

## 令和2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
	今井美江	東京都水道局
	柴 雅彦	茨城県企業局
	渡邊みどり	北千葉広域水道企業団
	眞鍋 晋	川崎市上下水道局
	船岡英彰	京都市上下水道局
	今中壮一	大阪市水道局
	竹田泰治	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

#### 研究要旨

ハロアセトアミド (HAcAms) は、実際の送水過程では、夏季の水温が高く経過時間が長い地点で生成量が増す可能性を示した。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。浄水処理対応困難物質について、1,3,5-トリヒドロキシベンゼンは、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ること等、いくつかの物質の処理性について整理した。塩素酸について、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、塩素酸の観点から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ことを指摘した。臭気を呈する副生成物について、3,5-ジメチルピラゾール(DMP)のオゾン処理により生成した Bromo-DMP は GAC 処理 (新炭及び経年炭) で除去されることを示した。また、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。パラベン類に関連して、パラベン類とその 1 塩素化物、2 塩素化物の定量方法を確立した。多摩川での実態調査を実施した。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、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。1 塩素化物、2 塩素化物は全地点で不検出であった。トリハロメタンやハロ酢酸について、有機物指標 3 項目とトリハロメタン生成能の相関関係はオゾン処理、BAC 処理と処理工程が進むにつれ弱くなる傾向にあった。THM 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。送配水中のジクロロ酢酸が減少する現象を確認した。マンガニオンはクエン酸と塩素の反応を促進させるだけでなく、反応に直接的に関与し、反応機構そのものを大きく変えるものであることを指摘した。最後にいくつかの未規制副生成物については、現行の基準項目がマーカーとして使える可能性を示した。

#### 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・特性、分析技術、低減策について調査を行った。あわせて、現行の基準項目が未規制の消毒副生成物のマーカーとして利用でき

るか検討を行った。

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. 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、浄水処理工程水の実態調査を行った。

さらに、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生成特性

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。

## 2. ハロベンゾキノン

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。

## 3. 浄水処理対応困難物質に関する調査

浄水処理対応困難物質について、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。

## 4. 塩素酸

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、0.2mg/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。  
※WHOはこのTDI見直しによるガイドライン値の変更は行っていない。

## 5. 臭気を発する副生成物

### 5.1 3,5-ジメチルピラゾール(DMP)由来の生成物

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。

### 5.2 珪藻類オーラコセイラを塩素処理した際に生じる異臭

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。

## 6. 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させることにより、塩素化物を生じるとされる。塩素化パラベン類における生態毒性の知見が少ないが、急性毒性がパラベンより高まるという報告もある。これらの標準品は市販されておらず、浄水処理や環境中での実態調査事例は少ない。しかし、下水処

理場など、人工由来の排出源などがある河川水等では、パラベン類による汚染よりも塩素化パラベンによる汚染の可能性がある。そこで、多摩川流域における実態調査を実施した。

## 7. トリハロメタン・ハロ酢酸

### 7.1 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。

### 7.2 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。

### 7.3 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。

### 7.4 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

マンガンイオンとクエン酸の関係に着目し、クエン酸のハロ酢酸生成能(HAAFP)と塩素消費量の経時変化を観察した。次に、夏季の環境水と藻類増殖時の環境水を採取し、それぞれのHAAFPにマンガンイオンが与える影響を評価した。

## 8. 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%以下という緩い関係(図1右側)も有用であると判断して解析を行った。

## 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

ハロアセトアミド(HAcAms)のうち、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romokloro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)を対象とした。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1 mg/Lとし, 20 °C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 °C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。

## 1.2 ハロアセトアミドの生成特性

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 °C)で一定時間(24~168 h)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, 1 mg/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)。

## 2. ハロベンゾキノ

図2に対象物質を示す。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, 測定したキノン類[DCBQ, 2-クロロ-1,4-ベンゾキノ( CBQ)], p-キノンイミド類[p-キノン-4-クロロキノンイミド(QC), 3,5-ジクロロ-4-クロロキノンイミド(DCQC)]も図2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りん酸緩衝液), 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-キノンイミド類は, LC-MS/MS (TQD; Waters)で測定した。

## 3. 浄水処理対応困難物質に関する調査

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-トリヒドロキシベンゼン(1,3,5-THB)とジクロロ酢酸を生成するアセトンジカルボン酸(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およびアセチルアセトン(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。

#### 4. 塩素酸

東京都水道局は約 80 の浄水場（所）を管理しており、数十 m<sup>3</sup>/日から 170 万 m<sup>3</sup>/日まで様々な施設能力を有する浄水場（所）が存在する。施設能力の大きい浄水場（7 万～170 万 m<sup>3</sup>/日）は 10 箇所存在しており、主に 23 区に送・配水されている。また、施設能力が小さい浄水所は主に多摩地区に存在しており、管理の難しい山間部に設置されている箇所もある。本調査では、これらの浄水施設の規模に注目し、塩素酸の生成実態について取りまとめた。

#### 5. 臭気を発する副生成物

##### 5.1 3,5-ジメチルピラゾール(DMP)由来の生成物

臭気閾値調査として、Chloro-DMP 標準原液及び Bromo-DMP 標準原液を 10 mg/L となるよう精製水で希釈したものを標準液とし、100 mL メスフラスコに段階的な濃度となるようそれぞれ個別に標準液を添加し、精製水で定容したものを 300 mL 三角フラスコに移し、5 人のパネラーで臭の有無を確認し Chloro-DMP, Bromo-DMP の臭気閾値を調査した。

また、上記の Bromo-DMP 標準液を、50 µg/L となるよう精製水で希釈したものをを用いて、100 mL メスフラスコに段階的な濃度となるよう水道水（遊離塩素濃度：0.46 mg/L）で定容し攪拌、20 分静置後に 300 mL 三角フラスコに移し、臭の有無を 10 人のパネラーで確認し Bromo-DMP 塩素反応物の臭気閾値を調査した。

オゾン処理による Bromo-DMP の生成調査のために、オゾン発生装置（WAT-08, ラウンドサイエンス製）を用いてバッチ式のオゾン処理実験を行った。砂ろ過処理水（臭化物イオン濃度：34 µg/L）5 L に DMP を 100 µg/L となるよう添加し、オゾンガスを毎分約 0.2 mg/L で通気させ、オゾン接触時間毎に一定量採水、直ちに曝気し、残留オゾン除去したものを試料水とした。また、Bromo-DMP 生成と臭化物イオンとの関係を確認するため、臭化物イオンを追加（+50 µg/L, +100 µg/L）した試料水についても上記と同じ条件で実験を行った。

Bromo-DMP の砂ろ過での処理性を調べるために、Bromo-DMP 標準原液を 100 µg/L となるよう砂ろ過処理水（水温：28.5 °C）を用いて調製した。また、ろ過速度による処理性の差異を検証するため 50, 100, 150 m/d となるよう流量調整し、一定時間通水したものを採水し、試料水とした。

活性炭での処理性を調べるために、大阪市柴島浄水場で 2 年 8 ヶ月及び 5 年使用後の GAC（石炭系、水蒸気賦活のもの）を実験に使用した。Bromo-DMP 標準原液を 100 µg/L となるよう砂ろ過処理水（水温：28.5 °C）を用いて調製した。ま

た、空間速度（以下、SV）による処理性の差異を検証するため SV4, 7, 10/h となるよう流量調整し、一定時間通水したものを採水し、試料水とした。また、活性炭の物理吸着能のみの検証を行うため、上記の条件で新炭での調査も行った。

塩素処理の影響を調べるために Bromo-DMP 標準原液を 1 mg/L となるよう精製水で希釈したものを標準液とし、100 mL メスフラスコに 10 µg/L となるよう標準液を添加、遊離塩素濃度が段階的な濃度となるよう塩素水も添加して精製水で定容、攪拌後 20 分静置したものを試料水とし、Bromo-DMP 及び Bromo-DMP 塩素反応物の挙動及び臭気の確認を行った。

##### 5.2 珪藻類オーラコセイラを塩素処理した際に生じる異臭

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。

#### 6. 塩素化パラベン類に関する調査

パラベン類 6 種の塩素化物は、標準品が市販されていないため、塩素と反応させたものを暫定標準液として代用した。各 1 mg/L の 6 種混合溶液に次亜塩素酸ナトリウム（以下、塩素）1000 mg/L を添加すると、パラベン類（無塩素化物）はすぐに消失した。1 塩素化物は瞬時に生成するが、2 時間後には消失、2 塩素化物最大値となり、その後は徐々に減少していくことがわかった。そのため、塩素接触後 2 時間後に残留塩素を除去したものを 2 塩素化物の標準原液 1 mg/L とした。1 塩素化物は、塩素接触後、0.5 hr, 0.75 hr, 1.0 hr に残留塩素を除去したものを標準列として使用した。1 塩素化物の濃度の算出方法としては、各塩素接触時間における 2 塩素化物濃度を定量し、無塩素化物濃度（1 mg/L）から差し引くことにより、1 塩素化物濃度を算出し、これを標準列とした。サンプルの前処理は固相抽出法とし、LC-MS で同定・定量を行った。下水処理場からの排出の影響を調査するため、多摩川において、下水処理場のない上流部より河川水とあわせ、実態調査

を行った。

## 7. トリハロメタン・ハロ酢酸

### 7.1 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。

### 7.2 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し、THMFP の予測の可能性について検討を行った。

### 7.3 奈良県における消毒副生成物の実態調査

浄水、受水地点、給水末端でのトリハロメタンやハロ酢酸のプロファイルを比較した。また、ラフィド藻の発生状況と消毒副生成物生成能の関係について、トリクロロ酢酸/ジクロロ酢酸比による評価を行った。

### 7.4 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

まずマンガンイオン ( $Mn^{2+}$ ) の有無によるクエン酸の HAAFP と塩素消費量の経時変化を調べた。HAAFP 試験の条件は、サンプル量は 10 mL、クエン酸濃度は 3 mg C/L、塩素添加量はその 10 倍である 30 mg/L、マンガン添加量は 0, 100  $\mu$ g/L、反応時間は 5, 10, 24, 48, 72, 96, 120 時間、pH は 7 (5 mM リン酸緩衝液)、温度は 20 °C とし、暗所で静置した。反応後に試料の一部を取り出し、DPD 法により消費塩素量の測定を行ったのちに、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 で行った。マンガンイオンを加えた試料のみ、口径 0.2  $\mu$ m の親水性 PTFE メンブレンフィルターを用いて濾過をしたのちに HAA 濃度の測定を行った。

次に、環境水についてマンガンの影響を調べた。夏季に採水した環境水 (琵琶湖、桂川、淀川、2020/8/7) と藻類増殖時に採取した環境水 (蹴上、唐崎、2020/9/7) にマンガンイオンを濃度が 100, 1000  $\mu$ g/L になるように添加し、HAAFP 試験を行った。HAAFP 試験は、反応時間を 24 時間に固定した以外、上記のクエン酸のものと同様であった。

## 8. 基準項目の未規制項目としての妥当性

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)、ハロベンズキノ

(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マ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。

## 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

原水ではわずかに DcAcAm が検出され、沈殿処理水は、殺藻用の塩素注入により DcAcAm, BCAcAm, DBAcAm 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、DBAcAm, BCAcAm, DCaAcAm 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  $\mu$ g/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、DBAcAm, BCAcAm, DCaAcAm 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、DBAcAm, BCAcAm, DCaAcAm 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実態調査

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  $KMnO_4$  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  $\mu$ g/L 程度) もの、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 BCaAcAm, DBAcAm 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 DCaAcAm 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  $\mu$ g/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℃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。

## 2. ハロベンゾキノン

図3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<sub>2</sub>OH、-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<sub>3</sub>、-NH-C(O)-CH<sub>3</sub>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4)。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5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。

## 3. 浄水処理対応困難物質に関する調査

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。

## 4. 塩素酸

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場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。

## 5. 臭気を発する副生成物

5.1 3,5-ジメチルピラゾール(DMP)由来の生成物  
Chloro-DMP 及び Bromo-DMP の臭気閾値調査をした結果、Chloro-DMP は 40 $\mu\text{g/L}$ 、Bromo-DMP は 10  $\mu\text{g/L}$  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  $\mu\text{g/L}$  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。

## 5.2 珪藻類オーラコセイラを塩素処理した際に生じる異臭

A. *granulata* var. *angustissima* 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。

## 6. 塩素化パラベン類に関する調査

全調査地点で 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。

## 7. トリハロメタン・ハロ酢酸

### 7.1 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。

### 7.2 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。なお、1系と2系を比較した場合、1系の予測精度が低いが、その理由については、1Rは水源である久志浄水場において1次処理された水であり、その処理状況により原水内のTHMFPが異なるためと考える。

### 7.3 奈良県における消毒副生成物の実態調査

今年度も消毒副生成物定期検査において、残留塩素低下時におけるジクロロ酢酸の低下が確認されたため、桜井浄水場浄水の経時変化を調査した。その結果、クロロホルム及びトリクロロ酢酸は残留塩素の低下による影響は受けず増加傾向を示したが、ジクロロ酢酸は25℃において残留塩素が0.2~0.4 mg/Lに低下した場合に減少する事象を確認した。

今年度の水源定期検査において、ラフィド藻の大幅な増殖はほとんど確認されず最大でも10/11の取水塔表層で220細胞/mL、原水池で11/20に100細胞/mLであった。また、この時期の桜井浄水場原水の生成能比を確認したところ、生成能比は通常時の2から3付近へと上昇が見られたが、3を大きく越えなかったため、ラフィド藻の影響は軽微であると判断した。

### 7.4 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6にクエン酸HAAFPの5日間の経時変化について示した。マンガンイオンの添加時は、反応時間が増えるにつれ、MCAA, DCAA, TCAA, 塩素消費量の全ての項目で増加が見られた。5日間の反応時間ではHAAFPと塩素消費量において収束ことはなく、反応時間をさらに増やせば、HAAFPと塩素消費量ともにさらに増加することが考えられた。また、ほぼ全ての反応時間でマンガンイオンを添加しなかった時に比べ、3倍以上のHAAFPおよび塩素消費量が確認できた。一方で、マンガンイオンを添加しなかったサンプルは96時間までHAAFP及び塩素消費量の増加が見られたが、その後は減少に転じた。

これらの結果から、マンガンイオンはクエン酸がHAAに変換される反応を加速させるだけでなく、クエン酸からHAAへの変換率を増大させることが示された。これは、マンガンイオンによりクエン酸と塩素の反応機構が大きく変化したことを意味する。

環境水のDCAAFPおよびTCAAFPはマンガンイオンにより促進されることはなかった。一方で、夏季の淀川で採取した環境水のTCAAFPはマンガンイオンの添加により有意に減少した( $p < 0.05$ )。有意な差ではなかったが、他の環境水においても同様の傾向が見られた。考えられる理由としては、マンガンイオンと塩素との反応に

より生成した二酸化マンガが、HAAsを吸着したことやHAAs生成の抑制をしたこと、また、マンガンイオンそのものが塩素を消費しHAAs生成に利用される塩素量が減少したなどが挙げられる。

### 8. 基準項目の未規制項目としての妥当性

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、ハロベンズ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、つまり少なくとも図1のType2の関係にあり、マーカーとして利用可能であると考えられた。

### 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℃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。
- 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。
- 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。
- 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。

- 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。
- パラベン類とその1塩素化物、2塩素化物の定量方法を確立した。多摩川での実態調査を実施した。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。1塩素化物、2塩素化物は全地点で不検出であった。
- 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。
- THM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。
- 送配水中のジクロロ酢酸が減少する現象を確認した。
- マンガンイオンはクエン酸と塩素の反応を促進させるだけでなく、反応に直接的に関与し、反応機構そのものを大きく変えるものであることが示唆された。
- いくつかの未規制副生成物については、現行の基準項目がマーカーとして使える可能性を示した。

#### F. 参考文献

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.

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.

#### 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*. (受理)

##### 2. 学会発表

1) 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 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

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	情報は限定的	

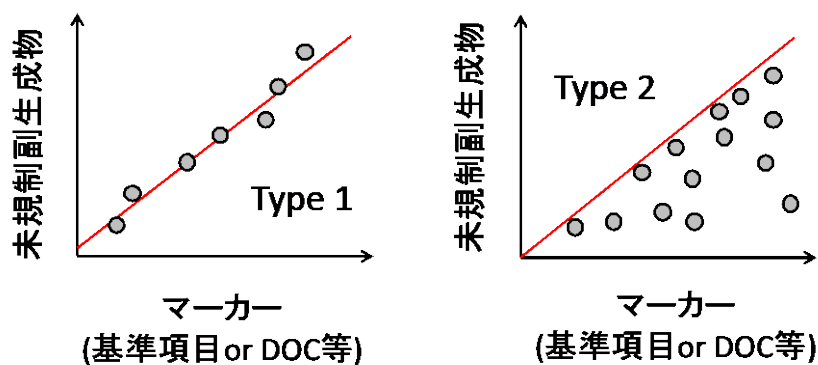


図1 未規制副生成物の管理に利用可能な関係性の区分

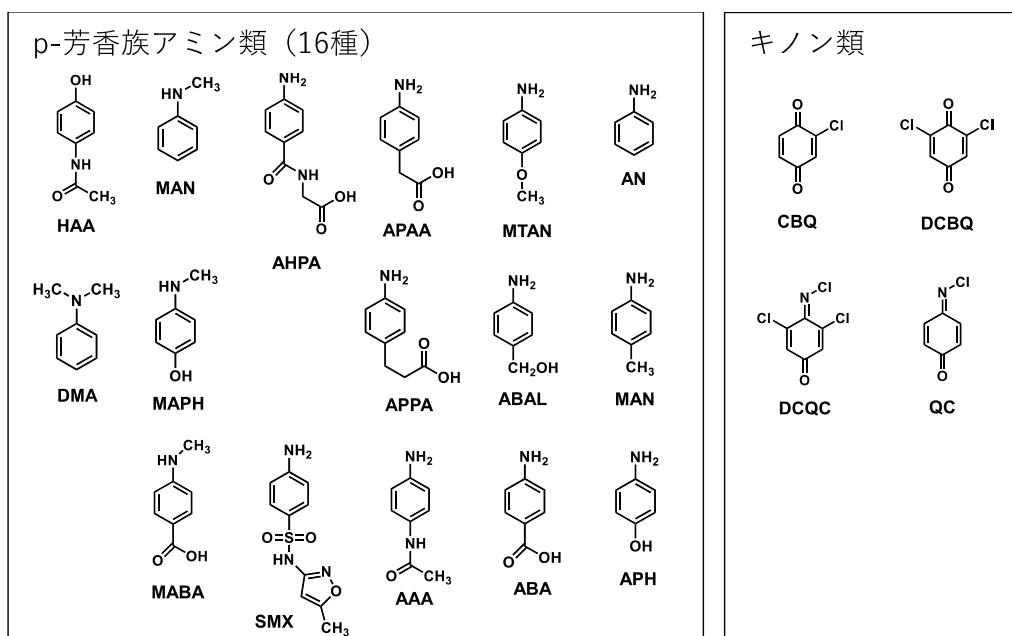


図2 対象物質

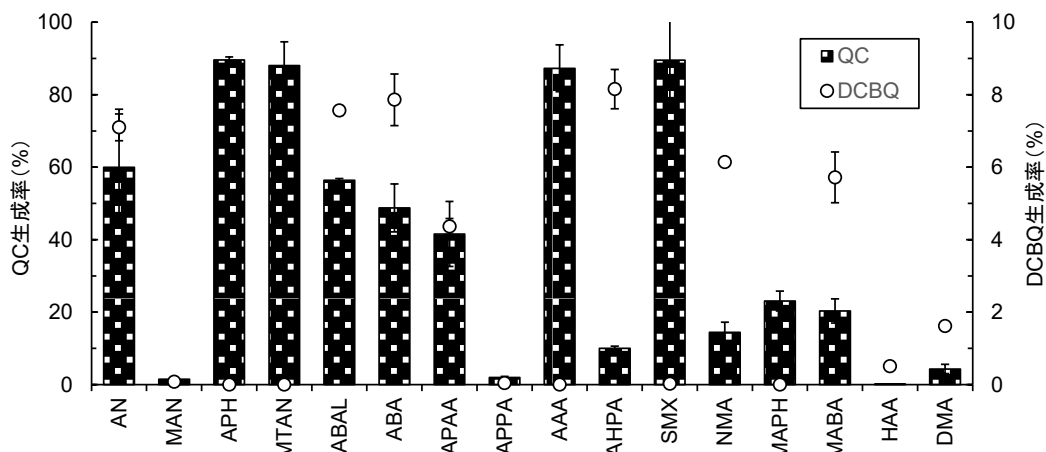


図3 p-芳香族アミン類の塩素処理によるDCBQ、QCの生成率

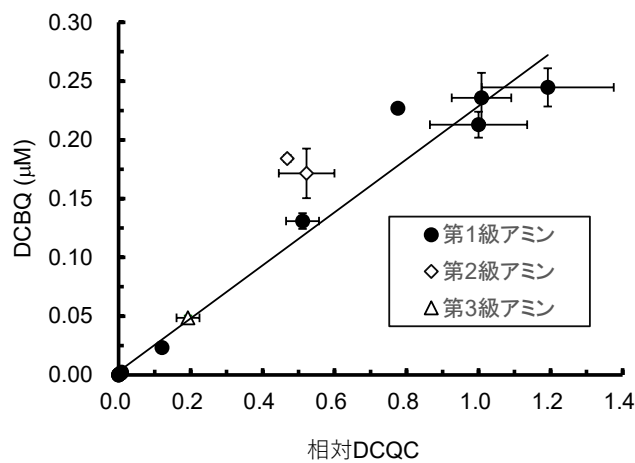


図4 DCQC生成とDCBQ生成との関係

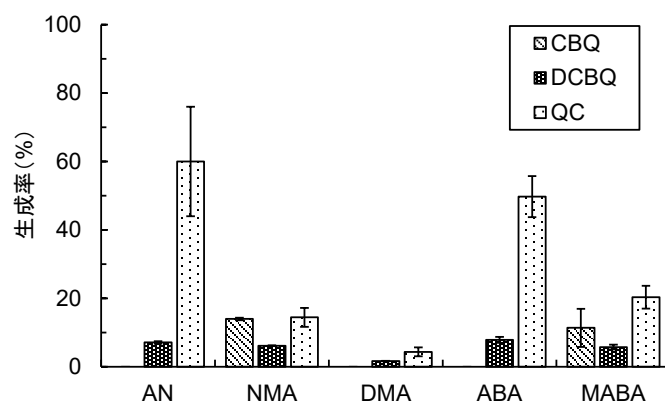


図5 第1~3級アミンのDCBQ、CBQ、QC生成率の比較

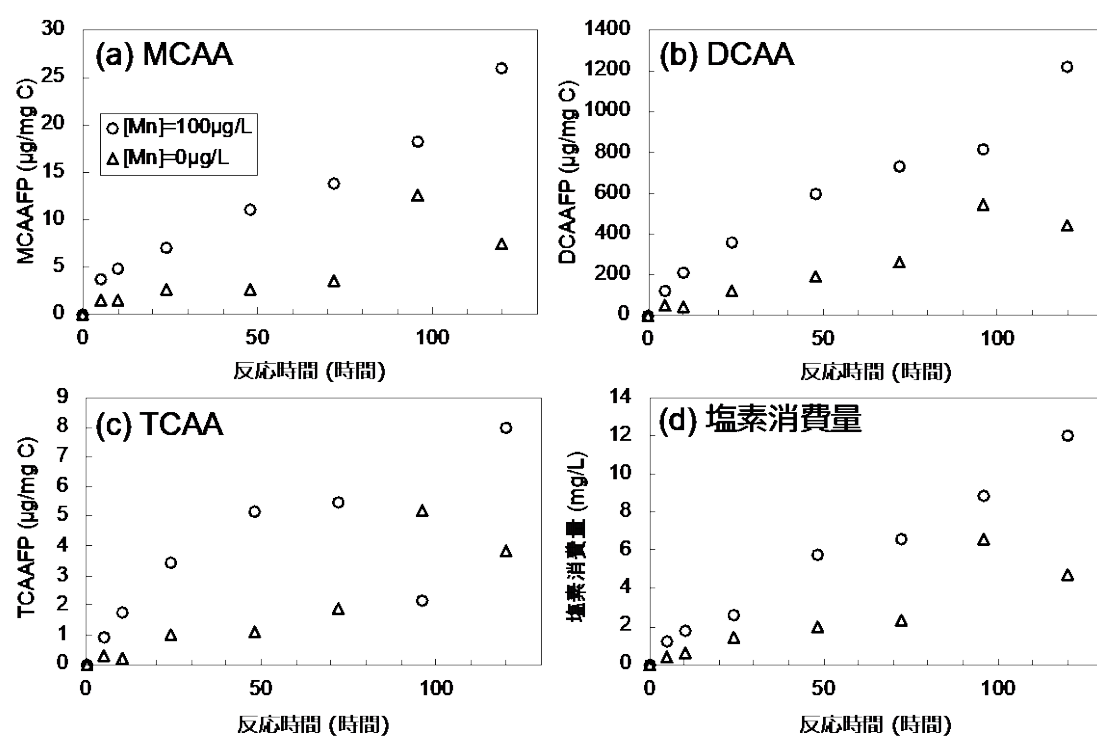


図7 クエン酸のHAAFPと塩素消費量の経時変化