

平成 29 年度厚生労働科学研究 分担研究報告書

水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究

—消毒副生成物分科会—

研究代表者	松井佳彦	北海道大学大学院工学研究院
研究分担者	伊藤禎彦	京都大学大学院工学研究科
	浅見真理	国立保健医療科学院生活環境研究部
	松下 拓	北海道大学大学院工学研究院
	越後信哉	国立保健医療科学院生活環境研究部
	小坂浩司	京都大学大学院工学研究科
研究協力者	小牧裕佳子	静岡県立大学
	辻 正仁	東京都水道局
	佐藤 賢	茨城県企業局
	木村直広	北千葉広域水道企業団
	仲田義信	川崎市上下水道局
	船岡英彰	京都市上下水道局
	北本靖子	大阪市水道局
	孝石 健	大阪広域水道企業団
	中村英靖	阪神水道企業団
	倉田彰弘	奈良県水道局
	福原次朗	沖縄県企業局
	橘高雷太	東京都水道局
	清宮佳幸	千葉県水道局
	川瀬悦郎	新潟市水道局
	白崎伸隆	北海道大学大学院工学研究院
	畑瀬大樹	北海道大学大学院工学研究院
	林 寛之	北海道大学工学部

研究要旨

全国 21 浄水場系統の水道水中のヨウ素系トリハロメタン (I-THMs) 濃度は 0.01~0.39 $\mu\text{g/L}$ の範囲であった。浄水プロセスでのハロアセトアミド類 (HAcAms) を調査した結果、処理工程での塩素処理で HAcAms は生成し、生成した HAcAms はオゾン処理や AOP 処理では分解されなかったが、その後の BAC 処理で HAcAms は除去された。全 HAcAms 生成能の除去率は 50~75%であった。水源での HAcAms 生成能も、ジクロロアセトアミドの生成能が最も高い値を示し、原水の検出傾向と一致した。ホルムアルデヒド (FA) 前駆物質 7 物質、クロロホルム (CF) 前駆物質 5 物質の水道水源における実態調査を行ったところ FA 前駆物質であるヘキサメチレンテトラミンは、事業所からの排水中に数百 $\mu\text{g/L}$ 程度が検出される場合があった。粒状活性炭の敷詰により、ハロ酢酸濃度を大幅に抑制することができた。ラフィド藻培養株と塩素を反応させると、トリクロロ酢酸が主に生成し、他にも、クロロホルム、及びジクロロ酢酸が生成した。浄水のトリクロロ酢酸濃度とジクロロ酢酸濃度の比は、ラフィド藻の増殖した期間だけ上昇していた。全国 15 浄水場の原水を塩素処理し、GC-0 により生成した臭気の分析結果から、17 種類の異なる臭気が感知された。多くの浄水場にて共通して感知された「鉄くさい」臭気の原因物質は、2-hydroxy-3-oxopent-4-enamide である可能性が示唆された。浄水を曝気し、その前後で臭気強度を比較したところ曝気により臭気強度が減少する場合、減少しない場合のいずれもあった。官能試験の試験者の臭気物質 2-メトキシ-3,5-ジメチルピラジン (MDMP) の臭気を検知する最小濃度の幾何平均値は 0.3 ng/L であった。原水に MDMP が 6 ng/L 含まれる場合、粉末活性炭で 1 ng/L 以下に低減するには、粉炭 5 mg/L の添加濃度では 1 時間以上の接触時間が必要であること、20 分の接触時間では、10 mg/L 以上の粉炭が必要であることが示された。MDMP を含め 3 種のメトキシピラジン類の浄水場の原水、下水処理場の放流水、事業所排水、河川水の調査を行ったところ、MDMP の臭気事故の発生源であった事業所の排水で MDMP が 2 ng/L で検出された以外は、3 物質とも定量下限未満であった。

A . 研究目的

水質基準の改正に際して重要と考えられる事項として、ヨウ素系トリハロメタン、ハロアセトアミド、ハロ酢酸等を対象に、生成実態、分析技術、低減策について調査を行った。また、カルキ臭の原因物質に着目して、実態調査とモニタリング・制御技術に関する検討を行った。

以下に研究課題ごとの具体的な研究の目的・概要を示す。

1 .ヨウ素系トリハロメタンに関する調査(国立保健医療科学院)

ヨウ素系消毒副生成物は、1980 年代にその存在が提唱され、塩素系消毒副生成物や、臭素系消毒副生成物と比較して高い毒性を持つ可能性があることが報告がされている。

本研究は、ヨウ素系消毒副生成物の一種であるヨウ素系トリハロメタン(I-THMs)について、全国の 21 浄水場から配水される浄水処理後の水道水中の実態調査を行った。

2 . ハロアセトアミドに関する調査

2.1 高度浄水プロセスでのハロアセトアミド類とその前駆物質の挙動(京都大学)

ハロアセトアミド類(HAcAms)は、窒素系副生成物の一種で、窒素系副生成物は既知の消毒副生成物よりも強い毒性を有すると報告されている。しかし、浄水プロセスにおける濃度や生成能についての知見は少ない。そこで、本研究では高度浄水プロセス中の HAcAm 濃度や生成能を測定するとともに、消毒副生成物の前駆物質である溶存態有機物の浄水プロセス中の挙動についても調査し、HAcAm 前駆物質の除去率や HAcAm 前駆物質と溶存態有機物との関連を評価した。

2.2 浄水場におけるハロアセトアミド類の実態調査(阪神水道企業団、茨城県企業局)

消毒副生成物の中でも毒性が強いとされるハロゲン化含窒素消毒副生成物の HAcAms について、浄水場における実態調査を行った。

3 . 浄水処理対応困難物質に関する調査(大阪市水道局)

浄水処理対応困難物質を対象として、分析法の検討、水道水源での存在実態調査及び実験設備を用いた浄水処理性の調査を行った。

4 . ハロ酢酸の制御に関する調査

4.1 ハロ酢酸実態調査及び低減化調査(大阪広域水道企業団)

大阪府内の A 事業体の緩速ろ過方式の B 浄水場について、緩速ろ過池の砂層上に粒状活性炭を敷き詰めたことによるハロ酢酸の低減効果について検討した。また、大阪広域水道企業団の千

早浄水場における施設更新による消毒副生成物の生成量変化を検証した。室内実験により、残留塩素とハロ酢酸濃度の経時変化を調査した。

4.2 ラフィド藻類がハロ酢酸濃度に与える影響評価(京都市上下水道局)

これまで、ラフィド藻が出現した際、給水でトリクロロ酢酸が高濃度で検出された。また、ラフィド藻発生時の原水に対してハロ酢酸生成能を調査したところ、ラフィド藻がハロ酢酸の前駆体である可能性が高いことが示唆された。本研究では、ラフィド藻と消毒副生成物の関係性を明らかにするため、ラフィド藻培養株を用いて、トリハロメタン生成能及びハロ酢酸生成能を測定した。

4.3 奈良県における消毒副生成物の実態調査(奈良県水道局)

水源の室生ダム湖内でプランクトン(ラフィド藻)が発生した際の、浄水プロセスでのハロ酢酸、トリハロメタンの生成状況について調査した。

5 . 消毒副生成物のモニタリングと制御

5.1 平成 29 年度夏季の臭素酸及びトリハロメタンの生成状況と低減対策効果等の解析(北千葉広域水道企業団)

平成 26 年 12 月から、既設の凝集沈でん池と急速ろ過池の間に下向管方式オゾン接触池と生物活性炭吸着池(BAC 池)を加えた高度浄水処理を導入した。昨年度に引き続き、高度浄水処理導入による消毒副生成物生成の低減効果を評価した。

5.2 浄水のトリハロメタン最大生成能試験法による調査(川崎市上下水道局)

浄水のトリハロメタン最大生成能試験法を用いて、2017 年 4 月から THM 最大生成能と実際の総 THM 濃度との関係及び THM 生成に関係する水質項目の測定を行い、総 THM 濃度との関係について調査した。

5.3 沖縄県企業局における消毒副生成物実態調査および蛍光有機物質との関連調査(沖縄県企業局)

沖縄県企業局の浄水における消毒副生成物の検出状況や主要水源におけるトリハロメタン生成能およびハロ酢酸生成能の実態を調査した。また、蛍光光度計を使用し、消毒副生成物の前駆物質として知られるフルボ酸等の蛍光有機物質の浄水処理工程における挙動とトリハロメタン生成能との相関性について調査を行った

6 . 臭気原因物質に関する調査

6.1 GC-0による塩素処理由来の臭気原因物質の推定(北海道大学)

水道原水中に含まれる自然由来あるいは人為起源の有機物は、塩素との反応により様々な物質へと変換される。しかしながら、これらの生成物は、そのほとんどが同定されておらず、同定されたとしても、その標準品が市販されていないケースがほとんどである。従って、同定されていない生成物はおろか、同定された生成物でも、標準品を用いた官能試験を行うことができず、それらの生成物の臭気の有無や、水道水が有する全臭気への寄与率を評価することは極めて難しい。

これに対し、我々の研究グループでは、食品業界や香料業界で用いられる、ガスクロマトグラフィ-官能試験法(Gas chromatography-olfactometry: GC-0)を用いることにより、塩素処理由来の臭気原因物質の同定法の構築を試みてきた。この手法により、フェニルアラニン水溶液を塩素処理した際に生成される臭気に寄与する物質を6種同定し、全臭気の60%を説明することに成功した(Matsushita et al., 2017)。

本研究では、複数の浄水場実原水を塩素処理し、そこで生成された臭気の特徴をGC-0により捉えるとともに、臭気に寄与する物質の推定を試みた。

6.2 表流水系浄水場の原水に含まれる臭気物質の調査(東京都水道局)

東京都水道局では、定期検査として浄水場において浄水を温め、その臭気を職員が毎日確認している。それに加えて水質センターでは、平成25年度に「臭い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)」を導入し、浄水場の原水の臭気物質についての調査に取り組んでいる。

利根川・荒川水系の江戸川から取水している金町浄水場の原水の臭気物質について調査を行った。

6.3 江戸川水系におけるクロラミン生成能に関する調査(千葉県水道局、国立保健医療科学院、京都大学)

カルキ臭の原因となるクロラミンは無機・有機いずれも揮発しやすい成分と考えられる。そこで、栗山浄水場浄水について、曝気により減少する結合塩素量を揮発性結合塩素と定義し、浄水中の揮発性結合塩素を測定した。また、有機クロラミン前駆物質のモデル化合物として構造の簡単なアミン類をいくつか選び水溶液の塩素添加試験により、有機クロラミン生成特性について調査した。

6.4 阿賀野川で発生した工場排水を原因とする異臭味原因物質について(新潟市水道局)

平成28年1月25日に、阿賀野川表流水を原水とする新潟市の2つの浄水場において、原水から異常臭気が確認された。その後、原因物質として2-メトキシ-3,5-ジメチルピラジン(以下、MDMP)が特定された。

原因物質となったMDMPの閾値と粉末活性炭吸着特性について検討した。

6.5 新規臭気物質メトキシピラジン類の実態調査(京都大学、国立保健医療科学院)

H28年1月、阿賀野川から取水している浄水場で異臭被害の原因物質であるMDMPについて、全国の浄水場、下水処理場、事業所排水等でのメトキシピラジン類の調査を行った。

B. 研究方法

1. ヨウ素系トリハロメタンに関する調査

I-THMs全6物質(DCIM、BCIM、DBIM、CDIM、BDIM、TIM)を対象とした。また、比較のためTHMs4物質(TCM、BDCM、DBCM、TBM)の濃度や、同時に採水した原水中のヨウ化物イオン(I-)濃度、臭化物イオン(Br-)濃度、全有機炭素(TOC)濃度等の測定を行った。これら諸量や浄水処理プロセスの違い、浄水過程における塩素注入率等処理条件とI-THMs濃度の関係について、考察を試みた。

全国21の浄水場A~Uを対象として、原水及び給水栓水を採水した。21浄水場の原水は大部分が地表水(河川水または貯留水)であり、2浄水場(H及びS)のみ一部地下水を使用している。採水は高水温期(夏季)と低水温期(冬季)の2回行った。試料は、夏季は平成29年9月14日~26日の間、冬季は平成30年1月9日~11日の間に採水した。

THMs及びI-THMsは、パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析計(PT-GC-MS)により測定した。

2. ハロアセトアミドに関する調査

2.1 ハロアセトアミド類の全国実態調査

HAcAmsのうち、クロロアセトアミド(CAcAm)、プロモアセトアミド(BAcAm)、ジクロロアセトアミド(DCAcAm)、プロモクロロアセトアミド(BCAcAm)、ジプロモアセトアミド(DBAcAm)、ジプロモアセトアミド(TCAcAm)の6物質を対象とした。

A浄水場では夏季(H28.9)に、B浄水場では夏季(H28.9)及び冬季(H29.1)に、試料を採取した。B浄水場においては、夏季はオゾン処理を、冬季はオゾンと過酸化水素を組み合わせた促進酸化処理(AOP)を行っていた。

HAcAmsは、液液抽出とGC-MS(PCI)により測定を行った。定量下限値は、DCAcAmは0.1 µg/L、

他の5種は0.2 µg/Lであった。

生成能試験は塩素反応時間24時間、24時間後の塩素濃度 1 ± 0.2 mg Cl₂/L、pH 7、20 の条件で行った。

2.2 浄水場におけるハロアセトアミド類の実態調査

対象物質は、阪神水道企業団の調査では4.1と同様の6種、茨城県企業局の調査では、BCAcAm、DBAcAmを除く4種とした。対象水は、阪神水道企業団の調査では、猪名川浄水場の工程水を、茨城県企業局の調査では、霞ヶ浦、利根川、水戸、澗沼川浄水場(計4浄水場)の原水(生成能)、浄水を対象とした。HAcAmsは、固相抽出-GC/MSで測定した。定量下限値は0.2~0.5 µg/Lであった。

3 浄水処理対応困難物質に関する調査

「浄水処理対応困難物質」として位置づけられた物質のうち、FA前駆物質のヘキサメチレンテトラミン(HMT)、1,1-ジメチルヒドラジン(DMH)、N,N-ジメチルアニリン(DMAN)、トリメチルアミン(TMA)、テトラメチルエチレンジアミン(TMED)、N,N-ジメチルエチルアミン(DMEA)、ジメチルアミノエタノール(DMAE)及びクロロホルム(CF)前駆物質の1,3-ジハイドロキシルベンゼン(DHB)、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン(THB)、アセチルアセトン(ACA)、2'-アミノアセトフェノン(2'-AAP)、3'-アミノアセトフェノン(3'-AAP)を対象とした。

FA前駆物質の分析は、LC-MS/MS法で分析を行った。CF前駆物質の分析は、LC-MS/MS法またはIC-MS/MS法で分析を行った。

淀川への流入河川及び淀川本川、淀川水系に流入する主な下水処理場や工場等の排水及び柴島浄水場原水について、FA前駆物質及びCF前駆物質の実態調査を行った。FA前駆物質の調査期間は平成26年1月9日~平成28年1月22日であり、調査回数は地点により5~28回であった。CF前駆物質の調査期間は平成28年4月13日~平成29年2月25日であり、調査回数は地点により4~15回であった。

4 ハロ酢酸の制御に関する調査

4.1 ハロ酢酸実態調査及び低減化調査

A事業体の緩速ろ過方式のB浄水場について、緩速ろ過池の砂層上に、平成27年3月から、順次10 cmの厚さで粒状活性炭の敷詰を行った。その前後によるハロ酢酸の調査を行った。千早浄水場の高水温期における給水栓の水質を、新旧施設間で比較した。D浄水場浄水を、空気層を持つ褐色ガラス瓶中にて25 で保管し、一定期間毎に残留塩素を測定するとともにハロ酢酸の

サンプリングを行った。また、塩素消失時に一般細菌及び従属栄養細菌の測定を行った。

4.2 ラフィド藻類がハロ酢酸濃度に与える影響評価

国立環境研究所から分譲された *Gonyostomum semen* (Ehrenberg) Diesing (NIES-1380)を用いた。培養は、AF-6培地、20、照度約2000 lux、明暗周期L:D=14:10、継代培養周期1ヶ月で行った。

対数増殖期の培養液について、遠心沈澱及び上清除去を3回繰り返した後に、精製水で希釈した。希釈した培養液に、Cl₂/TOC=10 mgCl₂/mgCとなるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。硫酸でpH7.0±0.2に調整した後、ふらん瓶に入れて密閉した。20の暗所で1日静置した後、アスコルビン酸ナトリウムを添加し、反応を停止させた。トリハロメタンの測定にはPT-GC/MS、ハロ酢酸の測定にはLC/MS/MSを用いた。

4.3 奈良県における消毒副生成物の実態調査

桜井浄水場桜井浄水場浄水、受水地及び給水末端で、ハロ酢酸、トリハロメタンの調査を行った。水源の室生ダム湖内でプランクトン(ラフィド藻)発生したときの影響について調査した。

5 消毒副生成物のモニタリングと制御

5.1 平成29年度夏季の臭素酸及びトリハロメタンの生成状況と低減対策効果等の解析

昨年度に引き続き、臭素酸とトリハロメタン(THM)等のモニタリングを行った。また、これまでの調査結果を基に、臭素酸についてはオゾン処理におけるpH値の違いによる低減効果について、THMについては前塩素注入の有無による生成量等の相違について解析した。

5.2 浄水のトリハロメタン最大生成能試験法による調査

浄水をPFA容器に満水密閉し、温度80で10時間加熱する。その後急冷し、前処理後にPT-GCMSにてTHMを測定する。このTHM濃度を、その浄水の潜在的なTHM最大生成能力とした。調査期間は2017年4月から11月までの各月1~2回とした。

5.3 沖縄県企業局における消毒副生成物実態調査および蛍光有機物質との関連調査

平成28年4月~平成29年10月、各浄水場系統(浄水場出口、供給点)におけるトリハロメタン、ハロ酢酸類、抱水クロラール及びハロアセトニトリル類を調査した。平成26年4月~平成28年10月各浄水場原水、主要水源及び離島地域のTHM生成能及びハロ酢酸類を調査した。

三次元蛍光スペクトル (EEM) を使用し、石川浄水場各工程水におけるトリハロメタン生成能との相関性を確認した。

6. 臭気原因物質に関する調査

6.1 GC-0 による塩素処理由来の臭気原因物質の推定

6.1.1 試料水の濃縮と塩素処理

全国 15 ヶ所の浄水場 (A~O) に協力頂き、原水を採取した後に送付して頂いた。原水をリン酸緩衝液 (KH₂PO₄/Na₂HPO₄, 最終濃度 1 mM) にて pH 7 に調整した後、ロータリーエバポレーター (N-1N, Eye1a 製) にて 30 減圧下で 50 倍に濃縮した。

この濃縮原水 10 mL を 20 mL バイアル瓶に入れ、60 分後の残留遊離塩素濃度が 1 mg-Cl₂/L 程度となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。添加後、速やかにバイアル瓶を密封するとともに、マグネティックスターラーで撹拌した。それと同時に、バイアル瓶を 40 の温浴槽に浸漬し、バイアル瓶の気相部分に固相マイクロ抽出 (SPME) ニードル (Supelco 製) を挿入し、露出させたファイバー部分に気相中の揮発性有機物を 60 分間吸着させた。

6.1.2 GC-0 による臭気の感知

SPME ファイバーを GC (7890A, Agilent Technologies 製) に導入し、キャピラリーカラム (DB-WAX, 長さ 15 m, 層厚 250 μm, 粒径 0.25 μm, Agilent Technologies 製) にて分離を行った。GC 分離後に試料を含むキャピラリーガスを 2 分し、一方を質量分析計 (MS, 5975C, Agilent Technologies 製) に、他方を臭い嗅ぎポート (ODP2, Gerstel 製) に導入した。

臭い嗅ぎポートから出る試料を含むキャリアガスを被験者が連続的に嗅ぐことにより、臭気の有無を判断し、臭気が感知された GC リテンションタイム、臭気の主観的強度 (0: 臭気なし, 1: 非常に弱い臭気, 2: やや強い臭気, 3: 強い臭気) と、その臭気の影響を記録した。

6.1.3 臭気に寄与する物質の推定

6.1.2 と同様の手法により濃縮原水に塩素処理を行った。60 分塩素処理後の試料 (10 mL) 中の懸濁物質を膜ろ過 (PTFE, φ = 0.45 μm) により除去した後、1 mL のクロロホルムにより抽出した。得られたクロロホルム相を無水硫酸ナトリウムにより脱水し、6.1.2 の GC-0 分析と同じ GC 条件下で、5 μL を GC に導入した。この際、GC-0 分析で用いていた臭い嗅ぎポートを外し、GC-0 分析時に臭気が感知されたリテンションタイムには、試料を含むキャリアガスを、活性炭 (粉末炭, 400 mg) を充填したガス捕集管へと導入

し、臭気寄与物質の分取を行った。この操作を 10 回繰り返し、濃縮を行った (トータル 50 μL 分のクロロホルム相に溶解していた試料を分取したことによる) 分取後、活性炭を取り出し、4 mL のクロロホルムにより分取された臭気寄与物質を溶出した。

得られたクロロホルム相に含まれる臭気寄与物質を、N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA)、あるいは、2-hydrazinopyridine (2-HP) を用いて誘導体化した。BSTFA で誘導体化した試料は GC/MS にて、2-HP で誘導体化した試料は液体クロマトグラフ - ハイブリッド四重極 - オービトラップ質量分析計 (LC/MS/MS, Q Exactive, Thermo Fisher Scientific 製) にて測定した。

6.2 表流水系浄水場の原水に含まれる臭気物質の調査

原水中の臭気物質の抽出は、スターバー抽出法で行った。撹拌後、このスターバーを取り出し、臭い嗅ぎ GC-MS アジレント製 GC7890B、MS5977A、カラム: アジレント製 HP-5MS UI 長さ 30m、内径 0.25mm、膜厚 0.25 μm の注入口に入れて、吸着させた臭気物質を 260 の熱によって脱着させて GCMS に取り込んだ。臭い嗅ぎ GC-MS は、試料を GC で分離した後、質量分析計で分析を行うと同時に人の鼻で臭気を確認することができる。

6.3 江戸川水系におけるクロラミン生成能に関する調査

揮発性塩素は、検水を洗気瓶に入れて純窒素で 10 分間曝気し、曝気前後の全結合塩素濃度 (DPD 法により測定) の差から求めた。調査対象は千葉県水道局栗山浄水場浄水 (2 拡浄水) 調査期間は 2017 年 4 月 ~ 2018 年 1 月であった。揮発性結合塩素に併せて曝気前後の臭気強度も測定した。

有機クロラミン前駆物質として、イソプロピルアミン、t-ブチルアミンについて試験を実施した。実験条件は各化合物とも 10 μmol/L の水溶液を調製し、次亜塩素酸ナトリウム添加量は 30 μmol/L (2.1mg-Cl₂/L) とした。また、リン酸緩衝液で pH7.0 に調整し、水温 20、反応時間は 1 時間とした。

6.4 阿賀野川で発生した工場排水を原因とする異臭味原因物質について

MDMP 臭気を検知する濃度の調査は、平成 28 年 3 月に行った。MDMP の最大濃度は 110 ng/L としさらに超純水で希釈して、試料を調製した。阿賀野川浄水場原水を用いて、上水試験方法に準じた臭気試験により、臭気検知下限濃度を調べた。試料 100mL を三角フラスコにとり、50 の恒温

槽で15分間加温後、通常業務で臭気強度試験を担当している職員が濃度の低い試料から順に臭いを嗅ぎ、MDMP特有の臭気をどの希釈レベルで感知できるか検査した。

粉末活性炭試験は、平成30年3月に行った。阿賀野川浄水場原水(pH 6.9、濁度 9.5、アルカリ度 11.6mg/L、電気伝導率 79 μ s/cm)に、MDMP標準液(林純薬工業社製)を6ng/Lとなるように添加した。これをMDMP試料として、ピーカーにそれぞれ1Lずつ分取しジャーテストを行った。粉末活性炭はJWWA規格を満たした木質系粉炭(50%Wet)を用いた。

MDMP試料1Lに対し、粉炭をそれぞれDry換算で、0、2、5、10、20mg/Lとなるように添加した。粉炭を添加した各試料は、ジャーテスターにより40rpmで攪拌した。攪拌開始後20分、60分、180分経過したところで100mLずつ試料を分取した。分取した試料は遠心分離機により遠心分離を行い、その上澄み液を40mLバイアル瓶に満水にして密栓し、PT-GCMS(GLサイエンス社製PT6000J/島津製作所製QP2020)によりMDMP濃度を測定した。

6.5 新規臭気物質メトキシピラジン類の実態調査

メトキシピラジン類のうち、3-イソプロピルメトキシピラジン(IPMP)、3-イソブチルメトキシピラジン(IBMP)、MDMP、の3物質を対象とした。2017年2月、全国15浄水場の原水、9下水処理場の放流水、2事業所の排水、6河川水を採取した。河川水は、MDMPの発生源であった事業所と同種の事業所の影響を受けていると考えられる河川水のうち、下流に浄水場があるところを対象とした。

対象物質は、パージトラップ・GC-MS(PCI)により測定を行った。定量下限値は、1 ng/Lであった。

C. 調査結果及びD. 考察

1. ヨウ素系トリハロメタンに関する調査

水道水中I-THMsの濃度範囲(プロセスに分けて図1に示す)は0.01~0.39 μ g/Lで、そのうちDCIMの濃度範囲は<0.01~0.30 μ g/Lであり、多くの検体で7割程度と主要な割合を占めた。また、I-THMsの中でも特に高い毒性を示すとされたTIMやBDIMはほぼすべての検体で不検出(<0.01 μ g/L)であった。今回検出されたDCIM、BCIM、DBIM及びCDIMの濃度は、THMsの濃度範囲に対して1桁以上、基準値に対しては2桁以上低い値で、仮にこれらの物質についてTHMsの10倍程度の毒性を仮定したとしても、これらの水道水の摂取における、I-THMsによる健康被害のリスクは小さいものであると考えられる。

本研究で得られた結果を、浄水処理プロセスの違いで分類したグループごとに比較すると、夏季、冬季ともについては高度処理を行っていない浄水場(A~H及びI~O)と比較して、生物処理、生物活性炭、粒状活性炭設備等を導入している浄水場(P~S)及びオゾン-粒状活性炭処理を導入している浄水場(T~U)のDCIMの最大濃度は低い傾向にあった。ただし、I-THMsについては、冬季はこの傾向は不明瞭であった。また、夏季に高い浄水場は冬季にも高い傾向にあり、年間を通じた処理条件(原水水質や運転条件等)が、生成濃度に影響していることがわかった。

夏季、冬季、夏季と冬季をあわせたデータについて、各種測定項目間の相関係数を算出した。臭素系THMs濃度と原水Br-濃度の間では明瞭な相関関係が見られたが、I-THMs濃度と原水I-濃度あるいはI-THMs濃度とI-/TOCの間には、相関関係がそれよりは弱かった。

一方で、I-THMsのうち多くの検体で検出されたDCIM及びBCIMとI-THMの濃度とBr-濃度やBr-/TOCの相関をみると、BCIM濃度とBr-/TOCの間に相関が見られた。過去の報告から、この結果は、次亜臭素酸による含ヨウ素有機物の酸化によるBCIMの生成経路の存在を示している可能性がある。

THMs各成分と、I-THMs各成分(DCIM、BCIM及びI-THM)の間で相関があるものを探したところ、TCMはDCIM、BCIM及びI-THMのいずれとも相関を示さなかったのに対し、BDCMは夏季、冬季それぞれでいずれとも相関を示した。また、BDCMとTBMは、BCIMに対して相関を示す場合があった。

2. ハロアセトアミドに関する調査

2.1 ハロアセトアミド類の全国実態調査

図2に、A、B浄水場でのHAcAmsの挙動を示す。B浄水場の場合、MIEX後に塩素を添加しているため、HAcAmsが生成した。HAcAmは、夏季のオゾン及び冬季のAOP処理では分解されなかったが、生物活性炭処理によりほとんどが除去されており、HAcAmは生分解しやすいことが示された。A浄水場の場合、BAC処理後のみ塩素を添加していたため、工程水からはHAcAmsは検出されなかった。

図3に両浄水場のHAcAm生成能の挙動を示す。原水の全HAcAm生成能はA浄水場、B浄水場(夏季)、B浄水場(冬季)でそれぞれ3.4、9.2、7.5 μ g/Lであった。A浄水場では、全プロセスにより前駆物質が65%除去され、そのうち沈澱+ろ過処理で38%、オゾン処理で18%、BAC処理で9%除去されていた。また、B浄水場では全プロセスにより、夏季には75%、冬季には48%除去された。各HAcAmについて見ると、いずれの浄水

場でも、プロセスが進むにつれ塩素分子を含む（塩素系の）HAcAm 生成能は減少したが、臭素分子を含む（臭素系の）HAcAm 生成能に大きな変動はなかった。これは、一般的に有機物との反応では次亜塩素酸と原水（プロセス水）中の臭化物との反応によって生成した次亜臭素酸が次亜塩素酸より速やかであるため、前駆物質量が減少しても一定量の臭素系の HAcAm が生成したものと推測された。

2.2 浄水場におけるハロアセトアミド類の実態調査

1) 猪名川浄水場における原水、処理工程水および浄水の HAcAms 検出状況を図 4、5 に示す。原水では、DCAA が検出することがあったが、概ねどの成分も定量下限値未満であった。沈澱処理水では、DCAA および BCAA で顕著な増加傾向がみられた。これは殺藻用の塩素により HAcAms が生成したものと考えられる。オゾン処理水では増減はみられず、沈澱処理水と同様の値を示したが、続く活性炭処理により低減効果が得られた。中間塩素処理により浄水では HAcAms が生成し、特に DBAA で顕著な増加傾向が確認できた。

図 6 に淀川水系の各地点（宮前橋、宇治御幸橋、木津御幸橋、鳥飼大橋）における HAcAms 生成能の実態調査結果を示す。2017 年 11 月、2018 年 3 月の調査では、どの地点でも総 HAcAms で 1~3 µg/L 程度検出した。また水源においても、DCAA 生成能が最も高い値を示しており、猪名川浄水場原水の検出傾向と一致する。なお、HAcAms は概ねどの地点においても定量下限値未満であった。

2) 茨城県企業局の 4 浄水場の調査では、ハロアセトアミド類は、全浄水場の原水で DCaAm 生成能が（1.0~3.1 µg/L）特に霞ヶ浦浄水場では 4 種の HAcAm の生成能（0.6~3.1 µg/L）が認められた。浄水中の HAcAms、霞ヶ浦浄水場と水戸浄水場で DcAcAm が検出された（0.5~1.0 µg/L）が、多くの浄水場では検出されなかった。また、他の HAcAms は全浄水場で不検出であった。

各消毒副生成物（HAcAms、ハロ酢酸類、ハロアセトニトリル類）について、ハロゲン数ごとの生成比を評価した。生成能の場合、HAcAms、ハロアセトニトリル類ではハロゲン数 2 が最も多く、浄水場によりハロゲン数による生成比が異なっていた。一方、ハロ酢酸類ではハロゲン数 2、3 が多く生成し、その比率は 5:5~6:4 であった。浄水では、ハロ酢酸類の生成比が生成能と異なり、ハロゲン数 2 の生成比が上昇した。

3 浄水処理対応困難物質に関する調査

FA 前駆物質は、一部の工場排水から HMT が数百 µg/L の濃度レベルで検出されたが（検出回

数：7 回 / 8 回）、その他物質については、いずれの調査地点においても検出されなかった。CF 前駆物質は、いずれの物質についても定量下限値を超えて検出されることはなかった。

4 ハロ酢酸の制御に関する調査

4.1 ハロ酢酸実態調査及び低減化調査

B 浄水場について、粒状活性炭の敷詰前の高水温期には、トリクロロ酢酸が現在の基準値（0.03mg/L）を超過していたが、敷詰開始後は基準値の 1/3 程度以下で推移した。ろ過水の色度と、ハロ酢酸生成能の関係をみると、良好な直線関係が得られた。これは東京都による近似式と近い式となった。この近似式から、色度を 2 度以下に管理することで、トリクロロ酢酸の基準値を十分に下回ると推定された。

千早浄水場の高水温期における給水栓の水質は、新旧施設間で消毒副生成物の水質に大きな変化はなかった。

D 浄水場浄水を、空気層を持つ褐色ガラス瓶中にて 25℃ で保管し、一定期間毎に残留塩素を測定するとともにハロ酢酸のサンプリングを行った。また、塩素消失時に一般細菌及び従属栄養細菌の測定を行った。

D 浄水場浄水の保管開始からのハロ酢酸と残留塩素の経時変化を見ると、残留塩素消失後に、クロロ酢酸はわずかに減少、ジクロロ酢酸は大幅に減少した。また、残留塩素消失後に従属栄養細菌の増加がみられた。

4.2 ラフィド藻類がハロ酢酸濃度に与える影響評価

ラフィド藻 10、20、50、100 細胞/mL をそれぞれ次亜塩素酸ナトリウムと反応させ、トリハロメタン及びハロ酢酸を測定したところ、クロロホルム及びトリクロロ酢酸について、細胞数と強い相関があることが示された（図 7）。また、トリハロメタンではクロロホルムが主に生成し、ハロ酢酸ではトリクロロ酢酸及びジクロロ酢酸が生成した。過去の文献との比較から、ラフィド藻は他の藻類と比べて、トリクロロ酢酸生成能が非常に大きいと示唆された。

ラフィド藻 40 細胞/mL と次亜塩素酸ナトリウムを 1~24 時間で反応させ、トリハロメタン及びハロ酢酸濃度を測定した。その結果、反応時間 1 時間では、クロロホルムが 3 µg/L、トリクロロ酢酸が 7 µg/L 生成していることから、次亜塩素酸ナトリウムと反応後速やかに、消毒副生成物が生成することがわかった。また、クロロホルムは反応開始後 4 時間で反応がほぼ完了するが、トリクロロ酢酸の 4 時間後の濃度は、24 時間後の濃度の 66% であることから、4 時間以降も反応が進んでいると考えられる。

4.3 奈良県における消毒副生成物の実態調査

10月5日における水源の定期調査にて、ラフィド藻が取水塔表層で検出された。さらに、10月12日には3200細胞/mL検出された。そのため、原水のトリクロロ酢酸とジクロロ酢酸の生成能比(以下、生成能比)を確認することで、ラフィド藻が影響した水の、浄水場への流入の有無を監視した。2日後には、生成能比が3以上となり、ラフィド藻が影響した水が、浄水場に流入したと判断した(図8)。そこで、浄水トリクロロ酢酸について、新たに管理目標値(0.006mg/L)を設定することで対応した。ラフィド藻が増殖したこともあり、当面トリクロロ酢酸の生成能の上昇が続くと思われたが、10月16日の降雨により、ラフィド藻が水源で検出されなくなり、原水の生成能比も低下した。

この時期の浄水の消毒副生成物濃度を示した(図9)。10月5日のラフィド藻発生後は、浄水ハロ酢酸の測定も同時に実施した。生成能比が3を超過したラフィド藻増殖時(10月12~16日)は、浄水トリクロロ酢酸をラフィド藻増殖時の管理目標値である0.006mg/L以下に制御しており、給水末端における管理目標値を超過しないよう管理した。また、浄水のトリクロロ酢酸濃度とジクロロ酢酸濃度の比(=トリクロロ酢酸/ジクロロ酢酸)がラフィド藻の増殖した期間だけ上昇していることも判明した。

5. 消毒副生成物のモニタリングと制御

5.1 平成29年度夏季の臭素酸及びトリハロメタンの生成状況と低減対策効果等の解析

平成29年度は、前年度より河川流量が豊富に推移し、水温は低めで顕著な水質悪化もなかったことから、前塩素注入の必要はなく、オゾン処理水のpH値を7.0程度に制御する対応のみで、概ねTHMの管理基準値以下を維持できた。臭素酸についても、平成29年度は、前年度より低い値で推移し、その平均値は0.011mg/Lであった。

前塩素注入を行っていなかった際のpH調整による臭素酸生成への影響を見たところ、オゾン処理におけるpH値を7.5から7.0に引き下げにより、概ね1µg/Lの臭素酸が低減されていると推察された。

平成27~29年度の夏季の前塩素注入の有無別の浄水総THMを見たところ、高度浄水処理においても、前塩素の注入はTHMの生成を増加させる要因となっていると推察された。

5.2 浄水のトリハロメタン最大生成能試験法による調査

THM最大生成能は、THM濃度の高い夏場でも総THMの水質基準(100µg/L)を満足していた。ま

た、THMのトレンドについて、7月4日の最大生成能の急激な減少は、藻類及び臭気対策の活性炭注入や前塩素注入停止が原因と考えられ、11月7日については10月末の台風の影響で原水中の有機物量が極端に少なかったことが原因と考えられた。

2017年4月から11月までの配水池水・市内給水栓のTHM濃度及びTHM最大生成能の規格化(2017年4月~11月までの8つのデータの平均値で除算)したトレンドを見たところ、規格化値1.0~1.3の範囲に収まり、他と比較して変動の少ないなだらかなトレンドを示していることがわかった。つまり、浄水のTHM最大生成能は、季節に関係なく継続的に高いことを意味していた。水温の低い春先や冬の浄水中のTHM濃度は低い値を示すが、THM最大生成能は高いと言える。

5.3 沖縄県企業局における消毒副生成物実態調査および蛍光有機物質との関連調査

THMは、各浄水場ともに同程度の平均値で、夏場に総THM及びプロモジクロロメタンで水質基準値の50~60%程度まで上昇した。ハロ酢酸類は、トリクロロ酢酸は西原浄水場でのみ低濃度ながら検出され、ジクロロ酢酸、プロモクロロ酢酸、ジプロモ酢酸のジハロ酢酸類は全ての浄水場で検出されていた。いずれの成分も検出濃度が低く、水質基準項目において水質基準値の10%程度であった。抱水クロラール及びハロアセトニトリル類については、ほぼ不検出であった。

主要水源のTHM生成能は、中部ダム及び中部河川で総THM生成能が高く、また北部及び中部の河川系で含臭素THM生成能の比率が高かった。離島地域では、沖縄本島の北側に位置するメナー山貯水池(伊平屋村)、我喜屋ダム(伊是名村)の両方でクロロホルム生成能が非常に高く、また含臭素THM生成能の割合が低かった。沖縄本島の西側に位置する座間味ダム(座間味村)、恩納川堰(渡嘉敷村)とは異なる傾向であった。

ハロ酢酸生成能については、金武ダム、漢那ダム、天願川でTHM生成能と同様に高く、離島水源ではいずれの水源でも高かった。トリハロ酢酸とジハロ酢酸の割合を比較すると北部ダム間、中部ダム間でも1.4~2.1と違いが見られた。

石川浄水場各工程水のEEMを測定し、全工程水データを使用してPARAFAC解析を行い、5成分に分離した。各THM生成能成分との単回帰分析結果では、成分1~4がクロロホルムFP及びTHM生成能と相関が高かった。今回の結果でTHM生成能ともっとも相関の高かった成分1は陸域由来の腐食様物質やフルボ酸由来との報告のあるピーク位置に近似しており、成分4はフミン酸由来との報告のあるピーク位置に近似していた。

また関連の低かった成分 5 はタンパク質由来として報告のあるピーク位置に似ていた。

6. 臭気原因物質に関する調査

6.1 GC-0 による塩素処理由来の臭気原因物質の推定

6.1.1 GC-0 による塩素処理由来臭気の分析

全国 15 ヶ所の浄水場の水道原水を用い、塩素処理後の臭気を GC-0 により分析したところ、17 種類の異なる臭気が感知された (表 1)。塩素処理後にそれぞれの試料の臭いを嗅いでみたところ、いずれもカルキ臭が感知されたのに対し (全体臭気) GC-0 により感知された個々の臭気の影響は、保持時間 7.4 分の臭気を除き、いわゆる「カルキ臭」とは異なった。すなわち、これらの印象の異なる臭気が混在することにより、「カルキ臭」として認識されている可能性が考えられた。あるいは、本研究で用いた SPME 法では抽出できない「カルキ臭」物質が存在している可能性も考えられた (カルキ臭原因物質の一つとして考えられるトリクロロアミンは、SPME 法では抽出できない)。今後の検討が必要である。

また、ある原水でのみ感知された臭気 (例えば、保持時間 6.0 分の臭気) があるのに対し、保持時間 5.4 分の「鉄くさい」印象の臭気のように、多くの原水で共通的に感知された (15 ヶ所の原水のうち 9 ヶ所で感知) 臭気も存在した。

6.1.2 臭気に寄与する物質の推定

6.1.1 にて多くの浄水場で共通して感知された「鉄くさい」臭気 (保持時間 5.4 分) の原因物質の推定を試みた。

この臭気が強く感知された浄水場 0 の原水塩素処理水の GC-0 分析時のクロマトグラムを調べたが、臭気が感知された保持時間 5.4 分付近には、明確なピークが確認されなかった。すなわち、臭気の原因物質は MS 部に導入されたと考えられるものの、この物質の MS の感度が低いため、ピークとして現れてこなかったものと判断された。そこで、MS の感度を高めるため、原因物質の誘導体化を試みた。

まず、保持時間 5.4 分付近にて分取された試料を BSTFA で誘導体化し、GC/MS にて測定したところ、クロマトグラム上に、誘導体化前には観察されなかった 3 つのピークが観察された (図なし)。しかしながら、マススペクトル解析の結果、これらのピークはいずれも BSTFA 由来のピークであることが分かった。すなわち、誘導体化された物質のピークは観察されなかった。よって、この物質は、BSTFA では誘導体化されないと考えられた。BSTFA を用いた誘導体化法では、水酸基やカルボキシル基の水素が、トリメチルシリル基に置換される (Spaulding and Charles, 2002)。この物質には、誘導体化されやすい水酸基やカ

ルボキシル基が存在しなかったのかもしれない。

次に、この試料を 2-HP で誘導体化し、LC/MS のポジティブイオンモードにて測定したところ、ピークが 1 つ検出され (図なし) その m/z は 221.1026 であった。この m/z より、ピークとして検出された物質の分子式は、C₁₀H₁₂N₄O₂ であると推定された (濃度 = -2.50 ppm)。2-HP による誘導体化では、カルボニル基の酸素原子が C₅H₅N₃ に置換されるか (Higashi et al., 2008; Hala et al., 2011)、カルボン酸の水酸基が C₅H₆N₃ に置換される (Higashi et al., 2008)。よって、誘導体化前のこの物質の分子式は、C₅H₇N₃O₃ であると考えられた。この分子式をもつ全ての構造に、上記の誘導体化が生じる全てのケースを当てはめると、誘導体化後の物質として 234 通りの構造が考えられた。これらの構造に対し、ルールベースのアルゴリズムに基づくフラグメンテーション予測ソフトである Mass Frontier 7.0 (HighChem, Bratislava, Slovakia) を用いて、各構造から期待される生成フラグメントイオンを予測し、実測された MS/MS スペクトルとの比較検討を行ったところ、4 つの構造が最も一致率が高く、この物質の候補として選出された。次に、これらの 4 構造に対し、部分構造ベースのアルゴリズムに基づくフラグメンテーション予測ソフトである MAGMA (Netherlands Metabolomics Centre, <http://www.emetabolomics.org/magma>) を用いて、同様に比較検討を行ったところ、誘導体化前のこの物質の構造は、図 10 に示すもの (2-hydroxy-3-oxopent-4-enamide) である可能性が最も高いと推測された。すなわち、多くの浄水場にて共通して感知された「鉄くさい」臭気 (保持時間 5.4 分) の原因物質が、この物質である可能性が示唆された。但し、この物質が本当に臭気に寄与しているか否かを調べるためには、この物質の標準物質を入手し (市販されていないため、合成する必要がある) LC/MS/MS 分析により保持時間とマススペクトルを実測値と比較するとともに、臭気の有無を直接官能試験により調べる必要がある。

6.2 表流水系浄水場の原水に含まれる臭気物質の調査

平成 28 年 12 月に採水した金町浄水場の原水中の臭気物質について調べた。クロマトグラフでピークが検出された物質の中で、マススペクトルからライブラリー検索で推定できた化合物 15 種類 (市販されている) を選定した。

15 種類の化合物をそれぞれ分取し精製水に添加した混合水溶液について、臭い嗅ぎ GCMS で臭気を確認した。比較のため、29 年 10 月に採水した金町浄水場の原水について臭い嗅ぎ GCMS で臭気を確認した。その結果、次の 3 条件 市販品の

混合水溶液と金町原水の両方での保持時間が一致するもの、両方のマススペクトルが一致するもの、両方で臭気を感じられたものの全てを満たした化合物が4種類あった。

その4種類について、臭気試験の結果を表2に整理した。このうち、3化合物(1~3)は、市販品の混合水溶液を臭い嗅ぎ GCMS で分析したときの臭気でも柑橘系またはそれに近い花の臭いがしたが、金町原水の臭気ではそのような臭いは感じられなかった。最も保持時間が遅かった化合物4では、金町原水では花の臭いがしたが、市販品の混合水溶液では埃の臭いがした。金町原水では、4種類の化合物の各々の保持時間の前後に他の化合物と思われるピークが検出されていることから、それらの化合物の臭気の影響が考えられた。

6.3 江戸川水系におけるクロラミン生成能に関する調査

千葉県水道局栗山浄水場浄水の臭気強度の調査の結果、曝気により臭気強度が減少する場合、減少しない場合両方いずれもあった。また、曝気による臭気強度の低下と揮発性結合塩素濃度の間には相関は無かった。

モデル化合物の塩素処理による有機クロラミンの生成特性を検討した結果、一級アルキルアミンについては、今回実験したイソプロピルアミン、*t*-ブチルアミンを含めてほとんど同じ挙動を示した。モノクロラミンはほとんど検出されず、ジクロラミン+トリクロラミン/2は0.93mg-Cl₂/L(13μmol/L) 塩素消費量(塩素添加量-全塩素濃度)は0.42mg-Cl₂/L(6μmol/L)程度であった。なお、アルキルアミンと分子構造に近い2-アミノエタノールはクロラミンの生成挙動がアルキルアミンと異なった。

6.4 阿賀野川で発生した工場排水を原因とする異臭味原因物質について

臭気試験の結果、6人中3人がMDMPが0.11ng/Lで、全員が1.1ng/L以上でMDMP臭を感知することができた。MDMP濃度を検知する最小濃度の幾何平均値は0.3ng/Lであった。以前、本市水質管理課職員で実施した2MIBの臭気検知する濃度は2ng/Lであったことを考慮すると、MDMPはカビ臭と同様に、微量でも臭気として感知されやすい化学物質であることが確認された。

粉炭濃度別のMDMP濃度変化を見ると、設定濃度6ng/Lに対して20分の攪拌では、粉炭2mg/Lの添加で2/3に、粉炭5mg/Lの添加で1/2に濃度が減少し、粉炭10mg/L以上の添加により定量下限値1ng/L未満となった。180分の攪拌では、粉炭2mg/Lの添加で1/3に減少し、粉炭5mg/Lの添加で下限値未満となった。

原水に6ng/L含まれるMDMPを粉末活性炭により閾値である1ng/L以下に低減するためには、横流式沈澱池の場合、粉炭5mg/Lの添加濃度では1時間以上の接触時間が必要であることが分かった。20分の接触時間では、10mg/L以上の粉炭が必要であることが確認された。これは、実際に新潟市水道局で対応した粉炭注入率と概ね一致していた。

6.5 新規臭気物質メトキシピラジン類の実態調査

対象試料のうち、MDMPの発生源であった事業所の排水を除き、浄水場の原水、下水処理場の放流水、事業所排水、河川水のいずれも、3物質とも定量下限未満であった。発生源であった事業所の場合、IPMP、IBMPは定量下限未満で、MDMPは2ng/Lであった。

E. 結論

- ・ 全国の21浄水場から配水される水道水中の1-THMs濃度は0.01~0.39μg/Lで、これまでの調査で得られた濃度範囲と同程度かより低いものであった。特に1-THMsが従来の報告に比べて極端に高い値を示すものはなかった。
- ・ 処理工程での塩素処理でHAcAmsは生成し、生成したHAcAmsはオゾン処理やAOP処理では分解されなかったが、その後のBAC処理でHAcAmsは除去された。全HAcAms生成能の除去率は、50~75%であった。
- ・ 猪名川浄水場の水源での総HAcAms生成能は1~3μg/L程度であった。また水源においても、DCAA生成能が最も高い値を示しており、原水の検出傾向と一致した。
- ・ 茨城県企業局の浄水場において、HAcAmsとハロアセトニトリル類の生成能はハロゲン数2の割合が高かった。一方、ハロ酢酸類の場合、ハロゲン数2,3の生成能が高かった。
- ・ FA前駆物質7物質、及びCF前駆物質5物質の水道水源における実態調査を行ったところFA前駆物質であるHMTについて、事業所からの排水中に数百μg/L程度が検出される場合があった。他のFA前駆物質及びCF前駆物質は、定量下限値未満であった。
- ・ 粒状活性炭の敷詰により、ハロ酢酸濃度を大幅に抑制することができた。色度とハロ酢酸生成能に相関関係が認められた。
- ・ ラフィド藻培養株と塩素を反応させると、トリクロロ酢酸が主に生成し、他にも、クロロホルム、及びジクロロ酢酸が生成した。反応時間が1時間と短くても、クロロホルム及びトリクロロ酢酸は生成した。
- ・ 浄水のトリクロロ酢酸濃度とジクロロ酢酸

濃度の比(=トリクロロ酢酸/ジクロロ酢酸)は、ラフィド藻の増殖した期間だけ上昇していることが示された。

- ・ 今回の調査では主に夏季に高濃度となる給水栓水と比較して、THM 最大生成能は季節変動が少ない傾向が観察された。
- ・ 全国 15 浄水場の原水を塩素処理し、GC-0 により生成した臭気の実験結果から、17 種類の異なる臭気が感知された。多くの浄水場にて共通して感知された「鉄くさい」臭気の原因物質は、2-hydroxy-3-oxopent-4-enamide である可能性が示唆された。
- ・ 金町浄水場原水を臭い嗅ぎ GCMS で質量分析を行ったところ、ライブラリー検索で臭気物質の候補として 15 種類の化合物を推定した。このうち、標準物質と原水で比較した結果、保持時間、マススペクトルが一致し、両方で臭気が感じられた化合物は 4 種類であったが、いずれも臭気の実験結果は異なった。
- ・ 浄水を曝気し、その前後で臭気強度を比較したところ曝気により臭気強度が減少する場合、減少しない場合のいずれもあった。また、曝気による臭気強度の低下と揮発性結合塩素濃度の間には相関は無かった。
- ・ 官能試験で、臭気物質 MDMP の臭気を検知する最小濃度の幾何平均値は 0.3 ng/L であった。原水に MDMP が 6 ng/L 含まれる場合、粉末活性炭で 1 ng/L 以下に低減するには、粉末活性炭 5 mg/L の添加濃度では 1 時間以上の接触時間が必要であること、20 分の接触時間では、10 mg/L 以上の粉末活性炭が必要であることが示された。
- ・ MDMP を含め 3 種のメトキシピラジン類の浄水場の原水、下水処理場の放流水、事業所排水、河川水の調査を行ったところ、MDMP の臭気事故の発生源であった事業所の排水で MDMP が 2 ng/L で検出された以外は、3 物質とも定量下限未満であった。

F. 参考文献

- Hala D., Overturf M.D., Petersen L.H. and Huggett D.B., Quantification of 2-hydrazinopyridine derivatized steroid hormones in fathead minnow (*Pimephales promelas*) blood plasma using LC-ESI+/MS/MS, *Journal of Chromatography B*, 2011, 879 (9-10), 591-598.
- Higashi T., Shibayama Y., Ichikawa T., Ito K., Toyo 'oka T., Shimada K., Mitamura K., Ikegawa S. and Chiba, H., Salivary chenodeoxycholic acid and its glycine-conjugate: Their determination method using LC-MS/MS and variation of their
- concentrations with increased saliva flow rate, *Steroids*, 2010, 75 (4-5), 338-345.
- Matsushita T., Sakuma M., Tazawa S., Hatase T., Shirasaki N. and Matsui, Y., Use of gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry and a conventional flask test to identify off-flavor compounds generated from phenylalanine during chlorination of drinking water, *Water Research*, 2017, 125, 332-340.
- Spaulding R. S. and Charles M. J., Comparison of methods for extraction, storage, and silylation of pentafluorobenzyl derivatives of carbonyl compounds and multi-functional carbonyl compounds, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 372, 808-816.

G. 健康危機情報

なし

H. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Matsushita T., Sakuma M., Tazawa S., Hatase T., Shirasaki N. and Matsui Y., Use of gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry and a conventional flask test to identify off-flavor compounds generated from phenylalanine during chlorination of drinking water, *Water Research*, 2017, 125, 332-340.
- 2) Matsushita T., Matsui Y., Ikekame S., Sakuma M. and Shirasaki N., Trichloramine removal with activated carbon is governed by two reductive reactions: a theoretical approach with diffusion-reaction models, *Environmental Science & Technology*, 2017, 51, 4541-4548.
- 3) Kosaka K., Iwatani A., Takeichi, Y., Yoshikawa, Y., Ohkubo, K. and Akiba, M.: Removal of haloacetamides and their precursors at water purification plants applying ozone/granular activated carbon treatment, *Chemosphere*, 2018, 198, 68-74.
- 4) 清宮佳幸, 安田英幸, 篠原成子, 植田雄大, 小坂浩司, 浅見真理, 浄水における結合塩素生成の原因物質と挙動について, 水道協会雑誌, 2017, 998, 2-12.
- 5) 中井喬彦, 森岡弘幸, 畠孝欣, 小坂浩司, 浅見真理, 池田和弘, 越後信哉, 秋葉道宏, 水道原水における 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン生成能と他の水質項目との関連性の評価, 水道協会雑誌, 2017, 995, 3-16.

2. 学会発表

- 1) Kosaka K., Iwatani A., Takeichi, Y., Yoshikawa, Y., Ohkubo, K. and Akiba M., Removal of haloacetamides and their precursors upon chlorination during advanced water purification processes, Proc. 10th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Micropollutants/ Hazardous Substances in Water, Vienna, Austria, 17-21 Sep. 2017, IWA-3718922.
- 2) Itoh S., Gordon B. A., Callan P. and Bartram J., Regulations and perspectives on disinfection by-products - Importance of estimating overall toxicity -, Drinking Water Disinfection By-Products, Gordon Research Conference Disinfection 2100: Linking Engineering, Chemistry, Toxicology and Epidemiology to Reduce Exposure to Toxicity Drivers While Curtailing Pathogens, Mount Holyoke College, South Hadley, MA, USA, 2017 July 30- August 4.
- 3) 林寛之, 畑瀬大樹, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆 (2018) GC-MS-0 を用いた消毒副生成物の水道水カルキ臭への寄与と評価, 第 52 回日本水環境学会年会 (学生ポスター発表賞 (ライオン賞) 受賞).
- 4) 倉田彰弘, 奈良県桜井浄水場における消毒副生成物の水質管理, 日本水道協会関西支部第 61 回研究発表会概要集, 橿原市, 2018. 2, 112-115.
- 5) 横井貴大, 荻野賢治, 船岡英彰, 小倉明生, ラフィド藻類がハロ酢酸濃度を与える影響評価, 日本水道協会関西支部第 61 回研究発表会概要集, 橿原, 2018. 2, 104-107.
- 6) 倉田彰弘, 前田年宏, 桐山秀樹, 沼田孝, 松本英俊, 奈良県桜井浄水場における消毒副生成物の水質管理, 平成 29 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 高松, 2016. 11, 734-735.
- 7) 岩谷梓, 武市裕貴, 吉川雄介, 小坂浩司, 大久保慶子, 秋葉道宏, 高度浄水プロセスにおけるハロアセトアミド及びその前駆物質の挙動, 平成 29 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 高松, 2017. 11, 718-719.
- 8) 伊藤禎彦, NOM から生成する消毒副生成物とその健康リスク, 第 20 回日本水環境学会シンポジウム講演集, 和歌山, 2017. 9, 62-63.
- 9) 小坂浩司, 中井喬彦, 菱田祐太, 浅見真理, 越後信哉, 大久保慶子, 秋葉道宏, 塩素処理による芳香族アミン類からの 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンの生成, 京都大学環境衛生工学会第 39 回シンポジウム, 京都, 環境衛生工学研究, 2017. 7, 31 (3), 178-181.