

ずれの SPAC のストック溶液も、実験に使用するまで冷暗所 (4 °C) にて保存し、実験に使用する際はあらかじめ室温 (20 °C) に戻してから使用した。また、1 種の木質炭は、粉碎の程度を変えることにより、粒径の異なる複数の SPAC ( $D_{50} = 0.18, 0.62, 1.27, 4.93, 18.9 \mu\text{m}$ ) を作成し、実験に用いた。

### 6.3.2 トリクロロアミン ( $^{15}\text{NCl}_3$ ) 溶液の作成

トリクロロアミン溶液は、基本的に Kosaka et al. (2010) の方法を参考にして行った。イオン調整水 ( $\text{Na}^+$ , 57 mg/L;  $\text{K}^+$ , 5.9 mg/L;  $\text{Mg}^{2+}$ , 10 mg/L;  $\text{Ca}^{2+}$ , 19 mg/L;  $\text{Cl}^-$ , 22 mg/L;  $\text{Br}^-$ , 0.1 mg/L;  $\text{NO}_3^-$ , 3.8 mg/L;  $\text{SO}_4^{2-}$ , 26 mg/L;  $\text{PO}_4^{3-}$ , 0.64 mg/L; alkalinity, 80 mg- $\text{CaCO}_3$ /L) に、次亜塩素酸ナトリウムを 12 mg- $\text{Cl}_2$ /L,  $^{15}\text{N}$  でラベリングした塩化アンモニウム ( $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ ) を 1.0 mg-N/L になるように添加し、pH が  $7.0 \pm 0.1$  になるように 0.1 N 塩酸を用いて調整した。これを、常温にてマグネティックスターラーで 30 分間攪拌し、1.5 時間放置した後、密閉容器で暗所 4 °C にて一晚放置してトリクロロアミン ( $^{15}\text{NCl}_3$ ) 溶液を作成した。この条件でトリクロロアミンを作成すると、トリクロロアミン濃度が 600~800  $\mu\text{g-Cl}_2$ /L、遊離塩素濃度が 3.5~5 mg- $\text{Cl}_2$ /L となった。

また、上記のイオン調整水に次亜塩素酸ナトリウムを 4.5 mg- $\text{Cl}_2$ /L,  $^{15}\text{N}$  でラベリングした塩化アンモニウム溶液を 0.1 mg-N/L になるように添加し、pH が  $7 \pm 0.1$  になるように 0.1 N 塩酸を添加し、上と同様にトリクロロアミン溶液を作成した。このように作成したトリクロロアミン溶液のトリクロロアミン濃度は 60~100  $\mu\text{g-Cl}_2$ /L、遊離塩素濃度は 3.5~5 mg- $\text{Cl}_2$ /L であった。

### 6.3.3 バッチ式トリクロロアミン分解実験

本研究では、活性炭との接触中におけるトリクロロアミンや遊離塩素の揮発を抑えるため、ひとつの反応槽から経時的に試料をサンプリングするのではなく、実験に先立ちトリクロロアミン溶液を複数の密封容器に移し、ヘッドスペースがない状態で活性炭と接触させた。それぞれの容器は、特定の接触時間におけるトリクロロアミンと遊離塩素濃度測定に用いた。

すなわち、上記のように作成したトリクロロアミン溶液を、100 mL の栓付き三角フラスコにヘッドスペースがないように分注した。これらをマグネティックスターラーにて攪拌しつつ、SPAC を所定量 (1, 2, 3 mg/L となるように) 添加し、密封した。所定時間後 (0, 1, 2, 5, 10, 20, 30 分後) にサンプルを採取し、ろ過 ( $\phi = 0.2 \mu\text{m}$ , PTFE) により SPAC 粒子を除去した後、ろ液中のトリクロロアミンをヘッドスペース GC/MS 法にて、遊離塩素濃度を DPD 比色法により測定し

た。各実験を 3 回ずつ行い、平均値を用いて議論した。

### 6.3.4 拡散-反応モデル

拡散-反応モデルにおける拡散部分は、昨年度に報告したモデルに準じた。すなわち、モデルは、バルクでのトリクロロアミン濃度 ( $C_{\text{NCl}_3}(t)$ ) の変化が、バルクと活性炭粒子外表面 ( $c_{\text{NCl}_3}(t, R, R)$ ) でのトリクロロアミン濃度差から生じることを表した、トリクロロアミンの液境膜の物質移動式 (式 1) と、

$$\frac{dC_{\text{NCl}_3}(t)}{dt} = -\frac{3C_c k_{F,\text{NCl}_3}}{\rho} \times \int_0^\infty \frac{f(R)}{R} [C_{\text{NCl}_3}(t) - c_{\text{NCl}_3}(t, R, R)] dR \quad (1)$$

活性炭細孔内の液相中におけるトリクロロアミンの濃度 ( $c_{\text{NCl}_3}(t, r, R)$ ) の変化を、拡散による物質移動と活性炭細孔表面における分解反応 (右辺 Reaction 項、後述) により表した式 (式 2) と、

$$\varepsilon \frac{\partial c_{\text{NCl}_3}(t, r, R)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ D_{p,\text{NCl}_3} r^2 \left[ \frac{\partial c_{\text{NCl}_3}(t, r, R)}{\partial r} \right] \right\} + \text{Reaction} \quad (2)$$

ひとつの活性炭粒子内におけるトリクロロアミンの物質収支式 (式 3)

$$\varepsilon \frac{d}{dt} \left\{ \int_0^R c_{\text{NCl}_3}(t, r, R) \cdot 4\pi r^2 dr \right\} = k_{F,\text{NCl}_3} [C_{\text{NCl}_3}(t) - c_{\text{NCl}_3}(t, R, R)] \cdot 4\pi R^2 + \int_0^R (\text{Reaction}) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (3)$$

の 3 つの微分方程式により表現した。

一方、活性炭細孔表面におけるトリクロロアミンの分解のモデルとして、以下の 3 つのケースを考えた。まず、モデル A では、昨年度と同様に、活性炭細孔表面におけるトリクロロアミンの分解は、トリクロロアミン量から考えると無限量であると想定できる官能基との間の反応により分解されるため、トリクロロアミンの分解が擬 1 次反応として表現できると考えた。すなわち、式 2~3 にある拡散項 (Reaction) を、

$$\text{Reaction} = -\varepsilon \cdot a_p k_{\text{NCl}_3,1} \cdot c_{\text{NCl}_3}(t, r, R) \quad (4)$$

とした。

モデル B では、モデル A で仮定した「トリクロロアミン量から考えると無限量であると想定で

きる官能基との間の擬 1 次反応」に加え、有限量の官能基 ( $q(t, r, R)$ ) との間の 2 次反応により分解されると考えた。すなわち、式 2~3 にある拡散項 (Reaction) を、

$$\text{Reaction} = -\varepsilon \cdot a_p k_{\text{NCl}_3,1} \cdot c_{\text{NCl}_3}(t, r, R) - \varepsilon \cdot a_p k_{\text{NCl}_3,2} \cdot c_{\text{NCl}_3}(t, r, R) \cdot q(t, r, R) \quad (5)$$

とした。

また、トリクロラミンと反応することによる官能基の消費を表現する以下の微分方程式もモデル B に組み込んだ。

$$\frac{\partial q(t, r, R)}{\partial t} = -\varepsilon \cdot a_p k_{\text{NCl}_3,2} c_{\text{NCl}_3}(t, r, R) \cdot q(t, r, R) \quad (6)$$

モデル C では、共存する遊離塩素の影響も考慮した。すなわち、有限な官能基はトリクロラミンのみならず遊離塩素 ( $c_{\text{Free}}(t, r, R)$ ) とも反応し、その反応により、有限な官能基も遊離塩素も減少するとした。よって、トリクロラミンの分解反応に関する微分方程式はモデル B と同様の式 5 を用いるが、ここに、遊離塩素の拡散-反応式 (式 7~9) を加えるとともに、官能基の消費を表現する式 6 に遊離塩素の影響を加えた式 10 を用いた。

$$\frac{dc_{\text{Free}}(t)}{dt} = -\frac{3C_c k_{\text{F,Free}}}{\rho} \times \int_0^{\infty} \frac{f(R)}{R} [C_{\text{Free}}(t) - c_{\text{Free}}(t, R, R)] dR \quad (7)$$

$$\varepsilon \frac{\partial c_{\text{Free}}(t, r, R)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ D_{\text{p,Free}} r^2 \left[ \frac{\partial c_{\text{Free}}(t, r, R)}{\partial r} \right] \right\} - \varepsilon \cdot a_p k_{\text{Free},1} \cdot c_{\text{Free}}(t, r, R) - \varepsilon \cdot a_p k_{\text{Free},2} \cdot c_{\text{Free}}(t, r, R) \cdot q(t, r, R) \quad (8)$$

$$\varepsilon \frac{d}{dt} \left\{ \int_0^R c_{\text{Free}}(t, r, R) \cdot 4\pi r^2 dr \right\} = k_{\text{F,Free}} [C_{\text{Free}}(t) - c_{\text{Free}}(t, R, R)] \cdot 4\pi R^2 - \varepsilon \cdot a_p k_{\text{Free},1} \int_0^R c_{\text{Free}}(t, r, R) \cdot 4\pi r^2 dr - \varepsilon \cdot a_p k_{\text{Free},2} \int_0^R c_{\text{Free}}(t, r, R) \cdot q(t, r, R) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (9)$$

$$\frac{\partial q(t, r, R)}{\partial t}$$

$$= -\varepsilon \cdot a_p k_{\text{NCl}_3,2} c_{\text{NCl}_3}(t, r, R) \cdot q(t, r, R) = -\varepsilon \cdot a_p k_{\text{Free},2} c_{\text{Free}}(t, r, R) \cdot q(t, r, R) \quad (10)$$

但し、

$C_{\text{NCl}_3}(t)$  バルク水中でのトリクロラミン濃度 ( $\mu\text{mol/L}$ )

$C_{\text{Free}}(t)$  バルク水中での遊離塩素濃度 ( $\mu\text{mol/L}$ )

$C_c$  バルク水中での活性炭濃度 ( $\text{g/L}$ )

$D_{\text{p,NCl}_3}$  トリクロラミンの細孔内拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$D_{\text{p,Free}}$  遊離塩素の細孔内拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$f(R)$  SPAC の正規化粒径分布関数 ( $1/\text{cm}$ )

$k_{\text{F,NCl}_3}$  液境膜中でのトリクロラミンの物質移動係数 ( $\text{cm/s}$ )

$k_{\text{F,Free}}$  液境膜中での遊離塩素の物質移動係数 ( $\text{cm/s}$ )

$k_{\text{NCl}_3,1}$  トリクロラミンの擬 1 次細孔表面分解速度定数 ( $\text{cm/s}$ )

$k_{\text{NCl}_3,1}$  遊離塩素の擬 1 次細孔表面分解速度定数 ( $\text{cm/s}$ )

$k_{\text{NCl}_3,2}$  トリクロラミンの 2 次細孔表面分解速度定数 ( $(\text{cm}\cdot\text{L})/(\text{mol}\cdot\text{s})$ )

$k_{\text{Free},2}$  遊離塩素の 2 次細孔表面分解速度定数 ( $(\text{cm}\cdot\text{L})/(\text{mol}\cdot\text{s})$ )

$c_{\text{NCl}_3}(t, r, R)$  時間  $t$  における粒径  $R$  をもつ活性炭の中心から距離  $r$  の細孔内の水相中でのトリクロラミン濃度 ( $\mu\text{mol/L}$ )

$c_{\text{Free}}(t, r, R)$  時間  $t$  における粒径  $R$  をもつ活性炭の中心から距離  $r$  の細孔内の水相中での遊離塩素濃度 ( $\mu\text{mol/L}$ )

$q(t, r, R)$  時間  $t$  における粒径  $R$  をもつ活性炭の中心から距離  $r$  の細孔内表面に存在する有限量の官能基量 ( $\mu\text{mol/L}$ )

$r$  活性炭の中心からの距離 ( $\text{cm}$ )

$R$  活性炭の半径 ( $\text{cm}$ )

$t$  時間 ( $\text{s}$ )

$\rho$  活性炭粒子の密度 ( $\text{g/L}$ )

$\varepsilon$  活性炭の空隙率 (無次元)

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

である。

本研究では、活性炭の粒径分布は、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、実験値と計算値の相対誤差が最小となるように数値的に解き、パラメータを決定した。

トリクロロミンと遊離塩素の細孔内拡散係数は、活性炭粒径によらず、それぞれ一定であるとした。また、攪拌が適切に行われているバッチ式反応装置内では、外部から活性炭表面への液境膜を横断する物質移動は律速にはならないと報告されている (Sontheimer et al. 1988)。トリクロロミンと遊離塩素の液境膜物質移動係数 ( $k_{F,NC13}$ ,  $k_{F,Free}$ ) が  $0.1 \text{ cm/s}$  より小さい場合は、トリクロロミンと遊離塩素濃度の計算値が液境膜物質移動係数に依存して変化したのに対し、 $0.1 \text{ cm/s}$  より大きくした場合は変化しなかったため (すなわち、液境膜物質移動が律速となっていない状態)、本モデル中ではこれらの値を  $0.1 \text{ cm/s}$  として計算した。また、トリクロロミンと遊離塩素の擬 1 次細孔表面分解速度定数と 2 次細孔表面分解速度定数 ( $k_{NC13,1}$ ,  $k_{NC13,1}$ ,  $k_{NC13,2}$ ,  $k_{Free,2}$ ) は活性炭によらず一定であるとした。さらに、接触時間が最大 30 分と短いため、トリクロロミンと遊離塩素の間の平衡関係については考慮しなかった。

#### 6.4 アミンの挙動 (東京都水道局)

トリニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム (TNBS) による 1 級アミン分析法にアンモニア態窒素がおよぼす影響を評価した上で、凝集沈殿・砂ろ過・生物活性炭 ( $\phi 40\text{mm} \times 490\text{mm}$ ) による処理性把握の把握を行った。

### 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)

##### 1.1 オゾン処理

中オゾン-急速砂ろ過処理フローにおける調査対象物質の中オゾン処理での除去性、FA 濃度及び塩素処理による FA-FP を調査した。結果を表 3 に示す。調査の結果、TMED を除く 7 物質のうち、DMGu 以外の 6 物質については、中オゾン処理により 70%以上が除去された。TMED を含む 8 物質の FA-FP は、DMGu を除き、中オゾン処理により 70%以上低下した。これらの結果から、DMGu 以外の 7 物質については、オゾン処理により FA-FP をほとんど持たない化合物に変化することが示唆された。

##### 1.2 急速砂ろ過処理

中オゾン-急速砂ろ過処理フローにおいて中オゾン注入を停止し、急速砂ろ過処理単独での調査対象物質の処理性の評価を試みた。結果を表 4 に示す。DMH は急速砂ろ過処理により 80%以上の除去率を示し、FA-FP についても処理前と比べて約 70%低下した。しかし、その他の物質については除去率、FA-FP 低下率共に 20%未満であったことから、DMH 以外の物質の急速砂ろ過処理による除去性は低いことが明らかになった。

##### 1.3 GAC 処理

調査対象物質の GAC での処理性を評価するため、後オゾン-GAC 処理フローにおいて、後オゾン注入を停止した条件で実験を行った。結果を表 4 に示す。HMT, TMA, DMEA の GAC 処理による除去率はそれぞれ 33%, 52%, 58%であり、FA-FP についても処理前の 30%以上が残存する結果となった。

本市では GAC 処理の前段にも後オゾン処理を行っているため、実施設と同様に GAC 処理の前に後オゾン処理を行った場合についてホルムアルデヒド前駆体の処理性を調査した結果、表 5 に示したように、GAC 処理単独では除去率が低かった HMT, TMA, DMEA を含め、後オゾン-GAC 処理により定量可能な 7 物質のすべてが 90%以上除去され、FA-FP についても後オゾン流入水と比べて HMT は 80%程度、それ以外の 7 物質については 90%以上低下した。以上の結果から、GAC 単独では除去できない物質も含め、調査対象物質はオゾン-GAC 処理により効果的に除去され、FA-FP についても低減化されることが明らかになった。

#### 2. ハロ酢酸の低減化に関する調査

##### 2.1 小河内浄水場におけるトリクロロ酢酸 (東京都水道局)

まず、トリクロロ酢酸生成能とろ過水色度の関係から、トリクロロ酢酸を新水質基準値の 50%以下に抑えるためには、ろ過水色度を 1.2 度以下に抑える必要があることを確認した。また、色度除去率は累積色度負荷と相関があり一次式で近似できることが再確認できたため、ろ過水色度が 1.2 度以下に抑えられるような累積色度負荷を算出し、粒状活性炭の計算上の運用可能日数を推定した。

まず、原水のピークカット色度 (計器値) を 15 度と設定し、未ろ過水色度の上限値を 15 度とした。また、層厚 20 cm の粒状活性炭での運用でろ過水色度を 1.2 度以下に抑えるには色度除去率が 93.3%必要である。上述の一次式より、色度除去率が 93.3%まで下がってしまうときの累積色度負荷は、450 (度・ $100 \text{ m}^3$ ) であった (図 3)。使用している粒状活性炭の 1 日あたりの色度負荷は、3 池運用を想定すると 3.6 (度・ $100$

m<sup>3</sup>) (平成 25 年度の原水色度データを基に計算) であることから、計算上の運用可能日数は、125 日間であると推定することができた (表 6)。

## 2.2 大阪広域水道企業団による調査

平成 26 年度の調査結果に基づき、B 浄水場ではハロ酢酸の目標値を、給水栓においてジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸ともに、0.015 mg/L とした。運用では塩素注入直前で紫外線吸光度 (E250) を監視し、凝集沈澱処理のみで E250 が管理値を下回らなければ、粉末活性炭を注入することとした。表 7 に E250 の管理値を、このように運用した結果を図 4 に示す。今年度は前塩素注入をせずに、予防的にフロキュレーター 3 段目で塩素注入する中間塩素処理を行い、6 月中旬から粉末活性炭を注入 (最大 5 ppm) した。その結果、B 浄水場給水栓でトリクロロ酢酸が新基準の 50% 値である 0.015 mg/L を下回る結果となった。また、ジクロロ酢酸においては、0.010 mg/L を下回る結果となった。

## 3. ハロベンゾキノンに関する調査

全 26 対象物質のうち、16 種類の物質で DCBQ の生成が確認された。市販の日焼け止め剤から HBQs が生成されたとの報告があるが (Wang et al, 2013), その個々の主要構成成分からは DCBQ は生成されなかった。図 5 に DCBQ の生成が確認された対象物質のモル生成率を示す。DCBQ のモル生成の範囲は 0.003%~4.6% であった。また、本研究では DBBQ や TCBQ の生成は認められなかった。DCBQ が生成した物質群を見ると、PHE、クロロフェノール類、クレゾール類、MP, TYR, ALATYR, HBA, HBAM, BPA, NP, MA, FWA と、MA, FWA を除いて、フェノール性水酸基を有する物質であった。DCBQ の前駆物質であることが知られている PHE、および PHE の塩素処理生成物であるクロロフェノール類の全てで DCBQ が生成された。PHE はクロロフェノール類を経て、DCBQ に変換されることが確認された。しかし、Cl 基の配置によって DCBQ のモル生成率が異なり、2,4,6-TCP を除く、p 位に Cl 基が存在する 4-CP や 2,4-DCP では PHE や他のクロロフェノール類に比べてモル生成率が低かった。

DCBQ の生成が認められた残りのフェノール類について見ると、全て p 位に置換基がある物質であった。例えば、構造異性体である *p*-CS と *o*-CS を比較すると、*p*-CS のみ DCBQ の生成が認められた。DCBQ の生成機構の一つとして、塩素化した後に p 位の置換基が脱離し、クロロフェノール基 (キノン) へと変換されたと推測された。BPA, NP については、塩素処理生成物として HBQs の前駆物質である 2,4,6-TCP の生成が報告されている (Hu et al, 2002a; Hu et al., 2002b)。生成

した物質のうち、メトキシ基が置換している MP, カルボニル基が置換している HBAM は、DCBQ モル生成率がそれぞれ 0.003% および 0.007% と他の物質に比べて小さい値であった。残りの 6 物質 (*p*-CS, HBA, THR, ALA-TYR, BPA, NP) は、p 位への置換基がアルキル基 (-C-R-となるアミノ酸を含む) とカルボキシル基であった。上記の結果から、NOM の分子内に存在する *p*-ヒドロキシフェニル基が塩素と反応して、HBQs が生成され、水道原水に PHE が含まれないにもかかわらず、塩素処理によって HBQs が生成されるものと推測された (図 6)。

ALA については、メタノールの共存の有無の影響、初期濃度の影響について検討した。メタノールが共存しない場合とした場合の DCBQ モル生成率は、それぞれ 1.5% および 1.9% と同程度であった。初期濃度に違いについては、0.1 および 1.0 mg/L における DCBQ モル生成率はそれぞれ 2.7% および 1.5% と 0.1 mg/L の方が高い値であったが、大きくは変わらなかった。

TYR と ALA-TYR, *p*-CS と NP, HBA と HBAM 等、p 位への置換基が類似でも値が大きく異なっていた。TYR, BPA, NP のモル生成率は、他の物質に比較して大きかった。また、この結果から、管路の更生等にも用いられる BPA から塩素処理により DCBQ が生成することが明らかとなった。MA, FWA は、フェノール類でない物質で、モル生成率はそれぞれ 4.6% および 0.02% であった。DCBQ 以外の副生成物として TCP の生成を確認したところ、その生成は認められなかった。したがって、アニリノ基を有する化合物からの DCBQ は、p 位に置換基を有するフェノール類の場合と異なると考えられた。生成経路は不明ではあるが、アニリノ基についても、NOM が有している場合、HBQs の前駆物質となりうると考えられた。

## 4. 消毒副生成物とその生成能に関するモニタリング

### 4.1 ラフィド藻出現時の消毒副生成物への影響 (京都市上下水道局)

#### 4.1.1 琵琶湖におけるラフィド藻の増殖

ラフィド藻は、平成 25 年~27 年において 10~11 月下旬にかけて観察され (図 7), 毎年最大で 55 細胞/mL ~250 細胞/mL ほどの濃度で確認された。なお、琵琶湖周辺の内湖等でも観察されており、平成 27 年には余呉湖で 1200 細胞/mL を計数している。

#### 4.1.2 ハロ酢酸生成能調査

ラフィド藻出現時の原水に次亜塩素酸ナトリウムを添加し、ハロ酢酸生成能の測定を行った。その結果、ラフィド藻出現時のハロ酢酸生成能は、ラフィド藻が観察されなかった平成 24 年に

比べ大幅に上昇していた（表 8）。なお、調査の期間中、原水の色度及び濁度に大きな変動はなく、他の藻類にも特徴的な増減は認められなかった。

過去 10 年間の、11 月におけるトリクロロ酢酸のデータと、その時の浄水処理条件をまとめた（表 9）。

平成 25 年にラフィド藻が出現した際、トリクロロ酢酸が過去最高濃度の 2 倍を超えて検出された。続く平成 26 年もラフィド藻が出現したが、トリクロロ酢酸の濃度は低かった。これは前塩素を停止していたためであると推測される。平成 27 年は、粉炭注入がなく、前塩素注入しており、平成 25 年と同じ浄水処理条件であったところ、トリクロロ酢酸は 0.006~0.008 mg/L（5 日間測定）と、過年度より高濃度で検出された。

過去 10 年間において、粉炭注入なし、前塩素注入ありという浄水処理条件は 5 回あった。その中で、ラフィド藻が出現していた平成 25 年と平成 27 年は、トリクロロ酢酸の濃度が特異的に高く、ラフィド藻の出現がトリクロロ酢酸濃度に影響を与えている可能性が示された。

#### 4.2 奈良県における消毒副生成物の実態調査（奈良県水道局）

桜井浄水場浄水、受水地及び給水末端におけるジクロロ酢酸の推移及びクロロホルムとジクロロ酢酸の相関を図 8（上段）に、トリクロロ酢酸の推移及びクロロホルムとトリクロロ酢酸の相関を図 8（下段）にそれぞれ示した。

ジクロロ酢酸の最大値は受水地で 12 µg/L（7/1, 9/8）、給水末端で 17 µg/L（8/26, 9/8）を検出した。6 月から 7 月上旬にかけて給水末端の遊離塩素が低濃度の期間があり、受水地からの送水過程で、何らかの要因によりジクロロ酢酸が分解されていると考えられる。この期間を除けば、浄水、受水地及び給水末端ともクロロホルムとの相関が高いことが認められた。

トリクロロ酢酸の最大値は受水地で 15 µg/L（9/8）、給水末端で 21 µg/L（8/25）を検出した。クロロホルムとの相関では、浄水、受水地、給水末端の順に相関は低下する傾向がみられた。また給水末端における遊離塩素の低濃度期間において、ジクロロ酢酸のような濃度低下はみられなかった。

#### 4.3 高度浄水処理導入による水質改善効果（きた千葉広域水道企業団）

従来処理時と高度浄水処理導入後の給水末端における各消毒副生成物の濃度分布を比較するため、ヒストグラム分析を行った。

図 9 に上段を従来処理時、下段を高度浄水処理導入後とした濃度分布をヒストグラムで示し

た。なお、従来処理時の測定データについては平成 24 年度から平成 26 年度の過去 3 年分を使用した。THM 以外では、ジクロロ酢酸で 69%、トリクロロ酢酸で 90%の低減化となった他、ジクロロアセトニトリルについては高度浄水処理導入後の測定結果は全て不検出となり、いずれも THM 以上の減少となった。

#### 4.4 *N*-ニトロソジメチルアミン（NDMA）の実態調査（阪神水道企業団）

猪名川浄水場 4 地点、尼崎浄水場 4 地点における着水原水、オゾン処理水、活性炭処理水、浄水の NDMA の検出状況を図 10 に示す。

11 月は猪名川浄水場オゾン処理水で 3.2 ng/L、尼崎浄水場オゾン処理水で 2.0 ng/L と低く、その他の試料については定量下限値（1 ng/L）未満であった。

平成 25 年度からの 3 年間ににおける最高値は平成 26 年 2 月に尼崎浄水場オゾン処理水で 26.3 ng/L、同月の猪名川浄水場オゾン処理水で 24.8 ng/L であった。また、平成 25 年 4 月に両浄水場で目標値（100 ng/L）の 1/10 以上の検出は見られたが、それ以外の調査時においては目標値の 1/10 未満で推移する結果となった。

#### 4.5 *N*-クロロアセトアルドイミンの定量方法の応用（京都大学）

4.5.1 A20、流出水、琵琶湖および淀川試料のトリクロラミン、CAAI および 2,4,6-TCA の生成能  
トリクロラミン、CAAI、2,4,6-TCA の生成能の測定結果をそれぞれ図 11 に示す。トリクロラミン生成能は淀川 > 琵琶湖 > 土壌浸透処理水であった。

2,4,6-TCA 生成能は A20 では 5.8~15.8 nM であり、土壌浸透処理水では 3 回の測定中 1 回のみ検出され濃度は 5.1 nM であった。また、表流水（琵琶湖、淀川）では 3 回の測定全てで非検出だった。

CAAI は琵琶湖、淀川でそれぞれ 3 回の測定中 3 回、1 回検出された。琵琶湖では最大 4nM、淀川では 5.8 nM であった。A20 では毎回検出され、最大 10.1 nM、最小でも 6.8 nM 検出され琵琶湖、淀川よりもやや高い傾向にあった。また土壌浸透処理水においても A20 と同様に毎回検出され、最大 8.3 nM 検出され、琵琶湖、淀川よりも高濃度であった。各対象試料での対象物質の生成能の比較より、非意図的なものを含む下水処理水再生利用時には臭気物質の内訳が異なり、従来主に着目してきたトリクロラミン以外にもアミノ酸などの有機物由来の CAAI や 2,4,6-TCA など臭気物質も重視する必要がある。

#### 4.5.2 A20、流出水、琵琶湖および淀川のカルキ

臭生成能および各物質の寄与率評価

A20, 流出水, 琵琶湖, 淀川のカルキ臭生成能を図12に示す。A20の臭気強度は300 TON程度と非常に高かった。一方, 土壌浸透処理水は琵琶湖や淀川と同程度となった。

また下水処理水, 地下浸透後の水については塩素添加前, 塩素添加後, 塩素添加後亜硫酸ナトリウムで還元した3種類で官能試験も行った。下水処理水では還元後の臭気強度は塩素添加前の臭気強度とほぼ同等であった。一方, 地下浸透後は還元後の臭気強度は塩素添加前の臭気強度よりもやや高くなり, 臭気物質の中でも還元されない物質が寄与していることが示唆された。

一方, 官能試験結果と合わせて算出したCAAIのカルキ臭強度への寄与率は低かった。ただし, CAAI生成能と臭気への未知物質の寄与率には一定の相関があり, CAAI生成能は今回対象としていないアラニン以外のアミノ酸やタンパク質等の有機物に由来するカルキ臭原因物質の臭気への寄与率の評価指標として用いることができる可能性を示した。

## 5. 消毒処理水の全体毒性の評価に関する文献レビュー

### 5.1 概要

以下, レビューの概要を記す。最も重要な *in vivo* 毒性試験についてやや詳しく述べる。No. , および以下に示すNo. は, レビュー対象論文等リストの番号を指す。なお, ここでは対象論文等とした19編のうち, 概論を述べた2編を除く17編の内容をまとめた。

#### 5.1.1 総説

本プロジェクトの2008年時点における進捗状況をまとめている。2008年に発表された7編の論文の内容を紹介した。

#### 5.1.2 *in vivo* 毒性試験

No. 1とNo. 16が一連の研究の中で最も重要な報告である。No. 16は, 2008年に発表されたもので発生毒性を扱っており, No. 1は, 2013年に発表されたもので生殖毒性を扱っている。

No. 16は, 消毒処理水の発生毒性を調べている。原水を塩素処理およびオゾン/後塩素処理した後, 逆浸透膜法によって約130倍に濃縮した。濃縮過程で失われる揮発性DBPは, 濃縮後に可能な範囲で添加し回収率を高めている。結果として, 発生毒性は検出されなかったとしている。すなわち, 母体の体重, 流産率, 出生数, 仔体重などに変化は認められなかった。一方, 母体の飲水量増加, 妊娠期間の短縮という影響は認められたとしている。

No. 1は塩素処理水の生殖毒性を調べている。

原水を, 初めに136倍に濃縮してから塩素処理を行い, 処理水をラットに与えた。結果として, 全体としては否定的な(悪影響がない)結果が得られたとしている。例えば, 仔体重への影響や流産率への影響などは検出されなかった。一方, 以下の項目については, わずかではあるが有意な影響が見られ, 今後さらに調査する必要があるとしている。①雌の発情期遅延, ②成熟雄における精子数減少, ③成熟雌における甲状腺濾胞細胞の肥大。

No. 3は, トリハロメタン及びハロ酢酸について, 妊娠・出生死への影響および眼に対する催奇形性を調べている。ただし, トリハロメタン及びハロ酢酸の個別物質を扱い, その混合物をラットに与える実験となっている。すなわち, トリハロメタン4物質, ハロ酢酸5物質, およびこれら9物質の混合物を作製した。また用量としては3段階を設定している。結果として, 妊娠・出生時の死亡率増加, 眼の奇形(無眼球症, 小眼球症)の発生率増加がみられ, さらに一部では用量-反応関係も認められている。

No. 2は, *in vivo* 毒性試験の方法について検討したものである。すなわち, 塩素処理水の発生毒性を調べるにあたって, Sprague-Dawleyラット(SDラット)とF344ラット使用の妥当性比較, 試料水に含まれる硫酸ナトリウムや塩化ナトリウムの適切な濃度範囲などについて調べている。

#### 5.1.3 *in vitro* 毒性試験

No. 8は, 計12のハロ酢酸類について, 哺乳動物培養細胞(チャイニーズハムスター卵巣細胞)を用いて, 慢性細胞毒性と遺伝子障害性を調べている。

No. 18は, 塩素処理及びオゾン/後塩素処理水について, 初代培養ラット肝細胞を用いた細胞毒性と遺伝子発現変異を調べたものである。

No. 19は, 塩素処理及びオゾン/後塩素処理水について, サルモネラ菌を用いた突然変異原性を試験している。

#### 5.1.4 消毒処理と濃縮・試料調製

No. 17は, 塩素及びオゾン/後塩素処理水について, 基本的なDBPの分析などを行っている。DBPとしては, THMやHAAのほか, アルデヒドを取り上げている。

No. 14は, 試料濃縮方法に関する検討である。まず, ROによる方法とXAD樹脂による方法を比較し, 前者の方が優れているとした。また, 濃縮後に, 既知の化合物(トリハロメタン等)を添加して補正すれば, TOXの回収率が80%以上確保できることを示した。

No. 12も試料濃縮方法を検討している。塩素処

理およびオゾン/後塩素処理水をカチオン交換処理した後、ROで濃縮する。さらに、濃縮水をラットが飲水可能かについても確認している。

No. 7も試料濃縮方法に関する検討であるが、ここでは初めにROによる濃縮を行った上で、塩素処理を行っている。この結果、濃縮後に塩素処理を行っても、実際の塩素処理における消毒副生成物の生成状況を再現できると指摘している。また、生成した副生成物の種類や安定性について検討している。

No. 9では、げっ歯類の毒性試験における飲水投与のための新たな装置を開発した。重要な成果は、水中化学物質の熱・光による影響を回避した点と、ヘッドスペースを無くしたことで揮発性物質を暴露可能とした点である。

#### 5.1.5 リスク評価の方法

No. 5は、文献調査により発生毒性を示しうる消毒副生成物をリストアップしている。その結果、24種類が抽出された。発生毒性とは、自然流産、心臓血管異常、神経管欠損、低出生体重の4種類である。また、その作用機序についても考察している。

No. 15では、消毒処理水中に含まれる個別物質あるいは混合物のうち、毒性に寄与する物質や画分を同定するための枠組みを提示した。全体の毒性に対する個別物質の寄与の議論である。本検討によって、今後の毒性試験において改善すべき点として3点を指摘している。

No. 10とNo. 11は、消毒副生成物混合物間の同質性を評価するための方法を論じている。その動機は、試験対象としたい混合物が、もし評価済みの混合物と同質であるならば、その評価済みの混合物の評価結果を用いて、対象混合物のリスクを推定することが可能となることにある。

#### 5.2 総括

これまでに行われた *in vivo* 生殖/発生毒性試験によれば、塩素処理水およびオゾン/塩素処理水について、大きな影響は見られないという結果となっている。したがって、NOAELやLOAELに相当する値を導出できるような結果も得られていない。また、発がん性に関する試験結果の報告も未だ見られない。TOXに関する健康影響評価値の導出へ向けて、今後の研究の進展を期待したい。

### 6. 臭気原因物質に関する調査

#### 6.1 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)

高水温期について関西地区10地点の水道水を対象として臭気強度(TON)とTPNを比較した。そ

の結果を図13に示す。ただし、昨年度報告の低水温期と比較すると回帰直線の傾きに大きな差が認められた。官能試験の被験者がことなることが主因と考えられるが、高水温期と低水温期でカルキ臭原因物質の内訳が異なる可能性も考えられる。

表10にTONとTPN、 $\text{NCl}_3$ 濃度、遊離塩素濃度の比較より得られた線形回帰分析による決定係数を示す。低水温期、高水温期とも臭気強度(TON)とTPNとの決定係数が他の組み合わせよりも大きく、水道水のカルキ臭強度を推定する手法として、TPNが有効であると考えられた。

#### 6.2 水道水中のトリクロロミンの実態調査 (国立保健医療科学院, 京都大学)

図14に、各時期における関東と関西でのトリクロロミン濃度の分布を示す。トリクロロミン濃度は、2014年9月、2015年2月では関東地域の方が高い傾向にあると考えられたが、2015年9月では同程度、2016年2月では関西地域の方が若干高い傾向にあった。これらの結果から、関東と関西ではトリクロロミン濃度に違いはないと考えられた。

図15に、水道水中の遊離塩素濃度とトリクロロミン濃度の関係を示す。いずれの地域も、同一時期に採取した試料について、遊離塩素濃度とトリクロロミン濃度とは、概ね正の関係が認められた。したがって、これまでの報告にあるように残留塩素の低減は、トリクロロミンの低減につながると考えられた。ただし、同一の遊離塩素濃度であっても、時期によりトリクロロミン濃度には違いが認められた。

#### 6.3 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)

##### 6.3.1 拡散-反応モデルによる活性炭のトリクロロミン分解反応の解析

図16に、活性炭(木質炭1,  $D_{50} = 0.62 \mu\text{m}$ )によるトリクロロミン分解実験におけるトリクロロミン残存率の経時変化を示す。図中のプロットは、実験値を示す。活性炭の添加により、初期濃度  $600 \sim 700 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  のトリクロロミンは経時的に減少した(図中灰色プロット)。活性炭添加濃度を大きくすると、減少速度が大きくなり、活性炭  $3 \text{mg/L}$  の添加では(図中三角)、15分の接触でトリクロロミンの臭気閾値である  $3.1 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  (Matsushita et al., preparing) (既存文献では、臭気閾値が  $20 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  という報告もある (Krasner and Barrelet (1984)) を下回るまで分解除去可能であった。一方、同じ活性炭添加濃度でも、トリクロロミン初期濃度が  $610 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  (灰色丸) の場合に比べ、 $71 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  (白丸) の場合に、トリクロロミンが迅速に分

解除去できた。また、昨年度までの実験では、通常のトリクロロアミン ( $^{14}\text{NCl}_3$ ) を用いていたため、おそらく大気中からのコンタミネーションのためトリクロロアミン濃度が  $10 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  を下回することはなかったが、本年度は  $^{15}\text{NCl}_3$  を用いることにより、大気からのコンタミネーションを軽減することができ、活性炭処理により臭気閾値以下までトリクロロアミン濃度を低減できることを実験的に示すことができた。

この実験結果を用い、拡散-反応モデル A (トリクロロアミンが活性炭細孔内にて擬 1 次反応的に分解されると考えたモデル) によるパラメータフィッティングを行ったが、図 16 (a) に示すように、計算値 (図中線) は実験結果を再現できなかった。すなわち、活性炭によるトリクロロアミンの分解は、単純な擬 1 次反応には従わないことが示された。このことは、上述の、トリクロロアミン分解速度がトリクロロアミン初期濃度に依存していたことから支持された。

次に、拡散-反応モデル B (トリクロロアミンが、擬 1 次反応に加え、有限な官能基との間の 2 次反応でも分解されると考えたモデル) によるパラメータフィッティングを試みたが、図 16 (b) に示すように、計算値は実験結果を再現できなかった。

最後に、拡散-反応モデル C (遊離塩素も有限な官能基を消費すると考えたモデル) によるパラメータフィッティングを試みたところ、図 16 (c) に示すように、計算値は実験結果を概ね再現できた。また、このときの遊離塩素残存率の経時変化も、同様に再現できた (図 17)。

さらに、異なる粒径を持つ活性炭を用いてトリクロロアミン分解実験を行うとともに、上で決定したパラメータを用いて拡散-反応モデル C によりシミュレーションを行い、実験値と計算値を比較した。図 18 に示すとおり、計算値は概ね実験値を再現できており、本モデルの妥当性が示された。

以上より、活性炭によるトリクロロアミンの還元的分解は、活性炭細孔表面に (トリクロロアミン量から考えると) 無限に存在すると仮定する官能基との間の擬 1 次反応と、有限量の官能基との間の 2 次反応により生じており、有限量の官能基は、トリクロロアミンのみならず、共存する遊離塩素によっても消費されるというメカニズムが示唆された。

### 6.3.2 トリクロロアミン分解に適した活性炭

4 種類の木質炭、2 種類のヤシ殻炭、1 種類の石炭系炭を用いてトリクロロアミン分解実験を行った。トリクロロアミンの分解プロフィールは、活性炭の種類により異なった。例えば、図 19 に示すように、木質炭 1 に比べ、ヤシ殻炭 2 はト

リクロロアミンを迅速に分解可能であった。モデル C による解析により、それぞれの活性炭に対し、有限な官能基量を決定した。図 20 に示すように、木質炭に比べ、ヤシ殻炭や石炭系炭は有限な官能基量が大きい傾向にあり、トリクロロアミン分解除去に向いている可能性が示唆されたが、ヤシ殻炭でも有限な官能基量が木質炭と同程度のものもあり、さらなる検討が必要であると考えられた。

そこで、活性炭のどのような特性がトリクロロアミン分解に適しているかを調べるため、活性炭の物理化学的特性と有限な官能基量との相関を調べた。しかしながら、表 11 に示すように、いずれの特性との間にも大きな相関は観察されなかった。

### 6.4 有機クロロアミンに関する調査 (東京都水道局)

アミン類と塩素の反応によって生じる有機クロロアミンに関して、臭気試験を実施する際に、塩素添加した試料のアミン類やクロロアミン類の分析も行ったところ、アンモニア態窒素のみの試料からもアミン類が検出される結果となった。そのため、超純水にアンモニア態窒素を添加し、資機材の浸出試験でアミン類の分析を行い、アンモニア態窒素との関係を求めた結果アンモニア態窒素でもアミン類として定量されることが明確になった。資機材の浸出試験でのアミン類の分析方法は、TNBS と 1 級アミンとが反応して生成した物質をジクロロメタンで抽出して分光光度計 (波長 415 nm) で測定する。文献調査したところ、アンモニア態窒素でも TNBS と反応し、トリニトロアニリンを生成することから、アンモニア態窒素が含まれている試料ではアミン類だけを分析できないことが明らかとなった。さらに、1 級アミン以外でもアミノ酸やタンパク質のようなアミノ基を有する物質も TNBS と反応することも明らかになった。

アンモニア態窒素を含んだ試料でも有機アミノ化合物 (1 級アミン、アミノ酸及びタンパク質等) を分析する方法としてアンモニア標準添加法を検討した。

この方法は検水にアンモニア態窒素を一定量添加して、検量線を作成し、アンモニア態窒素を含んだ濃度を求め、別途イオンクロマトグラフで求めたアンモニア態窒素濃度を減じて、有機アミノ化合物としてトリエチレントトラミン換算 (以降 TET 換算という。) で濃度を算出するものである。

この方法で、下水処理水の割合が高い河川水を原水として、凝集沈殿、砂ろ過及び BAC 処理した各試料の分析を行った。別途求めたアンモニア態窒素も TET 換算して、減じた結果を表 12 に示す。



また、各処理工程でのアンモニア態窒素と有機アミノ化合物の分析結果を表 13 に示す。有機アミノ化合物もアンモニア態窒素と同様に凝集沈殿・砂ろ過では除去できず、BAC 処理によって除去できることが確認できた。

#### E. 結論

- 塩素処理によってホルムアルデヒドを生成する物質 8 種類について高度浄水処理プロセスでの挙動を調査し、オゾンと GAC の組み合わせにより全ての対象物質について高い処理性が得られることを確認した。
- 基準値が強化されたトリクロロ酢酸について、緩速ろ過池に粒状活性炭を 20 cm 敷き詰め、色度を指標として管理する手法の有効性を確認した。
- 中間塩素処理と粉末活性炭処理を組み合わせたハロ酢酸制御において吸光度（紫外域）が管理指標として有用であることを見出した。
- ハロベンゾキノロンについて、*p*位に置換基（特にアルキル基）を有するフェノール類は、ハロベンゾキノロン前駆物質となる傾向があることを示した。
- ラフィド藻の増殖によってハロ酢酸生成能が増大する可能性を確認した。淀川水系において *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長期的傾向を把握した。
- 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、その測定例を示した。
- 配水過程でジクロロ酢酸が減少する可能性があることを示した。
- 高度浄水処理プロセスの導入により、塩素処理由来の消毒副生成物が減少する傾向を長期調査により示した。
- 消毒処理水の全体毒性の評価に関する文献レビューを行い、現在の到達点と問題について整理した。
- 高水温期でも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示した。
- 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、遊離塩素濃度の低減が効果的であることを示した。
- 活性炭によるトリクロラミン分解について、トリクロラミンは活性炭細孔表面に存在する特徴の異なる 2 つタイプの還元的官能基との反応により分解されることを示唆した。
- 有機アミノ化合物もアンモニア態窒素と同様に凝集沈殿・砂ろ過では除去できず、BAC 処理によって除去できることを確認した。

#### F. 参考文献

- Hu J.Y., Aizawa, T. and Ookubo, S. (2002a) Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity. *Environ. Sci. Technol.*, **36**(9), 1980-1987.
- Hu J.Y., Xie, G.H. and Aizawa, T. (2002b) Products of aqueous chlorination of 4-nonylphenol and their estrogenic activity. *Environ. Toxicol. Chem.*, **21**(10), 2034-2039
- Itoh, S., Gordon, B. A., Callan, P. and Bartram, J. (2011) Regulations and perspectives on disinfection by-products: importance of estimating overall toxicity. *J. Water Supply: Research and Technology—Aqua*, **60**(5), 261-274.
- Kajino, M., Morizane, K., Umetani, T. and Terashima, K. (1999) Odors arising from ammonia and amino acids with chlorine during water treatment, *Water Science and Technology*, **40**(6), 107-114.
- Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y. and Asami, M. (2010) Determination of trichloramine in drinking water using headspace gas chromatography/mass spectrometry, *Water Science and Technology: Water Supply*, **10**(1), 23-29.
- Krasner, S. W. and Barrell, S. E. (1984) Aroma and flavor characteristics of free chlorine and chloramines, Proceedings of AWWA Water Quality Technology Conference, 381-398.
- Matsui, Y., Aizawa, T., Kanda, F., Nigorikawa, N., Mima, S. and Kawase, Y. (2007) Adsorptive removal of geosmin by ceramic membrane filtration with super-powdered activated carbon, *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, **56**(6-7), 411-418.
- Matsui, Y., Ando, N., Sasaki, H., Matsushita, T. and Ohno, K. (2009) Branched pore kinetic model analysis of geosmin adsorption on super-powdered activated carbon, *Water Research*, **43**, 3095-3103.
- Sakuma, M., Matsushita, T., Matsui, Y., Aki, T., Isaka, M. and Shirasaki, N. (2015) Mechanisms of trichloramine removal with activated carbon: Stoichiometric analysis with isotopically labelled trichloramine and theoretical analysis with a diffusion-reaction model, *Water Research*, **68**, 839-848.
- Shang, C. and Blatchley, E. R. III (2000) Breakpoint chemistry and volatile byproduct formation resulting from chlorination of model organic-N compounds, *Environmental Science & Technology*, **34**, 1721-1728.
- Simmons, J.E., Richardson, S.D., Speth, T.F., Miltner, R.J., Rice, G., Schenck, K.D., Hunter III, E.S. and Teuschler, L.K. (2006) Development of a research strategy for integrated technology-based toxicological and chemical evaluation of complex mixtures of drinking-water disinfection byproducts. *Environ. Health Perspect.* **110** (Suppl. 6), 1013-1024.
- Simmons, J. E., Teuschler, L. K., Gennings, C., Speth, T. F., Richardson, S. D., Miltner, R. J., Narotsky, M. G., Schenck, K. D., Hunter III, E. S., Hertzberg, R.

- C. and Rice, G. (2004) Component-based and whole-mixture techniques for addressing the toxicity of drinking-water disinfection by-product mixtures. *J. Toxicol. Environ. Health, A* **67**, 741-754.
- Sonthaimer, H., Crittenden, J. C. and Summers, R. S. (1988) Activated carbon for water treatment, 2nd ed., DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe, Germany.
- Wang, W., Qian, Y., Boyd, J. M., Wu, M., Hrudey S. E. and Li, X. F. (2013) Halobenzoquinones in swimming pool waters and their formation from personal care products. *Environ. Sci. Technol.*, **47**(7), 3275-3282.
- White G. C. (1998) Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, 4<sup>th</sup> edition, Wiley.
- 権大維, 柳橋泰生, 伊藤禎彦, 越後信哉, 大河内由美子 (2008) 臭気測定における参天非核法の適用と高度浄水処理水の臭気実態調査, 第59回全国水道研究発表会講演集, 606-607.
- 和田浩一郎, 立石浩之, 宮田雅典 (2007) 大阪市での高度浄水処理水に関する臭気について, 第51回研究発表会発表概要集, 日本水道協会関西地方支部, 124-127.
- G. 健康危機情報  
なし
- H. 研究発表
1. 論文発表
- 小坂浩司, 福田圭佑, 中村怜奈, 浅見真理, 越後信哉, 秋葉道宏: トリクロラミン生成能におよぼすオゾン処理の影響, 土木学会論文集 G (環境), 71 (7), III\_361-III\_369, 2015.
- 中井喬彦, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏, LC-MS/MS 法による水道水中の 2, 6-ジクロロ-1, 4-ベンゾキノンの測定法検討と実態調査, 水環境学会誌, 38, 67-73, 2015.
- Kosaka, K., Asami, M., Ohkubo, K., and Akiba M., Determination of a *N*-nitrosodimethylamine precursor in water using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Analytical Sciences*, **31**, 769-772, 2015.
- Phattarapattamawong, S., Echigo, S. and Itoh, S., Characterization of organic precursors for chlorinous odor before and after ozonation by a fractionation technique, *Water Research*, **88**(1), 836-843, 2016.
- 越後信哉, 浄水処理過程における人為由来化合物からの消毒副生成物の生成機構, 水環境学会誌, 38(3), 89-94, 2015. <査読無し>
2. 学会発表
- 菱田祐太, 中井喬彦, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏, オゾン/活性炭プロセスの浄水場におけるハロベンゾキノンの生成調査, 第50回日本水環境学会年会, 徳島, 2016/3/16-18.
- 羽田野祐介, 村田恵呉, 町田高広, 中井喬彦, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏, 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とオゾン処理性, 平成27年度全国会議(水道研究発表会), さいたま, 2015/10/21-25.
- 中井喬彦, 森岡弘幸, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏: 塩素処理による芳香族化合物からのハロベンゾキノンの生成, 平成27年度全国会議(水道研究発表会)講演集, さいたま, 2015/10/21-25.
- 小坂浩司, 浅見真理, 大久保慶子, 岩本卓治, 越野広雪, 越後信哉, 秋葉道宏, 淀川流域におけるオゾン処理での *N*-ニトロソジメチルアミン前駆物質の実態, 第37回京都大学環境衛生工学研究会シンポジウム, 京都, 2015/7/31-8/1.
- 川口佳彦, 奥村勇太, 越後信哉, 伊藤禎彦, 水道水質管理の高度化を実現するための分析手法の開発, 第37回京都大学環境衛生工学研究会シンポジウム, 京都, 2015/7/31-8/1.
- 小坂浩司, 浅見真理, 大久保慶子, 岩本卓治, 越野広雪, 越後信哉, 秋葉道宏, 淀川流域における *N*-ニトロソジメチルアミン前駆物質汚染の原因究明, 第24回日本オゾン協会年次研究講演会, 東京, 2015/5/28-29.
- 池亀翔平, 松井佳彦, 松下拓, 白崎伸隆, どのような活性炭がトリクロラミン分解に有効か?: 拡散-反応モデルによる分解の数値化と活性炭の物理化学的特性との間の相関分析, 第50回日本水環境学会年会, 徳島, 2016/3/16-18.
- 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆, 佐久間美紀, 安藝朋子, 井阪雅仁, 田澤しおり, 池亀翔平, 畑瀬大樹, 浄水カルキ臭の全体像の把握と制御, 第23回衛生工学シンポジウム, 札幌, 2015.
- 小坂浩司, 福田圭佑, 中村怜奈, 浅見真理, 越後信哉, 秋葉道宏, トリクロラミン生成能におよぼすオゾン処理の影響, 第52回環境工学研究フォーラム, 郡山, 2015/11/27-29.
- 越後信哉, 中山恵裕, 伊藤禎彦, トリクロラミン生成能におよぼすオゾン処理の影響 *N*-クロロアセトアルドイミン分析法の開発とその応用, 第52回環境工学研究フォーラム, 郡山, 2015/11/27-29.

Kosaka, K., Asami, M. Ohkubo, K., Iwamoto, T., Koshino, H., Echigo, S., and Akiba, M., Source of a *N*-nitrosodimethyleamine precursor and its identification in the Yodo River basin, 9th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Micropollutants/ Hazardous Substances in Water, Singapore, 2015/11/22–25.

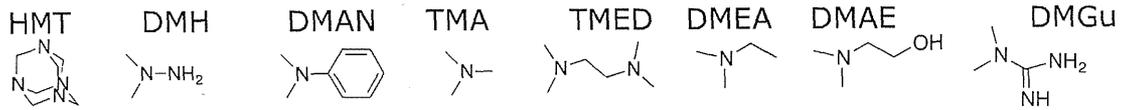


図1 評価対象物質（ホルムアルデヒド前駆体）一覧

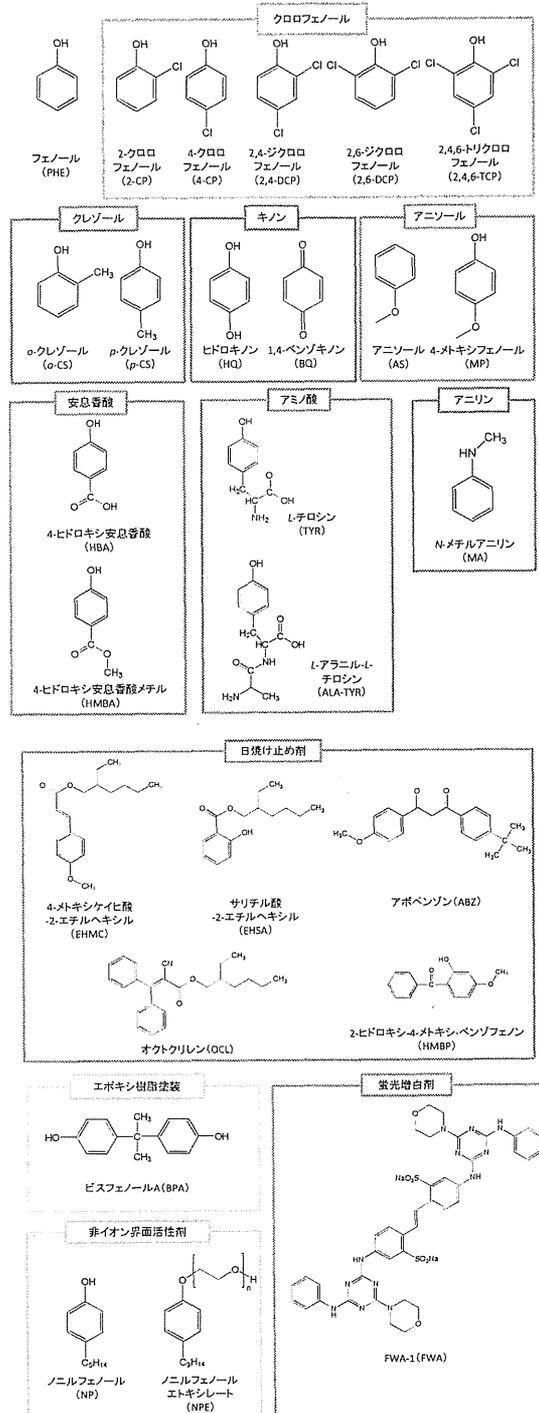


図2 HBQs の前駆体候補物質

表 1 消毒処理水の全体毒性の評価に関する文献レビューの対象論文

対象論文No.	文献情報
1	Narotsky, M. G.; Klinefelter, G. R.; Goldman, J. M.; Best, D. S.; McDonald, A.; Strader, L. F.; Suarez, J. D.; Murr, A. S.; Thillainadarajah, I.; Hunter, E. S.; Richardson, S. D.; Speth, T. F.; Miltner, R. J.; Pressman, J. G.; Teuschler, L. K.; Rice, G. E.; Moser, V. C.; Luebke, R. W.; Simmons, J. E., Comprehensive assessment of a chlorinated drinking water concentrate in a rat multigenerational reproductive toxicity study. <i>Environ. Sci. Technol.</i> <b>2013</b> , <i>47</i> (18), 10653-10659.
2	Narotsky, M. G.; Pressman, J. G.; Miltner, R. J.; Speth, T. F.; Teuschler, L. K.; Rice, G. E.; Richardson, S. D.; Best, D. S.; McDonald, A.; Hunter Iii, E. S.; Simmons, J. E., Developmental Toxicity Evaluations of Whole Mixtures of Disinfection By-products using Concentrated Drinking Water in Rats: Gestational and Lactational Effects of Sulfate and Sodium. <i>Birth Defects Res., B</i> <b>2012</b> , <i>95</i> (3), 202-212.
3	Narotsky, M. G.; Best, D. S.; McDonald, A.; Godin, E. A.; Hunter, E. S.; Simmons, J. E., Pregnancy loss and eye malformations in offspring of F344 rats following gestational exposure to mixtures of regulated trihalomethanes and haloacetic acids. <i>Reprod. Toxicol.</i> <b>2011</b> , <i>31</i> (1), 59-65.
4	Dingus, C. A.; Teuschler, L. K.; Rice, G. E.; Simmons, J. E.; Narotsky, M. G., Prospective power calculations for the four lab study of a multigenerational reproductive/developmental toxicity rodent bioassay using a complex mixture of disinfection by-products in the low-response region. <i>Int. J. Environ. Res. Public Health</i> <b>2011</b> , <i>8</i> (10), 4082-4101.
5	Colman, J.; Rice, G. E.; Wright, J. M.; Hunter, E. S.; Teuschler, L. K.; Lipscomb, J. C.; Hertzberg, R. C.; Simmons, J. E.; Fransen, M.; Osier, M.; Narotsky, M. G., Identification of developmentally toxic drinking water disinfection byproducts and evaluation of data relevant to mode of action. <i>Toxicol. Appl. Pharmacol.</i> <b>2011</b> , <i>254</i> (2), 100-126.
6	Simmons, J. E.; Teuschler, L. K., Chemistry, Toxicity, and Health Risk Assessment of Drinking Water Disinfection By-Products. 2010; pp 401-419.
7	Pressman, J. G.; Richardson, S. D.; Speth, T. F.; Miltner, R. J.; Narotsky, M. G.; Hunter Iii, E. S.; Rice, G. E.; Teuschler, L. K.; McDonald, A.; Parvez, S.; Krasner, S. W.; Weinberg, H. S.; McKague, A. B.; Parrett, C. J.; Bodin, N.; Chinn, R.; Lee, C. F. T.; Simmons, J. E., Concentration, chlorination, and chemical analysis of drinking water for disinfection byproduct mixtures health effects research: U.S. EPA's four lab study. <i>Environ. Sci. Technol.</i> <b>2010</b> , <i>44</i> (19), 7184-7192.
8	Plewa, M. J.; Simmons, J. E.; Richardson, S. D.; Wagner, E. D., Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of the haloacetic acids, a major class of drinking water disinfection by-products. <i>Environ. Mol. Mutagen.</i> <b>2010</b> , <i>51</i> (8-9), 871-878.
9	McDonald, A.; Killough, P.; Puckett, E.; Best, D. S.; Simmons, J. E.; Pressman, J. G.; Narotsky, M. G., A novel water delivery system for administering volatile chemicals while minimizing chemical waste in rodent toxicity studies. <i>Lab. Animals</i> <b>2010</b> , <i>44</i> (1), 66-68.
10	Rice, G. E.; Teuschler, L. K.; Bull, R. J.; Simmons, J. E.; Feder, P. I., Evaluating the similarity of complex drinking-water disinfection by-product mixtures: Overview of the issues. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> <b>2009</b> , <i>72</i> (7), 429-436.
11	Feder, P. I.; Ma, Z. J.; Bull, R. J.; Teuschler, L. K.; Schenck, K. M.; Simmons, J. E.; Rice, G., Evaluating sufficient similarity for disinfection by-product (DBP) mixtures: Multivariate statistical procedures. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> <b>2009</b> , <i>72</i> (7), 468-481.
12	Speth, T. F.; Miltner, R. J.; Richardson, S. D.; Simmons, J. E., Integrated disinfection by-products mixtures research: Concentration by reverse osmosis membrane techniques of disinfection by-products from water disinfected by chlorination and ozonation/postchlorination. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> <b>2008</b> , <i>71</i> (17), 1149-1164.
13	Simmons, J. E.; Richardson, S. D.; Teuschler, L. K.; Miltner, R. J.; Speth, T. F.; Schenck, K. M.; Hunter Iii, E. S.; Rice, G., Research issues underlying the four-lab study: Integrated disinfection by-products mixtures research. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> <b>2008</b> , <i>71</i> (17), 1125-1132.
14	Richardson, S. D.; Thruston Jr, A. D.; Krasner, S. W.; Weinberg, H. S.; Miltner, R. J.; Schenck, K. M.; Narotsky, M. G.; McKague, A. B.; Simmons, J. E., Integrated disinfection by-products mixtures research: Comprehensive characterization of water concentrates prepared from chlorinated and ozonated/postchlorinated drinking water. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> <b>2008</b> , <i>71</i> (17), 1165-1186.
15	Rice, G.; Teuschler, L. K.; Speth, T. F.; Richardson, S. D.; Miltner, R. J.; Schenck, K. M.; Gennings, C.; Hunter Iii, E. S.; Narotsky, M. G.; Simmons, J. E., Integrated disinfection by-products research: Assessing reproductive and developmental risks posed by complex disinfection by-product mixtures. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> <b>2008</b> , <i>71</i> (17), 1222-1234.
16	Narotsky, M. G.; Best, D. S.; Rogers, E. H.; McDonald, A.; Sey, Y. M.; Simmons, J. E., Integrated disinfection by-products mixtures research: Assessment of developmental toxicity in Sprague-Dawley rats exposed to concentrates of water disinfected by chlorination and ozonation/postchlorination. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> <b>2008</b> , <i>71</i> (17), 1216-1221.
17	Miltner, R. J.; Speth, T. F.; Richardson, S. D.; Krasner, S. W.; Weinberg, H. S.; Simmons, J. E., Integrated disinfection by-products mixtures research: Disinfection of drinking waters by chlorination and ozonation/postchlorination treatment scenarios. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> <b>2008</b> , <i>71</i> (17), 1133-1148.
18	Crosby, L. M.; Simmons, J. E.; Ward, W. O.; Moore, T. M.; Morgan, K. T.; DeAngelo, A. B., Integrated disinfection by-products (DBP) mixtures research: Gene expression alterations in primary rat hepatocyte cultures exposed to DBP mixtures formed by chlorination and ozonation/postchlorination. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> <b>2008</b> , <i>71</i> (17), 1195-1215.
19	Claxton, L. D.; Pegram, R.; Schenck, K. M.; Simmons, J. E.; Warren, S. H., Integrated disinfection by-products research: Salmonella mutagenicity of water concentrates disinfected by chlorination and ozonation/postchlorination. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> <b>2008</b> , <i>71</i> (17), 1187-1194.

表 2 本研究で用いた SPAC の物理化学的性状

	D <sub>50</sub> μm	BET m <sup>2</sup> /g	ミクロ孔 m <sup>2</sup> /g	メソ孔 m <sup>3</sup> /g	ミクロ孔 mL/g	メソ孔 mL/g
木質炭1	0.62	1130	922	116	0.388	0.392
木質炭2	0.47	1111	953	131	0.450	0.252
木質炭3	0.53	1174	918	88	0.405	0.136
木質炭4	0.52	1145	919	138	0.395	0.223
ヤシ殻炭1	0.57	978	824	103	0.302	0.310
ヤシ殻炭2	0.62	1215	1023	79	0.432	0.133
石炭系炭1	0.49	884	637	55	0.281	0.314

	官能基当量, μeq/m <sup>2</sup>		元素含有率, %				ゼータ電位		
	塩基性	酸性	C	N	S	O	mV	IEP	pHpzc
木質炭1	0.66	0.30	81.9	0.20	0.15	8.24	-46	2.8	7.40
木質炭2	0.64	0.17	84.6	0.15	0.11	9.06	-39	3.3	8.69
木質炭3	0.69	0.31	85.3	0.14	0.10	8.90	-42	4.2	8.88
木質炭4	0.62	0.49	83.3	0.22	0.13	8.90	-46	2.9	7.72
ヤシ殻炭1	0.34	0.43	88.1	0.16	0.11	6.10	-42	3.9	6.44
ヤシ殻炭2	0.48	0.36	89.1	0.18	0.06	6.06	-48	3.3	7.28
石炭系炭1	0.41	0.86	79.2	0.38	0.55	11.02	-38	4.2	6.32

IEP: isoelectric point, pHpzc: point of zero charge

表 3 オゾン処理性調査結果

物質名	中オゾン流入水			中オゾン処理水			調査対象 物質 除去率 (%)	FA-FP 低下率 (%)
	物質濃度	FA濃度	FA-FP	物質濃度	FA濃度	FA-FP		
	μM	μM	μM	μM	μM	μM		
HMT	2.2	0.52	7.6	<LOQ	0.51	1.6	100	79
TMA	2.0	<LOQ	2.3	0.15	0.13	0.26	93	89
DMEA	2.0	0.08	1.7	0.54	0.21	0.26	72	84
DMAE	1.6	<LOQ	2.1	<LOQ	0.24	0.41	100	80
DMGu	1.8	0.19	0.95	1.8	0.21	0.87	0	7.6
DMH	1.8	0.12	1.7	<LOQ	0.76	0.26	100	85
DMAN	2.0	<LOQ	1.7	<LOQ	0.35	0.10	100	94
TMED	-	<LOQ	3.6	-	0.17	0.25	-	93

表 4 急速砂ろ過処理性調査結果

物質名	砂ろ過流入水			砂ろ過処理水			調査対象 物質 除去率 (%)	FA-FP 低下率 (%)
	物質濃度	FA濃度	FA-FP	物質濃度	FA濃度	FA-FP		
	μM	μM	μM	μM	μM	μM		
HMT	2.5	0.45	7.8	2.5	0.43	7.5	2.1	3.2
TMA	1.9	<LOQ	2.4	1.7	<LOQ	2.2	11	6.4
DMEA	2.0	0.16	1.6	1.8	0.07	1.6	9.3	0
DMAE	1.7	<LOQ	1.8	1.4	<LOQ	1.5	16	18
DMGu	1.7	<LOQ	0.95	1.7	0.08	0.83	3.1	13
DMH	1.9	0.09	1.7	0.32	0.15	0.60	83	65
DMAN	2.1	<LOQ	1.8	1.7	<LOQ	1.5	19	18
TMED	-	<LOQ	3.4	-	<LOQ	3.3	-	4.6

表 5 GAC 処理性調査結果

物質名	GAC流入水			GAC処理水			調査対象 物質 除去率 (%)	FA-FP 低下率 (%)
	物質濃度	FA濃度	FA-FP	物質濃度	FA濃度	FA-FP		
	μM	μM	μM	μM	μM	μM		
HMT	1.9	0.64	8.0	1.3	0.49	6.5	33	19
TMA	2.2	<LOQ	2.7	1.1	0.07	0.96	52	64
DMEA	2.1	<LOQ	1.8	0.89	<LOQ	0.76	58	57
DMAE	1.7	<LOQ	2.1	<LOQ	<LOQ	0.07	100	97
DMGu	2.0	<LOQ	0.95	0.12	<LOQ	0.08	94	92
DMH	1.9	0.11	2.0	<LOQ	<LOQ	0.07	100	96
DMAN	2.2	<LOQ	2.2	<LOQ	<LOQ	0.13	100	94
TMED	-	<LOQ	3.6	-	<LOQ	<LOQ	-	100

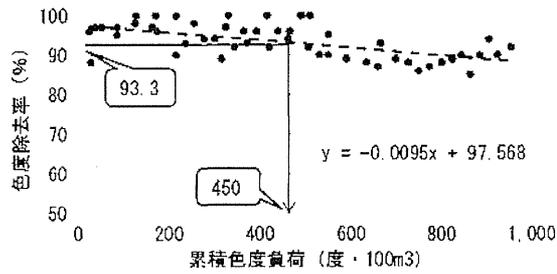


図3 ろ過水色度推定近似式

表6 算出結果まとめ

原水ピークカット色度(計器値)(度)	15
ろ過水色度上限目標(度)	1.2
必要除去率(%)	93.3
原水色度累積負荷上限(度・100m³)	450
色度負荷(度・100m³/日)	3.6
運用可能日数(日)	125

表7 E250の管理値

水温	0~10℃	10~20℃	20~30℃
E250 値	0.083	0.067	0.056

(セル長：50mm)

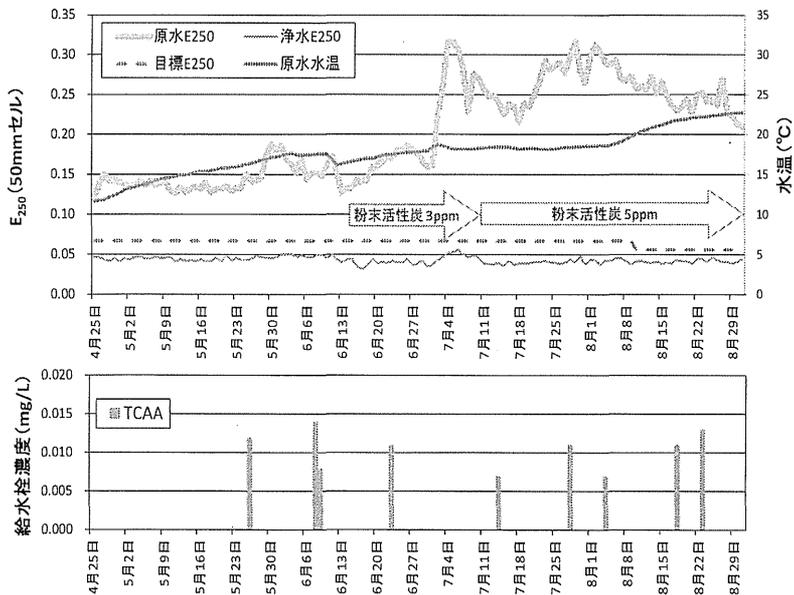
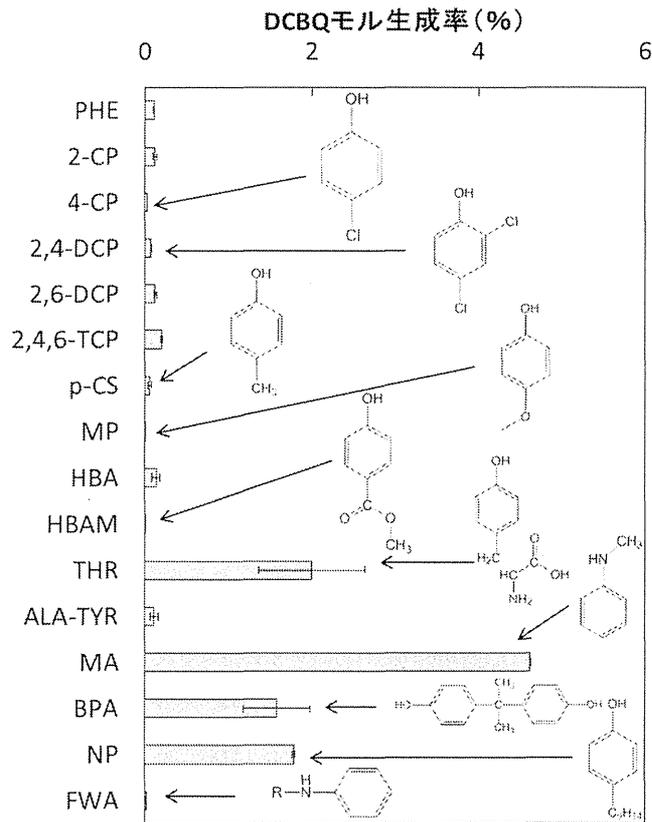


図4 B 浄水場における水質及び給水栓のトリクロロ酢酸の最大値



※他の物質からは生成しなかった。  
 図5 芳香族化合物からのDCBQモル生成率

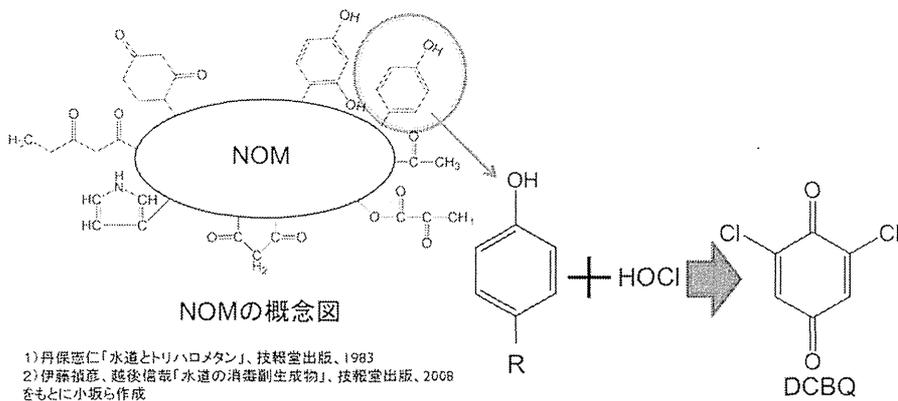


図6 NOMからのHBQsの生成経路(推測)



表 8 ハロ酢酸生成能調査

測定日	ラフィド藻 (細胞/ml)	ジクロロ	トリクロロ
		酢酸 生成能 (mg/L)	酢酸 生成能 (mg/L)
平成 24 年	6/7	0	0.013
	7/5	0	0.011
	8/9	0	0.013
	9/5	0	0.012
	10/4	0	0.009
	11/21	0	0.011
	12/5	0	0.012
平成 26 年	10/27	34	0.019
	10/28	26	0.016
	10/30	16	0.014
	11/4	6	0.014
	11/6	7	0.013

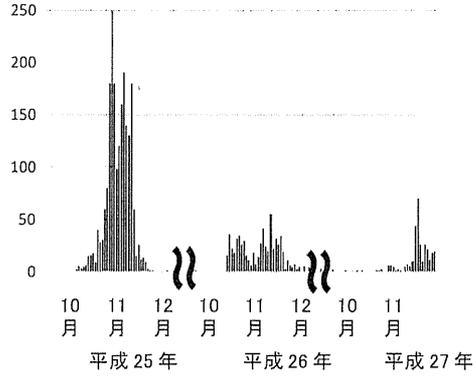


図 7 原水中のラフィド藻の数

表 9 過去 10 年間の 11 月における給水中のトリクロロ酢酸濃度

	トリクロロ酢酸 (mg/L)	原水ラフィド藻 (細胞/ml)	活性炭 (ppm)	前塩素 ppm
H18	0.003	—	3.0	0.0
H19	0.004	—	0.0	7.0
H20	0.004	—	0.0	4.0
H21	0.004	—	0.0	5.0
H22	<0.002	—	5.0	0.0
H23	0.003	—	5.0	0.0
H24	<0.002	—	3.0	0.0
H25	0.019	98	0.0	10.0
H26	0.003	27	0.0	0.0
H27	0.006~0.008	20~57	0.0	8.0

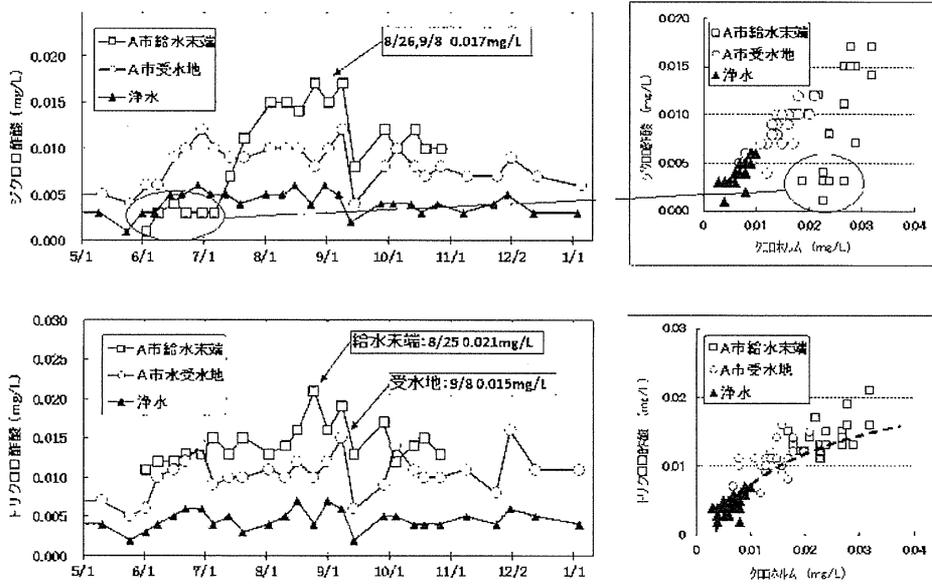


図 8 浄水場浄水等のジクロロ酢酸の推移とクロロホルムとの相関（上段）およびトリクロロ酢酸の推移とクロロホルムとの相関（下段）

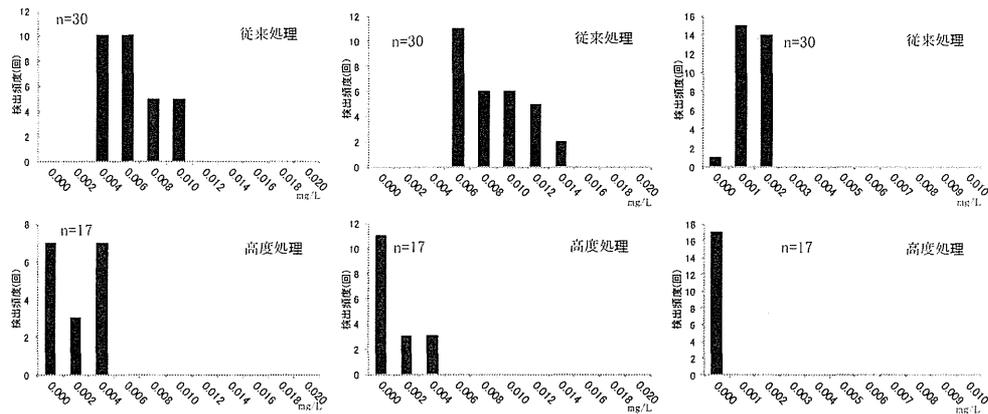


図9 ジクロロ酢酸 (左), トリクロロ酢酸 (中), ジクロロアセトニトリル (右) の濃度分布比較

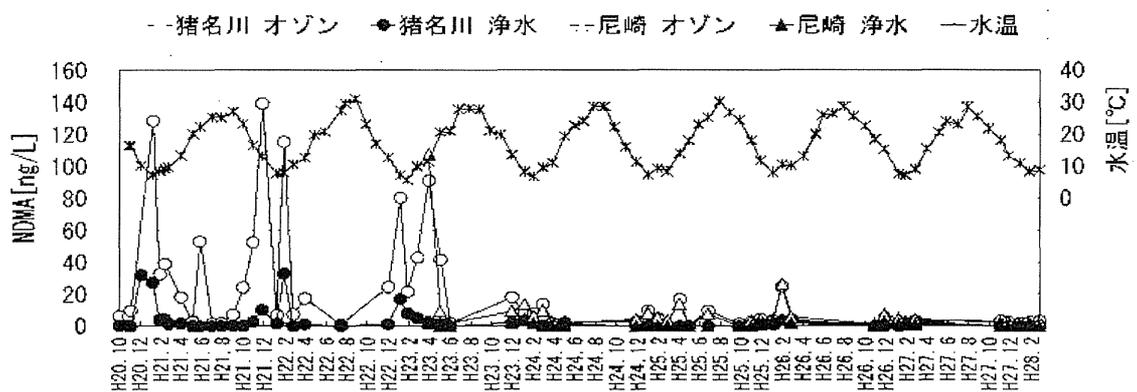


図10 浄水場におけるオゾン処理水及び浄水中のNDMAと水温の変動

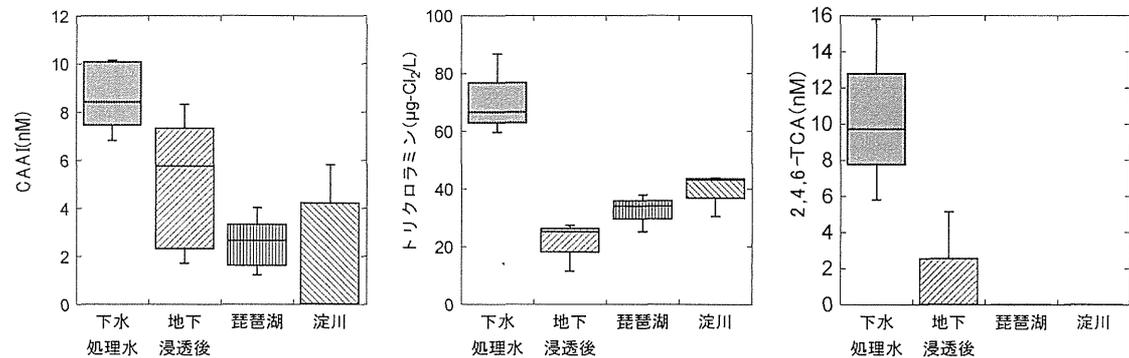


図11 下水処理水, その地下浸透処理水, 琵琶湖水, 淀川表流水の対象物質生成能

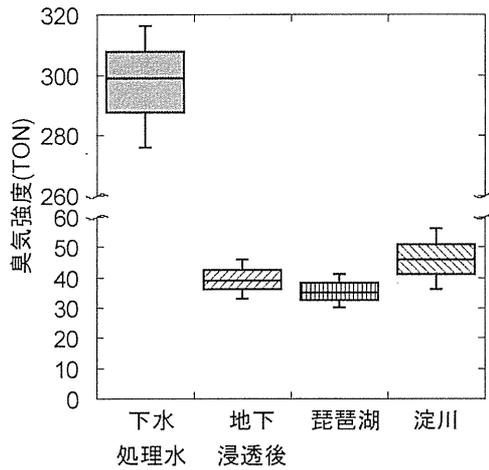


図12 カルキ臭生成能の比較

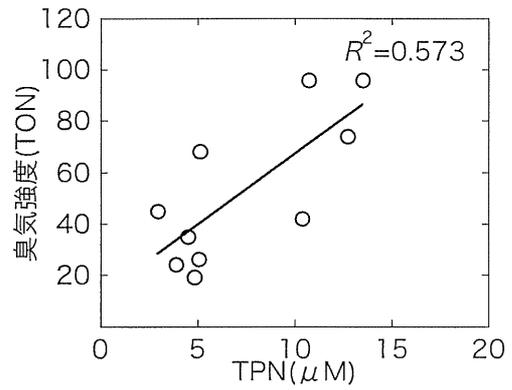


図13 臭気強度とTPNの比較（高水温期）

表 10 線形回帰分析による決定係数の比較

	臭気強度 vs. TPN	臭気強度 vs. $\text{NH}_4^+$	臭気強度 vs. $\text{NCl}_3$	臭気強度 vs. HOCl
低水温期	0.623	0.476	0.137	0.316
高水温期	0.579	未測定	0.387	0.468

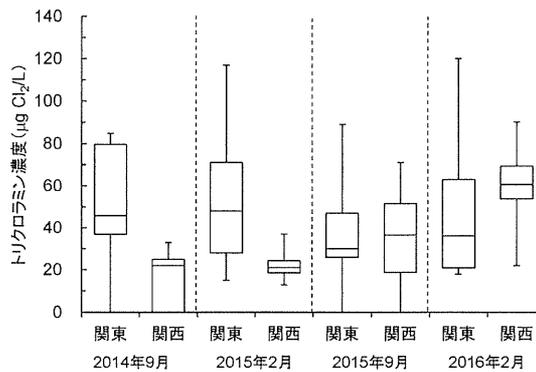


図 14 水道水中のトリクロラミン濃度の夏季、冬季の分布

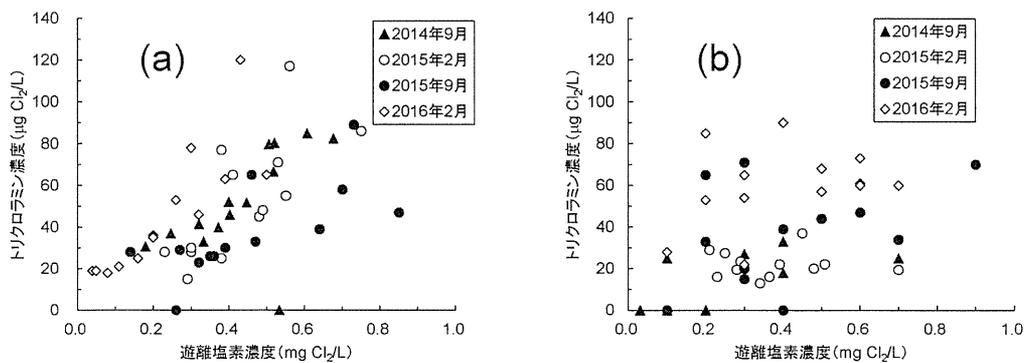


図 15 水道水中のトリクロラミン濃度の夏季、冬季の分布  
(a) 関東地域、(b) 関西地域

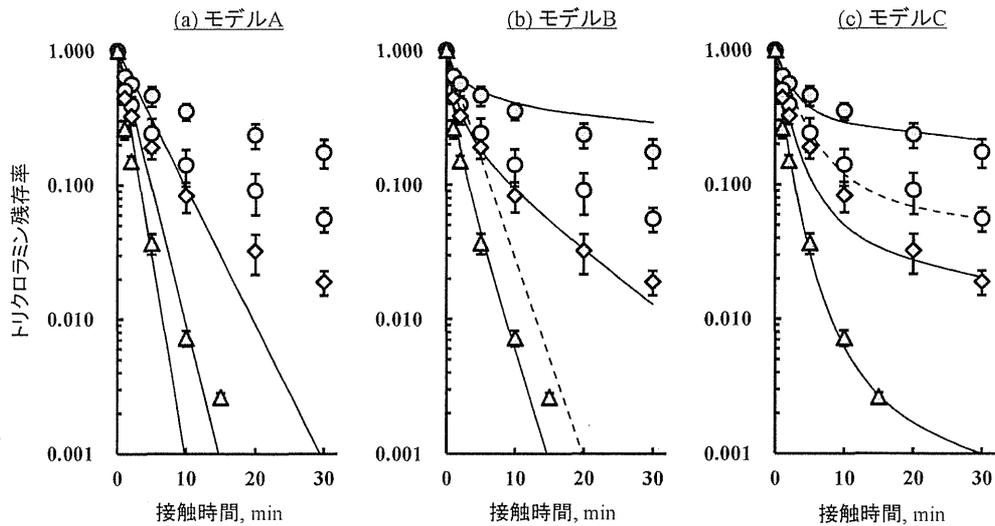


図 16 SPAC (木質炭 1) によるトリクロロアミン分解実験と 3 つの拡散-反応モデルによる計算値の比較 (プロットが実験値で線がモデルに依る計算。丸: SPAC 1 mg/L 添加, ひし型: SPAC 2 mg/L 添加, 三角: SPAC 3 mg/L。灰色: 初期トリクロロアミン濃度 600~700  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ , 白: 初期トリクロロアミン濃度 70  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 。実線: 初期トリクロロアミン濃度 600~700  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ , 点線: 初期トリクロロアミン濃度 70  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 。モデル A: 擬 1 次反応のみ, モデル B: 擬 1 次反応+2 次反応, モデル C: 擬 1 次反応+2 次反応+遊離塩素の影響も考慮)

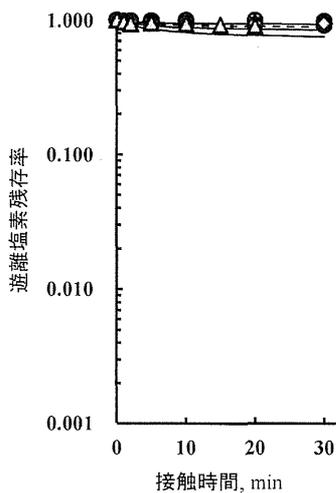


図 17 SPAC (木質炭 1) によるトリクロロアミン分解実験における共存遊離塩素残存率の実験値と計算値の比較 (プロットが実験値で線がモデルによる計算。丸: SPAC 1 mg/L 添加, ひし型: SPAC 2 mg/L 添加, 三角: SPAC 3 mg/L。灰色: 初期トリクロロアミン濃度 600~700  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ , 白: 初期トリクロロアミン濃度 70  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 。実線: 初期トリクロロアミン濃度 600~700  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ , 点線: 初期トリクロロアミン濃度 70  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ 。)

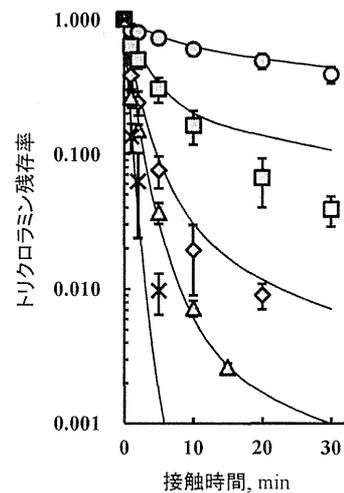


図 18 SPAC (木質炭 1) によるトリクロロアミン分解実験におけるトリクロロアミン残存率の実験値と計算値の比較 (プロットが実験値で線がモデルによる計算。丸:  $D_{50}=18.92 \mu\text{m}$ , 四角:  $4.93 \mu\text{m}$ , ひし型:  $1.27 \mu\text{m}$ , 三角:  $0.62 \mu\text{m}$ , バツ印:  $0.18 \mu\text{m}$ , トリクロロアミン初期濃度 600~1000  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ , 初期遊離塩素濃度: 実線: 3.9~4.5  $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ 。)