小笠原諸島の浄水場の処理過程における ハロ酢酸とトリハロメタンの挙動

栃本 博* 小杉 有希*
 猪又 明子* 矢口 久美子*

Behaviors of Haloacetic Acids and Trihalomethanes in the Water Purification Process at Ogasawara Islands

Hiroshi TOCHIMOTO*, Yuki KOSUGI*,
Akiko INOMATA* and Kumiko YAGUCHI*

* Department of Environmental Health and Toxicology, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health, 3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan

Abstract

The behaviors of haloacetic acids (9 species) and trihalomethanes in the process of two water purification plants at Ogasawara Islands were investigated in August 2003 and January 2004. The total haloacetic acid formation potentials (THAAFPs) in raw water were within the range of $178\text{--}356\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ with the concentrations in January exceeding those in August. The total trihalomethane formation potentials (TTHFPs) in raw water were within the range of $149\text{--}330\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ with the concentrations in August exceeding those in January. After coagulating sedimentation treatment, the THAAFPs and TTHMFPs were within the ranges of $33\text{--}59\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ and $44\text{--}86\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, respectively. The removal ratios of THAAFP tended to be higher than those of TTHMFP. THAAFP correlated closely with potassium permanganate consumption and ultraviolet absorption (260nm). Following the coagulating sedimentation treatment, the use of chlorination caused a sudden decrease in the bromide ion concentration in water and generated trihalomethanes and haloacetic acids. Almost all of these concentrations gradually increased in tap water, with brominated haloacetic acids and trihalomethanes accounting for nearly all of the total haloacetic acids and total trihalomethanes.

Key words: haloacetic acid, trihalomethane, water purification process, chloramination, Ogasawara islands

1. はじめに

小笠原諸島は、東京から南方へ約1,000kmにある亜熱帯性気候の国立公園の島々で、人が居住する父島と母島に2ヶ所の簡易水道の浄水場がある¹⁾。これらの浄水場は、島内の小さな川を堰き止めたダム湖の水を主な水道水源としており、その水源水質は亜熱帯性気候特有の自然環境により有機質が多く含まれている^{2~4)}。1981年から1983年にかけて厚生省が実施した「全国の水道におけるトリハロメタンの実態調査」の結果、父島と母島の簡易水道のトリハロメタン濃度が制御目標値($0.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)を超えた。この対策として、父島では、ダム湖の曝気、活性炭の注入、塩素注入点の変更(前塩素処理から中塩素処理への変更)、消毒の変更(クロラミン処理)、母島

では父島の活性炭注入以外の処理が行われた^{1,3,4)}。

2003年に水道水水質基準が改正され、有機ハロゲン化消毒副生成物としてこれまでのトリハロメタンに加え、3種類の塩素系ハロ酢酸が基準項目に取り入れられた。ハロ酢酸は、消毒副生成物として水道水中にトリハロメタンとともに多く含まれる成分である^{5~7)}。水道水水質基準に設定されたハロ酢酸は全部で9種類あり、海に近い浄水場では含臭素ハロ酢酸が多いことが報告されている^{6,8,9)}。含臭素ハロ酢酸は、毒性評価が十分なされていないことから要検討項目とされているが、塩素系ハロ酢酸より毒性が強いという報告もある^{10,11)}。小笠原諸島の2浄水場の処理過程での消毒副生成物の調査は、トリハロメタン低減化対策が開始された約20年前にトリハロメタンについてのみ行われただけである^{3,4)}。その水道水

* 東京都健康安全研究センター環境保健部, 〒169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

のハロ酢酸に関する調査はわずかで⁶⁾、処理過程でのハロ酢酸生成に関する調査は行われていない。近年、浄水処理過程におけるハロ酢酸に関する報告が見られるが¹²⁻¹⁴⁾、亜熱帯性気候特有の自然環境により有機質が多く含まれているダム湖の水を水道水源とした浄水処理過程でのハロ酢酸の生成に関する報告はみられない。

そこで、小笠原諸島の2浄水場の処理過程におけるハロ酢酸の生成挙動を検討した。また併せてトリハロメタンについても調査を行い、ハロ酢酸の挙動との比較検討を行った。

2. 調査方法

2.1 採水地点

Fig. 1 に父島と母島の簡易水道の水源から管末給水栓までの処理過程を示した¹⁾。次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)は本土から運搬したものを使用しており、その注入量は処理水量に比例するよう自動化されている。父島(扇浦)浄水場の採水地点は、①水道混合原水、②活性炭接触池流出水、③沈殿池流出水、④ろ過ポンプ井流出水、⑤ろ過機流出水、⑥送水、⑦管末給水栓水の7地点である。母島(沖村)浄水場の採水地点は、①水道混合原水、②沈殿池流出水、③消毒剤混和池流出水、④ろ過機流出水、⑤送水、⑥管末給水栓水の6地点である。各採水地点への流達時間も Fig. 1 に示した。

2.2 採水方法

父島浄水場の①では4l、②③では2l、④-⑦では1l、母島浄水場の①では4l、②では2l、③-⑥では1lのガラス瓶に試料を採取した。また、2浄水場の各採水地点では

100mlのガラス瓶にも試料を採取し、父島浄水場④-⑦、母島浄水場③-⑥ではアスコルビン酸を添加して、残留塩素を消去した。2浄水場の①水道混合原水は、懸濁物質(SS)を含んでいるためその2lは、口径1μmのろ紙でろ過し、ろ過原水の試料とした。父島浄水場の②活性炭接触池流出水は活性炭を含んでいるため口径1μmのろ紙でろ過し試料とした。

2.3 調査時期

2浄水場とも夏(2003年7月22日)と冬(2004年1月10日)に調査した。小笠原諸島の年間平均降雨量は平均1,300mm程度で、日本全国の平均降雨量1,600mmより少ない¹⁵⁾。調査を行った2003、2004年の年間降雨量は1,128,934mmで、年間平均降雨量より少なかった。調査期間の2003年4月から2004年3月までの月間降雨量は30-252mmで、調査を行った7月は82mm、1月は57mmで、月間降雨量としては多くなかった。採水当日から1週間前は両浄水場とも10mm以上の降雨はなかった¹⁶⁾。

2.4 調査項目

現地で水温、残留塩素を測定し、試料は冷却して当センターに搬送した。父島、母島の各試料と各ろ過原水については、外観を調べ、pH、色度、濁度、TOC(全有機炭素)、有機物等(過マンガン酸カリウム消費量)、紫外外部吸光度260nm(UV260)、懸濁物質(SS)、塩化物イオン(Cl⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、アンモニア性窒素(NH₃-N)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)を測定した。父島浄水場①-③、母島浄水場①-②の試料と各ろ過原水についてはハロ酢酸とトリハロメタンの生成能を測定し

Fig. 1 Water supply flow of Chichijima and Hahajima Islands

Chichijima Island (up) Sampling point: ① Raw water for water supply, ② Outflow water from a carbon contact basin, ③ Outflow water from a settling basin, ④ Outflow water from pump well for filtration, ⑤ Outflow water from a filter, ⑥ Water transmission, ⑦ Tap water

Reaching time between points (hour: min): source ① 1:10, ② 1:00, ②-③ 5:13, ③-④ 0:17, ④-⑤ 1:00, ⑤-⑥ 1:26, ⑥-⑦ 28:00

Hahajima Island (down) Sampling point: ① Raw water for water supply, ② Outflow water from a settling basin, ③ Outflow water from a disinfectant mixing tank, ④ Outflow water from a filter, ⑤ Water transmission, ⑥ Tap water

Reaching time between points (hour: min): source ① 2:24, ①-② 0:51, ②-③ 0:16, ③-④ 1:17, ④-⑤ 1:43, ⑤-⑥ 21:00

PAC: polyaluminum chloride, NaClO: sodium hypochlorite, (NH₄)₂SO₄: ammonium sulfate

Table 1 Apparatus and GC-MS condition for determination of haloacetic acid

Gas chromatograph: HP 6890 Series (Hewlett Packerd)
 Column; DB1, 60m length×0.25mm i.d., df = 1μm
 Oven temperature: 40℃ (1min)-5℃ /min-200℃ (1min)
 Carrier gas: He 1.0ml·min⁻¹ (Constant flow)
 Injection temperature: 200℃, Injection volume: 2μl, Injection system: Pulsed Splitless,
 Pulse pressure: 20psi, Pulse time: 1min, Interface temperature: 280℃
 Mass spectrometer: HP5973 (Hewlett Packerd: quadropole type)
 Ion source temperature: 230℃, Ionization energy: 70eV
 Monitor ion (m/z): Chloroacetic acid: 77, 108, Bromoacetic acid: 121, 152, Dichloroacetic acid: 85, 83, Bromochloroacetic acid: 127, 129, Trichloroacetic acid: 117, 119, Dibromoacetic acid: 173, 109, Bromodichloroacetic acid: 163, 161, Dibromochloroacetic acid: 187, 186, Tribromoacetic acid: 253, 251

た。また2浄水場の原水中のSSの一部を顕微鏡で観察した。100mlのガラス瓶に採水した試料については、ハロ酢酸とトリハロメタンを測定した。

各調査項目の試験は、上水試験方法に準じた¹⁷⁾。残留塩素はDPD法、pHはガラス電極法、色度は比色法、濁度は透視比濁法、TOCは燃焼酸化法、NH₃-Nは1-ナフトール法、FeとMnはICP法で測定した。ハロ酢酸は誘導体化ガスクロマトグラフ質量分析法、トリハロメタンはヘッドスペース・ガスクロマトグラフ質量分析法で測定した。ハロ酢酸の分析条件をTable 1に示した。

Table 2 Algae in raw water for water supply at Ogasawara Islands

Class	Species	Chichijima Island		Hahajima Island	
		July	January	July	January
CYANOPHYCEAE	<i>Anabaena sp.</i>		+		
BACILLARIOPHYCEAE	<i>Aulacoseira granulata</i>	++	++	+	++
	<i>Aulacoseira italica</i>		+		
	<i>Cyclotella spp.</i>			++	
	<i>Melosira varians</i>		+	+	
	<i>Nitzschia spp.</i>	+	+	++	+
CHLOROPHYCEAE	<i>Closterium sp.</i>				+
	<i>Micractinium sp.</i>			+	
	<i>Mougeotia sp.</i>	++	+		
	<i>Pandorina morum</i>			+	+
EUGLENOPHYCEAE	<i>Phacus spp.</i>			+	+
	<i>Trachelomonas spp.</i>			+	

3. 結果

3.1 消毒副生成物以外の項目

3.1.1 父島浄水場

原水の外観は、夏冬とも薄黄色で、SS(夏:14mg·l⁻¹, 冬:21mg·l⁻¹)がみられた。SSを顕微鏡で観察したところ夏冬ともほとんどが藻類であった。藻類の組成をTable 2に示した。夏冬とも珪藻が最も多く、緑藻もみられたが、存在量が異なり、冬には藍藻もみられた。消

Fig. 2 Changes of values of items except disinfection by-product in the process of the water purification at Chichijima Island
 ① Raw water for water supply, ①' Filtered raw water, ② Outflow water from a activated carbon contact basin, ③ Outflow water from a settling basin,
 ④ Outflow water from pump well for filtration, ⑤ Outflow water from a filter, ⑥ Water transmission, ⑦ Tap water

Fig. 3 Changes of values of items except disinfection by-product in the process of the water purification at Hahajima Island

① Raw water for water supply, ①' Filtered raw water, ② Outflow water from a settling basin,

③ Outflow water from a disinfectant mixing tank, ④ Outflow water from a filter, ⑤ Water transmission, ⑥ Tap water

毒副生成物以外の項目の測定値を Fig. 2 に示した。水温は、送水まで夏は30℃近く、冬は約17℃、管末給水栓水では夏は30℃、冬は20℃を越えた。pHは、水道原水では夏冬とも微アルカリ性で、他は微アルカリ性または微酸性であった。濁度は原水では夏冬とも8度（水質基準の4倍）であったが、沈殿池流出水以後では2度以下に減少した。色度は、原水は50度（水質基準の10倍）以上で、ろ過原水はその約半分の値であった。活性炭接触池流出水ではまだ10度以上であったが、沈殿池流出水以後では5度以下に減少した。TOCは原水では水質基準の5mg・l⁻¹を超え、ろ過原水では5mg・l⁻¹程度、沈殿池流出水以後では2-3mg・l⁻¹に減少した。過マンガン酸カリウム消費量は原水では20mg・l⁻¹（目標値の2倍）程度で、ろ過原水でも10mg・l⁻¹を超え、沈殿池流出水以後では、2-4mg・l⁻¹に減少した。UV260は、原水では約0.2Absで、原水に比べろ過原水では91, 61%, 沈殿池流出水以後では原水の20%以下に減少した。残留塩素は、NaClO注入後のろ過ポンプ井流出水から送水までは1mg・l⁻¹以上であったが、管末給水栓では1/2以下に減少した。Br⁻は、沈殿池流出水まで0.3mg・l⁻¹以上検出されたが、NaClO注入直後、1/10未満に激減し、(NH₄)₂SO₄注入後0.1mg・l⁻¹以上に増加した。NH₃-Nは、夏に(NH₄)₂SO₄注入後の送水で0.67mg・l⁻¹、管末給水栓水でも0.26mg・l⁻¹検出されたが、冬は(NH₄)₂SO₄注入による増加が全くみられなかった。原水でFeは200μg・l⁻¹以上、Mnは30μg・l⁻¹以上検出されたが、NaClO注入後のろ過機流出水ではそれぞれ50μg・l⁻¹未満、1μg・l⁻¹未満に減少

した。

3.1.2 母島浄水場

原水の外観は、夏は薄黄緑色、冬は淡黄色で、SS（夏：14mg・l⁻¹、冬：13mg・l⁻¹）がみられた。SSを顕微鏡で観察したところ夏冬とも父島浄水場と同様ほとんどが藻類（Table 2）で、珪藻が最も多く、緑藻とミドリムシ藻もみられたが、夏と冬では種類が異なった。消毒副生成物以外の項目の測定値を Fig. 3 に示した。水温は送水まで夏は30℃近く、冬は20℃近く、管末給水栓では夏は30℃、冬は20℃を越えた。pHは原水では微アルカリ性で、他は微アルカリ性または中性であった。濁度は原水では8度以上であったが、他はすべて1度以下であった。色度は、原水では父島と同様50度以上、ろ過原水では15度程度であったが、消毒剤混和池流出水以後では3度以下に減少した。TOCは原水では父島と同様の5mg・l⁻¹を超え、ろ過原水では4mg・l⁻¹程度、沈殿池流出水以後では2-3mg・l⁻¹であった。過マンガン酸カリウム消費量は、原水では20mg・l⁻¹（目標値の2倍）近くで、ろ過原水は10mg・l⁻¹程度であったが、沈殿池流出水以後では2-5mg・l⁻¹に減少した。UV260は、原水では0.1Absを越え、ろ過原水では原水の72, 89%, 消毒剤混和池流出水以後では原水の27%以下に減少した。残留塩素は、注入後のろ過混和池流出水から送水まで1.5mg・l⁻¹以上検出され、管末給水栓では1mg・l⁻¹程度に減少した。Br⁻は沈殿池流出水まで0.3mg・l⁻¹以上検出されたが、NaClO注入直後、全く検出されず、(NH₄)₂SO₄注入後0.1mg・l⁻¹程度に増加した。夏のNH₃-Nは、(NH₄)₂SO₄

Fig. 4 Haloacetic acid and trihalomethane formation potential in the process of the water purification at Chichijima Island

① Raw water for water supply, ①' Filtered raw water, ② Outflow water from a activated carbon contact basin, ③ Outflow water from pump well for filtration
CAA=chloroacetic acid, BAA=bromoacetic acid, DCAA=dichloroacetic acid, TCAA=trichloroacetic acid,
BCAA=bromochloroacetic acid, DBAA=dibromoacetic acid, BDCAA=bromodichloroacetic acid,
DBCAA=dibromochloroacetic acid, TBAA=tribromoacetic acid
CF=chloroform, DBCM=dichlorobromomethane, DBCM=dibromochloromethane, BF=bromoform

Fig. 5 Haloacetic acid and trihalomethane formation potential in the process of the water purification at Hahajima Island

① Raw water for water supply, ①' Filtered raw water, ② Outflow water from a settling basin,
CAA=chloroacetic acid, BAA=bromoacetic acid, DCAA=dichloroacetic acid, TCAA=trichloroacetic acid,
BCAA=bromochloroacetic acid, DBAA=dibromoacetic acid, BDCAA=bromodichloroacetic acid,
DBCAA=dibromochloroacetic acid, TBAA=tribromoacetic acid
CF=chloroform, DBCM=dichlorobromomethane, DBCM=dibromochloromethane, BF=bromoform

注入後の送水と管末給水栓水で $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度検出されたが、冬は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 注入による増加が全くみられなかった。FeとMnは原水では $150\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上、 $60\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上であったが、NaClO注入後のろ過機流出水では $20\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 未満、 $1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 未満に減少した。

3.2 ハロ酢酸とトリハロメタンの生成能

3.2.1 父島浄水場

ハロ酢酸とトリハロメタンの生成能を Fig. 4 に示した。父島の原水、ろ過原水、活性炭接触池流出水、沈殿池流出水の総ハロ酢酸生成能は、夏では283, 226,

181, $59\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、冬では356, 236, 135, $38\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ で、原水に比較したろ過原水、活性炭接触池流出水、沈殿池流出水の生成能は、夏では80, 64, 21%, 冬では66, 38, 11%であった。また、原水、ろ過原水、活性炭接触池流出水、沈殿池流出水の総トリハロメタン生成能は、夏では330, 203, 135, $86\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、冬では183, 134, 124, $59\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ で、原水に比較したろ過原水、活性炭接触池流出水、沈殿池流出水の生成能は、夏では66, 41, 26%, 冬では73, 68, 32%であった。

Fig. 6 Haloacetic acid and trihalomethane in the process of the water purification at Chichijima Island

① Raw water for water supply, ② Outflow water from a activated carbon contact basin, ③ Outflow water from a settling basin, ④ Outflow water from pump well for filtration, ⑤ Outflow water from a filter, ⑥ Water transmission, ⑦ Tap water
CAA=chloroacetic acid, BAA=bromoacetic acid, DCAA=dichloroacetic acid, TCAA=trichloroacetic acid, BCAA=bromochloroacetic acid, DBAA=dibromoacetic acid, BDCAA=bromodichloroacetic acid, DBCAA=dibromochloroacetic acid, TBAA=tribromoacetic acid
CF=chloroform, DCBM=dichlorobromomethane, DBCM=dibromochloromethane, BF=bromoform

Fig. 7 Haloacetic acid and trihalomethane in the process of the water purification at Hahajima Islands

① Raw water for water supply, ② Outflow water from a settling basin, ③ Outflow water from a desinfectant mixing tank, ④ Outflow water from a filter, ⑤ Water transmission, ⑥ Tap water
CAA=chloroacetic acid, BAA=bromoacetic acid, DCAA=dichloroacetic acid, TCAA=trichloroacetic acid, BCAA=bromochloroacetic acid, DBAA=dibromoacetic acid, BDCAA=bromodichloroacetic acid, DBCAA=dibromochloroacetic acid, TBAA=tribromoacetic acid
CF=chloroform, DCBM=dichlorobromomethane, DBCM=dibromochloromethane, BF=bromoform

3.2.2 母島浄水場

ハロ酢酸生成能とトリハロメタン生成能を Fig. 5 に示した。母島の原水、ろ過原水、沈殿池流出水の総ハロ酢酸生成能は、夏では178, 146, $33 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 冬では215, 158, $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ で、原水に比較したろ過原水、沈殿池流出水の生成能は、夏では82, 19%, 冬では73, 23%であった。原水、ろ過原水、沈殿池流出水の総トリハロメタン生成能は、夏では217, 153, $44 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, 冬では149,

111, $74 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ で、原水に比較したろ過原水、沈殿池流出水の生成能は、夏では71, 20%, 冬では74, 50%であった。

3.3 処理過程のハロ酢酸とトリハロメタン濃度

3.3.1 父島浄水場

ハロ酢酸とトリハロメタン濃度を Fig. 6 に示した。NaClO 注入後、ハロ酢酸はろ過ポンプ井流出水、ろ過機流出水、送水、管末給水栓水で夏には17, 20, 35,

$34 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、冬には4, 12, 13, $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ で、夏は管末給水栓水で増加しなかったが、冬は管末給水栓水まで徐々に増加し、送水から管末給水栓水における濃度の増加が最も高かった。塩素注入後のいずれの地点も含臭素ハロ酢酸がほとんどで管末給水栓水では、含臭素ハロ酢酸が90%以上を占め、ろ過ポンプ井流出水から管末給水栓水まで夏は、ジブロモクロロ酢酸、ジブロモ酢酸が、冬はジブロモ酢酸が高い割合を占めた。

総トリハロメタン濃度も、 NaClO 注入後、ろ過ポンプ井流出水、ろ過機流出水、送水、管末給水栓水で夏には31, 48, 56, $64 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、冬には10, 23, 28, $42 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ で、徐々に増加し、冬は夏より送水から管末給水栓水における濃度の増加が顕著であった。トリハロメタンは、含臭素トリハロメタンが夏冬とも沈殿池流出水の生成能の割合とほぼ同じ96%以上で、ろ過ポンプ井流出水から管末給水栓水までジブロモクロロメタン、ブロモホルムが高い割合を占めた。

3.3.2 母島浄水場

ハロ酢酸とトリハロメタン濃度を Fig. 7 に示した。 NaClO 注入後の総ハロ酢酸は、消毒剤混和池流出水、ろ過機流出水、送水、管末給水栓水、管末給水栓水では夏には19, 21, 30, $36 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、冬には15, 22, 29, $34 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ と徐々に増加した。塩素注入後のいずれの地点も含臭素ハロ酢酸がほとんどで、管末給水栓水では、含臭素ハロ酢酸が79%以上を占め、夏はジブロモクロロ酢酸、ジブロモ酢酸、ブロモクロロ酢酸、ブロモジクロロ酢酸が多く、冬はブロモクロロ酢酸、ジブロモ酢酸が高い割合を占めた。

総トリハロメタン濃度も、 NaClO 注入後、消毒剤混和池流出水、ろ過機流出水、送水、管末給水栓水では夏には18, 32, 48, $54 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、冬には26, 35, 45, $63 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ と徐々に増加した。冬は夏より送水から管末給水栓水における濃度の増加が高かった。トリハロメタンの組成は、含臭素トリハロメタンが夏と冬とも92%以上を占め、ろ過ポンプ井流出水から管末給水栓水までジブロモクロロメタンが最も多く、次にブロモジクロロメタンとブロモホルムが多かった。

4. 考 察

4.1 原水の水質

今回、調査した色度、過マンガン酸カリウム消費量、トリハロメタン生成能の値を約20年前に調査した父島、母島浄水場の水源ダム湖の値³⁾と比較すると大差がなく、ダム湖から浄水場まで短時間に到達することから、ダム湖の水質がほとんど変化せず水道原水として利用されていると推定される。Feは過去に調査したダム湖の濃度³⁾の25%程度と低く、ダム湖の暴気により湖底から溶出するFeが減少したものと推定される。Fe濃度が減少したにもかかわらず、色度が変わらないのは、Fe由来の色度は少ないためと推定される。ダム湖の曝気は、FeとMnの溶出防止と有機物量の低減化^{1, 18)}のために行われているが、過マンガン酸カリウム消費量は過去に調査したダム湖の値とほとんど変わらないことから、曝気による有機物量の抑制効果は少ないと推定される。2 浄水場の水道原水は外観が淡黄色または淡黄緑色で、夏と冬とも濁度、色度、TOCが水質基準を超え、過マンガ

ン酸カリウム消費量も目標値を超えた。特に色度は水質基準の10倍以上で、都内の水道原水中、最も高かった¹⁹⁾。SSは夏冬とも $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上検出され、これを顕微鏡で観察したところ、ほとんどが藻類であった。ろ過原水の色度はSSが除去されたため原水の50%以下に減少したが、それでも父島では24度以上、母島では14度ではあったのは主に溶解性の有機物のためと考えられた。水道原水の色度が高いのは亜熱帯性気候に位置する小笠原諸島の水道原水水質の特徴と考えられる。TOC、過マンガン酸カリウム消費量、UV260と色度、濁度、SSの値は、夏と冬ではほとんど変わらないのは、冬も水温が高く、生物の活動が活発であるためと推定され、これも小笠原諸島の水道原水水質の特徴と思われる。Br⁻が2 浄水場とも $0.3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上検出されたが、これは島であるため海水の影響を受けているためと考えられる。

2 浄水場の原水の総トリハロメタン生成能は、富栄養化の進んでいる相模湖の約10倍、印旛沼の約2倍と高かった²⁰⁾。原水のろ過水すなわち溶解性有機物によるハロ酢酸とトリハロメタンの生成能は、原水の生成能の父島では60%以上、母島では70%以上を占めることがわかった。原水とろ過原水の総ハロ酢酸生成能、総トリハロメタン生成能から算出したSS由来の総ハロ酢酸生成能の夏と冬の割合は、父島では20, 34%, 母島では18, 26%, SS由来の総トリハロメタン生成能の夏と冬の割合は、父島では38, 27%, 母島では29, 26%であった。小笠原諸島の水道原水の有機物の特徴をみるためにトリハロメタン生成能 ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)/TOC ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)を他の地域の水道原水と比較すると、小笠原諸島の原水は21-43、ろ過原水は26-41で、わが国の都市河川^{21, 22)}の値より2倍以上高い傾向がみられた。

近年消毒副生成物の前駆物質の研究が進み、ダム湖を水源とする水道原水の消毒副生成物の前駆物質は、ダム湖で増殖した藻類とその産生・排泄物及び分解物であるとの報告が多数みられる^{20, 23)}。小笠原諸島における水道水の消毒副生成物の前駆物質はフミン質^{3, 4)}とされている。しかし、今回の調査で水道原水中には藻類が多く見られ、今井²⁴⁾は、藻類由来の有機物が主要な溶存有機物源であるほど湖水フミン物質の存在比が低くなる傾向があると述べている。今後、小笠原諸島の水道原水における消毒副生成物の前駆物質の由来を解明するため、水道原水の有機物の組成をさらに検討していく必要があると思われる。

2 浄水場の原水の総ハロ酢酸生成能は冬に高く、総トリハロメタン生成能は夏に高かった。他の地域の水道水のこれらの傾向をみると²⁵⁻²⁷⁾トリハロメタンは夏に高いことが一致しているが、ハロ酢酸はトリハロメタンほど季節変動が明確でない。これらの生成能の夏と冬の違いは、夏と冬における消毒副生成物前駆物質の違い²⁰⁾や水温の影響^{7, 26)}が推定された。

4.2 活性炭、PAC (ポリ塩化アルミニウム) 処理

父島では活性炭・PAC処理により、夏と冬のハロ酢酸生成能は79, 89%, トリハロメタン生成能は74, 68%除去された。母島ではPAC処理により、夏と冬のハロ酢酸生成能は81, 77%, トリハロメタン生成能は80, 50%除去された。これら生成能の除去率は同程度かハロ酢酸生成能の方が高い傾向であった。このことは、伊藤

Table 3 The correlation matrix of total haloacetic acid and trihalomethane formation potential (THAAFP, TTHMFP), Total organic carbon (TOC), Potassium permanganate consumption (Org. mater), UV260nm and Color

	THAAFP	TTHMFP	TOC	Org. mater	UV260	Color
THAAFP	1.000					
TTHMFP	0.771	1.000				
TOC	0.769	0.836	1.000			
Org. mater	0.927	0.819	0.886	1.000		
UV260	0.962	0.857	0.801	0.910	1.000	
Color	0.808	0.789	0.964	0.910	0.802	1.000

N=14

らも述べているように¹²⁾トリハロメタンの除去法をハロ酢酸にも適用できることを示している。父島浄水場における総ハロ酢酸生成能の粉末活性炭処理による除去率は36, 62%であった。奈良県水道局と阪神水道企業団における粉末活性炭処理によるジクロロ酢酸の除去効果が最大40-60%であることが報告されており¹²⁾、大体同程度の範囲を示した。

父島と母島の浄水場の総ハロ酢酸と総トリハロメタンの生成能は、ハロ酢酸の代替指標¹²⁾となるトリハロメタン、有機汚染指標のTOC、過マンガン酸カリウム消費量、UV260と色度とともに顕著に減少した。これらの相関をTable 3に示した。各項目とも相互に0.77以上の相関係数 ($p < 0.01$) を示し、ハロ酢酸とトリハロメタンとの相関は最低であった。特に過マンガン酸カリウム消費量とUV260は、総ハロ酢酸生成能と0.9以上の高い相関を示し、小笠原諸島の浄水場において測定が容易なハロ酢酸生成能の代替指標として有効であると考えられる。色度はTOC、過マンガン酸カリウム消費量と0.9以上の高い相関を示し、ハロ酢酸生成能とトリハロメタン生成能とも比較的高い相関を示すことから、色度も小笠原諸島の浄水場において特徴的な消毒副生成物生成能の有効な指標と思われる。

4.3 浄水処理過程のハロ酢酸とトリハロメタンの変動

2浄水場ともNaClO注入後、ハロ酢酸とトリハロメタンが検出された。これと同時にBr⁻が激減した(父島: 夏94%, 冬89%, 母島: 夏, 冬とも100%)。これは水中にBr⁻が存在すると含塩素消毒副生成物より含臭素消毒副生成物が生成しやすくなり、臭素を含むハロ酢酸とトリハロメタンが多く生成したためと考えられる²⁸⁾。大阪市の浄水場では海水遡上の影響を受ける河川下流の原水を利用しているため、フミン質を前駆物質としてハロ酢酸とトリハロメタン生成に対するBr⁻の影響を検討した。その結果、Br⁻濃度が高くなるほどBrを含むハロ酢酸とトリハロメタンの生成量が増加した²⁹⁾。アメリカ合衆国でも、フミン酸とBr⁻存在下、クロラミン処理により含臭素ハロ酢酸が容易に生成することが報告されている³⁰⁾。小笠原諸島の浄水場の凝集沈殿後の有機物濃度は、TOCが2.2-3.1mg・l⁻¹、過マンガン酸カリウム消費量が3.1-5.7mg・l⁻¹で、都内の水道水中最も高く¹⁹⁾、また海水由来の高濃度のBr⁻の存在により臭素系のハロ酢酸やトリハロメタンが多く生成したと考えられる。

クロラミン処理による(NH₄)₂SO₄注入後、送水から管末給水栓水では、2浄水場の総ハロ酢酸の増加率は0-54%, 総トリハロメタンの増加率は11-50%と増加率の幅が広がった。クロラミン処理によるトリハロメタン

やハロ酢酸の低減化については、アメリカ合衆国のContra Costa郡の浄水場³¹⁾、香港の下水処理場³²⁾、阪神水道企業団¹²⁾などの報告がある。今回、同時に測定した送水と管末給水栓水のNH₃-N濃度は、夏には(NH₄)₂SO₄注入による増加が顕著にみられたが、冬には増加が全くみられず、一方、2浄水場の送水から給水栓水でのトリハロメタンの増加率は冬に顕著に高かった。父島の浄水場では送水から給水栓水においてハロ酢酸も冬に顕著に増加した。クロラミン処理による消毒副生成物の生成は、水中のCl₂/Nの比の減少とともに減少することを報告されている³³⁾。夏はCl₂/Nの比が冬に比べて明らかに低く、クロラミン処理が有効であったが、冬はNH₃-Nがほとんど検出されず、クロラミン処理が不十分であったと考えられる。また、NaClO注入後一度減少したBr⁻が、クロラミン処理後再び増加したが、その理由はクロラミンはBr⁻と反応しにくい³⁴⁾ことと関連があるのではないかと推定された。

管末給水栓水で検出されたハロ酢酸の組成は、父島ではジブロモ酢酸、ジブロモクロロ酢酸、母島ではこの2種類の他、プロモクロロ酢酸、ジブロモクロロ酢酸も多かった。海水の影響を受けるオランダの飲料水中のハロ酢酸も含臭素ハロ酢酸が65%を占め、ジブロモ酢酸が最も多かった⁸⁾。フミン酸とBr⁻存在下、クロラミン処理によりジブロモクロロ酢酸、プロモクロロ酢酸、ジブロモクロロ酢酸が容易に生成することを報告されている³⁰⁾。これらのハロ酢酸は小笠原諸島の水道給水栓で高率に検出された含臭素ハロ酢酸と一致した。

小笠原諸島の水道水の総ハロ酢酸と総トリハロメタン濃度を東京都区内⁶⁾、アメリカ合衆国(35の浄水場)⁵⁾、イギリス(三つの給水会社でカバーされる地域)⁷⁾と比較すると、総ハロ酢酸は東京都区内(塩素系ハロ酢酸3種)、アメリカ(ハロ酢酸5種)より高く、イギリス(ハロ酢酸6種)より低い傾向で、総トリハロメタンは東京都区内、アメリカより高く、イギリスと同程度であった。

5. ま と め

小笠原諸島の父島と母島の2浄水場の浄水処理から給水栓水までのハロ酢酸とトリハロメタンの挙動を夏と冬に調査した。

1) 水道原水の総ハロ酢酸生成能は178-356μg・l⁻¹で、冬に高く、総トリハロメタン生成能は149-330μg・l⁻¹で、夏に高かった。溶解性有機物のそれぞれの生成能は、全生成能の60%以上を占めた。原水のSSはほとんど藻類で、藻類由来の消毒副生成物生成能が推定された。

2) 父島では活性炭・PAC処理、母島浄水場ではPAC処理により総ハロ酢酸生成能は33-59μg・l⁻¹、総トリハロメタン生成能は44-86μg・l⁻¹に減少し、それぞれ原水の生成能の77-89%, 50-80%が除去された。総ハロ酢酸生成能の除去率は総トリハロメタン生成能の除去率と同程度かより高い傾向がみられた。総ハロ酢酸生成能は、過マンガン酸カリウム消費量とUV260と高い相関を示した。

3) 2浄水場ともNaClO注入と同時にBr⁻が激減し、含臭素ハロ酢酸、含臭素トリハロメタンを主としたハロ酢酸とトリハロメタンが検出された。その後、ハロ酢酸とトリハロメタン濃度は、ほぼ徐々に増加した。給水栓

水の総ハロ酢酸濃度は $20\text{--}36\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、総トリハロメタン濃度は $42\text{--}64\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。冬に送水中の $\text{NH}_3\text{-N}$ の不足がみられクロロミン処理が不十分で、送水から管末給水栓水において冬は夏に比べてトリハロメタンが高い増加率を示した。塩素注入後のいずれの地点も含臭素ハロ酢酸とトリハロメタンがほとんどで、給水栓水では含臭素ハロ酢酸が79–94%、含臭素トリハロメタンが90%以上を占めた。

謝 辞

本調査を行うにあたり採水と多くの資料を提供して下さい、小笠原村の浄水場職員の方々に感謝します。

(原稿受付 2007年1月18日)

(原稿受理 2007年5月31日)

参 考 文 献

- 1) 東京都水道 平成15年版 (2004) 東京都健康局地域保健部, pp89–92.
- 2) 中村弘, 山崎洋子, 松本浩一 (1974) 水道の原水に関する調査研究 (第一報) 小笠原父島, 母島における地下水および地表水の水質, 東京衛研年報, 25, 427–443.
- 3) 芳賀秀寿, 三村秀一, 西垣進, 黒瀬博行, 笹野英雄 (1983), 小笠原村簡易水道のトリハロメタン低減化対策, 水道公論, 19 (6), 53–61.
- 4) 笹野英雄, 西垣進 (1984) 小笠原村簡易水道のトリハロメタン低減化対策のための基礎的実験, 東京衛研年報, 35, 339–345.
- 5) Krasner, S. W., McGuire, M. J., Jacangelo, J. G., Patania N. L., Regan, K. M. and Aietta, E. M. (1989) The occurrence of disinfection by-products in US drinking water, *J AWWA*, 81(8) 41–53.
- 6) 高橋保雄, 森田昌敏 (1999), ある地域の水道原水及び水道水中のハロゲン化消毒副生成物, 環境化学, 9, 685–693.
- 7) Malliarou, E., Collins, C., Graham, N. and Nieuwenhuijsen, M. J. (2005) Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom, *Water Research*, 39, 2722–2730.
- 8) Peters, R.J.B., Erkelens, C., De Leer, E.W.B. and De Galan, L. (1991) The analysis of halogenated acetic acids in Dutch Drinking water, *Water Research*, 25, 473–477.
- 9) Kampioti, A. A. and Stephanou, E.G. (2002) The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water, *Water Research*, 36, 2596–2606.
- 10) Plewa, M. J., Kargarioglu, Y., Vanker, D. and Minear, R. A. and Wagner, E.D. (2002) Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products, *Environ. Mol. Mutagen.* 40, 134–142.
- 11) 越後信哉, 伊東禎彦, 宮川幸雄, 安藤良, 荒木俊昭 (2004) 有機臭素系消毒副生成物の毒性評価, 環境衛生工学研究, 18(3), 33–38.
- 12) 伊東禎彦, 相沢貴子, 浅見真理, 浅野雄三, 上嶋義治, ハロ酢酸類低減化処理技術, 水道協会雑誌, 74, 28–44.
- 13) Dalvi, A.G. I., Al-Rasheed, R. and Javeed, M.A. (2000), Haloacetic acids (HAAs) formation in desalination processes from disinfectant, *Desalination*, 129, 261–271.
- 14) 森美由紀, 大石克則, 西野二郎 (2005) 東京都の金町浄水場と三郷浄水場における消毒副生成物及び農薬の処理状況, 水道協会雑誌, 74(2), 11–19.
- 15) 気象庁 (1968–2004) 小笠原諸島父島降雨水量.
- 16) 小笠原村役場建設水道課 (2003–2004) 小笠原村父島・母島簡易水道管理月報.
- 17) 厚生省生活衛生局水道環境部監修 (2002) 上水試験方法, 2002年版, 日本水道協会, 東京.
- 18) 山崎公子, 福田秀樹, 小泉明 (1994) 小笠原水道水源ダムにおける貯水保全, 小笠原研究年報, 54–69.
- 19) 東京都水道局 (2005) 平成16年度 水質年報.
- 20) 国包章一, 伊藤雅喜, 秋葉道宏他, 藻類増殖制御の面から見た公共用水域の水質管理技術向上に関する研究, 陸水系の水環境の保全に関する研究 平成11年度, 8, 1–46.
- 21) 長淵義孝, 松尾宏 (1993) 河川水におけるトリハロメタン生成能の予測指標, 福岡県保健環境研究所年報, 20, 65–69.
- 22) 関川恵子, 松室信宏, 岡田真, 高村真知子, 中田勝三, 三吉敏夫, 蔵田義博, 沖西紀男 (1996) 河川の消毒副生成物生成能に関する実態調査, 広島市衛生研究所年報, 15, 59–63.
- 23) Wardlaw, V. E., Perry, R. and Graham, N. J. D. (1991) The role of algae as trihalomethane precursors—a review, *J. Water Supply*, 40(6), 335–345.
- 24) 今井章雄, 水環境におけるフミン物質の特徴と役割 (2004), 水環境学会誌, 27, 76–81.
- 25) 高橋保雄, 森田昌敏 (1999), 水道水中のハロゲン化消毒副生成物, 環境化学, 8, 455–464.
- 26) Rodriguez, M.J., Huard M. and Serodes, J.-B. (2004) Experimental study of the formation of chlorination by-products in potable water of Quebec City, Canada, *Bull Environ. Contam. Toxicol.*, 72, 211–218.
- 27) Chen, W. J. and Weisel, C. P. (1998) Halogenated DBP concentrations in a distribution system, *J. AWWA*, 90, (4), 151–163.
- 28) Clark, R. M., Thurnau R. C., Sivaganesen M. and Ringhand, P. (2001) Predicting the formation of chlorinated and brominated by-products, *J. Environ. Eng.* 127, 493–501.
- 29) 三宅伸治, 寺島勝彦 (1998) 3, 浄水処理過程における臭素化有機物の挙動, 大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績, 49, 12–14.
- 30) Cowman, G. A. and Singer, P. C. (1996) Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances, *Environ Sci Technol*, 30, 16–24.
- 31) Lange, A. L., and Kawczynski, E. (1978) Controlling Organics: The Contra Costa County Water District Experience. *J. AWWA*, 70(11), 653–660.
- 32) Yinan, Qi, Y., Shang, C. and Lo, I. M. C. (2004) Formation of haloacetic acids during monochloramination, *Water Research*, 38, 2375–2383.
- 33) Symons, J. M., Xir, R., Speitel, G. E. Jr., Diehl, A. C., Hwang, C. J., Krasner, S.W. and Barrett, S.E. (1996) Factors affecting disinfection by-product formation during chloramination, *Proc AWWA Water Qual Technol Conf (AWWA)*, 1, 851–904.
- 34) COOPER, W. J. (1990) Bromide ion-oxidant chemistry in drinking water: a review, *Am Chem Soc Natl Meet Div Environ Chem*, 30, 224–225.