

浄水処理プロセスにおける トリハロメタンの生成*

北 喜代志**・近藤 紘之***

1. はじめに

EPA (アメリカ環境保護庁) は、1974年ニューオーリンズ市の水道水に、発ガン性の疑いのあるクロロホルムを含む66種類の有機化合物の存在を報告し¹⁾、また Rook²⁾ は、これらのハロホルム類が浄水場における塩素処理の結果生成することを明らかにした。水道水の安全性に関するこれらの報告は、わが国においても非常な関心をよび、以来この問題に関する数多くの調査・研究がなされている³⁻⁷⁾。

われわれも福岡県における水道水中のトリハロメタン (以下 THM と略す) の実態を把握するため、県下の浄水場について塩素処理プロセスにおける THM の生成状況を調査し、特にその各プロセスにおける水中有機物質の分子量分画と THM の生成挙動を検討したので報告する。

2. 調査対象浄水場

調査対象とした浄水場は、河川水の表流水を原水としているもの11箇所および地下水を原水としているもの3箇所の計14カ所で、いずれの浄水場においても塩素使用量は水道末端で 0.1 ppm になるように注入されていた。

また、浄水処理プロセスにおける THM 前駆物質の挙動の調査対象施設は、特異な処理操作を行っている小石原川、遠賀川 (中流、下流)、彦山川および大根川の4河川5カ所の浄水場を選定した。

3. 調査方法

3・1 トリハロメタンの分析

国立衛生試験所編の“トリハロメタンの分析方法”に準拠して、検水をバイアルピンに分取し、密閉して気液平衡状態にしたのち、ヘッドスペース部を下記条件でガスクロマトグラフに注入して定量を行った。

装置：柳本製 (G-80)、検出器：ECD (⁶³Ni)、カラム

充填剤：15% シリコン DC 550, クロモソルブ W, AW-DMCS, 80-100 メッシュ, カラム：ガラスカラム 3 mm × 4 m, カラム温度：100℃, 検出器温度：150℃, キャリヤーガス：超高純度 N₂ ガス, 17 ml/min。

典型的な検水のクロマトグラムを図1に示した。

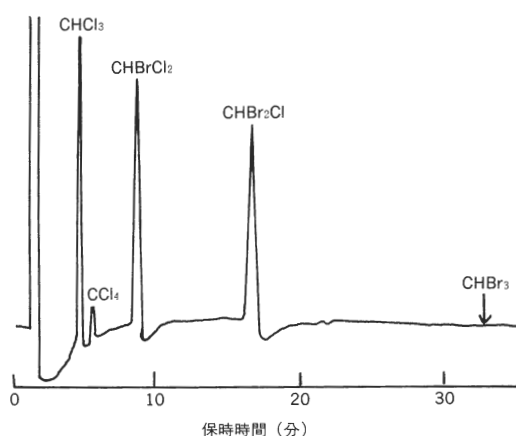


図1 検水のクロマトグラム

3・2 分子量分画

3・2・1 装置および分子ろ過膜

分子ろ過装置：ミリポア XX-42-047-10。

分子ろ過膜：ペリコンメンブラン PSAC, PTGC, PSED, PSJM。

3・2・2 分子量分画および総トリハロメタン生成能試験

浄水場から採取した試料水について、東洋ろ紙 G-25 を用いて浮遊物質を除去し、そのろ液を分子ろ過装置に分取し、マグネチックスタラーで攪拌しながら窒素 0.1-4.0 kg/cm² の圧力で最大分子量限界値 10⁶ (PSAC), 25000 (PTGC), 10⁴ (PSED) および 10³ (PSJM) の分子ろ過膜を用いて順次ろ過し、分画を行った。

* The Formation of Trihalomethanes during Water Treatment Process

** Kiyoshi KITA

*** Hiroyuki KONDO (福岡県衛生公害センター) Fukuoka Environmental Research Center

表1 塩素処理前後のトリハロメタンの濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)

浄水場 No.	取水源	処理 方法	TTHM		CHCl_3		CHBrCl_2		CHBr_2Cl		TOC (mg/ℓ) b
			a	b	a	b	a	b	a	b	
1	牛頸川	A	17.5	0.0	13.3	0.0	3.0	0.0	1.2	0.0	3.2
2	牛頸川	B	10.6	0.6	5.7	0.5	3.6	0.1	1.3	0.0	6.9
3	須恵川	C	4.1	0.0	3.2	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	9.8
4	須恵川	B	11.9	3.0	7.2	0.8	3.2	0.8	1.5	1.4	5.8
5	御笠川	B	7.4	0.0	3.1	0.0	2.5	0.0	1.8	0.0	6.8
6	御笠川・宇美川	B	15.7	0.0	6.1	0.0	6.3	0.0	3.3	0.0	7.0
7	宇美川	A	8.1	3.6	4.1	0.8	2.5	0.9	1.5	1.9	4.1
8	猪野川	A	4.4	0.0	1.6	0.0	1.5	0.0	1.3	0.0	3.3
9	鳴淵川	B	5.0	0.3	2.3	0.3	1.8	0.0	0.9	0.0	4.1
10	山口川	A	8.9	1.3	6.6	1.3	2.3	0.0	0.0	0.0	6.2
11	大根川	D	14.6	2.6	9.7	1.6	4.9	1.0	0.0	0.0	9.0
12	地下水	A	1.9	0.0	1.0	0.0	0.9	0.0	0.0	0.0	8.3
13	地下水	A	24.5	1.4	8.0	0.5	9.7	0.3	6.8	0.6	25.1
14	地下水	A	6.9	—	2.7	—	1.6	—	2.6	—	16.1 ^a
平均			10.1	1.0	5.3	0.4	3.2	0.2	1.6	0.3	7.7

—：井戸の構造上採水不可能 a：塩素処理後 b：塩素処理前
 処理方法 A：原水→ろ過処理→塩素処理→浄水
 B：原水→凝集沈でん処理→ろ過処理→塩素処理→浄水
 C：原水→前塩素処理→凝集沈でん処理→ろ過処理→浄水
 D：原水→前塩素処理→凝集沈でん処理→ろ過処理→後塩素処理→浄水

原水およびろ過水を国立衛生試験所編の“総トリハロメタン生成能試験”に準拠して塩素処理を行ったのち、生成したTHMを3・1の方法で定量して総トリハロメタン（以下TTHMと略す）生成能を求めた。

4. 結果と考察

4・1 浄水場の塩素処理プロセスにおけるTHM生成量

浄水場14カ所における塩素処理方法およびTHM生成量の調査結果を表1に示した。全浄水場におけるTTHM濃度の平均値は、塩素処理前では $1.0 \mu\text{g}/\ell$ であったが、処理後では $10.1 \mu\text{g}/\ell$ へと著明な増加を示しており、明らかに塩素処理によってTHMが生成されたことを示している。また、検出されたTHMは、クロロホルム、プロモジクロロメタン、ジプロモクロロメタンだけであり、プロモホルムは検出されなかった。

検出されたTHMの種類別濃度は、平均値でクロロホルムが最も高く $5.3 \mu\text{g}/\ell$ 、次いでプロモジクロロメタン $3.2 \mu\text{g}/\ell$ 、ジプロモクロロメタン $1.6 \mu\text{g}/\ell$ の順であった。

また、検出されたTHMのうち、臭素化されたプロモジクロロメタンおよびジプロモクロロメタンは、水中に含まれる臭素イオンが塩素によって酸化され、塩素同様の酸化反応の結果生成されたと考えられる⁸⁾。

4・2 全有機性炭素(TOC)とTTHMの関係

これらのTHMの前駆物質については、Rook²⁾がフミン酸等を含む着色有機化合物であることを報告してい

るが、これを確かめる方法の一つとして塩素処理前の水中の全有機性炭素(TOC)と塩素処理後のTTHM濃度について検討した。すなわち、図2に示すように、河川水では、浄水場No.1および3を除いたTOCとTTHMの相関係数は0.797であり、TOCが増加するに従ってTTHMも増加する傾向がみられた。一方、地下水でもその傾向は認められたものの、TOCが増加しても河川水ほど顕著にTTHMは増加せず、両者間には明らかな差が認められた。この原因は、地下水では着色物質を含む前駆物質は土壤中を浸透する間に吸着除去されるためと考えられる。しかし、その他の要因、たとえば、原水の酸化還元状態や、含有する無機物質のTHM生成反応に及ぼす影響等も考えられ、今後さらに

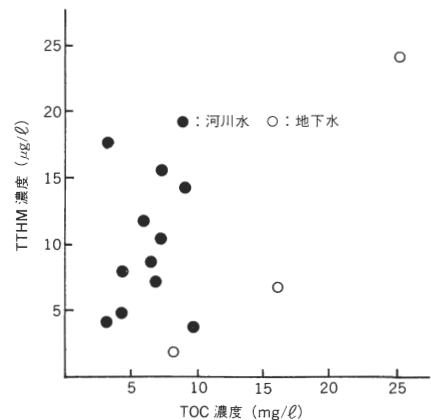


図2 TOCとTTHMの関係

表2 処理プロセスごとのトリハロメタンの濃度 (μg/l)

検水 No.	残留塩素*	I				II				II / I
		TTHM	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	TTHM	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	
1	0.1	5.4	3.6	1.2	0.6	4.3	2.4	1.3	0.6	0.8
2	0.7	12.7	8.4	3.0	1.3	35.0	25.4	7.2	2.4	2.8
3	0.7	9.9	5.8	2.8	1.3	15.9	8.6	4.8	2.5	1.6
4	0.3	8.1	4.1	2.6	1.4	14.6	7.0	4.9	2.7	1.8
5	1.0	13.6	9.3	2.9	1.4	21.3	12.7	6.0	2.6	1.6

I : 採水直後に0.1N Na₂SO₃で残留塩素を除去
 II : 採水24時間後に0.1N Na₂SO₃で残留塩素を除去
 II / I : TTHMの比
 検水No. 1 : 原水 2 : 前塩素処理後 3 : 凝集沈でん処理後 4 : 砂ろ過処理後 5 : 後塩素処理後
 ※ : 採水直後 (mg/l)

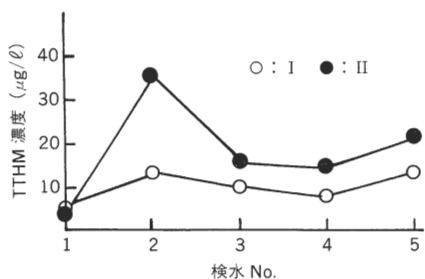


図3 処理プロセスにおける TTHM 濃度 検水No.1～5及びI, IIは表2を参照

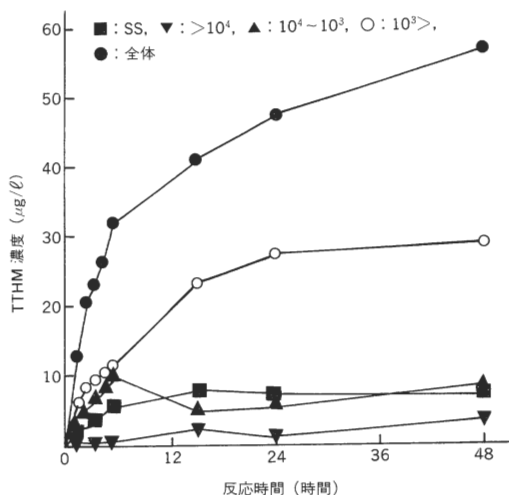


図4 画分の TTHM 生成速度

検討を要する。

4.3 浄水処理プロセスごとの THM 生成量の変化

前塩素処理を行っているK町浄水場において、原水(検水1)、前塩素処理後(検水2)、凝集沈でん処理後(検水3)、砂ろ過処理後(検水4)および後塩素処理後(検水5)の各処理プロセスごとに THM 生成量を調べた結果を表2および図3に示した。調査時には、浄水場着

水井に若干の浄水が返送されていたため、原水中にも TTHM が含まれていたが、前塩素処理を行うことにより、5.4 μg/l から 12.7 μg/l へと増加した。

この TTHM は、凝集沈でん助剤のポリ塩化アルミニウム(以下 PAC と略す)による処理プロセスで減少する傾向がみられたが、砂ろ過処理では、ほとんど量的変化はみられなかった。しかし、再び後塩素処理を行うと、未反応の前駆物質が生成に寄与し、さらにその TTHM 量は増加する傾向がみられた。

次に、採水直後に残留塩素を除去した場合(I)と24時間後に除去した場合(II)を比較すると、表2および図3からも明らかなように、後者のほうが TTHM 量が増加していた。また、図4に示すように、原水における THM 生成量の時間的変動をみると、時間の経過とともに増加し、24時間後にはすでに48時間後の約85%にあたる TTHM 量が生成していることがわかる。

以上の結果は、水中に残留塩素が存在する限り、THM 生成反応が徐々に進行することを示しており、THM 生成の場所はたんに浄水場のみならず、さらに各家庭の水道末端に給水される過程でも、その生成量は増加していくものと推定される。

ここで、表2において、採水直後と24時間後の TTHM 量を比較するために、I に対する II の TTHM の比をとると、検水2ではその比が2.8であったものが、他の検水3-5の比は1.6-1.8となった。これは、凝集沈でん処理によって前駆物質の一部が除去されたために、THM 生成量の増加が少なくなったためと推定される。

4.4 THM 前駆物質の挙動

原水中に含まれる THM 前駆物質は、極微量でかなり高分子量領域のものが多く、直接同定・定量することは困難である。したがって、著者らは、河川水中の物質の分子量分画を行い、それぞれの画分ごとの TTHM 生成能を測定することにより、浄水処理プロセスにおける前駆物質の挙動を調べた。その結果および各河川の水質を表3に示した。

表3 画分のTTHM生成能

		TTHM 濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)											寄与率 %	
		小石原川(X)			遠賀川			彦山川		大根川		原水 平均		差
		原水	凝沈	砂ろ過	中流(Y) 原水	凝沈	下流 原水	原水	原水					
A	試水	18.4	17.5	13.7	47.6	28.4	41.5	36.0	33.0	35.3	2.5	7.1	(SS)	
B	G. F. ろ過水	17.5	13.7	13.7	42.2	27.9	38.4	34.1	32.0	32.8	1.0	2.8	(10^5 以上)	
C	10^5 ろ過水	17.4	—	—	40.0	27.8	38.4	—	31.4	31.8	1.5	4.2	($10^5 \sim 25000$)	
D	25000 ろ過水	17.0	13.7	13.7	35.2	27.8	36.8	32.4	29.9	30.3	2.5	7.1	(25000 $\sim 10^4$)	
E	10^4 ろ過水	16.5	13.7	13.7	33.6	27.8	31.3	29.5	28.5	27.8	10.1	28.6	($10^4 \sim 10^3$)	
F	10^3 ろ過水	10.7	9.1	9.0	27.1	24.3	17.4	14.3	18.8	17.7	17.7	50.1	(10^3 以下)	
TOC (mg/ℓ)		3.9	3.3	2.8	5.0	2.6	13.0	3.6	4.5					
KMnO ₄ 消費量 (mg/ℓ)		4.9			11.6			12.5		8.9		8.6		
NH ₄ -N (mg/ℓ)		0.0			1.4			0.8		0.3		0.1		
pH		7.2			7.4			7.7		7.5		7.7		
色度		7			36			39		15		14		

ここで、試水をA、Aをガラス繊維ろ紙でろ過した水をB、Bを分子ろ過膜PSACでろ過した水をC、Cを分子ろ過膜PTGCでろ過した水をD、Dを分子ろ過膜PSEDでろ過した水をE、Eを分子ろ過膜PSJMでろ過した水をFとした。したがって、AとBのTTHM生成能の差はSSに起因するものであり、BとCの生成能の差は分子量 10^5 以上の溶解性前駆物質に起因し、同様にCとDの生成能の差は分子量 $10^5 \sim 25000$ 、DとEの生成能の差は分子量 $25000 \sim 10^4$ 、EとFの生成能の差は分子量 $10^4 \sim 10^3$ 、Fの生成能は分子量 10^3 以下の前駆物質に起因するものである。各画分が原水全体のTTHM生成能に与える寄与率は、それぞれ7.1、2.8、4.2、7.1、28.6および50.1%であった。

したがって、THM生成に対しては、分子量 10^4 以下の寄与率が78.7%で他に比較して圧倒的に大きいことが明らかとなった。この結果は、Schnoor⁹⁾らがアメリカのAiowa川の河川水で行った実験結果の分子量3000以下の寄与が大きいという報告と一致していた。

次に、浄水処理プロセスにおける前駆物質の挙動を調べるため、小石原川(X浄水場)および遠賀川中流(Y浄水場)の表流水を原水としている浄水場を選定し、調査した。

これら浄水場を特に選定した理由としては、最近、原水の汚染が大きいために、ほとんどの浄水場で四季を通して前塩素処理を行っているにもかかわらず、X浄水場の場合、比較的水質が良好のため冬期には前塩素処理を行わず、後塩素処理のみを行っているからであり、また、Y浄水場では、前塩素処理を行っているが、その前にPACによる凝集沈でん処理を行っているためである。

これらの両浄水場の調査結果を表3に示す。A(試水)について、原水のTTHM生成能 $18.4 \mu\text{g}/\ell$ と砂ろ過

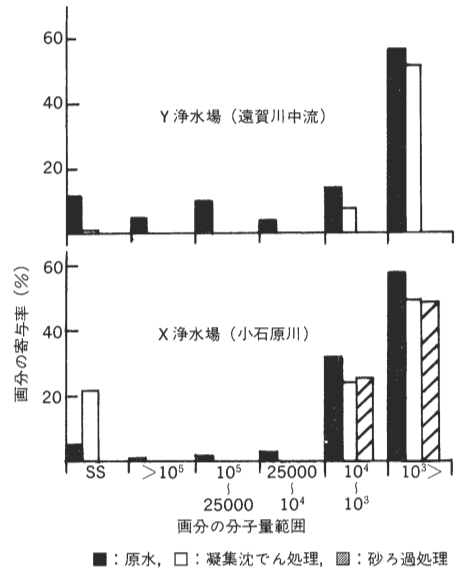


図5 原水のTTHM生成能に対する浄水処理プロセス別の画分の寄与率

処理水のTTHM生成能 $13.7 \mu\text{g}/\ell$ の差 $4.7 \mu\text{g}/\ell$ (25.5%)は、凝集沈でん処理および砂ろ過処理によるSSおよび溶解性前駆物質の除去効果と考えられ、それぞれのTOCの減少率28.2%とほぼ同じ割合であった。

また、凝集沈でん処理後と砂ろ過処理後のTTHM生成能を各画分ごとに比較すると、Aにおいては $3.8 \mu\text{g}/\ell$ の生成能の減少がみられたものが、B-Fのそれぞれに減少がみられない事実は、砂ろ過処理において、SSは除去されるけれども、溶解性前駆物質は除去されていないことを示唆するものである。

なお、XおよびY浄水場についてのTTHM生成能に対する浄水処理プロセス別の画分の寄与率を図5に示し

たが、両浄水場とも原水のすべての画分から THM 生成がみられている。しかし、凝集沈でん後の水では、分子量 10^4 以上 (SS を除く) の画分から THM 生成がみられていない事実があり、この凝集沈でん処理では、分子量 10^4 以上の前駆物質は、ほぼ完全に除去されていることを示している。さらに、分子量 10^4 以下の物質については、凝集沈でん後でも原水の TTHM 生成能の 58-74% が残っていることから、分子量 10^4 以下の前駆物質は、この凝集沈でん処理では除去されていないことを示している。

5. ま と め

福岡県下の浄水場について、塩素処理プロセスにおける THM 生成状況の実態調査と、その前駆物質の挙動について検討を行ったところ、次のことが明らかになった。

- 1) 水道原水を塩素処理することにより、クロロホルム、ブromoジクロロメタン、ジブromoクロロメタンが生成する。
- 2) これらの THM 中ではクロロホルムの生成量が最も多く、平均 $5.3 \mu\text{g}/\text{l}$ である。
- 3) 浄水処理プロセスの塩素処理前の TOC と処理後の TTHM は、量的に正の相関がある。
- 4) 浄水処理プロセスの前塩素処理で生成した THM は、凝集沈でん処理で減少するが、後塩素処理で再び増加する。
- 5) 水道原水である河川水中の THM 前駆物質は、分

子量 10^4 以下のものが多い。

- 6) 浄水処理プロセスでは、 10^4 以上の THM 前駆物質は除去されるが、それ以下の分子量のものは除去され難く、THM 生成能として 58-74% が残存する。

謝 辞

終わりに、本研究を行うにあたり、有益な助言および激励をいただいた猿田南海雄所長、高橋克己副所長、森彬環境科学部長に深く感謝します。

(1980年5月第28回福岡県公衆衛生学会にて一部発表)

一 引 用 文 献 一

- 1) 岡沢和好：用水と廃水，Vol. 17, No. 10, pp. 1259-1267, 1975.
- 2) J. J. Rook・Water Treatment and Examination, 23, pp. 234-243, 1974.
- 3) 大沢利昭研究班：環境庁環境保全研究成果集53年版，pp. 9.1-9.6.
- 4) 鶴川昌弘ほか：大阪府立公衛研年報，No. 15, pp. 89-98, 1977.
- 5) 中西成子ほか：千葉県衛研年報，No. 23, pp. 129-134, 1974.
- 6) 井上建，渡辺春樹：第13回日本水質汚濁研究会講演要旨集，pp. 85-90, 1979.
- 7) 相沢貴子，真柄泰基：水道協会雑誌，No. 557, pp. 25-34, 1980.
- 8) 濱田昭，富田基郎「変異原と毒性」第7集 pp. 57, フジテクノシステム.
- 9) J. L. Schnoor, et al. Environmental Scientific & Technology, 13 (9). pp. 1134-1136, 1979.