

たい。この検討自体は、各所にヒアリング等を行いながらまだ現在進行形で続いており、本稿でご紹介することが必ずしも最終的な結論ではないことは、ご承知おきたい。

2. 最近の水源地水質事故事例

図1に水源地水質汚染事故により被害を受けた水道事業者等の数の経年変化を示す⁵⁾。関係者らの取り組みにも関わらず、大幅な減少の傾向は見えず、平成24年には前述の利根川流域一帯のホルムアルデヒド前駆物質水質汚染事故により関連する事業体数は大幅に増加した。また、図2における異臭味被害の発生状況についても、ここ数年は発生事業者数、対象人口共に増加している⁵⁾。

水道統計⁶⁾において原水の水質データが収録されている最大箇所数5,388箇所のうち、地下水が原水とされている3,104箇所以外は、表流水やダム湖沼、または用水供給を原水としている。また、浅井戸でも表流水の影響を受けている水道施設は多い。とくに大規模な水道事業者では、上流に人為活動や自然の影響を受けやすい表流水を用いている場合が多く、水質の汚染は常に重要な課題である。

図3に示されるように、水質事故における水質汚染は、使用量者が多いことや事故が起こると水の表面に膜が生じ検知されやすい油類が多く、次いでアンモニア態窒素、有機物に関する報告が多い⁵⁾。他に、事故の汚染原因となると、農業・畜産業が14.5%、工場等が10.1%、車両5.0%、土木工事2.5%、その他原因が判明した場合は12.6%で、原因が不明な場合が55.3%を占めている⁵⁾。

このような水質事故を防ぐには、関係法令の整備や関

係機関の連携が非常に重要であるが、図4に示すように、水質事故に関する法令は主なものだけでも多岐にわたる。図4は、事故時の措置を含めた代表的な関連法律の該当部分について環境省ホームページ⁷⁾、下水道の有害物質等流入事故対応マニュアル⁸⁾等を元に作成したが、水質管理の課題の一つは、平常時と事故時の対応が異なる場合がある点である。平常時からすべての対象を完全に監視することは効率的ではないばかりか実際不可能であり、事故的な放出などがあった場合には排出者が速やかに通報し、対策を講じることが重要である。

3. 水質汚濁防止法における事故時の措置

水質事故の多さに鑑み、水質事故対策の強化のため、排水基準等に加え、平成23年4月から水質汚濁防止法を改正し、新たに指定物質についても事故時の措置を求めることとなった(図4中の水質汚濁防止法上の事故時の措置の部分に当たる)。すなわち、特定施設や指定施設において、施設の破損などの事故が発生し、有害物質等が河川等の公共用水域や地下に排出されたことにより、人の健康や生活環境に被害を生ずるおそれがあるときには、事故時の措置(応急の措置を講じるとともに、その事故の状況等を都道府県知事等に届け出る)をとることが義務付けられた。水道水質基準などに有りながら、排水基準がない物質や過去に水道取水に影響を与えた物質などから、現在、カドミウムなどの人の健康に被害を生ずるおそれがある有害物質として28種類(表1)、有害物質や油を除き、公共用水域に多量に排出されることにより人の健康や生活環境に被害を生ずるおそれがある物質として56種類の指定物質が挙げられている(表2)。

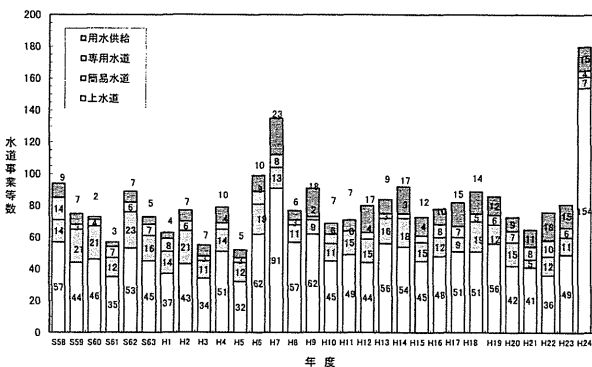


図1 水質汚染事故により被害を受けた水道事業者等数⁵⁾

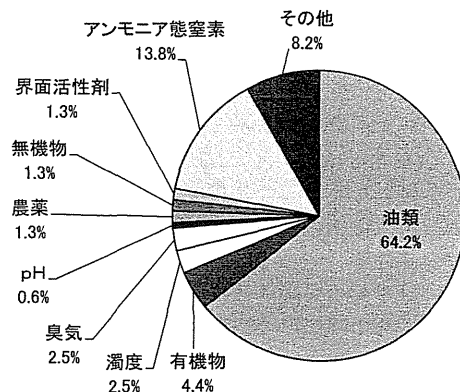


図3 水質事故における水質汚染項目(平成24年度,全159事故)⁵⁾

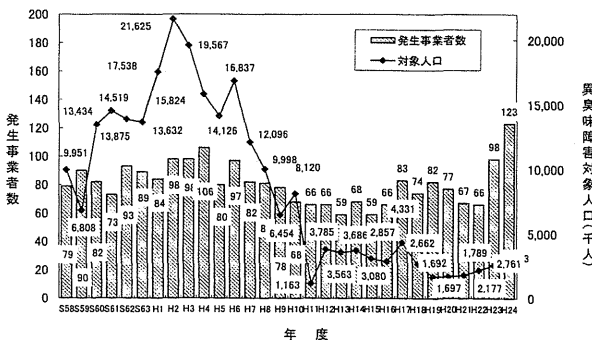


図2 水道における異臭味被害の発生状況経年変化⁵⁾

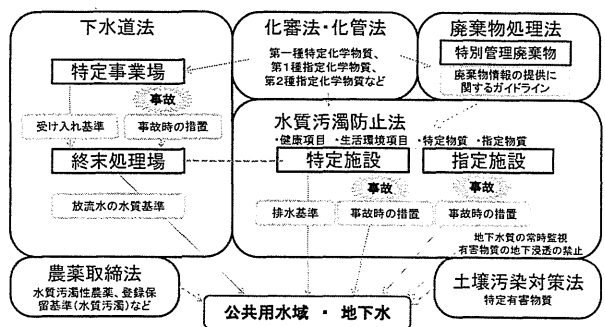


図4 水質汚染・事故に関する主な法律の概要

表1 水質汚濁防止法事故時の措置『有害物質』⁷⁾

No. 物質名	No. 物質名
1 カドミウム及びその化合物	15 1,2-ジクロロエチレン
2 シアン化合物	16 1,1,1-トリクロロエタン
3 有機燐化合物 (パラチオン等)	17 1,1,2-トリクロロエタン
4 鉛及びその化合物	18 1,3-ジクロロプロペン
5 六価クロム化合物	19 チウラム
6 砒素及びその化合物	20 シマジン
7 水銀及びアルキル水銀その他の水銀化合物	21 チオベンカルブ
8 ポリ塩化ビフェニル	22 ベンゼン
9 トリクロロエチレン	23 セレン及びその化合物
10 テトラクロロエチレン	24 ほう素及びその化合物
11 ジクロロメタン	25 ふつ素及びその化合物
12 四塩化炭素	26 アンモニア, アンモニウム化合物, 亜硝酸化合物及び硝酸化合物
13 1,2-ジクロロエタン	27 塩化ビニルモノマー
14 1,1-ジクロロエチレン	28 1,4-ジオキサン

表2 水質汚濁防止法事故時の措置『指定物質』⁷⁾

No. 物質名	No. 物質名
1 ホルムアルデヒド	29 パラジクロロベンゼン
2 ヒドラジン	30 フェノブカルブ (又はBPMC)
3 ヒドロキシルアミン	31 プロピザミド
4 過酸化水素	32 クロロタロニル (又はTPN)
5 塩化水素	33 フェニトロチオン (又はMEP)
6 水酸化ナトリウム	34 イプロペンホス (又はIBP)
7 アクリロニトリル	35 イソプロチオラン
8 水酸化カリウム	36 ダイアジノン
9 アクリルアミド	37 イソキサチオン
10 アクリル酸	38 クロロニトロフエン (又はCNP)
11 次亜塩素酸ナトリウム	39 クロルピリホス
12 二硫化炭素	40 フタル酸ビス-2-エチルヘキシル
13 酢酸エチル	41 アラニカルブ
14 MTBE	42 クロルデン
15 硫酸	43 臭素
16 ホスゲン	44 アルミニウム及びその化合物
17 1,2-ジクロロプロパン	45 ニッケル及びその化合物
18 クロルスルホン酸	46 モリブデン及びその化合物
19 塩化チオニル	47 アンチモン及びその化合物
20 クロホルム	48 塩素酸及びその塩
21 硫酸ジメチル	49 臭素酸及びその塩
22 クロルピクリン	50 クロム及びその化合物 (除六価クロム化合物)
23 ジクロロボス (又はDDVP)	51 マンガン及びその化合物
24 オキシデプロボス (又はESP)	52 鉄及びその化合物
25 トルエン	53 銅及びその化合物
26 エピクロロヒドリン	54 亜鉛及びその化合物
27 スチレン	55 フェノール類及びその塩類
28 キシレン	56 ヘキサメチレンテトラミン (平成 24 年追加)

このうち、56 番のヘキサメチレンテトラミンは利根川の水質事故を受けて、追加された項目である。これらは常時測定・監視される対象ではないが、事故があった際に把握した事業者は、流出防止策をとるとともに、関連機関に連絡することが求められる。平成 24 年度には、全国で事故時の措置件数はのべ 540 件 (うち、公共用水域が 480 件、地下水が 60 件) であった⁹⁾。

4. 水道水源汚染に注意すべき化学物質¹⁰⁾

4.1 対象物質

平成 24 年 5 月に利根川水系で発生した大規模な断水をとまなう水道水質事故³⁾については、水質基準項目であるホルムアルデヒドの基準超過が問題となったが、その原因物質は、ホルムアルデヒドの塩素処理副生成物前駆物質のヘキサメチレンテトラミンであった。

ヘキサメチレンテトラミンは、水道法に基づく水質基準の項目でも、環境基本法に基づく水質汚濁に係る環境基準の項目でも、あるいは水質汚濁防止法に基づく有害物質や指定物質 (当時) にも該当していなかったが、過去にも類似の事故を起こした原因物質である。

事故の再発を防止するためには、このような物質につ

表3 通常の浄水処理による対応が困難な物質¹⁰⁾

物質	生成する水質基準等物質
ヘキサメチレンテトラミン (HMT)	
1,1-ジメチルヒドラジン (DMH)	
N,N-ジメチルアニリン (DMAN)	ホルムアルデヒド
トリメチルアミン (TMA)	(塩素処理により生成)
テトラメチルエチレンジアミン (TMED)	(※1)
N,N-ジメチルエチルアミン (DMEA)	
ジメチルアミノエタノール (DMAE)	
アセトンジカルボン酸	
1,3-ジハイドロキシベンゼン (レゾルシノール)	クロロホルム
1,3,5-トリヒドロキシベンゼン	(塩素処理により生成)
アセチルアセトン	(※2)
2-アミノアセトフェノン	
3-アミノアセトフェノン	臭素酸 (オゾン処理により生成), ジプロモクロロメタン, プロモジクロロメタン, プロモホルム (塩素処理により生成)
臭化物 (臭化カリウム等)	(※3)

- ※1 生成実験において重量比率で 20%以上のホルムアルデヒドを生成した物質を対象。
- ※2 生成実験においてモル比率で 50%以上のクロロホルムを生成した物質を対象。
- ※3 既存の知見から判断。例えば、伊藤禎彦・越後信哉 (2008) : 水の消毒副生成物 技報堂出版株式会社)

いて水道原水への流入を防止する対策等を促すことが必要である。具体的には、このような物質が水道原水に流入すると通常の浄水処理では対応が困難であることを示し、取り扱う者に対して注意を促すことが必要である。さらに、下流の水道事業者等においても、上流にこのような物質を取り扱う事業者が存在することについてリスクとして認識し、警戒する必要がある。以上の認識から、ヘキサメチレンテトラミンのような、浄水施設での対応が困難で、水道水源事故に注意すべき物質についての位置づけの検討が行われている。なお、リストは本稿執筆時点 (平成 27 年 1 月) のものであり、今後の議論により追加・変更の可能性がある。

水質基準および水質管理目標設定項目に該当しないが、通常の浄水処理により水質基準または水質管理目標設定項目に係る物質 (以下「水質基準等物質」という。) のうち人の健康の保護に関する項目に該当する物質を高い比率で生成することから、万一原水に流入した場合に通常の浄水処理では対応が困難な物質を対象とした検討がなされている¹⁰⁾ (著者注: 「浄水処理対応困難物質」や「水道水源汚染要注意物質」といった項目名になる可能性がある)。具体的には、表3の物質が検討対象となっている。

また、その他、過去に水質事故 (給水への影響を及ぼした事故または給水への影響を及ぼすおそれのあった事故 (取水制限, 浄水操作の変更等)) の原因となった物質等として表4に示す物質などが挙げられている。これらについても水道水源における水質事故への注意が必要¹⁰⁾であり、上記に準じた対応を行うことが求められる。

4.2 水道水源汚染に注意すべき化学物質に係る排出側での管理促進

これらの物質は、事故等により万一原水に流入した場合に通常の浄水処理では除去が困難な物質であり、まず

表4 過去に水質事故の原因となった物質等¹⁰⁾

物質等	水質事故の内容
チタン酸バリウム	白濁
アクリルアミド (モノマー)	要検討項目の目標値超過
スチレン	要検討項目の目標値超過
有機すず化合物	要検討項目の目標値超過
過塩素酸類	要検討項目の目標値超過
パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)	発泡
パーフルオロオクタン酸 (PFOA)	毒性の懸念
ナフタレン	
フェニルメチルエーテル	異臭
イソ吉草酸メチル	
エチルアルコール	
3,5-ジメチルピラゾール	塩素と反応し異臭
シクロヘキシルアミン	
アクリル酸 2-エチルヘキシル	異臭, 油膜の形成
ポリアクリル酸ブチル	表面膜の形成
アンモニア類	
アミン類	塩素消費量増加
チオ硫酸ナトリウム	
スルファミン酸	
硫酸アルミニウム (硫酸バンド, LAS)	pH異常, 凝集条件変化
水酸化ナトリウム	pH異常
硫酸ピッチ (硫酸, タール, 油分, 強アルカリ)	異臭, 油膜の形成
ポリプロピレングリコール (プロピレングリコール重合体)	発泡
セメント灰汁	pH異常
蛍光塗料, 染料	色度超過
油類	異臭
香料	異臭

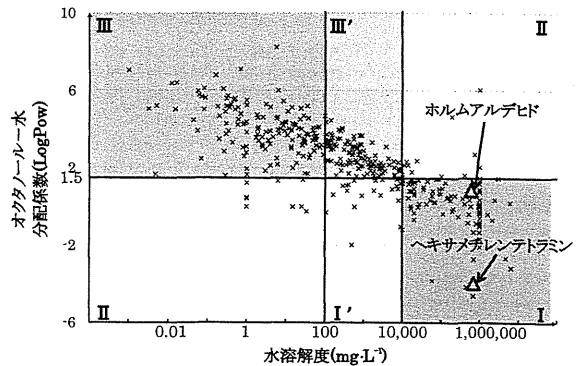
は公共用水域への流入がないよう対策が講じられることが重要である。水道事業者等は、他の水道事業者等および関係行政部局等と連携して、水源におけるこれらの物質の流出のおそれの把握に努めることが必要である。このような物質を水道水源に排出する可能性のある事業場が水道水源の上流にある水道事業者等は、排出側での未然防止が図られるよう、当該物質が浄水処理では対応が困難である旨を環境行政部局、関係事業者等に情報提供し、万が一、当該物質が水道水源に流入した場合には、原因者から環境部局および関係する水道事業者等に速やかに連絡する体制が構築されるよう関係者との連携に努めることが望ましい。

一方、このような過去の水質事故による事例のみならず、流域で利用される化学物質を化学物質排出移動量届出制度（以下、「PRTR」という）に基づく情報等を利用して、抽出する検討もいくつかの事業者等で実施されている。このような検討を各所で実施し、平常時の施設の把握や情報収集に活用していくことも重要である。東京都が試行的に流域の使用順位と浄水処理性を含めて検討を行った事例¹¹⁾ (図5)、関西水道事業研究会が地震時も含め流域への物質の排出リスク量を推定した事例¹²⁾ (表5) などがある。

4.3 水質事故把握のための体制整備

水源を共有する水道事業者等との間の連携を密にするとともに、河川管理者、環境部局等の関係行政部局や研究機関との連絡体制の強化、実施可能な措置および役割の明確化により、事故発生時の状況を正確かつ迅速に把握できる体制の整備に努めることが必要である。

なお、「浄水処理対応困難物質（仮称）」は、水道水源の上流でこれらの物質を水道水源に排出する可能性のある事業者等に対し、これらの物質が水道水質事故の原因となることを知らせ、注意を促すことを第一の目的とし



粉末活性炭による除去性	図4の位置	物質数	化学物質名の例	水溶解度 (mg・L ⁻¹)	オクタノール-水分配係数 (LogPow)
低い ↑	I	104	ホルムアルデヒド	550,000	0.35
			ヘキサメチレンテトラミン	448,600	-4.15
高い ↓	I'	24	クロロメタン	5,320	0.91
			エチレンジイミン	106	-0.28
	III'	122	ベンゼン	1,800	2.13
			キシレン	130	3.12
			ナフタレン	31	3.30
III	150	クメン	61	3.66	

図5 水溶解度とオクタノール-水分配係数の分布¹¹⁾

表5 PRTR物質の排出移動先6媒体の総計から抽出された高到達リスク項目(琵琶湖・淀川の場合)¹²⁾

ジクロロメタン	フェノール
鉛及びその化合物	界面活性剤 (AE, OPE, NPE)
トリクロロエチレン	マンガン及びその化合物
テトラクロロエチレン	ホルムアルデヒド
無機シアン化合物	クロム及び三価クロム化合物

て整理したものであり、当該物質の副生成物である水質基準等物質を検査することにより検知できることから、当該物質そのものを新たに定期的な水質検査の対象に加える必要はないとされている。

4.4 これらの物質のリスクの把握

「浄水処理対応困難物質（仮称）」を水道水源に排出する可能性のある事業場が水道水源の上流にある水道事業者等においては、水源から給水栓までの汚染や処理上のリスクを抽出し、重大な事象につながる因子を把握する「水安全計画」の手法も活用しながら、浄水施設に対する当該物質によるリスクの把握に努めることが望ましいとされる。「水安全計画」については紙幅の都合上詳細は控えるが、平成23年の水環境学会誌においても、「水道における水安全計画の展開」の特集¹³⁾が行われている。

4.5 影響緩和措置による対応能力の強化

十分な配水池容量や備蓄水等の施設内調整容量の確保、水源の複数化や予備水源の確保等は水質事故による給水への影響を軽減するうえで有効である。また、水道施設に排水機能を整備することは、水質事故からの早期復旧に有効であると考えられる。

5. 今後の課題

以上のように、水質事故を防止するために、これまでに基準になかった物質でも、浄水処理や給配水に影響を及ぼす水質汚染について、新たな物質群が設定される可能性があることを示してきた。これらは、事故等により万一原水に流入した場合に通常の浄水処理では除去が困難な物質であり、水道事業者等は対象物質についてリス

ク評価し、水安全計画等に取り込んで水道の安全性の向上に供することが重要である。

一方で、以上のような対策を講じてもお水質基準を超過する見込みの水質汚染事故があった場合には、水質事故で混入した物質やその濃度、影響時間等を考慮して、供給する事業体において取水停止や給水量削減、場合によっては給水を続けつつ利用者への広報等を速やかに実施することや、給水停止の判断、応急給水等を行うことが必要となる。

水道水は飲用のみならず、家庭では大部分がトイレ、手洗い、調理、洗濯、風呂、洗浄等に使用されている。また、各種産業においては、医療施設で使用されている水道水や空調用水、冷却水、消防用水等の都市活動に使用されている水道水が途絶えることは、市民の安全と経済社会に深刻な影響を及ぼすことになる。給水車等による応急給水でこれらの生活用水をまかなうことは困難であり、断水が市民生活に大きな影響を及ぼす。

海外では、原則として水質異常でも給水自体を止めるということはなく、Boil water. (水を煮沸してください。) や Do not drink. (水を飲まないでください。) Do not use. (水をトイレと消防以外に使わないでください。) という通告を行いつつ、水道を供給し続けることが多い。とくに衛生状態の確保や消防水の確保を重視している。一方で、日頃からそのような通告が周知されるよう広報用の資料や通信手段の準備について検討を行っている。

日本の水道にとって水道水質基準値を守る水道水を供給することが、最も重要な使命であることは、水道に関わる方々の最も重要な拠り所となっている。そして、そのこと自体が日本中どこでも常に安心して飲める水道の水質確保に繋がっているといっても過言ではない。しかしながら、やむを得ない場合に基準値等超過による健康影響のおそれについて情報整理を行うと共に、摂取制限を行いつつ給水継続や給水停止の場合の利点および欠点を整理し、水質事故発生時や災害等の非常時に、市民の安全と利便性を確保するため、摂取制限による給水継続の措置を選択肢に加えることも必要と考える。

すなわち、原水の予期できない汚染など、最善の防止策を講じてもお水質が悪化した場合などに、取り得る

選択肢として、給水停止だけでなく、摂取制限を行いつつ給水継続を行うことが適している場合の考え方、備えについて整理しておくことが重要である。

現在そのような想定について、水道関連団体や一般利用者などのヒアリングを実施しているが、水質事故は未然防止に力を入れるべきとの意見も多い。前述した水安全計画の徹底や再検討により、上流の水質リスクを把握し、未然防止の対策を行いつつ、種々の事故を想定した対応の検討が重要であろう。

参 考 文 献

- 1) 厚生労働省 水道水における放射性物質対策検討会 (2011) 水道水における放射性物質対策中間取りまとめ, <http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r985200001g9fq.html> (2015年1月時点)。
- 2) 浅見真理, 秋葉道宏 (2011) 水道水中の放射性物質の概要と課題, 保健医療科学, 60 (4), 306-313.
- 3) 浅見真理, 小坂浩司, 大野浩一 (2013) 水道側から見たホルムアルデヒド水質事故関連のリスク管理制度とその課題, 日本リスク研究学会誌, 23 (2), 71-76.
- 4) Water Research Australia (2014) West Virginia Chemical Spill, *Health Stream, Water Research Australia*, Issue 74, 1-5.
- 5) 厚生労働省 (2014) 全国水道担当者会議資料 13-4. http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/13-4_1.pdf (2015.1.10時点)。
- 6) 日本水道協会 (2014) 水道水質データベース, <http://www.jwwa.or.jp/mizu/pdf/2012-b-01gen-02avg.pdf> (2015年1月時点)。
- 7) 環境省 (2011) 水質汚濁防止法改正関係Q & A ホームページ, http://www.env.go.jp/water/law/qa_hs.html (2015年1月時点)。
- 8) 国土交通省都市・地域整備局下水道部 (2005) 有害物質等流入事故対応マニュアル, <http://www.mlit.go.jp/common/000109959.pdf> (2015年1月時点)。
- 9) 環境省水・大気環境局水環境課 (2014) 平成24年度水質汚濁防止法等の施行状況, http://www.env.go.jp/water/impure/law_chosa/h24-shiko.pdf (2015年1月時点)。
- 10) 厚生労働省 (2014) 平成26年度第2回水質基準逐次改正検討会資料3, <http://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-10901000-Kenkoukyoku-Soumuka/000068173.pdf> (2015年1月時点)。
- 11) 伊藤聖依子, 田中利和, 大曾根猛, 今井春江, 土屋かおり, 金見拓, 佐藤圭一 (2014) 化学物質排出移動量届出制度を活用した水源水質事故対応, 水道協会雑誌, 83 (11), 15-21.
- 12) 関西水道事業研究会 (2008) 水安全計画を支援するための水源管理に関する研究 (水道水源の望ましい姿 - 事業者からの提言 -)。
- 13) (社)日本水環境学会 (2011) 特集「水道における水安全計画の展開」, 水環境学会誌, 34 (A) (8), 213-239.



Selecting pesticides for inclusion in drinking water quality guidelines on the basis of detection probability and ranking



Kentaro Narita ^a, Yoshihiko Matsui ^{b,*}, Kensuke Iwao ^a,
Motoyuki Kamata ^c, Taku Matsushita ^b, Nobutaka Shirasaki ^b

^a Graduate School of Engineering, Hokkaido University, N13W8, Sapporo 060-8628, Japan

^b Faculty of Engineering, Hokkaido University, N13W8, Sapporo 060-8628, Japan

^c College of Engineering, Kanto Gakuin University, Mutsuurahigashi 1-50-1, Kanazawa-ku, Yokohama 236-8501, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 August 2013

Accepted 28 October 2013

Available online 26 November 2013

Keywords:

Drinking water quality standards

Ranking

Risk assessment

Index

ABSTRACT

Pesticides released into the environment may pose both ecological and human health risks. Governments set the regulations and guidelines for the allowable levels of active components of pesticides in various exposure sources, including drinking water. Several pesticide risk indicators have been developed using various methodologies, but such indicators are seldom used for the selection of pesticides to be included in national regulations and guidelines. The aim of the current study was to use risk indicators for the selection of pesticides to be included in regulations and guidelines. Twenty-four risk indicators were created, and a detection rate was defined to judge which indicators were the best for selection. The combination of two indicators (local sales of a pesticide for the purposes of either rice farming or other farming, divided by the guideline value and annual precipitation, and amended with the scores from the physical and chemical properties of the pesticide) gave the highest detection rates. In this case study, this procedure was used to evaluate 134 pesticides that are currently unregulated in the Japanese Drinking Water Quality Guidelines, from which 44 were selected as pesticides to be added to the primary group in the guidelines. The detection probability of the 44 pesticides was more than 72%. Among the 102 pesticides currently in the primary group, 17 were selected for withdrawal from the group.

© 2013 The Authors. Published by Elsevier Ltd. Open access under CC BY-NC-SA license.

1. Introduction

Pesticides are considered to be an integral part of modern agriculture. The annual global consumption of 900 active chemical ingredients is estimated to be 2.4 billion kilograms, with a market value of US \$39 billion (USEPA, 2011; World Resources Institute, 1998). The release of pesticides from agricultural fields and the resulting contamination of the environment may pose both ecological and human health risks (Capri and Karpouzias, 2007). Governments and nongovernmental organizations select certain pesticides and regulate their concentrations in drinking water. For example, the World Health Organization (2011) lists 48 active pesticide ingredients in its Drinking Water Quality Guidelines. In the United States, the Environmental Protection Agency (USEPA) lists 21 pesticides and related products in the National Primary Drinking Water Regulations (USEPA, 2009). “The USEPA uses the Unregulated Contaminant Monitoring program to collect data for contaminants that are suspected to be present in drinking water but

for which health-based standards have not been set,” and the agency also periodically reviews the contaminants listed in the National Primary Drinking Water Regulations (USEPA, 2009). In Japan, no pesticides are listed in the Drinking Water Quality Standards (DWQS), but pesticides are included in a category referred to as “Complementary Items to Set the Target for Water Quality Management” (hereafter called the Japanese Drinking Water Quality Guidelines, JDWQG), for which analysis is recommended in line with DWQS (MHLWJ, 2003a). The JDWQG adopted the concept of a hazard index (e.g., Reffstrup et al., 2010), otherwise known as the *DI* value, for the purpose of assessing the total risk associated with exposure to multiple pesticides (MHLWJ, 2003a). The *DI* value is defined as

$$DI = \sum_i \frac{DV_i}{GV_i} \quad (1)$$

where DV_i is the observed concentration of pesticide i , and GV_i is the reference concentration of pesticide i , which is determined in the JDWQG based on the acceptable daily intake (ADI) of the pesticide. Pesticide monitoring should be conducted with the minimum detection limit equal to 1% of each GV_i value, the summation should include monitored pesticides, and the *DI* should be 1.0 or less. For inclusion in the primary group of pesticides regulated by the JDWQG, the Ministry of Health, Labour and Welfare selected 102 pesticides from approximately

* Corresponding author. Tel./fax: +81 11 706 7280.

E-mail address: matsui@eng.hokudai.ac.jp (Y. Matsui).

550 registered pesticides (MHLWJ, 2003a). The selection was based on the annual sales and the ADI values of pesticides because actual data on their presence in drinking water sources were limited at the time of the selection, particularly for pesticides that were unregulated at that time. The selected 102 pesticides were suspected to be present in water sources at concentrations greater than 1% of each GV_i value, but the reasoning behind this was scarce. Every a few years, pesticides are newly developed and the pesticides applied to fields are steadily changing. Therefore, regulatory authorities collect data for pesticides that are suspected to be present in drinking water in order to update the list of regulated pesticides. Monitoring authorities must determine which pesticides are likely to be present in a given water supply.

The European Union Drinking Water Directive (1998) specifies acceptable concentrations of pesticides (and related products) both separately (0.1 $\mu\text{g/L}$) and in total (0.5 $\mu\text{g/L}$). However, the target pesticides are not defined by the directive; instead, the monitoring authority must determine which pesticides are likely to be present in a given water supply. Under these circumstances, a rationale and methodology for reviewing unregulated/regulated pesticides and monitoring pesticides based on available but limited data are needed. Several pesticide risk indicators have been developed through various methodologies and with various objectives (Finizio et al., 2001; Gramatica and Guardo, 2002; Reus et al., 2002; Verro et al., 2009a, 2009b). The objectives include the assessment of toxicity to a particular organism and the assessment of human health risks associated with occupational exposure and exposure to contaminated water or food. Ranking and comparing the relative risks of pesticides according to risk indicator scores is expected to serve as a tool in decision making and policy formulation, such as the identification of more environmentally friendly pesticides and application practices (Juraska et al., 2007; Reus and Leendertse, 2000; Trevisan et al., 2009).

The score values for some pesticide risk indicators are directly related to the potential for surface water contamination, pesticide concentration in surface water, or the ratio between concentration and toxicity. The score values are then used to assist in the prioritization or selection of pesticides to be targeted in monitoring programs in local catchment areas (Kookana et al., 2005; Papa et al., 2004; Tani et al., 2012). The results of the pesticide ranking approach have been validated against measured concentrations (Kookana et al., 2005; Peterson, 2006; Tani et al., 2012). However, ranking and scoring methods have not yet been used to select pesticides to be regulated in national drinking water guidelines or standards, partly because ranking methods represent a relative risk rating for which the cutoff value for selection is rather arbitrary. Simulation by means of a hydrological diffuse pollution model may directly predict pesticide concentrations and provide absolute risks (Holvoet et al., 2007; Yang and Wang, 2010); however, such simulation requires the input of precise data sets, and the application of such a method is limited to the catchment scale (Matsui et al., 2007).

In the current study, our aim was to develop a procedure for selecting suspected pesticides to be included in regulation and to screen out the inessential pesticides from the regulation by applying a ranking method involving score values for pesticide risk indicators. While the procedure was applied to pesticide selection in the revision of the primary group of pesticides in the JDWQG, the concept and the fundamental structure of the procedure can be applied to other situations.

2. Materials and methods

2.1. Risk indicators

We created and tested 24 risk indicators for pesticides in this study (Table 1). We tested the indicator A1 on the assumption that the occurrence of a pesticide in environmental waters is related to its annual application rate. We also used indicator A2, which is A1 divided by the guideline value (here, the GV_i value, MHLWJ, 2003a) so the probability of detection would be taken into consideration. For the pesticides that

are not assigned official GV_i values, GV_i values were calculated from their ADI value using the normal procedure, with the assumption of a water consumption of 2 L/day, a body weight of 50-kg, and a 10% allocation factor (MHLWJ, 2003b).

The pesticides applied for rice farming enter river water at high rates because of the large amount of natural freshwater required during the cropping season (Matsui et al., 2002). As shown in Fig. 1S (supplementary data), the current study also confirmed that the concentrations of pesticides used in rice farming are higher than the concentrations of pesticides applied to upland fields, although the pesticides applied to upland fields are, nevertheless, detected in river water. Pesticides applied to rice paddies may therefore have a greater potential to contaminate river water than pesticides applied to upland fields. To account for these tendencies, we also used indicators A3 and A4, which are upland-field modifications of A1 and A2, respectively. Indicators A5 and A6 are rice-specific modifications of A1 and A2, respectively.

Runoff of a pesticide to surface water is affected by the properties of the pesticide. In a previous study (Tani et al., 2010), we used the diffuse pollution hydrologic model to conduct sensitivity analyses for the purpose of evaluating the influence of various pesticide properties on runoff, and our results indicated that pesticide adsorption and degradation in soil are the most influential properties and that water solubility also affects pesticide runoff to a certain extent. In a subsequent sensitivity analysis (Tani et al., 2012), we quantitatively evaluated the influence of three pesticide properties (the soil adsorption coefficient normalized by the organic-carbon content of the soil (K_{oc}), the half-life in soil and half-life in water) on the concentrations of rice-farming pesticides in river water. Using the results of the analyses, we systematically designed score tables for the pesticide properties in such a way that the sum of the scores for a particular pesticide was proportional to the logarithm of the predicted concentration of that pesticide in river water. Scores for soil adsorption and soil degradation, defined as Score Y, are given in a matrix table as a function of $\log K_{oc}$ and half-life with respect to degradation in soil (Table 1S, supplementary data). Scores for degradation in water, defined as Score Z, are given in a table as a function of half-life with respect to degradation in water.

Indicators A7 and A8 correspond to A5 and A6, respectively, modified by incorporation of scores to account for the effects of soil adsorption and half-life. Because score tables have not yet been developed for upland-field pesticides, indicators that reflect the effects of pesticide properties cannot be used for upland-field pesticides.

Pesticide use varies regionally. For example, approximately 43% of the fenobucarb sold in Japan is sold in the Kyushu region in Japan, and 34% and 23% of phenthoate are sold in the Hokkaido and Tohoku regions, respectively (Fig. 2S, supplementary data). Therefore, these pesticides can be expected to be detected at high concentrations in the surface waters of these regions, even if the national sales quantities are not large. Indicators A1–A8 do not reflect the possible regional differences. Therefore, we divided Japan into 10 geographical regions and used indicators similar to A1–A8 for each region. For example, B1 is the regional version of A1 and is the maximum value of (quantity of sales)/(regional area) among the values for the 10 regions. Indicators C1–C8 are modifications of B1–B8, respectively, in which regional land area is replaced by regional precipitation, in order to account for possible dilution effects.

2.2. Pesticides

In 2011, the number of registered pesticides in Japan was approximately 530 (FAMIC, 2011). The primary group of JDWQG consisted of 102 pesticides. The secondary and tertiary groups had 26 and 77 pesticides, respectively (Table 2). In addition to the currently listed pesticides, we selected 31 pesticides from among the following three categories: (1) pesticides listed in the "Provisional guidance relating to prevention of water contamination with pesticides used on golf

Table 1
Indicators used for pesticide selection.

Indicator	Definition	Unit
A1	(Quantity of sales)/(national land area)	(ton year ⁻¹) km ⁻²
A2	[(Quantity of sales)/GV _i]/(national land area)	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
A3	(Quantity of sales for upland field)/(national land area)	(ton year ⁻¹) km ⁻²
A4	[(Quantity of sales for upland field)/GV _i]/(national land area)	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
A5	(Quantity of sales for rice-farming)/(national land area)	(ton year ⁻¹) km ⁻²
A6	[(Quantity of sales for rice-farming)/GV _i]/(national land area)	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
A7	(Quantity of sales for rice-farming) × 10 ^(Score Y + Score Z - 6) /(national land area)	(ton year ⁻¹) km ⁻²
A8	[(Quantity of sales for rice-farming) × 10 ^(Score Y + Score Z - 6)]/GV _i /(national land area)	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
B1	Max [(Quantity of sales)/(regional land area)];	(ton year ⁻¹) km ⁻²
B2	Max [(Quantity of sales)/GV _i]/(regional land area)];	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
B3	Max [(Quantity of sales for upland field)/(regional land area)];	(ton year ⁻¹) km ⁻²
B4	Max [(Quantity of sales for upland field)/GV _i]/(regional land area)];	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
B5	Max [(Quantity of sales for rice-farming)/(regional land area)];	(ton year ⁻¹) km ⁻²
B6	Max [(Quantity of sales for rice-farming)/GV _i]/(regional land area)];	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
B7	Max [(Quantity of sales for rice-farming) × 10 ^(Score Y + Score Z - 6)]/(regional land area)];	(ton year ⁻¹) km ⁻²
B8	Max [(Quantity of sales for rice-farming) × 10 ^(Score Y + Score Z - 6)]/GV _i /(regional land area)];	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ km ⁻²
C1	Max [(Quantity of sales)/(regional precipitation)];	(ton year ⁻¹) (km ³ year ⁻¹) ⁻¹
C2	Max [(Quantity of sales)/GV _i]/(regional precipitation)];	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ (km ³ year ⁻¹) ⁻¹
C3	Max [(Quantity of sales for upland field)/(regional precipitation)];	(ton year ⁻¹) (km ³ year ⁻¹) ⁻¹
C4	Max [(Quantity of sales for upland field)/GV _i]/(regional precipitation)];	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ (km ³ year ⁻¹) ⁻¹
C5	Max [(Quantity of sales for rice-farming)/(regional precipitation)];	(ton year ⁻¹) (km ³ year ⁻¹) ⁻¹
C6	Max [(Quantity of sales for rice-farming)/GV _i]/(regional precipitation)];	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ (km ³ year ⁻¹) ⁻¹
C7	Max [(Quantity of sales for rice-farming) × 10 ^(Score Y + Score Z - 6)]/(regional precipitation)];	(ton year ⁻¹) (km ³ year ⁻¹) ⁻¹
C8	Max [(Quantity of sales for rice-farming) × 10 ^(Score Y + Score Z - 6)]/GV _i /(regional precipitation)];	(ton year ⁻¹) (μg L ⁻¹) ⁻¹ (km ³ year ⁻¹) ⁻¹

courses" (MOE, 2010), (2) pesticides studied in survey research in Japan (Matsui, 2011), and (3) the top 30 herbicides, 30 insecticides, and 30 fungicides in terms of sales (FAMIC, 2011; JPPA, 2008–2011) and sales/ADI. The total number of pesticides included in the study was 236. Pesticide concentrations in raw water samples from water treatment plants were obtained from *Statistics on Water Supply* for fiscal years 2007–2010 (JWWA, 2009–2012). Each monitoring authority measured the concentration of each pesticide on average two times per year. Therefore, if we had judged detection/no-detection of a pesticide by using data from a single year, we would likely have missed pesticide concentrations that exceeded the detection level and would have incorrectly judged the detection/no-detection of some pesticides. Therefore, for each pesticide, we pooled the data for the 4 years from 2007 to 2010 into a single data point and used that data point to judge detection/no-detection (Table 2). Any clerical mistakes in the data were corrected after email inquiries regarding data that were deemed critical for determining whether the pesticides were detected or not detected. Additionally, inquiries were made for critical data that were deemed suspect, that is, data for pesticides that were detected at a few water authorities but at measured concentrations exactly equal to the reference concentration or the minimum detection limit. Data that were not included in these statistics were obtained directly from nine water supply authorities that conducted frequent measurements (see Acknowledgments). The concentrations of the 102 pesticides in the primary group of JDWQG were measured by 404 water authorities in Japan. Among the 102 pesticides, 78 were detected at concentrations of > 1% of the corresponding GV_i value. The remaining 24 pesticides were either not detected within the minimum detection limit or were detected at a concentration of < 1% of the GV_i value. Because the quantification

of a pesticide concentration > 1% of the GV_i value is recommended for evaluation of the DI value in JDWQG (MHLW, 2003b), the 24 pesticides were treated as pesticides that were not detected at significant concentrations (hereafter referred to as undetected pesticides). Nine water authorities also measured the concentrations of some of the pesticides in the secondary and tertiary groups and reported the detection of three pesticides from these groups. Finally, among the 236 pesticides for which we collected concentration data, 81 pesticides (hereafter referred to as detected pesticides) were recorded as detected. The detected pesticides plus undetected pesticides were 105, and these were used as the index pesticides. For the remaining 131 pesticides (unmeasured pesticides), sufficient measurement data were not available.

2.3. Data for calculating risk indicator values

Annual prefectural pesticide sales of commercial product bases were obtained from pesticide sales data books (JPPA, 2008–2011) and were averaged for the years 2007–2010. Because detection/no-detection of each pesticide was judged on the basis of pooled data for the years 2007–2010, the pesticide sales for those years were also treated as a single data point for each pesticide. From these data, the quantities of pesticides sold specifically for rice farming were estimated by referring to the uses indicated on the product labels. For pesticides that can be used for several crops, the percentages used for rice farming were estimated from data for planted areas of crops, including rice (MAFF, 2011), and recommended pesticide application rates (FAMIC, 2011; Kamata et al., 2008; Matsui et al., 2006); and then the quantities of pesticides applied for rice farming were calculated. The quantities of a

Table 2
Pesticides included in this study.

Designation	Category of the current JDWQG	No. in primary group	No. in secondary group	No. in tertiary group	No. of others	Total no.
Detected pesticides	Detected in the 4 years (2007–2010)	78	1	2	0	81
Undetected pesticides	Measured but not detected in the 4 years (2007–2010)	24	0	0	0	24
Unmeasured pesticides	No data or insufficient data	0	25	75	31	131
Total no.		102	26	77	31	236

} 105 (used as index pesticides)

pesticide applied in upland fields were calculated by subtracting the quantities of the pesticide applied for rice farming from the total sale of the pesticide. Quantities of pesticides in terms of the amounts of active chemical ingredients were calculated from the amounts of the chemical ingredient in the product bases (FAMIC, 2011). The ADI values were obtained from a pesticide ADI database (NIHS, 2011; Sugita et al., 2006). For annual precipitation, we used the average values for the period, from were years 1976 to 2005 (MLIT, 2011); the latest data including the target years of 2007–2010 was not available. K_{oc} values and half-lives of pesticides for evaluation of the score values (Tani et al., 2012) were obtained from the literature (FSC, 2011; MOEJ, 2011; Tomlin, 2006).

3. Results and discussion

3.1. Detection rates of pesticide indicators

We scored the 236 pesticides by using each indicator, and then we ranked the pesticides according to the scores. A good indicator is one in which the detected pesticides are scored with high values but the undetected pesticides are scored with low values, so that the pesticides that will actually be detected can be selected. We used 105 pesticides (81 detected, 24 undetected, see Table 2) as index pesticides. To judge whether indicators were good for pesticide selection, we used a detection rate for each indicator, which was defined as

$$\text{Detection rate} = \frac{\text{The number of detected pesticides in the selected pesticides}}{\text{The number of index pesticides in the selected pesticides}} \quad (2)$$

A good indicator was one that gave a high detection rate. When the 236 pesticides were ranked according to indicator A1 and the pesticides with the 50 highest A1 values were selected, the number of index pesticides in the selection was 35 and the number of detected pesticides in the selection was 28 (selectively rate = $28/35 = 80\%$). As the number of selected pesticides increased, the selectively rate slightly decreased, although there were some ups and downs (dashed gray line, Fig. 1). Detection rates by A2 were higher than those by A1, but the results are not surprising because the detection/no-detection of pesticides is dependent on the GV_i value of the pesticide in consideration.

Indicators A5–A8 (and B5–B8, etc.) consider only rice-farming pesticides, which have a high tendency to run off into surface water. Moreover, A7 and A8 (and B7 and B8, etc.) account for pesticide properties that could affect runoff rates. Therefore, A5–A8 can be expected to show better detection rates than A1 and A2. However, the former cannot be used to select for upland-field pesticides. Therefore, we used A5–A8 in combination with A1–A4. For example, to use the combination of A4 and A6 (hereafter referred to as A4A6) to select 50 pesticides, we first selected a certain number of pesticides by using A6 (regarding paddy-field pesticides) and then selected the remaining pesticides by

using A4 (regarding upland-field pesticides). The detection rate depended on the numbers in the first and second selections. In the case of selecting 50 pesticides by using A4A6, for example, the detection rate was maximized when 49 pesticides were selected with A6 and 1 pesticide was selected with A4. We defined this type of high detection rate as the single unique detection rate for each combination of indicators at a given total number of selected pesticides (e.g., 50), and this high detection rate is hereafter referred to simply as the detection rate. The detection rates for A4A6 depended on the number of selected pesticides (solid gray line, Fig. 1). The detection rates were 100% when selected pesticides were less than 82, and the rate gradually decreased as the number of selected pesticides was increased. Overall, the detection rates by A4A6 were higher than those by A2, proving that dividing pesticides according to rice-paddy and upland-field applications and then using the combination of two indicators was successful.

Among the four indicators shown in Fig. 1, C4C8 yielded the highest detection rate most of the time when the number of selected pesticides ranged from 50 to 150. The detection rate was 100% until 91 pesticides were selected, at which point the rate began to decrease gradually with increasing pesticide selections.

We actually tested 48 indicator combinations: 16 combinations of indicators based on national pesticide usage [(A1–A4) × (A5–A8)], 16 combinations of indicators based on regional pesticide usage [(B1–B4) × (B5–B8)], and 16 combinations of indicators based on regional pesticide usage and precipitation [(C1–C4) × (C5–C8)] (Table 3). Among these 48 combinations, C4C8 gave the highest detection rate 82 times when the number of selected pesticides ranged from 50 to 150. B4B8 gave the highest rate 78 times. Overall, the indicators in the B series and the C series showed better detection rates than those in the A series. This result indicates the importance of regional differences in pesticide applications: pesticides applied regionally and pesticides applied locally but intensively are detected more often than pesticides applied nationwide. The indicators in the C series were slightly better overall than the B series; this result suggests that precipitation would have a dilution effect on pesticide concentrations, rather than triggering pesticide runoff. Somewhat better detection rates were achieved by the series of “8” (e.g., A8) relative to those achieved by the series of “6” (e.g., A6), proving that the incorporation of pesticide properties, such as soil-adsorbability, in the indicator of the 8-series plays a certain role in better selecting pesticides. On the basis of these results, we used C4C8 to select pesticides in the case study.

3.2. Selecting pesticides for addition to the primary group

When the number of pesticides selected with C4C8 was ≤ 91 , the detection rate was 100% (Fig. 1). The 91 pesticides included 56 index pesticides, all of which were detected pesticides. This cutoff level was designated as the first selection level. We changed the selection level stepwise for each by adding approximately 10 index pesticides and then calculating the detection rates. When 108 pesticides (including 11 additional index pesticides) were selected, the detection rate decreased to 95.5%. This cutoff level was designated as the second selection level. Of the 11 additional index pesticides, eight were detected pesticides (detection rate 72.7% for the 11 additional index pesticides, Fig. 2). When 143 pesticides were selected (including 10 additional index

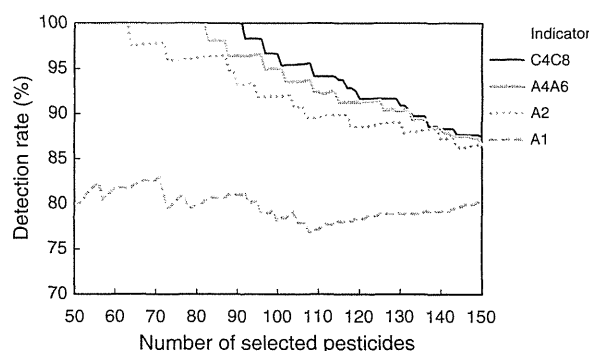


Fig. 1. Variation of detection rate with number of selected pesticides.

Table 3
Number of times maximum (including ties) detection rate was recorded.

	A series	A5	A6	A7	A8	B series	B5	B6	B7	B8	C series	C5	C6	C7	C8
A1	0	7	0	16	B1	0	12	0	3	C1	0	12	0	9	
A2	24	42	23	48	B2	39	67	36	67	C2	40	63	34	74	
A3	0	8	0	17	B3	0	13	0	4	C3	0	13	0	10	
A4	4	45	7	53	B4	19	76	20	78	C4	20	76	20	82	

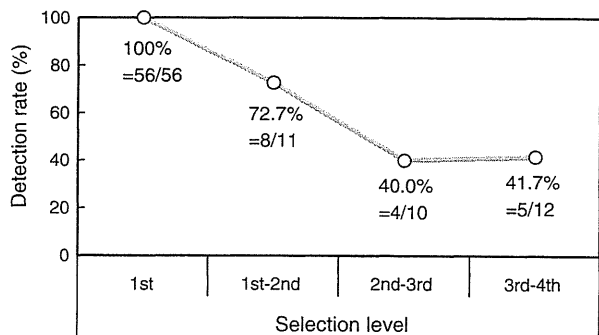


Fig. 2. Variation of detection rate with selection level.

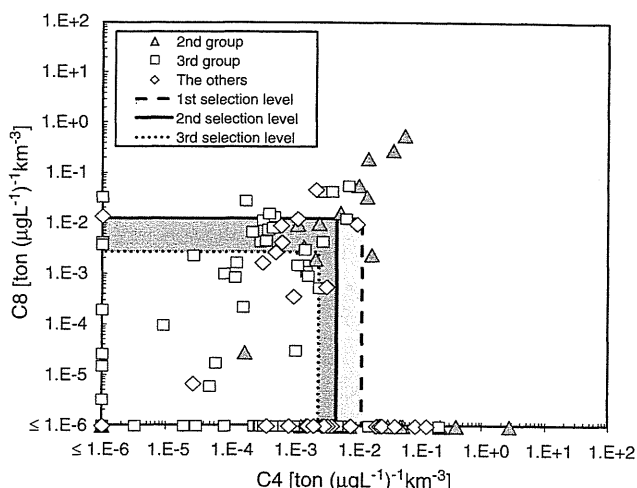


Fig. 4. Scatter plot of C8 versus C4 for the unmeasured pesticides.

pesticides; third selection level), only four of the 10 index pesticides were detected pesticides (detection rate 40%). That is, there was a substantial decrease in the detection rate below the second selection level. When 12 index pesticides were added (fourth selection level), the detection rate remained low (41.7%). On the basis of these results, we determined that the second selection level was a reasonable cutoff level.

A scatter plot of C8 versus C4 for the index pesticides (Fig. 3) clearly indicated that the first selection level screened out all the undetected pesticides, the second selection level screened out all but three of the undetected pesticides, and the undetected pesticides clustered at the lower left of the plot. A scatter plot of C8 versus C4 for the unmeasured pesticides showed that 35 unmeasured pesticides fell on the right or upper side of the area to the right of or above the first selection level (Fig. 4). Because the index pesticides in this area were all detected, these 35 unmeasured pesticides in the same area would likely be detected if they were measured. Nine unmeasured pesticides were added between the first and second selection levels. Because the detection rate at the second level was 72.7%, these nine unmeasured pesticides would likely be detected at a similarly high percentage if they were measured. Thus, our results suggest that 44 (=35 + 9) among the 131 unmeasured pesticides should be included in the primary group being revised. Collecting data on whether these 44 pesticides are detected or not is of high importance, but collecting those data will take time. In the meantime, standard methods for the determination of these pesticides should be developed. Once the primary group of JDWQG has been revised, water supply authorities will be officially directed to monitor these pesticides.

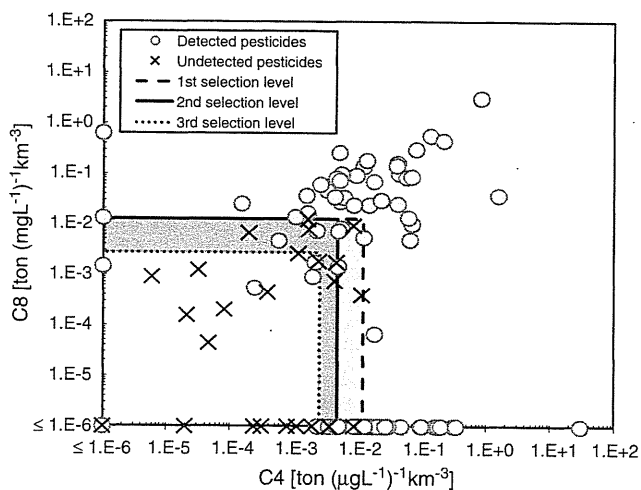


Fig. 3. Scatter plot of C8 versus C4 for the index pesticides.

3.3. Selecting pesticides to be withdrawn from the primary group

C4C8 was chosen because this combination maximized the detection rate, which is equivalent to minimizing the detection rate for undetected pesticides and in turn is equivalent to maximizing the undetection rate, which is defined as

$$\text{Undetection rate} = \frac{\text{Number of undetected pesticides in the unselected pesticides}}{\text{The number of index pesticides in the unselected pesticides}} \quad (3)$$

We therefore used C4C8 to choose pesticides that should be withdrawn from the current primary group. For eight detected pesticides among the 105 index pesticides in the group (Table 2), no sales records were available; these are pesticides for which pesticide registration was canceled. The reason that these pesticides were detected is unknown; the statistics may be incorrect, or these pesticides may be extremely persistent in the environment. Our selection method, which is based on pesticide sales, cannot be used to evaluate the probability of detection of these eight pesticides. When they were omitted from the calculation, the undetection rate was 100% (Fig. 5) for the left side of the dashed line (designated as the first withdrawal level; Fig. 6). The 11 pesticides in the first withdrawal level were all undetected pesticides. Withdrawal levels were changed stepwise for each by adding approximately 10 withdrawal candidate pesticides. Until the second withdrawal level, another nine pesticides were identified as candidates for withdrawal, and six out of the nine were undetected pesticides (undetection rate 66.7%). When the cutoff level was further relaxed

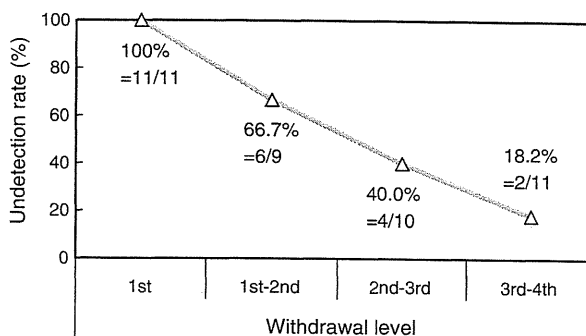


Fig. 5. Variation of undetection rate with withdrawal level.

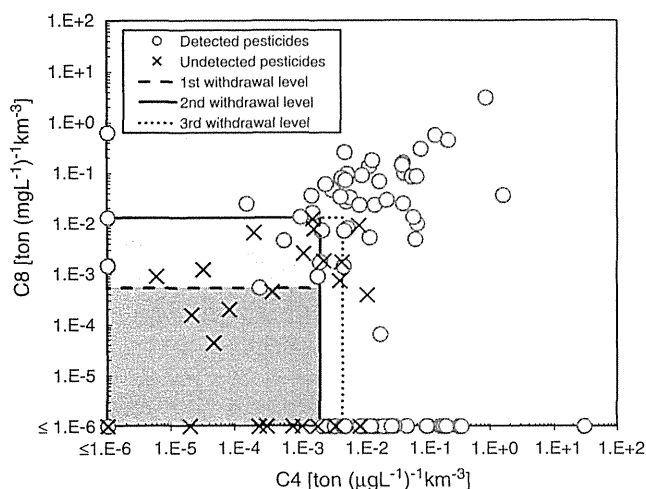


Fig. 6. Scatter plot of C8 versus C4 for the pesticides in the primary group.

(third withdrawal level), the undetection rate decreased to 40.0%. The undetected and detected pesticides were mixed between the second and third withdrawal levels. If we take the second withdrawal level as the cutoff level, 17 undetected pesticides should be withdrawn from the primary group because of the very low probability of their detection and the fact that there are no records of their detection.

4. Conclusions and future work

Twenty-four indicators were created (Table 1) and tested using the detection rate defined by Eq. (1) in order to efficiently select pesticides that would likely be detected if monitored. The combination of indicators C4 and C8 maximized the detection rate, suggesting that this combination was the best for selecting the pesticides of probable detection. This result reflected the importance of local pesticide consumption according to rice-farming/upland-field application, guideline value, degradation and adsorption properties as quantified by score values, and annual precipitation.

The application of the indicators suggests that the primary group of JDWQG should be amended with the addition of 44 pesticides, as well as the removal of 17 pesticides. The probability of detection of the 44 pesticides was more than 72%. Whether these 44 pesticides can actually be detected is an important question, and a long-term, follow-up study is needed to answer this question. Before nationwide monitoring of these pesticides can be implemented, several tasks will have to be completed, including the establishment of standard analytical methods and official revision of the primary group. Furthermore, our results suggest that local variations in pesticide use are an important aspect of predicting the probability of pesticide detection. Additional studies may allow the prediction of pesticide detection locations. In this study, we used binary statistical data: pesticides were either detected or not detected. However, the probability of detection or no-detection could also be predicted from quantitative data for measured pesticide concentrations. Further study will provide additional data for the selection of regulated pesticides.

Acknowledgments

We thank Hachinohe Regional Water Supply Authority, Sendai City Waterworks, Ibaraki Prefectural Waterworks Bureau, Chiba Prefecture Waterworks Bureau, Kanagawa Water Supply Authority, Niigata Municipal Bureau of Waterworks, Waterworks Bureau of Nara Prefectural Government, Waterworks Bureau of the City of

Hiroshima, and Southern Fukuoka Water Supply Authority for providing pesticide concentration data. Thanks are also due to Dr. T. Aizawa, Dr. M. Asami, Dr. T. Nishimura, Dr. N. Sugimoto, Mr. T. Ogawa, and Dr. T. Ikemoto, whose expertise was very helpful. This study was supported by the Health and Labour Sciences Research Grant (H25-Kenki-Ippan-007) from the Ministry of Health, Labour, and Welfare, Japan. The results of this work contributed to the revision of JDWQG. However, this work has not been evaluated by these entities and does not necessarily reflect their opinion; therefore, no official endorsement should be inferred.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.10.019>.

References

- Capri E, Karpouzias D. Pesticide risk assessment in rice paddies: theory and practice. Amsterdam: Elsevier Science; 2007:255.
- Drinking Water Directive. Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Off J Eur Communities 1998;L330. [05/12/P.0032-0054; http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/oj/1998/l_330/l_33019981205en00320054.pdf accessed on 5 Mar. 2012].
- FAMIC (Food, Agricultural Materials Inspection Center). <http://www.acis.famic.go.jp/searchF/vllm001.html>, 2011. [accessed on 16 June 2012, in Japanese].
- Finizio A, Calliera M, Vighi M. Rating systems for pesticide risk classification on different ecosystems. *Ecotoxicol Environ Saf* 2001;49(3):262–74.
- FSC (Food Safety Commission). Risk assessment reports of pesticides. <http://www.fsc.go.jp/fscis/evaluationDocument/list?itemCategory=001>, 2011. [accessed on 16 June 2012, in Japanese].
- Gramatica P, Guardo AD. Screening of pesticides for environmental partitioning tendency. *Chemosphere* 2002;47(9):947–56.
- Holvoet KMA, Seuntjens P, Vanrolleghem PA. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. *Ecol Model* 2007;209(1):53–64.
- JPPA (Japan Plant Protection Association). Pesticide directory 2007–2010; 2008–2011 [Tokyo, Japan in Japanese].
- Juraske R, Antón A, Castells F, Huijbregts MAJ. PestScreen: a screening approach for scoring and ranking pesticides by their environmental and toxicological concern. *Environ Int* 2007;33(7):886–93.
- JWWA (Japan Water Works Association). Statistics on water supply 2007–2010, vol. 90–93; 2009–2012 [Tokyo, Japan in Japanese].
- Kamata M, Aizawa T, Ikegai T, Magara Y. Estimation of pesticide runoff to evaluate the monitoring priority of pesticide on water quality management. Proceedings 7th IWA World Water Congress, Vienna, Austria; 2008. [CD-ROM].
- Kookana RS, Correll RL, Miller RB. Pesticide impact rating index – a pesticide risk indicator for water quality. *Water Air Soil Pollut* 2005;5(1):45–65.
- MAFFJ (Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Government of Japan). Crop statistics. <http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/sakumotu/index.html>, 2011. [accessed on 16 June 2012, in Japanese].
- Matsui Y. The FY2010 report of health and labour sciences research grant (research on health security control): multidisciplinary research on risk assessment and control for drinking-water quality. Ministry of Health, Labour and Welfare, Government of Japan; 2011 [in Japanese].
- Matsui Y, Itoshiro S, Buma M, Hosogoe K, Yuasa A, Shinoda S, et al. Predicting pesticide concentrations in river water by hydrologically calibrated basin-scale runoff model. *Water Sci Technol* 2002;45(9):141–8.
- Matsui Y, Narita K, Inoue T, Matsushita T. Investigating rice-farming pesticide concentrations in river water using a basin-scale runoff model with uncertain inputs. *Trans ASABE* 2006;49(6):1723–35.
- Matsui Y, Narita K, Inoue T, Matsushita T. Using precise data set on farming and pesticide properties to verify a diffuse pollution hydrological model for predicting pesticide concentration. *Water Sci Technol* 2007;56(1):71–80.
- MHLWJ (Ministry of Health, Labor and Welfare, Government of Japan). Revision of drinking water quality standard. The 4th meeting of Health Sciences Council, document 3-III. <http://www.nilim.go.jp/lab/bcg/siryu/tmn/tmn0264pdf/ks0264011.pdf>, 2003. [accessed on 12 July 2012].
- MHLWJ (Ministry of Health, Labor and Welfare, Government of Japan). Analytical method for the guideline values in the drinking water quality standard. <http://www.hourei.mhlw.go.jp/hourei/doc/tsuchi/151014-h.pdf>, 2003. [accessed on 16 June 2012, in Japanese].
- MLITJ (Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism, Government of Japan). Outline of water resources in Japan (water resources white paper). <http://www.mlit.go.jp/common/000160795.pdf>, 2011. [accessed on 16 June 2012, in Japanese].
- MOEJ (Ministry of the Environment and Government of Japan). Standards to withhold agricultural chemicals registration. <http://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun.html>, 2011. [accessed on 16 June 2012, in Japanese].
- MOEJ (Ministry of the Environment, Government of Japan). Provisional guidance relating prevention of water contamination with pesticides used in golf courses. http://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/law_data/f402kansuido0077_kaisei.pdf, 2010. [accessed on 16 June 2012, in Japanese].

- NIHS (Japan National Institute of Health Sciences). The databases for ADI and relevant information on pesticides. http://www.nihs.go.jp/hse/food-info/pest_res/index.html, 2011. [accessed on 27 Dec. 2011, in Japanese].
- Papa E, Castiglioni S, Gramatica P, Nikolayenko V, Kayumov O, Calamari D. Screening the leaching tendency of pesticides applied in the Amu Darya Basin (Uzbekistan). *Water Res* 2004;38(16):3485–94.
- Peterson RKD. Comparing ecological risks of pesticides: the utility of a risk quotient ranking approach across refinements of exposure. *Pest Manag Sci* 2006;62(1):46–56.
- Reffstrup TK, Larsen JC, Meyer O. Risk assessment of mixtures of pesticides. Current approaches and future strategies. *Regul Toxicol Pharmacol* 2010;56(2):174–92.
- Reus J, Leendertse P. The environmental yardstick for pesticides: a practical indicator used in the Netherlands. *Crop Prot* 2000;19(8):637–41.
- Reus J, Leendertse P, Bockstaller C, Fomsgaard I, Gutsche V, Lewis K, et al. Comparison and evaluation of eight pesticide environmental risk indicators developed in Europe and recommendations for future use. *Agr Ecosyst Environ* 2002;90(2):177–87.
- Sugita T, Sasaki S, Tanaka K, Toda M, Uneyama C, Yamamoto M, et al. Development of the databases for ADI and relevant information on food additives, pesticides and veterinary drugs. *Bull Natl Inst Health Sci* 2006;124:69–73. [in Japanese].
- Tani K, Matsui Y, Narita K, Ohno K, Matsushita T. Sensitivity analysis using a diffuse pollution hydrologic model to assess factors affecting pesticide concentrations in river water. *Water Sci Technol* 2010;62(11):2579–89.
- Tani K, Matsui Y, Iwao K, Kamata M, Matsushita T. Selecting analytical target pesticides in monitoring: sensitivity analysis and scoring. *Water Res* 2012;46(3):741–9.
- Tomlin CDS. The e-pesticide manual, version 4.0. Surrey, UK: The British Crop Production Council; 2006.
- Trevisan M, Guardo AD, Balderacchi M. An environmental indicator to drive sustainable pest management practices. *Environ Model Software* 2009;24(8):994–1002.
- USEPA. National primary drinking water regulations. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>, 2009. [accessed on 23 March 2012].
- USEPA. Pesticides industry sales and usage: 2006 and 2007 market estimates. www.epa.gov/opp00001/pestsales/07pestsales/market_estimates2007.pdf, 2011. [accessed on 3 June 2012].
- Verro R, Finizio A, Otto S, Vighi M. Predicting pesticide environmental risk in intensive agricultural areas. I: screening level risk assessment of individual chemicals in surface waters. *Environ Sci Technol* 2009a;43(2):522–9.
- Verro R, Finizio A, Otto S, Vighi M. Predicting pesticide environmental risk in intensive agricultural areas. II: screening level risk assessment of complex mixtures in surface waters. *Environ Sci Technol* 2009b;43(2):530–7.
- World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality 4th ed. 2011541 [Geneva, Switzerland].
- World Resources Institute. World pesticide use. <http://www.wri.org/publication/content/8660>. [accessed on 3 June 2012].
- Yang Y, Wang L. A review of modelling tools for implementation of the EU Water Framework Directive in handling diffuse water pollution. *Water Resour Manag* 2010;24(9):1819–43.

トリクロラミン生成能におよぼす 2段階塩素処理条件の影響

小坂 浩司¹・福田 圭祐²・浅見 真理³・越後 信哉⁴・秋葉 道宏⁵

¹正会員 国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究領域 (〒351-0197 埼玉県和光市南 2-3-6)
E-mail: kosaka@niph.go.jp

²新潟市水道局 (〒950-2005 新潟県新潟市青山水道 1-1)

³正会員 国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究領域 (〒351-0197 埼玉県和光市南 2-3-6)

⁴正会員 京都大学大学院工学研究科 (〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂 C1)

⁵正会員 国立保健医療科学院 (〒351-0197 埼玉県和光市南 2-3-6)

2段階塩素処理によるトリクロラミン生成能 [NCl₃ formation potential (-FP)] の低減効果を、対象水の違い、塩素処理条件の影響について検討した。本研究で用いた試料では、過去の報告と同様、全 NCl₃ 前駆物質に対するアンモニア態窒素の割合が高い場合に2段階塩素処理の効果が認められた。原水と凝集沈殿水との比較では NCl₃-FP 低減効果に違いは認められなかった。2段階塩素処理の効果は、2回目塩素添加までに数時間は必要であることが示された。2回目塩素添加までの pH の影響は、pH が 6~8 の範囲では pH が 7 の場合が NCl₃-FP 低減に対して最も効果が高かった。2段階塩素処理によるトリハロメタン (THM) -FP への影響は対象水や塩素処理条件によらず小さかった。

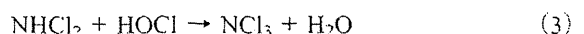
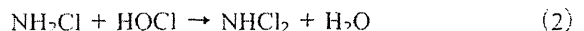
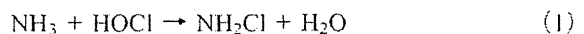
Key Words: chlorinous odor, drinking water, trichloramine, two-step chlorination, trihalomethane

1. はじめに

我が国では、水道水質基準等により、安全、安心な水道水の供給が行われている¹⁾。加えて、快適性に対する関心も高く、おいしい水への取り組みも行われている^{2), 3)}。快適性のうち、カルキ臭は消費者の関心が高い項目の一つで、トリクロラミン (NCl₃) はその主要な原因物質の一つである^{4), 5)}。

NCl₃ は、式 (1) ~ 式 (3) にしたがって次亜塩素酸 (HOCl) とアンモニア (NH₃) の反応によって生成する^{6), 7)}。HOCl と一部の含窒素有機化合物^{8), 9)} との反応によっても生成する。塩素処理による NCl₃ の生成は、昔から知られているが、環境水や有機物が存在する場合、塩素の測定法で通常用いられている *N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン (DPD) 法では、有機クロラミン等が DPD 法で測定される場合がある⁸⁾。このため、水道水中の NCl₃ の測定や生成特性等に関する研究は、精度が高い測定法が開発されて以降の方が多く、著者らは、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HS-GC/MS) 法による高感度の測定法を開発し¹⁰⁾、水道原水中の NCl₃ 生成能 [formation potential (-FP)] は、原水中の NH₃ 濃度

と相関があったことを報告した¹¹⁾。また、カルキ臭に占める NCl₃ の寄与は、個別物質としては最も高かったことが報告されている¹²⁾。



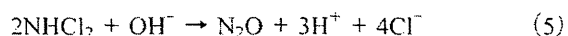
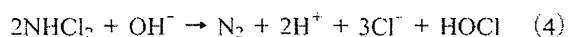
NCl₃ の低減策として、生成した NCl₃ の分解、NCl₃ の生成しにくい条件での塩素処理が挙げられる。前者の場合、(粉末) 活性炭処理や紫外線処理による検討が報告されている¹³⁾⁻¹⁵⁾。後者の場合、実際の浄水場で適用可能な方法として、2段階塩素処理が報告されている¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。これは、不連続点 [breakpoint chlorination (BP)] 塩素処理付近となるように塩素を加え (1 回目塩素添加)、生成したジクロラミン (NHCl₂) の分解を促進させた後に [式 (4)、式 (5) 等]、再び塩素を加える (2 回目塩素添加) という方法である¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。ところで、浄水場によっては、前塩素処理と後塩素処理の組み合わせ、中間塩素処理と後塩素処理の組み合わせ等、複数地点での塩素添加が行われている。これら塩素処理の組み合わせでは、結果として2段階塩素処理と同等の NCl₃ 低減効果が認められる場合もあるが、NCl₃ 低減に着目して

表-1 対象水の一般水質

浄水場	採取月	試料種	TOC (mg C/L)	NH ₃ (mg N/L)	TON (mg N/L)	pH
A	10	原水	1.7	<0.02	0.24	7.5
B	10	原水	3.7	0.03	0.59	7.3
C	10	原水	1.6	0.03	0.21	7.2
	10	沈殿水*	0.8	0.05	0.12	7.1
	2	原水	1.0	0.1	0.07	7.1
	2	沈殿水*	0.7	0.1	0.03	6.9
D	10	原水	1.3	0.06	0.44	7.5
	10	沈殿水*	0.8	0.02	0.19	7.3
	2	原水	1.9	0.33	0.12	7.7

* 沈殿水:凝集沈殿水

前塩素処理や中間塩素処理の条件を設定していないため、NCl₃低減につながらない場合もある。東京都水道局では¹⁷⁾、実際の浄水場で2段階塩素処理を適用している。2段階塩素処理はNH₃がNCl₃の主な前駆物質の場合、NCl₃-FP低減効果があったことが報告されている¹⁸⁾。このように、2段階塩素処理の有効性は示されているが、2段階塩素処理の条件の検討は少ない。また、2段階塩素処理による塩素処理副生成物の生成への影響は報告されていない。これらの検討は、2段階塩素処理をより効果的に適用するためには重要であると考えられる。



本研究では、2段階塩素処理の1回目塩素添加地点として、原水と凝集沈殿処理後の砂ろ過処理前の上澄水（凝集沈殿水）について、NCl₃-FP低減効果の比較を行った。また、2段階塩素処理条件として、2回目塩素添加までの反応時間とpHを採り上げ、NCl₃-FP低減効果への影響を検討した。このとき、消毒副生成物であるトリハロメタン（THM）について、2段階塩素処理によるTHM-FPへの影響を評価した。

2. 実験方法

(1) 試薬および水溶液

各水溶液の調製は、超純水製造装置（Gradient A10; Millipore）で製造した超純水を用いた。次亜塩素酸ナトリウム溶液（ツルクロン TW）は、鶴見曹達から入手した。他の試薬は、特級以上のものを使用した。NCl₃標準原液は、実験日ごとに、塩化アンモニウム（Sigma-Aldrich）水溶液と次亜塩素酸ナトリウム溶液を、攪拌条件下において30°Cで混合（1:3.15 mol/mol）することで作成した⁸⁾。

(2) 2段階塩素処理によるNCl₃-FPおよびTHM-FPの評価

2段階塩素処理によるNCl₃-FP、THM-FPの実験は、2012年10月に採取した4浄水場（A～D浄水場）の原水、C、D浄水場の凝集沈殿水、2013年2月に採取したC、D浄水場の原水およびC浄水場の凝集沈殿水であった。原水、凝集沈殿水ともに、浄水場で塩素処理が行われる前の水である。表-1に対象水の一般水質〔全有機炭素（TOC）、NH₃、全有機態窒素（TON）、pH値〕を示す。実験は、pHの影響を検討する以外は、pHが7（5mMりん酸緩衝液）、水温は20°Cの条件で行った。

実験において、試薬や溶液および環境に由来するNH₃等のNCl₃前駆物質の汚染をできるだけ低減するため、次のような作業を行った。まず、超純水は実験直前に採取した。ガラス器具は、洗浄し、超純水でリンス、乾燥させた後、使用前日に硝酸水溶液に付け、使用当日に水道水で洗浄し、30分以上水道水につけた後、超純水でリンスしたものを使用した。硝酸水溶液につけたのは、ガラス表面の水酸基を非解離の状態にし、ガラス表面とアンモニウムイオンとの結合を切断するためである。また、水道水につけたのは、水道水中の遊離塩素により、ガラス表面の塩素に対する活性をなくすためである。りん酸緩衝液の作成に用いるりん酸塩は、100°Cで2時間加熱し、NH₃等を揮散させた後に使用するとともに、定期的に作成しなおした。

まず、試料に1回目塩素として、少量の次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加した¹⁸⁾。添加濃度は、30分後の遊離塩素濃度が、0.1 mg Cl₂/L程度（BP+0.1）および0.5 mg Cl₂/L程度（BP+0.5）となるようにそれぞれ設定した。すなわち、BP+0.1はBPを若干超えた場合、BP+0.5はBPを大きく超えた場合を意図している。以前の研究では、BP+0.1の半分（BPを超えない条件:<BP）でも実験を行ったが、NCl₃-FPの低減効果が認められなかったため¹⁸⁾。本研究では検討しなかった。続いて、1回目塩素添加してから4時間後に2回目塩素添加を行った。2回目塩素添加量は24時間後の遊離塩素濃度が1.0 ± 0.2 mg Cl₂/Lとなるように設定した。この試料中のNCl₃、THM濃度を2段階塩素処理によるNCl₃-FP、THM-FPに用いた。なお、2回目塩素添加までの時間を4時間としたのは、前塩素処理を行ってから凝集沈殿砂ろ過処理までの大まかな時間としたためである¹⁸⁾。2段階塩素処理との比較のため、対象水に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溶液を添加した試料（1段階塩素処理）中のNCl₃、THMも測

定した。

2段階塩素処理の条件の影響は、2回目塩素添加までの時間とpHの点から評価した。前者の場合、2回目塩素添加の時間(4時間)を、10分、1および8時間に変えて検討した。このとき、BPの判定条件は、1回目塩素添加後の30分としたが、2回目塩素添加の時間が10分の場合のみ、BPの判定時間も10分とした。この検討は、10月のA、C、D浄水場原水(A浄水場原水は0.1mgN/LのNH₃を添加：最終NH₃濃度、0.1mgN/L)、2月のD浄水場原水について行った。後者の場合、HCl、NaOHでpHを6、8付近として1回目塩素添加を行い、4時間後にりん酸緩衝液でpHを7にした後に、2回目塩素添加を行った。2回目塩素添加までのpHを変えたのは、浄水場出口以降ではなく、浄水プロセスでのpH調整の効果を評価するためである。この検討は、10月のCおよびD浄水場原水(0.1mgN/LのNH₃を添加：最終NH₃濃度、0.13および0.16mgN/L)について行った。

5mMりん酸緩衝液(pH7)に、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溶液を添加した試料をブランクとした。ブランクのNCl₃濃度は20 μg Cl₂/L程度で、試料とブランクのNCl₃濃度の差をNCl₃-FPとした。ブランクからNCl₃が検出されたのは、上述したように、実験中のNH₃等のNCl₃前駆物質による汚染が原因と推測された。ブランクからのNCl₃濃度の低減策の一つに、緩衝液を使用しないという方法も考えられたが、超純水は緩衝能が低いため、作業場の効率性も考慮すると、pHの調整に何らかの緩衝液は必要であった。りん酸緩衝液の代わりに炭酸緩衝液の使用も考えられたが、炭酸塩は使用前に加熱することが困難であるため、本研究では検討しなかった。一方、THMについては、ブランク濃度は定量下限値未満であったため差し引きは行わなかった。

(3) 測定方法

NCl₃濃度は1,1,2-トリクロロエタン-d₃(Cambridge Isotope Laboratories)を内部標準に用い、HS-GC/MS法(6890N/5975C:Agilent Technologies)で測定した^{10), 18)}。NCl₃の定量下限値は15 μg Cl₂/Lであった。THM濃度はHS-GC/MS法(6890/5973:Agilent Technologies)で測定した¹⁹⁾。各THM[クロロホルム(CHCl₃)、プロモジクロロメタン(CHBrCl₂)、ジブロモクロロメタン(CHBr₂Cl)、プロモホルム(CHBr₃)]の定量下限値は1 μg/Lであった。遊離塩素、NH₂Cl、NHCl₂濃度、標準原液中のNCl₃濃度は、DPDと第一アンモニウム硫酸(FAS)を用いた滴定法²⁰⁾で測定した。原水や凝集沈殿水が対象であ

るため、DPD/FAS法によるNH₂Cl、NHCl₂濃度は有機クロラミン等を含んでいる可能性がある。TOCはTOC計(TOC-VCPH:島津製作所)で測定した。全窒素(TN)はTN計(TNM-1:島津製作所)で、硝酸イオン(NO₃⁻)濃度と亜硝酸イオン(NO₂⁻)濃度はイオンクロマトグラフ法で、NH₃濃度はインドフェノール法¹⁹⁾で測定した。TONは、TNとNO₃⁻、NO₂⁻およびNH₃との差から求めた。

3. 結果および考察

(1) 2段階塩素処理によるNCl₃-FPの低減効果

図-1に10月の4浄水場の原水、2月の2浄水場の原水について、2段階塩素処理によるNCl₃-FPへの影響を示す。1段階塩素処理でのNCl₃-FPは75~250 μg Cl₂/Lの範囲であった。2段階塩素処理によるNCl₃-FPの低減効果は、AおよびB浄水場原水では認められなかったが、それ以外では認められた。低減効果が認められた原水中のNH₃濃度は0.03~0.3 mg N/Lの範囲(表-1)で、2月のCおよびD浄水場原水のように、NH₃濃度が高い場合に低減効果はより高かった。A浄水場原水のNH₃濃度は<0.02 mg N/Lと低かった。一方、B浄水場原水のNH₃濃度は10月のC浄水場原水と同じで、10月のD浄水場原水より低かったが、NCl₃-FPはB浄水場原水の方が高かったことから、含窒素有機化合物由来のNCl₃前駆物質の存在が示唆された。含窒素有機化合物のうち、NCl₃前駆物質となりうるのはNH₂構造等、一部であるため、TONの大小と含窒素有機化合物由来のNCl₃前駆物質の大小は必ずしも一致するわけではないが、B浄水場原水のTONは最も高かった(表-1)。これらの結果から、NH₃が主なNCl₃前駆物質の場合に2段階塩素処理によるNCl₃-FPの低減効果が認められることが示された。この傾向は、過去の報告¹⁸⁾と一致するものであった。

次に、BP+0.1とBP+0.5を比較した場合、NCl₃-FPに違いは認められなかった。NH₂ClやNHCl₂が存在している場合、HOClの濃度が高い方がNHCl₂への変換が進み、生成したNHCl₂の分解につながるが[式(4)および式(5)等]、NHCl₂とHOClとの反応によりNCl₃の生成反応も進む[式(3)]^{16), 18)}。つまり、NCl₃の低減に関連する反応と生成に関連する反応は競合関係にある。また、本研究の場合、BPの判定時間は30分、2回目塩素添加は4時間後であるため、原水中の共存物質との反応で遊離塩素濃度は低下する。したがって、本研究で用いた原水の場合、遊離塩素、NH₂Cl、NHCl₂濃度、共存物質の影響を反

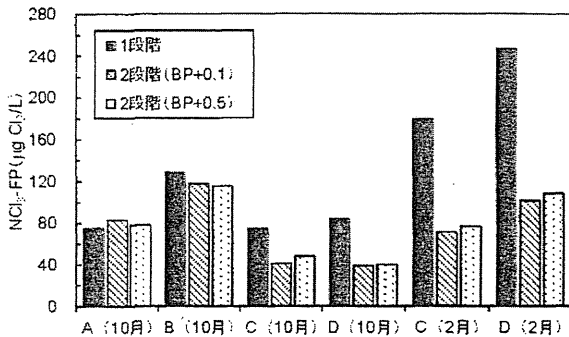


図-1 2段階塩素処理による原水の NCl_3 -FPへの影響 [AおよびB浄水場(10月), CおよびD浄水場(10, 2月)]

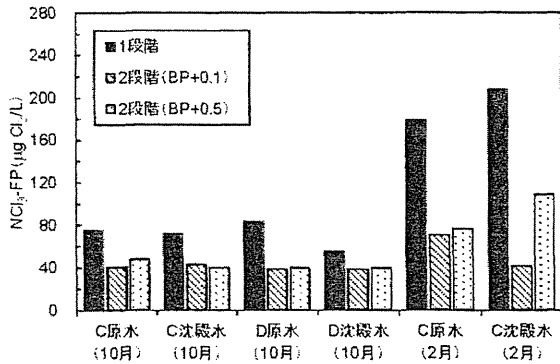


図-3 原水および凝集沈殿水の NCl_3 -FPへの2段階塩素処理の影響の比較(沈殿水:凝集沈殿水) [C浄水場(10, 2月) D浄水場(10月)]

映した結果, BP + 0.1 と BP + 0.5 の NCl_3 -FP は同程度であったと考えられた。なお, 過去の研究¹⁸⁾では, 有意差は認められなかったものの, 対象水によっては BP + 0.1 の方が NCl_3 -FP が低い場合もあったことが報告されており, 次節でも同様の傾向は条件によっては認められた。

図-2に, 2段階塩素処理による THM-FP への影響を示す。図には THM の各構成物質 (CHCl_3 -FP, CHBrCl_2 -FP, CHBr_2Cl -FP, CHBr_3 -FP) の結果を示している。1段階塩素処理での THM-FP は 24~76 $\mu\text{g/L}$ の範囲であった。1段階塩素処理と BP + 0.1, BP + 0.5 で THM-FP を比較すると, 10月の B および C 浄水場原水のように1段階塩素処理の方が若干低い場合, 10月の A 浄水場原水のように1段階塩素処理の方が若干高い場合があったが, 全体的には概ね同程度であった。この結果から, 2段階塩素処理は NCl_3 -FP には影響するが, THM-FP への影響は小さいことがわかった。この理由として, 1段階塩素処理と2段階塩素処理で添加した塩素の総量は同じであったこと, かつ FP による評価のため, いずれの条件でも THM が生成する時間は十分であったことが考えられた。

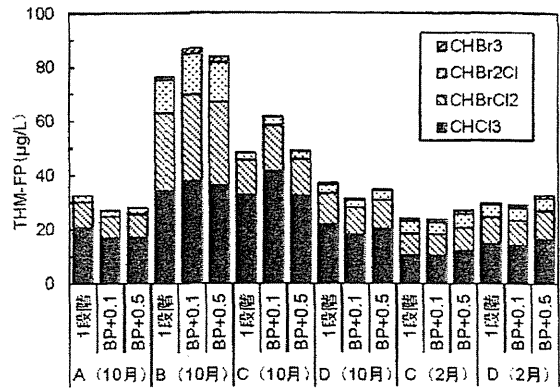


図-2 2段階塩素処理による原水の THM-FP への影響 [AおよびB浄水場(10月), CおよびD浄水場(10, 2月)]

(2) 2段階塩素処理による NCl_3 -FP の低減効果への浄水プロセスの影響

図-3に, 10月の C および D 浄水場, 2月の C 浄水場について, 2段階塩素処理による NCl_3 -FP への原水と凝集沈殿水の比較結果を示す。1段階塩素処理における原水と凝集沈殿水の NCl_3 -FP は, 10月の D 浄水場の原水では凝集沈殿水の方が小さかったが, 10月の C 浄水場の原水では同程度, 2月の C 浄水場では原水の方が小さかった。10 および 2月の C 浄水場では, NH_3 濃度は原水と凝集沈殿水で同程度であったが, D 浄水場では, NH_3 濃度は凝集沈殿水の方が低く, これによって NCl_3 -FP が低下したと考えられた。一方, 共存物質によっては, その存在により NCl_3 -FP が低下することが報告されている¹¹⁾。すなわち, 凝集沈殿処理による影響は, NH_3 前駆物質が除去されることによる NCl_3 -FP の低減と, NCl_3 -FP を抑制する共存物質の除去による NCl_3 -FP の増加があると考えられる。したがって, この両面の影響により, 凝集沈殿処理では NCl_3 -FP の低減が必ずしも期待できるわけではないと考えられた。2段階塩素処理による NCl_3 -FP の低減効果を見ると, 原水と凝集沈殿水のいずれでも認められた。しかし, いずれかの水の方がより低減効果が認められるというわけではなかった。

図-4に, 1段階塩素処理における原水と凝集沈殿水の CHCl_3 -FP と NCl_3 -FP との関係を示す。 NCl_3 は塩素が付加した物質であるため, THM のうち CHCl_3 のみを採り上げた。 CHCl_3 -FP と NCl_3 -FP の間には相関が認められなかった。 CHCl_3 -FP は 10月の方が高い傾向にあったが, NCl_3 -FP は 2月の方が高い傾向にあった。また, 凝集沈殿処理により CHCl_3 -FP は 46%~70% 低減したが, NCl_3 -FP はほとんど変わらなかった場合や, 増加した場合もあった(図-3)。

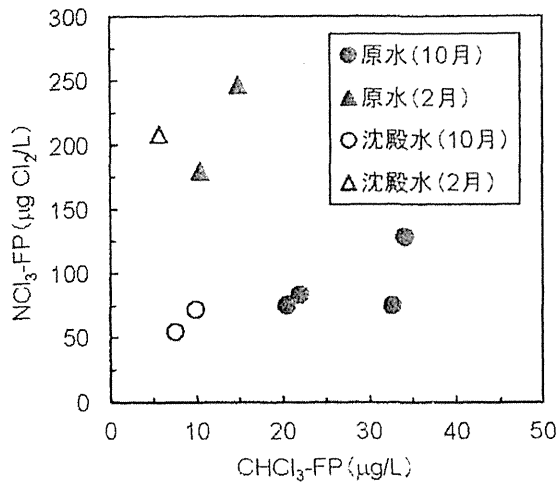


図-4 1段階塩素処理のCHCl₃-FPとNCl₃-FPとの関係 (沈殿水：凝集沈殿水)

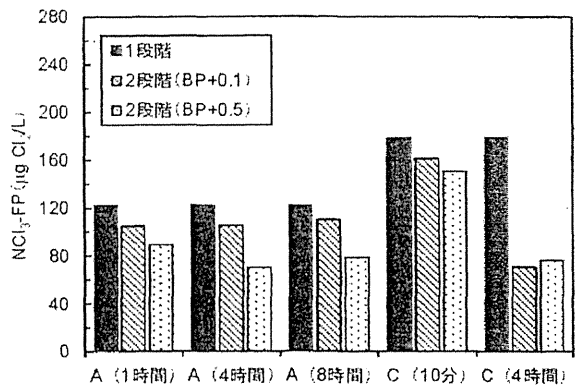


図-5 2段階塩素処理によるNCl₃-FPにおよぼす2回目塩素添加時間の影響 [A 浄水場原水 (10月：NH₃添加後の最終NH₃濃度：0.1 mg N/L), C 浄水場原水 (2月)]

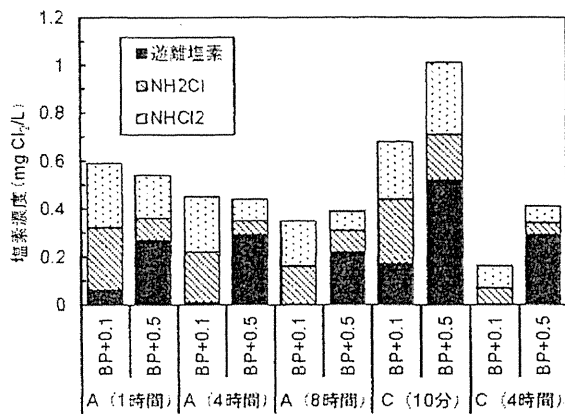


図-6 2段階塩素処理における2回目塩素添加時の塩素濃度 (2回目塩素添加までの時間の影響) [A 浄水場原水 (10月：NH₃添加後の最終NH₃濃度：0.1 mg N/L), C 浄水場原水 (2月)]

これは、それぞれの前駆物質が異なるため^{6), 8), 9), 21)}、通常処理での除去性も異なることが一因であると考えられる。すなわち、NCl₃と消毒副生成物では浄水プロセスでの制御が異なることが確認された。

(3) 2段階塩素処理条件のNCl₃-FP低減効果への影響

図-5に、0.1 mg N/LのNH₃を添加したA浄水場原水 (最終NH₃濃度、0.1 mg N/L)を対象に、2段階塩素処理によるNCl₃-FPへの2回目塩素添加時間の影響を示す。前節で示したように、A浄水場原水は、2段階塩素処理によるNCl₃-FPの低減効果は認められなかったが (図-1)、NH₃を添加した場合、1段階塩素処理によるNCl₃-FPは120 μg Cl₂/Lに増加し、2段階塩素処理によるNCl₃-FPの低減効果が認められた (図-5の4時間の結果)。BP + 0.1とBP + 0.5で

のNCl₃-FPは、それぞれ110および70 μg Cl₂/Lで、低減効果はBP + 0.5の方が大きかった。

BP + 0.1では、2回目塩素添加時間が1~8時間で、NCl₃-FPはほとんど変わらなかった。BP + 0.5では、2回目塩素添加時間が1時間でのNCl₃-FPは4, 8時間より若干大きかったが、4, 8時間では同程度であった。図-6に、2回目塩素添加時の遊離塩素、NH₂Cl、NHCl₂濃度を示す。BP + 0.1では、2回目塩素添加時のNH₂Cl、NHCl₂は添加時間が長い方が若干低下していたが、大きくは変わらなかった。BP + 0.5では、1時間の場合、NH₂Cl、NHCl₂濃度が若干高かった。すなわち、2回目塩素添加までの時間の影響は、NCl₃前駆物質であるNH₂Cl、NHCl₂濃度と関連していると考えられた。

また、CおよびD浄水場の原水についても、2回目塩素添加時間 (4, 8時間) によるNCl₃-FPへの影響を検討したところ、A浄水場原水の場合と同様に、違いはほとんど認められなかった (図省略)。

2回目塩素添加時間をより短くしたときの影響を検討した。図-5に、C浄水場原水について、2回目塩素添加時間が10分、4時間の場合の、2段階塩素処理によるNCl₃-FPへの影響を示す。NCl₃-FPの低減効果は、2回目塩素添加時間が4時間の場合は認められたが、10分の場合はBP + 0.1とBP + 0.5のいずれにおいても小さかった。このとき、2回目塩素添加時のNH₂ClおよびNHCl₂濃度のいずれも、10分の方が高かった (図-6)。この結果から、10分ではNH₂ClのNHCl₂への変換と、生成したNHCl₂の分解のいずれもほとんど進まなかったため、NCl₃-FPの低減効果が小さかったと考えられた。したがって、2段階塩素処理によってNCl₃の生成を低減させるには、NHCl₂の分解等も考慮し2回目塩素添加までの時間として、数時間を設定することが望ましいこと

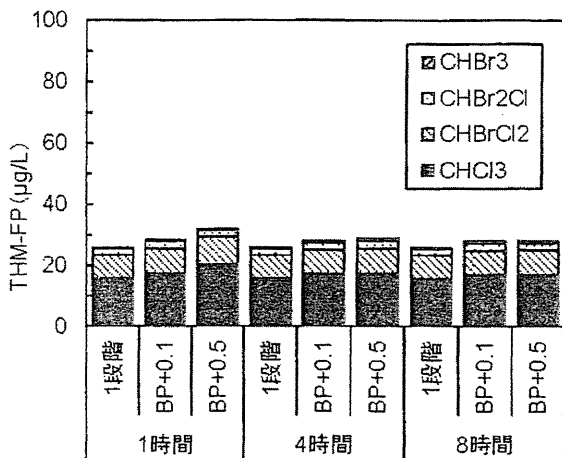


図-7 2段階塩素処理によるTHM-FPにおよぼす2回目塩素添加時間の影響 [A 浄水場原水 (10月: NH₃添加後の最終NH₃濃度: 0.13 mg N/L), D 浄水場原水 (10月: NH₃添加後の最終NH₃濃度: 0.1 mg N/L)]

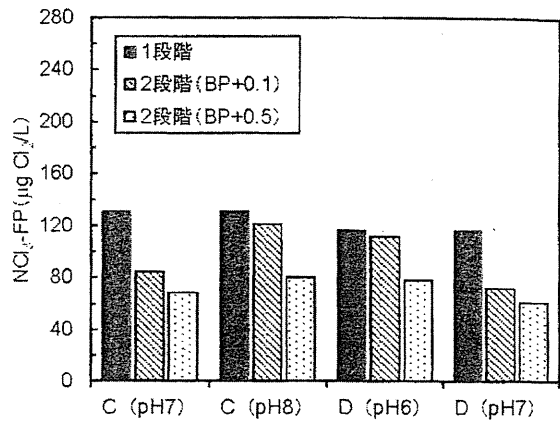


図-8 2段階塩素処理によるNCl₃-FPにおよぼす2回目塩素添加までのpHの影響 [C 浄水場原水 (10月: NH₃添加後の最終NH₃濃度, 0.13 mg N/L), D 浄水場原水 (10月: NH₃添加後の最終NH₃濃度, 0.16 mg N/L)]

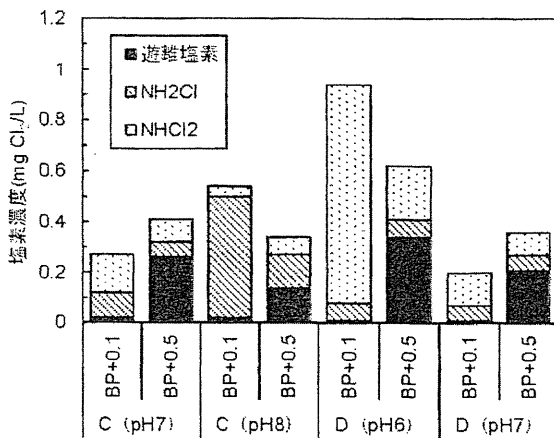


図-9 2段階塩素処理における2回目塩素添加時の塩素濃度 (2回目塩素添加までのpHの影響) [C 浄水場原水 (10月: NH₃添加後の最終NH₃濃度, 0.13 mg N/L), D 浄水場原水 (10月: NH₃添加後の最終NH₃濃度, 0.16 mg N/L)]

が示された。田中ら¹⁶⁾は、DPD法でNCl₃の測定を行い、2回目塩素添加まで2時間は必要であると報告しており、同様の結果であった。なお、2回目塩素添加時間が1~8時間の範囲では、結合塩素濃度(NHCl₂濃度とNH₂Cl濃度の和)はBP+0.1に比べてBP+0.5の方が低かった。これは、BP+0.5において遊離塩素濃度が高く、式(2)の反応、および続く式(3)~(5)の反応が進んだためと考えられた。THM-FPへの影響については、2回目塩素添加時間までの時間を変えても影響は認められなかった。これは、前節と同様、総塩素添加量に違いが認められなかったためと考えられた(図-7)。

次に、2段階塩素処理における、2回目塩素添加までのpHの変更によるNCl₃-FPへの影響を検討した。10月のC浄水場およびD浄水場原水に0.1 mg

N/LのNH₃を添加し、それぞれ2回目塩素添加までのpHを8, 6付近とした(最終NH₃濃度, 0.13および0.16 mg N/L)。2回目塩素添加までのpHを8付近にした場合、BP+0.1, BP+0.5でのNCl₃-FPは、それぞれ120, 80 µg Cl₂/Lであった(図-8)。いずれもpHが7の方が、NCl₃-FPの低減効果が認められたが、特にBP+0.1において顕著だった(それぞれ84, 68 µg Cl₂/L)。2回目塩素添加時のクロラミン類濃度を見ると、pHが8でBP+0.1において、NH₂Cl濃度が高かった(pH7: 0.10 mg Cl₂/L, pH8: 0.48 mg Cl₂/L)(図-9)。NH₂Clは、高pHでより安定であることが知られている^{6), 7)}。したがって、pH8のBP+0.1では、NH₂ClのNHCl₂への変換が十分に進まず、その結果、NCl₃-FPの低減が小さかったと考えられた。

2回目塩素添加までのpHを6付近にした場合、NCl₃-FPは、BP+0.1およびBP+0.5のいずれも1段階塩素処理の場合より低かったが、pHが7の場合に比べて高かった(図-8)。特にBP+0.1において顕著であった。これは、pHが8の場合と類似の傾向であった。しかし、2回目塩素添加時のNH₂Cl, NHCl₂濃度を見ると、pH8の場合と異なり、NHCl₂濃度に違いが認められた(図-9)。すなわち、BP+0.1におけるpHが6, 7でのNHCl₂濃度は、それぞれ0.86, 0.13 mg Cl₂/Lであった。NHCl₂の分解はpHが高い方が進みやすい[式(4)]^{6), 7), 16)}。pHが6の場合は、NHCl₂の分解が進まなかったため、NCl₃-FPの低減効果が小さかったと考えられた。これらの結果から、NH₂ClのNHCl₂への変換速度、生成したNHCl₂の分解速度はpHによる影響を受けるため、2段階塩素処理において、2回目塩素添加までのpH

は、7付近に設定するのが NCl_3 -FP 低減に対して効果的であることがわかった。

4. まとめ

- (1) 原水中の NCl_3 -FP は $75\sim 250\ \mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ の範囲にあり、原水中の NH_3 濃度が高い場合に NCl_3 -FP は高い傾向にあった。
- (2) 2段階塩素素処理による THM-FP への影響は小さいことが示された。原水、凝集沈殿水中の NCl_3 -FP と CHCl_3 -FP との間に相関性は認められなかった。
- (3) 本実験の試料の場合、2段階塩素素処理による NCl_3 -FP 低減効果は、原水と凝集沈殿水のいずれでも認められたが両者に明確な違いは認められなかった。THM-FP とは異なる結果であった。
- (4) 2段階塩素素処理を行う場合、2回目塩素添加までに数時間は必要で、数時間～8時間では効果は変わらなかった。2回目塩素添加までの pH は、6～8の範囲では、7が最も NCl_3 -FP 低減効果が高いことがわかった。

謝辞：本研究は、厚生労働科学研究費補助金「異臭被害原因物質の同定・評価及び浄水処理工程における挙動並びに低減化に関する研究」(H22 - 健危 - 一般 - 007) (研究代表者：西村哲治) および厚生労働科学研究費補助金「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 (H25 - 健危 - 一般 - 007)」(研究代表者：松井佳彦) によって行われた。試料の採取にあたり関係水道事業体の方々に、実験にあたり茨城県企業局の佐藤賢氏および沖縄県企業局の福原次郎氏にご協力いただいた。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 厚生労働省健康局水道課：水質基準項目と基準値 (51 項目)、2014。
- 2) 東京都水道局：TOKYO 高度品質プログラム (東京都版水安全計画)、2012。
- 3) 千葉県水道局：おいしい水づくり計画、2007。
- 4) World Health Organization: Guidelines for Drinking-water Quality 4th edition, World Health Organization, 2011。
- 5) 鍋谷好雄, 西川真人：カルキ臭の原因物質と低減化, 水道協会雑誌, Vol. 751, pp. 16-23, 1997。
- 6) White G. C.: Handbook of chlorination and alternative disinfectants 4th edition, Wiley, 1998。

- 7) Jafvert C. T. and Valentine R. L.: Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, pp. 577-586, 1992。
- 8) Shang C. and Blatchley III E. R.: Differentiation and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, pp. 2218-2223, 1999。
- 9) 小坂浩司, 鈴木恭子, 伊藤貴史, 越後信哉, 浅見真理: アミノ酸の塩素処理によるトリクロラミンの生成特性, 環境工学研究論文集, Vol. 47, pp. 93-98, 2010。
- 10) Kosaka K., Seki K., Kimura N., Kobayashi Y. and Asami M.: Determination of trichloramine in drinking water using head space gas chromatography/ mass spectrometry, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol. 10, No. 1, pp. 23-29, 2010。
- 11) 中村伶奈, 小橋川直哉, 小坂浩司, 久本祐資, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏: 塩素処理によるトリクロラミン生成能と一般水質項目との関係, 土木学会論文集 G (環境), 2012, Vol. 68, pp. III_641-III_650。
- 12) 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), 2011, Vol. 67, pp. III_41-III_49。
- 13) 深瀬勝己, 田中航也, 淵上知弘, 林広宣: 浄水中のトリクロラミンの実態調査と低減方法に関する検討, 水道協会雑誌, Vol. 82, pp. 22-34, 2013。
- 14) 安芸朋子, 田澤しおり, 井阪雅仁, 松下拓, 白崎伸隆, 松井佳彦: 微粉化活性炭によるカルキ臭の還元的分解, 第 63 回全国水道研究発表会講演集, pp. 206-207, 2012。
- 15) 益崎大輔, 田中航也, 平林達也: 浄水中の塩素臭低減化技術 - 紫外線処理の効果 -, 全国会議 (水道研究発表会講演集), pp. 574-575, 2013。
- 16) 田中利昭, 増子敦, 尾崎勝, 佐藤親房: クロラミン類生成に関する新たな知見と浄水処理での低減化への適用, 水道協会雑誌, Vol. 909, pp. 2-12, 2010。
- 17) 重枝孝明, 橋本英樹, 山腰修蔵, 拝島崇文: 平成 21 年度冬期の東京都水道局朝霞浄水場高度浄水処理系のトリクロラミン対策, 第 62 回全国水道研究発表会講演集, pp. 616-617, 2011。
- 18) Kosaka K., Kobashigawa N., Nakamura R., Asami M., Echigo, S. and Akiba M.: Control of trichloramine formation by two-step chlorination in water purification process, *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol. 14, No. 4, pp. 650-656, 2014。
- 19) 日本水道協会: 上水試験方法, 日本水道協会, 2001。
- 20) APHA, AWWA and WEF: Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21th edition, APHA, 2005。

EFFECTS OF CONDITIONS OF TWO-STEP CHLORINATION ON TRICHLORAMINE FORMATION POTENTIAL

Koji KOSAKA, Keisuke FUKUDA, Mari ASAMI, Shinya ECHIGO and Michihiro AKIBA

The effects of types of water (raw waters and waters after sedimentation-coagulation at water purification plants) and conditions of two-step chlorination on trichloramine formation potentials (NCl_3 -FPs) were investigated. Like the cases of the previous study, the effects of two-step chlorination were observed when ammonia was a main NCl_3 precursor in waters. The reduction of NCl_3 -FP by two-step chlorination in both raw waters and waters after sedimentation-coagulation was shown and the difference was not observed for the reduction of NCl_3 -FP by two-step chlorination. It was shown that several hours were required until second chlorine addition for NCl_3 -FP control. As for pH (6-8) until second chlorine addition, pH 7 was the highest for NCl_3 -FP control. The effects of two-step chlorination on trihalomethane (THM)-FP were low regardless of types of waters and chlorination conditions.

Identification of a New *N*-Nitrosodimethylamine Precursor in Sewage Containing Industrial Effluents

Koji Kosaka,^{*,†} Mari Asami,[†] Keiko Ohkubo,[†] Takuji Iwamoto,[‡] Yasuo Tanaka,[§] Hiroyuki Koshino,^{||} Shinya Echigo,[⊥] and Michihiro Akiba[#]

[†]Department of Environmental Health, National Institute of Public Health, 2-3-6 Minami, Wako, Saitama 351-0197, Japan

[‡]Kanagawa Industrial Technology Center, 705-1 Shimoimaizumi, Ebina, Kanagawa 243-0435, Japan

[§]Hanshin Water Supply Authority, 5-11-1 Tanou, Amagasaki, Hyogo 661-0951, Japan

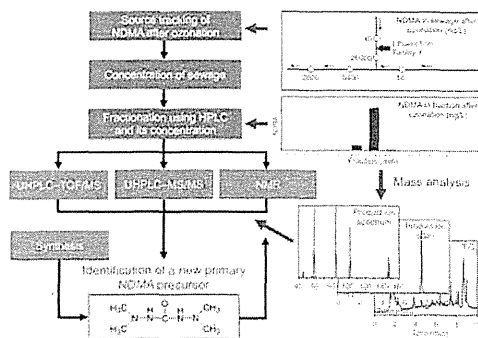
^{||}Global Research Cluster, RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

[⊥]Graduate School of Engineering, Kyoto University, C1 Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8540, Japan

[#]National Institute of Public Health, 2-3-6 Minami, Wako, Saitama 351-0197, Japan

Supporting Information

ABSTRACT: *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA), a potential human carcinogen, is known to be a disinfection byproduct of chloramination and ozonation. NDMA is formed during ozonation at water purification plants in the Yodo River basin, a major drinking water source in western Japan. An NDMA precursor, 1,1,5,5-tetramethylcarbohydrazide (TMCH) was identified in sewage containing industrial effluents via ultrahigh performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry, and ultrahigh performance liquid chromatography–time-of-flight mass spectrometry, as well as nuclear magnetic resonance spectroscopy. The mean of the NDMA molar formation yield of TMCH upon ozonation in four water matrices was 140%. TMCH removal was low during biological treatment processes at a sewage treatment plant. The mean TMCH contribution to total NDMA precursors upon ozonation of the primary, secondary, and final effluents of the sewage treatment plant in January and February of 2014 was 43–72%, 51–72%, and 42–60%, respectively, while the contributions of 4,4'-hexamethylenebis(1,1-dimethylsemicarbazide) and 1,1,1',1'-tetramethyl-4,4'-(methylene-di-*p*-phenylene)disemicarbazide, two other known NDMA precursors, were limited to 0.6% and 6.9%, respectively. Thus, TMCH was identified as the primary precursor yielding NDMA upon ozonation in the Yodo River basin.



INTRODUCTION

N-Nitrosodimethylamine (NDMA) has been identified to be potentially carcinogenic to humans by the International Agency for Research on Cancer¹ and the Integrated Risk Information System (IRIS) of the United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA).² IRIS lists² the 10⁻⁵ lifetime excess cancer risk of NDMA in drinking water as 7 ng/L. The public health goal for NDMA in California was set at 3 ng/L by California's Office of Environmental Health Hazard Assessment.³ The World Health Organization's NDMA guideline for drinking water is 100 ng/L.⁴ NDMA was selected as an item for further study in drinking water regulations in Japan, and its target value was also set at 100 ng/L.⁵

NDMA has been reported to be a disinfection byproduct of chloramination,^{6–9} and has been found in drinking water.^{6,8,10–12} NDMA has also been reported to be a byproduct of ozonation,^{8,9,13,14} and has been reportedly formed during ozonation at water purification plants (WPPs) in Germany,¹⁵ and in the Yodo River basin, a large water source in western Japan,^{16,17} from a variety of precursors. In the former case, the

NDMA precursor was *N,N*-dimethylsulfamide (DMS).¹⁵ DMS is a transformation product of tolylfluanide, a fungicide, with an NDMA molar formation yield of 52%.¹⁵ Bromide can act as a catalyst in NDMA formation from DMS during ozonation.¹⁸ In the latter case, various NDMA precursors were found to be present in some of the effluents of sewage treatment plants (STPs) located upstream of the WPPs.^{17,19,20} For instance, two antiyellowing agents, 4,4'-hexamethylenebis(1,1-dimethylsemicarbazide) (HDMS) and 1,1,1',1'-tetramethyl-4,4'-(methylene-di-*p*-phenylene)disemicarbazide (TMDS), were found in the influent of one STP in the Yodo River basin.¹⁹ Other studies have reported that some *N,N*-dimethylhydrazino functional group-containing compounds are strong NDMA precursors upon ozonation,^{15,21} and both of these compounds have such a group (NDMA molar formation yields of 10% and 27%,

Received: May 8, 2014

Revised: August 20, 2014

Accepted: September 3, 2014

Published: September 3, 2014