

# 化学物質による汚染の調査手法に関する基礎的研究 (第5報)

— 河川の人為的汚染物質について —

Fundamental Study on the Research Methods of the Pollutions by Chemical Substances (V)  
— Studies of Human-caused Pollutants in Rivers —

川波 誉大                      久保 正弘                      藤田 淳二                      増井 武彦  
Yoshihiro KAWANAMI        Masahiro KUBO                Junji FUJITA                  Takehiko MASUI

We made a study of THMFP in selected rivers. The huminic acid concentration in the investigated rivers was from 0.1 to 0.3mg/l and we did not see much difference among rivers. On the other hand, THM's concentration was from 0.02 to 0.16mg/l and the results differ from each river. THM's concentration, which is made by the reaction of active chlorine and standard huminic acid (concentration of 0.1 to 0.3mg/l), was from 0.007 to 0.012mg/l which was equivalent to about 10% of THM concentration in rivers. Since the natural formation rate of THM in rivers was quite low, we estimated that the factor to form THM in rivers is highly dependent on human-caused pollutants.

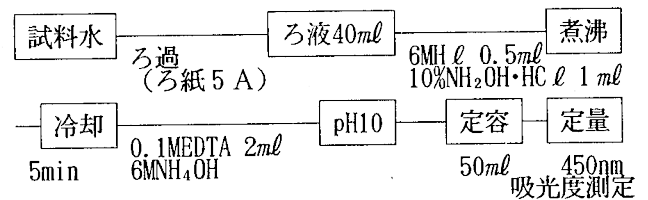
## はじめに

水道水の浄水場における塩素処理による効果は、有機物の分解・消毒及び金属類の酸化等である。しかしながらその一方でトリハロメタン類等の消毒副生成物が発癌性、変異原性を有することがここ数年の研究で明らかにされている。<sup>1) 2)</sup> こうしたなかで環境水中の人為的汚染物質の動態を監視することがますます重要となり、トリハロメタンに係る水道利水障害の未然防止を図ることが環境保全の立場から重要な課題となってきた。

今回県内18河川についてフミン酸を定量し、このフミン酸が有するトリハロメタン生成能を標準フミン酸を基に概算した。ここで定量したフミン酸を自然発生由来と仮定すると、各河川のトリハロメタン生成能とフミン酸由来のトリハロメタン生成能の差が人為的汚染物質由来によるトリハロメタン生成能と仮定でき、この結果から河川の人為的由来の汚濁状況を推定した。またCODとトリハロメタン生成能の相関について検討したのでここに報告する。

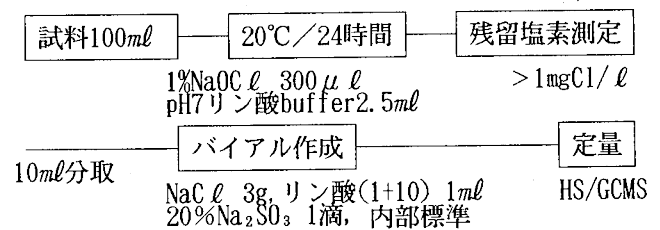
## 分析方法

### 1. フミン酸定量法<sup>3)</sup>



### 2. トリハロメタン生成能測定法

今回トリハロメタン生成能測定においては、試料水中の汚染有機物質を完全に塩素化するため過剰量の次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し、24時間後に遊離残留塩素が1ppm以上残存することを条件とした。



## 結果及び考察

### 1. フミン酸定量

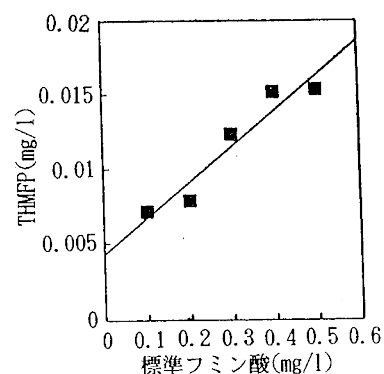
トリハロメタン等の塩素処理副生物の生成原因としてフミン酸類がある。フミン酸には田畑や林野由来の陸性フミン質，人為活動により排出された水性フミン質，さらに富栄養化により増殖した藻類等からの細胞外代謝物にフミン酸類似物質が存在すると言われている。<sup>4)</sup>

フミン酸の定量にあたっては，これらを分別定量することはできないので，前処理後，5 cmセルを用い，450nmに吸収があるものをフミン酸としてカウントした。標準フミン酸は和光純薬工業製を精製処理後使用した。各河川のフミン酸濃度は濃度は0.12~0.33mg/ℓの範囲にあり，河川間で安定していた。表1に結果を示す。

### 2. 標準フミン酸のトリハロメタン生成能

0.1~0.5mg/ℓの標準フミン酸のトリハロメタン生成能を測定した。図1に検量線を示す。この検量線から河川フミン酸のトリハロメタン生成能を概算した。

図1 検量線



### 3. 河川のトリハロメタン生成能

予備試験として，1%次亜塩素酸ナトリウム溶液を300μℓ添加し，20℃/1時間経過後の残留塩素濃度を調べた。その結果すべての検水で十分に塩素が残存していたため，本試験にも300μℓ添加することとした。定量限界値は全4物質ともに0.0002mg/ℓである。表1に結果を示す。

表1 水質調査結果

調査期日 1995.5~6月

単位 (mg/ℓ)

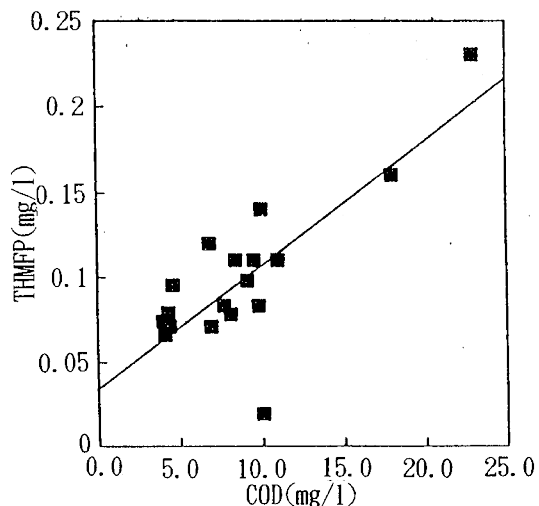
河川	フミン酸	COD	クロロホルム	プロモジクロロメタン	ジプロクロロメタン	プロモホルム	総トリハロメタン生成能
1	0.33	10	0.11	0.028	0.0059	0.0020	0.14
2	0.25	7.7	0.059	0.018	0.0052	0.0008	0.083
3	0.24	9.1	0.077	0.017	0.0034	0.014	0.098
4	0.17	4.4	0.050	0.016	0.0050	0.0008	0.071
5	0.27	8.4	0.051	0.041	0.022	0.0044	0.11
6	0.18	8.1	0.053	0.020	0.0051	0.0002	0.078
7	0.32	23	0.18	0.043	0.011	0.0029	0.23
8	0.19	4.6	0.066	0.023	0.0058	0.0002	0.095
9	0.15	4.3	0.050	0.022	0.0072	0.0007	0.079
10	0.23	11	0.083	0.027	0.0079	0.0005	0.11
11	0.19	6.9	0.059	0.0027	0.0091	0.0004	0.071
12	0.27	10	0.019	0.0004	0.0003	<0.0002	0.019
13	0.18	4.0	0.048	0.020	0.0062	0.0002	0.074
14	0.12	4.1	0.028	0.023	0.014	0.0016	0.066
15	0.22	9.5	0.074	0.030	0.010	<0.0002	0.11
16	0.29	9.8	0.041	0.028	0.013	0.0018	0.083
17	0.15	6.8	0.087	0.029	0.0076	0.0010	0.12
18	0.31	18	0.12	0.037	0.0097	0.0008	0.16

#### 4. CODとトリハロメタン生成能の相関関係

図2に相関関係を示す。相関関係=0.6139

河川12はCOD=10mg/lに対してTHMFP=0.019mg/lであり他の河川に比べ小さな値を示している。このことは還元性物質や金属類等を他の河川より多く含有していることを示していると思われる。そのため、トリハロメタン生成能が低下したと思われる。河川12を削除したときの相関係数は0.8226であり、高い相関関係を示した。

図2 COD-THMFP相関関係



#### 5. 人為的汚染物質寄与率の推定

標準フミン酸のトリハロメタン生成能測定結果から、各河川が含有しているフミン酸からどの程度トリハロメタンを生成するか試算した。このときの値をTHMFP<sub>HU</sub>とする。

また、各河川の総トリハロメタン生成能をTHMFPとする。ここで、各河川のフミン酸濃度は約0.1~0.3ppmと低濃度であり、河川間によるバラツキも小さいことから自然発生（非人為的）由来のものと仮定すると、この時河川中の自然発生由来物質含有率A(%)は近似的に、

$$A = \frac{\text{THMFP}_{\text{HU}}}{\text{THMFP}} * 100(\%)$$

また、人為的汚染物質含有率B(%)は同様に、

$$B = 100 - A(\%)$$

と表することができる。図3に各河川のTHMFPに寄与する人為的汚染物質含有率を示す。

図3 トリハロメタン生成能における人為的汚染物質の寄与率(%)

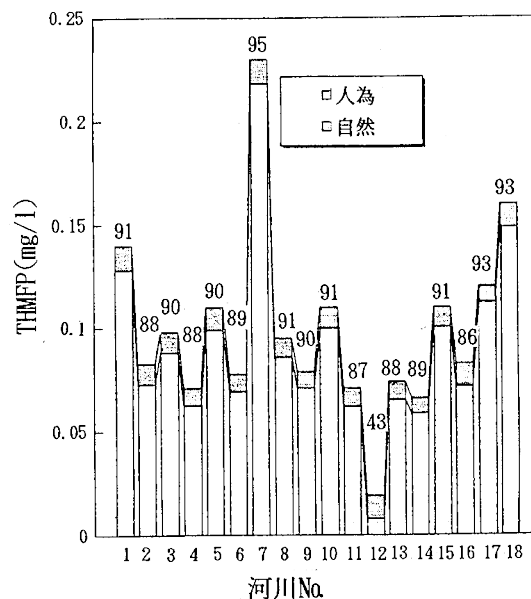


図3の結果から、近似的に河川の人為的汚染物質は約90%であることが推定できる。

### まとめ

県内河川のフミン酸濃度、COD、トリハロメタン生成能を測定することにより、次のことが明らかになった

- 1) 河川含有フミン酸濃度は低濃度であり、そのフミン酸に起因するトリハロメタン生成能も小さい。
- 2) 河川汚濁中、約90%は人為的汚染物質によるものと推定できる。
- 3) 河川水においてはCODとトリハロメタン生成能の相関が高く、CODからトリハロメタン生成能を予測できると思われる。

### 参考文献

- 1) 伊藤和広 他：河川水のTOX生成能と浄水処理過程におけるその挙動，水道協会雑誌，53，8，（1984）
- 2) 中室克彦：飲料水中の化学物質の分布及び挙動，21日本水環境学会（1992）
- 3) 日本分析化学会北海道支部編：「水の分析」第3版
- 4) 福島博 他：藻類によるトリハロメタン前駆物質の生成水質汚濁研究，4，229（1981）