

島しょの水道水中の有機ハロゲン化消毒副生成物

栃本 博, 小杉 有希, 小輪 瀬勉, 矢口 久美子

島しょの水道水中の有機ハロゲン化消毒副生成物

柄本博*, 小杉有希*, 小輪瀬勉*, 矢口久美子*

伊豆諸島, 小笠原諸島及び対照地域の合計17ヶ所の浄水場の原水と浄水についてハロ酢酸, トリハロメタンなど合計21種類の消毒副生成物などを測定した。水道水中の総ハロ酢酸と総トリハロメタン濃度は, それぞれ伊豆諸島 ND-20 $\mu\text{g/L}$, ND-23 $\mu\text{g/L}$, 小笠原諸島 29-74 $\mu\text{g/L}$, 55-96 $\mu\text{g/L}$, 対照地域 ND-53, 5-21 $\mu\text{g/L}$ であった。小笠原諸島の水道水の消毒副生成物濃度が最も高かったが, その理由は原水の有機物濃度が高いためであった。また, 島しょの水道水中の消毒副生成物のほとんどが臭素を含んでいた。島しょの水道水中の消毒副生成物の健康影響を評価するためには, 含臭素消毒副生成物を中心に評価する必要がある。

キーワード: 有機ハロゲン化消毒副生成物, 含臭素消毒副生成物, 水道水, ハロ酢酸, トリハロメタン, 小笠原諸島, TOC, 臭化物イオン, ハロアセトニトリル, ハロアルデヒド

はじめに

東京都では, 利根川水系の浄水場から供給される水道水について高度浄水処理による消毒副生成物の低減化など水質の改善を進めている¹⁾。しかし, 伊豆諸島と小笠原諸島の水道水は, 従来とほとんど変わらない浄水処理が行なわれている。水道水質基準は, 平成 16年 4月から新水質基準が施行された。この新しい水質基準では, 消毒副生成物についても規制が強化された。基準項目には有機ハロゲン化消毒副生成物である 3種の塩素系のハロ酢酸が追加され, また新しく設けられた要検討項目(毒性及び検出実態が不明確な項目)には旧水質基準にはなかった 6種類の含臭素ハロ酢酸及び 3種類の含臭素ハロアセトニトリルが含まれている。

島しょの水道原水は海水の影響を受けているため, 塩素処理によって新水質基準に含まれる含臭素消毒副生成物の生成²⁾が予想される。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がある^{3,4)}。

島しょの水道水中の消毒副生成物の実態調査は少ない⁵⁾。そこで, 伊豆諸島, 小笠原諸島及び対照地域の水道水についてハロ酢酸(9種), トリハロメタン(4種), ハロアセトニトリル(6種), 抱水クロラール, トリプロモアセトアルデヒドの有機ハロゲン化消毒副生成物の濃度実態を調査したので報告する。

実験方法

1. 調査試料の概要

表1に調査試料の概要を示した。調査試料は, 伊豆大島 2施設, 利島 2施設, 神津島 1施設, 新島 1施設, 式根島 1施設, 三宅島 1施設, 御蔵島 1施設, 八丈島 2施設, 青ヶ島 1施設, 小笠原諸島父島・母島各 1施設, 合計 14ヶ所の浄水場の水道原水と浄水(水道水), 対照として水道原水が海水の影響をほとんど受けない東京都奥多摩地域の奥多

摩町 2施設, 檜原村1施設の合計 3ヶ所の浄水場の原水と浄水(水道水)である。小笠原諸島の 2施設の試料は2005年 6月と2006年 9月に, 他の試料は, 2005年6月または2006年9月に採取した。

2. 調査項目

ハロ酢酸 9種(クロロ酢酸, ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸, ブロモ酢酸, ジブロモ酢酸, トリブロモ酢酸, ブロモクロロ酢酸, ブロモジクロロ酢酸, ジブロモクロロ酢酸), トリハロメタン 4種(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), ハロアセトニトリル 6種(ジクロロアセトニトリル, トリクロロアセトニトリル, プロモアセトニトリル, クロロアセトニトリル, ブロモクロロアセトニトリル, ジプロモアセトニトリル), 抱水クロラール(トリクロロアセトアルデヒド), トリプロモアセトアルデヒドの 21種類の消毒副生成物を測定した。その他, pH, 濁度, 色度, 有機物(TOC), 有機物等(過マンガン酸カリウム消費量), 有機性汚濁の指標となる紫外線吸光度 260nm(UV260)⁶⁾, 臭化物イオンを原水と浄水(水道水)について測定した。

3. 分析方法

厚生労働省告示の方法⁷⁾に準拠し, 浄水については採水後アスコルビン酸を添加し, ハロ酢酸は溶媒抽出誘導体化-GCMS法, トリハロメタンはページ・トラップ-GCMS法, ハロアセトニトリル, 抱水クロラール及びトリプロモアセトアルデヒドは溶媒抽出-GCMS法で測定した。溶媒抽出誘導体化-GCMS法及び溶媒抽出-GCMS法による測定にはアジレント GC: 6890, MS: 5973, ページ・トラップ-GCMS法の測定には島津QP-2010を用いた。pHは比色法, 濁度は透視比濁法, 色度は比色法, TOCは燃焼酸化法, 有機物等は酸性法で測定した。臭化物イオンはイオンクロマトグラフ法(ダイオネックス IC-1000), UV260は分光光度計(日

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

表1. 調査試料

地域	島名 など	試料 No.	採水地点	試料 種類	浄水処理法	試料数	調査年		
							2005	2006	
伊豆諸島	大島	1-1	A 集合井	原水	塩素消毒	1	○		
		1-2	A 集合井蛇口	浄水		1	○		
		2-1	B 浄水場取水口	原水	脱塩処理	1	○		
		2-2	B 浄水場給水栓	浄水	塩素消毒	1	○		
	利島	3-1	A 浄水場	原水	海水淡水化	1	○		
		3-2	A 浄水場	浄水	塩素消毒	1	○		
		4-1	B 浄水場	原水	急速ろ過	1		○	
		4-2	B 浄水場	浄水	塩素消毒	1		○	
	神津島	5-1	A 取水井	原水	塩素消毒	1		○	
		5-2	A 給水栓	浄水		1		○	
	新島	6-1	A 取水井	原水	塩素消毒	1		○	
		6-2	A 給水栓	浄水		1		○	
		式根島	7-1	A 取水井	原水	塩素消毒	1		○
			7-2	A 給水栓	浄水		1		○
	三宅島	8-1	A 水源	原水	塩素消毒	1	○		
		8-2	A 給水栓	浄水	膜ろ過	1	○		
御蔵島	9-1	着水池	原水	塩素消毒	1	○			
	9-2	給水栓	浄水		1	○			
八丈島	10-1	A 取水井	原水	急速ろ過	1	○			
	10-2	浄水池給水栓	浄水	塩素消毒	1	○			
	11-1	B 取水井	原水	急速ろ過	1	○			
	11-2	配水地給水栓	浄水	塩素消毒	1	○			
青ヶ島	12-1	取水場	原水	緩速ろ過	1	○			
	12-2	給水栓	浄水	塩素消毒	1	○			
小笠原諸島	父島	13-1, 13-3	浄水場	原水	急速ろ過, 活性炭	2	○	○	
		13-2, 13-4	浄水場	浄水	クロラミン	2	○	○	
	母島	14-1, 14-3	浄水場	原水	急速ろ過,	2	○	○	
		14-2, 14-4	浄水場	浄水	クロラミン	2	○	○	
対照地域	奥多摩町	15-1	A 浄水場	原水	緩速ろ過	1	○		
		15-2	A 浄水場給水栓	浄水	塩素消毒	1	○		
	檜原村	16-1	B 浄水場	原水	急速ろ過	1		○	
		16-2	B 浄水場給水栓	浄水	塩素消毒	1		○	
	檜原村	17-1	A 浄水場	原水	緩速ろ過	1	○		
		17-2	A 浄水場	浄水	塩素消毒	1	○		

本分光V-560) で測定した。

結 果

1. 消毒副生成物以外の項目

表2 に調査試料の各水道原水及び浄水(水道水)の pH, 濁度, 色度, TOC, 有機物等, UV260及び臭化物イオンの測定結果を示した。

pHは, 原水では 6.2-8.0, 浄水では 6.2-8.2であった。濁度は, 原水では伊豆諸島定量下限値未満 (ND) -2度, 小笠原諸島 4-10度, 対照地域 ND-0.4度で, 小笠原諸島が顕著に高かった。浄水では, すべてNDであった。原水の色度は,

伊豆諸島 ND-13度, 小笠原諸島 36-90度, 対照地域 ND-4度で, 小笠原諸島が顕著に高かった。浄水の色度は小笠原諸島 1-4度で, 他の地域はND-1であった。

TOCは, 原水では伊豆諸島 ND-1.4mg/L, 小笠原諸島 4.3-5.4 mg/L, 対照地域 0.5-0.8 mg/Lで, 小笠原諸島が顕著に高かった。浄水では, 伊豆諸島 0.5-1.2 mg/L, 小笠原諸島 1.9-2.4 mg/L, 対照地域 0.6-1.0mg/Lで, 小笠原諸島が最も高かった。小笠原諸島では浄水のTOCは原水より低かったが, 他の地域ではほとんど差がみられなかった。有機物等は, 原水では伊豆諸島 0.6-18.8mg/L (利島A浄水場で最高) で, 小笠原諸島 17.4-26.5mg/L, 対照地域1.1-3.0mg/L

表2. 島しょ等の水道原水及び浄水（水道水）中の pH, 濁度, 色度, TOC, 有機物等, UV260及び臭化物イオン濃度

地域	島名 など	試料 No.	試料 種類	pH	濁度 (度)	色度 (度)	TOC (mg/L)	有機物等 (mg/L)	UV260 (Abs.)	臭化物イオン (mg/L)
伊豆諸島	大島	1-1	原水	7.1	2	ND	0.6	1.3	0.017	0.43
		1-2	浄水	7.0	ND	ND	0.7	1.3	0.011	0.42
		2-1	原水	7.0	ND	ND	0.8	3.4	0.023	2.11
		2-2	浄水	6.8	ND	ND	0.7	1.1	0.009	0.18
	利島	3-1	原水	7.7	ND	ND	1.0	18.8	0.009	32.2
		3-2	浄水	6.2	ND	ND	0.8	0.9	0.024	ND
		4-1	原水	6.9	2	13	1.4	5.5	0.052	ND
		4-2	浄水	7.0	ND	ND	1.2	2.3	0.015	ND
	神津島	5-1	原水	6.5	ND	1	ND	1.1	0.014	0.10
		5-2	浄水	6.7	ND	1	0.5	0.7	0.004	0.05
	新島	6-1	原水	7.8	ND	ND	0.7	1.5	0.011	0.11
		6-2	浄水	7.8	ND	ND	0.8	1.5	0.011	0.08
	式根島	7-1	原水	7.7	ND	ND	0.8	1.9	0.015	0.04
		7-2	浄水	7.7	ND	ND	0.6	1.6	0.001	ND
	三宅島	8-1	原水	7.6	ND	ND	0.7	0.8	0.014	0.19
		8-2	浄水	6.8	ND	ND	0.8	0.6	0.006	0.08
	御蔵島	9-1	原水	6.9	ND	ND	0.7	0.6	0.010	0.05
		9-2	浄水	7.0	ND	ND	0.9	0.8	0.015	0.04
	八丈島	10-1	原水	8.0	ND	ND	0.9	1.8	0.027	0.82
		10-2	浄水	8.2	0.5	ND	0.9	1.6	0.033	0.59
11-1		原水	7.2	0.1	ND	0.7	1.3	0.010	0.08	
11-2		浄水	7.3	ND	ND	0.9	0.6	0.022	ND	
青ヶ島	12-1	原水	6.2	0.5	4	0.8	1.9	0.026	0.02	
	12-2	浄水	7.0	ND	ND	0.8	0.8	0.018	ND	
小笠原諸島	父島	13-1	原水	6.8	8	90	4.3	26.5	0.329	0.29
		13-2	浄水	6.6	ND	4	2.0	5.6	0.038	0.11
		13-3	原水	6.8	10	36	5.4	25	0.273	0.60
		13-4	浄水	6.6	ND	1	1.9	4.2	0.030	0.12
	母島	14-1	原水	7.1	10	90	4.4	20.5	0.200	0.41
		14-2	浄水	6.9	ND	4	2.4	5.3	0.042	0.15
		14-3	原水	7.1	4	36	4.4	17.4	0.152	0.48
		14-4	浄水	6.9	ND	1	2.2	4.5	0.037	0.08
対照地域	奥多摩町	15-1	原水	7.0	ND	4	0.8	3.0	0.022	ND
		15-2	浄水	7.1	ND	ND	1.0	2.2	0.018	ND
	桧原村	16-1	原水	7.2	0.4	4	0.5	2.6	0.041	ND
		16-2	浄水	7.2	ND	ND	0.6	1.9	0.027	ND
		17-1	原水	7.2	ND	ND	0.8	1.1	0.021	ND
		17-2	浄水	7.2	ND	0.9	0.8	0.012	ND	
	(定量下限値)	-	-	-	0.1	1	0.5	0.3	0.001	0.01
	(水質基準値)	-	-	5.8-8.6	2	5	5	10	-	-

で、伊豆諸島の利島A浄水場原水を除いて小笠原諸島が顕著に高かった。浄水では、伊豆諸島 0.6-2.3mg/L, 小笠原諸島 4.2-5.6mg/L, 対照地域 0.8-2.2mg/Lで、小笠原諸島が最も高かった。UV260は、原水では伊豆諸島 0.009- 0.052Abs, 小笠原諸島 0.152- 0.329Abs, 対照地域 0.021-0.041Abs, 浄

水では伊豆諸島 0.001-0.033Abs, 小笠原諸島0.030-0.042Abs, 対照地域 0.012-0.027Absで、原水, 浄水とも小笠原諸島が最も高かった。臭化物イオンは、原水では伊豆諸島 ND-32.2mg/L, 小笠原諸島 0.29-0.60 mg/Lで、浄水では伊豆諸島 ND-0.59 mg/L, 小笠原諸島 0.08-0.15 mg/Lであった。ほ

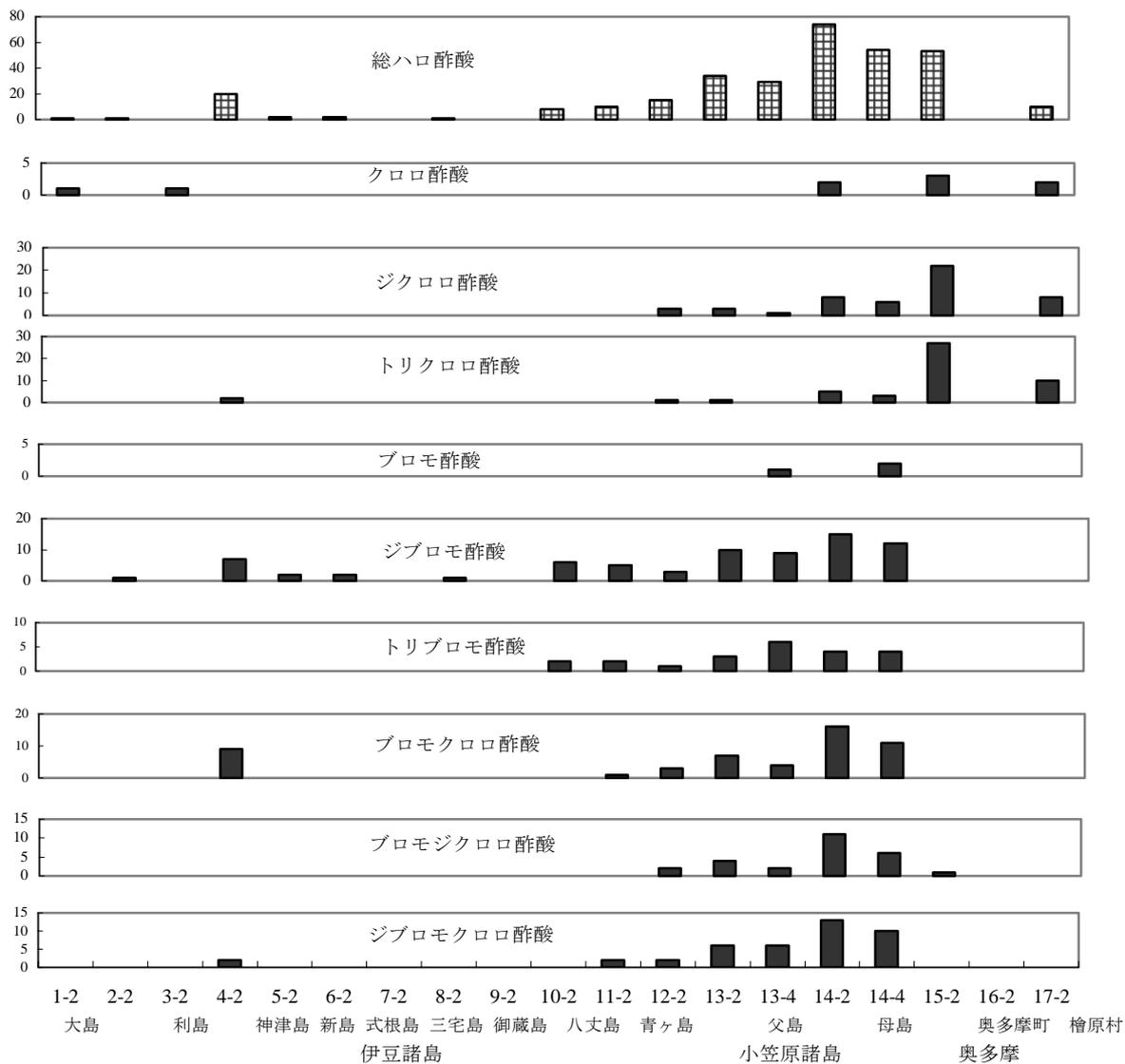


図1. 島しょ等の水道水中のハロ酢酸濃度 (µg/L) (定量下限値: 1µg/L)

とんど浄水は原水に比べて低かった。対照地域では原水、浄水とも検出されなかった。

2. 消毒副生成物

図1 にハロ酢酸, 図2 にトリハロメタン, 表3 にハロアセトニトリル, 抱水クロラール及びトリブロモアセトアルデヒドの浄水 (水道水) の測定結果を示した。水道原水については, これら有機ハロゲン化消毒副生成物はすべて検出されなかった。

総ハロ酢酸濃度は, 伊豆諸島では ND-20µg/Lで, 利島B浄水場で最も高く, 次ぎに青ヶ島取水場が高かった。式根島と御蔵島の浄水場ではすべて検出されなかった。高い頻度で検出されたハロ酢酸は, ジブロモ酢酸であった。ブロモ酢酸は検出されなかった。小笠原諸島の浄水場では, 総ハロ酢酸は 29-74 µg/Lと伊豆諸島より高く, 父島では 34, 29µg/L, 母島では 74, 54µg/Lで, 母島の方が高かった。各ハロ酢酸のほとんどが検出され, ジブロモ酢酸 (9-15µg/L)

とブロモクロロ酢酸 (4-16µg/L) が高かったが, ブロモジクロロ酢酸 (2-11µg/L), ジブロモクロロ酢酸 (6-13µg/L), トリブロモ酢酸 (3-6 µg/L), ジクロロ酢酸 (1-8µg/L) も比較的高く検出された。含臭素ハロ酢酸は, 総ハロ酢酸のうち 80-97%であった。対照地域のハロ酢酸は, ND-53µg/Lであった。奥多摩町A浄水場が高く, 塩素系の 3種類のハロ酢酸だけが検出され, トリクロロ酢酸とジクロロ酢酸が高かった。奥多摩町B浄水場ではすべて検出されなかった。

検出濃度が高かったハロ酢酸の測定値を水質基準と比較すると, 小笠原諸島ではクロロ酢酸, トリクロロ酢酸は10%以下, ジクロロ酢酸は 20%以下であった。対照地域の奥多摩町A浄水場では, クロロ酢酸, ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸は, 15, 55, 14%であった。

総トリハロメタンは, 伊豆諸島では ND-23µg/Lであった。八丈島A取水井, 利島B浄水場及び新島A取水井が高く, 八丈島A取水井と新島A取水井ではブロモホルムが最も高く, 利島B浄水場ではクロロホルムが最も高かった。大島A集合

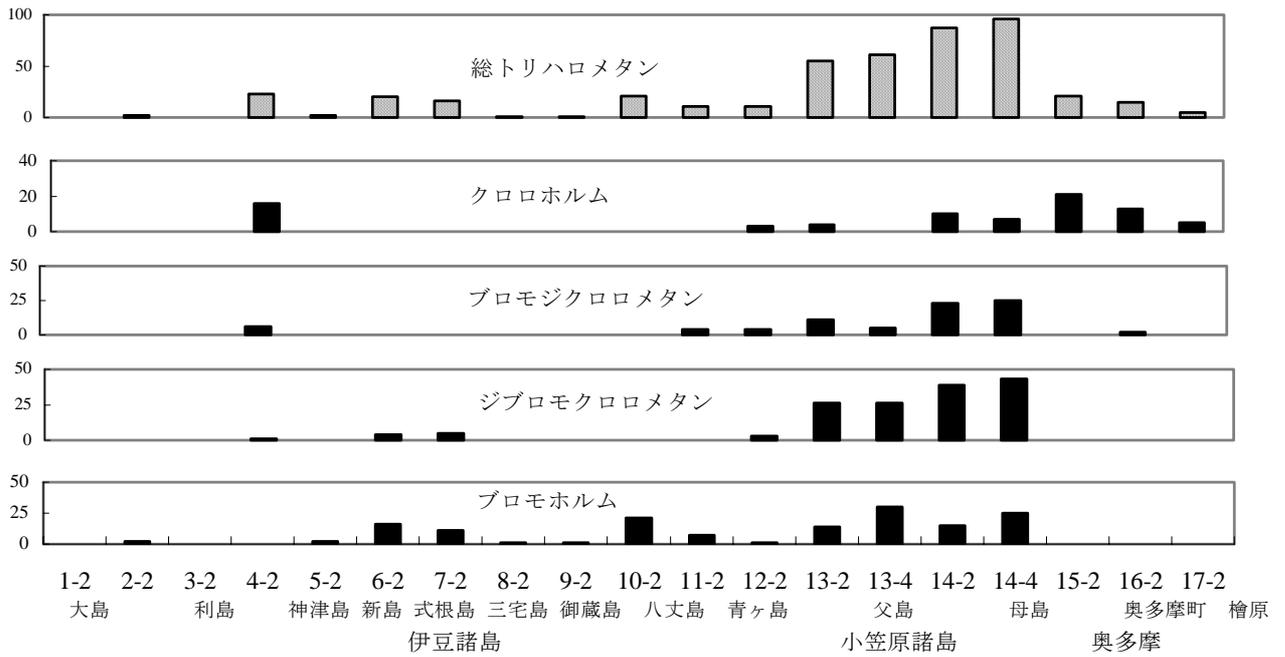


図2. 島しょ等の水道水中のトリハロメタン (µg/L) (定量下限値: 1µg/L)

井, 利島A浄水場ではすべて検出されなかった。小笠原諸島の総トリハロメタンは 55-96µg/Lと顕著に高く, 父島 (55, 61µg/L) より母島 (87, 96µg/L) の方が高かった。総トリハロメタンのうち含臭素トリハロメタンが89-100%であった。ジブロモクロロメタン (26-43µg/L) が最も高く, 次ので, ブロモホルム (14-30µg/L) とブロモジクロロメタン (5-25µg/L) が高かった。対照地域では総トリハロメタンは 5-21µg/Lで, ほとんどがクロロホルムであった。

水質基準と比較すると, 総トリハロメタンは, 小笠原諸島の父島で 55, 61%, 母島で87, 96%であった。ブロモジクロロメタンは小笠原の父島では 37, 17%, 母島で77, 83%, であった。ジブロモクロロメタンは父島で26%, 母島で39, 43%であった。ブロモホルムは小笠原諸島の父島で16, 33%, 母島で17, 28%であった。利島, 新島, 八丈島, 奥多摩町A浄水場では, 総トリハロメタンは20%程度であった。

総アセトニトリルは, 伊豆諸島では ND-2µg/Lで, 利島B浄水場でジクロロアセトニトリルが, 八丈島ではジブロモアセトニトリルが検出された。小笠原諸島では 3-10 µg/Lと他の地域より顕著に高かった。ジブロモアセトニトリルが最も高く, ブロモクロロアセトニトリルが次いで高かった。対照地域では ND-1µg/Lで, 奥多摩町A浄水場で検出された。ジクロロアセトニトリルとジブロモアセトニトリルは目標値の 10%未満であった。抱水クロラールは, 伊豆諸島では ND-3µg/Lで, 利島B浄水場と青ヶ島浄水場で検出された。小笠原諸島では 1-3µg/Lで, 父島と母島で検出された。対照地域では ND-3µg/Lで, 奥多摩町A浄水場と檜原村の浄水場で検出された。各地域の抱水クロラールの測定値は目標値の 10%以下であった。トリブロモアセトアルデヒ

ドは, 小笠原諸島の父島と母島だけで 1-2µg/L検出された。

考 察

1. 小笠原諸島の浄水の消毒副生成物濃度が高い理由

消毒副生成物の濃度は, 小笠原諸島の浄水の値が他の地域に比べて顕著に高かった。有機ハロゲン化消毒副生成物は, 前駆物質であるフミン質及び藻類とその産生・排出物及び分解物などの有機物と浄水処理による塩素が反応して生成する^{8,9,10}。小笠原諸島の浄水場の原水は, 有機物の指標であるTOC, 有機物等, UV260及び濁度, 色度が顕著に高かった。浄水のTOC, 有機物等, UV260の値も顕著に高かった。伊豆諸島の利島B浄水場, 奥多摩町A浄水場でも原水, 浄水のTOC, 有機物等, UV260がそれらの地域の浄水場の中で最も高く, ハロ酢酸, トリハロメタンも最も高かった。小笠原諸島の浄水場は, 島内の沢を堰き止めた小さなダム湖の水を主な水源としており, 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。その有機質は, 植物などが微生物によって分解されるときに最終分解生成物でフミン質 (腐食質) と推定される。このフミン質とダム湖で発生した藻類関連の有機物が多いため, 浄水処理における塩素の消費量も多く, 消毒副生成物濃度が高くなったと考えられる。トリハロメタン, ハロ酢酸などの消毒副生成物は, 前駆物質となる有機物が多いほど多く生成する傾向がある¹¹。2003年と2004年の調査で, トリハロメタン生成能(µg/L) / TOC(mg/L)を用いて小笠原諸島の水道原水の有機物の特徴をみたところ小笠原諸島の水道原水はわが国の都市河川の水道原水の値より2倍以上高い傾向がみられ, 小笠原諸島の有機物は単位当たりでも消毒副

表3. 島しょ等の水道水中のハロアセトニトリル, 抱水クロラール及びトリプロモアセトアルデヒド濃度 ($\mu\text{g/L}$)

島名など	試料 No.	THAN	CAN	DCAN	TCAN	BAN	DBAN	BCAN	CHD	TBAAH
大島	1-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
利島	3-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	4-2	2	ND	2	ND	ND	ND	ND	3	ND
神津島	5-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
新島	6-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
式根島	7-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
三宅	8-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
御蔵島	9-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
八丈島	10-2	2	ND	ND	ND	ND	2	ND	ND	ND
	11-2	1	ND	ND	ND	ND	1	ND	ND	ND
青ヶ島	12-2	2	ND	ND	ND	ND	1	1	1	ND
小笠原父島	13-2	6	ND	1	ND	1	2	2	1	1
	13-4	3	ND	ND	ND	ND	2	1	2	2
小笠原母島	14-2	10	ND	2	ND	1	4	3	3	1
	14-4	8	ND	ND	ND	1	4	3	2	ND
奥多摩町	15-2	1	ND	1	ND	ND	ND	ND	3	ND
	16-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
檜原村	17-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1	ND
(定量下限値)	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(目標値)	-	-	-	40	-	-	60	-	30	-

THAN: 総ハロアセトニトリル, CAN: クロロアセトニトリル, DCAN: ジクロロアセトニトリル, TCAN: トリクロロアセトニトリル,

BAN: プロモアセトニトリル, DBAN: ジプロモアセトニトリル, BCAN: プロモクロロアセトニトリル, CHD: 抱水クロラール,

TBAAH: トリプロモアセトアルデヒド

生成物を多く生成しやすいことがわかった¹²⁾. 小笠原諸島の浄水場の浄水処理は, 父島では, 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), 消毒方法の変更(クロラミン処理), ダム湖の曝気, 母島では父島の活性炭注入以外の処理(春先のカビ臭発生時にだけ活性炭を注入)が行われている^{13,14)}. 2003年と2004年の調査で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を調査¹²⁾したところ, 送水(浄水)から給水栓までのハロ酢酸の増加率は0-54%, 平均 21%, トリハロメタンは13-50%, 平均 29%であった. 小笠原諸島の浄水処理は次亜塩素酸ナトリウムを添加後, クロラミン処理による硫酸アンモニウムが添加されるが, 硫酸アンモニウム添加前から消毒副生成物濃度が高いので, 次亜塩素酸ナトリウム添加後の消毒副生成物の生成を抑制するクロラミン処理の効果については, それほど期待できない. また, ダム湖の曝気は鉄とマンガンの除去には効果があるが, 有機物の減少にはほとんど効果はないと推定された¹²⁾. 今後, 小笠原諸島の水道水中の消毒副生成物濃度を減らすためには, 溶存有機物濃度を減少させる高度な浄水方法を取り入れていく必要があると考えられる.

2. 含臭素有機ハロゲン化消毒副生成物が多い理由

小笠原諸島と伊豆諸島の消毒副生成物は, 含臭素ハロゲン化消毒副生成物が多かった. 小笠原諸島では総ハロ酢酸のうち含臭素ハロ酢酸 80-97%, 含臭素トリハロメタンが 89-100%であった. これは, 小笠原諸島と伊豆諸島のほとんどの水道原水中から海水由来の臭化物イオンが検出されたが, 原水中に臭化物イオンが存在すると塩素処理により塩素だけのハロゲン化消毒副生成物より含臭素ハロゲン化消毒副生成物が生成しやすくなり, 臭素を含むハロ酢酸, トリハロメタン, ハロアセトニトリル, ハロアルデヒドが多く生成したためと考えられる²⁾. 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ついて臭化物イオンの影響を検討した. その結果, 臭化物イオン濃度が高くなるほど臭素を含むハロ酢酸とトリハロメタンの生成量が増加した¹⁵⁾. アメリカ合衆国でも, フミン質と臭化物イオン存在下, 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¹⁶⁾. 原水と浄水を比較した場合, 含臭素消毒副生成物が最も多かった小笠原諸島浄水場の臭化物イオンの減少(0.18-0.48 $\mu\text{g/L}$) が最も大きかった. 伊豆諸島利島A浄水場の臭化物イオンの大幅の減少は海水淡水化処理によるものである. 一方, 島しょであっても塩素系の消毒副生成物がほとんど

表4. 小笠原諸島浄水と東京都区内給水栓水のTOC濃度 (mg/L)と消毒副生成物濃度 (µg/L)の比較

項目	小笠原諸島浄水		都区内給水栓水	
	平均	範囲	平均	範囲
TOC	2.1	1.9-2.4	0.8	0.4-1.6
総ハロ酢酸	48	29-74	(16.2)	—
クロロ酢酸	ND	ND-2	ND	ND-8
ジクロロ酢酸	4.5	1-8	4	ND-12
トリクロロ酢酸	2.3	ND-5	4	ND-14
ブromo酢酸	ND	ND-2	ND	—
ジブromo酢酸	11.5	9-15	1	ND-2
トリブromo酢酸	4.3	3-6	ND	—
ブromokloro酢酸	9.5	4-16	3.5	1-6
ブromोजiクロロ酢酸	5.8	2-11	3.5	1-7
ジブromokloro酢酸	8.8	6-13	0.2	0-2
総トリハロメタン	75	55-96	21	3-52
クロロホルム	5	ND-10	8	1-28
ブromोजiクロロメタン	16	5-25	7	6-28
ジブromokloroメタン	34	26-43	5	2-13
ブromoホルム	21	14-30	1	ND-4
ジクロロアセトニトリル	ND	ND-2	1	ND-3
トリクロロアセトニトリル	ND	ND	ND	—
ジブromoアセトニトリル	3	2-4	0.6	ND-1.4
ブromokloroアセトニトリル	2.3	1-3	1.1	ND-2.2
抱水クロラール	2	1-3	1	0-10

(ND : <1, 都区内の給水栓濃度 : 45地点, 平成16年度東京都水道局水質年報より)

であった伊豆諸島利島B浄水場と対象地域の奥多摩町A浄水場では、臭化物イオンが原水から検出されなかった。検出されたハロ酢酸の種類についてみると、小笠原諸島の浄水場のハロ酢酸は、ジブromo酢酸とブromokloro酢酸が高かったが、ブromोजiクロロ酢酸、ジブromokloro酢酸、トリブromo酢酸、ジクロロ酢酸も比較的高かった。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romo酢酸が最も多かった¹⁵⁾。フミン酸と臭化物イオン存在下、クロラミン処理によりブromokloro酢酸、ブromोजiクロロ酢酸、ジブromokloro酢酸が容易に生成することが報告されている¹⁷⁾。これらのハロ酢酸は小笠原諸島の浄水で高率に検出された含臭素ハロ酢酸と一致した。小笠原諸島のハロ酢酸、ハロアセトニトリルは、ほとんど臭素を含んでいた（ハロ酢酸：総ハロ酢酸のうち含臭素ハロ酢酸 80-97%、ハロアセトニトリル：総ハロアセトニトリルのうち含臭素アセトニトリル 80-100%）。水質基準項目や水質管理目標設定項目には含臭素ハロ酢酸、含臭素アセトニトリルは含まれていない。

ほ乳動物細胞の細胞毒性及び遺伝毒性は、含臭素ハロ酢酸は塩素系のハロ酢酸より強かった³⁾。また、全有機臭素は全有機塩素よりも染色体異常誘発性が高く、低濃度であっても有機臭素化合物の生成に十分な注意を払う必要性が指摘されている⁴⁾。島しょの浄水中のハロ酢酸やハロア

セトニトリルの健康影響を評価するには、水質基準項目や水質管理目標設定項目にはない島しょの水道水中に多く含まれる含臭素ハロ酢酸、含臭素アセトニトリルを合わせて評価していく必要があると思われる。

3. 小笠原諸島と都区内の水道水濃度との比較

表4に今回の小笠原諸島浄水と都区内給水栓水のTOCと消毒副生成物濃度¹⁸⁾を比較した。小笠原諸島のTOCの平均値は、都区内給水栓濃度より2.6倍高く、都区内給水栓濃度の最高値よりも高かった。都区内給水栓水のハロ酢酸のデータは、水質基準項目の塩素系3種類のハロ酢酸と6種類の臭素を含むハロ酢酸の測定時期は異なるが、小笠原諸島の今回の総ハロ酢酸濃度の平均値は、都区内給水栓水の約3倍高かった。小笠原諸島で検出された臭素を含むハロ酢酸は、いずれも都区内給水栓水よりも高く、臭素を多く含むハロ酢酸、即ちジブromo酢酸が11.5倍、トリブromo酢酸が4.3倍以上、ジブromokloro酢酸が44倍高かった。トリハロメタンについては、小笠原諸島の浄水の平均値は、都区内給水栓濃度の平均値より総トリハロメタンが3.6倍、ブromोजiクロロメタンが2.3倍、ジブromokloroメタンが6.8倍及びブromoホルムが21倍高かった。また、ハロアセトニトリルの検出濃度はそれほど高くなかったが、臭素を含むハロアセトニトリルは、小笠原諸島の浄水の方が都区

内給水栓濃度より高い傾向であった。

東京都では利根川水系の浄水場から供給される水道水についてオゾンと生物活性炭を使った高度浄水処理を進め、消毒副生成物などの低減化等をはかっている。1994年と2006年¹⁹⁾を比較すると東京都区内の水道水のトリハロメタンは約40%減少した。小笠原諸島のトリハロメタン低減化対策は1983年から1985年に行なわれて以来トリハロメタン濃度は水質基準を超過しなくなったが、東京都の他の事業者の水道水と比較すると高濃度であり、今後、さらなる小笠原諸島の水道水質の向上を目指して、水道水中の消毒副生成物の低減化もさらに進めていく必要があると思われる。

ま と め

伊豆諸島 12ヶ所、小笠原諸島 2ヶ所、対照地域（奥多摩）3ヶ所、合計 17ヶ所の浄水場の原水と浄水についてハロ酢酸、トリハロメタン、ハロアセトニトリル、ハロアルデヒドの合計 21種類の消毒副生成物及びpH、濁度、色度、TOC、有機物等、UV260、臭化物イオンを測定した。

1) 浄水中の総ハロ酢酸は、伊豆諸島 ND-20 $\mu\text{g/L}$ 、小笠原諸島 29-74 $\mu\text{g/L}$ 、対照地域 ND-53 $\mu\text{g/L}$ であった。総トリハロメタンは、伊豆諸島 ND-23 $\mu\text{g/L}$ 、小笠原諸島 55-96 $\mu\text{g/L}$ 、対照地域 5-21 $\mu\text{g/L}$ であった。総アセトニトリルは、伊豆諸島 ND-2 $\mu\text{g/L}$ 、小笠原諸島 3-10 $\mu\text{g/L}$ 、対照地域 ND-1 $\mu\text{g/L}$ であった。抱水クロラールは、伊豆諸島 ND-3 $\mu\text{g/L}$ 、小笠原諸島 1-3 $\mu\text{g/L}$ 、対照地域 ND-3 $\mu\text{g/L}$ であった。総トリハロメタンと総アセトニトリルは、小笠原諸島の浄水場の濃度が最も高く、総ハロ酢酸も小笠原諸島の浄水場の濃度が高い傾向がみられた。水質基準が定められていない6種類の含臭素ハロ酢酸は、すべて小笠原諸島が最も高かった。水質基準が定められている消毒副生成物濃度は、すべて水質基準以下であったが、水質基準の50%を超えたのは、小笠原諸島の浄水の総トリハロメタンとブロモジクロロメタンであった。

2) 小笠原諸島の浄水場の原水は濁度、色度、TOC、有機物等、UV260が顕著に高く、浄水もTOC、有機物等、色度が高かった。原水の溶存有機物濃度が高いため消毒副生成物濃度も高いと考えられた。

3) 伊豆諸島及び小笠原諸島の浄水の消毒副生成物は、塩素系の消毒副生成物より臭素を含む消毒副生成物の方が顕著に多かった（小笠原諸島の総ハロ酢酸のうち含臭素ハロ酢酸 80-97%、含臭素トリハロメタン 89-100%）。島しょの原水はほとんど臭化物イオンを含んでおり、塩素消毒後にその濃度の減少が確認され、塩素消毒にともなって含臭素消毒副生成物が生成したと推定された。島しょの水道水中の消毒副生成物の健康影響を評価するためには、含臭素消毒副生成物を中心に評価する必要があると考えられた。

4) 小笠原諸島の浄水のTOCと総トリハロメタン濃度は、東京都内で最も高かった。総ハロ酢酸も東京都内で最も高いと推定された。

謝辞：試料の採取、資料収集などに協力いただいた島しょの水道担当者、東京都福祉保健局健康安全部環境衛生課水道係の方々に感謝します。

文 献

- 1) 東京都水道局：東京の水道，2008.
- 2) Clark, R. M., Thurnau R. C., Sivaganesen M. and Ringhand, P., *J. Environ. Eng.*, **127**, 493-501, 2001.
- 3) Plewa, M.J., Kargarioglu, Y., Vankerk, D. et al.: *Environ. Mol. Mutagen.* **40**, 134-142, 2002.
- 4) 越後信哉, 伊東禎彦, 宮川幸雄, 他: 環境衛生工学研究, **18**(3), 33-38, 2004.
- 5) 高橋保雄, 森田昌敏: 環境化学, **9**, 685-693, 1999.
- 6) 日本水道協会: 上水試験方法, 2001.
- 7) 厚生労働省: 厚生労働省告示第261号, 2003.
- 8) 高橋保雄, 森田昌敏: 分析化学より見た水道原水・水道水中の微量有機物及び塩素処理副生成物, 2008, 環境化学学会出版部, 茨城.
- 9) 国包章一, 伊藤雅喜, 秋葉道宏他: 8 藻類増殖制御の面から見た公共用水域の水質管理向上に関する研究, 陸水系の水環境の保全に関する研究 平成11年度, **8**, 1-46, 1999.
- 10) Wardlaw, V. E., Perry, R. and Graham, N. J. D., *J. Water Supply*, **40**(6), 335-345. 1991.
- 11) 伊東禎彦, 相沢貴子, 浅見真理, 他: ハロ酢酸類低減化処理技術, 水道協会雑誌, **74**, 28-44. 2004.
- 12) 栃本博, 小杉有希, 猪又明子, 他: 水環境学会誌, **30**, 387-395. 2007.
- 13) 東京都健康局地域保健部: 東京都の水道 平成15年版, pp89-92, 2004.
- 14) 芳賀秀寿, 三村秀一, 西垣進, 他: 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, 1983.
- 15) 三宅伸治, 寺島勝彦: 大阪市水道局水質試験所調査研究ならび試験成績, **49**, 12-14, 1998.
- 16) Peters, R.J.B., Erkelens, C., De Leer, E.W.B. et al.: *Water Research*, **25**, 473-477, 1991
- 17) Cowman, G. A. and Singer, P. C.: *Environ Sci Technol*, **30**, 16-24, 1996.
- 18) 東京都水道局: 水質年報 平成16年度.
- 19) 東京都水道局: 水質年報 平成6, 18年度.

Halogenated Disinfection By-products in Tap Water in the Islands, Tokyo

Hiroshi TOCHIMOTO*, Yuki KOSUGI*, Tsutomu KOWASE* and Kumiko YAGUCHI*

Twenty one disinfection by-products (trihalomethane, haloacetic acid, etc.) were measured in raw water and tap water in seventeen purification plants in the Izu Islands, the Ogasawara Islands and a reference area. The concentrations of total trihalomethanes and total haloacetic acids were ND-20 and ND-23 $\mu\text{g/L}$ in the Izu Islands, 29-74 $\mu\text{g/L}$ and 55-96 $\mu\text{g/L}$ in the Ogasawara Islands, and ND-53, and 5-21 $\mu\text{g/L}$ in the reference area, respectively. The concentration of disinfection by-products in tap water in the Ogasawara Islands was the highest of the 3 areas. The reason for this finding is that the concentration of organic mater in raw water in the Ogasawara Islands was also the highest of 3 areas. In order to estimate the health damage of disinfection by-products in tap water in the islands, we must estimate mainly brominated disinfection by-products.

Keywords: halogenated disinfection by-products, brominated disinfection by-products, tap water, haloacetic acid, trihalomethane, the Ogasawara Islands, TOC, bromide ion, haloacetonitrile, haloaldehyde

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