

# 香川の水 (第8報) 水道水中のトリハロメタンと臭素イオンの濃度について

小島 俊男・好井 信子・黒田 弘之

## I 緒 言

われわれは前報<sup>1)2)</sup>において、香川県下の水道水中のトリハロメタン (THM) 含有量を調査し、地表水を水源とする浄水の方が地下水よりも高濃度であることを報告した。さらに地表水を水源とする浄水場システムのいくつかをとりあげ、その季節変動を調査し、年間平均値を求めた。その報告<sup>1)</sup>の中で、離島で海水淡水化装置 (逆浸透法) を用いて海水から飲用水をえている事例を報告したが、ここでは地表水源、地下水源とは逆に、クロロホルム濃度が低く、ブロモホルム濃度が高いという結果がえられた。これは淡水化プラント製造水中の  $B_2^-$  濃度が高いこと<sup>3)4)</sup>に起因すると考えられる。その後、実用化をめざしている海水淡水化プラントにおける蒸発法と電気透析法によってえられた飲用水の THM 濃度および  $B_2^-$  濃度も調べることができたので、それらの結果を報告する。また今回初めて県下の水道水源の  $B_2^-$  濃度を測定し、 $Cl^-$  濃度との関係を調べたので、その結果もあわせて報告する。

## II 方 法

### 1. 試 料

海水淡水化プラント製造水は、昭和57年9月から58年5月までに、水道法に定められた全項目試験等を行うためにA町の水道担当者が採取し、持参した水を試料とした。 $Cl^-$  と  $B_2^-$  の同時分析には、昭和56年8月から58年5月までに全項目試験を行うために各市町の水道担当職員が採水し持参した水道原水65件について実施した。

### 2. THMの測定方法

昭和56年3月25日付環境水第47号「水道におけるトリハロメタン対策に係る留意事項について」(厚生省通知)に基づき、ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法で実施した。

#### 1) 試 薬

クロロホルム：和光純薬 特級  
 ブロモジクロロメタン：Aldrich Chemical Company, Inc.  
 ジブロモクロロメタン、ブロモホルム：和光純薬 トリハロメタン測定用

メタノール：和光純薬、残留農薬試験用

#### 2) 器 具

バイアルびん：容量50ml  
 マイクロシリンジ：容量100  $\mu l$  のガスタイトのもの

#### 3) ガスクロマトグラフの測定条件

装置：島津4 BM型, ECD,  $^{63}Ni$  線源  
 カラム充てん剤：15% Silicone DC-550 on Gasport A (60~80 mesh)  
 カラム：ガラス製 3m  $\times$  3mm  $\phi$   
 カラム温度：60°C  
 検出器温度：200°C  
 キャリアーガス： $N_2$  60ml/min

### 3. THM生成能試験方法

技術資料「トリハロメタンに関する対策について」(昭和56年3月, 日本水道協会)に掲げられている方法に準じて行った。

### 4. $B_2^-$ の測定方法

第32回全国水道研究発表会 (昭和56年5月) で発表された安藤らの方法により, Amberlite CG-400樹脂を用いて妨害物質を除去した後, ブロモホルムとしてガスクロマトグラムにかける微量分析法<sup>5)</sup>によった。

#### 1) 試 薬

和光純薬の特級を用いた。

#### 2) ガスクロマトグラフの条件

装置：島津4 BM型, ECD,  $^{63}Ni$  線源  
 カラム充てん剤：20% Silicone DC-550 + 20% Silicone SF-96 (4+16) on Chromosorb W AW DMCS (80~100 mesh)  
 カラム：ガラス製 3m  $\times$  3mm  $\phi$   
 カラム温度：120°C  
 検出器温度：200°C  
 キャリアーガス： $N_2$  60ml/min

## III 結果および考察

### 1. 水源別にみた水道水中のトリハロメタン濃度

現在までに、香川県下全域にわたる様に選択した66浄水場系の水道浄水71件について、水源別にTHM濃度を測定した結果を表1に示す。ここでは、年間平均値に近

表1 水源別水道浄水のT H M含有量の平均値

浄水		n	CHCl <sub>3</sub> ( $\mu\text{g}/\ell$ )	CHBrCl <sub>2</sub> ( $\mu\text{g}/\ell$ )	CHBr <sub>2</sub> Cl( $\mu\text{g}/\ell$ )	CHBr <sub>3</sub> ( $\mu\text{g}/\ell$ )	TTHM( $\mu\text{g}/\ell$ )
全試料		71	11	4	2	ND*	16
地表水源	貯水池(ダムを含む)	9	23	8	2	ND	33
	河川表流水	13	20	6	2	ND	29
	香川用水による県供給水	9	10	3	1	ND	13
地下水源	河川伏流水	10	6	3	2	ND	11
	浅井戸	10	5	2	2	ND	9
	深井戸	11	3	2	1	ND	6
	離島簡易水道(浅井戸)	9	7	2	3	1	12

\*ND < 1  $\mu\text{g}/\ell$

表2 水道原水の水質の平均値

原水		n	KMnO <sub>4</sub> 消費量( $\text{mg}/\ell$ )	色度(度)	pH	Cl <sup>-</sup> ( $\text{mg}/\ell$ )
全試料		65	4.3	9	7.0	22.3
地表水源	貯水池(ダムを含む)	9	7.7	23	7.4	10.6
	河川表流水	13	8.0	17	7.4	18.3
	香川用水による県供給水	9	2.3	2	7.3	4.5
地下水源	河川伏流水	10	3.6	9	7.0	16.9
	浅井戸	8	2.1	3	6.4	20.3
	深井戸	10	1.7	3	6.7	17.0
	離島簡易水道(浅井戸)	6	2.5	4	6.8	96.4

くなる様に、できるだけ春・秋季の測定データを選択した。

このうち原水が採取できた65件について、KMnO<sub>4</sub>消費量等の水質項目の測定結果を表2に示した。

T H M濃度については、水源別にみると、地表水源は地下水源にくらべて総トリハロメタン(T T H M)濃度が約3倍高い。地表水源にあっても広域水道である香川用水による県供給水(県下給水量の約半分近くを占める)は、T T H M濃度の平均値が地下水源並であった。地表水源については、T H MのうちCHCl<sub>3</sub>の割合が大部分を占めるが、地下水源についてはBr化合物の割合が増加し、CHCl<sub>3</sub>の占める割合は50%位になっている。これは地表水源にくらべて地下水源の方がBr<sup>-</sup>含有量が高いために、CHCl<sub>3</sub>が減少し、Br化合物が増加していると考えられる。離島の浅井戸を水源とする簡易水道では、CHBr<sub>3</sub>が5ヶ所で検出された。CHBr<sub>3</sub>の生成はBr<sup>-</sup>の増加に伴って出現してくるので海水の影響を受けていると考えられる。

T H M生成に関連した原水の水質については、県供給水を除く地表水源のKMnO<sub>4</sub>消費量は、地下水源の2~4倍、色度は2~7倍となっている。KMnO<sub>4</sub>消費量と色度は水中のフミン質含有量の指標となるが、地表水源と地下水源におけるKMnO<sub>4</sub>消費量、色度の割合は、T T H M含有量によく一致している。pH値は、地表水源でややアルカリ側、地下水源で酸性側によっている。pH値は高いほどT H M生成量は高くなるので、pH値の低い地

下水源はそれだけT H M生成の抑制因子になっているといえる。Cl<sup>-</sup>濃度は、離島の簡易水道が高く海水の影響を受けていると考えられ、CHBr<sub>3</sub>の生成量を高めているといえる。

## 2. 海水淡水化プラントにおけるトリハロメタン濃度

現在、離島のA町S島では、生活用水の水源として海水淡水化プラントが使用されている。(簡易水道、給水人口約350人、1日最大給水量50m<sup>3</sup>、1日平均給水量31m<sup>3</sup>)。海水淡水化方式には、蒸発法、電気透析法、逆浸透法および太陽熱を利用した蒸発法あるいは電気透析法と組合せた方式がある。S島では半透膜を用いた逆浸透法によって淡水化を行っている。

一方、同じA町の離島T島では、生活用水を供給するため海水淡水化プラントの実用化をめざしている。(給水人口約250人、1日最大給水量26m<sup>3</sup>、1日平均給水量20m<sup>3</sup>)。T島では、淡水化方式として太陽熱を利用した蒸発法と電気透析法を併用し、混合配水しようとしている。

S島、T島における各淡水化方式によって得られた製造水のT H M濃度と塩素処理前の水質についての一例を表3に示す。T島においては、まだ実用化が完了しておらず、塩素処理を行っていないので、残留塩素が約0.1ppmになる様なT H M生成能を測定した。

蒸発法については、T H M生成能はT T H M濃度で6  $\mu\text{g}/\ell$ と地下水源並の低濃度であるが、逆浸透法と電気

表3 海水淡水化プラントにおけるTHM濃度と塩素処理前の水質

淡水化法	THM ( $\mu\text{g}/\ell$ )					残留塩素 (ppm)	塩素処理前の水質				
	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHB}_2\text{Cl}_2$	$\text{CHB}_2\text{Cl}$	$\text{CHB}_{13}$	TTHM		$\text{Cl}^-$ ( $\text{mg}/\ell$ )	$\text{Br}^-$ ( $\text{mg}/\ell$ )	$\text{KMnO}_4$ 消費量( $\text{mg}/\ell$ )	色度(度)	pH
逆浸透法	1	ND*	2	35	38	0.05	228	15.3	2.7	6	7.0
	1	ND	1	69	71	1.5	239	5.58	2.1	5	7.0
蒸発法**	5	1	ND	ND	6	—	10.0	0.133	0.6	1以下	6.4
電気透析法**	6	2	10	15	33	—	228	3.60	2.3	1以下	5.7

\* ND < 1  $\mu\text{g}/\ell$   
\*\* THM生成能

表4 海水のTHM生成能と水質

	THM ( $\mu\text{g}/\ell$ )					$\text{Cl}^-$ ( $\text{mg}/\ell$ )	$\text{Br}^-$ ( $\text{mg}/\ell$ )	$\text{KMnO}_4$ 消費量( $\text{mg}/\ell$ )	色度(度)	pH
	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHB}_2\text{Cl}_2$	$\text{CHB}_2\text{Cl}$	$\text{CHB}_{13}$	TTHM					
瀬戸内海の海水	1	ND*	4	89	94	18640	90	2.6	1以下	8.3
標準海水	2	ND	2	50	54	19850	67	2.8	1以下	7.9

\* ND < 1  $\mu\text{g}/\ell$

表5 水源別にみた $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ 濃度

水	源	n	$\text{Cl}^-$ ( $\text{mg}/\ell$ )			$\text{Br}^-$ ( $\text{mg}/\ell$ )			
			min	~	max	ave	min	~	max
地表水源	貯水池(ダムを含む)	7	7.1	~	25.3	11.5	ND	~	ND*
	河川表流水	6	5.3	~	20.3	9.0	ND	~	ND
地下水源	河川伏流水	5	12.3	~	34.6	17.1	ND	~	0.012
	浅井戸	16	20.9	~	43.4	31.6	ND	~	0.131
	深井戸	7	11.8	~	35.7	20.8	ND	~	0.134
	離島簡易水道(浅井戸)	14	7.4	~	26.2	11.3	ND	~	2.77
海水淡水化プラント	逆浸透法	3	84.6	~	239	184	2.89	~	15.3
	電気透析法	4	197	~	358	261	1.59	~	5.76
	蒸発法	3	9.2	~	21.3	13.5	0.044	~	0.133

\* ND < 0.005 $\text{mg}/\ell$

透析法についてはTTHM濃度が、それぞれ38~71  $\mu\text{g}/\ell$ , 33 $\mu\text{g}/\ell$ と高く、地表水源並であった。しかし地表水源では $\text{CHCl}_3$ が大部分を占めるのに対し、逆浸透法と電気透析法の海水淡水化プラントでは、 $\text{CHB}_{13}$ が大部分を占めている。 $\text{CHB}_{13}$ 濃度が高いのは $\text{Br}^-$ 濃度が自然水源にくらべてはるかに高いためである。しかし、塩素を加える前のプラント製造水の $\text{KMnO}_4$ 消費量 2.7, 2.1および2.3  $\text{mg}/\ell$ は地下水源並であり、自然水源におけるTTHM濃度と $\text{KMnO}_4$ 消費量の関係から考えると、TTHM濃度は高いといえる。これはプラント製造水中に含まれる前駆物質となる有機物質が地表水源、地下水源と異っているために生成量が高くなるのか、あるいは製造水中にTHM生成反応に対して触媒的効果を有するものがあるために高くなることなどが考えられる。

参考までに瀬戸内海の海水(備讃瀬戸)および塩分計(Salinometer)の標準に用いる標準海水についてTHM生成能を測定した結果を表4に示す。

表6  $\text{Cl}^-$ 濃度と $\text{Br}^-$ 濃度の相関関係

水源別	n	r
地下水源	42	0.861**
海水淡水化プラント	10	0.531

\*\* P < 0.01

### 3. 水源別にみた水道原水中の $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ 濃度

THMの測定とは別に、水道原水中の $\text{Cl}^-$ 濃度と $\text{Br}^-$ 濃度を同時に分析した結果を水源別に表5に示す。

地表水源については、 $\text{Cl}^-$ 濃度はすべて0.005 $\text{mg}/\ell$ 以下であった。地下水源については、 $\text{Cl}^-$ 濃度が高いほど $\text{Br}^-$ 濃度が高くなる傾向がみられた。

一方、海水淡水化プラントについては、逆浸透法と電気透析法で、地下水源にくらべて $\text{Cl}^-$ 濃度に対する $\text{Br}^-$ 濃度の割合が高い傾向がみられた。

そこで、地下水源と海水淡水化プラントについて、 $\text{Cl}^-$ 濃度と $\text{Br}^-$ 濃度について相関を求めたところ、表6のよ

うな結果がえられた。

地下水源については、42件の試料について相関係数 0.861 と高い相関性がみられた。海水淡水化プラントについては、有意な相関はみられなかった。

#### IV 結 論

1) 離島の一部で実施している海水淡水化プラントによる製造水は、逆浸透法と電気透析法において地表水源並の T T H M 濃度を検出した。しかし、地表水源においては  $\text{CHCl}_3$  が大部分を占めるのに対し、逆浸透法と電気透析法の海水淡水化プラント製造水では、 $\text{CHBr}_3$  が大部分を占めていた。蒸発法は地下水源並の T T H M 濃度であった。いずれの淡水化法でも厚生省の制御目標値 0.10  $\text{mg/l}$  を越えるものはなかった。

2) 水道原水中の  $\text{Cl}^-$  濃度と  $\text{Br}^-$  濃度を同時に分析したところ、地表水源については、 $\text{Br}^-$  濃度はすべて 0.005  $\text{mg/l}$  以下であった。地下水源については、 $\text{Cl}^-$  濃度と  $\text{Br}^-$  濃度の間に高い相関性があり、 $\text{Cl}^-$  濃度が高いほど  $\text{Br}^-$  濃度が高くなる傾向がみられた。

3) 海水淡水化プラント製造水については、逆浸透法と

電気透析法で、 $\text{Cl}^-$  濃度に対する  $\text{Br}^-$  濃度の割合が、自然水源と比較して、非常に高いことがわかった。この高濃度の  $\text{Br}^-$  が T T H M 中の  $\text{CHBr}_3$  含有量を高くしている。

#### 文 献

- 1) 小島俊男, 牛野照子, 黒田弘之: 香川の水 (第3報) 水道水中のトリハロメタンについて, 香川衛研所報, **8**, 63~68 (1979).
- 2) 小島俊男, 牛野照子, 黒田弘之: 香川の水 (第6報) 水道水中のトリハロメタン濃度の季節変動について, 香川衛研所報, **10**, 110~131 (1981).
- 3) 岡沢和好: 用水と廃水, **1700**, 1259(1975).
- 4) 梶野勝司: 水道協会雑誌, **514**, 17 (1977).
- 5) 安藤正典 他: 第32回全国水道研究発表会議演集, 昭和56年度, 447.
- 6) 香川県環境保健部: 水道事業の計画現況, 昭和57年3月.
- 7) 齊藤喜二: ふんせき, 1980(11), 816.
- 8) 高塚英男 他: 福井衛研調査研究報告, **20**, 17 (1983).
- 9) 佐谷戸安好 他: 水質汚濁研究, **5**(2), 83 (1982).