

4. 大阪市の高度浄水処理システムにおける消毒副生成物の実態調査

今村 康夫
今中 壮一

1. はじめに

本市では、発がん性の疑いのあるトリハロメタンの低減やかび臭原因物質の除去を主な目的として、オゾン処理と粒状活性炭処理を組み合わせた高度浄水処理を平成 10 年から平成 12 年にかけて柴島浄水場下系、庭窪浄水場、豊野浄水場、柴島浄水場上系に順次導入した。その結果、浄水中の総トリハロメタンは中間塩素処理時の約 4 分の 1 に低減され、かび臭原因物質については、低水温期において除去性が低下するものの、ほぼ除去できている。また、平成 16 年 4 月に施行された大幅な水質基準改正や、逐次改正により新たに対象となった水質項目についても、本市の高度浄水処理により対応できることを確認している。

今回、令和 3 年度水質基準逐次改正検討会¹⁾において、要検討項目に設定されているブロモクロロ酢酸及びブロモジクロロ酢酸の原水及び給水栓水における存在実態調査計画が示されたことを受け、本市の高度浄水処理システムにおけるハロ酢酸及び類似の分子構造を有するハロアセトニトリルの生成能を測定し、各処理過程における低減効果を評価するとともに、市内給水栓における上記ブロモ系ハロ酢酸 2 種の存在実態をとりまとめた。

2. 調査方法等

2. 1 大阪市の浄水処理フロー

本市の浄水処理では、図-1 に示すように急速砂ろ過池の前後で 2 段のオゾン接触池を設けている。オゾン注入制御はともに溶存オゾン濃度制御を基本としているが、中オゾン接触池では、一定の水温以上になるとオゾンの自己分解等により溶存オゾン濃度が検出されないため、溶存オゾンが検出されない期間はオゾン注入率の上限を 0.7mg/L に設定し、運用している。

一方、後オゾン接触池では、高度浄水処理を導入した当時は注入率制御を行っていたが、臭素酸が水質基準化することを受け、平成 14

年度より、臭素酸の制御を目的に溶存オゾン濃度を 0.2mg/L としたフィードバック制御に変更した。さらに、平成 20 年度には、かび臭原因物質の分解や後生生物の不活化を考慮し、溶存オゾン濃度(C)と接触時間(T)の積であるオゾン CT 値に基づく水質評価を開始し、後オゾン接触池におけるオゾン CT 値が 2.5 とするための各浄水場の溶存オゾン濃度の目標値を溶存オゾン濃度計までの流達時間を考慮して設定し、最適化を図った。

2. 2 分析方法

試料水に段階的に次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し、24 時間後の残留塩素濃度が最も 1mg/L に近い試料を検体として、ハロ酢酸生成能、ハロアセトニトリル生成能を求めた。

生成能の測定は、平成 15 年度までは、上水試験方法(1993 年版)²⁾に準拠し、電子捕獲検出器(ECD)を用いたガスクロマトグラフ法(GC-ECD 法)により行ったが、平成 16 年度以降は、ハロ酢酸は厚生労働省告示法³⁾別表第 17 に、ハロアセトニトリルは厚生労働省通知⁴⁾に準拠した。

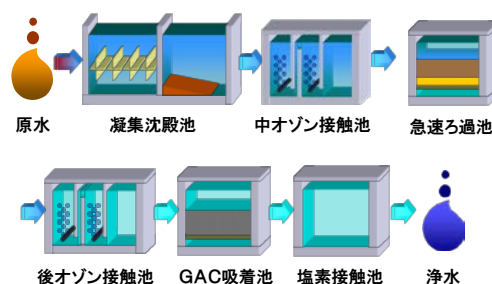


図-1 大阪市内における浄水処理フロー

2. 3 測定対象

柴島浄水場 3 系の高度浄水処理過程について、平成 12 年度から平成 18 年度にかけて計 40 回(年 4 回から 7 回の頻度)測定を行った。図-1 に示す原水、凝集沈澱水、中オゾン処理水、急速砂ろ過水、後オゾン処理水、GAC 処理水を採水し、表-1 に示した成分の生成能を測定した。

3. 調査結果

3. 1 ハロ酢酸

1) 浄水処理における除去性能

浄水処理過程における総ハロ酢酸生成能の平均値を成分ごとに積算して示した結果を図-2 に、原水に対する各処理過程における総ハロ酢酸生成能の除去率を図-3 に示す。なお、各処理過程の除去率は測定日ごとに計算し、その平均値を表示しているため、図-2 に示した生成能の値から計算される除去率とは一致しない。

原水中の総ハロ酢酸生成能の平均値は、トリクロロ酢酸が 21.1 $\mu\text{g/L}$ 、ジクロロ酢酸が 16.5 $\mu\text{g/L}$ とこれらで全体の 4 分の 3 以上の割合を占めており、ともに水質基準項目に設定されていることから高度浄水処理における除去効果を注視する必要があると考えられた。

原水の生成能が 1 $\mu\text{g/L}$ 程度であり、分析機器の測定精度の観点から正確な除去率の算出が難しい成分もあるが、処理過程が進むにしたがい、生成能が減少する成分がほとんどであった。特に原水の生成能が最も高いトリクロロ酢酸は、凝集沈澱処理、砂ろ過処理をはじめ各工程で低下しており、砂ろ過池までの過程で 85%程度除去された。

本市の高度浄水処理システムにおける総ハロ酢酸の除去性能は、凝集沈澱処理で 46.1%、中オゾン-砂ろ過処理で 28.0%、後オゾン-GAC 処理で 5.6%となっており、GAC 処理水には原水中の 20.3%の総ハロ酢酸生成能しか残留せず、約 8 割が除去されていた。Miltner ら⁵⁾は、前段のオゾン処理の有無に関係なく、フラスコ内での生物処理により最大で 75%のハロ酢酸生成能が減少したことを報告しており、Chaiket ら⁶⁾は、ハロ酢酸 9 種類の生成能について高度浄水処理の除去効果を調べたところ、60~80%の除去率が得られたと報告している。これらの報告と同じように、本市の高度浄水処理システムにおいても、ハロ酢酸が顕著に低減できることが明らかになった。

表-1 測定対象成分

クロロ酢酸	ジブロモクロロ酢酸
ジクロロ酢酸	ブロモ酢酸
トリクロロ酢酸	ジブロモ酢酸
ブロモクロロ酢酸	トリブロモ酢酸
ブロモジクロロ酢酸	
ジクロロアセトニトリル	ジブロモクロロアセトニトリル
ブロモクロロアセトニトリル	トリクロロアセトニトリル
ブロモジクロロアセトニトリル	ブロモアセトニトリル
ジブロモアセトニトリル	トリブロモアセトニトリル
クロロアセトニトリル	

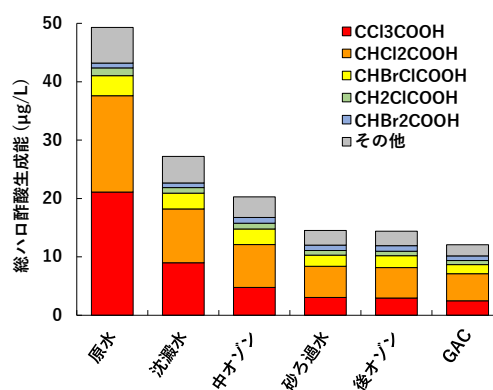


図-2 高度浄水処理過程における総ハロ酢酸生成能の推移

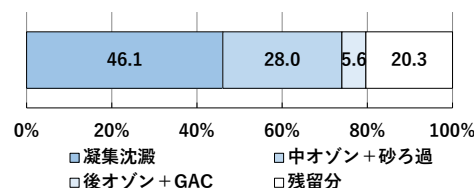


図-3 高度浄水処理過程における総ハロ酢酸生成能の除去率

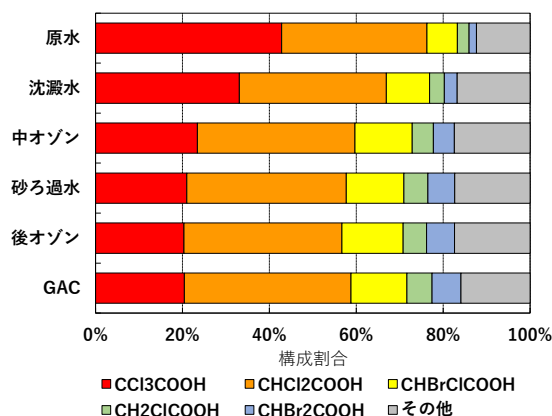


図-4 高度浄水処理過程における総ハロ酢酸生成能の構成割合

2) 構成割合の変化

高度浄水処理過程における総ハロ酢酸生成能の構成割合の平均値を図-4 に示す。原水ではトリクロロ酢酸生成能が最も高い割合を占めていたが、凝集沈澱処理以降はジクロロ酢酸生成能の割合が最も高くなり、分子構造中の塩素原子数が多い成分ほど塩素原子の多い物質の生成能が低下するため、処理が後段に進むにつれ、臭素系ハロ酢酸の構成割合が高くなる傾向が確認された。

3) 市内給水栓の実態調査

存在実態調査が予定されているプロモクロロ酢酸及びプロモジクロロ酢酸の市内給水栓の実態調査を行った。令和4年5月、7月、9月、11月に実施した市内給水栓21か所の測定結果（平均値、最大値、最小値）を表-2に示した。なお、表-2の採水地点は配水系統毎に分類して示しており、両成分の定量下限値は0.001mg/Lとなっている。

市内給水栓における最高値はプロモクロロ酢酸が0.001mg/L、プロモジクロロ酢酸が0.002mg/Lであり、令和3年度水質基準逐次改正検討会¹⁾で示された目標値案である0.010mg/Lよりも十分低い値であった。

表-2 市内給水栓の実態調査結果

							(mg/L)						
採取地点	プロモクロロ酢酸			プロモジクロロ酢酸			採取地点	プロモクロロ酢酸			プロモジクロロ酢酸		
	平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値		平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値
柴島1	0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	庭窪3	0.002	0.002	0.001	<0.001	<0.001	<0.001
柴島2	0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	庭窪4	0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
柴島3	0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	庭窪5	0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
柴島4	0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	庭窪6	0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
柴島5	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	庭窪7	0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
柴島6	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	庭窪8	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
柴島7	0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	庭窪9	0.002	0.002	0.001	<0.001	<0.001	<0.001
柴島8	0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	庭窪10	0.001	0.002	0.001	<0.001	<0.001	<0.001
柴島9	0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	豊野1	0.002	0.002	<0.001	<0.001	0.001	<0.001
庭窪1	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	豊野2	0.001	0.002	<0.001	<0.001	0.001	<0.001
庭窪2	0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001							

3. 2 アセトニトリル生成能

1) 浄水処理における除去性能

浄水処理過程における総アセトニトリル生成能の平均値を成分ごとに積算して示した結果を図-5に、原水に対する各処理過程における総アセトニトリル生成能の除去率を図-6に示す。各処理過程の除去率は、ハロ酢酸生成能の結果と同様に測定日ごとに計算し、その平均値を示している。

原水中の総アセトニトリル生成能については、水質管理目標設定項目であるジクロロアセトニトリルが3.8μg/Lと最も高い割合を示しており、GAC処理水では0.8μg/Lと大きく低減していたが、次いで構成割合が高かったプロモクロロアセトニトリルは、原水1.7μg/LからGAC処理水1.2μg/Lと除去率は低かった。また、プロモジクロロアセトニトリルは原水1.1μg/LからGAC処理水0.1μg/Lと大きく低減したものの、オゾン処理により生成能が増加する傾向が認められた。

本市の高度浄水処理システムにおける総ハロ酢酸の除去性能は、凝集沈澱処理で35.2%、中オゾン+砂ろ過処理で33.2%、後オ

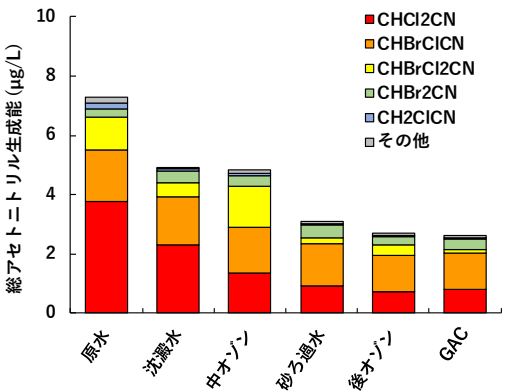


図-5 高度浄水処理過程における総アセトニトリル生成能の推移

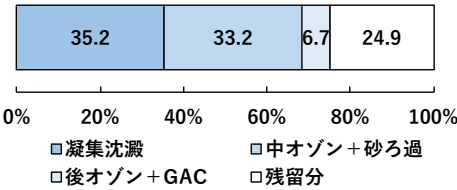


図-6 高度浄水処理過程における総アセトニトリル生成能の除去率

ゾン-GAC 処理で 6.7%除去され、GAC 処理水中には原水中の 24.9%の総ハロアセトニトリル生成能が残留しており、原水の 4 分の 3 が高度浄水処理システムで除去されていることがわかった。

2) 構成割合の変化

高度浄水処理過程における総アセトニトリル生成能の構成割合の平均値を図-7 に示す。ジクロロアセトニトリル、ブromoクロアセトニトリル、ブromoジクロアセトニトリルの 3 物質が、全処理過程で 80%以上占めていた。特に、ブromoジクロアセトニトリルについては、オゾン処理で生成能が増加するため、中オゾン、後オゾンにおいて占める割合が高くなった。

また、GAC 処理水の生成能から、浄水中のハロアセトニトリルの構成成分を推測すると、含臭素成分の存在割合が 60%以上を占めることがわかった。

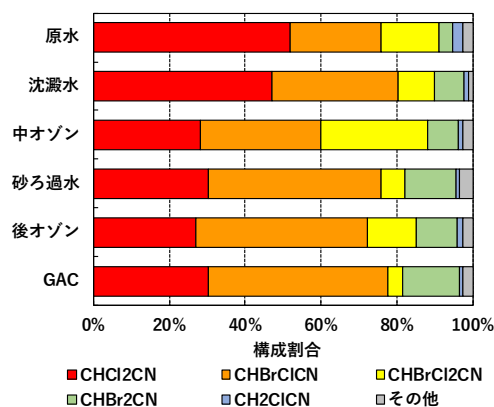


図-7 高度浄水処理過程における
総アセトニトリル生成能の構成割合

4. まとめ

本調査により、次に示す知見が得られた。

- ・ 総ハロ酢酸生成能、総アセトニトリル生成能は、本市の高度浄水処理システムによってそれぞれ約 80%、約 70%除去されており、高度浄水処理による低減効果が高いことが確認された。
- ・ ハロ酢酸については、分子構造中の塩素原子数が多い成分ほど生成能が低下するため、処理が後段に進むにつれ、臭素系成分の構成割合が高くなった。
- ・ 市内給水栓における最高値はブromoクロ酢酸 0.001mg/L、ブromoジクロ酢酸 0.002mg/L であり、目標値案である 0.010mg/L よりも十分低い値であった。
- ・ アセトニトリル類については、塩素系成分の生成能が高くないため、臭素系成分の構成割合が高く、浄水で 60%以上を占めることがわかった。

5. 参考文献

- 1) 令和3年度第1回水質基準逐次改正検討会 https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000183130_00008.html
- 2) 上水試験方法 1993 年版、日本水道協会 (1993)
- 3) 平成 15 年 7 月 22 日付 厚生労働省告示第 261 号
- 4) 平成 15 年 10 月 10 日付 厚生労働省通知 健水発第 1010001 号
- 5) R. J. Miltner, H. M. Shukairy, R. S. Summers, “Disinfection By-product Formation and Control by Ozonation and Biotreatment”, Jour. AWWA, Vol. 84, No. 11, pp. 53-62 (1992)
- 6) T. Chaiket, P. C. Singer, A. Miles, M. Moran, C. Pallotta, “Effectiveness of Coagulation, Ozonation, and Biofiltration in Controlling DBPs”, Jour. AWWA, Vol. 94, No. 12, pp. 81-95 (2002)