



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	北海道における水道水中の塩素消毒副生成物について
Author(s)	上田, 祥久; 伊藤, 八十男; 都築, 俊文
Description	第3回衛生工学シンポジウム (平成7年11月9日 (木) -10日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 1 水処理、廃棄物処理 . P1-6
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 3, 26-29
Issue Date	1995-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7877
Type	departmental bulletin paper
File Information	3-1-6_p26-29.pdf



1-6

北海道における水道水中の塩素消毒副生成物について

○上田 祥久・伊藤八十男・都築 俊文 (北海道立衛生研究所)

1. はじめに

近年、水道水中に含まれている有害化学物質が問題視されている。ことに水道水源の汚濁により、その浄水処理及び消毒効果を給水栓末端まで維持するために大量の塩素剤を添加することになり、その結果、水道原水中に元来含まれている有機物と添加した塩素剤が反応して、トリハロメタン類 (THMs) に代表される多くの有機ハロゲン化合物 (消毒副生成物) が生成される。これら消毒副生成物の一部には動物に対して発癌性を示すものも含まれていることが指摘され^{1,2)}、人体への影響も懸念されている。我が国ではこうした点も配慮し、平成5年12月に、従来の水道水の水質基準を大幅に見直す、いわゆる新水質基準が施行され、基準項目及び監視項目の中に消毒副生成物として THMs やハロ酢酸類 (HaloAAs)、ハロアセトニトリル類 (HaloANs) などの10項目が追加された。

そこで我々は、北海道内の水道水中の消毒副生成物による汚染実態を把握する目的で、道内37カ所の水道事業体の浄水について、数種類の消毒副生成物の濃度レベルを調査した。同時に、人為的汚染により原水中に元来含まれている消毒副生成物濃度も調査し、個々の消毒副生成物間の相互関係についても検討を行った。なお、これら水試料は平成6年4月から平成6年12月までの間に、各水道事業体から分析依頼を受け付け、当所に搬入されたものである。

2. 測定方法

THMs (クロロホルム: CF, ブロモジクロロメタン: BDCM, ジブロモクロロメタン: DBCM, ブロモホルム: BF) の測定は、パージ&トラップーガスクロマトグラフ/四重極型質量分析計 (GC/MS) により行った。HaloAAs (クロロ酢酸: MCAA, ジクロロ酢酸: DCAA, トリクロロ酢酸: TCAA, ブロモ酢酸: MBAA, ジブロモ酢酸: DBAA, ブロモクロロ酢酸: BCAA) の測定は、*t*-ブチルメチルエーテルで抽出し、ジアゾメタンで誘導体化後、GC/MS により行った。さらに、HaloANs (クロロアセトニトリル: MCAN, ジクロロアセトニトリル: DCAN, トリクロロアセトニトリル: TCAN, ブロモクロロアセトニトリル: BCAN, ジブロモアセトニトリル: DBAN) 及び抱水クロール (CH), クロロピクリン (CP) は、*t*-ブチルメチルエーテル抽出後、直接電子捕獲型検出器付き GC 測定を行った。機器の詳細な測定条件は以下の通りである。

(1) THMs

パージ&トラップ部

試料量: 5 ml, パージ: 30°C (10 min), ドライパージ: 5 min,
デソープ: 180°C (4 min), クライオフォーカス: -150°C, GC 注入: 200°C (4 min),
ベイク: 225°C (30 min), 吸着管: G3 (テナックス TA/シリカゲル/活性炭)

GC 部

カラム: AQUATIC (GLサイエンス) (0.25mm×60m, 1 μm),
カラム温度: 40°C (1min) → 3°C/min → 175°C (0 min) → 15°C/min → 200°C (15min),
キャリアガス: He 0.88ml/min

(2) HaloAAs

カラム: DB-1701 (J&W 社) (0.32mm×30m, 0.25 μm),
カラム温度: 50°C (1 min) → 10°C/min → 250°C (5 min), 注入温度: 210°C,

キャリアガス：He 1.88 ml/min

(3) HaloANs, CP, CH

カラム：DB-1 (J&W 社)(0.25mm×60m, 1.0 μm),

カラム温度：40℃ (20 min) → 3℃/min → 120℃ (0 min) → 25℃/min → 200℃ (3 min),

注入温度：200℃, キャリアガス：He 1.5 ml/min

なお、今回分析対象とした5種類、17の化合物は、現在水道水中に存在することが知られている消毒副生成物のうち、その標準品が入手可能なものである。分析法は「上水試験方法 1993年版」および US EPA method 551,552 に準じて行った。また、試料採取はすべて当該水道事業者により行われた。

3. 結果

原水、浄水それぞれについて、各化合物の検出頻度と検出濃度の最高値、検出限界値、さらに水質基準で基準値もしくは指針値が設けられているものについてはその値を表1に示した。原水では、検出濃度レベルは低いものの、検出頻度は2.7～43.2%であり、また今回検討したすべての消毒副生成物が検出された。特にクロロホルムは43.2%と、約半数の原水から検出された。各種産業の特定事業所などが河川にその排水を放流する際には排水基準の規制を受けており、大腸菌や一般細菌などで排水が汚染されている恐れがある場合には排水を塩素処理することもある。この時、水道の場合と同じよ

表1 消毒副生成物分析結果

化合物名	検出限界 μg/l	原水				浄水				水質基準 μg/l	
		検出件数	検出率 %	最高値 μg/l	平均 μg/l	検出件数	検出率 %	最高値 μg/l	平均 μg/l		
THMs	CF	0.1	16 /37	43.2	34	2.6	28 /37	75.7	20	3.9	60
	BDCM	0.1	4 /37	10.8	6.5	1.9	31 /37	83.8	7.9	1.9	30
	DBCMM	0.1	4 /37	10.8	1.1	0.6	33 /37	89.2	8.7	1.6	100
	BF	0.1	4 /37	10.8	0.6	0.3	23 /37	62.2	4.8	0.8	90
HaloAAs	MCAA	1	1 /37	2.7	1	1	1 /37	2.7	1	1	—
	DCAA	1	3 /37	8.1	17	5	18 /37	48.6	17	5	40
	TCAA	1	3 /37	8.1	28	11	19 /37	51.4	16	4	300
	MBAA	1	8 /37	21.6	6	3	27 /37	73.0	99	7	—
	DBAA	1	4 /37	10.8	3	2	7 /37	18.9	2	2	—
	BCAA	1	2 /37	5.4	2	2	14 /37	37.8	7	2	—
HaloANs	MCAN	0.1	5 /37	13.5	0.2	0.1	8 /37	21.6	0.2	0.1	—
	DCAN	0.1	4 /37	10.8	0.9	0.5	19 /37	51.4	1.9	0.6	80
	TCAN	0.1	1 /37	2.7	0.2	0.2	0 /37	0.0	—	—	—
	BCAN	0.1	3 /37	8.1	0.2	0.1	17 /37	45.9	0.5	0.2	—
	DBAN	0.1	2 /37	5.4	0.4	0.3	12 /37	32.4	0.5	0.2	—
CH	0.1	3 /37	8.1	9.4	3.4	21 /37	56.8	4.9	1.3	30	
CP	0.1	1 /37	2.7	0.3	0.3	9 /37	24.3	0.5	0.3	—	

うに排水中の有機物と塩素剤が反応して消毒副生成物が生成されることが指摘されている³⁾。原水から消毒副生成物が検出されることは一見不合理に思えるが、上記のような現状から考えれば原水から消毒副生成物が検出されたことも納得できる。逆に原水から消毒副生成物が検出されたことは、今回試料を採取した水道事業体のうちの約半数は、その上流に何らかの人為的な汚染源を有していることを示唆するものである。

さらに表1から、浄水ではかなり高い頻度で消毒副生成物が検出されていることがわかる。いずれの場合も水質基準を超過するような検体は無かったものの、今回検討した37件の浄水試料すべてから少なくとも1種類の消毒副生成物が検出された。また、現在の水道法では規制対象となっていない物質ではあるが、MBAAやBCAA, BCAN, DBANなどが高い頻度で検出されており、特にMBAAについてはその最高値が99 $\mu\text{g/l}$ と高濃度で検出されている検体もあることから、これら未規制消毒副生成物についても今後も引き続き監視する必要がある。一方、種類別で見るとCP<CH<HaloANs<HaloAAs<THMsの順に検出頻度が高くなる傾向を示した。今回の調査では分析法の都合上HaloAAsの検出限界が1 $\mu\text{g/l}$ と他のものよりは1高く、一概に検出頻度を比較することはできない。今後、検出限界をすべての化合物について0.1 $\mu\text{g/l}$ として調査を行うことができるならTHMsとHaloAAsの検出頻度の順序が逆転することも考えられる。

また、原水と浄水で検出された消毒副生成物濃度の最高値を比較してみると、当然ではあるが、ほとんどの消毒副生成物については浄水の方が高い値を示している。ただし、CF, TCAA, CHの3種類は原水の方が相当高い値を示している。これらの最高値を示した試料は同一試料であり、上述のごとく、この原水は何らかの人為的汚染を受けている可能性がある。ただし、対応する浄水からは、これら3種類の消毒副生成物は検出されておらず、このことから、この原水/浄水試料では、浄水処理でのこれら消毒副生成物の生成はなく、また浄水処理の過程で元来原水に含まれていたCF, TCAA, CHは除去されたものと考えられる。

表2には個々の消毒副生成物間の相関関係を調べるために、浄水中の各々の消毒副生成物濃度を互いにプロットし、最小二乗法によって算出される相関係数を示した。各々の濃度の間には若干の正の相関関係が見られるが、その相関係数はそれほど大きいものではない。ただし、CHとHaloANs及びCPとHaloAAsの間にはそれぞれ相関係数0.922及び0.766という大きな相関関係が見いだされた。このことから、これらCHとHaloANs及びCPとHaloAAsの2組の消毒副生成物は各々同一の前駆物質から、類似の反応機構により生成されることが示唆された。

表2 消毒副生成物濃度間の相関係数

化合物	HaloANs	CH	CP	HaloAAs
THMs	0.619	0.623	0.458	0.307
HaloANs		0.922	0.442	0.493
CH			0.323	0.366
CP				0.766
HaloAAs				

表3は今回分析を行った試料のうち、THMsの濃度が1.0 $\mu\text{g/l}$ 以上を示した24試料を抽出し、THMsを100%とした場合の水道水中の消毒副生成物の各族別の比率を表した物である。この結果をもとに、階層的クラスタ分析を行うと、表中に示した通り、大まかにA-Fの6種類に分類することができた。このことから、これら24種類の水道水の原水中に含まれている消毒副生成物前駆物質

が、同様に6種類程度に大別できることが示唆された。一方、高橋らは、業種の異なる排水の揮発性消毒副生成物生成能の各族別の比率を報告している⁴⁾。表5に示したうち、D群に分類されている試料の各族別の比率は、高橋らの報告によるパルプ工場排水の比率と類似していた。D群に分類される水道原水はこれら特定排水中に含まれている前駆物質と同一又は類似した前駆物質を含んでいる可能性がある。

4. まとめ

今回調査対象とした消毒副生成物は、5種類、17の化合物であり、HaloAAs, HaloANsについてはこれら以外にも数種類の同族体が存在するが、本調査では標準品が入手できなかった都合上、調査を行うことはできなかった。また、これら5種、17化合物以外にも数種の消毒副生成物が水道水中に存在することが指摘されており⁵⁾、さらに数種類の変異原性を有する有機塩素化合物の存在

も示唆されている⁶⁾。このように水道水中に含まれている消毒副生成物については、その種類や生成経路など、未解明の部分が多い。消毒副生成物の低減化を図るため、一部ではオゾンや活性炭を用いた水の高度処理などが実施されているが、費用の面などから現段階では普及度は低い。水道水の塩素消毒は水系伝染病防止の観点から不可欠である以上、これら消毒副生成物のリスクを常に負うことになる。このようなことから、今後とも水道水中の消毒副生成物に関する継続した調査が必要である。

表3 浄水中に含まれる消毒副生成物の各族別比率 (%)

	No.	THMs	HaloANs	CH	CP	HaloAAs
A	1	100	19.3	0.0	0.0	1036.3
	2	100	17.4	17.3	11.6	816.3
C	3	100	19.7	0.0	0.0	281.3
	4	100	11.6	0.0	0.0	153.3
	5	100	12.2	0.0	0.0	127.8
	6	100	11.0	0.0	0.0	0.0
	7	100	10.2	0.0	0.0	59.1
D	8	100	13.7	6.9	0.0	187.5
	9	100	10.9	8.2	0.0	282.8
	10	100	10.1	8.5	0.0	0.0
	11	100	7.4	6.2	0.0	161.7
	12	100	6.5	11.3	1.2	57.4
	13	100	4.7	13.3	0.0	172.9
	14	100	10.7	9.5	2.4	170.2
	15	100	11.5	11.0	2.9	164.1
	16	100	8.7	14.4	1.2	482.9
E	17	100	3.3	3.3	0.0	16.5
	18	100	3.4	2.0	0.0	47.1
	19	100	1.3	2.6	0.0	42.3
	20	100	2.5	6.7	0.0	43.0
F	21	100	17.3	25.6	0.8	101.1
	22	100	15.7	20.3	2.1	141.1
	23	100	11.6	18.1	1.7	71.2
	24	100	19.0	15.3	3.9	302.7

文献

- 1) J.C. Theiss et al. : Cancer Res., **37**, 2717 (1977)
- 2) V.F. Simmon et al. : Prog. Genet. Toxicol., 1977, 2249
- 3) 丹保憲仁：水道とトリハロメタン, 92, 技報堂出版, 東京 (1983)
- 4) 高橋康雄他：第4回環境化学討論会講演要旨集, 404 (1995)
- 5) 高橋保雄他：環境化学, **4**, 285 (1994)
- 6) M.D. Waters : Environ. Sci. Res., **39**, 173 (1990)