

# 山梨県内河川水試料中の臭化物イオン濃度

堀内雅人 小林 浩

Survey of Bromide Ion in River Water in Yamanashi Prefecture

Masato HORIUCHI and Hiroshi KOBAYASHI

キーワード：臭化物イオン，河川水，陰イオン

臭化物イオンは、陸水中には通常わずかしか含まれないとされており、水道水質基準の規制対象項目となっていない。しかし、浄水処理過程で生成する基準項目の臭素化トリハロメタン、臭素化ハロ酢酸等の消毒副生成物との関係が指摘されており<sup>1)</sup>、水道原水中の臭化物イオン濃度を把握することは、水道水質管理における消毒副生成物対策の基礎データとして重要と考えられる。

本県における地下水・河川水試料中の臭化物イオン濃度データは、堀内らによる報告<sup>2)</sup>があるが、特に河川水のデータは少ない。

ここでは本県河川水中の臭化物イオン濃度概況を把握することを目的に、主に水道水源として利用されている河川水試料について、その臭化物イオン濃度を測定し、併せて他の陰イオン類との関係を検討した。

## 調査方法

### 1. 試料・測定項目及び方法

平成15年6月から8月にかけて、水道水源となっている河川を中心に県内14河川の18地点(図1)について河川水を採取し、臭化物イオン濃度を測定するとともに塩化物イオン、硝酸イオン及び硫酸イオンの陰イオン3種類(以下「その他陰イオン」とする)について濃度を測定した。各イオンの測定方法は既報<sup>2)</sup>によった。

## 結果と考察

### 1. 河川水試料中の臭化物イオン濃度とその他陰イオン濃度

今回測定した河川水試料中の臭化物イオン濃度とその他陰イオン濃度測定結果を、図2及び表1に示した。測定した試料中6地点で、臭化物イオン濃度が他地点と比較して高く0.02 mg/lを越えていた。その他12地点では0.01 mg/l未満であった。すなわち今回の調査地点は、臭化物イオン濃度が0.02 mg/lを越える6地点と0.01 mg/l未満の12地点の2グループに分類された。

臭化物イオン濃度が高かった6地点についてその起源

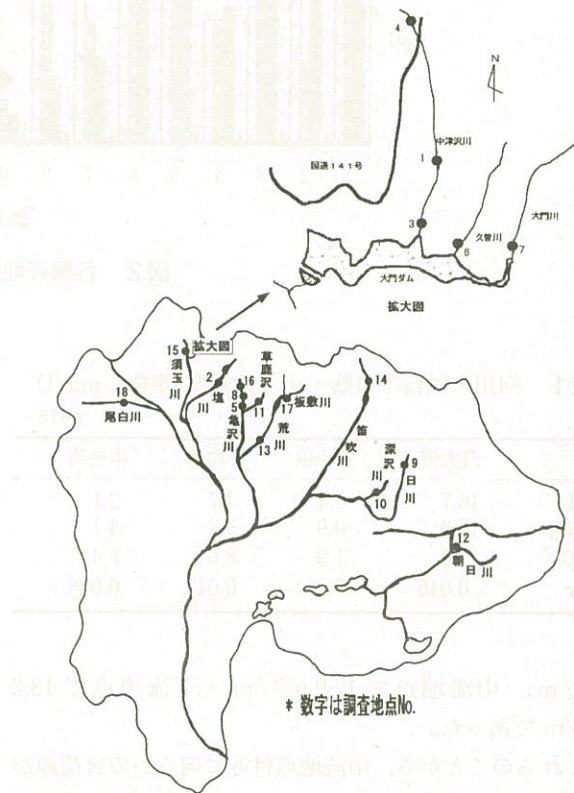


図1 調査地点概要

を検討した。臭化物イオン濃度が最も高かった(0.045 mg/l)のは、本県北部を流れる中津沢川の中流地点(調査地点1)であった。この地点は塩化物イオン濃度と硝酸イオン濃度も今回の調査地点中最も高かった。この原因を推定するため、上流地点(調査地点4)と下流地点(調査地点3)の臭化物イオンとその他陰イオンを測定したところ、いずれも中流地点より低い濃度であった。臭化物イオン濃度は上流地点で0.030 mg/l、下流地点で0.031 mg/lと中流地点より45%低かった。濃度差が最も大きかったのは塩化物イオンで、上・下流地点は中流地点の50%以下であった。硝酸イオン濃度は上流地点では中流地点の30%以下であったが、下流地点ではやや低い程度であった。また、水試料に含まれる溶解性物質の指標である電気伝導率は、上流地点で7.7

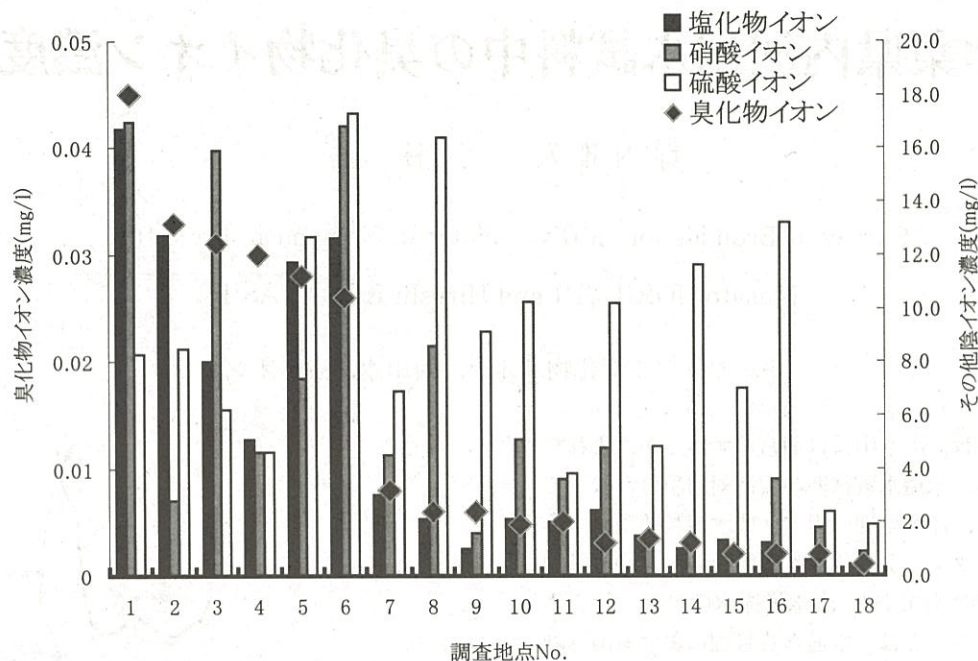


図2 各調査地点の各陰イオン濃度

表1 河川水試料中の陰イオン類濃度(単位: mg/l)  
n=18

|                               | 最大値   | 最小値   | 平均値   | 中央値   |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Cl <sup>-</sup>               | 16.7  | 0.4   | 4.7   | 2.1   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 17.0  | 0.9   | 5.7   | 4.1   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 17.3  | 1.9   | 8.6   | 8.4   |
| Br <sup>-</sup>               | 0.045 | 0.001 | 0.013 | 0.006 |

mS/m, 中流地点で 17.9 mS/m, 下流地点で 13.2 mS/m であった。

これらのことから、中流地点付近に何らかの負荷源があると考え流域を調査したところ、下水処理施設が存在していた。このため中流地点(調査地点1)での臭化物イオン濃度増加要因は、この下水処理施設の影響が考えられた。しかし一方、陸水中の臭化物イオンの由来としては、主に地質、含臭素農薬、塩化カリ肥料、海からの送風塩が指摘されており<sup>1,3)</sup>、この河川流域には農地が存在しているため含臭素肥料や含臭素農薬の影響を考慮しなければならない。このためこれら人為的負荷源が河川水中の臭化物イオン濃度にどれほどの影響を与えるのかさらに検討する必要がある。

また、下流地点の臭化物イオン、塩化物イオン濃度、電気伝導率が中流地点より低くなった理由を次のように考えた。この河川は中流地点と比較して下流地点の水量が目視でわかるほど明らかに多くなっていた。しかし、中流地点と下流地点の間に水量を大きく増加させるような支流は存在しない。このことから、中流地点と下流地点間の河床に湧水(今回調査対象としたイオン成分を多

くは含まないと考えられる)が存在し、それにより水量が増加したことによる希釈効果のためと考えた。また、この河川の上流地点の臭化物イオン濃度は 0.030 mg/l と、今回調査した河川水試料の中では高い値であった。この上流地点における臭化物イオンの起源についても自然由来、人為由来の両面から今後検討していきたい。

中津沢川の近くを流れる久曾川下流地点(調査地点6)では、臭化物イオン濃度は 0.026 mg/l であった。硝酸イオン濃度と塩化物イオンは、今回調査した地点中比較的高い濃度であり、硫酸イオン濃度は最も高かった。これら測定結果から何らかの人為的影響が考えられたが、流域調査を行いさらに検討していきたい。

中津沢川に次いで臭化物イオン濃度が高かった(0.033 mg/l)地点は、本県北部を流れる塩川の調査地点2であった。また、塩化物イオン濃度も今回調査した河川水の中では高く、この原因として上流部に存在する温泉(塩類泉)の影響が考えられた。通常塩類泉には臭化物イオンが含まれることが多い。しかし、温泉水の影響をより明確に把握するため、上流域でこの河川に流入している温泉水と、流入地点上流の河川水中の臭化物イオン濃度や、その他陰イオン濃度を調査し比較をする必要がある。

亀沢川においては、下流の地点ほど臭化物イオン濃度は高くなり調査地点5では 0.028 mg/l であった。塩化物イオンも下流ほど高くなる傾向であった。これは生活排水や農業排水の影響が考えられた。

その他の調査地点においては上記6地点と比較して臭化物イオン濃度は低かった。しかし、硝酸イオン濃度が

高い地点もあり生活排水や農業排水等の人為的影響が全くないとは言えず、特に水道水源となっている河川については今後年間を通じて調査を行う必要がある。

今回調査した河川水中の臭化物イオン濃度の最高値と平均値は、既報<sup>2)</sup>の河川水中の最高濃度 (0.035 mg/l)、平均濃度 (0.011 mg/l) より高値であったが、広瀬<sup>4)</sup>の埼玉県における調査結果や金田<sup>5)</sup>の高知県における調査結果より低値であった。また、濃度が0.02 mg/lを越えた6試料以外の試料中の臭化物イオン濃度 (0.001~0.008 mg/l) は、多摩川及び相模川上流における臭化物イオン濃度 (0.004~0.008 mg/l)<sup>6)</sup> とほぼ同様な濃度であった。臭化物イオンは通常陸水中にはわずかしか含まれないとされていることから考えると、今回の調査地点の多くは人為的影響をあまり受けていないものと思われた。

## 2. 臭化物イオンとその他陰イオンの相関

各イオンの相関を表2に示した。臭化物イオン濃度と塩化物イオン濃度との間に強い正の相関が認められ ( $r=0.933$ )、硝酸イオン濃度とも正の相関が認められた ( $r=0.715$ )。また、塩化物イオンと硝酸イオンとの間にも正の相関が認められた ( $r=0.740$ )。硫酸イオンは他イオンとの相関は見られなかった。地下水試料における臭化物イオンと塩化物イオンとの間の正の相関は、広瀬<sup>4)</sup>や金田<sup>5)</sup>らにより報告されている。また、広瀬<sup>4)</sup>の報告では河川水試料において臭化物イオンと塩化物イオンとの相関係数は地下水ほど高い値を示さなかったとしている。

自然界において臭化物イオンは、主にアルカリ金属やアルカリ土類金属の臭化物として塩化物とともに存在する<sup>1)</sup>。このことから、地質由来である河川水中の臭化物イオンと塩化物イオンとの間に正の相関があることは不合理ではない。一方、今回人為的影響が強いと考えられている硝酸イオンと正の相関が見られたが、塩化物イオンより相関は弱かった。

今回調査した試料について臭化物イオン・塩化物イオン・硝酸イオンの間にいずれも正の相関が認められたことは、これらの陰イオンの由来が同じである可能性を示唆していると考えられるが、今回の調査は各地点とも夏

表2 河川水における陰イオン類の相関

|                               | n=18            |                              |                               |
|-------------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
|                               | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| Cl <sup>-</sup>               | 1               |                              |                               |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.740**         | 1                            |                               |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.290           | 0.403                        | 1                             |
| Br <sup>-</sup>               | 0.933**         | 0.715**                      | 0.122                         |

\*\*有意水準1%で有意(相関有り)と判断)

季1回のみ採水し、測定したものであるため、これらの相関の有無をより確実に捉えるためには今後さらに調査地点を増やし年間を通じた経時的調査が必要である。

## ま と め

本県河川水試料 (14 河川・18 地点) 中の臭化物イオンとその他陰イオンを測定し、次の結果を得た。

1. 測定した試料は、臭化物イオン濃度が0.02 mg/lを越えた6地点と、0.01 mg/l未満の12地点の2グループに分けられた。濃度範囲は0.001 mg/l~0.045 mg/lであり、今回測定した試料の多くは人為的影響をあまり受けていないと思われた。
2. 最高濃度であった中津沢川中流地点の臭化物イオン濃度増加は人為的影響が、次いで濃度の高かった塩川調査地点の臭化物イオンの由来は温泉水の影響がそれぞれ考えられたが、その他の要因も含めさらに検討する必要がある。
3. 臭化物イオン、塩化物イオン、硝酸イオンとの間に正の相関が認められた。このことは各陰イオンの由来が同じである可能性を示唆していると考えられるが、これらの相関の有無をより明確にするため、今後年間を通じたより詳細な調査が必要である。

## 文 献

- 1) 日本水道協会：上水試験法・解説編 [2001], 261~263 (2001)
- 2) 堀内雅人, 小林浩：誘導体化ガスクロマトグラフ (ECD) 法による水試料中の臭化物イオン定量, 山梨衛公研年報, 45, 1~3 (2001)
- 3) 結田康一, 駒村美佐子：含臭素農薬と肥料由来臭素の作物と土壌への残留及び地下水への影響, 農業環境技術研究所報告, 3, 1~21 (1986)
- 4) 広瀬義文ら：ヘッドスペース法による水中の臭素イオン及びヨウ素イオンの定量, 埼玉衛生研究所報, 22, 48~51 (1988)
- 5) 金田妙子ら：高知県内地下水水質に関する調査研究—第7報 高知市の水一, 高知衛研年報, 37, 49~62 (1991)
- 6) 結田康一, 渋谷政夫：Br(臭素)の Soil Geochemistry (1), 日本土壌肥料学雑誌, 44, 69~80 (1973)