

[生活科学部]

紫外線による臭素酸生成の実態と低減化対策

(財) 沖縄県環境科学センター 生活科学部

荻原 史子、山田 義秀、翁長 功、伊波 秀敏

(株) 日水コン

篠原 哲夫、町田 幹彦、金田 修司

1. はじめに

臭素酸は発がん性の疑いが示唆されている化合物であり、平成 16 年度の水道法水質基準改正の際、消毒副生成物として基準項目に取り入れられ、0.01mg/L の基準値が設けられた。また、他の消毒副生成物と同様、年 4 回以上の測定が義務付けられている。

水道水中の臭素酸は、原水中の臭化物イオンがオゾン処理時に酸化されて生成したり^{文献 1)}、消毒剤として用いられる次亜塩素酸ナトリウムに含まれる不純物が原因であるとされてきた^{文献 2、3)}。また、最近では紫外線の照射によって生成される現象も報告されている^{文献 4)}。

平成 16 年度当初にオゾン処理施設のない沖縄県内 A 浄水場の給水末端で臭素酸が基準値を超えて検出された。使用している次亜塩素酸ナトリウム溶液中の臭素酸含有量を測定したところ、170mg/L と高濃度であったため、臭素酸濃度の低い低食塩次亜塩素酸ナトリウムに切り替えた。また、次亜塩素酸ナトリウムの品質が劣化し、注入率が増加するのを避けるため貯留日数を 30 日から 14 日に変更したことで、末端での臭素酸濃度が 0.003mg/L まで低下し、問題が解決したように思われた。

ところが、表 1 に示すように平成 17 年 1 月から 2 月にかけて、当給水末端で臭素酸濃度が基準値近くまで上昇する現象が見られた。そこで、臭素酸濃度上昇の原因を究明するため、A 浄水場の各浄水工程における臭素酸濃度の実態調査を行うとともに、使用している次亜塩素酸ナトリウ

ム中の臭素酸濃度の測定、各原水の臭素酸生成能の測定、紫外線照射と臭素酸濃度上昇の関連等を調査し、臭素酸濃度上昇の原因の検討および低減化対策の検討を行った。

また、A 浄水場の給水末端と同じように、時期により臭素酸濃度が基準値を超えて検出される現象が、オゾン処理を行っていない沖縄県内 B 浄水場の給水末端でも見られた(表 2)。こちらも原因調査及び低減化対策の検討を行ったので合わせて報告する。

表 1. 平成 16 年 6 月～平成 17 年 3 月の A 浄水場 給水末端の水質検査結果

月日	臭素酸 mg/L	塩化物イオン mg/L	残塩 mg/L
6月15日	0.003	42.5	0.40
7月5日	0.002	87.8	0.44
7月13日	<0.001	49.0	0.40
8月10日	<0.001	80.5	0.20
9月14日	0.001	72.3	0.40
10月12日	<0.001	44.9	0.40
11月9日	0.001	110.0	0.40
12月14日	0.003	105.0	0.40
1月18日	0.007	99.0	0.60
2月3日	0.007	105.0	0.40
2月15日	0.010	104.0	0.50
3月18日	0.004	67.5	0.60

表 2. 平成 16 年 6 月～平成 18 年 7 月の B 浄水場 給水末端の水質検査結果

月日	臭素酸 mg/L	塩化物イオン mg/L	残塩 mg/L
6月7日	0.018	184	0.16
9月9日	0.014	147	0.02
10月29日	0.005	150	0.04
12月1日	0.004	144	0.06
3月30日	0.007	146	0.30
6月17日	0.007	135	0.30
9月29日	0.008	113	0.44
12月14日	0.006	119	0.50
3月9日	0.008	97.7	0.35
6月21日	0.016	45.8	0.34
7月4日	0.019	67.8	0.30

2. A 浄水場の概要

A 浄水場の概要を図 1 に示す。A 浄水場の原水は主に海岸付近に湧出している湧水であり、海水の影響を受けて臭化物イオンが 0.6mg/L 程度含まれている。この湧水と地下水は混合されて pH 調整等の処理を行った後、表流水と着水井で混合され、凝集沈澱・急速ろ過処理が行われている。

混和池の入口で前塩素処理、浄水池入口で後塩素処理を行っている。ブロック形成池からろ過池

にかけては屋外施設であり、日射を受ける状態となっている。沈澱池は横流式沈澱池であり、比較的滞留時間は長い。ろ過池洗浄排水は返送井に流入後、間欠的に着水井へ返送・再利用されている。

主な浄水過程での滞留時間は、ブロック形成池で約 35 分、沈澱池で約 4 時間、ろ過池で約 20 分、浄水池で約 2 時間 25 分となっている。浄水池を出た水は、配水池で別の浄水場の浄水と混合され、給水末端へと到達し、浄水池出口から給水末端への計算上の到達時間は約 12 ～ 15 時間である。

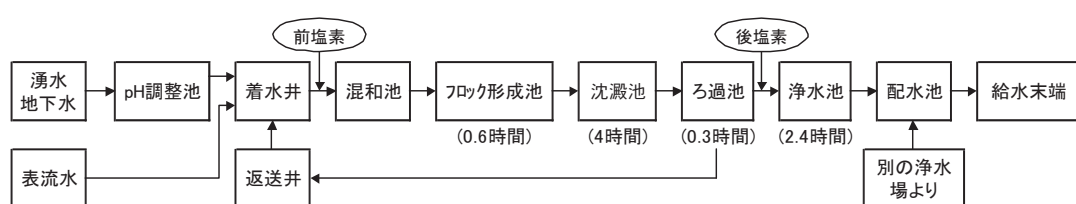


図 1. A 浄水場から給水末端までの概要 () 内は滞留時間

3. 臭素酸濃度の実態調査結果

浄水工程や給水末端の臭素酸濃度実態調査は平成 17 年 7 月期、9 月期、10 月期及び平成 18 年 2 月期の計 4 回行った。最も傾向が明確になった平成 18 年 2 月期の実態調査の結果を図 2 に示した。

採水箇所は A 浄水場内の pH 調整槽、着水井、混和池、ブロック形成池、沈澱池、ろ過池及び浄水池、および給水末端とした。その結果、臭素酸濃度は pH 調整槽では検出されず、着水井及び混和池では単発的な上昇、ブロック形成池では単発的な上昇とともに日中にも僅かな増加が見られた。最も顕著な変動が見られたのは沈澱池、ろ過池および浄水池であり、沈澱池では 9～10 時位より上昇し始めて 13～15 時にピークに達し、夜間にかけて減少する現象が 3 日間繰り返し見られた。ろ過池及び浄水池では沈澱池以上の

濃度上昇はなく、それぞれの滞留時間に見合ったピーク時間の移行が見られた。

この調査では、臭素酸濃度の他にその濃度に影響を与える可能性のある気温や水温、pH、残留塩素濃度、塩化物イオン濃度、臭化物イオン濃度、全有機炭素 (TOC)、鉄及びマンガン濃度等についても測定を行ったが、臭素酸濃度のように大きく時間変動する項目はなかった。

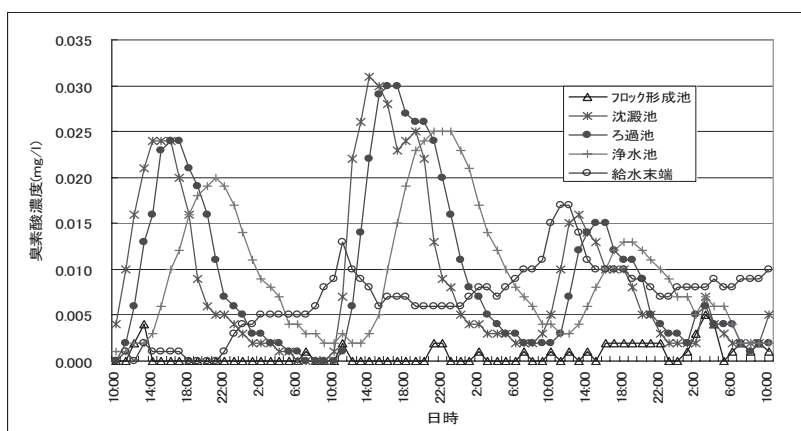


図 2. A 浄水場および給水末端における臭素酸濃度実態
平成 18 年 2 月 1 日～2 月 4 日

4. 原因調査結果

4-1日射条件と臭素酸濃度の上昇

臭素酸変動実態調査より自然現象、特に日射の強い14時頃に臭素酸濃度が最高値を示すことから日光による影響が考えられた。そこで以下の実験を行い、日光照射と臭素酸生成の関連性について検討した。

(1) 擬似沈澱池でのモデル実験

平成17年10月27日11時～15時、(財)沖縄県環境科学センター（沖縄県浦添市在）3階東向きベランダに、水道水を満たしたコンテナを設置した。水温を一定にするためコンテナには連続して通水し、沈澱池と近い条件になるようにした。1Lの透明ペットボトルを、A浄水場の混和池の水（初期臭化物イオン濃度0.3mg/L）に初期残留塩素濃度2mg/Lになるように調整したもので満水にした。混和池の水は沈澱池流入直前の水なので選定した。残留塩素濃度を2mg/Lに強化したのは、混和池の残留塩素濃度は低いため照射試験が終了するまで残留塩素を存在させるためである。そして、この容器に遮光ネットをひと巻きしたもの（遮光率77%）、何度も巻いて完全に遮光してあるもの（遮光率100%）及び全く巻かないもの（遮光率0%）の3種類を1組とし（写真1）、コンテナに浮かべ（写真2）、晴天下に放置した。それぞれのペットボトルの水を経時的に採水、分析を行った。



写真1. 沈澱池モデル実験に使用した容器



写真2. 擬似沈澱池での日光によるモデル実験風景

(2) 実験結果

擬似沈澱池モデルでの実験結果は図3の通りであり、遮光のない条件では時間の経過とともに臭素酸濃度が上昇し、2時間30分後の13時30分には基準の0.01mg/Lを超過し、沈澱池滞留時間に相当する4時間後では0.017mg/Lに達していた。

一方、完全に遮光した条件では初期の0.001mg/Lがほとんど増加せず、4時間後でも0.002mg/Lとなっていた。また、遮光ネットで遮光（遮光率77%）した条件でも4時間後の濃度が0.004mg/Lにとどまっており、一定の低減化効果が得られていた。

実験期間中の全天日射量を近傍の那覇気象台のデータで見ると図4の通りとなっている。実験を開始した午前11時からの積算日射量と、遮光がない場合の臭素酸濃度の相関を見ると図5の通りであり、日射量と臭素酸濃度の上昇はほぼ直線関係があることが判る。また、気象台が発表しているUVインデックスと全天日射量の関係から紫外線量を推定して臭素酸の上昇との相関を推定すると図6の通りとなる。

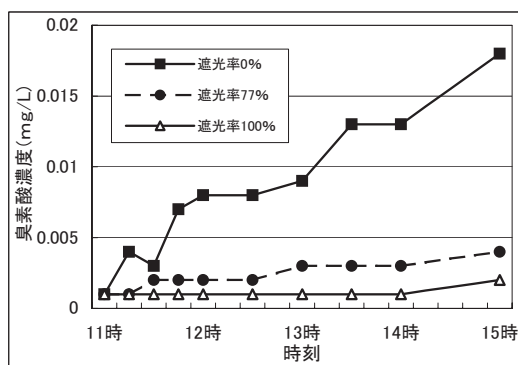


図 3. 擬似沈澱池での日光照射によるモデル実験

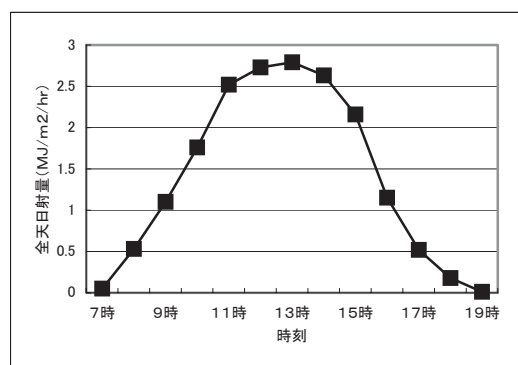


図 4. 実験日の全天日射量の変動実験は 11:00 開始 那覇地方気象台データ

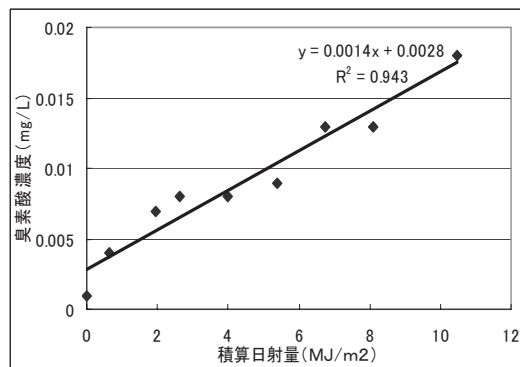


図 5. 積算日射量と臭素酸濃度の増加

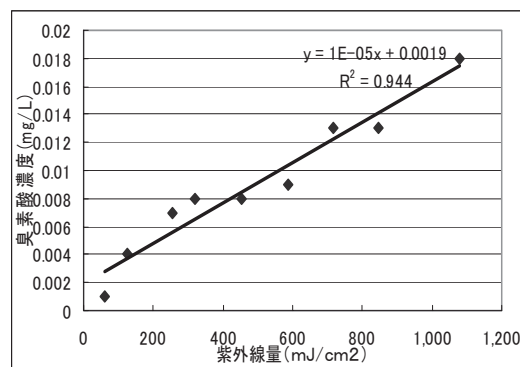


図 6. 積算紫外線量と臭素酸の上昇の関係

(3) A 浄水場沈澱池でのモデル実験

平成 17 年 11 月 1 日 10 時 15 分～14 時 15 分、実験 (1) と同様の実験を今度は A 浄水場の沈澱池で晴天下に行った。実験水に使用した混和池の水の初期臭化物イオン濃度は 0.4mg/L であり、初期残留塩素濃度は 2mg/L に調整した。満水にした 1L の透明ペットボトルは、沈澱池水面から 0～20cm の日光が充分当たる位置になるように紐を使用して水中に設置した (写真 3)。

実験結果は図 7 の通りである。遮光のない条件では、臭素酸濃度が実験開始の 30 分後にすでに基準値を超過し、4 時間後には基準値の約 6 倍に当たる 0.058mg/L 検出された。一方、完全に遮光した条件では最高値で 0.002mg/L、遮光ネットで遮光 (遮光率 77%) した条件でも 4 時間後の濃度が 0.005mg/L にとどまっておき、実験 (1) と同様に、実際の浄水場でも低減化効果があることが判った。



写真 3. A 浄水場沈澱池での日光によるモデル実験風景

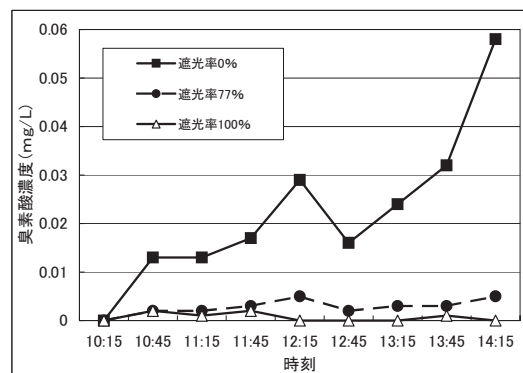


図 7. A 浄水場沈澱池での日光照射によるモデル実験

4-2 紫外線ランプによる照射と臭素酸濃度の上昇

臭素酸生成の条件を特定するため、室内で次のような確認実験を行った。330mL の透明ペットボトルに①超純水のみ、②超純水＋臭化物イオン、③超純水＋臭化物イオン＋次亜塩素酸ナトリウム、④超純水＋次亜塩素酸ナトリウムの4種類の水で満水にし、紫外線ランプ照射を4cmの距離で行った（写真4）。使用した紫外線ランプは、SPECTROLINE 社製 EA-160で紫外線波長ピーク365nm、放電管6Wであった。試験時はアルミホイルで全体を覆い、外部からの光を遮断した。試験水の初期濃度は、残留塩素濃度2mg/L、臭化物イオン濃度0.6mg/Lに調整した。

得られた実験結果は表3の通りであり、臭化物イオンと残留塩素が共存した場合のみ紫外線照射により臭素酸が生成される。照射時間が長いほど臭素酸濃度が高くなり、2時間の照射では基準の16倍を超えている。また、有機物が含まれなくても臭素酸は生成されることが判った。

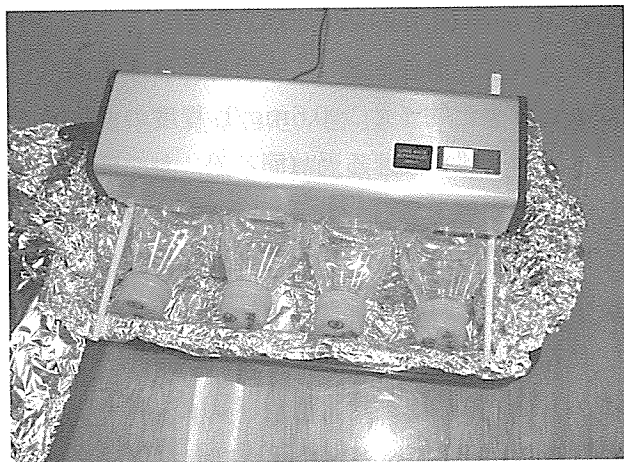


写真4. 紫外線ランプ照射による実験風景

表3. 紫外線ランプを用いた室内実験結果

実験水	照射時間 (h)	残留塩素	臭素酸	塩化物イオン	臭化物イオン
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
①超純水	0	0.00	<0.001	<0.2	<0.1
	0.5	0.00	<0.001	<0.2	<0.1
	1	0.00	<0.001	<0.2	<0.1
	1.5	0.00	<0.001	<0.2	<0.1
	2	0.00	<0.001	<0.2	<0.1
②超純水 +臭素	0	0.00	<0.001	<0.2	0.6
	0.5	0.00	<0.001	<0.2	0.6
	1	0.00	<0.001	<0.2	0.6
	1.5	0.00	<0.001	<0.2	0.6
	2	0.00	<0.001	<0.2	0.6
③超純水 +臭素 +次亜	0	1.90	<0.001	1.4	0.2
	0.5	0.80	0.056	1.6	0.2
	1	0.42	0.098	1.6	0.3
	1.5	0.26	0.131	1.6	0.4
	2	0.16	0.165	1.5	0.4
④超純水 +次亜	0	1.90	<0.001	1.1	<0.1
	0.5	0.80	<0.001	1.6	<0.1
	1	0.36	<0.001	1.5	<0.1
	1.5	0.18	<0.001	1.5	<0.1
	2	0.08	<0.001	1.6	<0.1

環境科学センター室内にて実施

使用 UV ランプ：SPECTROLIN 社製 EA-160

115 ボルト・60 ヘルツ・0.20 アンペア

紫外線 365nm 6W

4-3 その他の原因検討

(1) 次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸濃度

A 浄水場では、前述のように平成16年6月より消毒剤を低食塩次亜塩素酸ナトリウムに切り替えている。改めて現在 A 浄水場で使用している低食塩次亜塩素酸ナトリウム中の不純物としての臭素酸濃度を測定した結果、12.8~14.5mg/Lであった。有効塩素濃度および浄水場での最大注入率から計算すると理論上0.0002mg/L程度となり、使用している次亜塩素酸ナトリウムによる影響はほとんどないことが判った。

(2) 原水の臭素酸生成能試験

原水に次亜塩素酸ナトリウムを添加した場合に臭素酸が生成されることを想定し、原水に A 浄水場で使用している次亜塩素酸ナトリウムを添加した後、暗所で長期間にわたって臭素酸の増加を測定した。その結果、1週間後の最も高い場合でも0.002mg/L程度の増加しか認められず、塩素処理だけで臭素酸が生成する可能性は低いことが判った。

5. 臭素酸濃度上昇の原因と低減化対策方法の検討

5-1臭素酸濃度上昇の原因

以上の調査結果から、A 浄水場における臭素酸濃度の上昇の原因は沈澱池における残留塩素、原水に含まれる臭化物イオンおよび太陽光線から照射される紫外線である、と結論付けられた。

5-2前塩素の中止

A 浄水場では前塩素処理後に凝集沈澱・急速ろ過処理を行っており、フロック形成池、沈澱池及びろ過池で直射日光を受けていた。水質的には必ずしも前塩素を使用しなくても処理が可能であり、後塩素のみに切り替えた結果、臭素酸濃度が充分低い値になった。

5-3前塩素（夜間）と後塩素（日中）の併用

主な水源は湧水であり、高濃度の栄養分を含むため日射を受けると沈澱池で付着藻類が発生し、外観の悪化およびろ過閉塞を生じる懸念があった。そのため、紫外線の影響が少なくなる 18 時より 0 時まで前塩素注入を行い、日中は後塩素のみに切り替えた。すると、残留塩素は前塩素注入停止後もゆっくりと減少しながら、僅かに残留した状態が続いた。このため、図 8 に示すように臭素酸が生成される時もあったが、給水末端を含めて基準以下に維持することができた。

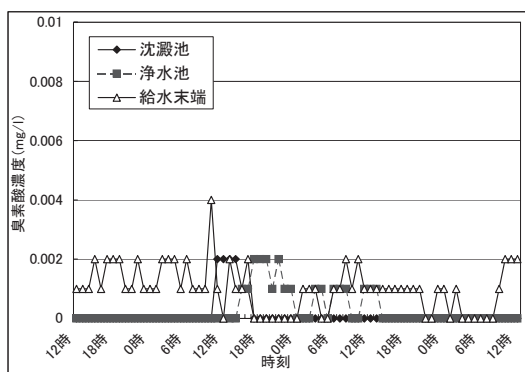


図 8. 夜間のみ前塩素処理を行った時の A 浄水場及び給水末端での臭素酸濃度状況

5-4施設の遮光

夜間には前塩素処理を行い、日中は後塩素処理のみに切り替える方法では、沈澱池の残留塩素管理が難しく、時に臭素酸が生成することがあった。そこで平成 18 年 7 月に沈澱池およびろ過池に遮光ネットを設置して、前塩素処理を行った時の臭素酸変動調査を行ったところ、図 9 に示すような良好な結果が得られた。

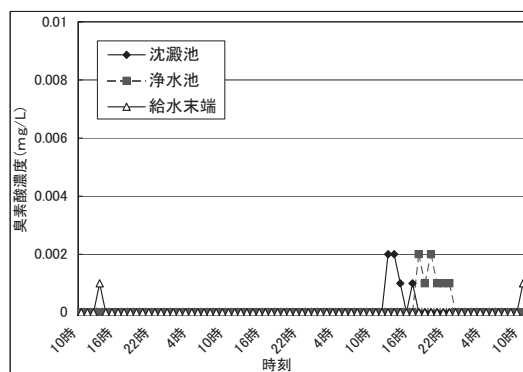


図 9. 沈澱池遮光後の A 浄水場及び給水末端での臭素酸濃度状況

6. B 浄水場での調査及び対策

B 浄水場の概要を図 10 に示す。B 浄水場も主な水源は臭化物イオン 0.6mg/L 程度の湧水であり水源の一部を緩速ろ過（簡ろ過）し、残りは膜処理等の高度処理した水と混合し配水している。ろ過池で前塩素処理をしており、この池は日光の照射を受けている状態だった。

平成 18 年 7 月 B 浄水場の高度処理している各浄水工程、ろ過池、配水池及び給水末端で臭素酸濃度の 24 時間実態調査を行った。臭素酸濃度の他にその濃度に影響を与える可能性のある残留塩素濃度、塩化物イオン濃度、臭化物イオン濃度、全有機炭素（TOC）、硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素、硬度、鉄及びマンガン濃度等についても測定を行った。しかし、臭素酸濃度及び残留塩素濃度の他は大きく時間変動する項目はなかった。また、高度処理している各浄水工程では、臭素酸は検出されず、検出された地点は前塩素処理をしている

ろ過池から給水末端にかけてだった。

調査結果を図 11 に示すように、特にろ過池で臭素酸濃度に大きな時間変動があり、臭素酸濃度と残留塩素濃度の変動は一致していない。B 浄水場の場合、消毒剤は普通次亜塩素酸ナトリウムを使用しており、その臭素酸含有量が 116 ～ 199mg/L であることと A 浄水場での経験から、臭素酸濃度の変動の原因をろ過池での日光照射および不純物として臭素酸を含有する次亜塩素酸ナトリウムの注入量の変動と考えた。また、紫外線の最も強い昼ではなく夕方から夜間にかけて大きなピークが見られるが、この現象は、ろ過後の水は一旦溜まった調節井からしか採水できず、日射の影響を受けてから採水までに時間経過があったためと考えられた。

そこで、ろ過池の遮光を行った。遮光後の 8 月の実態調査では、図 12 に示すように、臭素酸濃度はある程度低減化されたが、残留塩素濃度と臭素酸濃度の変動は一致しており、臭素酸濃度は次亜塩素酸ナトリウム中の不純物の影響のみ受けていることが示唆される。

給水末端においても、ろ過池遮光前後で臭素酸濃度に変化が見られた。図 13 に示すように遮光前は時間変動があり、時に基準値を超えることがあったが、遮光後は 24 時間ほぼ一定で基準値より低い濃度となった。

今回の調査の結果、ろ過池遮光ネット設置により臭素酸濃度の低減化は見られた。しかし、臭素酸濃度上昇と相関がある次亜塩素酸ナトリウムについて、保存期間を短縮するとともに、普通次亜塩素酸ナトリウムから低食塩次亜塩素酸ナトリウムへの切り替えが望ましいと考えられる。

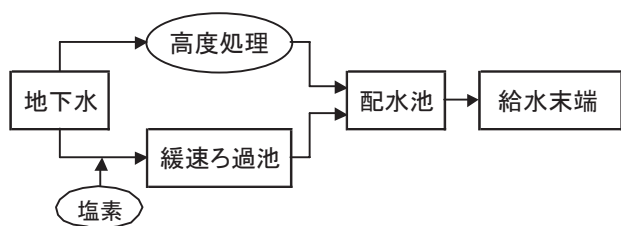


図 10. B 浄水場から給水末端までの概要

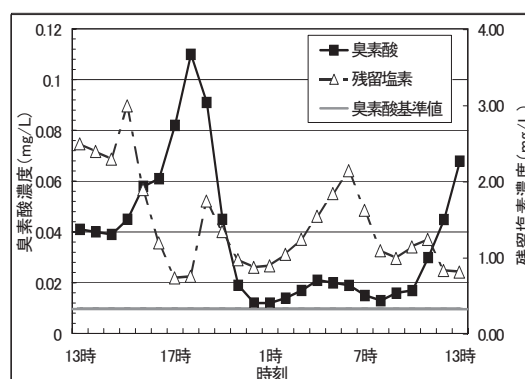


図 11. 遮光前の B 浄水場ろ過池での臭素酸及び残留塩素濃度状況

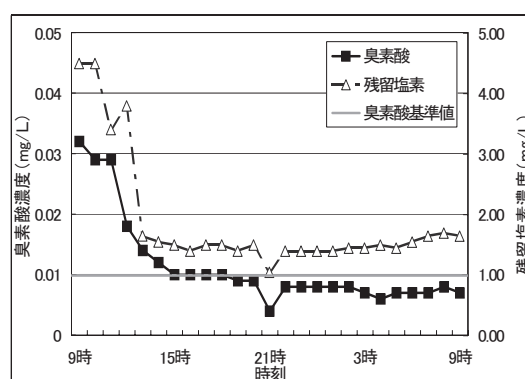


図 12. 遮光後の B 浄水場ろ過池での臭素酸及び残留塩素濃度状況

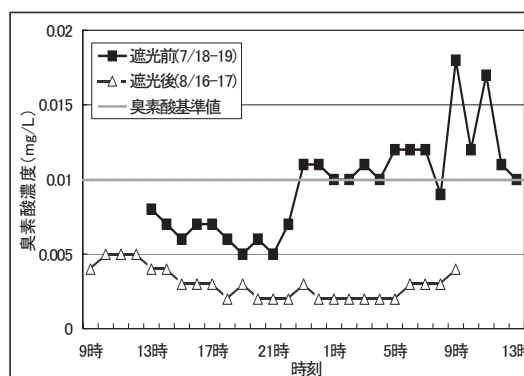


図 13. ろ過池遮光前後の B 浄水場給水末端での臭素酸濃度状況

7. まとめ

- ① 水道原水中に臭化物イオンと残留塩素が共存した状態で日光が当たると臭素酸が生成される。
- ② 日射の時間変動によって臭素酸濃度は時間変

動が大きくなるので、末端における濃度測定や評価を行うには採水時間や測定回数を十分に配慮することが必要である。

- ③ 前塩素の中止や遮光を行うことで臭素酸の生成を抑制することが可能である。
- ④ 前塩素を中止する場合、その他の弊害が発生することがあるので、十分な配慮が必要である。

- ⑤ 臭化物イオン、残留塩素及び日光の3条件で臭素酸濃度が増加していくことから、採水時はこれらの条件に気を付けることが望ましい。特に遮光のないガラス瓶等での採水及び保存は、場合により、臭素酸濃度を増加させる可能性が考えられる。



写真5. 遮光ネット設置前のA浄水場沈澱池



写真7. 遮光ネット設置前のB浄水場ろ過池



写真6. 遮光ネット設置後のA浄水場沈澱池



写真8. 遮光ネット設置後のB浄水場ろ過池

参考文献

- 1) 宮田雅典、寺嶋勝彦：高度浄水処理過程における臭素酸イオンの生成とその挙動、水道協会雑誌、第66巻、第3号（第750号）16-25（平成9年3月）
- 2) 芋坂春男、賛川由美子、竹田岳：次亜塩素酸ナトリウム製造過程における臭素酸イオンの挙動、水道協会雑誌、第72巻第8号（第827号）2～7（平成15年8月）
- 3) 厚生労働省健康局水道課通知：次亜塩素酸ナトリウム等水道用薬品の使用に当たっての留意事項について、平成16年6月16日
- 4) 宇佐美美穂子・鈴木俊也・矢口久美子・安田和男・永山敏廣：塩素処理による臭素酸イオン生成条件の検討、水環境学会誌、Vol.28, No.12, 729-735（2005）