

北海道の水道水源水域中のトリハロメタン生成能とその水質

石川 靖 中嶋 敏秋 近藤 秀治 芥川 智子 齊藤 修

要 約

北海道では1995年度より、特定項目として定められているトリハロメタン（以下 THM）生成能について、必要な水道水源水域で測定の実施を始めた。今回1997年度までの3年間の結果をもとにデータ整理を行ったところ、次の事が分かった。調査を行っている河川水質は BOD/COD 比が過去に報告された通常の河川の値とほぼ同様であった。THM 生成物質は CHCl_3 が最も多かった。生成した THM 生成物質は水道指針値を適用すると全調査32回に対して超過する割合が半分近くに達していた。調査している主な項目と THM 生成物質の間で相関関係を検討したところ、幾つかの項目で相関関係が見られたが、COD との間に相関関係はあまり見られなかった。

Key words : トリハロメタン生成能、河川、COD、相関関係

1 はじめに

THM による汚染問題は、ヨーロッパや北米で人体への影響が報告されたことに始まる。これらの報告を受け、EPA（米環境保護庁）、OECD（経済協力開発機構）、WHO（世界保健機構）でも飲用水中の THM の存在を報告し、その規制等を行った。日本でも、各種の検討が行われ1981年3月に THM に関する暫定指針が厚生省から通達され、制御目標値を 0.10mg/l 以下とした。その後、各種の調査研究がなされている¹⁾。

1994年5月に「特定水道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、それに基づき北海道でも1995年度より、特定項目として定められている THM 生成能について、必要な水道水源水域で測定の実施を始めた²⁾。

北海道内の公共用水域では、北海道と札幌市が調査を実施しているが³⁾、本報告は1995～1997年までに THM 生成能について北海道が実施した結果を解析したものである。

2 調査地点

2.1 調査地点の選定

当初、測定地点は1990年から1992年までに行われた水道における THM 検査実施状況と THM 検査結果に基づき選定された⁴⁾。THM 検査実施状況については検査実施水道事業等数、検査実施浄水場数、延べ検査実施回数の3項目、THM 検査結果については浄水場名、所在地、現在給水人口、浄水方法、THM 及び残留塩素測定結果、原水水質試験結果（pH、色度、過マンガン酸カリウム消費量、アンモニア性窒素）、THM 低減化対策（計画を含む）であった。

1994年、1995年の調査結果に基づき、再び地点の選定が

行われた^{5,6)}。

これらの結果より、水道水質基準値の70%（THM が今後基準値を超過する可能性が高いと考えられるレベル）を超過している水道水源について、その水道水源水域内の THM 生成能発生源（水道水源特定事業所等）及び水道原水の水質（過マンガン酸カリウム消費量等）の状況を勘案し調査地点が設定された。

2.2 調査地点

公共水域における THM 生成能に関する調査は1995年に石狩川において4点、小平薬川において2点の合計6点で始まった。1997年度に常呂川における2点が追加され、合計8点で年4回の調査が行われてきている。調査時期は5月から12月にかけてであり、2月毎に1回調査がなされている。

調査地点名等を表1に示した。図1aに北海道における3河川の位置、1bに小平薬川の調査地点、図1c常呂川の調査地点、図1dに石狩川の調査地点を図示した。

3 調査方法

ステンレス製採水管により表層採水を行った。

調査・分析項目は基本項目として前日の天候、当日の天候、気温、水温、採取位置、透視度、試料水の色、臭気の8項目、生活環境項目等として pH、DO、BOD、COD、SS、大腸菌群数、アンモニア態窒素（以下 $\text{NH}_4\text{-N}$ ）の7項目、THM 生成能として、クロロホルム生成能（以下 CHCl_3 ）、プロモジクロロメタン生成能（以下 CHBrCl_2 ）、ジブロモクロロメタン生成能（以下 CHBr_2Cl ）、プロモホルム生成能（以下 CHBr_3 ）の4項目について行った。調査、分析、生成能測定のための塩素処理方法は北海道編集の公共用水域及び地下水の水質測定計画に指定されている方法

表1 調査地点名と調査日

水系名	水域名	地点名	調査回数	略称	調査月	図番号	調査開始
小平薬川	小平薬川	小平町上水道小平浄水場取水口	12	小平	5、7、9、11	図1 b-①	1995年6月
小平薬川	小平薬川	達布橋	12	達布	同上	図1 b-②	1995年6月
常呂川	相内川	留辺蘂町上水道金華浄水場取水	4	金華	同上	図1 c-③	1997年5月
常呂川	小松沢川	北見市上水道本沢浄水場取水口	4	本沢	同上	図1 c-④	1997年5月
石狩川	夕張川	清沼橋	12	清沼	6、8、10、12	図1 d-⑤	1995年6月
石狩川	夕張川	由仁町由仁地区簡易水道取水口	12	由仁	同上	図1 d-⑥	1995年6月
石狩川	千歳川	舞鶴橋	12	舞鶴	同上	図1 d-⑦	1995年6月
石狩川	千歳川	江別市上水道上江別浄水場取水口	12	上江別	同上	図1 d-⑧	1995年6月

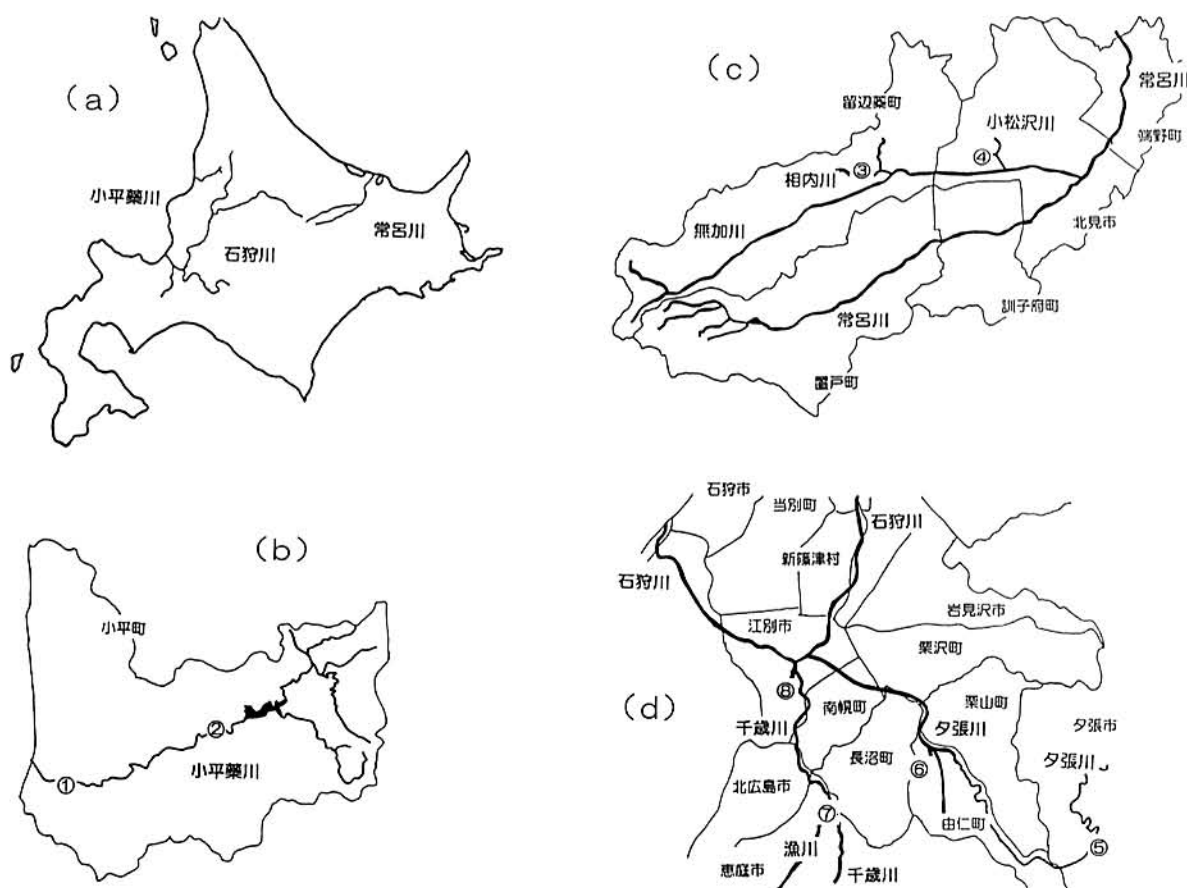


図1 a～d

に則して行った³⁾。

生成したTHMはヘッドスペース-GC/MS法で分析した。使用した機器と条件は以下の通りである。

機種	MS HP 5971A (ヒューレットパッカード社)
	GC HP 5890 (ヒューレットパッカード社)
	サンプラー Tekmer LSC-7050
分析カラム	Rtx-Volatiles 0.25mmID*1.0μm*60m
カラム温度	40℃(2min)-8℃in-240℃
キャリアガス	He
Aux温度	200℃
検出器温度	250℃

4 調査結果

4.1 調査地点における主な調査項目の傾向

4.1.1 基本項目

表2 aに8地点の気温、水温、透視度について、その範囲値を示した。調査期間中の水温の平均値は、小平薬川の小平、達布で14.6℃、14.2℃、常呂川の金華、本沢で9.9℃、10.1℃、石狩川の上江別、舞鶴、由仁、清沼でそれぞれ12.8℃、12.3℃、12.9℃、12.9℃と差が見られなかった。透視度では、金華、本沢、舞鶴がいずれの調査時でも30cm以上であった。これらの地点では色相、臭気とに無色透明、

表 2 a 主な基本項目の測定値の範囲

	気 温 (℃)	水 温 (℃)	透視度
小 平	2.7 - 27.0	0.5 - 23.4	4.5 - >30
達 布	1.9 - 30.4	0.9 - 22.8	5.0 - >30
金 華	- 3.5 - 30.5	1.8 - 17.8	>30
本 沢	- 2.0 - 30.5	2.5 - 19.6	>30
上江別	0.0 - 25.5	0.5 - 20.8	11.7 - >30
舞 鶴	- 1.9 - 20.0	3.3 - 19.0	>30
由 仁	- 0.3 - 27.6	0.8 - 22.2	2.0 - >30
清 沼	- 2.1 - 30.1	2.2 - 18.8	2.0 - >30

表 2 b 主な生活環境項目等の濃度範囲 (括弧内平均値)

	PH	BOD mg/l	COD mg/l	SS mg/l	大腸菌群 MNP/ml	アモニア態窒素 mg - N/l
小 平	6.5 - 7.9 (7.1)	ND - 1.4 (0.8)	2.1 - 6.8 (4.6)	6 - 114 (31)	2.2E0 - 5.4E2 (100)	0.009 - 0.085 (0.037)
達 布	6.5 - 9.0 (7.5)	ND - 2.5 (0.8)	1.8 - 7.6 (4.7)	4 - 97 (34)	1.0E0 - 2.1E2 (95)	0.006 - 0.117 (0.031)
金 華	7.0 (7.0)	0 (0)	3.4 - 7.2 (4.7)	ND - 26 (7)	2.3E1 ≥ 2400 (650)	0.003 - 0.184 (0.007)
本 沢	7.1 (7.1)	0 (0)	2.8 - 6.2 (4.4)	ND - 4 (2)	2.0E0 - 9.2E2 (830)	0.003 - 0.094 (0.038)
上江別	6.7 - 9.2 (7.3)	ND - 1.7 (1.0)	1.8 - 9.7 (5.2)	3 - 50 (21)	7.0E1 ≥ 2400 (1250)	0.002 - 0.449 (0.146)
舞 鶴	6.8 - 7.9 (7.2)	ND - 1.2 (0.5)	1.0 - 5.9 (3.1)	2 - 13 (6)	2.0E0 - 1.640E3 (470)	0.001 - 0.325 (0.115)
由 仁	6.2 - 7.8 (7.4)	ND - 1.1 (0.6)	3.2 - 7.6 (5.3)	10 - 210 (53)	1.5E3 - ≥ 2400 (2260)	0.013 - 0.811 (0.131)
清 沼	6.0 - 9.0 (7.7)	ND - 1.0 (0.5)	1.5 - 7.1 (3.1)	3 - 300 (76)	1.3E0 - 5.4E2 (76)	0.010 - 0.227 (0.092)

表 2 c トリハロメタン生成物質の濃度範囲 (括弧内平均値)

	CHCl ₃ mg/l	CHBr ₂ Cl mg/l	CHBrCl ₂ mg/l	CHBr ₃ mg/l	Total mg/l
小 平	0.027 - 0.110 (0.058)	0.009 - 0.053 (0.002)	0.001 - 0.044 (0.008)	0.002 - 0.260 (0.045)	0.055 - 0.470 (0.130)
達 布	0.023 - 0.160 (0.066)	0.012 - 0.049 (0.020)	0.002 - 0.024 (0.008)	0.003 - 0.180 (0.050)	0.064 - 0.960 (0.214)
金 華	0.046 - 0.064 (0.054)	0.008 - 0.014 (0.011)	0.000 - 0.009 (0.005)	0.031 - 0.042 (0.036)	0.099 - 0.110 (0.102)
本 沢	0.029 - 0.104 (0.052)	0.005 - 0.016 (0.010)	0.002 - 0.008 (0.006)	0.009 - 0.033 (0.026)	0.050 - 0.150 (0.092)
上江別	0.024 - 0.240 (0.065)	0.011 - 0.086 (0.024)	0.000 - 0.041 (0.009)	0.000 - 0.230 (0.034)	0.049 - 0.600 (0.132)
舞 鶴	0.006 - 0.065 (0.024)	0.005 - 0.029 (0.013)	0.002 - 0.015 (0.006)	0.003 - 0.089 (0.019)	0.018 - 0.200 (0.065)
由 仁	0.006 - 0.048 (0.100)	0.004 - 0.140 (0.030)	0.002 - 0.052 (0.011)	0.006 - 0.200 (0.051)	0.018 - 0.870 (0.191)
清 沼	0.011 - 0.360 (0.065)	0.007 - 0.064 (0.015)	0.003 - 0.036 (0.009)	0.013 - 0.270 (0.057)	0.048 - 0.730 (0.146)

Total は、CHCl₃、CHBr₂Cl、CHBrCl₂、CHBr₃ の合計量である。

無臭であった。

由仁、清沼は透視度の変動が最も大きかった。色相を比較すると小平、達布、舞鶴、上江別が淡黄、淡褐に対し由仁、清沼は淡灰、白濁のことがあり前者は泥炭系、後者は粘土質の影響を示していた。

4. 1. 2 生活環境項目等

表2 bに8地点のpH、BOD、COD、SS、大腸菌群数、 $\text{NH}_4\text{-N}$ について、その範囲値と平均値を示した。pH、BOD、CODでは調査地点間では差が見られないが、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は石狩川水系の方が平均で小平薬川水系の3.6倍程度高かった。BOD/COD比は0.3以下の事が多く、一般に報告されている河川水の場合と同様の値を示していた⁷⁾。

4. 1. 3 THM生成能項目

表2 cに CHCl_3 、 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 、 CHBr_3 と4項目合計のTHM生成能(濃度)について示した。季節的な傾向は認められなかった。

また、各地点の CHCl_3 、 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 、 CHBr_3 と4項目合計のTHM生成能濃度の平均値を図2に示した。水道水の水質基準、0.1mg/l以下の基準を適用すると、本沢の0.092mg/lと舞鶴の0.065mg/lの2点がそれを下回っていた。最も高い地点は由仁でその濃度は0.191mg/lであり、次いで清沼の0.146mg/lであった。

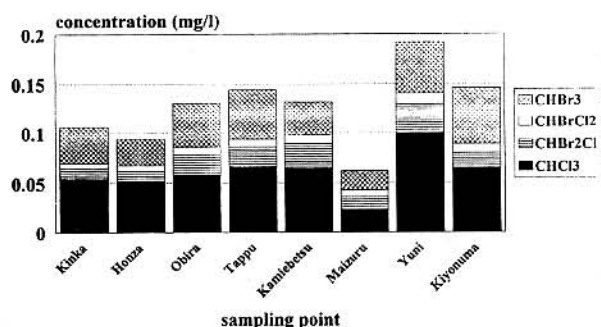


図2

生成したTHM濃度の組成比は、上江別を除く7点は比率が高い順から CHCl_3 、 CHBr_3 、 CHBr_2Cl 、 CHBrCl_2 であり、それぞれ36.7~54.8%、28.0~38.5%、10.5~21.2%、5.1~10.5%の範囲であった。上江別では CHBr_3 より CHBr_2Cl の比率が勝っていた。

水道水中に発現したTHM濃度について、丹保によると¹⁾、その比率は CHCl_3 、 CHBrCl_2 、 CHBr_2Cl 、 CHBr_3 とし、さらに海水が混入している場合は、臭素化合物が大きな割合を占めるとしている。同様に、水道水中に含まれるTHMについて市橋ら⁸⁾は淡路地域の総THM量が調査した兵庫県下の他地域に比べ高い理由を、この地域の河川が満潮時に取水口まで溯り、原水中に混入するためと述べている。

水道水中のTHMと生成したTHMについて一概に比較は出来ないものの、石狩川水系の下流域は、海水等の影響も考えられるのでサンプル水中のBr濃度を把握し、THM生成量との関係を検討する必要がある。

また内山ら⁹⁾は利根川水系の河川水を用いて、そのTHM生成能を検討したところ、冬期と夏期ともに上流から下流にかけて徐々に増加して行ったが季節的な違いは見られなかったと報告している。一方、市橋ら⁸⁾は水道水の原水に着目し、原水の特性とTHM濃度を検討したところ、その年間の水温が一定である伏流水と井戸水を原水とする水道水中の総THM量について季節変動は見られなかったが、河川や湖沼のような表流水では、夏季の総THM量が冬期より勝っていたと報告した。今後の調査の継続により、本調査点においても季節的な変動が把握されるかもしれない。

調査期間中で1995年8月に6地点でTHM生成能が0.20~0.87mg/lと最高濃度を示し、前後の調査時の値と比較してもかなり突出した値を示していた。この時の他の調査項目を検討しても、小平、達布、由仁、清沼でSSが100mg/l以上と高い傾向があったもののCOD、BODは必ずしも高くはなく、この高濃度を示した原因は不明である。

8地点の調査結果がある1997年の傾向を整理すると、千歳川水系と夕張川水系とも下流の上江別と由仁で4回中3回(以下3/4と記す)、0.1mg/lを超える値が見られた。小平薬川では小平で2/4、達布で3/4、常呂川では金華が3/4、本沢が1/4であった。全調査32回に対して超過する割合が47%と半分弱であった。 CHCl_3 については、環境水質では要監視項目の指針値¹⁰⁾として、水道水では基準項目中に基準値¹¹⁾として0.06mg/lが定められている。 CHCl_3 も同様に整理すると、千歳川水系と夕張川水系とも下流の上江別と由仁で1/4、小平薬川では小平で1/4、達布で2/4、常呂川では金華が1/4、本沢が1/4であった。これは超過する割合が22%と4分の1弱であった。

4. 2 相関分析

3河川別にそれぞれの項目の相関係数を算出した。対象項目は数値化されている気温、水温、透視度、pH、BOD、COD、SS、大腸菌群数、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 CHCl_3 、 CHBr_2Cl 、 CHBrCl_2 、 CHBr_3 と後者4項目THMの合計(以下Total)の14項目とした。計算上いずれの場合も透視度が ≥ 30 は30、大腸菌群数が ≥ 2400 以上の場合は、2400とした。常呂川はpH、BODのデータに欠測値があるためそれらは除いた。

結果を表3 a~3 bに示す。常呂川、石狩川とも CHCl_3 、 CHBr_2Cl 、 CHBrCl_2 、 CHBr_3 の4項目に対して他の9項目の相関はあまり見られなかった。小平薬川については、ほぼ4項目ともSS、大腸菌、 $\text{NH}_4\text{-N}$ で0.6以上の正の相関が見られ、中でも $\text{NH}_4\text{-N}$ は0.698~0.788と高い相関関係が見られた。

表 3 a 小平薬川における相関分析結果表 小平薬川

	気温	水温	透視度	pH	BOD	COD	SS	大腸菌群	NH ₄ -N	CHCl ₃	CHBr ₂ Cl	CHBrCl ₂	CHBr ₃
気温	1												
水温	0.952	1											
透視度	-0.292	-0.173	1										
pH	0.079	0.079	0.369	1									
BOD	0.173	0.093	-0.345	-0.166	1								
COD	0.714	0.709	-0.449	0.188	0.314	1							
SS	0.373	0.228	-0.709	-0.193	0.254	0.291	1						
大腸菌群	0.342	0.321	-0.367	-0.197	-0.081	0.368	0.498	1					
NH ₄ -N	0.112	0.038	-0.332	-0.433	0.068	0.004	0.548	0.341	1				
CHCl ₃	0.555	0.502	-0.337	-0.265	-0.019	0.239	0.658	0.449	0.698	1			
CHBr ₂ Cl	0.273	0.261	-0.313	-0.257	-0.033	0.115	0.684	0.624	0.778	0.860	1		
CHBrCl ₂	0.177	0.134	-0.385	-0.188	-0.014	0.170	0.699	0.714	0.730	0.647	0.915	1	
CHBr ₃	0.160	0.103	-0.393	-0.157	-0.019	0.123	0.741	0.654	0.745	0.715	0.922	0.967	1
Total	0.295	0.242	-0.393	-0.220	-0.023	0.161	0.754	0.644	0.776	0.854	0.973	0.936	0.973

表 3 b 常呂川における相関分析結果表

	気温	水温	透視度	COD	SS	大腸菌群	NH ₄ -N	CHCl ₃	CHBr ₂ Cl	CHBrCl ₂	CHBr ₃
気温	1										
水温	0.916	1									
透視度	—	—	1								
COD	-0.672	-0.644	—	1							
SS	0.387	0.539	—	-0.134	1						
大腸菌群	0.343	0.503	—	-0.573	-0.157	1					
NH ₄ -N	0.332	0.435	—	-0.467	0.043	0.832	1				
CHCl ₃	0.145	-0.053	—	0.355	-0.097	-0.119	0.218	1			
CHBr ₂ Cl	-0.347	-0.332	—	0.549	-0.090	-0.016	0.325	0.753	1		
CHBrCl ₂	-0.710	-0.486	—	0.665	-0.008	-0.014	0.053	0.150	0.687	1	
CHBr ₃	-0.415	-0.279	—	0.655	0.051	-0.252	-0.015	0.190	0.487	0.421	1
Total	-0.074	-0.160	—	0.562	-0.026	-0.179	0.203	0.913	0.885	0.374	0.553

注：常呂川の透視度はいずれも>30以上のため相関係数が算出されなかった。

表 3 c 石狩川における相関分析結果表

	気温	水温	透視度	pH	BOD	COD	SS	大腸菌群	NH ₄ -N	CHCl ₃	CHBr ₂ Cl	CHBrCl ₂	CHBr ₃
気温	1												
水温	0.940	1											
透視度	-0.018	-0.065	1										
pH	-0.192	-0.226	-0.122	1									
BOD	0.051	0.088	0.267	0.158	1								
COD	0.089	0.055	-0.309	-0.011	0.157	1							
SS	-0.048	0.015	-0.742	0.064	-0.152	0.051	1						
大腸菌群	0.169	0.154	-0.108	-0.116	0.056	0.328	-0.016	1					
NH ₄ -N	-0.390	-0.474	0.025	0.036	-0.177	0.084	-0.050	0.000	1				
CHCl ₃	0.393	0.360	-0.362	0.046	-0.022	0.003	0.562	0.152	-0.150	1			
CHBr ₂ Cl	0.345	0.330	-0.260	-0.001	0.007	-0.028	0.448	0.163	-0.169	0.944	1		
CHBrCl ₂	0.210	0.207	-0.255	-0.001	-0.161	-0.174	0.515	0.020	-0.210	0.836	0.899	1	
CHBr ₃	0.165	0.154	-0.313	0.031	-0.260	-0.175	0.558	-0.067	-0.220	0.728	0.718	0.916	1
Total	0.327	0.307	-0.348	-0.030	-0.110	0.069	0.582	0.076	-0.188	0.962	0.940	0.943	0.882

※表 3 a～表 3 c で太字は | 相関係数 | ≥0.65を示す。

内山¹²⁾は利根川で調査した水質項目で相関を検討したところ、THM 生成能項目と COD や Cl の間に高い相関関係があることを指摘している。

今回の調査では、必ずしも COD との相関性が十分にあるといえる傾向は見られず、今後、データを蓄積したのに再検討を行う必要があろう。

5 ま と め

- 1) THM 生成能について調査を行った 8 地点の平均の BOD は 0.5~1.0mg/l、COD は 3.1~5.2mg/l であり、BOD/COD 比は 0.3 以下のことが多く、この比は通常の河川の傾向とほぼ同じ傾向を示した。相関解析から一般に関係があると指摘される COD 値との相関はあまり見られなかった。
- 2) pH、BOD、COD では調査地点間では差が見られなかったが、NH₄-N は小平薬川水系と石狩川水系では差が見られ、石狩川水系の方が平均で 3.6 倍程度高かった。BOD/COD 比は 0.3 以下の事が多く、通常の河川水レベルであった
- 3) 8 地点において、組成比は上江別以外は CHCl₃ が最も多く、以下 CHBr₃、CHBr₂Cl、CHBrCl₂ の順であった。
- 4) 8 地点の調査結果がある 1997 年の傾向を整理すると、水道水の水質基準の 0.1mg/l を超える値は全調査 32 回に対して超過する割合が 47% 弱であった。
- 5) 相関分析の結果、水系により項目の相関性の違いがみられた。

謝 辞

採水にご協力いただいた石狩、留萌支庁の環境保全係(旧公害係)の皆さまに謝意を表します。

引用文献

- 1) 丹保憲仁：水道水中のトリハロメタン問題、用水と排水、Vol.23, No.8, pp.899-906, 1981.
- 2) 北海道環境審議会水質部会資料、平成 6 年 10 月
- 3) 北海道(1997) 平成 9 年度 公共用水域及び地下水の水質測定計画。
- 4) 北海道環境審議会水質部会資料、平成 6 年 12 月
- 5) 北海道環境審議会水質部会資料、平成 7 年 12 月
- 6) 北海道環境審議会水質部会資料、平成 9 年 2 月
- 7) 水質測定入門、(1989) 北海道公害防止研究所。
- 8) 市橋啓子、辻英高、山本淳、磯村公郎、寺西清：兵庫県下の水道水中のトリハロメタンの測定と解析、用水と排水、Vol.34, No.12, pp.1036-1040, 1992.
- 9) 内山征洋、中島右、氏家淳雄：トリハロメタン生成特性による利根川、上、中流域の水質評価 (2) 冬期及び夏期におけるトリハロメタン生成能調査結果、群馬県衛生公害研究所年報、Vol.16, pp. 93-95, 1984.
- 10) 早水輝好：水質環境基準改訂について、水環境学会誌、Vol.16, No.4, pp. 224-225, 1993
- 11) 辻昌美：水道水質に関する新たな基準設定について、水環境学会誌、Vol.16, No.4, pp.235-243, 1993.
- 12) 内山征洋、中島右、氏家淳雄：トリハロメタン生成特性

による利根川、上、中流域の水質評価 (1) 冬期における利根川水系上、中流域河川中の THM 生成能、群馬県衛生公害研究所年報、Vol.15, pp. 104-108, 1983.

The Trihalomethane formation potential and resource of drinking water quality at the river in Hokkaido.

Yasushi Ishikawa, Toshiaki Nakajima, Hideharu Kondoh, Tomoko Akutagawa and Osamu Saitoh

Abstract

We started measurements of Trihalomethane (THM) formation potential which is designated as a special item in original river sources from the fiscal year 1995. After all the data of three years till 1997 have been put in order, the following facts were revealed. BOD/COD ratio of the investigated rivers were nearly at the same level with those of the most of the others rivers. The originated substances was quality of longest with CHCl₃. The results showed that in nearly half of all 32 times of potential experiments, total amount of THM exceeded the threshold value set by the Water Supply Guidance. There was a significant relationship between THM levels and some water quality items excepting COD.