

図3 DCBQ測定方法のフロー図

(5) 実態調査

実態調査は平成25年9月26日～10月8日、平成26年2月3日～7日の2回実施した。表5に示した全国12箇所の浄水場(A-L)を浄水場の原水及びその系統の給水栓水を対象として、DCBQ及び総トリハロメタン(総THMs)の測定を行った。なお、給水栓水の採水時に、残留塩素を除去するために10 mg/Lとなるようにグリシンを添加した後、続いてpHを調整するために0.25%(v/v)となるようにギ酸を添加した。

表5 調査地点

	浄水処理方式
A 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
B 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
C 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
D 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
E 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
F 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
G 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
H 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
I 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過/オゾン/BAC
J 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
K 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
L 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過/オゾン/BAC

6. 含ヨウ素消毒副生成物と前駆体に関する実態調査(京都大学)

6.1 概要

分子内にヨウ素を含む消毒副生成物は、類似の塩素化合物や臭素化合物よりも単位濃度あたりの毒性が高いと考えられている。溶存有機物のヨウ素化反応は、遊離塩素存在下では進行しにくいとされているが、有機ヨウ素化合物からの生成経路など十分な検討がなされていない。そこで、ジクロロヨードメタン(CHCl_2I 、以下DCIM)とし、原水中のヨウ化物イオンの含ヨウ

素消毒副生成物への影響について評価を行った。

6.2 対象試料

琵琶湖南湖水(以下琵琶湖水)と下水処理場の処理水(以下下水処理水)を用いた。琵琶湖水のTOC、I濃度はそれぞれ1.67 mg/L、0.9 µg/L、下水処理水についてはそれぞれ3.49 mg/L、2.6 µg/Lであった。

6.3 実験操作

塩素処理は、ろ過の後のサンプルを Cl_2/TOC 比が3.0 mg/mgとなるようにして行った。反応時間は24時間とした。原水中のヨウ化物イオンの除去は、硝酸銀の添加による。低濃度のヨウ化物イオンの分析が困難であったため、ヨウ化銀よりも臭化銀の方が溶解性の高いことを考慮し、臭化物イオンの消失を根拠にヨウ化物イオンの除去を判断した。臭化物イオンが消失した添加量のうち吸着等によるTOCの変化が最も少ない条件にて、ろ過後の水について塩素処理を行った。

6.4 分析方法

DCIMの分析はこれまでとほぼ同様固相マイクロ抽出(SPME)のちGC/MSにて行った²⁾。条件を表6に示す(ただし絶対検量線法による)。I濃度については、基本的には既報³⁾と同様でHPLCにより分離、吸光度検出器により定量を行った。ただし検出器としてフォトダイオードアレー検出器(SPD-M20A, SHIMADZU)、また送液システムとしてProminence HPLCシステム(SHIMADZU)を用いた。なお、一部の試料については試験管エバポレーター(TVE-1000, 東京理科機械)により60℃にて10倍濃縮の後、分析を行った。Brの分析は、既報にしたがった⁴⁾。

表6 測定条件

機種	Agilent 7890A GC
カラム	J&W Scientific 社製DB-5MS (30 m × 0.25 mm i.d. 膜厚0.25 µm)
キャリアーガス	He, 15 mL/min
気化室温度	270 °C
GC部 注入モード	スプリットレス
スプリットバージ流量	200 mL/min, 2 min
セプタムバージ流量	10 mL/min
オープン温度	35 °C (10 min) → 3 °C/min → 45 °C → 25 °C/min → 280 °C (18 min)
機種	Agilent 5975C VL MSD
MS部 イオン化法	EI+
イオン源温度	230 °C
インターフェイス温度	150 °C

7. トリクロロアミンの生成特性と低減策

共存物質とオゾン処理によるトリクロロアミンの生成への影響については国立保健医療科学院、活性炭によるトリクロロアミンの除去メカニズムは北海道大学が担当した。

7.1 共存物質とオゾン処理によるトリクロロアミンの生成への影響の検討(国立保健医療科学院)

(1) 概要

これまでの研究で、トリクロロアミン生成能は、アンモニア態窒素濃度が同じでも共存物質の存在によって低下すること、が示されてきた。そこで、どのような有機物が生成能の低下に関連しているか検討を行った。また、実際の高度浄水プロセスの工程水のトリクロロアミン生成能を測定したところ、オゾン処理によって生成能が増加することが示された。モデル物質を用いてこの現象について評価を行った。

(2) 研究方法

(a) 共存物質の影響

アンモニア 0.1 mg-N/L のみ、あるいはアンモニア 0.1 mg-N/L + 共存有機物 8 種をそれぞれ 1.0 mg-C/L (一部の試料は 3.0 mg-C/L) になるように調製した試料水を pH7 (5 mM リン酸緩衝液), 20°C とし 24 時間後の遊離塩素濃度が 1.0 ± 0.2 mg-Cl₂/L となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。試料水の代わりに、5 mM リン酸緩衝液について同様の手順で作成したものをブランクとした。暗所で 24 時間静置後トリクロロアミン濃度を測定した。試料水中のトリクロロアミン濃度とブランクとの差をトリクロロアミン生成能とした。

共存物質は、天然有機物は、Suwannee(スワンニー)河の NOM : SW, 10 種の化学物質は、フェノール、レゾルシノール、フタル酸水素イオン、安息香酸イオン、ホルムアルデヒド、ギ酸、酢酸、シュウ酸、グルコース、エタノールであった。

(b) オゾン処理による影響

(a) で検討した条件のうち、アンモニア 0.1 mg-N/L + SW, フェノール, フタル酸水素イオンについて、オゾン処理によるトリクロロアミン生成への影響を検討した。また、Pony 湖 NOM についても検討した。オゾン処理条件は、半回分式で行い、溶存オゾンが検出され始めるまでの条件とした (0.1 mg/L 程度)。

(c) 測定方法

トリクロロアミン濃度の測定は、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GC/MS 法)により行った。試料水をヘッドスペース用 20

mL バイアルに 10 mL 分取し、内部標準として 1,1,2-トリクロロエタン-d₃ を添加し、約 5 秒間激しく振り混ぜた後、35°C に保持された加温器に 3 分間静置したガスタイトシリンジを用いて気体を 1.5 mL 採取し、GC/MS (6890N/5975C, Agilent Technologies 社製) にマニュアル注入した。

7.2 活性炭によるトリクロロアミンの除去メカニズムの検討(北海道大学)

(1) 概要

本研究では、活性炭によるトリクロロアミンの除去メカニズムを実験的に調べると共に、原水中に含まれる含窒素有機物の例としてアミノ酸であるフェニルアラニンに着目し、フェニルアラニンの塩素処理により生成される臭気物質を同定し、活性炭による臭気物質の除去を試みた。

(2) 研究方法

(a) 活性炭によるトリクロロアミンの「還元的分解」の確認

リン酸緩衝液 (5 mM, pH 6.0) に、安定同位体窒素 (¹⁵N) を持つ塩化アンモニウム (¹⁵NH₃Cl) を 0.25 mg-N/L になるように添加し、さらに次亜塩素酸ナトリウムを 4 mg-Cl₂/L になるように加え 30 分間攪拌した。この溶液を暗所にて 4 °C にて静置し、安定同位体窒素を持つトリクロロアミン (¹⁵NCl₃) を生成した。このようにして作成したトリクロロアミン溶液には、トリクロロアミンが 0.3~0.4 mg-Cl₂/L 程度、遊離塩素が 1.5~2.0 mg-Cl₂/L 程度含まれた。

このようにして作成した安定同位体窒素を持つトリクロロアミン溶液をセパラブルフラスコの下部 (容量 630 mL) に入れ、アルミホイルとパラフィルムにて密封した (図 4)。一方、セパラブルフラスコ上部の気相部分 (容量 250 mL) の空気をアルゴンガスに置換した。この際、大気のコナミなどを確認するため、気相部分をサンプリングし、GC/MS により ¹⁵N₂, ¹⁴N¹⁵N を定量した (置換 1)。次に、セパラブルフラスコの上部と下部を分割していたアルミホイルを破り、激しく 20 分間振ることにより溶液と気体を混合し、トリクロロアミン作成時にトリクロロアミン溶液中に溶解した窒素ガス分子 (例えば、NHCl₂ + NH₂Cl → N₂ + 3HCl などの反応による) を溶液中から気相へと追い出した。30 分静置後に気相を採取し、GC/MS により ¹⁵N₂ を定量した (静置 1)。さらに、セパラブルフラスコを分離して下部の液層部分をサンプリングし、溶液中のモノクロロアミン、ジクロロアミンを DPD 法により、トリクロロアミンをヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析計 (HS-GC/MS, 7980A/5975C, Agilent Technology) により定量した⁵⁾。また、サ

ンプリングした溶液と同量のリン酸緩衝液を添加し、この後に被覆するアルミホイルと液面の間にヘッドスペースが生じないようにした。ここに微粉炭を 5 mg/L になるように添加し、アルミホイルで再度覆いつつ、マグネティックスターラーにて液層部を攪拌し、トリクロロミン溶液と活性炭を 10 分間接触させた。活性炭との接触中に、セパラルフラスコ上部の気相部分をアルゴンガスに置換し、大気のコタミなどを確認するため置換後の気相部分の $^{15}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ を定量した (置換 2)。10 分間の活性炭処理後にアルミホイルを破り、激しく 20 分間振ることにより溶液と気体を混合し、液層中に溶存している窒素ガスを気相中へと追い出した。30 分静置後に気相を採取し、GC/MS により $^{15}\text{N}_2$ を定量した (静置 2)。また、液層部分をサンプリングし、溶液中のモノクロロミン、ジクロロミン、トリクロロミンを定量した。

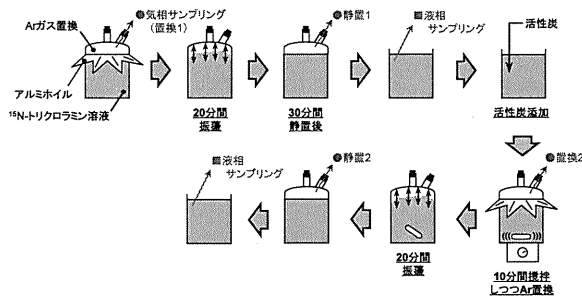


図4 同位体窒素を含むトリクロロミンを用いた活性炭によるトリクロロミンの「還元的分解」確認実験手順

(b) フェニルアラニン塩素処理に由来するカルキ臭の同定と活性炭による処理

(b-1) フェニルアラニンの塩素処理

1 L のリン酸緩衝液 (0.1 mM, pH 7.0) に、フェニルアラニンを 1 μM になるように添加した。ここに、24 時間後の遊離残留塩素濃度が 1 mg-Cl₂/L となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、30 分間の攪拌後、20 °C にて 24 時間静置して塩素処理を行い、フェニルアラニン塩素処理溶液を得た。塩素処理前後での遊離塩素濃度は DPD 比色法で、フェニルアラニン濃度は液体クロマトグラフ-フーリエ変換型質量分析計 (LC/MS/MS, Q Exactive, Thermo Scientific) で、トリクロロミンは HS-GC/MS で、その他の分解生成物濃度はクロロホルムによる抽出後に GC/MS で、あるいは直接ページ&トラップ GC/MS (P&T-GC/MS) で測定した。また、試料の臭気強度を臭気三点比較法⁶⁾にて定量した。

(b-2) スニффイング GC/MS システムによるカルキ臭物質の探索

本研究では、スニッフイング GC/MS システムにより、フェニルアラニン塩素処理溶液に含ま

れるカルキ臭を有する物質の探索を行った。本システム (図 5) では、導入された混合試料中に含まれるそれぞれのカルキ臭物質が、ガスクロマトグラフ (GC) の分離カラムにより時間的に分離され、カラム出口から個々に出てくる。分離された物質はカラム出口部分で 2 つに分けられ、一方は、質量分析計 (MS) へと流入し、マススペクトルなどから物質の同定が可能となる。他方は、嗅覚感知器へと流入する。嗅覚感知器からは試料が気体として出てきており、被験者がこの気体の臭いを嗅ぐことにより、その物質の臭気の有無を判断することができる。このシステムを用いることにより、どの物質 (クロマトグラム上のピーク) が臭気を有するかが判断できると共に、マススペクトル情報からその物質の構造などの推定が可能となる。

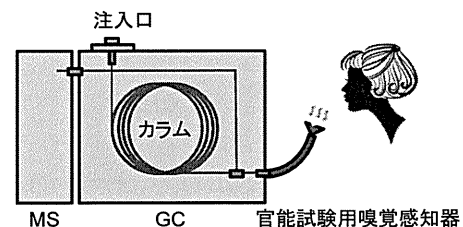


図5 スニッフイング GC/MS システムの概略

(b-3) 活性炭処理によるカルキ臭物質の除去

1 L のフェニルアラニン塩素処理溶液に、活性炭 (通常炭あるいは微粉炭) を 10 mg/L になるように添加した。これを、マグネティックスターラーで攪拌しつつ、活性炭処理を行った。活性炭添加前と、活性炭接触 5 分と 30 分で試料を採取し、ろ過 ($\phi=0.2 \mu\text{m}$, PTFE) した。ろ過サンプルの臭気強度を臭気三点比較法にて定量した。

8. 揮発性有機窒素の分析法の確立 (京都大学)

8.1 概要

これまで、水道水中のトリクロロミン濃度が高い場合には、カルキ臭に起因する臭気強度が高いが、その逆 (つまり、カルキ臭がする場合にトリクロロミン濃度が高い) は必ずしも成立せず、有機クロロミンなどが寄与している可能性を指摘してきた⁷⁾。平成 25 年度は、トリクロロミンや有機クロロミンを含めた揮発性窒素の分析法確立のための基礎的検討を行った。

想定している装置の概念図を図 6 に示す。この装置では、1 つめの水槽のトリクロロミン等を加温 (場合によってはページ) により、気相中に移し、それを 2 つのめめの水槽中の還元剤と反応させた後にアンモニウムイオンや全窒素として測定するものである。今年度は、この装置を構成する操作や反応に関するトリクロロミンの回収率の検討を行った。

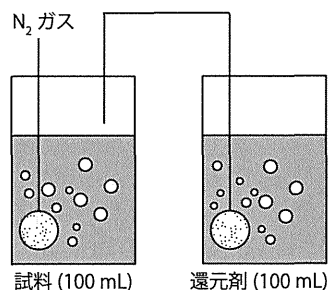


図6 揮発性窒素分析装置の概念図

8.2 実験方法

(1) 実験装置の概要

第1槽でトリクロラミン溶液(100 mL)を40℃にて加温, 窒素パージして液層から気相に移し, 第2槽で還元剤(10 mM チオ硫酸ナトリウム等)によりアンモニアに還元して捕集するものである。このアンモニア濃度を測定することによってサンプル中のトリクロラミン濃度を決定する。窒素ガス流量 1.0 L/min, 管の温度(第1槽と第2槽を繋ぐ管の温度) 40℃, 第1槽水温 40±1℃とした。

(2) 実験手順

(a) トリクロラミンの気相への移行特性

図6の第一槽においてトリクロラミンをどの程度液相へ移せるのか, 窒素パージと加温(40℃)を行い評価し。トリクロラミン溶液(約2 mg-N/L)を第1槽に入れ, 加温して窒素パージした後の第1槽に残存したトリクロラミン濃度をヘッドスペース GC/MS 法で測定した。

(b) トリクロラミンのヘンリー定数

トリクロラミンのヘンリー定数を温度依存性(15, 20, 30, 40℃)を含めて検討した。具体的には以下の手順で測定を行った。

- 50 mL ガラスバイアルを二つ用意し, それぞれにトリクロラミン標準試料(pH 2.8)を20 mLとり, 一方のバイアルから溶液を幅1 cmの石英製吸光セルに分取し, フォトダイオードアレイ分光光度計(Multispec-1500, 島津製作所)を用いて吸光度を測定した。なお, 測定波長は336 nm, モル吸光係数を $\epsilon=190 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ とし⁸⁾, 濃度(C_1)の計算を行った。もう一方のバイアルはセプタムおよびアルミシールを用いて密封した。用いたガラスバイアルは1 M 硝酸で酸洗浄を行った後, MQWで十分にすすいで乾燥させたものを用いた。なお本操作において, ガラスバイアル中のトリクロラミン濃度は攪拌をしない限り変動しなかった。
- 密封したバイアルを各設定温度で維持して

いるウォーターバスにて加温した。

- 30分後にウォーターバスから取り出し, 10秒間激しく振盪した。静置後バイアルを開栓し, すぐに溶液を幅1 cmの石英製吸光セルに分取し, 分光光度計を用いて吸光度を測定し, 濃度(C_2)の計算を行った。
- ヘンリー定数は気液平衡時における(気相濃度)/(液相濃度)で表されることから, 平衡操作前後の濃度差($C_1 - C_2$)を気液平衡時の気相部分のトリクロラミン濃度, 加温・振盪後の濃度(C_2)を気液平衡時の液相部分のトリクロラミン濃度とし, ヘンリー定数を求めた。なお, ここで記載している濃度とはモル濃度である。

(c) トリクロラミンと還元剤の反応

還元剤(チオ硫酸ナトリウム, 過酸化水素, 亜硫酸ナトリウム, いずれも最終濃度10 mM)を超純水に溶解したものとトリクロラミン溶液を直接混合し(すなわち気相への移行を経由しない), 密閉状態で15分間振とうした。その後生成したアンモニウムイオンを σ -フタルアルデヒドを誘導体化試薬としたイオンクロマトグラフィ-ポストカラム誘導体化法により測定した⁷⁾。

(d) トリクロラミンのパージ+還元剤との反応によるアンモニウムイオンとしての回収率

上記(a)および(c)を組み合わせて装置としての回収率を測定した。

9. 有機クロラミンに関する調査(東京都水道局)

カルキ臭の原因となる有機クロラミンの前駆物質としてアミン類に着目し, はじめにアミン類を総量として分析した。そして浄水場での実態調査を行い, アミン類と臭気との関連を調査した。

10. 結合塩素濃度とアンモニア態窒素濃度の関係性の調査(千葉県水道局)

同県栗山浄水場において毎日試験で浄水処理工程中の着水井(分水井), ろ過水の遊離塩素, 結合塩素濃度を測定しているほか, 取水でのアンモニア態窒素濃度を測定している。平成24年度・25年度(11月まで)の水質検査結果をもとに結合塩素の挙動を確認した。これらの測定結果より結合塩素濃度とアンモニア態窒素濃度の相関について検討した。

C. 研究結果およびD. 考察

1. *N*-ニトロソアミン類の実態および生成特性調査

1.1 阪神水道企業団による調査

(1) *N*-ニトロソアミン (NDMA) の実態調査

図7に平成26年1月までの測定結果を示す。昨年度と同様にオゾン処理水において、高濃度のNDMAは検出されなかった。しかし、オゾン処理水のNDMA濃度が低い場合でも、冬期では活性炭処理水のNDMAは若干残留する傾向であった。

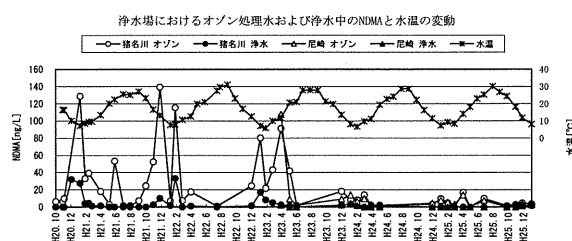


図7 NDMAの検出状況

(2) 活性炭による処理性調査

表7に処理条件、表8に調査結果を示す。流入水(オゾン処理水)中のNDMAは5.6 ng/Lであり、活性炭処理水のNDMAは、新炭が1.1 ng/L、再生炭が2.1 ng/Lと若干ではあるが、新炭の処理性が良い結果であった。しかし、流入水中のNDMA濃度が低く、今回の調査結果のみでは評価出来ないため、今後も継続して調査を行う予定としている。

表7 処理条件

方式	上向流流動層方式
カラム内径(mm)	φ200
層高(mm)	2140
通水速度(m/hr)	15
SV(1/hr)	7
接触時間(min)	8.6
流量(L/min)	7.85

表8 調査結果

試料水	NDMA [ng/L]
カラム流入水(オゾン処理水)	5.6
新炭	1.1
再生炭	2.1

1.2 大阪広域水道企業団による調査

生物処理によるNDMA及び前駆物質の除去率をそれぞれ図8と図9に示す。60分間生物接触を行った結果、NDMAで8割程度、前駆物質で6~8割の除去性が認められた。NDMA及びその前駆物質の生物処理については一定の効果があり、生物接触時間が長いほどその効果は大きかった。生物処理におけるNDMAの除去性は、前駆物質のそれより高い結果となった。またNDMA、前駆物質共に夏季における除去性が冬季のそれより高い傾向が見られた。これは水温の差による生物活性の差が表れたものと考えられる。

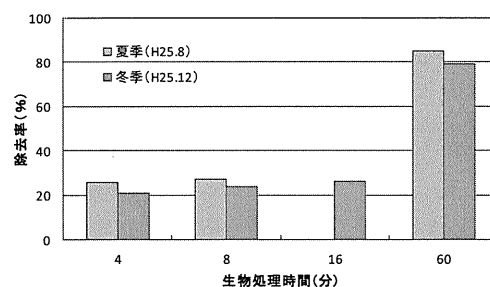


図8 生物処理によるNDMA除去率

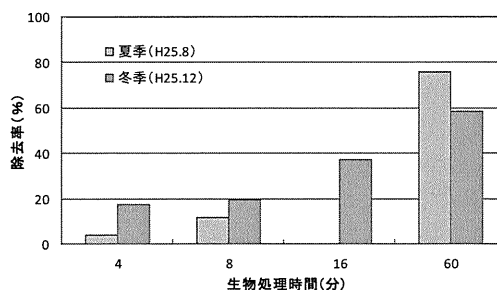


図9 生物処理によるNDMA前駆物質除去率

試料水⑩について、GAC処理によるNDMAの除去性についても検討を行った。図10(夏季)及び図11(冬季)より、夏季ではほぼ99%超、冬季で80%以上の除去率を示した。これは、冬季においてもBACとして良好に処理されていると推測される。GAC処理における試料水の通水時間が1時間程度であったため、GACの破過については確認できていない。高い除去率を示した一方で、夏季、冬季共に、GACへのNDMA流入濃度(夏季105~439 ng/L, 冬季14~33 ng/L)に対して、GAC処理後のNDMA濃度は概ね一定の数値(夏季1.3~1.8 ng/L, 冬季2.4~3.4 ng/L)を示した。

GACによるNDMA除去について、高い除去性が確認された。特に夏季ではほぼ99%以上の高い除去率を示した。これはBACとして処理されていると推測される。

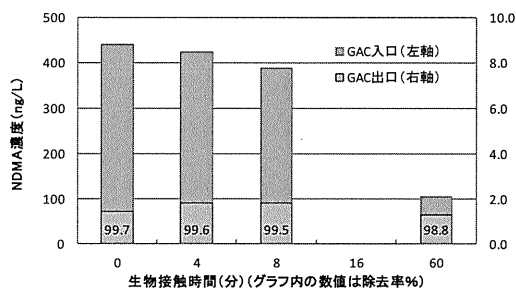


図 10 GAC処理によるNDMA除去(夏季)
(試料水㊸)

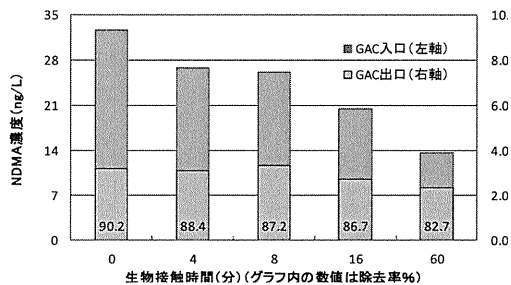


図 11 GAC処理によるNDMA除去(冬季)
(試料水㊸)

2. 過塩素酸の実態調査(北千葉広域水道企業団)

図 1 2、図 1 3 に平成 25 年 4 月から 11 月までの各調査地点の過塩素酸濃度推移及び江戸川野田地点流量を示した。調査期間中、野田地点流量は 20~1065 m³/秒の間で推移し、過塩素酸濃度は秋期の増水時に低くなる傾向が見られたが、江戸川水系での過塩素酸濃度は 2~7 μg/L であった。

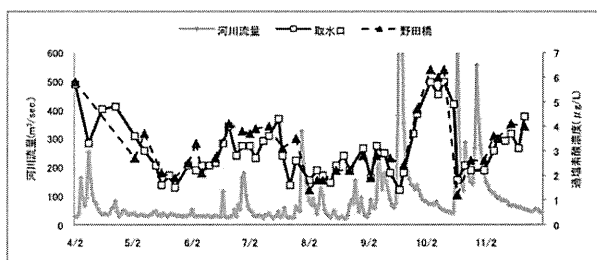


図 1 2 調査期間における過塩素酸濃度の推移(取水口・野田橋)と江戸川野田地点流量

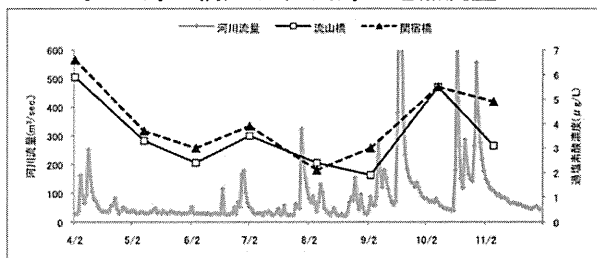


図 1 3 調査期間における過塩素酸濃度の推移(流山橋・関宿橋)と江戸川野田地点流量

3. ホルムアルデヒド前駆物質に関する実態調査(大阪市水道局)

調査対象物質の目標定量下限値は、塩素処理によりホルムアルデヒドの水質基準値の 1/10 の濃度 (0.008 mg/L) を生成する濃度とした。目標定量下限値の算出には検討会の中で報告された塩素処理によるホルムアルデヒド生成率¹⁾(実験による平均重量生成率%)を用いた。分析には液体クロマトグラフータンデム質量分析計(LC-MS/MS)を用いた。各物質の目標定量下限値を表 2 に示す。

8 物質の一斉分析法の開発を試みたが、分離カラムへの保持特性が物質により異なることから、単一の分離モードにより 8 物質すべてを保持することは困難であった。そこで、逆相クロマトグラフィー(RPLC)(カラム:ACQUITY UPLC BEH C18(粒径 1.7 μm, 内径 2.1×100 mm)(Waters 製))と親水性相互作用クロマトグラフィー(HILIC)(カラム:ACQUITY UPLC BEH Amide(粒径 1.7 μm, 内径 2.1×100 mm)(Waters 製))の 2 つの分離モードを用いて測定を行うこととした。調査対象の 8 物質のうち、表 2 に示したように 3 物質は RPLC モード、5 物質は HILIC モードによる分析法を採用した。HILIC モードにより分析を行う 5 物質については、表 2 に示したようにヘキサメチレンテトラミンを除き、目標定量下限値を下回る定量下限値となり、迅速(1 測定 5 分)な分析が可能となった。混合標準液 10 μg/L(各物質の目標定量下限値付近の濃度)の SRM クロマトグラムを図 1 4 に示す。なお、RPLC モードの分析法については、現在分析条件を検討中である。

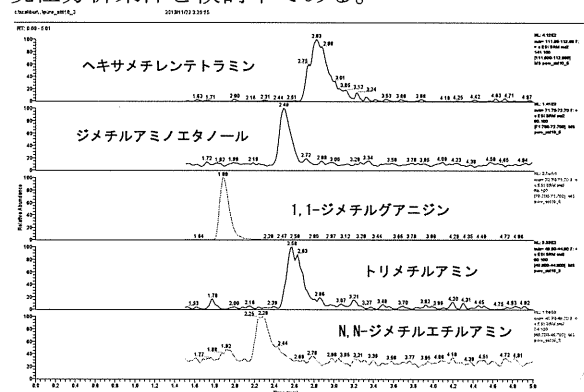


図 1 4 HILIC モードでの各物質の SRM クロマトグラム(添加濃度:10 μg/L)

HILIC モードによる分析法での測定対象物質 5 物質について、本市柴島浄水場における浄水処理過程での実態調査を平成 25 年 11 月 25 日に行った結果を表 9 に示す。

実態調査の結果、各処理水中の濃度はいずれの物質についても定量下限値未満であった。これら 5 物質のうち、ヘキサメチレンテトラミン

以外の物質については、現時点では排出・移動量が公表されておらず、公共用水域における検出状況についても公表データは存在しない。これらの物質を原因とする水質事故が万一起こった場合の検知に役立てることを目的として、今後水道水源や浄水処理過程における実態調査のデータを蓄積し、平常時の存在実態を明らかにすることが必要であると考えられる。

表9 調査結果

物質名	原水	塩素沈殿処理水	中オゾン処理水	過酸化水素処理水	後オゾン処理水	GAC処理水	浄水
ヘキサメチレンテトラミン	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
ジメチルアミノエタノール	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
1,1-ジメチル Guanidinum	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
トリメチルアミン	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
N,N-ジメチルエチルアミン	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10

HMTは遊離塩素条件下で、量論的にホルムアルデヒドを生成する一方、オゾン処理を行った場合にはホルムアルデヒド生成能をもたない化合物に変化することは報告されている⁹⁾が、実際にどのような化合物に変化しているかは報告されていない。図15に、10 mg/LのHMT水溶液をオゾン処理し、1分間隔で採水した試料のIC-MSMSスキャンTICクロマトグラムを示した。オゾン接触により、HMT（保持時間 23.5分）のピークが減少していく一方、保持時間21.5分にピーク（以下、ピークX）が出現した。HMTとピークXのESIマスマスペクトルを比較すると、ピークXの擬分子イオン（ $[M+H]^+$ ）は157であり、HMTのそれと比較してm/zが16大きかった。また、HMTとピークXのIC-MSMSによるプロダクトスキャンの結果を比較すると、検出されるフラグメントイオンが類似しており、ピークXとHMTは類似した骨格を持つ化合物であると考えられた。そこでLamとMakの方法により合成したHMT N-oxideとピークXの保持時間及びプロダクトスキャンのスペクトルパターンを比較したところ、これらが完全に一致し、ピークXすなわち、HMTのオゾン処理による生成物が、HMT N-oxide ($C_6H_{12}N_4O$) であることが確認された。一般に3級アミンを過酸化水素やオゾンで酸化すると、容易にN-oxideに酸化されることが知られおり¹⁰⁾、HMTにおいても同様の反応が進行することが確認できた。

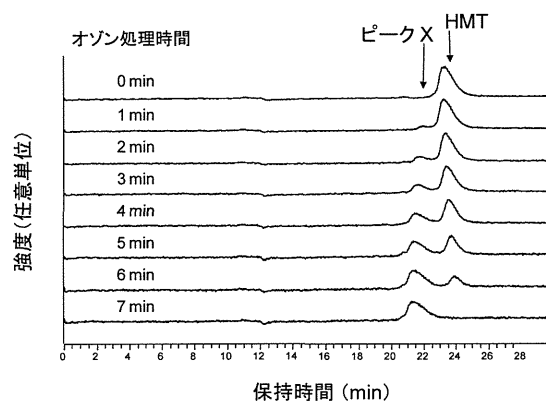


図15 オゾン処理によるHMTのクロマトグラムの変化(HMT初期濃度10 mg/L, TIC(m/z=20-30))

4. 消毒副生成物等の生成実態と低減化対策

4.1 東京都水道局による調査

(1) 色度とトリクロロ酢酸生成能との関係

小河内浄水所原水は消毒副生成物の前駆物質であるフミン質に起因する色度が高いことから、色度をトリクロロ酢酸生成能の指標とすることができるか確認した。

その結果、ろ過水色度とトリクロロ酢酸生成能との間に一定の相関関係が認められた（図16）ため、色度をトリクロロ酢酸の指標として検討を進めることとした。ただし、色度とトリクロロ酢酸生成能との関係はある程度の幅が認められるため、強化後の水質基準値を確実に遵守するためには、色度に対するトリクロロ酢酸生成能が最も高い場合（図16中 赤の破線）を想定して対策を講じる必要がある。図16より、トリクロロ酢酸を強化後の水質基準値0.03 mg/L以下とするためには、塩素注入前のろ過水色度（比色）を2度以下とする必要があることがわかった。

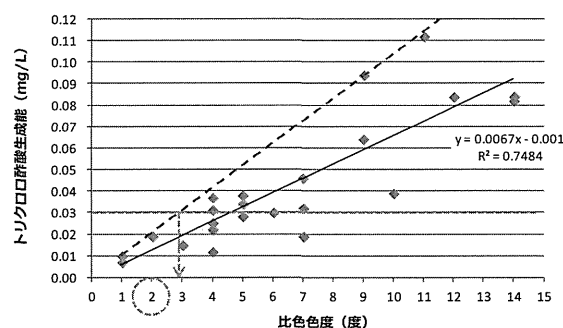


図16 色度とトリクロロ酢酸生成能の関係

(2) 緩速ろ過池への粒状活性炭の敷き込み

消毒副生成物であるトリクロロ酢酸の生成を抑制するためには、塩素注入前にトリクロロ酢酸前駆物質を除去する必要があるため、緩速ろ過池に粒状活性炭を8 cmの厚さで直接敷き込み、前駆物質の除去を試みた。

その結果、粒状活性炭の敷き込みにより、トリクロロ酢酸の指標である色度を低減させる効果が認められ、調査期間中のろ過水色度はおおむね2度以下で推移していたものの、2度を超える場合もみられた。

(3) ろ過継続日数とトリクロロ酢酸生成能抑制効果

小河内浄水所ではこれまで、ろ過砂削り取り後の養生期間も含め、約3か月程度ろ過を継続するサイクルで運転を行っていた。粒状活性炭を敷き込んだろ過池においても同様のサイクルでろ過を行っていたことから、ろ過継続日数が長いために活性炭が破過し、トリクロロ酢酸前駆物質が漏えいしていることが考えられた。能の関係を調査した（図中の色度は吸光光度法により測定）。

図17から、各池とも少なくとも60日程度は安定してトリクロロ酢酸前駆物質を除去できていたが、それ以上ろ過継続日数が増えると、特に原水色度が高い場合にろ過水のトリクロロ酢酸生成能が0.03 mg/Lを超過する事例がみられた。このことから、ろ過池へ直接敷き込んだ粒状活性炭は60日程度で交換することと、原水色度上昇時には必要に応じてピークカットを行うことが望ましいことがわかった。

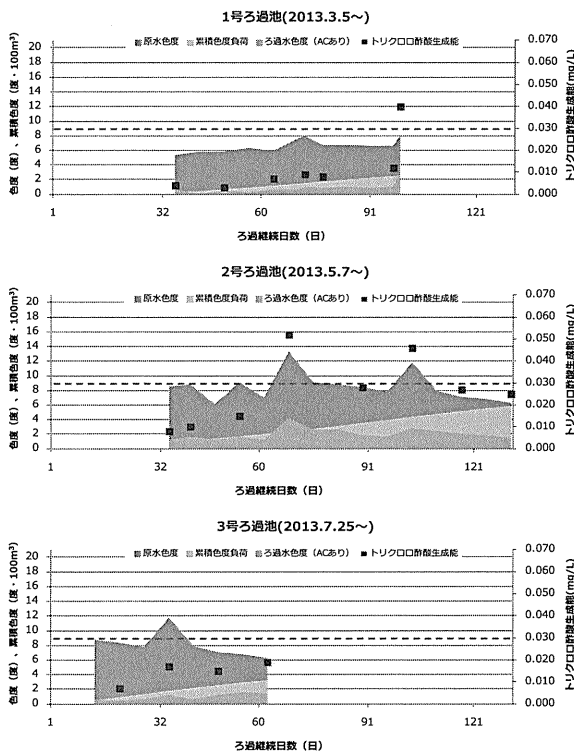


図17 各池のろ過継続日数とトリクロロ酢酸生成能

4.2 奈良県水道局による調査

図18に桜井浄水場の浄水のジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の推移と前塩素注入率について示した。前塩素注入率が高い4月～5月、11月中旬以降のジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸の濃度はトリクロロ酢酸が高くなっている。

このことから、トリクロロ酢酸の凝集処理による低減効果は大きく、中間塩素処理と凝集強化（PAC増量）で3割程度の低減化対策は可能と思われる。前塩素注入率が0.2 ppm以下の場合、浄水のジクロロ酢酸はトリクロロ酢酸より高く、前塩素注入率が0.2 ppmより高い場合は、逆転する。

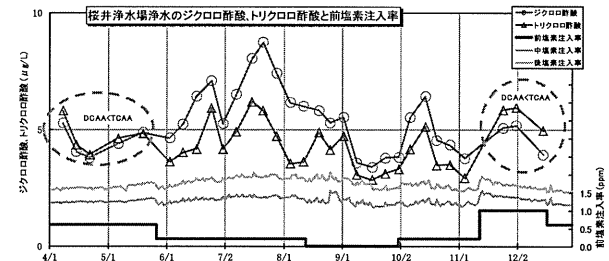


図18 桜井浄水場浄水のジクロロ酢酸トリクロロ酢酸と前塩素中(有)率粉末活性炭注入率

4.3 川崎市上下水道局による調査

本市の主要な水源である相模湖のダム放流水（浄水場原水に相当）について、採水および試験を行った。この中で、比較的高濃度であった総トリハロメタン、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸およびTOCについて図19に示す。9月の採水は台風18号による大雨の翌日だったため、濁度の上昇に伴って消毒副生成物およびその他の理化学試験項目において高い値を示した。

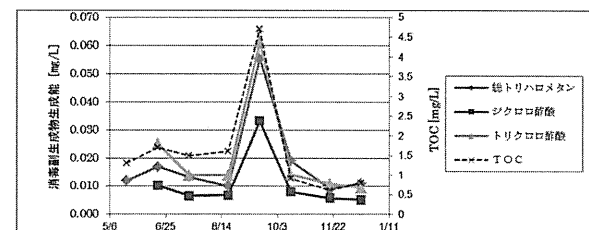


図19 原水における総トリハロメタン、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸およびTOC

4.4 大阪広域水道企業団による調査

表10中の消毒副生成物生成能の結果を用いて主成分分析を行い、各汚濁源の特徴について解析を試みた。

主成分分析により算出された寄与率を表11に示す。第2主成分までの累積寄与率（情報量）が94%であり、また固有値も1を超えているため、本データの解析には第1及び第2主成分を用いた。

表10 宇治川 各項目測定結果
(平成25年度10月, 12月の平均値)

地点	THMFP	ホルムアルデヒドFP	アセトアルデヒドFP	モノクロロ酢酸FP	ジクロロ酢酸FP	トリクロロ酢酸FP
瀬田川大橋	0.036	0.003	0.001	0.001	0.011	0.014
山科川丹後橋	0.064	0.025	0.006	0.002	0.010	0.014
東高瀬川三栖橋	0.042	0.003	0.001	0.001	0.012	0.019
X処理場	0.076	0.042	0.010	0.003	0.017	0.019
久御山排水機場	0.046	0.012	0.002	0.002	0.023	0.034
大池樋門	0.084	0.025	0.011	0.005	0.029	0.040
宇治川御幸橋	0.037	0.004	0.001	0.001	0.010	0.018

地点	ジクロロアセトニトリルFP	抱水クロラールFP	TOXFP	TOC	総窒素	N / TOC
瀬田川大橋	0.002	0.005	0.083	1.6	0.4	0.2
山科川丹後橋	0.004	0.009	0.169	2.8	5.7	2.0
東高瀬川三栖橋	0.003	0.006	0.099	1.6	1.0	0.6
X処理場	0.006	0.032	0.235	4.2	9.4	2.2
久御山排水機場	0.005	0.013	0.140	1.4	1.7	1.2
大池樋門	0.009	0.020	0.386	4.8	8.4	1.7
宇治川御幸橋	0.002	0.006	0.089	1.6	0.7	0.4

表11 宇治川 各項目測定結果
(平成25年度10月, 12月の平均値)

主成分	固有値	寄与率	累積寄与率
第1	7.01	0.78	0.78
第2	1.49	0.17	0.94
第3	0.40	0.04	0.99
第4	0.09	0.01	1.00
...
第9	0.00	0.00	1.00

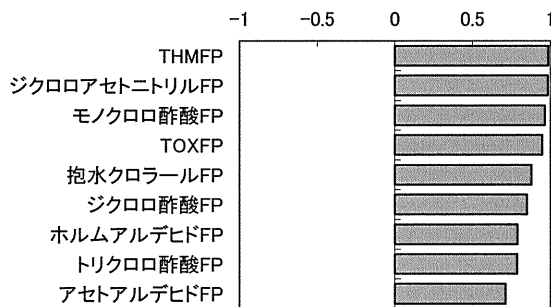


図20 主成分負荷量 第1主成分・・・汚濁度

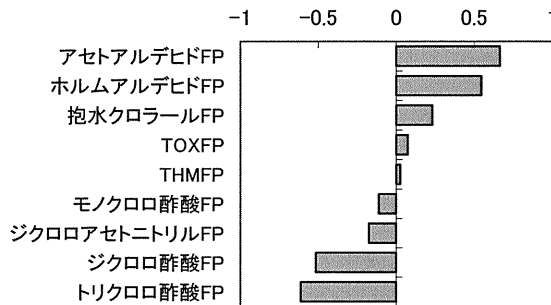


図21 主成分負荷量 第2主成分・・・前駆物質の種類, 組成

第1及び第2主成分の主成分負荷量を図20及び図21に示す。第1主成分の負荷量について、各要素の係数がすべて0.7以上であることから、第1主成分は各汚濁源の汚濁度の指標と考えることができる。第2主成分の負荷量について、各要素の係数は項目によって正と負に分かれている。正の数値を示すものは主にアルデヒドの前

駆物質であり、負の数値を示すものは主にハロ酢酸の前駆物質であった。このことから、第2主成分は前駆物質の種類や組成に関する指標と類推できる。

各調査地点のデータを基に、第1及び第2主成分の主成分得点を計算しプロットしたものを図22に示す。前述のとおり、第1主成分(横軸)は調査地点での水質の汚濁度を比較することができる。今回の解析では、久御山排水機場、大池樋門、X処理場から排出される水の消毒副生成物前駆物質の汚濁度が比較的高い結果となった。瀬田川大橋、東高瀬川三栖橋、宇治川御幸橋の3地点については、比較的清浄な水質特性を示している。

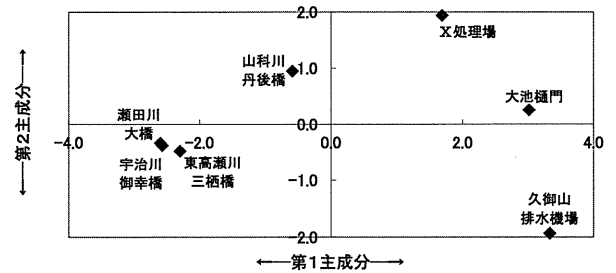


図22 消毒副生成物生成能の主成分分析結果

一方、第2主成分(縦軸)は前駆物質の種類や組成に関する指標と考えることができる。X処理場の排水は正の値であることからアルデヒドの前駆物質を、また久御山排水機場の排水は負の値であることからハロ酢酸の前駆物質を、相対的に多く含んでいることを示している。大池樋門の第2主成分値は0.3付近であるが、第1主成分値が高いことから、これは清浄を意味するものではなく主成分負荷量の正と負の値が相殺している結果であり、第2主成分の絶対値としては高い値を示すものと考えられる。

5. ジクロロベンゾキノン(DCBQ)の測定法検討と実態調査(国立保健医療科学院)

12箇所の浄水場の系統の給水栓水でのDCBQの検出状況を図23に示した。原水については全て不検出であった。夏季・冬季ともにI浄水場を除く11箇所の浄水場の系統の給水栓水からDCBQが検出された。その濃度範囲は8-51 ng/Lであり、米国・カナダでの調査¹¹⁾での5-275 ng/Lに比べて低い濃度範囲であった。また、定量的構造活性相関(QSTR)で予測されたDCBQの最少毒性量¹²⁾から筆者が算出した推定評価値200 ng/L*を超過する地点は無かったが、推定評価値の1/10である20 ng/Lを超過する地点が3地点あった。DCBQが不検出であったI浄水場はオゾン・生物活性炭の高度浄水処理を導入していることから、高度浄水処理によってDCBQまたはその前駆物質が除去できる可能性が示唆された。しかし、同じく高度浄水処理を導入しているL浄

水場では低い値ながらもDCBQが検出されている。L浄水場では他の浄水処理系統の水が混合されていることや、オゾン注入率がI浄水場よりも低かったことが、検出された原因と推測された。また、季節的な比較をすると、冬季に比べて夏季の方が、濃度が高い傾向が見られたが、ウィルコクソンの符号順位和検定の結果、有意差は認められなかった。

また、水道水におけるDCBQと既知の消毒副生成物との関係性を調べるために、総THMsを測定し、DCBQとの相関をみた。THMsのうちDCBQと同様に塩素のみが結合しているクロロホルムとの相関を図24に示した。クロロホルムとの関係性は、決定係数が0.46と低いことから、関係性は小さいと考えられた。また、夏季に比べて冬季の方がより関係性が小さい傾向がみられた。この原因として、THMsとの浄水処理での除去性の違いや生成特性の違いが影響していると考えられた。

＊推定評価値の計算方法

$$\text{推定評価値} = \frac{49 \text{ (mg/kg/日)} \times (\text{推定 LOAEL})}{1000} \times \frac{50 \text{ (kg)} \times 0.2}{2 \text{ (L)}} \approx 200 \text{ (ng/L)}$$

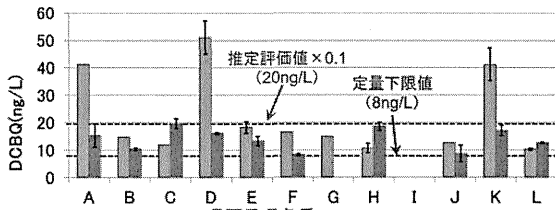


図23 全国12箇所の給水柱水のDCBQ濃度

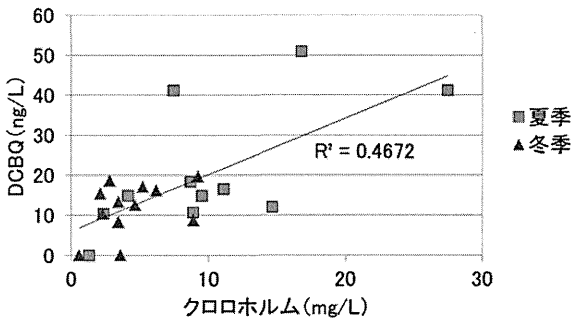


図24 給水柱水におけるDCBQとクロロホルムの関係

6. 含ヨウ素消毒副生成物と前駆体に関する実態調査(京都大学)

図25に硝酸銀添加時のBr⁻の濃度を示す。下水処理水では0.3 mMで約90%、琵琶湖水では0.1 mMでほぼ100%が除去された。このことから、以下の実験では、下水処理水では硝酸銀を0.3 mM、琵琶湖水では0.1 mMでI⁻が除去されたものと仮定した。なおこれらの硝酸銀添加量では、ろ過後のそれぞれのTOCが大きく変化しないことを確認した(図26)。

図27に、硝酸銀添加によりI⁻を除去した場合のDCIMの生成量を示す。除去した場合のほうがDCIM生成量は少なくなったがその減少の程度は数10%であり、I⁻が除去されても一定程度のDCIMは生成することが確認できた。過去の調査で琵琶湖水中にも有機態ヨウ素(Adsorbable Organic Iodine, AOIとして測定)が検出されていること¹³⁾を考慮すると、有機態ヨウ素が塩素化されてDCIMが生成する経路が存在する可能性がある。また、I⁻の除去操作の有無によらず、下水処理水のDCIM生成量は、琵琶湖水のそれよりも低かった。この原因についてはさらなる検討を要するが、可能性としては、下水処理水中の有機物は、琵琶湖水中溶存有機物よりも反応性が高く優先的に塩素化反応に消費されてしまったことや、溶存有機物の構造の違いが考えられる。

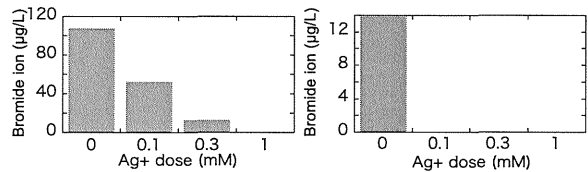


図25 硝酸銀添加の臭化物イオン濃度への影響 (左：下水処理水, 右：琵琶湖水)

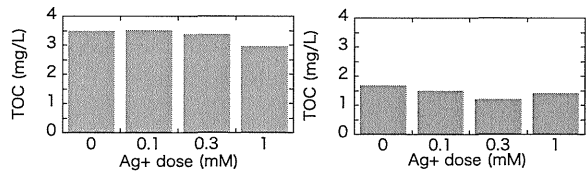


図26 硝酸銀添加のTOCへの影響 (左：下水処理水, 右：琵琶湖水)

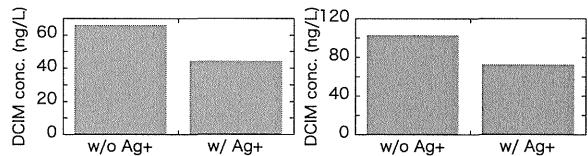


図27 I⁻除去のDCIM生成量への影響 (左：下水処理水, 右：琵琶湖水)

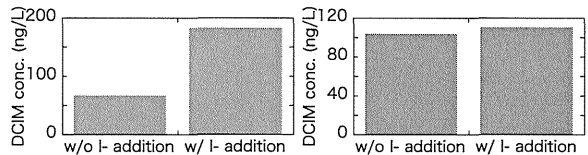


図28 I⁻添加(10 µg/L)のDCIM生成量への影響 (左：下水処理水, 右：琵琶湖水)

図28にI⁻を10 µg/L添加した場合のDCIMの生成量を示す。無添加時と比較すると下水処理水については、2倍以上に増加した一方で、琵琶湖水については増加が見られなかった。後者の結果については有機態ヨウ素がDCIMの前駆体となっているという仮説と矛盾しない。下水処

理水については、有機や無機の結合ヨウ素が生成し、DCIMの生成に至る経路も考えられた。

7.1 共存物質とオゾン処理によるトリクロロアミンの生成への影響の検討(国立保健医療科学院)

(1) 共存物質の影響

図29にアンモニアからのトリクロロアミン生成に及ぼす共存有機物の影響について示す。SWについてはこれまでの研究結果と同様に、トリクロロアミン生成に対して大きな抑制効果が認められた。フェノールとレゾルシノールについては、塩素消費量が大きく、共に大きな抑制効果が認められた。最も抑制効果のあったフェノールについては、結果が定量下限値未満であったため生成能は0となっている。残りの化学物質については、塩素を消費しない物質であるが、この中で抑制効果の認められた物質はフタル酸水素イオン、安息香酸イオン、ホルムアルデヒド、ギ酸であった。芳香族化合物は抑制効果があるが、それ以外の物質でも、抑制効果がある物質があることが示された。

フタル酸、安息香酸、グルコース、エタノール、酢酸については、共存物質の濃度を1 mg-C/Lから3 mg-C/Lに上げて抑制効果の検証を行った(図30)。その結果、1 mg-C/Lで抑制効果のなかった3物質については、濃度を上げて効果に違いは見られなかったが、1 mg-C/Lで抑制効果の確認できたフタル酸、安息香酸の2物質については、濃度を上げることで生成能が若干低下した。

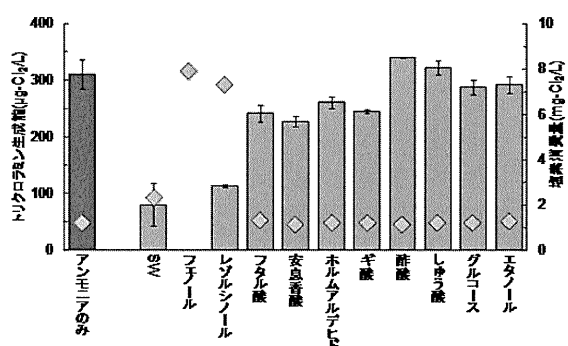


図29 トリクロロアミン生成能に対する共存物質の影響(棒グラフはトリクロロアミン生成量、◇は塩素消費量を表す)

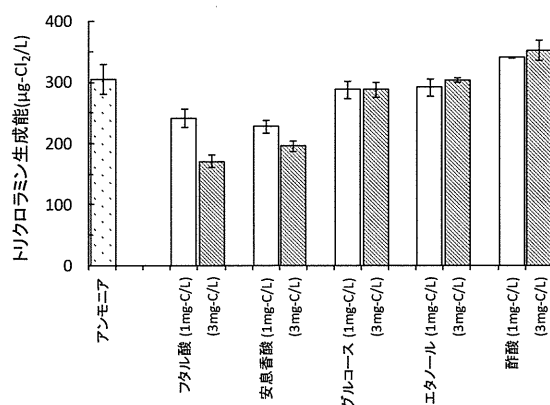


図30 トリクロロアミン生成能に対する共存物質の影響(共存物質濃度の影響)

(2) オゾン処理による影響

図31に、オゾン処理によるトリクロロアミン生成能への影響を示す。SW、フェノールについては、オゾン処理によってトリクロロアミン生成能が増加した。これは、オゾンと反応しやすい物質の方が、トリクロロアミン生成抑制が大きいため、オゾン処理によってこれら物質が分解されたためと考えられた。また、フタル酸については、オゾン処理によってトリクロロアミン生成能は変わらず、塩素消費量は増加した。これは、オゾン処理によって塩素消費しやすい物質が生成されたためと考えられた。

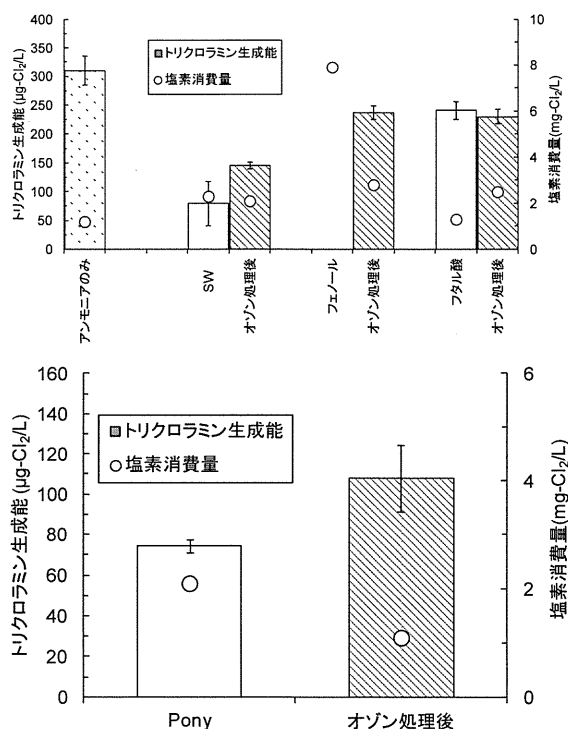


図31 オゾン処理によるトリクロロアミン生成能への影響

Pony湖NOMについても同様の検討をした。Pony湖は、有機態窒素濃度が高く、トリクロロアミン

ン生成能も高かったため、アンモニアの添加は行わなかった。Pony湖の場合も、同様にオゾン処理によって、塩素消費量は低下し、トリクロラミン生成能は増加した。この結果からも、共存物質のうち、塩素消費しやすい物質については、抑制効果が低減することがわかった。また、この結果は、過去の報告にある実際の高度浄水プロセスの結果を支持するものであった。

7.2 活性炭によるトリクロラミンの除去メカニズムの検討(北海道大学)

(1) 活性炭によるトリクロラミンの「還元的分解」の確認

2回実験を行ったところ、活性炭処理前の液相中のトリクロラミン濃度は、それぞれ 230 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ (液量 630 mL) と 330 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ (液量 600 mL) であった。また、活性炭処理後の液相中からはトリクロラミンは検出されなかった。すなわち、トリクロラミンは活性炭により完全に除去されたと考えられた。仮にこの除去が、トリクロラミンの活性炭への吸着ではなく、活性炭による還元的分解だとすると、生成する窒素ガス量は、それぞれ 10.4 μg と 13.7 μg と計算される(図3 2の「計算値」)。

一方、活性炭添加後にセパラブルフラスコ上部の気相部分(気体量 150 mL)での同位体窒素ガス濃度はそれぞれ 53 ppm と 70 ppm であった。これは、9.8 μg と 12.9 μg に相当する(図3 2の「実測値」)。このように、計算値と実測値がほぼ一致した。すなわち、活性炭によるトリクロラミンの除去は、活性炭への吸着ではなく、窒素ガスへの還元的分解であることが定量的に示された。

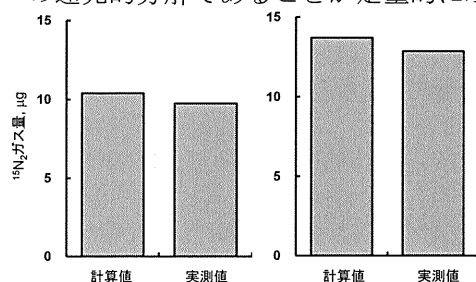


図3 2 活性炭処理により生成した同位体窒素ガス量の計算値と実測値の比較

(2) フェニルアラニン塩素処理に由来するカルキ臭の同定と活性炭による処理

(a) フェニルアラニンの塩素処理により生成される物質の同定

図3 3にフェニルアラニン塩素処理溶液をP&T-GC/MSで測定した際のTICチャートを示す。図に示すように、フェニルアラニン塩素処理溶液からは6つのピークが確認された。それぞれのピークのマスペクトルから、GC保持時間

の短い方からクロロベンゼン、ベンズアルデヒド、ベンズニトリル、塩化ベンジル、フェニルアセトアルデヒド、フェニルアセトニトリルと推定された。これらの6物質は標準物質が市販されているため、それらを購入し同じ条件にてP&T-GC/MSで測定したところ、これらのピークと保持時間とマスペクトルが一致したため、この推定は正しいものと判断された。これらの物質のうち、フェニルアセトアルデヒド¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾とフェニルアセトニトリル^{16) 18) 19) 20)}は、既存研究よりフェニルアラニンの塩素処理にて生成されるとの報告がある。しかしながら、本研究で検出されたクロロベンゼン、ベンズアルデヒド、ベンズニトリル、塩化ベンジルの4種の物質の生成の報告はこれまでにない。一方で、*N*-クロロフェニルアラニンがフェニルアラニンの塩素処理で生成されるとの報告^{16) 18) 19)}があるが、本研究では検出されなかった。*N*-クロロフェニルアラニンが、Cl/N比(モル比)が小さい場合(Cl/N \approx 1)に生成されるのに対し¹⁹⁾、本研究で行った塩素処理条件ではCl/N比が34と大きい場合生成されなかったのではないかと推察された。

図3 4に、検出された生成物の定量結果を示す。フェニルアラニンの塩素処理における主生成物は、フェニルアセトアルデヒドとフェニルアセトニトリルであり、これらを合わせると、初期添加フェニルアラニンの87%(ベンゼン環の物質収支として)をカバーした。また、その他の検出された物質(塩化ベンジル、ベンズニトリル、クロロベンゼン、ベンズアルデヒド)はいずれもマイナーな生成物であり、合計しても5%程度であった。以上の6種の生成物を合計すると初期添加フェニルアラニンの92%を説明できたが、残りの8%は不明であった。

一方、フェニルアラニン塩素処理溶液からはトリクロラミンが検出された。小坂ら(2010)²¹⁾もフェニルアラニンを塩素処理するとトリクロラミンが生成したと報告しており、本研究の結果と定性的に一致する。HS-GC/MS法により生成されたトリクロラミンを定量したところ、60 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ (0.28 μM) であった。塩素添加前のフェニルアラニン濃度が1 μM で、フェニルアラニンには窒素原子が1つ含まれるため、塩素処理によるフェニルアラニン中窒素のトリクロラミンへの変換率は38%であると判断された。また、フェニルアラニン塩素処理溶液からは、モノクロラミンもジクロラミンも検出されなかった。遊離残留塩素は1000 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ (14 μM) であった。

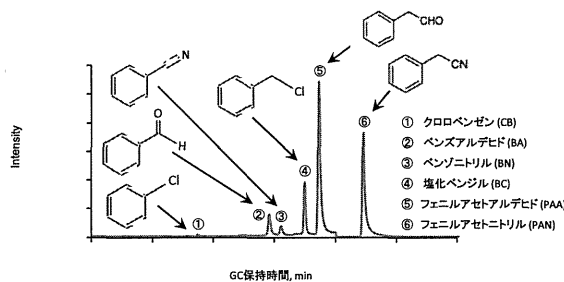


図 3 3 フェニルアラニン塩素処理溶液の P&T-GC/MS TIC チャート

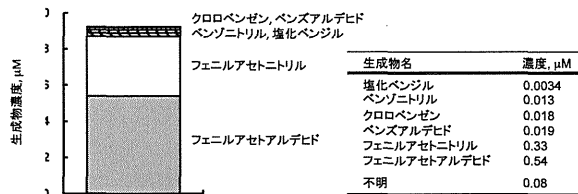


図 3 4 フェニルアラニン塩素処理溶液中の生成物濃度

(b) フェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度と生成物の臭気への寄与

まず、フェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度を臭気三点比較法により測定した。その結果、フェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度は 142 であった。

表 1 2 三点比較法による生成物の臭気閾値

生成物名	本研究で求めた閾値 μM	文献による閾値 μg/L
塩化ベンジル	0.025	3.1
ベンゾニトリル	0.26	27
クロロベンゼン	0.31	35
ベンズアルデヒド	0.79	84
フェニルアセトニトリル	0.027	3.2
フェニルアセトアルデヒド	0.035	4.2
トリクロロアミン		4 ³⁾ , 4 ⁴⁾ , 4 ⁵⁾ , 1200 ²⁾
遊離塩素		50 ¹⁾

- 1) Pirou, P., Mackey, E. D., Suffet, I. H. and Bruchet, A. (2004) Chlorinous flavor perception in drinking water, *Water Science and Technology*, 49(9), 321-328.
- 2) Freuze, I., Brostillon, S., Laplanche, A., Tozza, D. and Cavard, J. (2005) Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Research*, 39, 2636-2642.
- 3) Noguero-Pato, R., González-Álvarez, M., González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B. and Simal-Gándara, J. (2013) Evolution of the aromatic profile in *Garnacha Tintorera* grapes during raisining and comparison with that of the naturally sweet wine obtained, *Food Chemistry*, 139, 1052-1061.
- 4) Eduardo, I., Chietera, G., Bassi, D., Rossini, L. and Vecchietti, A. (2010) Identification of key odor volatile compounds in the essential oil of nine peach accessions, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90, 11461-154.
- 5) Noguero-Pato, R., González-Rodríguez, R. M., González-Barreiro, C., Cancho-Grande, B. and Simal-Gándara, J. (2011) Influence of tebuconazole residues on the aroma composition of Mencia red wines, *Food Chemistry*, 124, 1525-1532.
- 6) Amoores, J. E. and Hautala, E. (1983) Odor as an aid to chemical safety: odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution, *Journal of Applied Toxicology*, 3(6), 272-290.
- 7) Buttery, R. G., Turnbaugh, J. G. and Ling, L. C. (1988) Contribution of volatiles to rice aroma, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 36, 1006-1009.

次に、前節にて検出された 6 物質と、遊離塩素、トリクロロアミンについて臭気三点比較法を行い、それぞれの臭気閾値を算出した (表 1 2)。単位モル当たりの臭気閾値は、トリクロロアミン、塩化ベンジル、フェニルアセトニトリル、フェニルアセトアルデヒドが小さく、特にトリクロロアミンの閾値が小さかった。一方、ベンゾニトリルとクロロベンゼンは、これら 4 物質より 1 ケタほど閾値が大きくなり、さらにベンズアルデヒドと遊離塩素は 20~30 倍程度大きかった。ここで得られた臭気閾値を文献値と比較すると、遊離塩素を除いて、本研究で得られた閾値の方が文献値

より小さかった。この差は、用いた官能試験法が異なるためではないかと推察されるが、既存文献には官能試験の方法が記されていないため、その理由は現段階では不明である。

一方、各物質の臭気閾値を、図 3 4 に示したフェニルアラニン塩素処理溶液中での検出濃度と比較すると、塩化ベンジル、ベンゾニトリル、クロロベンゼン、ベンズアルデヒドの 4 物質は臭気閾値より検出濃度の方が小さく、フェニルアセトニトリル、フェニルアセトアルデヒド、トリクロロアミン、遊離塩素の 4 物質は臭気閾値より検出濃度の方が大きかった。すなわち、前者 4 物質はフェニルアラニン塩素処理溶液が有するカルキ臭に寄与しないが、後者 4 物質は寄与すると判断された。

そこで、それぞれの物質 (後者 4 物質) について、検出濃度を臭気閾値で除した値を算出し、フェニルアラニン塩素処理溶液中でそれぞれの物質が有する臭気強度を計算した。例えばフェニルアセトニトリルの場合、検出濃度が 0.33 μM で、臭気閾値が 0.027 μM であるため、その臭気強度は 12 (0.33/0.027) と算定される。このように算定した 4 物質の臭気強度を積み上げ、フェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度と比較したものが図 3 5 である。前述の通り、臭気三点比較法で測定したフェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度は 142 であったのに対し、遊離塩素、トリクロロアミン、フェニルアセトアルデヒド、フェニルアセトニトリルの 4 種の生成物の個々の臭気強度を積み上げても 66 であった。前節で示したとおり、フェニルアラニンの塩素処理後の試料では、(主骨格のベンゼン環の収支として) 92% を同定することに成功したが、それらとトリクロロアミンなどを合わせても、フェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度の 46% しか説明することができなかった。このことは、(1) これらの物質の間に臭気の相乗効果があり、相加的に臭気強度を積算すると過小評価となる、(2) 前節で定量できていない生成物が生成されており、その物質が臭気に貢献している、あるいはその両方の可能性を意味する。

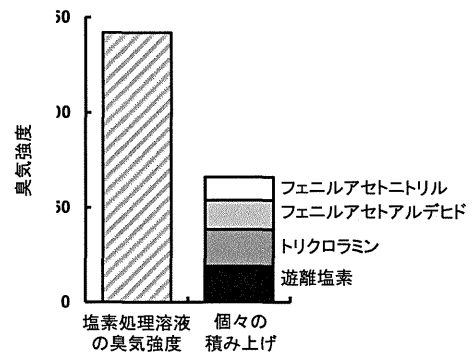


図 3 5 フェニルアラニン塩素処理溶液中の生成物濃度

そこで、まず(1)の可能性を確かめるため、遊離塩素、トリクロラミン、フェニルアセトアルデヒド、フェニルアセトニトリルの4種の生成物を、フェニルアラニン塩素処理溶液中と同濃度になるように調整した試料を作成し、その混合溶液の臭気強度を臭気三点比較法により測定した。結果を図36に示す。4種の生成物の混合溶液の臭気強度は、個々の物質の臭気強度の積み上げ値とほぼ等しかった。すなわち、これら4種の生成物間には臭気についての相乗効果はなく、相加的に積算することが可能であることが示された。よって、図35に示したフェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度と積み上げ値の間の差には、これら4種以外の生成物が寄与している可能性が示唆された。

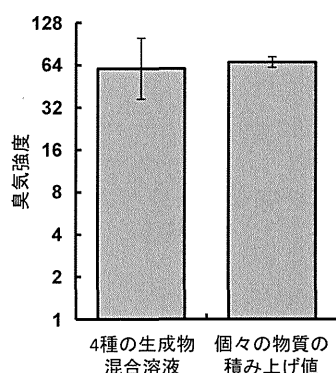


図36 4種の生成物間の相加/相乗効果の確認(n=3)

(c) スニッフィング GC/MS システムによる臭気を有する生成物の確認

フェニルアラニン塩素処理溶液をクロロホルムにて溶媒抽出し、GC/MSにて測定すると、クロマトグラム上に3つのピークが確認された(図なし)。このうちの2つのピークは、P&T-GC/MSにて定量されたフェニルアセトアルデヒドとフェニルアセトニトリルであった。残りのピークは、そのマススペクトルが既往研究¹⁶⁾における*N*-クロロフェニルアセトアルドイミンのものと一致した。すなわち、この物質が本研究で行ったフェニルアラニンの塩素処理により生成されたと判断された。(b)にてフェニルアラニン塩素処理溶液をP&T-GC/MSで測定した際に*N*-クロロフェニルアセトアルドイミンのピークが確認できなかったのは、(1)この物質が揮発しにくい、(2)P&T-GC/MSのテナックス管にトラップされない、(3)トラップ後の加温により脱着されない、(4)GC/MSの感度が不足しているなどの原因が考えられた。

既存研究でも、フェニルアラニンの塩素処理により*N*-クロロフェニルアセトアルドイミンが生成されるとの報告があり¹⁶⁾¹⁸⁾¹⁹⁾、本研究の結果を支持する。ところが、この物質は標準品が市

販されていないため、定量ができない¹⁶⁾と同時に、官能試験により臭気を有するか否かの判断ができない。それにも関わらず、一部の論文では本物質の官能試験が行われたような記述があり¹⁸⁾¹⁹⁾、臭気閾値が記載されているものもある(3 μg/L)¹⁹⁾。しかしながら、どのように*N*-クロロフェニルアセトアルドイミンの標準品を入手(あるいは合成)したかが記述されていないため、その信憑性に疑問が残る。

そこで、スニッフィング GC/MS システムを用いて、*N*-クロロフェニルアセトアルドイミンが臭気を有するか否かを調べた。まず、既往研究¹⁸⁾に従い、フェニルアラニンを氷冷水中で塩素処理することにより、*N*-クロロフェニルアセトアルドイミンを高濃度で生成し(*N*-クロロフェニルアセトアルドイミン溶液)、それをクロロホルムで抽出した後に、スニッフィング GC/MS システムに導入した。但し、図37に示すように、このようにして調整した*N*-クロロフェニルアセトアルドイミンは純品ではなく、フェニルアセトアルデヒドとフェニルアセトニトリルが共存していることに注意が必要である(すなわち、*N*-クロロフェニルアセトアルドイミン溶液を臭気三点比較法などで測定しても、*N*-クロロフェニルアセトアルドイミン単独の臭気強度は分からない)。スニッフィング GC/MS システムによる官能試験の結果、スニッフィング GC/MS の嗅覚感知器から出てくる気体から、3回臭気が確認され、そのタイミングは図37の3本のピークと一致した。すなわち、試料中に含まれていたフェニルアセトアルデヒド、フェニルアセトニトリル、*N*-クロロフェニルアセトアルドイミンは、いずれも臭気を有することが確認された。このように、スニッフィング GC/MS システムを用いることにより、標準物質が市販されていない物質でも、その物質が臭気を有するか否かを判断できること示された。

一方、*N*-クロロフェニルアセトアルドイミン溶液をP&T-GC/MSにて測定しても、*N*-クロロフェニルアセトアルドイミンのピークは確認されなかった。しかしながら、P&T部のデソープ温度を180℃から250℃に上げて測定したところ、*N*-クロロフェニルアセトアルドイミンのピークが確認された(図なし)。おそらく、この物質は、P&Tにて揮発し、テナックス管にトラップされるのだが、180℃ではデソープされないものと想像している。そこで、この測定法にて、フェニルアラニン塩素処理溶液をP&T-GC/MSにより測定したが、*N*-クロロフェニルアセトアルドイミンのピークが確認されなかった。フェニルアラニン塩素処理溶液中の*N*-クロロフェニルアセトアルドイミン濃度が低いため、GC/MSの感度が不足して検出されなかったと考えている。今

後、GC/MS の検出器側のチューンナップあるいは、ダイナミックヘッドスペース法などを組み合わせることにより、検出を試みる予定である。従って、現段階では、*N*-クロロフェニルアセトアルドイミンは臭気を有するが、この物質がフェニルアラニン塩素処理溶液の臭気にどの程度寄与しているのかは不明である。

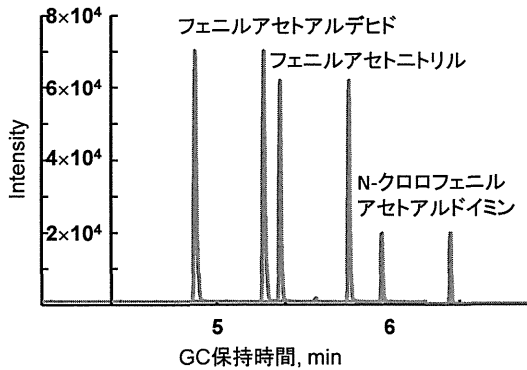


図 37 *N*-クロロフェニルアセトアルドイミン溶液のスニフing GC/MS 測定結果

(c) 活性炭を用いたフェニルアラニン塩素処理由来の臭気の除去

図 38 に活性炭添加によるフェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度の変動を示す。10 mg/L の通常炭添加では、活性炭添加前のフェニルアラニン塩素処理溶液の臭気には、接触5分では大きな現象は観察されなかった。接触時間を30分まで延長すると、臭気強度が $2.4 \cdot \log_2$ 減少した

(82%除去)。すなわち、活性炭処理により、フェニルアラニンの塩素処理溶液が有する臭気を低減可能であることが示された。さらに、粒径の小さい微粉炭を用いると、5分間の接触時間でも臭気強度を $3.4 \cdot \log_2$ 減少させることができた (90% 除去)。この除去は、通常炭での30分処理での除去よりも大きかった。さらに微粉炭で30分間処理すると、臭気強度が $4.3 \cdot \log_2$ 減少した (95% 除去)。このように、微粉炭を用いることにより、通常炭よりはるかに短い接触時間で、通常炭と同等以上の臭気除去が可能であることが分かった。

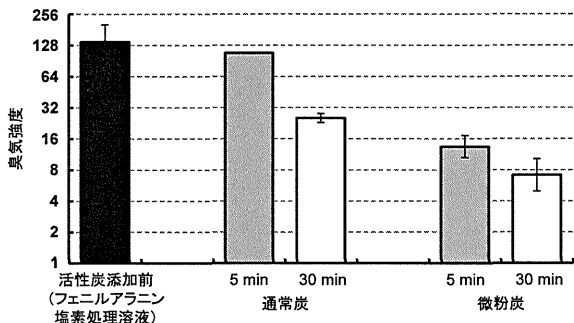


図 38 活性炭によるフェニルアラニン塩素処理溶液の臭気の除去 (n=5)

8. 揮発性有機窒素の分析法の確立 (京都大学)

8.1 トリクロラミンの気相への移行特性

まず、窒素ページによりトリクロラミンの気相への移行特性について検討した。窒素ページ15分間後の1槽のトリクロラミン濃度は $5 \mu\text{g/L}$ 以下となった。このことからページにより充分気相へ移行が可能であることを確認した。このことは、8.2で述べるトリクロラミンのヘンリー定数が比較的高く、一般的な揮発性有機化合物と同じレンジであることとも一致する。

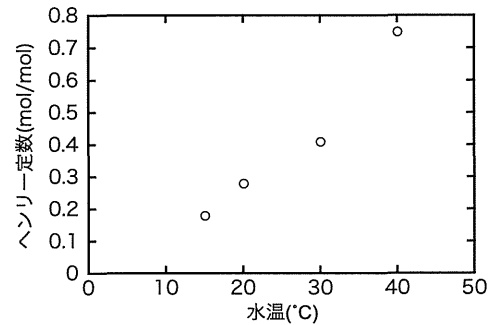


図 39 トリクロラミンのヘンリー定数の温度依存性

8.2 トリクロラミンのヘンリー定数

ヘンリー定数の測定結果 (n=2 の算術平均値) を図 39 に示す。40℃におけるヘンリー定数は 0.75 であり、測定回数は2回だけではあるが 0.75 ± 0.06 と再現性があった。また、Ozbek et al.²²⁾はカビ臭物質であるジェオスミンと2-MIBのヘンリー定数の測定を行い、39℃においてそれぞれ0.021, 0.020程度であるとしている。つまり本実験で得られたヘンリー定数はカビ臭物質に比べて1オーダー高い結果となった。Holzwarth et al.²³⁾の報告 (20℃ 40℃の報告のみ) では20℃で0.31, 40℃で0.74であり、概ね一致した。その他の物質を含めた40℃におけるヘンリー定数の比較を表13にまとめる。

表 13 40℃付近におけるヘンリー定数の比較 (ジェオスミン,2-MIBは39℃,それ以外は40℃)

物質名	ヘンリー定数	文献
HOCl	1.5×10^{-4}	24
モノクロラミン	8.8×10^{-4}	23
ジクロラミン	2.6×10^{-3}	23
トリクロラミン	7.5×10^{-1}	本研究
クロロホルム	2.7×10^{-1}	25
ベンゼン	3.2×10^{-1}	25
四塩化炭素	2.2	26
DCM	2.0×10^{-1}	26
テトラクロロエチレン	1.4	26
トリクロロエチレン	8.0×10^{-1}	26
ジェオスミン	2.1×10^{-2}	22
2-MIB	2.0×10^{-2}	22

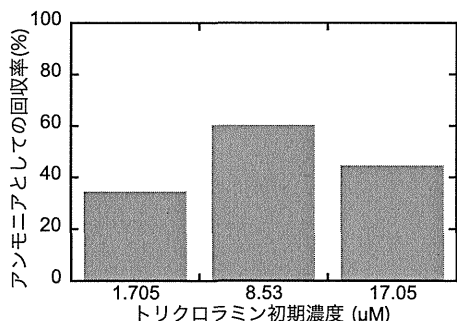


図 4 0 チオ硫酸ナトリウムによりトリクロラミンを還元した場合の回収率(pH 6.2-6.5)

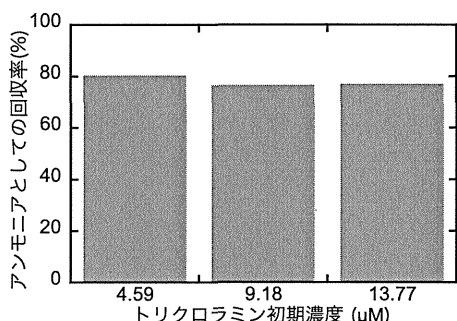


図 4 1 チオ硫酸ナトリウムによりトリクロラミンを還元した場合の回収率(pH 3.0)

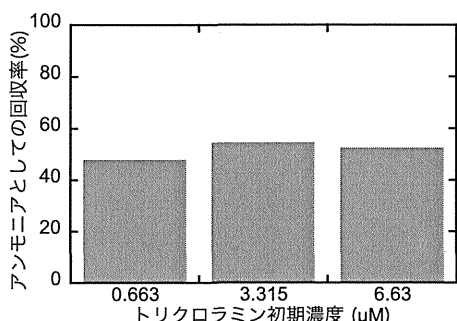


図 4 2 亜硫酸ナトリウムによりトリクロラミンを還元した場合の回収率(pH 6.2-6.5)

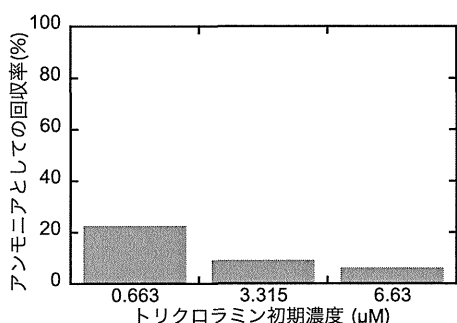


図 4 3 過酸化水素によりトリクロラミンを還元した場合の回収率(pH 6.2-6.5)

8.3 還元剤によるアンモニアとしての回収率

トリクロラミンと各種還元剤を直接反応させ(気相への移行を経由しない), アンモニアに還

元した場合の回収率を調べた。まず, トリクロラミンはチオ硫酸ナトリウムによって 100%ではないが, 一定程度アンモニアに還元されることを確認した(図 4 0, 4 1)。特に酸性条件下ではトリクロラミンは 70-80%程度と高効率で, 中性領域では 30-60%程度回収できた。また, 亜硫酸ナトリウムでも同程度の還元効率が得られた(図 4 2)。過酸化水素による還元効率は低かった(図 4 3)。

8.4 パージと還元による回収率

気相への移行と還元反応が確認できたので装置としての回収率の評価を行った(図 4 4)。現状では, 還元反応自体の回収率よりも低いが, 一定程度アンモニウムイオンとして回収できた。回収液を酸性にした場合には 70-80%の回収効率が得られたが, 最終的なセンサーの可搬性も考え, 中性の試薬を用いて最適化を進めることを考えている。最適化の項目としては, ガラス管内の結露防止のための温調, ガス流速の最適化を行い, 回収率の向上を図る予定である。

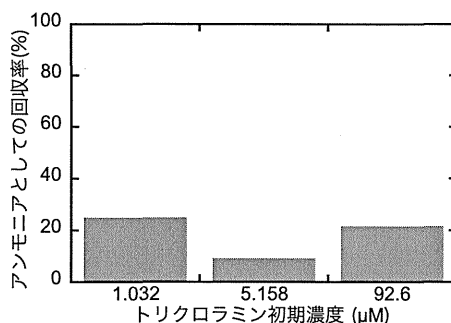


図 4 4 窒素パージと還元によるトリクロラミンのアンモニアとしての回収率(pH 6.5; 還元剤, 10 mM チオ硫酸ナトリウム)

9. 有機クロラミンに関する調査(東京都水道局)

水道用資機材等の浸出試験法に基づき, 1 級アミンについて検討を行い, 小作, 玉川, 金町及び朝霞浄水場の原水等の分析を行った。その結果, 玉川, 金町及び朝霞原水から定量下限値(0.01 mg/L)以上のアミン類が検出された。

アミン類の浄水処理性を把握するため, 金町及び朝霞浄水場工程水の分析を行った。10 月中旬の台風後に調査を行ったため, 原水での検出濃度が 0.00~0.02 mg/L と低かった。

また, 前段ろ過, オゾン処理では不検出であったが, BAC 処理で定量下限値程度検出されることもあり, 高度浄水処理での処理性は明確にならなかった。

10. 結合塩素濃度とアンモニア態窒素濃度の関係性の調査(千葉県水道局)

栗山浄水場は、図45に示すよう高速凝集沈殿、砂ろ過からなる通常処理の浄水場である。浄水場では毎日試験で浄水処理工程中の着水井(分水井)、ろ過水の遊離塩素、結合塩素濃度を測定しているほか、取水でのアンモニア態窒素濃度を測定している。平成24年度・25年度(11月まで)の水質検査結果をもとに結合塩素の挙動を確認した。結合塩素の測定にはDPD吸光光度法(ハック社製残留塩素計 Pocket Colorimeter II)、アンモニア態窒素濃度の測定にはナフトール法を用いている。

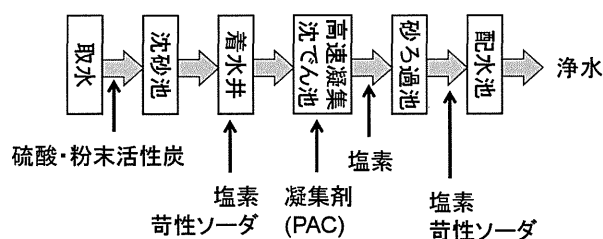


図45 栗山浄水場の浄水処理フロー

(栗山浄水場には1拡施設、2拡施設と2つの施設があるが、いずれも同じ処理フローとなっている。)

取水でのアンモニア濃度と結合塩素濃度には、着水井(図46)、ろ過水(図47)ともに相関があることから、アンモニア態窒素が結合塩素の要因となっていると考えられる。着水とろ水の傾きを比較すると、ろ水の方が小さくなることから、高速凝集沈でん池でのクロラミンの分解が起こっていると考えられる。高速凝集沈でん池の運転条件を改善することで、結合塩素の低減ができると考えられる。

また、図46、図47では、原水のアンモニア態窒素濃度が0.02 mgNH₄-N/L未満でも結合塩素が検出されていることから、結合塩素の原因物質としてアンモニア態窒素以外の有機アミンなどが存在している可能性が示唆された。

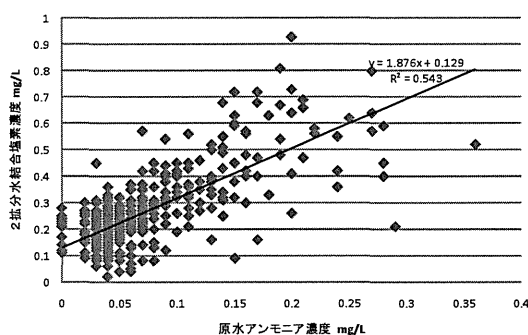


図46 原水のアンモニア態窒素濃度と着水井(分水井)結合塩素濃度の相関

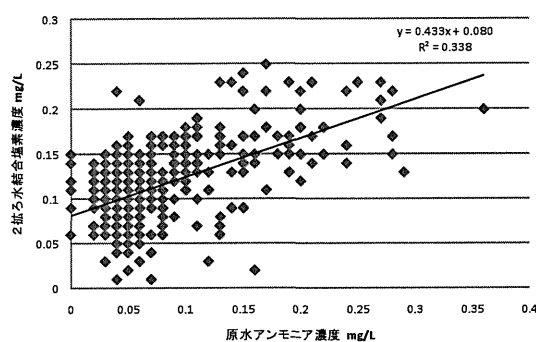


図47 原水のアンモニア態窒素濃度とろ過水結合塩素濃度の相関

E. 結論

- NDMAの長期トレンドおよび生物処理・生物活性炭処理による制御について検討し、淀川水系においては長期的には減少傾向にあること、生物処理・生物活性炭処理でも高い処理性が得られる場合があることを示した。
- ヘキサメチレンテトラミンのオゾン処理における反応生成物として、ヘキサメチレンテトラミンNオキシドを同定した。
- トリクロロ酢酸の対策技術として緩速ろ過池への粒状活性炭敷き込みの効果を検証した。
- 全国12浄水場システムの給水栓水中のジクロロベンゾキノン(DCBQ)の実態調査を行った結果、11箇所の給水栓水から検出(約10~50 ng/L)した(このうち3箇所では評価値の1/10を超過)。
- ジクロロヨードメタン、ハロアセトニトリル、過塩素酸等の物質について実態調査・生成特性の検討を継続した。
- トリクロラミンの粉末活性炭による除去機構について検討した結果、窒素ガスとしての還元であることが示された。
- 新たなカルキ臭評価指標としての揮発性窒素の測定方法について、還元剤の選定やヘンリー定数の温度依存性の精査等基礎的知見の収集を行った。

F. 参考文献

- Zhao, Y., Qin, F., Boyd, J., Anichina, J., and Li, X.F.: Characterization and determination of chloro- and bromo-benzoquinones as new chlorination disinfection byproducts in drinking water, *Anal. Chem.*, Vol.82, pp.4599-4605, 2010.
- 越後信哉, 森田悠斗, 伊藤禎彦: 琵琶湖・淀川流域の水道水におけるヨウ素系消毒副生成物の存在実態, 土木学会論文集 G(環境), Vol. 69, No. 7, pp. III_85-III_92 2013.

- 3) 森田悠斗, 越後信哉, 伊藤禎彦: ヨード造影剤の琵琶湖・淀川水系及び塩素処理過程における挙動, 土木学会論文集 G(環境), Vol. 67, No. 7, pp. III_1-III_11, 2011.
- 4) 越後信哉, 伊藤禎彦, 宮川幸雄, 谷田慎也: 琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの発生構造, 土木学会論文集 G, Vol.65, No.4, pp.218-225, 2009.
- 5) Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y., and Asami, M.: Determination of trichloramine in drinking water using headspace gas chromatography/mass spectrometry, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol.10, No.1, pp.23-29, 2013.
- 6) 柳橋泰生, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信哉, 宮本太一, 大河内由美子: 臭気強度(TON)の測定における三点比較法の適用, 水道協会雑誌, Vol.78, No.1, pp.2-12, 2009.
- 7) 佐藤尚行, 越後信哉, 伊藤禎彦, 小坂浩司: 塩素処理水の臭気に対するカルキ臭原因物質の寄与, 土木学会論文集 G (環境), Vol.67, No.7, pp.III_41-III_49, 2011.
- 8) Schurter, L. M., Bachelor, P. P. and Margerum, D. W. : Nonmetal redox kinetics : mono-, di-, and trichloramine reactions with cyanide ion, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 29, No. 4, pp. 1127-1134, 1995.
- 9) 金見拓, 安部進, 土屋かおり, 小林康浩, 今井春江, 小山祐樹, 矢野代一, 船洞健二, 勝股里紗, 岩永秀, 小野隆司: ヘキサメチレンテトラミンの浄水処理過程での挙動, 水道協会雑誌, Vol.81, No. 10, pp.28-34, 2012.
- 10) S. H. Pine: *Organic Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill College, 1987.
- 11) Zhao, Y., Anichina, J., Lu, X., Bull, R.J., Krasner, S.W., Hrudey, S.E., and Li, X.F.: Occurrence and formation of chloro- and bromo-benzoquinones during drinking water disinfection, *Water Res.*, Vol.46, No.14, pp.4351-4360, 2012.
- 12) Bull, R.J., Reckhow, D.A., Li, X., Humpage, A.R., Joll, C., and Hrudey, S.E.: Potential carcinogenic hazards of non-regulated disinfection by-products: Haloquinones, halo-cyclopentene and cyclohexene derivatives, *N*-halamines, halonitriles, and heterocyclic amines, *Toxicology*, Vol.286, pp.1-19, 2011.
- 13) 森田悠斗, 越後信哉, 伊藤禎彦: ヨード造影剤の琵琶湖・淀川水系及び塩素処理過程における挙動, 土木学会論文集 G(環境), Vol. 67, No. 7, pp. III_1-III_11, 2011.
- 14) Hrudey, S. E., Gac, A., and Daignault, S. A.: Potent odour-causing chemicals arising from drinking water disinfection, *Water Sci. Technol.*, Vol.20, Nos.8-9, pp.55-61, 1988.
- 15) Bruchet, A., Costentin, E., Legrand, M. F., and Mallevalle, J.: Influence of the chlorination of natural nitrogenous organic compounds on tastes and odors in finished drinking waters, *Water Sci. Technol.*, Vol.25, No.2, pp.323-333, 1992.
- 16) Conyers, B. and Scully, F. E.: *N*-chloroaldimines. 3. Chlorination of phenylalanine in model solutions and in a wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.27, pp.261-266, 1993.
- 17) Froese, K. L., Wolanski, A., and Hrudey, S. E.: Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water, *Water Res.*, Vol.33, pp.1355-1364, 1999.
- 18) Freuze, I., Brosillon, S., Herman, D., Laplanche, A., Démocrate, C., and Cavard, J.: Odorous Products of the chlorination of phenylalanine in water: formation, evolution, and quantification, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.38, pp.4134-4139, 2004.
- 19) Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D., and Cavard, J.: Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Res.*, Vol.39, pp.2636-2642, 2005.
- 20) Brosillon, S., Lemasle, M., Renault, E., Tozza, D., Heim, V., and Laplanche, A.: Analysis and occurrence of odorous disinfection by-products from chlorination of amino acids in three different drinking water treatment plants and corresponding distribution networks, *Chemosphere*, Vol.77, pp.1035-1042, 2009.
- 21) Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y. and Asami, M.: Determination of trichloramine in drinking water using headspace gas chromatography/mass spectrometry, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol.10, No.1, pp.23-29, 2010.
- 22) Özbek, Ö Dietrich, A. M.: Determination of temperature-dependent Henry's law constants of odorous contaminants and their application to human perception, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.39, No.11, pp.3957-3963, 2005.
- 23) Holzwarth, G., Balmer, R. G. and Soni, L. : The fate of chlorine and chloramines in cooling towers. Henry's law constants for flashoff, *Water Res.*, *Water Res.*, Vol.18, No.11, pp.1421-1427, 1984.
- 24) Huthwelker, T.; Clegg, S.L.; Peter, T.; Carslaw, K.; Luo, B.P.; Brimblecombe, P.: Solubility of HOCl in water and aqueous H₂SO₄ to stratospheric temperatures, *J.*

- Atmos. Chem.*, Vol.21, pp.81-95, 1995.
- 25) Dewulf, J., Drijvers, D., and van Langenhove, H.: Measurement of Henry's law constant as function of temperature and salinity for the low temperature range, *Atmos. Environ.*, Vol.29, pp.323-331, 1995.
- 26) Staudinger, J. and Roberts, P.V.: A critical review of Henry's law constants for environmental applications, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, Vol.26, pp.205-297, 1996.

G. 発表

1. 論文発表・著書・総説

越後信哉, 森田悠斗, 伊藤禎彦: 琵琶湖・淀川流域の水道水におけるヨウ素系消毒副生成物の存在実態, 土木学会論文集 G (環境), 2013, 69, (7), III_385-III_392.

Quan, D., Okashita, R., Yanagibashi, Y., Echigo, S., Ohkouchi, Y., Itoh, S., and Jinno, H.: Exposure to haloacetic acids via typical components of the Japanese diet and their allocations of drinking water ingestion to total exposure, *J. Water Supply: Res. Technol.-AQUA*, 2013, 62(4), 224-233.

Echigo, S., Itoh, S., Ishihara S., Aoki, Y., Hisamoto, Y.: Reduction of chlorinous odor by the combination of oxidation and ion-exchange treatment, *J. Water Supply: Res. Technol.-AQUA*, 2014, 63(2), 106-113.

伊藤禎彦: 消毒副生成物の飲用寄与率と水道水質基準, 環境衛生工学研究, 2013, 27(4), 3-22.

小坂浩司: 第1編水環境を驚かす新たな汚染物質の実態, 第2章過塩素酸・NDMA, 排水・汚水処理技術集成vol. 2, エヌ・ティー・エス, 東京, 2013, 29-38.

Kosaka, K., Asami M., and Kunikane S.: Perchlorate: Origin and occurrence in drinking water, In Elias S. (ed.) Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Burlington, Elsevier, 2013.

2. 学会発表

Kosaka, K., Kobashigawa, N., Nakamura, R., Asami, M., Echigo, S. and Akiba, M.: Reduction of trichloramine formation by two-step chlorination, Proc. 8th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Micropollutants/ Hazardous

Substances in Water, Zurich, Switzerland, 2013.6, P114-P115. (Poster Presentation)

中井喬彦, 畠孝欣, 森岡弘幸, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏: 水道水におけるジクロロベンゾキソンの測定法の検討と実態調査, 第48回日本水環境学会年会講演集, 仙台, 2014.3, 492.

中井喬彦, 小坂浩司, 浅見真理, 大久保慶子, 秋葉道宏: PRTR物質の塩素処理によるアルデヒド生成率の評価, 平成25年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 郡山, 2013.10, 646-647. 石渡一行, 岩見吉博, 中井喬彦, 小坂浩司, 浅見真理, 大久保慶子, 秋葉道宏: 塩素処理によるアミン類からのホルムアルデヒド生成能の評価, 平成25年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 郡山, 2013.10, 644-645.

福田圭佑, 福原次郎, 佐藤賢, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏: 二段階塩素処理によるトリクロラミン生成抑制への効果: 塩素処理条件と消毒副生成物への影響, 平成25年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 郡山, 2013.10, 260-261.

Tazawa, S., Matsushita, T. and Matsui, Y.: Chlorinous odor derived from phenylalanine after chlorination: characterization and removal with super-powdered activated carbon, The 5th IWA-ASPIRE Conference, Daejeon, Korea, 2013.9, 8-12.

越後信哉, 井尻智之, 久本祐資, 中山恵裕, 伊藤禎彦: 促進酸化処理とイオン交換処理を用いたカルキ臭低減型浄水プロセスの処理性における活性炭処理の影響, 平成25年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集郡山, 2013.10, 276-277.

Echigo, S., Ijiri, T., Nakayama, Y., and Itoh, S.: Formation characteristics of disinfection by-products during the drinking water treatment by the combination of advanced oxidation and ion exchange, Proc. 8th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Micropollutants/ Hazardous Substances in Water, Zurich, Switzerland, 2013.6, 106-107. (Oral Presentation)

平成 25 年度厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
分担研究報告書

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
－リスク評価管理分科会－

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	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
研究分担者	大野 浩一	国立保健医療科学院 生活環境研究部 上席主任研究官
研究分担者	広瀬 明彦	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室 室長
研究分担者	平田 睦子	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室 主任研究官
研究協力者	小熊 久美子	東京大学大学院工学系研究科都市工学専攻 講師
研究協力者	野本 雅彦	北千葉広域水道企業団 技術部水質管理室 副主幹
研究協力者	森田 久男	埼玉県大久保浄水場 水質部長
研究協力者	高橋 和彦	東京都水道局浄水部浄水課 水質担当課長
研究協力者	金見 拓	東京都水道局浄水部浄水課 課長補佐
研究協力者	古林 祐正	阪神水道企業団 技術部 浄水管理課 主査
研究協力者	服部 晋也	大阪市水道局工務部水質試験所 担当係長
研究協力者	工藤 幸生	(社)日本水道協会 工務部 水質課 水質専門監
研究協力者	及川富士雄	(社)日本水道協会 工務部 水質課 水質専門監
研究協力者	鈴木俊也	東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部環境衛生研究科 副参事研究員
研究協力者	江馬 眞	国立医薬品食品衛生研究所 客員研究員
研究協力者	長谷川 隆一	国立医薬品食品衛生研究所 客員研究員
研究協力者	小野 敦	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室 主任研究官
研究協力者	高橋 美加	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室 研究員
研究協力者	松本 真理子	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室 研究員
研究協力者	川村 智子	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室 研究員
研究協力者	加藤 日奈	国立医薬品食品衛生研究所・総合評価研究室 研究員
研究協力者	西村 哲治	帝京平成大学・薬学部・薬学科 教授

研究要旨

リスク管理に関する研究として、突発的水質事故等による水質異常時の対応に関する検討を行った。まず、日本の水質異常時の水道の対応について整理した。現行では、健康影響を考慮して設定された水質基準項目の水質異常時には、基準値超過が継続すると見込まれ、人の健康を害する恐れがある場合には、取水及び給水の緊急停止を講じることとされている。この中には、ホルムアルデヒドのように長期的な健康影響（慢性毒性）を考慮して設定された項目も含まれる。このため、現行の対応にお