

機関番号：33302

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2010

課題番号：19560551

研究課題名（和文） 下水の臭素消毒における微生物および消毒副生成物のリスク評価

研究課題名（英文） Risk assessment of microbes and disinfection by-products in wastewater disinfected by bromine

研究代表者

土佐 光司（TOSA KOJI）

金沢工業大学・バイオ・化学部・准教授

研究者番号：00237083

研究成果の概要（和文）：下水の臭素消毒副生成物質による化学物質リスクの変化と消毒効果を検討した。臭素消毒の場合、消毒条件が高濃度になるにつれ、消毒副生成物の検出量は、塩素消毒よりも高濃度になった。次に、臭素消毒下水を水道原水と混合し、塩素または塩素代替消毒を行い、その飲用におけるリスク評価を行った。上水消毒においてオゾン消毒は塩素消毒よりトリハロメタンの生成量が少なく、効果的であるといえた。

研究成果の概要（英文）：Risk assessment of microbes and disinfection by-products in wastewater disinfected by bromine were performed. The concentration of disinfection by products increased as the concentration of disinfectant increased and the concentration was higher for bromine disinfectant than for chlorine disinfectant. Additionally, risk of secondary disinfection mixtures of wastewater disinfected by bromine and source water were evaluated for their potable use. Ozonation was more effective for portable water disinfection than chlorination because the concentration of tri halo methanes after ozonation was lower than that after chlorination.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	900,000	270,000	1,170,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：上下水道，消毒，リスク評価

1. 研究開始当初の背景

水の消毒は、水の安全性の確保に必須である。しかし、現在、広く用いられている塩素消毒法、特に、遊離塩素を用いる不連続点塩素消毒法では、トリハロメタンをはじめ、各種の有害な副生成物質を生成することが知られている。このため、二酸化塩素、オゾン、紫外線、臭素、クロラミン等、各種の代替消

毒方法が開発され、それらの副生成物質が、遊離塩素消毒よりも少ないとされてきた。

近年、雨天時合流式下水道越流水（CSO）の水質が問題とされ、その消毒の必要性が生じてきた。CSOは流量が多く、処理に十分な時間をとれないため、短時間で消毒をすませる必要がある。したがって、CSOの消毒においては、消毒力の大きい消毒方法が必要とされる。

このような CSO の消毒問題に対する解決法のひとつとして、臭素系消毒剤を用いた消毒方法が開発された¹⁾。臭素は下水中のアンモニアと反応し、プロタミン（結合臭素）を生成する。塩素消毒においても塩素が下水中のアンモニアと反応し、クロラミン（結合塩素）を生成することが広く知られている。結合塩素は、遊離塩素と比較して、酸化力すなわち消毒力が小さく、しかも環境中での残留性が高い。また、結合塩素は水棲生物への悪影響が指摘されている。一方、結合臭素は、酸化力が大きく、消毒力も遊離塩素に匹敵するほどであるとされている。また、結合臭素は反応性が高いため、結合塩素と比較して、水中における分解が速やかで、残留性が低いとされている。下水の消毒に臭素を用いることで、放流先河川、湖沼および海域における水棲生物への悪影響の軽減が期待される。しかしながら、下水を臭素消毒し、その副生成物質を測定した例は、国内外にほとんどなかったため、その利用には、十分なリスク評価がなされていない。

そこで、申請者は、これまでに、下水を臭素（臭素系消毒剤および次亜臭素酸ナトリウム）および塩素（次亜塩素酸ナトリウム）によって消毒し、その消毒副生成物質について化学分析（GC-MS による一斉分析およびトリハロメタン、ハロ酢酸およびハロアセトニトリル等代表的な副生成物質の分析）および変異原性試験（エームズ試験）を行ってきた。申請者のこれまでの研究結果では、臭素消毒における消毒副生成物質は、塩素消毒と比較して、ブromoホルムが比較的高濃度で生成することを除き、その内容、濃度および変異原性に関して、大きな違いが認められなかった。しかし、申請者らによるこれまでの研究結果をもって、臭素消毒下水のリスクを評価するには、不十分な点が残っている。

不十分な点のひとつは、消毒効果と副生成物質の関係を十分に検討していないことである。下水の臭素消毒副生成物質は、下水中の各種物質の濃度と消毒剤注入濃度により、その種類や濃度が異なる。消毒効果（すなわち微生物リスクの減少）と消毒副生成物質の生成（すなわち化学物質リスクの増加）はトレードオフの関係にあるため、臭素消毒下水のリスクを評価するには、微生物と化学物質のリスクを同時に測定・評価する必要がある。

二点目は、臭素消毒を行った下水が水道原水に混入する場合、水道水の水質にどのような影響が生じるかという点について全く未検討であるという点である。臭素消毒を行った下水中には、比較的高濃度で臭素イオンが含まれる。このため、臭素消毒を行った下水が水道原水に含まれる場合、塩素消毒やその他の代替消毒法によって、様々な臭素化合物が生成する可能性がある。したがって、臭素

消毒を行った下水を水道原水と混合し、塩素消毒等通常水道において行われる消毒を行い、消毒副生成物質の種類や濃度を調査し、そのリスクを検討する必要がある。

2. 研究の目的

本申請課題では、最初に、下水の臭素消毒副生成物質による化学物質リスクの変化と消毒効果（すなわち、微生物リスクの変化）を、あわせて同時に検討した（平成 19 年度課題）。次に、臭素消毒下水を水道原水と混合し、ろ過などの処理後、塩素消毒または塩素代替消毒（紫外線消毒またはオゾン処理）を行い、その飲用におけるヒトの化学物質リスク評価と微生物リスク評価を行った（平成 20～22 年度課題）。これらの結果を総合的に検討し、そのリスクをもとに、下水への臭素消毒の適用性可能性について評価した。

3. 研究の方法

平成 19 年度は、下水処理水（活性汚泥処理水）を臭素で消毒し、その微生物不活化効果と副生成物濃度を測定した。微生物不活化効果と消毒副生成物濃度から、臭素消毒下水処理水の再利用における化学物質リスク評価と微生物リスク評価を行った。研究方法は以下のとおりであった。

- (1) 都市下水処理場活性汚泥処理水を採取し、臭素消毒を行った。臭素系消毒剤として、1-ブromo-3-クロロ-5,5-ジメチルヒダントイン (BCDMH) を用いた。なお、対照として、以下、次亜塩素酸ナトリウム消毒についても同様に検討した。
- (2) 細菌試験（大腸菌群試験）を行い、消毒効果を分析した。
- (3) 溶媒抽出後、GC-MS法により、消毒副生成物質（トリハロメタン、ハロ酢酸およびハロアセトニトリル等）を分析した。
- (4) リスク評価：実験で測定された物質および微生物について、処理した水道水の飲用における、ヒトへの健康リスクを算出した。

平成 20～22 年度は、臭素消毒下水を水道原水と混合し、ろ過などの処理後、塩素消毒または塩素代替消毒（紫外線消毒またはオゾン処理）を行い、その飲用におけるヒトの化学物質リスク評価と微生物リスク評価を行った。研究方法は以下のとおりであった。

- (1) 都市下水処理場活性汚泥処理水を採取し、臭素消毒を行った。臭素系消毒剤として、1-ブromo-3-クロロ-5,5-ジメチルヒダントイン (BCDMH) を用いた。なお、対照と

して次亜塩素酸ナトリウム消毒についても同様に検討した。

- (2) 消毒した下水処理水を水道原水と混合し、ろ過等を行った。
- (3) 塩素または塩素代替消毒（紫外線処理またはオゾン処理）を行った。
- (4) 大腸菌、大腸菌群およびサルモネラ属菌試験を行い、消毒効果を分析した。
- (5) 溶媒抽出後、GC-MS法またはLC-MS法により、消毒副生成物質（トリハロメタン、ハロ酢酸およびハロアセトニトリル等）を分析した。
- (6) リスク評価：実験で測定された物質および微生物について、処理した水道水の飲用における、ヒトへの健康リスクを算出した。

4. 研究成果

本申請課題では、最初に、下水の臭素消毒副生成物質による化学物質リスクの変化と消毒効果（すなわち、微生物リスクの変化）を、あわせて検討した。塩素消毒において、消毒条件 1mgCl/L では 30 分後でも大腸菌群数は放流水質基準の 3000CFU/mL 以下にはならなかった。10mgCl/L では 3 分以内に水質基準以下となった。また、臭素消毒では、消毒条件が 2mgBr/L 未満の場合、大腸菌群の不活化みられなかったが、2mgBr/L 以上では 3 分以内に放流水質基準以下となった。臭素消毒も塩素消毒も同様に、低濃度から消毒副生成物が検出された。臭素消毒の場合、消毒条件が高濃度になるにつれ、消毒副生成物の検出量は、塩素消毒よりも高濃度になった。

次に、臭素消毒下水を水道原水と混合し、ろ過などの処理後、塩素消毒または紫外線消毒を行い、消毒副生成物質の生成を調べた。消毒下水・水道原水混合水への紫外線照射は、トリハロメタン生成にほとんど影響しなかった。塩素/塩素消毒では、注入塩素濃度の増加とともに総トリハロメタン濃度が増加する傾向があった。一方、臭素/塩素消毒では、注入塩素量が 4mg/L で総トリハロメタン濃度が最大となった。

さらに、微生物感染リスクシミュレーション評価のプログラム化を行い、詳細な設定（微生物のパラメータの設定、微生物による感染リスク評価モデルの設定）を変更でき、様々な場合のリスク評価もできるプログラムとした。作成したプログラムをリスク工学履修者（学生）とリスク工学者（専門家）に試用を依頼し、使用感についてアンケート調査を行った。アンケート結果をもとに、ソースコードとユーザーインターフェイスを改良した。

平成 22 年度は、臭素消毒模擬下水および模擬水道水に対して、塩素消毒、紫外線消毒

またはオゾン処理を行い、その飲用におけるヒトの化学物質リスク評価と微生物リスク評価を行った。都市下水処理場活性汚泥処理水の模擬排水として、各種アミノ酸溶液および植物含有物質溶液（本研究ではテルペン類など）を調製し、臭素消毒を行った。臭素系消毒剤として、1-ブロモ-3-クロロ-5,5-ジメチルヒダントイン (BCDMH) を用いた。なお、対照として次亜塩素酸ナトリウム消毒および紫外線消毒についても同様に検討した。消毒した下水処理水を 1 日放置し、塩素または塩素代替消毒（紫外線処理およびオゾン処理）を行った。その後、試料中の消毒副生成物質を、ヘッドスペースガスクロマトグラフ法により分析した。各種アミノ酸溶液の実験結果では塩素より臭素系消毒剤の方がトリハロメタンを多く生成した。また、臭素系消毒剤はプロモホルムを最も生成しやすかった。上水消毒においてオゾン消毒は塩素消毒よりトリハロメタンの生成量が少なく、効果的であるといえた。 α -テルピネオール、チモール、カルバクロール、ヒノキチオールを次亜塩素酸ナトリウムと反応させると塩素置換反応やアルキル基の脱離反応などが起き、分解副産物と思われる物質が生成された。これらの物質は中間生成物として生成され、最終的にクロロホルムに変化したと思われる。しかし、分解副産物やクロロホルムの濃度が低いことから、クロロホルム以外の低分子が生成されたと考えられた。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 2 件）

- ① 土佐光司、本田秀行、磯野美香、模型貯水槽に貯水した水道水の水質変化、環境技術、Vol. 39、No. 8、2010、pp. 16-22、査読有
- ② 土佐光司、浄化槽と微生物リスク管理－安全で快適な水環境のために－XII 水処理システムにおけるリスク管理、浄化槽、No. 373、pp. 39-42、2007、査読無

〔学会発表〕（計 10 件）

- ① 大石貴浩、中野快平、土佐光司、塩素処理による α -テルピネオール・ヒノキチオールの反応生成物、第 45 回日本水環境学会年会、2011. 3. 20、札幌、北海道大学
- ② 大石貴浩、中野快平、土佐光司、水中におけるヒバ精油成分と次亜塩素酸ナトリウムの反応、平成 22 年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会、2010. 11. 19、富山、富山大学
- ③ 土佐光司、模型木製貯水槽に貯水した水道水の臭気強度の変化、環境技術学会第

- 10 回研究発表大会、2010. 9. 10、京都、龍谷大学
- ④ 土佐光司、道田祐輔、水沢大樹、下水処理水を含む水道原水の消毒副生成物に関する研究、第 44 回日本水環境学会年会、2010. 3. 16、福岡、福岡大学
 - ⑤ 土佐光司、磯野美香、模型水槽に貯水した水道水の水質、第 43 回日本水処理生物学会第 46 回大会、2009. 11. 12、高知、高知市文化プラザ
 - ⑥ 土佐光司、下水の消毒における残留臭素および残留塩素の残留性、第 43 回日本水環境学会年会、2009. 3. 16、宇部、山口大学
 - ⑦ 宮田豊暢、土佐光司、鹿田正昭 リスク工学初学者むけ微生物感染リスクシミュレーションプログラムの作成、土木学会第 63 回年次学術講演会、2008. 9. 10、仙台、東北大学
 - ⑧ 駒形一、土佐光司、鹿田正昭、排水の電気化学的処理における消費電力に関する研究、土木学会第 63 回年次学術講演会、2008. 9. 12、仙台、東北大学
 - ⑨ 土佐光司、福島一、臭素系消毒剤BCDMHの排水消毒効果に関する基礎的検討、第 42 回日本水環境学会年会、2008. 3. 20、名古屋、名古屋大学
 - ⑩ 駒形一、土佐光司、鹿田正昭、水中の一般細菌および従属栄養細菌の培養時間に関する研究、土木学会第 62 回年次学術講演会、2007. 9. 14、広島、広島大学

[図書] (計 1 件)

- ① 紫外線照射～水の消毒への適用性～、平田強、土佐光司 他、技報堂出版、87-110、2008

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土佐 光司 (TOSA KOJI)
金沢工業大学・バイオ・化学部・准教授
研究者番号：00237083

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者 ()

研究者番号：