

平成 27 年度厚生労働科学研究 分担研究報告書

水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究 —消毒副生成物分科会—

研究代表者	松井佳彦	北海道大学大学院工学研究院
研究分担者	伊藤禎彦	京都大大学大学院工学研究科
	浅見真理	国立保健医療科学院生活環境研究部
	松下 拓	北海道大学大学院工学研究院
	小坂浩司	国立保健医療科学院生活環境研究部
	越後信哉	京都大大学大学院工学研究科
研究協力者	内橋孝行	大阪広域水道企業団
	伊佐智明	沖縄県企業局
	小林利男	東京都水道局
	中村美早紀	茨城県企業局
	城山二郎	奈良県水道局
	田中康夫	阪神水道企業団
	中井喬彦	横浜市水道局
	菱田祐太	国立保健医療科学院生活環境研究部
	北本靖子	大阪市水道局
	船岡英彰	京都市上下水道局
	木村直広	北千葉広域水道企業団
	吉川雄介	川崎市上下水道局
	篠田 豊	東京都水道局
	服部晋也	大阪市水道局
	清宮佳幸	千葉県水道局

研究要旨

塩素処理によってホルムアルデヒドを生成する浄水処理対応困難物質等 8 物質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。ハロベンゾキノンについて、*p* 位に置換基を有するフェノール類は、ハロベンゾキノ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、配水過程でジクロロ酢酸が減少する可能性がある可能性を示した。淀川水系において *N*-ニトロソアミンのひとつである *N*-ニトロソジメチルアミン (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傾向を把握した。*N*-クロロアセトアルドイミンの測定例を示した。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揮発性窒素は相関があることを示した。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。

A. 研究目的

水質基準の改正に際して重要と考えられる事項として、ホルムアルデヒド、ジクロロベンゾキノン、ハロ酢酸、*N*-ニトロソジメチルアミン (NDMA) 等を対象に、生成実態、分析技術、低減策について調査を行った。また、カルキ臭の原因物質に着目して、実態調査とモニタリング・制御技

術に関する検討を行った。以下に各研究科だいたいごとの具体的な研究の背景と目的を示す。

1. ホルムアルデヒド前駆物質に関する調査

平成 24 年 5 月に利根川水系の浄水場で水道水質基準を上回るホルムアルデヒド (FA) が検出された水質事故を受けて抽出された塩素処理に

よりホルムアルデヒドを高効率で生成する物質 (PRTR 法第 1 種指定化学物質を含む 8 物質(図 1)) を対象として、浄水処理性について調査した。

2. ハロ酢酸の低減化に関する調査

トリクロロ酢酸の水道水質基準は、平成 27 年 4 月に 0.03 mg/L に強化された。東京都西多摩奥多摩町の小河内浄水場においては、基準が強化されると、給水栓で基準値を超過する恐れがある。そこでトリクロロ酢酸の新基準値を遵守し、かつ、実用的な運用条件を確立するため、粒状活性炭の層厚を 20cm に増加し、原水色度の除去効率の向上および運用可能日数の延長について調査を行い、緩速ろ過池運用についての検討を行った。

また、大阪府内の浄水場において、塩素注入地点の変更と粉末活性炭の添加効果を評価した。

3. ハロベンゾキノンに関する調査

新規消毒副生成物であるハロベンゾキノン (HBQs) 前駆物質に関する知見を得るために、HBQs および既知の前駆物質の構造から前駆物質となる可能性のある芳香族化合物を対象に、塩素処理による HBQs (DCBQ, 2,6-ジプロモ 1,4-ベンゾキノン (DBBQ), 2,3,6-トリクロロ-1,4-ベンゾキノン (TCBQ)) の生成を検討した。

4. 消毒副生成物およびその生成能のモニタリング

ハロ酢酸、ハロアセトニトリル、抱水クロラール、トリハロメタン、NDMA などの副生成物について、奈良県、沖縄県、京都市、茨城県、北千葉広域水道企業団、阪神水道企業団、川崎市、京都大学において生成実態の把握を目的に調査を行った。

5. 消毒処理水の全体毒性の評価に関する文献レビュー

水質基準項目としてリストアップされた消毒副生成物は、生成する消毒副生成物全体から見るとごく一部に過ぎない。しかるに、基準値を遵守すれば副生成物対策は事足りると誤解されたり、基準項目になっている物質の扱い方についても混乱が見受けられる。今後は消毒処理水としての安全性全体を考慮した上で水質管理や対策を立案するという考え方へシフトしていかなければならない。

これまでのところ、塩素処理水そのものの *in vivo* 試験を行った例は極めて少ない。これら既往研究の範囲では、齧歯類に対する飲水投与によって、消毒処理水から明らかにがんが生じた例はみられない。

一方、塩素処理水の消費と各種がんの生成と

の関連性を示した疫学調査は多い。US EPA は、塩素処理水の消費と膀胱がん生成との間には、恐らく関連があると結論づけている。さらに関連を示唆するがんには、結腸がんと直腸がんがあるとしている。

疫学調査結果は、ヒトに対する健康影響を検出するには有効な手段であるが、これまでのところ、疫学調査結果を用いて消毒副生成物の評価値を算定する試みは行われていない。

以上を背景として、今後は、例えば TOX の水質基準値を導出できるような毒性試験が必要であると考えられる。実際、米国 EPA には、まさにこの目的のためのプロジェクトが存在する (Simmons et al., 2004; 2006)。

このプロジェクトでは、塩素及びオゾン処理水に対して、*in vitro* バイオアッセイも行うが、*in vivo* での毒性試験を、発がん性に限定せず系統的に行うとしている点に極めて大きな意義がある。内分泌攪乱の影響に関連した生殖/発生毒性、免疫毒性、神経毒性などの毒性も重要な評価対象となっている。

本プロジェクトでは、逆浸透膜による濃縮技術の整備、実験動物が飲水可能な濃縮水の調製、濃縮水の安定性などいくつもの課題が容易に想像できるが、異なる分野の専門家が試験計画を立案しプロジェクトを進めており注目に値する。プロジェクトでは、生殖/発生毒性に関する試験を優先的に行うとしており、発がん性試験については、2 年間に及ぶ動物実験に必要な濃縮試料水を得るのが容易ではないことから優先順位が下げられている。また、このプロジェクトでは、二酸化塩素やクロラミンによる処理水の毒性試験は計画されていない。本プロジェクトの進展を強く期待したい。

以上述べた内容を背景として、Itoh らは、国際機関や各国の基準値設定委員会は、消毒処理水の全体の毒性に関する情報収集を進めるべきであると勧告した (Itoh et al., 2011)。規制へ向けた有用な結果、すなわち、例えば塩素処理水の TOX に関する評価値の導出が可能となる結果が得られるか否かは、*in vivo* 試験が成功するかどうかにかかっている。国際的に、優先度を高めた取り組みが強く期待される。

本調査では、このプロジェクトの進捗状況を把握するため、2013 年までに発表された文献のレビューを行った。

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)

昨年度に確立した揮発性窒素化合物 (TPN) の測定を高水温期にも行い、低水温期の結果と比較した。

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

トリクロロアミンは、水道水中の主なカルキ臭原因物質の一つであることが知られ、その実態調査も行われている。しかし、広範囲の地域を対象に、継続的に調査を行われた事例はなく、その濃度の変動性、地域性、等については明らかとなっていない。そこで、本研究では、これらの点についての評価を行った。

6.3 超微粉化活性炭によるクロロアミン類の還元的分解(北海道大学)

水道水の異臭味の主な要因としてはカビ臭と塩素処理の際に生成するカルキ臭がある。カビ臭は、ジオスミンや 2-メチルイソボルネオール(2-MIB)が原因物質として特定され、それぞれ水道水質基準値が設定されている。これらのカビ臭原因物質は、通常の浄水処理工程では除去できないが、活性炭処理で除去できることが知られている(Matsui et al., 2007; 2009)。

一方で、カルキ臭は、主な原因物質が無機クロロアミン類の一つであるトリクロロアミンであることが知られている(Kajino et al., 1999; Krasner and Barrellt, 1984; Shang et al., 2000; White, 1998)。トリクロロアミンは水道水中に広く存在しており(Kosaka et al., 2010)、閾値が小さく強い臭気を発することが報告されている(Krasner and Barrellt, 1984)。しかしながら、トリクロロアミンは現行の水道水質基準値は設定されておらず、規制対象とはなっていないが、カルキ臭の代表物質としてトリクロロアミンを目標項目に独自に設定している水道事業者や、今後目標とすべき項目に指定している事業者がある。さらに、高度浄水処理が普及している現在においてもカルキ臭はなくなっていないため(権ら, 2008; 和田ら, 2007)、カルキ臭を有効に除去する方法が求められている。

本研究では、トリクロロアミンを対象とし、我々の研究グループにて開発を続けている超微粉化粉末活性炭(super-powdered activated carbon; S-PAC)を用いた還元的分解除去について検討を行う。昨年度は、トリクロロアミンの細孔内拡散と活性炭細孔表面での分解反応を組み込んだ計算機モデルを構築し、トリクロロアミンの活性炭による還元的分解を数値モデル化することを試みた。その結果、構築した拡散-反応モデルにより、トリクロロアミンの活性炭分解反応を表現することができ、低水温下でのトリクロロアミン除去の低下は、低水温下でのトリクロロアミン拡散速度の低下が原因ではなく、トリクロロアミンの分解速度の低下が原因であることが示された(Sakuma et al., 2015)。しかしながら、このモデル化と分解実験方法にはいくつかの課題が

残されていた。

まず、昨年度までに行ったトリクロロアミン分解実験では、大気中のアンモニア性窒素などが、分解実験中の試料に溶け込み、試料中の遊離塩素と反応することにより、トリクロロアミンが逐次的に生成される可能性が考えられた。この生成により、活性炭によるトリクロロアミンの分解が過小評価されていた可能性も考えられた。

一方、モデルでは、トリクロロアミン分解の水温依存性については表現できたが、活性炭濃度やトリクロロアミン初期濃度への依存性がうまく表現できなかった。また、活性炭粒径の影響(すなわち、粒径が小さくなるほど除去速度が大きくなる)についても表現できていなかった。これは、モデルにおいて「トリクロロアミンの分解」を、1次反応と仮定していたことに起因する可能性がある。昨年度の報告書にも記載したが、「おそらく微粉炭細孔表面には、限られた量の還元性官能基しか存在していない可能性が高い。添加された微粉炭量に対して高濃度のトリクロロアミンを処理する場合や、酸化力を持つその他の物質が共存している場合などには、還元性官能基が枯渇する可能性も考えられる。今後、より詳細な予測をするためには、本研究で用いた拡散-反応モデルに、還元性官能基の消費という概念を組み込む必要があるかもしれない。すなわち、本研究にてまずは第一ステップとして仮定した1次反応を修正する必要があるかもしれない。」という点についての議論が必要であった。

そこで本年度は、以下の3点を目的として検討を行った。(1)市販の $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ から調整した $^{15}\text{NCl}_3$ を用いてトリクロロアミン分解実験を行うことにより、大気中からの窒素のコンタミネーションの影響を大きく軽減することを試みた。(2)拡散-反応モデル中の反応項に、昨年度までの1次反応に加え、2次反応を組み込むことにより、還元性官能基の消費という概念を持ち込んだ。(3)新しく構築した反応-拡散モデルにより、トリクロロアミン除去に有効な活性炭についての考察を試みた。

6.4 アミン類の挙動(東京都水道局)

河川水中のアミノ酸等の窒素系有機化合物は、塩素と反応してトリクロロアミン以外の有機クロロアミンを生成し、臭気に影響を及ぼすといわれている。そこで、カルキ臭の原因となる有機クロロアミンの前駆物質を特定するが、極微量の複数の物質が相乗的に影響していることも考え、はじめにアミン類を総量として分析し、臭気との関連を調査した。

B. 研究方法

1. ホルムアルデヒド前駆物質に関する調査(大

阪市水道局)

最適先端処理実験施設 A 系において、調査対象物質の高度浄水処理による除去性及び塩素処理によるホルムアルデヒド生成能 (FA-FP) を調査した (調査期間: 平成 26 年 8 月 25 日 ~ 11 月 6 日)。本調査では、オゾン処理、急速砂ろ過処理、粒状活性炭 (GAC) 処理の各工程での処理性を評価するため、本市の高度浄水処理フローのうち、中オゾン ~ GAC 処理を、中オゾン - 急速砂ろ過処理と後オゾン - GAC 処理の 2 つのフローに分け、それぞれについて添加実験を行った。また、急速砂ろ過処理及び GAC 処理単独での除去性についても評価した。実験は以下の手順で行った。それぞれの処理の流入地点から調査対象物質をそれぞれ 2 μM (利根川水系での水質事故時のヘキサメチレンテトラミン (HMT) の最大検出濃度) となるよう連続注入し、所定時間経過後、各地点で採水した。採水した試料について、それぞれ調査対象物質の濃度 (TMED は除く)、FA 濃度及び塩素処理による FA-FP を測定した (塩素添加 24 時間後の試料と塩素添加前の試料の FA 濃度の差を FA-FP とした。塩素の添加濃度は、処理水水質による塩素消費量の差を考慮し、中オゾン流入水及び流出水試料は塩素として 3.5 mg/L、その他の試料は 3 mg/L とした)。なお、残留オゾンを含む試料は、あらかじめ採水ビンにアスコルビン酸水溶液 (調査対象物質濃度測定用) またはチオ硫酸ナトリウム水溶液 (FA 濃度測定用) を添加した。本調査における実験施設の運転条件は、実施設と同等の処理条件とした。

2. ハロ酢酸の低減化対策に関する調査

2.1 小河内浄水所におけるトリクロロ酢酸 (東京都水道局)

小河内浄水所緩速ろ過池 3 池のうち 2 池の運用池の砂層上に、粒状活性炭を層厚 20 cm で直接敷き込み運用した。なお、本調査の運用では、原水のピークカット色度 (計器値) は 20 度とした。

色度は波長 390 nm の吸光度から求めた。トリクロロ酢酸生成能は、72 時間後の遊離残留塩素が 1 ~ 2 mg/L になるよう次亜塩素酸ナトリウム (次亜) を添加し、20 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 調整なしで静置した後測定した。

活性炭による色度除去率を求めるために、まず運用池の未ろ過水色度を、沈殿池内の最上流部に設置されている原水色度計の毎時データを用い、沈殿池は「押し出し流れ」、ろ過池は「原水流入後直ちに完全混合する」と想定して推定した。推定した未ろ過水色度と実測したろ過水色度の差を未ろ過水色度で除して色度除去率を算出した。この後、活性炭敷き込み日から経過

日数までに活性炭層に流入した色度負荷の累積値を、原水色度計の色度日平均値、緩速ろ過池のろ過水量から計算した。

2.2 大阪広域水道企業団による調査

大阪府内の浄水場において、波長 250 nm の吸光度 (E250) を管理指標として、凝集沈殿処理後の E250 が管理値以上であれば粉末活性炭添加する運用を行って、ハロ酢酸の濃度をモニタリングした。

3. ハロベンゾキノンに関する調査 (国立保健医療科学院)

対象物質を図 2 に示す。生成能試験は HBQs が塩素との反応後、数時間で生成し、その後急速に減少することから、生成が十分確認できて、反応時間が短く、減少の影響もない 1 h で反応を行った。方法を以下に示す。

水またはメタノールに溶解した各種物質を希釈した試料 (1 mM 炭酸緩衝液, pH 7.0 \pm 0.2, メタノール溶解の物質の場合メタノール 1% 以下) に対して、1 h 後の残留塩素濃度が 1.0 \pm 0.2 mg-Cl₂/L となるように次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加し、20 $^{\circ}\text{C}$ で 1 h 反応を行った。反応液 70 mL を分取し、pH、残留塩素を測定後、残りの 500 mL に対して、グリシンとギ酸を添加し、HBQs を測定した。なお、HBQs の生成はモル生成率 (%) で評価した。

HBQs の分析にあたっては、試料 300 mL を、予め 0.25% ギ酸添加メタノール 10 mL と 0.25% ギ酸 20 mL でコンディショニングした Oasis HLB カートリッジ (容量 6 mL, 充填剤 500 mg, Waters) に 2 mL/min で通水して濃縮した。次いで、窒素乾燥後、10 mL の 0.25% (v/v) ギ酸添加メタノールで溶出した。溶出液を 0.25% (v/v) ギ酸添加メタノールで 10 mL にメスアップし、3 mL ずつ 3 つに分け、3 段階に標準添加した。各々を窒素吹き付けにより 0.5 mL まで濃縮し 0.25% (v/v) ギ酸水溶液を加えて 1 mL とした。この試料を LC-MS/MS (Agilent 1200 series, AB Sciex 3200 QTRAP) で測定した。本測定法の定量下限値は DCBQ と DBBQ が 8 ng/L, TCBQ が 12 ng/L であった。

4. 消毒副生成物およびその生成能のモニタリング

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)

ラフィド藻の発生とハロ酢酸生成能の増加について、実態調査と過去のデータの比較から調査を行った。

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)

配水過程におけるハロ酢酸およびトリハロメタンの長期トレンドを継続的に調査し、クロロホルムの消毒副生成物全体の指標としての代表性について考察した。

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)

従来处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。

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 のモニタリングを継続した。測定方法は GC-CI-MS 法によった。

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)

昨年度開発した *N*-クロロアセトアルドイミン(CAAI)の定量法を, 表流水(琵琶湖南湖および淀川水), 下水処理水, 下水処理水を地下環境に通水した水(以下地下浸透後)を塩素処理したものに適用し, 生成する CAAI)の定量を行った。あわせて, その他の臭気原因物質(トリクロラミン, 2,4,6-トリクロロアニソール(2,4,6-TCA))と濃度や臭気強度への寄与率の比較を行った(注: 臭気ワーキンググループに分類されるべき内容も含むが昨年度からの継続でありここで報告する)。

表流水として琵琶湖および淀川水, 下水処理水として A20(嫌気無酸素好気法: Anaerobic-Anoxic-Oxic process treatment)処理水(以下 A20), それを土壌カラム(滞留時間 30 日)で処理した水(以下土壌浸透処理水), を対象試料とし, CAAI, トリクロラミン, 2,4,6-TCA の生成能, カルキ臭生成能, カルキ臭への CAAI, トリクロラミン, 2,4,6-TCA の寄与率を評価した(対象試料を pH 6.8~7.2 に 1 M NaOH で調整後, 1 日後遊離残留塩素が $1.0 \pm 0.2 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ になるよう塩素処理した後の生成濃度および臭気強度を生成能とした)。それぞれの採水は 3 回行った。

対象試料のカルキ臭生成能へのトリクロラミン, CAAI, 2,4,6-TCA の寄与率評価にあたっては各試料のトリクロラミン, CAAI, 2,4,6-TCA の生成能をそれぞれ測定(いずれも GC/MS 法による)し, またカルキ臭生成能も測定した上で, トリクロラミン, CAAI, 2,4,6-TCA のカルキ臭生成能への寄与率を以下に示す式で算出した。なお, 寄与率の算出はカルキ臭生成能が各臭気物

質の臭気強度の総和で表される(マスキング効果等を考慮しない)という仮定に基づいて行った。

5. 消毒処理水の全体毒性の評価に関する文献レビュー

レビュー対象論文は表 1 に示す 19 報である。これらについて分科会内で分担し抄訳を作成し, その結果を整理した。

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)

採水は夏季(7月)に実施した。対象は関西地域の 10 浄水場とした。試料を保存する瓶は, 超音波洗浄を行なった後に 0.5 M 硝酸を用いて酸洗浄し, 超純水で洗浄, 次亜塩素酸ナトリウム溶液(約 $0.1 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$)に 3 時間程度浸けて, さらに超純水で洗浄したものを用いた。給水栓での採水後は保存瓶を保冷バッグに入れて 10°C 以下の状態で輸送し, 測定まで冷暗室にて保存した。分析法は昨年度報告と同様である。

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

(1) 調査対象

関東, 関西地域を対象に, 平成 26 年 9~10 月, 平成 27 年 2 月, 平成 27 年 9 月, 平成 28 年 2 月の 4 回調査を行った。滞留時間は, 関東は 20~30 時間程度, 関西は数~30 時間程度であった。また, 試料数・水源等の内訳は, 関東: 13 水道水(6 都県 6 事業体 14 浄水場系統), 表流水 13(通常処理 9, オゾン処理 3, 生物処理 1), 地下水 1, 関西: 11 水道水(3 府県 5 事業体 7 浄水場系統), 表流水 11(通常処理 3, オゾン処理 6, 活性炭処理 1, 膜処理 1)であった。

(2) 試料の採取と分析

残留塩素を除去しない状態で水道水を採取後(アルミホイルで遮光したガラス容器), 冷蔵保存で試験室に郵送する。採取日の翌日に, HS-GC-MS 法により, トリクロラミン濃度を測定した(定量下限値: $15 \mu\text{g Cl}_2/\text{L}$)。関東の試料は国立保健医療科学院で, 関西の試料は京都大学で, 統一した方法で測定(ヘッドスペース GC/MS 法)し, 一部の試料はクロスチェックを行った。

6.3 超微粉化活性炭によるクロラミン類の還元的分解(北海道大学)

6.3.1 用いた活性炭

本研究では, 7 種の市販の粉末活性炭(4 種の木質炭, 2 種のヤシ殻炭, 1 種の石炭系炭(表 1))を, ビーズミルにて $D_{50} = 0.6 \mu\text{m}$ 程度となるように微粉化した SPAC を用いて実験を行った。い

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 (Na^+ , 57 mg/L; K^+ , 5.9 mg/L; Mg^{2+} , 10 mg/L; Ca^{2+} , 19 mg/L; Cl^- , 22 mg/L; Br^- , 0.1 mg/L; NO_3^- , 3.8 mg/L; SO_4^{2-} , 26 mg/L; PO_4^{3-} , 0.64 mg/L; alkalinity, 80 mg- CaCO_3 /L) に、次亜塩素酸ナトリウムを 12 mg- Cl_2 /L, ^{15}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 ± 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 にて一晩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- 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- Cl_2 /L, ^{15}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 ± 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- 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、

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

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, トリクロロア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ロア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, トリクロロア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ロアミン濃度 ($\mu\text{mol/L}$)

$C_{\text{Free}}(t)$ 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 (g/L)

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

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

$f(R)$ SPAC の正規化粒径分布関数 (1/cm)

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

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

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

$k_{\text{NCl}_3,2}$ トリクロロアミンの 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ロアミン濃度 ($\mu\text{mol/L}$)

$c_{\text{Free}}(t, r, R)$ 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 (cm)

R 活性炭の半径 (cm)

t 時間 (s)

ρ 活性炭粒子の密度 (g/L)

ε 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/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。

トリクロロア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)。トリクロロア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 cm/s より小さい場合は、トリクロロア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 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 cm/s として計算した。また、トリクロロア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、トリクロロア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 (40mm × 490mm) 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 小河口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20cm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 m³) 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

m³) (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 浄水場では八口酢酸の目標値を、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、他の物質と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 ハ口酢酸生成能調査

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、ハ口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口酢酸生成能は、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 年間に於いて、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 2.0ng/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 年間に於ける最高値は平成 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ロアミン、CAAI および 2,4,6-TCA の生成能
トリクロロアミン、CAAI、2,4,6-TCA の生成能の測定結果をそれぞれ図 11 に示す。トリクロロアミン生成能は淀川 > 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ロア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。雌の発情期遅延, 成熟雄における精子数減少, 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、 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方法として、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アミンの実態調査（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アミン濃度の分布を示す。トリクロロアミン濃度は、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ア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ア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アミン濃度とは、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、トリクロロア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ア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ア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アミン分解反応の解析

図16に、活性炭（木質炭1、 $D_{50} = 0.62 \mu\text{m}$ ）によるトリクロロアミン分解実験におけるトリクロロア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600~700 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ のトリクロロア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 mg/L の添加では（図中三角）、15分の接触でトリクロロア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、トリクロロアミン初期濃度が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、トリクロロアミンが迅速に分

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関係を調べた。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 $415\ \text{nm}$) 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可能性を示した。
- ・ 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ロラミン分解について、トリクロ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 Barlett, 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.

Sontheimer, 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., Hruddy 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, 4th 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.