

2019～2022 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
	越後信哉	京都大学大学院地球環境学堂
	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
	今井美江	東京都水道局
	柴 雅彦	茨城県企業局
	関 純子	茨城県企業局
	豊田大晃	北千葉広域水道企業団
	渡邊みどり	北千葉広域水道企業団
	柿沼良介	川崎市上下水道局
	眞鍋 晋	川崎市上下水道局
	船岡英彰	京都市上下水道局
	岩谷健斗	京都市上下水道局
	北本靖子	大阪市水道局
	今中壮一	大阪市水道局
	孝石 健	大阪広域水道企業団
	竹田泰治	大阪広域水道企業団
	中谷 悠	奈良県水道局
	山中俊弥	奈良県水道局
	片木孝徳	阪神水道企業団
	塩川敦司	沖縄県企業局
	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 (HAcAms) は、トリハロメタン (THM) 濃度に対応し、浄水中の HAcAms に対する濃度は最大でも 1 割程度であった。さらに活性炭処理で毎年 20% の交換補充を行うことにより、10 年にわたり一定の除去性があることを示した。塩素酸が 0.2 mg/L を超えている地点について、温調設備のない次亜塩留槽、貯蔵槽への継ぎ足し方式の補充や必要次亜塩注入量が多い原水が原因と推察された。次亜塩素酸ナトリウムの管理は、小規模浄水施設の方が難しいことを指摘した。パラベン類と下水処理水との関係が示唆された。淀川水系周辺で、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。浄水処理対応困難物質 (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、オゾン処理及び GAC 処理の有効性を示した。ジクロロ酢酸について、配水過程での減少の可能性を示した。THM とハロ酢酸 (HAA) 生成能予測する蛍光強度と電気伝導度に基づいたモデル式を作成した。蛍光強度の副生成物前駆物質の指標としての有効性を示した。豪雨時の消毒副生成物濃度の上昇を確認した。標準天然有機物試料のジクロロベンゾキノン (DCBQ) 生成能が高い画分は、UV254 の吸収を持つ画分であることを示した。p-芳香族アミン類から比較的高濃度で p-quinone-4-chloroimide (QC) が生成することを示した。ハロベンゾキノン類について、細胞毒性の強さは、QC >> DCQC > DCBQ であった。マンガンイオンはクエン酸および類似物質の HAA 生成能を増加させることを示した。珪藻類オーラコセイラの塩素処理により、薬品臭を有する (1-hexen-3-one) が生成することを確認した。消毒副生成物の全国調査では、10 月調査では、THM、トリハロ酢酸、トリハロアルデヒド、ジハロ酢酸、ジハロアセトニトリルの順に濃度は高かった。1 月では、ジハロ酢酸とトリハロアルデヒドが逆転した。塩素化体の消毒副生成物濃度は関連性があった。プロモクロ酢酸、プロモジクロ酢酸の検出率は、それぞれ目標値案の 40% 超、50% 超であった。未規制消毒副生成物の濃度と基準項目には多くの物質について緩い関係性があった。オゾン注入率が高くなると、オゾン処理でシアン化合物が増加するが、GAC 処理は有効であった。

## 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、ハロアセトアミド類 (HAcAms)、塩素酸、塩素化パラベン、浄水処理対応困難物質、臭気物質、ハロベンゾキノロン類 (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、合理的な管理手法について調査した。

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,生成条件および処理性

未規制消毒副生成物であるハロアセトアミドについて、年間を通して浄水中の実態調査を行うとともに、有機物濃度や水温等の条件を変化させハロアセトアミド生成量の違いを調査した。また、活性炭における処理性に関して調査を行った。

### 2. 塩素酸に関する調査

#### 2.1 塩素酸の小規模施設における実態調査

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  $0.6 \text{ mg/L}$  に対し、指標値は  $0.2 \text{ mg/L}$  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。

#### 2.3 塩素酸濃度に及ぼす施設規模の影響

2016 年に WHO において、塩素酸の 1 日許容摂取量 (TDI) が  $30 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{日})$  から約  $11 \mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{日})$  に見直された。この TDI から水道水における指針値を試算すると、 $0.2 \text{ mg/L}$  となる (現行の水質基準は  $0.6 \text{ mg/L}$ )。そこで、東京都水道局で管理する浄水場 (所) の浄水及び給水について、過去 5 年間の塩素酸の検出状況を確認した。

### 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。また、DMP をオゾン処理することによって生成する Bromo-DMP の生成挙動及び浄水処理性について調査を行った。また、Bromo-DMP を塩素処理することで生成される物質と臭気との関係についても調査を行った。

#### 4.2 浄水処理対応困難物質の処理性に関する調査

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。

また、物質のポリ塩化アルミニウム (PAC) 注入率および pH 条件の変化による処理性、並びに、弱塩素・粉末活性炭 (粉炭) 添加による処理性を調査した。

### 5. 消毒副生成物のモニタリングと制御

#### 5.1 奈良県における消毒副生成物の実態調査

浄水場からの距離やラフィド藻の発生状況と消毒副生成物濃度の関係に着目して実態調査を行った。

#### 5.2 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

蛍光光度計から直接検出される蛍光強度を使用による THM 生成能の予測を試みた。

#### 5.3 生物活性炭吸着における粒状活性炭更生後の THM 生成能の変化

浄水処理工程における THM 生成の低減化と管理手法の構築を目的とし、THM 前駆物質の代替指標として蛍光強度、TOC、E260 をとりあげ、その除去性と THM 生成能との関連性を調査した。

#### 5.4 浄水処理における GAC 吸着池での消毒副生成物生成能の除去性調査

浄水処理トータルシステムとしての高度浄水処理機能の健全性を確保する観点から、GAC 処理水中の蛍光強度の経年変化を測定することで、消毒副生成物生成能の除去性の把握を試みた。

#### 5.5 豪雨時の消毒副生成物の生成に関する調査

ハロ酢酸類の生成原因の一つとして台風等豪雨があげられ、原水の高濁度が問題となっている。しかし、消毒副生成物の挙動については報告がほとんどないため、台風等豪雨時のハロ酢酸前駆物質やハロ酢酸の挙動について評価を行った。

#### 6. ハロベンゾキノロン

ハロベンゾキノロン類 (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-ベンゾキノロン (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。

また、構造の異なる 16 種の p-芳香族アミン類について、DCBQ の生成率を検討した。また、芳香族アミン類から DCBQ が生成する際、p-キノンイミド類が生成することが報告されていることから、p-キノンイミド類についても調査した。

さらに、ハロベンゾキノロン類として 2,6-dichloro-quinone-4-chloroimide (DCQC)、2,6-dichloro-1,4-benzoquinone (DCBQ)、p-quinone-4-chloroimide (QC) の細胞毒性を評価した。

#### 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

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。

#### 8. 臭気を発する副生成物

水道水の異臭の原因調査の一環として、珪藻類オーラコセイラを塩素処理した際に生じる臭気について実験的に評価を行った。さらに、この

際に生じる臭気物質と考えられる 1-hexen-3-one について生成特性や処理性の評価を行った。

#### 9. 基準項目の未規制項目としての妥当性

消毒副生成物には多種多様なものが知られており、未規制のものも多い。今後毒性評価が進みより多くの物質が基準となる可能性もあるが、対象物質数が増えた場合、すべての物質を測定することは、実務上困難となることも想定される。このような状況を踏まえ、本調査ではトリハロメタン等の現行の基準項目が、これら未規制項目のマーカーとして利用できるか文献と事業体から提供されたデータをもとに基づき検討した。この際に、マーカーと未規制副生成物の相関だけでなく、マーカーの何%以下等の緩い関係等も有用であると判断して解析を行った。

#### 10. シアン化合物

これまでに霞ヶ浦浄水場に設置した実証実験プラントのオゾン処理水から比較的高濃度の塩化シアンが検出される事例が確認された。そのため、霞ヶ浦浄水場実証実験プラントに加えて、処理工程の異なる利根川浄水場について、年間を通してのシアン化合物の生成能及び生成量を把握するとともに、塩素処理やオゾン処理を行うことにより、シアン化合物が生成しやすい条件を調査した。

#### 11. 消毒副生成物の全国的な生成実態

##### 11.1 全国の浄水場における消毒副生成物の網羅的調査

現在、水道水中からは多くのグループの消毒副生成物の存在が報告され、ハロゲン化消毒副生成物については、さらに塩素化体、臭素化体等によって分類されている。このように多種多様な消毒副生成物が存在する状況において、各消毒副生成物間の関連性等の評価は、特定の地域では検討事例はあるが、海外と比べて、特に多地点で多種間の情報は少ない。また、要検討項目のハロ酢酸のうち、ブロモクロロ酢酸、ブロモジクロロ酢酸の目標値案 (いずれも 10 µg/L) が出され、最新の存在実態の把握が必要である。

本研究では、4 グループの消毒副生成物の塩素化体、臭素化体について全国調査し、グループ間の関連性、原水中の臭化物イオンとの関連性について調査した。さらに、ブロモクロロ酢酸、ブロモジクロロ酢酸を含むハロ酢酸については、消毒副生成物分科会に参加している水道事業者の調査結果も合わせてとりまとめた。

#### 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生成特性

調査項目はハロアセトアミド (HAcAms) (ク

クロロアセトアミド(CAcAm), ブロモアセトアミド(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。

浄水の年間調査として、月1回、霞ヶ浦浄水場浄水中のHAcAms(1.1同様の6種)を測定した。また、配水池や給水末端を想定した模擬実態調査として、配水池や給水末端を想定し、霞ヶ浦浄水場の浄水を恒温(29℃)で一定時間(24~168h)静置した検体のHAcAmsを測定した。さらに、有機物濃度及び水温の影響を評価するために、使用期間の異なる(有機物濃度の異なる)霞ヶ浦浄水場の粒状活性炭処理水を採取し、1mg/L程度の次亜塩素酸ナトリウムを添加し、恒温で24時間静置後のHAcAmsを測定した(有機物濃度2水準、静置温度3水準)。

## 1.2 ハロアセトアミドの長期トレンド,生成条件および処理性

処理フロー(原水,沈澱処理水,オゾン処理水,活性炭処理水,ろ過水,浄水)の調査を行うとともに、浄水においてはHAcAmsの生成状況を整理するため、水温(原水),塩素注入率(殺藻用,中間塩素及び後塩素の合計),総トリハロメタン(総THMs・浄水),全有機炭素(TOC・原水)及び電気伝導率(原水)との関係を調査した。さらに、浄水への追加塩素注入の影響を確認するため、追加塩素注入率を0.5及び1mg/Lとし、20℃で0,2,4,6,24及び72時間保管した場合の挙動を調査した。なお比較対象として、塩素を注入しない場合の挙動も調査した。また、追加塩素を注入せず、浄水を10,20及び30℃で、各々0,2,4,6,24及び72時間保管した場合の挙動を調査した。分析にはGC/MSを用いた。

さらに、これまでの実態調査から、オゾン処理水から活性炭処理水のHAcAmsの処理性(除去率)は100%近いことが多かったが、低下することもみられた。この原因を調査するためバッチ実験を行った。具体的には、活性炭(新炭及び経年炭)を用いて、水温の影響や、活性炭の生物処理性の有無の影響について処理性の調査を行った。

## 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。

## 2.3 塩素酸濃度に及ぼす施設規模の影響

2016年にWHOにおいて、塩素酸の1日許容摂取量(TDI)が30µg/(kg・日)から約11µg/(kg・日)に見直された。このTDIから水道水における指針値を試算すると、0.2mg/Lとなる(現行の水質基準は0.6mg/L)。そこで、東京都水道局で管理する浄水場(所)の浄水及び給水について、過去5年間の塩素酸の検出状況を確認した。

## 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

令和元年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の処理性に関する調査

1,3,5-トリヒドロキシベンゼン(THB)、アセチルアセトン(AA)及びアセトンジカルボン酸(ADC)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。

また、PAC 注入率および pH 条件の変化による処理性調査の対象物質はトリクロロ酢酸を高い割合で生成する 1,3,5-THB とジクロロ酢酸を生成する ADC とし、凝集沈澱・砂ろ過の通常処理を模して、ジャーテストおよびメンブランフィルターろ過による処理性を調査した。

具体的には、原水（淀川表流水）にそれぞれの対象物質を 0.2 mg/L 添加し、0、100 mg/L の注入率で PAC を添加した。ジャーテスターを用いて 2 分間急速攪拌（150 rpm）し、10 分間緩速攪拌（50 rpm）した後、30 分間静置した。上澄液をメンブランフィルターで吸引ろ過したものを測定用試料とした。この試料に対し、24 時間反応した後の遊離残留塩素濃度が 1 mg/L 程度残存するよう算出した注入率で塩素を添加し 24 時間 20 °C で反応させた。また、PAC 注入率を 20 mg/L に設定し、原水の pH の違いによる挙動を調べた。原水 1.0 L をビーカーにとり、対象物質を 0.2 mg/L 添加した。pH を 5、6、7、8 および 9 に 6 M 塩酸および 50% 水酸化ナトリウム水溶液を用いて調製した。PAC を注入率 20 mg/L で添加し、ジャーテスターを用いて 2 分間急速攪拌（150 rpm）し、10 分間緩速攪拌（50 rpm）した後、30 分間静置した。上澄液をメンブランフィルターで吸引ろ過したものに塩素を添加し、測定用試料とした。

弱塩素・粉末活性炭添加による処理性調査の対象物質は、1,3,5-THB、ADC および AA の 3 物質とした。

具体的には、原水にそれぞれの対象物質を 0.2 mg/L 添加し、弱塩素処理後に粉炭を注入した。弱塩素処理は、塩素を注入率 0.5 mg/L で添加し、塩素接触時間を 5 分とした。粉炭はドライ炭を使用し、0 mg/L および 20 mg/L の各注入率で調査した。なお、粉炭接触時間は 60 分とした。

その後、PAC を注入率 20 mg/L で添加し、ジャーテスターを用いて 2 分間急速攪拌（150 rpm）し、10 分間緩速攪拌（50 rpm）した後、30 分間静置した。上澄液をメンブランフィルターで吸引ろ過したものに塩素を添加し、測定用試料とした。

#### 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 蛍光を用いた消毒副生成物の予測

蛍光光度計から直接検出される蛍光強度を使用し、THMFP およびハロ酢酸の予測の可能性について検討を行った。

##### 5.3 生物活性炭吸着における粒状活性炭更生後の THM 生成能の変化

令和 2 年 6～10 月にかけて月 1～2 回程度の頻度で凝集沈殿処理水、オゾン処理水、BAC 処理水の調査を行った。対象 BAC 池は更生年度および使用されている活性炭の種類別に 5 池を選定し、蛍光強度、TOC、E260 を測定し、THM 生成能との関連性を調査した。

##### 5.4 浄水処理における GAC 吸着池での消毒副生成物生成能の除去性調査

水温が異なる時期（水温：7 °C、18 °C、26 °C）に本市柴島浄水場の GAC 吸着池（下系 12 池、上系 14 池）から採水し、蛍光強度（Ex330 nm/Em430 nm）、色度、総トリハロメタン生成能の測定を行い、通水倍率との関係を調べた。

なお、GAC 吸着池の通水倍率は 2,600～188,900 となっており、購入仕様を満たす複数のメーカーの製品が搬入されており、原料は全て石炭系となっている。

##### 5.5 豪雨時の消毒副生成物の生成に関する調査（神奈川県企業庁）

対象試料としては、寒川浄水場の原水及び浄

水工程水を用いた。測定項目は、対象物質としてハロ酢酸9種、ハロ酢酸の生成量に影響を及ぼすと予測される関連項目としてTOC、UV (260 nm)、臭化物イオン、pH、及びハロ酢酸生成能とした。

豪雨時の寒川浄水場の浄水工程において、濁度の上昇初期、最大時付近、下がり始め、収束時等原水の濁度変化に伴い試料を採取し測定を行った。具体的には、令和3年台風16号が接近し、風雨が強まった10月1日に原水の採水を行った。濁度が上昇初期(①)、最大時付近(②)、下がり始め(③)と思われる時間に3回採水を行い、それぞれの試料に関して、測定を行った。また、2021年12月1日低気圧や前線の通過に伴い激しい雨が降ったため、原水の採水(原水④~⑧)を実施し、同様の測定を行った。

更に、採水を行った高濁度時及び平常時の工程水についても採水を行い、関連項目の測定を行った。

## 6. ハロベンゾキノロン

天然有機物に関する実験では、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-ジクロロキノロン-4-クロロイミド(3,5-DCQC)とその類縁物であるp-キノロン-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(Supeleclean 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。

個別物質に関する実験では、第1~3級のp位に置換基を持つ16種の芳香族アミン類を対象とした[アニリン(AN)、4-メチルアニリン(MAN)、4-アミノフェノール(APH)、4-メトキシアニリン(MTAN)、4-アミノベンジルアルコール(ABAL)、4-アミノ安息香酸(ABA)、4-アミノフェニル(APAA)、3-(4-アミノフェニル)プロピオン酸(APPA)、4-アミノアセトアニリド(AAA)、4-アミノ馬尿酸(AHPA)、スルファメトキサゾール(SMX)、N-メチルアニリン(NMA)、N-メチル-4-アミノフェノール(MAPH)、4-(メチルアミノ)安息香酸(MABA)、4-ヒドロキシアセトアニリド(HAA)、N,N-ジメチルアニリン(DMA)]。

また、測定したキノロン類[DCBQ、2-クロロ-1,4-ベンゾキノロン(CBQ)]、p-キノロンイミド類[p-キノロン-4-クロロキノロンイミド(QC)、3,5-ジクロロ-4-クロロキノロンイミド(DCQC)]も図1に示す。

DCBQの生成能試験は、対象物質の初期濃度3 µM (MANは10 µM)、反応時間4 h、塩素添加量2.5 mg Cl<sub>2</sub>/L (MANは3.5 mg Cl<sub>2</sub>/L)、pH 7 (2 mM リン酸緩衝液)、20 °Cとした。4 h後の遊離残留塩素は1.2~2 mg Cl<sub>2</sub>/Lであった。塩素処理後、グリシン溶液を加えて遊離残留塩素を除去した。DCBQ測定試料は、速やかにギ酸を添加した(最終濃度:0.25%)。p-キノロンイミド類測定試料は、速やかにインドフェノール法で誘導体化した。QC、DCBQ、CBQの生成はモル生成率(%)で評価した。DCQCは、標準物質が市販されていないため、4 h後のANにおける値を1とした相対生成率で示した。

DCBQ、CBQ濃度は、LC-MS/MS(1200 series; アジレントテクノロジー、3200 QTRAP; AB Sciex)により測定した。定量下限値は、0.1、20 µg/Lであった。誘導体化したp-キノロンイミド類は、LC-MS/MS(TQD; Waters)で測定した。

細胞毒性評価はPlewaらの方法(2009)を参考にした。Chinese hamster ovary (CHO)細胞K-1株は10%のウシ胎児血清(Biosera)および1%ペニシリン・ストレプトマイシン溶液を含むHam's F12培地(Wako)にて5% CO<sub>2</sub>、37 °Cの環境で維持した。実験作用時には細胞懸濁液をカウントし、3,000 cells/100 µL/ウェルとなるように96ウェルプレート(Corning #353072)に添加した。DCQC(TCI #T0397)、DCBQ(TCI #D0344)、QC(TCI #Q0019)をジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解し、250 mMストックを作製した。培養培地にて希釈し、100 µLずつ96ウェルプレートに添加した。96ウェルプレートには細胞液のみのコントロールウェル、培地のみのブランクウェル、希釈系列を配置した。試験物質の揮発とウェル間のクロソコタミネーションを防ぐため、AlumaSeal® 96フィルム(Merck #Z721549)でウェルをカバーした後、ロッカー式シェーカーで96ウェルプレートを振とうし、細胞培養液と試験物質希釈液の混合及び細胞播種が均一となるようにした。96ウェルプレートを5% CO<sub>2</sub>、37 °Cの環境で72時間インキュベートした。

72時間のインキュベート後、上清をアスピレートし除去した。メタノールを50 µLずつ各ウェルに加え、10分間静置し細胞固定を行った。メタノールを除去し、1%クリスタルバイオレット溶液(1 gクリスタルバイオレット(Cica #07470-30)を50 mL dH<sub>2</sub>O + 50 mLメタノールで溶解)を50 µLずつ各ウェルに加え、10分間静置した。クリスタルバイオレットは流水で洗い流し、DMSO:メタノールの3:1溶液を50 µLずつ各ウ

ェルに加え、10分間静置した後、595 nmの吸光度をマイクロプレートリーダーで測定した。得られた吸光度の値からブランク値を引き、コントロールウェルの吸光度に対する割合を計算した。Sigmaplot 11.0で近似曲線を求め、50%阻害値(IC50)を計算した。

#### 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)、マンガンの添加量は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。マンガンの濃度の測定はICP-MSで行った。

次に、クエン酸に着目し、マンガンの濃度を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をマンガン濃度が100, 1000 µg/Lになるように添加し、HAAFP試験を行った。

#### 8. 臭気を発する副生成物

令和元年11月の原水には、数種類のオーラコセイラが観察されていた。そのうち何種類かを単離培養したものを実験に用いた。

培養株に無臭水(水道水を粒状活性炭でろ過したもの)を加え、50~200糸状体/mL程度になるように調整した。その後、前処理なし、藻体破壊、塩素処理の条件で、官能試験を行った。

官能試験については、冷時臭と温時臭について、5人~6人で、官能試験を行った。塩素添加については、塩素添加直後と3時間後に、官能試験を行った。冷時臭は、実際の水道水を想定したものであり、加温せず、そのまま臭いをかいだ。実験は冬季に行ったため、冷時臭時の水温は約10°Cであった。温時臭は、検体を三角フラスコに100 mL程度入れ、40~50°Cに加温したのち、臭いを評価した。

原水中の珪藻類(オーラコセイラ等)と臭気物質(1-hexen-3-one)の関係性を明らかにすると

もに、塩素添加試験や活性炭吸着試験の調査によって、適切な浄水処理方法の確立に向けて検討を行った。両者の関係性については、原水濃度の比較とともに、オーラコセイラを単離培養した試料を用いた調査を行った。原水から1群体のオーラコセイラを単離し、培養液に入れ、一定温度・明暗条件で1ヶ月間かけて7,000群体/mLまで培養した。培養液を除き、孔径1 µmのフィルターでろ過した原水を用いて5段階に希釈した試料を作成した。各試料水に塩素注入率4 mg Cl<sub>2</sub>/Lとなるように次亜塩素酸ナトリウムを添加、2時間振とう・静置後、孔径0.45 µmのPVDFフィルターでろ過し、測定した。

原水への塩素添加実験では、オーラコセイラ300群体/mLの原水にそれぞれ1, 2, 3, 4 mgCl/Lとなるよう塩素を添加し、2時間振とう・静置後、孔径0.45 µmのPVDFフィルターでろ過し、測定した。

また、1-hexen-3-oneの活性炭除去性を確認するため、50 ng/Lの試料に、各々1, 3, 5, 10 mg/Lとなるよう活性炭を添加するとともに、接触時間も5分、15分、30分と経過させた。

#### 9. 基準項目の未規制項目としての妥当性

文献に基づく調査では、対象物質として、ハロアセトニトリル(HANs)、ハロアセトアミド(HAcAms)、ハロアルデヒド(Has)、ハロケトン(HKs)、ハロベンゾキノン(HBQs)、抱水クロラール、ハロニトロメタン(HNMs)を取り上げた。解析にあたってはシステムティックレビューの方法を用いて過去20年間の文献から40報を抽出した。

事業体データに基づく調査では、国内の11の事業体(注:以降ではA~Kとコード化している)から情報提供を得た。これらの事業体に、過去(原則2004年以降)に測定した浄水または給水栓水中の未規制副生成物94種および関連基準項目の濃度についてデータの提供を依頼した。対象とした未規制消毒副生成物94物質のうち全ての事業体で未測定ものは55物質、すべての事業体で定量下限値未満のものは6物質、検出例があるものは33物質(1回のみ等まれな場合も含む)であった。

解析は、基本的には収集したデータから基準項目と未規制消毒副生成物の濃度を比較する散布図をもとに行った。その際、定量下限値未満のデータは定量下限値の半分の値として扱った。また、基準項目のうち、総トリハロメタン、総トリハロメタンの中で占める割合が最大であるクロロホルム、ハロ酢酸の中で占める割合が多いジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の計4種類を比較対象をとした。逆にいえば、プロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、プロモホルム、クロロ酢酸、ホルムアルデヒドは除外した。



判断基準としては、以下の3つの判断基準のうちどれか1つを満たせば、基準項目と未規制副生成物の間に関係があるとして解析を進めた。基準1は相関係数が0.7以上であること、基準2は基準項目が高いグループの方が、対象とする未規制消毒副生成物の濃度も高いと統計的に示された場合(箱ひげ図の分布に差がある場合(具体的にはU検定で $p < 0.05$ ))、基準3は対象未規制物質最大値であるときに基準項目も最大値かつその対象未規制物質の最大値が基準項目濃度の低い領域ではすべてそれ未満であること、である。

なお、解析にあたっては、検出回数が0-2回のもは除外した、さらにU検定については、10セット(基準項目と対象未規制副生成物のペア)以上データがない場合には、行わなかった。

## 10. シアン化合物

霞ヶ浦浄水場実証実験プラント及び利根川浄水場の処理過程毎のシアン化合物の生成量及び有機物等の測定を行った。霞ヶ浦浄水場実証実験プラントの処理フローは、原水-生物処理\*-凝集沈殿-砂ろ過-オゾン-粒状活性炭\*-浄水(\*:次亜塩素酸ナトリウム添加)、利根川浄水場の処理フローは、原水-\*凝集沈殿-オゾン-生物活性炭-砂ろ過\*-浄水(\*:次亜塩素酸ナトリウム添加)(注:1/2は従来处理であるため浄水はオゾン処理と従来处理のブレンド)である。

また、実証実験プラントでオゾン注入率を段階的(0.7, 1.5, 3.0 mg/L)に変化させてシアン化合物の生成量及び有機物等の測定を行った。

## 11. 全国の浄水場における消毒副生成物の網羅的調査

### 11.1 網羅的調査の結果

4グループ20種の消毒副生成物と臭化物イオンを対象とした(図2)。2021年10月と2022年1月、全国21浄水場を対象に、給水栓水の消毒副生成物の調査を行った(そのうち1浄水場はハロ酢酸のみ調査)。残留塩素はアスコルビン酸ナトリウムで除去した。

トリハロメタンはPT-GC/MSで、ハロ酢酸はLC-MS/MSで、ハロアセトニトリルとハロアルデヒドは液液抽出-GCMSで、臭化物イオンはLC-MS/MSで測定した。定量下限値は、それぞれ1, 1, 0.2, 0.2, 2 µg/Lであった。

### 11.2 分科会参加事業体によるハロ酢酸の実態調査

消毒副生成物分科会に参加している10事業体において、10種のハロ酢酸の実態調査を行った。定量下限値は、1 µg/Lの場合が多かったが、一部はそれより高い濃度であった。

## C. 調査結果およびD. 考察

### 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

霞原水ではわずかにDcAcAmが検出され、沈澱処理水は、殺藻用の塩素注入によりDcAcAm, BCaAm, DBaAmの順に生成が認められた。オゾン処理では増減せず、活性炭処理で低減した。ろ過水では中間塩素処理及び後塩素注入により、DBaAm, BCaAm, DCaAmの順にジハロアセトアミドの生成が認められた。浄水は、塩素との接触時間が長いこと、ろ過水に比べ各成分が増加した。浄水の総HAcAmsは1.0~4.5 µg/Lであり、夏季に高く冬季に低い検出傾向であった。さらに、HAcAms水温、塩素注入率及び総THMsと相関が強く、TOCとも相関があることがわかった。

追加塩素注入率を変化させた場合、DBaAm, BCaAm, DCaAmについて、いずれの注入率も経過時間とともに概ね増加した。また各時間において、追加塩素(0.5 mg/L, 1 mg/L)した場合、追加塩素なし(0 mg/L)に比べ生成がやや高まる傾向であった。しかし、0.5 mg/L及び1 mg/Lで追加塩素注入した場合、総HAcAmsは、72時間で各々約1.3倍に増加し、両者の注入率による明確な生成の差は認められなかった。

水温を変化させた場合、DBaAm, BCaAm, DCaAmについて、水温30°Cでの生成が最も高く、総HAcAmsは、72時間で各々約1.5~2.2倍に増加した。HAcAmsの増加は、追加塩素注入よりも経過時間や水温の寄与が大きいと考えられた。

#### 1.2 ハロアセトアミドの長期トレンド,生成条件および処理性

水温が低下する10月~12月にはHAcAmsが高濃度で検出され、この時にはKMnO<sub>4</sub>消費量も高濃度であった。一方、6~9月は水温が高いもののHAcAmsはほとんど検出されなかった。これは、高水温期には前塩素処理によりHAcAmsが高濃度で生成する(砂ろ過水中のHAcAmsは6~8 µg/L程度)ものの、THMs対策として再生された粒状活性炭により大半が除去されたためと考えられた。

採水した浄水を29°Cで一定時間静置した場合、採水時にはBCaAm, DBaAmが検出され、24時間後(配水池を想定)にはこれらの濃度が増加し、さらにDCaAmも検出された。72時間後には各項目ともさらに濃度が増加し、合計で3.8 µg/Lとなった。168時間後(給水末端を想定)には72時間後とほぼ同じ濃度であった。夏の高水温期を想定して29°Cの静置温度とした調査を行ったが、THMsに注意した通常の処理をすれば浄水は今回の調査条件(KMnO<sub>4</sub>消費量:1.3 mg/L, 残留塩素:0.8 mg/L)程度の水質となり、この場



合の給水末端における HAcAms 濃度は 4 µg/L 程度になることが推定された。

粒状活性炭処理水（約 100 日間使用(KMnO<sub>4</sub>消費量 2.2 mg/L)、および約 50 日間使用(KMnO<sub>4</sub>消費量 2.7 mg/L)）を採水、次亜塩素酸ナトリウムを添加し、10℃、20℃、30℃の各水温で 24 時間静置した。いずれの場合も、静置水温を高くするほど HAcAms は多く生成し、30℃のときには 10℃に比較して約 2 倍の濃度になっていた。また、活性炭池ごとの比較をすると試用期間が長い場合の方が 1.3~1.7 倍多く生成していた。

この傾向は同時に測定した THMs と同様であることから、浄水処理における HAcAms 対策としては、THMs と同様に高水温期には処理過程で十分に有機物を除去する（適切に粒状活性炭の再生を行う）ことが重要であると考えられた。なお、浄水中の HAcAms 濃度は最大でも THMs 濃度の 1 割程度であると見積もられた。

HAcAms の活性炭における処理性は、新炭や経年炭の違い、温度、活性炭の生物処理性の有無で結果は異なった。新炭では温度や活性炭の生物処理性の有無によらず、いずれの成分も物理吸着により 100%近く除去された。一方、経年炭では成分ごとに処理性が異なっており、BCAcAm、TCAcAm 及び DBAcAm はいずれも物理吸着で 100%近く除去された。

しかし、CAcAm、BAcAm 及び DCaAm は、経年炭（3 年経過）では、BCAcAm、TCAcAm 及び DBAcAm に比べて除去率が低下し約 60~90%に留まった。ただし生物処理効果が一定程度寄与するとわかった。

経年炭経年炭（10 年経過ただし 3 年目以降毎年 20%を入れ替え）では、CAcAm、BAcAm 及び DCaAm は、同様に BAcAm、TCAcAm 及び DBAcAm に比べ除去率が低下し約 70~90%に留まった。また、温度は 10℃の場合、30℃に比べやや除去率が低下した。ただし生物処理効果はほとんど見られず物理吸着性による効果が大きいと分かった。

両者の経年炭は、実施設における HAcAms 類の処理性が同程度であったものの、仮に毒物が流入した場合、生物処理性が阻害される恐れがある。運用としては、阪神水道企業団では毎年活性炭接触槽内の 20%量を交換補充する運用を行っており、新炭の交換補充を繰り返すことが有効であると考えられた。

## 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。この原因としては平成 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 °C 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。

## 2.3 塩素酸濃度に及ぼす施設規模の影響

東京都における平成 27 年度から令和元年度までの大規模浄水場浄水及び給水の検出状況を評価した。過去 5 年間の 10 浄水場（所）浄水及び 47 箇所の給水の平均値は浄水、給水共に 0.03 mg/L 程度と低く、また最大値でも 0.13 mg/L 以下であり、0.2 mg/L を超えたことはなかった。浄水及び給水の各地点における最大値の分布も年度によって大きな変化はなく、水質基準が仮に強化された場合においても、超過する懸念はないものと考えられた。

平成 27 年度から令和元年度までの小規模浄水所原水及び浄水の検出状況を評価した。過去 5 年

間の全箇所の平均値は浄水、給水共に 0.04 mg/L 以下であったが、最大値は 0.40 mg/L を超える年度があった。各地点における最大値の分布は、どの年度においても 0.15mg/L を超える箇所が浄水、給水共に数か所あり、年度によっては 0.20 mg/L を超えた箇所が 1, 2 箇所あった。

浄水場（所）における次亜塩素酸ナトリウムの管理は、大規模浄水場よりも小規模浄水所の方が難しく、小規模浄水所においては、次亜塩素酸ナトリウムの貯留期間の管理や、貯留槽設置室の温度管理等をより適切に行う必要があるものと考えられた。

## 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。

### 3.3 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。

その後の継続調査では、調査地点で 1 塩素化物、2 塩素化物は不検出であった。一方パラベン的一种である p-安息香酸 n-プロピル (PHMA-nP) は比較的高い値で検出されたが、下流の多摩川原橋では希釈の影響により定量下限値付近までの低値となっていた。ただし、下水処理水からはパラベン類が存在する可能性が示され、これらを原水とする浄水場では消毒副生成物として塩素化パラベン類生成の可能性がある。

#### 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。

Chloro-DMP 及び Bromo-DMP の臭気閾値調査をした結果、Chloro-DMP は 40µg/L、Bromo-DMP は 10 µg/L であった。臭気の種類については共に薬品様臭を呈した。次に Bromo-DMP 塩素反応物の臭気閾値調査をした結果、パネラー半数以上が通常の塩素臭と異なる臭気を検知した濃度は 0.03 µg/L であり、臭気の種類については、カルキ臭あるいは薬品様臭といった表現がパネラーから寄せられた。

次にオゾン処理による DMP からの Bromo-DMP を調べた。DMP 濃度が減少するにつれ、Bromo-DMP 濃度が徐々に上昇、注入率 0.9 mg-O<sub>3</sub>/L 付近で濃度ピークを示し、その後減少する傾向がみられた。また、臭化物イオン添加の有無による Bromo-DMP 生成挙動は、臭化物イオン濃度が高いほど Bromo-DMP の生成量が増加した。この結果から、DMP をオゾン処理することによって生成する Bromo-DMP は臭化物イオンの含有量に依存し、濁水等で臭化物イオン濃度が上昇した際には、Bromo-DMP の生成量も増加することが示唆された。DMP の流入濃度及び臭化物イオン濃度の影響を受けるものの、後オゾン処理で Bromo-DMP が完全に処理されない可能性があることが示された。

処理性について、Bromo-DMP の処理に砂ろ過処理は効果的でないことが示された。一方、経年炭、新炭ともに Bromo-DMP 除去率は 99%以上と高い処理性を示した。

Bromo-DMP を塩素処理すると、塩素濃度が高くなるにつれ、また時間経過とともに濃度は低下した。Chloro-DMP は検出されることはなかった。Dichloro-DMP は、添加 20 分後の塩素濃度 1.0、1.5 mg/L 試料でピークを確認できたが時間経過とともに減少し、24 時間後の試料ではピークは確認できなかった。Chloro-Bromo-DMP は塩素添加試料全てにおいて、時間経過とともに面積値が増加する傾向がみられた。これらの変化が臭気の変化に影響している可能性が示された。

#### 4.2 浄水処理対応困難物質に関する処理性調査

1,3,5-THB及びAA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。

1,3,5-THBは、PAC注入率やpHに関係なくいずれの生成能も変化がみられなかったことから、1,3,5-THBは凝集沈澱によって除去できないことが確認できた。一方、ADCはいずれの生成能もPAC注入率の増加に伴い減少傾向を示した。またpHについては、pHが低いほど処理性が高いことが確認された。

弱塩素・粉末活性炭添加による処理性調査の結果以下のことがわかった。(1)1,3,5-THBについては粉末活性炭のみを注入した場合、生成するクロロホルムおよびハロ酢酸を80%以上低減できるが、前塩素を併用すると、粉末活性炭単独の場合に比べて処理性は低下する。(2)ADCについては、粉末活性炭のみを注入した場合、生成するクロロホルムおよびハロ酢酸の低減効果は20~40%と高くなく、前塩素の併用による効果はみられなかった。(3)AAについては、粉末活性炭のみを注入した場合、生成するクロロホルムおよびハロ酢酸を約60%低減できるが、前塩素の併用による効果はみられなかった。

#### 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

蛍光強度で予測を実施するにあたり、久志浄水場原水における成分ごとの蛍光強度と久志浄水場原水のTHMFPの関係を比較した。この結果、成分1と成分2(ここでいう成分とはPARAFACによるピーク位置の蛍光強度)がTHMFPと相関があることが分かったことから、蛍光強度で予測を実施するにあたり、成分1と2及び導電率を用いて実施することとした。

石川浄水場原水の予測は、1系原水(以下「1R」)は久志浄水場の処理水のみであることから、石川1RのTHMFPを久志浄水場原水の成分1と成分2の蛍光強度、導電率から重回帰分析を行い予測した。次に、2系原水(以下「2R」)は金武ダムと漢那ダム、返送水等のその他の水源から構成されている。そこで、金武ダムと漢那ダムについてはそれぞれのTHMFPを成分1と成分2の蛍光強度、導電率から予測し、水源比率を基に2RのTHMFPを予測した。なお、その他の水源については、THMFPが不明なことから予測するにあたりTHMFPを0とした。測定点数は、1系(n=37)、2系(n=34)であったこの結果、相関係数は1Rで0.83、2Rで0.89と蛍光強度を使用した場合でも、精度よくTHMFPを予測することが可能と示唆された。さらに、このモデルを簡略化し1つの蛍光成分を用いた場合でも十分な精度が得られること、HAAFPにも応用可能であることを示した。

##### 5.3 生物活性炭吸着における粒状活性炭更生後のTHM生成能の変化

THM生成能は沈澱処理水に対し、オゾン処理後で約33%、BAC処理後で約53~63%まで低減されていた。各BAC池における差は小さかったものの、吸着性能の劣化状況とは異なり、再生炭使用池のTHM生成能は低い傾向がみられた。

浄水におけるTHM濃度は、平成27~28年度については、沈澱池傾斜管における藻類繁殖対策として前塩素の定率注入を実施したことや濁水の影響もあり、高めに推移しているが、高度浄水処理開始前と比較し浄水中のTHM濃度は低減され、更生工事により濃度はさらに低下する傾向にあった。

蛍光強度、TOC、E260の除去性とTHM生成能との関連性については、沈澱水等前段では、相関が見られたが、処理が進むにつれて関係が不明瞭となる傾向が認められた。

##### 5.4 浄水処理におけるGAC吸着池での消毒副生成物生成能の除去性調査

まず、通水倍率と蛍光強度(Ex330nm/Em430nm)について検討した。蛍光強度は通水倍率に比例して増加しており、水温が高くなるほどその増加割合は大きくなることがわかった。また、

通水倍率が大きい GAC 吸着池では、流入水よりも流出水の方が蛍光強度の値が高くなる傾向が確認されたことから、通水倍率と GAC 吸着池における蛍光強度除去率の関係を調べることにした。なお、流入水の蛍光強度に対する GAC 吸着池での蛍光強度除去量の割合を除去率と定義している。

通水倍率が小さい新炭状態であれば、除去率 90%以上と高い値を示したが、通水倍率の増加に伴い除去率は徐々に低下し、通水倍率 80,000 程度を超過すると、流入水よりも流出水の方が値は高くなり、除去率が負の値を示すようになった。また、水温が高いほど除去率の低下割合は大きくなっており、除去率が負となる通水倍率の値は小さくなった。大阪市では、各系統の GAC 吸着池が 5 年で全て入れ替わるよう、毎年数池ずつ更新する 5 年分散更新を行っている。各池の処理水が混合された集合水の処理水水質から GAC 吸着池の処理性能を求めると、単池換算で 3 年使用相当であるが、3 年使用相当の通水倍率はおおよそ 90,000 程度であることから、新炭から更新直前までの GAC が混在している GAC 吸着池においては、蛍光強度発現物質は除去されていると考えられた。

また、蛍光強度が 0~80 の範囲においては、総トリハロメタン生成能との相関関係が高くなっており、蛍光強度を把握することで浄水中の総トリハロメタン濃度を予測することができることが確かめられた。

次に色度について述べる。水温 7℃時においては、通水倍率にかかわらず色度はほぼ 0 度であったが、通水倍率が大きくなるほど、また水温が高くなるほど色度は高い値を示し、通水倍率が一定値を超過すると流入水よりも流出水の方が高くなる傾向も認められた。

これらの結果が示すように、通水倍率と蛍光強度及び色度の関係が類似していること、蛍光強度の発現物質がフルボ酸であることから、GAC 処理水の色度は GAC 処理水中に漏出したフルボ酸に起因していると推測された。

#### 5.5 豪雨時の消毒副生成物の生成に関する調査

濁度の増加に伴い、原水のハロ酢酸生成能の値が上昇していることが分かった。塩素化体の生成能が上昇しており、特に、ジクロロ酢酸 (DCAA) 及びトリクロロ酢酸 (TCAA) に関して顕著であった。濁度、TOC、ハロ酢酸生成能の値は概ね同様の増減率を示していたが TOC あたりのハロ酢酸生成能の値に大きな差はなかった。これは有機物の量が増えたため生成能の量が上昇したと考えられる。

工程水についても平常時と比較して、高濁度時は DCAA と TCAA の値が上昇する傾向があった。原水の濁度は浄水の水質に影響を与えると

考えられる。

#### 6. ハロベンゾキノン

PLFA, SRFA のいずれも保持時間 4~16 分の画分中の DCBQ 生成能が高く、特に 8~12 分で高かった(図 3)。4~16 分の画分は UV254 の吸収を持つ画分であった。ただし、DCBQ 生成能が最も高かった画分は、UV254 が最大値となる保持時間よりも若干速く、一致はしていなかった。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 について見ると、紫外外部の有無が前駆物質の存在と関係していることが示された。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 4 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 5)。

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。

図 6 に、p-芳香族アミン類からの DCBQ, QC 生成率を示す。16 種の p-芳香族アミン類のうち、12 種から DCBQ が生成した (生成率: 0.02~

8.1%)。AN と  $-CH_2OH$ ,  $-COOH$ ,  $-C(O)-NR$  を持つアミン類の生成率が高かった。一方,  $-OH$ ,  $-O-CH_3$ ,  $-NH-C(O)-CH_3$  を持つアミン類からは生成しなかった。QC は, 全てのアミン類から生成し, HAA を除いて, DCBQ より生成率は高かった (0.2~90%)。QC と DCBQ の生成率に関連性は無かった。このとき, DCBQ が生成しなかった3物質の QC 生成率は, 約 90%と高かった。QC の塩素反応性を検討したところ, 低かったことから, QC は p-芳香族アミン類由来の主な消毒副生成物であると考えられた。

p-芳香族アミン類から DCBQ が生成する場合, DCQC) が中間体となる。そこで, DCQC と DCBQ の生成率の関係を見たところ, 第 1 級アミンについて相関が認められた (図 7)。ただし,  $-OH$  を持つアミン類を除いた。これは,  $-OH$  を持つアミノフェノール類からは DCBQ は生成せず, また, アミドである HAA からは DCBQ が生成したが, DCQC は生成しなかったため, フェノールによる生成経路と推察されたためである。

第 2 級アミンの場合, DCQC 生成あたりの DCBQ 生成率は第 1 級アミンより大きかった。このことから, 第 2 級アミンは, DCQC を中間体とする経路以外の経路によっても DCBQ が生成すると推察された。図 8 に, 構造が類似する第 1~3 級の p-芳香族アミン類について, DCBQ, CBQ, QC の生成率を示す。構造が類似する場合, DCBQ と QC は, 第 1 級, 2 級, 3 級の順に高かった。しかし, CBQ は第 2 級アミンのみから生成された。CBQ を塩素処理したところ, DCBQ は生成しなかった。この結果も, 第 2 級アミンでは, 塩素化ベンゾキノロン類, QC 類の生成特性が異なり, 第 2 級アミンは, DCQC 以外の経路によっても DCBQ が生成した可能性を支持していると考えられた。

CHO 細胞を用いて測定した細胞毒性について, DCQC, DCBQ, QC の IC50 は, それぞれ 19.7  $\mu M$ , 22.6  $\mu M$ , 3.51  $\mu M$  であり, 細胞毒性の強さは QC >> DCQC > DCBQ の順であった。Prochazka ら (2015) は CHO AS52 株を用いて同様の方法で DCBQ の細胞毒性を測定しており, IC50 は 10.9  $\mu M$  と報告した。Du ら (2013) はヒト由来膀胱癌細胞株 T24 に DCBQ を 24 時間作用させ MTS アッセイにて得られた IC50 を 94.5  $\mu M$ , ニュートラルレッドアッセイにて得られた IC50 を 11.4  $\mu M$  と報告した。報告された IC50 は手法や細胞の違いにより差はあるが, おおむね数十  $\mu M$  のオーダーであり, 本研究においても同程度の感度での結果が得られたと考えられる。

Du ら (2013) は DCBQ と他 3 種類のハロベンゾキノロン類を飲料水中から検出し, これらの細胞毒性を求めたが, 4 種類のハロベンゾキノロン類の中で DCBQ が最も細胞毒性が高いことを報告し

た。本研究で毒性を評価した 3 種類のハロベンゾキノロン類のうち最も細胞毒性が高かったのは QC である。QC は p-芳香族アミン類の塩素処理により生成する物質であり, 塩素反応性が低いいため, 浄水中での存在が予想され, 今後より注視する必要がある。

## 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

図 9 に示すようにクエン酸の HAAFP がマンガニ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ニオンの形態は, 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。

マンガニオンがクエン酸の 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  $\mu g/L$  のマンガン濃度であっても増加が確認された (図 10)。マンガンの水質基準値である 50  $\mu g/L$  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。

## 8. 臭気を発する副生成物

*A. granulata var. angustissiman* の試料について, 塩素添加したところ, 溶剤臭がした。これは, 令和元年 11 月及と概ね同じ種類の臭気であった。一方, 同試料を超音波破碎した試料については, 溶剤臭はしなかった。そのため, この異臭は, 塩素と反応して発生したものである可能性が高いと考える。また, ろ液 (ろ過した際の通過液) を塩素処理も臭気は発生しなかった。

原水オーラコセイラ濃度と 1-hexen-3-one 濃度の間には相関がみられオーラコセイラから 1-hexen-3-one が生成されていると推測された。

また, 単離培養後のオーラコセイラを塩素処理した場合の 1-hexen-3-one と群体数には高い相

関性があり、また、次亜無添加の試料からは 1-hexen-3-one が検出されていないことから、臭気物質がオーラコセイラ由来で、塩素添加により細胞が破壊されることで検出されると推察した。

原水への塩素添加試験では、塩素注入率を上げると、破壊される群体数が増加する一方、1-hexen-3-one は減少した。ニオイ嗅ぎ装置を用いても、2 mgCl<sub>2</sub>/L までは樹脂臭を感じるものの、4 mgCl<sub>2</sub>/L 以上では感じられなかった。過剰の塩素注入により 1-hexen-3-one そのものが分解、樹脂臭が減少するものと推察した。

原水への活性炭注入の効果については、1-hexen-3-one の除去率は、活性炭注入率、接触時間に依存した（最大 90%）。長沢浄水場では、従来、接触時間が 5 分程度であったものが、活性炭接触池を設けたことで 30 分に増加しており、活性炭注入はより効果的であることがわかった。

なお、令和 3 年 4 月中旬に発生した臭気障害について、珪藻類スケルトネマ・サブサルサムからも塩素添加により 1-hexen-3-one が生成することを別途確認した。

## 9. 基準項目の未規制項目としての妥当性

文献調査の結果、対象物質のうち、塩素処理におけるハロゲン化物の予測可能性についてのまとめを表 1 に示す。ハロアルデヒド、ハロベンゾキノンについては情報が限られているが、他の物質についてはトリハロメタン等の現行の基準項目が大まかな目安になると考えられた。

次に事業体データの解析結果について述べる。図 11 に定義した関係性があったものの例を示す。図 11 (a) は基準 1, 2 を満たしている例である（一部プロットが重複している点に注意）。図 11 (b) はジクロロアセトニトリルの濃度が高い場合に必ず総トリハロメタン濃度が高く、基準 3 を満たしている例である。図 11 (c) は基準 2, 3 を満たしている、つまりばらつきはあるものの最大値は対応し、かつ総トリハロメタンが高いときに対象未規制物質の濃度が高い傾向にある場合の例である。図 11 (d) は基準 1, 3 を満たす例で概ね比例関係にみなせるケースである。図 11 (e) 基準 2, 3 を満たしている例である。図 11 (f) は、ばらつきが大きいのが全体的な傾向として、総トリハロメタンが高めのときに抱水クロラールも高い傾向にあり、基準 2 に該当する例である。

図 11 では、関係があった例を示したが、基準 1~3 を満たさない例も当然あった。ただし、基準を満たさない例の多くは、測定回数が少ない場合、検出下限付近の濃度しか検出されない場合であった。

次に、各事業体（配水系統、地点別）について、対象とした基準項目のいずれか一つと未規制副生成物に関係が認められた場合、その未規制消毒副生成物については、関係性が期待できると

判断した。さらに、対象とした 11 事業体のどこか一つでも、関係性があれば、その未規制副生成物については、基準項目と関係性があると評価した。この評価は、水源や、処理条件の違いを無視して、ある未規制副生成物について関係性を期待できる可能性があるかという評価になる。そのまとめを表 2 に示す。この表には一定程度検出があった物質のみをあげているが、可能性としては、多くの物質について、トリハロメタンやハロ酢酸は、未規制副生成物のマーカーとなりうるといえる。この評価は、関係性がなかった事業体の結果を無視していることになるが、関係性があった事業体の方が検出濃度が総じて高い傾向にあり、水質管理上この手法はある程度期待できるものと考えられた。

## 10. シアン化合物

まず、実態調査について述べる。オゾン処理では季節変動はなく霞ヶ浦浄水場実証実験プラント、利根川浄水場ともにシアン化合物が生成された。

原水の TOC は霞ヶ浦浄水場実証実験プラントでは 3.0~3.4 mg/L、利根川浄水場では 1.2~2.4 mg/L であり、霞ヶ浦浄水場実証実験プラントでは TOC が恒常的に高くシアン化合物の生成もされていることから有機物とシアン化合物の関係性があることが示唆された。

霞ヶ浦浄水場実証実験プラントにおいては砂ろ過で塩化シアンが生成され、その後のオゾン処理でもシアン化合物が最大で 0.0043 mg/L 検出されているが、その後の粒状活性炭処理では不検出であり、活性炭処理を行うことで除去されていると考えられる。利根川浄水場においてもオゾン処理でシアン化合物が生成されているがその後の生物活性炭処理では不検出であった。

霞ヶ浦浄水場実験プラントにおけるオゾン注入率とシアン化合物濃度の関係を検討した結果、オゾン注入率が高くなると、オゾン処理水でのシアン化合物が増加する傾向であった。最大濃度は基準値の 8 割程度（合算値 0.0079 mg/L）であった。一部の条件を除いてオゾン単独とオゾン/AOP の違いによるシアン化合物生成量に大きな差はなく、上述のオゾン処理による生成量調査と同様に GAC 以降の処理においては、シアン化合物は不検出であった。

## 11. 全国の浄水場における消毒副生成物の網羅的調査

### 11.1 網羅的調査の結果

図 12 に、各浄水場における 4 グループの消毒副生成物それぞれの合計濃度の分布を示す。10 月の場合、合計濃度はトリハロメタン、トリハロ酢酸、トリハロアルデヒド、ジハロ酢酸、ジハロアセトニトリルの順であった（ハロ酢酸は、



ジハロ酢酸, トリハロ酢酸に分類)。1月の場合, トリハロメタン, トリハロ酢酸, ジハロ酢酸, トリハロアルデヒド, ジハロアセトニトリルの順であった(図省略)。また, 10月の方が1月よりも濃度は高かった。目標値案が示されたブロモクロロ酢酸, ブロモジクロロ酢酸について見ると, ブロモクロロ酢酸について10月は21浄水場中18浄水場から検出され, 1月は20浄水場から検出された。最高値はそれぞれ5.7, 3.5 µg/Lであった。ブロモジクロロ酢酸は, 10, 1月でそれぞれ20, 21浄水場から検出され, 最高値は5.4, 4.2 µg/Lであった。

消毒副生成物濃度の関連性を見たところ, 塩素化消毒副生成物であるクロロホルムは, トリクロロ酢酸や抱水クロラールといった他の塩素化消毒副生成物と関連していることが示された(図13)(10, 1月の結果を合わせて評価)。また, 各グループ間の bromine incorporation factor (BIF) の関連性を見たところ, BIF 同士の関連性は確認された(図14)。さらに, BIF は原水中の臭化物イオンとの関連性があることも示された(図15)。

## 11.2 分科会参加事業者によるハロ酢酸の実態調査

ハロ酢酸の調査地点数はハロ酢酸によって異なり, 72~86地点であった。9種中ブロモ酢酸, トリブロモ酢酸を除く6種類が1試料以上から検出された。トリクロロ酢酸, ジクロロ酢酸の検出試料数が最も高かった。最高濃度もこれら2種が高かった。

目標値案が示されたブロモクロロ酢酸はジクロロ酢酸よりは検出率は低かったが77中25地点から検出され最大値は4.0 µg/Lであった。同様に, ブロモジクロロ酢酸は75中29地点から検出され最大値は5.7 µg/Lであった。(a), (b)の結果のいずれも, ブロモクロロ酢酸は目標値案(10 µg/L)の40%超, ブロモジクロロ酢酸は目標値案(10 µg/L)の50%超で検出されていた。

## E. 結論

- HAcAms の送水過程での増加要因を把握するため, 浄水に追加塩素を注入率 0, 0.5, 1 mg/L で注入したところ, 追加塩素により HAcAms がやや増加し, さらに経過時間が長いほどより増加した。また, 水温を 10, 20, 30 °C で調査した結果, 高水温ほど生成量が増加した。以上より実際の送水過程では, トリハロメタン等の消毒副生成物と同様に, 夏季の水温が高く, 経過時間が長い地点で生成が増すと考えられた。
- 浄水では, 水温および塩素注入率が高い夏季に HAcAms の生成が増す傾向であった。また, 総 THMs(浄水)と同様の生成傾向であった。また, 浄水中の HAcAms の THMs に

対する濃度は最大でも1割程度と見積もられた。

- 活性炭による処理について, 毎年 20% の交換補充を行うことにより, 10 年にわたり HAcAms の一定の除去性を維持する効果があると認められた。
- 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。
- 浄水場(所)における次亜塩素酸ナトリウムの管理は, 大規模浄水場よりも小規模浄水所の方が難しく, 小規模浄水所においては, 次亜塩素酸ナトリウムの貯留期間の管理や, 貯留槽設置室の温度管理等をより適切に行う必要があるものと考えられた。
- 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。
- PHMA-nP は比較的高い値で検出されたが, 河川水の希釈などの影響から下流の多摩川原橋では低値となった。
- 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。
- DMP のオゾン処理により生成した Bromo-DMP は, 砂ろ過処理では除去されず, 後オゾン処理では低減可能であるが, DMP の流入濃度及び臭化物イオン濃度によっては一部残存する可能性があること, ただし GAC 処理は新炭及び経年炭ともに高い処理性を有していることを示した。
- 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。
- 1,3,5-THB は, 凝集沈澱処理において PAC の増量や pH の制御を行ってもクロロホルム生成能, トリクロロ酢酸生成能を低減することは困難であったが, 粉炭を注入することにより大幅に低減できた。ただし, 弱塩素を注入した場合, 粉炭による処理性が低下

することがわかった。ADCは凝集沈澱処理においてPAC注入率を増やし、pHを低く制御することでクロロホルム生成能、ジクロロ酢酸生成能は低減できた。粉炭および弱塩素の注入による処理性は高くなかった。AAは弱塩素注入の有無に関わらず、粉炭により低減可能であった。

- ジクロロ酢酸については、給水末端における低濃度(減少)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。
- THMとHAA生成能予測について、蛍光強度と電気伝導度に基づいたモデル式を作成する手法を整理した。
- 有機物指標3項目とTHM生成能の関係は、沈澱処理水についてはいずれも相関関係がみられたが、オゾン処理、BAC処理と処理工程がすすむにつれ、相関関係は弱くなる傾向にあった。
- GAC処理水中の蛍光強度の経年変化を測定することで、消毒副生成物生成能の除去性を調査したところ、GAC吸着池の通水倍率に比例して処理水中の蛍光強度は増加し、水温が高くなるほどその増加割合は大きいこと、蛍光強度(Ex 330 nm/Em 430 nm)は総トリハロメタン生成能との相関が高く、前駆物質の存在量を把握する指標として有用であることを示した。
- 豪雨時の消毒副生成物濃度の上昇を確認した。
- PLFAとSRFAをHPLCで分画して各画分中のDCBQ生成能を見たところ、いずれのNOMも、DCBQ生成能が高い画分はUV<sub>254</sub>の吸収を持つ画分であった。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。
- p-芳香族アミン類から比較的高濃度でQCが生成していることを示した。
- ハロベンゾキノン類について、CHO細胞を用いた細胞毒性評価の実験系を確立し、IC<sub>50</sub>から得られる細胞毒性の強さは、QC >> DCQC > DCBQであることを示した。
- 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。
- 珪藻の一種であるオーラコセイラの塩素処理により、薬品臭を有する副生成物が生成することを確認した。またこの物質が1-hexen-3-oneであることがわかった。活性炭処理により最大90%除去できることを示した。珪藻類スケルトネマ・サブサルサムでも

塩素処理で1-hexen-3-oneが放出または生成されることを示した。

- 全国調査では、10月では、トリハロメタン、トリハロ酢酸、トリハロアルデヒド、ジハロ酢酸、ジハロアセトニトリルの順に濃度は高かった。1月では、トリハロメタン、トリハロ酢酸、ジハロ酢酸、トリハロアルデヒド、ジハロアセトニトリルの順に濃度は高かった。
- 塩素化の消毒副生成物濃度は関連性があり、また、消毒副生成物間のBIF関連性が認められた。さらに、原水の臭化物イオン濃度が高い場合に消毒副生成物のBIFも高い傾向にあった。
- 目標値案が示されたブロモクロロ酢酸、ブロモジクロロ酢酸の検出率は、全国調査の方が消毒副生成物分科会より高かった。最高値はいずれの調査でも、それぞれ目標値案の40%超、50%超であった。
- 未規制消毒副生成物の濃度と総トリハロメタン等基準項目の「緩い関係性」について、国内水道事業体の測定データを用いて解析を行った。その結果、検出例がある多くの物質について関係性があるケースが認められ、現行の基準項目がある程度未規制消毒副生成物の目安(マーカー)となる可能性が示された。
- オゾン注入率とシアン化合物濃度の関係については、夏期・冬期ともにオゾン注入率が高くなると、オゾン処理水でのシアン化合物が増加する傾向であり夏期の最大で0.0079 mg/L(基準値の8割程度)検出されているが、GAC以降の処理においては、シアン化合物は不検出であった。

## F. 参考文献

- 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-1,4-ベンゾキノン 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ハロ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.
- 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.
- Bond, T., Huang, J., Templeto, M.R., and Graham, N. Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water - A review. Water Res., 2011, 45(15), 4341-4354.
- Du, H, Li, J, Moe, B, McGuigan, C F, Shen, S, Li, X-F, 2013. Cytotoxicity and oxidative damage

- induced by halobenzoquinones to T24 bladder cancer cells. *Environ. Sci. Technol.* 47:2823-2830.
- Goslan, E.H., Krasner, S.W., Bower, M., Rocks, S.A., Holmes, P., Levy, L.S., and Parsons, S.A. A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking waters in Scotland. *Water Res.*, 2009, 43, 4698–4706.
- Kawamoto, T., and Makihata, N. Distribution of bromine/chlorine-containing disinfection by-products in tap water from different water sources in the hyogo prefecture. *J. Health Sci.*, 2004, 50(3), 235–247.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scilimenti, M.J., Onstad, G.D., and Thruston, A.D. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 7175-7185.
- 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.
- Plewa, M J, Wagner, E D, 2009. Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of disinfection by-products. Water Research Foundation: Denver, CO.
- Prochazka, E, Escher, B I, Plewa, M J, Leusch, F D, 2015. In vitro cytotoxicity and adaptive stress responses to selected haloacetic acid and halobenzoquinone water disinfection byproducts. *Chem. Res. Toxicol.* 28:2059-2068.
- G. 健康危機情報  
なし
- H. 研究発表
1. 論文発表
- 1) Tada, Y., Cordero, J.A., Echigo, S., and Itoh, S. Effect of coexisting manganese ion on the formation of haloacetic acids during chlorination. *Chemosphere*, 2021, 263, 127862.
  - 2) Nakai T., Kosaka K., Asami M. and Akiba M. Removal of halobenzoquinone precursors during advanced water purification process, *Ozone: Science & Engineering*, 2022, 44(2), 208-216.
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ニイオンのハロ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.
  - 6) 小坂浩司, 鈴木知美, 吉田伸江, 秋葉道宏. 芳香族アミン類の塩素処理による 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンと p-キノニンイミド類の生成特性, 第 55 回日本水環境学会年会講演集, 京都, 2021.3, 184.

表1 文献調査によるトリハロメタンやハロ酢酸による未規制副生成物の予測可能性に関するまとめ (Type1, 線形関係等強い関係性, Type 2, 弱い関係性)

副生成物		代表文献
ハロアセトニトリル	Type 2 (10-20%)	Bond et al., 2011
ハロアセトアミド	おそらく Type 1 (10%)	Krasner et al., 2006
ハロニトロメタン	おそらく Type 1 (数 %)	Glosan et al., 2009
抱水クロラール	おそらく Type 1 (10%)	Kawamoto and Makihata, 2004
ハロアルデヒド	情報は限定的	
ハロケトン	Type 2 (10%)	Krasner et al., 2006
ハロベンゾキノン	情報は限定的	

表2 トリハロメタンやハロ酢酸による未規制副生成物の予測可能性に関するまとめ

未規制副生成物	関係性	関係性のある基準項目
モノブromo酢酸	あり	総トリハロメタン, クロロホルム, ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸
ジブromo酢酸	あり	総トリハロメタン, クロロホルム, ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸
ブromoクロロ酢酸	あり	総トリハロメタン, クロロホルム, ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸
ブromoジクロロ酢酸	あり	総トリハロメタン, クロロホルム, ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸
ジブromoクロロ酢酸	あり	総トリハロメタン
抱水クロラール	あり	総トリハロメタン, クロロホルム, ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸
ジクロロアセトアミド	あり	総トリハロメタン, クロロホルム
ブromoクロロアセトアミド	あり	総トリハロメタン
トリクロロニトロメタン	なし	
クロロアセトニトリル	なし	
ブromoアセトニトリル	なし	
ジクロロアセトニトリル	あり	総トリハロメタン, クロロホルム, ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸
ブromoクロロアセトニトリル	あり	総トリハロメタン, クロロホルム, ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸
トリクロロアセトニトリル	あり	ジクロロ酢酸
ジブromoアセトニトリル	あり	総トリハロメタン, ジクロロ酢酸
塩化シアン	あり	ジクロロ酢酸
アセトアルデヒド	あり	ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸

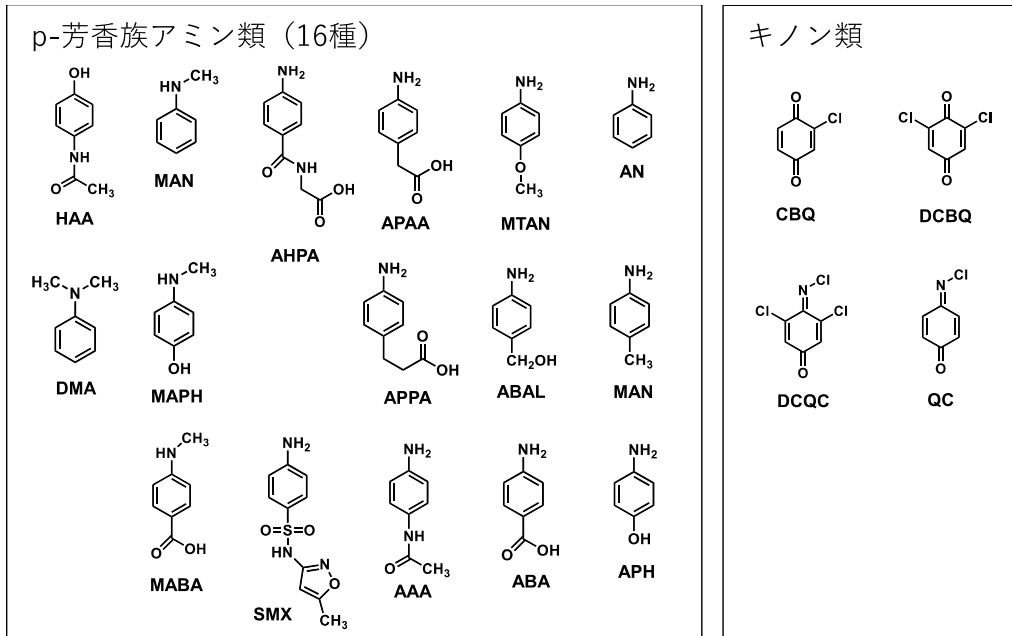


図1 ハロベンズキノン類に関する研究の対象物質

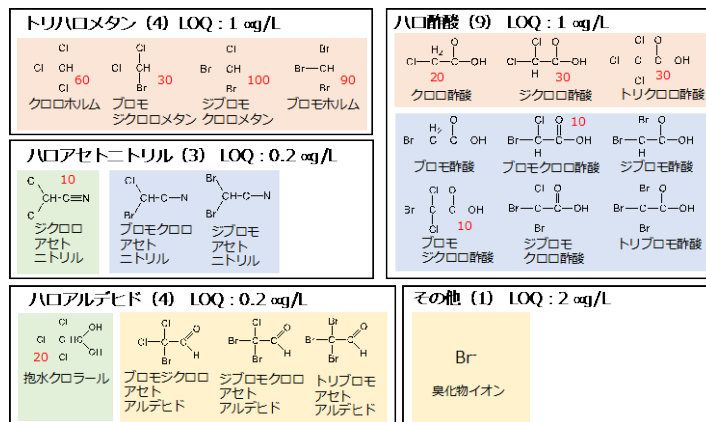


図2 網羅的全国調査の対象物質

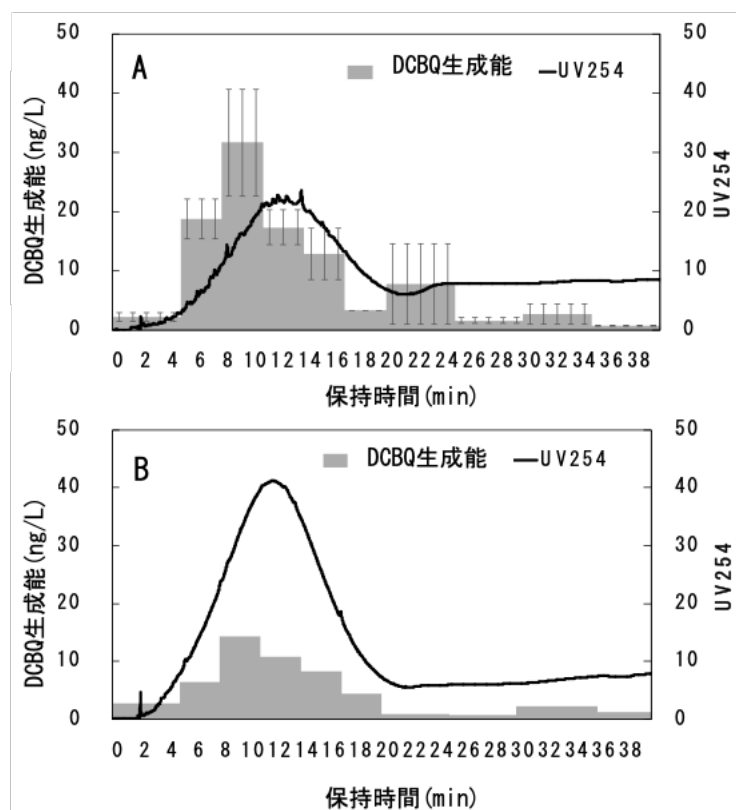


図 3 NOM 試料の  $UV_{254}$  クロマトグラムと各画分の塩素処理後の DCBQ 生成能 (A: PLFA、B: SRFA)

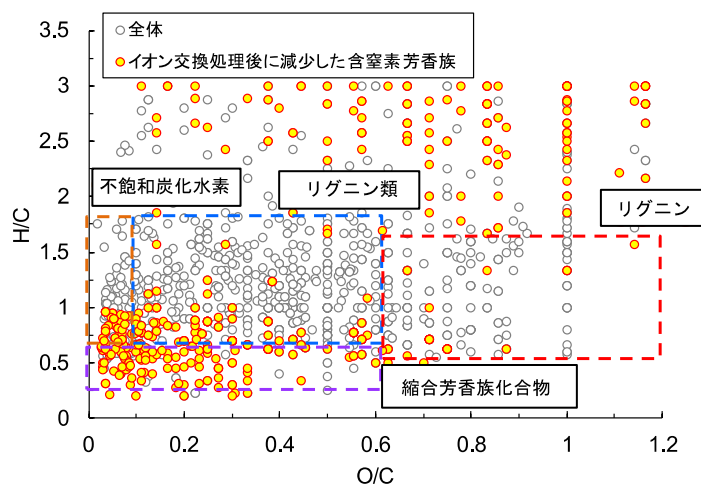


図 4 陽イオン交換カートリッジ通水前後の PLFA の van Krevelen diagram [リグニン ( $O/C=0.1\sim0.6$ 、 $H/C=0.6\sim1.7$ 、 $Almod < 0.67$ )、タンニン ( $O/C=0.6\sim1.2$ 、 $H/C=0.5\sim1.5$ 、 $Almod < 0.67$ )、不飽和炭化水素 ( $O/C=0\sim0.1$ 、 $H/C=0.7\sim1.5$ )、縮合芳香族化合物 (Patriarca ら, 2019)]

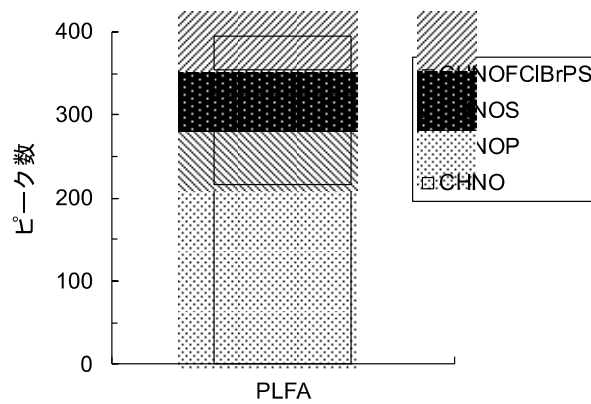


図5 PLFA 試料を陽イオン交換カートリッジ通水後に減少したピークのうち、含窒素芳香族の推定組成式の分布

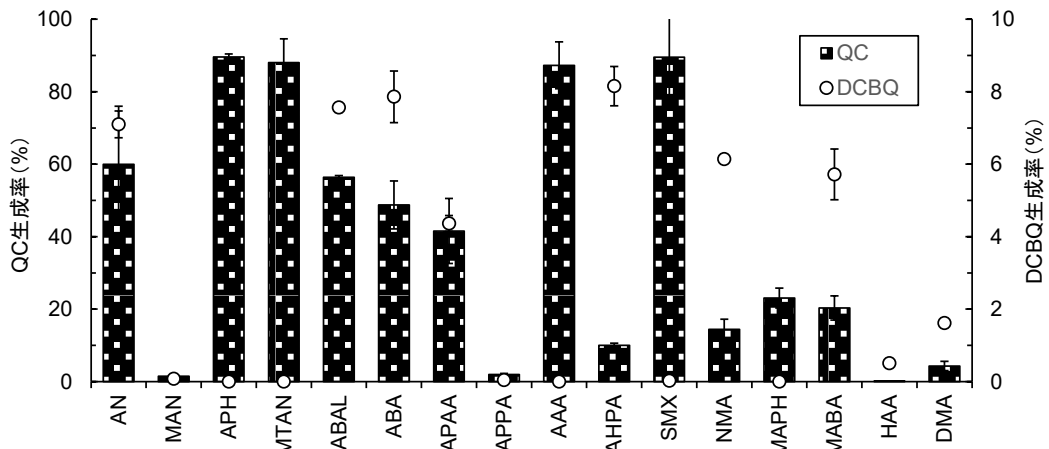


図6 p-芳香族アミン類の塩素処理による DCBQ、QC の生成率

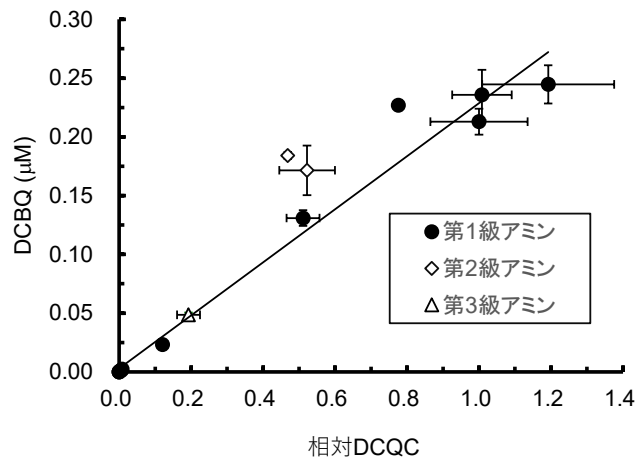


図7 DCQC 生成と DCBQ 生成との関係



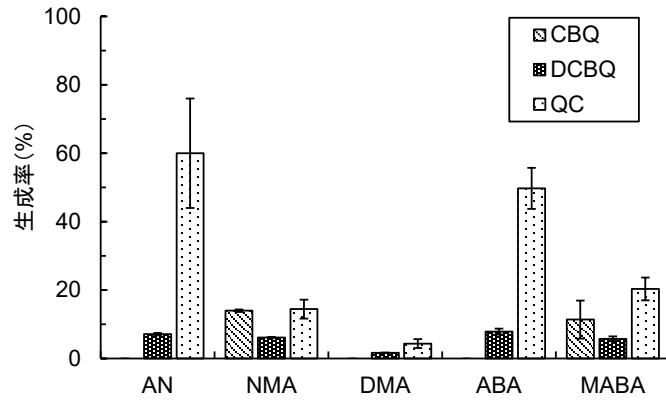


図8 第1~3級アミンのDCBQ、CBQ、QC生成率の比較

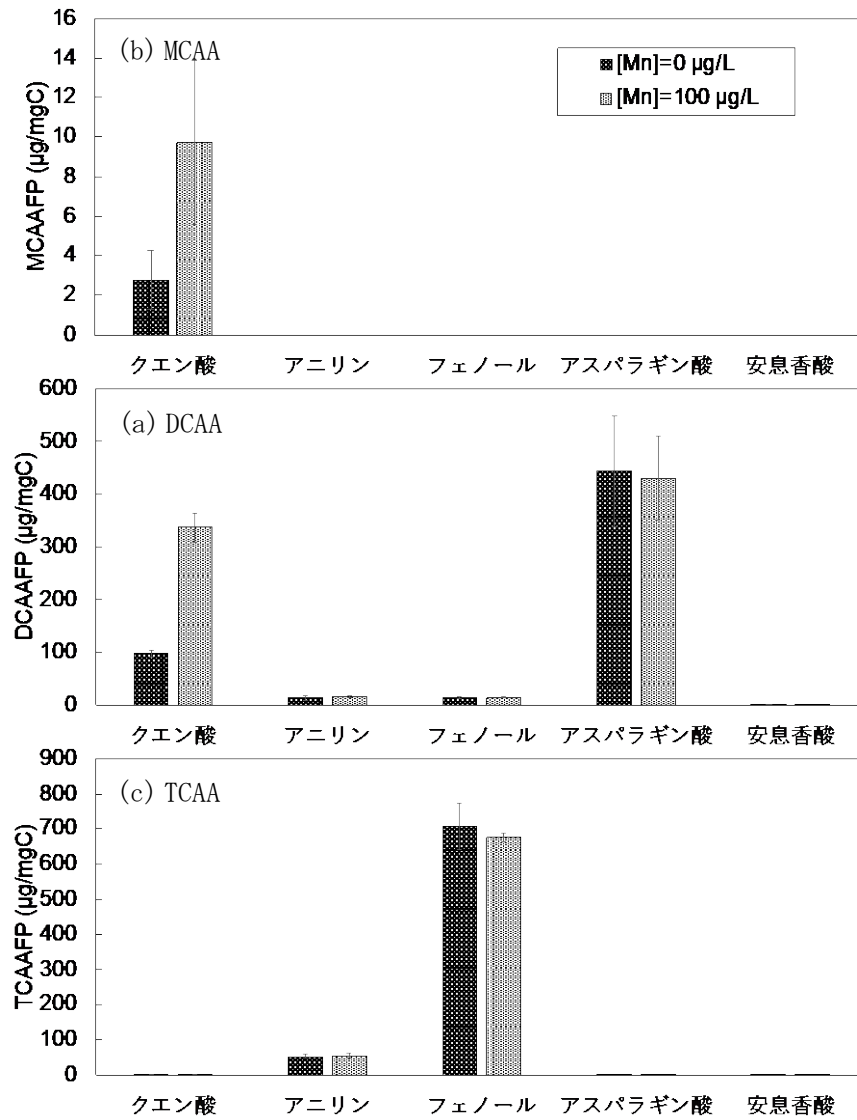


図9 共存マンガンイオンによる各物質のHAAFPの変化

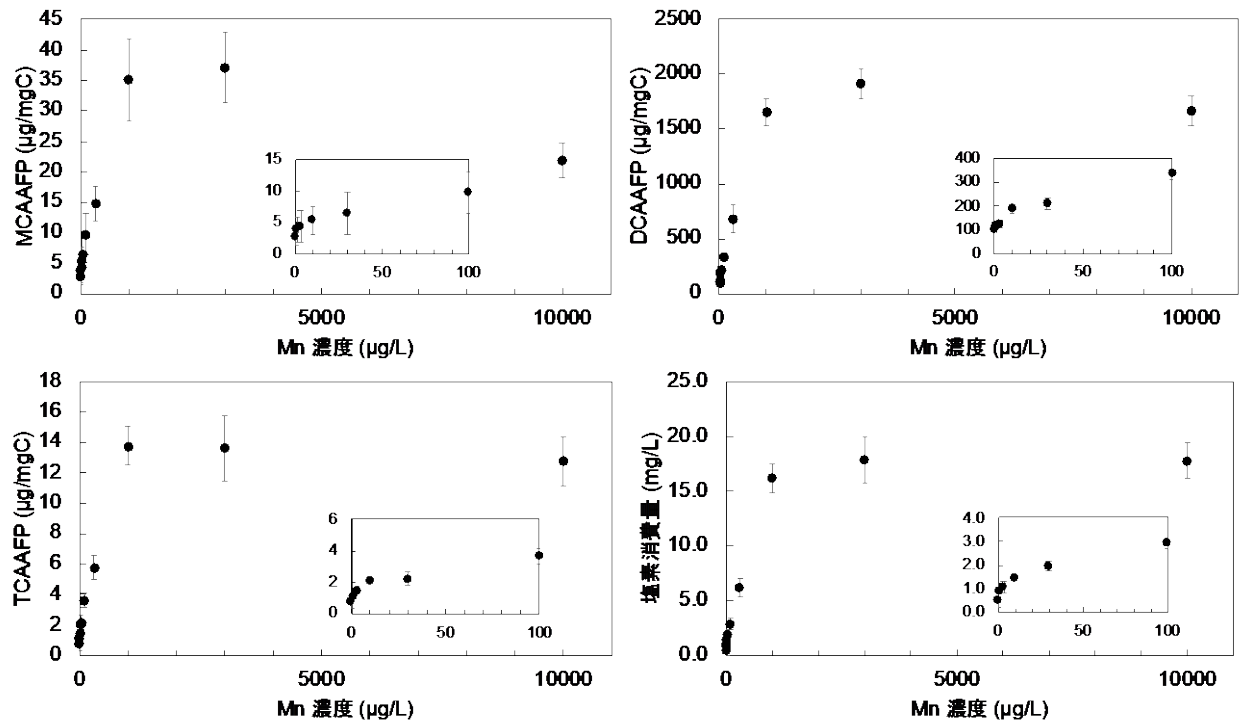


図 10 マンガンイオン濃度を変化させたときにおけるクエン酸の HAAFP と塩素消費量

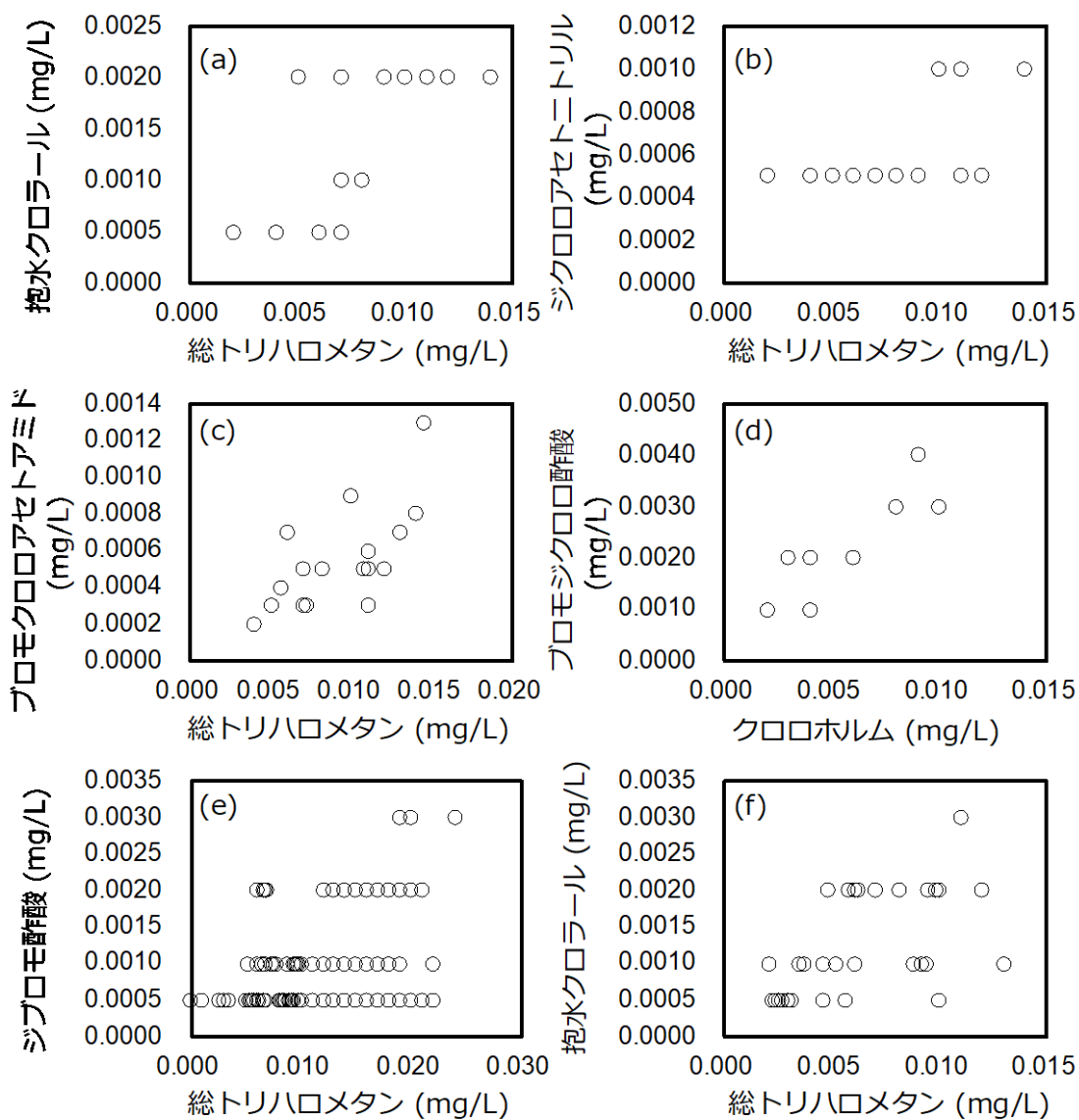


図 11 確認された関係性の例 ((a), (b)C 事業体-1, (c)D 事業体-2, (d)F 事業体, (e) H 事業体-1, (f) I 事業体)

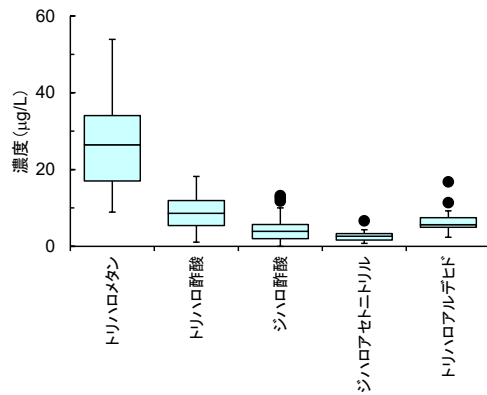


図 12 各消毒副生成物グループの合計濃度の分布（2021年10月）

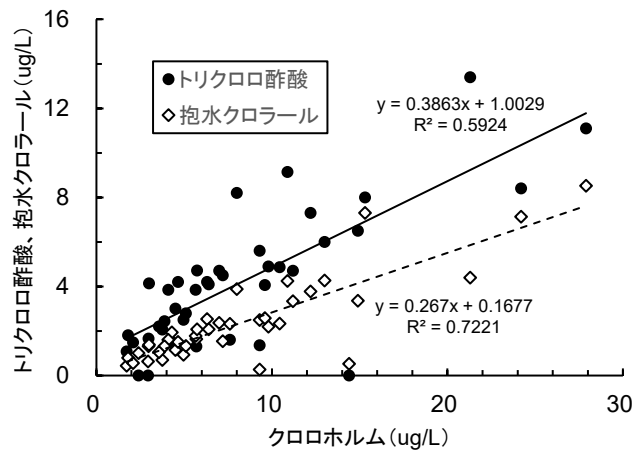


図 13 クロロホルムとトリクロロ酢酸、抱水クロラール濃度の関連性

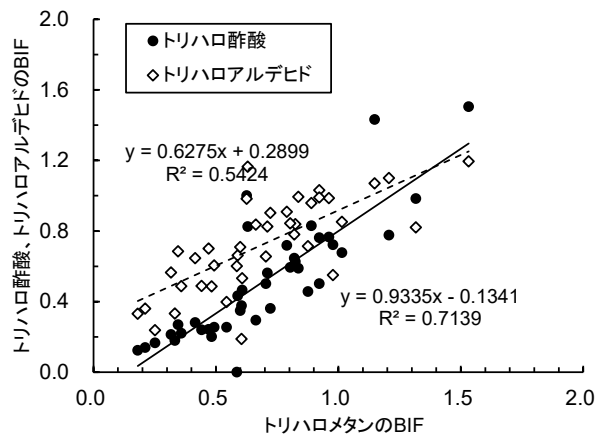


図 14 トリハロメタンのBIFとトリハロ酢酸、トリハロアルデヒドのBIFの関係

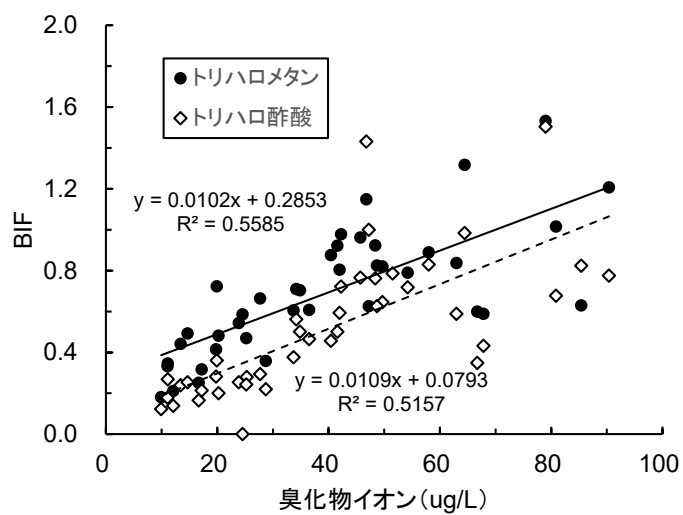


図 15 原水の臭化物イオンとトリハロメタン, トリハロ酢酸の BIF の関係

