

福井県内の水道水中における消毒副生成物調査

田中宏和・田中博義・橘 治廣

Report on Disinfectant By-Products in Tap Water in Fukui Prefecture

Hirokazu TANAKA, Hiroyoshi TANAKA, Haruhiro TACHIBANA

1. はじめに

我が国では、水道水の消毒方法として塩素剤を用いることが水道法施行規則で定められている。塩素消毒は殺菌力が強く、給水末端まで残留塩素による消毒効果が期待できる反面、有機物との非意図的な反応により消毒副生成物が生成され、人への健康影響が懸念される^{1,2)}。

そのため、平成5年12月施行の旧水道水質基準には総トリハロメタンなど5項目、厚生省通知で定める監視項目にはホルムアルデヒドなど5項目の消毒副生成物が指定された。また、平成16年4月施行の新水質基準には、それまで監視項目であったジクロロ酢酸など3項目と、クロロ酢酸やオゾン処理時の副生成物である臭素酸など5項目が追加され、さらに要検討項目として7項目が指定されるなど³⁾、消毒副生成物への監視は強化されてきている。

これまで福井県では、安全な水道水を供給するため、県内の主な水道のモニタリング調査を実施している。今回、水質基準改正前の監視項目を対象とした調査結果から、消毒副生成物に関する知見を報告する。

2. 方法

2.1 対象

福井県水道水質管理計画⁴⁾に定められた12箇所の水源について調査した。その内訳は表流水系4箇所(A~D)と地下水系8箇所(E~L)である。

2.2 時期と頻度

調査は原則として春季と秋季の年2回実施し、本報では平成7年度から15年度までの結果について評価した。ただし、諸般の事情によりC水源とE水源の調査回数はそれぞれ16回と2回である。

2.3 項目および方法

塩素処理後の浄水について、消毒副生成物であるホルムアルデヒド、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジクロロアセトニトリル、抱水クロラールを検査した。総トリハロメタンについては、表流水系のみ検査した。

表流水系の水道原水について、生物化学的酸素要求量(BOD)、化学的酸素要求量(COD)、紫外線吸光度(波長260nm、セル長10mm)を検査した。

浄水サンプルの取り扱いについては、採水現場にて速やかにアスコルビン酸ナトリウムを添加し、保冷するなど、採水後における消毒副生成物の生成防止に留意した。ただし、調査対象の施設構造や運転状況はそれぞれ異なるため、

塩素剤との接触時間はサンプルにより異なる。

検査方法等は関連通知や上水試験方法1993年版に準拠し、総トリハロメタンはGC-MSにより、それ以外の消毒副生成物はGC-ECDにより測定した。また、平均値は定量下限値未満のデータを濃度0として計算し、数値の丸め方は日本工業規格JIS K 8401に従った。

3. 結果と考察

3.1 監視項目の消毒副生成物

表流水系浄水と地下水系浄水の消毒副生成物の検出状況を表1に示す。また、表流水系浄水についての項目別検出回数を図1に示す。

表流水系については、350データ中57データ(16%)でいずれかの消毒副生成物が検出され、項目別では全体的にトリクロロ酢酸の検出頻度と平均濃度が最も高く、次にジクロロ酢酸、抱水クロラールの順で低くなった。一方、地下水系浄水で検出されたのは640データ中で1データのみであり、表流水系浄水に比べて著しく低かった。

小林ら⁵⁾は山梨県内の水道について、地下水の水道水は表流水系の水道水に比べて消毒副生成物の検出頻度や濃

表1 監視項目の消毒副生成物検出状況

物質名 (定量下限値, 指針値) (単位: mg/l)	表流水系浄水 A~D (n=70)		地下水系浄水 E~L (n=128)	
	濃度範囲 (平均値)	検出回数 (%)	濃度範囲 (平均値)	検出回数 (%)
ホルムアルデヒド (0.008, 0.08)	ND~0.03 (0.000)	1 (1.4)	ND	0 (0)
ジクロロ酢酸 (0.004, 0.02)	ND~0.023 (0.002)	16 (23)	ND	0 (0)
トリクロロ酢酸 (0.004, 0.3)	ND~0.023 (0.003)	27 (39)	ND~0.005 (0.000)	1 (0.8)
ジクロロアセトニトリル (0.002, 0.08)	ND~0.023 (0.000)	1 (1.4)	ND	0 (0)
抱水クロラール (0.003, 0.03)	ND~0.011 (0.001)	12 (17)	ND	0 (0)

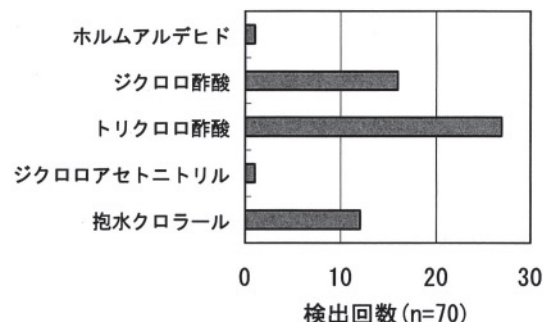


図1 表流水系浄水の項目別検出回数

度が極めて低いことや、項目別ではトリクロロ酢酸が多く、続いてジクロロ酢酸、抱水クロラール、ジクロロアセトニトリルの順で濃度が低いことを報告しているが、福井県においても同様な傾向であることが確認された。

次に表流水系浄水の水源別の検出状況を表2と図2に示す。ホルムアルデヒドを除く4項目の検出傾向は、全ての水源において、上述した傾向と同様であり、水源による違いはみられなかった。

しかし、全体的な検出回数と平均濃度は水源により大きく異なることや、ホルムアルデヒドについてはB系浄水においてのみ検出され、ジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸の検出頻度が高いA系とC系浄水では検出されなかったことから、消毒副生成物を生成する前駆物質の含有濃度や種類は水源により異なると考えられた。なお、全体的な検出回数はC系浄水が最多で、続いてA系、B系浄水の順で減少し、D系浄水は特に少なく、平均濃度はC系浄水が最も高く、A系とB系がほぼ同値で、D系浄水は最も低かった。

3.2 トリハロメタンと有機物

表3に総トリハロメタンと有機物項目の検査結果を示

表2 監視項目の消毒副生成物検出状況（水源別）

物質名 (定量下限値, 指針値) (単位: mg/l)	表流水系浄水							
	A (n=18)		B (n=18)		C (n=16)		D (n=18)	
	濃度範囲 (平均値)	検出回数 (%)	濃度範囲 (平均値)	検出回数 (%)	濃度範囲 (平均値)	検出回数 (%)	濃度範囲 (平均値)	検出回数 (%)
ホルムアルデヒド (0.008, 0.08)	ND (0.000)	0 (0)	ND~0.03 (0.002)	1 (5.6)	ND (0.000)	0 (0)	ND (0.000)	0 (0)
ジクロロ酢酸 (0.004, 0.02)	ND~0.009 (0.003)	7 (39)	ND~0.005 (0.001)	2 (11)	ND~0.023 (0.005)	7 (44)	ND (0.000)	0 (0)
トリクロロ酢酸 (0.004, 0.3)	ND~0.009 (0.003)	8 (44)	ND~0.007 (0.002)	8 (44)	ND~0.023 (0.007)	9 (56)	ND~0.006 (0.001)	2 (11)
ジクロロアセトニトリル (0.002, 0.08)	ND (0.000)	0 (0)	ND (0.000)	0 (0)	ND~0.023 (0.001)	1 (6.3)	ND (0.000)	0 (0)
抱水クロラール (0.003, 0.03)	ND~0.008 (0.000)	4 (22)	ND~0.003 (0.000)	1 (5.6)	ND~0.011 (0.002)	7 (44)	ND (0.000)	0 (0)

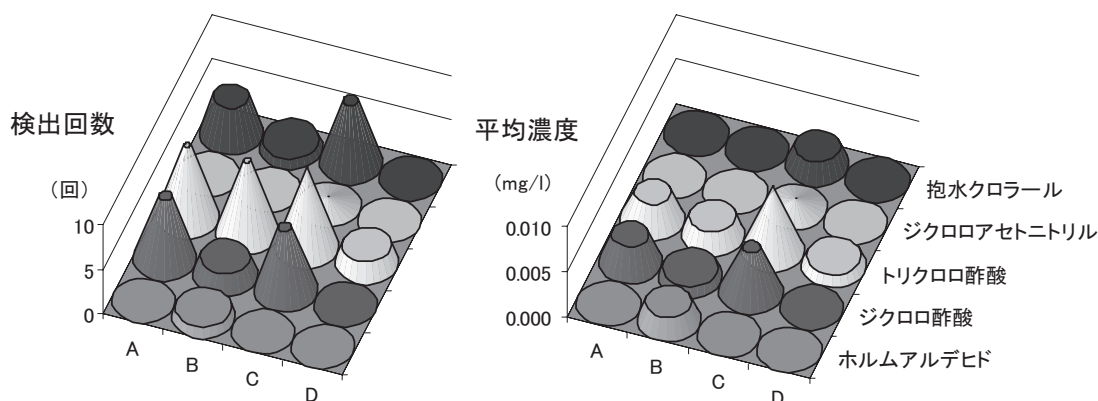


図2 監視項目の消毒副生成物検出回数と平均濃度

表3 総トリハロメタンと有機物指標

物質名 (定量下限値) (単位: mg/l)	A (n=18)		B (n=18)		C (n=16)		D (n=18)	
	濃度範囲 (平均値)	検出回数 (%)	濃度範囲 (平均値)	検出回数 (%)	濃度範囲 (平均値)	検出回数 (%)	濃度範囲 (平均値)	検出回数 (%)
総トリハロメタン (0.001)	0.006~0.073 (0.023)	18 (100)	0.003~0.089 (0.022)	18 (100)	0.007~0.093 (0.033)	16 (100)	0.005~0.043 (0.014)	18 (100)
BOD (0.5)	ND~2.0 (0.7)	12 (67)	ND~2.9 (0.6)	9 (50)	ND~2.6 (1.3)	14 (87)	ND~1.6 (0.7)	11 (61)
COD (0.5)	ND~4.0 (1.8)	17 (94)	ND~5.1 (1.9)	16 (89)	ND~8.6 (2.9)	15 (94)	ND~11.6 (1.9)	15 (83)
紫外線吸光度(260nm) (0.001)	0.007~0.153 (0.035)	18 (100)	0.001~0.128 (0.037)	18 (100)	0.023~0.208 (0.060)	16 (100)	0.003~0.188 (0.022)	18 (100)

す。

総トリハロメタンは全ての表流水系浄水で毎回検出され、平均濃度は上述した監視項目と同様な傾向を示し、C系浄水が最も高く、D系浄水が最も低かった。

また、全ての有機物項目の平均濃度はC水源が最も高値を示したが、BODとCODはA、B、D水源で明確な差は見られなかった。紫外線吸光度はA、B水源がほぼ同値で、D水源は明らかに低い値を示した。

紫外線吸光度(260nm)は不飽和結合を有する有機物量の代表指標であり、総トリハロメタンの生成量は不飽和結合を有する有機物量に関係することから⁴⁾、各水源を比較した場合の紫外線吸光度と総トリハロメタンとの大小関係が同じであることは理解しやすい。

一方、BODとCODは酸素消費で表現される有機物指標であり、不飽和結合とは直接関係しないため、消毒副生成物の前駆物質質量との関係は低いと考えられた。

3.3 紫外線吸光度と消毒副生成物との関係

荒堀ら²⁾は奈良県内の表流水について、紫外線吸光度とトリハロメタン生成能には良好な相関関係がみられ、またハロ酢酸生成能とも比例に近い関係があることを報告し

ている。そこで、原水の紫外線吸光度と浄水中の総トリハロメタン、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸濃度との相関分析を行い、得られた相関係数を表4に示した。なお、B系浄水のジクロロ酢酸、D系浄水のジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸については検出回数が少ないため、評価していない。

総トリハロメタンについては、全ての水源で相関関係はみられなかった。これは、トリハロメタン生成能の測定条件とは異なり、本調査では塩素剤の注入濃度や接触時間が統一されていないことが原因と考えられた。

ジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸については、A、C水源でかなりの相関がみられ(図3,4)、相関係数は $r=0.48\sim0.81$ であったが、B水源では紫外線吸光度とトリクロロ酢酸との間に相関関係はみられなかった。これは、上述したとおりB水源の水道原水に含まれる前駆物質の種類が、A、C水源と異なり、トリクロロ酢酸の前駆物質以外の不飽和結合が多く、トリクロロ酢酸の前駆物質による紫外線吸光度への寄与が少ないことが一要因と考えられた。さらに、ジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸は同一の前駆物質から生成されるが、臭素の存在により含臭素化合物が塩素化合物に競合して生成されることが指摘されている⁵⁾。B系浄水にはジブロモクロロメタンなどの含臭素化合物が検出されており、原水中の臭素の影響も一要因と考えられた。

4. まとめ

福井県内の主な水道水系の消毒副生成物について、以下の知見を得た。

- ・ホルムアルデヒド、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジクロロアセトニトリル、抱水クロラールが地下水系浄水で検出されることは極めて少なく、表流水系浄水ではトリクロロ酢酸の検出頻度と平均濃度が最も高く、次にジクロロ酢酸、抱水クロラールの順で低かった。
- ・紫外線吸光度が高い表流水系の浄水で消毒副生成物が検出されやすく、平均濃度も高い傾向があった。
- ・紫外線吸光度と消毒副生成物との関係について、総トリハロメタンでは相関はみられなかったが、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸については2箇所の表流水系水源で相関がみられた。

5. 参考文献

- 1) 小林浩他：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、山梨県衛生公害研究所年報,46,1～5(2003)
- 2) 荒堀康史他：河川水・地下水の消毒副生成物生成能、奈良県衛生研究所年報,33,84～86(1999)
- 3) 松田和久：水道水質基準の見直し等を踏まえた今後の水道事業体の水質管理について、水環境学会誌,27,24～30(2004)
- 4) 福井県：福井県水道水質管理計画, (1994)
- 5) 健名智子他：富山県内水道水中の有機ハロゲン化合物含有量について、富山県衛生研究所年報,20,208～211(1997)

表4 紫外線吸光度と消毒副生成物との相関係数 (r)

対象物質	A系	B系	C系
総トリハロメタン	0.16 (n=18)	0.08 (n=18)	0.34 (n=18)
ジクロロ酢酸	0.68 (n=7)	—※ (n=2)	0.72 (n=7)
トリクロロ酢酸	0.81 (n=8)	-0.31 (n=8)	0.48 (n=9)

※：検出回数が少ないため評価しない

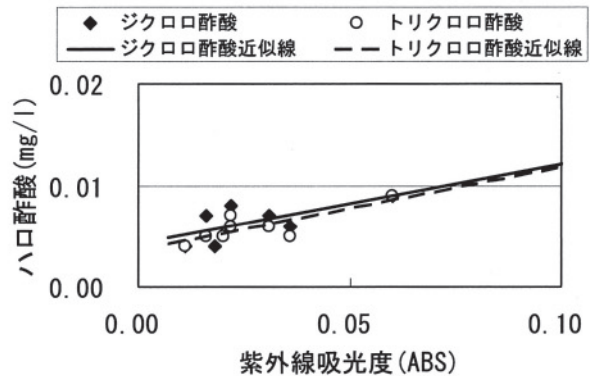


図3 A系水源における紫外線吸光度とハロ酢酸

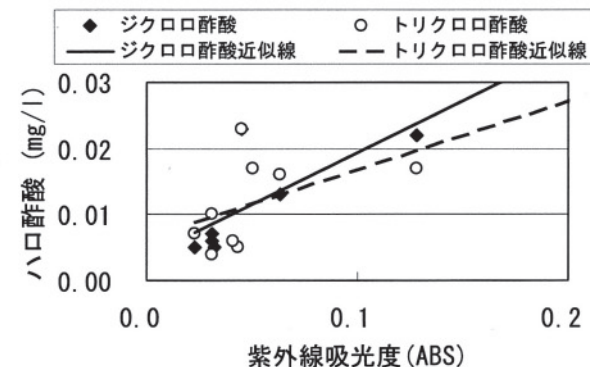


図4 C系水源における紫外線吸光度とハロ酢酸