



Title	下水処理水における塩素消毒副生成物の生成
Author(s)	伏見, 絵里; 深澤, 達矢; 工藤, 憲三 他
Description	第9回衛生工学シンポジウム (平成13年11月1日 (木) -2日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 5 リスク評価と環境修復 . 5-6
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 9, 245-249
Issue Date	2001-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7180">https://hdl.handle.net/2115/7180</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	9-5-6_p245-249.pdf



## 下水処理水における塩素消毒副生成物の生成

○伏見絵里, 深澤達矢, 工藤憲三, 清水達雄(北海道大学大学院工学研究科)

### 1. はじめに

下水処理においても, 衛生学的安全性を確保するために塩素消毒が行われる. オゾンや紫外線といったさまざまな消毒手段の研究が進められているが, 処理効率, 消毒効果の大きさや残存性, コストなどの点でメリットの多い塩素処理が現状では主流と言える.

しかし, 水中のフミン質などの溶存性有機物と塩素との反応で生成する, 有害な消毒副生成物(DBPs)の問題が知られている. 日本では, 平成5年施行の新水質基準においてDBPs10項目が追加された. DBPsの研究はトリハロメタン類を中心に, 主に上水分野で行われてきたが, それ以外では少ない. 飲用水源水と下水処理水では, 前駆物質となる有機物の量や組成の違いから, 生じるDBPsの傾向も異なると考えられる.

今日では下水処理水の再利用も積極的に活用され, DBPsが混入している水が生活の場においてさらに身近な問題となりつつある. また, 処理水受水域の生態系に対する悪影響も懸念される. 平成12年3月公布のPRTR法でもDBPsの一部が指定物質とされ, 人体に摂り込まれる量のみならず, 環境への排出状況を把握することも重要な課題である.

本研究では, 下水高度処理水(二次処理後, 急速砂ろ過を行った水)のDBPs生成能を測定し, 環境用水としての安全性を検討した. また, 札幌市内の安春川には, 下水高度処理水に塩素消毒を行った水が放流されている. その河川水のDBPsや前駆物質について調べ, 下水の塩素消毒処理水による河川環境への影響を検討するためのデータを得た.

### 2. 調査概要

#### 2.1 調査地点

創成川下水処理場の高度処理水と, 札幌市内を流れる安春川の水を対象に調査を行った.

創成川下水処理場では, 標準活性汚泥法による二次処理水に対して急速砂ろ過を行い, 「高度処理水」としている. また, その高度処理水にさらに塩素消毒を行った水を安春川に放流している(写真1). 水源はすべてこの創成川下水処理場の高度処理水であり, 修景用水として住宅街を流れた後, 茨戸湖に流入する. 川の周辺は整備され, 市民の憩いの場として利用されている.

本研究における調査では, 放流地点から約2km地点までの8か所をSt.0~7とした.

#### 2.2 調査項目

DBPs(安春川河川水, 1999年~2001年の夏期), DBPs生成能(高度処理水, 2001年3~4月の計3回), 残留塩素,

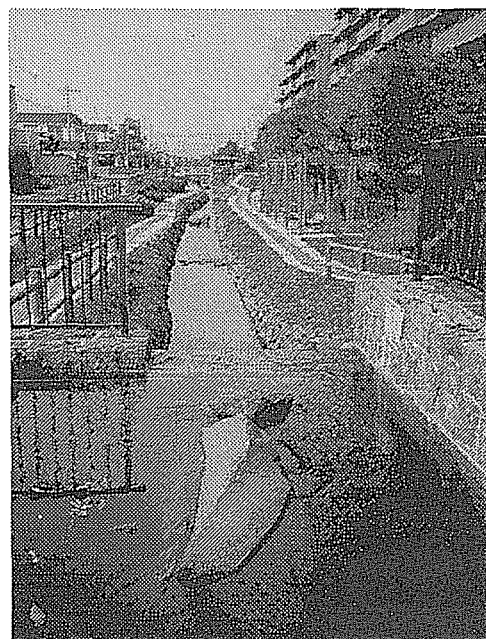


写真1. 安春川 放流地点

アンモニア性窒素, DOC, E260, Chl-a, 気温, 水温, pH, SS, BOD, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N

## 2.3 DBPs について

表 2. 測定対象 DBPs

DBPs	化合物名	化学式	分子量	沸点 (°C)	水質基準 (μg/l)
トリハロメタン類	クロロホルム	CHCl <sub>3</sub>	119.37	61.2	60
	ブロモジクロロメタン	CHBrCl <sub>2</sub>	163.83	90.1	30
	ジブロモクロロメタン	CHBr <sub>2</sub> Cl	208.29	116	100
	プロモホルム	CHBr <sub>3</sub>	252.75	149.6	90
抱水クロラール		CCl <sub>3</sub> CH(OH) <sub>2</sub>	165.4	96.3	30
ハロアセトニトリル類	トリクロロアセトニトリル	CCl <sub>3</sub> CN	144.4	144.4	-
	ジクロロアセトニトリル	CHCl <sub>2</sub> CN	109.94	112.3	80
	ジブロモアセトニトリル	CHBr <sub>2</sub> CN	198.9	67~69	-
ハロ酢酸類	クロロ酢酸	ClCH <sub>2</sub> COOH	94.5	189	-
	プロモ酢酸	BrCH <sub>2</sub> COOH	138.9	208	-
	ジクロロ酢酸	Cl <sub>2</sub> CHCOOH	128.94	194	40
	トリクロロ酢酸	CCl <sub>3</sub> COOH	163.4	197	300

今回測定対象とした DBPs はトリハロメタン類, 抱水クロラール, ハロアセトニトリル類, ハロ酢酸類の 4 種類である。

これらの DBPs を構成する化合物は表 2 に示す通りで, 発がん性や変異原性など, 生体にとって有害な作用を持つことが知られている<sup>1)</sup>。

## 2.4 DBPs 濃度と DBPs 生成能の分析方法

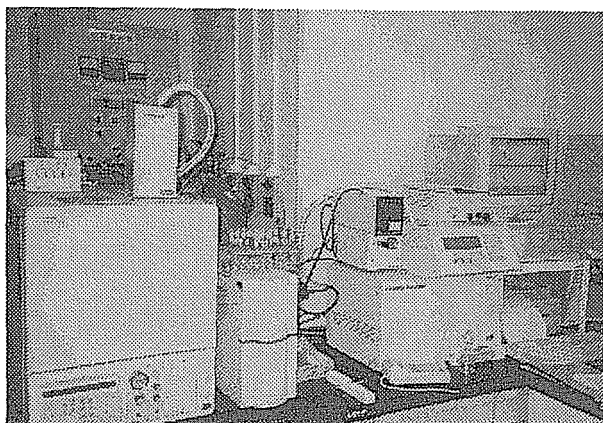


写真 2. ガスクロマトグラフ-質量分析計

DBPs 濃度は上水試験方法<sup>2)</sup>に従い, 表 1 に示す方法で測定した。DBPs 生成能は, 24 時間後の遊離残留塩素濃度が 1~2mg/L になるように次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加した処理水を, pH7.0, 温度 20°C で 24 時間静置後, DBPs 濃度を測定した。

表 1. DBPs 測定方法

測定項目	測定方法
トリハロメタン類	ヘッドスペース-GC/MS 法
抱水クロラール	溶媒抽出-GC/MS 法
ハロアセトニトリル類	溶媒抽出-GC/MS 法
ハロ酢酸類	溶媒抽出-GC/MS 法

## 3. 結果と考察

### 3.1 高度処理水の DBPs 生成能

高度処理水の DBPs 生成能を図 1 に示す。

生成能が DBPs 濃度としての水道水質基準値を上回った化合物はなかった。4 種類の DBPs の中でもトリハロメタン類の生成能が最も高く, ハロ酢酸類, 抱水クロラールがそれに次ぎ, ハロアセトニトリル類が最も低濃度であった。

また, 高度処理水には臭素イオンは含まれていなかったため, 臭素を含む DBPs もトリハロメタン類のプロモジクロロメタン, ジブロモクロロメタン以外検出されなかった。トリハロメタン類の中では, 塩素数が

多い順に濃度も高く、臭素置換体であるブロモホルムは含まれていなかった。

以上の結果は他の調査日の高度処理水においても同様であった。

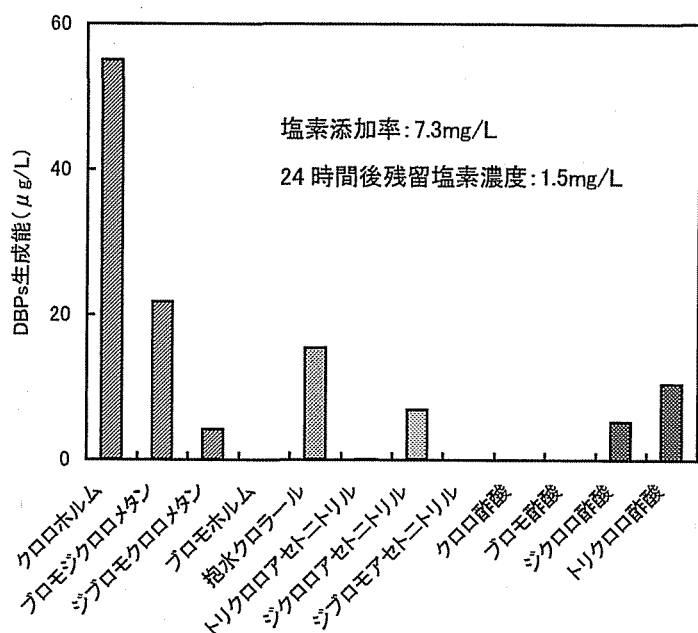


図1. 高度処理水のDBPs生成能(2001.4.2)

実際に高度処理水を塩素消毒して利用する場合の塩素添加率が、DBPs生成能を求める場合と同じレベルとは限らない。しかし、下水処理水の利用は今後さらに一般的になることも予想され、目的に応じて適切な塩素添加率を決定することとなる。特に親水利用など、人体が直接接触する可能性があれば、その水には確実な消毒が行われなくてはならず、高い添加率が設定される可能性もある。塩素添加率や残留塩素濃度を水道水の場合と同じ条件にして測定しても水質基準を超えなかったことから、今回分析した高度処理水は、再利用する上でDBPsについては安全であると言える。

### 3.2 安春川に含まれるDBPs

表3は2000年7月と2001年7月の安春川におけるDBPs濃度である。この川には高度処理水に塩素消毒を行った水が放流され、処理場での年平均塩素添加率は2.4mg/Lである。

2000年7月の値は、水道水質基準から見るとごく微量であったが、特に2001年7月はDBPsがほとんど検出されず、検出件数、種類、濃度のいずれにおいても2000年7月を下回る結果となった。

しかし、2001年7月のようにDBPsが全体的に少ない日でもトリハロメタン類は他のDBPsより高濃度であり、特にクロロホルムは放流地点から約2km下流までの全調査地点で検出された。このことより、河川においてはクロロホルム濃度の測定からDBPs全体の傾向を把握できる可能性も示唆された。抱水クロラール、ハロアセトニトリル類、ハロ酢酸類の分析には手間のかかる溶媒抽出を要する。一方、前処理がヘッドスペース法であるトリハロメタン類は、操作が容易で、有機溶媒の使用もごく微量で済むという利点がある。

表3. 安春川のDBPs

調査日	00.7.24			01.7.30		
	検出 件数	最高値 (µg/L)	平均値 (µg/L)	検出 件数	最高値 (µg/L)	平均値 (µg/L)
クロロホルム	5/5	10.5	5.0	7/7	1.5	1.2
ブロモジクロロメタン	4/5	6.9	5.0	0/7	-	-
ジブロモクロロメタン	4/5	4.6	4.3	1/7	5.3	5.3
ブロモホルム	3/5	73.6	33.6	0/7	-	-
抱水クロラール	3/5	6.2	2.9	0/7	-	-
トリクロロアセトニトリル	3/5	1.5	1.3	0/7	-	-
ジクロロアセトニトリル	3/5	2.0	1.6	1/7	1.7	1.7
ジブロモアセトニトリル	0/5	-	-	0/7	-	-

### 3.3 安春川の DBPs 生成に影響を与えた要因

表 4. 安春川の各測定地点平均値

調査日	気温 (°C)	pH (°C)	全残留塩素 (mg-Cl/L)	DOC (mg/L)	E260 (cm <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg-N/L)
2000.7.24	27.2	7.2	0.53	3.8	0.06	0.2
2001.7.30	18.3	7.5	0.41	5.3	0.11	0.9

DBPs の生成に影響を与える要因は前駆物質や塩素濃度、気温、pH などさまざまであるが、3.2 で述べた 2 回の測定結果の違いにはアンモニア性窒素の寄与が大きかったと考えられる。

DOC や E260 を DBPs 前駆物質の指標とすると、表 4 に示す通り DBPs 濃度が低い 2001 年 7 月の方が前駆物質量は多かった。全残留塩素濃度にも大きな差はなかった。

気温差の影響も考えられるが、アンモニア性窒素濃度の違いは残留塩素の組成に大きく反映した。両日とも、放流地点で約 1mg/L だった全残留塩素濃度は下流に向かうにつれて減少し、約 1km 流下した地点である St.5 に至る頃にはほとんど消失していた。

図 2 に示す 2000 年 7 月はアンモニア性窒素が少なく、放流地点では遊離塩素が全残留塩素の大半を占めた。

一方、放流地点で 1.3mg/L のアンモニア性窒素があった 2001 年 7 月は、図 3 のように全調査地点で結合塩素が卓越した。

DBPs を生成するのは遊離塩素で、結合塩素からの生成はほとんどないとされている。DBPs がごくわずかにしか見られなかった 2001 年 7 月は、アンモニア性窒素の含有により、DBPs 生成が抑えられたと考えられる。

以上より、アンモニア性窒素の存在と、それに伴う残留塩素形態の変化による DBPs 生成への寄与は、前駆物質量の違いによるものより大きいということが示唆された。

安春川においては、1999 年以來の全 11 回の残留塩素濃度測定を通じ、図 3 のように結合塩素の方が多い場合がほとんどだが、逆に遊離塩素が卓越したときは 2 回あった。このような日には、DBPs 濃度が高くなることが予想される。

遊離塩素が少なくても、結合塩素によって十分な消毒効果が得られれば、衛生学的安全性の点では問題ない。実際に、消毒方法として浄水処理過程に結合塩素処理を採用する例も、米国を中心に見られる<sup>3)</sup>。その反面、結合塩素を含む場合の水生生物への毒性作用が、遊離塩素単独の場合より強いという報告もある<sup>4)</sup>。安春川の河川水に含まれる DBPs は少なかったとはいえ、生態系が DBPs のみならず、結合塩素の影響をも受けているという可能性は否定できない。

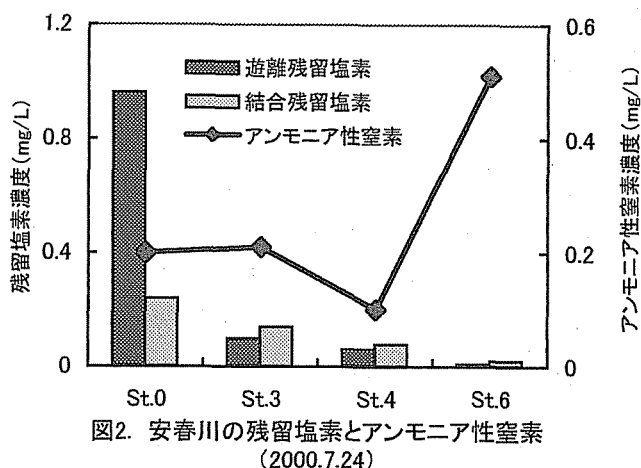


図 2. 安春川の残留塩素とアンモニア性窒素 (2000.7.24)

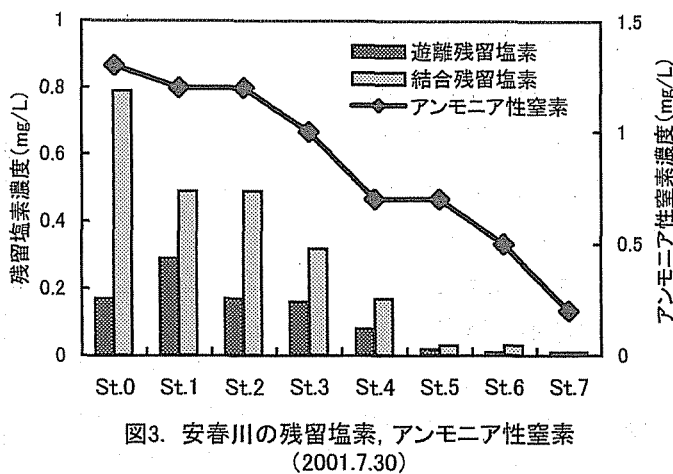


図 3. 安春川の残留塩素, アンモニア性窒素 (2001.7.30)

### 3.4 安春川の藻類について

表 5. 安春川の藻類(2001.7.30)

調査地点	St.0	St.1	St.2	St.3	St.4	St.5	St.6	St.7
距離(m)	0	130	250	460	725	980	1430	2160
クロロフィル a( $\mu\text{g/l}$ )	1.8	-	5.0	12.6	12.9	16.1	16.4	8.4
クロロフィル b( $\mu\text{g/l}$ )	-	-	-	-	-	-	-	-
クロロフィル c( $\mu\text{g/l}$ )	0.1	0.1	-	0.1	-	-	-	-

安春川における藻類の流下方向分布を表 5 に示す。

緑藻や緑虫類の指標となるクロロフィル b, 珪藻, 黄色鞭毛藻, 渦鞭毛藻の指標

となるクロロフィル c<sup>5)</sup> はほとんど含まれていなかった。全ての藻類に含まれるクロロフィル a については、高度処理水では含まれないが、安春川に放流されてからの流下に伴って増加した。

藻類やその代謝産物も DBPs 前駆物質になるとされており、河川中の藻類が残留塩素との反応で新たに DBPs を生成する可能性も考えられる。安春川では、塩素濃度が高いところでも生育できると推測される付着藻類 *Chlorolobion* sp. が全体的に優占種であるという報告があり<sup>6)</sup>、塩素に耐性を持つ藻類が DBPs の生成にどのように寄与するかを検討する必要があると言える。

### 4. まとめ

- ・ 下水高度処理水の DBPs 生成能は水道水質基準を超えるほどではなく、再利用水としての利用は DBPs に関しては問題ない。
- ・ 安春川で検出された DBPs は水道水質基準からみて微量であったが、トリハロメタン類のクロロホルムは放流地点から約 2km 下流までの全調査地点で検出された。
- ・ アンモニア性窒素の存在により、全残留塩素に占める結合塩素の割合が高まり、DBPs 生成は抑制された。しかし、DBPs に加え、結合塩素による水生生物への毒性影響も考慮しなければならない。
- ・ 塩素に耐性を持つ藻類による DBPs 生成への寄与の可能性も考えられる。

### 参考文献

- 1) 日本水道協会(1993), 上水試験方法 解説編
- 2) 日本水道協会(1993), 上水試験方法
- 3) 新井康一, 佐藤雄典, 平田綾子(1993), クロラミン処理と遊離塩素処理の消毒効果の比較, 水道協会雑誌, 第 62 巻第 5 号(第 704 号)
- 4) 鈴木祥広, 森下玲子, 丸山俊朗(1996), 淡水産植物プランクトンの増殖阻害試験によるモノクロラミンと塩素殺菌下水処理水の毒性評価, 水環境学会雑誌, 第 19 巻第 11 号
- 5) 水の分析 第 4 版(1994), 日本分析化学会北海道支部
- 6) 宮島和文, 大野信義, 金網良至(1998), 安春川せせらぎの生物相調査, 第 6 回衛生工学シンポジウム論文集