

「資 料」

ヘキサメチレンテトラミンの浄水処理過程での挙動

金 見 拓

東京都水道局水質センター
企画調査課調査係長

阿 部 進

東京都水道局水質センター
検査課理化学第二係長

土 屋 かおり

東京都水道局水道局水質センター
企画調査課調査担当係長
(現 金町浄水管理事務所三郷浄水場水質係長)

小 林 康 浩

東京都水道局水質センター
企画調査課調査係主任

今 井 春 江

東京都水道局水質センター
企画調査課調査係主任

小 山 祐 樹

東京都水道局水質センター
企画調査課調査係主事

矢 野 代 一

東京都水道局水質センター
検査課理化学第一係主任

舟 洞 健 二

東京都水道局水質センター
検査課理化学第二係主任

勝 股 里 紗

東京都水道局水質センター
検査課理化学第二係主事

岩 永 秀

東京都水道局水質センター
検査課理化学第二係主事

小 野 隆 司

東京都水道局水質センター
企画調査課長

要旨：平成24年5月中旬に発生した利根川水系の浄水場浄水におけるホルムアルデヒド検出事故は、水系の浄水場に近年にない大きな影響を与えた。水質事故の原因物質は、ホルムアルデヒド自体ではなく、塩素と反応してホルムアルデヒドを生成するヘキサメチレンテトラミン（以下、「HMT」という）であった。東京都水道局では、この事故に際してこれらの物質の浄水処理性の調査を実施し、いくつかの知見を得た。HMTは、塩素処理により速やかに分解（30分で97～98%分解）し、ホルムアルデヒドを生成すると同時に、クロラミン類を生成することが確認された。卓上実験によると、HMTは粉末活性炭処理で除去できなかった。一方、実験プラントを用いた調査により、今回の水質事故レベルのHMT濃度であれば、オゾン処理単独で約90%が分解され、生物活性炭処理単独で約75%、オゾン・生物活性炭併用ではほぼ100%除去が可能であることを確認した。

キーワード：ヘキサメチレンテトラミン※、ホルムアルデヒド、水質汚染事故、消毒副生成物、高度浄水処理

分類項目：消毒副生成物（121003）、処理に関する調査研究－処理一般（120701）、水質汚染事故（130603）

1. はじめに

平成24年5月中旬に発生した利根川水系の浄水場浄水におけるホルムアルデヒド検出事故は、水

系の浄水場に近年にない大きな影響を与えた。

この対応のため、利根川水系の一都四県の8つの浄水場において取水・給水停止等の措置が取ら

れ、千葉県内の5市(36万戸)においては、断減水が生じ、約87万人の生活に影響が生じた¹⁾。

東京都水道局においても、工事のために高度浄水施設を停止していた三郷浄水場の取水・送水を停止し、系統を変更する措置を講じなければならなかった。

今回の事故の原因物質は、ホルムアルデヒド自体ではなく、塩素と反応してホルムアルデヒドを生成するヘキサメチレンテトラミン(以下、「HMT」という。)であった。

このHMTについては、平成15年にも利根川水系での流出事故が発生しており、その時の調査で、塩素と反応してホルムアルデヒドを生成すること、生成したホルムアルデヒドは通常の急速河川処理では除去困難なことが明らかになってきた²⁾。

しかし、HMTと塩素の反応の経時的変化やホルムアルデヒドへの変換率、ホルムアルデヒド以外の生成物の有無、高度浄水処理を含む浄水処理過程での除去性等については不明な部分があり、その挙動について調査する必要があった。

今回の水質事故を機に、これらに関して調査実験を実施し、幾つかの知見が得られたので報告する。

2. 調査方法

2.1 分析方法

2.1.1 HMT 分析方法

HMTは、水道水質基準、排水基準、環境基準等が定められていないため、分析方法が確立されていない状況にあった。

平成15年の事故時は、水源調査により発生源が特定され、高濃度の原因物質を含む工場排水をGC/MS(定性モード)で分析した結果、HMTが原因物質であることを明らかにすることができた²⁾。この時の工場排水中のHMT濃度は、1,600mg/Lであった。今回も原因物質がHMTであるのかを確認するため、GC/MSでの測定を試みたが、河川水中に含まれる濃度(最大でも0.3mg/L)では技術的に測定困難であった。

その後北千葉広域水道企業団から液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS/MS)を用いることにより測定が可能との情報を得て、LC/MS/MSによる分析条件等の検討を行い、定量可能となる条件を明らかにした。また、酸性側でHMTの分

解が進むという情報があったため³⁾、アルカリ性溶離液(メタノールとアンモニア溶液)とした。その結果、繰り返し測定の変動係数CVが20%以下となる定量下限値は0.001mg/Lであった。分析条件を表-1、表-2に示す。これは、国立医薬品食品衛生研究所の小林らの分析条件⁴⁾とは、異なったものとなっている。

2.1.2 ホルムアルデヒド分析方法

ホルムアルデヒドの分析は、上水試験方法2011に従い⁵⁾、溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法により行った。

河川水や浄水場原水のホルムアルデヒド生成能の測定は、静置後に塩素が1~2mg/L残存するように次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し、pHを7に調整して30分静置した後、残留塩素をチオ硫酸ナトリウムで還元消去したものを供試水とした。

表-1 LC分析条件

LC装置	Acquity UPLC (Waters)
カラム	Acquity UPLC BEH C ₁₈ 2.1×100mm, 1.7μm (Waters)
溶離液	A:メタノール B:0.05%アンモニア水溶液
グラジエント	A% (min): 50 (0)→50 (0.5)→85 (3.5)→95 (4)→95 (6)→50 (6)→50 (11)
溶離液流量	0.1mL/min
試料注入量	5μLまたは1μL
カラム温度	40℃

表-2 MS分析条件

MS装置	TQD タンデム四重極質量分析計 (Waters)
イオン化方法	ESI ポジティブ、MRM
キャピラリー電圧	3.0kV
ソース温度	120℃
デゾルベーション温度	250℃
デゾルベーション流量	500L/hr
コーン流量	50L/hr
モニターイオン (Da)	141.1>112.0
保持時間 (min)	3.1
コーン電圧 (V)	40
コリジョンエネルギー (eV)	14

表-3 GC 分析条件

GC 装置	7890A (Agilent)
カラム	DB-5MS (30m × 内径0.25mm、膜厚 1 μm)
昇温条件	50℃ (1分ホールド) → 20℃ /min で 230℃ → 30℃ /min で 280℃ (2分ホールド)
試料注入量	2 μL

表-4 MS 分析条件

MS 装置	5975C (四重極質量分析) (Agilent)
ターゲットイオン	181.00
クオリファイイオン	Q1 → 195.00、Q2 → 161.00
温度	イオン源230℃、四重極150℃

浄水を分析するに当たっては、試料水中の残留塩素をチオ硫酸ナトリウムで還元消去した。

GC/MS の測定条件は表-3、表-4に示す。

2.2 HMT と塩素との反応に関する調査方法

2.2.1 HMT と塩素との反応によるホルムアルデヒドの生成

HMT と塩素との反応の完結時間及びホルムアルデヒドへの変換率を確認するための調査を行った。ホルムアルデヒドが含まれていないことを確認済みの外国産ミネラルウォーター（以下「ボトル水」という。）に HMT を添加したもの、及びホルムアルデヒド生成能を有する事故当時の浄水場原水に、次亜塩素酸ナトリウムを添加した後、HMT とホルムアルデヒド濃度の経時変化を調査した。実験条件を表-5に示す。

2.2.2 HMT と塩素との反応によるクロラミン類の生成

東京都水道局ではトリクロラミン低減対策を推奨
表-5 HMT と塩素によるホルムアルデヒド生成実験条件

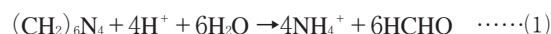
試料水	ボトル水に HMT 添加	三郷浄水場原水 (5/19 18時及び21時の原水をブレンド)
前処理	0.2 μm メンブランフィルター汙過	0.45 μm メンブランフィルター汙過
HMT 初期濃度	0.050mg/L (0.026mg-C/L)	0.071mg/L (0.036mg-C/L)
次亜添加濃度	1.5mg/L	1.0mg/L
pH 及び水温	pH7.0 (硫酸調整)、20℃	

進するため、Standard Methods の DPD 吸光光度法⁶⁾に準拠した測定方法（以下「DPD 吸光光度法」という。）⁷⁾を自動化したクロラミン計を共同開発した⁸⁾。平成21年度より、利根川水系の5つの浄水場に設置して監視を行っている。

今回の水質事故時に三郷浄水場浄水のクロラミン類の監視データに変化が見られたため、浄水のホルムアルデヒド経時変化と比較した（図-1）。クロラミン類とホルムアルデヒドの試料の採水地点が異なるため、図-1ではホルムアルデヒドのデータを10時間前にずらしてピークを合わせてある。

クロラミン類とホルムアルデヒド両方について5月15日になだらかなピークが、及び5月17日から20日にかけて明瞭なピークが観測された。データの相同性から浄水場への HMT 流入の影響がクロラミン類の生成として表れていることが考えられた。

一方、HMT が加水分解すると式(1)に示されるように、ホルムアルデヒドとアンモニアが生成するとされている³⁾。



塩素と HMT 由来のアンモニアとの反応することが推定される。また、塩素と HMT が反応する過程でクロラミン類が生成する可能性もあるため、以下の検討を行った。

HMT を添加した三郷浄水場原水に、次亜塩素酸ナトリウムを添加してクロラミン類濃度を DPD 吸光光度法により測定し、経時変化を調査した。実験条件を表-6に示す。

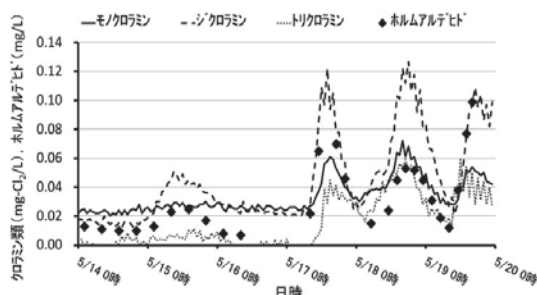


図-1 クロラミン類及びホルムアルデヒドの経時データ (三郷浄水場浄水：全量通常処理)

表-6 HMT からのクロラミン類生成調査条件

試料水	三郷浄水場原水 H24/5/28
試料水水質	アンモニア態窒素0.00mg-N/L pH7.3、過マンガン酸カリウム消費量4.2mg/L
HMT 添加濃度	0.1mg/L
次亜添加濃度	3.0mg/L
静置条件	pH7.0、20℃

2.3. HMT の浄水処理性に関する調査方法

2.3.1 粉末活性炭による HMT の除去

粉末活性炭による HMT の処理性について、調査を行った。塩素によるホルムアルデヒド生成能を有しない三郷浄水場原水に HMT を添加して試料水とし、ジャーテストにより HMT 除去性を調査した。実験条件を表-7に示す。

2.3.2 高度浄水処理による HMT 及びホルムアルデヒドの除去

HMT 及びホルムアルデヒドのオゾンと生物活性炭 (以下「BAC」という。) による処理性について、小型プラントを使用して調査を行った。小型プラントの概略及び仕様を図-2及び表-8に、調査実験条件を表-9に示す。供給水には、玉川浄水場の原水を凝集沈澱・砂戸過した水を使用した。

3. 結果

3.1 HMT と塩素との反応に関する調査結果

3.1.1 HMT と塩素との反応によるホルムアルデヒドの生成

HMT 溶液に塩素を添加した後の HMT とホルムアルデヒドの経時変化を図-3、図-4に示す。比較を容易にするため、HMT と生成するホルムアルデヒドの濃度は炭素の濃度 (mg-C/L) とし

表-7 HMT の粉末活性炭除去調査条件

試料水	三郷浄水場原水 H24/7/31
試料水水質	濁度22度、pH7.7、アルカリ度34.5mg/L
HMT 添加濃度	0.08mg/L
粉末活性炭注入率	0、5、10、20、40、60mg/L
粉末活性炭接触条件	120rpm 30min
PAC 注入率	30mg/L
ジャーテスト条件	急速攪拌：120rpm 10分 緩速攪拌：60rpm 10分 静置：30分

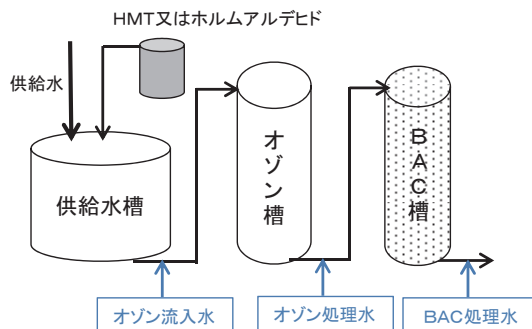


図-2 小型高度浄水処理プラントフロー

表-8 小型高度浄水処理プラント仕様

オゾン接触槽内径	15cm
オゾン接触槽有効水深	2m
BAC 塔内径	10cm
BAC 層厚	1.3m

表-9 高度浄水処理プラント実験条件

調査条件	HMT 添加	ホルムアルデヒド添加
供給水 pH	7.5	7.0
オゾン流入水濃度	0.16mg/L	0.08mg/L
オゾン接触時間	12分	
溶存オゾン濃度	0.14mg/L	0.07mg/L
BAC 線速度	140m/日	130m/日

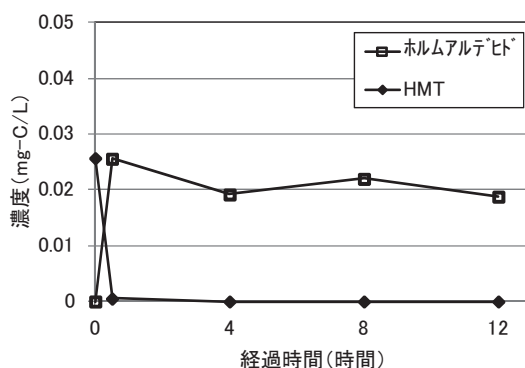


図-3 ボトル水に添加した HMT と塩素の反応

て表示している。次亜塩素酸ナトリウム添加30分後の HMT の検出濃度は初期値の 2 ~ 3 % であり、ボトル水及び浄水場原水ともに HMT の大部分が検出されなくなった。また、HMT からの理

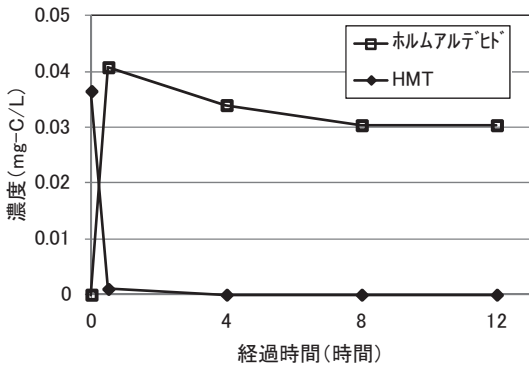


図-4 浄水場原水 HMT と塩素の反応

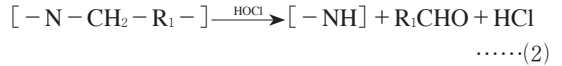
論上最大の生成量とほぼ同量のホルムアルデヒドが検出された。これらのことから、HMT と塩素は短時間で反応してホルムアルデヒドを生成し、変換率はほぼ100%であると考えられる。

このホルムアルデヒドへの変換状況から、HMT 由来のホルムアルデヒド生成能を測定する場合の塩素接触時間30分は、妥当と言える。

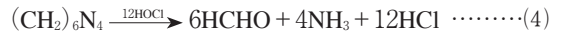
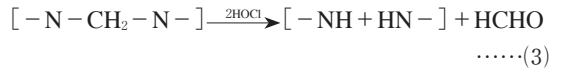
3.1.2 HMT と塩素との反応によるクロラミン類の生成に関する調査

クロラミン類の生成状況を図-5に示す。HMT とクロラミン類の比較を容易にするため、HMT 及びクロラミン類の濃度は、窒素の濃度 (mg-N/L) として表している。図-5に見られるように遊離残留塩素が検出している状況で、モノクロラミン、ジクロラミン、トリクロラミンが検出された。

HMT は、3級アミンと言われる。3級アミンと塩素との反応によるホルムアルデヒドの生成は、側鎖の開裂によるものであると言われてい⁹⁾。この反応を簡潔に示すと式(2)の通りとなる。



HMT においては側鎖のうち R₁が3級アミンの窒素となっている。他の3級アミンと同様の反応経路となるかは不明であるが、同じと仮定して2分子の次亜塩素酸により -CH₂-部分が両側から開裂してホルムアルデヒドとなるとする。その場合、HMT の -CH₂-部分がすべてホルムアルデヒドになるためには、HMT 中の炭素原子の2倍の次亜塩素酸分子が必要となる (式(3))。このため、HMT 1 モルすべてがホルムアルデヒドに変換されるためには12モルの HOCl が必要となる (式(4))。すなわち、HMT0.1mg/L により0.61mg-Cl₂/L の塩素が消費されることになる。



このとき4モルの NH₃を生成する。HMT0.1mg/L から0.04mg/L のアンモニア態窒素が生成することになる。塩素とアンモニアの場合 Cl₂/NH₃-N の比が、9を超えるとトリクロラミンが優占するとされている⁷⁾。今回の実験では添加した塩素濃度3.0mg-Cl₂/L から上記のホルムアルデヒド生成のための0.61mg-Cl₂/L を引いたとき、Cl₂/N の比は約60となる。残存している遊離塩素濃度から、有機物による消費を考慮したとしても過剰の塩素が存在し、アンモニア単体であればトリクロラミンが優占する条件であると考えられる。それにもかかわらず、時間を経てもモノ・ジクロラミンが優占していることから、HMT と塩素の反応が、単純にアンモニア生成後に無機クロラミン類を生成するのではなく、クロラミン類を生成しながらの分解や様々な中間体の生成等複雑な過程に起因する可能性が考えられる。

3.2 HMT の浄水処理性に関する調査結果

3.2.1 粉末活性炭による HMT の除去

ジャーテストの結果を図-6に示す。粉末活性炭を60mg/Lまで注入しても、HMT を除去することができなかった。

急速汙過処理で事故対応として採用される粉末活性炭注入では、HMT の除去が困難であることが確認された。

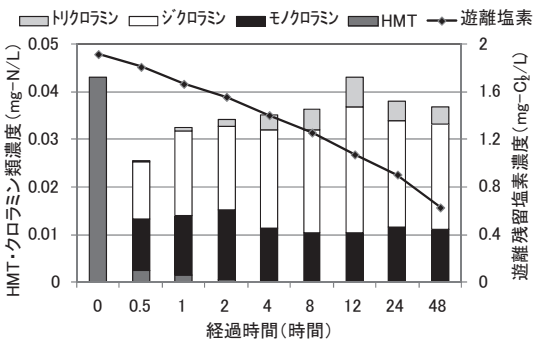


図-5 HMT からのクロラミン類の生成状況

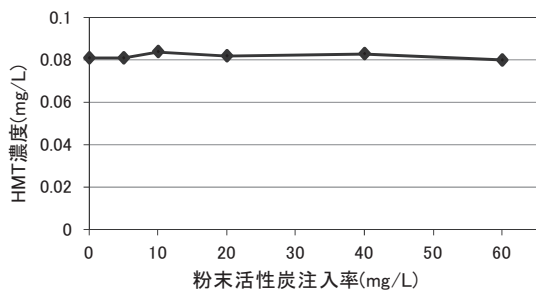


図-6 HMTの粉末活性炭による除去性

3.2.2 高度浄水処理によるHMT及びホルムアルデヒドの除去

高度浄水処理実験から得られたHMT及びホルムアルデヒドの除去率を図-7に示す。今回の実験条件では、HMTはオゾン処理単独で90%程度、BAC処理単独で75%程度、オゾン+BAC処理で100%除去することができた。一方、ホルムアルデヒドはオゾン処理では分解されず、BACで100%除去できることが確認された。

図-7のオゾン+BACによる処理条件における工程毎の濃度を図-8に示す。比較のため、炭素の濃度 (mg-C/L) で示している。

今回の処理条件では、HMTがオゾンにより分解し、HMTの炭素分の10%が、ホルムアルデヒドに変化した。オゾン処理後に残存するHMTと、生成したホルムアルデヒドはBACで除去された。3.2.1で粉末活性炭によりHMTが吸着されなかったことから、BACでは生物的作用により除去されることが推定された。

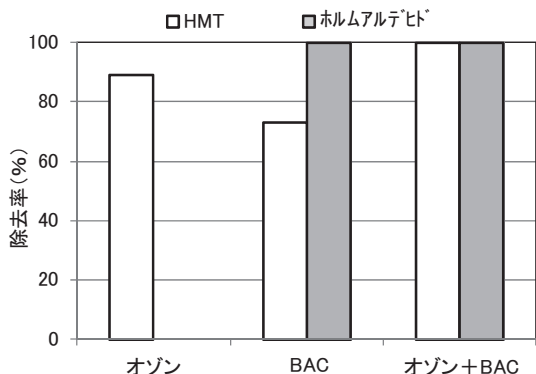


図-7 HMT及びホルムアルデヒドの高度浄水処理による除去率

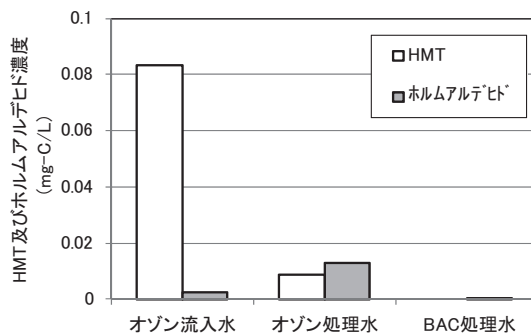


図-8 高度浄水処理工程毎のHMT及びホルムアルデヒド濃度

4. まとめ

ヘキサメチレンテトラミン (HMT) の浄水処理過程での挙動を調査した結果、以下の知見が得られた。

- (1) HMTは塩素処理により、短時間でホルムアルデヒドを生成し、遊離残留塩素が存在する条件のもと反応後30分で95%以上が分解した。
- (2) 遊離残留塩素が存在する条件でのHMTのホルムアルデヒドへの変換率は、炭素の濃度 (mg-C/L) で比較するとほぼ100%であった。
- (3) (1)、(2)から、HMTのホルムアルデヒド生能測定に当たっては、接触時間30分で十分であった。
- (4) HMTは塩素との反応時、ホルムアルデヒドのほかにクロラミン類を生成した。
- (5) 粉末活性炭処理ではほとんど除去できず、通常の急速汚過処理での処理は期待できない。
- (6) HMTはオゾン処理及びBAC処理で除去可能であった。

参考文献

- 1) 厚生労働省：利根川水系におけるホルムアルデヒドによる水道への影響について (第5報) 平成24年5月23日 (2012) <http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000002cd2z.html>
- 2) 三好幸一郎：給水栓水におけるホルムアルデヒド濃度上昇の原因調査、平成16年度東京都水道局研究発表会論文集 pp215-219 (2004)
- 3) 独立行政法人 製品評価技術基盤機構他 化学物質の初期リスク評価書 ver.1.0 No.107 ヘキサメチレンテトラミン：(2008)
- 4) 小林憲弘、杉本直樹、久保田領志、野本雅彦、五十嵐良明：

- 利根川水系の浄水場におけるホルムアルデヒド水質汚染の原因物質の特定、水道協会雑誌、Vol.81、No.7、pp.63-68 (2012)
- 5) 日本水道協会：上水試験方法2011 IV有機物編
- 6) Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21th Edition, APHA, AWWA, WEF, pp.4-67-4-68 (2005)
- 7) 田中利昭、増子敦、尾崎勝、佐藤親房：クロラミン類生成に関する新たな知見と浄水処理での低減化への適用、水道協会雑誌、Vol.79、No.6、pp.2-12 (2012)
- 8) クロラミン類含有量の測定装置：公開特許公報 (A)、特許出願公開番号 特開2009-236619 (2009)
- 9) 厚生労働省 平成24年度第1回水道水源における消毒副生成物前駆物質汚染対応方策検討会 資料3-1 「塩素処理におけるアルデヒド類の生成と前駆物質の抽出について」 (浅見委員・伊藤委員提出資料)