

山梨県の水道水源河川におけるトリハロメタン生成能

堀内雅人 小林 浩

Trihalomethane Formation Potential of River Waters in Yamanashi Prefecture

Masato HORIUCHI and Hiroshi KOBAYASHI

キーワード：トリハロメタン生成能, 水道水源河川, 臭化物イオン

消毒副生成物は水道の浄水処理過程（消毒過程）で非意図的に生成される化学物質であり、中でもトリハロメタンは人体に有害な主要消毒副生成物として知られ、水道水質基準項目にそれぞれクロロホルム 0.1 mg/l 以下、ブロモジクロロメタン 0.03 mg/l 以下、ジブロモクロロメタン 0.1 mg/l 以下、ブromoホルム 0.09 mg/l 以下、総トリハロメタン（上記4消毒副生成物の合計）0.1 mg/l 以下と定められている。

トリハロメタン生成能（THMFP）は水中のトリハロメタン前駆物質の指標となるものであり、水道原水のトリハロメタン生成能を調査することは、水道水質管理において重要である。特に水源が河川（表流水）の場合、地下

水水源と比較して外部環境からの影響を受けやすいと考えられるため、水源環境監視の観点からも調査結果は重要なデータになると考えられる。本県では、水道水源を含む河川水のトリハロメタン生成能調査は行われているが^{1,2)}、前駆物質を含めての年間を通じた調査は少ない。

筆者らは、水道水質管理の基礎データとすることを目的に、平成16年4月より山梨県の水道水源河川における消毒副生成物生成能調査を行っている。ここでは平成16年4月から平成17年3月までに得られた調査結果より、トリハロメタン生成能について各河川の調査地点における季節変動、生成したトリハロメタンの組成の特徴、水試料中の有機物量の指標となる紫外線吸光度（E260）及び陰イオン類、特に臭素化トリハロメタン（THMBr）の前駆物質と考えられる臭化物イオン（Br⁻）との関係を検討したので報告する。

調査方法

1. 調査地点と回数

試料は水道水源となっている7河川（荒川(A)：平瀬浄水場横、塩川(B)：大渡橋（小森川合流前）、大門川(C)・中津沢川(D)・久曾川(E)：大門ダム各流入地点、御勅使川(F)：駒場浄水場取水口約200m下流、鶴川(G)：俣渡橋）各1地点（図1）で毎月一回（1月は欠測）計11回採水した。

2. 試験方法

1) トリハロメタン生成能

消毒副生成物生成能試験は上水試験法³⁾により行った。生成したトリハロメタン（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・ブromoホルム）は溶媒抽出ガスクロマトグラフ（ECD）法⁴⁾に準じ測定した。すなわち検水40mlを共栓試験管（50ml）にとり、n-ヘキサン5mlを加え20秒間振とうし、n-ヘキサン層をGC-ECDにて分析した（GC-ECD：ヒューレットパッカード社製 GC-5890）。

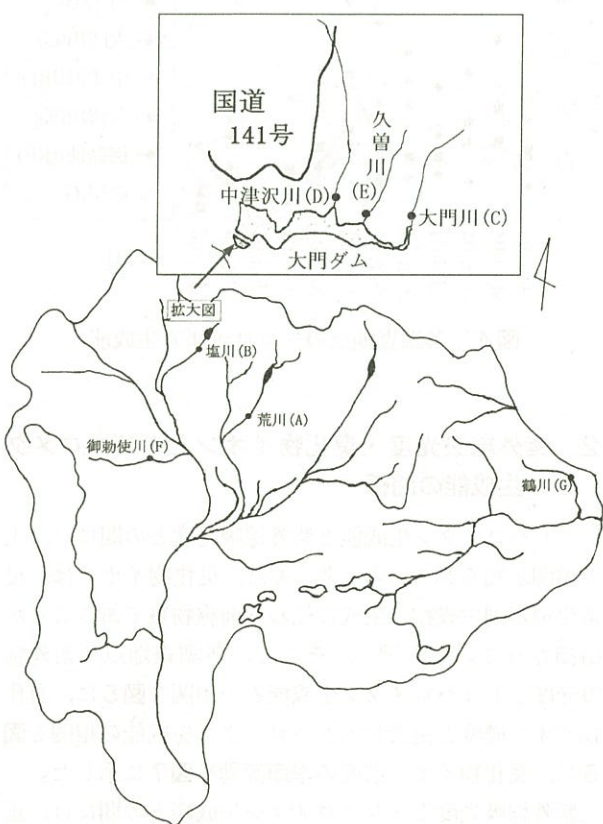


図1 調査地点

2) 紫外線吸光度・陰イオン類

上水試験法³⁾に準じ、紫外線吸光度は試料をガラスフィルター（孔径 $1.0\mu\text{m}$ ）でろ過後 50mm セルにより波長 260nm の吸光度を測定した。陰イオン類の測定は既報⁵⁾によった。

結果と考察

1. 調査地点のトリハロメタン生成能の特徴

各河川調査地点におけるトリハロメタン生成能を図2に示した。

生成能が高かった地点は(A), (B)であり、次いで(E), (D), (C)であった。(G), (F)は低かった。

トリハロメタン生成能に關与するトリハロメタン前駆物質の発生源は水道水源の種類や状況により異なり、自然由来（主に土壌由来）のものと同為由来（生活排水・産業排水）のものがある⁶⁾。

自然由来の前駆物質の中には、湖水等に発生する藻類由来の有機物が知られている^{7~11)}。今回の調査でトリハロメタン生成能が高かった地点(A)と(B)は河川水をダム湖に貯水した後、再び河川に放流した水を採用している。このことから、これら2地点のトリハロメタン生成能には、降雨や排水により周辺から河川に流入する有機物に加え、ダム湖に存在する藻類から生ずる有機物が影響を与えている可能性も考えられたが、今回の調査結果からその影響を確認することはできなかった。

トリハロメタン生成能の季節変動は、地点(E)については季節による明確な変動は認められなかったが、他地点についてはおおむね初夏から秋季に高くなり、冬季に低くなる傾向があった。この要因の一つとして、降水量が多かった時期に高く、少なかつた時期に低かつた傾向から、降雨による周辺土壌からの流入負荷の多少が考えられた。特に10月はトリハロメタン生成能が最大値となつた地点が多かつたが、これは調査直前に台風による大量（調査期間中最大量）の降雨があり、周辺土壌からの流入負荷が著しく増大したためと考えられた。

次に生成したトリハロメタンの組成を見ると、臭素化トリハロメタン生成能が高い地点〔(B)・(D)・(E)〕と低い地点〔(A)・(C)・(G)・(F)〕に分かれた（図3）。高い地点は冬季にトリハロメタン生成能に占める臭素化トリハロメタン生成能の比率（臭素化トリハロメタン生成比）が高くなり、50%を越えることがあつた。ただしこれは冬季に臭素化トリハロメタン生成能が大きく増加したためではなく、クロロホルム生成能が減少したためであつた（図4）。この傾向は、千曲川中流域のトリハロメタン生成能調査結果¹²⁾と類似していた。

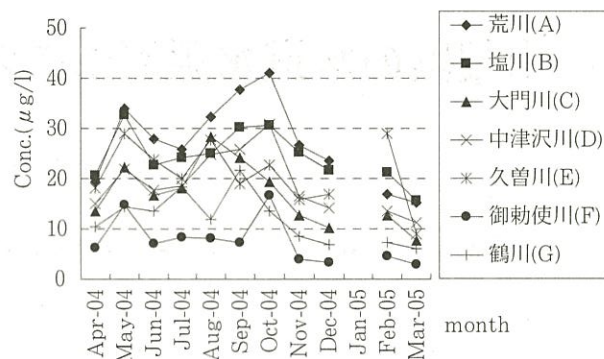


図2 各調査地点のTHMFP

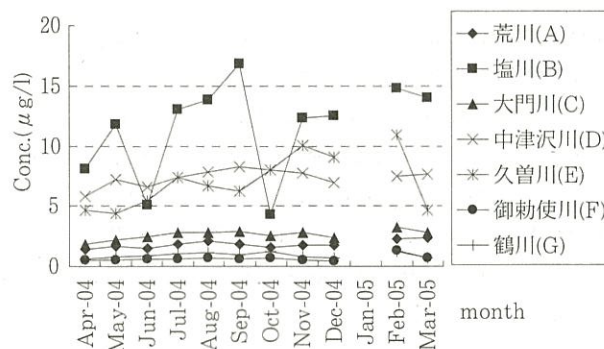


図3 各調査地点のTHMBrFP

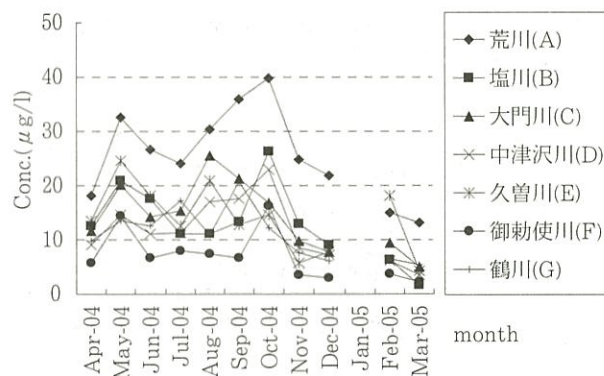


図4 各調査地点のクロロホルム生成能

2. 紫外線吸光度・臭化物イオンとトリハロメタン生成能の關係

トリハロメタン生成能と紫外線吸光度との間には、正の相関が知られている^{13~16)}。また、臭化物イオンは、臭素化消毒副生成物の生成に係わる前駆物質であることが指摘されている^{12, 14, 16, 17)}。そこで、各調査地点の紫外線吸光度とトリハロメタン生成能との相関を図5に、臭化物イオン濃度と臭素化トリハロメタン生成能の相関を図6に、臭化物イオン濃度の季節変動を図7に示した。

紫外線吸光度とトリハロメタン生成能の間には、正の相関 ($r=0.555$) が認められた（図5）。図中のE260の高い2点が他より大きく外れているが、これは御勅使

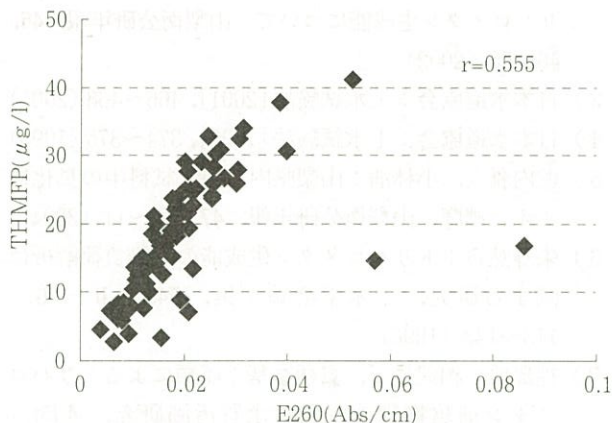


図5 E 260 と THMFPP の相関 (n=77)

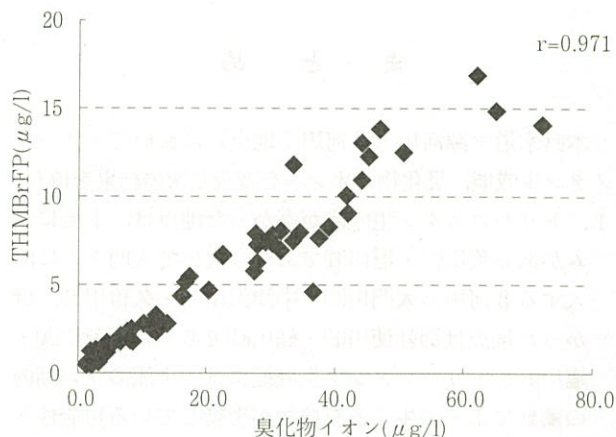


図6 臭化物イオンと THMBrFP の相関 (n=77)

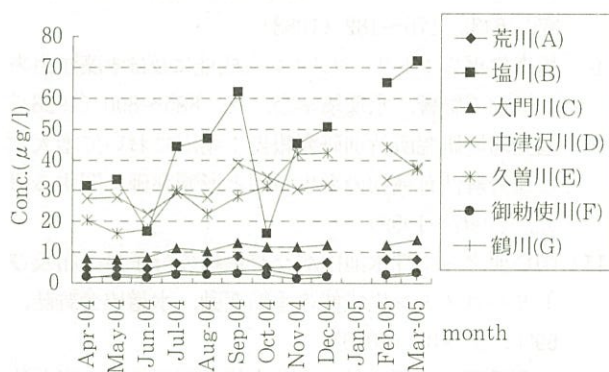


図7 各調査地点の臭化物イオン濃度

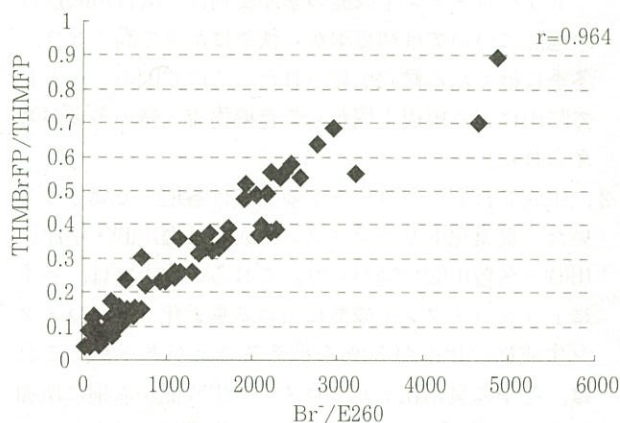


図8 Br⁻/E 260 と THMBrFP 比との相関 (n=77)

川の5月、10月のデータであり、大量降雨直後の極めて濁度の高い（濁度：81.5度と480度）試料であった。この2データを除き相関をとると、より高い正の相関となった ($r=0.866$)。

臭化物イオン濃度は臭素化トリハロメタン生成能との間に正の相関 ($r=0.971$) を示し(図6)、臭素化トリハロメタン生成能が高い3地点(B), (D), (E)は他の調査地点と比較して明らかに臭化物イオン濃度が高かった(図7)。これは、以前筆者らが行った臭化物イオン濃度調査結果⁵⁾と同様であった。(B)の臭化物イオン濃度が5月と10月に他の月と比較して大きく低下しているが、これは降雨直後の河川水量が増加していた際の試料であり、増水により河川水中の臭化物イオンが希釈されたものと考えられた。また、これらの月に採取した(B)の臭素化トリハロメタン生成能は他の月に採取した試料と比較して顕著に低かった。

臭化物イオン濃度と溶存有機物 (E 260, DOC) との比がトリハロメタン生成能の組成比に関係することが指摘されており^{12, 16)}、小澤¹²⁾らは臭化物イオン濃度と紫外線吸光度の比 ($Br^-/E 260$) と臭素化トリハロメタン生成比(ろ過試料による)の間に正の相関があったことを報告し

ている。今回我々がトリハロメタン生成能を測定した試料は、未ろ過であるが、($Br^-/E 260$) と臭素化トリハロメタン生成比の間に正の相関が認められた(図8)。このことから、各調査地点の臭素化トリハロメタン生成比が冬季に大きくなった理由として、冬季に河川水中の有機物が減少し、臭化物イオン濃度が増加、もしくはほぼ横ばいであったため(図7)、 $Br^-/E 260$ 値が大きくなったことが考えられた。

本調査でも、臭化物イオンは消毒副生成物の組成と深く関係する重要な前駆物質であることが確認された。河川水の臭化物イオンと他の主要陰イオン類(塩化物イオン・硝酸イオン・硫酸イオン)では、塩化物イオンと正の相関があることが知られていて^{5, 16)}、本調査でも同様の結果であった。しかし、各河川で相関の強さに差があり、また硝酸イオンと正の相関を示した河川もあった。これは、各河川における臭化物イオンの起源の違いによることが一因と考えられた。今後特に臭化物イオン濃度が高い河川についてその起源を調査するとともに、他の消毒副生成物生成能についても季節変動、組成比について調査する予定である。

ま と め

本県水道水源河川（7河川7地点）においてトリハロメタン生成能、臭化物イオン等を調査し次の結果を得た。

1. トリハロメタン生成能が高かった地点は、上流にダムがある荒川(A)・塩川(B)であり、次いで大門ダムに流入する3河川の大門川(C)・中津沢川(D)・久曾川(E)、低かった地点は御勅使川(F)・鶴川(G)であった。荒川(A)・塩川(B)のトリハロメタン生成能には、上流のダム湖内の藻類によって生ずる有機物が影響している可能性が考えられたが、今回の調査結果からその影響を確認することはできなかった。

トリハロメタン生成能の季節変動は、久曾川(E)以外の地点については初夏から秋季にかけて高くなり、冬季に低くなる傾向が見られた。この要因の一つとして降雨による周辺土壌からの有機物流入量の多少が考えられた。

2. 生成したトリハロメタンの組成は各地点で異なっていた。臭素化トリハロメタン生成能は塩川(B)・中津沢川(D)・久曾川(E)で高かった。これらの地点では、冬季にトリハロメタン生成能に占める臭素化トリハロメタン生成能の比率が50%を越えることがあった。これは、冬季に臭素化トリハロメタン生成能が大幅に増加したからではなく、クロロホルム生成能が減少したためであった。
3. 紫外線吸光度とトリハロメタン生成能との間に正の相関が認められた。また、臭素化トリハロメタン生成能と臭化物イオン濃度、臭素化トリハロメタン生成比と $\text{Br}^-/\text{E} 260$ 比の間にそれぞれ正の相関が認められた。これらのことから、臭化物イオンは生成するトリハロメタンの組成に影響を与える重要な前駆物質の一つと考えられた。

文 献

- 1) 山梨県：平成11年度公共水域及び地下水の水質測定結果，46～48
- 2) 渡辺正則，小林規矩夫：寺川における自然由来のトリハロメタン生成能について，山梨衛公研年報，46，46～50（2002）
- 3) 日本水道協会：上水試験法 [2001]，466～468（2001）
- 4) 日本水道協会：上水試験法 [1993]，374～375（1993）
- 5) 堀内雅人，小林浩：山梨県内河川水試料中の臭化物イオン濃度，山梨衛公研年報，47，9～11（2004）
- 6) 朱春黙ら：トリハロメタン生成能の汚染負荷解析に関する研究，土木学会論文集，545，II-36，113～123（1996）
- 7) 福島博，相沢貴子，真柄泰基：藻類によるトリハロメタン前駆物質の生成，水質汚濁研究，4（5），229～235（1981）
- 8) 福島博，相沢貴子，真柄泰基：藻類増殖過程で生成されるトリハロメタン前駆物質の評価，水質汚濁研究，6（3），175～182（1983）
- 9) 稲森悠平ら：トリハロメタン生成能に及ぼす藻類由来有機物の影響，水環境学会，19，885～890（1996）
- 10) 国立環境研究所特別研究報告：湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究，（1997～1999）
- 11) 中島典之ら：貯水池内溶存有機物の分子量分布及びトリハロメタン生成能の季節変動，水道協会雑誌，69（4），31～38（2000）
- 12) 小澤秀明，福澤久子，今井章雄：河川水中の臭化物イオンがトリハロメタン生成能に及ぼす影響，環境化学討論会講演要旨集，11，490～491（2002）
- 13) 石塚伸一：公共用水域におけるトリハロメタン生成能の測定と解析，青森県環境保健センター研究報告，8，34～40（1997）
- 14) 田中利昭：重回帰分析を用いたトリハロメタン生成能の予測，用水と廃水，40，727～729（1998）
- 15) 伊藤八十男ら：小平薬川流域におけるトリハロメタン生成能の負荷量，北海道衛研所報，50，47～54（2000）
- 16) 村山重俊ら：農業集水域小河川水のトリハロメタン生成能，日本土壌肥科学雑誌，72，420～428（2001）
- 17) 相沢貴子：塩素処理による消毒副生成物の生成特性，水環境学会誌，16，830～835（1993）