

◆ 下水道特集 ◆

下水処理水の塩素およびオゾン消毒における副生成物

畑津十四日* 鈴木 穰**

1. はじめに

下水処理水の消毒には、通常塩素が用いられるが、衛生的安全性を高めるために消毒を強化した場合には、トリハロメタン(以下 THM とする)等の有害な副生成物が生成される問題がある。一方で、現在、導入事例が増加しているオゾン等の新しい消毒技術の安全性などは十分に検討されていない。

そこで本報では、様々な水質の水について塩素およびオゾン消毒実験を実施し、各水質に対応した消毒効果および消毒副生成物の生成特性の検討を行ったので、ここに報告する。

2. 既存の知見の整理

2.1 消毒に関わる水質基準

消毒には、衛生的項目と微量化学物質項目が関係する。下水処理場からの放流水に係る衛生的基準は下水道法の大腸菌群数 $3,000$ 個/cm³ 以下であり、処理水の再利用を行う場合には、基準がさらに厳しくなる。また、処理水の放流水域にも、類型ごとに基準値が定められており、下水処理水もこの基準の達成に寄与することが求められる。

消毒に関すると考えられる微量化学物質項目は、飲料水水質基準として世界保健機構(以下 WHO とする)飲料水水質ガイドライン(WHO1993年)や我が国の水道水質基準(厚生省 1992年)に定められている。下水道に関わる基準としては、水質汚濁に関わる環境基準(環境庁 1993年)において、要監視項目中にクロロホルムが挙げられており、その指針値は $0.06\text{mg}/\ell$ と設定されているのみであるが、下水処理水が放流される河川を水道水源とするところもあることや生態系に与える影響から下水処理水中の消毒副生成物の挙動が注目されるようになってきている。

残留塩素に関しては、水道水質基準において、安全性より遊離塩素 $0.1\text{mg}/\ell$ 以上、結合塩素 $0.4\text{mg}/\ell$ 以上、快適性より残留塩素 $1.0\text{mg}/\ell$ 程度以下が設定されている。また、下水処理水の循環利用指針においても、安全性より結合塩素

$0.4\text{mg}/\ell$ 以上と設定されている。

2.2 消毒副生成物の毒性

(1) 各消毒における消毒副生成物

1) 塩素消毒

フミン質等を含む水に塩素処理をすると THM 等の有機塩素化合物が生成されるが、THM 以外にもハロ酢酸、ハロアセトニトリル、抱水クロラール、アルデヒド類等が生成することが知られており、水道水に対しては基準項目や監視項目として規制されている。

2) オゾン消毒

オゾンはその強力な酸化力により微生物細胞膜系の破損や蛋白質の変性等を起こして微生物を不活化する。しかし、同時に消毒対象微生物以外の種々の物質とも反応し、副生成物を生成する。近年、オゾン処理において生成されるアルデヒド類や臭素酸イオンなどの物質が、発ガン性や変異原性などの毒性を有することが指摘され¹⁾、上水道においては、これら副生成物に基準や指針値を設け、規制・監視が開始されている^{2),3)}。

(2) 主な消毒副生成物の概要

1) THM (THM : Trihalomethanes)

THM とはメタン(CH₄)の水素原子 3 個が塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子で置換した化合物である。ただし、一般的に THM は、アメリカ環境保護庁(以下 EPA とする)が、水道水や飲料水から頻度が高く検出される、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、プロモホルムの 4 種の化合物を総称して THM としており、我が国でも同様に表現している。

2) 全有機ハロゲン化合物 (TOX : Total Organic Halide)

全有機ハロゲン化合物(以下 TOX とする)は、発ガン性、変異原性など様々な生体影響を持つとされている。TOX には THM も含まれるが、その比率は 10~30%と報告されている⁴⁾。

また、現在のところ、上水道での塩素消毒によって生成する TOX のうち、判明している化合物は約 30%にすぎないといわれている⁵⁾。

3) アルデヒド

アルデヒドは、国際ガン研究所(以下 IARC と

する)やEPAの毒性評価の分類においてホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは発ガン性、変異原性があるという評価がある。

わが国においては、水道水質基準においてホルムアルデヒドが消毒副生成物として監視項目に挙げられており、指針値として0.08mg/l以下と定められている。

4) 臭素酸イオン

臭素酸イオン(BrO₃⁻)は、ラットにおいて高い確率で腎臓腫瘍を引き起こすことがわかっており、生涯を通じての発ガンリスクを10⁻⁵とした場合の飲料水中濃度は3μg/lとなる。WHOでは分析方法や現状の処理技術を勘案して、暫定ガイドラインとして25μg/lと設定しており、EPAでは最大許容濃度を10μg/l、オランダ政府では5μg/lとしている。

3. 調査内容

3.1 実験方法

下水処理水の水質が消毒効果および消毒副生成物に与える影響を調べるため、アンモニア、フミン酸、臭化物、海水の濃度の異なる試料を準備し、これについて塩素およびオゾン消毒を行った。なお、アンモニアは硝化の進行程度の影響、フミン酸ナトリウムは有機物濃度の影響、臭化カリウムおよび海水は臭化物イオンによる影響を調べるものである。アンモニア性窒素濃度は4~30mg/l、海水添加率は5~30%、フミン酸ナトリウム添加二次処理水のTOC濃度は5~30mg/lとした。これらの実験原水に対して、大腸菌群生残比が0~-5logでの副生成物の生成について検討した。

<塩素消毒実験>：2lビーカーに試料1lを入れ、次亜塩素酸ナトリウムを所定量注入した後、マグネチックスターラーで攪拌を行った。接触時間は15分間とし、塩素注入率は0~30mg/lの範囲で設定した。

<オゾン消毒実験>：土木研究所内に設置したオゾン小型実験装置(図-1)を用いて行った。反応塔は内径5.6cm、高さ60cmのガラスカラムであり、試料量は1lとした。実験では、オゾン化空気を0.8Nl/分で曝気し、供給オゾン濃度と曝気時間を変えることにより、オゾン供給量を調整した。なお、オゾン供給量は0~120mg/lの範囲で設定し、その際の二次処理水におけるオゾン吸収量は0~40mg/lであった。

3.2 測定項目

消毒指標微生物は大腸菌群とし、測定はm-Endo

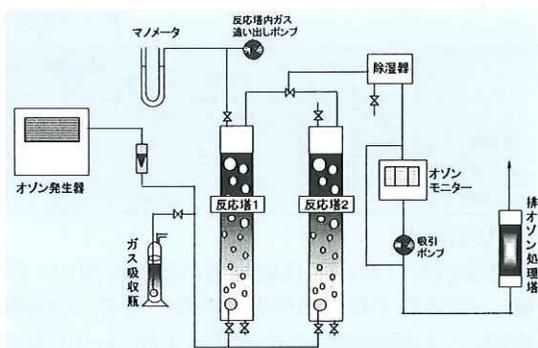


図-1 オゾン小型実験装置

培地によるメンブレンフィルター法とした。対象とした消毒副生成物は、THM、TOX、臭素酸イオン、アルデヒド類とした。臭素酸イオンは、臭化物イオンとともにイオンクロマトグラフ分析装置により測定した。アルデヒド類は上水試験方法⁵⁾に則って測定した。また、残留塩素はDPD法、THMはヘッドスペース/ガスクロマトグラフ(ECD)法、TOXはEPA Method (1980)、供給オゾン濃度および排ガスオゾン濃度は紫外線吸収式のオゾンモニターにより測定し、水中の残留オゾン濃度は適量の処理水を5分間曝気処理し、気化したオゾン量を検知管により測定した。他の一般的な水質項目の測定は下水試験方法⁶⁾に準拠した。

毒性評価としては、マイクロトックス急性毒性試験方法を用いた。マイクロトックスは米国AZUR ENVIRONMENTAL社製の簡易毒性試験であり、海洋性発光細菌(*Vibrio fischeri*)に試料を所定時間(5, 15分)暴露した場合の発光量を測定し、発光阻害量により毒性を評価するものである。

3.3 結果

(1) 原水水質

実験に使用した二次処理水質を表-1に示す。

二次処理水中においても、TOX(平均値38μg/l)、THM(平均値1.0μg/l)、アルデヒド類(平均値34μg/l)が検出されたが、その濃度は低かった。アルデヒド類は10種の測定項目の内、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、吉草酸アルデヒドが検出され、検出率はアルキル基が多くなるにしたがって低下した。また、臭化物イオンは0.2mg/l程度含まれるが、臭素酸イオンは検出されなかった。

大腸菌群は、二次処理水中において平均590CFU/ml存在し、添加したアンモニア水、フミン酸ナトリウム溶液、海水においては1CFU/100ml以下であった。

表-1 実験原水二次処理水の水质

	pH	SS	アルカリ度	全窒素	アンモニア性窒素	亜硝酸性窒素	硝酸性窒素	全CODcr	溶解性CODcr	全TOC	TOX	THM	アルデヒド類	大腸菌群
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	μg/l	μg/l	μg/l	CFU/ml
最大値	7.5	6.6	70	27.2	2.21	0.83	8.0	34	24	10.3	55	1.43	63	1,500
最小値	6.8	2.0	46	7.2	0.02	0.03	6.3	16	15	5.2	24	0.48	19	200
平均値	7.2	5.3	60	14.1	0.48	0.19	7.2	24	18	7.2	38	1.00	34	590

(2) 塩素消毒

塩素消毒における残留塩素の状況を図-2、Ct値 (= 実験終了時の残留塩素濃度 × 塩素との接触時間) と大腸菌群生残比の関係を図-3、Ct値とTHM生成量、TOX生成量、ホルムアルデヒド生成量の関係を図-4, 5, 6に示す。

図-2は、接触時間15分後の塩素消費率および残留塩素の形態を塩素注入率別の平均値で示すものである。二次処理水および海水添加において、塩素消費率は塩素注入率の増加とともに低下し、残留塩素としては遊離塩素の割合が増加する傾向があった。アンモニア水添加は、塩素消費率が20%程度と低く、多くは結合塩素として残留していた。また、フミン酸添加においては、塩素注入率には関係なく、塩素消費率は45%程度であり、遊離塩素と結合塩素がほぼ同等に存在した。

a) 消毒効果

図-3に示すように大腸菌群はCt値の増加とともに減少し、二次処理水においてはCt値が150mg・min/l(塩素注入率20mg/l)程度で大腸菌群生残比を-4~-5log(大腸菌群不活化率が99.99~99.999%)にすることが可能である。

一方、アンモニア水を添加した場合は、二次処理水に比較して、大腸菌群生残比が1~2log高く、消毒効果が低下することがわかる。逆に、海水が

含まれる二次処理水では大腸菌群生残比が低くなり、消毒効果が高くなる傾向が見られた。これは、アンモニア性窒素濃度が高い場合の塩素は、消毒力が低い結合塩素として存在し、逆に海水では消毒力の高い遊離塩素の存在率が高くなることによると考えられる。また、海水中には臭化物イオンが含まれ、臭化物イオンは遊離塩素により酸化されて次亜臭素酸あるいは次亜臭素酸イオンを生成する。これら生成された臭素酸は遊離塩素と同等の消毒効果を持つと同時に、次亜臭素酸とアンモニアが反応して生成するブロマミンは結合塩素であるクロラミンに比較して、高い消毒効果を持つと報告⁴⁾されている。

このように、アンモニア性窒素が多い場合や海水を含む場合は、水中の塩素の反応が異なり、消毒に作用する物質が変化するために消毒効果に差が現れたものと考えられる。

b) 二次処理水での副生成物

図-4, 5, 6に示すように、Ct値の増加とともに副生成物量が増加し、二次処理水を原水とした場合のCt値0~350mg・min/l(塩素注入率0~30mg/l)での最大値(最大生成量)は、THM:110(105)μg/l、TOX:710(520)μg/l、ホルムアルデヒド:36(33)μg/lであった。ホルムアルデヒドにおいては水道水質指針値80μg/l以下であったが、THMでは水道水質基準値100μg/lを超過する場合が見られた。なお、塩素消毒における臭素酸イオンの生成事例の報告⁷⁾はあるが、本実験においては臭素酸イオンの生成は認められなかった。

c) アンモニアの効果

原水にアンモニア性窒素が残存する場合に、THMおよびTOX生成量が少なく、また、塩素注入率の増加とともに生成率の上昇が小さくなる傾向が見られた。

図-7は二次処理水およびアンモニア水を添加した二次処理水を原水とした場合の、アンモニア性窒素濃度とTHM生成量の関係を示す。

アンモニア性窒素が高くなるにしたがってTHM生成量は減少し、塩素注入率が高いほど、アンモニア性窒素によるTHM生成抑制の効果

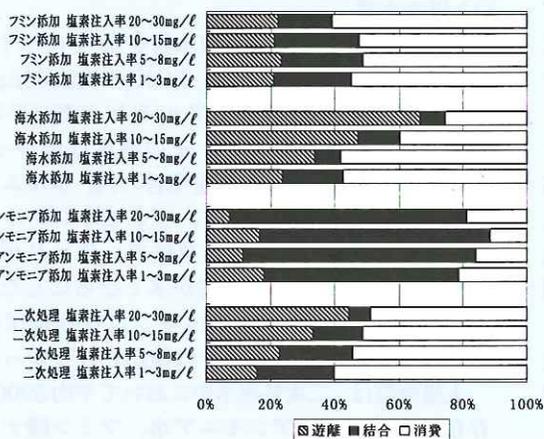


図-2 各水质における残留塩素の状況

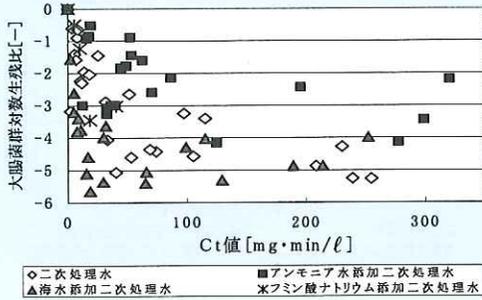


図-3 Ct 値と大腸菌群生残比の関係

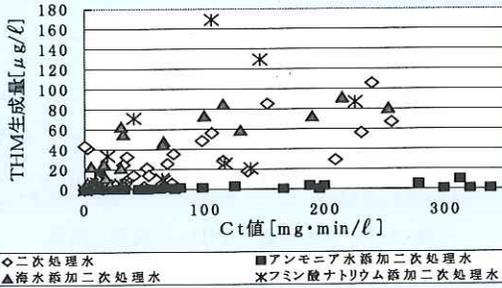


図-4 Ct 値と THM 生成量の関係

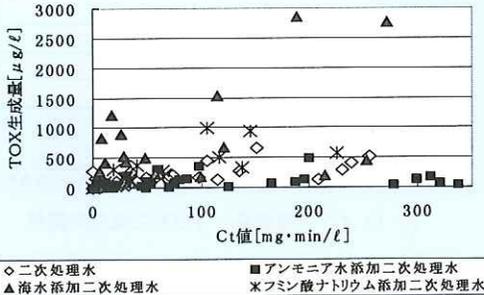


図-5 Ct 値と TOX 生成量の関係

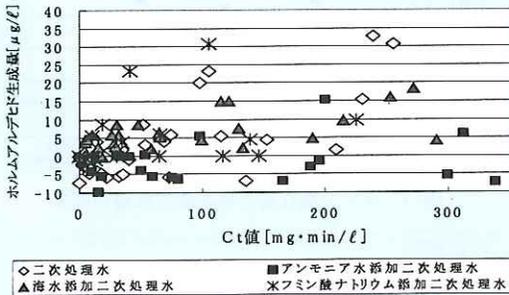


図-6 Ct 値とホルムアルデヒド生成量の関係
 が高かった。また、THM 生成量は、アンモニア性窒素が 1.0mg/ℓ 程度存在することで 0.1mg/ℓ 存在する場合の半分に減少することがわかった。ただし、消毒効果において(図-3)アンモニアの残存は消毒効果を低下させることや、クロラミンの毒性に関する報告⁸⁾、栄養塩類による富栄養化

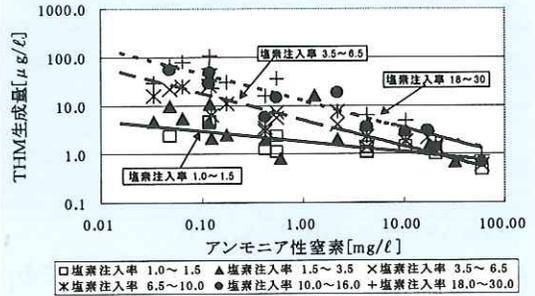


図-7 アンモニア性窒素濃度と THM 生成量の関係

問題等があるため、硝化抑制(アンモニアの残存)については、これらを総合して検討する必要がある。

d) 海水添加の影響

海水が含まれる二次処理水を塩素消毒した場合は、THM および TOX の生成量が多くなり、二次処理水に比較して THM が 3 割程度増加した(図-4)。

THM 構成比を比較すると、二次処理水の塩素消毒により生成される THM はクロロホルムが 60~80%、プロモジクロロメタンが 5~40%であり、塩素注入率の増加とともにプロモジクロロメタンの割合が増加した。一方、海水が含まれる場合は、臭素付加数の多いプロモホルムが生成されやすく、アンモニア性窒素を含まない場合は、プロモホルムが 90%以上を占めた。

臭化物イオンを含む原水を塩素消毒した場合に、含臭素化合物が生成するのは、遊離塩素によって臭化物イオンが酸化されて次亜臭素酸あるいは次亜臭素酸イオンが生成され、これらが有機物と反応するためと考えられる。

e) フミン酸添加の影響

二次処理水にフミン酸ナトリウム溶液を添加し、有機物の増加に伴う影響を検討した結果、二次処理水中のアンモニア性窒素濃度により副生成物量は異なるが、フミンを添加することにより、THM、TOX およびアルデヒド類の生成量が多くなり、二次処理水に比較して 2 倍程度の THM が生成した(図-4)。また、図には示していないが、フミン酸添加量が多いほど、副生成物量は多くなった。

各水質における塩素注入率と THM 生成量を比較すると(表-2)、同じ消毒レベルを確保した場合の THM 生成量は、アンモニア添加の場合が低く、海水と二次処理水はほぼ同等であった。また、フミン酸添加においては、二次処理水と同じ消毒

表-2 各消毒レベルにおける塩素注入率と THM 生成量

大腸菌群 対数生残比	二次処理水	アンモニア 添加	海水添加	フミン酸 添加
-1	2/ 5.4	3/ 0.7		2/ 3.5
-2	3/ 7.4	5/ 0.9	2/ 10.2	3/ 8.5
-3	5/ 11.4	10/ 1.5	3/ 14.4	5/ 28.0
-4	10/ 21.4	20/ 2.6	5/ 22.8	10/ 42.0
-5	20/ 41.4		10/ 43.8	20/ 90.0

塩素注入率 (mg/l)/THM 生成量 (μg/l)

レベルを確保するための塩素注入率は同等であったが、THM 生成量は高くなった。

(3) オゾン消毒

オゾン消毒におけるオゾン吸収量と大腸菌群生残比の関係を図-8、オゾン吸収量と THM 生成量、TOX 生成量、臭素酸イオン生成量およびホルムアルデヒド生成量の関係を図-9, 10, 11, 12 に示す。

a) 消毒効果

大腸菌群はオゾン吸収量の増加とともに減少し、オゾン吸収量が 20mg/l 程度で生残比を -4 log にすることが可能であった。また、アンモニア水やフミン酸ナトリウムを添加した場合は、消毒効果が低下する傾向が見られた。

b) 二次処理水での副生成物

二次処理水を消毒原水とした場合、処理水 THM 濃度は原水に比較して ±0.6μg/l、TOX は ±40μg/l の変動が見られたが、明確な傾向は示さなかった。

一方、アルデヒド類は、オゾン吸収量の増加とともに生成量が増加し、オゾン吸収量 0~40mg/l でのホルムアルデヒド最大濃度 (生成量) は 70 (62) μg/l であり、水道水質指針値 80μg/l と同程度であった。なお、アルデヒド類濃度が高くなるにしたがいホルムアルデヒド以外のアルデヒド類が多く検出された。

臭素酸イオンは、検出される場合とされない場合があるとともに、オゾン吸収量との関係が明確には認められなかったが、検出された最大濃度は 0.25mg/l であり、WHO 飲料水基準 0.025mg/l を上回る値であった。ただし、唾液中や肝臓に存在する SH 化合物による臭素酸イオンの減少を考慮した場合の実質的安全容量¹⁾よりは低い値であった。

c) 海水、フミン酸およびアンモニア添加の影響

前述のように通常の二次処理水においては、THM および TOX の生成は認められなかったが、海水添加二次処理水をオゾン消毒した場合に THM および TOX の生成が認められた。この時の THM 構成は 40~100% がプロモホルムであり、オゾン吸収量の増加とともにプロモホルムの割合が

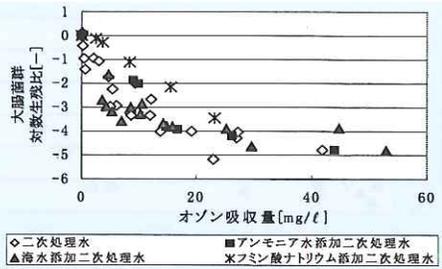


図-8 オゾン吸収量と大腸菌群生残比の関係

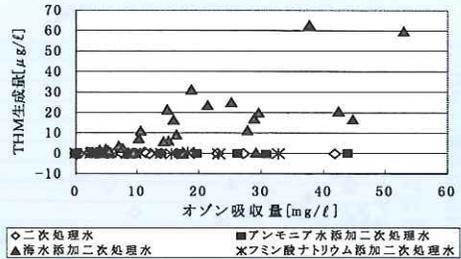


図-9 オゾン吸収量と THM 生成量の関係

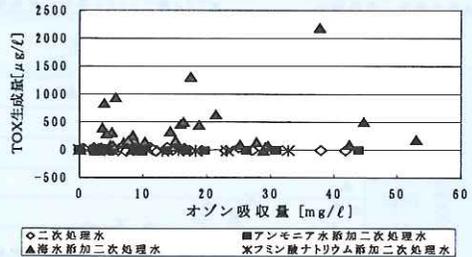


図-10 オゾン吸収量と TOX 生成量の関係

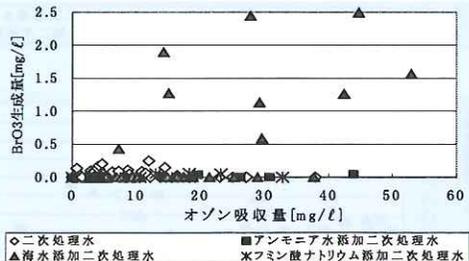


図-11 オゾン吸収量と臭素酸生成量の関係

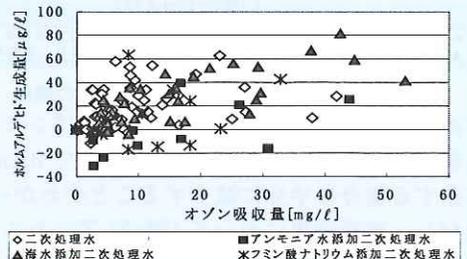


図-12 オゾン吸収量とホルムアルデヒド生成量の関係

増加した。また、副生成物の生成促進は臭素酸イオンについても顕著であり、最大生成量は 2.5mg/l であった。THM、TOX の生成および臭素酸イオン生成量の増加は、消毒原水に KBr を添加した際にも見られ、水中に含まれる臭化物イオンの増加が副生成物の増加に関与すると考えられる。水中の臭化物イオンはオゾンにより酸化されて、次亜臭素酸、次亜臭素酸イオン、臭素酸等を生成する。これら臭素酸塩が水中の有機物と反応するため THM、TOX が生成し、臭素酸イオン生成量が増加したものと考えられる。

フミン酸およびアンモニア水を添加した場合は、二次処理水に比較して明確な差は認められなかったが、THM、臭素酸イオンおよびアルデヒド類ともに、生成量が増加する傾向は認められず、若干、抑制される場合があった。

(4) 毒性評価

消毒処理水の生物影響を評価することを目的とし、マイクロトックス急性毒性試験を行った。

その結果、塩素消毒水を供試した場合、塩素が残留する場合は毒性が認められ、塩素注入率 20mg/l 以上における EC₅₀ 5 分 (5 分間試料に暴露した場合の発光阻害 50% を示す値) は、供試水が 5~20% の濃度であった。アンモニア性窒素が残存する場合は、塩素消費量が少なく残留塩素濃度が高くなることもあり、EC₅₀ 5 分は供試水が 1~10% の濃度で認められた。また、海水添加の場合の EC₅₀ 5 分は供試水 13~30% であった。ただし、どの試料においても、チオ硫酸ナトリウムにより試料を中和した場合での毒性は認められなかったことから、本結果に認められる毒性は残留塩素等の酸化物質であり、THM 等の副生成物の発光細菌への毒性は小さいものと考えられた。

オゾン消毒処理水を毒性試験に供試した場合、ほとんどの場合において毒性は認められなかったが、海水添加二次処理水を原水としオゾン吸収量 20mg/l 以上とした場合に、供試水が 64~85% の濃度で EC₅₀ 5 分の毒性を示した。また、同試料を用い、チオ硫酸ナトリウムにより試料中の酸化物を中和した場合の毒性は認められなかった。したがって本結果に認められた毒性は、次亜臭素酸等の酸化性のある物質によるものと考えられた。

4. まとめ

1) 塩素消毒では注入率の増加とともに THM、TOX およびアルデヒド類が生成した。ホルムアルデヒドにおいては水道水質指針値以下であった

が、THM では水道水質基準値を超過する場合が見られた。また、原水にアンモニア性窒素が残存する場合は副生成物量が少なくなるが、フミン酸や海水が含まれる場合は、THM および TOX の生成量が多くなった。

毒性評価では THM 等の副生成物の影響は残留塩素に比較して小さいものと考えられた。

2) オゾン消毒ではオゾン吸収量の増加とともにアルデヒド類が生成し、ホルムアルデヒド最大濃度は水道水質指針値と同程度であった。

海水が含まれる場合は、臭素酸イオン、アルデヒド類の生成量が増加するとともに、THM および TOX の生成が認められ、毒性評価においても、海水が含まれる場合のオゾン消毒により生成される酸化物質の影響が認められた。現行の基準 (大腸菌群 3,000 個/cm³) は、二次処理水質と同等、もしくは大腸菌群生残比 -1~-2 log で達成されるため、消毒副生成物は水道水基準に比較して極めて低い。しかし、下水処理水の再生利用等に伴い消毒レベルを高くした場合は、残留消毒剤を含めて消毒副生成物が放流水域に与える影響を検討しなければならない。

参考文献

- 1) 小野芳朗：オゾン反応副生成物とその安全性，工業用水，No.431，pp.17-28，1994，
- 2) 厚生省：水道法に基づく水質基準に関する省令，1993.
- 3) 小森登 抄訳：New WHO recommendation for water quality standards：impact on water treatment practices，20th International Water Works Conference 1995，水道協会雑誌，Vol.65，No.6，pp.62-63，1996.
- 4) 金子光美：水質衛生学，技報堂出版，1996.
- 5) 日本水道協会：上水試験方法，1993.
- 6) 日本下水道協会：下水試験方法，1997.
- 7) 山田春美、津野洋、古田起久子：塩素処理における臭素酸イオン生成特性，第 49 回全国水道研究発表会講演集，pp.432-433，1998.5
- 8) 丸山俊郎、熊谷和也、三浦昭雄：塩素消毒によって生成されるモノクロラミンのノリの生育阻害濃度，第 28 回下水道研究発表会講演集，pp.189-191，1991.

畑津 十四日*



建設省土木研究所下水道部三次処理研究室研究員
Toshika HATATSU

鈴木 穰**



同 三次処理研究室長
Yutaka SUZUKI