

消毒副生成物の水環境中での挙動とその影響に関する研究

研究予算：運営交付金
研究期間：平 26～平 28
担当チーム：水質チーム
研究担当者：南山瑞彦、小森行也

【要旨】

下水処理水の多くは塩素消毒した後、公共用水域へ放流されることから、塩素消毒副生成物についても注意が必要である。また、下水処理場の放流水が浄水場の取水の上流に放流されるケースもみられることから、消毒副生成物の水環境中での挙動把握も重要である。そこで本研究では、塩素消毒副生成物の前駆物質として HMT、TMA、TMEDA の 3 物質について、下水道の塩素消毒による消毒副生成物の確認、消毒副生成物の HCHO の水環境中での挙動把握について実験的検討を行った。

キーワード：消毒副生成物、下水処理、ホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン

1. はじめに

平成 24 年 5 月に、利根川水系の浄水場で水道水質基準を上回るホルムアルデヒド(HCHO)が検出され、取水停止による断水が発生するという水質事故が発生した。この事故の原因は、HCHO が直接流出したのではなく、利根川の上流で流れ出した化学物質(HCHO 前駆物質)と浄水場の消毒用塩素が反応して HCHO が生成し、水道水質基準を超過したものと推定された。その後の原因調査により、河川に排出されたヘキサメチレンテトラミン(HMT)が下流に流下し、利根川水系の広範囲の浄水場において、浄水過程で注入される塩素と反応し、消毒副生成物として HCHO が生成されたと推定されている¹⁾。

下水処理水の多くは塩素消毒した後、公共用水域へ放流される。HCHO 前駆物質が下水処理水中に残存する場合、浄水処理の塩素消毒と同様に HCHO が生成する可能性が否定できないことから、下水処理の塩素消毒における HCHO 生成についても検討が必要である。

また、下水処理場の放流水が浄水場の取水の上流に放流されるケースがみられることから、下水処理水の塩素消毒で生成した HCHO の河川流下過程における挙動把握は重要である。

そこで本研究では、塩素消毒副生成物として HCHO に絞ってその前駆物質の選定を行った後、下水道の塩素消毒による消毒副生成物の確認、消毒副生成物 HCHO の河川流下過程での挙動について実験的検討を行った。

2. 調査方法

2.1 消毒副生成物の前駆物質

一般的に下水処理水の消毒には、塩素消毒、オゾン消毒、紫外線消毒が用いられる。我が国の下水処理場での消毒は、下水道統計(H25)のデータから薬品による消毒が約 92%、オゾンによる消毒が約 1%、紫外線による消毒が 6%である。下水処理水の消毒で最も多い薬品による消毒のほとんどが次亜塩素酸ナトリウムを用いる塩素消毒であることから、本研究においては塩素消毒により副生成物を生じさせる前駆物質を選定し、下水道の塩素消毒による消毒副生成物の確認実験を行うこととした。

本研究では、既往報告²⁾³⁾⁴⁾を参考に塩素消毒により HCHO を生成する化学物質として表-1 に示す 3 物質を選定した。

表-1 塩素消毒副生成物の前駆物質

	化学物質名	CAS No.	化学式	分子量	副生成物
1	ヘキサメチレンテトラミン	100-97-0	(CH ₂) ₆ N ₄	140.19	ホルムアルデヒド (HCHO)
2	トリメチルアミン	75-50-3	C ₃ H ₉ N	59.11	
3	テトラメチルエチレンジアミン	110-18-9	C ₆ H ₁₆ N ₂	116.20	

2.2 下水道の塩素消毒による消毒副生成物の確認

本研究では、表-1 に示す 3 物質のヘキサメチレンテトラミン(HMT)、トリメチルアミン(TMA)、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)について以下の実験を行った。

実験に供する水は、実下水を流入水とする活性汚泥処理実験装置の二次処理水から SS を除いた急速ろ過水(以下、ろ過水)とした。ろ過水を採取し実験室に持ち帰った後、直ちに 20℃恒温水槽内に沈め、

実験直前まで 20℃ で保温した。実験は 20℃ 恒温室で行った。実験手順を以下に示す。

(1) ろ過水 500 mL を 500 mL 容三角フラスコに移し、化学物質 (HMT、TMA、TMEDA) を所定の濃度段階となるように添加。

(2) 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (遊離塩素 : 1,000 mg/L) を二次処理水の塩素消毒⁵⁾における塩素の注入率を参考に添加。

(3) マグネチックスターラー (攪拌子 ; テフロン被覆) を用い、30 分間 300rpm で攪拌。

(4) 攪拌 30 分後、残留塩素測定用試料として試料 50 mL をねじり瓶に分取した後、残った試料にチオ硫酸ナトリウム水溶液を添加。

(5) 塩素消毒後のろ過水 50 mL を 100 mL 容分液漏斗に分取し、上水試験方法 2011 年版「5.アルデヒド」の方法⁶⁾に従い各試料 2 検体ずつ前処理を行ない、抽出試料中の HCHO を GC/MS により測定。

本研究で実施した実験ケースを表-2 に示す。実験 1 では、HMT についてアンモニア性窒素 (NH₄-N) の存在と HCHO 生成の関係、実験 2 では、TMA と TMEDA について NH₄-N の存在有無と HCHO 生成の関係について検討した。

表-2 実験ケース

	化学物質	供試水	塩素注入量
実験1	HMT	ろ過水	4mg/L
		ろ過水 (5)*	
		ろ過水 (15)*	
実験2	TMA	ろ過水	4mg/L
		ろ過水 (5)*	
	TMEDA	ろ過水	
		ろ過水 (5)*	

* ()内の数値はNH₄-N濃度、mg/L

2.3 消毒副生成物の水環境中での挙動把握

本研究では、下水道の塩素消毒で生成した HCHO の水環境中での挙動把握を目的として、図-1 に示すステンレス製の実験水路を用いた実験を行った。実験水路は、プレハブ建屋内に設置され窓からの自然光を受けている。水路幅は約 0.2m、水路長は 30m を折り返す全長 60m であり、水路の底はステンレス材のままである。活性汚泥処理実験装置の二次処理水 (又は水道水) 2.4L/min に約 260mg/L の HCHO 溶液を 12mL/min で連続添加し、約 20 時間経過後に図

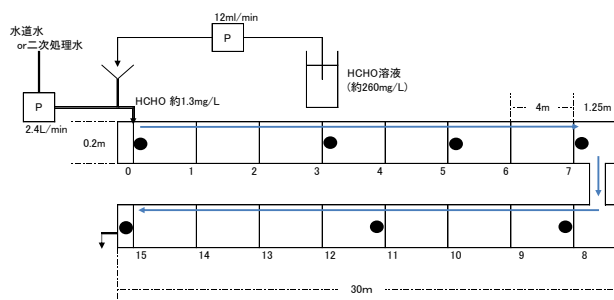


図-1 実験水路 (概要)

-1 に示す No.0、3、5、7、8、11、15 の地点でスポット採取した試料の HCHO を分析した。各試料採取地点までの流下時間は、小さな浮子を流して測定した。また、流量 2.4L/min での各試料採取地点の水深は、0.5~3.5cm であった。HCHO の分析は、前述の上水試験方法 2011 年版「5.アルデヒド」の方法⁵⁾に従った。

3. 結果と考察

3.1 水道の塩素消毒による消毒副生成物の確認

(1) 実験 1

残留塩素測定結果を表-3、HMT 添加濃度と HCHO 生成濃度の関係を図-2 に示す。表-3 よりろ過水では、遊離塩素が 1.1~1.2mg/L であった。この時、全塩素は 1.8~2.0mg/L であり、添加塩素濃度の約 50% であった。ろ過水 (NH₄-N5mg/L)、ろ過水 (NH₄-N15mg/L) では遊離塩素が 0.1~0.2mg/L であり、殆んど消費されていた。この時、全塩素は 3.3~4.4mg/L であり、添加塩素濃度の 72~86% であった。次亜塩素酸ナトリウムは、水と反応し次亜塩素酸、次亜塩素酸イオンを形成し、殺菌効果を示すことが知られているが、水中に NH₄-N や有機性窒素が存在する場合には結合塩素のクロロミンを形成⁵⁾する。NH₄-N が 5mg/L、15mg/L 存在するろ過水では、塩素添加 30 分後の残留塩素の多くはクロロミン等の結合塩素と考えられる。

図-2 より各実験結果とも HMT 添加濃度と HCHO

表-3 残留塩素測定結果 (mg/L)

		HMT濃度 (mg/L)				
		0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
ろ過水	遊離塩素	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2
	全塩素	1.9	2.0	1.9	1.8	1.8
ろ過水 (NH ₄ -N5mg/L)	遊離塩素	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	全塩素	3.6	3.5	3.3	3.7	3.5
ろ過水 (NH ₄ -N15mg/L)	遊離塩素	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2
	全塩素	4.3	4.4	4.2	4.3	4.4

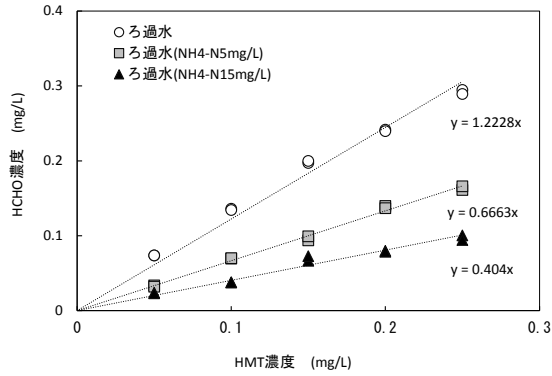


図-2 HMT 濃度と HCHO 濃度の関係

生成濃度に高い相関関係が確認できた。これらの関係から 1g の HMT から生成する HCHO は、ろ過水が 1.2g、ろ過水(NH₄-N5mg/L)が 0.67g、ろ過水(NH₄-N15mg/L)が 0.40g となった。1g の HMT は塩素と反応して理論上最大で 1.29g の HCHO を生成³⁾する。HCHO 生成濃度 / 理論上生成する HCHO 濃度を「HCHO 生成率」と定義すると、本実験の HCHO 生成率は、ろ過水で 93%、ろ過水(NH₄-N5mg/L)で 52%、ろ過水(NH₄-N15mg/L)で 31%となり、NH₄-N 残存濃度が増すに従い、HCHO 生成率が小さくなる傾向がみられた。

(2) 実験 2

残留塩素測定結果を表-4、アミン類添加濃度と HCHO 生成濃度の関係を図-3 に示す。表-4 より、ろ過水 (NH₄-N0.1mg/L) にアミン類を添加したケースでは遊離塩素が 0.1~0.9mg/L であった。この時、全塩素は 1.0~1.7mg/L であり、添加塩素濃度の 50%以下であった。ろ過水に NH₄Cl を加え NH₄-N 濃度を 5mg/L としたケースでは遊離塩素は 0.1mg/L であり、殆んど消費されていた。この時、全塩素は 3.5~4.0mg/L であり、添加塩素濃度の 76~89%であった。

図-3 より各実験結果ともアミン類添加濃度と HCHO 生成濃度に高い相関関係が確認できた。ろ過水を用いたケースでは、1g の TMA、TMEDA から生成する HCHO はそれぞれ 0.5g、0.9g となった。しかしながら、NH₄-N5mg/L 含有のろ過水を用いたケースでは、1g の TMA、TMEDA から生成する HCHO は、それぞれ 0.05g、0.06g であり NH₄-N0.1mg/L のケースの 10%以下であった。

NH₄-N0.1mg/L のろ過水を用いたケースに比べ NH₄-N5mg/L 含有ろ過水のケースで HCHO 生成が小さくなったのは、添加塩素が HCHO 生成に寄与する前に試料中の NH₄-N と反応し消費されたことが原因と考えられる。

表-4 残留塩素測定結果 (mg/L)

	TMA (0.1)	TMA (5)	TMEDA (0.1)	TMEDA (5)
遊離塩素	0.3~0.9	0.1	0.1~0.7	0.1
全塩素	1.0~1.7	3.6~4.0	1.1~1.4	3.5~3.9

注：() 内の数値はNH₄-N濃度

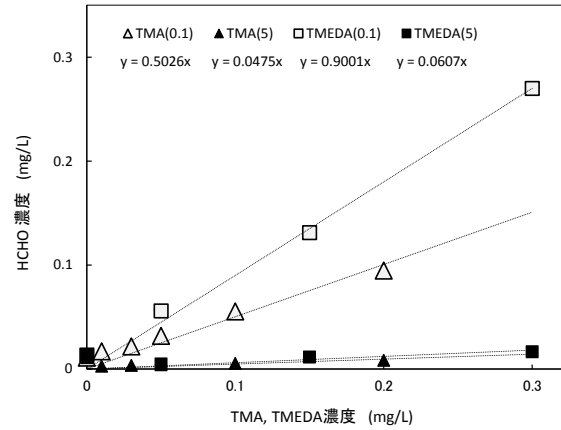


図-3 TMA、TMEDA 濃度と HCHO 濃度の関係

3.2 消毒副生成物の水環境中での挙動把握

水路実験の結果を図-4 に示す。水路に二次処理水を流量 2.4L/min で流した後、HCHO 溶液を添加開始し、連続的に流下させてから約 20 時間後に採取した No.0 地点の HCHO 濃度は、1.4mg/L であり設定濃度とほぼ同じ値であった。水路流下過程における HCHO 濃度は、図-4 に示すとおりバラツキは見られるものの大きな減少はみられなかった。本結果より、二次処理水に含まれる HCHO は、約 45min の流下時間では大きく減少することはなかった。岡本らが多摩川の中流域 11km 区間において実施した調査⁷⁾でも、ホルムアルデヒドの多摩川での減少係数は低く、流下過程で減衰しにくいことが示されている。HCHO は経済産業省の化学物質安全性点検結果等 (分解性・蓄積性) において

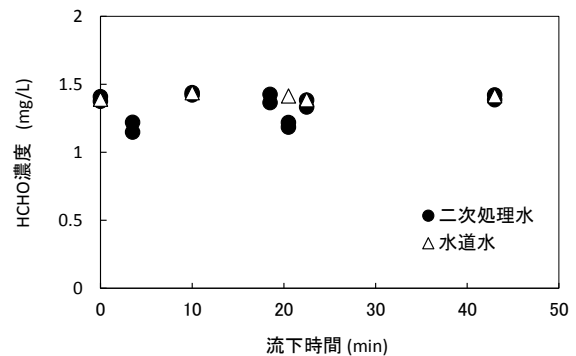


図-4 流下に伴う HCHO 濃度変化

「良分解性」⁸⁾と判定されている物質であるが、河川の流下過程において大きく減衰することがない領域が存在すると予想されることから、前駆物質の流入を抑制する等、塩素消毒による生成を防ぐ必要がある場合があると考えられる。

4. まとめ

本研究では、塩素消毒により消毒副生成物の HCHO を生成する HMT、TMA、TMEDA の 3 物質について下水道の塩素消毒による HCHO 生成の確認と HCHO の河川流下過程での挙動について実験的検討を行い以下の結果を得た。

- ・ HMT について NH₄-N の存在と HCHO 生成の関係を検討したところ、NH₄-N がほぼ 0mg/L のろ過水に比べ、ろ過水に NH₄-N を 5mg/L、15mg/L 添加した場合は、NH₄-N 濃度が増すに従い、HCHO 生成率が小さくなる傾向がみられた。
- ・ TMA と TMEDA について NH₄-N の存在有無と HCHO 生成の関係について検討したところ、NH₄-N 5mg/L 含有のろ過水を用いたケースでは、NH₄-N が 0.1mg/L とほとんど存在しない場合に比べ HCHO 生成率は大きく低下し 10%以下であった。
- ・ 二次処理水にホルムアルデヒド (HCHO) を添加し、流下過程における挙動を調査した結果、約 45 分の流下時間では HCHO の減衰はみられなかった。

参考文献

- 1) 環境省：利根川水系における取水障害に関する今後の措置に係る検討会中間取りまとめ、平成 24 年 8 月、http://www.env.go.jp/water/conf/tonegawa_intake/interim_re_p.pdf (平成 29 年 6 月確認)
- 2) 浅見真理：水道水質リスク管理に関する日本の検討状況および海外の事例、第 59 回日本水環境学会セミナー「水道水源の新たな水質危機と対応の最新動向」講演資料集、平成 26 年 2 月、pp.9-19
- 3) Kosaka et al., Formaldehyde formation from tertiary amine derivatives during chlorination, *Science of the Total Environment*, 488-489, pp.325-332 (2014)
- 4) 小林憲弘也：ホルムアルデヒド水質汚染の原因物質の特定に至る経緯と未規制物質の管理における今後の課題、*日本水質リスク研究学会誌*、23(2)、pp.65-70 (2013)
- 5) 下水道維持管理指針-実務編-2014 年版：公益社団法人日本下水道協会、平成 26 年 9 月 12 日発行、pp.662-672
- 6) 上水試験方法 2011 年版：公益社団法人日本水道協会、平成 23 年 3 月
- 7) 岡本誠一郎他：水環境中における未規制化学物質の挙動と生態影響の解明、平成 27 年度下水道関係調査年次報告書集 (土木研究所資料第 4347 号)、pp.194-206
- 8) 経済産業省：化学物質安全性点検結果等 (分解性・蓄積性) http://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/srhIn put、(平成 29 年 6 月確認)

STUDY ON BEHAVIOR OF DISINFECTION BY-PRODUCTS IN WATER ENVIRONMENT AND ITS INFLUENCE

Research Period: FY2014-2016

Research Team: Water Environment Research
Group (Water Quality)

Author: MINAMIYAMA Mizuhiko
KOMORI Koya

Abstract: There are cases where the final effluent from the sewage treatment plant is discharged upstream of the intake of the water purification plant. It is important to know the behavior of disinfection byproducts in the water environment. In this study, with regard to three substances of HMT, TMA, TMEDA as precursors of chlorine disinfection byproduct, confirmation of disinfection byproducts by chlorine disinfection of wastewater treatment effluent and understanding behavior of HCHO in water environment by experimental study was conducted.

Key Words: disinfection byproduct, sewage treatment, formaldehyde, hexamethylenetetramine