

## GC-MS を用いた下水およびその活性汚泥処理水の トリハロメタン生成能の測定

高 島 正 信\*

### Measurement of Trihalomethane Formation Potential of Wastewater before and after Activated Sludge Treatment by GC-MS

Masanobu Takashima

Disinfection with chlorine has been applied to the effluent of municipal wastewater treatment plants in Japan. This is epidemically inevitable, but the chlorination has been found to produce toxic chlorinated organic compounds, such as trihalomethanes, which are believed to be even carcinogenic.

In this study, the trihalomethane formation potential (THMFP) of wastewater influents and effluents of activated sludge processes was measured by GC-MS with a head space sampler. The effluents of sequential batch and conventional activated processes showed less THMFP than the influent made with a soluble artificial wastewater. This could be attributed by less reactive SS in the effluents. The effluent of the conventional activated process treating real wastewater showed the highest THMFP. Real wastewater appears to contain a large quantity of fomic acids, which are possible trihalomethane precursors.

#### 1. はじめに

環境中の有害有機物質を高感度、広範囲に測定する装置としてGC-MS（ガスクロマトグラフ質量分析装置）が広く利用されており、本学衛生工学実験室でも平成7年度の私大助成により設置したばかりである。この装置によって検出できる物質は無数にあるが、衛生工学の分野では水道水中におけるトリハロメタンで代表される有機塩素化合物の測定に頻繁に適用され、その測定方法が最も確立されている。

ところで、トリハロメタン等の有害な有機塩素化合物は、難分解性有機物質と消毒の目的で注入される塩素が反応して副次的に生成される。我が国では、水道水のみでなく下水処理水も塩素消毒が施されるが、それにより当然、有機塩素化合物が生成されている。この処理水が環境中に放流され、現在ではその後、水資源として様々な目的で再利用されるようになっている。なかには再び水道水源として高度に循環利用される地域も存在する。したがって、環境や我々の健康を良好に保つためには、塩素処理による有機塩素化合物の生成条件を十分に把握するとともに、その生成を抑制する手段を見い出しておくことが望ましいことは言うまでもない。

そこで本研究は、GC-MSによりトリハロメタン生成能（THMFP）を測定し、下水および活性汚泥処理の種類によるTHMFPの違いを比較検討してみたので、ここに報告する。

---

\* 建設工学科 土木工学専攻

## 2. 概説

### 2. 1 GC-MS<sup>1)</sup>

この装置は、多成分が混在している試料を単一成分に分離するGC（ガスクロマトグラフ）部と、各成分をマススペクトル等により同定・定量するMS（質量分析器）部から成る。

単離された物質にイオン化部で電子を衝突させてイオンをつくり、直流電圧で加速しイオン分析管で磁場または電場をかけるとイオンの飛ぶ方向が曲がる。この曲率はイオンの質量と電荷の比 $m/z$ により異なる。電場または磁場を順次変位させることにより $m/z$ の小さなイオンから順にイオン検出部に到達させる。各 $m/z$ のイオン量を検出部で測定し、イオン強度と $m/z$ の関係を示すマススペクトルを得る。これは個々の物質に特有であるので、データ解析して物質を同定し、イオン強度から定量する。

適切なサンプル前処理装置と組み合わせることによって、水、大気、汚泥等あらゆる試料中の微量有機物質の測定に適用することができる。また最近では、分離手段としてGC以外にもLC（液体クロマトグラフ）やICP（高周波プラズマ発光分光装置）にMSが組み合わせられたLC-MSやICP-MSも普及し始めており、MSを利用した適用範囲はますます広がっている。

### 2. 2 トリハロメタン、トリハロメタン前駆物質およびトリハロメタン生成能<sup>1)</sup>

通常、水道水中の「トリハロメタン」とは、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およびブロモホルムの総称で、これらは水中の有機物質と消毒剤の遊離塩素が反応して生成される副生成物であり、全有機ハロゲン化合物の1/4～1/5を占める。

これを生成するもとになる有機物質は「トリハロメタン前駆物質」と呼ばれる。トリハロメタン前駆物質には、フミン質、蛋白質、アミノ酸、藻類、パルプ工場排水中のリグニン、下水処理水中の有機物等がある。また、「トリハロメタン生成能」とは、一定の条件（20℃、pH7±0.2、塩素接触24時間後の遊離残留塩素1～2mg/ℓ）で試料の塩素処理を行って生成したトリハロメタン量をいい、トリハロメタン前駆物質の指標となる。

トリハロメタンの毒性に関しては、クロロホルムは消化管や肺から吸収され、肝臓や腎臓の機能障害を起こし、発ガン性を示す可能性がかなり高いとされ、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタンおよびブロモホルムは消化により吸収され、肝臓で酸化されて生体成分と反応して毒性を発現すると推定されているが、有用な情報はない。発ガン性の疑いもあるが証拠は不十分である。

## 3. 実験および分析方法

### 3. 1 下水および活性汚泥処理水

#### 1) 人工下水とその活性汚泥処理

人工下水は、ペプトン-肉エキスを主体として無機栄養塩を補強した複合基質であり、この組成を表-1に示す。

回分式活性汚泥法の実験装置には、塩ビ製20ℓの完全混合型のリアクターを用いた。その運転条件は、水理学的滞留時間

表-1 人工下水の組成

ペプトン	200mg
肉エキス	133mg
NaCl	10mg
KCl	4.7mg
CaCl <sub>2</sub>	4.7mg
MgSO <sub>4</sub>	3.3mg
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7.0mg
NaHCO <sub>3</sub>	250mg
水道水	1000ml

(HRT) 1日、汚泥滞留時間 (SRT) 20日、1日4サイクル (1サイクル6時間のうち始めの3時間が流入・反応工程、次の3時間が沈殿・排水工程) で、窒素およびリンの除去能力を持たせるために間欠曝気 (OFF40分、ON20分) を組み込んである。BOD-SS負荷は約0.13kg/kg・日であり、その他の詳細については文献2) を参照のこと。

標準活性汚泥法の実験装置は、同じく塩ビ製のエアレーションタンク10ℓと沈殿池6ℓが組み合わされた室内実験用のもので、BOD-SS負荷約0.4kg/kg・日、SRT1.0日で運転した。

## 2) 実下水とその活性汚泥処理

これらは福井市内のS浄化センターより採取したもので、この浄化センターは合流式の下水排除方式で市中心部をカバーし、処理方式としては標準活性汚泥法を採用している。エアレーションタンクへの流入水として最初沈殿池越流水 (以下、初沈越流水) と標準活性汚泥法処理水として最終沈殿池越流水 (塩素消毒前) を採取した。

## 3. 2 測定および分析方法

### 1) トリハロメタン生成能<sup>3)</sup>

- a. 水温20℃に調整した試料200mlを6個の300mlビーカーに採り、全てに予備試験 (処理時間1時間) で求めた塩素添加濃度の次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加する。
- b. 各ビーカーに次亜塩素酸ナトリウム溶液を0mg/ℓ、1mg/ℓ、2mg/ℓ、3mg/ℓ、4mg/ℓ、5mg/ℓと段階的に加え、直ちに硫酸 (1+4または1+40) または水酸化ナトリウム (1mol/ℓまたは0.1 mol/ℓ) でpHを7.0±0.2に調整する。
- c. これらをポリテトラフルオロエチレン張りシリコンゴム栓つきスクリーキャップねじ口瓶100mlに満水に採り、密栓して20±0.5℃に保った恒温槽に24±2時間静置し、これらを試験溶液とする。
- d. この試験溶液の遊離残留塩素を測定し、遊離残留塩素が1~2mg/ℓの試験溶液は直ちに塩酸 (1+1) 2滴でpH2以下とし、更にL (+) -アスコルビン酸で残留塩素を除去する。
- e. その後、試験溶液10mlを用いてトリハロメタン濃度をヘッドスペースサンプラー (HSS) 付きキャピラリーカラムGC-MSで測定する。その操作条件を表-2~3に示す。

一般に、定量下限はクロロホルム：0.05μg/ℓ、ジクロロプロモメタン：0.1μg/ℓ、クロロジプロモメタン：0.1μg/ℓ、プロモホルム：0.1μg/ℓと報告されている (試料量5ml)。

### 2) その他の分析方法

一般的な水質性状を把握するために、トリハロメタン生成能の測定と同時に全有機炭素 (TOC、島津TOC-500) と浮遊物質 (SS、下水試験方法<sup>4)</sup>) を測定した。

## 4. 実験結果および考察

各下水試料水について、計2~3回行った水質測定の結果を平均値を用いて表-4に示す。また、単位TOC量当たりのTHM生成量 (THM/TOC) をTHMFPの指標として図-1に示す。

原水として人工下水を使用した場合、流入水よりも処理水の方がトリハロメタン生成能がやや低下している。これは、処理水中のTOCのかなりの部分を占めるSS成分が塩素と反応しにくい

表-2 HSSの操作条件

機種	HPヘッドスペースサンプラー (Hewlett Packard)	
設定温度	オープン温度	60℃
	ループ温度	130℃
	トランスファーライン温度	200℃
設定時間	GCサイクル時間	70min
	バイアル平衡時間	30min
	加圧時間	0.5min
	ループ投入時間	0.01min
	ループ平衡時間	0.05min
	注入時間	1.0min
	設定圧力	6 psi 一定 (GCヘッド圧力で設定)
		10 psi (GC-AUX-EPCで設定)
攪拌速度	高	
サンプル量	10ml (バイアル容量20ml, 3gNaCl含)	

表-3 GC-MSの操作条件

ガスクロマトグラフ	機種	HP6890シリーズ (Hewlett Packard)
	カラム	HP-624, 60m×0.32mmID×1.8μm
	オープン温度	40℃(7min)~8℃/min~180℃(0min)~15℃/min~250℃(1min)
	キャリアガス	He, 1.2ml/min (一定流量)
	インターフェース温度	260℃
	注入温度	200℃
	注入方法	スプリット (3:1)
	質量分析器 機種	HP6890シリーズ (Hewlett Packard : 四重極型)
	オートチューンタイプ	最大感度、ピーク幅0.5 (オープン温度150℃)
	溶媒待ち時間	8.0min
質量分析器	イオン化電圧	200mV
	モニターイオン	Chloroform, Bromodichloromethane : 83, 85
		Dibromochloromethane : 129, 127, Bromoform : 173, 91

表-4 測定結果

下水の種類	試料	クロホルム	ブロメジ	ジブロメ	ブロホルム	THM	TOC	SS	THM TOC
		μg/l	μg/l	μg/l	μg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
人工下水	原水	52.7	1.6	N.D.	N.D.	54.3	11.2	...	4.9
	回分式活性汚泥処理水	88.0	16.0	4.1	0.1	108	23.5	6.8	4.6
	標準活性汚泥処理水	28.9	8.5	4.6	2.8	44.8	13.5	19.7	3.3
実下水	初沈流出水	31.1	1.9	N.D.	N.D.	33.0	9.9	11.3	3.3
	標準活性汚泥処理水	58.3	11.7	0.9	N.D.	70.9	9.7	9.1	7.3

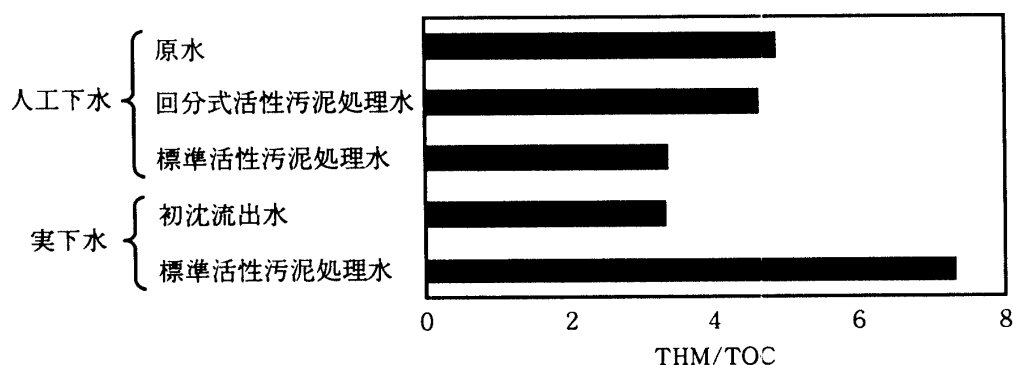


図-1 下水およびその活性汚泥処理水のトリハロメタン生成能

ためであると推測され、人工下水にはSS成分が含まれないために直接的な比較が困難である。また、人工下水について回分式と標準法の活性汚泥処理水を比較すると、回分式処理水のトリハロメタン生成能が高くなった。負荷が低く汚泥滞留時間が長い回分式の方が普通、活性汚泥が分解して生成された溶解性物質の割合が高く、それが前駆物質として作用した可能性があるが、この場合も標準法の処理水に多量に流出したSS成分がTHMFPを押し下げていることも考えられる。

実下水の場合には、標準活性汚泥法処理水のトリハロメタン生成能が流入水に比べておよそ2倍と大きく増加している。両試料のSSレベルは同様なので、最も有力なトリハロメタン前駆物質となりうるフミン酸が実下水に豊富に含まれており、これが活性汚泥法ではほとんど処理されないために処理水においてこのように高いTHMFPが発現したと思われる。また、これが人工下水処理水よりも実下水処理水でTHMFPが高かった理由であると思われる。

同様な結果は、山田ら<sup>5)・6)</sup>、Suzukiら<sup>7)</sup>によっても報告されている。下水に元々含まれるフミン酸や微生物の代謝産物または分解生成物のような難分解性物質の比率が高まるほど、THMFP、すなわちトリハロメタン前駆物質量は高いようである。よって、今回の結果のように汚泥滞留時間が長い回分式活性汚泥法の処理水が標準活性汚泥法の処理水よりTHMFPが高くなっても不思議ではない。

しかしながら、この現象は下排水処理に非常に大きな問題を投げかけることになる。生物処理では、生物学的に易分解性の物質が除去され、処理水には難分解性の物質が残存する。また、一般に汚泥滞留時間が長いほど安定性に優れ、良好な処理水を生み出せる。ところが、生物処理が施されてそれが進行するほど、また汚泥滞留時間が長いほど生物学的に難分解な物質が増えTHMFPが高くなってしまふことは、下排水処理に望ましい条件と逆行してしまふことになる。このような場合、多少の運転操作の変更だけで生物処理後のTHMFPを抑えることは難しく、有機塩素化合物の生成が少ない別の消毒剤を用いたり、生成した有機塩素化合物を別途除去する単位操作を付加したりすることは可能であるが、いずれの対策を採用しても負担が大きくなってしまふことは否めない。

## 5. まとめ

本研究では、GC-MSを用いることにより各種下水およびその活性汚泥処理水のトリハロメタン生成能の測定を行った。その結果、人工下水については標準活性汚泥法および回分式活性汚泥法の処理水の方が人工下水よりややTHMFPが低くなったが、これには人工下水に含まれておらず、処理水だけに含まれるSS成分が影響した可能性がある。実下水については、標準活性汚泥処理水のTHMFPが他に比較して圧倒的に高く、実下水に含まれ、活性汚泥法によって除去されないフミン酸が主なトリハロメタン前駆物質であったと考えられる。今後は、別の前処理装置を組み合わせることによって様々な試料に適用し、GC-MSの環境への応用をさらに広げていく予定である。

## 参考文献

- 1) 真柄泰基監修：水道水質ハンドブック、日本水道新聞社、1994.
- 2) 饗場正知、堀内敬一、不破高志：回分式活性汚泥法におけるスポンジ担体投入の効果について、福井工業大学卒業論文、1996.
- 3) 環境庁水質保全局水質規制課監修：新しい排水基準とその分析法、環境化学研究会、1994.
- 4) (社)日本下水道協会：下水試験法方法－1984年版－、1984.
- 5) 山田春美、宗宮功：活性汚泥に係わる有機塩素化合物前駆物質、水質汚濁研究、Vol.8、p.223-232、1985.
- 6) 宗宮功、山田春美：有機塩素化合物反応生成量からみた生物処理に係わる前駆物質の特性、水道協会雑誌、Vol. 55、No. 2、p.20-26、1986.
- 7) N. Suzuki and J. Nakanishi : Total organic halogen (TOX) formation potentials in activated sludge treatment and small rivers, Journal WPCF, Vol. 59, p. 767-773, 1987.

(平成9年12月4日受理)