

3.3.3 反応時間

図 3.6、3.7 (1,2) に、消毒副生成物の生成濃度と塩素との反応時間の関係を示す。

トリハロメタン、ハロ酢酸、ハロアセトニトリルの生成は、塩素添加から 24 時間までの増加が顕著であり、その後は横這いまたは緩やかな増加であった。一方、ハロアセトニトリルは 96 時間まで増加がみられた。

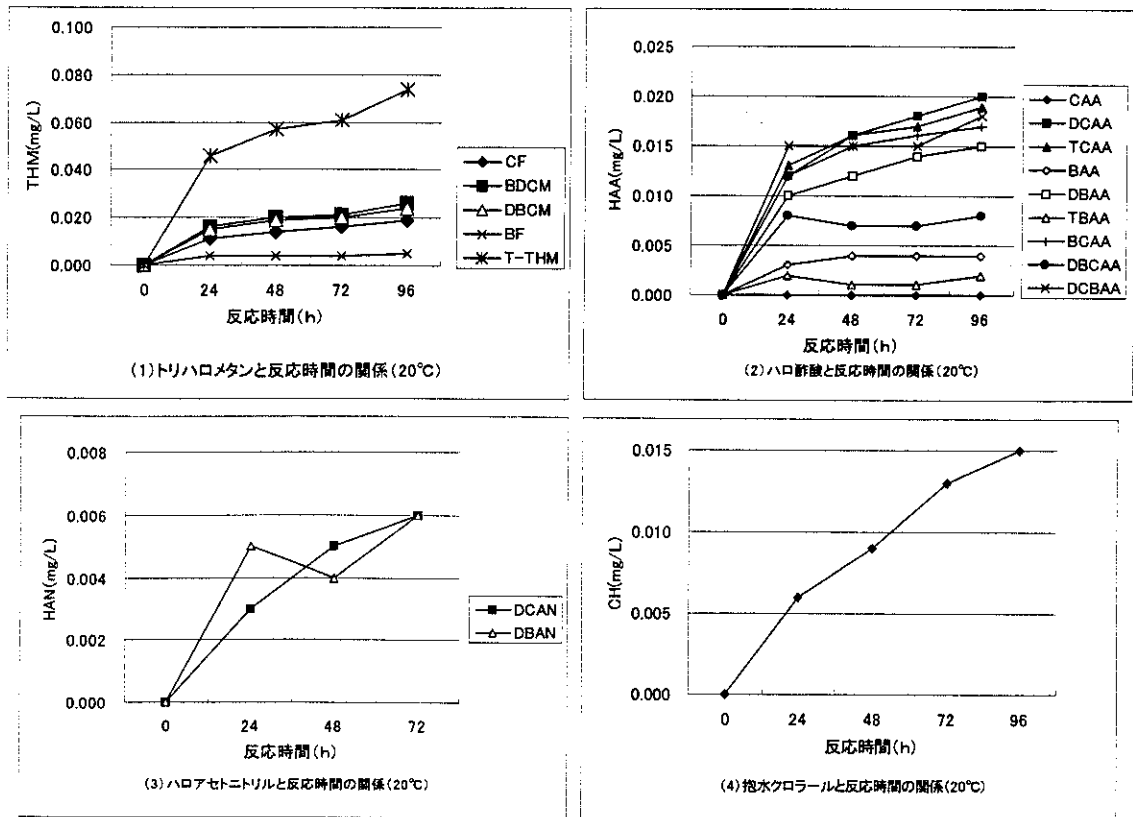


図 3.6 消毒副生成物生成濃度と塩素との反応時間の関係 (20°C)

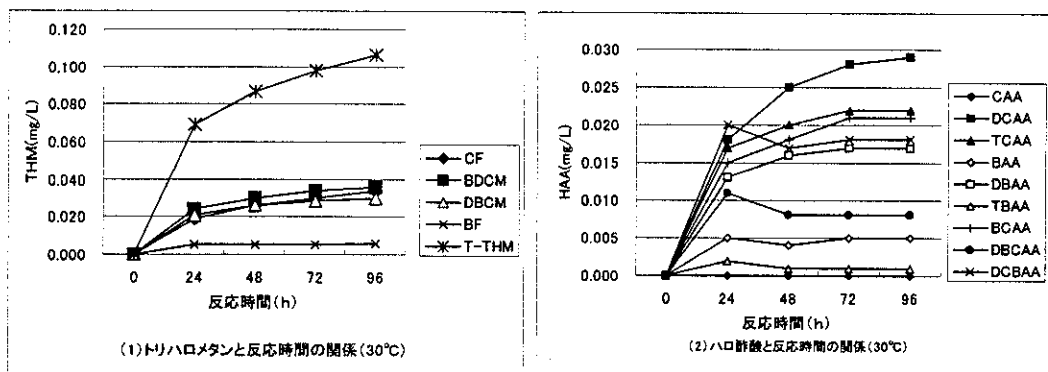


図 3.7-1 消毒副生成物生成濃度と塩素との反応時間の関係 (30°C)

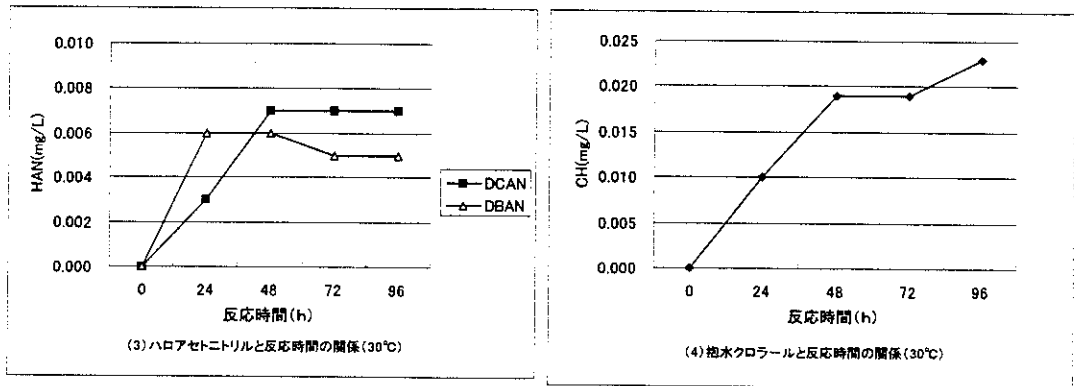


図 3.7-2 消毒副生成物生成濃度と塩素との反応時間の関係 (30°C)

3.3.4 水温

図-3.8 に、消毒副生成物の生成濃度と水温の関係を示す。

トリハロメタン及びハロ酢酸のほとんどの物質と抱水クロラールは、20°Cよりも30°Cのときの方が高い生成濃度を示した。ハロアセトニトリルは20°Cと30°Cではほとんど差がみられなかった。

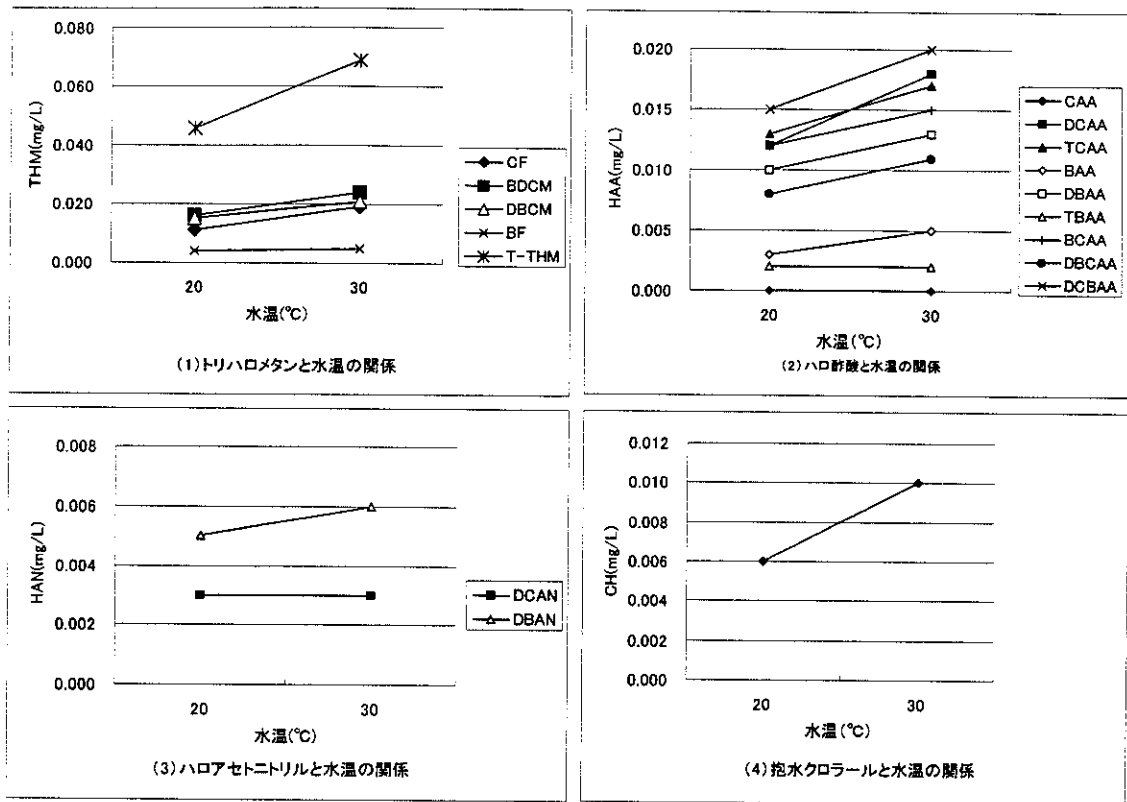


図 3.8 消毒副生成物生成濃度と水温の関係

3.3.5 反応速度に及ぼす温度の影響

ハロ酢酸の 24 時間以降の生成速度は、トリハロメタンとほぼ同等であるが、トリハロメタンの生成速度は温度上昇に伴って増加するのに対し、ハロ酢酸の生成速度は若干減少した。しかしながら、絶対量は温度上昇に伴って増加しており、いずれも 24 時間以内にほとんどの生成が起こることが示された。(図 3.9)

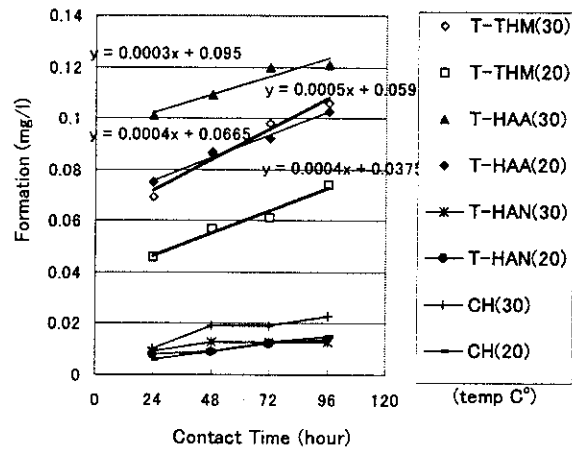


図 3.9 消毒副生成物の生成速度と水温

3.3.6 有機物濃度と塩素添加量に対する生成特性

前駆物質となる有機物濃度と塩素添加量に対するトリハロメタンとハロ酢酸の生成濃度を次の図 3.10 に示す、トリハロメタンは有機物濃度、塩素添加量に比例して生成するが、有機物濃度に対し塩素添加量が一定量を超えると生成量が増加せず、原水中の有機物濃度に比例して生成する。ハロ酢酸においても、ジクロロ酢酸はほぼ同様の傾向にあるが、トリクロロ酢酸は有機物濃度に対する塩素添加量が一定以上の場合にしか生成しない。従ってハロ酢酸の生成をジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸の合計で考えると、原水中の有機物濃度に対する塩素添加量が低い場合は、両方に依存するが、塩素添加量が増えても生成量が少しではあるが増加していることが分かる。

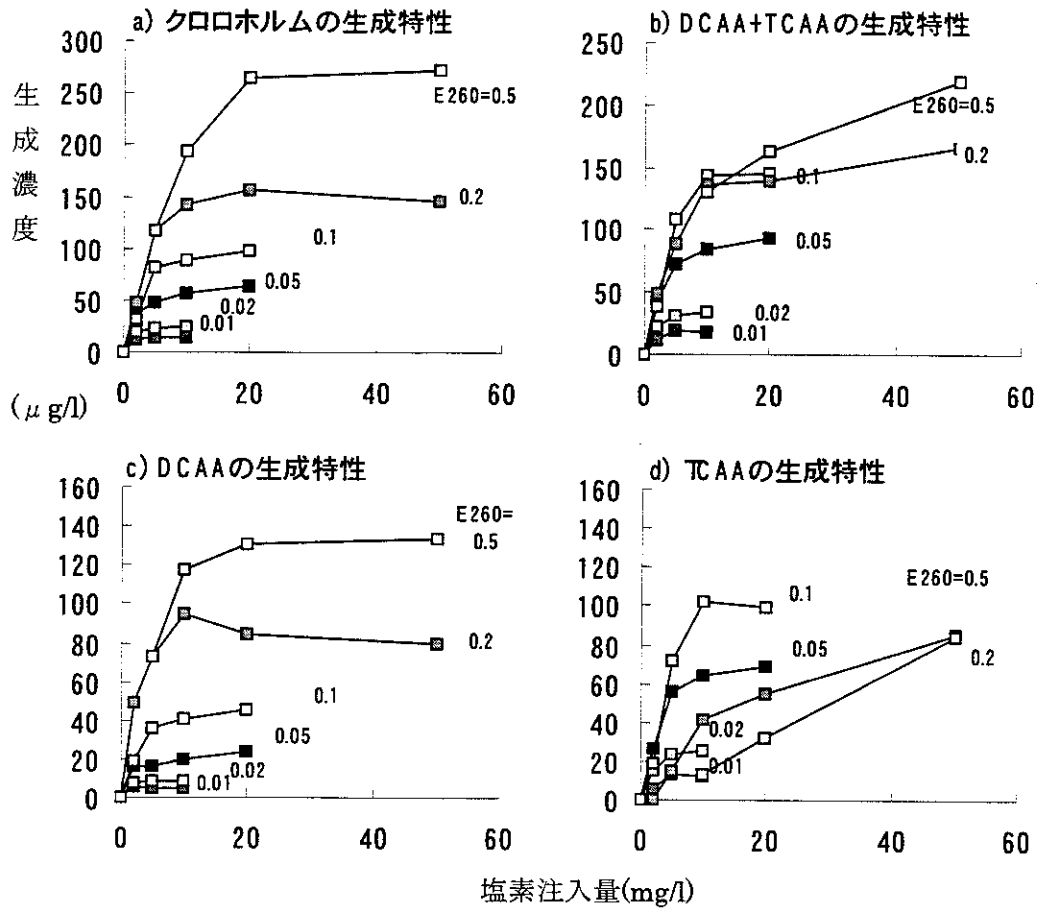


図 3.10 有機物濃度と塩素注入量に対するクロロホルムとハロ酢酸の生成特性
 a)クロロホルム b)ジクロロ酢酸+トリクロロ酢酸
 c)ジクロロ酢酸 d)トリクロロ酢酸

3.3.7 追加塩素注入時における生成濃度の経時変化

I浄水場従来処理及び高度浄水処理最終処理水(砂ろ過水)について、pH6.5、pH7.0、pH7.5の3段階に調整した後、水温20℃、25℃で遊離残留塩素1.0mg/lを保持しながら、採水直後より168時間(7日間)経過までの各消毒副生成物生成濃度の経時変化を調査した。なお、本調査は平成6年6月(水温25℃)、平成7年6月(水温20℃)に実施したものであり、図3.11、図3.12に各消毒副生成物の経時変化を示すとともに、以下に概要を記す。

(1)総トリハロメタン(T-THM)

従来処理及び高度浄水処理水いずれも、時間の経過とともに生成濃度は増加する経時変化を示し、pH値が高くなると生成濃度は増加する傾向にあった。

(2)抱水クロラール(CH)

従来処理及び高度浄水処理水いずれも、時間の経過とともに生成濃度は増加する経時変化を示したが、pH値による影響はあまり見られない。

(3)ジクロアセトニトリル(DCAN)

従来処理水ではpH値によって異なった経時変化を示し、pH6.5は緩やかな増加、pH7.0はほぼ平衡状態、pH7.5は減少傾向にあった。しかし、高度浄水処理水では生成濃度が低く、pH値等による影響は明確に把握できなかった。

(4)ハロ酢酸（ジクロロ酢酸(DCAA)及びトリクロロ酢酸(TCAA)）

従来処理及び高度浄水処理水いずれも、時間の経過とともに生成濃度は増加する経時変化を示し、pH値による影響はあまり見られない。しかし、pH7.0またはpH6.5では、pH7.5の場合と比較すると生成濃度は幾分高い傾向にあった。

(5)ホルムアルデヒド(FALD)

従来処理及び高度浄水処理水いずれも、採水直後から6～24時間後までの増加が著しく、その後はわずかな増加、若しくは平衡状態を示した。pH値による影響は見られない。

各消毒副生成物とも水温20℃と25℃とで生成濃度を比較すると、25℃での生成濃度が高くなっている。しかし、これは調査時の原水水質が違い、水温の影響よりもむしろ水質の差によるところが大きいと考える。

3.4 まとめ

- ・トリハロメタン、ハロ酢酸、ハロアセトニトリルの生成は、塩素添加から24時間までの増加が顕著であり、その後は横這いまたは緩やかな増加であった。一方、ハロアセトニトリルは96時間まで増加がみられた。
- ・ハロ酢酸もトリハロメタンと同様に、臭化物イオン濃度が高くなると、ジブロモ酢酸、トリブロモ酢酸等の臭素系ハロ酢酸の増加がみられた。これに対し、塩素系ハロ酢酸であるジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の生成濃度は減少した。
- ・モル濃度で考えれば、ハロ酢酸は臭化物イオンの濃度に対してほとんど生成量が増加しないが、臭化物イオン濃度が高くなると、TCAA,DCAAの10倍強の総ハロ酢酸が生成するため、臭素化ハロ酢酸の濃度もモニタリングを行う必要がある。
- ・トリハロメタンにおいては、pHが高くなると大幅に生成量が増加するが、ハロ酢酸においては、特に大きな変化は見られない。すなわち、トリハロメタンの生成は、次亜塩素酸の解離状態に依存しているが、ハロ酢酸の生成は次亜塩素酸由来の有機物塩素化反応や加水分解の機構が若干異なることを示唆するものである。
- ・ハロ酢酸は、生成能の試験時に追加塩素注入を行うと生成量が増加する可能性があるため、配水過程の塩素注入に合わせて、生成能の試験方法の検討が必要である。

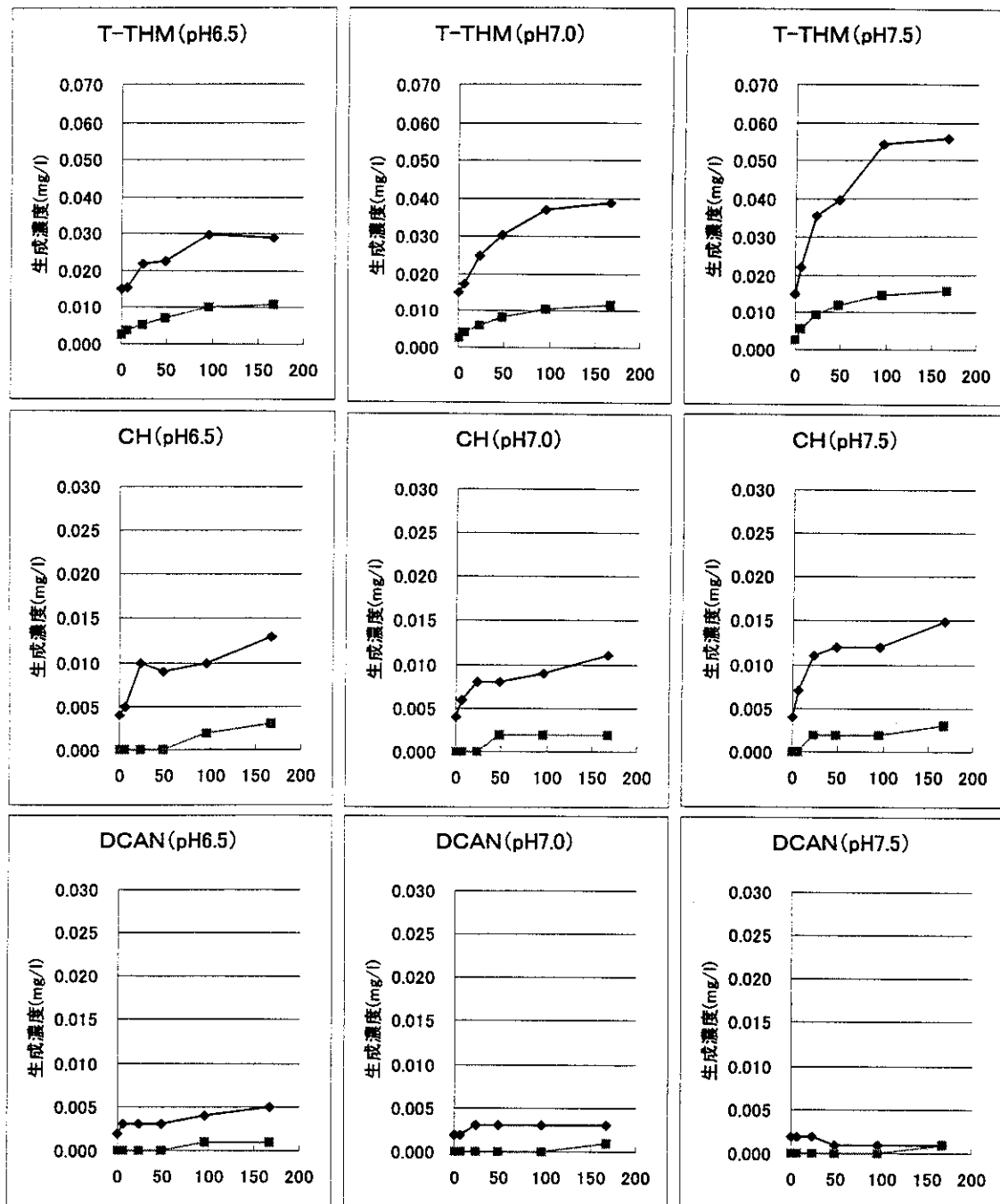


図3.11 消毒副生成物生成濃度の比較(水温20°C)

x 軸単位：時間

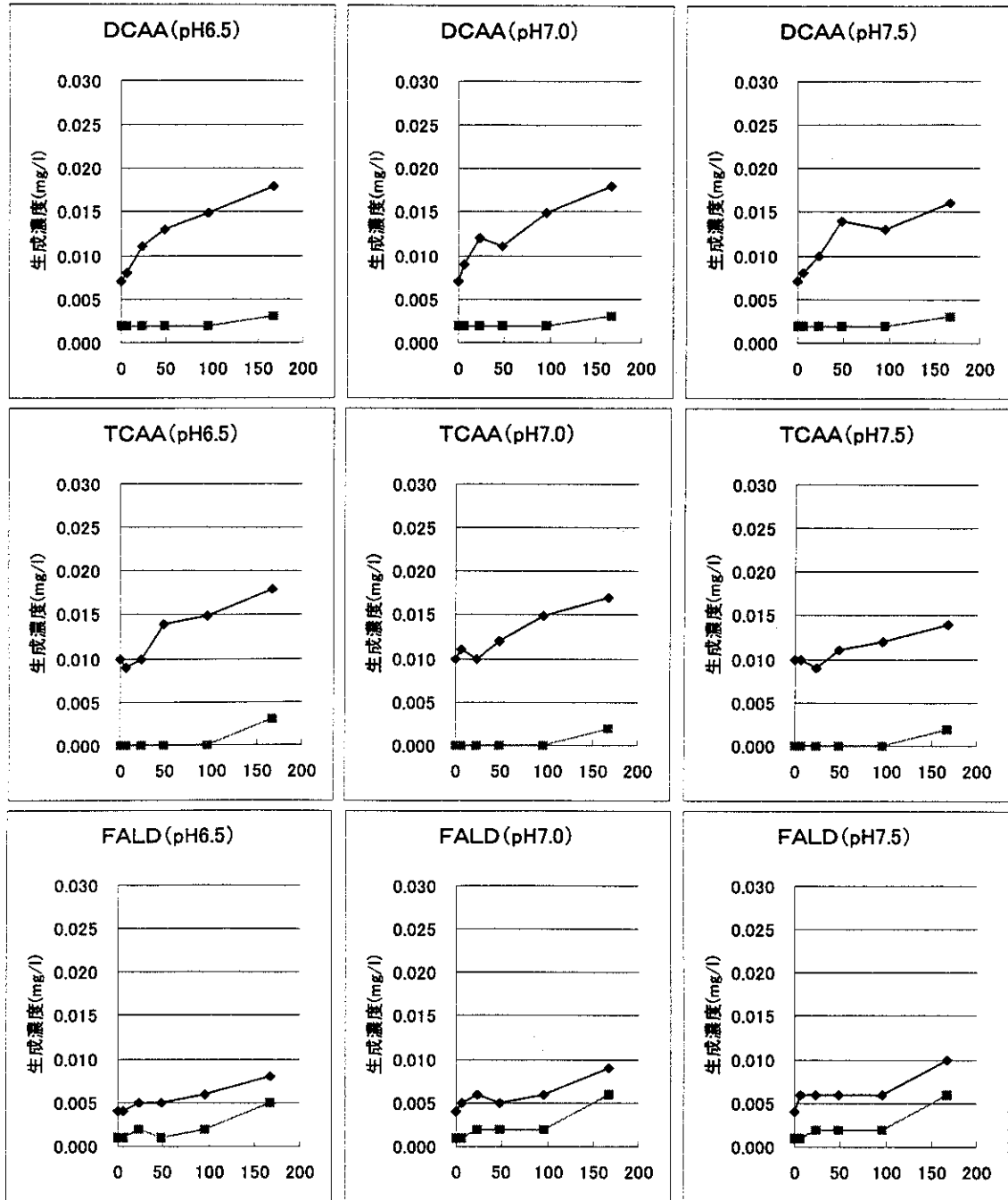


図 3.12 消毒副生成物生成濃度の比較(水温 20°C) x 軸単位: 時間

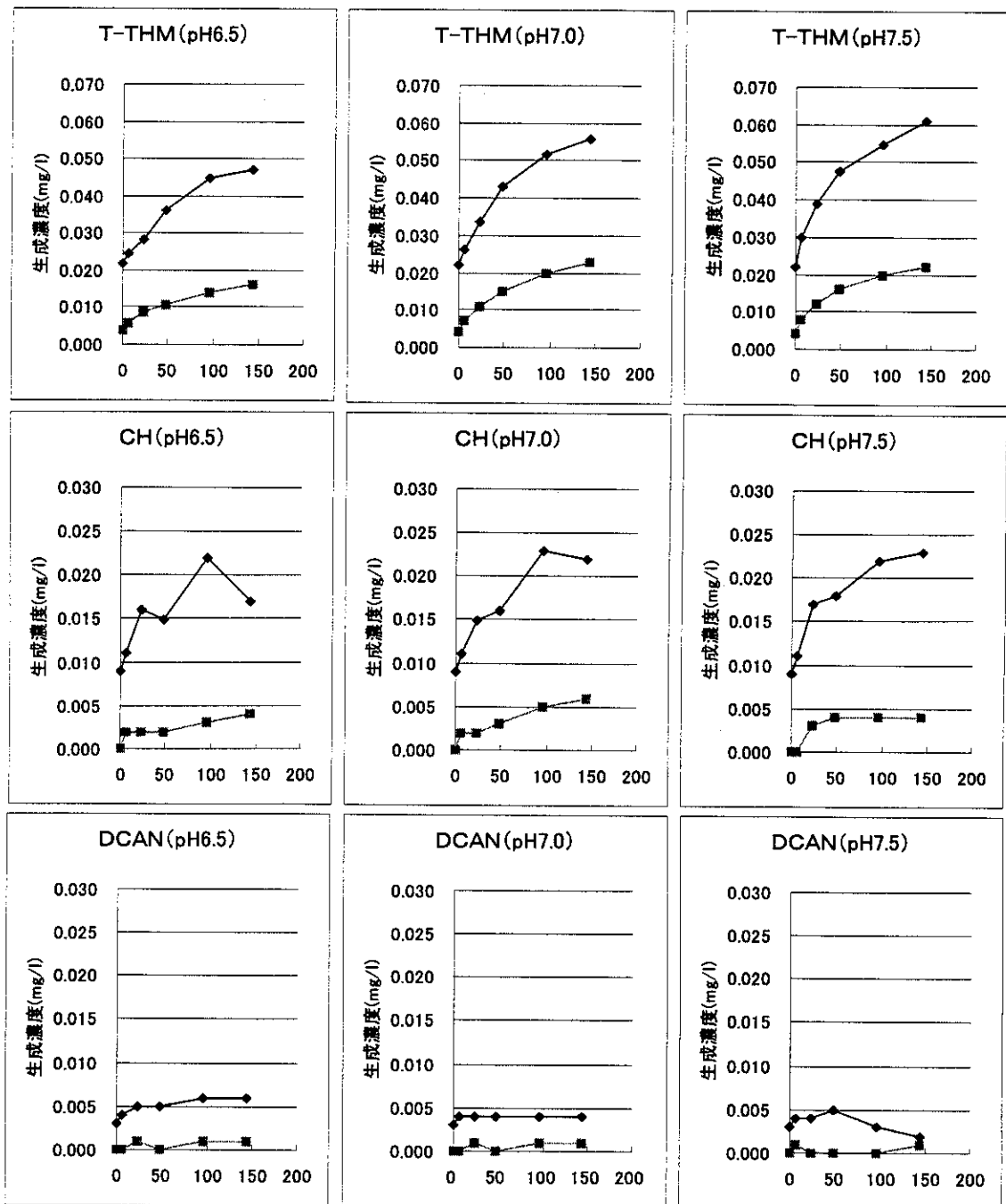


図 3.13 消毒副生成物生成濃度の比較(水温 25°C) x 軸単位: 時間

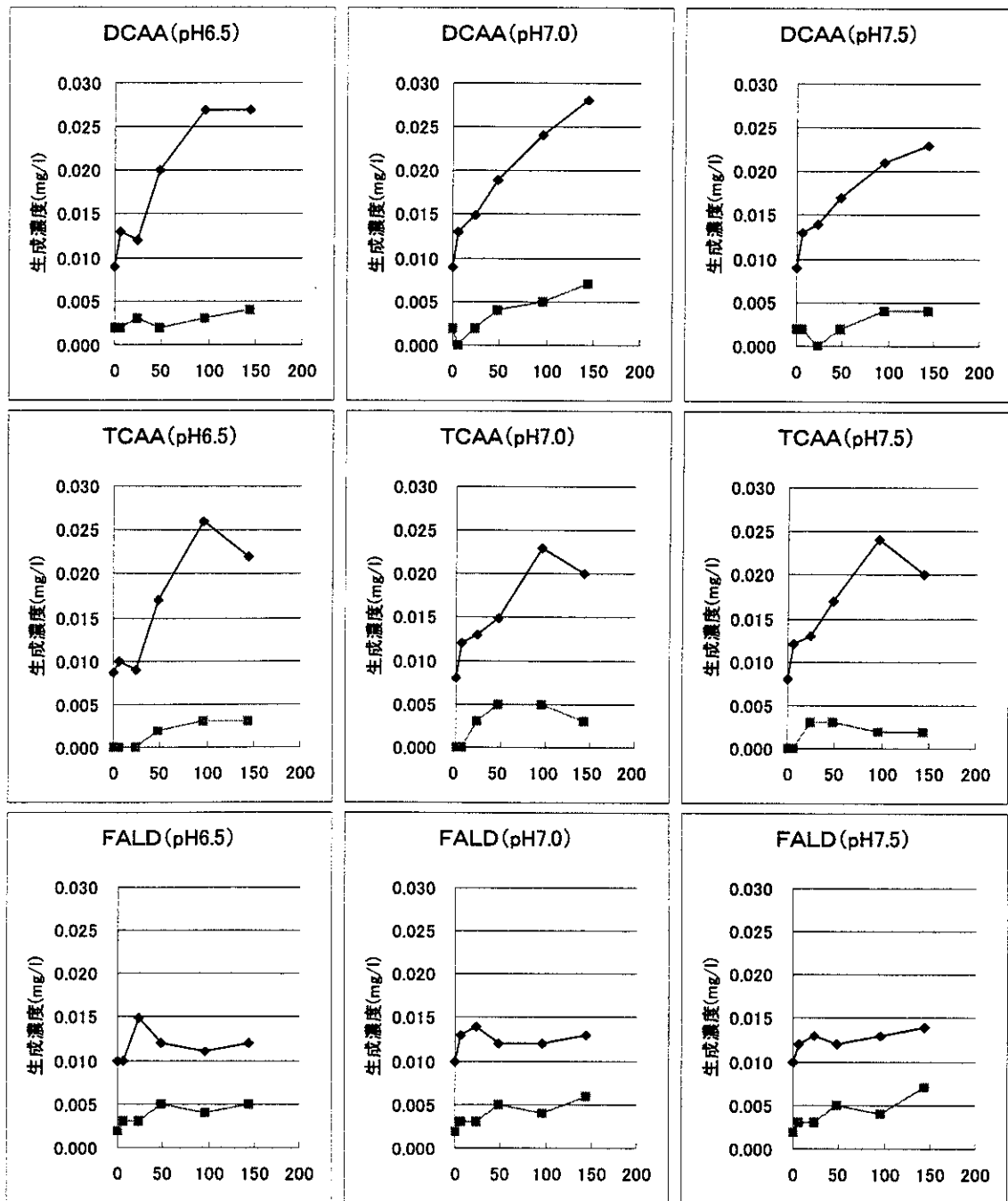


図 3.14 消毒副生成物生成濃度の比較(水温 25°C) x 軸単位：時間

4 ハロ酢酸の測定方法について

4.1 はじめに

消毒副生成物のひとつであるハロ酢酸は、酢酸に1~3個の塩素または臭素原子が付加した有機ハロゲン化合物であり、9つのハロ酢酸が存在する。このうち、水道水質基準ではジクロロ酢酸およびトリクロロ酢酸が水質基準を補完する監視項目として、それぞれに指針値が設定されているが、臭化物イオンを多く含む水道原水では臭素化トリハロメタンが生成されるのと同様に、臭素化ハロ酢酸の生成が指摘されている。

ハロ酢酸に係る規制の動向は、ジクロロ酢酸が全国的な検出状況と毒性評価等から指針値が0.04mg/lから0.02mg/l(暫定)へと強化されたところである(平成10年12月)。米国のEPAでは飲料水中のハロ酢酸の基準値として、ハロ酢酸のMCL(最大許容レベル)をクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ブromo酢酸、ジブromo酢酸の総量で0.06mg/lとすることが示された。このような状況を踏まえ、ハロ酢酸の挙動および生成要因を明確にしていく必要がある。

ここでは、各事業者ですでに使用されているハロ酢酸類測定の従来法である誘導体化ーガスクロマトグラフ法の測定条件の比較および従来のような前処理操作が不要なイオンクロマトグラフー質量分析法の測定条件について検討を行ったので報告する。

4.2 ハロ酢酸類測定の従来法

4.2.1 ハロ酢酸類の抽出条件

従来の分析法は、ハロ酢酸類を溶媒抽出し、メチル誘導体化し、電子捕獲型検出器を用いたガスクロマトグラフ法(以下GC/ECDとする)もしくは、ガスクロマトグラフ質量分析法(以下GC/MSとする)で測定し、濃度を求める方法である。上水試験方法に示されている実験操作をフローにしたものを図-4.1に示す。また、表-4.1は各事業者でのハロ酢酸類の抽出条件及び分析条件を比較した結果である。これより、抽出条件においては、ジアゾメタンの分解操作を行っているところとそうでないところがあり、行っているところの中でも、分解方法、分解時間等に違いがみられた。

表-1 抽出条件及び測定条件比較(2)

試料抽出メチル化脱水	茨城県企業局		横浜市水道局		沖縄県企業局		北千葉広域水道企業団		北海道工学部工学研究科		奈良県水道局	
	試料量	硫酸(1+1)量	塩化ナトリウム量	MTBE量	水平振とう	静置	MTBE分取	ジアゾメタン添加量(MTBE1mlに対する)	反応・分解	硫酸ナトリウム量	脱水方法	ハロ酢酸標準溶液
	80 ml	0.6 ml	30 g	2 ml	2分	10~30分	1 ml	100 μl	12時間室温で静置する。その後、50°Cの乾燥機内で1時間加熱し、その後室温になるまで放冷。	0.5 g	予めスピッツ管に硫酸ナトリウムを入れておく、MTBE層を加える。硫酸ナトリウムが、さらさらしていることを確認する。	1000mg/標準原液を作成し、この溶液から10mg/標準液を調整する。標準原液及び標準液は、MTBE溶液とする。
	20 ml	1 ml	8 g	2 ml	2分	10~20分	1 ml	100 μl	12~24時間冷蔵庫内に静置する。その後、36°Cの恒温器内で30分間分解させる。	0.05~0.1 g	試験管にMTBE層を分取し、硫酸ナトリウムを入れて1~2分よく振とう。	1000 μg/エステル類キャリアブレーション混合溶液及び2000 μg/ハロ酢酸類混合溶液を希釈して調整する。
	50 ml	6 ml	20 g	4 ml	5分		3 ml	50 μl	1時間室温で静置する。その後、30~40°Cの温浴上で10分間分解させる。	小さじ 1杯	分取したMTBE層に硫酸ナトリウムを加えて脱水し、このMTBE層にジアゾメタンを加える。	和光純薬工業製 標準原液を1mlとり、エビアン(ポトル水)で100mlとする。
	50 ml	3 ml	20 g	4 ml	2分	1~3分	1 ml	100 μl	1時間以上室温で静置する。	2 g	MTBE層を硫酸ナトリウムを入れた試験管に分取し脱水する。	関東化学、林純薬工業他 10mg/の混合標準液をバイアル瓶に小分けして、-40°Cで保存。使用時に室温に戻し、精製水50mlに添加して検量線を作成。
	50 ml	2 ml	20 g	3 ml	5分		1 ml	100 μl	適量(さらさらな状態を確認)	バイアル瓶にMTBE層を分取し、硫酸ナトリウムを加え、硫酸ナトリウムがさらさらな状態を確認する。	SUPELCO製 200~2000 μg/lの9種類混合標準原液1mlを20mlにし、保存瓶にて冷蔵保存。	林純薬工業製 酸類標準品より1000mg/標準原液を調整し、さらに、10mg/l標準液を調整する。
分	検出器	電子捕獲型検出器	電子捕獲型検出器	質量分析計	質量分析計	質量分析計	質量分析計	電子捕獲型検出器	電子捕獲型検出器	電子捕獲型検出器	電子捕獲型検出器	電子捕獲型検出器
析	カラム	J&W DB-1 30m x φ0.25mm、0.25 μm	J&W DB-5 MS 30m x φ0.25mm、0.25 μm	He 1ml/min	He 1.2ml/min	HP-5MS 30m x φ0.53mm、1.5 μm	J&W DB-1 30m x φ0.25mm、0.25 μm	He 5ml/min	He 5ml/min	He 5ml/min	J&W DB-1 30m x φ0.25mm、0.25 μm	J&W DB-1 30m x φ0.25mm、0.25 μm
条	キャリアガス	He 35ml/min	He 1ml/min	200°C	200°C	250°C	250°C	200°C	200°C	200°C	200°C	200°C
	注入口温度	50°C(12min)→10°C/min→150°C(3min)	35°C(1min)→8°C/min→60°C→30°C/min→280°C(4min)	35°C(5min)→15°C/min→200°C(10min)	40°C(5min)→10°C/min→125°C→30°C/min→200°C(8min)	35°C(20min)→30°C/min→150°C	35°C(12min)→10°C/min→125°C→30°C/min→200°C(8min)	50°C(12min)→10°C/min→125°C→30°C/min→200°C(8min)	35°C(20min)→30°C/min→150°C	40°C(5min)→5°C/min→90°C→20°C/min→250°C	40°C(5min)→5°C/min→90°C→20°C/min→250°C	40°C(5min)→5°C/min→90°C→20°C/min→250°C
件	検出器温度	250°C	200°C	200°C	280°C	250°C	250°C	250°C	250°C	250°C	250°C	250°C
	注入条件	スプリット比 1:20、注入量 2 μl	スプリットレス、注入量 1 μl	スプリットレス、注入量 3 μl	スプリットレス、注入量 3 μl	スプリットレス、注入量 1 μl	スプリットレス、注入量 1 μl	スプリットレス、注入量 1 μl	スプリットレス、注入量 1 μl	スプリットレス、注入量 1 μl	スプリットレス、注入量 1 μl	スプリットレス、注入量 1 μl

表-1 抽出条件及び測定条件比較(1)

試料	上水試験方法	国立公衆衛生院	大阪府水道部	阪神水道企業団	東京都水道局	福岡県南水道企業団
試料量	50 ml	10 ml	20 ml	50 ml	50 ml	80 ml
硫酸(1+1)量	pH 0.5以下になる量	濃硫酸 0.4 ml	1.2 ml	4 ml	2 ml	濃硫酸 1.5 ml
塩化ナトリウム量	4 g	4 g	8 g	20 g	17 g	20 g
MTBE量	4 ml	1 ml	2 ml	2 ml	3 ml	4 ml
水平振とう	2分	1分	5分	4分	2分	5分
静置		20~30 min	5分	15分	10分	30分
MTBE分取	4 ml以下	1 ml以下	1 ml	2 ml以下	1 ml	1 ml
ジアノメタン添加量 (MTBE 1mlに対する)	50 μ l	50 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l
反応・分解	30~60分間静置し、30~60°Cに加熱し分解する。			1時間室温(25°C前後)で静置したのち、10~12時間冷蔵庫内で静置する。	約2時間以上室温で静置する。	30分間室温で静置する。
硫酸ナトリウム量	MTBE層を分取し、硫酸ナトリウムで脱水する。	スパチュラ 2杯	スパチュラ 1杯	硫酸ナトリウムを入れたスピッツ管にMTBE層を分取して脱水し、冷蔵庫内で約30分間静置する。	2.8 g	スパチュラ 2杯
脱水方法	ハロ酢酸類各0.1gにMTBEを加えて100mlとした標準原液を1mlとり、MTBEもしくは精製水で100mlとしたものを標準液とする。	林純薬工業製 酸類及びメチル化物標準品より1000mg/1標準原液を調整し、さらにこの原液から10mg/1標準液を調整する。	SUPELCO製 メチル化物標準液1000mg/lをMTBEで希釈して、10mg/1標準液を調整する。	和光純薬及び林純薬工業製 各1000mg/1標準原液より、10mg/1標準液を調整した。	SUPELCO製 2000 μ g/lの6種類混合溶液1mlをメタノールで2段階希釈後、この標準液より適当量分取して、50mlとする。	林純薬工業製 標準品をMTBEで各500mg/1標準原液とし、これより10mg/1標準液を調整する。
検出器	電子捕獲型検出器、質量分析計	質量分析計	電子捕獲型検出器	質量分析計	質量分析計	質量分析計
カラム	長さ25~30m x 内径 ϕ 2~2.5mm厚さ0.1~0.25 μ m	J&W DB-5 30m x ϕ 0.25mm, 0.25 μ m	SUPELCO SPB-1701 30m x ϕ 0.32mm, 0.25 μ m	SUPELCO VOCOL (TM) 60m x ϕ 0.53mm, 3.0 μ m	HP-5 30m x ϕ 0.25 μ m, 1.0 μ m	J&W DB-17 30m x ϕ 0.25mm, 0.25 μ m
キャリアガス	純度 99.999 v/v%以上のヘリウムガスまたは窒素ガス	He 1.0ml/min	He 1.0ml/min	He 26.9ml/min キャリブ 13.9ml/min、ヘリウム 13.0ml/min	He (12psi)	He (10psi) 1ml/min
注入口温度	200~250°C	250°C	200°C	200°C	200°C	250°C
カラム温度	一例として、 50°C(12min)→10°C/min→ 150°C	40°C(1min)→15°C/min→ 250°C	40°C(8min)→8°C/min→120°C →20°C/min→250°C(1min)	40°C(1min)→15°C/min→ 110°C→30°C/min→150°C→ 30°C/min→180°C(0.5min)	40°C(4min)→20°C/min→80°C →10°C/min→130°C→30°C /min→280°C(2min)	35°C(5min)→25°C/min→ 250°C(5min)
検出器温度	250°C	280°C	250°C	250°C	170°C	240°C
注入条件	スプリットレス、	スプリットレス、注入量 2 μ l	スプリットレス、注入量 1 μ l	スプリットレス、注入量 1 μ l	スプリットレス、注入量 2 μ l	スプリットレス、注入量 2 μ l

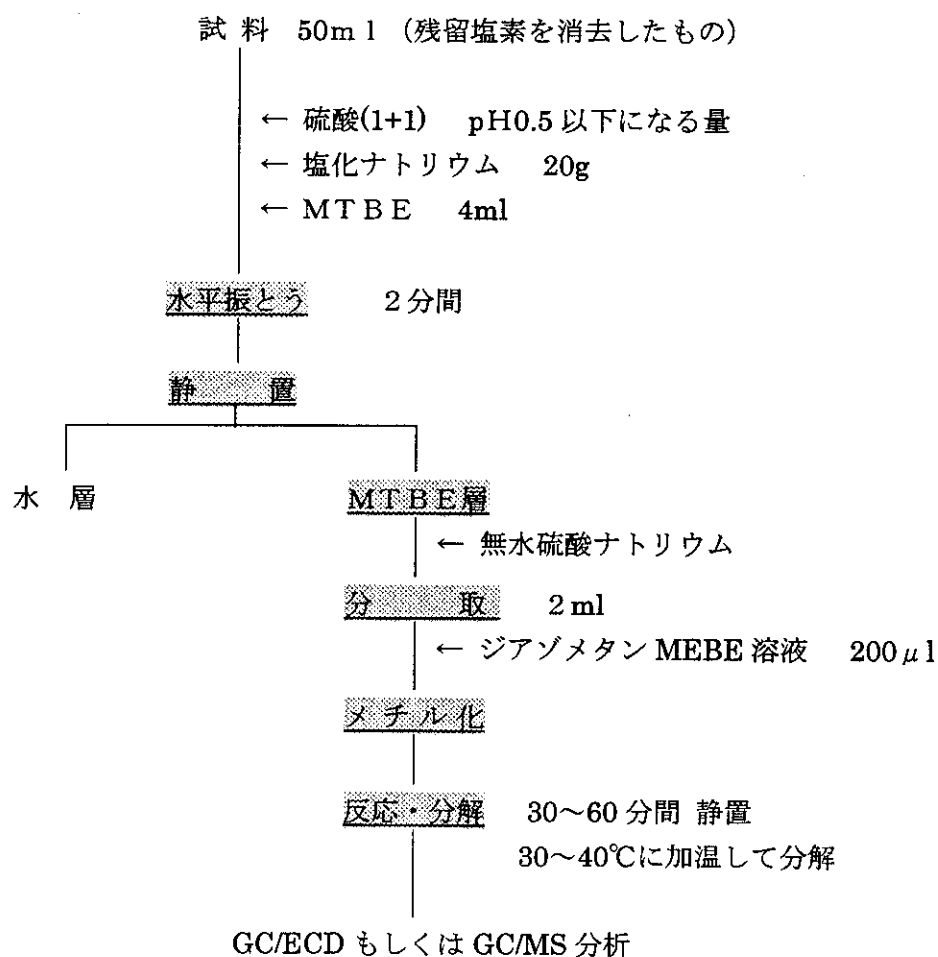


図-4.1 ハロ酢酸類の実験操作フロー（上水試験法にもとづく）

4.2.2 従来法によるハロ酢酸類の分析条件及びその定量性

表-4.2 より、各事業体における定量下限値を示す。定量下限値の求め方は一定ではないが、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノプロモ酢酸、ジプロモ酢酸、プロモクロロ酢酸ではほぼ十分な定量下限値が得られている。全体的にトリプロモ酢酸およびジプロモクロロ酢酸の定量性が他成分に比べて、あまりよくなかった。電子捕獲型検出器（以下 ECD とする）を使用している場合と質量分析計（以下 MS とする）を使用している場合があったが、ECD を使用した場合のほうが各項目で、定量性がよく、各成分とも同程度の定量性が見られる傾向があった。一方、MS を使用した場合は、各事業体で濃度は違うものの、トリプロモ酢酸、ジプロモクロロ酢酸で定量性が低くなる傾向があった。

また、トリクロロ酢酸の抽出率は、pH=0.5 においては、100% 近かったが、pH=2 では 60% 程度に低下した。その他のハロ酢酸については、回収率が 80% を下まわるか、安定しにくい傾向があった。また、pH 調整用の硫酸の添加量が過剰であると、回収率が低下する傾向が指摘されており、抽出効率の低下か、対象物質の変性などの可能性があると考えられた。抽出後の静置時間も各機関で一定ではなかったが、溶媒中に水分が混入すると測定中にシリンジがつまりやすいなどの障害が見られた。

表-4.2 各事業体におけるGC/MSによるハロ酢酸類の定量下限値 単位：μg/l

	阪神水道 企業団	東京都 水道局	福岡県南水道 企業団	横浜市 水道局	沖縄県 企業局	奈良県 水道局
モノクロ酢酸	5	5	5	4.8	1	10
ジクロ酢酸	1	1	0.5	2.1	1	0.5
トリクロ酢酸	1	1	0.5	1.3	0.1	0.5
モノプロモ酢酸	5	5	3	1.5	1	1
ジプロモ酢酸	1	1	1	0.3	1	0.5
トリプロモ酢酸	50	20	20	6.1	25	5
プロモクロ酢酸	1	1	3	0.8	0.1	0.5
ジプロモクロ酢酸	30	5	3	5.8	30	1
プロモジクロ酢酸	10	5	3	1.6	2.5	0.5
	大阪府 水道部	茨城県 企業局	北千葉広域水道 企業団	注)上段は検出器が、質量分析計、下段は電子捕獲型検出器における定量下限値である。		
モノクロ酢酸	10	1	<1			
ジクロ酢酸	1	1	<1			
トリクロ酢酸	1	1	<1			
モノプロモ酢酸	1	1	<1			
ジプロモ酢酸	1	1	<1			
トリプロモ酢酸	60	1	>1			
プロモクロ酢酸	1	1	<1			
ジプロモクロ酢酸	20	1	<1			
プロモジクロ酢酸	10	1	<1			

4.3 イオンクロマトグラフ質量分析法によるハロ酢酸類分析条件の検討

4.3.1 グラジェント法を用いたイオンクロマトグラフによる測定

一部のハロ酢酸類は陰イオン電気伝導度検出によって、分離検出できるが、検出感度が低い。また、電気伝導度では夾雑物の影響を受けやすく、選択的な検出を行う必要がある。今回は、イオンクロマトグラフ質量分析計（以下IC/MSとする）を用いて検出を行った。モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノプロモ酢酸、ジプロモ酢酸、トリプロモ酢酸、プロモクロロ酢酸、プロモジクロロ酢酸、ジプロモクロロ酢酸の9種類のハロ酢酸類を一斉に分離、測定するためにグラジェント溶出法を用いる必要がある。グラジェントには通常、NaOHを溶離液として用いるがKOH溶離液を精製できる溶離液ジェネレータを用いてグラジェントを行ったところ、モノクロロ酢酸からトリプロモ酢酸までの9成分を解離した状態で分離することができた。この時のクロマトグラムを図-4.2に示す。

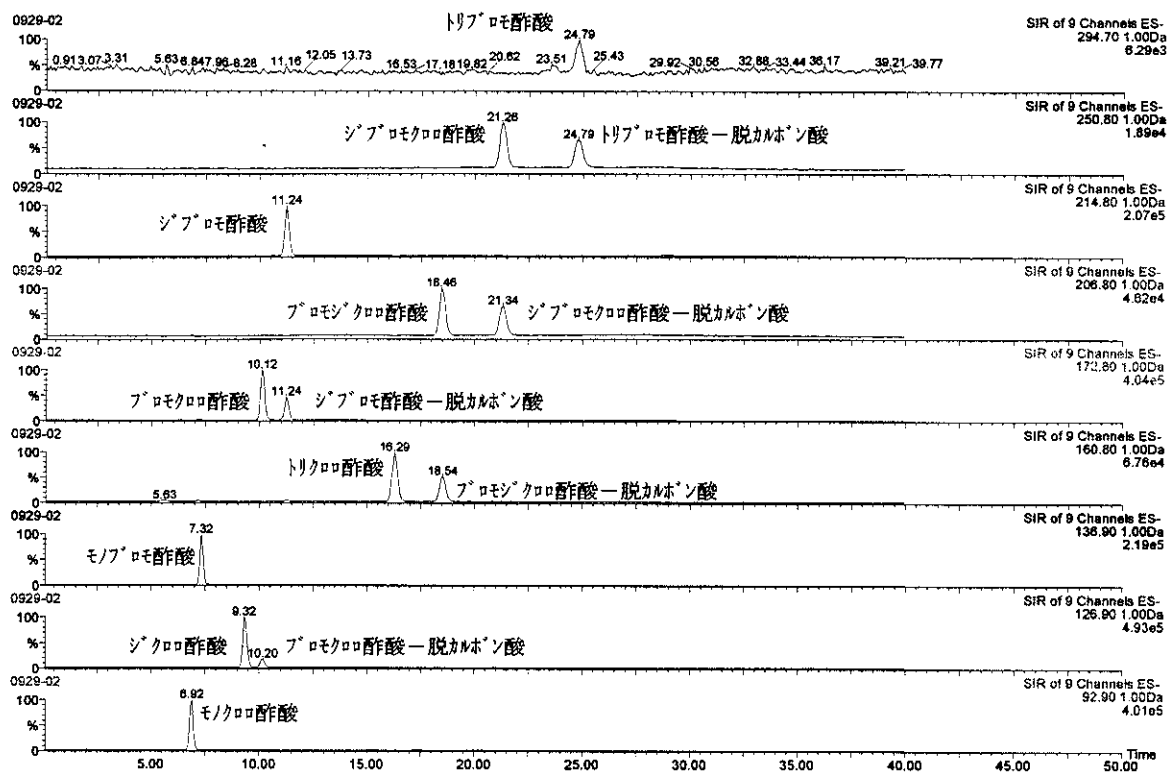


図-4.2 IC/MSによるハロ酢酸類のクロマトグラム (std, 1 μ mol/l)

4.3.2 質量分析計における分析条件の検討

質量分析計（以下MSとする）のCone電圧の違いで、ハロ酢酸類のピーク面積がどのように変化するかを検討し、最適Cone電圧を決定した。標準試料として各ハロ酢酸の10mg/l溶液をそれぞれ分取し、精製水で希釈して1 μ M濃度の混合溶液を調整した。Cone電圧を10, 15, 20, 25, 30, 40, 50Vの7段階に変化させて、調整した試料をIC/MSで測定した。その結果、図-4.3よりモノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、モノプロモ酢酸、トリクロロ酢酸の4種類については15V、通常分析が難しいプロモクロロ酢酸、プロモジクロロ酢酸、ジプロモ酢酸、ジプロモクロロ酢酸、トリプロモ酢酸の5種類については、Cone電圧

を少し高く 25V とし、図-4.4 で示した脱カルボン酸した形で検出する方が、図-4.3 で示したハロ酢酸分子イオンで検出するよりも面積値が大きく、良好な感度が得られた。

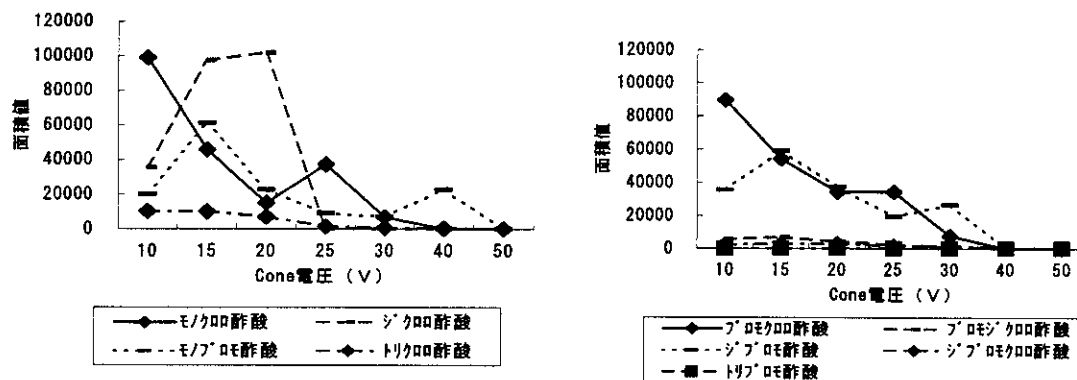


図 4.3 Cone 電圧を変化させた時のハロ酢酸類の面積値変化 (左：4種類、右：5種類)

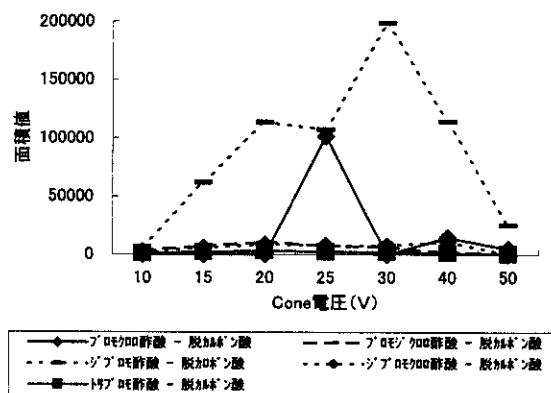


図-4.3 Cone 電圧を変化させた時のハロ酢酸類 (脱カルボン酸体) の面積値変化

表-4.3 I C/MS分析条件

I C	装置	ダイオネクス DX-500, EG40
	カラム	IonPac AG16/AS16
	溶離液	3-60 mmol/l KOH in 25min (pH>10)
	流量	1.0ml/min
	サブレッサー	ASRS (External water mode / 100mA)
	注入量	1.0ml
	検出器	電気伝導度
MS	装置	Micromass Quattro LC
	イオン化	ESI
	モード	ネガティブ
	Cone 電圧	15V モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、モノブロモ酢酸 トリクロロ酢酸 25V ジブロモ酢酸、トリブロモ酢酸、プロモクロロ酢酸 ジブロモクロロ酢酸、プロモジクロロ酢酸 臭化物イオン、臭素酸イオン

4.3.3 I C/MSにおける定量性

1 μ M ハロ酢酸類混合溶液を精製水で希釈して、0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 μ M としたものを I C/MS で測定し、各標準試料ごとに3回の繰り返し試験を行い、ピーク面積値から各濃度における変動係数を算出した。この変動係数が10%以下となる濃度を定量下限値とした。表4.4にハロ酢酸類各成分の定量下限値を示す。これより、プロモジクロロ酢酸、トリブロモ酢酸については、20 μ g/l 以上であったが、他の7種類については、10 μ g/l 以下であった。

表-4.4 I C/MSによるハロ酢酸類各成分の定量下限値

成分名	定量下限値 (μ g/l)
モノクロロ酢酸	0.5 (0.005 μ M)
ジクロロ酢酸	1.3 (0.01 μ M)
トリクロロ酢酸	8.1 (0.05 μ M)
モノブロモ酢酸	6.9 (0.05 μ M)
ジブロモ酢酸	1.1 (0.005 μ M)
トリブロモ酢酸	29.6 (0.1 μ M)
プロモクロロ酢酸	8.6 (0.05 μ M)
ジブロモクロロ酢酸	1.3 (0.005 μ M)
プロモジクロロ酢酸	20.6 (0.1 μ M)

4.4 まとめ

従来法（ジアゾメタン誘導化）によるハロ酢酸類の測定では、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノブロモ酢酸、ジブロモ酢酸、ブロモクロロ酢酸はほぼ十分な定量下限値が得られることがわかった。各事業体で抽出条件および分析条件で違いがあるものの定量性にはあまり違いは見られなかったが、検出器にECDを使用した場合のほうがMSを使用した場合に比べて全体的に高感度で安定していた。しかしながら、夾雑物が多く存在する場合などは、測定対象物質が夾雑物の影響を受ける可能性があるので検出器にMSを用いたほうが高感度の分析が可能であることも考えられる。

また、一方でIC/MSによりハロ酢酸を一斉分析することができた。IC/MSによる分析は、GC/MSと比べて特別な操作なしに直接試料を測定できるところは利点である。しかしながら、表-4.2と表-4.4から、GC/MSおよびIC/MSによる定量下限値を比較すると、成分によっても異なるもののブロモクロロ酢酸、トリブロモ酢酸等の定量下限が高い。各成分の傾向としては、GC/MSと同様な定量性を示した。特に感度が悪かったブロモジクロロ酢酸、トリブロモ酢酸等をCone電圧ならびにモニターイオンについて再度細かく検討し、定量性の向上できる最適分析条件の確立、分析精度およびGC/MS法による測定データとの整合性の把握等を行っていきたいと考えている。

5 事業体毎の検出実態(事例研究)

本分科会を構成する、茨城県企業局、北千葉広域水道企業団、東京都水道局、横浜市水道局、大阪府水道部、奈良県水道局、阪神水道企業団、福岡県南広域水道企業団、沖縄県企業局の9水道事業体においてハロ酢酸類（モノクロ酢酸、ジクロ酢酸、トリクロ酢酸、ブロモ酢酸、ジブロモ酢酸のいわゆるハロ酢酸5物質に加えてトリブロモ酢酸、ブロモクロ酢酸、ジブロモクロ酢酸、ブロモジクロ酢酸の9物質）に関する処理過程における実態調査を実施し、その結果を取りまとめた。結果の要約は以下のとおりである。

ハロ酢酸5物質について

- ・ 従来処理浄水（前塩素急速ろ過法）において、主に検出されるのはジクロ酢酸とトリクロ酢酸であった。ジクロ酢酸は新指針値 0.02mg/L(暫定値)を超過する場合も報告されているが、粉末活性炭処理や凝集強化により対応している。
- ・ 高度浄水処理浄水ではジクロ酢酸は指針値の 1/10 程度に抑制されており、すぐれた処理性を持つことが示された。

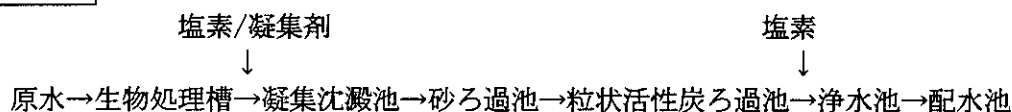
ハロ酢酸追加4物質について

- ・ 従来処理浄水において検出されるのはブロモクロ酢酸とブロモジクロ酢酸であるが、その濃度は 0.001 から 0.01mg/L 程度であった。ジブロモクロ酢酸とトリブロモ酢酸はほとんど検出されなかった。現状の測定法による両物質の検出限界が高いことが原因の一つとして考えられ、今後は測定法の検討を含めた実態調査が必要である。
- ・ 高度浄水処理ではハロ酢酸追加4物質はほとんど検出されなかった。

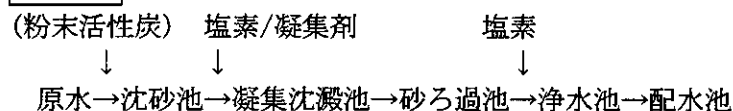
5.1 茨城県企業局

①処理フロー

A浄水場



B浄水場



②送水時の濃度

A浄水場では、砂ろ過水でクロロ酢酸を除く 8 物質が検出されたが、粒状活性炭処理でハロ酢酸はほぼ 100%除去され、浄水においてもすべてのハロ酢酸が 0.002mg/l 以下であった。一方、B浄水場ではクロロ酢酸とトリプロモ酢酸を除く 7 物質が検出され、相対的に検出濃度が高かったのはジクロロ酢酸、ジプロモ酢酸、プロモジクロロ酢酸であった。

A浄水場浄水及びB浄水場浄水におけるハロ酢酸濃度

物質名	最高値	最低値	平均値	回数	備考
クロ酢酸	<0.001	<0.001	<0.001	8	7) 試料 A浄水場浄水及び B浄水場浄水 1) 測定日 11年11月及び12月、 12年1月及び2月
プロ酢酸	0.002	<0.001	0.001	8	
ジクロ酢酸	0.004	<0.001	0.002	8	
トリクロ酢酸	0.006	<0.001	0.003	8	
プロクロ酢酸	0.003	<0.001	0.002	8	
プロジクロ酢酸	0.004	<0.001	0.002	8	
ジプロ酢酸	0.005	<0.001	0.002	8	
ジプロクロ酢酸	0.002	<0.001	0.001	8	
トリプロ酢酸	<0.001	<0.001	<0.001	8	

③送水過程における濃度

浄水池から配水池までの送水過程で増加が見られ、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジプロモ酢酸、プロクロ酢酸、プロモジクロロ酢酸が比較的高い濃度で検出された。

送水過程におけるハロ酢酸濃度

物質名	最高値	最低値	平均値	回数	備考
クロ酢酸	<0.001	<0.001	<0.001	8	7) 試料 A浄水場系配水池 及び B浄水場系配水池所 1) 測定日 11年11月及び12月、 12年1月及び2月
プロ酢酸	0.003	<0.001	0.002	8	
ジクロ酢酸	0.007	0.002	0.004	8	
トリクロ酢酸	0.007	<0.001	0.004	8	
プロクロ酢酸	0.005	0.001	0.003	8	
プロジクロ酢酸	0.006	<0.001	0.003	8	
ジプロ酢酸	0.010	0.002	0.005	8	
ジプロクロ酢酸	0.002	<0.001	0.001	8	
トリプロ酢酸	<0.001	<0.001	<0.001	8	