

図5-1 無機ヒ素化合物によるラット肝細胞のタンパク質チロシンリン酸化の亢進

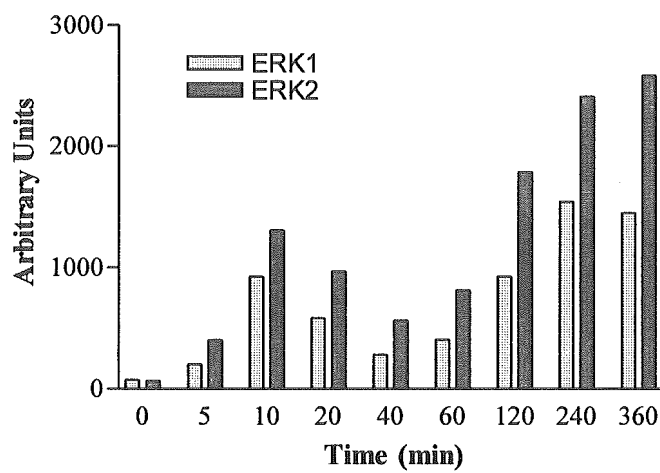


図5-2 無機ヒ素化合物によるラット肝細胞 MAP Kinase (ERK1/2)の活性化

Ⅲ. 一般有機物分科会 報告書

分担研究報告書

WHO飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究

—一般有機物分科会—

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	安藤 正典	国立医薬品食品衛生研究所	環境衛生化学部 部長
	西村 哲治	国立医薬品食品衛生研究所	環境衛生化学部 第3室長
	秋葉 道宏	国立公衆衛生院	水道工学部 主任研究官
	浅見 真理	国立公衆衛生院	水道工学部 主任研究官

研究要旨

水道水の異臭味の発生源は、藻類や放線菌等の生物起因や工場排水、生活排水処理施設、家畜し尿に人為的な汚染に起因するものと、浄水処理中に塩素等と反応して生成、配水管等のライニングからの溶出物質や突発水質汚染事故にともなって水道水源に流入する化学物質等がある。WHOガイドラインの改訂の対象となっている有機化学物質についての、我が国における知見が少ないことが明らかとなり、全国的な実態調査をおこなうべきことが明らかとなった。なお、地下水を水源としている水道では、トリクロロエチレン等の揮発性塩素化有機化学物質の影響を依然として受けていることが明らかとなった。

KMnO₄消費量は有機物の指標として100年を越す歴史を持つ有効な指標で、水質を把握する上で重要な役割を果たしてきた。しかしながら、分析の合理化や精度向上の中で機器に委ねる部分が少ない測定方法であることから、必ずしも今日の水道の技術水準から見て適切でないことから、新たな有機物の指標の確立が必要である。その対象としてTOC、DOC、紫外線吸光度等の他に、総トリハロメタン生成能、TOX生成能等の機器分析項目と資化性有機物質濃度(AOC)について検討が必要であることが明らかとなった。

A. 研究目的

一般有機物の原水・浄水処理過程や浄水処理過程での挙動調査を行う。特に、給配水過程における水質変化の指標として有効であると思われる生物資化性有機物質濃度の測定方法とその制御技術についての調査検討や臭気物質についての調査検討も行う。平成15年度には対策ガイドラインを作成する。

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、研究を実施した。

研究の対象として、人に対して健康影響を示さないものの、消費者に不快感を与え、水の価値を低下させ、水に対する信頼を失わせる水道水における異臭味、WHO飲料水ガイドラインの改訂に際してガイドライン値の見直しの対象となっている14化学物質。過マンガン酸カリウム消費量(有機物等)とそれに変わる新たな指標を設定して、文献調査や実態調査等を実施した。

C. 研究結果

(1) 異臭味物質

WHO飲料水ガイドラインでは、健康影響に関する異臭味のガイドライン値は提案していない。異臭味に関しては「味、臭い、色度等に関する物質、性質など」の項目で「苦情がでるレベル」が示されている一方、我が国では水道水質基準を「異常でないこと」と設定されている。そこで、本研究では、異臭味の発生源とその物質について文献情報の収集・整理し、異臭味物質の把握と、閾値あるいは基準値設定の考え方を明らかにすることが出来た。

(2) 有機化学物質

有機汚染化学物質類として、塩化ビニル、ヘキサクロロベンゼン、0-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、エピクロロヒドリン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の揮発性有機ハロゲン化合物類と多環芳香族炭化水素類6種を対象すべきであることが明らかとなった。

そこで、これらの化学物質について、水道における検出状況などについて調査を行った。

(3) 多環芳香族炭化水素類

健康影響リスクの高い多環芳香族炭化水素類としてフルオランテン、ベンゾ (a) ピレン、ベンゾ (b) フルオランテン、ベンゾ (k) フルオランテン、ベンゾ (ghi) ペリレン、インデノ (1,2,3-cd) ピレンの多環芳香族炭化水素類に属する6化学物質を対象として、水道水源における検出状況などについて調査をおこなった。

(4) 有機物指標

KMnO₄ 消費量は有機物の指標として 100

年を越す歴史を持つ有効な指標で、水質を把握する上で重要な役割を果たしてきた。しかしながら、分析の合理化や精度向上の中で機器に委ねる部分が少ない測定方法であることから、最近の省力化の波には逆行することはできない。このことから、新たな有機物の指標について調査をおこなった。

D. 考察

(1) 異臭味物質

水道水の異臭味の発生源は、藻類や放線菌等の生物起因や工場排水、生活排水処理施設、家畜し尿に人為的な汚染に起因するものと、浄水処理中に塩素等と反応して生成、配水管等のライニングからの溶出物質や突発水質汚染事故にともなって水道水源に流入する化学物質等がある。

A水道事業体で検討している水道原水中に存在する可能性のある異臭味物質について100物質を選定し、その臭気の閾値について検討した。臭気の閾値の指標としてPTRI（ガスクロマトグラフ質量分析における保持指標）を用いると、揮発性有機化合物の臭気の閾値はPTRIが1000以下では比較的高く、1000～1500では極めて低い物質であった。臭気物質の管理目標値は、かび臭原因物質（2-MIB）5～20ng/l程度、生ぐさ臭（2,4-ヘプタジエナール）1000ng/l程度である。臭気物質の浄水処理での除去率は2-MIBが高度浄水処理（オゾン-GAC）で80～100%、2,4-ヘプタジエナールが、中間塩素処理、粉末活性炭で80～90%であった。さらに、突発水質汚染事故の異臭味原因物質は、油類、有機溶剤、香料原料等が挙げられるが、その数は多く、実態調査を含めて詳細な検討が必要であることが明らかと

なった。

(2) 有機化学物質

水道法に定める水質基準となっている四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの3化学物質については、平成11年度の水道水源域と浄水における検出頻度および濃度について、日本水道協会の水質データベースをもとに資料を整理したところ、表流水を水源としている水道での検出濃度はごく微量であることが明らかとなった。しかし、地下水を水源としている水道での検出濃度は高く、これら有機化学物質による地下水汚染の影響を受けている水道事業者が多いことが明らかとなった。さらに、これら3物質については、今後得られる水道水質データベースの資料を収集、整理することにより、日本の水道水源水質の実態把握を継続すべきことと考えられる。

揮発性有機化学物質に区分される、塩化ビニルモノマー、*o*-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ヘキサクロブタジエン、エピクロロヒドリンについては、水道水源の水質を把握する資料は非常に少ない。あるいは、水道水源とする水域からは検出されていないとも考えられる。しかし、これらの健康影響リスクは高いため、全国的に主要な地点の水道水源および浄水の水質実態調査を行う必要があると考えられる。また、塩化ビニルモノマーについても、配水管に塩化ビニル管を使用している水道事業者の浄水及び水道原水の水質実態調査を行う必要があると考えられる。

(3) 環芳香族炭化水素類

フルオランテン、ベンゾ (a) ピレン、ベンゾ (b) フルオランテン、ベンゾ (k) フ

ルオランテン、ベンゾ (ghi) ペリレン、インデノ (1,2,3-cd) ピレンの多環芳香族炭化水素類に属する6化学物質については、現在の水道原水及び浄水からの検出の実態は、これまでの調査結果から水道水での存在は極めて少ないことを明らかにした。今後、さらに低濃度の測定方法を開発すると共に、低濃度における実態調査を実施する必要があるものと考えられる。また、多環芳香族炭化水素の一部は塩素のよって塩素化多環芳香族炭化水素を生ずる可能性が指摘されていることが明らかとなり、これらについても調査をおこなう必要性があるものと考えられる。

(4) 有機物指標に関する検討

新しい有機物の指標の検討として限られた水道水を用いて、過マンガン酸カリウム消費量、BOD、TOC、DOC、紫外線吸光度等との相関性を評価する試みがなされている。しかし水道の水質指標として活用できるかどうかについて全国的な検討は行われていないことが明らかとなった。このようなことから、過マンガン酸カリウム消費量、BOD、TOC、DOC、紫外線吸光度等の他に、総トリハロメタン生成能、TOX 生成能、濁度、色度、AOC を検討項目として取り上げ、それぞれの項目の浄水工程における水質把握や水質管理の指標としての意味を明確とするための全国規模の調査が必要であることが明らかとなった。

水道水の微生物学的安定性の指標として資化性有機物質濃度が有効であることがEU指令等で取り上げられていることが明らかとなった。しかし、我が国での検討は少ないことから、複数の水系で処理された水道水のAOCを測定し、国内の水道水のAOC

に関する特性を明らかにするとともに、水道水における AOC と有機酸の挙動を調査し、微生物の増殖ポテンシャル指標の浄水工程の水質管理に対する指標としての AOC の意味づけと、AOC の代替指標としての有機酸の意義について調査が必要であるものと考えられる。

E. 結論

人に対して健康影響を示さないものの、消費者に不快感を与え、水の価値を低下させ、水に対する信頼を失わせる水道水における異臭味、WHO 飲料水ガイドラインの改訂に際してガイドライン値の見直しの対象となっている 14 化学物質。過マンガン酸カリウム消費量（有機物等）とそれに変わる新たな指標を設定して、文献調査や実態調査等を実施した。

その結果、水道水の異臭味の発生源は、藻類や放線菌等の生物起因や工場排水、生活排水処理施設、家畜し尿に人為的な汚染に起因するものと、浄水処理中に塩素等と反応して生成、配水管等のライニングからの溶出物質や突発水質汚染事故にともなう水道水源に流入する化学物質等がある。今後、それらについての異臭味の閾値に関する知見やそれらの水道における調査が必要である。

WHO ガイドラインの改訂の対象となっている有機化学物質についての、我が国における知見が少ないことが明らかとなり、全国的な実態調査をおこなうべきことが明らかとなった。なお、地下水を水源としている水道では、トリクロロエチレン等の揮発性塩素化有機化学物質の影響を依然として受けていることが明らかとなった。

KMnO₄ 消費量は有機物の指標として 100 年を越す歴史を持つ有効な指標で、水質を把握する上で重要な役割を果たしてきた。しかしながら、分析の合理化や精度向上の中で機器に委ねる部分が少ない測定方法であることから、必ずしも今日の水道の技術水準から見て適切でないことから、新たな有機物の指標の確立が必要である。その対象として TOC、DOC、紫外線吸光度等の他に、総トリハロメタン生成能、TOX 生成能等の機器分析項目と資化性有機物質濃度（AOC）について検討が必要であることが明らかとなった。

F. 研究発表

特になし。

一般有機物分科会 報告書 (平成13年度)

1. 有機化学物質の日本の実態

本研究では、WHO 飲料水水質ガイドラインの見直し作業の段階で検討対象項目として取り上げられており、日本における存在状況の把握が十分でない塩化ビニルモノマー、*o*-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロブタジエン、エピクロロヒドリンおよび多環芳香族炭化水素類（フルオランテン、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾ(b)フルオランテン、ベンゾ(k)フルオランテン、ベンゾ(ghi)ペリレン、インデノ(1,2,3-cd)ピレン)について、日本の水道水源水域における存在状況を把握するため、実態調査を行うことを目的とする。

平成13年度は、過去においてなされた実態調査結果と平成13年度の測定結果を整理した。

1.1 水道原水・浄水中の一般有機物測定結果

東京都浄水場の原水・浄水における塩化ビニルモノマー、エピクロロヒドリン、ベンゾ(a)ピレン、フルオランテン、ベンゾ(b)フルオランテン、ベンゾ(k)フルオランテン、ベンゾ(ghi)ペリレン、インデノ(1,2,3-cd)ピレン、ヘキサクロロブタジエン、*o*-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの測定結果を表-1.1および表-1.2に示す。塩化ビニルモノマーは検出頻度 0/18 (検出地点; 0/9), *o*-ジクロロベンゼンは検出頻度 0/14 (検出地点; 0/12), 1,2,4-トリクロロベンゼンは検出頻度 0/14 (検出地点; 0/12), ヘキサクロロブタジエンは検出頻度 0/13 (検出地点; 0/12), エピクロロヒドリンは検出頻度 0/18 (検出地点; 0/9) であり、原水からは検出されなかった。また、浄水においても、塩化ビニルモノマーは検出頻度 0/18 (検出地点; 0/9), *o*-ジクロロベンゼンは検出頻度 0/14 (検出地点; 0/12), 1,2,4-トリクロロベンゼンは検出頻度 0/14 (検出地点; 0/12), ヘキサクロロブタジエンは検出頻度 0/14 (検出地点; 0/12), エピクロロヒドリンは検出頻度 0/18 (検出地点; 0/9) であり、検出されなかった。この際の検出下限値は、塩化ビニルモノマー、*o*-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼンおよびヘキサクロロブタジエンは $0.1 \mu\text{g}/\text{l}$, エピクロロヒドリンは $0.5 \mu\text{g}/\text{l}$ であった。トリクロロエチレンについては、伏流水を原水とする一部の浄水場(原水, 浄水ともに検出地点 2/11)において原水の最高濃度が $3.1 \mu\text{g}/\text{l}$, 浄水の最高濃度 $2.8 \mu\text{g}/\text{l}$ で検出されたほかは、全て不検出であった。テトラクロロエチレンについても、伏流水を原水とする一部の浄水場(原水, 浄水ともに検出地点 2/11)において原水の最高濃度が $4.6 \mu\text{g}/\text{l}$, 浄水の最高濃度 $3.7 \mu\text{g}/\text{l}$ で検出されたほかは、全て不検出であった。

大阪府水道部では四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンを定期的検査対象としている。淀川本川・支川の21箇所では年2-7回の頻度で、浄水場では原水および浄水を月2回の頻度で、送水系10箇所では年4回の測定を行った結果、すべての測定で検出しなかった。定量下限値は、四塩化炭素 $0.0002\text{mg}/\text{l}$, トリクロロエチレン $0.003\text{mg}/\text{l}$ およびテトラクロロエチレン $0.001\text{mg}/\text{l}$ であった。

以上の報告の結果から、全国的な水道水源の水質実態調査は十分とは言えないため、平

成 14 年度に全国的に主要な地点の水道水源および浄水の水質実態調査を行うこととする。ただし、実態調査の対象地点は、地下水を水道水源にしている浄水場を中心とする。

1. 2 塩化ビニル、エピクロロヒドリン、*o*-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン及びヘキサクロロブタジエンを P&T・GC/MS 法での検討

精製水に標準液を添加し、5 回繰り返し測定を行い、変動係数を求めた。測定条件は下記に示す。変動係数 20%以下とすると各物質の定量下限値は塩化ビニル 0.02 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、エピクロロヒドリン 0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、*o*-ジクロロベンゼン 0.02 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、1,2,4-トリクロロベンゼン 0.02 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、ヘキサクロロブタジエン 0.02 $\mu\text{g}/\text{l}$ であった (表-1.3)。

測定条件

装置 GC : HP5890, MS : HP5972, P&T : O・I・Analytical 4551
GC/MS Column : AQUATIC (60m×0.25mm×1.0 μm)
Oven Temp : 40°C 1min, 4°C/min 80°C, 10°C/min 210°C 4min
MS Modes : SIM

1. 3 全国的な水道水源水域における検出状況

水道水質基準項目である四塩化炭素、テトラクロロエチレンおよびトリクロロエチレンの全国における水道水源水域における検出状況を「平成 11 年度水道統計」に基づいてまとめた結果を表-1.4 に示す。この表からわかるように、これらの物質が検出されているのは全て地下水系の浄水場であった。

四塩化炭素は、表流水 869 地点中、基準値の 1/10 である 0.002mg/l を超えた検出は認められなかった。表流水を水源とする浄水においても 867 地点中、基準値の 1/10 である 0.002mg/l を超えた検出は認められなかった。ダム・湖沼水 246 地点地点中、基準値の 1/10 である 0.002mg/l を超えた検出は認められなかった。ダム・湖沼水を水源とする浄水においても 237 地点中、基準値の 1/10 である 0.002mg/l を超えた検出は認められなかった。地下水 3040 地点中、基準値を超えた検出は認められなかったが、基準値の 1/10 である 0.002mg/l を超えた地点は 9 地点 (9/3040 : 0.30%) 認められた。地下水を水源とする浄水においても、2904 地点中、基準値を超えた検出は認められなかったが、基準値の 1/10 である 0.002mg/l を超えた地点は 4 地点 (4/2904 : 0.14%) 認められた。

テトラクロロエチレンは、表流水 869 地点中、基準値の 1/10 である 0.01mg/l を超えた検出は認められなかった。表流水を水源とする浄水においても 866 地点中、基準値の 1/10 である 0.001mg/l を超えた検出は認められなかった。ダム・湖沼水 246 地点地点中、基準値の 1/10 である 0.001mg/l を超えた検出は認められなかった。ダム・湖沼水を水源とする浄水においても 238 地点中、基準値の 1/10 である 0.001mg/l を超えた検出は認められなかった。地下水原水 3018 地点中、基準値である 0.01mg/l を超えた検出は 6 地点認められ、基準値の 1/10 である 0.001mg/l を超えた地点は 26 地点認められた (32/3018 : 1.06%)。地下水を水源とする浄水においても、2897 地点中、基準値を超えた検出は認められなかったが、基準値の 1/10 である 0.001mg/l を超えた地点は 11 地点 (11/2897 : 0.38%) 認められた。

トリクロロエチレンは、表流水 869 地点中、基準値の 1/10 である 0.003mg/l を超えた検出は認められなかった。表流水を水源とする浄水においても 866 地点中、基準値の 1/10 である 0.003mg/l を超えた検出は認められなかった。ダム・湖沼水 246 地点中、基準値の 1/10 である 0.003mg/l を超えた検出は認められなかった。ダム・湖沼水を水源とする浄水においても 238 地点中、基準値の 1/10 である 0.003mg/l を超えた検出は認められなかった。地下水原水 3006 地点中、基準値である 0.03mg/l を超えた検出は 3 地点認められ、基準値の 1/10 である 0.003mg/l を超えた地点は 38 地点認められた (41/3006:1.36%)。地下水を水源とする浄水においても、2897 地点中、基準値を超えた検出は認められなかったが、基準値の 1/10 である 0.003mg/l を超えた地点は 11 地点 (11/2897:0.38%) 認められた。

関東、中部、北陸地方において、四塩化炭素、テトラクロロエチレンおよびトリクロロエチレンの 3 物質が検出される原水を用いている浄水場等の例を以下に示す。

四塩化炭素が検出される浄水場等の例；埼玉県志木市宗岡浄水場、長野県小布施町雁田浄水場、石川県羽咋市南部配水場。

テトラクロロエチレンが検出される浄水場等の例；栃木県真岡市荒町配水場、栃木県上三川町殿山配水場、東京都砧下浄水所、東京都砧浄水場、神奈川県座間市第 1 配水場、神奈川県座間市第 2 配水場、神奈川県座間市相模が丘配水場、神奈川県秦野市枋窪高区配水場、神奈川県秦野市八幡山配水場、神奈川県秦野市広畑配水場、石川県野々市町低区浄水場、長野県辰野町湯舟浄水場。

トリクロロエチレンが検出される浄水場等の例；茨城県ひたちなか市十三奉行配水場、栃木県上三川町殿山配水場、群馬県赤堀町赤堀町浄水場、埼玉県上福岡市上福岡市浄水場、東京都砧下浄水所、東京都砧浄水場、東京都三鷹市東配水場、神奈川県座間市第 1 配水場、神奈川県座間市第 2 配水場、神奈川県秦野市枋窪高区配水場、神奈川県秦野市八幡山配水場、神奈川県秦野市広畑配水場、長野県辰野町湯舟浄水場、岐阜県各務原市三井水源地、愛知県安城市北部浄水場。

平成 7 年度から平成 11 年度にかけて、兵庫県の水道事業体、兵庫県水道水質監視実施結果および四国地区水道事業体における四塩化炭素、テトラクロロエチレンおよびトリクロロエチレンの検出状況のまとめを表-1.5~1.7 に示した。また、中国地方 5 県の水道事業体における検出状況のまとめを表-1.8 および表-1.9 に、九州・沖縄地区の検出状況のまとめを表-1.10 に示した。その他、東北地方、大阪府等の一般環境水に関する調査報告においても、3 化学物質の検出されているのは全て地下水系の浄水場であった。

1. 4 環境省における環境実態調査のまとめ

揮発性有機化学物質に区分される、塩化ビニルモノマー、*o*-ジクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロブタジエンおよびエピクロロヒドリンについては、環境省による化学物質の実態調査が行われている。塩化ビニルモノマーは昭和 50 年度および平成 9 年度に行われ、それぞれ検出頻度が 5/100 と 12/129 (検出地点 5/43) であった。検出濃度はそれぞれ 0.1 μ g/l (検出下限値: 0.05~40 μ g/l), 0.014~0.25 μ g/l (検出下限値: 0.011 μ g/l) であった。しかし、ここで検出された地点は全て海域もしくは河口域であり、水道水源の水質を把握する資料としては適切とは言えない。*o*-ジクロロベンゼンは

昭和50年度に行われ、検出下限値0.3~3 $\mu\text{g/l}$ で、95地点からは検出されなかった。1,2,4-トリクロロベンゼンは昭和50年度及び昭和56年度に行われ、それぞれ検出頻度が0/95と8/111であった。昭和56年度の調査における検出濃度は0.01~0.13 $\mu\text{g/l}$ (検出下限値:0.01~0.4 $\mu\text{g/l}$)であった。ヘキサクロロブタジエン昭和56年度に行われ、検出下限値0.02 $\mu\text{g/l}$ で、18地点からは検出されなかった。¹⁾

1.5 多環芳香族炭化水素類に関する実態調査のまとめ

フルオランテン、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾ(b)フルオランテン、ベンゾ(k)フルオランテン、ベンゾ(ghi)ペリレンおよびインデノ(1,2,3-cd)ピレンの多環芳香族炭化水素類に属する6化学物質については、一部、水質試料に関して環境省による化学物質の実態調査が行われている。¹⁾ベンゾ(a)ピレンは平成元年度および平成5年度に行われ、それぞれ検出頻度が0/138と1/19であった。検出濃度は0.017 $\mu\text{g/l}$ (検出下限値:0.01 $\mu\text{g/l}$)であった。ベンゾ(b)フルオランテンは平成元年度に行われ、検出頻度が0/159と1/19(検出下限値:0.1 $\mu\text{g/l}$)であった。ベンゾ(k)フルオランテンは平成11年度に行われ、検出頻度が0/39(検出下限値:0.018 $\mu\text{g/l}$)であった。ベンゾ(ghi)ペリレンは、平成元年度および平成11年度に行われ、それぞれ検出頻度が1/72と0/39であった。検出濃度は0.05 $\mu\text{g/l}$ (検出下限値:0.05 $\mu\text{g/l}$)であった。

また、平成9年度、水道水源水域及びその浄水を対象に6化学物質の実態調査が、厚生労働省で行われた。その結果から、水道原水では、フルオランテンの検出頻度は4/78(最大検出濃度:0.006 $\mu\text{g/l}$)、ベンゾ(b)フルオランテンの検出頻度は3/78(最大検出濃度:0.011 $\mu\text{g/l}$)であった。ベンゾ(a)ピレン、ベンゾ(k)フルオランテン、ベンゾ(ghi)ペリレンおよびインデノ(1,2,3-cd)ピレンは検出されなかった。また、浄水では、71地点で6化学物質全てにおいて検出されなかった。この時の定量下限値は、全て0.001 $\mu\text{g/l}$ であった。²⁾

A水道事業体における平成13年度の実態調査において、水道原水18地点、浄水18地点のどちらからも検出されなかった(検出下限値;0.01 $\mu\text{g/l}$)。

2. 異臭に関する調査・研究

2.1 はじめに

水道水の臭気が通常と異なる場合には、消費者に不快感を与え、水の価値を低下させ、水の安全性に対する信頼を失わせる恐れがある。WHO飲料水ガイドラインでは、臭気についてはガイドライン値が定められていないが、利便性等に関する項目で「苦情がでるレベル」が示されている。我が国においては、水道水が有すべき性状に関する項目の臭気基準で「異常でないこと」、快適水質項目の目標値で臭気強度(TON)3以下と設定されている。その他、臭気に関連した水質項目として、1,1,1-トリクロロエタン:0.3 mg/l 以下、フェノール類:0.005 mg/l 以下の基準値、あるいは2-メチルイソボルネオール:粉末活性炭処理0.00002 mg/l 以下、粒状活性炭等恒久施設0.00001 mg/l 以下、ジェオスミン:粉末活性炭処理0.00002 mg/l 以下、粒状活性炭等恒久施設0.00001 mg/l 以下の目標値が設定されている。臭気物質は、藻類や放線菌等の生物に起因するかび臭物質や工場排水、生活排

水等に起因する揮発性有機化合物等である。これらの臭気物質については、ガスクロマトグラフやガスクロマトグラフ質量分析計による定性・定量のための調査が行われてきた。しかし、人間の臭覚の感度は鋭敏であり、臭気物質を極微量で感知されるものが多い。分析機器による測定濃度だけではなく、人間の臭覚の情報（官能試験）も物質を特定する際の有力な手がかりともなり得ることから調査を並行して行っておくことも重要である。本研究では、水道水中に存在する可能性のある臭気物質を広く取り上げて、官能試験による閾値と機器分析の定量下限値との比較・検討することを目的とする。

臭気物質の発生源、特に工場排水、生活排水等人為的発生に起因する臭気物質や官能試験について文献情報の収集・整理を行った。また、水道事業体における生物起因異臭味障害とその対策や異臭関連の水質汚染事故の実例について整理を行った。

2. 2 臭気に関する実例について

2. 2. 1 カビ臭－釜房ダム

釜房ダムにおいて、昭和45年の湛水より昭和59年までの15年間、高い頻度でカビ臭が発生した。釜房ダム管理事務所で行っている湖水人工循環を含む水質保全対策の実施後、昭和60年以降はカビ臭の発生は収まっていた。しかし、平成8年の11月頃よりカビ臭の発生が見られ、湖水からカビ臭原因物質とされる2-MIBが検出された。

以後、年間を通じて、カビ臭原因物質である2-MIBの動向を調査するとともに、その原因生物と考えられているフォルミジウムの挙動や他の関連項目（栄養塩類）について調査を行っている。

また、茂庭浄水場では粉末活性炭、富田浄水場では粒状活性炭を用いた浄水処理を行い、本市水道事業の管理目標値である5ng/l未満まで処理を行っている。図-2.1にカビ臭の発生状況〔平成8年度～平成13年度(10月)〕を示した。

2. 2. 2 海藻臭－大倉ダム

中原・国見両浄水場の水源となっている大倉ダムは、大倉川上流に昭和36年完成した宮城県管理の多目的ダムである。ダムは総貯水容量2,800万 m^3 、平均水深17.5m、最大水深75mでV字型の形状をしている。

大倉ダムでは昭和53年から異臭味が確認され、最近ではウログレナの増殖によって起こると考えられる海藻臭が毎年初夏の5～6月に発生しており、平成9年度には初夏と晩秋の2季にわたって発生した。そのため、海藻臭対策として中間塩素処理を実施するとともに、水源における発生状況の調査を行っている。

ウログレナによる海藻臭の指標の一つとして、2,4-ヘプタジエナール(2,4-HD)は各水道事業体において調査研究が行われているが、当市においては平成9年度よりガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)による測定を始め、平成11年度からは液体クロマトグラフ(LC)を用いて、2,4-HDの測定を行っている。

前処理は、試料600mlをGC50でろ過し、固相SPE-GLFに加圧通水した後、アセトニトリル3mlで溶出して定容した。

<HPLC 条件>

移動相：アセトニトリル：pH3.0 リン酸バッファー＝52：48

カラム：Shodex DE-613 φ6.0×150mm

温度：40℃

流量：1.0ml/min

注入量：20μl

検出器：Ch1. UV Ch2. PDA

2. 2. 3 霞ヶ浦西浦における異臭味事故

藻類増殖等により、例年3～5月にかけ2-MIBおよびジェオスミンといった臭気物質の発生が起こっている。しかし、ここ3年間に於いては、発生濃度が低い状況が続いている。なお、湖沼水を原水とする浄水場においては粒状活性炭により対策を行っている(図-2.8)。

2. 2. 4 利根川におけるカビ臭物質

利根川水系において、渡良瀬遊水地からの放流に伴い、カビ臭の発生が起こる。なお、その発生にあわせ、粉末活性炭の注入もしくは注入率の増加を行い対処している。

2. 2. 5 相模湖のかび臭について

相模湖は、県中央部を流れる相模川の河口より約50km上流に位置し、水道水源のほかに電力供給等を目的に築造された相模ダムによってできた人造湖で、昭和19年12月に湛水を開始した。有効貯水量は4,820万m³、平均水深19m、湛水面積3.26km²である。相模湖では、1973年に、初めてアナベナによると思われるかび臭が発生した。以降の相模湖のかび臭発生状況及び長沢浄水場における活性炭処理日数を表-2.1に示す。相模湖では、平成元年から藍藻類アナベナによるジェオスミンのかび臭障害が、平成5、10、11年を除き、夏から秋にかけて例年発生している。浄水場では原則として、原水中のジェオスミン濃度が10pptで粉末活性炭の注入を開始している。平成13年度におけるかび臭の発生状況等の水源における状況について図-2.9に、浄水場における状況について図-2.10に示す。

アナベナ数(*A. mucosa* *A. ucrainica*)の最高値は相模湖表面水で8000個/ml、浄水場原水で700個/ml、同じくジェオスミン濃度は相模湖表面水で1000ppt及び浄水場原水で140pptであった。浄水場原水での臭気強度の最高値はカビ臭(4)であり、粉末活性炭を最大で15ppm注入した。

2. 2. 6 千叡貯水池でのかび臭発生について

(1) はじめに

神戸市の最大の自己水源である千叡貯水池では、昭和26年にわが国での記録に残る最初のかび臭の発生を報告し、以降強弱の差はあるが、昭和57年まで毎年のように春先から秋口にかけて、かび臭の発生をみている。その後58年より平成6年まではかび臭の発生はみられていなかったが、7年より再びかび臭がみられるようになってきた。10年からはそのかび臭も徐々に強くなり、粒状活性炭処理施設の運転を行い対処してきた。なお、7年以降は量的に少なくその原因生物等も不明であったが、12年度のかび臭は少し強くなり、原因

物質もジェオスミンで、原因生物と考えられる藍藻類のアナベナが検出されるようになってきた。今回、千叅貯水池の諸元、水質及びかび臭の発生の状況について、平成12年までの実態を報告する。

(2) 千叅貯水池の諸元

千叅貯水池は神戸市水道局の有する最大の自己水源で、水道専用ダムとして大正8年(1919)に建設され、昭和16年に嵩上げを行い、現在の有効貯水量1,160m³である。本貯水池は武庫川支流の千叅川を重力式粗石モルタル積の堰堤でせき止め構築され、貯水池には羽束川・波豆川の2本の河川が流入している。羽束川は大阪府能勢町天王地区に端を発し、篠山市・三田市の農村部を流下し流程約26kmで、また波豆川は宝塚市の農村部を流下し貯水池に流入する。貯水池の形態はV型を形成し、最大有効水深は約31mである。

〔千叅貯水池の諸元〕

大正8年 竣工

重力式粗石モルタル積堰堤

集水域面積 94,504 k m²

有効貯水量 1,161 万 m³

有効水深 31m

堰堤長 106.7m 堰堤高 42.4m

取水塔 1.2mより2.4m(8尺)間隔で取水口を設置(12口)

形態 V形状

流入河川 羽束川, 波豆川

平成10年12月 歴史的な建築物文化財として文化庁に登録

(3) 千叅貯水池の水質

1) 流入河川の水質

貯水池に流入する羽束川は大阪府能勢町天王地区に端を発し、篠山市および三田市域のそのほとんどは山間の農村地区を流下し貯水池に流下している。しかしながら、近年流域に残土処分地、公立の野外センター、ゴルフ場や農業集落排水処理施設などが建設されてきている。また、もう一つの流入河川の波豆川は宝塚市および三田市の農村部を集水域としているが、特に宝塚市域は小規模住宅団地、牛舎、鶏舎、釣り堀池、診療所などの施設があり、10年度には老人特別養護ホーム施設などが流域に建設され、汚濁負荷の増加が懸念されるようになってきている。

2) 羽束川の水質

図-2.11に羽束川でのBOD、全窒素、全リンの年平均の経年変化を示した。BODは昭和48年度に高い値を示しているが、以降0.4~1.0mg/lの範囲で推移しており、若干上昇気味なところもあるが、全体的にはほぼ横這い状況にあるものと考えられる。全窒素、全リンも濁水および豊水年でかなり上下はあるものの、全体的には横這い状態で推移している。昭和60年度から平成3年度にかけては河川改修、圃場整備、平成7年度には震災後の災害復旧工事が行われており、濁度、過マンガン酸カリウム消費量が高い値を示していた。

3) 波豆川の水質

図-2.12に波豆川の水質の年平均変化を示す。BODは、昭和55年度以降は横這い状況で推移している。近年は全体的に波豆川の水質は徐々にではあるが、右肩上がりの状況を示

し、若干汚濁の進行傾向がみられている。また、BOD、全窒素、全リンとも羽東川と比べて、高い値を示し、特に全リンはここ数年0.06mg/lを超えた値で推移し、羽東川の約2倍量以上を呈している。

4) 千叅貯水池の水質

図-2.13に千叅貯水池表面水の昭和42年からの過マンガン酸カリウム消費量、BOD、硝酸性窒素の年度別推移を示す。BODはほぼ横這い状態で、過マンガン酸カリウム消費量、硝酸性窒素は多少上下はあるが、この30年間でも差ほど大きな変化はみられていない。図-2.14にCOD、全窒素、全リンの年平均の推移を示す。千叅貯水池は環境基準A類型(COD 3mg/l以下)に指定されているが、昭和62年に緑藻類のスタウラストルム等の増殖のため、3.3mg/lと高い値を示した。また、平成7年度は前年度の濁水と8月以降の小雨のため、貯水池内での滞留時間が長くなり、CODの上昇を招き、環境基準不達成となった。平成11年度は天候の不順やプランクトンの増殖などの影響、12年度も濁水とマイクロシスチスによるアオコの大発生などにより3.5mg/lとなり、環境基準の達成はここ2年連続できなかった。一方全窒素は0.42~0.68mg/l、全リンは0.018~0.030mg/lの範囲で横這い状態で推移している。しかしながら、富栄養化の指標(全窒素0.2mg/l、全リン0.01mg/l)と比してかなり高いレベルにあり、かなり富栄養化が進行していることを伺わせる。

(4) 生物相の変遷

千叅貯水池に出現する生物については昭和30年代は珪藻類が主なもので、特に昭和44年の4~5月にアステリオネラが異常発生し、上ヶ原浄水場の緩速ろ過池でろ過閉塞を生じさせた。昭和45・46年に強いかび臭が発生し、初めて原因生物として、藍藻類のフォルミジウムが確認されるにいたった。以降、かび臭は昭和54年を除き、昭和48~57年にかけて毎年のように発生した。その後、フォルジウム等は検出されたものの大量増殖に至らず、平成6年までかび臭発生はみられなかった。しかし、平成7年以降再び、かび臭が発生し、7年と10年には2-MIBが原因物質として検出された。しかしながら、10年度以降でジェオスミンが検出されており、臭気も非常に少なかった事もあり、10・11年では原因生物の特定には至らなかった。12年度になって、ジェオスミンの量も高くなり、初めて藍藻類のアナベナがその原因生物として認められるに至った。

昭和48年に藍藻類のマイクロシスチスによるアオコが本貯水池で初めて形成された。マイクロシスチスによるアオコの形成は昭和49~51年、53年、54年、58年の夏期にも見られ、昭和58年8月には浄水場でフロックのキャリーオーバー現象を生じた。その後毎年のように貯水池の郡界より上流域で夏期にマイクロシスチスによるアオコの形成みられたが、量的にもさしたるものでなく、ときどきに硫酸銅散布による殺藻処理を実施し対処してきた。しかしながら、平成12年には濁水と高水温現象もあり、9月より10月にかけて、アオコの大発生に見舞われ、11月2日の大雨で流出するまで、貯水池内での硫酸銅散布、取水塔での取水口の変更、浄水場での粒状活性炭処理施設の稼働等、その対策に苦慮した。その他、昭和57、59、61年度の春期にハプト藻類のクロソクロムリナによる、その後、昭和62、63年度の9月にスタウラストルムによる水の華が、それぞれ形成された。また、昭和58年6月に生ぐさ臭を発生する黄金藻類のウログレナが本貯水池で初めて検出され、昭和62年に赤潮の形成がみられたが、原水に異臭味はなかった。

千叅貯水池の出現生物相は近年かなり多様化し、かび臭の原因生物も従来のフォルミジ

ウムに変わって、12年からはアナベナが原因となっており、種類数も多く見られるようになってきているが、その変化の要因については不明な点も多く今後とも監視を続けていく必要がある。

(5) かび臭の発生状況

1) 過去のかび臭発生状況

千苺貯水池でのかび臭の発生は昭和26年に始まり、これはわが国での記録に残る最初の報告となっている。以後、程度の差こそ有るが、ほぼ毎年のように5～10月にかけてかび臭が報告されていた(表-2.2)。しかしその原因等の調査研究が開始されるのは、昭和45年以降のことで、原因生物および原因物質が特定されるのは、昭和48年になってからで、学識経験者等の協力を得て神戸市水道局かび臭調査研究会を発足させ、本格的な調査研究に入り、千苺貯水池のかび臭は藍藻類のフォルミジウム(Phormidium tenue)により2-メチルイソボルネオール(2-MIB)が産生され発生することが明らかになった。以降平成57年までのかび臭は同様の原因であることが判明している。また、かび臭対策については、フォルミジウムの監視を強化し、その増殖状況に応じ、硫酸銅の散布による殺藻処理の実施や取水塔での2.4m間隔に設置された水深別取水口による選択取水等を実施してきたが、必ずしも十分なものとはいえず、粒状活性炭処理施設を昭和54年に2基、57年に2基の計4基設置し対処することとなった。しかしながら、その後平成6年までかび臭は発生せず、活性炭処理施設はトリハロメタンの低減化にむけた原水水質改善のため、夏期の一時期に稼働してきた。7年度からは若干のかび臭が観察されるようになり、特に10年度よりはかび臭の原因もジェオスミンによるものとなったが、その量は少なく、その原因となる生物も特定することが出来なかった。図-2.15に千苺浄水場でのかび臭除去のために粒状活性炭処理施設の運転期間の状況を示す。

2) 平成12年度のかび臭発生状況

平成12年の夏期の7月中旬ごろより、千苺浄水場の原水でかび臭物質のジェオスミンが増加し始め、8月7日には、取水塔前表面でジェオスミンが最大250ng/l検出されるに至った。一方、原因生物と考えられる藍藻類のアナベナ(*Anabaena spiroides* ver. *crassa*)は7月17日から8月10日まで検出されたが8月7日には175n/mlの最高値を記録した。図-2.16にジェオスミン及びアナベナの推移を示すが、その変化はよく一致しており、この度のかび臭はアナベナの増殖により引き起こされたものと考えられる。このため、表層部のかび臭層をさげ、取水口を7.9m(28尺)と10.4m(36尺)に設定したが、浄水場の原水で6～23 ng/l検出され、粒状活性炭施設を稼働した。その結果、浄水では0～7ng/lまで除去され、市民よりのかび臭に関する苦情はなかった。図-2.17に浄水場での粒状活性炭処理施設の稼働状況とジェオスミン及び2-MIBの処理状況の推移を示す。なお、12年度の2-MIB検出量は極僅かで、その産生原因生物の確認には至っていない。

(6) 水質保全及び水質改善策

1) 流入河川での対策

①羽束川・波豆川水質保全基金設置による水質保全

平成5年に千苺貯水池に流入する羽束川および波豆川の2河川流域の三田市・宝塚市と河川流域の水質保全を図るため、神戸市5億円、三田・宝塚市両市それぞれ5千万円の計6億円を拠出し基金とし、以下に示す

- i) 水質の保全に関する普及啓発事業
 - ii) 生活排水の適切な処理を推進する事業
 - iii) 河川及びその周辺地域の環境の美化を推進する事業
- 等の諸事業を推進し、流域の水質保全に努めている。

② 水質保全用地の取得計画；計画 283ha, 取得済み 174ha (取得率 61.5%)

③ 昭和 53 年 3 月環境基準 A 類型：平成 12 年度まで COD (3mg/l) は 4 回
(昭和 63 年, 平成 7, 11, 12 年) 基準値オーバー

④ 現在窒素・リンの環境基準 II 類型 (窒素 0.2mg/l, リン 0.01mg/l) 設定に向け
兵庫県に要望中, 9~11 年を基準にシミュレーション中。

2) 貯水池内での水質改善策

① 底泥の浚渫；平成元年~6 年, 27,440m³

② 底層水循環装置の設置稼働：

底層水循環装置は躍層を破壊せずに躍層以下の水質を改善する装置で、上層域における藻類プランクトンの発生やかび臭の発生などを考慮して、全層曝気循環により、貯水池全体に臭気を分散する危険を避け、かつ底層域の低酸素層の水質改善を行うものである。

[底層水循環施設の諸元]

① 循環装置：本体外筒 φ1600mm FRP, 本体内筒 φ500mm FRP

② コンプレッサ：空冷パッケージ形 オイルレスねじ式空気圧縮機, 2 台,
発動機 3φ×200V×22kw×2P

③ 硫酸銅散布による殺藻処理

硫酸銅を貯水池水で溶解し、船より貯水池に滴下する方法を方法を導入。

滴下濃度は貯水池の 0~5m 層にたいして、ほぼ 0.25mg/l となるよう投入。

④ 硫酸銅の連続注入

波豆川上流域の溜め池(冬期でもかび臭発生している。)からの藻類供給を防ぐために、昭和 58 年度より貯水池流入地点で硫酸銅を流入量に対して約 0.3mg/l 連続的に注入。

3) 浄水場での処理

① 粒状活性炭処理施設の稼働

[活性炭処理施設の諸元]

i) 分配槽 (1 槽)：銅板製円筒形 H 18.65m X D 4.0m C130m³, 除塵スクリーン

ii) 活性炭吸着槽 (4 基)：鋼根製円筒形 H 10.0m X D10.0m C 460m³

整流床 レオボルドブロック床

砂利床, 4 層 (200mm)

不活性炭層 石油系ビーズ炭 (粒径 0.59~1.20mm, 厚さ 25mm)

活性炭層 石油系ビーズ炭 (粒径 0.43mm, 厚さ 1500mm, 比重 1.40)

本施設では貯水池より直接処理施設に送水され、原水処理・上向流流動床方式となっている。

稼働条件：I) 浄水にかび臭等異臭味が感じられた場合。

ii) 浄水に臭気物質が 5ng/l 以上検出された場合。

iii) 原水にかび臭が感じられた場合。

- iv) 原水に臭気物質の 2-MIB が 5ng/l 以上またはジェオスミン 7~10ng/l 以上検出した場合。

なお、13 年度からは予防的措置として 4 月初めから 1 基常時稼働としている。

2. 2. 7 かび臭物質の処理性について（大阪市水道局新谷保徳）

（1）粉末活性炭処理による 2-MIB の除去

凝集沈殿処理に粉末活性炭処理（注入率 10mg, wet/l, 接触時間約 13 分）を併用することによりかび臭物質の除去を 10~15%程度増強できる。また長時間接触（4~8 時間、豊野浄水場への導水管を想定）の条件では、除去率はさらに高くなる。5mg, dry/l, 8 時間接触で除去率約 60%。以下に 2-MIB についてのジャーテストによる実験結果を示す。

（2）中間塩素処理による 2-MIB の除去

かび臭物質が細胞内に多く含まれている場合に有効。粉末活性炭処理を併用すると平均で 45%程度の除去が期待できる。表-2.4 に最近の柴島浄水場でのかび臭除去状況を示す。

（3）高度浄水処理による 2-MIB の除去

かび臭物質はほぼ 100%除去できる。

2. 3. 異臭関連の水質事故例

2. 3. 1 茨城県企業局水質管理センター

（1）油流出事故

毎年数件、油流出事故が発生している。対策としては、粉末活性炭の注入もしくは注入率の増加を行い対処を行っている。

（2）エーテル芳香臭

平成 4 年 5 月に利根川水系においてエーテル芳香臭が確認された。なお、この時の原因物質及び量は不明であった。

（3）シクロヘキシルアミン

平成 4 年 12 月に利根川水系においてシクロヘキシルアミンが検出された。なお、この時の濃度は 14 μ g/l であった。

2. 3. 2 東京都水道局

1) 昭和 35 年以降、東京都において浄水処理に影響を及ぼした異臭味関連の水源水質事故を見ると、油流下が 55 件で最も多く、フェノール臭と玉ねぎ臭が 4 件ずつ、その他の異臭が 17 件となっている。

浄水場では、油流下に対しては、オイルフェンス、オイルマット、油吸着剤の使用、活性炭注入、取水停止などで対応している。また、フェノール臭などの異臭に対しては、活性炭注入、取水停止などで対応している。

2. 3. 3 横浜市水道局

当局が水源としている相模川では例年、水源水質汚染事故が多数発生しているが、平成 12 年度は 24 件発生し、このうち油類の流入に関わる事故は 12 件であった。この内、もっ

とも規模の大きな事故は平成12年6月に発生した事故であり、流域の事業所構内から軽油が2000リットル流出した。オイルフェンス、オイルマットの設置及びバキュームカーによる流出油の除去を行い、約2km下流で取水していた当局浄水場では、取水量の削減及び粉末活性炭の注入により浄水への影響を防止することができた。

原水油臭の最大値 TON16 活性炭 60ppm 注入で対応

(参考) 室内実験で行った臭気閾値(冷時臭) - 単位 mg/l

ガソリン 30 , 灯油 8 , 軽油 1

2. 3. 4 川崎市水道局

(1) 臭気事故について

- ①1983年：酒匂川支流狩川流域香料工場より、メチルらく酸エチル漏出、芳香臭除去のため、長沢、潮見台浄水場で活性炭30ppm注入。
- ②1986年：酒匂川系でかび臭事故発生、M事業所の排水(抗生物質?)の影響と推定された。企業団給水区域で苦情170件、本市給水区域で苦情12件。
- ③1989年：12月9日より12月25日の間に酒匂川系に連日、薬品・かび臭の臭気事故。M工場排水で臭気強度7,500。県環境部が行政指導を行う。
- ④1994年：酒匂川支流の狩川流域のT香料工場からフェニルエチルメチルエーテル流出。苦情354件。
- ⑤1994年：酒匂川系でタンクローリー横転により、アクリル酸2-エチルヘキシルが3トン流出。活性炭処理。
- ⑥1995年：酒匂川原水の薬品臭汚染事故。活性炭処理(企業団伊勢原浄水場給水管内で1万5000戸が一時断水)。

(2) 川崎市水道局水源水質汚染事故(酒匂川水系)について

平成10～12年度の上記一覧を表-2.6に示す。酒匂川水系では年間40件以上の臭気関連事故が発生している。

[注] 導水トンネルで酒匂川飯泉取水堰～(企)伊勢原浄水場～(企)相模原浄水場～(企)西長沢浄水場＝潮見台浄水場～長沢浄水場の順に約55km導水されている。相模原浄水場と潮見台浄水場の間に相模川水系の原水がおおよそ1：1で合流している。

2. 3. 5 大阪府水道部

(1) 臭気について

水道水質において臭気に異常が無いことは最も基本的な事項である。また、最も消費者が敏感に感じる項目でもある。そこで、これまでの臭気に対する取組み・異臭事例を整理した。

1) 臭気の監視状況

大阪府水道部での臭気の監視状況は以下のとおりである。

- ・ 監視地点：原水・浄水など
- ・ 監視項目：臭気(冷時臭・温時臭)、TON、臭気モニター(加温して噴霧後に臭気を嗅ぐ)、自動連続GC計(愛称ゆうきセンサー)での臭気関連物質(トルエン、キシレン、p-ジクロロベンゼン)など24項目を監視。

- ・ 高度浄水処理で浄水のTONは5-9 → 2に減少した。

2) 異臭事例

大阪府水道部が経験した異臭事例を以下に記述する。いずれも浄水に異臭がしたために、多くの苦情が寄せられる結果となった。

- ① 強いカルキ臭（クロラミン様臭気）：H8 に送水で強いカルキ臭（人によっては薬品臭、イソジン（うがい薬）臭、刺激の強いクロラミンの様な臭気）が発生した。調査の結果、工場排水に含まれていた3,5-ジメチルピラゾールと消毒用の塩素が反応して異臭物質が生成していることがわかった。3,5-ジメチルピラゾールは0.001mg/lでも異臭の原因となり得る非常に強い発臭ポテンシャルがあった。
- ② 溶剤臭：H6 に取水口付近に溶剤が不法投棄され、ベンゼンやジクロロメタンによる溶剤臭が発生した。この事故を教訓にして「ゆうきセンサー」を開発・設置した。
- ③ 玉葱腐敗臭：S43-44 に玉葱が腐敗した様な刺激性がある不快臭が発生した。調査の結果、工場排水に含まれていたシクロヘキシルアミンと消毒用の塩素が反応して異臭物質が生成していることがわかった。

3) その他の臭気

上記以外に次のような異臭の要因が考えられる。

- ① カルキ臭：全国的な消費者アンケートでは不評の多くの部分を占めている。大阪府水道部では平成10年7月にオゾン-GACによる高度浄水処理を導入した結果、導入前と同じ残留塩素濃度でもほとんどカルキ臭を感じる事がなくなり、おいしい水になった。
- ② フェノール臭：S59 に淀川でフェノール流出事故があった。塩素と反応してクロロフェノールが生じる可能性があったために、粉末活性炭を投入してフェノールを除去した。
- ③ 油臭：淀川では油流出事故が毎年20件前後発生している。その対策として、原水で油臭がする時は粉末活性炭を投入してきた。油事故の時には、早い段階での正確な情報が不可欠であるが、油汚染の程度や油臭の強さを定量的に判定・評価する方法がないことがネックになっている。なお、実験の結果では、オゾン-GACによる高度浄水処理で油臭は除去できた。
- ④ 生ぐさ臭：琵琶湖ではウログレナ（黄金藻類）によって生ぐさ臭（2,4-ヘプタジエナール、2,4-デカジエナールが原因物質との報告がある）が付くことがある。生ぐさ臭は塩素で分解することもあって、これまでのところ淀川から取水している水道事業体で生ぐさ臭が問題になったことはない。

4) 臭気センサー調査

臭気を客観的に表現・評価するために、臭気センサーについて検討を行なった。

- ① H6 に汎用臭気センサー（金属酸化物半導体）の検討を行なった。検出限界はキシレンでは0.05-0.1mg/lだったが、ベンゼンやクロロホルムでは5mg/l以上であった。物質による感度の違いが大きく、また出力が必ずしも臭気との関連も無かった。
- ② H8,9 に、性質が異なる複数の有機半導体を組み合わせてセンサーとした機器で、油臭の検知実験を行なった。模擬油汚染水では、油の種類にもよるが人程度の検知ができた。しかし、①連続計器に向かない、②河川水では正常時の水の臭気のバラツキ

が大きく感度が落ちる，③油臭としての測定ができない，という課題があった。

2. 3. 6 大阪市水道局

(1) はじめに

大阪市水道局の3浄水場の取水点はすべて淀川に依存している。そのため、京都市はじめ上流に多くの人口や工場等が存在するために、常に化学物質等の突発的な流出事故の危険性が存在する。ここでは、これまでに大阪市が被害を受けた油流入事故および化学物質による異臭味に関連した事故事例について紹介する。

(2) 油流入事故

まとまった降雨により、上流から流出した油類は、最も上流に位置する豊野浄水場の取水点である楠葉取水場が最も被害を受けてきた。表-2.7 にこれまでの楠葉取水場における油流入事故の年推移を示した。

本市では、取水口、沈砂池等にオイルフェンス、オイルマットを設置している。

(3) 給水栓水におけるクロラミン様臭事故

平成8年2月および12月に、水道水に強い塩素臭またはクロラミン様臭の苦情が発生した。異臭の原因は2月時点では判明しなかったが、12月には流域で組織する淀川水質協議会で原因物質(3,5-ジメチルピラゾール)および工場を特定した。

この間、対策として、粉末活性炭の注入、原因物質、工場の特定を行うと共に、関係部署へ、発生源工場の指導要請を行った。

(4) 給水栓水のシンナーまたは溶剤臭

毎年1, 2件の割合で、水道水がシンナーまたは溶剤臭がするという苦情が寄せられる。原因は、新築または宅内給水管の更新時に使われる塩ビ管接着剤によるものである。この場合、低沸点有機化合物(VOC)を測定すると、成分のひとつメチルエチルケトン(臭気については未確認)が検出される場合が多い。

また、塩ビ管布設場所への有機溶剤の投棄によって、塩ビ管が変質し給水栓に溶剤が混入したために同様の苦情が発生したことがある。入居直後かそうでないかによって原因が異なる場合がある。

さらに給水栓水までは達しなかったが、平成6年6月に、庭窪取水口付近への有機溶剤の不法投棄と思われる事故があり、ベンゼン、ジクロロメタン等が検出されたため、配水池等で着臭した浄水を排水した事例がある。

(5) フェノールによる異臭事故

昭和30年代に多発した上流工場排水に含まれるフェノールによる浄水の異臭発生事故は、当該工場の移転等により近年は激減している。しかしながら、昭和59年12月に庭窪浄水場の上流でフェノール流出事故が発生した。取水点到達濃度は、0.114mg/lに達したが、原水pH値を7.5にした後、遊離塩素処理することで沈殿水以降のフェノール類は検出されなかった。

2. 3. 7 神戸市水道局

(1) 有機溶剤臭事故(平成5年12月)

①経過: 12月21日午前9時、N区AK台1丁目の住民より水道水にシンナーの臭いがす