

5. 大阪市の給水栓末端におけるトリハロメタン濃度の推移とその生成特性

尾花百合子
吉村 誠司
山岸 耕助
服部 晋也

1. はじめに

水道法では微生物学的安全性の確保を目的とした塩素消毒が義務づけられており、その際、水道水中に含まれている有機物が塩素と反応することで微量の消毒副生成物（以下、DBPs）が生成される。このDBPsのうち、トリハロメタン類（以下、THMs）やハロ酢酸類など9項目が水道水質基準項目として定められており、有機物の濃度や塩素の添加量及び水温が高い場合は水道水中のDBPsの濃度が増加することが知られている。

大阪市では、オゾン・粒状活性炭（以下、GAC）処理を導入した高度浄水処理によって、DBPsの前駆物質である有機物の分解・吸着除去が可能となるとともに、二次配水場への追加塩素注入設備の導入や残留塩素シミュレーションによる残留塩素制御手法によって、水道水中の残留塩素の低減化・平準化に努めてきており¹⁾、DBPs濃度は、平成12年の高度浄水処理導入以前の前塩素処理や中間塩素処理時に比べて、大幅に低減化することが出来ている²⁾。

一方、高度浄水処理された水道水中におけるTHMsの生成特性についての知見は十分ではなく、また平成12年度以降、市内給水栓における残留塩素濃度の平準化や危機管理対応を目的に、2次配水場に追加塩素注入設備が設置され、当局における高度浄水処理導入時と現在の塩素制御は大きく異なっている。さらに、平成27年度より塩素注入を強化している配水区域が存在しているため、従来よりもDBPsの濃度が増加している可能性がある。

そこで、高度浄水処理を導入した平成12年度から現在に至るTHMs濃度の挙動を再評価するとともに、THMs生成に関わる各因子がTHMs生成特性に及ぼす影響についても調査を行ったので報告する。

2. 調査方法

2. 1 調査地点及び調査頻度

調査地点は、図-1に示す本市の定期水質検査地点（21ヶ所）とした。21ヶ所のうち6ヶ所（図-1の⑧、⑨、⑩、⑫、⑬、⑭）は、二次配水場もしくは給水塔にて追加塩素注入を行った配水エリア内に位置する。調査期間は、平成12年5月から平成29年10月とし、平成29年3月までは奇数月の年間6回、平成29年5月以降は各月で調査を行った。また、浄水場でのTHMs生成量を評価するために、高度浄水処理過程の塩素処理前の処理水であるGAC処理水も調査対象とした。

2. 2 測定項目と測定方法

測定は、THMs（プロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、プロモホルム、クロロホルム）、残留塩素、蛍光強度及び臭化物イオンの7項目について行った。

残留塩素濃度は、ポータブル残留塩素濃度計を用いて、採水時に速やかに測定した。THMsは、採水時にpH3程度に調整及び脱塩素処理を行い、ページ&トラップガスクロマトグラフ質量分析計を用いて測定した。蛍光強度は蛍光分光光度計を用い、特徴的な励起波長(Ex)/蛍光波長(Em)の組み合わせとして、それぞれ①Ex 330nm/ Em 430nm、②Ex 230nm/ Em 370nm、③Ex 285nm/ Em 365nm、④Ex 275nm/ Em 315nmを選定

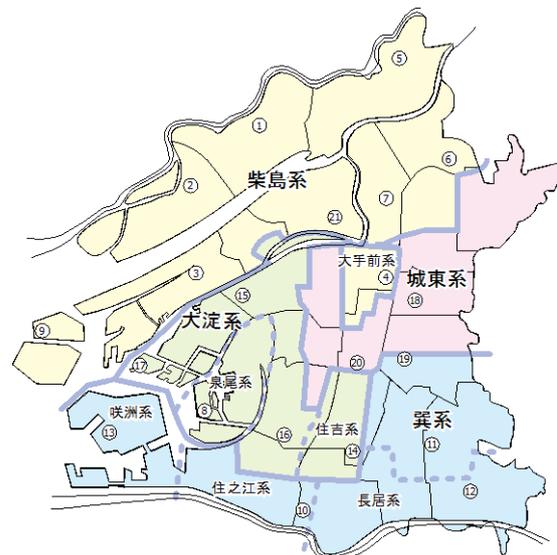


図-1 調査地点

し、測定した。臭化物イオンは、イオンクロマトグラフを用いて測定した。

2. 3 残留塩素シミュレーション式と塩素Ct値

配水過程の流達時間は、管網計算により算出した。本市では、配水場を拠点とする分散型塩素注入システムの効果を最大限に発揮するため、配水過程での残留塩素減少をシミュレーションにより事前に予測し、複数の塩素注入点で過不足の無いきめ細やかな注入制御を行っている¹⁾。そこで、DBPsの生成量と塩素濃度と接触時間の積（以下、塩素Ct値）の関係を調べるため、残留塩素シミュレーション式を流達時間で積分した次式を用いた。

$$\text{塩素Ct値} = \frac{C_0}{k} \{ \exp(-kt) - 1 \} \dots (1)$$

C_0 : 初期の塩素濃度 t : 管路を流達する時間（塩素との接触時間） k : 塩素濃度に係る減少速度係数

2. 4 塩素処理実験

塩素処理後のTHMsの生成挙動を評価するため、GAC処理水に塩素注入濃度が0.3、0.6、0.9、1.2mg/Lになるよう添加し、経時的に採水を行い、2. 2に示した項目について測定した。

2. 5 有機物指標の評価

水道水中の有機物の指標としては、全有機炭素（TOC、原水はDOC）、紫外線吸光度（UV260）、蛍光強度が挙げられるが、塩素処理前後（GAC処理水と浄水）における指標項目の変化量が大きい程、前駆物質の変化を把握しやすいと考えられる。そこで、GAC処理水、浄水の指標項目値の割合を確認した（図-2）。その結果、蛍光強度（①:Ex 330nm/Em 430nm）は、TOCやUV260に比べて、塩素処理前後での減少割合が大きかったため、本調査における有機物指標とした。

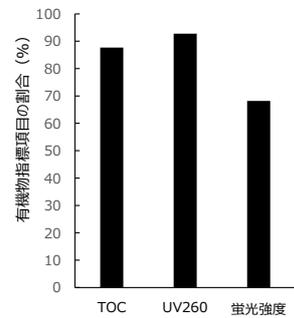


図-2 GAC処理水に対する浄水有機物指標の割合 (平成28年度)

3. 調査結果

3. 1 市内給水栓水質調査

3. 1. 1 市内給水栓水におけるDBPs及び

THMsの検出状況

本市水道水中の消毒副生成物11項目について、平成28年度における年間最大値が水質基準値に占める割合を図-3に示した。THMsは臭素酸に次いで高い割合となっていた。また、THMsの増加は一般に前駆物質濃度、塩素濃度、流達時間及び水温に影響を受ける。そこで、市内給水栓水におけるTHMsの年間最高濃度と本市3浄水場出口の塩素制御目標値の関係を図-4に示した。本市では、平成16年以降、5つの2次配水場に追加塩素注入設備の導入を順次行い、この期間に浄水場制御目標値は30%程度低減され、市内の残留塩素濃度の平準化が進められてきたものの、THMsの最高濃度は概ね0.03mg/Lとなり、大きく変化していない。また、THMsの最高値を示したのはほとんどが二次配水場配水エリアの給水栓水であったことを踏まえると、THMsの生成は、塩素との接触時間に大きく影響を受けていることが示唆された。

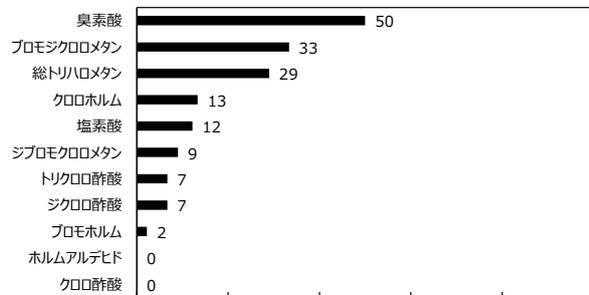


図-3 本市給水栓水における消毒副生成物11項目の年間最大値が水質基準に占める割合 (%) (平成28年度)

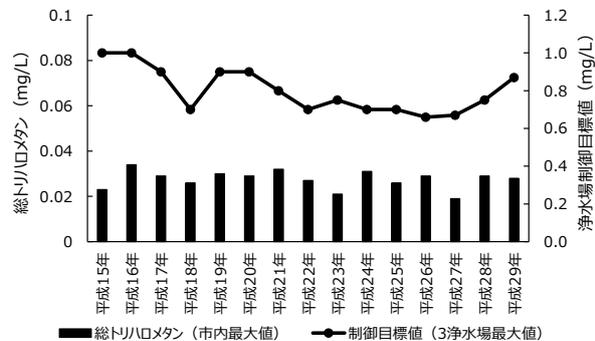


図-4 市内給水栓におけるTHMsと浄水場出口塩素濃度制御目標値の推移 (年間最大値)

図-5は、平成28年度における市内給水栓水21ヶ所のTHMsの測定結果の平均値と水温の関係を示したものである。年間を通じて採水場所は同一であることから、流達時間は概ね一定であると考え、THMsは低水温の場合は、濃度が低くなるということと、臭素系の構成割合が総じて高く、生成されやすいことがわかった。

3. 1. 2 市内給水栓水における高水温期のTHMsの検出状況

高水温期の7月～10月における各THMs項目の濃度を物質質量に換算し、各配水系統において、最も流達時間の長い地点(図-1の⑤、⑧、⑨、⑬)における各THMs項目の生成割合を図-6に示した。図-5では臭素系のTHMsの濃度が高い傾向にあったものの、物質質量で比較すると、生成割合はブromホルムが10%程度で、その他の3項目はそれぞれ30%程度の割合となっていた。また配水系統による違いや測定月による検出割合の差は確認できなかった。

3. 2 THMs生成特性の調査

3. 2. 1 塩素処理実験によるTHMs生成の考察

GAC処理水に対して、水温20℃で塩素注入率を変化させて塩素処理を行い、総THMs濃度と経過時間または塩素Ct値との関係を図-7、図-8にそれぞれ示した。

図-7では、塩素注入率が0.6～1.2mg/Lの場合には、総THMs濃度は全ての時間帯においてほぼ同程度となり、塩素注入濃度による生成速度の違いは確認できなかった。一方、0.3mg/Lの24時間後の総THMs濃度は他の注入濃度に比べて、低くなった。これは、24時間後に遊離塩素濃度が検出されなかったことから、THMsとなる前駆物質と塩素との反応が不十分であったためと考えられた。

図-8はTHMs濃度と塩素Ct値との関係を示した図である。塩素Ct値と総THMs濃度に相関関係がみられ、塩素注入率0.3mg/Lの24時間後のTHMs濃度についても、他と同様の相関関係を確認することができた。また、塩素Ct値が10mg・h/L以上の時はTHMs濃度がほぼ一定になっていたことから、THMsに生成される前駆物質が十分塩素化された状況では、塩素添加濃度に関わらず、ある塩素Ct値でTHMs濃度がほぼ一定になると推測された。次に各塩素注入率における蛍光強度の変化を図-9に示した。蛍光強度は塩素添加後、すぐに低下し、塩素濃度が0.6～1.2mg/Lの場合、塩素Ct値が4mg・h/L付近において、蛍光強度は

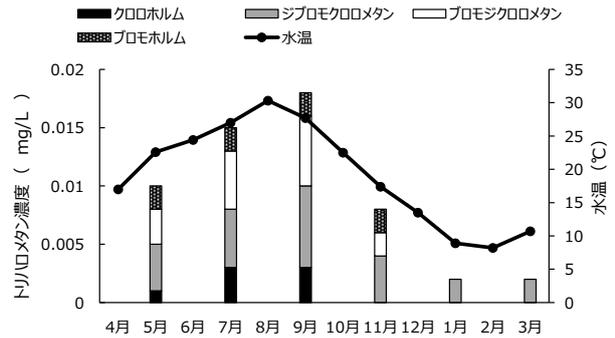


図-5 本市給水栓水21ヶ所のTHMsの平均濃度と水温の推移(平成28年度)

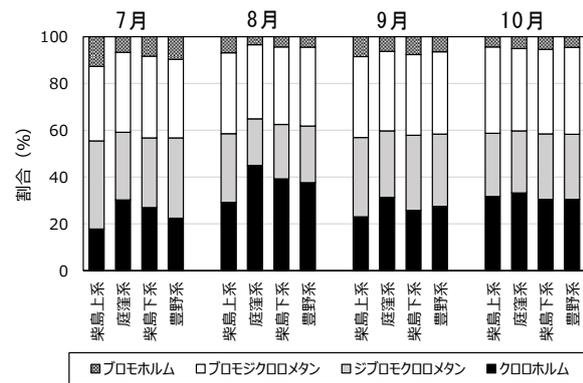


図-6 高水温期における市内給水栓水の各THMsの検出状況(平成29年度)

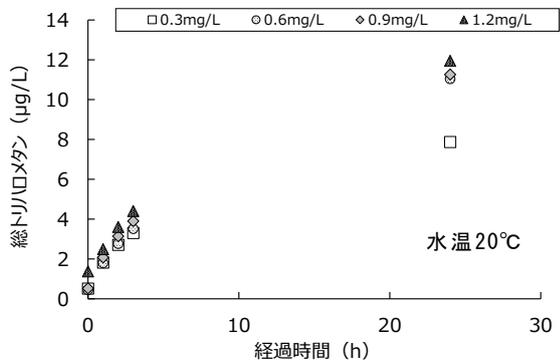


図-7 塩素処理実験における経過時間とTHMsの推移

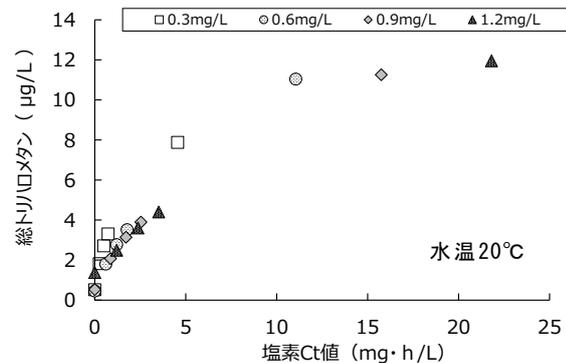


図-8 塩素処理実験における塩素Ct値とTHMsの推移

25付近の一定値となった。その後、塩素Ct値が増加しても蛍光強度は大きく変化しなかった。なお、塩素濃度0.3mg/Lの塩素Ct値 5 mg・h/L付近の蛍光強度が高くなっているのは、有機物と塩素との反応が不十分であったためと考えられる。

3. 2. 2 配水過程のTHMs生成の考察

平成29年7月の市内給水栓水の塩素Ct値に対する総THMs及び蛍光強度の関係を配水系統毎に示したものを図-10、図-11に示した。なお、塩素Ct値は浄水場出口以降の流達時間に基づく値としている。

THMs濃度については配水系統によらず、塩素Ct値が13mg・h/L付近になるとTHMs濃度が20~25付近の一定値になっていた。また、塩素Ct値が13mg・h/L以下の範囲では、塩素Ct値の増加に伴いTHMs濃度も増加しており配水系統毎の違いは確認できなかった。

一方、蛍光強度は塩素Ct値が増加しても大きな変化は確認できなかったが、配水系統により値にやや違いが認められた。このことから、蛍光を発する塩素と反応しやすい有機物が塩素注入直後の数時間で反応し、塩素化した蛍光強度成分として残留していることが予想され、一方で塩素化した蛍光強度成分は時間経過とともにTHMsを生成しているのではないかと考えられる。

4. まとめ

1) 本市の市内給水栓水における消毒副生成物の水質基準に占める割合の上位にTHMsがあり、ここ15年はTHMsの最大濃度が約0.03mg/Lと大きく変化していなかった。

2) 本市水道水中の総THMs濃度は、高水温期に高くなっており、水温による影響が確認され、総THMsに占める臭素系THMsの濃度としての構成割合は総じて高かった。一方、高水温期における総THMsを物質量について比較すると、クロロホルム、ジブロメクロロメタン、プロモジクロロメタン、プロモホルムの生成割合は、おおむね3 : 3 : 3 : 1となった。

3) 塩素処理実験の結果から、遊離塩素が存在する条件下では、総THMs濃度は、各接触時間においてほぼ同程度となり、塩素注入濃度による生成速度の違いは確認できなかった。また、総THMsの増加は塩素Ct値との相関がみられ、一定の濃度に収束する傾向にあった。この傾向は、市内給水栓水の水質検査と同様の結果となった。一方、水道水中の蛍光強度は、塩素添加直後に大きく低下したが、塩素Ct値が増加しても大きく変化しなかった。

5. 参考文献

- 1) 人見文隆、吉村誠司、淵上知弘：大規模配水システムにおける分散型塩素注入の最適化、平成26年度全国会議（水道研究発表会）概要集、pp572-573（2014）
- 2) 寺嶋勝彦、坂本浩一、中田延明：高度浄水処理による消毒副生成物の低減効果、水道協会雑誌、第72巻、第3号、pp28-35（2003）

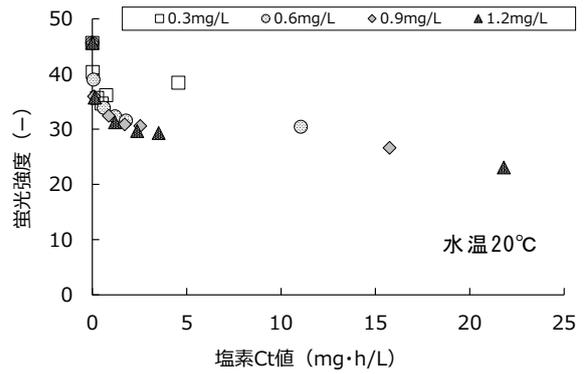


図-9 塩素処理実験における塩素Ct値と蛍光強度の推移

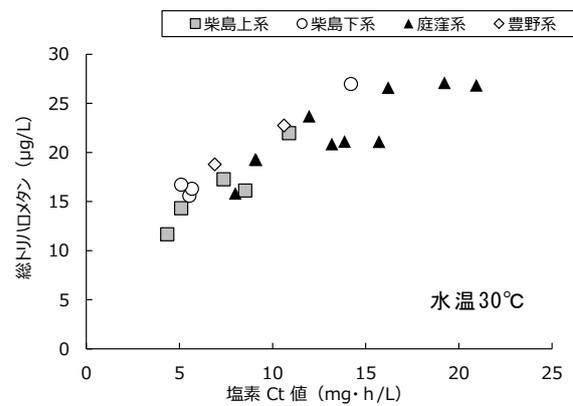


図-10 市内給水栓水の塩素Ct値とTHMs濃度の関係（平成29年7月）

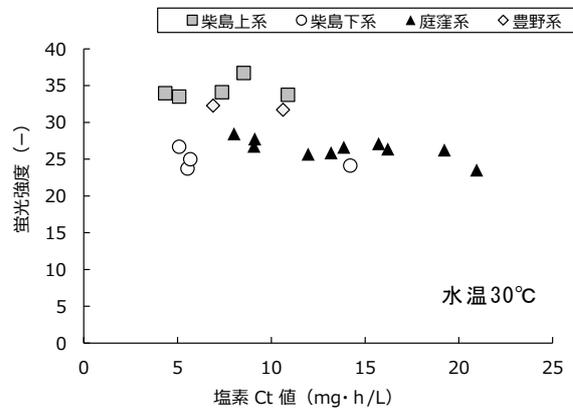


図-11 市内給水栓水の塩素Ct値と蛍光強度の関係（平成29年7月）