

称号及び氏名 博士（工学） 宮田 雅典

学位授与の日付 平成 24 年 12 月 20 日

論文名 「高度浄水処理における微量有害物質の処理特性」

論文審査委員 主査 教授 坂東 博

副査 教授 河野 健司

副査 教授 小西 康裕

論文要旨

水道は現在、日本国民の 97%以上（平成 23 年 3 月 31 日現在）に普及しており、生活にかかせない重要な役割を果たしている。水道水は河川水、湖沼水、地下水、海水または降雨等何らかの水を原料として、不純物、有害化学物質、細菌類等を沈澱、ろ過、酸化、殺菌等様々な方法で取り除いて清浄な状態にして得た製品である。日本は、今や水質・水量の安定性等の面において、世界でも最も高い水準の水道が実現している国の一つとなっているが、ここまでの間には、原水水質や需要水量の変化に伴い、浄水処理方法も変遷を遂げてきている。砂ろ過や塩素消毒から始まった浄水処理は、オゾンおよび粒状活性炭を用いた高度浄水処理までに発展している。高度浄水処理は現在実施されている浄水処理の中で最も先進的な処理方法であり、近年、原水水質汚染の課題を抱えた水道において導入が急激に増加してきている。現在では、日本国内の水道水の約 1/4 の量が高度浄水処理水になっている。しかし、被処理水中に溶存あるいは分散している微量の共存物質や、消毒等の処理過程で副次的に生成する物質等の高度浄水処理における挙動や処理過程での分解や生成等のメカニズムについての実態調査は今まで十分に行われていなかった。近年、健康影響リスクに関する科学的知見の集積により、水中に含まれる低濃度の化学物質への関心が高まり、それに伴い化学分析技術が進歩し、これら微量有害物質の挙動が調査できる環境になってきた。

本論文は、大阪市水道局が平成 10 年に導入した高度浄水施設を用いて、その処理特性について調査・解析し、水道原水に共存する物質や微量有害物質の分解挙動やそのメカニズムについて明らかにしたものである。一般に、高度浄水処理とは、従来の凝集沈澱処理、砂ろ過処理、塩素処理の方法に、オゾン処理、活性炭処理、生物処理等のいずれかまたは幾つかを付加した処理システムを指すが、本論文で調査・解析の対象とした施設のフロー

は、凝集沈澱－中オゾン－急速砂ろ過－後オゾン－粒状活性炭（GAC）－塩素消毒である。

第 1 章では、水環境の状況、水道水の水質基準、浄水処理の変遷等の背景に併せて、高度浄水処理という処理方法が適用されていった状況を示すとともに、本論文の意義や構成を述べた。

第 2 章では、水道水質改善の代表的な指標となる不揮発性溶存有機炭素（NVDOC）と過マンガン酸カリウム（KMnO₄）消費量を用いて、高度浄水処理の各処理過程における水質変化や、塩素注入率の変化を調査し、高度浄水処理という処理過程が有機物全体の除去にどのような結果をもたらすかという特徴を明らかにした。

高度浄水処理と、高度浄水処理導入前の従来処理を比較すると、NVDOC 残存量および KMnO₄ 消費量は高度浄水処理の方がより少なくなっていた。高度浄水処理は、中オゾン処理－急速砂ろ過処理－後オゾン処理－粒状活性炭処理と、2 段階のオゾン処理が行われる点に特徴がある。オゾン処理は有機物を、より低分子量の有機物に酸化分解することによって、オゾン処理に続く処理過程で微生物による有機物の生物分解をし易くする働きがある。以上のことから、高度浄水処理における効率的な有機物除去の要因として、前段のオゾン処理で易分解性に化学的に改質された有機物が、後段の急速砂ろ過池または粒状活性炭吸着池において砂礫や活性炭上に棲み付いた微生物による生物分解作用により除去されたからであることが明らかになった。

第 3 章では、内分泌攪乱化学物質の疑いがあるアルキルフェノール類およびビスフェノール A、平成 16 年から水道水質基準項目に指定された 1,4-ジオキサンに対する高度浄水処理の除去特性について述べた。平成 10 年代に入り、環境中での存在量が極めて微量であっても、その物質の難分解性による環境中での長期蓄積性や食物連鎖上位の人類への移行蓄積性による健康に対する影響が懸念される物質、すなわち難分解性有害有機物や内分泌攪乱化学物質、に対する社会的な関心が高まってきた。とりわけ、日常的に摂取される飲用水道水においては従来の有機物処理における許容残存量をはるかに下回る存在量であっても、これら化学物質の存在は大きな問題であるという認識が広がってきた。これら一連の化学物質はその存在が問題となる量のレベルゆえに、第 2 章で述べた処理過程で十分かどうか、詳細な検討が必要となった。そこで本論文においても、微量の個別化学物質の高度浄水処理過程における除去特性を調査してまとめた。特に、高度浄水処理の特徴であるオゾン処理や粒状活性炭処理でどのような挙動を示すのかということに注視して調査した結果を示した。アルキルフェノール類およびビスフェノール A は、オゾン処理、粒状活性炭処理、塩素処理のどの処理過程でもよく除去され、高度浄水処理で十分除去されることが明らかになった。なお、砂ろ過処理だけでもアルキル基が直鎖構造の場合はほとんど除去され、アルキル基が分枝構造の場合は数十%が除去されたことから、砂層に存在する微生物によってもある程度分解されることを明らかにした。加えて、アルキルフェノール類の一つである 4-ノニルフェノールは塩素処理により速やかに塩素置換体（塩素置換数 1～4）になるが、これらの塩素置換体も短時間で消失することを示した。

本論文ではさらに、**1,4-ジオキサン**が、下水処理場放流水および工場排水に含まれていることを明らかにし、大阪市の水道水源である淀川の河川水においても検出されることを示した。また、**1,4-ジオキサン**は塩素処理、活性炭処理では除去できないが、オゾン処理である程度低減することを明らかにした。オゾンとの反応を詳しく調べたところ、**1,4-ジオキサン**はオゾンが分解して生成するヒドロキシラジカル等のラジカル種と反応するが、オゾンとは直接反応することはほとんどないことが明らかになった。さらに、河川水をオゾン処理した時に生成されるギ酸イオンがヒドロキシラジカル等の生成を促進することにより、**1,4-ジオキサンの分解が促進されることを示した。**

第4章では、高度浄水処理で用いるオゾン処理または塩素処理で非意図的に生成される物質（消毒副生成物）のうち、健康影響をもたらす可能性があると考えられる幾つかの重要な物質について調査した結果をまとめた。本論文で対象とした物質は、臭素酸イオン、**N-ニトロソジメチルアミン (NDMA)**、トリハロメタン類（クロロホルム、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、ブromoホルム）、ハロ酢酸類（クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸）、ジクロロアセトニトリル、抱水クロラールおよびホルムアルデヒドで、これらの物質は高濃度の場合、発がん性等の健康影響が示唆されている物質である。浄水処理過程の中では、非意図的に生成される消毒副生成物は可能な限り低く抑えたい物質であり、ここでは、浄水処理における挙動とその抑制方法について明らかにしている。特に、平成16年から水道水質基準項目に指定された臭素酸イオンはオゾン処理で生成される物質であるが、その挙動については明らかになっていない部分も多かった。臭素酸イオン生成量を抑制する方法として、オゾン注入率を減少させる、オゾンを分散させて注入する、オゾン処理時のpH値を下げる等の方法が有効であることを示すとともにその作用機序を明らかにした。さらにアンモニア共存下では臭素酸イオン生成量が抑制されることを明らかにするとともに、そのメカニズムを示した。これらの研究成果については、実際の浄水処理に広く活用されるようになり、効果的な臭素酸イオンの生成抑制策として高度浄水処理の現場で広く使用されるようになった。

また第4章で研究対象としたもう一種の化学物質、**NDMA**、は淀川原水にはほとんど含まれていない物質であったが、オゾン処理を施した場合に生成されることを明らかにした。**NDMA**生成の原因として、オゾン処理により**NDMA**を生成する前駆物質が一部の下水処理場放流水に多く含まれていることを示した。高度浄水処理では、このような原水に対する中オゾン処理により**NDMA**が生成されるものの、後段の砂ろ過処理や粒状活性炭処理時の生物処理機能で除去されることを明らかにした。さらに、天然に存在する有機着色成分のフミン質を塩素処理することによって生成されるトリハロメタン類、ハロ酢酸類等についても高度浄水処理で大きく低減化できることを示した。中オゾンー急速砂ろ過処理、後オゾンー粒状活性炭処理がこれらの低減化に効果的であることを明らかにした。

第5章では、本研究で得られた成果を総括した。

本研究において、最先端の浄水処理技術であるオゾン、粒状活性炭等を組み合わせて用

いた高度浄水処理について、一般の有機物除去法としての優位性を実稼働処理施設における長期実態調査の結果から明らかにするとともに、微量有害物質に対する処理特性についてもその有効性と処理の作用機序を明らかにした。これらの結果は、高度浄水処理が飲用に供される水道水の水質管理において非常に効果的な処理方法であることを明らかにしたものである。

審査結果の要旨

本論文は、水道水の供給が目的である浄水場において現在最も先進的な処理技術である高度浄水処理の処理特性について実稼働の浄水施設を対象に調査解析した研究成果をまとめたものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 高度浄水処理は中オゾン処理－急速砂ろ過処理－後オゾン処理－粒状活性炭処理と、2段階のオゾン処理が行われる点に特徴がある。オゾン処理は有機物をより低分子量および含酸素有機物に酸化分解することによって、オゾン処理に続く急速砂ろ過池や粒状活性炭池での微生物による生物分解作用が容易に進行することが主な要因となって有機物の除去が効果的に進むことを明らかにしている。
- (2) 近年社会的な関心が集まってきた難分解性有害有機物や内分泌攪乱化学物質に関して、その代表的な物質であるアルキルフェノール類やビスフェノールAおよび1,4-ジオキサンについて高度浄水処理システムにおける分解除去特性を検討している。アルキルフェノール類およびビスフェノールAは、オゾン処理、粒状活性炭処理、塩素処理のどの処理過程でもよく除去され、高度浄水処理で十分除去できることを明らかにしている。1,4-ジオキサンについては、下水処理場放流水や工場排水に含まれ大阪市の水道水源である淀川の河川水においても検出されることをはじめて示すとともに、塩素処理や活性炭処理では除去できないが、オゾン処理によりある程度分解除去できることを明らかにしている。また、その分解機構についても実験的に検討を加え、詳細を明らかにしている。
- (3) 高度浄水処理の過程で非意図的に生成される消毒副生成物のうち、健康影響上懸念のある重要な物質についても調査解析し、特にオゾン処理時に生成する臭素酸イオンについては、オゾン添加時における生成抑制の条件を詳細に示すとともに、アンモニアの共存による臭素酸イオン生成抑制の効果を明らかにし、またその抑制機構も明らかにしている。

以上の成果は、最先端の浄水処理技術である高度浄水処理について、各種処理対象物質

に対する処理特性や消毒副生成物の生成機構およびその生成抑制条件を具体的に示すなど、浄水処理の現場における高度浄水処理の諸特性・運転条件を明らかにしたものであり、現代の社会生活に欠くことのできない水道水の供給に貢献するところが大きい。また、申請者が自立して研究を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。