

環境水中のハロ酢酸の 下水処理水マーカーとしての可能性

東京工科大学 応用生物学部 浦瀬太郎

注) 本稿は、2001 年当時の研究内容で書かれたものです。

1. はじめに

消毒用塩素と原水中の有機物とが反応して生じるさまざまな物質のことを消毒消毒副生成物といい、そのうち、有機塩素化合物の多くは有害と考えられている。クロロホルムなどのトリハロメタンが第一に注目されたが、トリハロメタンのほかにハロ酢酸も主要な消毒副生成物であると考えられている¹⁾。米国では、水道水中のトリハロメタン濃度を $80 \mu\text{g/L}$ に(第二ステージでは $40 \mu\text{g/L}$)、またハロ酢酸濃度を $60 \mu\text{g/L}$ (第二ステージでは $30 \mu\text{g/L}$) にすることを目指しているが、この場合、原水に含まれるフミン酸などの TOC が $2\sim 4\text{mg/L}$ を超える場合には、何らかの高度浄水処理が必要であるとされている¹⁾。フミン質は、ハロ酢酸の前駆体としても重要であり、フルボ酸画分、フミン酸画分ともに、トリハロメタンだけでなくトリハロメタンと同程度の濃度のジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の前駆体となる²⁾。

下水処理水の塩素消毒や発電所の冷却用海水取水に伴う塩素処理は、生態系への影響が大きいことが知られており³⁾、海水のように臭素イオンを多く含む試料の塩素消毒では、トリハロメタンとともに、臭素系のハロ酢酸の生成も多くなることが示されている⁴⁾。杉野らはフミン質を含む人工海水、あるいは海水を塩素処理した場合に、 $4 \mu\text{g/L}$ のジブロモ酢酸が生成する事を報告している⁵⁾。フランスにおける原子力発電所の調査からも放流水から $7\sim 27 \mu\text{g/L}$ のブロモホルム、 $0.9\sim 3.6 \mu\text{g/L}$ のジブロモアセトニトリル、 $0.1\sim 0.4 \mu\text{g/L}$ のトリブロモフェノール、 $7.3\sim 10.2 \mu\text{g/L}$ のジブロモ酢酸が検出されている⁶⁾。

下水処理水には、さまざまな物質が含まれるが、下水処理水のマーカー指標として、ハロ酢酸が有力な指標であると考えられている⁷⁾。下水処理水のマーカー指標となるためには、下水処理水に必ず含まれること、下水処理水のほかに環境へのソースが少ないこと、環境中で容易には分解されないこと、などの条件が必要であるが、ハロ酢酸はおおむねこのような条件を満たす。

ハロ酢酸の環境中での動態としては、東京湾⁸⁾、多摩川⁹⁾などでの調査結果、大阪市域での結果¹⁰⁾などから、最も濃度の高いトリクロロ酢酸の河川水中の濃度が数 $\mu\text{g/L}$ 、また、水道水中の濃度が $5 \mu\text{g/L}$ 前後であることが知られている。また、河川水中のハロ酢酸の重要なソースとして下水処理水が浮かび上がっている。浄化槽排水のハロ酢酸濃度として、ジクロロ酢酸が $10 \mu\text{g/L}$ 、トリクロロ酢酸が $20 \mu\text{g/L}$ との報告がある¹¹⁾。また、アンモニアが残留している下水処理水を消毒すると、DOX/DOC は、 $8.5 \mu\text{gCl/mgC}$ (DOXFP/DOC では $28 \mu\text{gCl/mgC}$) であり、ハロ酢酸の生成はほとんど無視できる程度であったが、アンモニアの残留がない硝化の進んだ処理場の処理水を塩素消毒した場合では、DOX/DOC は、 $49 \mu\text{gCl/mgC}$ (DOCFP/DOC では $148 \mu\text{gCl/mgC}$) であり、硝化の進んだ処理場での HAA/DOC は、 $2\sim 3 \mu\text{gCl/mgC}$ であったとの報告例¹²⁾がある。竹田らは、二次処理水の消毒副生成物精製能を TOXFP として平均 $300\sim$

400 μ g/L としている¹³⁾。ただし、生成量の表現方法、測定方法が異なるので単純な比較はできない。

スイスにおける調査例では、ハロ酢酸のうち、トリクロロ酢酸以外では、環境への負荷のうち下水処理水の寄与は雨水の寄与に比較してわずかであるが、トリクロロ酢酸については、27%が下水処理水起源であると推定されている¹⁴⁾。ハロ酢酸の環境中での残留性については、ジクロロ酢酸の半減期は4日、トリクロロ酢酸はやや長く40日との報告¹⁵⁾があり、これは、わが国における海域での測定値⁸⁾ともほぼ一致している。

本稿では、ハロ酢酸の都市域での動態を明らかにするとともに、下水処理水のマーカー物質としてハロ酢酸がなりうるかどうかについての検討をした結果を報告する。

2. 調査概要

採水はいずれも2000年夏から2001年春に行い、夏に3回(6/22, 8/2, 8/14), 秋に2回(9/28, 10/23), 冬に5日連続を含む6回(12/4-8, 1/23), 計11回多摩川で行った。そのうち上流から下流に向かって河川水・下水処理水を採った調査を夏1回, 秋に晴天時・雨天時の2回, 冬に1回の計4回実施した。この調査を全体調査とこれから呼ぶ事にする。また丸子橋付近にて田園調布堰の河川水とTD処理場の下水処理水の採水を夏に1回, 冬に5日連続, 計6回行った。この調査を丸子橋調査と呼ぶ事にする。

多摩川沿いに多くある下水処理場のうち、上流からTJ処理場(処理水量 156 千 m^3 /日, 下水道整備率 97%), H0処理場(処理水量 84 千 m^3 /日, 下水道整備率 52%), KT2(処理水量 44 千 m^3 /日, 下水道整備率 100%), KT1(処理水量 210 千 m^3 /日, 下水道整備率 100%), TD処理場(処理水量 161.5 千 m^3 /日, 95.4%)の5ヶ所の処理水を実験に用いた。また、河川水を、上流から小作, 拝島橋, 多摩川原橋, 東名下, 田園調布堰の上下において採水した。また、礫間接触式浄化施設の浄化能力を知るために支流の谷地川, 平瀬川, 野川の3支川において、また、小河川の水質をしるために、秋川, 平井川においても、採水した。図-1に調査地点の概略を示す。

他に国分寺市内の井戸水4箇所の調査を12月に、また、MG下水処理場内の調査を5月30日におこなった。

ハロ酢酸は塩素消毒の際に生成する消毒副生成物のうちの一つである。ここで分析の対象としたハロ酢酸は、クロロ酢酸(MCAA), ジクロロ酢酸(DCAA) [Cl_2CHCOOH , 分子量 128.9, 沸点 192~193 $^{\circ}\text{C}$], トリクロロ酢酸(TCAA) [Cl_3CCOOH , 分子量 163.4, 沸点 196~197 $^{\circ}\text{C}$]およびブromo酢酸(MBAA)である。トリクロロ酢酸は除草剤や繊維工業の仕上げ工程での用途があり、また、土中において環境汚染物質であるトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンの代謝物質として生成する¹⁶⁾。クロロ酢酸は化学工業の中間体としても用いられる。藻類や甲殻類に対する毒性や動物実験から人体に対する発癌性が指摘されている⁸⁾。分析は、上水試験法に従い、以下の手順によった。検水を共栓付比色管 50ml に採り、硫酸を加えて pH 0.5 以下にし、これに塩化ナトリウム 20g および MTBE 4ml を加えて2分間振り混ぜ、静置後、MTBE 層を分取し、硫酸ナトリウムで脱水した。この MTBE 溶液 2mL を正確に共栓付比色管 10mL にとり、これにジアゾメタン溶液を加えて 30~60 分間静置し、ついで 30~40 $^{\circ}\text{C}$ に加温し、未反応のジアゾメタンを分解させた後、これを検液とした。一部の実験ではナフタレン d_8 を内標準として用いて定量した。この検液をガスクロマトグラフに注入し、ハロ酢酸のピーク高さ、または、ピーク面積を GC/MS (SIM) によって求めた。

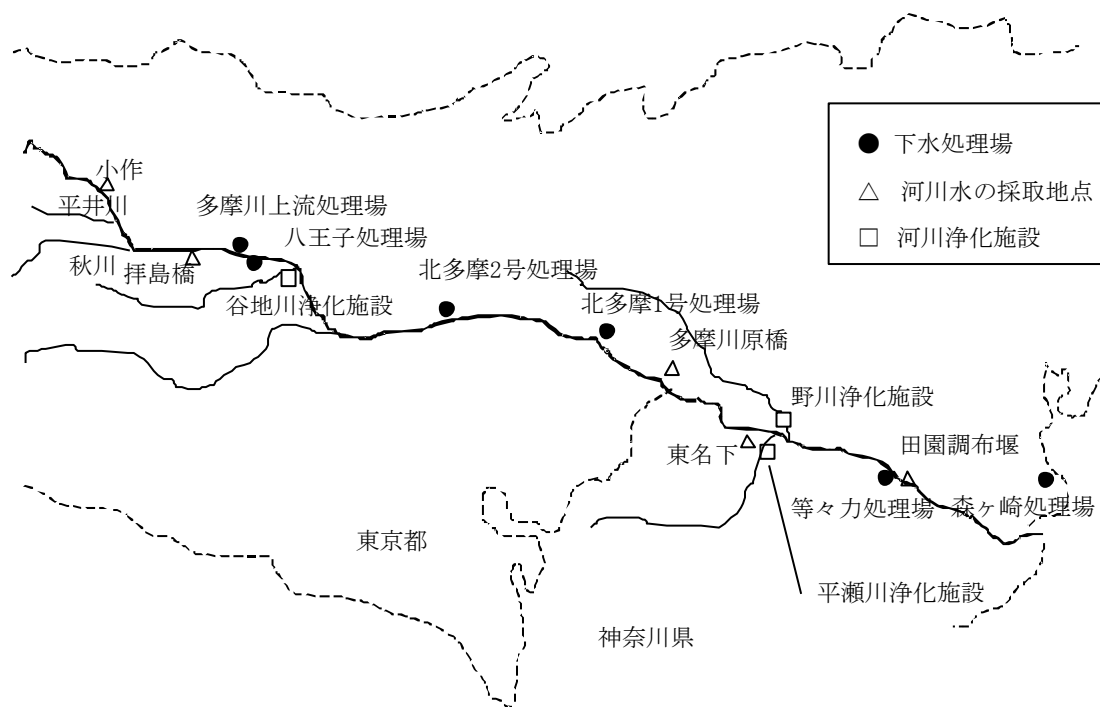


図-1 調査地点の概要

3. 結果

全体調査(9/28, 10/23, 1/23)において得られた結果を DCAA と TCAA にわけてグラフにした。MCAA と BCAA についても測定したが、いずれも、微量であった。

下水処理水に含まれるジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の濃度は、図-2～3 に示すようにジクロロ酢酸で $0.3 \mu\text{g/L} \sim 1.5 \mu\text{g/L}$ 、トリクロロ酢酸で $2 \mu\text{g/L} \sim 3 \mu\text{g/L}$ 程度となるサンプルが多かった。処理場ごとの傾向は特にはないが、TD 処理場のトリクロロ酢酸がやや高かった。TD 処理場は、純酸素曝気を用いている処理場で平成 9 年版下水道統計によれば、TD 処理場の塩素平均注入率が 0.69mg/L で他の多摩川系処理場よりもやや高い特徴があったが、これらの特徴とハロ酢酸濃度との間の関係は不明であった。今回測定した下水処理場の処理水に含まれるトリクロロ酢酸の平均値は $3.3 \mu\text{g/L}$ で標準偏差は $1.9 \mu\text{g/L}$ ($n=17$) であった。また、同じく処理水に含まれるジクロロ酢酸の平均値は $0.84 \mu\text{g/L}$ で標準偏差は $0.57 \mu\text{g/L}$ ($n=17$) であった。

図-4～5 に示すように、河川水中のジクロロ酢酸はほとんど検出されないか、検出されてもわずかである一方、トリクロロ酢酸については、多摩川中流域の本流からは、ほぼコンスタントに $0.4 \mu\text{g/L} \sim 1 \mu\text{g/L}$ の範囲で検出された。これらの河川水中の濃度は、下水処理水に比較すれば濃度は低かった。また、拝島橋、小作の多摩川上流部および比較的清浄な秋川、平井川では、 $0.05 \mu\text{g/L}$ 以下の濃度であった。一方、支流のうちでも比較的人為的影響を受けていると考えられる野川、谷地川、平瀬川では、 $0.2 \mu\text{g/L}$ 以上の濃度で検出された。以上のことから、清浄な河川にはハロ酢酸は検出されないか、されても低濃度であり、一方、人為的な影響を受けた河川ではハロ酢酸が検出されることがわかった。

多摩川中流域には、本川の水質が汚濁小河川の影響を受けにくくする目的で、4 箇所に河川敷などを利用した礫間接触酸化式河川浄化施設が設置されている。その効果をハロ酢酸の点から調べたものが、図-6 である。いずれの地点でも、ジクロロ酢酸の濃度は低かったので記載していない。トリクロロ酢酸で

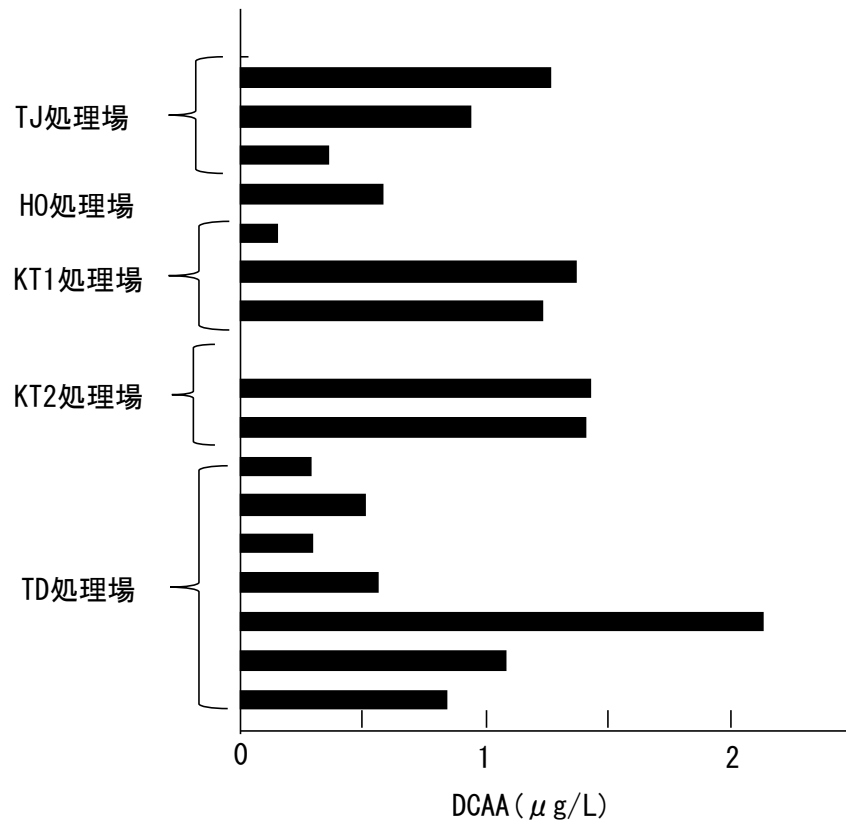


図-2 下水処理水中のジクロロ酢酸濃度

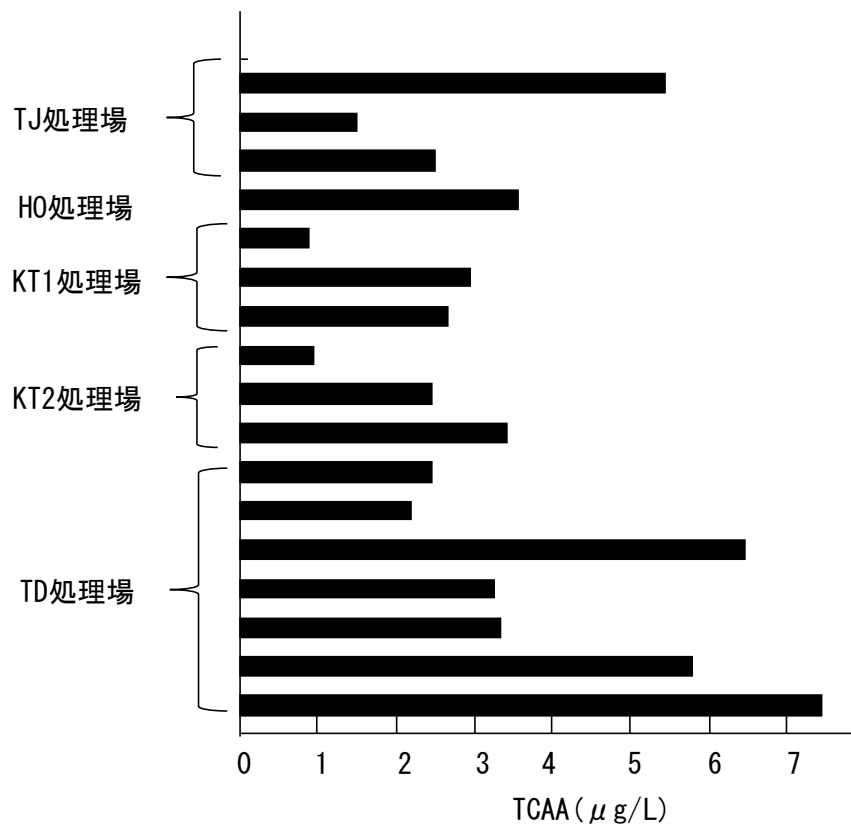


図-3 下水処理水中のトリクロロ酢酸濃度

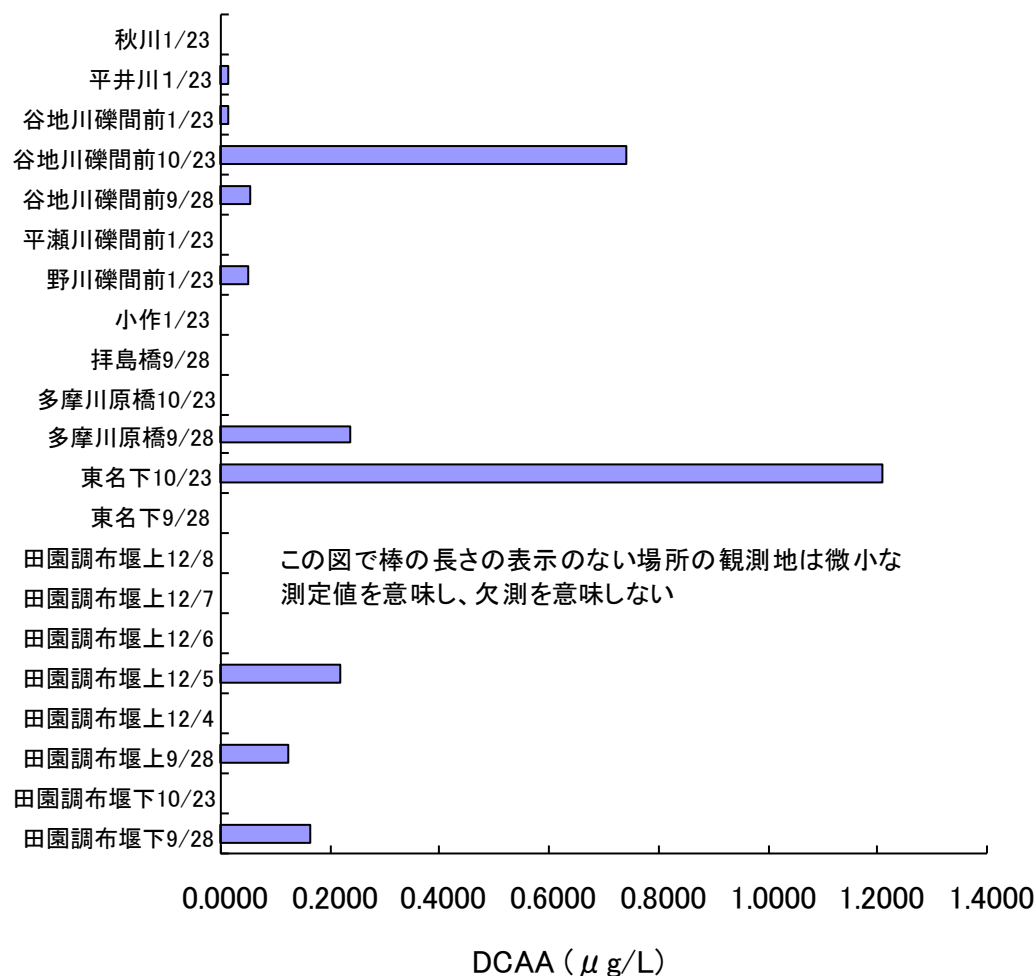


図-4 河川水中のジクロロ酢酸濃度

見ると、いずれの浄化施設においても浄化効果は小さく、野川、谷地川のケースでは10%以下の効果しかなく、河川の礫間接触式の浄化施設では、トリクロロ酢酸の除去は多く望めないことがわかった。

表-2 に国分寺市内の井戸水について測定した結果を示すが、地下水からは、ハロ酢酸類は検出されなかった。

図-7 に MG 処理場において、下水処理場における測定結果を示す。下水処理場流入水は、ジクロロ酢酸を $10 \mu\text{g/L}$ 以上含んでおり、トリクロロ酢酸よりも量的に多かった。この特徴は、ひろく水道水に観察されるものであり、この下水流入水の濃度レベルは、おおむね、本調査期間に調査した目黒区内の水道水質 (DCAA: $2.5 \mu\text{g/L} \sim 8.1 \mu\text{g/L}$, TCAA: $3.9 \mu\text{g/L} \sim 11.5 \mu\text{g/L}$) と同じであることから、下水処理水中のハロ酢酸の起源は水道水であることが考えられる。また、処理の過程で、ハロ酢酸のうちジクロロ酢酸については分解が進むが、トリクロロ酢酸については分解が遅く、それが下水処理水中のハロ酢酸として検出されたと考えられる。また、消毒後の濃度と消毒前の濃度を比較すると、下水処理水の消毒においても、わずかにハロ酢酸濃度は増加した。硝化の進んでいないアンモニアを含んだ処理水を結合塩素で消毒してもそれほど多量のハロ酢酸が生じないとのこれまでの報告¹²⁾と整合した結果であった。

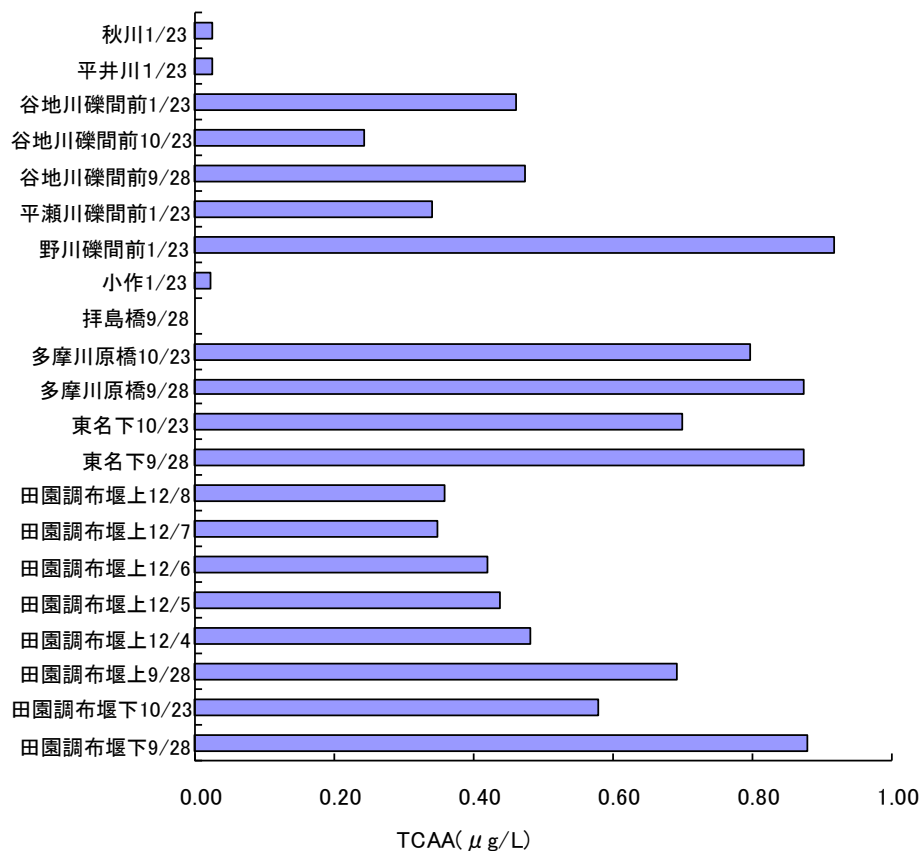


図-5 河川水中のトリクロロ酢酸濃度

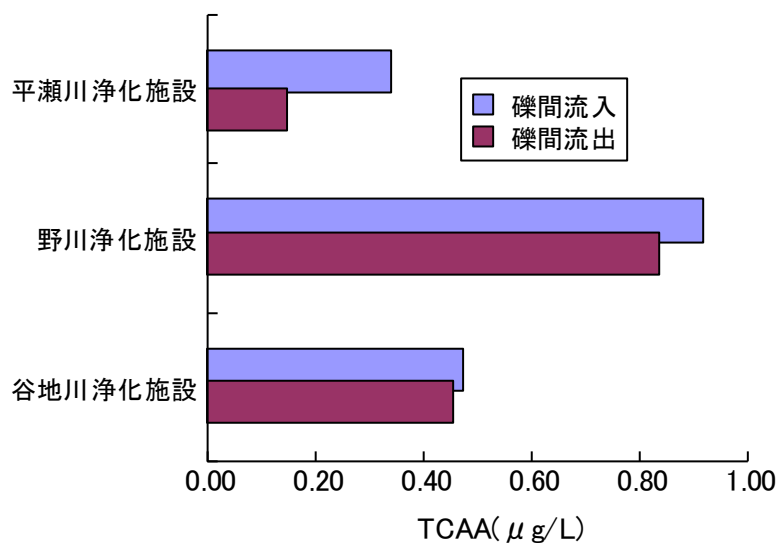


図-6 礫間接触酸化河川浄化施設でのトリクロロ酢酸の濃度変化

表-2 井戸水の中のトリクロロ酢酸，ジクロロ酢酸濃度

	真姿	国分寺	もみじ公園	西町	(純水)	(水道水)
MCAA	0	0	0	0	0	0
MBAA	0	0	0	0	0	0
DCAA	0	0	0	0	0	2.53
TCAA	0	0	0	0	0	4.30

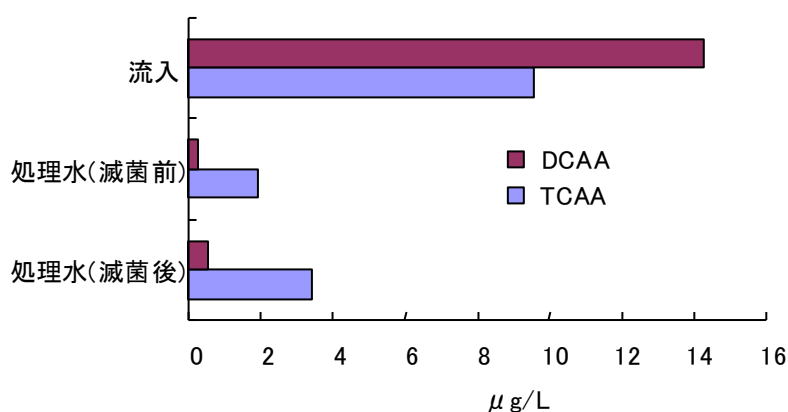


図-7 MG 下水処理場でのハロ酢酸の流入濃度，放流濃度

4. まとめ

- 1) 今回測定した下水処理場の処理水に含まれるトリクロロ酢酸の平均値は $3.3 \mu\text{g/L}$ で標準偏差は $1.9 \mu\text{g/L}$ ($n=17$) であった。また、同じく処理水に含まれるジクロロ酢酸の平均値は $0.84 \mu\text{g/L}$ で標準偏差は $0.57 \mu\text{g/L}$ ($n=17$) であった。また、本川上流域や秋川、平井川、井戸水からはハロ酢酸類はごく微量の検出もしくは、検出されなかった。
- 2) 河川高水敷に設置されている礫間接触酸化式河川浄化施設(色度の除去率が平均 31%)でのトリクロロ酢酸の除去率は平均 23%であった。
- 3) ハロ酢酸の水道水濃度の調査および下水処理場内の調査から、下水処理水に見出されるハロ酢酸のほとんどは、水道水の消毒によって、水道水にもともと含まれていたものが下水処理場に流入し、下水処理場でジクロロ酢酸はかなり分解を受けるがトリクロロ酢酸の一部が活性汚泥では分解しきれずに処理水に残留するものであることがわかった。下水処理水の消毒で作られるハロ酢酸は調査した処理場では少量であった。
- 4) ハロ酢酸の河川での挙動を調べるために、塩化物イオン濃度により流量バランスを作成し解析したところ、多摩川のハロ酢酸濃度はおおむね下水処理水の単純希釈によって表現できることがわかった。

参考文献

- 1) Harish Arora, Mark W. LeChevallier, and Kevin L. Dixon (1997): DBP occurrence survey, Jour. Ame. Wat. Works Assoc., June 1997, 60-68.
- 2) P. C. Singer (1999): Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products, Wat. Sci. Technol., 40, 9, 25-30.
- 3) 吉村千洋, 福士謙介, 熊谷幸博, 佐藤義秋, 海田輝之, 大村達夫 (1998): オゾン消毒下水処理放流水を受容する河川の底生動物相に関する研究, 水環境学会誌, 21, 9, 609-615.
- 4) Hossein Pourmoghaddas and Alan A. Stevens (1995): Relationship between trihalomethanes and haloacetic acids with total organic halogen during chlorination, Wat. Res., 29, 9, 2059-2062.
- 5) 杉野邦雄, 堀本能之, 高津章子(1994): 海水の塩素処理で生成するジブロモ酢酸の分析, 水環境学会誌, 17, 5, 338-343.
- 6) Anne-Sophie Allonier, Michel Khalanski, Valerie Camel and Alain Bermond (1999): Characterization of chlorination by-products in cooling effluents of coastal nuclear power stations, Marine Pollution Bulletin, 38, 12, 1232-1241.
- 7) Wang-Hsien Ding, Jennifer Wu, Marco Semadeni and Martin Reinhard (1999): Occurrence and behavior of wastewater indicators in the Santa Ana river and the underlying aquifers, Chemosphere, 39, 11, 1781-1794.
- 8) Shinya Hashimoto, Tadashi Azuma, Akira Otsuki (1998): Distribution, Sources and stability of haloacetic acids in Tokyo Bay, Japan, Environment Toxicology and Chemistry, 17, 5, 798-805.
- 9) Yasuo Takahashi, Sueko Onodera, Masatoshi Morita (2000): Characterization and determination of halogenated organic compounds in river water and drinking water, Journal of Environmental Chemistry (Japanese journal), 10, 2, 273-280.
- 10) 角谷直樹, 山本耕司, 福島実 (1997): 各種排水中のハロ酢酸濃度と河川中の汚染レベルに対する影響, 第6回環境化学討論会 講演要旨集, 73-74.
- 11) 竹田 茂, 稲葉 章(1999): 生活排水処理施設から排出される塩素消毒処理水中のトリハロメタンおよび全有機ハロゲン, 水環境学会誌, 22, 6, 472-478.
- 12) Menahem Rebhun, Lilly Heller-Grossman, Josepha Manka (1997): Formation of disinfection byproducts during chlorination of secondary effluent and renovated water, Wat. Env. Res., 69, 6, 1997, 1154-1161.
- 13) 竹田 茂, 浅野寛子, 岩堀恵祐(2000): 生活排水の塩素処理副生成物生成能の高度処理による低減効果, 水環境学会誌, 23, 3, 155-160.
- 14) M. Berg, S. R. Muller, J. Muhlemann, A. Wiedmer, R. P. Schwarzenbach (2000): Concentrations and mass fluxes of trifluoroacetic acid in rain and natural waters in Switzerland, Environmental Science and Technology, 34, 13, 2675-2683.
- 15) D. A. Ellis, M. L. Hanson et al. (2001): The fate of persistence of trifluoroacetic and chloroacetic acids in pond waters, Chemosphere, 42, 309-318.
- 16) 金子光美(編著)(1996): 水質衛生学, 技報堂出版, 94-95.

本研究に関連した研究発表

- (A) 名本伸介, 浦瀬太郎, 根橋和哉 (2002): ハロ酢酸類の下水処理過程および水環境中における挙動, 水環境学会誌, 25, 5, 285-288. [ノート]
- (B) 根橋和也, 宮下健一郎, 浦瀬太郎 (2001): 河川水に含まれるハロ酢酸類の下水処理水のマーカーとしての可能性, 土木学会年次学術講演会, 56, VII-062.
- (C) 名本伸介, 浦瀬太郎 (2002): 下水処理過程でのハロ酢酸の挙動, 水環境学会年会講演集, 36, 391.