

## 研究成果の刊行に関する一覧表

## 書籍

著者氏名	論文タイトル名	書籍全体の編集者名	書籍名	出版社名	出版地	出版年	ページ
伊藤禎彦, 越後信哉			水の消毒副生成物	技報堂出版		2008	1-325
Echigo, S., Itoh, S., and Ando, R.	Contribution of organic bromines to the genotoxicity of chlorinated water	Kranifil, T., Krasner, S. W., Westerhoff, P. and Xie, Y.	Disinfection By-Products in Drinking Water: Occurrence, Formation, Health Effects, and Control	American Chemical Society	Washington, DC	2008	65-79

## 雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
小坂浩司, 伊藤雅喜, 中澤祐貴, 森一晃, 国包章一	水道におけるポリ塩化ナフタレン及び塩素化多環芳香族炭化水素類の実態調査	水道協会雑誌	77(8)	2-12	2008
長峯知徳, 伊藤雅喜, 三輪信一, 小松良光	ナノろ過ファウリング進行過程における膜面付着物質の推移	第59回全国水道研究発表会		204-205	2008
宮ノ下友明, 伊藤雅喜, 惣名史一, 藤原正弘	水質に応じた最適浄水システムの構築手法	第59回全国水道研究発表会		244-245	2008
小林琢也, 松井佳彦, 大野浩一, 伊藤雅喜, 植木誠, 吉沢健一, 三木一弥, 青井健太郎, 岡崎素弘, 森川則三	ナノろ過膜による浄水処理についての研究(Ⅱ) - 多段型NF装置の連続運転経過 -	第59回全国水道研究発表会		206-207	2008
田中宏樹, 松井佳彦, 大野浩一, 伊藤雅喜, 植木誠, 吉沢健一, 小林琢也, 三木一弥, 青井健太郎, 岡崎素弘	ナノろ過膜による浄水処理についての研究(Ⅲ) - 高度浄水処理/通常処理との水質比較 -	第59回全国水道研究発表会		208-209	2008
林田武志, 伊藤雅喜, 門田卓三, 齊藤孝志, 菊池良和	減圧式逆流防止器における弁差圧と流量の関係を利用した異常検知手法の開発に関する研究	第59回全国水道研究発表会		428-429	2008
鈴木俊也, 宇佐美美穂子, 保坂三継, 西村哲治, 矢口久美子	環境水中の有機フッ素化合物の分析法	第17回環境科学討論会			2008

鈴木俊也, 宇佐美美穂子, 西村哲治, 矢口久美子, 小縣昭夫	水環境中の有機フッ素化合物—多摩川水系における存在実態—	第45回全国衛生化学技術協議会年会			2008
Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Urasaki, T. and Ohno, K.	Comparison of behaviors of two surrogates for pathogenic waterborne viruses, bacteriophages Q $\beta$ and MS2, during the aluminum coagulation process	<i>Water Research</i>	43(3)	605-612	2009
Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Kobuke, M. and Ohno, K.	Comparison of removal performance of two surrogates for pathogenic waterborne viruses, bacteriophage Q $\beta$ and MS2, in a coagulation–ceramic microfiltration system	<i>Journal of Membrane Science</i>	59(2)	195-201	2009
Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y. and Ohno, K.	Effects of reversible and irreversible membrane fouling on virus removal by a coagulation-microfiltration system	<i>Journal of Water Supply: Research and Technology–AQUA</i>	57(7)	501-506	2008
Kuroki, T., Izumiyama, S., Yagita, K., Une, Y., Hayashidani, H., Kuro-o, M., Mori, A., Moriguchi, H., Toriba, M., Ishibashi, T. and Endo, T.	Occurrence of <i>Cryptosporidium</i> sp. in snakes in Japan	<i>Parasitology Research</i>	103(4)	801-805	2008
高木正明, 鳥海宏, 遠藤卓郎, 山本徳栄, 黒木俊郎	プール水を介したクリプトスポリジウム症集団発生事例	感染症誌	82	14-19	2008
大芝淳, 白崎伸隆, 浦崎稔史, 松下拓, 松井佳彦, 大野浩一	浄水処理におけるノロウイルスの処理性評価	第60回全国水道研究発表会			2009
白崎伸隆, 浦崎稔史, 小泓誠, 松下拓, 松井佳彦, 大野浩一	ノロウイルス外套タンパク(NV-VLPs)を用いたノロウイルスの浄水処理性評価	第45回環境工学研究フォーラム		151-153	2008
浦崎稔史, 白崎伸隆, 小泓誠, 松下拓, 松井佳彦, 大野浩一	浄水処理過程におけるバクテリオファージの処理性比較	第16回衛生工学シンポジウム			
浦崎稔史, 白崎伸隆, 小泓誠, 松下拓, 松井佳彦, 大野浩一	浄水処理におけるバクテリオファージの処理性の違い	第59回全国水道研究発表会			
Shirasaki, N., Matsushita, T., Matsui, Y., Kobuke, M., Urasaki, T. and Ohno, K.	Coagulation–ceramic microfiltration hybrid system effectively removes virus that is difficult to remove in conventional coagulation–sedimentation–sand filtration process	Proceedings of ICOM2008			2008

Shirasaki, N., Kobuke, M., Urasaki, T., Matsushita, T., Matsui, Y., and Ohno, K.	Difference in behaviors of two indicator bacteriophages for waterborne pathogenic viruses during drinking water treatment process, and their effective removals by using coagulation-ceramic microfiltration hybrid system	Proceedings of IWA Regional Conference—Membrane Technologies in Water and Waste Water Treatment			2008
猪又明子, 保坂三継, 泉山信司, 百田隆祥, 大谷喜一郎, 遠藤卓郎	環境水中の原虫類検出を目的としたLAMP法の検討	第59回全国水道研究発表会			2008
泉山信司, 大内一敏, 遠藤卓郎	粉体ろ過によるクリプトスポリジウム濃縮保存法の開発	第59回全国水道研究発表会			2008
百田隆祥, 小島禎, 泉山信司, 遠藤卓郎	LAMP法 (Loop-mediated Isothermal Amplification) を用いたクリプトスポリジウムおよびジアルジアの高感度迅速検出	第43回日本水環境学会年会			2009
泉山信司, 遠藤卓郎	酸溶解性ケーキろ過によるクリプトスポリジウム濃縮法の開発	第8回環境技術学会研究発表大会			2008
浅見真理, 小坂浩司, 吉田伸江, 松岡雪子, 国包章一	水環境, 水道水及び次亜塩素酸ナトリウム溶液における塩素酸と過塩素酸の存在状況と相互関係	水道協会雑誌	77(4)	7-22	2008
Oya, M., Kosaka, K., Asami, M. and Kunikane, S.	Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) by ozonation of dyes and related compounds	<i>Chemosphere</i>	73	1724-1730	2008
Asami, M., Kosaka, K. and Kunikane, S.	Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used in water supply	<i>Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA</i>	58(2)	107-115	2009
伊藤禎彦, 権大維, 武藤輝生, 岡下亮介, 越後信哉, 大河内由美子	複数経路の曝露を考慮したハロ酢酸の曝露量評価	環境工学研究論文集	45	553-561	2008
浅見真理	水道水源および消毒剤中のハロゲン酸の存在状況と動向	水環境学会誌	31(9)	508-513	2008
伊藤禎彦	消毒副生成物に関する国内外の研究動向	水環境学会誌	31(9)	502-507	2008
小坂浩司, 大谷真巳, 浅見真理, 国包章一	高度浄水処理工程および下水処理工程におけるNDMAとオゾン処理によるNDMA生成能	オゾン協会第18回年次研究講演会		21	2008
大谷真巳, 小坂浩司, 浅見真理, 国包章一	染色関連物質のオゾン処理によるNDMAの生成	オゾン協会第18回年次研究講演会			2008

大谷真巳, 小坂浩司, 浅見真理, 国包章一	高度浄水処理工程, 河川および下水処理工程におけるNDMAとその生成能に関する調査	第59回全国水道研究発表会		542-543	2008
関川慎也, 浅見真理, 小坂浩司, 吉田伸江, 杉野秀治, 塚田貴文	水道水保存による塩素酸・過塩素酸の挙動と市販飲料における実態調査	第59回全国水道研究発表会		544-545	2008
浅見真理, 大谷真巳, 小坂浩司	LC/MS/MSを用いたニトロソジメチルアミン(NDMA)の分析方法と水源実態調査	第17回環境化学討論会		198-199	2008
今野裕介, 阪野正明, 垣花久好, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏	利根川流域及び国内水道原水におけるNDMAとその生成能	第43回日本水環境学会年会			2009
今野裕介, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏	オゾン処理によるNDMA前駆物質の同定-下水処理流入水からの退色防止剤検出-	第60回全国水道研究発表会			2009
伊藤禎彦, 権大維, 武藤輝生, 岡下亮介, 越後信哉, 大河内由美子	ハロ酢酸の食品経由の曝露量評価	第59回全国水道研究発表会講演集		538-539	2008
徐育子, 越後信哉, 伊藤禎彦, 古澤彰太	ハロ酢酸生成能からみた親水性溶存有機物の重要性	第59回全国水道研究発表会講演集		534-535	2008
谷田慎也, 越後信哉, 伊藤禎彦, 宮川幸雄	琵琶湖・淀川水系における消毒副生成物の前駆体としてのヨウ素の形態別分布	第59回全国水道研究発表会講演集		536-537	2008
Ohno, K., Minami, T., Matsui, Y. and Magara, Y.	Effects of chlorine on organophosphorus pesticides adsorbed on activated carbon: Desorption and oxon formation	<i>Water Research</i>	42(6-7)	1753-1759	2008
Tahara, M., Kubota, R., Nakazawa, H., Tokunaga, H. and Nishimura, T.	The behaviour and cholinesterase inhibitory activity of fenthion and its products by light and chlorination	<i>Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA</i>	57(3)	143-151	2008
Asami M, Oya M and Kosaka K	A Nationwide Survey of NDMA in Raw and Drinking Water in Japan	Science of the Total Environment	407	3540-3545	2009
田原麻衣子, 久保田領志, 中澤裕之, 徳永裕司, 西村哲治	塩素反応生成物を含めた有機リン系農薬のための水道水の安全性評価	用水と排水	50(6)	483-487	2008
Tani, K., Matsui, Y., Ohno, K. and Matsushita, T.	Sensitivity analysis of factors affecting pesticide concentration in river water by use of a diffuse pollution hydrological model	Proceedings of IWA DIPCON		312-313	2008
Kamata, M., Aizawa, T., Ikegai, T. and Magara, Y.	Estimation of pesticide runoff to evaluate the monitoring priority of pesticide on water quality management	Proceedings of IWA World Water Congress			2008

谷幸二, 土田佳幸, 成田健太郎, 大野浩 一, 松下拓, 松井佳 彦	モデルシミュレーションによ る除草剤プレチラクロールの 河川中濃度に関する感度解析	第59回全国水道 研究発表会		522-523	2008
相澤貴子, 鎌田素之, 池貝隆宏, 眞柄泰基	使用実態を反映した農薬監視 への試み	第59回全国水道 研究発表会		524-525	2008
田原麻衣子, 田中美 穂, 久保田領志, 中 澤裕之, 徳永祐司, 西村哲治	塩素反応試料における挙動解 析と生理作用への影響評価の 重要性	第59回全国水道 研究発表会		574-575	2008
西村哲治	水道水質管理におけるバイオ アッセイの適用—有機リン系 農薬のための水道水の安全性 評価手法—	第14回バイオア ッセイ研究会・ 日本環境毒性学 会合同研究発表 会		3-6	2008
香川(田中)聡子, 神野透人, 古川容子, 大河原晋, 安藤正典, 西村哲治, 埴岡伸光, 成松鎮雄	含フッ素芳香族ピレスロイド の加水分解に關与するヒト Carboxylesteraseに關する研究	フォーラム2008 ・衛生薬学・環 境トキシコロジ ー		258	2008
神野透人, 香川(田 中)聡子, 古川容子, 辻清美, 林留美子, 田中博子, 大河原晋, 安藤正典, 西村哲治	常温揮散性ピレスロイドの経 気道暴露評価に關する研究	フォーラム2008 ・衛生薬学・環 境トキシコロジ ー		259	2008
田原麻衣子, 久保田 領志, 中澤裕之, 西 村哲治	利根川水系(中川)における 河川水中コリンエステラーゼ 阻害物質の存在実態	第45回全国衛生 化学技術協議会 年会		141-142	2008
谷幸二, 土田佳幸, 成田健太郎, 松井佳 彦, 松下拓, 大野浩 一	河川中農薬濃度に影響を与え る因子の感度解析	第16回衛生工学 シンポジウム			2008
寺嶋勝彦	ニュージーランドにおける水 道水質の管理	水道協会雑誌			投稿中
山田俊郎, 金京柱, 崔宰熏, 福土謙介, 滝沢智, 国包章一	大韓民国における水道水質管 理制度	水道協会雑誌			投稿中
Ema, M., Fujii, S., Hirata-Koizumi, M., and Matsumoto, M.	Two-generation reproductive toxicity study of the flame retardant hexabromocyclododecane in rats.	<i>Reproductive Toxicology</i>	23	335-351	2008
Ema, M., Fukunishi, K., Hirose, A., Hirata- Koizumi, M., Matsumoto, M., and Kamata, E.	Repeated-dose and reproductive toxicity of the ultraviolet absorber 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'- hydroxyphenyl)-5- chlorobenzotriazole in rats.	<i>Drug and Chemical Toxicology</i>	31	399-412	2008
Ema, M., Fukunishi, K., Fujii, S., Matsumoto, M., Hirata-Koizumi, M., and Ihara, T.	Developmental toxicity of dibutyltin dichloride given on three consecutive days during organogenesis in cynomolgus monkeys.	<i>Drug and Chemical Toxicology</i>			in press

Harada, T., Kimura, E., Hirata-Koizumi, M., Hirose, A., Kamata, E., and Ema, M.	Reproductive and developmental toxicity screening study of 4-aminophenol in rats.	<i>Drug and Chemical Toxicology</i>	31	473-486	2008
Hirata-Koizumi, M., Matsuyama, T., Imai, T., Hirose, A., Kamata, E., and Ema, M.	Gender-related difference in the toxicity of ultraviolet absorber 2-(3',5'-di- <i>tert</i> -butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole in rats.	<i>Drug and Chemical Toxicology</i>	31	383-398	2008
Hirata-Koizumi, M., Matsuyama, T., Imai, T., Hirose, A., Kamata, E., and Ema, M.	Lack of gender-related difference in the toxicity of 2-(2'-hydroxy-3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenyl)benzotriazole in preweaning rats.	<i>Drug and Chemical Toxicology</i>	31	275-287	2008
Hirata-Koizumi, M., Matsuno, K., Kawabata, M., Yajima, K., Matsuyama, T., Hirose, A., Kamata, E., and Ema, M.	Gender-related difference in the toxicity of 2-(2'-hydroxy-3',5'-di- <i>tert</i> -butylphenyl)benzotriazole in rats: relationship to the plasma Concentration, in vitro hepatic metabolism and effects on hepatic metabolizing enzyme activity.	<i>Drug and Chemical Toxicology</i>			in press
Matsumoto, M., Hirose, A., and Ema, M.	Review of testicular toxicity of dinitrophenolic compounds, 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol, 4,6-dinitro- <i>o</i> -cresol and 2,4-dinitrophenol.	<i>Reproductive Toxicology</i>	26	185-190	2008
Takahashi, M., Sunaga, M., Hirata-Koizumi, M., Hirose, A., Kamata, E., and Ema, M.	Reproductive and developmental toxicity screening study of 2,4-dinitrophenol in rats.	<i>Environmental Toxicology</i>			in press
高橋美加, 松本真理子, 宮地繁樹, 菅野誠一郎, 菅谷芳雄, 広瀬明彦, 鎌田栄一, 江馬眞	OECD化学物質対策の動向(第14報) - 第23回、第24回OECD高生産量化学物質初期評価会議(2006年済州、2007年パリ)	化学生物総合管理	4	225-236	2008
松本真理子, 宮地繁樹, 菅谷芳雄, 江馬眞, 広瀬明彦	OECD高生産量化学物質点検プログラム: 第26回初期評価会議概要	化学生物総合管理	4	237-245	2008

## 「論 文」

水道におけるポリ塩化ナフタレン及び  
塩素化多環芳香族炭化水素類の実態調査

小 坂 浩 司

国立保健医療科学院水道工学部  
研究員・工博

伊 藤 雅 喜

国立保健医療科学院水道工学部  
水道計画室長・工博

中 澤 祐 貴

横浜市水道局

森 一 晃

社団法人海外環境協力センター

国 包 章 一

静岡県立大学環境科学研究所教授・工博

要旨：2005年3月、4浄水場の系統の原水、浄水及び給水栓水中のポリ塩化ナフタレン（Polychlorinated naphthalenes、PCNs）、3種の多環芳香族炭化水素類（Polycyclic aromatic hydrocarbons、PAHs、ナフタレン、フェナントレン、ピレン）、2種の塩素化PAHs（9-クロロフェナントレン、1-クロロピレン）の実態調査を行った。ナフタレン、フェナントレン、ピレンは全ての試料水中から検出された。これらPAHsは急速汙過処理では除去し難い物質であること、また、一部浄水場では、浄水より給水栓水中において濃度が高かったことから、配水過程で汚染源があることが示された。9-クロロフェナントレン、1-クロロピレンは、原水中では検出されず、浄水、給水栓水中から検出されたことから、塩素処理によって生成していることが確認された。PCNsは、全ての試料水中から検出され、原水由来の汚染物質であることが示された。また、原水、浄水、給水栓水中の濃度の比較から、PCNsは、総PCNs（Total CNs、TCNs）濃度で見ると急速汙過処理では除去し難く、また、塩素処理によって1CNs、2CNsは生成する場合もあることが示された。

キーワード：ポリ塩化ナフタレン、塩素化多環芳香族炭化水素類、浄水処理、給水栓水

分類項目：給配水系における調査研究（120605）、微量有機物（120310）、消毒副生成物（121003）

## 1. はじめに

ポリ塩化ナフタレン（Polychlorinated naphthalenes、PCNs）は、ダイオキシン類と同じように多くの異性体からなる化合物群である。PCNsは、過去においては、難燃剤・熱媒体・絶縁物質等に使用されたが、その毒性が明らかとなり、塩素置換数が3以上のPCNs（3CNs～8CNs）は、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）の第一種特定化学物質に指定され、その製造、輸入及び使用は原則禁止されている<sup>1)・2)</sup>。しかし、2002年、経済産業省は<sup>3)</sup>、PCNsを使用して製造された製品、その製品を使用して製造された製品の存在、及びこれら製品に関して講じた措置につ

いて公表した。措置により、これら製品は販売中止、回収されたが、対象製品には一般水道用パッキンも含まれていた。

これまで、PCNsは、大気、底質、環境水中等から、広く検出されている<sup>4)～10)</sup>。環境省によると、2002年度の大気中の調査では、33検体中32検体から検出され、その幾何平均濃度及び最高濃度はそれぞれ24及び550pg/m<sup>3</sup>であった<sup>5)</sup>。2001年度の環境水中の調査では、24検体中12検体から検出され、その濃度範囲は5.2～94pg/L、同年度の底質中の調査では、24検体全てから検出され、その濃度範囲は20～4,100pg/g-dryであった（大気、環境水、底質中のいずれも3CNs～8CNsの合計で評

価)<sup>61</sup>。また、Espadalerら<sup>62</sup>によると、地下水中の PCNs 濃度は、3~72,800pg/Lであった(1CNs~8CNsの合計で評価)。環境中の PCNs の発生源として、製品由来のほか廃棄物の焼却による非意図的生成<sup>11</sup>などが考えられている。

多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) は、主に有機物の不完全燃焼の結果として生成され、環境中においてその存在が広く知られている汚染物質群である<sup>12), 13)</sup>。水道原水、浄水、給水栓水中からも検出されている<sup>14)~17)</sup>。高橋ら<sup>17)</sup>は、25種の PAHs とそのうちの4酸化物の合計29物質について、2003~2005年、河川水、給水栓水中の濃度を測定し、給水栓水中の合計濃度は、夏季では200~300ng/L、冬季では10~30ng/Lであったことを報告した。また、現在は使用されていないが、過去において使用されていた水道用タール系エポキシ樹脂塗装から溶出するとの報告もある<sup>18)</sup>。

水道では消毒剤として塩素が使用されており、水中の有機物と塩素との反応によって、トリハロメタン等の塩素処理副生成物が生成する<sup>19)</sup>。水中に PAHs が存在している場合、塩素との反応の結果、PAHs の塩素化物、酸化物が生成することが知られている<sup>20)</sup>。このとき、ナフタレンと塩素の反応の場合には、副生成物として PCNs が生成すると考えられる。ダイオキシン類の毒性は、アリル炭化水素受容体 (Aryl hydrocarbon receptor, AhR) を介して起こることが知られているが、一部の PCNs もダイオキシンと同様に AhR 活性を有する<sup>21)</sup>。PAHs も AhR 活性を有する化合物であるが<sup>22)</sup>、塩素化することでその活性が上がるということが報告されている<sup>23)</sup>。また、PAHs の一種であるピレンやフルオランテンを塩素処理した研究の中で、その塩素化物が変異原性を有することが報告されている<sup>23), 24)</sup>。これらの状況から考えると、PCNs や塩素化 PAHs の水道における実態、特に塩素処理後の水である浄水や給水栓水中の実態を把握することは、水道水の安全性評価の点から重要であると考えられる。また、PCNs について言えば、上述した一般水道管用パッキンの事例もあることから、現状では PCNs を含有した製品は使用されていないが、給水装置を介した給水栓水

中における調査は関心が高いと考えられる。しかし、現在までその実態については、一部の塩素化 PAHs について報告されている程度であり<sup>25)</sup>、ほとんど明らかとなっていない。この理由として、塩素化 PAHs の標準品のうち市販されているものが限定的であること、PCNs や塩素化 PAHs の濃度の存在状況の把握には、検出下限値が低い測定法が必要であることが考えられる。

本研究では、ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計 (Gas chromatograph/high-resolution mass spectrometer, GC/HRMS) を用いて、PCNs、3種の PAHs 及び2種の塩素化 PAHs を対象に、4浄水場の系統の原水、浄水及び給水栓水中の実態調査を行った。

## 2. 調査方法

### 2.1 対象物質

本調査では、PCNs (1CNs~8CNs)、3種の PAHs (ナフタレン、フェナントレン、ピレン) 及び2種の塩素化 PAHs (9-クロロフェナントレン、1-クロロピレン) を対象物質とした。構造式を図-1に示す。ナフタレンは、PCNs の親物質 (塩素化していない形態) であるため対象物質に選定した。フェナントレン、ピレンは、ナフタレンが芳香環の数が2の PAHs であるのに対し、それぞれ3、4の PAHs であることから、芳香環の数の違いによる差異を見るために対象物質に選定した。これら3物質とも、典型的な PAHs であり、環境中における調査報告は多い。また、フェナントレン、ピレンの塩素処理によって生成する1塩素化物として、これまで報告されているのは、それぞれ9-クロロフェナントレン、1-クロロピレンのみである<sup>20), 22)</sup>。

### 2.2 試料水の採取

2005年3月、原水の水系が異なる都市域の4浄水場 (A~D 浄水場) の系統について調査を行った。これら4浄水場の処理方式は、いずれも急速汙過方式であり、A、C 浄水場については、さらにオゾン/生物活性炭 (Biological activated carbon, BAC) 処理が導入されている。試料水は、各浄水場の系統の原水、浄水、その給水区域内の3給水栓水 (給水栓水1~3) とした。すなわち、試料水の採取地点は全部で20地点、また各採取地点



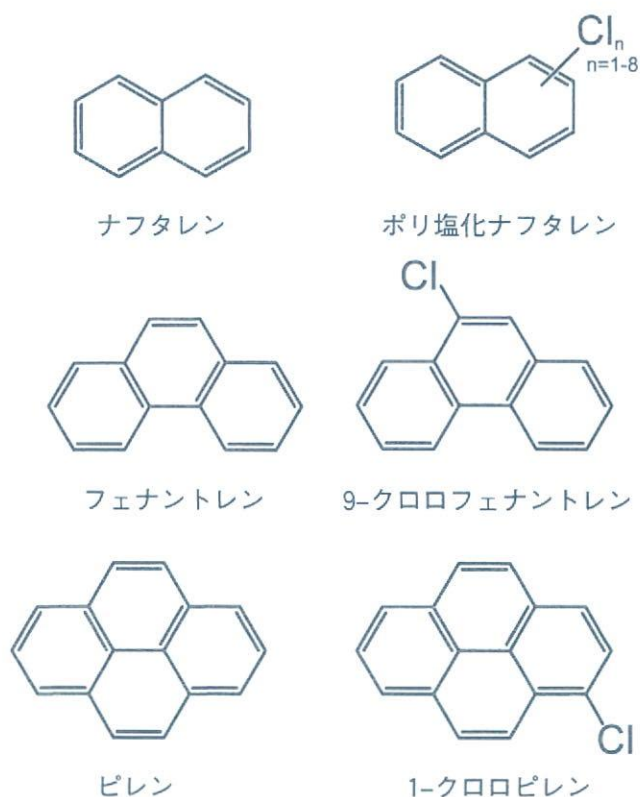


図-1 対象物質の構造式

での試料水数は1つであった。給水栓水1と2の採取は異なる地点で行い、給水栓水2と3の採取は同一地点で、それぞれ冷水と温水の条件で行った。同一地点で冷水と温水の給水栓水を採取した理由は、塩素処理による塩素化物生成におよぼす給水栓水の温度の影響、給水栓水を温めている給湯装置、給湯システムの使用時の影響について評価するためである。温水（給水栓水3）以外の試料水の温度は8.9~12℃の範囲、温水の温度は35~41℃の範囲であった。残留塩素を除去するため、原水以外の試料水は、採取時にチオ硫酸ナトリウムを添加した。

### 2.3 分析方法

試料水の前処理は、PCNsとPAHs及び塩素化PAHsで若干異なる手順で行った。PCNsの場合、試料水3Lにサロゲート（表-1）を添加した後に流速20mL/minで固相抽出（エムポアディスク（C18）、90mm、3M）を行った。その後、メタノール、アセトン及びトルエンで溶出し、濃縮を行い、ヘキサン転溶後に脱水した。さらに、シリカゲルカラムで精製、ヘキサンで溶出、濃縮後、

デカン転溶し、シリンジスパイクを添加した後に測定を行った。一方、PAHs及びその塩素化物の場合、試料水3Lにサロゲート（表-1）を添加した後に流速20mL/minで固相抽出（ENVI-18DSK、47mm、スペルコ）を行った。その後、アセトン及びジクロロメタンで溶出し、濃縮を行い、シリンジスパイクを添加した後に分析を行った。

対象物質の測定にはGC/HRMS（GC:HP6890、Hewlett-Packard、HRMS:Auto Spec-Ultima、Micromass）を用いた。表-1にGC/HRMSの分析条件を、表-2に各対象物質の検出下限値を示す。対象物質によっては、操作ブランク（精製水を対象とした測定）が認められたため、検出下限値は、対象物質の測定機器による感度、回収率、濃縮倍率から求めた値と、操作ブランクの標準偏差の3倍の値の大きい方を採用した。また、試料水中の対象物質濃度は、試料水と操作ブランク（n=3の平均）での値の差とした。なお、対象物質の定量は、サロゲートによる内部標準法によって行い、シリンジスパイクは、サロゲートの回収率の算出に用いた。PCNsの場合、サロゲートは、対象とする塩素置換数のPCNsのラベル化体（重水素化体、<sup>13</sup>Cラベル化体）を、入手できなかった2CNs、3CNsについては4CNsのラベル化体を用いた。シリンジスパイクは、1CNs、4CNs~6CNsのラベル化体及び7CNs、8CNsのラベル化体に対して、それぞれ2,3',4',5-テトラクロロピフェニル-<sup>13</sup>C<sub>12</sub>及び2,2',3,4,4',5'-ヘキサクロロピフェニル-<sup>13</sup>C<sub>12</sub>を用いた。また、各PCNsの濃度は、各PCNsそれぞれについて異性体が存在し、全ての異性体の標準物質が入手できなかったため、各PCNsで入手した標準物質のGC/HRMSの感度を基に、各異性体の感度が同じと仮定して、各PCNsの総濃度を求めることとした。用いた標準物質は、1-クロロナフタレン、1,5-ジクロロナフタレン、2,7-ジクロロナフタレン、1,2,3-トリクロロナフタレン、1,2,3,5-テトラクロロナフタレン、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン、1,4,5,8-テトラクロロナフタレン、1,2,3,8-テトラクロロナフタレン、1,2,3,5,7-ペンタクロロナフタレン、1,2,3,4,6-ペンタクロロナフタレン、1,2,3,7,8-ペンタクロロナフタレン、1,2,3,4,5-ペンタクロロナフタレ

ン、1,2,3,4,6,7-ヘキサクロロナフタレン、1,2,3,5,7,8-ヘキサクロロナフタレン、1,2,4,5,7,8-ヘキサクロロナフタレン、1,2,3,4,5,6,7-ヘプタクロロナフタレン及び1,2,3,4,5,6,7,8-オクタクロロナフタレンで、ある塩素置換数で複数のPCNsがある場合には、各異性体の感度の平均値を採用した。このとき、クロマトグラム上のピークの  $m/z$  が標準物質のそれと同じであり、かつピークの塩素の同位体比を標準物質のそれと比べたときにその違いが50%未満であった場合に、そのピークを標準物質の異性体と判定した。一方、PAHs 及び塩素化 PAHs の場合、サロゲートは、各 PAHs についてはそのラベル化体を、塩素化 PAHs についてはその親物質の PAHs のラベル化体を用いた。シリジンスパイクは、全ての対象物質についてヘキサクロロベンゼン- $^{13}C$ を用いた。塩素化物である9-クロロフェナントレン及び1-クロロピレンの定量では、保持時間、 $m/z$  を基に、対象物質のピークかどうかを判断して定量を行った。9-クロロフェナントレンは Acros Organic より購入し、1-クロロピレンの標準物質は、森ら<sup>26)</sup>の方法に従って合成した。

各サロゲートの全試料水における回収率の平均値 (各試料水の  $n=1$ ) は、2-モノクロロナフタレン- $d_7$  は16%と低かったが、それ以外は60~120%の範囲であった。このとき回収率の標準偏差は3.8~17%の範囲で、10%を超えていたのは1,2,3,4,5,6,7,8-オクタクロロナフタレン- $^{13}C_{10}$ のみであった。また、精製水 ( $n=3$ ) と試料水 (各試料水の  $n=1$ ) での回収率の平均値の差は、1,2,3,4,5,6,7,8-オクタクロロナフタレン- $^{13}C_{10}$  は18%と試料水での値の方が低かったが、それ以外は-6~5%の範囲にあり、両者に大きな差は認められなかった。

### 3. 結果及び考察

表-3に各対象物質の実態調査結果のまとめを、図-2に、各対象物質の各浄水場系統での原水、浄水、給水栓水中における濃度を示す。PCNs 濃度は、1CNs~8CNs 濃度の和 (総 PCNs (Total CNs, TCNs) 濃度) で示しており、各 PCNs 濃度は、別途、図-3に示している。表中、平均濃度は、検出下限値未満の濃度は0として算出した。給水栓

水中の濃度は、給水栓水1と2の結果のみ示し、水温の影響について検討した給水栓水3の結果は除いた。

#### 3.1 PAHs 及び塩素化 PAHs

3種のPAHsは、全ての試料水中から検出された。原水中のナフタレン、フェナントレン、ピレン濃度は、それぞれ3,800~9,400、1,000~5,500、500~1,400pg/Lの範囲であった。同様に、浄水中の各物質濃度は、それぞれ1,900~5,600、190~4,000、45~940pg/Lの範囲であり、給水栓水中の濃度は、それぞれ1,900~12,000、840~12,000、130~2,900pg/Lの範囲であった。したがって、原水、浄水、給水栓水のいずれにおいても、芳香環の数の少ないナフタレン、フェナントレン、ピレンの順に濃度が高いことが示された。Environmental Working Group (EWG) は、1998~2003年の米国各州の給水栓水中の化学物質濃度についてまとめている<sup>14)</sup>。これによると、ナフタレンは10水道から検出され各水道での平均濃度は1.4~11 $\mu$ g/Lであった。同様に、フェナントレンは10水道から検出され各水道での平均濃度は0.13~6.76 $\mu$ g/L、ピレンは5水道から検出され各水道での平均濃度は<0.01~0.14 $\mu$ g/Lであった。また、Shiraishiら<sup>25)</sup>は、給水栓水中のナフタレン濃度は、310~2,300pg/L、フェナントレン濃度は450~1,410pg/Lであったと報告している。高橋ら<sup>17)</sup>は、給水栓水中から検出された各PAHs濃度は、冬季では数ng/L程度であったと報告している。本調査での濃度は、EWGらの報告よりは非常に低いが、Shiraishiら、高橋らの報告と同程度の濃度レベルであった。夏季の場合、冬季よりも濃度が高かったとの報告<sup>17)</sup>があることから、今後は、夏季における調査も必要であると考えられた。

各浄水場について、原水、浄水中のPAHs濃度を比較すると、急速汜過方式であるB、D浄水場の場合、原水の方が高かったり、浄水の方が高かったりしているが、大きくは変動しておらず、浄水処理工程で除去されていないことが示された。一方、オゾン/BAC処理を導入しているA、C浄水場の場合、A浄水場でのフェナントレン、ピレン以外については、浄水中において濃度が大きく低

表-1 GC/HRMS の分析条件

GC	
装置	HP 6890 (Hewlett-Packard)
注入口温度	300℃
注入方法	スプリットレス
キャリアガス	ヘリウム
流量	1 mL/min
昇温条件	130℃ (1 min) → 15℃/min → 210℃ → 3℃/min → 290℃ → 10℃/min → 330℃ (保持)
カラム	BPX-DXN (60m×0.25mm、SGE)
HRMS	
装置	Auto Spec-Ultima (Micromass)
スキャンモード	選択イオン検出 (Selected ion monitoring、SIM) 法
イオン化法	電子イオン化 (Electron ionization、EI) 法
インターフェース温度	290℃
イオン源温度	320℃
加速電圧	8,000V
分解能	10,000
m/z	<p>PAHs 及び塩素化 PAHs 対象物質： ナフタレン (128.0626)、フェナントレン (178.0783)、ピレン (202.0783)、 9-クロロピレン (212.0393、214.0367)、1-クロロピレン (236.0393、238.0363) サロゲート： ナフタレン-d<sub>8</sub> (136.1128)、フェナントレン-d<sub>10</sub> (188.1410)、ピレン-d<sub>10</sub> (212.1410) シリンジスパイク： ヘキサクロロベンゼン-<sup>13</sup>C (289.8303)</p> <p>PCNs 対象物質： 1CNs (162.0236、164.0208)、2CNs (195.9847、197.9818)、3CNs (229.9457、231.9428)、 4CNs (265.9038、263.9067)、5CNs (299.8648、301.8619)、6CNs (333.8258、335.8229)、 7CNs (367.7869、369.7839)、8CNs (403.7450、401.7429) サロゲート： 2-クロロナフタレン-d<sub>7</sub> (169.0675、171.0647)、 1,3,5,7-テトラクロロナフタレン-<sup>13</sup>C<sub>10</sub> (275.9373、273.9402)、 1,2,3,4-テトラクロロナフタレン-<sup>13</sup>C<sub>10</sub> (275.9373、273.9402)、 1,2,3,5,7-ペンタクロロナフタレン-<sup>13</sup>C<sub>10</sub> (309.8983、311.8954)、 1,2,3,5,6,7-ヘキサクロロナフタレン-<sup>13</sup>C<sub>10</sub> (343.8593、345.8564)、 1,2,3,4,5,7-ヘキサクロロナフタレン-<sup>13</sup>C<sub>10</sub> (343.8593、345.8564)、 1,2,3,4,5,6,7-ヘプタクロロナフタレン-<sup>13</sup>C<sub>10</sub> (377.8204、379.8174)、 1,2,3,4,5,6,7,8-オクタクロロナフタレン-<sup>13</sup>C<sub>10</sub> (413.7785、411.7764)、 シリンジスパイク： 2,3,4,5-テトラクロロビフェニル-<sup>13</sup>C<sub>12</sub> (303.9597)、 2,2',3,4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル-<sup>13</sup>C<sub>12</sub> (371.8817)</p>

表-2 対象物質の検出下限値

対象物質	検出下限値 (pg/L)	対象物質	検出下限値 (pg/L)
ナフタレン	320	1CNs	0.2
フェナントレン	190	2CNs	0.7
ピレン	5	3CNs	2
9-クロロフェナントレン	0.4	4CNs	5
1-クロロピレン	0.4	5CNs	0.2
		6CNs	0.05
		7CNs	0.3
		8CNs	0.8

表-3 原水、浄水及び給水栓水中の対象物質濃度

対象物質	原水		浄水		給水栓水 <sup>a)</sup>	
	検出率	平均濃度 (範囲) (pg/L)	検出率	平均濃度 (範囲) (pg/L)	検出率	平均濃度 (範囲) (pg/L)
ナフタレン	4/4	6,600 (3,800~9,400)	4/4	3,600 (1,900~5,600)	8/8	5,000 (1,900~12,000)
フェナントレン	4/4	2,700 (1,000~5,500)	4/4	2,000 (190~4,000)	8/8	3,600 (840~12,000)
ピレン	4/4	930 (500~1,400)	4/4	570 (45~940)	8/8	940 (130~2,900)
TCNs <sup>b)</sup>	4/4	64 (29~95)	4/4	40 (19~68)	8/8	39 (22~62)
9-クロロフェナントレン	0/4	<0.4 (<0.4)	4/4	410 (43~1,400)	8/8	1,500 (200~4,300)
1-クロロピレン	0/4	<0.4 (<0.4)	1/4	8.3 (<0.4~33)	5/8	28 (<0.4~69)

a) 給水栓水1及び2の結果、b) TCNs: 総ポリ塩化ナフタレン (1CNs~8CNs)

下していた。これは、PAHsがオゾンによって速やかに分解する物質<sup>27)</sup>であることによると考えられた。一方、A浄水場におけるフェナントレン、ピレン濃度は、浄水中で増加していたが、これらのオゾンとの反応性を考慮すると、時間変動の影響も考えられるが、オゾン処理後に、例えば資機材からの溶出など何らかの汚染による可能性も示唆された。次に、浄水と給水栓水中のPAHs濃度を比べると、A、D浄水場の系統では、同程度あるいは給水栓水中において濃度が低下していた。一方、B、C浄水場の系統では、給水栓水中の方が濃度が高く、特にB浄水場の系統では急激に増加していた。これらの結果から、B、D浄水場の系統では、配水過程に汚染源が存在していると考えられた。高橋ら<sup>17)</sup>は、水道水中からPAHsが検出される原因は、水道本管からのタールエポキシ樹脂塗装由来であると考察している。本調査ではこの点についての調査は行ってはいないが、同様の可能性も考えられた。

塩素化PAHsである9-クロロフェナントレンと1-クロロピレンは、いずれの原水中からも検出されなかった。一方、浄水、給水栓水中の場合、9-クロロフェナントレンは常に検出され、1-クロロピレンは、1浄水、5給水栓水中から検出された。これらの結果から、PAHsは塩素処理によって塩素化物へと変換していることが確認された。また、

それぞれについて、浄水と給水栓水中の濃度を比較すると、ほとんどの場合、給水栓水中の方が高かったことから、配水過程でPAHsと塩素との反応が進んでいることが示された。給水栓水中の濃度は、それぞれ200~4,300及び<0.4~69pg/Lであり、9-クロロフェナントレンの方が高濃度で存在していた。給水栓水中の塩素化PAHsとその親物質の濃度のモル比について検討したところ、9-クロロフェナントレンと1-クロロピレンでそれぞれ0.20~0.63、0~0.22であった。配水過程に親物質の汚染源がある場合、その影響を受けてはいるが、この結果からも、フェナントレンの方が塩素処理副生成物として、塩素化物が生成しやすい物質であることがわかった。

### 3.2 PCNs

PCNsは、全ての原水、浄水及び給水栓水中から検出された。TCNs濃度は、それぞれ29~95、19~68及び22~62pg/Lの範囲であった。9-クロロフェナントレンや1-クロロピレンと異なり、全ての原水中から検出されていることから、PCNsは原水由来の汚染物であることが示された。ただし、TCNs濃度は、PAHsに比べて10~100倍程度低かった。また、原水中の3CNs~8CNsの合計濃度は19~89pg/Lであり、2001年度の環境省による環境水中の調査結果(5.2~94pg/L)と同程度の範囲であった<sup>6)</sup>。ところで、金ら<sup>28)</sup>は、全国45

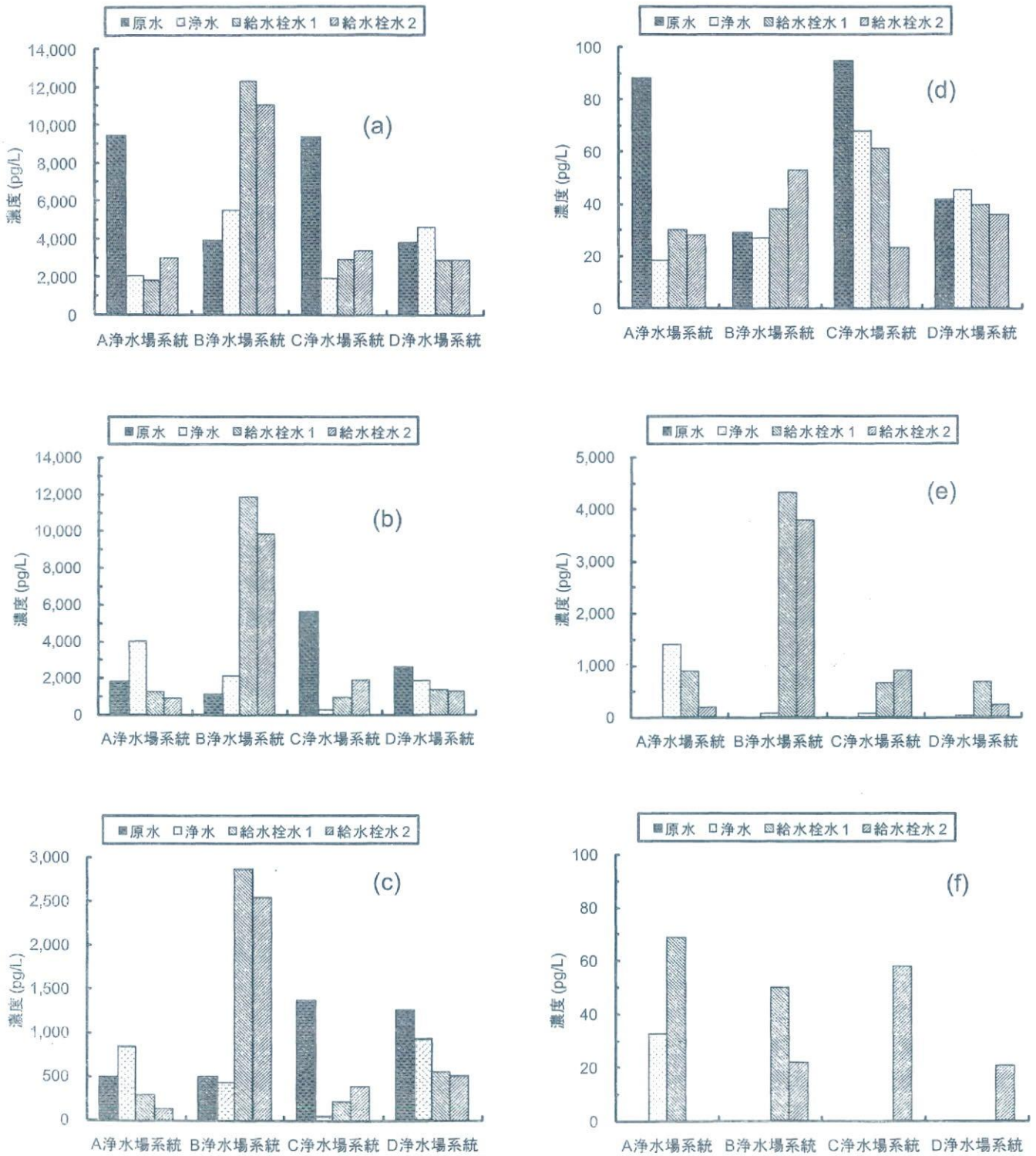


図-2 原水、浄水及び給水栓水中の対象物質濃度

(a) ナフタレン、(b) フェナントレン、(c) ピレン、(d) 総ポリ塩化ナフタレン (TCNs)、  
 (e) 9-クロロフェナントレン及び (f) 1-クロロピレン

浄水場におけるダイオキシン類濃度について調査し、原水中のポリ塩化ジベンゾ-p-ダイオキシン、ポリ塩化ジベンゾフラン及びコプラナーポリ塩化

ビフェニルの総平均濃度は61pg/L、毒性等価 (Toxicity Equivalency Quantity、TEQ) 値として 0.14pg-TEQ/Lであったと報告している。したがっ

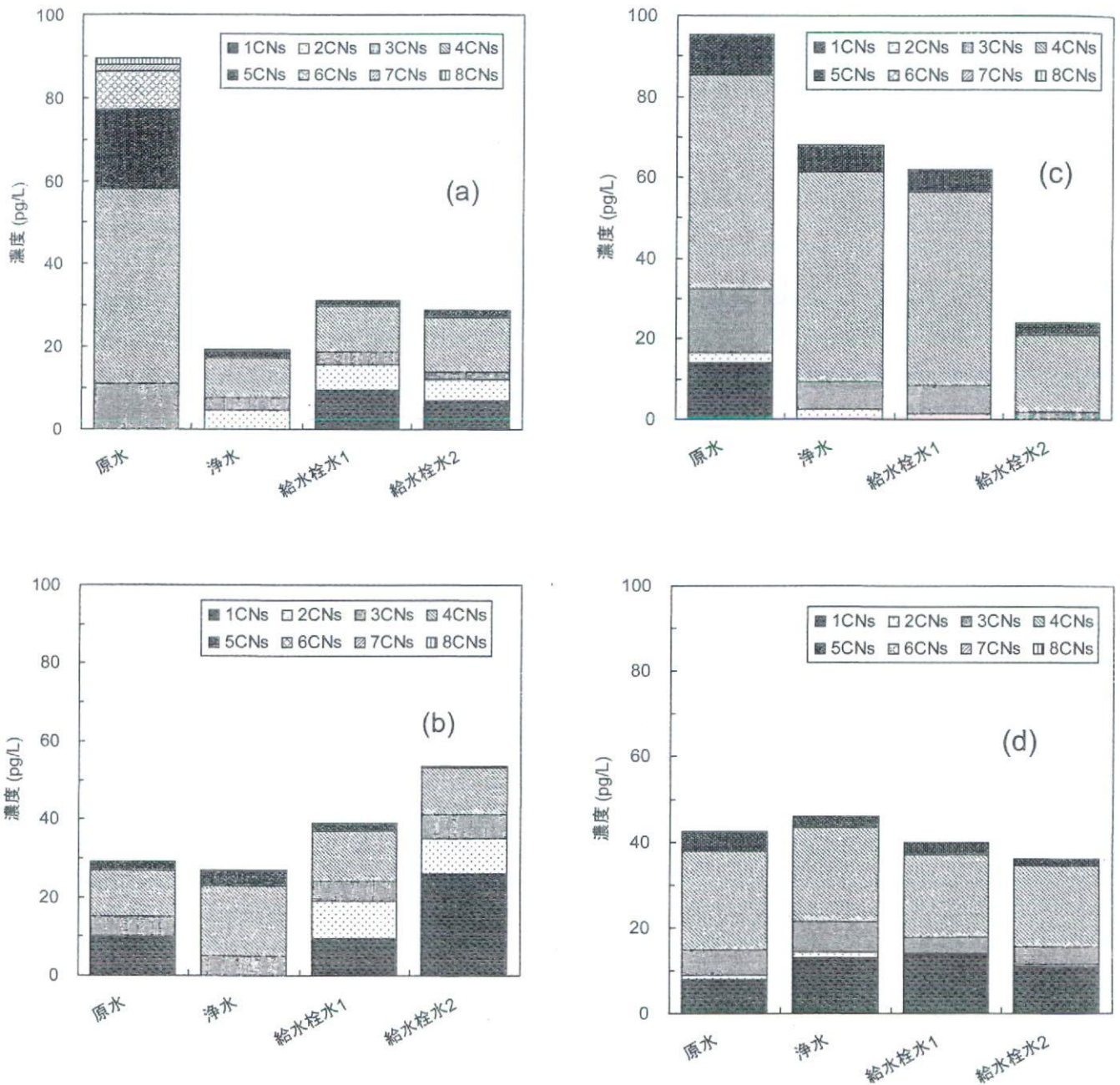


図-3 原水、浄水及び給水栓水中の各ポリ塩化ナフタレン濃度  
 (a) A 浄水場系統、(b) B 浄水場系統、(c) C 浄水場系統及び (d) D 浄水場系統

て、今回調査した浄水場における原水中の TCNs は、濃度で評価した場合、ダイオキシン類と同程度であると考えられた。一方、PCNs の 2, 3, 7, 8-テトラクロロベンゾ-*p*-ダイオキシンに対する相対親和性強度係数 (Relative Potency Factor、RPF) のオーダーは、限られた異性体についてはあるが、5CNs~7CNs の場合、 $10^{-4}$ ~ $10^{-3}$  の範囲であったと報告されている<sup>29)</sup>。また、2CNs 及

び5CNs~7CNs の RPF のオーダーは、それぞれ  $10^{-9}$ ~ $10^{-7}$  及び  $10^{-6}$ ~ $10^{-3}$  の範囲であったとの報告もある<sup>30)</sup>。これらの値から判断すると、本調査では、塩素置換数ごとの PCNs 濃度として表示しているため、明確には TEQ 値の評価はできないが、原水中の PCNs の TEQ 値はダイオキシン類に比較して非常に小さいと推測された。

TCNs 濃度について、原水、浄水中で比較した

場合 (図-2 (d))、オゾン/BAC 処理が導入されている A、C 浄水場では浄水中の濃度は低下したが、そうでない場合は同程度であった (ただし、A 浄水場では後述する図-3に示すとおり、1CNs 濃度は浄水中で増加していた)。浄水、給水栓水中で比較した場合、C、D 浄水場の系統では同程度か減少していたが、A、B 浄水場の系統では増加していた。増加の程度は10~26pg/Lで、塩素処理によるものと考えられた。したがって、原水中の PCNs は、TCNs 濃度で見ると、特に急速河過処理の浄水場では除去し難く、塩素処理によって濃度が増加する場合もあることが示された。ダイオキシン類の浄水処理による除去率は、45浄水場の平均で、濃度としては約93%、TEQ 値としては約89%であったと報告されている<sup>28)</sup>。このため、浄水中の TCNs 濃度は、金ら<sup>28)</sup>によるダイオキシン類の総平均濃度 (4.0pg/L) より高い値であった。TEQ 値は、原水中の場合と同様に明確な評価はできないが、塩素処理で濃度が増加する場合があった1CNs、2CNs (後述する図-3) は、用いたバイオアッセイの感度では RPF が算出できなかったり<sup>29)</sup>、示されている場合は PCNs のうちでも低い値であったこと<sup>29)</sup>、上述したように原水中の PCNs の TEQ 値はダイオキシン類の TEQ 値 (約0.14pg-TEQ/L) より非常に小さいと推測されることから、浄水、給水栓水中の PCNs の TEQ 値は、ダイオキシン類の暫定目標値である 1 pg-TEQ/L<sup>31)</sup> より非常に小さいと推測された。

次に、各 PCNs 濃度の存在割合について見る (図-3)。原水中の場合、全ての浄水場で4CNs 濃度が最も高かった。それ以外は、全体的に3CNs、5CNs 濃度が高く、1CNs 濃度も高い場合もあった。各 PCNs 濃度の構成を、原水、浄水、給水栓水中とで比較した場合、C、D 浄水場の系統では、塩素化物濃度が上昇するという、塩素処理によるものと考えられる構成の変化は認められなかった。一方、A、B 浄水場の系統では各 PCNs 濃度の構成に違いが認められた。すなわち、特に給水栓水中において1CNs、2CNs 濃度が上昇し、それぞれ7.0~26、5.0~9.4pg/Lの範囲にあった。しかし、より塩素置換数が多い PCNs 濃度の塩素処理による上昇は認められなかった。ところで、ナフタレ

ン濃度は、フェナントレンやピレンよりも高いにもかかわらず、A、B 浄水場の系統の給水栓水中の1CNs、2CNs 濃度は、9-クロロフェナントレンより低く、1-クロロピレンと同程度か若干低い値であった。また、A、B 浄水場の系統の給水栓水中の1CNs、2CNs とナフタレンのモル比は、それぞれ0.00063~0.0039、0.00051~0.0021であり、9-クロロフェナントレン、1-クロロピレンよりも非常に小さい値であった。これらの結果は、ナフタレンの塩素処理による反応性はフェナントレンやピレンに比べて小さい、あるいはナフタレンの塩素処理によって塩素化物が生成する割合が少ないことによると考えられた。したがって、前節で浄水、給水栓水中の PAHs 濃度は芳香環の数と関連していたことを示したが、一方、それらの塩素化物の濃度や生成率は、単なる芳香環の数ではなく、塩素処理による反応特性が重要因子であることがわかった。

### 3.3 給水栓水中の PCNs、塩素化 PAHs 濃度 におよぼす水温の影響

表-4に、給水栓水中の9-クロロフェナントレン、1-クロロピレン、TCNs 濃度におよぼす給湯器、給湯システムを用いた水温の影響について示す。

温水中の塩素化 PAHs、TCNs 濃度は、B 浄水場の系統の9-クロロフェナントレン、TCNs 濃度、C 浄水場の系統の9-クロロフェナントレン、1-クロロピレン濃度は冷水中に比べて半分程度であったが、全体的に見ると、本調査で検討した温度範囲においては、給湯装置、給湯システムによる温水、冷水中でこれら濃度に大きな違いは認められなかった。なお、B 浄水場の系統で TCNs 濃度が減少していたのは、1CNs 濃度の違いによるものであった (図-3 (b))。ただし、電気ポット、やかんで加熱した水道水の場合、PAHs 及びその酸化物の濃度が低下したとの報告もあるため<sup>17)</sup>、加熱温度とその加熱時間によっては、塩素化 PAHs や PCNs 濃度に明らかな影響が認められる場合もあると考えられた。

### 4. まとめ

1) ナフタレン、フェナントレン及びピレンの3種は全ての試料水中から検出され、原水中の濃度範囲は、それぞれ3,800~9,400、1,000~5,500、

表-4 給水栓水中のポリ塩化ナフタレン、9-クロロナフタレン及び1-クロロピレン濃度におよぼす水温の影響

対象物質	区分	A 浄水場系統	B 浄水場系統	C 浄水場系統	D 浄水場系統
9-クロロフェナントレン (pg/L)	冷水 <sup>a)</sup>	200	3,800	910	250
	温水 <sup>b)</sup>	210	2,900	510	540
1-クロロピレン (pg/L)	冷水 <sup>a)</sup>	<0.4	22	58	21
	温水 <sup>b)</sup>	<0.4	17	28	32
TCNs (pg/L) <sup>c)</sup>	冷水 <sup>a)</sup>	29	53	22	36
	温水 <sup>b)</sup>	27	18	27	42

a) 冷水温度：8.9～12℃、b) 温水温度：35～41℃、c) TCNs：総ポリ塩化ナフタレン（1CNs～8CNs）

500～1,400pg/Lであった。原水、浄水中で比較したところ、急速汙過処理の浄水場では除去し難く、オゾン/BAC処理が導入されている浄水場では除去されていた。浄水、給水栓水中で比較したところ、一部浄水場の系統では、給水栓水の方が濃度が高く、配水過程に汚染源が存在していることが示された。

2) 塩素化 PAHs である、9-クロロフェナントレンと1-クロロピレンは、いずれの原水中からも検出されなかったが、浄水、給水栓水中からは検出されたことから、PAHs は塩素処理によって塩素化物へと変換していることが確認された。給水栓水中の9-クロロフェナントレン、1-クロロピレン濃度は、それぞれ200～4,300、<0.4～69pg/Lの範囲で、9-クロロフェナントレンの方が高濃度で存在していることが示された。

3) PCNs は、全ての原水、浄水及び給水栓水中から検出され、原水由来の汚染物質であることが示された。TCNs 濃度で表すと、それぞれ29～95、19～68及び22～62pg/Lの範囲であった。原水中、浄水中で比較したところ、PCNs は、TCNs 濃度で見ると、特に急速汙過処理では除去し難いことが示された。

4) 原水中の各 PCNs 濃度の構成は、浄水場によって違いは認められるものの、4CNs 濃度の割合が最も高かった。それ以外には3CNs、5CNs 濃度が高く、1CNs 濃度の割合も高い場合もあった。また、一部の浄水場の系統の給水栓水中では、塩素処理によって1CNs、2CNs 濃度の割合が増加したが、より塩素置換数が多い PCNs 濃度の塩素処理による上昇は認められなかった。

5) 給湯装置、給湯システムによって、8.9～12℃の範囲にあった給水栓水の水温を35～41℃に

上昇させた場合、温水中の塩素化 PAHs 及び PCNs 濃度は、一部の浄水場の系統では冷水中に比べて減少していたが、全体的に見ると、温水、冷水中でこれら濃度に大きな違いは認められなかった。

#### 謝辞

本研究の実施に当たり、試料水の採取にご協力いただいた各浄水場の方々に、記して謝意を表する。

#### 参考文献

- 1) 山下信義, 羽成修康, 堀井勇一, 谷保佐知: 塩素化ナフタレンによる環境汚染, 環境と測定技術, 第29巻, pp. 68～72 (2002)
- 2) 経済産業省  
([http://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/kasinhou/a3/3/tokekomi%20ittokutuika.pdf](http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/a3/3/tokekomi%20ittokutuika.pdf))
- 3) 経済産業省化学物質管理課: ポリ塩化ナフタレン(化審法の第一種特定化学物質)に関して講じた措置について, (2002)  
(<http://www.meti.go.jp/kohosys/press/0002396/0/020219pol.pdf>)
- 4) 今川隆, 山下信義: 異性体組成による底質中ポリ塩化ナフタレンの起源の推定, 環境化学, 第6巻, pp. 491～501 (1996)
- 5) 環境省: 第2章平成14年度暴露量調査結果, 平成15年度(2003年度)版「化学物質と環境」(2004) ([http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http2003/sec2\\_1\\_1.html](http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http2003/sec2_1_1.html))
- 6) 環境省: 第1部平成13年度化学物質環境調査結果の概要, 平成14年(2002年)版「化学と環境」(2003) ([http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http2002/sec1\\_1\\_4.html#s11](http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http2002/sec1_1_4.html#s11))
- 7) Jaward F. M., Farrar N. J., Harner T., Sweetman A. J. and Jones K. C.: Passive air sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes across europe, Environ. Toxicol. Chem., Vol. 23, pp. 1355～1364 (2004)



- 8) Harner, T., Lee, R. G. M. and Jones, K. C.: Polychlorinated naphthalenes in the atmosphere of the United Kingdom, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, pp. 3137~3142 (2000)
- 9) Espadaler, I., Eljarrat, E., Caixach, J., Rivera, J., Marti, I. and Ventura, F.: Assessment of polychlorinated naphthalenes in aquifer samples for drinking water purposes, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, Vol. 11, pp. 410~414 (1997)
- 10) 今川隆, 山下信義:異性体組成の比較による底質中ポリ塩素化ナフタレンの起源の推定, *環境化学*, 第6巻, pp. 495~501 (1996)
- 11) 今川隆, 山下信義, 宮崎章:フライアッシュ及びハロワックス中のテトラ~ペンタクロロナフタレン異性体の同定, *環境化学*, 第3巻, pp. 221~230 (1993)
- 12) Edwards, N. T.: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the terrestrial environment—a review, *J. Environ. Quality*, Vol. 12, pp. 427~441 (1983)
- 13) Menichini E.: Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and sources of variability, *Sci. Total Environ.*, Vol. 116, pp. 109~135 (1992)
- 14) Environmental Working Group: National tap water quality database (2005)  
(<http://www.ewg.org/tapwater/contaminants/>)
- 15) Chang, E. E., Chang, S. C. and Chiang P. C.: Analysis of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) and mutagenicity in raw and chlorinated water, *Toxicol. Environ. Chem.*, Vol. 52, pp. 177~189 (1995)
- 16) Sorrell, R. K., Brass, H. J. and Reding, R.: A review of occurrences and treatment of polynuclear aromatic hydrocarbons in water, *Environ. International*, Vol. 4, pp. 245~254 (1980)
- 17) 高橋保雄, 小野寺祐夫, 森田昌敏, 寺尾良保:河川水, 水道水及び加熱した水道水中の多環芳香族炭化水素, *水環境学会誌*, 第30巻, pp. 309~315 (2007)
- 18) 国包章一:水道におけるフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの濃縮機構等に関する研究 (厚生労働科学研究費補助金), 平成16年度総括・分担報告書 (2005)
- 19) Rook, J. J.: Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Treat. Exam.*, Vol. 23, pp. 234~243 (1974)
- 20) Oylar A. R., Liukkonen R. J., Lukasewycz M. K., Cox D. A., Peake D. A. and Carlson R. M.: Implications of treating water containing polynuclear aromatic hydrocarbons with chlorine: a gas chromatographic-mass spectrometric study, *Environ. Health Perspectives*, Vol. 46, pp. 73~86 (1982)
- 21) 酒井伸一, 滝上英孝, 細江和典, ピーター・ペーニッシュ:ダイオキシン様物質の培養細胞によるバイオアッセイ, *廃棄物学会誌*, 第14巻, pp. 34~50 (2003)
- 22) Hu J., Jin X., Kunikane S., Terao Y. and Aizawa T.: Transformation of pyrene in aqueous chlorination in the presence and absence of bromide ion: kinetics, products and their aryl hydrocarbon receptor-mediated activities, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, pp. 487~493 (2006)
- 23) 森康明, 内藤昭治, 後藤純雄, 松下秀鶴:水中ピレンの塩素化反応によるモノクロロピレン及びジクロロピレンの生成, *衛生化学*, 第33巻, pp. 313~320 (1987)
- 24) 高橋淳子, 木村栄作, 岩原繁雄, 安藤正典, 佐谷戸安好:水中フルオランテンの塩素処理時における挙動と変異原性, *衛生化学*, 第30巻, pp. 268~274 (1984)
- 25) Shiraishi H., Pilkington N. H., Otsuki A. and Fuwa K.: Occurrence of chlorinated polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, pp. 585~596 (1985)
- 26) 森康明, 内藤昭治, 松下秀鶴:ピレン水溶液の塩素処理で生じるモノクロロピレンと残存ピレンの微分蛍光光度法による同時定量, *分析化学*, 第35巻, pp. 513~517 (1986)
- 27) Neta, P., Huie, R. E. and Ross, A. B.: Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 17, pp. 1027~1284 (1998)
- 28) 金賢求, 松村徹, 亀井翼, 眞柄泰基:浄水処理工程における PCDDs/PCDFs 及び Co-PCBs の挙動, *水道協会雑誌*, 第71巻, 第12号, pp. 2~11 (2002)
- 29) Blankenship, A. L., Kannan, K., Villalobos, S. A., Villeneuve, D. L., Falandysz, J., Imagawa, T., Jakobsson, E. and Giesy, J. P.: Relative potencies of individual polychlorinated naphthalenes and halowax mixtures to induce Ah receptor-mediated responses, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, pp. 3153~3158 (2000)
- 30) Villeneuve, D. L., Kannan, K., Khim, J. S., Falandysz, J., Nikiforov, V. A., Blankenship, A. L. and Giesy, J. P.: Relative potencies of individual polychlorinated naphthalenes to induce dioxin-like responses in fish and mammalian in vitro bioassays, *Environ. Contam. Toxicol.*, Vol. 39, pp. 273~281 (2000)
- 31) 厚生労働省健康局水道課  
(<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>)

(平成19年11月16日受付)

(4-38) ナノろ過膜ファウリングの進行過程における膜面付着物の推移

○長峯 知徳(国立保健医療科学院) 伊藤 雅喜(国立保健医療科学院)  
三輪 信一(愛知県企業庁) 小松 良光(大阪市水道局)

1. はじめに

高度浄水処理として利用が期待されるナノろ過(NF)処理においては、有機物のみでなく、カルシウム、残留凝集剤等無機物質も膜面に蓄積される。これまで、様々な条件(原水、運転条件)で、ファウリングの発生状況について実験を行ってきた。本年度は、膜面部付着物質の挙動に着目し、これまでと同じ小型平膜実験を用いて、膜面付着物質の比較をいくつかの原水、運転条件で行い、ナノろ過の時間経過に伴う膜面付着物の推移、そして、その付着物とファウリングとの関係について検討したので報告する。

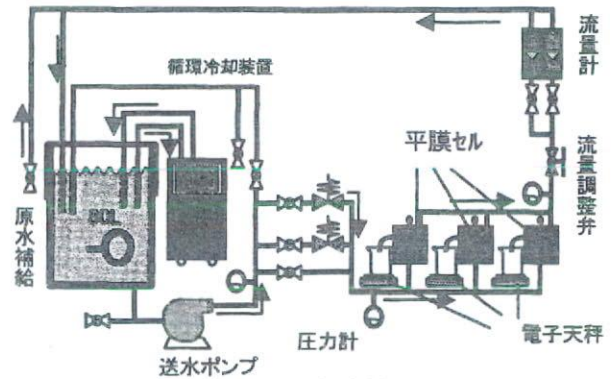


図1 実験装置

2. 実験方法

実験装置の概要を図1に示す。膜は東レ社製 UTC-60(平膜)を使用した。

実験装置は、極端な原水濃度の上昇が生じないように、ろ過水量分をタンクに原水を補給する半回分式とした<sup>1)</sup>。実験中は、ポンプ循環による水温上昇を避けるため、循環冷却装置を用いて水温を 25℃に保った。膜を圧密し、フラックスを安定させるため、事前に膜差圧 0.9MPa で 3 時間超純水を透過した後、実験を行った。また、膜間のばらつきを抑えるため 3 個の平膜用セル(有効膜面積 32.2cm<sup>2</sup>)を並列して使用し、測定値は平均値を用いた。

実験条件および実験に使用した原水の水質を表1に示す。ファウリングを適度に促進させるため、過去の実験を参考に、膜差圧は 0.6, 0.9MPa とし、膜面流速の最も遅い条件として、循環水量は装置の下限值に近い 1セルあたり 0.3L/min とした。

原水は、河川水を塩化第二鉄で凝集沈殿処理した後のMF膜処理水(RUN3)と、さらにその処理水をNFろ過した際に生じる濃縮水(RUN1,2)を用い、pH が 7.0±0.2 になるように調整した。ろ過時間は、8, 24, 46 (または52)時間とした。

膜面付着物質を特定するため、実験終了後、使用したNF膜を 50mL の硝酸溶液(pH 2)および水酸化ナトリウム溶液(pH11)に 24時間浸漬させ、1時間超音波振動をかけ、純水でその膜表面を洗い流した溶液と合わせて 100 mL に調整した溶液の水質分析を行った。また、酸・アルカリ洗浄に用いなかった実験使用後の NF 膜の乾燥重量を計測した。

表1 実験条件および使用原水の水質

項目	RUN1-1,2,3	RUN2-1,2	RUN3-1,2,3
実験原水	河川水 (NF濃縮水)	河川水 (MF処理水)	河川水 (MF処理水)
ろ過時間	8,24,46時間	8,24時間	8,24,52時間
膜差圧	0.6MPa	0.9MPa	0.6MPa
pH (-)		7	7
Ca (mg/L)		121	25
Al (mg/L)		<0.01	<0.01
Fe (mg/L)		<0.01	<0.01
TOC (mg/L)		6.5	1.0
E260 (-)		0.55	0.06

※ RUN1,2は同一原水

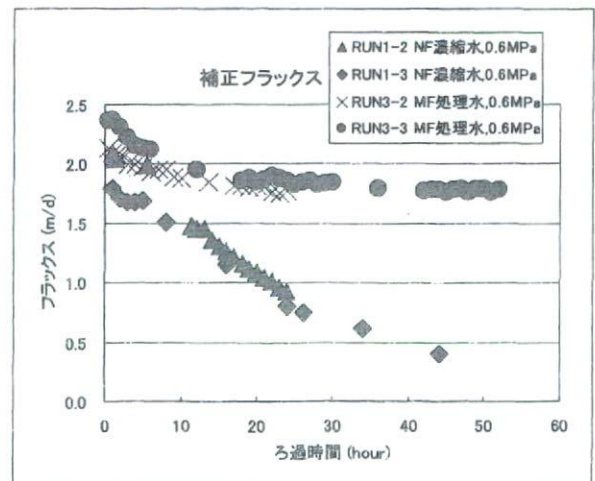


図2 フラックスの経時変化

3. 実験結果および考察

3.1 ファウリングの再現性

図2に RUN 1,3 について、各セルのろ過水量から算出した平均透過流束を 25℃で温度補正した補正フラックスの経時変化を示す。RUN2 も含め、これらより、同一の原水および運転条件において、ろ過開始後数時間は、実験ごとに、フラックスにバラつきがあるものの、ファウリングの再現性が高いことが確認できた。このことは、各物質の阻止率からも確認できた。したがって、ろ過時間のみを変えて行う複数回の実験後の使用済み膜が、1 回の実験における各時間の膜面の状態をおおよそ再現しているとみなせることが確認できた。

3.2 膜面付着物分析

ろ過継続時間ごとの膜面付着物質重量として、使用済み膜と未使用膜の乾燥重量の差を図3に、膜面に付着した物質を酸およびアルカリで溶出させて成分分析した結果を図4、5に示す。図表中では、2で記した酸・アルカリ洗浄溶液中の測定物質の換算総重量を膜面蓄積物質重量とした。図3に表示した誤差範囲は、平膜を円形に切り出す際に生じる誤差を考慮したものである。

RUN1,2 では、実験終了後、取り出した膜表面に薄茶褐色の蓄積物の存在を目視で確認でき、その見た目の濃淡や量に対応して、乾燥重量も増していた。一方、RUN3 においては、いずれのろ過時間後の膜においても、蓄積物は目視出来ず、乾燥重量の増加も確認出来なかった。RUN1,2 における膜面付着物質重量の増加の内訳として、測定した成分のうち、いくつかは経過時間とともに明らかに増加しているが、全体の増分の大半をカルシウムが占めていた。これは、環境水中のカルシウムが、炭酸カルシウム等として析出していることが考えられる。一方、顕著なファウリングの進行が見られなかった RUN3 においては、カルシウム、有機物も含めて、測定した成分の増加は確認できなかった。なお、カルシウム重量は、ろ過 52 時間後の膜洗浄廃液においても、0.1mg 未満であった。

4. まとめ

今回の実験では、カルシウムの増加が際立っており、フラックスの低下傾向と一致することから、ファウリングの主要因として考えられるが、有機物の増加とフラックスの低下傾向も一致しているため、カルシウムの膜面への付着のみが、ファウリングの原因とは特定できない。実験中の循環水の pH 上昇により、カルシウムの溶解度を超え、炭酸カルシウム等として析出した可能性も考えられる為、今後、循環水の pH 制御を行い、カルシウムの付着状況に変化が見られるか、仮に付着を抑えられた場合、ファウリングの進行や有機物の付着状況に変化が見られるかを調べる必要がある。

参考文献

- 1)伊藤、国包：半回分式試験によるナノろ過膜の評価方法、水道協会雑誌、第 68 巻第 11 号、1999

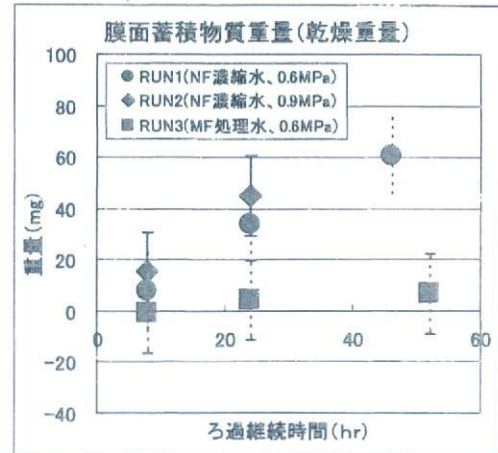


図3 膜面付着物質乾燥重量

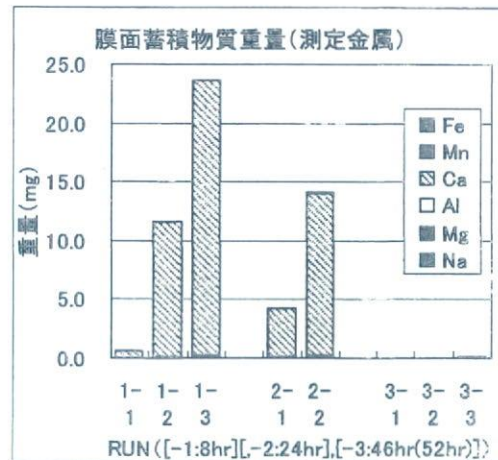


図4 酸洗浄液中の金属成分

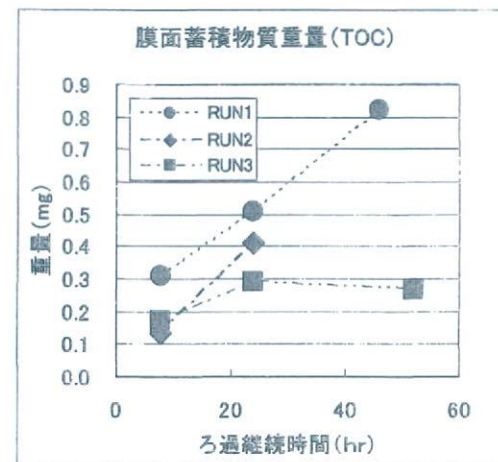


図5 アルカリ洗浄液中の有機物

(4-58) 水質に応じた最適浄水処理システムの構築手法

○宮ノ下友明(オルガノ) 伊藤 雅喜(国立保健医療科学院)  
 惣名 史一(水道機工) 藤原 正弘(水道技術研究センター)

1. はじめに

水質基準が逐次改正となり、今後は、より厳しい水質レベルの達成を要求される可能性がある一方で、水道施設の老朽化により、所定の処理機能を達成できない浄水場が増えることが予測される。このような条件下で施設更新を考えるに当たっては、目標とする水質を定め、原水水質に応じた適切な浄水処理システムを選定することが重要である。

本研究は、水質に応じた処理システム選定手法の開発を中心として、処理機能、コスト、スペース、維持管理性など複数の指標により処理フローを総合的に評価し、適切な処理フローの選定に資するための判断材料を提供することを目的とする。

なお、本研究は、e-WaterⅡプロジェクト（厚生労働科学研究費補助による「安全でおいしい水を目指した高度な浄水処理技術の確立に関する研究」）の一環として実施しているものである。

2. 目標浄水水質レベルの設定

目標水質に関しては、浄水場で適切に水質管理がなされている場合に達成可能な値として、水道統計のデータから全浄水場の出口濃度の年間最大値で累積頻度90%値を参考に「レベル1」として設定した(表1)。また、今後の日本の水道で到達すべき目標値として「レベル2」の2段階を設定した。

なお、本研究における「浄水水質」は浄水場の最終プロセス出口での水質として定義した。

表1 浄水水質目標レベル1設定値

管理項目	項目名	累積頻度 90%値	レベル1 設定値
微粒子	濁度 [度]	0.14	0.1
	THM [mg/L]	0.038	0.04
有機物	TOC [mg/L]	1.4	1.5
	ジェオスミン [ng/L]	2.9	3
	2-MIB [ng/L]	1.7	3
凝集処理	アルミニウム [mg/L]	0.08	0.1
塩素処理	色度 [度]	1.5	2
	鉄 [mg/L]	0.032	0.03
	マンガン [mg/L]	0.0051	0.005

3. 浄水システム選定表の作成

原水と浄水水質レベルに応じたシステム選定表(以下、浄水システム選定表)の作成を目的とし、全国浄水場における、原水・浄水データ(以下、システムデータ)と単位処理プロセスデータ(以下、プロセスデータ)の解析を行った。

表2 浄水システム選定表 (THMFP/THM)

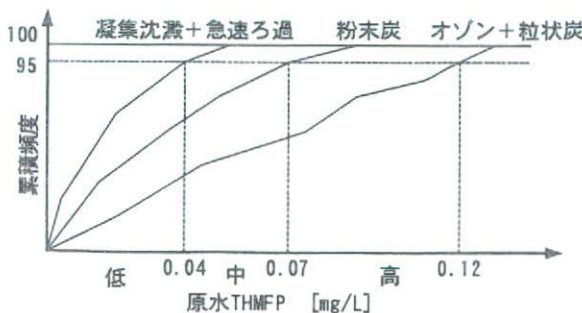


図1 原水レベル設定の概念 (THMFP)

浄水レベル THMFP	水質基準 0.1mg/L以下	レベル1 0.04mg/L以下	レベル2 0.015mg/L以下
低 0.04mg/L以下	凝集 [100%]	凝集 [99.1%] 粉末炭 [90.9%]	粉末炭 [76.5%] オゾン+粒状炭 [97.4%]
中 0.04~0.07mg/L以下	凝集 [100%]	粉末炭 [90.9%]	オゾン+粒状炭 [77.8%]
高 0.07~0.12mg/L以下	粉末炭 [100%]	オゾン+粒状炭 [80.0%]	オゾン+粒状炭 [40.0%]

[ ]はそのプロセスにおける達成率