

その結果、分解物 I ~ V のすべての分解物を確認した(図-10、11)。

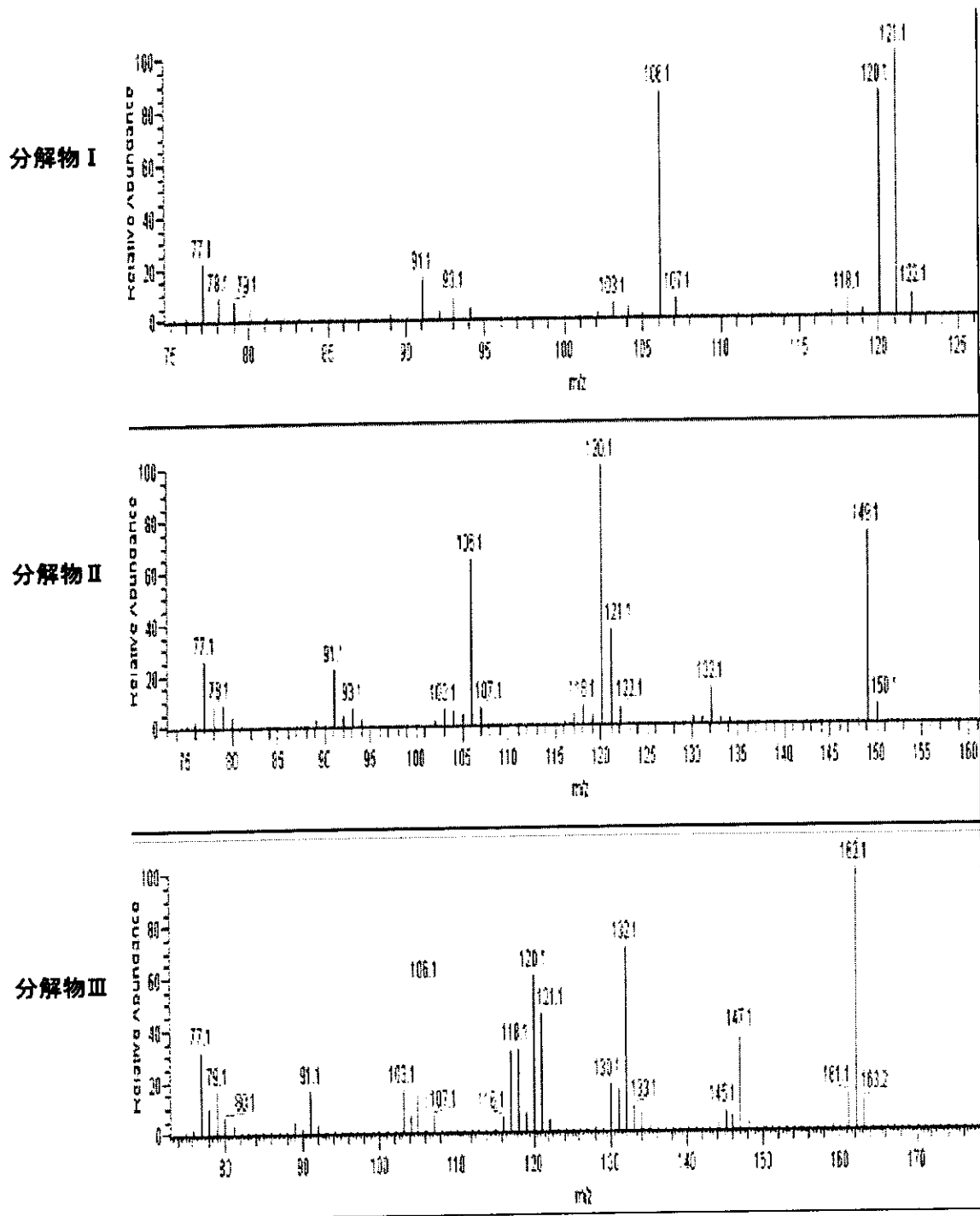
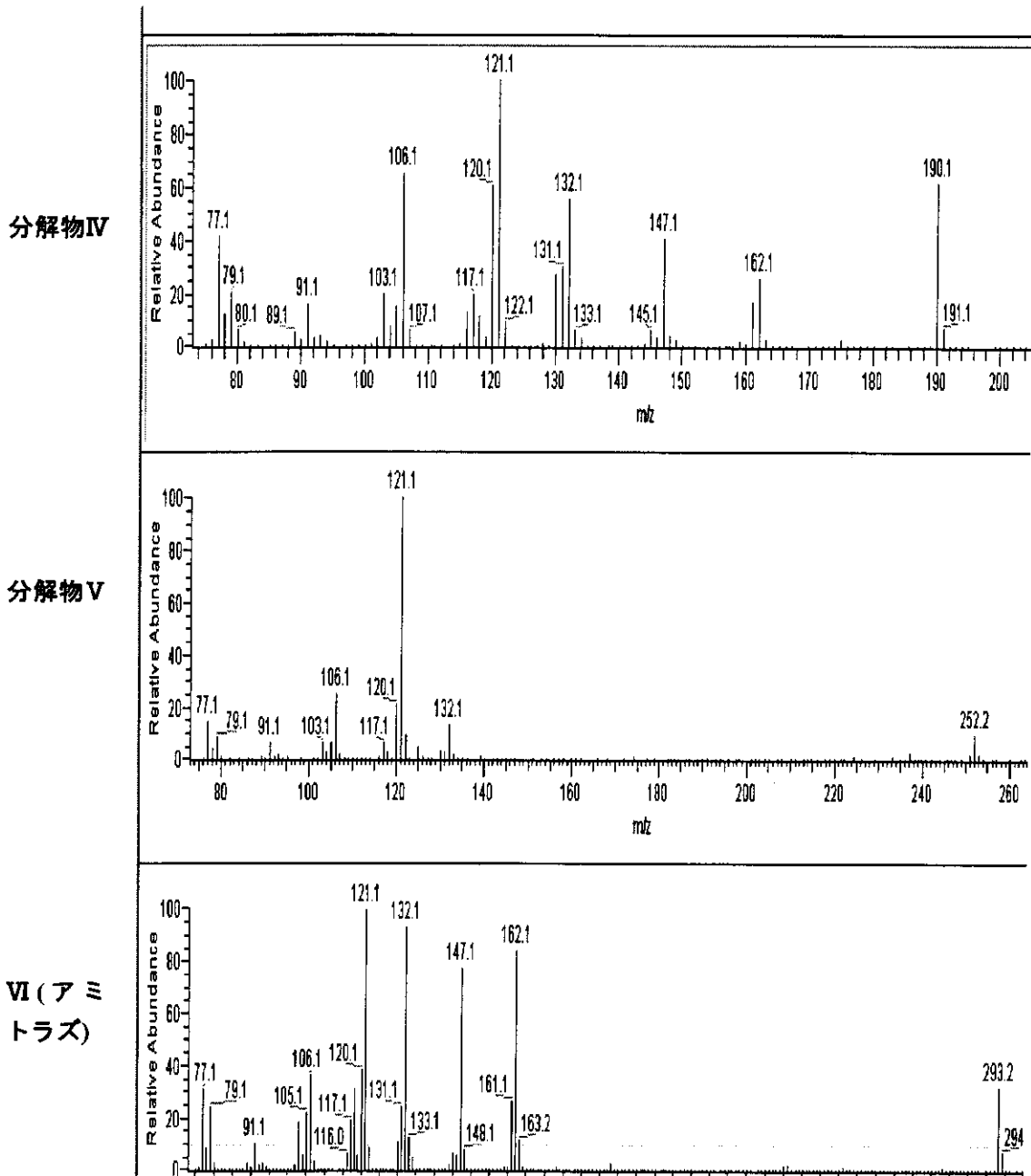


図-11-1 アミトラズ及び分解物のマススペクトル(1)



図—11-2 アミトラス及び分解物のマススペクトル(2)

1. 4 まとめ

- 1) WHO 水道水質ガイドラインの検討対象として取り上げられた農薬のうち、国内で登録されているものの、水道水の原水、浄水を対象とした分析法が確立されていない 6 農薬について分析法を検討した。
- 2) 固相抽出—ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いた一斉分析法ではアメトリン、アミトラス、ジメトエート、ジクロベニル、ピリプロキシフェンを対象とし、ジクロプロップはジアゾメタンによるメチル化—GC/MS 法による測定法を検討した。
- 3) 検水量 500mL、固相抽出後の濃縮液量 0.5mL とした場合、アメトリン、ジクロベニル、

ピリプロキシフェン、ジクロロプロップの定量下限値は 0.02 $\mu\text{g/L}$ であった。

- 4) アミトラズは水溶液中での分解が認められ、回収率が低かった。また測定条件等によっても大きく変動するが、アミトラズ標準溶液をGC/MSに直接注入した場合の変動係数は4%であったことから、アミトラズそのものの定量下限を 0.02 $\mu\text{g/L}$ とした。
- 5) ジメトエートは 0.1 $\mu\text{g/L}$ で良好な回収率を示したことから、定量下限値を 0.1 $\mu\text{g/L}$ とした。
- 6) 溶媒中でのアミトラズの安定性を検討した結果、高濃度溶液(1.0mg/L)の場合、ジクロロメタン中で安定であった。また低濃度溶液(5 $\mu\text{g/L}$)の場合、ジクロロメタン中ではやや分解したが、アセトン、ヘキサン中ではほとんど変化しなかった。
- 7) 20°Cで5日間保存したアミトラズ水溶液(1.0mg/L)で原体と5つの分解物全てを確認した。

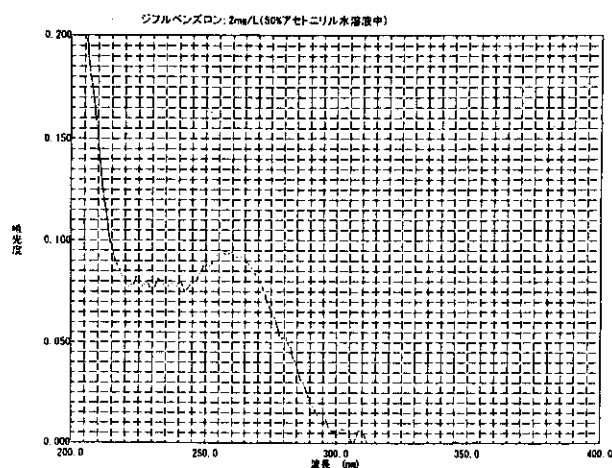
1. 5 参考文献

- 1) Juan Jose Jimenez, Jose Luis Bernal, Maria Jesus del Nozal, and Laura Toribio: Characterization and Monitoring of Amitraz Degradation Products in Honey: J.High Resol. Chromatogr. Vol.20, Feb.,1997
- 2) M.A.Garcia, M.I.Fernandez, C.Herrero, M.J.Melgar: Acaricide Residue Determination in Honey: Environ. Contam. Toxicol. (1996) 56:881-887:
- 3) 山田信之、梶直貴、高畑寿太郎、加藤丈夫：農産物中の残留農薬の多成分分析法の検討——Extrelut を用いた抽出法——：仙台市衛生研究所報 Vol.26,1996.
- 4) 残留農薬試験法：No.006 作物—水質—食品 006
- 5) 第3版 最新農薬データブック(1997) ソフトサイエンス社

2 WHO 検討対象農薬の高速クロマトグラフによる分析方法の検討

2. 1 高速液体クロマトグラフ (HPLC) によるジフルベンズロンの測定

高速液体クロマトグラフ (HPLC) によるジフルベンズロンの測定方法を検討した。ジフルベンズロンの紫外吸収曲線は図-1 に示したもので、極大吸収が 260nm 付近に認められたことから、検出器に紫外吸光検出器 (もしくはフォトダイオードアレイ検出器) を用いて 260nm 付近の吸収を測定することにした。



ジフルベンズロンの最大吸収波長

図-1 ジフルベンズロンの吸収曲線

表-1 HPLCの分析条件

	条件-1	条件-2
検出器	紫外吸光検出器	紫外吸光検出器
分離カラム	Xterra RP18 (150mm × 3.0mm I. D)	Intersil ODS-3 (250mm × 4.6mm I. D)
カラム温度	40℃	40℃
移動相	アセトニトリル:水 (1:1)	アセトニトリル:水 (1:1)
流速	0.4ml/min.	1ml/min.
試料注入量	200μl	30μl

HPLCは、いくつかの分析条件について検討しており、表-1には2つの分析条件の例を示した。いずれも分離カラムにはODS系を用い、移動相はアセトニトリルと精製水を1:1で混合したものを用いた。

移動相の選択に当たっては、溶媒の割合について検討した。移動相の検討を行った際のHPLC分析条件は表-1の条件-1に示したもので、精製水とアセトニトリルの割合を、①40:60、②50:50、③55:45、④60:40の4段階に組成を変化させた。結果は図-2に示したもので、有機溶媒の割合が高くなるほど保持時間が短くなり、ピーク形状もシャープになった。河川水に含まれている有機物等による吸収ピークが早い保持時間に認められること、及びジフルベンズロンのピーク形状から判断して、移動相は精製水とアセトニトリルの割合が50:50~55:45の範囲が適当と考えられた。

移動相溶能組成比 水:アセトニリル	保持時間 (min.)	クロマトグラム
40:60	5.82	A
50:50	9.90	B
55:45	14.33	C
60:40	22.94	D

カラム: Waters社 Xterra RP18 φ3.0mm × 150mm
 試料: ジフルベンズロン 100µg/L (50%アセトニリル水溶液中)
 注入量: 200µL

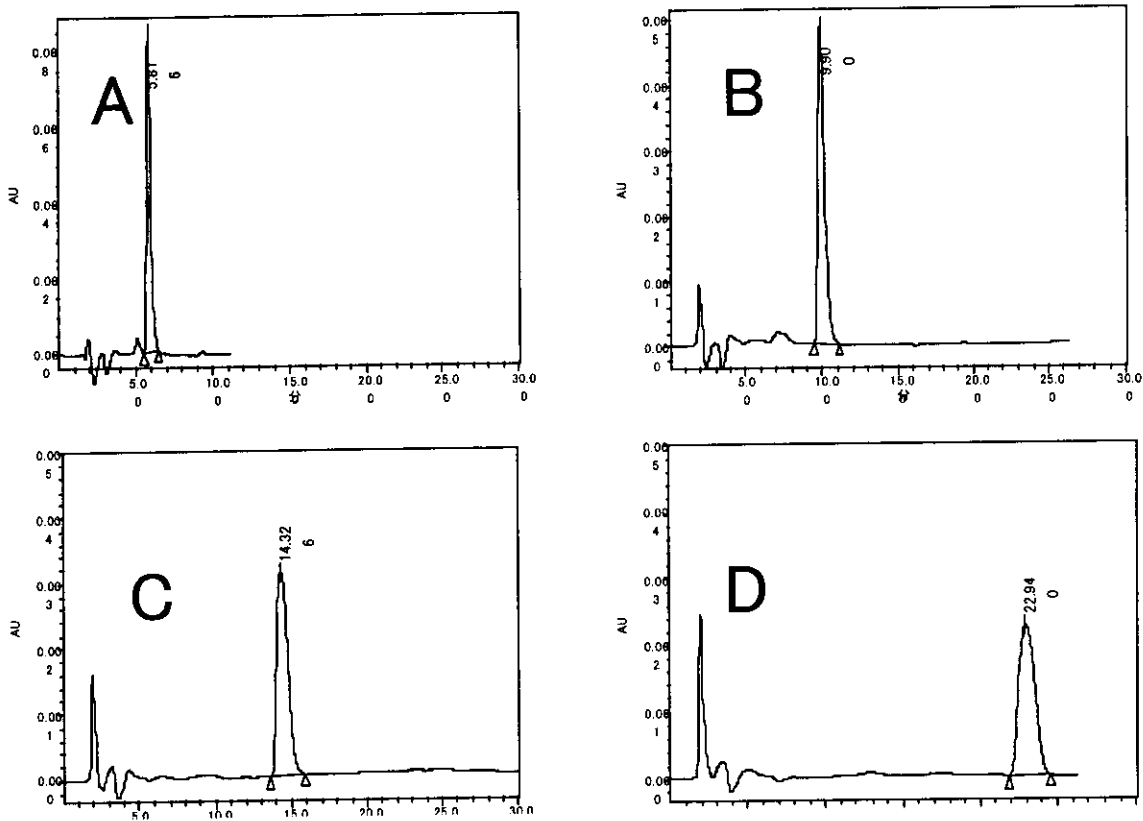
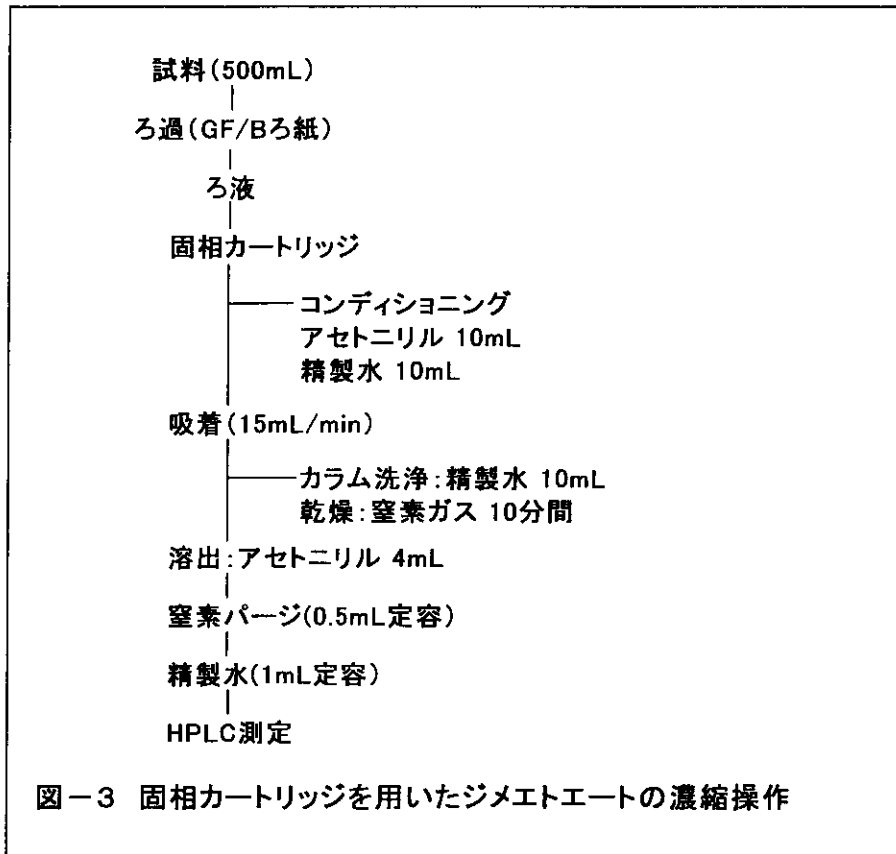


図-2 移動相溶媒の組成比と保持時間の関係

試料からの抽出に固相カートリッジの適用を検討した。基本的な固相カートリッジの抽出操作の一例は図-3に示したもので、固相カートリッジはアセトニリル 10ml、精製水 10ml で活性化した。試料水に濁質分が含まれている場合は、予め GF・B ろ紙を用いてろ過したのち固相カートリッジに通水した。試料の通水後、精製水で固相を洗浄し、さらに窒素ガスで乾燥させたのちアセトニリルを用いて固相に吸着したジフルベンズロンを溶離した。表-2は2つの測定機関において、精製水、原水、浄水にジフルベンズロン標準物質を 1µg/l になるように添加し、高分子系の固相カートリッジを用いて抽

表-2 固相によるジフルベンズロンの回収率

	条件-1 (260nm)	条件-2 (280nm)
精製水	82%	96%
浄水	85%	97%
原水	82%	103%



出した場合の回収率を示したもので、いずれの結果も回収率は 80%以上であった。また、ODS系固相を用いた場合でも良好に抽出できる結果が得られた。

精製水に添加したジフルベンズロンを固相抽出し、表-1 に示した条件-1 で分析したクロマトグラムを図-4 に示した。この結果では固相カートリッジから溶出したと考えられるピークが早い保持時間に認められたものの、ジフルベンズロンの測定に影響を与えるような妨害ピークは認められなかった。

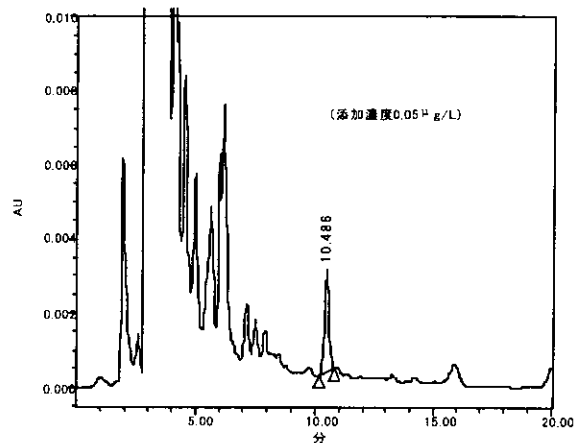


図-4 ジフルベンズロンのクロマトグラム

一方、図-5 は表-2 に示した条件-2 で得られた精製水のクロマトグラムを示したもので、ジフルベンズロンの保持時間に妨害ピークが認められた。このピークは、270nm~280nm では吸収が認められないこと、及び固相による試料の抽出後の通気乾燥時間を5分程度にすると認められなくなることから、実験室雰囲気中からの汚染と考えられる。空試験においてこのような妨害ピークが認められる場合は、雰囲気中からの汚染が生じないように窒素ガスを使用すれば汚染による影響が無くなるものと考えられる。

本法によるジフルベンズロンの定量下限は測定条件によって異なったものの、0.1μg/l のジフル

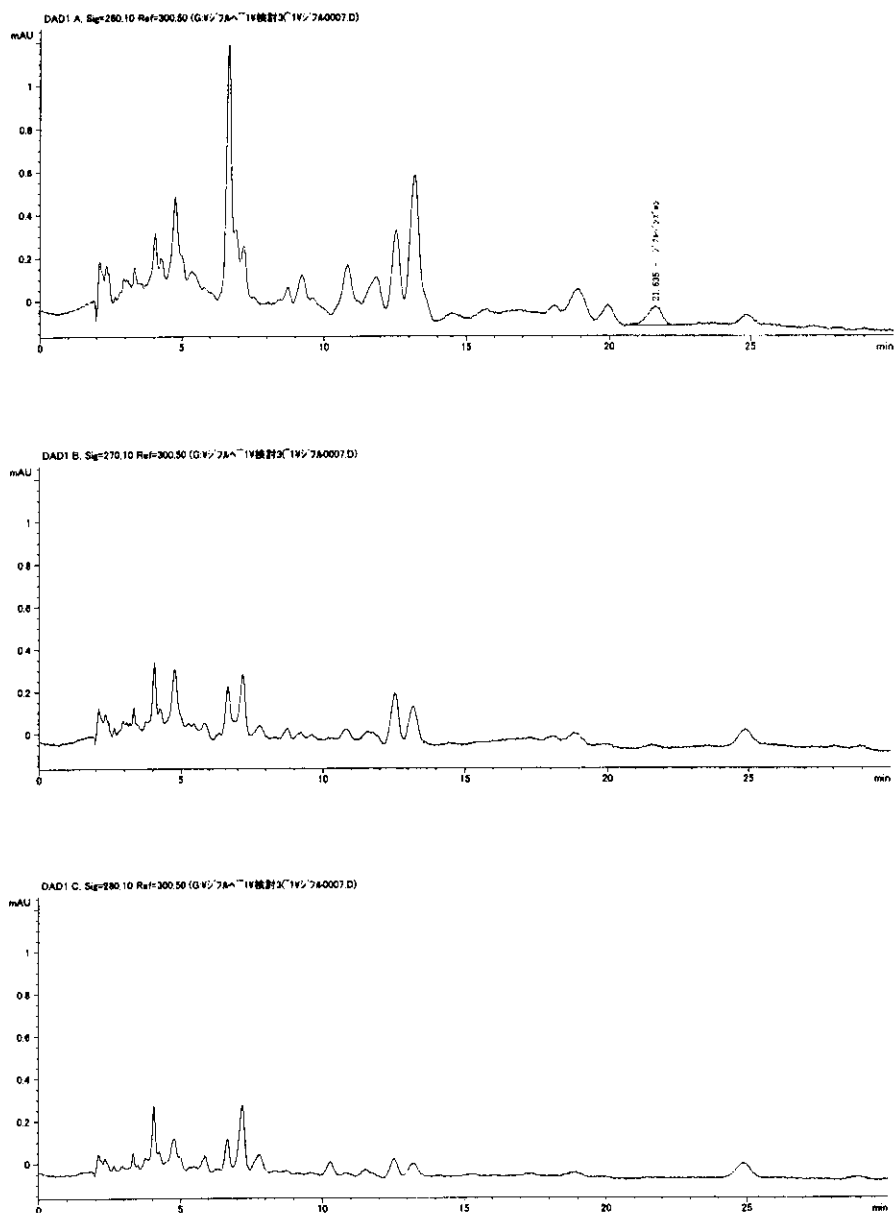


図-5 ジフルベンズロンのクロマトグラム
(表-1中の条件-2で測定)

ベンズロンを変動係数 20%以内で測定することが可能であった。

2. 2 高速液体クロマトグラフー質量分析計 (LC/MS) によるジメトエートの測定

高速液体クロマトグラフー質量分析計 (LC/MS) によるジメトエートの測定を検討した。LC/MSの分析条件は表-3に示したもので、分離カラムにはODS系カラムを用い、大気圧化学イオン化 (APCI) 法によりジメトエートをイオン化して選択イオン検出 (SIM) 法により測定した。

本条件で得られたジメトエートのマススペクトルは図-6に示したもので、質量数が230の

表-3 LC/MSの分析条件

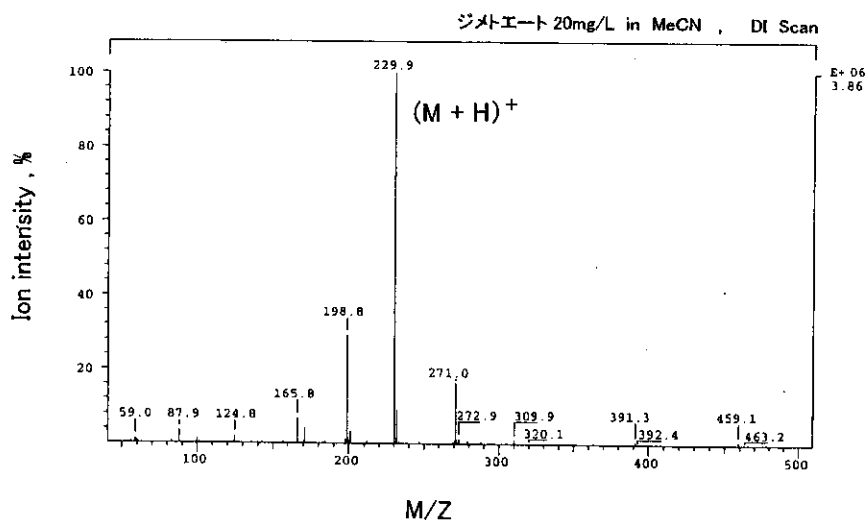
LC	カラム	Wakosil-II 5C18 RS 内径4.6mm,長さ250mm
	移動相	水 : アセトニトリル (1: 1) 流速 0.5 mL/min.
	試料注入量	100 μ L
インターフェース	イオン化法	APCI (+)
	AUX. ガス流量	15mL/min.
	SHEATHガス圧	70 psi
	HEATED CAPILLARY温度	150°C
	VAPORIZER温度	400°C
	CORONA電圧	4.9kV
MS	分析法	SIM
	設定質量数	230, 271
	MP 電圧	1500V

ベースピークはジメトエートに H^+ が付加した擬分子イオンピークと考えられる。

移動相の選択に当たってはそれぞれの溶媒の割合について検討した。移動相の組成を精製水とアセトニトリルの割合が、① 7 : 3、② 6 : 4、③ 5 : 5 の3段階に変化させた場合のクロマトグラムを測定した。結果は図-7に示したもので、有機溶媒の割合が高くなるほど保持時間が短くなり、ピーク形状もシャープになった。LC/MS法では、河川水に含まれているような有機物等に

よる影響を受けにくいことから、移動相はジメトエートのピーク形状が最も良好である、精製水とアセトニトリルの割合が 5 : 5 が適当と考えた。

試料からの抽出に固相カートリッジの適用を検討した。固相カートリッジの抽出操作は図-3に示したものと同一である。図-8は原水にジメトエート標準物質を 0.05 μ g/l になるように添加し、高分子系の固相カートリッジを用いて抽出した場合のクロマトグラムを示したもので、ジメ



APCIイオン化で得られたジメトエートのマススペクトル

図-6 ジメトエートのマススペクトル

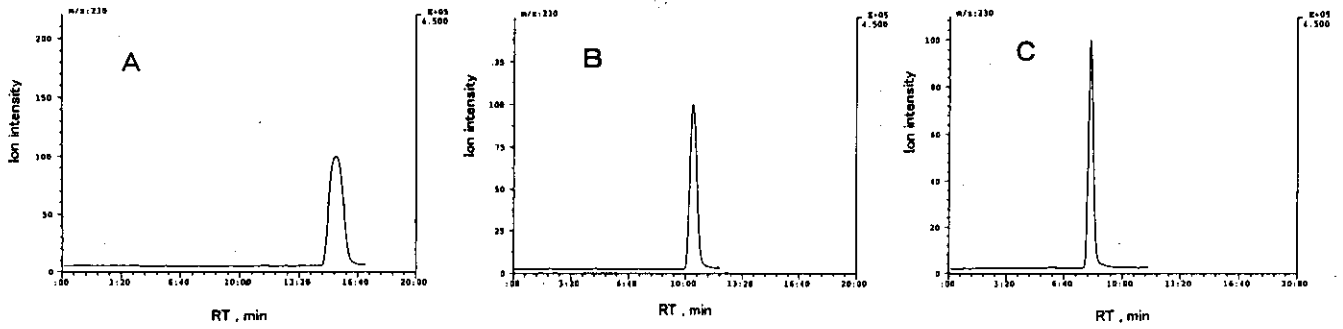


図-7 移動相溶媒の組成比と保持時間の関係

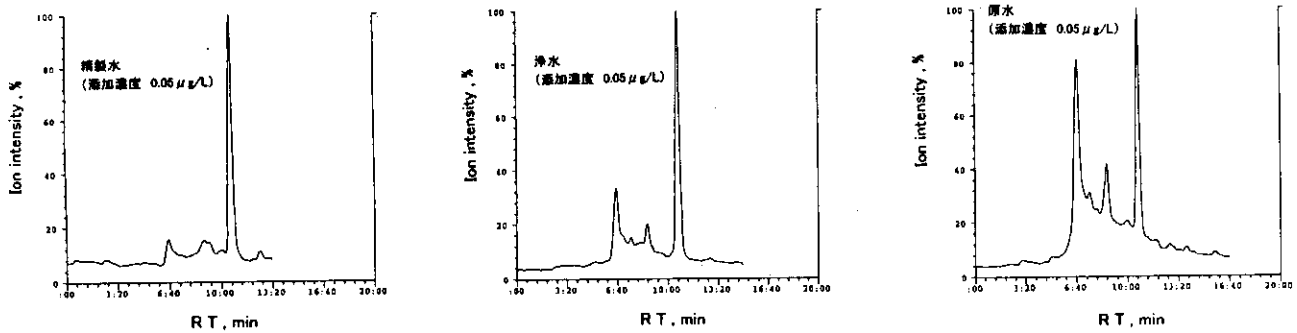


図-8 原水に添加したジメトエートのクロマトグラム

表-4 固相によるジメトエートの回収率

	0.05 $\mu\text{g/L}$	1.0 $\mu\text{g/L}$
精製水	104%	110%
浄水	99%	103%
原水	99%	105%

トエートの測定に影響するようなピークは認められなかった。精製水、原水、浄水にジメトエート標準物質を $0.05\mu\text{g/l}$ 、 $1.0\mu\text{g/l}$ になるように添加して測定したジメトエートの回収率を表-4に示した。いずれの結果も固相による回収は良好に行えることを示しており、今回の回収率は99%~110%である結果が得られた。

本法では極めて微量のジメトエートを測定することができることから、定量下限を変動係数が10%となる濃度として求めたところ、 $0.006\mu\text{g/l}$ となる結果が得られた。

(2) 浄水処理における除去・生成
機構の理論的解明に係る研究

分担研究報告書

水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究
—— 浄水処理における除去・生成機構の理論的解明に関する研究 ——
(重金属等の複数の無機物質の浄水処理過程における挙動解明)

主任研究者 眞柄 泰基 北海道大学大学院工学研究科 教授
分担研究者 国包 章一 国立公衆衛生院 水道工学部 部長
分担研究者 小泉 清 横浜市水道局水質試験所 所長
分担研究者 伊藤 雅喜 国立公衆衛生院 水道工学部 水道計画室長

研究要旨 鉛管を用いている給水管について400カ所の給水栓水の調査を行った。その結果、管内滞留水を排出した流水については、水道水質基準値である50ppbを超えることはなく、最大でも13ppbであった。管内滞留水についても水道水質基準値を超えることはなかった。しかし、WHO水質ガイドラインである10ppbは3%を超えるという結果を得た。鉛は懸濁態の鉛で存在する比率が高いことが明らかとなった。

硬質水道用塩化ビニル管からスズが溶出することが明らかとなったが、その形態は試料によって異なることが明らかとなった。しかし、形態別測定値とスズ濃度とが一致しないことから、さらに、スズの溶出についての検討が必要であると考えられる。塩化ビニル管等からのスズ化合物についての知見が少なく、また、その毒性も十分に検討されていないことから、今後ともその検討調査が必要である。

アンチモンについては凝集沈殿ろ過による除去性が低いことから、逆浸透膜法による処理実験を行った。アンチモンを含有する廃金属鉍山廃水の影響を受ける水道原水を用いて連続処理実験を行った結果、有効な処理方法であることが明らかになった。具体的な処理施設の計画・設計に資する長期的な実験を継続することが強く望まれる。

A. 研究目的

本研究ではWHO飲料水水質ガイドラインで検討対象とされたホウ素、アンチモン、鉛及びスズの水道における存在状況を調査するとともに、アンチモンについてはナノ濾過（低圧逆浸透膜法）による除去実験を

行った。

B. 研究方法

本研究を実施するため水道事業者等の研究協力者を含めた分科会を作成し、水道における調査結果を解析する。また、水道原

水および水道水に調査の対象として重金属類を添加し、ジャーテストによる除去試験や逆浸透膜処理実験などを行い、それらの除去機構などを明らかにする。

C. 研究結果

水道における調査結果を解析し、わが国における存在状況を明らかにすることができた。また、水道原水および水や水道原水に調査の対象として重金属類を添加し、除去実験を行った。

D. 考察

本調査では鉛、スズ、およびアンチモンを対象として調査を実施した。

(1) 給水栓の鉛に関する調査

鉛については、給水戸数約 150 万の Y 市給水区域を対象として給水栓の鉛の存在状況調査を行った。Y 市では給水戸数の 20% に当たる約 28 万戸で鉛管および鉛接合が行われている。そこで、給水工事台帳から、鉛管を利用している家庭から、鉛管を 3.0m 以下 (A 区分)、3.1-6.9m (B 区分) 及び 7m 以上 (C 区分) 使用している 3 区分及び鉛管を使用していない家庭 (D 区分) の合計 4 区分について、各 100 カ所を無作為に抽出して、早朝の管内滞留水および給水管内滞留水を流出させた後の給水栓水をそれぞれ採水して鉛及び関連水質項目を測定した。なお、このサンプリング数は 90% の信頼限界および 5% の誤差で鉛濃度を求めるに十分なものである。Y 市は 1970 年代に住宅開発が積極的に行われた経緯があるため調査対象の給水管は全ての区分でこの時期に設置されたものが多かったが、7m 以上の区分にあつては 50 年以上前に設

置されたものもあった。

管内滞留水を排出した流水については、水道水質基準値である 50ppb を超えることはなく、最大でも 13ppb であった。鉛濃度と設置年代と関係がなく、また、鉛管延長が長くなると鉛濃度が高くなる傾向があるものの、99.9% の信頼率で WHO 水質ガイドラインである 10ppb を超えることはないことが明らかとなった。

管内滞留水についても水道水質基準値を超えることはなかった。しかし、WHO 水質ガイドラインである 10ppb は 3% が超えるという結果を得た。ガイドライン値を超える割合は C 区分、B 区分、A 区分の順となっており、鉛管の延長が長くなるほどその濃度が高いことが認められ、給水栓水の鉛は管から流出するものであることが確認された。なお、鉛とは異なり停滞水では鉄が基準値を超える割合が高かった。

鉛管の内面を電子顕微鏡・X線マイクロアナライザーにより観察したところ、鉛管の表面はシリカとアルミニウムの被膜に覆われているとともに鉛の酸化物が形成されていることが明らかとなった。水流の変化により鉛の酸化物が流出して、給水栓の鉛濃度を高めるものと考えられる。給水栓水に存在する鉛の粒径分布を測定したところ、0.2 μ m 以上の粒径を有するものが 90% 以上存在していることが明らかとなった。このことから限外濾過膜を用いた浄水器の鉛除去性は高いものと考えられる。

(2) 塩化ビニル管等からのスズの溶出について

塩化ビニル製品は、塩化ビニル樹脂を加熱成形する過程で熱安定剤を必要とし、有

機金属化合物が用いられている。有機スズ系安定剤は広く使用されており、ジアルキルスズ化合物およびモノアルキルスズ化合物が使用されており、内分泌攪乱性等の毒性を有するトリアルキルスズ化合物は使用されていない。水道用硬質塩化ビニル管製造で用いられている安定剤は、ジ-n-オクチルスズ化合物系およびジメチルスズ系化合物であり、それらの添加量は0.05-0.5%程度添加している。これらのことから、水道用硬質塩化ビニル管からのスズの溶出について調べた。試験は水道用資機材浸出試験法に基づいた。

接触面積が大きな小口径管からの溶出が多く、純水で溶出させたときには1.1-5.9ppb、調整浸出液では0.5以下-8.1ppbの溶出濃度であった。また、同様な試験を他の機材を用いて試験をしたところ、浄水で0.1-3.4ppb、調整浸出液で0.1-5.6ppbの溶出濃度であった。このことから、ppbオーダーの微量ではあるがスズが溶出する事が明らかとなった。このスズの形態について、溶媒抽出-GC/MS法で分別測定したところブチルスズトリクロライドが最大1.4ppb検出されたが、それ以外のブチルスズ化合物およびフェニルスズ化合物は検出されなかった。また、固相マイクロ抽出-GC/MS法で分別測定したところメチルスズトリクロライドが0.72ppb、ブチルスズトリクロライドが0.51ppb、ジブチルスズジクロライドが2.4ppb検出された。

なお、ポリエチレン管からもスズが溶出することが認められた。

硬質水道用塩化ビニル管からスズが溶出

することが明らかとなったが、その形態は試料によって異なることが明らかとなった。しかし、形態別測定値とスズ濃度とが一致しないことから、さらに、スズの溶出についての検討が必要であると考えられる。

塩化ビニル管等からのスズ化合物についての知見が少なく、また、その毒性も十分に検討されていないことから、今後ともその検討調査が必要である。

(3) アンチモンの挙動および除去に関する研究

(3-1) アンチモンの形態別分析法に関する研究

水道水源等環境水のアンチモンは3価および5価の形態で存在しており、前者は後者よりも毒性が強い。また、アンチモンと同族であるヒ素は3価と5価で毒性ばかりでなく、処理性も異なる。このようなことからアンチモンの3価と5価と分別して測定できる分析方法を検討した。

その結果、表-1に示す条件でのLC/ICP/MS法により分別定量が可能となった。

表-1 LC/ICP/MS 試験条件

カラム	HamiltonPRPX100
溶離液	2mMKphthalate/20mMEDTA
pH	4.5
試料注入量	100 μ l
3価標準液	SbCl ₃
5価標準液	KSb(OH) ₆

LC:HP1100, ICP/MS:HP4500

本法による定量限界は3価および5価とも0.5ppbであり、定量範囲は0.5

－50ppbである。

(3-2) 低圧逆浸透膜によるアンチモン除去実験

昨年度までにアンチモンは凝集沈殿砂濾過、活性炭処理など各種水処理法を検討したところ、低圧逆浸透膜法のみがアンチモンを除去できることが明らかとなっている。そこで、アンチモンを含む廃金属鉱山廃水の影響を受けている〇県Kダムに実験プラントを設置してアンチモンの除去実験を行った。

実験プラントは、浸漬型中空糸精密濾過膜（ゼノン社製0.1μm）を用いた膜濾過装置を用いて原水中の懸濁・コロイド物質を除去した後、低圧逆浸透膜（日東電工株式会社製NTR-729HFあるいはNTR-7250）を用いた逆浸透膜濾過装置で処理するフローとなっている。なお、NTR-729HFの脱塩率は98%、NTR-7250の脱塩率は55%である。

アンチモンは3価、5価とも95%以上の高い除去が可能であり、廃金属鉱山廃水のアンチモン濃度が80ppb以上であっても、監視項目指針値である2ppbを満足するという結果が得られた。アンチモンの除去率は酸性側で高くなり、原水濃度にかかわらずほぼ同じ除去率を示した。操作圧力は0.3KPaから1.2KPaで実験を行ったが、フラックスは圧力が高くなるほど高くなるが、NTR-729HFの除去率は圧力の影響を受けなかったが、NTR-7250では圧力が高くなると除去率は低くなる傾向が見られた。低圧逆浸透膜処理により共存する無機物質も除去されることから、硬度低下も期待できることから、無機物質を多く含む水道水源を用いる水道では有効な処

理方法であることが明らかとなった。

具体的な処理施設の計画・設計に資する長期的な実験を継続することが強く望まれる。

E. 結論

浄水処理における除去・生成機構の理論的解明に係る研究では、重金属等無機物質の凝集処理過程における挙動解明調査として、ホウ素、アンチモン、鉛について調査を行った。

鉛管を用いている給水管について400カ所の給水栓水の調査を行った。その結果、管内滞留水を排出した流水については、水道水質基準値である50ppbを超えることはなく、最大でも13ppbであった。鉛濃度と設置年代と関係がなく、また、鉛管延長が長くなると鉛濃度が高くなる傾向があるものの、99.9%の信頼率でWHO水質ガイドラインである10ppbを超えることはないことが明らかとなった。

管内滞留水についても水道水質基準値を超えることはなかった。しかし、WHO水質ガイドラインである10ppbは3%を超えるという結果を得た。鉛管の延長が長くなるほどその濃度が高いことが認められ、給水栓水の鉛は管から流出するものであることが確認された。鉛は懸濁態の鉛で存在する比率が高いことが明らかとなった。

硬質水道用塩化ビニル管からスズが溶出することが明らかとなったが、その形態は試料によって異なることが明らかとなった。しかし、形態別測定値とスズ濃度とが一致しないことから、さらに、スズの溶出についての検討が必要であると考えられる。

塩化ビニル管等からのスズ化合物につい

での知見が少なく、また、その毒性も十分に検討されていないことから、今後ともその検討調査が必要である。

アンチモンについては凝集沈殿ろ過による除去性が低いことから、逆浸透膜法による処理実験を行った。アンチモンを含有する廃金属鉱山廃水の影響を受ける水道原水を用いて連続処理実験を行った果有効な処理方法であることが明らかになった。具体的な処理施設の計画・設計に資する長期的な実験を継続することが強く望まれる。

F. 研究発表

Meea Kang, Mutsuo Kawasaki, Sinya Tamada, Tasuku Kamei, Yasumoto Magara: Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes, Membranes in Drinking and Industrial Water Production, proceedings Volume 1, pp. 489-494, October 3-6, Paris, France, 2000

Yuko SATO, Michiko AOKI, Mio NAGAI, Akihisa TABATA, Tasuku KAMEI and Yasumoto MAGARA: Impact of Arsenic from Hot-Spring on Drinking Water and Effect of Treatment, 12th IWA - ASPAC Regional Conference and Exhibition Technical Papers, pp. 241-246, November 5-9, Chiangmai, Thailand, 2000

Meea KANG, Sinya TAMADA, Mutsuo KAWASAKI and Yasumoto MAGARA: The Application of Reverse Osmosis membrane for the Removal of Arsenic in

Drinkig Water, 12th IWA - ASPAC Regional Conference and Exhibition Technical Papers, pp.450-455, November 5-9, Chiangmai, Thailand, 2000

佐藤裕子、永井未央、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基：札幌市豊平川水系におけるヒ素をはじめとした有害金属の挙動に関する研究、第35回日本水環境学会年会講演集、p. 129、岐阜、2001.3

姜美娥、大野浩一、亀井翼、眞柄泰基：アニオンカラムを用いた無機アンチモンの分離及び定量に関する研究、第35回日本水環境学会年会講演集、p. 272、岐阜、2001.3

分担研究報告書

水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究
—— 浄水処理における除去・生成機構の理論的解明に関する研究 ——
(塩素処理、オゾン処理等における副生成物の生成実態及び生成機構と処理技術)

主任研究者 眞柄 泰基 北海道大学大学院工学研究科 教授
分担研究者 相澤 貴子 国立公衆衛生院水道工学部 水質管理室長
分担研究者 伊藤 禎彦 京都大学大学院工学研究科 助教授

研究要旨 塩素処理副生成物の9種類のハロ酢酸とMX、ならびにオゾン処理副生成物の臭素酸、ヨウ素酸を研究対象に、測定法、水源ならびに浄水過程と給配水過程における実態調査、低減技術等について検討した。

実態調査より水源のハロ酢酸前駆物質の多くは人為活動に起因しており下水処理では十分に低減化ができないことから、水道における制御をせざるを得ない現状が明らかになった。また、実態調査で検出頻度が高かった物質はジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジブロモ酢酸、ブロモクロロ酢酸の4物質であり、ジクロロ酢酸の暫定指針値超過率は全検体数に対して約0.6%であった。ハロ酢酸の挙動はTHMと類似することから水質監視と制御にTHMを代替指標に用いることができる水道も多いことが明らかになった。ハロ酢酸の低減化技術としては中間塩素処理、粉末活性炭処理、高度浄水処理(オゾン活性炭処理と粒状活性炭処理)、二酸化塩素処理が有効であり、水道におけるハロ酢酸制御は技術的には十分可能であると考えられた。

臭素酸の生成は、原水中の臭化物イオン濃度とオゾン注入率ならびに残留オゾン濃度が寄与するが、残留オゾンの制御とBAC逆洗水への塩素の添加によって、オゾン処理の目標を達成しつつ副生成物を生成しない処理条件を見いだすことができた。

MX濃度は水道水中の残留塩素共存下で徐々に低減し、その傾向は染色体異常試験の結果と一致した。*in vitro*試験の活用が水道の安全性を目指した水質管理の課題である。

A. 研究目的

塩素処理副生成物として監視項目指針値が改訂されたハロ酢酸、およびWHO飲料水水質ガイドラインを設定するには情報が少ないとされているMX、ならびにオゾン処理の副生成物として臭素酸とヨウ素酸を研究対象とした。ハロ酢酸に関するこれまでの研究はトリク

ロ酢酸とジクロロ酢酸が主体であったが、USEPAがハロ酢酸5物質(モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジブロモ酢酸、モノブロモ酢酸)の最大許容レベル(MCL)を60 μ g/lに設定したことや塩素処理によって他にも臭素原子を含むハロ酢酸が生成することから我が国のハロ酢酸の監視指標を設定

する目的でハロ酢酸 9 物質を調査研究の対象とした。また、臭素酸・ヨウ素酸の生成原因物質である臭化物イオンとヨウ化物イオンは自然界では共存しており、オゾン処理では臭素酸と共にヨウ素酸も生成される可能性があることからこれらの生成特性を検討した。各副生成物については測定法、実態調査、低減技術等について検討した。

B. 研究方法

ハロ酢酸については誘導体化-GC、GC/MS による従来分析法の整理と新たにイオンクロマトグラフと質量分析計を組み合わせた IC/MS 分析法を開発した。

消毒副生成物前駆物質の発生源調査は淀川水系を事例に行った。ハロ酢酸等の検出実態調査は 9 水道事業体において浄水過程と給配水過程で実施した。また、各副生成物については生成要因、生成特性をトリハロメタン (THM) などの塩素処理副生成物と比較し、これを基礎として浄水ならびに給水栓水の副生成物の水質管理を行うための予測を試みた。

副生成物削減技術については各水道事業体に対応している通常処理、高度浄水処理プロセスにおいて単位操作毎に特徴を比較し、原水水質に対応した効率的な処理技術を検討した。

MX は淀川水系とこれを原水とする浄水場の高度浄水処理プロセスで調査を行い、臭素酸についてはオゾン処理を導入している沖縄県企業局の浄水場において調査を実施した。

消毒副生成物の健康影響評価としては、発ガン過程におけるイニシエーション活性の指標としてチャイニーズハムスター肺細胞を用いた染色体異常試験を行い、また、プロモーション活性の指標となるマウス繊維芽細胞を用いた形質転換試験を行った。

C. 研究結果

ハロ酢酸 9 物質を分離測定する方法としてメチル誘導体化-GC/MS の測定条件を検討し、

各化合物の定量下限値を求めた。また、メチル誘導体化は収率が一定でなく測定誤差要因となることから誘導体化を行わない方法として IC/MS 法を開発し、実用化した。

淀川水系で行った消毒副生成物前駆物質の発生源調査では、ハロ酢酸生成能は琵琶湖由来の負荷が約 50%、残りが人為活動等からの負荷によるもので、THM 生成能と強い相関が認められた。

浄水場の通常処理水において、主に検出されるのはジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸であり、ジクロロ酢酸は指針値 0.02mg/l (暫定値) を超過するケースもあった。また、他にはブロモクロロ酢酸とブロモジクロロ酢酸が 0.001 から 0.01mg/l 程度検出されたがクロロ酢酸、ブロモ酢酸、ジブロモクロロ酢酸とトリブロモ酢酸はほとんど検出されない結果となった。高度浄水処理浄水ではジクロロ酢酸は指針値の 1/10 程度に低減しており、その他のハロ酢酸もほとんど検出されなくなっていた。

浄水池、配水池、ならびに給水栓水において THM とハロ酢酸類の相関は比較的高く、特にジクロロ酢酸とクロロホルムとの相関は高い傾向が認められた。

水中の MX の測定は固相濃縮と LC/MS/MS 測定法を用いて測定条件を検討した結果、定量下限値を 0.2ng/l まで測定できた。その方法を用いて琵琶湖・淀川水系の MX 濃度を測定したところ 1~6 ng/l の範囲にあり、塩素処理による MX 生成能は単位炭素当たり 1ngMX/mgC であった。また、浄水過程の MX 濃度は原水で 4ng/l、凝集沈殿処理水で 3ng/l、オゾン処理では変化しないものの、BAC 処理水では定量下限値の 0.2ng/l まで低減していた。

河川水やフミン水溶液の塩素処理によって染色体異常誘発性は塩素接触時間と共に次第に低減し、一方で形質転換誘発性 (二段階試験) は次第に増大し、両者の変化は相反する傾向を示した。

臭素酸、ヨウ素酸の分離測定にはイオンクロ

マトグラフーポストカラム法が有効であった。臭素酸の生成には臭化物イオン濃度とオゾン注入率、残留オゾン濃度の因子が依存するのに対して、ヨウ素酸はヨウ化物イオン濃度に依存するが、酸化による生成速度が速く優先的に生成するため、オゾン注入率や残留オゾン濃度の条件はあまり依存しないことが明らかになった。また、オゾン処理によるハロゲンオキシ酸の生成抑制因子は水中に共存するアンモニウムイオンであった。オゾン処理の後段に付設されたBACによる臭素酸、ヨウ素酸の低減効果は低く、オゾン処理の目標を達成しつつハロゲンオキシ酸を生成しない処理条件を検討する必要があった。

D. 考察

メチル誘導体化—GC/MS法、ならびにIC/MS法によるハロ酢酸9物質のモニタリングにおいて、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、ブロモクロロ酢酸の定量下限値と測定精度はほぼ満足できるものであった。しかしながら、トリブロモ酢酸、ジブロモクロロ酢酸は定量性が低く、これらの傾向はIC/MS法でも同様であった。したがって、今後は測定感度の低いハロ酢酸類を対象に測定条件の検討を行い、感度向上を図る必要がある。

淀川水系におけるハロ酢酸生成能は人為活動に起因する割合が大きく、これらの生成能発生量を下水処理により現状以上に制御することは困難であると考えられた。また、淀川水系におけるジクロロ酢酸生成能とトリクロロ酢酸生成能の関係は濃度比で2:3であり、ジクロロ酢酸生成能とTHM生成能の関係は1:2で強い相関性が認められた。したがって、THM生成能を指標とすればハロ酢酸生成能の監視も行えろと考えられた。

9事業体におけるハロ酢酸9物質の実態調査において、検出頻度が高かった物質はジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジブロモ酢酸、プロ

モノクロロ酢酸の4物質であった。ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸は検出濃度も高く、最大ではジクロロ酢酸が0.04 mg/l以下、0.03 mg/l未満の範囲まで、トリクロロ酢酸は0.05 mg/l以下、0.04 mg/l未満の範囲まで検出された。本研究班で調査を行った平成10年から12年度の3年間で、ジクロロ酢酸が暫定指針値の70%値(0.14 mg/l)を超過した件数は延べ73件(全検体数1732件の4.2%)であり、そのうち延べ10件は暫定指針値を超過した。また、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸以外の7物質の検出濃度は概ね0.010 mg/l以下であった。

臭素系ハロ酢酸(ブロモ酢酸、ジブロモ酢酸、トリブロモ酢酸)のうち、検出頻度が高かったのはジブロモ酢酸であった。しかし、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸に比べ、検出濃度は低く、0.005 mg/l程度であった。5物質の合計(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)がUSEPAのMCL(0.06 mg/l)を超過したものは1件もなかったが、MCLの70%値(0.042 mg/l)を超過したものは、延べ12件(全検体数の0.9%)あった。ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ブロモクロロ酢酸の3物質を測定することにより総ハロ酢酸濃度の約80%を把握できた。さらに、ジブロモ酢酸、ブロモジクロロ酢酸、ジブロモクロロ酢酸を加え、これら6物質を測定することにより、100%近い比率に達した。

9事業体のうち5事業体では、THMとハロ酢酸について比較的高い相関がみられた。特に指針値の低いジクロロ酢酸については、クロロホルムとの相関が高いことから、ジクロロ酢酸に比べ分析が容易なクロロホルムを測定することにより、ジクロロ酢酸の監視が可能であると示唆された。

浄水中のMXはpH7.5、遊離塩素共存下で徐々に分解した。分解物の変異原強度はMXに比べて約1/75に低減していることが分かった。

オゾン処理水中の臭素酸生成濃度は、水中の

臭化物イオン濃度とオゾン処理条件であるオゾン注入率ならびに残留オゾン濃度によって生成予測式が成立した。また、残留オゾンを0.1mg/lとして運転すれば、臭素酸生成量はUSEPAが示したMCL10 μ g/lを超過しないこと、また、THM生成能の低減効果にも影響がないことを明らかにした。しかしながら、オゾン処理後段の生物活性炭処理水からの漏出生物数は水温25 $^{\circ}$ Cを超えると残留オゾンが0.2mg/l未満でない増加する傾向が認められたが、BAC逆洗水に塩素を注入すれば漏出生物抑制可能であり、臭素酸の生成を抑制したオゾン処理が可能となった。

ハロ酢酸の低減技術については、各水道事業者が導入している処理技術について調査結果を整理すると以下のものであった。

中間塩素処理ではハロ酢酸前駆物質の低減効果は高く、最大で40%の削減ができた。しかしながら中間塩素処理の導入には、溶存マンガン処理や感染性微生物対策に留意する必要がある。凝集沈殿処理の場合は凝集剤の注入率増加や凝集pH(5.8~6.7)の適正化、凝集剤をアルミニウム系から鉄系へ変更するなどの凝集強化によって前駆物質の削減効果が認められたが、残留アルミニウムの処理水への溶解など水質低下に留意する必要がある。

粉末活性炭処理では炭種によってハロ酢酸前駆物質の除去性が異なることが明らかになった。ジクロロ酢酸生成能の除去率は活性炭10~30mg-dry/lで最大40~60%の効果が認められた。実施設において粉末活性炭注入率を決定する管理指標にクロロホルム生成能が利用できるケースも見られた。塩素注入後水を処理対象とした高度浄水処理プロセスでは使用期間の長い粒状活性炭においてもハロ酢酸はほとんど脱着せず、クロロホルムに比べてハロ酢酸類の除去効果は優れていた。従って、活性炭の再生の指標としては破過しやすいクロロホルムが指標となることも明らかになった。オゾン・活性炭の高度処理実施設においてハロ酢酸

はTHMと同様に低減効果が著しく得られたが、臭素化ハロ酢酸は生成量が低いとはいえその除去効果は低い傾向であった。二酸化塩素を前塩素の代替として使用する場合、抑制効果は二酸化塩素と塩素の注入割合によって影響されるが、THMとハロ酢酸の生成を抑制する効果は認められた。

有機ハロゲン化合物の総量であるTOXとMXは定性的に染色体異常誘発性の変化の傾向と一致し、クロロホルムやハロ酢酸は形質転換誘発性と変化の傾向が一致した。

E. 結論

水を繰り返し使用する形態の河川ではハロ酢酸前駆物質の多くは下水処理場に起因しており、これらの発生量を現状以上に抑制することは困難であり、浄水処理過程で制御しなければならぬ状況が示唆された。

ハロ酢酸など消毒副生成物の生成機構や浄水における存在状態が明らかになった。我が国ではジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸にのみ指針値が適用されているが、ジブロモ酢酸、ブロモクロロ酢酸の検出頻度が高かったことからこれらの物質の毒性を考慮すれば、指標となるハロ酢酸を設定し、それらの総量で浄水の水質管理を行う必要がある。また、浄水過程、ならびに給配水過程においてTHMとハロ酢酸の相関が比較的高い傾向が認められた浄水場が多かったことから、THMを指標としてハロ酢酸の制御が行える可能性が示唆された。しかしながら、THMとハロ酢酸の生成の相関性が見出せなかった水道ではそれぞれ独自に監視体制を作成する必要があり、今後更に対応を進める必要がある。ハロ酢酸の除去技術としては中間塩素処理、粉末活性炭処理、高度浄水処理(オゾン活性炭処理と粒状活性炭処理)、二酸化塩素処理が有効であり、THMよりハロ酢酸の除去効果が高い傾向があることより、水道におけるハロ酢酸制御は十分可能であると考えられた。

臭素酸の生成は、水中の臭化物イオン濃度とオゾン注入率ならびに残留オゾン濃度が寄与するが、オゾン処理の目標を達成しつつ副生成物を生成しない処理条件を見いだすことができた。

MX 濃度は水道水中の残留塩素共存下で徐々に低減し、その傾向は染色体異常試験の結果と一致した。*in vitro* 試験を水道の水質管理に導入することも今後の課題である。

F. 研究発表

1. 関口益男、浅見真理、相澤貴子：イオンクロマトグラフー質量分析法(IC/MS)による親水性消毒副生成物の測定、第51回全国水道研究発表会講演集、p.542-543、2000.5
2. M. Asami, T. Aizawa, S. Kunikane, Y. Magara: Factors affected on formation of haloacetic acids in chlorination of organic substances. 1st World water congress of the international water association, poster, 2000. July.3-7, Paris
3. 岩本卓治、浅見真理、相澤貴子：臭素酸イオンの還元により発生するラジカルの測定。オゾン研究発表会、2000.11、岐阜
4. 浅見真理、岩本卓治、相澤貴子：親水性酸化処理副生成物からのOHラジカルの検出、日本水環境学会年会、2001.3、岐阜
5. 伊藤禎彦、藪下登史子、仲野敦士：配水過程における指標副生成物に関する実験的考察、環境衛生工学研究、Vol.14, No.3, pp.193-198, 2000.7
6. Sadahiko Itoh, Daisuke Ikeda, Yuichiro Toba, and Hisashi Sumitomo: Changes of Activity Inducing Chromosomal Aberrations and Transformations of Chlorinated Humic Acid, Water Research, 2001 (in press)