

平成 28～30 年度厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
分担研究報告書

水道水質の評価及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	小牧裕佳子	静岡県立大学
	小林利男	東京都水道局
	辻 正仁	東京都水道局
	佐藤 賢	茨城県企業局
	柴 雅彦	茨城県企業局
	木村直広	北千葉広域水道企業団
	中井喬彦	横浜市水道局
	仲田義信	川崎市上下水道局
	山中伸行	京都市上下水道局
	船岡英彰	京都市上下水道局
	宮田雅典	大阪市水道局
	北本靖子	大阪市水道局
	高田裕志	大阪広域水道企業団
	孝石 健	大阪広域水道企業団
	城山二郎	奈良県水道局
	倉田彰弘	奈良県水道局
	田中康夫	阪神水道企業団
	中村英靖	阪神水道企業団
	福原次朗	沖縄県企業局
	塩川敦司	沖縄県企業局
	篠田 豊	東京都水道局
	橘高雷太	東京都水道局
	市川 豊	東京都水道局
	清宮佳幸	千葉県水道局
	川瀬悦郎	新潟市水道局
	庭山秀一	新潟市水道局
	鈴木知美	国立保健医療科学院生活環境研究部
	白崎伸隆	北海道大学大学院工学研究院

研究要旨

ハロ酢酸の制御に関して、ろ過池への活性炭の敷き込みによる制御における活性炭の延命化が可能であること、水温および原水吸光度に基づく管理が有効であった。ラフィド藻培養株と塩素を反応させると、トリクロロ酢酸が主に生成した。ラフィド藻類培養株は、トリクロロ酢酸生成能が *E. gracilis*、*M. hardyi* より 45～70 倍高かった。浄水のトリクロロ酢酸濃度とジクロロ酢酸濃度の比は、ラフィド藻の増殖した期間だけ上昇していた。全国の 21 浄水場から配水される水道水中のヨウ素系トリハロメタン濃度は 0.01～0.39 $\mu\text{g/L}$ であった。ジクロロヨード酢酸を 2,4,6-トリヨードフェノールと塩素の反応から合成し、全ヨウ素濃度とヨウ化物イオン濃度を測定することで、ジクロロヨード酢酸の定量のための検量線を作成できることを示した。置換基がない、あるいは *p* 位に置

換基があるフェノール類、芳香族アミン類は、塩素処理による2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン前駆物質であった。芳香族アミン類からの2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンの生成経路は、3,5-ジクロロキノン-4-クロロイミドを経て生成することがわかった。全国12浄水場の全ての水道水中のハロアセトアミド類の総濃度は0.3~3.8 µg/Lの範囲であった。処理工程での塩素処理で生成したハロアセトアミド類はオゾン処理や促進酸化処理では分解されなかったが、その後の生物活性炭処理で除去された。全ハロアセトアミド生成能の除去率は、50~75%であった。クロロホルム生成に関連する浄水処理対応困難物質は、オゾン処理ならびに粒状活性炭処理で、高い処理性を示した。急速ろ過処理では、アセトンジカルボン酸を除く調査対象物質の除去性は低いことが明らかになった。シクロヘキシルアミンの主な塩素反応物として、5つが同定された。シクロヘキシルアミンのオゾン接触後の試料に塩素を添加すると、オゾン接触時間18 min以上からは異臭は検知されなかった。消毒副生成物に関する文献調査を行い、関連文献数が増加していること、ヨウ素含む副生成物に関する研究、個別物質と塩素の反応生成物に関する研究が多いことを示した。高度浄水処理水と急速ろ過処理水について、臭気強度と全揮発性窒素、トリクロラミン濃度、遊離残留塩素濃度との関係を見たところ、全揮発性窒素がこれらの指標のなかでは最も有効であり、トリクロラミンがその次に有効であった。Gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC/O) 分析と臭気三点比較法を組み合わせることにより、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気のうち、60%を説明することができた。全国15浄水場の原水を塩素処理し、GC/Oにより生成した臭気の結果から、17種類の異なる臭気が感知された。多くの浄水場にて共通して感知された「鉄くさい」臭気の原因物質は、2-hydroxy-3-oxopent-4-enamideである可能性が示唆された。2-メトキシ-3,5-ジメチルピラジン (MDMP) の臭気閾値は約1 ng/Lであった。原水にMDMPが6 ng/L含まれる場合、粉末活性炭で1 ng/L以下に低減するには、5 mg/Lの添加濃度では1 h以上の接触時間が必要で、20 minの接触時間では10 mg/L以上が必要であった。流入河川に存在するクロラミン類の原因物質の除去についてオゾン処理や粉末活性炭処理の効果は限定的であった。

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、ハロ酢酸、ホルムアルデヒド、ヨウ素系消毒副生成物、ハロベンゾキノン類 (HBQs)、ハロアセトアミド類 (HAcAms) 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目的・概要を示す。

1. ハロ酢酸の制御に関する調査

1.1 小河内浄水所におけるトリクロロ酢酸対策 (東京都水道局)

奥多摩町の小河内浄水所は緩速ろ過方式の浄水所であり、クロロ酢酸の水質基準が強化されると基準値を超過する恐れがあったことから、3つのろ過池の砂層上に、粒状活性炭 (GAC) を層厚20 cmで直接敷き込み運用した。これまでは3ヵ月周期での活性炭交換で運用していたが、活性炭確保の状況が変わったため、活性炭交換周期を延長する必要に迫られた。そこで、ろ過水色度上限の引き上げ、ピークカット色度の引き下げを行い、累積色度上限値を引き上げてろ過池を運用することで、活性炭の運用可能日数の延長を図った。

1.2 ハロ酢酸実態調査および低減化調査 (大阪広域水道企業団)

水温と原水吸光度に基づいたトリクロロ酢酸制御を行った。大阪府内のA事業体の緩速ろ過方式のB浄水場について、緩速ろ過池の砂層上に粒状活性炭を敷き詰めたことによるハロ酢酸の低減効果について検討した。また、千早浄水場における施設更新による消毒副生成物の生成量変化を検証した。室内実験により、残留塩素とハロ酢酸濃度の経時変化を調査した。

1.3 ラフィド藻類がハロ酢酸濃度に与える影響評価 (京都市上下水道局)

これまで、ラフィド藻が出現した際、給水でトリクロロ酢酸が高濃度で検出された。本研究では、ラフィド藻培養株を用いて、消毒副生成物生成能について調査を行った。

1.4 奈良県における消毒副生成物の実態調査 (奈良県水道局)

水源の室生ダム湖内でラフィド藻が発生した際の、浄水プロセスでのハロ酢酸、トリハロメタン (THM) の生成状況について調査した。また、管理方針で設定した管理目標値を超過しないよう、消毒副生成物生成能や浄水中の濃度等により管理をしているが、その管理状況について検討した。

2. ヨウ素系消毒副生成物に関する調査 (国立保健医療科学院)

ヨウ素系消毒副生成物の一種であるヨウ素系THM (I-THMs) について、全国の21浄水場から配

水される浄水処理後の水道水中の実態調査を行った。また、標準品が存在せずこれまで測定されなかったことのないジクロロヨード酢酸 (DCIAA) の合成方法の検討と分析方法の確立を試みた。

3 .ハロベンゾキノン類に関する調査(京都大学)

HBQs は、新規の消毒副生成物で、既知の消毒副生成物よりも強い毒性を有すると推定されている。本研究では、HBQs のうち 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン (DCBQ) について、HBQs や報告されている前駆物質の構造を基に、前駆物質となる可能性のある芳香族化合物からの塩素処理による DCBQ の生成を検討した。

4 .ハロアセトアミドに関する調査

4.1 ハロアセトアミド類の全国実態調査および浄水プロセスでの挙動(国立保健医療科学院、京都大学)

全国の浄水場を対象に HACAm とその生成能の調査を行った。また、高度浄水プロセス中の HACAm 濃度や生成能を測定するとともに、消毒副生成物の前駆物質である溶存態有機物の浄水プロセス中の挙動についても調査し、HACAm 前駆物質の除去率や HACAm 前駆物質と溶存態有機物との関連を評価した。

4.2 浄水プロセスにおけるハロアセトアミドの挙動(阪神水道企業団)

阪神水道企業団の浄水場や水源での実態調査を行った。

4.3 浄水場におけるハロアセトアミド類の実態調査(茨城県企業局)

茨城県企業局の浄水場において実態調査を行った。

5 .浄水処理対応困難物質に関する調査

5.1 浄水プロセスにおける除去性(大阪市水道局)

浄水処理対応困難物質を対象として、分析法の検討、水道水源での存在実態調査と実験設備を用いた浄水処理性の調査を行った。「過去に水質事故の原因となった物質等」の一つであるシクロヘキシルアミン (CHA) とその塩素処理による臭気物質について、分析法の検討、塩素反応後の臭気に対してオゾン処理が与える影響を検討した。

5.2 ホルムアルデヒドに関する調査(京都市上下水道局)

下水処理放流水について FA の挙動を調査した。

5.3 高濃度負荷時の高度浄水処理による処理性

(大阪広域水道企業団)

村野浄水場ろ過水に浄水処理対応困難物質を添加し、室内水処理実験装置(連続式のオゾン・GAC 処理装置)に通水して処理性を調査した。

6 .消毒副生成物のモニタリングと制御

6.1 高度浄水プロセスでの消毒副生成物の生成状況と低減対策効果等の解析(北千葉広域水道企業団)

高度浄水処理導入による消毒副生成物生成の低減効果を評価した。また、生物活性炭 (BAC) の吸着能力が低下している状況下での消毒副生成物の挙動について調査した。

6.2 浄水のトリハロメタン最大生成能試験法による調査(川崎市上下水道局)

THM 最大生成能 (THMmax) について水質項目との関係、試験方法の確立とそれを用いた実態調査を行った。

6.3 沖縄県企業局における消毒副生成物実態調査および蛍光有機物質との関連調査(沖縄県企業局)

沖縄県企業局の浄水における消毒副生成物の検出状況や主要水源における THM 生成能およびハロ酢酸生成能の実態を調査した。また、三次元励起蛍光スペクトル (EEM) 測定結果を用いて、蛍光性溶存有機物 (CDOM) 成分構成の把握、処理工程における除去率等の確認を行った。

7 .消毒副生成物に関する文献調査(京都大学)

2016 年に出版された消毒副生成物の関連論文について、その傾向を分析した。

8 .臭気原因物質に関する調査

8.1 全揮発性窒素の水道水のカルキ臭強度の指標としての妥当性評価(京都大学、国立保健医療科学院)

高度浄水処理と急速ろ過処理後の水道水を対象に長期間にモニタリングして、それぞれの臭気強度 (TON) を測定し、全揮発性窒素 (TPN)、トリクロロアミン (NCl₃)、残留塩素濃度のカルキ臭の指標としての妥当性を評価した。

8.2 全揮発性窒素化合物と臭気強度の相関について(新潟市水道局)

新潟市では、臭気管理において不快原因の一つであるカルキ臭の監視指標として何が有効か検討を行っている。カルキ臭原因物質前駆物質として TPN と TON の関係について取りまとめた。

8.3 GC-MS-olfactometry による塩素処理由来臭気物質の探索(北海道大学)

フェニルアラニンを経験スタディとし、Gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry(GC/O)と臭気三点比較法を組み合わせ、塩素処理でフェニルアラニンより生成される個々の生成物が、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気にそれぞれの程度寄与するのかを定量的に評価した。また、浄水場原水を塩素処理し、そこで生成された臭気の特徴をGC/Oにより捉えるとともに、臭気に寄与する物質の推定を試みた。

8.4 臭い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計を活用した調査(東京都水道局)

利根川・荒川水系の江戸川から取水している金町浄水場の原水の臭気物質について、GC/Oによる調査を行った。また、過去にも異臭事故発生の原因物質として知られており、水質基準項目でもあるフェノール類(フェノールおよび塩素化フェノール)について、GC/Oによる特定が可能であるかを調査した。

8.5 阿賀野川で発生した工場排水を原因とする異臭味原因物質について(新潟市水道局)

平成28年1月25日に、阿賀野川表流水を原水とする新潟市の2つの浄水場において、原水から異常臭気が確認された。その後、原因物質として2-メトキシ-3,5-ジメチルピラジン(MDMP)が特定された。原因物質となったMDMPの閾値と粉末活性炭吸着特性について検討した。

8.6 新規臭気物質メトキシピラジン類の実態調査(京都大学、国立保健医療科学院)

MDMP等を含むメトキシピラジン類について、全国の浄水場、下水処理場、事業所排水等での調査を行った。

8.7 江戸川水系におけるクロラミン生成能に関する調査(千葉県水道局、国立保健医療科学院、京都大学)

栗山浄水場浄水について、曝気により減少する結合塩素量を揮発性結合塩素と定義し、浄水中の揮発性結合塩素を測定した。また、有機クロラミン前駆物質のモデル化合物として構造の簡単なアミン類をいくつか選び水溶液の塩素添加試験により、有機クロラミン生成特性について調査した。

B. 研究方法

1. 八口酢酸の制御に関する調査

1.1 小河内浄水所におけるトリクロロ酢酸対策
平成27年4月1日~10月21日は元々の条件(原水色度ピークカット値、15;ろ過水色度上限、1.2)から、平成27年10月22日~平成28年1

月19日の間はろ過水色度上限を1.6に、さらに平成28年1月20日から同3月15日の間はピークカット色度を10とし運用し、水質の評価を行った。

1.2 八口酢酸実態調査および低減化調査

塩素注入点において、紫外吸光度、水温を用いて、給水末端での八口酢酸濃度を管理(ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸ともに0.015 mg/L以下を目標)した。

A事業体の緩速ろ過方式のB浄水場について、緩速ろ過池の砂層上に、平成27年3月から、順次10 cmの厚さで粒状活性炭の敷詰を行った。その前後による八口酢酸の調査を行った。千早浄水場の高水温期における給水栓の水質を、新旧施設間で比較した。D浄水場浄水を、空気層を持つ褐色ガラス瓶中にて25℃で保管し、一定期間毎に残留塩素を測定するとともに八口酢酸のサンプリングを行った。また、塩素消失時に一般細菌および従属栄養細菌の測定を行った。

1.3 ラフィド藻類が八口酢酸濃度に与える影響評価

国立環境研究所から分譲された *Gonyostomum semen* (Ehrenberg) Diesing (NIES-1380)を用いた。培養は、AF-6培地、20℃、照度約2000 lux、明暗周期L:D=14:10、継代培養周期1ヶ月で行った。対数増殖期の培養液について、遠心沈澱および上清除去を3回繰り返した後に、精製水で希釈した。希釈した培養液に、 $Cl_2/TOC=10$ mg Cl_2 /mgCとなるように次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)を添加した。硫酸でpH7.0±0.2に調整した後、20℃の暗所で24 h静置した。他藻類との消毒副生成物生成能の比較を行うため、ユーグレナ藻類 *Euglena gracilis* NIES-48、および緑藻類 *Micrasterias hardyi* (京都市単離株)を用いて実験を行った。塩素処理は $Cl_2/TOC=20$ mg Cl_2 /mgC、反応時間96 hで行った。

1.4 奈良県における消毒副生成物の実態調査

桜井浄水場桜井浄水場浄水、受水地および給水末端で、八口酢酸、THMの調査を行った。水源の室生ダム湖内でラフィド藻発生したときの影響について調査した。

2. ヨウ素系消毒副生成物に関する調査

I-THMs全6物質(DCIM、BCIM、DBIM、CDIM、BDIM、TIM)およびTHMs4物質(TCM、BDCM、DBCM、TBM)も対象とした。全国21の浄水場A~Uについて、原水および給水栓水を採水し、実態調査を行った(夏季は平成29年9月14日~26日、冬季は平成30年1月9日~11日)。

DCIAAは標品が無いため、2,4,6-トリヨードフ

エノール (TIP) と NaOCl を反応させて得ることとした。生成した DCIAA が含まれる水溶液には、DCIAA 以外にもハロ酢酸類やヨウ化物イオン等が多く含まれており、逆相クロマトグラフィーにより、リテンションタイムを利用することでクロロヨード酢酸 (CIAA) を分画、分離し DCIAA を精製した。全ヨウ素濃度 (Total-I) およびヨウ化物イオン濃度 (I⁻) を測定し、その差から検量線の確立を試みた。得られた DCIAA が最も多く含まれるフラクションを超純水で 100 倍に希釈した試料を用いて固相抽出法による添加回収実験を行った。

3. ハロベンゾキノン類に関する調査

HBQ 前駆物質となる可能性のある 31 種の芳香族化合物を対象とした。塩素処理実験は、対象物質濃度は 0.05~1 mg/L、反応時間は 1 h (DCBQ 以外の分解生成物の同定の場合は 5~240 min)、pH は 7 (1 mM 炭酸緩衝液)、1 h 後の遊離残留塩素が 1.0 ± 0.2 mg Cl₂/L で行った。ジクロロキノン-4-クロロイミド (DCQC) 類は、誘導体化によりインドフェノール類へと変換した後、LC-MS/MS 法で測定した。

4. ハロアセトアミドに関する調査

4.1 ハロアセトアミド類の全国実態調査および浄水プロセスでの挙動

HAcAms のうち、クロロアセトアミド (CAcAm)、プロモアセトアミド (BAcAm)、ジクロロアセトアミド (DCAcAm)、プロモクロロアセトアミド (BCAcAm)、ジプロモアセトアミド (DBAcAm)、ジプロモアセトアミド (TCAcAm) の 6 物質を対象とした。

全国調査では、試料は 2015 年 9 月、2016 年 2 月に全国 12 浄水場 (WPP-1~WPP-12) の原水と水道水を採取した。浄水プロセスの調査では、A 浄水場では夏季 (H28.9) に、B 浄水場では夏季 (H28.9)、冬季 (H29.1) に、試料を採取した。B 浄水場においては、夏季はオゾン処理を、冬季はオゾンと過酸化水素を組み合わせた促進酸化処理 (AOP) を行っていた。

HAcAms は、液液抽出と GC-MS (PCI) により測定を行った。定量下限値は、DCAcAm は 0.1 µg/L、他の 5 種は 0.2 µg/L であった。

生成能試験は、一部の試験を除き、塩素反応時間 24 時間、24 時間後の塩素濃度 1 ± 0.2 mg Cl₂/L、pH 7、20 の条件で行った。

4.2 浄水プロセスにおけるハロアセトアミドの挙動

対象物質は 4.1 と同様である。調査は猪名川浄水場の工程水、浄水出口水および供給末端について調査した。水源調査では、淀川水系 6 地点

のほか、桂川に隣接する下水処理場からの放流水を調査した。HAcAms 生成能の試験水は、りん酸緩衝液で pH7 とし、水温 20 において NaOCl 添加 24 h 後に遊離残留塩素濃度が 1~2 mg Cl₂/L となるよう調製した。

4.3 浄水場におけるハロアセトアミド類の実態調査

対象とした HAcAms は、4.1 と同様である。2 浄水場と 1 実験プラントについて、浄水プロセスにおける HAcAms やその生成能を調査した。

5. 浄水処理対応困難物質に関する調査

5.1 浄水プロセスにおける除去性

浄水処理対応困難物質のうち、クロロホルム (CF) 前駆物質である 6 物質を調査対象に、大阪市の浄水場と同様の処理フローを有する最適先端処理技術実験施設 (実験施設) で、調査対象物質と CF 生成能低下率を調査した (調査期間: 平成 27 年 7 月 27 日~10 月 29 日)。

「浄水処理対応困難物質」として位置づけられた物質について、淀川への流入河川および淀川本川、淀川水系に流入する主な下水処理場や工場等の排水および柴島浄水場原水について、実態調査を行った。FA 前駆物質の調査期間は平成 26 年 1 月 9 日~平成 28 年 1 月 22 日、CF 前駆物質の調査期間は平成 28 年 4 月 13 日~平成 29 年 2 月 25 日であった。

CHA について、バッチ式でオゾン処理実験を行った。試料は、砂ろ過処理水に CHA を添加したものに、オゾンガスを 0.10~0.20 mg/L/min で通気させた。その後、PT-GC-MS 用試料には遊離塩素濃度が 1.0 または 2.0 mg Cl₂/L になるように塩素水を添加し、臭気試験用試料には柴島浄水場浄水に CHA を添加、または遊離塩素濃度が 0.5 mg Cl₂/L になるよう塩素水を添加し塩素処理を行った。

5.2 ホルムアルデヒドに関する調査

放流後の FA の挙動を調べるため、鳥羽水環境保全センター吉祥院支所放流口の上流、放流水、下流 4 ヶ所で西高瀬川の採水を行った。

5.3 高濃度負荷時の高度浄水処理による処理性

村野浄水場ろ過水に対して浄水処理対応困難物質を添加し、室内水処理実験装置 (連続式のオゾン・GAC 処理装置) に通水して処理性を調査した。調査対象物質は、GAC 単独での処理性で 3 つに分類し、それぞれから FA の生成率が高いものを 1 物質ずつ選定した。浄水処理対応困難物質の添加濃度は、オゾン注入率 2.0 mg/L の条件下で、オゾン処理水にわずかに溶存オゾンが検出される濃度とした。

また、村野浄水場原水に対して、基準値の FA を生成する濃度の浄水処理対応物質を添加し、5 分間の塩素接触の後、60 min の粉末活性炭接触を行い、凝集沈殿処理を行った。

6 . 消毒副生成物のモニタリングと制御

6.1 高度浄水プロセスでの消毒副生成物の生成状況と低減対策効果等の解析

北千葉浄水場高度浄水施設について、稼働開始時以降の浄水池や給水末端での THM 等の消毒副生成物、それらのオゾン処理水や BAC 処理水での紫外線吸光度 E260 や蛍光強度との関係性を解析した。

6.2 浄水のトリハロメタン最大生成能試験法による調査

浄水を PFA 容器に満水密閉し、温度 80 で 10 時間加熱する。その後急冷し、前処理後に PT-GC-MS にて THM を測定する。この THM 濃度を、その浄水の潜在的な THM_{max} とした。THM_{max} について、実態調査、また、前駆物質濃度や浄水処理条件、水質等との関連性を評価した。

6.3 沖縄県企業局における消毒副生成物実態調査および蛍光有機物質との関連調査

平成 28 年 4 月～平成 29 年 10 月、各浄水場系統（浄水場出口、供給点）における消毒副生成物を調査した。平成 26 年 4 月～平成 28 年 10 月各浄水場原水、主要水源および離島地域の THM 生成能およびハロ酢酸類を調査した。

平成 29 年 4 月～12 月、石川浄水場の各処理工程水において EEM 測定を行い、PARAFAC 解析を行った。CDOM 成分の除去率等を用いて、THM 生成能予測式の構築を行った。

7 . 消毒副生成物に関する文献調査

2016 年に出版された論文について、chlorination AND by-products の条件で SCOPUS 上に検索を行い、ヒットした文献について、総説や明らかに内容が異なるものを除いた内容を分類し、その傾向について整理した。

8 . 臭気原因物質に関する調査

8.1 全揮発性窒素の水道水のカルキ臭強度の指標としての妥当性評価

高度浄水処理水と急速ろ過処理水をそれぞれ採水し、その後速やかに、遊離残留塩素濃度、TPN、トリクロロミン濃度の測定を行った。

塩素注入率の影響は、高度浄水処理水の後塩素処理直前の水を対象とした。24 h 後の塩素濃度が 0.5、1.0、1.5 mg Cl₂/L の 3 段階となるよう NaOCl を加えた。pH の影響は、高度浄水処理水の後塩素処理直前の水を対象とした。pH を硫

酸と水酸化ナトリウムを用いて 6.5、7.0、8.0 の三段階に調整し、塩素注入率は 24 h 後の塩素濃度が 1.0 mg Cl₂/L となるようにした。

8.2 全揮発性窒素化合物と臭気強度の関連について

新潟市の浄水場出口の水道水を対象に、TON と TPN、遊離残留塩素を測定し、関連性を解析した。

8.3 GC-MS-olfactometry による塩素処理由来臭気物質の探索

りん酸緩衝液 (pH 7.0、0.1 mM) に 1 μM になるようにフェニルアラニンを追加し、溶解させた。ここに、24 h 後の残留遊離塩素濃度が 1 mg Cl₂/L となるように NaOCl を添加し、PAN 塩素処理溶液を調整した。得られたフェニルアラニン塩素処理溶液を 3 分し、1 つめを臭気三点比較法に供し、TON を求めた。また、PAN、遊離塩素、クロロミン類濃度を定量するとともに、塩素処理によりフェニルアラニンから生成された分解生成物の同定と定量を PT-GC-MS 法により行った。2 つめは、溶媒抽出後に GC/O 分析に供した。3 つめは、固相マイクロ抽出 (SPME) 後に GC/O 分析に供した。しかし、予備実験にて、上記のフェニルアラニン塩素処理溶液を溶媒抽出あるいは SPME 後に GC/O 分析したところ、感度不足のため、臭気が感知されなかった。そこで、以下の通り、初期フェニルアラニン濃度を 100 倍と 200 倍にした 2 つの溶液 (N-クロロフェニルアセトアルドイミン (NCPAAI) を高濃度で含む溶液、NCPAAI 以外の未報告の生成物の探索を目的として調整した溶液) を調整し、GC/O 分析に供することとした。

全国 15 浄水場 (A~O) の原水をりん酸緩衝液 (1 mM) にて pH 7 に調整した後、ロータリーエバポレーターにて 30 減圧下で 50 倍に濃縮した。この濃縮原水 10 mL を 20 mL バイアル瓶に入れ、60 min 後の残留遊離塩素濃度が 1 mg Cl₂/L 程度となるように NaOCl を添加した。添加後、速やかにバイアル瓶を密封するとともに、マグネティックスターラーで攪拌した。それと同時に、バイアル瓶を 40 の温浴槽に浸漬し、バイアル瓶の気相部分に SPME ニードルを挿入し、露出させたファイバー部分に気相中の揮発性有機物を 60 min 吸着させた。その後、GC/O により、臭気の有無を判断し、臭気が感知された GC リテンションタイム、臭気の主観的強度 (0 : 臭気なし、1 : 非常に弱い臭気、2 : やや強い臭気、3 : 強い臭気) と、その臭気的印象を記録した。また、上記の濃縮原水について、60 分塩素処理後の試料 (10 mL) 中の懸濁物質を膜ろ過 (PTFE ; φ = 0.45 μm) により除去した後、1 mL のクロロホルムにより抽出した。得られたクロロホルム相を無水

硫酸ナトリウムにより脱水し GC-MS で分析した。このとき、GC/O 分析時に臭気が感知されたリテンションタイムには、試料を含むキャリアガスを、PAC (400 mg) を充填したガス捕集管へと導入し、臭気寄与物質の分取を行った。この操作を 10 回繰り返して、濃縮を行った後、PAC を取り出し、4 mL のクロロホルムにより分取された臭気寄与物質を溶出した。得られたクロロホルム相に含まれる臭気寄与物質を、BSTFA、あるいは 2-HP を用いて誘導体化した。BSFTA で誘導体化した試料は GC-MS にて、2-HP で誘導体化した試料は液体クロマトグラフ - ハイブリッド四重極 - オービトラップ質量分析計 (QExactive ; Thermo Fisher Scientific) にて測定した。

2 浄水場の原水を採取し、リン酸緩衝液 (1 mM) にて pH 7 に調整した後、ロータリーエバポレーターにて 30 °C 減圧下で 50 倍に濃縮した。この濃縮原水 10 mL をバイアル瓶に入れ、60 min 後の残留遊離塩素濃度が 1 mg Cl₂/L 程度となるように NaOCl を添加した。バイアル瓶を 40 °C の温浴槽に浸漬し、バイアル瓶の気相部分に SPME ニードルを挿入し、露出させたファイバー部分に気相中の揮発性有機物を 60 min 吸着させた。引き続き同じニードルを、100 μM のフェニルアセトニトリル (PAN) 水溶液 10 mL を入れた 20 mL バイアル瓶の気相部分に挿入し、気相中の PAN を臭気比較対象物質としてさらに吸着させた。その後、SPME ファイバーを GC/O に供し、質量分析により同定あるいは定量、および臭い嗅ぎポートで、パネラーにより臭いの有無が判断された。各臭気成分の TON は、臭気三点比較法における臭気閾値が既知である PAN (閾値 0.027 μM (Matsushita et al., 2017)) との比較により算定した。

8.4 臭い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計を活用した調査

原水中の臭気物質の抽出は、スターバー抽出法で行った。攪拌後、このスターバーを取り出し、GC/O の注入口に入れて、吸着させた臭気物質を 260 °C の熱によって脱着させて GC-MS に取り込んだ。

500 mL の原水 (または超純水) にフェノール標準液を初期濃度が 0.5 mg/L となるように添加して実験に用いた。次亜注入率は、塩素添加 30 分後における遊離残留塩素が 1.0 mg Cl₂/L 程度となることを目標とした。塩素反応溶液を GC/O による測定、フェノール類の分別定量に用いた。

8.5 阿賀野川で発生した工場排水を原因とする異臭味原因物質について

MDMP 臭気閾値調査は、MDMP アセトン溶液を順次超純水で希釈し、試料を調製した。阿賀野川浄

水場原水を用いて、上水試験方法に準じた臭気試験により、臭気検知下限濃度を調べた。試料 100 mL を三角フラスコにとり、50 °C の恒温槽で 15 分間加熱後、通常業務で TON 試験を担当している職員が濃度の低い試料から順に臭いを嗅ぎ、MDMP 特有の臭気をどの希釈レベルで感知できるか検査した。

粉末活性炭 (PAC) 試験は、平成 30 年 3 月に行った。阿賀野川浄水場原水に、MDMP 標準液を 6 ng/L となるように添加した。この MDMP 試料 1 L に対し、PAC をそれぞれ Dry 換算で、0、2、5、10、20 mg/L となるように添加した。PAC を添加した各試料は、ジャーテスターにより 40rpm で攪拌した。攪拌開始後 20、60、180 分経過したところで 100 mL ずつ試料を分取した。分取した試料は遠心分離機により遠心分離を行い、その上澄み液を 40 mL バイアル瓶に満水にして密栓し、PT-GC-MS (PT6000J ; GL サイエンス社 / QP2020 ; 島津製作所) により MDMP 濃度を測定した。

8.6 新規臭気物質メトキシピラジン類の実態調査

メトキシピラジン類のうち、3-イソプロピルメトキシピラジン (IPMP)、3-イソブチルメトキシピラジン (IBMP)、MDMP の 3 物質を対象とした。2017 年 2 月、全国 15 浄水場の原水、9 下水処理場の放流水、2 事業所の排水、6 河川水を採取した。対象物質は、PT-GC-MS (PCI) により測定した (定量下限値 : 1 ng/L)。

8.7 江戸川水系におけるクロラミン生成能に関する調査

オゾン処理、PAC 処理、溶存有機物の除去が期待される固相カラム処理によるクロラミン類生成量の変化を調査した。本調査はクロラミン類の生成が最も多かった大場川を対象とした。なお、PAC 処理は栗山浄水場での最大注入率と最大混入率を考慮して大場川、江戸川の混合水 (1:7) を用いた。結合塩素生成能試験は、試料水中のアンモニア態窒素濃度 (mg NH₄-N/L) の 10 倍に 1.0 ~ 1.2 mg Cl₂/L を加えて、20 °C で 1 h 静置した。

揮発性塩素は、検水を洗気瓶に入れて純窒素で 10 min 曝気し、曝気前後の全結合塩素濃度の差から求めた。調査対象は千葉県水道局栗山浄水場浄水 (2 拡浄水) 調査期間は 2017 年 4 月 ~ 2018 年 1 月であった。

アミン類について、10 μM の水溶液を調製し、NaOCl 添加量は 30 μM (2.1 mg Cl₂/L) で、有機クロラミンの生成を評価した。アミノ基が 2 基含まれている物質については、5 μM の水溶液に NaOCl 30 μM 添加の条件でも実験した。反応条件は、試料をリン酸緩衝液で pH7.0 に調整し、水温 20 °C、反応時間は 1 h とした。

C. 調査結果およびD. 考察

1. ハロ酢酸の制御に関する調査

1.1 小河内浄水所におけるトリクロロ酢酸対策

調査期間 350 日間における原水色度と集まる過水色度(日最大値)を測定したが、トリクロロ酢酸の水道水質基準 50%の目安(色度 1.2 度) 1.0 度以下で運用することができた。累積色度上限値、449 度/100 m³、691 度/100 m³に到達したのはほぼ試算値どおりであった。トリクロロ酢酸濃度の最大値は 0.001 mg/L と水質基準値を大きく下回っていた。

1.2 ハロ酢酸実態調査および低減化調査

塩素注入点において、紫外部吸光度、水温を用いて、給水末端でのハロ酢酸濃度を管理(ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸ともに 0.015 mg/L 以下を目標)した。

A 事業体の緩速ろ過方式の B 浄水場について、B 浄水場について、GAC の敷詰前の高水温期には、トリクロロ酢酸が現在の基準値(0.03 mg/L)を超過していたが、敷詰開始後は基準値の 1/3 程度以下で推移した。千早浄水場の高水温期における給水栓の水質は、新旧施設間で消毒副生成物の水質に大きな変化はなかった。

1.3 ラフィド藻類がハロ酢酸濃度に与える影響評価

ラフィド藻類 *G. semen* のトリクロロ酢酸生成能は、反応時間の経過および塩素添加量の増加とともに、平衡に達した(図 1)。また pH については、クロロホルムはアルカリ性、ジクロロ酢酸は酸性で生成能が最大となる一方、トリクロロ酢酸生成能は中性で最大となり、pH によって生成しやすい消毒副生成物が異なることがわかった。ラフィド藻類 *G. semen* は、トリクロロ酢酸生成能が *E. gracilis*、*M. hardyi* より 45~70 倍高いことがわかった。

1.4 奈良県における消毒副生成物の実態調査

10 月 12 日の水源の定期調査にて、ラフィド藻が取水塔表層で検出された(3200 細胞/mL)。原水のトリクロロ酢酸とジクロロ酢酸の生成能比(生成能比)を確認することで、ラフィド藻が影響した水の、浄水場への流入の有無を監視したところ、生成能比が 3 以上となり、ラフィド藻が影響した水が、浄水場に流入したと判断した(図 2)。そこで、浄水トリクロロ酢酸について、新たに管理目標値(0.006 mg/L)を設定することで対応した。また、浄水のトリクロロ酢酸濃度とジクロロ酢酸濃度の比(トリクロロ酢酸/ジクロロ酢酸)がラフィド藻の増殖した期間だけ上昇していることも判明した。

2. ヨウ素系消毒副生成物に関する調査

水道水中 I-THMs の濃度範囲(プロセスに分けて図 3 に示す)は 0.01~0.39 μg/L で、そのうち DCIM の濃度範囲は<0.01~0.30 μg/L であり、多くの検体で 7 割程度と主要な割合を占めた。また、I-THMs の中でも特に高い毒性を示すとされた TIM や BDIM はほぼすべての検体で<0.01 μg/L であった。今回検出された DCIM、BCIM、DBIM、CDIM の濃度は、THMs の濃度範囲に対して 1 桁以上、基準値に対しては 2 桁以上低い値で、仮にこれらの物質について THMs の 10 倍程度の毒性を仮定したとしても、これらの水道水の摂取における、I-THMs による健康被害のリスクは小さいものであると考えられる。THMs 各成分と、I-THMs 各成分(DCIM、BCIM、I-THM)の間で相関を見たところ、TCM はいずれとも相関を示さなかったのに対し、BDCM は夏季、冬季それぞれでいずれとも相関を示した。また、BDCM と TBM は、BCIM に対して相関を示す場合があった。

TIP 溶液濃度、pH8 リン酸緩衝液濃度、反応温度および NaOCl 注入率の条件を変え、DCIAA 生成濃度を比較した。TIP 溶液では、60 mg/L の方がより多くの DCIAA が生成し、pH8 リン酸緩衝液については、24.0、32.0 mM の方がより高濃度の DCIAA が生成した。水温については、25 で DCIAA の生成量が最大となった。また、NaOCl の注入率は、必ずしも高い方がいいわけではなかった。

分画を行った各フラクションについて、ICP-MS により測定した Total-I と LC-MS/MS により測定した I の濃度の差と、LC-MS/MS で測定した DCIAA の面積値との関係から、DCIAA に対応するピーク的面積値が大きい場合に、Total-I と LC-MS/MS により測定した I の濃度の差も大きくなる傾向にあり、DCIAA の定量の可能性が示された(図 4)。

3. ハロベンゾキノン類に関する調査

DCBQ は、60 min の塩素処理後、31 物質中 21 物質から検出された(モル生成率: 0.0008%~4.9%)。DCBQ は、フェノール、5 種のクロロフェノール類から検出された。キノン類については、2,6-ジクロロキノン-4-クロロイミド(DCQC)からは DCBQ は生成され、その生成率は対象物質中で最も大きかった。それ以外の物質では、p 位に置換基があるフェノール類と芳香族アミン類から DCBQ は生成された。

芳香族アミン類からの DCBQ の生成経路を、N-メチルアニリン(NMA)について塩素処理を行ったところ、モノクロロ MA(2-CMA、4-CMA)、ジクロロ NMA(2,4-DCMA、2,6-DCMA)、トリクロロ NMA(2,4,6-TCMA)へと変換した。その後、3,5-DCQC

を経て DCBQ が生成されると推定された (図 5)。

4. ハロアセトアミドに関する調査

4.1 ハロアセトアミド類の全国実態調査および浄水プロセスでの挙動

図 6 に水道水中の HAcAms 濃度の実態調査結果を示す。全ての試料から 1 種以上の HAcAms は検出され、総濃度は 2015 年 9 月で 0.3~3.8 $\mu\text{g/L}$ 、2016 年 2 月で 0.3~1.8 $\mu\text{g/L}$ であった。個別の HAcAms について見ると、di-haloAcAms の存在割合と濃度が高かった。特に DCAcAms は全ての試料から、BCAcAms は 24 試料中 21 試料から検出された。

原水の HAcAms 生成能を見ると、全ての試料から 1 種以上の HAcAms は検出され、総濃度は 2015 年 9 月で 0.8~11 $\mu\text{g/L}$ 、2016 年 2 月で 0.9~8.0 $\mu\text{g/L}$ であった。原水の HAcAms 生成能におよぼす塩素処理時間の結果から、少なくとも 72 時間までは塩素処理時間の増加にともなって生成能は増加することが示された。原水の HAcAms 生成能におよぼす pH の影響を見ると、pH が高い方が総濃度は高い値であった。

A、B 浄水場での HAcAms の浄水プロセスでの挙動を見たところ、B 浄水場の場合、MIEX 後に塩素を添加しているため、HAcAms が生成した。HAcAm は、BAC によりほとんどが除去されており、HAcAm は生分解しやすいことが示された。

両浄水場の HAcAm 生成能の挙動を見ると、全プロセスにより、A 浄水場では前駆物質が 65% 除去され、B 浄水場では夏季には 75%、冬季には 48% 除去された。各 HAcAm について見ると、塩素系の HAcAm 生成能は減少したが、臭素系の HAcAm 生成能に大きな変動はなかった。

4.2 浄水プロセスにおけるハロアセトアミドの挙動

猪名川浄水場浄水出口水では、HAcAms は調査期間中 0.7~3.5 $\mu\text{g/L}$ で推移した。成分としては DBAcAm が最も高濃度で検出し、次いで DCAcAm および BAcAm が同程度で検出する傾向がみられた。猪名川浄水場系統における浄水(浄水出口水から供給末端)の場合、HAcAms は、供給末端で 2.2~3.7 $\mu\text{g/L}$ と THMs 同様に浄水場出口以降も濃度上昇傾向にあり、特に追塩後、滞留時間の長い甲山調整池で比較的高濃度で検出する傾向にあった。

水源における HAcAms の場合、桂川に隣接する 2 下水処理場の放流水から 2.3、0.6 $\mu\text{g/L}$ の HAcAms が検出され、そのほぼすべてが DCAcAm であった。宮前橋および天王山大橋でも、それぞれ 0.3、0.5 $\mu\text{g/L}$ の DCAcAm を検出され、下水処理場からの放流水の影響が示唆された。

4.3 浄水場におけるハロアセトアミド類の実態調査

2 浄水場ともに原水は 4 種の HAcAms について生成能を有しており、また、両浄水場とも生成能が最も高かったのは DCAcAm であった。浄水については、霞ヶ浦浄水場で BAcAm、DBAcAm が検出された。一方、鹿島浄水場では全て不検出であった。実験プラント高速砂ろ過水では DCAcAm、DBAcAm が検出された。

5. 浄水処理対応困難物質に関する調査

5.1 浄水プロセスにおける除去性

調査の結果、すべての物質について、中オゾン処理により定量下限値以下の濃度となり、FA 生成能も 86~99%低下した。急速砂ろ過処理による除去率と CF 生成能低下率を見たところ、ADC 以外の 5 物質については、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 での除去率と CF 生成能低下率を見たところ、定量可能な 5 物質すべてについて、GAC 処理により 100%の除去率を示した。

FA 前駆物質、CF 前駆物質の水源での実態調査を行ったところ、一部の工場排水からヘキサメチレンテトラミンが数百 $\mu\text{g/L}$ の濃度レベルで検出されたが(検出率: 7/8) その他については、いずれの調査地点においても検出されなかった。

PT-GC-MS 法を用いて、塩素添加の有無によるクロマトグラムの相違点の確認、CHA 塩素反応物の定性を行った。塩素を添加しない試料の測定結果からは CHA を含む特徴的なピークの検出はされなかったが、塩素添加試料からは複数のシクロヘキシル骨格を有するピークが検出され、ライブラリ検索から高い類似度を示す物質が示された。強度が高く検出された特徴的な 2 つのピークのうち、既報の GC/O 測定結果から考察すると、同定には至らなかったが、一方のピークが「たまねぎ腐敗臭」との関連が高い臭気原因物質と推測された。

CHA (1 $\mu\text{g/L}$) をオゾン処理し、その後塩素処理した試料の臭気試験結果では、オゾン通気 18 min 以上の試料は臭気が検知されず、12 min 以下の試料からパネラー 12 人全員が臭気を検知した(図 7)。PT-GC-MS (CHA: 100 $\mu\text{g/L}$) の測定からは、検出された物質のうち、臭気原因物質と推定されるピークのトータルイオンクロマトグラム(TIC)面積値がオゾン接触時間の増加とともに減少した。

5.2 ホルムアルデヒドに関する調査

FA は流下に伴い濃度が減少した(図 8)。また、調査日により違いが見られ、水温の高い時期には、特に低い濃度まで低減する傾向が認められた。これは、FA の生分解性が高いためと考えら

れる。

5.3 高濃度負荷時の高度浄水処理による処理性
全ての物質について、オゾン・GAC 処理によ
って、浄水処理対応困難物質、FA 生成能が低減さ
れた。ジメチルヒドラジン、トリメチルアミンに
ついてはほぼ完全に除去されたが、ヘキサメチ
レンテトラミン(HMT)についてはFA生成能が残
留した。このとき、臭素酸生成量は基準値の1~
2割程度であった。ジメチルヒドラジンは粉末活
性炭で低減されたが、トリメチルアミン、HMTは
ほとんど除去されなかった。

6. 消毒副生成物のモニタリングと制御

6.1 高度浄水プロセスでの消毒副生成物の生成 状況と低減対策効果等の解析

メチレンブルー脱色力およびヨウ素吸着性能
の推移見たところ、使用開始から3年半経過時
点で、メチレンブルー脱色力は初期値の4割程
度、ヨウ素吸着性能は3割程度まで低下した。
E260の除去率は、季節ごとに比較すると年々除
去率が低下し、高水温期は20%前後、低水温期
は10%未満まで低下した。蛍光強度の除去率は
E260よりさらに低下しており、3年目以降は蛍
光強度がBAC処理前より高くなる現象が多く認
められた。

浄水池および構成団体給水末端の総THM濃
度の推移を見たところ、平成28年度が最も高い値
となっており、有機物指標の処理状況を反映し
ていなかった。

6.2 浄水のトリハロメタン最大生成能試験法に よる調査

THMmaxは、THM濃度の高い夏場でも総THM
の水質基準を満足していた。2017年4月から11
月までの配水池水・市内給水栓のTHM濃度および
THMmaxの規格化(2017年4月~11月までの8つ
のデータの平均値で除算)したトレンドを見た
ところ、規格化値1.0~1.3の範囲に収まり、浄
水のTHMmaxは、季節に関係なく継続的に高いこ
とを意味していた。

着水井の前駆物質と配水池水のTHMmaxとの関
係を調査するため、前駆物質の指標となる水質
検査項目として、E260、色度、 KMnO_4 消費量、TOC、
DOCの5項目を測定し、THMmaxとの相関係数
をもとに、前駆物質の指標項目を決定した。その結
果、5項目すべてTHMmaxと相関があり、特にDOC
と強い相関があった。2017年5月から2018年8
月のTHMsとTHMmaxのトレンドを見たところ、
この期間のTHMmaxは、THMsの水質基準である
100 $\mu\text{g/L}$ を満足していた。また、THMmaxとTHM
との相関係数は0.9であり、強い相関があった。

6.3 沖縄県企業局における消毒副生成物実態調 査および蛍光有機物質との関連調査

THMは、各浄水場ともに同程度の平均値で、夏
期に総THMとBDCMで水質基準値の50~60%程
度まで上昇した。ハロ酢酸類は、トリクロロ酢酸は
西原浄水場でのみ低濃度ながら検出され、ジク
ロロ酢酸、プロモクロロ酢酸、ジプロモ酢酸のジ
ハロ酢酸類は全ての浄水場で検出されていた。
いずれの成分も検出濃度が低く、水質基準項目
において水質基準値の10%程度であった。抱水ク
ロラールおよびハロアセトニトリル類について
は、ほぼ不検出であった。

石川浄水場の各工程水においてEEM測定を行
い、PARAFAC解析を行ったところ、CDOMを5成分
に分離することができた。CDOM成分の除去率を
見ると、全プロセスで約78~97%が低減され、
沈澱処理でフミン酸様の成分3、4が低減してい
た。THM生成能予測のためTOC、CDOM各成分、導
電率を説明変数として3種類の組み合わせによ
る重回帰分析を行った結果、CDOMの1~4成分、
導電率を説明変数とする事で0.96の決定係数を
得ることができた。

7. 消毒副生成物に関する文献調査

個別物質からの反応生成物に関する研究は、
医薬品類の反応生成物に関する研究が多く、ま
た、ナノマテリアルに関する検討例も散見され
た。副生成物の制御に関する研究では、多様な処
理についての研究が行われていた。逆にいうと、
特定の技術が注目を集めている状況にはないと
もいえる。生成特性・新規副生成物同定に関する
研究では、窒素を含む化合物とヨウ素(特に多い)
や臭素を含むハロゲン化合物に関する研究が主で
あった。毒性に関する研究では、対象物質も多岐
にわたるが、全体的な傾向として、バイオアッ
セイだけではなく、計算機上の評価を援用して毒
性について検討する例が増加している印象があ
る。配水システムに関する研究では、追塩の最適
化、管内堆積物の副生成物への影響、塩素濃度
の推移、接触時間が伸びた場合の生成特性、副生
成物からみた管内水質、THM生成に関するバイ
オフィームの影響など配水システム内での消毒副
生成物の消長も多数採り上げられていた。

8. 臭気原因物質に関する調査

8.1 全揮発性窒素の水道水のカルキ臭強度の指 標としての妥当性評価

調査期間中のTPN、 NCl_3 、TONの推移を見ると、
高度浄水処理水では0.65~0.8 $\text{mg Cl}_2/\text{L}$ 、急速
ろ過処理水では0.4~0.6 $\text{mg Cl}_2/\text{L}$ の範囲で大
きくは変わらなかった。TPNは高度浄水処理水で
は7~13 mg N/L 、急速ろ過処理水では5~12 mg
 N/L であった。高度浄水処理水の NCl_3 濃度は高

度浄水処理水では 20~60 mg Cl₂/L 程度の範囲、急速ろ過処理水では 25~50mg Cl₂/L 付近の範囲であった。TON は、高度浄水処理水では 20~100 の範囲、急速ろ過処理水では 20~70 の範囲であった。

TON と各測定値を比較したところ、高度浄水処理水の場合、TON と各測定値の線形回帰分析による決定係数は、NCl₃($R^2 = 0.84$)、TPN($R^2 = 0.78$)、遊離残留塩素濃度($R^2 = 0.09$)の順に高かった。急速ろ過処理水の場合、TON と各測定値の線形回帰分析による決定係数は、TPN($R^2 = 0.61$)、NCl₃($R^2 = 0.45$)、遊離残留塩素濃度($R^2 = 0.13$)の順に高かった(図 9、10)。したがって、今回対象とした高度浄水処理水に対しては TPN も NCl₃ もカルキ臭の高度浄水処理水の TON を測定する指標として有効であり、急速ろ過処理水に対しては TPN がカルキ臭の TON を測定する指標として有効であることが示唆された。

異なる塩素注入率により 24 h 後の遊離残留塩素濃度を变化させた場合、遊離残留塩素濃度が大きくなると臭気強度、TPN、NCl₃濃度が増加する傾向が確認できた。pH を变化させた場合、NCl₃ は酸性条件下での濃度が高かった。一方 TPN および臭気強度は中性付近で最大となり、傾向が一致した。

8.2 全揮発性窒素化合物と臭気強度の相関について

浄水場出口の水道水の TON は 4~10、TPN は 0.0048~0.0111 mg/L、遊離残留塩素は 0.46~0.68 mg/L で推移した。TON が比較的小さい 4~6 程度で TPN との相関が確認できたが、データの多い 7~8 程度では、ばらつきが大きく TPN との相関が確認できなかった。

8.3 GC-MS-olfactometry による塩素処理由来臭気物質の探索

フェニルアラニン塩素処理溶液を PT-GC-MS 分析したところ、6 つのピークが検出された。NIST ライブラリーのマススペクトルと比較したところ、それぞれクロロベンゼン(BC)、BA、ベンゾニトリル(BN)、BC、PAA、PAN であることが示唆された。これらの生成物を合計すると大部分(93%)のベンゼン環を説明できたが、窒素原子の場合、定量された生成物のみでは 57%しか説明できなかった。

臭気三点比較法により、フェニルアラニン塩素処理溶液の TON は 142 であった("実験値"、図 11)。標準品が入手可能な生成物や塩素の臭気全体への寄与を評価したところ、PAA、PAN、NCl₃でも、フェニルアラニン塩素処理溶液の TON の 45%程度であり("臭気三点比較法"、図 11)、臭気全体を説明することはできなかった。

GC-MS の前処理を、PT 法から溶媒抽出法に変え、フェニルアラニン塩素処理溶液の分析を行った。その結果、PAA、PAN が検出され、NCPAAI の検出が推定された。GC/O 分析により、NCPAAI も臭気を有することが明らかとなった。

また、NCPAAI 以外の臭気に寄与する生成物を探索するため、前処理を SPME に変更し、TP 探査溶液に対して GC/O 分析を行った。その結果、臭気を有する物質として 2-クロロ-2-フェニルアセトアルデヒド(2C2PAA)の存在が推察された。

NCPAAI と 2C2PAA は標準品が無いため、GC/O 分析の結果と、臭気三点比較法の結果を組み合わせることにより、これらの生成物の臭気への寄与を評価することを試みた。その結果、フェニルアラニン塩素処理溶液中に含まれる NCPAAI の臭気三点比較法換算の TON は 3 となり、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気の 2%に相当した。同様に、2C2PAA の臭気三点比較法換算の TON は 18 と算出され、これはフェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気の 13%に相当した。

本研究で検出された生成物のフェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気への寄与を、図 11 の "+ GC-MS-0" に示す。GC/O 分析と臭気三点比較法を組み合わせることにより、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気のうち、60%を説明することができた。また、その内訳は、遊離塩素が 13%、2C2PAA が 13%、トリクロロアミンが 12%、PAA が 11%、PAN が 8%、NCPAAI が 2%であった。

全国 15 浄水場の水道原水を用い、塩素処理後の臭気を GC/O により分析したところ、17 種類の臭気が感知された。各塩素処理水は、いずれもカルキ臭が感知されたのに対し(全体臭気) GC/O により感知された個々の臭気は、保持時間 7.4 分の臭気を除き、いわゆる「カルキ臭」とは異なった。また、特定の原水で感知された臭気(例:保持時間 6.0 min)があるのに対し、保持時間 5.4 min の「鉄くさい」印象の臭気のように、多くの原水で共通的に感知された(15ヶ所のうち 9ヶ所)臭気も存在した。

この「鉄くさい」臭気の原因物質の推定を試みた。まず、保持時間 5.4 min 付近にて分取された試料を BSTFA で誘導体化し、GC-MS にて測定した結果から、この物質は BSTFA では誘導体化されないと考えられた。次に、この試料を 2-HP で誘導体化し、LC-MS のポジティブイオンモードにて測定したところ、ピークが 1 つ検出され、その m/z (221.1026)より、分子式は C₁₀H₁₂N₄O₂ であると推定された(濃度 = -2.50 ppm)。2-HP による誘導体化の特徴から、誘導体化前の分子式は、C₅H₇N₃O₃ であると考えられた。誘導体化後の物質として 234 通りの構造が考えられ、ルールベースのアルゴリズムに基づくフラグメンテーション予測ソフトである Mass Frontier 7.0 を用い

て、各構造から期待される生成フラグメントイオンを予測し、実測された MS/MS スペクトルとの比較検討を行ったところ、4つの構造が候補として選出された。次に、これらの4構造に対し、部分構造ベースのアルゴリズムに基づくフラグメンテーション予測ソフトである MAGMa を用いて、同様に比較検討を行ったところ、誘導体化前のこの物質の構造は、2-hydroxy-3-oxopent-4-enamide である可能性が最も高いと推測された。

A 浄水場原水を塩素処理した試料を GC/0 分析したところ、GC 保持時間の異なる6種の臭気が感知されたのに対し、B 浄水場原水を塩素処理した試料では4種の臭気の感知に留まった。このように、感知された塩素処理由来の臭気の構成は、原水によって異なることがわかった。

この2浄水場原水を塩素処理した試料について、本研究で得られた臭気成分の間に"complete additivity"があるものとして、GC/0 解析により得られた TON を積み上げ、臭気三点比較法による試料全体の TON と比較した。いずれの浄水場原水でも、GC/0 により得られた TON の和は、臭気三点比較法による全体 TON を大きく上回った。この原因として、塩素処理由来の臭気は"complete additive"ではなく、"hypoadditive"である可能性が考えられた。別の原因として、SPME における回収率の差が考えられた。

8.4 臭い嗅ぎガスクロマトグラフ質量分析計を活用した調査

15種類の化合物をそれぞれ分取し精製水に添加した混合水溶液について、GC/0 で臭気を確認した。比較のため、平成29年10月に採水した金町浄水場の原水について、GC/0 で臭気を確認した。その結果、次の3条件 市販品の混合水溶液と金町原水の両方での保持時間が一致するもの、両方のマススペクトルが一致するもの、両方で臭気が感じられたものの全てを満たした化合物が4種類あった。このうち、3化合物は、市販品の混合水溶液を GC/0 で分析したときの臭気でも柑橘系またはそれに近い花の臭いがしたが、金町原水の臭気ではそのような臭いは感じられなかった。

フェノールの塩素反応溶液(超純水)の GC/0 による測定を行ったところ、脱着温度が240の場合では対象物質のピークは全て検出され、これに対応する臭気も概ね検知された。また、フェノール類については、測定の結果、全ての塩素反応溶液において塩素化フェノール(5種)が生成すること確認した。添加直後の遊離残留塩素濃度が高くなるほど、初期のフェノール濃度は低くなり、2,4,6-トリクロロフェノールは高くなる傾向にあった。A 浄水場の塩素反応溶液では、プロモフェノール類が他の塩素反応溶液よりも

高く、原水中に存在する臭素イオンの影響を受けている可能性があるものと推察された。

8.5 阿賀野川で発生した工場排水を原因とする異臭味原因物質について

臭気試験の結果、MDMP が1.1 ng/L 以上になると、全員が MDMP 臭を感知することができた。PAC 濃度別の MDMP 濃度変化を見ると、設定濃度6 ng/L に対して20 min の攪拌では、2 mg/L の PAC 添加で2/3に、5 mg/L の PAC 添加で1/2に濃度が減少し、10 mg/L 以上の PAC 添加により<1 ng/L となった。180 min の攪拌では、2 mg/L の PAC 添加で1/3に減少し、5 mg/L の PAC 添加で下限値未満となった。

8.6 新規臭気物質メトキシピラジン類の実態調査

対象試料のうち、MDMP の発生源であった事業所の排水を除き、浄水場の原水、下水処理場の放流水、事業所排水、河川水のいずれも、3物質とも定量下限未満であった。発生源であった事業所の場合、IPMP、IBMP は定量下限未満で、MDMP は2 ng/L であった。

8.7 江戸川水系におけるクロラミン生成能に関する調査

オゾン処理によるクロラミン類の生成状況を見たところ、注入率の増加にともなってモノクロラミン様物質濃度は低下した。しかし、オゾン注入率が1.4 mg/L のときもオゾン処理前に比べて60%程度は生成していた。また、ジクロラミン様物質 + 1/2NCl₃ 様物質についてはほとんど抑制できなかった。次に大場川と江戸川河川水を混合した試料水の PAC 処理によるクロラミン類の生成状況みたところ、PAC 注入率の増加にともなってクロラミン類濃度も低下した。しかし、減少したのはモノクロラミン様物質のみであり、PAC による抑制は限定的であることが分かった。

さらに、クロラミンの原因物質の疎水性・親水性を PAC 以外で確認するために大場川河川水を対象に、C18 固相カラムにより疎水性の成分を除去した。この場合カラム通水前後の試料でクロラミン類濃度を比較した結果等から、大場川河川水に含まれる有機物は親水性の高い成分が多いことが確認できた。

千葉県水道局栗山浄水場浄水の臭気強度の調査の結果、曝気により臭気強度が減少する場合、減少しない場合両方いずれもあった。また、曝気による TON の低下と揮発性結合塩素濃度の間には相関は無かった。

モデル化合物の塩素処理による有機クロラミンの生成特性を検討した結果、一級アルキルアミンについては、今回実験したアミン類も含め

てほとんど同じ挙動を示した。二級アルキルアミンの場合、一級アミン類と同様に、アルキルアミンからのクロラミンの生成特性は分子構造にほとんど影響を受けないことがわかった。

E. 結論

- ・ 八口酢酸の制御に関して、ろ過池への活性炭の敷き込みによる制御における活性炭の延命化が可能であること、水温および原水吸光度に基づく管理が有効であることを示した。
- ・ ラフィド藻培養株と塩素を反応させると、トリクロロ酢酸が主に生成し、他にも、クロロホルム、ジクロロ酢酸が生成した。反応時間が1hと短くても、クロロホルムおよびトリクロロ酢酸は生成した。
- ・ ラフィド藻類培養株は、トリクロロ酢酸生成能が *E. gracilis*, *M. hardyi* より45~70倍高いことがわかった。
- ・ 浄水のトリクロロ酢酸濃度とジクロロ酢酸濃度の比(トリクロロ酢酸/ジクロロ酢酸)は、ラフィド藻の増殖した期間だけ上昇していることが示された。
- ・ 全国の21浄水場から配水される水道水中の1-THMs濃度は0.01~0.39 µg/Lで、これまでの調査で得られた濃度範囲と同程度かより低いものであった。特に1-THMsが従来の報告に比べて極端に高い値を示すものはなかった。
- ・ DCIAAをTIPと塩素の反応から合成した。TIPと塩素との反応の過程で同時に生成されるCIAA等を分離・除去し、ICP-MSを用いたTotal-IとLC-MS/MSによるIを測定することで、DCIAAの定量のための検量線を作成できることを示した。
- ・ 置換基がない、あるいはp位に置換基があるフェノール類、芳香族アミン類は、塩素処理によるDCBQ前駆物質であった。芳香族アミン類からのDCBQの生成経路は、3,5-DCQCを経て生成することがわかった。
- ・ 全国12浄水場の全ての水道水から1種以上のHAcAmsの存在が示され、その総濃度は0.3~3.8 µg/Lの範囲であった。Di-HAcAmsが主なHAcAmsであった。
- ・ 処理工程での塩素処理でHAcAmsは生成し、生成したHAcAmsはオゾン処理や促進酸化処理では分解されなかったが、その後のBAC処理でHAcAmsは除去された。全HAcAms生成能の除去率は、50~75%であった。
- ・ CFの生成に関連する浄水処理対応困難物質の浄水処理性について調査を行った結果、オゾン処理ならびにGAC処理では、すべての物質に対し高い処理性を示した。急速砂ろ過処理では、アセトンジカルボン酸を除く調査対

象物質の除去性は低いことが明らかになった。以上の結果から、調査対象物質の除去に対し、オゾン処理およびGAC処理が有効であることが明らかになった。

- ・ CHAの主な塩素反応物として、5つが同定された。また、これらのピーク以外に、さらに強度が高い特徴的な2つのピークを検出し、その一方が「たまねぎ腐敗臭」との関連が高い臭気原因物質と推測されたが、装置付属のライブラリでは同物質を同定するには至らなかった。CHAのオゾン接触後の試料に塩素を添加すると、オゾン接触時間18 min以上からは異臭は検知されず、また、臭気原因物質と推測されるピークの減少が確認された。
- ・ 消毒副生成物に関する文献調査を行い、関連文献数が増加していること、ヨウ素含む副生成物に関する研究、個別物質と塩素の反応生成物に関する研究が多いことを示した。
- ・ 高度浄水処理水と急速ろ過処理水について、TONとTPN、 NCl_3 濃度、遊離残留塩素濃度との関係を見たところ、TPNがこれらの指標のなかでは最も有効であり、 NCl_3 がその次に有効であった。
- ・ GC/O分析と臭気三点比較法を組み合わせることにより、フェニルアラニン塩素処理溶液の有する臭気のうち、60%を説明することができた。
- ・ 全国15浄水場の原水を塩素処理し、GC/Oにより生成した臭気の結果から、17種類の異なる臭気が感知された。多くの浄水場にて共通して感知された「鉄くさい」臭気の原因物質は、2-hydroxy-3-oxopent-4-enamideである可能性が示唆された。
- ・ 2つの浄水場原水を塩素処理した試料の塩素処理由来の臭気について、GC/Oを用いて解析を行ったところ、臭気の構成は原水により異なるが、共通する臭気があることがわかった。
- ・ 金町浄水場原水をGC/Oで質量分析を行ったところ、ライブラリー検索で臭気物質の候補として15種類の化合物を推定した。このうち、標準物質と原水で比較した結果、保持時間、マススペクトルが一致し、両方で臭気が感じられた化合物は4種類であったが、いずれも臭気は異なった。
- ・ 臭気物質MDMPの臭気閾値は約1 ng/Lであった。原水にMDMPが6 ng/L含まれる場合、PACで1 ng/L以下に低減するには、5 mg/Lの添加濃度では1 h以上の接触時間が必要であること、20 minの接触時間では、10 mg/L以上が必要であることが示された。
- ・ 流入河川に存在するクロラミン類の原因物質の除去についてオゾン処理やPAC処理の

効果は限定的であっ

一級アルキルアミン、二級アルキルアミンの場合、塩素処理によるアルキルアミンからのクロロミンの生成特性は分子構造にほとんど影響を受けなかった。

F. 参考文献

Matsushita T., Sakuma M., Tazawa S., Hatase T., Shirasaki N. and Matsui Y., Use of gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry and a conventional flask test to identify off-flavor compounds generated from phenylalanine during chlorination of drinking water, *Water Research*, 2017, 125, 332-340.

G. 健康危機情報

なし

H. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Matsushita T., Sakuma M., Tazawa S., Hatase T., Shirasaki N. and Matsui Y., Use of gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry and a conventional flask test to identify off-flavor compounds generated from phenylalanine during chlorination of drinking water, *Water Research*, 2017, 125, 332-340.
- 2) Matsushita T., Matsui Y., Ikekame S., Sakuma M. and Shirasaki N., Trichloramine removal with activated carbon is governed by two reductive reactions: a theoretical approach with diffusion-reaction models, *Environmental Science & Technology*, 2017, 51, 4541-4548.
- 3) Kosaka K., Iwatani A., Takeichi, Y., Yoshikawa, Y., Ohkubo, K. and Akiba, M., Removal of haloacetamides and their precursors at water purification plants applying ozone/granular activated carbon treatment, *Chemosphere*, 2018, 198, 68-74.
- 4) Kosaka K., Nakai T., Hishida Y., Asami M., Ohkubo K. and Akiba M., Formation of 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone from aromatic compounds after chlorination, *Water Research*, 2017, 110, 48-55.
- 5) Kosaka K., Ohkubo K. and Akiba M., Occurrence and formation of haloacetamides from chlorination at water purification plants across Japan, *Water Research*, 2016, 106, 470-476.

- 6) 清宮佳幸, 安田英幸, 篠原成子, 植田雄大, 小坂浩司, 浅見真理, 浄水における結合塩素生成の原因物質と挙動について, *水道協会雑誌*, 2017, 998, 2-12.
- 7) 中井喬彦, 森岡弘幸, 畠孝欣, 小坂浩司, 浅見真理, 池田和弘, 越後信哉, 秋葉道宏, 水道原水における 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン生成能と他の水質項目との関連性の評価, *水道協会雑誌*, 2017, 995, 3-16.
- 8) 小坂浩司, 浅見真理, 大久保慶子, 秋葉道宏, ミックスモードカラムを用いた液体クロマトグラフタンデム質量分析計による水道水中の臭素酸イオンと八口酢酸の一斉分析法の検討, *水道協会雑誌*, 2017, 86(2), 2-12.
- 9) 中村暁彦, 細田耕, 加々郁子, 勢川利治: 花火大会が水道原水及び給水における過塩素酸濃度に与える影響: *水道協会雑誌*, 2017, 86(1), 2-10.

2. 学会発表

- 1) Kosaka K., Control of trace pollutants in water during conventional and accidental occurrence, 2018 Busan Waterworks International Workshop, Busan, Korea, 5-6 Sep., 2018, 107-127.
- 2) Kosaka K., Iwatani A., Takeichi, Y., Yoshikawa, Y., Ohkubo, K. and Akiba, M., Removal of haloacetamides and their precursors upon chlorination during advanced water purification processes, Proc. 10th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Micropollutants/ Hazardous Substances in Water, Vienna, Austria, 17-21 Sep. 2017, IWA-3718922.
- 3) Sakuma, M., Matsushita, T., Matsui, Y., Aki, T., Isaka, M., Hatase, T. and Shirasaki, N., Investigating mechanism underlying removal of trichloramine with super-powdered activated carbon, IWA World Water Congress 2016, Brisbane, Australia, 9-14 October 2016.
- 4) 多田悠人, 奥田恵理香, José Andrés Cordero, 小坂浩司, 越後信哉, 船岡英彰, 倉田彰弘, 伊藤禎彦, ラフィド藻類に由来するトリクロロ酢酸前駆物質の特定解析, 第53回日本水環境学会年会講演集, 甲府, 2019.3, 644.
- 5) 鈴木知美, 本田恵理, 塩川敦司, 越後信哉, 吉田伸江, 秋葉道宏, ヨウ素化八口酢酸の生成特性に関する調査, 第53回日本水環境学会年会講演集, 甲府, 2019.3, 221.
- 6) 施昊, 川口佳彦, 越後信哉, 小坂浩司, 伊藤禎彦, 全揮発性窒素を用いた水道水のカルキ臭分析手法の検討, 第55回環境工学研究フォ

- ーラム講演集, 京都, 2018. 12, 11.
- 7) 林寛之, 畑瀬大樹, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆, GC-MS-0 による消毒副生成物の水道水カルキ臭への寄与の評価, 第 26 回衛生工学シンポジウム, 2018, 札幌, 2018. 11.
 - 8) 鈴木知美, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏, 全国における塩素酸の存在実態とその要因 - 最新の国際的動向を踏まえた解析 -, 平成 30 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 福岡, 2018. 10, 734-735.
 - 9) 牛江裕行, 武村盛史, 横山直輝, 阿部功介, 越後信哉, 浅見真理, 秋葉道宏, 水道水中ヨウ素化トリハロメタンの全国実態調査, 平成 30 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 福岡, 2018. 10, 720-721.
 - 10) 岩谷梓, 武市裕貴, 吉川雄介, 小坂浩司, 大久保慶子, 秋葉道宏, オゾン/生物活性炭処理によるハロアセトアミド生成能の低減, 第 27 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 東広島, 2018. 6, 97-100.
 - 11) 林寛之, 畑瀬大樹, 松下拓, 松井佳彦, 白崎伸隆, GC-MS-0 を用いた消毒副生成物の水道水カルキ臭への寄与評価, 第 52 回日本水環境学会年会, 2018 (学生ポスター発表賞 (ライオン賞) 受賞).
 - 12) 倉田彰弘, 奈良県桜井浄水場における消毒副生成物の水質管理, 日本水道協会関西支部第 61 回研究発表会概要集, 橿原市, 2018. 2, 112-115.
 - 13) 横井貴大, 荻野賢治, 船岡英彰, 小倉明生, ラフィド藻類がハロ酢酸濃度に与える影響評価, 日本水道協会関西支部第 61 回研究発表会概要集, 橿原, 2018. 2, 104-107.
 - 14) 倉田彰弘, 前田年宏, 桐山秀樹, 沼田孝, 松本英俊, 奈良県桜井浄水場における消毒副生成物の水質管理, 平成 29 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 高松, 2016. 11, 734-735.
 - 15) 岩谷梓, 武市裕貴, 吉川雄介, 小坂浩司, 大久保慶子, 秋葉道宏, 高度浄水プロセスにおけるハロアセトアミド及びその前駆物質の挙動, 平成 29 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 高松, 2017. 11, 718-719.
 - 16) 小坂浩司, 中井喬彦, 菱田祐太, 浅見真理, 越後信哉, 大久保慶子, 秋葉道宏, 塩素処理による芳香族アミン類からの 2,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンの生成, 京都大学環境衛生工学研究会第 39 回シンポジウム, 京都, 環境衛生工学研究, 2017. 7, 31 (3), 178-181.
 - 17) 小坂浩司, 浅見真理, 大久保慶子, 秋葉道宏, ミックスモードカラムを用いた LC/MS/MS による水道水中の臭素酸イオンとハロ酢酸の一斉分析法の検討, 第 53 回全国衛生化学技術協
- 議会年会講演集, 青森, 2016. 11, 198-199.
- 18) 伊藤禎彦, 越後信哉, 小坂浩司, 北本靖子, 田中康夫, 百々生勢, 消毒処理水の全体毒性の評価に関する研究動向, 平成 28 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 京都, 2016. 11, 718-719.
 - 19) 菱田祐太, 森智裕, 河内智彦, 小坂浩司, 浅見真理, 秋葉道宏, 粉末活性炭処理によるハロベンゾキノ類生成能の低減効果, 平成 28 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 京都, 2016. 11, 710-711.
 - 20) 小坂浩司, 福田圭佑, 中村怜奈, 浅見真理, 越後信哉, 秋葉道宏, 高度浄水プロセスにおけるトリクロロアミン生成能の挙動, 第 25 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 京都, 2016. 5, 85-88.
 - 21) 畑瀬大樹, 佐久間美紀, 松下拓, 田澤しおり, 松井佳彦, 白崎伸隆, 浄水カルキ臭の制御に向けた GC-Olfactometry による臭気評価法の確立: フェニルアラニン塩素処理由来の臭気を用いた検討, 第 51 回日本水環境学会年会, 熊本, 2017/3/15-17.
- ### 3. 書籍
- 1) Kosaka K., Analysis of oxyhalides and haloacetic acids in drinking water using IC-MS and IC-ICP-MS, In Michalski R. (ed.) Application of IC-MS and IC-ICP-MS in Environmental Research, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2016, 152-177.
- ### 4. その他
- 1) Kosaka K., Detecting carcinogens in drinking water, The Column, 2016, 12 (12), 2-6.