

度の新規測定農薬類 10 種のうち、馬淵川原水でクミルロン、シアナジン（検出率：7.1%）、新井田川原水ではシアナジン（検出率：42.9%）が検出された。浄水の最大 Σ 値は粉末活性炭の注入効果により 0.000~0.004 で推移した。

（仙台市）福岡浄水場において、活性炭注入時に着水井から沈殿池出口までのテフリトリオンの除去率（返送水等による希積分を含む）を調査した。活性炭注入率は dry 換算で 3mg/L であり、取水量から算出した概算接触時間は PAC 注入前で 5 分、PAC 注入後で 2 時間 40 分であった。その結果、除去率は 35~46% であり、同時に調査した他の農薬（ピラクロニル 44~57%、プロモブチド 51~63%）に比べて粉末活性炭によるテフリトリオンの除去性は低いことが示唆された。

（茨城県）なお、検出農薬種数とは、年間の検査で検出された農薬の種類の数である。取水原水について、河川系と湖沼系を比較した結果、検出農薬種数及び検出指標値等、河川系の方が大きかった。この要因として、霞ヶ浦の湖水による希釈の影響が考えられる。

また、浄水について、河川系と湖沼系を比較した結果、ごく微量の検出はあったものの共に全ての項目で目標値の 100 分の 1 未満であった。

（千葉県）最大個別農薬評価値が 0.1 以上検出されたモリネート（最高 0.71）、シメトリン（最高 0.41）、フェントロチオン（最高 0.17）を示す場合があった。浄水場では、異臭味対策やトリハロメタンの生成抑制等を目的として年間を通じて粉末活性炭を注入しており、農薬散布時期の 5~8 月の間は、全取水場において粉末活性炭最低注入率が 3mg/L であった。浄水における農薬類の合計評価値は 0.1 未満であった。

（神奈川広域）酒匂川系統は毎年 7 月中旬に金瀬川流域水田において殺虫剤のバイジット粒剤（含有成分：MPP）が一斉散布され、原水の Σ 値を上昇させる要因となり、H21 年度には過去最大の 0.889 を示したが、H22 年度以降は一斉散布が中止され MPP はほとんど検出されず、 Σ 値の上昇はみられなくなった。相模川系統でも Σ 値には大きな変動は見られ

なかった。

浄水における Σ 値は、酒匂川系・相模川系ともに H21 年度以降はおおむね減少傾向であった（図 5）

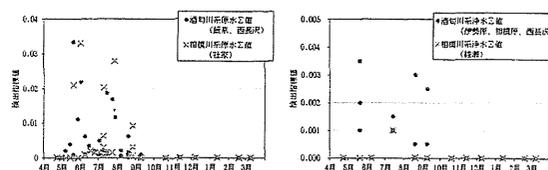


図 5 酒匂川系・相模川系農薬検出指標値の推移（原水（左）・浄水（右））

（新潟市）新潟市は各水系の下流部に位置し、上流部は全国でも有数な穀倉地帯であること、また、農薬については市民の関心が非常に高いことから、より一層の安全性を確保するため、国の定めた目標値の 10% の「比の総和 0.1」と厳しい農薬の管理目標値を設定している。

農薬は種類によって浄水処理における除去性が異なるが、活性炭による除去が最も効果的であるため、農薬散布時期及び検出量にあわせて各浄水場で粉末活性炭注入を行っている。

農薬の比の総和（テフリトリオンを除く）推移を図 6 に示す。昨年度と同様に 5 月下旬に検出ピークを迎え、6 月下旬以降はほとんど検出されなくなる。また、平成 21 年以降から減少しサックスの合計濃度は、平成 24 年より 0.04~0.06 で推移している。

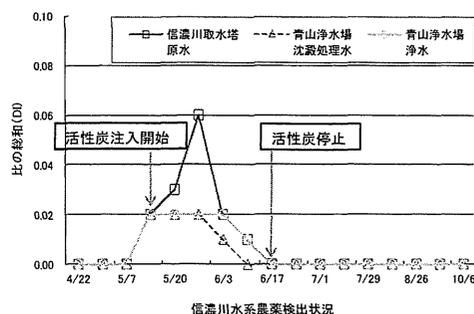


図 6 信濃川水系農薬検出状況

モニタリングを行ったテフリトリオンの検出状況を図 7 に示す。

沈殿処理水では浄水場原水と同レベル検出されることから、凝集沈殿処理による除去は期待できず、浄水では検出されないことから塩素処理により分解されていると考えられる。

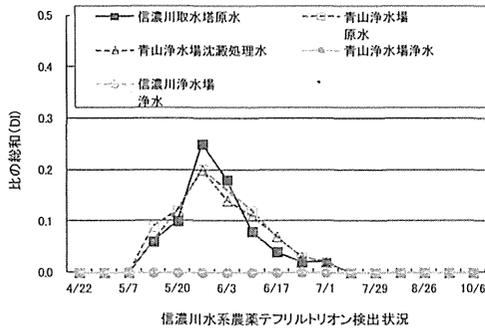


図7 信濃川水系テフリルトリオン検出状況

(奈良県) 水源のダムへの流入河川では、42種類の農薬が検出され、例年通りピロキロンが高い濃度で検出された。また、今年度より検査対象に加えたメトミノストロビンが常時検出された(図8)。

粉末活性炭処理により大半の農薬は除去できたが、ペンタゾンには除去されにくく、原水で検出された際には、粉末活性炭処理水においても低濃度ながら検出された。また、メトミノストロビンは粉末活性炭による除去効果が認められるものの、注入率の低い時期には粉末活性炭処理水においても検出された。

粉末活性炭処理期間中の浄水では、メトミノストロビンおよびプロモブチドが比較的高頻度で検出された。

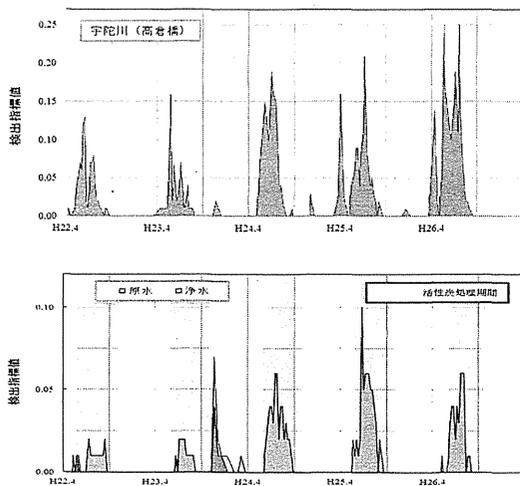


図8 流入河川、桜井浄水場原水(上)、浄水(下)での検出指標値の推移
(神戸市)ブタクロールとフェニトロチオン、プロモブチド、ピラクロニル、ダイアジノン、アトラジンが検出された。

9月にはダイアジノンが羽束川流域の複数

の調査地点で検出された。水田が分布している流域の末端の地点では目標値の14.0%と高い値が検出された。また、ゴルフ場下流でも検出された。

2月には、ゴルフ場下流でアトラジンやダイアジノンが検出された。ダイアジノンについては、平成21年度以降、ゴルフ場下流の地点でのみ検出されていたが、水田が分布している流域の末端で検出されたことから、ゴルフ場だけでなく水田でも使用されていると考えられる。

(広島市) 原水で11農薬、浄水で8農薬が検出された。このうち検出率が20%以上だったのは、原水、浄水ともにトリシクラゾール、ペンタゾン、ピロキロン、カルボフラン、プレチラクロールの5農薬であった。稲作暦等から推定した散布時期と検出状況を図9に示す。独自調査では、テフリルトリオンが原水で5月下旬及び6月上旬に検出され、ジノテフランが8月下旬に原水、浄水ともに検出された。

農薬分科会で示されている出荷量(全国出荷量と流域販売量の比から1/1000補正)、ADI、Kow、分解性の4種スコアから測定優先リストを作成した。リスト上位は、販売量スコア5~4であり、かつ、4種スコア合計が13以上のものを選定した。選定された農薬は、14種で対象農薬リスト掲載農薬類13種、その他農薬類1種であった。今回検出された農薬のほとんどは、販売量スコアで3以上のものであった。

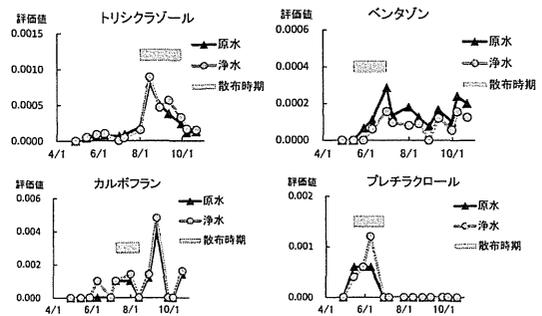


図9 高陽浄水場農薬検出状況

(福岡県南) 例年、6月下旬から7月初旬にかけて、その年度の総量の最高濃度が検出される。今年度も、一部の除草剤(プロモブチ

ド)の検出の影響のため、7/2に最高濃度が検出された。なお、6月中旬以降における降雨と農薬の河川への流出との間には密接な関係があるものの、一方で水田の水管理状況により大きく影響を受けていた。個々の農薬では、ベンタゾン(85%)、イソプロチオラン(75%)、トリシクラゾール(69%)及びイマズスルフロン(69%)の検出率が高かった。また、検出濃度は、プロモブチド(2.10 $\mu\text{g/l}$)、フルトラニル(1.05 $\mu\text{g/L}$)及びイマズスルフロン(1.00 $\mu\text{g/L}$)が特に高く検出され、除草剤は7月初旬、殺菌剤・殺虫剤は8月中旬に最高値が記録された。

4)水道統計を用いた農薬の経年的検出状況

水道統計を用いて、全国の水道事業の農薬類の検出状況について、経年的な傾向について評価したところ、平成21~23年度の3ヶ年度については、年度によって大きな傾向の違いは認められなかった。複数年の結果を見ることで、農薬類が検出されている水道事業のうち、約1/3で毎年度農薬が検出されているが、その他は年度により必ずしも検出されていないことが分かった(図10)。検出された水道事業者が多かった農薬類は、この分科会と農薬の詳細データを提供した協力14事業者のデータとほぼ同様の検出農薬であったが、ベンタゾンはH21、H23の検出水道事業者数上位10位以内に入っていなかった。

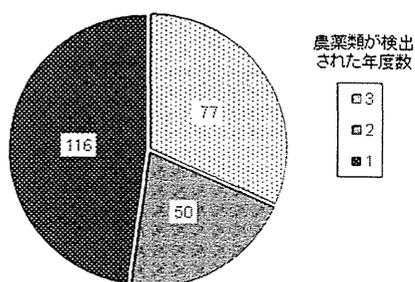


図10 H21~H23年度に農薬類を検出した水道事業者数の検出年度数の内訳(合計:243)

5) 神奈川県内の河川における新規農薬の実態調査

神奈川県内の11河川で調査を実施したところ30種類の農薬が検出された。オリサストロビンが、11河川および4回の採水のほぼす

べてから検出され、検出率が90%を超えた。最大個別農薬評価値はいずれの農薬も1を下回ったが、渋田川で検出されたテフリルトリオンは0.568と高い値を示した。調査河川別に見ると流域に水田が多い鈴川、渋田川、金目川は検出農薬数が多く、上水取水河川である相模川、酒匂川、狩川から低濃度ながら12~17農薬が検出された。尚、今回検出された農薬は、いずれも神奈川県内での出荷が確認されている。

鶴見川における実態調査では、検出濃度が高かった農薬としてテブコナゾール(1.60 $\mu\text{g/L}$)、ピラズスルフロンエチル(0.63 $\mu\text{g/L}$)、アメトリン(0.51 $\mu\text{g/L}$)、検出頻度が高かった農薬としてテブコナゾール(93%)、オリサストロビン(71%)、プロマシル(57%)、最大検出濃度を水道における目標値で除した個別農薬評価値が高かった農薬としてテフリルトリオン(0.182)、キンクロラミン(0.034)、シアナジン(0.030)となった。測定毎の個別農薬評価値の合計である検出指標値の最大は0.189であり、その殆どが水田適用の除草剤であるテフリルトリオンに寄与であった。また、田面水とこの田面水が流入する直下の浅山橋におけるテフリルトリオンの濃度は0.01 $\mu\text{g/L}$ と0.03 $\mu\text{g/L}$ となり、河川水中の濃度がテフリルトリオンを使用している田面水の濃度より高いケースが認められた。亀甲橋における連続採水では、36回の測定で計19種類の農薬が検出され、一回の測定では最大11種の農薬が検出され、連続採水期間における検出指標値の最大は0.040、最小は0.004、平均は0.012であったが、テフリルトリオンの寄与が極めて高く、調査期間の平均で72%、最大で92%であった。

6) 相模川水系のネオニコチノイド系農薬等調査

相模川水系におけるネオニコチノイド系農薬等10物質(アセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、チアクロプリド、チアメトキサム、ニテンピラム、テブコナゾール、プロマシル、テフリルトリオン)の実態調査を行った。調査期間中、10物質すべてが検出された。テブコナゾールは

春季から夏季にかけては検出率が低く、検出されても低濃度であったが、秋季以降、冬季に入ってから複数の河川で濃度が上昇した。テフリトリオンは水道水の目標値に対して高い濃度で検出され、ブロマシルは多くの採水地点で調査期間中継続して検出された。(図11)

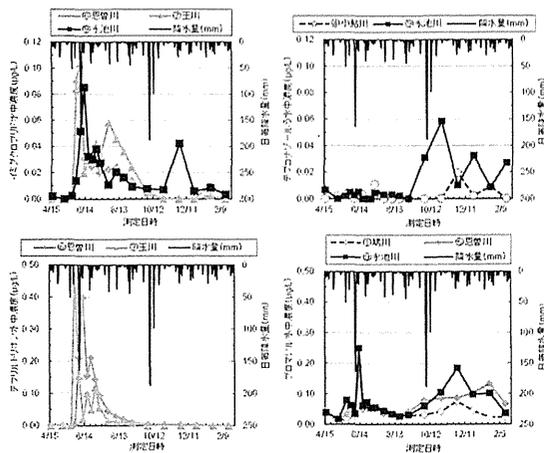


図11 河川水中の農薬の検出状況

7)用途別出荷量、分解性等による検出可能性に関する検討

水田農薬及び畑地農薬の検出可能性指標値と検出結果との関係を求め、水田、畑地のそれぞれの検出可能性指標値に、検出有無の閾値を設け、測定基準値とした。検出効率(「基準線以上の検出農薬数」÷「基準線以上の全農薬数」)は、地域版、都道府県版ともに84%(=70/83)で、両者に差はなかった。

さらに、検出可能性指標値に基づいて選定した対象農薬リスト掲載農薬類における地域ごとの測定対象農薬を求めた。120項目の内、地域によっては半数以上が検出のおそれが低いことがわかった。各都道府県の測定対象農薬は最小48から最大94の範囲であり(図12)、さらに同一地域内であっても都道府県によって検出のおそれが高い農薬数は異なっていた。

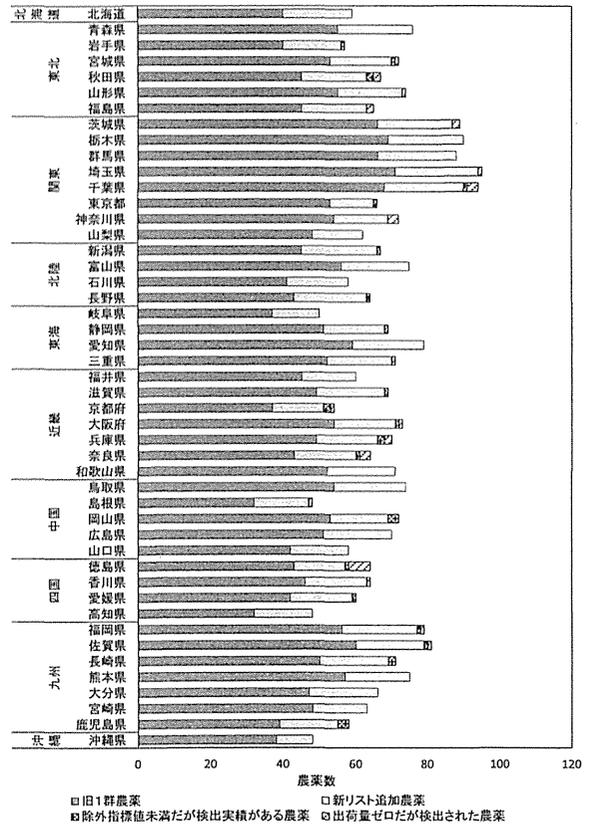


図12 検出可能性指標値に基づいた対象農薬リスト掲載農薬類における各都道府県の測定対象農薬

都道府県において、検出可能性指標値の高い農薬が実際に検出されているかを確認するため、基準線以上の農薬数に対する「検出なし」の農薬数の割合(非検出率)を都道府県ごとに算出した。このとき、基準線としては、各農薬を「検出あり」の県における最大値でプロットした検出可能性指標値と検出実績との関係図に対して、新たに検出効率が100%となる基準線を設定した。

非検出率が100%、すなわち、基準線以上の農薬がすべて非検出となっている県が6県あった(山梨、富山、福井、山口、愛媛、熊本)。富山県では非検出率が100%であるが、千葉県では非検出率が最小の39%であった。富山県では、指標値が基準線以上であっても測定自体が実施されていない農薬もあったが、指標値が基準線以上の農薬の内、そのほとんどは測定実績があったが実際には検出されていなかった。

8)新規農薬の安全性評価手法に関する検討

アセタミプリド、イミダクロプリド、チアクロプリド、ニテンピラム、チアメトキサム、ジノテフラン、クロチアニジンの各原体の最大設定濃度の1mg/mL以下、およびそれぞれの3時間塩素処理生成物、6時間塩素処理生成物および24時間塩素処理生成物の抽出物濃度が1mg/mLに相当する濃度以下のいずれの濃度についても、本検討のPC12細胞に対する結果では、細胞致死作用を及ぼす恐れはみられなかった。一方、神経系に分化したPC12細胞に対する結果では、ジノテフランおよびクロチアニジンの原体及び塩素処理生成物抽出物において、一部の曝露条件で細胞致死毒性を示す恐れが示された。

9) 水質事故事例物質に関する検討

これまで水質事故の原因となった化学物質について、リスト化を行ない、水源の情報収集や事故防止対策を図るべき物質として、アミン系のヘキサメチレンテトラミン、塩素と反応して消毒副生成物を生成する臭化物等の消毒副生成物前駆物質に加え、アミン系のシクロヘキシルアミン、窒素環化合物の3,5-ジメチルピラゾール、フェノール類、硫酸アミド等塩素との反応性が高く、分解物や異臭の原因となる物質、塩素酸・過塩素酸などの陰イオン、界面活性剤・油等が挙がり、浄水処理困難化学物質及びそれに準じて扱う物質として指定される元となった。

E. 結論

1)農薬の使用量推移等に関する検討

農薬の出荷量はこれまで減少を続けてきたが、平成元年以降はじめて増加に転じた。平成元年比で見ると、殺虫剤46%、殺菌剤44%、殺虫殺菌剤34%、除草剤51%であり、前年比では殺虫剤1%、除草剤6%、全体では1%の増加となっている。登録農薬原体数は平成26年3月現在561種であり、増加傾向にある。親水性の除草剤の割合が増加していることなど、物性に着目した出荷量の傾向を把握した。

昭和62年～平成25年度までの農薬原体出荷量と、物性情報との関係について考察したところ、ADI別出荷量は大きく変化していな

いが、殺虫剤、殺菌剤ではADIが低い農薬の割合が増加し、除草剤ではADIが高い農薬の割合が増えていた。一方、Kowは低い、すなわち水に溶解しやすい農薬の割合が増えている傾向にあり、特に、除草剤でその傾向が顕著であり、殺菌剤でもKowの低い農薬の割合が増えていることが分かった。

2)農薬類実態調査結果の解析

分科会及び協力の14水道事業体の実態調査結果では、分解物、酸化物を含め合計285種類の農薬がモニタリングされ原水83種、浄水34種の農薬が検出された。測定農薬数は昨年度の213種類と比べ大幅に増加しているが、検出農薬数は昨年原水88種、浄水28種と比べ大きく変化していなかった。

平成26年度の実態調査において、原水では、検出最大濃度が1 μ g/Lを超えた農薬はブロモブチド、モリネート、グリホサート、ダイムロン、メコプロップ、ベンタゾン、プロベナゾール、シメトリン、プレチラクロール、イソキサチオンオキソン、ブタクロール、フルトラニル、イマゾスルフロン、アミノメチルリン酸の14農薬であった。

浄水では、検出最大濃度が0.1 μ g/Lを超えた農薬はアミノメチルリン酸、ブロモブチド、ベンタゾン、ダラポン(DPA)、ピロキロン、プレチラクロール、フルトラニル、ピラクロニルの8農薬であった。個別農薬評価値が0.01を超えた農薬はピラクロニル、フィプロニルであった。

これまで実施されてきた農薬類実態調査結果をデータベース化し、検出されている農薬のトレンドについて検討した。2010～2014年の実態調査における Σ 値を評価したところ、原水における Σ 値は年度によってばらつきがあるが、年度毎の平均値は0.018～0.031であり、増加傾向にあることが示された。

3)各水道事業体における農薬実態調査の解析

地域により状況が異なるが、出荷量、水田やゴルフ場等の状況、散布情報、降雨との関連などに関連して農薬の濃度が高い時期にモニタリングが行われている場合が多かった。粉末活性炭の注入が行われることにより、浄水の検出指標値が非常に低く抑えられていた。

4)水道統計を用いた農薬の経年的検出状況

水道統計を用いて、全国の水道事業の農薬類の検出状況について、経年的な傾向について評価したところ、農薬類が検出されている水道事業のうち、約 1/3 で毎年度農薬が検出されているが、その他は年度により必ずしも検出されていないことが分かった。

5)全国を 10 地域及び都道府県に分けて、検出可能性指標値に基づいて、検出のおそれのある農薬を地域または都道府県ごとに選定した。その結果、都道府県別の測定農薬において、対象農薬リスト掲載農薬 120 項目の内、検出のおそれのある農薬数は 48 から 94 の範囲で、地域によって異なること、全ての農薬を測定する必要がないことが示された。

6)神奈川県内における新規農薬の実態調査

神奈川県内の 11 河川で調査を実施したところ 30 種類の農薬が検出された。オリサストロビンが、11 河川および 4 回の採水のほぼすべてから検出され、検出率が 90%を超えた。

7)新規農薬の実態調査と検出特性

相模川水系におけるネオニコチノイド系農薬等 10 物質（アセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、チアクロプリド、チアメトキサム、ニテンピラム、テブコナゾール、ブロマシル、テフリルトリオン）の実態調査を行った。調査期間中、10 物質すべてが検出された。

8)新規農薬の安全性評価手法に関する検討

アセタミプリド、イミダクロプリド、チアクロプリド、ニテンピラム、チアメトキサム、ジノテフラン、クロチアニジンの各原体の最大設定濃度の 1mg/mL 以下、およびそれぞれの 3 時間塩素処理生成物、6 時間塩素処理生成物および 24 時間塩素処理生成物の抽出物濃度が 1mg/mL に相当する濃度以下のいずれの濃度についても、本検討の PC12 細胞に対する結果では、細胞致死作用を及ぼす恐れはみられなかった。一方、神経系に分化した PC12 細胞に対する結果では、ジノテフランおよびクロチアニジンの原体及び塩素処理生成物抽出物において、一部の曝露条件で細胞致死毒性を示す恐れが示された。

9)水質事故原因物質に関する検討

これまで水質事故の原因となった化学物質

について、リスト化を行ない、水源の情報収集や事故防止対策を図るべき物質として、ヘキサメチレンテトラミン、臭化物等の消毒副生成物前駆物質に加え、シクロヘキシルアミン、3,5-ジメチルピラゾール、フェノール類、硫酸アミド等塩素との反応性が高く、分解物や異臭の原因となる物質、塩素酸・過塩素酸などの陰イオン、界面活性剤・油等活性炭に吸着しやすい物質が、浄水処理困難化学物質及びそれに準じて扱う物質として指定される元となった。

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 浅見真理. 水質事故対応の現状. 水道. 2014; 59(4): 30-35. <査読無>
- 2) 浅見真理. 水道水源汚染に注意すべき物質の管理について. 水環境学会誌. 38(3):84-88;2015. <査読無>
- 3) Narita, K., Matsui, Y., Iwao, K., Kamata, M., Matsushita, T. and Shirasaki, N., Selecting pesticides for inclusion in drinking water quality guidelines on the basis of detection probability and ranking, Environment International, 63, 114-120, 2014.

2. 学会発表

- 1) 鎌田素之, 浅見真理, 松井佳彦. 水道における農薬検出のトレンド. 平成 26 年度全国会議 (水道研究発表会). p.552-553. 名古屋. 2014.
- 2) 佐藤 学, 上村 仁, 浅見真理, 小坂浩司. 神奈川県内の河川水におけるネオニコチノイド農薬等の実態調査, p.252, 第 51 回全国衛生科学技術協議会年会講演集, 大分. 2014.
- 3) 佐藤 学, 上村 仁, 浅見真理, 小坂浩司. 相模川流域におけるネオニコチノイド系農薬等の実態調査, p.6. 第 49 回日本水環境学会年会講演集, 2015.
- 4) 久保明日香, 川寄悦子, 中田俊芳, 井上莉沙, 鎌田素之, 須戸幹. 新たな農薬類を対象とした水道水源などの残留実態調査. p.9. 第 49 回日本水環境学会年会講演集, 2015.
- 5) 井上莉沙, 鎌田素之, 久保明日香, 川寄悦

- | | |
|---|--|
| 子. 鶴見川における新たな農薬類の実態調査. P82, 第 49 回日本水環境学会年会講演集, 2015 | 3. 著書
なし |
| 6) Asami M, Ohno K. Risk and crisis communication for emergencies in water management. 117-118. International Conference of Asian Environmental Chemistry (ISSN2189-0137). Bangkok, 2014. | G. 知的所有権の取得状況 |
| 7) 成田健太郎, 松井佳彦, 鎌田素之, 松下拓, 白崎伸隆, 地域特性を反映した全国の農薬測定リストの作成, 平成 26 年度全国会議 (水道研究発表会), p.562-563, 2014. | 1. 特許取得
なし
2. 実用新案登録
なし
3. その他
なし |

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
 ー消毒副生成物分科会ー

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	京都大大学大学院工学研究科 教授
	浅見真理	国立保健医療科学院生活環境研究部
	松下 拓	北海道大学大学院工学研究院
	小坂浩司	国立保健医療科学院生活環境研究部
	越後信哉	京都大大学大学院工学研究科
研究協力者	田中康夫	阪神水道企業団
	城山二郎	奈良県水道局
	平林達也	大阪市水道局
	山田睦邦	北千葉広域水道企業団
	佐藤 賢	茨城県企業局
	小林利男	東京都水道局
	内橋孝行	大阪広域水道企業団
	小島健司	沖縄県企業局
	船岡英彰	京都市上下水道局
	吉川雄介	川崎市上下水道局
	中井喬彦	国立保健医療科学院生活環境研究部
	篠田 豊	東京都水道局
	田中航也	大阪市水道局
	清宮佳幸	千葉県水道局

研究要旨

塩素処理によってホルムアルデヒドを生成する物質としてトリメチルアミンを取り上げ、オゾンによってトリメチルアミン-N-oxide に変化することを見いだした。基準値が強化されるトリクロロ酢酸について、緩速ろ過池に粒状活性炭を敷き詰め、色度を指標として管理する手法を確立した。中間塩素処理と粉末活性炭処理を組み合わせて、ハロ酢酸生成能を 1/3 程度に低減できる例を示した。また、ラフィド藻の増殖によってハロ酢酸生成能が増大する新規の事例を示した。N-ニトロソアミンのひとつである NDMA について、原水に含まれる前駆物質の濃度が低減している傾向を把握した。消毒副生成物およびカルキ臭の観点から N-クロロアセトアルドイミンを取り上げ、その定量方法を開発した。新規の消毒副生成物としてジクロロベンゾキノンを取り上げ、浄水処理過程における生成能の挙動を把握した。クロロホルム生成能の挙動とは異なり、オゾン処理で消失することを見いだした。水道原水中での過塩素酸イオン濃度が季節的に変動する傾向を把握した。

水道水中のトリクロラミンについて、関東地方、関西地方で濃度を測定し、残留塩素濃度との関係を検討した。活性炭によるトリクロラミン分解について、拡散-反応モデルを構築した。水道水中揮発性窒素の分析手法を開発した。臭気強度との相関は、トリクロラミンとの間よりも揮発性窒素との間で強いことを見いだした。フェニルアラニンの塩素処理による生成物質として N-クロロフェニルアセトアルドイミンを同定した。アミンおよびアンモニア態窒素の生物活性炭による処理性を調査した。また、1 級、2 級、3 級アミンをモデル物質として取り上げ、塩素によるクロラミン生成特性を把握した。

A. 研究目的

水質基準の改正に際して重要と考えられる事項として、ホルムアルデヒド、ジクロロベンゾキノ、ハロ酢酸、NDMA 等を対象に、生成実態、分析技術、低減策について調査を行った。また、カルキ臭の原因物質に着目して、実態調査と分析・モニタリング技術に関する検討を行った。

消毒副生成物については、ハロ酢酸（特にトリクロロ酢酸）の存在実態と生成抑制、ハロベンゾキノ類(HBQs)生成能、NDMA の生成実態等について調査を進めた。カルキ臭については、トリクロラミンを含む臭気原因物質の除去や揮発性窒素化合物の分析による臭気強度の評価等について、実験的検討を試みた。

B. 研究概要と調査方法

1. ホルムアルデヒド前駆物質に関する調査 (大阪市水道局)

塩素処理によりホルムアルデヒドを比較的高効率で生成する物質として示された、PRTR法第1種指定化学物質を含む8物質(表1)を対象として、迅速分析法を検討した。また、原水中の存在実態及びオゾン処理性について調査を行った。

表1 調査対象物質, 目標定量下限値, 定量下限値及び分離モード

前駆物質名	目標定量 下限値(µg/L)	定量下限値 (µg/L)	分離モード	
PRTR法第1種 指定化学物質	ヘキサメチレンテトラミン	8.9	9.1	HILIC
	1,1-ジメチルヒドラジン	20	17	RPLC
	N,N-ジメチルアニリン	13	3.8	RPLC
PRTR法第1種 指定化学物質以外	トリメチルアミン	40	9.1	HILIC
	テトラメチルエチレンジアミン	16	17	RPLC
	N,N-ジメチルエチルアミン	13	10	HILIC
	ジメチルアミノエタノール	13	2.9	HILIC
	1,1-ジメチルグアニジン	13	2	HILIC

2. 消毒副生成物等の存在実態と低減化対策に関する調査及び分析法の検討

2.1 東京都水道局による調査

トリクロロ酢酸の水道水質基準は、平成27年4月に現行の0.2 mg/Lから0.03 mg/Lに強化される見込みである。東京都西多摩奥多摩町の小河内浄水場においては、基準が強化されると、給水栓で基準値を超過する恐れがある。このため、緩速ろ過池の砂層上に粒状活性炭を敷き込み、トリクロロ酢酸の生成抑制について検討した。

2.2 大阪広域水道企業団による調査

大阪府内の表流水及びダム水を水源とした浄水場系におけるハロ酢酸実態調査を行った。また、配水系統の滞留時間を考慮したハロ酢酸前駆物質の低減化を試みた。

2.3 茨城県企業局水質管理センターによる調査

水源や処理方法の異なる4つの浄水池・配水池を対象として、ハロ酢酸類を含む消毒副生成物の実態調査を行った。

2.4 京都市上下水道局による調査

京都市は琵琶湖を水源としており、凝集沈殿及び急速ろ過方式による浄水処理を行っている。平成25年11月、琵琶湖においてラフィド藻の増殖に伴い、沈殿処理水の着色や給水における消毒副生成物濃度の上昇が起こった。これを受けて、ラフィド藻増殖時の各水質指標の測定及び原水のハロ酢酸生成能試験を行った。

2.5 阪神水道企業団による調査

猪名川浄水場及び尼崎浄水場水系における原水、オゾン処理水、活性炭処理水、浄水のN-トロソジメチルアミン(NDMA)の実態調査を行った。

2.6 N-クロロアセトアルドイミン(CAAI)分析法の確立(京都大学)

N-クロロアルドイミンは塩素処理により生成する含窒素消毒副生成物の1つであり、水道水中に普遍的に存在していると考えられているが、その実態は不明である。ここでは、塩素処理時におけるアルドイミン(N-クロロアセトアルドイミン, CAAI)を合成し、その定量法を検討した。

(1) CAAIの定量法の検討

アラニンを経過した場合の反応経路の中で、できるだけ単純かつ CAAI を反応系内に含む反応系に着目し、反応系内での差分によって CAAI の濃度の算出を行った。また、CAAI 濃度と1,1,2-トリクロロエタン-d₃(以下、内標準)との比率から単位(CAAI ピーク面積/内標準ピーク面積)あたりの CAAI 濃度を算出し、定量時には(CAAI ピーク面積/内標準ピーク面積)を測定した。

3. ジクロロベンゾキノンに関する調査

3.1 川崎市による調査

ハロベンゾキノン類のうち、比較的に検出頻度・濃度が高いとされるジクロロベンゾキノン(DCBQ)に着目して、川崎市の浄水場原水から給水栓水までの水系におけるDCBQの実態調査を行った。

3.2 高度浄水処理工程におけるHBQs生成能の挙動及びオゾン処理によるHBQs生成能の低減効果(国立保健医療科学院)

HBQsの制御手法を明らかにすることを目的として、高度浄水処理工程におけるHBQs生成能の挙動について検討した。また、バッチ式のオゾン処理を行い、オゾン注入量とHBQs生成能の関係性について検討した。

(1) 対象試料

オゾン/活性炭の高度浄水処理を導入している2カ所の浄水場(A及びB浄水場)の原水及び各処理工程水について調査を行った。

(2) HBQsの測定

塩酸(1+10)を用いてpH7.0±0.2に調整した試料570 mLを、攪拌子を入れた500 mL容共栓付三角フラスコに移し、24時間後に遊離残留塩素濃度が1.0±0.2 mg/Lとなるように次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加して、20°Cで24時間

反応を行った。反応終了後、試料 500 mL に 10 mg/L となるようにグリシン、0.25%(v/v)となるようにギ酸を添加し、HBQs 測定用の試料とした。その試料を 300 mL とり、Sep-Pak コンセントレーター (Waters) を用いて、Oasis HLB カートリッジ (充填剤 500 mg ; Waters) に 2 mL/min で通水して濃縮した。カートリッジはあらかじめ 0.25 %(v/v)ギ酸添加メタノール 10 mL および 0.25%(v/v)ギ酸 20 mL でコンディショニングしたものを使用した。続いて、0.25%(v/v)ギ酸水溶液 50 mL、0.25%(v/v)ギ酸水溶液とメタノールの混合物 (50:50) 10 mL でカートリッジを洗浄した後、窒素ガスの吹き付けにより 5 min 乾燥した。乾燥後、10 mL の 0.25 %(v/v)ギ酸添加メタノールで溶出した。溶出液を 0.25 %(v/v)ギ酸添加メタノールで 10 mL にメスアップし、混合した。溶出を 3 mL ずつ 3 つに分け、そのうち 1 つは HBQs を添加せず、残りの 2 つには最終濃度が各々 2.5 および 5 mg/L となるように DCBQ と DBBQ を添加し、さらに、最終濃度が 3.75 および 7.5 mg/L となるように TCBQ を添加した。この溶液を各々 40°C の加温下で窒素ガスの吹き付けにより 0.5 mL まで濃縮した。この溶液に 0.25%(v/v)ギ酸溶液を加えて 1 mL とした後に試料を LC-MS/MS を用いて測定した。LC-MS/MS の測定条件を表 2 に示す。

表 2 HBQs 測定における LC-MS/MS の測定条件

装置	1200 series LC system (Agilent) QTRAP 3200(ABSciex)
カラム	ACQUITY UPLC BEH C18 Column, 1.7 mm, 2.1 mm X 150 mm (Waters)
温度	室温 (22 °C)
注入量	30 μ L
移動相	(A) 0.25 %(v/v)ギ酸水溶液 (B) 0.25 %(v/v)ギ酸添加メタノール
	0 ~ 1 min : 20%
	1 ~ 9 min : 20→60%
移動相 (B) のグラジ エント	9 ~ 17 min : 60→80%
	17 ~ 17.5 min : 80→90%
	17.5 ~ 24.5 min : 90%
	24.5 ~ 25 min : 90→20%
	25 ~ 35 min : 20%
流量	150 μ L/min
イオン源	ESI negative
イオン源 電圧	-4500 V
イオン源 温度	300 °C
ガス I	55 psi
ガス II	50 psi
カーテン ガス	30 psi
分析モー ド	多重反応モニタリング(MRM) 定量 : 176.8/112.8 確認 : 176.8/140.9

(3) オゾン処理実験

1 L 容褐色ビンに B 浄水場の凝集沈殿処理水 1 L を入れ、オゾン発生装置から濃度 5.0 g/m³(N)、流量 0.5 L/min でオゾンを注入した。オゾンの処理時間は、2.5、5、10 min とした。試料注入前のオゾン濃度と試料注入後のオゾン濃度の差

と処理時間からオゾン注入量を算出した。オゾン処理後、試料の pH、E260 を測定するとともに、生成能試験を行った。

4. トリクロロミンの生成実態と低減化技術に関する調査及び測定手法の検討

4.1 水道水のカルキ臭評価を目的とした揮発性窒素化合物の測定手法の開発 (京都大学)

カルキ臭の主要原因物質であるトリクロロミン以外にも、カルキ臭に寄与する物質は多く存在することが知られており、それらの多くは窒素を含み、容易に還元される。そこで、全窒素量等の化学物質質量から臭気強度を推定する方法を提案し、臭気強度測定装置の開発を行った。

(1) 実験概要

トリクロロミンを対象として測定を行い、アンモニウムイオンとしての回収率から最適な測定条件を決定した。また、アミノ酸に塩素を添加した溶液と関西圏の水道水を対象物質として TPN 計による測定を行い、それぞれアミノ酸塩素処理副生成物と臭気強度の TPN 計による測定の有効性について検討した。

(2) 装置 (TPN 計) 概要と TPN 測定方法

図 1 にカルキ臭の臭気強度測定装置、TPN 計の概略図を示す。この装置では窒素パージにより第 1 槽中の揮発性物質が気相に追い出され、第 2 槽で回収液中の還元剤と反応し、アンモニウムイオン等の不揮発性物質に還元される。

第 2 槽に回収液、第 1 槽に試料水を入れ、窒素パージを行った後、回収液中の全窒素量を TN 計により測定することで、捕集された揮発性窒素化合物の合計量 (TPN) を算出した。また、アミノ酸塩素処理副生成物に関しては、塩素添加前と塩素添加し窒素パージした後の全窒素量の差分から揮発性窒素化合物量及び回収率を算出した。

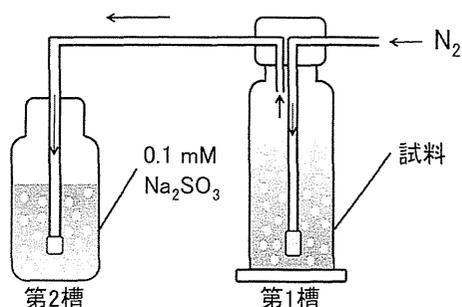


図 1 TPN 計概略図

4.2 国立保健医療科学院による調査

関東及び関西地域を対象として、水道水中のトリクロロミンの実態調査を行った。

4.3 超微粉化活性炭によるクロラミン類の還元的分解（北海道大学）

トリクロラミンを含むカルキ臭原因物質を対象として、超微粉化粉末活性炭 (super-powdered activated carbon ; S-PAC) を用いた還元的分解除去について検討を行った。また、自然由来有機物 (natural organic matter ; NOM) がトリクロラミンの還元的分解に与える影響を評価するために、トリクロラミンの活性炭による還元的分解を数値モデル化することを試みた。

(1) 使用した活性炭

7種の市販の粉末活性炭（4種の木質炭, 2種のヤシ殻炭, 1種の石炭系炭）をビーズミルにより微粉化した微粉炭を用いた。

活性炭特性として、それぞれの微粉炭について、表面官能基等量 (meq/g), 元素含有率 (%), ゼータ電位 (mV), 等電点, 電位ゼロ点を測定した。

(2) 微粉炭を用いたバッチ式トリクロラミン分解実験

1 Lのガラスビーカーにトリクロラミン溶液を入れ、ここに 1 mg/L になるように微粉炭を添加した。これをマグネティックスターラーにより攪拌しつつ、経時的にサイフォンを用いて試料を採取した。試料をメンブレンフィルター ($\phi = 0.2 \mu\text{m}$, PTFE) でろ過することにより活性炭を除去した後、試料中のクロラミン類と遊離塩素濃度を DPD 比色法 (Am. Pub. Health Assoc. / Am. Water Works Assoc. / Water Environ. Fed., 2005) により測定した。活性炭による分解に与える水温の影響を調べるため、水温 1, 5, 20°C にて実験を行った。

(3) 微粉炭によるトリクロラミンの拡散-反応モデルの構築

活性炭の粒径分布を考慮すると、バッチ式分解実験時のトリクロラミンの全物質収支は以下の式で表すことができる。

$$\frac{dC(t)}{dt} = -\frac{3C_c k_F}{\rho} \int_0^R \frac{f(R)}{R} [C(t) - c(t, R, R)] 4\pi R^2 dR \quad (1)$$

活性炭に吸着されやすい物質では、吸着質のほとんどが活性炭の細孔表面に吸着しているため、その粒子内の移動は主に表面拡散により生じ、細孔中の液相における移動は極めて小さいため無視しうる。活性炭によるトリクロラミンの分解は細孔表面で生じ、1次反応に従うと仮定すると、微粉炭細孔内の液相中におけるトリクロラミンの濃度変化は以下の通り表すことができる。

$$\varepsilon \frac{\partial c(t, r, R)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ D_p r^2 \left[\frac{\partial c(t, r, R)}{\partial r} \right] \right\} - \varepsilon \cdot a_p k_{\text{NCl}_3} \cdot c(t, r, R) \quad (2)$$

ある微粉炭粒子内でのトリクロラミン量の変化は、粒子外表面から粒子内部へのトリクロラミンの移動量からトリクロラミンの分解量を差し引くことにより表現できるため、微粉炭粒子内におけるトリクロラミンの物質収支は以下の式となる。

$$\varepsilon \frac{d}{dt} \left\{ \int_0^R c(t, r, R) \cdot 4\pi r^2 dr \right\} = k_F [C(t) - c(t, R, R)] 4\pi R^2 - \varepsilon \cdot a_p k_{\text{NCl}_3} \int_0^R c(t, r, R) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (3)$$

微粉炭の粒径分布は離散的な濃度関数として与えた。また、これらの偏微分方程式は直交選点法を用いて時間 t に関する常微分方程式に変換し、International Mathematics and Statistics Library (IMSL, Visual Numerics) を用いてギア法 (Gear's stiff method) により数値的に解いた。

それぞれの水温におけるトリクロラミンの細孔内拡散係数は、活性炭粒径によらず、その水温では一定であるとした。また、本モデル中では k_F を 0.1 cm/s として計算を行うこととした。

ただし、

$C(t)$ バルク水中でのトリクロラミン濃度 ($\mu\text{g/L}$)

C_c バルク水中での微粉炭濃度 (g/L)

D_p トリクロラミンの細孔内拡散係数 (cm^2/s)

$f(R)$ 微粉炭の正規化粒径分布関数 (cm^{-1})

k_F トリクロラミンの物質移動係数 (cm/s)

k_{NCl_3} トリクロラミンの細孔表面分解速度定数 (cm/s)

$c(t, r, R)$

時間 t における粒径 R をもつ微粉炭の中心から距離 r の細孔内の水相中でのトリクロラミン濃度 ($\mu\text{g/L}$)

r 微粉炭の中心からの距離 (cm)

R 微粉炭の半径 (cm)

t 時間 (s)

ρ 微粉炭粒子の密度 (g/L)

ε 微粉炭の空隙率 (無次元)

a_p 微粉炭の見掛け体積あたりの細孔表面積 ($1/\text{cm}$)

4.4 東京都水道局による調査

原水水質悪化時の朝霞浄水場と三郷実験プラントにおけるアミン類の実態調査を行った。また、生物活性炭によるアミン類の処理性とキャピラリー電気泳動法によるアミン類の分析も併せて検討した。

4.5 千葉県水道局による調査

モノクロラミンが DPD 法で検出される原因として、原水中に含まれる有機アミンが塩素と反応することで生じる有機クロラミンの影響が考えられる。そこで、江戸川水系を対象として、モノクロラミン及びジクロラミン+1/2 トリクロラミンの測定を行った。

(1) 試験概要

各試料水に次亜塩素酸ナトリウムを添加し、20°Cで1時間静置後に DPD 法及びインドフェノール法により、モノクロラミン、ジクロラミン+1/2 トリクロラミンを測定した。

次亜塩素酸ナトリウムの添加量は、1-ナフトール法・イオンクロマト法により測定した試料水中のアンモニウム態窒素濃度の10倍に1.5 mg~2 mg-Cl₂/Lを加えた量とした。試料水は、江戸川（矢切取水）、坂川（柳原水門、赤塚樋門、松戸排水機場）、大場川（下流排水機場）、三郷放水路の6カ所から採取した。

C. 調査結果及びD. 考察

1. ホルムアルデヒド前駆物質に関する調査 (大阪市水道局)

(1) 分析法の検討

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既報の塩素処理によるホルムアルデヒド生成率(水道水源における消毒副生成物前駆物質汚染対応方策検討会, 2013)(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-タンデム質量分析計(LC-MS/MS)を用いた。8物質の一斉分析を試みたが、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、5物質はHILICモード、3物質はRPLCモードによる分析法を採用し

た(表1)。検討した分析条件における検出下限値及び定量下限値を求めた結果、すべての物質の定量下限値は、目標定量下限値と同等あるいは下回る値となった。

原水及び水に対する添加回収試験を行った結果、TMED以外の7物質については原水、浄水添加のいずれの試料においても概ね90~120%の回収率であった。しかしながらTMEDについては、原水・浄水試料共に200%以上の回収率となり、良好な結果が得られなかった。この結果より、TMED以外の7物質については本分析法が実試料の定量に適用可能であると判断した。

(2) 原水での存在実態

TMED以外の7物質について、本市柴島浄水場原水での存在実態を調査した(平成26年1月~3月の計5回)結果、いずれの調査日においても検出された物質は存在しなかった。

(3) オゾン処理性

定量可能であった7物質について、調査対象物質のオゾン処理性を確認した。溶存オゾン濃度が1 mg/Lとなるよう調製した1 mMリン酸緩衝液(pH6.8)に、調査対象物質をそれぞれ2 μMとなるよう添加したときの濃度の経時変化を調査したところ、DMGu以外の6物質は、オゾンと接触後1分以内に消失した。しかし、DMGuはオゾンと15分接触後も約80%が残存し、オゾンとの反応性が低いことが明らかになった。

HMTについては、オゾン処理によりHMT-N-oxideを生成することが報告されている(益崎ら, 2014)。今回測定対象とした物質についてもオゾン処理生成物を確認したところ、TMA, DMEA, DMAE及び実試料の定量はできなかったTMEDについては、オゾンとの接触によりクロマトグラムピーク位置の変化が確認された。オゾン接触後の試料において出現したピークのマススペクトルを確認した結果、TMA, DMEA, DMAEについては、各物質の擬分子イオン([M+H]⁺)よりも16大きいm/zを持つイオンが確認された。一例としてオゾン処理によるTMAのTICクロマトグラムの経時変化を図2に示す。また、TMA、図2のピークX及びTMA-N-oxideの標準品のマススペクトルを図3に示す。ピークXは、標準品のスペクトルと一致したことから、TMA-N-oxideであると同定した。これらの結果より、TMA, DMEA, DMAEについてはHMTと同様に、オゾン処理により窒素原子に1個の酸素原子が結合したN-oxideを生成することが示唆された。一方、DMH, DMANについては反応生成物の同定には至らなかった。

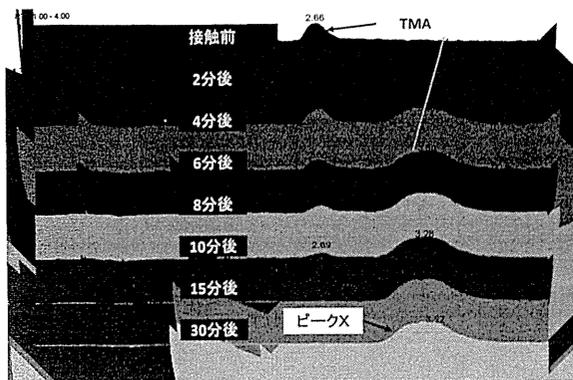


図2 オゾン処理によるTMAのTICクロマトグラムの経時変化 (m/z=20-300)

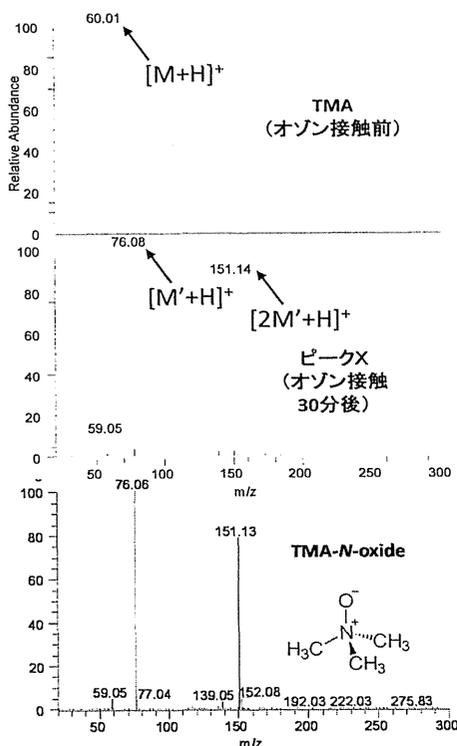


図3 TMA, ピークXとTMA-N-oxide標準品のマススペクトル

2. 消毒副生成物等の存在実態と低減化対策に関する調査及び分析法の検討

2.1 東京都水道局による調査

(1) トリクロロ酢酸生成能と色度の関係

ろ過水における次亜注入前の色度とトリクロロ酢酸生成能には高い相関があり、トリクロロ酢酸を水質基準強化後の基準値 (0.03 mg/L) 以下にするためには、次亜注入前のろ過水色度を1.8度以下とする必要があることを確認した (図4, 図5)。

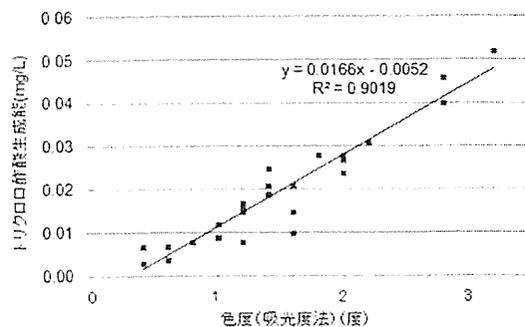


図4 ろ過水色度とトリクロロ酢酸生成能

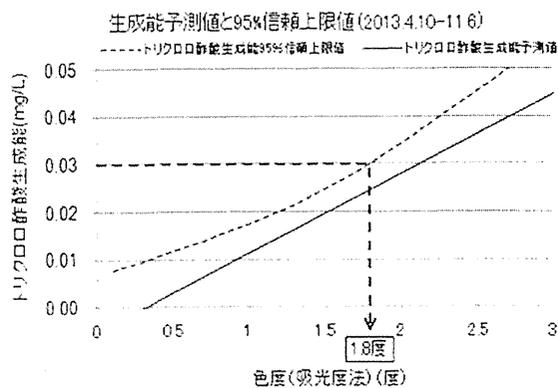


図5 ろ過水色度とトリクロロ酢酸生成能95%信頼上限値

(2) 色度除去を決定する因子

色度除去率は、原水水温、原水色度及び活性炭との接触時間とは相関は見られなかったが、原水の累積色度負荷の増加に伴って減少する傾向がみられ、累積色度負荷の一次式によって近似することができた (図6)。

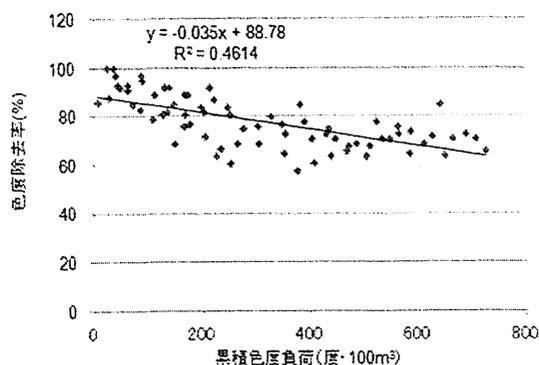


図6 累積色度負荷と色度除去率

(3) 活性炭使用可能日数の推定

緩速ろ過池の砂層上に粒状活性炭を敷くことでトリクロロ酢酸の基準強化に対応するためには、ろ過水色度 (吸光度法) を1.8度以下に保てる日数を推定し、その日数が経過する前に粒状活性炭を交換していくことが必要となる。そこで、色度除去率の累積色度負荷からの推定式 (図6) を用いて、ろ過水色度が1.8度以下を保てる

日数を試算した。

小河内浄水所においては、原水色度計を監視し、その値が設定値を超えた場合にろ過池流入弁を閉じることで、高色度原水のろ過池流入を防ぐことが可能となっている（以下、この操作を「原水ピークカット」という）。

原水ピークカット設定色度を10度とした場合、色度が10度の原水をろ過後の色度を1.8度とするために必要な色度除去率は84.5%となり、その時の累積色度負荷は122（度・100 m³）となる（原水色度計の計器値10度が、吸光度法による原水色度測定値11.6度に相当することを考慮して色度除去率を算出）。仮に、原水色度が平成25年度と同じ推移であれば、ろ過水色度を1.8度以下に保つ活性炭の運用可能期間は29日間であった。

2.2 大阪広域水道企業団による調査

(1) A 浄水場における結果

A 浄水場末端給水におけるハロ酢酸濃度の調査結果を図7に示す。

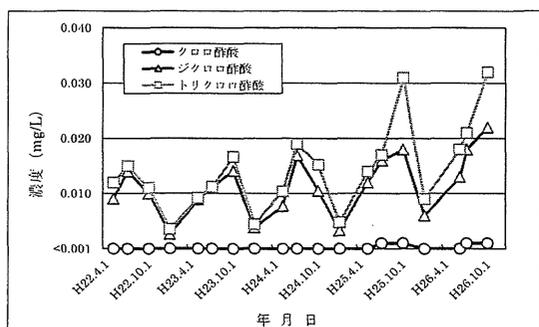


図7 A 浄水場末端給水におけるハロ酢酸濃度

さらに、前駆物質低減化調査として、以下の2条件について検討を行った。内径2 cmのカラムに粒状活性炭（未使用炭）を充填して、原水及びろ過水を通水し、通水前後におけるハロ酢酸生成能を測定した。

（調査条件1）

- ・ 充填した粒状活性炭は100 cm³、粒状活性炭の層厚は32 cm
- ・ 通水開始2時間後に採水
- ・ 30°C、反応時間2日の生成能を測定（生成能(2d)と表記）
- ・ 通水速度（空間速度（SV））

【原水】平均流速：9 mL /分（SV=5.4 /hr）

【ろ過水】平均流速：10 mL /分（SV=6.0 /hr）

また、同様に内径2 cmのカラムに粒状活性炭を充填して、流速を変えて原水を通水し、通水前後におけるハロ酢酸生成能を測定した。

（調査条件2）

- ・ 調査条件1と同様

・ 通水速度（空間速度（SV））

①平均流速11 mL /分（SV=6.6 /hr）

②平均流速19 mL /分（SV=11.1 /hr）

③平均流速35 mL /分（SV=21.0 /hr）

④平均流速45 mL /分（SV=27.0 /hr）

調査条件1について、カラム実験結果を表3に示す。この条件下では、原水とろ過水のトリクロロ酢酸生成能はそれぞれ約70, 60%低減されることが明らかとなった。調査条件2について、撚む実験結果を表4に、試料水が粒状活性炭層を通過する際の空間速度(SV)とトリクロロ酢酸生成能低減率の関係を図8に示す。図8より、トリクロロ酢酸生成能低減率が50%の時はSV=9.1 /hr（15.2 mL/分）となり、30%の時はSV=28.3 /hr（47.2 mL/分）となる。この結果より、A 浄水場においてハロ酢酸対策に必要な粒状活性炭の量を算出すると、ハロ酢酸低減率50%を目標とした場合0.14 m³となり、30%を目標とした場合0.05 m³となる。

表3 調査条件1におけるハロ酢酸生成能

	低減率 (%)	
	原水	ろ過水
クロロ酢酸生成能	50.0	0.0
ジクロロ酢酸生成能	63.3	38.1
トリクロロ酢酸生成能	69.8	60.0

単位:mg/L

表4 調査条件2におけるハロ酢酸生成能

	低減率 (%)			
	通水速度①	通水速度②	通水速度③	通水速度④
クロロ酢酸生成能	0.0	100	100	100
ジクロロ酢酸生成能	31.3	56.3	25.0	37.5
トリクロロ酢酸生成能	51.6	58.1	25.8	35.5

単位:mg/L

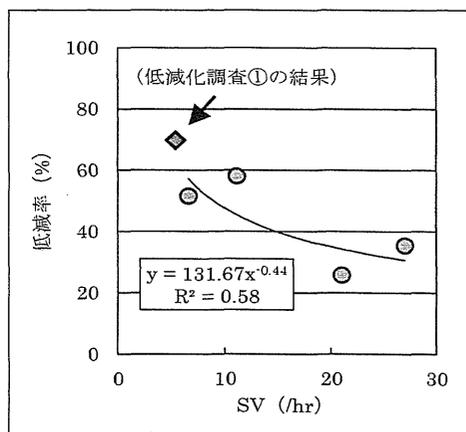


図8 SVとトリクロロ酢酸生成能低減率との関係

(2)B 浄水場における結果

B 浄水場系給水栓水におけるハロ酢酸濃度の調査結果を表 5 に示す。

表 5 B 浄水場系給水栓水のハロ酢酸濃度

	基準値 (現行)	平均値
クロロ酢酸	0.02	<0.002
ジクロロ酢酸	0.04	0.009
トリクロロ酢酸	0.2	0.012

単位:mg/L

また、前駆物質低減化調査として、以下の 2 条件についてハロ酢酸生成能の低減効果を調べた。
(調査条件 3)

- ・ 原水取水後に注入している塩素（前塩素）を沈澱池直後（中間塩素）に変更
- ・ 30℃、反応時間 7 日の生成能を測定
(調査条件 4)
- ・ 30 ppm 粉末活性炭注入後に中間塩素処理
- ・ 30℃、反応時間 7 日の生成能を測定

通常処理（全塩素）におけるハロ酢酸生成能を図 9、調査条件 3、4 におけるハロ酢酸生成能をそれぞれ図 10、11 に示す。

塩素注入点を変更することで、原水に対するハロ酢酸生成能はジクロロ酢酸で約 50%、トリクロロ酢酸で約 65%低減された。同様に、中間塩素処理に粉末活性炭処理を加えることで、原水に対するハロ酢酸生成能はジクロロ酢酸で約 75%、トリクロロ酢酸で約 90%低減された。

さらに、ハロ酢酸生成能と紫外線吸光度 (E250) に相関が高いことが分かり、紫外線吸光度を指標としてハロ酢酸生成の制御が可能であることが明らかとなった。

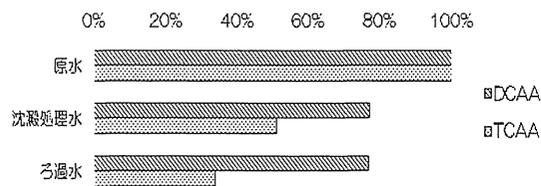


図 9 通常処理（全塩素）におけるハロ酢酸生成能

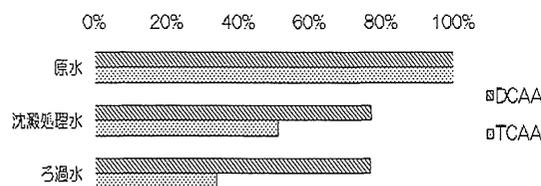


図 10 中間塩素処理におけるハロ酢酸生成能

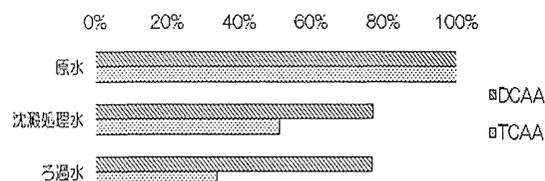


図 11 粉末活性炭＋中間塩素処理におけるハロ酢酸生成能

2.3 茨城県企業局水質管理センターによる調査

(1) 消毒副生成物の検出状況

平成 26 年 4 月～11 月の各浄水池、配水池における消毒副生成物の検出状況を表 6 に示す。また、ハロ酢酸類の除去に関するデータを表 7 に示す。浄水処理の最後段に GAC 処理のある A 及び D 浄水場では、浄水のハロ酢酸類が 0.001 mg/L 未満であるが、通常処理の浄水過程を含む B 及び C 浄水場では浄水中に検出された。

表 6 消毒副生成物の検出状況（平均値）

	A浄水池	B浄水池	C浄水池	D浄水池
クロロホルム	0.0091	0.0066	0.0066	0.012
ジブロモクロロメタン	0.0014	0.0033	0.0041	0.0019
ブロモジクロロメタン	0.0042	0.0053	0.0066	0.0056
ブロモホルム	0.0005	0.0007	0.0005	0.0003
総THM	0.015	0.0159	0.0177	0.019
クロロ酢酸	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
ジクロロ酢酸	<0.001	0.0033	0.005	<0.001
トリクロロ酢酸	<0.001	0.003	0.005	<0.001
ホルムアルデヒド	<0.001	0.002	0.002	<0.001
塩素酸	0.14	0.08	0.10	0.15
臭素酸	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
ジクロロアセトニトリル	<0.001	0.001	0.001	<0.001
抱水クロラール	<0.001	0.002	0.003	<0.001

	a配水池	b配水池	c配水池	d配水池
クロロホルム	0.010	0.0061	0.015	0.011
ジブロモクロロメタン	0.0061	0.0053	0.0073	0.0045
ブロモジクロロメタン	0.0065	0.0070	0.011	0.0081
ブロモホルム	0.0029	0.0011	0.0009	0.0007
総THM	0.0025	0.0195	0.034	0.024
クロロ酢酸	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
ジクロロ酢酸	<0.001	0.003	0.005	0.002
トリクロロ酢酸	<0.001	0.004	0.008	0.005
ホルムアルデヒド	<0.001	0.002	0.003	0.001
塩素酸	0.15	<0.06	0.09	0.14
臭素酸	0.01	<0.001	<0.001	<0.001
ジクロロアセトニトリル	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
抱水クロラール	<0.001	0.002		0.003

単位:mg/L

表7 処理過程ごとのハロ酢酸 (FP 含む) 濃度推移 (H26. 8)

	原水 FP	砂ろ過水	浄水	最末端配水池
クロロ酢酸	0.003	0.001	<0.001	<0.001
ジクロロ酢酸	0.023	0.007	<0.001	0.001
トリクロロ酢酸	0.046	0.016	<0.001	<0.001

	原水 FP	沈砂池 FP	浄水	備考
クロロ酢酸	<0.001	<0.001	0.001	沈砂池で粉炭
ジクロロ酢酸	0.009	0.005	0.009	3mg/L 注入
トリクロロ酢酸	0.014	0.008	0.010	

2.4 京都市上下水道局による調査

(1) 原水の状況

原水におけるラフィド藻の推移を図 12 に示す。また、ラフィド藻増殖時における原水の各項目の計測値を表 8 に示す。ラフィド藻は、10 月初旬から出現し始め、11 月に入って急増し、最大で 250cell/ml が計数された。11 月中旬以降は、急速に減少し、11 月末に消失した。この期間中、原水濁度に大きな変化はなかったが、原水色度が最大で 16 度 (通常は 8 程度)、クロロフィル a が 0.015 mg/L (通常 0.002 mg/L 程度)、クロロフィル連続測定器による蛍光強度が 86 (通常 50 程度) と上昇した。

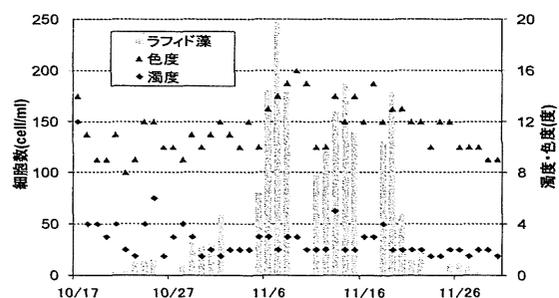


図 12 ラフィド藻の推移と原水濁度及び色度

表 8 ラフィド藻増殖時における原水の各項目値

	H25							H24	
	6/4	9/3	10/10	11/8	11/14	12/3	12/12	11/5	12/5
ラフィド藻 (cell/ml)	0	0	2	180	320	0	0	0	0
濁度 (度)	3.0	1.0	2.0	3.0	3.0	1.0	1.5	3.0	4.0
色度 (度)	11	9	9	16	12	9	7	9	8
クロロフィル a (mg/L)	—	—	0.002	—	0.015	—	0.001	0.002	—
蛍光強度	75	32	38	71	86	19	34	—	—

(2) 浄水処理の状況

浄水処理においては、ラフィド藻の増殖に伴い沈澱水がかすかに着色した。ろ過水への着色は見られなかったものの、ろ過水濁度が上昇した。沈澱水への着色については、ラフィド藻が前塩素処理で殺藻され、藻体内の色素が溶出したためと考えられる。対応として凝集剤を増量したところ、沈澱池末端での着色は解消し、ろ

過水濁度も通常の値に戻った。なお、凝集障害、ろ過閉塞、ろ過漏出等の障害は確認されなかった。

(3) 給水の状況

ラフィド藻が増殖していた 11 月の給水検査において、トリクロロ酢酸が過去最高値となる 0.019 mg/L 検出された。また、クロロホルムも 0.025 mg/L (総トリハロメタンは 0.036 mg/L) と、夏季における濃度と同水準の濃度になった。一方、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、ジブロモクロロメタン、ジブロモクロロメタン、ブromoホルムについては、顕著な濃度上昇は認められなかった。消毒副生成物は、一般的に高水温時に検出されやすいことが報告されているが、今回は水温 20℃以下であったにもかかわらず過去最高値となった。ただし、粉末活性炭の注入がなく、最大 10 ppm と通常より高い前塩素注入率であったため、消毒副生成物が生成しやすい条件であったといえる。

(4) ハロ酢酸生成能試験

トリクロロ酢酸の高濃度検出を受け、原水のハロ酢酸生成能試験を行った。その結果とその他の項目の計測結果を表 9 に示す。

平成 24 年度におけるトリクロロ酢酸生成能は 0.015 mg/L 前後であったが、ラフィド藻が増殖した期間においては、減少時期ではあったものの、0.100 mg/L と顕著に上昇した。一方、ジクロロ酢酸生成能は、トリクロロ酢酸生成能ほどの顕著な上昇は見られなかった。

表 9 原水ハロ酢酸生成能とその他の項目の値

	H25			H24		
	11/20	11/25	12/4	6/7	9/5	12/5
原水ラフィド藻 (cell/ml)	60	12	0	0	0	0
ジクロロ酢酸生成能 (mg/L)	0.037	0.025	0.018	0.013	0.012	0.012
トリクロロ酢酸生成能 (mg/L)	0.100	0.077	0.046	0.017	0.013	0.014

2.5 阪神水道企業団による調査

図 13 に平成 27 年 2 月までの測定結果、表 10 に各項目の平均値を示す。昨年度と同様、オゾン処理において高濃度の NDMA は検出されなかった。

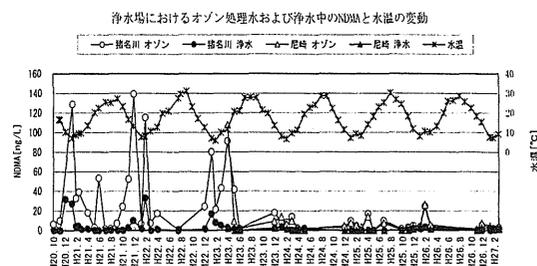


図 13 NDMA の検出状況

表 10 各項目の平均値

	水温 (°C)	猪名川浄水場		尼崎浄水場	
		オゾン (ng/L)	浄水 (ng/L)	オゾン (ng/L)	浄水 (ng/L)
H26.11	18.3	0.0	0.0	1.2	0.0
H26.12	15.3	5.5	0.0	7.3	2.7
H27.1	7.6	2.6	0.0	4.6	1.6
H27.2	7.3	2.0	1.7	2.5	1.1
H27.3	9.1	3.2	2.7	4.5	1.4

2.6 *N*-クロロアセトアルドイミン (CAAI) 分析法の確立 (京都大学)

比率 1:2 で初期アセトアルデヒド- d_4 濃度から反応後のアセトアルデヒド- d_4 , アセトニトリル- d_3 濃度を差し引き, CAAI- d_4 濃度を算出し, (CAAI- d_4 ピーク面積/内標準ピーク面積) で除して単位 (CAAI- d_4 ピーク面積/内標準ピーク面積) あたりの CAAI- d_4 濃度を算出できる。以上の手順で決定したアセトアルデヒド- d_4 , アセトニトリル- d_3 , CAAI- d_4 の測定条件での測定結果を図 14 に示す。この結果より単位 (CAAI- d_4 ピーク面積/内標準ピーク面積) あたりの CAAI- d_4 濃度 (3.12 ~ 4.22 μM) を算出した。さらに同じ反応時間後における (CAAI- d_4 ピーク面積/内標準ピーク面積) と (CAAI ピーク面積/内標準ピーク面積) を比較することで単位 (CAAI ピーク面積/内標準ピーク面積) あたりの CAAI 濃度 (1.43 ~ 1.94 μM) を得た。すなわち, 実試料においてもこの比率と比較することにより CAAI 濃度を定量できることを示した。

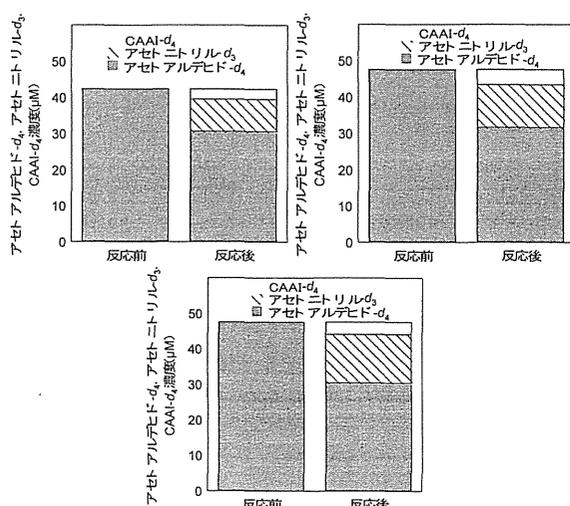


図 14 初期アセトアルデヒド- d_4 濃度と反応後のアセトニトリル- d_3 , アセトアルデヒド- d_4 濃度と初期アセトアルデヒド- d_4 濃度から反応後のアセトアルデヒド- d_4 , アセトニトリル- d_3 濃度を差し引いて算出した CAAI- d_4 濃度 (上左:1 回目, 上右:2 回目, 下:3 回目)

3. ジクロロベンゾキノンに関する調査

3.1 川崎市による調査

(1) 浄水場原水及び配水池水の DCBQ 濃度

表 11 に浄水場原水及び配水池水の DCBQ の測定結果を示す。測定結果は実態調査の観点から, 濃度が std. 1 以下の測定結果も定量し, 測定値を小数点第 1 位まで示した。また, 測定における回収率は 78% だった。表 11 より, 原水については, 長沢, 生田共にほとんど DCBQ は検出されなかった。しかし, 配水池水では全ての検査地点で DCBQ の検出が確認され, 塩素消毒によって DCBQ が生成されたことが確認された。水源の違いによる比較については, 地下水, 相模川, 酒匂川の順に DCBQ が検出されている傾向が多少見られるが, 地下水と表流水の違いはほとんどないと推定される。

表 11 浄水場原水及び配水池水の DCBQ 濃度

	水源	DCBQ濃度(ng/L)
長沢原水	相模川水系	-
長沢配水池水	相模川100%	1.7
生田原水	地下水	0.3
生田配水池水	地下水80%、相模川20%	2.2
鷺沼配水池水	地下水20%、相模川50%、酒匂川30%	1.7
潮見台配水池水	相模川30%、酒匂川70%	0.9
末吉配水池水	相模川40%、酒匂川60%	0.9

(2) 市内給水栓水の DCBQ 濃度

検査地点及びその配水池系統を表 12, 各給水栓水の DCBQ 濃度を表 13 に示す。測定における回収率は 78% であった。表 13 より, 給水栓水については全ての検査地点で DCBQ が検出された配水池系統別に見ると, 検査地点 F を除いて, 配水池から給水栓までの距離と DCBQ の濃度に相関は見られなかった。検査地点によっては, 配水池水より DCBQ の濃度が増加しているところもあり, 配水池から給水栓までの距離や時間による DCBQ の変動は少ないと推定される。ただし, 検査地点 F については, 検査地点 A, B, K に比べて遠距離に位置しており, これが原因と思われるような DCBQ 濃度の減少が確認された。

表 12 市内給水栓検査地点とその配水池系統

市内給水栓検査地点	配水池系統
A	潮見台
B	長沢、潮見台
C	生田
D	鷺沼
E	末吉
F	潮見台
G	末吉
H	鷺沼
I	長沢
J	鷺沼
K	潮見台

表 13 給水栓水の DCBQ 濃度

検査地点	配水池系統	DCBQ濃度(ng/L)
長沢浄水場		1.7
I	長沢	2.1
生田浄水場		2.2
C	生田	2.0
潮見台配水池		0.9
A	潮見台	1.1
B	長沢、潮見台	1.2
F	潮見台	0.7
K	潮見台	1.0
鷺沼配水池		1.7
D	鷺沼	1.5
H	鷺沼	1.0
J	鷺沼	1.4
末吉配水池		0.9
E	末吉	1.3
G	末吉	0.8

3.2 高度浄水処理工程における HBQs 生成能の挙動及びオゾン処理による HBQs 生成能の低減効果（国立保健医療科学院）

(1) 高度浄水処理工程におけるハロベンゾキノン生成能の挙動

A 浄水場工程水及び B 浄水場行程の HBQs および THMs 生成能の結果をそれぞれ、図 15, 16 に示す。なお、本結果は 3 種類の HBQs (DCBQ, DBBQ, TCBQ) のうち DCBQ のみの生成が確認された。このため、THMs のうち DCBQ と同様に C1 のみが結合しているクロロホルム生成能について評価を行った。

各浄水処理工程における DCBQ 生成能の挙動をみると、両浄水場ともにオゾン処理前の工程水（凝集沈殿処理水、ろ過水）DCBQ 生成能は 15～18 ng/L であり、原水の DCBQ 生成能(19～21 ng/L)と比較して、大きな差は見られなかった。しかし、オゾン処理後の工程水（オゾン処理水、GAC 処理水または BAC 処理水）では両浄水場ともに DCBQ 生成能が定量下限値未満に減少した。この結果から、HBQs の前駆物質の低減にオゾン処理が有効であると考えられた。一方、クロロホルム生成能では、凝集沈殿処理、オゾン処理、活性炭処理と処理工程を経るごとに、徐々にクロロホルム生成能が減少した。このことから、DCBQ 生成能とクロロホルム生成能の除去方法が異なることが考えられた。

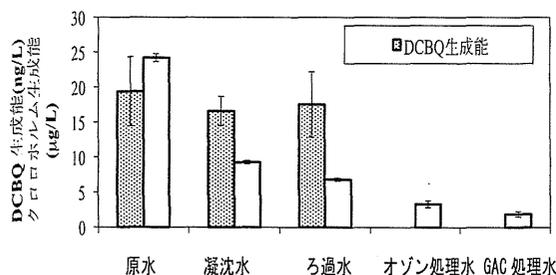


図 15 A 浄水場処理工程の DCBQ 生成能の挙動

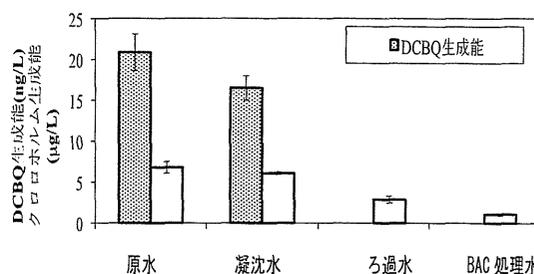


図 16 B 浄水場処理工程の DCBQ 生成能の挙動

(2) オゾン処理実験による HBQ 生成能の低減

B 浄水場凝集沈殿処理水について、オゾン処理実験を行った際のオゾン注入量と DCBQ 生成能、クロロホルム生成能、E260 の結果をそれぞれ図 17 に示す。

B 浄水場凝集沈殿処理水の DCBQ 生成能はオゾン注入前で 17 ng/L であったが、オゾン注入量 1.3 mg/L 以上のオゾンの注入で、DCBQ 生成能は定量下限値未満となった。

クロロホルム生成能はオゾン注入量の増加に伴って減少した。したがって、オゾン処理実験の結果からも DCBQ 生成能の低減にはオゾン処理が有効であることが明らかとなった。また、オゾン処理はクロロホルム生成能の低減に対しても有効ではあるが、その効果は DCBQ 生成能の低減に比べると小さいことが示された。

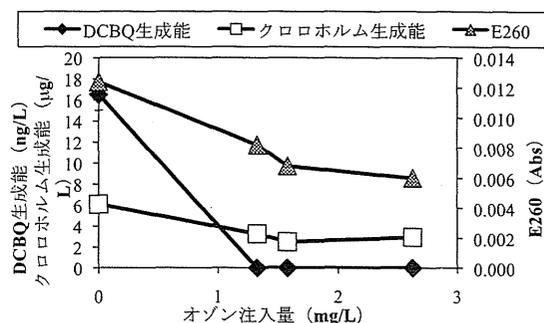


図 17 B 浄水場凝集沈殿処理水におけるオゾン注入量と DCBQ 生成能の関係

4. トリクロラミンの生成実態と低減化技術に関する調査及び測定手法の検討

4.1 水道水のカルキ臭評価を目的とした揮発性窒素化合物の測定手法の開発（京都大学）

(1) トリクロラミン

回収率をもとに決定した最適な測定条件（表 14）で、酸性条件下のトリクロラミンを対象物質として、低濃度域での測定を行ない、TPN 計の測定精度を評価した。試料量 125 mL の場合について、図 18 の上に回収率、下に濃縮倍率を考慮した測定値より計算したトリクロラミン濃度と添加トリクロラミン濃度を比較した結果を示す。

回収率の平均値は 62 %であった。また、添加し

たトリクロラミン濃度と回収したアンモニウムイオン濃度から推定したトリクロラミン濃度には直線性があった。試料量 125 mL の回収率はトリクロラミン濃度が 0.07 μM と 0.14 μM で大きく異なった。これより回収率の定量下限値は 0.14 μM とみなした。

表 14 最適な測定条件

試料量 mL	ガス流量 mL/min	孔口径	還元剤濃度 mM	回収液量 mL
125	100	G-4	0.1	20
250	200	G-4	0.1	20

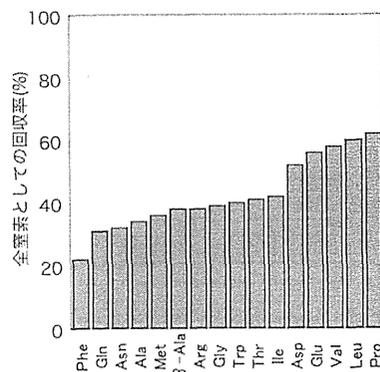


図 19 各アミノ酸での回収率

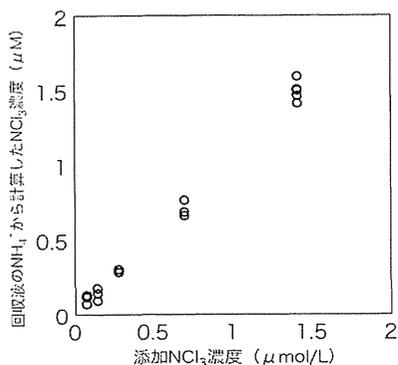
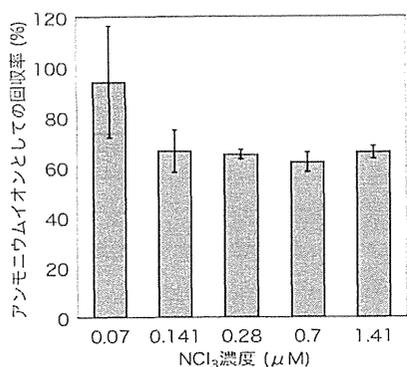


図 18 酸性条件下における低濃度域のトリクロラミンの回収率と測定精度評価 (上は回収率, 下は濃縮倍率を考慮)

(2) アミノ酸消毒副生成物

回収率をもとに決定した最適な測定条件 (表 14) で, 各アミノ酸の塩素添加標準液を測定し, 揮発全窒素量より回収率を求めた結果を図 19 に示す。回収率はアミノ酸の種類によって異なり, その回収率の範囲は 20~60%程度であった。これより, アミノ酸の種類によるが, TPN 計によるアミノ酸塩素処理副生成物の測定が可能であると考えられた。

(3) 水道水

回収率をもとに決定した最適な測定条件 (表 14) で, 水道水を対象として官能試験と TPN 計による測定により求めた臭気強度 (TON) と TPN 計を比較した結果 (例として試薬量 125 mL) を図 20 に示す。試薬量 250 mL の場合, $R^2=0.623$ となった。また, 臭気強度とトリクロラミン濃度を比較した結果を図 21 に示す。この結果から, トリクロラミンよりも TPN の方がカルキ臭の臭気強度を評価する指標としては有効であると考えられた。これより, TPN 計はカルキ臭評価手法としてある程度の有効性があると考えられた。

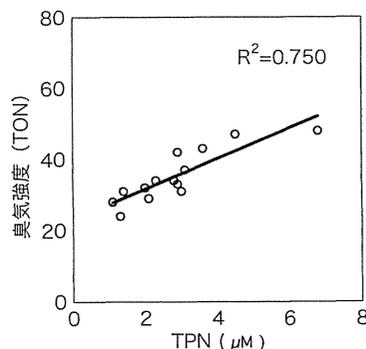


図 20 臭気強度 (TON) と TPN の比較

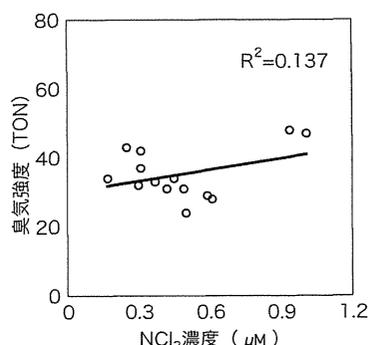


図 21 臭気強度 (TON) とトリクロラミン濃度の比較

4.2 国立保健医療科学院による調査

関東, 関西の水道水中のトリクロラミン濃度

の結果を図 22 (上が関東, 下が関西) に示す。関東の場合, 9 月の調査では 14 試料中 13 試料から, 2 月の調査では 13 試料中全ての試料からトリクロロミンは検出された。定量下限値以上の濃度範囲は, それぞれ 31~85, 15~120 mg/L であった。9 月の調査でトリクロロミンが定量下限値未満であった試料は, pH が高い試料であり, 高 pH だと生成しにくいという結果が確認された。関西の場合, 9~10 月の調査では 11 試料中 7 試料から, 2 月の調査では 12 試料中 11 試料からトリクロロミンは検出された。定量下限値以上の濃度範囲は, それぞれ 18~33, 16~37 mg/L であった。9~10 月と 2 月の調査結果について, ウィルコソンの符号順位検定を行ったところ, 関東, 関西のいずれも有意な差は認められなかった。また, 関東と関西で比較したところ, 関東の方が高い傾向にあったが, 関東の方が高い傾向にあると結論付けられるかどうかについて, さらなる調査が必要であると考えられた。

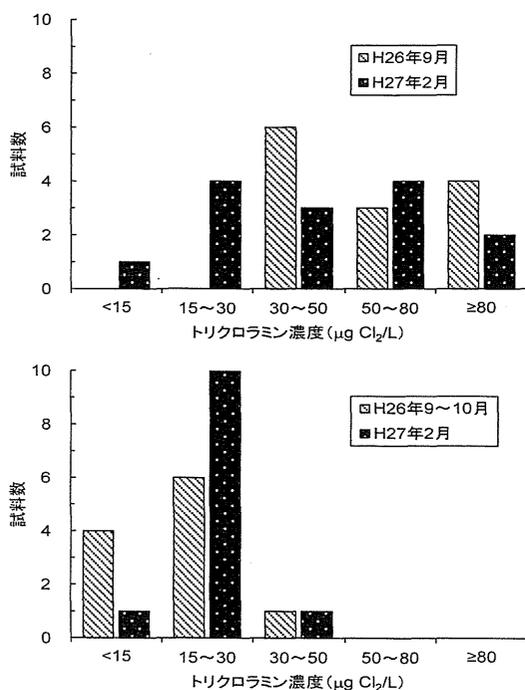


図 22 水道水中のトリクロロミン濃度 (上が関東, 下が関西)

4.3 超微粉化活性炭によるクロロミン類の還元的分解 (北海道大学)

(1) トリクロロミン分解の計算機モデル解析

図 23 に, 微粉炭 (木質炭 1) によるトリクロロミンの分解実験結果を示す。低水温下でトリクロロミン残存率が大きくなった原因として, 水温の低下に伴いトリクロロミンの微粉炭粒子内での移動速度が小さくなった可能性が考えられた。吸着質の細孔内拡散係数 (D_p cm²/s) は, 水中における拡散係数 (D_A) を用いて以下の通り

表すことができる。

$$D_p = \frac{\varepsilon}{\chi} D_A \quad (4)$$

ここで, ε は活性炭の空隙率 (無次元) であり, χ は活性炭の屈曲率 (無次元) である。水中における拡散係数は以下の式で近似できる (Hayduk and Laudie 1974)。

$$D_A = \frac{13.26 \times 10^{-5}}{\eta_w^{1.14} V_B^{0.589}} \quad (5)$$

ここで, η_w は水の粘度 (cp) であり, V_B' は LeBas のモル体積 (cm³/mol) である。従って, 細孔内拡散係数は水の粘度の関数となるため水温に依存する。これらの式より, トリクロロミンの細孔内拡散係数は, 20 °C で 1.18×10^{-6} cm²/s, 5 °C で 7.37×10^{-7} cm²/s, 1 °C で 6.37×10^{-7} cm²/s であると計算された。水温が 20 °C から 1 °C に低下することにより, トリクロロミンの細孔内拡散係数がほぼ半分程度に減少するため, この減少が微粉炭によるトリクロロミンの除去に影響を与えている可能性が考えられた。

B. 調査方法 4.3 の式(1)~(3)に示した拡散-反応モデルを用いてシミュレーションを行った。シミュレーションでは, 計算値を実験値にフィットさせることにより, 唯一のモデルパラメータであるトリクロロミンの表面分解速度係数 (k_{NC13}) を決定した。1 つめのシミュレーション (Simulation 1) では, k_{NC13} が水温に関わらず一定であると仮定した。その結果, 計算値は水温によらずいずれの水温でもほぼ同じとなり, 実験にて観察された水温依存性を再現することはできなかった (図 23(a))。すなわち, 水温低下によるトリクロロミンの細孔内拡散係数の減少は, 微粉炭によるトリクロロミンの分解除去にほとんど影響を与えないことが分かった。

2 つめのシミュレーション (Simulation 2) では, それぞれの水温下での実験値に計算値がフィットするように, 水温ごとに k_{NC13} を別々に決定した。フィッティングの結果, k_{NC13} の値は, 20 °C で 6.5×10^{-5} cm/s, 5 °C で 2.8×10^{-5} cm/s, 1 °C で 2.3×10^{-5} cm/s となり, 実験値をうまく再現できたため (図 23(b)), 水温の低下によりトリクロロミンの分解速度定数が小さくなることが分かり, 低水温下でのトリクロロミン残存率の増加は分解速度定数の減少によるものであることが明らかとなった。