

香 川 の 水 (第 3 報)

水道水中のトリハロメタンについて

Studies on Water in Kagawa Prefecture (III)
Survey of Pollution by Trihalomethanes in Supplied Water

小島 俊男・牛野 照子・黒田 弘之*・宮田 正美*・蓮井 清

I 緒 言

水道水中のトリハロメタンについては、1974年米国ニューオーリンズ市の水道水中からハロゲン化炭化水素が多数検出されて以来、これらが極微量ではあるが多くの都市水道を汚染していることがわかった。なかでもトリハロメタンについては、浄水過程の中で省くことができない塩素処理によって生成してくることから、さらにトリハロメタンの一つであるクロロホルムには、動物投与実験から発癌性²¹³⁾があることが知られていたため、大きな問題となるに至った。そこで我々も県下の水道原水及び浄水のトリハロメタンの含有レベルを把握する目的で実態調査を実施したので、その結果を報告する。

II 方 法

1. 試 料

昭和54年11月から昭和55年9月までに、水道法に定められた全項目試験を行なうために各市町の水道担当職員が採水し、衛生研究所に持参した174件を試料とした。

2. 試 薬

クロロホルム：和光純薬工業(株) 特級
ブロモジクロロメタン：Aldrich Chemical Company, Inc.
ジブromoクロロメタン：東京化成工業(株)
ブromoホルム：和光純薬工業(株)
n-ヘキサン（残留農薬試験用）：和光純薬工業(株)

3. 分析方法

水道協会誌⁴⁾に記載されている分析法を準用した。分析方法にはパーキング法、有機溶媒抽出法、ヘッドスベ

ス法⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾とあるが、操作が簡便で迅速に行なえて、しかも試験溶液が比較的長く保存できる溶媒抽出法を用いた。

1) 抽出法

100mlの共栓付メスシリンダーに試料50mlをとり、残留塩素がある場合は少量のL-アスコルビン酸を加えて除去する。これにあらかじめガスクロマトグラフで妨害ピークのないことを確かめた*n*-ヘキサン5mlを加えて、1分間激しく振とう抽出する。*n*-ヘキサン層を分取し、これに少量の無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、試験溶液とする。

2) ガスクロマトグラフの測定条件

装置：島津4 BM型

電子捕獲型検出器 (ECD, ⁶³Ni 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 3 m × 3 mm ϕ

カラム温度：80°C

検出器温度：170°C

キャリアーガス：N₂ 60 ml/min

感度：Sens 10² M Ω , Range 8 × 0.01 V

チャートスピード：5 mm/min

III 結果及び考察

1. 水道浄水のトリハロメタン含有量

県下5市28町が持参した102検体について水源別にトリハロメタン含有量を調べた結果を表1に示す。又、その時のトリハロメタンの標準クロマトグラム及び水道水からのクロマトグラムを図1に示した。

全試料の総トリハロメタン (TTHM) 量の平均値は14 $\mu\text{g}/\text{l}$ であって、その標準偏差は12 $\mu\text{g}/\text{l}$ とばらつきが大きい。

* 香川県環境総務課

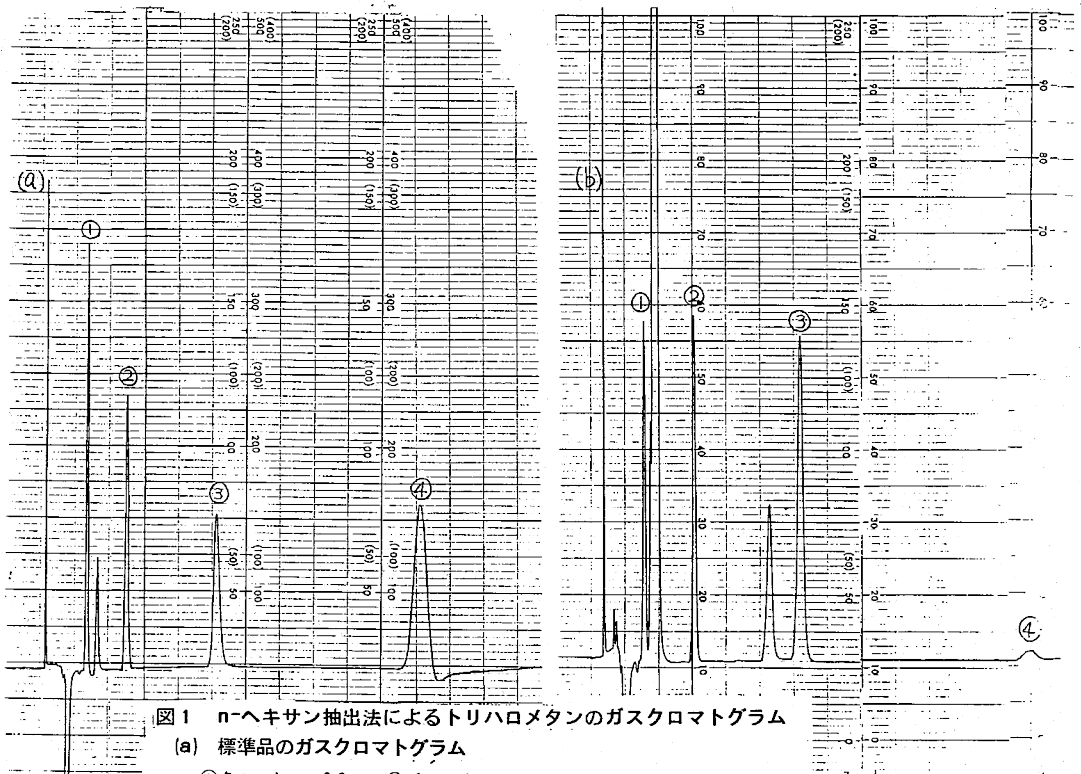


図1 n-ヘキサン抽出法によるトリハロメタンのガスクロマトグラム

(a) 標準品のガスクロマトグラム

- ①クロロホルム 0.6 ng, ②プロモジクロルメタン 0.06 ng,
- ③ジプロモクロルメタン 0.1 ng, ④プロモホルム 0.04 ng

(b) 水道水から検出されたトリハロメタンのガスクロマトグラム

表1 水源別水道浄水のトリハロメタン含有量

浄水		試料数 (件)	クロロホルム			プロモジクロルメタン			(単位 μg/l)	
			最低値~最高値	平均値	標準偏差	最低値~最高値	平均値	標準偏差	最低値~最高値	
全 試 料**		102	0.2以下~59	9.3	9.5	0.1以下~9.9	2.9	2.8	0.1以下~11	
地表水源	池の水(ダムの水を含む)	5	8.6 ~ 29	21	8.1	2.6 ~ 9.9	6.2	3.4	0.3 ~ 2.1	
	河川表流水	8	5.1 ~ 24	16	7.2	2.7 ~ 9.3	4.9	2.4	0.5 ~ 4.2	
	香川県供給水	6	4.8 ~ 9.5	7.0	1.7	1.5 ~ 2.3	1.9	0.3	0.2 ~ 0.5	
地下水源	河川伏流水	8	0.2以下~16	4.9	5.0	0.4 ~ 5.2	3.2	1.7	0.3 ~ 3.7	
	浅井戸	28	0.7 ~ 25	6.3	6.0	0.1以下~9.9	1.7	2.3	0.1以下~7.4	
	深井戸	5	0.5 ~ 8.9	2.7	3.5	0.1以下~2.1	0.5	0.9	0.1以下~0.5	
	離島簡易水道(浅井戸)	9	1.0 ~ 15	6.4	4.1	0.1以下~4.2	1.1	1.5	0.1以下~8.1	
その他	海水淡水化プラント	1	0.7			0.1				
浄水		試料数 (件)	ジプロモクロルメタン		プロモホルム		T T H M			
			平均値	標準偏差	最低値~最高値	平均値	標準偏差	最低値~最高値	平均値	標準偏差
全 試 料**		102	1.6	1.8	0.1以下~14	0.2	1.4	0.7~66	14	12
地表水源	池の水(ダムの水を含む)	5	1.1	0.8	—	0.1以下	—	12 ~ 39	28	10
	河川表流水	8	1.3	1.2	—	0.1以下	—	10 ~ 34	23	9.0
	香川県供給水	6	0.4	0.1	—	0.1以下	—	7.4 ~ 11	9.2	1.4
地下水源	河川伏流水	8	2.2	1.3	—	0.1以下	—	1.6 ~ 18	10	5.5
	浅井戸	28	1.8	1.7	0.1以下~0.3	0.1以下	—	0.7 ~ 31	9.8	7.9
	深井戸	5	0.2	0.2	—	0.1以下	—	0.8 ~ 12	3.5	4.8
	離島簡易水道(浅井戸)	9	2.4	3.2	0.1以下~3.4	0.8	1.2	4.7~26	10.7	7.1
その他	海水淡水化プラント	1	1.9	—	—	14	—	—	17	—

** 水源の不明な浄水も含む。

いことを示している。また水源別に比較すると、地表水源である池の水（ダムの水を含む）では28 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、河川表流水では23 $\mu\text{g}/\text{l}$ の値を示している。一方、地下水源である河川伏流水では10 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、浅井戸水では9.8 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、深井戸水では3.5 $\mu\text{g}/\text{l}$ と地表水源に比べて低い値を示している。これはトリハロメタン生成の前駆物質となるフミン酸などの水中有機物質の多少に左右されていると考えられる。

地表水源にあっても、昭和49年から供給している吉野川表流水を水源とする香川県供給水（浄水）を受水している市町の浄水にあっては、TTHMの平均値が9.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ と地下水源並であり、標準偏差1.4 $\mu\text{g}/\text{l}$ と安定した浄水を供給していることがわかる。これは取水地点が吉野川のかなり上流であるために水中有機物質が少ないと考えられる。

難島の簡易水道（浅井戸水源）においては一つの特徴が認められる。TTHM量の平均値は10.7 $\mu\text{g}/\text{l}$ と他の浅井戸水源の平均値9.8 $\mu\text{g}/\text{l}$ と同様の値であるが、プロホルムが平均値で0.8 $\mu\text{g}/\text{l}$ 検出されてくる。プロホルムの増加については水中の臭素イオンが増加することによって急激に増えてくるのがわかっている。自然河川中の臭素イオンは数 $\mu\text{g}/\text{l}$ ないし数十 $\mu\text{g}/\text{l}$ といわれているが、海水中には数十 $\mu\text{g}/\text{l}$ オーダーで含まれているので、海水の影響を何らかの形で受けている簡易水道があると考えられる。

この極端な事例として、昭和55年7月からA町B島で

用いられている海水淡水化装置（半透膜を使用した逆浸透法）で海水からえた浄水について調べた所、TTHM量17 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、クロロホルム0.7 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、プロモホルム14 $\mu\text{g}/\text{l}$ という値をえた。これは臭素イオンが増加することでクロロホルムが減少し、プロモホルムが増加してくる典型的な事例と考えられる。

米国で定められたTTHMの最大濃度レベル0.10 $\mu\text{g}/\text{l}$ の規制値¹⁰⁾と今回調査した浄水を比較してみると、最も高いものでC市の給水栓水で66 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、D市の給水栓水で50 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、E町の給水栓水で45 $\mu\text{g}/\text{l}$ と100 $\mu\text{g}/\text{l}$ を超えるものはなかった。

2. 各水質項目とクロロホルム及びTTHMの関係

TTHM、あるいはその大部分を占めるクロロホルムの生成量と水質との関係については多くの研究⁴⁾⁹⁾¹¹⁾¹²⁾がなされており、前駆物質、塩素処理濃度、塩素処理時間、塩素処理時のpH値、塩素処理時の温度との関係がクロロホルム生成量に影響していることが知られている。今回調査した原浄水のうち対になった原浄水36組をとりあげ、水道水中のトリハロメタン前駆物質（その主なものはフミン酸と考えられる）とクロロホルム及びTTHMがどのような関係があるかについて調べた。

フミン酸などの前駆物質の指標として過マンガン酸カリウム消費量、色度、及び蒸発残留物を取りあげ、これらとクロロホルム、TTHM生成量との相関係数を求めた。それらの結果を表2に示す。

表2 各水質項目とクロロホルム、TTHMの相関係数の比較

N = 36	TTHM	過マンガン酸 カリウム消費量	色 度	蒸発残留物
クロロホルム	0.9723	0.6541	0.6579	-0.0658
TTHM		0.7098	0.6816	0.0283
過マンガン酸 カリウム消費量			0.8702	0.0427
色 度				-0.0450
蒸 発 残 留 物				

対象とした対になった36組の原浄水について、pH値は6.4~8.2の範囲、水温は10°C~23°Cの範囲、搬入時の残留塩素は0.05ppm~4ppmの範囲のものである。

まず、クロロホルムとTTHMとの相関関係は0.9723と高い相関性がある。水中有機物質の指標である過マンガン酸カリウム消費量とクロロホルムの相関係数は0.6541、TTHMとの相関係数0.7098と高い相関性を示している。過マンガン酸カリウム消費量とTTHMとの回帰直線は図2に示すようになる。

色度との関係についてはクロロホルムとは0.6579、TTHMとは0.6816と相関係数がえられた。色度と過マンガン酸カリウム消費量との間には0.8702という高い相関関係があった。

一方、蒸発残留物とクロロホルム、TTHMの間には各々相関係数が-0.0658、0.0283と相関関係は認められなかった。

相関関係が高かった過マンガン酸カリウム消費量、色度とクロロホルム、TTHMとの回帰直線の方程式を表3に示す。

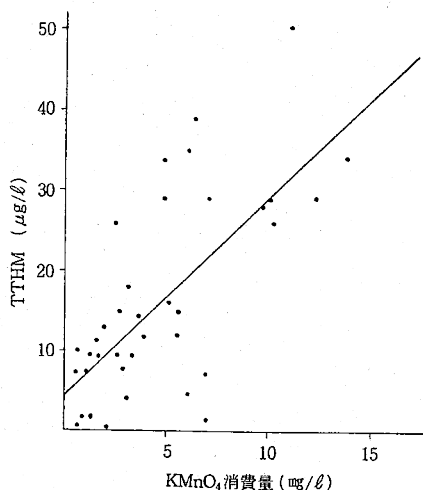


図2 TTHMと過マンガン酸カリウム消費量との関係

表3 各水質項目とクロロホルム、TTHMとの直線回帰

x 軸	y 軸	直線回帰方程式
TTHM	クロロホルム	$y = 0.7663x - 0.7689$
過マンガン酸カリウム消費量	クロロホルム	$y = 1.7883x + 2.9573$
過マンガン酸カリウム消費量	TTHM	$y = 2.4251x + 4.4271$
色度	クロロホルム	$y = 0.5337x + 5.0176$
色度	TTHM	$y = 0.7015x + 7.4901$

3. 汚れた原水と清浄な原水から生成するトリハロメタン含有量の比較

汚れた水源と清浄な水源とでは、同じ様に塩素処理を

行ってもトリハロメタンの生成に大きな違いを生じてくる。そのいくつかの例を表4に示す。

表4 浄水場におけるトリハロメタンの生成

(イ) 汚れた原水

浄水場	採水時期	原浄水の別	水源の別あるいは採水地点	クロロホルム (µg/ℓ)	ブロモジクロロメタン (µg/ℓ)	ジブロモジクロロメタン (µg/ℓ)	ブロモホルム (µg/ℓ)	TTHM (µg/ℓ)
F 浄水場	昭和54年11月	原水	ダムの水	2.7	0.1以下	0.1以下	0.1以下	2.7
		浄水	浄水池	22	3.7	0.31	0.1以下	26
G 浄水場	昭和54年12月	原水	池の水	0.6	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.6
		浄水	給水栓水	18	9.6	1.7	0.1以下	29
H 浄水場	昭和55年1月	原水	河川表流水	0.3	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.5以下
		浄水	浄水池	20	9.3	4.2	0.1以下	34
I 浄水場	昭和55年6月	原水	河川表流水	3.4	0.1以下	0.1以下	0.1以下	3.4
		浄水	配水池	24	2.9	0.56	0.1以下	28

浄水場	採水時期	原浄水の別	水源の別あるいは採水地点	過マンガン酸カリウム消費量(μg/l)	色度(度)	pH	水温(°C)	残留塩素(搬入時)(ppm)
F 浄水場	昭和54年11月	原水	ダムの水	10.3	42	7.0	16	—
		浄水	浄水池	3.4	5以下	6.6	—	4.0
G 浄水場	昭和54年12月	原水	池の水	12.4	25	7.1	11	—
		浄水	給水栓水	4.3	5以下	6.0	—	2.0
H 浄水場	昭和55年1月	原水	河川表流水	13.9	28	7.5	9	—
		浄水	浄水池	3.5	5以下	6.8	—	1.0
I 浄水場	昭和55年6月	原水	河川表流水	9.8	24	7.1	19	—
		浄水	配水池	0.9	5以下	7.2	—	0.9

(ロ) 清浄な原水

浄水場	採水時期	原浄水の別	水源の別あるいは採水地点	クロロホルム(μg/l)	プロモジクロロメタン(μg/l)	ジプロモクロロメタン(μg/l)	プロモホルム(μg/l)	TTHM(μg/l)
J 浄水場	昭和54年12月	原水	河川伏流水	0.5	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.5以下
		浄水	給水栓水	1.3	1.3	1.6	0.1以下	4.2
K 浄水場	昭和55年1月	原水	深井戸水	1.4	0.1以下	0.1以下	0.1以下	1.4
		浄水	給水栓水	1.4	0.17	0.30	0.1以下	1.9
L 浄水場	昭和55年1月	原水	深井戸水	0.2	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.5以下
		浄水	給水栓水	0.7	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.8

浄水場	採水時期	原浄水の別	水源の別あるいは採水地点	過マンガン酸カリウム消費量(μg/l)	色度(度)	pH	水温(°C)	残留塩素(搬入時)(ppm)
J 浄水場	昭和54年12月	原水	河川伏流水	3.1	5以下	6.8	13	—
		浄水	給水栓水	1.6	5以下	6.5	—	0.8
K 浄水場	昭和55年1月	原水	深井戸水	1.3	5以下	6.6	17	—
		浄水	給水栓水	1.1	5以下	7.1	—	1.1
L 浄水場	昭和55年1月	原水	深井戸水	0.7	5以下	6.4	16	—
		浄水	給水栓水	0.8	5以下	7.0	—	1.2

4. 給水栓水のトリハロメタン含有量の経月変化

ある地点の給水栓水についてトリハロメタン含有量が季節的にどのように変動するかについて、その経月変化を調べた。これを図3に示す。残留塩素は0.3~0.5ppm、pHは7.1~7.3とほぼ一定であった。

TTHMは、最低水温時8μg/l、平均水温時13μg/l、最高水温時17μg/lと変動している。プロモジクロロメタンとジプロモクロロメタンについては季節的にあまり変動がない。このことは年間を通して原水中の臭素イオン濃度がほとんど一定であると考えられる。

5. 給水栓水の滞流によるトリハロメタン含有量の経時変化

ある地点の給水栓水を採水後放置したとき、雑留塩素が消長するに従って、トリハロメタン生成がどのように変化していくかについて最高水温時(7月)で調べた。その結果を図4に示す。pHは7.2、水温は25~28°Cである。

採水時でクロロホルム12μg/l、TTHM16μg/l、残留塩素が完全に消費されたときにはクロロホルム26μg/l、TTHM32μg/lとほぼ2倍量となっているのがわかる。

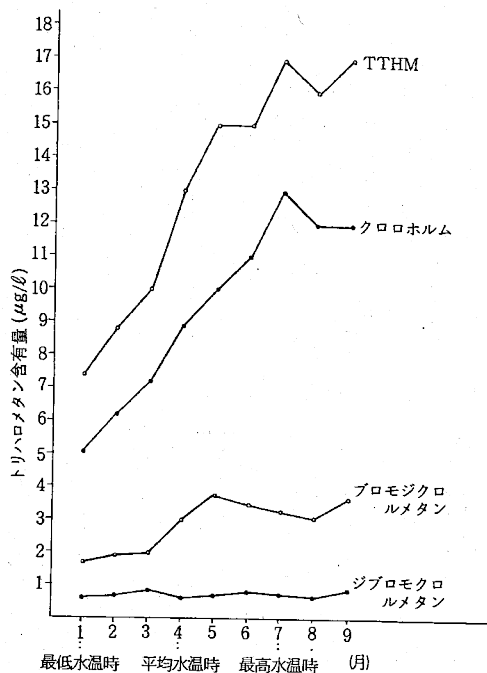


図3 トリハロメタン含有量の経月変化

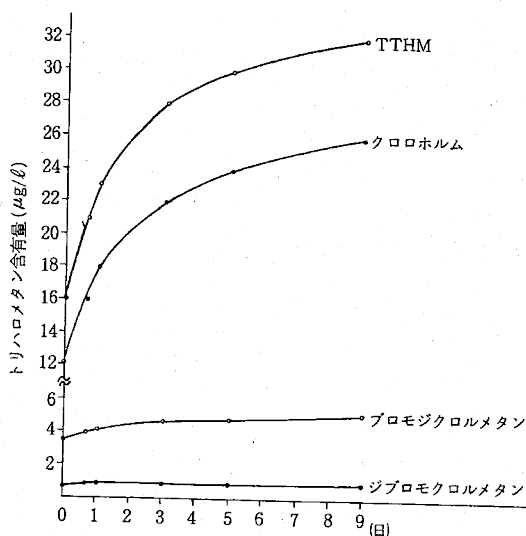


図4 トリハロメタン含有量の経時変化

IV 結 論

昭和54年11月から昭和55年9月までに水道法に定める全項目試験を行なうために持参した水道原浄水 174 件について、有機溶媒抽出法によりトリハロメタン含有量を調査した。

1) 水道浄水 102 件について TTHM の平均値は $14 \mu\text{g}/\text{l}$ であり、これを水源別にみると地表水源では $23 \sim 28 \mu\text{g}/\text{l}$ と高く、地下水源では $3 \sim 10 \mu\text{g}/\text{l}$ と低い含有量であることがわかった。一方、吉野川表流水を水源とする県供給水については TTHM の平均値 $9.2 \mu\text{g}/\text{l}$ と地下水源並であることがわかった。

また離島の簡易水道（浅井戸水源）については、他ではみられなかったプロモホルムが検出されており、海水の影響を何らかの形で受けていると思われる。この極端な事例と考えてよい A 町 B 島で行なっている海水淡水化装置からえられる浄水では、高濃度のプロモホルムが $14 \mu\text{g}/\text{l}$ 検出された。

2) トリハロメタン含有量と水質項目との相関についてみると、過マンガン酸カリウム消費量及び色度と密接な相関関係を示すことがわかった。このことは、香川県でも過マンガン酸カリウム消費量及び色度がトリハロメタン生成の前駆物質、主にフミン酸と重要な関係にあることを示していると思われる。

3) 汚れた原水と清浄な原水から生成してくるトリハロメタン含有量をみてみると、汚れた原水からの浄水と清浄な原水からの浄水とでは TTHM で 7~10 倍の差を生ずる。このことから現在の水道水にとって塩素処理が省けないものである以上、できるだけ清浄な水源を確保することが重要である、と同時に TTHM の監視体制の確立が急務であろう。

文 献

- 岡沢和好：用水と廃水，17，1259(1975)。
- 佐谷戸安好，安藤正典，中室克彦：変異原と毒性，7，65(1979)。
- 安藤正典抄訳：水道協会雑誌，第 543 号，95(1979)。
- 梶野勝司：水道協会雑誌，第 514 号，17(1977)。
- 諏訪通法抄訳：水道協会雑誌，第 522 号，78(1978)。
- 森田亮吉抄訳：水道協会雑誌，第 545 号，53(1980)。
- 森元俊夫抄訳：水道協会雑誌，第 546 号，128(1980)。
- 浦野紘平，和田洋訳：水道協会雑誌，第 550 号，43(1980)。
- 大沢利昭研究班：環境保全研究成果集，水道における有機塩素化合物の指標に関する研究(1976~1978)。
- 浦野紘平訳：水道協会雑誌，第 548 号，35(1980)。
- 諏訪通法抄訳：水道協会雑誌，第 519 号，45(1977)。
- 厚生省：水道水中のトリハロメタン測定法講習会資料(1980)。