

## Aluminum concentrations of sand filter and polymeric membrane filtrates: A comparative study

Yoshihiko Matsui<sup>a,\*</sup>, Tairyō B. Ishikawa<sup>b</sup>, Masaoki Kimura<sup>b</sup>, Kaori Machida<sup>b</sup>, Nobutaka Shirasaki<sup>a</sup>, Taku Matsushita<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Engineering, Hokkaido University, N13W8, Sapporo 060-8628, Japan

<sup>b</sup> Graduate School of Engineering, Hokkaido University, N13W8, Sapporo 060-8628, Japan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 April 2013

Received in revised form 6 September 2013

Accepted 9 September 2013

Available online 16 September 2013

#### Keywords:

Coagulation

Media filtration

Membrane filtration

Microfiltration

Sand filtration

### ABSTRACT

The residual aluminum concentration in treated water after aluminum coagulation and solid–liquid separation is one of the key factors in evaluating the effectiveness of water treatments. Polymeric membrane filters have been widely used to operationally define dissolved substances from particulate matter, and have sometimes been employed in laboratories and pilot studies to approximately simulate media filtration. A comparison between media and membrane filters, however, has not yet been fully investigated. This study compared aluminum concentrations in the filtrate after sand bed and membrane filtrations. The aluminum concentration after sand bed filtration was lower than that after filtration using a membrane with a pore size of 0.1  $\mu\text{m}$ , irrespective of the membrane material, with one exception. A PVDF membrane with a pore size of 0.1  $\mu\text{m}$  produced a similar residual aluminum concentration to that obtained using a sand bed. When the natural organic matter concentration was very low, the aluminum concentration in the PVDF membrane (pore size 0.1  $\mu\text{m}$ ) and sand bed filtrates was lower than that obtained using other membranes with the same pore size. It is believed that adsorption of dissolved aluminum may enhance aluminum removal by the sand bed and the PVDF membrane when the aluminum exists in an uncomplexed form with natural organic matter.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Aluminum salts are widely used as coagulants in water treatment so as to reduce the turbidity, organic matter, and microorganism levels. However, this may then lead to an increased aluminum concentration in the treated water [1]. High aluminum concentrations in treated water are associated with several problems, including increased turbidity due to the formation of aluminum precipitates. Hazards to human health are also of concern [2–4]. Most drinking water quality guidelines and standards for aluminum stipulate a maximum concentration of 0.1 or 0.2 mg/L, but water treatment plants usually set stricter goals for treated water, e.g., <0.05 mg/L. A further problem associated with using aluminum coagulants in pretreatment is that even at lower concentrations (~0.02 mg/L), aluminum residuals from the pretreatment process negatively affects reverse osmosis and nano-filtration performance by causing membrane fouling [5–8].

Many factors influence the filtrate aluminum concentration, but good solid–liquid separation and control of the solution chemistry,

including the pH to minimize aluminum solubility, are the keys to minimizing the residual aluminum concentration [4,9]. After sedimentation and rapid sand filtration under well-controlled conditions, the particulate form of aluminum can be removed [10,11]. The dissolved form of aluminum remains as a residual substance, and the residual aluminum concentration can reach a level as low as its solubility limit.

A membrane is used to operationally define dissolved versus particulate matter. In many studies of residual aluminum, a 0.2- $\mu\text{m}$  membrane was used, while other studies have used 0.45- $\mu\text{m}$  membranes [12–16]. Van Benschoten and Edzwald [17] determined that a pore size of 0.22  $\mu\text{m}$  was suitable based on the close agreement between the measured and theoretical aluminum solubility for water containing alum floc particles.

A key consideration in membrane selection for the separation of dissolved/particulate aluminum is the existence of aluminum in the colloid size range as well as in the particulate and dissolved monomeric forms [18–20]. Because aluminum exists over a wide size range, the aluminum concentration in a filtered solution should be highly dependent on the membrane pore size and the separation capability of the membrane. Generally, the metal concentration in membrane-filtered water decreases when membranes with smaller pore-sizes are used for filtration [21–23].

\* Corresponding author. Tel./fax: +81 11 706 7280.

E-mail address: [matsui@eng.hokudai.ac.jp](mailto:matsui@eng.hokudai.ac.jp) (Y. Matsui).

However, a number of factors associated with filtration, in addition to pore size, can substantially affect the separation capability of the membranes [24,25]. The separation capability is highly dependent on, for example, the filter material and filtration procedure [26]. Therefore, the aluminum concentrations in the filtrate resulting from employing the same pore size filter may not be comparable.

Membrane filtration is often used in laboratories and pilot studies to approximately simulate media filtration, usually for a relatively coarse medium. The membranes should separate the suspended particulate matter, which is potentially subject to sedimentation and media filtration, from the colloids and solutes, which eventually exists in the treated water. However, the aluminum concentration resulting from media filtration has not yet been fully investigated and compared with the dissolved aluminum concentration resulting from filtration through a membrane. This may partially be because water treated by media filtration may contain the particulate form of aluminum when turbidity removal is incomplete, which can cause the aluminum concentration using media filtration to be higher than the concentration obtained using membrane filtration.

The objective of this study was to compare the filtrate aluminum concentrations after membrane filtration and media filtration under satisfactory conditions for turbidity removal. The comparison provides an insight into the proper selection of a membrane that can be used as a surrogate for media filtration, in terms of the residual aluminum concentration in the treated water. The residual aluminum concentration was used to assess the relative performance of different treatment options or conditions. The mechanisms of aluminum removal by the membrane and the sand bed filter are also discussed.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Sampling and filtration at water treatment plants

Water sampling was conducted primarily at the Moiwa Water Treatment Plant (WTP, Sapporo, Japan) and at five other WTPs (Table 1S, Supplementary information). For the production of drinking water, all of these use coagulation by poly-aluminum chloride, followed by settling and rapid sand filtration. Five of the six WTPs use chlorination before rapid sand filtration to oxidize and remove manganese. In these WTPs, the sand particles were coated with manganese dioxide. The coagulated-and-settled water was sampled and then immediately filtered through micro-

filtration (MF) and ultrafiltration (UF) membranes to avoid any temperature change (see Table 1). Fifteen minutes (the detention time of the rapid sand filtration process) after the coagulated-and-settled water was sampled, the water that was treated by rapid sand filtration was then sampled. In Japan, the government has claimed that the turbidity of the treated water after rapid sand filtration is less than 0.1 turbidity units (equivalent to 0.14 NTU), so as to reduce the risk of *Cryptosporidium* contamination to a negligibly small level. The rapid sand filters from which samples were taken were in good condition for turbidity removal, and the turbidity of the filtered water was always reduced to less than 0.1 NTU, such that the aluminum remaining in the water treated by rapid sand filtration was mostly in the dissolved (soluble and colloidal) form; the aluminum concentration of the treated water did not change after membrane filtration (pore size: 0.45  $\mu\text{m}$ ; data not shown), thus confirming that the aluminum in the treated water was in the dissolved form.

Filtration using MF membranes was conducted with hand pressure using a syringe filter unit (Swinnex Filter Holder, Millipore and Disposable Syringe, Terumo Corp.) after rinsing the syringe. The first 5 mL of filtrate was discarded to avoid any dilution, and the next 20 mL of filtrate was sampled. Filtration using UF membranes was conducted in a 50 mL stirred cell (Amicon 8050 series, Nihon Millipore) under a pressure of 0.5 MPa in a temperature-controlled unit, so as to maintain the same water temperature as at the time of sampling. The cell was rinsed with the sample water, and a 50-mL sample was then placed in the cell. In this filtration experiment, the first 1 mL was discarded to avoid any dilution, and the next 20 mL of filtrate was sampled in a plastic bottle. The aluminum concentrations were analyzed with an inductively coupled plasma – mass spectrometer (ICP-MS, HP-7700, Agilent Technologies, Inc.) after adding nitric acid (CV: <5%). The average and standard deviation were calculated when multiple bottles of water were sampled at the same sampling point and time. Data, including the turbidity, total organic carbon (TOC) and water temperature of the raw water, coagulation pH, and coagulant (polyaluminum chloride) dosage, were obtained from each WTP.

### 2.2. Jar tests

Natural water was collected from three rivers (Chibaberi, Toyohira, and Wani rivers) and one lake (Lake Kasumigaura) in Japan. In addition to these, organic-free water (OFW) modified by the deliberate addition of inorganic ions (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan) and suspended matter recovered from

**Table 1**  
Characteristics of the membranes used.

Designation	MF/ UF	Nominal pore size or molecular weight cutoff	Material	Experiment	Filter thickness ( $\mu\text{m}$ )	Commercial name; manufacturer
PTFE-0.45	MF	0.45 $\mu\text{m}$	Polytetrafluoroethylene	1,2	n/a	Omnipore; Millipore Corp.
PTFE2-0.45	MF	0.45 $\mu\text{m}$	Polytetrafluoroethylene	1,2	n/a	DISMIC-45HP; Toyo Roshi Kaisha, Ltd., Tokyo
PTFE-0.1	MF	0.1 $\mu\text{m}$	Polytetrafluoroethylene	1,2,3,4	24 $\pm$ 1.3	Omnipore; Millipore Corp.
MCE-0.1	MF	0.1 $\mu\text{m}$	Mixed cellulose esters <sup>a</sup>	1,2,4	118 $\pm$ 0.8	MF-Millipore; Millipore Corp.
PC-0.1	MF	0.1 $\mu\text{m}$	Polycarbonate	1,4	29 $\pm$ 0.8	Isopore; Millipore Corp.
PVDF-0.1	MF	0.1 $\mu\text{m}$	Polyvinylidene difluoride	1,2,4	115 $\pm$ 0.8	Durapore; Millipore Corp.
MCE-0.05	MF	0.05 $\mu\text{m}$	Mixed cellulose esters <sup>a</sup>	2	n/a	MF-Millipore; Millipore Corp.
MCE-0.025	MF	0.025 $\mu\text{m}$	Mixed cellulose esters <sup>a</sup>	2	n/a	MF-Millipore; Millipore Corp.
RC-100k	UF	100 kDa	Regenerated cellulose	1	n/a	Ultracell-PL; Millipore Corp.
RC-10k	UF	10 kDa	Regenerated cellulose	1	n/a	Ultracell-YM; Millipore Corp.
RC-3k	UF	3 kDa	Regenerated cellulose	1	n/a	Ultracell-PL; Millipore Corp.
RC-1k	UF	1 kDa	Regenerated cellulose	1	n/a	Ultracell-PL; Millipore Corp.
CA-500	UF	500 Da	Cellulose acetate	1	n/a	Amicon-Y; Millipore Corp.

<sup>a</sup> Composed of cellulose acetate and cellulose nitrate.

the Chibaberi water were also used, so as to obtain an ionic composition and turbidity (1.2 NTU) similar to that of the Chibaberi water. Recovery of the suspended matter from the Chibaberi water was conducted using a PTFE-0.45 membrane. The dissolved organic carbon (DOC) and turbidity were determined using a TOC analyzer (Sievers Model 900; GE Analytical Instruments, Boulder, CO, USA) and a turbidity meter (2100AN, Hach Company, Loveland, Colorado, USA). Jar tests were performed with a jar test apparatus at room temperature (approximately 20 °C). The water was first transferred to a 1-L square plastic beaker. After enough HCl or NaOH was added to bring the final coagulation pH to approximately 7, a coagulant was injected into the water. The coagulant dosages were determined based on the dosage of each WTP from which a water sample was taken. After injection of the coagulant, the water was stirred rapidly for 1 min ( $G = 200 \text{ s}^{-1}$ , 136 rpm), then slowly for 10 min ( $G = 20 \text{ s}^{-1}$ , 30 rpm), and was then left to rest for 1 h so that the resulting aluminum floc particles could settle. Samples were then taken from the supernatant and filtered through MF membrane filters (Table 1) for quantification of the aluminum concentration.

### 2.3. Adsorption tests

Coagulated-and-settled water was sampled at the Moiwa WTP and filtered through a PTFE-0.1 membrane. 1 or 15 g of either quartz sand particles or manganese-coated sand particles (Nihon Genryo Co., Ltd., Kawasaki, Japan) were immersed in 200 mL of the filtered water, and the water was agitated at 150 rpm for 30 min. Aliquots (10 mL) were withdrawn at 5, 10, and 30 min, and immediately filtered through a PTFE-0.45 membrane filter to determine the aluminum concentration.

To test the adsorption of aluminum on the membranes, batch adsorption tests were conducted. The coagulated-and-settled water was sampled and filtered through a PTFE-0.45 membrane, and the water was adjusted to a pH of 7.0. A membrane filter ( $\phi$  47 mm) was immersed in the water contained in a 20-mL plastic bottle, and the bottle was then shaken for 24 h. The aluminum concentration in the water phase was then measured.

### 2.4. Filtration of monodisperse particles

The separation abilities of the various membranes were evaluated using suspensions of monodisperse particles (1.25–10 mg/L) of different sizes (25, 50, 100, and 200 nm). The suspensions were prepared by diluting a polystyrene latex (PSL) particle suspension (Micromer, Corefront Corp., Tokyo, Japan) with a 5-mM phosphate buffer solution. The concentrations were determined by measuring the absorbance at 230 nm (the linearity between the PSL particle concentration and the absorbance was confirmed beforehand). The suspensions were filtered through the membranes and filtrates were collected in fractions (30 mL each). The removal percentages of the PSL particles were evaluated when the PSL concentration in the filtrate reached a pseudo steady state.

### 2.5. Others

Scanning electron microscopy (SEM, JSM-7400F, Jeol, Tokyo, Japan) was used to acquire images of the membrane pore structure and size for each type of membrane used. Before SEM observation, the MCE membrane was treated as follows: filtration with ultra-pure water, immersion in 0.5-N nitric acid with short-duration sonication, filtration with ultra-pure water, and platinum coating to a thickness of 40 nm. The PVDF, PTFE, and PC membranes were observed without any pretreatment or coating. The membrane thickness was measured with a micrometer (MDE-MJ/PJ, Mitutoyo Corp., Kawasaki, Japan).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Comparison of the residual aluminum concentration after rapid sand and membrane filtrations

Fig. 1 shows the relationship between the aluminum concentrations in the membrane filtrates and the water samples taken after rapid sand filtration. An important result is that the residual aluminum concentration attained after sand bed filtration was markedly lower than the concentrations after filtration through all of the membranes except PVDF-0.1. Among the membranes, the PVDF-0.1 membrane was the closest to the rapid sand filter in terms of the aluminum concentration in the filtrate. The aluminum concentrations of the PTFE-0.1, MCE-0.1, and PC-0.1 filtrates were similar but higher than the concentration of the PVDF-0.1 filtrate. The PTFE-0.45 membrane produced a higher filtrate aluminum concentration than the PTFE-0.1 membrane, indicating an effect of the specific inner surface of the membrane. The aluminum concentrations of the UF membrane and sand bed filtrates are compared in Fig. 1S (Supplementary information). The aluminum concentrations of the sand bed filtrates take values falling between those of the RC-3k and RC-10k membranes. The aluminum concentrations of the RC-100k membrane filtrates were similar to those of the PTFE-0.1, MCE-0.1, and PC-0.1 filtrates, but were higher than the sand bed filtrate and the PVDF-0.1 filtrate (Fig. 1 and Fig. 1S). Aluminum concentrations in filtrates are primarily determined by the membrane pore size. However, these results indicate that the formation of colloids in the nm-range and other factors may play a role in determining the aluminum concentrations in the filtrate.

### 3.2. Separation ability of the membranes

The pore sizes of the membranes shown in Table 1 are the nominal pore sizes determined via bubble-point measurements performed by each manufacturer. Vignati et al. [27] concluded that the actual cut-offs of filters with the same nominal pore size can

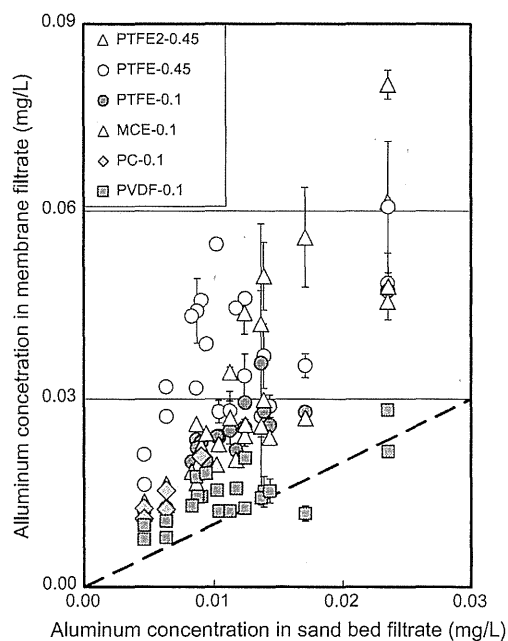


Fig. 1. Aluminum concentrations in the MF membrane and sand bed filtrates (Moiwa WTP, raw water TOC = 0.6–1.4 mg/L, coagulant dose = 0.6–4.6 mg-Al/L, pH 7.1–7.4, water temp. = 5.0–17.6 °C).

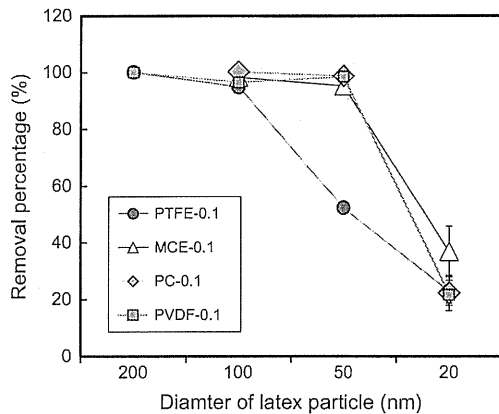


Fig. 2. Removal efficiencies of PSL particles by the membranes.

be very different. Therefore, the nominal pore size may not correspond exactly to the efficiency of the removal of aluminum or particulate matter. An SEM was thus used to observe the structure and pores of the PVDF-0.1, PTFE-0.1, MCE-0.1, and PC-0.1 membranes, which did not show the same aluminum removal abilities (Fig. 1) even though they had the same nominal pore size (Table 1). Compared with the PC-0.1 and MCE-0.1 membranes, large pores were observed in the PVDF-0.1 membrane (Fig. 2S, Supplementary information), which nevertheless showed a lower aluminum concentration in the filtrate. The filtration efficiency in the removal of PSL, shown in Fig. 2, indicates that the PVDF-0.1 membranes do not have a higher removal efficiency of particulate matter than other membranes of the same nominal pore size. Therefore, the ability of the PVDF-0.1 membrane to produce a low filtrate aluminum concentration cannot be attributed to its physical separation ability.

### 3.3. Adsorption of aluminum on the membranes

We hypothesized that the aluminum concentration of the PVDF-0.1 membrane filtrate, which was lower than the others, was due to the adsorption of aluminum on the PVDF-0.1 membrane. Fig. 3S (Supplementary information) shows the aluminum concentration after 24 h of membrane-water contact in batch adsorption tests and after 24 h without a membrane in a blank test. No decrease in the concentration was observed for any of the membranes as compared to the blank test, indicating that adsorption of aluminum did not occur.

Next, we conducted multiple filtration tests in which five samples of the water collected after the sedimentation process in the WTP were taken, and then filtered one after the other using the same filter. As shown in Fig. 3, the aluminum concentration in the filtrate of the first batch of filtration using a new PVDF-0.1 membrane was lower than the filtrates of the second and third batches of filtration using the used PVDF-0.1 membrane. We conducted other tests; when the filtrate of PVDF-0.1 membrane filtration was filtered again with a new PVDF-0.1 membrane filter, the aluminum concentration was further reduced (Fig. 4). When the filtrate was filtered again with the same PVDF-0.1 membrane filter (the used filter), the aluminum concentration was not changed. Such trends were not clearly observed for the other membranes (Figs. 3 and 4). The aluminum concentrations in the filtrates of these membranes were stable; the concentrations did not change regardless of whether a new or used membrane was used. When the membrane acts as a strainer to separate aluminum from water, the filtrate aluminum concentration stays constant or decreases because the membrane pores constrict with the accumulation of aluminum and particulate matter during filtration. This decrease in the filtrate aluminum concentration with the filtration progress was observed with the PTFE-0.45 membrane. Conversely, an increase in the concentration of the filtrate can be observed if removal occurs primarily within the membrane filter, which is referred to as depth filtration. Aluminum particles that are much smaller than the pores of the membrane usually pass through the membrane, but some of the particles can be captured and retained as a consequence of convective and diffusive transport and adsorptive force. The number of sites for aluminum adsorption is limited, and therefore aluminum removal can become less efficient as more aluminum accumulates in the membrane as filtration progresses. Therefore, the low aluminum concentration in the filtrate of the new PVDF-0.1 membrane may be due to the adsorption of aluminum inside the membrane.

In depth filtration, the aluminum concentration in the filtrate is dependent on the rate of filtration (e.g. [28]). On the contrary, if the straining mechanism plays a primary role in the separation, the concentration in the filtrate may be independent from the filtration rate, which is changed by varying the applied pressure. To investigate this dependency/independency, filtrations were conducted at various constant pressures, controlled manually by observing the pressure on a pressure gage connected to a syringe filtration unit, and the effect of the applied pressure on the aluminum concentration was studied (note: filtration under controlled-pressures was performed only in this experiment, but filtrations in other experiments were performed at 0.1–0.15 MPa, according to the touch of the syringe piston). As shown in Fig. 4S (Supplementary informa-

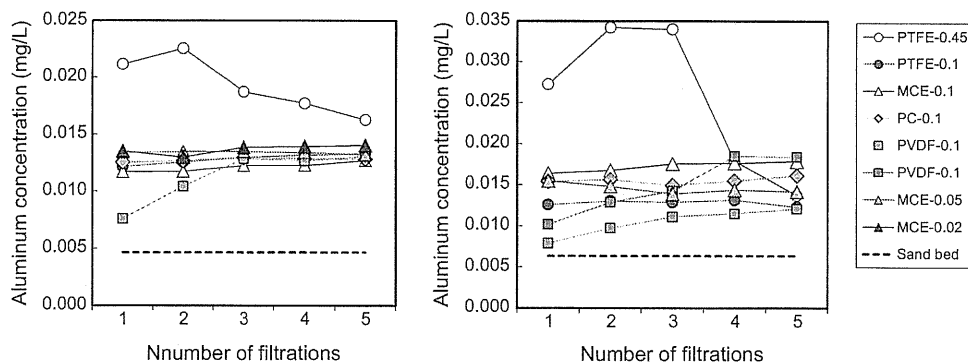


Fig. 3. Change in the filtrate aluminum concentration with the number of filtrations without changing the membrane. The filtration was conducted 5 times using one filter for newly sampled waters. Two filtration sets were conducted with the PVDF-0.1 membrane (Moiwa WTP, left panel: raw water TOC = 1.1 mg/L, coagulant dose = 3.7 mg-Al/L, pH 7.1, water temp. = 5.0 °C. Right panel: raw water TOC = 1.0 mg/L, coagulant dose = 1.0 mg-Al/L, pH 7.1, water temp. = 5.5 °C).

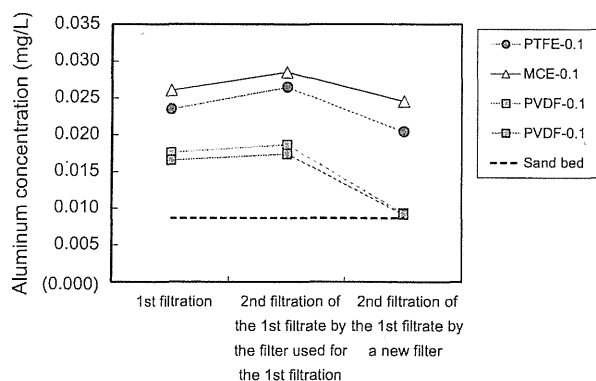


Fig. 4. Change in the aluminum concentration with repeated filtration of filtrate (Moiwa WTP, raw water TOC = 1.4 mg/L, coagulant dose = 1.2 mg-Al/L, pH 7.2, water temp. = 8.9 °C).

tion), the aluminum concentration in the PVDF-0.1 membrane filtrate increased with increasing pressure applied to the membrane, while the concentration in the other membrane filtrates did not change with pressure. This result also supports aluminum adsorption as a mechanism for aluminum separation by the PVDF-0.1 membrane. It remains unclear, however, why aluminum adsorption was not observed in the batch adsorption test. Convective and diffusive transport of aluminum are necessary before adsorption of aluminum inside the membrane can occur, but the convective transport of aluminum into the membrane pore would not be sufficient in the batch adsorption tests.

Aluminum adsorption on the PVDF-0.1 membrane may be related to its large thickness (Table 1). However, the MCE-0.1 membrane, which did not exhibit adsorption ability, has a similarly large thickness. Therefore, aluminum adsorption on the PVDF-0.1 membrane cannot be explained by only its thickness. According to Alhadidi et al. [29], the PVDF membrane has a slightly lower negative surface charge than the PTFE membrane, and a much lower negative surface charge compared to the polycarbonate membrane. The MCE-0.1 membrane is composed of cellulose acetate, which has a negative surface charge similar to PVDF, and cellulose nitrate, which has a higher negative surface charge than PVDF. Therefore, only the PVDF membrane possesses both a large thickness and a low negative charge. The aluminum adsorption on the PVDF-0.1 membrane could thus be explained by the membrane surface chemistry and thickness. Further study is needed to discern the mechanism of aluminum adsorption.

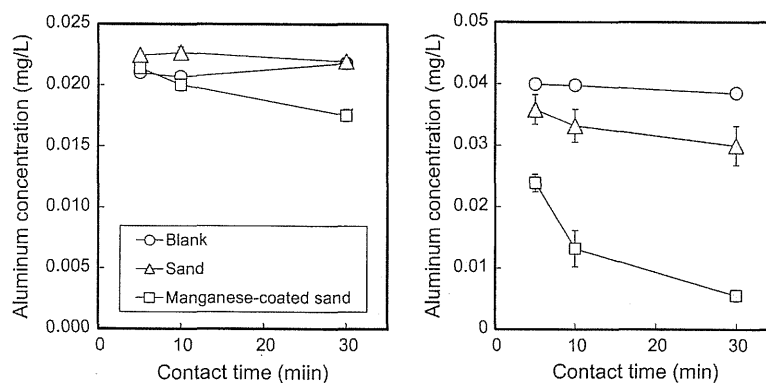


Fig. 5. Change in the aluminum concentration in water in contact with sand, manganese coated sand, and water without any sand [water/sand ratios were 200 mL/g for the left panel and 200 mL/15 g for the right panel, water temp.  $\approx$  20 °C, PTFE-0.1-filtered water of the settled water from Moiwa WTP (left panel: raw water TOC = 1.0 mg/L, coagulant dose = 1.0 mg-Al/L, pH 7.2, water temp.  $\approx$  2.4 °C, right panel: raw water TOC = 0.9 mg/L, coagulant dose = 1.0 mg-Al/L, pH 7.2, water temp. = 14.7 °C)].

### 3.4. Adsorption of aluminum on sand

Analysis of the surface coatings of media samples collected from treatment plants indicates incorporation of aluminum into manganese-oxide coatings on media that is being continuously regenerated with free chlorine and adsorbing and oxidizing dissolved Mn(II) [30]. To explain the lower residual aluminum concentration that was attained after sand bed filtration compared to the concentrations after filtration by all of the membranes except PVDF-0.1, we hypothesized that the adsorption of aluminum on manganese-coated sand may be a possible mechanism. The residual aluminum after sand bed filtration was of the dissolved form as described earlier. Therefore, the floc size and structure would not be related to the lower residual aluminum concentration. Fig. 5 shows the changes in the dissolved aluminum concentration after quartz sand particles and manganese-coated sand particles were immersed into water samples in batch adsorption tests. A reduction in the amount of dissolved aluminum was observed, especially when 15 g of manganese-coated particles was immersed in 200 mL of water. The results clearly show that the dissolved aluminum is adsorbed onto the manganese-coated sand, and to a lesser degree onto the quartz sand. The filtrates from which the water samples were taken for the data in Fig. 1 were those that were filtered through a manganese-coated sand bed. Therefore, aluminum would have been removed by the manganese-coated sand filter by adsorption onto the sand particles, as well as by physical sieving and interception of the suspended aluminum particles by the sand particles. The manganese-coated sand beds of the WTPs from which the water samples were taken was 60 or 65 cm in depth, and filtrations were operated at rates of around 100 m/day, with backwashes at every 48-h or 72-h interval (Table 1S, Supplementary information). The volume of treated water per mass of sand was approximately 200 or 300 mL/g. Filtration with the water/sand ratio of 200 mL/g was attained after 48 h of filtration. At the ratio of 200 mL/g in the batch adsorption test, a decrease in the aluminum concentration was observed (see the left panel of Fig. 5). We therefore conclude that the adsorption of aluminum will contribute to a lower aluminum concentration in the filtrates of the manganese-coated sand bed than the filtrates of membranes with a 0.1  $\mu$ m pore size (e.g. PTFE-0.1).

### 3.5. Effect of natural organic matter (NOM) on residual aluminum concentration

The dissolved residual aluminum can be in the form of a soluble aluminum-NOM complex when NOM is present in the water that

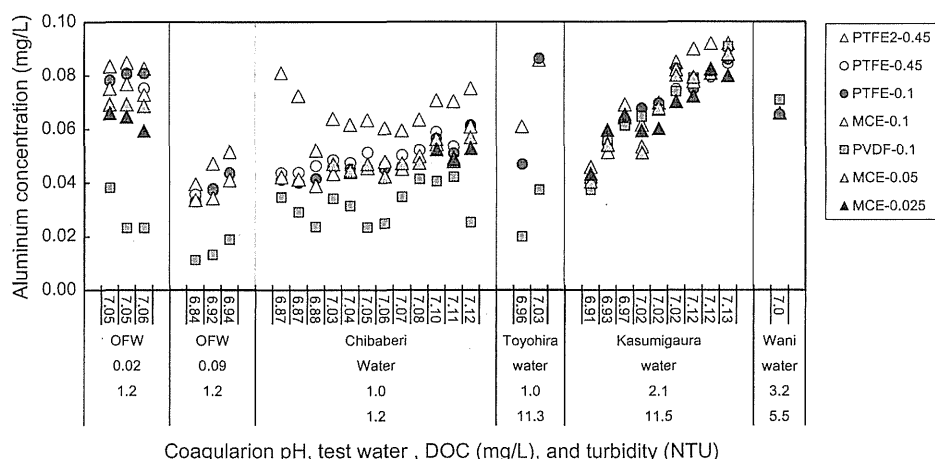


Fig. 6. Aluminum concentrations in the membrane filtrates from the jar tests. The filtration was conducted after coagulation, flocculation, and sedimentation. The coagulant doses were 1.9 mg–Al/L for the OFW, Chbaberri, and Toyohira waters, 5–7 mg–Al/L for the Kasumigaura water, and 3 mg–Al/L for the Wani water.

will be treated by coagulation [31,32]. The aluminum–NOM complex fraction of dissolved aluminum is small in low-DOC water [17]. Conversely, the aluminum–NOM complex fraction is large when the DOC/aluminum coagulant dose ratio is high, and the fraction is further dependent on the density of complexing acidic groups in NOM [33,34]. As seen in Fig. 1, the TOC values of the raw waters of the plants from which samples were taken were low ( $\leq 1.4$  mg/L), suggesting that the residual dissolved aluminum after the coagulation and sedimentation steps would mostly be in the form of uncomplexed aluminum.

The effect of NOM on the residual aluminum concentration was investigated using jar tests with samples of various DOC concentrations. As shown in Fig. 6, aluminum concentrations in the filtrates from membranes with a pore size of 0.1  $\mu\text{m}$  were the same when the DOC concentrations were greater than 2 mg/L (Kasumigaura and Wani waters). In waters with DOC concentrations  $\leq 1$  mg/L, however, the aluminum concentrations in the filtrates from the PVDF-0.1 membranes were lower than the concentrations in the filtrates from other membranes with the same pore size (0.1  $\mu\text{m}$ ). Moreover, the aluminum concentrations in the PVDF-0.1 membrane filtrates were lower than those in the filtrate of a membrane with a smaller pore size (MCE-0.05, pore size 0.05  $\mu\text{m}$ ). These results suggest that the PVDF membrane

can adsorb uncomplexed aluminum, thereby removing aluminum from the feed water to a greater extent than would be expected from the membrane pore size. The aluminum concentration in the filtrate increased with pH for the Kasumigaura water, but not for the Chibaberi water. This pH dependency/independency may also be related to the complexed/uncomplexed formation of aluminum–NOM.

Based on these results, additional sampling and filtering experiments (Experiment 1) were conducted at 5 WTPs, two treating high TOC ( $>2.0$  mg/L) water (Kasumigaura and Aikoku) and one treating very low TOC ( $<1$  mg/L) water (Chimaibetsu). The results are shown in Fig. 7. Except for the very low TOC water (the right panel), the trend of a lower aluminum concentration in the PVDF-0.1 filtrate compared to the PTFE-0.1 and MCE-0.1 filtrates was not observed (the left panel). Moreover, the aluminum concentration in the sand bed filtrate was similar to the concentrations in the PTFE-0.1 and MCE-0.1 filtrates.

The plots in Fig. 1 (Experiment 1) were obtained using different sources of raw water with TOC concentrations ranging from 0.6 to 1.4 mg/L. When the plots were divided into two panels based on whether the raw water TOC was  $<1.2$  or  $>1.2$  mg/L, Fig. 8 was obtained. The phenomenon of lower aluminum concentrations in the sand bed and PVDF-0.1 filtrates as compared to the PTFE-0.1

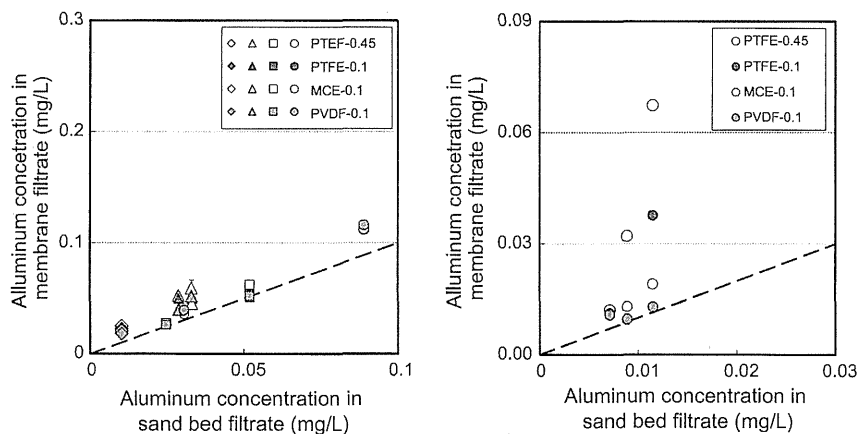


Fig. 7. Aluminum concentration in the MF membrane and sand bed filtrates. Left panel: Diamonds represent Aikoku WTP (raw water TOC = 3 mg/L, coagulant dose = 2.8 mg–Al/L, pH 7.1, water temp. = 5 °C); squares represent Mito WTP ( $\approx 1$  mg/L, 1 mg/L, pH 7.4, 9–20 °C); triangles represent Toneyawa WTP ( $\approx 1.5$  mg/L, 1.5 mg–Al/L, pH 7.3, 10–20 °C); circles represent Kasumigaura WTP ( $\approx 4$  mg/L, 2–3 mg/L, pH 7.3, 8–21 °C). Right panel: Chimaibetsu WTP (0.5 mg/L, 1 mg–Al/L, pH 6.9, 4–15 °C).

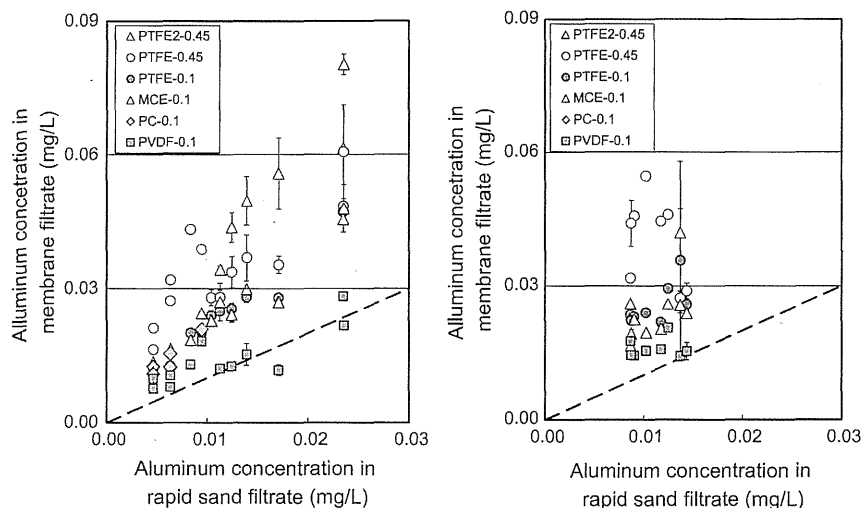


Fig. 8. Aluminum concentration in MF membrane and sand bed filtrates at Moiwa WTP. Left panel: raw water TOC = 0.6–1.1 mg/L, coagulant dose = 0.6–3.7 mg-Al/L, pH 7.1–7.4, water temp. = 5–18 °C, right panel: raw water TOC = 1.3–1.4 mg/L, coagulant dose = 1.3–4.6 mg-Al/L, pH 7.1–7.4, water temp. = 6–15 °C.

and MCE-0.1 filtrates was more clearly observed in raw waters with a TOC concentration <1.2 mg/L (the left panel) than for raw waters with a TOC concentration >1.2 mg/L (the right panel). Therefore, lower aluminum concentrations in the sand bed and PVDF-0.1 filtrates compared to the PTFE-0.1 and MCE-0.1 filtrates were observed when raw waters with very low TOC were treated with aluminum coagulants. The lower aluminum concentrations are partially due to adsorption, as previously described. However, dissolved aluminum may exist in an NOM-complex when the TOC concentration is high, and this complexed form of aluminum may not adsorb onto sand or a PVDF membrane. Finally, the residual aluminum in the sand bed and MF membrane filtrates become equal when the NOM concentration is high. Therefore, the similarity in the amount of residual aluminum in the filtrates from the MF membranes and sand beds may depend on the NOM concentration in the raw water. Among the membranes, PVDF-0.1 showed the closest similarity to sand bed filtration in this study, but the aluminum concentration in the PVDF-0.1 filtrate was not stable; it changed with the volume of the filtrate, as described in Section 3.3. Therefore, no ideal surrogate membrane for evaluating the aluminum concentration after coagulation and rapid sand filtration was found.

#### 4. Conclusion

- (1) The aluminum concentration in the microfiltration and sand bed filtrates falls into the following decreasing order: PTFE-0.45 > PTFE-0.1  $\cong$  MCE-0.1  $\cong$  PC-0.1  $\geq$  PVDF-0.1  $\cong$  sand bed filtrate. The aluminum concentration in the sand bed filtrate falls between those attained using UF membranes of 10 and 3 kDa.
- (2) Adsorption of dissolved aluminum on sand, particularly on manganese-coated sand, could contribute to the lower aluminum concentration observed in the sand bed filtrates, as compared to the PTFE-0.1, MCE-0.1, and PC-0.1 membrane filtrates.
- (3) The lower aluminum concentration in the PVDF-0.1 membrane filtrates compared to the PTFE-0.1, MCE-0.1; and PC-0.1 membrane filtrates is due to the adsorption of aluminum onto the filter.
- (4) The aluminum concentrations in all of the membrane filtrates and sand bed filtrates were similar when coagulation was used to treat raw water with a significant TOC concen-

tration (>2 mg/L). This behavior suggests that adsorption on the membrane and sand does not occur for an aluminum-organic complex.

- (5) Among the MF membranes, the aluminum concentration in the PVDF-0.1 filtrate was always similar to the concentration in the rapid sand filtrate. However, the PVDF-0.1 membrane is not fully recommended as a surrogate for sand bed filtration because while aluminum removal is enhanced by adsorption, the adsorption is not stable, causing the aluminum concentration to be dependent on the filtration rate and volume. On the contrary, the PTFE-0.1, MCE-0.1 and PC-0.1 membranes produced filtrates with stable aluminum concentrations, but the aluminum concentrations were higher than those in the sand bed filtrate when the NOM concentration was very low. Thus, an ideal surrogate membrane for evaluating the aluminum concentration after coagulation and rapid sand filtration was not found.

#### Acknowledgments

We thank the Waterworks Bureau of Sapporo City, Ibaraki Prefectural Public Enterprise Bureau, the Water & Wastewater Department of Kushiro City, and the Waterworks Department of Muroran City for providing water samples. This study was supported by Grant-in-Aid for Scientific Research S (24226012) from the Japan Society for the Promotion of Science and Health and the Labour Sciences Research Grant (Research on Health Security Control) of Japan.

#### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.09.006>.

#### References

- [1] R.G. Miller, F.C. Kopfler, K.C. Kelty, J.A. Stoher, N.S. Ulmer, The occurrence of aluminum in drinking-water, *J. Am. Water Works Ass.* 76 (1984) 34–39.
- [2] T.P. Flaten, Aluminum as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water, *Brain Res. Bull.* 55 (2001) 187–198.

- [3] Y.J. Gupta, S. Anitha, M.L. Hegde, L. Zecca, N.M. Garruto, R. Ravid, S.K. Shankar, R. Stein, P. Shanmugaselvi, K.S. Jagannatha Rao, Aluminium in Alzheimer's disease: are we still at a crossroad?, *Cell Mol. Life Sci.* 62 (2005) 143–158.
- [4] WHO, *Guidelines for Drinking-Water Quality: Recommendations*, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2004.
- [5] C.J. Gabelich, T.I. Yun, B.M. Colley, J.H.M. Suffet, Effects of aluminum sulfate and ferric chloride coagulant residuals on polyamide membrane performance, *Desalination* 190 (2002) 15–30.
- [6] C.J. Gabelich, W.R. Chen, T.I. Yun, B.M. Colley, J.H. "Mel" Suffet, The role of dissolved aluminum in silica chemistry for membrane processes, *Desalination* 180 (2005) 307–319.
- [7] K. Ohno, Y. Matsui, M. Hori, Y. Oguchi, T. Kondo, Y. Konno, T. Matsushita, Y. Magara, NF membrane fouling by aluminum and iron coagulant residuals after coagulation-MF pretreatment, *Desalination* 254 (2010) 17–22.
- [8] C.J. Gabelich, K.P. Ishida, F.W. Cerringer, R. Evangelista, M. Kalyan, J.H.M. Suffet, Control of residual aluminum from conventional treatment to improve reverse osmosis performance, *Desalination* 190 (2006) 147–160.
- [9] C.U. Driscoll, R.D. Letterman, Factors regulating residual aluminum concentrations in treated waters, *Environmetrics* 6 (1995) 287–305.
- [10] R.D. Letterman, C.U. Driscoll, Survey of residual aluminum in filtered water, *J. Am. Water Works Ass.* 80 (1988) 154–158.
- [11] K. Ohno, E. Kadota, Y. Matsui, Y. Kondo, T. Matsushita, Y. Magara, Plant capacity affects some basic indices of treated water quality: multivariate statistical analysis of drinking water treatment plants in Japan, *J. Water Supply Res. T* 58 (2009) 475–487.
- [12] J. Triis, E.C. Butler, P.R. Haddad, A.R. Bowie, Determination of aluminium in natural water samples, *Anal. Chim. Acta* 588 (2007) 153–165.
- [13] D.M. Frommelt, C.M. Feid, V.I. Snoeyink, B. Meeker, C. Feizoulouf, Aluminium residual control using orthophosphate, *J. Am. Water Works Ass.* 96 (2004) 99–109.
- [14] D.J. Fennelly, J.K. Edzwald, Solubility of polyaluminum coagulants, *J. Water Supply Res. T* 52 (2003) 395–406.
- [15] P.T. Srinivasan, T. Viraraghavan, K.S. Subramanian, Aluminium in drinking water: an overview, *Water Sci.* 25 (1989) 47–55.
- [16] J.E. Van Benschoten, J.K. Edzwald, Chemical aspects of coagulation using aluminum salt – I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride, *Water Res.* 24 (1990) 1519–1526.
- [17] J.E. Van Benschoten, J.K. Edzwald, Measuring aluminum during water treatment: methodology and application, *J. Am. Water Works Ass.* 82 (1990) 71–76.
- [18] R.B. Barnes, The determination of specific forms of aluminum in natural water, *Chem. Geol.* 15 (1975) 177–191.
- [19] N. Paribassavathy, J. Buffle, Study of polymeric aluminum(III) hydroxide solutions for application in waste water treatment. Properties of the polymer and optimal conditions of preparation, *Water Res.* 19 (1985) 25–36.
- [20] M. Schmitt, P. Meloni, A. Coutu, Aluminum fractions in drinking water from reservoirs, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 46 (2000) 29–31.
- [21] V.C. Kennedy, G.W. Zellweger, B.F. Jones, Filter pore-size effects on the analysis of Al, Fe, Mn, and Ti in water, *Water Resour. Res.* 10 (1974) 785–790.
- [22] R. Wagenmann, G.J. Brunskill, The effect of filter pore-size on analytical concentrations of some trace elements in filtrates of natural water, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 4 (1975) 75–84.
- [23] D.J. Hydes, P.S. Liss, The behaviour of dissolved aluminum in estuarine and coastal waters, *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 5 (1977) 755–769.
- [24] A.J. Horowitz, K.A. Elrick, M.R. Colberg, The effect of membrane filtration artifacts on dissolved trace element concentrations, *Water Res.* 26 (1992) 753–763.
- [25] A. Horowitz, K. Lum, J. Garbarino, G.M. Hall, C. Lemieux, C. Demas, The effect of membrane filtration on dissolved trace element concentrations, *Water Air Soil Pollut.* 90 (1996) 281–294.
- [26] Y. Hedberg, G. Herting, I.O. Wallinder, Risks of using membrane filtration for trace metal analysis and assessing the dissolved metal fraction of aqueous media – a study on zinc, copper and nickel, *Environ. Pollut.* 159 (2011) 1144–1150.
- [27] D.A. Vignati, J.L. Loizeau, P. Rosso, J. Dominik, Comparative performance of membrane filters vs high-surface area filtration cartridges for the determination of element concentrations in freshwater systems, *Water Res.* 40 (2006) 917–924.
- [28] J.C. Crittenden, R.K. Trussell, D.W. Hand, K.J. Howe, G. Tchobanoglous, *MWH's Water Treatment: Principles and Design*, Wiley, 2012.
- [29] A. Alhadidi, A.J.B. Kemperman, J.C. Schippers, M. Wessling, W.G.J. van der Meer, The influence of membrane properties on the Silt Density Index, *J. Membr. Sci.* 384 (2011) 205–218.
- [30] S.A. Islam, J.F. Goodwell, R. Bouchard, J.F. Tolson, W.R. Knoche, Characterization of filter media MnOx/si surfaces and Mn removal capability, *J. Am. Water Works Ass.* 102 (2010) 71–83.
- [31] J.K. Edzwald, Coagulation in drinking-water treatment – particles, organics and coagulants, *Water Sci. Technol.* 27 (1993) 21–35.
- [32] M.R. Jekel, B. Heinzmann, Residual aluminum in drinking water treatment, *J. Water Supply: Res. Technol.-AQUA* 38 (1989) 281–288.
- [33] P.T. Srinivasan, T. Viraraghavan, Influence of natural organic matter (NOM) on the speciation of aluminum during water treatment, *Water Air Soil Pollut.* 152 (2004) 35–54.
- [34] M.R. Jekel, Interactions of humic acids and aluminum salts in the flocculation process, *Water Res.* 20 (1986) 1535–1542.



【総説論文】

## 利根川水系ホルムアルデヒド水質事故の概要と 提起された課題\*

### The Formaldehyde Contamination in Water Supplies along the Tone River and Issues Raised by the Accident

金見 拓\*\*

Taku KANAMI

**Abstract.** Formaldehyde was detected in the purified water of some purification plants in the Tone river system in May 2012. Some water utilities suspended water supply and 870,000 people was affected. Also, the water quality accident raised many issues regarding crisis management of drinking water quality because it had specificity of the causative substance, hexamethylenetetramine. Hexamethylenetetramine is high hydrophilic, so it cannot be reduced by powdered activated carbon. Without odor, color and high toxicity, it is difficult to find the substance at the river. And the most unique point is that it is formaldehyde precursor. By dealing with the issues, the tap water quality management can be improved further more.

**Key Words:** water quality accident, formaldehyde, hexamethylenetetramine, crisis management

#### 1. はじめに

平成 24 年 5 月に発生した利根川水系における水質事故は、水系の浄水場に近年にない大きな影響を与えた。利根川水系のいくつかの浄水場において取水・給水停止の措置が取られ、千葉県内では、5 市 (36 万戸) での断減水が生じ、約 87 万人の生活に影響が生じた。

東京都水道局においても、工事のため高度浄水施設を停止していた三郷浄水場の取水・送水を停止し、他の浄水場からの配水に切り替える措置を講じる事態となった。

水道水質事故の原因物質は、ホルムアルデヒド自体ではなく、消毒用の塩素剤と反応してホルムアルデヒドを生成するヘキサメチレンテトラミン (以下、「HMT」という) という化学物質であった。事故は、埼玉県内の化学メーカー DOWA ハイテ

ック株式会社 (以下、「D 社」という) が群馬県内の産業廃棄物処理業者、高崎金属工業 (以下、「産廃業者」という) に HMT 廃液処理の委託をした際、処理が不十分であったため多量の HMT を含んだ処理排水が河川へ流出したことによる。排水中に含まれた HMT は利根川支川の烏川へ流入し、利根川本川を経て、浄水場に到達した。原水に含まれた HMT は塩素と反応してホルムアルデヒドを生成し、浄水処理の後の水 (浄水) でのホルムアルデヒド検出に至った。

一般的な水質事故は、魚のへい死や油膜、異臭等の兆候により発見され、水系における汚染物質の分布状況等を調査することにより汚染物質の排出源が特定される (図 1)。しかし、今回の事故で特定された排出源は、化学物質を取り扱う事業所ではなく、産業廃棄物処理業者であり原因物質

\* 2013 年 7 月 4 日受付, 2013 年 7 月 24 日受理 (改訂版受理)

\*\* 東京都水道局水質センター (Water Quality Management Center, Waterworks Bureau, Tokyo Metropolitan Government)

を含む産業廃棄物が処理しきれずに河川に流出したことで水質事故が発生した。さらに、原因となったHMTは、排水基準等が設けられていないこと、無色無臭で魚毒性も低い(製品評価技術基盤機構他, 2008)ため魚のへい死も起こらず水質事故として発見されにくいこと、HMT自体に水道水質基準は設けられておらず、浄水処理で塩素と反応してホルムアルデヒドとなること等、従来の水質事故原因物質とは異なる特徴があった(図2)。この水質事故は、給水停止に至った影響の大きさだけでなく、事故の特異性から、様々な側面において水道水質の危機管理に関する課題を提起した。

以下に事故の経緯や事実関係の概要を述べ、今回の水質事故が提起した危機管理上の観点や問題について述べる。

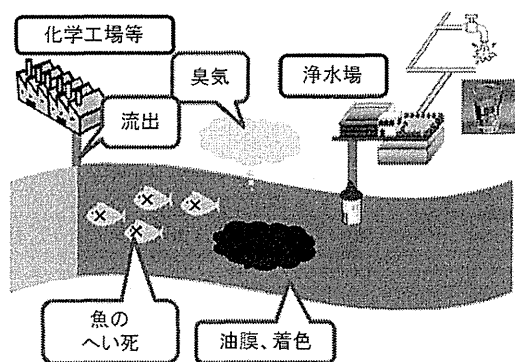


図1 一般的な水質事故のイメージ

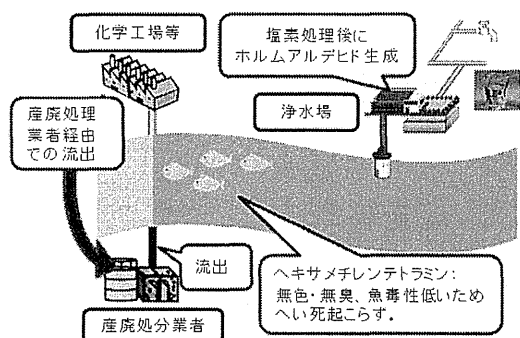


図2 今回の水質事故のイメージ

## 2. 水質事故の発見と情報伝達

今回の事故は、平成24年5月15日(以下、年号を記載していない日付は平成24年の月日とする)に採水された埼玉県浄水場浄水において、常時ほとんど検出されないホルムアルデヒドが水

道水質基準(0.08mg/L以下)に近い濃度で検出されたことに端を発した。再検査が実施され、5月17日朝に値が確定(0.045mg/L)、その後関係水道事業者等に情報が伝達された。

この時測定を行った原水では、ホルムアルデヒドが検出されなかったため、浄水処理の過程でホルムアルデヒドを生成する物質が混入したことが推察された。

その後、5月18日に埼玉県の行田浄水場浄水から水質基準を超える濃度(0.096mg/L)のホルムアルデヒドが検出され、他の水道事業者等の浄水場浄水からもホルムアルデヒドの検出が相次ぐ事態となった。

流域の幾つかの水道事業者等では、水源水質調査の実施日や浄水場における定期水質検査の日程が重複しないよう調整がなされている。事故の一週前に東京都が実施した浄水場の定期水質検査では異常が見られなかった。今回の水質事故の発見では、このような事業者間の日程調整が功を奏したといえる。

平成6年度から平成10年度に実施された8つの大規模水道事業者等に対するアンケート調査では、水質事故のうち水道事業者等が発見した事例が約3割、公共機関が発見した事例が約3割、住民や釣り人からの情報が2割程度であった。水質事故対応の即応性の観点からは、事故発生直後に、原因者からの即時の報告が望まれる。しかし、調査結果では、原因者からの通報は事故全体の5%程度であった(日本水道協会, 2002)。

魚の浮上、油流出など目視で発見可能な異常については、公共機関の河川監視や住民等からの通報で発見されやすい。水道事業者等からの報告には、これらに加え、水道水からの異臭味の感知や定期水質検査における水質異常を検知したもの等が含まれる。

今回のように、排出基準等の設定がなく、無色、無臭で魚毒性が低く、水質事故として検知することが難しい物質を発見するには、何らかの水質検査を実施する必要がある。

浄水場には、工程管理のために浄水処理工程の各地点に濁度計やpH計、塩素要求量計等の多数の水質計器が設置され、連続的な水質測定が実施されている。また、油膜・油臭センサーやかび臭センサー、トリハロメタン計等の特定の物質を測定する連続計器が設置されている浄水場もある。





ら、難しい判断を迫られたと考える。

#### 4. 発生源の特定と排出者との交渉

##### 4.1. 原因追及

塩素添加によりホルムアルデヒドが生じていることから、水道事業者等では事故当初からアミン類の可能性を考えていた。特にHMTは、平成15年に塩素添加でホルムアルデヒドが発生する同様な事故の原因物質であったことから、有力な候補として挙がっていた。

5月21日、厚生労働省と環境省が合同で「利根川水系における取水障害に係る水質事故原因究明連絡会議」を設置した。この会議で、国立医薬品食品衛生研究所が、原因物質の特定を受け持つこととなった（小林ら、2012）。事故時に採取した河川水を分析したところHMTを検出し、原因物質を特定した。5月24日に厚生労働省と環境省が合同で原因物質がHMTであることを報道発表した。

今回、原因物質の特定にあたって幸いしたことは、平成15年に同様な事故の対応経験があったことである。現在、日本で使用されている化学物質が数万とも10万ともいわれ、さらに増加する中、未知の原因物質を同定することには困難を伴う。今後は、未知物質の同定技術の向上が望まれる。

現在、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC-MS）を用いた揮発性及び半揮発性の1,000物質以上の一斉分析等の技術開発（門上ら、2004）がなされている。また、水質事故の監視体制を強化するために、厚生労働科学特別総合研究事業「水道水原

水の突発的汚染事故発生時の監視体制の構築に関する研究」が行われている。その検討の中で親水性の高い物質については、液体クロマトグラフ-飛行時間型質量分析計（LC-TOF-MS）による多成分同時分析の開発が行われている（厚生労働省、2012）。

これらの分析技術の発展により事故時の未知物質同定が、迅速かつ網羅的になっていくものと考えられる。

発生源の特定は、河川における原因物質の測定による事故発生源の絞り込みと、原因物質と推定される化学物質を取り扱う事業者への立ち入りの二方面から実施された。

東京都、埼玉県などの水道事業者等や群馬県、埼玉県環境部局は、利根川本川・支川の水質調査を実施し、ホルムアルデヒド生成能の測定結果から、発生源は利根川支川烏川の中流域であることを捉えた。

それと同時期に群馬県、埼玉県環境部局は、平成15年に同様な事故の原因物質となったHMTを排出する可能性がある事業場への立ち入りを実施した。特にD社に対しては、5月18日、19日及び21日に立ち入り調査を実施し（埼玉県、2012a）立ち入り時に、工場排水には異常がなかったこと、廃棄物としてHMTを排出していることを把握した（表1）。D社は県の指導を受け廃棄物の排出を停止した。埼玉県と群馬県は、他の事業者からの排出が少ないことの確認も行った上で、HMTの排出ルートを確定した。立ち入り時に入手した廃液を埼玉県環境科学国際センターにおいて実験的に処理を行い、産廃処理における除去率を算定し、処理委託されたHMT廃液約10.8t中の6tが河川に放流されたと推定した。

平成22年度の厚生労働省（2011）による水源水質事故の集計結果では、発生した204件中の119件、約6割が原因不明となっている。今回のように発生源だけでなく、発生量や発生の期間等も明確となっているケースは稀である。

河川調査による発生源の特定のためには、物質が測定可能な濃度レベルで流下しているときに測定を行わなければならないが、原因物質の代替指標が測定可能である場合、調査が可能となる。

##### 4.2. 排出者と水道事業者等との交渉

被害を受けた水道事業者等は、原因物質を河川に排出した産廃業者ではなく、D社に対して賠償

表1 産廃業者のHMT含有廃液受入れ量と処理量

月日	受入量(トン)	処理量(m <sup>3</sup> )
5月10日	9.72	6.5
	9.32	
5月11日		7.5
5月12日		1.0
5月14日		3.0
5月15日	9.27	8.0
5月16日	9.46	8.0
5月17日	9.52	8.5
5月18日		9.0
5月19日		1.0

※平成24年6月7日群馬県報道発表資料より作成

請求を行った。両者の協議の経緯は以下のとおりである。

6月8日、関係の水道事業者は、水系の水道事業者等の集まりである利根川・荒川水系水道事業者連絡協議会としてD社に要請を行っている。D社は、平成15年にも同様の事故を起こし、事態の重要性を認識していたことが容易に推察されるため、排出者責任を問い、廃液処理の適正な実施に向けて抜本的な対策を講じるように要請した。

7月26日、茨城県、埼玉県、千葉県、東京都の水道事業者等はD社に総額約3億円の損害請求を検討していることについて提示した。その後の交渉で合意に至らなかったため、12月26日、被害を受けた13水道事業者等が、民法第709条の規定による不法行為に基づく損害賠償請求を行った。請求総額は約2億9390万円、内訳は、活性炭追加費用、検査費用、水道減収分、応急給水費、人件費等であり、各水道事業者等が被った費用を請求している。しかし、期限の平成25年1月18日にD社より支払がなされなかったため、各水道事業者等は事後の対応について、訴訟も視野に入れて検討している（平成25年4月現在）。

水道事業者等は、D社は平成15年の事後対応でHMTの性質は十分認識しており、かつ廃液処理の委託時にその危険性を処理業者に十分伝えていないことから、今回の事故に対して責任があるとした。そのため、最終的に河川にHMTを流出させた産廃業者ではなく、排出者であるD社に対して賠償請求を行った。

D社は、損害賠償の支払いを行わなかった根拠として、

- ・埼玉県環境部が、全窒素濃度等の試験成績書やサンプルを提供しており、廃棄物に関する情報を秘匿したとは認められず、契約書にHMTの情報を記載しなかったことは、廃棄物処理法第12条第6項に定める委託基準違反には該当しないとした点

- ・廃液の処理を行った産廃業者が水質汚濁防止法に規定されている排水基準を遵守できていたのかという点

の2点を非常に重要な事項であるとした(DOWAハイテック株式会社, 2012)。

## 5. 事後の行政的対応

環境省は、水環境規制部署と廃棄物規制部署が合同で「利根川水系における取水障害に関する今

後の措置に係る検討会」を設置し、3回の会議を経て、8月に検討会の中間取りまとめを公表した(環境省, 2012)。

中間取りまとめを反映して、環境省は以下の対応を実施した。

- ・HMTを水質汚濁防止法上の指定物質に追加(10月1日施行)

- ・排出水のホルムアルデヒド生成能の目安を0.8mg/Lとして管理することとする、HMTの排出に係る適正な管理の推進についての通知を发出(9月11日)

- ・HMTが廃棄物に含まれる場合は、委託時にその旨情報提供するという、HMTを含有する産業廃棄物の処理委託等に係る留意事項の通知を发出(9月11日)

- ・HMTを要調査項目に追加

群馬県は、事業者におけるHMTの適正管理のための指針策定や排出量・移動量の届出等を、「群馬県の生活環境を保全する条例」に盛り込む一部改正を行い、平成25年4月1日に施行した(群馬県, 2012)。

埼玉県は、6月15日、ホルムアルデヒドを生成するおそれのある物質の廃棄及び排出に関して指導要綱を策定した。ホルムアルデヒド生成能として排出基準0.8mg/Lを定め、取扱業者等に測定を求めている(埼玉県, 2012b)。

厚生労働省は今回の事故を踏まえ、塩素等消毒剤と反応し問題となる物質を産生する物質(消毒副生成物前駆物質)について検討するため、「水道水源における消毒副生成物前駆物質汚染対応方策検討会」を設置した。検討会では、原因となり得る化学物質の抽出、生成メカニズム、水道施設における低減方策等の検証を行い、最終的に水道水源における水質事故のリスクに応じた施設整備及び管理のあり方を取りまとめた。検討会のとりまとめを踏まえ、厚生労働省は、平成25年3月に水道水源における水質事故への対応の強化について通知を行った(厚生労働省, 2013)。

さらに根本的な対応を行うためには、化学物質規制担当部署との連携も必要となる。

活性炭で除去しにくい親水性物質や、塩素やオゾン処理に対して難分解性の物質、塩素と反応して健康影響のある物質や臭気物質を生じる化学物質など、水道において問題となる物質について、化学物質の取扱者に認知させ、排出を抑えること

は一つの課題となる。

また、水道水源地域において、問題となる化学物質がどこでどれだけの取り扱われているかを把握することについても、化学物質規制担当部署との連携により対応の向上が図れるものと考ええる。

現在、一番多くの化学物質の排出量等を網羅しているのが、化学物質排出把握管理促進法（PRTR法）による排出量・移動量の届出情報である。排出量や健康影響等の情報を元に、水道や環境系の水質規制対象物質以外についても、水質事故の原因となる可能性のある物質を事前に把握していく必要がある。

## 6. 今後の事故対応に向けて

これまででも、水道事業者、河川管理者、環境部局等は、事故連絡体制の整備、事故対応訓練、河川監視、工場等への注意喚起など水質事故への取組を行ってきた。しかし、今回の事故を契機に多くの重要な問題が浮き彫りとなった。主なものについて以下に示す。

- ・水質事故検知手法の改善と事故対応に資する迅速簡易な分析法の開発
- ・適正な情報伝達体制
- ・給水停止による社会的影響と水質基準超過により生ずる健康リスクとのバランスに関する評価
- ・水質事故の影響を回避するための多様な機関との連携と手段の採用
- ・多様化した発生源に対応する汚染源の追及体制
- ・未規制物質による水質事故発生の責任
- ・水質事故を発生させる可能性のある未規制の化学物質の把握
- ・塩素と反応して問題となる化学物質に変化する物質、処理が困難な化学物質や難分解性物質など、利水上の問題となる化学物質の水源における管理

以上、このような課題を検討することが、水道の危機管理能力のさらなる向上に寄与するものと考ええる。

## 参考文献

石丸昌志, 内野順司, 吉田豊彦 (2012) 利根川・江戸川水系のホルムアルデヒド汚染による透析治療への影響と千葉県透析医会の災害対策本部の活動報告, 日本透析医雑誌, 27(3) 463-467  
独立行政法人 製品評価技術基盤機構他 (2008)

化学物質の初期リスク評価書 ver.1 No.107 ヘキサメチレンテトラミン

DOWA ハイテック株式会社 (2012) 東京都水道局他 12 団体からの請求について, <http://www.dowa.co.jp/jp/ir/pdf/news2012/release121226.pdf> (2013年4月10日確認)

群馬県 (2012) 群馬県の生活環境を保全する条例の一部改正について, <http://www.pref.gunma.jp/04/e0900061.html> (2013年4月10日確認)

門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博 (2004) 有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発, 分析化学, 53(6), 581-588

金見拓, 阿部進, 土屋かおり, 小林康, 今井春江, 小山祐樹, 矢野代一, 舟洞健二, 勝股里紗, 岩永秀, 小野隆司 (2012) ヘキサメチレンテトラミンの浄水処理過程での挙動, 水道協会雑誌, 81(10), 28-34

環境省 (2012) 利根川水系における取水障害に関する今後の措置に係る検討会資料, [https://www.env.go.jp/water/confs/tonegawa\\_intake.html](https://www.env.go.jp/water/confs/tonegawa_intake.html)(2013年4月10日確認)

Kiwa Water Research (2008) Real-time on-line monitoring of contaminants in water <http://www.waterrf.org/PublicReportLibrary/4025.pdf>(2013年4月10日確認)

小林憲弘, 杉本直樹, 久保田領志, 野本雅彦, 五十嵐良明 (2012) 利根川水系の浄水場におけるホルムアルデヒド水質汚染の原因物質の特定, 水道協会雑誌, 81(7), 63-68

国土交通省関東地方整備局河川部河川環境課 (2012) 水質事故時における対応について ~管理ダムによる対応事例~, 河川, 68(12), 38-41

厚生労働省 (2003) 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について, 健水発第1010001号厚生労働省健康局水道課長通知

厚生労働省 (2011) 平成23年度全国水道関係担当者会議資料 資料8-4 水質汚染事故による水道の被害及び水道の異臭味被害状況について, <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/tantousya/2011/02.html> (2013年4月10日確認)

厚生労働省 (2012) 平成24年度水道水源における消毒副生成物前駆物質汚染対応方策検討会資料, <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/>

kenkou/suido/kentoukai/shoudoku.html (2013  
年4月10日確認)

厚生労働省(2013) 水道水源における水質事故への  
対応の強化について、健水発0328第2号厚生  
労働省健康局水道課長通知

日本水道協会(2002) 突発水質汚染の監視対策指  
針2002

埼玉県(2012a) 県政ニュース 2012年5月25日  
版, [http://www.pref.saitama.lg.jp/news/page/  
news120525-10.html](http://www.pref.saitama.lg.jp/news/page/news120525-10.html) (2013年4月10日確認)

埼玉県(2012b) 埼玉県ホルムアルデヒド原因物質  
を含む液状の産業廃棄物及び排水に係る指導  
要綱, 平成24年6月15日環境部長決裁



【総説論文】

## 水道側から見たホルムアルデヒド水質事故関連の リスク管理制度とその課題\*

### Risk Management Framework Related to the Accidental Formaldehyde Contamination in Water Supplies along the Tone River Basin

浅見 真理\*\*, 小坂 浩司\*\*, 大野 浩一\*\*

Mari ASAMI, Koji KOSAKA and Koichi OHNO

**Abstract.** Formaldehyde concentration in treated water in some water treatment plants along the Tone River exceeded the Drinking Water Quality Standard in Japan in May 2012. Water supply was halted in five cities and approximately 870 thousand people were affected by this accident in Tokyo metropolitan area. It was finally proved that, over 10 tons of hexamine, a formaldehyde precursor, was transported into a waste treatment factory without an appropriate notice from the emitting chemical company and discharged from the waste treatment factory. It then contaminated the river water, introduced into water treatment facilities, and transformed into formaldehyde by chlorination in water treatment. We hereby describe governmental risk management framework in this situation and show future direction.

**Key Words:** Risk management, formaldehyde, drinking water, water quality accident, regulation

#### 1. はじめに

2012年5月、水質基準値を超える有害物質のホルムアルデヒドが浄水場の水道水から検出され、利根川水系の浄水場で取水を一時停止した。千葉県では、野田や柏、流山など東葛地域の5市、最大36万世帯、約87万人が給水停止の影響を受けた。化学メーカーがヘキサメチレンテトラミン（以下、ヘキサミン）という化学物質の多く含まれる廃棄物処理を委託した業者が、中和処理のみで排出したため、利根川に10 t相当以上のヘキサミンが流れ、その物質が、浄水処理における塩素処理により、水道水質基準項目であるホルムアルデヒドを生成したものである。

この事故は、廃棄物処理制度上の位置づけ、物質固有の特性、事故の地理的・時間的特性などに

特徴があった。原因物質は、排水基準や水質基準に無く監視されにくく、化学メーカーは廃棄物処理業者に化学物質としての含有量、特性等に関する情報伝達を行っていなかった。そのため、廃棄物処理業者が内容物の特性を知らずに中和処理し放流したことは、このような物質の廃棄物処理制度上の位置づけに一端があった。物性では、ヘキサミンは臭いや油膜形成はなく、親水性が高く、活性炭で除去されないことや塩素との反応性の高いアミン類の中でも他の物質に比べてかなりアルデヒドを生成しやすい3級アミンであった。また、事故は、首都圏の水源で起こったため、被害を受けた水道の規模、影響人口も大きく、週末の首都圏で大規模な断水が生じたため、報道も多かったことなども特徴として挙げられる。

\* 2013年6月26日受付, 2013年7月22日受理 (改訂版受理)

\*\* 国立保健医療科学院 (National Institute of Public Health)

ここでは、本件に関する行政的な管理制度や体制について検討すると共に今後の課題に関する考察を行いたい。

## 2. 水質関連の法律における管理制度

水系への化学物質の排出には十分な注意が必要である。水質に関連した法律としては、多くの排出源から水系に排出される主な化学物質には、公害対策基本法の規定に基づく環境基準や水質汚濁防止法（水濁法）に基づく排水基準が定められている（図1）。また、同法では、過去に事故を起こした物質や水道水質基準に定められた物質で、事故的に水系への流出が懸念される物質について、事故時の措置における指定物質（事故的な放出の場合、速やかに県に報告し、適切な対応をとるべき物質）を定めている。ヘキサミンは、それ自体の毒性は強くなく、広く使われている物質ではないとされ、特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（化管法）第一種指定化学物質（PRTR物質）にはなっていたものの、排水基準等は設けられていなかった。

また、1社の使用量が90%を占める物質であった。また、ヘキサミンは親水性が高く水処理が困難もしくは多大な費用がかかることから、通常は焼却処理が行われていた。

これらの状況から、通常の処理が行われていれば、このような事故は起こらなかったと考えられる。排水基準がないためにこのような事故が起こったとの指摘もあったが、ヘキサミンは通常水系に排出されないこと、物質そのものの測定には特

殊な機器を要すること、広く一般的に使われる物質ではないことなどから、全国的に排水基準を設けて管理することは必ずしも利点が多くないと考えられる。

これまでのところヘキサミンは、2012年9月に水濁法の事故時の措置における指定物質に加えられたが、筆者の知る限り、2013年7月現在、ヘキサミンに関する排水基準が設定される予定はない。

## 3. 廃棄物の管理制度に関する課題

今回一番課題であったのが、このような化学物質の廃棄物の処理及び清掃に関する法律（廃掃法）上の位置づけであると言えるだろう。廃掃法は、廃棄物処理業者や周辺住民の安全を守る性質が強く、爆発や引火防止などは配慮されているが、化学物質の移動の把握や浄水処理障害防止という観点で十分考慮されているとはいえない。

廃掃法においては、事業者は廃棄物の適正な処理の方法についての情報を処理業者に提供する責務がある。この場合、化学メーカーは、ヘキサミンが水道の塩素と反応するとホルムアルデヒドを生成することを過去に指摘され認知しており、水系での処理が難しいことを把握していたと考えられる。現に平成24年度当初埼玉県に提出された廃棄物処理計画では外部に委託し焼却処分を行う計画が記されていたが、今回は元の委託先の都合により委託先及び処理方法が変更され、新しく委託が行われた。

廃棄物を適正に処理をするためには、まず十分中身が明らかである必要があり、この点から運搬業者、処理業者への情報伝達が非常に重要である。廃棄物処理業者に処理委託に出す際に必要な情報提供をするよう環境省のガイドラインが定められ（環境省、2006）、その中で、廃棄物の中に含まれる物質や、取り扱う上で想定される事項や処理の指示などの留意事項について記すデータシートがある。PRTR物質に相当する物質が1%以上入っている際には記載することなどが求められていた（環境省、2006）が、今回はそのような情報は伝達されていなかった。これはガイドラインであったため、法律等に明記されておらず、化学物質メーカーに告知義務があったと解釈できるかは論点であった。

その後、内容物や注意すべき特性を明示するよう情報伝達の改善に関する検討が行われ、ガイド

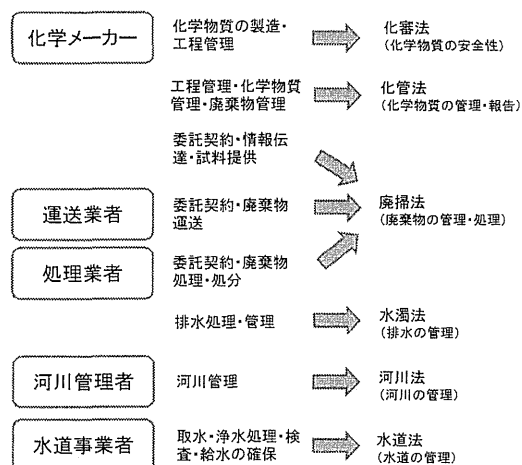


図1 利根川ホルムアルデヒド水質事故に関連する機関の役割と関連する法律

ラインが更新された（環境省，2013）。特に，PRTR物質に関して，対象事業所であるか否か，委託する産業廃棄物が該当するか否か，PRTR物質に該当する場合にはその物質名を記載すること，ホルムアルデヒドを生成しやすい物質として，ヘキサメチレンテトラミン（HMT）に加え，1,1-ジメチルヒドラジン（DMH），N,N-ジメチルアニリン（DMAN）等7物質を明記することとしたこと，MSDS（化学物質安全性データシート）等を参考にして，消防法に定める危険物，特定化学物質，労働安全衛生法施行令に定める有機溶剤，毒物及び劇物取締法に定める毒物及び劇物，悪臭防止法に定める特定悪臭物質かどうかを明記すること，また，排出業者と処理業者の双方向コミュニケーションが重要であることなどが強調された。

また，廃棄物情報の提供時期について，見積時から廃棄物データシートを使って排出事業者から情報提供をし，排出事業者と処理業者の双方が確認，署名して，契約書に添付すべき旨が明記された。これらのことから，廃棄物中の含有物の確実な情報伝達が改善することが期待される。

加えて，国だけではなく，県条例等においてもこのような物質の管理改善が図られている。今回の事故を受けて，埼玉県では『ホルムアルデヒド原因物質を含む液状の産業廃棄物及び排水に関する指導要綱』（埼玉県，2012）が制定され，排水中のホルムアルデヒド生成能を管理することが示された。また，群馬県では『群馬県の生活環境を保全する条例』の一部を改正（群馬県，2012）したことで，同流域での同種の事例の防止には一定の効果があると考えられる。特に，群馬県の条例ではホルムアルデヒド原因物質だけでなく，水道水への影響が大きい化学物質を対象に事業者が自主管理を推進することなどが規定された。

一方で，化審法でも，良分解性の化学物質が含まれ（厚生労働省他，2010），環境中で分解しやすい化学物質も対象に含まれるようになったが，浄水処理への障害防止の観点はまだ弱く，今後の検討が必要であろう。厚生労働省の検討会で過去の水質事故や研究上で浄水障害や消毒副生成物前駆物質であることが明らかとなった物質などのリスト化を行っており（厚生労働省，2013），今後そのような物質を使用する事業所等において排出に留意することなどが望まれる。

今回の事故では，関係省庁の連絡会が開催され，

国土交通省，水資源機構等の協力により，利根大堰の取水停止やダムの緊急放水が行われたことは，ホルムアルデヒド濃度の低減に寄与したと考えられる。渇水期などには同様の対応が可能とは限らないが，今後も事故発生時にはこのような連携が行われることが望ましい。

#### 4. 水道事業者の管理体制に関する課題

水道事業者は，水質の安全性確保と給水の確保両方の責務があり，健康影響の可能性のある水質であれば給水停止した場合の影響を勘案し，給水停止の判断を行う必要がある。

厚生労働省健康局水道課長通知（厚生労働省，2003a）では，水質異常時の対応について，『水質検査の結果，水質基準を超えた値が検出された場合には，直ちに原因究明を行い，基準を満たすため（中略）必要な対策を講じること。なお，水質検査結果に異常が認められた場合に，確認のため直ちに再検査を行うこと。』が示されている。特に，病原性微生物や急性毒性の懸念がある項目以外の水質基準は，超過した場合に直ちに単純に給水を止めることを企図しているものではない。

同通知では，ホルムアルデヒド等の『項目は，長期的な影響を考慮して基準設定がなされているが，検査ごとの結果の値が基準値を超えていることが明らかになった場合には，直ちに原因究明を行い所要の低減化対策を実施することにより，基準を満たす水質を確保すべきであること。基準値超過が継続すると見込まれる場合には，水質異常時とみて別添3（水質異常時の対応）に従い所要の対応を図るべきであること。』とある。

同通知の別添3（厚生労働省，2003b，付録1参照）においては，健康関連項目（付録1の下線(A)の部分）については，基準値超過が継続することが見込まれ（下線(B)の部分）人の健康を害するおそれがある場合（下線(C)の部分）には，取水及び給水の緊急停止措置を講じ，かつ，その旨を関係者に周知させる措置を講じることを求めている。しかも今回は，浄水場以降の過程にある水（下線(D)の部分）が汚染されていた。

本件においては，以前の水質汚染事例から，かなり早い段階から原因物質としてヘキサミンが疑われたものの，当初排出者が分からず，汚染継続の期間やその他の物質の含有程度も不明であった。ホルムアルデヒドが付録1下線(A)の健康項目であり，当初は原因不明で原水から検出されな

いホルムアルデヒドの塩素処理後の濃度が変動していたため、下線(B)のように基準値超過が「継続」もしくは更に「悪化」する恐れがあった。また、原因物質が、一般的な凝集沈殿ろ過処理や粉末活性炭による浄水処理で除去できない物質であり、塩素処理によりホルムアルデヒドを生成する物質であったため、浄水場以降の過程にある水(下線(D)の部分)が汚染された。しかも、ホルムアルデヒドが健康関連項目であったため、安全側にたてば、「人の健康を害するおそれがある」(下線(C))と判断せざるを得なかったと解釈できる。このため、取水停止が行われ、水の融通が不可能な施設では送水停止により一部地域の断水を余儀なくされた。

給水停止か継続かの判断を行うのは一義的には水道事業者であるが、今回のような原因不明の場合は、いつまで汚染が続くかわからず、継続可能性の判断が難しい。また、水質事故において原因が不明で、継続の見込みが立たない場合は、給水停止の判断を行うと、代替策として大量の水の応急給水手段も確保する必要がある。その場合は、防災部局や他の水道事業者の支援を仰ぐなど、膨大な業務が発生する。また過去の事例では、病院への給水の確保や貯水槽への給水が困難であること、断水後は管路の表面状態が変化して残留塩素が検出されにくくなり、給水再開まで時間を要するなどの技術的問題も大きい。

その他に、今回は下記のような障害があった。

- ・一度給水停止を行った地域では、給水再開までの流路の変化等により濁度が上昇し、通水後の濁りが顕著であった。
- ・特に用水供給受水団体への連絡は送水停止直前であったため、汚染水が浄水施設内に入ってしまった。

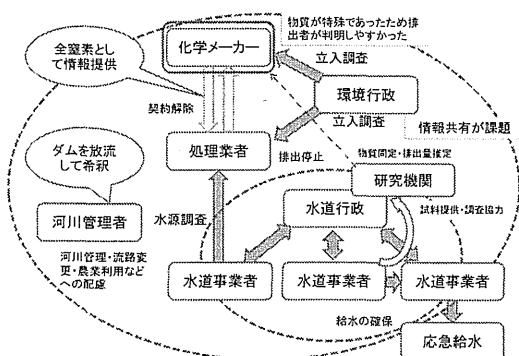


図2 利根川ホルムアルデヒド水質事故に関連した機関事故時の対応

・浄水場に入った汚染水に対する排水設備がなく、汚染水の排水先の確保が困難であったため、浄水場の再開が遅れてしまった。

・応急給水拠点が分かりにくい、少ない、土日で職員の招集が困難、拠点となる学校担当者との連絡がつかず開門が困難であった。

・応急給水拠点が家から遠い住民も少なくなかった。

・住民からの問い合わせが多く、電話回線不足や職員の対応で業務が大幅に混乱した。

以上のような課題や上流施設の把握等に関しては、平常時から水安全計画や水質事故対策マニュアルの策定が求められているが、水安全計画の策定は、アンケートに回答した水道事業者のうち9% (策定中を含めても16%, 平成24年末現在(厚生労働省, 2013))であり、今後一層の内容の充実と推進が求められる。

昔なら生活用水として使える井戸水も残っており、また断水経験のある方も多かったと思われるが、これだけ水洗トイレや高層ビルが増加すると、断水時や断水再開直後の生活への影響が非常に大きい。給水停止に関する検討は他稿(大野, 2013)に示すが、生活用水の重要性をよく検討して、やむを得ない場合は、飲用制限を周知しつつ、できるだけ断水を回避する方策を考える必要もあるであろう。

## 5. 関係者、関連機関の連携に関する課題

今回の事故では、関連機関の連携が極めて重要であった。水質異常の検知は、埼玉県の水質検査であり、埼玉県の環境行政との連携により、過去に同様の事象を起こす物質を排出していた化学メーカーへの聞き取りが行われ、群馬県の廃棄物処理業者に引き渡されたことが分かった。そこで、群馬県、高崎市の環境部局が廃棄物処理業者に立ち入り、廃液の移動経路が確認された。一方で、当院を含めた研究機関の協力により北千葉広域水道企業団の試料から原因物質となったと考えられるヘキサミンが検出され、この物質がPRTR物質であったことから、ヘキサミンの届出使用量が多い化学メーカーの関与が強く示唆された。

図2にこれらの解明や対策に関係した機関の概念図を示す。平常時からの関係者間の情報共有が重要かつ課題であり、関係行政部局や水道事業者は、今後も連携体制を含めた訓練の実施、上流の工場の把握など、危機管理体制の向上が必要であ