

河川水中有機物とトリハロメタン生成能の関係

The Relations between Organic Matters and Trihalomethane Formation Potentials in River Waters

蓮沼弘行 岡崎 勉 細野繁雄 山川 徹郎
長田泰宣 新井 妥子* 高橋基之*

Hiroyuki Hasunuma, Tsutomu Okazaki, Shigeo Hosono, Tetsuro Yamakawa,
Yasunobu Osada, Yasuko Arai and Motoyuki Takahashi

要 旨

河川水中の有機物によるトリハロメタン生成能について、有機物の分子量との関係を調査した。

調査は、河川水を分子量分画し、T O C、紫外線吸収及びトリハロメタン生成能を測定して実施した。

採水を実施した95年11月、96年1月及び96年6月の試料を比べた場合、96年6月の試料のT O Cあたりの紫外線吸収及びトリハロメタン生成能は、分子量10,000以上の有機物で大きく、分子量1,000以下の有機物で小さかった。

T O Cで見ると、河川水中の溶存成分のうち84%の有機物が分子量10,000以下であった。中でも、分子量10,000から1,000の有機物が40%で、37%が分子量500以下の有機物であった。このことから、分画分子量1,000の限外ろ過膜でろ過することにより有機物を効果的に除去することができ、その結果として6割以上のTHMFPを削減できると判断された。

1 はじめに

現在、埼玉県は水道水源を主として表流水に求めており、河川の汚濁は飲み水の汚染と密接につながっている。河川の水質は一時期よりも改善されてはいるが汚濁負荷の低減は横ばい状態であり、安全でおいしい飲み水を確保するための処理に多大な労力が必要となっている。

様々な汚濁物質がある中で主に生活排水に含まれる有機物は、発ガン性が指摘されている消毒副生成物のトリハロメタンの前駆物質として重要である。わが国

においては、平成6年3月に「特定水道利水障害の防止のための水道水源水域の水質の保全に関する特別措置法」が施行され、トリハロメタン生成能（以下THMFPと略す）の規制が始まっている。現在のところ本県は、この規制をうける地域を指定していないため直接的な規制は実施されていないが、年々都市化の進行する本県において河川水中のTHMFPに寄与する要因を把握しておくことは極めて重要である。

本研究では、限外ろ過膜を利用して河川水中の有機物を分子量によって分画し、河川ごとに有機物の分子量構成を把握するとともに、THMFPとの関係を検

*現環境部大気保全課

討したので報告する。

2 調査方法

2・1 調査地点及び時期

埼玉県の水道原水は主に利根川、荒川及び江戸川の水であるので、以下の6地点（St1～6）において95年11月、96年1月、96年6月の計3回採水を行った。採水地点を図1に示す。

St1・久下橋：荒川中流部。

St2・武蔵水路：利根川の水を荒川に引き込むための導水路の末流部。St1の下流側で荒川に合流。

St3・入間大橋：汚濁の比較的進んだ入間川終点付近で荒川への合流前。

St4・秋ヶ瀬取水堰：St1～3が合流した後の荒川下流部で、その上流約5kmに大久保浄水場の取水口がある。

St5・庄和浄水場取水口：利根川の派川である江戸川で、庄和浄水場の取水口がある。

St6・三郷浄水場取水口：St5の約12km下流の江戸川であり、新三郷浄水場の取水口がある。

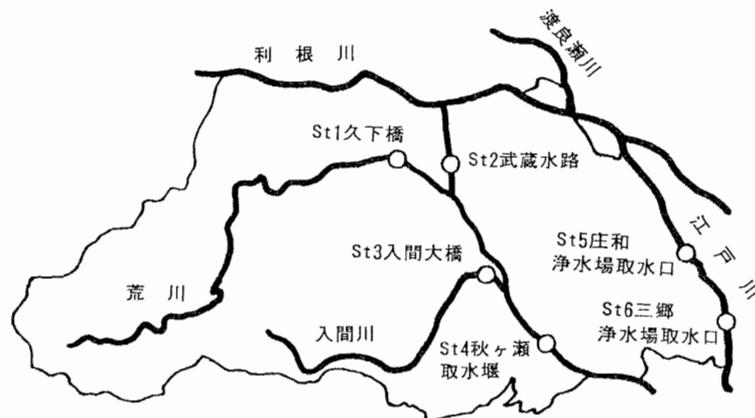


図1 採水地点

2・2 試料調整方法

採取された水は、無処理の河川水（以下Total水と略す）、0.45 μ mメンブレンフィルターでろ過したもの（以下0.45 μ m画分）、分子量10,000、1,000及び500の限外ろ過膜でろ過したもの（それぞれMW10,000画分、MW1,000画分及びMW500画分）の5種類に分けた。0.45 μ mメンブレンフィルターはミリポア製アセトセルロース膜を、限外ろ過膜はアミコン製YM10、YM1、

YC05を使用した。限外ろ過装置はアドバンテック製UHP-150Kを使用し、膜に有機物の吸着が起こらないよう攪拌しながらろ過した。限外ろ過装置の概要を図2に示す。

なお、限外ろ過膜の分画分子量の大きさは河川水中の有機物として重要なフミン質の分子量（一般にフミン酸・分子量数万～1万程度、フルボ酸・分子量1万～100程度及びヒマトメラニン酸・分子量250程度¹⁾とされている）に着目し選択した。

2・3 調査項目及び測定方法

表1 水質の測定項目

項目	方法
塩素要求量	セントラル科学製CD-20による
遊離残留塩素量	HACH製DR/2000による簡易法（DPD比色法）
TOC	島津製TOC-5000による
UV ₂₅₄ ※	波長260nmで測定した吸光度
NH ₄ -N	1-ナフトールによる吸光度法（上水試験方法）
臭化物イオン	イオンクロマトグラフ法
トリクロロメタン生成能	平成6年7月14日付け環水管第149号別紙
ブロモジクロロメタン生成能	〃
ジブロモクロロメタン生成能	〃
トリブロモメタン生成能	〃
トリハロメタン生成能（THMFP）	〃

※ Total水のUV₂₅₄は濁質の影響が大きく意味が薄いと考え実施していない

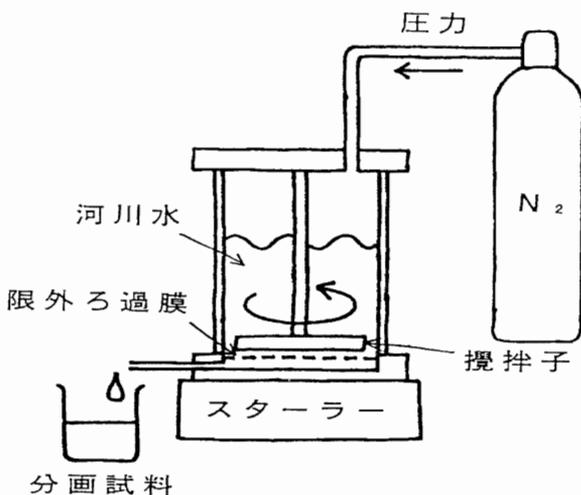


図2 限外ろ過装置

各試料について測定した項目と方法を表1に示す。
測定の手順を図3に示す。

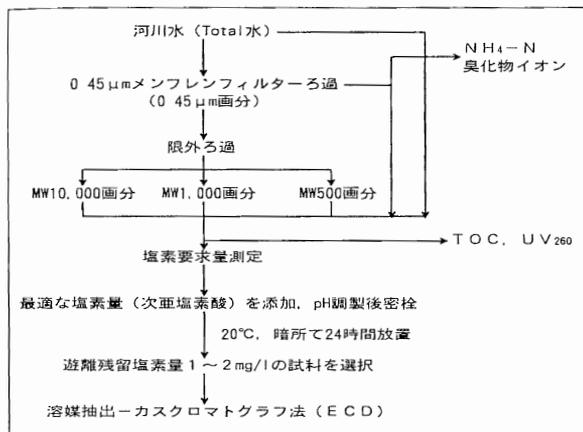


図3 測定手順

3 結果及び考察

3.1 TOC及びUV₂₆₀とTHMFPとの相関

THMFPはその分析法が煩雑で測定時間もかかることから、代替となる指標として、TOCやUV吸収が研究²⁾されている。St1-6のTHMFPとTOC、UV₂₆₀との相関を図4、図5に示す。

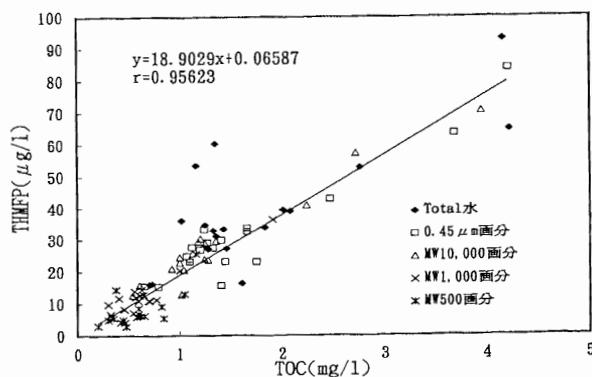


図4 TOCとTHMFPとの相関

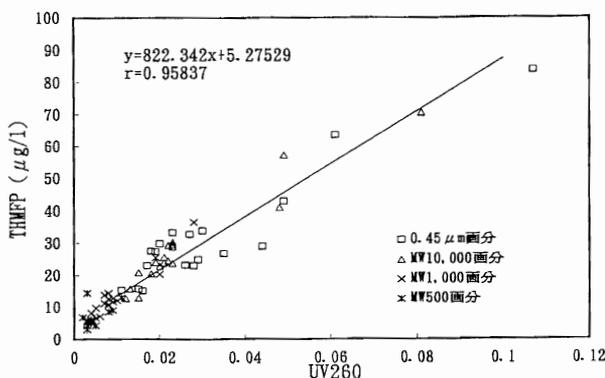


図5 UV₂₆₀とTHMFPとの相関

TOCとTHMFPとの相関係数はTotal水を入れて計算すると0.915であるが、Total水を除くと0.956となりTotal水の変動がやや大きい。UV₂₆₀とTHMFPとの相関係数は0.958であり、Total水を除いたTOCとの相関とほぼ同様の結果となった。THMFPについては、UV₂₆₀の方がTOCよりも関係が深いと言われているが³⁾、得られた相関係数から判断すると、少なくとも河川水についてはTOCとUV₂₆₀のTHMFP指標としての有効性は同じ程度であるといえる。ただし、Total水においてTOCとTHMFPとの相関が悪いこと、また、UV₂₆₀においては濁質により透過光が遮断・散乱され測定結果に影響することから、いずれもTHMFPの指標とするには問題がある。天然の河川水は一般に濁質を含んでおり、その場合にもTHMFPを評価できる簡易な指標について検討する必要がある。

3.2 季節変動

同一地点、同一時期のTOC、UV₂₆₀及びTHMFPについて、0.45 μm画分に対する各画分の濃度 (UV₂₆₀では強度) の割合 (0.45 μm画分を1とした時の比率) を計算したものを図6に示す。

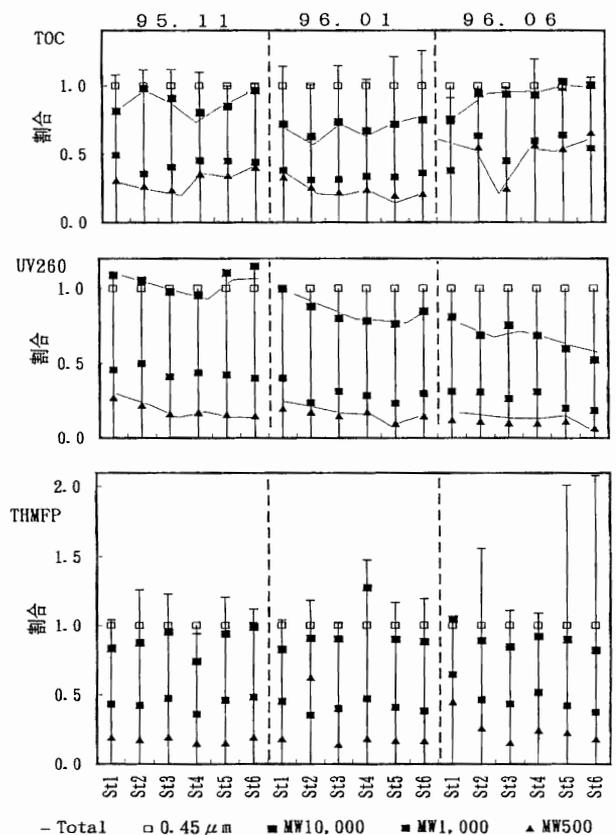


図6 画分ごとの濃度 (強度) 割合 (0.45 μm画分を1としたもの)

TOCでは、95年11月及び96年1月採水したものに比べて96年6月採水の河川水中に分子量500以下の成分(MW500画分)が多く含まれていた(0.45 μ m画分に対し平均で95年11月が32%, 96年1月が24%, 96年6月が55%)。また、これとは逆に分子量10,000以上の溶存成分(0.45 μ m画分とMW10,000画分の差)は96年6月採水の河川水中で少なかった(0.45 μ m画分に対し平均で95年11月が11%, 96年1月が29%, 96年6月が6%)。ただしSt3・入間大橋ではこのような傾向は顕著には見られなかった。

他方, UV₂₆₀では、むしろ分子量500以下の成分の強度は96年6月が平均10%とやや小さく(平均で95年11月が19%, 96年1月が16%), 逆に分子量10,000以上の溶存成分の強度が高かった(平均で95年11月がほぼ0%, 96年1月が15% 96年6月が32%)。

またMW1,000画分はTOC, UV₂₆₀共にほぼMW500画分と同様の傾向であった。このように季節によって河川水中の有機物組成は変化していることがわかる。

これに対しTHMFPは96年6月のTotal水でSt2・武蔵水路, St5・庄和浄水場取水口及びSt6・三郷浄水場取水口の値が大きくなる傾向が見られたことを除くと, TOC, UV₂₆₀に認められたような季節変動の傾向は見られなかった。

これらのことから、96年6月の河川水は95年11月及び96年1月のそれと比較して、以下のような特徴があるといえる。

- (1) 分子量10,000以上の有機物はUV₂₆₀強度の高いものが増え、総量は減少する。また、TOCあたりのTHMFPは増加する。
- (2) 分子量の小さい有機物(分子量1,000以下)は、UV₂₆₀強度の低いものが増え、総量は増加する。また、TOCあたりのTHMFPは減少する。

3・3 地点ごとの特徴

各地点の濃度及び強度の変動を図7に示す。

調査6地点の中ではSt3・入間大橋がTOC, UV₂₆₀, THMFPいずれも他より濃度(強度)が高かった。また、95年11月, 96年1月, 96年6月の順にTOC, UV₂₆₀, THMFPのいずれも大きくなる傾向がどの画分でも見られた。

反対に、最も濃度(強度)が低いのがSt1・久下橋であった。St1・久下橋ではTOCが96年1月に最大濃度となったが、UV₂₆₀, THMFPには季節変動が認められなかった。

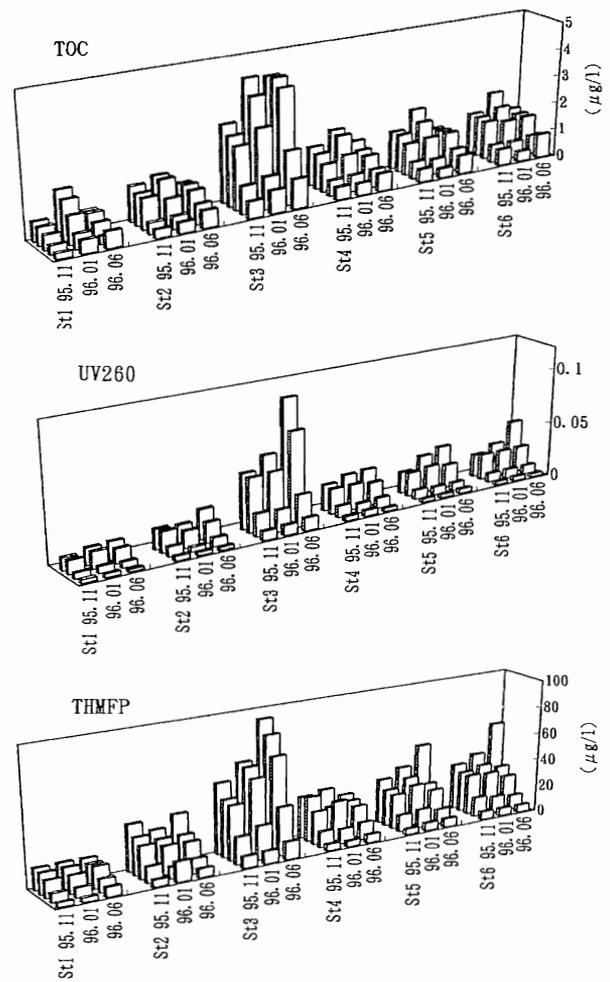


図7 TOC, UV₂₆₀, THMFPの濃度(強度)変化(図の奥行きは各画分をあらわし、奥がTotal水, 手前がMW500画分)

その他の地点でも、TOCはTotal水, 0.45 μ m画分が96年1月に最大濃度となったが、それより小さな画分では差が認められなかった。UV₂₆₀では0.45 μ m画分がSt3・入間大橋と同様に96年6月に最大濃度となったが、それより小さな画分では差が認められなかった。THMFPはTotal水でSt3・入間大橋と同様に96年6月に最大濃度となったが、それより小さな画分では差が認められなかった。なお、St5・庄和浄水場取水口, St6・三郷浄水場取水口は共に江戸川にあり、距離も比較的近いことからTOC, UV₂₆₀, THMFPともに類似の傾向をしめしたが、下流側のSt6・三郷浄水場取水口の方が若干高め濃度(強度)であった。

3・4 膜分画によるTHMFPの変化

各地点, 各時期における0.45 μ m画分に対する各画分の比を図8に示す。

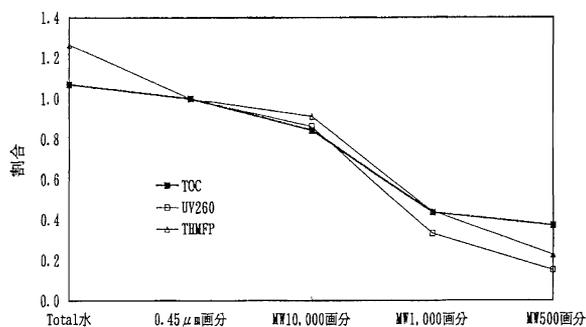


図8 画分ごとの濃度(強度)比(全平均値)

河川水中には分子量10,000以上の有機物は比較的少なく、TOCで見ると溶存成分(0.45 μm画分)の84%が分子量10,000以下であった。その中でも、分子量10,000から1,000が溶存成分の40%を占めており、分子量500以下は37%であった。このことから、分子量が1,000より大きい画分を除去することで有機物を、またその結果としてTHMF Pを効果的に低減させることができる。今回の実験では、分画分子量1,000の限外ろ過膜でろ過することにより、平均でTotal水に比べて61% (95年11月), 65% (96年1月), 67% (96年6月)のTHMF Pを低減させることができた。

3・5 臭素化トリハロメタンの生成

トリハロメタンは代表的なトリクロロメタン(CHCl₃, クロロホルム)の他に、ブロモジクロロメタン(CHBrCl₂), ジブロモクロロメタン(CHBr₂Cl), トリブロモメタン(CHBr₃, ブロモホルム)といった3種類の臭素化トリハロメタンがあり、この4種類の生成能の合計がTHMF Pと呼ばれている。ブロモジクロロメタンやジブロモクロロメタンは発ガン性のみならず免疫機能を低下させる等の作用も指摘⁴⁾されており、その挙動を知ることが重要である。

各画分について成分ごとにTHMF Pの平均値を求め、図9に示す。いずれの地点、いずれの時期におい

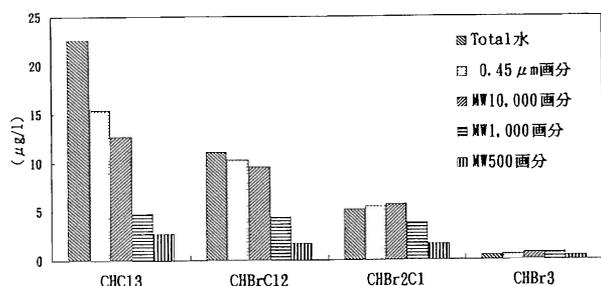


図9 THM成分ごとの生成量

ても、Total水ではトリクロロメタン、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、トリブロモメタンの順に生成濃度は徐々に低下した。他方、膜処理による成分ごとのTHMF Pの変化を見ると、分画分子量の小さな膜で処理するに従って、低下するという傾向が見られたが、トリクロロメタンに比べてブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタンはその減少の割合が小さく、トリブロモメタンには膜処理による効果は認められなかった。

また河川水中の臭化物イオン濃度と臭素化トリハロメタン生成能とを比較するため、臭化物イオン濃度とTHMF P中のトリクロロメタン生成能割合との関係を図10に示す。これによるとSt 1-6は大きく三つのパターンに分けられる。すなわち、

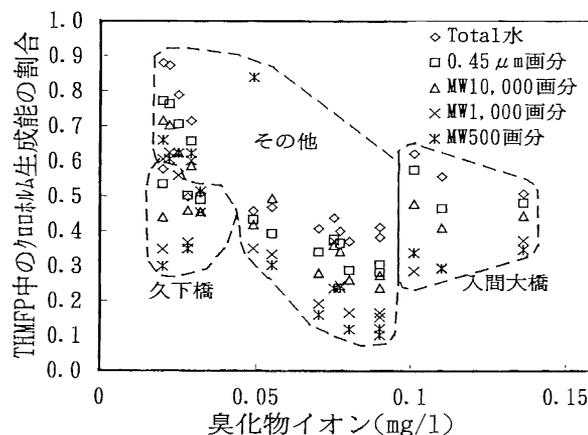


図10 臭化物イオンとTHMF P中のクロロホルム生成能の割合との関係

- (1) St 2・武蔵水路, St 4・秋ヶ瀬取水堰, St 5・庄和浄水場取水口及びSt 6・三郷浄水場取水口は臭化物イオン濃度が高いほどトリクロロメタン生成能の割合が下がる例であり、また95年11月, 96年1月, 96年6月の順に臭化物イオン濃度が下がっていた。
- (2) St 1・久下橋は臭化物イオン濃度が低いわりにトリクロロメタン生成能の割合が小さい例である。St 1・久下橋は有機物濃度が他より低く、トリハロメタンを生成させるため添加した塩素量が少なかったことから元々含まれていた臭化物イオンの影響が相対的に大きくなったものと思われる。また、95年11月, 96年1月, 96年6月の順に臭化物イオン濃度が上がっており、上記4地点とは傾向を異にした。
- (3) St 3・人間大橋は常に臭化物イオン濃度が高いにもかかわらずトリクロロメタン生成能の割合が大きい傾向を示した。St 3・人間大橋は有機物量が多く

トリハロメタンを生成させるため添加する塩素量が多いことから、臭化物イオンの影響が相対的に小さくなったものと思われる。

4 ま と め

河川水中の有機物とTHMFPとの関係を有機物の分子量に着目して調べたところ以下のことがわかった。

- (1) 河川水のTHMFP代替指標として、TOCと、 UV_{260} の有効性は同じ程度であった。
- (2) 96年6月の河川水は95年11月及び96年1月のそれと比較して、以下のような特徴があった。

すなわち、分子量10,000以上の有機物は UV_{260} 強度の高いものが多くなり、総量は減少した。また、TOCあたりのTHMFPは増加した。

他方、分子量の小さい有機物（分子量1,000以下）は、 UV_{260} 強度の低いものが多くなり、総量は増加した。また、TOCあたりのTHMFPは減少した。
- (3) 河川水中には分子量10,000以上の有機物は比較的少なく、溶存成分の84%は分子量10,000以下であった。その中でも分子量10,000から1,000が溶存成分の40%を占めており、分子量500以下は37%であった。このことから、分画分子量1,000の限外ろ過膜で

ろ過することにより有機物を効果的に除去することができ、その結果として6割以上のTHMFPを削減できると判断された。

- (4) THMFPは分画分子量の小さな膜で処理するに従って、低下するという傾向が見られたが、トリクロロメタンに比べてプロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタンはその減少の割合が小さく、トリブロモメタンには膜処理による効果は認められなかった。

参 考 文 献

- 1) 日本水環境学会：浄化操作によって生ずる有害物質の抑制に関する調査（平成5年度環境庁委託業務結果報告書），pp.58-66，平成6年3月。
- 2) Issam N. Najm *et al.*:Evaluating surrogates for disinfection by-products, *J. AWWA*, 86, 98-106, 1994.
- 3) 亀井 翼ら：三成分並列逐次反応モデルによる全有機塩素化合物、トリハロメタンの生成予測，水道協会雑誌，63(8)，21-32，1994.
- 4) 中室克彦・佐谷戸安好：浄水処理における変異原性物質の毒性評価，水環境学会誌，16，847-853，1993.