

学 位 論 文 題 名

消毒副生成物からみた塩素処理の評価に関する研究

学位論文内容の要旨

水道における塩素処理は、病原性微生物を消毒する等、水道水の安全を確保するために行われてきた。しかし、都市への人口集中や工業化が原因でもたらされた水道原水の水質悪化は塩素注入率の増加を招き、その結果、塩素と有機物とが反応して生成するトリハロメタン等塩素処理副生成物が水道水に存在することが明らかになった。また、環境汚染に起因する化学物質も水道原水中に流入すると塩素処理の影響を受けて、水道水中では原体とは異なる副生成物に変化することも顕在化してきた。このように水源汚染がもたらす化学物質のみならず様々な塩素処理副生成物が水道水中から検出されるようになるとともに、これらの毒性影響も明らかになり、水道水を飲料することによる健康影響リスクの制御と管理が求められるようになってきた。このような水道水を飲料することによる健康影響リスクの低減には、水源環境の整備と原水水質を考慮した浄水システムの見直しという工学的な対策が図られるべきであると考える。

本研究の目的は、水道は飲料水の安全性を確保するものであり、そのためには消毒は必須であるという立場から、塩素処理で生成する副生成物の特性と毒性影響、ならびに浄水処理における制御性を明らかにしたうえで、塩素処理副生成物からみた浄水プロセスの水質管理のあり方、ならびに水源管理のあり方を提示することにある。

水道の塩素処理副生成物の評価にあたっては、副生成物の種類が多く、それらの生成原因も複数の要因が関与するので、個々の物質に対して管理目標を設定するのが難しく、そのため水道での管理指標を設定する必要がある。水道水の実態調査結果から、検出された主要な塩素処理副生成物は、疎水性物質がトリハロメタン、親水性物質がハロ酢酸であり、これらは全有機ハロゲン化合物（TOX）の構成比の20～30%と最も高いこと、両者は発ガン性等の毒性影響がほぼ同等であること、さらに高度浄水プロセスでの処理性に差異が認められること等から双方を塩素処理副生成物の水質管理指標物質に定めた。

塩素処理副生成物の生成反応には、塩素注入率、反応時間、pH、水温、有機物の質と濃度等が関与する。水道原水と浄水プロセスでは、これらの要因は刻々と変化するので水道水中のTHM等の濃度を測定しても得られる情報としての価値は低い。そこで、副生成物生成反応の各要因と要因間との関係と浄水プロセスでのこれらの変動範囲を明らかにした上で、一定条件で原水を塩素処理し、生成した水質管理指標物質濃度を有機ハロゲン化合物生成能として定義し、生成原因前駆物質の質と量の評価指標とした。

水道水源や浄水プロセスで生成原因物質を効率良く制御するには、生成原因物質の物理化学的性状から除去対象をどこに設定するか定めなければならない。フミン質を構成する化合物のTHM生成能等の測定結果では、水溶性の芳香族化合物が水中の主要な塩素処理

副生成物原因物質であり、除去対象であることを明らかにした。

塩素処理副生成物を低減する抜本的な対策は、公共用水域への各種排水の原因物質負荷量の削減にある。水道水源での塩素処理副生成物原因の発生メカニズムとその挙動を水源の種類毎に検討した。相模川水系をモデル河川として原因物質発生量の流出・流達解析を行った結果、相模川本川では自然由来の生成原因物質負荷量は全体の12.9%であり、残りが人為由来で、その内訳の主要な発生源は生活系が28.8%と最も多く、流域の生活排水処理対策を実行することが水道の塩素処理副生成物原因物質の負荷削減策であることを明らかにした。また、相模川上流の相模湖では、富栄養化で発生したラン藻類の*Microcystis* sppの増殖が生成原因物質の増加に寄与していた。*Microcystis aeruginosa*の純粋培養実験では、増殖初期は藻体が、減衰期には細胞外代謝物と細胞分解物が生成原因物質になっていた。したがって、富栄養化が進んだ湖沼やダムが水源の場合は、藻類発生の監視と藻類ならびに細胞内から排出する有機物の処理が重要な対策となることを明らかにした。

活性汚泥法は下水の主要な処理方法である。活性汚泥法では懸濁成分に起因する塩素処理副生成物原因物質はほぼ除去できるが、溶解成分に起因する部分はほとんど除去できず、生物処理の処理限界は約50%であった。したがって、下水の未普及地域が下水道の処理区域になると、公共用水域に排出される塩素処理副生成物原因物質は約半分に低減されるが、溶解性有機物に由来するものは依然除去されないまま公共用水域に残留するため、水道の浄水プロセスで塩素処理副生成物対策をせざる得ないことも明らかにした。

一方、我国の水道水中には臭素を含んだ塩素処理副生成物がしばしば検出される。有機臭素化合物は、原水中の臭素イオンが塩素処理で酸化されて次亜臭素酸に変化し、次亜塩素酸と競合反応して水中の有機物と反応して生成する。また、実際の水道原水の塩素イオン濃度を基に臭素イオン濃度を求めると、その上限値である1mg/l以下の条件下における塩素注入量と臭素イオン濃度の実測値から常温(20℃)時と最大時の塩素処理副生成物量を塩素注入率の関数として予測する実験式を確立した。

化学物質は製品化の事前審査で、環境中での易分解性が考慮されて使用が許可されるが、浄水プロセスでの変化や制御性は考慮されていないのが現状である。開放系環境で使用される化学製品のうち農薬とアクリルアミド系高分子凝集剤を環境汚染物質の対象として水道プロセスで塩素処理を受けた場合の副生成物の評価を行った。

農業地域を集水域とする原水と水道水からは多種類の農薬が検出された。水中の残留農薬は通常の浄水処理では除去されず浄水に移行するものと、塩素処理で分解し、分解物が浄水に移行するものに分類できた。とくに、有機リン系農薬は塩素で容易に分解され、原体よりも毒性が高いオキソン体に変化し、残留塩素共存下での安定性も高いことを明らかにした。

アクリルアミド系高分子凝集剤は各種の水処理に多用されている。高分子凝集剤を用いた凝集処理では、不純物のアクリルアミドモノマーは凝集作用に関与せず、そのまま処理水中に残留する。これらは水道水源のように微生物量の少ない環境下では分解が遅く、残留し易いため、工場排水等が流入する水道原水では、諸外国の飲料水基準のアクリルアミドモノマー濃度0.25 µg/lを上回ることがあった。水中の未凝集のアクリルアミド系高分子凝集剤やモノマーは、塩素処理により分解され、主な副生成物として動物実験で毒性が確認された2,3-ジクロロプロピオン酸等を生成した。また、水道原水中からは環境汚染に由来するアルデヒドが検出されるが、塩素処理過程を経るとさらに酸化副生成物としてアルデヒド生成量が増加するので、これらの環境化学物質に対する監視体制の強化を指摘した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 丹 保 憲 仁

副 査 教 授 田 中 信 壽

副 査 教 授 渡 辺 寛 人

## 学 位 論 文 題 名

### 消毒副生成物からみた塩素処理の評価に関する研究

本論文は、飲用水の疫学的安全性を確保するために最も重要なプロセスである塩素処理の際、水中のフミン質等との反応によって生ずる塩素化有機化合物等の反応副生成物の種類、特性とその毒性、ならびにその生成を制御するための水源管理と水処理の方策について述べたものである。

まず、浄水過程における塩素処理で生成するトリハロメタン類やクロロ酢酸などのさまざまな疎水性・親水性の有機塩素化合物やアルデヒド類などの酸化物の種類や存在状態を明らかにし、それらの前駆物質としてのフミン質やその他のさまざまな有機物が塩素処理によって副生成物としての塩素化有機化合物等を生成する過程を明らかにし、その生成能を評価した。

その結果、疎水性有機ハロゲン化合物であるトリハロメタン（THM）と親水性有機ハロゲン化合物である抱水クロラール、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸ならびに有機ハロゲン化合物の総合指標である全有機ハロゲン化合物（TOX）を塩素処理副生成物の水質管理指標として選択し、さまざまな構成成分の挙動を、得られた生成機構による知見から評価することに成功した。

ついで、公共用水域に流出する前駆物質の存在状態と有機ハロゲン化合物の生成の関係を多くの河川水や下水処理場の処理水について調査し、富栄養化した湖沼での藻類増殖と有機ハロゲン化合物の生成の関係や、下水処理場における生物処理が前駆物質の生成と抑制にどのように関わってくるかを明らかにし、また、河口域における臭素の存在が他の流水域の水に比してTHMの生成量を大きく増すことを明らかにしてその機構を論じ、定量的な評価法を確立するなど、河川汚濁と有機ハロゲン化合物の生成の関係を広汎な検討に基づき初めて明確にした。

さらに、近年新たに大きな問題となってきた農薬や、合成高分子凝集剤などの合成有機化合物がどのように水系に存在し、塩素処理によってどのように変成するか等、水源における微量合成有機化合物の塩素化によってもたらされる状態を初めて明らかにし、リスク管理のための道筋を示した。

これを要するに本論文は、ここ十数年間環境工学分野でその重要性が急速に認識されてきたリスク管理の問題の中で、最も大きな問題として取り上げられた塩素処理副生成物に関わる評価と制御の方法を系統的に提案し、この分野の知見を格段に拡大したもので、衛生工学、水環境工学の進歩に寄与するところ極めて大である。よって、著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。