

トリハロメタン生成能調査結果（第Ⅱ報）

大庭大輔 上野剛司* 福留充

1 はじめに

水道水の浄水過程で消毒剤として用いられている塩素と原水中に含まれているフミン質等の有機物質が反応して、有害物質であるトリハロメタン（ここではクロロホルム、プロモジクロロメタン、ジプロモクロロメタン、プロモホルムの4化合物のことをいう。）が生成されることが知られている。このため、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」が制定され、本県でも水道水源水域でのトリハロメタン生成能（クロロホルム生成能、プロモジクロロメタン生成能、ジプロモクロロメタン生成能、およびプロモホルム生成能の合計）の測定を行っている。既報¹⁾で、主に離島のトリハロメタン生成能が高いということと、トリハロメタン生成能に占めるクロロホルム生成能、プロモジクロロメタン生成能、ジプロモクロロメタン生成能及びプロモホルム生成能の構成比率（以下「構成比率」という。）が地点によって異なるということがわかった。

本報ではこれまでの調査でトリハロメタン生成能が高かった地点において、測定地点毎のトリハロメタン生成能の生成要因について調査・検討を行ったので報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点および調査時期

県内の水道水源となっている地点のうち、トリハロメタン生成能の高い5河川5地点及び1湖沼1地点について平成11年6月から9月にかけて調査を実施した。調査地点を図1及び表1に示す。

2.2 調査項目及び分析方法

調査項目は表2に示すとおりである。

トリハロメタン生成能：環境庁告示第30号（平成7

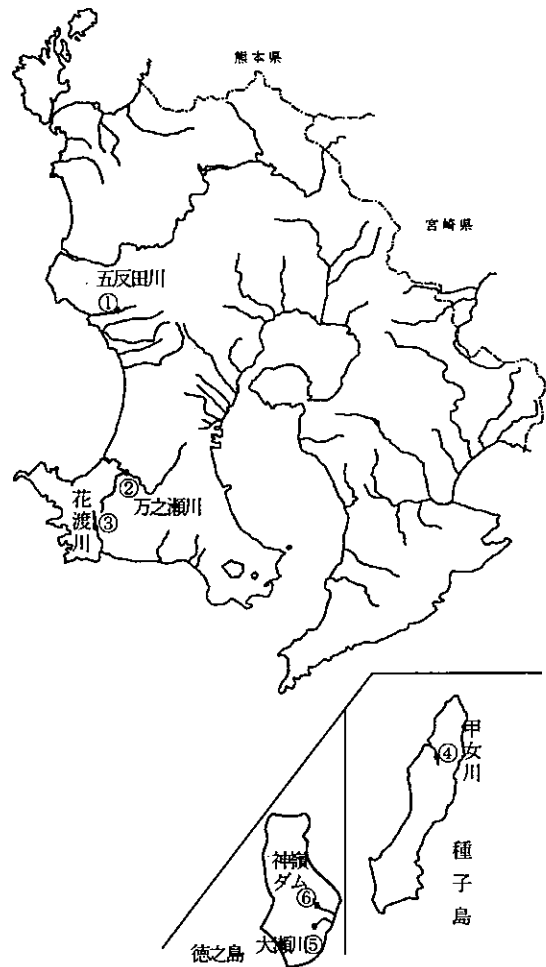


図1 調査地点

表1 調査地点

水 域 名	地 点 名	No
河	五反田川 上水道取水口（串木野市）	①
	万之瀬川 花川橋（加世田市）	②
川	花渡川 上水道取水口（枕崎市）	③
	甲女川 榕城橋（西之表市）	④
	大瀬川 上水道取水口（徳之島町）	⑤
湖沼	神嶺ダム貯水池 上水道取水口（徳之島町）	⑥

* 鹿児島県水産試験場

〒892-0836 鹿児島市錦江町11番40号

年6月), JIS K 0125 5.2

上記の分析条件ではサンプルが長時間保温状態下であり,新たにトリハロメタンが生成されるので, L (+) -アスコルビン酸を加えて残留塩素を還元し, 塩酸(1 + 10)を加えpHを2以下にし, 反応を停止させた²⁾。

- 残留塩素 : JIS K 0102 33.2
- 大腸菌群数 : 最確数による定量法
- その他の項目はJIS K 0102に準じた。

2. 3 装置, 分析条件

トリハロメタン生成能の装置, 分析条件は下記のとおりである。

- 装置 : GC部 HP社 HP-5890 SERIES II
MS部 HP社 HP-5972A
ヘッドスペース部 HP社 HP-7694
- カラム : HP-624(0.32mm φ × 60m × 1.8 μ m)
- 注入法 : スプリット注入 (スプリット比: 1/2)
- 注入量 : 1.0mL
- 注入口温度 : 200°C
- カラム温度 : 40°C (7min) ~ 8°C/min ~ 180°C ~ 15°C /min ~ 260°C (1min)
- キャリアガス : ヘリウム 1.2mL/min
- インターフェイス温度 : 260°C
- イオン化法 : EI法
- 測定モード : SIM

3 結果及び考察

表2に調査地点別の測定結果を示す³⁾。

3. 1 調査地点別のトリハロメタン生成能

トリハロメタン生成能は神嶺ダム貯水池が最も高く, 次いで大瀬川, 甲女川の順であった。また, 検水のトリハロメタンを測定したが, すべて検出されなかった。検水をろ過して塩素処理した溶解性トリハロメタン生成能

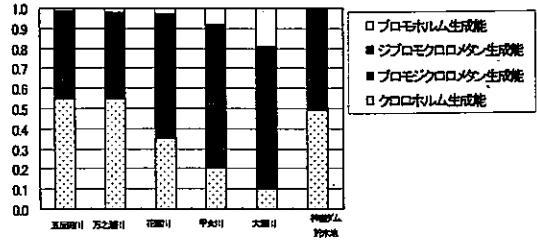


図2 トリハロメタン生成能の構成比率

についても同様に測定したが, トリハロメタン生成能と差異はなかった。

トリハロメタン生成能に占めるクロロホルム生成能, プ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及びプロモホルム生成能の構成比率を図2に示す。花渡川, 甲女川, 及び大瀬川が他の水域に比べて臭素を含むトリハロメタン生成能の構成比率が大きくなっているが, 他の3地点は大きい順からクロロホルム生成能, プ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, プロモホルム生成能と臭素の数が多くなるに従って構成比率は小さくなっており, これらの結果は既報と同様の傾向であった。

平成7年5月に環水官第120号に示された「トリハロメタン生成能の濃度に係る水質目標値」(以下「水質目標値」という。)に対するトリハロメタン生成能の比を図

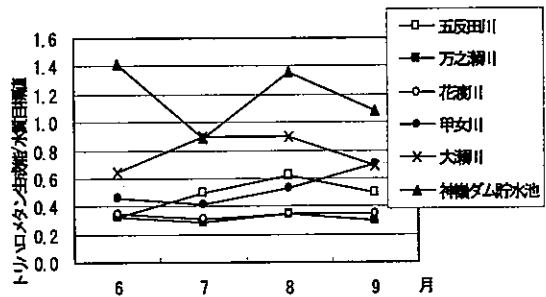


図3 トリハロメタン生成能/水質目標値

表2 調査地点別測定結果 (平均値)

	五反田川	万之瀬川	花渡川	甲女川	大瀬川	神嶺ダム貯水池
COD	2.1	1.9	1.4	1.7	1.6	3.4
pH	7.3	6.9	7.2	7.7	8.2	8.2
DO	8.8	7.8	8.8	8.3	8.2	8.2
SS	3	4	2	2	2	6
大腸菌群数 (MPN/100mL)	2.8E03	1.9E04	1.8E04	8.1E03	8.7E03	3.3E03
水温 (°C)	25.6	23.1	23.0	24.5	24.9	29.0
トリハロメタン生成能	0.031	0.022	0.023	0.038	0.052	0.062
クロロホルム生成能	0.017	0.013	0.0084	0.0078	0.0054	0.031
プロモジクロロメタン生成能	0.0098	0.0071	0.0086	0.013	0.013	0.021
ジブロモクロロメタン生成能	0.0039	0.0031	0.0060	0.015	0.024	0.010
プロモホルム生成能	<0.0005	<0.0005	0.0007	0.0031	0.0098	0.0006
NH ₄ -N	0.014	0.076	0.011	0.008	0.006	0.003
Cl ⁻	7.6	10	10	21	21	17
Br ⁻	1.7	7.1	3.1	0.6	<0.1	<0.1
溶解性鉄	0.25	0.14	0.10	0.16	0.30	0.28
溶解性マンガン	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.06	<0.05

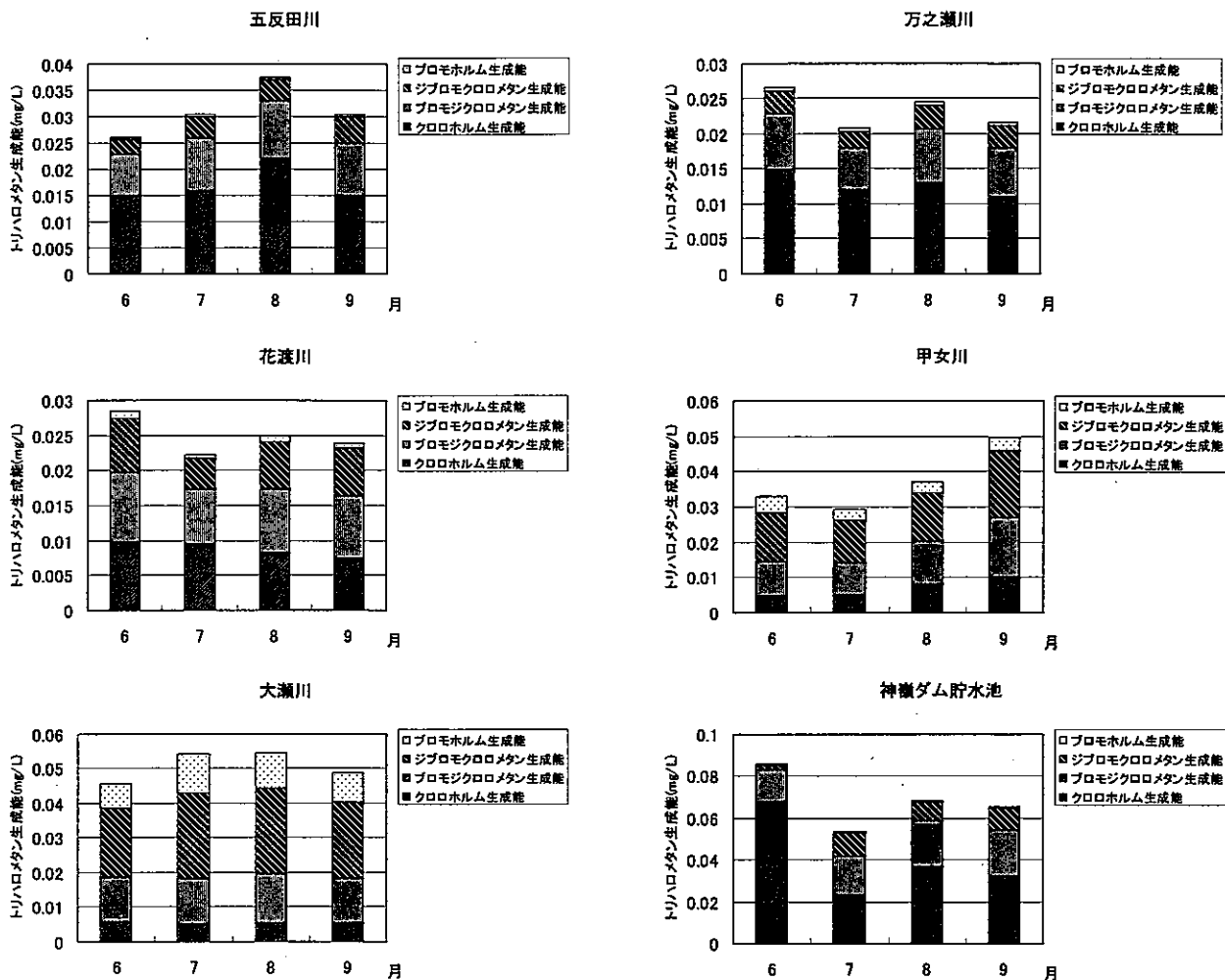


図4 トリハロメタン生成能の経月変化

3に示す。神嶺ダム貯水池が6月、8月及び9月に水質目標値を超過していた。他の地点では水質目標値を満足していたが、大瀬川では水質目標値に近い月もあった。

3. 1. 1 五反田川

図4にトリハロメタン生成能の経月変化を示す。臭化物イオンを含む水を塩素処理すると、臭素を含むトリハロメタンが生成されやすいことが知られている³⁾が、臭化物イオンが比較的多く検出された五反田川では、臭素を含むトリハロメタンは多く生成されなかった。CODが他の河川に比べて若干高いので、クロロホルム生成能が高くなったものと推測される。

3. 1. 2 万之瀬川

他の水域に比べて臭化物イオンとアンモニア態窒素が高い傾向にあるが、万之瀬川は臭素を含むトリハロメタン生成能は高くない。臭化物イオンとアンモニアを含む水を塩素処理すると、ブロマミン (NH₂Br, NHBr₂及び

NBr₃) が生成されることが知られており、万之瀬川に含まれる臭化物イオンはアンモニア態窒素とともにブロマミン生成反応に使われ臭化物イオンが減少するので、結果的に万之瀬川は臭素を含むトリハロメタンがあまり多く生成されなかったものと推測される。よって万之瀬川のトリハロメタン生成能はあまり高くなかった。

3. 1. 3 花渡川

臭素を多く含んでいるので、臭素を含むトリハロメタンが多く生成された。各月毎にみても、7月のみクロロホルム生成能とプロモジクロロメタン生成能の構成比率が逆転している。7月はCODが他の月に比べて高かったため、クロロホルム生成能の構成比率が大きくなったためと思われる。

3. 1. 4 甲女川

臭化物イオンがあまり高くないが、臭素を含むトリハロメタンは比較的多く生成されていた。トリハロメタン

生成過程において臭素の供給源は不明である。

3. 1. 5 大瀬川

臭素を含むトリハロメタンが多く生成されたが、臭化物イオンはほとんど検出されていない。また、他の地点に比べ鉄を多く含有している。塩素処理におけるトリハロメタン生成を Fe^{3+} が増加させることが知られている。水中に存在する鉄はほとんどが3価であるので、鉄が大瀬川のトリハロメタン生成能を増加させていると推測される。

3. 1. 6 神嶺ダム貯水池

トリハロメタン生成能を各月毎にみても、6月はクロロホルム生成能の構成比率が80%と異常に高くなっており、水質の状況はSSが高く、濁っていたこともあり、トリハロメタン生成能が高くなったものと思われる。ダム湖にフミン質が多く、CODが他の5水域に比べて高いことから神嶺ダム貯水池のトリハロメタン生成能を高くしている要因の一つであると考えられる。参考までに、水道水質基準（総トリハロメタン：0.1mg/L）はすべて満足していた。

4 まとめ

県内5河川5地点及び1湖沼1地点についてトリハロメタン生成能及び関連項目について調査を行った結果、以下のことが明らかになった。

- 1) トリハロメタン生成能は神嶺ダム貯水池が最も高く、次いで大瀬川、甲女川の順であった。
- 2) 水質目標値は神嶺ダム貯水池で3回超過したが、他の地点では水質目標値を満足していた。
- 3) 五反田川は他の河川に比べてCODが高いということもあり、クロロホルム生成能が高くなった。
- 4) 万之瀬川は臭化物イオンとアンモニア性窒素が高く、結果的にトリハロメタン生成能は低くなった。

5) 花渡川は臭化物イオンが高いので、臭素を含むトリハロメタンが多く生成された。

6) 甲女川は臭化物イオンは高くないが、臭素を含むトリハロメタンが多く生成されたこともあり、水質目標値に近い月もあった。

7) 大瀬川は鉄がトリハロメタン生成能を高くしているものと推測された。また、臭素を含むトリハロメタンが生成される要因は不明であった。

8) 神嶺ダム貯水池はダム湖という特性からトリハロメタン生成能が高くなると推測された。

5 おわりに

今回の調査では測定地点毎のトリハロメタン生成能の生成要因について調査したが、生成機構が複雑であるために未解明な部分がほとんどであり、さらに詳細な調査が必要と考えられる。

参考文献

- 1) 大庭大輔, 坂本洋 他; トリハロメタン生成能調査, 鹿兒島県環境センター所報, 14, 77~81 (1998)
- 2) 環境庁水質保全局水質規制課; トリハロメタン生成能に係る分析方法マニュアル (平成8年3月)
- 3) 鹿兒島県; 公共用水域及び地下水の水質測定結果 (平成11年度)
- 4) 丹保憲仁編; 水道とトリハロメタン, 技報堂出版 (1983年10月)
- 5) 才本光穂, 神田文雄, 他; 河川・湖沼におけるトリハロメタン生成能及び関連物質の特性, 山口県衛生公害研究センター業績報告, 18, 7~15 (1997)
- 6) 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, 34~39 (1997)