

して3~4mg/lとなるものと考えられた。

表6 各種の水域におけるKMnO<sub>4</sub>消費量(COD)とTOCの相関性

水道原水			環境水		
地点	回帰式	R <sup>2</sup>	地点	回帰式	R <sup>2</sup>
A	$Y=2.07x - 1.18$	0.2156	G	$y=4.36x + 1.36$	0.93
B	$y=3.608x - 3.052$	0.3054	H	$y=4.40x + 3.20$	0.933
C	$y=3.690x - 1.371$	0.7067	I	$y=2.60x + 21.20$	0.796
D	$y=5.230x - 2.667$	0.4801	J	$y=3.24x + 22.2$	0.686
E	$y=2.122x - 0.271$	0.5751	K	$y=3.56x + 0.56$	0.956
F	$y=3.342x + 0.272$	0.5074	L	$y=3.44x + 1.12$	0.676

y: 過マンガン酸カリウム消費量 x: TOC

### 3) 薬局方で利用された過マンガン酸カリウム消費量とTOCからの換算

薬局方の規格値であるTOC限度値の関係を水道水基準のKMnO<sub>4</sub>試験限度値にあてはめると、水道水基準10mg/lはTOCで1.58mg/l、快適水質項目3mg/lは0.474mg/lとなった。

### 4) 水道原水および浄水における全国調査からの回帰直線と相関性

水道原水および浄水における全国調査から全検体では $Y=0.31x+0.57$ 、 $r_2=0.735$ 、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、KMnO<sub>4</sub>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)

### 1) 全国調査

AOCの測定結果を図15に示す。11事業体における水道水のAOCは1回目が0.018~0.054mg/L、2回目が0.019~0.072mg/Lの範囲で、平均は0.036mg/Lと0.048mg/Lであった。湖沼水を水源とした水道水について2回の測定値を比べると、いずれも1回目が半分程度であり、これはこの時の降雨の影響によって浄水処理で除去されにくいAOC成分が少なくなったことに起因しているものと考えられた。

今回の調査では、地下水を水源とするAの水道水がAOC0.018、0.019mg/Lと調査事業体の中で一番濃度が低い結果であった。一方、生物処理を取り入れた処理システムのC、D、E、F、Gと、それ以外のB、H、I、J、Kの水道水のAOCは、前者が平均0.045mg/L、後者が平均0.044mg/Lと違いが見受けられなかった。このことは、生物処理で低減される影響に比べ、各水道水に固有な変動が大きかったことに起因しているものと考えられ、生物処理の有効性の確認には原水を含めたAOCの測定が必要と考えられた。また、従属栄養細菌の再増殖抑制にはAOCを0.01mg/L以下に低減する必要があるとの報告があることから、今回実施した結果は、いずれの試料も微生物増殖がされている可能性は否定できな

い結果であった。

AOC と各項目の相関係数を表 7 に示す。AOC と相関のある項目はシュウ酸、低分子有機酸であり、酸化処理された試料中の AOC と低分子有機酸は有意な関連性がある。これまでの調査内容と一致する結果であった。それ以外の項目は、AOC との関連性は見受けられなかった。

有機物指標としての TOC とその他項目の関連性では相関係数が、UV260 は 0.78、 $\text{KMnO}_4$  は 0.88 であり、両者とも TOC との関連性が大きいという結果となった。

## 2) AOC 関連項目調査

AOC とその成分との関係式は表 8 に示した。AOC は P17 成分と NOX 成分の合計値であることから、式 5 と式 7 を併せた式 8 が AOC を求める式となった。式 8 による計算値と実測値の関係は、式 6 に示すように相関係数 0.777 と有意な相関関係となった。また、先の全国調査で測定した AOC、DOC、シュウ酸の結果を用い、AOC 実測値と計算値を比較した結果は図 16 に示すように、実測値と計算値は相関がなかったが、他と比べてかけ離れた試料 C の 2 つを除くと、図 17 に示すように、実測値と計算値は相関係数 0.774 の回帰直線が示された。

## E. 結論

### 1. 有機汚染物質

- ・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。
- ・原水の塩素処理によって 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モニターイオンが確認された。

### 2. 多環芳香族炭化水素

- ・フルオランテン 0.03  $\mu\text{g/l}$ 、ベンゾ(a)ピレン 0.03  $\mu\text{g/l}$ 、ベンゾ(b)フルオランテン 0.01  $\mu\text{g/l}$ 、ベンゾ(k)フルオランテン 0.03  $\mu\text{g/l}$ 、ベンゾ(ghi)ペリレン 0.03  $\mu\text{g/l}$ 、インドノ(1,2,3-cd)ピレン 0.03  $\mu\text{g/l}$  測定が可能であると考えられた。
- ・各水道事業体における水道原水および浄水中の存在は定量下限値を 0.01  $\mu\text{g/l}$  程度とした場合、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かった。
- ・各浄水工程における多環芳香族炭化水素の濃度推移を懸濁態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になった。
- ・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。
- ・発ガン性リスクは、消毒副生成物の  $10^{-1}$  オーダーと比較すると 3 オーダー以上低かった。

### 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。その結果、臭気の表現ではジェオスミンでは、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%と類似物質と表現したのも含めると 80%以上が正解した。
- ・ 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。
- ・ 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。
- ・ 各化合物における臭気の閾値は、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

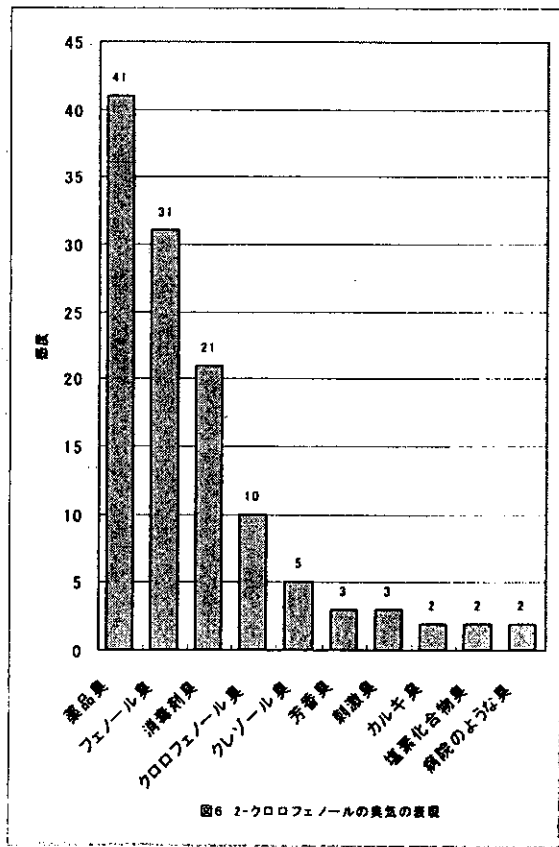
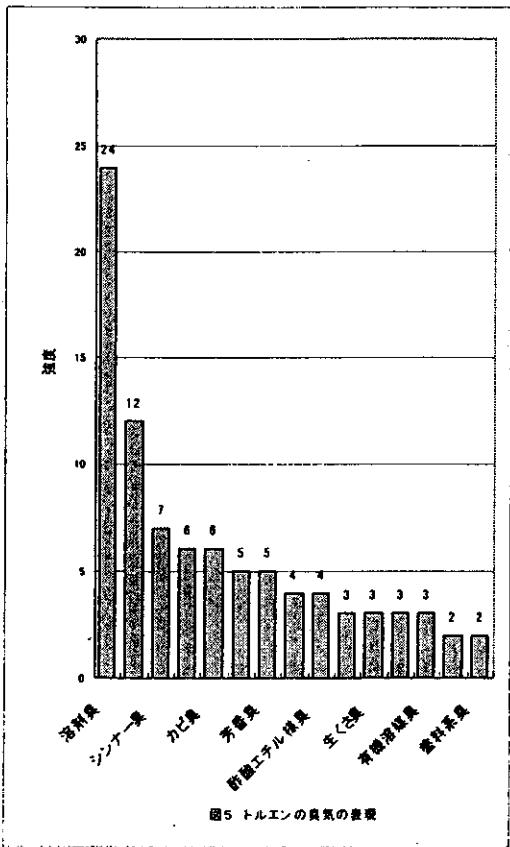
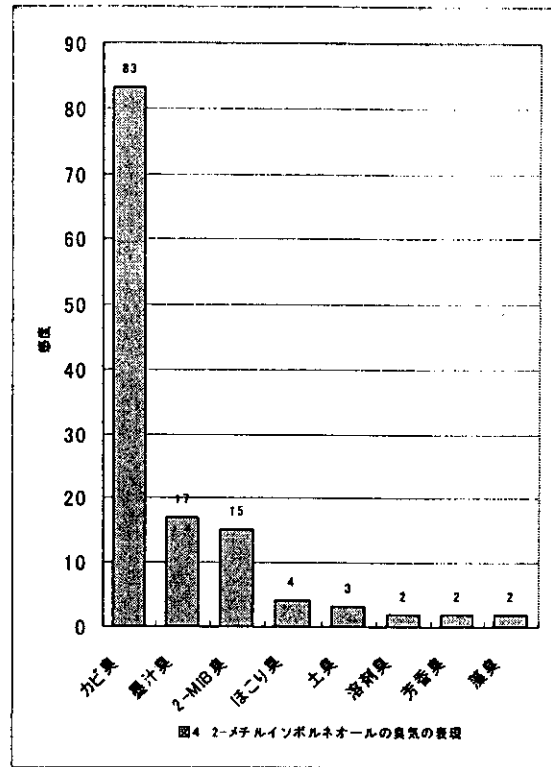
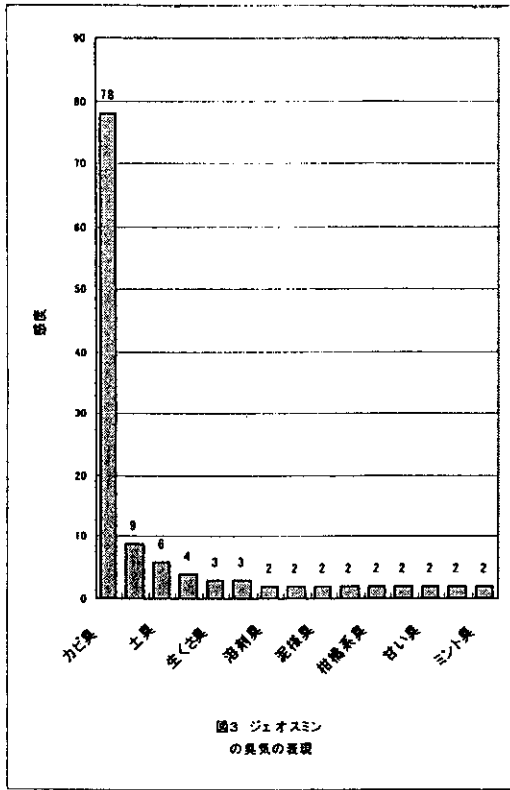
- ・ 有機物指標  $\text{KMnO}_4$  消費量の代替指標は  $\text{KMnO}_4$  消費量は、水中に存在する有機炭素化合物の被酸化性によって変動した。
- ・ 水中の有機物の指標には、TOC が精度、感度のいずれにおいても最も有効であった。
- ・  $\text{KMnO}_4$  消費量と TOC との相関性は、同一水源では良好な相関関係が認められた。
- ・ 水域や水系が異なった場合の水域間における  $\text{KMnO}_4$  消費量と TOC との相関性は、相関性は良好ではなかった。
- ・ 環境水における  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  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  $\text{KMnO}_4$  消費量と TOC との回帰式の調査から、TOC は  $\text{KMnO}_4$  消費量の約 1/3 程度の 3~4mg/l であった。
- ・ 水道原水および浄水における全国調査から全検体では  $Y=0.31x+0.57$ 、 $R^2=0.735$ 、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。
- ・ 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、 $\text{KMnO}_4$  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。
- ・ 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。

## F. 研究発表

特になし



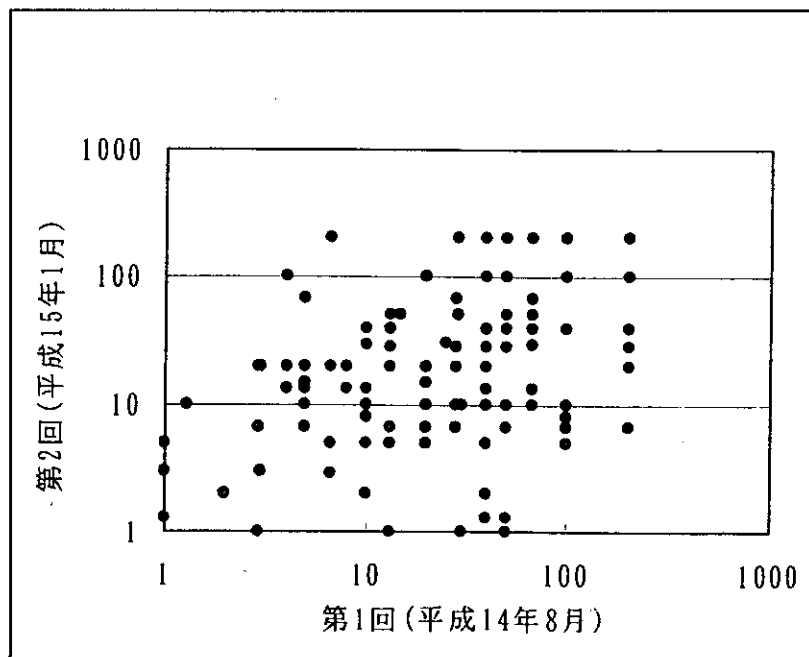
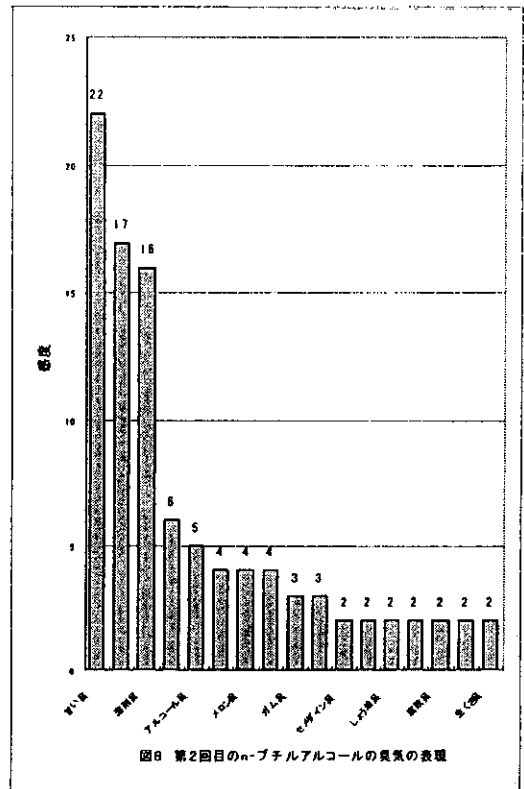
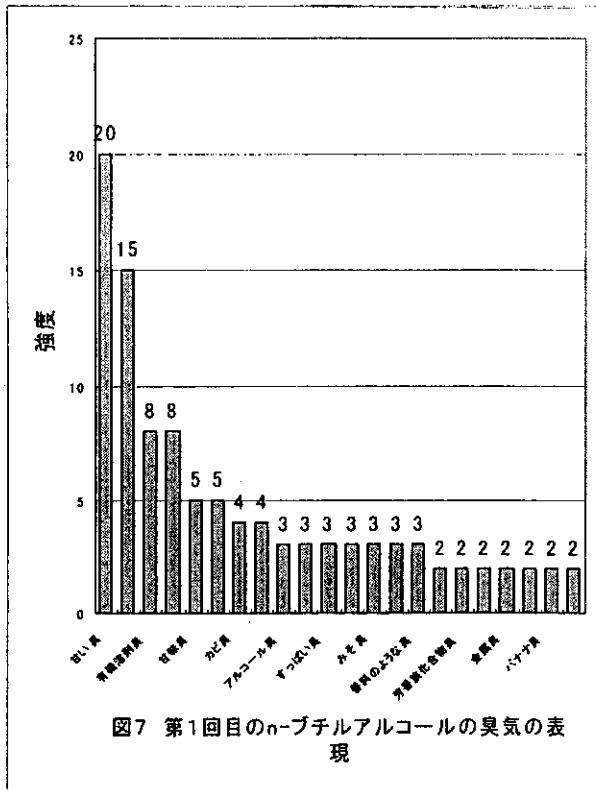


図10 同一人による2回の臭気濃度測定における相関性

表 7. AOC と各項目の相関関係

	BDOC	DOC	UV260	KMnO4	蟻酸
相関係数 (R)	-0.041	0.238	0.148	0.357	0.33
有意確率 (P)	0.881	0.246	0.431	0.0907	0.296

	シュウ酸	酢酸	低分子有機酸	GB	HPC
相関係数 (R)	0.783	-0.238	0.656	-0.149	0.117
有意確率 (P)	0.000038	0.7	0.00111	0.534	0.517

表 8. AOC と関連項目の相関式

式 1 : P17 成分の AOC(mg/L) = 0.0514 × DOC(mg/L) - 0.0380
式 2 : P17 成分の AOC(mg/L) = 1.60 × UV260(cm) - 0.0384
式 3 : P17 成分の AOC(mg/L) = 0.0135 × KMnO4(mg/L) - 0.00449
式 4 : NOX 成分の AOC(mg/L) = 1.17 × 蟻酸(mg/L) + 0.0224
式 5 : NOX 成分の AOC(mg/L) = 0.698 × シュウ酸(mg/L) + 0.0248
式 6 : NOX 成分の AOC(mg/L) = 3.04 × 酢酸(mg/L) + 0.0314
式 7 : P17 成分の AOC(mg/L) = 0.0101 × 8.55 <sup>DOC(mg/L)</sup>
式 8 : AOC(mg/L) = 0.0101 × 8.55 <sup>DOC(mg/L)</sup> + 0.698 × シュウ酸(mg/L) + 0.0248

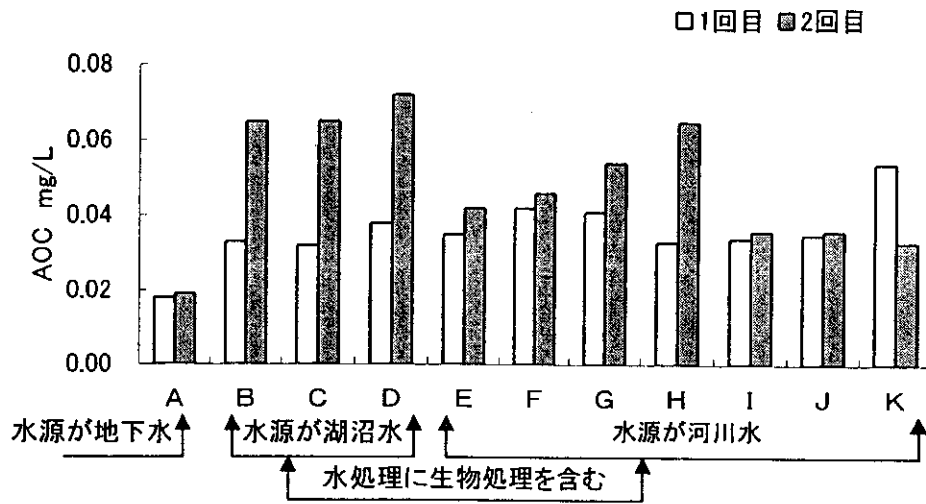


図 15. AOC 測定結果

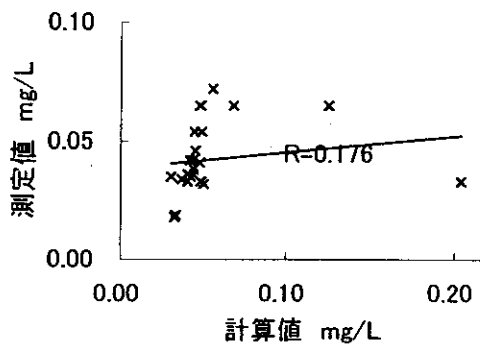


図 16. 全国調査の DOC とシュウ酸を用いた AOC 計算値と AOC 実測値の関係

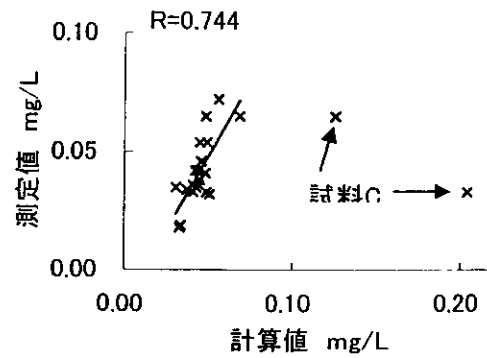


図 17. 全国調査の DOC とシュウ酸を用いた AOC 計算値と AOC 実測値の関係(その 2)

## 1. 有機汚染物質

### 研究要旨

水道水及び水道原水における実態が明確でない化合物の定量下限値の設定と存在状況を検討した。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者の検査機関では測定が可能であると考えられた。3市の4水道原水において時間と共に、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と考えられるモニターイオンが確認された。

### A. 研究目的

我が国における水道水源では、種々の行政的施策の充実によって水質の改善がなされてきた。しかしながら、各種工業で利用される化学物質は年々その種類と量の変動し、行政的施策が追従するのは困難な状況となっていることには間違いない。このような状況から、水道水源での健康影響上、問題となる化学物質について常時把握しておくことは極めて重要な問題である。このため、有機汚染物質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。

### B. 研究方法

有機汚染物質として、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下限値の算出を実施した。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観察した。

### C. 研究結果および考察

#### 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、各水道事業者における定量下限値を検討したところ、表1および図1のようであった。これらの試験結果から、CV=10%以下においては塩化ビニルでは 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者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

事業体名	塩化ビニル	エピクロヒドリン	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

## 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、表2のようであった。これらからも明らかのように、1原水を除きそれぞれの化合物は不検出であった。

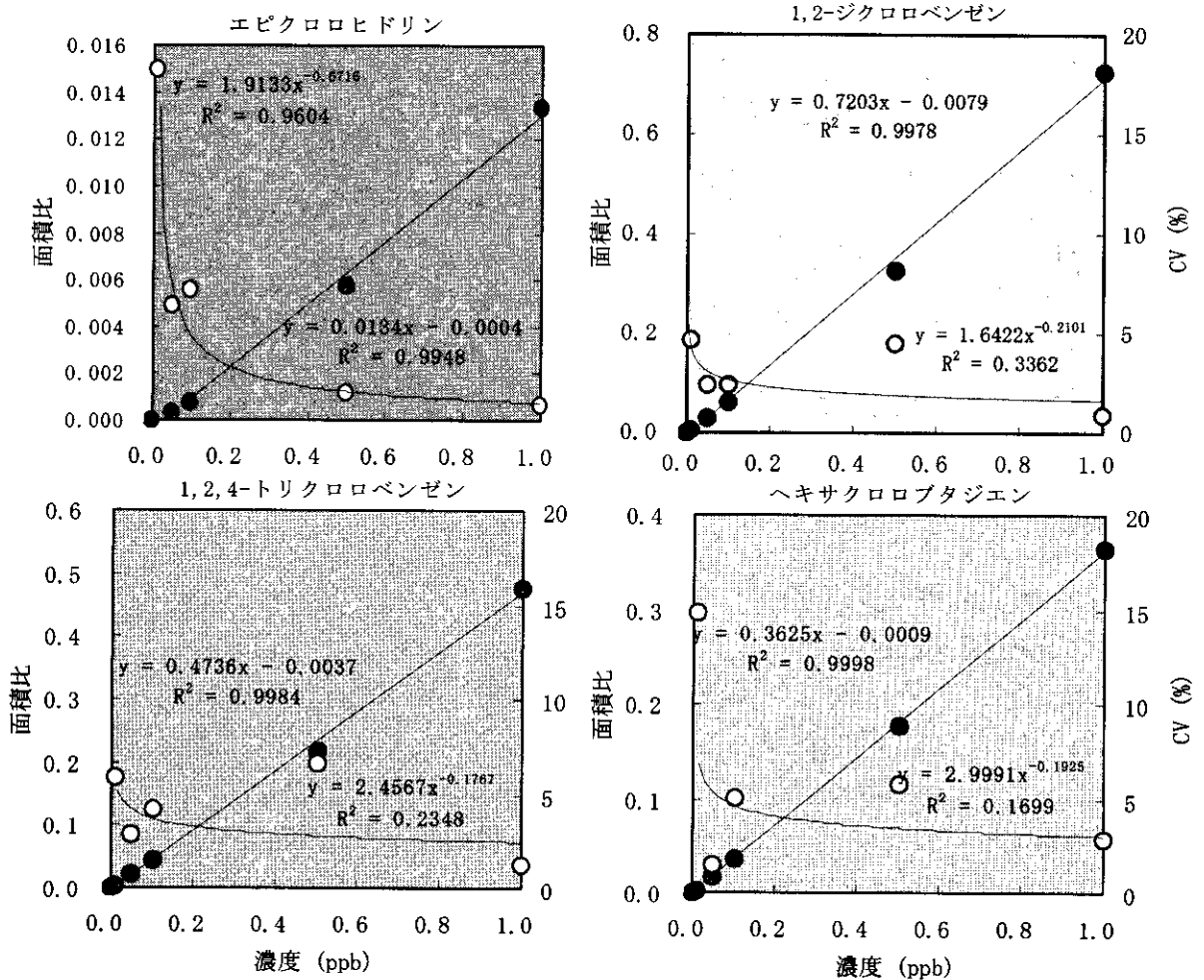


図1 揮発性有機汚染物質の定量下限値の検討

表2 水道水及び浄水中の存在状況 (μg/l)

事業体名	塩化ビニル	エヒクロピリン	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
OS-S-1 (原水)	-	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
OS-S-2 (原水)	-	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
OS-S-3 (原水)	-	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
OS-S-4 (原水)	-	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
OS-S-5 (原水)	-	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
OS-S-6 (原水)	-	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
OS-S-1 (浄水)	-	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
OS-S-2 (浄水)	-	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
OS-S-3 (浄水)	-	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
OS-S-4 (浄水)	-	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
OS-S-5 (浄水)	-	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
OS-S-6 (浄水)	-	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
HA-1 (原水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
HA-2 (原水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
HA-3 (原水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
HA-4 (原水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
HA-5 (原水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
HA-6 (原水)	<0.1	<0.5	<0.01	0.03	<0.03
HA-1 (浄水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
HA-2 (浄水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
HA-3 (浄水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
HA-4 (浄水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
HA-5 (浄水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
HA-6 (浄水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
OS-H-1 (原水)	0	0	0	<0.1	0
OS-H-2 (原水)	0	0	0	<0.1	0
OS-H-3 (原水)	0	0	0	<0.1	0
OS-H-1 (浄水)	0	0	0	<0.1	0
OS-H-2 (浄水)	0	0	0	<0.1	0
OS-H-3 (浄水)	0	0	0	<0.1	0
KO-1 (原水)	<0.03	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
KO-2 (原水)	<0.03	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
KO-3 (原水)	<0.03	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
KO-4 (原水)	<0.03	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
KO-5 (原水)	<0.03	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
KO-6 (原水)	<0.03	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
KO-7 (原水)	<0.03	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
KO-1 (浄水)	<0.03	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
KO-2 (浄水)	<0.03	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
KO-3 (浄水)	<0.03	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
KO-4 (浄水)	<0.03	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
KO-5 (浄水)	<0.03	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
KO-6 (浄水)	<0.03	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
KO-7 (浄水)	<0.03	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
SA-1 (原水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
SA-2 (原水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
SA-3 (原水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
SA-4 (原水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
SA-5 (原水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
SA-6 (原水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
SA-1 (浄水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
SA-2 (浄水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
SA-3 (浄水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
SA-4 (浄水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
SA-5 (浄水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03
SA-6 (浄水)	<0.1	<0.5	<0.01	<0.03	<0.03

### 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、塩化ビニルが生成している可能性を昨年度 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検討した。その結果、表3に示すように3市の4水道原水において時間と共に、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塩化ビニルを確認することはできなかった。以上のことから、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。

表3 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	F1原水	F2原水	I原水
	0	VCM				<0.1
	0	Cl <sub>2</sub>				10
20℃	24	VCM	0.18	0.05	0.05	0.17
		Cl <sub>2</sub>	3.3	0.45	1	2.6
	48	VCM	0.24	0.06	0.07	0.39(40hr)
		Cl <sub>2</sub>	2.9	0.03	0.79	4.2(40hr)
40℃	24	VCM	0.78	0.12	0.1	
		Cl <sub>2</sub>	2.2	20	0.07	
	48	VCM	0.97	0.13	0.1	
		Cl <sub>2</sub>	1.9	9.4	0.03	

### D. 結論

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。

3市の4水道原水において時間と共に、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と考えられるモニターイオンが確認された。

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の存在状況を調査したところ、1原水を除きそれぞれの化合物は不検出であった。

## 2. 多環芳香族炭化水素

### 研究要旨

多環芳香族炭化水素化合物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。定量下限はフルオランテン 0.03  $\mu\text{g/l}$ 、ベンゾ(a)ピレン 0.03  $\mu\text{g/l}$ 、ベンゾ(b)フルオランテン 0.01  $\mu\text{g/l}$ 、ベンゾ(k)フルオランテン 0.03  $\mu\text{g/l}$ 、ベンゾ(ghi)ペリレン 0.03  $\mu\text{g/l}$ 、インデノ(1,2,3-cd)ピレン 0.03  $\mu\text{g/l}$  であった。また原水定量下限値を 0.01  $\mu\text{g/l}$  とした場合、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。原水に存在する多環芳香族炭化水素は懸濁態と溶存態で存在し、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。水道原水中に存在する多環芳香族炭化水素は塩素処理によって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。

### A. 研究目的

水道水源における有機物汚染は、行政施策の徹底によって有効に機能している。しかしながら、多環芳香族炭化水素やダイオキシン類などに代表される難分解性の非意図的に生成する化学物質は、高度な廃棄処理技術が開発されてもなお、自然環境中には多く存在したり、発生源対策が遅延し、自然環境から減少していく過程を明確に認識するには至っていない。このような状況から、多環芳香族炭素化合物類では、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。

### B. 研究方法

多環芳香族炭化水素化合物は、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。これらの化合物は、国立医薬品食品衛生研究所で同濃度の溶液を調整し、各水道事業体に配布した。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、原水中および浄水処理過程の水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。

浄水処理過程では原水、沈殿水、ろ過水および浄水について溶存態と懸濁態に分けて検討した。なお懸濁態は[ng/g-SS]と[ng/l-検水]の2種類の単位で示したが、両者は次の関係がある。

$$A[\text{ng/l-検水}] = B[\text{ng/g-SS}] \times \text{SS重量}[\text{g-SS/l}]$$

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ゾ(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。測定

は、固相抽出ーガスクロマトグラフ/質量分析法により、浄水を 500ml 抽出・濃縮試料 (500 倍) を標準品が市販されていないため塩素化体として予想される測定質量数のイオンシグナルが見られるか否かを測定することとした。なお、1 塩素化体は、塩素が付加しない親化合物のリテンションタイムの約 2 倍の時間に検出され、2 塩素化体は 1 塩素化体の約 2 倍の時間に検出される (別紙クロマトグラム参照;ベンゾ(a)ピレンの場合のクロマトグラム)。

測定質量数 (一塩素化体予想)

フルオランテン,	2 3 6	, 1 3 5
ベンゾ(a)ピレン,	2 8 6	, 1 6 0
ベンゾ(b)フルオランテン	2 8 6	, 1 6 0
ベンゾ(k)フルオランテン,	2 8 6	, 1 6 0
ベンゾ(g,h,i)ペリレン,	2 8 6	, 1 6 0
インデノ (1,2,3-cd) ピレン)	2 8 6	, 1 6 0

### C. 研究結果および考察

#### 1. 定量性の検討

##### (1) 検量線と回収率

各 PAHs の検量線結果(20~100  $\mu$ g/l・ヘキサ:検水とした 1~6mg/l)を図 1 に示す。二次曲線に近似した非常に高い相関係数を示し、良好な検量線が得られた。また、純水 2l に各 PAHs 標準混合溶液 100  $\mu$ g/l・アセトンを 1ml 添加して、回収試験を行ったが、各 PAHs とともに回収率はほぼ 100%となった(表 1)。なお、懸濁態 PAHs については回収率を求めている(100%と考えた)。

表 1 溶存態 PAHs の回収率

物質名	回収率[%]
フルオランテン[FA]	102.1
ベンゾ(b)フルオランテン[BbFA]	104.2
ベンゾ(k)フルオランテン[BkFA]	100.2
ベンゾ(a)ピレン[BaP]	103.4
ベンゾ(ghi)ペリレン[BghiP]	115.9
インデノ(1,2,3-cd)ピレン[IP]	103.8

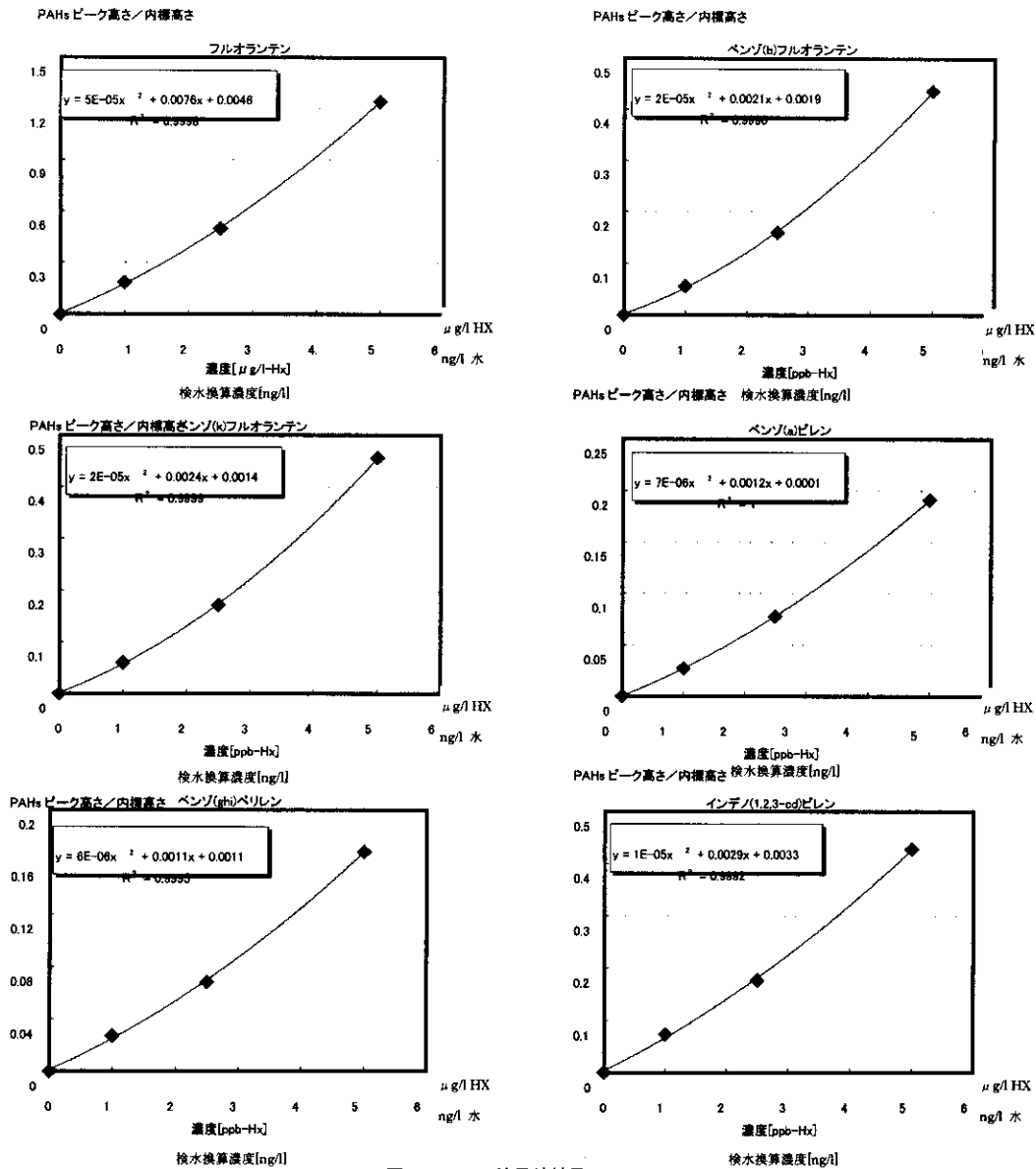


図1 PAHsの検量線結果

## (2) 定量下限値の検討

今回対象としたフルオランテン(FA)、ベンゾ(a)ピレン(BaP)、ベンゾ(b)フルオランテン B(b)FA、ベンゾ(k)フルオランテン(B(k)FA)、ベンゾ(ghi)ペリレン(B(ghi)P)、インデノ(1,2,3-cd)ピレン(I(1,2,3-cd)P)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2のようであった。WHOにおける飲料水水質ガイドラインでは0.7 $\mu$ lを設定している。これらの試験結果から、各化合物共に0.01 $\mu$ g/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十分測定が可能であ

ると考えられた。

表 2 各水道事業体における定量下限値(ug/l)

事業体名	FA	B(a)P	B(b)FA	B(k)FA	B(ghi)P	I(1,2,3-cd)P
OF	0.004	0.01	0.05	0.05	0.1	0.02
SA	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
KA	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
IB	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
HI	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

## 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、表 3 のようであった。これからも明らかのように、原水定量下限値を 0.01  $\mu\text{g/l}$  程度と設定した場合は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。したがって、定量下限をさらに低く設定した分析条件が可能であれば、0.01  $\mu\text{g/l}$  以下の濃度では存在している可能性が高いと示唆された。

表 3 水道原水および浄水中の多環芳香族炭化水素の存在状況( $\mu\text{g/l}$ )

事業体名	FA	B(a)P	B(b)FA	B(k)FA	B(ghi)P	I(1,2,3-cd)P
KA1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
KA2	0.000	0.004	0.002	0.000	0.000	0.000
IB	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
SA	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

## 3. 浄水処理過程における多環芳香族炭化水素の挙動

### (1) 浄水処理工程における PAHs の検出状況

浄水処理工程における PAHs の挙動を検討するため、さらに低濃度測定各件を設定して調査した結果を表 4 に示す。水道事業体における原水では、溶存態で少なくとも 3 物質、懸濁態で 5 物質のピークが ng オーダーで認められた。ベンゾフルオランテンについては測定時、分離が難しく、B(b)F と B(k)F のどちらか一方が、あるいは両方が検出されたのか判定できなかった。溶存態濃度は WHO の PAHs 情報(オーストリア、ポーランドの地下水データ: FA3.5~21ng/l, BbFA0.2~29ng/l, BkFA0.2~48ng/l, BaP0.1~21ng/l, BghiP0.3~51ng/l, IP0.7~57ng/l)と比べると、検出物質は同レベルであった。また、懸濁態濃度は環境省の底質調査結果(平成 12 年度全国 17 地点、BaP のみ 2.4~2300ng/g-dry)と比べると BaP は検出濃度範囲内となった。浄水処理過程での挙動を検討すると沈殿水では、原水同様に多くの PAHs が検出されたが、溶存態、懸濁態ともに 20~50%程度減少した。ろ過水ではさらに減少し、FA のみの検出となった。また、浄水においても溶存態が少なくとも 3

表4 浄水工程におけるPAHs

	原水PAHs		沈殿水PAHs		ろ過水PAHs		浄水PAHs	
	溶存態 [ng/l-検水]	懸濁態 [ng/g-SS] [ng/l-検水]	溶存態 [ng/l-検水]	懸濁態 [ng/g-SS] [ng/l-検水]	溶存態 [ng/l-検水]	懸濁態 [ng/g-SS] [ng/l-検水]	溶存態 [ng/l-検水]	懸濁態 [ng/g-SS] [ng/l-検水]
フルオランテン[FA]	3.01	314	2.48	200	2.53	*3	2.73	*3
ベンゾ(b)フルオランテン[BbFA]	0.920 <sup>*1</sup>	351 <sup>*1</sup>	0.659 <sup>*1</sup>	230 <sup>*1</sup>	<0.284	*3	0.625 <sup>*1</sup>	*3
ベンゾ(k)フルオランテン[BkFA]	0.730 <sup>*1</sup>	302 <sup>*1</sup>	0.496 <sup>*1</sup>	189 <sup>*1</sup>	<0.264	*3	0.465 <sup>*1</sup>	*3
ベンゾ(a)ピレン[BaP]	<0.875	198	<0.875	<161	<0.875	*3	<0.875	*3
ベンゾ(ghi)ペリレン[BghiP]	<0.465	362	<0.465	181	<0.465	*3	<0.465	*3
インデン(1,2,3-cd)ピレン[IP]	0.710 <sup>*2</sup>	245	<0.257	183	<0.257	*3	0.658 <sup>*2</sup>	*3

\*1 ベンゾ(b)フルオランテンとベンゾ(k)フルオランテンの保持時間が近いために検出されたピークがどちらであるか判定できなかった。

ここでは、得られたピーク高さが各物質のどの程度の値になるかを算出し、示した。

\*2 検出下限値より小さいピークが認められたので、検量線に照らし合わせて値を算出した。

\*3 ろ過水と浄水はSSが低く、測定不能であったために算出できなかった。



物質が、懸濁態で FA が検出された。溶存態濃度は WHO の PAHs 情報(ノルウェー、スイスの浄水データ : FA0.58~3400ng/l、BbFA0.05~0.6ng/l、BkFA0.02~0.9ng/l、BaP0.04~1.0ng/l、BghiP0.4~1.1ng/l、IP0.4~1.2ng/l)と比べると、検出物質はほぼ同程度の濃度範囲であった。なお、浄水中の PAHs がろ過水より種類、量ともに若干多くなったのは、原水等すべてのサンプルを同時に採取しているため、採取した水が同じ時点の水でないことおよび分析精度が高くないレベルで濃度値を算出しているため誤差の要因を含んでいることによるものと考えた。

### (2) 原水中の PAHs の懸濁態/溶存態分配係数

図2に原水における各PAHsのKow(n-オクタール/水分配係数)と懸濁物質中濃度と水中濃度の比(以下、Kss)の関係を示す。Kssとは表4の懸濁態[ng/g-SS]の値を溶存態[ng/l-検水]の値で除して1000倍したものである。なお、B(a)P、B(ghi)Pでは、溶存態濃度は検出下限値未満であったが、参考までに検出下限値を代入してKssを求めてみたところKowが増加するにつれてKssは増加する結果が観察された。

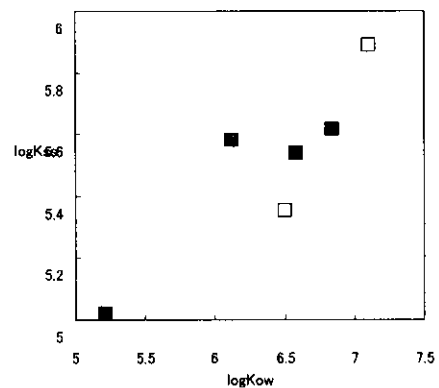


図2 logKowとlogKssの関係

### (3) 浄水処理工程における PAHs の推移

図3にフルオランテン(FA)を例として各浄水工程における濃度推移を示す。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。

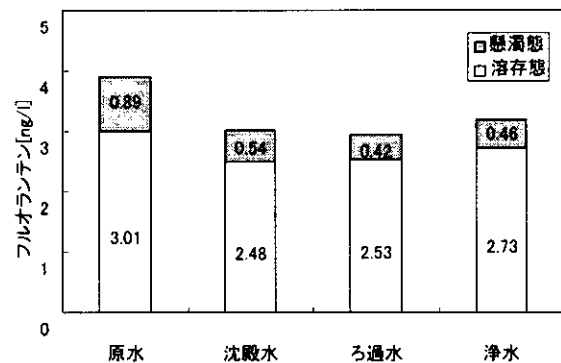


図3 浄水工程におけるフルオランテンの濃度推移

## 4. 多環芳香族炭化水素の塩素処理による塩素化物の生成の可能性

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がある。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4に示すように水道原水において相当する保持

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。

## 5. 毒性評価

表 5 に各 PAHs の動物、人に関する発ガン性評価をまとめた。今回、取り上げた PAHs は発ガン性がある可能性が高いとされている。B(a)P は IARC 評価で 2A(probably carcinogenic to humans)、B(b)FA、B(k)FA は 2B(possibly carcinogenic to humans)、FA、BghiP は 3(not classifiable as to human carcinogenicity)である。B(a)P と FA の発ガン性比較係数を比べると 3 オーダー差がある。

WHO 飲料水ガイドラインにおいてガイドライン値があるのは B(a)p のみで  $0.7 \mu\text{g/l}$  ( $10^{-5}$  リスク)が設定されている。これに基づいて本調査の浄水における PAHs の相対健康リスク ( $10^{-6}$  リスク)を算出してみた((懸濁態濃度+溶存態濃度)/(ガイドライン値/ $10 \times$  表 5 の発ガン性比較係数))。その結果、FA は  $4.6 \times 10^{-5}$ 、B(b)FA あるいは B(k)FA は  $10^{-4}$  程度、IP も  $10^{-4}$  程度となり、消毒副生成物の  $10^{-1}$  オーダーと比較すると 3 オーダー以上低くなった。

表5 PAHsの発がん性評価

	IARC	WHO	発がん性比較係数
フルオランテン[FA]	3	positive	0.001
ベンゾ(b)フルオランテン[BbFA]	2B	positive	0.1
ベンゾ(k)フルオランテン[BkFA]	2B	positive	0.1
ベンゾ(a)ピレン[BaP]	2A	positive	1
ベンゾ(ghi)ペリレン[BghiP]	3	negative	0.01
インデノ(1,2,3-cd)ピレン[IP]	-	positive	0.1

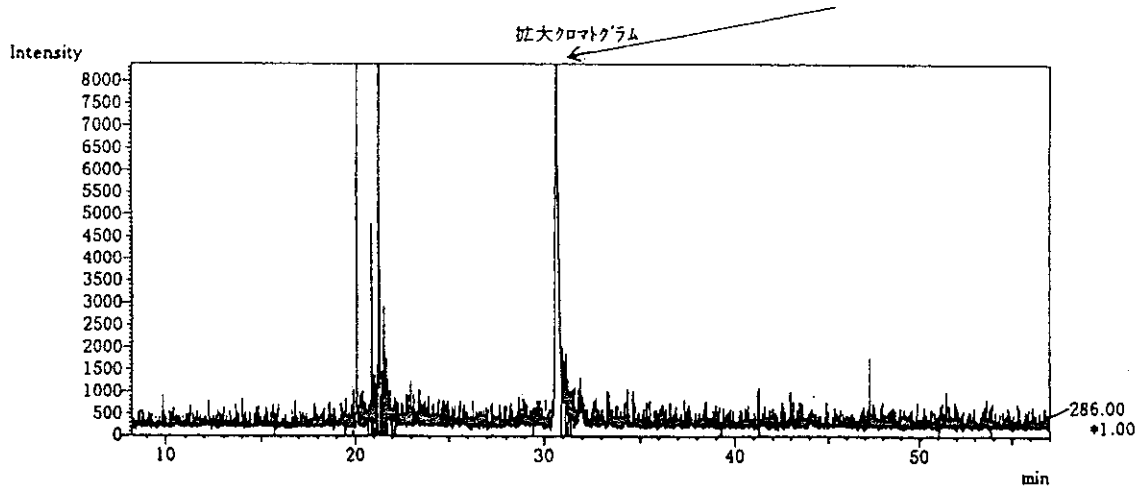
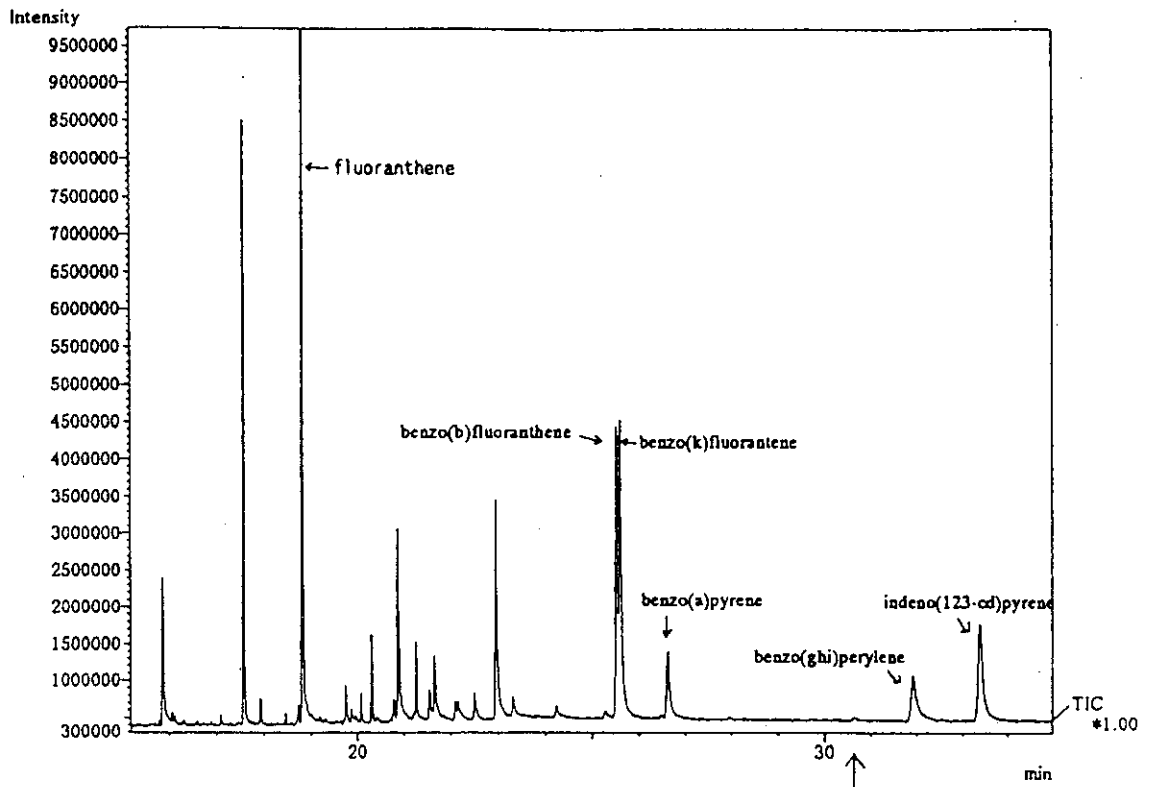
## D. 結論

多環芳香族炭化水素化合物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。フルオランテン  $0.03 \mu\text{g/l}$ 、ベンゾ(a)ピレン  $0.03 \mu\text{g/l}$ 、ベンゾ(b)フルオランテン  $0.01 \mu\text{g/l}$ 、ベンゾ(k)フルオランテン  $0.03 \mu\text{g/l}$ 、ベンゾ(ghi)ペリレン  $0.03 \mu\text{g/l}$ 、インデノ(1,2,3-cd)ピレン  $0.03 \mu\text{g/l}$  を定量下限とし、また原水定量下限値を  $0.01 \mu\text{g/l}$  程度と設定した場合は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。

浄水工程における懸濁態では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。

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。

発ガン性リスクは、FA は  $4.6 \times 10^{-5}$ 、B(b)FA あるいは B(k)FA は  $10^{-4}$  程度、IP も  $10^{-4}$  程度となり、消毒副生成物の  $10^{-1}$  オーダーと比較すると 3 オーダー以上低くなった。



スペクトル

#:1 保持時間:30.617(スキャン#:2715)  
 ピーク数:158 ベースピーク:286.10(6107)  
 スペクトル:Single 30.617(2715)  
 バックグラウンド:Peak Start 31.000(2761)

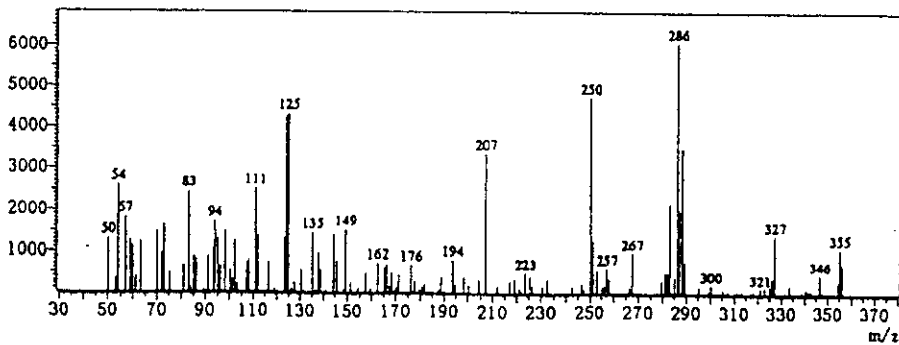


図4 PAHs と塩素との反応物の GC/MS クロマトグラム・マススペクトラム

### 3. 臭気物質とその閾値

#### 研究要旨

代表的な 5 臭気化合物について 150 名に及ぶパネラーによって、臭気の実現とその閾値について検討した。臭気の実現ではジェオスミンでは、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%と極めてその実現が一致していることが認められた。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。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、ほぼ半数が同様の実現となった。しかしながら、臭気の実現は、いずれの化合物においてもパネラーにおける特徴はみられず、200 倍以上の閾値の差が認められ、条件によっては 1000 倍以上のもの開きがあることが考えられた。

#### A. 研究目的

水道水質としての臭気は、健康影響にはほとんど関わりがないものの、水質を端的に表す最も明快な評価指標である。しかしながら、水道水中に存在する臭気物質は、昨年度報告したように、藻類産生臭気物質、臭気性有機汚染物質および塩素処理などによって生成する消毒副生成物など約 100 種に及ぶ化合物が確認されている。そこで今年度は、これらの内、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、臭気の実現とその閾値について検討した。

#### B. 研究方法

1. 標準臭気化合物の作成と配布：ジェオスミン、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、n-ブチルアルコールの 5 標準モデル化合物を閾値が算出可能な程度に希釈したアンプルを水道事業体 12 機関に配布した。
2. パネラーによる臭気強度の作成：各水道事業体では、調製者が配布アンプルをいったん所定の濃度水溶液をし、これを 1, 2, 5, 10, 50, 100, 200ml ずつ段階的に共栓三角フラスコに取り、それぞれに無臭水を加えて 200ml に調整した。また、水道事業体では約 10 名のパネラーを準備した。段階的調整した溶液の入った共栓三角フラスコを 50℃に暖め、開栓して臭気を嗅ぐ直前に激しく振倒して開栓と同時にパネラーに臭気を嗅がせた。一人が臭気を嗅いだ後は 5 分間 50℃の恒温槽に浸し、再度次のパネラーに臭気を嗅がせた。なお、パネラー同士は試験操作を観察されないように融離すると共に、試験中接触するのを避けさせた。試験結果は、別紙に示した報告書に記載した。具体的な臭気測定の手順は別紙に示した案内の要領に従って実施した。

#### C. 研究結果及び考察

##### 1. 臭気の実現

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-イソボルネオールの 2 化合物、有機汚染物質としてトルエン、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 1～6 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