

1. はじめに

環境中には種々の化学物質が存在する。それらの中にはダイオキシン等非意図的に存在する物質や、ヒトや環境生物に与える影響を積極的に評価してこなかったために微量ではあるが広範に存在するに至った外因性内分泌攪乱物質から、意図的に民生・産業用に利用され環境中に排出されている化学物質まで存在している。環境中の化学物質の制御と管理は、化学物質の審査に関する法律や農薬取締法等の上市前審査、環境基準や水道水質基準等における動物やヒトへの影響が明らかにされたものを対象として行われてきている。しかし、ダイオキシン等のように非意図的に存在するようになった化学物質やリスク評価の対象となっていない内分泌攪乱性を有する化学物質についての制御と管理は十分ではなかった。

厚生省生活環境審議会・食品衛生調査会、環境庁中央環境審議会はダイオキシンの耐容一日摂取量を 4 pg/Kg/日とすることを報告し、政府としてその値を達成すべく種々の対応策を策定するとともに、国会ではダイオキシン法が制定された。このようなダイオキシン対策が実施されることになったが、それらはこれまでとは異なる新しい考えに基づいている。ダイオキシンには多数の異性体が存在しているが、それぞれの毒性は異なるものと考えられる。そこで、環境中に多数の同族体の混合物として存在するダイオキシンの毒性の強さを、最も毒性の強い 2,3,7,8TCDD を 1 として表した毒性等価係数 (TEF) をそれぞれの同族体について求め、環境中のそれぞれの同族体の量に TEF を乗じて得られる毒性等量 (TEQ) として制御と管理の指標としている。一日耐容摂取量もこの TEQ を用いているが、TEF が与えられたのは 17 種のダイオキシン類と 12 種のダイオキシン類似化学物質であるコプラナーPCB についてである。

ダイオキシン類によるヒトへの健康影響は、イタリアのセペソにある化学工場の爆発事故による工場周辺住民や化学工場内での職業暴露による高用量暴露集団でのがん死亡率の上昇やクロルアクネの発生等で認められているが、通常レベルでの暴露による影響は認められていない。一方、動物実験では発ガン性、肝毒性や生殖毒性等種々の毒性が認められている。しかし、ダイオキシンの毒性は細胞内の Ah レセプターという蛋白との結合を解して発現するとされており、そのためヒトはダイオキシンの毒性に対して感受性の低い種とみなされているし、発ガン性についても遺伝障害性はなく、プロモーターであるとされている。また、ダイオキシン類は非極性の化学物質であることから体内で蓄積する性質が強いことから、体内に蓄積したダイオキシンの量 (Body burden) が毒性の発現に関係すると考えられている。このようなことから、ダイオキシンのヒトへの健康影響は毒性発現機構と体内動態とあわせて評価して耐容一日摂取量を求めている。

ヒトへの健康影響を毒性発現機構と体内動態とを考慮して耐容一日摂取量を定める方式は WHO/UNEP の EHC ですでに明らかにされているものであるが、具体的にこの方式が適用された最初の例としてもよいであろう。この方式によって、すでに耐容一日摂取

量が定められている化学物質群を見直すことになれば、その耐容一日摂取量が変わるものが少なくないことを認識しなければならない。

耐容一日摂取量の見直しの検討に伴い、耐容一日摂取量と水道の寄与の関係が変わりうること、コプラナPCBsも毒性等価換算に含めることとなる可能性があること、コプラナPCBsのTEQの寄与はダイオキシン類のそれより10倍以上となっているデータがあることから、水道水に関するダイオキシン類及びコプラナPCBsについてのデータの把握の必要性が生じている。その際、ダイオキシンについては浄水処理過程での除去についての知見も少なく、塩素消毒によるダイオキシン類の副成する可能性もあり、浄水処理過程での除去機構及び動態を明らかにしていくことが求められている。

このようなことから、平成11年度には全国の代表的な水道水におけるダイオキシン類及びコプラナPCBについて測定を行い、浄水処理過程における除去機構及び動態の概要の把握を行った。

2 ダイオキシン類の一般性状等

2.1 CAS と IUPAC No.

表 2.1 ダイオキシンと Co-PCB の CAS と IUPAC No.

	化合物の名称等	CAS Registry Number	IUPAC Number
PCDDs	1,3,6,8-TeCDD	33423-92-6	-
	1,3,7,9-TeCDD	62470-53-5	-
	2,3,7,8-TeCDD	1746-01-6	-
	TeCDDs	41903-57-5	-
	1,2,3,7,8-PeCDD	40321-76-4	-
	PeCDDs	36088-22-9	-
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227-28-6	-
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653-85-7	-
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408-74-3	-
	HxCDDs	34465-46-8	-
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35822-39-4	-
	HpCDDs	37871-00-4	-
	OCDD	3268-87-9	-
	PCDFs	1,2,7,8-TeCDF	58802-20-3
2,3,7,8-TeCDF		51207-31-9	-
TeCDFs		55722-27-5	-
1,2,3,7,8-PeCDF		57117-41-6	-
2,3,4,7,8-PeCDF		57117-31-4	-
PeCDFs		30402-15-4	-
1,2,3,4,7,8-HxCDF		70648-26-9	-
1,2,3,6,7,8-HxCDF		57117-44-9	-
1,2,3,7,8,9-HxCDF		72918-21-9	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF		60851-34-5	-
HxCDFs		55684-94-1	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		67562-39-4	-
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		55673-89-7	-
HpCDFs		38998-75-3	-
OCDF	39001-02-0	-	
Co-PCBs non-ortho	3,3',4,4'-TeCB	32598-13-3	# 77

	3,4,4',5-TeCB	70362-50-4	# 81
	3,3',4,4',5-PeCB	57465-28-8	# 126
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	32774-16-6	# 169
mono-ortho	2,3,3',4,4'PeCB	32598-14-4	# 105
	2,3,4,4',5-PeCB	74472-37-0	# 114
	2,3',4,4',5-PeCB	31508-00-6	# 118
	2',3,4,4',5-PeCB	65510-44-3	# 123
	2,3,3',4,4',5-HxCB	38380-08-4	# 156
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	69782-90-7	# 157
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	52663-72-6	# 167
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	39635-31-9	# 189

2.2 基準値等

- WHO : 1~4pg-TEQ/kg/day(1998 年)
- 日本(1999 年 12 月)
 - ・水質基準 : 1pg-TEQ/L 以下
 - ・大気基準 : 0.64pg-TEQ/M3 以下
 - ・土壌基準 : 1,000pg-TEQ/g 以下

2.3 物理化学的性質

2.3.1 分子量

ダイオキシンの分子量はそれぞれの分子式における原子量 C, H, O, Br, Cl によって決定できる(表 2.2)。

表 2.2 PXDD/PXDF の公称整数分子量

モル質量 PXDD(amu)	公称分子量									
	Brx →	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Cly ↓										
0		—	262	340	418	496	574	652	730	808
1		218	296	374	452	530	608	686	764	
2		252	330	408	486	564	642	720		
3		286	364	442	520	598	676			
4		320	398	476	554	632				

5	354	432	510	588						
6	388	466	544							
7	422	500								
8	456									
モル質量 PXDF(amu)	公称分子量									
	Brx →	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Cly ↓										
0		—	246	324	402	480	558	636	714	792
1		202	280	358	436	514	592	670	748	
2		236	314	392	470	548	626	704		
3		270	348	426	504	582	660			
4		304	382	460	538	616				
5		338	416	494	572					
6		372	450	528						
7		406	484							
8		440								

2.3.2 融点と沸点

ダイオキシンは純粋な形態で 25℃の状態の場合、無色の結晶状固体として存在する。主な PXDD の融点と沸点はそれぞれ 105～376℃、315～510℃で、PXDF はそれぞれ 103～307℃、220～507℃である。

2.3.3 水溶解度

ダイオキシンの水溶解度は、1 L に対してマイクログラムからナノグラムまでというレベルである。それと比較すると、非常に溶けにくいことで知られている硫酸バリウムの水溶解度でさえ、25℃で約 2.5mg/L もある。また塩素数が少ない異性体ほど溶解度は高い。

表 2.3 水中の溶解度

	水への溶解度 (相対比)	μg/L/水系の 分配係数
M1CDD	100	9.8 10 ³
D2CDD	30	5.6 10 ⁴
T3CDD	5	2.8 10 ⁵
T4CDD	1	1.4 10 ⁶

P5CDD	0.2	7.0 10 ⁶
H6CDD	0.04	4.2 10 ⁷
H7CDD	0.007	1.4 10 ⁸
O8CDD	0.001	9.8 10 ⁸

2.3.4 有機溶媒溶解度

ダイオキシンの有機溶媒溶解度は溶媒によって表 2.3 のように大きいな差が現れている。

表 2.4 有機溶媒中の溶解度

2,3,7,8-TCDD		OCDD	
溶媒	溶解度 (mg/L)	溶媒	溶解度 (mg/L)
ベンゼン	570	キシレン	3,575
クロロホルム	370	クロロホルム	562
アセトン	110	アニソール	1,730
n-オクタノール	50	ジオキサン	384
メタノール	10	ピリジン	400

2.4 水環境内の存在

水系のダイオキシンは農薬、排ガスから排出されたガス態及び粒子態、2次発生源で汚染された汚染サイト、コンポスト、スラッジ、排水等によるものである。水系に流入されたダイオキシン類は液相、固相及び溶存有機物に結合しているものに分類される。固相は底質に沈着されたり、魚介類に生物濃縮される。液相は飲料水及び魚の汚染源及び残留性有機物と結合性が高いので水環境内の主な汚染源である。

2.5 毒性評価

ダイオキシン類の毒性はによって違いがあり、2,3,7,8-TCDDの毒性がもっと強いことがモルモットとマウスの実験で明らかとなっている(表 2.4)。塩素の位置や数などの構造の違いによってその毒性が異なる。このため評価しにくい毒性を各異性体ごとに毒性等価係数(TEF)に換算し、実測濃度に積算することにより毒性等量(TEQ)として求めることができる。表 2.5 は 2,3,7,8-TCDD の毒性を 1 としている。PCDDs と PCDFs、PCBs の毒性等価係数は WHO で等で定められている。

表 2.5 塩化ダイベンゾ-p-ダイオキシン異性体の経口 LD50~30 推定値

塩素化位置	モルモット		マウス	
	ug/kg	umole/kg	ug/kg	umole/kg
2,8	>300,000	>1,180	—	—
2,3,7	29,444	120.41	>3,000	>10
2,3,7,8	2	0.006	283.7	0.88
1,2,3,7,8	3.1	0.009	337.5	0.94
1,2,4,7,8	1,125	3.15	>5,000	>14
1,2,3,4,7,8	72.5	0.185	825	2.11
1,2,3,6,7,8	70~100	0.178~0.255	1,250	3.19
1,2,3,7,8,9	60~100	0.153~0.255	>1,250	>3.67
1,2,3,4,6,7,8	>600	>1.400	—	—

表 2.6 PCDDs, PCDFs, Co-PCBs の毒性等価係数

PCDDs	TEF	PCDFs	TEF	Co-PCBs	TEF
2,3,7,8-TeCDD	1	2,3,7,8-TeCDF	0.1	3,3',4,4'-TeCB	0.0005
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	3,3',4,4',5-PeCB	0.1
1,2,3,4,7,8,-HxCDD	0.1	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.01
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4'PeCB	0.0001
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3,4,4',5-PeCB	0.0005
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	2,3,4,4',5-PeCB	0.0001
OCDD	0.001	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	2',3,4,4',5-PeCB	0.0001
		1,2,3,4,6,7,8-HpCD	0.01	2,3,3',4,4',5-HxCB	0.0005
		F	0.01	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.0005
		1,2,3,4,7,8,9-HpCD	0.001	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00001
		F		2,3,3',4,4',5,5'-HpC	0.0001
		OCDF		B	

3. 水道におけるダイオキシン類の存在状況調査

3.1 調査方法

全国の代表的な水道水におけるダイオキシン類について、測定結果をもとにその存在状況などについて科学的に解析評価できるように定量限界を定めて調査を行った。ダイオキシン類の測定の対象とした全国44水道事業体の45浄水浄水場で、豊水期および低水期の各2回測定をした。なお、本調査による試料は浄水についてであるため、水道原水については平成11年度「水道水原における有害化学物質等監視情報ネットワーク整備事業」で行われているため、採水日時等は同日とするよう連携を取り効率的な調査を実施することとした。

3.1.1 試料採取場所等

3.1 調査対象

調査対象浄水場は全国5542地点の浄水場を地域、原水形態、生産水量別に分類して表-3.1の45地点を選定した。原水形態の区分は表流水40地点と地下水5地点で、日浄水量は1日1万m³以下2地点、1万~10万m³24地点、10万~50万m³10地点、50万~100万m³3地点、100万m³以上2地点、未確認4地点である。

表 3.1 全国45地点の浄水場

	水道事業者	浄水場	水源	備考
北海道	石狩東部広域水道企業団	漁川浄水場	表流水	
	札幌市水道局	白川浄水場	表流水	
	旭川市水道局	東鷹栖浄水場	表流水	
	釧路市水道部	愛国浄水場	表流水	浄水未調査
青森県	八戸県域水道企業団	白山浄水場	表流水	
宮城県	仙台市水道局	富田浄水場	表流水	
	岩沼市水道事業所	玉崎浄水場	表流水	
秋田県	秋田市水道局	仁井田浄水場	表流水	
福島県	福島市水道局	渡利浄水場	表流水	
茨城県	茨城県企業局	県南水道事務所	表流水	
栃木県	宇都宮市水道局	今市浄水場	表流水	
群馬県	桐生市水道局	元宿浄水場	表流水	
埼玉県	埼玉県企業局水道部	行田浄水場	表流水	
千葉県	千葉県水道局	北総浄水場	表流水	
東京都	東京都水道局	金町浄水場	表流水	
	東京都水道局	朝霞浄水場	表流水	

	三鷹市水道局	東配水場	地下水	
神奈川県	横浜市水道局	小雀浄水場	表流水	
新潟県	新潟市水道局	青山浄水場	表流水	
	長岡市水道局	妙見浄水場	表流水	
富山県	黒部市上下水道	中坪配水場	地下水	
石川県	金沢市企業局	末浄水場	表流水	
長野県	長野市水道局	犀川浄水場	表流水	
岐阜県	岐阜県地域県民部水道事業	中津川浄水場	表流水	
静岡県	三島市水道部	伊豆島田浄水場	地下水	
愛知県	愛知県企業庁	犬山浄水場	表流水	
	名古屋市水道局	大治浄水場	表流水	
京都府	京都市水道局	蹴上浄水場	表流水	浄水未調査
大阪府	大阪府水道部	村野浄水場	表流水	
	大阪市水道局	柴島浄水場	表流水	
兵庫県	神戸市水道局	千苅浄水場	表流水	
奈良県	奈良市水道局	木津浄水場	表流水	
	奈良県水道局	桜井浄水場	表流水	
島根県	島根県企業局	江津浄水場	表流水	
岡山県	岡山市水道局	三野浄水場	表流水	
広島県	広島市水道局	高陽浄水場	表流水	
愛媛県	銅山川上水道企業団	中田井浄水場	表流水	
高知県	高知市水道局	針木浄水場	表流水	
徳島県	徳島市水道局	第十浄水場	表流水	
福岡県	福岡市水道局	乙金浄水場	表流水	浄水未調査
	福岡県南広域水道企業団	荒木浄水場	表流水	
	北九州市水道局	穴生浄水場	表流水	
熊本県	熊本市水道部	健軍水源地	地下水	
宮崎県	都城市水道局	一万城浄水場	地下水	
沖縄県	沖縄県企業局	久志浄水場	表流水	

3.1.2 調査方法の概要

調査は「厚生省水道原水及び浄水中のダイオキシン類調査マニュアル」に準拠して行った。調査はダイオキシン試験濃縮装置を配送し、採水地点において水道水からサンプリングを行った。サンプリングの概要は添付記録写真集に示す通りである。

調査の手順は図 3-1 に示すようである。

3.1.4 測定分析方法

ダイオキシン類は厚生省「水道原水及び浄水中のダイオキシン類調査マニュアル」に準拠して前処理、クリーンアップを行い、高分解能ガスクロマトグラフ・二重収束型高分解能質量分析計を用いて測定した。分析フローを図—3.2 に示す。また、ダイオキシン類の分析に用いた高分解能ガスクロマトグラフ・二重収束型高分解能質量分析計の概要およびは表—3.2 に示すとおりである。なお、測定の対象とした示すダイオキシン類および CO-PCB を表-3.3 に示す。

表 3-2 高分解能ガスクロマトグラフ・二重収束型高分解能質量分析計

ガスクロマトグラフ： ヒュウレットパッカー社 6890 型
試料注入方法：スプリットレス（6890 シリーズ注入器使用）
試料注入量：1.5 μ l
カラム：TeCDDs-OCDD, TeCDFs-OCDF, Co-PCB
 : 溶融シリカキャピラリー B P X 5
 P e C D F s, H X C D F s
 : 溶融シリカキャピラリー B P X 5 0

質量分析計：マイクロマス社 Auto Spec- Ultima
SIM 測定
トラップカレント：500 μ A
電子エネルギー：30—50 eV
分解能：10,000 以上
加速電圧：約 8000 V
質量数補正：ロックマス方式

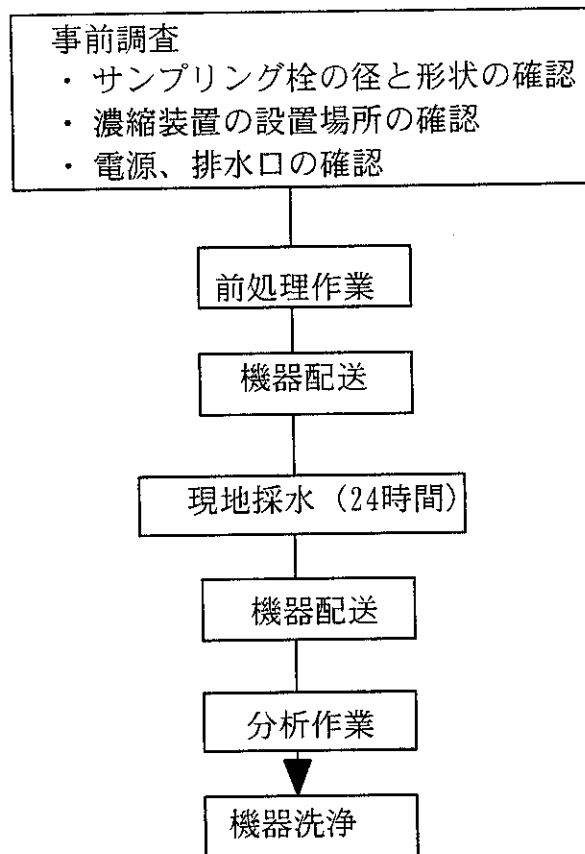


図-3.1 調査のフロー

表-3.3 測定対象物質

塩素数	ジオキシン・ジベンゾフラン		
	ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン	ポリ塩化ジベンゾフラン	コプラナーPCB
4	1,3,6,8-TECDD	1,2,7,8-TeCDF	3,3',4,4'-TeCB
	1,3,7,9-TECDD	2,3,7,8-TeCDF	3'4,4',5-TeCB
	2,3,7,8TE-CDD	TeCDFs の総和	3,3',4,4',5-PeCB
	TECDDs の総和		3,3',4,4',5,5'-HxCB
5	1,2,3,7,8-PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDF	2,3,3',4,4'-PeCB
	PeCDDs の総和	2,3,4,7,8-PeCDF	2,3,3',4,5'-PeCB
		PeCDF の総和	2,3,3',4,5-PeCB
6	1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDF	2',3,3',4,5-PeCB
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HxCDF	2,3,3',4,4',5'-HxCB
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HxCDF	2,3,3',4,4',5-HxCB
	HxCDDs の総和	2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,3',4,4',5,5'-HxCB
		HxCDFs の総和	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB
7	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	
	HpCDD の総和	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	
		HpCDF の総和	
8	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	2,3,4,6,7,8,9-OCDF	

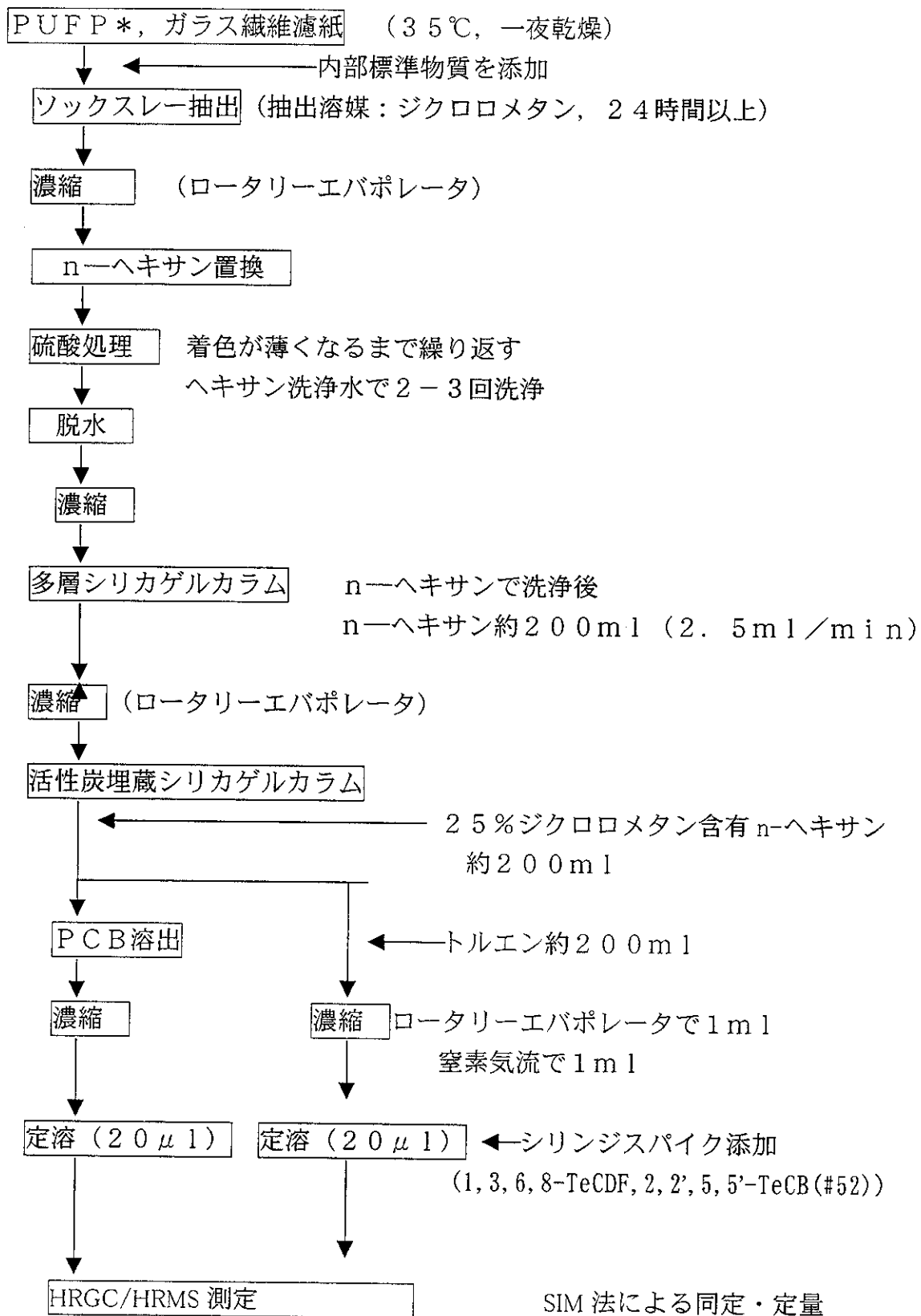


図-3.2 水試料中のダイオキシン類分析フロー

3.1.5 測定結果

測定結果を別表に示す。この結果を集約した結果を表—3. 4, 3. 5に示す。

ダイオキシン類(PCDDs+PCDFs+Co-PCB)で0.00089-0.034pgTEQ/lの範囲であった。1回目調査時の(PCDDs+PCDFs)で0.0000679—0.0292 pgTEQ/l, Co-PCBで0.00000816—0.0052pgTEQ/lであり, PCDDs+PCDFs+Co-PCBで0.000076—0.034pgTEQ/lであった。2回目調査時の(PCDDs+PCDFs)で0.000068—0.0320 pgTEQ/l, Co-PCBで0.0000384—0.0037pgTEQ/lであり, PCDDs+PCDFs+Co-PCBで0.000089—0.034pgTEQ/lであった。なお, 地下水を水源とする5浄水場については1回目0.000076—0.0020 pgTEQ/l, 2回目0.00096—0.0038 pgTEQ/lと表流水を水源とする浄水場よりその濃度は低い結果を示した。なお, 精度管理の一貫として, 同一浄水場で試料の採取から二重に測定した結果は, 表—3. 6に示すように変動はみられず精度の高い測定であることが確認できた。

表—3. 6 重複試験結果

試料	PCDDS+PCDFs	Co-PCBs	Total
試料 1	0.22	0.0169	0.24
試料 2	0.226	0.0167	0.24

注：浄水中で、0.54 及び 0.32pgTEQ/L（いずれも表流水系）が検出されたが、それらは、原水中濃度に比べ（それぞれ原水にて 0.53 及び 0.18pgTEQ/L）高くなっていること、2,3,7,8-TCDF が特異的に高くなっていることから、試料採集時の汚染など何らかの原因による異常と考えられるので、測定結果の集計からはこれらの2浄水場の浄水データを除いている。

4. 塩素処理による副生成物に関する研究

4. 1 塩素処理副生成物とダイオキシン類について

フミン質を含む原水を塩素処理するとトリハロメタン等の有機塩素化合物 (TOX) を生成する。トリハロメタン以外にもハロ酢酸、ハロアセトニトリル、抱水クロラールなどが生成される。1980年代に US.EPA によって行われた消毒副生成物に関する実態調査では、生成量としてはトリハロメタンが最も多く、ついでハロ酢酸がトリハロメタンの半分程度であったと報告されている。

消毒副生成物に関する WHO の飲料水水質ガイドライン(1992年)では表—4. 1 のようになっている。

表4-1 WHO 飲料水水質ガイドライン(消毒副生成物関係)

化合物名	化学式	分子量	沸点(°C)	WHO ガイドライン
クロロホルム	CHCl ₃	119.4	61.2	200
ブロモジクロロメタン	CHBrCl ₂	163.8	90.1	60
ジブロモクロロメタン	CHBr ₂ Cl	208.3	116	100
ブロモホルム	CHBr ₃	252.7	149.6	100
クロロ酢酸	ClCH ₂ COOH	94.5	189	
ジクロロ酢酸	Cl ₂ CHOOH	129	194	50 (P)
トリクロロ酢酸	CCl ₃ COOH	163	197	100(P)
抱水クロラール	CCl ₃ CH(OH) ₂	165.4	96.3	10(P)
ジクロロアセトニトリル	CHCl ₂ CN	109.9	112.3	90(P)
トリクロロアセトニトリル	CHCl ₃ CN	144.4	84.6	1(P)
ブロモクロロアセトニトリル	CHClBrCN	157.4	130	100(P)
ジブロモアセトニトリル	CHBr ₂ CN	198.9	67-69	

(P) は暫定 (単位: $\mu\text{g/l}$)

消毒副生成物は上の表のように、臭化化合物の一部を除き、分子量は 200 以下で、構造的には単純な物質が多く、沸点も概ね 150°C 以下の低沸点化合物で占められている。しかし、水への溶解度は大きく異なり、安定性も一般に低く、pH 値によっても大きく影響を受ける。その生成は、原水水質、季節、浄水方法、消毒方法等によって変化するものである。

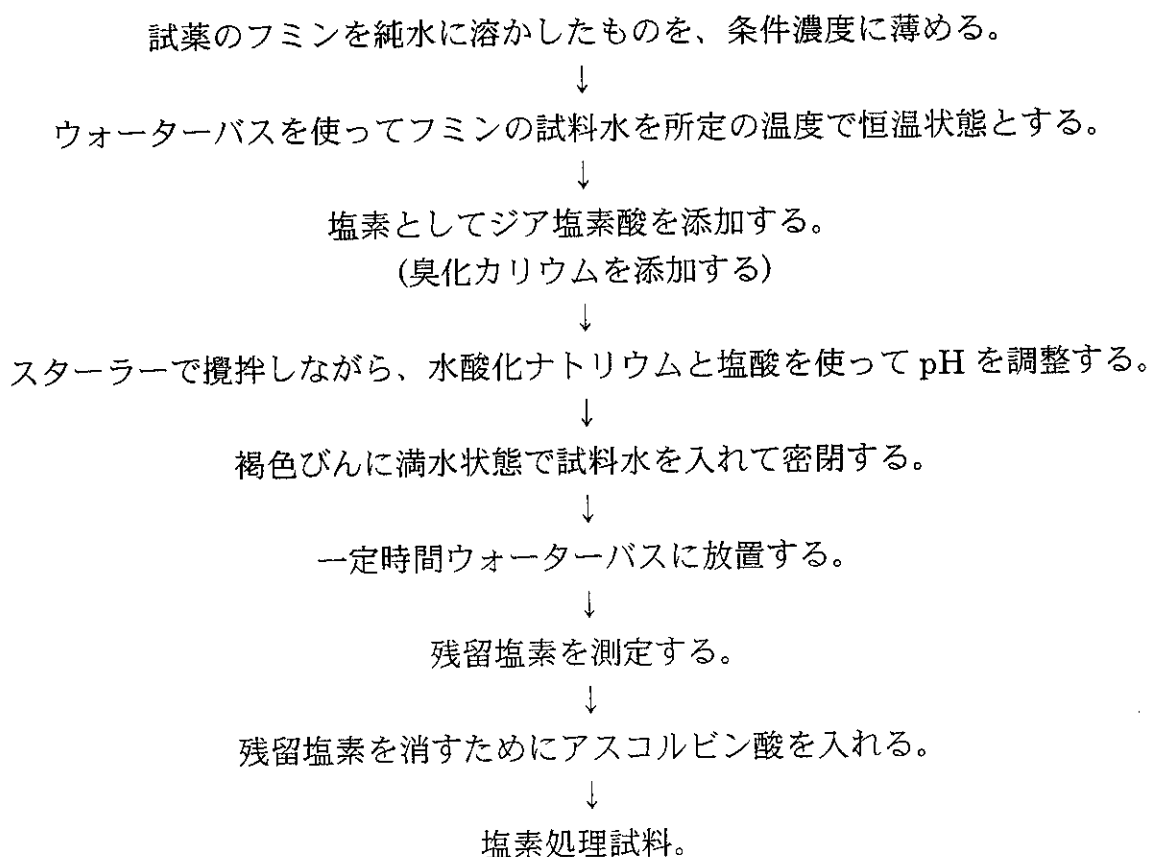
水道水中のダイオキシンは、水道水質基準の監視項目指針値として、また、公共用水域の環境基準として 1pg/l という値が定められたが、ダイオキシンの測定には多大な時間と費用を要する。ダイオキシン類はパルプ工場排水を塩素処理することによって生成することが知られており、水道における塩素処理副生成物が生成すると同時にダイオキシン類も生成している可能性がある。そのため、塩素処理副生成物とダイオキシン類の生成との間に化学量論的な関係があれば、ダイオキシン類を測定する代わりに、消毒副生成物を測定することで、ダイオキシン類によるリスクを評価すること

が出来ることになる。このようなことから、ダイオキシン類のリスク評価を経済的に行うことが出来る代替指標として塩素処理副生成物を用いることが出来る可能性を検討することとした。

4. 2 実験方法

塩素処理副生成物の生成について試薬フミンをもちいて図4. 1に示す条件で塩素処理をおこなった。

塩素処理を行った試料について、トリハロメタン、ハロ酢酸類、泡水クロラールおよびTOXを測定した。測定法は水道法に定める水質基準による試験法あるいは上水試験方法により、GC・MS、LC・MSあるいはTOX計を用いて測定した。



図—4. 1 塩素処理フロー

4. 3 結果および考察

4. 3. 1 臭素イオンが存在しない場合

フミン濃度4 mg/l になるように調整した水に5, 10, 15, 20 mg/l の濃度になるように塩素を注入し、pHを7に調整し、反応温度20℃で塩素接触時間24時間における消毒副生成物の生成量を調べた。結果は図4. 2となった。

消毒副生成物の生成量は水の塩素要求量を少し越えた塩素注入量の範囲まで、塩素注入量に比例して増加する。そしてその量を越えると生成量は増加せず一定の量にな

った。このことから有機物と塩素との反応が平衡になる塩素注入量が存在することが分かった。抱水クロラールとジクロロ酢酸とジクロロアセトニトリルについては塩素添加量が5 mg/l で生成量が一定になった。また、トリクロロ酢酸については塩素添加量が10 mg/l の条件からは生成量の増加の割合が減った。

フミン濃度2 mg/l になるように調整した水に、4 mg/l になるように塩素を注入し、pH を7に調整し、反応温度4, 20, 37℃で塩素接触時間24時間における消毒副生成物の生成量を調べた。結果は図4. 3となった。どの物質も温度に比例して生成量は増加した。

消毒副生成物は、有機物と塩素とが反応して生成するが、消毒副生成物の生成量に対して有機物量、塩素量ともに過剰に存在することから、消毒副生成物生成のみかけの活性化エネルギーを生成量に着目して求めた。反応条件温度と24時間後の生成量から求めた生成速度定数を示す。また、それぞれの物質における $\log k$ と $1/T$ との回帰式を求めた。

・ジクロロアセトニトリル

$$\log k = -1096.2 (1/T) - 5.4682$$

アレニウスの式より

$$\log k = -E/(2.303RT) + 1.987$$

$$E = 1096.2 * 2.303 * 1.987$$

$$= 5.02(\text{kcal/mol})$$

・ジクロロ酢酸

$$\log k = -5449.8 (1/T) + 8.42$$

アレニウスの式より

$$\log k = -E/(2.303RT) + 1.987$$

$$E = 5449.8 * 2.303 * 1.987$$

$$= 24.94(\text{kcal/mol})$$

・トリクロロ酢酸

$$\log k = -674.6 (1/T) - 6.7587$$

アレニウスの式より

$$\log k = -E/(2.303RT) + 1.987$$

$$E = 674.6 * 2.303 * 1.987$$

$$E = 3.09(\text{kcal/mol})$$

E : 活性化エネルギー R : 気体定数 A : 頻度因子

T (K) k : 生成速度(mol/sec)

活性化エネルギーの大きさは、ジクロロ酢酸>ジクロロアセトニトリル>トリクロ

ロ酢酸となり、温度の影響を受けやすいのはジクロロ酢酸>ジクロロアセトニトリル>トリクロロ酢酸となることがわかった。

フミン濃度 2、4、10、20 mg/l になるように調整した水に 10 mg/l の濃度になるように塩素を注入し、pH を 7 に調整し、反応温度 20℃ で塩素接触時間 24 時間における消毒副生成物の生成量を調べた。結果は図 4. 4 となった。有機物の濃度に比例して生成量は増加した。塩素添加量を変化させた場合の結果から、さらに有機物濃度をあげると有機物と塩素の反応が平衡になり生成量は一定になると考えられる。

水の pH は、塩素の化学形態を変化させるので有機物との反応性を変える一方、有機物と塩素との反応によって生成する塩素化中間体の加水分解率を左右する。水中における塩素の化学形態は水の pH と温度に依存し、pH が強酸性領域では塩素が存在するが、アルカリ性の領域では次亜塩素イオンのみが存在する。次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンイオン化率は pH 7.5、水温 25 度で等しくなる。

水中における塩素と有機物との反応、すなわち TOX の生成反応は 3 つの基本的な反応、すなわち負荷反応、酸化反応、置換反応が、1 つ、または複数が行われ成立する。塩素と有機物の反応率は塩素の形態によって異なり、 $Cl_2 > HOCl > OCl^-$ の順に、酸性側ほど TOX の生成能が高いことになる。また実際の実験での pH の影響について以下のように実験した。

フミン濃度 4 mg/l になるように調整した水に 10 mg/l の濃度になるように塩素を注入し、pH を 3、5、7、9、11 に調整し、反応温度 20℃ で塩素接触時間 24 時間における消毒副生成物の生成量を調べた。結果は図 4. 5 となった。どの物質も酸性域で生成量が増加し、アルカリ性域での生成量は減少した。実際の自然水や浄水場では pH は 7 付近にあるので TOX 生成量は酸性域よりは低くおさえられるということになる。

塩素濃度/TOC = 5 の割合で塩素を添加し、pH を 7 に調整し、反応温度 20℃ で塩素接触時間 24 時間における消毒副生成物の生成量を調べた。結果は図 4. 6 となった。塩素濃度/TOC = 5 での消毒副生成物の生成量は TOC と塩素濃度に比例して増加した。

塩素添加量の影響と有機物濃度の影響などと比較すると、塩素濃度/TOC が一定の場合、消毒副生成物の生成において有機物と塩素が十分に存在する。TOC と塩素の濃度を増加させていった場合の消毒副生成物の生成量は理論上 TOC と塩素濃度に比例して増加するはずであり、今回の実験結果より以上のことが確かめられ、TOC と塩素の割合を一定にして、TOC と塩素濃度を増加させていった場合の消毒副生成物の生成量は増加することが確認できた。

4. 3. 2 臭素イオンが存在する場合

フミン濃度 4 mg/l になるように調整した水に 5、10、15、20 mg/l の濃度になるように塩素を注入し、臭素を 50 mg/l になるように添加した。pH を 7 に調整し、反応温度 20℃ で 24 時間後における消毒副生成物の生成量を調べた。結果は図 4.

7 となった。ジブロモ酢酸とトリブロモ酢酸の生成量は塩素添加量に比例せず、ほぼ一定の値となった。臭素の添加量は一定であるため、これらの臭素のみを配位している消毒副生成物の生成量は変化しなかったと考えられる。またジブロモアセトニトリルについては、生成量が塩素注入量に比例して増加した。ジブロモアセトニトリルは臭素のみを配位しているため、理論上では生成量は一定となるはずである。このため塩素が有機物と臭素の結合を補助したと考えられる。

フミン濃度 4 mg/l になるように調整した水に、塩素が 10mg/l、臭素が 50mg/l となるようにそれぞれ添加し、pH を 7 に調整して、反応温度 4, 20, 37℃ で 24 時間後における消毒副生成物の生成量を調べた。結果は図 4. 8 となった。どの物質も温度に比例して生成量は増加した。

消毒副生成物の生成量に対して有機物量、塩素量、臭素量が過剰に存在することから、消毒副生成物生成のみかけの活性化エネルギーを生成量に着目して求めた。反応条件温度と 24 時間後の生成量から求めた生成速度定数を示す。また、それぞれの物質における $\log k$ と $1/T$ との回帰式を求めた。

・ジブロモアセトニトリル

$$\log k = -775.06 (1/T) - 6.9722$$

アレニウスの式より

$$\log k = -E/(2.303RT) + 1.987$$

$$E = 775.06 * 2.303 * 1.987$$

$$= 3.55(\text{kcal/mol})$$

・ジブロモ酢酸

$$\log k = -701.47 (1/T) - 6.6326$$

アレニウスの式より

$$\log k = -E/(2.303RT) + 1.987$$

$$E = 701.47 * 2.303 * 1.987$$

$$= 3.21(\text{kcal/mol})$$

・トリブロモ酢酸

$$\log k = -53.309 (1/T) - 8.836$$

アレニウスの式より

$$\log k = -E/(2.303RT) + 1.987$$

$$E = 53.309 * 2.303 * 1.987$$

$$= 0.24(\text{kcal/mol})$$

E : 活性化エネルギー R : 気体定数 A : 頻度因子

T (K) k : 生成速度(mol/sec)

活性化エネルギーは、ジブロモアセトニトリル>ジブロモ酢酸>トリブロモ酢酸となった。このことから物質の生成で温度の影響を受けやすいのはジブロモアセトニトリル、ジブロモ酢酸、トリブロモ酢酸の順となる。臭素イオンが存在しない場合で生成される物質と比べると、活性化エネルギーは低いため、臭素イオンが存在しない場合で生成される物質より温度の影響を受けずらいことが明らかとなった。

フミン濃度 2、4、10、20 mg/l になるように調整した水に、塩素が 10mg/l、臭素が 50mg/l となるようにそれぞれ添加し、pH を 7 に調整し、反応温度 20℃で 24 時間後における消毒副生成物の生成量を調べた。結果は図 4. 9 のようになった。有機物の濃度に比例して生成量は増加した。塩素添加量を変化させた場合の結果から、さらに有機物濃度をあげると有機物と塩素の反応が平衡になり生成量は一定になると考えられる。

臭素イオンを含む水を塩素処理した場合には、臭素イオンが塩素により酸化され次亜臭素酸、または次亜臭素酸イオンに変化し、これらが塩素と共存して有機物と反応するため塩素と臭素の双方を含む有機ハロゲン化合物を生成する。また、水中における塩素、臭素は pH の影響を受けて解離し、解離状態によってハロゲンの酸化力が異なるので、水の pH が有機ハロゲン化合物生成能を制約することになる。臭素イオンが共存する場合で塩素処理をおこなった場合の pH の影響する要因として、ハロゲンの酸化と解離があり、それぞれ次のように考えられる。

まず、塩素は水中において pH の影響を受けて、中性域においては、次亜塩素酸と次亜塩素酸イオンが共存する。一方、強酸性の pH では塩素が存在する。また pH がアルカリ性を示すと 2 式の平衡は右側に進み、次亜塩素酸イオンのみが存在する。臭素イオンが共存しない場合は pH が低いほど消毒副生成物の生成量が多い、すなわち、水中で塩素が解離していない方がハロゲン化反応起こりやすいということを示した。臭素イオンが存在する場合、塩素処理を行うと、臭素イオンは塩素によって酸化されて、次亜臭素酸と次亜臭素酸イオンとなり、これらも水中では pH の条件によって塩素と同様に解離する。標準酸化電位によって示される酸化力は一般に臭素より塩素の方が強く、次亜ハロゲン酸イオンより次亜ハロゲン酸の方が強い。したがって、臭素イオンと塩素が共存する条件下では、水の pH によって塩素の解離状態が変化し、その解離状態に応じて臭素イオンの被酸化率が変わり、さらに酸化によって生成した臭素の解離度を pH が支配する。このように塩素と臭素が共存する系での有機ハロゲン化合物生成反応機構は複雑となる。

以上のことを踏まえて次のような実験をした。フミン濃度 4 mg/l になるように調整した水に塩素濃度 10 mg/l、臭素濃度 50 mg/l となるようにそれぞれ添加した。pH を 3、5、7、9、11 に調整し、反応温度 20℃で 24 時間後における消毒副生成物の生成量を調べた。結果は図 4. 10 のようになった。消毒副生成物の生成量はアルカリ性領域で増加し、酸性領域では減少した。pH と消毒副生成物の生成量との関

係は、臭素が存在する場合と臭素が存在しない場合では反対の結果となることがわかった。

塩素濃度/TOC=5の割合で塩素を添加し、臭素濃度50mg/lとなるように添加した。pHを7に調整し、反応温度20℃で塩素接触時間24時間における消毒副生成物の生成量を調べた。結果は図4.11と図4.12のようになった。臭素の配位していないジクロロ酢酸の生成量は増加した。一方臭素が配位した物質は有機物と臭素との反応が平衡状態になり生成量は一定となった。この結果より臭素を塩素の添加量に比例して添加することによって、臭素が配位した消毒副生成物の生成量は増加すると考えられる。

4.4 まとめ

試薬フミンを塩素処理副生成物の前駆物質のモデルとして、消毒副生成反応に関する諸因子を設定し、それぞれの条件下におけるトリハロメタン、ハロ酢酸、ハロアセトニトリル等の生成量を求めた。

塩素処理副生成物の生成特性、塩素濃度、pH、温度、臭素酸塩等の影響を明らかにすることが出来た。今後、さらに同様な条件下におけるダイオキシン類の生成について検討するとともに、トリハロメタン等のハロゲン化副生成物との関係をも検討することとしている。