

今回の水道水質基準の改定では測定可能な農薬として第一群、すなわち 101 農薬が示されたが、第二群、第三群の中から 34 種類の農薬が LC/MS によって測定可能と考えられた。これらを対象に環境試料への適用を目指して前処理方法の検討、MSの測定条件の確認、LCにおける分離条件の検討、定量下限値の把握、固相抽出法を用いる場合の抽出及び溶出条件の検討、添加回収試験の検討などから、水道水源及び水道水に対応した多成分一斉分析法の確立を試みた。34 種類の農薬は測定条件の最適化を図るために、最適イオン化電圧によって 2 群(A群, B群)に分類し、それぞれを Negative グループ、Positive グループに分けた。固相抽出の固相としては PS-2 と AC-2 を、溶出溶媒としてはアセトン、酢酸エチル、アセトニトリルを検討とした。その結果、農薬を濃縮した固相からの溶媒抽出条件について更に検討の必要がある農薬が多いが、現段階ではA群の Negative グループ(8 物質)に関して水道水中の多成分一斉分析が可能となった。

また、環境技術協会の協力により、第二群、第三群農薬について LC/MS 法について既存のアプリケーションデータの収集とデータがない農薬についてはイオン化法についての基礎的な検討を行った。LC/MS により分析できる可能性が高いと考えられる 48 種の農薬について既存のアプリケーションデータの収集と LC/MS における基礎的な検討を行った結果、26 種の農薬については食品等を対象とした LC/MS もしくは LC/MS-MS によるアプリケーションデータが得られ、今後の検討によって LC/MS による新しい分析法の開発の可能性が示された。また、アプリケーションデータが存在しない 18 種(うち 3 種は光学異性体)の農薬について LC/MS による基礎的な検討を行ったところ、いずれの農薬も ESI 法でのイオン化が確認され、かつ良好な検量線も得られたことから、今後、定量下限値を考慮した上での前処理法を検討することで、水道水源に対応した一斉分析法の可能性が示された。これらの情報量は多数あることから、今後 CD-RM で提出することとした。

塩素処理による農薬の分解性の検討

浄水場の処理工程では原水中に含まれる農薬の一部が塩素処理で分解されるため、浄水の農薬監視プライオリティーリストには塩素分解の影響を考慮する必要がある。一定の塩素反応条件で農薬監視プライオリティーリスト上位の農薬を処理し、塩素分解性を比較した。その結果塩素分解性が低い農薬にはエディフェンホス(EDDP)、クロルタロニル(TPN)、ジクロロボス(DDVP)、ピロキロン、フサライド、ベンタゾン等が、逆に EPN、アシラム、イソキサチオン、イソプロチオラン、エスプロカルブ、キナルホス、ダイアジノン、チウラム(TMTD)、ピペロホス、フェントロチオン、プロチオホス等は塩素分解性が高い農薬であった。

モデル地域に農薬動態調査に関する検討

茨城県南部桜川流域を対象としモデル地域に、茨城県における出荷量を考慮し水田用除草剤を対象に動態調査を行った。2003 農薬年度の茨城県における水田除草剤の出荷量の上位 5 剤は、1. ダイムロン、2. エスプロカルブ、3. メフェナセット、4. モリネート、5. プレチラクロールであり、これら 5 剤の近年の出荷量の変動は小さく、定期モニタリングにおいてもこれらの除草剤の河川中濃度はこの 3 年間であまり変動していない結果となった。しかし、水田用除草剤であるジメピペレートは農薬要覧のデータでは平年並みの出荷量を示しているにもかかわらず、過去 2 年間にわたり桜川で検出されたが、本年度は不検出であった。

簡易なモデルを用いた河川水中農薬最高濃度の推計と水道への影響度評価

水田土壌への吸着を考慮して Fugacity モデルを用いて田面水中での最大濃度と実測濃度を比較した結果、モリネートで実測値が高い場合があるが、概ね安全側で田面水中での最大濃度を予測できた。実際には、散布された水田土壌を用いた土壌吸着定数の実測や土壌有機物含量の実測値等を用いれば、より正確な田面水中の濃度予測が可能と考えられるが、土壌吸着のみを考慮した簡単なモデルで、田面水中の最高濃度予測が可能であった。

エスプロカルブ、ブタクロール、プレチラクロール、メフェナセットの 4 種類の農薬を用いて、使用量から算定した河川水中の最大濃度と実測最大濃度を比較した。予測濃度は実測濃度

より高くなったが最大で7.8倍であり、簡単な推計にもかかわらずオーダーは一致した。この推計方法は、流域内の水田に一斉に散布され、田面水中が最大濃度になったときに、流域内の流出率は一定であるという、最も高くなる場合を想定しており、推計結果とも一致した。

平成12年農薬年度の水田散布農薬で全国調査の最高濃度が高い50種類、かつADIに対する比の大きい50種類のうち、共通する農薬59種類を対象に都道府県への出荷量が一度に全て散布されると仮定して、各都道府県別に最高濃度を推計した。

また、最高濃度をADIに基づき求めた水道評価値で除した比が1を越えると最高濃度がADIの水道評価値を超えていることとし、水道への影響を評価した。

各都道府県別に推計して最高濃度のADIに基づき求めた水道評価値で除した比が上位5位に入る農薬は計24種類であった。1位となった農薬は、殺虫剤のダイアジノンが11府県と一番多く、ついで殺虫剤のフィプロニルが8県、殺菌剤のプロペナゾールが6県、除草剤のメフェナセットとジメピペレートが5県などであった。この他、殺菌剤のフェリムゾン、ジメチルピホス、除草剤のエスプロカルブ、ピペロホス、ジクワット、殺菌剤のピロキロンが、各都道府県の上位5位までに入った。

D. 考察

農薬の使用実態調査

15年度出荷量の上位にあった農薬は、殺虫剤ではD-D、MEP、アセフェート、ダイアジノン、エチルチオメトン等であり、殺菌剤ではタゾメット、マンゼブ、プロペナゾール等、除草剤ではグリホサートアンモニウム塩、グリホサートイソプロピル、ベンチオカーブ、ダイムロン等であった。殺虫剤では、前年度に比べD-D、マシン油、クロルピクリン、ダイアジノン、MPPの出荷量が増加し、殺菌剤のマンゼブ、タゾメットは前年度に比べ僅か増加傾向にあったが、その他は減少していた。除草剤では、グリホサートアンモニウム塩、ベンチオカーブ、ダイムロンメフェナセット、ベンタゾンが増加していた。

農薬の検出実態

農薬実態調査結果では現行の基準である基

準項目農薬、監視項目農薬、ゴルフ場使用農薬が28農薬と検出農薬数の約半数を占めているものの、これ以外の農薬も多く含まれており、これまでの水道に於ける基準が必ずしも万全でないことが示された。一方、平成16年度より施行される水質管理目標101農薬に該当する農薬は57農薬と大多数を占めており、今回の水道水質基準の改定で対象となる農薬が農薬検出実態を的確に捉えていることが改めて示された。また、今後の測定検討対象農薬群である第二群、第三群に分類される農薬がそれぞれ2農薬検出された。

水道事業体別の農薬検出状況は、原水で最も多くの農薬が検出された事業体は35種、2位が2事業体で31種、3位が26種であり、農薬が不検出であったのは3事業体であった。浄水で最も多種類の農薬が検出された順位は1位が22種、2位17種、3位15種であった。各水道事業体における調査結果に基づき Σ 値を算出すると、水道事業体間で大きく開きがあり、原水では農薬の散布が多い5月～7月及び9月に調査期間中の最高値が0.35を超える事業体が3箇所、2事業体で0.2を超える値であった。一方、浄水においては2事業体で0.1を超えるケースが数回認められたが、おおむね0.05下回る値であった。浄水処理における Σ 値が低い理由としては、農薬検出時に粉末活性炭を注入し対応する事業体が多いことや、また既に高度浄水処理を導入している浄水場もあるため、ほとんどの事業体で浄水における Σ 値の最高値が0.05を下回っていたと考えられる。

活性炭処理で処理効率が低い農薬は、殺菌剤ではIBP、フルトラニル、除草剤ではプロモブチド、プレチラクロール、メフェナセット、ダイムロン、殺虫剤ではBPMC、プロフェジン等であった。

今年度の実態調査結果を踏まえ、 Σ 値を用いた農薬の水質管理指針の運用については、原水で Σ 値が0.3を越えた場合に粉末活性炭注入を行うこととしたケースや、河川流域で使用されている農薬を全て測定していないため、安全率を考慮して、浄水の Σ 値0.1を管理目標値とし、取水原水で検出量の比の総和が目標値の「1/10」を超えた場合に活性炭を注入することとしたケース、また、活性炭注入による低減

化の目標値を原水の Σ 値を1, 浄水の Σ 値0.5に設定するとの考えを示したケースがあった。農薬に関する毒性、物性値等の情報整理とソフトウェアを用いた算出、ならびに農薬監視プライオリティーリストに関する検討

各水道事業体で作成した農薬監視プライオリティーリストの順位と農薬の検出実態結果との関係について検討を行った。検出農薬数が多かった事業体の事例を解析した結果では、検出率とスコア率の間には一定の関係が認められる傾向にはあるが、いくつかの農薬ではスコア率のわりに検出率が低い農薬が存在し、必ずしもスコア率が高い農薬が高い検出頻度を示すとは限らないが、一定の評価値以下の農薬は検出されていないことも明らかとなった。この傾向は他の水道事業体についても同様であった。

農薬監視プライオリティーリストの評価に用いたパラメーターの農薬生産量, Kow, 生分解性の3因子を用いてクラスター結合手法の最長距離法, もしくはワード法により解析した結果, 全国ベースではクラスター分析の手法によらず検出率において各群の特徴は反映されなかったが, 水道事業体ベースで検討すると, 特定のクラスターに検出率が高い群に分類することができ, 今後, 各パラメーターの重み付け等の検討を加えることで, 使用量, 物性情報から検出率の high と予想される農薬群の予測の可能性が示された。

また, 検出された農薬の用途は水稻農薬除草剤が最も多く, 測定を行っても検出されなかった農薬の多くは非水稻農薬であり, 農薬の使用形態が検出実態の重要な要因であると推察された。

農薬の新規分析法の開発と実態調査

新たに開発した四級アンモニウム系農薬とアニオン系解離性有機リン系農薬, ならびに昨年度分析法を確立したが実態調査が実施されていないウレア系農薬について12水道事業体の原水, 浄水に対する検出実態調査を行ない, その結果に基づき検出農薬の Σ 値への寄与率を求め, これらの農薬による水道へのリスクを推定した。

四級アンモニウム系の農薬は毒性が高く, 今回の水質管理目標値が示された農薬の中

でも最も低いクラスに分類される。今回のパラコートの検出平均濃度は Σ 値の2%に相当し, 他の農薬と比べた場合, リスクの高い農薬であることが明らかになった。

アニオン系解離性有機リン系農薬群の毒性は比較的 low, 検出平均濃度の Σ 値はグリホサート:0.47%, ホセチル:0.073%, グリホサート:0.015%であり, 検出最高濃度で見てもグリホシネートが0.82%を示す程度で1%を下回り, 水道におけるリスクは低いと考えられた。しかし, これらの農薬はイオン性であるために活性炭処理によっても十分な除去が見込めないと予想された。これらの農薬原体の使用はここ数年劇的に増加しているため, 処理性を考慮すると, 浄水におけるこれらの農薬の Σ 値への寄与が高くなることも予想される。

ウレア系農薬の検出最大値を用いて算出した Σ 値は, 水道原水ではジウロンが1.53%に相当し, それ以外は0~0.126%に相当していた。また, 浄水ではジウロンは0.28%に相当し, その他の7農薬は0~0.06%に相当していた。ジウロンはいずれの水道事業体でも原水, 浄水からの検出率が高く, かつ検出が継続しやすいことから水道においてリスクが高い農薬と推定された。

塩素処理による農薬の分解性の検討

農薬の塩素分解性を5段階で評価し, 農薬監視プライオリティーリストに加味した結果, 塩素による分解性が低いエディフェンホス(EDDP), クロルタロニル(TPN), ジクロルボス(DDVP), ピロキロン, フサライド, ベンタゾンのスコアが高くなった。塩素処理性を考慮した農薬監視プライオリティーリストの評価はダイムロン, ビフェノックス, メコプロップ, メチルダイムロンのスコア率の上昇が大きく, 逆にEPN, アシユラム, インキサチオン, イソプロチオラン, エスプロカルブ, キナルホス, ダイアジノン, チウラム(TMTD), ピペロホス, フェニトロチオン, プロチオホスのスコア率の減少が大きくなった。また, 塩素処理性を考慮することでプライオリティーが低下する農薬の多くは有機リン系であり, これらの農薬は塩素処理により原体より毒性の高いオキソン体になることが知られていることから, 今回のような原体のみの処理性の評価では十分とは言えず, 今後, 分解生成物を考

慮した評価が必要であることが示された。

モデル地域に農薬動態調査に関する検討

本調査の対象農薬は都道府県レベルの統計に基づき選択したが、流域における農薬検出実態とは必ずしも一致した結果が得られなかった。従って、今後は流域単位における使用農薬情報の入手が農薬検出精度を向上させる最優先課題であると考えられた。

簡易なモデルを用いた河川水中農薬最高濃度の推計と水道への影響度評価

本研究では全国調査で最高濃度が高い 59 種類の農薬に限って推計を行ったが、散布農薬の偏在化を考慮すると、推計していない農薬が上位になる可能性はあった。また、各都道府県の順位は参考にはなるものの、流域が狭くなるほど使用される農薬の種類は少なく最高濃度は高くなると考えられることから、水道原水取水点において考慮すべき農薬の種類は、取水点流域での散布実態を把握する必要がある。

E. 結論

農薬総出荷量は年々減少する傾向にあった。しかしながら、前年度に比べD-D、クロルピクリン、ダイアジノン、MPP、グリホサートアンモニウム塩、ベンチオカーブ、ダイムロン、メフェナセツ、ベンタゾン等の農薬は増加傾向を示しており、農薬実態調査の実施には農薬使用量のトレンドを収集し、参考にすることが必須条件となる。

農薬検出実態調査は、各水道事業体において農薬監視プライオリティーリストを作成し、なるべく農薬の使用時期を考慮して水道水源、水道原水、処理過程、浄水について実施した。その結果、検出濃度レベルは昨年度並みであったが、農薬検出数は大幅に増加し、平成 16 年度より施行される水質管理目標 101 農薬に該当する農薬は検出農薬 64 種類中で 57 農薬とその多数を占め、地域、あるいは流域単位で作成した農薬監視プライオリティーリストの有効性が示された。

今年度実態調査で農薬検出数が最も多かった水道事業体は原水で 35 種類、浄水で 22 種類であった。 Σ 値の最高値は原水で 0.35、浄水で 0.1 であり、ほとんどが浄水で 0.05 以下で

あった。これは農薬散布時期に水道事業体が活性炭注入を行うなど、処理対策導入の効果が現れていたためと考えられる。また、既に Σ 値を用いた農薬の水質管理指針の運用を決定している水道事業体もあり、流域で使用される農薬すべてを測定していないという理由で安全側の管理目標を設定したところが多かった。

今後、農薬監視プライオリティーリストの有効性を更に高めるには、集水域の使用農薬散布の詳細情報や今後の測定検討対象農薬群である第二群、第三群に分類される農薬を考慮したリスト作成を行う必要がある。

ソフトウェアを用いることで EPI Suite では農薬の化学構造から物性値情報を更に多く収集することができ、また、Fugacity モデルでは河川水中の農薬最高濃度の推定から水道に影響度の大きい水田使用農薬を都道府県別に推定することができた。今後はこれらの情報をクラスター分析など新たな手法を用いて解析することで、流域あるいは地域毎の農薬監視プライオリティーの要因の重み付け等が可能になると考えられる。

今回の水道水質基準の改定では農薬出荷量と毒性(ADI)が評価水準以上で、かつ測定可能な農薬として第一群、すなわち 101 農薬が示されたが、二群、三群すなわち測定法が確立していないために対象から外れた農薬も多かった。本研究では水道への影響度の高い、すなわち毒性が高く、かつ水処理の難易度が高い農薬を優先して化学的特性などのグループで分類し、グループ毎に農薬の LC/MS による多成分一斉測定法を確立することができた。

以上の結果、今後は水道事業体が集水域の農薬散布情報等に基づき農薬監視プライオリティーリストを作成した上で測定農薬と測定時期を決定し、水質検査を行うことで、水道水からの農薬暴露リスクの現状把握や浄水場での水質管理の効率化を図れると考えられる。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

E. Ayano, H. Kanazawa, M. Ando and T. Nishimura, Determination and quantitation of ulfonylurea and urea herbicides in water samples using liquid chromatography with an electrospray mass detector. Anal. Chim. Acta, (in press).

E. Ayano, Y. Okada, C. Sakamoto, H. Kanazawa, T. Okano, M. Ando and T. Nishimura. Novel Multi-component analysis of herbicides by high performance liquid chromatography using a column packed with thermosensitive polymers. Analytical Sci., submitted.

相澤貴子；水道利水の視点から見た環境における化学物質の管理,第18回環境工学連合会講演論文集,p.25-32 (2003)

2. 学会発表

Effect of uncertainties of agricultural working schedule and Monte-Carlo evaluation of the model input in basin-scale runoff model analysis of herbicides, Y. Matsui, T. Inoue, T. Matsushita, T. Yamada, M. Yamamoto and Y. Sumigama, Proceedings of IWA 7th International Conference on Diffuse Pollution & Basin Management, Dublin, Ireland, 10, p66-73, (2003).

綾野絵理, 金澤秀子, 西村哲治, 安藤正典; ウレア系農薬8種の水資料からの分離定量法の検討, 第12回環境化学討論会講演要旨集, p.794-795 (2003)新潟.

綾野絵理, 岡田裕司, 坂本千賀子, 金澤秀子, 菊池明彦, 岡野光夫, 西村哲治, 安藤正典; 温度応答性クロマトグラフィーによるスルフォニルウレア系農薬の分析, 日本分析化学会第

52年会講演要旨集, p43 (2003)仙台.

西村哲治, 綾野絵理, 安藤正典: LC/MS 法および GC/MS 法による農薬の一斉分析, 第40回全国衛生化学技術協議会年会講演集, p122-123 (2003)和歌山.

鎌田素之, 相澤貴子, 島崎大, 伊藤誠治, 内田秀明; 水道水源を対象とした LC/MS によるパラコートとジクワットの分析法の開発, 第12回環境化学討論会講演要旨集, p300-301, (2003)新潟.

鎌田素之, 島崎大, 相澤貴子, 伊藤誠治, 内田秀明; LC/MS を用いた水道水源における解離性有機リン系農薬とその分解物の一斉分析法の開発, 第6回水環境学会シンポジウム講演集, pp.74-75 (2003)神戸

相澤貴子, 鎌田素之, 島崎大, 伊藤雅喜; 水道水源における残留農薬の監視プライオリティーに関する研究, 第54回全国水道研究発表会講演集, p618-619 (2003)名古屋.

鎌田素之, 島崎大, 伊藤雅喜, 相澤貴子; 活性炭処理性を考慮した水道における残留農薬の評価, 第54回全国水道研究発表会講演集, p620-621 (2003)名古屋.

H. 知的財産権の出願・登録状況(予定を含む)

1. 特許取得
なし
2. 実用新案登録
なし
3. その他
なし

WHO 飲料水水質ガイドラインの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

— 重金属分科会 —

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 伊藤雅喜 国立保健医療科学院 水道工学部 水道計画室長
分担研究者 国包章一 国立保健医療科学院 水道工学部 部長

研究要旨

アンチモンをNF膜で処理する際の実験効率を高めるため、小規模と実用規模プラントの比較実験を実施し、NF膜のファウリング機構を明らかにするとともに、その防止策を提言した。

食品中の重金属摂取量については、マイクロウェーブによる食品の分解前処理を行いICP/MSを用いて測定を行った。各都市間において重金属含有量の差が比較的顕著にみられたのはホウ素及びセレンであり、ホウ素については北海道、名古屋市及び神戸市において高い含有量を示した。セレンについては高松市が低い含有量を示した。

塩ビ管等の製造の際に使用される有機スズは水道水の溶出することが明らかとなった。また、ニッケルについての実態調査を行い、これらのことから塩ビ管やステンレス製の給水器具等の安全性の評価を行うとともに、コンデショニングの重要性を指摘した。

さらに、重金属類についての、GISを用いたリスクコミュニケーションモデルを提案することが出来た。

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アンチモン、ウラン、スズ等の重金属等無機物質の原水・浄水処理過程・浄水中での存在量の確認や有機金属類の測定方法の開発およびそれらの新しい除去技術について調査検討をおこなうことを目的とする。

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。平成14年度は水道に関連する重金属等無機物質に対する調査・研究課題として次の5つのテーマを設定し、下記の通り実施した。

1) NF膜を用いたアンチモン等の除去パイロットプラント実験に関する研究

これまでの研究により、アンチモンは凝集沈殿砂ろ過、活性炭処理などの水処理方法では十分に除去されず、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。本年度は、ナノろ過を水道において適用する際に長期的に問題とな

るファウリングおよびその洗浄回復性について処理性能の変化も含め基礎的実験を行った。実験は沖縄県で運転中のNF膜実験プラントの濃縮水を原水として、小型平膜連続ナノろ過装置を用いて連続通水を行い、フラックスおよび阻止率の経時変化等、ファウリングの発生と制御方法について検討した。また、高速液体クロマトグラフ(HPLC)による分子量分画や洗浄回復性についての実験も行った。

沖縄県で実験中である実施設と同等のツリー型配列NF膜実験プラントの濃縮水を原水として、クロスフローろ過方式の小型平膜連続ナノろ過装置を用いて、操作圧力を一定とし、異なる運転条件(膜面流速)での連続通水による半回分式試験を行い、NF膜の水道原水におけるフラックス及び阻止率の経時変化等を測定することにより、溶解物質の濃縮過程(濃度分極)や膜面でのファウリングの発生状況及び制御方法について検討した。

2) 陰膳を用いた食品中の重金属摂取量に関する研究

水質基準の設定に当たって、水道水からの摂取量を一日耐用摂取量(TDI)の10%とすることを原則としている。しかし、ホウ素やアンチモン等無機物質の一部は通常の急速ろ過システムでは除去が不可能である。そのため、食品からの摂取量がTDIに比べて低いことが明らかとなれば、水道水からの摂取量をTDIの10%より高い割合に設定し、基準値などを改訂することができる。すなわち、基準値を高い濃度で設定できることになる。このようなことから、環境省が実施した化学物質曝露量調査で得られた陰膳資料の一部を分譲されたので、食品からの摂取量調査を実施した。

3) 塩ビ管等からの有機スズ化合物の溶出・毒性に関する研究

水道用硬質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。その中で有機スズ系安定剤は現在広く使用されており、それらが水道水へ溶出することが昨年度までの研究で明らかとなっている。本年度は、水道水中に溶出する有機スズ化合物を測定した。また、塩化ビニル材料の製造にカルシン(Zn-Ca)が使用されていることから、亜鉛についても測定した。

4) ニッケルについての実態調査

ニッケルについては、水道法に基づく水質基準を補完する監視項目の1つとして、従来、指針値0.01mg/Lが定められている。影響を受ける地域においては、その検出状況に鑑み、定期的なモニタリングを行う必要がある項目として位置付けられた。このようなことから、水道水源域の実態調査及び測定結果の収集、浄水処理過程におけるニッケルの挙動、水道における障害等について調査した。

5) リスクコミュニケーションのツールとしてのGISによる水質の視覚的表現に関する研究

市民の水道水質への関心が高まってきた。しかし、水道水質を公開する水道統計は、数字の羅列や項目数の多さからわかりづらいものになっている。そこで、リスクコミュニケーションのツールを開発することを目的として、地理情報システム(GIS)を用いて、水道統計を可視化し、視覚的にわかりやすく表現出来るかどうか検討した。対象とした水質項目は、水道水質基準の健康に関連する項目29項目中26項目(一般細菌、大腸菌群、総トリハロメタン除く)

と、快適水質項目4項目（蒸発残留物、カルシウム・マグネシウム等（硬度）、有機物等（過マンガン酸カリウム消費量）、残留塩素）を使用した。

C. 研究結果

1) NF膜を用いたアンチモン等の除去パイロットプラント実験に関する研究

NF膜の長期実験をシミュレートするため、NF膜のファウリングとその洗浄方法についての成果を得ることが出来た。

2) 陰膳を用いた食品中の重金属摂取量に関する研究

水質基準を策定するため、水以外の暴露経路である食品からの重金属類の摂取量を、全国主要都市の陰膳試料を分析することによって明らかにすることが出来た。

3) 塩ビ管等からの有機スズ化合物の溶出・毒性に関する研究

塩ビ管等の製造過程で使用される有機スズ類およびカルシンの水道水への溶出濃度を測定し、その知見をWHO飲料水ガイドラインのクライテリアへ反映することが出来た。

4) ニッケルについての実態調査

水道原水及び浄水におけるニッケルの存在状況について明らかにするとともに、浄水過程における除去性を検討した。また、水道用資機材からのニッケルの溶出について明らかにすることが出来た。

5) 金属類の存在状況調査とGISによる水質の視覚的表現に関する研究

水道水質についてのリスクコミュニケーションのツールとして、GISをもちいて水道水質を視覚的に提示できる方法を確立することが出来た。

D. 考察

1) NF膜を用いたアンチモン等の除去パイロットプラント実験に関する研究

NF膜への供給水量、すなわち濾過水量を3L/分としたRUN1、および0.3L/分での比較をすると、フラックスの変化は膜面流速が大きい方が低下率が小さい。これは膜面流速が大きい場合、境界膜の層厚が薄くなり、濃度分極の程度が小さくなることで物質の移動抵抗が減少するためと考えられる。なお、RUN2から、フラックスは低下率が時間経過とともに低減し、相対フラックスでは初期フラックスの20%程度で安定してきている。これは膜面濃度の上昇に伴い、膜面流速による剪断力の作用よりも物質固有の拡散作用が支配的となり、膜面での物質移動が平衡状態になったためと考えられる。

有機物の除去性に関しては、紫外外部吸光度(E260)はトリハロメタン生成の前駆物質で生物難分解性のフミン質（フミン酸、フルボ酸など）濃度と相関が高いとされており、その高い除去性能から凝集・沈殿・急速ろ過やMF膜ろ過では十分に除去できないフミン質に対して除去が可能であることを示している。このことは天然水中の色度が主にフミン質に由来しており、色度が

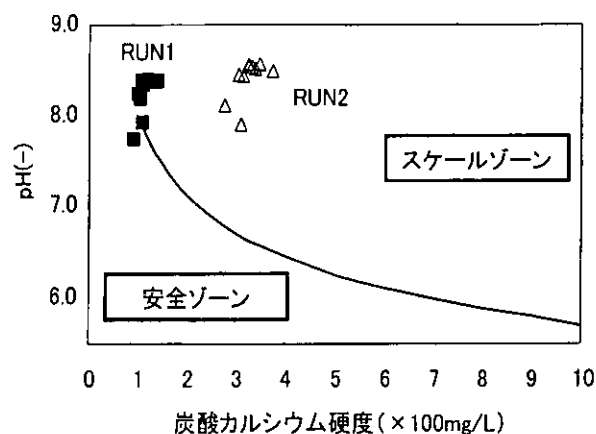


図-1 スケールの発生領域

大幅に除去されていることから確認できた。NF 膜は有機物に対して運転条件や継続ろ過時間に関わらず高率で安定した除去性能を有し、低分子量物質に対する高い除去性能からトリハロメタン生成の低減に有効であると考えられる。

無機物質の除去では多くの物質で大きい膜面流速で高い阻止率を示している。これは膜面流速が低い場合に濃度分極が進行し、見かけの阻止率が小さくなるが、大きい膜面流速により濃度分極の程度が小さくなることで、見かけの阻止率と真の阻止率との差が小さくなり、高い阻止率になっているものと考えられる。連続運転による阻止率の経時変化は Na が上昇傾向、RUN2 の Mn が減少傾向を示しているが、他の物質は大きな変動が見られない。これらは濃度分極の状況や原水中の物質の含有率が異なることによる共存物質の影響に起因しているものと考えられる。フラックス低下との関係や共存物質の影響を検証するためには、同一の原水で同時に異なる運転条件による実験を行う必要があると考えられる。

今回の実験における原水は NF 膜プラント装置で前処理として MF 膜ろ過による除濁がなされた濃縮水を用いた。このためファウリングの要因物質は低分子物質及び溶解塩類が想定された。

NF のファウリング対策についてはファウリングの発生要因、発生機構をさらに明らかにすることが第一である。

目詰まりや膜面及び細孔壁での付着層の形成を抑制するため、懸濁物質や生物膜を生成する微生物をあらかじめ除去する。膜面への粒子の堆積を防止するため、膜面付近の剪断速度を大きくする。酸化や生物対策等で塩素注入を行う場合、膜へ流入する

までに脱塩素処理等を行う。この場合、膜モジュール内でのバイオフィウリングに留意する。

これらの結果から、ファウリング制御の具体的な対応策としては次のことが考えられる。懸濁物質等の除去には、既存の凝集・沈殿・砂ろ過や MF 膜ろ過が考えられる。フミン質の濃度が高く懸濁物質と共存している原水の場合は、高分子フミン質と懸濁物質とが膜面に堆積し圧密ケーキ層の形成によりろ過抵抗が大きくなるため、それらの除去を目的とした UF 膜が有効と考えられる。クロスフロー方式の採用により、膜面での剪断速度を大きくし、膜面からの粒子の移動速度を上げて粒子の堆積を阻止する。大きい膜面流速により濃度分極の程度を小さくし、高い阻止率を確保する。

なお、今回の実験における共存物質の多い原水での阻止率やファウリングの状況から、次の点に留意が必要であると考えられる。NF 膜の除去性能は個々の物質に対して様々な傾向が見られた。これは共存物質の影響で物質の有する性状が変化し、NF 膜の分離機構に影響を及ぼしたものと考えられる。原水中の共存物質は水源毎に種類やその性状、濃度（含有率）が異なるため、NF 膜の導入にあたっては、除去対象物質の性状に関する共存物質の影響を検証し、安定的な除去機能を確保できる膜面流速や操作圧力を設定する必要がある。

2) 陰膳を用いた食品中の重金属摂取量に関する研究

北海道、宮城県、東京都、長野県、名古屋市、神戸市及び高松市の 7 都市において入手した、各々 3 世帯の食事を陰膳試料とした。1 日 3 食分の陰膳試料をミキシングして、それを 1 日分の試料とし、3 日分の

試料を調製した。合計で、7都市×3世帯×3日分の63試料を陰膳試料として供した。

ミキシングされた1日分の陰膳試料は水分を多く含んでいるため、あらかじめ凍結乾燥により脱水を行った。各試料とも概ね80%前後の含水率であり、乾燥後粉細均一化した試料についてマイクロウェーブ分解により重金属の分析を行った。

バナジウム、アンチモン及びウランについては全試料とも含有量は極僅かであったが、その他の元素については比較的多く含有されていた。

全試料の平均値と中央値を比較した場合、ほとんどの元素で良く一致していたが、ヒ素及びスズについては大きく異なる結果となった。これは、一部の試料で突出した含有量を示したために平均値が引き上げられたからである。おそらく、これら元素を多く含有する食材を使用した結果によるものと考えられる。ヒ素を多く含有する食材としては、魚介類や海藻類が挙げられ、数十 $\mu\text{g/g}$ 程度含有している。特にクルマエビでは174 $\mu\text{g/g}$ 程度と多く含有量されているという報告もある。これら食材に含有されているヒ素の多くは毒性のほとんどない有機体であるといわれている。また、スズについては缶材であるブリキ（スチールにスズメッキしたもの）からの溶出による缶詰食材への移行が考えられる。今回の試料に供された陰膳については献立に関する情報が得られていないため断定はできないが、ヒ素及びスズを多く含有していた試料については、これら食材を多く使用した献立が含まれていたと考えられる。

含有量が極僅かであったバナジウム、アンチモン及びウランを除いた13元素について、各都市間により含有量を比較した。

含有量を比較するための値としては、一部の試料については食材由来の突出した含有量を示す場合もあり、平均値ではその影響を大きく受けると考えられるため中央値を用いることとした。その結果例を図-2に示す。

各都市間において重金属含有量の差が比較的顕著にみられたのはホウ素及びセレンであり、ホウ素については北海道、名古屋市及び神戸市において高い含有量を示した。セレンについては高松市が低い含有量を示した。

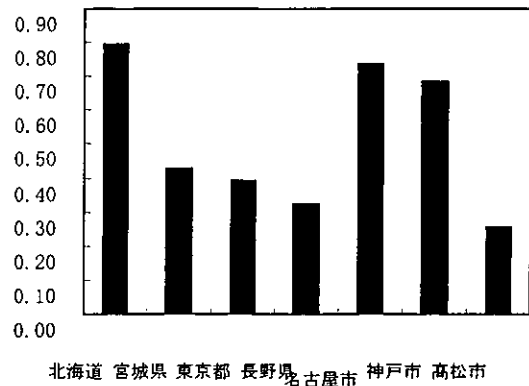


図-2 ホウ素 ($\mu\text{g/g}$) の都市別分析結果

3) 塩ビ管等からの有機スズ化合物の溶出・毒性に関する研究

6種の塩ビ管及び3種の塩ビ性傾斜板の浸出試験結果はトータルスズの濃度推移から、コンディショニングを行っていない時点で、最大で10 $\mu\text{g/L}$ のオーダの比較的高濃度で溶出するケースがあったが、7日間実施した時点で溶出濃度の急激な低下（概ね十分の1以上）が認められ、規定の14日間のコンディショニング後には殆ど溶出しなくなった。

有機スズ化合物の形態別では、メチルスズ系は顕著にトータルスズと同様の傾向を示したが、オクチルスズ系は低濃度ながら

濃度変化は小さく継続し、本調査では、35日時点でも、50%程度しか低下しなかった。本調査の結果から、水道用塩ビ製品の有機スズ化合物の溶出は、水との接触面で生じ、それらが洗い出されているものと考えられる。

これらの結果を基に、塩化ビニル製水道用資機材の供用時における、溶出物質の対策のガイドラインを作成しなければならないと考える。

なお、亜鉛は水道水質基準に定められていることから、安定剤としてカルシン(Zn-Ca)を使用した塩ビ管について浸出試験を実施して、その溶出濃度を確認した。いずれも数 $\mu\text{g}/\text{L}$ の溶出濃度レベルであり、亜鉛の水道用資機材の浸出試験基準濃度 $0.1\text{mg}/\text{L}$ 以下(水道水質基準 $1.0\text{mg}/\text{L}$ 以下)と比較して、問題となるレベルでないことが確認できた。

4) ニッケルについての実態調査

水道原水において指針値の10%以上の値で検出された割合は(平成10年~14年度の集計)は、16.9%であり、同様に浄水においては検出された割合は、11%であった。さらに原水において指針値の100%を超過して検出された割合は、0.5%であり、同様に浄水において検出された割合は、0.0%であった。ニッケルは原水・浄水いずれにおいても「水質基準として検討すべき」とされているが、「最大値が指針値の50%を超え、かつ評価値の10%を超えるものの検出率は、数%のレベル」となっている。

高濃度検出の原因として、地質由来、工場廃水等による汚染が挙げられているが、不明なものも多い。

水道原水に塩化ニッケルを添加した試料を調整し、ジャーテストによりその除去性

を調べた。ニッケルの挙動はpHに影響され、特に高pH処理では水酸化物が生成し溶存態の濃度が減少する。

PACによる除去性はほとんど認められないが、塩化第二鉄を用いる凝集処理によりニッケルは80~85%の除去率を得ることが明らかになった。しかし塩化第二鉄の過度の注入で低pHほど除去効率が低下する。なお、塩化第二鉄によりpH8以上で高い除去率が得られているがこの場合アルミニウムなど他の金属類の動向に十分注意することが望ましい。なお、この他塩素酸化処理は凝集性、ニッケルの除去に影響は認められない。

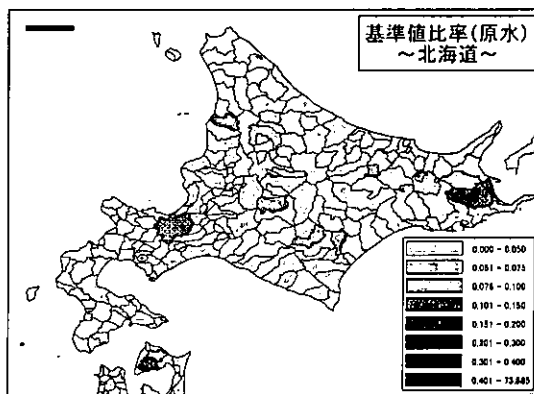
水道メータ、ステンレス給水管、鉛レス給水器具からのニッケルの溶出濃度について浸出試験をおこなったところ、コンデショニングを行わない、あるいは、コンデショニングが終了しない時点では、ニッケルが要検討項目の評価値である $0.01\text{mg}/\text{l}$ を超えることがある。しかし、コンデショニングを行った試料では評価値を超えることは認められなかった。

5) 金属類の存在状況調査とGISによる水質の視覚的表現に関する研究

「健康に関連する項目」基準値比率について、原水のすべてのカテゴリーにおいて、図一3に示すように、0.2以下の部分に90%以上の市町村が含まれ、多くの市町村では原水の時点で非常に良好な水質であった。また浄水ではすべてのカテゴリーにおいて、90%以上の市町村が0.15以下の部分に含まれた。

原水と浄水の基準値比率をプロットした結果、回帰直線の傾きから判断すると、基準値比率全体において浄水は原水より50%程度改善されているといえる。しかし、決

定係数 ($R^2=0.33$) から見ると、その傾向は市町村によってばらつきがあることが示唆された。カテゴリー別に原水と浄水の傾向をみると、重金属類と無機物質において基準値比率が 0.2 以下の原水濃度が低い地域では、2つのカテゴリーに対する特別な処理の必要がないため、原水と浄水の濃度にあまり差がなかった。一方、原水濃度が高い地域では適切な処理を行い濃度を大きく減少させる傾向があった。また、一般有機化学物質や農薬では原水の基準値比率が 0.1 以下の市町村が全体の 99% を占め、処理の必要性が低い傾向が比較的大きくなった。



図一 3 水道原水の基準値比率 (北海道)

「おいしい水」については、都市部に低得点の地域が多くみられた。これは、浄水では残留塩素以外の項目において市町村間にあまり差がみられず、残留塩素の影響を強く受けたことが理由だと考えられる。

水道水質についてのリスクコミュニケーションのツールとして、GIS をもちいて水道水質を視覚的に提示できる方法を確立することが出来た。

E. 結論

アンチモンをNF膜で処理する際の実験

効率を高めるため、小規模と実用規模プラントの比較実験を実施し、NF膜のファウリング機構を明らかにするとともに、その防止策を提言した。塩ビ管等の製造の際に使用される有機スズは水道水の溶出することが明らかとなった。また、ニッケルについての実態調査を行い、これらのことから塩ビ管やステンレス製の給水器具等の安全性の評価を行うとともに、コンデショニングの必要性を指摘した。さらに、重金属類についての、GISを用いたリスクコミュニケーションモデルを提案することが出来た。

F. 研究発表

特になし

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）

平成14年度に引き続き1事業体で実態を追加調査した結果、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については、それぞれ0.1 μ g/L、0.01 μ g/L、0.03 μ g/L、0.03 μ g/Lの定量下限値以上の検出は認められなかった。

塩化ビニルについては、1浄水場の5系統（4表流水、1井戸水）で8月から12月まで月1回の測定を行った結果、定量下限値（0.1 μ g/L）以上の検出は認められなかった。

塩化ビニルモノマー（以下塩化ビニルと省略）生成能は、原水の水質により生成の有無の違いがあることが明らかとなった。生成が認められた原水に関しても、塩化ビニルの生成量は定量下限値程度の微量であった。原水に比べ原水をろ過した水は塩化ビニルの生成量が減少することから、濁質も生成量に何らかの関与があることが分かった。生成条件として、塩素との接触時間が長くなるほど、反応温度が高くなるほど、生成量は増える傾向が見られ、トリハロメタン生成能と類似の反応を示すことが明らかとなった。pHが中性からアルカリ性で塩化ビニルの生成が促進される傾向が認められた。残留塩素濃度の注入量との関係については、残留塩素濃度の注入量の増加に依存して塩化ビニルの生成が促進される結果と、塩化ビニルの生成量は残留塩素濃度の注入量に依存しない結果が得られ、塩化ビニルの生成は原水の水質に依存していることが明らかとなった。

液体クロマトグラフ/質量分析計による、フルオランテンが0.05mg/L、ベンゾ(b)フルオランテンが0.02mg/L、ベンゾ(k)フルオランテンが0.01mg/L、ベンゾ(a)ピレンが0.01mg/L、ベンゾ(ghi)ペリレンが0.001mg/L、インデノ(1,2,3-cd)ピレンが0.001mg/Lを検出下限値とする分析方法を作成した。ベンゾ(b)フルオランテン、ベンゾ(k)フルオランテンは分離することはできなかった。

ベンゾ(a)ピレンを塩素と接触させると、時間の延長とともにベンゾ(a)ピレンは減少し、一塩素化体と推測されるピークの面積値が増加することが明らかとなった。

塩化フェノールを含む供試水を実際に口に含んで感じる臭気を調べたところ、従来の鼻で感応する方法に比べ数倍から数十倍の低濃度で臭気を感じるということが明らかとなった。

TOCと過マンガン酸カリウム消費量の比較の追加調査を行った結果、昨年度までに得られた結果と同様、浄水については良い相関は見られなかった。しかし、水源と浄水場の原水のTOCと過マンガン酸カリウム消費量の相関は高いことが明らかとなった。

浄水処理における各プロセスの同化性有機炭素(AOC)は、オゾン処理で増加し、活性炭処理を含めた生物処理で減少し、消毒剤である遊離塩素処理で増加する挙動を示していた。最終処理水である浄水のAOCは0.018~0.095mg/Lの範囲で分布し、平均値は0.049mg/Lであった。日和見病原菌である緑膿菌はAOCが0.03mg/L以上で増殖することが明らかとなった。従属栄養細菌はAOCが0.01mg/Lで増殖するという報告とあわせて考慮した場合、国内の水道水は微生物増殖の潜在能を有することを否定しうるレベルではなく、さらに、配水システムでも漸増する傾向を示していたことから、残留消毒剤の重要性が明らかとなった。なお、オゾン・遊離塩素の酸化処理によるAOC増加は、非酸化物である前駆物質が存在することを示唆し、詳細な増殖ポテンシャルの把握にはAOC前駆物質量を測定する必要があることが明らかとなった。試験操作が煩雑で長い培養時間が必要なAOCは、有機物が限定される同一原水を用いる浄水処理システムでは、DOC、UV260、蟻酸、しゅう酸、酢酸等の理化学的水質項目により迅速に算出できることが明らかとなった。

A. 研究目的

本研究分担では、水質基準にかかわる有機汚染物質、有機物指標に関する項目を中心に、調査・研究を行うことを目的とする。その中で本研究は、平成16年4月から施行される「水道水質基準」として基準が定められていない項目を含め、今後水質基準を検討する際の資料とするために、1. 揮発性有機化学物質、2. 多環芳香族炭化水素類、3. 臭気の閾値、4. 有機物指標、5. 同化性有機炭素 (AOC) の5項目について調査・研究を行う。

揮発性有機化学物質に関しては、平成14年度までの調査において、一部の浄水中に存在が認められた塩化ビニルモノマー（以下塩化ビニルと省略）について、存在実態の調査を継続するとともに、生成能の条件検討を行う。

多環芳香族炭化水素類に関しては、固相抽出ーガスクロマトグラフ/質量分析計による分析法が確立しているが、分析方法の充実を図るため固相抽出ー液体クロマトグラフ/質量分析計による分析法についての検討を行う。

臭気の閾値に関しては、塩素接触におけるフェノールの塩素化体の生成の検討とその結果に従って生じる臭気の閾値の変動を検討する。

有機物指標に関しては、水質基準で採用された全有機炭素 (TOC) 計による有機物の測定に関する情報を収集する。

自然由来の有機物をオゾン処理することにより、生物易分解性成分の有機物が増加することや、給配水システムでの微生物増殖の危険性が指摘されている。給水栓水末端までが遠距離の場合やビル、マンションの高架水槽等では残留塩素の消滅の可能性も考えられ、残留塩素の確実な保持の他に微生物の増殖ポテンシャルの監視と抑制が必要と考えている。全国の主要な水道事業体における微生物増殖ポテンシャルの指標としての同化性有機炭素 (AOC) の状況や配水システムにおける挙動を明らかにすることを目的とし調査を行った。また、AOCと各種微生物増殖の関連性を調べ、水道水の微生物安定性を評価する基準を検討する。また、AOCと同時に測定した有機物指標と関連性を調べ、培養法を用いるAOCを理化学的手法で迅速に推定する可能性を検討する。

B. 研究方法

1. 揮発性有機化学物質

1. 1 塩化ビニルの分析

塩化ビニルは、各事業体の使用機器としてのパージ&トラップーガスクロマトグラフ/質量分析計またはヘッドスペースーガスクロマトグラフ/質量分析計により各事業体の測定条件に従って分析を行った。測定イオンは、62 (定量イオン)、64 (定性イオン) を用いた。定量下限値は、0.1 µg/L とし、定量下限値までの測定を行うこととした。

1. 2 塩化ビニルの生成条件の検討

塩化ビニル生成条件を検討する際、以下の条件を設定して、検討した。供試水は、水道原水とし、場合によっては塩素を添加する前の水試料 (前塩素前、中塩素前、後塩素前など、最初に塩素を添加する直前の水試料) とした。供試水は5 L採水し、濁質をろ過除去してから使用した。接触時間は、6時間、24時間、48時間の3点とし、加えることができる場合は、24時間目までの適当な時間を追加した。反応温度は5~8℃ (冷蔵庫; 温度を測定)、20℃、37℃ の3点とした。pHは、pH3.0、5.0、7.5及び9.5の4点 (塩素添加前の調整 pH) とし、試料水200mLのpHを調整した。残留塩素濃度は、pHを調整した試料水をVOC測定用バイアルビン9本に適量 (各機器に応じて) 入れ、各3本づつ反応後残留塩素濃度が1ppmを中心として、低い濃度と高い濃度の3点 (反応後の残留塩素濃度; 例0.5(0.2~0.7), 1(0.8~1.3), 2(1.6~2.5)mg/L) (注1) (注2) になるように塩素を添加し、直ちにふたをした (本実験用バイアル: 1本、残留塩素測定用バイアル: 1本、予備用バイアル: 1本)。バイアルビンは底を上にした、逆さまの状態を保温した。反応後、残留塩素測定用バイアルビンの試料水を用いて残留塩素を測定した。接触及び測定の際には、生成した塩化ビニルが希散しないように完全密封系で行った。例えば、密封したバイアルビンを使用して反応し、そのまま測定を行った。また、反応生成物の測定時には適量のアスコルビン酸ナトリウムを加え、残留塩素を除去してから測定した。例えば、本実験用バイアルビンに、バイアルビン中の気相をできるだけ抜かないように工夫として、バイアルビンの口を開けず、シ

リンジでバイアルビンの中の気相をできるだけ漏らさないようにアスコルビン酸ナトリウムを加えるようにした。塩化ビニル測定時に、同時にトリハロメタンを測定した。残留塩素濃度の検討を行う場合は、pHを7.5に調整した試料水に反応後の残留塩素濃度が1ppmを中心として、低い濃度と高い濃度の3点となるように塩素を添加し、反応温度は20℃、時間は48時間で反応させた後、生成した塩化ビニルを測定した。反応時間の検討を行う場合は、pHを7.5に調整した試料水に反応後の残留塩素濃度が1ppmとなるように塩素を添加し、反応温度は20℃、6時間、16時間、24時間および48時間反応させた後、生成した塩化ビニルを測定した。

(注1) 残留塩素濃度として、想定濃度が0.5ppmの場合、反応後残留塩素濃度が0.3~0.7ppm程度であればよしとした。想定濃度を中心にして約0.5ppmの幅は認め、その濃度を正確に記録した。

(注2) 例えば、算出した塩素要求量に、さらに加えて0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 1.0mg/Lの塩素を上乗せして添加した。反応後、残留塩素濃度が設定にあうのと同様の塩素添加バイアルビンを用いて塩化ビニル生成量を測定した。

2. 臭気の閾値

2.1 フェノールの塩素化

従法に従い、前もって無臭処理をした密閉できる500mL容器に無臭水を500mL入れ、フェノールを最終濃度が50μg/Lになるように添加した。添加時、遊離塩素濃度として0, 0.1, 0.2, 0.5及び1.0ppmになるように塩素を添加した。容器を密封し、20℃で、2時間および18時間静置した。反応後、従法に従って、無臭処理をした300mLの共栓三角フラスコに、最終的に全量が200mLになるように適量の無種水を入れ、反応液を段階希釈系列ができるように適量加えた(希釈系列)。希釈系列として、1, 1/2, 1/3, 1/10, 1/20, 1/30, 1/100, 1/200, 1/300, 1/1000の希釈系列を作製した。

3.2 臭気感応試験

50℃に保温し、においを感知した。攪拌は、数回上下に振った後、ふたを開けてにおいをかいだ。

3. 同化性有機炭素(AOC)

3.1 AOCの全国調査

AOCの測定は、環境由来の微生物を不活化した試料に、*Pseudomonas fluorescens* P17株 ATCC 49642 (P17株)と*Aquaspirillum* sp. NOX株 ATCC 49643 (NOX株)を同時に植種、培養(15℃、暗所に静置)し、各々の最大増殖菌数をR2A寒天培地による培養法で求めた。各最大増殖菌数と収率係数を用いて、P17株によるAOC(AOC(P17))とNOX株によるAOC(AOC(NOX))の炭素換算濃度(酢酸-C mg/L)を算出後、両者を合わせたものをAOCとした。試料は、12水道事業者(札幌市水道局、仙台市水道局、茨城県企業局、東京都水道局、川崎市水道局、横浜市水道局、大阪府水道部、大阪市水道局、阪神水道企業団、神戸市水道局、広島市水道局、福岡市水道局)における浄水処理プロセス水とし、各水道事業者の浄水は1~4回、各浄水処理プロセス水は1回測定した。

3.2 配水システムにおけるAOCの挙動調査

水道原水を凝集・沈澱・オゾン・活性炭処理した水に遊離塩素、結合塩素、二酸化塩素を各々1mg/Lずつ添加した試料を20℃、暗所で静置し、7日目までのAOCを測定した。また、AOC構成物質と考えられるカルボン酸として蟻酸、しゅう酸、酢酸について、イオンクロマトグラフで測定した。

3.3 既知の細菌とAOCの調査

調査に用いた既知の細菌は、*Escherichia coli* IAM 12119T(大腸菌：病原性の指標細菌)、*Klebsiella pneumoniae* JCM 1662(肺炎桿菌：大腸菌群の一属)、*Bacillus subtilis* IAM 12118T(枯草菌：耐塩素細菌)、*Pseudomonas aeruginosa* IAM 1514(緑膿菌：日和見病原菌)の4菌株を選定した。残留塩素を除去した水道水に塩類混合液(AOC試験に用いる炭素が含まれない溶液)を2%添加し、これに貧栄養培地(炭素成分が1mg/Lになるように添加した塩類混合液)で培養した定常期の各細菌を植種したものを試料とした。温度は15℃暗所で静置し、各々の菌数の挙動を把握した。また、AOCも測定した。

3.4 従属栄養細菌とAOCの調査

残留塩素を除去した12水道事業者の浄水に塩類混合液を2%添加し、これに従属栄養細菌の存在す

るプロセス水を1%植種したものを試料とした。温度は20℃、暗所で静置し、1週間後の従属栄養細菌を測定した。増殖した菌数と植種菌数の差を従属栄養細菌増殖量とした。また、AOCも測定した。

3. 5 AOCと関連項目の調査

処理プロセス水（河川水、凝集・沈澱処理水、オゾン処理水、活性炭処理水、凝集・塩素・ろ過処理水）を試料とし、2001～2003年度の間でほぼ3ヶ月毎の測定結果を用いた。項目はAOCの関連項目として260nm紫外線吸光度（UV260）、溶存有機炭素（DOC）、蟻酸、しゅう酸、酢酸とした。

C. 研究結果

1. 揮発性有機化学物質

平成14年度までの調査により、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については、それぞれ0.1μg/L、0.01μg/L、0.03μg/L、0.03μg/Lの定量下限値で測定した結果、協力研究事業体の水道原水及び浄水中には一部を除いて存在を確認することはなかった。本年度は、1事業体で実態を追加調査した結果、定量下限値以上の検出は認められなかった。

塩化ビニルについては、1浄水場の5系統（4表流水、1井戸水）で8月から12月まで月1回の測定を行った結果、10月のある1給水地点で定量下限（0.1μg/L）未満であるもののクロマトグラム上にピークが確認された（0.02μg/L程度）。その他は、全て定量下限値未満であった。

塩化ビニルについては、原水の塩素処理により生成する可能性が示唆されたことから、生成能について検討を行った。原水の水質により生成能に相違があり、生成しない原水もあることが認められた。生成が認められた原水に関しても、塩化ビニルの生成量は定量下限値程度の微量であった。今回の検討では原水をろ過して使用したが、原水に比べ原水をろ過した水は、塩化ビニルの生成量が6割程度であるとの結果も得られ、濁質も生成量に何らかの関与があることが分かった。また、汚泥ケーキ脱水処理水のように共存物質を多く含む水質においても塩化ビニルの生成量が高い結果が得られた。生成条件として、塩素との接触時間が長くなるほど、反応温度が

高くなるほど、生成量は増える傾向が見られ、トリハロメタン生成能と類似の反応を示すことが示唆された。pHが中性からアルカリ性で塩化ビニルの生成が促進される傾向が認められた。

残留塩素濃度の注入量との関係については、残留塩素濃度の注入量の増加に依存して塩化ビニルの生成が促進される結果と、塩化ビニルの生成量は残留塩素濃度の注入量に依存しない結果が得られ、塩化ビニルの生成は原水の水質に依存していると推測された。

2. 多環芳香族炭化水素類

2. 1 液体クロマトグラフ/質量分析計による多環芳香族炭化水素類の分析

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(a)ピレン、ベンゾ(ghi)ペリレン、インデノ(1,2,3-cd)ピレンの6種の多環芳香族炭化水素を対象として、液体クロマトグラフ/質量分析計による分析法を検討した。1例として、ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4.6×250 mm 粒子径5μm)のカラムを用いて、カラム温度25℃、流速1.0 mL/minで、分析開始時から17分まで0.05% TFAとアセトニトリルの混合比が20%と80%の移動相で流し、17.5分までにアセトニトリル100%に移動相を変換する分析条件で、各々の物質を分析することができた。対象物質は、ESIのイオン化法として、ポジティブモードで測定することができた。測定イオンとして、フルオランテンはm/z 202と203、ベンゾ(b)フルオランテンはm/z 252と253、ベンゾ(k)フルオランテンはm/z 252と253、ベンゾ(a)ピレンはm/z 252と253、ベンゾ(ghi)ペリレンはm/z 276と277、インデノ(1,2,3-cd)ピレンはm/z 276と277を用いた。ベンゾ(b)フルオランテン、ベンゾ(k)フルオランテンは分離することはできなかった。また検出下限値は、フルオランテンが0.05mg/L、ベンゾ(b)フルオランテンが0.02mg/L、ベンゾ(k)フルオランテンが0.01mg/L、ベンゾ(a)ピレンが0.01mg/L、ベンゾ(ghi)ペリレンが0.001mg/L、インデノ(1,2,3-cd)ピレンが0.001mg/Lであった。

2. 2 多環芳香族炭化水素の塩素化体生成

ベンゾ(a)ピレンを50μg/Lに調整した試料水に、次亜塩素酸ナトリウム(pH7.0に調整)を塩素濃度

2.0mg/L になるように添加し、0, 1, 2, 5, 24 時間後に試料を採取し、固相カラムで抽出・濃縮を行った。抽出・反応生成物をガスクロマトグラフ/質量分析計で分析した結果、塩素接触時間の延長とともにベンゾ(a)ピレンは減少し、一塩素化体と推測されるピークの面積値は増加した。

3. 臭気感度について

水道水は直接飲用する場合、口に含んで飲む際に鼻に抜ける空気の“におい”を水道水の“におい”として感じるようになる。従って、従来の鼻からかぐ方法では水道水を飲用した場合の臭気を正しく評価することになっていない。しかしながら、口に含む行為に抵抗感があることは否定できず、これまで十分な検討が行われていない。本委員会の委員の間で、塩化フェノールを含む供試水を実際に口に含んで感じる臭気を調べたところ、従来の鼻で感応する方法に比べ数倍から数十倍の低濃度で臭気を感じる結果を得た。しかし、この検討は系統的に行われたものではないので、今後、方法の整理を行った上検討を進めていくことが必要である。

一事業体で、2-クロロフェノールを対象として“鼻でかぐ方法”と“口に含む方法”で感じる臭気の濃度を測定した結果、臭気を感じた濃度は口に含んだ場合がごくわずか高い濃度が感知濃度であったが、ほぼ同程度であるといえた。臭気を感じ方には個人差や試験状況に大きく影響されるため、少数の試験者による結果に左右されることがある。得られた結果の取り扱いを含め整理した上で、さらに情報を収集していくことが重要であると考えられる。

4. 有機物指標

4.1 燃焼酸化法および湿式酸化法における TOC 測定結果の比較

燃焼酸化法 TOC 計および湿式酸化法 TOC 計について、フタル酸水素カリウムを所定の濃度に調整し、TOC を測定した。両機器の定量下限値は、ともに 0.2mg/L で、定量下限値での CV 値はそれぞれ 1.40% および 4.65% であった。湿式酸化法が燃焼酸化法にくらべ、多少測定値の変動が大きい傾向が見られるが、ほぼ同等の TOC 値が得られることが認められた。これらの結果から、両方式のどちらを使用しても、測定値に関して問題はないと考えられる。

一方、燃焼酸化法 TOC 計および湿式酸化法 TOC 計を用いて、浄水 4 試料を測定した結果、湿式酸化法による測定値が 12~35% 高い傾向がみられた。浄水処理工程における TOC の推移を比較検討した結果、原水および沈殿水で、湿式酸化法が 3~41% 高く出る傾向があり、方式による差が出る可能性も示唆された。しかし、ろ過水以降の処理水、浄水ではほぼ同じ測定値であり、水質維持には支障はないと考えられる。

さらに、活性炭処理水、高濁度原水及び藻類の影響による比較試験をおこなった結果、プランクトンの多い試料で燃焼酸化方式のほうが 2.7 倍高い結果となった。その他の試料では大きな違いはなかった。

4.2 過マンガン酸カリウム消費量

TOC と過マンガン酸カリウム消費量の比較を浄水場配水池及び定期検査箇所における浄水について追加調査を行った結果、昨年度までに得られた結果と同様、浄水については良い相関は見られなかった。しかし、昨年までに得られた結果と同様、水源と浄水場原水の TOC と過マンガン酸カリウム消費量の相関は高い結果であった。昨年度の報告書で示したように、TOC と過マンガン酸カリウム消費量との相関性は、同一水源で良好な相関関係が得られ、浄水処理工程がすすむにつれて水中に存在する有機化合物が除去・減少する結果、相関性が低くなることが再確認された。

S 市水道局において、TOC と過マンガン酸カリウム消費量は良好な相関関係にあり、特定の時期において特殊な相関を示すことはなかった。採水時期による違いとしては、10~12 月期において原水及び河川水の TOC と過マンガン酸カリウム消費量が共に増加する傾向を示したが、その他には目立った特長は見られなかった。また、採水地点による相関関係の違いも見られなかった。

TOC は過マンガン酸カリウム消費量と良い相関を示すのみならず季節や測定地点が異なっても同じ相関を示すことから、過マンガン酸カリウム消費量の代替指標としても非常に有効であることが改めて確認された。TOC は測定対象が炭素量と明確であるため、今後予想される様々な有機物汚染に対して的確な状況の把握が可能になるものと考えられる。

5. 同化性有機炭素 (AOC)

5. 1 AOCの全国調査

5. 1. 1 水道事業体の処理プロセス水

12水道事業体の処理プロセス水のAOCは、原水が地下水のAOCが0.025mg/Lと他の原水のAOC0.047~0.420mg/Lに比べ低かった。原水が地下水のAOCは、塩素処理により若干の増加が認められた。湖沼水原水のAOCは、2カ所で0.420, 0.210 mg/Lと他の湖沼水原水の0.025~0.112mg/LのAOC範囲と比べ高かった。しかし、これらの原水は活性炭処理を含む生物処理を経ることで、浄水でのAOCが0.090, 0.080mg/Lと大きく低減化されていた。河川水を原水とし、オゾンと活性炭を処理プロセスに含む浄水工程では、凝集沈殿処理においてAOCの減少が認められたが、オゾン処理によりAOCが大幅に増加し、後段の活性炭処理を含む生物処理でオゾン処理前の濃度レベルに減少することが特徴として見られた。特に、オゾン処理が2回ある処理システムでは、その工程の前後でAOCは増加、減少を繰り返していた。浄水のAOCは0.037~0.062mg/Lであった。河川水を水源とし、凝集・沈殿・ろ過処理工程の浄水は、湖沼水を原水とする同じ処理システムと同様に、原水のAOCは0.047~0.052mg/Lに対し、浄水のAOCは0.050~0.057mg/Lと若干の増加が見られた。

次に、AOCを構成するAOC (P17) とAOC (NOX) の構成比率を各処理プロセス毎に平均値をとった。原水ではAOC (P17) の割合が73%と多いが、プロセス水はAOC (NOX) の割合が高く、特にオゾン処理水と活性炭処理水はAOC (NOX) の割合が約70%となっていた。これはオゾン処理により分子量の大きな有機物が低分子化され、カルボン酸等の低分子有機物質の占める割合が増えたことによるものと考えられる。

5. 1. 2 AOCの低減

活性炭処理水等でAOCが低減化されていたことから、生物処理、活性炭処理、及び塩素が存在しないろ過処理について、流入水AOCに対する流出水におけるAOC減少分を除去率として求めた。流出水のAOCは流入水に対して45~71%の範囲で、平均して61%除去されていた。これは、層内に存在する微生物

物が有機物を取り込む生物酸化による除去と考えられた。

次に、活性炭処理の稼働年数の影響を調べるために、稼働年数が異なる活性炭処理水のAOCを測定した。活性炭の稼働年数が長いほどAOC除去率が低下する傾向が認められた。AOC除去率の中には生物酸化と活性炭吸着による除去が含まれており、全除去量の中で前者の占める割合は年数の経過に伴い大きくなり、後者は反対に小さくなると考えられる。また、活性炭稼働年数の経過に伴いAOC除去率は低下し、例として、低下率の割合は9年間で19%、2年間で7%、6年間で18%であるとの結果が得られた。特に、ある系統については活性炭処理の稼働が3年目の除去率56%に比べ5年目の除去率49%と差が7%あった。生物酸化としての除去効果が一定又は増加する期間中で見られる除去率の低下は、吸着能の低下と考えられる。3年目の活性炭処理稼働の時点では、AOC除去の中で活性炭吸着能の占める割合は12.5% (=7%÷56%) 以上あることが推測された。

次に、沈殿処理におけるAOC除去率を求めた。沈殿処理によるAOCの除去率は、3~72%あり、平均で32%であった。これは、AOC成分は大きな分子に付着するものがあり、凝集によってある程度除去されるというVolkの報告と一致していた。しかしながら、生物処理よりも除去率の優れた場合も見受けられた。この要因は明確には判明しないが、沈殿処理にいたるまでの施設内壁面に付着している生物膜によるAOCの酸化が考えられる。

5. 1. 3 AOCの増加

調査したオゾン処理水のAOCは全て増加し、浄水についても前段の処理水に比べ全ての試料で増加が認められた。オゾン処理では、173~375%の範囲でAOCが増加し、平均して280%に増加した。この原因は、オゾンによる強い酸化力の影響と考えられた。浄水では、108~232%の範囲でAOCが増加し、平均して145%に増加した。この原因は、消毒剤である遊離塩素の酸化力でAOCが生成されたものと考えられた。酸化作用を受けるとAOCが広い範囲で増加していたことは、酸化強度の影響の外に、被酸化物であるAOC前駆物質が試料により種類や濃度が異なって存在していたことによると考えられる。

5. 1. 4 処理システムにおける AOC の処理性

浄水処理中に生物処理を含む浄水の AOC は、原水に比べ 22~83% 低減され、平均して 53% 低減されていた。これらの中で AOC を増加させるオゾン処理が工程に含まれている浄水は、生物処理だけの浄水に比べ、平均 65% に対して平均 30% と低減の割合に差が表れていた。一方、浄水処理に生物処理を含まない AOC は原水の 98~112% であり、平均として 108% であった。以上のことから、生物処理を導入している浄水処理システムは AOC の低減に有効であることが確認できた。また、一回の測定結果であるものの、凝集、沈殿、ろ過処理という浄水システムの場合、原水 AOC 前駆体は浄水処理を漏出し、消毒による酸化作用で増加する傾向であることがわかった。

5. 1. 5 浄水の AOC

本調査で 1~4 回測定した浄水の AOC は、0.018~0.095mg/L の範囲で分布し、平均値は 0.049mg/L であった。今回の調査では、地中を通過することにより長時間の生物処理を経た地下水を水源とする浄水が 0.018~0.022mg/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 AOC は平均 0.055mg/L であり、それ以外の AOC の平均は 0.049mg/L と明確な違いが認められなかった。これは、生物処理を含む浄水処理システムは AOC を平均で 53% に低減することと、それ以外の浄水処理システムでは原水の AOC より増加することを考慮すると、原水 AOC および AOC 前駆物質が浄水 AOC に大きな影響を与えているためと考えられる。

5. 2 配水システムにおける AOC の挙動

遊離塩素処理の AOC は、1 日目までの間で増加し、その後漸増する傾向が認められた。7 日目までの AOC の増加は 32% であった。すなわち、配水システム内で遊離塩素の酸化力が有効な間は AOC が漸増すると考えられた。結合塩素と二酸化塩素処理においても漸増し、二酸化塩素処理においても 7 日目までで遊離塩素処理と同程度の AOC 濃度となった。0 日目から 7 日目までの AOC 増加量を比較すると、遊離塩素 (32%) \geq 二酸化塩素 (29%) $>$ 結合塩素 (13%) であり、結合塩素処理の場合が AOC の生成を最小限に抑えられる結果であった。

蟻酸、しゅう酸、酢酸は、遊離塩素と二酸化塩素処理で生成されるが、結合塩素処理では、漸増するか、生成されない結果であった。各有機酸を炭素濃度に換算後合計したものを低分子有機酸とした AOC に占める割合は遊離塩素と二酸化塩素添加の場合が 30、31% であるのに比べ、結合塩素は 14% と低い値となった。これは先に述べた AOC 増加量とほぼ同じ値であり、今回調査した蟻酸、しゅう酸、酢酸は AOC 生成の主要な構成成分であると考えられた。

5. 3 既知細菌と AOC の関係

AOC が 0.10mg/L 程度の水道水では、浄水に接種した肺炎桿菌は減少傾向を示し、大腸菌と枯草菌は接種菌数と同じ濃度を保つ結果が得られ、増殖は認められなかった。緑膿菌は、AOC が 0.10mg/L 程度の水道水で増加傾向を示していた。微生物が増殖しない再精製水で水道水を段階的に希釈した試料で再試験を行った結果、AOC 濃度が高い試料ほど緑膿菌の最大増殖菌数も多くなっていた。AOC と最大増殖菌数の散布図から緑膿菌が増殖できない AOC 濃度は 0.030mg/L 付近と算出された。自然界に広く生息する常在菌であり日和見病原菌の緑膿菌が AOC 0.030mg/L 以上で増殖するという本調査の結果と、環境中の従属栄養細菌は AOC 0.01mg/L で増殖するという報告とあわせて考慮した場合、全国調査で測定した浄水は微生物増殖の潜在能有することを否定することはできない結果となった。

5. 4 従属栄養細菌と AOC の関係

浄水に環境中の従属栄養細菌を接種し増殖した菌数と AOC の関係は、正の相関が認められた。P17 株と NOX 株について、試料の測定の前に既知濃度の酢酸溶液中における増殖量を求め、作成した検量線では、P17 株の傾きである収率係数は 4.1×10^9 CFU/mg であり、本調査の従属栄養細菌の傾きは 4.3×10^9 CFU/mg とほぼ同じ値となっていた。このことは、河川や湖沼などの環境水に比べ貧栄養状態である水道水では、多様な従属栄養細菌の中から P17 株と同じ栄養要求量をもつ細菌種のみが増殖したものと考えられた。また、本調査結果である傾き 4.3×10^9 CFU/mg から、AOC 0.01mg/L における従属栄養細菌増殖菌数を求めると 4.3×10^4 CFU/ml となった。

AOC0.022~0.095mg/L の範囲で調査したことから、さらに低濃度の 0.010mg/L 付近では、緑膿菌のように制限濃度が存在していた可能性も考えられた。

5. 5 AOC と関連項目の調査

AOC 測定は、指定菌株の最大増殖量を求めることから、植種した試料の培養と試料中の菌数測定にも培養が必要で、理化学的な試験と比べると、長時間の試験期間を要することが問題点といえる。そのため、培養を用いず迅速な測定が可能な理化学的水質項目と AOC の関連性について検討をおこなった。浄水処理プロセス水について、溶存有機物の生物分解性を表す指標である UV260/DOC と AOC 生成の主要な構成成分である低分子有機酸について AOC との相関係数を調べたところ、UV260/DOC は 0.249、低分子有機酸は 0.644 であった。特に、UV260/DOC と AOC との相関は低かった。沈澱処理工程以前の酸化処理前の UV260/DOC と AOC との間では $R=0.621$ と良好な相関であるのに対し、低分子有機酸は酸化処理後に $R=0.938$ と良好な相関が見られた。このことは、UV260/DOC の起因物質の除去は AOC の減少要因に、低分子有機酸は AOC の増加要因にそれぞれ深く関わっていることが推測された。また、AOC は、多様な有機物を栄養源とする P17 株とカルボン酸を主な栄養源とする NOX 株からなっていることから、AOC (P17) と AOC (NOX) に対して、UV260/DOC と低分子有機酸について別々に相関を求めた。AOC (P17) は UV260/DOC と、AOC (NOX) は低分子有機酸との間にそれぞれ相関係数が 0.779、0.932 と良好な相関が得られた。これらの回帰式を式 1、2 に示した。これらの式により、UV260/DOC と低分子有機酸の測定値から AOC (P17) と AOC (NOX) のそれぞれの AOC を求められることになる。すなわち、式 1、2 を合わせた式 3 は、UV260/DOC と低分子有機酸の測定値から AOC を求めることが可能な式といえる。式 3 を用いて、UV260/DOC と低分子有機酸の実測値から求めた AOC 計算値と AOC 実測値の関係は、相関係数が 0.819 と良好であり、浄水処理における日常管理項目としての可能性が見いだされた。

$$\text{式 1. P17 株の AOC (mg/L)} = 3.60 \times \text{UV260/DOC} - 0.0228$$

$$\text{式 2. NOX 株の AOC (mg/L)} = 1.65 \times \text{低分子有機酸 (mg/L)} + 0.0236$$

$$\text{式 3. AOC (mg/L)} = 3.60 \times \text{UV260/DOC} + 1.65 \times \text{低分子有機酸 (mg/L)} + 0.000818$$

次に、式 1、2 を全国調査で測定した浄水処理プロセス水に当てはめた結果、AOC (NOX) と低分子有機酸は $R=0.727$ と良好な関係がみられたものの、AOC (P17) と UV260/DOC との間は $R=0.346$ と相関が低かった。P17 株は広範囲な有機物を栄養源とすることが可能であるものの、国内の水道事業者が用いる水道原水の中には多様な有機物が含まれており、UV260/DOC という評価指標では表現しきれなかったものと考えられた。同じ原水を用いる浄水プロセス水を含めた測定結果について式 3 を当てはめた結果では、相関係数 0.684 と有為な関連性が認められ、同一水系における水道事業者では、AOC の簡易計算式は有効との結論になった。

以上のことから、試験操作が煩雑で長い培養時間が必要な AOC は、DOC、UV260、蟻酸、しゅう酸、酢酸という理化学的水質項目により迅速に求められる結果が得られた。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、同一水系ではほぼ実測値と同じ値を算出できることが判明した。

D. 考察

本研究で存在実態を調査した揮発性有機化学物質については、存在しないか、存在しても現在の分析技術で検出可能な濃度未満の濃度レベルと考えられ、直ちに除去処理などの対応策を検討するに及ばないと結論できた。しかしながら、今後、汚染される可能性もあることから、これらの揮発性有機化学物質について引き続き水道原水の実態を調査することが必要と考えられる。また、これまで調査の対象となっていない揮発性有機化学物質も多種多様に存在することから、さらに調査対象物質を増やし、その実態を調査することが望ましいと考えられる。

塩化ビニルについては、濁質成分の除去が十分に行われない場合や水質に依存して、浄水工程の過程で生成する可能性が示唆された。水道水中の塩化ビニルの挙動に関する詳細な調査が十分でないため、引き続き調査の必要があると考えられる。また、そ