

intake by preventing from using arsenic-contaminated water for cooking purpose.

CONCLUSION

People may use arsenic-contaminated water for cooking purpose even after they can drink the water that contain less arsenic. In this study, we found that arsenic in rice-cooking water affected the arsenic concentration in rice after cooking. Therefore, the control and decrease of arsenic concentration in rice-cooking water would become important after the people could obtain the less arsenic-contaminated water for drinking purpose.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Professor Bilkis Begum (Dept. of Fine Arts, University of Rajshahi, Bangladesh) for her work as an interviewer and translator during the surveys. This study was supported in part by research grants from the Ministry of Health, Labour and Welfare of the Government of Japan.

REFERENCES

- Bae, M., Watanabe, C. & Inaoka, T. 2002 Arsenic in cooked rice in Bangladesh. *Lancet* **360**, 1839–1840.
- Hossain, M. F. 2006 Arsenic contamination in Bangladesh—an overview. *Agric. Ecosyst. Environ.* **113**(1–4), 1–16.
- Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., Ahmed, K. M., Ravenscroft, P. & Rahman, M. 1998 Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature* **395**, 338.
- Ohno, K., Furukawa, A., Hayashi, K., Kamei, T. & Magara, Y. 2005 Arsenic contamination of groundwater in Nawabganj, Bangladesh, focusing on the relationship with other metals and ions. *Water Sci. Technol.* **52**(8), 87–94.
- Ohno, K., Tatsuya, Y., Matsuo, Y., Kimura, T., Rahman, M. H., Magara, Y. & Matsui, Y. 2007 Arsenic intake via water and food by a population living in an arsenic-affected area of Bangladesh. *Sci. Total Environ.* **381**, 68–76.
- Rahman, M. A., Hasegawa, H., Rahman, M. A., Rahman, M. M. & Miah, M. A. M. 2006 Influence of cooking method on arsenic retention in cooked rice related to dietary exposure. *Sci. Total Environ.* **370**(1), 51–60.
- Roychowdhury, T., Tokunaga, H. & Ando, M. 2003 Survey of arsenic and other heavy metals in food composites and drinking water and estimation of dietary intake by the villagers from an arsenic-affected area of west Bengal, India. *Sci. Total Environ.* **308**(1–3), 15–35.
- Smith, N. M., Lee, R., Heitkemper, D. T., DeNicola, C. K., Haque, A. & Henderson, A. K. 2006 Inorganic arsenic in cooked rice and vegetables from bangladeshi households. *Sci. Total Environ.* **370**, 294–301.

「論 文」

水道におけるポリ塩化ナフタレン及び
塩素化多環芳香族炭化水素類の実態調査

小 坂 浩 司

国立保健医療科学院水道工学部
研究員・工博

伊 藤 雅 喜

国立保健医療科学院水道工学部
水道計画室長・工博

中 澤 祐 貴

横浜市水道局

森 一 晃

社団法人海外環境協力センター

国 包 章 一

静岡県立大学環境科学研究所教授・工博

要旨：2005年3月、4浄水場の系統の原水、浄水及び給水栓水中のポリ塩化ナフタレン (Polychlorinated naphthalenes、PCNs)、3種の多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic aromatic hydrocarbons、PAHs、ナフタレン、フェナントレン、ピレン)、2種の塩素化PAHs (9-クロロフェナントレン、1-クロロピレン) の実態調査を行った。ナフタレン、フェナントレン、ピレンは全ての試料水中から検出された。これらPAHsは急速汙過処理では除去し難い物質であること、また、一部浄水場では、浄水より給水栓水中において濃度が高かったことから、配水過程で汚染源があることが示された。9-クロロフェナントレン、1-クロロピレンは、原水中では検出されず、浄水、給水栓水中から検出されたことから、塩素処理によって生成していることが確認された。PCNsは、全ての試料水中から検出され、原水由来の汚染物質であることが示された。また、原水、浄水、給水栓水中の濃度の比較から、PCNsは、総PCNs (Total CNs、TCNs) 濃度で見ると急速汙過処理では除去し難く、また、塩素処理によって1CNs、2CNsは生成する場合もあることが示された。

キーワード：ポリ塩化ナフタレン、塩素化多環芳香族炭化水素類、浄水処理、給水栓水

分類項目：給配水系における調査研究 (120605)、微量有機物 (120310)、消毒副生成物 (121003)

1. はじめに

ポリ塩化ナフタレン (Polychlorinated naphthalenes、PCNs) は、ダイオキシン類と同じように多くの異性体からなる化合物群である。PCNsは、過去においては、難燃剤・熱媒体・絶縁物質等に使用されたが、その毒性が明らかとなり、塩素置換数が3以上のPCNs (3CNs~8CNs) は、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法) の第一種特定化学物質に指定され、その製造、輸入及び使用は原則禁止されている^{1)、2)}。しかし、2002年、経済産業省は³⁾、PCNsを使用して製造された製品、その製品を使用して製造された製品の存在、及びこれら製品に関して講じた措置につ

いて公表した。措置により、これら製品は販売中止、回収されたが、対象製品には一般水道用パッキンも含まれていた。

これまで、PCNsは、大気、底質、環境水中等から、広く検出されている^{4)~10)}。環境省によると、2002年度の大気中の調査では、33検体中32検体から検出され、その幾何平均濃度及び最高濃度はそれぞれ24及び550pg/m³であった⁵⁾。2001年度の環境水中の調査では、24検体中12検体から検出され、その濃度範囲は5.2~94pg/L、同年度の底質中の調査では、24検体全てから検出され、その濃度範囲は20~4,100pg/g-dryであった (大気、環境水、底質中のいずれも3CNs~8CNsの合計で評

価)¹¹。また、Espadalerら¹¹によると、地下水中の PCNs 濃度は、3~72,800pg/Lであった(1CNs~8CNsの合計で評価)。環境中の PCNs の発生源として、製品由来のほか廃棄物の焼却による非意図的生成¹¹などが考えられている。

多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) は、主に有機物の不完全燃焼の結果として生成され、環境中においてその存在が広く知られている汚染物質群である^{12, 13}。水道原水、浄水、給水栓水中からも検出されている^{14, 17}。高橋ら¹⁷は、25種の PAHs とそのうちの4酸化物の合計29物質について、2003~2005年、河川水、給水栓水中の濃度を測定し、給水栓水中の合計濃度は、夏季では200~300ng/L、冬季では10~30ng/Lであったことを報告した。また、現在は使用されていないが、過去において使用されていた水道用タール系エポキシ樹脂塗装から溶出するとの報告もある¹⁸。

水道では消毒剤として塩素が使用されており、水中の有機物と塩素との反応によって、トリハロメタン等の塩素処理副生成物が生成する¹⁹。水中に PAHs が存在している場合、塩素との反応の結果、PAHs の塩素化物、酸化物が生成することが知られている²⁰。このとき、ナフタレンと塩素の反応の場合には、副生成物として PCNs が生成すると考えられる。ダイオキシン類の毒性は、アリル炭化水素受容体 (Aryl hydrocarbon receptor, AhR) を介して起こることが知られているが、一部の PCNs もダイオキシンと同様に AhR 活性を有する²¹。PAHs も AhR 活性を有する化合物であるが²²、塩素化することでその活性が上がる²³ことが報告されている²³。また、PAHs の一種であるピレンやフルオランテンを塩素処理した研究の中で、その塩素化物が変異原性を有することが報告されている^{23, 24}。これらの状況から考えると、PCNs や塩素化 PAHs の水道における実態、特に塩素処理後の水である浄水や給水栓水中の実態を把握することは、水道水の安全性評価の点から重要であると考えられる。また、PCNs について言えば、上述した一般水道管用パッキンの事例もあることから、現状では PCNs を含有した製品は使用されていないが、給水装置を介した給水栓水

中における調査は関心が高いと考えられる。しかし、現在までその実態については、一部の塩素化 PAHs について報告されている程度であり²⁵、ほとんど明らかとなっていない。この理由として、塩素化 PAHs の標準品のうち市販されているものが限定的であること、PCNs や塩素化 PAHs の濃度の存在状況の把握には、検出下限値が低い測定法が必要であることが考えられる。

本研究では、ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計 (Gas chromatograph/high-resolution mass spectrometer, GC/HRMS) を用いて、PCNs、3種の PAHs 及び2種の塩素化 PAHs を対象に、4浄水場の系統の原水、浄水及び給水栓水中の実態調査を行った。

2. 調査方法

2.1 対象物質

本調査では、PCNs (1CNs~8CNs)、3種の PAHs (ナフタレン、フェナントレン、ピレン) 及び2種の塩素化 PAHs (9-クロロフェナントレン、1-クロロピレン) を対象物質とした。構造式を図-1に示す。ナフタレンは、PCNs の親物質 (塩素化していない形態) であるため対象物質に選定した。フェナントレン、ピレンは、ナフタレンが芳香環の数が2の PAHs であるのに対し、それぞれ3、4の PAHs であることから、芳香環の数の違いによる差異を見るために対象物質に選定した。これら3物質とも、典型的な PAHs であり、環境中における調査報告は多い。また、フェナントレン、ピレンの塩素処理によって生成する1塩素化物として、これまで報告されているのは、それぞれ9-クロロフェナントレン、1-クロロピレンのみである^{20, 22}。

2.2 試料水の採取

2005年3月、原水の水系が異なる都市域の4浄水場 (A~D 浄水場) の系統について調査を行った。これら4浄水場の処理方式は、いずれも急速濾過方式であり、A、C 浄水場については、さらにオゾン/生物活性炭 (Biological activated carbon, BAC) 処理が導入されている。試料水は、各浄水場の系統の原水、浄水、その給水区域内の3給水栓水 (給水栓水1~3) とした。すなわち、試料水の採取地点は全部で20地点、また各採取地点

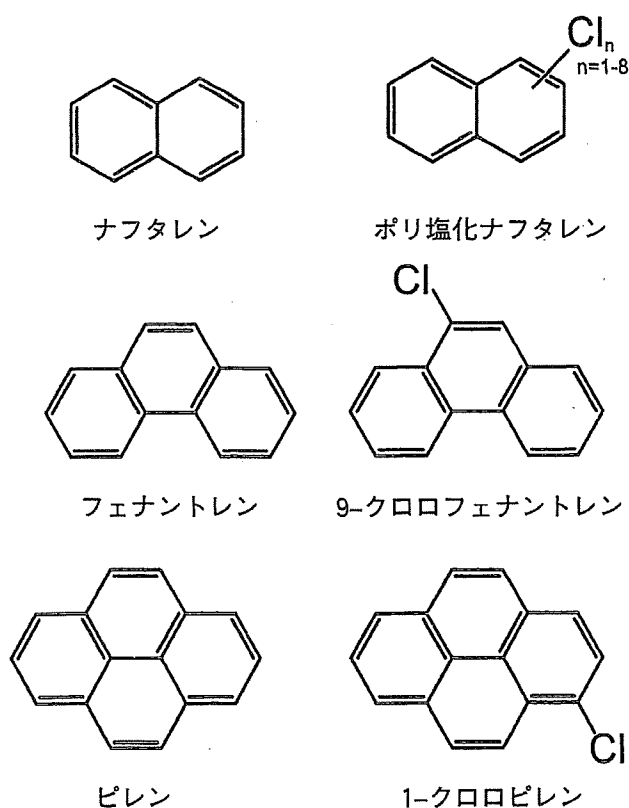


図-1 対象物質の構造式

での試料水数は1つであった。給水栓水1と2の採取は異なる地点で行い、給水栓水2と3の採取は同一地点で、それぞれ冷水と温水の条件で行った。同一地点で冷水と温水の給水栓水を採取した理由は、塩素処理による塩素化物生成におよぼす給水栓水の温度の影響、給水栓水を温めている給湯装置、給湯システムの使用時の影響について評価するためである。温水（給水栓水3）以外の試料水の温度は8.9~12℃の範囲、温水の温度は35~41℃の範囲であった。残留塩素を除去するため、原水以外の試料水は、採取時にチオ硫酸ナトリウムを添加した。

2.3 分析方法

試料水の前処理は、PCNs と PAHs 及び塩素化 PAHs で若干異なる手順で行った。PCNs の場合、試料水 3 L にサロゲート (表-1) を添加した後に流速 20 mL/min で固相抽出 (エムポアディスク (C18)、90 mm、3 M) を行った。その後、メタノール、アセトン及びトルエンで溶出し、濃縮を行い、ヘキサン転溶後に脱水した。さらに、シリカゲルカラムで精製、ヘキサンで溶出、濃縮後、

デカン転溶し、シリンジスパイクを添加した後に測定を行った。一方、PAHs 及びその塩素化物の場合、試料水 3 L にサロゲート (表-1) を添加した後に流速 20 mL/min で固相抽出 (ENVI-18DSK、47 mm、スベルコ) を行った。その後、アセトン及びジクロロメタンで溶出し、濃縮を行い、シリンジスパイクを添加した後に分析を行った。

対象物質の測定には GC/HRMS (GC:HP6890、Hewlett-Packard、HRMS:Auto Spec-Ultima、Micromass) を用いた。表-1 に GC/HRMS の分析条件を、表-2 に各対象物質の検出下限値を示す。対象物質によっては、操作ブランク (精製水を対象とした測定) が認められたため、検出下限値は、対象物質の測定機器による感度、回収率、濃縮倍率から求めた値と、操作ブランクの標準偏差の3倍の値の大きい方を採用した。また、試料水中の対象物質濃度は、試料水と操作ブランク (n=3 の平均) での値の差とした。なお、対象物質の定量は、サロゲートによる内部標準法によって行い、シリンジスパイクは、サロゲートの回収率の算出に用いた。PCNs の場合、サロゲートは、対象とする塩素置換数の PCNs のラベル化体 (重水素化体、 ^{13}C ラベル化体) を、入手できなかった 2CNs、3CNs については 4CNs のラベル化体を用いた。シリンジスパイクは、1CNs、4CNs~6CNs のラベル化体及び 7CNs、8CNs のラベル化体に対して、それぞれ 2, 3', 4', 5-テトラクロロピフェニル- $^{13}C_{12}$ 及び 2, 2', 3, 4, 4', 5'-ヘキサクロロピフェニル- $^{13}C_{12}$ を用いた。また、各 PCNs の濃度は、各 PCNs それぞれについて異性体が存在し、全ての異性体の標準物質が入手できなかったため、各 PCNs で入手した標準物質の GC/HRMS の感度を基に、各異性体の感度が同じと仮定して、各 PCNs の総濃度を求めることとした。用いた標準物質は、1-クロロナフタレン、1,5-ジクロロナフタレン、2,7-ジクロロナフタレン、1,2,3-トリクロロナフタレン、1,2,3,5-テトラクロロナフタレン、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン、1,4,5,8-テトラクロロナフタレン、1,2,3,8-テトラクロロナフタレン、1,2,3,5,7-ペンタクロロナフタレン、1,2,3,4,6-ペンタクロロナフタレン、1,2,3,7,8-ペンタクロロナフタレン、1,2,3,4,5-ペンタクロロナフタレン

ン、1,2,3,4,6,7-ヘキサクロロナフタレン、1,2,3,5,7,8-ヘキサクロロナフタレン、1,2,4,5,7,8-ヘキサクロロナフタレン、1,2,3,4,5,6,7-ヘプタクロロナフタレン及び1,2,3,4,5,6,7,8-オクタクロロナフタレンで、ある塩素置換数で複数のPCNsがある場合には、各異性体の感度の平均値を採用した。このとき、クロマトグラム上のピークの m/z が標準物質のそれと同じであり、かつピークの塩素の同位体比を標準物質のそれと比べたときにその違いが50%未満であった場合に、そのピークを標準物質の異性体と判定した。一方、PAHs 及び塩素化 PAHs の場合、サロゲートは、各 PAHs についてはそのラベル化体を、塩素化 PAHs についてはその親物質の PAHs のラベル化体を用いた。シリジスパイクは、全ての対象物質についてヘキサクロロベンゼン- ^{13}C を用いた。塩素化物である9-クロロフェナントレン及び1-クロロピレンの定量では、保持時間、 m/z を基に、対象物質のピークかどうかを判断して定量を行った。9-クロロフェナントレンは Acros Organic より購入し、1-クロロピレンの標準物質は、森ら²⁶⁾の方法に従って合成した。

各サロゲートの全試料水における回収率の平均値(各試料水の $n=1$)は、2-モノクロロナフタレン- d_7 は16%と低かったが、それ以外は60~120%の範囲であった。このとき回収率の標準偏差は3.8~17%の範囲で、10%を超えていたのは1,2,3,4,5,6,7,8-オクタクロロナフタレン- $^{13}C_{10}$ のみであった。また、精製水 ($n=3$)と試料水(各試料水の $n=1$)での回収率の平均値の差は、1,2,3,4,5,6,7,8-オクタクロロナフタレン- $^{13}C_{10}$ は18%と試料水での値の方が低かったが、それ以外は-6~5%の範囲にあり、両者に大きな差は認められなかった。

3. 結果及び考察

表-3に各対象物質の実態調査結果のまとめを、図-2に、各対象物質の各浄水場系統での原水、浄水、給水栓水中における濃度を示す。PCNs濃度は、1CNs~8CNs濃度の和(総PCNs (Total CNs, TCNs)濃度)で示しており、各PCNs濃度は、別途、図-3に示している。表中、平均濃度は、検出下限値未満の濃度は0として算出した。給水栓

水中の濃度は、給水栓水1と2の結果のみ示し、水温の影響について検討した給水栓水3の結果は除いた。

3.1 PAHs 及び塩素化 PAHs

3種のPAHsは、全ての試料水中から検出された。原水中のナフタレン、フェナントレン、ピレン濃度は、それぞれ3,800~9,400、1,000~5,500、500~1,400pg/Lの範囲であった。同様に、浄水中の各物質濃度は、それぞれ1,900~5,600、190~4,000、45~940pg/Lの範囲であり、給水栓水中の濃度は、それぞれ1,900~12,000、840~12,000、130~2,900pg/Lの範囲であった。したがって、原水、浄水、給水栓水のいずれにおいても、芳香環の数の少ないナフタレン、フェナントレン、ピレンの順に濃度が高いことが示された。Environmental Working Group (EWG)は、1998~2003年の米国各州の給水栓水中の化学物質濃度についてまとめている¹⁴⁾。これによると、ナフタレンは10水道から検出され各水道での平均濃度は1.4~11 μ g/Lであった。同様に、フェナントレンは10水道から検出され各水道での平均濃度は0.13~6.76 μ g/L、ピレンは5水道から検出され各水道での平均濃度は<0.01~0.14 μ g/Lであった。また、Shiraishiら²⁵⁾は、給水栓水中のナフタレン濃度は、310~2,300pg/L、フェナントレン濃度は450~1,410pg/Lであったと報告している。高橋ら¹⁷⁾は、給水栓水中から検出された各PAHs濃度は、冬季では数ng/L程度であったと報告している。本調査での濃度は、EWGらの報告よりは非常に低いが、Shiraishiら、高橋らの報告と同程度の濃度レベルであった。夏季の場合、冬季よりも濃度が高かったとの報告¹⁷⁾があることから、今後は、夏季における調査も必要であると考えられた。

各浄水場について、原水、浄水中のPAHs濃度を比較すると、急速汙過方式であるB、D浄水場の場合、原水の方が高かったり、浄水の方が高かったりしているが、大きくは変動しておらず、浄水処理工程で除去されていないことが示された。一方、オゾン/BAC処理を導入しているA、C浄水場の場合、A浄水場でのフェナントレン、ピレン以外については、浄水中において濃度が大きく低

表-1 GC/HRMS の分析条件

GC	
装置	HP 6890 (Hewlett-Packard)
注入口温度	300℃
注入方法	スプリットレス
キャリアガス	ヘリウム
流量	1 mL/min
昇温条件	130℃ (1 min) → 15℃/min → 210℃ → 3℃/min → 290℃ → 10℃/min → 330℃ (保持)
カラム	BPX-DXN (60m×0.25mm, SGE)
HRMS	
装置	Auto Spec-Ultima (Micromass)
スキャンモード	選択イオン検出 (Selected ion monitoring, SIM) 法
イオン化法	電子イオン化 (Electron ionization, EI) 法
インターフェース温度	290℃
イオン源温度	320℃
加速電圧	8,000V
分解能	10,000
m/z	<p>PAHs 及び塩素化 PAHs</p> <p>対象物質： ナフタレン (128.0626)、フェナントレン (178.0783)、ピレン (202.0783)、 9-クロロピレン (212.0393、214.0367)、1-クロロピレン (236.0393、238.0363)</p> <p>サロゲート： ナフタレン-d₈ (136.1128)、フェナントレン-d₁₀ (188.1410)、ピレン-d₁₀ (212.1410)</p> <p>シリンジスパイク： ヘキサクロロベンゼン-¹³C (289.8303).</p> <p>PCNs</p> <p>対象物質： 1CNs (162.0236、164.0208)、2CNs (195.9847、197.9818)、3CNs (229.9457、231.9428)、 4CNs (265.9038、263.9067)、5CNs (299.8648、301.8619)、6CNs (333.8258、335.8229)、 7CNs (367.7869、369.7839)、8CNs (403.7450、401.7429)</p> <p>サロゲート： 2-クロロナフタレン-d₇ (169.0675、171.0647)、 1,3,5,7-テトラクロロナフタレン-¹³C₁₀ (275.9373、273.9402)、 1,2,3,4-テトラクロロナフタレン-¹³C₁₀ (275.9373、273.9402)、 1,2,3,5,7-ペンタクロロナフタレン-¹³C₁₀ (309.8983、311.8954)、 1,2,3,5,6,7-ヘキサクロロナフタレン-¹³C₁₀ (343.8593、345.8564)、 1,2,3,4,5,7-ヘキサクロロナフタレン-¹³C₁₀ (343.8593、345.8564)、 1,2,3,4,5,6,7-ヘプタクロロナフタレン-¹³C₁₀ (377.8204、379.8174)、 1,2,3,4,5,6,7,8-オクタクロロナフタレン-¹³C₁₀ (413.7785、411.7764)、</p> <p>シリンジスパイク： 2,3,4,5-テトラクロロピフェニル-¹³C₁₂ (303.9597)、 2,2',3,4,4',5'-ヘキサクロロピフェニル-¹³C₁₂ (371.8817)</p>

表-2 対象物質の検出下限値

対象物質	検出下限値 (pg/L)	対象物質	検出下限値 (pg/L)
ナフタレン	320	1CNs	0.2
フェナントレン	190	2CNs	0.7
ピレン	5	3CNs	2
9-クロロフェナントレン	0.4	4CNs	5
1-クロロピレン	0.4	5CNs	0.2
		6CNs	0.05
		7CNs	0.3
		8CNs	0.8

表-3 原水、浄水及び給水栓水中の対象物質濃度

対象物質	原水		浄水		給水栓水 ^{a)}	
	検出率	平均濃度 (範囲) (pg/L)	検出率	平均濃度 (範囲) (pg/L)	検出率	平均濃度 (範囲) (pg/L)
ナフタレン	4/4	6,600 (3,800~9,400)	4/4	3,600 (1,900~5,600)	8/8	5,000 (1,900~12,000)
フェナントレン	4/4	2,700 (1,000~5,500)	4/4	2,000 (190~4,000)	8/8	3,600 (840~12,000)
ピレン	4/4	930 (500~1,400)	4/4	570 (45~940)	8/8	940 (130~2,900)
TCNs ^{b)}	4/4	64 (29~95)	4/4	40 (19~68)	8/8	39 (22~62)
9-クロロフェナントレン	0/4	<0.4 (<0.4)	4/4	410 (43~1,400)	8/8	1,500 (200~4,300)
1-クロロピレン	0/4	<0.4 (<0.4)	1/4	8.3 (<0.4~33)	5/8	28 (<0.4~69)

a) 給水栓水1及び2の結果、b) TCNs: 総ポリ塩化ナフタレン (1CNs~8CNs)

下していた。これは、PAHsがオゾンによって速やかに分解する物質²⁷⁾であることによると考えられた。一方、A浄水場におけるフェナントレン、ピレン濃度は、浄水中で増加していたが、これらのオゾンとの反応性を考慮すると、時間変動の影響も考えられるが、オゾン処理後に、例えば資機材からの溶出など何らかの汚染による可能性も示唆された。次に、浄水と給水栓水中のPAHs濃度を比べると、A、D浄水場の系統では、同程度あるいは給水栓水中において濃度が低下していた。一方、B、C浄水場の系統では、給水栓水中の方が濃度が高く、特にB浄水場の系統では急激に増加していた。これらの結果から、B、D浄水場の系統では、配水過程に汚染源が存在していると考えられた。高橋ら¹⁷⁾は、水道水中からPAHsが検出される原因は、水道本管からのタールエポキシ樹脂塗装由来であると考察している。本調査ではこの点についての調査は行ってはいないが、同様の可能性も考えられた。

塩素化PAHsである9-クロロフェナントレンと1-クロロピレンは、いずれの原水中からも検出されなかった。一方、浄水、給水栓水中の場合、9-クロロフェナントレンは常に検出され、1-クロロピレンは、1浄水、5給水栓水中から検出された。これらの結果から、PAHsは塩素処理によって塩素化物へと変換していることが確認された。また、

それぞれについて、浄水と給水栓水中の濃度を比較すると、ほとんどの場合、給水栓水中の方が高かったことから、配水過程でPAHsと塩素との反応が進んでいることが示された。給水栓水中の濃度は、それぞれ200~4,300及び<0.4~69pg/Lであり、9-クロロフェナントレンの方が高濃度で存在していた。給水栓水中の塩素化PAHsとその親物質の濃度のモル比について検討したところ、9-クロロフェナントレンと1-クロロピレンでそれぞれ0.20~0.63、0~0.22であった。配水過程に親物質の汚染源がある場合、その影響を受けてはいるが、この結果からも、フェナントレンの方が塩素処理副生成物として、塩素化物が生成しやすい物質であることがわかった。

3.2 PCNs

PCNsは、全ての原水、浄水及び給水栓水中から検出された。TCNs濃度は、それぞれ29~95、19~68及び22~62pg/Lの範囲であった。9-クロロフェナントレンや1-クロロピレンと異なり、全ての原水中から検出されていることから、PCNsは原水由来の汚染物であることが示された。ただし、TCNs濃度は、PAHsに比べて10~100倍程度低かった。また、原水中の3CNs~8CNsの合計濃度は19~89pg/Lであり、2001年度の環境省による環境水中の調査結果(5.2~94pg/L)と同程度の範囲であった⁶⁾。ところで、金ら²⁸⁾は、全国45

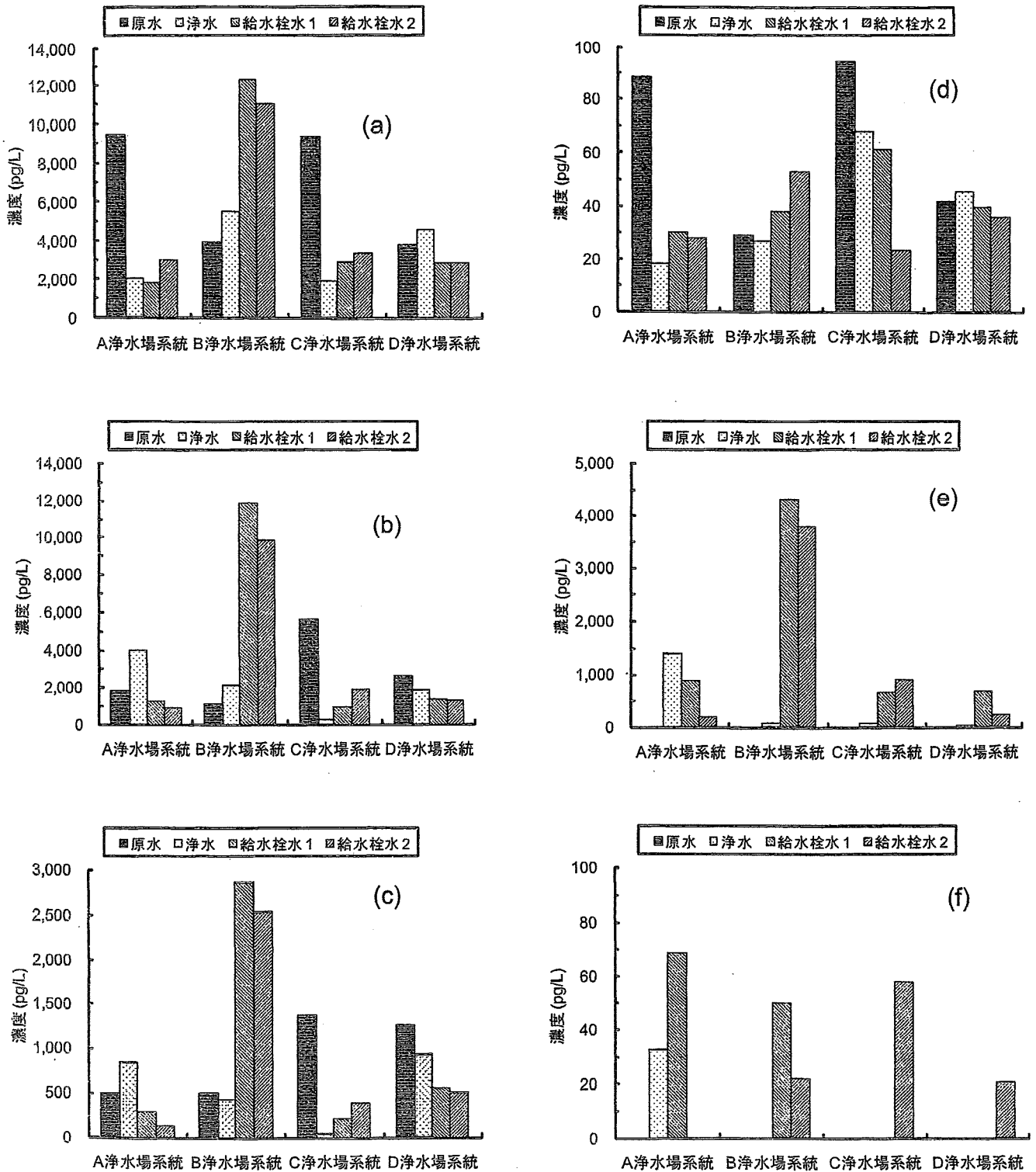


図-2 原水、浄水及び給水栓水中の対象物質濃度

(a) ナフタレン、(b) フェナントレン、(c) ピレン、(d) 総ポリ塩化ナフタレン (TCNs)、
 (e) 9-クロロフェナントレン及び (f) 1-クロロピレン

浄水場におけるダイオキシン類濃度について調査し、原水中のポリ塩化ジベンゾ-*p*-ダイオキシン、ポリ塩化ジベンゾフラン及びコプラナーポリ塩化

ビフェニルの総平均濃度は61pg/L、毒性等価 (Toxicity Equivalency Quantity、TEQ) 値として 0.14pg-TEQ/Lであったと報告している。したがっ

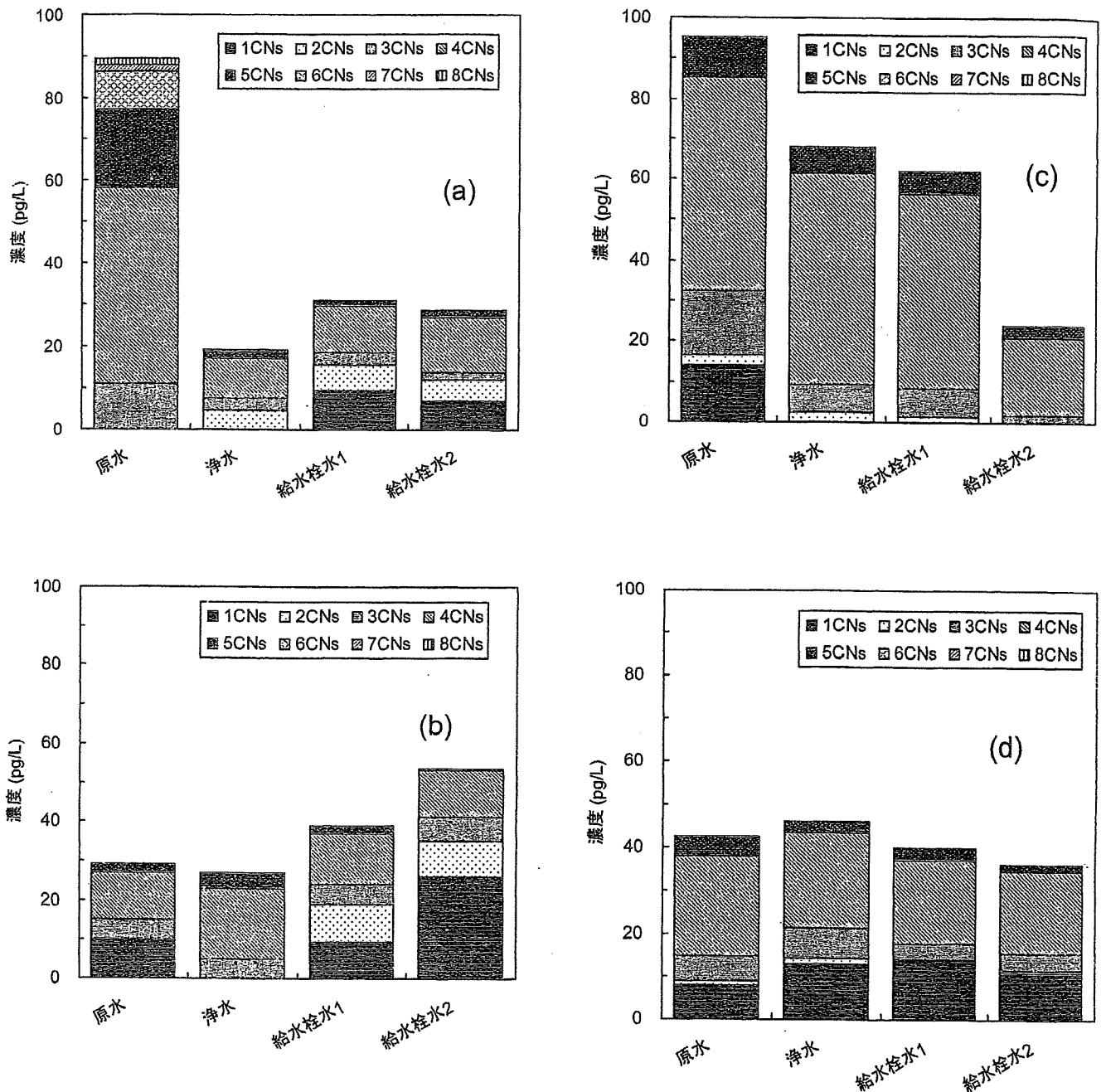


図-3 原水、浄水及び給水栓水中の各ポリ塩化ナフタレン濃度
(a) A 浄水場系統、(b) B 浄水場系統、(c) C 浄水場系統及び (d) D 浄水場系統

て、今回調査した浄水場における原水中の TCNs は、濃度で評価した場合、ダイオキシン類と同程度であると考えられた。一方、PCNs の2,3,7,8-テトラクロロベンゾ-*p*-ダイオキシンに対する相対親和性強度係数 (Relative Potency Factor、RPF) のオーダーは、限られた異性体についてはあるが、5CNs~7CNs の場合、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ の範囲であったと報告されている²⁹⁾。また、2CNs 及

び5CNs~7CNs の RPF のオーダーは、それぞれ $10^{-9} \sim 10^{-7}$ 及び $10^{-6} \sim 10^{-3}$ の範囲であったとの報告もある³⁰⁾。これらの値から判断すると、本調査では、塩素置換数ごとの PCNs 濃度として表示しているため、明確には TEQ 値の評価はできないが、原水中の PCNs の TEQ 値はダイオキシン類に比較して非常に小さいと推測された。

TCNs 濃度について、原水、浄水中で比較した

場合 (図-2 (d))、オゾン/BAC 処理が導入されている A、C 浄水場では浄水中の濃度は低下したが、そうでない場合は同程度であった (ただし、A 浄水場では後述する図-3に示すとおり、1CNs 濃度は浄水中で増加していた)。浄水、給水栓水中で比較した場合、C、D 浄水場の系統では同程度か減少していたが、A、B 浄水場の系統では増加していた。増加の程度は10~26pg/Lで、塩素処理によるものと考えられた。したがって、原水中の PCNs は、TCNs 濃度で見ると、特に急速河過処理の浄水場では除去し難く、塩素処理によって濃度が増加する場合もあることが示された。ダイオキシン類の浄水処理による除去率は、45浄水場の平均で、濃度としては約93%、TEQ 値としては約89%であったと報告されている²⁶⁾。このため、浄水中の TCNs 濃度は、金ら²⁵⁾によるダイオキシン類の総平均濃度 (4.0pg/L) より高い値であった。TEQ 値は、原水中の場合と同様に明確な評価はできないが、塩素処理で濃度が増加する場合があった1CNs、2CNs (後述する図-3) は、用いたバイオアッセイの感度では RPF が算出できなかったり²⁶⁾、示されている場合は PCNs のうちでも低い値であったこと²⁶⁾、上述したように原水中の PCNs の TEQ 値はダイオキシン類の TEQ 値 (約0.14pg-TEQ/L) より非常に小さいと推測されることから、浄水、給水栓水中の PCNs の TEQ 値は、ダイオキシン類の暫定目標値である 1 pg-TEQ/L³¹⁾ より非常に小さいと推測された。

次に、各 PCNs 濃度の存在割合について見る (図-3)。原水中の場合、全ての浄水場で4CNs 濃度が最も高かった。それ以外は、全体的に3CNs、5CNs 濃度が高く、1CNs 濃度も高い場合もあった。各 PCNs 濃度の構成を、原水、浄水、給水栓水中とで比較した場合、C、D 浄水場の系統では、塩素化物濃度が上昇するという、塩素処理によるものと考えられる構成の変化は認められなかった。一方、A、B 浄水場の系統では各 PCNs 濃度の構成に違いが認められた。すなわち、特に給水栓水中において1CNs、2CNs 濃度が上昇し、それぞれ7.0~26、5.0~9.4pg/Lの範囲にあった。しかし、より塩素置換数が多い PCNs 濃度の塩素処理による上昇は認められなかった。ところで、ナフタレ

ン濃度は、フェナントレンやピレンよりも高いにもかかわらず、A、B 浄水場の系統の給水栓水中の1CNs、2CNs 濃度は、9-クロロフェナントレンより低く、1-クロロピレンと同程度か若干低い値であった。また、A、B 浄水場の系統の給水栓水中の1CNs、2CNs とナフタレンのモル比は、それぞれ0.00063~0.0039、0.00051~0.0021であり、9-クロロフェナントレン、1-クロロピレンよりも非常に小さい値であった。これらの結果は、ナフタレンの塩素処理による反応性はフェナントレンやピレンに比べて小さい、あるいはナフタレンの塩素処理によって塩素化物が生成する割合が少ないことによると考えられた。したがって、前節で浄水、給水栓水中の PAHs 濃度は芳香環の数と関連していたことを示したが、一方、それらの塩素化物の濃度や生成率は、単なる芳香環の数ではなく、塩素処理による反応特性が重要因子であることがわかった。

3.3 給水栓水中の PCNs、塩素化 PAHs 濃度 におよぼす水温の影響

表-4に、給水栓水中の9-クロロフェナントレン、1-クロロピレン、TCNs 濃度におよぼす給湯器、給湯システムを用いた水温の影響について示す。

温水中の塩素化 PAHs、TCNs 濃度は、B 浄水場の系統の9-クロロフェナントレン、TCNs 濃度、C 浄水場の系統の9-クロロフェナントレン、1-クロロピレン濃度は冷水中に比べて半分程度であったが、全体的に見ると、本調査で検討した温度範囲においては、給湯装置、給湯システムによる温水、冷水中でこれら濃度に大きな違いは認められなかった。なお、B 浄水場の系統で TCNs 濃度が減少していたのは、1CNs 濃度の違いによるものであった (図-3 (b))。ただし、電気ポット、やかんで加熱した水道水の場合、PAHs 及びその酸化物の濃度が低下したとの報告もあるため¹⁷⁾、加熱温度とその加熱時間によっては、塩素化 PAHs や PCNs 濃度に明らかな影響が認められる場合もあると考えられた。

4. まとめ

1) ナフタレン、フェナントレン及びピレンの3種は全ての試料水中から検出され、原水中の濃度範囲は、それぞれ3,800~9,400、1,000~5,500、

表-4 給水栓水中のポリ塩化ナフタレン、9-クロロナフタレン及び1-クロロピレン濃度におよぼす水温の影響

対象物質	区分	A 浄水場系統	B 浄水場系統	C 浄水場系統	D 浄水場系統
9-クロロフェナントレン (pg/L)	冷水 ^{a)}	200	3,800	910	250
	温水 ^{b)}	210	2,900	510	540
1-クロロピレン (pg/L)	冷水 ^{a)}	<0.4	22	58	21
	温水 ^{b)}	<0.4	17	28	32
TCNs (pg/L) ^{c)}	冷水 ^{a)}	29	53	22	36
	温水 ^{b)}	27	18	27	42

a) 冷水温度：8.9～12℃、b) 温水温度：35～41℃、c) TCNs：総ポリ塩化ナフタレン (1CNs～8CNs)

500～1,400pg/Lであった。原水、浄水中で比較したところ、急速汙過処理の浄水場では除去し難く、オゾン/BAC処理が導入されている浄水場では除去されていた。浄水、給水栓水中で比較したところ、一部浄水場の系統では、給水栓水中の方が濃度が高く、配水過程に汚染源が存在していることが示された。

2) 塩素化 PAHs である、9-クロロフェナントレンと1-クロロピレンは、いずれの原水中からも検出されなかったが、浄水、給水栓水中からは検出されたことから、PAHs は塩素処理によって塩素化物へと変換していることが確認された。給水栓水中の9-クロロフェナントレン、1-クロロピレン濃度は、それぞれ200～4,300、<0.4～69pg/Lの範囲で、9-クロロフェナントレンの方が高濃度で存在していることが示された。

3) PCNs は、全ての原水、浄水及び給水栓水中から検出され、原水由来の汚染物質であることが示された。TCNs 濃度で表すと、それぞれ29～95、19～68及び22～62pg/Lの範囲であった。原水中、浄水中で比較したところ、PCNs は、TCNs 濃度で見ると、特に急速汙過処理では除去し難いことが示された。

4) 原水中の各 PCNs 濃度の構成は、浄水場によって違いは認められるものの、4CNs 濃度の割合が最も高かった。それ以外には3CNs、5CNs 濃度が高く、1CNs 濃度の割合も高い場合もあった。また、一部の浄水場の系統の給水栓水中では、塩素処理によって1CNs、2CNs 濃度の割合が増加したが、より塩素置換数が多い PCNs 濃度の塩素処理による上昇は認められなかった。

5) 給湯装置、給湯システムによって、8.9～12℃の範囲にあった給水栓水の水温を35～41℃に

上昇させた場合、温水中の塩素化 PAHs 及び PCNs 濃度は、一部の浄水場の系統では冷水中に比べて減少していたが、全体的に見ると、温水、冷水中でこれら濃度に大きな違いは認められなかった。

謝辞

本研究の実施に当たり、試料水の採取にご協力いただいた各浄水場の方々に、記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 山下信義, 羽成修康, 堀井勇一, 谷保佐知: 塩素化ナフタレンによる環境汚染, 環境と測定技術, 第29巻, pp. 68～72 (2002)
- 2) 経済産業省
(http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/a3/3/tokekomi%20ittokutuika.pdf)
- 3) 経済産業省化学物質管理課: ポリ塩化ナフタレン (化審法の第一種特定化学物質) に関して講じた措置について, (2002)
(<http://www.meti.go.jp/kohosys/press/0002396/0/020219pol.pdf>)
- 4) 今川隆, 山下信義: 異性体組成による底質中ポリ塩化ナフタレンの起源の推定, 環境化学, 第6巻, pp. 491～501 (1996)
- 5) 環境省: 第2章平成14年度暴露量調査結果, 平成15年度(2003年度)版「化学物質と環境」(2004) (http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http2003/sec2_1_1.html)
- 6) 環境省: 第1部平成13年度化学物質環境調査結果の概要, 平成14年(2002年)版「化学と環境」(2003) (http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http2002/sec1_1_4.html#s11)
- 7) Jaward F. M., Farrar N. J., Harner T., Sweetman A. J. and Jones K. C.: Passive air sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes across europe, Environ. Toxicol. Chem., Vol. 23, pp. 1355～1364 (2004)

- 8) Harner, T., Lee, R. G. M. and Jones, K. C.: Polychlorinated naphthalenes in the atmosphere of the United Kingdom, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, pp. 3137~3142 (2000)
- 9) Espadaler, I., Eljarrat, E., Caixach, J., Rivera, J., Marti, I. and Ventura, F.: Assessment of polychlorinated naphthalenes in aquifer samples for drinking water purposes, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, Vol. 11, pp. 410~414 (1997)
- 10) 今川隆, 山下信義: 異性体組成の比較による底質中ポリ塩素化ナフタレンの起源の推定, *環境化学*, 第6巻, pp. 495~501 (1996)
- 11) 今川隆, 山下信義, 宮崎章: フライアッシュ及びハロワックス中のテトラ~ペンタクロロナフタレン異性体の同定, *環境化学*, 第3巻, pp. 221~230 (1993)
- 12) Edwards, N. T.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the terrestrial environment—a review, *J. Environ. Quality*, Vol. 12, pp. 427~441 (1983)
- 13) Menichini E.: Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and sources of variability, *Sci. Total Environ.*, Vol. 116, pp. 109~135 (1992)
- 14) Environmental Working Group: National tap water quality database (2005)
(<http://www.ewg.org/tapwater/contaminants/>)
- 15) Chang, E. E., Chang, S. C. and Chiang P. C.: Analysis of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) and mutagenicity in raw and chlorinated water, *Toxicol. Environ. Chem.*, Vol. 52, pp. 177~189 (1995)
- 16) Sorrell, R. K., Brass, H. J. and Reding, R.: A review of occurrences and treatment of polynuclear aromatic hydrocarbons in water, *Environ. International*, Vol. 4, pp. 245~254 (1980)
- 17) 高橋保雄, 小野寺祐夫, 森田昌敏, 寺尾良保: 河川水, 水道水及び加熱した水道水中の多環芳香族炭化水素, *水環境学会誌*, 第30巻, pp. 309~315 (2007)
- 18) 国包章一: 水道におけるフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの濃縮機構等に関する研究 (厚生労働科学研究費補助金), 平成16年度総括・分担報告書 (2005)
- 19) Rook, J. J.: Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Treat. Exam.*, Vol. 23, pp. 234~243 (1974)
- 20) Oyler A. R., Liukkonen R. J., Lukasewycz M. K., Cox D. A., Peake D. A. and Carlson R. M.: Implications of treating water containing polynuclear aromatic hydrocarbons with chlorine: a gas chromatographic-mass spectrometric study, *Environ. Health Perspectives*, Vol. 46, pp. 73~86 (1982)
- 21) 酒井伸一, 滝上英孝, 細江和典, ピーター・バーニッシュ: ダイオキシン様物質の培養細胞によるバイオアッセイ, *廃棄物学会誌*, 第14巻, pp. 34~50 (2003)
- 22) Hu J., Jin X., Kunikane S., Terao Y. and Aizawa T.: Transformation of pyrene in aqueous chlorination in the presence and absence of bromide ion: kinetics, products and their aryl hydrocarbon receptor-mediated activities, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, pp. 487~493 (2006)
- 23) 森康明, 内藤昭治, 後藤純雄, 松下秀鶴: 水中ピレンの塩素化反応によるモノクロロピレン及びジクロロピレンの生成, *衛生化学*, 第33巻, pp. 313~320 (1987)
- 24) 高橋淳子, 木村栄作, 岩原繁雄, 安藤正典, 佐谷戸安好: 水中フルオランテンの塩素処理時における挙動と変異原性, *衛生化学*, 第30巻, pp. 268~274 (1984)
- 25) Shiraishi H., Pilkington N. H., Otsuki A. and Fuwa K.: Occurrence of chlorinated polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, pp. 585~596 (1985)
- 26) 森康明, 内藤昭治, 松下秀鶴: ピレン水溶液の塩素処理で生じるモノクロロピレンと残存ピレンの微分蛍光光度法による同時定量, *分析化学*, 第35巻, pp. 513~517 (1986)
- 27) Neta, P., Huie, R. E. and Ross, A. B.: Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 17, pp. 1027~1284 (1998)
- 28) 金賢求, 松村徹, 亀井翼, 眞柄泰基: 浄水処理工程における PCDDs/PCDFs 及び Co-PCBs の挙動, *水道協会雑誌*, 第71巻, 第12号, pp. 2~11 (2002)
- 29) Blankenship, A. L., Kannan, K., Villalobos, S. A., Villeneuve, D. L., Falandysz, J., Imagawa, T., Jakobsson, E. and Giesy, J. P.: Relative potencies of individual polychlorinated naphthalenes and halowax mixtures to induce Ah receptor-mediated responses, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, pp. 3153~3158 (2000)
- 30) Villeneuve, D. L., Kannan, K., Khim, J. S., Falandysz, J., Nikiforov, V. A., Blankenship, A. L. and Giesy, J. P.: Relative potencies of individual polychlorinated naphthalenes to induce dioxin-like responses in fish and mammalian in vitro bioassays, *Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 39, pp. 273~281 (2000)
- 31) 厚生労働省健康局水道課
(<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>)

(平成19年11月16日受付)

(4-38) ナノろ過膜ファウリングの進行過程における膜面付着物の推移

○長峯 知徳(国立保健医療科学院) 伊藤 雅喜(国立保健医療科学院)
三輪 信一(愛知県企業庁) 小松 良光(大阪市水道局)

1. はじめに

高度浄水処理として利用が期待されるナノろ過(NF)処理においては、有機物のみでなく、カルシウム、残留凝集剤等無機物質も膜面に蓄積される。これまで、様々な条件(原水、運転条件)で、ファウリングの発生状況について実験を行ってきた。本年度は、膜面部付着物質の挙動に着目し、これまでと同じ小型平膜実験を用いて、膜面付着物質の比較をいくつかの原水、運転条件で行い、ナノろ過の時間経過に伴う膜面付着物の推移、そして、その付着物とファウリングとの関係について検討したので報告する。

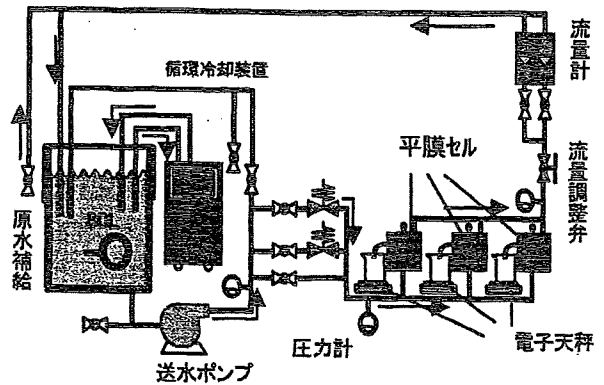


図1 実験装置

2. 実験方法

実験装置の概要を図1に示す。膜は東レ社製 UTC-60 (平膜)を使用した。

実験装置は、極端な原水濃度の上昇が生じないように、ろ過水量分をタンクに原水を補給する半回分式とした¹⁾。実験中は、ポンプ循環による水温上昇を避けるため、循環冷却装置を用いて水温を 25℃に保った。膜を圧密し、フラックスを安定させるため、事前に膜差圧 0.9MPa で3時間超純水を透過した後、実験を行った。また、膜間のばらつきを抑えるため3個の平膜用セル(有効膜面積 32.2cm²)を並列して使用し、測定値は平均値を用いた。

実験条件および実験に使用した原水の水質を表1に示す。ファウリングを適度に促進させるため、過去の実験を参考に、膜差圧は 0.6, 0.9MPa とし、膜面流速の最も遅い条件として、循環水量は装置の下限値に近い1セルあたり 0.3L/min とした。

原水は、河川水を塩化第二鉄で凝集沈殿処理した後のMF膜処理水(RUN3)と、さらにその処理水をNFろ過した際に生じる濃縮水(RUN1,2)を用い、pH が 7.0±0.2 になるように調整した。ろ過時間は、8, 24, 46 (または52)時間とした。

膜面付着物質を特定するため、実験終了後、使用したNF膜を 50mL の硝酸溶液(pH 2)および水酸化ナトリウム溶液(pH11)に 24時間浸漬させ、1時間超音波振動をかけ、純水でその膜表面を洗い流した溶液と合わせて 100 mL に調整した溶液の水質分析を行った。また、酸・アルカリ洗浄に用いなかった実験使用後の NF 膜の乾燥重量を計測した。

表1 実験条件および使用原水の水質

項目	RUN1-1,2,3	RUN2-1,2	RUN3-1,2,3
実験原水	河川水 (NF濃縮水)		河川水 (MF処理水)
ろ過時間	8,24,46時間	8,24時間	8,24,52時間
膜差圧	0.6MPa	0.9MPa	0.6MPa
pH (-)	7		7
Ca (mg/L)	121		25
Al (mg/L)	<0.01		<0.01
Fe (mg/L)	<0.01		<0.01
TOC (mg/L)	6.5		1.0
E260 (-)	0.55		0.06

※ RUN1,2は同一原水

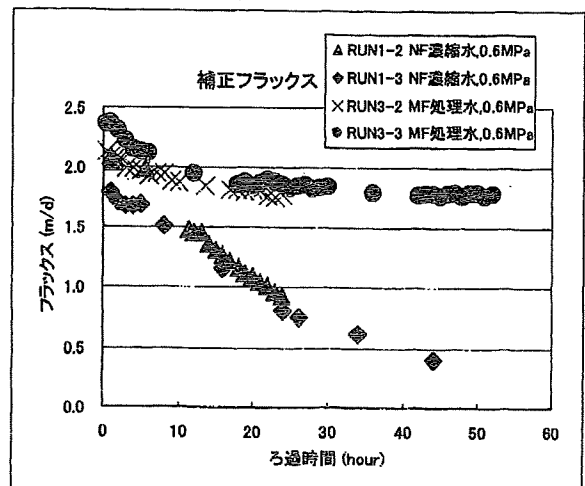


図2 フラックスの経時変化

3. 実験結果および考察

3.1 ファウリングの再現性

図2に RUN 1,3 について、各セルのろ過水量から算出した平均透過流束を 25°C で温度補正した補正フラックスの経時変化を示す。RUN2 も含め、これらより、同一の原水および運転条件において、ろ過開始後数時間は、実験ごとに、フラックスにバラつきがあるものの、ファウリングの再現性が高いことが確認できた。このことは、各物質の阻止率からも確認できた。したがって、ろ過時間のみを変えて行う複数回の実験後の使用済み膜が、1 回の実験における各時間の膜面の状態をおおよそ再現しているとみなせることが確認できた。

3.2 膜面付着物分析

ろ過継続時間ごとの膜面付着物質重量として、使用済み膜と未使用膜の乾燥重量の差を図3に、膜面に付着した物質を酸およびアルカリで溶出させて成分分析した結果を図4、5に示す。図表中では、2で記した酸・アルカリ洗浄溶液中の測定物質の換算総重量を膜面蓄積物質量とした。図3に表示した誤差範囲は、平膜を円形に切り出す際に生じる誤差を考慮したものである。

RUN1,2 では、実験終了後、取り出した膜表面に薄茶褐色の蓄積物の存在を目視で確認でき、その見た目の濃淡や量に対応して、乾燥重量も増していた。一方、RUN3 においては、いずれのろ過時間後の膜においても、蓄積物は目視出来ず、乾燥重量の増加も確認出来なかった。RUN1,2 における膜面付着物質重量の増加の内訳として、測定した成分のうち、いくつかは経過時間とともに明らかに増加しているが、全体の増分の大半をカルシウムが占めていた。これは、環境水中のカルシウムが、炭酸カルシウム等として析出していることが考えられる。一方、顕著なファウリングの進行が見られなかった RUN3 においては、カルシウム、有機物も含めて、測定した成分の増加は確認できなかった。なお、カルシウム重量は、ろ過 52 時間後の膜洗浄廃液においても、0.1mg 未満であった。

4. まとめ

今回の実験では、カルシウムの増加が際立っており、フラックスの低下傾向と一致することから、ファウリングの主要因として考えられるが、有機物の増加とフラックスの低下傾向も一致しているため、カルシウムの膜面への付着のみが、ファウリングの原因とは特定できない。実験中の循環水の pH 上昇により、カルシウムの溶解度を超え、炭酸カルシウム等として析出した可能性も考えられる為、今後、循環水の pH 制御を行い、カルシウムの付着状況に変化が見られるか、仮に付着を抑えられた場合、ファウリングの進行や有機物の付着状況に変化が見られるかを調べる必要がある。

参考文献

- 1)伊藤、国包:半回分式試験によるナノろ過膜の評価方法、水道協会雑誌、第 68 巻第 11 号、1999

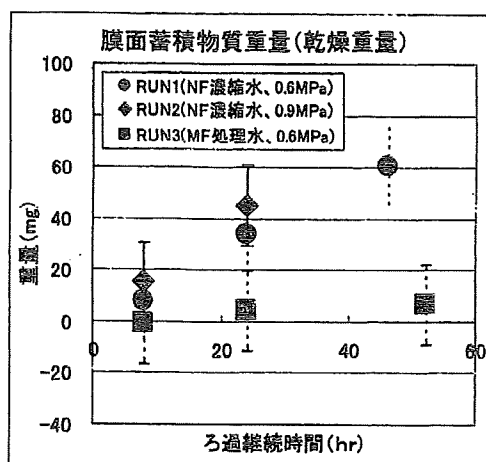


図3 膜面付着物質乾燥重量

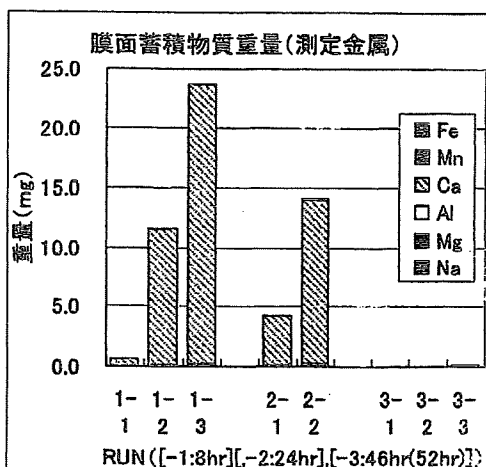


図4 酸洗浄液中の金属成分

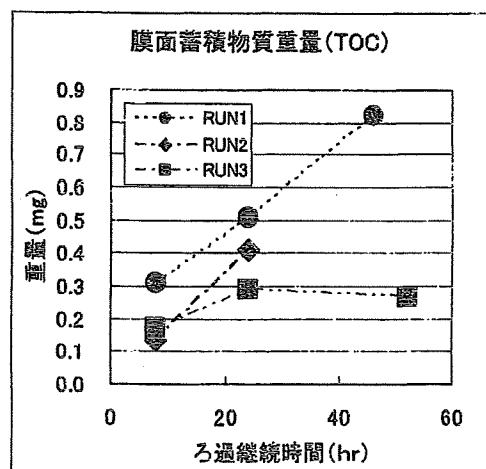


図5 アルカリ洗浄液中の有機物

(4-58)水質に応じた最適浄水処理システムの構築手法

○宮ノ下友明(オルガノ) 伊藤 雅喜(国立保健医療科学院)
 惣名 史一(水道機工) 藤原 正弘(水道技術研究センター)

1. はじめに

水質基準が逐次改正となり、今後は、より厳しい水質レベルの達成を要求される可能性がある一方で、水道施設の老朽化により、所定の処理機能を達成できない浄水場が増えることが予測される。このような条件下で施設更新を考えるに当たっては、目標とする水質を定め、原水水質に応じた適切な浄水処理システムを選定することが重要である。

本研究は、水質に応じた処理システム選定手法の開発を中心として、処理機能、コスト、スペース、維持管理性など複数の指標により処理フローを総合的に評価し、適切な処理フローの選定に資するための判断材料を提供することを目的とする。

なお、本研究は、e-Water II プロジェクト(厚生労働科学研究費補助による「安全でおいしい水を目指した高度な浄水処理技術の確立に関する研究」)の一環として実施しているものである。

2. 目標浄水水質レベルの設定

目標水質に関しては、浄水場で適切に水質管理がなされている場合に達成可能な値として、水道統計のデータから全浄水場の出口濃度の年間最大値で累積頻度90%値を参考に「レベル1」として設定した(表1)。また、今後の日本の水道で到達すべき目標値として「レベル2」の2段階を設定した。

なお、本研究における「浄水水質」は浄水場の最終プロセス出口での水質として定義した。

3. 浄水システム選定表の作成

原水と浄水水質レベルに応じたシステム選定表(以下、浄水システム選定表)の作成を目的とし、全国浄水場における、原水・浄水データ(以下、システムデータ)と単位処理プロセスデータ(以下、プロセスデータ)の解析を行った。

表1 浄水水質目標レベル1設定値

管理項目	項目名	累積頻度 90%値	レベル1 設定値
微粒子	濁度 [度]	0.14	0.1
	THM [mg/L]	0.038	0.04
有機物	TOC [mg/L]	1.4	1.5
	ジェオスミン [ng/L]	2.9	3
	2-MIB [ng/L]	1.7	3
凝集処理	アルミニウム [mg/L]	0.08	0.1
塩素処理	色度 [度]	1.5	2
	鉄 [mg/L]	0.032	0.03
	マンガン [mg/L]	0.0051	0.005

表2 浄水システム選定表 (THMFP/THM)

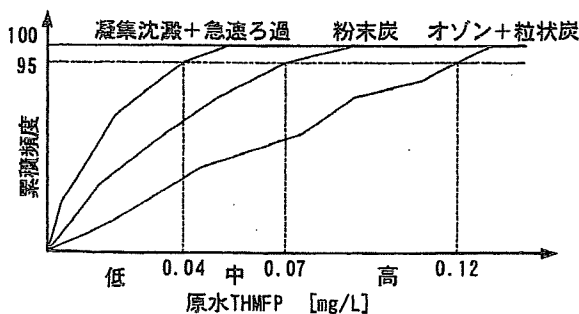


図1 原水レベル設定の概念 (THMFP)

浄水レベル THMFP	水質基準 0.1mg/L以下	レベル1 0.04mg/L以下	レベル2 0.015mg/L以下
低 0.04mg/L以下	凝集g [100%]	凝集 [99.1%] 粉末炭 [90.9%]	粉末炭 [76.5%] オゾン+粒状炭 [97.4%]
中 0.04~0.07mg/L以下	凝集 [100%]	粉末炭 [90.9%]	オゾン+粒状炭 [77.8%]
高 0.07~0.12mg/L以下	粉末炭 [100%]	オゾン+粒状炭 [80.0%]	オゾン+粒状炭 [40.0%]

[]はそのプロセスにおける達成率

浄水システム選定表作成に当たっては、まず、各水質項目について、浄水レベル1を90%以上達成できる浄水システムにおける原水濃度の最大値あるいは99~90%値によって「原水レベル」を2~3段階に区分けした。図1にトリハロメタン生成能（THMFP）を例とした場合の原水レベルの設定概念を示す。

次いで、原水レベル毎に、浄水レベルに応じた基本浄水プロセスを当てはめ、水質項目毎に適応可能な浄水システム選定表を作成した。対象水質項目は濁度、TOC、THM、かび臭物質とした。

一例としてトリハロメタン（THM）に関する浄水システム選定表を表2に示す

4. 浄水処理システム選定方法

「原水水質および目標浄水水質に応じた浄水処理システム選定」の基本的な考え方を以下に示す。まず、浄水処理プロセスを「濁度除去プロセス」と「有機物除去プロセス」に分け、それぞれについて、浄水システム選定表より、原水水質および目標浄水水質レベルに応じた適切な処理プロセスを選定する。その組み合わせをベースに、必要に応じてマンガン除去、アンモニア除去などの設備を付加した「水質面での最適浄水システム」を提示し、さらに、コスト、スペース、ライフサイクルアセスメント（LCA）などの情報も併せて提供する。

図2に具体的な浄水処理システム選定方法についてフローを示す。

なお、ここで提示する浄水システムについては、以下の4つの前提条件により、表3に示す11の基本処理システムに集約される。

(1)システムの最終段階（消毒を除く）に固液分離プロセスを置く（生物漏出対策等）。(2)溶解性成分に対しては、粉末活性炭、粒状活性炭、オゾン・粒状活性炭の順でより高度の処理ができる。(3)各プロセスは日本国内で稼働実績および実データがあるもので構成される。(4)各プロセスの処理性能を加算（除濁性能+有機物除去性能）することにより、システムとしての除去性能を示すことが可能である。

最終的なシステムでは、選定されたシステム中に除マンガン設備などの、考慮すべき水質項目に応じたプロセスが必要に応じて付加される。

謝辞

本研究のために資料、データ等を提供頂いた事業体はじめ関係各位に感謝の意を表す。また、本研究は「浄水システム委員会」を設置して進めており、委員各位に改めて謝意を表す。

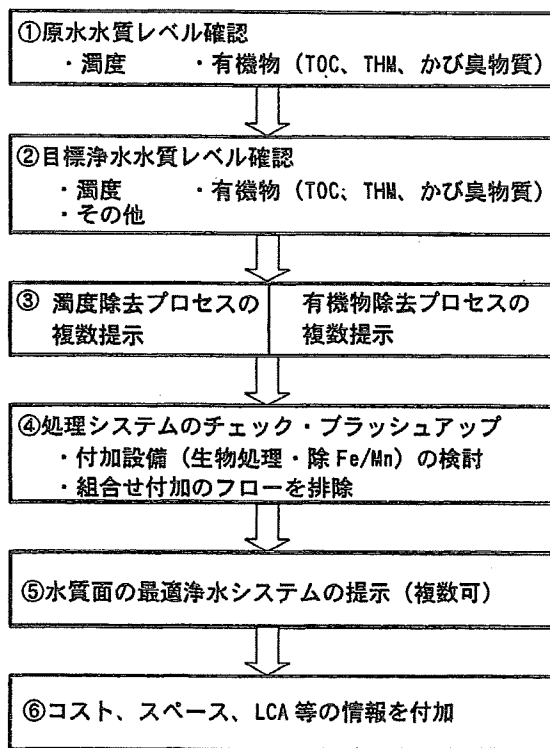


図2 浄水処理システム選定フロー

表3 選定対象システム

1	(粉炭) + (凝集+)	膜ろ過
2	-1	(粉炭) + 凝集 + 沈殿 + 急速ろ過
	-2	(粉炭) + 凝集 + 沈殿 + 膜ろ過
3		凝集 + 急速ろ過
4		凝集 + 前ろ過 + 膜ろ過
5	-1	(粉炭) + 凝集 + 沈殿 + 粒状炭 + 急速ろ過
	-2	(粉炭) + 凝集 + 沈殿 + 粒状炭 + 膜ろ過
6	-1	凝集 + 沈殿 + O3 + 粒状炭 + 急速ろ過
	-2	凝集 + 沈殿 + O3 + 粒状炭 + 膜ろ過
7		凝集 + 粒状炭 + 膜ろ過
8		凝集 + 前ろ過 + 粒状炭 + 膜ろ過

※前塩、中塩、粉末活性炭の有無については、各システムの小分類として扱う
 ※必要に応じて除Mnなどのオプションが入る

(4-39) ナノろ過膜による浄水処理についての研究(Ⅱ)

—多段型 NF 装置の連続運転経過—

- | | |
|----------------------|-------------------|
| ○小林 琢也(荏原環境エンジニアリング) | 松井 佳彦(北海道大学) |
| 大野 浩一(北海道大学) | 伊藤 雅喜(国立保健医療科学院) |
| 植木 誠(東京都水道局) | 吉沢 健一(東京都水道局) |
| 三木 一弥(クボタ) | 青井健太郎(水道機工) |
| 岡崎 素弘(東レ) | 森川 則三(西原環境テクノロジー) |

1.はじめに

浄水処理においてナノろ過(NF)は、溶解性物質の除去に優れ、既存のオゾン・活性炭吸着処理の代替技術として注目されている。本研究では、NFを高度浄水処理方式として適用するための性能評価や運転管理方法等の開発を目的に、東京都の水源である荒川を原水として連続処理試験を実施した。昨年度は、鉄系凝集剤を用いた凝集沈澱とMFを前処理として、良好なNF処理水質が得られたこと、小型NF装置を用い、大型NF装置の水質予測が可能であることを報告した¹⁾。本報では、その後実施した連続処理試験の経過について報告する。

2.実験フロー及び運転条件

実験設備のフローを図-1に示す。また、実験設備の仕様を表-1に示す。

原水は東京都朝霞浄水場の原水接合井から取水した。設備は、前処理設備(凝集沈澱とMF)、NF装置からなる。

前処理の凝集沈澱では、原水に塩化第二鉄($FeCl_2$)を10~15mg as $FeCl_3/L$ となるように添加した。その後、上澄水はMF設備でろ過した。MF処理水には重亜硫酸ナトリウム(SBS)を添加し、残留塩素を除去してから、NF装置に供給した。

NF装置は多段型(ベッセル配置;8-4-2-1、各ベッセルに5エレメント)とし、運転条件は平均膜透過流束0.5m³/日、回収率90%に設定した。

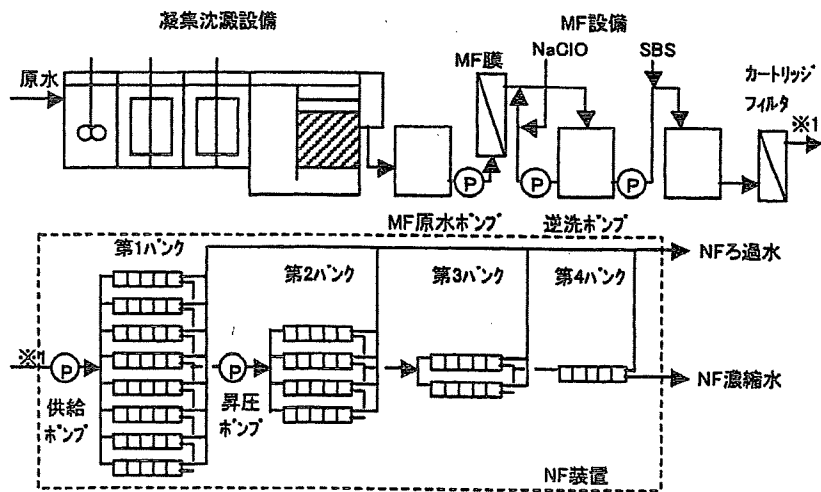


図-1 実験フロー

3.実験結果

3.1.膜差圧の経過

NF装置の膜差圧の経過と第1バンクと第4バンクの圧力損失の経過を図2に示す。膜差圧は、運転開始から約300日まで、全てのバンクで安定していた。この間、凝集剤の注入率を15から10mg as $FeCl_3/L$ に減らしたが、顕著な影響は確認されなかった。300日以降、膜差圧は上昇したが、洗浄④(水酸化ナトリウム(NaOH)と塩酸)後は、膜差圧の上昇は抑制された。

3.2.圧力損失の経過

Run1では第1バンクの圧力損失が運転開始直後から上昇したため、洗浄①(シュウ酸とNaOH)を実施した所、圧力損失は低下した。なお、シュウ酸洗浄廃液に鉄が多く含まれており、膜エレメントに鉄が蓄積して

いたと考えられた。

Run2 では第1バンクの圧力損失は安定したが、第4バンクの圧力損失が増加したため、洗浄②(シュウ酸とNaOH)を実施した所、圧力損失は低下した。洗浄①と比べるとシュウ酸洗浄廃液中の鉄は減少し、代わりにマンガンが増加していた。Run2 ではFeCl₃注入率を10mg/Lに減らしたため、NF供給水の鉄濃度は平均0.012(Run1)→0.004(Run2)mg/Lに減少した。このため、エレメントへの鉄の蓄積が抑制されたと考えられた。280日以降も、第4バンクで圧力損失が上昇し、洗浄③(シュウ酸とNaOH)と洗浄④を実施した。洗浄③では洗浄②と同様にシュウ酸洗浄廃液にマンガン、洗浄④では塩酸洗浄廃液にカルシウムの溶出が確認されたが、これらの薬品洗浄では圧力損失の低下は限定的で洗浄効果は小さかった。このため280日目以降の圧力損失上昇の原因はそれまでと異なり、金属類よりも有機物の膜エレメントへの蓄積が考えられた。なお、第2、第3バンクの圧力損失は第1、第4バンクと比べて変化が小さかった。

表-1 実験設備の仕様

凝集沈澱	型式 凝集剤 最大処理量	傾斜管付凝集沈澱 塩化第二鉄 600m ³ /日
MF設備	膜型式 膜種類 公称孔径 膜面積	加圧型MF膜 外圧式中空糸膜(PVDF) 0.05μm 72m ² ×6本
NF設備	膜材質 塩排除率 膜面積 平均Flux 回収率 システム構成	ポリアミド系複合膜 55% 7m ² /エレメント 0.5m ³ /日 90% 5エレメント/バツセル 多段型(8-4-2-1バツセル)

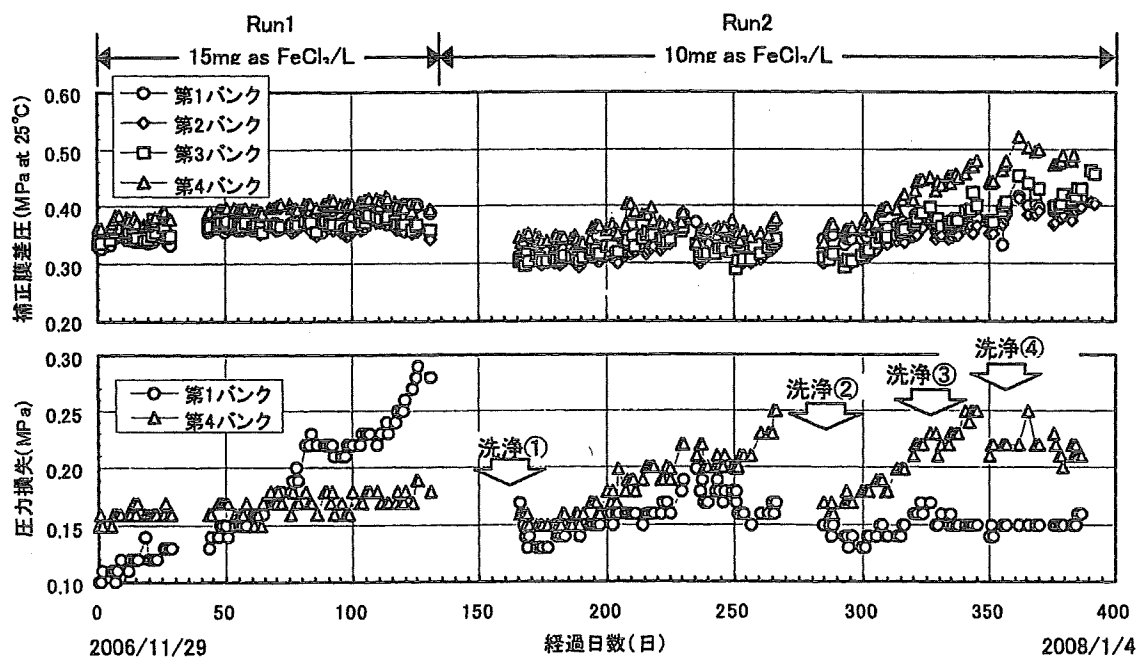


図-2 NF装置の運転経過(上;補正膜差圧、下;圧力損失)

4.まとめ

河川表流水を原水として平均膜透過流束0.5m³/日、水回収率90%の条件で、NF装置を約1年間運転することができた。この間、薬品洗浄(シュウ酸、NaOH、塩酸)は4回実施した。また、前処理として塩化第二鉄を添加した凝集沈澱とMFが有効であった。NF膜への有機物の蓄積への対策はさらに検討が必要であるとされた。

5.参考文献

- 1) 鹿島田他, ナノろ過膜による浄水処理についての研究(I), 第58回水道研究発表会, 2007

(4-40) ナノろ過膜による浄水処理についての研究(Ⅲ)

— 高度処理/通常処理との水質比較 —

○田中 宏樹(西原環境テクノロジー) 松井 佳彦(北海道大学)
 大野 浩一(北海道大学) 伊藤 雅喜(国立保健医療科学院)
 植木 誠(東京都水道局) 吉沢 健一(東京都水道局)
 小林 琢也(荏原環境エンジニアリング) 三木 一弥(クボタ)
 青井健太郎(水道機工) 岡崎 素弘(東レ)

1.はじめに

浄水処理においてナノろ過(NF)は、溶解性物質の除去に優れ、既存のオゾン・活性炭吸着処理の代替技術として注目されている。本研究では、NF 膜ろ過を高度

実験設備フロー



朝霞浄水場フロー

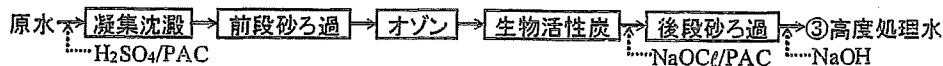
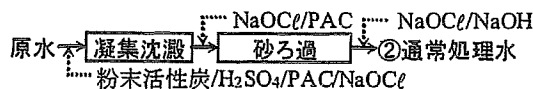


図1 実験設備および朝霞浄水場の概略フローと採水位置

浄水処理方式として適用するための性能評価や運転管理方法等の開発を目的に、東京都の水源である荒川を原水としてNF 膜ろ過の連続処理試験を実施している¹⁾。本発表では、朝霞浄水場の通常処理水、高度処理水と、実験設備のNF 膜ろ過水の水質分析を行って得られた水質特性の違いについて報告する。

2.設備フロー及び採水位置

実験設備および朝霞浄水場の概略フローを図1に示す。NF 膜ろ過装置は多段型装置とし、運転条件は平均膜透過流束0.5m³/日、回収率90%に設定した(詳細は前編(Ⅱ)を参照のこと)。添加薬品は、朝霞浄水場が凝集剤としてPACを添加しているのに対し、実験設備ではFeCl₃を添加し、またNF 膜ろ過供給水にはMF 膜洗浄水由来の残留塩素除去を目的として重亜硫酸ナトリウム(SBS)を添加している。採水位置は、図1の①~③に示すとおり、実験設備のNF 膜ろ過水と、朝霞浄水場の通常処理水、高度処理水とした。

3.実験結果

(1)水道水質基準項目および水質管理目標設定項目

水道水質基準項目および水質管理目標設定項目の測定結果の一例を表1、2に示す。

表1 水道水質基準項目測定結果 (平均値)

No	分析項目 項目名	単位	NF 膜ろ過実験 (n=4)				朝霞浄水場 (n=4)		
			原水	供給水	濃縮水	①NF 膜ろ過水	②通常処理水	③高度処理水	
11	フッ素及びその化合物	mg/ℓ	0.10	0.10	0.56	<<0.08	0.09	0.09	
25	臭素酸	mg/ℓ	<<0.001	<<0.001	<<0.001	<<0.001	<<0.001	0.001	
32	アルミニウム及びその化合物	mg/ℓ	0.17	<<0.01	<<0.01	<<0.01	0.02	0.01	
33	鉄及びその化合物	mg/ℓ	0.33	<<0.01	0.01	<<0.01	<<0.01	<<0.01	
36	マンガン及びその化合物	mg/ℓ	0.058	0.054	0.257	0.018	<<0.005	<<0.005	
38	カルシウム、マグネシウム等(硬度)	mg/ℓ	75.1	75.1	438.0	29.9	75.5	74.2	
39	蒸発残留物	mg/ℓ	168	161	741	98	179	167	
45	有機物(全有機炭素(TOC)の量)	mg/ℓ	1.35	0.76	6.45	0.11	0.82	0.59	
46	pH 値	-	7.5	7.0	7.5	6.9	7.4	7.4	

※網掛け部は定量下限値以下

表2 水質管理目標設定項目測定結果 (平均値)

No	分析項目 項目名	単位	NF 膜ろ過実験 (n=2)				朝霞浄水場 (n=1)		
			原水	供給水	濃縮水	①NF 膜ろ過水	②通常処理水	③高度処理水	
1	アンチモン及びその化合物	mg/ℓ	0.0002	0.0002	0.0016	<<0.0002	0.0002	0.0002	
3	ニッケル及びその化合物	mg/ℓ	0.002	0.002	0.015	<<0.001	0.001	0.001	
27	腐食性(ランゲリア指数)	-	-1.3	-1.8	-0.1	-2.4	-1.3	-1.4	

※網掛け部は定量下限値以下

NF 膜ろ過水は、後 pH 処理を行っていないことからランゲリア指数が-2.4と低下する傾向が見られたが、水質基準を満たし、特に有機物の低減化に有効であった。また、原水や凝集剤由来のアルミニウム・鉄は定量下限値以下であったが、マンガンは水質基準値に対し約4割の値であった。

(2) 消毒副生成物 (DBP)

消毒副生成物生成能測定結果を表2に示す。総トリハロメタン生成能は、通常処理水の0.024mg/l、高度処理水の0.009mg/lに対し、NF膜ろ過水では定量下限値(0.001mg/l)以下であった。またNF膜ろ過水の消毒副生成物生成能は測定した9項目全てにおいて定量下限値以下であった。

表3 消毒副生成物生成能測定結果 (平均値)

分析項目	単位	NF膜ろ過実験 (n=4)				朝霞浄水場 (n=3)		
		原水	供給水	濃縮水	①NF膜ろ過水	②通常処理水	③高度処理水	
クロロホルム生成能	mg/l	0.014	0.005	0.074	<0.001	0.010	0.002	
クロロジブロメタン生成能	mg/l	0.003	0.003	0.003	<0.001	0.004	0.004	
ジクロロブロメタン生成能	mg/l	0.008	0.005	0.020	<0.001	0.009	0.003	
ブロモホルム生成能	mg/l	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	
総トリハロメタン生成能	mg/l	0.026	0.013	0.097	<0.001	0.024	0.009	
クロロ酢酸生成能	mg/l	<0.002	<0.002	0.006	<0.002	<0.002	<0.002	
ジクロロ酢酸生成能	mg/l	0.008	0.003	0.038	<0.002	0.007	<0.002	
トリクロロ酢酸生成能	mg/l	0.014	0.004	0.068	<0.002	0.008	<0.002	
ホルムアルデヒド生成能	mg/l	0.004	0.003	0.024	<0.002	0.006	<0.002	

※網掛け部は定量下限値以下

(3) かび臭物質

原水2-MIB濃度が上昇した際の工程別の測定結果を表4に示す。原水の2-MIB濃度が11.16ng/lの時、NF膜ろ過水は定量下限値以下となった。各バンクの2-MIBの除去率は、後段のバンクほど除去率が高くなる傾向が見られた。NF総ろ過水の除去率は85%(凝集沈澱+MF処理までを含めると92%)と、高度処理の100%には及ばないものの、通常処理系(粉末活性炭注入率5mg/l)の60%より高かった。

表4 かび臭物質の工程別測定結果

分析項目	測定値(ng/L, n=1)					除去率(%)		
	原水	凝集沈澱水	NF供給水	NF濃縮水	NF膜ろ過水	①NF膜ろ過	②通常処理	③高度処理
2-MIB	11.16	10.40	5.80	40.25	0.87	前処理込 92% NF単独 85%	60%	100%
ジェオスミン	—	3.30	2.55	8.06	0.56	前処理込 83% NF単独 78%	73%	100%

※網掛け部は定量下限値以下。ただし処理傾向を見るため、定量下限値1ng/L以下の数値も表記した。

(4) 農薬類

農薬類の測定を行ったうち、原水で検出されたものを表5に示す。検出された6物質について物質収支より求めた除去率(水回収率は90%なので、除去率100%だと濃縮水の濃度は供給水の10倍になる)は、27~100%であった。定量下限値付近の低濃度のため効果が明確ではないが、原水で定量下限値以下であった他の7物質でも濃縮水中の検出例があり、NF膜ろ過による農薬類の除去性が認められた。

表5 農薬類の測定結果 (最大値)

No	分析項目 項目名	単位	NF膜ろ過実験 (n=3)				除去率	朝霞浄水場 (n=2)		
			原水	供給水	濃縮水	ろ過水		原水	通常ろ過	高度ろ過
12	イブロベンホス (IBP)	mg/l	0.00020	0.00019	0.00140	<0.00008	74%	0.00012	0.00005	0.00001
32	メフェナゼット	mg/l	0.00026	0.00021	0.00110	0.00009	52%	0.00013	0.00007	0.00002
37	プロモブチド	mg/l	0.0008	0.0008	0.0066	<0.0004	83%	0.0006	0.0004	<0.0001
38	モリネート	mg/l	0.00009	0.00007	0.00019	<0.00005	27%	0.00008	<0.00001	<0.00001
64	フィプロニル	mg/l	0.000012	0.000010	0.000031	<0.000005	31%	<0.00001	<0.00001	<0.00001
68	イソキサチオン-OXON	mg/l	0.0001	0.0001	0.0015	<0.0001	100%	<0.00001	<0.00001	<0.00001

※網掛け部は定量下限値以下(NF膜ろ過実験と朝霞浄水場のデータで定量下限値が異なるものもある)

4. まとめ

NFろ過実験と朝霞浄水場の水質比較を行い、NF膜ろ過水について以下の特徴があることがわかった。

- ・有機物の除去性が高度処理と比べて高く、消毒副生成物生成能を抑制できる
- ・アルミニウム・鉄は定量下限値以下であったが、マンガンは水質基準値の約4割の値であった
- ・ランゲリア指数が低下しやすい(後pH調整を行っていない影響もあり)
- ・2-MIB、ジェオスミン除去率は、高度処理に及ばずとも通常処理(粉末活性炭注入率5mg/l)より高かった
- ・農薬類は、原水中で検出された6物質について除去率27~100%であった

5. 参考文献

- 1) 鹿島田他, ナノろ過膜による浄水処理についての研究(I), 第58回水道研究発表会, 2007