

# トリハロメタンの検出と低減化技術

多田 弘(ただ ひろし)

大戸 時喜雄(おおと ときお)

## ① まえがき

最近の水道のキーワードは“安全”であり、水道原水中の病原性微生物、有害物質ならびに給水中の消毒副生成物質の除去・低減化に高い関心が寄せられている。

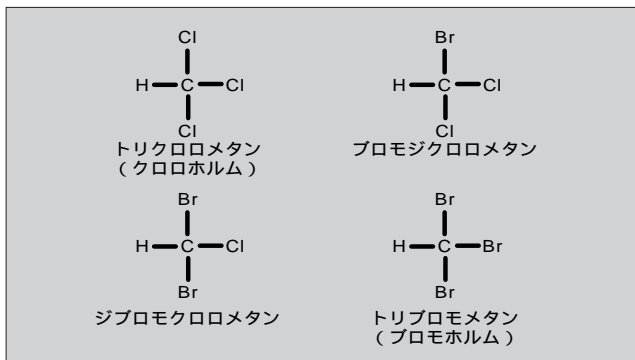
富士電機は、早くから水道の安全を見守るための各種水質計の開発を手掛け、原水から蛇口までを対象にした新しいタイプの水質計群をラインアップしてきた。これらは、現状の大半のセンサが採用している物理的検出機構に加えて、化学・光学・バイオの技術を高度に融合させた装置であり、水質試験室に装備されている精密分析計に匹敵または凌駕(りょうが)する性能を有している。

特に、昨今クローズアップされている発がん性のトリハロメタン問題では、水道水中で生成増加するトリハロメタン量を常に捕そくし、許容量内に抑制するための低減化対策を施すことが必要となる。富士電機は、世界で唯一、水道水中のトリハロメタンを自動測定可能としたトリハロメタン計を製品化しており、東京都水道局との3年間の共同研究を通して、低減化対策のためのシステムを構築した。

## ② トリハロメタン問題の経緯と水質規制

トリハロメタンは、有機塩素化合物の一種であり、水質基準では図1および表1に示した4種類が規制されている。

図1 水質基準で規制されているトリハロメタン



これらは水道水中で存在頻度が高く、それぞれの総量を総トリハロメタンと定義している。

トリハロメタン問題は、1972年にライン川の河川水からクロロホルム(トリハロメタンの一種)が検出され、その原因が河川水を塩素処理することによるクロロホルム生成であるとの報告に端を発した。また、ほぼ同時に、ミシシッピ川下流のニューオーリンズ市民のがん死亡率が高いのは水道水が原因であるとの論文が公表され、米国環境保護庁による調査の結果、水道水中にクロロホルムが高い濃度で検出された。さらに、トリハロメタンの発がん性が動物実験により判明したため、世界的にトリハロメタンへの関心が高まった。

## ③ トリハロメタンの毒性

トリハロメタンのなかで最も存在比率の高いクロロホルムは、一時期麻酔薬として用いられていたが、副作用として強い肝臓障害・腎障害・不整脈が明らかとなって、現在ではまったく使用されていない。

トリハロメタンの毒性原因は、クロロホルムではその代謝物質であるホスゲン(COCl<sub>2</sub>)が、プロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、プロモホルムについては、水素原子が外れたトリハロメチルラジカルが、毒性を示すと推定されている。

国際がん研究機関であるIARC(International Agency for Research on Cancer)による人に対する発がん性の分類では、クロロホルムとプロモジクロロメタンがグループ

表1 トリハロメタンの水質基準値

項目	基準値(mg/L)
総トリハロメタン	0.1以下
クロロホルム	0.06以下
プロモジクロロメタン	0.03以下
ジブロモクロロメタン	0.1以下
プロモホルム	0.09以下



多田 弘

上下水道、工業用水の電気・計測システム設計に従事。現在、システム事業本部公共システム事業部首都圏北部支店課長。



大戸 時喜雄

バイオセンサ、光応用計測器の研究開発に従事。現在、(株)富士電機総合研究所水処理・バイオ研究所化学・計測器グループ研究マネージャー。

2B に指定され、人に対する発がんの可能性があるとされている。その他の二つについてはグループ3で、完全には発がんが否定されていない。

水道水中のトリハロメタンは、飲み水としてだけではなく、風呂場の水蒸気や、水道水をさらに追加塩素処理して循環利用するプール水中などにも多く存在しており、われわれの生活の身近なところで人体への暴露がある。

最近では、米国カリフォルニア州健康局の衝撃的な調査結果が紙面に掲載された。日米での総トリハロメタン水質基準値である 100 µg/L 以下の水道水を飲み続けることにより妊婦流産率が倍増するというもので、米国環境保護庁においても拡大調査が実施される予定である。環境ホルモン [ 内分泌攪乱 (かくらん) 成分 ] の話題が取りざたされている昨今、新たな問題が提起される可能性がある。

#### 4 トリハロメタンの生成

##### 4.1 日本の水環境によるトリハロメタン生成

トリハロメタンは、河川水中に存在するフミン酸やフルボ酸などの生物分解が困難な有機物（以下、生物難分解性有機物という）が、浄水場や下水処理場で塩素消毒される過程で生成する消毒副生成物質である。同一河川に浄水場と下水処理場が複数混在するような繰返し利用形の上下水道形態をとるわが国は、トリハロメタンが多量に生成しやすい環境といえる。

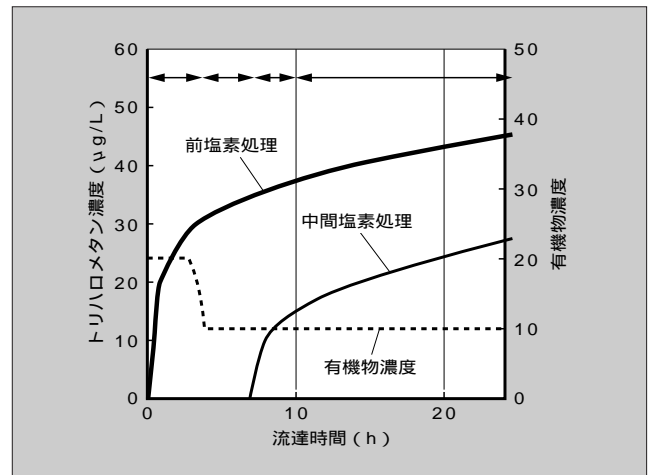
- (1) 浄水場では、原水中のアンモニアを酸化させるために凝集沈殿の前段で前塩素注入を行っている。わが国では河川が短く、河川浄化作用によるアンモニア硝化が十分期待できないからである。そのため、原水中にアンモニアとともに含まれる生物難分解性有機物が高濃度状態で塩素と反応し、多量のトリハロメタンを生成する。
- (2) 下水処理場では、処理水中に残留する生物難分解性有機物と消毒用塩素とが反応してトリハロメタンを生成させ河川放流される。下水処理場の下流に位置した浄水場では、この放流水が水道原水となる。

##### 4.2 浄水過程におけるトリハロメタン生成

図2は、浄水過程におけるトリハロメタンの生成と増加の様子を模式化したものである。は着水井から混和池まで、は混和池から沈殿池出口までの凝集沈殿過程、は汙過池から浄水池でここまでが浄水場、は配水管である。処理水中の有機物は、凝集沈殿で半分が除去されると仮定している。

図2に示すように、前塩素処理の場合は、着水井での塩素注入地点から急激なトリハロメタン増加が始まる。なお、生成したトリハロメタンの一部は大気への揮散や太陽光の影響などで減少はあると考えられる。一方、中塩素処理では、凝集沈殿で有機物が除去されるために、前塩素処理に比較すると増加の程度が少ない。両方式とも浄水場出口以降はなだらかな上昇率を描く。

図2 浄水過程でのトリハロメタンの増加



#### 5 トリハロメタン低減化対策の現状

##### 5.1 トリハロメタン低減化の基本的な考え方

トリハロメタン低減化の基本的な考え方は以下のようになる。

- (1) 原水中の生物難分解性成分の低減化
- (2) 原水中のアンモニア濃度の低減化
- (3) 浄水場における塩素注入量の低減化
- (4) 配水管内でのトリハロメタン増加の抑制
- (5) 生成したトリハロメタンの除去
- (6) 浄水・配水過程におけるトリハロメタン値の連続監視などが考えられる。現在行われているトリハロメタン低減化対策例を以下に紹介する。

##### 5.2 塩素注入方式による低減化

塩素注入は、浄水場での消毒を目的として汙過処理後に注入される後塩素処理のほか、水質汚濁の進行した下記の原水浄化目的として凝集沈殿以前に注入する前塩素処理、沈殿池と汙過池との間で注入する中間塩素処理が行われる。

- (1) 藻類、バクテリア、細菌など生物の死滅
- (2) 鉄、マンガンの酸化除去
- (3) アンモニア性窒素、有機物などの酸化除去
- (4) 異臭味の分解

前塩素処理方式は、高濃度の生物難分解性有機物が塩素と化合するためトリハロメタン問題を深刻化させた。これを回避するために、近年は、前塩素処理から中間塩素処理に切り換える浄水場が増えている。しかし、クリプトスポリジウムやジアルディアなどの病原性原虫が新たな問題となってきた昨今では、塩素の接触時間を少しでも長くとり、原虫の不活性化の効果を期待する必要も生じてきている。このため、中間塩素処理によるトリハロメタン低減化効果と、前塩素処理による原虫対策をてんびんに掛けざるを得ない事業体も増えている。

### 5.3 粉末活性炭による低減化

トリハロメタンの原因物質である生物難分解性有機物を低減化することを目的に、夏季の高温・湯水時に原水の過マンガン酸要求量が高くなると、凝集処理前段に粉末活性炭を注入して対応している例も多い。

### 5.4 オゾン・生物活性炭を用いた高度処理による低減化

現在、トリハロメタン対策として最も効果の期待されている処理方法の一つがオゾンと生物活性炭を用いた高度処理である。沈殿処理水をオゾン接触池に導き、凝集沈殿で除去できなかった有機物を酸化・分解する。このとき生物難分解性有機物は生物分解性となり、後段の生物活性炭処理において、生物分解される。また、生物活性炭処理では、未硝化のアンモニアを活性炭表面に吸着している硝化菌によって硝化する働きもある。このように、オゾン・生物活性炭処理を用いた高度処理は、

- (1) トリハロメタン生成の前駆物質である生物難分解性有機物濃度の低減化
- (2) 塩素消費の増大をもたらすアンモニアの硝化

といった面で、トリハロメタン低減化に大きな効果がある。

富士電機は、東京都水道局金町浄水場、大阪市柴島浄水場に高度処理設備を納入し、水質改良面で大きな貢献をしている。

## ⑥ トリハロメタンの測定方法

トリハロメタン問題が現在のように広く認識されるようになった要因の一つは、トリハロメタンや他の有機塩素化合物のような低沸点化合物がガスクロマトグラフィで測定できるようになったことだといわれている。

現在、水質基準で定められているトリハロメタン測定の公定法の一つであるパージトラップ・ガスクロマトグラフ・質量分析 (PT-GC-MS) 法の主な測定手順は以下のとおりである。

- (1) 検水中の揮発性有機物をパージして気相中に追い出す。
- (2) トラップ管中に揮発成分を濃縮する。
- (3) トラップ管を加熱してガスクロマトグラフ・質量分析計に導入するか、トラップ管から揮発性有機物を加熱脱着後、さらに冷却濃縮させてガスクロマトグラフ・質量分析計に導入する。
- (4) それぞれのマスペクトルの強度と選択的フラグメントイオンの値を測定して、揮発性有機物の濃度を求める。これらの操作は、煩雑で、かつ準備に多くの時間を要するために、熟練が必要である。さらに、測定値に個人差が出やすい。このため、簡便な測定装置が求められていた。

## ⑦ 富士電機のトリハロメタン低減化システム

富士電機は、上水道の浄水・送配水過程において、トリハロメタン値を連続測定できるトリハロメタン計、ト

図3 トリハロメタン計の外観



リハロメタン生成の増加予測シミュレーション、両者を基にしたトリハロメタン低減化管理システムを開発した。これらは、センサ技術とコンピュータ技術、通信技術を融合してはじめて実現できるプラントソリューションであり、世界で唯一富士電機が保有する技術である。

### 7.1 トリハロメタン計

#### (1) 測定原理

富士電機のトリハロメタン計は、上述のガスクロマトグラフィとはまったく異なる原理を用い、ガスクロマトグラフィに匹敵する性能を持った装置である。

トリハロメタンとニコチン酸アミドは、強アルカリ下で反応して蛍光を発色し、かつ ppb レベルの検出感度が得られることを奥村らが見いだした。<sup>(4)</sup>

富士電機のトリハロメタン計はこの研究をもとに、膜分離によるトリハロメタン抽出・濃縮方法を考案することによって高感度化を図り自動化した。図3は本装置の外観である。また、図4に本装置の測定原理を示す。

トリハロメタンを含んだ試料水は、分離部に導かれ、ガス透過性膜を介して、トリハロメタンだけが気相部に抽出される。一方、ニコチン酸アミドとアルカリ液は混合されキャリア液として分離部に導かれ、気相部にガスとして濃縮されたトリハロメタンをガス透過性膜を介して溶解させる。トリハロメタンが溶解したキャリア液は反応部に導かれ、トリハロメタンとニコチン酸アミドから藤原反応によって蛍光体が生成する。蛍光検出部では、368 nm の励起光によって発生する 468 nm の蛍光を検出し、トリハロメタン濃度に変換する。

本装置の最大の特長は、分離部で試料水からトリハロメタンをガスとして抽出することによって、試料水中の共存物の影響を受けずに藤原反応を生じさせる点である。

図5は、日本全国の幾つかの水道水を本装置とガスクロマトグラフィで測定し比較したものである。また、図6は、本装置で一日のトリハロメタン濃度を連続測定した例である。これらの結果から、本装置はガスクロマトグラフィと同等の感度で、連続測定が可能であることが分かる。

#### (2) 仕様

図4 トリハロメタン計の測定原理図

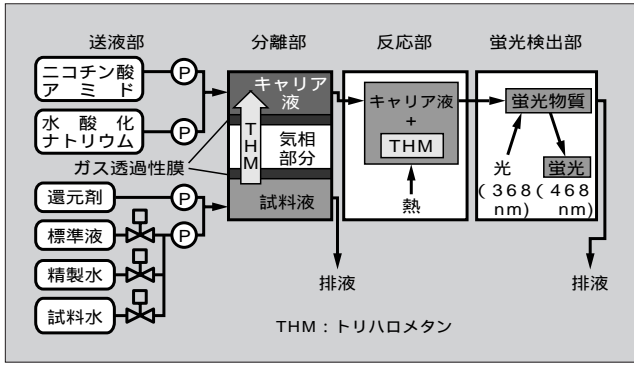
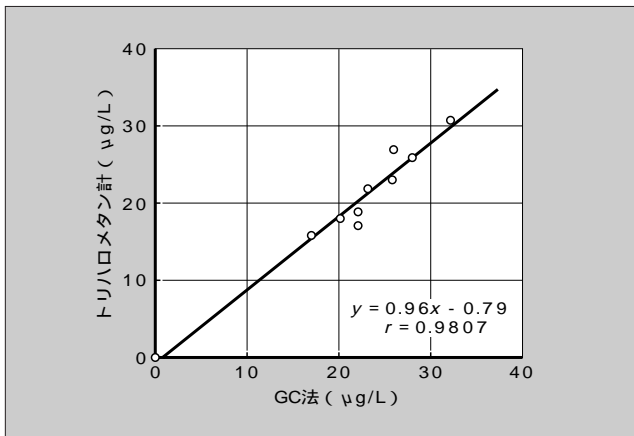


図5 トリハロメタン計とGC法の相関図



本装置の概略仕様を表2に示す。

図6 トリハロメタン計の自動運転の例

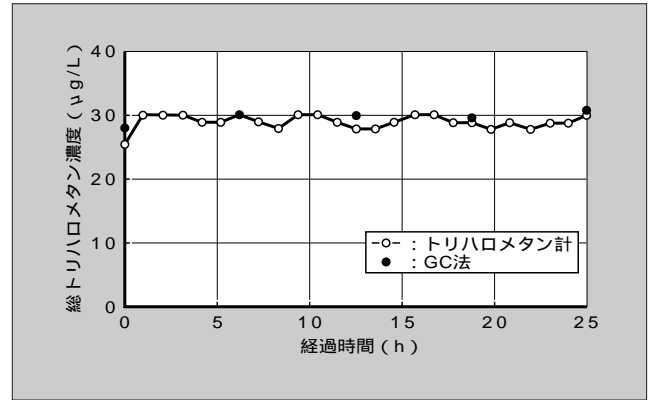


表2 トリハロメタン計の概略仕様

測定対象	総トリハロメタン
測定方式	アルカリ性ニコチン酸アミドとトリハロメタンとの反応による蛍光測定
応答時間	約40分以内
検水	上水(水道水)などの飲料水
測定範囲	0 ~ 200 µg/L (クロロホルム当量)
周囲温度	5 ~ 40
外形寸法	W500×H440×D470 (mm)
電源	AC100V±10V, 50/60Hz
消費電力	500VA以下
質量	約50kg
日常保守	測定試薬の調整・補充: 約3週間ごと
定期保守	消耗部品の交換: 約3か月ごと

7.2 トリハロメタンの配水管網における増加予測シミュレーション

トリハロメタン問題の厄介な点の一つは、浄水場で塩素注入によって生成したトリハロメタンは、配水管網中で増加する点である。トリハロメタンの配水管網での増加については、丹保らによって定量的な研究がなされており、以下で示す増加式に従う。

$$THM = k [Cl_2]^a [TOC]^b [pH]^c [t]^d \dots \dots \dots (1)$$

- k, a, b, c, d: 定数
- [Cl<sub>2</sub>]: 有効塩素濃度
- [TOC]: 全有機炭素濃度
- [pH]: pH値
- [t]: 塩素接触時間

この式によれば、トリハロメタン生成が塩素注入量と有機物濃度に支配され、また、pHが高く塩素接触時間が長いほど生成量が増加することが分かる。また、トリハロメタンに警戒を要する事業体では、管理しやすい簡略式を実験で求めている場合もある。

富士電機のトリハロメタン監視システムでは、トリハロメタン計の連続測定データを基に、上述のトリハロメタン増加式、管網データや水運用データを基に、浄水場出口でのトリハロメタン濃度から給水所、給水所から給水末端までのトリハロメタン濃度を予測することが可能となる。

7.3 トリハロメタン低減化管理システム

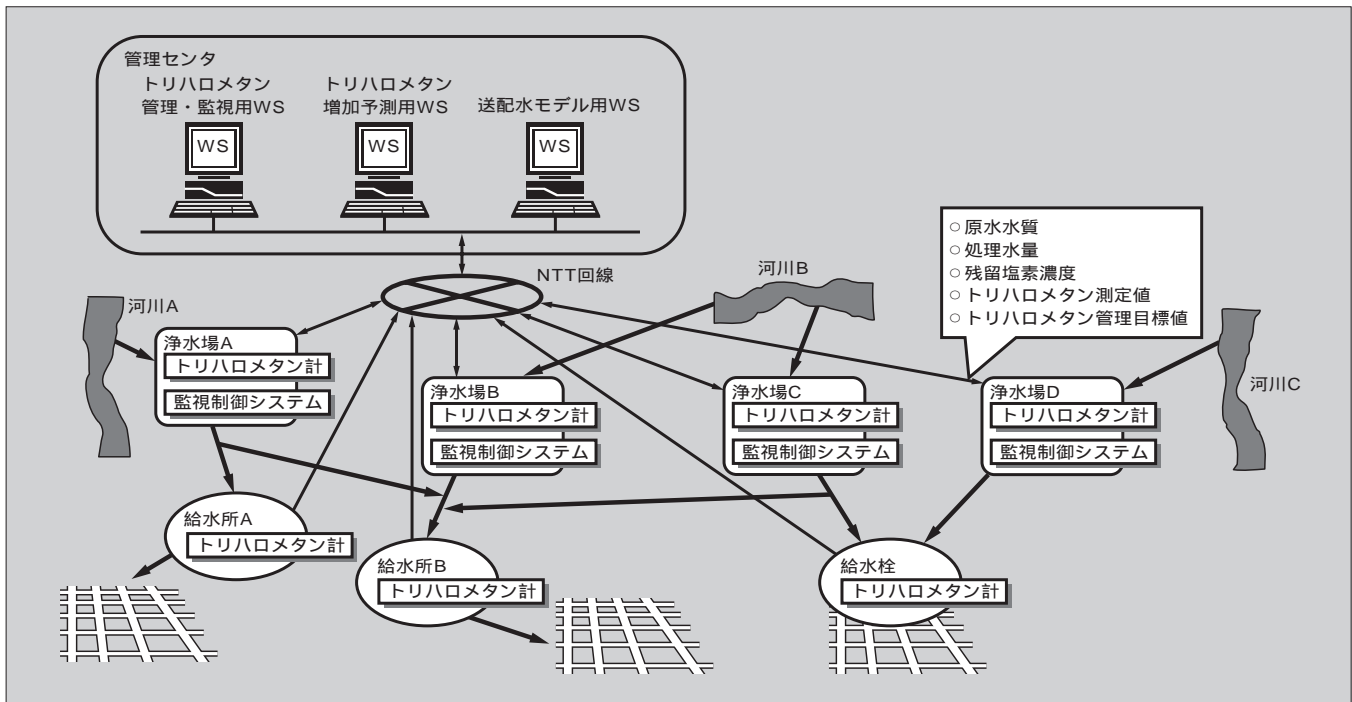
富士電機は、トリハロメタンを連続測定できるトリハロメタン計をキーコンポーネントにしてトリハロメタン低減化管理システムを開発した。

7.3.1 システム構成と機能

トリハロメタン計を用いたトリハロメタンの連続監視体制による浄水場および配水管網のトリハロメタン低減化のための管理システムを図7に示す。本システムは、浄水場や給水所に設置されたトリハロメタン計とこれらの計器測定データを一元管理するデータステーションとネットワーク、トリハロメタン増加予測シミュレーションパッケージから構成される。機能は次のとおりである。

- (1) 浄水場および配水管網でのトリハロメタン濃度の現況や中長期トレンドの集中管理が可能となり、トリハロメタン管理目標値の逸脱といった不測事態や経時的な変動・傾向など、水道施設全体にわたるトリハロメタンの実態を把握できる。
- (2) 給水末端でのトリハロメタン濃度を規制値以下に抑制するためには、配水管網でのトリハロメタン生成増加分をあらかじめ見込んで浄水場出口の管理目標値を定める必要がある。本システムでは、水運用計画(水量・供給元となる浄水場などの変更)に対応して、配水諸元デー

図7 トリハロメタン管理システム



タ（管径，管長，水量，幹線相互間の混合など）から配水過程でのトリハロメタン増加分を予測可能である。このため，水運用計画が変更となった場合に，浄水場出口での新トリハロメタン管理目標値の設定，および現状目標値での継続運用の可否についての判断が可能である。上記のシステムを導入することにより，次のようなトリハロメタン低減化施策を実現できる。

7.3.2 トリハロメタン低減化施策

(1) 浄水場における低減化施策

- (a) 原水と凝集沈殿水のトリハロメタン生成能を連続監視することで，凝集沈殿によるトリハロメタン生成能除去率が明確となり，凝集剤注入率の調整，原水への活性炭の注入，また，施設運用上可能であれば塩素注入点の切換などの対策を行える。
- b. 塩素注入点での初期トリハロメタン濃度と浄水場内の塩素接触時間から浄水場出口でのトリハロメタン濃度を予測し，塩素注入率の調整が可能である。
- (c) 高度処理（オゾン・生物活性炭）後段でのトリハロメタンやトリハロメタン生成能の監視によって，高度処理のトリハロメタン生成能除去能力を評価できる。
- (d) 浄水場出口でのトリハロメタン濃度から，配水管網におけるトリハロメタン増加予測が行える。

(2) 配水管網での低減化施策

給水所や代表的な給水末端でのトリハロメタン濃度から，配水管網のトリハロメタン増加予測シミュレーションの検証が行える。さらに，水運用を実施している事業者では，トリハロメタンの濃度上昇時に次のような対策を行える。

- (a) トリハロメタン濃度の上昇が観測された地点に対して，高度処理水や，低トリハロメタン浄水を応援給水することなどの対策が可能である。

- b. 水需要予測や配水の流達時間データとトリハロメタン増加予測シミュレーションを連係することで，より効果の高いトリハロメタン低減化を実施可能である。

富士電機のトリハロメタン低減化システムは，原水から配水管網までのトリハロメタンがオンラインで監視でき，かつ，浄水場内や配水管網での増加予測シミュレーション機能を組み合わせることにより迅速で効果の高いトリハロメタン低減化対策支援を可能にした世界で唯一のシステムである。

㊦ あとがき

トリハロメタンは自然界には存在しない物質であるが，皮肉にも浄水場での消毒という安全対策により生成し，われわれの健康を脅かしている。

富士電機は，水道施設で今後ますます強化されるトリハロメタン低減化対策に向けて，上述したセンサと管理システムの両面で貢献ができるものと確信している。

さらに，トリハロメタン生成能についても連続測定化に向けた開発を進めており，本センサが完成すれば，富士電機が現有する凝集・沈殿制御との連係によりトリハロメタン低減化に一層の加速ができるものと考えている。

参考文献

- (1) 丹保憲仁編著：水道とトリハロメタン，技報堂出版（1983）
- (2) 厚生省監修：上水試験方法，日本水道協会（1990）
- (3) 佐藤敦久編著：水処理，技報堂出版（1992）
- (4) Okumura, K. et al. : Fluorimetric Determination of Chloroform in Drinking Water. Analyst. Vol.107, p.1498-1502（1982）



\*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する  
商標または登録商標である場合があります。