

令和元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  
 化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究  
 消毒副生成物に関する研究

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
	越後信哉	京都大学大学院工学研究科
	小坂浩司	国立保健医療科学院生活環境研究部
研究協力者	小牧裕佳子	静岡県立大学
	大瀬俊之	東京都水道局
	柴 雅彦	茨城県企業局
	豊田大晃	北千葉広域水道企業団
	柿沼良介	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
	片木孝徳	阪神水道企業団
	中谷 悠	奈良県水道局
	愛甲俊郎	沖縄県企業局
	鈴木知美	国立保健医療科学院生活環境研究部

研究要旨

ハロアセトアミドは浄水処理最終工程水中で各定量下限値付近であったがほとんどのケースで時間の経過とともに増加し、特にプロモクロアセトアミドとジプロモアセトアミドが顕著であった。さらに、臭化物イオンが高い条件ではジプロモアセトアミドが高濃度で生成することが示唆された。また、ハロアセトアミドは塩素処理により生成し、活性炭処理で大幅に減少した。さらに、夏期に多く生成する傾向、総トリハロメタンとの相関も確認された。塩素酸の水質基準超過事例について調査した。原因は、貯蔵槽への継ぎ足し方式の補充による、次亜の劣化であった。浄水や給水栓における塩素酸の検出状況等を確認した結果、WHO の新しい毒性評価に基づき試算される仮想指標値 0.2 mg/L を夏季に頻繁に超えている地点が数箇所あり、温調設備のない次亜塩留槽やアンモニア態窒素濃度等が高く次亜塩注入量が多い原水がその原因と推察された。パラベン類及びその塩素化物の分析方法を確立した。淀川水系周辺における実態調査により、3,5-ジメチルピラゾール(DMP)及びDMP 塩素化物が検出された。DMP の処理法として、塩素添加前のオゾン処理と GAC 処理の有効性を示した。1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、アセチルアセトン及びアセトンジカルボン酸について、溶存オゾンが検出される条件であれば、オゾン処理及び GAC 処理において対応が可能であることを示した。EEM による各水源から石川浄水場の THMFP の予測が可能である可能性を示した。ポニー湖フルボ酸(PLFA)とスワニー川フルボ酸(SRFA)のいずれも、UV254 が高い画分にジクロロベンゾキノン(DCBA)前駆物質を多く含むこと、一方、UV254 が低い PLFA の方が DCBQ 前駆物質を多く含むことが示された。また、PLFA の前駆物質には芳香族アミン類が寄与していることが明らかとなった。マンガンイオンはクエン酸およびクエン酸と類似の化学構造を持つアコニット酸のハロ酢酸生成能を増加させることを示した。また、クロロ酢酸類の中で最も毒性が強いとされる MCAA が、マンガンイオンによりクエン酸から多く生成した。さらに、クエン酸については水道水質基準値以下のマンガン濃度であってもハロ酢酸の生成に大きく寄与することが示唆された。

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、ハロアセトアミド類(HAcAms)、塩素酸、塩素化パラベン、臭気物質、ハロベンゾキノン類(HBQs)、ハロ酢酸、トリハロメタン等を対象に、生成実態、分析技術、低減策について調査を行った。

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. ハロアセトアミド類に関する調査
  - 1.1 ハロアセトアミドの実態調査
 

未規制消毒副生成物であるハロアセトアミドについて、浄水処理最終工程水の実態調査を行

った。さらに、配水池や給水末端を想定した模擬実態調査を行った。併せて送配水過程でハロアセトアミド濃度の増加に影響を与える因子について調査を行った。

## 1.2 ハロアセトアミドの長期トレンド

消毒副生成物であるハロアセトアミド(クロロアセトアミド、ブromoアセトアミド、ジクロロアセトアミド、ブromokロロアセトアミド、トリクロロアセトアミド、ジブromoアセトアミド)の6種類について、浄水処理工程の実態、および浄水、送水過程での検出状況を調査した。

## 2. 塩素酸に関する調査

### 2.1 塩素酸の実態調査

給水人口約400人の小規模水道において、塩素酸が水質基準を超過した。そこで、原因を調査するとともに対策を講じた。

### 2.2 北千葉広域水道企業団等における塩素酸の検出状況等について

2016年にWHOは塩素酸の1日許容摂取量(TDI)を30 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{day})$ から約11 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{day})$ に変更した。これを適用した場合、現行の水質基準値0.6 $\text{mg}/\text{L}$ に対し、指標値は0.2 $\text{mg}/\text{L}$ になると試算される。そこで、塩素酸が水質基準となった平成20年度以降の企業団及び企業団構成団体のうち千葉県を除く7市における塩素酸の検出状況及び次亜塩の管理状況等を確認した。

### 3. 塩素化パラベン類に関する調査

パラベン類は塩素と反応し、塩素化物を生じるとされており、発生した塩素化パラベン類はパラベン類と比較し、急性毒性が高まるという報告もある。その一方で、塩素化パラベン類における生体毒性の知見や、浄水処理や環境中での実態調査事例は少ない。そこで、本調査においてはLC/MSによるパラベン類の測定方法の検討及び長沢浄水場及び多摩川における実態調査を実施した。

### 4. 浄水処理対応困難物質等に関する調査

#### 4.1 3,5-ジメチルピラゾールに関する調査

過去に、淀川水系において3,5-ジメチルピラゾール(以下、DMP)流出に起因する臭気異常が発生している。DMPの処理性の現状の浄水フローにおける知見に乏しく、浄水への影響は未知である。そこで、本研究においては、DMP及びDMP塩素化物の分析法を検討した。さらに、水源におけるDMPの存在実態の調査及び大阪市の浄水処理フローにおける処理性の調査を行なった。

#### 4.2 浄水処理対応困難物質に関する調査(高濃度負荷時のオゾン+GACでの処理性)

浄水処理対応困難物質について、オゾン処理

及び粒状活性炭処理(以下、GAC処理)による処理性についての調査を行なった。

### 5. 消毒副生成物のモニタリングと制御

室生ダム(奈良県)では、消毒副生成物が例年6月から10月にかけて大きく増減する。消毒副生成物濃度が目標値以下であった今年度の管理状況について整理を行った。

トリハロメタンの制御や低減化のために、消毒副生成物の生成と前駆物質である溶存有機物の特性を比較検討することが重要である。本調査では、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、蛍光性溶存有機物(以下「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、トリハロメタン生成能(THMFP)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てきた。今年度は、各水源より石川浄水場のTHMFPの予測の可能性について検討を行った。

### 6. ハロベンゾキノン

ハロベンゾキノン類(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。HBQsのうち、2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン(DCBQ)は日本の水道水中にも広く存在することが報告されている(中井ら,2017)。本研究では、DCBQ前駆物質の一種に、芳香族アミン類があることから(菱田ら,2016)、窒素含有量の異なる2種類のNOMを用いて有機態窒素に着目し、DCBQの前駆物質として特性解析を行った。

### 7. マンガンイオンが消毒複製生物に与える影響に関する調査

ハロ酢酸(HAAs)の生成量は、溶存有機物の濃度や種類、pH等様々な要因によって変化することが知られているが、共存物質の間接的な影響については、十分な検討がなされていない。

様々な共存物質のうち、金属イオンは錯体形成などにより消毒副生成物の生成に寄与すると考えられるが、海外に比べて濃度が高いとされるマンガンの影響についての検討例は非常に少ない。そこで本研究では、共存物質の一種であるマンガンイオンに着目し、塩素処理過程におけるHAA生成能(FP)への影響を評価した。

## B. 研究方法

### 1. ハロアセトアミド類に関する調査

#### 1.1 ハロアセトアミドの実態調査

調査項目はハロアセトアミド(HAcAms)(クロロアセトアミド(CAcAm)、ブromoアセトアミド(BAcAm)、ジクロロアセトアミド(DCAcAm)、

ブロモクロロアセトアミド(BCAcAm)、ジブロモアセトアミド(DBAcAm)、トリクロロアセトアミド(TCAcAm))とした。また、調査時期は令和2年1月～2月、対象検体は最終工程水(霞ヶ浦浄水場浄水、実証実験プラント高速砂ろ過水(T0と表記))、配水池や給水末端を想定した検体(上記最終工程水を20℃で24時間または72時間静置した検体(それぞれ模擬的に配水池、給水末端を想定し、T24、T72と表記))とした。

なお、24時間経過時点で0.3 mg/L程度の追加塩素を行い、72時間経過時に0.1 mg/L以上の残留塩素が検出されるようにした。) )

HAcAmsの分析は固相抽出-GCMS法で行った。固相カラムはAC-2(活性炭系)を用いた。残留塩素を除去後、pH5に調製した試料500 mLに内部標準物質として1,2-ジブロモプロパンを添加し、固相カラムに通水した。通水終了後、固相カラムを窒素ガスで乾燥し、通水と逆方向に酢酸エチル7 mLで溶出(固相カラムに残った水相とともに)、塩化ナトリウムで塩析後、その5 mLを脱水カラムに通液し、窒素ガス吹きつけにより0.1 mLまで濃縮し試料とした。

## 1.2 ハロアセトアミドの長期トレンド

浄水処理工程の実態調査および浄水について、水温、塩素注入率、総トリハロメタン、電気伝導率および全有機炭素との関係を調査した。

また、送水過程における流下時間等の影響による濃度変化を調査した。同時にハロアセトアミドとの関係を調査するため総トリハロメタン、電気伝導率および全有機炭素も測定した。

## 2. 塩素酸に関する調査

### 2.1 塩素酸の実態調査

貯蔵槽に保管されていた次亜塩素酸ナトリウムの塩素酸濃度を測定した。次亜塩素酸ナトリウムを入れ替えたのち、給水区域内の5地点で、塩素酸濃度の推移を調査した。また、基準超過から3年後、再度、実態調査を行った。

### 2.2 北千葉広域水道企業団等における塩素酸の検出状況等について

塩素酸が水質基準となった平成20年度以降の企業団及び企業団構成団体のうち千葉県を除く7市における塩素酸の検出状況及び次亜塩の管理状況等を確認した。

## 3. 塩素化パラベン類に関する調査

### 3.1 測定方法の検討

測定対象をパラベン類の中で使用頻度の高い構造異性体を含めた6種としてLC/MSを用いた分析を行った。

これらのパラベン類の標準品を次亜塩素酸ナトリウムと反応させ、塩素化パラベン類が生成

されることを確認した。続いて、パラベン類と塩素の反応時間を調べた。パラベン類6物質と次亜塩素酸ナトリウムを反応させ、経過時間ごとにパラベン類及びその塩素化物をSIM測定し、面積値の変化を確認した。また、パラベン類6物質の塩素化物について、MRM分析条件の検討を行った。

試料の前処理として、Oasis HLBを用いた固相抽出を行い、1000倍濃縮を行なった。また、精度確認の為に精製水、配水、原水にパラベン類と塩素化パラベン類を添加し、回収試験を行った。

### 3.2 長沢浄水場及び多摩川における実態調査

8月から1月にかけて計6回、長沢浄水場(川崎市)の原水及び配水のパラベン類の実態調査を行った。また、下水処理水による影響を調査する為に多摩川においても同期間で計5回の調査を実施した。

また、この調査において検出されたパラベン類及びその塩素化物の排出源調査のため、多摩川及び相模湖上流域における調査を行なった。

## 4. 浄水処理対応困難物質等に関する調査

### 4.1 3,5-ジメチルピラゾールに関する調査

分析には、LC-MS/MSを用いた。また、実験に用いた試料は事前にカートリッジフィルターを用いて濁質を取り除いた。

#### 4.1.1 DMP及びDMP塩素化物の分析方法

直接注入LC-MS/MS法を用いてDMP及びDMP塩素化物を添加した試料のインフュージョン分析を行い、MS条件及びSRM条件の検討を行った。

また、臭気試験として、水道水に段階的にDMPを添加した試料における異臭の有無の確認を、10人のパネラーで行った。

#### 4.1.2 淀川水系におけるDMPの実態調査

淀川水系9地点に加え、淀川水系に排水を放出する下水処理場及び工場の9地点におけるDMPの実態調査を行った。

#### 4.1.3 浄水フローにおける処理性実験

大阪市の浄水フローである、急速砂ろ過、オゾン処理及び粒状活性炭(以下、GAC)処理による処理性を調査した。

実施設と同様の浄水フローを有する最適先端処理技術実験施設(以下、実験施設)において、DMPが100 µg/Lとなるように添加し、それぞれの処理による処理性を評価した。

また、3つの処理それぞれについて独立した処理性の調査も行った。DMP濃度が100 µg/Lとなるように調整した試料をそれぞれの処理を行い、処理性と処理条件との関係を調査した。

#### 4.2 浄水処理対応困難物質に関する調査(高濃度負荷時のオゾン+GACでの処理性)

1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、アセチルアセトン及びアセトンジカルボン酸の3つの対象物質を村野浄水場ろ過水に添加した試料において、連続式のオゾン・GAC処理を行い、その処理性を調査した。

#### 5. 消毒副生成物のモニタリングと制御

##### 5.1 ハロ酢酸の制御に関する調査

クロロホルム、ジクロロ酢酸及びトリクロロ酢酸の3項目については、奈良県桜井浄水場水、A市受水地及びA市給水末端での濃度の計測を行った。また、粉末活性炭素注入率の推移についても併せて観察した。ラフィド藻の発生状況については、水源定期検査を行った。

##### 5.2 消毒副生成物のモニタリングと制御

各処理工程水においてEEM測定を行い、PARAFAC解析によってCDOM成分構成の把握および各処理工程における除去率の確認を行った。また、各水源においてEEM測定を行い、PARAFAC解析を行った。また、その成分をそれぞれのTHMFPと重回帰分析を行い石川浄水場(沖縄県企業局)のTHMFPを予測した。

#### 6. ハロベンゾキノン

対象試料として国際腐植物質学会より購入したスワニー川フルボ酸(SRFA)とポニー湖フルボ酸(PLFA)を用いた。

HPLCを用いてNOM試料(130~140 mg C/L)を分画し、同時に紫外外部吸光度(UV<sub>254</sub>)を測定した。その後、各画分についてDCBQの生成能試験を行い、DCBQ前駆物質を多く含む画分を特定した。

塩素処理後のNOM試料(20 mg C/L)について、芳香族アミン類からDCBQが生成される際に中間体として生成される3,5-ジクロロキノン-4-クロロイミド(3,5-DCQC)とその類縁物であるp-キノン-4-クロロイミド(QC)の測定を行った。

NOM試料中のアミン由来の窒素含有量を明らかにすることを目的に、NOM試料を陽イオン交換カートリッジ(Supelclean LC-SCX; Sigma-Aldrich)に通水し、通水前後の全窒素濃度を測定した。また、LC-Orbitrap/MS(Q Exactive; Thermo Fisher Scientific)を用いて、NOM試料中に含まれる芳香族アミン類等の組成解析を行った。

#### 7. マンガンイオンが消毒副生成物に与える影響に関する調査

まず、比較的構造が単純な化学物質5種類(クエン酸、アニリン、フェノール、アスパラギン酸、安息香酸)をモデル物質として選定し、マンガンイオン(Mn<sup>2+</sup>)の有無によるHAAFPの変化を調

べた。また、塩素処理過程におけるマンガンの形態を調べるために、塩素処理後のサンプルを濾過したのちに全マンガン濃度を測定した。HAAFP試験の条件は、サンプル量は10 mL、有機物濃度は3 mgC/L、塩素添加量はその10倍である30 mg/L(フェノールのみ50 mg/L)、マンガン添加量は0, 100 µg/L、反応時間は24時間、pHは7(5 mMリン酸緩衝液)、温度は20 °Cとした。反応後は、塩化アンモニウムを添加(50 mg/L)して遊離塩素を除去した。HAA濃度の測定はLC-MS/MS(4000 QTARP; AB Sciex)で行った。マンガン濃度の測定はICP-MSで行った。

次に、クエン酸に着目し、マンガン濃度を0, 1, 3, 10, 30, 100, 300, 1000, 3000, 10000 µg/LとしてHAAFP試験を行った。また、クエン酸と類似の構造を持つジカルボン酸、トリカルボン酸を11種選定し、HAAFP試験を行った。

最後に、実際の環境水についてマンガンの影響を調べた。琵琶湖、桂川、淀川で採水した環境水にマンガン濃度が100, 1000 µg/Lになるように添加し、HAAFP試験を行った。

#### C. 調査結果およびD. 考察

##### 1. ハロアセトアミドに関する調査

###### 1.1 ハロアセトアミドの実態調査

霞ヶ浦浄水場と実証実験プラントのいずれにおいても、最終工程水(T0)中の各HAcAms濃度は定量下限値付近であり、6項目合計の最大値は1.6 µg/Lであった。

ほとんどのケースにおいて、T0から時間の経過とともにHAcAms濃度の増加が確認され、特にBCAcAmとDBAcAmで顕著であった。

配水池、給水末端でのHAcAms濃度を推定するためにT24、T72のHAcAms濃度を測定した。今回の調査方法では濃度を過大に評価している可能性があるものの、6項目合計の最大値は、T24、T72でそれぞれ2.7 µg/L、3.0 µg/Lであった。処理方法の違いによる大きな差は認められなかった。

T0における臭化物イオン濃度の違いはT24において生成するHAcAms濃度に影響し、臭化物イオンが高い条件ではDBAcAmが高濃度で生成することが示唆された。

###### 1.2 ハロアセトアミドの実態調査

浄水処理工程において総ハロアセトアミド濃度は、殺藻用塩素により沈殿水で生成し、オゾン処理では増減しないが、活性炭処理で大幅に低減した。ろ過水は中間塩素処理により生成し、浄水は後塩素処理によりさらに生成した。各工程においてジハロアセトアミド最も多く生成した。浄水は水温および塩素注入率の高い夏期に比較的ハロアセトアミドが多く生成する傾向が見られ、また総トリハロメタンとの相関がある傾向

も確認された。

送水過程においても水温や塩素注入率が高く、流下時間が長いと総ハロアセトアミド濃度は増加する傾向であったがどれが最も寄与するかの判断は不可能であった。また、総トリハロメタンとの相関があると推測された。

## 2. 塩素酸に関する調査

### 2.1 塩素酸の実態調査

水質基準超過時の給水栓における塩素酸濃度は0.73 mg/Lであった。その時、貯蔵槽に保管されていた次亜塩素酸ナトリウム(以下、次亜)の塩素酸濃度は、13,600 mg/kgまで上昇していた。原因は、継ぎ足し方式の補充による、次亜の劣化であった。次亜の入替え後、数日で水質基準超過は解消された。

委託先業者に、適切な入替について指導するとともに、次亜貯蔵槽室に空調設備を設置した。しかし、3年後の実態調査では、給水栓の塩素酸濃度は0.39 mg/Lまで上昇していた。そこで、再度、委託先業者への指導を行った。

### 2.2 北千葉広域水道企業団等における塩素酸の検出状況等について

#### 2.2.1 企業団における塩素酸の検出状況

次亜塩は、3地点(前・中・後)で注入しており、また、最も遠方の企業団構成団体受水地点の手前の中継ポンプ場1箇所では生成次亜塩による追塩も行っている。また平常時、北千葉浄水場内では総計2.5 mg/L程度の次亜塩を注入している。

次亜塩の納入状況については、塩素酸が基準化された当初の平成20年度および21年度は塩素酸の規格値に近いものが納入されていたが、近年では規格値の1/10程度のものが納入されている。

さらに、次亜塩は空調設備により20℃以下に管理された貯留室内の貯留槽で保管されている。なお、次亜塩生成装置及び貯留槽は、空調設備のない中継ポンプ場建屋内に設置されている。貯留槽は、2槽あるが配管でつながっており、実質的には1槽で、次亜塩が設定した水位まで低下するごとに生成・補充され、その周期は、処理水量や水温・水質によって異なるが、2日間程度である。概ね毎年8月に測定している生成次亜塩貯留槽内の約1%次亜塩中の塩素酸濃度のこれまでの最大値は4,100 mg/kgで、平均値は1,300 mg/kgであった。塩素酸濃度1,300 mg/kgの1%次亜塩を1 mg/L(平常時の最大注入率)を追加注入した場合、送水には約0.12 mg/Lの塩素酸が付加されると推定された。

また、定量下限値以上の検出頻度は、水質基準化された平成20、21年度が顕著に高く、最大値も平成21年度に出現している。この原因として

平成20、21年度は、受け入れ時の塩素酸濃度が企業団の規格値に近いものが納入されていたが、平成22年度以降、規格値より一桁低い濃度のものが納入されるようになったことが挙げられる。浄水における最大値は0.13 mg/Lにとどまっている。定量下限値以上の検出時の平均値は、平成20、21年度が若干高いが、その他の年度と大きな差は認められなかった。さらに、月別検出頻度は、9月が突出して高く、その他の月では大きな差はなかった。9月に検出頻度が高い原因としては、測定は月の初めに行っているが、9月の試料が最も気温の高い8月の間に受け入れ・貯蔵していた次亜塩を使用しているものであることが考えられた。

受水槽に生成次亜塩追加後の塩素酸濃度の最大値は平成21年9月の0.20 mg/Lで、最大の増加幅は0.12 mg/L以上0.18 mg/L未満で、定量下限値以上の検出時の平均値は0.10 mg/Lであった。気温が高くなる6月及び9月は、ほぼすべてのデータで濃度の増加が認められた。

#### 2.2.2 企業団構成団体給水栓における塩素酸の検出状況

次亜塩の納入については、構成団体の多くがJWWAの特級以上の品質としており、1級以上としている団体は2団体であった。

また、26箇所のうち23箇所は、空調設備や冷却設備等により20~25℃以下に管理されている。屋外に設置され、かつ空調・冷却設備のない貯留槽が1箇所あった。空調設備を有する屋内に設置している貯留槽の次亜塩を使用している水源でも、塩素酸対策が進んだ平成23年度以降も塩素酸濃度が0.2 mg/Lを複数回超えている給水栓が2箇所あった。原因はどちらも不明であるが、水源Fは、アンモニア態窒素濃度等が高く、塩素要求量が8 mg/L程度で同様の設置状況の貯留槽がある他の2箇所の水源より2倍程度高く、塩素注入量が多いことが要因となっていると推察された。

企業団浄水と同様に定量下限値以上の検出頻度は、水質基準化された平成20年度から平成22年度までが顕著に高かった。理由としては、先に述べたように、平成22年度以降、購入時の次亜塩中の塩素酸濃度が低いものが納入されるようになったことや、構成団体における塩素酸対策が進んだことが考えられる。一方で、新たなTDIから試算される指標値0.2mg/Lを超える検出例がほぼ毎年見られ、検出地点は概ね決まった構成団体の水源の給水栓で検出されている。また、定量下限値以上の検出頻度は、6月から11月の間が高く、特に8月及び9月が高い。0.2mg/Lを超える検出例も8月及び9月に集中しており、次亜塩の貯蔵温度上昇が影響していることがうかがえた。

### 3. 塩素化パラベン類に関する調査

#### 3.1 測定方法の検討

p-ヒドロキシ安息香酸メチル(以下、PHBA-M)は、速やかに塩素と反応し、1塩素化物を経て2塩素化物となった。その後、塩素過剰状態において2塩素化物は分解され、1塩素化物も面積値が低下することが分かった。また、これらの傾向は他の5種のパラベン類においても同様であった。

パラベン類6種の塩素化物についてのMRM分析条件を検討した結果、1塩素化物については5~80µg/L、2塩素化物においては5~40µg/Lのそれぞれの範囲について良好な結果を得ることに成功した。また、検量線の定量下限値についても決定を行い、CV及び誤差率が20%以下となることを確認した。

前処理の検討結果としては、一部の物質について回収率が100%以上と高くなったが、本研究の目的である対象物質の概算濃度測定には差し支えがないと判断し、この前処理方法を採用した。

#### 3.2 長沢浄水場原配水及び多摩川における実態調査

長沢浄水場においては、12月の原水においてPHBM-Aが一度検出されたことを除いて、原水・配水共に不検出であった。その一方、多摩川においてはパラベン類及びその塩素化物が複数検出され、その濃度は10月、11月において高くなった。このことから、季節によってパラベン類濃度が変動していることが考えられ、この要因は降雨の影響であることが考えられる。また、パラベン類の検出された試料に塩素を添加することで、塩素化物が生成されることも確認された。

多摩川上流域における排出源調査の結果、下流においてパラベン類が検出された。また、下水処理場付近においては6地点中2つの地点で多摩川と同じパラベン類が検出された。このことから、下水処理水としてパラベン類の一部が塩素化・放流された可能性が示唆された。また、多摩川下流や下水処理場においても未検出の地点もあったことから、時間帯によってパラベン類濃度が変化している可能性も示唆された。

相模湖上流域における排出源調査の結果、2箇所におけるPHBM-Aの低濃度検出はあったものの、多摩川と比較すると下水処理施設の影響が小さく、パラベン類の汚染も少ないと考えられる。

### 4. 浄水処理対応困難物質に関する調査

#### 4.1 3,5-ジメチルピラゾールに関する調査

##### 4.1.1 DMP及びDMP塩素化物の分析方法

MS条件及びSRM条件の検討として、2つの条件を検討した。1つ目の条件として、分離モード

は親水性相互作用クロマトグラフィー、イオン化法はエレクトロスプレーイオン化法を組み合わせた。この条件ではDMPを迅速に分析可能だが、DMP塩素化物の分析は不可であった。その為、2つ目の条件として、逆相分配クロマトグラフィー、大気圧化学イオン化法を組み合わせた条件での検討を行った。この条件では、1つ目の条件と比較し、分析時間は長くなり、イオン化法はAPCIとなるが、DMP及びDMP塩素化物の同時測定が可能であった。1つ目の条件における分析法において、検出下限値は0.04~0.05 µg/L、定量下限値は0.2 µg/Lとなった。

また、臭気試験においては、パネラーの半数以上が塩素と異なる臭気を検知したDMP添加濃度は0.05~0.1 µg/Lであった。これは定量下限値を下回るが、検出可能濃度であることがわかった。

##### 4.1.2 淀川水系におけるDMPの実態調査

工場排水の2地点で定量下限値を上回る濃度のDMPが検出された。また下水処理場放流水では全地点でDMPのピークが確認された。またその内2地点においてはDMP塩素化物のピークも確認された。河川水において、DMPは検出されなかった。

##### 4.1.3 浄水フローにおける処理性実験

実験施設のそれぞれの処理における除去率は、中オゾン処理で99%以上、急速砂ろ過処理では71%であり、後オゾン処理で定量下限値以下まで除去された。このことから、本市での浄水処理フローによってDMPは効率的に処理できると考えられる。

カラムを用いた急速砂ろ過処理の処理性の調査では、DMPが処理されなかった。砂層に生息する生物に処理が依存している可能性が示唆された。

オゾン処理の処理性の評価では、CT値の上昇とともにDMP除去率も上昇し、CT1.3で除去率はほぼ100%となった。また、CT2.5ではDMP塩素化物のピークも検出されなかったことから、オゾン処理によってDMPは塩素処理を行っても異臭を発生しない物質に変化した可能性が示唆された。

GAC処理においては、経年炭、新炭ともにDMP除去率が99%以上であった。このことからDMPは物理吸着作用によって除去されると推測される。また、空間速度によって除去率に差異は生じなかった。

#### 4.2 浄水処理対応困難物質に関する調査(高濃度負荷時のオゾン+GACでの処理性)

1,3,5-トリヒドロキシベンゼン及びアセチルアセトンの残存率は、オゾン処理単独で0%となった。また、アセトンジカルボン酸の残存率は、オ

ゾン処理において約 50%であったが、後段の GAC 処理を行うことで 0%となった。

このことから、溶存オゾンが検出される条件であれば、オゾン処理及び GAC 処理において対応可能であることが分かった。

## 5. 消毒副生成物のモニタリングと制御

### 5.1 ハロ酢酸の制御に関する調査

クロロホルムについては、浄水場での濃度と比較し、A 市受水地では約 2 倍弱、A 市供給末端では約 3 倍強に増加した。しかし、最大値であっても目標値以下の濃度となっており、管理に成功した。

ジクロロ酢酸については、給水末端における遊離残塩の低濃度期間が見られた。この期間におけるジクロロ酢酸濃度の低下は遊離残塩濃度の低下に伴い発生したと考えられる。また、この期間を除いて、ジクロロ酢酸濃度とクロロホルム濃度に高い相関が見られた。トリクロロ酢酸についても、クロロホルム濃度との相関が確認できた。

ラフィド藻については、水源定期検査において大幅な増殖は確認されなかった。水源での増殖が最大となった日時の、桜井浄水場におけるトリクロロ酢酸とジクロロ酢酸の生成能比は 2.95 へと上昇した。この生成能比が 3 を超過した場合は新たにトリクロロ酢酸の管理目標値を定める必要があるが、今年度は基準値を下回った為、新たな管理目標値を設定せずに通常時と同様の消毒副生成物の一括管理を続行した。

### 5.2 消毒副生成物のモニタリングと制御

#### 5.2.1 石川浄水場における CDOM の挙動

各処理工程水において EEM 測定を行い、PARAFAC 解析を行った。その結果、CDOM を既報では 5 成分に分離していたところ、今回は 4 成分となった。文献(眞家, 2009)及び日本腐植物質学会所有の段戸フルボ酸・フミン酸、猪ノ頭フルボ酸・フミン酸、琵琶湖フルボ酸の 5 種類の測定結果との比較から、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ており、今回は成分 1, 2, 4, 5 が確認された。なお、成分 3 については、分離されなかった。

#### 5.2.2 石川浄水場における CDOM 成分の除去率

石川浄水場の 2 系(久志処理水、金武、漢那、山城)では全プロセスにより CDOM 成分の約 82 ~ 89% が低減されている。沈澱処理においてフミン酸様の成分 4 が低減している。これは、フミン酸様物質が高分子量であり沈澱処理により低減しやすいためであると考えられる(丹保, 2017)。なお、既報と異なり、フルボ酸用の成分 1, 2 も低減できているが、理由は不明である。中間ポン

プにおいても各成分が減少しているが、これは中間ポンプにおいて腐植様物質の少ない 1 系処理水(久志処理水)と合流するため減少している。活性炭処理水においてはフミン酸様の成分 4 が増加している。活性炭処理水においては色度の増加も確認されている。高速ろ過及び浄水においても各成分が減少している。これは、高速ろ過の前に凝集剤を注入していることと、塩素処理によって CDOM 成分が塩素化されたためと考えられる。

#### 5.2.3 トリハロメタン生成能との比較

既報での THMFP と CDOM 各成分との相関が最も高かったのは、成分 1 であった。THMFP と成分 1 の相関は決定係数 ( $R^2$ ) が 0.87 ( $n=525$ ) であった。この結果より、蛍光強度から THMFP の予測が可能だと推測されたことから、現在、蛍光強度から THMFP を予測するための解析を進めている。

#### 5.2.4 各水源の蛍光成分と石川浄水場のトリハロメタン生成能の比較

久志浄水場原水・処理水について、EEM 測定を行い、PARAFAC 解析をおこなった。その結果、石川浄水場と同じ 4 成分に分離できた。その成分を久志浄水場の THMFP と重回帰分析を行い久志浄水場における THMFP を予測した。予測の結果、相関係数は 0.81 ( $n=66$ ) であった。また、漢那ダムと金武ダムについても同様に処理した結果、石川浄水場と同じ 4 成分に分離でき、その成分をそれぞれの THMFP と重回帰分析を行い予測した。予測の結果、相関係数は漢那ダムで 0.68 ( $n=17$ )、金武ダムで 0.86 ( $n=27$ ) であった。それぞれ予測した THMFP と水量比を用いて、石川原水の THMFP を予測(1 系:  $n=20$ 、2 系:  $n=10$ )した。その結果、水源から石川浄水場の THMFP を予測することは可能であると推測されるが、相関係数がやや低い。これは、一部のデータにおいて測定回数が少ないことに起因していると考ええる。今後は、データ数を増やして、相関係数が改善するか確認する必要がある。また、蛍光強度で予測できるかについても確認していく。

## 6. ハロベンゾキノン

PLFA, SRFA のいずれも保持時間 8 ~ 12 分の画分中の DCBQ 生成能と UV254 が高かった(図 1)。種類の異なる NOM について紫外外部吸光度と DCBQ 生成能との関連性は認められなかったが、同一の NOM については、関連性が認められることが示された。UV254 の強度は SRFA の方が高かったが DCBQ 生成能は窒素含有量の高い PLFA の方が高かった。これは、過去の報告と同様の傾向であった。

塩素処理後の NOM について、PLFA について

は、3,5-DCQC と QC がともに検出された。このとき、QCの方が濃度が高かった。同様に、SRFAについて検討したところ、3,5-DCQC と QC のいずれも検出されなかった。これらの結果から、SRFAでは、フェノール性水酸基を持つ部位から DCBQ は生成されるが、PLFAでは、フェノール性水酸基を持つ部位だけでなく、芳香族アミノ基を持つ部位からも DCBQ が生成されていることが示された。

芳香族アミン類が DCBQ 生成に寄与していることが示された PLFA について、陽イオン交換カートリッジに通水を行った。その結果、通水前後で、有機態窒素は 60% 程度減少した。このことから、PLFA には、アミン類が含まれていることが示された。

LC-Orbitrap を用いて、陽イオン交換カートリッジ通水後に減少したピークの組成について解析を行った。図 2 に、van Krevelen diagram を示す。DCBQ 前駆物質濃度が高かった画分の保持時間のみを解析対象とした。陽イオン交換カートリッジ通水後に減少 (50% 以上) したピーク数のうち、含窒素芳香族のピークは 385 であった [芳香族化合物の判定は、aromatic index (AI<sub>mod</sub>) (Baalousha ら, 2018) を使用] これらピークの分子量は 116 ~ 541 (平均: 311) であった。炭素数の範囲は 6 ~ 38 で、C<sub>7</sub> が最も多く、C<sub>6</sub>、C<sub>8</sub>、C<sub>9</sub> も比較的多かった。同一組成のピークも認められたが、保持時間が異なるため、異性体と考えられた。組成について見ると、CHNO の組成が約 55% と最も割合が高く、CHNOP の組成も約 27% と高かった (図 3)。

これらピークは含窒素芳香族という点であるため、DCBQ 前駆物質候補としてみる場合には、塩素との反応性の点からの評価も必要となる。今後は、塩素処理前後の NOM 試料についても、LC-Orbitrap/MS による解析を行う予定である。

## 7. マンガンイオンが消毒副生物に与える影響に関する調査

図 4 に示すようにクエン酸の HAAFP がマンガンイオンの添加により大きく増加していることがわかった。クエン酸以外の 4 物質については、HAAFP の変化は確認できなかった。塩素処理中のマンガンイオンの形態は、クエン酸においては溶存態 (つまりイオンもしくは錯イオンとして存在)、他の 4 物質においては、二酸化マンガンの濃度が高いことが分かった。以上の結果から、クエン酸とマンガンは錯体を形成し、その錯体生成がクエン酸の HAAFP を増加させると考えられた。

マンガンイオンがクエン酸の HAAFP と塩素消費量に与える影響を、マンガンイオン濃度別に調べたところ、MCAAFP, DCAAFP, TCAAFP 共に、1 µg/L のマンガン濃度であっても増加が確認

された (図 5)。マンガンの水質基準値である 50 µg/L 以下であっても、クエン酸の HAAFP に大きな影響を与えており、消毒副生成物という観点からもマンガンの制御が必要となる可能性がある。

クエン酸類似物質に着目した結果、*cis*-アコニット酸、*trans*-アコニット酸の DCAAFP に有意な増加が見られた。

環境水において、マンガンイオンによる HAA の影響はなかった。しかしクエン酸などの物質は植物や生物の体内に多く含まれる物質であり、秋から冬にかけて採取された原水中に含まれる濃度は非常に少ないように思われる。夏場の原水や藻類などが大量に発生した際に採取した原水の調査を引き続き行う必要がある。

## E. 結論

- 最終工程水中の各ハロアセトアミド濃度は定量下限値付近であったがほとんどのケースで時間の経過とともに増加し、特に BC<sub>Ac</sub>Am と DB<sub>Ac</sub>Am が顕著であった。また、処理方法の違いによる H<sub>Ac</sub>Ams 濃度の差はほとんど見られなかった。さらに、臭化物イオンが高い条件では DB<sub>Ac</sub>Am が高濃度で生成することが示唆された。
- ハロアセトアミドは塩素処理により生成し、活性炭処理で大幅に減少した。また、夏期に多く生成する傾向、送水過程においては流下時間が長いと多く生成する傾向が見られ、総トリハロメタンとの相関も確認された。
- 塩素酸の水質基準超過事例について調査した。原因は、貯蔵槽への継ぎ足し方式の補充による、次亜の劣化であった。
- 浄水や給水栓における塩素酸の検出状況等を確認した結果、WHO の新しい毒性評価に基づき試算される仮想指標値 0.2 mg/L を夏季に頻繁に超えている地点が数箇所あり、温調設備のない次亜塩留槽やアンモニア態窒素濃度等が高く次亜塩注入量が多い原水がその原因と推察された。
- パラベン類及びその塩素化物の分析方法を確立し、長沢浄水場及び多摩川流域において実態調査を行った結果、長沢浄水場における塩素化パラベン類は未検出であった。また、多摩川における実態調査から、パラベン類と下水処理水との関係が示唆された。
- 淀川水系周辺における実態調査により、DMP 及び DMP 塩素化物が検出された。DMP の処理法として、塩素添加前のオゾン処理と GAC 処理の有効性を示した。
- 1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、アセチルアセトン及びアセトンジカルボン酸について、溶存オゾンが検出される条件であれば、オゾン処理及び GAC 処理において対応が可能



である。

- EEM による各水源から石川浄水場の THMF 予測が可能である可能性を示した。
- PLFAとSRFAのいずれも、UV254が高い画分にDCBQ前駆物質を多く含むこと、一方、UV<sub>254</sub>が低いPLFAの方がDCBQ前駆物質を多く含むことが示された。また、PLFAの前駆物質には芳香族アミン類が寄与していることが明らかとなった。
- マンガンイオンはクエン酸およびクエン酸と類似の化学構造を持つアコニット酸の HAAFP を増加させることが示された。また、クロロ酢酸類の中で最も毒性が強いとされる MCAA が、マンガンイオンによりクエン酸から多く生成した。さらに、水道水質基準値以下のマンガン濃度であっても HAAs の生成に大きく寄与することが示唆された。なお、環境水の HAAs にマンガンイオンの影響を確認することはできなかった。しかし、藻類の増殖などといった微生物の発生が見られる夏場に影響を与えることも考えられ、引き続きマンガンの HAAFP へ与える影響を調査する必要がある。

#### F. 参考文献

- 丹保憲仁. 水処理工学の基礎[56]. 水道公論, 2017, 53(11), 69-79.
- 中井喬彦, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏. LC-MS/MS 法による水道水中の 2,6-ジクロロ-p-ベンゾキノン (DCBQ) の測定法検討と実態調査. 水環境学会誌, 2015, 38, 67-73.
- 菱田祐太, 森智裕, 河内智彦, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏. 粉末活性炭処理による八口ベンゾキノン類生成能の低減効果. 平成 28 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 2016, 710-711.
- 眞家永光. 近年の腐植物質分析法の展開 1. 三次元蛍光分析, 日本土壌肥科学雑誌, 2009, 80(4), 419-426.
- Baalousha, M., Afshinnia, K., Guo, L. Natural organic matter composition determines the molecular nature of silver nanomaterial-NOM corona. Environ. Sci.: Nano, 2018, 5, 868-881.

Patriarca C., Bergquist J., Sjöberg P.J.R., Tranvik L., Hawkes J.A. Online HPLC-ESI-HRMS Method for the Analysis and Comparison of Different Dissolved Organic Matter Samples. Environ. Sci. Technol. 2018, 52, 2091-2099.

#### 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) 鈴木知美, 仲門拓磨, 倉田拓郎, 向井恵, 小坂浩司, 秋葉道宏. 塩素処理による NOM からの 2,6-ジクロロ-p-ベンゾキノン (DCBQ) の生成特性と前駆物質の特性解析. 第 54 回日本水環境学会年会講演集. 2020, 50.
- 2) 鈴木知美, 越後信哉, 小坂浩司, 秋葉道宏. LC-MS/MS によるシアヌル酸の高感度分析, 令和元年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集. 2019, 776-777.
- 3) Nakai T., Kosaka K., Asami M., Akiba M. Removal of halobenzoquinone precursors during ozone/biological activated carbon process. IWA Specialist Conference on Natural Organic Matter in Water 2019. 2019, C-4-4.
- 4) Tada Y., Okuta E., Cordero J.A., Kosaka K., Echigo S., He K., Funaoka H., Kurata A., Itoh S. Characterization of trichloroacetic acid precursors originated from raphidophytes using HPLC fractionation. IWA Specialist Conference on Natural Organic Matter in Water 2019. 2019, D-6-3.
- 5) 多田悠人, J.A. Cordero, 越後信哉, 伊藤禎彦. 塩素処理における共存マンガンイオンの八口酢酸生成能への影響. 第 54 回日本水環境学会年会講演集. 2020, 52.