

図1 評価対象物質（ホルムアルデヒド前駆体）一覧

表1 試料水処理条件

試料水	① NDMAを含む試料水 ② NDMA前駆物質を含む試料水
生物処理担体	①②いずれも下水処理水 当企業団庭窪浄水場の生物接触ろ過池で 使用している生物繊維担体(直径約5mm、使用 年数約7年半)を使用。
カラム	アクリル製円筒 容積約3.8L(直径約7cm、高さ約100cm)

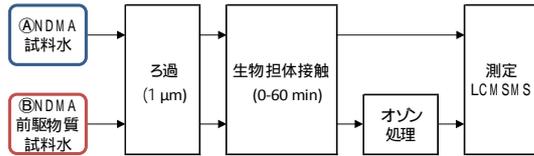


図2 作業手順

表2 DCBQ 調査地点

浄水処理方式	
A 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
B 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
C 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
D 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
E 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
F 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
G 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
H 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
I 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過/オゾン/BAC
J 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
K 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過
L 浄水場	凝集沈殿/急速ろ過/オゾン/BAC

表3 HBQs 測定における LC-MS/MS の測定条件

装置	1200 series LC system (Agilent) QTRAP 3200(ABSciex)
カラム	ACQUITY UPLC BEH C18 Column, 1.7 mm, 2.1 mm X 150 mm (Waters)
温度	室温 (22 °C)
注入量	30 μL
移動相	(A) 0.25 % (v/v) 硝酸水溶液 (B) 0.25 % (v/v) 硝酸添加メタノール
移動相 (A) のグラジエント	0 ~ 1 min : 20% 1 ~ 9 min : 20→60% 9 ~ 17 min : 60→80% 17 ~ 17.5 min : 80→90% 17.5 ~ 24.5 min : 90% 24.5 ~ 25 min : 90→20% 25 ~ 35 min : 20%
移動相 (B) のグラジエント	17.5 ~ 24.5 min : 90% 24.5 ~ 25 min : 90→20% 25 ~ 35 min : 20%
流量	150 μL/min
イオン源	ESI negative
イオン源電圧	-4500 V
イオン源温度	300 °C
ガス I	55 psi
ガス II	50 psi
カーテンガス	30 psi
分析モード	多重反応モニタリング(MRM)
定量	176.8/112.8
確認	176.8/140.9

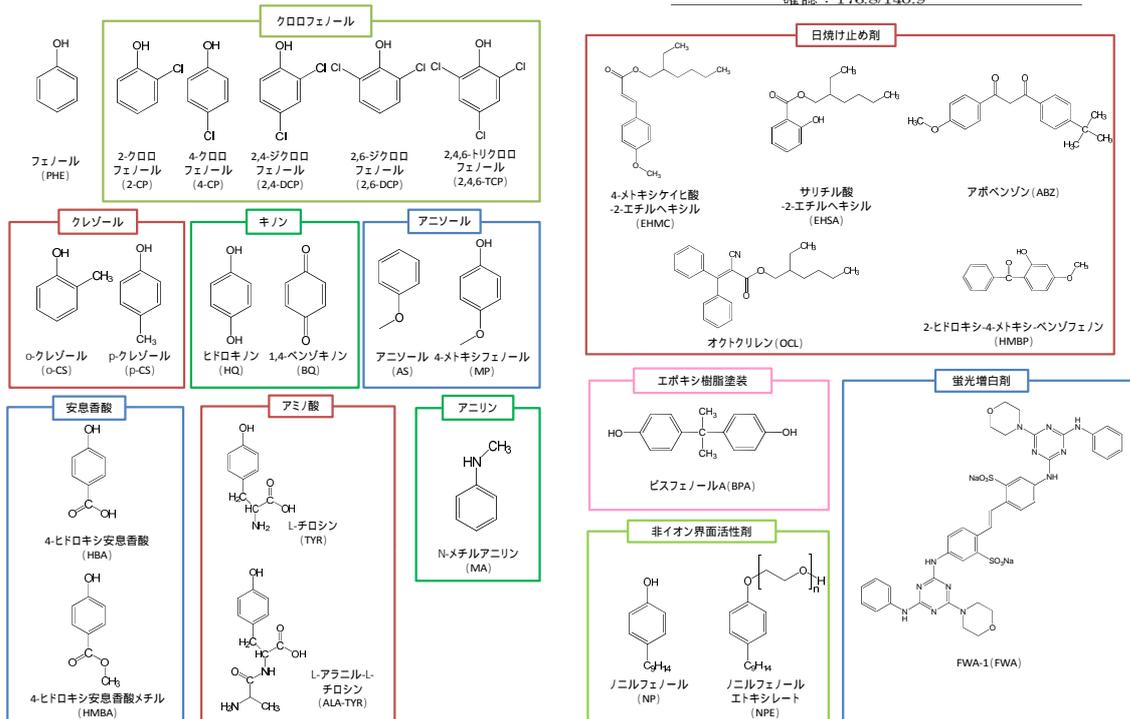


図3 HBQs の前駆体候補物質

表4 消毒処理水の全体毒性の評価に関する文献レビューの対象論文

対象論文No.	文献情報
1	Narotsky, M. G.; Klinefelter, G. R.; Goldman, J. M.; Best, D. S.; McDonald, A.; Strader, L. F.; Suarez, J. D.; Murr, A. S.; Thillainadarajah, I.; Hunter, E. S.; Richardson, S. D.; Speth, T. F.; Miltner, R. J.; Pressman, J. G.; Teuschler, L. K.; Rice, G. E.; Moser, V. C.; Luebke, R. W.; Simmons, J. E., Comprehensive assessment of a chlorinated drinking water concentrate in a rat multigenerational reproductive toxicity study. <i>Environ. Sci. Technol.</i> 2013 , <i>47</i> (18), 10653-10659.
2	Narotsky, M. G.; Pressman, J. G.; Miltner, R. J.; Speth, T. F.; Teuschler, L. K.; Rice, G. E.; Richardson, S. D.; Best, D. S.; McDonald, A.; Hunter Iii, E. S.; Simmons, J. E., Developmental Toxicity Evaluations of Whole Mixtures of Disinfection By-products using Concentrated Drinking Water in Rats: Gestational and Lactational Effects of Sulfate and Sodium. <i>Birth Defects Res., B</i> 2012 , <i>95</i> (3), 202-212.
3	Narotsky, M. G.; Best, D. S.; McDonald, A.; Godin, E. A.; Hunter, E. S.; Simmons, J. E., Pregnancy loss and eye malformations in offspring of F344 rats following gestational exposure to mixtures of regulated trihalomethanes and haloacetic acids. <i>Reprod. Toxicol.</i> 2011 , <i>31</i> (1), 59-65.
4	Dingus, C. A.; Teuschler, L. K.; Rice, G. E.; Simmons, J. E.; Narotsky, M. G., Prospective power calculations for the four lab study of a multigenerational reproductive/developmental toxicity rodent bioassay using a complex mixture of disinfection by-products in the low-response region. <i>Int. J. Environ. Res. Public Health</i> 2011 , <i>8</i> (10), 4082-4101.
5	Colman, J.; Rice, G. E.; Wright, J. M.; Hunter, E. S.; Teuschler, L. K.; Lipscomb, J. C.; Hertzberg, R. C.; Simmons, J. E.; Fransen, M.; Osier, M.; Narotsky, M. G., Identification of developmentally toxic drinking water disinfection byproducts and evaluation of data relevant to mode of action. <i>Toxicol. Appl. Pharmacol.</i> 2011 , <i>254</i> (2), 100-126.
6	Simmons, J. E.; Teuschler, L. K., Chemistry, Toxicity, and Health Risk Assessment of Drinking Water Disinfection By-Products. 2010; pp 401-419.
7	Pressman, J. G.; Richardson, S. D.; Speth, T. F.; Miltner, R. J.; Narotsky, M. G.; Hunter Iii, E. S.; Rice, G. E.; Teuschler, L. K.; McDonald, A.; Parvez, S.; Krasner, S. W.; Weinberg, H. S.; McKague, A. B.; Parrett, C. J.; Bodin, N.; Chinn, R.; Lee, C. F. T.; Simmons, J. E., Concentration, chlorination, and chemical analysis of drinking water for disinfection byproduct mixtures health effects research: U.S. EPAs four lab study. <i>Environ. Sci. Technol.</i> 2010 , <i>44</i> (19), 7184-7192.
8	Plewa, M. J.; Simmons, J. E.; Richardson, S. D.; Wagner, E. D., Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of the haloacetic acids, a major class of drinking water disinfection by-products. <i>Environ. Mol. Mutagen.</i> 2010 , <i>51</i> (8-9), 871-878.
9	McDonald, A.; Killough, P.; Puckett, E.; Best, D. S.; Simmons, J. E.; Pressman, J. G.; Narotsky, M. G., A novel water delivery system for administering volatile chemicals while minimizing chemical waste in rodent toxicity studies. <i>Lab. Animals</i> 2010 , <i>44</i> (1), 66-68.
10	Rice, G. E.; Teuschler, L. K.; Bull, R. J.; Simmons, J. E.; Feder, P. I., Evaluating the similarity of complex drinking-water disinfection by-product mixtures: Overview of the issues. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> 2009 , <i>72</i> (7), 429-436.
11	Feder, P. I.; Ma, Z. J.; Bull, R. J.; Teuschler, L. K.; Schenck, K. M.; Simmons, J. E.; Rice, G., Evaluating sufficient similarity for disinfection by-product (DBP) mixtures: Multivariate statistical procedures. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> 2009 , <i>72</i> (7), 468-481.
12	Speth, T. F.; Miltner, R. J.; Richardson, S. D.; Simmons, J. E., Integrated disinfection by-products mixtures research: Concentration by reverse osmosis membrane techniques of disinfection by-products from water disinfected by chlorination and ozonation/postchlorination. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> 2008 , <i>71</i> (17), 1149-1164.
13	Simmons, J. E.; Richardson, S. D.; Teuschler, L. K.; Miltner, R. J.; Speth, T. F.; Schenck, K. M.; Hunter Iii, E. S.; Rice, G., Research issues underlying the four-lab study: Integrated disinfection by-products mixtures research. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> 2008 , <i>71</i> (17), 1125-1132.
14	Richardson, S. D.; Thruston Jr, A. D.; Krasner, S. W.; Weinberg, H. S.; Miltner, R. J.; Schenck, K. M.; Narotsky, M. G.; McKague, A. B.; Simmons, J. E., Integrated disinfection by-products mixtures research: Comprehensive characterization of water concentrates prepared from chlorinated and ozonated/postchlorinated drinking water. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> 2008 , <i>71</i> (17), 1165-1186.
15	Rice, G.; Teuschler, L. K.; Speth, T. F.; Richardson, S. D.; Miltner, R. J.; Schenck, K. M.; Gennings, C.; Hunter Iii, E. S.; Narotsky, M. G.; Simmons, J. E., Integrated disinfection by-products research: Assessing reproductive and developmental risks posed by complex disinfection by-product mixtures. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> 2008 , <i>71</i> (17), 1222-1234.
16	Narotsky, M. G.; Best, D. S.; Rogers, E. H.; McDonald, A.; Sey, Y. M.; Simmons, J. E., Integrated disinfection by-products mixtures research: Assessment of developmental toxicity in Sprague-Dawley rats exposed to concentrates of water disinfected by chlorination and ozonation/postchlorination. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> 2008 , <i>71</i> (17), 1216-1221.
17	Miltner, R. J.; Speth, T. F.; Richardson, S. D.; Krasner, S. W.; Weinberg, H. S.; Simmons, J. E., Integrated disinfection by-products mixtures research: Disinfection of drinking waters by chlorination and ozonation/postchlorination treatment scenarios. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> 2008 , <i>71</i> (17), 1133-1148.
18	Crosby, L. M.; Simmons, J. E.; Ward, W. O.; Moore, T. M.; Morgan, K. T.; DeAngelo, A. B., Integrated disinfection by-products (DBP) mixtures research: Gene expression alterations in primary rat hepatocyte cultures exposed to DBP mixtures formed by chlorination and ozonation/postchlorination. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> 2008 , <i>71</i> (17), 1195-1215.
19	Claxton, L. D.; Pegram, R.; Schenck, K. M.; Simmons, J. E.; Warren, S. H., Integrated disinfection by-products research: Salmonella mutagenicity of water concentrates disinfected by chlorination and ozonation/postchlorination. <i>J. Toxicol. Environ. Health, A</i> 2008 , <i>71</i> (17), 1187-1194.

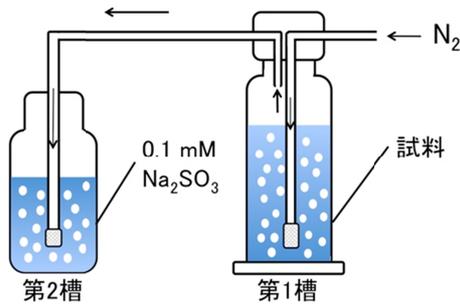


図4 TPN計概略図

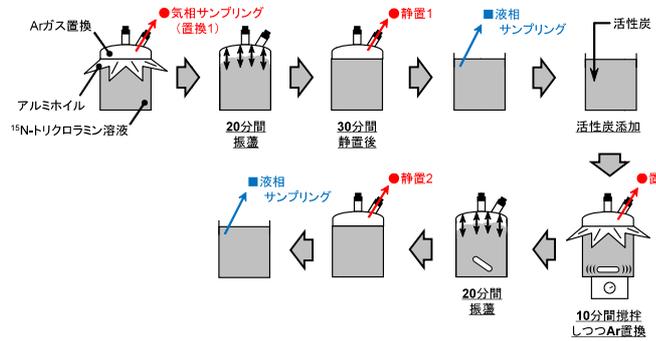


図5 同位体窒素を含むトリクロラミンを用いた活性炭によるトリクロラミンの「還元的分解」確認実験手順

表5 本研究で用いたSPACの物理化学的性状

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

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

IEP: isoelectric point, pHPzc: point of zero charge

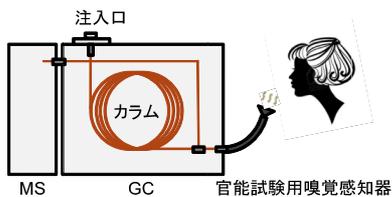


図6 スニффングGC/MSシステムの概略

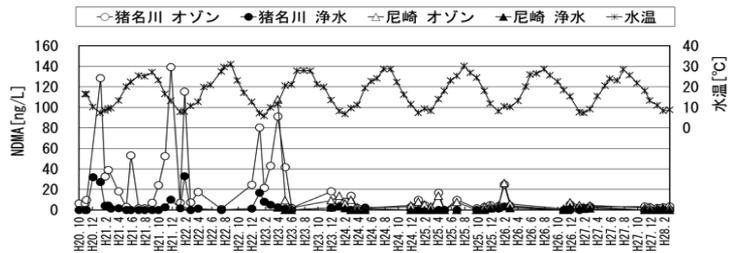


図7 浄水場におけるオゾン処理水及び浄水中のNDMAと水温の変動

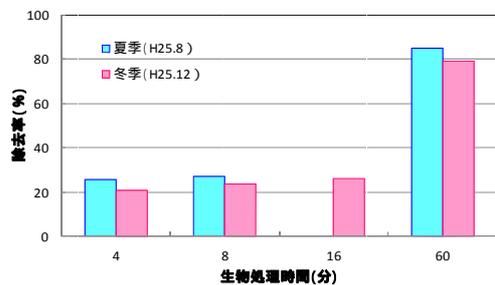


図8 生物処理によるNDMA除去率

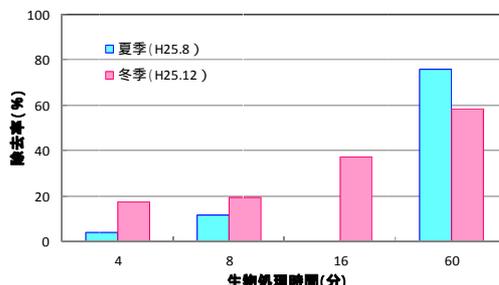


図9 生物処理によるNDMA前駆物質除去率

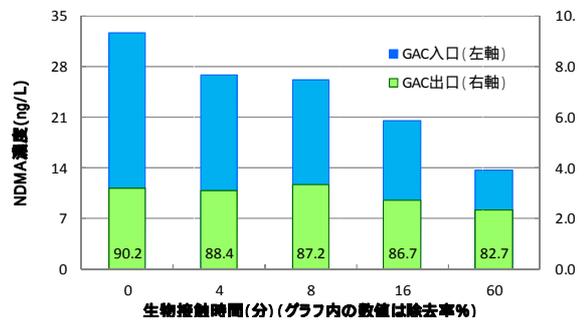
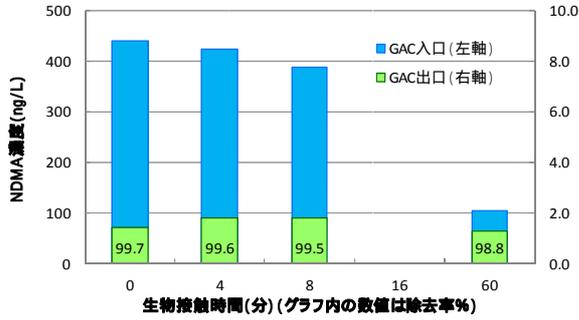


図10 GAC 処理による NDMA 除去(夏季) (試料水⑧) 図11 GAC 処理による NDMA 除去(冬季) (試料水⑧)

表6 調査対象物質, 目標定量下限値, 定量下限値及び分離モード

前駆物質名	目標定量下限値 (µg/L)	定量下限値 (µg/L)	分離モード	
PRTR法第1種 指定化学物質	ヘキサメチレンテトラミン	8.9	9.1	HILIC
	1,1-ジメチルヒドラジン	20	17	RPLC
	NN-ジメチルアニリン	13	3.8	RPLC
PRTR法第1種 指定化学物質以外	トリメチルアミン	40	9.1	HILIC
	テトラメチルエチレンジアミン	16	17	RPLC
	NN-ジメチルエチルアミン	13	10	HILIC
	ジメチルアミノエタノール	13	2.9	HILIC
1,1-ジメチルguanidini	13	2	HILIC	

表7 オゾン処理性調査結果

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

表8 急速ろ過処理性調査結果

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

表9 GAC 処理性調査結果

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

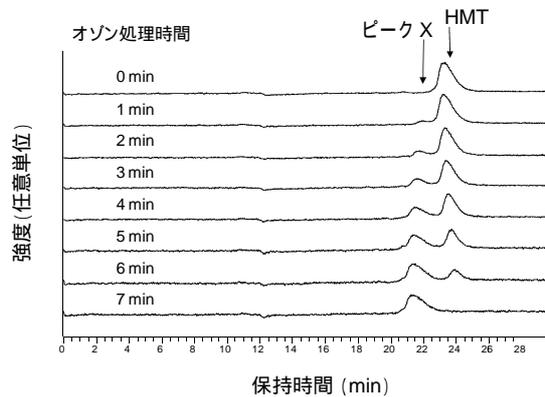


図12 オゾン処理によるHMTのクロマトグラムの変化(HMT初期濃度10 mg/L, TIC(m/z=20-30))

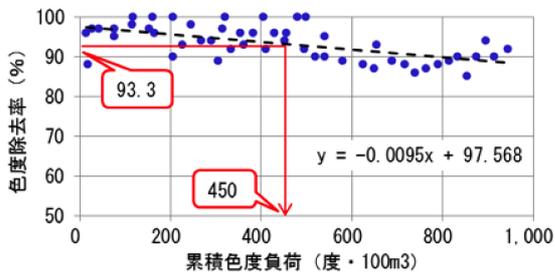


図 13 ろ過水色度推定近似式

表 10 算出結果まとめ

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

表 11 E250 の管理値(セル長 50 mm)

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

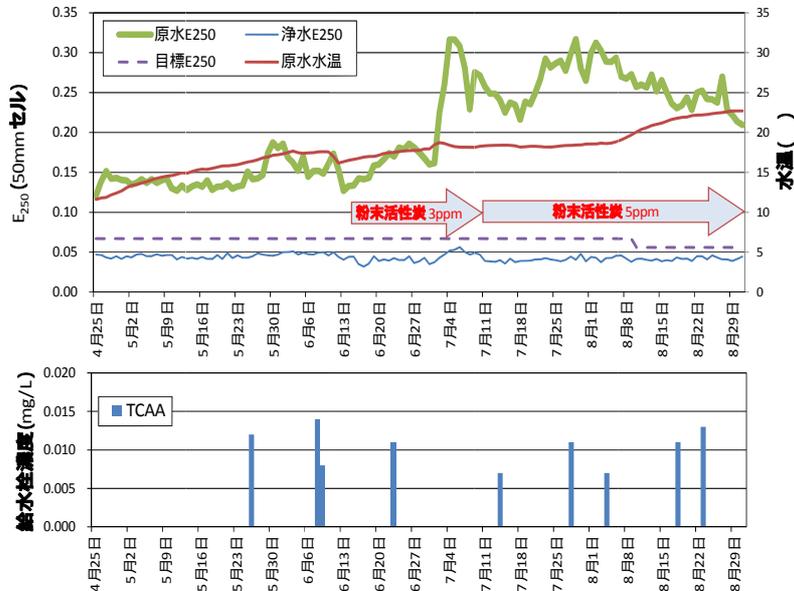


図 14 B 浄水場における水質及び給水栓のトリクロロ酢酸の最大値

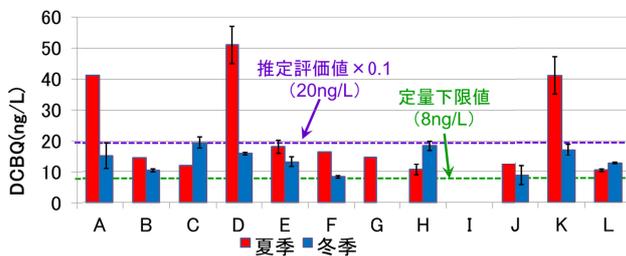


図 15 DCBQ 実態調査の結果

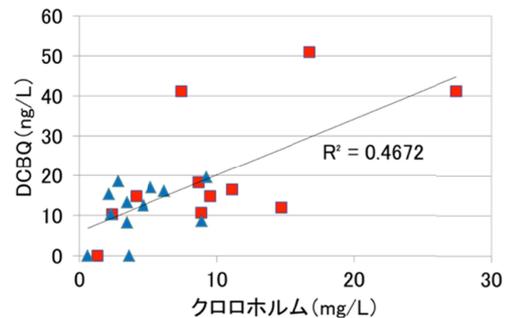


図 16 浄給水栓水における DCBQ とクロロホルムの関係

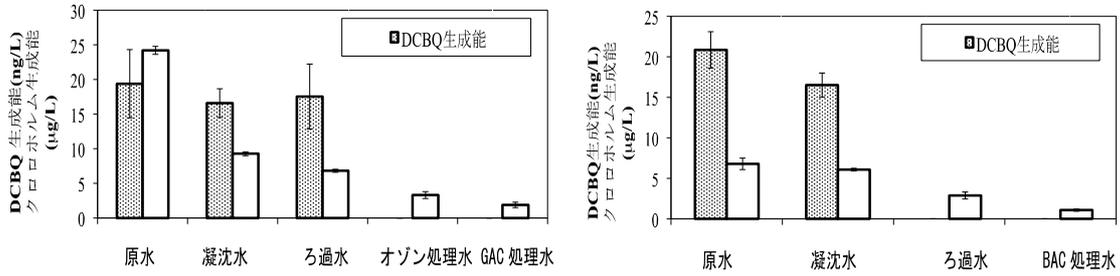


図 17 浄水処理工程の DCBQ 生成能の挙動(左: A 浄水場, B 浄水場)

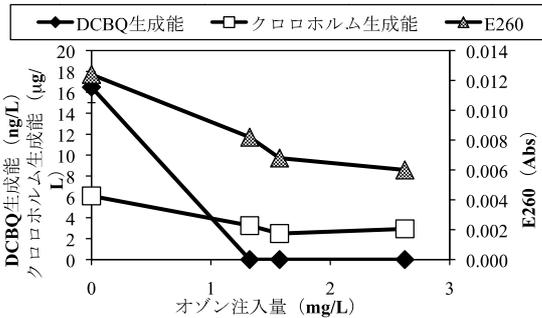
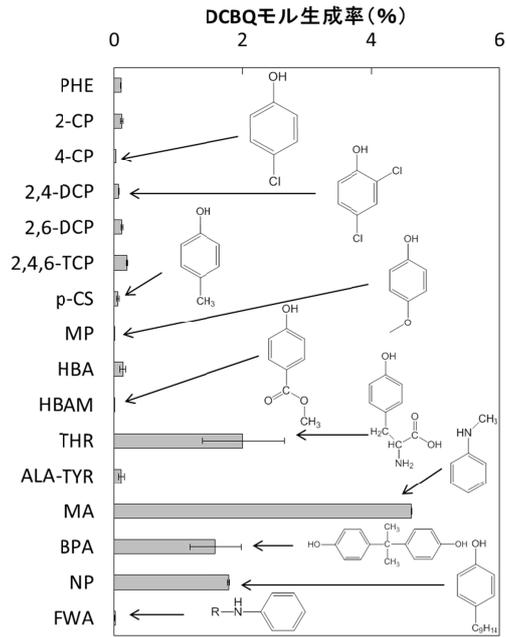


図 18 B 浄水場凝集沈殿処理水におけるオゾン注入量と DCBQ 生成能の関係



他の物質からは生成しなかった。

図19 芳香族化合物からのDCBQモル生成率

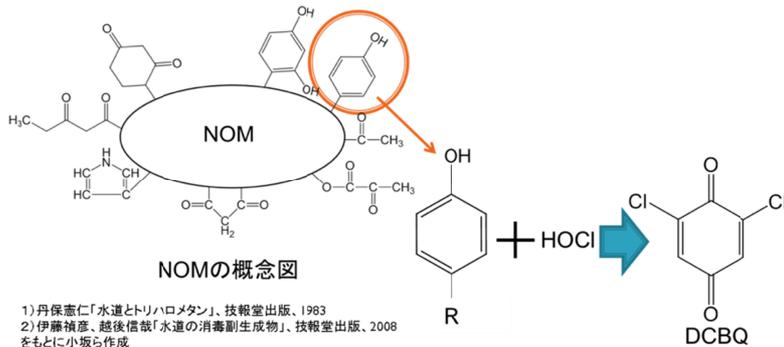


図 20 NOM からの HQs の生成経路 (推測)

表 12 浄水場原水及び配水池水の DCBQ 濃度

水質	水源	DCBQ濃度(ng/L)
長沢原水	相模川水系	-
長沢配水池水	相模川100%	1.7
生田原水	地下水	0.3
生田配水池水	地下水80%、相模川20%	2.2
鷹沼配水池水	地下水20%、相模川50%、酒匂川30%	1.7
潮見台配水池水	相模川30%、酒匂川70%	0.9
末吉配水池水	相模川40%、酒匂川60%	0.9

表 13 市内給水栓検査地点とその配水池系統

市内給水栓検査地点	配水池系統
A	潮見台
B	長沢、潮見台
C	生田
D	鷺沼
E	末吉
F	潮見台
G	末吉
H	鷺沼
I	長沢
J	鷺沼
K	潮見台

表 14 給水栓水の DCBQ 濃度

検査地点	配水池系統	DCBQ濃度(ng/L)
長沢浄水場		1.7
I	長沢	2.1
生田浄水場		2.2
C	生田	2.0
潮見台配水池		0.9
A	潮見台	1.1
B	長沢、潮見台	1.2
F	潮見台	0.7
K	潮見台	1.0
鷺沼配水池		1.7
D	鷺沼	1.5
H	鷺沼	1.0
J	鷺沼	1.4
末吉配水池		0.9
E	末吉	1.3
G	末吉	0.8

表 15 八口酢酸生成能調査

測定日	ライド藻 (細胞/ml)	ジクロロ酢酸 生成能 (mg/L)	トリクロロ酢酸 生成能 (mg/L)	
平成24年	6/7	0	0.013	0.017
	7/5	0	0.011	0.013
	8/9	0	0.013	0.011
	9/5	0	0.012	0.013
	10/4	0	0.009	0.010
	11/21	0	0.011	0.009
	12/5	0	0.012	0.014
平成26年	10/27	34	0.019	0.033
	10/28	26	0.016	0.033
	10/30	16	0.014	0.028
	11/4	6	0.014	0.025
	11/6	7	0.013	0.024

表 16 過去 10 年間の 11 月の給水中トリクロロ酢酸濃度

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

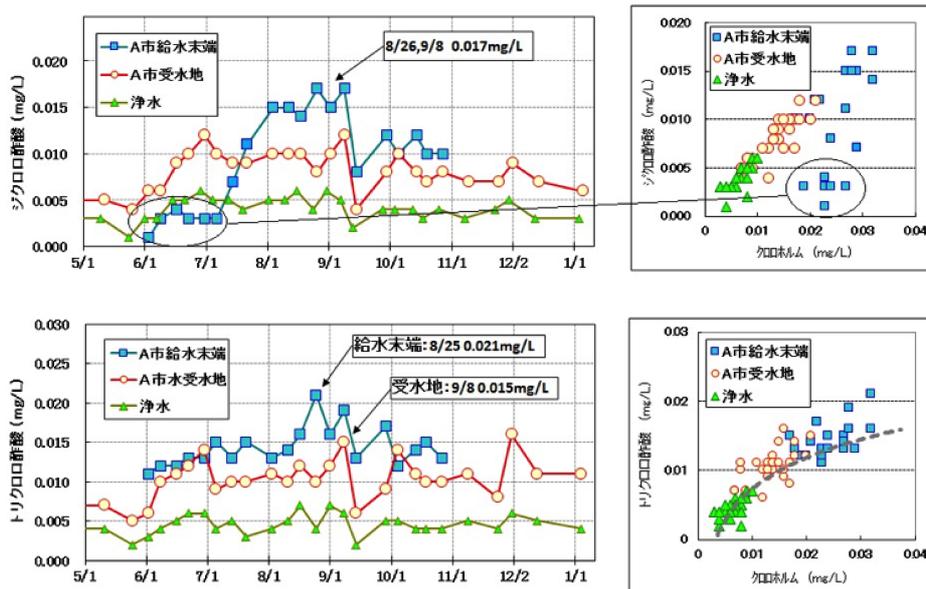


図 21 浄水場浄水等のジクロロ酢酸の推移とクロロホルムとの相関（上段）およびトリクロロ酢酸の推移とクロロホルムとの相関（下段）