

図-1 標準液調製の過程と使用機器および器具
調製過程は段階1-4に分類し、各段階で使用した機器および器具を示した。

お、本研究の実験は通常の試験を想定して室温で行い、秤量時の重力や温度のような測定環境の変動に関する不確かさ⁸⁾は考慮しないこととした。

2.4 機器分析条件

LC/PDA による分析の測定条件は、カラム、Discovery HS F5 (150×2.1 mm, 5 μm, SUPELCO); カラム温度、40℃; 移動相は0.1%ギ酸：アセトニトリル=20：80; 流量、0.2 mL/min; 注入量、10 μL; 検出波長、260 nmで行った。すべての測定は1試料につき25回測定し、保持時間2.15分に観察されるピーク面積 (0.05 mg/L の S/N 比 >200) を計測した。

ブタミホス標準品3社3製品 (A、B、C) の絶対純度は、既報の定量 NMR (quantitative NMR: qNMR)^{9,10)}により、計量学的に正確に決定した。qNMR のケミカルシフト値は、HMD を基準シグナル (0 ppm) とし、δ 値を ppm 単位で表した。データ解析は、得られた Free Induction Decay (FID) 信号データを定量解析ソフトウェア (ALICE2 for qNMR、日本電子株式会社) に導入して自動処理した。このソフトウェア上では、qNMR データをフーリエ変換および自動位相調整を行い、HMD および特定シグナルの積分範囲等を設定後、HMD およびブタミホスの濃度、分子量、特定基のプロトン数等の化合物情報から、絶対純度 (w/w%) を算出した。

3. 結果および考察

3.1 標準液調製における不確かさ要因の抽出

機器分析に供する標準液の調製には、通常、市販標準品製品あるいは標準原液製品を用い、分析に適した溶媒により希釈する方法を用いる。この標準液の調製過程において、標準原液の作製から希釈操作の各段階で不確かさが生じることとなる。また同様に、前処理を含めた試料調製においても各段階で不確かさが生じる。したがって、定量分析値には標準液調製、試料調製の両者の不確かさが含まれる。

モデル実験には、いわゆる微量分析のひとつである水道水検査を想定して、小容量のガラス器具を用いることとし、標準品から標準液0.05、0.5、5 mg/L を調製する各段階では、電子天秤やメスフラスコ、マイクロシリンジ、ピペットの調製器具を使用した (図-1)。これらの使用により、定量分析値に影響を及ぼす主な不確かさの要因は、図-2にフィッシュボーンダイアグラムとして示した測定器具の精度や実験者の器具の使用熟練度が考えられた。

次に、標準液調製における不確かさを求め、不確かさを大きくする主要因を検討した。不確かさには、一連の測定値の統計的解析によって評価される A タイプと校正証明書等に記載されている B タイプがある。図-2のうち、実験者の熟練度や機器の繰り返し測定の不確かさは A タイプ、測定機器の成績評価の不確かさや器具の許容誤差は

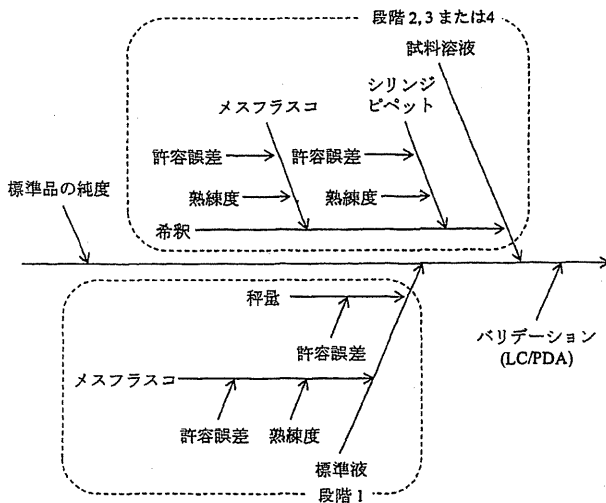


図-2 試料調製に係る不確かさの要因のフィッシュボーンダイアグラム
段階については図-1に示した。

Bタイプに分類できる。Aタイプである実験者の熟練度の不確かさについては、実験から得られた測定量の規格容量に対するばらつきを用いた。すなわち、希釈に用いたガラス容量器のメスフラスコ、マイクロシリンジおよびメスピペットは、25

回試行の不確かさを算出し、それぞれ0.04240、0.3208、0.7933%となった。また、Bタイプである秤量に用いた電子天秤の拡張不確かさは、成績評価より100 mg±0.0026 mg (包含係数 k=2)であった。電子天秤の不確かさは正規分布とみなし、包含係数 k=2の場合は95%信頼水準に相当する。拡張不確かさは合成標準不確かさに包含係数を乗じた値であるので、電子天秤の不確かさは拡張不確かさを包含係数で除した値0.0026/2=0.0013 mg (0.0013%)とした。ガラス容量器については、JIS規格により、器具自体が持つ誤差として許容誤差が表示されている。調製器具の不確かさは、矩形分布を仮定して $\sqrt{3}$ で除した値を標準不確かさとすることができる¹¹⁾。よって、希釈に用いた20 mLメスフラスコの許容誤差は±0.04 mLであったので、メスフラスコの許容誤差の不確かさは $0.04/\sqrt{3}=0.02309$ mL (0.1155%)と算出した。さらに、メスピペットおよびマイクロシリンジの許容誤差は、±1%以内であったので、ともに0.5774%と算出した。得られたすべての数値を表-1に示した。また、Aタイプであ

表-1 標準液調製における不確かさが生じる要因および測定結果に付随する不確かさ

段階	要 因	タイプ ^{a)}	不確かさ (%)	合成標準不確かさ ^{b)} (%)
1	電子天秤	許容誤差 B	u_1 0.0013	5 mg/L
	20 mLメスフラスコ	許容誤差 B	u_2 0.1155	
		熟練度 A	u_3 0.04240	
2	100 μLシリンジ	許容誤差 B	u_4 0.5774	0.742
	20 mLメスフラスコ	熟練度 A	u_5 0.3208	
		許容誤差 B	u_2 0.1155 (段階1-2)	
3	2.0 mLメスピペット	許容誤差 B	u_6 0.5774	0.5 mg/L
		熟練度 A	u_7 0.7933	
	20 mLメスフラスコ	許容誤差 B	u_2 0.1155 (段階1-3)	
4	2.0 mLメスピペット	熟練度 A	u_3 0.04240	0.05 mg/L
		許容誤差 B	u_6 0.5774	
	20 mLメスフラスコ	許容誤差 B	u_2 0.1155 (段階1-4)	
		熟練度 A	u_3 0.04240	1.63

^{a)}Aタイプの不確かさは、精製水を正確に量り取って25回試行の秤量値より算出した。

Bタイプは校正証明書等に記載されている値を用いた。

^{b)}0.05、0.5、5 mg/LにおけるLC/PDAによる繰り返し測定の不確かさはそれぞれ0.4762、0.2970、0.2896%であるので、合成標準不確かさは式(1)より

$$5 \text{ mg/L} : u_{0.5} = \sqrt{(u_1^2 + u_2^2 \times 2 + u_3^2 \times 2 + u_4^2 + u_5^2 + 0.2896^2)} = 0.742(\%)$$

$$0.5 \text{ mg/L} : u_{0.5} = \sqrt{(u_1^2 + u_2^2 \times 3 + u_3^2 \times 3 + u_4^2 + u_5^2 + u_6^2 + u_7^2 + 0.2970^2)} = 1.24(\%)$$

$$0.05 \text{ mg/L} : u_{0.05} = \sqrt{(u_1^2 + u_2^2 \times 4 + u_3^2 \times 4 + u_4^2 + u_5^2 + u_6^2 \times 2 + u_7^2 \times 2 + 0.4762^2)} = 1.63(\%)$$

る LC/PDA による繰り返し測定の不確かさは、クロマトグラム上に観察されたブタミホスのピーク面積値について、25回測定における RSD を算出した。すなわち、0.05、0.5、5 mg/L においてそれぞれ0.4762、0.2970、0.2896%となった。これらの結果より、不確かさは使用器具および実験者によって異なるが、相対的に大小があり、今回のモデル実験の場合、メスピペットの操作熟練度 >メスピペットおよびシリンジの許容誤差 >LC/PDA 繰り返し精度 >シリンジの操作熟練度 >メスフラスコの許容誤差 >メスフラスコの操作熟練度 >>電子天秤の許容誤差となった。

3.2 定量値に付随する一連の不確かさ

最終的に得られる測定量の不確かさは、調製から測定までのさまざまな不確かさ成分の合成であり、測定量に付随する推定標準偏差は合成標準不確かさで算出され、合理的に測定量に結び付けられ得る値の分散を特徴づける。このため、合成標準不確かさは不確かさの伝播則により、合成成分の正の平方根で与えられる。

測定結果 y の合成標準不確かさ $u_c(y)$ は

$$u_c(y) = \sqrt{(u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2)} \dots\dots\dots(1)$$

u_1, u_2, u_n : 各成分の不確かさ

であることから、ブタミホス0.05、0.5、5 mg/L の測定結果に付随する不確かさ (u) は、表-1に示した各要因の合成で、それぞれ1.63、1.24、0.742%となり、希釈段階が増えるほど不確かさは大きくなった。95%信頼水準に相当する拡張不確かさは合成標準不確かさに包含係数を乗じた値であるので、上記の値 (u) に包括係数 $k=2$ を乗じて3.25、2.48、1.48%となった。この不確かさは、標準液測定の手順において合理的に算出されたものである。よって、水道水質試験においては、抽出や濃縮等の水試料の前処理を必要とする場合、その操作の各段階で生じる不確かさを勘案するため、測定結果に付随する不確かさはさらに大きくなると推定される。

合成標準不確かさの計算より、不確かさの小さい電子天秤の許容誤差に関しては、全体の不確かさから考えると、無視しても問題がない程度であった。一方、今回のモデル実験の場合、調製のピペッ

トの読み取り等実験者の熟練度が全体のばらつきに影響することが推察された。精度の高い定量分析値を得るためには、水道水質試験従事者が不確かさの概念や大小を把握し、実験者の熟練度を向上、また、各段階の不確かさを可能な限り小さくするための使用器具の選定や作業手順の設定等が重要であると考えられる。また、分析操作の各段階での不確かさの算出は、分析の精度検証にも有用であることが分かった。

3.3 ブタミホス市販標準品のメーカー間の絶対純度の比較

岩村らは、市販農薬混合標準液の濃度相互比較³⁾において、農薬の濃度にメーカー間の大きな有意差があることを報告しているが、標準液中に含まれる農薬の絶対量が正しいかどうかについては論じてはいない。そこで、付帯情報として、純度 (GC/FID による主ピークの全ピーク面積に対する百分率による表示値) がそれぞれ99.9%、99.8%、99.2%と表示されたブタミホス市販標準品3社3製品 (A、B、C) について、既報^{9,10)}の定量 NMR に従い、国際単位系 (SI) にトレーサブルな絶対純度を決定した。図-3にブタミホス市販標準品 A の qNMR スペクトルを示す。3製品すべてにおいて、交換性の NH 基由来のピークを除いたシグナル (a~j) が観察された。高磁場領域 (0.5~4.5 ppm) のシグナルには不純物由来のシグナルが重なる可能性が高いため、絶対純度の決定には低磁場領域のシグナルを用いることとし、芳香族性プロトンである h、i、j の3つシグ

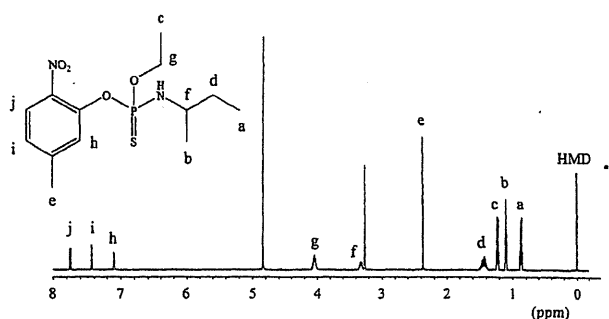


図-3 ブタミホス市販標準品 A の NMR スペクトル HMD を qNMR の内標準物質および基準シグナル ($\delta 0$ ppm) として使用した。ブタミホスのプロトンの帰属をスペクトルおよび構造式上にアルファベットで示した。

ナルを利用した。ブタミホス市販標準品3社3製品 (A、B、C) のブタミホスの絶対純度を求めた結果、それぞれの絶対純度 (RSD%, n=3) は、94.8 (0.7) %、94.7 (0.8) %、90.3 (0.6) %であった (表-2)。

以上のことから、ブタミホス標準品製品の添付文書に記載された表示値と絶対純度値の間に5.1~8.9%の差異が存在し、標準品製品の表示値は絶対量 (絶対純度) を示していないことが明らかとなった。

3.4 異なった市販標準品を用いた場合に生じる定量値の不確かさ

添付文書に記載された表示値の純度により定量値を算出した場合、標準品3製品の表示値がほぼ100%であるため、試験法通りに実施することによって分析値は見かけ上精度が取れている。しかし、3.3項で示したように、多くの市販標準品製品の表示値は、標準品製品中の主成分の相対量を示すものであり、絶対量 (絶対純度) を示したのではない。よって、市販標準品製品間の絶対純度のばらつきは得られる定量値の不確かさ要因となる。そこで、3社間の絶対純度のばらつきと調製過程を含めて、標準品から測定までの一連の操作から得られた定量値の不確かさを試算した。

添付文書に記載された表示値を純度とし、定量値を100%と換算すると、qNMRにより算出されたブタミホス市販標準品3社3製品A、B、Cの絶対純度における定量値の割合はそれぞれ94.9、94.9、91.0%となることから、これらのメーカー間の不確かさ (RSD) は2.23%と求められる。次

表-2 ブタミホスの市販標準品3社3製品のqNMRによる絶対純度と添付文書の純度値との比較

qNMRによる純度 (%)	ブタミホス市販標準品			3製品の平均 ±RSD (%)
	A	B	C	
シグナル (ppm)				
h 7.09	94.5	94.4	90.1	
i 7.42	94.9	95.0	90.4	
j 7.74	94.9	94.7	90.5	
シグナル平均 (%)	94.8	94.7	90.3	
シグナル間 RSD (%)	0.2	0.3	0.2	93.3±2.57
添付文書で示された GC/FIDによる純度値 (%)	99.9	99.8	99.2	99.6±0.379

に、ブタミホス標準液0.05 mg/Lの操作過程における不確かさ (3.2項より1.63%) に、メーカー間の不確かさおよびqNMR測定の不確かさ (A、B、Cそれぞれ0.716、0.839、0.555%) を考慮したブタミホス標準液0.05 mg/Lの測定結果に付随する合成標準不確かさは、

$$u_{qNMR} = \sqrt{(2.23^2 + 0.716^2 + 0.839^2 + 0.555^2 + 1.63^2)} = 3.03 (\%)$$

となり、拡張不確かさは6.05% (k=2) となった。

したがって、絶対純度が保証されていない市販標準品製品を定量用標準物質として定量分析に用いた場合、メーカー間の絶対純度のばらつきが、最終的に得られる定量値に大きな不確かさを与える主要因となり得ることが示唆された。

4. まとめ

本研究では、水道水質試験の微量分析を想定した標準液調製のモデル実験を行い、各段階において不確かさが生じる要因を検証した。その結果、標準液調製の一連の中で、不確かさは電子天秤、調製器具、実験者、機器分析のすべての過程に生じた。使用する調製器具によって大小はあるが、器具操作の熟練度 > 器具の許容誤差 > LC/PDA 繰り返し精度 > 電子天秤の許容誤差という傾向が観察され、今回のモデル実験の場合、メスピペットの操作熟練度が大きな要因となることが明らかとなった。また、定量NMRによる市販標準品3社3製品の絶対純度測定を行った結果、メーカー表示の純度値が絶対値を示していないことが明らかとなった。さらに、市販標準品製品の絶対純度にはメーカー間差が存在することを証明すると共に、このメーカー間差が定量分析値の不確かさを大きくする要因となり、その精度に影響を与えていることが示唆された。

以上のことから、定量値の精度および確度を向上させるためには、分析技術者自身の技術レベルの向上だけでなく、絶対純度が明確な標準物質の供給と入手が、重要なファクターであることが明らかとなった。実際の分析および検査の過程には、今回の標準液の調製以外にも試料の前処理や調製過程が含まれるため、分析値の信頼性確保にはさらに各段階の不確かさの検証が必要であると考えられる。さらに、機器分析において、試料の注入

量の変動や感度変動に伴う不確かさは、内部標準法、すなわち、内部標準物質と測定対象成分が同じ挙動を示せば、相殺され無視できると考えられているが、これまでに絶対純度を証明した内部標準物質と市販標準品を用いた詳細な実験により証明した例はない。今後、より正確な分析値を得る方法を構築するために、この点についても詳細な実験データの蓄積による不確かさの評価、理論値と実測値の検証作業を行う予定である。

謝辞

本研究は、厚生労働科学研究費補助金「水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究 (H22-健危-一般-006)」による研究成果の一部を含む。ここに謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML International vocabulary of basic and general terms in metrology, Second edition, ISO (1993).
- 2) BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML Guide to the expression of uncertainty in measurement, First edition, ISO (1993).
- 3) 岩村幸美、陣矢大助、門上希和夫 市販農薬混合標準液の濃度相互比較 分析化学 57(10)、825-831 (2008).
- 4) 上野博子、山澤賢、四角目和弘、角田欣一 揮発性有機化合物の多成分混合標準液による少数成分混合標準液への値付けの信頼性 分析化学 59(2)、117-123 (2010).
- 5) 前田恒昭、久本泰秀、安藤正典 市販水質標準液 VOC23 成分の相対評価について 分析化学 46(1)、63-68 (1997).
- 6) 久保田正明、札川紀子、日置昭治、川瀬晃 市販金属標準液の濃度の正確さ 分析化学 34、T81-T84 (1985).
- 7) The United States Pharmacopeia-National Formulary (USP-NF) USP 34-NF 29, <41>, Weights and Balances, PF33 (4), 716 (2011).
- 8) 宮下文秀 質量、容量の正確な計量 ぶんせき 397、2-10 (2008).
- 9) 田原麻衣子、杉本直樹、末松孝子、有福和紀、齋藤剛、井原俊英、吉田雄一、多田敦子、久保田領志、清水久美子、山崎壮、棚元憲一、中澤裕之、西村哲治 qNMR に基づく有機リン系農薬イソキサチオンオキシソンの品質管理 日本食品化学学会誌 16(1)、28-33 (2009).
- 10) 井原俊英、齋藤剛、杉本直樹 食品・環境中の有害成分分析のための有機標準物質の拡充-定量 NMR 法による効率的な計量トレーサビリティの実現-Synthesiology、2(1)、12-22 (2009).
- 11) 上本道久 測定値と分析値 ぶんせき 402、262-269 (2008).

(平成23年7月28日受付)

Alternative Approach to Estimate the Allocations to Drinking-water of THMs and HAAs

Dawei Quan*, Ryosuke Okashita**, Teruo Muto***, Yasuo Yanagibashi****, Shinya Echigo*****, Sadahiko Itoh*****, Yumiko Ohkouchi*****, Hideto Jinno*****

*Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyoku, Kyoto, 615-8540, Japan

(E-mail: davidquan@urban.env.kyoto-u.ac.jp)

**West Japan Railway Company, Kitaku, Osaka, 530-8341, Japan

(E-mail: ryo_ambition@yahoo.co.jp)

*** Metawater Company Limited, Mizuhoku, Nagoya, 467-8530, Japan

(E-mail: muto@metawater.co.jp)

****Fukuoka Women's University, Higashiku, Fukuoka, 813-8529, Japan

(E-mail: yanagibashi@fwu.ac.jp)

*****Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, Nishikyoku, Kyoto, 615-8540, Japan

(E-mail: Echigo@urban.env.kyoto-u.ac.jp; itoh@urban.env.kyoto-u.ac.jp; yohkouchi@urban.env.kyoto-u.ac.jp)

*****National Institute of Health Sciences, Setagayaku, Tokyo, 158-8501, Japan

(E-mail: jinno@nihs.go.jp)

Abstract

The allocation-to-drinking-water of trihalomethanes (THMs) and Haloacetic acids (HAAs) were intensively estimated as background data set for a more rationally establishment of standard value of drinking water. The ingestion exposure via drinking water were separately considered as via direct tap water intake and via indirect tap water intake (as cooking matrix) through investigating the THM and HAA concentrations in tap-water-prepared and reagent-water-prepared dietary samples. The results showed that preparation with tap water leads to generally higher THM and HAA concentrations and ingestion exposure amounts. Therefore, it is necessary to consider the ingestion exposure separately when estimate the allocation factors of THMs and HAAs.

Keywords

THMs; HAAs; drinking water; ingestion exposure; allocation factor

BACKGROUND

As two major disinfection byproducts (DBPs) of drinking water, trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs) have attracted extensive attention because of their carcinogenic potencies in mammals (Clark *et al.*, 1992). In the current Drinking-water Quality Standards of Japan, it is considered appropriate to use the tolerable daily intake (TDI) approach to derive the standard values for four and two species of THMs and HAAs as shown in Equation 1 and Table 1. In this approach, a daily water consumption of 2 Litres by a person weighing 50 kg is generally assumed (Ministry of Health, Labor and Welfare, Japan, 2009). The allocation-to-drinking-water (hereinafter, abbreviated as allocation factor) is also an important part of the derivation. It represents the fraction of the ingestion exposure via tap water intake in the total exposure via all exposure routes (dietary ingestion, inhalation and transdermal as shown in situation (a) of Figure 1. And because the information related to the multi-route exposure of them is rather limited, a factor of 20% is temporarily applied.

However, the daily water consumption of tap water could be considered as the summation of daily direct tap water intake and indirect tap water intake as cooking matrix. And in the same way, their ingestion exposure should also be estimated separately as shown in situation (b) of Figure 1. Following this consideration, this research is designed to seek for a more precise establishment of allocation factor, and focuses on the difference of direct and indirect ingestion exposure via tap water intake.

Standard value (mg/L)

$$= \frac{\text{TDI } (\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{day})) \times \text{body weight (kg)} \times \text{allocation factor (-)}}{\text{Daily water consumption (L)} \times 1000} \quad \text{Eq. (1)}$$

Table 1. Regulatory frameworks of THMs and HAAs in Japan

	TDI ($\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{day})$)	Daily water consumption (L/day)	Body weight (kg)	Allocation factor (-)	Standard value (mg/L)
Chloroform (TCM)	12.9	2	50	20%	0.06
Bromodichloromethane (BDCM)	6.1	2	50	20%	0.03
Dibromochloromethane (DBCM)	21	2	50	20%	0.1
Tribromomethane (TBM)	17.9	2	50	20%	0.09
Monochloroacetic acid (MCA)	3.5	2	50	20%	0.02
Trichloroacetic acid (TCA)	32.5	2	50	20%	0.2

^b Ministry of Health, Labor and Welfare, Japan (2008)

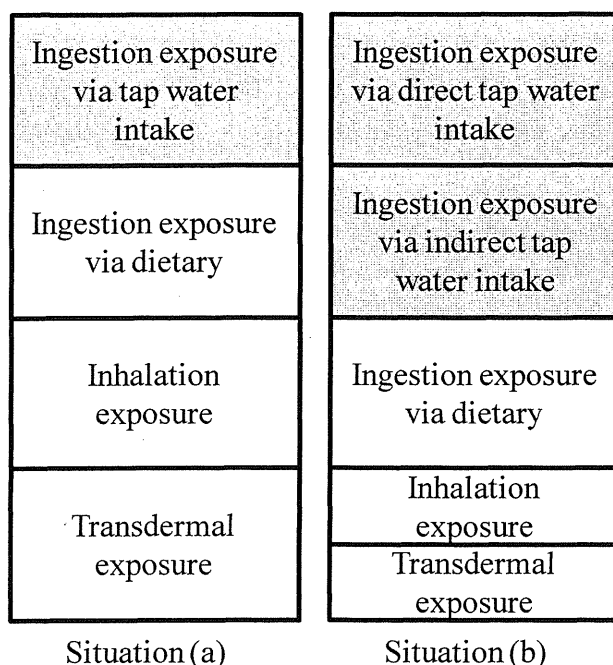


Figure 1. Conceptual illustration of the allocation-to-drinking-water (grey portion)

METHODOLOGY

Besides the above mentioned compounds, seven other species of HAA (monobromoacetic acid (MBA), dichloroacetic acid (DCA), bromochloroacetic acid (BCA), bromodichloroacetic acid (BDCA), dibromoacetic acid (DBA) dibromochloroacetic acid (DBCA), and tribromoacetic acid (TBA)) are also included as target compounds because it could not be decided whether it is appropriate to choose the TDI approach at present time since the poor knowledge on their genotoxic potentials.

Two market-basket surveys were conducted in Kyoto, Japan from November 2007 to August 2009.

For each survey, 121 items of food were randomly purchased to represent the 17 groups of typical dietary classification (Table 2). Among the 17 groups, ten of them were prepared through boiling or dissolving with local tap water and reagent water as the cooking matrix in the same manner.

Table 2. Dietary classification

Group	Preparation	Daily intake (kg)
Grain	Boiling (30 min for rice and 10 min for others)	0.45
Potato	Boiling (10 min)	0.06
Sweetener	Dissolving in cold water	0.01
Bean	Boiling (10 min)	0.06
Nut	None	0.00
Vegetable	Boiling (5 min)	0.25
Fruit	None	0.12
Mushroom	Boiling (5 min)	0.02
Algae	Reconstituting in cold water (5 min)	0.01
Seafood	None	0.08
Meat	Fry (10 min)	0.08
Egg	None	0.03
dairy	None	0.14
Lipid	None	0.01
Snack	None	0.03
Beverage	Dissolving and extracting in hot water	0.62
Seasoning	Dissolving in cold water	0.09

Immediately after preparation, food samples were homogenized with a food processor and blended according to their intake proportion in each group. Pasted samples were stored at -20 °C and analysed within 48 hours. The extraction procedures were developed based on literature method (Tamakawa *et al.*, 1987 and Raymer *et al.*, 2000) as follow.

THMs

- (a) Disperse 100-g dietary sample in 200 mL of reagent water containing several boiling stones and approximately 0.15 mL of silicone antifoam.
- (b) Add 10 mL of phosphoric aqueous solution (10%), 10 mL of sodium sulfite aqueous solution (10%) and 10 mL of n-hexane.
- (c) Add 10 mL of phosphoric aqueous solution (10%), 10 mL of sodium sulfite aqueous solution (10%) and 10 mL of n-hexane.
- (d) Extract THMs using a Dean-Stark distillatory apparatus. Cooling water was provided with a Yamato (Tokyo, Japan) CF-300 reflux condenser. The apparatus collects water and organic solvent that contains THMs from the mixture solution, and they separate into two phases.
- (e) After 60-minute of distillation, take 4 mL of n-hexane layer out and allow it to cool for 5 minutes.
- (f) Add 1 mL hexane with p-bromofluorobezene (10 mg/L) to the extract just prior to analysis.
- (g) Transfer 2 mL of the sample to a sampler-vial and analyze it using a Shimadzu (Kyoto, Japan) GC-14B gas chromatograph equipped with electron-capture detector (63 Ni) (Table 3).

HAAs

- (a) Disperse 2-g dietary sample in 10 mL of reagent water and homogenize it.
- (b) Add 3 mL of 0.5 M phosphate buffer at pH 6.2. Check the pH of the solution using narrow range pH indicator strips. Add more buffer if the pH is less than 6.2.
- (c) Adding 20 mL of MTBE and shaking for 15 minutes to remove the potentially interfering compounds. After centrifugation, remove the separated organic layer.
- (d) Adjust the pH to near zero using 0.5 mL of concentrated sulfuric acid.
- (e) Add 3 g of anhydrous sodium sulfate and 0.5 g of copper sulfate pentahydrate and shake immediately until almost all of them are dissolved.
- (f) Add 4 mL of MTBE with 1, 2, 3-trichloropropane as an internal standard and shake the sample for 15 minutes.
- (g) After centrifugation, take out 3 mL of the MTBE layer to a conical 15-mL centrifuge tube and add 3 mL of 10% sulfuric acid in methanol.
- (h) Cap and vortex the tube, and incubate it in a heating block at 50 °C for 120 minutes to form methyl esters of HAAs.
- (i) Cool the sample for 10 minutes and add 7 mL of sodium sulfate aqueous solution (150 g/L).
- (j) Adjust the sample pH to neutral with 1 mL of saturated sodium bicarbonate aqueous solution with frequent ventilation.
- (h) Transfer 2 mL of the MTBE layer to sampler-vial. A Shimadzu (Kyoto, Japan) QP2010 Plus gas chromatograph equipped with mass spectrometry was used for the quantification (Table 3).

Table 3. Analytical conditions

	THMs	HAAs
Column	J & W DB-624 (0.53 mm×30 m, film 3.0 µm)	J & W DB-5 (0.32 mm×30 m, film 0.25 µm)
Program of GC oven	50 °C (6 min) - 2 °C/min - 78 °C - 20 °C - 220 °C (15 min)	40 °C (6 min) - 2.5 °C/min - 65 °C - 20 °C - 205 °C (5 min)
Injection	200 °C, splitless	230 °C, splitless
Detection	280 °C	200 °C
Purge gas	Nitrogen (25 mL/min)	-
Carrier gas	Helium (8 mL/min)	Helium (2.04 mL/min)

The tap water and reagent water used as cooking matrix were also analyzed by the similar procedures. The extraction recoveries from dietary were investigated through the entire extraction procedure by introducing appropriate mass of analytes dissolved in hexane (THMs) and MTBE (HAAs) to 100 g and 2 g dietary sample respectively, and conducting the entire extraction procedure. The measured analyte concentrations were corrected with their determined recoveries. Method Quantification Limit (MQL) was defined as the THM concentrations that give the signal-to-noise ratios of 10. Concentrations below the MQL were expressed as None Detected (ND), and calculated as zero in the following exposure assessment.

Exposure Assessment

Situation (a)

Daily ingestion exposure via tap water intake (μg)

= tap water concentration ($\mu\text{g/L}$) \times daily water consumption (L)

Eq. (2)

$$\begin{aligned} & \text{Daily ingestion exposure via dietary } (\mu\text{g}) \\ & = \sum (\text{Tap-water-prepared dietary concentration } (\mu\text{g/kg}) \times \text{daily dietary consumption (kg)}) \end{aligned} \quad \text{Eq. (3)}$$

The 2-Litre daily water consumption was applied in this evaluation. And daily dietary consumptions were based on the literature values (National Institute of Health and Nutrition, 2006). ND values were calculated as zero in the exposure assessment.

Situation (b)

$$\begin{aligned} & \text{Daily ingestion exposure via direct tap water intake } (\mu\text{g}) \\ & = \text{tap water concentration } (\mu\text{g/L}) \times \text{daily direct tap water consumption (L)} \end{aligned} \quad \text{Eq. (4)}$$

$$\begin{aligned} & \text{Daily ingestion exposure via indirect tap water intake } (\mu\text{g}) \\ & = \text{Daily ingestion exposure via tap-water-prepared dietary } (\mu\text{g}) - \text{daily ingestion exposure} \\ & \text{via reagent-water-prepared dietary } (\mu\text{g}) \end{aligned} \quad \text{Eq. (5)}$$

$$\begin{aligned} & \text{Daily ingestion exposure via dietary } (\mu\text{g}) \\ & = \sum (\text{Reagent-water-prepared dietary concentration } (\mu\text{g}) \times \text{daily dietary consumption (kg)}) \end{aligned} \quad \text{Eq. (6)}$$

For daily direct tap water consumption, Mons *et al.* (2007) recommend using a 3.49 glasses of water/day (349 - 523 mL/day with a consumption of 100 mL to 150 mL glass volumes) as a conservative estimation for quantitative microbiological risk assessment. Yano *et al.* (2000) estimated the arithmetic mean value of direct tap water intake was 0.21 mL/day. This value was applied here because it was based on a domestic investigation. And daily dietary consumptions of foods or beverages were the same as explained in situation (a).

Inhalation and transdermal exposure were cited from previous research results for both situations (Quan *et al.*, 2007 and Itoh *et al.*, 2008).

RESULTS AND DISCUSSIONS

THM and HAA ingestion exposure via tap water intake

Based on the compound concentrations in reagent water and tap water as cooking matrixes, THM and HAA ingestion exposure via tap water intake are shown in Table 4.

THM and HAA Concentrations in Dietary Samples

TCM was found from samples without preparation and those prepared with tap water in a range from 0.02 to 32 ng/g (Table 5). The algae group had the highest concentration of TCM (32 ng/g), followed by the seasoning (18.9 ng/g), meat (12.8 ng/g) and sweetener groups (10.2 ng/g). Among these four groups, three of them were prepared with cold tap water. This is probably because the volatilization of TCM did not occur under lower temperature. BDCM and DBCM were detected from almost all the samples. TBM was not detected from all samples. DCA and TCA were most frequently detected, followed by MBA and MCA. Others were not detected from all or most of the dietary samples except from a few specific items such as seafood (DBA, 9.29 ng/g), nut (BCA, 13.3 ng/g), and algae (DBCA, 7.9 ng/g). Comparing with THMs, HAAs were not generally contained in the dietary, but could be found in specific items. Table 5 also shows that TCM, BDCM and DBCM were detected from the dietary prepared with reagent water in lower range compared to the samples prepared with tap water. TCM, BDCM, and DBCM concentrations were higher in every dietary

group prepared with tap water than its corresponding sample prepared with reagent water. Same observation could be also found in HAAs. These observations imply that preparing food with tap water led some samples to higher contamination levels of THMs and HAAs.

Table 4. THM and HAA ingestion exposure via direct tap water intake ($\mu\text{g}/\text{day}$)

	TCM		BDCM		DBCM			
	Situation	Situation	Situation	Situation	Situation	Situation		
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)		
Tap water	19.0	1.99	10.7	1.12	5.70	0.60		
Reagent water	0	0	0	0	0	0		

	MCA		MBA		DCA		TCA	
	Situation	Situation	Situation	Situation	Situation	Situation	Situation	Situation
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Tap water	0	0	0	0	9.90	1.04	12.0	1.26
Reagent water	0	0	0	0	0	0	0	0

	BCA		DBA		DBCA	
	Situation	Situation	Situation	Situation	Situation	Situation
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Tap water	8.28	0.87	0	0	0.14	0.01
Reagent water	0	0	0	0	0	0

THM and HAA Ingestion Exposure via Dietary

It was found that the daily dietary intake amount was the main factor governing the ingestion exposure amount. Although the highest TCM concentration was detected in algae group, its exposure amount was $0.41 \mu\text{g}/\text{day}$ due to its small daily intake amount. On the contrary, the much larger daily intake of beverage group led to nearly 15 times higher exposure amount ($6.11 \mu\text{g}/\text{day}$) than that of algae. For both BDCM and DBCM, the greatest contributor among dietary samples was also beverage. The estimated TCM, BDCM and DBCM total ingestion exposure via dietary were 12.3, 2.64 and $1.15 \mu\text{g}/\text{day}$. In HAAs, the exposure amount of TCA was the highest ($22.9 \mu\text{g}/\text{day}$), followed by DCA ($20.8 \mu\text{g}/\text{day}$). Tables 5 shows that TCM ingestion exposure via dietaries prepared with tap water was much higher than those with reagent water. For BDCM and DBCM, the differences were even greater than TCM. And in HAAs, DCA and TCA ingestion exposure amounts via tap-water-prepared dietaries were approximately as three times and twice high as those of reagent water. Similar observation could also be found in DBA. No great difference was observed for MCA and MBA. However, in the case of BCA and DBCA, exposure amount via reagent-water-prepared dietaries was higher than that of tap water. This is because higher concentrations were detected from reagent-water-prepared potato group (BCA) and bean group (DBCA). Needham (1999) found losses of BCA and DBCA in boiled water samples due to decomposition. It is possible that in different matrixes (such as reagent solution and more complicated tap water solution) the decarboxylation is taking place in different speed. Further study should be conducted on this point, but the two compounds were excluded from further estimation in this research. Generally, those observations indicate that preparing food with tap water does influence the THM and HAA ingestion exposure. Although applying the ingestion exposure via dietary prepared with tap water to the exposure assessment reflects the real-life exposure scenario, but it is not precise enough to estimate the allocation factor.

Table 5. THM and HAA concentrations and exposure amounts in (via) dietaries ^a

Preparation	TCM		BDCM		DBCM			
	Concentration (µg/kg)	Exposure (µg/day)	Concentration (µg/kg)	Exposure (µg/day)	Concentration (µg/kg)	Exposure (µg/day)		
Tap water	0.02-32	12.3	ND-6.45	2.64	ND-3.39	1.15		
Reagent water	ND ^b -18.7	4.22	ND-0.48	0.84	ND-0.3	0.44		

Preparation	MCA		MBA		DCA		TCA	
	Concentration (µg/kg)	Exposure (µg/day)	Concentration (µg/kg)	Exposure (µg/day)	Concentration (µg/kg)	Exposure (µg/day)	Concentration (µg/kg)	Exposure (µg/day)
Tap water	ND-4.37	0.66	ND-89.6	1.67	ND-20.2	20.8	ND-37.1	22.9
Reagent water	ND-4.1	0.63	ND-39.9	1.38	ND-10.1	7.25	ND-24.6	11.8

Preparation	BCA		DBA		DBCA			
	Concentration (µg/kg)	Exposure (µg/day)	Concentration (µg/kg)	Exposure (µg/day)	Concentration (µg/kg)	Exposure (µg/day)		
Tap water	ND-13.3	0.03	ND-9.29	0.77	ND-7.9	0.1		
Reagent water	ND-4.0	0.27	ND	0	ND-14.9	0.92		

^a TBM, BDCA and TBA were excluded because they were not detected in any samples.

^b Not detected

Allocation factors of THMs and HAAs

The allocation factors were preliminarily calculated as shown in Table 6. Except for MCA, MBA and DBA, all the allocation factors were estimated to be higher than the currently default value (20%). This implies that the current standard value derivation stands on the safe side of allocation factor. For THMs, the estimated allocation factors under situation (b) were numerically smaller than (a). And for MCA, MBA and DBA, it could be observed that in situation (a), since the ingestion exposure via indirect tap water intake was ignored, the factors could not be derived. However, after separately consider the direct and indirect tap water intake, the allocation factors for the three compounds are estimated in a more rational way. And in case of DCA and TCA, the allocation factors are estimated to be higher than situation (a).

Table 6. Allocation factors of THMs and HAAs

	Situation (a)	Situation (b)
TCM	0.47	0.43
BDCM	0.51	0.26
DBCM	0.54	0.24
MCA	0.00	0.05
MBA	0.00	0.17
DCA	0.32	0.66
TCA	0.34	0.51
DBA	0.0	0.97

CONCLUSIONS

- (a) Preparing food with tap water led dietaries to higher contamination levels of THMs and HAAs, and also higher ingestion exposure in general.
- (b) It is necessary to consider the ingestion exposure via direct and indirect tap water intake (as cooking matrix) separately, when estimate the allocation factors of THMs and HAAs.

REFERENCES

- Clark, R. M., Goodrich, J.: Drinking water and cancer mortality, *Sci. Total Environ.*, Vol. 53, pp. 153-72, 1992.
- Itoh, S., Quan, D., Muto, T., Okashita, R., Echigo, S., and Ohkouchi, Y.: Multiroute Exposure Assessment to Haloacetic Acids, (in Japanese), *Environ. Eng. Res.*, Vol. 45, pp. 547-561, 2008.
- Ministry of Health, Labor and Welfare, Japan: The national health and nutrition survey in Japan, (in Japanese), 2006.
- Ministry of Health, Labor and Welfare, Japan: The revision of drinking water quality standard, (in Japanese), 2009.
- Mons, M. N., van der Wielen, J. M. L., Blokker, E. J. M., Sinclair, M. I., Hulshof, K. F. A. M., Dangendorf, F., Hunterd, P. R., and Medema, G. J. : Estimation of the consumption of cold tap water for microbiological risk assessment: an overview of studies and statistical analysis of data, *J. Water Health*, Vol.5, pp. 151-170, 2007.
- Needham, L. L.: Analytical challenges for assessing environmental exposure to children, symposia papers presented before the division of environmental chemistry, American Chemistry Society, Vol.39, pp.127-128, 1999.
- Quan, D., Muto, T., Yanagibashi, Y., Itoh, S., Echigo, S., Ohkouchi, Y., Jinno, H.: Exposure assessment of trihalomethanes in households for estimating allocation to drinking water, *Advances in Asian Environ. Eng.*, Vol.6, pp.43-48, 2007.
- Raymer, J.H., Pellizzari, E.D., Childs, B., Briggs, K., and Shoemaker, J.A.: Analytical methods for water disinfection byproducts in foods and beverages. *JESEE*, Vol.10, pp.808-815, 2000.
- Tamakawa, K., Mishima, Y., Seki, T., and Tsunoda, A. : Determination of minute Quantities of Chloroform in Foods, (in Japanese), *Drinking Water and Food on the Citizens of Sendai*, Vol. 27, pp. 245-251, 1985.
- Yano, K., Hosaka, M., Otaki, M., Tanaka, A., Iyo, T., Tosa, K., and Ichikawa, H. : A questionnaire study on the water consumption, (in Japanese), *Proceeding of 3rd Symposium of Japan Society on Water Environment*, pp. 159-160, 2000.

「論 文」

パイロットプラントを用いた高塩基度 PAC の濁度の除去性及びアルミニウムの残留性に関する評価

古 林 祐 正

国立保健医療科学院
水道工学部研究生

伊 藤 雅 喜

国立保健医療科学院
水道工学部水道計画室長

山 田 俊 郎

岐阜大学工学部
社会基盤工学科准教授

松 井 佳 彦

北海道大学大学院工学研究科
水代謝システム講座教授

要旨：高塩基度 PAC（塩基度72%）を用いた場合の濁度の除去性とアルミニウムの残留性について、凝集沈澱-砂汚過及び膜汚過プロセスを有するパイロットプラントを用いて、従来型 PAC（塩基度51%）と比較・評価した。高塩基度 PAC は、凝集沈澱プロセスにおける濁度の除去性は従来型 PAC と同等であったが、砂汚過の初期漏出濁度の清澄化が早い傾向がみられた。また、高塩基度 PAC の使用によって、沈澱水中に残留する溶解性アルミニウム濃度が低減されたことで、最終処理水中のアルミニウム濃度が低減された。砂汚過の損失水頭や膜差圧の挙動への影響も限定的であったことから、高塩基度 PAC は残留アルミニウムの低減に有効であることがわかった。

キーワード：ポリ塩化アルミニウム、塩基度、パイロットプラント、残留アルミニウム、濁度

分類項目：凝集剤 (050305)、急速汚過 (050503)、膜汚過 (050508)、処理一般 (120701)

1. はじめに

現在、アルミニウム系凝集剤（硫酸アルミニウム及びポリ塩化アルミニウム：PAC）は、日本の浄水処理における凝集剤使用量の99%以上を占めている¹⁾。なかでも PAC は pH の適応範囲が広いことなどから、全体使用量の約86%を占めている¹⁾。しかしながら、アルミニウム系凝集剤が浄水中に残留した場合、白濁が生じる場合があることに加えて、アルミニウムはアルツハイマー病の原因の疑いがある²⁻⁴⁾ことから、平成21年4月には水質管理目標設定項目にアルミニウム及びその化合物 (0.1mg/L) が追加されるなど、浄水中に残留するアルミニウムの低減化が求められている⁵⁾。その一方で、近年、藻類の繁殖等による原水の高 pH 化や原水の低濁度化などの原水水質状況や、クリプトスポリジウム等耐塩素性病原微生物対策としての汚過水の低濁度管理や低水温期における濁度の除去性などの観点から、多量の凝集剤を注入している場合もある。このような場合には、アルミニウムの水質管理目標値0.1mg/Lを

達成することが困難であるとする事業者もある⁶⁾。このため、代替凝集剤への転換の可能性も含めて、残留アルミニウム濃度0.1mg/Lの達成可能性について検討を行うことが求められている⁵⁾。

代替凝集剤の候補のひとつとして、塩化第二鉄に重合珪酸を導入させたポリシリカ鉄凝集剤 (PSI) が挙げられる。PSIにより形成されたフロックは、アルミニウム系凝集剤より密度が大きく、沈降性に優れており⁷⁾、そのため藻類の除去性が高いことが知られている⁸⁾。また、PSIを用いた際の浄水発生土は水稻の生産性向上に効果がある報告もある⁹⁾。しかし、PSIはPACと同程度の沈澱水濁度を得るためにはより強い攪拌強度が必要となり^{7)、10)、11)}、GT値等の設定変更が必要となる場合がある。また、国内における使用実績は少ない状況にある¹⁾。

このような背景の中、残留アルミニウムの低減を目的に、塩基度を約70%まで高めた高塩基度 PAC が試作された¹²⁾。これまでのジャーテストレベルにおける検討では、従来型 PAC と同一条件

で、濁度及び色度の除去性は同等以上であり、残留アルミニウム濃度は低い傾向が示されている¹²⁻¹⁵⁾。しかし、後段の砂濾過や膜濾過を含めたシステム全体での検討はされていない。そこで本研究では、高塩基度 PAC の効果を浄水システム全体で評価するため、急速濾過システム（凝集沈澱-砂濾過）及び膜濾過システム（UF 膜）を有するパイロットスケールの実験装置を用いて、比較対象の従来型 PAC と同一条件にて、濁度の除去性及びアルミニウムの残留性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 パイロットスケール実験装置の概要と運転条件

実験は、国立保健医療科学院水道工学部内のパイロットスケール浄水実験プラントを用いて実施した。実験プラントの浄水フローを図-1に示し、各プロセスの主な仕様と運転条件を表-1に示す。実験装置の写真を写真-1~2に示す。

実験プラントは同一仕様の2系統から構成され、各々は15m³/日の処理能力を有する。一方の系統には凝集剤として塩基度51%の従来型 PAC を使

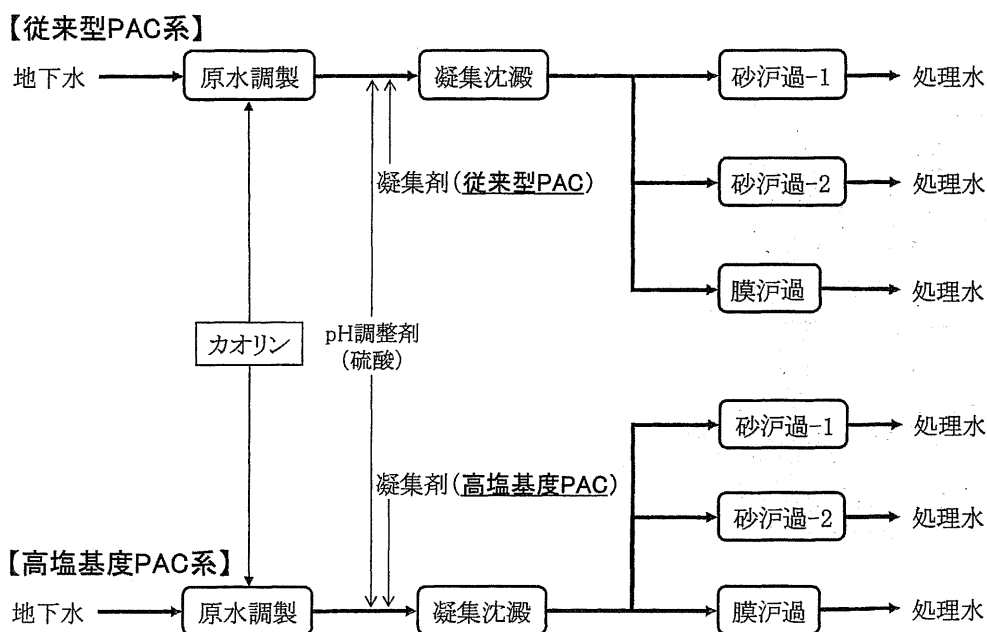


図-1 実験フロー

表-1 実験装置の主な仕様と運転条件

プロセス	主な仕様		主な運転条件
凝集沈澱	凝集混和槽	有効容量：0.055m ³	滞留時間：5.5min、凝集 pH7.0 G 値：450s ⁻¹
	フロック形成槽	有効容量：0.338m ³	滞留時間：33.8min GT 値：24,000
	沈澱槽	上向流傾斜管式 有効容量：0.900m ³	滞留時間：90min
砂濾過	1系統あたり砂濾過塔2塔で運転 砂層厚：60cm、有効径：0.6mm、 均等係数：1.5以下		濾過速度：120m/日 逆洗間隔：24時間（実験①）もしくは 48時間（実験②）
膜濾過	酢酸セルロース製内圧式 UF 膜、 分画分子量：150,000、 膜濾過面積：2.5m ²		膜濾過 Flux：1.8m ³ /m ² /日 運転方式：全量濾過方式 物理洗浄間隔：180分（逆洗1分）

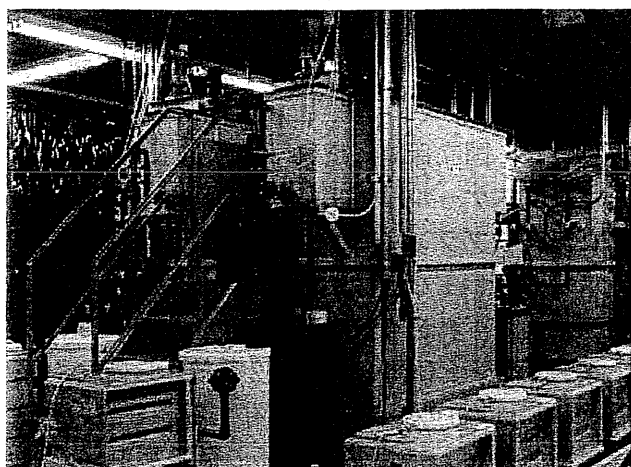


写真-1 国立保健医療科学院
浄水実験プラント凝集沈澱槽

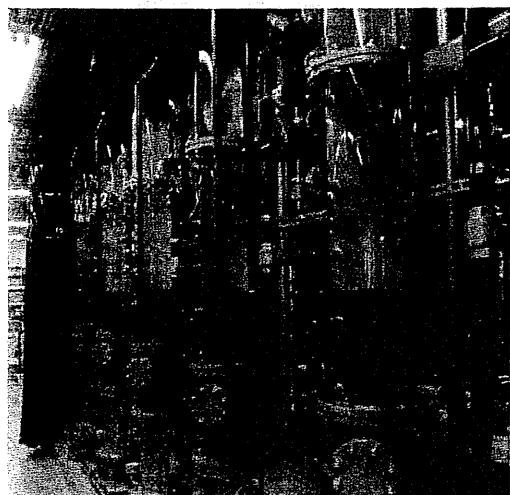


写真-2 国立保健医療科学院
浄水実験プラント砂濾過塔

用し（従来型 PAC 系）、他方の系統には凝集剤として塩基度72%の高塩基度 PAC を使用した（高塩基度 PAC 系）。各々の系統は、原水調製槽と凝集沈澱槽、砂濾過塔、膜濾過設備で構成され、沈澱水は砂濾過塔2塔及び膜濾過設備へ分岐されるフローとなっている。実験原水は、国立保健医療科学院内の深井戸から取水した地下水に、濁度が約20,000度の高濃度カオリン（和光純薬製）水をチュービングポンプで添加し、濁度を調整したものを使用した。凝集剤と pH 調整剤（硫酸）は、原水調製槽から凝集混和槽へ接続する配管内で注入した。凝集剤は、希釈せずに原液をそのまま注入した。

凝集 pH は、予備実験として実施したジャーテストによる上澄水濁度及び残留アルミニウム濃度の結果から適正とされた pH 7 とし、凝集混和槽内の pH 計により pH6.9~pH7.1 でフィードバック自動制御した。

攪拌強度は、予備実験として実施したジャーテストにおいて、攪拌強度を変化させても上澄水濁度に大きな差異が生じなかったことから、凝集剤に従来型 PAC を用いた場合におけるこれまでの運転実績から急速攪拌速度126rpm（G 値450）、緩速攪拌速度8.6rpm（G 値12）と設定した。

凝集沈澱槽での処理水量は10.0L/min とした。各槽の容積から求めた滞留時間は、凝集混和槽は5.5分、フロック形成槽は34分、沈澱槽は90分となった。凝集沈澱処理水（沈澱水）は、ポンプにより後段プロセスである砂濾過プロセス及び膜濾過プロセスへ送水した。

系統毎に2塔運転した砂濾過塔の運転条件は、同一とした。砂濾過速度は一般的な濾過速度である120m/日とし、逆洗間隔は24時間とした。砂濾過の逆洗方法は、空気洗浄（330秒）+気水洗浄（70秒）+水洗浄（400秒）とした。

膜濾過設備は、分画分子量150,000の酢酸セルロース製 UF 膜を用いて、膜濾過 Flux を1.8m³/m²/日の全量濾過方式で運転した。膜の物理洗浄については、179分の濾過継続時間の後、1分の逆洗を行った。逆洗浄時の Flux は8.6 m³/m²/日で、次亜塩素酸ナトリウム等の薬品は添加しなかった。

2.2 実験条件

原水濁度は、5度、30度及び300度と設定した。

凝集剤注入率は、予備実験として実施したジャーテストにおける上澄水濁度の結果及び実験中の沈澱水濁度から勘案して、設定原水濁度が5度及び30度の条件では36mg/L、300度の条件では36mg/Lと72mg/Lとした。急速濾過システム及び膜濾過システムをそれぞれの設定原水濁度で24時間ずつ、合計72時間連続運転した（以下、実験①とする）。設定原水濁度300度の条件においては、凝集剤注入率36mg/Lで6時間運転した後、凝集剤注入率72mg/Lで18時間運転した。

その後、沈澱水中フロックのゼータ電位及び粒径分布の測定、並びに実験結果の再現性の確認を

目的に、再度、実験を行った（以下、実験②とする）。実験②では、設定原水濁度を30度及び300度、凝集剤注入率を36mg/L 及び72mg/L の計4条件で、それぞれの条件における運転時間は実験①より長い48時間とした。実験②では、実験条件を変える前に、凝集混和槽、フロック形成槽、沈澱槽及び砂汙過塔を排水・洗浄することで、前条件の影響を排除した。実験②においては、両系統とも、実験①で使用した膜モジュールから新しい膜モジュールに交換して、実験を行った。

2.3 凝集剤

本研究で使用した従来型 PAC と高塩基度 PAC の成分を表-2に示す。Al₂O₃ 濃度は、どちらの PAC も約10wt%であった。

PAC の塩基度 (%) は、PAC の一般式を [Al₂(OH)_nCl_{6-n}] としたとき、n/6×100で表される。塩基度が異なると PAC に含まれるアルミニウム形態の存在比が変化し、塩基度が高いほど、モノマー状態のアルミニウム種 (Al₁) の存在比が低く、ポリマー (Al_p) 及びコロイド状態 (Al_c) のアルミニウム種の存在比が多いことが報告されており^{13),15~18)}、Al₁ の含有量が高いほど残留したアルミニウム濃度が高い傾向が示されている^{17),18)}。

表-2 本研究で使用した凝集剤の主な成分

系 統	凝集剤	塩基度 (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	SO ₄ (wt%)
従来型 PAC 系	従来型 PAC	51	10.1	2.8
高塩基度 PAC 系	高塩基度 PAC	72	10.5	2.8

2.4 分析・測定方法

濁度、pH、砂汙過圧力、膜差圧は、プラントに設置した連続計器にて測定した。

原水濁度及び沈澱水濁度は、原水調製槽及び沈澱水貯留槽にそれぞれ設置した表面乱反射式濁度計を用いて、30分毎に系統を切り替えて測定した。表面乱反射式濁度計は、濁度標準溶液（カオリン）を用いて校正した。砂汙過水濁度及び膜汙過水濁度は、レーザー式高感度濁度計（日本電色工業 NP500T）を用いて、30分毎に系統を切り替えて測定した。

pH は、pH センサーを用いて、原水調製槽及び

凝集混和槽で測定した。

砂汙過圧力については、砂汙過一次圧力を砂汙過圧力とし、一次圧力を圧力センサーで測定した。膜差圧については、一次圧力と二次圧力の差とし、それぞれ圧力センサーで測定した。

連続計器による測定値は、データロガーで5分毎に記録した。

アルミニウム濃度、電気伝導率、総アルカリ度、沈澱水中フロックのゼータ電位及び粒径分布は、ポリエチレン瓶を用いて採水した試料を測定した。原水は原水調製槽、沈澱水は沈澱水集水枡から採水し、砂汙過水及び膜汙過水は配管途中のサンプリングコックから採水した。

アルミニウム濃度、マンガン濃度及び鉄濃度は、サンプルに濃度が1%となるように硝酸を添加後、測定した。試料を0.45μmのメンブレンフィルター (ADVANTEC DISMIC 25AS45AN) で汙過して測定したものを溶解性アルミニウム濃度、溶解性マンガン濃度及び溶解性鉄濃度とし、汙過せずに測定したものを総アルミニウム濃度、総マンガン濃度及び総鉄濃度とした。アルミニウム濃度、マンガン濃度及び鉄濃度は、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS Agilent 7500Ce) を用いて測定した。

電気伝導率は、電気伝導率計を用いて測定した。総アルカリ度は、自動滴定装置を用いて、pH4.8までの硫酸消費量から算出した。

沈澱水中フロックのゼータ電位及び粒径分布は、沈澱水をポンプで後段の砂汙過及び膜汙過へ送水していることを考慮して、測定前に激しく攪拌した後に測定した。ゼータ電位は、ゼータ電位・粒度分布測定装置 (ZEECOM ZC-3000) を用いて測定し、粒径分布はレーザー式高感度濁度計を用いて測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 実験原水水質

設定原水濁度毎の実験原水の主な水質測定結果（平均値）を表-3に示す。

原水濁度は、設定原水濁度5度の時は平均7.9度、設定原水濁度30度の時は平均36度、設定原水濁度300度のときは平均360度であり、設定原水濁度より高かった。系統間の差は1~8%程度だった。

表-3 原水水質測定結果

項目	単位	設定原水濁度		
		5度	30度	300度
pH	(-)	6.9	6.8	6.8
濁度	(度)	7.9	36	360
水温	(℃)	17.5	17.2	17.3
アルカリ度	(mg/L)	91.0	90.8	90.9
電気伝導率	(μ S/cm)	379	379	379
総 Al	(mg/L)	0.035	0.20	1.1
溶解性 Al	(mg/L)	<0.001	<0.001	<0.001
総 Mn	(mg/L)	<0.001	<0.001	<0.001
溶解性 Mn	(mg/L)	<0.001	<0.001	<0.001
総 Fe	(mg/L)	0.003	0.007	0.004
溶解性 Fe	(mg/L)	<0.001	<0.001	<0.001

設定原水濁度が高くなると総アルミニウム濃度や総鉄濃度が上昇した。これは濁質成分のカオリンが原因と考えられた。一方で、アルカリ度及び電気伝導率については、設定原水濁度を変えても大きな変化はなかった。

3.2 濁度の除去性

(1) 凝集沈澱プロセスにおける濁度の除去性

図-2に、条件毎の沈澱水濁度の平均値及び凝集沈澱プロセスにおける濁度除去率を示す。

沈澱水濁度は、設定原水濁度 5度～300度、凝

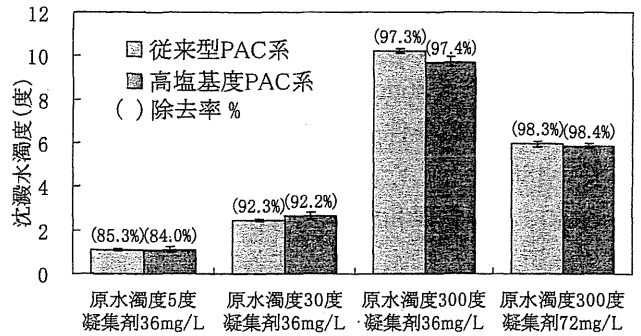


図-2 条件毎の沈澱水濁度平均値と凝集沈澱プロセスにおける濁度除去率 (実験①)

集剤注入率36mg/L～72mg/Lの条件において、沈澱水濁度は約1度～約10度まで変化したが、同条件における高塩基度PAC系と従来型PAC系の沈澱水濁度にみられた差異は小さく、凝集沈澱プロセスにおける濁度除去率は同等となった。また、同一条件で再実験を行った場合においても、図-2に示した結果と同様に、高塩基度PAC系と従来型PAC系の沈澱水濁度に見られた差異は小さかった。

(2) 膜濾過プロセス及び砂濾過プロセスにおける濁度の除去性

図-3に、実験①における膜濾過水及び砂濾過水濁度の経時変化を示す。砂濾過水濁度は、各々の系統で2塔分の結果を示した。

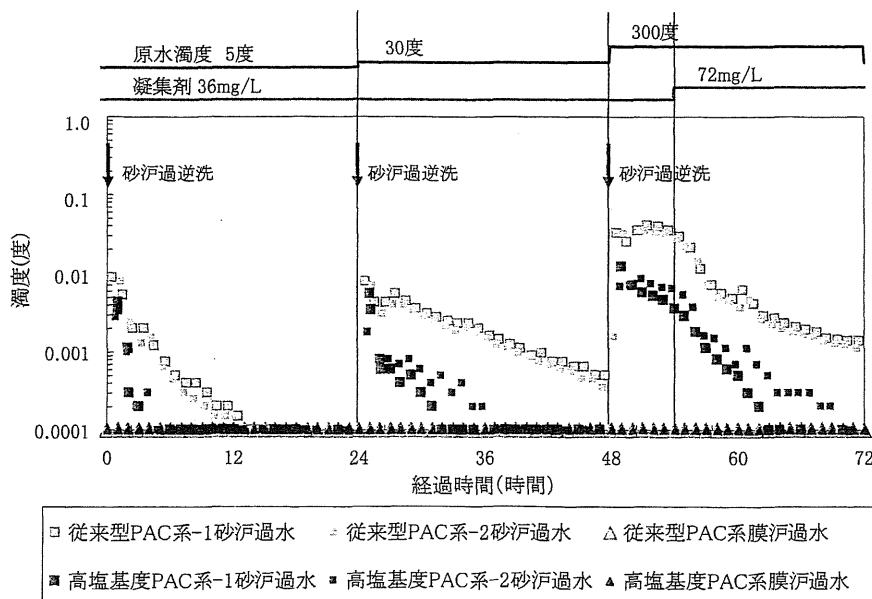


図-3 砂濾過水濁度の経時変化 (実験①)

膜汚過水濁度については、両系統とも高感度濁度計の検出下限値 (0.0001度) 以下だった。

砂汚過逆洗直後の初期漏出濁度は、系統間に大きな差異は見られなかった。しかし、逆洗後、汚過時間が進むにつれて、高塩基度 PAC 系砂汚過水濁度が従来型 PAC 系砂汚過水濁度より低くなり、高塩基度 PAC 系砂汚過水は、従来型 PAC 系砂汚過水より洗浄後の初期漏出濁度の清澄化が早くなった。同じ系統内において、各々の砂汚過塔間で砂汚過水濁度に差異はほとんどなかったことから、砂汚過塔の違いによる性能の差は小さいと考えられた。また、実験②の4条件においても、同様の傾向が得られた。このことから、系統間で見られた砂汚過水濁度の差異は、各砂汚過塔の性能の違いではなく、砂汚過までの前処理の違いにより生じたものであることが示された。また、高塩基度 PAC 系で見られた初期漏出濁度の清澄化が早い傾向は、原水濁度条件や凝集剤注入率の変更によらず、両系統の沈澱水濁度が同程度であったにもかかわらず、全ての条件で見られた。このことから、凝集剤の性状の違いが濁度以外の因子に影響を与えたことによって、この傾向が生じているものと推測された。

海老江らによると、初期漏出期～清澄期の汚層では、径の大きなフロックから順に抑留が進行し、汚層上部ほど至適凝集領域に近いゼータ電位を持つフロックが優先的に除去され、ゼータ電位が低く、凝集力が弱いフロックほど汚層から流出しや

すい¹⁹⁾としている。このことを考慮すると、高塩基度 PAC 系のフロックは従来型 PAC 系のフロックより粒径が大きく、ゼータ電位は至適凝集領域に近いことが考えられた。このことを検証するために、実験②で、沈澱水中フロックの粒径分布及びゼータ電位の測定を行った。

図-4に、実験②の各運転条件における24時間運転後の沈澱水中フロックの粒径分布を示す。高塩基度 PAC 系のほうが従来型 PAC 系より大きい粒径の粒子が多い分布の傾向が見られ、Wuらのジャーテストによる結果¹⁶⁾と同様の結果となった。前述したように高塩基度 PAC は、ポリマー (Al_p) 及びコロイド状態 (Al_c) のアルミニウム種の存在比が高いことから、架橋しやすいことがフロックの粒径が大きいの一因と考えられた。沈澱水中フロックの粒径分布に差異がみられたのに対し、沈澱水中濁度は同程度であったことに対しては、何らかのフロックの性状違いに原因があるものと考えられる。

図-5に、実験②の各運転条件において、概ね8時間に1回採取した沈澱水中フロックのゼータ電位の測定結果を示す。ゼータ電位測定の結果、高塩基度 PAC 系のほうがゼータ電位の絶対値が小さくなり、至適凝集領域に近い傾向がみられた。両者のゼータ電位についてt検定 (有意水準 $\alpha = 0.05$) を行ったところ、凝集剤注入率36mg/Lの条件においては統計的に有意な差が見られた。

石川らは、コロイド滴定により、高塩基度

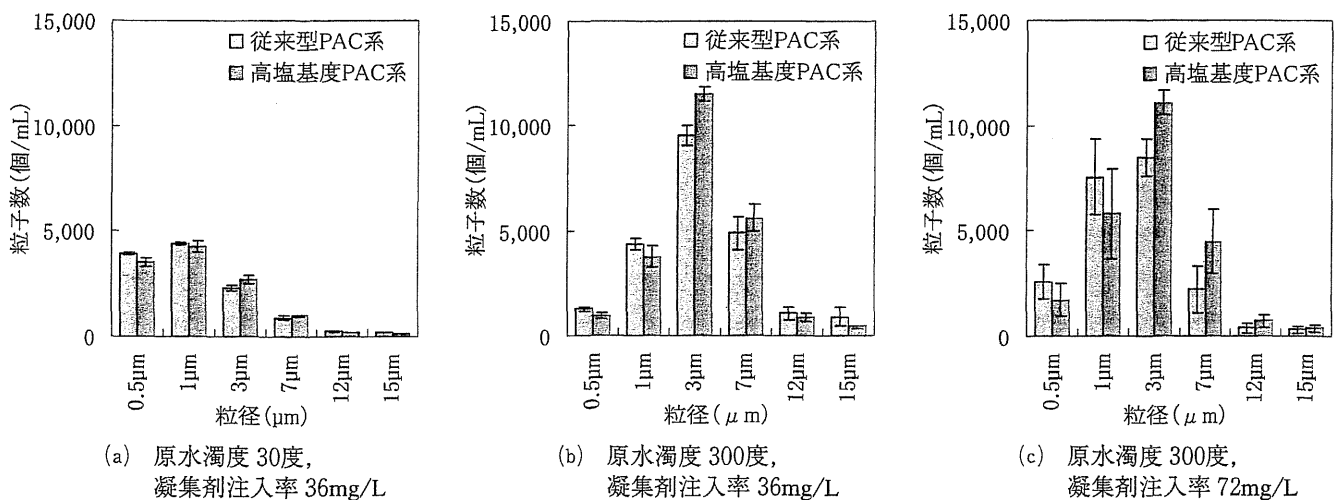


図-4 沈澱水に残留したフロックの粒径分布 (実験②)

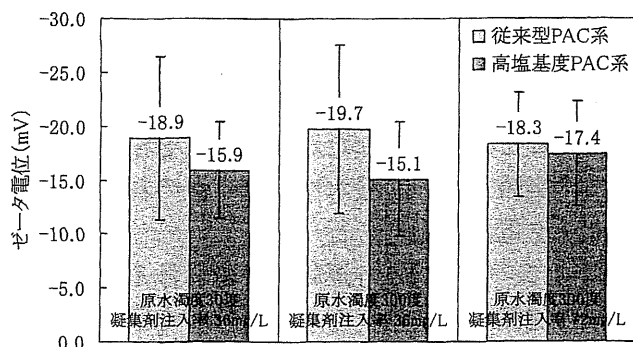


図-5 沈澱水に残留したフロックのゼータ電位 (縦線は標準偏差) (実験②)

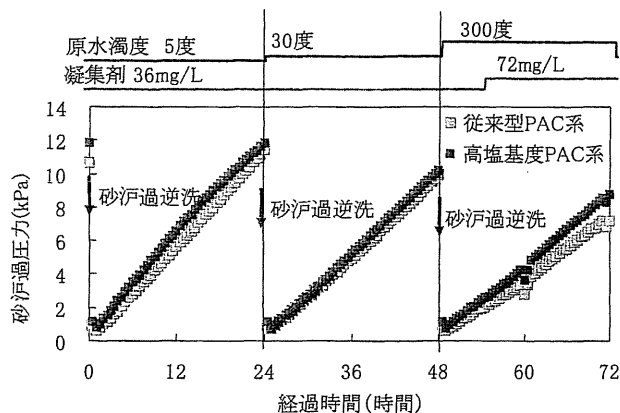


図-6 砂濾過圧力の経時変化 (実験①)

PACの荷電量が従来型PACより多いことを示している²¹⁾。また、Yanらは、塩基度の異なるPACを用いたジャーテストにより、pH7付近では塩基度が高いほどゼータ電位が高く¹⁵⁾、至適凝集領域に近くなることを示している。本研究結果は、これら既往の研究と整合していた。

以上のことから、高塩基度PAC系で砂濾過初期漏出の清澄化が早く、フロックが捕捉されやすい原因は、高塩基度PACの荷電量が多いことやポリマー及びコロイド状態のアルミニウム種が多いことにより、粒径が大きくゼータ電位が至適凝集領域に近いフロックが形成されたためと考えられた。

近年のクリプトスポリジウム等対策による低濁度管理においては、砂濾過逆洗直後の初期漏出濁度をいかに抑制するかが重要となっており、初期漏出水を捨水するなどの対策が求められている²¹⁾。高塩基度PACは初期漏出の清澄化が早いことから、高塩基度PACの使用により、捨水時間の短縮など、初期漏出濁度対策軽減化の可能性が示唆された。

(3) 砂濾過損失水頭の変化

図-6に、実験①における砂濾過圧力(一次圧力)の経時変化を示す。本実験装置は、砂濾過の二次圧が一定であるため、砂濾過圧力の経時変化は損失水頭の経時変化と同様と考えられる。

従来型PAC系と高塩基度PAC系で比較すると、設定原水濁度300度の条件(凝集剤注入率36mg/L及び72mg/L)では、高塩基度PAC系で砂濾過圧力上昇が大きい傾向が見られたが、原水濁度5度

及び30度の条件(ともに凝集剤注入率36mg/L)では、砂濾過圧力の上昇傾向に大きな差異は見られなかった。実験②の結果では、原水濁度300度の条件(凝集剤注入率36mg/L及び72mg/L)でも、砂濾過圧力の上昇傾向に凝集剤の塩基度の違いによる差異は見られなかったため、高塩基度PACの使用による砂濾過損失水頭上昇への影響は限定的と考えられた。

一方で、原水濁度と凝集剤注入条件で比較すると、凝集剤中のアルミニウム濃度と原水濁度の比(AL/T比)が最も大きい原水濁度5度、凝集剤36mg/Lの条件(AL/T比:0.38)で最も砂濾過圧力の上昇が大きくなり、続いて原水濁度30度、凝集剤36mg/Lの条件(AL/T比:0.06)となり、条件によって差異がみられた。AL/T比の小さい原水濁度300度の条件(凝集剤72mg/Lの場合はAL/T比:0.01)では、それぞれの運転期間が短いため一概に評価できないが、傾きから評価すると他の条件より砂濾過圧力の上昇は小さいものと考えられる。一般的にAL/T比が大きいほど損失水頭は大きくなる²⁰⁾が、本実験でもAL/T比が大きいほど砂濾過圧力上昇が大きくなる傾向を示した。

以上のことから、砂濾過圧力については、PACの塩基度の違いよりAL/T比の違いのほうが与える影響が大きかったため、高塩基度PACの使用は、従来型PACと比べても、砂濾過の操作性に大きな影響はないものと考えられた。

(4) 膜差圧の挙動

実験①における実験期間中の膜差圧挙動を図-7