

塩素消毒により生成する消毒副生成物 (トリハロメタン類) の基礎的検討

岩本 卓治 (化学技術部 環境安全グループ)

1. はじめに

日本の水道は病原菌等の汚染対策として塩素処理が行われている。水道法第 22 条及び水道法施行規則第 17 条では衛生上必要な措置の一つとして、末端の給水栓における水の遊離残留塩素濃度を 0.1mg/L (結合残留塩素の場合は 0.4 mg/L) 以上保持するように塩素消毒することと定めている。水道水の残留塩素は消毒の持続効果として大きな役割を果たしているが、濃度が高いと塩素臭が強くなり、水中のフミン質などと反応して発がん性物質であるクロロホルム等のトリハロメタン類 (THMs) を生成することが知られている。そのため、安全でおいしい水の観点から、水道水には水質管理目標設定項目として残留塩素濃度が、1 mg/L 以下という値も設定されている。

THMs の生成に寄与するフミン質は、植物を微生物が分解した自然由来の最終分解生成物で溶解性有機物として河川水や湖沼水に含まれている。よって、河川水や湖沼水を水道原水とする浄水場では、THMs といった消毒副生成物が非意図的に生成されてしまう。多くの浄水場では、河川水を凝集沈殿・砂ろ過処理を行った後、塩素処理を行っている。凝集沈殿・砂ろ過処理ではフミン質の内のフミン酸の多くを取り除くことができるが、フルボ酸は取り除くことができない。取り除けなかったフミン質が塩素と反応し、消毒副生成物となる。一方、臭化物イオン (Br^-) を含む凝集沈殿・砂ろ過水を塩素処理すると、 Br^- は次亜塩素酸 (HClO) と速やかに反応し、次亜臭素酸 (HBrO) に酸化され²⁾、 HBrO がフルボ酸と反応する。

そこで本研究では、腐葉土から抽出したフルボ酸に Br^- を添加した疑似原水を対象に塩素処理を行い、消毒副生成物である THMs (クロロホルム (CHCl_3)、ブromoジクロロメタン (CHBrCl_2)、ジブromoクロロメタン (CHBr_2Cl)、ブromoホルム (CHBr_3) の生成特性を調査した。

2. 実験方法

2. 1 フルボ酸の調製

熊田のアルカリ溶出抽出法³⁾を参考にフルボ酸を調製した。フルボ酸調製のフローチャートを図 1 に示す。市販されている腐葉土を 0.1 M の NaOH 水溶液に浸漬し、30 分間沸騰させた後、24 時間静置することでアルカリ溶液中にフミン質を抽出した。フミン質抽出溶液を遠心分離し、上澄み液を 1.0 μm のガラス繊維ろ紙でろ過することで、残渣物を除去した。このろ液に塩酸を添加して、酸性 (pH1.5) にし、再度、遠心分離を行い、さらに 1.0 μm の

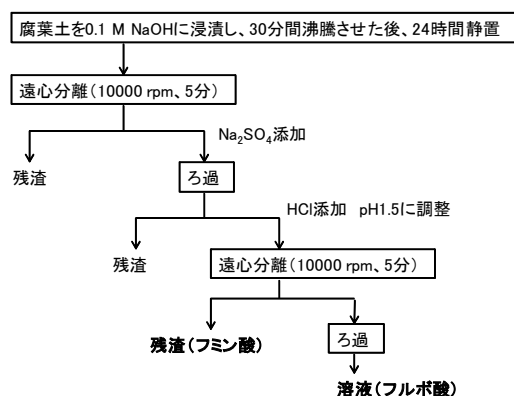


図 1 フルボ酸の調製

ガラス繊維ろ紙でろ過することでフミン質をフミン酸とフルボ酸に分離した。残渣物をフミン酸、ろ液をフルボ酸とした。得られたフルボ酸は全有機炭素 (TOC) 濃度として 1300 mg/L であった。

2. 2 塩素処理実験

実験原水は TOC で 1.0 mg/L となるように、2. 1 で得られたフルボ酸を精製水で希釈し、pH7 のリン酸緩衝溶液 (PBS)、 Br^- (臭化カリウム: KBr) を添加して 250 mL に調製した。ここで、実験原水の PBS 濃度は 5 mM、 Br^- 濃度は 0、50、100、200、300、500 mg/L (6 種類) とした。

これらの実験原水に塩素注入率 6 mg/L となるように次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し、20 °C で 24 時間静置することで塩素処理を行った。処理後、残留する遊離塩素をチオ硫酸ナトリウムで除去し、塩素処理水とした。

2. 3 THMs 分析方法

塩素処理水を 10 mL 採取し、濃硫酸で pH2 以下にした後、NaCl を約 4 g 加え、内標準 (*p*-ブromoフルオロベンゼン) を含む *tert*-ブチルメチルエーテル (MTBE) を 1 mL 加え、振盪後、20~30 分間静置して、THMs を MTBE 層に抽出した。抽出した THMs はガスクロマトグラフ質量分析計で測定し、内標準法により定量した。

3. 結果及び考察

3. 1 塩素処理による THM 生成特性

Br^- 濃度を変えた実験原水を塩素処理した時の THMs 生成濃度と水道水質基準値を表 1 に、 Br^- 濃度と各 THM 濃度の関係を図 2 に示す。本実験においては、いずれの塩素処理の条件下でも生成した各 THM 濃度と総 THM 濃度は水道水質基準値を満たす結果となった (表 1)。ここで、総

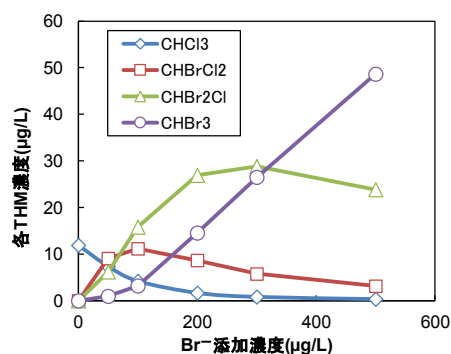
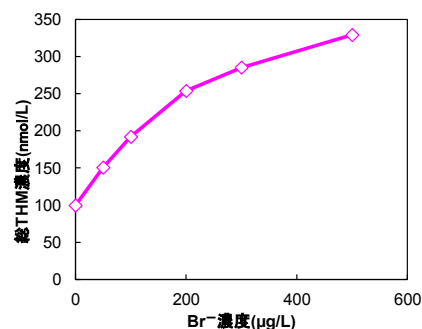
THM 濃度とは各 THM 濃度の総和を指す。生成した各 THM の濃度を調べると、Br⁻を添加していない 0 µg/L の時は、臭素系の THMs は生成されず、CHCl₃のみが生成された。CHCl₃の生成濃度は Br⁻添加濃度が高くなるほど、減少していく傾向にあった。これは、Br⁻と HClO が反応し、生成した HBrO が酸化剤となるため、塩素のみで構成されている CHCl₃は生成が抑制されるものと考えられた。CHBrCl₂濃度は Br⁻添加濃度が 100 µg/L までは増加する傾向にあるが、それ以上の Br⁻濃度では減少していった。同様に、CHBr₂Cl 濃度は Br⁻濃度が 300 µg/L までは増加する傾向にあるが、500 µg/L では減少に転じた。CHBr₃濃度は Br⁻濃度が高くなるほど、増加する傾向にあり、100 µg/L を境に生成濃度の傾向が大きく異なった。これらの結果から、Br⁻濃度によって生成しやすい THMs の種類が異なり、濃度が高くなればなるほど、THM を構成する Br の数が多くなる (CHCl₃ < CHBrCl₂ < CHBr₂Cl < CHBr₃)、すなわち臭素系の THM の比率が増加することが明らかとなった。

一方、表 1 より、Br⁻添加濃度が高いほど、総 THM 濃度は高くなる傾向がわかった。水道水質基準値の単位は重量濃度 (mg/L) で表記されているが、THMs のように塩素系 THM と臭素系 THM では分子量が大きく異なるため (表 1)、THM を構成する Cl が Br に置き換わることによって、総 THM の重量濃度が増加している可能性も考えられた。そこで、総 THM 濃度をモル濃度 (nmol/L) に換算した結果を図 3 に示す。これより、Br⁻濃度が高くなるほど、総 THM のモル濃度は増加する傾向を確認できた。このことから THM を構成する Cl が単純に Br に置き換わったわけではなく、酸化剤として寄与する HBrO の反応性が HClO のそれよりも高いため、より多くのフルボ酸と反応し、THMs が生成したのと考えられた。

表 1 フルボ酸を塩素処理した時の THMs 生成濃度

Br ⁻ 添加濃度 (µg/L)	THMs 生成濃度 (µg/L)				総 THM 濃度 (µg/L)
	CHCl ₃ (119.38)*	CHBrCl ₂ (163.83)*	CHBr ₂ Cl (208.28)*	CHBr ₃ (252.73)*	
0	11.9	不検出	不検出	不検出	11.9
50	7.4	9.1	6.2	1.0	23.7
100	4.2	11.2	15.8	3.2	34.4
200	1.7	8.7	26.9	14.6	51.9
300	0.8	5.7	28.8	26.5	61.8
500	0.3	3.1	23.9	48.6	75.9
水道水質基準値	60	30	100	90	100

*) 分子量

図 2 各 THM 生成における Br⁻濃度の影響図 3 総 THM 濃度における Br⁻濃度の影響

3. 2 臭素系 THM 生成における Br⁻の寄与率試算

本実験において、Br⁻濃度が 0 µg/L の時に臭素系 THM が生成しなかったことから (表 1)、Br⁻共存下の塩素処理により生成した臭素系 THM は、添加した Br⁻に起因すると思われる。添加したすべての Br⁻が HClO と反応し、等モルの HBrO になったと仮定した場合、1 mol の CHBrCl₂ が生成するには 1 mol の HBrO が必要である。同様に、CHBr₂Cl は 2 mol、CHBr₃ は 3 mol が必要となる。このような単純な系のみで反応が進むとした場合に、臭素系 THM 生成における Br⁻の寄与率を試算した結果を表 2 に示す。添加した Br⁻濃度が 200 µg/L までは寄与率は 20 % とほぼ一定であったが、それ以上の濃度では寄与率は下がった。図 3 においても、総 THM 濃度が Br⁻濃度 200 µg/L 以上では増加が緩やかになっていることから、何らかの要因があると推測された。

表 2 臭素系 THM 生成における Br⁻の寄与率

Br 添加 濃度 (µg/L)	HBrO 濃度* (nmol/L)	臭素系 THM の生成に関与した HBrO 濃度 (nmol/L)				寄与率 (vs 総 THM)
		CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃	総 THM	
50	626	55	60	12	127	20.3%
100	1252	68	152	38	258	20.6%
200	2503	53	259	173	485	19.4%
300	3755	35	277	315	627	16.7%
500	6258	19	229	577	825	13.2%

※) Br⁻が HClO と反応し、すべて HBrO になったと仮定した時のモル濃度

4. まとめ

Br⁻を添加したフルボ酸を塩素処理し、生成する THMs の特性を調べた。その結果、Br⁻濃度が高くなるほど、総 THM における臭素系 THM の比率が増加することがわかった。また、総 THM をモル濃度で検討したところ、Br⁻濃度に対して生成する総 THM が増えていくことから、Br⁻と HClO の反応生成物である HBrO が HClO よりも多くのフルボ酸と反応し、総 THM の生成に寄与しているものと考えられた。

単純な反応系と仮定した場合の臭素系 THM 生成における Br⁻の寄与率は 13~21 % の範囲内であった。

【参考文献】

1. 北見市, <http://www.city.kitami.lg.jp/docs/5941/> (2019 年 6 月時点).
2. Siddiqui, M. S., Amy, G. L., and Rice, R. G. *J. Am. Water Works Assoc.*, **87**, 58-70 (1995).
3. 熊田恭一, 土壌有機物の化学, 学会出版センター (1981)