

図3 新規登録殺菌剤の出荷量の推移

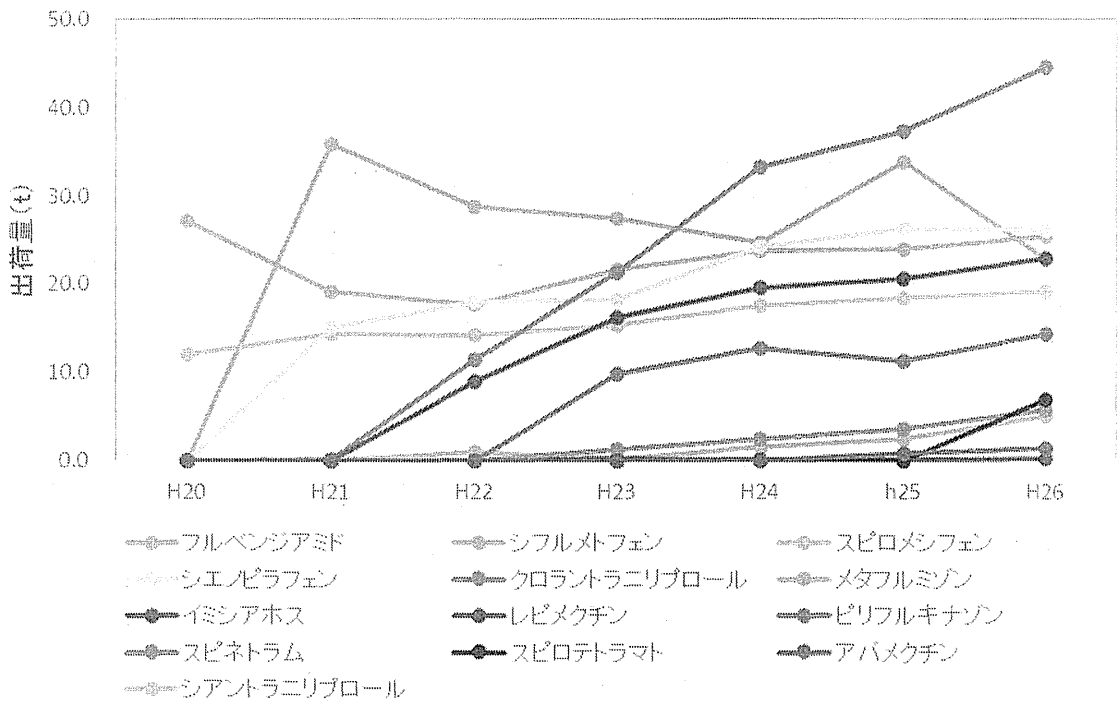


図4 新規登録殺虫剤の出荷量の推移

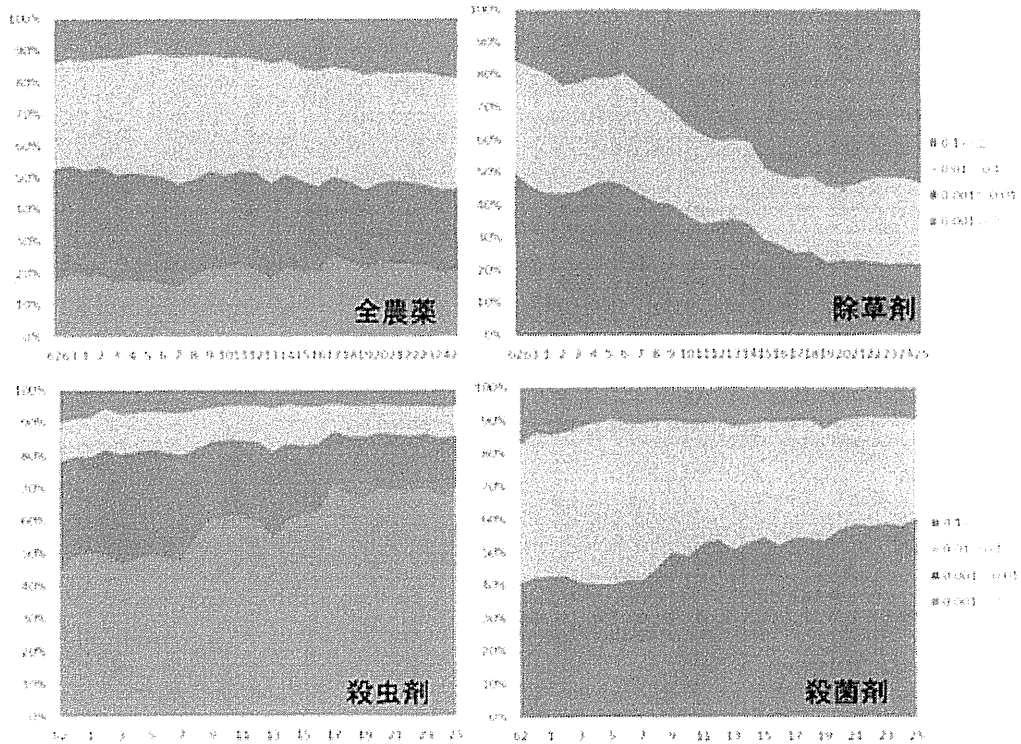


図5 ADI別農薬出荷割合の推移

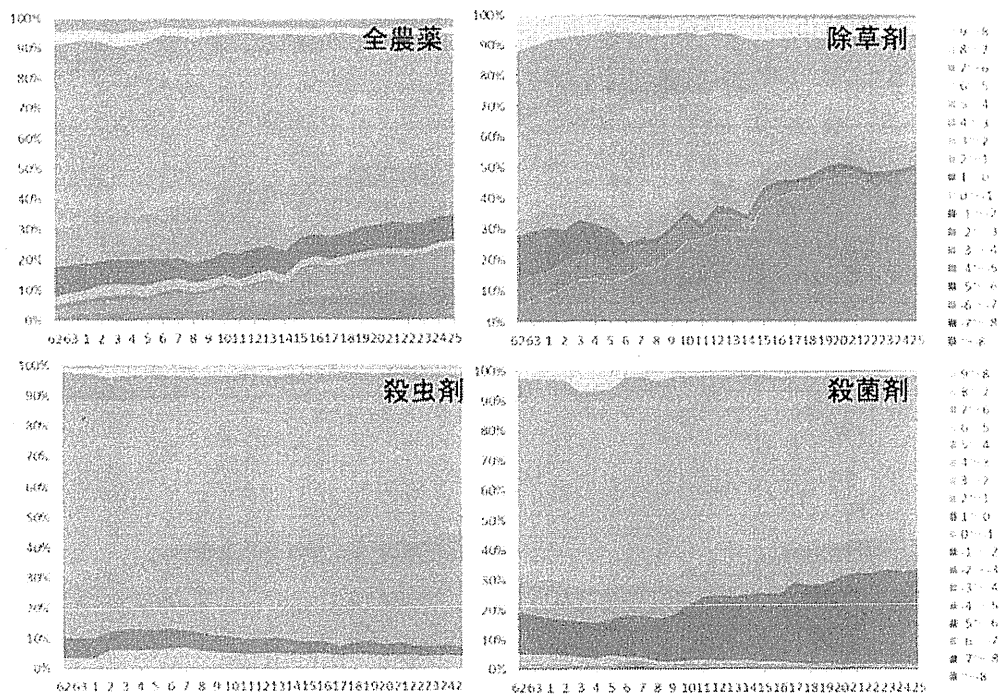


図6 Kow別農薬出荷割合の推移

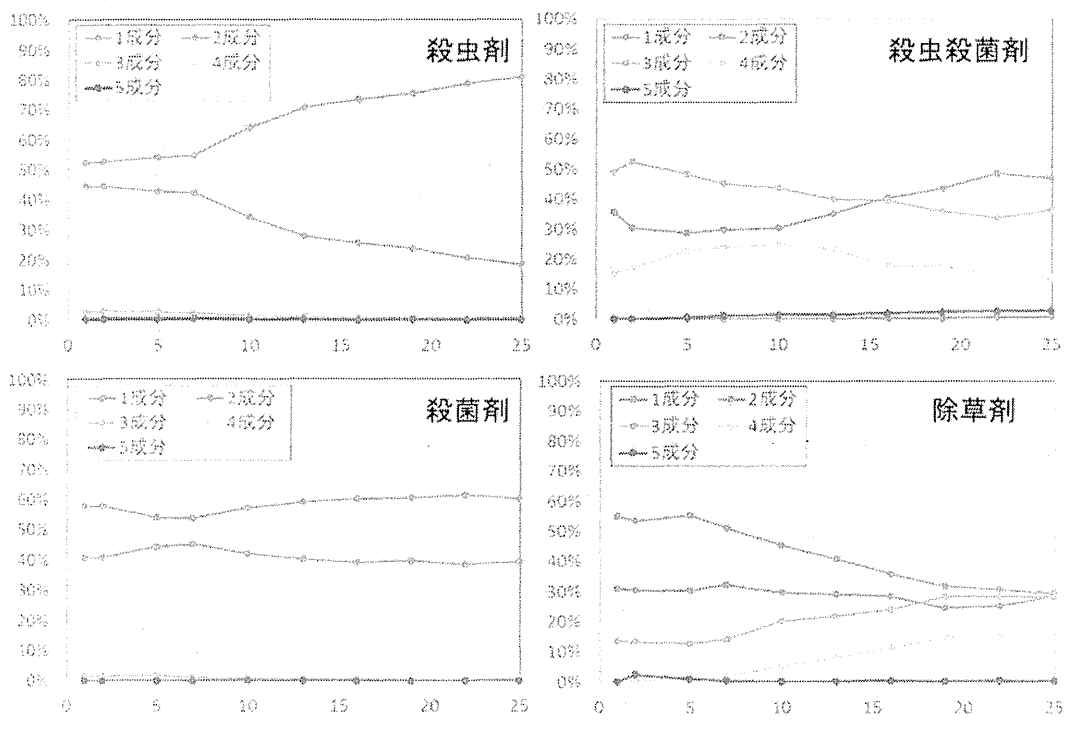


図7 用途別農薬製剤に含まれる農薬原体数の推移

表1 2007年以降に登録された農薬原体

登録年	殺虫剤	殺菌剤	除草剤
2007	フルベンジアミド シフルメトフェン スピロメシフェン	メタラキシル M	ペノキススラム ピラクロニル
2008	シエノピラフェン	フルオピコド アミスルプロム ベンチオピラド	メコプロップP リムスルフロム
2009	クロラントラニプロール メタフルミゾン	マンジプロバミド	クロリムロンエチル フルボキサム フルセトスルフロム メトスルフロムメチル
2010	イミシアホス レピメクチン ピリフルキナゾン	イソチアニル	テフリルトリオン メソトリオン プロスルホカルブ ジメテナミドP S-メトラクロール ピリミスルファン プロピリスルフロム
2011	スピネトラム		グルホシネートP メタミホップ ホラムスルフロム
2012	スピロテトラマト	ピリベンカルブ	インダジフラム
2013	アバメクチン	フルチアニル テブフロキン フルキサピロキサド フェンピラザミン フルオピラム エタボキサム ペンフルフェン ピリオフェノン	メタゾスルフロム トブラメゾン ヘキサジノン イプフェンカルバゾン
2014	シアントラニプロール	アメトクトラジン	フェノキサスルホン ピロキサスルホン フルフェナセット
2015	フルピラジフロム ピフルブミド	マンデストロピン トリプロカルブ	

表2 2012年以降の失効農薬と出荷量の推移

農薬原体名	失効日	H26	H25	H24	H23	H22	H21	H20
DPA	2015年2月8日	3.5	6.0	6.9	7.2	8.4	14.3	17.5
MCPAナトリウム塩一水化物	2014年9月25日	-	-	-	-	-	0.0	0.7
クロルピリホスメチル	2014年9月24日	-	-	0.0	0.6	0.5	0.7	0.7
クロロネブ	2014年4月25日	-	0.0	2.7	4.1	4.0	3.7	5.2
シデュロン	2013年11月9日	0.0	0.4	8.7	8.4	9.1	12.6	13.1
ポリカーバメート	2013年2月27日	-	-0.9	156.0	156.8	190.0	179.7	169.7
EDDP	2013年2月19日	-	-	-0.1	-0.6	0.8	20.5	31.5
ピアラホス	2012年8月26日	-	-	0.1	0.3	0.5	19.3	23.9
DDVP	2012年4月27日	-	-	-0.1	-3.1	0.2	205.4	304.7
メスルフェンホス	2012年3月17日	-	-	-	0.7	2.0	2.9	3.6
エクロメゾール	2012年1月1日	-	-	0.0	4.9	6.6	6.1	7.1
チアジアジン	2012年1月1日	-	-	-0.6	-0.1	2.6	43.4	40.6

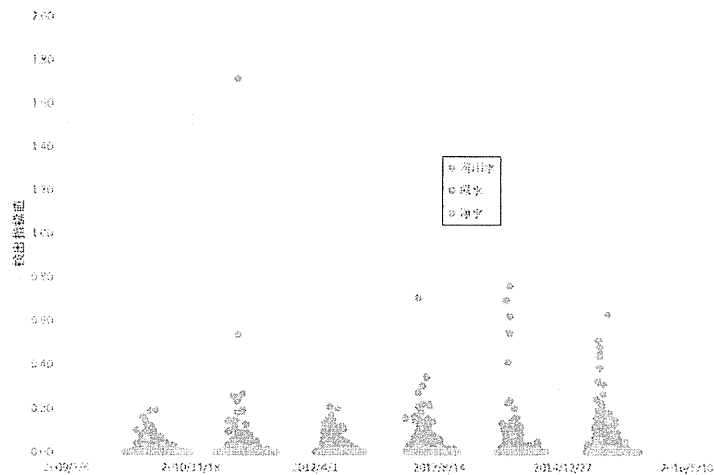


図8 これまでの実態調査における検出指標値の推移

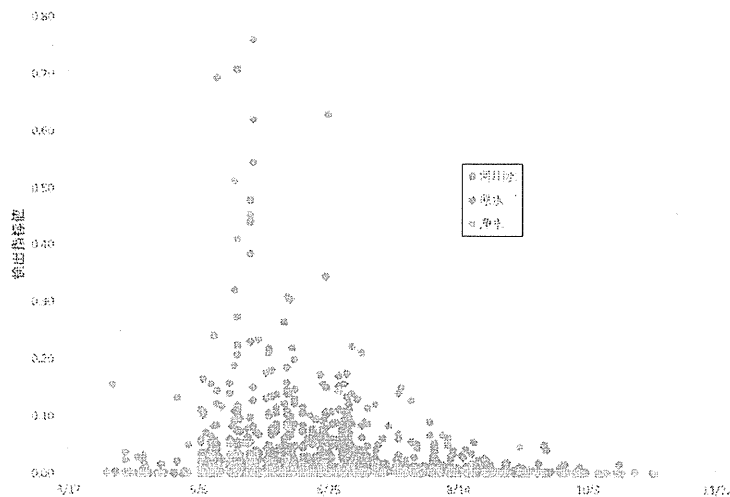


図9 平成25～27年度の実態調査における検出指標値

表 3 平成 25～27 年度全国農薬実態調査の概要

	区分	河川水	原水	浄水
検出農薬数	総数	74	101	60
	対象農薬	54	72	42
	要検討農薬	4	4	4
	その他農薬	7	9	6
	除外農薬	5	8	2
	上記以外の農薬	4	8	6
	除草剤	38	51	30
	殺虫剤	16	23	13
	殺菌剤	16	20	11
	分解物	4	7	6
最大検出濃度	($\mu\text{g/L}$)	7.90	10.00	2.74
	該当農薬	ハロスルフロンメチル	プロモブチド	プロモブチド
最大個別農薬評価値	(-)	0.43	0.52	0.14
	該当農薬	メコプロップ(MCPP)	モリネート	フェニトロチオン
最大積算濃度	($\mu\text{g/L}$)	95.92	246.08	62.35
	該当農薬	プロモブチド	プロモブチド	プロモブチド
最大積算個別農薬評価値	(-)	5.58	5.56	0.62
	該当農薬	テフリルトリオン	モリネート	プロモブチド
検出回数	(回)	153	469	218
	該当農薬	イミダクロプリド	ベンタゾン	プロモブチド
最大検出指標値	(-)	0.63	0.76	0.14
	該当事業体	奈良県水道局	茨城県	八戸圏域水道企業団

表 4 平成 25～27 年度全国農薬実態調査の最大検出濃度上位農薬（原水）

No.	分類	農薬名	用途	目標値($\mu\text{g/L}$)	検出最高濃度($\mu\text{g/L}$)	最大個別農薬評価値
1	対-052	プロモブチド	除草剤	100	10.0	0.100
2	対-087	チウラム	殺菌剤	20	4.2	0.210
3	除-011	ハロスルフロンメチル	除草剤	300	3.5	0.012
4	対-065	グリホサート	除草剤	2000	3.0	0.002
5	他-027	ピラゾスルフロンエチル	除草剤	100	2.8	0.028
6	対-053	モリネート	除草剤	5	2.6	0.520
7	対-016	ベンタゾン	除草剤	200	2.5	0.012
8	対-044	ピロキロン	殺菌剤	40	2.1	0.053
9	対-077	ダイムロン	除草剤	800	2.0	0.003
10	他-082	ジノテフラン	殺虫剤	600	2.0	0.003
11	対-070	シメトリン	除草剤	30	1.4	0.047
12	対-105	メトミノストロビン	殺菌剤	40	1.4	0.035
13	分解物	アミノメチルリン酸(AMPA)	分解物	2000	1.4	0.001
14	対-047	プレチラクロール	除草剤	50	1.3	0.026
15	分解物	イソキサチオンオキシソ	酸化物	8	1.3	0.163
16	除-004	フルトラニル	殺菌剤	200	1.1	0.005
17	他-019	イマゾスルフロン	除草剤	200	1.0	0.005
18	対-014	イプロベンホス(IBP)	殺菌剤	90	1.0	0.011
19	対-107	クミルロン	除草剤	30	1.0	0.033
20	対-046	メフェナセツ	除草剤	20	0.9	0.046
21	要-014	テフリルトリオン	除草剤	2	0.8	0.405
22	対-076	エスプロカーブ	除草剤	30	0.8	0.027
23	対-102	ベンプレセート	除草剤	70	0.8	0.011
24	対-113	ブタクロール	除草剤	30	0.7	0.023
25	分解物	プロモブチドデプロモ	酸化物	100	0.6	0.006

表5 平成25～27年度全国農薬実態調査の最大検出濃度上位農薬（浄水）

No.	分類	農薬名	用途	目標値(μg/L)	検出最高濃度(μg/L)	最大個別農薬評価値
1	対-052	プロモブチド	除草剤	100	2.7	0.027
2	対-057	ダラポン(DPA)	除草剤	80	1.1	0.014
3	分解物	アミノメチルリン酸(AMPA)	分解物	2000	1.0	0.001
4	対-016	ベンタゾン	除草剤	200	0.7	0.004
5	対-105	メミノストロビン	殺菌剤	40	0.5	0.014
6	対-044	ピロキロン	殺菌剤	40	0.5	0.012
7	対-006	フェントロチオン(MEP)	殺虫剤	3	0.4	0.140
8	対-113	ブタクロール	除草剤	30	0.3	0.010
9	対-047	プレチラクロール	除草剤	50	0.3	0.006
10	他-027	ピラゾスルフロンエチル	除草剤	100	0.2	0.002
11	対-120	ピラクロニル	除草剤	10	0.2	0.018
12	分解物	プロモブチドデプロモ	酸化物	100	0.2	0.002
13	除-004	フルトラニル	殺菌剤	200	0.2	0.001
14	他-082	ジノテフラン	殺虫剤	600	0.2	0.000
15	分解物	フェントロチオンオキソン(MEP)	酸化物	3	0.1	0.047
16	要-014	テフリルトリオン	除草剤	2	0.1	0.065
17	対-107	クミルロン	除草剤	30	0.1	0.004
18	対-085	カフェンストロール	除草剤	8	0.1	0.013
19	対-082	チオジカルブ	殺虫剤	80	0.1	0.001
20	対-077	ダイムロン	除草剤	800	0.1	0.000
21	対-011	フェノブカルブ(BPMC)	殺虫剤	30	0.1	0.003
22	対-017	カルボフラン(カルボスルファン)	除草剤	5	0.1	0.014
23	対-066	マラソン(マラチオン)	殺虫剤	50	0.1	0.001
24	対-078	トリンクラゾール	殺菌剤	80	0.1	0.001
25	対-009	プロピザミド	除草剤	50	0.1	0.001

表6 平成25～27年度全国農薬実態調査の最大個別農薬評価値上位農薬（原水）

No.	分類	農薬名	用途	目標値(μg/L)	検出最高濃度(μg/L)	最大個別農薬評価値
1	対-053	モリネート	除草剤	5	2.6	0.520
2	要-014	テフリルトリオン	除草剤	2	0.8	0.405
3	対-087	チウラム	殺菌剤	20	4.2	0.210
4	分解物	イソキサチオンオキソン	酸化物	8	1.3	0.163
5	対-006	フェントロチオン(MEP)	殺虫剤	3	0.5	0.153
6	分解物	フェンチオンスルホンオキソン	酸化物	3	0.5	0.153
7	対-086	フィプロニル	殺虫剤	0.5	0.1	0.120
8	対-052	プロモブチド	除草剤	100	10.0	0.100
9	対-017	カルボフラン(カルボスルファン)	除草剤	5	0.5	0.100
10	対-111	MCPA	除草剤	5	0.5	0.090
11	対-039	メコプロップ(MCPP)	除草剤	5	0.4	0.080
12	対-085	カフェンストロール	除草剤	8	0.5	0.068
13	対-064	フェンチオン(MPP)	殺虫剤	6	0.4	0.067
14	対-044	ピロキロン	殺菌剤	40	2.1	0.053
15	対-070	シメトリン	除草剤	30	1.4	0.047
16	対-046	メフェナセット	除草剤	20	0.9	0.046
17	対-120	ピラクロニル	除草剤	10	0.4	0.040
18	対-004	イソキサチオン	殺虫剤	8	0.3	0.040
19	対-105	メミノストロビン	殺菌剤	40	1.4	0.035
20	対-107	クミルロン	除草剤	30	1.0	0.033
21	対-108	シアナジン	除草剤	4	0.1	0.030
22	対-005	ダイアジノン	殺虫剤	5	0.1	0.028
23	他-027	ピラゾスルフロンエチル	除草剤	100	2.8	0.028
24	対-076	エスプロカーブ	除草剤	30	0.8	0.027
25	対-047	プレチラクロール	除草剤	50	1.3	0.026

表 7 平成 25～27 年度全国農薬実態調査の最大個別農薬評価値上位農薬（浄水）

No.	分類	農薬名	用途	目標値(μg/L)	検出最高濃度(μg/L)	最大個別農薬評価値
1	対-006	フェニトロチオン(MEP)	殺虫剤	3	0.4	0.140
2	要-014	テフリルトリオン	除草剤	2	0.1	0.065
3	分解物	フェニトロチオンオキシソン(MEP)	酸化物	3	0.1	0.047
4	分解物	テフリルトリオン分解物	分解物	2	0.1	0.030
5	対-052	プロモブチド	除草剤	100	2.7	0.027
6	対-120	ピラクロニル	除草剤	10	0.2	0.018
7	対-017	カルボフラン(カルボスルファン)	除草剤	5	0.1	0.014
8	対-057	ダラポン(DPA)	除草剤	80	1.1	0.014
9	対-105	メミノストロビン	殺菌剤	40	0.5	0.014
10	対-085	カフェンストロール	除草剤	8	0.1	0.013
11	対-044	ピロキロン	殺菌剤	40	0.5	0.012
12	対-113	ブタクロール	除草剤	30	0.3	0.010
13	対-086	フィプロニル	殺虫剤	0.5	0.0	0.010
14	対-001	シマジン(CAT)	除草剤	3	0.0	0.007
15	対-010	ジクロルボス(DDVP)	殺虫剤	8	0.1	0.006
16	対-114	フェントラザミド	除草剤	10	0.1	0.006
17	対-047	プレチラクロール	除草剤	50	0.3	0.006
18	対-107	クミルロン	除草剤	30	0.1	0.004
19	対-016	ペンタゾン	除草剤	200	0.7	0.004
20	対-046	メフェナセット	除草剤	20	0.1	0.003
21	対-058	ジクロベニル(DBN)	除草剤	10	0.0	0.003
22	対-011	フェノブカルブ(BPMC)	殺虫剤	30	0.1	0.003
23	対-033	テルブカルブ(MBPMC)	除草剤	20	0.1	0.003
24	他-029	フラメピル	殺菌剤	20	0.1	0.003
25	対-004	イソキサチオン	殺虫剤	8	0.0	0.003

表 8 平成 25～27 年度全国農薬実態調査の積算検出農薬（原水）

No.	農薬名	積算検出濃度(μg/L)
1	プロモブチド	246.1
2	ペンタゾン	183.2
3	ピロキロン	40.4
4	アミノメチルリン酸(AMPA)	29.5
5	モリネート	27.8
6	プレチラクロール	26.4
7	ダイムロン	20.9
8	イソプロチオラン(IPT)	19.3
9	シメリン	19.1
10	メフェナセット	14.3
11	メミノストロビン	11.1
12	グリホサート	9.4
13	ハロスルフロンメチル	8.9
14	カフェンストロール	8.8
15	テフリルトリオン	6.6
16	ジメタメトリン	6.5
17	ジノテフラン	6.5
18	ピラゾスルフロンエチル	6.4
19	フルトラニル	6.3
20	プロモブチドデブromo	6.2
21	イマゾスルフロン	5.7
22	イソキサチオンオキシソン	5.6
23	ベンフレサート	5.0
24	ベンスルフロンメチル	4.9
25	イプロベンホス(IPB)	4.8

表 9 平成 25～27 年度全国農薬実態調査の積算検出農薬（浄水）

No.	農薬名	積算検出濃度(μg/L)
1	プロモブチド	62.4
2	ベンタゾン	21.2
3	ダラポン(DPA)	5.6
4	プレチラクロール	4.8
5	ピロキロン	4.4
6	プロモブチドデプロモ	3.3
7	メトミノストロピン	2.6
8	ブタクロール	1.7
9	カフェンストロール	0.9
10	トリシクラゾール	0.9
11	オリサストロピン	0.9
12	ピリミノバックメチル	0.8
13	クミルロン	0.7
14	フルトラニル	0.7
15	ジノテフラン	0.5
16	フェノブカルブ(BPMC)	0.5
17	プロピザミド	0.5
18	フェニトロチオン(MEP)	0.4
19	カルボフラン(カルボスルファン代謝物)	0.4
20	ピラクロニル	0.4
21	ベンフレセート	0.4
22	ダイムロン	0.3
23	メフェナセト	0.3
24	ジクロルボス(DDVP)	0.3
25	イミダクロプリド	0.2

表 10 平成 25～27 年度全国農薬実態調査の積算個別農薬評価値上位農薬（原水）

No.	農薬名	個別農薬評価値
1	モリネート	5.5624
2	テフリルトリオン	3.3144
3	プロモブチド	2.4608
4	カフェンストロール	1.0980
5	フェニトロチオン(MEP)	1.0963
6	フィプロニル	1.0440
7	ピロキロン	1.0088
8	ベンタゾン	0.9159
9	メフェナセト	0.7169
10	イソキサチオンオキソン	0.7024
11	シメトリン	0.6366
12	カルボフラン(カルボスルファン)	0.6338
13	プレチラクロール	0.5281
14	ピラクロニル	0.4614
15	ジメタメトリン	0.3275
16	メトミノストロピン	0.2775
17	チウラム	0.2360
18	フェンチオンスルホンオキソン	0.2333
19	シアナジン	0.1925
20	MCPA	0.1498
21	フェンチオン(MPP)	0.1400
22	ブタクロール	0.1283
23	メコプロップ(MCPP)	0.1248
24	シマジン(CAT)	0.1057
25	フェノブカルブ(BPMC)	0.1042

表 11 平成 27 年度全国農薬実態調査の積算個別農薬評価値上位農薬（浄水）

No.	農薬名	個別農薬評価値
1	プロモブチド	0.6235
2	フェニトロチオン(MEP)	0.1467
3	カフェンストロール	0.1150
4	ピロキロン	0.1098
5	ペンタゾン	0.1060
6	プレチラクロール	0.0954
7	カルボフラン(カルボスルファン代謝物)	0.0818
8	ダラポン(DPA)	0.0705
9	メミノストロビン	0.0658
10	テフリルトリオン	0.0650
11	ブタクロール	0.0563
12	フェニトロチオンオキソン(MEPオキソン)	0.0533
13	ピラクロニル	0.0381
14	プロモブチドデプロモ	0.0327
15	ジクロルボス(DDVP)	0.0313
16	テフリルトリオン分解物	0.0300
17	クミルロン	0.0240
18	フェノブカルブ(BPMC)	0.0163
19	フェントラザミド	0.0160
20	ピリミノバックメチル	0.0158
21	メフェナセット	0.0125
22	トリシクラゾール	0.0108
23	フラメビル	0.0107
24	シマジン(CAT)	0.0100
25	フィプロニル	0.0100

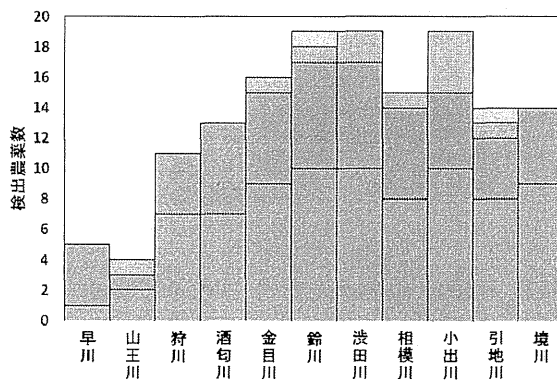


図 10 H26 年度の神奈川県河川における農薬検出数

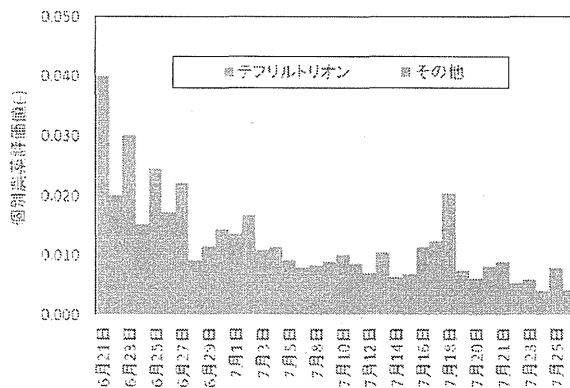


図 11 H26 年度の連続採水における亀甲橋における個別農薬評価値の推移

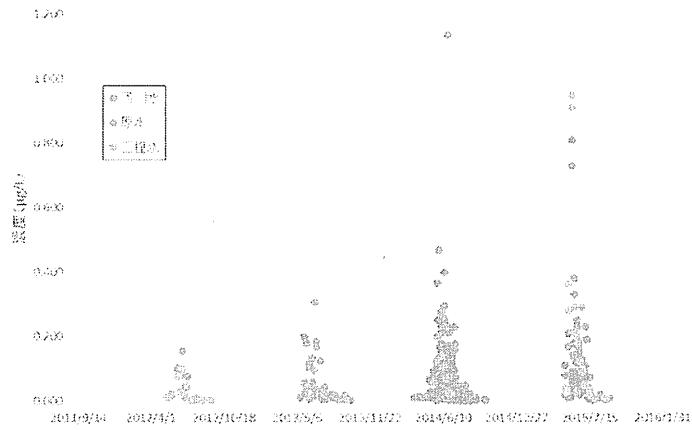


図 12 これまでの農薬実態調査におけるテフルトリオンの検出実態

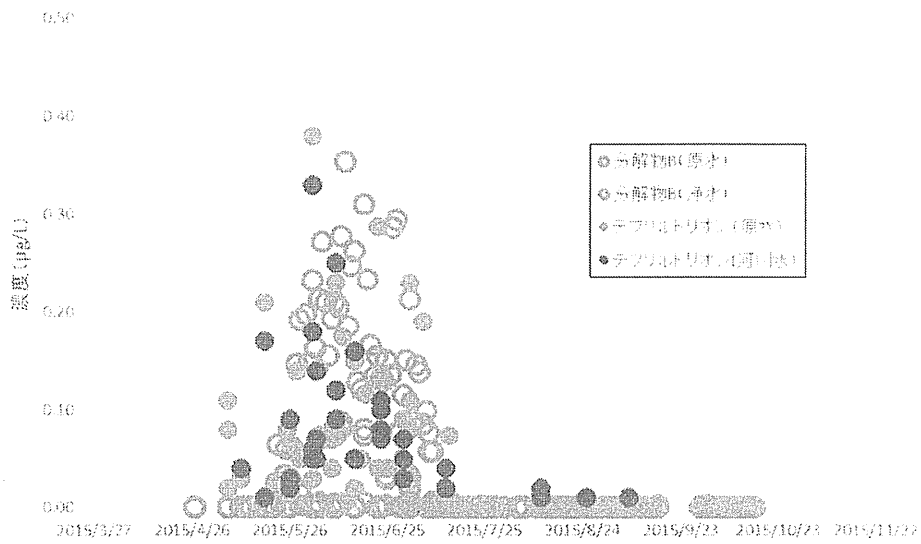


図 13 平成 27 年度実態調査におけるテフルトリオン及び分解物 B の検出実態

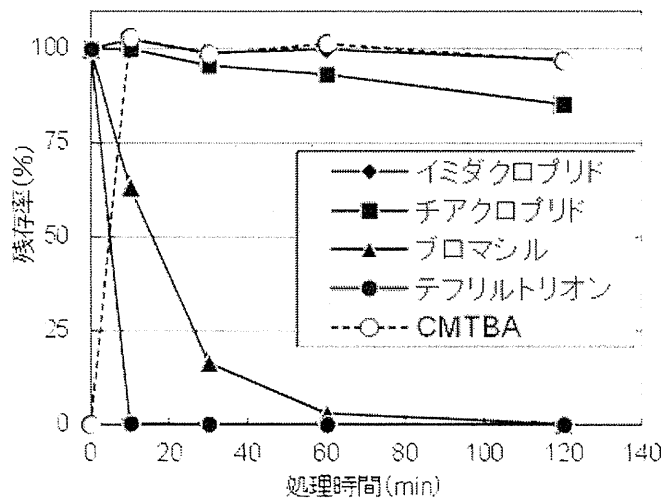


図 14 塩素処理時間と農薬残存率

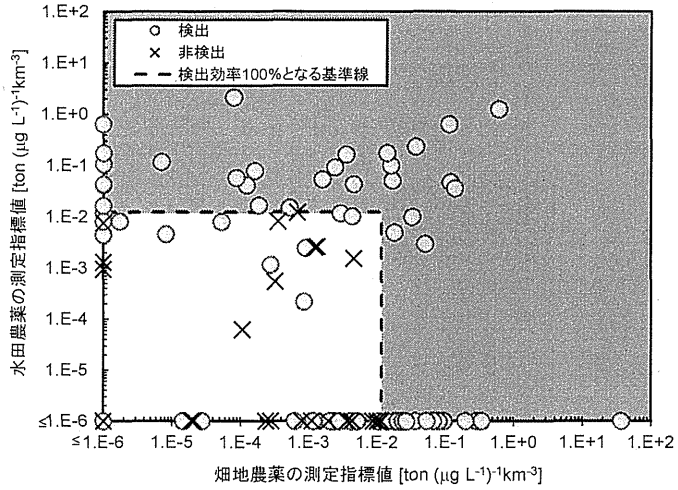


図 15 検出効率が 100%となる基準線 (地域別)

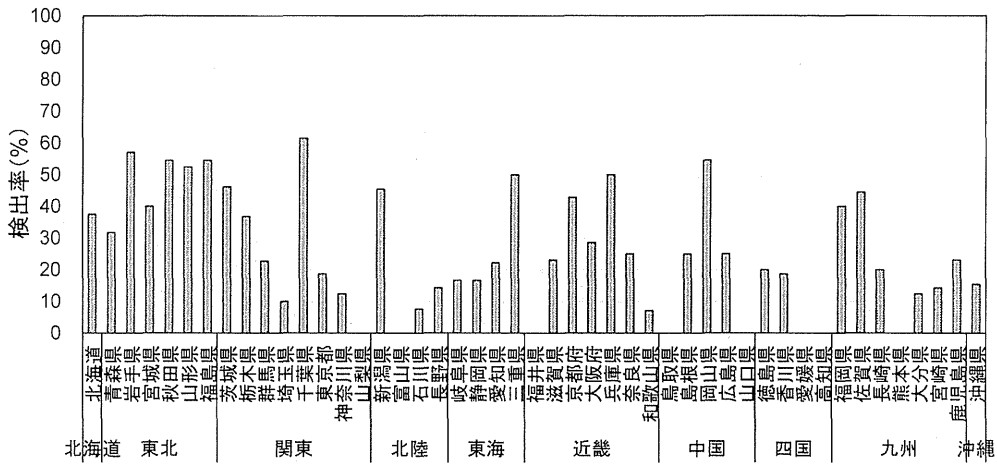


図 16 都道府県別の検出率

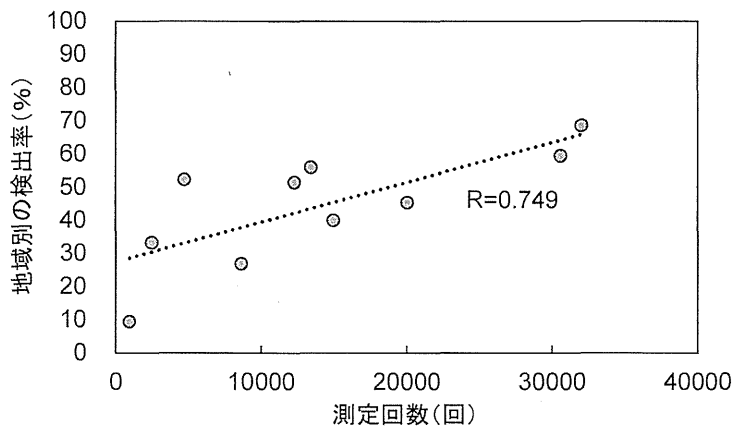


図 17 地域別の検出率と測定回数との関係

平成 25-27 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
研究協力者	松下 拓	北海道大学大学院工学研究院
	越後信哉	京都大大学大学院工学研究科
	小坂浩司	国立保健医療科学院生活環境研究部
	中平健二	大阪広域水道企業団
	内橋孝行	大阪広域水道企業団
	與古田亨	沖縄県企業局
	伊佐智明	沖縄県企業局
	三矢律子	東京都水道局
	小林利男	東京都水道局
	佐藤 賢	茨城県企業局
	中村美早紀	茨城県企業局
	安藤尚子	奈良県水道局
	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
	平林達也	大阪市水道局
	北本靖子	大阪市水道局
	片岡稔之	京都市上下水道局
	船岡英彰	京都市上下水道局
山田睦邦	北千葉広域水道企業団	
木村直広	北千葉広域水道企業団	
小島慶太	川崎市上下水道局	
吉川雄介	川崎市上下水道局	
篠田 豊	東京都水道局	
田中航也	大阪市水道局	
服部晋也	大阪市水道局	
清宮佳幸	千葉県水道局	

研究要旨

N-ニトロソアミン類の一つである *N*-ニトロソジメチルアミンおよびその生成能の長期トレンドおよび生物処理・生物活性炭処理による制御について検討し、淀川水系においては長期的には減少傾向にあることを確認した。また、生物処理・生物活性炭 (BAC) 処理でも高い処理性が得られる場合があることを示した。

浄水処理対応困難物質のうちホルムアルデヒド (FA) 生成の観点から指定されたものおよび 1,1-ジメチルグアニジンについて処理性を評価した結果、いずれの物質もオゾン処理または粒状活性炭 (GAC) 処理において高い除去率が得られ、これらの物質に由来する FA の制御にオゾン処理と GAC 処理の組み合わせが有効であることを示した。あわせて、ヘキサメチレンテトラミンのオゾン処理における反応生成物として、ヘキサメチレンテトラミン-*N*-オキシドを同定した。さらに、この物質は塩素に対しても比較的安定であることを確認した。また、塩素処理によって FA を生成する物質としてトリメチルアミンを採り上げ、オゾンによってトリメチルアミン-*N*-オキシドに変化することを見いだした。

基準値が強化されたトリクロロ酢酸の対策技術として緩速ろ過池への GAC 敷き込みの効果を検証した。あわせて原水の前駆体濃度に対応する色度をトリクロロ酢酸生成量の指標とした GAC の運用

手法を確立した。また、中間塩素処理と粉末活性炭処理を組み合わせ、ハロ酢酸生成能を低減させる例を示した。

新規の消毒副生成物としてハロベンゾキノ類 (HBQs) の一種である 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノ (DCBQ) を採り上げ、全国 12 浄水場系統の給水栓水中の DCBQ の実態調査を行った結果、11 箇所の給水栓水から検出 (約 10~50 ng/L) した (このうち 3 箇所では推定評価値の 1/10 を超過)。また、クロロホルムと DCBQ 濃度の間には弱い相関があることを確認した。さらに、2 浄水場の浄水処理過程における生成能の挙動を把握した。各浄水処理工程における DCBQ 生成能の挙動を見ると、両浄水場ともにオゾン処理前の工程水 (凝集沈殿処理水、ろ過水) での生成能は、その原水での生成能と比較して、大きな差は見られなかった。しかし、オゾン処理後の工程水 (オゾン処理水、GAC 処理水または BAC 処理水) では両浄水場ともに DCBQ 生成能が定量下限値未満に減少し、クロロホルム生成能の挙動とは異なり、オゾン処理で消失することを見いだした。さらに、HBQs の前駆体構造の探索を行った結果、フェノールおよびクロロフェノール類に加えて、パラ位に置換基 (特にアルキル基) を有するフェノール類は HBQs の前駆体であり、溶存有機物中の類似構造が前駆体として寄与していると推測した。

ラフィド藻の増殖に対応してハロ酢酸生成能が増大する可能性を示した。利根川水系江戸川で水道原水中での過塩素酸イオン濃度が河川流量の減少する冬季に高くなる傾向が確認されたが、長期トレンドの分析から汚染状況は改善傾向にあることを示した。

この他、全国の多く事業体において基準項目等について長期的なモニタリングを行い、制御指標としてのクロロホルムの意義とその限界について整理を行うとともに、これまでの相関関係から逸脱する等特異な状況についても事例収集を行った。

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 (CAAI) を採り上げ、その定量方法 (CAAI を合成し、HS-GC-MS 法により測定する方法) を開発した。また、CAAI 生成能は、表流水よりも下水処理水で高い傾向にあったが、1 µg/L 未満であった。

含ヨウ素消毒副生成物の一つであるジクロロヨードメタンについて、ヨウ化物イオンに加えて有機のヨウ素化合物がその前駆体となっている可能性を示した。

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点について整理した。

水源や処理方法の異なる関東、関西の水道水を対象に、トリクロロアミンの存在実態を調査した。トリクロロアミンは水道水中に広範囲に存在していること、関東と関西地域でその濃度に大きな違いはないこと、遊離残留塩素が高い場合にトリクロロアミン濃度が高い傾向にあることを示した。

アンモニアがトリクロロアミン前駆物質の場合、共存物質の存在によってトリクロロアミン生成能は低下するが、特にフェノール類による生成抑制影響が大きいことを示した。このとき、アンモニアと塩素との反応によって生成した無機クロロアミン類がフェノール類と反応し有機態窒素になったことが一因と推測された。前処理としてオゾン処理を行ったところ、アンモニアは濃度が変わらなかったが、フェノール類は分解するため、トリクロロアミン生成能は増加した。これらの結果から、実浄水場のオゾン/活性炭処理において、トリクロロアミン生成能がオゾン処理後に増加する場合は、天然有機物中に存在する、フェノール性水酸基の部位の減少が関与していると考えられた。

水道水中の揮発性窒素 (TPN) の分析方法を確立した。これは、水道水中のカルキ臭原因物質を窒素パーズにより気相に移動させ、還元剤との反応により液相で捕集し、TPN を全窒素濃度として評価する方法であり、トリクロロアミンに加えて有機のカルキ臭原因物質を測定できる。水源や処理方法の異なる水道水を対象に、臭気強度 (TON) との相関を見たところ、TPN はトリクロロアミンや遊離塩素よりもより相関があることが示された。この結果より、TPN は、水道水中のカルキ臭原因物質の総量を示す、新たな指標として有効であると考えられた。

トリクロロアミンの除去法について、¹⁵N-トリクロロアミン溶液を用いた実験により、トリクロロアミンの粉末活性炭による除去機構は窒素ガスとしての還元であることを示した。粉末活性炭による除去について、活性炭表面の異なる反応速度を持つ 2 タイプの官能基からなる拡散-反応モデルを構築し、トリクロロアミンは活性炭細孔表面に存在する特徴の異なる 2 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。フェニルアラニンの塩素処理後の臭気に寄与する物質について、スニッピング GC-MS と三点比較法の組み合わせにより、5 物質 (遊離塩素、トリクロロアミン、フェニルアセトアルデヒド、フェニルアセトニトリル、*N*-クロロフェニルアセトアルドイミン) を推定した。これら 5 物質の寄与は臭気強度の約 50% を占めることを明らかにした。

カルキ臭に関連して、有機アミンが存在すること、有機アミン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 (FA)、ハロベンゾキノン類 (HBQs)、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。

以下に研究課題ごとの具体的な研究の背景と目的を示す。

1. *N*-ニトロソアミン類の実態および処理性調査

淀川水系において浄水場において、浄水処理過程における挙動を長期的に評価した。また、生物処理および生物活性炭 (BAC) 処理による処理性について評価を行った。

2. 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 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 FA 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を行った。また、これらの物質のオゾン処理生成物の同定を試みた。

3. 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 (GAC) の層厚を 20 cm 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 (PAC) の添加効果を評価した。

4. ハロベンゾキノン類に関する調査

日本の水道水中の HBQs の実態の解明を目的として、HBQs のうち、海外の調査で最も検出頻度・濃度が高かった 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン (DCBQ) に着目して、固相抽出-LC-MS/MS による測定法の検討と全国 12 浄水場の給水栓水における実態調査を行った。

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

ン処理を行い、オゾン注入量と HBQs 生成能の関係性について検討した。

さらに、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-ジブromo 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。

あわせて川崎市の浄水場原水から給水栓水までの水系における DCBQ の実態調査を行った。

5. 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 (THM)、NDMA などの副生成物 (過塩素酸もこのカテゴリーに含めた) 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、川崎市において生成実態の把握を目的に調査を行った。

さらに *N*-クロロアルドイミンは塩素処理により生成する含窒素消毒副生成物の 1 つであり、水道水中に普遍的に存在していると考えられているが、その実態は不明である。そこで、塩素処理時におけるアルドイミン (*N*-クロロアセトアルドイミン (CAAI)) を合成し、その定量法を確立し、いくつかの試料に適用した。

また、分子内にヨウ素を含む消毒副生成物は、類似の塩素化合物や臭素化合物よりも単位濃度あたりの毒性が高いと考えられている。溶存有機物のヨウ素化反応は、遊離塩素存在下では進行しにくいとされているが、有機ヨウ素化合物からの生成経路など十分な検討がなされていない。そこで、ジクロロヨードメタン (CHCl₂I, 以下、DCIM) とし、原水中のヨウ化物イオンの含ヨウ素消毒副生成物への影響について評価を行った。

6. 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、齧歯類に対する飲料投与によって、消毒処理水から明らかにがんが生起した例はみられない。

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、US 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、塩素およ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、発がん性のみに限ら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か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 年間におよ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 et al. (2011) 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。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。

7. カルキ臭原因物質の生成実態と低減化技術に関する調査および測定手法の検討

トリクロラミンは、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。

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

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

活性炭、特に微粉化 PAC (super-powdered activated carbon; SPAC) によるトリクロラミンの分解によるトリクロラミンの除去メカニズムを実験的に調べ、モデル化を行った。特に以下の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 $^{15}\text{NCl}_3$ を用いてトリクロラ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、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、トリクロラミン除去に有効な活性炭についての考察を試みた。

さらに、原水中に含まれる含窒素有機物の例としてアミノ酸であるフェニルアラニンに着目し、フェニルアラニンの塩素処理により生成される臭気物質を同定し、SPAC による臭気物質の除去を試みた。

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ラミン以外の有機クロラミンを生成し、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ラ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。また、原水中アンモニア態窒素と結合塩素の関係について検討した。

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

クロラミンの測定を行った。

B. 研究方法

1. N-ニトロソアミン類の実態および処理性調査

1.1 N-ニトロソジメチルアミンの実態調査 (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、BAC 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。

1.2 大阪広域水道企業団による調査

(1) 試料水処理条件

表 1 に試料水処理条件を示した。

(2) 実験手順

図 2 に示す手順で調査を行った。試料水をメンブレンフィルター (1 μm) でろ過する。生物繊維担体を充てんしたアクリル製カラムに試料水を通水する。

①NDMA を含む試料水については、これを検水とし、前処理、測定を行う。

②NDMA 前駆物質を含む試料水については、水処理実験装置によりオゾン処理を行う。

回収した試料水を検水とし、前処理、測定を行う。NDMA の測定には LC-MS/MS (API3200 LC-MS/MS システム; エービー・サイエックス) を使用した。

2. ホルムアルデヒド前駆物質に関する調査

塩素処理により FA を生成しやすい PRTR 法第 1 種指定化学物質およびそれ以外の物質として示された 8 物質を調査対象物質とし (図 1)、分析方法を検討し、高度浄水処理過程における実態調査を実施した。

大阪市水道局柴島浄水場内の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および塩素処理による FA 生成能 (-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、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、急速砂ろ過処理および 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 濃度および塩素処理による FA-FP を測定した (塩素添加 24 h 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、中オゾン流入水およ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、あらかじめ採水瓶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。

あわせて、これらの対象物質のオゾン処理生成物の同定を試みた。

3. ハロ酢酸の低減化に関する調査

3.1 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、GAC 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 h 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を添加し、20°C、pH 調整なしで静置した後測定した。

GAC 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、GAC 敷き込み日から経過日数までに GAC 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。

3.2 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 PAC 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。

4. ハロベンゾキノン類に関する調査

4.1 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンの実態調査 (国立保健医療科学院)

(1) 対象試料

実態調査は平成 25 年 9 月 26 日~10 月 8 日、平成 26 年 2 月 3 日~7 日の 2 回実施した。表 2

に示した全国 12 浄水場 (A~L) を浄水場の原水およびその系統の給水栓水を対象として、DCBQ および THM の測定を行った。なお、給水栓水の採水時に、残留塩素を除去するために 10 mg/L となるようにグリシンを添加した後、続いて pH を調整するために 0.25% (v/v) となるようにギ酸を添加した。

(2) 分析方法

Zhao et al. の方法 (2010) を参考にしつつ、以下の通り行った。0.25% (v/v) となるようにギ酸を添加した試料 300 mL を、Sep-Pak コンセントレーター (Waters) を用いて、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、窒素で 10 min 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 3 mL ずつ 3 つに分け、DCBQ を最終濃度が各々 0 μ g/L, 2.5 μ g/L, 5 μ g/L となるように添加し、窒素吹き付けにより 0.5 mL まで減容した。これに 0.25% (v/v) ギ酸溶液を加えて 1 mL とした試料を LC-MS/MS で測定した。

4.2 高度浄水処理工程におけるハロベンゾキノ類生成能の挙動およびオゾン処理によるハロベンゾキノ類生成能の低減効果

(国立保健医療科学院)

(1) 対象試料

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

(2) ハロベンゾキノ類の測定

塩酸 (1+10) を用いて pH7.0 \pm 0.2 に調整した試料 570 mL を、攪拌子を入れた 500 mL 容共栓付三角フラスコに移し、24 h 後に遊離残留塩素濃度が 1.0 \pm 0.2 mg/L となるように次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加して、20 $^{\circ}$ C で 24 h 反応を行った。反応終了後、試料 500 mL に 10 mg/L となるようにグリシン、0.25% (v/v) となるようにギ酸を添加し、HBQs 測定用の試料とした。その試料を 300 mL とり、Sep-Pak コンセントレーター (Waters) を用いて、Oasis HLB カートリッジ (充填剤 500 mg; Waters) に 2 mL/min で通水して濃縮した。カートリッジはあらかじめ 0.25% (v/v) ギ酸添加メタノール 10 mL および 0.25% (v/v) ギ酸 20 mL でコンディショニングしたものを使用した。続いて、0.25% (v/v) ギ酸水溶液 50 mL, 0.25% (v/v) ギ酸水溶液とメタノールの混合物 (50:50) 10 mL でカートリッジを洗浄した後、窒素ガスの吹き付けにより 5 min 乾燥した。乾燥後、10 mL の 0.25% (v/v) ギ酸添加メタノールで溶出した。溶出液を 0.25% (v/v)

ギ酸添加メタノールで 10 mL にメスアップし、混合した。溶出を 3 mL ずつ 3 つに分け、そのうち 1 つは HBQs を添加せず、残りの 2 つには最終濃度が各々 2.5 および 5 mg/L となるように DCBQ と DBBQ を添加し、さらに、最終濃度が 3.75 および 7.5 mg/L となるように TCBQ を添加した。この溶液を各々 40 $^{\circ}$ C の加温下で窒素ガスの吹き付けにより 0.5 mL まで濃縮した。この溶液に 0.25% (v/v) ギ酸溶液を加えて 1 mL とした後に試料を LC-MS/MS を用いて測定した。LC-MS/MS の測定条件を表 3 に示す。

(3) オゾン処理実験

1 L 容褐色ビンに B 浄水場の凝集沈殿処理水 1 L を入れ、オゾン発生装置から濃度 5.0 g/m³ (N), 流量 0.5 L/min でオゾンを注入した。オゾンの処理時間は、2.5, 5, 10 min とした。試料注入前のオゾン濃度と試料注入後のオゾン濃度の差と処理時間からオゾン注入量を算出した。オゾン処理後、試料の pH, E260 を測定するとともに、生成能試験を行った。

4.3 ハロベンゾキノ類前駆体の特性に関する調査 (国立保健医療科学院)

対象物質を図 3 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 $^{\circ}$ 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。

4.4 川崎市による調査

川崎市の浄水場原水から給水栓水までの水系における DCBQ の実態調査を行った。

5. 消毒副生成物およびその生成能のモニタリング

5.1 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。

5.2 過塩素酸の実態調査 (北千葉広域水道企業団)

利根川水系で比較的高い検出実績のある過塩素酸について、利根川水系江戸川での実態調査を行った。

5.3 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 THM 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。

5.4 高度浄水処理導入による水質改善効果 (北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。

5.5 *N*-クロロアセトアルドイミンの定量方法の開発とその応用 (京都大学)

アラニン塩素処理した場合の反応経路の中で、できるだけ単純かつ CAAI を反応系内に含む反応系に着目し、モノクロラミンとアセトアルデヒドの反応を起点とし反応系内での差分によって CAAI の濃度の算出を行った。また、CAAI 濃度と 1,1,2-トリクロロエタン- d_3 (以下、内標準)との比率から単位(CAAI ピーク面積/内標準ピーク面積)あたりの CAAI 濃度を算出し、定量時には(CAAI ピーク面積/内標準ピーク面積)を測定した。

具体的にはモノクロラミンとアセトアルデヒドの反応モル比率 1:2 で反応させた後、初期アセトアルデヒド- d_4 濃度から反応後のアセトアルデヒド- d_4 、アセトニトリル- d_3 濃度を差し引き、CAAI- d_4 濃度を算出し、(CAAI- d_4 ピーク面積/内標準ピーク面積)で除して単位(CAAI- d_4 ピーク面積/内標準ピーク面積)あたりの CAAI- d_4 濃度を算出した。分析は GC-MS で行った。

また 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(A20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(24 h 後の残留塩素 1 mg-Cl₂/L)したものに適用し、生成する CAAI の定量を行った。

5.6 含ヨウ素消毒副生成物と前駆体に関する実態調査 (京都大学)

(1) 対象試料

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

(2) 実験操作

塩素処理は、ろ過の後のサンプルを Cl₂/TOC 比が 3.0 mg/mg となるようにして行った。反応時間は 24 時間とした。原水中のヨウ化物イオンの除去は、硝酸銀の添加によった。低濃度のヨウ化物イオンの分析が困難であったため、ヨウ化銀よりも臭化銀の方が溶解性の高いことを考慮し、臭化物イオンの消失を根拠にヨウ化物イオンの除去を判断した。臭化物イオンが消失した添加量のうち吸着等による TOC の変化が最も少ない条件にて、ろ過後の水について塩素処理を行った。

6. 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 4 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。

7. カルキ臭原因物質の生成実態と低減化技術に関する調査および測定手法の検討

7.1 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 h 程度、関西は数~30 h 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 μg Cl₂/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(HS-GC-MS 法)し、一部の試料はクロスチェックを行った。

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

(1) 共存物質の影響

アンモニア 0.1 mg-N/L のみ、あるいはアンモニア 0.1 mg-N/L + 共存有機物 8 種をそれぞれ 1.0 mg-C/L (一部の試料は 3.0 mg-C/L) になるように調製した試料水を pH7 (5 mM リン酸緩衝液)、20 °C とし 24 h 後の遊離塩素濃度が 1.0 ± 0.2

mg-Cl₂/L となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。試料水の代わりに、5 mM リン酸緩衝液について同様の手順で作成したものをブランクとした。暗所で 24 h 静置後トリクロラミン濃度を測定した。試料水中のトリクロラミン濃度とブランクとの差をトリクロラミン生成能とした。

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

(2) オゾン処理による影響

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

(3) 測定方法

トリクロラミン濃度の測定は、HS-GC-MS 法により行った。試料水をヘッドスペース用 20 mL バイアルに 10 mL 分取し、内部標準として 1, 1, 2-トリクロロエタン-d₆ を添加し、約 5 s 間激しく振り混ぜた後、35 °C に保持された加温器に 3 min 間静置したガスタイトシリンジを用いて気体を 1.5 mL 採取し、GC/MS (6890N/5975C; Agilent Technologies) にマニュアル注入した。

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

(1) 実験概要

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

(2) 装置概要と測定方法

図 4 にカルキ臭の TON 測定装置, TPN 計の概略図を示す。この装置では窒素パージにより第 1 槽中の揮発性物質が気相に追い出され、第 2 槽で回収液中の還元剤と反応し、アンモニウムイオン等の不揮発性物質に還元される。

第 2 槽に回収液, 第 1 槽に試料水を入れ、窒素パージを行った後、回収液中の全窒素量を TN 計により測定することで、捕集された TPN を算出した。また、アミノ酸塩素処理副生成物に関しては、塩素添加前と塩素添加し窒素パージした

後の全窒素量の差分から TPN および回収率を算出した。

7.4 微粉化粉末活性炭によるトリクロラミンの「還元的分解」の確認 (北海道大学)

リン酸緩衝液 (5 mM, pH6.0) に、安定同位体窒素 (¹⁵N) を持つ塩化アンモニウム (¹⁵NH₃Cl) を 0.25 mg-N/L になるように添加し、さらに次亜塩素酸ナトリウムを 4 mg-Cl₂/L になるように加え 30 min 攪拌した。この溶液を暗所にて 4 °C にて静置し、安定同位体窒素を持つトリクロラミン (¹⁵NCl₃) を生成した。このようにして作成したトリクロラミン溶液には、トリクロラミンが 0.3~0.4 mg-Cl₂/L 程度、遊離塩素が 1.5~2.0 mg-Cl₂/L 程度含まれた。

このようにして作成した安定同位体窒素を持つトリクロラミン溶液をセパラブルフラスコの下部 (容量 630 mL) に入れ、アルミホイルとパラフィルムにて密封した (図 5)。一方、セパラブルフラスコ上部の気相部分 (容量 250 mL) の空気をアルゴンガスに置換した。この際、大気のコタミなどを確認するため、気相部分をサンプリングし、GC-MS により ¹⁵N₂, ¹⁴N¹⁵N を定量した (置換 1)。次に、セパラブルフラスコの上部と下部を分割していたアルミホイルを破り、激しく 20 min 振ることにより溶液と気体を混合し、トリクロラミン作成時にトリクロラミン溶液中に溶解した窒素ガス分子 (例えば、NHCl₂ + NH₂Cl → N₂ + 3HCl などの反応による) を溶液中から気相へと追い出した。30 min 静置後に気相を採取し、GC-MS により ¹⁵N₂ を定量した (静置 1)。さらに、セパラブルフラスコを分離して下部の液層部分をサンプリングし、溶液中のモノクロラミン、ジクロラミンを DPD 法により、トリクロラミンを HS-GC-MS (7980A/5975C; Agilent Technologies) により定量した (Kosaka et al., 2010)。また、サンプリングした溶液と同量のリン酸緩衝液を添加し、この後に被覆するアルミホイルと液面の間にヘッドスペースが生じないようにした。ここに SPAC を 5 mg/L になるように添加し、アルミホイルで再度覆いつつ、マグネティックスターラーにて液相部を攪拌し、トリクロラミン溶液と SPAC を 10 min 接触させた。SPAC との接触中に、セパラブルフラスコ上部の気相部分をアルゴンガスに置換し、大気のコタミなどを確認するため置換後の気相部分の ¹⁵N₂, ¹⁴N¹⁵N を定量した (置換 2)。10 分間の SPAC 処理後にアルミホイルを破り、激しく 20 min 振ることにより溶液と気体を混合し、液相中に溶存している窒素ガスを気相中へと追い出した。30 分静置後に気相を採取し、GC-MS により ¹⁵N₂ を定量した (静置 2)。また、液相部分をサンプリングし、溶液中のモノクロラミン、ジクロラ

ミン, トリクロロアミンを定量した。

7.5 微粉化活性炭によるトリクロロアミン分解機構のモデル化 (北海道大学)

(1) 用いた微粉化粉末活性炭

本研究では, 7種の市販のPAC(4種の木質炭, 2種のヤシ殻炭, 1種の石炭系炭)(表5)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。

(2) 安定同位体窒素を持つトリクロロアミン溶液の作成

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溶液を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 min攪拌し, 1.5 h放置した後, 密閉容器で暗所4°Cにて一晩放置して ^{15}N でラベリングしたトリクロロアミン溶液を作成した。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 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$, 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 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$, 遊離塩素濃度は3.5~5 mg- Cl_2/L であった。

(3) バッチ式トリクロロアミン分解実験

本研究では, SPAC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SPAC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 min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HS-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。

(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,

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

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,

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

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)

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

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