

## 論文

## 多摩川における有機汚濁物質の起源と削減に関する研究 (その1)

嶋津暉之 井上祐子 深野敦司  
(非常勤研究員) (埼玉工業大学)

## 要旨

多摩川の調布堰に流入する有機物の起源を推定するため、河川水と下水処理水等に含まれる溶解性有機物についてゲルクロマトグラフィーによる分子量分画を行うとともに、水道水源としての利用を考え、トリハロメタンおよびTOX生成物質の分子量分布特性を調べた。その結果、次のことが明らかとなった。

① 調布堰河川水のゲルクロマトグラム各画群のTOC構成比率とそれぞれのフミン質含有率は、下水処理水のそれとほぼ同じであるので、調布堰は下水処理場の影響が大きく、また、支川に流入した未処理汚水の有機物も調布堰までの流下の過程でかなりの生物分解を受けていると考えられる。

② 下水処理水の分画液のトリハロメタン生成能、TOX生成能は分子量による偏りが特にみられないので、これらの生成能を低くするためには特定の分子量集団ではなく、有機物全体の削減を図る必要がある。

## 英文要旨

Study on Origin and Reduction of Organic Pollution Substances in Tama-gawa (I)

Teruyuki Shimazu, Yuko Inoue \* and Atsushi Fukano \*\*

\* Associate Researcher

\*\* Saitama Institute of Technology

(Abstract)

In order to investigate the origin of organic substances to flow into Denenchofu-seki of Tama-gawa, we examined the molecular weight distributions of organic substances in river water and sewage treated water etc. by gel chromatography. And supposing that Denenchofu-seki river water would be used as the raw water of waterworks, we examined the molecular weight distribution characteristics of the substances to have triharometan formation potential and TOX formation potential. The results clarified the following.

(1) The TOC proportion and humic substances content of each fraction group in Denenchofu-seki river water were about the same as that in the sewage treated water. As a result, we thought that most of the organic substances of Denenchofu-seki river water came from sewage treatment plants and the organic substances of untreated wastewater to flow in branches were considerably decomposed biologically through the process of flowing into Denenchofu-seki.

(2) The great difference of triharometan formation potential and TOX formation potential between each fraction of the organic substances in sewage treated water was not found. Consequently, in order to lower these potentials we have to reduce the whole organic substances and not the specific molecular weight groups.

## 1 はじめに

多摩川中流部の水質汚濁の進行により、田園調布取水

堰(以下、調布堰という。)から取水する玉川浄水場は1970年に水道浄水場としての機能を停止した。その後、

多摩川の水質が次第に改善されてきたので、1993年3月に策定された東京都水辺環境保全計画では、2000年には調布堰で水道3級の環境基準BOD 3mg/ℓ (B類型)を達成できるよう、施策を展開することになっている。これは玉川浄水場の運転再開を念頭においたものである。

平成4年度における調布堰のBODの75%水質値は4.4mg/ℓ、最大値は6.9mg/ℓであり、B類型の3mg/ℓを上回っている(現在の環境基準は5mg/ℓ)。

玉川浄水場を水道浄水場として再び機能させるためには、水道原水としての環境基準を達成するための対策を具体化するとともに、より安全な水道水を得るための水質浄化の条件を明確にしていく必要がある。本研究はこのことを目的にしたものであるが、そのアプローチの方法は以下に述べるとおりである。

(1) 調布堰の有機汚濁物質の起源

ア 発生負荷量と流入負荷量

表1は調布堰より上流の東京都流域におけるBODおよびCOD発生負荷量と排水量を発生源種別に整理したものである。発生負荷量の構成比率が高いのは生活排水(未処理の生活雑排水と単独処理浄化槽排水)と下水処理場で、その他は合わせて20%程度である。生活排水は排水量では13%だが、BODとCODの負荷量ではそれぞれ61%、49%を占めている。一方、下水処理場は排水量では71%を占めるが、BODとCODの負荷量はそれぞれ22%、29%である。この発生負荷量の構成比率をみると、調布堰のBOD、CODの低減は、下水道の一層の普及による生活排水処理の推進で達成されることになるが、しかし、次に示すように調布堰の流入負荷量と発生負荷量を対比してみると、必ずしもそうとは言えない。

表1 多摩川流域の発生負荷量(田園調布堰より上流の都域) [平成4年度]

	生活排水		下水処理場	工場・事務所・し尿処理場等	計
	雑排水・単独浄化槽	合併浄化槽			
排水量 千m <sup>3</sup> /日 (%)	99 (13)	41 (6)	534 (71)	80 (10)	754 (100)
BOD負荷量 t/日 (%)	16.8 (61)	1.2 (4)	5.9 (22)	3.4 (13)	27.3 (100)
COD負荷量 t/日 (%)	8.8 (49)	1.2 (7)	5.1 (29)	2.7 (15)	17.8 (100)

[注] 環境保全局資料より作成。

表2は平成4年度における調布堰のBODおよびCOD流入負荷量を月別にみたものである。流入負荷量は流量の増加とともに増加する傾向があって、季節変動が大きく、BODは6~20t/日、CODは7~25t/日の範囲にある。上述の都流域の発生負荷量は季節変動が小さいので、それとの比率を求めると、BODは21~73%、平均35%、CODは39~142%、平均63%である。ただし、調布堰の流域には神奈川県も含まれているので(羽村堰・調布堰間の流域面積706km<sup>2</sup>のうち、約68km<sup>2</sup>は神奈川県域)、神奈川県域も含めた全発生負荷量に対する流入負荷量の比率はこれより小さくなる。また、BODの中にはNH<sub>4</sub>-Nの酸化によるN-BODも含まれ、その割合が各試料の条件により異なるので(調布堰ではBODの3~4割)、本来は有機物起因のC-BODだけでこの比較を行うべきであるが、データの都合上、全BODで比較した。

表2 田園調布堰への流入負荷量(平成4年度)

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	年平均
流量 万m <sup>3</sup> /日	267	161	358	318	215	146	496	232	191	171	154	135	237
BOD負荷量 t/日	10.1	7.7	20.0	9.9	5.8	6.3	17.4	9.5	8.6	6.8	6.5	6.7	9.6
COD負荷量 t/日	9.9	8.7	22.5	10.5	6.9	7.2	25.3	11.4	9.7	8.0	7.2	8.4	11.3

[注] BOD、CODは環境保全局「公共用水域水質測定結果」、流量は水道局「事業年報」の数字を用いた。

調布堰の流入負荷量が流量とともに増減する理由を今後検討する必要があるが、ここで注目すべきことは、BOD、CODの発生負荷量の一部しか調布堰に到達せず、発生負荷量の多くが流下の過程で消失していることである。このように発生負荷量の消失率が高いと、調布堰の負荷量に対する各発生源の寄与度は発生負荷量の構成比率とは別のものになる。各発生源から流出したBOD、CODが流下の過程で分解や沈殿等により消失する割合はそれぞれ異なり、その値は未知であるから、調布堰負荷量に対する各発生源の寄与度は不明である。

調布堰における有効な水質改善対策を進めるためには、この各発生源の寄与度、すなわち、下水処理場や生活排水等が調布堰地点の汚濁に対して実際にどの程度寄与しているのか、調布堰に流入する有機物の起源を明らかにする必要がある。

## イ 有機物の分子量分布特性の把握

本研究では、調布堰に流入する有機物の特性を調べ、発生源のそれとの類似性から、各発生源の寄与度を推定する方法を試みた。有機物の特性をみる方法はいくつかあるが、今回試みたのは、ゲルクロマトグラフィーによる溶解性有機物の分子量分画である。セファデックスゲルを充填したカラムに濃縮した試料を注入した後、溶離液を送ると、ゲル粒子内に拡散進入できない高分子有機物が最初にカラムから押し出され、その後は、ゲル粒子内への進入の度合いにより、有機物は分子量の大きい方から順に押し出されていく。この分子量分布のパターンと各分画液の 254 nm 紫外吸光度 (E 254) から、溶解性有機物の特性を把握しようというものである。なお、E 254 は不飽和結合を有する有機物を表す指標である。

### (2) 有機汚濁物質の指標

玉川浄水場の運転再開を念頭におくと、調布堰において水道水の環境基準 BOD 3 mg/ℓ を達成すること以外に更に検討すべき課題がある。BOD や COD はあくまで全有機物の一部を酸素消費量として示す指標であって BOD や COD では表わせない有機物が存在している。水中の有機物の全量を TOC (全有機性炭素) で表した場合、その理論上の全酸素消費量と TOC の比は有機物の種類により異なるが、通常は 3 倍程度である。河川水や下水処理水の場合、BOD は TOC の 0.5 ~ 1 倍、COD は TOC の 1 ~ 1.5 倍程度であることが多い。その場合、全酸素消費量を TOC の 3 倍とすれば、BOD は全酸素消費量の 1/6 ~ 1/3、COD は 1/3 ~ 1/2 で、有機物の一部しか表していないから、残りの有機物の挙動を問題にする必要がある。

特に BOD は生物易分解性有機物を表す指標であるから、生物学的処理が入念に行われれば、BOD は下がるが、残りの有機物が減少しているかどうか不明である。この点で、有機物を TOC として計測し、有機物の全量を把握する必要がある。

河川水を水道原水として使用する場合、特に注意すべき有機物は、浄水場での塩素注入によって発ガン性のトリハロメタンや同種の有機ハロゲン物質を生成するものである。有機ハロゲン物質全体は TOX (全有機ハロゲン) として測定できるから、所定の塩素注入により 24 時間後に生成されるトリハロメタンおよび TOX を測定することによって、この種の有機物が把握される。

そこで、本研究では TOC の他にトリハロメタン生成能 (以下、THMFP という。) および TOX 生成能 (以下、TOXFP という。) についても測定を行った。

以上の考え方により、多摩川とその流域の下水処理水等について有機物の特性を調べた。この研究はまだ緒についたばかりであり、検討すべき課題が数多く残されているが、今までの研究で明らかになったことを報告する。

## 2 方法

### (1) 試料

河川水、下水処理水等の試料はグラスフィルター GF C (孔径 1.2 μm) でろ過し、更に、メンブレンフィルター (孔径 0.45 μm) でろ過した。ゲルクロマトグラフィーにかけられる試料はこのろ液を 40°C で減圧濃縮した後、遠心分離で不溶物を除去した。濃縮倍数は処理水 40 倍、河川水 80 ~ 160 倍、下水 20 倍である。

### (2) ゲルクロマトグラフィー

セファディックス G-15 を充填したカラム (2.6 cm φ × 90 cm) に濃縮液 5 ml を注入した後、3 (1) で後述する溶離液を約 1.2 ml/分の流量で送った。溶出液のはじめの 100 ml は捨て、その後の 10 ml ずつを 45 本、フラクションコレクターで分取した。使用後のカラムは 0.05 N 水酸化ナトリウム溶液で洗浄した後、溶離液を十分に流し、次の分析に用いた。分画液のトリハロメタン生成能と TOX 生成能を測定する場合は 1 試料についてこの分離操作を 5 回繰り返して、各フラクションについて 50 ml の分画液を得た。

### (3) ゲルクロマトグラムの作成

各分画液について TOC と E 254 を測定し、ゲルクロマトグラムを作成した。TOC は島津製作所 TOC-5000、E 254 は島津製作所 UV-160 A で測定した。また、必要に応じて、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N および NO<sub>3</sub>-N をオートアナライザー、Cl<sup>-</sup> と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> をイオンクロマトグラフィーにより測定した。標準物質の糖はフェノール硫酸法で定量した。

### (4) トリハロメタン生成能 (THMFP) と TOX 生成能 (TOXFP) の測定

検水の TOC が 2 ~ 3 mg/ℓ となるように、試料を精製水 (n-ヘキサンで抽出した後、30 分間煮沸した水) で希釈した。ただし、分画液の場合は 0.02 M リン酸緩衝液で希釈した。その 30 ml をキャップ付試験管 (容量 33 ml)

にとって次亜塩素酸ナトリウム溶液 ( $\text{Cl}_2$  として 0.476 %) を添加した。添加量は検水中の  $\text{Cl}_2$  が次式から求められる濃度 ( $\text{mg}/\ell$ ) になるようにした<sup>1)</sup>。

$$10 + 8.4 \times \text{NH}_4\text{-N} (\text{mg}/\ell) + 5.1 \times \text{NO}_2\text{-N} (\text{mg}/\ell)$$

塩素を添加して密栓し、攪拌後、20℃の恒温槽に 24 時間静置した。24 時間後、20%亜硫酸ナトリウム溶液を 10  $\mu\ell$  加えて過剰の塩素を分解し、更に、(1+10)りん酸 100  $\mu\ell$  を加えて酸性とし、試料水とした。ただし、緩衝液の場合は (1+5)りん酸 300  $\mu\ell$  を加えて酸性とした。この試料水のトリハロメタンと TOX を次の手順で測定した。なお、分画液の THMFP と TOXFP は実測値から 0.02 M りん酸緩衝液の THMFP と TOXFP を差し引いた値とした。

#### ア トリハロメタン

塩素処理した試料水の 10 ml をキャップ付試験管 (容量 15 ml) にとり、n-ペンタン 2 ml を加えて 20 秒間激しく振とうし、静置後、n-ペンタン層をバイアルビンにとり、ガスクロマトグラフィーによりトリハロメタンを測定した。ガスクロマトグラフィーの測定条件は次のとおりである。機種：Hewlett Packard 5890、検出器：ECD、カラムサイズ：0.25 mm $\phi$  × 30 m、充填剤：DB-5、注入量：2  $\mu\ell$ 、温度：注入口 150℃、検出口 200℃、カラム 40~150℃の 2 段昇温、注入法：スプリットレス法 (パージ時間 0.2 分)、キャリアガス量：50 ml/分

#### イ TOX

三菱化成工業の TOX 分析装置を用いた。ただし、吸着装置のピストンポンプは試料水の一部がポンプ内に残留する問題があるので、別途、ローラーポンプで試料水を吸着管に通水するようにした。試料水の通水量は 20 ml、通水速度は 3 ml/分で、通水後、10 ml の精製水で送水チューブ内を洗浄した。

### 3 結果と考察

#### (1) ゲルクロマトグラフィーの溶離液の検討

##### ア 溶離液に水を用いた場合

ゲルクロマトグラフィーは試料中の有機物を分子量の大きさの順序で分画するためのものだが、実際にはゲルによる吸着現象も同時に現れるため、その影響を抑制しないと、分画の結果が分子量サイズを反映しないことになる<sup>2)</sup>。そこで、最初に、この吸着現象を抑制するための溶離液について検討を行った。今回用いたセファディッ

クス G-15 は主に分子量 1500 以下の有機物の分画に用いられるもので、最初に  $V_0$  (ゲル粒子外部間隙容積) に相当する液量の付近で押し出されてくる有機物は分子量 1500 程度またはそれ以上の大きさの成分である。

図 1 は水を溶離液として用いた場合のゲルクロマトグラムである。試料は竹の塚コミュニティプラントの処理水である。TOC、E 254 共通の明確なピークが 3 本みられる。この 3 本のうち、一番目のピークは  $V_0$  の直後にあり、分子量が 1500 に近いものであると推測されるが、二番目と三番目のピークは同図下段に示すとおり、それぞれ硫酸イオン、塩化物イオンのピークの後に形成されている。有機物に対するゲルの吸着は注入試料中の塩の影響が大きく、その脱着は無機イオンの通過による pH の変化に伴って進行するといわれており<sup>3)</sup>、二番目と三番目のピークはゲルの吸着現象を表している。また、硝酸イオンが存在する場合は塩化物イオンのピークの直後に硝酸イオンのピークが現れ、その影響で三番目のピークが二つの山に分かれることが知られている。

##### イ 塩の影響を排除する溶離液

このようなゲルの吸着現象を抑制するためには塩の影響を排除できる溶離液を使用する必要がある。そこで、2 種類の溶離液について検討を行った。一つは 0.02 M 硫酸ナトリウム溶液、もう一つは 0.01 M りん酸緩衝液である。前者は、注入試料と溶離液との塩濃度の差をなくすことにより、塩の影響を抑制しようというものであり、後者は、押し出し中の pH の変化が有機物の吸着・脱着に関係ないように、pH を一定にしようというものである。

図 2 と 3 はそれぞれ 0.02 M 硫酸ナトリウム溶液、0.01 M りん酸緩衝液 (pH 6.95) を溶離液として用いた場合のゲルクロマトグラムである。試料は図 1 と同じである。TOC と E 254 の分布をみると、0.02 M 硫酸ナトリウム溶液も 0.01 M りん酸緩衝液も類似したパターンを示し、 $V_0$  付近のピークから始まって、なだらかな山がいくつか重なりながら現れている。図 3 下段は 0.01 M りん酸緩衝液で溶出した場合の陰イオンのピークを示している。同図上段と対比すると、陰イオンのピークの直後にあった TOC、E 254 のピークは概ねなくなっている。塩の存在によって吸着された有機物がまとめて溶出する現象は解消されたと考えられる。

このように、2 種類の溶離液はいずれも塩の影響を抑制する上で有効であるが、ここでは緩衝効果のある方が

好ましいと考え、0.01 Mリン酸緩衝液を溶離液として用いることにした。

ウ 標準物質のゲルクロマトグラム

この溶離液を用いて分子量既知の有機物を注入した結果を図4に示す。V<sub>0</sub>の位置を示すブルーデキストランはフラクション番号(以下、Fr. と記す。)17、分子量991のマルトヘキサースはFr.22、分子量180のグルコースはFr.30でピークがみられており、妥当な分画位置が得られている。しかし、分子量122の安息香酸のピーク位置がV<sub>t</sub>(カラムのゲル充填容積)に近いFr.48となっているのは、吸着現象がなおあることを示している。吸着現象が全くなければ、ゲル粒子内に進入した有機物はすべてV<sub>t</sub>に相当するところまでで押し出される。

このように、0.01 Mリン酸緩衝液を用いても、吸着現象を完全に排除できるわけではない。特に、河川水や下水処理水中の有機物は種々の官能基をもつ複雑な混合物であると思われるから、種々の吸着効果を受けることなしに、それらの分子量分布を知ることはむずかしい。そ

の点で、ゲルクロマトグラフィーで得られるのは、正確な分子量分布ではなく、あくまで一定の溶離液を用いた場合の比較可能なみかけの分子量分布であると考えべきである。

(2) 河川水および下水処理水の分子量分布の特性

ア 各試料のゲルクロマトグラム

0.01 Mリン酸緩衝液を溶離液に用いて、多摩川の河川水と多摩川流域の下水処理場処理水についてゲルクロマトグラフィーを行った。河川水は調布堰の他に、上流の拝島橋、浅川の新浅川橋、下水処理場の処理水は東京都の流域処理場3カ所、市の処理場3カ所を対象とした。拝島橋と新浅川橋を選んだのは、下水処理場を流域に含まない地点の河川水の水質を知るためである。ただし、拝島橋の流域には2カ所のし尿処理場がある。参考のため、下水(下水処理場の第1沈澱池越流水)も対象に含めた。各試料の原水、ろ過水、ゲル試料の水質分析結果を表3に示す。ゲル試料とはゲルクロマトグラフィーにかける試料のことで、同表には濃縮倍数で除した値を示

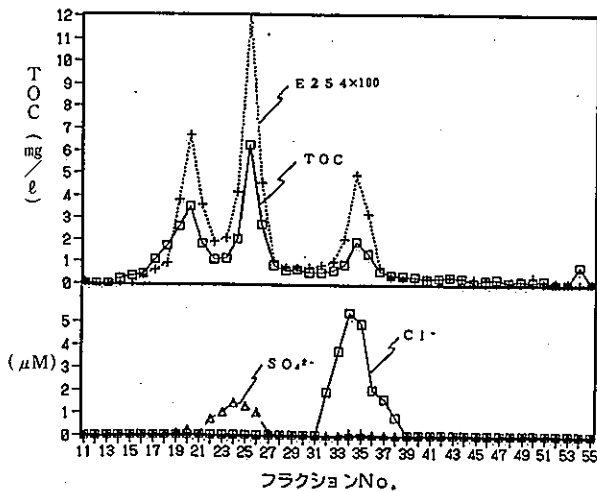


図1 水を溶離液に用いた場合のゲルクロマトグラム (竹の塚コミプラ処理水)

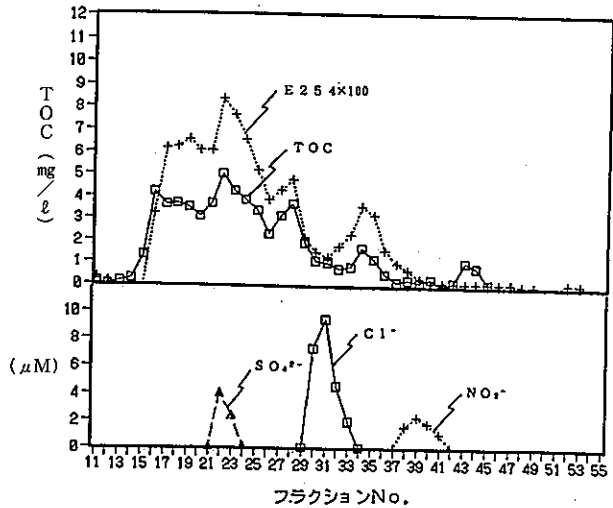


図3 リン酸緩衝液を溶離液に用いた場合のゲルクロマトグラム (竹の塚コミプラ処理水)

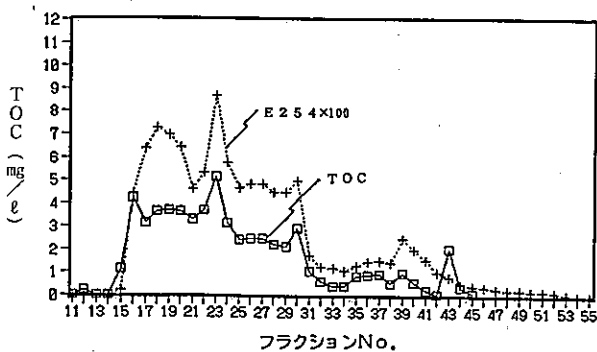


図2 硫酸ナトリウム液を溶離液に用いた場合のゲルクロマトグラム (竹の塚コミプラ処理水)

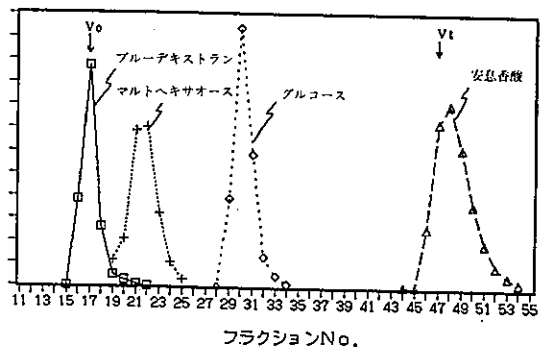


図4 標準物質のゲルクロマトグラム

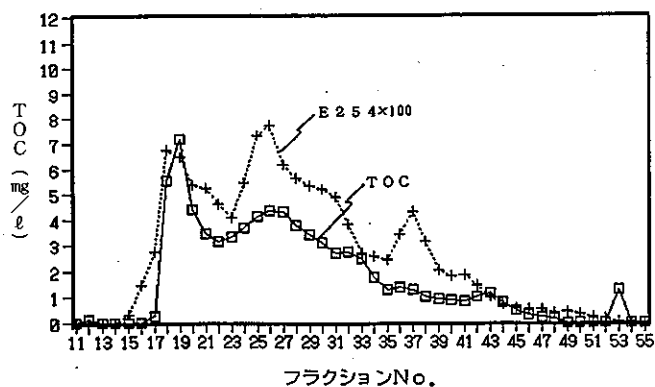


図5 T都処理場処理水のゲルクロマトグラム (5月採水)

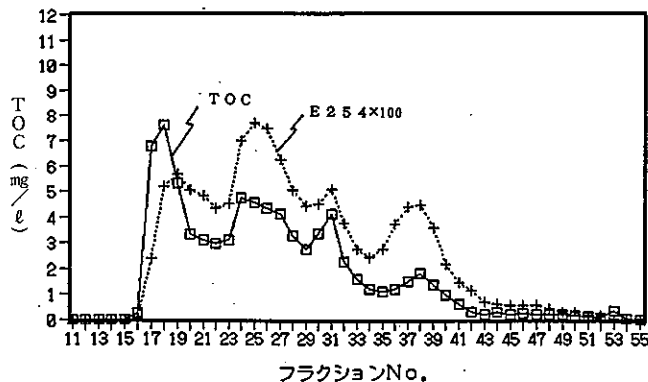


図6 M都処理場処理水のゲルクロマトグラム (1月採水)

表3 試料の分析値

(単位: mg/l)

	濃縮 倍数	BOD		COD		SS	TOC			T-N		NH <sub>4</sub> -N		NO <sub>2</sub> -N		NO <sub>x</sub> -N		Cl		SO <sub>4</sub>		
		原水	ろか 水	原水	ろか 水	原水	原水	ろか 水	ゲル 試料	原水	ろか 水	ろ水	ゲル 試料	ろか 水	ゲル 試料	ろか 水	ゲル 試料	ろか 水	ゲル 試料	ろか 水	ゲル 試料	
下水 処 理 水	T都 5月	40	—	—	11.2	11.2	<1	6.7	6.2	4.8	13.3	13.3	6.9	1.2	1.92	1.85	4.4	4.6	87	88	42	42
	M都 1月	40	6.0	3.2	14.6	10.7	3.5	8.7	6.5	5.7	15.2	14.8	2.3	0.00	1.02	1.04	12.6	12.4	60	63	46	47
	K都 11月	40	14.2	11.7	8.9	8.0	3.1	6.5	5.8	4.4	16.9	16.5	10.1	1.2	0.75	0.33	4.5	4.6	48	48	59	56
	H市 9月	40	2.8	1.8	6.0	5.2	1.2	4.5	3.9	2.8	14.8	14.8	4.7	0.8	<0.1	<0.1	7.9	8.4	28	29	31	34
	T市 5月	40	—	—	6.5	6.3	<1	4.7	4.7	3.8	12.5	12.4	0.6	0.02	0.11	0.10	11.1	11.2	44	39	31	27
	M市 10月	40	5.8	3.0	7.8	6.6	4.3	4.8	4.1	3.6	12.6	11.9	0.8	0.02	0.05	0.04	10.5	10.6	54	54	34	34
河 川 水	調布堰1月	80	2.7	2.7	5.8	5.1	1.3	4.2	3.7	2.3	6.9	6.9	1.2	0.1	0.01	0.15	5.7	5.4	34	36	34	34
	調布堰5月	80	3.1	1.0	4.8	3.9	1.5	3.3	2.9	2.0	6.5	6.5	0.7	0.01	0.31	0.29	4.6	4.5	31	33	30	30
	拝島橋5月	160	—	—	1.7	1.7	3.2	1.4	1.3	0.72	1.5	1.3	0.04	0.01	0.01	0.01	1.1	1.1	7.0	5.7	12.6	11.8
	新浅川橋7月	80	4.8	1.9	6.5	4.4	5.9	3.9	2.7	1.5	3.9	3.7	0.46	0.07	0.15	0.14	2.9	2.8	13.3	12.9	21	21
下水 (H市一沈)	20	48	23	35	17	49	51	25	17	33.7	27.6	23.3	4.3	0.59	0.43	1.5	0.7	0.7	36	34	31	

[注] ゲル試料はゲルクロマトグラフィーにかける試料のことで、濃縮後、遠心分離で不溶物を除去した後の水質を濃縮倍数で除した値を示す。

してある。ろ過水とゲル試料のTOCの差は濃縮と遠心分離の過程で失われた有機物を表しており、濃縮倍数の大きい試料ほど、この消失TOCの割合が高い。

各試料のゲルクロマトグラムを図5~15に示す。まず、図5~10の6カ所の下水処理水を比較すると、各処理場ともTOC、E 254は類似したパターンを示してい

る。Fr.16~19のV<sub>0</sub>付近とFr.23~29に大きな山、Fr.33~39付近に小さな山がある。細かくみると、最初の山の大きさの違いなど、異なる点はあるが、概して、各処理水の分画パターンはよく似ている。

次に、図11~14の多摩川の調布堰、拝島橋、新浅川橋のゲルクロマトグラムを下水処理水のそれと比較する

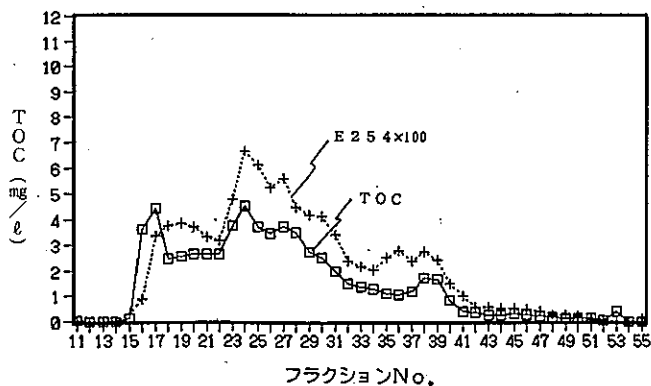


図7 K都処理場処理水のゲルクロマトグラム (11月採水)

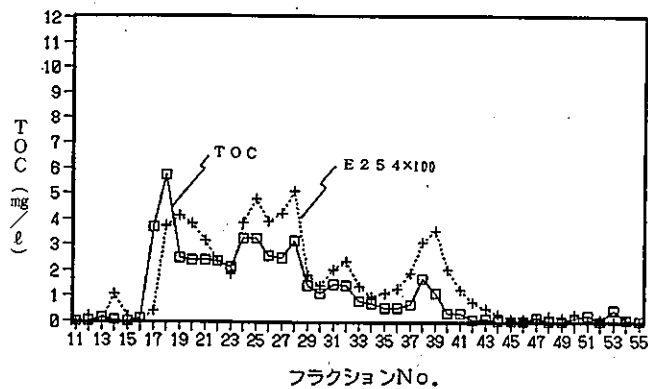


図10 M市処理場処理水のゲルクロマトグラム (10月採水)

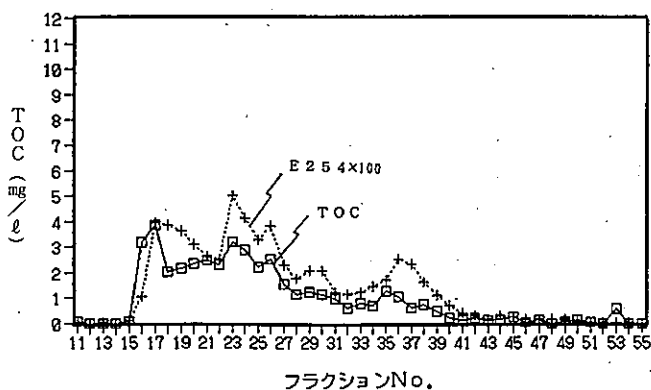


図8 H市処理場処理水のゲルクロマトグラム (9月採水)

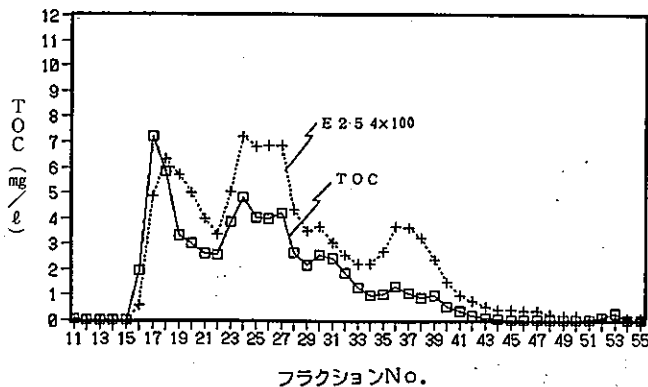


図11 多摩川調布堰河川水のゲルクロマトグラム (1月採水)

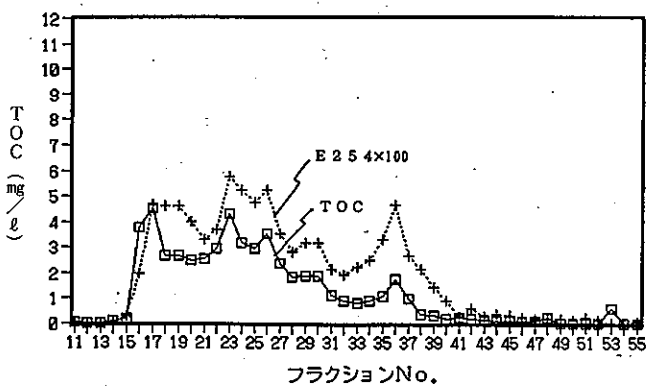


図9 T市処理場処理水のゲルクロマトグラム (5月採水)

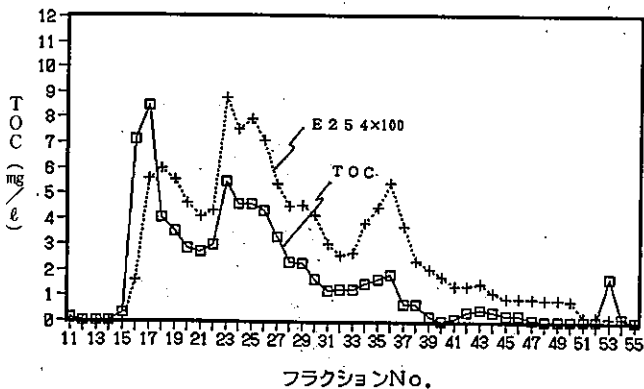


図12 多摩川調布堰河川水のゲルクロマトグラム (5月採水)

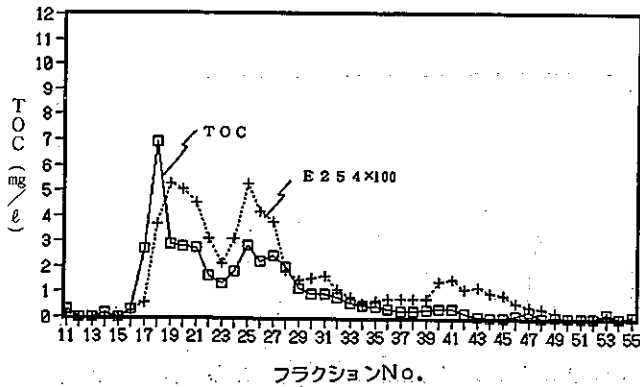


図13 多摩川拝島橋河川水のゲルクロマトグラム (5月採水)

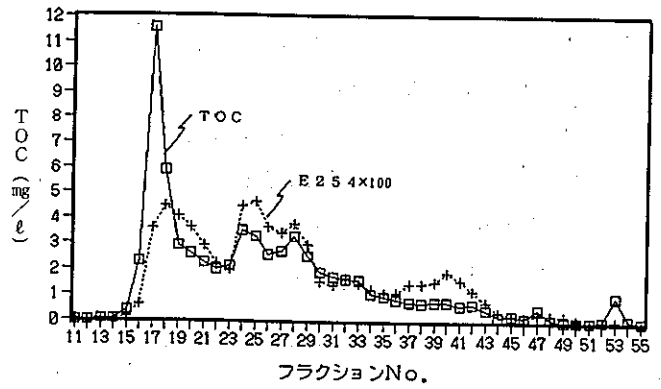


図14 浅川新浅川橋河川水のゲルクロマトグラム (7月採水)

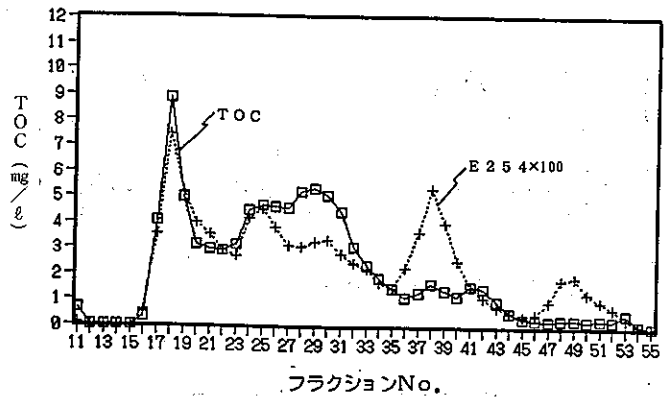


図15 H市処理場の第1沈澱池越流水のゲルクロマトグラム (9月採水)

表4 ゲルクロマトグラムのまとめ

		河川水				下水処理水						下水(H市第1沈殿水) 9月
		調布堰 1月	調布堰 5月	拝島橋 5月	浅川新浅川橋 7月	T都 5月	M都 1月	K都 11月	H市 9月	T市 5月	M市 10月	
各画群の TOC構成比率 (%)	第1 Fr. 16~22	39	43	49	45	31	37	35	42	40	39	30
	第2 Fr. 23~29	38	36	34	30	37	34	37	34	37	37	35
	第3 Fr. 30~55	23	21	17	25	32	29	28	24	23	24	35
各画群の E254 / TOC ×100	第1 Fr. 16~22	1.1	1.0	1.1	0.7	1.2	0.9	1.0	1.1	1.2	0.9	1.0
	第2 Fr. 23~29	1.6	1.7	1.6	1.2	1.3	1.6	1.5	1.5	1.5	1.4	0.8
	第3 Fr. 30~55	2.2	3.1	2.6	1.3	1.6	2.0	1.8	1.8	2.5	2.1	1.4
	全体	1.6	1.7	1.5	1.0	1.3	1.5	1.4	1.4	1.6	1.4	1.1
E254 / TOCによる TOC構成比率 (%)	0 ~ 0.01	14	30	30	44	29	19	13	19	9	25	74
	0.01 ~ 0.02	75	43	64	52	62	68	81	76	77	68	17
	0.02 ~	11	27	6	4	9	13	6	5	14	7	9



と、その中で調布堰が下水処理水と最も似たパターンを示し、上記の大小三つの山がみられる。拝島橋と新浅川橋も似ているが、最後の小さな山がない。また、下水処理水や調布堰、拝島橋では概してTOCの山よりE 254の山が大きい、新浅川橋では両者の山が接近している。

最後に、図 15 の下水 (H市下水処理場) 下水のゲルクロマトグラムをみると、第一の山は処理水と同様に形成されているが、その他の山の位置は処理水とかなりずれている。また、E 254 のパターンがTOCとは違っているのも下水の特徴である。なお、下水については紙数の関係で一例しか示していないが、他の下水についても同様な傾向がみられる。

イ 各画群のTOC構成比率とフミン質の割合

表 4 は上記のゲルクロマトグラムを整理したものである。第一の山をつくるFr.16 ~22 を第 1 画群、第二の山をつくるFr.23 ~29 を第 2 画群、残りのFr.30 ~55 を第 3 画群とした。同表から各画群のTOC構成比率を求めると、次のようになる。

	下水処理水の平均	下水	調布堰の平均	拝島橋	新浅川橋
第 1 画群	37%	30%	41%	49%	45%
第 2 画群	36%	35%	37%	34%	30%
第 3 画群	27%	35%	22%	17%	25%

TOCの構成比率には大きな差がみられないが、第 1 画群の比率は下水より下水処理水、下水処理水より河川水、とりわけ上流部の河川水が高くなる傾向がある。河川水の中で、調布堰の比率は下水処理水とよく似ている。

次に、それぞれのE 254 / TOCをみると、特徴がみられる。E 254 / TOCは不飽和結合をもつ有機物、すなわち、一般にフミン質として表現される生物難分解性有機物が全有機物に占める割合に関する指標である。第 1、2、3 画群各々のE 254 / TOCの 100 倍値は、下水処理水の平均が1.1、1.5、1.8、下水が1.0、0.8、1.4 であり、処理水は下水と比べて第 1 画群の値はほぼ同じだが、第 2、3 画群の値が大きい。

丹保ら<sup>4)</sup>は日立ゲルパック (排除分子量限界 6000) を用いた高速液体クロマトグラフィーにより、泥炭水中のフミン質を高分子フミン質 (フミン酸、分子量 1500 以上、 $V_e < 1.4 V_0$ ) と低分子フミン質 (フルボ酸、分子量 500~1000 以下、 $V_e > 1.6 V_0$ ) に大別し、高分子フミン質の特徴的なE 260 / TOCを 0.05 程度、低分子フ

ミン質のそれを 0.02 程度とした ( $V_e$  : 溶出液量)。今回測定した多くの試料では  $V_0$  に E 254 / TOC の低い物質 (Fr.16 ~18) が溶出され、この画分の分子量は 1500 以上と推定されるが、それ以降の画分はセファデックス G-15 に取り込まれるので、みかけの分子量は 1500 未満であり、低分子フミン質が含まれる画分と考えられる。仮に、その特徴的なE 254 / TOCを 0.02 としてフミン質の含有率を求めると、次のようになる。ただし、0.02 を超える場合は 100 % とする。

	処理水平均	下水	調布橋	拝島橋	新浅川橋
第 1 画群	53%	50%	53%	55%	35%
第 2 画群	73%	40%	83%	80%	60%
第 3 画群	98%	70%	100%	100%	65%

第 1 画群のフミン質は、し尿に含まれる胆汁色素を中心に着色成分であると推測される。第 1 画群のフミン質の含有率が下水と処理水でほぼ同じであるのは、この着色成分が活性汚泥処理でほとんど分解されないことを示唆している。一方、第 2、3 画群では処理水は下水に比してフミン質の含有率が 1.4 ~1.8 倍になっている。これは、分子量の比較的小さいフミン質が活性汚泥処理をほとんどそのまま通過することや活性汚泥微生物の代謝によって新たに低分子フミン質が生成されることを示唆している。

また、河川水のうち、調布堰と拝島橋のフミン質の含有率は処理水のそれに近いが、一方、新浅川橋の方は第 1 画群のフミン質の含有率は下水より小さく、第 2 画群は下水と処理水の間値、第 3 画群は下水に近い値になっている。

下水処理場を流域に含まない拝島橋と新浅川橋でこのような数字が得られる理由としては、拝島橋については 2 カ所のし尿処理場等の影響、新浅川橋については流域人口の 1 / 3 の汚水を処理するコミュニティプラントの影響があること、そして、新浅川橋で第 1 画群の値が小さいのは、流域人口の 1 / 3 が汲み取りで、し尿中の胆汁色素の流入が少ないことが考えられる。

調布堰と下水処理水は三画群のTOC構成比率がほぼ同じで、また、各画群におけるフミン質の含有率もよく似ている。このことは、調布堰への下水処理場の影響が大きく、また、支川に流入した未処理汚水の有機物も調布堰までの流下の過程でかなりの生物分解を受けていることを示していると考えられる。

(3) トリハロメタン生成能とTOX生成能

河川水と下水処理水のTHMFPとTOXFPを測定した結果を表5に示す。まず、調布堰のTHMFPは60 $\mu\text{g}/\text{l}$ 前後である。東京都の水道水のトリハロメタンは最も高い値を示す浄水場の給水栓で年平均約30 $\mu\text{g}/\text{l}$ である。TOXFPは240~250 $\mu\text{g}/\text{l}$ で、THMFPの約4倍である。ただし、TOXは塩素量に換算した値で表示されているのに対し、THMは原子量が塩素の2.3倍ある臭素(Br)を含めて四種類のトリハロメタンの濃度をそのまま合計したものである。したがって、正しくはトリハロメタンも塩素量に換算した上で両者を比較すべきであり、その換算を行うと、TOXFPはTHMFPの5~6倍となる。拝島橋のTHMFP45 $\mu\text{g}/\text{l}$ は上流部としては大きな値であるが、これはBr含有トリハロメタンの生成量が多いことが原因している。

下水処理水の大半はTHMFPが90~120 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、TOXFPが430~710 $\mu\text{g}/\text{l}$ であり、調布堰に比べると、

表5 河川水および下水処理水のTHMFPとTOXFP (単位  $\mu\text{g}/\text{l}$ )

		トリハロメタン生成能				計	TOX生成能
		$\text{CHCl}_3$	$\text{CHCl}_2\text{Br}$	$\text{CHClBr}_2$	$\text{CBr}_3$		
下水処理水	T都 5月	49.5	38.4	28.5	3.0	119	706
	M都 1月	86.0	27.0	6.4	< 0.1	119	713
	K都 11月	75.1	23.9	9.4	< 0.1	108	634
	H市 9月	37.2	10.8	4.1	< 0.1	52	325
	T市 5月	34.5	37.6	38.0	9.1	119	478
河川水	M市 10月	57.5	25.0	11.7	< 0.1	94	431
	調布堰 1月	22.3	16.9	19.2	5.1	64	237
	調布堰 5月	17.6	19.0	17.8	3.4	58	256
	拝島橋 5月	8.6	14.4	16.9	5.3	45	133

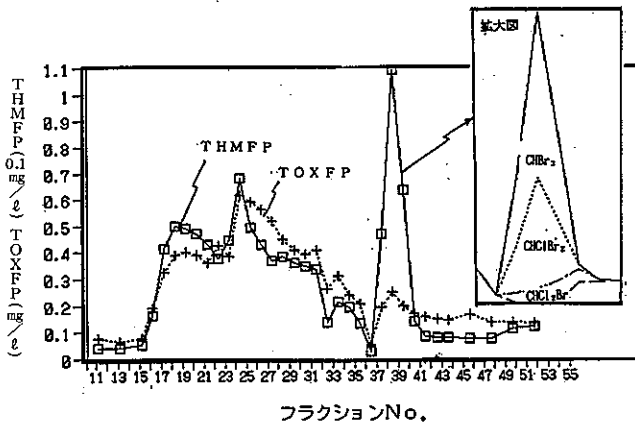


図16 K都処理場処理水のTHMFPとTOXFPの分布 (12月採水)

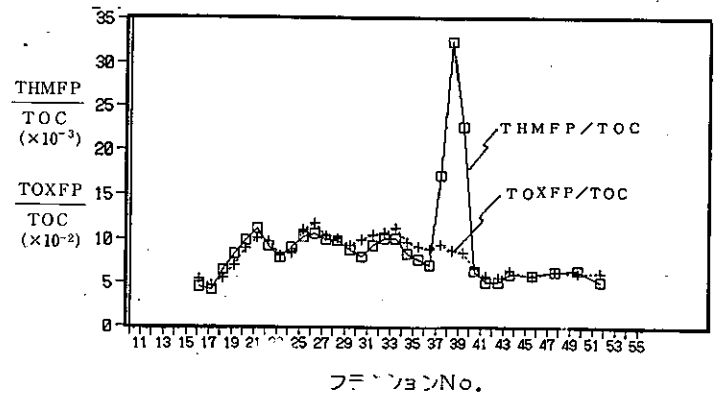


図18 M都処理場処理水のTHMFP/TOCとTOXFP/TOCの分布

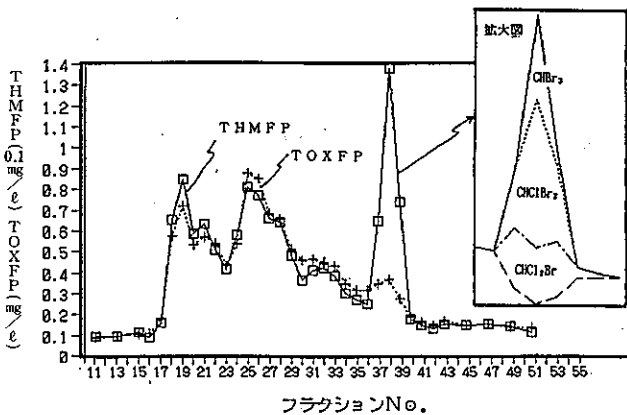


図17 M都処理場処理水のTHMFPとTOXFPの分布 (1月採水)

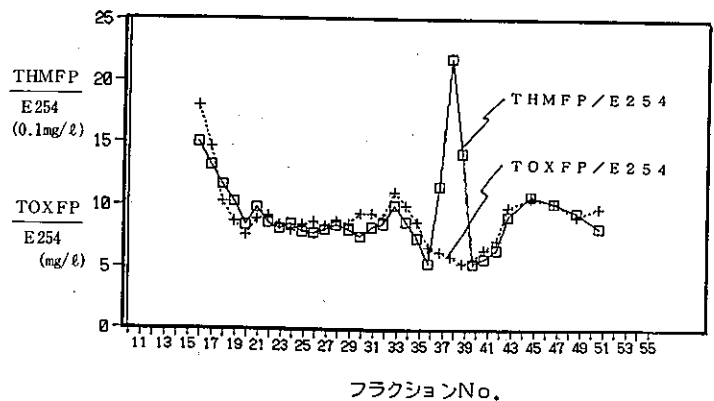


図19 M都処理場処理水のTHMFP/E254とTOXFP/E254の分布

THMFP は 1.5~2 倍、TOXFP は 1.8~3 倍である。THMFP に対する TOXFP の比は 4~6 倍であり、調布堰より大きい。なお、THMFP を塩素量に換算すると、TOXFP は THMFP の 6~8 倍となる。

図 16、17 は K 都処理場と M 都処理場の処理水の各分画液について THMFP と TOXFP を求め、その分布を示したものである。Fr. 27~30 にある THMFP のシャープなピークを除けば、THMFP と TOXFP が特段に大きい画群はなく、トリハロメタンと TOX の生成物質には分子量の大きさによる偏りは特にみられない。なお、図 16 では Fr. 25~26 で生成能の著しい低下がみられるが、これはこれらのフラクションで溶出する  $\text{NO}_2\text{-N}$  の塩素消費を考慮せずに塩素添加量をきめたことによる。

Fr. 27~30 にある THMFP のシャープなピークは図 16、17 中の拡大図に示すとおり、Br を含むトリハロメタンで形成されている。前述のように、Br の原子量は Cl の 2.3 倍もあるので、Br 含有のトリハロメタンは濃度が大きく計算される問題があるが、しかし、THMFP を塩素量に換算し直しても、このピークの鋭さはあまり変わらない。この Br 含有のトリハロメタンは、試料中の  $\text{Br}^-$  イオンがこれらのフラクションに溶出することにより、生成されたものである。試料水に塩素を注入すると、試料水中の  $\text{Br}^-$  イオンは分子状の  $\text{Br}_2$  となり、それが有機物と反応して Br 含有のトリハロメタンを生成する。 $\text{Br}_2$  は  $\text{Cl}_2$  に比べてトリハロメタン生成の反応性が高いことが知られているが<sup>(5),(6)</sup>、ピークの高さを見ると、この反応性は著しく高いものと推測される。河川水や下水処理水中の  $\text{Br}^-$  がどのようなところから排出されるのか、また、Br がどの程度のトリハロメタン生成の反応性をもっているかについては今後検討を進める必要がある。

図 18 は M 都処理場について TOC に対する THMFP、TOXFP の比、図 19 は E 254 に対する THMFP、TOXFP の比の分布を示したものである。TOC に対する THMFP の比は Br が関係するフラクションを除けば、概ね 0.005 ~ 0.01 の範囲、TOXFP の比は 0.05 ~ 0.1 の範囲にあり、単位 TOC 当たりの THMFP、TOXFP には分子量の大きさによる差があまりみられない。また、E 254 に対する THMFP の比は概ね 80~120、TOXFP の比は 800~1200 の範囲にある。

TOC と THMFP、E 254 と THMFP の相関係数を

求めると、それぞれ 0.69 (塩素換算 THMFP とは 0.88)、0.83 (0.95) であり、また、TOC と TOXFP、E 254 と TOXFP の相関係数はそれぞれ 0.89、0.96 である。TOC よりも E 254 と THMFP、TOXFP との相関係数の方が高く、E 254 で表されるフミン質がトリハロメタンや TOX の生成の中心になっていることを示している。

以上のように、分子量による THMFP、TOXFP の偏りは特にみられず、また、TOC に対する THMFP、TOXFP の比にも大きな差はなく、特定の分子量集団がトリハロメタン、TOX を生成する傾向はみられない。したがって、THMFP や TOXFP を低減するためには、特定の分子量集団ではなく、有機物全体の削減を図らなければならない。

#### 4 おわりに

多摩川の調布堰に流入する有機物の起源を推定するため、河川水と下水処理水等に含まれる溶解性有機物についてゲルクロマトグラフィーによる分子量分画を行った。また、水道水源としての利用を考え、トリハロメタンおよび TOX 生成物質の分布特性についても検討を行った。今後検討すべき課題が多く残されているが、今回の研究で次の諸点が明らかになった。

① ゲルクロマトグラフィーにおいて、塩の存在下で起きる吸着現象を抑制するためには、溶離液として 0.01 M リン酸緩衝液を用いるのが適切である。

② ゲルクロマトグラムを三つの画群に分けて、TOC の構成比率を求めると、下水より下水処理水、下水処理水より河川水、とりわけ上流部の河川水の方が第 1 画群の比率が高くなる傾向がある。

③ E 254 / TOC から各画群におけるフミン質の含有率を推定すると、処理水は第 1 画群については下水とほぼ同じだが、第 2、3 画群については下水の 1.4 ~ 1.8 倍になっている。このことは、第 1 画群に含まれる胆汁色素等のフミン質が活性汚泥処理ではほとんど分解されないこと、そして、第 2、3 画群に含まれる分子量のより小さいフミン質も活性汚泥処理をほとんどそのまま通過し、さらに活性汚泥微生物の代謝によって新たな低分子フミン質が生成されることを示唆している。

④ 調布堰河川水と下水処理水は三画群の TOC 構成比率がほぼ同じで、また、各画群におけるフミン質の含

有率も似たような値を示している。このことから、調布堰は下水処理場の影響が大きく、また、支川に流入した未処理汚水の有機物も調布堰までの流下の過程でかなりの生物分解を受けていると考えられる。

⑤ 調布堰の THMFP は約  $60 \mu\text{g}/\text{l}$ 、TOXFP は  $240 \sim 250 \mu\text{g}/\text{l}$ 、一方、下水処理水の THMFP、TOXFP はそれぞれ  $90 \sim 120 \mu\text{g}/\text{l}$ 、 $430 \sim 710 \mu\text{g}/\text{l}$  であり、下水処理水の THMFP は調布堰の  $1.5 \sim 2$  倍、TOXFP は  $1.8 \sim 3$  倍である。

⑥ 下水処理水の各分画液について THMFP、TOXFP を測定してその分布をみると、分子量による THMFP、TOXFP の偏りは特になく、特定の分子量集団がトリハロメタン、TOX を生成する傾向はみられない。したがって、THMFP や TOXFP を低減するためには、特定の分子量集団ではなく、有機物全体の削減を図る必要がある。

今後は以上の結果を踏まえ、有機物の特性と起源を的確に推測する方法を更に検討するとともに、調布堰の河川水を水道水源として利用していくための条件と対策、とりわけ、生物難分解性有機物の効率的な削減技術についての研究を進めていくことにしたい。

#### 参考文献

- 1) 浦野紘平ら：水の有機ハロゲン化合物生成ポテンシャル，水道協会雑誌，56 (8), p.37~47 (1987).
- 2) 松原英隆ら：下水処理水中の有機物のゲルクロマトグラフィーに及ぼす無機塩の影響，水質汚濁研究，11 (12), p.783~789 (1988).
- 3) Josef Hejzlar : Effect of Inorganic Salts and Adsorption in Sephadex-gel Chromatography of Aquatic Organic Substances, Water Research, 21(11), p.1311~1318 (1987).
- 4) 丹保憲仁ら：水処理における処理性評価マトリックス，水道協会雑誌，62(9), p.28~40(1993).
- 5) 鈴木静夫ら：多摩川の水および底質における有機塩素化合物の分布，多摩川浄化財団報告 (1988).
- 6) Sechoning Lin et al. : Facile Incorporation of Bromine into Aromatic Systems under Conditions of Water Chlorination, Environ. Sci. Technol. 18, p.985~986 (1984).