

山梨県の水道水源河川におけるハロ酢酸生成能

堀内 雅人 小林 浩

Haloacetic Acid Formation Potential of the River in Yamanashi Prefecture

Masato HORIUCHI and Hiroshi KOBAYASHI

キーワード：ハロ酢酸生成能, トリハロメタン生成能, 水道水源河川

消毒副生成物は水道の浄水処理過程（消毒過程）で非意図的に生成される人体に有害な化学物質であり、トリハロメタン、ハロ酢酸、アルデヒド等が知られている。ハロ酢酸は近年トリハロメタンと並んで主な消毒副生成物として知られ、水道水質基準項目としてそれぞれクロロ酢酸 0.02mg/l 以下、ジクロロ酢酸 0.04mg/l 以下、トリクロロ酢酸 0.2mg/l 以下と定められている。

ハロ酢酸生成能（HAAFP）は水中のハロ酢酸前駆物質の指標となるものであり、水道原水のハロ酢酸生成能を調査することは、水道水質管理において重要である。特に水源が河川（表流水）の場合、地下水水源と比べ外部環境からの影響を受けやすいと考えられるため、水源環境監視の観点からも調査結果は重要なデータになると考えられる。本県では、水道水源を含む河川水のトリハロメタン生成能（THMFP）調査は行われているが^{1,2,3)}、ハロ酢酸生成能の調査は少ない⁴⁾。

筆者らは、水道水質管理の基礎データとすることを目的に、平成 16 年 4 月より山梨県の水道水源河川における消毒副生成物生成能調査を行っている。前報³⁾ではトリハロメタン生成能について報告したが、ここでは平成 16 年 4 月から平成 17 年 3 月までに得られた調査結果から、水道水質基準項目であり、検出頻度の高いハロ酢酸（ジクロロ酢酸・トリクロロ酢酸）生成能について、季節変動、ハロ酢酸組成の特徴、トリハロメタン生成能との比較、他の水質関連項目との関係を検討したので報告する。

調査方法

1. 調査地点と調査回数

試料は水道水源となっている 7 河川（荒川(A)：平瀬浄水場横、塩川(B)：大渡橋（小森川合流前）、大門川(C)・中津沢川(D)・久曾川(E)：大門ダム各流入地点、御勅使川(F)：駒場浄水場取水口約 200m 下流、鶴川(G)：俣渡橋）各 1 地点（図 1）で毎月 1 回（1 月は欠測）計 11 回採水した。また、荒川と大門川の 7 月採取の試料はサンプル破損のため欠測とした。

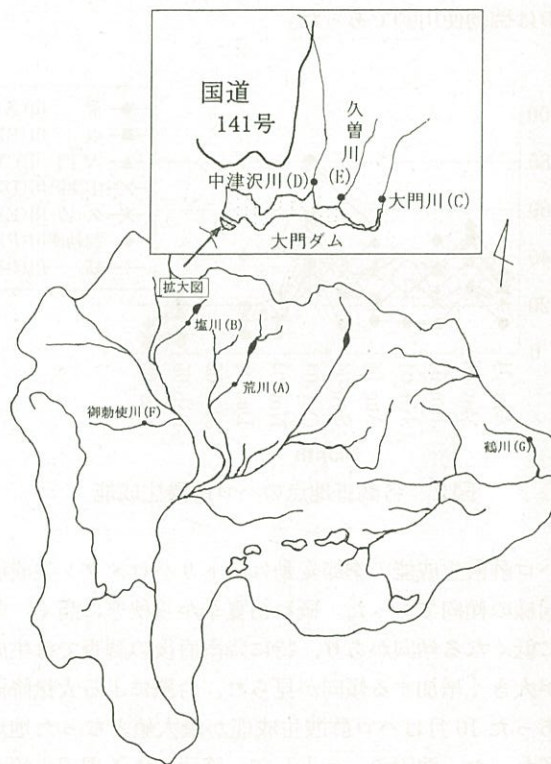


図 1 調査地点

試験方法

1. ハロ酢酸生成能

消毒副生成物生成能試験は上水試験法⁵⁾により行った。生成したハロ酢酸（ジクロロ酢酸・トリクロロ酢酸）は溶媒抽出誘導体化ガスクロマトグラフ（ECD）法に準じ測定した。すなわち検水 45ml を共栓試験管（50ml）にとり、硫酸酸性として塩化ナトリウムを加えた後 tert-ブチルメチルエーテル（MTBE）3ml を加え 2 分間振とうした。次に MTBE 層を取り硫酸ナトリウムで脱水した後ジアゾメタンにより誘導体化して GC-ECD で分析した（GC-ECD：ヒューレットパッカード社製 GC-5890）。

2. 紫外線吸光度・陰イオン類・濁度

紫外線吸光度 (E260), 陰イオン類の測定は既報³⁾によった。濁度は上水試験法⁵⁾に準じ試料を 50mmセルに入れ波長 660nm で測定した。

結果と考察

1. ハロ酢酸生成能の特徴

各河川調査地点におけるハロ酢酸生成能を図2に示した。

生成能が最も高かった地点は荒川(A)であり、最も低かったのは御勅使川(F)であった。

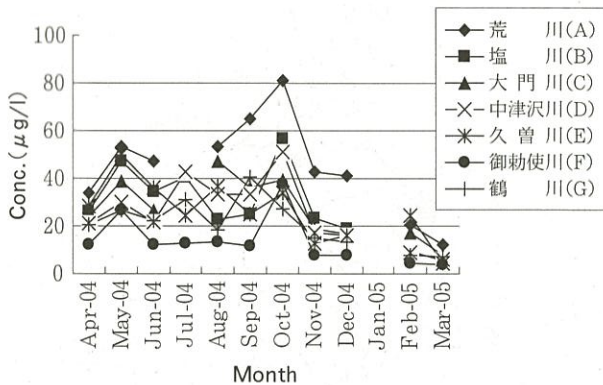


図2 各調査地点のハロ酢酸生成能

ハロ酢酸生成能の季節変動は、トリハロメタン生成能と同様の傾向であった。概ね初夏から秋季に高く、冬季に低くなる傾向があり、特に降雨直後の調査では生成能が大きく増加する傾向が見られ、台風による大量降雨があった10月はハロ酢酸生成能が最大値となった地点が多かった。要因の一つとして、降雨による周辺土壌からの流入負荷の増加が考えられた。

生成したハロ酢酸の組成をみると各調査地点ともトリクロロ酢酸がジクロロ酢酸より多い傾向が見られた(図3~9)。これは以前の報告と同様の結果であった⁴⁾。

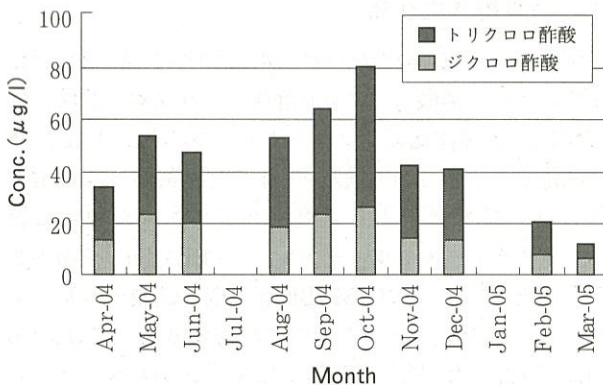


図3 調査地点(A)のハロ酢酸生成能組成

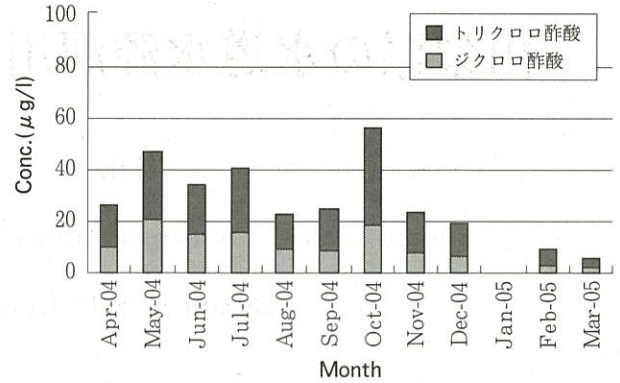


図4 調査地点(B)のハロ酢酸生成能組成

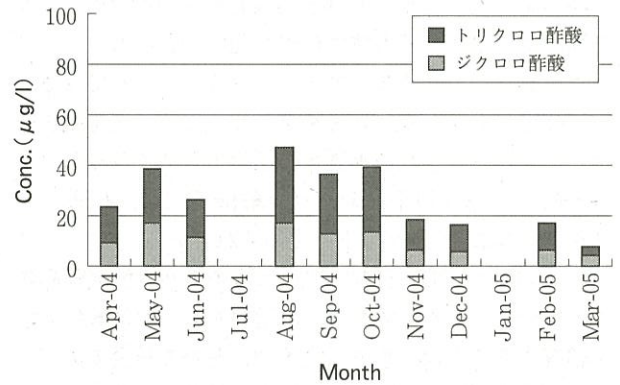


図5 調査地点(C)のハロ酢酸生成能組成

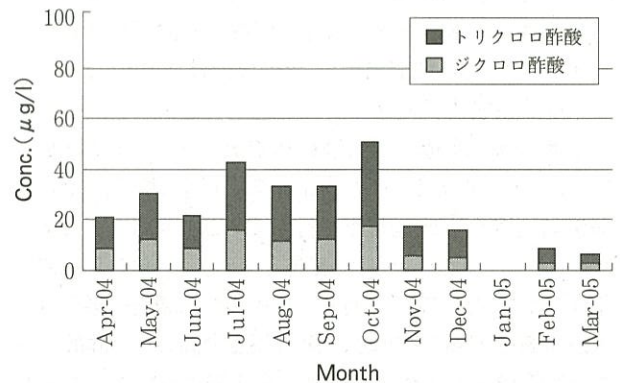


図6 調査地点(D)のハロ酢酸生成能組成

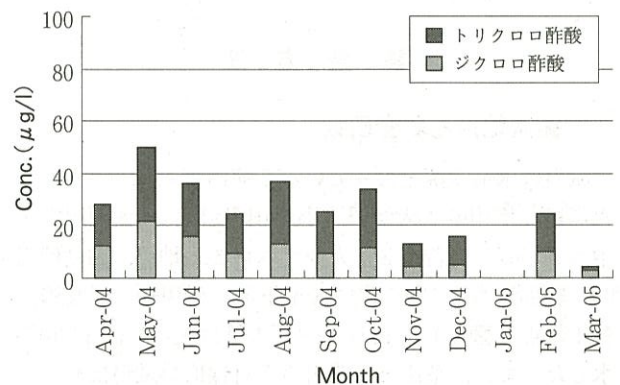


図7 調査地点(E)のハロ酢酸生成能組成

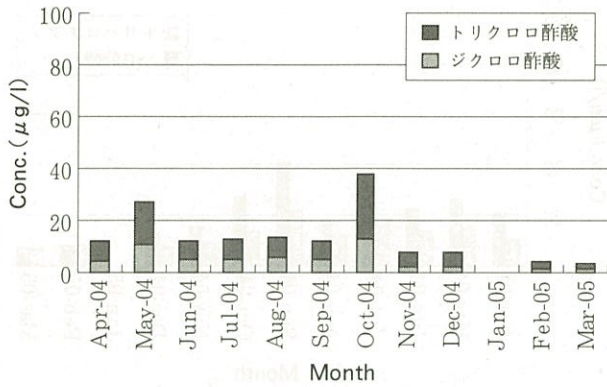


図8 調査地点(F)のハロ酢酸生成能組成

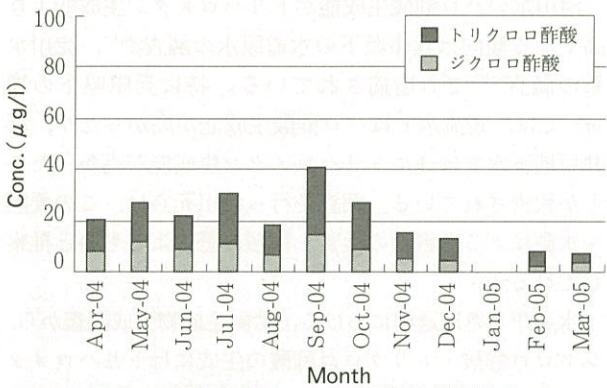


図9 調査地点(G)のハロ酢酸生成能組成

また、臭化物イオン濃度が高いと臭素化ハロ酢酸の生成が増加する傾向が指摘されている^{6,7)}。臭化物イオン濃度の高かった河川（塩川・中津沢川・久曾川）は他河川と比較して、トリハロメタンと同様に臭素化ハロ酢酸生成能が高いことが予想されたが、今回の調査では臭素化ハロ酢酸生成能を測定しなかったため確認できなかった。これについては今後検討したい。

各調査地点のハロ酢酸生成能はトリハロメタン生成能と高い正の相関を示した（図10）。また、水中の有機物量の指標である紫外線吸光度とも正の相関を示した（図11）。このことから各調査地点のハロ酢酸生成能は、概ねトリハロメタン生成能と同様の有機物が関係してい

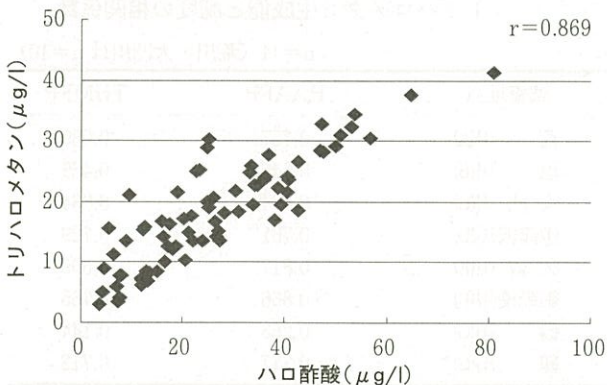


図10 ハロ酢酸生成能とトリハロメタン生成能の相関 (n=75)

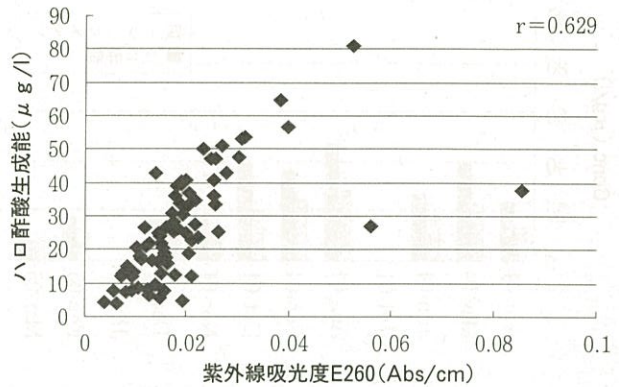


図11 紫外線吸光度とハロ酢酸生成能の相関図 (n=75)

ることが示唆された。

各調査地点のハロ酢酸生成能とトリハロメタン生成能の比較を図12～18に示した。各調査地点ともハロ酢酸生成能の方が高い傾向であった。臭化物イオン濃度が高かった塩川、中津沢川、久曾川は冬季にハロ酢酸生成能がトリハロメタン生成能より低くなった。この3河川のトリハロメタン生成能は臭化物イオンと紫外線吸光度の比 ($\text{Br}^-/\text{E}260$) が高くなる冬季に臭素化トリハロメタンの比率が高くなる傾向があった³⁾。ハロ酢酸生成能についても同様の傾向があることも考えられるため、今回測定しなかった臭素化ハロ酢酸生成能を加えるとトリハロメタン生成能より高くなることも予想された。

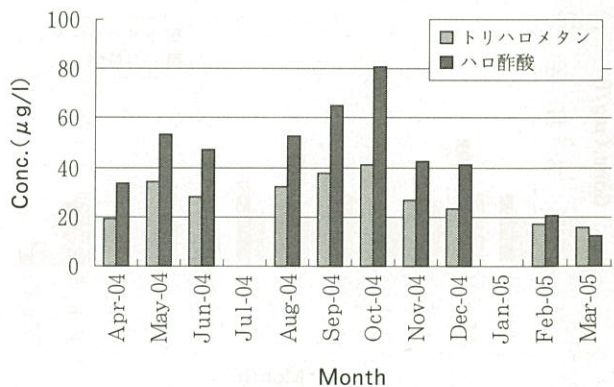


図12 調査地点(A)のハロ酢酸生成能とトリハロメタン生成能

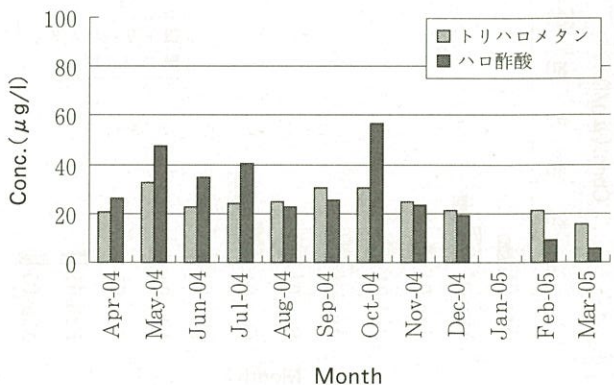


図13 調査地点(B)のハロ酢酸生成能とトリハロメタン生成能

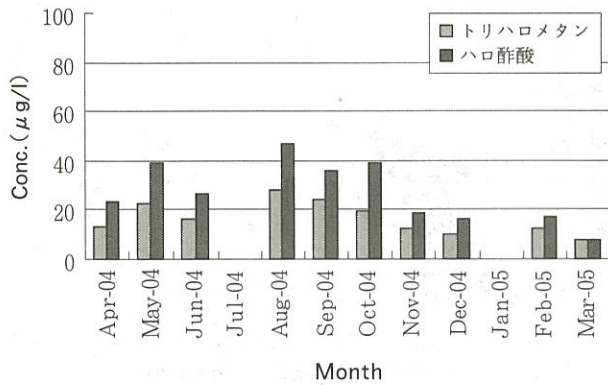


図14 調査地点(C)のハロ酢酸生成能とトリハロメタン生成能

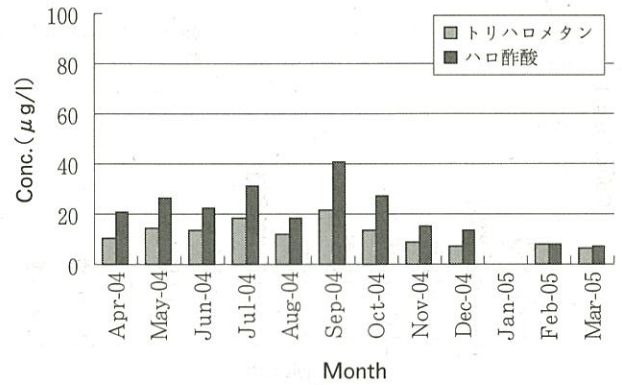


図18 調査地点(G)のハロ酢酸生成能とトリハロメタン生成能

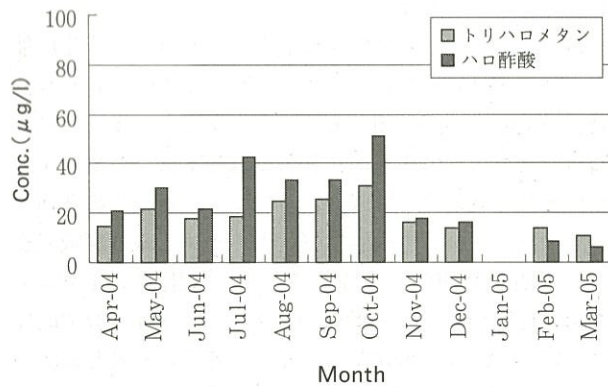


図15 調査地点(D)のハロ酢酸生成能とトリハロメタン生成能

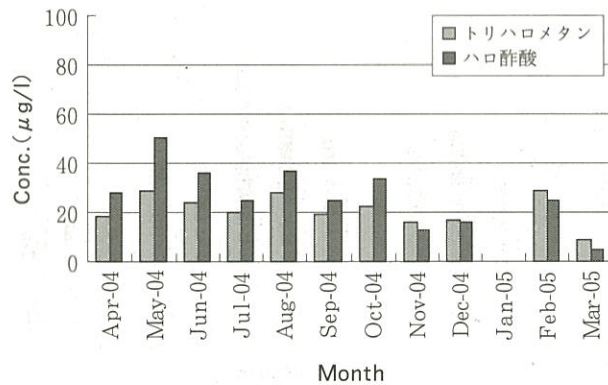


図16 調査地点(E)のハロ酢酸生成能とトリハロメタン生成能

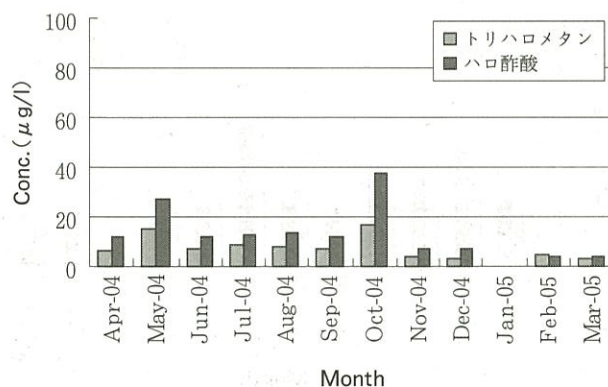


図17 調査地点(F)のハロ酢酸生成能とトリハロメタン生成能

河川水のハロ酢酸生成能がトリハロメタン生成能より高くなる傾向は兵庫県下の水道原水の調査や⁶⁾、淀川水系の調査^{8,9)}でも指摘されている。特に兵庫県下の調査⁶⁾では、表流水ではハロ酢酸生成能が高かったが、深井戸地下水では逆にトリハロメタン生成能が高かったことが報告されている。調査を行った川元らは、この要因を水源による有機物の性質・種類の差によるものと推察している。

水道浄水処理過程における消毒副生成物生成調査から、ジクロロ酢酸・トリクロロ酢酸の生成にはトリハロメタンと比較して懸濁性前駆物質の影響が大きいことが示唆されている¹⁰⁾。そこで、ハロ酢酸生成能に対する懸濁物質の影響を見るために各地点別にハロ酢酸生成能、トリハロメタン生成能と濁度との相関をとると、概ねハロ酢酸生成能がトリハロメタン生成能よりも強い正の相関をとる傾向を示した(表1)。しかし、地点により相関の強さに違いも見られ、単純に濁度が高い地点のハロ酢酸生成能が他地点より高いということにはなかった。これらのことより、各調査地点においてハロ酢酸生成能がトリハロメタン生成能より懸濁物質の影響を大きく受ける可能性も考えられたが、今後さらにデータを蓄積して影響の確認を行い、どのような懸濁物質(種類・性状)が寄与しているのか検討したい。

表1 各調査地点のハロ酢酸生成能、トリハロメタン生成能と濁度の相関係数

調査地点	n=11 (荒川・大門川はn=10)	
	HAAFP	THMFP
荒川(A)	0.757	0.680
塩川(B)	0.745	0.469
大門川(C)	0.894	0.834
中津沢川(D)	0.761	0.729
久曾川(E)	0.817	0.509
御勅使川(F)	0.866	0.765
鶴川(G)	0.263	0.144
鶴川(G)*	0.777	0.712

*: 台風通過直後の値を除き相関係数を計算した場合の値(n=10)

ま と め 文 献

本県水道水源河川（7河川7地点）においてハロ酢酸（ジクロロ酢酸・トリクロロ酢酸）生成能を調査し次の結果を得た。

1. ハロ酢酸生成能が高かった地点は荒川(A), 低かった地点は御勅使川(F)であった。ハロ酢酸生成能の季節変動は、おおむね初夏から秋季にかけて高くなり、冬季に低くなる傾向が見られた。また、降雨後は大きく増加する傾向が見られた。この要因の一つとして降雨による周辺土壌からの有機物流入の影響が考えられた。
 2. 生成したハロ酢酸の組成は各地点でトリクロロ酢酸がジクロロ酢酸より多い傾向が見られた。臭化物イオンの高い河川は他河川と比較して臭素化ハロ酢酸生成能が高いことが予想されたが今回の調査では確認できなかった。また、ハロ酢酸とトリハロメタンの生成能を比較すると、各調査地点ともハロ酢酸生成能が高い傾向が見られた。
 3. ハロ酢酸生成能、トリハロメタン生成能と濁度との相関を調べたところハロ酢酸生成能の方が強い正の相関が見られた。これら生成能と懸濁物質の関係については今後検討していきたい。
- 1) 山梨県：平成 11 年度公共水域及び地下水の水質測定結果, 46~48
 - 2) 渡辺正則, 小林規矩夫：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, 山梨衛公研年報, 46, 46~50 (2002)
 - 3) 堀内雅人, 小林浩：山梨県の水道水源河川におけるトリハロメタン生成能, 山梨衛公研年報, 48, 15~18 (2004)
 - 4) 小林浩, 堀内雅人：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, 山梨衛公研年報, 46, 1~5 (2002)
 - 5) 日本水道協会：上水試験法 [2001], 466~468 (2001)
 - 6) 川元達彦, 寺西清：兵庫県下の水道原水におけるハロ酢酸生成能とトリハロメタン生成能の比較, 兵庫衛研年報, 34, 163~175 (1999)
 - 7) 相沢貴子：塩素処理における消毒副生成物の生成特性, 水環境学会誌, 16(12), 2~7 (1993)
 - 8) 鶴川昌弘ら：琵琶湖・淀川水系における消毒副生成物の生成能調査, 大阪府公衛研所報, 34, 29~34 (1996)
 - 9) 鶴川昌弘ら：琵琶湖-淀川水系における有機化合物の指標項目及び消毒副生成物質生成能の調査(3), 大阪府公衛研所報, 36, 51~64 (1998)
 - 10) 厚生労働科学研究総括報告書：水道における化学物質の毒性, 挙動及び低減化に関する研究, (2000)