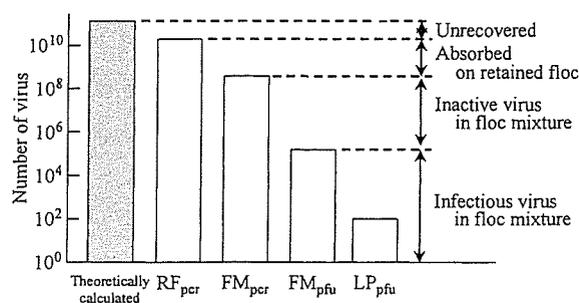


cake layer possibly accumulated on the membrane surface would not be a barrier for the virus. Jacangelo *et al.* (1995) reported that a cake layer that was accumulated on the membrane surface by loading 8 and 16 g/sq of kaolinite prior to feeding virus increased virus removal by the membrane, indicating that the formation of a cake layer has the potential to enhance the removal of viruses by membrane filtration. Other researchers also reported that cake layer accumulated on the membrane surface improved virus removal by the membrane (Madaeni *et al.*, 1995; Farahbakhsh and Smith, 2004). Our research group conducted a virus removal study by a coagulation-immersed ceramic MF hybrid system, and reported that virus filtration by the floc retained on the membrane surface, as well as virus inactivation by the coagulant and virus adsorption onto suspended floc particles, were the mechanisms of virus removal by the coagulation-immersed MF hybrid system (Matsui *et al.*, 2003a). In our previous study, water samples for viral counting were withdrawn from the MF compartment when the system was in operation. In the present study, water samples were withdrawn after the operation was over and then the water feeding was stopped. Therefore, in the present study, viruses that had been in the liquid phase when the system was operational may be capable of being adsorbed to the suspended/retained floc in the short interval before the feeding is stopped. Thus, this post-adsorption might decrease virus concentration in the liquid phase down to that in the MF permeate. Accordingly, the cake layer might not serve to remove the virus in the present study; further investigation is needed.

In order to determine the reason for the imbalance in infectious virus concentration described above and to analyse the mass balance of virus in the MF compartment, the PCR technique was employed to the floc mixture withdrawn from the MF compartment ( $FM_{\text{pcr}}$ ) and the backwash eluent ( $RF_{\text{pcr}}$ ). Figure 6 shows the virus amounts measured by the various methods at the end of 6 h of operation. In the floc mixture withdrawn from the MF compartment, the concentration of virus particles ( $FM_{\text{pcr}}$ ) was 3.4 log greater than that of the infectious virus ( $FM_{\text{pfu}}$ ), indicating that most of the viruses in the floc mixture (>99.9%) were non-infectious. Thus, the virucidal activity of the aluminium coagulant (Matsui *et al.*, 2003b) plays an important role in the high virus removal by the hybrid system. The concentration of virus particles in the backwash eluent ( $RF_{\text{pcr}}$ ) was 1.7 log greater than that in the floc mixture ( $FM_{\text{pcr}}$ ). This means that the floc particles retained on the membrane surface, which was eluted by the backwash, contained a high amount of virus particles.

Although the backwash with sulphuric acid of pH 2 could extract a high amount of the virus from the membrane, the concentration of virus particles ( $RF_{\text{pcr}}$ ) was still 0.8 log less than the theoretical value, which was calculated from the infectious virus concentrations in



**Figure 6** Mass balance of QB virus in the MF compartment at the end of the operation of 6 h when the system was operated with a PACl dose of 1.08 mg-Al/L, a coagulation time of 24 and filtration flux of  $62.5 \text{ L}(\text{m}^2 \times \text{h})$

the feed water and the MF permeate:  $RF_{\text{per}}$  was 13% of the theoretically calculated value. This means that the technique we employed could not elute all viruses from the membrane unit, possibly owing to the strong adsorption of viruses on the internal structure of the membrane. Otherwise, virus particle concentration might be underestimated in the PCR method because the sulphuric acid used in the backwash process might break the viral RNA as well as the viral capsid. Alternatively, the concentration of virus particles (both infectious and inactive virus) in the MF permeate could not be measured because it was lower than the detection limit of the PCR method employed in the present study. Therefore, inactive viruses might leak from the system, contributing to overestimation of the theoretical value; further study is needed.

Overall, two phenomena, adsorption to/entrapment in aluminium floc and virucidal activity of PACl, partially account for the high virus removal in the coagulation–MF hybrid system.

### Conclusions

1. A high virus removal ( $>6$  log) with a short coagulation time of only 2.4 s could be achieved even at high-flux operation ( $125 \text{ L}/(\text{m}^2 \times \text{h})$ ) when PACl was dosed to the system at more than  $1.08 \text{ mg-Al/L}$ .
2. Although the diameters of Q $\beta$  and MS2 are almost the same, their removals were different: greater virus removal was achieved for MS2 at PACl dosing of  $0.54 \text{ mg-Al/L}$ , and for Q $\beta$  at PACl dosing of more than  $1.08 \text{ mg-Al/L}$ .
3. The combination of the PCR and PFU methods revealed that two phenomena, adsorption to/entrapment in aluminium floc and virucidal activity of PACl, partially account for the high virus removal in the coagulation–MF hybrid system.

### Acknowledgements

This research was partly funded by a Grant-in-Aid for Science Research from the Japan Society for the Promotion of Science (Grant No. 16656159) and by NGK Insulators, Ltd. (Nagoya, Japan).

### References

- Adams, M.H. (1959). *Bacteriophages*, Interscience, New York, NY, USA, pp. 450–454.
- Amirtharajah, A. and Tambo, N. (1991). Mixing in water treatment. In *Mixing in coagulation and flocculation*, Amirtharajah, A., Clark, M.M. and Trusell, R.R. (eds), AWWA Research Foundation, Denver, CO, USA, pp. 3–34.
- Farahbakhsh, K. and Smith, D.W. (2004). Removal of coliphages in secondary effluent by microfiltration: mechanisms of removal and impact of operating parameters. *Wat. Res.*, **38**, 585–592.
- Havelaar, A.H., Van Olphen, M. and Drost, M.Y. (1993). F-specific RNA bacteriophages are adequate model organisms for enteric viruses in fresh water. *Appl. Environ. Microbiol.*, **59**, 2956–2962.
- Hu, J.Y., Ong, S.L., Song, L.F., Feng, Y.Y., Liu, W.T., Tan, T.W., Lee, L.Y. and Ng, W.J. (2003). Removal of MS2 bacteriophage using membrane technologies. *Wat. Sci. Technol.*, **47**(12), 163–168.
- Jacangelo, J.G., Lañé, J.M., Carns, K.E., Cummings, E.W. and Mallevalle, J. (1991). Low-pressure membrane filtration for removing *Giardia* and microbial indicators. *AWWA*, **83**(9), 97–106.
- Jacangelo, J.G., Adham, S.S. and Lañé, J.M. (1995). Mechanism of *Cryptosporidium*, *Giardia*, and MS2 virus removal by MF and UF. *J. AWWA*, **87**(9), 107–121.
- Lovins, W.A., III, Taylor, J.S. and Hong, S.K. (2002). Micro-organism rejection by membrane systems. *Environ. Eng. Sci.*, **19**(6), 453–465.
- Madaeni, S.S., Fane, A.G. and Grohmann, G.S. (1995). Virus removal from water and wastewater using membranes. *J. Membrane Sci.*, **102**, 65–75.

- Matsui, Y., Matsushita, T., Imai, Y., Sakuma, S. and Inoue, T. (2001). Virucidal activity of coagulant PACl and alum. *Proceedings of IWA 2nd World Water Congress in CD-ROM*, Berlin, Germany.
- Matsui, Y., Matsushita, T., Inoue, T., Yamamoto, M., Hayashi, Y., Yonekawa, H. and Tsutsumi, Y. (2003a). Virus removal by ceramic membrane microfiltration with coagulation pretreatment. *Wat. Sci. Technol.: Wat. Supply*, 3(5), 93–99.
- Matsui, Y., Matsushita, T., Sakuma, S., Gojo, T., Mamiya, T., Suzuoki, H. and Inoue, T. (2003b). Virus inactivation in aluminium and polyaluminium coagulation. *Environ. Sci. Technol.*, 37(22), 5175–5180.
- Matsushita, T., Matsui, Y., Shirasaki, N. and Kato, Y. (2005). Effect of membrane pore size, coagulation time, and coagulant dose on virus removal by a coagulation-ceramic microfiltration hybrid system. *Desalination*, 178(1–3), 21–26.
- Wickramasinghe, S.R., Han, B., Carlson, J.O. and Powers, S.M. (2004). Clearance of minute virus of mice by flocculation and microfiltration. *Biotechnol. Bioeng.*, 86(6), 612–621.

## (72) 染色体異常誘発性からみた浄水プロセスにおけるオゾン / 塩素処理の評価

越後信哉<sup>1\*</sup>・伊藤禎彦<sup>1</sup>・夏井智毅<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 京都大学大学院工学研究科都市社会工学専攻 (〒 606-8501 京都市左京区吉田本町)

<sup>2</sup> 厚生労働省 (〒 100-8916 千代田区霞が関 1-2-2)

\*E-mail: echigo@urban.env.kyoto-u.ac.jp

染色体異常試験を用いてオゾン / 塩素処理水の安全性評価を行った。親水化の程度が異なる可能性のある試料の毒性評価においては試料濃縮過程でのバイアスが懸念されてきたが、塩素処理とオゾン / 塩素処理を行った高濃度フミン酸水溶液について、希釈・再濃縮操作を行った試料と無希釈・無濃縮の試料の染色体異常誘発性を比較し、これら2処理の比較については濃縮過程により不当にオゾン処理の効果が高く評価されていることはないことを示した。

**Key Words:** ozonation, disinfection by-products, chromosomal aberration test, concentration procedures, chlorination

### 1. はじめに

浄水プロセスにおいてオゾン処理は、カビ臭の原因となる2-メチルイソボルネオール (2-MIB) などの異臭物質の分解<sup>1)</sup>、環境中で分解が遅く生態系に蓄積性があるとされる農薬類の酸化分解<sup>2)</sup>、トリハロメタン類などの塩素処理副生成物の前駆体の低減<sup>3)</sup>を目的に用いられている。またクリプトスポリジウムなどの塩素に対して抵抗性がある病原性微生物の不活化にも有効とされている<sup>4)</sup>。このようにオゾンは優れた酸化剤であるが、その使用にあたってはオゾン処理特有の副生成物に注意する必要がある。このうち、アルデヒド類、さらに原水中に臭化物イオン (Br<sup>-</sup>) が存在する場合には、臭素酸イオン (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>) や有機臭素化合物が健康影響が心配されるものとして知られている<sup>5)</sup>。特に BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> に関しては WHO のガイドライン<sup>6)</sup> および我が国の水道水質基準<sup>7)</sup> において 10 µg/L に設定されており、近年のオゾン処理副生成物に関する国内外の研究は BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 制御を中心に展開されてきた。

また、オゾン処理を用いる場合はオゾン処理自体による副生成物に加えて、二次消毒剤添加にともな

う副生成物についても考慮する必要がある。これはオゾンは中性付近では速やかに自己分解するため、残留効果がなく、最終的な消毒剤としては用いることができないためである。我が国ではオゾン処理後に塩素等残留効果のある消毒剤を添加して配水を行っている。オゾンと塩素を併用する場合 (以下オゾン / 塩素処理とする) の副生成物は塩素処理副生成物と類似したものが多いが、ハロケトンのように塩素単独処理に比べて、格段に高濃度で生成する物質、いわばオゾン / 塩素処理に特有な副生成物も存在する。

一般にオゾン / 塩素処理水の変異原性は塩素単独処理水のそれよりも低いとされている<sup>8)</sup>。オゾン処理の効果をバイオアッセイの結果に基づいて論ずる場合には、塩素単独処理水の有害性とオゾン / 塩素処理水の有害性を比較することになるが、実際の水道水の消毒副生成物の評価においては、試験法の検出感度に限界があることから固相抽出法等により試料を濃縮する必要があるという点にも注意を払うべきである。上述のようにオゾン / 塩素処理水と塩素処理水では消毒副生成物の種類が異なるため、固相への吸着特性やその他の濃縮法による濃縮効率が

両者では異なる可能性がある。すなわち、試料濃縮過程を経ることで、有害性の評価にバイアスが生ずる可能性がある。ところが、オゾン/塩素処理水についてはこのバイアスに関する評価が行われていない。オゾン/塩素処理水が塩素単独処理水に比べて有害性が低く見えるのはオゾン処理によって水中の有機物が親水化し、副生成物の回収率が相対的に低いからであり、公正な有害性の比較が行われていないという懸念が払拭されていない。

本研究では上記のオゾン/塩素処理水の有害性評価に関連する未解明の点をふまえて、オゾン/塩素処理水と塩素単独処理水の有害性を比較する場合に、試料濃縮過程によるバイアスが存在するか、するとすれば程度かという点について、高濃度フミン酸溶液をそれぞれの方法で処理したものをいったん希釈・再濃縮し、濃縮操作を経ないものと染色体異常誘発性を比較し評価することにより検討を行った。

なお、実験に際しては、チャイニーズハムスター肺細胞 (CHL 細胞) を用いた染色体異常試験の結果を有害性の指標とした。また、試料濃縮法として Sep-pack Plus CSP800 と OASIS-HLB (いずれも Waters) による固相抽出法並びに凍結乾燥法を用いた。

## 2. 実験方法

### (1) 試料

高濃度フミン酸水溶液は、市販のフミン酸塩 (Aldrich) 3 g を 0.1 N NaOH 水溶液 1 L 中で 24 hr 攪拌・溶解の後、HCl にて pH を 7.0 とし、さらに 24 hr 静置し、グラスファイバーフィルター (ADVANTEC, GS25) を用いてろ過することにより調製した。実験にはこの水溶液を TOC=750 mg/L となるように希釈し、所定量のリン酸 2 水素カリウム (和光純薬) とリン酸水素 2 ナトリウム (和光純薬) を加えて pH7.0 に

調製したものを用いた。

オゾン処理は小型インピンジャー (試料容量 10 mL, 図-1) 中のフミン酸水溶液に一定時間連続的にオゾンガスを送入することにより行った。オゾンの注入速度は 1.5 mg O<sub>3</sub>/min とした。オゾンガスは高純度酸素 (O<sub>2</sub> ZERO-U, 住友精化) を原料にオゾン発生器 (OS-IN-A, 三菱電機) により発生させたものを用いた。オゾン処理後の試料は HCl または NaOH で pH を 7.0 に再調整した後、塩素処理に供した。

塩素処理は、上記の高濃度フミン酸水溶液またはオゾン処理後のフミン酸溶液に次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (和光純薬) を初期濃度が 1500 mg Cl<sub>2</sub>/L となるように (Cl<sub>2</sub>/TOC=2.0 mg/mg) 加え、暗所 20 °C で 24 hr 反応させることにより行った。なお、残留塩素は本研究で用いたいずれの反応条件においても 24 hr 後にはほぼ消失しており、染色体異常試験に影響を及ぼさない濃度範囲であることを確認している。

### (2) 染色体異常試験

発がん過程におけるイニシエーション活性の指標として、チャイニーズハムスター肺細胞 (チャイニーズハムスター雌新生仔肺由来繊維芽細胞株 (CHL/II, 大日本製薬) を用いる染色体異常試験を行った<sup>9)</sup>。試料は 0.2 μm の滅菌フィルター (Milex FG, Millipore) によりろ過除菌の後投与した。また投与した試料容量は、水溶液の試料については培養液量の 1/6 (1 mL)、ジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解した濃縮試料については 30 μL を上限とした (固相抽出法では希釈する前の処理水に対して、60 倍に濃縮したものを複数の投与量にて投与した)。検体投与から標本作製までの処理時間は 24 hr とした。染色体異常の評価は光学顕微鏡 (油浸レンズ, 10×100 倍, MICROPHOT-FX, Nikon) で一検体あたり 100 個程度 (最低 95 個) のよく拡がった分裂中期

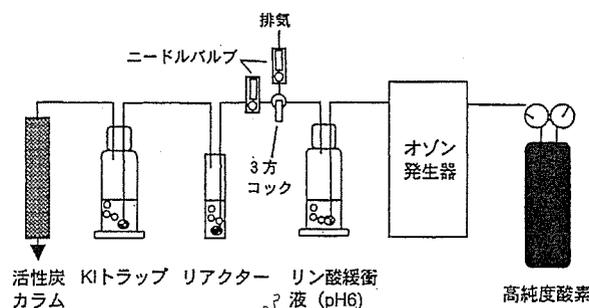


図-1 リアクターの概略図。

像を検鏡した。ギャップ、切断型異常、交換型異常を計数して、これら異常数（注：異常の数であり異常のあった細胞数ではない）の合計を細胞 100 個あたりに換算し染色体異常数とした。各サンプルについて標本数は 1 個とした。このため、計数結果について統計的な処理は行っていない。また、バックグラウンド値は 0 とした。

### (3) 試料濃縮法 (図-2)

固相抽出法および凍結乾燥法により高濃度試料を 100 倍に希釈したもの (TOC としては約 7.5 mg/L) を再濃縮しその回収率について比較・検討をおこなった。

固相抽出法では、いずれも Waters 社製の Sep-Pak Puls (long) CSP800 (以下 CSP800) と OASIS-HLB Plus (以下 OASIS-HLB) を用いた。カートリッジあたりの充填材量は、CSP800 が 420 mg, OASIS-HLB が 225 mg である。CSP800 は無極性のポリスチレン樹脂でこれまで変異原物質の回収専用の固相として広く用いられてきたものである。一方、OASIS-HLB はジビニルベンゼン-N-ビニルピロドリン重合体であり親水性および疎水性物質両方の吸着が可能とされている。

CSP800 のコンディショニングでは酢酸エチル 400 mL (上向流, 10 mL/min), エタノール 200 mL (下向流, 10 mL/min), 蒸留水 200 mL (下向流, 10 mL/min) の順に通液した。また OASIS-HLB のコンディショニングではメタノール 150 mL (上向流, 10 mL/min), 蒸留水 200 mL (上向流, 10 mL/min) の順に通液した。これら 2 種類の固相抽出法では pH1.9-2.0 に調節した試料 3.4 L を CSP800 については 2 本直列 (30 mL/min) で、OASIS-HLB カートリッジは 4

本直列 (20 mL/min) でそれぞれ上向流で通水した。吸着された物質の溶出は、極性の異なる物質を回収するため、CSP800 についてはアセトン (6.5 mL) と酢酸エチル (1.5 mL) を、また OASIS-HLB についてはメタノール (8.5 mL) と酢酸エチル (1.5 mL) を用いて溶出した。これらの溶出液は吹きつけ式試験管濃縮装置 (MG-2000, 東京理化機器) を用いて solvent-exchange を行い、DMSO500  $\mu$ L に転溶し、染色体異常試験に供した。solvent-exchange では急激な揮発とそれにとまなう不揮発性分のガラス表面への固着を回避するために吹きつけ窒素ガスの流量を徐々に減じるという操作を行った。この操作には一検体あたり約 2.5 hr を要した。

凍結乾燥法による濃縮は、100 倍に希釈した試料 1 L を予備凍結槽 (CA-1500) で凍結の後、真空凍結乾燥機 (FDU-540, 東京理化機器) で 24 hr 程度かけて乾燥させた。乾燥後の残留物を直接純水 10 mL に溶解し染色体異常試験に供した。

## 3. 実験結果と考察

### (1) 評価法

表 1 に各濃縮法によって処理水を試料調製したものの染色体異常数とその回収率を示す。表中の濃縮倍率とは、各濃縮法によって処理水中の変異原物質が 100% 回収されると仮定した際の CHL 細胞培養液に投与される反応生成物量が無希釈・無濃縮で投与した生成物量に対する比で表現したものである。なお、濃縮倍率 2.3 倍では multiple aberration (一つの分裂中期像に交換型異常を含めて各種の異常が数多く見られる場合) や fragmentation (一つの分裂中期像に非常に多くの切断やギャップが現れた場合)<sup>10)</sup> と呼ばれる異常が認められ、染色体異常数が定量的範囲を超えたので評価には用いなかった。

試料の希釈および濃縮過程を経ないで染色体異常試験に供した高濃度フミン酸水溶液の塩素処理水とオゾン/塩素処理水の染色体異常数 (以下コントロール値とする) と各試料調製法で回収された処理水の染色体異常数の比較によりそれぞれの濃縮法による染色体異常誘発性からみた反応副生成物の回収率が評価できる。今回の試験では固相抽出については濃縮倍率 1.0 倍に対する染色体異常数は検出限界に近く定量的評価は困難であったので、同じ濃縮倍率のオゾン/塩素処理水の染色体異常誘発性がほぼ 100% 程度までに回収されるとき、塩素処理水の染色体異常誘発性はどれだけ回収されているかという相対的な比率によって評価を行った。固相抽出の濃

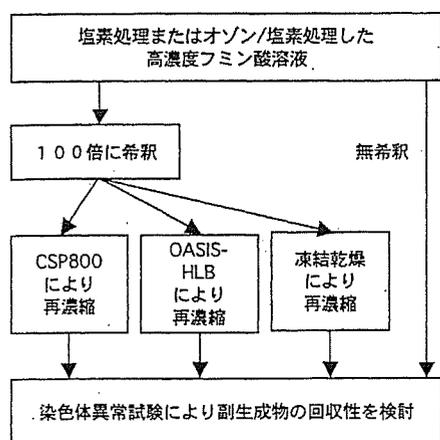


図-2 塩素処理水とオゾン/塩素処理水の染色体異常誘発性の比較に関する試料濃縮過程の影響評価のための実験の概念図。

表-1 各種濃縮法による染色体異常誘発性の回収性の比較.

処理条件：TOC, 750 mg/L; オゾン注入率, 1 mg/mg; 塩素注入率, 2 mg/mg; 塩素処理の反応時間, 1 日, 括弧なしの数字は 100 細胞あたりの染色体異常誘発数を表す. また括弧内の数字は各試料濃縮方法についての O<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> 処理水の染色体異常数の塩素処理水の染色体異常数に対する比を表す (% 表示). 表中の濃縮倍率については本文 (2)a) を参照のこと.

濃縮倍率	CSP800		OASIS-HLB	
	塩素処理	オゾン/塩素処理	塩素処理	オゾン/塩素処理
1.2	14	16 (114%)	6	10 (167%)
1.8	37	40 (108%)	130	47 (36%)

濃縮倍率	凍結乾燥法		無希釈	
	塩素処理	オゾン/塩素処理	塩素処理	オゾン/塩素処理
1.0	75	24 (32%)	145	44 (30%)

縮倍率 1.8 倍では OASIS による場合はオゾン/塩素処理水の染色体異常数は 47 個/100 細胞であり, ほぼコントロールの値と等しい. また CSP800 による場合も 40 個/100 細胞であるので, 固相抽出法については濃縮倍率 1.8 倍で比較することとした. 以下この評価方法を中心にまず各濃縮法の特性, ついで塩素処理とオゾン/塩素処理の特性について個別に検討する.

#### (2) CSP800 による固相抽出について

CSP800 により回収されたオゾン/塩素処理水と塩素処理水の染色体異常数の比はいずれの濃縮倍率でも 100% を超えており, オゾン/塩素処理水と塩素処理水の染色体異常の大小関係がコントロール実験の結果と逆転した. 従来, オゾン/塩素処理水の反応生成物はその極性のために固相抽出法では回収できない可能性が指摘されてきた<sup>14)</sup>. しかしながら, 染色体異常誘発性の回収性からみると CSP800 による試料濃縮過程を経ても上述のようなバイアスは存在せず, 実際にはオゾン/塩素処理水の染色体異常誘発性の方が数倍程度高い効率で回収されるという逆のバイアスが存在する. この理由として, 本実験の条件下では塩素単独処理においても塩素とフミン酸の反応によっても親水化が進んでおり, オゾン/塩素処理の反応生成物と親水性の程度が大きく異ならなかったことや, 塩素単独処理の方が親水性の変異原性物質の寄与が大きく, ポリスチレン樹脂である CSP800 による回収率が低かったことなどを可能性としてあげることができるが, 現段階で断定することはできない.

以上から, フミン酸水溶液の処理水については, CSP800 による試料調整法について, 逆のバイアスは存在するものの塩素処理に対する前オゾン処理の有効性を安全側から評価することは可能である

といえる.

#### (3) OASIS-HLB による固相抽出について

OASIS-HLB により回収されたオゾン/塩素処理水と塩素処理水の染色体異常数の比は濃縮倍率 1.8 倍において 36% で, これは無希釈の場合の比 (30%) に近い. すなわち, OASIS-HLB による試料調整法はフミン酸水溶液の両処理水の染色体異常誘発性の相対的な関係をよく再現できているといえる. これは, CSP800 による方法の場合とは異なり, 塩素処理水の染色体異常誘発性が良好に回収されているためであると考えられる. したがって, OASIS-HLB についても CSP800 同様にオゾン/塩素処理水の染色体異常誘発性に関わる反応性生成物の回収性が塩素処理に比べて不適切に低いということはない. なお, 濃縮倍率 1.2 と 1.8 の場合では染色体異常数の大小関係が逆転していた. これは両処理の副生成物が異なる用量-反応特性をもつためと考えられた. ただし, このバイアスについてもオゾン処理の効果を低く見積もるものではない.

#### (4) 凍結乾燥法について

濃縮倍率 1.0 で染色体異常数は塩素処理で 52%, オゾン/塩素処理で 55% 回収された (注: 凍結乾燥法については試料再溶解操作の都合上これ以上

表-2 濃縮倍率あたりの回収率. 単位%, 各濃縮法によりカウントされた異常数を無希釈の値で除し, さらに濃縮倍率で割った値.

	塩素処理	オゾン/塩素処理
CSP800	8-14	30-50
OASIS-HLB	3-50	19-60
凍結乾燥法	52	55

の倍率で濃縮することはできなかった)。また、各処理水の回収された染色体異常誘発性の比は32%であり、フミン酸水溶液の両処理水の染色体異常誘発性の関係を良好に再現できた。

#### (5) 塩素処理

塩素処理水の染色体異常誘発性の濃縮倍率あたりの回収性(表-2)は、凍結乾燥法が最も高かった。CSP800とOASIS-HLBによる固相抽出法ではその回収性の大小は濃縮倍率に依存した(表-1)。これはCSP800とOASIS-HLBでは回収する変異原性物質の種類がある程度異なり、その違いがことなる用量-反応特性を示すためと考えられた。

濃縮倍率1.8の値を比較すると、これまで多くの変異原性試験の前処理用の固相カートリッジとして用いられてきたCSP800よりも、場合によってはこれまでのところ変異原性試験では用いられることがほとんどなかったOASIS-HLBの方が塩素処理副生成物の回収性について優れているといえる。今後、より多くの処理条件や試験法で比較検討が進み各濃縮カートリッジの特性が明確になることが期待される。

またAmesテスト用に確立された、固相としてCSP800を、溶出溶媒としてDMSOを用いる方法についても、これまでに確立された試料調整法に基づき予備的な検討を行った。しかしながら濃縮倍率1.2倍では有意な染色体異常を検出できず、DMSOの細胞への影響からこれ以上の投与量は許されなかったため、今回の検討対象からは除外した。

#### (6) オゾン/塩素処理

オゾン/塩素処理水の染色体異常誘発性の回収能力は3種類の濃縮法で大きく変わらなかった。

#### (7) 塩素処理水とオゾン/塩素処理水の染色体異常誘発性の比較評価

本研究で用いたいずれの濃縮法においても、オゾン/塩素処理水の染色体異常誘発性は塩素処理水と比べて、不適切に低く評価しているといった従来から懸念されているバイアス問題は認められなかった。逆に、塩素処理水の染色体異常誘発性の回収率がオゾン/塩素処理水のそれより低いという結果を得た。このことから、結果として従来の評価はオゾン/塩素処理水の染色体異常誘発性を相対的に高く推定している可能性があるといえる。両処理水の回収された染色体異常誘発数の比は表-1にあるように濃縮倍率が異なる場合には異なるという点にも注意を払う必要があるが、重要な点はいずれの場合に

もオゾン処理の効果が不当に高く見積もられすぎているということはないという点である。むしろその逆で、例えばオゾン/塩素処理について濃縮過程を経る変異原性試験を行って場合によってはオゾン処理はあまり効果がないというような結果が出る可能性があるが、このような場合にはオゾン処理の効果が不当に低く評価されている可能性があることがわかる。

## 4. まとめ

本研究では、オゾン/塩素処理水と塩素単独処理水の染色体異常誘発性の比較に関する試料濃縮過程によるバイアスの評価を試みた。その結果、フミン酸水溶液の塩素処理水およびオゾン/塩素処理水の染色体異常誘発性の比較について、従来懸念されていたような原水中の有機物の親水化にともなうオゾン/塩素処理水の樹脂吸着段階でのバイアスは、少なくとも染色体異常試験では認められず、むしろ塩素処理水の染色体異常誘発性の方が回収率が低いという逆のバイアスが存在しうることを示した。この結果より、試料濃縮過程を経ても塩素処理に対する前オゾン処理の有効性を安全側にたって評価することが可能であることが明らかとなった。

なお、今回の実験では、市販の試薬フミン酸を用いた。今後は、水系由来のNOMを用いたより実際に即した系で確認実験を行う必要がある。

## 参考文献

- 1) Muramoto, S., Udagawa, T., and Okamura, T.: Effective removal of musty odor in the Kanamachi purification plant, *Water Sci. Technol.*, Vol. 31, No. 11, pp.219-222, 1995.
- 2) Chiron, S., Fernandez-Albal, A., Rodriguez, A., and Garcia-Calvo, E.: Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art, *Wat. Res.*, Vol. 34, No. 2, pp. 366-377, 2000.
- 3) Chaiket, T., Singer, P. C., Miles, A., Moran, M., and Pallotta, C.: Effectiveness of coagulation, ozonation, and biofiltration in controlling DBPs, *J. Am Wat. Works Assoc.* Vol. 94, No.12, pp. 81-95, 2002.
- 4) Corona-Vasquez, B., Samuelson, A., Rennecker, J. L., and Mariñas, B. J.: Inactivation of *Cryptosporidium parvum* oocysts with ozone and free chlorine, *Water Res.* Vol. 36, pp. 4053-4063, 2002.
- 5) von Gunten, U. and Hoigné J.: Ozonation of bromide-containing waters: bromate formation through ozone and hydroxyl radicals, *Disinfection By-products in Water Treatment*, Amy, G. L. and Minear, R. A. eds., Lewis Publishers Inc., pp.187-206, 1995.
- 6) WHO: WHO 飲料水水質ガイドライン(第2版), 日本水道協会, 1996.

- 7) 厚生労働省：水質基準に関する省令（平成15年5月30日厚生労働省令第百一号）<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/syourei.pdf>, 2006年5月23日アクセス, 2003.
- 8) Noot, D. K., Anderson, W. B., Daignault, S. A., Williams, D. T., and Huck, P. M.: Evaluating treatment processes with the Ames mutagenicity assay. *J. Am. Water Works Assoc.* Vol. 81, No. 9, pp. 87-102, 1989.
- 9) Itoh S. and Matsuoka Y.: Contributions of disinfection by-products to activity inducing chromosomal aberrations of drinking water. *Wat. Res.*, Vol. 30, pp. 1403-1410, 1996.
- 10) 日本環境変異原学会哺乳動物試験分科会：化学物質による染色体異常アトラス, 朝倉書店, 1988.
- 11) Richardson S. D., Thurston A. D., Jr., Caughran T. V., Chen P. H., Collette T. W., Floyd T. L., Schenck K. M., Lykins B. W. Jr., Sun G-R., and Majetich, G. : Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, 3368-3377, 1999.

(2006. 5. 26 受付)

## PERFORMANCE EVALUATION OF OZONE/CHLORINE SEQUENTIAL TREATMENT BY CHROMOSOMAL ABERRATION TEST

Shinya ECHIGO, Sadahiko ITOH, and Tomoki NATSUI

Chromosomal aberration test was performed to evaluate the toxicity of the water treated by ozone/chlorine sequential treatment. The bias caused by sample concentration processes was evaluated for fair comparison of the results of chromosomal aberration test based on the recovery of the activity inducing chromosomal aberrations. It was found that the bias in favor of the ozone/chlorine sequential treatment does not exist. This result confirms the effectiveness of ozonation to reduce the risk of reaction by-products in past evaluations.

## Bromide Removal by Hydrotalcite-Like Compounds

Masahiro KUWAHARA, Takeshi MIURA, Akihiko NIWA,  
Shinya ECHIGO and Sadahiko ITOH

Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto, 606-8501, Japan,

### ABSTRACT

Bromide removal from aqueous phase was attempted using hydrotalcite-like compounds (HTCs) to minimize the formation of brominated disinfection by-products (DBPs) in drinking water treatment processes. The anion selectivity and anion exchange capacity of HTCs depended on synthesis conditions. In particular, the type of cations and the molar ratio of trivalent ions to divalent ions had strong impact on the anion-exchange characteristics of HTCs. Among the HTCs synthesized in this study, MgAlFe-HTCs prepared with a cation molar ratio of Mg : Al : Fe = 8 : 1 : 1 was effective for bromide removal. While both column tests and batch tests demonstrated that HTCs are effective for bromide removal, the anion-exchange characteristics in a continuous system was different from those in batch experiments. It is necessary to run column tests for predicting the performance of HTCs in drinking water treatment system.

**Keywords:** Bromide, Disinfection by-products, Hydrotalcite-like compounds, Layered double hydroxide, Ion exchange, Drinking water treatment

### INTRODUCTION

The formation of brominated disinfection by-products (DBPs) is of great concern both in chlorination and ozonation in drinking water treatment (Fig. 1). In chlorination, bromide ion rapidly reacts with hypochlorous acid (HOCl) to form hypobromous acid (HOBr) (Larson and Weber, 1994). The source of bromide can be both natural (by geological formation or intrusion of seawater) and anthropogenic (Siddiqui *et al.*, 1995). In Japan, bromide concentration in source waters falls in the range between 0 to 450  $\mu\text{g/L}$ , and mostly around or slightly below 50  $\mu\text{g/L}$  (Shimazaki *et al.*, 2004). Hypobromous acid formed rapidly reacts with natural organic matter (NOM) in source water (Westerhoff *et al.*, 1998) to form brominated organic compounds. Recent toxicological studies have suggested the importance of controlling brominated DBPs in drinking water treatment. For example, Echigo *et al.* (2004) showed that the products of the reaction between hypobromous acid and humic acid are five to ten times more mutagenic than the ones between hypochlorous acid and humic acid on TOX basis.

During ozonation, the formation of bromate ion ( $\text{BrO}_3^-$ ) is the primary concern among various DBPs produced. Bromate is classified as Group 2B (possibly carcinogenic to human) by International Agency for Research on Cancer, and is regulated at 10  $\mu\text{g/L}$  by the Japanese drinking water quality standards. Considering that 10 to 50 % of bromide in raw water is converted to bromate ion, this regulation poses a difficult situation to many water utilities.

Given the toxicological importance of controlling brominated DBPs, many attempts have been made to minimize brominated DBPs. These attempts are

categorized into four groups: (1) use of alternative disinfectants, (2) modification of chlorination and/or ozonation processes, (3) removal of DBPs, (4) removal of precursors *i.e.*, reactive components in dissolved organic matters (DOM), and bromide. Each option has its advantage and disadvantage. Switching to other disinfectants is effective to reduce trihalomethanes (THMs) and bromate ion. However, as long as a chemical disinfectant is used, the formation of DBPs is unavoidable because both NOMs and microorganisms to be inactivated are organic compounds.

Modifications of chlorination and ozonation processes are widely used. Among many operating conditions, disinfectant dose and reaction pH are most commonly modified to reduce the formation of regulated DBPs (*e.g.*, THMs). However, it should be noted that these modifications may sacrifice the disinfection capability of the system, or may enhance the formation of different types of DBPs.

As the third option, adsorption by activated carbon is most commonly used. However, activated carbon treatment is not effective for hydrophilic compounds.

The last option is the removal of precursors.

#### Chlorination

NOM	+	HOCl/OCl	→	Organic chlorines
Br	+	HOCl/OCl	→	HOBr/OBr
NOM	+	HOBr/OBr	→	Organic bromines

#### Ozonation

Br	+	$\text{O}_3$	→	HOBr/OBr
NOM	+	HOBr/OBr	→	Organic bromines
HOBr/Obr	+	$\text{O}_3/\text{HO}\cdot$	→	$\text{BrO}_3^-$

Fig. 1 Formation of brominated DBPs.

Relatively hydrophobic components of NOMs can be removed by activated carbon treatment, but hydrophilic fractions are difficult to remove. Recently, a magnetic ion-exchange resin was found to be effective for the removal of hydrophilic fractions of NOM (Singer and Bilyk, 2002). The removal of bromide has been also attempted by several researchers. Amy and Siddiqui (1999) reported that activated carbon treatment, coagulation, and softening are not practical for bromide removal. Reverse osmosis (RO) treatment is capable of removing bromide, but not cost effective if used solely for bromide removal. Ion-exchange process can remove bromide ion (Amy and Siddiqui, 1999), but may not be cost effective as conventional ion-exchange resins also remove other ions and use up ion exchange sites for bromide ion. However, recent advances in material chemistry suggested some possibility of controlling ion selectivity of inorganic ion-exchangers (*e.g.*, Tezuka *et al.*, 2004). This technique may lead to the synthesis of a bromide-selective ion-exchanger. One promising class of compounds in this area is hydrotalcite-like compounds (HTCs). The present study investigates the possibility of bromide removal by HTCs.

HTCs are known to have anion exchange capability, and are classified as layered double hydroxides (LDHs) in clay mineralogy. Fig. 2 shows the crystal structure of HTCs. The backbone structure of HTCs consists of brucite-like sheets ( $Mg(OH)_2$ ) of which divalent cations (*e.g.*,  $Mg^{2+}$ ) are randomly substituted by trivalent cations (*e.g.*,  $Al^{3+}$ ). The net positive charge in the backbone structure requires anions to be placed between the cation sheets. The unique anion selectivity of HTCs is caused by "ion sieve" effect; that is, the gap between guest layers rejects large anions. Also, some HTCs are

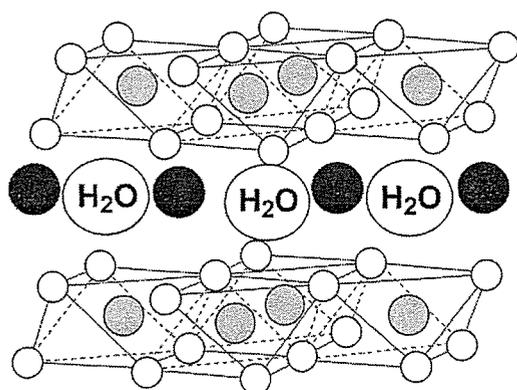


Fig. 2 Crystal Structure of HTCs.

○, -OH groups; ●, bromide ion; ◐, metal ions (tri- or divalent).

unique in that their ion-exchange capacity is enhanced by calcination. Anions consisting of "guest layers" (anion layers between cation layers) are easily volatilized at high temperature, and the structure of calcinated HTCs with a larger ion-exchange capacity is reconstructed in water (Miyata, 1983). HTCs have been applied to the removal of various ions *i.e.* dyes (Cavani *et al.*, 1991), fluoride (Daset *et al.*, 2003), nitrate (Tezuka *et al.*, 2004), but few attempt was made on bromide removal by HTCs.

The purpose of the present study is to evaluate the anion exchange characteristics of various HTCs, including calcinated HTCs. The competition among common anions in source waters (*i.e.*, bromide, chloride, nitrate, and sulfate) was evaluated by a series of batch experiments. Also, anion removal experiments by HTCs in real source water were conducted. In addition, column experiments were performed to evaluate the anion removal characteristics of HTCs in a continuous system.

## MATERIAL AND METHODS

### Material

**Chemicals.** All the chemical reagents used in this study were of reagent grade or better (mostly analytical grade), were purchased from Wako unless otherwise noted, and used without further purification. All the aqueous solutions used in this study were prepared with ultra pure water treated by a Millipore Elix10 system.

**Source water.** For the experiments with real source water, Lake Biwa water was used. The water was sampled on the west shore of South Lake of Lake Biwa on January 31, 2005. Lake Biwa is the largest lake in Japan, and serves more than ten million people in the Kansai area as a water source.

### Synthesis of HTCs

HTCs used in this study were synthesized by the following hydrothermal method. First, the divalent and trivalent cation sources (chloride salts were used unless otherwise noted) were mixed in approximately 100 mL of ultra pure water. The types and ratios of cations used were shown in Table 1. The total amount of cations was set to 0.125 mol.

Second, the cation mixture and 25 % ammonia solution or 1N NaOH solution were added dropwise to approximately 200 mL of ultra pure water in a 500 mL beaker with micro tube pumps (EYELA MICROTUBEPUMP MP-3, Tokyo Rikakikai). The flow rates of the pumps were adjusted so that the pH of

Table 1 Conditions of HTCs synthesis.

HTC Type	MgAl	MgAlFe
divalent cation	$Mg^{2+}$	$Mg^{2+}$
trivalent cation	$Al^{3+}$	$Al^{3+}, Fe^{3+}$
molar ratios of cations	$[Mg^{2+}] : [Al^{3+}]$ = 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1	$[Mg^{2+}] : [Al^{3+}] : [Fe^{3+}]$ = 4 : 1 : 1, 6 : 1 : 1, 8 : 1 : 1
calcination time and temperature	1 hr, 450°C	

the mixture could be kept in alkali region (pH 10 to 11) to obtain the precipitation of mineral hydroxide. During the addition of the two solutions, the mixture in the flask was stirred with a magnetic stirrer and a stirrer bar. The final volume of the suspension was approximately 500 mL.

Third, hydrothermal treatment was conducted to improve the crystallization of the suspension; the mineral hydroxide obtained was transferred into a 1-L Teflon-tube container (10 cm i.d.). The container was placed in a hydrothermal reactor (TEM-D1000M, Taiatsu Techno), heated at 120°C for 24 hr with mild stirring (120 rpm), and left quietly for aging at room temperature for 24 hr.

Fourth, the suspension was washed with ultra pure water and vacuum-filtered with 1 µm glass fiber filter, and dried at 80°C for 1 day in a desiccator (SH-OMT, Nitto Kagaku). Then, the dried HTC's were ground to powder with a mortar. Some of the synthesized HTC's were calcinated at 450 °C for 1 hr to evaluate the effect of the calcination on the anion-exchange characteristics of HTC's.

### Evaluation of the anion-exchange property of HTC's

To identify HTC's having the "good" anion-exchange property for bromide removal, a series of anion exchange experiments was conducted in batch mode. In these experiments, both dried and calcinated HTC's were tested (see Figs. 4 and 5 for HTC's tested). Considering the ion content in natural water, the test solution was prepared with chloride, nitrate, sulfate, and bromide (100 µM each).

Each anion removal test was initiated by adding 0.1 g of a dried HTC or 0.05 g of a calcinated HTC to 100 mL of the test ion solution in a 100 mL beaker. The mixture was stirred for 24 hr with a magnetic stirrer and stirrer bar. The aqueous phase was separated from the HTC phase by passing through 0.45 µm filter (GL chromato disk, GL Science). Anion concentrations were determined by ion chromatography (LC-VP, Shimadzu) with a Shim-pack IC-A3 analytical column (Shimadzu) protected by a Shim-pack IC-GA3 guard column (Shimadzu). The mobile phase was 50 mM boric acid/ 8 mM *p*-hydroxybenzoic acid/ 3.2 mM bis-tris. Anion removals were calculated by subtracting the remaining concentrations in aqueous phase from the initial concentrations.

### Experiments on practical aspects of ion exchange treatment by HTC's

To apply an ion-exchange process using HTC's to drinking water treatment, it is necessary to collect the information on the effects of the various co-existing substances in natural water on bromide removal. For this reason, batch experiments were conducted in a real source water matrix with several HTC's which were found to be effective for bromide removal in terms of both selectivity and ion-exchange capacity in the series of batch experiments described in the previous subsection. Also column experiments were conducted to

evaluate bromide-exchange characteristics of HTC's in continuous mode.

#### Bromide removal from a real source water.

In the batch experiments, both dried and calcinated HTC's (see Fig. 6 and 7 for the types of HTC's used) were used. Lake Biwa water was used for this series of experiments (note that because the ambient concentration of bromide in Lake Biwa water was too low to accurately determine, bromide concentration was adjusted to 100 µM by adding potassium bromide). The procedure of the experiments was almost the same as the batch experiments with the synthesized anion solution (see the previous subsection) *i.e.*, each test was initiated by adding 0.1 or 0.2 g of a dried HTC, or 0.05 or 0.2 g of a calcinated HTC to the Lake Biwa water in a 100 mL beaker. In addition, dissolved organic carbon (DOC) before and after the addition of HTC's was measured with a Shimadzu 5000A TOC analyzer.

#### Bromide removal in a continuous system.

Column tests were also conducted with both dried and calcinated HTC's. For this series of experiments, the synthesized anion solution was prepared based on the compositions of anions in Lake Kasumigaura because the bromide concentration of this Lake is the highest among major Lakes in Japan.

The schematic of the system is shown in Fig. 3. The gap between the spacers in the column (Millipore Vantage™ L column) was approximately 10 cm, and 0.2 g of a HTC was placed in the gap. The glass fiber filters at the top and the bottom of the gap were to prevent the leakage of HTC's. The ion solution was continuously pumped to the column by a Sep-Pak Concentrator Plus pump (Waters) at a flow rate of 1 mL/min.

Effluent was sampled at every 0.5 or 1 hr for 20 hr. Anion concentrations of the samples were determined as average concentrations by ion chromatography (LC-VP, Shimadzu) after passing through 0.45 µm filter (see the previous subsection for analytical conditions). In paral-

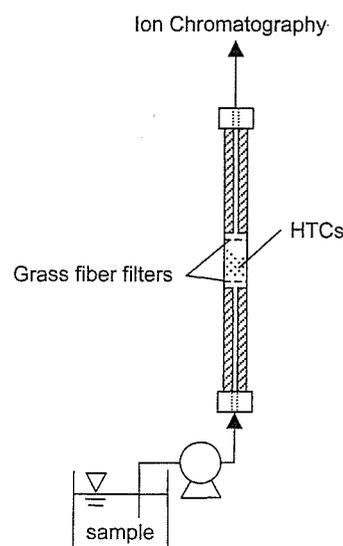


Fig. 3 Schematic flow of the column test.

l, pH was monitored with the rest of the samples.

## RESULTS AND DISCUSSION

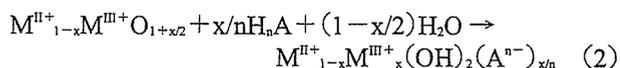
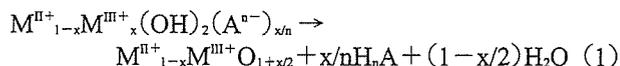
### Anion Selectivity Test with a Synthesized Anion Solution

The removals of anions from the synthesized ion solution by dried HTC are shown in Fig. 4. While bromide removals were more than 50 % in most cases, the removal of sulfate was the highest among the four anions tested for most of the HTCs. This is a common observation for many ion exchangers including organic anion-exchange resins. However, MgAlFe(8:1:1) and MgAl(4:1) showed higher removal ratios to nitrate than sulfate, and bromide removal ratios are relatively high compared to other HTCs (note that the ratios in parenthesis indicate the molar ratio of cations).

Two important remarks can be made from the results above. First, MgAlFe(8:1:1) and MgAl(4:1) containing higher divalent cations than other HTCs appeared to have the high selectivity to bromide. The exact relationship between the ratio of divalent cation to trivalent cation and the structure of HTCs in aqueous phase is still unknown, but this is useful information for synthesizing a HTC effective to monovalent anion removal. Second, MgAlFe(8:1:1) was less selective to divalent anions (sulfate in this case). This is a unique feature of HTCs and very important for monovalent anion removal from fresh waters because sulfate concentration is usually much higher than monovalent anions. In short, the results from this experiment suggest a possibility of synthesizing a HTC more selective to monovalent anions, bromide in particular, by refining synthesis conditions.

Figure 5 shows the removals of the anions by calcinated HTCs. The anion exchange capacity of HTCs was greatly enhanced by calcinations. This is mainly because chloride ions in the crystal structures of HTCs were volatilized by calcination, and HTCs were converted to metallic oxide (1). Then, metallic oxide reconstructed HTC structure in solution, and removed more

anions than non-calcinated HTCs (2). However, the unique anion selectivity of some HTCs (*e.g.*, MgAlFe(8:1:1)) to monovalent anions were lost by calcination. This result indicates that calcinated MgAlFe(8:1:1) is effective for removing anions from water if anion selectivity is not required.



For efficient anion removal, both selectivity and total anion exchange capacity are important factors. Keeping these factors in mind, dried MgAlFe(8:1:1), which showed relatively high selectivity to bromide, and calcinated MgAlFe(8:1:1), which had large ion-exchange capacity, were selected for the experiments in the following subsections.

### Bromide Removal from Lake Biwa water

The effects of natural organic and inorganic anions contained in Lake Biwa water on bromide removal by HTCs were evaluated in batch mode. Figure 6 shows the removal ratios of anions and TOC in Lake Biwa water by 1 g/L of dried MgAlFe(8:1:1) and 0.5 g/L of calcinated MgAlFe(8:1:1). Anion uptakes by both dried MgAlFe(8:1:1) and calcinated MgAlFe(8:1:1) considerably were lower than those from the synthetic anion solution in the previous sections, and the bromide removals were around 20 %. These low bromide removals could be attributed to carbonate ion and natural organic ions in Lake Biwa water. The removal ratio of TOC was 17-19 %, approximately 0.3 mg/L. The uptake of TOC not only consumed the sites for anion exchange, but also expanded the interlayer distance of HTCs. It has been known that the change of interlayer distance has a great impact on the anion-exchange properties of HTCs. For example, Millange *et al.* (2000) re-

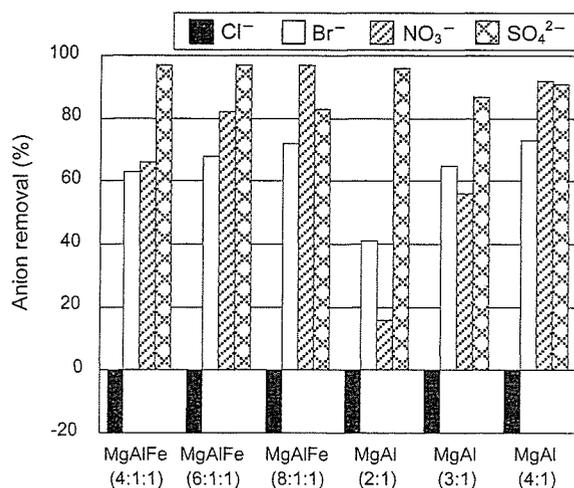


Fig. 4 Removal ratios of anions by 1 g/L of dried HTCs in a model solution (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 100 μM).

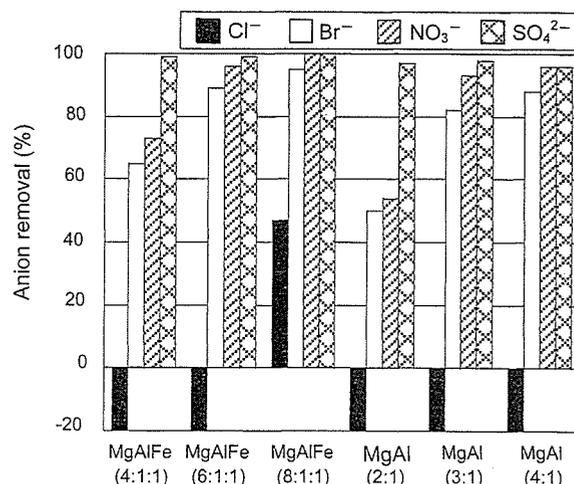


Fig. 5 Removal ratios of anions by 0.5 g/L of calcinated HTCs in a model solution (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 100 μM).

ported that a calcinated HTC with carbonate ions in its guest layer has the  $d_{003}$  value of 0.788 nm, but the  $d_{003}$  value changes to the 1.36 nm by the adsorption of trinitrophenol to the interlayer. From this  $d_{003}$  value (1.36 nm), the corresponding interlayer distance is calculated to be 0.88 nm. However, this gap between the cation layers is too wide to hold the target anions of this study (note that the diameters of the bromide, chloride, and nitrate are approximately 0.35 nm).

Figure 7 shows the removals of the anions by 2 g/L of dried and calcinated MgAlFe(8 : 1 : 1) to evaluate whether the increase of the amount of HTC lead to sufficient anion removal. In this case, 91 % of bromide ion was removed by calcinated MgAlFe(8 : 1 : 1). From this result, it can be said that the anion-exchange reaction by HTCs is inhibited by NOM in raw waters, but sufficient bromide removal is achieved by adding proper amounts of HTCs. Also, the calcinated MgAlFe(8 : 1 : 1), which has larger ion exchange capacity, found to be better than the dried one under the condition of this experiment.

#### Anion Removal by HTCs in a Continuous System

In the previous two experiments, the bromide-exchange property of HTCs was evaluated by a series of batch experiments, but the characteristics of HTCs in a continuous system must be evaluated in order to apply HTCs to real drinking water treatment systems. For this purpose, removal ratio of bromide in column test was monitored. Dried MgAlFe(8 : 1 : 1) and calcinated MgAlFe(8:1:1) were used in this experiment.

Figure 8 showed the time-removal profiles of the four anions when treated by dried MgAlFe(8 : 1 : 1). The pH values of the effluent were at  $10.0 \pm 0.3$ . The removal ratio of bromide was almost 100 % in the initial six hours despite its lower initial concentration than other anions. Then, the removal ratio gradually decreased and dropped to 0 % or below, but it was higher than 60 % in the initial fourteen hours.

After a certain period of time, the removal ratio of

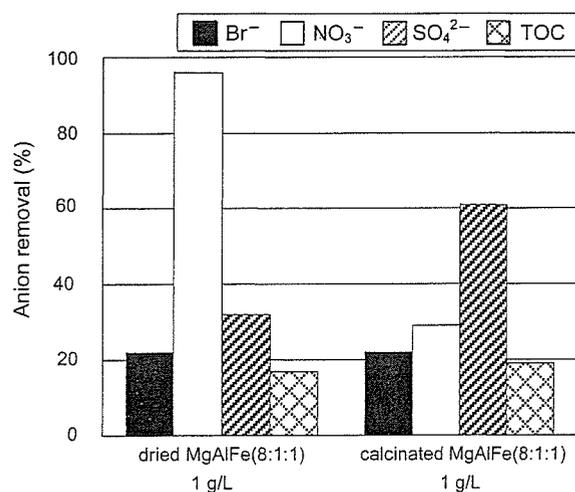


Fig. 6 Removal ratios of anions by 1 g/L of dried MgAlFe(8 : 1 : 1) and 0.5 g/L of calcinated MgAlFe(8 : 1 : 1) in Lake Biwa water. Bromide concentration was adjusted to 100  $\mu$ M.

bromide and nitrate went down to below 0 %, in other words, “desorption” from the interlayer structure of dried MgAlFe(8 : 1 : 1) occurred. The primary reason for this is likely to be the effect of sulfate, that is, sulfate exchanged from the solution expanded the interlayer distance of dried MgAlFe(8 : 1 : 1) because the diameter of sulfate (0.516 nm) is larger than that of the initial anion, chloride (0.344 nm). The “widen” interlayer cannot hold smaller monovalent anions (*i.e.*, bromide, nitrate, and chloride) any longer. Also, it is of note that the anion selectivity in the continuous mode was different from that in batch mode. In the batch experiment, the selectivity of the anions was in the following order: nitrate > sulfate > bromide. However, in the continuous mode, the removal of nitrate was much lower than those of bromide and sulfate, indicating that this HTC is effective for bromide removal even with relatively high concentration of nitrate. This difference in the anion selectivity implies the dependence of the anion selectivity of HTCs on the composition of the water to be treated at the configuration of the reactor. Thus, it is recommended to run a column test with target waters to evaluate the applicability of this HTC.

Figure 9 showed the time-removal profiles of the four anions when treated by calcinated MgAlFe(8 : 1 : 1). The effluent pH was at  $11.2 \pm 0.3$ . The removal ratio of bromide was sufficiently over 60 % in the initial fourteen hours, but sharply went down to 0 % after sixteen hours. After that, the captured bromide ions were gradually released from the interlayer of MgAlFe(8 : 1 : 1) to the solution. From the point of water quality management, such a sudden decrease of removal ratio of bromide is difficult to respond. Thus, judging from both removal ratio of bromide and “stability” of removal, dried MgAlFe(8 : 1 : 1) is suitable to drinking water treatment.

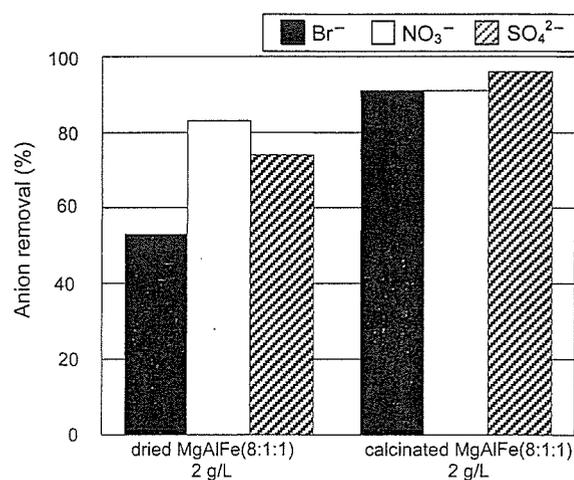
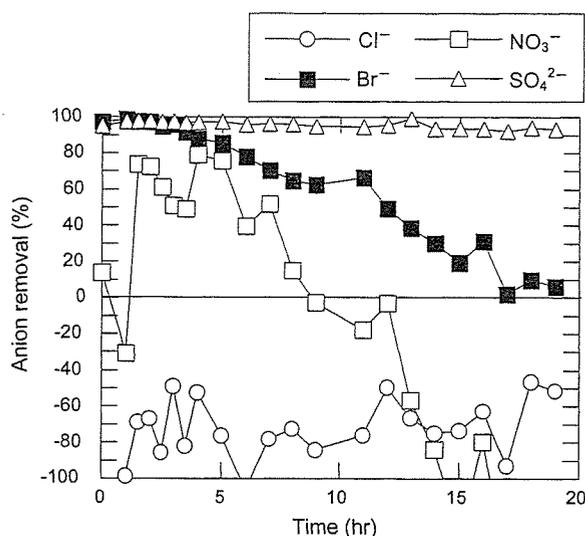


Fig. 7 Removal ratios of anions by 2 g/L of dried MgAlFe(8 : 1 : 1) and calcinated MgAlFe(8 : 1 : 1) in Lake Biwa water. Bromide concentration was adjusted to 100  $\mu$ M.



**Fig. 8** Time-removal profiles of the four anions when treated by dried MgAlFe(8 : 1 : 1).  
Condition:  $\text{Cl}^-$ , 10 mg/L;  $\text{Br}^-$ , 200  $\mu\text{g/L}$ ;  $\text{NO}_3^-$ , 850  $\mu\text{g/L}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ , 10 mg/L; dried MgAlFe(8 : 1 : 1) 0.2 g.

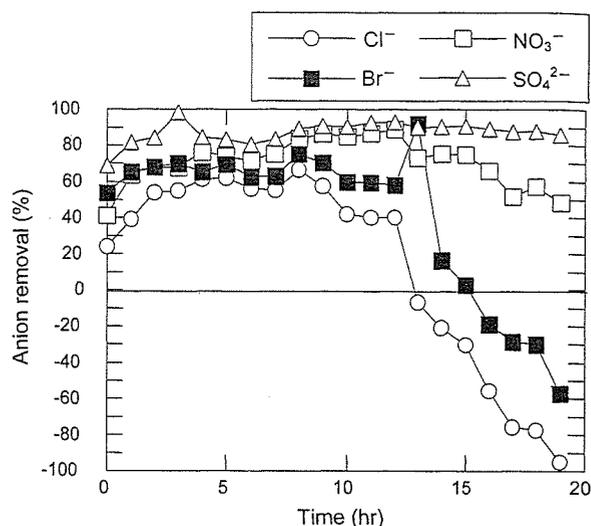
### CONCLUSIONS

In this study, bromide removal was attempted by HTC to minimize brominated DBPs formation in drinking water treatment. The major findings from this study are listed below.

- 1) The anion selectivity and anion exchange capacity of HTCs changed with synthesis conditions. In particular, the type of cations and the molar ratio of trivalent ions to divalent ions had strong impact on the anion-exchange characteristics of HTCs. Among the HTCs synthesized in this study, dried MgAlFe (8 : 1 : 1) showed the highest selectivity to bromide ion, and calcinated MgAlFe (8 : 1 : 1) showed the largest anion-exchange capacity in an aqueous solution containing 100  $\mu\text{M}$  of chloride, bromide, nitrate, and sulfate.
- 2) Anion-exchange reactions by HTCs were interfered by NOM in Lake Biwa water, but sufficient bromide removal was achieved by increasing HTC dose.
- 3) While both column tests and batch tests demonstrated that HTCs are effective for bromide removal, the anion-exchange characteristics in a continuous system were different from those in batch experiments. It is recommended to run column tests for predicting the performance of HTCs in drinking water treatment system.

### REFERENCES

- Amy, G. L. and Siddiqui, M. S., *Strategies to Control Bromate and Bromide*, American Water Works Association Research Foundation Final Project Report, Denver, (1999).
- Cavani, F., Trifirò, F. and Vaccari, A., "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications", *Catal. Today*, **11**, 1173-301 (1991).



**Fig. 9** Time-removal profiles of the four anions when treated by calcinated MgAlFe(8 : 1 : 1).  
Condition:  $\text{Cl}^-$ , 10 mg/L;  $\text{Br}^-$ , 200  $\mu\text{g/L}$ ;  $\text{NO}_3^-$ , 850  $\mu\text{g/L}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ , 10 mg/L; calcinated MgAlFe(8 : 1 : 1) 0.2 g.

- Das, D. P., Das, J. and Parida, K., "Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution", *J. Colloid Interface Sci.*, **261**, 213-220 (2003).
- Echigo, S., Itoh, S., Natsui, T., Araki, T. and Ando, R., "Contribution of brominated organic disinfection by-products to the mutagenicity of drinking water", *Water Sci. Technol.*, **50**(5), 321-328 (2004).
- Larson, R. A. and Weber, E. J., *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*, Lewis Publishers, (1994).
- Millange, F., Walton, I. R. and O'Hare, D., "Efficient separation of terephthalate and phthalate anions by selective ion-exchange intercalation in the Layered Double Hydroxide  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Chem. Mater.*, **12**, 1990-1994, (2000).
- Shimazaki, D., Aizawa, T., Nishimura, T., Ando, M., Kunikane, S. and Magara, Y., "A survey on bromate in source waters and finished waters in Japan", *Proc. Annual Research Meeting of Japan Water Works Association*, 618-619, (2004) (in Japanese).
- Singer, P. C. and K., Bilyk, "Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin", *Water Res.*, **36** (16), 4009-4022 (2002).
- Tezuka, S., R. Chitrakar, A. Sonoda, K., Ooi, and T., Tomida, "Studies on selective adsorbents for oxoanions. Nitrate ion-exchange properties of layered double hydroxides with different metal atoms", *Green Chem.*, **6**, 104-109 (2004).
- Westhoff, P., R. Song, G. Amy, and R. Minear, "NOM's role in bromine and bromate formation during ozonation", *J. Water Works Assoc.*, **89**(11), 82-94 (1998).

[Received: August 8, 2005]

[Accepted: April 7, 2006]

## &lt;研究発表&gt;

## IC/MS/MSを用いた利根川流域の過塩素酸イオンの実態調査

小坂 浩司, 浅見 真理, 松岡 雪子, 鴨志田 公洋, 国包 章一

国立保健医療科学院 水道工学部(〒351-0197 和光市南 2-3-6 E-mail:kosaka@niph.go.jp, asami@niph.go.jp, matsuoaka@niph.go.jp, kamoshi@niph.go.jp, kunikane@niph.go.jp)

## 概要

2006年3~6月、利根川流域を対象に、IC/MS/MSを用いて過塩素酸イオン濃度の実態調査を行った。利根川上流とその支川のA川において、高濃度の過塩素酸イオンが検出され、最高濃度は、それぞれ340および2,300 µg/Lであり、これら2つの地域の近くにその発生源があると推測された。これら発生源と推測される放流口とその直下流周辺の過塩素酸イオン濃度は、利根川周辺およびA川周辺の場合で、それぞれ44~1,500および1,100~15,000 µg/Lの範囲であった。利根川上流域における流入により、同中・下流域では、過塩素酸イオン濃度は概して10~20 µg/Lの範囲にあった。このほか、2006年2~6月に、利根川流域の河川水を含めた原水の異なる水道水を対象に、過塩素酸イオン濃度を測定した。原水が利根川流域の河川水以外の場合、その濃度は0.16~0.87 µg/Lと低い値であった。原水が利根川流域の河川水で、取水地点が過塩素酸イオンの検出が確認された地点より上流の場合、水道水中の過塩素酸イオン濃度は、7試料については0.06~0.55 µg/Lと低い値であったが、複数の原水を混合していると考えられる6試料については12~29 µg/Lと高い値を示した。一方、原水が利根川中・下流域の河川水の場合、過塩素酸イオン濃度は0.19~37 µg/Lの範囲にあり、半分の試料について10 µg/Lを超えていたことから、利根川流域の過塩素酸イオンは、広い範囲の水道水に影響をおよぼしていることが示された。

キーワード: 過塩素酸イオン、IC/MS/MS、利根川流域、水道水

## 1. はじめに

過塩素酸イオンは、水溶性の陰イオンで、水中では移動性が高く、非常に安定した物質である<sup>1)3)</sup>。通常、過塩素酸イオンは、過塩素酸塩(過塩素酸ナトリウム、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸カリウム等)あるいは過塩素酸の形態で生産・使用されている<sup>1)3)</sup>。例えば、2004年の過塩素酸ナトリウムの推定国内生産量は1,600 tである<sup>4)</sup>。過塩素酸イオンの主な使用用途としては、ロケットやミサイルの推進剤が知られている<sup>1)3)</sup>。それ以外にも、火薬、花火、安全マッチ、信号炎管等、様々な製品に使用されている<sup>1)3)</sup>。一方、過塩素酸イオンは天然起源でも存在している。チリのアタカマ砂漠にある硝酸ナトリウム堆積物には過塩素酸塩が含まれている<sup>1)</sup>。また、最近、過塩素酸イオンは大気中の光化学反応によっても生成することが報告された<sup>5)</sup>。大気中で生成した過塩素酸イオンは、その後、地表面に降下する。

過塩素酸イオンは、甲状腺におけるヨウ素の取り込みを抑制することが知られている<sup>1)3)6)</sup>。2005年2月、米国科学アカデミー(National Academy of Sciences, NAS)は、過塩素酸イオンの参照用量(Reference Dose, RfD)として、0.7 µg/kg/dayを勧告した<sup>6)</sup>。同月、USEPAは、NASの過塩素酸イオンのRfDを採用し、飲料水等価濃度(Drinking Water Equivalent Level, DWEL)として24.5 µg/Lを公表した(70 kgの人が1日2 Lの飲料水を飲用し、飲料水の摂取寄与が100%であると仮定した値)<sup>7)</sup>。しかし、現段階では、基準となる最大許容濃度(Maximum Contaminant Level)は設定されていない(WHOも飲料水水質ガイドラインを示し

ていない)。他方、カリフォルニア州は、過塩素酸イオンの飲料水中の公衆衛生目標値(Public Health Goal)として6 µg/Lを設定し、幾つかの州では、1~18 µg/Lの範囲で、過塩素酸イオンの勧告レベルを設定している<sup>1)8)</sup>。

1997年、カリフォルニア州保健局(California Department of Health Services, CDHS)が、イオンクロマトグラフを用いた、それ以前までの方法より高感度の過塩素酸イオン分析方法を開発して以来<sup>9)</sup>、米国各地の環境水および水道水中から、過塩素酸イオンの存在が報告されている<sup>3)10)11)</sup>。また、過塩素酸イオンは、米国のレタス<sup>12)</sup>や牛乳<sup>12)13)</sup>からも検出されている。これまで過塩素酸イオンの調査は米国内を対象としたものがほとんどであったが、最近、El Aribiら<sup>14)</sup>は、世界各国の食品および飲料を対象に過塩素酸イオン濃度の測定を行った。研究では、日本の食品や飲料についても調査しており、例えば、ワインおよびビール中の過塩素酸イオン濃度は、それぞれ0.756~14.85および0.243~7.57 µg/Lの範囲にあったことを報告している。この報告は、日本においても過塩素酸イオンが環境中に存在していることを示唆している。しかし、国内での過塩素酸イオンについての研究は、分析方法の開発を目的に、その一環として水道原水・浄水中の濃度を測定した結果はある<sup>15)</sup>が、演者らの知る限りにおいて、実際の水環境中での実態については報告されていない。

そこで、本研究では、利根川流域を対象に、イオンクロマトグラフタンデム質量分析計(Ion Chromatograph Tandem Mass Spectrometer, IC/MS/MS)を用いて、過塩素酸イオ

ン濃度の実態調査を行った。このとき、塩素酸イオン濃度についての調査も併せて行った。また、水道水中の過塩素酸イオン濃度の調査も行った。

## 2. 調査方法

### 2.1 調査地点

利根川流域の河川水、排水等の採水は、2006年3~6月に行った。このとき、上流域の採水は2006年4~6月、中・下流域の採水は3~4月であった。水道水の採水は、原水が利根川流域の河川水である場合と、そうでない場合について、2006年2~6月に行った。試料水は、採水後、冷蔵庫に保管した。水道水については、アスコルビン酸ナトリウム(和光純薬)により残留塩素の除去を行った。

### 2.2 測定方法

標準液や溶離液の作成等、本研究で使用した水は、全てMillipore製のGradient A10により精製した超純水である。過塩素酸イオンおよび塩素酸イオンの分析は、IC/MS/MSを用いて行った。過塩素酸イオンの分析では、内部標準物質として $^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸ナトリウム(Cambridge Isotope Laboratories)を使用した。内部標準物質は、試料水を孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ の親水性PTFE製フィルター(Advantec Toyo)でろ過した後に添加した。ICはDionex製のICS-2000を使用した。ガードカラムはIonPac AG20 ( $2 \times 50\ \text{mm}$ , Dionex)を、分離カラムはIonPac AS20 ( $2 \times 250\ \text{mm}$ , Dionex)を、サプレッサーはASRS ULTRA II ( $2\ \text{mm}$ , Dionex)を使用した。溶離液は水酸化カリウム(KOH)を用いた(流量: $0.25\ \text{mL/min}$ )。グラディエント条件は、 $10\ \text{mM KOH}$  ( $0\ \text{min}$ )  $\rightarrow$   $80\ \text{mM KOH}$  ( $22\ \text{min}$ )とした。ポストカラムで、アセトニトリル/水(9:1 v/v)溶液を流量 $0.2\ \text{mL/min}$ で加えた。試料注入量は $100\ \mu\text{L}$ とした。MS/MSはApplied Biosystems製のAPI 3200QTrapを使用した(イオン源:ターボイオン Sprey)。Multiple Reaction Monitoring (MRM)モードで測定し、MRMは、過塩素酸イオンについては $99 \rightarrow 83$  (定量用)および $101 \rightarrow 85$  (確認用)を、 $^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸イオンについては $107 \rightarrow 89$ を、塩素酸イオンについては $83 \rightarrow 67$ を選択した。定量下限値は、過塩素酸イオンおよび塩素酸イオンのそれぞれについて、 $0.05$  および  $0.1\ \mu\text{g/L}$ とした。

## 3. 調査結果

### 3.1 利根川流域の河川水中の過塩素酸イオン

Table 1に、利根川上流域の河川水中の過塩素酸イオンの実態調査結果を示す。採水地点によっては異なる日に何回か採水を行った。また、採水日ごとに若干の日変動の影響がある可能性がある。

利根川上流では、最上流測定地点の過塩素酸イオン濃度は $0.09\ \mu\text{g/L}$ で、その下流でも $0.08 \sim 0.74\ \mu\text{g/L}$ の範囲であった。しかし、X地域において、過塩素酸イオン濃度は上昇し、最高 $340\ \mu\text{g/L}$ という値を示した。その後、下流に行くにつれ濃度は低下し、上流域と分類した地域の最下流測

定地点での濃度は、 $12\ \mu\text{g/L}$ であった。

支川について見ると、A川の場合、最上流測定地点における過塩素酸イオン濃度は $0.23\ \mu\text{g/L}$ であったが、ある支川と合流した後は、 $8.8\ \mu\text{g/L}$ に上昇した。その後、過塩素酸イオン濃度は $3.6 \sim 21\ \mu\text{g/L}$ の範囲にあったが、Y地域では、非常に濃度が高くなり、最高 $2,300\ \mu\text{g/L}$ であった。下流に進んでも濃度は大きく低下しないまま、さらに別の河川と合流した。合流後、過塩素酸イオン濃度は低下し、その後、利根川と合流した。

Table 1 Perchlorate in the river waters in the upper Tone River basin

River (number of samples analyzed)	Perchlorate ( $\mu\text{g/L}$ )
Tone River	
Upstream of region X (6)	0.08~0.74
Region X (3)	70~340
Downstream of region X (2)	12~13
A River	
Upstream of region Y (12)	0.23~21
Region Y (2)	2,100~2,300
Downstream of region Y (2)	720~1,100

以上の結果から、利根川上流域では、XおよびY地域という2つの過塩素酸イオン流入地域があることがわかった。また、A川周辺では、Y地域以外に位置する幾つかの支川や水路から $1\ \mu\text{g/L}$ を超えて過塩素酸イオンが検出され(最高 $27\ \mu\text{g/L}$ )、複数の発生源が存在していることが示唆された。XおよびY地域について詳細調査を行ったところ、いずれの地域も近くに発生源があると推測された。XおよびY地域における、発生源と推測される放流口とその直下流周辺の過塩素酸イオン濃度は、それぞれ $44 \sim 1,500$  および  $1,100 \sim 15,000\ \mu\text{g/L}$ の範囲であった。

XおよびY地域の過塩素酸イオン濃度が高い試料について塩素酸イオン濃度の測定を行った。X地域の試料では、塩素酸イオン濃度も同様に高い値を示し、最高濃度は $9,000\ \mu\text{g/L}$ であった。一方、Y地域の試料では、過塩素酸イオン濃度によらず塩素酸イオン濃度は低く、全ての試料で $50\ \mu\text{g/L}$ 未満であった。この結果から、X地域では塩素酸イオンの流入も生じていること、そして、X、Y地域での流入形態が異なることが示唆された。塩素酸イオンは、水道では水質管理目標設定項目に指定されており(目標値 $600\ \mu\text{g/L}$ )、水質基準とすることも検討が進められている。本調査では、X地域の発生源とその周辺だけでなく、利根川本川においても塩素酸は目標値を超えて検出された。X地域では塩素酸イオンについての監視も必要と考えられる。

Table 2に、利根川中・下流域の河川水中の過塩素酸イオン濃度の調査結果を示す。利根川上流域の河川水の場合と同様、採水日ごとに若干の日変動の影響がある可能性

利根川本川について見ると、中・下流域と分類した地域の

最上流測定地点での濃度は、12 µg/Lであった。下流では、3.4、5.7 µg/Lという値も観測されたが、最下流測定地点でも11 µg/Lと高かった。派川であるC川の場合、過塩素酸イオン濃度は14 µg/Lであり、利根川と同程度であった。また、D川の場合、最上流測定地点では0.73 µg/Lであったが、利根川の水が合流すると、過塩素酸イオン濃度が上昇した。すなわち、合流前後のD川の過塩素酸イオン濃度は、それぞれ0.54および12~18 µg/Lであった。利根川の水が合流した後のD川の過塩素酸イオン濃度は、11~18 µg/Lの範囲にあった。以上の結果から、利根川中・下流域の河川水中の過塩素酸イオン濃度は、上流域への流入の影響で、概して10~20 µg/Lの範囲にあることが示された。

Table 2 Perchlorate in the river waters in the middle and lower Tone River basin

River (number of samples analyzed)	Perchlorate (µg/L)
Tone River (6)	3.4~18
C River (1)	14
D River (7)	0.54~18

### 3.2 水道水中の過塩素酸イオン

Fig. 1に、水道水中の過塩素酸イオン濃度の測定結果を示す。採水は、給水栓から行った。測定結果は、原水が利根川上流域の河川水、同中・下流域の河川水およびそれ以外の水系の3つに分類した。原水が利根川上流域の河川水の場合、取水地点は、本調査で過塩素酸イオンの検出が認められた地域よりも上流であった。原水が利根川流域の河川水の場合には、複数ある原水の一つがこれに該当する場合も対象として含めた。また、一部地点については、日を変えて複数回の採水を行った。

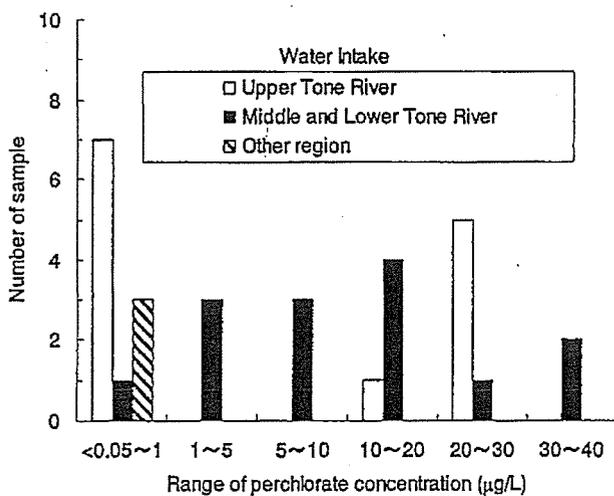


Fig.1 Relationship between the water intake for drinking water supply and perchlorate in the tap waters.

原水が利根川流域の河川水以外の場合、試料数は3で、過塩素酸イオン濃度は0.16~0.87 µg/Lと低かった。原水が利根川上流域の河川水の場合、過塩素酸イオン濃度は、13試料うち、7試料については0.06~0.55 µg/Lと低い値を示した。しかし、残りの6試料については、12~29 µg/Lと高

い値を示した。この理由として、これら6試料の場合、利根川流域の取水地点では過塩素酸イオンの濃度が低いことから、複数あるその他の原水のいずれかが影響をおよぼしている可能性があるとして推測された。一方、原水が利根川中・下流域の河川水の場合、14の試料の過塩素酸イオン濃度は0.19~37 µg/Lの範囲であった。このとき、試料数の半分に当たる7試料については、10 µg/Lを超えていた。この結果は、水道水中の過塩素酸イオン濃度は、原水が利根川中・下流域の河川水の場合、原水が過塩素酸イオンの検出が確認されていない流域の河川水の場合より、高い傾向にあることを示している。したがって、利根川流域の過塩素酸イオンは、広い範囲の水道水に影響をおよぼしていることが示された。

### 4. 考察

日本人の食事摂取基準(2005年版)の中で、成人の1人1日当たりのヨウ素の推奨量は150 µgに設定されている<sup>16)</sup>。ヨウ素は、海産物(特に海藻類)中に多く含まれている<sup>17)18)</sup>。海産物を含む日本人の食事からのヨウ素の摂取量は、1人1日当たり0.5~3.0 mgと推定されている<sup>16)</sup>。このため、海産物を含む食生活を行っている場合、ヨウ素が欠乏する可能性は低いと考えられる。

試料数および測定時期の面から、本調査における水道水中の過塩素酸イオン濃度の測定結果は、限定的なものではあるが、複数の試料についてUSEPAが公表したDWEL(24.5 µg/L)と同程度以上の値を示した。しかし、NASではRfDの設定に際し、不確実係数として10を用いていること、また、上述したように、概して日本人はヨウ素の摂取量が多いこと等を考慮すると、水道水中の過塩素酸イオン濃度がDWELを超えたからと言って、直ちに何らかの影響が現れるとまでは言えないと考えられる。ただし、過塩素酸イオンの摂取は、水道水を介する場合だけでなく、食品や飲料を介する場合もある。また、発生源から判断すると、利根川流域における過塩素酸イオンの存在は長期に亘っていると推測される。したがって、今後、利根川流域の河川水、およびそれを原水としている水道水中の過塩素酸イオン濃度等についてより詳細な調査を行う必要がある。

本調査において過塩素酸イオンが確認された利根川流域の河川水を原水としている浄水場は10を超え、その総給水人口は約2,000万人に上ると見積もられる。また、同流域の河川水を用いて栽培された農作物や製造された食品、飲料等にも過塩素酸イオンが高い濃度で存在している可能性があるため、過塩素酸イオンによって影響を受ける人口はさらに多いと推定される。この推定影響人口は、コロラド川下流域における過塩素酸イオン検出事例と同程度である<sup>19)</sup>。

過塩素酸イオンは、通常の浄水処理では除去し難い物質である。これまで、過塩素酸イオンの除去法について、研究レベル、実用化レベルで検討が行われている<sup>10)</sup>。浄水処理を対象とした場合、実用化されている技術にはイオン交換法や生物処理法がある。しかし、これらの技術は、コストや実用

化例の処理水量から推測すると、必ずしも導入しやすい技術ではないと言える<sup>8)</sup>。したがって、現時点での浄水場における対策の実施は、困難であると考えられる。

## 5. まとめ

本研究の結果、得られた知見を以下に記す。

- 1) 利根川上流および支川の A 川において、高濃度の過塩素酸イオンが検出された。最高濃度は、それぞれ 340 および 2,300  $\mu\text{g/L}$  であり、これら 2 つの地域の近くにその発生源があると推測された。
- 2) 利根川周辺および A 川周辺における、過塩素酸イオン発生源と推測される放流口とその直下流周辺の過塩素酸イオン濃度は、それぞれ 44~1,500 および 1,100~15,000  $\mu\text{g/L}$  の範囲であった。
- 3) 利根川上流域への流入の影響で、利根川中・下流域の河川水中の過塩素酸イオン濃度は、概して 10~20  $\mu\text{g/L}$  の範囲にあった。
- 4) 水道水中の過塩素酸イオン濃度は、原水が利根川流域の河川水以外の場合、0.16~0.87  $\mu\text{g/L}$  であった。原水が利根川上流域の河川水で、取水地点が過塩素酸イオンが確認された地点より上流の場合、水道水中の過塩素酸イオン濃度は、7 試料については 0.06~0.55  $\mu\text{g/L}$  であったが、原水が複数あると考えられる 6 試料については 12~29  $\mu\text{g/L}$  であった。
- 5) 原水が利根川中・下流域の河川水の場合、水道水中の過塩素酸イオン濃度は 0.19~37  $\mu\text{g/L}$  の範囲にあり、半分の試料で 10  $\mu\text{g/L}$  を超えていたことから、利根川流域の過塩素酸イオンは、広い範囲の水道水に影響をおよぼしていることが示された。

## [謝辞]

本研究の一部は、厚生労働科学研究「最新の科学的知見に基づく水質基準の見直し等に関する研究(主任研究者:眞柄泰基)」により行われた。ここに記して謝意を表す。

## [参考文献]

- 1) Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC) Perchlorate Team, Perchlorate: Overview of Issues, Status, and Remedial Options (2005).
- 2) The Department of Defense Environmental Data Quality Workgroup, DoD Perchlorate Handbook (2006).

- 3) Massachusetts Department of Environmental Protection, The Occurrence and Sources of Perchlorate in Massachusetts (Draft Report) (2005).
- 4) 化学工業日報社, 14906 の化学商品, 32 (2006).
- 5) Dasgupta P.K., Martinelango P.K., Jackson W.A., Anderson T.A., Tian K., Tock R.W. and Rajagopalan S., *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1569-1575 (2005).
- 6) National Research Council, Health Implications of Perchlorate Ingestion, National Academies Press, (2005).
- 7) USEPA (2005).  
<http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/b1ab9f485b098972852562e7004dc686/c1a57d2077c4bfda85256fac005b8b32!opendocument>.
- 8) USEPA, Perchlorate Treatment Technology Update (2005).
- 9) California Department of Health Services.  
<http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/perchl/earlyfindings.htm>.
- 10) Brandhuber P., Perchlorate Occurrence Mapping (2005).
- 11) Environmental Working Group, National Tap Water Quality Database (2005).  
<http://www.ewg.org/tapwater/contaminants/contaminant.php?contamcode=A031>.
- 12) US Food and Drug Administration (2004).  
<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/clo4data.html>.
- 13) Kirk A.B., Smith E.E., Tian K., Anderson T.A. and Dasgupta P.K., *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4979-4981 (2003).
- 14) El Aribi H., Le Blanc Y.J.C., Antonsen S. and Sakuma T., *Analytica Chimica Acta*, 567(1), 39-47 (2006).
- 15) 小松真紀子, 関口陽子, 前川保彦, 小槻哲雄, 第 8 回日本水環境学会シンポジウム講演集, 137 (2005).
- 16) 第一出版編集部編, 厚生労働省策定日本人の食事摂取基準(2005年版), 第一出版株式会社 (2005).
- 17) 桂英輔, 中道律子, 栄養と食糧, 12, 342-344 (1960).
- 18) 村松康行, 大桃洋一郎, 放射線科学, 31, 199-203 (1988).
- 19) Hogue C., *Chem. Eng. News*, 81(33), 37-46 (2003)

Ion Chromatography Coupled with Tandem Mass Spectrometry of Haloacetates and Oxyhalides, and Detection of Perchlorate in Environmental and Drinking Waters, by Mari ASAMI, Koji KOSAKA, Yukiko MATSUOKA, Masahiro KAMOSHITA (Dept. of Water Supply Eng., National Institute of Public Health)

## 1. はじめに

ハロ酢酸は、代表的な消毒副生成物群で、9種のうち3種は水質基準項目に、残り6種は要検討項目に指定されている。ハロゲン化オキシ酸のうち、臭素酸はオゾン処理の、亜塩素酸及び塩素酸は二酸化塩素処理の副生成物として知られ、また、これら3物質は次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の不純物としても存在する。過塩素酸は、甲状腺におけるヨウ素の取り込みを抑制する物質で、主にロケット燃料や爆薬、酸化剤由来の汚染物質として知られ、近年、米国各地から検出されている。米国環境保護庁は飲料水等価濃度として24.5 µg/Lを示している(飲料水の寄与率を100%とした値)。なお、最大許容濃度は未設定で、WHOの飲料水水質ガイドラインも示されていない。これまで、ハロ酢酸、ハロゲン化オキシ酸の分析は、GC/MS法やIC(IC・ポストカラム)法によって行われてきたが、近年、分析の簡便性から、IC/MS/MS法による分析<sup>1)3)</sup>が有望視されている。

本研究では、IC/MS/MS法を用いて、ハロ酢酸9種、ハロゲン化オキシ酸4種(臭素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸)及び臭化物イオンを対象に、その一斉分析法の開発を試みた。また、開発した方法により、対象物質の浄水場の原水・浄水中の濃度を測定した。

## 2. 実験方法

本研究で使用した水は、全てMillipore製のGradient A10により精製した超純水である。過塩素酸の分析には<sup>18</sup>O<sub>4</sub>-過塩素酸ナトリウム(Cambridge Isotope Laboratories)を内部標準に用いた。ICはDionex製のICS-2000を使用した。ガードカラムはIonPac AG20(2 mm X 4 mm, Dionex)を、分離カラムはIonPac AS20(2 mm X 250 mm, Dionex)を、サプレッサーはASRS ULTRA II(2 mm, Dionex)を使用した。溶離液はKOHを用い、流量は0.25 mL/minとした。グラデーション条件は、10 mM KOH(0 min) → 80 mM KOH(22 min)とした。ポストカラムで、アセトニトリル/水(9:1 v/v)溶液を流量0.2 mL/minで加えた。試料注入量は100 µLとした。MS/MSはApplied Biosystems製のAPI 3200QTrapを使用し、イオン化方法はターボスプレーイオン化法を用いた。MRMは、MCAAは93/35を、MBAAは139/81を、DCAAは127/83を、BCAAは173/129を、DBAAは217/173を、TCAAは161/117を、DCBAAは161/79を、DBCAAは209/81を、TBAAは251/79を、臭素酸は129/113を、亜塩素酸は67/51を、塩素酸は83/67を、過塩素酸は99/83(定

量用)及び101/85(確認用)を、臭化物イオンは79/79を選定した。<sup>18</sup>O<sub>4</sub>-過塩素酸はそれぞれの試料に1 µg/Lとなるように添加し、107/89を定量に用いた。

## 3. 実験結果及び考察

図1に臭素酸、亜塩素酸、塩素酸及び臭化物イオンの検量線を、図2に過塩素酸の検量線(内部標準法)を示す。各対象物質の検量線は、臭素酸、塩素酸及び過塩素酸については0.05~10 µg/Lの濃度範囲で、亜塩素酸については0.5~10 µg/Lの濃度範囲で、臭化物イオンについては0.2~10 µg/Lの濃度範囲で直線性が認められた。

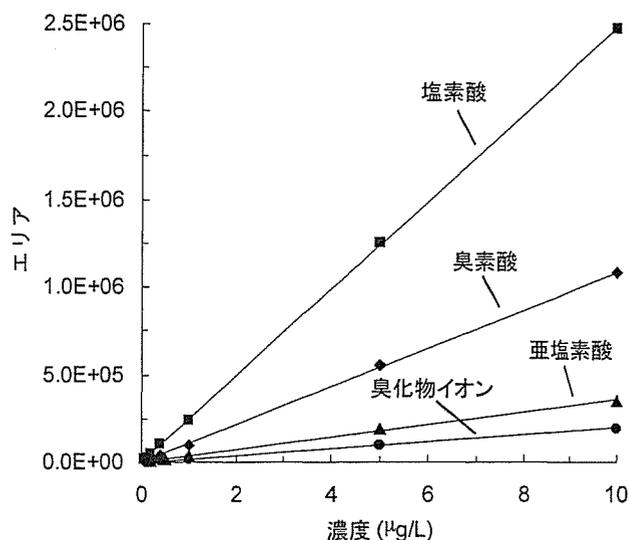


図1 臭素酸、亜塩素酸、塩素酸及び臭化物イオンの検量線

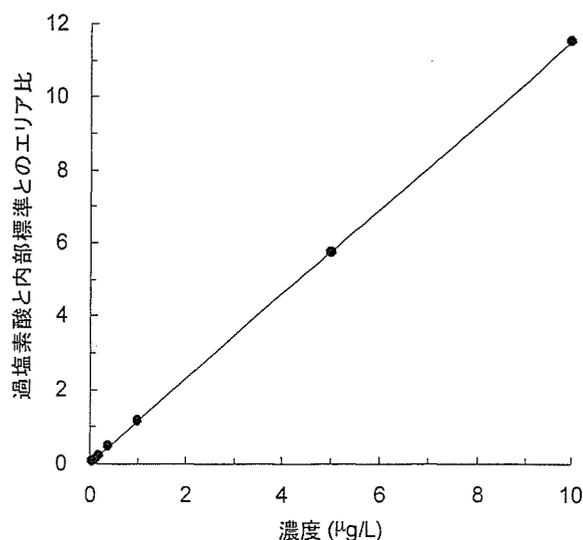


図2 内部標準法による過塩素酸の検量線