

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
	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
研究協力者	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ロン類 (HBQs) の一種である 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノロン (DCBQ) を採り上げ、全国 12 浄水場システムの給水栓水中の 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、<sup>15</sup>N-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、スニッフィング 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 (CHCl<sub>2</sub>I、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、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, 処理水水质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. 八口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 , 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, 八口酢酸の濃度をモニタリングした。

### 4. 八口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  $\mu$ g/L, 2.5  $\mu$ g/L, 5  $\mu$ 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ン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ン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) ハロベンゾキノン類の測定

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/m<sup>3</sup>(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 ハロベンゾキノン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-Cl<sub>2</sub>/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)

利根川水系で比較の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)

アラニンを経過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- $d_4$  (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-Cl<sub>2</sub>/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<sup>-</sup> 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 Cl<sub>2</sub>/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 Cl<sub>2</sub>/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-Cl<sub>2</sub>/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 静置後トリクロロアミン濃度を測定した。試料水中のトリクロロアミン濃度とブランクとの差をトリクロロアミン生成能とした。

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ロア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

トリクロロアミン濃度の測定は, 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-d<sub>3</sub> 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

トリクロロア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ロアミンの「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 (<sup>15</sup>N) を持つ塩化アンモニウム (<sup>15</sup>NH<sub>3</sub>Cl) 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-Cl<sub>2</sub>/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 日静置し, 安定同位体窒素を持つトリクロロアミン (<sup>15</sup>NCl<sub>3</sub>) を生成した。このようにして作成したトリクロロアミン溶液には, トリクロロアミンが 0.3~0.4 mg-Cl<sub>2</sub>/L 程度, 遊離塩素が 1.5~2.0 mg-Cl<sub>2</sub>/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ロアミン溶液をセパラブルフラスコ下部 (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 <sup>15</sup>N<sub>2</sub>, <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N を定量した (置換 1)。次に, セパラブルフラスコ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, トリクロロアミン作成時にトリクロロアミン溶液中に溶解した窒素ガス分子 (例えば, NHCl<sub>2</sub> + NH<sub>2</sub>Cl → N<sub>2</sub> + 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 <sup>15</sup>N<sub>2</sub> 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, トリクロロアミン溶液と 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 <sup>15</sup>N<sub>2</sub>, <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N 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, 液相中に溶解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 <sup>15</sup>N<sub>2</sub> 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)にて保存し, 実験に使用する際はあらかじめ室温(20)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( $\text{Na}^+, 57 \text{ mg/L}; \text{K}^+, 5.9 \text{ mg/L}; \text{Mg}^{2+}, 10 \text{ mg/L}; \text{Ca}^{2+}, 19 \text{ mg/L}; \text{Cl}^-, 22 \text{ mg/L}; \text{Br}^-, 0.1 \text{ mg/L}; \text{NO}_3^-, 3.8 \text{ mg/L}; \text{SO}_4^{2-}, 26 \text{ mg/L}; \text{PO}_4^{3-}, 0.64 \text{ mg/L}; \text{alkalinity}, 80 \text{ mg-CaCO}_3/\text{L}$ )に, 次亜塩素酸ナトリウムを $12 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ ,  $^{15}\text{N}$ でラベリングした塩化アンモニウム溶液を $1.0 \text{ mg-N/L}$ になるように添加し, pHが $7.0 \pm 0.1$ になるように $0.1 \text{ N}$ 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 $30 \text{ min}$ 撹拌し,  $1.5 \text{ h}$ 放置した後, 密閉容器で暗所4にて一晩放置して $^{15}\text{N}$ 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 $600 \sim 800 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ , 遊離塩素濃度が $3.5 \sim 5 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ 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 $4.5 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ ,  $^{15}\text{N}$ でラベリングした塩化アンモニウム溶液を $0.1 \text{ mg-N/L}$ になるように添加し, pHが $7 \pm 0.1$ になるように $0.1 \text{ N}$ 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 $60 \sim 100 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ , 遊離塩素濃度は $3.5 \sim 5 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ 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,  $100 \text{ mL}$ 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撹拌しつつ, SPACを所定量( $1, 2, 3 \text{ mg/L}$ となるように)添加し, 密封した。所定時間後( $0, 1, 2, 5, 10, 20, 30 \text{ min}$ 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

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「トリクロロラ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 (s)  
 $\rho$  活性炭粒子の密度 (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/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ないのに対し、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。

## 7.6 フェニルアラニン塩素処理に由来するカルキ臭の同定と活性炭による処理

### (1) フェニルアラニンの塩素処理

1 L のリン酸緩衝液 (0.1 mM, pH 7.0) に、フェニルアラニンを 1  $\mu$ M になるように添加した。ここに、24 h 後の遊離残留塩素濃度が 1 mg-Cl<sub>2</sub>/L となるように次亜塩素酸ナトリウムを添加し、30 min の攪拌後、20 にて 24 h 静置して塩素処理を行い、フェニルアラニン塩素処理溶液を得た。塩素処理前後での遊離塩素濃度は DPD 比色法で、フェニルアラニン濃度は LC-フーリエ変換型質量分析計 (Q Exactive; Thermo Scientific) で、トリクロロアミンは HS-GC-MS で、その他の分解生成物濃度はクロロホルムによる抽出後に GC-MS で、あるいは直接 P&T-GC-MS で測定した。また、試料の TON を臭気三点比較法 (柳橋ら、

2009) にて定量した。

### (2) スニッフイング GC-MS システムによるカルキ臭物質の探索

本研究では、スニッフイング GC-MS システムにより、フェニルアラニン塩素処理溶液に含まれるカルキ臭を有する物質の探索を行った。本システム (図 6) では、導入された混合試料中に含まれるそれぞれのカルキ臭物質が、GC の分離カラムにより時間的に分離され、カラム出口から個々に出てくる。分離された物質はカラム出口部分で 2 つに分けられ、一方は、MS へと流入し、マススペクトルなどから物質の同定が可能となる。他方は、嗅覚感知器へと流入する。嗅覚感知器からは試料が気体として出てきており、被験者がこの気体の臭いを嗅ぐことにより、その物質の臭気の有無を判断することができる。このシステムを用いることにより、どの物質 (クロマトグラム上のピーク) が臭気を有するかが判断できると共に、マススペクトル情報からその物質の構造などの推定が可能となる。

### (3) 活性炭処理によるカルキ臭物質の除去

1 L のフェニルアラニン塩素処理溶液に、活性炭 (PAC あるいは SPAC) を 10 mg/L になるように添加した。これを、マグネティックスターラーで攪拌しつつ、活性炭処理を行った。活性炭添加前と、活性炭接触 5 および 30 min で試料を採取し、ろ過 ( $\phi=0.2 \mu$ m, PTFE) した。ろ過サンプルの TON を臭気三点比較法にて定量した。

## 7.7 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・BAC (40mm x 490mm) による処理性把握の把握を行った。

## 7.8 結合塩素濃度とアンモニア態窒素濃度の関係性の調査および有機クロロアミンの影響評価

### (千葉県水道局)

栗山浄水場において毎日試験で浄水処理工程中の着水井 (分水井)、ろ過水の遊離塩素、結合塩素濃度を測定しているほか、取水でのアンモニア態窒素濃度を測定している。平成 24 年度・25 年度 (11 月まで) の水質検査結果をもとに結合塩素の挙動を確認した。これらの測定結果より結合塩素濃度とアンモニア態窒素濃度の相関について検討した。

有機クロロアミンの影響については各試料水に次亜塩素酸ナトリウムを添加し、20 で 1 h 静置後に DPD 法およびインドフェノール法により、モノクロロアミン、ジクロロアミン + 1/2 トリクロ

ラミンを測定した。

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

## C. 研究結果およびD. 考察

### 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

図7に結果を示す。平成25年度からの3年間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。また、平成20年度からの長期的傾向として、減少傾向にあることを確認した。

#### 1.2 大阪広域水道企業団による調査

生物処理によるNDMAおよび前駆物質の除去率をそれぞれ図8と図9に示す。60 min生物接触を行った結果、NDMAで8割程度、前駆物質で6~8割の除去性が認められた。NDMAおよびその前駆物質の生物処理については一定の効果があり、生物接触時間が長いほどその効果は大きかった。生物処理におけるNDMAの除去性は、前駆物質のそれより高い結果となった。またNDMA、前駆物質共に夏季における除去性が冬季のそれより高い傾向が見られた。これは水温の差による生物活性の差が表れたものと考えられる。

試料水⑧について、GAC処理によるNDMAの除去性についても検討を行った。図10（夏季）および図11（冬季）より、夏季でほぼ99%超、冬季で80%以上の除去率を示した。これは、冬季においてもBACとして良好に処理されていると推測される。GAC処理における試料水の通水時間が1時間程度であったため、GACの破過については確認できていない。高い除去率を示した一方で、夏季、冬季共に、GACへのNDMA流入濃度（夏季105~439 ng/L、冬季14~33 ng/L）に対して、GAC処理後のNDMA濃度は概ね一定の数値（夏季1.3~1.8 ng/L、冬季2.4~3.4 ng/L）を示した。

GACによるNDMA除去について、高い除去性が確認された。特に夏季ではほぼ99%以上の高い除去率を示した。これはBACとして処理されていると推測される。

### 2. ホルムアルデヒド前駆物質に関する調査

#### 2.1 大阪市水道局による検討

#### (1) 分析法の検討

調査対象物質の目標定量下限値は、塩素処理によりFAの水質基準値の1/10の濃度(0.008 mg/L)を生成する濃度とした。目標定量下限値の算出には既報の塩素処理によるFA生成率(水道水源における消毒副生成物前駆物質汚染対応方策検討会,2013)(実験による平均重量生成率%)を用いた。分析にはLC-MS/MSを用いた。8物質の一斉分析を試みたが、分離カラムへの保持特性が物質により異なることから、単一の分離モードにより8物質すべてを保持することは困難であった。そこで、逆相クロマトグラフィー(RPLC)(ACQUITY UPLC BEH C18(粒径1.7 μm, 2.1×100 mm; Waters製)と親水性相互作用クロマトグラフィー(HILIC)(ACQUITY UPLC BEH Amide(粒径1.7 μm, 2.1×100 mm; Waters製)の2つの分離モードを用いて測定を行うこととした。調査対象の8物質のうち5物質はHILICモード、3物質はRPLCモードによる分析法を採用した(表6)。検討した分析条件における検出下限値および定量下限値を求めた結果、全ての物質の定量下限値は、目標定量下限値と同等あるいは下回る値となった。

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

#### (2) 原水での存在実態

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

#### (3) 処理性評価

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濃度および塩素処理によるFA-FPを調査した。結果を表7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。

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 8 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。

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 9 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 FA 前駆体の処理性を調査した結果、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。

#### (4) オゾン処理生成物

まず HMT についてであるが、図 12 に、10 mg/L の HMT 水溶液をオゾン処理し、1 min 間隔で採水した試料の IC-MS/MS スキャン TIC クロマトグラムを示した。オゾン接触により、HMT (保持時間 23.5 min) のピークが減少していく一方、保持時間 21.5 min にピーク (以下、ピーク X) が出現した。HMT とピーク X の ESI マススペクトルを比較すると、ピーク X の擬分子イオン ( $[M+H]^+$ ) は 157 であり、HMT のそれと比較して  $m/z$  が 16 大きかった。また、HMT とピーク X の IC-MS/MS によるプロダクトスキャンの結果を比較すると、検出されるフラグメントイオンが類似しており、ピーク X と HMT は類似した骨格を持つ化合物であると考えられた。そこで Lam と Mak の方法 (1984) により合成した HMT-*N*-オキシドとピーク X の保持時間およびプロダクトスキャンのスペクトルパターンを比較したところ、これらが完全に一致し、ピーク X すなわち、HMT のオゾン処理による生成物が、HMT-*N*-オキシド ( $C_6H_{12}N_4O$ ) であることが確認された。一般に 3 級アミンを過酸化水素やオゾンで酸化すると、容易に *N*-オキシドに酸化されることが知られおり (Pine, 1987)、HMT においても同様の反応が進行することが確認できた。またこの物質は塩素処理で比較的安定であった。

さらに他の前駆体のオゾン処理生成物を確認

したところ、TMA、DMEA、DMAE および実試料の定量はできなかった TMED については、オゾンとの接触によりクロマトグラムのピーク位置の変化が確認された。オゾン接触後の試料において出現したピークのマススペクトルを確認した結果、TMA、DMEA、DMAE については、各物質の擬分子イオン ( $[M+H]^+$ ) よりも 16 大きい  $m/z$  を持つイオンが確認された。また、TMA からの生成物のスペクトルは TMA-*N*-オキシドの標準品のスペクトルと一致したことから、TMA-*N*-オキシドであると同定した。これらの結果より、TMA、DMEA、DMAE については HMT と同様に、オゾン処理により窒素原子に 1 個の酸素原子が結合した *N*-オキシドを生成することが示唆された。一方、DMH、DMAN については反応生成物の同定には至らなかった。

### 3. 八口酢酸の低減化に関する調査

#### 3.1 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、GAC 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 GAC 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  $m^3$ ) であった (図 13)。使用している GAC 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  $m^3$ ) (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 10)。

#### 3.2 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 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、PAC を注入することとした。表 11 に E250 の管理値を、このように運用した結果を図 14 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 PAC を注入 (最大 5 ppm) した。その結果、B 浄水場給水栓でトリク

口口酢酸が新基準の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。

#### 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

12浄水場のシステムの給水栓水でのDCBQの検出状況を図15に示す。原水では全て不検出であった。夏季・冬季ともに1浄水場を除く11浄水場のシステムの給水栓水からDCBQが検出された。その濃度範囲は8~51 ng/Lであり、米国・カナダでの調査 (Zhao et al., 2012) での5~275 ng/Lに比べて低い濃度範囲であった。また、定量的構造活性相関 (QSTR) で予測されたDCBQの最少毒性量 (Bull et al., 2011) から算出した推定評価値200 ng/Lを超過する地点は無かったが、推定評価値の1/10である20 ng/Lを超過する地点が3地点あった。DCBQが不検出であった1浄水場はオゾン/BACの高度浄水処理を導入していることから、高度浄水処理によってDCBQまたはその前駆物質が除去できる可能性が示唆された。しかし、同じく高度浄水処理を導入しているL浄水場では低い値ながらもDCBQが検出されている。L浄水場では他の浄水処理系統の水が混合されていることや、オゾン注入率が1浄水場よりも低かったことが、検出された原因と推測された。また、季節的な比較をすると、冬季に比べて夏季の方が、濃度が高い傾向が見られたが、ウィルコクソンの符号順位と検定の結果、有意差は認められなかった。

##### \* 推定評価値の計算方法

$$\text{推定評価値} = \frac{49 \text{ (mg/kg/日)} \times (\text{推定 LOAEL})}{1000} \times \frac{50 \text{ (kg)} \times 0.2}{2 \text{ (L)}} \approx 200 \text{ (ng/L)}$$

また、水道水におけるDCBQと既知の消毒副生成物との関係性を調べるために、THMを測定し、DCBQとの相関をみた。THMのうちDCBQと同様に塩素のみが結合しているクロロホルムとの相関を図16に示した。クロロホルムとの関係性は、決定係数が0.46と低いことから、関係性は小さいと考えられた。また、夏季に比べて冬季の方がより関係性が小さい傾向がみられた。この原因として、THMとの浄水処理での除去性の違いや生成特性の違いが影響していると考えられた。

##### 4.2 高度浄水処理工程におけるハロベンゾキノン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ン類生成能の低減効果

###### (1) 高度浄水処理工程におけるハロベンゾキノン類生成能の挙動

A浄水場工程水およびB浄水場行程のHBQsおよびTHM生成能の結果をそれぞれ図17に示す。

なお、本結果は3種類のHBQs (DCBQ, DBBQ, TCBQ) のうちDCBQのみの生成が確認された。このため、THMのうちDCBQと同様にClのみが結合しているクロロホルム生成能について評価を行った。

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

###### (2) オゾン処理実験によるハロベンゾキノン類生成能の低減

B浄水場凝集沈殿処理水について、オゾン処理実験を行った際のオゾン注入量とDCBQ生成能, クロロホルム生成能, E260の結果をそれぞれ図18に示す。

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

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

##### 4.3 ハロベンゾキノン類前駆体の特性に関する調査

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19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; 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 20)。

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%, 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思われた。

#### 4.4 川崎市による調査

##### (1) 浄水場原水および配水池水の 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン濃度

表 12 に浄水場原水および配水池水の DCBQ の測定結果を示す。測定結果は実態調査の観点から、濃度が std.1 以下の測定結果も定量し、測定値を小数点第 1 位まで示した。また、測定における回収率は 78% だった。表 12 より、原水については、長沢、生田共にほとんど DCBQ は検出されなかった。しかし、配水池水では全ての検査地点で DCBQ の検出が確認され、塩素消毒によって DCBQ が生成されることが確認された。水源の違いによる比較については、地下水、相模川、酒匂川の順に DCBQ が検出されている傾向が多少見られるが、地下水と表流水の違いはほとんどないと推定される。

##### (2) 市内給水栓水の 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン濃度

検査地点およびその配水池系統を表 13、各給水栓水の DCBQ 濃度を表 14 に示す。測定における回収率は 78% であった。表 14 より、給水栓水については全ての検査地点で DCBQ が検出された配水池系統別に見ると、検査地点 F を除いて、配水池から給水栓までの距離と DCBQ の濃度に相関は見られなかった。検査地点によっては、配水池水より DCBQ の濃度が増加しているところもあり、配水池から給水栓までの距離や時間による DCBQ の変動は少ないと推定される。ただし、検査地点 F については、検査地点 A, B, K に比べて遠距離に位置しており、これが原因と思われるような DCBQ 濃度の減少が確認された。

#### 5. 消毒副生成物とその生成能に関するモニタリング

##### 5.1 ラフィド藻出現時の消毒副生成物への影響

###### (1) 琵琶湖におけるラフィド藻の増殖

ラフィド藻は、平成 25~27 年において 10~11 月下旬にかけて観察され、毎年最大で 55~250 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 を計数した。

###### (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 15)。なお、調査の期間中、原水の色度およ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 16）。

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、PAC 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、PAC 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。

## 5.2 過塩素酸の実態調査

江戸川水系における過塩素酸濃度は、平成 25 年度は 1.2~7.4  $\mu\text{g/L}$ （平均 3.7  $\mu\text{g/L}$ ）で、平成 26 年度から平成 27 年度 12 月の間は 0.6~5.8  $\mu\text{g/L}$ （平均 2.0  $\mu\text{g/L}$ ）で推移した。平成 25 年度は河川流量の減少した冬季に過塩素酸濃度が高くなる傾向が明確に認められた。平成 26 年度も河川流量の減少した冬季に過塩素酸濃度が多少高くなる傾向が認められたが、平成 25 年度ほど明確な上昇は認められなかった。利根川水系の過塩素酸の汚染状況は改善傾向にあることが窺えた。

## 5.3 奈良県における消毒副生成物の実態調査

桜井浄水場浄水、受水地および給水末端におけるジクロロ酢酸の推移およびクロロホルムとジクロロ酢酸の相関を図 21（上段）に、トリクロロ酢酸の推移およびクロロホルムとトリクロロ酢酸の相関を図 21（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  $\mu\text{g/L}$ （7/1, 9/8）、給水末端で 17  $\mu\text{g/L}$ （8/26, 9/8）を検出した。6~7 月上旬にかけて給水末端の遊離残塩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、受水地およ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  $\mu\text{g/L}$ （9/8）、給水末端で 21  $\mu\text{g/L}$ （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。

## 5.4 高度浄水処理導入による水質改善効果

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 22 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。

## 5.5 *N*-クロロアセトアルドイミン分析法の確立とその応用

反応前後のアセトアルデヒド- $d_4$ 、アセトニトリル- $d_3$ 、CAAI- $d_4$ の測定結果を図 23 に示す。この結果より単位(CAAI- $d_4$  ピーク面積/内標準ピーク面積)あたりの CAAI- $d_4$ 濃度(3.12~4.22  $\mu\text{M}$ )を算出した。さらに同じ反応時間後における(CAAI- $d_4$  ピーク面積/内標準ピーク面積)と(CAAI ピーク面積/内標準ピーク面積)を比較することで単位(CAAI ピーク面積/内標準ピーク面積)あたりの CAAI 濃度(1.43~1.94  $\mu\text{M}$ )を得た。すなわち、実試料においてもこの比率と比較することにより CAAI 濃度を定量できることが分かった。

CAAI 生成能は琵琶湖水、淀川水でそれぞれ 3 回の測定中 3 回、1 回検出された。琵琶湖では最大 4 nM、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ラミン以外にもアミノ酸などの有機物由来の CAAI など臭気物質も重視する必要がある。

## 5.6 含ヨウ素消毒副生成物と前駆体に関する実態調査

硝酸銀添加時の Br<sup>-</sup>の濃度は下水処理水では 0.3 mM で約 90%、琵琶湖水では 0.1 mM でほぼ 100% が除去された。このことから、以下の実験では、下水処理水では硝酸銀を 0.3 mM、琵琶湖水では 0.1 mM で I<sup>-</sup>が除去されたものと仮定した。なお、これらの硝酸銀添加量では、ろ過後のそれぞれの TOC が大きく変化しないことを確認した。

図 24 に、硝酸銀添加により I<sup>-</sup>を除去した場合の DCIM の生成量を示す。除去した場合のほうが DCIM 生成量は少なくなったがその減少の程度は数 10% であり、I<sup>-</sup>が除去されても一定程度の DCIM

は生成することが確認できた。過去の調査で琵琶湖水中も有機態ヨウ素 (Adsorbable Organic Iodine, AOIとして測定) が検出されていることを考慮すると、有機態ヨウ素が塩素化されてDCIMが生成する経路が存在する可能性がある。また、I<sup>-</sup>の除去操作の有無によらず、下水処理水のDCIM生成能は、琵琶湖水のそれよりも低かった。この原因についてはさらなる検討を要するが、可能性としては、下水処理水中の有機物は、琵琶湖水中溶存有機物よりも反応性が高く優先的に塩素化反応に消費されてしまったことや、溶存有機物の構造の違いが考えられる。

図25にI<sup>-</sup>を10 µg/L添加した場合のDCIMの生成量を示す。無添加時と比較すると下水処理水については、2倍以上に増加した一方で、琵琶湖水については増加が見られなかった。後者の結果については有機態ヨウ素がDCIMの前駆体となっているという仮説と矛盾しない。下水処理水については、有機や無機の結合ヨウ素が生成し、DCIMの生成に至る経路も考えられた。

## 6. 消毒処理水の全体毒性の評価に関する文献レビュー

### 6.1 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。

#### (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。

#### (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、THMおよ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、THMおよ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、THM4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。

#### (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、塩素処理およびオゾン/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、塩素処理およびオゾン/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。

#### (4) 消毒処理と濃縮・試料調製

No.17は、塩素およびオゾン/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(THM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) 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。

### 6.2 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。

## 7. 臭気原因物質に関する調査

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

図 26 に、各時期における関東と関西でのトリクロロラミン濃度の分布を示す。トリクロロラミン濃度は、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ラミン濃度に違いはないと考えられた。

図 27 に、水道水中の遊離塩素濃度とトリクロロラ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ラミン濃度とは、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、トリクロロラ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ラミン濃度には違いが認められた。

### 7.2 共存物質とオゾン処理によるトリクロ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

図 28 にアンモニアからのトリクロロラミン生成に及ぼす共存有機物の影響について示す。SW についてはこれまでの研究結果と同様に、トリクロロラミン生成に対して大きな抑制効果が認められた。フェノールとレゾルシノールについては、塩素消費量が大きく、共に大きな抑制効果が認められた。最も抑制効果のあったフェノールについては、結果が定量下限値未満であったため生成能は 0 となっている。残りの化学物質については、塩素を消費しない物質であるが、この中で抑制効果の認められた物質はフタル酸水素イオン、安息香酸イオン、FA、ギ酸であった。芳香族化合物は抑制効果があるが、それ以外の物質でも、抑制効果がある物質があることが示された。

フタル酸、安息香酸、グルコース、エタノール、酢酸については、共存物質の濃度を 1 mg-C/L から 3 mg-C/L に上げて抑制効果の検証を行った (図 29)。その結果、1 mg-C/L で抑制効果のなかった 3 物質については、濃度を上げて効果に違いは見られなかったが、1 mg-C/L で抑制効果の確認できたフタル酸、安息香酸の 2 物質については、濃度を上げることで生成能が若干低下した。

#### (2) オゾン処理による影響

図 30 に、オゾン処理によるトリクロロラミン生成能への影響を示す。SW、フェノールについては、オゾン処理によってトリクロロラミン生成能が増加した。これは、オゾンと反応しやすい物質の方が、トリクロロラミン生成抑制が大きいため、オゾン処理によってこれら物質が分解されたためと考えられた。また、フタル酸については、オゾン処理によってトリクロロラミン生成能は変わらず、塩素消費量は増加した。これは、オゾン処理によって塩素消費しやすい物質が生

成されたためと考えられた。

Pony湖フルボ酸についても同様の検討をした。Pony湖は、有機態窒素濃度が高く、トリクロラミン生成能も高かったため、アンモニアの添加は行わなかった。Pony湖の場合も、同様にオゾン処理によって、塩素消費量は低下し、トリクロラミン生成能は増加した。この結果からも、共存物質のうち、塩素消費しやすい物質については、抑制効果が低減することがわかった。また、この結果は、過去の報告にある実際の高度浄水プロセスの結果を支持するものであった。

### 7.3 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

#### (1) トリクロラミンの回収率

酸性条件下のトリクロラミンを対象物質として、低濃度域での測定を行ない、TPN 計の測定精度を評価した。その結果、回収率の平均値は 62 % であった。また、添加したトリクロラミン濃度と回収したアンモニウムイオン濃度から推定したトリクロラミン濃度には直線性があった。試料量 125 mL の回収率はトリクロラミン濃度が 0.07  $\mu\text{M}$  と 0.14  $\mu\text{M}$  で大きく異なった。これより回収率の定量下限値は 0.14  $\mu\text{M}$  とみなした。

#### (2) アミノ酸塩素処理副生成物の回収

各アミノ酸の塩素添加標準液を測定し、揮発全窒素量より回収率を求めた結果、回収率はアミノ酸の種類によって異なり、その回収率の範囲は 20 ~ 60% 程度であった。これより、アミノ酸の種類によるが、TPN 計によるアミノ酸塩素処理副生成物の測定が可能であると考えられた。

#### (3) 水道水への適用

水道水を対象として官能試験と TPN 計による測定により求めた TON と TPN を比較した結果(例として試薬量 125 mL)を図 31 (左)に示す。試薬量 250 mL の場合、 $R^2=0.623$  となった。また、TON とトリクロラミン濃度を比較した結果を図 31 (右)に示す。この結果から、トリクロラミンよりも TPN の方がカルキ臭の TON を評価する指標としては有効であると考えられた。これより、TPN 計はカルキ臭評価手法としてある程度の有効性があると考えられた。

### 7.4 微粉化活性炭によるクロラミン類の還元的分解

2 回実験を行ったところ、活性炭処理前の液相中のトリクロラミン濃度は、それぞれ 230  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  (液量 630 mL) と 330  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  (液量 600 mL) であった。また、活性炭処理後の液相中からはトリクロラミンは検出されなかった。すなわち、トリクロラミンは活性炭により完全

に除去されたと考えられた。仮にこの除去が、トリクロラミンの活性炭への吸着ではなく、活性炭による還元的分解だとすると、生成する窒素ガス量は、それぞれ 10.4  $\mu\text{g}$  と 13.7  $\mu\text{g}$  と計算される(図 32 の「計算値」)。

一方、活性炭添加後にセパラブルフラスコ上部の気相部分(気体量 150 mL)での同位体窒素ガス濃度はそれぞれ 53 ppm と 70 ppm であった。これは、9.8  $\mu\text{g}$  と 12.9  $\mu\text{g}$  に相当する(図 32 の「実測値」)。このように、計算値と実測値がほぼ一致した。すなわち、活性炭によるトリクロラミンの除去は、活性炭への吸着ではなく、窒素ガスへの還元的分解であることが定量的に示された。

### 7.5 微粉化活性炭によるトリクロラミン分解機構のモデル化

#### (1) 拡散 - 反応モデルによる活性炭のトリクロラミン分解反応の解析

図 33 に、活性炭(木質炭 1,  $D_{50}=0.62 \mu\text{m}$ )によるトリクロラミン分解実験におけるトリクロラ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  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  のトリクロラ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 min の接触でトリクロラミンの臭気閾値である 3.1  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  (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 Barrellt, 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、トリクロラミン初期濃度が 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、トリクロラミンが迅速に分解除去できた。また、H26 年度までの実験では、通常のトリクロラミン( $^{14}\text{NCl}_3$ )を用いたため、おそらく大気からのコンタミネーションのためトリクロラミン濃度が 10  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  を下回ってはなかったが、H27 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ラ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 (トリクロラ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 33 (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ラミンの分解は、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、トリクロラミン分解速度がトリクロラ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 (トリクロラミンが、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 33 (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 33 (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 34)。

さらに、異なる粒径を持つ活性炭を用いてトリクロラ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 35 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ラミンの還元的分解は、活性炭細孔表面に (トリクロラ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、トリクロラミンのみならず、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。

## (2) トリクロラ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ラミン分解実験を行った。トリクロラ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 36 に示すように、木質炭 1 に比べ、ヤシ殻炭 2 はトリクロラ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 37 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、トリクロラ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ラ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 17 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。

## 7.6 フェニルアラニン塩素処理に由来するカルキ臭の同定と活性炭による処理

### (1) フェニルアラニンの塩素処理により生成される物質の同定

図 38 にフェニルアラニン塩素処理溶液を P&T-GC-MS で測定した際の TIC チャートを示す。図に示すように、フェニルアラニン塩素処理溶液からは 6 つのピークが確認された。それぞれのピークのマススペクトルから、GC 保持時間の短い方からクロロベンゼン、ベンズアルデヒド、ベンゾニトリル、塩化ベンジル、フェニルアセトアルデヒド、フェニルアセトニトリルと推定された。これらの 6 物質は標準物質が市販されているため、それらを購入し同じ条件にて P&T-GC-MS で測定したところ、これらのピークと保持時間とマススペクトルが一致したため、この推定は正しいものと判断された。これらの物質のうち、フェニルアセトアルデヒド (Hrudey et al., 1988; Bruchet et al., 1992; Conyers and Scully, 1993; Froese et al., 1999; Freuze et al., 2004; Freuze et al., 2005; Brosillon et al., 2009) とフェニルアセトニトリル (Conyers and Scully, 1993; Freuze et al., 2004; Freuze et al., 2005; Brosillon et al., 2009) は、既存研究よりフェニルアラニンの塩素処理にて生成されるとの報告がある。しかしながら、本研究で検出されたクロロベンゼン、ベンズアルデヒド、ベンゾニトリル、塩化ベンジルの 4 種の物質の生成の報告はこれまでにない。一方で、*N*-クロロフェニルアラニンがフェニルアラニンの塩素処理で生成されるとの報告 (Conyers and Scully, 1993; Freuze et al., 2004; Freuze et al., 2005) があるが、本研究では検出されなかった。*N*-クロロフェニルアラニンが、Cl/N 比 (モル比) が小さい場合 (Cl/N  $\approx$  1) に生成されるのに対し (Freuze et al., 2005)、本研究で行った塩素処理条件では Cl/N 比が 34 と大きいため生成されなかったのではないかと推察された。

図 39 に 検出された生成物の定量結果を示す。フェニルアラニンの塩素処理における主生成物は、フェニルアセトアルデヒドとフェニルアセトニトリルであり、これらを合わせると、初期添加フェニルアラニンの 87% (ベンゼン環の物質収支として) をカバーした。また、その他の検出された物質 (塩化ベンジル、ベンゾニトリル、クロロベンゼン、ベンズアルデヒド) はいずれもマイナーな生成物であり、合計しても 5%程度であった。以上の 6 種の生成物を合計すると初期添加フェニルアラニンの 92%を説明できたが、残りの 8%は不明であった。

一方、フェニルアラニン塩素処理溶液からはトリクロラミンが検出された。Kosaka et al. (2010) もフェニルアラニンを塩素処理するとトリクロラミンが生成したと報告しており、本研究の結果と定性的に一致する。HS-GC-MS 法により生成されたトリクロラミンを定量したところ、60  $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  (0.28  $\mu\text{M}$ ) であった。塩素添加

前のフェニルアラニン濃度が  $1 \mu\text{M}$  で、フェニルアラニンには窒素原子が 1 つ含まれるため、塩素処理によるフェニルアラニン中窒素のトリクロロアミンへの変換率は 38% であると判断された。また、フェニルアラニン塩素処理溶液からは、モノクロロアミンもジクロロアミンも検出されなかった。遊離残留塩素は  $1000 \mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$  ( $14 \mu\text{M}$ ) であった。

## (2) フェニルアラニン塩素処理溶液の TON と生成物の臭気への寄与

まず、フェニルアラニン塩素処理溶液の臭気強度を臭気三点比較法により測定した。その結果、フェニルアラニン塩素処理溶液の TON は 142 であった。

次に、前節にて検出された 6 物質と、遊離塩素、トリクロロアミンについて臭気三点比較法を行い、それぞれの臭気閾値を算出した (表 18)。

単位モル当たりの臭気閾値は、トリクロロアミン、塩化ベンジル、フェニルアセトニトリル、フェニルアセトアルデヒドが小さく、特にトリクロロアミンの閾値が小さかった。一方、ベンゾニトリルとクロロベンゼンは、これら 4 物質より 1 桁ほど閾値が大きく、さらにベンズアルデヒドと遊離塩素は 20~30 倍程度大きかった。ここで得られた臭気閾値を文献値と比較すると、遊離塩素を除いて、本研究で得られた閾値の方が文献値より小さかった。この差は、用いた官能試験法が異なるためではないかと推察されるが、既存文献には官能試験の方法が記されていないため、その理由は現段階では不明である。

一方、各物質の臭気閾値を、図 39 に示したフェニルアラニン塩素処理溶液中での検出濃度と比較すると、塩化ベンジル、ベンゾニトリル、クロロベンゼン、ベンズアルデヒドの 4 物質は臭気閾値より検出濃度の方が小さく、フェニルアセトニトリル、フェニルアセトアルデヒド、トリクロロアミン、遊離塩素の 4 物質は臭気閾値より検出濃度の方が大きかった。すなわち、前者 4 物質はフェニルアラニン塩素処理溶液が有するカルキ臭に寄与しないが、後者 4 物質は寄与すると判断された。

そこで、それぞれの物質 (後者 4 物質) について、検出濃度を臭気閾値で除した値を算出し、フェニルアラニン塩素処理溶液中でそれぞれの物質が有する臭気強度を計算した。例えばフェニルアセトニトリルの場合、検出濃度が  $0.33 \mu\text{M}$  で、臭気閾値が  $0.027 \mu\text{M}$  であるため、その臭気強度は  $12 (0.33/0.027)$  と算定される。このように算定した 4 物質の TON を積み上げ、フェニルアラニン塩素処理溶液の TON と比較したものが図 40 である。前述の通り、臭気三点比較法で測定したフェニルアラニン塩素処理溶液の臭気

強度は 142 であったのに対し、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の 4 種の生成物の個々の TON を積み上げても 66 であった。前節で示したとおり、フェニルアラニンの塩素処理後の試料では、(主骨格のベンゼン環の収支として) 92% を同定することに成功したが、それらとトリクロロアミンなどを合わせても、フェニルアラニン塩素処理溶液の TON の 46% しか説明することができなかった。このことは、(1) これらの物質の間に臭気の相乗効果があり、相加的に TON を積算すると過小評価となる、(2) 前節で定量できていない生成物が生成されており、その物質が臭気に貢献している、あるいはその両方の可能性を意味する。

そこで、まず (1) の可能性を確かめるため、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の 4 種の生成物を、フェニルアラニン塩素処理溶液中と同濃度になるように調整した試料を作成し、その混合溶液の TON を臭気三点比較法により測定した。その結果 4 種の生成物の混合溶液の臭気強度は、個々の物質の TON の積み上げ値とほぼ等しかった。すなわち、これら 4 種の生成物間には臭気についての相乗効果はなく、相加的に積算することが可能であることが示された。よって、図 40 に示したフェニルアラニン塩素処理溶液の TON と積み上げ値の間の差には、これら 4 種以外の生成物が寄与している可能性が示唆された。

## (3) スニッフィング GC-MS システムによる臭気を有する生成物の確認

フェニルアラニン塩素処理溶液をクロロホルムにて溶媒抽出し、GC-MS にて測定すると、クロマトグラム上に 3 つのピークが確認された (図なし)。このうちの 2 つのピークは、P&T-GC-MS にて定量されたフェニルアセトアルデヒドとフェニルアセトニトリルであった。残りのピークは、そのマススペクトルが既往研究 (Conyers and Scully, 1993) における *N*-クロロフェニルアセトアルドイミンのものと同じであった。すなわち、この物質が本研究で行ったフェニルアラニンの塩素処理により生成されたと判断された。

(b) にてフェニルアラニン塩素処理溶液を P&T-GC-MS で測定した際に *N*-クロロフェニルアセトアルドイミンのピークが確認できなかったのは、(1) この物質が揮発しにくい、(2) P&T-GC-MS のテナックス管にトラップされない、(3) トラップ後の加温により脱着されない、(4) GC-MS の感度が不足しているなどの原因が考えられた。

既存研究でも、フェニルアラニンの塩素処理により *N*-クロロフェニルアセトアルドイミンが

生成されるとの報告があり (Conyers and Scully, 1993; Freuze et al., 2004; Freuze et al., 2005), 本研究の結果を支持する。ところが, この物質は標準品が市販されていないため, 定量ができないと同時に, 官能試験により臭気を有するか否かの判断ができない。それにも関わらず, 一部の論文では本物質の官能試験が行われたような記述があり (Freuze et al., 2004; Freuze et al., 2005), 臭気閾値が記載されているものもある ( $3 \mu\text{g/L}$ ) (Freuze et al., 2005)。しかしながら, どのように *N*-クロロフェニルアセトアルドイミンの標準品を入手 (あるいは合成) したかが記述されていないため, その信憑性に疑問が残る。

そこで, スニッフィング GC-MS システムを用いて, *N*-クロロフェニルアセトアルドイミンが臭気を有するか否かを調べた。まず, 既往研究 (Freuze et al., 2004) に従い, フェニルアラニンを氷冷水中で塩素処理することにより, *N*-クロロフェニルアセトアルドイミンを高濃度で生成し (*N*-クロロフェニルアセトアルドイミン溶液), それをクロロホルムで抽出した後に, スニッフィング GC-MS システムに導入した。ただし, 図 41 に示すように, このようにして調整した *N*-クロロフェニルアセトアルドイミンは純品ではなく, フェニルアセトアルデヒドとフェニルアセトニトリルが共存していることに注意が必要である (すなわち, *N*-クロロフェニルアセトアルドイミン溶液を臭気三点比較法などで測定しても, *N*-クロロフェニルアセトアルドイミン単独の臭気強度は分からない)。スニッフィング GC-MS システムによる官能試験の結果, スニッフィング GC-MS の嗅覚感知器から出てくる気体から, 3 回臭気を確認され, そのタイミングは図 41 の 3 本のピークと一致した。すなわち, 試料中に含まれていた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は, いずれも臭気を有することが確認された。このように, スニッフィング GC-MS システムを用いることにより, 標準物質が市販されていない物質でも, その物質が臭気を有するか否かを判断できること示された。

一方, *N*-クロロフェニルアセトアルドイミン溶液を P&T-GC-MS にて測定しても, *N*-クロロフェニルアセトアルドイミンのピークは確認されなかった。しかしながら, P&T 部のデソープ温度を  $180 \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$  に上げて測定したところ, *N*-クロロフェニルアセトアルドイミンのピークが確認された。おそらく, この物質は, P&T にて揮発し, テナックス管にトラップされるのだが,  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  ではデソープされないものだと想像している。そこで, この測定法にて, フェニルアラニン塩素処理溶液を P&T-GC-MS により測定した

が, *N*-クロロフェニルアセトアルドイミンのピークが確認されなかった。フェニルアラニン塩素処理溶液中の *N*-クロロフェニルアセトアルドイミン濃度が低いため, GC-MS の感度が不足して検出されなかったと考えている。今後, GC-MS の検出器側のチューンナップあるいは, ダイナミックヘッドスペースなどを組み合わせることにより, 検出を試みる予定である。従って, 現段階では, *N*-クロロフェニルアセトアルドイミンは臭気を有するが, この物質がフェニルアラニン塩素処理溶液の臭気にどの程度寄与しているのかは不明である。

#### (4) 活性炭を用いたフェニルアラニン塩素処理由来の臭気の除去

$10 \text{ mg/L}$  の PAC 添加では, PAC 添加前のフェニルアラニン塩素処理溶液の臭気には, 接触  $5 \text{ min}$  では大きな現象は観察されなかった。接触時間を  $3 \text{ min}$  まで延長すると, TON が  $2.4\text{-log}_2$  減少した ( $82\%$  除去)。すなわち, PAC 処理により, フェニルアラニンの塩素処理溶液が有する臭気を低減可能であることが示された。さらに, 粒径の小さい SPAC を用いると,  $5 \text{ min}$  の接触時間でも TON を  $3.4\text{-log}_2$  減少させることができた ( $90\%$  除去)。この除去は, PAC での  $30 \text{ min}$  処理での除去よりも大きかった。さらに SPAC で  $30 \text{ min}$  処理すると, TON が  $4.3\text{-log}_2$  減少した ( $95\%$  除去)。このように, SPAC を用いることにより, PAC よりはるかに短い接触時間で, PAC と同等以上の臭気除去が可能であることが分かった。

#### 7.7 アミンの挙動

アミン類と塩素の反応によって生じる有機クロラミンに関して, 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ラ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。

以上のことから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,アミノ酸およびタンパク質等)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テトラミン換算(以降,TET換算)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,砂ろ過および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19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20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。

#### 7.8 結合塩素濃度とアンモニア態窒素濃度の関係性の調査および有機クロラミンの影響評価

取水でのアンモニア濃度と結合塩素濃度には,着水井(図42),ろ過水(図43)ともに相関があることから,アンモニア態窒素が結合塩素の要因となっていると考えられる。着水とろ水の傾きを比較すると,ろ水の方が小さくなることから,高速凝集沈でん池でのクロラミンの分解が起こっていると考えられる。高速凝集沈でん池の運転条件を改善することで,結合塩素の低減ができると考えられる。

また,原水のアンモニア態窒素濃度が0.02 mgNH<sub>4</sub>-N/L未満でも結合塩素が検出されていることから,結合塩素の原因物質としてアンモニア態窒素以外の有機アミンなどが存在している可能性が示された。

DPD法によるクロラミン測定では,ほとんどの試料でモノクロラミン,ジクロラミン+1/2トリクロラミンとも検出された。これに対して,インドフェノール法では,モノクロラミンはほとんど検出されず,DPD法とインドフェノール法のモノクロラミン濃度には相関がなかった。

この結果から,DPD法では有機クロラミンを検出していると考えられる。また,示すように,DPD法によるモノクロラミンとジクロラミン+1/2トリクロラミン濃度は一定の割合になった。この結果は各調査地点のものをまとめており,流入河川の水質により結合塩素の生成量は違うものの,モノクロラミン,ジクロラミン+1/2トリクロラミンの比率は各地点とも似たような挙動を示すことがわかる。この結果から,有機クロラミンの原因物質は特定の排出源ではなく生活

排水などに由来する可能性がある。

#### E. 結論

本研究で得られた主な知見を以下に列挙する。

- NDMAの長期トレンドおよび生物処理・BAC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,生物処理・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。
- HMTのオゾン処理における反応生成物として,HMT-N-オキシドを同定した。
- 塩素処理によってFA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GACを20cm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PAC処理を組み合わせた八口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。
- 全国12浄水場システムの給水栓水中の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DCBQについて,浄水処理過程における生成能の挙動を把握した。
- HBQs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,HBQs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八口酢酸生成能が増大する可能性を確認した。
- 消毒副生成物およびカルキ臭の観点からCAAIの分析法を確立し,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。
- 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。
- トリクロラミンのPACによる除去機構について検討した結果,窒素ガスとしての還元であることが示された。
- TPNの分析法を開発し,TONとTPNとの高

い相関を見いだした。

- ・ フェニルアラニン由来のカルキ臭物質について、TON の約半分の内訳を明らかにし、また、これらは活性炭処理で低減可能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

- Brosillon, S., Lemasle, M., Renault, E., Tozza, D., Heim, V. and Laplanche, A. (2009) Analysis and occurrence of odorous disinfection by-products from chlorination of amino acids in three different drinking water treatment plants and corresponding distribution networks, *Chemosphere.*, 77, 1035-1042.
- Bruchet, A., Costentin, E., Legrand, M. F. and Mallevialle, J. (1992) Influence of the chlorination of natural nitrogenous organic compounds on tastes and odors in finished drinking waters. *Water Sci. Technol.*, 25(2), 323-333.
- Bull, R.J., Reckhow, D.A., Li, X., Humpage, A.R., Joll, C. and Hrudey, S.E. (2011) Potential carcinogenic hazards of non-regulated disinfection by-products: Haloquinones, halo-cyclopentene and cyclohexene derivatives, *N*-halamines, halonitriles, and heterocyclic amines. *Toxicol.*, 286, 1-19.
- Conyers, B. and Scully, F. E. (1993) *N*-chloroaldimines. 3. Chlorination of phenylalanine in model solutions and in a wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 261-266.
- Freuze, I., Brosillon, S., Herman, D., Laplanche, A., Démocrate, C. and Cavard, J. (2004) Odorous Products of the chlorination of phenylalanine in water: formation, evolution, and quantification. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4134-4139.
- Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D. and Cavard, J. (2005) Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. *Water Res.*, 39, 2636-2642.
- Froese, K. L., Wolanski, A. and Hrudey, S. E. (1999) Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water, *Water Res.*, 33, 1355-1364.
- 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.
- Hrudey, S. E., Gac, A. and Daignault, S. A. (1988) Potent odour-causing chemicals arising from drinking water disinfection. *Water Sci. Technol.*, 20(8-9), 55-61.
- 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.
- 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 Sci. Technol.: Water Supply*, 10(1), 23-29.
- Krasner, S. W. and Barrelet, S. E. (1984) Aroma and flavor characteristics of free chlorine and chloramines, Proceedings of AWWA Water Quality Technology Conference, 381-398.
- Lam, Y-S. and Mak, T. C. W. (1978), Preparation and characterization of Hexamethylenetetramine *N*-oxide and some acid adducts. *Aust. J. Chem.*, 31(6), 1249-1253.
- Pine S. H. *Organic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill College, 1987.
- 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., 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.
- Zhao, Y., Qin, F., Boyd, J., Anichina, J. and Li, X.F. (2010) Characterization and determination of chloro- and bromo-benzoquinones as new chlorination disinfection byproducts in drinking water. *Anal. Chem.*, 82, 4599-4605.
- Zhao, Y., Anichina, J., Lu, X., Bull, R.J., Krasner, S.W., Hrudey, S.E. and Li, X.F. (2012) Occurrence and formation of chloro- and bromo-benzoquinones during drinking water disinfection. *Water Res.*, 46, 4351-4360.
- 水道水源における消毒副生成物前駆物質汚染対応方策検討会 (2014) 「水道水源における消毒副生成物前駆物質汚染対応方策について」とりまとめ(平成 25 年 3 月).
- 柳橋泰生, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信哉, 宮本太一, 大河内由美子(2009) 臭気強度(TON)の測定における三点比較法の適用. 水道協会雑誌, 78(1), 2-12.
- G. 研究発表
1. 論文発表・著書・総説
- 越後信哉, 森田悠斗, 伊藤禎彦 (2013) 琵琶湖・淀川流域の水道水におけるヨウ素系消毒副生成物の存在実態, 土木学会論文集 G (環境). 69 (7), III\_385-III\_392.
- Quan, D., Okashita, R., Yanagibashi, Y., Echigo, S., Ohkouchi, Y., Itoh, S. and Jinno, H. (2013) Exposure to haloacetic acids via typical components of the Japanese diet and their allocations of drinking water ingestion to total exposure. *J. Water Supply: Res. Technol.- AQUA*, 62(4), 224-233.
- Echigo, S., Itoh, S., Ishihara S., Aoki, Y., Hisamoto, Y.(2014) Reduction of chlorinous odor by the combination of oxidation and ion-exchange treatment. *J. Water Supply: Res. Technol.- AQUA*, 63(2), 106-113.
- 伊藤禎彦 (2013) 消毒副生成物の飲用寄与率と水道水質基準. 環境衛生工学研究. 27(4), 3-22.
- 小坂浩司, 第1編水環境を驚かす新たな汚染物質の実態, 第2章過塩素酸・NDMA, 排水・汚水処理技術集成 vol. 2, エヌ・ティー・エス, 東京, 29-38, 2013.
- Kosaka, K., Asami M., and Kunikane S., Perchlorate: Origin and occurrence in drinking water, In Elias S. (ed.) Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Burlington, Elsevier, 2013.
- 小坂浩司, 福田圭佑, 浅見真理, 越後信哉, 秋葉道宏 (2014) トリクロロアミン生成能におよぼす2段階塩素処理条件の影響. 土木学会論文集G (環境), 70 (7), III\_9-III\_16.
- Kosaka, K., Asami, M., Ohkubo, K., Iwamoto, T., Tanaka, Y., Koshino, H., Echigo, S. and Akiba, M. (2014) Identification of a new *N*-nitrosodimethylamine precursor in sewage containing industrial effluents. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 11243-11250.
- 浅見真理, 小坂浩司, 島崎大, 武井佳奈子(2014) 塩水電解による塩素酸・過塩素酸の生成特性と電極材質に関する検討. 水環境学会誌, 14 (5), 189-195.
- Kosaka, K., Kobashigawa, N., Nakamura, R., Asami, M., Echigo, S. and Akiba, M.(2014) Control of trichloramine formation by two-step chlorination in water purification processes. *Water Sci. & Technol.: Water Supply*, 14 (4), 650-656.
- Kosaka, K., Asami, M., Nakai, T., Ohkubo, K., Echigo, S. and Akiba, M.(2014) Formaldehyde formation from tertiary amine derivatives during chlorination. *Sci. Total Environ.*, 2014, 488-489, 325-332.
- 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 Res.*, 68, 839-848.
- 小坂浩司, 福田圭佑, 中村怜奈, 浅見真理, 越後信哉, 秋葉道宏 (2015) トリクロロア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.

中井喬彦,小坂浩司,浅見真理,秋葉道宏,(2015) 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.

Kosaka, K., Asami, M., Ohkubo, K. and Akiba M. (2015) Determination of a *N*-nitrosodimethylamine precursor in water using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, Analytical Sciences, 31, 769-772.

Phattarapattamawong, S., Echigo, S. and Itoh, S. (2016) Characterization of organic precursors for chlorinous odor before and after ozonation by a fractionation technique, Water Research, 88(1), 836-84.

越後信哉(2015) 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.

## 2. 学会発表

Kosaka, K., Kobashigawa, N., Nakamura, R., Asami, M., Echigo, S. and Akiba, M.: Reduction of trichloramine formation by two-step chlorination, Proc. 8th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Micropollutants/ Hazardous Substances in Water, Zurich, Switzerland, 2013.6, P114-P115. (Poster Presentation)

中井喬彦, 畠孝欣, 森岡弘幸, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏: 水道水におけるジクロロベンゾキノンの測定法の検討と実態調査, 第48回日本水環境学会年会講演集, 仙台, 2014.3, 492.

中井喬彦, 小坂浩司, 浅見真理, 大久保慶子, 秋葉道宏: PRTR物質の塩素処理によるアルデヒド生成率の評価, 平成25年度全国会議(水道研究発表会)講演集, 郡山, 2013.10, 646-647.

石渡一行, 岩見吉博, 中井喬彦, 小坂浩司, 浅見真理, 大久保慶子, 秋葉道宏: 塩素処理によるアミン類からのホルムアルデヒド生成能の評価, 平成25年度全国会議(水道研究発表会)講演集, 郡山, 2013.10, 644-645.

福田圭佑, 福原次郎, 佐藤賢, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏: 二段階塩素処理によるトリクロラミン生成抑制への効果: 塩素処理条件と消毒副生成物への影響, 平成25年度全国会議(水道研究発表会)講演集, 郡山, 2013.10, 260-261.

Tazawa, S., Matsushita, T. and Matsui, Y.: Chlorinous odor derived from phenylalanine after chlorination: characterization and removal with super-powdered activated carbon, The 5th IWA-ASPIRE Conference, Daejeon, Korea, 2013.9, 8-12.

越後信哉, 井尻智之, 久本祐資, 中山恵裕, 伊藤禎彦: 促進酸化処理とイオン交換処理を用いたカルキ臭低減型浄水プロセスの処理性における活性炭処理の影響, 平成25年度全国会議(水道研究発表会)講演集, 郡山, 2013.10, 276-277.

Echigo, S., Ijiri, T., Nakayama, Y., and Itoh, S.: Formation characteristics of disinfection by-products during the drinking water treatment by the combination of advanced oxidation and ion exchange, Proc. 8th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Micropollutants/ Hazardous Substances in Water, Zurich, Switzerland, 2013.6, 106-107. (Oral Presentation)

小坂浩司, 浅見真理, 大久保慶子, 秋葉道宏: 水道における *N*-ニトロソジメチルアミン前駆物質の実態調査, 第49回日本水環境学会年会講演集, 金沢, 2015.3, 83.

清宮佳幸, 小坂浩司, 浅見真理: 有機アミン類の塩素処理によるクロラミン生成に関する研究, 第49回日本水環境学会年会講演集, 金沢, 2015.3, 159.

中井喬彦, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏: 塩素処理による八口ベンゾキノンの生成特性, 第49回日本水環境学会年会講演集, 金沢, 2015.3, 160.

小坂浩司, 福田圭佑, 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2段階塩素処理条件の影響, 土木学会論文集 G(環境)(環境工学研究論文集第51巻), 山梨, 2014.12, 70(7), III\_9-III\_16.

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: オゾン処理による *N*-ニトロソジメチルアミン前駆物質の排水中からの同定と淀川流域での寄与の評価, 平成26年度全国会議(水道研究発表会)講演集, 名古屋, 2014.10, 546-547.

中井喬彦, 森岡弘幸, 畠孝欣, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏: 水道原水中のジクロロベンゾキノン生成能の実態調査, 平成26年度全国会議(水道研究発表会)講演集, 名古屋, 2014.10, 544-545.

池亀翔平, 田澤しおり, 佐久間美紀, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆: フェニルアラニンの塩素処理で生成する臭気物質の同定とその活性炭除去, 平成 26 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 名古屋, 2014.10, 200-201.

佐久間美紀, 松下拓, 松井佳彦, 井阪雅仁, 安芸朋子, 白崎伸隆: 活性炭によるトリクロラミン除去メカニズムの解明: 同位体ラベリングによる化学量論的解析と拡散反応モデルによる理論的解析, 第 49 回日本水環境学会年会講演集, 金沢, 2015.3, 483.

木村亮太, 越後信哉, 伊藤禎彦, 川口佳彦: 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, 析, 第 49 回日本水環境学会年会講演集, 金沢, 2015.3, 158.

中山恵裕, 越後信哉, 伊藤禎彦: カルキ臭原因物質 *N*-クロロアセトアルドイミンの定量, 第 49 回日本水環境学会年会講演集, 金沢, 2015.3, 161.

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.