

II-529 海水中におけるモノクロロアミンの減衰、および残留酸化性物質の生成とその毒性

宮崎大学工学部 正会員 鈴木祥広
 宮崎大学工学部 学生員 高見 徹
 宮崎大学工学部 正会員 丸山俊朗

1. はじめに

公衆衛生の観点から病原性微生物を含む下水処理水の殺菌は不可欠であり、遊離塩素(次亜塩素酸)を注入している例が多い。このとき、アンモニア存在下で遊離塩素を加えるとアンモニアと遊離塩素が反応して結合型塩素の一つであるモノクロロアミン(NH_2Cl)が生成される。これまで NH_2Cl は、遊離塩素(OCl_2 、 HOCl)と比較して殺菌力が低いと考えられてきた。しかし、水生生物、特にノリに対する毒性試験によって、クロロアミンが有害であり、都市下水処理水に含まれる最も重要な有害性物質が NH_2Cl であることを明らかにしている。¹⁾我が国の下水処理施設は海に隣接していることが多く、 NH_2Cl を含む処理水が絶えず沿岸域に放流されており、沿岸生態系に与える影響が危惧されてきている。しかし、海水中における NH_2Cl の挙動に関する知見は極めて少ない。そこで本研究では、塩素殺菌の過程で生成した NH_2Cl を含む下水処理水が沿岸域に流入することを想定し、海水中における NH_2Cl の減衰速度及び、減衰に影響を及ぼす因子を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

(1) NH_2Cl の作製と定量

次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)と塩化アンモニウム(NH_4Cl)を用いて塩素重量(Cl_2):アンモニア重量($\text{NH}_4\text{-N}$)=5:1、pH11の条件下で NH_2Cl を作製した。 NH_2Cl の定量は、インドフェノール青法を利用し次亜塩素酸を加える操作を除いて試水中の NH_2Cl とフェノールを直接反応させて測定した。²⁾

(2) NH_2Cl の減衰

海水は塩分35の人工海水を作製して NH_2Cl 濃度が2~20mg Cl_2/l となるよう添加し、最終的に塩分が30になるようイオン交換蒸留水(DW)で調整した。pHは希塩酸を用いて8.0~8.2に調整した。 NH_2Cl を添加後、所定の時間(1~6時間)に試水を分取して、各々の NH_2Cl 濃度をインドフェノール青法によって測定した。これと平行して、分取した試水中の酸化性物質濃度をヨウ素滴定法によって測定した。放置条件は、流動の影響を避けるため静置とし、水温30℃の暗所とした。さらに、DWおよび、臭化カリウム(KBr)水溶液(60mg Br/l)中における NH_2Cl 濃度ならびに酸化性物質の変化について同様の実験を行なった。減衰速度に影響を与える因子として、水温(7、15、20℃)ならびに塩分(5、15)についても検討した。

(3) NH_2Cl とBrの反応

NH_2Cl の減衰実験と同様にして NH_2Cl が20mg Cl_2/l になるよう海水に添加し、UVスペクトル(210~300nm)の経時的変化を測定した。KBr水溶液についても同様に、UVスペクトルの経時的変化を測定した。

(4) 2次処理水における NH_2Cl の生成

宮崎市K下水処理場の未殺菌処理水について、30分以内に次亜塩素酸を0.5、1.0、2.0、4.0mg Cl_2/l となるよう添加した。接触時間15分間静置後、 NH_2Cl 濃度をインドフェノール青法によって測定した。採水は1994~1995年、数回にわたって不規則的に採水した。なお、4mg Cl_2/l は有効塩素濃度4mg/lの意である。

3. 結果と考察

(1) NH_2Cl の減衰と酸化性物質の残留

Fig. 1には海水、KBr水溶液およびDW(水温30℃)中において、 NH_2Cl 初期濃度が4mg Cl_2/l のときの NH_2Cl ならびに酸化性物質濃度の経時変化を示した。横軸に時間を縦軸に初期 NH_2Cl 濃度に対する

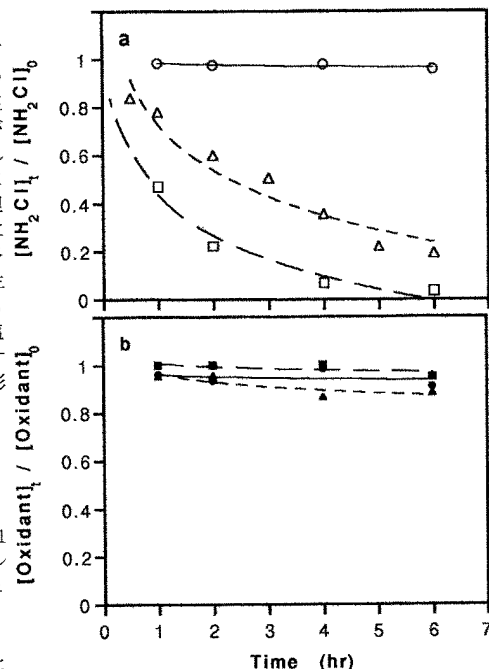


Fig. 1. Changes of monochloramine and oxidant in artificial seawater (S=30), KBr solution (60 mg Br/l) and distilled water.

a, monochloramine, Δ : seawater, $\square$: KBr, $\circ$: DW.
 b, oxidant, $\blacktriangle$: seawater, $\blacksquare$: KBr, $\bullet$: DW.
 Initial concentration of monochloramine: 4.0 mg Cl_2/l .
 Condition, temperature: 30 °C, pH: 8.0-8.2.

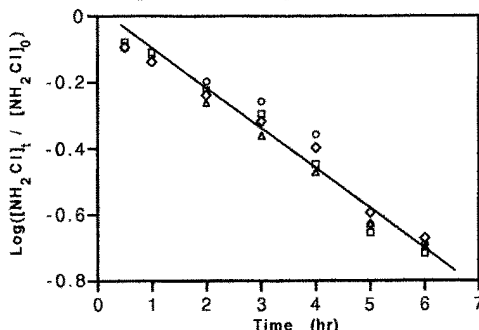


Fig. 2. Time course changes of $\log([NH_2Cl]_t/[NH_2Cl]_0)$ in artificial seawater at 30°C. $[NH_2Cl]_0$ and $[NH_2Cl]_t$ shows the concentration of NH_2Cl at initial and time t, respectively.

Initial concentration of monochloramine,
 $\circ$: 2.0, $\square$: 4.0, Δ : 8.0, $\diamond$: 20.0 mg Cl_2/l .

変化の割合（％）をとった。人工海水中では、 NH_2Cl 濃度は時間とともに低下し、6時間後には初期濃度の20％になった。KBr水溶液中では減衰速度が海水と比較して速く、6時間後には10％以下に低下した。また、DW中では NH_2Cl 濃度は6時間後においても初期濃度の95％が検出され、安定に存在した。

これに対して酸化性物質濃度は、 NH_2Cl が減衰した人工海水及びKBr水溶液中において、6時間後に初期濃度の90％が保持され、 NH_2Cl の減衰と全く異なった傾向を示し、 NH_2Cl が酸化力を有するBr化合物に変化したと考えられる。 NH_2Cl 初期濃度が2、8、20 mgCl_2/l における濃度変化も同様の挙動を示したことから、人工海水及び、KBr水溶液中では NH_2Cl 減衰後も酸化性物質が残留していることが明らかとなった。

（2） NH_2Cl の減衰速度とそれに影響を及ぼす因子

海水中（30℃）における NH_2Cl の各初期濃度における減衰速度（初期濃度に対する割合）の対数値と時間との関係をFig. 2に示した。各濃度における NH_2Cl の減衰速度は初期濃度に依存せず一定の傾向を示し、 $\text{Log}[(\text{NH}_2\text{Cl})_t/(\text{NH}_2\text{Cl})_0] = K_{sw30} \cdot t$ で表され、 NH_2Cl 減衰速度定数、 $K_{sw30} = 0.114\text{h}^{-1}$ が得られた。さらに、水温7、15、20℃の海水における NH_2Cl 減衰速度定数を求め、各温度の逆数に対する速度定数の対数をプロットした（Fig.3）。両者との間には直線関係があり、海水中における NH_2Cl の減衰速度定数は温度に依存し、アレニウスの反応速度式に従った。塩分の異なる海水（5、15）中での NH_2Cl の減衰速度についても測定を行ない、30の結果と比較した。塩分濃度の低下とともに NH_2Cl の減衰速度が低下し、塩分に依存する傾向を示した。Fig. 4に示すように塩分0～30における NH_2Cl 減衰速度定数をプロットした結果、両者間に良い相関関係があることが示された。このことから処理水を含む淡水の流入量の増加は、海水中の NH_2Cl の残留時間が長くなる傾向を示す。

（3）モノクロラミンと臭素イオンの反応

海水に NH_2Cl （20 mgCl_2/l ）を添加して、UV域210～300nmの範囲のスペクトルの経時的変化をFig.5に示した。210nm付近に向かって時間とともに吸光度が増加し、245nmのピークが徐々に緩やかになる傾向を示した。KBr水溶液も海水と類似した挙動をしめた。これらの結果からBrイオンの存在下において、 NH_2Cl は減衰し、それとともに210nm付近の吸光度が増加しており、 NH_2Cl 由来の生成物が生じていたことが明らかとなった。この生成物は NH_2Br 様の物質と推定されるが現段階では断定できない。また、 NH_2Cl 減衰後において酸化性物質は保持される（Fig. 1）ことから、 NH_2Cl 由来の生成物が酸化能を有しているといえる。この物質が NH_2Cl のように海産生物に毒性を示すか否かは水環境の保全において極めて重要である。

（4）残留酸化性物質の毒性

海藻（スサビノリ殻胞子）を供試生物として、 NH_2Cl 減衰後の海水の毒性試験を行ない、生成物質の残留の有無を判定した。その結果、 NH_2Cl 減衰後の海水中に毒性物質が残留していることが確認された。

（5）未殺菌下水処理水中に生成される NH_2Cl 濃度

NH_2Cl 生成量は全ての処理水において遊離塩素添加量と比例関係にあった。塩素添加量に対する NH_2Cl 生成量の割合は、各処理水によって変動した（59.0±27.2％，n=10）。このことから、遊離塩素殺菌を行っている処理水は添加した遊離塩素量の約60％が NH_2Cl として放流されると推定される。

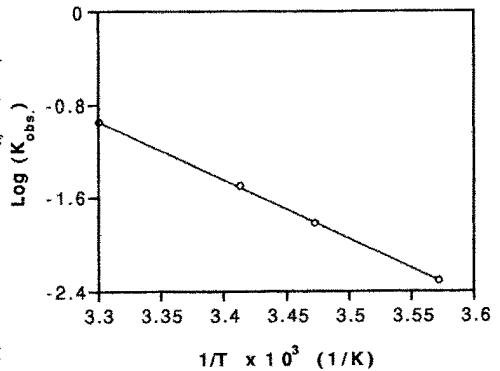


Fig. 3. Relationship between temperature and disappearance rate constants.

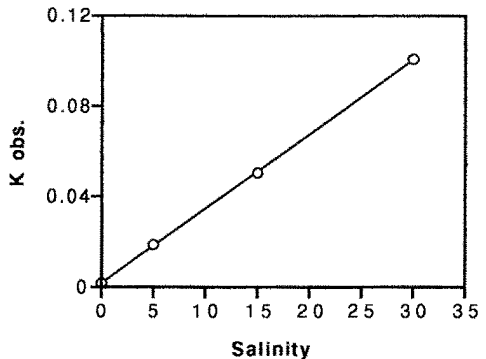


Fig. 4. Relationship between salinity (contained Br ion) and disappearance rate constants of monochloramine. Condition, temperature: 30 °C, pH: 8.0-8.2.

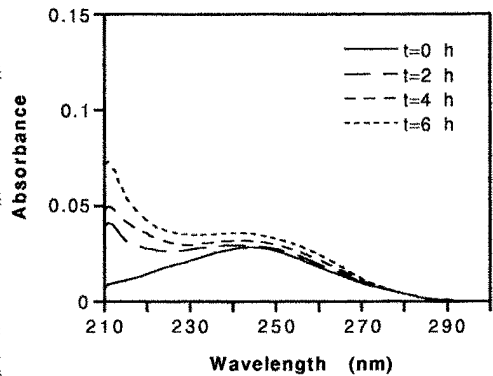


Fig. 5. Changes of UV absorbance spectrum on the artificial seawater contained monochloramine.

参考文献

- 1) Maruyama, T., K. Ochiai, A. Miura and T. Yoshida (1988) *Nippon Suisan Gakkaishi*, **54**, 1829-1834.
- 2) Yamamoto, K., M. Fukushima and K. Oda (1990) *Water Research*, **24**, 649-652.