



Title	モノクロラミンの海水中における減衰と酸化性物質の生成及びそのノリ（海苔）に対する毒性
Author(s)	丸山, 俊朗; 鈴木, 祥広; 高見, 徹
Description	第3回衛生工学シンポジウム（平成7年11月9日（木）-10日（金） 北海道大学学術交流会館） . 2 測定・評価 . 2-8
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 3, 126-131
Issue Date	1995-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7896
Type	departmental bulletin paper
File Information	3-2-8_p126-131.pdf



2-8

モノクロロミンの海水中における減衰と酸化性物質の生成
及びそのノリ(海苔)に対する毒性

宮崎大学工学部 丸山俊朗、鈴木祥広、高見 徹

1. 緒言

下水処理過程において殺菌を主な目的として次亜塩素酸ナトリウム NaClO を添加している例が多い。アンモニア ($\text{NH}_4\text{-N}$) の存在下で遊離塩素を加えるとクロロミンが生成される。処理過程で残留する有効塩素の主な化学種は、処理水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ の濃度を $5\sim 20\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、¹⁾ 遊離塩素の添加量を $3\text{mg}\ \text{Cl}_2\cdot\text{l}^{-1}$ とすると²⁾、モノクロロミン (NH_2Cl) と考えられる³⁾。 NH_2Cl の毒性は、魚類をはじめとする水生生物を用いた毒性試験によって、遊離塩素よりも強いことが明らかになっている^{4) 5)}。また、下水処理水に含まれる残留塩素が沿岸域の主要なバイオマスである海藻の生育に影響を及ぼすことが示唆され⁶⁻⁸⁾、丸山らは1985年以降、ノリ(海苔)葉状体の生育に対する都市下水処理水の影響について一連の研究を行ない、都市下水処理水に含まれる最も重要な有害物質が NH_2Cl であることを明らかにした⁹⁻¹⁵⁾。USEPAは残留塩素含む排水が沿岸生態系に及ぼす影響を評価するため、5種類のうちの1種類として大型藻類である紅藻 *Campiaparvula*(ワツナギソウ)を用いる毒性試験法を確立した¹⁶⁾。

一方、公衆衛生の観点からは、病原性微生物を含む可能性のある下水処理水の殺菌は不可欠と考えられ、塩素殺菌処理によって生成した NH_2Cl を含んだ処理水が排出されている可能性が高い。特に、我が国の下水処理施設は沿岸域に立地していることが多く、沿岸生態系に与える影響が危惧されている。しかし、海水中における NH_2Cl の質的变化に関する知見は極めて少ない。この理由として NH_2Cl の微量定量法が確立されていないことと、海水中では速やかに分解・消失すると考えられていることが挙げられる。

そこで本研究では、(1)アンモニア態窒素の定量法として広く用いられているインドフェノール青法を利用した NH_2Cl の定量法¹⁷⁾ について検討し、(2)海水中における NH_2Cl の減衰速度と減衰に影響を及ぼす因子を明らかにし、(3)海水の主要成分の1つである Br^- と NH_2Cl との反応、およびその生成物についての検討し、(4)実際の下水2次処理水(未殺菌)に遊離塩素を添加して、生成され得る NH_2Cl 濃度を求め、さらに(5) NH_2Cl と Br^- の反応生成物(酸化性物質)のノリ殻胞子の基材への着生と発芽体の生存に及ぼす影響濃度を求めることを目的とした。

2. 実験方法

2-1 NH_2Cl の作製と定量

(1) NH_2Cl の作製 NH_2Cl の生成量は遊離塩素と $\text{NH}_4\text{-N}$ の添加量の比と pH に依存する。最も効率の良い生成条件は Cl_2 重量: $\text{NH}_4\text{-N}$ = 5:1 以下で pH 10 以上とされている¹⁸⁾。本研究では NaOCl と塩化アンモニウム (NH_4Cl) を用いて Cl_2 : $\text{NH}_4\text{-N}$ = 5:1、pH 11 の条件下で NH_2Cl を作製した。さらに NH_2Cl の純物質を得るため、 NH_2Cl をジエチルエーテルによって抽出した¹⁹⁾。抽出後、ジエチルエーテルを N_2 ガスで揮散させて NH_2Cl を回収し、ホウ酸ナトリウム溶液 (0.05M、pH 9.2) に再溶解させ、これを NH_2Cl 原液とした。 NH_2Cl 濃度は、つぎに述べるインドフェノール青法によって標定した。

(2) NH_2Cl の定量法 $\text{NH}_4\text{-N}$ の定量法の1つであるインドフェノール青法²⁰⁾ は、 NH_2Cl とフェノールと反応させてその吸光度を測定する方法である。そこで、試水の NH_2Cl の測定には、フェノー

ルを直接反応させて測定した。これまでは NH_2Cl は最大吸収波長(245nm)で直接測定し、モル吸光係数($E=455 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)²¹⁾から定量する方法(直接UV法)が用いられてきた^{19), 22), 23)}。そこで、作製した NH_2Cl 溶液を用いて所定濃度の試水を調製して上記の両方法の測定値を比較した。**2-2 NH_2Cl の減衰** 塩分35の人工海水²⁴⁾に NH_2Cl 濃度が $2\sim 20 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ となるよう添加し、塩分が30になるようにイオン交換蒸留水(DW)で調製した。pHは希塩酸を用いて8.0~8.2に調整した。 NH_2Cl を海水に添加後、所定の時間(1~6時間)に試水を分取し、それぞれの NH_2Cl 濃度をインドフェノール青法によって測定した。これと平行して、ヨウ素を酸化する物質を「酸化性物質」とみなして、その濃度をヨウ素滴定法によって測定した。放置条件は、静置-水温30°Cの暗所とした。さらに、DWおよび臭化カリウム(KBr)水溶液(海水の Br^- 濃度である $60 \text{ mg Br} \cdot \text{l}^{-1}$)中における NH_2Cl 濃度と酸化性物質(ヨウ素消費量)の変化について同様の実験を行なった。 NH_2Cl の初期濃度を $4.0 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ としてを3回繰返した。

つぎに、減衰速度に影響を与える因子として水温と塩分に着目して減衰速度を調べた。その条件は塩分を30として水温7、15、20°C、および水温を30°Cとして塩分5、15とした。

2-3 NH_2Cl と Br^- の反応 NH_2Cl が $20 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ になるように人工海水に加え、この海水のUVスペクトル(210~300nm)の経時変化を測定する方法によった。スペクトルの経時変化の測定は、 NH_2Cl を加えた人工海水とKBr水溶液について行った。

2-4 2次処理水への遊離塩素添加 宮崎市K下水処理場内の最終沈澱池越流水(未殺菌)にNaClOを0.5、1.0、2.0、4.0 $\text{mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ になるよう加え、静置15分後、 NH_2Cl 濃度をインドフェノール青法で測定した。採水は1994~1995年の間、不規則に10回採水した。

2-5 酸化性物質の毒性 人工海水に所定濃度になるように NH_2Cl 原液を加え、全量が酸化性物質に変化する24時間(30°C)放置した。これを酸化性物質を含む原液として、ノリ殻胞子と発芽体の生残率を指標として、酸化性物質の影響濃度を求めた。 NH_2Cl についても同様の試験を行った。

3. 結果と考察

3-1 NH_2Cl の定量法

インドフェノール青法と直接UV法(245nm)による NH_2Cl 濃度の測定結果の比較をFig. 1に示した。両方法は極めてよい相関関係にあり、インドフェノール青法は NH_2Cl の定量法として利用できることが明らかとなった。従来用いられてきた直接UV法の検出限界は $1 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ 程度(1cmセル、吸光度0.01以下)であるのに対して、インドフェノール青法では、検出限界は $0.1 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ (1cmセル、吸光度 635nmで吸光度0.01以上)であった。また、インドフェノール青法は、直接UV法より共存物質の影響を受けない利点がある。

3-2 NH_2Cl の減衰と酸化性物質の残留

海水、KBr水溶液およびDW(水温30°C)において、 NH_2Cl の初期濃度が $4.0 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ のときの NH_2Cl と酸化性物質濃度の経時変化をFig. 2に示した。横軸は時間、縦軸は初期 NH_2Cl 濃度に対する所定時間後の NH_2Cl 濃度の比である。海水中では、 NH_2Cl 濃度は経時的に低下し、6時間後には初期濃度の20%に低下した。KBr水溶液中での減衰速度は海水と比較して速く、6時間後には10%以下に低下した。また、DW中では6時間後においても初期濃度の95%が検出され、安定に存在することが明らかとなった。これに対して酸化性物質濃度は、 NH_2Cl が減衰した海水およびKBr水溶液中において、6時間後に初期濃度の90%が保持された。 NH_2Cl の初期濃度 2、8、20 $\text{mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ の場合においても酸化性物質濃度は同様の挙動を示した。したがって、海水およびKBr水溶液中では

NH₂Cl減衰後も減衰したNH₂Clが何らかの酸化性物質に変わって大部分が残留していることが明らかとなった。

3-3 NH₂Clの減衰速度とそれに影響を及ぼす因子

3-3-1 水温 海水中(30℃)におけるNH₂Clのそれぞれの初期濃度における経過時間と減衰速度(初期NH₂Cl濃度に対する所定時間後の濃度の比)の対数値との関係をFig. 3に示した。それぞれの濃度における時間と速度の対数値の傾きは初期濃度に依存せず一定の傾向を示した。この関係からNH₂Clの減衰速度定数を求めた結果、水温30℃、塩分30の人工海水における減衰速度定数 $K_{sw, 30}=0.114h^{-1}$ が得られた。KBr水溶液の場合も同様の傾向を示し、 $K_{KBr, 30}=0.216h^{-1}$ であった。水温と減衰速度定数の関係をアレニウスの反応速度式のプロットすると、Fig. 6に示すようによくフィットし、「 $\log(K_{obs})=15.7-5.04 \cdot 1/T$, $r=0.999$ 」で表された。この結果から海水(塩分30)の水温が5、10、15、20、および30℃におけるNH₂Clの半減期は、それぞれ81.4、39.1、19.3、9.7および2.6時間となった。海藻の生育期の水温15と20℃の半減期20と10時間が重要である。

3-3-2 塩分 NH₂Clの減衰速度は塩分に強く依存し、塩分低下にともなって低下し、両者間には極めて良好な比例関係「 $K_{obs}=3.30 \times 10^{-3} \cdot Sal.+0.002$, $r=1.000$ 」があることが示された。Troferら²²⁾のいう塩分濃度とNH₂Cl濃度の半減期に良い相関のあることと一致した。

3-3-3 Br⁻ KBr無添加海水におけるNH₂Clの減衰速度は通常の海水よりも著しく低く、例えば塩分30における5時間後のNH₂Cl濃度は初期濃度(4.0 mg Cl₂ · l⁻¹)の80%が検出された。このことから、NH₂Clの減衰速度は海水中の塩分濃度に依存するのではなく、Br⁻濃度によって極めて強く支配されていることが明らかとなった。

3-4 NH₂ClとBr⁻の反応生成物

海水にNH₂Cl(20mg Cl₂ · l⁻¹)を添加して、UV域(210~300nmの範囲)のスペクトルの経時変化からBr⁻の存在下において、NH₂Clは減衰し、それにともなって210nm付近の吸光度が増加しており、NH₂Cl由来の生成物が生じていたことが明らかとなった。Torferら

²²⁾とYamamotoら²³⁾もモノプロモクロラミン(NHBrCl)が生成されることを報告しており、Bousherら²⁰⁾はpHに依存して種々のハロアミンが生じることを示している。

これらのことから、海水中でNH₂Clが減衰することによって生成された物質を推定すると、UV域210nm付近で吸収帯を持つ酸化能を有する物質として、ジクロラミン(NHCl₂、206nm)とNHBrCl(218nm)が考えられる。本研究ではこの生成物を明確に同定するには至らなかったが、海水中においてNH₂Cl減衰後もBr⁻が関与する酸化性物質が残留することが示された。

3-5 下水処理水中に生成されるNH₂Cl濃度

未殺菌2次処理水に添加した遊離塩素量と生成されたNH₂Cl濃度の関係をFig. 5に示した。実験に供した全ての処理水において、添加した遊離塩素量よりも生成されたNH₂Cl量が少ない。

NH₂Cl生成量は塩素添加量と比例関係にあり、添加した遊離塩素の59.0±27.2%(範囲0~80%、n=10)であった。なお、処理水のNH₄-N濃度は6.2~10.1mg · l⁻¹であった。

3-6 ノリ殻胞子の着生に及ぼすNH₂Clと酸化性物質の影響濃度

Fig. 6にはNH₂Clと酸化性物質のノリ殻胞子と発芽体の生残率を示した。96h-LC₅₀値はNH₂Clでは0.05 mg Cl₂ · l⁻¹、酸化性物質では1.33 mg Cl₂ · l⁻¹であった。NH₂Clの毒性は酸化性物質に変化することによって約1/30に低下した。F検定による最小推定影響濃度はNH₂Clでは0.020 mg Cl₂ · l⁻¹、酸化性物質では0.74 mg Cl₂ · l⁻¹と推定された。最小推定影響濃度でみた毒性は約

1/40に低下した。酸化性物質は NH_2Cl より毒性は低下するものの、なお毒性を持つことが明らかとなった。

3-7 NH_2Cl の生態系の影響

海水に流入した NH_2Cl の減衰速度定数から半減期は、水温 20°C において約10時間である。スサビノリ葉状体(葉長約1cm)を供試体とした NH_2Cl の毒性試験において、暴露時間24時間と48時間の LC_{50} 値はそれぞれ 0.05 と $0.007 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ 、6時間(1/2潮汐時間)暴露後10日間培養での生育阻害濃度 EC_{50} は $0.04 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ ³⁾とされ、潮汐を考慮して無影響濃度を $0.004 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ 程度とすると、 $2 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ の処理水10%を含む 20°C の海水がその無影響濃度以下に減衰する時間は約50時間を要することになる。

USEPAは海水域の水質基準として、残留酸化性物質濃度を、3年に1度以上、4日間平均濃度が $0.0075 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ を越えないこととしている²⁵⁾。

4. まとめ

- (1) インドフェノール青法によって NH_2Cl を感度良く定量することが可能になった(定量限界 $0.03 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ 、1cmセル)。インドフェノール青法の感度はUV法の10倍以上である。
- (2) 海水中の NH_2Cl は時間とともに減衰するが、減衰した後も酸化性物質し、その減衰速度は極めて遅い。
- (3) 海水における NH_2Cl の減衰速度は水温が低いほど遅い。一般の海藻の至適水温である 15°C における NH_2Cl の半減期は約20時間である。また、 NH_2Cl の減衰は海水中の Br^- 濃度に強く依存し、淡水の流入は NH_2Cl の残留時間を長くする。
- (4) NH_2Cl 由来の酸化性物質はハロアミンと推定された。
- (5) 未殺菌2次処理水に遊離塩素を添加した場合の NH_2Cl 生成量は、平均で遊離塩素添加量の60%であった。
- (6) NH_2Cl を海水に添加すると、 NH_2Cl が減衰したほぼ同量の酸化性物質が生成され、その酸化性物質は長時間にわたって保持される可能性が強く示唆された。
- (7) NH_2Cl と酸化性物質のノリ殻胞子と発芽体の生残に及ぼす最小影響濃度は、それぞれ $0.020 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ と $0.74 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ であった。

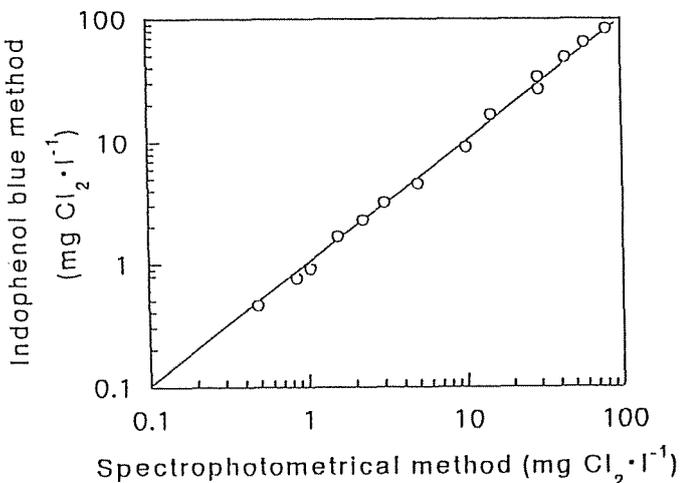


図1 紫外吸光度法とインドフェノール青法の関係

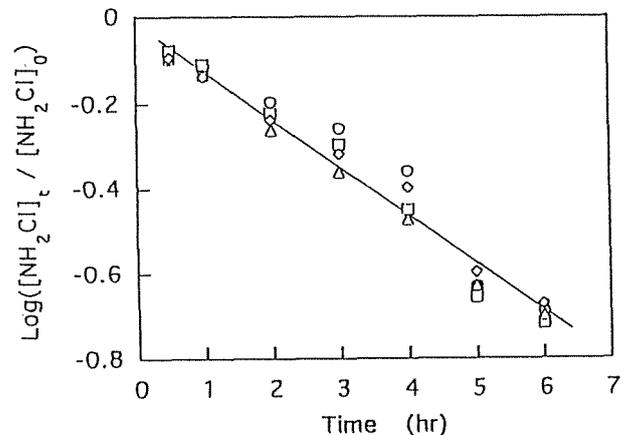


図3 人工海水における NH_2Cl 濃度の経時変化
 水温: 30°C
 初期 NH_2Cl 濃度($\text{mg Cl}_2 \cdot \text{l}^{-1}$),
 ○:2.0, □:4.0, △:8.0, ◇:20.0

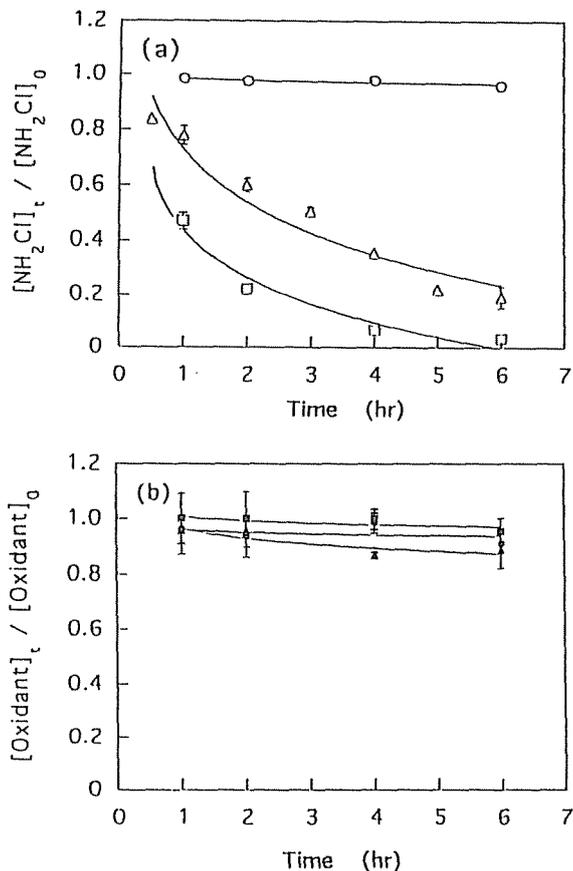


図 2 人工海水(塩分30), KBr溶液(60mg Br · l⁻¹)
 および蒸留水におけるNH₂Cl濃度の変化
 試験回数: 3, 初期NH₂Cl濃度: 4.0 mg Cl₂ · l⁻¹
 水温: 30°C, pH: 8.0~8.2,
 (a) NH₂Cl, △: 海水, □: KBr溶液, ○: 蒸留水
 (b) 酸化性物質, ▲: 海水, ■: KBr溶液, ●: 蒸留水

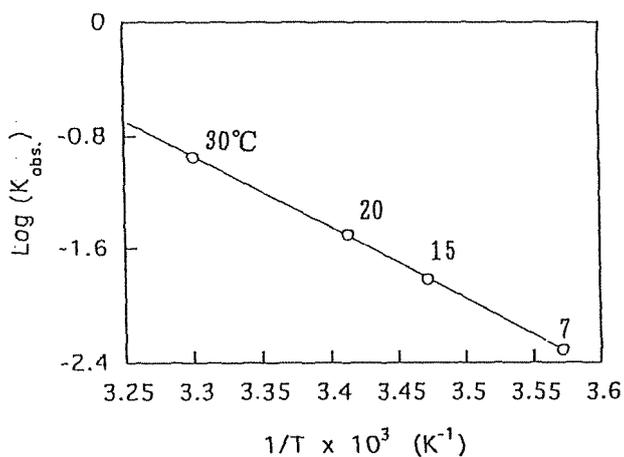


図 4 水温とNH₂Cl減衰速度定数の関係

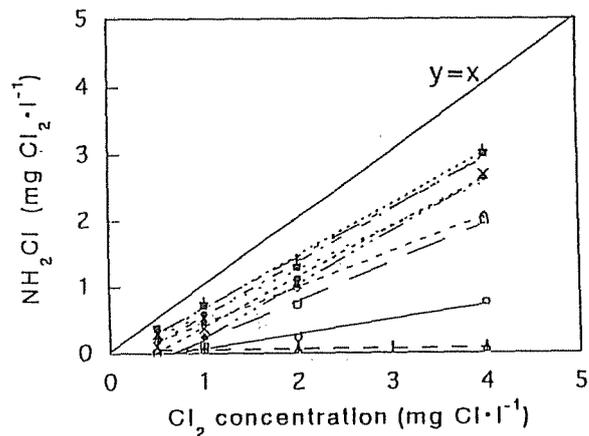
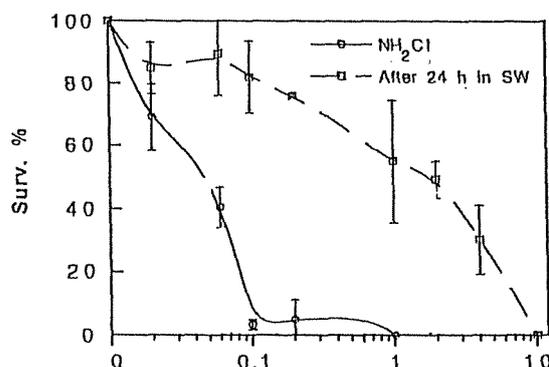


図 5 2次処理水における遊離塩素添加量と
 NH₂Cl生成量の関係



Initial conc. of NH₂Cl or TRO (×0.74) (mg Cl₂ · l⁻¹)

図 6 NH₂Clまたは全残留酸化性物質の初期濃度と
 ノリ(海苔)殻胞子と発芽体の生残率の関係
 基材: ガラス, 暴露時間: 96時間, N=3
 TRO: 全残留酸化性物質

引用文献

- 1)丸山俊朗(1986) 化学物質と沿岸生態系(吉田多摩夫編, 日本水産学会監修), 113pp., 恒星社厚生閣, 東京.
- 2)日本下水道協会(1984)下水道施設設計指針と解説, 387-405pp., 日本下水道協会, 東京.
- 3) Tchobanoglous, G. and F. L. Burton (1991) Wastewater Engineering (METCALF & EDDY, INC), 332-242pp, McGraw-Hill, New York.
- 4) Wolfe, R. L., et al. (1984), Journal AWWA, 74-88.
- 5) Melzian, B. D. and N. A. Jaworski (1991) Toxicity of chlorine and ammonia to aquatic life: Chemistry, water quality criteria, recent research, and recommended future research. US EPA Environmental Research Laboratory, Narragansett, RI, 127-138.
- 6) Kindig, A. C. and M. M. Littler (1980), Marine Envi. Res., 3, 81-100.
- 7) Ogawa, H. (1984), Hydrobiologia, 116/117, 389-392.
- 8) 小河久朗 (1985), 海洋科学, 17, 26-31.
- 9) 丸山俊朗ら (1985), 日本水産学会誌, 53, 2235-2241.
- 10) 丸山俊朗ら (1987), 日本水産学会誌, 53, 465-472.
- 11) 丸山俊朗ら (1987), 日本水産学会誌, 53, 2227-2334.
- 12) 丸山俊朗ら (1987), 日本水産学会誌, 53, 2235-2241.
- 13) Maruyama, T., et al. (1988), Nippon Suisan Gakkaishi, 54, 1829-1834.
- 14) 丸山俊朗ら (1991), 第28回下水道研究発表会講演集, 189-191.
- 15) 丸山俊朗, 三浦昭雄 (1993), 水環境学会誌, 16, 327-338.
- 16) USEPA (Cincinnati, OH) (1988) Short-term methods for estimation the chronic toxicity of effluents and receiving waters to marine and estuarine organism, 1-318 pp, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati.
- 17) Yamamoto, K., et al. (1990), Water Research, 24, 649-652.
- 18) White, G. C. (1985) Handbook of chlorination, 162-211pp, Van-Nostrand-Reinhold, New York.
- 19) Bousher, A., et al. (1989), Water Research, 23, 1049-1058.
- 20) Scheiner, D. (1976), Water Research, 10, 31-36.
- 21) Galal-Gorchev, H. and J. C. Morris (1965), Inorganic Chemistry, 4, 899-905.
- 22) Trofe, T. W., et al. (1980), Environmental Science and Technology, 14, 544-549.
- 23) Yamamoto, K. and M. Fukushima (1992), Water Research, 26, 1105-1109.
- 24) APHA (1985) Standard methods for the examination of water and wastewater 16th edition, pp. 701, APHA, Washington D. C.
- 25) USEPA (1985) Ambient Water Quality Criteria for Chlorine-1984. EPA 440/5-84-30. pp. 1-57, Off. Res. Dev., Environ. Res. Lab. Duluth, MN, Gulf Breeze, FL, and Narragansett, RI, NTIS, VA.