

平成 30 年度厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
分担研究報告書

水道水質の評価及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
	柴 雅彦	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
	塩川敦司	沖縄県企業局
	市川 豊	東京都水道局
	清宮佳幸	千葉県水道局
	庭山秀一	新潟市水道局
	鈴木知美	国立保健医療科学院生活環境研究部
	白崎伸隆	北海道大学大学院工学研究院

研究要旨

ジクロロヨード酢酸を 2,4,6-トリヨードフェノールと塩素の反応から合成した。この反応の過程で同時に生成されるクロロヨード酢酸等を分離・除去し、ICP-MS を用いた全ヨウ素と LC-MSMS のよるヨウ化物イオンを測定することで、ジクロロヨード酢酸定量のための検量線を作成できた。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経路は、3,5-ジクロロキノロン-4-クロロイミドを経て生成することがわかった。猪名川浄水場では、年間を通じてジハロアセトアミドの検出割合が高かった。茨城県企業局の 2 浄水場ともに原水は 4 種のハロアセトアミド生成能が確認された。シクロヘキシルアミンの主な塩素反応物として、5 つが同定された。シクロヘキシルアミンのオゾン接触後の試料に塩素を添加すると、オゾン接触時間 18 分以上からは異臭は検知されなかった。オゾン・GAC 処理によって、浄水処理対応困難物質、ホルムアルデヒド生成能が低減された。ラフィド藻類 *G. semen* について、反応時間 4 時間でのトリクロロ酢酸生成能は 63 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ であった。桜井浄水場の浄水、受水池、給水末端の消毒副生成物の推移を見たところ、ジクロロ酢酸の場合、A 市受水池よりも A 市給水末端の方が低いことが多くあった。北千葉浄水場において、粒状活性炭のメチレンブルー脱色力及びヨウ素吸着性能は、使用開始から 3 年半経過時点で、それぞれ初期値の 4 割及び 3 割程度まで低下していた。石川浄水場について、TOC、蛍光性溶存有機物各成分、導電率の組み合わせにより、トリハロメタン生成能予測式を構築した。高度浄水処理水と急速ろ過処理水について、臭気強度への指標として、全揮発性窒素が最も有効で、トリクロラミンがその次に有効であった。2 つの浄水場原水を塩素処理した試料の塩素処理由来の臭気について、ガスクロマトグラフィー官能試験法 (GC/O) を用いて解析を行ったところ、臭気の構成は原水により異なるが、共通する臭気があることがわかった。GC/O による臭気物質測定条件は、ツイスターの脱着温度によって左右され、フェノール類の測定の場合には、240 に設定すると、最も測定条件が良いことがわかった。アルキルアミンの塩素処理によるクロラミンの生成特性は分子構造にほとんど影響を受けなかった。

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、ヨウ素系消毒副生成物、ハロベンゾキノン類(HBQs)、ハロアセトアミド類(HAcAms)、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．ヨウ素系消毒副生成物に関する調査（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、標準品が存在せずこれまで測定されたことのないジクロロヨード酢酸(DCIAA)の合成方法の検討と分析方法の確立を試みた。

2．ハロベンゾキノン類に関する調査（京都大学）

HBQsは、新規の消毒副生成物で、既知の消毒副生成物よりも強い毒性を有すると推定されている。これまで、HBQ前駆物質の知見は限定的であった。本研究では、HBQsのうち2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン(DCBQ)について、HBQsや報告されている前駆物質の構造を基に、前駆物質となる可能性のある芳香族化合物からの塩素処理によるDCBQの生成を検討した。

3．ハロアセトアミド類に関する調査

3.1 ハロアセトアミド類の実態調査（阪神水道企業団）

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、実態調査を行った。

3.2 浄水場におけるハロアセトアミド類の実態調査（茨城県企業局）

未規制消毒副生成物の一つであるHAcAmsについては、国内の浄水場における実態に関する報告はほとんど行われていない。茨城県企業局の浄水場において実態調査を行った。

4．浄水処理対応困難物質に関する調査

4.1 シクロヘキシルアミンに関する調査（大阪市水道局）

シクロヘキシルアミン(CHA)は、微量であっても塩素と反応することにより「たまねぎ腐敗臭」と表現される不快な臭気を発生する事が知られており、「過去に水質事故の原因となった物質等」として、「浄水処理対応困難物質」に準じ

た対応をするよう明記されている。

CHAとCHAに塩素処理を行うことで生じる臭気原因物質に対して、イオンクロマトグラフ(IC)による分析法の検討、パージ&トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析計(P&T-GCMS)を用いた、塩素処理によって生じる臭気原因物質の調査を行った。さらに、塩素反応後の臭気に対してオゾン処理が与える影響を調べた結果についても検討した。

4.2 高濃度負荷時の高度浄水処理による処理性（大阪広域水道企業団）

村野浄水場ろ過水に対して浄水処理対応困難物質を添加し、室内水処理実験装置(連続式のオゾン・GAC処理装置)に通水して処理性を調査した。

5．ハロ酢酸の制御に関する調査

5.1 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）

京都市の水源である琵琶湖において、ラフィド藻類の*Merotrichia capitata*、*Gonyostomum semen*が平成25年11月に発生した際、京都市給水でトリクロロ酢酸が過去最高濃度を記録した。本研究では、ラフィド藻類単藻株の消毒副生成物生成能について、調査を行った。

5.2 奈良県における消毒副生成物の実態調査（奈良県水道局）

桜井浄水場では、消毒副生成物の低減対策として、粉末活性炭により、管理方針で設定した管理目標値を超過しないよう、消毒副生成物生成能や浄水中の濃度等により管理している。本調査ではその管理状況について検討した。

6．消毒副生成物のモニタリングと制御

6.1 粒状活性炭の劣化と高度処理における消毒副生成物等の状況について（北千葉広域水道企業団）

平成26年12月に稼働を開始した北千葉浄水場高度浄水施設では、稼働開始時から使用している生物活性炭の吸着能力の低下が明確に認められている。このような状況下で、消毒副生成物が、浄水池や給水末端においてどのような挙動を示すのか調査した。

6.2 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）

トリハロメタン(THM)最大生成能(THMmax)を迅速かつ正確に測定する方法を検討・確立し、その試験法を用いて実態調査を行った。

6.3 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）

石川浄水場各処理工程水の三次元励起蛍光スペクトル（EEM）測定結果を用いて PARAFAC 解析を行い、その結果を用いて蛍光性溶解有機物（CDOM）成分構成の把握、各処理工程における除去率の確認を行った。さらに、THM 生成能（FP）、ハロ酢酸生成能（HAAFP）との相関性を確認し、EEM の各生成能代替指標としての可能性について検討した。

7. 臭気原因物質に関する調査

7.1 全揮発性窒素の水道水のカルキ臭強度の指標としての妥当性評価（京都大学、国立保健医療科学院）

高度浄水処理と急速ろ過処理後の水道水を対象に長期間にモニタリングして、それぞれの臭気強度（TON）を測定し、全揮発性窒素（TPN）、トリクロロミン、残留塩素濃度のカルキ臭の指標としての妥当性を評価した。

7.2 全揮発性窒素化合物と臭気強度の相関について（新潟市水道局）

新潟市では、臭気管理において不快原因の一つであるカルキ臭の監視指標として何が有効か検討を行っている。カルキ臭原因物質前駆物質として TPN と TON の関係について取りまとめた。

7.3 GC/O による塩素処理由来の臭気原因物質の推定（北海道大学）

塩素を消毒剤として用いる浄水場では、塩素処理由来の臭気に苦慮するケースが散見される。カルキ臭に代表される塩素由来の臭気はトリクロロミンが知られているが、トリクロロミンのみでは浄水カルキ臭を説明することは困難である。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ー官能試験法（Gas chromatography/olfactometry: GC/O）を適用することにより、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。

本年度は、2 つの浄水場実原水を塩素処理し、そこで生成された臭気成分を GC/O 分析し、結果を解析することにより、臭気三点比較法で捉えられる全体臭気に大きく寄与する臭気成分の特定を試みた。

7.4 臭い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計を活用した塩素化フェノールに関する調査（東京都水道局）

東京都水道局では、異臭による水質事故へよりの確に対応できるよう、GC/O を導入し、異臭原因物質の特定方法の確立に向けて取り組んで

いる。

過去にも異臭事故発生の原因物質として知られており、水質基準項目でもあるフェノール類（フェノール及び塩素化フェノール）に焦点を当て、これらを GC/O による特定が可能であるかを調査した。

7.5 モデル化合物によるクロロミン生成試験（千葉県水道局）

これまで、有機クロロ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を実施してきた。本研究では、11 種の物質について有機クロロミンの生成特性について検討した。

B. 研究方法

1. ヨウ素系消毒副生成物に関する調査

DCIAA は標品が無いいため、2,4,6-トリヨードフェノール（TIP）と次亜塩素酸ナトリウム（NaOCl）を反応させて得ることとした。物質の同定、測定は、LC-MS/MS により行った。また、精密質量による確認も行った。

生成した DCIAA が含まれる水溶液には、DCIAA 以外にもハロ酢酸類やヨウ化物イオン等が多く含まれており、逆相クロマトグラフィーにより、リテンションタイムを利用することでクロロヨード酢酸（CIAA）を分画、分離し DCIAA を精製した。

全ヨウ素濃度及び、ヨウ化物イオン濃度を測定することで下式から DCIAA の定量、すなわち検量線の確立を試みた。

$$(\text{DCIAA 濃度}) = (\text{全ヨウ素濃度}) - (\text{ヨウ化物イオン濃度})$$

得られた DCIAA が最も多く含まれるフラクションを超純水で 100 倍に希釈した試料を用いて固相抽出法による添加回収実験を行った。

2. ハロベンゾキノン類に関する調査

対象物質として、HBQ 前駆物質となる可能性のある 31 種の芳香族化合物を対象とした。塩素処理実験は、対象物質濃度は 0.05 ~ 1 mg/L、反応時間は 1 h（DCBQ 以外の分解生成物の同定の場合は 5 ~ 240 min）、pH は 7（1 mM 炭酸緩衝液）、1 h 後の遊離残留塩素が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$ で行った。DCBQ 濃度は固相抽出 - LC-MS/MS 法、あるいは直接注入の LC-MS/MS 法で測定した。ジクロロキノン-4-クロロイミド（DCQC）類は、誘導体化によりインドフェノール類へと変換した後、LC-MS/MS 法で測定した。

3. ハロアセトアミド類に関する調査

3.1 ハロアセトアミド類の実態調査

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。

猪名川浄水場浄水出口水および供給末端(甲東ポンプ場、甲山調整池、篠原量水池等)について調査した。水源調査では、淀川水系 6 地点(鳥飼大橋、宇治御幸橋、木津御幸橋、天王山大橋、宮前橋、久世橋)のほか、桂川に隣接する下水処理場からの放流水を調査した。

3.2 浄水場におけるハロアセトアミド類の実態調査

対象とした HAcAms は、3.1 と同様である。2 浄水場と 1 実験プラントについて、浄水プロセスにおける HAcAms やその生成能を調査した。他の消毒副生成物についても同様に調査した。

4 浄水処理対応困難物質に関する調査

4.1 シクロヘキシルアミンに関する調査

シクロヘキシルアミン標準品は、和光純薬工業社製、特級を使用した。臭気試験は、最大 12 人のパネラーに対して行った。臭気検知濃度調査は、精製水を用いて段階的な濃度に調製した CHA 試料水を用いて異臭の有無を確認した。オゾン処理後の塩素添加による臭気試験については、柴島浄水場 3 系急速砂ろ過処理水を用いてオゾン接触時間毎に試料を採取し、接触時間の長い試料から順に臭気試験を行い、その異臭の有無を確認した。

オゾン処理実験は、バッチ式で行った。試料は、砂ろ過処理水に CHA を添加したものに、オゾンガスを 0.10~0.20 mg/L/min で通気させた。塩素処理は、P&T-GCMS 用試料には遊離塩素濃度が 1.0 または 2.0 mg/L になるように塩素水を添加し、臭気試験用試料には柴島浄水場浄水に CHA を添加、または遊離塩素濃度が 0.5 mg/L になるよう塩素水を添加し塩素処理を行った。

4.2 高濃度負荷時の高度浄水処理による処理性

村野浄水場ろ過水に対して浄水処理対応困難物質を添加し、室内水処理実験装置(連続式のオゾン・GAC 処理装置)に通水して処理性を調査した。調査対象物質は、GAC 単独での処理性で 3 つに分類し、それぞれからホルムアルデヒドの生成率が高いものを 1 物質ずつ選定した。浄水処理対応困難物質の添加濃度は、オゾン注入率 2.0mg/L の条件下で、オゾン処理水にわずかに溶存オゾンが検出される濃度とした。

また、村野浄水場原水に対して、基準値のホ

ルムアルデヒドを生成する濃度の浄水処理対応物質を添加し、5 分間の塩素接触の後、60 分の粉末活性炭接触を行い、凝集沈殿処理を行った。

5 ハロ酢酸の制御に関する調査

5.1 ラフィド藻類がハロ酢酸濃度に与える影響評価

対数増殖期のラフィド藻類単藻株 *G. semen* NIES-1380 の培養液を遠心し、上清除去後に細胞を精製水に再懸濁した。上記手順を 3 回行った後、細胞懸濁液に、 $Cl_2/TOC=10\text{ mgCl}_2/\text{mgC}$ となるよう次亜塩素酸ナトリウムを添加し、 $pH7.0\pm 0.1$ に調整した。暗所で 24 時間静置後、アスコルビン酸ナトリウムで反応停止し、ハロ酢酸とトリハロメタンを測定した。

ラフィド藻類 *G. semen* と他藻類との消毒副生成物生成能の比較を行うため、ユーグレナ藻類 *Euglena gracilis* NIES-48、及び、緑藻類 *Micrasterias hardyi* (京都市単離株)を用いて実験を行った。塩素処理は $Cl_2/TOC=20\text{ mgCl}_2/\text{mgC}$ 、反応時間 96 時間で行った。

5.2 奈良県における消毒副生成物の実態調査

桜井浄水場の浄水、受水地及び給水末端について、消毒副生成物濃度およびその管理状況について整理した。

6 消毒副生成物のモニタリングと制御

6.1 粒状活性炭の劣化と高度処理における消毒副生成物等の状況について

平成 26 年 12 月に稼働を開始した北千葉浄水場高度浄水施設について、稼働開始時以降の浄水池や給水末端での THM 等の消毒副生成物、それらのオゾン処理水や BAC 処理水での紫外線吸光度 E260 や蛍光強度との関係性を解析した。

6.2 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、80 に設定した恒温器で 10 時間加熱する。その後急冷し、試薬添加後、PT-GC/MS にて THMs を測定する。この THMs を、その浄水の潜在的な THM 最大生成能力とした。この最大生成能について、前駆物質濃度や浄水処理条件、水質等との関連性を評価した。

6.3 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 29 年 4 月~12 月、石川浄水場の各処理工程水において EEM 測定を行い、PARAFAC 解析を行った。また、調査期間における CDOM 成分の除去率、トリハロメタン生成能及びハロ酢酸生成能との比較を行った。これら値と水質結果を基に、

トリハロメタン生成能予測式の構築を行った。

7. 臭気原因物質に関する調査

7.1 全揮発性窒素の水道水のカルキ臭強度の指標としての妥当性評価

2018年11月30日～2019年2月4日の間に9回高度浄水処理水と急速ろ過処理水をそれぞれ採水し、その後速やかに、遊離残留塩素濃度、TPN、トリクロラミン濃度、アンモニウムイオン濃度の測定を行った。

塩化アンモニウム濃度が5 μM、塩素との反応時間24時間、24時間後の遊離残留塩素濃度が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$ の条件で実験を行った。このときのトリクロラミン生成能と臭気強度を測定し、その臭気閾値はトリクロラミン生成量を臭気強度で除することで評価した。

水道水のTONへのトリクロラミンの寄与率は、以下の式により求めた。

(実測のトリクロラミン濃度 ÷ トリクロラミンの臭気閾値) ÷ 臭気強度 × 100 (%)

トリクロラミンの回収率は、以下の式により求めた。

(実測のトリクロラミン濃度 ÷ 71) ÷ (実測のTPN ÷ 14) × 100 (%)

7.2 全揮発性窒素化合物と臭気強度の相関について

新潟市の浄水場出口の水道水を対象に、TONとTPN、遊離残留塩素を測定し、関連性を解析した。

7.3 GC/0による塩素処理由来の臭気原因物質の推定

2ヶ所の浄水場の原水を採取し、リン酸緩衝液(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攪拌した。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(SupeIco)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。引き続き同じニードルを、100 μMのフェニルアセトニトリル(PAN)水溶液10 mLを入れた20 mLバイアル瓶の気相部分に挿入し、気相中のPANを臭気比較対象物質としてさらに吸着させた。

SPMEファイバーをGC(7890A; Agilent Technologies)に導入し、キャピラリーカラム(DB-WAX; Agilent Technologies)にて分離を

行った。この際、GCのスプリット比を変えて導入することにより、試料の疑似希釈列を作製し、官能試験に用いた。

まず、スプリットレスモードにて、SPMEファイバーをGC/0に供した。SPMEに吸着された臭気物質や比較対象物質であるPANは、GCカラムにて時間的に分離される。カラム出口にて、ガスは2分され、一方はMS(5975C; Agilent Technologies)へと導入され、質量分析により同定あるいは定量された。他方は臭い嗅ぎポート(ODP2; Gerstel)へと導入され、パネラーにより臭いの有無が判断された。パネラーが臭いを検知できた場合には、次の疑似希釈サンプルへと進み、これを臭いが検知できなくなるまで繰り返した。

各臭気成分の臭気強度は、臭気三点比較法における臭気閾値が既知であるPAN(閾値0.027 μM, Matsushita et al., 2017)との比較により以下の通り算定した。スプリット比を変えたGC/0による官能試験で、臭気強度を算定したい臭気AとPANの、それぞれの臭気を感じてきた最大の疑似希釈率から、PANに対する臭気AのGC/0分析における相対強度を算定した。同様の計算を、GC/0で知覚できた臭気成分全てに対して行い、それぞれの臭気成分の三点比較法における臭気強度を見積もった。なお、本研究では、6人のパネラーによりGC/0分析を行い、最大感度と最小感度の値を除いた4つの値の幾何平均を取ることにより、それぞれの臭気成分の臭気強度を算定した。

7.4 臭い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計を活用した塩素化フェノールに関する調査

500 mLの原水(または超純水)にフェノール標準液を初期濃度が0.5 mg/Lとなるように添加して実験に用いた。

塩素処理実験では、次亜注入率は、次亜塩素酸ナトリウム添加30分後における遊離残留塩素が1.0 mg/L程度となることを目標とした。30分間反応後、アスコルビン酸ナトリウムを加え残留塩素を除去した。この塩素反応溶液をGC/0による測定、フェノール類の分別定量に用いた。

7.5 モデル化合物によるクロラミン生成試験

エチレンジアミンなど11種の物質を対象とした。実験条件は過去2年間の実験と同様に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(2.1 mg-Cl₂/L)としたほか、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノシクロヘキサンについては分子内にアミノ基が2基含まれていることから、5 μmol/Lの水溶液に次亜塩素酸ナトリウム30 μmol/L添加の条件でも実験した。反応条件は、

試料をリン酸緩衝液で pH7.0 に調整し、水温 20 ℃、反応時間は 1 時間とした。

C. 調査結果および D. 考察

1. ヨウ素系消毒副生成物に関する調査

TIP 溶液濃度、pH8 リン酸緩衝液濃度、反応温度および NaOCl 注入率の条件を変え、DCIAA 生成濃度を比較した。濃度 45 mg/L と 60 mg/L の TIP 溶液では、60 mg/L の方がより多くの DCIAA が生成し、TIP 濃度が高いほうが、DCIAA 生成に有利と考えられた。pH8 リン酸緩衝液については、16.0 mM よりも 24.0、32.0 mM の方がより高濃度の DCIAA が生成した。15、25、35 の条件にして反応させたところ、25 で DCIAA の生成量が最大となった。また、次亜塩素酸ナトリウムの注入率については、必ずしも高い注入率で生成量が最大となるわけではないことがわかった。

LC およびフラクションコレクターによる分画を行った結果、11～13 分のフラクションに DCIAA が分画された。

分画により DCIAA の精製を行った後、安定性の確認を行ったところ、測定の結果から推定される半減期は約 64 日となり、既報の構造活性相関による予測値である 52 日に近い値となった。

分画を行った各フラクションについて、ICP-MS により測定した全ヨウ素濃度 (Total-I) と LC-MS/MS により測定したヨウ化物イオン (I⁻) の濃度の差と、LC-MS/MS で測定した DCIAA の面積値との関係から、DCIAA に対応するピーク的面積値が大きい場合に、全ヨウ素 (Total-I) と LC-MS/MS により測定したヨウ化物イオン (I⁻) の濃度の差も大きくなる傾向にあり、DCIAA の定量の可能性が示された (図 1)。

超純水で希釈して添加回収実験を行った結果、DCIAA (253>127) の回収率は 28.4～32.73% (n=4) とばらつきが少なく、良好な結果を得た。また、DCIAA (253>209) の回収率は 55.7～70.5% となった。ブランク値が 253>127 の場合よりも高く、濃縮を行う場合は、253>127 の方が信頼性が高い値が得られるものと考えられた。

2. ハロベンゾキノン類に関する調査

DCBQ は、60 分の塩素処理後、31 物質中 21 物質から検出された。このとき、モル生成率は 0.0008%～4.9% の範囲であった。

DCBQ は、フェノール、5 種のクロロフェノール類から検出された。Cl 基の配置によって DCBQ のモル生成率が異なった。キノン類については、2,6-ジクロロキノン-4-クロロイミド (DCQC) からは DCBQ は生成され、その生成率は対象物質中で最も大きかった。

フェノール類、キノン類を除く 21 物質中、13 物質から DCBQ は生成した。5 種の芳香族アミン

類を除く 8 種の DCBQ 前駆物質は *p* 位に置換基があるフェノール類であった。5 種の芳香族アミン類から DCBQ は生成されたが、これらはアミン以外の置換基が無い物質、あるいは *p* 位に置換基がある物質であった。

芳香族アミン類からの DCBQ の生成経路を検討するため、*N*-メチルアニリン (NMA) について塩素処理を行ったところ、反応時間 5 分以内に NMA は分解し、モノクロロ MA (2-CMA、4-CMA)、ジクロロ NMA (2,4-DCMA、2,6-DCMA)、トリクロロ NMA (2,4,6-TCMA) へと変換することがわかった。また、塩素処理水について誘導体化した後に LC-MS/MS で分析した結果、3,5-DCQC が生成することが示された。したがって、DCBQ の生成経路として、2,4,6-TCMA が生成された後、3,5-DCQC を経て DCBQ が生成されると推定された (図 2)。これまで、芳香族アミン類が DCBQ 前駆物質であることは報告されておらず、また、今回提示した生成経路は新たな DCBQ 生成経路であった。

3. ハロアセトアミド類に関する調査

3.1 ハロアセトアミド類の実態調査

猪名川浄水場浄水出口水では、HAcAms は調査期間中 0.7～3.5 μg/L で推移した (図 3)。成分としては DBAcAm が最も高濃度で検出し、次いで DCAcAm および BCACAm が同程度で検出する傾向がみられた。尼崎浄水場においても、猪名川浄水場と同様の挙動を示すことが確認できた。

猪名川浄水場系統における浄水 (浄水出口水から供給末端) の場合、HAcAms は、供給末端で 2.2～3.7 μg/L と THMs 同様に浄水場出口以降も濃度上昇傾向にあり、特に追塩後、滞留時間の長い甲山調整池で比較的高濃度で検出する傾向にあった。また HAcAms および THMs には相関関係 ($R^2=0.71$) が確認できたほか、成分に着目すると、HAcAms では DBAcAm および BCACAm、THMs ではプロモジクロロメタンやジプロモクロロメタンの総濃度に占める割合が上昇しており、ともに臭素系の濃度上昇が大きいという点でも類似性が確認できた。

水源における HAcAms の場合、桂川に隣接する 2 下水処理場の放流水から 2.3、0.6 μg/L の HAcAms が検出され、そのほぼすべてが DCACAm であった。また宮前橋および天王山大橋でも、それぞれ 0.3、0.5 μg/L の DCACAm を検出しており、上流の下水処理場からの放流水の影響を受けていることが示唆された。HAcAms 生成能については 1.4～10.2 μg/L 検出し、変動が大きかった。特に宮前橋において高濃度の DCACAm 生成能がみられることもあり、桂川から淀川本川への負荷が大きいことが推察された。

3.2 浄水場におけるハロアセトアミド類の実態

調査

2 浄水場ともに原水は 4 種の HAcAms について生成能を有しており、また、両浄水場とも生成能が最も高かったのは DCACAm であった。浄水については、霞ヶ浦浄水場で BCACAm、DBACAm が検出された。一方、鹿島浄水場では全て不検出であった。実験プラント高速砂ろ過水では DCACAm、DBACAm が検出された。ハロ酢酸類、ハロアセトニトリル類、抱水クロラールについては、両浄水場とも原水は同等の生成能を有していたが、浄水ではいずれも不検出であった。

各消毒副生成物ともハロゲン数ごとの生成比は両浄水場において概ね同じ傾向であった。霞ヶ浦浄水場の場合、原水の HAcAm 生成能はハロゲン数 2 が最も比率が大きく、浄水ではハロゲン数 2 が 100%を占めていた。

4 . 浄水処理対応困難物質に関する調査

4.1 シクロヘキシルアミンに関する調査

IC による CHA の測定について、添加濃度と面積値の回帰式から試料を定量し、回収率を算出したところ、原水添加による測定では、一定の感度低下は見られたものの、IC による CHA の定量下限は溶媒抽出 GCMS 測定法と同等の 5 µg/L であり、測定時間は 20 分程度に短縮することができた。

塩素反応物の臭気が異臭として検知される CHA 濃度を調べた。その結果、塩素反応物によって発生する臭気が検知される CHA の添加濃度は、おおよそ 0.1~0.3 µg/L 程度と推測された。

P&T-GCMS 法を用いて、塩素添加の有無によるクロマトグラムの相違点の確認、CHA 塩素反応物の定性を行った。塩素を添加しない試料の測定結果からは CHA を含む特徴的なピークの検出はされなかったが、塩素添加試料からは複数のシクロヘキシル骨格を有するピークが検出された。得られたクロマトグラムにライブラリ検索を行ったところ、シクロヘキセン、クロロシクロヘキサン、クロロシクロヘキセン、シクロヘキサノン、2-クロロシクロヘキサノンが高い類似度を示した。また、強度が高く検出された特徴的な 2 つのピークのうち、既報のにおい嗅ぎ GCMS 測定結果から考察すると、一方のピークが「たまねぎ腐敗臭」との関連が高い臭気原因物質と推測されたが、装置付属ライブラリの検索では同物質を同定するには至らなかった。

CHA (1 µg/L) をオゾン処理し、その後塩素処理した試料の臭気試験結果では、オゾン通気 18 分以上の試料は臭気が検知されず、12 分以下の試料からパネラー 12 人全員が臭気を検知した (図 4)。オゾン処理による CHA 分解生成物については塩素処理によって、たまねぎ腐敗臭等の異臭を発生しないと考えられた。このことから、

CHA を含んだ原水を取水した場合、塩素処理により発生する異臭の抑制には、オゾン処理の強化が一定有効であることがわかった。P&T-GCMS (CHA : 100 µg/L) の測定からは、検出された物質のうち、臭気原因物質と推定されるピークの TIC 面積値がオゾン接触時間の増加とともに減少しており、上記 IC と臭気試験の結果と矛盾しない事がわかった。また、オゾン接触時間と共に増加した特徴的なピークが検出され、このオゾン処理生成物に対してライブラリ検索を行ったところ、ニトロシクロヘキサンが高い類似度を示した。

4.2 高濃度負荷時の高度浄水処理による処理性

全ての物質について、オゾン・GAC 処理によって、浄水処理対応困難物質、ホルムアルデヒド生成能が低減された。ジメチルヒドラジン、トリメチルアミンについてはほぼ完全に除去されたが、ヘキサメチレンテトラミンについてはホルムアルデヒド生成能が残留した。このとき、臭素酸生成量は基準値の 1~2 割程度であった。

ジメチルヒドラジンは粉末活性炭で低減されたが、トリメチルアミン、ヘキサメチレンテトラミンはほとんど除去されなかった。ジメチルヒドラジンとヘキサメチレンテトラミンは、塩素添加により速やかにホルムアルデヒドに変化した。一方、トリメチルアミンは今回の実験条件(0.5mg/L、5 分間の接触)では、ホルムアルデヒドに変化しなかった。生成したホルムアルデヒドは、粉末活性炭ではほとんど低減されなかった。

5 . ハロ酢酸の制御に関する調査

5.1 ラフィド藻類がハロ酢酸濃度に与える影響評価

ラフィド藻類 *G. semen* のトリクロロ酢酸生成能は、反応時間の経過および塩素添加量の増加とともに、平衡に達した (図 5)。また pH については、クロロホルムはアルカリ性、ジクロロ酢酸は酸性で生成能が最大となる一方、トリクロロ酢酸生成能は中性で最大となり、pH によって生成しやすい消毒副生成物が異なることがわかった。

蹴上浄水場の着水井からろ過池までの流達時間は約 4 時間であり、反応時間 4 時間でのトリクロロ酢酸生成能は 63 µg/mgC であった。これはラフィド藻類 *G. semen* 100 cells/mL とした場合、トリクロロ酢酸 14 µg/L に相当し、塩素添加量は 0.066 ppm という、実浄水場と比べると極めて低い濃度に相当する。このことから、原水中でラフィド藻類が検出された場合は、前塩素停止などの浄水処理対応を講じることが必要だと考えられる。

ラフィド藻類 *G. semen* は、トリクロロ酢酸生成能が *E. gracilis*、*M. hardyi* より 45~70 倍高いことがわかった。

5.2 奈良県における消毒副生成物の実態調査

桜井浄水場浄水、受水池、給水末端の消毒副生成物の推移を見た。クロロホルムの場合、A 市受水池での濃度は浄水の約 2 倍弱、A 市給水末端では約 3 倍強に増加していた。特に、8 月頃に A 市給水過程での増加率が大きくなった。最大で 0.040 mg/L を検出したが、水質基準値の 70%以内であり、給水末端の目標値を超えない範囲で管理できた。

ジクロロ酢酸について見ると、最大は受水池で 0.013 mg/L、給水末端で 0.011 mg/L であった。今年度は、A 市受水池よりも A 市給水末端の方がジクロロ酢酸濃度の低いことが多くあった。また、ジクロロ酢酸とクロロホルムの相関を見たところ、浄水、A 市受水池において、両者の相関は高かった。

トリクロロ酢酸濃度の場合、最大濃度は、A 市受水池で 0.017 mg/L、A 市給水末端で 0.021 mg/L であった。トリクロロ酢酸とクロロホルムの相関は、A 市給水末端で少しバラツキは見られるものの、クロロホルム濃度が高いとトリクロロ酢酸濃度も高くなるという傾向は確認できた。

6. 消毒副生成物のモニタリングと制御

6.1 粒状活性炭の劣化と高度処理における消毒副生成物等の状況について

メチレンブルー脱色力及びヨウ素吸着性能の推移見たところ、使用開始から 3 年半経過時点で、メチレンブルー脱色力は初期値の 4 割程度、ヨウ素吸着性能は 3 割程度まで低下した。

オゾン処理水に対する BAC 処理による TOC、E260、相対蛍光強度の除去率について検討した。TOC の除去率は稼働から 2 年目以降、夏季は 30%、冬季は 20% 程度の除去率が維持された。E260 の除去率は、季節ごとに比較すると年々除去率が低下し、高水温期は 20% 前後、低水温期は 10% 未満まで低下した。蛍光強度の除去率は E260 よりさらに低下しており、3 年目以降は蛍光強度が BAC 処理前より高くなる現象が多く認められた。

浄水池及び構成団体給水末端の総 THM 濃度の推移を見たところ、平成 28 年度が最も高い値となっており、有機物指標の処理状況を反映していなかった。この要因として、オゾン・BAC 処理における THM 前駆物質の除去は、オゾン処理に大きく依存し、粒状活性炭の吸着性能に関わらず BAC 処理の除去効果は限定的であること、また、E260 や蛍光強度は THM 前駆物質の指標とされているが、オゾン処理後に残存した E260 や蛍光強度の成分で THM 前駆物質に該当する物質の

割合はそれほど多くないのではないかとということが考えられた。

6.2 浄水のトリハロメタン最大生成能試験法による調査

着水井の前駆物質と配水池水の THMmax との関係进行调查するため、前駆物質の指標となる水質検査項目として、E260、色度、 KMnO_4 消費量、TOC、DOC の 5 項目を測定し、THMmax との相関係数をもとに、前駆物質の指標項目を決定した。その結果、5 項目すべて THMmax と相関があり、特に DOC と強い相関があった。

浄水を 20 に設定した恒温器に入れ、THMs の経日変化及び THMmax を 50 日間調査した。THMs は塩素との反応直後は急激に増加したが、残留塩素が減少するにつれ徐々に増え続けた。しかし、残留塩素が無くなった後は、THMs の生成はかなり遅くなり、THMmax に達することはなかった。3 日、16 日、42 日後の試料をそれぞれ加熱して THMs を測定したところ、すべての試料で THMmax 付近に達した。このため、同じ水道水であれば、時間経過して THMs が増加した水でも THMmax は変わらないことがわかった。

2017 年 5 月から 2018 年 8 月の THMs 及び THMmax のトレンドを見たところ、この期間の THMmax は、THMs の水質基準である 100 $\mu\text{g/L}$ を満足していた。また、THMmax と THM との相関係数は 0.9 であり、強い相関があった。

THMmax と Total 次亜注入量との関係を見たところ、両者の相関係数は 0.9 であり、強い相関があった。このとき、THMmax は、前次亜添加の有無によらず、Total 次亜注入量に依存していた。

THMmax と水温の関係を見ると、そのため、水温の低い冬場は、THMs への加水分解速度が遅くなり、必然的に塩素注入量が少なくなり、THMmax も低くなった。

THMs と THMmax について、それぞれの最小値に対する各月の比を求めて比較した。その結果、THMs の変動が大きく、THMmax の変動が小さかった。このことは、THMs は水温の影響を受けることで、季節間の変動が大きくなり、THMmax は水温の影響を受けず、Total 塩素注入量に依存した結果が得られたためと考えられた。すなわち、THMmax は消毒副生成物の指標項目として有用であると考えられた。

6.3 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

各処理工程水において EEM 測定を行い、PARAFAC 解析をおこなったところ、CDOM を 5 成分に分離することができた。過去の文献との比較から、石川浄水場処理水中に含まれる各成分は、成分 1、2 がフルボ酸、成分 3、4 がフミン

酸、成分 5 がタンパク質様成分と推定された。原水中の CDOM に対する各成分の構成比率は、石川浄水場 2 系原水においてフミン酸様成分である成分 1、2 で 80%程度、フルボ酸様成分で 15%程度、タンパク質様成分で 5%程度であった。

CDOM 成分の除去率を見ると、全プロセスで約 78~97%が低減され、沈澱処理でフミン酸様の成分 3、4 が低減していた。活性炭処理水においてはフミン酸様の成分 3、4 が増加していた。活性炭処理水においては色度の増加も確認されていることから、この色度増加はフミン酸類の影響によるものだと考えられた。高速ろ過や浄水においても各成分が減少していた。

THM 生成能予測のため TOC、CDOM 各成分、導電率を説明変数として 3 種類の組み合わせによる重回帰分析を行った結果、CDOM の 1~4 成分、導電率を説明変数とする事で 0.96 の決定係数を得ることができた。この重回帰分析を用いた予測式による予測値と実測値との比較を行ったところ、予測値と実測値の誤差率は最大で 22.5%、平均で 7.6%、標準偏差 5.9 であった。20%以上の誤差は 2 試料のみであることから蛍光成分が THMFP 予測の代替指標として利用できる可能性が示唆された。

7. 臭気原因物質に関する調査

7.1 全揮発性窒素の水道水のカルキ臭強度の指標としての妥当性評価

調査期間中の TPN、トリクロロアミン、臭気強度の推移を見ると、高度浄水処理水では 0.65~0.8 mg Cl₂/L、急速ろ過処理水では 0.4~0.6 mg Cl₂/L の範囲で大きくは変わらなかった。TPN は高度浄水処理水では 7~13 mg N/L、急速ろ過処理水では 5~12 mg N/L であった。高度浄水処理水のトリクロロアミン濃度は高度浄水処理水では 20~60 mg Cl₂/L 程度の範囲、急速ろ過処理水では 25~50mg Cl₂/L 付近の範囲であった。TON は、高度浄水処理水では 20~100 の範囲、急速ろ過処理水では 20~70 の範囲であった。

TON と各測定値を比較したところ、高度浄水処理水の場合、TON と各測定値の線形回帰分析による決定係数は、トリクロロアミン ($R^2=0.84$)、TPN ($R^2=0.78$)、遊離残留塩素濃度 ($R^2=0.09$) の順に高かった。急速ろ過処理水の場合、TON と各測定値の線形回帰分析による決定係数は、TPN ($R^2=0.61$)、トリクロロアミン ($R^2=0.45$)、遊離残留塩素濃度 ($R^2=0.13$) の順に高かった(図 6、7)。したがって、今回対象とした高度浄水処理水に対しては TPN もトリクロロアミンもカルキ臭の高度浄水処理水の TON を測定する指標として有効であり、急速ろ過処理水に対しては TPN がカルキ臭の TON を測定する指標として有効であることが示唆された。

TPN とトリクロロアミンとの関連性を見ると、高度浄水処理水では比較的良好な相関が見られた。一方、急速ろ過処理水のトリクロロアミンと TPN はあまり相関が認められなかった。

TON へのトリクロロアミンの寄与率の変動を見ると、高度浄水処理水と急速ろ過水のいずれも平均寄与率は 85%前後と高く、今回対象とした水道水については、カルキ臭へトリクロロアミンが大きく寄与していることが示された。

7.2 全揮発性窒素化合物と臭気強度の相関について

浄水場出口の水道水の TON は 4~10、TPN は 0.0048~0.0111 mg/L、遊離残留塩素は 0.46~0.68 mg/L で推移した。TON が比較的小さい 4~6 程度で TPN との相関が確認できたが、データの多い 7~8 程度では、ばらつきが大きく TPN との相関が確認できなかった。TON が 7~8 程度では、TPN 以外の臭気原因物質が影響したことが示唆された。また、TPN の標準偏差が大きいデータもあり、安定した結果を得るため TPN 計の改善が必要であると考えられた。

7.3 GC/O による塩素処理由来の臭気原因物質の推定

A 浄水場原水を塩素処理した試料を GC/O 分析したところ、GC 保持時間の異なる 6 種の臭気が感知されたのに対し、B 浄水場原水を塩素処理した試料では 4 種の臭気の感知に留まった。このように、感知された塩素処理由来の臭気の構成は、原水によって異なることがわかった(表 1)。

2 浄水場原水を塩素処理した試料における、それぞれの臭気の臭気強度を算定した。混合物における物質間の臭気の相互作用については未だ議論が続いている段階ではあるが、相互作用には以下 3 つのタイプがあることは受け入れられている。すなわち、1 つめが、混合物の臭気強度が個々の物質の臭気の積み上げより小さくなる "hypoadditivity" (Olsson 1994; Cain et al., 1995)であり、2 つめが、混合物の臭気強度が個々の物質の臭気の積み上げに等しくなる "complete additivity" (Patterson et al., 1993; Wise and Cain, 2000)であり、3 つめが、混合物の臭気強度が個々の物質の臭気の積み上げより大きくなる "hyperadditivity" (Laska and Hudson, 1991; Miyazawa et al., 2008)である。

そこで、本研究で得られた臭気成分の間に "complete additivity"があるものとして、GC/O 解析により得られた臭気強度を積み上げ、臭気三点比較法による試料全体の臭気強度と比較した。いずれの浄水場原水でも、GC/O により得られた臭気強度の和は、臭気三点比較法による全

体臭気強度を大きく上回った。

この原因として、塩素処理由来の臭気は "complete additive" ではなく、むしろ "hyppoadditive" である可能性がある。しかしながら、我々の研究グループは、フェニルアラニン塩素処理した溶液において、生成された PAN、フェニルアセトニトリル、遊離塩素、トリクロラミンの間で "complete additivity" を確認している (Matsushita et al., 2017)。さらなる検討が必要であると考えられた。

もう一つの原因として、SPME における回収率の差が考えられる。今回の試算では、臭気強度の比較対象とした PAN と、それぞれの臭気の回収率が等しいと仮定していた。しかしながら、例えば、ある臭気 A の回収率が、比較対象の PAN に比べて小さかった場合、実際の臭気 A の臭気強度は、今回の推定値より大きくなるはずである。SPME における回収率は物質の物性により大きく異なることが知られているため (Vaes et al., 1996; Martos et al., 1997) 今回の試算で各臭気物質の回収率が考慮されていない点は、本研究での不整合性の説明として成立する。今後は、(PAN を含む) 各臭気物質の回収率を実験的に求めた上で、結果を補正する必要があることがわかった。

7.4 臭い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計を活用した塩素化フェノールに関する調査

塩素反応溶液 (超純水) の GC/O による測定を行ったところ、脱着温度が 220 の場合では、対象物質のピークは多くが検出されず、臭気も不検知であった。脱着温度が 260 の場合では、多数の臭気が検知され、対象物質の臭気検知の妨害となった。一方、脱着温度が 240 の場合では対象物質のピークは全て検出され、これに対応する臭気も概ね検知された。このため、GC/O で測定する場合には脱着温度を 240 に設定すれば、フェノール類は対象物質以外の臭気の妨害を受けずに最も効率よく検知することができるものと考えられた。

フェノール類については、測定の結果、全ての塩素反応溶液において塩素化フェノール (5 種) が生成することを確認した。添加直後の遊離残留塩素濃度が高くなるほど、初期のフェノール濃度は低くなり、2,4,6-トリクロロフェノールは高くなる傾向にあった。

A 浄水場の塩素反応溶液では、プロモフェノール類が他の塩素反応溶液よりも高く、原水中に存在する臭素イオンの影響を受けている可能性があるものと推察された。

7.5 モデル化合物によるクロラミン生成試験

一級アミン類の場合、アミン類の塩素添加に

よる結合塩素の生成は分子構造により特徴が見られた。

ベンジルアミンから生成するクロラミンは、モノクロラミンがほとんど検出されず、ジクロラミン + トリクロラミン / 2 は 0.94 mg-Cl₂/L、塩素消費量は 0.42 mg-Cl₂/L で、アルキルアミンとほぼ同じ結果となった。アニリンの結果を踏まえると、芳香族環に直接結合したアミノ基とベンジル基に結合したアミノ基の反応性は異なることがわかった。

分子内にアミノ基が 2 個存在するジアミンについては、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノシクロヘキサンは、ほかのアルキルアミンと同様の結果となった。しかし、エチレンジアミンから生成したジクロラミン + トリクロラミン / 2 は 0.6 mg-Cl₂/L、モノクロラミンも 0.24 mg-Cl₂/L 検出されていることから、ほかのジアミン類とは異なる傾向があることが分かる。

アミノアセトンの場合、遊離残留塩素が十分に存在していてもほとんどがモノクロラミンとして検出されており、アルキルアミンとは異なる反応性であった。また、アセトアミジンはジクロラミン + トリクロラミン / 2 が検出されるものの、生成量はアルキルアミンより少なかった。

二級アミンの場合、ほとんどがアルキルアミンであり、塩素添加による結合塩素の生成はこれまでに実験したアルキルアミンとほとんど同じ傾向であった。

N-メチルイソプロピルアミン、N-メチル-t-ブチルアミンは他のアルキルアミンと同様に、モノクロラミンが 0.5 mg-Cl₂/L、ジクロラミン + トリクロラミン / 2 はほとんど検出されず (0.94 mg-Cl₂/L) 塩素消費量は 0.2 mg-Cl₂/L 程度であった。環状化合物であるピロリジン、1,2,3,6-テトラヒドロピリジンはモノクロラミンの生成量が 0.65 mg-Cl₂/L 程度とアルキルアミンより多かったが、ジクロラミン + トリクロラミン / 2 がほとんど検出されず他のアルキルアミンとあまり変わらなかった。以上の結果から、一級アミン類と同様に、アルキルアミンからのクロラミンの生成特性は分子構造にほとんど影響を受けないことがわかった。

E. 結論

DCIAA を TIP と塩素の反応から合成した。また、反応後の混合物を精製することで少なくとも数日は安定な溶液を作成することができた (半減期は約 64 日)。TIP と塩素との反応の過程で同時に生成される CIAA 等を分離・除去し、ICP-MS を用いた全ヨウ素 (Total-I) と LC-MSMS のよるヨウ化物イオン (I⁻) を測定することで、DCIAA の定量的ための検量線を作成できることを示した。

- 置換基がない、あるいは p 位に置換基があるフェノール類、芳香族アミン類は、塩素処理による DCBQ 前駆物質であった。芳香族アミン類からの DCBQ の生成経路は、3,5-DCQC を経て生成することがわかった。
- 猪名川浄水場では、年間を通じてジハロアセトアミドの検出割合が高く、また、送配水過程においても HAcAms が増加した。桂川に隣接する下水処理場の放流水から HAcAms を確認した。
- 茨城県企業局の2浄水場ともに原水は4種の HAcAms について生成能を有しており、また、両浄水場とも生成能が最も高かったのは DCACAm であった。浄水については、霞ヶ浦浄水場で BCACAm、DBACAm が検出された。一方、鹿島浄水場では全て不検出であった。
- CHA の主な塩素反応物として、5 つが同定された。また、これらのピーク以外に、さらに強度が高い特徴的な2つのピークを検出し、その一方が「たまねぎ腐敗臭」との関連が高い臭気原因物質と推測されたが、装置付属のライブラリでは同物質を同定するには至らなかった。CHA のオゾン接触後の試料に塩素を添加すると、オゾン接触時間 18 分以上からは異臭は検知されず、また、臭気原因物質と推測されるピークの減少が確認された。
- 全ての物質について、オゾン・GAC 処理によって、浄水処理対応困難物質、ホルムアルデヒド生成能が低減された。粉末活性炭処理の場合、ジメチルヒドラジンは粉末活性炭で低減されたが、トリメチルアミン、ヘキサメチレンテトラミンはほとんど除去されなかった。
- ラフィド藻類 *G. semen* について、反応時間 4 時間（蹴上浄水場の着水井からろ過池までの流達時間を想定）でのトリクロロ酢酸生成能は $63 \mu\text{g}/\text{mgC}$ であった。これはラフィド藻類 *G. semen* $100 \text{ cells}/\text{mL}$ とした場合、トリクロロ酢酸 $14 \mu\text{g}/\text{L}$ に相当した。ラフィド藻類 *G. semen* は、トリクロロ酢酸生成能が *E. gracilis*、*M. hardyi* より 45~70 倍高いことがわかった。
- 桜井浄水場の浄水、受水池、給水末端の消毒副生成物の推移を見たところ、ジクロロ酢酸の場合、A 市受水池よりも A 市給水末端の方が低いことが多くあった。また、浄水、A 市受水池において、ジクロロ酢酸とクロロホルム相関は高かった。トリクロロ酢酸とクロロホルムの相関は、A 市給水末端で少しバラツキは見られるものの、クロロホルム濃度が高いとトリクロロ酢酸濃度も高かった。
- 粒状活性炭のメチレンブルー脱色力及びヨウ素吸着性能は、使用開始から3年半経過時点で、それぞれ初期値の4割及び3割程度まで低下していた。BAC 処理水の有機物指標（TOC・E260・蛍光強度）は、粒状活性炭の劣化を反映し、年々増加した。浄水及び給水末端の総 THM・ハロ酢酸類には、有機物指標の増加に応じた濃度増加は見られなかった。前駆物質と THMmax には相関があり、特に DOC と強い相関があった。THMmax は Total 次亜注入量に依存するが、水温に依存しなかった。THMmax の年間変動は小さく、消毒副生成物の指標項目として有用であると考えられた。石川浄水場処理水中に含まれる CDOM の成分は5つに分類された（成分1、2がフルボ酸、成分3、4がフミン酸、成分5がタンパク質様成分）。CDOM 成分の除去率を見ると、全プロセスで約 78~97% が低減され、沈澱処理でフミン酸様の成分3、4が低減していた。TOC、CDOM 各成分、導電率を説明変数として3種類の組み合わせにより、THM 生成能予測式を構築することができた。
- 高度浄水処理水と急速ろ過処理水について、TON と TPN、トリクロロアミン濃度、遊離残留塩素濃度との関係を見たところ、TPN がこれらの指標のなかでは最も有効であり、トリクロロアミンがその次に有効であった。
- TON が 4~6 程度では TPN と相関を確認できた。TON が 7~8 程度では TPN のばらつきが大きく TPN と相関を確認できなかった。
- 2つの浄水場原水を塩素処理した試料の塩素処理由来の臭気について、GC/O を用いて解析を行ったところ、臭気の構成は原水により異なるが、共通する臭気があることがわかった。GC/O 分析により得られた各臭気の臭気強度の合計が、臭気三点比較法で求めた試料の全体臭気強度を大きく上回った。この不整合は、各臭気の SPME における回収率が、比較対象として添加した PAN と同じであると仮定したためであると推察された。
- GC/O による臭気物質測定条件は、ツイスターの脱着温度によって左右され、フェノール類の測定の場合には、240 に設定すると、最も測定条件が良いことがわかった。クロロフェノールの生成パターンは、添加直後の遊離残留塩素濃度が高くなるほど 2,4,6-トリクロロフェノールが生成しやすく、プロモフェノール類は水中に存在する臭素イオンの影響を受ける可能性があることがわかった。
- 一級アミン類の場合、アミン類の塩素添加による結合塩素の生成は分子構造により特徴が見られた。二級アミンの場合、塩素添加による結合塩素の生成はこれまでに実験したアルキルアミンとほとんど同じ傾向で、アルキルアミンからのクロラミンの生成特性は

分子構造にほとんど影響を受けなかった。

F. 参考文献

- Cain, W. S., Schiet, F. T., Olsson, M. J. and de Wijk, R. A. Comparison of models of odor interaction, *Chemical Senses*, 1995, 20, 625-637.
- Laska, M. and Hudson, R. A comparison of the detection thresholds of odour mixtures and their components, *Chemical Senses*, 1991, 16, 651-662.
- Martos, P. A., Saraullo, A. and Pawliszyn, J. Estimation of air/coating distribution coefficients for solid phase microextraction using retention indexes from linear temperature-programmed capillary gas chromatography. Application to the sampling and analysis of total petroleum hydrocarbons in air, *Analytical Chemistry*, 1997, 69(3), 402-408.
- 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.
- Miyazawa, T., Gallagher, M., Preti, G. and Wise, P. M. Synergistic mixture interactions in detection of perithreshold odors by humans, *Chemical Senses*, 2008, 33, 363-369.
- Olsson, M. J. An interaction model for odor quality and intensity, *Perception & Psychophysics*, 1994, 55, 363-372.
- Patterson, M. Q., Stevens, J. C., Cain, W. S. and Cometto-Muñiz, J. E. Detection thresholds for an olfactory mixture and its three constituent compounds, *Chemical Senses*, 1993, 18, 723-734.
- Vaes, W. H. J., Hamwijk, C., Ramos, E. U., Verhaar, H. J. M. and Hermens, J. L. M. Partitioning of organic chemicals to polyacrylate-coated solid phase microextraction fibers: kinetic behavior and quantitative structure-property relationships, *Analytical Chemistry*, 1996, 68, 4458-4462.
- Wise, P. M. and Cain, W. S. Latency and accuracy of discriminations of odor quality between binary mixtures and their components, *Chemical Senses*, 2000, 25, 247-265.

G. 健康危機情報 なし

H. 研究発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
 - 1) Kosaka K. Control of trace pollutants in water during conventional and accidental occurrence, 2018 Busan Waterworks International Workshop, Busan, Korea, 5-6 Sep., 2018, 107-127.
 - 2) 多田悠人, 奥田恵理香, José Andrés Cordero, 小坂浩司, 越後信哉, 船岡英彰, 倉田彰弘, 伊藤禎彦. ラフィド藻類に由来するトリクロロ酢酸前駆物質の特定解析, 第 53 回日本水環境学会年会講演集, 甲府, 2019. 3, 644.
 - 3) 鈴木知美, 本田恵理, 塩川敦司, 越後信哉, 吉田伸江, 秋葉道宏. ヨウ素化ハロ酢酸の生成特性に関する調査, 第 53 回日本水環境学会年会講演集, 甲府, 2019. 3, 221.
 - 4) 施昊, 川口佳彦, 越後信哉, 小坂浩司, 伊藤禎彦. 全揮発性窒素を用いた水道水のカルキ臭分析手法の検討, 第 55 回環境工学研究フォーラム講演集, 京都, 2018. 12, 11.
 - 5) 林寛之, 畑瀬大樹, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆. GC-MS-0 による消毒副生成物の水道水カルキ臭への寄与の評価, 第 26 回衛生工学シンポジウム, 2018, 札幌, 2018. 11.
 - 6) 鈴木知美, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏. 全国における塩素酸の存在実態とその要因 - 最新の国際的動向を踏まえた解析 -, 平成 30 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 福岡, 2018. 10, 734-735.
 - 7) 牛江裕行, 武村盛史, 横山直輝, 阿部功介, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏. 水道水中ヨウ素化トリハロメタンの全国実態調査, 平成 30 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 福岡, 2018. 10, 720-721.
 - 8) 岩谷梓, 武市裕貴, 吉川雄介, 小坂浩司, 大久保慶子, 秋葉道宏. オゾン/生物活性炭処理によるハロアセトアミド生成能の低減, 第 27 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 東広島, 2018. 6, 97-100.