工業用化学物質の酸化処理過程における 副生成物生成能試験法の提案

中田典秀¹・板井周平¹・楊永奎¹・鈴木裕識²・田中周平²

¹京都大学助教, 大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター
(〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2)

E-mail: nakada.norihide.8w@kyoto-u.ac.jp

¹京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター 修士課程

E-mail: itai.shuhei.74n@kyoto-u.jp

¹京都大学特定研究員, 大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター

E-mail: ykyang@tju.edu.cn

²正会員 京都大学特定助教 地球環境学堂

(〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

E-mail: suzuki@eden.env.kyoto-u.ac.jp

²正会員 京都大学准教授 地球環境学堂

E-mail: t-shuhei@eden.env.kyoto-u.ac.jp

現行の化学物質の管理に関する法令では、化学物質が使用・排出後に上・下水道を含む都市の水循環の中で受けうる化学的処理により生成する副生成物の生成能については考慮されていない。そこで、オゾン、遊離塩素、クロラミンによる有害化学物質の生成能試験法を確立することを目的に検討を行った。8種のN-ニトロサミン、4種のアルデヒド、4種のトリハロメタンを対象物質とし、これらを生成する化学物質の生成能試験、試験結果の評価方法を検討した。PRTR情報および下水処理水量等の情報を基に下水中濃度を推定し、比較的高濃度かつ前駆物質となると予想される構造を有する物質を選出し、確立した生成能試験に供した。選出した6物質について合計15の定量的な生成率データを得た。

Key Words : Formation potential test, Ozonation, Chlorination, Chloramination, Screening

1. 背景と目的

日常的に使用されている化学物質は3~6万種類ほどあると言われており、これらすべてについて分析や統計によりその移動やリスクを把握することは困難である。現在の化学物質管理は、化管法や化審法により化学物質の物性（分解性や蓄積性、毒性や環境中での残留性）や使用量の観点から管理されているが、都市の水循環（上下水道、河川流下）で化学物質が受けうる化学的、生物学的な変化（変換過程）やそれにより生じる化学物質については考慮しておらず、これらの変換過程において本来化学物質の管理に関する法令で監視・対象となるべき化学物質が見過ぎされている。

2012年5月には、利根川流域の埼玉県浄水場において、国の基準値を超えるformaldehyde (FAH) が検出され、取水・配水が一時的に制限された¹⁾。その結果、千葉県内では36万戸、87万人に影響が及んだ。不十分な工場排

水の処理によりhexamethylenetetramine (HMT) が利根川へ排出され、浄水処理過程の塩素処理によりFAHを生成したものと結論付けられている¹⁾。この事故により、現在使用されている化学物質について、変換過程を考慮した化学物質の管理体制が整備されていなかったこと、消毒等の酸化処理により有害物質（副生成物）を生成するような個々の化学物質（前駆物質）自体についての知見が少なくその試験法や評価方法も提案されていない等の問題が顕在化した。

近年注目されている副生成物として、その発ガン性の高さから、N-nitrosodimethylamine (NDMA) を含むN-ニトロサミンが挙げられる。U.S.EPAは、NDMAの10⁵生涯発がんリスクに相当する飲用水許容濃度を7 ng/Lという極低濃度で設定²⁾していることから、ng/Lレベルでの副生成物の管理を行う必要があると考えられる。日本においても水道水質基準の要検討項目にNDMAが追加され、目標値を100 ng/Lとして情報収集が進められている³⁾。同じ

く要検討項目に加えられた化学物質として、perfluorooctane sulfonate (PFOS) とperfluorooctanoic acid (PFOA) があるが、毒性評価が現在進行中であるため目標値が設定されていない。PFOSとPFOAは、それぞれ第1種、第2種指定のPRTR対象物質として移動量が管理されているが、これら有機フッ素化合物の前駆物質としてすでに600以上の化学物質が報告されている⁴⁾。FAHやacetaldehyde (AAH)、chloroformなどの消毒副生成物もPRTR第1種指定化学物質であるが、消毒副生成物として上・下水道における消毒工程での濃度増加が広く知られている。しかし、PFOS、PFOA、FAH、AAHを生成しうる化学物質についての規制はない。

このように、個々の化学物質のみを管理していても、環境中や排水・浄水処理過程において他の有害物質が生成されることがある。そのため、個々の化学物質の管理と並行して、有害な生成物の生成能を事前に把握し、包括的に化学物質や排水を管理していくことが必要だと考えられる。特に特定の副生成物に対しng/Lレベルの極低濃度で水道水質基準が設定され、さらに環境基準、排水基準が設定された場合、前駆物質となる化学物質をどの段階で誰が費用を負担し処理・管理するのが将来の問題となる。そのため、化学工業において使用されている化学物質に対し、使用・排出後に下廃水処理過程や浄水処理過程で受けると考えられる生物学的、物理化学的処理を考慮した有害化学物質の生成能試験を予め実施したうえで上市または使用するという規制が必要であると考えられる。

生成能試験については、前駆物質が多岐にわたることから、個々の化学物質に対する生成能試験ではなく、また実務的な必要性から、浄水原水となる表層水等の環境試料に対する生成能試験が行われている。酸化剤の種類、酸化剤との接触時間、実処理時間内の生成能を把握するのか、最大値を把握するのか、目的により試験方法は異なる。化学物質に対する生成能試験は、各研究者により提案されている。*N*-ニトロサミンの生成能試験は、先行研究によりオゾン、結合塩素（クロラミン）による試験法が提案⁹⁾されているが、遊離塩素（塩素）による試験方法については提案されておらず、かつ生成能試験結果の評価方法は検討されていない。本研究グループでは、前述の有機フッ素化合物についての生成能試験方法⁶⁾をすでに提案している。

そこで本報では、化学物質のオゾン、クロラミン、塩素による*N*-ニトロサミン、アルデヒド、トリハロメタンの最大生成能の把握を目指した初期スクリーニング試験法の開発と、これらの試験や分析において不可避な実験環境からの汚染（コンタミネーション）を考慮に入れた試験結果の評価方法を提案することを目的に研究を行った。

2. 研究方法

(1) 対象生成物と分析方法

本研究で対象とする副生成物は*N*-ニトロサミン、アルデヒド、トリハロメタンの3群16物質である（表-1）。*N*-ニトロサミン、アルデヒド、トリハロメタンの分析にはガスクロマトグラフ・タンデム質量分析計（GC-MS/MS、Bruker社製450-GCおよび300-MS）を用いた。以下、それぞれの副生成物の前処理方法を示す。

a) *N*-ニトロサミン

実験に用いたメタノール（試薬特級）、ジクロロメタン5000（農薬・PCB分析用）は和光純薬製、*N*-ニトロサミン8物質（NDMA、NMEA、NDEA、NDPA、NPYR、NPIP、NMOR、NDBA）は、EPA 8270 Appendix IX Nitrosamine Mix（Supelco製）を使用した。超純水（Milli-Q水）はMillipore社製Milli-Q Advantageより採水した。サロゲート物質（NDMA-*d*₆、NDPA-*d*₁₄、NPYR-*d*₈、NMEA-*d*₃、NDEA-*d*₁₀、NMOR-*d*₈、NPIP-*d*₁₀、NDBA-*d*₁₈）、内部標準物質（IS）のToluene-*d*₈はCDN Isotopes社より、他のIS（4-bromofluorobenzene、1,2-dichlorobenzene-*d*₄：EPA 524.2 Fortification Solution）はSupelco社より購入し、混合した。

生成能試験より得られた試料は紫外線による光分解を避けるため、分析まで褐色瓶またはアルミホイルで遮光した瓶に入れて4℃で冷蔵保管した。本研究において試料は溶解性の物質しか含まないため過は省略した。*N*-ニトロサミンの分析は固相抽出-GC-MS/MS法により行った。抽出から測定までの前処理操作全般における変動を補正するため、生成能試験より得られた試料へ重水素で標識された標準物質（サロゲート物質）を加え、既報⁷⁾に従い固相抽出後、IS混合溶液を添加し、GC-MS/MS分析に供した。分析条件と測定イオンを表-1と表-2に示す。

b) アルデヒド

アルデヒドの分析は誘導体化・ヘッドスペースGC/MS法により行った。分析方法はSugayaら⁸⁾の方法に従った。分析条件と測定イオンを表-1と表-2に示す。

アルデヒドの標準溶液は、FAH、AAH（いずれも1000mg/Lメタノール溶液、和光純薬製）、propionaldehyde（PAH、関東化学社製、純度99%）、butyraldehyde（BAH、シグマアルドリッチ社製、純度99.5%）を混合して調製した。内部標準物質として4-bromofluorobenzene（EPA 524.2 Fortification Solution、Supelco社製）を使用した。誘導体化試薬のPFBOA（水質試験用）、塩析用試薬の塩化ナトリウム（残留農薬・PCB試験用）は和光純薬製を利用した。

c) トリハロメタン

トリハロメタンの分析はヘッドスペース-GC/MS法により行った。分析方法は上水試験方法⁹⁾、要調査項目等マニュアル¹⁰⁾を参考にした。分析条件と測定イオンを表

-1と表-2に示す。

表-1 本研究で対象とした副生成物と測定イオン

対象物質	定量用イオン	確認用イオン	内部標準 (IS)
<i>N</i> -ニトロサミン	Q1>Q3	Q1>Q3	
<i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA)	75>43	75>58	1
<i>N</i> -nitroso- <i>n</i> -methylethylamine (NMEA)	89>61	89>43	2
<i>N</i> -nitrosodiethylamine (NDEA)	103>75	103>56	2
<i>N</i> -nitrosodi- <i>n</i> -propylamine (NDPA)	131>43	131>89	3
<i>N</i> -nitrosopyrrolidine (NPYR)	101>55	101>70	3
<i>N</i> -nitrosomorpholine (NMOR)	117>87	117>57	3
<i>N</i> -nitrosopiperidine (NPIP)	115>69	115>41	3
<i>N</i> -nitrosodi- <i>n</i> -butylamine (NDBA)	159>57	159>103	3
NDMA- <i>d</i> ₆ (サロゲート)	81>46	81>49	1
NMEA- <i>d</i> ₅ (サロゲート)	92>64	92>46	2
NDEA- <i>d</i> ₁₀ (サロゲート)	113>81	113>49	2
NDPA- <i>d</i> ₁₄ (サロゲート)	145>50	145>97	3
		145>46	
NPYR- <i>d</i> ₆ (サロゲート)	109>62	109>46	3
		109>77	
NMOR- <i>d</i> ₅ (サロゲート)	125>63	125>93	3
NPIP- <i>d</i> ₁₀ (サロゲート)	125>78	125>46	3
		125>93	
NDBA- <i>d</i> ₁₈ (サロゲート)	177>66	177>46	3
		177>113	
Toluene- <i>d</i> ₆ (IS 1)	101>81	101>82	—
4-Bromofluorobenzene (IS 2)	175>96	177>96	—
		176>96	
1,2-dichlorobenzene- <i>d</i> ₄ (IS 3)	151>114	151>115	—
アルデヒド	定量用	確認用	
Formaldehyde (FAH)	175	205	4
Acetaldehyde (AAH)	189	219	4
Propionaldehyde (PAH)	203	233	4
Butyraldehyde (BAH)	217	247	4
4-Bromofluorobenzene (IS 4)	81	79	—
トリハロメタン			
Chloroform	83	47	5
Bromodichloromethane	83	85	5
Dibromochloromethane	127	129	5
Bromoform	171	175	6
Fluorobenzene (IS 5)	96	70	—
4-Bromofluorobenzene (IS 6)	176	95	—

トリハロメタンの標準溶液として、揮発性有機化合物混合標準原液X（25種）（関東化学製）を用いた。内部標準物質等の試薬は前述の通り用意した。

d) その他の水質測定項目

オゾンを用いた生成能試験においては溶存オゾン濃度を把握するため溶存オゾン計O₃-3F（笠原理化工業製）を、塩素を用いた生成能試験においては遊離塩素濃度および全塩素濃度を把握するため残留塩素計Pocket Colorimeter™2（HACH社製）を用いた。また、各試料のpHの測定にはツインpHメーター（AS-212；アズワン社製）を用いた。

(2) 生成能試験

生成能試験は、対象物質（*N*-ニトロサミン、アルデヒド、トリハロメタン）の生成が報告されているオゾン、クロラミン、塩素を想定した方法を検討した。試水中のpHは、オゾンによるアルデヒドの生成能は低pH条件で大きくなる¹¹⁾が、NDMAの生成能は高pH条件で大きくなる¹²⁾ことが報告されている。また、塩素によるトリハロメタン生成能試験¹³⁾やクロラミンによる*N*-ニトロサミン生成能試験ではpH 7付近の条件が用いられていることから本研究でもpH 7の条件を設定した。pH調整にはリン酸緩衝液を用い、クロラミンによる*N*-ニトロサミン生成能試験で20mMとした先行研究¹⁴⁾があるほか、オゾンによるパラベン分解挙動を調べた事例¹⁵⁾があるため、各生成能試験方法に共通で20mMとした。また、オゾンとの反応によりリン酸緩衝液がオゾンを消費しない¹⁶⁾ことにも留意した。

試験物質の濃度について、Yoonら⁵⁾は*N*-ニトロサミンの生成能試験を試験物質濃度400 ng/Lの条件で行っていたが、本研究では、各試験において*N*-ニトロサミンのほか、アルデヒド、トリハロメタンも同時に対象としており、検出下限値が約1 μg/L前後のアルデヒド、トリハロメタンの生成率が質量ベースで約1%程度まで評価可能とするため、試験物質濃度を100 μg/Lと定めた。

a) オゾンによる生成能試験

オゾンによる生成能試験においては、*N*-ニトロサミン、アルデヒドの生成が報告されていることから、生成物の分析対象としては*N*-ニトロサミン、アルデヒドとした。

Yoon らはオゾンリアクターを用いてオゾンガスの注入・接触により*N*-ニトロサミンの生成能試験を行った⁵⁾が、アルデヒドが生成してもオゾンガスを含む酸素ガスの曝気により失われる可能性がある。また、オゾンガスを連続注入するバッチ試験では、オゾン気泡との界面でラジカル反応が起き、非選択的かつ反応速度が高いラジカル反応により生成物の分解が加速されることも予想される。そのため溶存オゾンとの接触による生成能試験方法を検討した。溶存オゾン水は、1.5 L 容量のオゾンリアクターに Milli-Q 水を入れてオゾンガスを曝気するか、Milli-Q 水を原水として溶存オゾン水製造装置（柏崎ユーエステック製）により調製した。また、オゾンの強力な酸化力により、副生成物の生成と同時に分解も生じることが考えられるため、高濃度と低濃度の溶存オゾンに対してそれぞれ生成能試験を行うこととし、それぞれHD 試験区、LD 試験区とした。実験条件を表-3に示すとともに、手順を以下と図-1aに示す。

表-2 GC-MS/MSによる分析条件

	N-ニトロサミン	アルデヒド	トリハロメタン
GC (Bruker 450-GC)			
分析カラム	BR-17ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm、ブルカー社製)	VF-624ms (60 m × 0.25 mm × 1.4 μm、アジレント社製)	VF-624ms (60 m × 0.25 mm × 1.4 μm、アジレント社製)
昇温条件 (保持時間)	40°C (1 min) -5°C/min-80°C- 20 °C/min-280°C (1 min)	60°C (2 min)-20°C/min- 280°C (7 min)	40°C (2min)-30°C/min- 200°C (6.5 min)
移動相ガスと流量	ヘリウム, 1mL/min	ヘリウム, 1mL/min	ヘリウム, 1mL/min
注入温度 (°C)	250	280	200
MS (Bruker 300-MS)			
検出器 (測定モード)	MS/MS (MRM)	MS (SIM)	MS (SIM)
イオン化	PCI (メタンガス)	NCI (メタンガス)	EI
イオン源温度 (°C)	220	220	220
GC-MS間温度 (°C)	290	290	290
イオン化電圧 (eV)	70	70	70
注入装置 (Combi PAL)			
注入方法	直接注入法	ヘッドスペース法	ヘッドスペース法
注入針温度 (°C)	-	100	100
注入前保持温度 (°C)	-	60	60
注入前保持時間 (min)	-	30	30
注入量 (μL)	2	500	500
スプリット割合	スプリットレス	20:1	20:1

表-3 各生成能試験条件と対象物質

条件	オゾン処理	クロラミン処理	塩素処理
試験物質濃度		100 μg/L (Milli-Q水に溶解)	
対象副生成物	N-ニトロサミン、 アルデヒド	N-ニトロサミン、 アルデヒド、トリハロメタン	
酸化剤	溶存オゾン (低濃度と高濃度)	クロラミン	次亜塩素酸ナトリウム
接触濃度 (初期濃度)	約 0.1 mg-O ₃ /L 約 0.5 mg-O ₃ /L	100 mg-Cl ₂ /L	10 mg-Cl ₂ /L
接触時間	0、5、15、30分	0、1、3、5、7、10日	
その他	25 °C、暗条件、ヘッドスペース無し		
Buffer等 (最終濃度)	リン酸緩衝液 (20 mM、pH 7)	リン酸緩衝液 (20 mM、pH 7)、塩化ナトリウム (40 mg-Cl/L)、臭化ナトリウム (0.5 mg-Br/L)	
試験区	試験物質添加・酸化剤添加区 (試験区) 試験物質無添加・酸化剤添加区 (コントロール①) 試験物質添加・酸化剤無添加区 (コントロール②)		

- (1) 8 個のネジロ瓶 (最大容量 310 mL) に 100 mM リン酸緩衝液を 62 mL, 10 mg/L 前駆物質水溶液を 3.1 mL それぞれあらかじめ添加した
- (2) 溶存オゾン水はオゾンリアクターに Milli-Q 水を入れてオゾンガスを曝気するか, Milli-Q 水を原水として溶存オゾン水製造装置 (柏崎ユーエステック製) により約 1 mg-O₃/L のオゾン水を得た。
- (3) (2) で得た溶存オゾン水を Milli-Q 水で希釈し, 高濃度・低濃度の試験に合わせて既定濃度の溶存オゾン水を調製した。
- (4) 最後に(3)で得た溶存オゾン水を(1)のネジロ瓶に注ぎ, ヘッドスペースがほぼ存在しないような状態でふたを締め反応を開始させた。ネジロ瓶は遮光して各接触時間 (0, 5, 15, 30 分) まで静置した。
- (5) 各接触時間が経過後, 直ちに試料約 5 mL を採水して溶存オゾン进行測定し, チオ硫酸ナトリウム水溶液を 0.1 g/L となるように添加して反応を停止させた。
- (6) 各試料 10 mL を採水してアルデヒドの分析を行った。残りの試料は冷蔵 (4 °C) 保管し, 100 mL を採水して N-ニトロサミンの分析を行った。

アルデヒドについては, 生成能試験時, 実験室環境

図-1 オゾン処理による生成能試験フロー(a)と塩素もしくはクロラミン処理による生成能試験フロー(b)

や容器に由来すると思われるコンタミネーションによる生成能試験結果の底上げ（バックグラウンドレベルの上昇）がしばしば確認された。また、一部の試験物質（例えばHMT）については、生成能試験期間中や分析時の自己分解、つまり塩素やオゾン等の酸化剤との反応無しに加水分解などにより対象物質が生成することが確認された。このため、いずれの試験においても試験物質および酸化剤を添加した試験区（以下、試験区）に加え、試験物質無添加かつ酸化剤無添加対象区（コントロール区①）、試験物質添加かつ酸化剤無添加対象区（コントロール区②）を設定した。なお、反応容器は試験前に溶存オゾン水で

洗浄して前駆物質となるコンタミネーションを取り除いたのち、Milli-Q水でリンスして用いた。

また、生成能試験期間中の副生成物の安定性を確認するため、N-ニトロサミンおよびFAH、AAHについて安定性試験を実施した。安定性試験は、試験物質の代わりに副生成物の標準溶液を添加して行った。N-ニトロサミンおよびFAH、AAHの初期濃度はそれぞれ100 ng/L、100 µg/L、100 µg/Lとした。N-ニトロサミンの安定性試験は、MeOH溶媒の標準溶液（2,000 mg/L Mixture）をdichloromethane（DCM）に転容して用いた試験を行い、さらにラジカルによる影響を確認するためDCM転容標

準溶液を用い、ラジカルスカベンジャーである *ter*-butanol (反応容器内濃度 10 mM) を添加した系でも試験を行った。

b) クロラミンによる生成能試験

クロラミンによる生成能試験においては、*N*-ニトロサミン、アルデヒド、トリハロメタンいずれの生成も報告されていることから、生成物の分析対象としては *N*-ニトロサミン、アルデヒド、トリハロメタンとした。

クロラミン、後述の塩素による生成能試験では、実際の環境を想定し、塩化物イオンおよび臭化物イオンを添加する事とした。設定濃度は、琵琶湖・淀川流域での実測値^{17, 18)}をもとに決定した。臭化物イオンの存在・増加により総トリハロメタンの増加が報告されている^{19, 20)}。

Mitch らが提案した方法²⁰⁾をもとに、Yoon らがアミン類・ヒドラジン類に対するクロラミンによる生成能試験を行っているが⁹⁾、この方法ではヘッドスペースが存在しているため、アルデヒド及びトリハロメタンの揮発が懸念される。本試験では 2 L のネジ口瓶を用いて反応溶液を調製後、PTFE/シリコンセプタム付ネジ口瓶 (130 mL 容量) および 51 mL 容量ふらん瓶に分注しヘッドスペースがない状態で反応させた。いずれの試験においても試験物質および酸化剤を添加した試験区 (以下、試験区) に加え、試験物質無添加かつ酸化剤添加対象区 (コントロール区①)、試験物質添加かつ酸化剤無添加対象区 (コントロール区②) を設定した。ネジ口瓶の本体は 450 °C で、PTFE/シリコンセプタムは 180 °C で 2 時間加熱し、ふらん瓶は試験直前の 2 日間程度、100 mg-Cl₂/L 程度の次亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬洗浄した。実験条件を表-3 に示すとともに、手順を以下と図-1b に示す。

- (1) 2 L ネジ口瓶に 100 mM リン酸緩衝液 300 mL, 40 mg-Cl/L 塩化ナトリウム水溶液 1.5 mL, 0.5 mg-Br/L 臭化ナトリウム水溶液 1.5 mL をそれぞれあらかじめ添加した。
- (2) 20mM モノクロラミン水溶液は Mitch らが提案した方法²⁰⁾に従い、試験時に以下のように調製した。
 - (i) 12% 次亜塩素酸ナトリウムの遊離塩素濃度は初期濃度約 12% (10⁵ mg-Cl₂/L) から徐々に減少するため、次亜塩素酸ナトリウムを 10 万倍希釈して塩素計で遊離塩素濃度を測定した。
 - (ii) アンモニア N : 塩素 Cl = 1.2 : 1 (モル比) となるようにあらかじめ塩化アンモニウムを溶解させた Milli-Q 水に 2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH を約 8.5 に調整した。最後に次亜塩素酸ナトリウム水溶液をゆつくりと攪拌させながら添加し、Milli-Q 水で定容した。
 - (iii) モノクロラミン水溶液の結合塩素濃度は調製

時ごとに理論値と若干の乖離があるため、1000 倍希釈して塩素計で実際の結合塩素濃度を測定した。

- (3) (2) で調製したモノクロラミン水溶液の実際の結合塩素濃度により、希釈水 (Milli-Q 水) およびモノクロラミン水溶液の添加量を試験条件となるように調整し、添加した。
- (4) 最後に 10 mg/L 試験物質水溶液 15 mL を添加し、反応を開始した。
- (5) 直ちに 6 個のネジ口瓶およびふらん瓶にヘッドスペースがほぼ存在しないような状態で分注した。各接触時間 (0 (試験開始直後), 1, 3, 5, 7, 10 日) まで遮光・転置して保管した。
- (6) 各接触時間が経過後、各ネジ口瓶およびふらん瓶を取り出し、ネジ口瓶から試料 1 mL ずつを採取し、pH および結合塩素濃度を測定した。チオ硫酸ナトリウム水溶液を 1.4 g/L となるようにネジ口瓶およびふらん瓶それぞれに添加して反応を停止させた。
- (7) 各瓶は冷蔵 (4 °C) にて保管し、130 mL 瓶を *N*-ニトロサミンの分析に、ふらん瓶をアルデヒド、トリハロメタン分析用試料については揮発を考慮しヘッドスペースがない状態で保管した。

また、生成能試験期間中の副生成物の安定性を確認するため、*N*-ニトロサミンおよびアセトアルデヒドについて安定性試験を実施した。安定性試験は、試験物質の代わりに副生成物の標準溶液を添加して行った。*N*-ニトロサミンおよびアセトアルデヒドの初期濃度はそれぞれ 500 ng/L, 100 µg/L とした。

c) 塩素による生成能試験

塩素による生成能試験においては、*N*-ニトロサミン、アルデヒド、トリハロメタンいずれの生成も報告されていることから、生成物の分析対象としては *N*-ニトロサミン、アルデヒド、トリハロメタンとした。

塩素による生成能試験についても、クロラミンによる生成能試験の検討の際と同様、塩化物イオンおよび臭化物イオンを加えることとした。塩素注入量は Krasner ら²⁹⁾が提案した以下の式(1)を参考とした。本研究では DOC は 0.1 mg-C/L 以下となること、アンモニアを添加していないことから 10 mg-Cl₂/L とした。

$$\text{Cl}_2 \text{ dose [mg/L]} = 3 \cdot \text{DOC [mg-C/L]} + 7.6 \cdot \text{NH}_3 \text{ [mg-N/L]} + 10 \text{ [mg/L]} \quad (1)$$

本試験では 2 L のネジ口瓶を用いて反応溶液を調製後、PTFE/シリコンセプタム付ネジ口瓶 (130 mL 容) および 51 mL 容量ふらん瓶に分注しヘッドスペースがない状態で反応させた。いずれの試験においても試験物質および酸化剤を添加した試験区 (以下、試験区) に加え、試験物質無添加かつ酸化剤添加対象区 (コントロール区①)、

試験物質添加かつ酸化剤無添加対象区（コントロール区②）を設定した。ネジロ瓶の本体は 450℃で、PTFE/シリコンセプタムは 180℃で 2 時間加熱し、ふらん瓶は試験直前の 2 日間程度、100 mg-Cl₂/L 程度の次亜塩素酸ナトリウム水溶液に浸漬洗浄した。実験条件を表-3 に示すとともに、手順を以下と図-1b に示す。

- (1) 2 L ネジロ瓶に 100 mM リン酸緩衝液 300 mL, 40 mg-Cl/L 塩化ナトリウム水溶液 1.5 mL, 0.5 mg-Br/L 臭化ナトリウム水溶液 1.5 mL をそれぞれあらかじめ添加した。
- (2) 100 mg-Cl₂/L 次亜塩素酸ナトリウム水溶液は試験時に 12%次亜塩素酸ナトリウムの遊離塩素濃度を 10 万倍希釈して塩素計で測定後、Milli-Q 水で希釈して調製した。調製した次亜塩素酸ナトリウム水溶液についても 100 倍希釈して実際の遊離塩素濃度を確認した。
- (3) (2)で調製した次亜塩素酸ナトリウム水溶液の実際の遊離塩素濃度により、希釈水（Milli-Q 水）および次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量を試験条件となるように調整し、添加した。
- (4) 最後に 10 mg/L 試験物質水溶液 15 mL を添加し、反応を開始した。
- (5) 直ちに各ネジロ瓶およびふらん瓶にヘッドスペースがほぼ存在しないような状態で分注した。各接触時間（0（試験開始直後）、1, 3, 5, 7, 10 日）

まで遮光・転置して保管した。

- (6) 各接触時間が経過後、各ネジロ瓶を取り出し、ネジロ瓶から試料 1 mL ずつを採取し、pH および遊離塩素濃度を測定した。チオ硫酸ナトリウム水溶液を約 0.1 g/L となるようにネジロ瓶およびふらん瓶それぞれに添加して反応を停止させた。
- (7) 各瓶は冷蔵（4℃）にて保管し、ネジロ瓶を *N*-ニトロサミンの分析に、ふらん瓶をアルデヒド、トリハロメタン分析に用いた。アルデヒド、トリハロメタン分析用試料については揮発を考慮しヘッドスペースがない状態で保管した。

また、生成能試験期間中の副生成物の安定性を確認するため、*N*-ニトロサミンおよびアセトアルデヒドについて安定性試験を実施した。安定性試験は、試験物質の代わりに副生成物の標準溶液を添加して行った。*N*-ニトロサミンおよびアセトアルデヒドの初期濃度はそれぞれ 500 ng/L, 100 µg/L とした。

(3) 生成能試験結果の評価方法

コンタミネーションを低減するため、試験に用いる容器（洗浄方法、乾燥方法）、水（Milli-Q、市販の天然水）、試薬（純度）について検討を行った。その結果、トリハロメタン、アルデヒドのコンタミネーション低減に容器の変更が最も効果的であったが、高感度分析を行っているためコントロール区においてもブランク値とし

各試験区： 試験物質添加・酸化剤添加区（試験区）
試験物質無添加・酸化剤添加区（コントロール区①）
試験物質添加・酸化剤無添加区（コントロール区②）

て対象成分が検出される事があった。試験期間中のコンタミネーションの安定性、試験結果解析においてどのようにコンタミネーションを考慮するか、コンタミネーションの程度により試験自体を棄却するか否かについての検討や、指針がこれまで示されていない。そのため今後の化学物質管理、特に副生成物の生成能を考慮した管理において、試験法とともに試験結果の解析・評価方法についても提案する必要がある。オゾン、クロラミン、塩素による生成能試験における生成能（FP）試験結果の解析フローを図-2 に示す。コントロール区の測定値の変動・上昇、試験期間中の酸化剤の残存つまり酸化剤の不足、生成した副生成物の分解を勘案して作成した。生成率が小さい結果についても、生成能なしとはせず、定量下限生成能以下として示すこととした。

(4) 生成能試験に供する化学物質の選定

生成能試験法および試験結果の評価方法を適用するため、いくつかの化学物質を選出し、試験に供した。PRTR 制度において排出・移動量の報告が義務付けられている第 1 種指定化学物質（462 物質）²⁴⁾のうち、平成 22 年度及び平成 23 年度の PRTR データ^{25,26)}を用いて下水道への移動量があると報告されている物質を選出（211 物質）し、そこから重金属類を除外して 189 物質に絞り込んだ。下水（未処理下水）中濃度の推定にあたっては、平成 22 年度及び平成 23 年度の各 PRTR 対象物質の下水道移動量の平均値、全国の年間処理水量（145 億 m³/年）²⁷⁾を用いた。これらの値より、各 PRTR 対象物質が時間的・空間的に均一に排出されていると仮定したときの下水中濃度を推定した。さらに、先行研究より前駆物質を生じうる構造・物質について調査を行い、生成能試験に供する化学物質（前駆物質候補）を選定した。

3. 結果および考察

(1) 試験対象物質の選定結果

生成能試験に供する化学物質の選定の結果、トリハロメタンについて生成能の多い物質として報告されているレゾルシノール、β-ジケトン、β-ケト酸を含む構造は 189 物質中には該当する物質が存在しなかった。したがって、*N*-ニトロサミン、アルデヒドの前駆物質として報告されているアミン類とヒドラジン類計 26 物質を選出した。この中から、2-(diethylamino) ethanol (DEAE, 下水中推定濃度 4.6 ng/L), triethylamine (TEA, 3,400 ng/L), *N,N*-dimethylformamide (DMF, 14,000 ng/L), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc, 5,800 ng/L), dimethylamine (DMA, 1.1 ng/L) を、オゾン、クロラミン、もしくは

塩素による生成能試験に供した。なお、DMA はガス体または約 50%程度の水溶液としてしか販売されていないため、ジメチルアミン塩酸塩として入手し、DMA 当量に換算して溶液の調製を行った。利根川水系での水道水質事故の原因となった HMT は、第 1 種指定化学物質であり、第 1 種指定化学物質は公共用水域への排出および下水道への移動の際に報告が義務付けられている。HMT のように報告量が非常に少ないか 0 の物質においても、突発的な事故により問題を引き起こす可能性があるため、下水道への移動に限らず対象物質として含めた。また、試験方法の確認のため、先行研究で NDMA の生成が確認されている物質（1,1-dimethylhydrazine : UDMH, 下水中推定濃度 0 ng/L）についても検討に加えた。

(2) オゾンによる生成能試験の結果

オゾンによる生成能試験結果を、図-2 のフローに従い解析し、生成能を算出した（表-4）。アルデヒドについては、UDMH, TEA から FAH および AAH の生成が確認された。また、UDMH からは NDMA が高効率（61%）で生成することが確認（図-3a, b）され、Marti らの報告値（0.3-54%）²⁸⁾と同程度であった。3 級アミンのオゾンとの反応は、2 級アミンとアルキルアミドの生成²⁹⁾が報告されていることから、AAH が生成することは妥当である。同時に DMA が生じてさらに反応が進み、NDEA の生成の可能性も考えられるが、収率としては低いものと思われる。HD 試験区においては非常に高収率で NDMA が生成し、一方で反応期間中に減少する傾向が確認された。先行研究によれば、オゾンによる NDMA の分解は pH 7 で 10%程度との報告³⁰⁾があり、OH ラジカルの影響で分解量が大きくなっている可能性も考えられる。HD 試験区と LD 試験区を比較すると、HD 試験区では FAH 生成能が小さくなり、NDMA 生成能が大きくなるという結果が得られた。LD 試験区では逆の結果が得られ、HD 試験区での FAH の分解が示唆された。いずれにせよ、両試験区とも FAH と NDMA の合計生成モル濃度が UDMH の初期モル濃度に相当する値となっており、大半がこれらに変換されたと考えられる。生成能試験による対象物質の生成と同時に、生成した対象物質の分解なども同時に起こりうることから、本研究で提案したように、生成能試験期間中、生成能を経時的にモニタリングし、最大生成値（図-2）を用いることが生成能の把握に重要であることが確認された。TEA に対する生成能試験の結果、*N*-ニトロサミンの生成はみられなかったが、アルデヒドのうち、FAH（HD 試験区のみ）と AAH（両試験区）の生成が確認された。前述の提案されている反応²⁹⁾から FAH の生成は妥当であると考えられる。

図-3 オゾン(高濃度区)によるUDMHIに対する生成能試験における溶存オゾン濃度の推移(a)とNDMAの生成挙動(b)、クロラミンによるDEAEに対する生成能試験におけるクロラミン濃度の推移(c)とNDEAの生成挙動(d)、塩素によるDEAEに対する生成能試験における塩素濃度の推移(e)とAAHの生成挙動(f)
 試験区:試験物質添加・酸化剤添加区、コントロール区①:試験物質無添加・酸化剤添加区、
 コントロール区②:試験物質添加・酸化剤無添加区

(3) クロラミンによる生成能試験結果

クロラミンによる生成能試験結果を、図-2 のフローに従い解析し、生成能を算出した(表-4)。10 日間の試験後もコントロール区、試験区のいずれも約 4 mg-Cl₂/L の残留塩素が残存しており、試験期間中の残留塩素濃度もコントロール区、試験区で差異は認められなかった。また、pH についても 7.0 ± 0.2 で推移しており、リン酸緩衝液の濃度が十分であることが確認された。DEAE のクロラミンにより NDEA が 0.17% (図-3c, d)、DMA, DMF のクロラミンにより NDMA が 0.66%および 0.90% (生成濃度として 90~900 ng/L) の生成率で確認された。DMA は NDMA 前駆物質のモデル物質であり、先行研究の約 0.5%²¹⁾と同程度であった。DMF と類似の構造を持つ DMAc についてもクロラミンによる生成能試験を行ったが、NDMA の生成能は確認されなかった。また、DMF は PRTR 情報によれば下水道への排出および公共用水域への排出が多いため、下水処理場にてクロラミン処理を受け NDMA を生成し、下流域における浄水利用におけるリスクとなる可能性が考えられる。

(4) 塩素による生成能試験の結果

塩素による生成能試験結果を、図-2 のフローに従い解析し、生成能を算出した(表-4)。10 日後の遊離塩素濃度はコントロール区、サンプルのいずれも約 6-7 mgCl₂/L であり、10 日間の試験後も残留塩素が存在していることが確認された。また、pH については 7.0 ± 0.2 で推移しており、リン酸緩衝液の濃度が十分であることが確認された。DEAE (図-3e, f)、TEA に対する生成能試験の結果、AAH の生成が確認された。報告されている 3 級アミンと塩素の反応機構²⁹⁾より、AAH の生成は妥当だと考えられる。

(5) 生成率をもとにした下水中生成能濃度への寄与の推定

各生成能試験で得られた生成率データから前駆物質が水環境に与える影響について考察を行う。生成能が高い物質が必ずしも水環境に大きな影響を与えるわけではなく、水環境への排出量も重要なファクターとなる。本研究で生成能試験を行った 6 物質については PRTR 届出情報を元に下水道への平均流入濃度を推計(表-5)しており、下水中の生成能への寄与は、生成率と下水中推定濃

表-4 生成能試験結果

酸化処理 副生成物	試験物質				
	DEAE	UDMH	TEA (1回目) (2回目)	DMF	DMAc
オゾン処理(高濃度)					
FAH	24%	<29%	<32%	n.a.	<23%
AAH	7.8%	<4%	0.04%	2.7%	<0.8%
PAH	<0.1%	<0.2%	N.F.	<0.3%	<0.1%
BAH	<5%	<3%	<14%	<13%	0.01%
NDMA	<0.03%	61%	—	—	N.F.
NMEA	N.F.	N.F.	—	—	N.F.
NDEA	<0.01%	<0.02%	—	—	N.F.
NDPA	N.F.	N.F.	—	—	N.F.
NPYR	N.F.	N.F.	—	—	<0.003%
NMOR	N.F.	N.F.	—	—	N.F.
NPIP	N.F.	N.F.	—	—	N.F.
NDBA	<0.009%	0.02%	—	—	N.F.
オゾン処理(低濃度)					
FAH	<37%	78%	<21%	—	<28%
AAH	5.4%	N.F.	N.F.	—	<1.4%
PAH	<0.1%	N.F.	N.F.	—	<0.2%
BAH	<6%	N.F.	<14%	—	<0.03%
NDMA	<0.02%	n.a.	—	—	N.F.
NMEA	N.F.	N.F.	—	—	<0.004%
NDEA	<0.01%	N.F.	—	—	N.F.
NDPA	N.F.	N.F.	—	—	N.F.
NPYR	N.F.	N.F.	—	—	N.F.
NMOR	N.F.	N.F.	—	—	N.F.
NPIP	N.F.	N.F.	—	—	N.F.
NDBA	<0.02%	<0.008%	—	—	N.F.

<数値%>: ()内数値以上の生成能無し、N.F.: not formed (検出下限値以上の生成能無し)、n.a.: not available (再試験を要する)、—: 未実施

度の積で見積もられる。得られた生成率および下水中推計濃度から下水中の各副生成物の生成能濃度を推計した(表-5)。ここで、各物質の下水処理過程における除去率を無視(0%)し、各副生成物の生成率は3種の生成能試験で得られた結果のうち、最大となったものを用いた。また、生成率が得られなかった(定量下限生成能以下)物質については生成率0として推計を行った。

試験を行った6物質の中では下水中推計濃度が最も高い物質はDMFであった。また、FAHおよびNDMA生成率が最も大きい物質はUDMH、NDEA生成率が最も大きい物質はDEAEであった。下水中生成能の推計濃度では、FAHおよびNDEA生成能が最も大きい物質はTEA、NDMA生成能が最も大きい物質はDMFであった。TEAによる下水中ホルムアルデヒド生成能推計濃度は0.4μg/Lと、水道水質基準値の80 μg/Lと比べても低い。また、NDEA生成能推計濃度も3 ng/Lと非常に低い。一方、DMFによる下水中NDMA生成能推計濃度は128 ng/Lと比較的高く、NDMAが水道水質要検項目とし

表-4 生成能試験結果(続き)

酸化処理 副生成物	試験物質				
	DEAE	UDMH	DMF	DMAc	DMA
クロラミン処理					
TCM	<3%	<4%	<0.36%	<0.24%	<0.13%
BDCM	<0.7%	<3%	<0.84%	<0.54%	<0.23%
DBCM	<1%	<0.9%	<0.51%	<0.612%	<0.38%
TBM	<0.5%	N.F.	<0.34%	<0.29%	<0.16%
FAH	<3%	n.a.	<33%	<34%	<0.0%
AAH	12%	n.a.	<1.4%	<0.82%	<4.7%
PAH	<0.1%	<42%	<0.10%	<0.36%	<2.7%
BAH	<4	n.a.	<0.45%	<0.17%	<0.0%
NDMA	<0.1%	0.08%	0.90%	<0.02%	0.66%
NMEA	<0.004%	N.F.	<0.002%	N.F.	N.F.
NDEA	0.17%	N.F.	N.F.	N.F.	N.F.
NDPA	N.F.	N.F.	N.F.	N.F.	N.F.
NPYR	<0.02%	N.F.	N.F.	N.F.	<0.009%
NMOR	N.F.	N.F.	N.F.	N.F.	N.F.
NPIP	<0.02%	N.F.	N.F.	N.F.	<0.004%
NDBA	N.F.	N.F.	N.F.	N.F.	N.F.

酸化処理 副生成物	試験物質				
	DEAE	UDMH	DMF	DMAc	DMA
塩素処理					
TCM	<4%	<14%	<0.4%	<0.3%	<0.3%
BDCM	<22%	<43%	<1.1%	<1.9%	<3.9%
DBCM	<17%	<16%	<1.1%	<1.4	<3.0%
TBM	1.8%	<1%	<0.4%	<0.3%	<0.2%
FAH	<32%	n.a.	<11%	<10%	<0.0%
AAH	42%	n.a.	<0.5%	<0.8%	<4.0%
PAH	<0.2%	<15%	<0.10%	<0.4%	<2.7%
BAH	<24%	n.a.	<0.7%	<0.2%	<2.6%
NDMA	<0.02%	0.05%	<0.003%	<0.02%	<0.01%
NMEA	N.F.	N.F.	<0.002%	N.F.	N.F.
NDEA	N.F.	0.01%	N.F.	N.F.	N.F.
NDPA	N.F.	N.F.	N.F.	N.F.	N.F.
NPYR	<0.04%	N.F.	N.F.	N.F.	<0.01%
NMOR	N.F.	N.F.	N.F.	N.F.	N.F.
NPIP	<0.006%	N.F.	N.F.	N.F.	N.F.
NDBA	N.F.	<0.004%	N.F.	N.F.	N.F.

て100 ng/Lが目標値とされていることから、他の物質と比べて注視する必要があると考えられた。

生成率が大きい物質であっても、排出状況により下水中生成能濃度への寄与は大きく異なるという結果が得られた。ただし、公共用水域への直接の排出量はこの表に含まれていないことから、最終的には公共用水域への排出と下水道を経由した排出を合わせて考慮する必要がある。また、得られた生成率は最大生成率であり、実際の酸化処理によって生成する量は異なることにも注意が必要である。

表-5 下水中の副生成物生成能濃度の推計結果

前駆物質	下水中 推計濃度		FAH モル生成率	NDMA モル生成率	NDEA モル生成率	FAH FP [μg/L]	NDMA FP [ng/L]	NDEA FP [ng/L]
	M.W.	[ng/L]	M.W. 30.0	M.W. 74.1	M.W. 102.1			
DEAE	117.2	4.6	24%	0%	0.17%	0.0003	0	0.007
UDMH	60.1	0	210%	61%	0.01%	0	0	0
TEA	101.2	3,400	36%	0%	0.10%	0.4	0	3
DMF	73.1	14,000	0%	0.90%	0%	0	128	0
DMAc	87.1	5,800	0%	0%	0%	0	0	0
DMA	45.1	1.1	0%	0.66%	0%	0	0.01	0

M.W.: 分子量、FP: 生成能

4. まとめ

本研究では、化学物質の新しい管理もしくは規制方法として、都市の水循環（上下水道）で化学物質が受ける化学的な変化による副生成物の生成を把握する試験法を提案することを目的に検討を進めた。得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 先行研究等を元にオゾン、クロラミン、塩素による化学物質の有害物質の生成能試験方法とその評価方法を提案した。オゾンによる生成能試験では、溶存オゾン濃度の高濃度区と低濃度区を設定し、30 分間の接触時間とした。クロラミンもしくは塩素による試験では、10 日間の接触期間とした。いずれの試験においても試験開始と終了時だけでなく、途中の生成挙動も確認するとともに、並行して 2 種のコントロール区を設けた。
- 2) 生成能試験環境からの汚染を低減する方法を検討するとともに、各生成能試験方法について、酸化剤の残存、生成反応の終了、副生成物の分解の有無、コントロール区での変動を考慮して、客観的に生成能を評価するフローを提案した。なお、試験環境からの汚染については、生成能試験の各実施機関においてそれぞれ低減に向けた検討が必要である。
- 3) 検討した生成能試験条件で 6 物質に対してオゾン、クロラミン、塩素による生成能試験を実施した。その結果、DMAc を除く 5 物質からアルデヒドまたは *N*-ニトロサミンの生成が確認された。DEAE については、クロラミンによる生成能試験により *N*-ニトロサミンの一つ NDEA の生成が新たに確認された。これらも含め、5 物質から合計 15 の定量的な生成率データを得た。同時に、本試験条件では、本研究で対象とした副生成物が生成しない化学物質についても確認された。
- 4) PRTR データによる下水道への排出量データおよび生成能試験での生成率データから、下水中の副生成物生成能の濃度を算出した結果、クロラミンによる生成能試験により 0.9% の NDMA 生成率が得られた DMF は、排出量が多く、NDMA 生成率が比較的高いことから実際の環境中での存在実態・挙動などについて注視が必要であると考えられた。

PRTR 物質は事業所が主な排出源であるため、全国の下水中に平均的に存在しているのではなく、排出状況に偏りがあると考えられる。ある地域に特定の排出源が集中している場合、排出状況の時間的変動がある場合、または事故により下水道や公共用水域に排出される場合な

どを考慮するとリスクがさらに高まる可能性がある。したがって、事業所が主要な排出源である物質については排出源での対策が重要であるとともに、開発された化学物質に対し事前に生成能試験を実施することが必要であると言える。

謝辞

本研究は、一般社団法人日本化学工業協会が推進する長期自主研究活動（Long-range Research Initiative : LRI）の支援により実施された。本研究を推進するにあたり、京都大学大学院の田中宏明教授には多くの助言と設備的な支援を頂いた。同技術補佐員の久大保淳美氏には多くの実験を補助頂いた。記して感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 厚生労働省、利根川水系におけるホルムアルデヒドによる水道への影響について（第 5 報）、<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000002cd2z.html> [最終アクセス：2016 年 5 月 16 日]
- 2) U.S.EPA: Integrated Risk Information System (IRIS), https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nmbr=45, [accessed: August 16, 2016]
- 3) 厚生労働省、水質基準項目と基準値（51 項目）<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>, [最終アクセス：2016 年 5 月 16 日]
- 4) OECD, Lists of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, Related Compounds and Chemicals that may degrade to PFCA, OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Risk Management, No.21, 2007.
- 5) Yoon S., Tanaka H.: Formation of *N*-nitrosamines by chloramination or ozonation of amines listed in Pollutant Release and Transfer Registers (PRTRs), *Chemosphere*, Vol.95 pp.88–95, 2014.
- 6) 鈴木 裕識, 田中 周平, 藤井 滋穂, 中田 典秀, 石川 一真, Kongpran Jira, 齋藤 憲光, 「下水処理過程における前駆体からの生成を考慮したペルフルオロカルボン酸類の挙動の検討」, 土木学会論文集 *G (環境)*, 70 (7): pIII_55-III_64, 2014.
- 7) Yoon S., Nakada N., Tanaka H.: A new method for quantifying *N*-nitrosamines in wastewater samples by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, *Talanta*, Vol.97 pp.256–61, 2012.
- 8) Sugaya N., Nakagawa T., Sakurai K.: Analysis of Aldehydes in Water by Head Space-GC/MS, *Journal of Health Science*, Vol.47 (1), pp.21–7, 2001.
- 9) 日本水道協会: 揮発性有機化合物, 上水試験方法 1993 年版, pp.357–75, 1993.
- 10) 環境省: 揮発性有機物質の分析法（ヘッドスペース GC/MS 法）, 要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）, 環境省, 2000.

- 11) Schechter D.S., Singer P.C.: Formation Of Aldehydes During Ozonation, *Ozone: Science & Engineering*, Vol.17 (1), pp.53–69, 1995.
- 12) Lee C., Schmidt C., Yoon J., von Gunten U.: Oxidation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors with ozone and chlorine dioxide: kinetics and effect on NDMA formation potential, *Environmental science & technology*, Vol.41 (6), pp.2056–63, 2007.
- 13) 5710 FORMATION OF TRIHALOMETHANES AND OTHER DISINFECTION BY-PRODUCTS, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, 2000.
- 14) Kemper J.M., Walse S.S., Mitch W.A.: Quaternary Amines As Nitrosamine Precursors: A Role for Consumer Products?, *Environmental Science & Technology*, Vol.44 (4), pp.1224–31, 2010.
- 15) Tay K.S., Rahman N.A., Abas M.R. Bin: Ozonation of parabens in aqueous solution: Kinetics and mechanism of degradation, *Chemosphere*, Vol.81 (11), pp.1446–53, 2010.
- 16) Hoigné J., Bader H., Haag W., Stachelin J.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals, *Water Research*, Vol.19 (8), pp.993–1004, 1985.
- 17) 大阪市水道局 平成25年度 大阪市水道・水質管理計画について (参考資料4) , 2013.
- 18) 越後信哉: 琵琶湖淀川水系における臭化物イオンの起源と規制可能量の推定, 河川整備基金助成事業報告書, 2006.
- 19) Navalon S., Alvaro M., Garcia H.: Carbohydrates as trihalomethanes precursors. Influence of pH and the presence of Cl(-) and Br(-) on trihalomethane formation potential, *Water research*, Vol.42 (14), pp.3990–4000, 2008.
- 20) Nobukawa T., Sanukida S.: Effect of bromide ions on genotoxicity of halogenated by-products from chlorination of humic acid in water., *Water research*, Vol.35 (18), pp.4293–8, 2001.
- 21) Mitch W.A., Gerecke A.C., Sedlak D.L.: A *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater, *Water research*, Vol.37 (15), pp.3733–41, 2003.
- 22) Mitch W.A., Sedlak D.L.: Formation of *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) from Dimethylamine during Chlorination, *Environmental Science & Technology*, Vol.36 (4), pp.588–95, 2002.
- 23) Krasner S.W., Scrimanti M.J., Guo Y.C., Hwang C.J., Westerhoff P.: Development of DBP and Nitrosamine Formation Potential Tests for Treated Wastewater, Reclaimed Water, and Drinking Water, *WQTC2004 - 2004 Water Quality Technology Conference Proceedings*, 2004.
- 24) 独) 製品評価技術基盤機構, PRTR制度PRTR対象物質, <http://www.nite.go.jp/chem/prtr/pmte.html>, [最終アクセス : 2016年5月16日]
- 25) 平成22年度PRTRデータの概要 (集計表1.全国の届出排出量・移動量) , http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/past_gaiyoH22.html, [最終アクセス : 2016年5月16日]
- 26) 平成23年度PRTRデータの概要 (集計表1.全国の届出排出量・移動量) , <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo.html>, [最終アクセス : 2016年5月16日]
- 27) 日本下水道協会, 下水道統計 (平成20年度版)
- 28) Marti, E.J., Pisarenko, A. N., Peller, J.R., Dickenson, E.R.V.: *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation from the ozonation of model compounds, *Water Research*, Vol. 72, pp.262-270, 2015.
- 29) Muñoz F., von Sonntag C.: The reactions of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (10), pp.2029–33, 2000.
- 30) Lee C., Yoon J., Von Gunten U.: Oxidative degradation of *N*-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide., *Water research*, Vol.41 (3), pp.581–90, 2007.

(2016.5.26 受付)

FORMATION POTENTIAL SCREENING TESTS FOR INDUSTRIAL CHEMICALS

Norihide NAKADA¹, Shuhei ITAI¹, Yongkui YANG¹,
Yuji SUZUKI², and Shuhei TANAKA²

Huge amount of the chemicals are used in industry. Although the chemicals are statutory restricted, formation and/or transformation of them to hazardous chemicals in urban water cycling have not been taken into consideration. This research was aimed at establishing the formation potential screening tests of eight *N*-nitrosamines, four aldehydes and four trihalomethanes from industrial chemicals during oxidation treatments, i.e. ozonation, chloramination or chlorination. Evaluation of the results was also discussed to quantify the molar yield of the formation. Among the chemicals registered in PRTR, six chemicals were selected as the potential precursors according to the high potential of exposure in wastewater (calculated concentration in wastewater). The chemicals were subjected to the tests and seventeen data sets of the formation were obtained quantitatively.