

## 黒部川の水質とトリハロメタン (Ⅲ)

## —水田土壌からの有機物の溶出—

中西 成子, 日野 隆信, 吉田 豊

Relationship between the Water Quality and Trihalomethanes  
in Kurobe River (Ⅲ)

## —Elution of Trihalomethane Precursors from Paddy Soils—

Shigeko NAKANISHI, Takanobu HINO and Yutaka YOSHIDA

## Summary

Throughout the year, trihalomethanes formation potential (THMFP) in Kurobe River was relatively high and in May, THMFP especially increased.

To investigate the origin of trihalomethane precursors, the paddy soils were collected in March 1986, at the catchments area of Atama River which was tributary to Kurobe River.

In the elution experiments with distilled water, THMFP per unit amount of TOC in the eluates was the same level with that in Kurobe River water. And the amounts of THM precursors eluted from topsoils were larger than that from subsoils. The saltsoluble organic substances were eluted from paddy soils with 0.5M-lithium sulfate solution. Therefore, the inflow of irrigation water to paddy fields has positive effects on the elusion of THM precursors.

We came to a conclusion that the elusion of trihalomethane precursors from paddy soils was one of the main causes of high THMFP in Kurobe River.

## I はじめに

千葉県においては有機汚濁を受け易い小河川が水道水源として利用されており、水道水中に生成するトリハロメタン (THMと略す) やその他の有機ハロゲン生成物の問題は深刻である。そこで黒部川をモデル河川とし、THM生成に係わる要因調査を1983年2月～1985年2月の四半期毎に行い、流入汚濁負荷量、水利用状況、水質の特徴、THM生成能と水質との関連等について報告した。<sup>1)2)3)</sup>

その中で5月の水田耕作時に、利根川からの導入水を除く、黒部川流域全体の河川水の溶解性有機物濃度が著しく上昇する事が明らかになった。この溶解性有機物濃度の上昇を、蓄産、居住者生活排水等の有機汚濁源によるものだけで説明することはできなかった。また1984年5月から1年間行ったクロロフィル等の測定結果から、

藻類発生によるものとも考えられなかった。これらの調査結果と溶解性有機物の年間変動パターンが調査期間中一定の傾向を示すことから、5月のTHMの前駆物質となる溶解性有機物濃度の上昇は、主に河川流域の水田土壌に含まれる有機物が、水田排水として流入するのが原因ではないかと推定された。また他の季節においても、黒部川下流部に流入する河川の溶解性有機物の濃度は全般的に高く、その要因を明らかにする事が必要であった。

黒部川下流部に流入する河川で、流域面積が小さく最上流部までの調査が可能な阿玉川の流域を調査対象とし、水田土壌を試料とする溶出実験を行った。本稿ではこの調査実験の結果と、これに先立って行った溶出方法の検討を併せて報告する。

## II 調査方法

1. 調査地域の概要<sup>4)5)</sup>

小見川低地は小見川と下飯田を結ぶ線から南側に位置し、利根川の沿岸低地の一部であり、黒部川上流域と阿

玉川流域がこれに相当する。この利根川の下流域はかつて縄文海浸を受け溺谷になった地域で、その後の海退により香取海と呼ばれる浅海となった。小見川低地は香取海の東端部にあたるが、広い谷の出口に砂州が形成され、その背後の低地は次第に後背湿地として埋められた。低

地は殆どが水田として利用されている。

現地調査は1986年3月3日に実施し、図1に採土地点を示した。水田土壌は地力保全基本調査・水田および畑地土壌生産性分級図<sup>6)</sup>を参照し、異なる土壌統で、作土と心土を採取した。

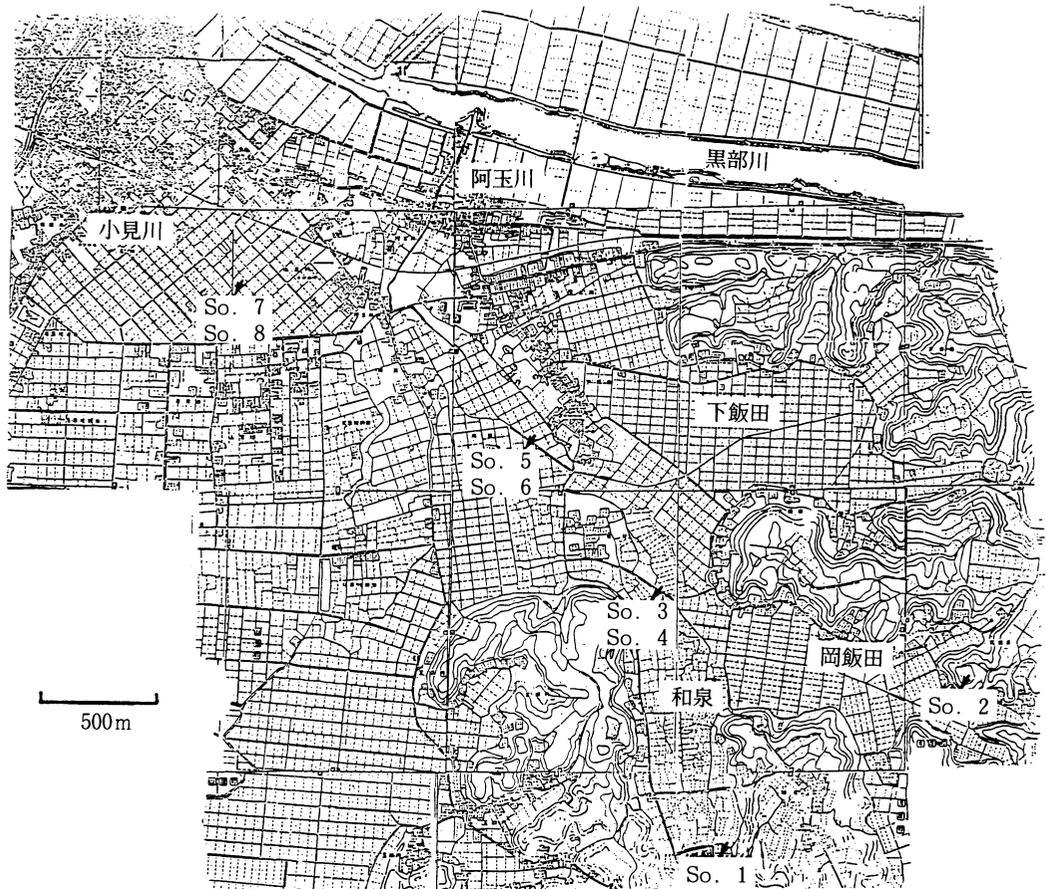


図1 阿玉川流域採土地点図

2. 試料

土壌は3,000rpmで10分間遠心分離したものを湿試料とする。また遠心分離後、35~40℃で48時間乾燥し、

2mmのふるいを通過したものを風乾試料とする。供試土壌の一般理化学性を表1に示した。

表1 供試土壌の一般理化学特性

番号	採取深度 (cm)	pH(H <sub>2</sub> O)	水分(110℃) (w/w%)	強熱減量 (乾燥w/w%)	全炭素 (乾燥w/w%)	土性	備考	
水田土壌	So. 1	55	6.58	35.6	8.3	2.7	SCL	泥炭土(客土造成土壌), 地下水
	So. 2	50	6.22	42.7	10.4	3.4	SL~L	
	So. 3	40	6.62	41.9	11.9	4.1	L	黒泥土, 和泉統
	So. 4	So.3作土	5.81	36.3	6.9	2.2		
	So. 5	40	6.77	25.8	5.1	1.5	L	グライ土, 黒部統
	So. 6	So.5作土	6.18	34.5	6.8	2.5	SCL	
	So. 7	60	7.50	24.0	1.7	0.13	S~LS	グライ土, 一松統, 地下水
	So. 8	So.7作土	7.02	31.5	6.6	3.0	LS	
検討試料	借当	水田作土		60.0	18.2	7.1		泥炭土
	栗源	"		38.6	7.6	2.7	L	灰色低地土
	黒部	底質		23.0	2.5	0.38		

### 3. 溶出実験方法

#### 1) 静置溶出法

湿試料（乾燥重量で12g）を、容量500mlの共栓付フラスコに採り、これに水を200ml加え密栓し、40℃で暗所に一定時間静置する。静置後3,000rpmで10分間遠心分離し、上澄液を0.1μmのメンブランフィルターでろ過した後、同様に処理した洗液を加え400mlにメスアップする。

#### 2) カラム逐次溶出法

下部にガラスフィルターG1を融着したガラスカラム（内径4cm、高さ10cm）にろ紙（TOYO製、No.131）をしき、その上に風乾試料（乾燥重量6g）を充填する。0.5モルの硫酸リチウム溶液200mlを2～4時間で流下させた後、溶出液をガラス繊維ろ紙（TOYO製、GA-100）でろ過する。これをフラクション1（Fr.1と略す）とする。

つぎに水200mlを2時間以上かけて流下させ、同様に処理してこれをフラクション2（Fr.2と略す）とする。

### 4. 測定方法

#### 1) 試料水

総THM生成能：20℃の暗所に24時間静置後、遊離残留塩素が1～2mg/lとなるように塩素を添加し、pHを7.0±0.2に調整する。24時間経過後生成したTHM濃度を測定する。

最終THM生成能：塩素を50mg/lとなるように添加し、pHを7.0±0.2に調整する。20℃の暗所に168時間静置後、生成したTHM濃度を測定する。

TOC：溶存ガスを酸素ガスでパージし、紫外線・湿式酸化法により測定。

$E_{260}$ ：1cmセルによる260nmの紫外外部吸光度。

#### 2) 土壌

pH：生土に1対2.5の割合で水を加えガラス電極で測

定。

水分：105～110℃で2時間加熱。

強熱減量：水分測定試料を600±25℃で2時間加熱。

全炭素：乾燥粉碎試料を燃焼・赤外線方式により測定。

## Ⅲ 結果と考察

### 1. 静置溶出法の検討

土壌有機物すなわち腐植の区分は、アルカリ、酸、塩溶液などに対する溶解性に基づいてなされているが、その定義は様々である。腐植の抽出法は数多く検討されているが、自然水中への溶出を問題とする場合の検討は余りなされていない。そこで土壌からのTHM前駆物質の溶出実験の基礎的な検討を行った。

黒部川と同様THMの問題を抱えている栗山川流域の水田の作土と、黒部川の底質を、検討用湿試料として用いた。試料採取地を以下に示す。

借当：栗山川と借当川の合流点（中村新田）水田作土

栗源：栗山川沿い（栗源町浅黄）水田作土

黒部：黒部川日之橋付近の砂質の底質土

#### 1) 溶出条件

自然条件下での溶出を問題とするのでアルカリ溶液による溶出は考えず、水（石英二段蒸溜水）、河川水、0.001モルのピロリン酸ナトリウム（pH7に調整）を溶出液とした。湿試料（乾燥重量6g）を共栓フラスコに採り溶出液100mlを加え、沸騰水浴中で1時間加熱あるいは40℃で24時間静置後、0.45μmのメンブランフィルターでろ過し、水で200mlとした。表2に実験結果を、また図2にTOC当りのTHM生成能をモル濃度で示した。ピロリン酸ナトリウムによる溶出液は暗褐色を呈し、溶出有機物濃度は高いが、TOC当りのTHM生成率は低い。水による溶出で沸騰水浴中で溶出させた場合は、ピロリン酸ナトリウムによる場合と同程度のTHM生成率しか

表2 溶出条件の検討結果

溶出条件		測定項目	pH	$E_{260}$	TOC (mg/l)	最終THM (mg/l)	Fe (mg/l)
借 当	水	40℃, 24時間	7.0	0.160	4.6	0.156	0.13
	水	100℃, 1時間	6.1	0.399	21.9	0.431	0.11
	河川水	100℃, 1時間	6.5	0.321	19.1	0.372	0.09
	0.001M- Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	100℃, 1時間	6.7	1.630	37.2	1.212	3.26
黒 部	水	40℃, 24時間	6.9	0.046	1.8	0.061	0.02
	水	100℃, 1時間	6.3	0.090	4.3	0.092	0.04
	河川水	100℃, 1時間	7.0	0.095	4.9	0.105	0.05
	0.001M- Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	100℃, 1時間	7.0	0.644	10.1	0.254	4.57

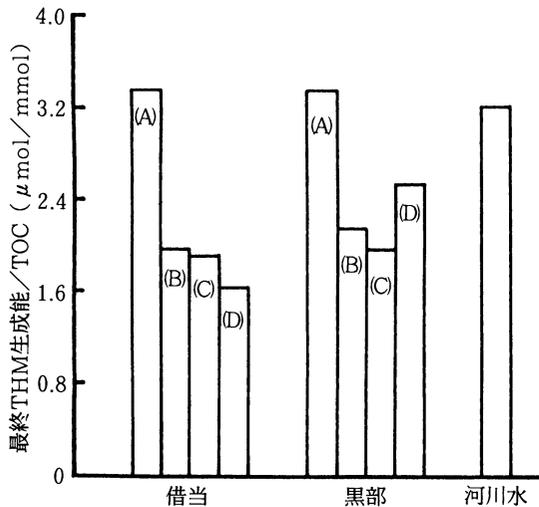


図2 各溶出条件でのTHM生成率の比較  
 (A) 水, 40°C, 24時間  
 (B) 水, 100°C, 1時間  
 (C) 河川水, 100°C, 1時間  
 (D) 0.001M-Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 100°C, 1時間

ないが、40°Cで溶出した場合はTHM生成率が高く、黒部川の調査で得られた河川水最終THM生成率(3.21 ± 0.53, n = 76)と同レベルであった。

以上の結果から溶出する有機物は、溶出条件により質的に異なると考えられるので、溶出効率は悪いが温度は常温レベルとし、河川水では有機物以外の溶出成分の測定に問題があるうえに、河川の自流量は降水量に比例するので水を溶出液とした。40°Cは夏の湛水状態で水温を考慮して決めた。

### 2) 溶出法の比較

操作の簡便性と土壌有機物の溶出効率を比較検討するためバッチ法、カラム法、静置法による溶出実験を行った。バッチ法は、湿試料(乾燥重量で60g)に水2ℓを加え、10時間振とう後3,000rpmで遠心分離し、0.1μmのメンブランフィルターでろ過した。カラム法は、湿試料(乾燥重量で6g)をカラム(内径4cm, 高さ10cm, G1フィルター付)に充填後、水200mlを流下させ、0.1μmのメンブランフィルターでろ過した。流下に要した時間は借当で48時間、他は4時間であった。また静置法はII, 3, 1)の方法で、溶出時間は24時間とした。実験結果を図3に示した。

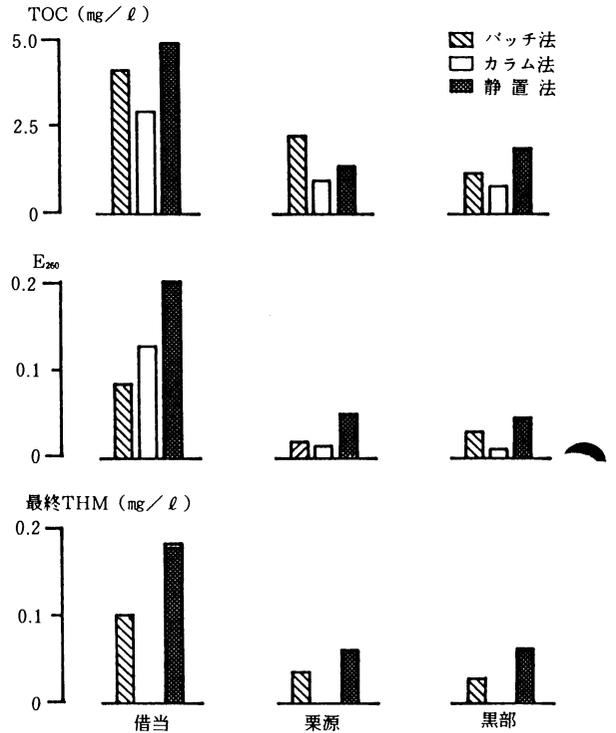


図3 溶出方法の比較(カラム法の最終THM生成能は未測定)

バッチ法では土壌の粘土粒子が分散し、ろ過が非常に困難となり手間がかかる割に抽出効率が悪く、借当と栗源では溶出液のTOC濃度に比べE<sub>260</sub>とTHM生成能の値が低かった。やはり溶出有機物が質的に異なると思われる。カラム法は各試料の溶出時間を一定にすることができず、溶出効率は最も悪かった。試料によっては目詰まりして溶出ができなくなることも予想される。静置法が最も溶出効率がよく操作も簡便であった。

### 3) 溶出時間

溶出時間1~85日間で静置溶出実験を行い、借当と栗源の結果を図4に示した。借当では溶出時間3日から28日の間で、TOC、THM生成能ともにほぼ一定の値となり、44日間以後徐々に減少した。借当の場合、溶出時間が長くなると多量の鉄、アルミニウムが溶出するため、それらの凝集効果により減少している有機物もあると考えられる。また44と71日間の溶出ではTOC当りのTHM生成率が、それ以前に比べて明らかに上昇した。最終THM生成能/TOC(μmol/mmol)は3~28日間で3.3~3.9、44日間で4.4、71日間で4.9であった。これは溶出したTHM前駆物質の溶解性が高いことを示していると思われる。

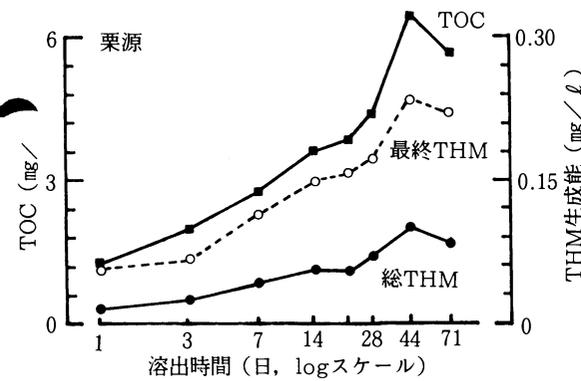
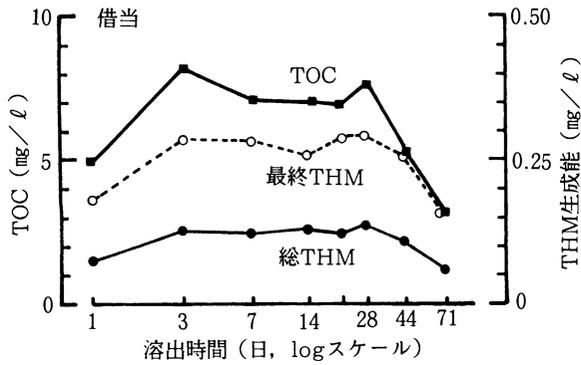


図4 静置溶出実験における溶出時間の検討

栗源はTOC, THM生成能ともに44日間まで上昇傾向にあり、1日目の約4~5倍まで増加した。一方黒部の底質は、有機物の濃度に明確な変化は認められなかった。また3試料とも $E_{260}$ の溶出はTOC, THM生成能の溶出傾向と良く一致した。土壌により溶出状況が違うので一定の短い時間では、土壌から溶出してくるTHM前駆物質を十分に評価することが出来ないことが明らかになった。

メンブランフィルターの孔径を $0.1\mu\text{m}$ としたのは、溶出する鉄やアルミニウムなどのコロイドを除くためである<sup>7)</sup>。鉄のコロイドは $E_{260}$ に大きな正の妨害となる。

## 2. 静置溶出実験結果

この流域は排水不良の湿田で、降水量(採土前28日間の日平均降水量, 1.8mm)が少なかったにもかかわらず、採土時に地下水が湧出する所もあり、水田土壌と水の接触時間はかなりあるものと推測される。そこで溶出時間は一定とせず、1週間毎に溶出成分を測定し、溶出状況を見ることとした。土壌有機物の溶出が上昇傾向にある

表3 静置溶出実験結果

試料	溶出時間 (日)	pH	電導度 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$E_{260}$	TOC ( $\text{mg}/\ell$ )	最終THM ( $\text{mg}/\ell$ )
So. 1	6	6.4	39.8	0.026	1.3	0.052
	65	6.1	91.1	0.060	2.1	0.103
So. 2	14	7.0	33.1	0.053	2.3	0.118
	44	6.1	150.0	0.035	1.7	0.086
So. 4	14	7.0	26.9	0.093	3.2	0.131
So. 5	14	7.0	18.4	0.064	2.3	0.100
So. 6	14	7.1	27.9	0.219	5.2	0.297
So. 7	14	7.1	18.8	0.030	1.3	0.056
So. 8	7	7.7	83.9	0.223	5.6	0.254
	56	6.9	112.5	0.213	5.5	0.340

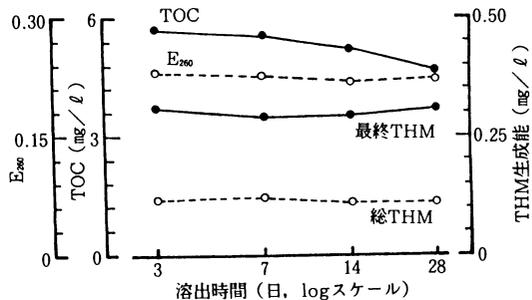


図5 水田作土 (So. 6) の静置溶出実験結果

場合は9週間、一定傾向にあるものは4週間まで実験を行った。表3に静置溶出実験の結果の一部を示した。

作土So. 4, So. 6, So. 8からは、同一地点の心土に比べ高濃度のTHM前駆物質が比較的短時間で溶出した。図5にSo. 6のTOC,  $E_{260}$ , THM生成能の溶出状況を示した。3日から4週間までTOCは時間が経つにつれ減少しているが、 $E_{260}$ , 総THM生成能, 最終THM生成能は変化がなく、常温で水に可溶性THM前駆物質は水中にかなり長期間に渡り安定に存在できるといえる。

心土からのTHM前駆物質の溶出は、供試土壌の強熱減量や全炭素量に関係なく低濃度であったが、So. 1, So. 3は時間の経過と共に溶出量が増加した。図6にSo. 1のTOC,  $E_{260}$ , 最終THM生成能, 電導度の変化を示した。また有機物の溶出濃度が高い作土So. 8も、時間の経過と共にTHM生成能が上昇した。

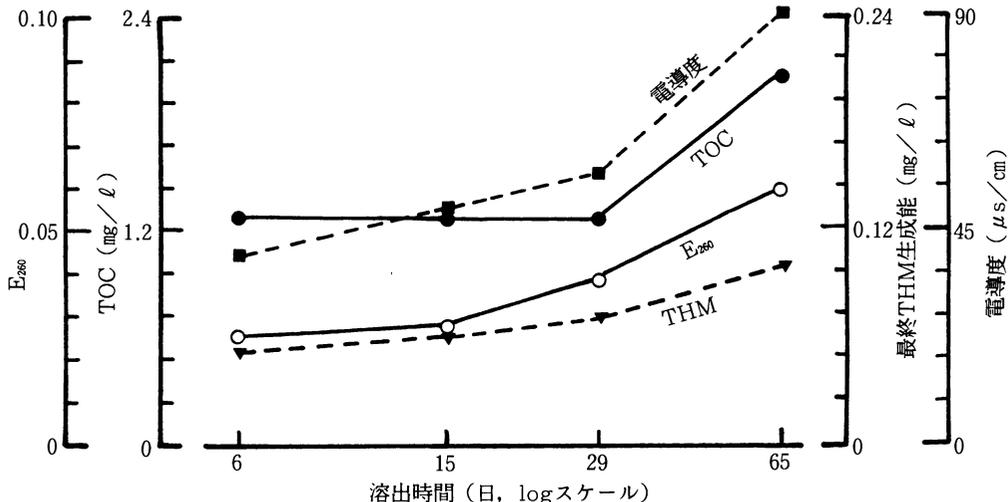


図6 水田心土 (So. 1) の静置溶出実験結果

3. カラム逐次溶出実験結果

静置溶出実験で水田土壌から溶出してくるTHM前駆物質は、最も水に溶解性が高いものと考えられるが、溶出速度は各土壌により異なる。腐植含量の多い上流部採取の心土からの有機物溶出量は少なかったが、時間の経過と共に増大した。流域の水田に流入する水としては雨水、河川水、地下水、湧水が考えられるが、雨水を除くといずれも溶存イオンに富み電導度が高い。また採取土壌を遠心分離した際に得られた水の電導度は、So. 1で313.5, So. 3で394.5, So. 7で760  $\mu\text{s}/\text{cm}$ であった。そこで土壌に吸着している成分を考慮して、塩溶液による溶出実験を試みた。実験は和田等の検討したカラム逐次抽出法<sup>9)</sup>を参照して行った。有機物を測定するので溶出液には、酢酸ナトリウムの代わりに硫酸リチウム溶液を用いた。

表4に実験結果を示した。Fr. 1の溶出液はいずれも淡黄色透明で、強酸でpHを1以下としても沈澱を生じなかった。溶出したTHM前駆物質量は、So. 6を除いていずれも静置溶出より多かった。またCa, Mg, Mnは静置法に比べて1析以上溶出量が多く、土壌コロイドの陰荷電に吸着されていた陽イオンがイオン交換により溶出してきたものと考えられる。

Fr. 2の溶出液は、その有機物量に応じて褐色から暗褐色を呈し、強酸により褐色から暗色の沈澱を生じた。Fr. 2に溶出してくる有機物は、塩溶液では“遊離”状態となるが、不溶解性であり、水で再溶出すると塩濃度が下がり分散、溶解してくる。その溶出量にはpH依存性の両性荷電を持つ鉄やアルミニウム等の3,2酸化物の荷電が影響する<sup>9)</sup>。本実験でもFr. 2に鉄、アルミニウムが多量に溶出した試料の溶出有機物濃度は高かった。

表4 カラム逐次溶出実験結果

試料	pH	E <sub>260</sub>	TOC (mg/l)	最終THM (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)
So. 1 Fr. 1	5.3	0.091	4.6	0.140	51.1	12.1
So. 2	5.6	0.085	4.6	0.135	56.4	14.0
So. 3	6.0	0.137	7.2	0.160	113.0	26.0
So. 4	5.5	0.135	6.5	0.178	61.3	14.8
So. 5	6.0	0.203	5.4	0.166	52.8	13.0
So. 6	5.6	0.161	7.5	0.199	46.5	10.8
So. 7	6.2	0.056	1.9	0.081	26.2	7.0
So. 8	6.4	0.335	11.3	0.442	62.1	9.0

試料	pH	E <sub>260</sub>	TOC (mg/l)	最終THM (mg/l)	Fe (mg/l)	Al (mg/l)
So. 1 Fr. 2	6.2	0.189	3.1	0.190	0.3	0.9
So. 2	6.6	0.564	9.3	0.537	1.2	3.4
So. 3	7.4	4.227	56.0	1.940	10.6	8.7
So. 4	6.5	1.393	15.4	0.786	6.7	6.1
So. 5	6.8	5.241	45.5	1.744	10.0	12.8
So. 6	6.7	0.843	14.4	0.420	1.1	2.8
So. 7	6.5	0.100	1.2	0.061	0.5	1.5
So. 8	7.9	0.994	8.9	0.625	0.3	1.6

酸性で沈澱するFr. 2の主な溶出成分は結合型の腐植酸と報告されている<sup>9)</sup>が、Fr. 1に高濃度のCa, Mg等が溶出していることから、Fr. 2のTHM前駆物質の中には、多価イオンを介して土壌と結合していたものもあると考えられる。

この実験により1価の陽イオンを塩基とする中性塩溶液で溶出すると、可溶化するTHM前駆物質が土壌中にあることが明らかになった。これらの成分が自然水中に溶出してくる可能性は高い。0.5モルの硫酸リチウム溶液はpHの緩衝能が少ないので、逐次溶出法で溶出する有機物が、土壌コロイドの荷電に直接吸着、あるいは金属陽イオンを介して粘土粒子と結合しているいずれにしろpHの影響は、Fr. 1, Fr. 2共に今後検討する必要がある。

#### IV まとめ

黒部川下流部に流入する河川水中のTHM前駆物質濃度が高い要因として、水田土壌からの有機物の溶出が考えられるので、阿玉川流域を調査対象として水田土壌の溶出実験を行った。

1) 土壌中のTHM前駆物質の溶出法を検討した結果、水を溶出液として常温で静置溶出することにより、簡便にその溶出状況を比較検討することができた。本法により溶出した土壌有機物のTOC当りのTHM生成率は、河川水のTHM生成率と同レベルないしはそれ以上であった。

2) 土壌統別に水田土壌の作土と心土を採取し、静置法により溶出時間3日～9週間で溶出実験を行った。THM前駆物質は同一地点の心土層に比べ作土層から高濃度に溶出し、溶出量は試料土壌の有機物量に必ずしも比例するものではなかった。THM前駆物質の溶出速度は各試料により異なり、1～2週間で一定傾向になるものと、長く増加傾向が続くものにわかれた。また溶出したTHM前駆物質は、長期間に渡り水中に安定に存在することも明らかになった。

3) 土壌に吸着している成分の溶出を考えて、0.5モルの硫酸リチウム溶液を溶出液としてカラム逐次溶出実験を行った。塩溶液による実験(Fr.1)では、フルボ酸に相当すると考えられる有機物が溶出し、またCa、Mg等も高濃度に溶出した。さらに水による洗浄溶出(Fr.2)を行うと腐植酸に相当すると考えられる有機物が溶出し、有機物の溶出量が多い試料からは鉄、アルミニウムも多量に溶出した。Fr.1、Fr.2共に高いTHM生成能を有するが、各土壌間の比較をするにはpHの影響を検討する必要がある。

以上の調査結果は、水田耕作期に黒部川流域全体でTHM前駆物質濃度が高くなるのは、水田の灌漑水中に土壌有機物が溶出し、これが河川に排出されることによるものであることを示している。水田土壌への長時間の灌水、電導度の高い水の水田への流入、灌漑用水としての河川水の繰返し利用など、河川水の有機物濃度を異常に上昇させる条件がこの時期にはそろっている。

また河川水の有機物濃度が、灌漑期のみならず年間を通じて高いのも、水田土壌と接触した水が河川水となって流出していることに大きな要因があると考えられる。

#### 謝辞

本調査にあたり、水田土壌に関する御指導および貴重な資料を戴いた県農業試験場日暮規夫氏（現山武支庁産業課）、土壌採取に御協力を戴いた香取農業改良普及所小見川支所の方々、資料および御意見を頂戴した県企画部企画課、農林部耕地第一課の方々には必から深謝いたします。

#### 文献

- 1) 中山和好, 中西成子, 日野隆信, 成富武治, 小室芳洵, 菊池幸子, 吉田豊: 黒部川の水質とトリハロメタン(I)—河川解析—, 千葉衛研報告, Vol. 8, 19-28, 1984.
- 2) 中西成子, 中山和好, 日野隆信, 成富武治, 小室芳洵, 菊池幸子, 吉田豊: 黒部川の水質とトリハロメタン(II)—トリハロメタン生成能と水質との関連—, 千葉衛研報告, Vol. 8, 29-36, 1984.
- 3) 中西成子, 日野隆信, 中山和好, 成富武治, 小室芳洵, 菊池幸子, 吉田豊, 相沢貴子, 真柄泰基: トリハロメタン生成能と水質との関連 —千葉県の一河川をモデルとして—, 第20回水質汚濁学会講演集, 203-204, 1986.
- 4) 経済企画庁: 土地分類基本調査 八日市場, 経済企画庁総合開発局国土調査課, 1970.
- 5) 千葉県: 土地分類基本調査 龍ヶ崎・佐原・潮来, 千葉県企画部企画課, 1983.
- 6) 千葉県農業試験場: 地力保全基本調査第13図 水田および畑地土壌生産性分級図 千葉県香取地域, 内外地図, 1967.
- 7) 日野隆信, 中西成子: 活性炭およびポリエチレン多孔質中空糸膜による水道水中の微量成分の除去, 千葉衛研報告, Vol. 11, 53-57, 1987.
- 8) 和田秀徳, 内田直明, 高井康雄: 中性塩溶液で抽出される土壌有機物(その1), 日本土壤肥料学雑誌, Vol. 54, 247-252, 1983.
- 9) 和田秀徳, 内田直明, 高井康雄: 中性塩溶液で抽出される土壌有機物(その2), 日本土壤肥料学雑誌, Vol. 54, 371-376, 1983.