mg/L、平均 0.008 mg/L であった。その他として抱水クロラールが最大 0.010 mg/L、平均 0.005 mg/L、ジクロロアセトニトリルが最大 0.003 mg/L、平均 0.002 mg/L、ホルムアルデヒドはほとんど検出されず、最大 0.001 mg/L、平均 0.000 mg/L であった。

TOX は最大 0.144 mg/L、平均 0.109 mg/L であった。平均濃度で TOX と各副生成物を比較すると総トリハロメタンは TOX の濃度の 40%、ジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸を合わせて 15%（総ハロ酢酸としてはおよそ 2 倍の 30%）、抱水クロラール 5%、ジクロロアセトニトリル 2% であった。

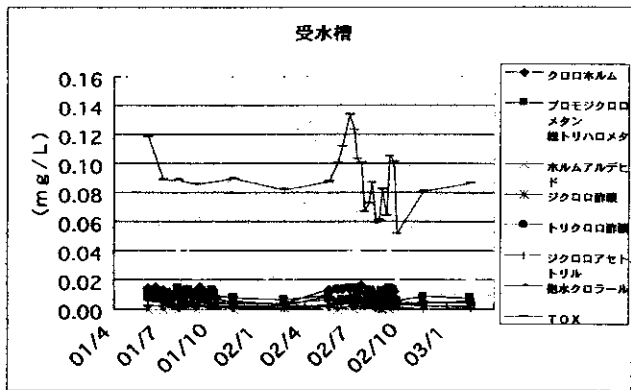


図 3 5

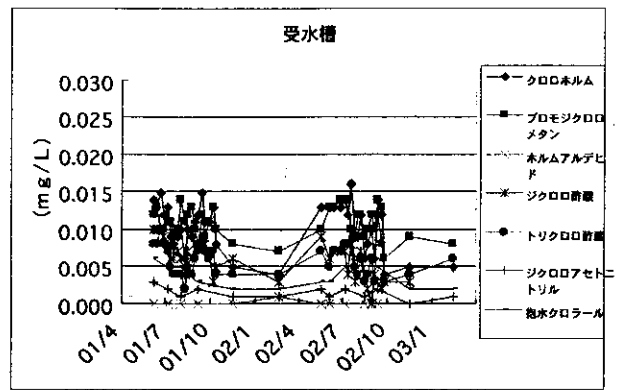


図 3 6

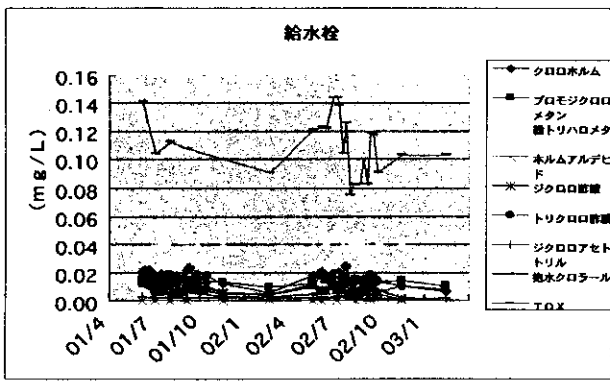


図 3 7

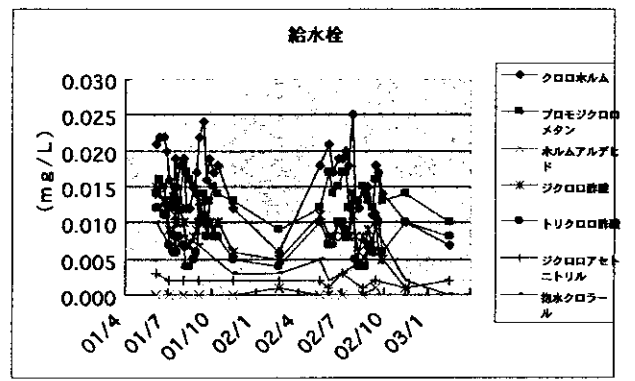


図 3 8

臭化物イオン共存下における塩素および オゾン / 塩素処理水の安全評価に関する検討

京都大学大学院工学研究科 越後信哉、伊藤禎彦、夏井智毅、荒木俊昭、安藤良

概要

臭化物イオン (Br⁻) 共存下では塩素処理にともなって有機塩素化合物に加え、有機臭素化合物も生成する。本研究は実際の浄水プロセスにおける処理水の有害性に関して、この有機臭素系消毒副生成物の寄与が無視できない場合があることを指摘するものである。また、Br⁻ 共存下においてもオゾンを併用した場合は後段で塩素処理を行っても染色体異常誘発性が低減することを、試料濃縮過程にともなうバイアスを排除した状態で確認した。

1. 調査研究の目的と内容

フミン質等の有機物を含んだ水を塩素処理すると有機塩素化合物が生成するが、Br⁻ 存在下では有機臭素化合物も生成する。一般にはこの有機臭素化合物の生成量は有機塩素化合物のそれよりも少ないものの、単位濃度あたりの有害性は有機臭素化合物の方が高いとされる。しかしながら、水道水の有害性全体に対するその寄与の程度についての詳細な知見はない。そこで本研究では、染色体異常試験と化学分析 (特に全有機臭素 (Total Organic Bromine, TOBr) と全有機塩素 (Total Organic Chlorine, TOCl) を個別に定量する分析法) を併用し、Br⁻ を含む塩素処理水の有害性に占める有機臭素化合物の寄与の程度を評価するために以下の3点について検討を行った。

- (1) 次亜臭素酸 (HOBr) とフミン酸の反応生成物と次亜塩素酸 (HOCl) とフミン酸の反応生成物の有害性の比較
- (2) Br⁻ 共存下での塩素処理副生成物の染色体異常誘発性に関する検討
- (3) 高濃度フミン酸溶液を用いたオゾン / 塩素処理水の有害性の評価

(1) についてはハロ酢酸類のうち特にプロモ酢酸の有害性が高い¹⁾ という指摘があるものの、塩素処理で生成する有機臭素化合物全体の毒性が塩素処理で生成する有機塩素化合物よりも有害性が高いかという点に関しては明確でない。そこで、まず HOBr とフミン酸の反応生成物と HOCl とフミン酸の反応生成物の有害性を染色体異常誘発性試験により比較した。(2) では Br⁻ 共存下で塩素処理を行った際の生成物の染色体異常誘発性と TOBr との関連性について検討した。(3) の塩素処理の前段としてのオゾン処理の評価については、高濃度フミン酸を用いて実験を行い試料濃縮の必要がない状態でオゾン / 塩素処理水および塩素処理水を作製し、試料濃縮のバイアスを除いてもオゾン / 塩素処理が塩素単独処理よりも処理水の有害性の観点から優れていることを指摘することを試みた。また (2) と (3) については臭素酸イオン (BrO₃⁻)、TOCl および TOBr を測定し、これらの寄与についても検討した。

2. フミン酸と次亜ハロゲン酸の反応生成物の有害性に関する比較

2.1 実験方法

2.1.1 試料

50 mM リン酸緩衝液にてpH7に調整した高濃度フミン酸水溶液 (Aldrich, TOC=1000 mgC/L) に、 Cl_2 当量/TOC=1.5 mg/mg でHOBrあるいはHOClを添加したものを試料とした。反応時間は24時間とし、副生成物の分解が懸念されたため24時間後に残存している可能性のある塩素を除去するための還元剤の添加は行わなかった。フミン酸水溶液はフミン酸をpH12にて24時間、pH 7にてさらに24時間溶解した後、グラスファイバーフィルターでろ過することにより作製した。HOBr水溶液については市販の次亜臭素酸ナトリウム溶液をpH7付近で比較的高濃度で用いると Br_2 の影響が無視できないため本研究ではBrを等モル量のHOClで酸化し、 Br_2 を含まないHOBr溶液を作成し実験に用いた²⁾。なおHOClについては化学平衡の関係上、同様の理由で Cl_2 の影響を考慮する必要はない³⁾。また本実験では通常の水道原水よりも300倍以上高いTOCの高濃度フミン酸溶液を用いたがこれは試料濃縮過程の際の消毒副生成物の損失を防ぐためである。

2.1.2 染色体異常試験

発がん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る染色体異常誘発性試験を行った⁴⁾。試料容量は培養液量の1/6とした。

2.1.3 化学分析

反応開始後24時間経過した試料を100倍に希釈した後、亜硫酸ナトリウムの添加、pH調整したものをTOX分析に供した。試料の活性炭への吸着およびその燃焼・定量はそれぞれ三菱化学製TX-3AAおよびTOX-10Σを用いて行った。

2.2 実験結果と考察

HOBrとフミン酸の反応生成物とHOClとフミン酸の反応生成物についての染色体異常試験の結果を図1に示す。また、TOXあたりの染色体異常数を表1に示す。次亜ハロゲン酸の注入量が等しい場合はHOBrとフミン酸の反応生成物による染色体異常数はHOClとフミン酸の反応生成物のそれと比べて2-3倍多くなっている。例えば注入量750 mg Cl/Lにおいて比較するとHOBrとフミン酸の反応生成物の場合は38個であるのに対しHOClとフミン酸の反応生成物の場合は15個であった。こ

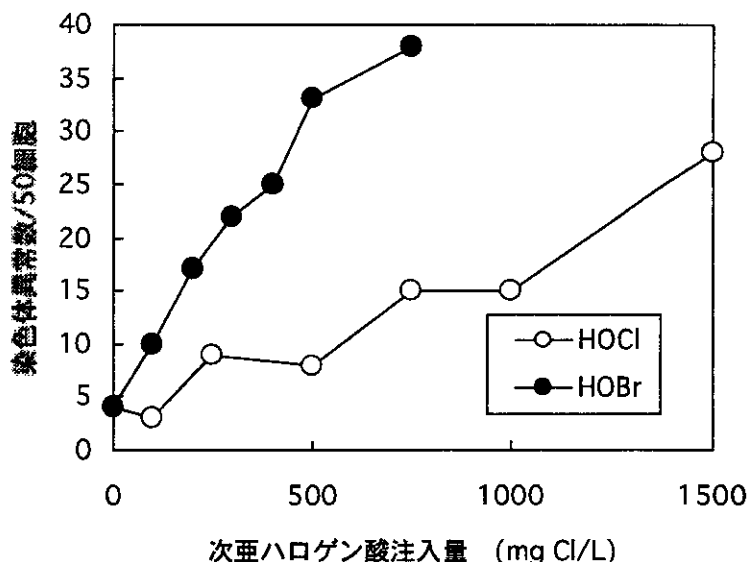


図1. HOBrとフミン酸の反応生成物とHOClとフミン酸の反応生成物の染色体異常誘発性の比較。実験条件: pH, 7.0 (50 mM リン酸緩衝液); フミン酸濃度, 1000 mg C/L; 反応温度, 20℃。

のような結果になった理由として、HOBrとフミン酸の反応生成物がHOClとフミン酸の反応生成物と比べて毒性が高いか、もしくは生成量自体が多いということが考えられる。そこでTOX 1 mmolあたりの染色体異常数を比較すると、HOBrとフミン酸の反応生成物の値がHOClとフミン酸の反応生成物の値を全体的に大きく上回っていることがわかる(表1)。したがって、HOBrとフミン酸の反応生成物はHOClとフミン酸の反応生成物に比べて染色体異常誘発性が高いということがいえる。本実験の結果より、一般に水道水中では有機臭素化合物は有機塩素化合物よりも濃度が低いとされるが、有害性への寄与率はTOBr/TOCl比(mol/mol)よりも数倍高いと推定された。例えばEchigoら⁵⁾はモデル水道原水の塩素処理中のTOBr/TOCl比は10%程度としているが、染色体異常数からみた有機臭素化合物の有害性への寄与率は、本実験で得られたHOBrとフミン酸の反応生成物とHOClとフミン酸の反応生成物の染色体異常誘発性の差がそのまま適用できるとするならば、20-30%になると推定できる。

なおフミン酸にHOBrを添加したものを試料とした染色体異常試験においては、投与濃度が1000 mg Cl/Lを超えると細胞毒性のため観察可能な細胞が少なく異常数を数えることができなかった。また、HOBrとHOClをそれぞれフミン酸に添加した24時間後にDPD法により残留臭素および塩素濃度を測定したところ、どの場合も0.1 mg/L以下であり、添加した次亜ハロゲン酸は全て消費されていると見

表1 .HOBrとフミン酸の反応生成物とHOClとフミン酸の反応生成物のTOX 1 mmolあたりの染色体異常数の比較.

次亜ハロゲン酸の種類	注入量 (mg Cl/L)	TOX (mg Cl/L)	注入量あたりの TOX(mg /mg)	TOX 1 mmolあたりの染色体異常数
HOBr	100	14.4	0.14	24.6
	200	21.3	0.11	28.3
	500	60.8	0.12	19.2
HOCl	250	35	0.14	9.1
	750	97.1	0.13	5.5
	1500	185.7	0.12	5.3

なすことができた。

3. Br⁻共存下での塩素処理副生成物の有害性に関する検討

3.1 実験方法

3.1.1 試料

50 mMリン酸緩衝液pH7に調整した高濃度フミン水溶液(2.1.1と同様のもの)に、臭化カリウムを0, 100, 500 mg Br/Lとなるように添加し、Cl₂/TOC=1.5 mg/mgで塩素処理を行った。経時変化について検討する場合には、反応時間を1, 2, 4日とした。

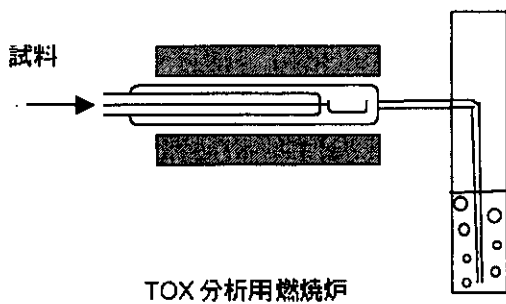
3.1.2 染色体異常試験

2.1.2に示したものと同様の方法で還元剤添加および試料濃縮過程を経ずに試料投与を行った。

3.1.3 TOClとTOBrの個別定量⁵⁾

TOCl, TOBrいずれの場合も塩素処理開始後24時間経過した試料を100倍に希釈した後、亜硫酸ナトリウムの添加、pH調整したものをTOClおよびTOBr分析に供した。試料の活性炭への吸着およびその燃焼はそれぞれ三菱化学製TX-3AAおよびTOX-10Σを用いて通常のTOX測定と同様に行った。ただし、燃焼炉の排ガス出口には通常法で用いられる酸化還元滴定用の電極セルにかえて小型のインピン

ジャーが接続されており、TOClおよびTOBr成分に対応する排ガス中のHClおよびHBrはインピンジャー内の純水10 mL中に溶解させた(図2)。次にこのHBrとHClを含む水の中に含まれる二酸化炭素を除去するために窒素ガスを15分間送入了。最後にこのHBrとHClの水溶液中のBr⁻とCl⁻の濃度をイオンクロマトグラフィー(分析条件:分析システム, SHIMADZU LC-VP; 検出方法, 電気伝導度; 分析カラム, Shimpack IC-A3, 溶離液, 50 mM ほう酸 / 3.2 mM ビストリス / 8 mM p-ヒドロキシ安息香酸)により定量し, 試料中のTOBrおよびTOClの濃度を決定した。なお本実験では高濃度フミン酸溶液を試料として用いたが, 本法の感度および回収率は通常のTOX分析法と同等であることを確認して



いる。図3に本法で分析を行った際のイオンクロ
図2. TOBrとTOClの分離定量法の模式図。

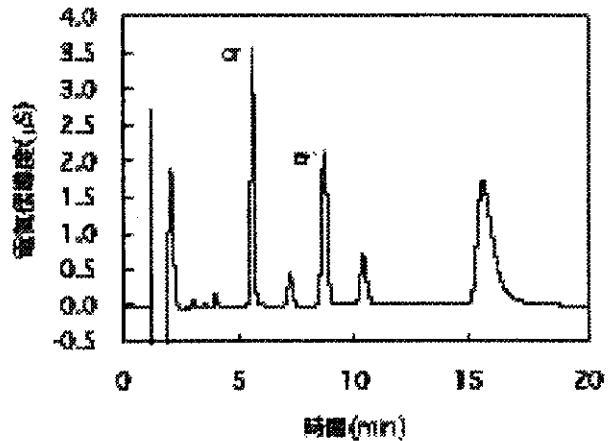


図3. TOClとTOBrの個別定量におけるイオンクロマトグラムの例(窒素パージ後)。

マトグラムの例を示す。

3.2 実験結果と考察

3.2.1 塩素処理水の染色体異常誘発性に関するBr⁻初期濃度の影響

Br⁻共存下での塩素処理における反応生成物に関する染色体異常試験の結果を図2.1に示す。染色体異常数はBr⁻の添加量の増加に伴い増加した。Br⁻初期濃度が100 mg/Lの場合, すなわちBr⁻/TOC比0.1の場合でも染色体異常誘発性が1.5倍に増加していることがわかる。実際の水道原水でBr⁻/TOC比が0.1とすると, TOCを2 mg/Lと仮定してBr⁻濃度は200 μg/Lである。全世界的な分布を考えれば200 μg/Lは90パーセンタイル値であり⁴⁾全ての水道原水について憂慮する必要はないかもしれない。しかし, 日本国内でもこのレベルのBr⁻が検出されており⁶⁾, 実際の浄水プロ

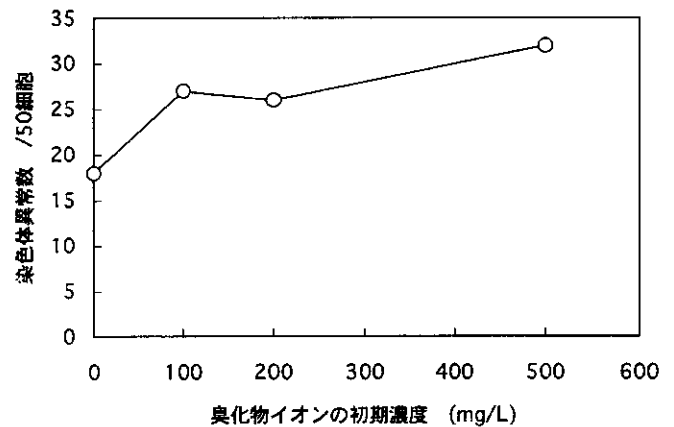


図4. Br⁻の初期濃度と反応生成物の染色体異常誘発性との関係。実験条件:塩素注入量, 1500 mg/L; pH, 7.0 (50 mM リン酸緩衝液); フミン酸濃度, 1000 mg C/L; 反応温度, 20℃。なお0日後の試料とはHOClを添加しないものである。またその他の試料については塩素処理の1日後には残留塩素は全て消費されていた。

セスにおいてもBr⁻の共存にともなって処理水の有害性が50%程度増大することは十分あり得る。なおこの結果は、本研究と比較して濃縮過程の有無という違いはあるものの、定性的にはAmesテストの結果とも一致する⁷⁾。

また図4における染色体異常誘発性の増加の程度は、2.2に示したHOBrとフミン酸の反応生成物との反応生成物による染色誘発性の増加の程度よりも小さい。この理由としては、HOClとHOBrのフミン酸に対する競合反応により有機塩素化合物による寄与が減少していること、さらにはHOBrによって生成した有機臭素化合物がHOClによって再酸化された、すなわち有機臭素化合物であることには変わりはなくとも質的な変化を受けたこと、などが考えられる。

ここまでBr⁻共存下の塩素処理における反応生成物は有機ハロゲン化物であるということ暗黙のうちに仮定してきたが、実際にはハロゲンを含まない酸化生成物も生成する⁸⁾。これらの酸化生成物のうちアルデヒド類などは変異原性を示すことが知られており⁹⁾、塩素処理においてもその寄与を考慮する必要がある。ただし、本研究で用いた高濃度フミン酸溶液については、塩素注入量とほぼ等しいモル量でオゾン酸化した場合の染色体異常誘発性はコントロール値と有意な差は見られず、アルデヒド類等ハロゲンを含まない酸化生成物の寄与は小さいと判断された。したがって、Br⁻共存下で塩素処理を行うと有機臭素化合物が生成するため、Br⁻が共存しない場合に比べて処理水の有害性が増大するとして差し支えないと考えられる。

3.2.2 塩素処理水中のTOBr生成量に及ぼすBr⁻初期濃度の影響

塩素注入量一定の条件下ではBr⁻の添加量の増加に伴いTOClは減少する一方で、TOBrは増加する傾向を示した(図5)。また最終的なTOBr/TOX比は反応開始時のBr⁻/HOCl比の増大にともなって増加した(図6)。これら二つの比は塩素処理中で生成するHOBrがフミン酸に対してHOClと同等の反応性を示すのであればほぼ等しくなるはずであるが、最終的

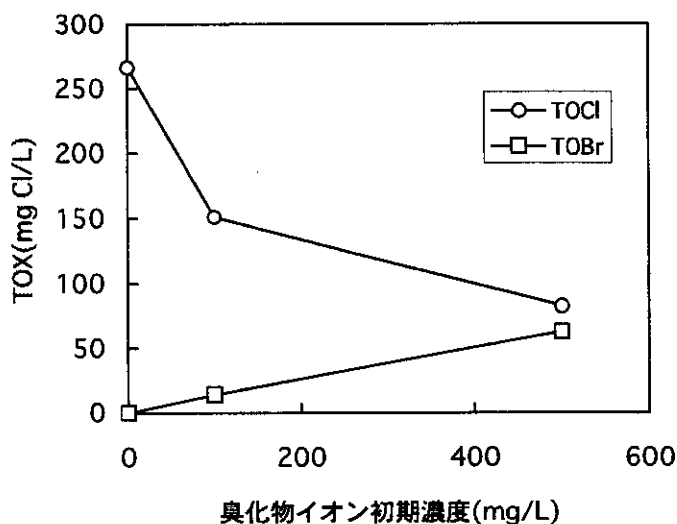


図5. 塩素処理におけるTOBrとTOClに及ぼすBr⁻初期濃度の影響。反応条件: TOC, 1000 mg/L; 塩素注入量, 1500 mg/L.

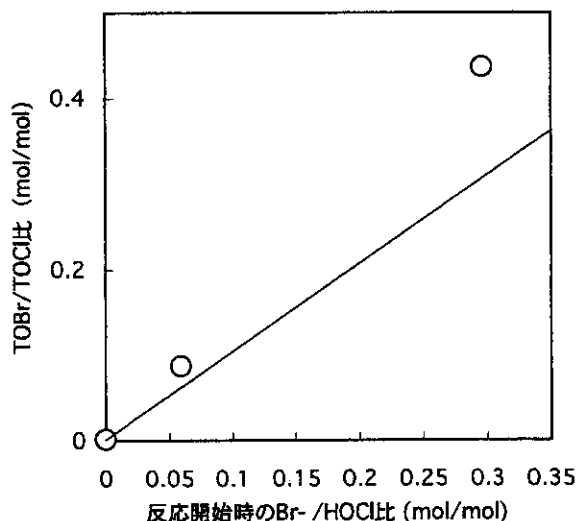


図6. 塩素処理におけるTOBr/TOX比に対するBr⁻/HOCl比の影響。反応条件: TOC, 1000 mg/L; 塩素注入量, 1500 mg/L. 図中の直線はTOBr/TOX比とBr⁻/HOCl比が等しい場合。

なTOBr/TOX比の方が高い。これはHOClに比べてHOBrの方がフミン酸への反応性が高いことを示唆する。この結果はフミン酸の主たる構成成分の一つであるフェノール性物質に対するHOBrとHOClの反応性の差異の傾向と一致した⁹⁾。また一般に、原水に含まれるBr⁻濃度の増加にともなって、トリハロメタンの生成量（4種の総和）は増大するとされている⁷⁾。しかし、TOX(=TOBr+TOCl)に関してはそのような傾向は認められず、TOXはBr⁻初期濃度の増加にともなって大きく増大するという事はなかった。これは、トリハロメタンの生成に関しては、HOBrとの反応のみによって関与するサイトがあるが、TOX全体としてみた場合には、次亜ハロゲン酸と反応しうる反応サイトの数は限られているものと解釈できる。すなわちHOBrとHOClがこの限られた反応サイトについて競合している結果と考えられる。

なおTOX総量およびTOCl/TOBr比についてpH6-8の範囲では反応pHの強い影響は認められなかった。総量については、TOXは個別の消毒副生成物に比べてpH依存性が低い⁸⁾一般的な傾向と一致する。またTOCl/TOBr比のpH依存性に関してはHOClとHOBrの反応性がpHの変化にあわせて両方とも変化し、反応性の相対的な差は大きく変化しなかったためにこのような結果になったと考えられる。

上記実験結果と3.2.1より、TOBrの増大にともない染色体異常誘発性が増大し、HOClとHOBrが競合する系においても染色体異常誘発性とTOBrには対応関係があるといえる。ただし、本実験で得られた結果はBr⁻の濃度を極端に変化させ、かつ塩素注入量を固定するという限られた条件におけるものであり、この対応関係の妥当性については反応条件の範囲を広げてさらに検討を行う必要がある。

3.2.3 経時変化

3段階のBr⁻添加量のそれぞれについて塩素処理の0, 1, 2および4日後の染色体異常誘発性の経時変化を追跡した。その結果を図7に示す。いずれのBr⁻添加量においても、染色体異常誘発性はいったん増加して、その後低減する傾向がみとめられた。1日後の最大値は臭Br⁻添加量が高いほど大きかったがその後の低減速度も大きく、4日後にはBr⁻の初期濃度によらずほぼ同等の値となった。

図8および9に塩素処理中のTOClとTOBrの経時変化を示す。いずれの場合も緩やかに減少し、染色体異常誘発性の変化傾向に定性的には対応した。減少速度が染色体異常誘発性や個別の消毒副生成物^{10,11)}と比べて小さい理由としては、塩素処理副生成物の性状が加水分解等によって有害性の低い物質に変化しても、塩素あるいは臭素自体が脱離せず依然としてTOBrあるいはTOClとして測定されてしまうことが考えられる。

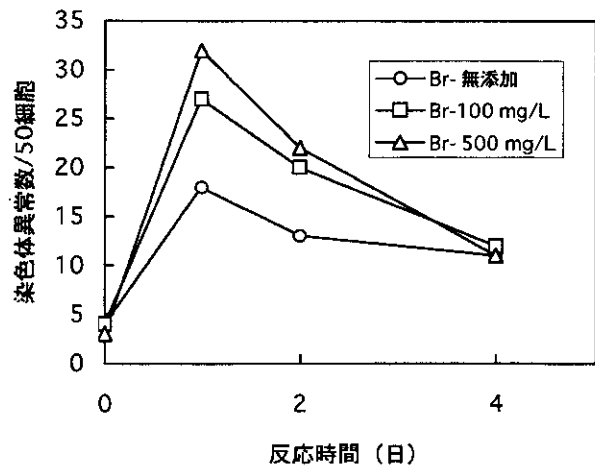


図7. Br⁻の初期濃度と反応生成物の染色体異常誘発性との関係およびその経時変化。実験条件: 塩素注入量, 1500 mg/L; pH, 7.0 (50 mM リン酸緩衝液); フミン酸濃度, 1000 mg C/L; 反応温度, 20℃。なお0日後の試料とはHOClを添加しないものである。またその他の試料については塩素処理の1日後には残留塩素は全て消費されていた。