



Title	下水の再利用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8回衛生工学シンポジウム (平成12年11月16日 (木) -17日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 5 水処理2 . 5-3
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 8, 207-212
Issue Date	2000-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7236">https://hdl.handle.net/2115/7236</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	8-5-3_p207-212.pdf



## 5-3

# 下水の再利用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

都市の規模拡大に伴い、水の消費が増え続けている。そのため、飲用・雑用を併用する現在の一元型水供給システムでは、都市用水を全て賅うのに限界が生じている地域もある。この問題を解決するために、飲用水としては河川上流の清浄水域の水を供給し（場合によっては高度処理を行う）、非飲用の雑用水は都市排水受水域の水に最小限の処理を施した再利用水で賅うという、多元型給水システムが考えられている<sup>1) 2)</sup>。

再利用水の用途はさまざまであるが、特に親水利用の場合には、人体との直接的接触や誤飲などがあり得る。衛生学的安全性確保のため、現在多くの下水処理場で塩素による消毒が行われている。塩素以外にオゾンや紫外線照射などの消毒手段があるが、処理効率、殺菌効果、コスト、消毒剤の残留性などからみて、現状では塩素を用いた処理が主流である。

しかし、水中のフミン質などの溶存性有機物と塩素が反応すると、消毒副生成物（DBPs）が生成する。この一部には人体への健康被害が懸念されるものがある。排水受水域の生態系に対するDBPsの悪影響も心配される。DBPsについては、トリハロメタン類を中心に研究されてきたが、未解明な部分も多い。また、飲用水源水と雑用水源水では、前駆物質となる有機物の量や組成が異なり、生じるDBPsの傾向にも違いがあると推測される。

札幌市では、下水の高度処理水（二次処理水に砂ろ過を施した水）を塩素消毒して安春川に放流し、市民の憩いの場に利用している。本研究では、安春川のDBPs分布を調べ、環境用水としての安全性を検討した。さらに、下水二次処理水を含む都市排水が流入する茨戸湖水の再利用を考え<sup>3)</sup>、都市排水に凝集沈殿、貯留、土壌浸透を行った処理水のDBPs生成能に関して考察した。

### 2. 調査概要

#### 2.1 調査地点

安春川には、札幌市創成川下水処理場における高度処理水を塩素消毒した水が放流されているが、その放流地点以降、安春川で数地点のDBPsと残留塩素の濃度を測定した。

札幌市の都市部を通過した複数の河川が流入する茨戸湖（図1）は、市内3つの下水処理場からの二次処理水の影響を受け、夏期は藍藻類が異常発生する富栄養湖である。しかし、流入水質の改善により、将来は都市の親水空間、大容量の用水源として利用される可能性を有している。

本実験では、下水二次処理水を含む都市排水の流入地点から約1.5km下流の茨戸湖水に凝集沈殿、貯留および土壌浸透といった処理を行った。

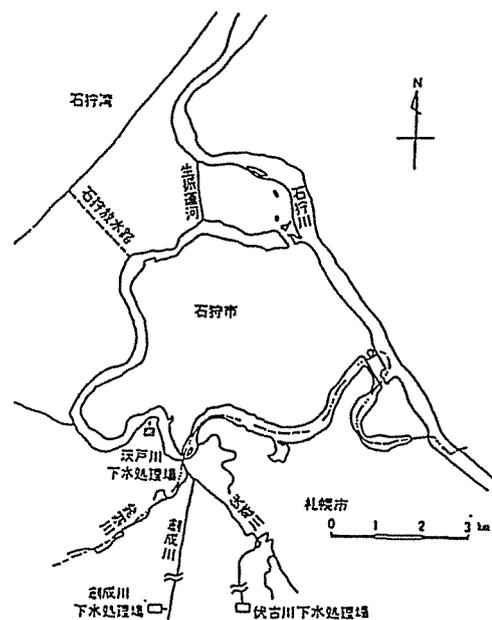


図1. 茨戸湖

## 2.2 処理施設概要

茨戸湖下部湖盆の湖畔に設置した図2のような装置で、都市排水の影響を強く受けている茨戸湖の湖水を凝集沈殿処理した。また湖水と凝集沈殿処理水を貯水池に貯留した。さらに、2種類の貯留水に対し、図3に示す装置で土壌浸透処理を行った。処理フローを図4にまとめる。ただし、装置設置場所の都合により、都市排水を含む河川水流入地点に近い茨戸湖水を都市排水とみなして実験を行った。

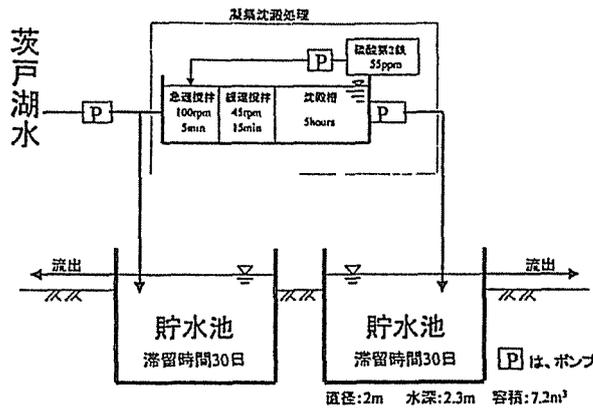


図2 凝集沈殿・貯留装置

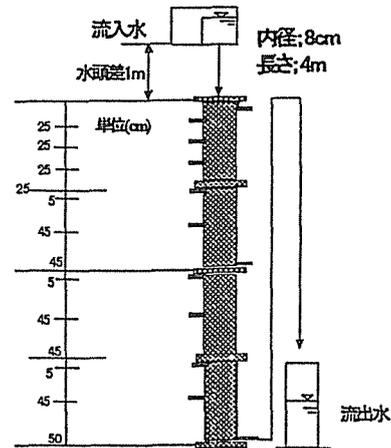


図3 土壌浸透装置

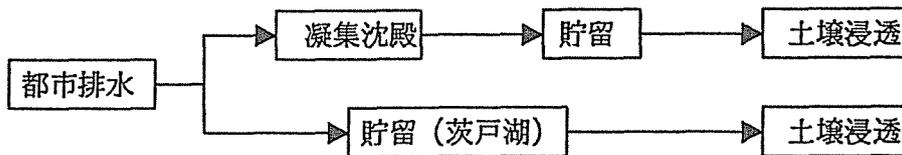


図4 都市排水の処理フロー

## 3. 実験方法

以下のDBPsの濃度（安春川河川水、茨戸湖水）やDBPs生成能（茨戸湖水とその処理水）を、上水試験方法（1993年版）に従って求め、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）を使用した。

### (1) THMs：トリハロメタン類・・・ヘッドスペース-GC-MS法

クロロホルム ( $\text{CHCl}_3$ )、プロモジクロロメタン ( $\text{CHBrCl}_2$ )、ジブロモクロロメタン ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ )、プロモホルム ( $\text{CHBr}_3$ )

### (2) CH：抱水クロラール ( $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ )・・・t-ブチルメチルエーテル抽出後、GC-MS法

### (3) HANs：ハロアセトニトリル類・・・(2)と同じ

トリクロロアセトニトリル ( $\text{CCl}_3\text{CN}$ )、ジクロロアセトニトリル ( $\text{CHCl}_2\text{CN}$ )、ジブロモアセトニトリル ( $\text{CHBr}_2\text{CN}$ )

### (4) HAAs：ハロ酢酸類・・・t-ブチルメチルエーテルで抽出し、ジアゾメタンで誘導体化後、GC-MS法

クロロ酢酸 ( $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ )、プロモ酢酸 ( $\text{BrCH}_2\text{COOH}$ )、ジクロロ酢酸 ( $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ )、トリクロロ酢酸 ( $\text{CCl}_3\text{COOH}$ )

DBPs 生成能は、24 時間後の遊離残留塩素が 1~2mg/l になるように塩素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 (1) ~ (4) の方法で測定した。

#### 4. 結果と考察

##### 4.1 安春川の DBPs

安春川には、下水の高度処理水に塩素注入率 2.4 mg/L (年平均) で塩素消毒を行った水が放流されている。しかし、水道水や再生水の衛生学的安全性を確保するための塩素消毒により、DBPs が生成することが知られている<sup>4)</sup>。そこで、実際に塩素消毒を行った再生水の流れる安春川の水をサンプリングし、DBPs 濃度を測定してみた。

1999 年 11 月の結果を図 5 に示す。水道水の水質基準を超えたものはないが、測定対象 DBPs は 4 種類とも検出された。全ての DBPs において 1km 地点の方が放流地点より高濃度であった。処理場内で始まった DBPs の生成反応が持続していたと思われるが、図 6 に示すように、安春川では 1km 地点くらいまで遊離残留塩素が存在することから、これが河川内で新たに生じる有機物などと反応し、さらなる DBPs 生成反応を起こしたとも考えられる。

また、DBPs は遊離残留塩素がほぼ完全に消失する 2km 地点でも検出されたことから、DBPs が河川水中に残留する性質を持つことが考えられた。しかし、安春川の到達地点である茨戸湖の湖水(11月)では、プロモホルム (0.6 $\mu$ g/L) 以外の DBPs は検出されず、希釈されたか、あるいは残留性があるとはいえ、湖内への流入以前に分解したとも考えられる。

2000 年 7 月の結果を図 7 に示す (ハロ酢酸を除く)。トリハロメタンと抱水クロラールの濃度が、放流後 700m 地点以降で最も高かった。河川内の変動は、1999 年 11 月と同様の傾向を示した。DBPs 濃度は昨年 11 月より今年 7 月の方が高かった。この結果は、藻類などの生産物が DBPs 前駆物質になる可能性を示唆する。しかし、地点ごとの濃度や構成比率の違いも大きく、一地点の測定結果で河川全体の DBPs 汚染状況を把握するのは難しいと思われる。

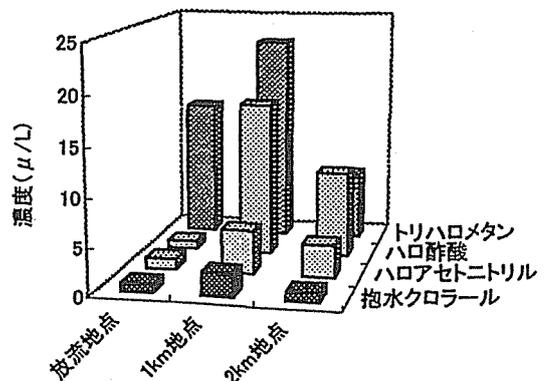


図5 安春川の消毒副生成物(1999年11月)

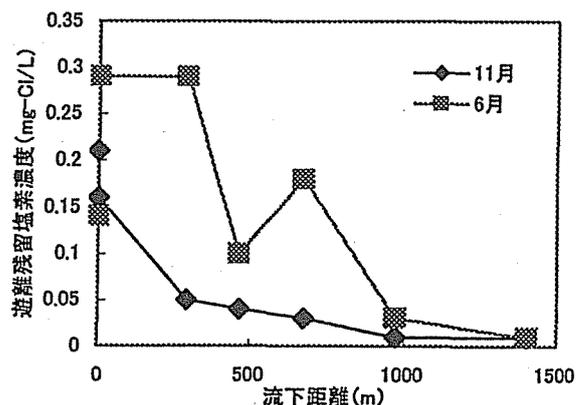


図6 安春川の残留塩素

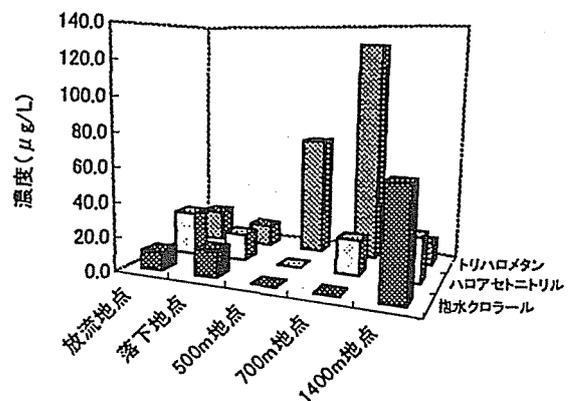


図7 安春川の消毒副生成物(2000年7月)

#### 4.2 再利用を目的とした処理水のDBPs生成能

都市排水の再利用のための基礎的知見を得るために、図4に示した各処理過程における処理水のDBPs生成能を検討した。その測定結果を図8および図9に示す。トリハロメタン生成能は凝集沈殿・貯留・土壌浸透の組み合わせで、約6割の除去率が得られた。その他のDBPsの生成能にも、これらの組み合わせ処理により、大幅な減少が見られた。

また、下水二次処理水を含む都市排水をそのまま貯留しても、DBPs生成能はあまり減少しなかったことから、凝集沈殿処理は貯留によるDBPs生成能低減効果を高めることがわかった。

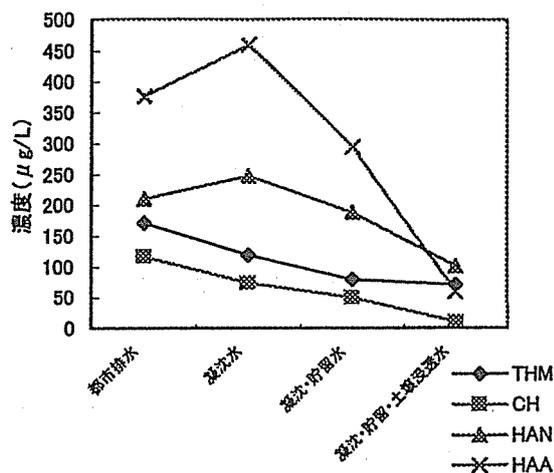


図8 都市排水、凝集沈殿、貯留、土壌浸透における処理水のDBPs生成能

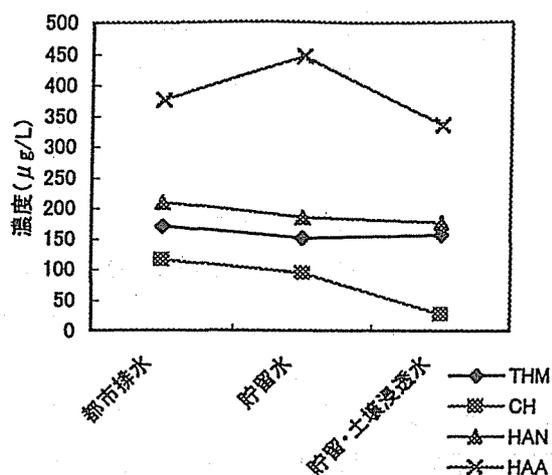


図9 都市排水、貯留、土壌浸透における処理水のDBPs生成能

各化合物について見ると、凝集沈殿ではジブロモアセトニトリル、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、貯留ではブロモジクロロメタンとジクロロ酢酸、土壌浸透ではジブロモクロロメタン、プロモホルム、ジブロモアセトニトリル、クロロ酢酸で濃度が増加し、DBPs生成反応は化合物ごとに異なる複雑な反応であることが示唆された。

図10と図11に、トリハロメタン生成能の化合物別構成比率を、茨戸湖水と土壌浸透処理水についてそれぞれ示した。両サンプルでは、臭素系化合物の含有比率に違いが見られた。2種類の土壌浸透処理水はともに、他の処理水と比べて臭素系化合物の割合が高かった。ここには2つのサンプルの結果のみ示したが、土壌浸透以外の処理水はほぼ全て茨戸湖水同様のグラフ形状となった。また、ここではトリハロメタン生成能の結果のみ掲載したが、他のDBPsでも同じ傾向が見られた。

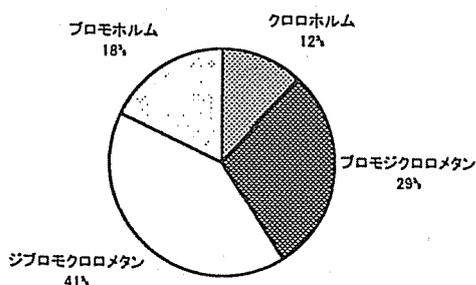


図10 茨戸湖水のトリハロメタン生成能の化合物別比率

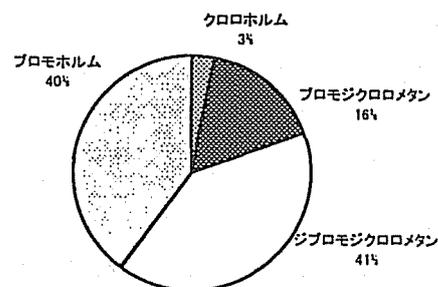


図11 凝沈・貯留・土壌浸透水のトリハロメタン生成能の化合物別比率

### 4.3 DBPs生成能とDOC、E<sub>260</sub>、Chl-aとの相関

表1に示すように、DOCとE<sub>260</sub>はトリハロメタンや抱水クロラールの生成能と相関が高かったことから、DBPs前駆物質がフミン質などの溶溶性有機物であることが推察される<sup>5)</sup>。総ハロアセトニトリルや総ハロ酢酸とは相関が低い、これらのうち個別の化合物ではかなり相関が高いものもあった。

DBPs生成能	E <sub>260</sub>	DOC	Chl-a
トリハロメタン	0.9	0.96	0.71
抱水クロラール	0.69	0.93	0.59
ハロアセトニトリル	0.3	0.02	0.02
ハロ酢酸	0.59	0.23	0.73

表1 DBPs生成能とDOC、E<sub>260</sub>、Chl-aの相関係数

トリハロメタン生成能はChl-aとも相関が高く、藻類由来有機物が前駆物質として関与していると思われる。

Chl-aはハロ酢酸生成能とも相関が高い。ハロ酢酸生成能が貯留によって増加したのは、貯水池内での藻類増殖の影響を受けたせいであるとも考えられる。

DBPs前駆物質の指標としてDOCとE<sub>260</sub>を使用できるとして、各処理水のDOC濃度とE<sub>260</sub>を図12および図13に示し、除去能力を比較した。両図から明らかなように、都市排水(茨戸湖水)をそのまま貯留しただけでは、DOCやE<sub>260</sub>成分の除去率が低い。すなわち、前駆物質を除去できないことと、貯留単独ではDBPs生成能が低減しにくかったことが対応しているといえる。

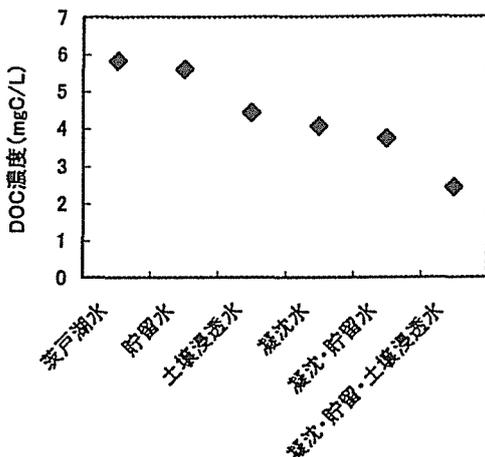


図12 各処理水のDOC

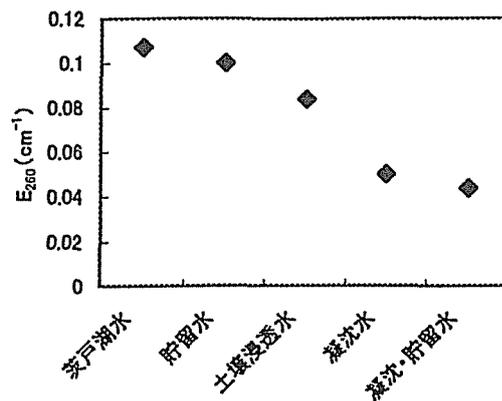


図13 各処理水のE<sub>260</sub>

### 4.4 各処理水と塩素の反応

図14は塩素要求量を求める要領(上水試験方法1993年版)で、数種の処理水と脱イオン水に塩素水を注入し、暗所で一時間静置した後の残留塩素濃度をプロットしたものである。湖水、凝沈水、貯留水、凝沈・貯留水の順に曲線が右側に位置することから、水中に塩素を消費する物質がこの順に多いと考えた。このような水中の還元性物質には、様々な無機・有機物質があるが、その中でDBPs前駆物質になる有機物と、アンモニア性窒素に注目した。アンモニア性窒素はDBPs前駆物質に先立って塩素と反応する。これまでの研究より、都市排水

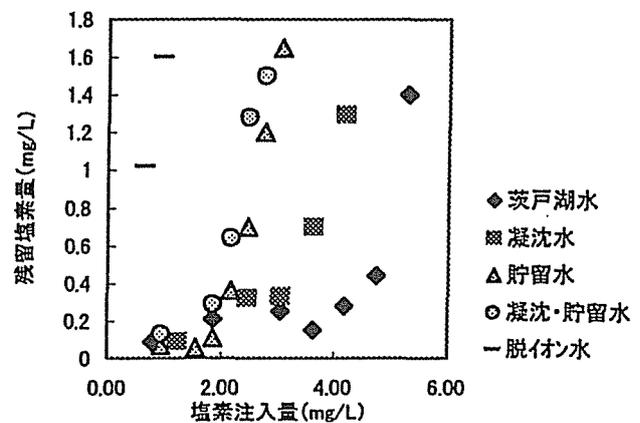


図14 各処理水の塩素消費

(本実験では茨戸湖水) やその凝集沈殿処理水と異なり、貯留水ではアンモニア性窒素がほぼ完全に硝化され、ほとんど含まれていないことがわかっている。茨戸湖水や凝沈水では、アンモニア性窒素と有機物濃度が共に高く、図 13 に示すように、多くの塩素が消費された。一方、凝集沈殿を行わない貯留水では、湖水ほどの塩素消費はないものの、約 2.0mg/L の消費は認められた。この消費の大半は還元性有機物によるもので、DBPs の生成に関与すると考えられる。

## 5. 結論

- (1) 環境用水として下水処理水を塩素消毒した水が放流される河川(安春川)では、水道水の水質基準以下ではあるが、各種 DBPs が検出された。
- (2) DBPs には河川内で生成反応が継続する可能性、新たに生成する可能性、分解する性質などがある。
- (3) 凝集沈殿、貯留、土壌浸透といった処理は単独では効果が小さいが、それらを連携させたプロセスによって DBPs 前駆物質の除去能力が高まり、DBPs の生成を抑制できる。

## <参考文献>

- 1) Tambo N.: Civil engineering for urban development and renewal, Proceedings of Int. Sympo., JSCE 80<sup>th</sup> Anniversary, Yokohama, pp.117~131(1994)
- 2) 丹保憲仁: 都市と自然系を連ねる水システムの質の使い分け、環境システム研究、vol.16、pp.1~7
- 3) 亀田豊、清水達雄、工藤憲三、小林大、渡辺義公、丹保憲仁: 高度処理との連携による湖沼の自然浄化能を利用した水の循環再利用、水道協会雑誌、vol.67 (No.9)、pp.22~30 (1998)
- 4) 相沢貴子: 塩素処理による消毒副生成物の生成特性、水環境学会誌、vol.16、pp.830~835
- 5) 亀田豊、橘治国、清水達雄: 三次元励起・蛍光スペクトルを用いた溶存有機物のキャラクタリゼーション、環境工学研究論文集、vol.36、pp.209~215 (1999)