

多摩川の水および底質における 有機塩素化合物の分布

—多摩川河川水の塩素処理による有機ハロゲン化合物の生成とその前駆物質に関する研究—

1 9 8 8 年

鈴木 静 夫

東京理科大学薬学部教授

目 次

Abstract	1
要 旨	2
序 論	3
実験方法	5
1. 多摩川河川水の有機ハロゲン化合物の測定	5
2. モデル化合物水溶液への多摩川底質微生物の接種実験	8
3. モデル化合物の塩素処理と有機ハロゲン化合物の生成に関する実験	10
4. XAD樹脂による水中有機化合物の回収と分画実験	11
結果と考察	13
1. 予備実験：塩素処理により生成する有機ハロゲン化合物の量と組成	13
2. 多摩川河川水の有機ハロゲン化合物のバックグラウンド値	15
3. 多摩川河川水の有機ハロゲン化合物生成能の流域変動	17
4. 多摩川河川水の有機ハロゲン化合物生成能の季節変動	23
5. 有機ハロゲン前駆物質生成への多摩川底質中微生物の影響	26
6. 河川水のTOX, THMの生成に及ぼす塩素処理条件の影響	30
7. 多摩川河川水中の有機化合物およびモデル化合物の有機ハロゲン化合物生成特性	35
総 括	38
参考文献	39

Abstract

Since Rook has demonstrated that trihalomethanes (THMs) are produced during chlorination of river water, the presence of total organic halogen (TOX), in addition to THMs has been focused as very important water quality parameters in drinking water. In the present work water samples collected from the Tama River during May 1985 to September 1987 were determined for their concentrations and compositions of organic halogens after treated with chlorine under the conditions utilized for water renovation.

The ranges of THM and TOX formation potentials on chlorination of the river waters were from 2 to 160 $\mu\text{g}/\text{l}$ (mean value, 40 $\mu\text{g}/\text{l}$) and from 20 to 370 $\mu\text{g}/\text{l}$ (mean value, 140 $\mu\text{g}/\text{l}$) respectively. Higher concentrations of THMs and TOX and high ratios of brominated THMs to total THMs were found in chlorinated water samples collected from the midstream of the Tama River, as compared with those observed from the upstream. Furthermore, high concentrations of bromide ion (200-400 $\mu\text{g}/\text{l}$) were found for waters from two branches draining into the midstream of the Tama River.

The concentrations of both THMs and TOX in water samples taken from the Tama River and subsequently treated with chlorine increased during spring and summer, and decreased during fall and winter. Incubation tests of glucose, albumin and sodium stearate solutions with microorganisms separated from the bottom mud of the Tama River showed the increase in their THM and TOX formation potentials on chlorination and the dependence of the increase on the water temperatures. This result suggests the seasonal changes of the concentrations of THMs and TOX precursors present in the Tama River are caused by the seasonal variations of the water temperatures.

要 旨

ROOKが1974年に、河川水を塩素処理するとクロロホルム等のトリハロメタン（THM）が生成することを見出して以来、世界各国で水道水中のTHM濃度について多くの研究が行われた。我が国においても、1981年厚生省により水道水のTHM濃度を年平均値として 0.1mg/l とする暫定規制値が設けられた。その後THMは水道原水の塩素処理により生成する有機ハロゲンの一部にすぎないことがわかり、不揮発性の有機ハロゲン化合物を含めた全有機ハロゲン化合物（TOX）濃度を規制しようとする動きがある。

多摩川はかつては東京都の水道水源の7割を占めるほどであったが、高度成長期に汚濁が進行し、中流における上水道水源としての取水は1970年に停止されて現在に至っている。現在も水の需要は増大しており、多摩川を浄化する努力も続けられているが、中流における取水再開を考える場合、すでに述べた塩素処理に伴うTHMおよびTOX生成能を重要な水質指標として評価する必要がある。本研究では多摩川の上・中・下流に8つの採水地点を設け、塩素処理によるTHMおよびTOX生成能を測定して、その流域および季節変動を把握することを目的とした。

1985年5月～1987年9月まで、多摩川の8採水地点から得られた試料水を実際の浄水処理場で行う条件下で塩素処理（塩素の初濃度 10mg/l 、 $\text{pH}7$ 、 20°C 、24時間）したところ、THMとして $2\sim 160\mu\text{g/l}$ （平均 $40\mu\text{g/l}$ ）、TOXとして $20\sim 370\mu\text{g/l}$ （平均 $160\mu\text{g/l}$ ）が生成した。流域変動を見るとTHMおよびTOX生成能ともに上流で低く、中流で上昇し、下流まで高い値を保つことがわかった。また生成したTHMの組成をみると、中流において臭素を含むTHMの割合がかなり高いことがわかった。臭化物イオンの由来を追究するために中流および中流に流入する支流における臭化物イオン濃度を測定した結果、臭化物イオン濃度が異常に高い支流があることがわかった。

多摩川河川水のTHMおよびTOX生成能の季節変動をみるとTHM生成能、TOX生成能ともに春から夏にかけて上昇し、秋から冬にかけて低下する傾向がみられた。これは河川流量が夏に多く、冬に少ないことから考えられた結果と逆であった。微生物の有機物代謝による有機ハロゲン化合物前駆物質の生成がこの原因となっている可能性がある。河川水中有機物のモデル化合物溶液に多摩川底質から採取した微生物を接種し、THMおよびTOX生成能の変化を調べた。その結果、そのままではTHMおよびTOX生成能を示さないグルコース、ステアリン酸ナトリウムは微生物接種により、THMおよびTOX生成能を生じた。アルブミンはそのままでもTHMおよびTOX生成能を持つが、微生物接種によりTOX生成能は増大し、THM生成能は低下した。またグルコースについて微生物接種後の培養温度の影響を調べた結果、 10°C 、 20°C 、 30°C と温度が高いほどTHMおよびTOX生成能が増大してピークに達するのが早くなった。

以上のように多摩川におけるTHM生成能およびTOX生成能に関して基礎的なデータを得るとともに、有機ハロゲン化合物生成能の季節変動の要因を解明する手掛かりを得ることができた。

序 論

河川水等の水道原水に生育する病原微生物をコントロールし、水道水の衛生化学的な安全性を確保する上で、浄水処理における塩素処理は不可欠である。しかし1974年にROOK¹やBellar²らが、水道原水の塩素処理によりクロロホルム等のトリハロメタン(trihalomethane:THM)が生成することを報告して以来、このTHMの問題について多くの研究が行われてきた³⁻¹²。THMはガスクロマトグラフィーによって比較的容易に分析可能なため大きく問題にされてきたが^{13,14}、河川水等の塩素処理を行うとTHMよりも高濃度の不揮発性有機ハロゲン化合物が生成することが確認されている¹⁵⁻¹⁹。このためTHMだけでなく、多種類の有機ハロゲン化合物の量を測定する必要があるが、この指標として全有機ハロゲン(total organic halogen:TOX)が考え出された。TOXはTHMのような揮発性で低分子量の有機ハロゲン化合物だけでなく、高分子量の有機ハロゲン化合物をも含めた有機ハロゲン化合物の総量をハロゲン量として表すものであり、有機化合物による水の汚染度を表す重要な指標の一つといえる。

各国における飲料水中のTHMの水質基準を見ると米合衆国では総THMとして最大汚染度を100 $\mu\text{g}/\text{l}$ (給水栓で)、西ドイツでは25 $\mu\text{g}/\text{l}$ (浄水処理場からの送出時の値の年平均値)、WHO(世界保健機構)ではクロロホルムについてのみ30 $\mu\text{g}/\text{l}$ としている。日本では厚生省水道環境部長通知により年間平均値で100 $\mu\text{g}/\text{l}$ が制御目標値とされた。TOXとしての基準は日本および各国において現在は検討段階にある。

有機ハロゲン化合物はかつては天然には存在しなかった化合物であるため、生体に備わった解毒代謝系では処理されにくく、またその油脂親和性のために生体内に蓄積しやすい。これが有機ハロゲン化合物の毒性の基本となっている。水道水の塩素処理によって生成する有機ハロゲン化合物の毒性については、有機塩素化合物を中心にいくつか行われており、この中にはクロロホルムをはじめとして、動物実験で発癌性が認められた例もある²⁰。また原水には認められなかった変異原性が塩素処理された水道水中に見出されたことが報告されている^{21,22}。さらに塩素処理した水の変異原性は分子量の大きい不揮発性有機ハロゲン化合物の寄与が大きいとの報告があり^{23,24}、TOXを指標とする意義が認められる。また、臭化物質イオンを含む原水の塩素処理によって有機臭素化合物が生成することがわかっている²⁵⁻²⁸。有機臭素化合物は有機塩素化合物よりも変異原性が高いとの報告もあり²⁹、水道原水中に存在する臭化物質イオンに注目する必要がある。

多摩川は秩父山系笠取山を水源とし、山梨県、東京都および東京、神奈川の都県境を流下し東京湾に至る全長138kmの一級河川である。多摩川は水質が良好な羽村堰までの上流域、流域人口も多く、流入負荷量が大きく水質の悪い調布取水堰までの中流域、海水の希釈等により水質の比較的良好な下流域と大きく3つに分けられる。多摩川はかつては東京都の水道水源の7割を占めるほどであったが、高度成長期に汚濁が進行し、中流における上水道源としての取水は1970年に停止されて現在に至っている。現在も水の需要は増加しており、多摩川を浄化する努力も続けられ、ある程度の成果を上げている³⁰。しかし、中

流における上水道源としての取水再開を考える場合、すでに述べた塩素処理に伴うTHMおよびTOX生成能を重要な水質指標として評価する必要がある。本研究では多摩川河川水の塩素処理によるTHMおよびTOX生成能を測定して、その流域および季節変動を把握し、その要因を追究することを目的として実験した。

1985年12月～1987年9月まで、多摩川の上・中・下流の8採水地点から得られた試料水を実際の浄水処理場で行う条件下で塩素処理（塩素の初濃度 10mg/l 、 $\text{pH}7$ 、 20°C 、24時間）したところ、THMとして $2\sim 160\ \mu\text{g/l}$ （平均 $40\ \mu\text{g/l}$ ）およびTOXとして $20\sim 370\ \mu\text{g/l}$ （ $140\ \mu\text{g/l}$ ）が生成した。流域変動を見るとTHMおよびTOX生成能ともに上流で低く、中流で上昇し、下流まで高い値を保つことがわかった。また生成したTHMの組成をみると、中流において臭素を含むTHMの割合がかなり高いことがわかった。そこで中流および中流に流入する支流における臭化物イオン濃度を測定した結果、臭化物イオン濃度が異常に高い支流があることがわかった。

多摩川河川水のTHMおよびTOX生成能の季節変動をみると、THM生成能、TOX生成能ともに春から夏にかけて上昇し、秋から冬にかけて低下する傾向がみられた。これは河川流量が夏に多く、冬に少ないことから考えられた結果と逆であった。微生物による有機化合物の代謝による有機ハロゲン化合物前駆物質の生成がこの原因となっている可能性がある。河川水中有機物のモデル化合物溶液に多摩川底質から採取した微生物を接種し、THMおよびTOX生成能の変化を調べた。その結果、そのままではTHMおよびTOX生成能を示さないグルコース、ステアリン酸ナトリウムは微生物接種により、THMおよびTOX生成能を生じた。アルブミンはそのままでもTHMおよびTOX生成能を持つが、微生物接種によりTOX生成能は増大し、THM生成能は低下した。またグルコースについて微生物接種後の培養温度の影響を調べたところ、 10°C 、 20°C 、 30°C と温度が高いほど、THMおよびTOX生成能が増大してピークに達するのが早くなった。

以下、本研究で得られた、これらの結果の詳細について記述する。

実験方法

1. 多摩川河川水の有機ハロゲン化合物の測定

1-1 試料採取

TOX測定のための試料水はFig. 1に示した多摩川の8地点から1985年5月9日, 1985年12月3日, 1986年4月9日, 7月3日, 10月8日, 1987年2月19日, 5月7日, 7月10日, 9月30日の9回採取した。試料水はポンプ式採水器を用いて河川中央の中層水を採取した。採取した試料水は微生物による分解を避けるため, メンブランフィルター(孔径: $0.45\mu\text{m}$) 濾過し, 分析まで5°Cで保存した。臭化物イオン測定のための支流の試料水は, 1987年6月26日と9月30日に同様にして採取保存した。また, THM測定のための試料水は10mlを容量15mlのバイアルびんに採取し, テフロンびきのセプタムとアルミキャップで直ちに密封した。バイアルびんは倒立させた状態で実験室まで運んで分析した。

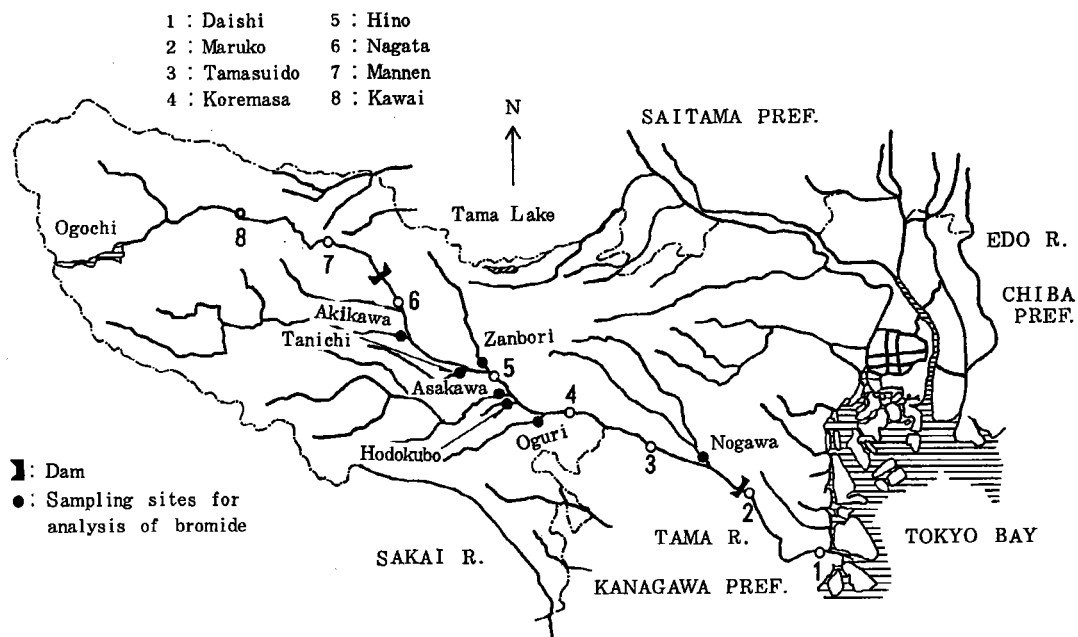


Fig. 1. Location of the sampling sites in the Tama River.

1-2 河川水試料の塩素処理と抽出

1-2-1 試薬

塩酸（特級）	： 半井化学
水酸化ナトリウム（特級）	： 関東化学
次亜塩素酸ナトリウム溶液	： 半井化学
ヘキサン（残留農薬試験用）	： 関東化学
亜硫酸ナトリウム（特級）	： 和光純薬
無水硫酸ナトリウム（特級）	： 関東化学

1-2-2 塩素処理

特に述べないかぎり、塩素処理は次の条件で行った。試料水は、1N HCl または 1N NaOH を加えて pH7 に調製し、容量 1 l のガラス容器で塩素処理を行った。塩素処理は約 10% の NaOCl 溶液を遊離残留塩素として 10 mg/l となるように加え、24 時間 マグネチックスターラーで攪拌することによって行った。反応停止は 3% Na₂SO₃ 溶液 3 ml を加えて行った。THM 生成測定のための塩素処理はバイアルびん中で同様にして行った。

1-2-3 ヘキサン抽出

塩素処理した試料水の半分（500 ml）を 1 回につき 25 ml のヘキサンの 2 回抽出した。この抽出液を無水 Na₂SO₄ で脱水してロータリーエバポレーターを用いて低温（40℃以下）で 2 ml に濃縮した。このヘキサン抽出液を TOX 計および ECD-ガスクロマトグラフで分析した。

1-3 有機ハロゲン化合物の分析

1-3-1 試薬

活性炭（TOX 測定用）	： 三菱化成
硝酸カリウム（特級）	： 関東化学
揮発性有機ハロゲン化合物の混合物（CHCl ₃ 2mg/l, CHBrCl ₂ 1mg/l, CHBr ₂ Cl 4mg/l, CHBr ₃ 20mg/l, CCl ₂ =CHCl 0.5mg/l, CCl ₂ =CCl ₂ 0.2mg/l, CCl ₃ -CH ₃ 0.1mg/l）のメタノール溶液	： 関東化学
有機塩素系農薬（ γ -BHC, Heptachlor, Aldrin, DDT）	： Spelco
メタノール（残留農薬試験用）	： 関東化学

1-3-2 TOX の測定

試料水中の TOX は三菱化成の TOX 分析計 TOX-10 を用いて、活性炭-マイクロクロメトリー法によって分析した。試料水を活性炭 40 mg を詰めたガラスカラムを 2 本直列に連結したものに 3 ml/min の流速で通した。活性炭に残った塩化物イオン Cl⁻ を除去するために、さらにカラムに 0.08 M KNO₃ 溶液 8 ml を通した。カラムから取り出した活性炭を酸素気流中 850℃ で燃焼させ、生成した HCl

をマイクロクロメトリーによって有機塩素として定量した検出限界は約 $5 \mu\text{g}/\text{l}$ であった。ヘキサン可溶性ハロゲン (n-hexane extractable halogen: EOX) はヘキサン抽出液を石英ガラス製サンプルポートに一定量とり、ヘキサンを蒸発させた後に活性炭法と同様に測定した。この方法の検出限界は約 $2.5 \mu\text{g}/\text{l}$ であった。

1-3-3 ECD-ガスクロマトグラフグラフィー

ECD-ガスクロマトグラフィーは日立 263-30 ECD (^{63}Ni 10mCi) 付きガスクロマトグラフで行った。操作条件は以下のものである。

① 揮発性有機ハロゲン化合物の分析 (ヘッドスペース法)

カラム: ステンレスカラム (2m×1mm I.D.), 充填剤: 10% Silicone DC-200/Gas Chrom Q (80-100 mesh), カラム温度: 85℃, キャリアガス: N_2 (25ml/min)

注入口および検出器の温度: 260℃

揮発性有機ハロゲン化合物の混合物の標準溶液はメタノール溶液を、蒸溜水を煮沸後冷却したもので希釈して用意した。

② ヘキサン抽出液の分析

カラム: ガラスカラム (2m×3mm I.D.), 充填剤: 3% Silicone OV-17/Chromosorb W AW DMCS (60-80 mesh), カラム温度: 200~240℃ (昇温: 2℃/min),

キャリアガス: N_2 (50ml/min), 注入口および検出器の温度: 260℃

クロマトグラムの保持時間とピーク面積の検出には日立 D-2000 クロマトインテグレーターを使用した。有機塩素系農薬は標準溶液を同じ条件で測定したものと保持時間を比較して同定した。標準溶液は有機塩素系農薬をメタノールで必要な濃度に希釈して製した。

1-4 臭化物イオンの分析

試料水中の臭化物イオン濃度の測定は檜崎らの報告したヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法による水中臭化物イオンの微量分析法³¹によって次のように行った。

1-4-1 試薬

クエン酸 (特級)	: 関東化学
過マンガン酸カリウム (特級)	: 関東化学
二酸化マンガン (特級)	: 半井化学
臭化ナトリウム (特級)	: 関東化学

1-4-2 操作

- ① 臭化物イオンを $0.3 \mu\text{g}/\text{l}$ 以上含む試料水 40ml を容量 50ml のバイアルびんにとり、蒸発乾固させた後、室温まで放冷する。
- ② 0.01% (W/V) クエン酸溶液 0.3ml および 0.5% (W/V) 過マンガン酸カリウム溶液を加える。

- ③ 二酸化マンガン・硫酸懸濁液 (MnO_2 100mg in 4N H_2SO_4 10ml) 1ml を加えて密封し、室温で15分間放置する。
- ④ 15分後開封し、速やかに5N NaOH 1.5ml を加えて密封し、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温水槽中に40分間放置する。
- ⑤ 気層をガスタイトシリンジで採取し、1-3-3の①に従ってECD-GCで分析し、プロモホルムのピーク面積を求める。別に臭化物イオン標準溶液 (NaBr 溶液) を用いて作製した検量線から、試料水中の臭化物イオン濃度を算定した。

2. モデル化合物水溶液への多摩川底質微生物の接種実験

2-1 多摩川底質の採取

1987年9月30日、多摩水道橋下の多摩川底質をエクスマンバージ式採泥器を用いて採取し、滅菌したガラス容器に納め、 5°C で保存した。

2-2 接種に用いる微生物培養³²

2-2-1 試薬

Bacto nutrient broth	: Difco Laboratory
尿素 (特級)	: 半井化学
リン酸水素二カリウム (特級)	: 関東化学
硫酸アンモニウム (特級)	: 半井化学

2-2-2 操作

- ① 下記の培地³³ を200mlの三角フラスコ6個に100mlずつ分注し、オートクレーブで滅菌する。このフラスコの1つに多摩川底質1gを加え、 20°C で培養する。24時間後、培養液1mlを採り、新しい培地に移植する。この操作を5回繰り返す。
- ② 培地 A 133mlとB 333mlを合わせて蒸溜水を加えて1ℓとしたものを用いた。
- A: Bacto nutrient broth 8.0gと尿素0.5gを蒸溜水に溶かして1ℓとする。
- B: K_2HPO_4 6.08gと $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 8.0gを蒸溜水に溶かして1ℓとする。

2-3 微生物接種

2-3-1 試薬

グルコース	: 関東化学
アルブミン (卵製)	: 関東化学
ステアリン酸ナトリウム	: 小宗化学薬品

リン酸二水素カリウム（特級）	： 関東化学
リン酸水素二ナトリウム 12 水塩（特級）	： 関東化学
塩化アンモニウム（特級）	： 関東化学
硫酸マグネシウム 7 水塩（特級）	： 和光純薬
塩化カルシウム（特級）	： 関東化学
塩化第二鉄 6 水塩（特級）	： 関東化学

2-3-2 操作

① 蒸留水に J1S 無機培地（BOD 測定用）各 3 ml を加え 1 l としたものを容量 1 l の坂口フラスコに入れた。これに試験する化合物を 100mg/l となるように加えた。さらに接種用微生物培養液 5 ml を加え、所定の温度でマグネチックスターラーでよく攪拌しながら培養した。対照実験として微生物を加えないで同様の操作を行った。

② J1S 無機培地（BOD 測定用）それぞれ蒸留水に溶して 1 l とする。

A : K_2HPO_4 2.575g, KH_2PO_4 8.5g, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 4.46g, NH_4Cl 1.7g

B : $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 2.25g

C : $CaCl_2$ 2.75g

D : $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.25g

2-4 DOC, TOX 生成能, THM 生成能の分析

微生物接種直後と所定時間経過後に培養液を 100ml ずつ採取し、メンブランフィルター（孔径：0.45 μm ）濾過後、DOC, TOX 生成能, THM 生成能の分析に供した。ここで微生物接種実験の結果は、培養液に微生物のみを加えて同様に実験して得た値を差し引いて補正した。対照実験の結果は、培養液に何も加えずに同様の実験をして得た値を差し引いて補正した。

2-4-1 DOC の測定

全有機炭素計 TOC-10B（島津製作所製）に試料溶液の一定量を注入し、全炭素（total carbon: TC）と無機炭素（inorganic carbon: IC）を測定し、TC の値から IC の値を差し引いて得た値を DOC の値とした。

2-4-2 TOX 生成能, THM 生成能の測定

試料水 50ml に NaOCl 溶液を塩素として 10mg/l となるように加え、20℃ で反応させた。24 時間後 3% Na_2SO_3 溶液 0.2ml を加えて反応を停止させ、TOX を測定した。THM 生成能の測定のためには容量 15ml のバイアルびんに 10ml の試料水を入れ、0.2N NaOH 溶液で pH9 に調整し、テフロンびきセプタムとアルミキャップで密封した。これに NaOCl 溶液を塩素濃度 10mg/l となるようにマイクロシリンジで注入後よく振り混ぜ 20℃ で反応させた。24 時間後、ヘッドスペース法により THM を分析した。

3. モデル化合物の塩素処理と有機ハロゲン化合物の生成に関する実験

3-1 試薬

フミン酸	: FulKa
カゼイン	: Oxoid Limited
アラニン	: 半井化学
トリプトファン	: 関東化学
フルクトース	: 関東化学
サッカロース	: 和光純薬
ラクトース	: 関東化学
でんぷん	: 半井化学
グリコーゲン	: 半井化学
グルコサミン	: 東京化成工業
オレイン酸	: 半井化学
リノール酸	: 半井化学
リノレン酸	: 東京化成工業
アラキドン酸	: 半井化学
パルミチン酸	: 関東化学
ステアリン酸	: 東京化成工業
トリオレイン	: 半井化学
トリリノレイン	: 半井化学
トリリノレニン	: 半井化学
トリパルミチン	: 東京化成工業
トリステアリン	: 東京化成工業
コレステロール	: 関東化学

3-2 操作

0.1M KH_2PO_4 と 0.05M NaB_4O_7 を用いて pH 5, 7, 9 の緩衝液を調製した。緩衝液それぞれ 200ml にモデル物質を TOC として 10mg/l となるように加え、 NaOCl 溶液を塩素濃度として 10mg/l となるように加えた。20℃ の恒温槽中で、マグネチックスターラーによって攪拌して反応させ、24 時間後に 3% の Na_2SO_3 溶液 0.6ml を加えて反応を停止した。THM 生成能測定のための塩素処理は次のように行った。各緩衝液にモデル物質を TOC として 10mg/l となるように加えたものを 10 ml ずつ容量 15 ml のバイアルびんに入れた。これをテフロンびきのセプタムとアルミキャップで密封し、マイクロシリンジ

でNaOCl溶液を塩素濃度として10mg/lとなるように加えて、よく振り混ぜた後、20℃の恒温槽中で反応させた。24時間後、ヘッドスペース法によりTHMを分析した。

4. XAD樹脂による水中有機化合物の回収と分画実験

4-1 試薬

XAD-2 (polystyrene-divinylbenzen resins)	: 米国ローム・アンド・ハース社
XAD-7 (methyl acrylate ester resins)	: 米国ローム・アンド・ハース社
アセトン (残留農薬試験用)	: 関東化学
エチルエーテル (残留農薬試験用)	: 関東化学
ほう砂 (特級)	: 関東化学

4-2 XAD樹脂による水中有機化合物の回収

Fig. 2のように、内径2cm、長さ60cmのガラスカラムにXAD-2、XAD-7を乾燥時の容量でそれぞれ100ml、50ml詰めた。使用に先立って両樹脂とも、ヘキサン-アセトン混液(85:15)で、ソックスレー抽出器を用いて、24時間洗浄した。このカラムに試料水200lを20ml/minの流速で通した。通水後XAD-2、XAD-7を減圧デシケーター中で別々に乾燥させた。乾燥したXAD-2、XAD-7をヘキサン-アセトン混液(85:15)で24時間ソックスレー抽出し、有機化合物を回収した。回収した有機化合物はソックスレー抽出器の受け器中で乾燥後、秤量し、直ちにエーテルに溶解してそれぞれ10mlとした。

4-3 XAD樹脂から回収した有機化合物の分画

XAD樹脂から回収した有機化合物の分画は丸岡らの方法³⁴により、Fig. 3に示すスキームに従って行った。

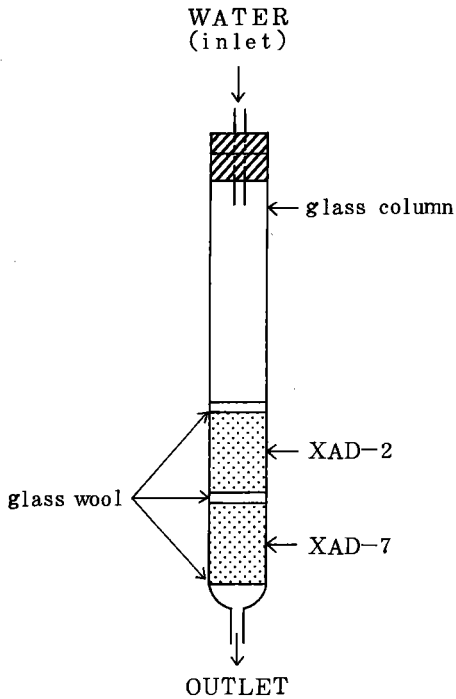


Fig. 2. Configuration of XAD column used for absorbing organic substance in water sample collected from the Tama River.

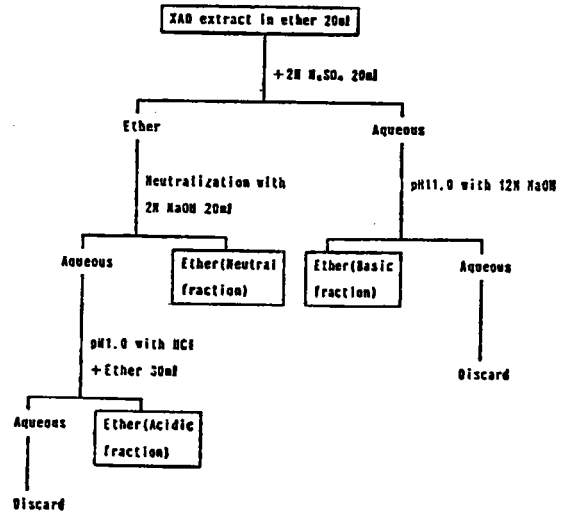


Fig. 3. Fractionation scheme for XAD extract.

4-4 XAD樹脂から回収した有機化合物の塩素処理

XAD から回収した有機化合物とその分画試料の塩素処理は次のように行った。0.1M KH_2PO_4 と 0.05M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を用いて製した pH7 の緩衝液 200ml に試料エーテル溶液を試料濃度が 10mg/l となるように加えた。NaOCl 溶液を塩素濃度が 10mg/l となるように加え、20℃ の恒温槽中でマグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。24 時間後に、3% Na_2SO_3 0.6ml を加えて反応を停止した。これを TOX の測定に供した。

結果と考察

1. 予備実験：塩素処理により生成する有機ハロゲン化合物の量と組成

河川水中の溶存有機化合物と塩素との反応に関する実験を始めるに当たって、まず塩素処理した試料水と無処理の試料水の揮発性有機ハロゲン化合物 (pergeable organic halogen: POX) および全有機ハロゲン (total organic halogen: TOX) の濃度をガスクロマトグラフと TOX 計で測定した。浄水処理の条件で塩素処理した 1985 年 5 月 9 日の多摩川試料水の POX および TOX の濃度の測定結果を Table 1 に示した。ヘッドスペース・ガスクロマトグラフィーによって、塩素処理前後ともに、POX は主としてトリハロメタン (trihalomethane: THM) からなることがわかった。この調査において、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1, 1, 1, -トリクロロエタンも試料水中に検出されたが濃度は塩素処理後でも $1.5 \mu\text{g}/\text{l}$ 未満とかなり低かった。塩素処理した多摩川試料水の THM 濃度は地点により異なり $26 \sim 96 \mu\text{g}/\text{l}$ であった。この結果は米合衆国³⁵⁻³⁹、西ヨーロッパ⁴⁰⁻⁴³ および他の国々^{44, 45} の報告と一致する。塩素処理による THM 濃度の増加すなわち THM 生成能 (THM formation potential: THMFP) が最も高かったのは多摩川の地点 4 (是政橋下)、最も低かったのは地点 7 (万年橋下) である。

Table 1

Distribution of purgeable (POX) and total organic halogen (TOX) in water samples collected from the Tama river on May 9, 1985 before and after treatment with hypochlorite (initial chlorine concentration 10mg/l) at 20°C for 24h.

Sampling station No.	Concn.($\mu\text{g}/\text{l}$) of POX			Concn.($\mu\text{g}/\text{l}$) of TOX			$(\Delta\text{POX}/\Delta\text{TOX}) \cdot 100$
	Before	After	ΔPOX	Before	After	ΔTOX	
1 Daishi(3.8km)*	4	90	86	45	344	299	28.7
2 Maruko(14km)	2	75	73	38	417	369	26.1
3 Tamasuido(25km)	4	89	85	35	326	291	29.2
4 Koremasa(34km)	5	96	91	31	324	293	28.1
5 Hino(43km)	2	47	45	45	361	316	14.3
6 Nagata(54km)	4	26	22	35	323	288	7.5
7 Mannen(64km)	2	26	24	34	146	112	17.1
8 Kawai(78km)	3	34	31	25	160	135	22.9

*Distance from the river mouth.

Fig. 4 に示したように、塩素処理により多摩川試料水中に生成したTHMの組成は地点によって異なることがわかった。通常、塩素処理された水道水はクロロホルムを他のTHMに比べて高濃度に含む^{35,36,44,45}。今回の調査結果から多摩川の地点3～6の試料水は塩素処理することにより、かなり高濃度の臭素化THM (brominated-THM: Br-THM) が生成していることがわかる。

塩素処理した多摩川試料水のTOX濃度は地点によって異なり、146～417

μg/lであった。この値は塩素処理しない試料水の4～11倍である (Table 1)。塩素処理によるTOX濃度の増加すなわちTOX生成能 (TOX formation potential: TOXFP) が相対的に高かったのは地点5 (日野橋下) で、逆に低かったのは地点7であった。多摩川の地点3 (多摩水道橋下)～6 (永田橋下) の試料水にみられた高濃度のTOX前駆物質は産業排水と家庭排水に由来すると考えられる。近年、THM生成の問題に多大な注意が払われているが、THMは塩素処理した飲料水中のTOXの一部にすぎない。Table 1から、塩素処理によって多摩川試料水中にTHMの3.5～13倍のTOXが生成することがわかる。それゆえ、塩素処理した飲料水においてTHM生成よりもTOX生成を重視すべきである。

以上のような有機ハロゲン化合物生成能の流域変動をより確実に把握するとともに、季節変動をも明らかにするために以下の2, 3, 4のような実験を行った。Fig.1に示した多摩川の8地点において、試料水の採取を1985年12月3日から1987年9月30日まで8回行った。この試料水について塩素処理前後のTOXおよびTHMの濃度を測定し、TOXFPとTHMFPを求めた。また、臭化物イオン測定のため、多摩川の中流域および多摩川本流に流入する支流の水を1987年5月7日、6月26日、7月10日、9月30日採取し、実験した。

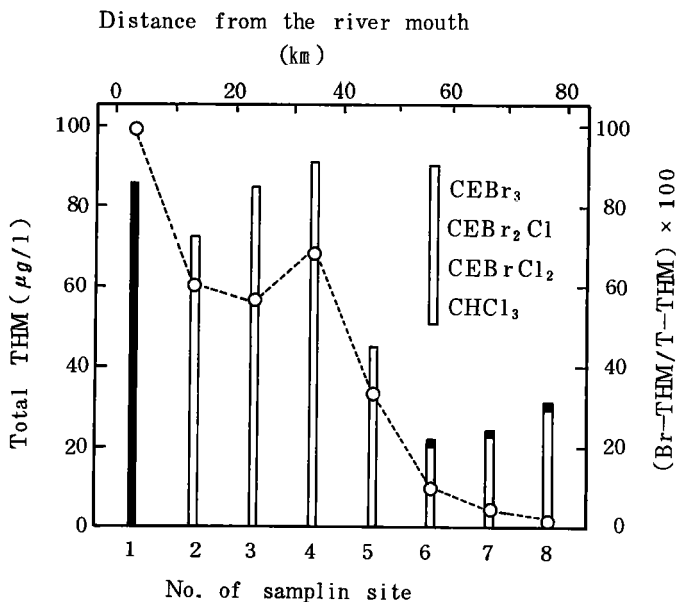


Fig. 4. Distribution of trihalomethanes (THMs) and the ratio of brominated THMs to total THMs formed during chlorination (initial chlorine concentration 10mg/l, 20°C, 24h and pH7) of water samples collected from the Tama River.

2. 多摩川河川水の有機ハロゲン化合物のバックグラウンド値

多摩川河川水のTTHMとTOXの濃度の流域変動を1985年12月から1987年7月までの7回の調査についてFig. 5とFig. 6に示した。多摩川河川水中にはTTHMとして検出限界以下の濃度から $20 \mu\text{g/l}$ 、TOXとして $7 \sim 50 \mu\text{g/l}$ の有機ハロゲン化合物が含まれていることがわかった。各地点ごとに7回の調査の平均値をTable 2に示した。これを見るとTTHMおよびTOX濃度はともに地点7でそれぞれ $2.6 \mu\text{g/l}$ 、 $13.8 \mu\text{g/l}$ と最も低い値を示した。TTHM濃度は他の地点

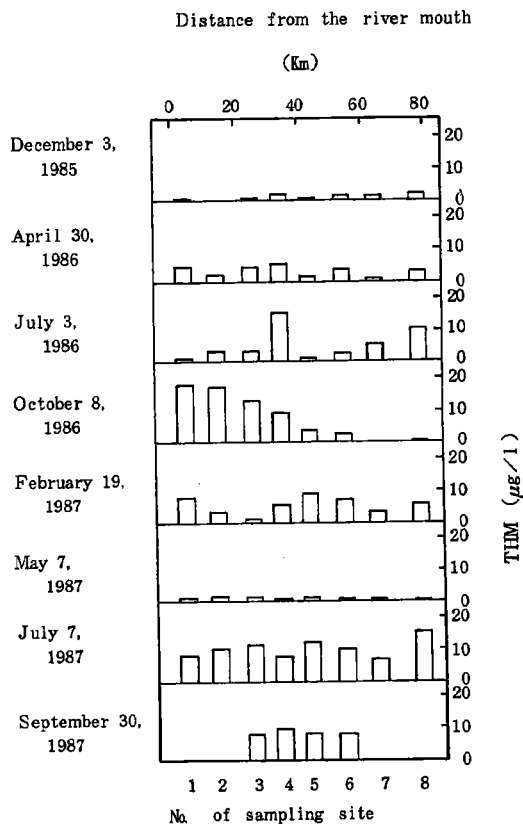


Fig. 5. Distantial variation in Total-TTHM levels in water samples collected from the Tama River for 8 sampling periods during Dec. 1985-Sep. 1987.

Table 2

Average values of TTHM concentration and TOX of 7 times of sampling (Dec. 3, 1985—Jul. 10, 1987) at 8 sampling stations.

Sampling station	No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Average value of TTHM ($\mu\text{g/l}$)		6.0	5.7	5.1	6.6	4.2	4.1	2.6	5.3
S.D.*		6.1	6.2	5.2	4.8	4.6	3.5	2.7	5.6
Average value TOX ($\mu\text{g/l}$)			51.1	27.9	28.6	37.7	31.7	13.8	23.4
S.D.			59.3	9.1	10.2	21.3	25.7	7.1	13.6

*standard deviation.

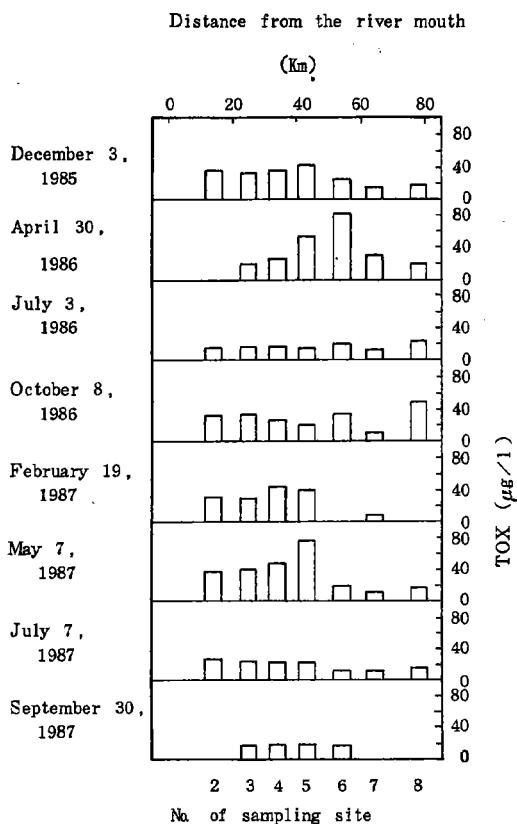


Fig.6. Distantial variation in TOX levels in water sampes collected from the Tama River in 8 sampling periods during Dec. 1985-Sep. 1987.

Table 3

Average values of TTHM concentration of 8 sampling stations and average values of TOX concentration of 7 sampling stations (2-8).

Date of sampling	Dec.3, 1985	Apr.30, 1986	Jul.8, 1986	Oct.8, 1986	Feb.19, 1987	May 7, 1987	Jul.10, 1987
Average value of TTHM ($\mu\text{g}/\text{l}$)	1.0	3.1	5.3	8.0	5.5	1.2	10.4
S.D.*	0.8	1.5	5.0	7.4	2.8	0.6	2.7
Average value of TOX ($\mu\text{g}/\text{l}$)	29.0	58.8	17.0	29.0	26.2	36.0	18.6
S.D.	9.5	60.3	4.5	12.3	12.2	22.6	6.5

*standard deviation.

では4.1～6.6 $\mu\text{g}/1$ の間で大きな差は見られなかった。TOX濃度は地点2(丸子橋下)から地点6の間で見られた27.9～51.1 $\mu\text{g}/1$ という値に比べて、地点8(川井)において23.4 $\mu\text{g}/1$ という、地点7に次いで低い値を示した。総じて有機ハロゲン化合物濃度は上流において低いといえるが、上流でも有機ハロゲン化合物が排出されていることがわかる。これは上流に点在する住宅の排水および農業排水によるものと思われる。また、THMとTOXの濃度の季節変動を見るために各回の調査について全地点の平均値をTable 3に示した。THM濃度は1.0～10.4 $\mu\text{g}/1$ の間であり、流域変動よりも変動幅が大きかった。TOX濃度の変動幅は流域変動の幅とあまり変らなかった。THMおよびTOX濃度の季節変動には、はっきりした特徴は見られなかった。

3. 多摩川河川水の有機ハロゲン化合物生成能の流域変動

3-1 THMFPPおよびTOXFPの流域変動

THMFPPとTOXFPの流域変動の7回にわたる調査結果をそれぞれFig. 7とFig. 8を示した。THMFPPは上流の地点7と8で低く、中流の地点6あるいは5から上昇して下流まで高い値を保つパターンが多い。1986年の4月、7月、10月、1987年の7月がそうである。TOXFPについても同様な傾向が1986年4月、7月、10月、1987年5月、7月にみられる。Table 4に1985年12月から1987年7月まで7回の調査のTHMFPPとTOXFPの各地点における平均値を示した。またこれを東京都の発表による多摩川のBODの1986年度平均値⁴⁶とともにFig. 9に示した。2つの堰すなわち田園調布堰、羽村堰がそれぞれ多摩川の地点2と地点3の間、地点6と地点7の間に存在する。これにより多摩川は上・中・下流の3つに分けられる。中流においては、比較的汚染した水が地点6付近に流入する秋川の清水によって希釈されるが、地点3～5近くの浅川、野川の流入によって、産業排水および家庭下水の処理水が流入し、再びひどく汚染される。この結果、多摩川のBODは上流部は0.8～1.9 $\text{mg}/1$ 、中流部は3～6 $\text{mg}/1$ 、下流部は海水による希釈のため3 $\text{mg}/1$ 程度となっている。THMFPPを見ると上流部の地点7、8で22 $\mu\text{g}/1$ 程度、中流においては地点4で45.4 $\mu\text{g}/1$ まで上昇し、下流の地点2では28.6 $\mu\text{g}/1$ まで下がった。最下流地点1(大師橋下)で96.6 $\mu\text{g}/1$ に上昇したのはTHMの大部分が分子量がTHM中最も大きいブromoホルムであるためである。TOXFPを見るとTHMFPPと同様の傾向を示していることがわかる。上流の地点7、8では110 $\mu\text{g}/1$ 程度であったのが中流の地点5では200 $\mu\text{g}/1$ 近くまで上昇し、下流の地点2では131.8 $\mu\text{g}/1$ まで下がっている。このように、THMFPPおよびTOXFPの流域変動はBODと同様の傾向を示した。THMFPPとTOXFPはBODで表される多摩川河川水の汚染を反映していると考えられる。

Table 4

Average values of THM formation potentials (THMFP) and TOX formation potentials (TOXFP) on chlorination (initial chlorine concentration 10mg/l, 20C, 24h and pH7) of water samples collected from the Tama River of 7 times of sampling (Dec. 3, 1985 — Jul.10, 1987) at each samling station.

Sampling station	No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Average value of TTHMFP (µg/l)		96.6	28.6	39.7	45.4	38.2	26.7	22.0	22.7
S.D.*		40.9	24.7	40.9	35.5	31.6	24.7	5.4	6.8
Average value of TOXFP (µg/l)			131.8	164.0	163.5	194.5	117.7	114.3	109.3
S.D.			116.1	102.0	104.0	118.4	95.9	77.3	64.6

*standard deviation.

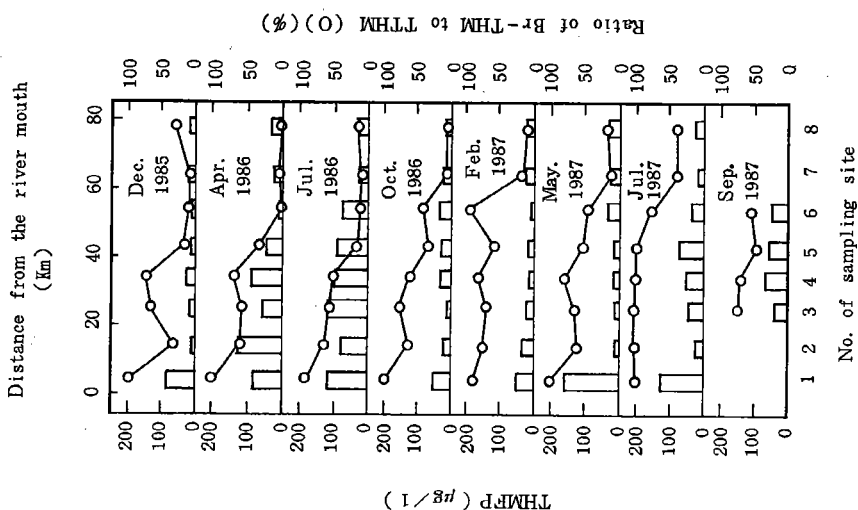


Fig. 7. Distantial variation in THM formation potentials (THMFPs) and the ratio of brominated THMs (Br-THMs) to total THMs formed during chlorination (initial chlorine concentration 10mg/l, 20 C, 24h and pH7) of water samples collected from the Tama River for 8 sampling periods during Dec. 1985—Sep. 1987.

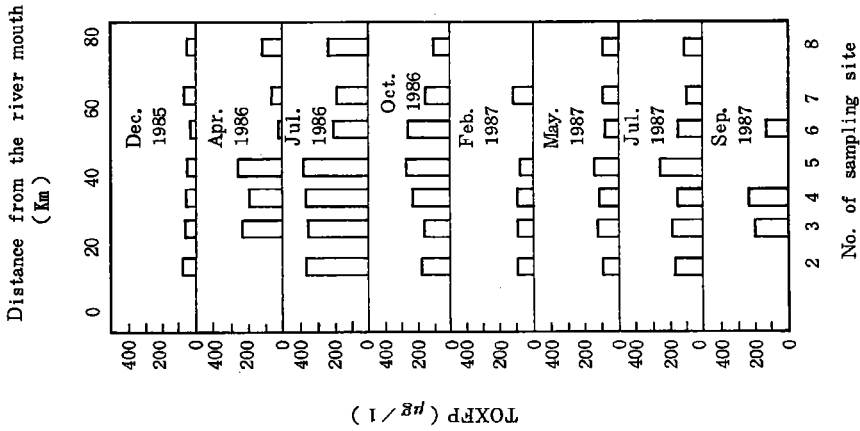


Fig. 8. Distal variation in TOX formation potentials (TOXFPs) during chlorination (initial chlorine concentration 10 mg/l , 20C , 24 h and $\text{pH}7$) of water samples collected from the Tama River for 8 sampling periods during Dec. 1985–Sep. 1987.

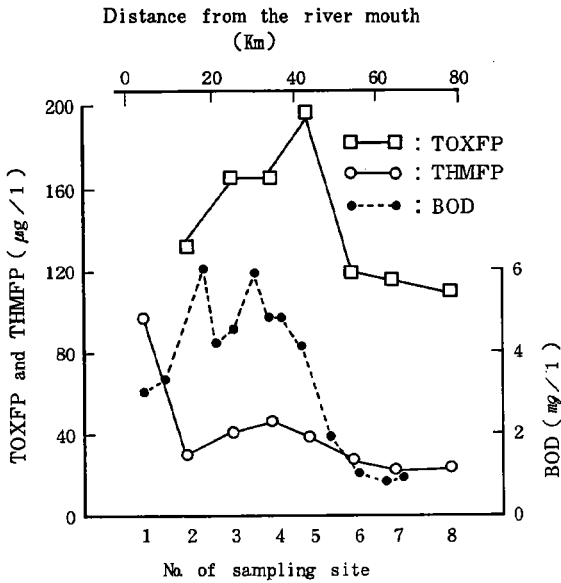


Fig. 9. Distal changes of TOXFPs and THMFPS on chlorination (initial chlorine concentration 10 mg/l , 20C , 24 h and $\text{pH}7$) of water samples collected from the Tama River (Dec. 1985–Jul. 1987) and BOD of water samples collected from the Tama River (Apr. 1986–Mar. 1987). The plots are average values.

3-2 ヘキサン可溶有機ハロゲン化合物の流域変動

試料水のヘキサン抽出液をガスクロマトグラフとTOX計で分析した。塩素処理（塩素濃度 10mg/l 、 20°C 、1時間）した試料水と塩素処理しない試料水それぞれのヘキサン抽出液のガスクロマトグラムをFig. 10に示した。ヘキサン抽出液のガスクロマトグラム上に、ECD (electron capture detector : 電子捕獲型検出器) で検出できる化合物が少なくとも30種以上見出だされた。ガスクロマトグラフに注入する前にヘキサン抽出液中の硫黄は除去した。従って、Fig. 10のクロマトグラムに現れたピークに対応する化合物の大部分は有機ハロゲン化合物であると思われる。

数種類原の有機塩素系農薬すなわち γ -BHC、ヘプタクロル、アルドリン、ディルドリンが試料水中に存在することが確認されたが、その濃度はかなり低かった ($0.5\ \mu\text{g/l}$ 未満)。これらの農薬のほかは、クロマトグラム上の有機ハロゲン化合物1つ1つを同定することはしなかった。構成が複雑で、個々の濃度が低かったからである。そこでクロマトグラム上に現れた化合物のピーク総面積を測定し、これと同じピーク面積を同条件のクロマトグラム上に示すアルドリンの濃度で試料水中の有機ハロゲン濃度を示した（このようにして算出した有機ハロゲン濃度を chromatographiable organic halogen: COX とする）。Fig. 10の

クロマトグラム上にみられる有機ハロゲン化合物のピーク総面積は下流の地点へいくほど増大する傾向を示した。地点2~7のクロマトグラム上に認められる有機ハロゲン化合物濃度は地点8の試料水に比べて1.5~2.5倍の値となった。これは産業排水と家庭下水を処理した水が河川水中に流入したとして説明できる。しかし、河口に近い地点1（大師橋下）の試料水は地点3~6の試料水に比べてピーク数も少なく、ピーク

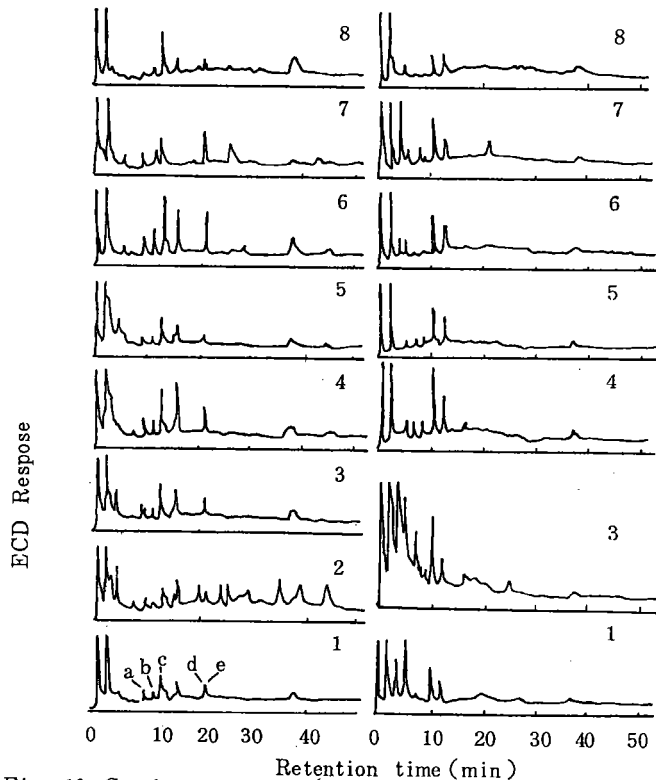


Fig. 10. Gaschromatograms (electron-capture detection) of n-hexane extracts of water samples collected from the Tama River. Before(left) and after(right) treatment with hypochlorite (initial chlorine concentration 10mg/l) at 20°C for 1h at neutral pH.

a = γ -BHC; b = Heptachlor; c = Aldrin; d = Dieldrin; e = DDT.

面積も少なかった。この現象は汚染水が海水によって希釈されたためと解釈できる。さらにFig.10のヘキサン抽出液のクロマトグラムから塩素処理前後で河川水中の有機ハロゲン化合物の構成が大きく異なることがわかる。塩素処理前に試料水中に存在した、保持時間の長いいくつかの化合物は塩素処理後に消失し、保持時間の短い有機ハロゲン化合物が現れた。このことは河川水を塩素処理するこ

とにより保持時間の短いいくつかの有機ハロゲン化合物（THMを含む）が生成するだけでなく、塩素処理前に存在した有機ハロゲン化合物の分解も起こることを示している。

多摩川河川水の塩素処理（塩素濃度10mg/l, pH7, 1時間）後のCOX, ヘキサン可溶有機ハロゲン化合物（n-hexane-extractable organic halogen:EOX）, TOXの分布をFig.11に示した。非極性の有機ハロゲン化合物は水域環境中および動物の脂肪組織中における残留性が強いので塩素消毒した飲料水においてはTOXよりもEOXの存在がより問題である。今回の調査においてTOXに対するEOXの比は採取地点によって異なり、およそ2~14であった。最低値（約3）は地点3, 最高値（14）は地点7の試料でみられた。さらに塩素処理後のCOXとEOXの極大ピークが地点3と地点7にみられることがわかる。このようなCOXとEOXの流域変動は明らかにFig.9に示したような多摩川の現況を反映していると考えられる。

3-3 多摩川における臭化物イオンの分布

Fig.7にはBr-THMのTHMに対する割合も示したが、Fig.4に示した1985年5月の場合同様に8回の調査全てから、中流域の地点3~6においてかなりの割合でBr-THMが生成していることがわかる。特に地点3, 4では常に約50%以上の値を示した。臭化物イオンを含む地上水あるいは地下

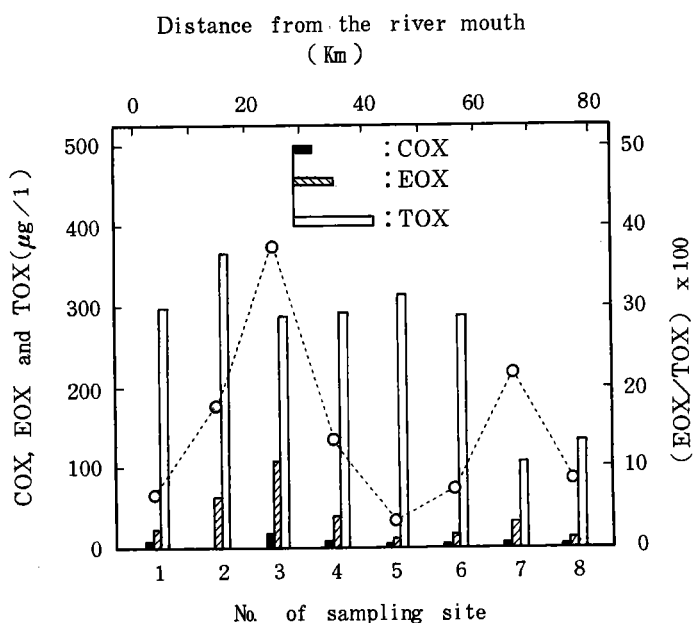


Fig. 11. Distribution of total (TOX), n-hexane-extractable (EOX) and chromatographiable organic halogen (COX) and the ratio of EOX to TOX formed during chlorination (initial chlorine concentration 10 mg/l, 20°C, 24 h and pH 7) of water samples collected from the Tama River on May 9, 1985.

水を塩素処理またはオゾン処理することにより、高濃度のBr- THMが生成することがわかっている²⁵⁻²⁸。多摩川では地点2と地点3の間にある田園調布取水堰が防潮堰を兼ねており、これより上流へは海水の遡上はない。よって中流に存在する臭化物イオンは海水由来とは考えられない。有機臭素化合物は有機塩素化合物に較べて変異原性が高いとの報告もあり²⁹，海水の影響の考えられない中流域に存在する臭化物イオンの由来を追究する必要がある。そのためにまず，多摩川における臭化物イオン濃度の分布を調査することとし，以下の研究を行った。

1987年5月7日および7月10日の多摩川中流の4地点（地点3～6），6月26日の多摩川支流6地点より採取した試料について臭化物イオン濃度を測定した結果をFig.12に示す。多摩川中流の4地点における臭化物イオン濃度は5月と7月で同様な傾向を示した。すなわち，最も上流の地点6では13 $\mu\text{g}/1$ 程度であるのが，地点5では200 $\mu\text{g}/1$ 前後となり，さらに下流の地点3，4では地点5よりも高い値となった。このことから，地点5と地点6の間および地点4と地点5の間に高濃度の臭化物イオンが流れ込んでいる可能性を認めた。6月の支流5地点における濃度を見ると確かに地点4と5の間に流入する支流すなわち浅川と程久保川の濃度が450 $\mu\text{g}/1$ 以上と異常に高かった。しかし地点5と6の間に流れ込む支流で今回測定した秋川と残堀川は5月と7月の地点5の濃度よりはるかに低かった。

さらに1987年9月10日に多摩川の中流の4地点および支流3地点から採取した試料水について臭

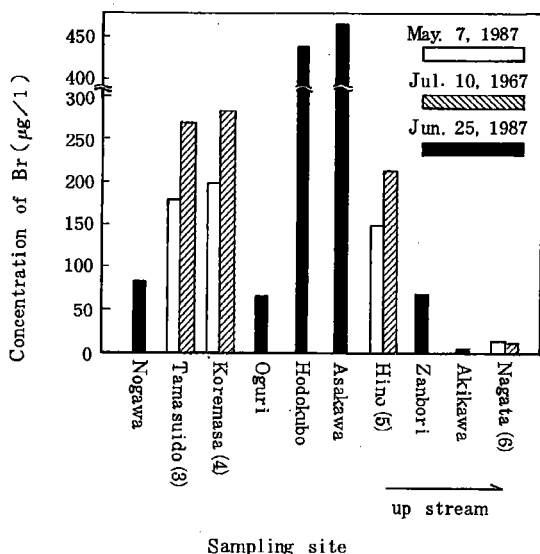


Fig. 12. Concentration of bromide ion in water samples collected from the Tama River (May and July, 1987) and branches along the river (June, 1987)

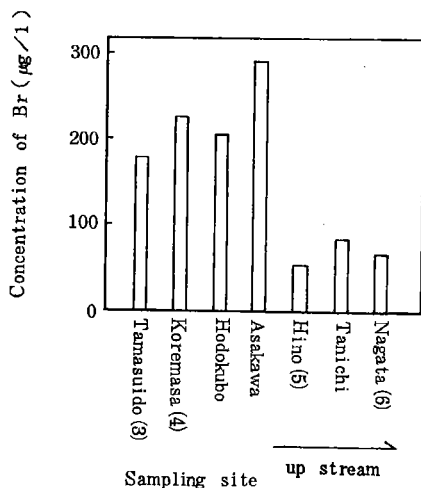


Fig. 13. Concentration of bromide ion in water samples collected from the Tama River and branches along the river (September, 1987).

化物イオン濃度の測定を行った。その結果をFig.13に示す。地点5では54.0 $\mu\text{g}/\text{l}$ という値となり5月、7月の結果と較べると大きく濃度が低下した。浅川、程久保川の濃度は6月と比べて、それぞれ46.7 $\mu\text{g}/\text{l}$ から29.3 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、45.0 $\mu\text{g}/\text{l}$ から20.6 $\mu\text{g}/\text{l}$ へと下がった。今回新たに分析した谷地川は、85.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ と、浅川、程久保川に比べると半分以下であった。臭化物イオン濃度は採水時期によってかなり変わった。臭化物イオンが産業排水に由来するとすれば、工場の操業状況および排水状況に大きく左右されるはずである。従って臭化物イオンの由来を明らかにするためには、より詳細な調査を行う必要があると思われる。

多摩川における臭化物イオン濃度の調査は少ないが、上野の1962年の調査⁴⁷では、比較的人為的汚染の少ない多摩川上流部では4~8 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、都市下水や工業排水が混入している比較的下流で多摩川河川水を取り入れている玉川浄水場では36~140 $\mu\text{g}/\text{l}$ であったと報告している。これと比べると今回の調査したうちで地点6を除く中流、支流の浅川と程久保川はかなり臭化物イオン濃度が高いといえよう。

4. 多摩川河川水の有機ハロゲン化合物生成能の季節変動

Fig.14に多摩川河川水のTOXFPの季節変動を地点2から8までの7地点について示した。TOXFPは1985年の12月において低く、1986年4月、7月と上昇したのち10月、1987年2月と低下し再び5月、7月と上昇している季節変動パターンが地点2、3、4、5、7、8に見られ、地点6もほぼ同様であった。THMFPについてはFig.15に示した。THMFPはTOXFPとほぼ同様の傾向を示した。以上のように多摩川河川水のTOXFPとTHMFPはともに、春から夏にかけて上昇し、秋から冬にかけて低下することがわかった。

一般に河川の水質は豊水期の夏期に良く、渇水期の冬期に悪化する。すなわちFig.16、Fig.17に示したごとく河川の汚染指標の一つであるBODで見ると1月から12月までの通年の変動は船底形を示す。従って河川水中の有機ハロゲン化合物前駆物質の総量が1年を通して一定であるならば、TOXFPやTHMFPも豊水期の夏期に低く渇水期の冬期に上昇するはずである。しかし、今回の調査結果ではこれと逆の結果となった。これより、BODなどで表される有機化合物量が一定していても有機ハロゲン化合物前駆物質の総量は大きく変動していることが考えられる。すなわち有機ハロゲン化合物前駆物質の総量は夏期において流量の増加によって濃度が低下せず、かえって上昇する程度にまで増加していると思われる。この原因として夏期における水温の上昇を考えて、Table 5に示した各回の調査のTHMFP、TOXFP、水温の平均値より、TOXFPと水温、THMと水温それぞれの間の相関係数を求めたがそれぞれ、0.398、0.255という値となり相関は認められない結果となった。しかしここで用いた水温は試料水採取時のものであり、試料採取時期の平均的水温を示すとは限らない。特に1986年7月3日はその前日から一時的に水温が低かったときであり、7月1日までの10日間の平均と較べ

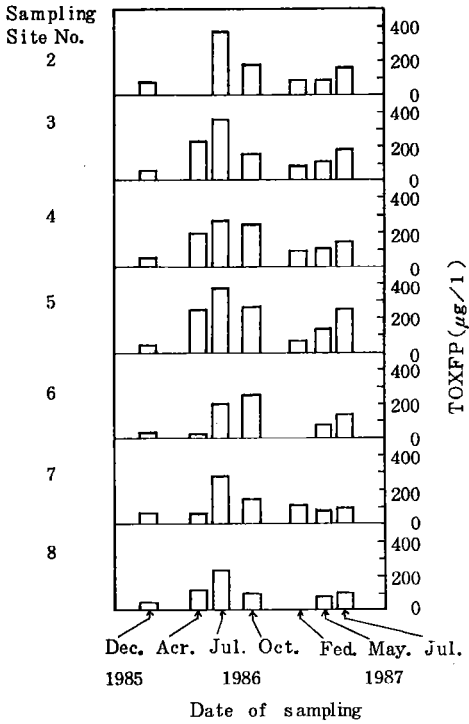


Fig. 14. Seasonal variation of TOX formation potentials (TOXFPs) on chlorination (initial chlorine concentration 10mg/l, 20C, 24h and pH7) of water samples collected from the Tama River.

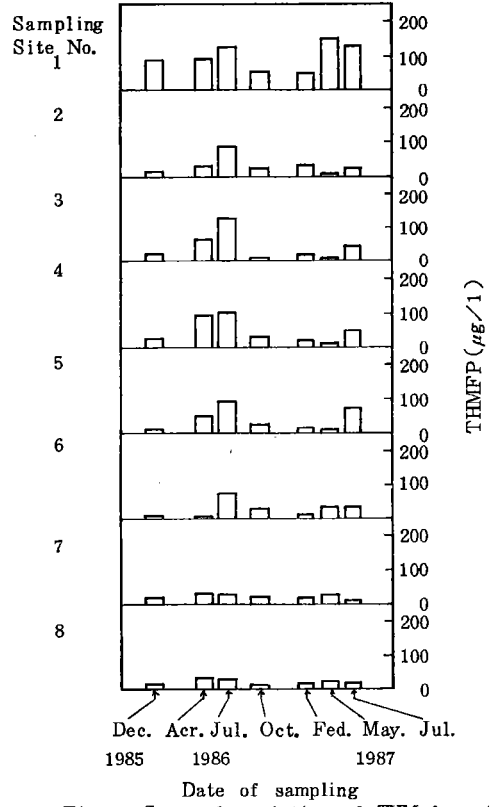


Fig. 15. Seasonal variation of THM formation potentials (THMFPs) on chlorination (initial chlorine concentration 10mg/l, 20C, 24h and pH7) of water samples collected from the Tama River.

て最高気温で2日は5.1℃, 3日は3.0℃低くなっており水温も一時的に下がっていたと思われる。そこで東京都が測定した水温のデータ^{46,48}が得られた地点4と5についてTHMFP, TOXFPと試料採取日と最も近い日の水温との間の相関係数を求めた。東京都の資料に掲載された水温は1日に2回ないし4回測定しており, その平均値を用いたので, より信頼性があると思われる。Fig. 16とFig. 17に示したデータについて計算すると地点4では水温とTHMFPとの相関係数は0.654, TOXFP

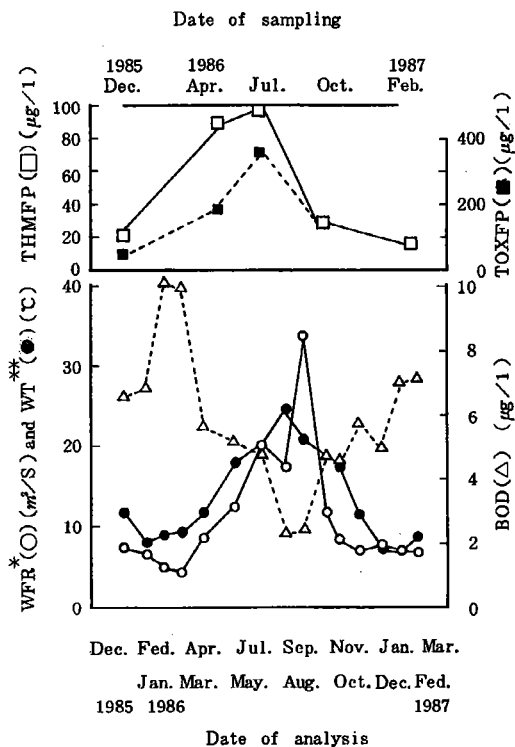


Fig. 16. Seasonal variation of temperatures, flow rates, BOD, TOXFPs and THMFPs of water at the sampling site No.4 of the Tama River.

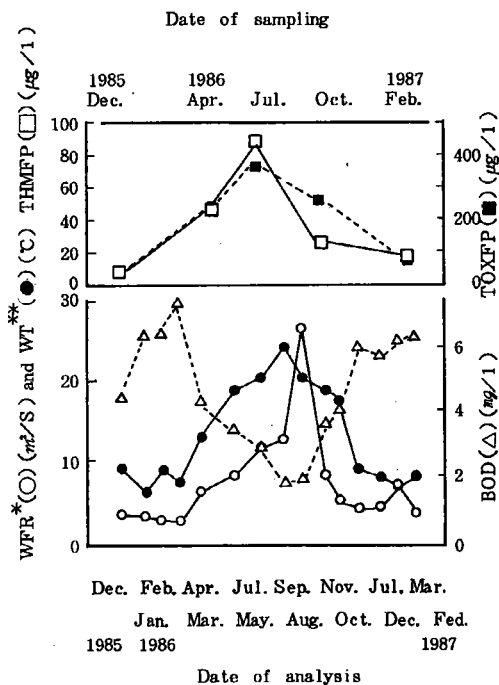


Fig. 17. Seasonal variation of temperatures, flow rates, BOD, TOXFPs and THMFPs of water at the sampling site No.5 of the Tama River.

P とでは 0.894, 地点 5 ではそれぞれ 0.745, 0.933 となった。これらの結果は特に TOXFP と水温との間に強い相関があることを示している。水温が上昇することによって有機ハロゲン化合物前駆物質が増加しているとすれば、それについて次の様な説明が考えられる。すなわち、河川水中の微生物により有機化合物が代謝され、よりハロゲンの付加しやすい化合物が生成し、その微生物代謝は水温の上昇により促進されるとするのである。

佐谷戸らが 1983 年 11 月に鶴見川の中・下流について行った調査¹²の結果では THMFPP は、海水の影響によりプロモホルムが多量に生成した下流においては $100 \mu\text{g}/\text{l}$ を越えたが、プロモホルムの生成しない中流では地点により $7 \sim 13 \mu\text{g}/\text{l}$ であった。本研究の 1985 年 12 月, 1986 年 10 月の多摩川における調査では、海水の影響のある下流では地点により $7.7 \sim 82.1 \mu\text{g}/\text{l}$ で鶴見川よりかなり低くなり、中流の値は $4.0 \sim 35.3 \mu\text{g}/\text{l}$ で、鶴見川より高くなった。佐谷戸らの鶴見川の調査では、TOXFP は $200 \sim 540 \mu\text{g}/\text{l}$ であり、これは本調査の多摩川の結果よりかなり高い値であった。これらから多摩川と鶴見川では有機ハロゲン化合物前駆物質の分布状態が異なるものと考えられる。また、内

Table 5

Average values of THM formation potentials (THMFP) and TOX formation potentials (TOXFP) on chlorination (initial chlorine concentration 10mg/l, 20°C, 24h and pH7) of water samples collected from the Tama River. And average values of water temperature of 8 sampling stations in the Tama River.

Date of sampling	Dec.3, 1985	Apr.30, 1986	Jul.8, 1986	Oct.8, 1986	Feb.19, 1987	May 7, 1987	Jul.10, 1987
Average value of TTHMFP ($\mu\text{g/l}$)	20.6	45.9	80.1	25.9	22.8	35.9	48.6
S.D.*	25.4	30.9	35.7	12.3	12.9	50.4	36.9
Average value of TOXFP ($\mu\text{g/l}$)	75.6	118.7	307.3	133.7	85.1	95.4	152.3
S.D.	88.8	99.4	68.8	61.2	12.9	21.0	52.6
Average value of water temp. ($^{\circ}\text{C}$)	11.5	16.4	14.7	16.0	7.7	17.6	21.6
S.D.	2.2	4.1	3.0	2.3	1.8	4.0	5.4

*standard deviation.

山らは1983年冬(1~3月)と夏(7~9月)に利根川の中流と上流について調査した結果, THMFPは地点により冬は $8.5 \sim 25.3 \mu\text{g/l}$, 夏は $8.3 \sim 23.1 \mu\text{g/l}$ の間の値となり, 冬と夏で大きな差はなく, 今回の多摩川の調査でみられたような季節変動を示さなかったと報告している⁴⁹。しかしこの内山らの報告ではTHMFP負荷(THMFP \times 流量)も調べており, その値は夏は冬の2倍から4倍となるとしている。すなわち夏は冬に比べて, THM前駆物質の総量が2~4倍に増加していることを示している。これは本研究において春から夏にかけてTHMFPとTOXFPが増加したのと同じ原因による可能性があると考えられる。

5. 有機ハロゲン前駆物質生成への多摩川底質中微生物の影響

多摩川河川水の有機ハロゲン化合物生成能が, そこに生育する微生物の活動とどの様な関係をもっているかを調べるため, モデル化合物を用いて多摩川底質中微生物の接種による有機ハロゲン化合物生成能の変化を調べた。小倉らは多摩川河川水中の溶存有機炭素(dissolved organic carbon: DOC)の組成について, 全DOCに対する割合として, たんぱく質態炭素が29~36%, 炭水化物態炭素は6~15%, 脂質態炭素は約3%になると報告している⁵⁰。これに基づいてモデル物質として, 炭水化物(グルコース), たんぱく質(アルブミン(卵製)), 脂質(ステアリン酸ナトリウム)を選び微生物接種実験を行った。

また, 4. で示したように多摩川河川水中の有機ハロゲン化合物生成能が春から夏にかけて上昇し,

秋から冬にかけて低下する要因として、微生物代謝が水温の影響を受けていることを考えた。すなわち、春から夏にかけて水温が高くなることにより有機ハロゲン化合物前駆物質生成が促進され、秋から冬にかけてはこの逆になると考えた。このことを確認するため、グルコース溶液に多摩川底質中の微生物を接種し、有機ハロゲン化合物生成能を培養時の水温を変えて調べた。

5-1 グルコース、アルブミン、ステアリン酸ナトリウムの多摩川底質中微生物の接種による有機ハロゲン化合物生成能の変化

本研究に用いた微生物は1987年9月30日に多摩川の地点3（多摩水道橋下）の底質を採取したものから分離したものである。無機養分のみを含む培養液に、グルコース、アルブミン、ステアリン酸ナトリウムをそれぞれ100mg/lとなるように加えたものに、微生物を接種し、水温を20℃に保って培養した。接種直後（0日後）、1日後、3日後、5日後、7日後にそれぞれ培養液の一定量を採取後メンブランフィルター（孔径：0.45μm）で除菌したものについて、DOC、THMFP、TOXFPを調べた。

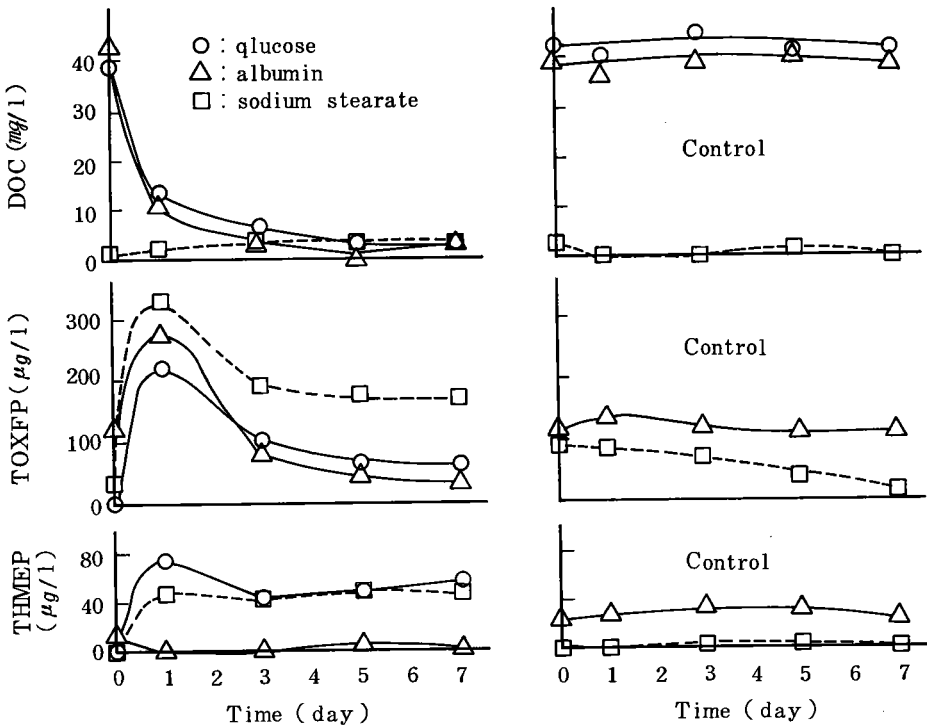


Fig. 18. Time courses of DOC, TOXFPs and THMFPs in solutions of glucose, albumin and sodium stearate incubated with microbial inoculum separated from the sediment collected from the Tama River.

Fig. 18に各物質のDOC, TOXFP, THMFPの経時変化を微生物を加えないで行った対照実験の結果とともに示した。グルコースとアルブミンは対照実験では7日間通して40mg/lのほぼ一定した値を示したが、本実験(微生物を加えた実験)では1日目で最初の30%程度にまで減少し、その後は7日目まで徐々に減少した。ステアリン酸ナトリウムは水溶性が低い上に、培養液中のマグネシウムイオンと不溶性の塩を作るため、対照実験におけるDOCは7日間通してほとんど検出限界以下であり、本実験においても7日間を通して非常に低い値となっている。グルコースとアルブミンはその大部分が速やかに微生物により二酸化炭素CO₂にまで分解されたかまたは微生物中に取り込まれたと考えることができるが、ステアリン酸ナトリウムではDOCの結果のみではわからない。

次に、各物質のTOXFP, THMFPの経日変化を見てみる。グルコースは対照実験においてTOXFP, THMFPともに7日間通して検出限界以下であった。グルコースは本実験においては、TOXFPは1日目でピークに達し218μg/lとなり、その後は7日目まで徐々に低下した。THMFPは、1日目でピークに達して76μg/lとなり、2日目に50μg/l程度にまで低下した後はほぼ一定の値を保った。このグルコースのTHMFPの結果は、伊東らの報告⁵¹と一致する。アルブミンはTOXFPについてみると対照実験では1日目に275μg/lとピークを示し、3日目には81μg/lと対照実験の値よりも低くなり、7日目まで徐々に減少した。THMFPは対照実験においては7日間通して30μg/l前後とほぼ一定の値を示したが、本実験では0日目を除くと、最高でも10μg/lに達しない低い値で推移した。ステアリン酸ナトリウムのTOXFPは対照実験では0日目で95μg/lを示した後、徐々に低下し、7日目には17μg/lとなった。本実験では1日目で330μg/lというピークを示した後、徐々に減少したが、7日目でも172μg/lまでしか下がっていない。THMFPは対照実験では7日間にわたってほとんど検出限界以下であったが、本実験では1日目で43μg/lとなり、その後も7日目まで40~50μg/lとほぼ一定であった。DOCの結果からはわからなかったが、ステアリン酸ナトリウムは微生物代謝を受け、有機ハロゲン化合物前駆物質を生成していると考えられる。

5-2 グルコースの多摩川底質中微生物接種による有機ハロゲン化合物前駆物質生成に及ぼす水温の影響

グルコースを100mg/lとなるように、無機養分のみを含む培養液に加えたものに微生物を接種し、水温を10℃, 20℃, 30℃に保ってそれぞれ培養した。接種してから24時間ごとに、培養液の一定量を採取し、5-1と同様の分析を行った。Fig. 19に各温度におけるPOC, TOXFP, THMFPの経日変化を示した。

対照実験においては、水温によらずDOCは7日間通して約40mg/lと一定の値を示した。微生物を加えない状態では、水温によらずグルコースの分解、少なくともCO₂までの分解はほとんど起こらないことがわかる。しかし微生物を接種した本実験では、グルコースの大部分が7日間でCO₂にまで分解されるかあるいは微生物に資化されていることがDOCの経日変化からわかる。微生物培養時の水温によ

る違いを見てみる。20℃と30℃では1日目でDOCが最初の32%ないし20%にまで減少し、その後は7日目まではほぼ一定の値となった。10℃では1日目には最初の86%までしか減少せず、その後も7日目まで徐々に減少し続けている。

各水温におけるTOXFPの経日変化を見ると、対照実験においては各温度とも7日間にわたってTOXFPは検出限界以下であった。培養時の水温が30℃のでは1日目でTOXFPはピークに達し、その後7日目まで徐々に低下した。培養水温が20℃の場合も1日目でTHMFPはピークに達し、その値も30℃の場合とほぼ等しい、TOXFPが低下するのは20℃の方が早かった。水温が10℃の場合は20℃、30℃の場合と異なり、TOXFPがピークに達するのは5日目であり、その値も20℃30℃の場合より低かった。

各温度におけるTHMFPの経日変化を見ると、対照実験においては各温度とも7日間にわたってTHMFPは検出限界以下であった。THMFPはTOXFPと同様に培養時の水温が20℃、30℃の場合は1日目にピークに達したが、10℃の場合は2日目であった。

グルコース、アルブミン、ステアリン酸ナトリウムのいずれも多摩川底質中微生物の接種により、有機ハロゲン化合物生成能が変化することがわかった。グルコースはそのままではTOXFPもTHMFPも認められないが、微生物接種によりTOXFPおよびTHMFPが生じた。アルブミンは微生物接種によりTOXFPは高ま

ったが、THMFPは低下した。ステアリン酸ナトリウムはTOXFP、THMFPともに高まった。これらの結果より、河川水の有機ハロゲン化合物生成能は水中の有機物の微生物代謝によって大きく変化する可能性があることがわかった。

また、グルコースの微生物接種による有機ハロゲン化合物生成能の変化は水温に大きな影響を受けることがわかった。特に培養水温が10℃の場合と20℃、30℃の場合の差は大きかった。すなわち、微生物接種によ

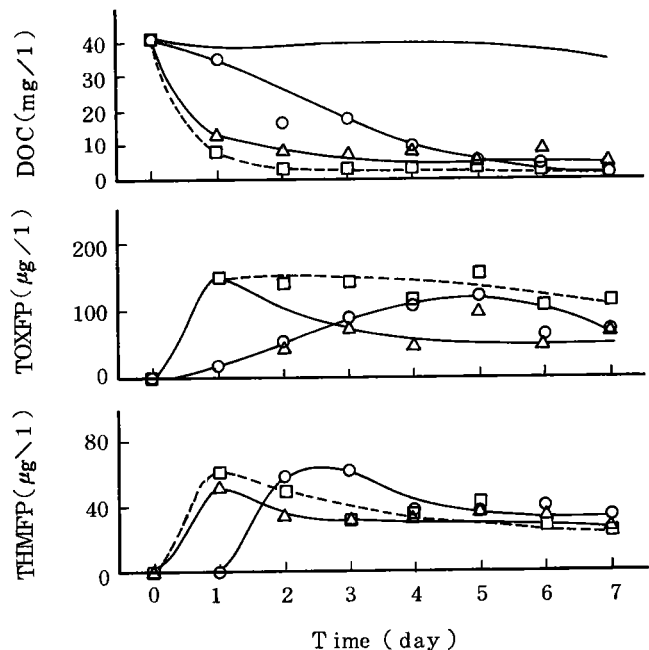


Fig. 19. Effect of temperature on time courses of DOC, TOXFPs and THMFPs in solutions of glucose, albumin and sodium stearate incubated with microbial inoculum separated from the sediment collected from the Tama River. O: 10°C, Δ : 20°C, \square : 30°C. Closed symbols: controls of each temperature.

ってTOXFPおよびTHMFPが増大してピークに達するのに20℃、30℃では1日で足りるが、10℃では倍以上の時間を必要とした。このことは多摩川河川水の有機ハロゲン化合物生成能が春から夏にかけて上昇し、秋から冬にかけて低下するのは、微生物の有機化合物代謝による有機ハロゲン化合物前駆物質生成が水温に影響されるためである可能性を示している。今後多摩川河川水中の有機化合物の多くのモデル物質についてこの様な結果が得られれば有機ハロゲン化合物生成能の季節変動の要因の1つが微生物代謝が水温の影響を受けることであると言えるであろう。

6. 河川水のTOX, THMの生成に及ぼす塩素処理条件の影響

浄水処理過程において行われる塩素処理による多摩川河川水の有機ハロゲン化合物生成能をコントロールする上での基礎的な知識を得るため、多摩川試料水中の有機化合物と塩素との反応による有機ハロゲン化合物生成に及ぼす塩素処理条件の影響を調べた。

6-1 塩素接触時間の影響

地点4の試料水について塩素処理時の塩素接触時間のTOX生成(1986年4月, 7月, 10月, 1987年2月採取試料), THM生成(1986年10月, 1987年2月採取試料)への影響を調べた結果をFig. 20に示した。多くの研究が塩素接触時間が長いほどTHMとTOXの濃度が増加し、さらにTOXに対するTHMの比率が増大することを示しており^{14, 15, 52}, Fig. 20にも同様な傾向が見られる。これは水道水のTHMおよびTOX濃度が、浄水処理場から送り出される時よりも給水栓において高くなる可能性を示している。Table 6

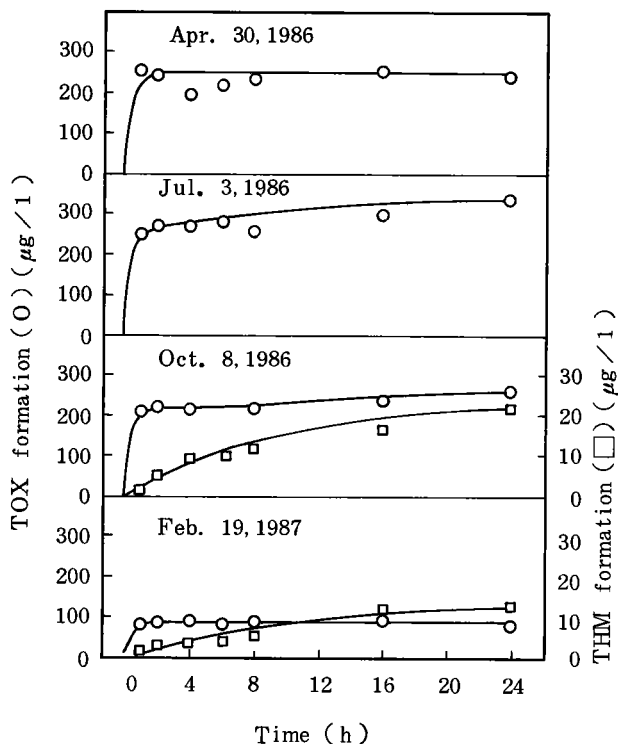


Fig. 20. Time courses of the formation of TOX and THM during chlorination (initial chlorine concentration 10 mg/l , 20°C , and $\text{pH}7$) of water samples collected from sampling site No.5 in the Tama River. For TOX formation, April, July, October, 1986 and February, 1987. For THM formation, October, 1986 and February, 1987.

に、1985年5月の地点3の試料水について塩素接触時間のTOX、THMに加えて、COXとEOXの生成への影響も調べた結果を示した。THM、TOXとは対照的に、COXとEOXの濃度の素早い増加が最初の2時間で見られた。しかし塩素接触時間がさらに長くなってもTHMやTOXのように増加しなかった。この現象はCOXおよびEOXの生成反応と、COXとEOXが分解してハロゲン化カルボン酸のような強く酸化された生成物を生じる反応が同時に起きているとして説明できる。

Table 6

Effect of chlorine contact time on the formation of trihalomethan (THM), chromatographiable (COX), n-hexane-extractable (EOX) and total organic halogen (TOX) during chlorination with hypochlorite (initial chlorine concentration 10mg/l) of water collected from station 3 of the Tama river on May 9, 1985 at neutral pH at 20°C.

Contact time (h)	Concentration (µg/l)				Percentage		
	A (THM)	B* (COX)	C (EOX)	D (TOX)	(A/D) ·100	(B/D) ·100	(C/D) ·100
1	15.8	12.0	109	200	7.9	6.0	54.5
2	25.0	21.0	110	235	10.6	8.9	46.8
4	39.0	25.0	112	269	14.5	9.3	41.6
8	50.0	24.8	112	280	17.9	8.9	40.0
16	70.0	25.0	110	205	23.7	8.5	37.3
24	85.0	26.2	105	291	29.2	9.0	36.1

*Yield were derived from total GC peak areas, relative to the area of Aldrin.

6-2 塩素濃度の影響

Fig.21に地点4の試料水について塩素処理時の塩素濃度のTOX生成(1986年4月, 7月, 10月, 1987年2月採取試料), THM生成(1986年10月, 1987年2月採取試料)への影響を調べた結果を示した。TOXもTHMも塩素濃度とともに増加しているが、THMのTOXに対する割合も塩素濃度の増加とともに増加している。これは塩素濃度が低いときは塩素化によってTOXが主に増加し、塩素濃度が高くなるとTOXの分解によってTHMが生成するようになるためと考えられる。東京都の浄水場における前塩素処理事の塩素濃度は60年度の年度平均値で1.7~7.2 mg/lとなっており⁵³, Fig.21の結果から実際の浄化処理条件の範囲内での塩素処理濃度の有機ハロゲン化合物生成への影響を考えることができる。浄水処理過程の塩素処理においてできるだけ塩素濃度を低くすることによってTHMおよびTOXの生成を抑えるべきであることがわかる。

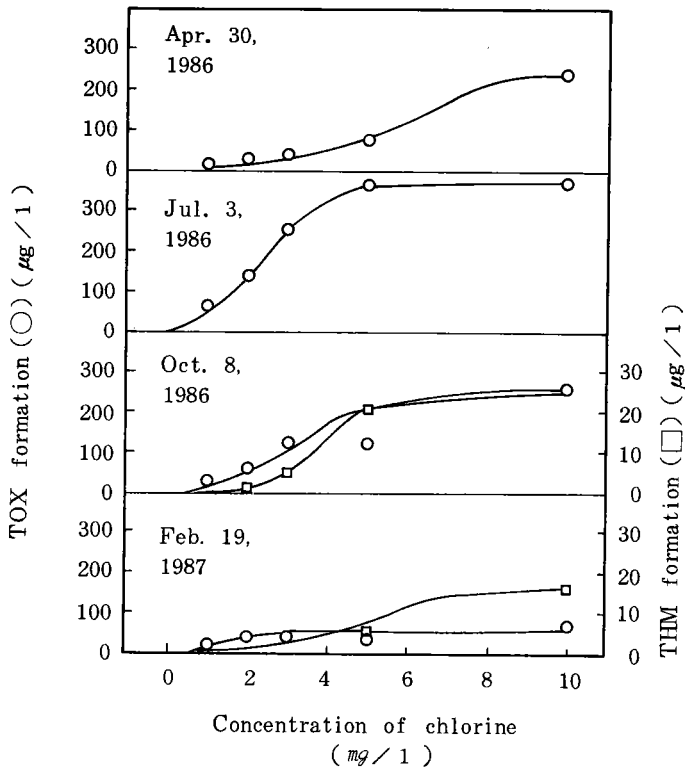


Fig. 21. Effect of chlorine concentration on the formation of TOX and THM during chlorination (20 C, pH7 and 24 h) of water samples collected from sampling site No.5 in the Tama River. For TOX formation, April, July, October, 1986 and February, 1987. For THM formation, October, 1986 and February, 1987.

6-3 pHの影響：有機物の化学的性質を調べるための実験

地点4の試料水について塩素処理時のpHの影響を、TOX生成（1986年4月、7月、10月、1987年2月採取試料）についてFig. 22に、THM生成（1986年10月、1987年2月採取試料）についてFig. 23に示した。pHが下がるにつれてTHMが減少し、TOX濃度が増加する傾向が見られた。これより浄水処理過程の塩素処理においてTHMを減らそうとしてpHを下げてでもTOXの方が増加してしまうことがわかる。1986年7月のTOXはpHによる変動がほとんど見られず、他の調査の時とTOX前駆物質の組成が異なっていたと思われる。微生物代謝による有機物の有機ハロゲン化合物前駆体への変換が強く起こっていた可能性がある。1985年5月の地点3の試料水についてpHのTOX、THMに加えて、COXとEOXの生成への影響も調べた結果をFig. 24に、このときのヘキササン抽出液のガスクロマトグラムをFig. 25に示した。TOXの結果から考えられるように、COXおよびEOXの生成量は酸性の条件のほうがアルカリ性条件よりもかなり大きかった。ガスクロマトグラム上に現われる化合物はその多くがアルカリ性条件下よりも酸性条件下で塩素処理したほうが濃度が高くなった。これは次亜塩素酸は非解離型のものの方が反応性が高く、pHが低いほど非解離型の

割合が高くなるためと考えられる。

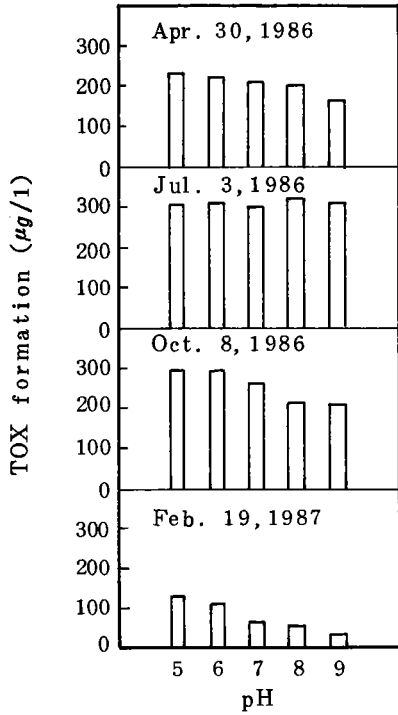


Fig. 22. Effect of pH on the formation of TOX during chlorination (initial chlorine concentration 10mg/l , 20C , 24h) of water samples collected from sampling site No.5 in the Tama River.

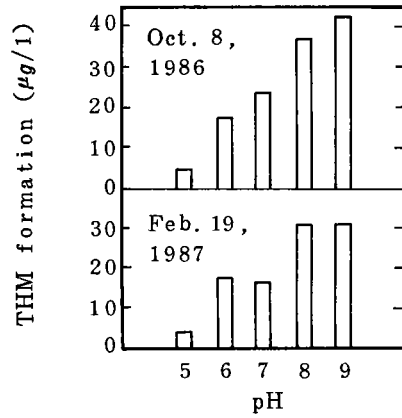


Fig. 23. Effect of pH on the formation of THM during chlorination (initial chlorine concentration 10mg/l , 20C , 24h) of water samples collected from sampling site No.5 in the Tama River.

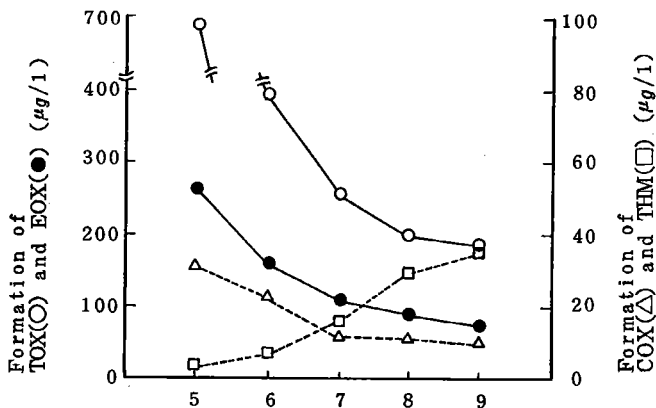


Fig. 24. Effect of pH on the formation of TOX, THM, EOX and COX during chlorination (initial chlorine concentration 10 mg/l, 20C, 1h) of water sample collected from sampling site No.3 in the Tama River on May 9, 1985.

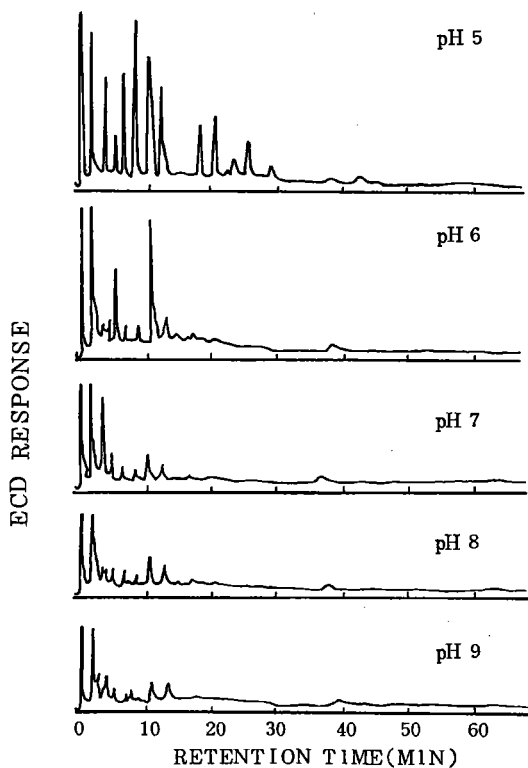


Fig. 25 Gaschromatograms (electron-capture detection) of n-hexane extracts from chlorine-treated (initial chlorine concentration 10 mg/l, 20C, 1h) river-water (collected from sampling site No.3 in the Tama River on May 9, 1985) at various pH.

7-2 XAD樹脂によって濃縮した多摩川河川水中の有機化合物の塩素処理による有機ハロゲン化合物生成特性

1986年10月2日Fig. 1の地点5から採取した河川水200ℓ中の有機化合物をXAD-2およびXAD-7を用いて濃縮し、これについて有機ハロゲン化合物生成特性を調べた。

まず、有機ハロゲン化合物前駆体のXAD樹脂による回収率を求めた。試料水の有機ハロゲン化合物生成能はXADカラムを通す前は253 μg/l. 通した後は201 μg/l となった。これより有機ハロゲン化合物前駆体のXAD樹脂による回収率は約20%であることがわかる。20%は十分な回収率とは言えないが、まず概略をつかむためにこの条件で実験を行った。

Table 8に試料水200ℓからXAD-2によって回収された有機化合物とそれを酸性中性、塩基性に分画したもののTOXFPを示した。Table 9にXAD-7の結果を同様に示した。また、これらをまとめてFig. 26に示した。試料水はまずXAD-2のカラムを通り、その後XAD-7のカラムを通るが、XAD-7によって回収された有機物のほうがXAD-2によるものよりも多くなっている。XAD-2は無極性物質をよく吸着するが、極性を有する化合物は十分に吸着しない。しかし、XAD-7は極性のある化合物もよく吸着する。また、TOXFPは全体量も有機物の単位質量当たりでも、XAD-7によって吸着されたもののほうが大きい。XAD-7、XAD-2のいずれを用いた場合も、

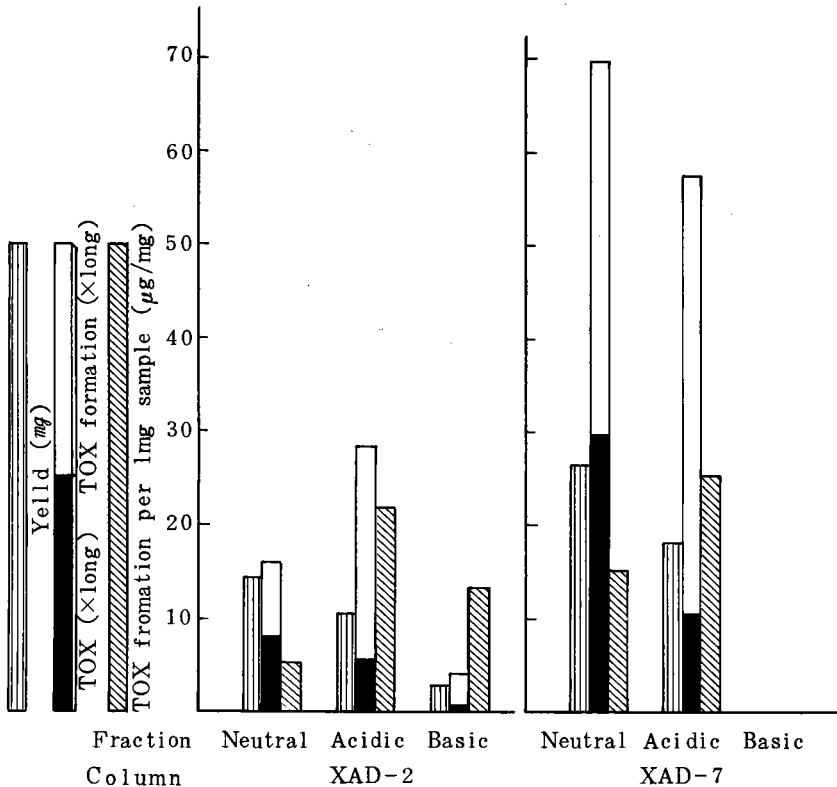


Fig 26. TOX formation on chlorination of the samples extracted with XAD-2 and XAD-7 from water sample collected from sampling site No.5 in the Tama River.

TOXFPは酸性画分が全体量でも、有機物の単位質量当たりでも大きくなっている。アルカリ性画分のTOX生成への寄与は小さい。以上より有機ハロゲン化合物生成への寄与が大きいのは極性のある酸性の物質であると考えられTable 7に示した化合物では不飽和脂肪酸がこれにあたる。

Table 8.

TOX formation on chlorination of the samples extracted with XAD-2 from water sample collected from the Tama River at sampling site No.5 on October 2, 1986.

	Crude	Fraction			Total
		Neutral	Acidic	Basic	
Yeild* (mg)	38.9	14.6	10.7	3.0	28.3
Distribution ratio (%)	100	37.5	27.5	7.7	72.7
TOX (ug)	232	81.9	56.7	6.9	145.5
Distribution ratio (%)	100	35.3	24.4	3.0	62.7
TOX formation (ug)	539	78.8	228	35.1	341.9
Distribution ratio (%)	100	14.6	42.3	6.5	63.4
TOX formation** (ug/l)	13.9	5.4	22.1	13.4	12.5

*Yeild from organic compound from 200l water sample.

**TOX formation per lmg sample.

Table 9.

TOX formation on chlorination of the samples extracted with XAD-7 from water sample collected from the Tama River at sampling site No.5 on October 2, 1986.

	Crude	Fraction			Total
		Neutral	Acidic	Basic	
Yeild* (mg)	44.7	26.4	18.3	—	44.7
Distribution ratio (%)	100	59.1	40.9	—	100
TOX (ug)	474	298	107	—	405
Distribution ratio (%)	100	62.8	22.7	—	85.5
TOX formation (ug)	902	403	471	—	875
Distribution ratio (%)	100	44.7	52.3	—	97.0
TOX formation** (ug/l)	20.2	15.2	25.6	—	19.6

*Yeild from organic compound from 200l water sample.

**TOX formation per lmg sample.

今後、河川水中の有機化合物の回収率を上げ、より大量の水を処理し、河川水中にいかなる有機化合物が存在し、そのうちで有機ハロゲン化合物生成能が高いものは何かをより詳しく調べる必要があると考えられる。

総 括

本研究をまとめると、多摩川河川水の有機ハロゲン化合物生成能について次のことがいえる。

1. 有機ハロゲン化合物生成能は中流域で高い。また、塩素処理によって生成したトリハロメタンの組成を見ると臭素化トリハロメタンの割合がかなり高く、中流域および中流域に流入する支流において臭化物イオン濃度が異常に高い地点がある。したがって中流域の水質改善を今後も強力に推し進める必要がある。
2. 有機ハロゲン化合物生成能は夏に高く冬に低い。この季節変動の原因として、河川水中の有機物が微生物に代謝されることによって有機ハロゲン化合物前駆体が生成し、これに水温の季節変動が大きく影響していることが考えられる。したがって夏には特に何らかの方法で水道水の水質改善を図るべきである。
3. 有機ハロゲン化合物生成能に及ぼす塩素処理時の反応条件の影響は多摩川河川水についても例外でなく、これまでの他の水道原水に関する報告と類似の結果を得た。
4. 河川水中において有機ハロゲン化合物生成への寄与が大きいのは極性を有する酸性の化合物であった。

多摩川河川水の水道原水としての安全性確保に資するため、今後臭化物イオンの由来、有機化合物の微生物代謝による有機ハロゲン化合物前駆体の生成、河川水中の有機化合物の組成に関してさらに詳しく研究する必要があると考えられる。

参 考 文 献

- 1) J. J. ROOK, *Watertreat. Exam.* 23, 234, (1974).
- 2) T. A. Bellar, J. J. Lichtenberg and R. C. Kraner, *J. Am. Water Works Assoc.*, 66, 703, (1974).
- 3) 福島博, 水質汚濁研究, 4, 23, (1981).
- 4) 佐谷戸安好, 中室克彦, 松井啓子, 水質汚濁研究, 5, 127, (1982).
- 5) 佐谷戸安好, 中室克彦, 安藤正典, 石塚美恵子, 佐野仁, 頭本藤雄, 水質汚濁研究, 6, 39, (1983).
- 6) 長谷川一夫, 相沢貴子, 内藤昭治, 真柄泰基, 水質汚濁研究, 6, 151, (1983).
- 7) 桜井映子, 澤村良二, 衛生化学, 29, 368, (1983).
- 8) 名川吉信, 植松喜稔, 西末雄, 水質汚濁研究, 7, 31, (1984).
- 9) 相沢貴子, 真柄泰基, 足立幸子, 長谷川一夫, 水質汚濁研究, 7, 108, (1984).
- 10) 中室克彦, 佐谷戸安好, 衛生化学, 30, 295, (1984).
- 11) 安藤正典, 佐谷戸安好, 石塚美恵子, 佐野仁, 水質汚濁研究, 7, 369, (1984).
- 12) 佐谷戸安好, 中室克彦, 入口政信, 石塚美恵子, 佐野仁, 原田忠彦, 水質汚濁研究, 8, 110, (1985).
- 13) "National Interim Primary Drinking Water Regulations : Control Trihalomethanes in Drinking Water, Final Rule, Fedreg.," Vol. 44, No 231, 68624, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, Nov. 29, 1979.
- 14) S. J. Fleischacker and S. J. Randtke, *J. Am. Water Works Assoc.*, 75, 132, (1983).
- 15) D. A. Reckhow and P. C. Singer, *J. Am. Water Works Assoc.*, 76, 151, (1984).
- 16) R. F. Christman, D. L. Norwood, D. S. Millington and J. D. Johnson, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 625, (1983).
- 17) J. K. Wachter and J. B. Andelman, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 811, (1984).
- 18) J. E. Quinn and V. L. Snoeyink, *J. Am. Water Works Assoc.*, 72, 483, (1980).
- 19) P. C. Uden and J. W. Miller, *J. Am. Water Works Assoc.*, 75, 524, (1983).
- 20) National Cancer Institute, "Report on Carcinogenesis Bioassay of Chloroform." US Department of Health, Education and Welfare, 1976.
- 21) W. O. Grabow, P. G. V. Rossum, N. A. Grabow and R. Denkhaus, *Water Res.*, 15, 1037, (1981).
- 22) J. C. Loper, D. R. Lang and C. C. Smith, "Mutagenicity of complex mixtures from

- drinking water, in *water Chlorination : Environmental Impact and Health Effect*, " Vol. 2, R.L. Jolley, Ed., 1978.
- 23) 富田基郎, 浜田昭, 衛生化学, 25, 315, (1979).
 - 24) J. Drozd, J. Novak and *J. Chromat.*, 158, 471, (1978).
 - 25) R. Oison, D.T. Williams, P.D. Borthwell and T.K. Quon, *Environ. Sci. Technol.* 15, 1075, (1981).
 - 26) F. Ventuna and J. Rivera, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 35, 73, (1985).
 - 27) N.M. Fayad and S. Iqbal, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 35, 576, (1985).
 - 28) W.J. Cooper, G.L. Amy, C.A. Moore and R.G. Zika, *Ozone*, 8, 63, (1963).
 - 29) W. Buijss, S. van der Gen, G.R. Mohn and D.D. Breimer, *Mutat. Res.*, 141, 11, (1984).
 - 30) 東京都環境保全局, "昭和60年度 公共用水域の水質測定結果(総括編)", 1987.
 - 31) 檜崎幸範, 久富啓次, 松浦聡明, 衛生化学, 33, 158, (1987).
 - 32) 微生物学研究懇談会, "微生物学実験法", 講談社サイエンティフィック, 1975.
 - 33) Rodney J. Boatman, Suzanne L. Cunningham and Donald A. Ziegler, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 5, 233, (1986).
 - 34) S. Maruoka and S. Yamada, *Mutat. Res.*, 102, 13, (1982).
 - 35) "National Survey for Halomethanes in Drinking Water," Health and Welfare Canada, Ottawa, 77-EHD-9, 1977.
 - 36) S.J. Symon, T.A. Beller, J.K. Carswell, J. Demarko, K.L. Kropp, G.G. Robeck, D.R. Seager, C.J. Slocum, B.L. Smith and A.A. Stevens, *J. Am. Water Works Assoc.*, 67, 634, (1975).
 - 37) J.S. Schreiber, *J. Am. Water Works Assoc.*, 73, 154, (1981).
 - 38) J.E. Henderson, G.R. Peyton and W.H. Glaze, in L.H. Keit (Editor). "Identification and analysis of Organic Pollutants in water," Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, MI, 1976.
 - 39) M.R. Jekel and P.V. Roberts, *Environ. Sci. Technol.*, 14, 970, (1980).
 - 40) F. Ventuna and J. Rivera, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 35, 73, (1985).
 - 41) G. Aggazzotti and G. Predieri, *Water Res.*, 20, 959, (1986).
 - 42) H. Sonnenberg and B. Bohn, in R.L. Jolley, H. Gorchev and D.H. Hamilton, Jr. (Editors), "Water Chlorination : Environmental Impact and Health Effects," Vol. 2, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, MI, 1978, pp. 532.
 - 43) P. Chambon, M. Taveau, H. Norin, R. Chambon and J. Vial, *Water Res.*, 17, 65,

(1983).

- 44) S. Onodera, Tabrcanon and C. Siritwong, *J. Sci. Soc. Thailand*, 10, 221. (1984).
- 45) S. Onodera, Tabrcanon and S. Uvanichkul, *Asian Environment*, 7, 25, (1985).
- 46) 東京都環境保全局, “昭和61年度 公共用水域の水質測定結果(資料編), ” 1987.
- 47) 上野精一, 日本化学雑誌, 86, 389, (1965).
- 48) 東京都環境保全局, “昭和60年度 公共用水域の水質測定結果(資料編), ” 1986.
- 49) M. Uchiyama, Y. Nakaima and Y. Magara, *Water Res.*, 20, 999, (1986).
- 50) 小倉紀雄, 安部喜也, 小椋和子, 石渡良志, 水谷達夫, 佐藤泰哲, 松島肇, 片瀬隆雄, 落合正宏, 田所孝生, 高田利彦, 杉原慶一, 松本源喜, 中本信忠, 船越真樹, 半谷高久, 日本陸水学雑誌, 36. 23, (1975).
- 51) S. Itoh, S. Naito and T. Unemoto, *Water Res.*, 19, 1305, (1985).
- 52) B.M. Chow and P. V. Roberts, *J. Environ. Engrg. Div.-ASCE*, 107, 609, (1981).
- 53) 東京都水道局, “事業年報 昭和60年度, ” 1986.