

「浄水処理過程における挙動の調査」

分担研究者 米沢龍夫 (社)日本水道協会工務部水質課長

1. 調査目的

本調査は、人に対する内分泌かく乱作用の疑いのある化学物質のうち、水道水源に含まれている可能性のある物質について、その凝集沈澱・ろ過処理の過程における挙動を明らかにし、水道水を通じた暴露量の評価に必要な科学的情報を整備することを目的とする。

2. 調査方法

2.1 調査対象物質

本調査は、人に対する内分泌かく乱作用の疑いのある化学物質のうち、平成10年度に実施した内分泌かく乱化学物質の水道水からの暴露等に関する調査研究を踏まえて、水道水源から検出された物質のうち、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等4物質を選定した。

調査対象物質を表-1に示す。

表-1 調査対象物質

調査対象物質	物質名	用途
フタル酸エステル類	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	可塑剤(ビニル系合成樹脂、セルロースエステル、ゴム等に使用)
	フタル酸ジ-n-ブチル	
アルキルフェノール類	ノニルフェノール	界面活性剤、油溶性フェノール樹脂の合成原料
	ビスフェノールA	ポリカーボネート、エポキシ樹脂の原料、塩化ビニル安定剤

2.2 調査実験場

調査実験場は、原水の状況、高度浄水処理の検証、添加実験が行えること等を考慮して、次の2箇所とした。

- 東京都水道局玉川水処理実験施設
- 大阪市水道局柴島浄水場高度浄水処理実証プラント

2.3 調査対象物質の添加

2.3.1 添加濃度

- (1) 調査対象物質無添加実験
- (2) 調査対象物質濃度 $1\mu\text{g/L}$ 添加実験
- (3) 調査対象物質濃度 $5\mu\text{g/L}$ 添加実験

2.3.2 添加方法

(1) 東京都水道局玉川水処理実験施設

混合標準原液(5000mg/L)をイオン交換水で希釈して 200mg/L の標準添加水溶液を調整した。

実験施設着水井(容量 5m³ 原水流入量 350L/分)に 1μg/L 添加実験時は標準添加水溶液を 1.75mL/分、5μg/L 添加実験時は標準添加水溶液を 8.75mL/分注入し(13:00～翌日 10:30)、均一な懸濁状態を保つために実験施設着水井の攪拌を行った。

(2) 大阪市水道局柴島浄水場高度浄水処理実証プラント

混合標準原液(5000mg/L)をエタノールで希釈し、1μg/L 添加実験時は 52mg/L、5μg/L 添加実験時は 260mg/L の標準添加溶液を調整した。

添加液をマイクロチューブポンプ(耐エタノール性)を用いて 1mL/分(10:00～16:30)で工業用水道沈澱池と中オゾン接触槽の間の送水パイプ内に直接注入した。(本実験時の A 系処理水量は 750m³/日)

2.4 調査対象箇所

2.4.1 水質調査

(1) 東京都水道局玉川水処理実験施設

浄水処理過程における調査箇所を表-2に示す。また、図-1に実験施設系統図を示す。

- 添加実験の場合、着水井流入水を無添加原水として追加している。

なお、実験施設の処理水量と採水量との関係から、添加実験では採水 24 時間前から添加を行い、水質が安定している時間帯に浄水処理工程の後段から順次採水した。

表-2 東京都水道局玉川水処理実験施設 調査箇所

処理系統	調査箇所		添加量	無添加	1 μ g/L 添加実験	5 μ g/L 添加実験
		①	着水井流入水		—	○
	②	原水		○	○	○
通常 処理系	③	凝集沈澱水		○	○	○
	④	砂ろ過水		○	○	○
高度浄水 処理系	⑤	凝集沈澱処理水		○	○	○
	⑥	砂ろ過水		○	○	○
	⑦	オゾン接触槽		○	○	○
	⑧	オゾン滞留槽出口		○	○	○
	⑨	BAC 出口		○	○	○
	⑩	砂ろ過水		○	○	○

(2) 大阪市水道局柴島浄水場高度浄水処理実証プラント

浄水処理過程における調査箇所を表-3に示す。また、図-2にプラント系統図を示す。

添加実験の場合、沈澱水後段に注入点を設定したことから原水の調査は実施していない。

表-3 大阪市水道局柴島浄水場高度浄水処理実証プラント 調査箇所

調査箇所		添加量	無添加	1 μ g/L 添加実験	5 μ g/L 添加実験
①	原水		○	—	—
②	沈澱水		○	○	○
③	中オゾン処理水		○	○	○
④	砂ろ過水		○	○	○
⑤	後オゾン処理水		○	○	○
⑥	活性炭処理水		○	○	○
⑦	浄水		○	○	○

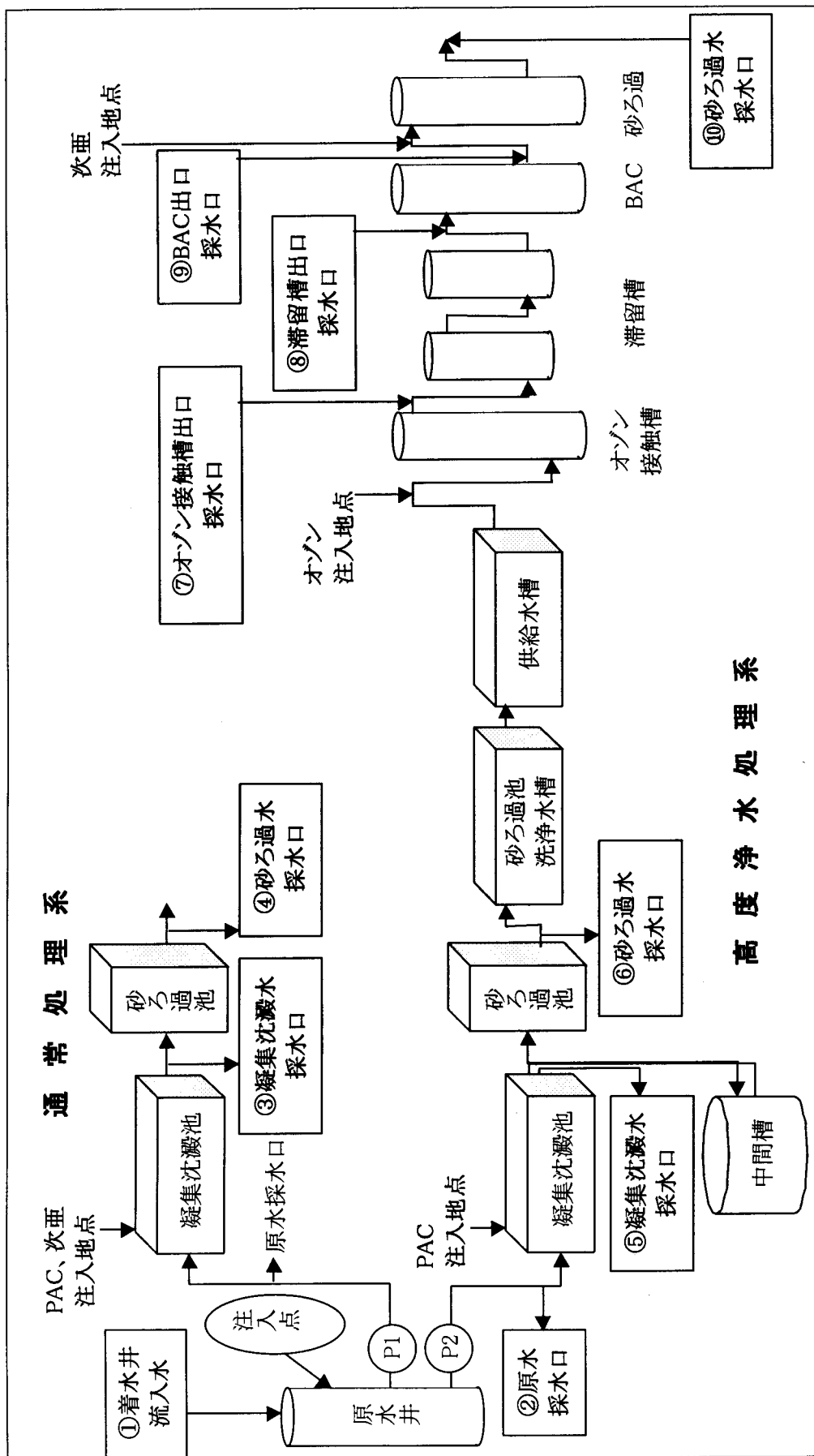
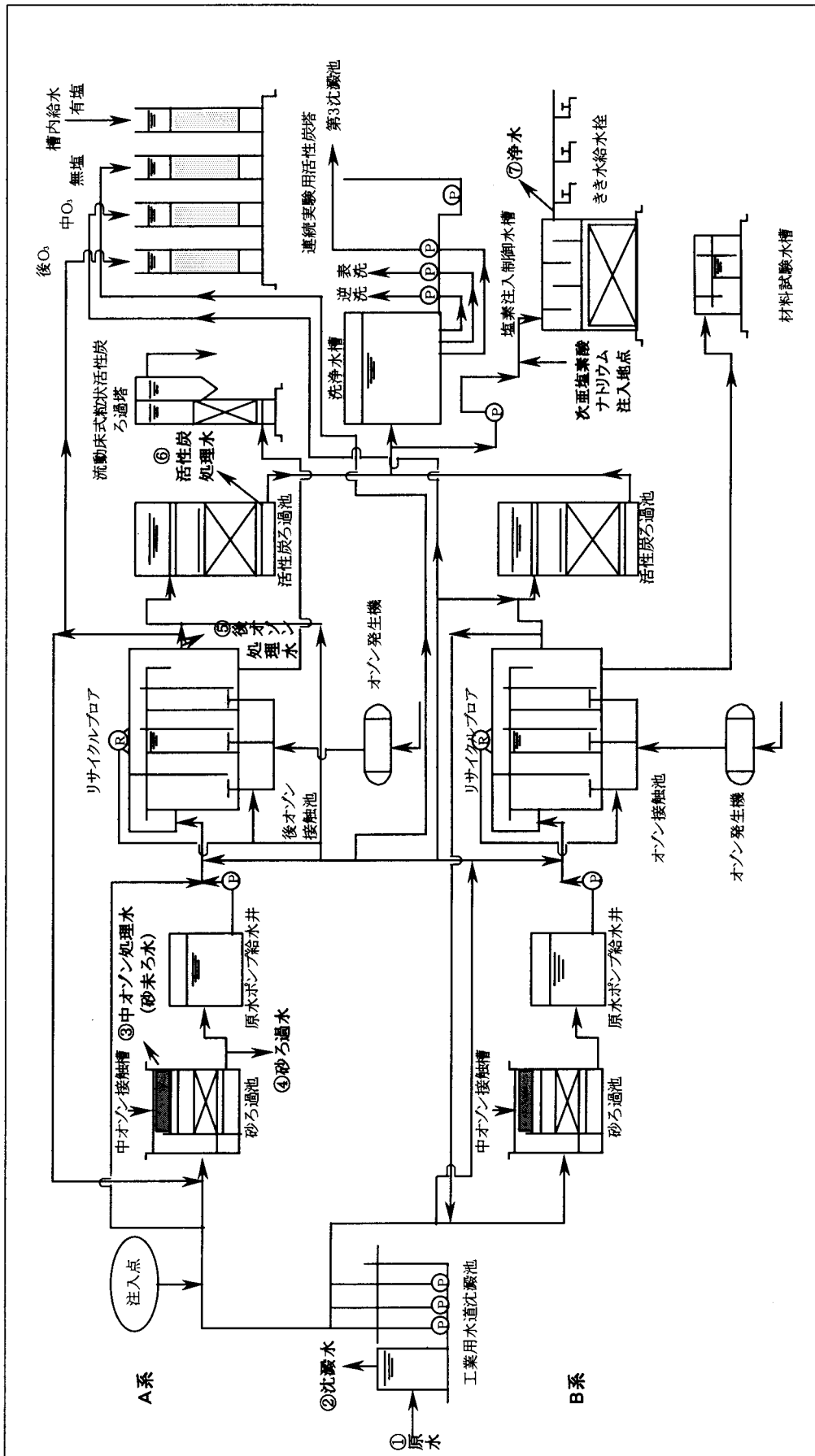


図-1 東京都水道局玉川水処理実験施設処理系統図

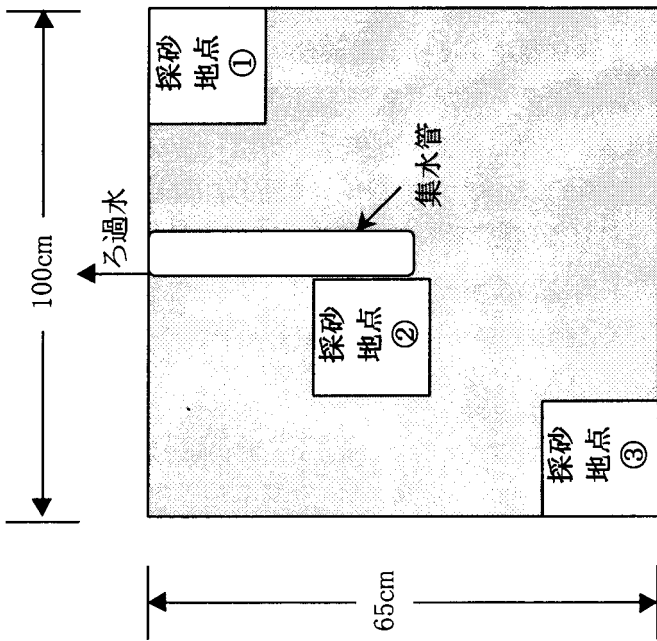


図・2 大阪市水道局柴島浄水場高度浄水処理実証プラント処理系統図

2.4.2 ろ過砂試料

東京都水道局玉川水処理実験施設において、通常処理系ろ過池(3系)の2地点、高度浄水処理系ろ過池(2系)の3地点で $5\mu\text{g/L}$ 標準添加実験前(逆洗実施直後)及び $5\mu\text{g/L}$ 標準添加実験後(逆洗後10時間通水)について、ろ過砂を各地点とも1辺10cm、深さ0~5cmで採取した。10時間の処理水量(標準添加量)は通常処理系が $15\text{m}^3(75\text{mg})$ 、高度浄水処理系では $30\text{m}^3(150\text{mg})$ で行った。

図-3に砂ろ過池の概要及び採取地点を示す。



高度浄水処理系砂ろ過池(2系)

ろ過池面積: 6500cm²

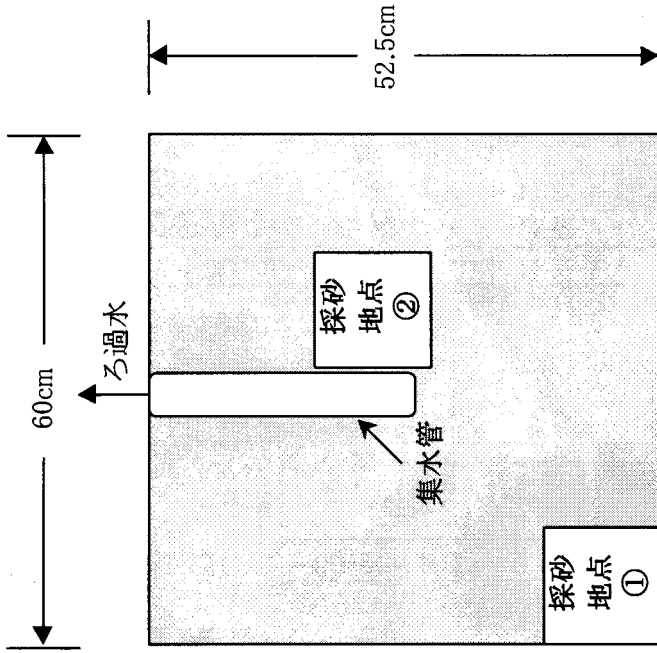
ろ材及びろ層厚

アンサイト 粒径1.4mm 均等係数1.3 ろ層厚20cm

砂 粒径0.6mm 均等係数1.4 ろ層厚40cm

ろ過速度: 110m/日

処理水量: 72m³/日 (30m³/10時間)



通常処理系砂ろ過池(3系)

ろ過池面積: 3150cm²

ろ材及びろ層厚

砂 粒径0.6mm 均等係数1.4 ろ層厚60cm

ろ過速度: 114m/日

処理水量: 36m³/日 (15m³/10時間)

図-3 砂ろ過池の概要及び採取地点

2.5 調査日

2.5.1 東京都水道局玉川水処理実験施設

(1) 水質調査

表-4 水質調査日

	第 1 回目調査	第 2 回目調査
対象物質無添加実験	平成 11 年 11 月 16 日	平成 12 年 1 月 12 日
1 $\mu\text{g/L}$ 添加実験	平成 11 年 11 月 18 日	平成 12 年 1 月 13 日
5 $\mu\text{g/L}$ 添加実験	平成 11 年 11 月 19 日	平成 12 年 1 月 14 日

(2) ろ過砂調査

表-5 ろ過砂調査日

5 $\mu\text{g/L}$ 添加前	平成 12 年 1 月 13 日	13:00
5 $\mu\text{g/L}$ 添加後 ^{注)}	平成 12 年 1 月 14 日	9:00

注) 5 $\mu\text{g/L}$ 添加中逆流洗浄を行い、5 $\mu\text{g/L}$ 添加継続後、10 時間目に採取。

2.5.2 大阪市水道局柴島浄水場高度浄水処理実証プラント

表-6 水質調査日

	第 1 回目調査	第 2 回目調査
対象物質無添加実験	平成 11 年 11 月 10 日	平成 12 年 1 月 19 日
1 $\mu\text{g/L}$ 添加実験	平成 11 年 11 月 10 日	平成 12 年 1 月 19 日
5 $\mu\text{g/L}$ 添加実験	平成 11 年 11 月 11 日	平成 12 年 1 月 20 日

2.6 試料の採取

2.6.1 水質調査

試料は、調査対象水道事業体においてあらかじめ送付した専用の採取容器に採取し、直ちに4℃に保冷し、検査機関に送付した(東京都水道局玉川水処理実験施設については検査機関職員が採取容器を集荷運搬した)。

採取容器の詳細を表-7に示す。

表-7 容器の種類と採取・固定方法

調査対象物質の分類	採取容器	採取・固定方法
フタル酸エステル類 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル フタル酸ジ-n-ブチル	2L透明摺りガラス瓶	満水にして密栓。金属製クリップで栓を固定し、アルミホイルで覆う。
アルキルフェノール類 ノニルフェノール ビスフェノールA	ガロン瓶	試料水 1L 当たり 1g の L-アスコルビン酸ナトリウムを加え、満水にして密栓。

2.6.2 ろ過砂試料

通常処理系砂ろ過池(3系)2地点、高度浄水処理系砂ろ過池(2系)3地点より採取。各採取地点とも面積約 10cm×10cm、深さ表層から 5cm のろ過砂を採取容器(1L ガラス瓶)に採取したものを検査機関に輸送した。

2.7 分析方法

2.7.1 分析方法の概要と定量下限値及び検出下限値

表・8 分析方法の概要

調査対象物質の分類	物質名	試験方法	(μg/L)	
			検出下限値	定量下限値
フタル酸エステル類	フタル酸ジ ・2-エチルヘ キシル	ヘキササン抽出後 GC/MS-SIM法で測定	0.03	0.05
	フタル酸ジ ・n-ブチル		0.03	0.05
アルキルフェノール類	ノニルフェ ノール	pH3前後に試料を調整し、 ジクロロメタン抽出後、濃 縮・脱水してTMS化して GC/MS-SIM法で測定	0.05	0.1
	ビスフェノ ールA		0.003	0.01

2.7.2 精度管理

(1) 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、分析値に対する影響を低くするため、ヘキササンを用いて精製した純水を用いる。ただし、フタル酸エステル類は、ヘキササンによっても精製できない場合があるため、精製した純水を使用しないで抽出溶媒だけで行う。

測定に当たっては、9試料測定ごとに測定対象物質ごとの操作を行い、分析器具、分析装置、試薬及び雰囲気からの汚染量を確認する。

測定値の算出に当たっては、当該測定の日に行われた日の操作ブランク測定により得られた値(Y_i)の平均値(Y_{avg})を試料の測定値(X)から差し引き、試料中の濃度(X_{true})を算出する。

$$X_{true} = X - Y_{avg} \quad Y_{avg} = \sum_{i=1}^n Y_i / n$$

n:ブランク測定回数(9試料の測定を行うごとに実施)

(2) 二重測定の実施

フタル酸エステル類は環境中に存在するため、試薬、器具、分析装置及び雰囲気からの汚染を考慮してすべての試料で二重測定を行い、平均値を求めて測定結果とする。ビスフェノールAは10試料以内ごとに二重測定を実施した。

(3) トラベルブランク測定の実施

フタル酸エステル類の測定においては、トラベルブランク測定を送付した採水容器で実施した。運搬の方法と保存の状態は、採水した容器と同様に扱った。

(4) 定量下限値及び検出下限値の設定

測定対象物質の定量下限値を設定するに当たっては、試験方法等から算出される濃度(以下「目標下限値」という)に近づけることを目標とした。

通常、測定機器や分析条件により定量下限値及び検出下限値は異なるため、定量下限値付近の標準液を繰り返し 5 回以上測定機器で測定して求めた標準偏差(s)から次式により算出する。

$$\text{検出下限値} = 3s \text{ (}\mu\text{g/L)} \cdots (1)$$

$$\text{定量下限値} = 10s \text{ (}\mu\text{g/L)} \cdots (2)$$

ただし、操作ブランク測定においても測定対象物質が検出されることから、定量下限値は、(2)式の値、操作ブランク値の標準偏差の 10 倍、操作ブランク値の平均値*の 3 倍のいずれかで最も大きい数値を定量下限値とし、検出下限値は、定量下限値の 3 分の 1 の値とする。測定対象物質ごとの定量下限値及び検出下限値算出のための統計量を表・9に示す。

定量下限値、検出下限値の算出は、最終計算値を JIS Z 8401(数字の丸め方)に従って処理する。

各項目の定量下限値、検出下限値は表・10のとおりである。

※ 注:操作ブランク値の最大値を用いると異常値で処理するおそれがあるため、平均値を用いた。

表・9 定量下限値及び検出下限値算出のための統計量

		(μg/L)								
分	類	目標 下限値	定量下限値				検出下限値			
			報告値	標準 10s	操作ブランク		報告値	標準 10s/3	操作ブランク	
				10s	3x		10s/3	10s/3	x	
フタル酸エステル類										
1	フタル酸ジ・2-イソヘキシル	0.05	0.05	0.0137	0.036	0.015	0.03	0.0046	0.0120	0.0051
2	フタル酸ジ・n-ブチル	0.05	0.05	0.0111	0.049	0.012	0.03	0.0037	0.0163	0.0039
アルキルフェノール類等										
3	ノニルフェノール	0.1	0.1	0.0479	0.0719	0.0836	0.05	0.0160	0.0240	0.0279
4	ビスフェノールA	0.01	0.01	0.0023	0.0054	0.0104	0.003	0.0008	0.0018	0.0035