渡良瀬川・利根川・江戸川流域水道水の揮発性有機化合物

大道公秀^{*1}, 大道正義^{*2}, 町田和彦^{*1}

^{*1}早稲田大学大学院人間科学研究科環境保健学

^{*2}千葉市環境保健研究所

Volatile Organic Compounds of the Tap Water in the Watarase, Tone and Edo River System

Kimihide OHMICH^{*1}, Masayoshi OHMICH^{*2} and Kazuhiko MACHIDA^{*1}

^{*1}Department of Hygiene and Public Health, Graduate School of Human Sciences, Waseda University, Saitama

^{*2}Chiba City Institute of Health and Environment, Chiba

Abstract Objectives: The chlorination of river water in purification plants is known to produce carcinogens such as trihalomethanes (THMs). We studied the river system of the Watarase, Tone, and Edo Rivers in regard to the formation of THMs. This river system starts from the base of the Ashio copper mine and ends at Tokyo Bay. Along the rivers, there are 14 local municipalities in Gunma, Saitama, Ibaragi and Chiba Prefectures, as well as Tokyo. This area is the center of the Kanto plain and includes the main sources of water pollution from human activities. We also analyzed various chemicals in river water and tap water to clarify the status of the water environment, and we outline the problems of the water environment in the research area (Fig. 1).

Methods: Water samples were taken from 18 river sites and 42 water faucets at public facilities in 14 local municipalities. We analyzed samples for volatile organic compounds such as THMs, by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS), and evaluations of chemical oxygen demand (COD) were made with reference to Japanese drinking water quality standards.

Results: Concentrations of THMs in the downstream tap water samples were higher than those in the samples from the upperstream. This tendency was similar to the COD of the river water samples, but no correlation between the concentration of THMs in tap water and the COD in tap water sources was found. In tap water of local government C, trichloroethylene was detected.

Conclusions: The current findings suggest that the present water filtration plant procedures are not sufficient to remove some hazardous chemicals from the source water. Moreover, it was confirmed that the water filtration produced THMs. Also, trichloroethylene was detected from the water environment in the research area, suggesting that pollution of the water environment continues.

Key words: tap water (水道水), river water (河川水), THMs (トリハロメタン), volatile organic compounds (揮発性有機化合物), water quality (水質), trichloroethylene (トリクロロエチレン)

緒 言

近年, 水道水中の微量有機物の存在が報告されており, なかでもトリハロメタンの汚染問題はその発ガン性からも危惧されている (1-5)。トリハロメタンは浄水処理工

程の塩素処理過程で, 原水のフミン質等の有機物 (トリハロメタン前駆物質) と浄水場での塩素消毒による遊離塩素が反応して生成される (6, 7)。したがってトリハロメタンの生成には当然水道水の原水である河川水含有物の影響を受けることになる (8)。そこで本研究では水道水中のトリハロメタンの生成に関して河川水の水質とを関連させ調査した。

また先行研究において一部地域の水道水中においてトリクロロエチレン等揮発性有機化合物が検出されたことを報告している (9, 10)。これらは発ガン性をもつ化学物

受付 2003 年 7 月 24 日, 受理 2003 年 11 月 18 日

Reprint requests to: Kimihide OHMICH^I

Department of Bioenvironmental Medicine, Graduate School of Medicine, Chiba University, Chiba

TEL: +81(43)226-2017, FAX: +81(43)226-2018

質であり (11), 公衆衛生的見地から水道水に混在することは防がねばならない。そこで, 河川水・水道水についてトリクロロエチレンなど揮発性有機化合物の分析も併せて行った。

渡良瀬川・利根川・江戸川流域河川は北関東地域を支える水源として, 生活用水, 工業用水, 農業用水として幅広く利用される貴重な水資源である。人間の諸活動による河川水の汚染は, それを水源とする水道水の汚染を引き起こす要因だと考えられる (10)。そこで本研究では渡良瀬川・利根川・江戸川流域自治体水道水の水質と河川水等の水道原水の水質とを関連させ水質衛生に関する包括的な検討を試みた。水質衛生に関しては, 河川水と水道水についてそれぞれ単独の報告は見られるものの, これらを複合する本研究のような研究は例がないものであり, また水道水は生命活動に不可欠な点からも現況を明らかにすることは極めて重要である。我々は現時点でいくつかの知見を得たので報告する。

方 法

渡良瀬川・利根川・思川・江戸川の河川を群馬県足尾銅山のふもとから栃木県・埼玉県・茨城県・千葉県を経て東京都へと至る河川に沿った18地点を採水地点として選び, これら河川流域14自治体から42地点の水道水 (Fig. 1 参照) を, 2001年9月1, 2, 3日・11月23, 24, 25日・2002年2月25, 26, 27日及び5月31日, 6月1, 2日にガラス瓶に採水し試料とした。

採水は雨天とその翌日は避けた。河川水の採水にはハイロート採水瓶を用いて流心より採水し, 試験用途別に各容器に採取した。水道水は3分間程充分に流水し, 水道管内の置換を行い, いずれも衛生試験方法 (12) 及び上

水試験方法 (13) などに定められた採水方法に準じて採水した。

揮発性有機化合物の測定

試料採水瓶は, 100°Cで3時間乾燥した後, n-ヘキサンで洗浄し乾燥させたものを使用した (空気中に存在する揮発性有機化合物が, 試料採水瓶を汚染するのを防ぐためこの操作を行った。また水滴が残っている場合も汚染の原因となるので充分洗浄, 乾燥を行った)。試料は, 瓶に泡立てないように静かに100ml容量の採水瓶に満水量を採水し, pHが約2になるように9%の塩酸水溶液をおおよそ試料10mlにつき1滴加えて (トリハロメタン類はアルカリ性側に移行するに従って生成量が多くなるのでこの操作で生成を抑えた), 直ちに密栓し測定に供した。

測定はヘッドスペース法によりガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) に試料を注入しSIM法でフラグメントイオンをモニタリングした。各物質の保持時間が標準物質と一致することを確認し, 保持時間に相当する各物質を定量した (Fig. 2)。

CODの測定

有機物の水質指標としての化学的酸素要求量 (COD) を測定した。採水は充分洗浄した500ml容量ポリ容器に満水量を採水し測定に供した。測定方法は過マンガン酸カリウムによる酸素要求量を測定する方法 (12, 13) に準じて測定した。また今回データでは示さないが, 塩素イオン濃度・残留塩素濃度についても公定法 (12, 13) に準じて採水・測定した。

結 果

1. 総トリハロメタン

今回の調査では水道水中の総トリハロメタン濃度 (クロロホルム・ブロモジクロロメタン・ジブロモクロロメタン・ブロモホルム各濃度の総計) は上水の基準値100 µg/Lを下回った。各自治体水道水の総トリハロメタン濃度平均値とその標準偏差を Fig. 3 に示した。

また水道水中総トリハロメタン濃度の季節変動を Table 1 に示したが, 9月の平均値は31.40 µg/Lと最も高く, 2月でも29.72 µg/Lと9月の平均値に近い値を示した。なお測定した18地点, 72検体の河川水からはいずれも定量限界を上回るトリハロメタン類は検出されなかった。

2. トリクロロエチレンの結果

今回の調査では1996年の先行研究 (9) で1.1~1.6 µg/Lの検出例があったC自治体の水道水では, 今回も継続してトリクロロエチレンが検出された。その検出範囲は9月上旬の調査で0.1~0.6 µg/Lであり, 11月下旬の調査では最高濃度6.8 µg/Lが検出された。9月に0.6 µg/L 検出された文化史跡内の水道水では11月に0.6 µg/L, 2月

Fig. 1 Sampling stations along Watarase, Tone, and Arakawa river system are shown with numbers from 1 to 18. The letters from A to N indicate the 14 local municipalities where tap water were taken.

Fig. 2 Upper figure shows 23 volatile organic compounds mixture standard solution mass chromatogram. Lower figure shows tap water mass chromatogram. Hewlett-Packard 5890 series II gas chromatograph was employed. Analysis was carried out on a column (60 m×0.25 mm) of Aquatic (1.0 μm film) with temperature programming from 40°C (held for 2 min) , to 120°C (4°C/min) , and finally to 180°C (held for 2 min) at 10°C/min.

に 0.7 μg/L, 5 月に 0.3 μg/L, 同じく 11 月の調査で 6.8 μg/L 検出された大学内の水道水からも 2 月に 1.6 μg/L, 5 月に 0.2 μg/L と継続して検出された。

河川水の COD 最高値は 2.54 mg/L であった。

考 察

3. COD の結果

有機物の水質指標としての COD の調査地域による変動を Fig. 4. に示す。調査河川流域の上流より下流に移行するにしたがい COD は上昇する傾向にあり、調査した

1. 総トリハロメタン

町田らが今回と同じ調査地域で 1996 年 9 月上旬に調査した総トリハロメタン濃度平均値は 53.2 μg/L であり、上水の水道基準値を超過したものは 3 検体であった (9)。

Fig. 3 The total concentration of trihalomethanes (THMs) at each local municipality. The values show mean±SD (n = 10~13). Each local municipality letter (A~N) corresponds to the letter in the map of Fig. 1.

同じく5年後の2001年9月上旬の調査では総トリハロメタン濃度の平均値は31.4 µg/Lであった。今回の調査では、総トリハロメタン濃度は上水の総トリハロメタン濃度基準値を超えたものはなかったことから、現状の水質行政による水質管理が基準値を指標にした観点では良好であると言える。しかしながら依然として基準値以下とはいえ平均24.08 µg/Lの総トリハロメタンが水道水に含まれている事実は注目すべきである。

Fig. 3に示されるように、上流地域より下流地域でトリハロメタンの生成が促進されていることがうかがえる。また調査自治体のうち水道原水に河川水を用いている自治体はA・B・F～N自治体、地下水を原水に用いている自治体はC・D・E自治体であるが、地下水を原水とするC・D自治体水道水の総トリハロメタン濃度が比較的低値であったことから、水道原水に地下水を使用する場合にはトリハロメタンの生成が抑制される可能性を示唆した。ただしE自治体水道水も地下水を原水としており必ずしも地下水によって総トリハロメタンの生成が抑制されるとは言いきれない面も認められた。

トリハロメタンは原水の有機物と浄水場で消毒に使用される塩素との化学反応によって生成される(6, 7)。このことから原水中に含まれる有機物が水道水におけるトリハロメタン生成に影響を与えたことが推測される。そこで、原水中の有機物の水質指標であるCODと水道水中の総トリハロメタン濃度との関係を調べたが、河川水のCODは上流から下流に移行するのにしたがって上昇する傾向にあり (Fig. 4)、総トリハロメタン濃度が上流

Fig. 4 Changes in seasonal average values (●) of chemical oxygen demand (COD) against distance from Tokyo Bay in the river system of Watarase, Tone and Edo rivers at eighteen sampling points. Each number (1~18) corresponds to the number in the map of Fig. 1.

地域から下流地域に移行するにしたがい上昇する結果 (Fig. 3) と同様な傾向であった。しかし水道水中総トリハロメタン濃度とその原水のCODとの間には有意な相関はなかった。また今回データでは示さないものの、トリハロメタン生成に関与している各種要因である水道水中における塩素イオン濃度および残留塩素濃度のトリハロメタン生成への寄与を検討したが、これらとトリハロメタン濃度との両間には有意な相関は存在しなかった。これは、トリハロメタンの生成機構を単一のファクターによってのみで説明することが難しいためである。トリハロメタンの生成要因は原水の有機物や浄水場での塩素消毒による遊離塩素に加えて、水道管での塩素曝露時間やpH・温度などが相互的に関与すること(13, 14)から、今回総トリハロメタン濃度と各生成要因との相関が得られなかったと考えられる。

また、トリハロメタンの季節変動については、気温が高い夏期に生成が促進され、総トリハロメタン濃度が高値を示す傾向にあると仮定したが、9月のみならず2月にも総トリハロメタン濃度が高値を示した。このことは、トリハロメタンの生成が水温にのみ依存しないことを示唆するものである。9月の調査での総トリハロメタン濃度が高値を示したことはトリハロメタンが高温下で生成が促進されたためであるとも考えられるが、2月における高値は、夏期に比べ冬期では気温があまり高くないため塩素が揮発することなく残留し、トリハロメタンの生成を促進したもののとも推測されるが、不確かなところでもある。

トリハロメタン生成能に関しては、冬期と夏期で大きな差は認められなかったとの報告がある(15)。本研究では生成能については検討できていないが、今回の結果から、高温に晒されトリハロメタンの生成が促進されやすい環境下である夏期においてだけでなく年間を通じてトリハロメタン生成の監視が必要であると考えられる。また2月に総トリハロメタン濃度が高く検出されたこと

Table 1 Seasonal changes of the total concentration of trihalomethanes (THMs) in tap water

Month	Average: (Range) µg/L
September 2001	31.40:(8.63~54.03)
November 2001	17.90:(1.16~43.80)
February 2002	29.72:(0.09~75.55)
May 2002	17.30:(0.14~33.67)
Overall average	24.08:(0.09~75.55)

はトリハロメタンの生成には温度以外に原水中有機物・浄水由来の残留塩素・水道管での曝露時間などが相互的に関与していることを示唆している。

Fig. 3では各自治体水道水の総トリハロメタン濃度平均値とその標準偏差を示したが、N自治体では下流域の中では比較的低い濃度であった。これはN自治体が、高度浄水処理システム（オゾン処理）を導入した浄水場より得られた水道水を用いていることから、その効果であることがうかがわれる。

2. トリクロロエチレン

C自治体ではトリクロロエチレンが常に検出されている。この地域では水道水の原水として地下水を利用している。今回地下水を直接サンプルとして採水し検査を行ったわけではないので断定はできないが、この地域のトリクロロエチレンによる地下水汚染が疑われた。国は塩素化合物の地下水汚染調査を行い全国的に揮発性有機塩素化合物汚染が極めて広範囲に及んでいることを1983年に明らかにした(16)。最近の国の報告でも汚染状況は改善されつつあるとはいえ依然として広範囲な地域での地下水汚染が確認されている(17)。今回の調査でも、水道水中では1996年と同様に依然としてC自治体でトリクロロエチレンの汚染が続いていることが明らかになった。以上から地下水は、ひとたび汚染されると回復が困難であると言えよう。また汚染源としては工場廃水・ドライクリーニング廃液等による環境排出が考えられるが、汚染源の特定はできていない。

終わりに

わが国の水道水質は、トリハロメタン汚染に加え農薬などの化学物質や内分泌かく乱化学物質汚染など新たな水道水質問題が注目されるようになった(18)。そこで我々は現在これら諸問題も視野に入れ本調査と同じ調査地域で継続調査中である(19)。現時点ではまだ十分な実態把握とは言えないが本調査によっていくつかの問題点を提示できる。まず浄水場での浄水処理によって河川水では存在していなかったトリハロメタン類を生成させ水道水汚染を引き起こしている事実を再確認できた上、水道水からのトリクロロエチレンの検出に代表されるように原水における揮発性有機化合物汚染が懸念された。これら物質が浄水過程では充分除去されることなく水道水中に移行することが示唆された。したがって良質な水道水供給のためには一層の浄水・給水技術の向上が必要といえる。さらには浄水・給水技術には限界もあることから、原水となる河川水・地下水の水資源の環境保全が最も重要である。

謝 辞

稿を終えるにあたり、ご指導とご助言賜りました千葉

市環境保健研究所奥村修平先生、塚原 滋先生、調査にご協力いただいた早稲田大学の太野千尋さん、曾根広行さん、壽 和輝さん、岩花永以子さん、酒井秀人さん、平川仁美さん、山崎享子さんに心より感謝いたします。

文 献

- (1) 中西準子. 水の環境戦略. 東京: 岩波新書, 1999.
- (2) 中本信忠. 生でおいしい水道水. 東京: 築地書館, 2002.
- (3) Cantor KP, Lynch CF, Hildesheim ME, Dosemeci M, Lubin J, Alavanja M, Craun G. Drinking water source and chlorination byproducts. I. Risk of bladder cancer. *Epidemiology* 1998; 9(1): 21-28.
- (4) King WD, Marrett LD, Woolcott CG. Case-Control study of colon and rectal cancers and chlorination by-products in treated water. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev* 2000; 9(8): 813-818.
- (5) Sanukida S, Nobukawa T, Ichihara M, Shima H, Inoue K, Nakachi S. Evaluation of formation potential of trihalomethanes and mutagens due to chlorination of river water along the Kizu River in the Yodo River system in Japan. *Limnology* 2001; 2(3): 169-177.
- (6) 米国環境保護庁編・眞柄泰基. 飲料水とトリハロメタン制御. 東京: 公害対策技術同友会, 1985.
- (7) 丹保憲仁. 水道とトリハロメタン. 東京: 技報堂出版, 1995.
- (8) Rook JJ. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *J Water Treat Exam* 1974; 23: 234-243.
- (9) 町田和彦, 黛 陽子, 渡良瀬川, 利根川, 江戸川水系での河川の汚染と水道水 第3報. *日本衛生学雑誌* 1997; 52(1): 296.
- (10) 大道公秀, 町田和彦. 河川水と水道水との関係性に関する研究成果. *体力・栄養・免疫学雑誌* 2001; 11(2): A69-70.
- (11) National Cancer Institute. Carcinogenesis bioassay of trichloroethylene, Carcinogenesis Technical Report Series No.2. New York: DHEW Publication, 1976: No. <NIH> 76-802.
- (12) 日本薬学会. 衛生試験法・注解. 東京, 金原出版, 2001.
- (13) 水道協会. 上水試験方法 2001年度. 東京, 水道協会, 2001.
- (14) 梶野勝司. 塩素処理におけるトリハロメタンの形成. *水道協会雑誌* 1977; 514: 17-36
- (15) 内山征洋, 中島 右, 氏家淳雄. トリハロメタン生成特性による利根川, 上, 中流域の水質評価 (2) 冬期および夏期におけるトリハロメタン生成能調査結果. *群馬県衛生公害研究所年報* 1984; 93-95.
- (16) 杉戸大作. 地下水汚染. *水道協会雑誌* 1983; 589: 53-61.
- (17) 環境省環境管理局水環境部. 地下水・地盤環境の現況について～平成13年第2回中央環境審議会水環境部会参考資料10, 東京: 環境省, 2001.
- (18) 荒井真一. 水道水質管理を巡る最近の動向－化学物質, 病原性微生物対策を中心として. *空気調和・衛生工学* 2000; 74(6): 443-450.
- (19) 大道公秀, 大道正義, 町田和彦, 渡良瀬川・利根川・

日衛誌 (Jpn. J. Hyg.) 第 59 巻 第 1 号 2004 年 1 月

江戸川流域での河川水および水道水の水質に関する
追跡研究 (中間報告), 日本学会議 第 6 回水資源に

関するシンポジウム 2002; シンポジウム論文集 744-
749.