

# 寺川における自然由来のトリハロメタン生成能について

渡辺正則 小林規矩夫

Trihalomethane Formation Potential of the Water in Tera River

Masanori WATANABE and Kikuo KOBAYASHI

水道水の消毒に用いられる塩素と、河川水中に含まれるフミン質等の有機物質が反応してトリハロメタン（クロロホルム、プロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、プロモホルム）が生成されることが知られている。これら副生成物による健康被害を防止するため、「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」（以下「水道水源法」とする）が平成6年5月に施行された。

当所では、環境省の委託により平成7年度から11年度にかけて県内20地点の水道水源におけるトリハロメタン生成能（以下、生成能）を測定した。その結果、生成能が0.007から0.039 mg/lの範囲で検出された。しかし、その多くの地点で人為的汚染が考えられないことから、自然由来の原因と推定された。

そこで生成能の由来を明らかにする目的で、平成13年度から14年度にかけて、山梨県内の富士北麓地域の河川において、人為的汚染のない上流部から、生活排水の流入する河口付近までの3地点について調査を行ったので、その結果を報告する。

## 調査概要

### 1. 調査地点

本調査を行った寺川は、河口湖に流入する全長約3,000 mの河川である。上流約1,000 mは住宅等のない山間部であり、下流では市街地を経て河口に至る。市街地には現在、下水道が整備されてなく、周辺的生活排水等が寺川に流入している。

調査地点は、河口から約2,200 mの地点を上流部、同じく800 mの地点を中流部、河口付近を下流部とし、平成13年度及び14年度に毎月採水を行った。

### 2. 調査項目および分析方法

生成能の分析は、水道水源法施行規則第五条第二項の

環境庁長官が定める検定方法<sup>1)</sup>に基づき GC/ECD 法を用いた。

この測定結果に、採水時の河川流量を乗じたものをトリハロメタン生成能負荷量（以下、負荷量）とした。

GCは、HP社のHP-5890を用い、カラムはSUPELCO社のBOCOL (30 m,  $\phi$ 3.0  $\mu$ m)を用いた。

同時に、季節変動や、人為的な汚染の影響を調べるために、表1に示した項目についても測定を行った。

表1 その他の測定項目

項目	測定方法 (使用機器)
水温	ベッテンコーヘル水温計により採水時に測定
pH	pH METER HM-50 V (TOA Electronics)
導電率	CONDUCT METER CM-2 A (TOA Electronics)
大腸菌群数 (E.Coli)	JIS K 0102 に規定する方法
COD	K 0102 に規定する 100°C における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量
溶存性 N 全 N	K 0102 に規定する紫外吸光光度法
NH <sub>4</sub> -N	K 0102 に規定するインドフェノール青吸光光度法
NO <sub>2</sub> -N	K 0102 に規定するナフチルエチレンジアミン吸光光度法
溶存性 P 全 P	K 0102 に規定するペルオキシ二硫酸カリウム分解法
PO <sub>4</sub> -P	K 0102 に規定するモリブデン青 (アスコルビン酸還元) 吸光光度法

## 結果と考察

各項目の測定結果を図1及び表2に示した。下流に向かうに従い、大腸菌群数やCODが増加する傾向にあり、生活排水などによる人為的な汚染があることが確認された。

平成13年8月に採取したデータについては、Dixonの検定<sup>2)</sup>を行ったところ、異常値と判断されたため棄却した。原因は、台風による大雨の直後に採水したためと考えられる。

上流部における生成能は、0.004 から 0.040 mg/l であり、平成7年から11年にかけて当所において実施した、水道水源におけるトリハロメタン生成能実態調査の結果(0.007~0.039 mg/l)と同様の結果となった。

また、上流部での生成能は平成13年度と14年度の間に大きな差があるように見えた。そこで、上流部の生成能及び負荷量について、両年度の平均値をt検定<sup>2)</sup>により比較したところ、生成能では、有意差が認められたが、負荷量では有意差が認められなかった(表3)。この結果から、生成能は各年の水量により差が生じるが、自然由来の有機物(フミン質等)の供給量は各年ごとにほぼ一定であり、負荷量には差がないことが示唆された。

表3 13年度と14年度の差の検定(上流部)

	生成能	負荷量
nの合計	17	17
両者の不偏分散	0.00006	0.02437
t0	2.925	1.608
K $\alpha/2$ (n-2)	2.131	2.131
判定	有意差あり	有意差なし

図2に、X軸に水温をY軸に負荷量をプロットしたものを示した。相関に関するt検定を行ったところ、上流部では相関が見られたが、中・下流部では相関関係がなかった(表4)。この原因は、上流部では、気温や水温の上昇にともなって落ち葉等から有機物の溶出が増し、自然由来の生成能が増加するが、中・下流部では、自然

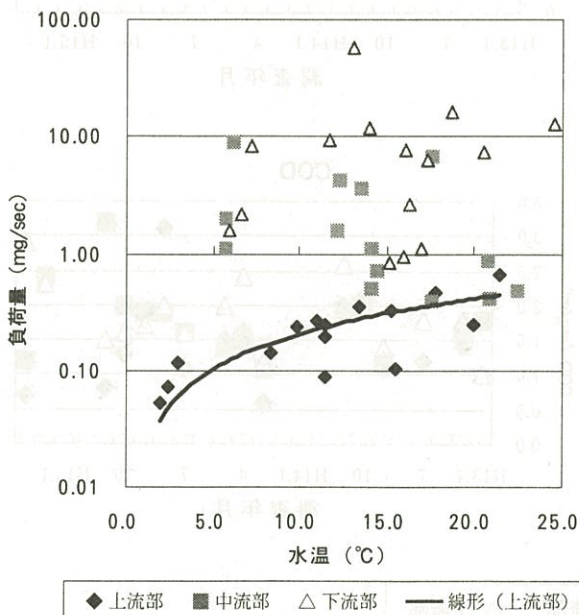


図2 水温と負荷量の相関図

表4 上流部における負荷量と水温の相関

	負荷量	水温
n	14	14
平均値	0.25	11.9
s	0.171	6.161
PIASONの相関係数	0.739	
t0	3.805	
t 0.025(12)	2.179	
判定	相関あり	

由来の生成能よりも、気温や水温に影響されない人為的汚染の割合が大きくなるためと考えられる。

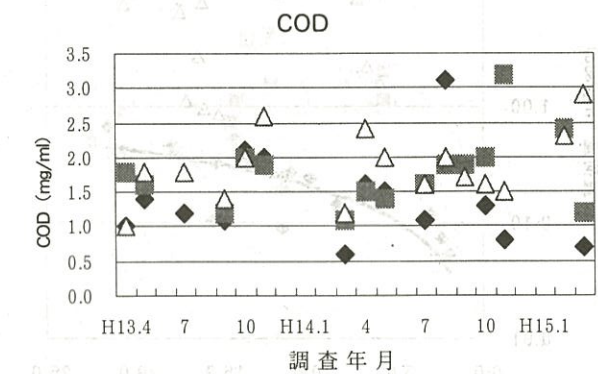
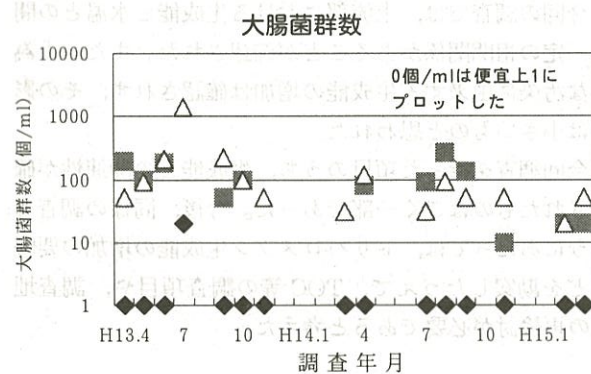
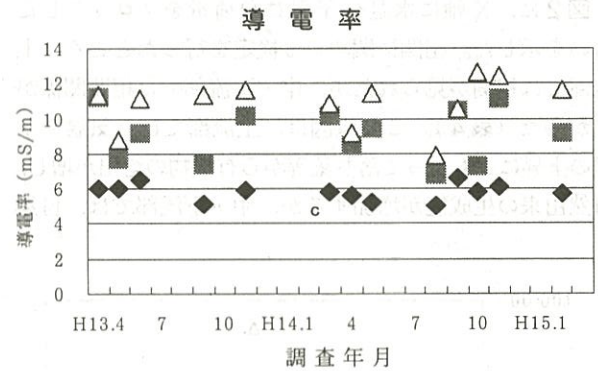
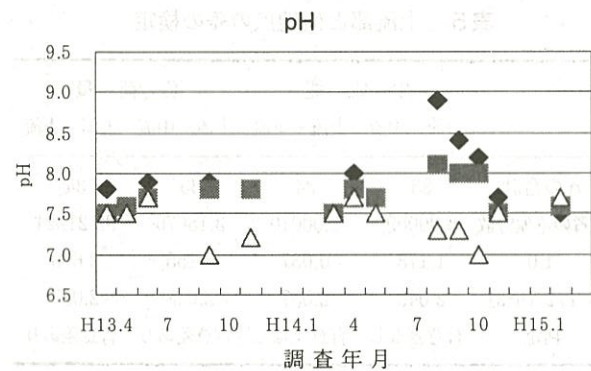
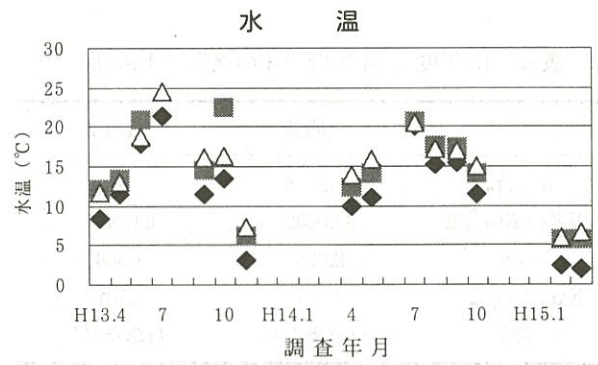
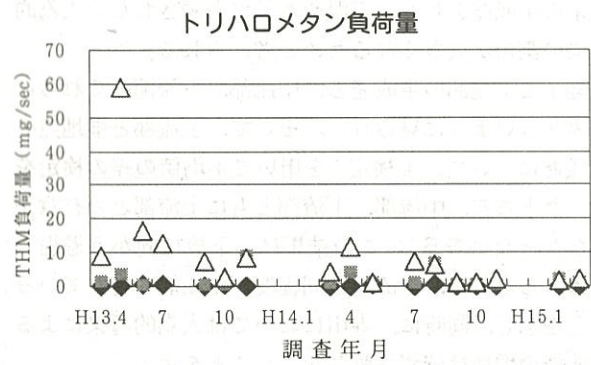
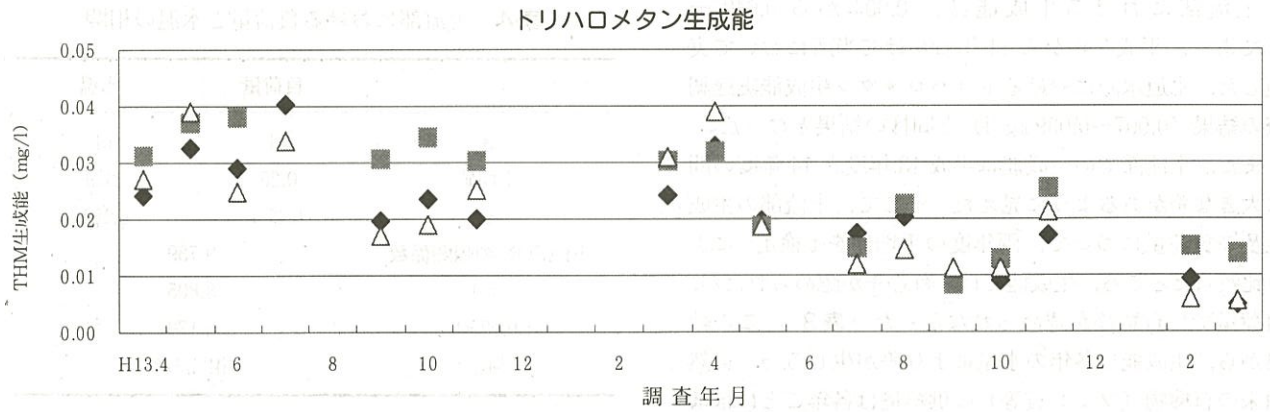
図1で上流部の生成能と、中流部、下流部のそれらには差がないように見られた。そこで、上流部と他地点の生成能について、t検定<sup>2)</sup>を用いて平均値の差の検定を行ったところ、中流部、下流部ともに上流部との有意差はなかった(表5)。この結果は、下流に向かう過程で流入する水質が、上流部と同程度の生成能を有していることを示し、同時に、寺川においては人為的汚染による生成能の増加は確認されなかったことを示す。

表5 上流部と他地点の差の検定

	生成能		負荷量	
	上流-中流	上流-下流	上流-中流	上流-下流
nの合計	33	34	33	34
両者の不偏分散	0.00009	0.00010	3.15676	92.21224
t0	1.178	0.037	3.155	2.679
K $\alpha/2$ (n-2)	2.040	2.037	2.040	2.037
判定	有意差なし	有意差なし	有意差あり	有意差あり

今回の調査では、上流部における生成能と水温との間に一定の相関関係があることが確認された。また、人為的汚染に由来する生成能の増加は確認されず、その影響は小さいものと思われた。

今回調査を行った項目のうち、生成能との関連性が確認されたものはごく一部であった。今後、同様の調査を行うにあたっては、トリハロメタン生成能の増加の要因などを勘案したうえで、TOC等の調査項目や、調査地点の再検討が必要であると考えた。



凡例 ◆ 上流部 ■ 中流部 △ 下流部

図1 各調査項目測定結果

表2 各調査項目測定結果

上流部	総 THM (mg/l)	負荷量 (mg/sec)	水温 (°C)	pH	導電率 (mS/m)	E.Coli (個/ml)	COD (mg/l)	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	NO <sub>2</sub> -N (mg/l)	DTN (mg/l)	TN (mg/l)	PO <sub>4</sub> -P (mg/l)	DTP (mg/l)	TP (mg/l)		
13年	4月	0.02408	0.14	8.4	7.8	5.98	0	1.0	0.004	0.001	0.225	0.234	0.003	0.002	0.005	
	5月	0.03269	0.19	11.5	7.6	6.04	0	1.4	0.003	0.001	0.204	0.267	0.001	0.002	0.008	
	6月	0.02896	0.47	17.8	7.9	6.50	0		0.006		0.152	0.215	0.002	0.005	0.003	
	7月	0.04031	0.67	21.5			20	1.2	0.005	0.001	0.158	0.267	0.002	0.004	0.010	
	8月	0.04507	3.28	18.0	7.8	6.26	0	3.2	0.004	0.001	0.373	0.362	0.002	0.006	0.009	
	9月	0.01976	0.25	11.5	7.9	5.11	0	1.1	0.006	0.000	0.069	0.202	0.003	0.005	0.003	
	10月	0.02364	0.36	13.4			0	2.1	0.002	0.000	0.116	0.203	0.004	0.001	0.007	
	11月	0.02001	0.12	3.0	7.8	5.92	0	2.0	0.000	0.000	0.137	0.376	0.001	0.003	0.020	
	14年	3月	0.02427	0.09		7.5	5.82	0	0.6	0.002	0.000	0.181	0.222	0.001	0.003	0.004
		4月	0.03281	0.24	9.9	8	5.64	0	1.6	0.004	0.000	0.253	0.332	0.000	0.002	0.172
		5月	0.01979	0.27	11.0	7.7	5.20		1.5	0.010	0.001	0.220	0.276	0.000	0.005	0.005
7月		0.01743	0.25	20.0			0	1.1	0.006	0.001	0.155	0.264	0.001	0.003	0.008	
8月		0.02028	0.33	15.2	8.9	5.07	0	3.1	0.000	0.000	0.273	0.371	0.003	0.003	0.006	
9月		0.00992	0.10	15.5	8.4	6.57	0	1.9	0.002	0.000	0.183	0.228	0.001	0.004	0.009	
10月		0.00910	0.09	11.5	8.2	5.86		1.3	0.006	0.001	0.178	0.155	0.001	0.001	0.004	
11月		0.01723	0.08		7.7	6.14	0	0.8	0.005	0.000	0.146	0.111	0.001	0.002	0.000	
15年		2月	0.00925	0.07	2.4	7.5	5.74	0		0.003	0.001	0.294	0.292	0.001	0.002	0.004
		3月	0.00498	0.05	1.9			0								
中流部	総 THM (mg/l)	負荷量 (mg/sec)	水温 (°C)	pH	導電率 (mS/m)	E.Coli (個/ml)	COD (mg/l)	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	NO <sub>2</sub> -N (mg/l)	DTN (mg/l)	TN (mg/l)	PO <sub>4</sub> -P (mg/l)	DTP (mg/l)	TP (mg/l)		
13年	4月	0.03118	1.56	12.1	7.5	11.25	190	1.8	0.169	0.014	0.681	0.830	0.038	0.064	0.077	
	5月	0.03714	3.64	13.5	7.6	7.72	100	1.6	0.009	0.005	0.460	0.464	0.011	0.018	0.027	
	6月	0.03814	0.41	20.9	7.7	9.14	180		0.031		0.439	0.528	0.030	0.034	0.039	
	7月															
	8月	0.04406	1.39	17.5	7.7	7.10	20	3.6	0.030	0.005	0.589	0.722	0.017	0.023	0.034	
	9月	0.03079	0.72	14.5	7.8	7.40	50	1.2	0.027	0.008	0.188	0.344	0.018	0.019	0.024	
	10月	0.03446	0.47	22.5			100	2.0	0.018	0.005	0.267	0.318	0.010	0.015	0.024	
	11月	0.03038	9.11	6.2	7.8	10.20	0	1.9	0.052	0.011	0.358	0.438	0.021	0.029	0.031	
	14年	3月	0.03034	1.09		7.5	10.20	0	1.1	0.089	0.004	0.487	0.597	0.024	0.029	0.036
		4月	0.03194	4.22	12.3	7.8	8.44	80	1.5	0.053	0.007	0.676	0.787	0.025	0.033	0.048
		5月	0.01882	1.10	14.1	7.7	9.50		1.4	0.032	0.005	0.539	0.572	0.015	0.021	0.028
7月		0.01482	0.88	20.7			90	1.6	0.018	0.016	0.656	0.724	0.043	0.049	0.058	
8月		0.02264	6.79	17.6	8.1	6.80	270	1.9	0.012	0.003	0.394	0.463	0.006	0.008	0.014	
9月		0.00826	0.40	17.5	8	10.45	130	1.9	0.095	0.021	0.698	0.757	0.047	0.059	0.061	
10月		0.01287	0.50	14.1	8	7.28		2.0	0.066	0.014	0.315	0.328	0.016	0.018	0.023	
11月		0.02561	0.73		7.5	11.10	10	3.2	0.002	0.023	0.544	0.567	0.039	0.051	0.058	
15年		2月	0.01505	2.03	5.7	7.6	9.17	20		0.123	0.009	0.591	0.649	0.027	0.036	0.042
		3月	0.01382	1.11	5.7			20								
下流部	総 THM (mg/l)	負荷量 (mg/sec)	水温 (°C)	pH	導電率 (mS/m)	E.Coli (個/ml)	COD (mg/l)	NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	NO <sub>2</sub> -N (mg/l)	DTN (mg/l)	TN (mg/l)	PO <sub>4</sub> -P (mg/l)	DTP (mg/l)	TP (mg/l)		
13年	4月	0.02713	9.25	11.7	7.5	11.35	50	1.0	0.115	0.007	0.680	0.690	0.019	0.028	0.044	
	5月	0.03907	58.60	13.1	7.5	8.76	90	1.8	0.033	0.007	0.685	0.797	0.016	0.019	0.036	
	6月	0.02492	16.20	18.7	7.7	11.10	210		0.023		0.673	0.691	0.016	0.017	0.024	
	7月	0.03392	12.72	24.5			1400	1.8	0.047	0.010	0.585	0.535	0.034	0.044	0.043	
	8月	0.04491	33.68	18.0	7.6	7.22	0	3.3	0.022	0.003	0.611	0.795	0.014	0.017	0.025	
	9月	0.01709	7.69	16.0	7	11.30	220	1.4	0.057	0.008	0.524	1.126	0.019	0.023	0.028	
	10月	0.01912	2.68	16.3			100	2.0	0.019	0.007	1.137	1.184	0.016	0.200	0.026	
	11月	0.02516	8.30	7.2	7.2	11.60	50	2.6	0.080	0.013	0.958	1.159	0.024	0.030	0.065	
	14年	3月	0.03085	4.17		7.5	10.80	30	1.2	0.203	0.006	0.767	0.836	0.038	0.046	0.058
		4月	0.03900	11.70	14.0	7.7	9.17	120	2.4	0.080	0.007	0.700	0.802	0.022	0.027	0.047
		5月	0.01879	0.93	15.9	7.5	11.40		2.0	0.078	0.011	0.865	0.970	0.022	0.029	0.049
7月		0.01209	7.25	20.5			30	1.6	0.062	0.008	0.927	1.002	0.017	0.024	0.036	
8月		0.01457	6.30	17.3	7.3	7.89	90	2.0	0.050	0.006	0.663	0.751	0.018	0.016	0.026	
9月		0.01113	1.10	17.0	7.3	10.55	50	1.7	0.077	0.014	0.698	0.766	0.025	0.034	0.041	
10月		0.01118	0.85	15.1	7	12.65		1.6	0.079	0.014	1.216	3.769	0.025	0.030	0.029	
11月		0.02124	2.23		7.5	12.40	50	1.5	0.123	0.011	0.857	0.839	0.022	0.031	0.033	
15年		2月	0.00595	1.60	6.0	7.7	11.65	20		0.190	0.012	0.839	0.957	0.051	0.063	0.073
		3月	0.00546	2.18	6.7			50								

※すべての地点で欠測の月は省略した

## ま と め

今回の解析により以下の点が明らかになった。

- ① 以前から、増水等により河川に濁りが認められる時は生成能が上昇することが一般に知られているが、本調査でも、大雨の直後に採取したものについては、異常値と判断された。
- ② 寺川の upstream における生成能は、0.004 から 0.040 mg/l であり、過去に当所において実施した、水道水源におけるトリハロメタン生成能実態調査の結果と同様の結果であった。
- ③ 寺川の upstream においては、13年度と14年度の生成能に有意な差が認められた。しかし、負荷量では有意差が認められず、全体の負荷量には差がなく、自然由来の有機物供給量は毎年ほぼ一定であることが分かった。

- ④ upstream では水温と負荷量に相関があったが、中・下流部ではそれがなかったことから、自然由来の生成能は気温や水温と関連性があるが、人為的な汚染はそれらと関連性はないと考えられた。
- ⑤ 大腸菌群数、COD、窒素などの結果から、 upstream に比べ下流部は人為的な汚染があると思われる。しかし、両地点での生成能に有意な差はなく、本調査を行った河川では人為的汚染による生成能の増加は認められなかった。

## 文 献

- 1) 平成7年6月16日環境庁告示第29号
- 2) 環境庁企画調整局研究調整課編：統計値取り扱いの基礎，79 (1978)