

塩素消毒による消毒副生成物の実態調査

水再生水質課 ○広沢 昭一

1. はじめに

横浜市では、水再生センター処理水、ならびに再生水等について、衛生学的な安全性の確保を目的として、塩素（次亜塩素酸ナトリウム溶液）による消毒を行っている。

本市11水再生センターの放流先は河川6箇所、海域5箇所である。このうち、処理水の塩素消毒に伴う消毒副生成物の生成量と放流先での挙動をみる目的で、放流水と放流先河川水の消毒副生成物の実態調査を実施した。

また、水再生センターでの生物処理過程（反応タンク）の試料を用い、塩素消毒と消毒副生成物の挙動に関する検討及び臭素イオンと消毒副生成物の生成に関する検討を行った。

2. 調査対象物質及び分析方法

調査対象の消毒副生成物は、トリハロメタン類4物質（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・ブロモホルム）と同時分析が可能なハロアセトニトリル類4物質（ジクロロアセトニトリル・トリクロロアセトニトリル・ブロモアセトニトリル・ジブロモアセトニトリル）、ブロモクロロメタン、ジブロモメタン、トリクロロブロモメタン、テトラブロモメタン、抱水クロラール、クロロピクリンの計14物質である。

消毒副生成物の分析は、t-ブチルメチルエーテルを用いた溶媒抽出ーガスクロマトグラフ法により行った。表-1にガスクロマトグラフの分析条件を示す。

表-1 ガスクロマトグラフ分析条件

検出器	電子捕獲型検出器（ECD）
カラム	溶融シリカワイドボアキャピラリーカラム （内径 0.53mm × 長さ 30m）
キャリアガス	窒素（2.5ml / 分）
メイクアップガス	窒素（20ml / 分）
検出器温度	280 °C
注入口温度	250 °C
カラム温度	40 °C (23 分) → 2.5 °C / 分 (昇温) → 140 °C (2 分)
試料注入量	1 μl

3. 調査内容

（1）水再生センター放流水と放流先河川における消毒副生成物の実態調査

鶴見川に放流している都筑・港北・北部第一水再生センター3箇所の放流水と放流先河川水の消毒副生成物の実態調査を行った。調査を実施した水再生センターと河川の調査地点（ ）内を図-1に示す。調査時季は秋季である。

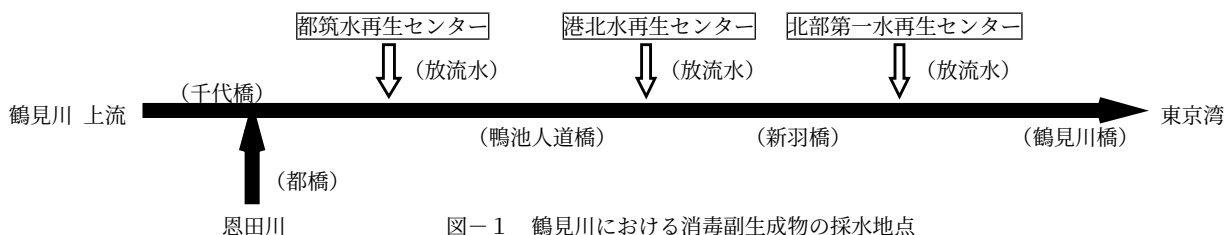


図-1 鶴見川における消毒副生成物の採水地点

（2）生物処理過程（反応タンク）の試料を用いた消毒副生成物の挙動調査

生物処理過程の污水に塩素を添加した場合の消毒副生成物の挙動について、反応タンク内で採取した試料を遠心分離した後、GFP（1 μm）でろ過した試料を用い、塩素添加後1時間、反応させた時に生成される消毒副生成物の挙動について検討を行った。図-2検討に用いた試料の採取地点を示す。

流入水→

NO_2^-	NO_3^-	NO_2^-	NO_3^-
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

流出水←

NO_2^-	NO_3^-
-----------------	-----------------

図-2 反応タンクでの試料採取地点

(3) 臭素イオンが消毒副生成物に与える影響の検討

平成15年度の検討では、海水の流入がみられる臨海部の水再生センター処理水を塩素消毒した場合、塩素の添加濃度を高くすると内陸部の水再生センターに比べて、ブロモホルムを代表とする臭素系のハロゲン化合物の生成量が多くなることが確認された。本検討は、内陸部の水再生センター処理水を用い、有効塩素が2.0mg/lとなるように塩素を添加し、試料中の臭素イオン濃度を2.0,5.0,10mg/lと変えて1時間、反応させた後の消毒副生成物の挙動について検討を行った。

4. 調査結果

(1) 水再生センター放流水と放流先河川における消毒副生成物の実態調査結果

鶴見川に放流している水再生センター放流水に対する塩素添加濃度は、0.5～1.0mg/lであり、残留塩素濃度は、ほとんど検出されていなかった。また、河川水の採水地点でも残留塩素は検出されなかった。

表－2に消毒副生成物の分析結果を示す。3水再生センターの放流水でクロロホルムが低濃度で検出されたが、放流先河川ではさらに検出濃度が低かった。放流水及び河川水ともに他の消毒副生成物はほとんど検出されていないため、塩素消毒の影響はほとんどないと思われる。冬季に実施した調査でも、今回の調査結果と同様な結果あった。

表－2 消毒副生成物分析結果

調査地点 物質名	鶴見川 千代橋	恩田川 都橋	都筑水再生センター 放流水	鶴見川 鴨池人道橋	港北水再生センター 放流水	鶴見川 新羽橋	北部第一水再生センター 放流水	鶴見川橋 鶴見川橋
ブロモクロロメタン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
クロロホルム	1.1	0.4	1.4	0.2	2.1	0.5	1.7	0.4
トリクロロアセトニトリル	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ジブロモメタン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ジクロロアセトニトリル	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ブロモジクロロメタン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0
抱水クロラール	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ブロモアセトニトリル	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
トリクロロブロモメタン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ジブロモクロロメタン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ブロモホルム	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0
ジブロモアセトニトリル	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0
テトラブロモメタン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
クロロピクリン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

(2) 生物処理過程（反応タンク）の試料を用いた消毒副生成物の挙動調査結果

表－3に検討に用いた試料の水質分析結果を示す。

表－3 水質分析結果

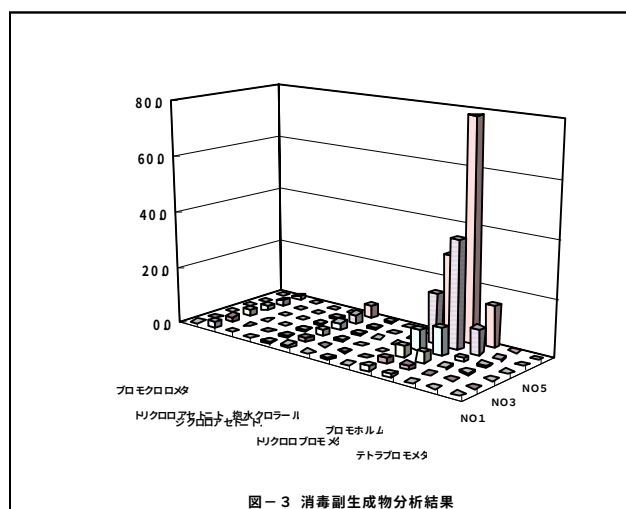
	TOC (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	NO ₂ -N (mg/l)	NO ₃ -N (mg/l)	Br (mg/l)	残留塩素 (mg/l)
NO1	6.8	5.4	0.6	4.3	2.6	1.0
NO2	5.8	4.3	0.5	5.7	2.5	0.8
NO3	5.4	2.5	0.5	7.6	2.6	0.8
NO4	4.7	1.4	0.5	8.8	2.7	0.5
NO5	5.0	0.2	0.3	10.4	2.7	0.1
NO6	4.4	0.0	0.1	10.7	2.7	0.8

表中の残留塩素の濃度は、塩素を5.0mg/l添加後、1時間反応させた後の数値である。有機物量を表すTOCは、反応タンク入口(NO1)でも少なく、反応タンクを通過するにつれて徐々に減少していた。また、臨海部の水再生センターの試料を用いたため、臭素イオンが検出された。

図－3に消毒副生成物の分析結果を示す。

反応タンクでの処理時間が長くなるにつれて、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、ブロモホルム、ジブロモアセトニトリルといった臭素系のハロゲン化合物の生成量が増加した。特にジブロモクロロメタン、ブロモホルムは、反応タンク内の3/4地点以降の試料で生成量が顕著に増加した。

この理由としては、生物処理の進行とともに、塩素・臭素イオンと反応しやすい有機物が生成されたのではないかと考える。



図－3 消毒副生成物分析結果

(3) 臭素イオンが消毒副生成物に与える影響の検討結果

塩素添加濃度(2.0mg/l)を一定とした条件で、試料中の臭素イオン濃度を 0、2.0、5.0、10mg/l と変えた時の 1 時間反応後の消毒副生成物の分析結果を図-4 に示す。この時の各試料中の残留塩素濃度は、0.2 ～ 1.0mg/l であった。生成された消毒副生成物は、分析対象とした 14 物質のうち、臭素系ハロゲン化合物であるブロモホルム、ジブロモアセトニトリル、ジブロモクロロメタンの 3 物質であった。各物質の生成量は、試料中の臭素イオン濃度が高くなるにつれて増加しており、中でもブロモホルムの生成量が顕著であった。

図-5 に反応時間を 1、4 時間とした時の臭素イオンとブロモホルムの生成量の結果を示す。

臭素イオン濃度、反応時間の増加とともにブロモホルムの生成量が増加した。また、臭素イオン濃度が高くなるほど生成速度が速くなっている。

表-4 に臭素イオン濃度を 5.0mg/l とした試料に有効塩素が 1.0、2.0、5.0mg/l となるように塩素を添加し、1 時間反応させた後に生成された消毒副生成物の結果を示す。

生成された消毒副生成物は、臭素系ハロゲン化合物の 3 物質であり、その生成量は、塩素添加濃度が高くなるにつれて増加した。

表-4 塩素添加濃度と消毒副生成物の生成量

	塩素添加濃度 (mg/l)		
	1.0	2.0	5.0
ジブロモクロロメタン	2.1	4.6	5.0
ブロモホルム	10.0	13.6	75.8
ジブロモアセトニトリル	1.5	2.0	15.0

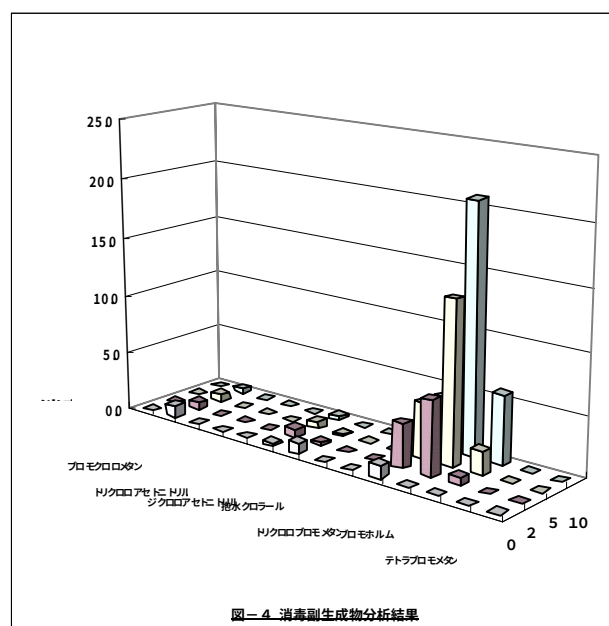


図-4 消毒副生成物分析結果

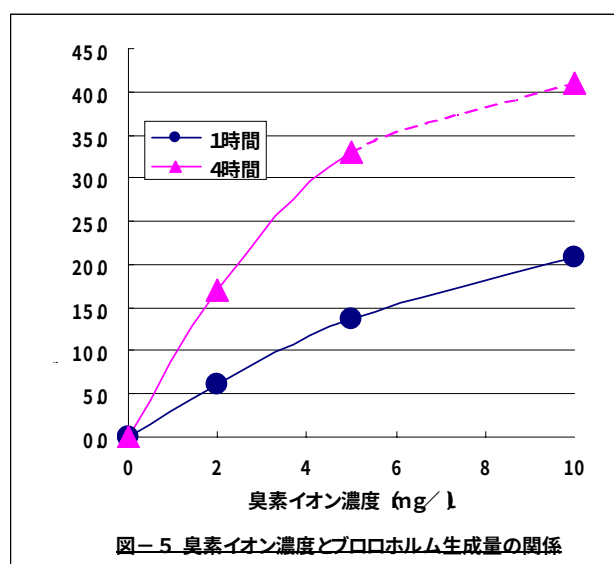


図-5 臭素イオン濃度とブロモホルム生成量の関係

5. まとめ

- (1) 都筑・港北・北部第一の3水再生センターで塩素消毒された放流水の消毒副生成物の生成量は微量であり、また、放流先である鶴見川でもほとんどの物質が検出されなかった。現在、水再生センターで実施している塩素添加濃度(0.5 ～ 1.0mg/l)では、消毒副生成物の生成は非常に少なく、放流先に対しても影響はほとんどないと思われる。
- (2) 反応タンク内で採取した試料について、塩素添加した時の消毒副生成物の分析結果では、生物処理が進行するにつれて、消毒副生成物の生成量が顕著に増加した。これは、生物処理の進行とともに有機物の組成が変わり、塩素と反応しやすい形態のものになったのではないかと考える。
- (3) 塩素添加濃度が一定な条件で臭素イオン濃度を変化させた場合、ブロモホルム等の臭素系ハロゲン化合物の生成がみられ、その生成量は臭素イオン濃度に比例して増加した。ブロモホルムは、分析対象とした他の臭素系ハロゲン化合物に比べて、生成量が多く、生成されやすい物質と思われる。
- (4) 海水の流入している臨海部の水再生センターで、塩素消毒を行う場合、塩素の添加濃度だけでなく、臭素イオン濃度が臭素系ハロゲン化合物の生成に関与しているものと考えられる。

(参考文献))

上水試験方法・解説 2001 日本水道協会