

表-2 標準試料 ARC/CL-2 の分析結果

項目	ARC/CL-2				回収率(%)
	RUN-1	RUN-2	平均	既知濃度	
Fe	-3.08	16.43	16.43	30.4±0.9	22.0
B	3.32	3.02	3.17±0.15	-	-
Cu	1.93	2.42	2.17±0.25	3.18±0.19	68.4
Zn	13.88	16.96	15.42±1.54	28.9±1.3	53.4
V	0.00	0.01	0.0061±0.0049	-	-
Sn	4.96	4.81	4.89±0.078	-	-
Mo	0.20	0.22	0.21±0.0089	0.262±0.035	79.7
Cr	0.17	0.29	0.23±0.056	-	-
Mn	7.79	8.87	8.33±0.54	12.9±0.58	64.6
Pb	0.04	0.10	0.074±0.030	0.043±0.008	172.2
As	0.12	0.11	0.12±0.0033	-	-
Cd	0.01	0.01	0.013±0.00063	0.021±0.003	63.8
Ni	0.26	0.27	0.27±0.0022	0.271±0.038	98.2
Se	0.16	0.15	0.15±0.0081	0.181±0.017	84.6
Sb	0.01	0.01	0.0099±0.0028	-	-
U	<0.0002	<0.0001	<0.0001	-	-

表-3 標準試料 SLV-Diet の分析結果

項目	SLV-Diet				回収率(%)
	RUN-1	RUN-2	平均	既知濃度	
Fe	149.80	128.46	139.13±10.67	199±16	69.9
B	<1.15	<0.59	<0.59	-	-
Cu	34.24	30.39	32.31±1.92	40.8±0.9	79.2
Zn	26.63	24.57	25.60±1.03	37.2±3.1	68.8
V	<0.004	<0.002	<0.002	-	-
Sn	<0.004	<0.002	<0.002	-	-
Mo	0.57	0.63	0.60±0.029	-	-
Cr	0.00	0.06	0.030±0.029	0.036±0.014	83.5
Mn	7.84	7.30	7.57±0.27	10.2±0.6	74.2
Pb	0.14	0.17	0.16±0.017	0.218±0.013	72.1
As	0.01	0.01	0.011±0.0015	<0.050 ^{注1)}	23.5
Cd	0.44	0.44	0.44±0.00049	0.478±0.026	92.9
Ni	-0.07	0.01	0.01	0.100±0.029	-
Se	0.13	0.15	0.14±0.011	0.214±0.014 ^{注1)}	63.6
Sb	0.00	0.00	-	-	-
U	<0.0002	<0.0001	<0.0001	-	-

注1) 参考値

4. 金属類の存在状況調査などに基づく水質マップの作成と視覚的表現に関する研究

4. 1. はじめに

本研究では、平成13年度と同報告書において報告を行った、北海道における浅井戸・深井戸・湧水を水源とする簡易水道および上水道の原水約350カ所の測定結果について、GISソフトウェアを用いて測定項目毎の市町村別地下水水質マップを試作した。

また、平成12年度水道統計のデータを利用して、全国市町村別の健康に関する浄水水質マップを試作した。

4. 2. 地図作製の方法

(1) 使用した機材

- GIS ソフト
 - ・ Arc View 8.2 (ESRI 社)
 - ・ Geo Basic シリーズ (ジーイー・ネット (株) 社)
- 統計ソフト
 - SPSS for Windows 11.0J (SPSS 社)
- ベースマップ
 - ・ Arc View 用日本全国行政界ファイル (立命館大学地理学教室作成 : 国土地理院発行の数値地図 25000 (行政界・海岸線) から複製したもの)
 - ・ 全国市区町村界データシェープファイル (ESRI ジャパン社)

(2) 使用したデータセット

本研究に利用したデータは、以下の通りである。

① 北海道内地下水水質データ

2002年2～3月に、道内330地点・102市町村で採取され、北海道大学環境リスク工学分野の研究室において測定されたもの。札幌市内のデータは、2001年11月に採取されたものを使用した。主に簡易水道の原水に用いられている地下水について測定したものである。

② 平成12年度水道統計 (水質編、施設・業務編) 第81-2号

社団法人日本水道協会発行が平成10年4月1日～平成11年3月31日の間の原水及び浄水の水質測定結果を掲載したもの。水道事業者又は委託検査機関が水道の原水及び浄水について、平成12年度に行った水質検査の結果を浄水場系統ごと

(地下水の場合は取水系統ごと)に集計したものである。

掲載対象は、原則として一日平均浄水量 5,000 m³以上の浄水場とし、5,000 m³に満たない浄水場のみ所有している水道事業体については、代表 1 ヲ所の浄水場を掲載している。

③ 平成 11 年度 北海道の水道

北海道環境生活部環境室環境保全課 編集・発行

道内の水道の普及・給水状況や水道施設概要等に関する資料を取りまとめたもの。

Ⅱ 水道施設の概要

Ⅲ 市町村別水道普及状況

を利用。

④ 簡易水道事業 水質検査結果調査表

北海道環境生活部環境室環境保全課

平成 13 年度の 4 月 1 日より 3 月 31 日までの検査結果。

浄水場ごとに、浄水場情報と原水及び浄水の検査結果を記入したもの。

(3) 市町村代表値の算出

水質データを GIS 上で市町村別に色分け表示を行うため、以下の方法で市町村代表値を求めた。

- ① 各市町村で 1 つの浄水場からのみ給水を受けている場合は、その浄水場での濃度を代表濃度とし、同一市町村で複数の浄水場から給水を受けている場合、一日平均処理水量により加重平均*を行うことで代表濃度を求める。

$$\overline{C}_{ik} = \frac{\sum_i C_{ik} \times Q_i}{\sum_i Q_i} \quad (2-4)$$

\overline{C}_{ik} : k 項目の市町村代表濃度

C_{ik} : i 浄水場の k 項目の濃度

Q_i : i 浄水場の一日平均処理水量

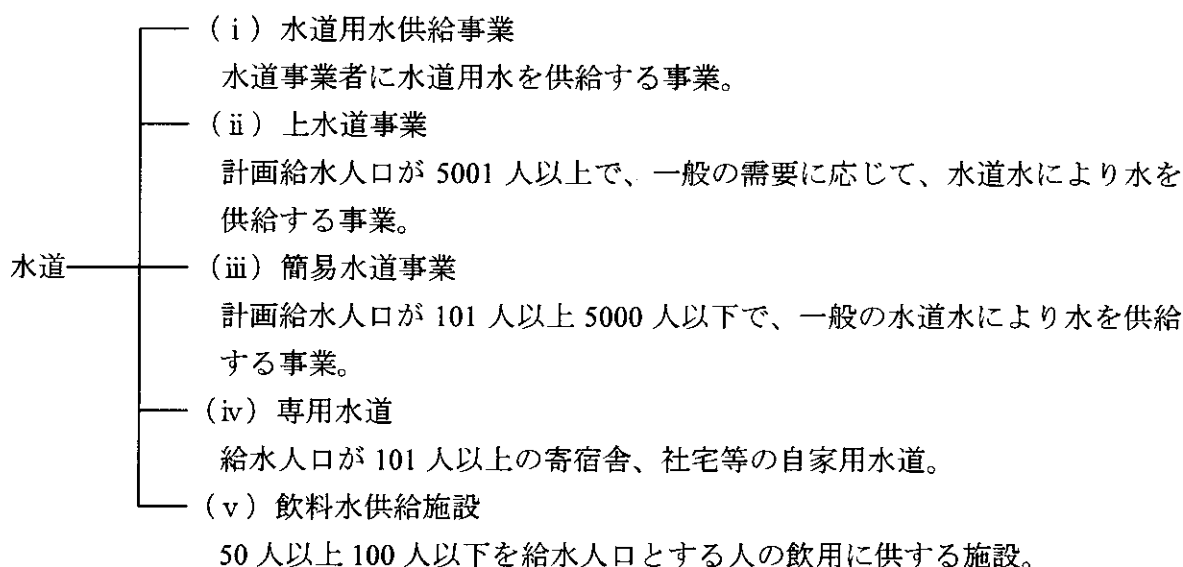
- ② 測定値が定量下限以下の項目があった場合は、その半値を代入し計算。
③ 測定結果に「0」の記入があった場合は、定量下限の半値を代入し計算。
④ 水道統計データに広域水道データや簡易水道データを加える際は上記(1)の一日平均処理水量で加重平均を行う。

- ⑤ 広域水道・市町村による他地域への給水については、末端給水および分水を行っている場合は入力し、緊急措置的な要素が強い区域外給水については入力しない。
- ⑥ 簡易水道データ入力の際、総人口に対する給水人口の比率が 20%以上の場合のみ入力。

*）北海道内地下水水質マップ作成の際は、同一市町村内に複数のサンプリング地点があった場合、各項目での最大値を代表値として使用。

（４）使用した水道の種類

水道とは、「導管およびその他の工作物により、水を人の飲用に適する水として供給する施設の総体（臨時のものを除く）」であり、以下の種類に分けられる。



☆原水については、簡易水道利用地域でも代表値を算出することによって北海道内の水質マップをより細かく作成するため (i) ~ (iii) を利用した。

☆浄水については、主に (i) (ii) が水道統計に掲載されていること、また (i) (ii) までで、水道事業全体に占める給水人口比率の 90%以上を占めていることから、(iii) 以降は利用せず、(i) (ii) のみを用いて解析した。

4. 3. 結果と考察

(1) 北海道の市町村別地下水水質マップについて

北海道の市町村別地下水（原水）水質マップの作成例として、ヒ素の水質マップを図 1

ヒ素

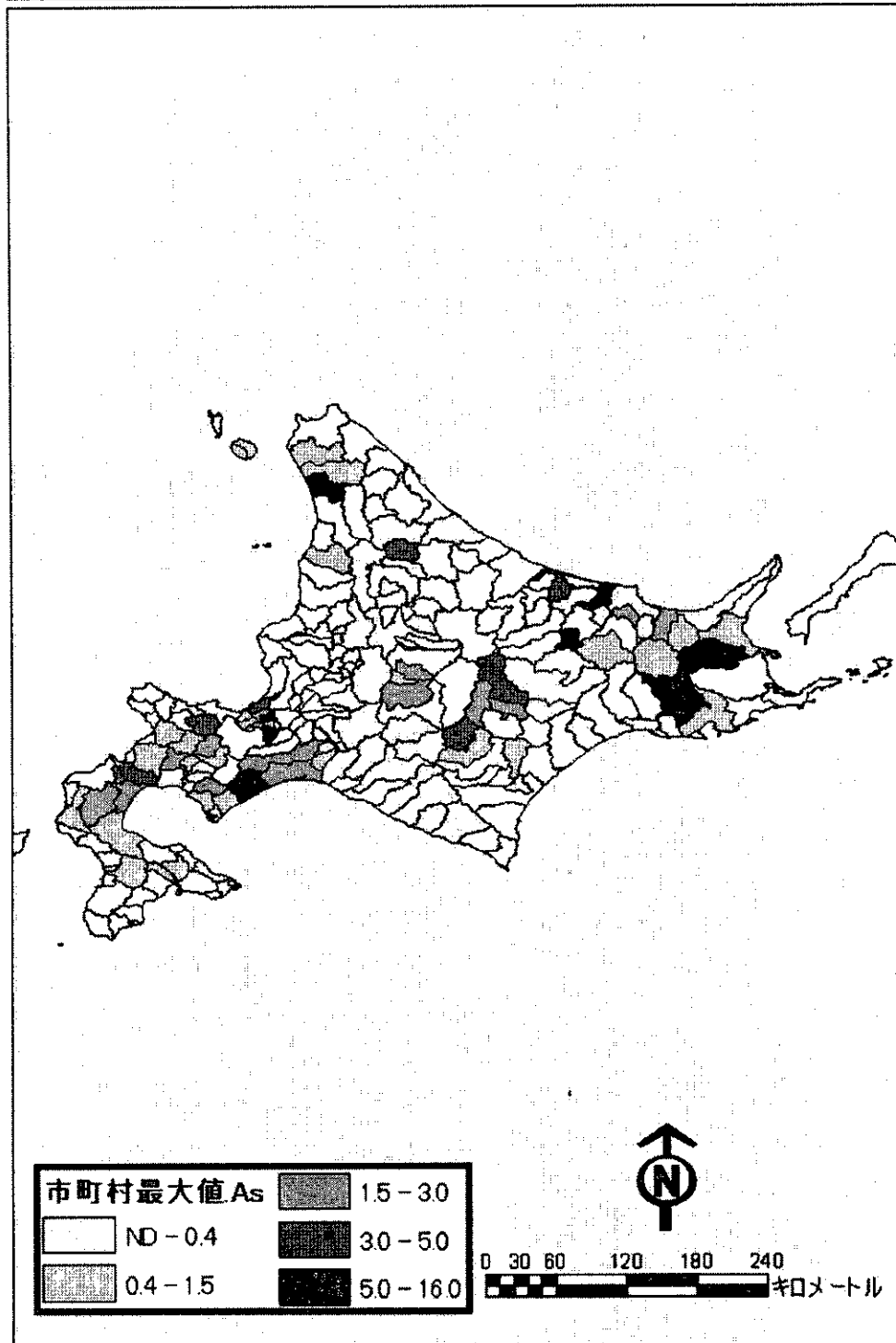


図1 北海道の市町村別地下水（原水）水質マップ（暫定版）

にしめす。

図1のように、地図によって水質を表現することにより、数値の羅列であり分かりにくい水質データを地理的に容易に理解することが可能となる。しかし、例えば図1のヒ素濃度($\mu\text{g/L}$)は同一市町村内に複数の簡易水道地下水源が存在する場合には最大値を用いたものであること、データは簡易水道の地下水源のもので上水道のデータは含まれていないこと、またこの図は原水水質であり浄水水質ではないこと、と言ったことが一般には伝わりにくく、このような地図作成上の仮定や条件を的確に伝えないと様々な誤解を受ける可能性もある。ただしこのような欠点は表現方法により改善されるものと考えられる。

(2) 全国市町村別、健康に関する浄水水質マップについて

水道水質基準の健康に関する項目(29項目)のうち、一般細菌・大腸菌群およびシアンを除いた26項目を本研究における、健康に関する浄水水質マップを作成する水質項目として使用した。これら26項目の水質を総括的に表現する方法を検討した結果、水道水質基準値に対する比率として表現することが定量的かつ理解されやすい表現方法であると判断した。具体的には、まず各浄水場における各水質項目の基準値に対する比率を計算し、その比率の26項目の平均値を算出した。複数の浄水場から給水を受けている市町村においては、4-2(3)の方法で市町村代表値を算出した。

結果を図2に示す。図2においては、妥当性の検討や各市町村に対する詳細な検討を行っていないことなどの理由により、現時点では暫定版とする。(原地図がカラーのため、白黒表示だと区別がつきにくい。例えば、カラーの原図では東京周辺の地域の水質では神奈川県は概ね良好で、千葉県・埼玉県は概ね一芳しくないのであるが、この区別が白黒の地図では同様に表示されている。改良版では白黒表示でも区別がつきやすいようにする予定である。)

図2より、まずは全国において浄水の水質は、水質基準値と比較してかなり良好である。一見水質が芳しくないと表示されている(原図では赤色に近い)地域においても、水質基準値に対する平均比率は最大でも0.28程度である。全国的に浄水水質は良好であるという全体の傾向をふまえた上で、地域による相対的な水質の比較を行うと、大都市部の浄水水質は健康面に関しては比較的良好であり、むしろ大都市部の周辺の水質があまり良好ではないという大ざっぱな傾向が見られた。これは、大都市およびその周辺部においては同様の原水を用いているが、大都市部では高度処理を導入している場合が多いためではないかと推測される。しかしながら、現時点では各物質あるいは類似物質のグループ別での評価をしていないため、詳しい解析は難しい。今後は、水質基準項目をいくつかのグループに分け解析を行っていく予定である。

なお、今回の作業において最も困難であったのは、水道統計が各浄水場毎のデータセットであることに対し、水質マップの方は各市町村別の平均値を用いて色分けを行ったという点である。一般にわかりやすい表現としては、各市町村別マップの方が良いと考えられ

る。しかしながら、同じ市町村においても異なる浄水場から給水を受けている場合、平均値では自分の住んでいる地域の水質がわかりづらいことや市町村別のマップ作成では水道統計データを直接 GIS に取り込めないという問題点が示された。将来的に水道統計と GIS を直接連携させるためには、どのような地図を作成すべきか、また、水道統計のデータ様式のあり方ということについての検討が必要である。

4. 4. おわりに

GIS を用いて、平成 13 年度に行った北海道の簡易水道のうち地下水を水源とする原水の測定結果について、測定項目ごとの市町村別地下水水質マップを作成した。また、水道統計のデータを利用して、全国市町村別の健康に関する浄水水質マップを作成した。その結果、水質データを地図上で表示することにより、数値の羅列であり分かりにくい水質データを地理的に容易に理解することが可能となった。

しかし一方では、地図作成に用いた仮定や条件などを的確に伝えない場合には様々な誤解を生じる危険性があることも示された。このことと、今回作成した地図には未だ表現上の問題点が存在することから、作成した地図は暫定版として示すにとどめることとした。

また、水道統計を用いて各市町村別の水質を地図上で表現する場合は、水道統計のデータ様式を GIS に直接取り込むことができないという問題が示された。将来的に水道統計と GIS を連携させる場合には、GIS に適した水道統計データのあり方、また逆に水道統計データを有効に利用する GIS のあり方ということについて検討を加える必要がある。

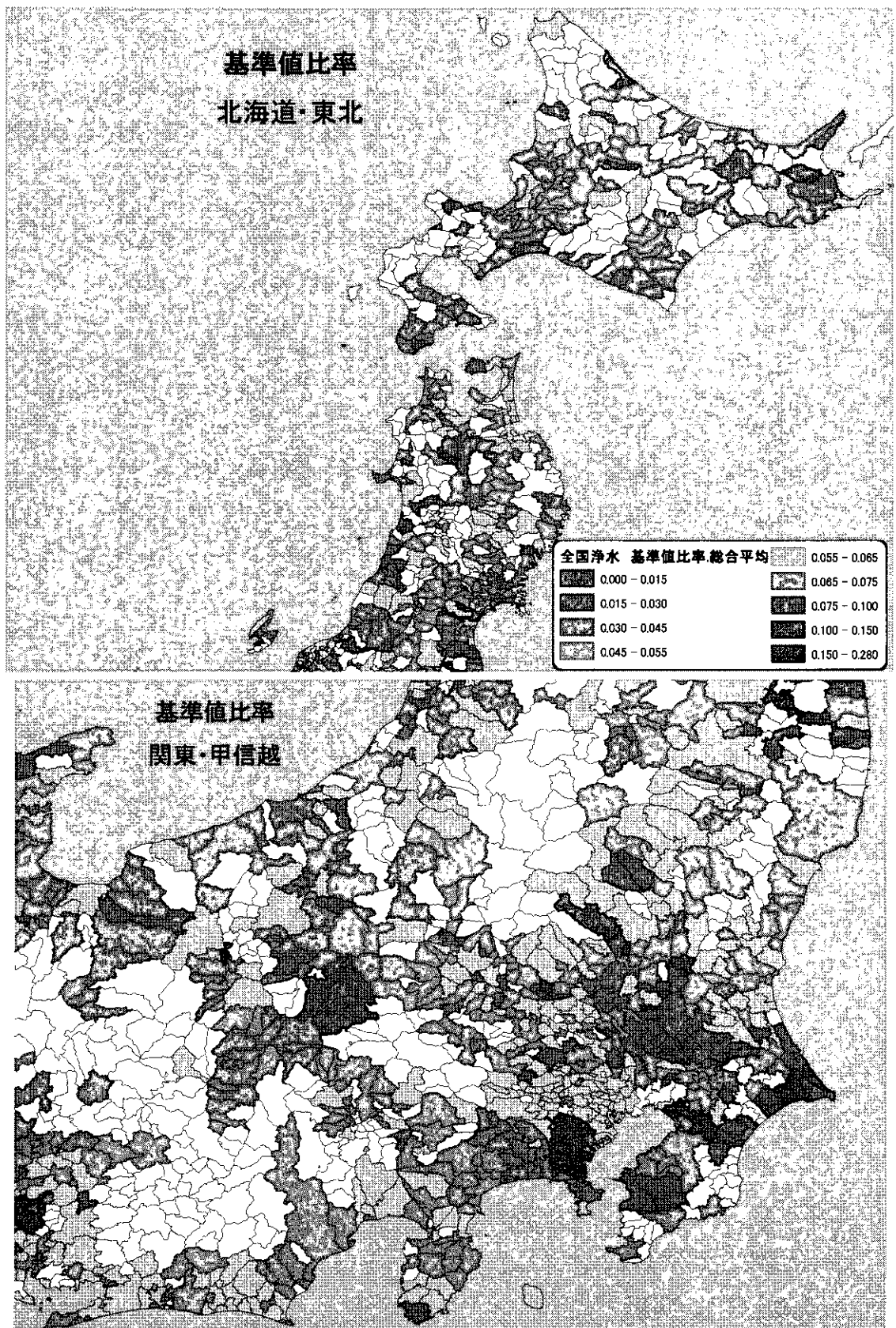


図2 健康に関する浄水水質マップ（全国市町村別、暫定版）

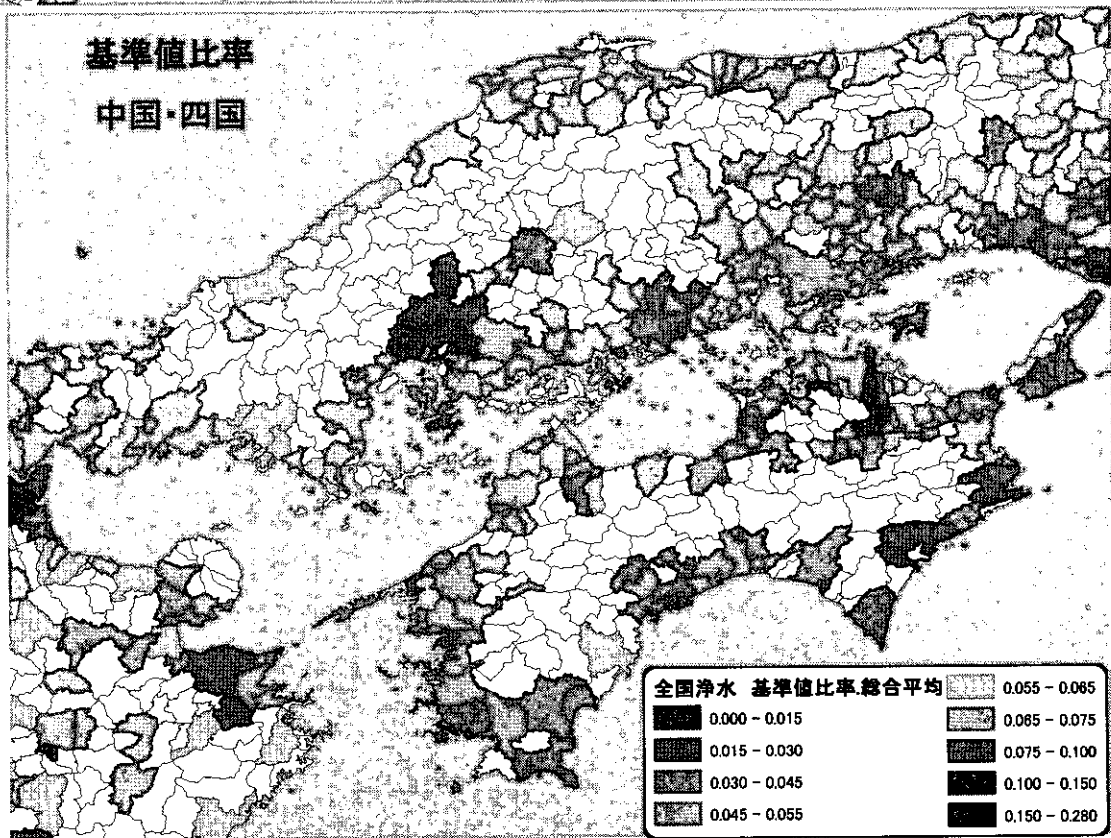
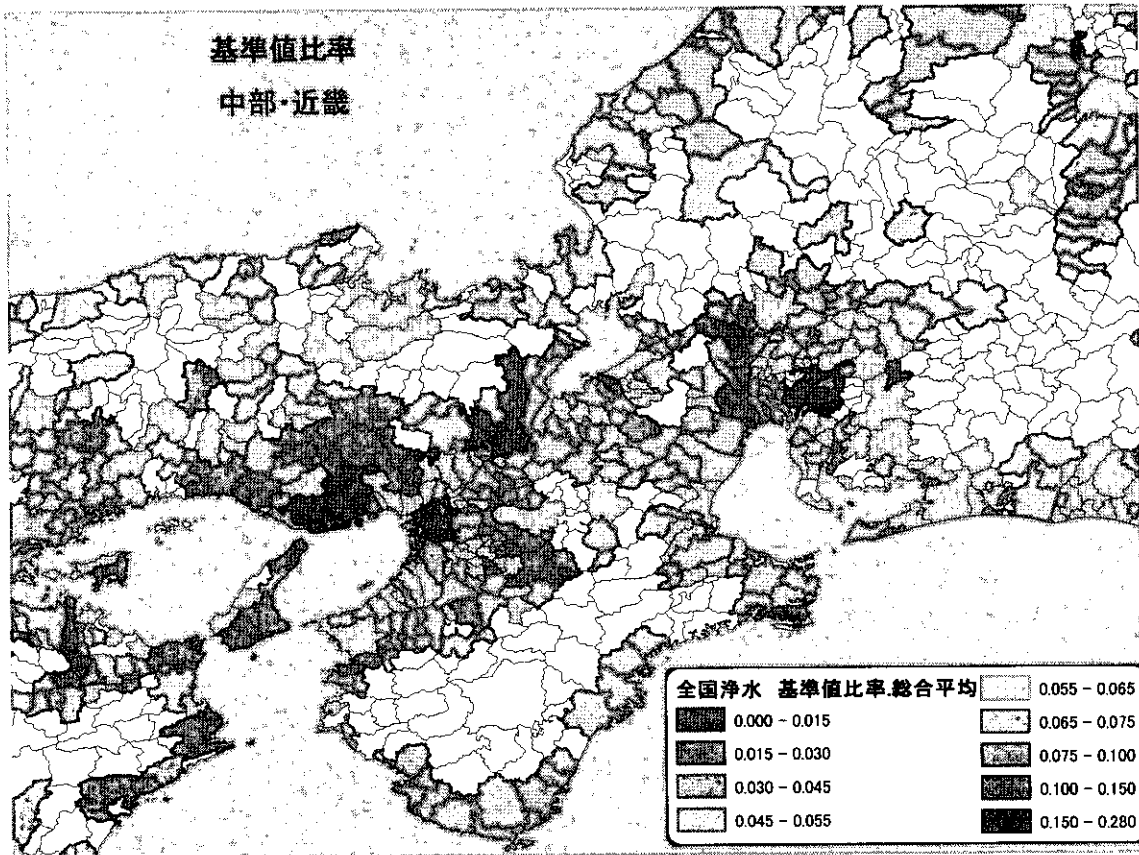


図2 (つづき) 健康に関する浄水水質マップ (全国市町村別、暫定版)

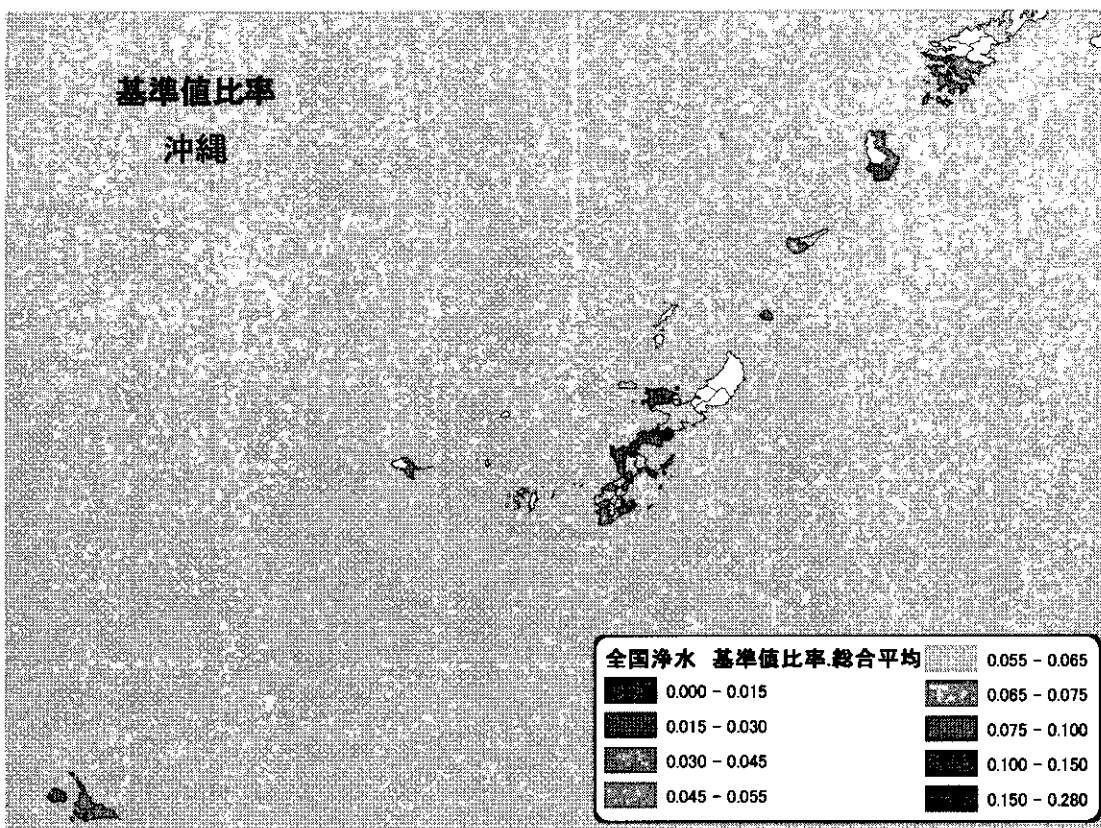
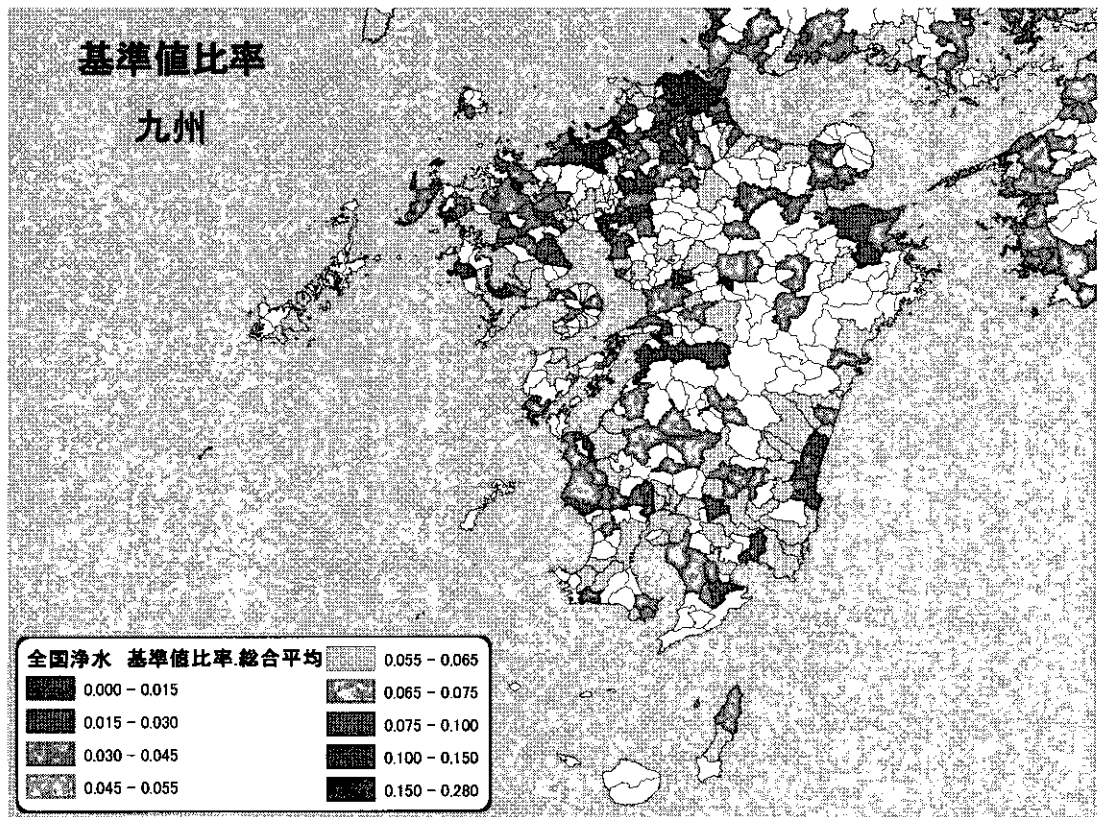


図2 (つづき) 健康に関する浄水水質マップ (全国市町村別、暫定版)

Ⅲ. 一般有機物分科会 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—

分担研究者：安藤正典（国立医薬品食品衛生研究所）、

秋葉道宏（国立保健医療科学院）、西村哲治（国立医薬品食品衛生研究所）、

研究協力者：西村 修（東北大学大学院）、末永保範（札幌市水道局）、大沼国彦（仙台市水道局）、
石崎孝幸（茨城県企業局）、北澤宏美（東京都水道局）、石井重光（川崎市水道局）、鈴木 朗（横浜市水道局）、伊藤 保（大阪府水道局）、新谷保徳（大阪市水道局）、宮川徹也（阪神水道企業団）、
有本敏之（神戸市水道局）、小林 實（広島市水道局）、吉田一直（福岡市水道局）

研究要旨

1. 有機汚染物質

定量下限値は、塩化ビニルでは 0.03ug/l、エピクロロヒドリンでは 0.1ug/l、1,2-ジクロロベンゼンでは 0.01ug/l、1,2,3-トリクロロベンゼンでは 0.03ug/l、ヘキサクロブタジエンでは 0.03ug/l の測定が可能であると考えられた。上記の測定条件において、各水道事業体における水道原水および浄水中中には一部を除いて確認されなかった。

3市の4水道原水の塩素処理によって時間、あるいは処理温度の上昇に伴って、塩化ビニルに相当する保持時間にモニターイオンが確認された。

2. 多環芳香族炭化水素

定量下限値は、フルオランテン 0.03 μg/l、ベンゾ(a)ピレン 0.03 μg/l、ベンゾ(b)フルオランテン 0.01 μg/l、ベンゾ(k)フルオランテン 0.03 μg/l、ベンゾ(ghi)ペリレン 0.03 μg/l、インドノ(1,2,3-cd)ピレン 0.03 μg/l の測定が可能であると考えられた。定量下限値を 0.01 μg/l 程度とした場合、水道事業体における浄水中にはほとんど存在せず、原水にわずかに検出されるにすぎなかった。各浄水工程における多環芳香族炭化水素の濃度は、懸濁態では凝集沈殿処理によって 50%程度除去されたが、溶存態ではほとんど除去できなかった。水道原水の塩素処理によって塩素化多環芳香族水素の保持時間にモニターイオンが確認された。

3 臭気の閾値

パネラー約 150 名に対して、水道水中の臭気の閾値とその表現について検討した。臭気の表現では、ジェオスミンでカビ臭との回答を得た率が 59%、2-メチルイソボルネオールでは 58%と類似物質と表現したものも含めると 80%以上が正解した。トルエンや 2-クロロフェノールにおいては、溶剤臭、薬品臭、シンナー臭などで 56.6%であった。n-ブチルアルコールでは、同一

パネラーに測定日を替えて2回実施したが、甘い匂いや芳香臭、溶剤臭、果実臭、甘味臭などとの表現ではほぼ半数は同様の臭気の表現となるものと考えられたが、閾値濃度には関連性はみられなかった。また、4化合物における臭気の閾値でも、いずれの化合物においてもパネラーにおける特色はみられず、この測定条件で200倍以上、人によって1000倍もの感度の差が認められた。

4. 有機物指標

KMnO_4 消費量は、水中に存在する有機炭素化合物個々の化学的性質によって変動した。水中の有機物の指標には、TOCが精度、感度のいずれにおいても最も有効であった。 KMnO_4 消費量とTOCとの相関性は、同一水源では良好な相関関係が認められた。

限定した水域や水系における KMnO_4 消費量とTOCは相関性があるものの、それぞれの水域間における回帰直線は異なる値を示し、相関性も低かった。環境水における COD_{Mn} からTOCの概略を換算すると約 2mg/l であった。実施した調査および既往の文献における KMnO_4 消費量とTOCとの回帰式の調査から、TOCは KMnO_4 消費量の約 $1/3$ 程度の $3\sim 4\text{mg/l}$ であった。水道原水および浄水における2200検体に及ぶ全国調査から $Y=0.31x+0.57$ 、 $R^2=0.735$ 、原水のみでは $Y=0.3X+0.35$ 、 $R^2=0.632$ 、浄水のみでは $Y=0.47+0.35$ 、 $R^2=0.588$ と極めて良好な回帰直線と相関関係が認められた。水道原水および浄水における全国調査の回帰直線と相関関係から、 KMnO_4 消費量に対してTOCを 5mg/l とすることが妥当であると考えられた。

5. 同化性有機炭素 (AOC)

試験操作が煩雑で長い培養時間が必要なAOCは、DOCとシュウ酸という理化学的水質項目により迅速に求められた。又、その計算式を全国調査で測定した水道水に当てはめたところ、一カ所を除いて、ほぼ実測値と同じ値を算出できることが判明した。

A. 研究目的

厚生労働省では、新たな水道水質基準の設定に関わる行政的行動をほぼ終了させた。一般有機物部会では、水質基準にかかわる直接的課題が多く、膨大なデータに蓄積を行ってきた。

本分科会では、1. 有機汚染物質、2. 多環芳香族炭化水素、3. 臭気の閾値、4 有機物指標化、5. 同化性有機炭素 (AOC) の五項目について検討した。

有機汚染物斑の班では、その実態の把握がなされてこなかったあるいは困難な化合物であるエピクロロヒドリン、1,2-ジクロロベンゼン、1,2,3-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロ

ブタジエンを対象として測定方法における定量下限値の設定と存在状況について検討した。

多環芳香族炭素化合物班では、多環芳香族炭化水素化合物のうち水道原水中に存在する可能性の高い化合物類を取り上げて、その測定方法における定量下限値の確認、浄水処理過程における挙動並びに塩素処理生成物の確認について検討した。

水道水質としての臭気の班では、代表的な 5 化合物について 150 名に及ぶパネラーによって、臭気の実態とその閾値について検討した。

有機物指標の班では、全国における水道原水および水道水における KMnO_4 消費量とその他の有機物指標について検討し、有機物の代替指標の可能性を研究した。

同化性有機炭素の班では、水道水中における微生物の増殖に対する指標といわれる同化性有機炭素 (AOC) について、全国の主要な水道事業者の水道水における実態を明らかにすることを目的とし、AOC と低分子有機酸 (蟻酸、シュウ酸、酢酸) との関係として P17 成分や NOX 成分と AOC を別々に分けて測定し、各項目との関連性を調べた。

B. 研究方法

各研究項目は、それぞれ以下の方法によって各水道事業者の原水、浄水、処理過程水について実施した。

1. 有機汚染物質

有機汚染物質においては、エピクロロヒドリン、1,2-ジクロロベンゼン、1,2,3-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロブタジエンおよび塩化ビニルを対象とした。定量下限値の算定の目的では、それぞれの機関における定量化現地の算出を実施した。また、塩化ビニルの塩素の存在下における挙動については、それぞれの水道事業者における原水に塩素を添加してその後の生成を経時的に計測した。

有機汚染物質の実態調査には、ページ&トラップーガスクロマトグラフ/質量分析法またはヘッドスペースーガスクロマトグラフ/質量分析法により、分析した。なお、測定イオンは、

	定量イオン	定性イオン	定量下限値
塩化ビニルモノマー	6 2	6 4	0.1 $\mu\text{g/L}$
エピクロロヒドリン	5 7	6 2	0.5 $\mu\text{g/L}$
<i>o</i> -ジクロロベンゼン	1 4 6	1 4 8	0.01 $\mu\text{g/L}$
1,2,4-トリクロロベンゼン	1 8 0	1 8 2	0.03 $\mu\text{g/L}$
ヘキサクロロブタジエン	2 2 5	2 5 9	0.03 $\mu\text{g/L}$

とした。

測定は、上記の定量下限値まで測定することとした。標準品は、各 100ppm の濃度の混合溶液 (溶媒: メタノール) を各委員の方あてに送付した。測定回数は、月 1 回以上、6 ヶ月間とし、各事業者の業務にあわせて計画した。測定点は、水道水源水、地下水、表流水、伏流水、湖沼水水源および浄水とした。

2. 多環芳香族炭化水素

多環芳香族炭化水素については、アントラセン、ベンゾ(a)アントラセン、ピレン、ベンゾ(a)ピレンなどを対象とした。各水道事業体においてはその定量下限値の算出を実施すると共に、原水中におけるこれら対象化合物とその塩素化体の存在量の把握、および対象化合物の塩素の存在下の挙動を検討した。

多環芳香族炭化水素化合物の塩素処理生成物の検討には、すでに国立医薬品食品衛生研究所で研究したフルオランテンおよびベンツ(a)ピレンの塩素化生成物のマスフラグメントの情報を配布し、これを元に特異的マスフラグメントの存在の有無の確認を行った。

別に、多環芳香族炭化水素化合物の浄水処理過程での挙動について、それぞれの処理過程の水を測定することによって評価した。

3. 臭気の閾値

臭気に関しては、ジエオスミン、2-メチルイソボルネオール、トルエン、2-クロロフェノール、及び n-ブチルアルコールの 5 標準モデル化合物のメタノール溶液のアンプルを各水道事業体においては 10 名のパネラーによって各化合物の閾値濃度を算出すると共に、臭気の表現について配布した。各水道業態にも標記させた。

4. 水中有機物の指標化

水中有機物の指標化の検討としては、従来の指標である KMnO_4 消費量に対する代替指標として、TOC、DOC、E260、TTHM、TOX、濁度、色度との比較を水道原水および浄水についてできる限り多く測定した。

モデル有機物の試験では、試料A液および試料B液（各約 110mL）を送付し、過マンガン酸カリウム消費量測定日まで冷蔵庫で保存し、測定日当日それぞれ 10 倍に精製水で希釈した。両試料とも、 KMnO_4 消費量と可能であれば全有機炭素量を各試料 1 回測定した。

浄水および原水の実態調査では、6ヶ月間にわたり、有機物指標として、過マンガン酸カリウム消費量、TOC、濁度、色度、BOD、DOC、紫外線吸光度、総トリハロメタン生成能、TOX について測定した。

測定の頻度、測定項目、測定対象の浄水場については、各事業体で計画をたてたうえ、測定を行うことをお願いした。過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素量の関係を中心に検討を行うため、過マンガン酸カリウム消費量の測定日に他の有機物指標の測定日も出来るだけあわせた。

5. 同化性有機炭素

同化性有機炭素については、データの信頼性を高めるため一機関による測定を行った。各水道事業体における原水を阪神水道企業団に送付した。阪神水道企業団では同化性有機炭素(AOC)を測定すると共に、有機酸などの他の項目も同時に測定した。

6. データの集計と解析

1. 有機汚染物、2. 多環芳香族炭化水素、3. 臭気、4. 有機物指標、5. 同化性有機物の各測定結果は、添付のフォーマットをコピーして測定数値を記入し、結果は、記入FDと印刷1部を国立医薬品食品衛生研究所に返送した。

C. 研究結果

1. 有機汚染物質

1.1 定量下限値の検討

今回対象とした塩化ビニル、エピクロロヒドリン、ヘキサクロロブタジエンなどは、ほとんどが発ガン性を有するものとされていることから、その定量下限値はできる限り低濃度に設定することが望まれる。このため、各水道事業体における定量下限値を検討したところ、表1のようであった。これらの試験結果から、塩化ビニルでは0.03ug/l、エピクロロヒドリンでは0.1ug/l、1,2-ジクロロベンゼンでは0.01ug/l、1,2,3-トリクロロベンゼンでは0.03ug/l、ヘキサクロロブタジエンでは0.03ug/lを定量下限とすることで全国における水道事業体の検査機関では測定が可能であると考えられた。

表1 各水道事業体における定量下限値(μg/l)

事業体名	塩化ビニル	エピクロロヒドリン	1,2-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
当初案	0.1	0.5	0.01	0.03	0.03
OF	0.005	0.5	0.01	0.1	0.01
KO	0.03	0.1	0.01	0.01	0.01
KA	0.02	0.1	0.02	0.02	0.02
IB	0.03	0.3	0.01	0.03	0.03
HA	0.03	0.1	0.01	0.03	0.03
分科会案	0.03	0.1	0.01	0.03	0.03

1.2 各水道事業体における水道原水および浄水中の存在状況

上記の測定条件において、各水道事業体における水道原水および浄水中の存在状況を調査したところ、散発的にそれぞれの化合物が検出されたのみで、大部分の水道水中には確認されなかった。

1.3 原水の塩素処理による塩化ビニルの生成の可能性

原水の塩素処理によって塩化ビニルが生成する可能性を、昨年度 T 市で明らかにした。そこで本年度は各水道事業体における原水の塩素処理によって塩化ビニルが生成するか否かについて各水道事業体の原水について検討した。その結果、表2に示すように3市の4水道原水において時間、あるいは処理温度の上昇に伴って、塩化ビニルに相当する保持時間に塩化ビニルの経過と考えられるモニターイオンが確認された。なお、試験に用いた精

製水、次亜塩素ナトリウム溶液あるいは緩衝液などの反応に用いた溶液中には塩化ビニルは確認されなかった。以上のことから、自然水を塩素処理するとは塩素処理副産物としてのトリハロメタン等の他に塩化ビニルについても注目していく必要があり、今後、前駆物質、生成メカニズムについて検討していく必要がある事が明らかになった。

表2 原水の塩素処理による塩化ビニルの生成の可能性

	処理時間		T原水	F 1 原水	F 2 原水	I 原水
	0	VCM				<0.1
	0	C l ₂				10
20℃	24	VCM	0.18	0.05	0.05	0.17
		C l ₂	3.3	0.45	1	2.6
	48	VCM	0.24	0.06	0.07	0.39(40hr)
		C l ₂	2.9	0.03	0.79	4.2(40hr)
40℃	24	VCM	0.78	0.12	0.1	
		C l ₂	2.2	20	0.07	
	48	VCM	0.97	0.13	0.1	
		C l ₂	1.9	9.4	0.03	

2. 多環芳香族炭化水素

2.1 定量下限値の検討

各水道事業体における定量下限値を検討したところ、フルオランテン 0.03μg/l、ベンゾ(a)ピレン 0.03μg/l、ベンゾ(b)フルオランテン 0.01μg/l、ベンゾ(k)フルオランテン 0.03μg/l、ベンゾ(ghi)ペリレン 0.03μg/l、インドノ(1,2,3-cd)ピレン 0.03μg/l を定量下限とすることで全国における水道事業体の検査機関では測定が可能であると考えられた。

2.2 各水道事業体における水道原水および浄水中の存在状況

上記の測定条件において、各水道事業体における水道原水および浄水中の存在状況を調査したところ、定量下限値を 0.01μg/l 程度と設定した場合、浄水中にはほとんど存在せず、原水にわずかに検出されるにすぎない結果を示した。

2.3 浄水工程における PAHs の推移

上記の定量下限値をさらに下げて超微量を測定できるまで分析条件を設定し、フルオランテン(FA)を例として各浄水工程における濃度推移を検討したところ図1のようである。原水における FA は 3.90ng/l で、沈殿水で 3.03ng/l と若干減少したが、浄水では 3.18ng/l と結局、原水とほぼ同レベルであった。懸濁態に関しては凝集沈殿処理によって 50%程度除去されたが、溶存態ではほとんど除去できていないことが明らかになった。なお、その他の

PAHsにおいてもFAとほぼ同様な傾向が得られた。

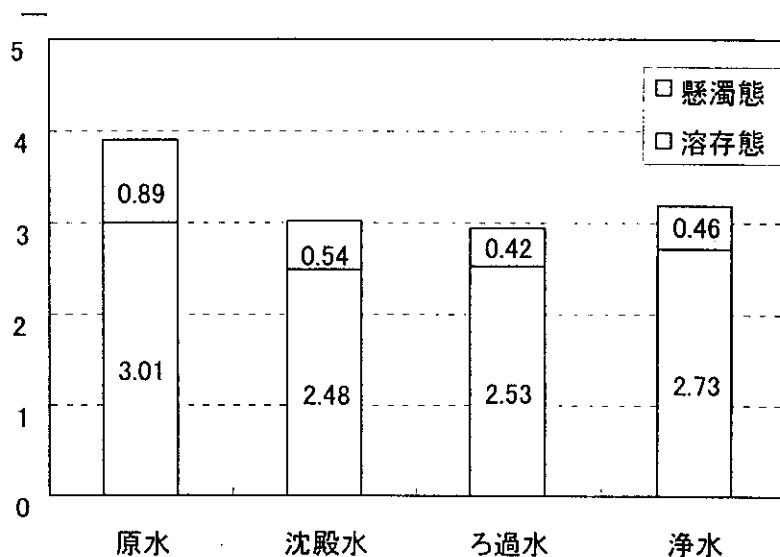


図1 浄水工程におけるフルオランテンの濃度推移

2.4 多環芳香族炭化水素の塩素処理による塩素化物の可能性

原水の塩素処理によって、塩素化多環芳香族炭化水素が生成している可能性をはずでに明らかにしている。そこで本年度は各水道事業体における原水の塩素処理によって塩素化多環芳香族炭化水素が生成するか否かについて検討した。その結果、図2に示すように水道原水において多環芳香族炭化水素に相当する保持時間に塩素化多環芳香族炭化水素と考えられるモニターイオンが確認された。

3 臭気の閾値

臭気標準物質を各水道事業体に配布し、所定の手法によって臭気の閾値と臭気の種類をパネラーに測定させた。

3.1 臭気の表現

各水道事業体におけるパネラー約150名に対して、藻類産生臭気物質としてジェオスミン、2-イソボネオールの2化合物、有機汚染物質としてのトルエン、2-クロロフェノールの2化合物および標準臭気化合物としてn-ブチルアルコールについて観察時期を異にして2回測定した。その結果、図3～8に示すように標準臭気化合物としてのn-ブチルアルコールでは、1回目、2回目共に甘い匂いや芳香臭、溶剤臭、果実臭、甘味臭などの表現では1回目が50.5%、2回目が52.5%と、ほぼ半数は同様の臭気の表現が示された。また、トルエンにおいては、溶剤臭、薬品臭、シンナー臭などで56.6%であった。2-クロロフェノールでは薬品臭、フェノール臭などで74.2%が同様の表現であった。一方、ジェオスミンでは、カビ臭との回答を得た率が59%、2-メチルイソボルネオールでは58%、さらにカビ臭と回答したものと類似の表現を含めると80%が同様の表現が一致していることが認められた。

3.2 閾値に関する研究

各化合物における臭気の閾値濃度は、図 9 のようである。いずれの化合物においてもパネラーにおける特色はみられず、この測定条件で 200 倍以上の感度の差が認められ、これを超えた濃度を含めると、個人によって 1000 倍以上のもの開きがあり、各パネラーの閾値の違いが明確に認められる結果を示した。一方、n-ブチルアルコールを時期を変えて同一パネラーによって 2 回測定した場合の閾値の関連性をみると図 10 に示すように、各プロットは同一人であることから $Y=X$ の回帰直線なることが理想であるが、 $Y=0.47X$ 、 $R^2=0.2$ と同一化合物に対して同一パネラーでも閾値が大きく異なることが観察された。

4. 有機物の指標化

有機物指標として従来から $KMnO_4$ 消費量が用いられてきたが、 $KMnO_4$ 消費量は水中有機物と正しく評価していないことが古くから指摘されてきた。そのため、 $KMnO_4$ 消費量に換わる有機物指標の検討を行った。

4.1 モデル有機物による種々の有機物指標による測定

モデル化合物 12 種の有機物濃度試料について各水道事業体で種々の有機物指標を測定したところ、表 3 のようである。TOC の測定結果では、フェニルアラニンが 2 倍、ラウリル硫酸ナトリウムが約 1/2 倍であった以外は、ほぼ理論値と同様な TOC 値を示した。また、これに対して、 $KMnO_4$ 消費量では理論値の 100%を示したのはラクトースのみで、その他の有機化合物では全く理論値と異なる結果を示した。河川水では、 $KMnO_4$ 消費量が 10~11mg/l であるのに対して TOC 値は 12~14mg/l であった。

4.2 水道原水および水道水の全国調査結果

1) 原水および浄水における有機物指標の全国調査結果

各水道事業体の原水、浄水および処理過程水を夏、秋、冬の季節に分けて約 2200 検体を採取し、 $KMnO_4$ 消費量、TOC、DOC、E260、濁度、色度、TTHM、TOX 等の有機物指標を同一検体について測定した。その結果、平均値、中央値、最大値、最小値、10%タイル値および 90%タイル値は表 4 のようである。水道原水では、 $KMnO_4$ 消費量が最大値で約 27mg/l であったのに対して、TOC では 11.7mg/l、DOC では 4.4mg/l であった。また平均値では、 $KMnO_4$ 消費量が最大値で約 6.8mg/l であったのに対して、TOC では 2.4mg/l、DOC では 1.9mg/l であった。中央値では $KMnO_4$ 消費量が最大値で約 5.2mg/l であったのに対して、TOC および DOC では 1.9mg/l と同程度であった。

一方、浄水では、 $KMnO_4$ 消費量が最大値で約 3.3mg/l であったのに対して、TOC では 2.3mg/l、DOC では 2.3mg/l と同様であった。また平均値では、 $KMnO_4$ 消費量が最大値で約 1.4mg/l であったのに対して、TOC では 1.0mg/l、DOC では 1.0mg/l であった。中央値では $KMnO_4$ 消費量が最大値で約 1.3mg/l であったのに対して、TOC が 0.9mg/l、DOC では 1.0mg/l であった。

2) $KMnO_4$ 消費量とその他の有機物指標の原水および浄水の相関性の検討

全国における水道原水、および浄水について KMnO_4 消費量、TOC、DOC、E260、TTHM、TOX、濁度、色度との相関性を検討したところ表 5 のような結果を得た。R²による相関性は、データが多数であることから、信頼性 1%で TTHM および TOX を除いて、全て相関性を有することが統計的に認められた。しかしながら、TTHM、TOX とその他の指標では、原水と浄水を含めた全検体では相関性は高い傾向がみられるものの、原水のみあるいは浄水のみでの比較では相関性は認められなかった。これに対して、 KMnO_4 消費量、TOC、DOC、E260 の有機物指標では、それぞれ指標で、全検体、原水のみあるいは浄水のみで極めて高い相関関係が統計的に証明された。

さらに、 KMnO_4 消費量、TOC、DOC、E260 の有機物指標についてそれぞれで散布図をみると特徴的な分布が観察された。まず、 KMnO_4 消費量と TOC とでは図 11 に示すように、全検体では $Y=0.31x+0.57$ 、 $R^2=0.735$ 、原水のみでは $Y=0.3X+0.35$ 、 $R^2=0.632$ 、浄水のみでは $Y=0.47+0.35$ 、 $R^2=0.588$ と極めて良好な回帰直線と相関関係が認められた。

また、 KMnO_4 消費量と DOC および TOC と DOC の関連性は図 12、13 に示すように、TOC の場合と同様な関係が観察された。ただし、低濃度において KMnO_4 消費量が低い値であっても DOC がこれに比例しない場合があることがみられた。また、TOC と DOC の関係は極めて高い相関性がみられた。また、有機物指標として広く用いられている E260 と KMnO_4 消費量、TOC、DOC との関係は、図 14 に示すように相関係数は高いものの、散布図では明らかに 2 つのグループに類別されていることが観察された。すなわち、E260 が値を示さない場合でも KMnO_4 消費量、TOC、DOC が高いことがあることがみられ、特に DOC においては顕著であった。

2) KMnO_4 消費量とその他の指標

その他、濁度、色度、TTHM、TOX および BOD などと種々の有機物との相関性は表 5 に示したように認められなかった。

4.3 KMnO_4 消費量と TOC からの換算

以上のことから、水道水の有機物指標として TOC を採用することには大きな問題は生じないものと考えられるが、検査方法は明らかにその原理を異にすることから、水道原水や水道水の調査結果あるいは既往の文献によって、基準値設定を以下のように考えた。

1) 自然水域における KMnO_4 消費量と TOC の関連性からの算定

我が国における 18 の水域の COD_{Mn} と TOC 比率 ($\text{COD}_{\text{Mn}}/\text{TOC}$) で見ると、全データの平均を求めると、 $\text{COD}_{\text{Mn}}/\text{TOC}=1.29$ になった。

COD_{Mn} の KMnO_4 消費量の概略の換算式

$\text{COD}_{\text{Mn}}(\text{mg/l})=0.25 \times \text{KMnO}_4 \text{ 消費量}(\text{mg/l})$ を適用した場合、
 $\text{TOC}=0.25/1.29=0.194 \times \text{KMnO}_4 \text{ 消費量}(\text{mg/l}) \approx 0.2 \times 10=2\text{mg/l}$ となった。

2) 限局された水域における KMnO_4 と TOC の回帰式からの算定

また、地域的水道水源および環境水における KMnO_4 消費量(COD)と TOC の相関性をみると表 6 のように、TOC は KMnO_4 消費量の 1/2~1/5 で約 1/3 で有ると推定され、TOC と