

WHO 飲料水水質ガイドラインの改訂に備え、国内状況の基礎的知見を整理するため水質基準項目、水質管理目標設定項目および要検討項目中の対象物質について国内における水道原水および浄水からの検出状況の実態整理を行った。水質基準項目、水質管理目標設定項目については平成 16 年度水道統計データを元に、要検討項目については水質管理目標設定項目等基準化検討調査資料を基に整理を行った。

### C. 研究結果

#### 1) アルミニウムの低減化に関する研究

平成 12～14 年度における水道原水の水道事業者各浄水場におけるアルミニウム濃度は、各年度の全データでは 60%の浄水場で快適水質項目の 0.2 mg/L 未満であったが、年間最高値濃度が 1.0 mg/L を超える原水を水源としている浄水場は 76 ヶ所あった。アルミニウム濃度 0.2 mg/L 以上検出された浄水場は、表流水・湖沼水を水源とするところが半数を占めていた。浄水のアルミニウム濃度は、各年度とも同様な傾向を示しており、14年度のデータを参考にすると、全データ数の 0.8%に当たる 14の浄水場で 0.2 mg/L を上回っていたが、94%に当たる 1,543 浄水場でアルミニウム濃度が 0.1 mg/L 以下であった。また、浄水中に 0.15mg/L を上回るアルミニウム濃度を検出した浄水場について、原水中のアルミニウム濃度との関係を調べたが、原水と浄水のアルミニウム濃度について明確な関係は認められなかった。

76 水道事業者へのアンケートで、基準値設定が 0.1 mg/L となった場合の対応の可否への回答では、困難・難しいを合わせると 83%が対応できないとしている。また、対応可能としている事業者でも浄水のアルミ濃度が最大値で

0.1 mg/L を超過している事業者は困難に組み入れて集計した。地区別では東北地区のデータ数が少ないが、東北を除き全て対応に苦慮するとしている。

対応が難しい原因として、13 項目 211 の複数回答があり、水源由来のプランクトン・高濁度・低濁度・低水温・高 pH 等による凝集処理能力の低下に起因すること、及び施設的な問題として、老朽化に伴う浄水処理機能の低下・薬品注入設備の未整備等があげられる。対策としては、凝集処理能力低下時の過剰注入・pHコントロールや、凝集悪化時の取水停止・プランクトン発生時の選択取水等であった。

代替凝集剤への変更については、113 の回答があり、現状では考えはないとしているが、13 の浄水場で鉄系凝集剤への調査中若しくは設置済みとしている。

残留アルミニウム制御に関する実証研究として以下の 2 例を示す。

神奈川県内 I 浄水場における実験では、原水 pH とアルカリ度から目標 pH を設定するフィードフォワード制御と硫酸および前塩素注入後（フロック形成池流入水）の pH と目標 pH の偏差で制御するフィードバック制御の両方を用いた実験を行った。約 2 年にわたる実験の結果、硫酸注入後の目標 pH を 7.3 以下とすることにより浄水中のアルミニウム濃度を 0.1 mg/L 以下に制御可能であることが示された。PAC のみを使用していた時期の平均凝集剤注入率 35.8 mg/L に対し pH を 7.3 以下とすることで平均注入率は 19.5 mg/L 以下、平均アルミニウム濃度は 0.08 mg/L が 0.06 mg/L 以下となった。

神奈川県内 N 浄水場で行った実験では浄水処理における pH とアルミニウム溶解度、水温の影響を検討し、温度を考慮したアルミニウム溶解度曲線を求めた。この関係より水温に

応じて凝集処理水 pH を 7.1~7.4 程度に制御することにより浄水中のアルミニウム濃度が 0.04~0.05 mg/L 程度に維持できると計算され、プラント実験においても実証できた。

鉄系凝集剤の適用について小型平膜循環型のナノろ過実験装置を用いて凝集剤の違い、および濃度がファウリングに及ぼす影響を調べた。人工原水を用いて PAC、塩化第二鉄を凝集剤とした前処理を行った水を用いた実験では、どちらの凝集剤でも運転時間の経過とともにフラックスの経過が起こるが、塩化第二鉄を用いた場合の方が PAC を用いた場合に比べフラックスの低下割合が小さくファウリングを起こしにくいと考えられる。しかし河川水を塩化第二鉄で前処理した水と、これを NF 膜で濃縮した水と比較すると鉄濃度はほぼ同等であったが、フラックスの低下は濃縮水の方が早く、ナノろ過の濃縮過程においてファウリング因子が変わっていることが考えられる。

このほか、研究協力者の水道事業体で行っている残留アルミニウムの調査、低減化の検討、鉄系凝集剤等代替凝集剤の検討結果を取りまとめた。

## 2) 水道用資機材からの有機スズ等化合物の溶出に関する研究

モノ/ジ体の有機スズ化合物の毒性はデータおよび情報が少ないながら、トリブチル等トリ体有機スズ化合物に比較して低く、また、本研究で得られた塩化ビニル管等からの溶出レベルも低いなどから、現段階ではこれらの安定剤の使用が問題となる知見は得られていない。

形態別有機スズ化合物の分析方法として、誘導体化 - SPME (ヘッドスペース) - GC/MS 法と誘導体化 - 溶媒抽出 - GC/MS 法についてこれまでの研究結果を整理し、誘導体化 - SPME (ヘッドスペース) - GC/MS 法でジメチルスズで 0.1 $\mu$ g/L、他の 7 種の有機

スズ化合物で 0.01 $\mu$ g/L の定量下限値を得た。誘導体化 - 溶媒抽出 - GC/MS 法ではモノおよびジメチルスズ化合物は、濃縮段階で、揮散することなどから分析できなかった。他のスズ化合物ではモノ(ブチル、フェニル、オクチル)スズで 0.1  $\mu$ g/L、ジ(ブチル、フェニル、オクチル)スズで 0.04  $\mu$ g/L の定量下限値を得た。

溶出実験は 3 種類(3 メーカー)の管を用い、4 機関で同じ条件で溶出実験を実施した。平成 17 年度、18 年度ともにほぼ同様の結果を得たが、以下に平成 18 年度の結果を示す。全試験を通じ有機スズ化合物の溶出が見られたのは 1 社の PVC 管のみであった。コンディショニングを行わなかった場合(0 日)、1 機関を除き最高で 1.7  $\mu$ g/L のモノメチルスズが、また別の 1 機関を除き最高で 0.5  $\mu$ g/L のジメチルスズ、さらに定量下限の関係で 1 機関のみでの検出であるが、0.01~0.03  $\mu$ g/L 程度の微量のモノおよびジブチルスズならびにモノオクチルスズも検出された。検出された有機スズはいずれも実際に製造工程で添加される時アルキル体よりモノアルキル体の方が高濃度となっており、過去の結果と一致している。

コンディショニング初期に高濃度で溶出したモノメチルスズも 2~3 日で急激に減少し、規定の 14 日後には溶出が見られても極微量の値であった。臭気については各機関間のばらつきが大きい。コンディショニング初期に樹脂臭あるいは薬品臭が感じられる場合が多かった。

## 3) セレン、フッ素、ホウ素等無機物質に関する研究

### 3.1) WHO 飲料水水質ガイドライン逐次改訂項目の調査(平成 16 年度)

本年度は WHO 飲料水水質ガイドラインの逐次改訂項目の現状について調査を行い、ニ

ッケルと水銀についてドラフトが作成中であるため、改定案についての情報を収集した。ニッケルが現行の0.02 mg/Lから0.03 mg/Lへ引き上げ、水銀が全量(無機・有機の合計)0.001mg/Lから無機水銀として0.006mg/Lへの改定案が示されている。

### 3.2) 海水淡水化施設等におけるホウ素濃度の実態調査(平成17年度)

調査対象施設は海水淡水化施設が17施設、かん水淡水化施設が8施設であった。その他、2施設は硬度、硝酸性窒素、クリプトスポリジウム等を除去目的とする膜処理施設であった。処理方式別では、ROが24施設、EDが3であった。淡水化処理過程においてホウ素の低減化対策を実施していると回答したのは8施設で、2段階処理や陸水系浄水との混合を行っている。原水のホウ素濃度は、0.02～5.28mg/L、平均2.63 mg/L、処理水は0.02～1.71 mg/L、平均0.60 mg/Lであった。処理水で基準値を超過した施設は4施設あった。

### 3.3) 硬度成分、モリブデン、バリウム、ベリリウムに関する調査(平成17年度)

近年の疫学調査の知見から、多くの研究者は飲料水中のカルシウム、マグネシウム及び硬度について次のように推奨している。マグネシウムは最低10mg/L、20～30mg/Lが、カルシウムについては最低20mg/L、おおよそ50(40～80)mg/Lが適正である。全硬度については、カルシウムとマグネシウムの合計で2～4Mであるべきとしている。上記のような濃度範囲では、特に健康影響は認められておらず、飲料水による影響を出来るだけ少なくするにはこのような濃度範囲であることが望まれる。

水道原水および浄水、給水栓水のモリブデン、バリウム、ベリリウムを8水道事業体で測定した。各元素の検出傾向を以下にまとめる。

モリブデン:概ね、各都市の定量下限値を下回る値、もしくは定量下限値とほぼ同値となっている。

バリウム:検出される場合は一様に0.01mg/L前後であり、ガイドライン値を大きく下回る。

ベリリウム:いずれの場合も不検出となっている。

### 3.4) 硬度及びランゲリア指数に関する実態調査(平成18年度)

研究協力者の属する水道事業体データでは1ヶ所の浄水場を除きランゲリア指数(LI)が目標値である-1以上を満たすものはなかった。重回帰分析および因子分析による解析では季節性も考慮して1, 4, 7, 11月のデータを用いた。各浄水場の1, 4, 7, 11月各のデータから総当たり方で重回帰分析を行い相関係数が0.9以上の組み合わせを抽出した。どの回帰式においても相関係数が高い回帰式はほとんどが硬度とpHのみで構成され、残留塩素、アルカリ度、塩化物イオンなどの回帰係数の絶対値は小さかった。

因子分析の結果では四季データのすべてにおいてミネラル分(硬度、蒸発残留物、アルカリ度)が最も影響を及ぼす因子となったが、7月を除く3データ群で塩化物イオンが第2因子となり、塩化物イオンの濃度が高いほどLIが高くなる傾向が見られた。

水道統計データのまとめからは地下水水源のpHは低い傾向にあるにもかかわらず、LIは地表水水源と比較して高い傾向があり、硬度や蒸発残留物が高いためと考えられる。

### 3.5) セレン等無機物質に関する実態調査(平成18年度)

研究協力者の属する事業体のデータでは、原水の最大値として0.484 µg/L、浄水の最大値として0.49 µg/Lの値があった。平均濃度を比較すると浄水濃度は原水濃度により変化し

ており、現行の浄水処理では除去できていないことが伺える。千葉県の上原水について流量の逆数と濃度の関係を調査したが、明確な相関は得られず、特定の排出源を持つものとは認められなかった。

その他の無機物質で調査対象とした物質を以下に示す。

・水質基準項目

カドミウム、水銀、セレン、鉛、ヒ素、六価クロム、フッ素、ホウ素、亜鉛、アルミニウム、鉄、銅、ナトリウム、マンガン、塩化物イオン、硬度、蒸発残留物

・水質管理目標設定項目

アンチモン、ウラン、ニッケル

・要検討項目

銀、バリウム、ビスマス、モリブデン

浄水ではビスマスを除いた各項目は総測定値点の 98%以上が水質基準値または目標値の 70%以下に収まっていた。カドミウム、水銀、セレン、クロム、亜鉛、銅、アンチモン、銀、モリブデンは原水においてもほぼすべての地点で基準値または目標値の 10%以下の濃度であった。一方、水質基準項目中超過率が最大であったのはアルミニウムであった。

#### D. 考察

##### 1) アルミニウムの低減化に関する研究

浄水中のアルミニウム濃度の高い事業体へのアンケート調査では、水源のアルミニウム濃度が浄水中の残留濃度に及ぼす影響は見られなかった。しかし、新たな水源としてのダム(湖沼)やダムから放流され河川自流水と混合した表流水を水源としたため、浄水処理において凝集操作に様々な影響を受けている。

北海道・東北地方では低水温、低 pH、高濁度、関東以南では植物プランクトン、高濁度、高 pH 等の影響を受け、特に、湖沼系の事業

体では植物プランクトンの発生に伴う過閉塞、生物漏出抑制等のために凝集操作に問題が起こっている。生物障害では 2~3 ヶ月、他の障害では数週間の単位で対応を余儀なくされている。

現在の水道施設は多くが 1960~70 年代に整備されているため、物理的・機能的にも十分とはいえない状況であり、このままでは十分な対応が難しい施設も多いものと考えられ、水質面からも多くの問題を抱えている。これらの対策としては凝集剤の多量注入、アルカリ剤・硫酸・炭酸ガス等による pH 値の改善、取水停止、選択取水、などで凝集処理改善を図っているが、問題の多くが自然現象・季節変動等であり、財政面を含め対応に苦慮している。

一方、pH 調整や一次的な取水停止、選択取水等の対策についても検討がなされており、代替凝集剤を含む残留アルミニウム低減化のための具体的手段の検討が望まれる。

pH 調整の具体例としては、いくつかの浄水場における残留アルミニウム低減化実証実験結果で浄水場により設定 pH に違いはあるものの、硫酸添加による pH 調整を行うことで、浄水中の残留アルミニウム濃度を 0.1 mg/L 以下にすることが可能であることが示された。これにかかるコストと全体の浄水処理を考えると、硫酸添加によるコスト増と凝集剤注入量の低減による相殺効果がどのあたりにあるか、汚泥処理にかかるコストの削減はあるか、LI が低くなることによる腐食の影響または後処理のコスト等について総合的に検討する必要がある。

ナノろ過におけるファウリングの発現と前処理で用いる凝集剤との関係は、膜面へ供給する物質の構成比、濃度等に影響されると考えられる。現在、実験終了後の膜面に蓄積した金属類と原水の金属類の構成比などから検討を行っている。

## 2) 水道用資機材からの有機スズ等化合物の溶出に関する研究

形態別有機スズ化合物の分析方法として、誘導体化－SPME（ヘッドスペース）－GC/MS 法と誘導体化－溶媒抽出－GC/MS 法で分析ができることを明らかにしているが、検討に参加した事業者によって測定にばらつきがあり、操作手順を含め分析方法を確立する必要がある。汎用性のある誘導体化－溶媒抽出－GC/MS 法はメチル系有機スズ化合物が濃縮操作で揮散することから、現状では微量分析に不適であり、今後の検討課題である。

「資機材等の材質に関する試験方法」に基づく規定のコンディショニング条件による浸出試験では、市販の PVC 管からはいずれも有機スズとして 0.3µg/L 以下の溶出量であり、現在までに得られている毒性情報からみて、特に問題はないと考えられる。しかしながら、PVC 管の中には使用初期（コンディショニング初期）に有機スズ化合物として 10µg/L を超えるような溶出量をみたものもあり、出荷時や使用開始時には十分な洗浄が必要と思われる。

平成 18 年度の実験では試験に供した 3 社の製造メーカーのうち 1 社のみの製品から有機スズ化合物が検出されたものの他の 2 社の製品からは有機スズの溶出が認められなくなった。これは安定剤をカルシン（Ca－Zn）系に変えたことが示唆される。

また臭気についても有機スズとはパターンが一致しないものの、コンディショニング初期に臭気が検出されることが確認された。従って PVC 管の出荷時や使用時には十分な洗浄が必要であり、これが不十分であると使用開始時にトラブルが発生する可能性があることが考えられる。

水道用ポリエチレン管からの酸化防止剤や

その分解物等の有機物質が水道水中に溶出するという報告もあり、有機スズに限らず資機材からの溶出に留意する必要がある。

## 3) セレン、フッ素、ホウ素等無機物質に関する研究

### 3.1) WHO 飲料水水質ガイドライン逐次改訂項目の調査(平成 16 年度)

ニッケルの改定案は体重 1kg あたりの TDI が 5 µg から 11 µg への変更に伴うものである。ただし改定案ではニッケルに敏感な固体の保護もあわせて考慮することをコメントとして追加している。

水銀に関する改定案では汚染されていない飲料水中の水銀はほぼすべてが 2 価水銀（Hg<sup>2+</sup>）の形態であると考えられ、飲料水からの有機水銀化合物、特にアルキル水銀を摂取する直接的なリスクはないものと考えている。一方、メチル水銀の無機水銀への形態変換の可能性についてコメントがある。無機水銀に対する TDI は体重 1kg あたり 2 µg と勧告され、飲料水の寄与率を 10%として、ガイドライン改定値が提案された。

### 3.2) 海水淡水化施設等におけるホウ素濃度の実態調査(平成 17 年度)

ホウ素低減対策としては 2 段処理が最も効果的である。特に陸水系浄水との混合が不可能な施設や原水をかん水に変更できない海水淡水化施設では 2 段処理が必要となる。今回の測定結果において処理水で基準値を超過した 4 施設については、3 施設は陸水系浄水と混合して給水しており、当該施設設置者が実施した検査結果では基準値以下であった。今回は基準値を下まわった施設でも、基準値に近い場合には処理条件によっては超過する恐れがあり低減化措置が必要と思われる。

### 3.3) 硬度成分、モリブデン、バリウム、ベリリウムに関する調査(平成 17 年度)

カルシウムとマグネシウムについては、次期の大幅な改訂の際にそれら以外のいわゆる必須元素とともにレビューの対象となっている。従来の水の腐食性(ランゲリア指数)に加えて、健康影響リスクの観点から、わが国の水道水の硬度の分布特性などについての調査や硬度調整についての技術的な検討が必要と考えられる。

今回の調査からは、モリブデン、バリウム、ベリリウムの3種の金属全てにおいてWHOガイドライン値に触れるほどの高濃度の検出は認められなかった。しかし、短期間で限られた事業体、期間における調査であり、また、回数や測定頻度、測定時期もばらつきがある。水源の種類・地域差などを考慮して対象事業体を拡大し、データ収集・確認することが望ましいと考えられる。

#### 3.4) 硬度及びランゲリア指数に関する実態調査(平成18年度)

硬度、蒸発残留物は浄水処理による影響をほとんど受けにくいことを考慮すると、LIは水源水質に大きく依存すると予想される。低硬度で蒸発残留物が少ない水源をもつ浄水場でLIが低い値となる傾向があると考えられる。

塩化物イオンに関しては、濃度が高いほど腐食性が低い、という結論が導かれた。しかし、塩化物イオンは多くは土質に由来する成分であることから日本の水道水の腐食性は、土壌由来の溶解性成分に強く影響を受けているという可能性が導かれた。

#### 3.5) セレン等無機物質に関する実態調査(平成18年度)

硬度、マンガンおよび蒸発残留物は水質基準値に対する達成率は概ね良かったが、目標値に対しては超過率が高くなることがわかった。特に硬度と蒸発残留物は味に大きく係わる項目であるので、消費者へ水道水の利用を進め

ていく上で課題として検討を要するものと考えられる。

#### E. 結論

アンケートによるアルミニウムの実態調査を行い、水質基準を0.1 mg/Lへ引き下げた場合の対応可能性等について詳細な分析を行った。浄水中のアルミニウム濃度が0.1 mg/Lを超過もしくは超過の恐れがある浄水場では、アルミニウムの基準値が引き下げられた場合、対応が困難あるいは難しいとしたものが80%以上となった。対応困難な理由としては北海道・東北地方では低水温、低濁度、高濁度が、関東以南では藻類、高濁度、高pHが主たるものであった。対応策としては凝集剤の多量注入、アルカリ剤や硫酸等によるpH値の改善などを行っているが、一つの対策が他の部分へ影響を及ぼす場合もあり、財政面を含め対応に苦慮している事業体が多い。

硫酸添加による残留アルミニウム濃度の制御は、水源によって設定pHが少しずつ異なるものの、硫酸を添加して従来より低pH側へ制御することで、アルミニウム濃度を0.1 mg/L以下にすることが可能である。しかしこれはLIを低下させることにもなるので、水道のトータルシステムとして酸注入のコスト、汚泥処理コスト等も含めた評価も必要であろう。

新たな高度処理として期待されるナノろ過では、前処理に使用する凝集剤の違いによりファウリングの発現が異なることが示され、鉄系凝集剤を使用した方がアルミニウム系凝集剤に比べフラックスの低下が小さいことが示された。

水道用硬質塩化ビニル管等水道用資材中に含まれる有機スズ化合物の分析方法、試験方法についてこれまでの研究成果を再検討し今後の課題を抽出した。

PVC管からの有機スズの溶出試験におい

て、製品によって差はあるものの、一部の製品では0日から2～3日のコンディショニング期間で数種類の有機スズで溶出が認められた。トータルスズについても0日で高い溶出濃度を示し急激に低下する傾向を示した。このため水道における使用実態を反映するような試験方法の検討が必要である。現状では洗浄が不十分であった場合には使用開始時に溶出や臭気発生の問題が起こる可能性がある。

文献調査から飲料水のカルシウム、マグネシウムの推奨値としてカルシウムの最低値20mg/L、適正值40～80mg/L、マグネシウムの最低値10mg/L、適正值20～30mg/Lが示されている。わが国でも従来の水の腐食性に加え、健康影響リスクの観点から硬度の分布特性や技術的対応などについての調査・研究が必要になると考えられる。

モリブデン、バリウム、ベリリウムの実態調査では、限られたデータではあるが3週類の金属すべてにおいて、WHOガイドライン値にふれるほどの高濃度の検出は認められなかった。実態調査の精度を上げるためには水源の種類、地域差、時期などを考慮して対象事業体を拡大したデータ収集が望ましいと考えられる。

硬度成分と関連するLIの調査研究では、日本の水道水のLIに大きく影響しているのは水源の種類によらず、ミネラル分や溶解性成分であると判断された。また、これらの成分は浄水処理の影響をほとんど受けないため、水源地の土質に大きく影響されるものと考えられる。水源種とLIの関係では地下水水源のLIは地表水のLIに比べ高い値を示した。

研究協力者の属する事業体データを収集したセレンを含め、ほとんどの無機物質が基準値または目標値の70%以内に収まっていた。超過率が高かったのはアルミニウムで、これは

凝集剤として使用されていることから、先にテーマとしているように浄水処理との関係から検討を行っている。ビスマスについては一部のデータが原水、浄水ともに高い値を示しているものがあり、水源の調査等、さらに検討が必要である。

#### F. 健康危険情報

なし

#### G. 研究発表

論文

T. Ohgai, Y. Oguchi, K. Ohno, T. Kamei, Y. Magara and M. Itoh "Development of evaluation methods to introduce a nanofiltration membrane process in drinking water treatment" Water Supply Vol 6 No 2 pp 9-17, 2006

学会発表

中曾根盛利、赤嶺永正、崎山里志、大谷努、眞柄泰基、伊藤雅喜、松本直秀、杉本隆仁、古屋弘幸、高木亮太、太田直輝、町田幹彦。循環型ナノろ過試験装置を用いた実規模装置の性能予測に関する研究（Ⅰ）－運転性能予測の検討－。第56回全国水道研究発表会；2005.5.18-20；米子。同講演集。P.286-287。大谷努、眞柄泰基、伊藤雅喜、中曾根盛利、赤嶺永正、崎山里志、松本直秀、杉本隆仁、古屋弘幸、高木亮太、太田直輝、町田幹彦。循環型ナノろ過試験装置を用いた実規模装置の性能予測に関する研究（Ⅱ）－水質予測及び除去性能の検討－。第56回全国水道研究発表会；2005.5.18-20；米子。同講演集。P.288-289。

太田直輝、大谷努、眞柄泰基、伊藤雅喜、中曾根盛利、赤嶺永正、崎山里志、松本直秀、杉本隆仁、古屋弘幸、高木亮太、町田

幹彦. ナノろ過法を用いた急速ろ過池洗浄からの浄水直接回収法の検討. 第56回全国水道研究発表会; 2005.5.18-20; 米子. 同講演集. P.290-291.

森真由子、伊藤雅喜. ナノろ過におけるファウリングの原因物質に関する研究 - カルシウムの影響評価 -. 第56回全国水道研究発表会; 2005.5.18-20; 米子. 同講演集. P.292-293

横川宣弘、伊藤雅喜、原義和、福井啓喜、與儀麻希. 「異なる凝集剤を用いた膜ろ過、砂ろ過の濁質処理性と凝集剤の残留性に関する研究」. 第57回全国水道研究発表会; 2006.5.24-26; 長崎. 同講演集. P.182-183.



厚生労働科学研究費補助金（地域健康危機管理研究事業）  
総合分担研究報告書

最新の科学的知見に基づく水質基準の見直し等に関する研究  
－ 一般有機物分科会 －

主任研究者	眞柄泰基	北海道大学創成科学研究機構	教授
分担研究者	安藤正典	武蔵野大学薬学部薬学研究所	教授
	秋葉道宏	国立保健医療科学院水道工学部	施設工学室長
	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

研究要旨

TOCの基準値の新たな設定のための定量下限を検討した結果、0.05mg/l前後（0.0439～0.0687mg/l）となっていた。TOCと過マンガン酸カリウム消費量の相関について調べた結果、原水と浄水のすべてについて統計処理を行うとよい相関性が認められた。しかしながら、浄水ではすでにTOCが少ないこともあって相関性は低い結果であった。TOCとKMnO<sub>4</sub>消費量との関連性を「おいしい水の要件」である過マンガン酸カリウム消費量3mg/lに相当するTOC濃度は以下の計算結果から2.1mg/lとなった。

塩化ビニルモノマーの検出状況は、地下水3カ所、河川水4カ所、給水4カ所において、すべての地点において定量下限値未満であった。有機フッ素化合物について固相抽出-LC/MS法によるPFOSおよびPFOAの測定条件を検討し、測定を可能とすることができた。定量下限値はいずれも5ng/lであった。この分析方法で多摩川の2地点及び主要浄水場の原水、浄水を測定した結果、多摩川下流の調布取水堰、地下水系浄水場の原水（井戸水）及び浄水から、PFOS、PFOAがわずかながら検出された。

6種の多環芳香族炭化水素類は、塩素と反応して塩素置換体を生成することが明らかとなった。塩素置換体の生成は、BaPが最も顕著で、検出可能な塩素置換体が短時間で観察された。BaPは、塩素接触後1時間目には初期濃度の9%となり、時間とともに減少した。24時間後には初期濃度の1%未満となった。

下水処理場放流水からは、濃度の高低はあるが2-MIB、ジェオスミンが検出され環境水におけるかび臭に影響していることが明らかとなった。小規模の閉鎖性水域において夏期に10,000ng/lを超える臭気物質が突発的に発生する事例がある他、10℃以下の低水温下における臭気物質の発生、またダム湖水循環や水耕栽培に由来すると考えられる事例等が報告された。

ピコプランクトンの定量法として検討したDAPI染色は自家蛍光によらないため、塩素処理を行った細胞でもカウントできることが明らかとなった。ピコ植物プランクトンの単位細胞数当たりのAOC生成量は、6.6～9.8×10<sup>-7</sup> µg/cellとなった。一方、*Pseudomonas fluorescens* P17株の単位細胞数当たりのAOC生成量は、1.5×10<sup>-7</sup> µg/cellとなった。貯水池水をサンプルとして求めた値は、細菌単位細胞あたりでは最大で6.0×10<sup>-8</sup> µg/cell、ピコ植物プランクトンについては2.3×10<sup>-5</sup> µg/cellとなった。浄水処理による除去率を用いて処理水中のピコプランクトン由来のAOC生成量を算出すると、夏季ではピコプランクトン由来だけで数十µg/Lとなることが示唆された。

## A. 研究目的

水質基準に係わる有機汚染物質および有機物指標に関する項目を中心に、水道水が有すべき性状として必要な項目、障害生物・微生物について以下の内容の調査・研究を行うことを目的とした。

### 1. 全有機炭素に関する検討

水の有機物の指標には、水道水においては過マンガン酸カリウム消費量 ( $\text{KMnO}_4$ 消費量) が 100 年以上にわたって用いられてきた。しかしながら、 $\text{KMnO}_4$ 消費量は、有機物を化学的に酸化して酸素を消費する量で評価する方法であることから、安定性に欠け、かつ精度が保証できない検査方法であることを、種々の有機物を用いた研究から明らかにし、前研究報告書に報告した。

このような事実から、全有機炭素を測定する手法は古くから研究がなされ、TOC 計として社会で受け入れられている。しかしながら、全有機炭素を測定する手法は、水道水では  $\text{KMnO}_4$ 消費量、環境水では COD としてそれぞれの水系で長年、継続的に測定され、有効な指標として定着してきたことから、新たな測定手法の導入がなされてこなかった。

このような状況にもかかわらず、水道水の安全性に関する問題が最近、種々の形で現れてきた。その代表例が、消毒副生成物やクリプトスポリジウムの問題で、有機物や濁質成分を如何に低濃度まで正確に測定すべきかあるいはそのデータのトレーサビリティを如何に確保するかが大きな課題となってきた。同時に、国際的な機関としての WHO でも飲料水の安全性を一貫した体制の中で制御すべきとの考え方が打ち出され、その一つ一つの過程ではトレーサビリティが求められることは避けられない状況に至ることは必定であるとみられた。これらの状況から、

$\text{KMnO}_4$ 消費量に換わって、TOC 計によって有機物を測定した場合は、有機物を完全に酸化分解して全炭素を直接的に計測する方法であることから、精度並びにそのトレーサビリティが保証できるため有効であることは明らかであると考えられた。

このことから、平成 13 年度から 15 年度まで実施してきた  $\text{KMnO}_4$ 消費量と TOC との関連性の検討では浄水と原水を含めた 1600 以上の全試料では極めて高い相関性を示すことを報告し、その関係も  $\text{KMnO}_4$ 消費量に対して TOC は 1/3 程度であることを認めた。しかしながら、有害性物質でないこと、水質管理的な指標であることあるいは以前の基準項目である  $\text{KMnO}_4$ 消費量の基準値よりも浄水での値は極めて低いことなどを踏まえて、全国調査で得られた値よりも基準値を超えないであろう  $5\text{mg/l}$  に設定した。しかしながら、水道水の質の向上の観点を踏まえて、高品質を求める消費者に対応することも含めて、TOC 水質基準項目の導入のその後の検証と基準値の見直しのために、詳細な検討を実施した。

また、その基準は、 $\text{KMnO}_4$ 消費量  $10\text{mg/l}$  であるのに対して TOC 基準として  $5\text{mg/l}$  とした。しかしながら、有機物指標は安全性の観点ではなく、むしろ処理性や、快適性の観点の指標であることから、 $\text{KMnO}_4$ 消費量と TOC との相関が 10:3 であったが、基準値超過を避けるため当面  $5\text{mg/l}$  としたものであった。基準の改正に伴い、検査法も新しく TOC 計による方法が示され、その運用が 1 年を経過したことから、前期の研究報告に示されているように、本来あるべき TOC 値に近づけるべく、新検査方法の見直し作業を実施することとした。したがって、本分担研究では従来の  $\text{KMnO}_4$ 消費量と

TOC との関連性および TOC と有害性消毒副生成物との関連性をさらに追跡調査することとした。

## 2. 塩化ビニルに関する調査

要検討項目の一つである塩化ビニルが水道原水あるいは塩素処理水において検出される恐れがあるため、その存在実態を把握し、今後の取り組みについて考察を加える。

## 3. 有機フッ素化合物の分析法に関する検討

ペルフルオロオクタンスルホン酸 ( $C_8F_{17}SO_3$ , 以下 PFOS) とペルフルオロオクタン酸 ( $C_7F_{15}COOH$ , 以下 PFOA) は、撥水剤、消火剤、ワックスなどに使用される人工の有機フッ素化合物で、環境中に広く存在し、野生生物の体内に蓄積していることが報告されている。現在、WHO や EPA 等では規制されていないが、「環境中で分解され難く、生物への蓄積性が高い」に分類される化学物質であり、OECD では肝機能障害等を引き起こすと指摘されている。そこで、PFOS および PFOA の固相抽出-LC/MS 法による測定条件の検討を行い、水道原水および浄水における実態調査を実施した。

## 4. 多環芳香族炭化水素類の塩素化および臭素化に関する検討

水道原水に多環芳香族炭化水素類が存在し、浄水処理工程の中で除去が十分にできなかった場合、塩素処理により酸化や塩素置換の反応を受けた生成物が生成する恐れがあるため、多環芳香族炭化水素類の塩素接触における挙動と反応生成物の経時変動について検討した。また、臭素イオン濃度が高い場合に、トリハロメタン等の消毒副生成物と同様に、臭素置換体が生成するかどうか検討を行った。

## 5. 臭気に関する検討

かび臭物質である 2-MIB およびジェオ

スミンは、特に春期や夏期の湖沼等の閉鎖性水域において、富栄養化に伴う藻類等の繁殖により水道原水中での濃度が増加し、水道の異臭味障害の主な原因物質である。改正水道水質基準においても新たに水質基準項目として追加され、基準値は共に  $0.00001\text{mg/L}$  (現有施設については平成 19 年度末までは経過措置として  $0.00002\text{mg/L}$ ) と定められたところである。2-MIB およびジェオスミンは特定の藍藻類や放線菌より産生されることが知られているが、閉鎖性水域以外にもパルプ工場排水の活性汚泥処理前後にて濃度が増大するとの事例があり、食品排水や生活排水での処理においても同様にかび臭物質が発生する可能性が指摘されている。また、生活排水が流入する小規模の沼池や、あるいは小河川に堰が設けられているような場合には、溜まり水により上記のような異臭味障害に関わる藻類等の繁殖が観察されるとの事例がある。ここでは各水道事業体における生活排水中および湖沼や河川等における臭気物質の実態調査を継続し、また高度浄水処理における低オゾン注入率での臭気物質除去性につき検討を行った。

また水道用資機材からも接着剤などの溶剤が溶出する可能性が指摘されている。ここでは硬質塩化ビニル管の接着剤に含まれる溶剤について、水中における臭気の閾値を求めるための予備的調査を行った。

## 6. ピコプランクトンの定量法の検討

現在のピコプランクトンの定量法は自家蛍光による検出を基本としているため、浄水処理を経た試料では自家蛍光が消失しまうため定量できない。そこで、自家蛍光によらない核酸染色試薬 DAPI (4',6-diamidino-2-phenylindole) 用いて蛍光染色を行う新しい定量法を検討した。

## 7. ピコプランクト由来 AOC の定量

凝集沈殿、砂ろ過処理で除去されにくいとされるピコ植物プランクトン、細菌の2つのピコプランクトンについて、ジャーテストによる除去性の評価、塩素消毒によって生成されるAOCを定量、最終的には原水中の濃度と凝集沈殿、砂ろ過での除去率から処理水中のAOCへの寄与を明らかにした。

#### 8. 水道水源、浄水場における障害生物の出現状況

浄水処理過程におけるピコプランクトンの挙動やピコプランクトン細胞数が濁度に及ぼす影響を把握することは水質管理上重要な事項であると考えられる。そこで、障害性微生物としてのピコプランクトンの実態を把握するため、水道水源における出現状況を測定し、最大出現数とその時期、季節変動、各処理過程におけるピコプランクトンと濁度の関係、凝集沈殿処理におけるピコプランクトンの除去特性について検討した。

#### 9. 同化性有機炭素(AOC)に関する検討

浄水場以降の送配水システムでは、従属栄養細菌が増殖する可能性があり、水道水の着色、異臭味、及び水道管での生物膜形成による管壁の腐食促進、微生物的な健康リスクの上昇に影響を及ぼすことが考えられる。したがって、微生物の栄養素である増殖ポテンシャルが低く、微生物が増殖しにくい水道水を供給することが重要となる。微生物の栄養素となる有機物の評価手法として同化性有機炭素(AOC: Assimilable Organic Carbon)を指標とし、浄水システムにおける微生物増殖ポテンシャルの挙動を検討する。浄水処理の工程でAOC濃度は変動するが、潜在的に存在するAOC生成能(AOCFP)が関与している可能性があることからAOCFPを評価し、浄水処理システムにおけるAOCの生成挙動および除去特性の検

討を行った。また、凝集沈殿処理におけるピコ植物プランクトンの除去率は60%程度から80%であり、急速砂ろ過工程でも高い除去率は期待できないことから、消毒工程に一定割合のピコ植物プランクトンが流入することにより浄水中のAOCを増加させるリスクとなる。ピコプランクトンの消毒工程におけるAOC生成リスクを明らかにする。さらに、配水システム内での細菌増殖とAOCの関連性を明確にすることを目的とし、浄水場出口と給配水末端の違いを調査した。また、残留塩素が存在する場合の細菌増殖能とAOCの間の詳細な関連性を把握することにした。

配水系における細菌再増殖の問題で、管内壁に付着した錆や生物膜が微生物増殖の温床になるとともに、水道水の有機物が増殖の栄養源として関与しているとされている。したがって、水道システムにおける有機物の制御は生物学的・理化学的安全性の向上に寄与する課題であることから、同化性有機炭素(AOC)について、浄水処理システムの評価指標の有効性の検討と実態の把握を行った。

#### B. 研究方法

##### 1. 全有機炭素に関する検討

##### 1.1 水道事業体における原水、処理水および給水栓水のTOC

数水道事業体の協力を得て、それぞれの原水や給水栓水のTOCを測定してきた。TOC計はそれぞれの事業体の機器を使用した。従って、厳密にはそれぞれの機関における室間誤差を把握した上で、評価すべきであるが、機関間での誤差は少なく、研究協力機関に精度の重要性が認識されていることから、精度管理は実施しなかった。

##### 1.2 TOCの定量下限値について

TOC の基準値の低減化の可能性を検討するため、定量下限についても検討した。定量下限値の確認は、標準液 (0、0.1、0.2、1、3mg/l) の 5 回繰り返し併行測定を行い、その回帰式から、CV 値が 10%となる濃度を算出した。

#### 1. 3 プランク水の TOC について

TOC 試験においてプラंक水より TOC が検出されることから、機器や容器の洗浄等にプラंक水を利用するため、プラंक水の TOC 検出状況を調査した。使用機器には、島津製作所製 TOC-VCPH および湿式 TOC 計 SIEVERS900 を用いて、定量下限の確認を月 1 回の割合で実施した。

プラंक水は超純水装置には EQG-5L MILLPORE を用いた。TOC 測定については、1 サンプル当たり 7 回の繰り返し測定 (最初の 2 回は削除, n=5) を行いその平均値を用いた。試験方法は、各試料を上水試験法に準じ調製後、湿式酸化型 TOC 計を用い測定を行った。

#### 1. 4 水道水および水道原水の TOC の範囲

水道事業体における原水、処理水および給水栓水の TOC の測定と同様に、通常作業時におけるデータを利用することを基本とした。

#### 1. 5 浄水における TOC と KMnO<sub>4</sub> 消費量との関係

水道事業体における原水、処理水および給水栓水の TOC の測定と同様に、通常作業時におけるデータを利用することを基本とした。

#### 1. 6 試料中 TOC と塩素処理に伴う副生成物との関連性の検討

原水及び沈でん水のトリハロメタン生成能 (24 時間後) および浄水におけるトリハロメタン量を測定した。

#### 2. 塩化ビニルに関する調査

水道原水である地下水源としての緊急用地下水源 3 カ所と河川水 4 カ所・給水栓 4 カ所について、塩化ビニルを含む酢酸ビニル、1,2-ブタジエン、1,3-ブタジエン、スチレン、キシレン、N,N-ジメチルアニリンをヘッドスペース-ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) を用いて測定した。

#### 3. 有機フッ素化合物の分析法に関する検討

#### 4. 多環芳香族炭化水素類の塩素化および臭素化に関する検討

フルオランテン (以下 FL と省略; 他の物質についても同様)、ベンゾ [b] フルオランテン (B [b] F)、ベンゾ [k] フルオランテン (B [k] F)、ベンゾ [a] ピレン (B [a] P)、ベンゾ [g,h,i] ペリレン (B [ghi] P)、インデノ [1,2,3-cd] ピレン (IP) の 6 種の多環芳香族炭化水素類の水溶液中における遊離塩素濃度 1mg/l の塩素処理の挙動を固相抽出-ガスクロマトグラフィー/質量分析法で検討した。

10mM リン酸緩衝液 1000ml を臭化物イオン濃度が 50mg/l、遊離塩素濃度が 2.5mg/l となるように調整し、ベンゾ [a] ピレン (B[a]P) を 1 $\mu$ g/l の濃度で溶解した後、20 $^{\circ}$ C の暗所で 16 時間静置した。L-アスコルビン酸ナトリウムで遊離残留塩素を除去し、固相抽出を行った。固相に捕捉された成分をジクロロメタン 5ml で溶出し、濃縮して検液量を 1ml とした (1000 倍濃縮)。測定機器として島津製 GCMS-QP2010 を用い、カラム DB-5MS (30m $\times$ 0.25mm ID, df 0.25 $\mu$ m) により、60 $^{\circ}$ C (3min)  $\rightarrow$  20 $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  160 $^{\circ}$ C (0min)  $\rightarrow$  10 $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  320 $^{\circ}$ C (8min) の昇温条件で、検液をガスクロマトグラフ-質量分析計で分析を行った。注入口の温度は 280 $^{\circ}$ C に調整した。

塩素置換体及び臭素置換体の標準品が入

手できないため、生成の有無はハロゲン化合物に特有のマスペクトルから推定を行った。

## 5. 臭気に関する検討

### 5. 1 生活排水処理施設中の臭気物質の実態調査

札幌市水道局では主に6月下旬から12月上旬にかけて、原水中に2-MIB及びジェオスミンが検出されるため、取水上流域にある下水処理場の処理水の臭気物質を測定した。測定はパージ&トラップGC/MS法により実施した。

東京都水道局では多摩川水系(H15年度)および荒川水系(H16年度)においてかび臭の発生に伴い流域の水質調査を実施した。またH16年度以降、下水処理場での定期的な測定を行った。

広島市水道局では、発生源としての可能性が考えられる下水道終末処理施設や農業集落排水施設等の生活排水処理施設からの放流水について排出実態を調査した。集水域に点在する38施設のうち、調査対象はA下水道終末処理施設(接続人口4,262人)、B農業集落排水施設(接続人口449人)、C住宅団地大型し尿処理施設(接続人口8,037人)、D農業集落排水施設(接続人口734人)とした。測定にはSPME-GC/MS法を用いた(SPME部:島津AOC-5000,GC部:島津GC-2010,MS部:島津QP-2010)。また残留塩素の中和のため、試料約100mlに対しミクロスパーテル1杯(約0.02g)程度のL-アスコルビン酸Naを添加し、試料10mlに対しgeosmin-d<sub>3</sub>(5µg/L溶液)を10µl添加して測定し内部標準とした。

福岡市水道局では、E下水処理場の処理過程において3回の調査を行った。1回目(平成17年5月31日)は処理方法として嫌気好気活性汚泥法(A0法)を対象とし、2回目(平成17年8月30日)および3回目(平成17年11月15日)では処理方法と

してA0法および嫌気無酸素好気活性汚泥法(A20法)を対象とした。採水は下水処理過程ごとにそれぞれ5~6か所で行った。測定にはヘッドスペースGC/MS法を用いた。かび臭物質(ジェオスミン、2-MIB)の溶解性および全量(溶解性および菌体内に保有しているかび臭物質の総量)について測定を行い、溶解性かび臭物質は、前処理として試料を1µmフィルターで自然ろ過後、塩化ナトリウム5.5g入り20mlヘッドスペース用バイアルに15ml分取した。全量かび臭物質は、試料を直接バイアルに15ml分取後測定を行った。

### 5. 2 湖沼及び低水温時の河川等における臭気物質の実態調査

茨城県企業局では、2006年5月、茨城県の上水道水源である鬼怒川および利根川に流下する砂沼で2-MIB主としたかび臭物質を観測したため実態調査を行った。5月中旬から8月下旬の間、砂沼流出口及び砂沼から約20km下流の八間堀川明橋において、2-MIB、溶存態2-MIB、ジェオスミンおよび藻類を測定した。また5月中旬から7月下旬の間、砂沼内部の5地点(①流入口、②左岸、③中央、④右岸、⑤流出口。①⑤は表層、②④は水深1.5m、③は水深1.5mおよび底部付近)にて2-MIB、溶存態2-MIB、ジェオスミン、水温、pH、*Phormidium spp.*、T-N、T-P、PO<sub>4</sub>-Pを測定した。

横浜市水道局では、平成17年8月中旬、道志川系原水において初めてかび臭を確認した。道志川は水源林を含む森林と緩地に散在する農村部を流下する清冽なAa型河川である。湖沼に繁殖してかび臭を産生する*Anabaena*等の浮遊性藻類が発生する環境にはない。したがって、このかび臭の原因は流入小河川、緩流部、湿地等に繁殖する付着藻類と考えられたことから、実踏調査を2005年8月31日と同年9月28日に実施した。また農業用水路内にマット状群落

を形成していた藍藻類群落を採取し、流水管路実験装置内に10g(湿重量)を供試してジェオスミンの溶出量を明状態および暗状態にて採水した。

神奈川県内広域水道企業団では、酒匂川流域において平成16年6月21日に時間50mmを超える豪雨に伴い、原水濁度の急上昇(伊勢原浄水場では500度以上)およびかび臭が発生したため、活性炭の注入及び原水中の2-MIB及びジェオスミンの測定を行った。

広島市水道局では、2002年以降毎年夏期に土師ダム貯水池にてかび臭が発生し、貯水放流口よりも下流部に取水口のある3浄水場(いずれも急速ろ過方式)にて粉末活性炭処理の必要が生じた。またまた低水温期である2005年11月末に、広島市安佐南区(緑井浄水場系)で給水栓水のかび臭苦情が発生したため原因の調査を行った。

福岡市水道局では、平成2005年2月、水源の一つである多々良川の取水口で高濃度のかび臭(ジェオスミン)を検出した。低水温期の河川で高濃度発生する事例はまれであるため、原因生物の特定および原因解明のために調査を行った。採水は取水口より上流の堰及び橋10地点において、HS-GC/MS法でのジェオスミン及び2-MIB濃度を測定、および原因生物の検索として浮遊性藍藻類及び付着性藍藻類の観察、堆積泥中の放線菌採取と培養、またかび臭産生性の確認を行った。また、低温でのかび臭産生性を確認するために、クレンスキー培地に放線菌を接種後25℃で2週間培養し、培養液中のカビ臭物質濃度を測定した。その後、培養温度を25℃または4℃に変更してさらに1週間培養し、再度カビ臭物質濃度を測定した。

5.3 高度浄水処理における低オゾン注入率でのかび臭物質除去性

大阪府水道部では平成10年7月以降すべ

ての浄水場で全量をオゾン処理および粒状活性炭(以下GAC)処理による高度浄水処理を行って送水している。平成16年の水道水質基準改定で、オゾン処理における副生成物である臭素酸イオンが新たに基準項目として指定されることになり、オゾン注入率を削減させることにより、臭素酸イオンを低減化する対策を採用した。この様な低オゾン注入率下におけるかび臭物質の除去性につき検討を行った。

5.4 水道用資機材から溶出する臭気物質の調査

溶剤の種類は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、アセトン及びトルエンの5項目とし、各溶剤10mg/lメタノール溶液を無臭水(または、水道水:遊離残留塩素0.8mg/l)で希釈し、試料水とした。試料水の加温は水浴上48℃で10分間加温した。臭気の判定は感知閾で行った。検査員4名による各溶剤毎の臭気の閾値、実際の接着剤の成分組成を模した混合試料による臭気試験(試料A:メチルエチルケトン45mg/l、シクロヘキサノン20mg/l、アセトン20mg/l 試料B:メチルエチルケトン35mg/l、シクロヘキサノン15mg/l、アセトン20mg/l、トルエン15mg/l 試料C:メチルエチルケトン50mg/l、シクロヘキサノン20mg/l、テトラヒドロフラン25mg/l)、また一部の物質に対しては遊離残留塩素及び加温による影響につき検討した。

6. ピコプランクトンの定量法の検討

濃度を調整したピコプランクトンの培養試料に対し、終濃度が3ppmとなるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、10分間反応させた後にアスコルビン酸Naで塩素を中和させ反応を止めた。その後、試料に染色試薬DAPIを加え、室温にて反応させ0、30、60、90、120分後にそれぞれピコプランクトンの細胞数を計数した。また染色前

に60℃で5分間加熱した試料に対しても同様の方法で測定した。なお、計数は界線入計数板に直接試料を載せ、紫外線(UV)、G励起光を照射して顕微鏡観察下(200倍)で行った。

#### 7. ピコプランクトン由来 AOC の定量

ピコ植物プランクトンは、大阪府水道部水質管理センターより分株していただいたもののうち、D型と呼ばれる培養液がピンク色のものを用いた。培養、洗浄後のピコ植物プランクトン数は $2.5 \times 10^7$  cells/mlと高い値であったため、100倍希釈してサンプルとした。希釈は0.75%の生理食塩水で行い、希釈後のピコ植物プランクトン数は $1.1 \times 10^5$  cells/mlであった。細菌の単離株は、*Pseudomonas fluorescens* P17株を酢酸ナトリウムを唯一の炭素源とした培地で培養し、0.75%の生理食塩水で洗浄後、実験に用いた。このP17を培養後、培養液を0.2  $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過を行った後、フィルターを500mlの生理食塩水中において攪拌することで菌を生理食塩水に分散させ、そこで2日間冷暗所に静置し、飢餓状態にした場合についてもAOC原単位を求めた。

ジャーテストの条件は急速攪拌15rpm、3分、緩速攪拌60rpm、15分、沈殿時間10分で、凝集剤としてポリ塩化アルミニウム(PAC)を用いた。PACの添加濃度を変化させた系では原水のpHを6.0に、pHを変化させた系ではPACの添加濃度を5.0mgAl/Lに固定した。

貯水池水中のピコ植物プランクトンと細菌のAOC生成原単位を測定した。サンプルは夏季に貯水池から採取した水道原水であり、原水をまず2.0  $\mu\text{m}$ フィルターでろ過してピコサイズ以下の懸濁物を得た。その後そのろ液を0.8  $\mu\text{m}$ フィルターでろ過してそのフィルターを0.75wt%の生理食塩水中で分散させ、ピコプランクトンを捕集し

た。これを0.8  $\mu\text{m}$ フィルター非透過サンプル(非透過画分)とした。0.8  $\mu\text{m}$ フィルターでろ過した後のろ液は0.2  $\mu\text{m}$ フィルターでろ過して、同様にして主に菌類を捕集し、この液を0.8  $\mu\text{m}$ フィルター透過サンプル(透過画分)とした。両液の細菌濃度はほとんど変わらなかった。両液のAOCを測定し、その差はピコ植物プランクトン濃度の違いであることから、植物ピコプランクトンのAOC生成原単位を算出し、次にその値を元に細菌のAOC原単位を算出した。

#### 8. 水道水源、浄水場における障害生物の出現状況

水源貯水池水、浄水場原水のピコプランクトンを計数した。3.2 浄水場における障害生物の出現状況

A 浄水場の原水、ろ過水、排水処理からの返送水ピコプランクトンの細胞数を計測した。浄水場及び給水栓の線虫、高度浄水処理施設を導入している浄水場における粒状活性炭処理水への微小動物の漏出状況と給水栓への流出状況について検討した。

#### 9. 同化性有機炭素生成能を用いた浄水処理システムの評価

試料水のオゾン酸化処理を行ったときに生成するAOC濃度が最大となったときの生成量を、同化性有機炭素生成能(AOCFP)と定義し、評価指標とした。

試料水2Lに対してオゾン注入率を0.5mg/L/minとし、溶存オゾンが検出される時点をAOCFP試験の前処理終点とした。AOC試験では*Pseudomonas fluorescens* P17株と*Aquaspirillum* sp.NOX株を接種して、恒温器内において15℃で培養した。またろ過を必要とする場合は、孔径1  $\mu\text{m}$ のガラス繊維ろ紙を約450℃で2時間加熱処理したものを用いて行った。

細菌増殖能については、試料水を精製水で0、25、50、75、100%の割合になるよ



うに希釈して炭素濃度を変えて調べた。

## C. 研究結果

### 1. 全有機炭素に関する検討

#### 1. 1 TOC の定量下限値付近での信頼性

浄水における TOC を収集する中で、中央値あるいは平均値が 0.5~0.6mg/l 前後であったのに対して、最小値はいずれの年度でも 0.20mg/l であった。このように、最小値が両年度を合わせて約 1000 データの中でも 0.20mg/l を超過しないことから、0.2mg/l の値が実際の測定上の定量下限値である可能性が高いことが示唆された。全国での TOC の中央値あるいは平均値が 0.5~0.6mg/l であり、定量下限値を 0.2mg/l とした場合、両者間は極めて近接した値となることから、今までに測定された TOC データについて検証し、検査方法に確実性を強化しておく必要があると考えられた。

TOC の基準値の低減化の可能性を検討するため、定量下限について検討した。全有機炭素計（島津製作所 TOC-VCPH）の定量下限値の確認を月 1 回行ったものを使用した。その結果、0.05mg/l 前後（0.0439~0.0687mg/l）となっていた。定量下限値の確認は、CV 値が 10% となる濃度を算出した。成績書における定量下限値は 0.2mg/l と設定した。

#### 1. 2 TOC の定量下限値付近での管理図の作成

村野浄水場では TOC 測定で管理図を用いた精度管理を行っている。ブランク値がすべて管理幅の範囲内にあることがわかった。

#### 1. 3 ブランク水の TOC について

水道における TOC を正確に測定するには TOC 試験に使用するブランク水が

おおきなプラスの誤差を生ずる可能性がある。そこで、機器からの誤差の他、使用するブランク水について検討するため、超純水製造装置(EQG-5L)を用いて、機器や容器の洗浄等にブランク水の TOC 検出状況を調査した。その結果、調査当初は 1 サンプル当たりの CV 値は 0.42~28.5%、TOC 値は 0.003~0.16mg/L とバラツキも大きく、高い値を示すときがあった。そこで、超純水製造装置の管理およびサンプル容器の洗浄・共洗い回数の増加を行った結果、130 回以降の CV 値は 0.36~13.6%、TOC 値は 0.008~0.037mg/L とバラツキも小さく値も低下した。TOC 値の平均でも 0.039mg/L から 0.016mg/L となり、多くの事業体で設定している報告下限値(0.2mg/L)の 1/10 以下の値であり良好な結果が得られた。以上の結果より、ブランク水の測定には超純水装置の保守管理および容器の汚染等の影響が大きいこと注意を要することが解った。

#### 1. 4 ブランク値について

TOC の測定には、濃度既知の標準を測定し、面積値と濃度から検量線が描かれる。標準は純水にフタル酸水素カリウムを溶かしたものを使用しており、その TOC 値は標準そのものの TOC 相当分に加えて純水の TOC も含んでいるため原点は通らない。この切片がブランク値となる。検量線は自動的に原点移動するように修正プログラムが装置に組み込まれている。

#### 1. 5 水道事業体における原水、処理水および給水栓水の TOC

基準値の見直しに関する基礎データの収集をおこなった。平成 16 と 17 年度の浄水における TOC の平均値は、それぞれ 0.64mg/l と 0.68mg/l、中央値は 0.55mg/l と 0.64mg/l であった。また、

最大値はそれぞれ 1.90mg/l と 2.26mg/l、90%タイル値は 1.00mg/l と 0.97mg/l で、2mg/l を超えた浄水は 670 浄水中 3 試料 (2.00、2.00、2.26mg/l) のみであった。TOC を本格的に導入して以来の浄水における TOC は、2mg/l を越えることはほとんどないと考えられた。また、平成 15 年以前の基準値改正前における 3 年間の最大値は 1.9 mg/l で 2mg/l を越えることは無かった。これに対して、多くの浄水における TOC を収集する中で、最小値は平成 16 年度と 17 年度ではいずれの年度も 0.20mg/l であった。しかしながら、中央値あるいは平均値が 0.5~0.6mg/l 前後であったことを踏まえると、最小値が 0.20mg/l 以下の値が両年度を合わせて 1000 データの中でないことから、0.2mg/l の値は定量下限値付近の値である可能性が高いことが示唆された。0.2mg/l が定量下限とした場合、中央値あるいは平均値が 0.2mg/l に近接した値であることから、今までに測定された TOC データについて検証しておく必要が認められた。

研究では従来の  $\text{KMnO}_4$  消費量と TOC との関連性をさらに追跡調査することとした。平成 15 年度における原水と浄水を合わせた相関式と相関係数は、 $Y=0.312x+0.569$   $r^2=0.735$ 、原水のみでは  $y=0.299x+0.35$   $r^2=0.632$ 、浄水のみでは  $y=0.473x+0.347$   $r^2=0.588$  であった。また、浄水における TOC は最大 2.5mg/l 以下であった。一方、平成 16 年度では、サンプル数が原水で 495 検体、浄水で 391 検体と昨年度の 1/2 程度での結果では、原水と浄水を合わせた相関式と相関係数は、 $y=0.171x+0.464$   $r^2=0.661$ 、原水のみでは  $y=0.157x+0.541$   $r^2=0.522$ 、浄水のみでは  $y=0.362x+0.254$   $r^2=0.298$  であった。また、浄水における

TOC は最大 2.0mg/l 以下であった。

K 水道事業団では、TOC の最小値は 0.3mg/l、最大値は 0.8mg/l であった。S 市浄水場での平成 17 年度における給水栓水の TOC 測定結果は、総データ数 416 件で、平均値は 0.061mg/l であり、定量下限値としている 0.2mg/l 未満のデータ数は、全体の 1.9% となる 8 件であった。また、H 市では、浄水では最小値 0.2mg/l、最大値 7.4mg/l で、中央値 0.5mg/l であった。一方、T 市における浄水及び給水栓水の TOC 濃度は、平成 16~18 年度における浄水及び給水栓水の TOC 濃度の範囲は 0.3~1.6mg/L であった。

## 1. 6 TOC と種々の水質指標

### 1. 6. 1 浄水での TOC と過マンガン酸カリウム消費量の相関

TOC と  $\text{KMnO}_4$  消費量との関連性は原水と浄水を合わせた  $R^2$  の関係は 0.522 (平成 16 年度)、0.722 (平成 17 年度) と高い相関性は認められた。しかしながら、浄水のみでは  $R^2$  が 0.298 (平成 16 年度) と 0.136 (平成 17 年度) と全く相関性は認められなかった。このように水道水源および環境水における  $\text{KMnO}_4$  消費量と TOC の相関性をみると、TOC は  $\text{KMnO}_4$  消費量の約 2/5 以下であると推定され、TOC として 3~4mg/l 以下となる結果が得られた。しかしながら、 $\text{KMnO}_4$  消費量の測定値のかなりのデータはその値が検出下限値に近いことから、これらをそのまま統計的解析することには問題があり、今後情報をさらに増やして解析して TOC 値の設定を行っていくこととした。

また、基準値改正以前でも同様に、原水と浄水を含めた相関性は  $R^2=0.661$  と良好な関係を示していたが、浄水のみでは  $R^2=0.298$  と相関性は認められていなかった。これらの相関性がみられなかつ

た結果は、測定された値の範囲が極めて狭い範囲でのデータの集合であること及び以下に示すように測定値の大部分が定量下限値と近接していること起因しているものと考えられ、何ら不自然な結果ではないものと結論できた。

○ 水道企業団の3浄水場の浄水でのTOCと過マンガン酸カリウム消費量の相関について調べた結果、原水と浄水のすべてについて統計処理を行うとよい相関性が認められた。しかしながら、原水ではよい相関を示すが、浄水ではすでにTOCが少ないこともあって相関性は低い結果であった。

1. 6. 2 過マンガン酸カリウム消費量のおいしい水の要件に相当するTOCの推定

○ 水道事業体の浄水におけるTOCとKMnO<sub>4</sub>消費量との関連性を「おいしい水の要件」である過マンガン酸カリウム消費量3mg/lに相当するTOC濃度は以下の計算結果から2.1mg/lとなった。

$$\text{TOC} = 0.5611 \times \text{過マンガン酸カリウム消費量} + 0.3743 = 2.1 \text{ mg/l}$$

1. 6. 3 TOCとE260代替有機物との相関性

一般に有機物指標とされるTOC、過マンガン酸カリウム消費量、紫外部吸光度の3項目について相互の関係を調べたところ、最も高い相関を示すTOCと代替有機物指標としてE260の関連性を検討した。その結果、 $E260 = 0.0946 \text{ TOC}$ の相関回帰式が求められ、その相関係数は0.5154とよい関係が見られた。また、TOCと紫外部吸光度で $y = 0.0507x + 0.0121$ 、 $R^2 = 0.5755$ 、(n=51)であった。また、他の地域において浄水と原水をあわせた関係は極めて高い $R^2(0.8293)$ を示した。

1. 6. 4 試料中TOCと塩素処理に伴う副生成物との関連性の検討

平成13～15年度における調査において、TOCと過マンガン酸カリウム消費量は比較的高い相関性を示した。しかしながら、TOCが単なる有機物指標であるのか、あるいはより有用な情報をもたらしているのか検討した。その指標として消毒副生成物質に対する指標性の有無を検討した。消毒副生成物質の代表例として総トリハロメタンを選び関係を調べた。

1. 6. 5 水道事業体毎のTOCに対する総トリハロメタン

(1) 主要水道事業体別の相関性

水道原水や給水栓水におけるTOCと塩素処理副生成物との関連性を検討した。ここでは、水道源水中のTOCの炭素組成あるいは有機物組成はそれぞれの原水によって異なることが予想されるため、それぞれの水道事業体や原水毎に評価した。

代表的な水道事業体の水源別および給水栓水の総トリハロメタン量およびトリハロメタン生成能をみると、いずれの場合もトリハロメタン量はTOCに対して0.02～0.04程度を示し、その相関係数 $R^2$ は給水栓水などでは0.36～0.58、原水における総トリハロメタン生成能では0.56～0.82と極めて高い相関性が認められた。

また、他の水道事業体におけるKMnO<sub>4</sub>消費量あるいはTOCと総トリハロメタンの関係をみたところ、KMnO<sub>4</sub>消費量はTOCよりも総トリハロメタンとの相関が低く( $r = 0.63$ に対し $0.41$ )、消毒副生成物に対する指標性の観点からはTOCのほうが優れていることがみられた。さらに、KMnO<sub>4</sub>消費量と総トリハロメタンの回帰直線( $y = 0.0089x + 0.0013$ )を外挿すると、総トリハロメタンの基準値0.1mg/lに対応するKMnO<sub>4</sub>消費量は

11.1mg/l となった。

## (2) 相対比較

主要な水道事業体における給水栓水、浄水および原水 TOC と消毒副生成物との関係を比較した。その結果、給水栓水における比較では TOC 値が非常に狭い範囲に集約されていたために低い結果ながら、相関がみられた。これに対して、原水では  $R^2=0.639$  と高いことが認められた。一方、TOC とハロ酢酸の関係は、給水栓水や原水では相関性は低い結果であったが、浄水では高い相関性が認められた。

## (3) TOC からの総トリハロメタン量の予測

TOC と総トリハロメタンの関係をデータ数 293、総トリハロメタンの最小値は 0.001mg/l、最大値は 0.029mg/l であった。 $R^2=0.3993$  ( $r=0.63$ ) であり、関係は有意である (t 検定、危険率 5%)。この回帰直線 ( $y=0.0407x-0.0106$ ) を外挿すると、総トリハロメタンの基準値 0.1mg/l に対応する TOC 値は 2.72mg/l となった。その他の異なる水道事業体でも、TOC 値は 1.5~2.72mg/l に対して総トリハロメタンの基準値 0.1mg/l 生成することが示され、TOC が有害性物質としてのトリハロメタンを予測できることが示された。

## (4) TOC からの総トリハロメタン生成における水温の寄与

トリハロメタンの生成には水温も大きい影響を与えることが知られている。K 市場水上においては、水温と総トリハロメタンの関係を調べたところ  $R^2=0.4271$  となり、有意であることが確認された (t 検定、危険率 5%未満)。水温及び TOC で有意な関係が認められたため、総トリハロメタン、水温、TOC 重回帰分析を行い、総トリハロメタン =  $0.02771$

$\times \text{TOC} + 0.0005423 \times \text{水温} - 0.01322$  の式を得た。この式からの予測値と実測値の関係は、pH 値、流達時間に変動があるにもかかわらず、 $R^2=0.5783$  ( $r=0.76$ ) となり、TOC 単独、水温単独よりも関係が強くなった (データ数 293、 $y=1.0024x-0.00003$ )。

この回帰直線から求めた、総トリハロメタンの基準値 0.1mg/l に対応する水温と TOC 値の関係をから、TOC に対する総トリハロメタンの回帰式は、 $Y=0.0323X-0.0022$  で表され、現行水質基準 TOC5mg/L に相当する総トリハロメタンは 0.159mg/L と算出された (TOC3mg/L → 総トリハロメタン 0.095mg/L)。

## 1. 6. 6 TOC とハロ酢酸、ホルムアルデヒド

TOC とハロ酢酸 (クロロ酢酸+ジクロロ酢酸+トリクロロ酢酸の合計値) の関係を比較した。K 事業体においてはデータ数 293、 $R^2=0.4993$  ( $r=0.71$ ) となり、有意であることが確認された (t 検定、危険率 5%未満)。ジクロロ酢酸のみを対象とした場合は、やや低下するが ( $R^2=0.4668$ )、TOC とジクロロ酢酸の回帰直線 ( $y=0.019x-0.005$ ) を外挿すると、ジクロロ酢酸の基準値 0.04mg/l に対応する TOC 値は 2.37mg/l となった。

TOC とホルムアルデヒドの関係は、データ数 95、 $R^2=0.2466$  ( $r=0.50$ ) となり、有意であることが確認された (t 検定、危険率 5%未満) が、その相関性は小さい値であった。

## 1. 7 高度浄水処理導入における効果

### 1. 7. 1 TOC の低減化

A 浄水場及び M 浄水場原水の TOC 濃度は共に A 取水堰から取水しているため、ほぼ同じ濃度で推移した。一方、浄水の TOC 濃度は平成 16 年 11 月から A 浄水