

Fig. 9 shows the linear regression test result between aqueous-phase and airborne concentrations of TTHM in bathroom. These findings confirm that of a previous study (Wallace, 1997), where aqueous-phase THMs concentration in tap water were found to be associated with airborne THMs concentration in indoor air.

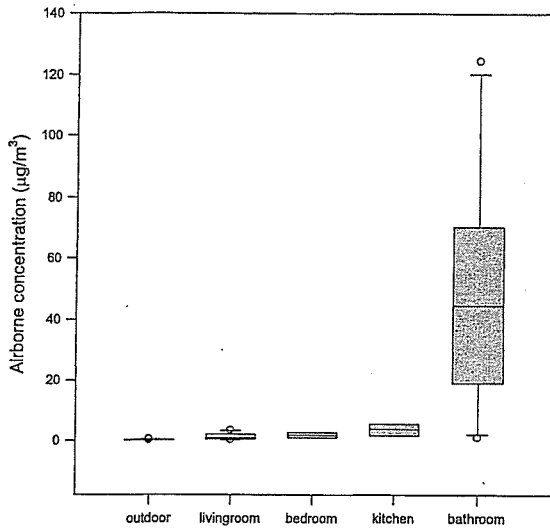


Fig. 8. Airborne TTHM concentration
Median airborne concentration in bathroom was 44.76µg/m³

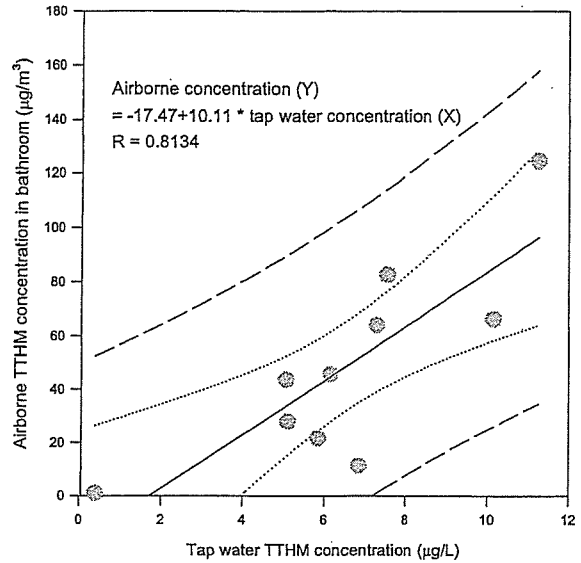


Fig. 9. Correlation between aqueous-phase and airborne concentrations of TTHM in bathroom

Exposure Analysis

The THMs exposure estimates from water ingestion, inhalation of indoor air, and dermal exposure while bathing are presented in Table 3.

The result is comparable to that in the previous studies (Jo *et al.*, 2005), and it was found that the TTHMs inhalation exposure from indoor air when not in the shower was estimated to contribute around or even less than 5% to the total exposure. Accordingly, the exposure of TTHM during bathing activity alone in the present study is derived of 21.41µg/day, which is also roughly 1.5 times higher than that of oral ingestion. In addition, the ingestion exposure is approximately 38% to the total exposure.

Table 3 Estimated THM exposure (µg/day) in residences using municipal tap water (medians values)

THMs	Ingestion	Inhalation ^a	Dermal	Total exposure
TCM	5.96	8.57	0.67	16.32
BDCM	4.54	7.13	0.34	12.50
DBCM	2.35	3.59	0.18	6.09
TBM	1	0.8	0.07	5.73
TTHM	13.03	22.54	1.17	34.16

a: It represents the inhalation exposure to indoor air including bathing.

Allocation to Drinking Water

As shown in Fig. 10, the allocation to oral ingestion among the total exposure ranges from 18.3% to

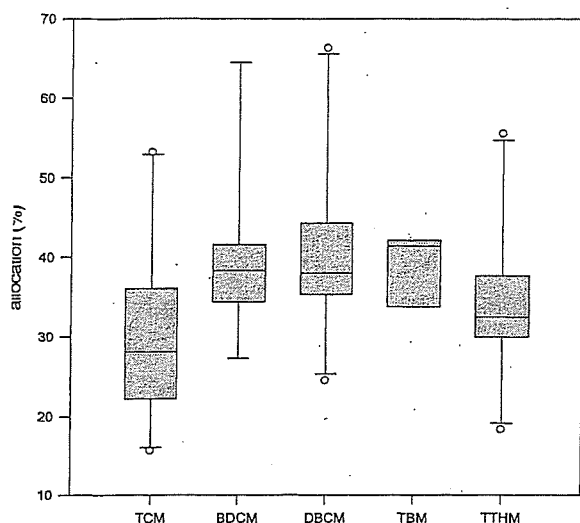


Fig. 10. Ingestion allocation to overall exposure
Median allocation of TTHM to overall exposure was 32.47%

55.4%. This indicates that the allocation to oral ingestion is affected by other exposure scenarios. The median value of total THMs ingestion allocation was 32.5%, which is almost 1.6 times higher than the currently applied value of 20% in setting up the drinking water quality standard. However previous studies showed that there is a considerable seasonal variation in both aqueous-phase and airborne concentrations (Jo *et al.*, 2005). Also, in the present study, no dietary intake exposure was included in the evaluation. Therefore, more consideration should be paid carefully in concluding the allocation to drinking water.

CONCLUSIONS

The present study estimated multi-route THMs exposure in common residences using municipal tap water. TCM was the main contaminant of the four THMs in water. The indoor airborne THMs concentration trend was also consistent with that of aqueous-phase concentration, supporting that tap water THMs levels are associated with indoor air levels of THMs. In the entire indoor environment measured, bathroom has the highest THMs concentration, followed by kitchen. The exposure analysis estimated that in common indoor life activities in Japan, inhalation exposure is 1.5 to 2.0 times larger than ingestion exposure as drinking water.

REFERENCES

- Andelman JB. Inhalation exposure in the home to volatile organic contaminants of drinking water. *Sci. Total Environ.* 1985; 47: 443-60
- Chang E, Chao S, Chiang P, Lee J. Effects of chlorination on THMs formation in raw water. *Environ. Toxicol. Chem.* 1996; 56:211-25.
- Clark RM, Goodrich JA, Dringer RA. Drinking water and cancer mortality. *Sci. Total Environ.* 1992;53:153-72
- Jo WK, Weisel CP, Lioy PJ. Routes of chloroform exposure and body burden from showering with chlorinated tap water. *Risk Anal.* 1990a; 10:575-80
- Jo WK, Weisel CP, Lioy PJ. Chloroform exposure and the health risk associated with multiple uses of chlorinated tap water. *Risk Anal.* 1990; 10:581-5
- Jo WK, Kwon KD, Dong JI, Chung Y. Multi-route trihalomethane exposure in households using municipal tap water treated with chlorine or ozone-chlorine. *Sci. Total Environ.* 2005; 339: 143-52
- Lin TF, Hoang SW. Inhalation exposure to THMs from drinking water in south Taiwan. *Sci. Total Environ.* 2000; 246: 41-9
- Morris RD, Audet A-M, Angelillo IF, Chalmers TC, Musteller F. Chlorination, Chlorination by-products, and cancer: a metaanalysis. *Am. J. Public Health* 1992; 82:955-63
- Singer PC, Reckhow DA. In: Letterman RD, editor. Water quality and treatment, a handbook for community water supplies, 5th edition. *New York: McGraw-Hill*; 1999.p.12.1-12.51

Social Research, NHK, 2000

The Revision of Drinking Water Quality Standard, 2003 (in Japanese); Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan.

U.S. EPA: Exposure Factors Handbook, 1997

U.S. EPA: Risk assessment guideline for superfund volume 1: Human health evaluation manual (Part E, Supplemental guidance for dermal risk assessment), Washington, DC, USA. 2004

U.S. EPA: Method 501, Federal Register Part III. US Environmental Protection Agency, Washington DC. 1979

von Gunten UV, Driedger A, Gallard H, Salhi E. By-products formation during drinking water disinfection: a tool to assess disinfection efficiency. *Water Res.* 2001; 35:2095-9

Wallace LA. Human exposure and body burden for chloroform and other trihalomethanes. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 1997; 27: 113-94

Screening of Chemical Structures Related to Haloacetic Acid Formation in Drinking Water Chlorination Process

Y. Yano*, S. Echigo*, and S. Itoh*

*Department of Urban Management, Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo, Kyoto 606-8501, Japan (e-mail: echigo@urban.env.kyoto-u.ac.jp)

Abstract Haloacetic acid (HAA) yields from 44 model organic compounds of dissolved organic matter (DOM) substructures were determined as screening process of the chemical structures responsible for HAA formation during drinking water chlorination. It was found that monohydroxybenzenes (phenols) tended to produce more HAA than dihydroxybenzenes. Also, a clear relationship was found between HAA and CHCl_3 formation for aliphatic compounds. Trihaloacetic acid concentrations were much higher than di- and mono-haloacetic acids for the chlorination of aromatic compounds tested while dihaloacetic acids were major products from aliphatic compounds. Moreover, in the presence of bromide ion (Br^-), the HAA yields increased by a factor of 1.5 on average than that in Br^- free condition for aromatic compounds while no significant effect was observed for aliphatic compounds.

Keywords bromide ion; chemical structures; disinfection by-products (DBPs); haloacetic acids; trihalomethanes.

Introduction

More than 200 compounds have been identified as disinfection by-products (DBPs) in actual tap water, and approximately 600 compounds are known as possible DBPs (Woo *et al.*, 2002). Among these compounds, haloacetic acids (HAAs) are one of the major groups of the DBPs, and their detection frequency and concentration in finished drinking water are next to trihalomethanes (THMs) (Zhang *et al.*, 2000). Also, all of nine HAAs containing chlorine and bromine atoms are known to be toxic and some of them are suspected carcinogens (Plewa *et al.*, 2002). Furthermore, brominated HAAs are more toxic than their chlorinated counterparts. Thus, it is important to understand the formation mechanism of HAAs in the presence of bromide ion to better control HAAs in drinking water treatment processes.

However, despite the toxicological importance of HAAs, the formation mechanism of HAAs is not fully understood. This is mainly because of the complexity of dissolved organic matter (DOM), the precursor of HAAs. DOM is a very complex mixture of organic compounds, and its structure is not clear, even today. To overcome this difficulty, the present study employs model compounds of DOM substructures. Similar approaches have been used for the studies on THM formation (*e.g.*, Rook, 1977; Ichihashi *et al.*, 1999), and successfully found the importance of *m*-dihydroxy structure for THM formation. However, no attempt has been made for HAA formation mechanism.

The main objective of this study is to investigate the relationship between simple substructures of DOM and HAA formation in chlorination, and to identify chemical

structures in DOM related to HAA formation. In addition, the effect of Br⁻ on the HAA formation from these model compounds was evaluated by chlorination in presence of Br⁻.

Experimental

Target compounds

Model compounds of DOM substructures (Table 1) used in this study were purchased from Wako Pure Chemical unless otherwise noted. Their purity was more than 95% except lactic acid (85-92%) and used without further purification. Many of the model compounds were with carboxylic acids because carboxy group is one of the most common functional groups in DOM (Thurman, 1985). Also, aromatic compounds with different number of phenolic hydroxy groups were selected, as the number of phenolic hydroxy groups is an important factor of the susceptibility of aromatic rings to electrophilic substitution reaction. For aliphatic compounds, most of the selected compounds were carbohydrates, carboxylic acids, and carbonyl compounds. They were chosen based on the abundance in DOM structures (Thurman, 1985; Leenheer, 2004) and the susceptibility to the haloform reaction (Larson and Weber, 1994).

Table 1. Model compounds of DOM substructures used in this study.

Aromatic compounds		Aliphatic compounds	
phenol	benzoic acid	crotonic acid	lactic acid
resorcinol	phthalic acid	maleic acid	acetylacetone
catechol	gallic acid	succinic acid	propionic acid
hydroquinone	5-hydroxyisophthalic acid	fumaric acid	1-propanol
salicylic Acid	2,3-dihydroxybenzoic acid	citric acid	ethylene glycol
<i>m</i> -hydroxybenzoic acid	2,4-dihydroxybenzoic acid	3-ketoglutaric acid*	D-glucose
<i>p</i> -hydroxybenzoic acid	2,5-dihydroxybenzoic acid	glyoxylic acid	sucrose
phloroglucinol	2,6-dihydroxybenzoic acid	formic acid	maltose
<i>o</i> -methoxy phenol	3,4-dihydroxybenzoic acid	pyruvic acid	lactose
<i>o</i> -cresol	3,5-dihydroxybenzoic acid	acetaldehyde	allyl alcohol
vanillic acid		acetic acid	glucosamine*
		acetone	

*purchased from Tokyo Kasei Kogyo

Chlorination

Chlorination was initiated by adding a stock NaOCl solution to a model compound solution. Before chlorination, the pH of the solution was adjusted to 7.0 with a phosphate buffer (final concentration was 13 mM). Other reaction conditions were as follows: model compound concentration, 3 mg-TOC/L; Cl₂ dose, 30 mg/L; pH, 7; reaction time, 24 hr. The chlorine dose in this experiment was higher than in actual drinking water disinfection practice for analytical reason, but the ratio of model compound-to-chlorine was roughly in the same range as actual treatment. When investigating the effect of Br⁻, Br⁻ solution was added to the mixture before adding NaOCl. The initial Br⁻ concentration was set to 4 mg/L.

HAA analysis

HAA concentrations were analyzed following USEPA method 552.3 (2003). Briefly, this method consists of liquid-liquid extraction, derivatization to methyl haloacetates with acidic

methanol, and GC-MS analysis (GC, Agilent 6890 with DB-5 column [J&W Scientific]; MS, JEOL JMS-AX505H).

Results and Discussion

Characteristics of HAA formation from aromatic compounds

In Fig. 1, the HAA yields from aromatic compounds were summarized. The HAA yields were considerably different among the aromatic compounds tested, and ranged from 0.01 $\mu\text{mol}/\text{mg-C}$ (benzoic acid) to 16.44 $\mu\text{mol}/\text{mg-C}$ (phloroglucinol).

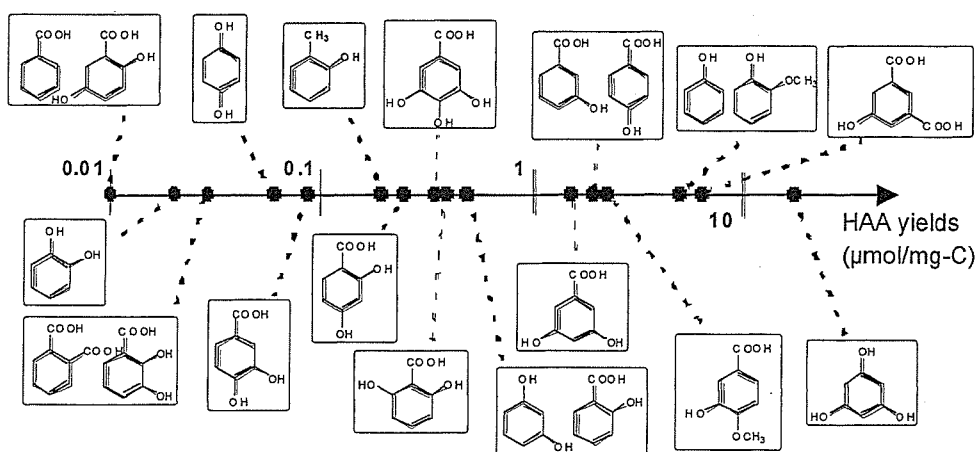


Fig. 1. Total HAA yields from aromatic compounds (without Br⁻).

Table 2. Distribution of HAAs (without Br⁻).

aromatic compounds	mono-HAA	di-HAA	tri-HAA	aliphatic compounds	mono-HAA	di-HAA	tri-HAA
phenol	0.02	0.21	2.56	crotonic acid	0.01	0.00	0.00
salicylic acid	0.00	0.03	0.44	1-propanol	0.00	0.01	0.01
2,3-dihydroxybenzoic acid	0.00	0.01	0.02	3-ketoglutaric acid	0.39	18.8	0.15
2,4-dihydroxybenzoic acid	0.00	0.02	0.22	acetic acid	0.00	0.01	0.00
2,5-dihydroxybenzoic acid	0.00	0.01	0.01	acetone	0.00	0.09	0.01
2,6-dihydroxybenzoic acid	0.06	0.02	0.32	acetylacetone	1.22	5.55	0.07
3,4-dihydroxybenzoic acid	0.00	0.02	0.08	allyl alcohol	0.00	0.01	0.01
3,5-dihydroxybenzoic acid	0.00	0.03	1.62	acetaldehyde	0.02	0.01	0.01
5-hydroxyisophthalic acid	0.00	0.19	5.89	citric acid	0.02	1.64	0.02
benzoic acid	0.00	0.01	0.01	D-glucose	0.00	0.00	0.00
catechol	0.00	0.01	0.01	ethylene glycol	0.00	0.01	0.01
gallic acid	0.00	0.02	0.30	formic acid	0.00	0.01	0.00
hydroquinone	0.00	0.01	0.04	fumaric acid	0.00	0.00	0.00
<i>m</i> -hydroxybenzoic acid	0.03	0.14	1.81	glucosamine	0.00	0.01	0.00
<i>o</i> -cresol	0.07	0.08	0.04	glyoxylic acid	0.00	0.00	0.00
<i>o</i> -methoxy phenol	0.04	0.14	2.57	lactic acid	0.00	0.02	0.01
phloroglucinol	0.05	1.38	15.00	lactose	0.00	0.01	0.00
phthalic acid	0.00	0.01	0.02	maleic acid	0.01	0.01	0.00
<i>p</i> -hydroxybenzoic acid	0.02	0.11	1.90	maltose	0.00	0.01	0.01
resorcinol	0.00	0.03	0.45	propionic acid	0.00	0.01	0.00
vanillic acid	0.00	0.14	1.98	pyruvic acid	0.00	0.02	0.06
				succinic acid	0.00	0.01	0.01
				sucrose	0.00	0.01	0.00

Turning to individual HAAs, chlorination of aromatic compounds tended to produce more tri-haloacetic acids (tri-HAAs) than mono- (mono-HAAs) and di-haloacetic acids (di-HAAs) (Table 2). Mono-HAA formation was the smallest and below the detection limit for many compounds.

Functional groups on aromatic ring are classified into two categories: electron-donating or electron-withdrawing substituents. Among them, phenolic hydroxy group (-OH) is a very strong electron-releasing functional groups. Also, phenolic compounds are able to dissociate to phenolates (-O⁻), which are more electron-donating than their undissociated form (Soper and Smith, 1926). Considering that HAA-yielding reactions are initiated with electrophilic substitution reaction (see the next subsection), it is reasonable to assume that the tendency of HAA formation is determined by the number and positional relationships of -OH on aromatic rings to some extent. For this reason, in the following discussion on HAA formation, aromatic compounds are divided into four groups based on the number of hydroxy groups.

Aromatic compounds without phenolic hydroxy functional group

HAA yields of benzoic acid and phthalic acid were very low and less than 1/9 of phenol. These yields were in the same range of those of unsaturated aliphatic compounds without carbonyl functional groups.

Compounds with one phenolic hydroxy functional group

Phenol, *o*-methoxy phenol, *o*-cresol, vanillic acid, 5-hydroxyisophthalic acid, salicylic acid, *m*- and *p*-hydroxybenzoic acids are in this group. Higher HAA formation than compounds without phenolic hydroxyl group was commonly observed or these compounds.

HAA yield of phenol was 2.79 $\mu\text{mol}/\text{mg-TOC}$, and *o*-methoxy phenol, vanillic acid, *m*- and *p*-hydroxybenzoic acid showed similar HAA yields. For these compounds, the positive effect by electron-donating substituents for electrophilic substitution reaction and the negative effect of losing reaction sites (C-H bonds on aromatic ring) by substitutions are considered to cancel out.

While 5-hydroxyisophthalic acid produced a large amount of HAA (6.08 $\mu\text{mol}/\text{mg-C}$), the HAA yield from salicylic acid was lower than that of phenol. This is because salicylic acid cannot dissociate into phenolate due to its hydrogen bond between -COO⁻ and -OH. Also, *o*-cresol showed lower production of HAA than phenol. Since *o*-cresol is known to react with HOCl rapidly (Soper and Smith, 1926), methyl group is likely to interfere HAA formation, or an intermediate preferable for CHCl₃ formation is formed. This result strongly suggests that small difference in DOM structure greatly changes (*e. g.*, the presence of -CH₃) the type of DBPs.

Compounds with two phenolic hydroxy functional groups

It is of note that the HAA yields of these compounds were lower than phenols (*i.e.*, compounds with one phenolic hydroxy group) while some of them showed much higher CHCl₃ formation than phenols (Yamada, 1987). For example, the order of HAA yields among phenol, resorcinol, catechol, and hydroquinone was: phenol (2.79 $\mu\text{mol}/\text{mg-TOC}$) > resorcinol (0.48 $\mu\text{mol}/\text{mg-TOC}$) > hydroquinone (0.06 $\mu\text{mol}/\text{mg-TOC}$) > catechol (0.02 $\mu\text{mol}/\text{mg-TOC}$). Resorcinol showed a certain level of HAA production (more than 8 times higher than catechol (ortho-positioned -OH) and hydroquinone (para-positioned -OH)). The main reason for this is that resorcinol can form enolizable β -diketone, and has the very active

carbon between two -OH (Rook, 1977). On the other hands, oxidation without the incorporation of Cl atom is considered to be dominant for catecol and hydroquinone.

Out of six dihydroxybenzoic acids (DHBs), meta-positioned compounds showed higher HAA yields than ortho- and para-positioned counterparts. Among meta-positioned DHBs, 3,5-DHB yielded higher HAA than 2,4- and 2,6-DHBs. For these compounds, at least one of the reaction sites for halogenation have to undergo decarboxylation reaction before halogenation. This additional reaction step may kinetically interfere the halogenation reactions.

Compounds with three phenolic hydroxy functional groups

The HAA yield of phloroglucinol was the highest among aromatic compounds tested (16.44 $\mu\text{mol}/\text{mg}\text{-TOC}$). On the other hands, the HAA yield of gallic acid was very low (0.32 $\mu\text{mol}/\text{mg}\text{-TOC}$). In case of phloroglucinol, three OH are meta-positioned with each other. That is, three β -diketone structures can be formed and has three very active carbons between two -OH like resorcinol. Therefore, its HAA production was though to be striking. Gallic acid has a structure substituted by another -OH to the activated carbon between two -OH of 3,5-DHB. The assumption would be allowed that the loss of activated carbon atom in 3,5-DHB leads the lower HAA production of gallic acid.

Characteristics of HAA production from aliphatic compounds

In general, aliphatic compounds yielded lower concentration of HAAs than aromatic compounds (Fig. 2). Also, it is of note that di-HAA concentration was much higher than mono-HAA for aliphatic compounds (Table 2). This difference in the HAA formation patters is useful information to identify the chemical structure (*i.e.*, aromatic or aliphatic) responsible for HAA formation in actual treatment.

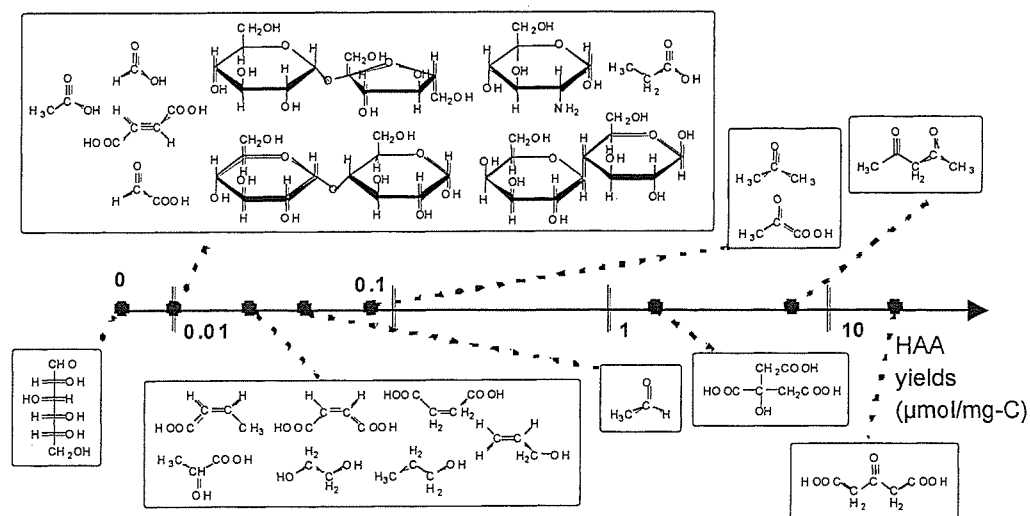


Fig. 2. Total HAA yields from aliphatic compounds (without Br).

Among aliphatic compounds, only acetylacetone, citric acid and 3-ketoglutaric acid showed high HAA production. These three compounds can form β -diketone structure and undergo keto-enol tautomerization (citric acid can possess β -diketone structure after decarboxylation

to 3-ketoglutaric acid) (Larson and Rockwell, 1979). Thus, they are capable of producing large amount of HAA and CHCl_3 through the haloform reaction.

Among other aliphatic compounds, pyruvic acid, acetaldehyde and acetone showed slightly higher HAA production than other compounds. Presumably, it is because they can partially undergo keto-enol tautomerization. Other carboxylic acids, sugars, alcohols and double-bonded compounds produced no HAA.

Comparison between HAA and CHCl_3 production

As shown in Fig. 3, a clear linear relationship between HHA and THM yields for aliphatic compounds was found (closed squares). On the other hands, the plots for aromatic compounds (open circles) scattered while HAA yields were generally higher for those with higher THM yields. It is implied that for aromatic compounds the ratio of HAA yields to CHCl_3 yields largely depends on their chemical structures and cannot be explained solely by their reactivity to HOCl .

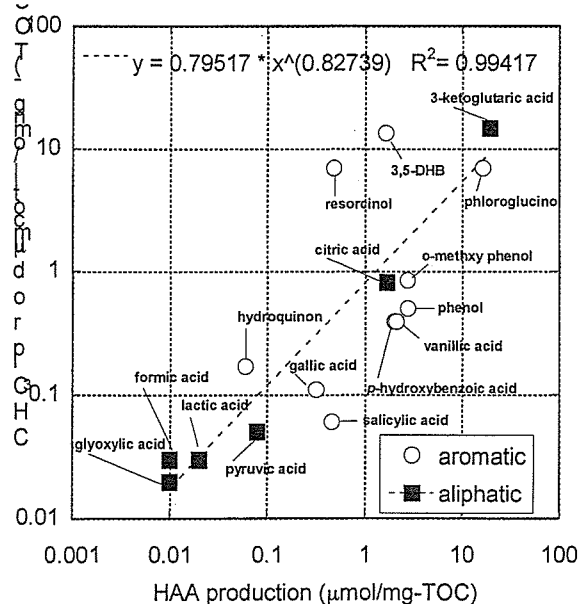


Fig. 3. Comparison between HAA and CHCl_3 yields. CHCl_3 yields are literature values (Yamada, 1987).

Effect of Br^-

HAA yields from aromatic compounds increased approximately by a factor of 1.5 times with Br^- (Fig. 4). This result is reasonable as hypobromous acid (HOBr) is a stronger halogenating reagent than HOCl , and bromination by HOBr is kinetically favourable in a typical drinking water treatment condition over the chlorination by HOCl (Echigo, 2002).

Turning to individual model compounds, it is of note that HAA yields of 2,4- and 2,6-DHBs increased by factors of six and four, respectively. The presence of HOBr may influence the decarboxylation of these compounds. Once again, small differences in DOM structure have strong impact on the composition of reaction products.

On the other hand, no significant increase in HAA was observed for aliphatic compounds. Only HAA yield of citric acid increased approximately by a factor of four. The reason for this difference between aromatic compounds and aliphatic compounds is not clear at this point, but presumably other factors (*e.g.*, hydrolysis of intermediates) control on the composition of the reaction products.

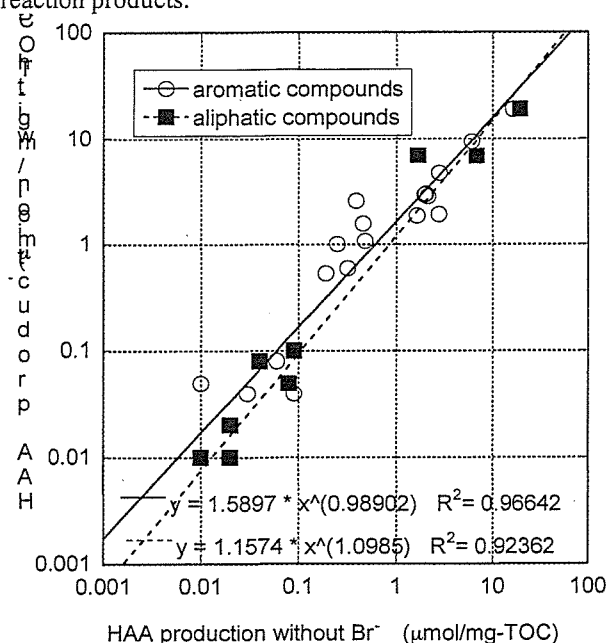


Fig. 4. Comparison of HAA productions between in Br⁻ free and coexistent conditions.

Conclusions

In this study, HAA yields from 44 model compounds of DOM substructures were determined as a screening process of the chemical structures related to HAA formation. The major findings from this study are listed below:

- (1) Aromatic compounds with one phenolic hydroxy group have higher HAA yields than those with two phenolic hydroxy groups.
- (2) Model compounds with high HAA yields generally produce high concentration THM when chlorinated. Especially, a good correlation between THM and HAA yields were found for aliphatic compounds.
- (3) Trihaloacetic acid concentrations were much higher than di- and mono-haloacetic acids for the chlorination of aromatic compounds while dihaloacetic acids were major products from aliphatic compounds.
- (4) In the presence of Br⁻, the HAA yields increased by a factor of 1.5 on average than that in Br⁻ free condition for aromatic compounds while no significant effect was observed for aliphatic compounds.

Rererences

- Boyce S. D. and Hornig J. F. (1983). Reaction pathway of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compound for humic acid, *Environ. Sci. Technol.*, **17**(4), 202-211.
- Echigo S. (2002). *Kinetics and Speciation of Brominated Disinfection By-products during Ozonation*. PhD thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, USA.
- Ichihashi K., Teranishi K. and Ichimura A. (1999). Brominated-trihalomethane formation from phenolic derivatives as a model of humic materials by the reaction with hypochlorite and hypobromite ions. *Chemistry Letters*. 957-958.
- Larson R. A. and Rockwell A. L. (1979). Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination. *Environ. Sci. Technol.*, **13**(3), 325-329.
- Larson R. A. and Weber E. J. (1994). *Reaction Mechanisms In Environmental Organic Chemistry*. Lewis, USA.
- Leenheer, J.A. (2004). Comprehensive assessment of precursors, diagenesis, and reactivity to water treatment of dissolved and colloidal organic matter, *Water Sci. Technol: Water Supply*, **4**(4), 1-9.
- Plewa M. J., Kargalioglu Y., Vanker D., Minear R. A. and Wagner E. D. (2002). Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products, *Environ. Mol. Mutagen.*, **40**, 134-142.
- Rook J. J. (1977). Chlorination reactions of fulvic acid in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, **11**(5), 478-482.
- Soper F. G. and Smith G. F. (1926). The halogenation of phenols. *J.Chem.Soc.*, 1582-1591.
- Thurman, E. (1985). *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Junk Publisher.
- US EPA Method 552.3 (2003). Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gaschromatography with electron capture detection, Ohio, USA.
- Woo Y., Lai D., McLain J.L., Manibusan M. K. and Dellarco V. (2002). Use of mechanism-based structure-activity relationships analysis in carcinogenic potential ranking for drinking water disinfection by-products, *Environ. Health Perspect.* **110**(sup.1), 75-87.
- Yamada H. (1987). *A study on chemical oxidation processes by ozonation and chlorination*. Doctoral thesis, University of Kyoto, Japan.
- Zhang X., Echigo S., Minear R. A. and Plewa M. J. (2000). Characterization and comparison of disinfection by-products of four major disinfectants. In: Barrett S. E., Kranster S. W. and Amy G. L. editors. Natural organic matter and disinfection by-products: characterization and control in drinking water. Washington DC. *American Chemical Society*, 299-314.

(8-68)トリハロメタン類の飲用寄与率推定のための室内曝露量評価

柳橋 泰生(厚生労働省) 権 大維(京都大学)
 ○武藤 輝生(京都大学) 神野 透人(国立医薬品食品衛生研究所)
 伊藤 禎彦(京都大学) 越後 信哉(京都大学)
 大河内由美子(京都大学)

1. はじめに

水質基準設定の際、現在消毒副生成物については飲料水の曝露割合としてTDIの20%が割り当てられている。基準値を精度良く設定するためにはわが国独自の寄与率の評価が欠かせないが、実際に正確な水道水の寄与率を把握するための情報は限られている。副生成物のうちトリハロメタン類は揮発性有機化合物であり、水道水の使用などにより気相中にも存在する。そのため曝露経路としては経口曝露の他、主に入浴中の吸入曝露、皮膚との接触による経皮曝露等が考えられる。本研究では寄与率評価の第一歩として、一般の国内住居10軒において、室内空气中及び水道水中のトリハロメタン類濃度を実測し、日本人の一般的な生活様式のもとでの曝露評価を行った。

2. 実験および解析方法

2.1 水相中トリハロメタン濃度の測定

各家庭において給水栓から朝、夕方の2回、入浴直前に浴槽に張った水、シャワー水(シャワー入浴の場合はシャワー水のみ)をそれぞれサンプリングした。試料水には脱塩素剤としてアスコルビン酸ナトリウムを添加した。試料水を酸性としてヘキサンにより抽出し、抽出液をGC-ECD(SHIMADZU GC-14B)で分析した。

2.2 気相中トリハロメタン濃度の測定

水のサンプリングと同じ10軒で浴室、台所、居間、寝室及び屋外にて空気サンプリングを行った。吸引ポンプ(GLサイエンスSP208-100Dual)を用いて室内空気を吸着管(Supelco Tenax-TA)に吸引し、測定対象物質を吸着剤に捕集した。加熱脱着装置(SHIMADZU TDTS-2010)により吸着管から測定対象物質を加熱脱着させGC-MS(SHIMADZU QP-2010)で分析した。測定値である絶対量をサンプリングポンプで吸引した空気体積で除して空气中濃度を求めた。

2.3 生活モデルの設定

空气中濃度から曝露評価を行う場合、曝露量パラメータとして生活時間が大きな要素となる。そのため文献調査¹⁾より平均的な日本人の生活モデルを図1のように設定した。また、入浴時間についてはサンプリング中の実際の値を記録し用いた。

2.4 曝露評価

ここでは経口(飲用のみ)、吸入、経皮の経路での曝露を考え、それぞれの摂取量の合計量を全曝露量とした。

飲用及び吸入摂取量の算定には一日の水摂取量2L/day、呼吸量15m³/day、いずれも吸収率は100%とし以下の式を用いた²⁾。

$$\text{飲用摂取量}(\mu\text{g}/\text{day}) = \text{水中濃度}(\mu\text{g}/\text{L}) \times \text{水摂取量}(\text{L}/\text{day}) \times \text{吸収率}(-)$$

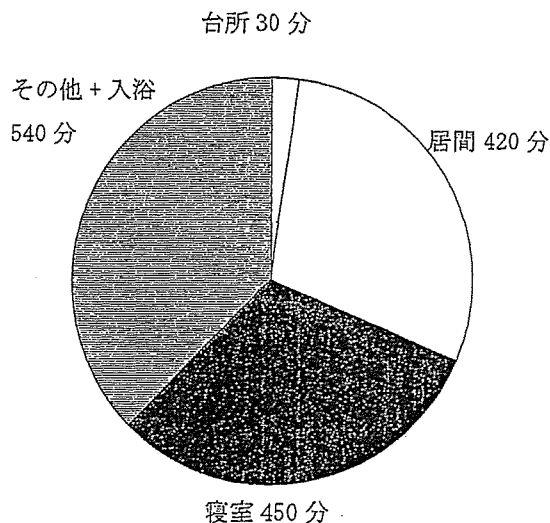


図1 生活モデル

吸入摂取量 (μg/day) = 空気中濃度 (μg/m³) × 呼吸量 (m³/day) × 吸収率 (-)

経皮摂取には EPA のモデル式を用い、皮膚表面積は 1.8 m² とした³⁾。

3. 実験結果と考察

空気中の濃度では、浴室内のトリハロメタン類の濃度が圧倒的に高く中央値ではクロロホルム (CHCl₃) 15 μg/m³、ブロモジクロロメタン (CHBrCl₂) 12 μg/m³、ジブロモクロロメタン (CHBr₂Cl) 11 μg/m³、ブロモホルム (CHBr₃) 1 μg/m³ であったのに対し、他の室内ではやや台所の空気中濃度が高いが大差なく中央値は CHCl₃ 0.8 μg/m³、CHBrCl₂ 0.6 μg/m³、CHBr₂Cl 0.3 μg/m³、CHBr₃ 0.05 μg/m³ 未満であった。CHCl₃ と総トリハロメタンの曝露評価の結果を図 2、3 に示す。3 つの曝露経路を比較すると、どの物質も吸入での曝露は高い。経皮に関しては全体に占める割合は低くほぼ 10% 未満である。なお浴室の滞在時間は 20 ~ 30 分位の短い時間にも関わらず吸入による曝露の 30 ~ 40% を占めていた。飲用寄与率の評価結果を図 4 に示す。値は 18 ~ 66% と幅広かったがほとんどは 30 ~ 50% でこの点において 4 物質間の違いは小さかった。

4. おわりに

今回の実験は曝露経路として室内での吸入、飲用、入浴中の経皮曝露をとりあげて評価したが、寄与率を評価するためには、今後は食べ物による経口曝露、外出中の吸入曝露、季節の違いによる曝露量変化等を検討する必要がある。

謝辞：本研究は厚生労働科学研究費補助金「最新の科学的知見に基づいた水質基準の見直し等に関する研究」（主任研究者：眞柄泰基）の補助を受けたものであり謝意を表す。

参考文献

- 1) NIK 放送文化研究所：日本人の生活時間 2000, NHK 出版, 2002.
- 2) 花井 荘輔：化学物質のリスクアセスメント, 丸善, 2003.
- 3) USEPA: Risk Assessment Guidance for Superfund Volume 1, 2004.

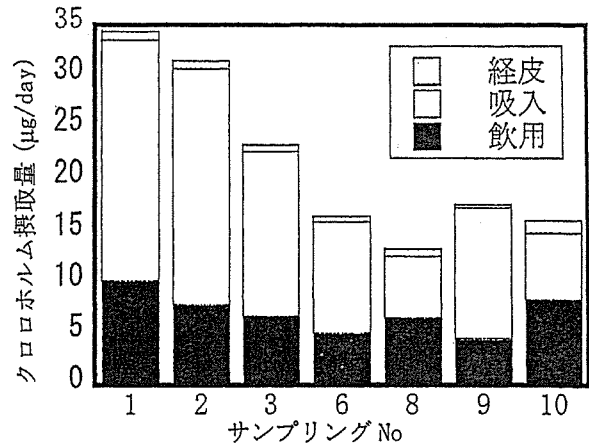


図 2 クロロホルム摂取量 (定量下限値以下の値を含んだ No は省略)

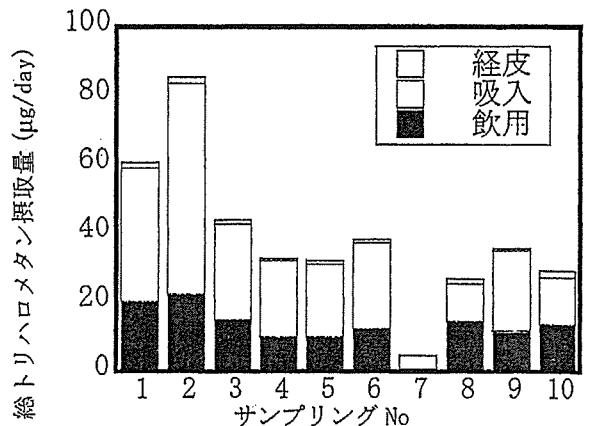


図 3 総トリハロメタン摂取量

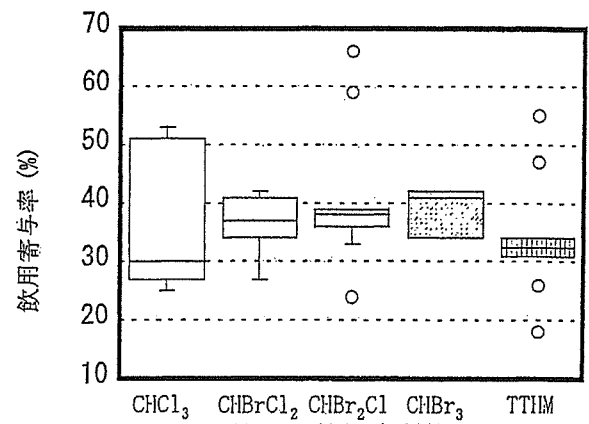


図 4 飲用寄与率 (TTHM は総トリハロメタン。定義は図 5 参照)

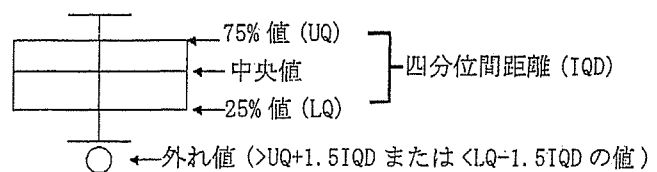


図 5 箱ヒゲ図の定義

(8-5) 琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの発生構造

宮川 幸雄(京都大学大学院) ○谷田 慎也(京都大学大学院)
 越後 信哉(京都大学大学院) 伊藤 禎彦(京都大学大学院)

1. はじめに

水道原水中の臭化物イオンは、それ自体は無害であるが、オゾン処理により臭素酸イオンに変換される。また、塩素処理過程において、有機臭素化合物の前駆体となる。この有機臭素系消毒副生成物は有機塩素系消毒副生成物よりも単位濃度あたりの毒性が高い¹⁾とされる。これらの問題に対し、浄水プロセスの最適化だけではなく、臭化物イオンを排出源で制御することも検討する必要もある。水道原水中の臭化物イオンは、特定の汚染源によるものではなく人の活動で一般的に発生するという指摘もある²⁾が、臭化物イオンの発生構造に関する知見は少ない。そこで、本研究では、琵琶湖流入河川源流域から淀川下流域に至るまでの臭化物イオン濃度の変化を追跡し、人間活動における主な臭化物イオンの発生原因を周辺の都市構造をもとに考察した。

2. 調査概要

琵琶湖・淀川水系における臭化物イオン濃度を琵琶湖流入河川源流域から淀川下流域まで測定するため、支川との合流地点および下水処理水の放流口の前後に注目し、50地点で採水を行った。雨水には臭化物イオンがほとんど含まれていないため³⁾、採水は晴天時に限定した。濃度測定はイオンクロマトグラフ(UV検出器)により行った。さらに、周辺都市の用途地域(住宅地、商業地、工業地)を調査し、土地利用の形態と臭化物イオン排出量の関係について検討した。

3. 結果と考察

3.1. 臭化物イオン濃度の分布

2005年の11月に一斉調査を行った結果を図1および図2に示す。琵琶湖流入河川源流域の臭化物イオンの濃度が10~16 μg/Lであるのに対して、淀川下流域では42~46 μg/Lとなった。このことから、琵琶湖流入河川源流域に対して、淀川下流域の臭化物イオン濃度は3~4倍にも増加することがわかる。

また、より詳細に見ると、臭化物イオンの濃度上昇幅は通過する地域ごとに異なっていた。最も濃度増加が少なかった地域は、都市の密集度が低い琵琶湖北湖周辺で、濃度増加が大きかった地域はほとん

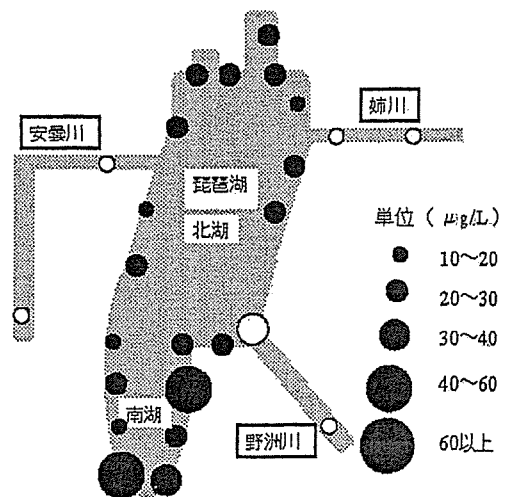


図1. 琵琶湖周辺の臭化物イオン濃度の分布
 (黒丸は湖内、白丸は流入河川)

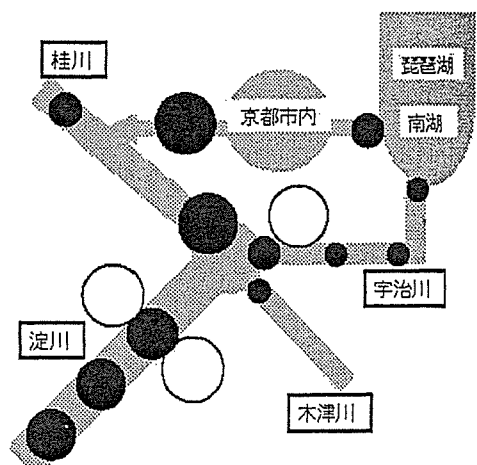


図2. 淀川水系の臭化物イオン濃度の分布
 (黒丸は本川、白丸は支川)

どが都市中心部であった。都市や人間活動による臭化物イオン排出寄与が大きいことが確認されたが、この結果だけでは都市における臭化物イオンの発生原因が特定の人為活動に限定されるか否かの判断が難しい。そこで、以下 3.2. において、周辺の下処理放流口付近の臭化物イオン濃度から、単位人口あたりの臭化物イオン負荷量を推定した。

3.2. 土地利用形態と臭化物イオン発生量の関係

今回の調査で採水した下水放流口直下の試料中の臭化物イオン濃度 ($\mu\text{g/L}$) と処理水量から負荷量を計算した後、下水処理区域内人口から 1 人あたりの臭化物イオンの排出負荷量を算定した (表 1)。また、各下水処理区域の 3 つの用途地域の構成比を百分率で示す (図 3)。表 1 と図 3 を比較すると、住宅地が中心の地域 (C・D) では、一人あたり 17 ~ 28 mg/日ほどであるのに対し、商業が盛んな地域 (A・B) や工業が盛んな地域 (B) では一人あたり 67 ~ 92 mg/日と高い臭化物イオン負荷量となった。下水処理区域内人口を昼間人口におきかえて計算しても、この傾向は変わらなかった。以上から、人為由来の臭化物イオンの主な発生は、家庭排水由来もある程度存在するが、商業や工業活動による割合が高く、食品由来等の不可避な人間活動によるものとは限らない可能性があるといえる。このような排出原因に関しては発生源での制御の可能性はある。

表 1. 下水放流口直下における臭化物イオン濃度に基づいた各処理区域の人口あたりの臭化物イオン排出負荷量。

放流口	臭化物イオン濃度 ($\mu\text{g/L}$)	人口あたりの負荷量 (mg/人・日)
A	90.0	66.6
B	123.1	92.0
C	64.8	28.1
D	58.9	17.4

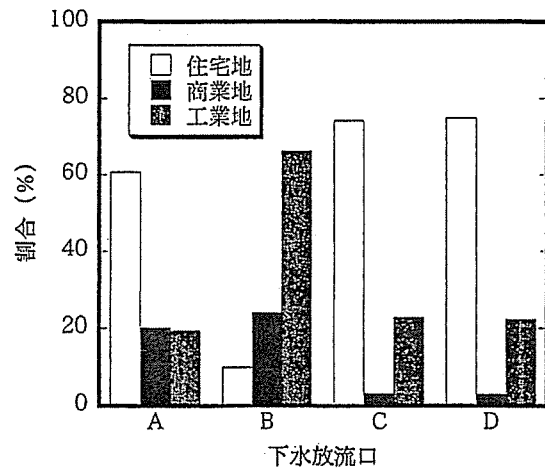


図 3. 各下水処理区域の用途地域構成。

4. まとめ

今回の調査で以下の知見が得られた。

- ・琵琶湖・淀川水系下流域において、天然由来の臭化物イオンに対し、人為由来の臭化物イオンの割合は高く、琵琶湖流入河川源流域に比べて、河川中の臭化物イオン濃度は約 4 倍になる。
- ・人為由来の臭化物イオンの主な排出は、特定の人間活動に限定される可能性があり、今後より詳細な臭化物イオン排出構造を明らかにする必要がある。

謝辞：本研究は (財) 河川環境財団の河川整備基金助成事業によって実施した。

参考文献

- 1) 越後ら：臭化物イオン共存下での塩素処理水の安全性評価：有機臭素化合物の寄与率，環境工学研究論文集，vol.41, pp.279-289, 2004.
- 2) 樋口ら：水源における臭化物イオンと臭素酸イオンの挙動，第 53 回全国水道研究会発表，pp.588-589, 2002.
- 3) 結田ら：土壌、植物、土壌溶液および雨水中のヨウ素、臭素および塩素の放射化分析法，農研技報 B, vol.35, pp.73-110, 1983.

1 イオン交換法による臭化物イオンの選択的除去

京都大学 越後信哉, 伊藤禎彦, 丹羽明彦, 笹山航
大阪ガス株式会社 桑原昌紘

Selective bromide removal by ion-exchange processes

Kyoto Univ. Shinya ECHIGO, Sadahiko ITOH
Akihiko NIWA, Wataru SASAYAMA
OSAKA GAS Co.LTD Masahiro KUWAHARA

塩素処理やオゾン処理によって生成する臭素系消毒副生成物の低減を目的として、特異な陰イオン交換特性を有するヒドロタルサイト様化合物を用いて臭化物イオンの除去に関する検討を行った。その結果2種類のヒドロタルサイト様化合物が臭化物イオンを選択的に除去することがわかり、その特性が実際の水道原水に対しても有効であることを確認した。

キーワード: 臭化物イオン, ヒドロタルサイト様化合物, イオン交換, 消毒副生成物

Key Words: bromide, hydrotalcite-like compounds, ion-exchange, disinfection by-products

1. はじめに

現在、浄水処理プロセスにおける消毒処理として塩素処理やオゾン処理が行われているが、臭化物イオン (Br^-) が存在する原水に対してこれらの処理を行うと臭素酸イオン (BrO_3^-) に代表される臭素系消毒副生成物が生成し、その健康影響が問題視されている¹⁾。しかし、これらの物質を制御する有効な手段は確立されていないのが現状である。本研究では、特異な陰イオン交換特性を有することで知られている²⁾ ヒドロタルサイト様化合物 (HTCs) を用いて前駆体である Br^- を除去することにより臭素系消毒副生成物の生成量を抑制することを目的としている。

2. 実験方法

2-1. HTCs の臭化物イオン除去特性

HTCs は金属組成の違いによって異なる陰イオン除去特性を示すことが知られている。そこで、5種類の HTCs を水熱合成法により合成しその Br^- 除去特性を評価するとともに、有機イオン交換樹脂である DIAION SA10A, DIAION SA20A (ともに三菱化学) との比較を行った。本実験では Br^- と競合するイオンとして硫酸イオン (SO_4^{2-}) を用いた。これは、水道原水中の SO_4^{2-} 濃度が比較的高いことに加え、多価イオンであることからイオン交換体に吸着されやすいと考えられたためである。

1) バッチテスト

濃度依存性についても検討するために以下の2種類の濃度で除去操作を行った。

- (1) Br^- と SO_4^{2-} をそれぞれ 2 meq/L ずつ含む水溶液 10 mL に各 HTCs および有機イオン交換樹脂を濃度が約 5 g/L (値は表 1) となるように加え 6 時間攪拌し、0.20 μm フィルターでろ過した後、液体クロマトグラフで各陰イオン濃度を測定した。
- (2) Br^- と SO_4^{2-} をそれぞれ 0.2 meq/L ずつ含む水溶液 40 mL に各 HTCs および有機イオン交換樹脂を濃度が約 4 g/L 又は約 2.5 g/L (値は表 1) となるように加え 6 時間攪拌し、0.20 μm フィルターでろ過した後液体クロマトグラフで各陰イオン濃度を測定した。

どちらの場合も炭酸イオン (CO_3^{2-}) や重炭酸イオン (HCO_3^-) の影響を防ぐため、除去操作の前に溶液を窒素ガスでバブリングした。

2) 陰イオン交換容量と臭化物イオンに対する選択性の算出

各 HTC の陰イオン交換容量 AEC [meq/g] を (式.1) により計算した。ここで言う陰イオン交換容量は実験値から計算した値であり、構造式と反応式から計算する理論値とは異なるものである。

$$AEC = \Sigma (A_0 - A_e) / HTC [g/L] \quad (\text{式.1})$$

ここで、 A_0, A_e はそれぞれ除去操作前、除去操作後の各陰イオン濃度 [meq/L] とする。また、各 HTC の Br⁻ に対する選択性 α を (式.2) のように定義した。

$$\alpha = ([Br]_{HTC} / [Br]_{\text{aqua}}) / ([SO_4^{2-}]_{HTC} / [SO_4^{2-}]_{\text{aqua}}) \quad (\text{式.2})$$

ここで、 $[A]_{HTC}$ は HTC 中の各陰イオン濃度 [meq/g]、 $[A]_{\text{aqua}}$ は水溶液中の各陰イオン濃度 [meq/L] とする。

2-2. 浄水場ろ過水を用いた実験

2-1 では Br⁻ と競合する物質として SO_4^{2-} を用いたが、実際の処理水には CO_3^{2-} をはじめとして Br⁻ の除去に影響を与える様々な物質が含まれている。また、日本の水道原水は一般に Br⁻ 濃度は低く、そのような原水に対して HTC が有効であるかどうかは 2-1 だけでは確認できない。そこで、実際にオゾン処理を行っている浄水場のサンプル水 (サンプリングは砂ろ過後オゾン処理前の地点で行った) を用いて陰イオン除去試験を行い、臭化物イオンの除去特性を評価した。

(1) カラム試験

図 1 に示すようなカラムシステムを用いて、金属組成が Mg:Al:Fe=789:103:108 の HTC (以下、 $(Mg_{0.789}Al_{0.103}Fe_{0.108})$ -HTC と表記する。他種の HTC についても同様。) および DIAION SA10A について陰イオン除去試験を行った。原水の Br 濃度は KBr 水溶液を用いて 200 $\mu\text{g/L}$ に調整した。通水速度は 0.5 mL/min で 10 分毎に 10 時間サンプリングを行い、流出水の pH も記録した。その後、液体クロマトグラフで各陰イオン濃度を測定し除去特性を評価した。

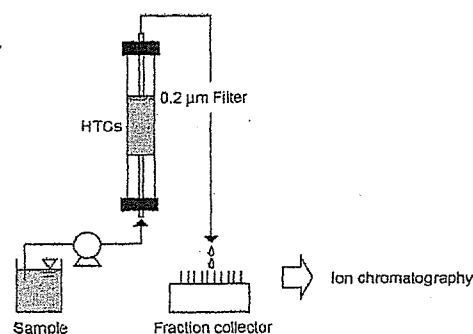


図 1. カラムシステム概略図

(2) 脱炭酸処理

これまでの研究で、HTCs は CO_3^{2-} や HCO_3^- に対する選択性が非常に高く、これらの濃度が高いと Br⁻ の除去率が低下することが分かっている。そこで前処理として窒素ガスでバブリングを行いこれらのイオンを除去した後、(1) と同様の実験を行った。この前処理により通水前の処理水の無機炭素量は 9.3 mgC/L から 2.8 mgC/L に減少していた。

3. 実験結果および考察

3-1. HTC の陰イオン除去特性

バッチテストの結果から求めた各陰イオン濃度の溶液に対する HTC の Br⁻ 除去特性を表 1 に示す。HTCs の金属組成と溶液のイオン強度が Br⁻ と SO_4^{2-} の間の選択性に大きな影響を与えていることが分かる。

今回合成した 5 種類の HTC のなかでは、 $(Mg_{0.789}Al_{0.103}Fe_{0.108})$ -HTC と $(Mg_{0.787}Fe_{0.213})$ -HTC の 2 つが Br⁻ に対して高い選択性を示した。これらの HTC は、陰イオン交換容量では市販の有機イオン交換体に劣っているものの選択性では優れており、原水中の SO_4^{2-} 濃度が高いような場合の Br⁻ の除去に適していると言える。

次にイオン強度に対する選択性の変化を見ると、溶液のイオン強度が大きくなると臭化物イオンに対する選択性が向上していた。溶液のイオン強度が大きくな

表 1. 各イオン交換体の臭化物イオン除去特性

イオン交換体	イオン強度 [meq/L]	交換体濃度 [g/L]	AEC [meq/g]	α
$(Mg_{0.787}Fe_{0.213})$ -HTC	4	5.06	0.47	2.90
	0.4	4.02	0.30	0.87
$(Mg_{0.789}Al_{0.103}Fe_{0.108})$ -HTC	4	5.03	0.50	2.56
	0.4	4.01	0.31	1.05
$(Mg_{0.785}Al_{0.215})$ -HTC	4	5.00	0.50	1.85
	0.4	3.99	0.30	0.82
$(Ni_{0.809}Fe_{0.191})$ -HTC	4	4.93	0.51	0.35
	0.4	3.96	0.30	0.12
$(Co_{0.802}Fe_{0.198})$ -HTC	4	5.08	0.53	0.37
	0.4	4.05	0.30	0.63
DIAION	4	4.98	1.91	0.31
SA10A	0.4	2.52	0.75	0.28
DIAION	4	5.02	2.20	0.18
SA20A	0.4	2.51	0.72	0.15

ることによって多価イオン(ここでは SO_4^{2-}) の活量係数が小さくなり液相から HTC に移動するイオン量が減少するため、1 価のイオン(ここでは Br^-) に対する選択性が上がったものと考えられる。

3-2. 浄水場ろ過水を用いた実験

($\text{Mg}_{0.789}\text{Al}_{0.103}\text{Fe}_{0.108}$)-HTC、DIAION SA10A を用いたカラム試験の結果をそれぞれ図 2、図 3 に、前処理を行った場合の ($\text{Mg}_{0.789}\text{Al}_{0.103}\text{Fe}_{0.108}$)-HTC を用いたカラム試験の結果を図 4 に示す(ここで、図中の C は各物質の流出水中濃度、 C_0 は各物質の初期濃度とする)。

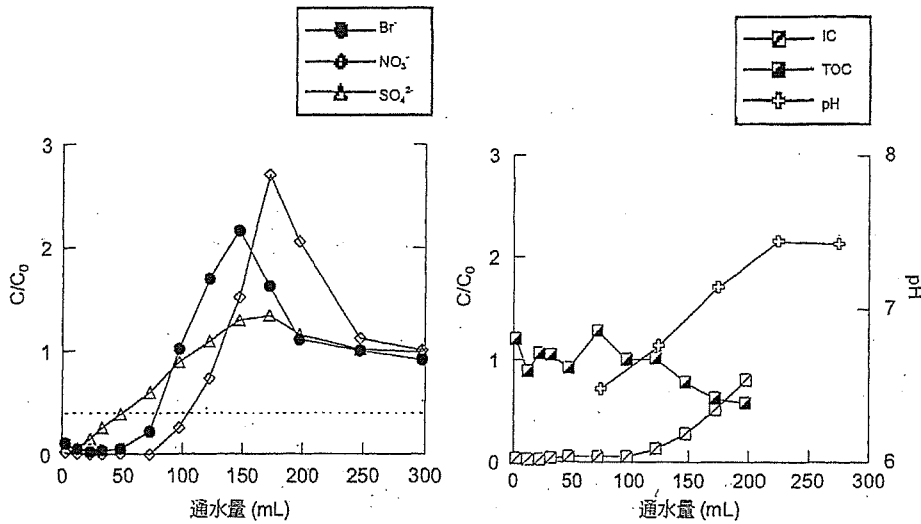


図 2. 流出水中の陰イオン及び IC, TOC 濃度と pH の変化
 (条件: ($\text{Mg}_{0.789}\text{Al}_{0.103}\text{Fe}_{0.108}$)-HTC, 0.1006 g; Cl^- , 20 mg/L; Br^- , 202 $\mu\text{g/L}$;
 NO_3^- , 5.5 mg/L; SO_4^{2-} , 19 mg/L; IC, 9.3 mgC/L and TOC; 1.4 mgC/L)

($\text{Mg}_{0.789}\text{Al}_{0.103}\text{Fe}_{0.108}$)-HTC の場合、(通水量)=50 mL までは流出水中の Br^- 濃度は 10 $\mu\text{g/L}$ 以下に抑えられ、(通水量)=78 mL までは除去率が 60% を超えていた。通水量がある程度を超えると SO_4^{2-} 、 Br^- 、硝酸イオン (NO_3^-) の順に流出水中の濃度は徐々に増加し 100~200 mL の範囲でピークを迎えるが、無機炭素についてはピークがなかった。以上から選択性は、 HCO_3^- (CO_3^{2-}) \gg NO_3^- $>$ Br^- $>$ SO_4^{2-} の順であると推察される。 CO_3^{2-} を最も除去しやすい一方で、同じ 2 価の陰イオンである SO_4^{2-} を除去しにくいということが ($\text{Mg}_{0.789}\text{Al}_{0.103}\text{Fe}_{0.108}$)-HTC を用いた場合の特徴的な結果である。最も

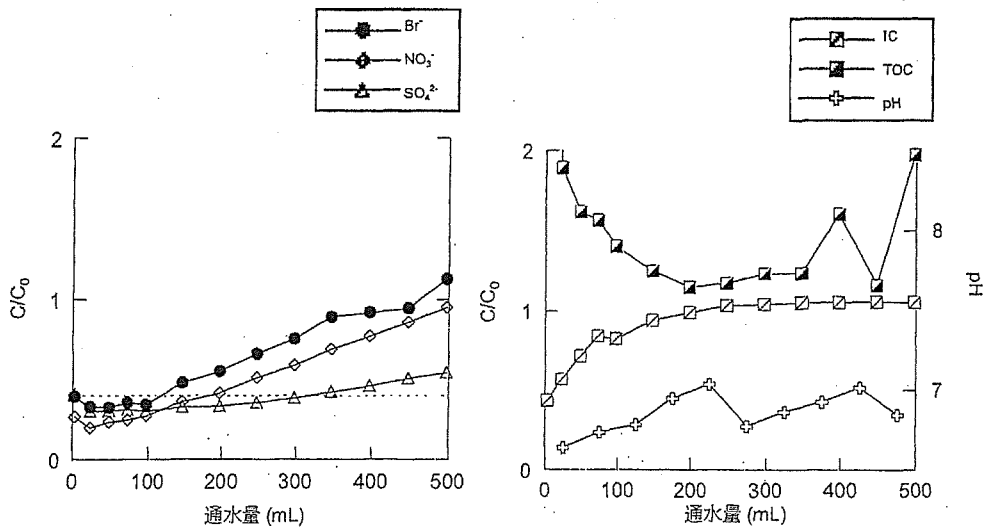


図 3. 流出水中の陰イオン及び IC, TOC 濃度と pH の変化
 (条件: DIAION SA10A, 0.1015 g; Cl^- , 21 mg/L; Br^- , 204 $\mu\text{g/L}$; NO_3^- , 5.6 mg/L;
 SO_4^{2-} , 20 mg/L; IC, 9.2 mgC/L and TOC, 1.7 mgC/L)

選択性が高い HCO_3^- (CO_3^{2-}) を事前にある程度除去していた場合は、 Br^- 除去率が 60 % を割らない通水量が 108 mL まで増加しており、 Br^- 除去性能の向上が確認された。

一方、DIAION SA10A では、(通水量)=116 mL まで除去率が 60 % を超えているが、その間の Br^- 濃度は常に 70 $\mu\text{g/L}$ 以上と比較的高かった。また、流出水中の各濃度及び濃度変化から推察される選択性は $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{HCO}_3^-$ (CO_3^{2-}) の順であった。

以上の結果をまとめたものを表 2 に示す。

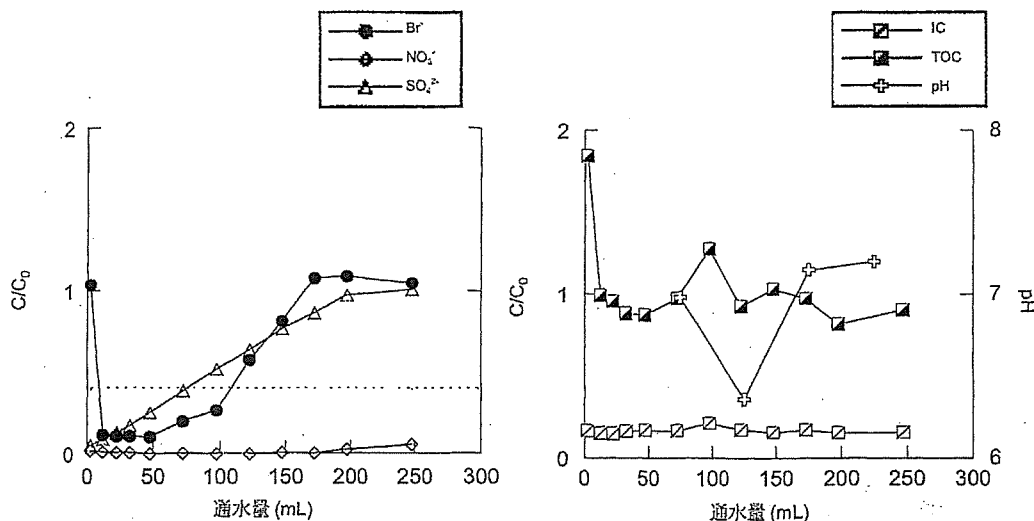


図 4. 流出水中の陰イオン及び IC, TOC 濃度と pH の変化
 (条件: $(\text{Mg}_{0.789}\text{Al}_{0.103}\text{Fe}_{0.108})\text{-HTC}$, 0.1008 g; Cl^- , 36 mg/L; Br^- , 220 $\mu\text{g/L}$;
 NO_3^- , 5.3 mg/L; SO_4^{2-} , 19 mg/L; IC, 2.8 mgC/L and TOC, 1.3 mgC/L)

表 2. 浄水処理水を用いたカラムシステムでの Br^- 除去特性

イオン交換体	$(\text{Mg}_{0.789}\text{Al}_{0.103}\text{Fe}_{0.108})\text{-HTC}$	DIAION SA10A
初期 Br^- 濃度 [$\mu\text{g/L}$]	202	220
初期無機炭素濃度 [mgC/L]	9.3	2.8
60% Br^- 除去可能通水量 [mL/g]	776	1071
選択性	$\text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{HCO}_3^-$
その他	$\text{Br}^- < 10 \mu\text{g/L}$ (50 mL まで)	$\text{Br}^- > 70 \mu\text{g/L}$

4. 結論

バッチテストでの結果から HTC による Br^- の除去には濃度依存性があること、 $(\text{Mg}_{0.789}\text{Al}_{0.103}\text{Fe}_{0.108})\text{-HTC}$ 及び $(\text{Mg}_{0.787}\text{Fe}_{0.213})\text{-HTC}$ が Br^- に対して高い選択性を示し、 SO_4^{2-} 濃度が高い場合の Br^- 除去に適していることを確認した。また、浄水場サンプル水を用いた実験から、 Br^- 濃度が低い水道原水に対しても HTC による選択的な Br^- 除去が期待できることや、前処理として脱炭酸処理を行うことで HTC の Br^- 除去性能が向上することが分かった。以上から、水道原水中の Br^- の除去には HTC を用いたシステムが有効な手段となりうることを示した。

参考文献

- 1) Kurosawa, Y., Maekawa, A., Takahashi, M., and Hayashi, Y.: Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate a new renal carcinogen, Environ. Health Perspect., Vol. 87, pp. 309-335, 1990
- 2) Tezuka, S., Chitraker, R., Sonoda, A., Ooi, K., Tomida, T.: Studies on selective adsorbents for oxo-anions. Nitrate ion-exchange properties of layered double hydroxides with different metal atoms, Green Chem., Vol. 6, pp. 104-109, 2004

イオン交換法による臭化物イオンの制御

京都大学大学院工学研究科 ○桑原昌紘、越後信哉、伊藤禎彦

Controlling bromide ion by ion exchange processes, by Masahiro KUWAHARA, Shinya ECHIGO, Sadahiko ITOH (Dept. of Urban Management, Kyoto Univ.)

1. はじめに

2004年度の水質基準の改定に伴い、新たに臭素酸イオンが水質基準項目として規制が開始されるなど、臭素を含む消毒副生成物に対する関心は高まっている。また、臭化物イオン(Br⁻)の存在下の塩素処理において生成する有機臭素化合物の単位濃度当たりの毒性が有機塩素化合物のそれよりも数倍高いことが指摘されている¹⁾。本報告では、臭素系消毒副生成物の前駆体であるBr⁻のイオン交換法による除去について検討した。特に、近年新素材として注目されているハイドロタルサイト様化合物(HTC)を合成し、環境水中に比較的高濃度で含まれ、Br⁻除去の主たる妨害要因となるSO₄²⁻の競合下でのBr⁻選択性の評価を行った。実処理水を用いた連続試験におけるBr⁻除去特性の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 HTCの合成

HTCの合成は主としてMiyataら²⁾の方法に従い、構成金属としてMg²⁺、Ni²⁺、Al³⁺及びFe³⁺を含む計3種のHTCを合成し、以下の臭化物イオン除去試験に供した。

2.2 回分式における臭化物イオン選択性の評価

Br⁻、SO₄²⁻を等当量含むイオン強度 $I = 0.4, 4 \text{ meq/L}$ の調整水に対し、 $I = 0.4 \text{ meq/L}$ の調整水に対しては各HTCの濃度が0.5, 1 g/L、 $I = 4 \text{ meq/L}$ に対しては2, 5 g/Lになるように添加した。スターラーで6時間攪拌後に試料を採取し、添加前後の各陰イオン濃度をHPLCにより測定し、陰イオン濃度の変化から分離係数($\alpha_{\text{Br}/\text{SO}_4}$)を算出した。また、有機イオン交換樹脂としてDIAION SA10A及びSA20Aを選択し、同様の実験を行い、比較を行った。

2.3 連続式における臭化物イオン除去特性の評価

回分試験において高いBr⁻選択性を示したHTCを用いて、ガラム式による連続通水試験を行い、Br⁻濃度の変化を測定した。試料水は2005年11月25日に大阪府A浄水場にて採取し、前処理としてBr⁻濃度の調整、アルカリ度の除去を行った後に、上記の連続試験に供した。供試水の組成はCl⁻, 36 mg/L; Br⁻, 0.22 mg/L; NO₃⁻, 5.3 mg/L; SO₄²⁻, 19 mg/L; IC, 2.8 mgC/L, TOC, 1.4 mgC/Lであった。

3. 実験結果と考察

各HTCの分離係数の値から、HTCの構成金属による選択性の変化、及び濃度依存性が認められた(図1)。4 meq/Lの試料水に対してはMg, Al, Feを構成成分とするHTCが有意なBr⁻選択性を示したものの、0.4 meq/Lの試料水においてはelectroselectivity³⁾の影響による選択性の低下が認められた。しかしながら、HTCは有機イオン交換樹脂と比較して全体的に高いBr⁻選択性を示し、特にMgAlFe(8:1:1)は低濃度試料においても比較的高いBr⁻選択性を示した($\alpha_{\text{Br}/\text{SO}_4} = 1.05$)。

さらに、回分試験において比較的高いBr⁻選択性を示したMgAlFe(8:1:1)-HTCを用いて連続試験を行った(図2)。その結果、その他の陰イオン濃度と比較してBr⁻濃度は非常に低いにも関わらず、十分なBr⁻除去が認められた。

4. まとめ

本報告では、各種HTCのうちMgAlFe(8:1:1)-HTCが低濃度においても有意なBr⁻選択性を示すことを指摘した。MgAlFe(8:1:1)-HTCを用いた連続通水試験においてもBr⁻の除去を確認し、低濃度のBr⁻制御の可能性を示した。

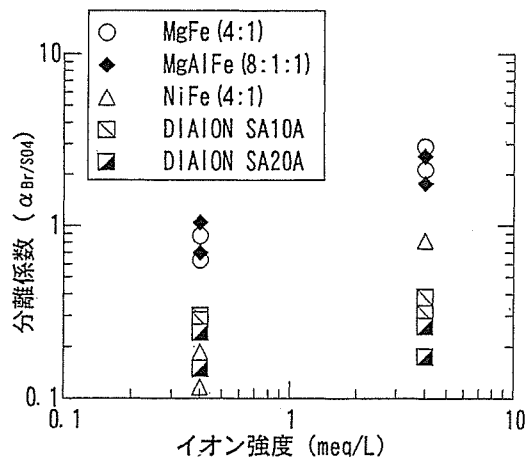


図1 各イオン交換体による分離係数の分布

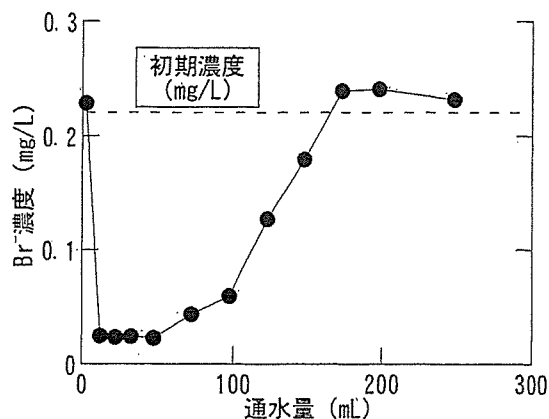


図2 MgAlFe(8:1:1)-HTCを用いた連続処理 (MgAlFe(8:1:1)-HTC, 0.1 g; 流量, 0.5 mL/min)

謝辞

本研究は大阪府水道部の受託研究の一部として実施した。

参考文献

- 1) 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).
- 2) Miyata, S., "Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties-the systems: Mg²⁺-Al³⁺-SO₄²⁻ and Mg²⁺-Al³⁺-CrO₄²⁻", *Clays and Clay Miner.*, 25, 14-18, (1977).
- 3) Haas, N. Ion exchange and inorganic adsorption. In: Letterman RD, editor. *Water Quality and Treatment, a Handbook for Community Water Supplies*. New York: McGraw-Hill, pp. 9.9-9.16, (1999).