

いと仮定すると、0.5 µg/L以上の濃度で検出されている有効成分の化学物質は、1 µg/Lの濃度まで限りなく近づいていく恐れがあるとみることができることによる。

評価結果に用いた最高検出濃度には、下水処理放流水の結果を一部含んでいる。冬季の渇水期等の最悪の条件を考慮すると、下水処理放流水の一般公共用水域における希釈倍率は2~10倍以上と推定されている。したがって、最悪の条件下で下水処理放流水が一般公共用水域においてほとんど希釈されないとして、河川水中濃度と同一になる恐れがあるものとして、暫定的に評価に用いた。

推定一日摂取最大量は、河川水から取水された水道用原水に含まれる医薬品由来の化学物質が、浄水処理工程で除去処理できなかった場合を想定して、毎日、飲料水として2L飲料した際に摂取される量として求めた（「検出最高濃度」×2(L)）。

推定年間最大摂取量は、推定一日摂取最大量を365日毎日摂取した際に摂取される量を想定して求めた（「推定一日摂取最大量」×365（日））。

推定生涯最大摂取量は、推定年間最大摂取量を70年間、毎日摂取した際に摂取される量を想定して求めた（「推定年間最大摂取量」×70（年））。

代謝・排泄されずに体内に蓄積したと想定した場合の推定生涯最大摂取量の、一日最大有効投与量¹⁷⁾に対する割合を求めた結果、エピナスチンが175%、カンデサルタンが142%、ロラゼパムが34%、スルピリドが28%及びジフェンヒドラジンが26%であった。これらの医薬品由来の化学物質以外は、10%以下であった。

エピナスチンは、ヒスタミン H1 拮抗薬として抗アレルギー薬（抗ヒスタミン薬）として用いられている。エピナスチンの半減期は9.1時間とされており、吸収一日後には1/4程度となると推算されることから、70年間の蓄積量は計算され35mg（175%）となることはなく、一日最大有効投与量を超えることはないと推定される。

カンデサルタンは、アンジオテンシン II 受容体の競争的阻害剤として高血圧の治療に用いられている。カンデサルタンの半減期は5.1~10.5時間とされており、吸収一日後には1/4程度となると推算されるこ

とから、70年間の蓄積量は計算された17mg（142%）となることはなく、一日最大有効投与量を超えることはないと推定される。

見方を変えて、一日最大有効投与量に対して、推定一日摂取最大量 10^{-5} 以下であるとリスクは限りなく低いと想定すると、推定生涯最大摂取量の一日最大有効投与量に対する割合が51%以上の医薬品由来の化学物質に注意を払う必要があるといえる。該当するのは、エピナスチンが175%、カンデサルタンとロラゼパムの2物質となる。

以上の考察から、対象とした106種の医薬品に使用されている化学物質の中で、今後の一般公共水域の濃度の推移や、浄水工程における挙動に注意を払うことの優先度が高い物質は、エピナスチン、カンデサルタン、ロラゼパム、スルピリド及びジフェンヒドラジンの5種があげられる。

5. 塩素有機溶剤とその代謝産物の発がん性について

2012年10月18日、国際がん機関（IARC）において7カ国の専門家により、数種の塩素有機溶剤とその代謝産物の発がん性について再評価された¹⁸⁾。その結果は、IARCモノグラフ106巻として発行される予定となっている。その資料から、新しい分類を紹介する。

トリクロロエチレン：グループ1、テトラクロロエチレン：グループ2A、1,1,1,2-テトラクロロエタン：グループ2B、1,1,2,2-テトラクロロエタン：グループ2B、ジクロロ酢酸：グループ2B、トリクロロ酢酸：グループ2B、クロラール及び抱水クロラール：グループ2A（格上げ）とされている。

D. 結論

東京都多摩地域の飲用としている地下水347か所を対象として、有機フッ素化合物（PFCs）の存在実態調査を実施した。検出下限値1ng/L以上の検出率はPFOA（64%）>PFOS（57%）>PFHxS（53%）>PFNA（46%）>PFHpA, PFPeA, PFBS（39-41%）>PFHxA（36%）>その他（0-13%）の順で、深井戸（深さ30-300m）よりも浅井戸（深さ0-30m未満）の方が、検出頻度および濃度の中央値で高い傾向がみられた。

クラスター分析により、PFOS及びPFHxSが主要な検出対象となる物質であること

が明らかとなった。また、PFOA と PFHxA の間の関連が強いことが示唆された。また、PFBS もその他の PFCs に比べ、特徴的な実態を示していることがわかった。3年間の継続観測で、濃度変動は比較的少なく、組成もほとんど変化がなかった。

関西地区の調査した全ての井戸でも検出され、PFHxS、PFOS、PFOA 及び PFNA がいずれの井戸でも 0.01 μ g/L 程度で検出された。また、PFOS 前駆物質である FOSA も検出され、涵養中に PFOS の生成が示唆された。PFOS は、特定の井戸で高い値を示した。一方、PFPeA、PFHxA 及び PFHpA は特定の井戸で高い値を示した。

多摩川河川水では、PFCs が定常的に検出されているが、下水処理場放流水が流入すると、下水処理場より下流域の河川水中濃度の急激な上昇が確認された。また、多くの下水処理場放流水において、河川水より高濃度で検出されていることから、下水処理場放流水の影響を受けていると考えられた。

関西地区の池水を水源とする原水では、PFCs による汚染が少なかった。表流水を水源とする原水では、PFOA と PFNA が主として検出されたが、そのほとんどを占めている PFOA の値が大きく変動し、総量に影響を及ぼしていた。また、炭素鎖が 6 と 8 のスルホン酸型の PFCs が検出されているが、PFOS (平均 2ng/L) の値も低く問題のない値であった。凝集沈殿・オゾン・粒状活性炭・凝集・砂ろ過の浄水工程で有機フッ素化合物を除去することは難しい結果であった。しかし、炭素鎖が 8 以上の有機フッ素化合物は、活性炭の交換頻度を上げることにより若干除去されていたことから、活性炭処理による物理吸着除去が効果的と示された。一方、山地部の原水では、合計濃度は低い値であったが、存在比が他の原水と大きく異なっていた。また、ごく微量ではあるが雨水からも検出されたことから、数 ng/L 程度とあまり汚染を受けていない水源における汚染起源の特定は困難であるが、PFCs による汚染を受けている水源については、存在比等の実態調査を行うことにより、その汚染起源を特定できる可能性があることがわかった。

固相抽出-誘導体化 GC-MS 法を用いて、給水栓水中 EDTA の濃度を調査した結果、

都内 30 カ所の公共給水栓水の全てから、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) が検出された。濃度範囲は 0.461~11.2 μ g/L で、平均濃度は 2.17 \pm 1.93 μ g/L であった。最大濃度で検出された 1 地点以外は、目標値である 0.5mg/L の 1/100 以下の 4 μ g/L 未満であった。全国 6 カ所の水道事業者の水道原水中濃度は、最大値が 22.1 μ g/L であり、目標値 0.5mg/L の 1/10 未満であった。このことから、給水栓水においても EDTA は低濃度ではあるが存在していることが明らかとなった。

水道原水・浄水、給水栓水中 EDTA の存在実態を評価した結果、EDTA は水道原水では ND (<0.1) ~22.1 μ g/L、浄水では ND (<0.1) ~13.8 μ g/L、給水栓水は ND (<0.1) ~13.0 μ g/L の範囲で検出され、最大値は地点 D の水道原水で 22.1 μ g/L であった。EDTA の目標値 (500 μ g/L) と比較すると、すべての水道原水は目標値の 1/10 未満であり、水道浄水、給水栓水については目標値の 1/30 未満であった。また、採水地点間で差があるものの、特に水道原水中から高濃度で EDTA が検出された地点においては高度浄水処理が導入されていることにより、水道浄水・給水栓水中で濃度の低減が認められており、高度浄水処理で完全には除去できないが、一定の除去効果が得られると考えられた。また、都市部を流下する一級河川から水道原水を取水している浄水場由来の浄水及び給水栓水は、他の採水地点に比べて比較的高濃度であった。

高感度測定が可能な S-trap ヘッドスペース GC/MS 法を用いて、都内 30 カ所の給水栓で採水した給水栓水を対象に塩化ビニルモノマーの濃度を調査した結果、すべての給水栓水中から検出され、平均濃度は 0.12 \pm 0.08 μ g/L で、最大濃度は 0.50 μ g/L であったが、採水地点の約 90% は目標値 2 μ g/L の 1/10 程度以下であった。

TOC 濃度が 1.18 mg/L の前段ろ過水及び TOC 濃度が 0.728 mg/L のオゾン/生物活性炭処理水について、2mg/L 遊離塩素添加後 30 $^{\circ}$ C で 24 時間及び 48 時間保温した条件下において塩化ビニルモノマーの検出濃度は極めて低く、塩素未添加試料水と同程度であった。また、含有成分として代表的な物質であるフミン酸を溶解した 3 種の試料水に対する最高塩素濃度 10 mg/L の 3 段階

の遊離塩素暴露による塩化ビニルモノマーの生成も、添加後 30°C で 24 時間保温した条件下においても検出濃度は極めて低かった。通常の浄水場出口の残留塩素制御目標値である 0.50 mg/L より高濃度の残留塩素濃度で実験を行ったが、塩素処理によって問題となるような濃度で塩化ビニルモノマーが生成される可能性は極めて低い結果であった。したがって、特定の条件下で塩素暴露により塩化ビニルモノマーが生成する可能性はあるが、生成濃度は極めて低いと結論できた。

アニリンはサロゲート (アニリン- d_5) を用いて固相抽出-GC/MS 法もしくは HS-GC/MS 法により、1,2,3-トリクロロベンゼンはトリハロメタン類や VOCs との一斉分析が可能な HS-GC/MS 法により、NTA は固相抽出-誘導体化-GC/MS 法により、定量下限値が目標値の 1/400~1/100 の濃度で求められる分析法を設定することができた。

大阪市庭窪浄水場の浄水、原水、淀川流域河川水及び事業所放流水のアニリンの実態調査を実施した結果では、事業所排水 1 か所において、定量下限値の 0.2 μ g/L で検出されたのみであった。また、多摩地区の井戸水中のアニリンの検出率は 1%未満 (1ヶ所/116ヶ所) と低く、検出濃度は 0.02 μ g/L と水道水の目標値 20 μ g/L と比べ非常に低かった。

1,2,3-トリクロロベンゼンの実態調査の結果では、関西地区の水道水質監視地点の原水からの検出頻度は 34 検体中 2 検体 (検出率: 5.9%) であり、検出値は目標値 0.02mg/L と比較して十分に低濃度レベルにあった。浄水では不検出であった。また、大阪市庭窪浄水場の浄水、原水、淀川流域河川水及び事業所放流水では、冬季に実態調査を行ったすべての箇所目標値の 1/200 である 0.1 μ g/L 未満であり、検出されなかった。

大阪市庭窪浄水場の浄水、原水、淀川流域河川水及び事業所放流水の実態調査を実施した結果では、NTA は原水で 0.7~1.2 μ g/L 検出されたものの、目標値の 1/100 以下の低濃度であり、また浄水では未検出であった。

20 種類の医薬品類を対象に、LC-MS/MS 法を用いて、原水の存在実態及び浄水処理過程における除去挙動についても調査し

た結果、原水から医薬品類が数 ng/L~百数十 ng/L の濃度レベルで検出された。対象とした医薬品類は、凝集沈殿処理、オゾン処理、活性炭処理工程で分解・除去され、浄水では不検出 (定量下限値未満) となることが明らかとなった。

また、関西地区の実態調査では、水源池の流入河川でそれぞれ 6 物質から 8 物質が、原水で 3 物質が検出されていたが、いずれも流下に伴いその濃度は徐々に低くなっており、浄水で 2 物質が検出されているだけであった。浄水で検出された医薬品類は、いずれもヨウ素系の尿路・血管用 X 線造影剤であった。この物質は、淀川では μ g オーダーで検出されることがある。浄水処理 (高度浄水処理) であまり除去されないことが報告されている。今回の調査結果は、淀川を水源とする浄水場の原水・浄水と比較すると、1 オーダー以上低い値であった。

多摩川流域で OP とその活性代謝物である OC の実態調査を行ったところ、インフルエンザの流行に伴って下水処理場放流水と河川水で OP と OC が検出された。地下水の調査では、OP が一部の井戸で検出され、OC はすべての井戸で検出された。地下水の OC は涵養源である多摩川より遅れて検出され、この遅れは地下での移動時間に由来すると考えられた。浄水場での調査では、OP は一部の浄水場で検出され、OC はすべての浄水場で検出された。OP と OC はともに浄水でも検出されていることから、浄水処理では除去しきれないと考えられた。浄水処理性を検討した結果、塩素処理では OP と OC とともに速やかには処理されなかった。一方、活性炭処理では、20mg/L で OP と OC とともに 1 割以下まで除去された。

河川中もしくは下水処理放流水中の最大実測検出濃度を用いて、一生涯飲料水を介して医薬品類を摂取し続けたと仮定した場合のリスクを評価した。摂取した医薬品類が、代謝・排泄されずに体内に蓄積したと想定した場合の推定生涯最大摂取量が、一日最大有効投与量に対する割合は、エピナスチンが 175%、カンデサルタンが 142%、ロラゼパムが 34%、スルピリドが 28% 及びジフェンヒドラジンが 26% であった。これらの医薬品由来の化学物質以外は、10% 以下であった。最大の割合であったエピナスチンにおいても、一日最大有効投与

量に対して、一生涯で2倍以下、一日摂取量については 6.8×10^{-5} であった。この評価において、対象とした106種の医薬品に使用されている化学物質の中で、今後の一般公共水域の濃度の推移や、浄水工程における挙動に注意を払うことの優先度が高い物質は、エピナスチン、カンデサルタン、ロラゼパム、スルピリド及びジフェンヒドラジンの5物質であることが示された。

〔謝辞〕本研究を実施するに当たり、兵庫県生活衛生課及び水道事業体の協力を得ましたので、ここに記して深謝いたします。

E. 参考文献

- 1) 鶴田朋子、宮田雅典、林広宣、2006、固相抽出-LC-MS/MSによる医薬品類の分析法の開発及び高度浄水処理過程での挙動、水道協会雑誌、81(1)、13-31、2012-01-01.
- 2) 環境省水・大気環境局水環境課(2007)：平成17年度要調査項目測定結果.
- 3) 環境省の要調査項目等調査マニュアル(平成12年12月).
- 4) 厚生労働省健康局水道課：平成23年度第1回水質基準逐次改正検討会資料3 (<http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r98520000024pyr-att/2r98520000024q3y.pdf>)
- 5) 環境省水質保全局水質管理課、要調査項目等調査マニュアル水質、底質、水生生物(揮発性有機化合物ヘッドスペース法)平成12年2月、4) 環境省水質保全局水質管理課、要調査項目等調査マニュアル水質、底質、水生生物(アニリンの分析方法)平成12年2月.
- 6) 久保田ら：固相抽出-誘導体化-GC/MS法によるEDTAの測定法の検討、第61回全国水道研究発表会講演集(平成22年5月).
- 7) 環境省水環境部企画課、要調査項目等調査マニュアル水質、底質、水生生物(NTAの分析方法)平成14年3月.
- 8) 小西千絵、宝輪勲、中田典秀、小森行也、鈴木穂、田中宏明、2006、水環境中医薬品類のLC/MS/MSによる一斉分析法の検討、環境工学研究論文集、43、73-82.
- 9) 鈴木俊也、矢口久美、栗田雅行、西村

哲治、小縣昭夫：河川水中の医薬品の分析法、東京都健康安全研究センター年報、60、253-258、2009.

- 10) 今日の治療薬(2012年版)編集：浦部晶夫、島田和幸、川合眞一、南江堂.
- 11) 厚生労働科学研究費補助金医薬品・医療機器等レギュラトリーサイエンス総合研究事業「医薬品の環境影響評価ガイドラインに関する研究」平成22年度総括・分担研究報告書.
- 12) 當山裕一、今村康夫、深瀬勝巳、原郁夫、松井克肇：第56回日本水道協会関西支部水道研究発表会講演要旨集 pp36-39(2012).
- 13) 定点報告疾病集計表週報告分(東京都) (<http://survey.tokyo-eiken.go.jp/epidinfo/weeklygender.do>)
- 14) 山中勝、第45回全国水道研究発表会講演集、528-529(1994).
- 15) 阿部晃文ら、水環境学会誌、33、151-157(2010).
- 16) Abe, A., The 9th International Symposium on Water Supply Technology Proceedings & Abstracts, 187-188(2012).
- 17) 治療マニュアル2012；監修：高久史麿、矢崎義雄(医学書院)
- 18) Carcinogenicity of trichloroethylene, tetrachloroethylene, some other chlorinated solvents, and their metabolites. www.thelancet.com/oncology. Vol.13, December 2012.

E. 研究発表

1. 論文発表
 - 1) Kubota, R., Tahara, M., Shimizu, K., Sugimoto, N., Nishimura, T.: Determination of EDTA in Water Samples by SPE-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *J. Water Environ. Technol.*, 8(4), 347-353(2010).
 - 2) 西村哲治：2090年の水道法に基づく水質基準改正について、*ファルマシア*, 46(3), 276-279(2010)
2. 学会発表
 - 1) 久保田領志、田原麻衣子、清水久美子、杉本直樹、西村哲治：固相抽出-誘導体化

- GC/MS 法による EDTA の測定法の検討,
第 61 回全国水道研究発表会(2010.5)
- 2) Nishimura, T., Suzuki, T. :
Concentration of per-fluorinated
compounds in river water in Tokyo,
PFAA Days III (2010.6)
- 3) Kubota, R., Tahara, M., Shimizu, K.,
Sugimoto, N., Nishimura, T. :
Determination of EDTA in water samples
by SPE-gas chromatography/mass
spectrometry, Water and Environment
Technology Conference, International
Forum for Scientists and Engineers.
(2010.6)
- 4) Nishimura, T., Suzuki, T. :
Concentration of perfluorinated
compounds in river water in Japan.
Dioxin2010 (2010.9)
- 5) 西村哲治：水道水に影響を与える未規
制化学物質及びその対策，相模川・酒匂
川水質協議会 創立 40 周年記念講演
会 (2010.11)
- 6) Nishimura, T., Suzuki, T.*, Hirose,
A. : Risk Assessment in Intake from
Drinking Water of Per-fluorinated
Compounds, 2010 Annual Meeting of
Society for Risk Analysis (2010.12)
- 7) 高木総吉、鈴木俊也、西村哲治、川元
達彦、小林浩、猪又明子、森田久男、永
瀬久光、中室克彦：環境試験法、水質試
験法、有機フッ素化合物，日本薬学会第
131 年会 (2011.3)
- 8) 久保田領志、田原麻衣子、清水久美子、
小林憲弘、杉本直樹、西村哲治：
SPE-GC/MS 法による水道原水・浄水・給
水栓水中 EDTA の存在実態，第 48 回全国
衛生化学技術協議会，長野，11 月，講演
要旨集，206-207 (2011. 11) .
- 9) 阿部晃文：多摩川流域におけるタミフ
ルの実態調査，平成 24 年度日本水道協
会 関東地方支部水質研究発表会
(2012.11).
- 10) Akifumi A. : Monitoring of
Pharmaceuticals and Personal Care
Products (PPCPs) and Phosphorous Fire
Retardants in the Tama River Basin in
Japan. The9th International
Symposium on Water Supply Technology
(2012.11).

F. 健康危機情報
なし

G. 知的財産権の出願・登録状況
(予定も含む。)

1. 特許取得
該当なし。
2. 実用新案登録
該当なし。
3. その他
該当なし。

平成 22-24 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 教授
研究分担者 伊藤禎彦 京都大大学大学院地球環境学堂 教授
研究分担者 浅見真理 国立保健医療科学院生活環境研究部 上席主任研究官
研究協力者 田中康夫、厩橋哲也 阪神水道企業団
鎌田泰和、吉岡浩二 奈良県水道局
北本靖子、三輪雅幸 大阪市水道局
野本雅彦 北千葉広域水道企業団
佐藤 賢、中島淳 茨城県企業局
高橋和彦、保坂幸尚 東京都水道局
小笠原和雄 大阪広域水道企業団
與古田亨 沖縄県企業局
細田 耕、稲浪文雄、勢川利治 京都市上下水道局
金井正和 川崎市上下水道局
小坂浩司 国立保健医療科学院生活環境研究部
越後信哉 京都大学大学院地球環境学堂
河村裕之 日本水道協会 工務部水質課

研究要旨

塩素およびオゾン処理副生成物のうち、NDMA (*N*-ニトロソジメチルアミン) 等の *N*-ニトロソアミン類、ジクロロアセトニトリル、抱水クロラール、トリハロメタン、ハロ酢酸、ハロアセトニトリル、酸化性イオン、ホルムアルデヒド等を対象に、制御技術、分析技術、生成実態について、水質基準の逐次改正に関する検討に重要と考えられる事項を中心に調査を行った。

ヘキサメチレンテトラミンはオゾン処理においてホルムアルデヒド以外の物質に分解され、その際には塩素処理によるホルムアルデヒド生成能もほぼ失われることを示した。メチルアミノ基を有する3級アミンは塩素処理によるホルムアルデヒド生成率が量論的關係に基づいた推測値と一致する物質群と、推測値よりも低いグループに分かれることを示した。また、3級以外のアミンに類については生成能が低いことを確認した。

N-ニトロソアミン類については、全国調査の結果、多くの浄水場の原水・浄水でNDMAが検出されたが、今回の調査では1 ng/L未満であることが多かった。NDMA 前駆物質の候補として、退色防止剤等4物質を対象とした実験を行い、原水のNDMA-FP(O₃)への影響を評価したところ、全体で3~25%程度の説明率であることを示した。あわせて、実態調査では、冬季にNDMAの濃度が高くなる傾向を確認した。淀川水系の浄水中NDMA濃度は減少傾向にあると考えられた。

また、利根川上流の浄水場における塩素酸・過塩素酸イオン濃度の推移(地下水を原水)を調査し、過塩素酸イオン濃度については減少傾向にあること、濃度は利根川との距離に相関があることを明らかにした。

基準項目を中心に長期的トレンドを評価し、過去20年間の消毒副生成物の全体的傾向として減少していることを確認した。ヨウ素系消毒副生成物として浄水中からジクロロヨードメタンを検出したが、数100 ng/Lの濃度範囲であった。

A. 研究目的

塩素およびオゾン処理副生成物のうち、NDMA (*N*-ニトロソジメチルアミン) 等の *N*-ニトロソアミン類、ジクロロアセトニトリル、抱水クロラール、トリハロメタン、ハロ酢酸、ハロアセトニトリル、酸化性イオン、ホルムアルデヒド等を対象に、制御技術、分析技術、生成実態について、水質基準の逐次改正に関する検討に重要と考えられる事項を中心に調査を行った。

特に、特に平成24年5月の利根川水系での断

水におけるホルムアルデヒドの前駆体であったとされるヘキサメチレンテトラミンの高度浄水プロセスでの挙動と関連物質(アミン類)からの塩素処理によるホルムアルデヒドの生成特性について検討した。

さらに、NDMAの実態調査・前駆体の推定・制御、過塩素酸イオン濃度の実態調査、水源における花火大会の影響の調査を行った。

また、複数の事業体においてジクロロアセトニトリル、抱水クロラールおよびハロ酢酸の生成実態の調査を行い、既存指標との比較などを

行った。最後に、ヨウ素系消毒副生成物の実態調査をおこなった。

B. 調査方法

1. ホルムアルデヒドに関する調査

1.1 アミン類の塩素処理によるホルムアルデヒドの生成特性（国立保健医療科学院）

1.1.1 概要

HMT を含む 24 種類のアミン類を対象として塩素処理実験を行った。21 種類のアミン類については以下の 9 グループに分類した。

I HMT

II アルキルアミノ基の N が C とのみ結合している 3 級アミン

III アルキルアミノ基の N が C だけでなく N とも結合している 3 級アミン

IV アルキルアミノ基の N が C だけでなく S とも結合している 3 級アミン

V グアジニン構造を有する 3 級アミン

VI チオアミド構造を有する 3 級アミン

VII メチルピラゾール構造を有する 3 級アミン

VIII イソチオシアネート構造を有する 3 級アミン

IX アルキルオキシド構造を有する 3 級アミン

X 1、2 級アミン、4 級アンモニウム

XI アミノ酸

1.1.2 実験条件・分析方法

対象物質濃度が 2 μM、塩素濃度が 2 mg/L、反応時間が 24 時間、反応温度が 20 °C、pH が 7（2 mM リン酸緩衝液）の条件で実験を行った。試験操作手順は次のとおりである。まず、アルミホイルで遮光したガラス製容器（あるいは PFA 製容器）を複数準備し、それぞれに試料水を 20 mL 加え、撹拌子で撹拌した状態で少量の次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加することで反応を開始させた。次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加後、速やかに蓋をし、そのまま 20 秒間撹拌を行った後に、20 °C の暗所に静置した。なお、蓋をした後のヘッドスペースはほとんどない状態である。24 時間後に、次亜塩素酸ナトリウム溶液が添加された対象水のうちのひとつについて残留塩素濃度を確認した。別のものについては、チオ硫酸ナトリウムを添加して反応を止め、ホルムアルデヒド濃度の測定を行った。また、同様の手順で対象水を作成し、ガラス製容器に加え、次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加していない試料を反応開始前の試料として、ホルムアルデヒド濃度の測定を行った（溶媒抽出-誘導体化-GC/MS 法による。上水試験方法を参考しているが、試料量は 20 mL とした。また、誘導体化前に (1+10) HCl で試料の pH を 4~5 に設定し

た後に、誘導体化を行った。)

1.2 高度浄水処理におけるヘキサメチレンテトラミンの処理特性（大阪市水道局）

1.2.1 概要

液体クロマトグラフ質量分析計（LC/MS/MS）を用いた HMT の高感度測定法と、高度浄水処理における処理性について調査した。

1.2.2 実験方法

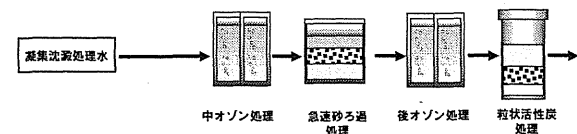
(1) ホルムアルデヒド生成能（FA-FP）

試料水に塩素として 10 mg/L となるように次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加し、1 時間後に 0.1%チオ硫酸ナトリウムを必要量加え、脱塩素した。この試料の FA 濃度を FA-FP とした。

(2) 実験施設

高度浄水処理における HMT の処理性実験は、図 1 に示す実験施設（最適先端処理実験施設）の二つの処理系統(A 系、C 系)を用いて行った。なお、大阪市における処理フローは図 1 に示した A 系と等しい。A 系で使用した原水は、実際池の沈澱水で、C 系で使用した原水は実際池の砂ろ過水であった。各処理過程の流入前に HMT を被害濃度の最大値程度である約 200 μg/L、シリジポンプを用いて連続注入し、処理性を調査した。

<A系フロー>



<C系フロー>

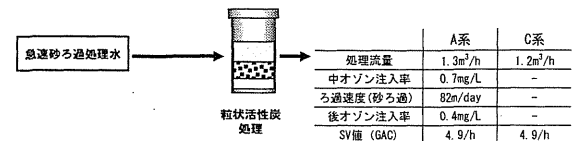


図 1 最適先端処理技術実験施設の概要及び運転条件

また、オゾン接触塔内での HMT の挙動を詳細に把握するため、A 系の中オゾン処理塔（図 2）では、採水口①~⑩でも採水した。同時に採水口⑩に溶存オゾン濃度計を接続し、30 秒または 60 秒ごとに溶存オゾン濃度を記録した。なお、オゾン接触塔では 1 塔目、2 塔目に同量のオゾンガス注入し、合計が設定注入率になるようにした。調査当日の運転条件について図 1 に示した。残留オゾンを除去する必要がある試料は、0.1%チオ硫酸ナトリウム溶液を予め添加した容器に採水した。

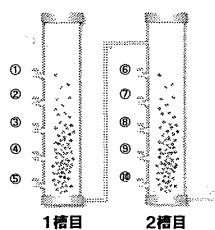


図2 中オゾン処理塔の概要

2. NDMA等*N*-ニトロソアミン類に関する調査

2.1 国立保健医療科学院における検討

国内でも検出される怖れの高いと考えられた*N*-ニトロソモルホリン (NMor) と *N*-ニトロソピロリジン (NPyr) の2物質も対象に含め、全国の水道における実態を調査した。調査項目は2種類に大別される。

- ① 淀川水系及び利根川水系の5箇所の高度処理浄水場の工程水
- ② 全国15箇所の浄水場の原水・浄水

N-ニトロソアミン類を測定する試料の前処理は、固相抽出法により行った。フローは以下のとおり：

- ① 試料水 500 mL に 2 g/L の炭酸水素ナトリウムを添加し pH を約 8 に調整、② 内部標準物質として各 50 μg/L の NDMA-d₆、NMor-d₈ 及び NPyr-d₈ を 200 μL 添加、③ 濁質を含む試料はろ過 (孔径 0.7 μm のガラス繊維ろ紙 (Whatman))、④ 連結させた AC-2 カートリッジ (400 mg×2、Waters) に 3~5 mL/min で試料を通水、⑤ 窒素ガスで乾燥、⑥ 10 mL のジクロロメタン/ジエチルエーテル混合液 (50:50) を 2~3 mL/min で通液して溶出、⑦ 溶出液を Florisil カートリッジ (1 g、Waters) に通液、⑧ 窒素で乾固直前まで減容後ジクロロメタンで 200 μL に定容し、注入試料とした。

表1 LC/MS/MSを用いた*N*-ニトロソアミン類の測定条件

LC/MS/MS: Acquity UPLC/TQD (Waters)
分離カラム: BEH C18 (2.1×150 mm、Waters)
移動相: A液:0.1%ギ酸水溶液、B液:アセトニトリル (B液:20%(0 min)→20%(1 min)→90%(3 min)→90%(4.5 min)→95%(4.6 min)→95%(6 min)→20%(6.35 min)→20%(8.35 min))
流速:0.2 mL/min、注入試料量:30 μL、イオン化法:ESCI Positive、
MRM : NDMA:74.9>43.1、
NDMA-d ₆ :81>46、NMor:117>87、
NMor-d ₈ :125>95、NPyr:100.97>55、
NPyr-d ₈ :109>62

分析装置の条件は、表1の通り。定量下限値は、NDMA及びNMorで1 ng/L、NPyrで3 ng/Lである。

生成能の評価を行う場合、試料(浄水場原水、または下水処理場放流水)に、水温 20 °C、pH 7.0 の条件でモノクロアミン (NH₂Cl) を添加し、24 時間反応させた後、上述の方法で測定した *N*-ニトロソアミン類濃度を結合塩素処理による生成能とした。なお、モノクロアミンは 24 時間反応後に 3.0±0.5 mg/L 残留するよう添加した。

2.2 浄水施設、琵琶湖・淀川水系における実態調査 (大阪市)

図3に対象とした物質群を示す。

(1) 日周変動調査

平成 22 年 8 月 24 日から 26 日にかけて、原水、中オゾン処理水及び浄水の採水箇所に連続採水器を設置し、2 時間ごとに採水を行った。なお残留オゾンはチオ硫酸ナトリウムを、残留塩素は L-アスコルビン酸ナトリウムを予め添加しておく、採水時に直ちに除去した。

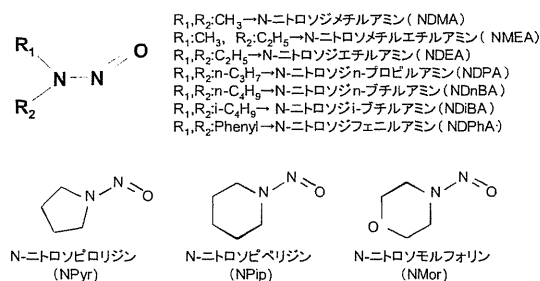


図3 対象とした物質群

(2) 淀川水系実態調査

図4に、今回調査を行った淀川水系の採水場所を示した。平成 22 年 9 月 29 日に、排出源調査として三川合流点付近及び上流に位置する下水処理場放流水及び工場排水を同日に採水した。また、水系別の調査について、桂川水系については平成 22 年 7 月 26 日に、宇治川水系については平成 22 年 8 月 31 日に、木津川水系については平成 22 年 1 月 20 日に採水を行った。また、測定については、共存物質によるイオン化障害を考慮し希釈を行って測定を行っているものもあり、試料によって定量下限値が異なっている。

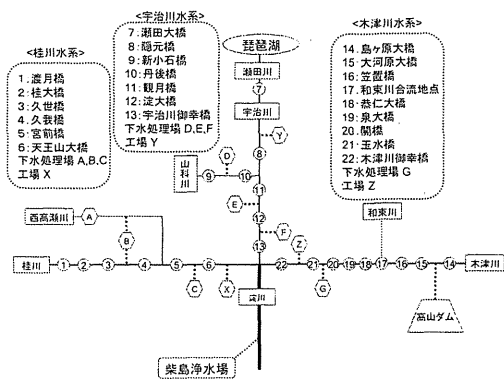


図4 採水地点

2.3 NDMA 前駆体の寄与の評価 (大阪市)

2.3.1 概要

NDMA の前駆物質として報告のある 4,4'-ヘキサメチレンビス (1,1'-ジメチルセミカルバジド) (HDMS) 及び 1,1,1',1'-テトラメチル-4,4'-(メチレン *p*-フェニレン)ジセミカルバジド (TMDS) ジメチルスルファミド (DMS)、トリルフルアノイド代謝体 (DMST) の 4 物質について測定を行い、その影響の評価を行った。

2.3.2 試薬

HDMS、TMDS 及び DMS は東京化成工業(株)製のものを、DMST は林純薬(株)製のものを、DMS-d6 は、Tronto Research Chemicals inc 製のものをを用いた。また、試料濃縮に用いる固相カラム (OASIS HLB 及び Sep-Pak AC2) は Waters 社製のものをを用いた。

表 2 測定条件

HPLC	Surveyor MS Pump Plus (ThermoFisher Scientific)					
Column	Atlantis dC18 (2.1mm x 150mm, 5 μm) Guard Column (2.1mm x 10mm, 5 μm)					
Mobile Phase	A: 0.1% Formic Acid			B: Acetonitrile		
Gradient	測定法A			測定法B		
	Time(min)	A(%)	B(%)	Time(min)	A(%)	B(%)
	0.00	90	10	0.00	90	10
	1.00	90	10	1.00	90	10
15.00	40	60	25.00	70	30	
15.50	10	90	30.00	10	90	
Oven Temp.	40°C					
Injection Vol.	5 μL			25 μL		
Flow Rate	200 μL/min					
MS	TSQ Quantum Ultra (ThermoFisher Scientific)					
Ionization	ESI (+)			APCI (+)		
Vaporizer Temp.	-			300°C		
Capillary Temp.	350°C			250°C		
Sheath Gas Pressure	50 μL/min			20 μL/min		
Aux Gas Pressure	20 μL/min			5 μL/min		
Source CID	10V					
Collision Gas	Ar, 1.5mTorr			Ar, 0.6mTorr		
SRM(Q),SRM(I), (Collision Energy)	HDMS	289 > 61 (22eV)		DMS	125 > 108 (11eV)	
		289 > 100 (17eV)			125 > 44 (26eV)	
	TMDS	371 > 106 (37eV)		DMS-d ₆	131 > 114 (11eV)	
		371 > 199 (27eV)			215 > 106 (15eV)	
			DMST	215 > 77 (38eV)		

2.3.3 オゾン処理実験

実験はバッチ式のオゾン処理を行い、オゾン発生装置 WAT-08 (ラウンドサイエンス社製) を

用いて行った。オゾン注入率は 1 mg/L/min とし所定の時間、オゾン接触させた。オゾン接触終了後に残存する溶存オゾンは、アスコルビン酸ナトリウムを用いて直ちに除去した。

2.3.4 柴島浄水場における実態調査

採水にあたり、残留塩素や溶存オゾンがある場合には、アスコルビン酸ナトリウムをあらかじめ添加しその影響を直ちに除去した。

2.3.5 NDMA 前駆物質の測定方法

試料にサロゲート(DMS-d6)を添加後、濁質を含むものについては、ガラス繊維ろ紙(1.0 μm)でろ過した。試料は 0.1%水酸化ナトリウム溶液で pH 9 に調製後に、OASIS HLB カラムと AC2 カラム 2 つを連結させ、自動固相抽出機 (ASPE799, GLサイエンス社製) を用いて濃縮を行った。ジクロロメタン 5 mL、メタノール 5 mL 及び水 10 mL でコンディショニングを行い、試料 900 mL を 2 mL/min で通水させた。固相カラムを窒素乾燥させた後、OASIS HLB カラムについてはメタノール 7 mL、AC2 カラムについてはジクロロメタン 7 mL で溶出させた。OASIS HLB カラムからの溶出液については、窒素吹き付けにより 0.5 mL まで濃縮し水を加えて最終 1.0 mL とした。AC2 カラムからの溶出液については、窒素吹き付けにより 0.5 mL 以下となったところで精製水 100 μL を加えよく攪拌した後、さらに窒素吹き付けを行い、水に転溶後に最終 0.5 mL にメスアップした。LC-MS/MS での測定条件は、表 2 に示す。HDMS 及び TMDS については ESI 法で、DMS 及び DMST については APCI 法で測定を行った。DMS については、サロゲートにより回収率補正を行い定量した。あわせて、NDMA の経年トレンドの整理を行った。

2.4 阪神水道企業団による調査

2.4.1 概要

2008 年 10 月より浄水場における実態調査を開始し、浄水処理過程における挙動や、活性炭による処理性について知見を整理した。

2.4.2 調査・実験方法

実態調査：試料水中に残留塩素及び残留オゾンが含まれる場合は、チオ硫酸ナトリウムによりそれら除去し、懸濁物質を多く含む場合は、孔径 1 μm のガラス繊維ろ紙にてろ過した。次に、試料水 1000 mL に内部標準物質の NDMA-d6 が 50 ng/L となるように添加し、試料水 900 mL を固相抽出により 1 mL に濃縮後、化学イオン化法ーガスクロマトグラフ質量分析計にて測定を行った。

活性炭による処理性評価：猪名川浄水場における粒状活性炭の維持管理は、活性炭の物理吸着能及び生物効果の処理性維持を目的として、通常1年に1回、約20%量を新炭と交換補充している。この調査では、活性炭によるNDMAの処理性について、生物処理効果の有効性を確認するため、猪名川浄水場Ⅲ系において、従来通り20%交換補充を行った活性炭槽（以下「20%交換槽」という。）と全量を新炭に交換した活性炭槽（以下「全量交換槽」という。）の処理水について調査を行った。あわせて、カラム試験を行った。表3に活性炭カラムの仕様および処理条件を示す。条件1および条件2の各カラムで処理した活性炭処理水のNDMA濃度を測定し、処理性について調査を行った。なお、通常の実施設における通水速度は、概ね11~13 m/hであることから、施設運用上の最低通水速度が9.5 m/hであることから、通水速度を条件1では13.0 m/h、条件2では9.5 m/hを目標に流量を調整して行った。分析は固相抽出/GC-MS(CI)法 によった。

2.5 大阪広域水道企業団による調査

村野浄水場、庭窪浄水場、三島浄水場およびそれぞれの送水幹線末端の岬分岐、八尾分岐、三島分岐におけるNDMAの実態調査を行った。また、粉末活性炭によるNDMA前駆物質の除去効果について検討を行った。

表3 活性炭カラムの仕様および処理条件

	条件1	条件2
方式	上向流流動層方式	
カラム内径(mm)	φ200	
層高(mm)	2190	2180
通水速度(m/h)	13.0	9.6
展開率(%)	131	124
SV(1/h)	5.9	4.4
接触時間(min)	10.1	13.7
流量(L/min)	6.8	5.0

調査日：平成23年1月28日、調査対象水：猪名川浄水場Ⅲ系オゾン処理水

3. 過塩素酸に関する実態調査

3.1 東京都水道局・国立保健医療科学院による調査

3.1.1 利根川中流域の河川水中の過塩素酸の実態調査

平成18年9月より、利根大堰（利根川）、御成橋（荒川）、関宿橋（江戸川）、三国橋（渡良

瀬川）で定期的に調査を行った。

3.1.2 利根川上流域の浄水場における塩素酸、過塩素酸の実態調査

平成23年7月および平成24年2月、A浄水場、B浄水場の原水と浄水を採取し、塩素酸、過塩素酸濃度を測定した。B浄水場の方がA浄水場より若干上流に位置している。A浄水場の井戸は15ヶ所（A-1~A-6、A-8~A-12、A-14~A-17）、B浄水場の井戸は7ヶ所（B-1~B-7）であった。ただし、B-1については、今回の調査では採取できなかった。

3.2 水源における花火大会が浄水中過塩素酸濃度に及ぼす影響（京都市上下水道局）

京都市では花火大会後の原水・浄水中過塩素酸イオン濃度のモニタリングを行った。

4. その他の消毒副生成物の生成実態と低減化対策

ハロ酢酸等その他副生成物については、東京都、北千葉広域水道企業団、奈良県、沖縄県、茨城県、京都市、川崎市などにおいて生成実態（含む長期トレンド）および低減化技術に関する調査検討を行った。

5. ハロゲン化物の管理に関する検討

ジクロロヨードメタン、クロロヨード酢酸等のヨウ素系消毒副生成物および吸着性有機要素(AOI)に関する実態調査を行った。

C. 研究結果およびD. 考察

1. ホルムアルデヒドに関する調査

1.1 アミン類の塩素処理によるホルムアルデヒド生成能に関する調査（国立保健医療科学院）

1.1.1 HMT存在下におけるホルムアルデヒドの測定方法の検討

HMTは、酸性条件下でホルムアルデヒドとアンモニアに分解することが知られている。ホルムアルデヒドの測定方法の操作手順には、酸を添加する工程が含まれている（図5）。そこで、これら工程がホルムアルデヒドの測定におよぼす影響について、次の①~③の方法を比較することで評価した。

結果を図6に示す。酸を添加する工程の影響で、HMTが分解し、ホルムアルデヒドが生成していることがわかった。(1+1)硫酸の添加は、誘導体化後に過剰のPFBOAを分解するために行う。図6の結果は、分解前に残留したPFBOAとHMTが分解により生成したホルムアルデヒドが反応したものと考えられた。したがって、ホルムアルデヒドの生成は、PFBOAの分解とHMTの分解の両方の速度によって影響を受けるため、図6の①、②の場合、硫酸添加の方法

(攪拌しながら添加、添加して少し経ってから混合等) や試料が入っている容器の形状等の影響を受けると推測された。

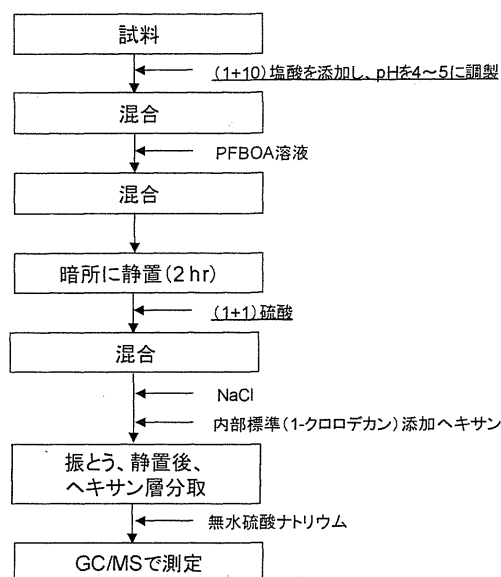


図5 ホルムアルデヒドの測定フロー

- ①図5の操作手順((1+10) HCl 添加、(1+1) 硫酸添加)
- ②図5の操作手順で(1+10) HCl 無添加、(1+1) 硫酸添加
- ③図5の操作手順で(1+10) HCl 無添加、(1+1) 無硫酸添加

なお、③HCl 無添加、(1+1) 無硫酸添加の場合、クロマトグラム上に PFBOA 由来の大きなピークが確認された。内部標準(1-クロロデカン)とは十分分離されていたものの、そのピークエリアは検量線や①、②の場合に比べて、1.5~1.6程度に増加していた。このため、③の場合、絶対検量線で評価することとした。また、①、②、③のいずれも、20 µg/Lのホルムアルデヒドの回収率を検討した場合、それぞれ96%、95%、90%であった。

以下のホルムアルデヒド生成能評価において、HMT 溶液の塩素処理後、24 時間後のホルムアルデヒド濃度の測定については、①~③で変わらなかったことから、①の手順で評価した。したがって、HMT が存在している場合、上水試験方法にそった方法では、ホルムアルデヒド濃度を正しく評価できないこと、ただし、十分に塩素との反応が進んだ場合にはその影響は無いことがわかった。塩素との反応が短い場合については、検討は行ってはいないが、HMT が残留している可能性があること、反応初期の HMT の塩素処理生成物は HMT 同様に酸性条件下でホルムアルデヒドを生成する可能性があることから、①、②より、③のように絶対検量線で評価する

か、別の内部標準を用いて測定する必要があると考えられた。

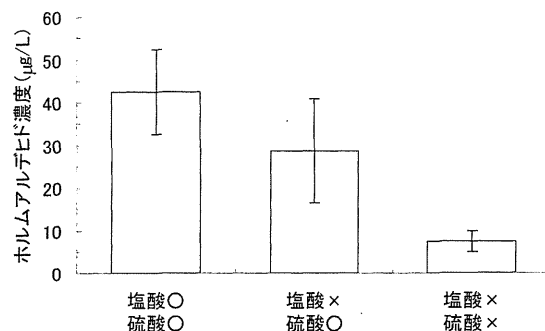


図6 HMT 溶液中のホルムアルデヒド濃度の測定に対する前処理方法の比較

1.1.2 ホルムアルデヒド生成能の評価

表4に、ホルムアルデヒドの生成能の結果を示す。いずれの物質についても、塩素添加前の試料との差で表した。塩素添加前の場合、(1)で示したように、ホルムアルデヒドは、HMTの場合にはその存在が確認された。また、TMTでは平均7 µg/Lの濃度であった。それ以外については、定量下限値未満であった。24時間後の塩素濃度は0.6~1.9 mg/Lで、ほとんどが1 mg/L以上であった。

ホルムアルデヒド生成能は HMT が最も高く約 250 µg/L であった。ホルムアルデヒド生成能が < 2 µg/L と生成能が低かったアミン類は、ジメチルジチオカルバミン酸イオン、メチルアミン、ジメチルアミン、テトラメチルアンモニウム、グリシンであった。その他のアミン類では、ホルムアルデヒド生成能は 15~110 µg/L であり、アミン類の種類により大きく異なった。

表4、図7に、アミン類のホルムアルデヒドへの(モル)生成率を示す。以下に、グループごとに生成率について評価する。

HMT: HMT の生成率は、24 物質中最も大きく440%であった。文献では、HMT の生成率は175%~600%と異なる報告がされている。そこで、今回の事故以降に、本研究同様に検討している機関に聞き取りを行ったところ、塩素処理条件は異なるが、450%~600%程度であるところが多かった。しかし、生成率が700%を超えているところもあり、また、生成率が600%にもかかわらず、有機クロラミンの生成が示唆されているところ(炭素量から換算すると、ホルムアルデヒドとして100%~200%程度)もあった。

表 4 アミン類のホルムアルデヒド生成能

アミン類	ホルムアルデヒド生成能		ホルムアルデヒド生成率	
	生成能* (μg/L)	CV (%)	モル生成率 (%)	CV (%)
I HMT				
ヘキサメチレンテトラミン (HMT)	260	4.8	440	4.8
II アルキルアミノ基のNがCとのみ結合している3級アミン				
トリメチルアミン (TMA)	68	5.1	110	5.1
ジメチルエチルアミン (DMEA)	39	17.6	65	18
ジエチルメチルアミン (DEMA)	26	15.2	43	15
ジメチルアミノエタノール (DMAE)	39	8.3	65	8.3
テトラメチルエチレンジアミン (TMED)	110	5.6	180	5.6
N,N-ジメチルアニリン (DMAN)	47	6.4	79	6.4
1-メチルピペリジン (MPIP)	15	11.5	25	12
III アルキルアミノ基のNがCだけでなくNとも結合している3級アミン				
1,1,4,4-テトラメチル-2-ピラゼン (TMT)	96	11	160	11
1,1-ジメチルヒドラジン (DMH)	55	10	91	10
1,1-ジメチルセミカルバジド (DMSC)	53	12	89	12
2-ホルミル-1,1-ジメチルヒドラジン (FDMH)	42	14	70	14
IV アルキルアミノ基のNがCだけでなくSとも結合している3級アミン				
ジメチルスルファミド (DMS)	15	5.6	24	5.6
V グアジニン構造を有する3級アミン				
1,1-ジメチルグアニジン (DMGu)	36	4.1	60	4.1
1,1,3,3-テトラメチルグアニジン (TMGu)	36	7.7	61	7.7
VI チオアミド構造を有する3級アミン				
ジメチルジチオカルバミン酸イオン (DMDC)	<2	-	<4	-
VII メチルピラゾール構造を有する3級アミン				
1-メチルピラゾール (MPY)	<2	-	<4	-
1,3,5-トリメチルピラゾール (TMPY)	<2	-	<4	-
VIII イソチオシアネート構造を有する3級アミン				
メチルイソチオシアネート (MITC)	<2	-	<4	-
IX アルキルオキシド構造を有する3級アミン				
トリメチルアミン-N-オキシド (TMNO)	<2	-	<4	-
VIII 1, 2, 4級アミン				
メチルアミン (MA)	<2	-	<4	-
ジメチルアミン (DMA)	<2	-	<4	-
テトラメチルアンモニウム (TeMA)	<2	-	<4	-
VIII アミノ酸				
グリシン (Gly)	<2	-	<4	-

1, 2級アミン、4級アンモニウム、アミノ酸: メチルアミン、ジメチルアミン、テトラメチルアンモニウム、グリシンは、24時間後のホルムアルデヒドの生成率は<4%であった。これらは、それぞれ1, 2級アミン、4級アンモニウム、アミノ酸であり、このグループはホルムアルデヒドを生成しにくいことが示された(ただし、他のアルデヒド前駆物質の可能性のあるアミノ酸では、アルデヒド生成率が高かったとの報告もある)。テトラメチルアンモニウムは、塩素消費量が小さかったことから、塩素との反応性が低いことが理由であると考えられた。

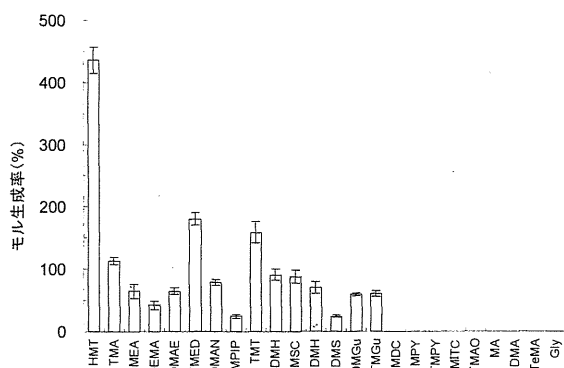


図 7 アミン類のホルムアルデヒドのモル生成率

メチルアミン、ジメチルアミンについては、pH6、8についても検討した。いずれの物質も、pH6~8で24時間後のホルムアルデヒドの生成率は<4%であった。

HMT以外の3級アミン: 図8に、HMT以外の3級アミンについて、アミノメチル基当たりの生成率を示す。グループII、IIIの場合、生成率は25%~110%、70%~160%で、このときアミノメチル基当たりのホルムアルデヒド生成率は25%~45%(平均36%)、35%~44%(平均41%)であった。アミノメチル基当たりの生成率は、塩素が3級アミンのNと反応した後、HClの脱離をするときに反応の選択性がないとした場合の値(33%)と大きくは変わらなかった。したがって、本研究で用いたN-C結合のみ、N-N結合を有する3級アミンは、塩素と反応後、HClの脱離において、選択性がなかったと考えられた。グループIVに分類されるDMSのホルムアルデヒド生成率は24%で、アミノメチル基当たりの生成率は12%であった。この値は、33%と比較すると若干低かった。この理由として、S原子に隣接する2つのO原子が電子吸引性であり、メチルアミノ基との反応が起こりにくかったと推測された。

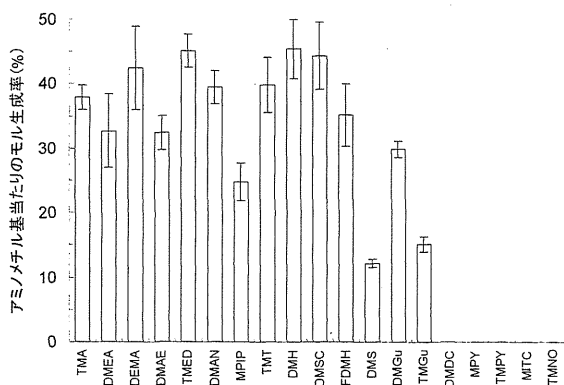


図 8 アミノメチル基当たりのホルムアルデヒド生成率

グループ V に分類される 1,1-ジメチルグアニジン (DMGu)、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン (TMGu) の場合、ホルムアルデヒドへの生成率は、それぞれ 60%、61%、アミノメチル基当たりの生成率は 30%、15%であった。DMGu の場合、33%にほぼ一致したが、TMGu については小さい値であった。この理由については、今回の検討では明らかにはできなかった。

グループ VI に分類されるジメチルジチオカルバミド酸イオン (DMDC) の場合、ホルムアルデヒド生成率は < 4%であった。アミド類である、ジメチルホルムアミドは、塩素との反応性が低いことが知られている。類似の構造を持つチオアミド類である DMDC も、メチルアミノ基が塩素との反応性が低く、反応が進まなかったためと推測された。

グループ VII に分類されるメチルピラゾール (MPY)、1,3,5-トリメチルピラゾール (TMPY) の場合も、ホルムアルデヒド生成率は < 4%であった。これらは、塩素の消費量が少なかった。メチルピラゾール類は、塩素との反応性が低い物質群であったためと考えられた。

グループ VIII に分類されるメチルイソチオシアネート (MITC) の場合、ホルムアルデヒド生成率は < 4%であった。理由の一つとして、N=C=S 構造を有しており、チオアミドと類似であったことが推測された。

グループ XI に分類されるトリメチルアミン・N-オキシド (TMNO) の場合、ホルムアルデヒド生成率は < 4%であった。4 級アンモニウムと同様に、N が極性を有しており、塩素との反応性が低かったためと推測された。

以上より、メチルアミノ基を有する 3 級アミンについて、ホルムアルデヒド生成率を示した。また、アミノメチル基当たりの生成率から、HCl の脱離の選択性の観点から評価したところ、脱離に選択性がないグループ (II、III) と、選択性によって、選択性がない場合よりも生成率が小さいグループにわかれることが示された。

1.2 高度浄水処理におけるヘキサメチレンテトラミンの処理特性 (大阪市水道局)

1.2.1 測定方法

HMT は極めて親水性が高く、逆相系の分離カラムでは保持されないため、親水性相互作用クロマトグラフィー (HILIC) の極性相互作用により分離した。装置及び分析条件を表 5 に、本測定法により得られたクロマトグラムを図 9 に示す。

表 5 HMT 分析方法

HPLC	Surveyor MS Pump Plus (ThermoFisher Scientific)
Column	X Bridge Amide (Waters) 3.5µm 2.1mm×100mm
Mobile Phase	Acetonitrile / H ₂ O = 70 / 30 (Isocratic)
Oven Temp.	30°C
Injection Vol.	0.5µL
Flow Rate	0.2mL/min
MS	TSQ Quantum Ultra (ThermoFisher Scientific)
Ionization	ESI(+)
Vaporizer Temp.	250°C
Capillary Temp.	300°C
Sheath Gas	60µL/min
Aux Gas	20µL/min
Tube Lens Offset	68V
Skimmer Offset	10V
Collision Gas	Ar, 1.0mTorr
SRM (Collision Energy)	141.1>112.1 (15eV) 141.1>42.1 (27eV) 141.1>85.1 (18eV) 141.1>98.1 (13eV)

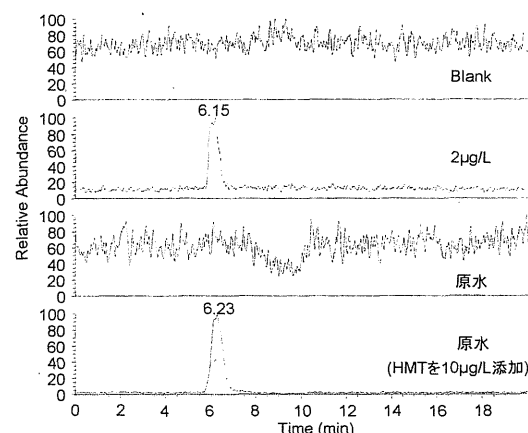


図 9 HMT の SRM クロマトグラム

原水に 10µg/L の HMT を添加した試料についての回収率は 101% (N=3, CV=0.6%) であった。図 9 における 2 µg/L のピークの S/N が 12 であったことから、定量下限値は、1.7µg/L (S/N=10) で、検出下限値は 0.5 µg/L (S/N=3) とした。定量下限値をホルムアルデヒド濃度に換算すると、2.2 µg/L であり、水質基準値 (80 µg/L) の 30 分の 1 以下となる。

1.2.2 浄水処理性

①オゾン処理

A 系に HMT200µg/L を添加した際の、HMT、FA、FA-FP の濃度、及び減少した HMT 濃度に対応する FA 濃度 (量論生成量) を図 10 に示した。

A 系に添加した HMT は、その全量の中オゾン処理で分解しており、中オゾン処理以降では検出されなかった。HMT のオゾン処理による分解生成物が FA であった場合、300 µg/L 程度生成することになるが、HMT が分解した中オゾン処理以降での FA の検出濃度は高くても 12 µg/L であり、オゾン処理による HMT 分解生成物の主たる成分は FA ではないことが示された。また、各

処理水の FA-FP を測定したところ、中オゾン処理以降では、FA 濃度と比較して 10~15 $\mu\text{g/L}$ 程度しか上昇していなかったため、HMT は、オゾン処理により FA-FP をほとんど持たない化合物に分解していることがわかった。なお、A 系の凝集沈澱処理水で FA が 15 $\mu\text{g/L}$ 検出されているが、添加した HMT の原液中に相当量の FA が加水分解により生成していたことを確認しており、原液からの負荷であると考えられる。

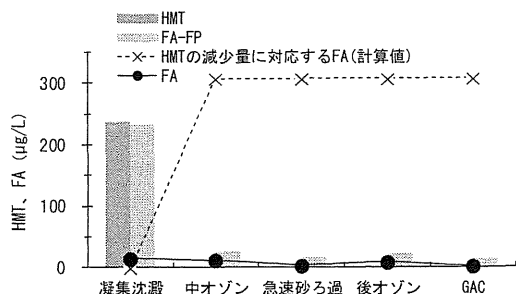


図 10 A 系における HMT, FA

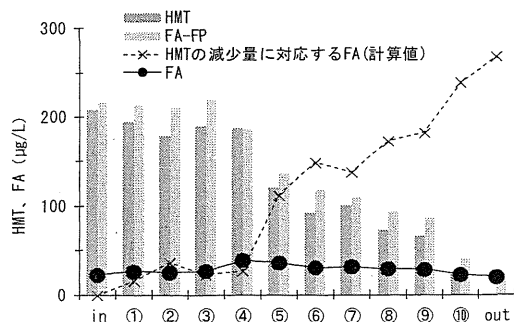


図 11 中オゾン接触塔における HMT、

図 11 には、中オゾン接触塔での詳細な濃度推移を示した。採水を行った際に、①~⑩までの溶存オゾン濃度を測定したが、⑩のみで 0.04 mg/L 検出された。HMT の濃度は接触塔下流に向かって減少しており、オゾン注入点に近い⑤や⑩において、大きな濃度減少が認められた。さらに、溶存オゾンが検出された⑩から「out」にかけて、HMT が検出下限以下まで減少した。図 10 に示した実験結果と同様に、中オゾン処理塔内において、HMT 濃度の減少に伴う FA の濃度上昇は確認されなかった。なお、中オゾン処理塔⑩における HMT 注入前後での溶存オゾン濃度の変化から 200 $\mu\text{g/L}$ 程度の HMT で溶存オゾン濃度が 0.07~0.08 mg/L 減少しており、これをモル比で換算すると HMT1 mol あたり、オゾン約 1.1 mol が消費される計算となる。

②砂ろ過及び粒状活性炭 (GAC) 処理

原水に含まれる HMT 濃度が、急激かつ大幅に上昇した場合には、オゾン処理のみでは分解し

きれない場合が想定される。そのような状況を想定し、「砂ろ過-後オゾン-GAC」(A 系)、および「GAC」(C 系)に HMT が流入した場合の処理性を調査した。A 系については、中オゾンを停止した以外は、①と同じ運転条件である。

図 12 に示したように、砂ろ過処理の前後で HMT 濃度に変化は認められず、砂ろ過処理による HMT 除去は期待できない。なお、砂ろ過池を通過した HMT は、後オゾン処理で全量分解されていた。また、GAC 処理に流入した HMT 濃度の減少は 2 割程度であった (図 13)。砂ろ過による HMT の減少が認められなかったことから、生物作用による分解は期待できないため、GAC による濃度減少は物理吸着作用によるものと予想される。なお、ここで用いた C 系の GAC は使用後 3 年程度が経過しており、新炭であればより高い除去性が得られる可能性がある。

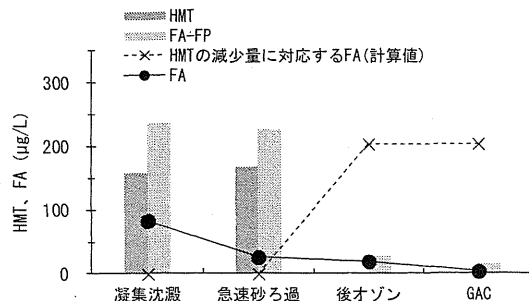


図 12 A 系における HMT, FA の挙動 (中オゾン注入率は停止)

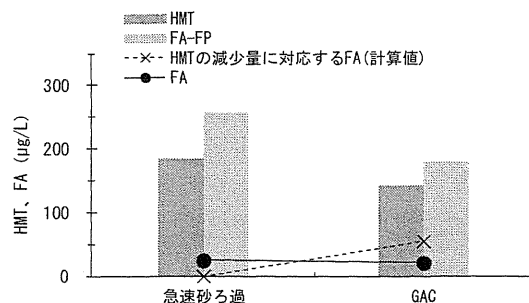


図 13 C 系における HMT, FA の挙動

2. N-ニトロソアミン類の実態および生成特性調査

2.1 国立保健医療科学院による調査結果

(1) オゾン処理で NDMA が増加するとの知見があるため、淀川水系及び利根川水系で高度処理浄水場の工程水を調査した。

NDMA の変動は図 14 のとおり。オゾン処理で増加は見られたが、わずかな増加だった。C 浄水場の活性炭処理で NDMA が減少しなかったのは、その活性炭が生物化していないものであったことが、理由に考えられた。ただし、NDMA が減少した B 浄水場の活性炭も生物化していない。

NMor は、図 15 のとおり C 浄水場で微量確認された。一方、NPyr は検出されなかった。

(2) 全国 15 浄水場の原水及び浄水について、*N*-ニトロソアミン類を調査した。F～G 浄水場は北海道・東北地方、H～L 浄水場は関東甲信越地方、M～N は中部・北陸地方、O～P 浄水場は近畿地方、Q～R 浄水場は中国・四国地方、S～T 浄水場は九州・沖縄地方である。

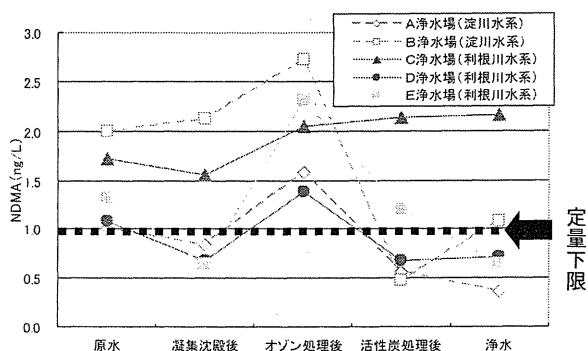


図 14 高度処理浄水処理場工程水の NDMA (7月20日～8月6日採水、点線は定量下限を示す。以下の図も同様である。)

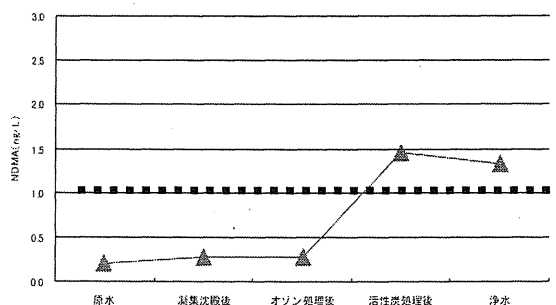


図 15 C 浄水場の NMor (7月22日採水)

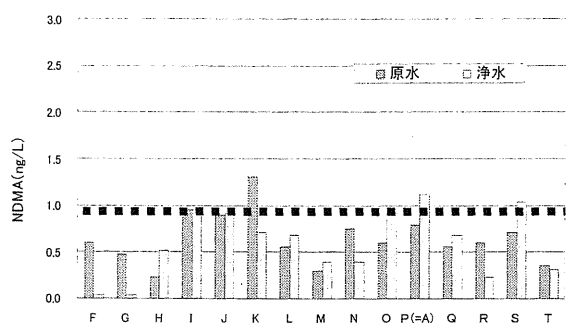


図 16 15 浄水場の NDMA (9月13日～10月5日採水)

NDMA については図 16 のとおり。過去の調査や、上述の高度処理浄水場の調査結果と比較し、低濃度であった。

NMor は、K 浄水場の浄水で 1.1 ng/L 検出された。その他の試料については、全て定量下限

を下回ったものの、普遍的に NMor の痕跡が見られた。参考に、原水中の NDMA と NMor の定量下限未満の測定結果を散布図に落とすと、図 17 のとおり。NPyr は全て不検出であった。

結合塩素処理による NDMA 生成能は、図 18 のとおり。大部分の浄水場の原水に、結合塩素処理による NDMA 前駆物質が含まれていることが示唆された。一方、結合塩素処理による NMor 生成能と NPyr 生成能は、定量下限を下回った。

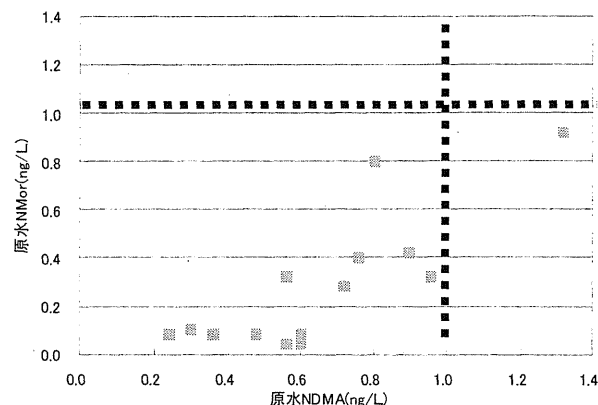


図 17 15 浄水場原水の NDMA と NMor の関係 (9月13日～10月5日採水)

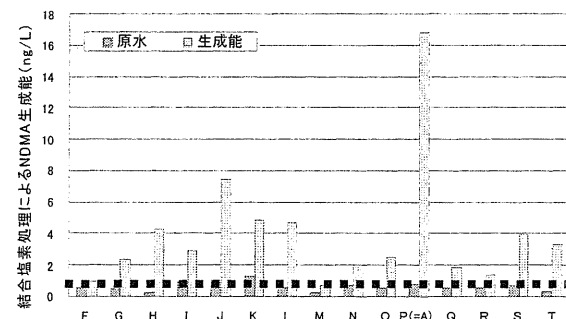


図 18 15 浄水場原水の結合塩素処理による NDMA 生成能 (9月13日～10月5日採水)

2.2 浄水施設、琵琶湖・淀川水系における実態調査 (大阪市)

(1) 日周変動調査

平成 22 年 8 月 24 日・25 日にかけて原水及び中オゾン処理水を、また 8 月 25 日・26 日にかけて浄水を、2 時間毎に採水を行った。原水については *N*-ニトロソアミン類、中オゾン処理水については *N*-ニトロソアミン類の前駆物質、また浄水については処理性の日周変動について評価した。なお、採水を行った前日に降雨は観測されておらず、安定的な原水水質であったと考えられる。NDMA の結果を図 19 に示した。NDMA については、調査期間中に紫外線吸収強度や溶解有機炭素に代表される原水の有機物指標に大きな変化は認められなかったにもかかわらず、前駆物質の指標となる中オゾン処理水の濃度は、20

ng/L-60 ng/Lと大きく日周変動していた。また、原水の NDMA 濃度に大きな変動は認められなかったが、浄水については、3 ng/L-19 ng/Lまで大きく変動しており、時間帯によって処理性に差が見られた。

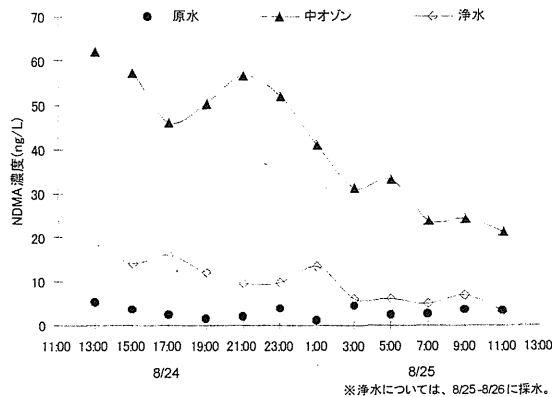


図 19 NDMA の日周変動

(2) 淀川水系別調査

a) 排出源調査

表 6 には、平成 22 年 9 月 29 日に採水した下水処理場放流水及び工場排水の結果を示した。なお結果は、バッチ式によるオゾン処理を行いオゾン処理前後の濃度を、今回の調査で検出された 3 物質 (NDMA, NMor, NDEA) についてのみ記載している。なお NPyr について、測定メソッドの変更を行ってから現在のところ検出されていない。水系別推定負荷濃度は、各事業所の年間平均放流量及び当日の河川流量を用いて算出した。

表 6 下水処理場放流水及び工場排水の調査結果 (上段：オゾン処理前 下段：オゾン処理後)

採水地点		オゾン処理前					
		NDMA 測定値	NMor 測定値	NDEA 測定値	水系別推定負荷濃度 NDMA	水系別推定負荷濃度 NMor	水系別推定負荷濃度 NDEA
桂川	下水処理場 A	550	<2.0	<4.0	15	5.8	0.0
	工場 B(西高瀬川)	12	<2.0	<4.0			
	工場 C(桂川)	16	27	<4.0			
	工場 D	18	35	<4.0			
宇治川	下水処理場 E	16	16	<4.0	0.2	0.2	0.4
	工場 G	26	15	<4.0			
	工場 Y	4.7	6.6	<4.0			
	工場 X	6.0	<2.0	<4.0			
木津川	下水処理場 H	26	<2.0	<4.0	0.1	0.0	0.0
	工場 Z	35	<5.0	<10			

単位: ng/L

採水地点		オゾン処理後					
		NDMA 測定値	NMor 測定値	NDEA 測定値	水系別推定負荷濃度 NDMA	水系別推定負荷濃度 NMor	水系別推定負荷濃度 NDEA
桂川	下水処理場 A	580	<2.0	<4.0	46	1.9	0.0
	工場 B(西高瀬川)	31	<2.0	<4.0			
	工場 C(桂川)	48	10	<4.0			
	工場 D	540	7.4	<10			
宇治川	下水処理場 E	21	<2.0	<4.0	0.4	0.0	0.3
	工場 F	29	<2.0	<4.0			
	工場 Y	47	3.1	<4.0			
	工場 X	7.6	<2.0	<4.0			
木津川	下水処理場 G	17	<2.0	<4.0	0.1	0.0	0.0
	工場 Z	66	<5.0	<10			

単位: ng/L

表 7 三川合流地点での調査結果

採水地点		オゾン処理前			オゾン処理後		
		NDMA	NMor	NDEA	NDMA	NMor	NDEA
桂川	天王山大橋	11	3.2	<2.0	45	<1.0	<2.0
宇治川	御幸橋	2.9	<1.0	<2.0	5.7	<1.0	<2.0
木津川	御幸橋	3.1	<1.0	<2.0	4.4	<1.0	<2.0
淀川	原水(予測値)	3.6	<1.0	<2.0	9.2	<1.0	<2.0
	原水(実測値)	3.9	<1.0	<2.0	7.5	<1.0	<2.0

単位: ng/L

NDMA については、すべての採水地点から検出され、下水処理場 A からの負荷が最も高く、その前駆物質については下水処理場 C からの負荷がもっとも高い結果であった。NMor について、いくつかの下水処理場放流水及び工場排水から検出されたが、河川に与える負荷としては、非常に小さいものであった。また NDEA について、下水処理場 D から 100ng/L 程度検出されたが、同様に、河川に与える負荷は非常に小さいものであった。

表 7 には、同日に三川合流地点付近で採水を行った河川水の結果を示した。淀川原水での予測濃度は、当日の河川流量を用いて算出した。NDMA 及びその前駆物質について検出された濃度は、表 6 に示す水系別負荷濃度と比較して、宇治川及び木津川で NDMA が少し高い傾向であったので、今回調査した地点以外にも汚染源があることが推定される。また、翌日に採水した淀川原水の実測値と予測値が同様の結果であったので、三川合流後に、淀川支川や環境から大きな汚染があるとは考えにくい。NMor 及び NDEA についても、三川合流後に大きな汚染源はない結果であった。

b) 水系別実態調査

淀川を構成する三川の上流部も含めた実態調査を行った結果について、上記と同様にオゾン処理前後についての NDMA の検出濃度を図 20 に示した。桂川水系について、NDMA は下水処理場からの負荷がない流域からは検出されず、宮前橋以降の下水処理場放流水からの負荷がある流域に検出された。また NDMA の前駆物質について、宮前橋(12 ng/L)と天王山橋(19 ng/L)の間で放流される下水処理場 C の影響を受けていることが確認できた。このことは、a)の結果と矛盾しない。宇治川水系について、上流から数 ng/L 程度検出されているが、下水処理場を含め NDMA 及びその前駆物質の大きな排出源は存在せず、宇治川水系は、桂川水系と比べ流域に存在する事業所排水からの NDMA の負荷は低いものと考えられる。丹後橋(山科川)で濃度が高くなっているのは、下水処理場 D の影響を大きく受けているためであるが、宇治川に合流した際に大きな負荷は与えていない。木津川水系についても、宇治川水系と同様に上流から数 ng/L 程度検出されているが、下水処理場を含め NDMA 及びその前駆物質の大きな排出源は存在しない結果となった。a)で、特に宇治川及び木津川において NDMA 及びその前駆物質の負荷源が下水処理場放流水及び工場排水だけでは説明がつかなかったのは、下水処理場からの汚染がない流域からこれらが検出されたことに起因する。雨水に NDMA が数 ng/L 程度しか含まれていないことや、雨水をオゾン処理した際に

NDMA がほとんど生成されないことは確認しているのですが、これらについては、自然界に存在するものもしくは、さらに上流に汚染源があると推定される。また、淀川水系別調査において、NMor 及び NDEA の結果は、排出源調査を行った際と同じ傾向を示す結果であった。

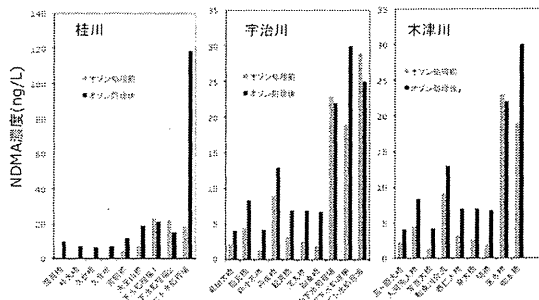


図 20 オゾン処理前後の NDMA 生成量 (三川)

(3) オゾン処理による分解特性

精製水に *N*-ニトロソアミン類標準液が 1 μg/L となるよう調製し、接触時間を 5 分と 20 分の 2 通りでバッチ式のオゾン処理を行い、*N*-ニトロソアミン類がどのような挙動を示すかを調べた。図 21 より、20 分間オゾン処理を行うことで、概ね 50% 以上分解できるものと、ほとんど分解しないものがあることがわかった。全体的に、分子量が高く構造が複雑であるほど、オゾン処理により分解されやすい傾向であった。

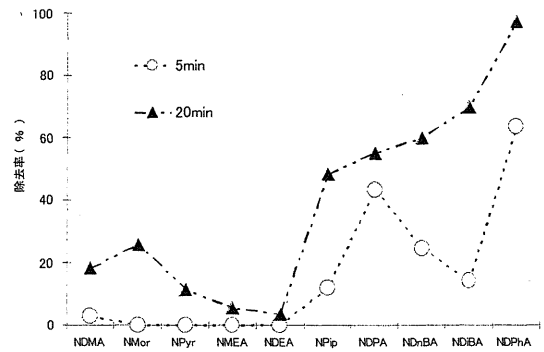


図 21 *N*-ニトロソアミン類のオゾン処理による分解特性

2.3 淀川水系における *N*-ニトロソジメチルアミン (NDMA) の前駆物質探索及び影響評価 (大阪市水道局)

2.3.1 NDMA への変換効率について

NDMA 前駆物質にオゾン処理を行った場合、そのすべてが NDMA に変換されるわけではない。また、試料中に共存するイオンや金属によってもその変換効率は大きく異なることが報告されており、本調査では、柴島浄水場沈殿処理水に NDMA 前駆物質が 1 μg/L となるように添加しオゾン処理を行い、生成した NDMA の濃度から変換効率を算出した。図 22 に 4 化合物の結果の一覧を示した。HDMS 及び TMDS についてはほぼ同様の傾向を示し、オゾン接触後 1 分後にはほぼすべてが分解していた。生成された NDMA

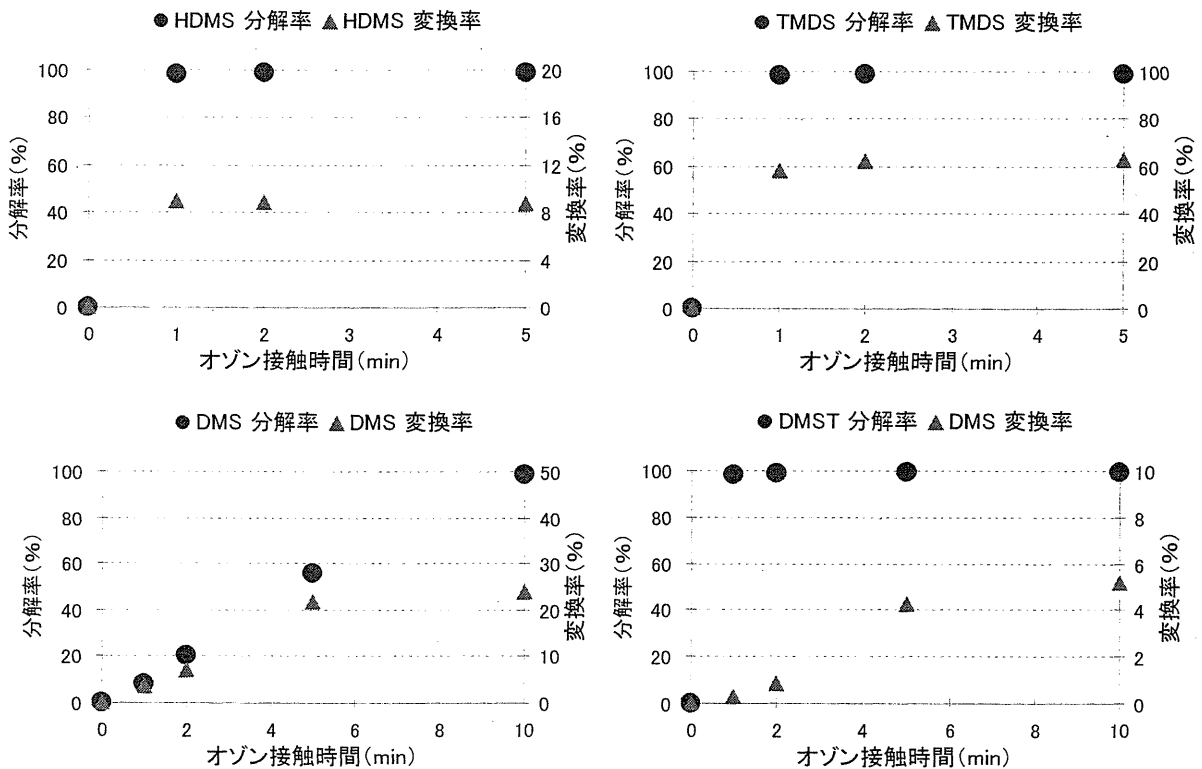


図 22 オゾンによる分解性と NDMA への変換

表 8 柴島浄水場における実態調査

		原水	凝集沈殿 処理水	中オゾン 処理水	砂ろ過水	後オゾン 処理水	GAC処理水	浄水	NDMA 変換	NDMA 変換合計	NDMA-FP(O ₃)	説明率(%)
H22.12.14	HDMS	47.7	175	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	7.9	8.9	42.8	23.6
	TMDS	10.1	4.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.0			
H23.2.21	HDMS	14.6	13.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.6	1.1	19.8	6.5
	TMDS	2.5	2.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5			
H23.3.14	HDMS	14.1	15.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.7	1.3	5.2	25.7
	TMDS	2.4	2.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.6			
H23.4.19	HDMS	51.5	66.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.0	4.5	30.9	15.4
	TMDS	6.9	5.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.5			
H23.5.24	HDMS	32.7	21.9	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.0	1.3	17.9	8.5
	TMDS	3.5	1.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.4			
H23.8.8	HDMS	7.2	4.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.5	15.3	3.1
	TMDS	1.2	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2			
	DMS	3.1	2.2	1.6	1.6	0.2	0.1	0.2	0.1			
	DMST	0.1	0.1	0.1	<0.1	0.1	0.3	0.1	0.0			

単位:ng/L

- ※1.「NDMA変換」:各化合物が中オゾン処理水で分解された量と変換率から算出した生成するNDMA濃度
- ※2.「NDMA変換合計」:各日におけるNDMA変換の合計濃度
- ※3.「NDMA-FP(O₃)」:オゾン処理による原水のNDMA生成能
- ※4.「説明率」:測定を行った化合物から算出される生成するNDMA濃度の中オゾン処理水で増加したNDMA濃度に対する割合

についてもオゾン接触時間に関わらずその濃度は安定的であり、反応が瞬時に完結しているものと考えられ、その変換率はそれぞれ 8.8%、63.1%であった。DMS については、HDMS や TMDS と異なり、オゾン接触時間と分解率には高い相関が見られ、オゾン接触後 10 分後にはほぼすべてが分解していた。生成された NDMA についてもオゾン接触時間が 5 分までは直線的に増加するものの、その後は生成する量が横ばいになっていた。オゾン接触時間が 5 分後の変換率は 21.8%であった。DMST については、オゾン接触後 1 分後にはほぼすべてが分解していたにも関わらず、生成された NDMA はオゾン接触時間が増加するとともに増えていき、オゾン接触時間が 5 分後の変換率は 4.3%であった。DMST の分解物として、DMS が検出されていたことから、DMS を経由した経路から NDMA も生成していると考えられ、生成した NDMA がオゾン接触時間に比例して増加していくものと考えられる。

2.3.2 柴島浄水場における実態調査結果

表 8 に柴島浄水場高度浄水処理過程において、実態調査を行った結果を示した。HDMS 及び TMDS については平成 22 年 12 月から、DMS 及び DMST については平成 23 年 6 月から測定を始めている。HDMS は原水中に 10~50 ng/L 程度、TMDS は 1 ng/L~10 ng/L 程度含まれていた。両者とも、中オゾン処理以降で検出されおらず、オゾン接触後瞬時に分解しているものと考えられ、前述の実験結果とも矛盾しない。DMS は、原水中に数 ng/L 程度含まれており、中オゾン処理ではすべて分解されなかったが、後オゾン処理以降ではほとんど検出されなかつ

た。DMST については、原水中に 0.1 ng/L 程度しか検出されなかった。これらの化合物が中オゾン処理で消費された濃度と NDMA 変換効率から、生成された NDMA 量を算出し、実際に中オゾン処理水で増えた NDMA 濃度 (NDMA-FP(O₃)) との比較を行ったところ、今回、調査対象とした 4 化合物で 3%~25%程度を説明できる結果であった。なお、NDMA への変換効率は、オゾン接触時間が 5 分での変換効率を用いている。4 つの化合物のうち HDMS が変換率は 8.8%と低いものの検出される濃度が高く、NDMA-FP(O₃)への寄与がもっとも高い化合物であった。

2.3.3 水源における実態調査結果

表 9 には、NDMA 前駆物質を多く放流する下水処理場 C について測定を行い、同様に前駆物質の影響を評価したものである。HDMS と TMDS が 10ng/L~500ng/L の濃度幅で検出されたが、NDMA 変換効率から算出される NDMA の生成量は、当日の下水処理場 C の NDMA-FP(O₃) の中の数パーセントを占めるにとどまる結果であった。また、同日に採水を行った下水処理場放流水や工場排水の中には、この下水処理場 C よりも HDMS 及び TMDS の濃度ははるかに高い地点も存在し、HDMS や TMDS が下水処理場 C から放流される NDMA 前駆物質の主たる原因である化合物とは考えにくい結果であった。

今後は、測定物質の幅をさらに広げ測定及び評価を行う。また前駆物質の持つ物性的な性質や分子量の分布などを調査する予定である。

表9 水源における実態調査結果

		下水処理場C	NDMA変換	NDMA変換合計	NDMA-FP(O ₃)	説明率(%)
H22.12.15	HDMS	567	25.6	54.2	4357	1.2
	TMDS	113	28.6			
H23.2.23	HDMS	16.7	0.8	6.1	278	2.4
	TMDS	21.3	5.4			
H23.6.22	HDMS	5.9	0.3	14.5	2371	0.6
	TMDS	52.5	13.3			
	DMS	6.7	0.9			
	DMST	1.1	0.0			
	HDMS	4.1	0.2			
H23.7.20	TMDS	80.2	20.2	21.4	2702	0.8
	DMS	7.1	1.0			
	DMST	1.2	0.0			

単位: ng/L

2.4 阪神水道企業団による調査結果

図 23 に原水水温とオゾン処理水及び浄水の NDMA 濃度の推移を示す。当初、猪名川浄水場のみ実態調査を行っていたが、尼崎浄水場についても 2011 年 4 月より実態調査を開始した。なお、オゾン処理方式は、猪名川浄水場では空気原料を用いた散気管方式、尼崎浄水場では酸素原料を用いた下方注入方式となっている。猪名川浄水場のオゾン注入率は 7~9 月平均で 1.56 mg/L、1~3 月平均で 0.81 mg/L であり、オゾン注入率に係わらず、NDMA は冬期に高濃度で生成される傾向となっている。そのため、冬期に淀川の前駆物質が多くなっているものと考えられた。そして、冬期以外でも定量下限値未満になることはなく、前駆物質は常に微量ながら流入していると思われる。しかし、2011 年度では、冬期でもオゾン処理水で最高 18 ng/L と、これまでとは異なる傾向を示し、淀川への前駆物質流入状況に変化があったと考えられる。なお、オゾン処理方式の異なる尼崎浄水場についても猪名川浄水場と同様の生成状況であり、オゾン処理方式による違いは見られなかった。

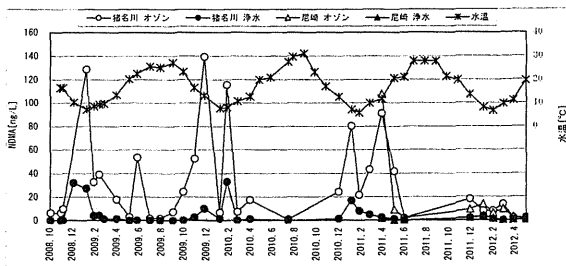


図 23 原水水温とオゾン処理水及び浄水の NDMA 濃度の推移

表 10 に猪名川浄水場の活性炭交換補充に係る調査結果を示す。オゾン処理水での NDMA 濃度は 4.3 ng/L と低い値であったが、通水速度 13 m/h において、全量交換槽の処理水では 1.9 ng/L、20%交換槽の処理水では 1.0 ng/L 未満と 20% 交換槽の処理性が高い結果であった。したがって NDMA の処理性は、物理吸着のみの新炭より、生物効果を有する活性炭が有効であるといえる。

表 10 猪名川系活性炭による処理性調査

	NDMA (ng/L)
オゾン処理水	4.3
全量交換槽 処理水	1.9
20%交換槽 処理水	1.0 未満

表 11 にカラム試験の結果を示す。条件 1 ではオゾン処理水の NDMA 濃度 74.1 ng/L に対し、活性炭カラム処理水では 9.7 ng/L、除去率は 87%であった。それに対し、条件 2 では活性炭カラム処理水の NDMA 濃度は 3.1 ng/L、除去率は 96%であった。これらの結果から、通水速度が遅くなる、即ち、活性炭との接触時間が長くなることで NDMA の処理性が高まることを確認できた。

表 11 活性炭カラム調査結果

	オゾン処理水	活性炭条件 1	活性炭条件 2
NDMA (ng/L)	74.1	9.7	3.1
NDMA 除去率 (%)	—	87	96
水温(°C)	5.6	5.6	5.5

2.5 大阪広域水道企業団による調査

平成 22~24 年度の村野浄水場、庭窪浄水場、三島浄水場およびそれぞれの送水幹線末端の岬分岐、八尾分岐、三島分岐における NDMA の検出状況を図 24 に示す。

平成 22 年度の調査開始以来、オゾン処理水（村野浄水場、三島浄水場のデータを参照）の NDMA 濃度が減少しており、原水中の NDMA 前駆物質の濃度が減少傾向であると考えられる。

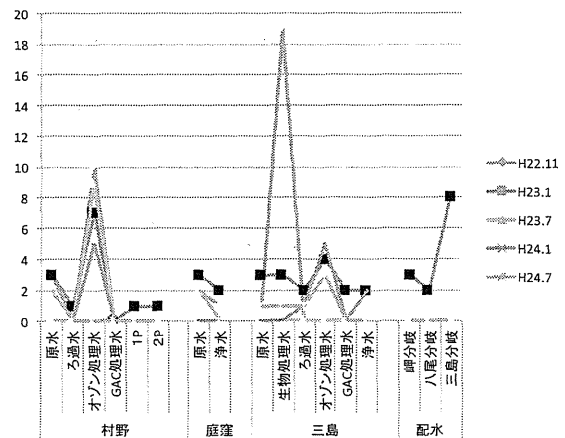


図 24 NDMA 経年トレンド (単位: ng/L)

粉末活性炭における NDMA 前駆物質の除去効果を確認するために、NDMA 前駆物質が多く含まれていると思われる洛西浄化センターの排水について、異なる注入量で粉末活性炭処理を行

い、オゾン処理を行った後のそれぞれのNDMA濃度の増加量の数値を測定した。

本実験は、粉末活性炭処理で、粉末活性炭50wt%を使用し、0~30 ppmを段階的に検水に注入した後、1分間の攪拌を行った。攪拌後は、すぐに1 μ mのメンブレンフィルターでろ過を行い、水処理実験装置でオゾン処理した後のNDMA濃度を測定した。

粉末活性炭注入量0 ppmのNDMA濃度の増加量は230 ng/Lであったが、粉末活性炭注入量が増加するごとにNDMA濃度の増加量が減少し、粉末活性炭注入はNDMA前駆物質の除去に効果があることが確認された(10, 20, 30 ppmの時の増加量はそれぞれ、157, 25, 14 ng/L)。

2.6 NDMA長期トレンド(大阪市水道局)

図25に柴島浄水場におけるNDMAの経年トレンドを示す。オゾン処理水中濃度が減少傾向にあることがわかる。

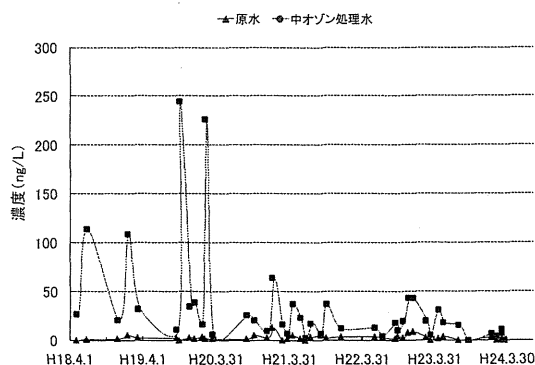


図25 NDMA経年トレンド(単位: ng/L)

あることがわかる。

3. 過塩素酸の実態調査

3.1 利根川中流域の河川水中の過塩素酸の実態調査(東京都水道局, 国立保健医療科学院)

図26に東京都水道局による利根大堰(利根川)、御成橋(荒川)、関宿橋(江戸川)における過塩素酸濃度の推移を、図27に三国橋における過塩素酸濃度の推移を示す。調査を始めたころは、いずれの調査地点においても、その後に米国環境保護庁によって示された暫定保健勧告レベル(15 μ g/L)を冬季に超過する場合もあった。しかし、河川水中の過塩素酸濃度は徐々に低下し、現在は、同勧告レベルを超過することはなくなった。この結果は、排出事業者による排出源対策による効果であると考えられた。

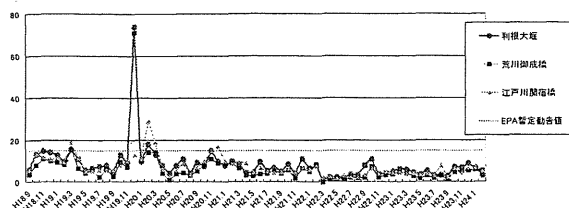


図26 利根川水系における過塩素酸濃度の推移(単位: μ g/L)

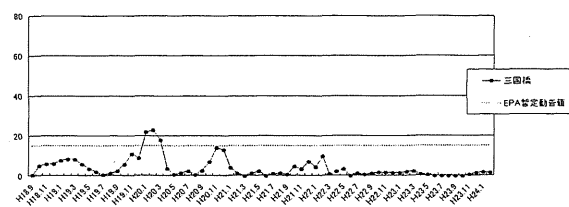


図27 渡良瀬川における過塩素酸濃度の推移(単位: μ g/L)

平成23年7月、平成24年2月のA浄水場の原水中の塩素酸濃度は、それぞれ3.5~46、4.4~41 μ g/Lであり、浄水中の塩素酸濃度は、それぞれ65、52 μ g/Lであった。B浄水場の場合、平成23年7月、平成24年2月における原水中の塩素酸濃度は、それぞれ28~78、24~93 μ g/L、浄水中の塩素酸濃度は81、73 μ g/Lであった。平成18~19年の調査結果と比較すると、いずれの浄水場においても、塩素酸濃度は、それほど大きく変わっていなかった。

平成23年7月、平成24年2月のA浄水場の原水中の過塩素酸濃度は、それぞれ0.62~13、0.79~13 μ g/Lであり、浄水中の過塩素酸濃度は、それぞれ6.8、7.5 μ g/Lであった。浄水中の過塩素酸濃度は、それぞれ目標値の27%、30%であったが、原水、浄水中ともに平成18~19年の調査よりは濃度が低下していた。一方、B浄水場の場合、平成23年7月、平成24年2月における原水中の過塩素酸濃度は、それぞれ7.0~17、7.5~32 μ g/L、浄水中の過塩素酸濃度は、それぞれ11、20 μ g/Lであった。原水中の過塩素酸濃度は、平成23年7月、平成24年2月のいずれとも過去の調査より低下している場合が多かったが、平成23年7月と平成24年2月とを比較すると平成24年2月の方が高い傾向にあった。平成24年2月の場合、一部の原水(B-6)では、過去の調査よりも高い場合もあった。浄水中の過塩素酸濃度は、平成23年7月の場合には以前の調査と比較して濃度が低下していたが、平成24年2月の場合には以前と同程度であった。このとき、浄水中の過塩素酸濃度は、それぞれ目標値の44%、80%であった。これらの結果から、図24、25の結果と同様に、利根川上流域の浄水場においても、発生源対策による効果²⁾で過塩素酸濃度は低下していることが明らかとなった。