

山梨県内水道水中の塩素消毒副生成物濃度と 河川水及びダム水の消毒副生成物生成能

小林 浩 堀内雅人

The Concentrations of the Disinfectant By-Products in Drinking Waters
and the Formation Potential of the Disinfectant By-Products in River and Dam Waters

Hiroshi KOBAYASHI and Masato HORIUCHI

はじめに

水道水は病原性微生物の感染から利用者を保護するため塩素消毒が行われ、給水末端における残留塩素濃度が規定されている。塩素消毒は細菌の感染予防に効果が高いものの、水試料に含まれる様々な有機物と反応し生成される物質（消毒副生成物）が、人の健康を脅かすことがある。

消毒副生成物の代表的な物質としてはトリハロメタンがあり、現行の水道法水質基準項目として基準値が設定されている。このほかにもトリクロロ酢酸など5種類の消毒副生成物があり、水道水質監視項目として指針値が示されている（以下、水道水質監視項目に示された値を「指針値」と記す）。

水道水質基準項目や監視項目に設定された消毒副生成物に関して、変異原性や肝毒性などの健康影響¹⁻³⁾、消毒副生成物の前駆物質^{4,5)}や副生成物低減化対策⁶⁾などが報告されている。本県では「山梨県水道水質監視計画」に基づき、県内の水道水の給水末端における消毒副生成物の濃度レベルを測定することにより、濃度特性や検出頻度について調べ、また原水の種類により消毒副生成物生成能に相異が認められるか調査を行なっている。今回は、これら調査によってこれまでに得られた結果について報告する。また、近年利用が増えているダム水とダムに流入する河川水について消毒副生成物生成能試験を行ない、生成能と栄養塩類との関連性について若干の検討を加えたので併せて報告する。

分析試料及び分析方法

1. 水道水試料

消毒副生成物濃度調査地点の概要を図1に示した。1999年～2002年に「山梨県水道水質管理計画」に基づき毎年6月に、表流水を水源とする水道水（以下「表流

水上水道水-1」と記す）及び地下水もしくは湧水を水源とする水道水（以下「地下水・湧水上水道水」と記す）を試料として、水道水質監視項目の消毒副生成物について調査を行った。本報告ではジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジクロロアセトニトリル、抱水クロラルの4種類について調査した。（以下、これら4物質を「消毒副生成物」と記す）。

また、水源として表流水を利用している上水道水中の消毒副生成物濃度レベルと経月変化を知るために、毎月1回、2002年4月～2003年3月の間に計10回の調査を実施した（以下「表流水上水道水-2」と記す）。

2. 水道水原水試料

水道水中の消毒副生成物濃度調査に平行して、これら水道水の原水を採取した。採水は水道水採取と同一日に実施し、水質性状を測定した。測定項目はpH、導電率、吸光度(260nm)の3項目である。表流水上水道水-1の原水は表流水と記し、地下水・湧水上水道水の原水は地下水・湧水と記した。

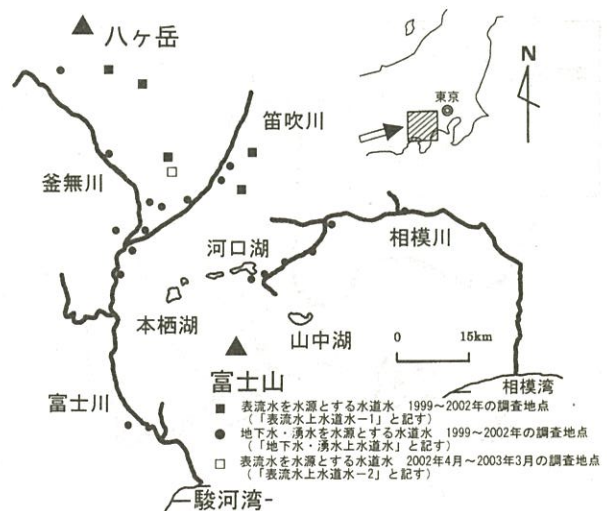


図1 消毒副生成物濃度調査地点の概要

3. 消毒副生成物生成能試験に用いた水試料

水道水源として利用しているダム水とこのダムに流入する河川水、消毒副生成物生成能を試験するために図2に示した地点で採水した。ダム水は湖心において表層と湖底直上(約1m)及び中間点の3水深の水を採取した。また河川水はダムに流入する3河川について採取し試料とした。これらの水試料については窒素、リン及び有機物(過マンガン酸カリウム消費量)などの富栄養化の指標となる項目についても測定し、消毒副生成物生成能との関連性を調べた。

4. 試験方法

1) 消毒副生成物濃度の測定方法

試験方法は厚生労働省通知⁷⁾及び上水試験方法⁸⁾に準じた。ジクロロアセトニトリル及び抱水クロラールは検水30mlを50mlの共栓試験管にとり、飽和量のNaClを添加しメチルtert-ブチルエーテル(以下「MTBE」)5mlを加え、振とう器を用い約2分間振とうし、MTBE層をGC-ECDにて分析した。ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸は、検水を硫酸酸性とし、飽和量のNaClを添加し、MTBEによる抽出を行なった。脱水、メチル化後GC-ECDにて分析した(GC-ECD:ヒューレットパッカード社製 GC-5890)。

2) 消毒副生成物生成能及び栄養塩類濃度の測定

検水100mlに次亜塩素酸を段階的に添加し、24時間後の残留塩素濃度が1~2ppmの水試料について4-1)と同様に操作し分析に供した。また、窒素やリンなどの富栄養化指標関連項目及び有機物等は上水試験方法⁸⁾及び衛生試験法・注解⁹⁾に準じて測定した。

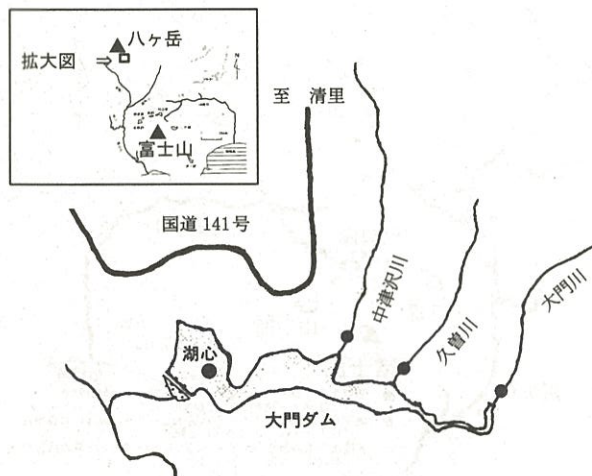


図2 消毒副生成物生成能試験を行なった河川水及びダム水の採水地点

結果及び考察

1. 水道水中の消毒副生成物濃度

「水道水質管理計画」に基づき1999年~2002年に実施した消毒副生成物の濃度範囲を表1及び図3に示した。表流水上水道水-1は5ヵ所延べ20試料について、また地下水・湧水上水道水は18ヵ所延べ72試料について測定した。

検出濃度は、表流水上水道水-1では、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の最大値が0.02mg/Lを超えていた。また、ジクロロアセトニトリルや抱水クロラール濃度は、ジクロロ酢酸やトリクロロ酢酸濃度の10~20%程度検出された。一方、地下水・湧水上水道水の消毒副生成物濃度は、表流水上水道水-1に比較し著しく低かった。ジクロロ酢酸は不検出であり、また、トリクロロ酢酸は最大値でも0.004mg/Lと低く、ジクロロアセトニトリルや抱水クロラールは、検出下限値を僅かばかり上回る程度にしか検出されなかった。

上水試験方法・解説編¹⁾によれば、水道水中の消毒副生成物濃度は、トリクロロ酢酸が高く、抱水クロラール、

表1 水源別水道水の消毒副生成物濃度範囲(1999~2002年)

物質名 (検出下限値, 指針値): (単位: mg/L)	表流水上水道水-1 (n=20)		地下水・湧水上水道水 (n=72)	
	濃度範囲 (平均値)	検出地点数 (%)	濃度範囲 (平均値)	検出地点数 (%)
トリクロロ酢酸 (0.003, 0.3)	nd~0.024 (0.007)	13 (65)	nd~0.004 (0.000)	1 (1.4)
ジクロロ酢酸 (0.002, 0.02*)	nd~0.026 (0.005)	10 (50)	nd (0.000)	0 (0)
抱水クロラール (0.001, 0.03)	nd~0.005 (0.002)	14 (70)	nd~0.002 (0.000)	5 (6.9)
ジクロロアセトニトリル (0.001, 0.08)	nd~0.002 (0.000)	6 (30)	nd~0.001 (0.000)	1 (1.4)

注: 検出下限値を0として統計処理を行なった nd: not detect (不検出)
*: ジクロロ酢酸の指針値は2002年現在の値

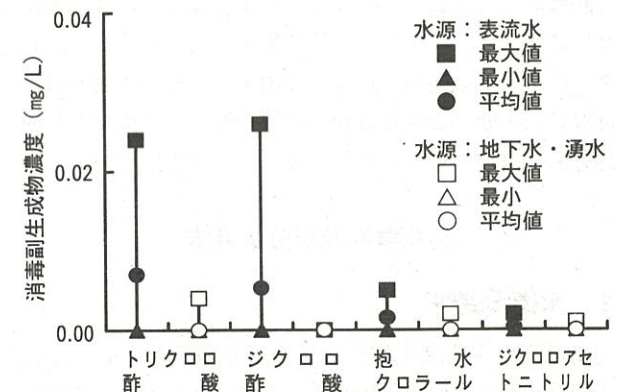


図3 水源別水道水の消毒副生成物濃度(1999~2002年)

ジクロロ酢酸、ジクロロアセトニトリルの順に低くなることが一例として示されている。我々が行なった表流水上水道水-1についての結果も、概ね同様な傾向を認めた(表1)。

採水地点の検出頻度を比較すると、表流水上水道水-1ではその割合が高く、ジクロロアセトニトリルは全採水地点の30%で検出され、他の3成分はいずれも50%を超える地点で検出されたのに対して、地下水・湧水上水道水では僅かであった。この様に、検出頻度についても表流水上水道水-1と地下水・湧水上水道水では明らかな違いが認められた。

上水道水の原水である表流水及び地下水・湧水の水質性状を比較するため、pH及び導電率(以下「EC」)、260nmの吸光度の概要を表2に示した。pHは、表流水と地下水・湧水とのグループに大きな隔たりは認められなかった。水中の溶存成分量を示すECについてその平均値及び範囲をみると、地下水・湧水の方が、表流水よりやや高かった。一方、水中有機物量との関連の高い260nmの吸光度を比較すると、表流水の吸光度は地下水・湧水に比較し5倍程高かった。260nmの吸光度は一般に芳香族系化合物の包括的な指標とされ¹⁾、特にフミン質などが指摘されている。また、トリハロメタン類とここで示した消毒副生成物の反応生成過程とが類似している²⁾ことも加味すると、フミン質などの有機物は表流水

表2 水源別水道原水のpH、導電率及び吸光度*(260nm)の概要

	表流水	地下水・湧水
pH	6.81~7.77 (7.39, n=20)	6.69~7.98 (7.42, n=72)
導電率(μS/cm)	43~202 (89, n=20)	96~353 (214, n=72)
吸光度(260nm)*	0.077~0.143 (0.110, n=5)	0.012~0.041 (0.023, n=18)

()内は、平均値及び延べ測定地点数を示す
* : 吸光度は50mmセルにて測定(2002年度実施分のみ)

表3 経月変化を測定した表流水上水道水-2の消毒副生成物濃度の最大値、最小値、平均値(n=10)

物質名	濃度(mg/L)
トリクロロ酢酸	0.014
	nd
	0.007
ジクロロ酢酸	0.005
	0.002
	0.004
抱水クロラール	0.004
	nd
ジクロロアセトニトリル	0.002
	nd
	nd

各物質の上段、中段、下段は最大値、最小値、平均値を示す
ndは0として計算した。 nd: not detect (不検出)

に多く含まれ、消毒副生成物生成に関与していることが推定された。

次に、表流水上水道水-2の消毒副生成物の濃度レベルと経月変化を比較するために2002年の4月から毎月1回、約1年間その濃度を測定した結果を、表3及び図4に示した。検出された平均濃度(n=10)はトリクロロ酢酸が最も高く、以下ジクロロ酢酸、抱水クロラール、ジクロロアセトニトリルの順序であった(表3)。また経月変化では8月に4種類の消毒副生成物濃度合計値が最も高く、このうちトリクロロ酢酸濃度が0.01mg/Lを超えて検出されたが、指針値以下であった(図4)。

以上の結果から、我々が行なった表流水上水道水-2の試料中では、4種類の消毒副生成物が検出され、最も濃度の高い物質はトリクロロ酢酸であるが指針値以下で、ジクロロ酢酸、抱水クロラール、ジクロロアセトニトリルの順序に濃度が低くなるのがこの調査から把握された。

2. 河川水及びダム水における消毒副生成物生成能

前述の結果から消毒副生成物濃度は、水道水源の種類により大きく異なることがわかった。そこで水道水源として利用している河川水及びダム水の消毒副生成物生成能の特徴を、次亜塩素酸による生成能試験により調べた。河川水及びダム水における消毒副生成物生成能は採水地点ごとに多少の差異が認められたが、ここでは河川水とダム水ごとの月別平均値の経月変化を比較した。河川水での消毒副生成物生成能を図5に、ダム水での消毒副生成物生成能を図6に示し、最大、最小、平均値を表4に示した。

消毒副生成物生成能のピークは、河川水では4月、ダム水では8月に認められた。消毒副生成物生成能の最大値をみるとジクロロ酢酸で指針値を超える月があった。消毒副生成物生成能は河川水及びダム水共にトリクロロ酢酸生成能が高く、次いでジクロロ酢酸、抱水クロラールの順序であり、ジクロロアセトニトリルの生成能は低く、この生成能順序は、表流水上水道水-1及び表流水上水道水-2中の消毒副生成物濃度と同様な傾向を示し

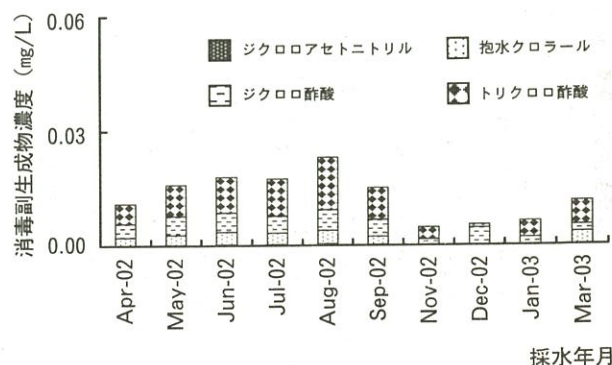


図4 表流水上水道水-2の消毒副生成物濃度の経月変化

た。月ごとの平均濃度は、ダム水の生成能が河川水の生成能をやや上回ったが統計的な有意差 (t検定 有意水準 5%) は認められなかった。

上水試験方法解説編¹⁾に記載されている上水道の消毒副生成物生成能の測定結果では、トリクロロ酢酸やジクロロ酢酸の生成能が高く、抱水クロラール、ジクロロアセトニトリルの順序に生成能の低下することが示され、さらにクロロホルム生成能以上にトリクロロ酢酸やジクロロ酢酸の生成能の高いことも報告されている。我々の

表4 河川水, ダム水の消毒副生成物生成能の最大値, 最小値, 平均値 (n=10)

物質名	(単位: mg/L)	
	河川水の生成能	ダム水の生成能
トリクロロ酢酸	0.053	0.041
	0.007	0.004
	0.021	0.026
ジクロロ酢酸	0.024	0.021
	nd	0.002
	0.009	0.012
抱水クロラール	0.011	0.014
	nd	0.002
	0.004	0.008
ジクロロアセトニトリル	0.003	0.002
	nd	nd
	0.001	0.002

各物質の上段, 中段, 下段は最大値, 最小値, 平均値を示す
ndは0として計算した。 nd: not detect (不検出)

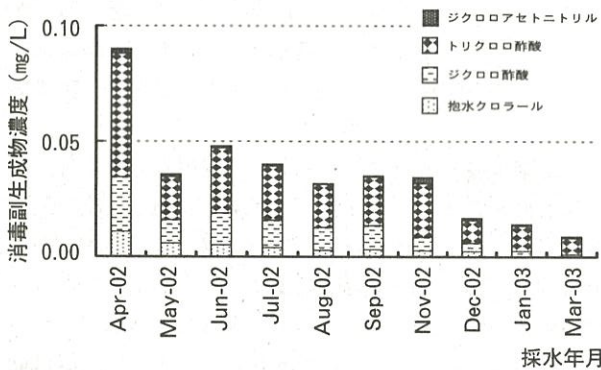


図5 河川水の消毒副生成物生成能 (月平均値)

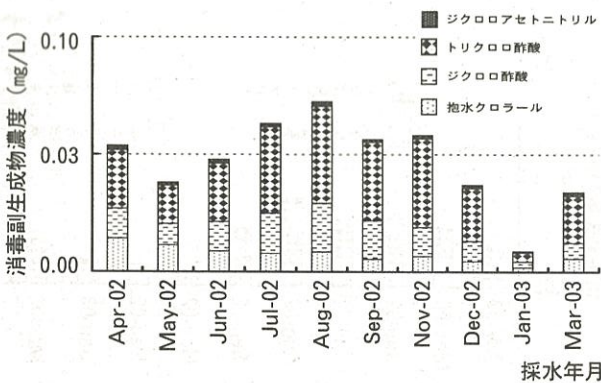


図6 ダム水の消毒副生成物生成能 (月平均値)

試験結果 (表4) でもトリクロロ酢酸やジクロロ酢酸の生成能が高く, この報告に準じた結果となった。

次に, 消毒副生成物生成能と富栄養化に関連する項目について調べた。その結果を河川水については図7に, ダム水については図8に示した。河川水及びダム水の消毒副生成物生成能は富栄養化に関連する有機物等及び有機態窒素の濃度の変化とほぼ相似しており, 関連性のあることが示された。これら富栄養化に関連する物質の濃度は, 河川水では河川上流域での農業生産活動の影響が, またダム水ではプランクトンなどによる湖内生産物の影響を受けるものと推定された。ダム水などを利用する水道水では, 湖内生産物の影響による消毒副生成物生成能の増加が指摘されている¹⁰⁾ことから, ダム水を水源とする水道水では消毒副生成物生成能の低減化対策が必要になる場合もあると考えられた。

今回の試験により, 富栄養化と関連する項目が消毒副生成物生成能に影響を与えていることが推定されたが, 消毒副生成物がどのような物質に起因するかについては更に追跡調査が必要と考えられた。

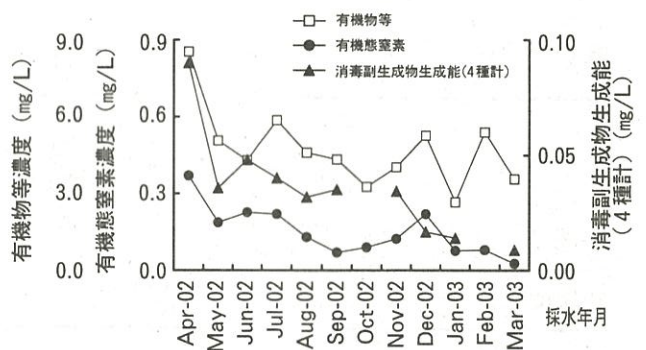


図7 河川水における消毒副生成物生成能と有機物等及び有機態窒素濃度 (月平均値)

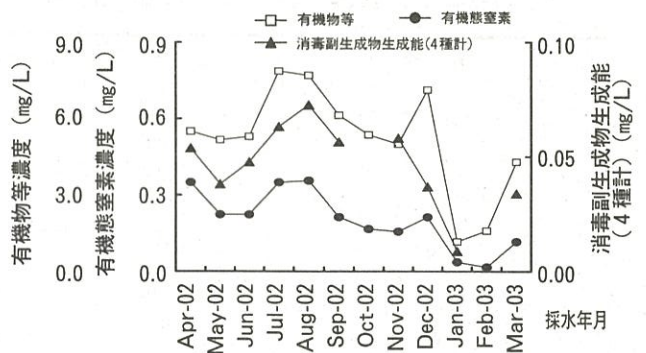


図8 ダム水における消毒副生成物生成能と有機物等及び有機態窒素濃度 (月平均値)

ま と め

山梨県内の水道水について、監視項目に設定されている 4 種の消毒副生物（ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジクロロアセトニトリル、抱水クロラル）の濃度を測定した。また河川水とダム水について、これら 4 種の消毒副生成物生成能試験を行った。以上の結果から

1. 水源別消毒副生成物濃度は、表流水上水道水-1 での検出頻度及び濃度が高く、地下水・湧水上水道水では極端に低かったことが特徴であった。
2. 山梨県内の水道水中の消毒副生成物濃度はトリクロロ酢酸が多く、続いてジクロロ酢酸、抱水クロラル、ジクロロアセトニトリルと濃度が低くなった。
3. 表流水上水道水-1 と地下水・湧水上水道水中の、4 種の消毒副生成物のうち、指針値を超過した項目は、表流水上水道水-1 のジクロロ酢酸（2002 年時の指針値は 0.02mg/L）のみ（1999 年調査時）であり、他の項目は指針値を超過していなかった。
4. 経月変化を観察した表流水上水道水-2 においては指針値を超過する項目はなかった。
5. 河川水及びダム水による消毒副生成物生成能試験では、トリクロロ酢酸やジクロロ酢酸の生成能が高かった。

た。また、河川水では 4 月に、またダム水では 8 月に生成能が高かった。

6. 消毒副生成物生成能と有機物等濃度及び有機態窒素濃度の経月変化との間には関連性がみられた。これら富栄養化に関連する物質は、河川水では農業生産活動に由来し、また、ダム水ではプランクトンによる湖内生産物質に由来することが推定された。

文 献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法 解説編 [2001]
- 2) 中室克彦・佐谷戸安好：水環境学会誌，16，847～853 (1993)
- 3) 長谷川隆一ら：水環境学会誌，22，821～826 (1999)
- 4) 嶋津治希：水道協会誌，71(8)，19～28 (2002)
- 5) 中島典之ら：用水と排水，43，571～577 (2001)
- 6) 寺島勝彦ら：水道協会誌，72(3)，28～35 (2003)
- 7) 厚生労働省通知（平成 5 年 3 月 31 日付け）：衛水第 104 号
- 8) 日本水道協会：上水試験方法 [2001]
- 9) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 [2000]
- 10) 金子光美・水質衛生学，技報堂出版（1999）
- 11) 高橋保雄：環境化学，4，285～315 (1994)

表 2. 消毒副生成物の生成能試験結果

DTPD		DPCD	
INITIAL TEMP	FINAL TEMP	INITIAL TEMP	FINAL TEMP
20℃	20℃	20℃	20℃
20℃	25℃	20℃	25℃
20℃	30℃	20℃	30℃
20℃	35℃	20℃	35℃
20℃	40℃	20℃	40℃
20℃	45℃	20℃	45℃
20℃	50℃	20℃	50℃
20℃	55℃	20℃	55℃
20℃	60℃	20℃	60℃
20℃	65℃	20℃	65℃
20℃	70℃	20℃	70℃
20℃	75℃	20℃	75℃
20℃	80℃	20℃	80℃
20℃	85℃	20℃	85℃
20℃	90℃	20℃	90℃
20℃	95℃	20℃	95℃
20℃	100℃	20℃	100℃