

特集

育児における水分補給



水の安全管理



国立保健医療科学院水道工学部 あさみ まり 浅見真理

水道事業体による水道水の管理は、水道の本管までを中心としています。家庭の場合は敷地内（特にメーター以降）は個人の所有物になりますし、ビルやマンションの受水槽は、建物の管理者の責任で管理を行わなくてはなりません。本稿では、学校や施設の管理者、消費者や衛生関係者が留意すべき水の安全管理について述べていきます。

ビルやマンションなどの受水槽の管理

ビル、マンション、学校、病院などの多くは、水道水を受水槽、高置水槽を通じて給水しています。受水槽を経る場合は、ビル管理者に清掃や検査の義務があります。実は、水道水の味や臭いなどに起因する水道水に対する満足度が低いのが、この受水槽を使っているカテゴリーです。また、受水槽の清掃不備などに

より、重大な水質劣化が起こることがあります。

1994年8月末から9月にかけて、神奈川県平塚市の雑居ビルの従業員や飲食客ら多数が下痢、腹痛、発熱、嘔吐などの症状を訴える事件がありました。微生物による集団感染が疑われ、患者の便、血清及び雑居ビルの受水槽の水などが調べられました。その結果、病原細菌や病原ウイルスは検出されませんでした。患者の便及びビルの受水槽とこれに隣接して設置されていた雑排水槽、汚水槽内の沈殿物から原虫クリプトスポリジウム (*Cryptosporidium*) の1種、*Cryptosporidium parvum* のオーシストが検出され、わが国最初のクリプトスポリジウムによる集団感染例であったことが明らかとなりました。この事件による原虫への暴露人数は736人、発症者は461人であり、うち5人が入院したと言われていま

す。患者は約1週間の経過後、全て回復しました。

このビルの受水槽には汚水槽や雑排水槽等が隣接しており、しかも受水槽上部に用途不明の穴が空いており、汚水槽の排水ポンプが故障し、この穴を通じて汚水や雑排水が受水槽に混入したことが汚染の原因として強く疑われました。このビルについては簡易専用水道の届けが出されておらず、受水槽の定期清掃等も行われていなかったこと、受水槽を経ずに直接給水されていた同ビル内1階の店舗や事業所からは患者は発生していなかったことから、この受水槽が原因と感染の原因となったと考えられています。

このような施設を水道法では貯水槽水道と言っています。貯水槽水道とは、水道事業者（市）から供給される水のみを水源とし、その水をいったん受水槽に受けた後、建物の

著者プロフィール 1993年東京大学大学院工学系研究科都市工学専攻修士課程を修了。国立公衆衛生院水道工学部、厚生労働省健康局水道課、大臣官房厚生科学課を経て、国立保健医療科学院水道工学部（現職）。職業・資格・専門：国立保健医療科学院水道工学部生活衛生適正技術開発主任研究官。博士（工学）。「保健性の評価」、浅見真理、「住環境」（浅見泰司編東大出版会、2001）、「水道水のリスク管理と対策技術」、浅見真理、「環境リスクマネジメントハンドブック」中西準子、蒲生昌志、岸本充生、宮本健一編（朝倉書店、東京、2003）など。

利用者に飲み水として供給する施設の総称で、水槽の有効容量が 10 m^3 を超える簡易専用水道と、水槽の有効容量が 10 m^3 以下の小規模貯水水槽水道に二別されます。

平成14年4月水道法が改正され、貯水水槽水道に関して水道事業者および設置者の責任を、供給規程（水道料金や供給条件等について水道事業者が定める条例）において明確に定めることが必要になりました。これにより、従来まで管理責任が明確になっていなかった 10 m^3 以下の小規模貯水水槽についても、清掃や検査など適正な管理が求められるようになりました。

自家用水道の場合

1990年9月上旬、浦和市代山の私立「しらさぎ幼稚園」で腹痛や下痢、発熱を訴える園児があらわれ、10月10日ごろには同じ症状の園児が数十人になりました。同月17日から18日にかけて、溶血性尿毒症症候群による急性脳症で4歳と6歳の園児2人が死亡、患児は園児、家族、職員を合わせ計236人に上りました。

当初、食品による食中毒の可能性も疑われましたが、埼玉県衛生部の調査で、園児の飲料用井戸水からO157などの病原性大腸菌が検出されました。園内トイレタンクを調べたところ亀裂が見つかり、漏れた汚水が井戸水に混入、飲用したことが原因と判明しました。

同県には県自家用水道条例があ

り、50人以上で井戸水を利用する場合、井戸の設置を保健所に申請しなければならず、申請後は、年2回以上の水質検査が義務付けられていましたが、理事長らはこの申請をしていませんでした。また、87年に理事長が保健所に水質検査を依頼し、幼稚園の井戸水から大腸菌群が検出されていましたが、個人名の申請であったため保健所も指導せず、保育園でも対策がとられていませんでした。

このような事例では、管理者の責任はもちろんですが、保健所も水質検査結果について、より詳しく説明することや、現地の調査を行うなどの対応が望まれます。

また、1998年5月13日から14日にかけて、長崎市内にある長崎総合大学およびその附属高校の学生や教職員らが、下痢、腹痛、発熱の食中毒症状を訴え、市内数か所の病院を受診するという事例が発生しました。細菌性赤痢の集団発生事例であり、有症者数は821名で、467名(56.9%)から菌が検出され、346名(42.1%)が入院しました。投薬のみで、自宅治療を行った患者は121名で、二次感染者数も5名(1.1%)見られました。この場合は、大学の専用水道の管理者が消毒剤の注入を怠っていたことが集団感染の原因となりました。

これらの事例を受けて、設置者の管理を明確化し、保健所が原則として年1回立ち入り検査を行う「専用

水道」の範囲が拡大されました。現在では、水源が地下水又は表流水等の自己水源であり、100人を超える居住者に供給、又はその水道施設の一日最大給水量が 20 m^3 を超えている場合、または、公営水道から供給を受ける水のみで、受水槽有効容量の合計が 100 m^3 を超える場合、混合水源で百人を超える居住者に供給、又はその水道施設の一日最大給水量が 20 m^3 を超えていれば受水槽や配水導管施設の規模にかかわらず、該当します。

飲用井戸

個人用の飲用井戸を使っている家庭もまだ多いですが、法律的には道ばたのたまり水を飲んでいるのと同じ扱いになります。個人による持ち込みの水質検査や地方自治体による調査や指導が十分行われていないと、水質汚染が起こっている場合があります。平成14年度に検査が行われた79,054件のうち、30,118件(38.1%)が一般項目（一般細菌、大腸菌群、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、塩素イオン、有機物など、pH値、味、臭気、色度、濁度）のいずれかを超過しています。特に大腸菌群に関しては、23,189件(31.8%)が超過しており、衛生上最も重要性が高い微生物学的な安全性が確保されていないケースがまま見受けられます。すなわち、調査をうけた井戸のうち、約4割が飲用に適さず、かなりの割合で微生物汚染を受けてい

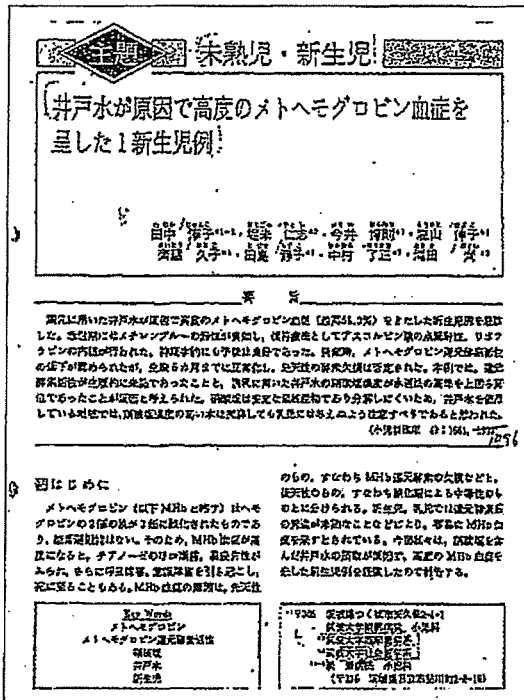


写真1 自宅の井戸水中に硝酸36.2Nmg/lが含まれ、新生児がチアノーゼをおこした事例 (小児科臨床, 1996) (北関東)

るといことになります。特に大都市近郊の井戸では、微生物学的安全性を確保することは困難となっています。

また、肥料や家畜の糞便を起源とする硝酸性窒素および亜硝酸性窒素についても、4,984件(7.2%)で超過が見られています。硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素については、乳児のメトヘモグロビン血症の急性毒性があるとされていましたが、1996年には、北関東において、自宅の井戸水中に高濃度に含まれた硝酸により、新生児がチアノーゼで入院した事例が報告されています。国外ではブ

ルーベイベー症候群として報告例がありました。国内では初の報告になります(写真1)。硝酸・亜硝酸汚染は、全国的に広い範囲で汚染が広がっていますが、抜本的な対策が難しいことから、乳児のいる家庭にペットボトルを支給するなどの対策をとっている自治体もあります。

他に基準超過が多い項目としては、地質由来や温泉由来などのひ素であり、茨城県神栖町の集合住宅の井戸において、毒ガスとして作られた有機ひ素化合物による汚染により、住民らのひ素中毒が報告された事例の他、天然のひ素による汚染事

例もあります。

個人井戸の場合は、特に所有者が(半年毎など)定期的に水質検査を行い、異常があれば水道加入や煮沸、消毒、その他の対応をとる必要があります。平成14年度の統計では、専用井戸(汚染の判明した時点において唯一の飲料水源となっている場合)では水道加入(592件)、煮沸(7,188件)、消毒(2,440件)、その他(1,699件)、計11,919件が、対応を行っています。併用井戸(水道と併用など)で汚染が判明した場合は、飲用中止4,596件、煮沸2,617件、消毒1,114件、その他432件、計8,759件が対応を行っています。

給水管の鉛

鉛は、水道管の材料として欧米で古くから使用されてきました。日本でも錆びにくく柔らかい材質のため加工しやすいという特性から、宅地内に引き込まれている給水管に使用されてきました。鉛は、小児の知能の発達障害を引き起こす可能性がある物質として、国が定める水道水の鉛濃度基準が、平成15年4月1日から、0.05 mg/lからWHO(世界保健機構)のガイドライン値と同じ0.01 mg/lに強化されました。

現在では、鉛の給水管は施工に用いられていませんが、明治から昭和60年頃まで、主に配水管から第1止水栓までの間やメーター前後に使用されてきました(図1)。基準改正の10年前から鉛管の敷設替えが進めら

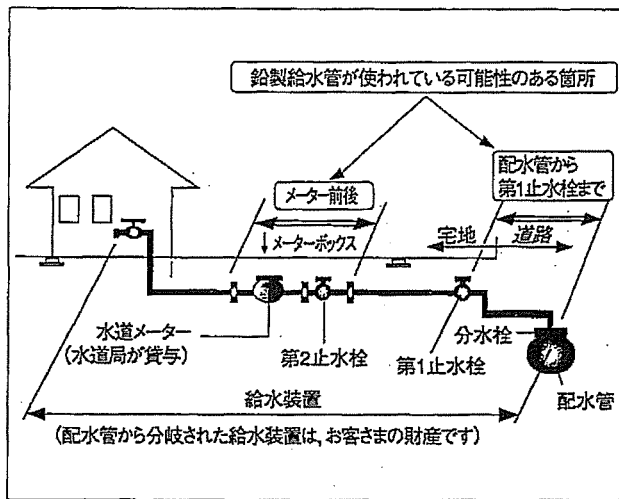


図1 鉛管の使われている場所

れてきましたが、個人の敷地や財産の部分の敷設替えはなかなか進まず、給水装置に鉛製給水管が使われている箇所は、現在でも、数百万件残っているといわれています。

鉛の健康への影響については、摂取量と血中濃度との関係があります。日本人の場合、鉛の摂取量、血中濃度ともに先進国の中で最も低いレベルといわれており、これまでの日本の鉛濃度基準は、継続して摂取しても健康に影響を与えないように、安全性を十分考慮して定められたものです。また、人間が摂取する鉛の80%以上は、食物や大気など水道水以外から摂取されていると考えられています。

しかし、鉛管を用いている場合、管内での滞留時間が長いと鉛が溶け

出し、水中濃度が上がることから、なるべく早く敷設替えを行う、無理であれば、朝一番の水はバケツ一杯程度飲用以外の用途に使うか、トイレなどで使うなど、飲用水中の鉛濃度を低くすることが望まれます。

その他：水に関する汚染

水に関係して注意すべきと考えられる汚染と感染例は他にもいろいろあります。

- ・飲料水のみならずプール水や水飲み場を介して感染するクリプトスポリジウムやジアルディア（原虫）による集団感染
- ・プールを介して感染するプール熱、結膜炎等
- ・湧水や沢水（ハイキング、湧水、わさび田、キャンプ、ゴルフ場）

による感染

- ・空調設備や加湿器、さらには24時間風呂の水などで増殖し、これらの汚染空気を吸入すると、免疫力の落ちた人や子ども、老人などでは重い肺炎や気管支炎などの呼吸器疾患を起こすレジオネラ感染
- ・浄水器・ウォータークーラーなどの中での細菌の繁殖

・海外や国内のアウトドア活動によるレプトスピラ症への感染（ボルネオ島の溪谷下り等アウトドア活動によりレプトスピラ症に感染した事例があります。沖縄の川遊び、水田での農業作業従事者でも感染の報告があります。高い発熱と悪寒があり、急性腎不全等の重症化につながる恐れもある病気です。）

この他にも、震災時などの避難生活における水の確保と感染予防も重要です。

* * *

日頃の生活では、水からの感染を気にすることなく過ごすことができますが、施設の管理不備などにより、重大な集団感染が生じているケースも少なくありません。特に何か事件が起こった際には、衛生部局と水道の連携は非常に重要です。日頃から情報交換を行う機会を作ることが重要だと思います。

(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^{1*}・伊藤禎彦¹・夏井智毅²

¹ 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)

² 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) などの異臭味物質の分解¹⁾、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²⁾、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³⁾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⁴⁾。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⁻)が存在する場合には、臭素酸イオン(BrO₃⁻)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⁵⁾。特にBrO₃⁻に関してはWHOのガイドライン⁶⁾および我が国の水道水質基準⁷⁾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BrO₃⁻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⁸⁾。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み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) を用いる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 O₃/min とした。オゾンガスは高純度酸素 (O₂ 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 Cl₂/L となるように (Cl₂/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⁹⁾。試料は 0.2 μm の滅菌フィルター (Millex EC, 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

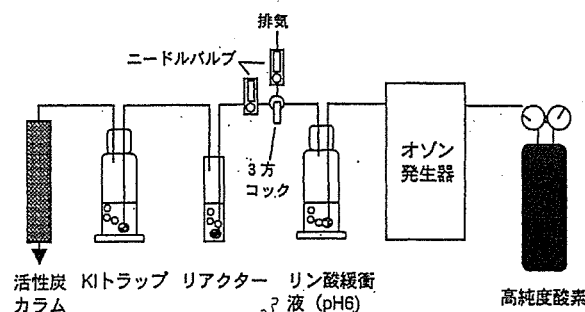


図-1 リアクターの概略図。

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性について比較・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、DMSO 500 μ 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性を示す。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性物質が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)¹⁰⁾ 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性が評価できる。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

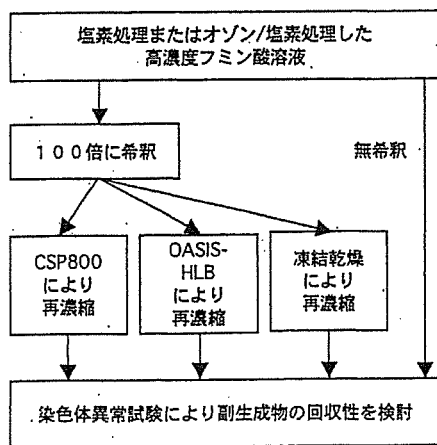


図-2 塩素処理水とオゾン/塩素処理水の染色体異常誘発性の比較に関する試料濃縮過程の影響評価のため実験の概念図。

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 O₃/Cl₂ 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%)

濃縮倍率 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¹¹⁾. 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つた)。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つた。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つた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つたため、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つた。

(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つた。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ていること示した。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つ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.

(31) 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

Toxicity of Chlorinated Water in the Presence of Bromide Ion: Contribution of
Brominated Disinfection By-Products to the Toxicity of Chlorinated Water

越後信哉*, 伊藤禎彦*, 荒木俊昭**, 安藤良*
Shinya ECHIGO*, Sadahiko ITOH*, Toshiaki ARAKI**, Ryo ANDO*

ABSTRACT; Chromosomal aberration test and the differentiation method between total organic chlorine (TOCl) and total organic bromine (TOBr) were employed to evaluate the contribution of brominated disinfection by-products to the toxicity of chlorinated water in the presence of bromide ion. From the experiments using a high concentration humic acid solution, the toxicity of TOBr was found to be 4.8 times higher than that of TOCl on TOX basis, and the contribution of TOBr to activity inducing chromosomal aberrations reached 50% when the bromide-to-TOC ratio was 0.1 mg Br/mg C. Same experiments were conducted with Lake Biwa water. In this case, it was found that the toxicity of TOBr was found to be approximately 10 times higher than that of TOCl on TOX basis, and the contribution of TOBr to activity inducing chromosomal aberrations reached 30% even at the ambient bromide concentration (38.2 $\mu\text{g/L}$).

KEYWORDS; humic acid, chlorination, total organic bromine (TOBr), total organic chlorine (TOCl), activity inducing chromosomal aberrations

1. はじめに

臭化物イオンは水道原水中に数 $\mu\text{g/L}$ から数100 $\mu\text{g/L}$ の濃度範囲で存在している^{1,2)}。その起源は海水の地下帯水層への浸入や流域の地質学的特徴による自然由来のもの、および工業活動や人々の日常生活にともなって排出される人為的なものの2種類に大別される²⁾。臭化物イオンは次亜塩素酸と速やかに反応し、次亜臭素酸に酸化される²⁾。この次亜臭素酸はフミン質等の天然由来の有機物に対して高い反応性を示す。このため、浄水塩素処理過程では、有機塩素化合物に加えて有機臭素化合物が生成する。塩素処理副生成物のうち、ハロ酢酸類のような比較的化学構造が簡単なものについては、有機臭素化合物の生成量は有機塩素化合物のそれより少ないものの、単位濃度あたりの発ガンに関するイニシエーション活性（以下有害性とする）は分子内に臭素を含むものの方が高いことが示唆されてきた^{3,4)}。また未同定の反応生成物についても、フミン酸と次亜臭素酸を直接反応させた際の生成物とフミン酸と次亜塩素酸との反応生成物の染色体異常誘発性を比較すると、TOX基準では前者の方が数倍程度高いことが明らかになっている⁵⁾。

一方、臭化物イオン共存下での塩素処理水については、一定の塩素注入量に対しては臭化物イオン濃度が高くなると、その有害性が増大することが知られているものの⁶⁾、有機臭素あたり、あるいは有機塩素あたりの有害性、さらにはそれぞれの塩素処理水全体の有害性に対する寄与率については知見がない。これは、従来の全有機ハロゲン(TOX)分析では有機臭素と有機塩素を区別できないためであるが、臭素系副生成物（分子中に臭素を含む消毒副生成物）を制御することの意義を考察する上で、臭素系副生成物の全有害性に対する寄与率を算出することは大きな意義があるといえる。

以上のことを踏まえ、本研究ではチャイニーズハムスター肺細胞を用いた染色体異常試験⁷⁾および全有機臭素(Total Organic Bromine, TOBr)と全有機塩素(Total Organic Chlorine, TOCl)の個別

* 京都大学大学院工学研究科都市社会工学専攻
(Dept. of Urban Management, Kyoto Univ.),

** 株式会社村田製作所 (Murata Manufacturing Co., Ltd.)

定量^{8,9)}により、塩素処理副生成物全体の有害性に対する有機臭素化合物の寄与を評価すべく実験的検討を行った。具体的には、有機臭素化合物の生成に関わる因子のうち、有機物濃度、塩素注入量、臭化物イオン濃度を取り上げ、これらの因子と塩素処理副生成物全体の有害性に対する有機臭素化合物の寄与率の関係を定量的に評価し、有機臭素化合物の制御の必要性を論じるための一知見とすることとした。

本研究は2種類の実験から構成される。まず高濃度フミン酸水溶液を用いた試料濃縮過程を必要としない系で基礎的検討を行った。この後、琵琶湖水に臭化物イオンを添加したものを試料として、より実際の処理条件に近い条件で、有機臭素化合物の寄与率の推定を行った。

2. 実験方法

2.1 高濃度フミン酸水溶液の塩素処理

水道水に含まれる天然有機物のモデル物質として試薬フミン酸 (Aldrich)を用いた。高濃度フミン酸水溶液はフミン酸約3 gを0.1 M水酸化ナトリウム (和光純薬) 水溶液1 Lに添加して24 時間、さらに塩酸 (和光純薬) にてpH 7.0に再調整して24 時間攪拌した後、グラスファイバーフィルター (GS25, アドバンテック) でろ過することにより調製した。この高濃度フミン酸水溶液にリン酸緩衝液 (最終濃度: 100 mM, pH7.0), 臭化カリウム (和光純薬) 水溶液 (最終濃度: 0, 50, 100, 150, 200, または250 mg/L) および超純水 (Millipore Elix 10による) を加えたものを試料水とした。超純水は塩素添加後の最終TOCが1000 mg/Lとなるように加えた。

塩素処理はそれぞれの臭化物イオン濃度について、塩素注入量/TOC=0.5, 1.0, または1.5 mg Cl₂/mg Cとなるように試料水に次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (和光純薬) を添加して行った。反応は密閉条件, 20 °C, 暗所で行った。また、反応時間は24時間とした。なお、反応生成物の分解が懸念されたため、残留の可能性がある塩素を除去するための還元剤の添加は行わなかった (注: DPD法¹⁰⁾ により24 時間後の残留塩素濃度を測定したところ、どの場合も0.1 mg/L以下であり、染色体異常試験には影響ないと見なすことができた¹¹⁾。これら18試料 (臭化物イオン濃度6段階×塩素注入量3段階) を染色体異常試験とTOClおよびTOBrの個別定量に供した。また、予備実験として、臭化物イオン無添加の高濃度フミン酸水溶液について、塩素注入量/TOC=0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5 mg Cl₂/mg Cにて塩素処理を行った。

なお、本実験では通常の水道原水よりも300 倍以上高いTOCの高濃度フミン酸水溶液を用いて試料濃縮過程を経ずに染色体異常試験を行った。これは試料濃縮過程で回収されにくい親水性反応生成物を含めた有害性評価を十分な検出感度で行うためである。

2.2 琵琶湖水ろ過水の塩素処理

2003 年 11 月 14 日に琵琶湖南湖にて採水したものを実験原水とした。琵琶湖水は採水後速やかに実験室に運び、1.0 μm メンブランフィルター (アドバンテック) でろ過して SS 成分を除去した。ろ過後の実験原水の TOC は TOC 計 (TOC-5000A, 島津製作所) により測定した結果、1.88 mg C/L であった。また、臭化物イオン濃度はイオンクロマトグラフ (LC-VP, 島津製作所) により測定した結果、38.2 μg/L であった。この実験原水に臭化カリウムを初期臭化物イオン濃度が38.2 (無添加), 120, 240, 400, 600 μg/L となるように添加し、塩酸と水酸化ナトリウムでpHを7.0に調製したものを試料水とした。塩素処理はこれら試料水に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を塩素注入量/TOC =1.5 mg Cl₂/mg Cとなるように加えることで行った。反応時間, 反応条件は2.1と同様とした。

琵琶湖水塩素処理水の濃縮は固相抽出法によった。固相としては、Sep-Pak[®] CSP-800固相抽出カートリッジ (Waters)を用いた。まず、塩素処理水中の反応生成物のイオン化を抑制するためにpHを塩酸で2に調整した。この後、試料水20 Lをコンディショニング済みのCSP-800固相抽出カートリッジ4本に上向流 (50 mL/min) で通水した。カートリッジは2本直列に接続したものを2組並列

にして用いた。なお、残留塩素の除去のための還元剤は添加しなかった。吸着された有機物の脱離はCSP800カートリッジを4本直列に再接続し、Backflush法により行った。脱離溶媒としてジメチルスルホキシド (DMSO) を用い、マイクロシリンジポンプ(IC3100, KdScientific)により下向流0.2 mL/minで通液し、DMSOの流出を確認の後、2 mLを濃縮試料として採取した。本操作の通水倍率は 10^4 倍である。

2.3 染色体異常試験⁷⁾

新生チャイニーズ・ハムスター雌の肺細胞 (CHL/IU, 大日本製薬) をEagle MEM+ウシ胎児血清10%の培養液を用い37 °Cで継代培養しておいたものを用いた。試料の投与は、継代後24時間後に試料を0.2 μ m フィルター (Millex-LG, MILLIPORE) で除菌ろ過をしつつ行った。投与量は高濃度フミン酸水溶液については培養液 6 mL に対し1 mL, 琵琶湖水については培養液 6 mL に対し 10^4 倍に濃縮したものを 30 μ L とした。すなわち、試料の濃度は培養液中ではそれぞれ 1/7, 50倍となっている。染色体標本は、試料を投与してから24時間培養した後に作製した。

染色体標本は、検鏡 (1000 倍) により、染色体異常を計数した。検鏡は各標本100細胞について行い、切断型異常と交換型異常の和を染色体異常数とした。CHL細胞は1細胞あたり25本の染色体を持っているので、1標本あたり2500本の染色体を評価対象としていることになる。

2.4 TOClとTOBrの個別定量^{8,9)}

反応開始後24時間経過した試料を超純水にて100倍に希釈した後、TOBrとTOClの個別定量分析に供した。試料の活性炭への吸着およびその燃焼はそれぞれ三菱化学製TX-3AAおよびTOX10 Σ を用いて通常のTOX測定と同様に行った¹⁰⁾。ただし、燃焼炉の排ガス出口には通常法で用いられる酸化還元滴定用の電極セルにかえて小型のインピンジャーが接続されており、TOClおよびTOBr成分に対応する排ガス中のHClおよびHBrをインピンジャー内の超純水10 mL中に溶解させた。次にこのHBrとHClを含む水の中に含まれる二酸化炭素を除去するために窒素ガスを15-30分間送入了。最後にこのHBrとHClの水溶液中の臭化物イオンと塩化物イオンの濃度をイオンクロマトグラフィー (分析システム, SHIMADZU LC-VP; 検出方法, 電気伝導度; 分析カラム, Shimpack IC-A3, 溶離液, 50 mMホウ酸/3.2 mMピストリス/8 mM p-ヒドロキシ安息香酸) により定量し、試料中のTOBrおよびTOClの濃度を決定した。

3. 実験結果と考察

3.1 塩素処理水の染色体異常誘発性に対する有機臭素化合物の寄与の評価 (高濃度フミン酸水溶液による評価)

(1) 有機塩素系消毒副生成物の染色体異常誘発性

図1に臭化物イオンが共存しない場合 (すなわち有機塩素化合物のみしか生成しない場合) の塩素注入量と染色体異常数の関係を示す。また図2には、この場合の塩素注入量と生成したTOClの関係を示す。いずれも、注入塩素量/TOC比が0.0-1.5 mg/mgの範囲ではほぼ単調に増加し、染色体異常数の変化傾向はTOClの生成量の変化傾向によく対応しているといえる。また、表1に示すように、この範囲でTOClあたりの染色体異常数 (以下、TOClの染色体異常誘発強度と定義する) は平均で1.53 L/(100細胞 mg Cl) (標準偏差0.08, n=5) であり概ね一定であった (以下このTOClの染色体異常誘発強度の平均値を A_{TOCl} と定義する)。このため、以下の議論では、単位TOClあたりの染色体異常数は一定であると仮定することとした。

なお、この仮定は、分子構造によらず分子中の塩素および臭素の量によってのみ有害性が決まることを意味する。本研究では、フミン酸と次亜臭素酸を直接反応させた際の生成物とフミン酸と次亜塩素酸との反応生成物いずれのTOXあたりの染色体異常誘発性は反応条件によって大きく変わらないことを考慮して⁹⁾、近似的にはこの仮定は妥当なものであると判断した。

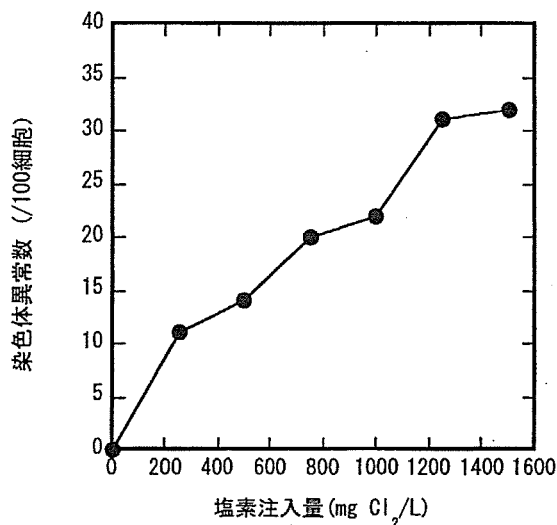


図1 塩素注入量と染色体異常誘発性の関係 (高濃度フミン酸水溶液の場合)。
臭化物イオン無添加. TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0.

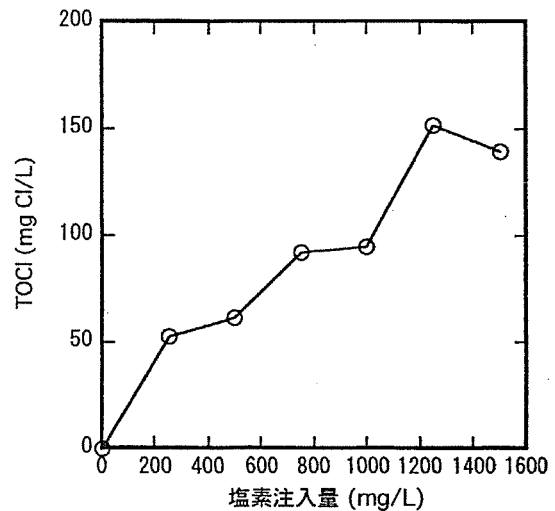


図2 塩素注入量とTOClの関係 (高濃度フミン酸水溶液の場合)。
臭化物イオン無添加. TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0.

表1 臭化物イオン無添加時のTOClあたりの染色体異常数の算定(高濃度フミン酸水溶液の場合)。
TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0. 染色体異常誘発強度は培地による希釈を考慮して, 染色体異常数をTOClで除した値に7を乗じていることに注意されたい。

塩素注入量 (mg Cl ₂ /L)	染色体異常数 (/100細胞)	TOCl (mg Cl/L)	染色体異常誘発強度 (L/(100細胞 mg Cl))
250	11	53.0	1.45
500	14	61.9	1.58
750	20	92.4	1.52
1000	22	95.1	1.62
1250	31	151.4	1.43
1500	32	139.6	1.60

(2)有機臭素系消毒副生成物の染色体異常誘発性 (高濃度フミン酸水溶液による評価)

臭化物イオンを添加した高濃度フミン酸水溶液を塩素処理したときに生成するTOBrの生成量を図3に, TOClの生成量を図4に, TOX (= TOBr + TOCl) の生成量を図5に示す。TOBrは, 臭化物イオン添加濃度にほぼ比例して増加していることがわかる。逆にTOClは臭化物イオン添加濃度の増加にともない減少する傾向にあった。また, TOBrとTOClの和であるTOXは臭化物イオン濃度によらず, 大きな変化はみられなかった。臭化物イオン添加時の染色体異常試験の結果を図6に示す。染色体異常数は, 臭化物イオン濃度の増加にともない増加した。したがって, 臭化物イオン添加時の染色体異常数の変化傾向はTOBrの変化傾向によく対応しているといえる。

次に, 図3-6の結果とTOClの平均染色体異常誘発強度(A_{TOCl})から, 各条件についてTOBrあたりの染色体異常誘発強度 (TOBrあたりの染色体異常数) を算定した (表2)。算定においては, 各TOClに A_{TOCl} を乗じたものをTOClによる染色体異常数であると仮定し, これと全染色体異常数をTOBrによる染色体異常数として, この値とTOBrからTOClの場合と同様にTOBrの染色体異常誘発強度を算定した。この結果, 各条件におけるTOBrの染色体異常誘発強度は6.37-8.91の比較的狭

い範囲にあり、平均値(A_{TOBr} と定義する)は7.34 (標準偏差0.68, $n=15$)であった。このため染色体異常誘発性に関する臭素系副生成物の寄与率を算定する際には、 $TOBr$ および $TOCl$ あたりの染色体異常誘発性は一定である(すなわちそれぞれが A_{TOBr} および A_{TOCl} に等しい)と仮定することとした。

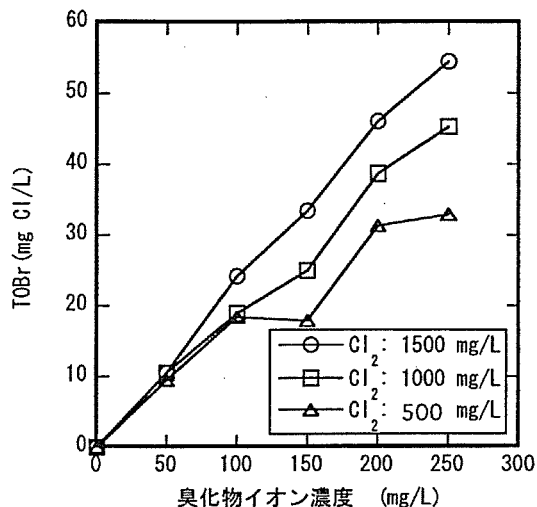


図3 臭化物イオン濃度と $TOBr$ の関係 (高濃度フミン酸水溶液の場合)。TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0. $TOCl$ との比較のため, Cl 基準に換算してあることに注意されたい。

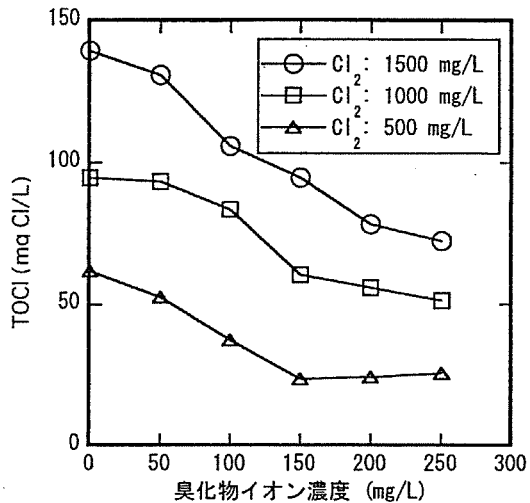


図4 臭化物イオン濃度と $TOCl$ の関係 (高濃度フミン酸水溶液の場合)。TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0.

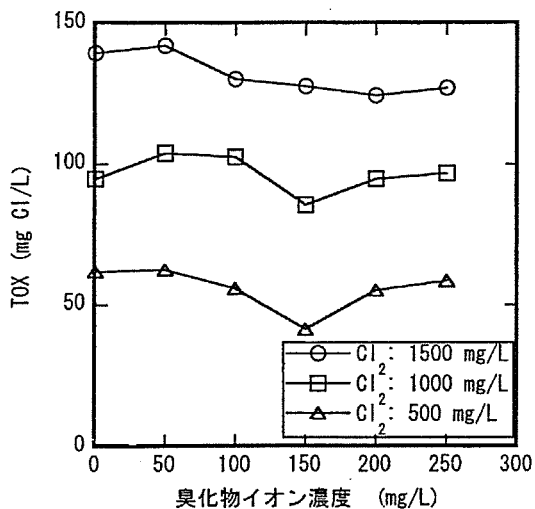


図5 臭化物イオン濃度と TOX の関係 (高濃度フミン酸水溶液の場合)。TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0.

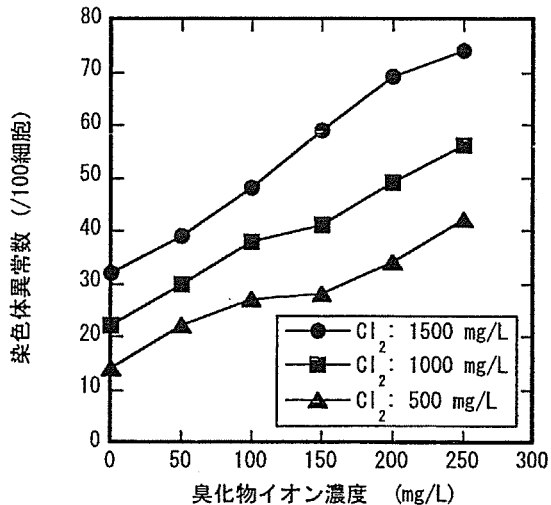


図6 臭化物イオン濃度と染色体異常誘発性の関係 (高濃度フミン酸水溶液の場合)。TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0.

表2 TOBrあたりの染色体異常数の算定(高濃度フミン酸水溶液の場合).
 TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0. 単位濃度当たりの有害性は培地による希
 釈を考慮して, 染色体異常数をTOClで除した値に7を乗じていることに注意されたい。ま
 た, TOClとの比較のため, 値は全てCl基準に換算されていることに注意されたい。

塩素注入量 (mg Cl ₂ /L)	臭化物イオン濃度 (mg Br/L)	染色体異常数 (/100細胞)	TOCl (mg Cl/L)	TOBr由来の染色体 異常数 (/100細胞)	TOBr (mg Cl/L)	TOBrの染色体異常誘発強度 (L/(100細胞 mg Cl))
500	50	22	53.0	10.4	9.6	7.60
	100	27	37.5	18.8	18.5	7.11
	150	28	23.5	22.9	17.9	8.91
	200	34	24.4	28.7	31.2	6.42
	250	42	25.6	36.4	32.9	7.74
1000	50	30	93.4	9.5	10.5	6.37
	100	38	83.6	19.7	18.9	7.31
	150	41	60.7	27.7	25.0	7.75
	200	49	55.9	36.8	38.7	6.65
	250	56	51.2	44.8	45.3	6.91
1500	50	39	131.3	10.2	10.6	6.76
	100	48	105.7	24.8	24.3	7.16
	150	59	94.6	38.3	33.4	8.02
	200	69	78.1	51.9	46.0	7.90
	250	74	72.4	58.1	54.5	7.47

TOBrとTOClの染色体異常誘発強度を平均値で比較すると, $A_{TOBr}/A_{TOCl}=4.80$ であり, TOX基準で
 TOBrはTOClよりも4.8倍程度染色体異常誘発性が高いといえることができる。この比は, HOBrと
 HOClを個別にフミン酸水溶液と反応させて得られた, TOBrとTOClの単位mol濃度あたりの染色体
 異常誘発性の比率とオーダーとして一致する⁵⁾。

(3)有機臭素化合物の寄与率 (高濃度フミン酸水溶液による評価)

(2)で述べたように, TOBrあたりの染色体異常誘発性およびTOClあたりの染色体異常誘発性が,
 反応条件によらず, それぞれ A_{TOBr} および A_{TOCl} に等しいと仮定すると, TOBr (図3) およびTOCl
 (図4) から, 全染色体異常数に対する臭素系副生成物による染色体異常数の割合, すなわち寄与率
 を算出できる (表3)。TOBrの寄与率は式 (1) で定義される。

$$\text{TOBrによる寄与率(-)} = \frac{\text{TOBr} \cdot A_{\text{TOBr}}}{\text{TOBr} \cdot A_{\text{TOBr}} + \text{TOCl} \cdot A_{\text{TOCl}}} \quad (1)$$

この評価によれば, 塩素注入量/TOC比が小さく, [Br⁻]/TOC比が大きくなると, 臭素系副生成物の
 寄与率が高くなる傾向がある。また, 本実験では高濃度フミン酸水溶液を用いて実験を行ったが,
 [Br⁻]/TOC比および塩素注入量/TOC比は, 実際の塩素処理と近い値に設定した。このため, 反応生
 成物の種類とその比率およびTOCあたりの総量は, 実際の塩素処理のものに近いと仮定できる。し
 たがって, 実際の浄水処理においても, [Br⁻]/TOC比=0.05に対しては有機臭素系消毒副生成物の寄
 与率が25%を超過し, [Br⁻]/TOC比=0.10に対しては臭素系副生成物の寄与は50%以上となること
 が指摘できる。これらの[Br⁻]/TOC比は実際の原水においても認められる範囲のものであり, 実際の
 浄水プロセスにおいても有機臭素化合物の塩素処理水全体の有害性への寄与は無視できないといえ

る。

表3 フミン酸の塩素処理生成物の染色体異常誘発性における有機臭素化合物の寄与率。TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0. 寄与率の算定には本文中の式(1)を用いた。表中の単位は%。臭化物イオン, 塩素注入量, TOCの単位は全てmg/L。

[Br]/TOC 比	塩素注入量/ TOC比		
	0.5	1.0	1.5
0.05	46.4	35.0	27.9
0.10	70.2	52.0	52.4
0.15	78.6	66.4	62.9
0.20	86.0	76.9	73.9
0.25	86.0	81.0	78.3

以上の結果は、有機塩素系消毒副生成物よりも濃度が低くても、有機臭素化合物の寄与を無視できないことを端的に表している。今後は、有機臭素系消毒副生成物の低減方法についても検討を進めていく必要があるといえる。

有機臭素化合物の低減方法としては、pHおよび塩素注入量の制御や、溶存有機物の除去、代替消毒剤の利用など、有機塩素系消毒副生成物の低減方法と同様のアプローチが考えられるが、臭化物イオン濃度が比較的高い場合には、これらの方法に加えて、イオン交換や膜処理等により臭化物イオン自体を除去するという方法も有効であろう。ただし、この方法を用いた場合、有機臭素化合物は抑制できても、それに対応して有機塩素化合物の生成量が増加する可能性に注意する必要がある。例えば塩素注入量 1500 mg Cl₂/L, 臭化物イオン濃度 250 mg Br/L の場合、TOBr の染色体異常誘発性への寄与率は 78.3% である。この溶液について臭化物イオンを 100% 除去したとする。その除去法が臭化物イオンのみを除去できる方法で、TOX や pH などに影響をおよぼさないという仮定の下では、塩素処理後の染色体異常数は0ではなく、塩素注入量 1500 mg Cl₂/L, 臭化物イオン濃度 0 mg/L の条件で処理した場合と同じ値になる。染色体異常数の比較から染色体異常数の低減率を求めると 56.8% の低減となり、寄与率である 78.0% が低減することにはならないことがわかる。同様にして、各実験条件について臭化物イオンの除去に対して染色体異常数がどの程度低減するのか試算を行った結果を表4に示す。

表4 臭化物イオンを100%除去した場合に低減される染色体異常数の割合（高濃度フミン酸水溶液の場合）。TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日。寄与率の算定には本文中の式(1)を用いた。表中の単位は%。臭化物イオン, 塩素注入量, TOCの単位は全てmg/L。

[Br]/TOC 比	塩素注入量/ TOC比		
	0.5	1.0	1.5
0.05	36.4	26.7	17.9
0.10	48.1	42.1	33.3
0.15	50.0	46.3	45.8
0.20	58.8	55.1	53.6
0.25	66.7	60.7	56.8

実際の水道水の条件に近い [Br]/TOC = 0.05-0.1 mg Br/mg C, [HOCl]/TOC=1.0-1.5 mg Cl₂/mg C では染色体異常誘発性への寄与率は 27.9-52.4% (表3) であるのに対し、臭化物イオンを完全に除去したとしても染色体異常数の低減率は 17.9-42.1% 程度と若干低くなることがわかる。

3.2 琵琶湖水塩素処理水における TOBr の染色体異常誘発性への寄与

(1) TOBr, TOCl および染色体異常誘発性の傾向

図7に琵琶湖水の塩素処理 1 日後の TOBr および TOCl の分析結果を示す。臭化物イオン濃度の増加とともに、TOBr の生成量が増加し TOCl の生成量が減少するという傾向を示した。また、染色体異常試験の結果を図8に示す。臭化物イオン濃度の増加とともに、染色体異常数も増加した。これらの結果は、定性的には高濃度フミン酸水溶液の場合と一致した。また $[Br^-]/TOC$ 比と TOBr/TOC 比および TOCl/TOC 比の関係についても、 Cl_2/TOC 比が 1.5 (mg Cl_2 /mg C) と固定されていれば、高濃度フミン酸水溶液と琵琶湖水で大きな差がないことがわかる (図9および図10)。

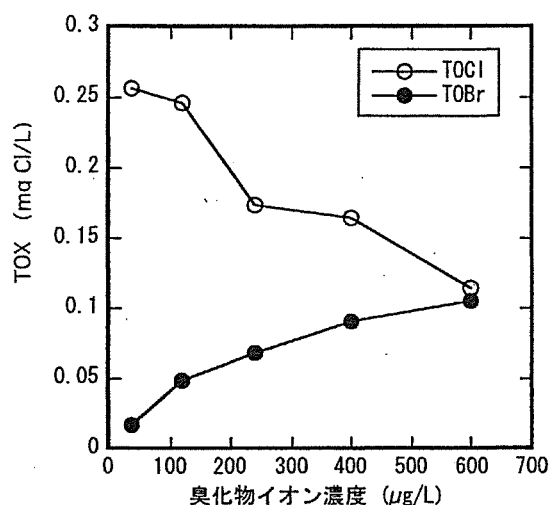


図7 琵琶湖水塩素処理水中の TOCl と TOBr:臭化物イオン濃度の影響. TOC, 1.88 mg/L; 塩素注入量, 2.89 mg/L; pH, 7.0.

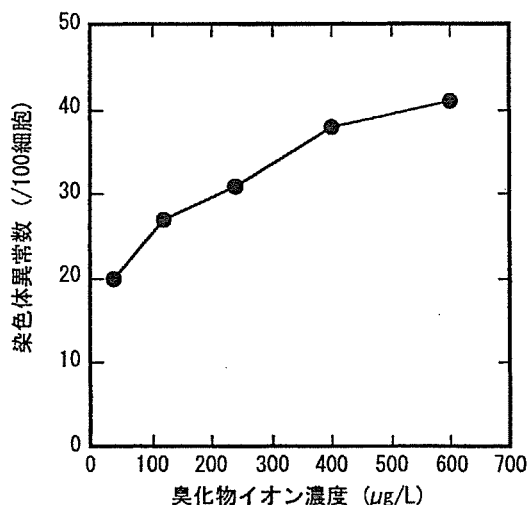


図8 琵琶湖水塩素処理水の染色体異常誘発性:臭化物イオン濃度の影響. TOC, 1.88 mg/L; 塩素注入量, 2.89 mg/L; pH, 7.0.

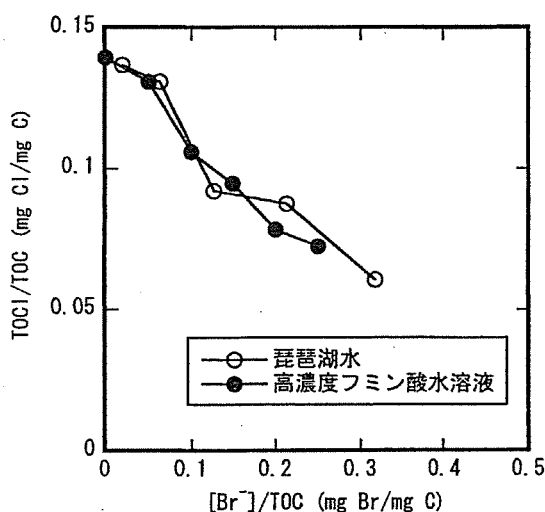


図9 TOCl/TOCと $[Br^-]/TOC$ の関係.
琵琶湖水: TOC, 1.88 mg/L; 塩素注入量, 2.89 mg/L; pH, 7.0. 高濃度フミン酸水溶液: TOC, 1000 mg/L; 塩素注入量, 1500 mg/L; pH, 7.0.

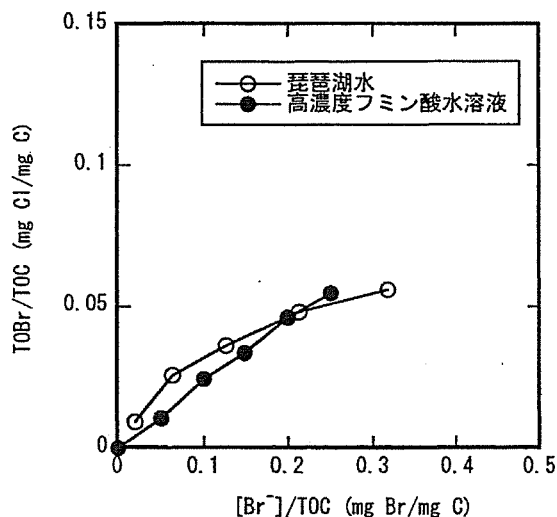


図10 TOBr/TOCと $[Br^-]/TOC$ の関係.
琵琶湖水: TOC, 1.88 mg/L; 塩素注入量, 2.89 mg/L; pH, 7.0. 高濃度フミン酸水溶液: TOC, 1000 mg/L; 塩素注入量, 1500 mg/L; pH, 7.0.

(2) 琵琶湖水塩素処理水の A_{TOBr} および A_{TOCl}

高濃度フミン酸水溶液の場合と同様に TOBr, TOCl の染色体異常誘発強度 (A_{TOBr} および A_{TOCl}) を算定した。高濃度フミン酸水溶液を用いた場合は、臭化物イオンが含まれていない試料を作製す

ることが可能であったため、まず A_{TOCl} を決定し、次いで反応生成物として TOBr も含む試料の染色体異常数を計測し、先に決定した A_{TOCl} とあわせて A_{TOBr} を求めるという手順をとった。しかし、琵琶湖水には元々臭化物イオンが含まれているため、同様の方法では A_{TOBr} および A_{TOCl} を算出できない。そこで、重回帰分析により A_{TOBr} および A_{TOCl} を推定した。具体的には、TOBr, TOCl の生成量を

表5 琵琶湖水塩素処理水と高濃度フミン酸水溶液塩素処理水の A_{TOCl} と A_{TOBr} の比較。

	A_{TOBr}	A_{TOCl}	R^2	Adjusted R^2	n
琵琶湖水 (重回帰分析)	6.58	1.00	0.985	0.646	6
高濃度フミン酸水溶液 (重回帰分析)	7.36	1.54	0.973	0.894	22
高濃度フミン酸水溶液 (3.1で求めた値)	7.34	1.53	-	-	22

を説明変数、染色体異常数を独立変数とし、TOBr, TOCl の染色体異常誘発強度を回帰係数として、強制投入法により算出した(表5)。この結果、琵琶湖水塩素処理水の A_{TOBr} と A_{TOCl} はそれぞれ 6.58 L/ (100 細胞 mg Cl) , および 1.00 L/ (100 細胞 mg Cl) であった。また、比較の意味で高濃度フミン酸水溶液についても、重回帰分析により A_{TOBr} と A_{TOCl} を算定し直した。 A_{TOBr} , A_{TOCl} とともに 3.1 で求めた値と重回帰分析で求めた値とはよく一致している。

琵琶湖水塩素処理水と高濃度フミン酸水溶液塩素処理水の A_{TOBr}/A_{TOCl} はそれぞれ 6.58 および 4.80 となり、いずれの場合も TOBr の方が単位濃度あたりの有害性が 5-7 倍程度高いことがわかる。したがって、実際の水道原水についても、臭化物イオン濃度が低い場合であっても有機臭素化合物の寄与に十分な注意を払う必要があるといえる。

なお、高濃度フミン酸水溶液塩素処理水の A_{TOBr} は、琵琶湖水塩素処理水の A_{TOBr} よりも 10% 程高く、 A_{TOCl} についても高濃度フミン酸水溶液塩素処理水の方が 50% 程度高い。この相違の主な原因は、溶存有機物の化学構造の差異に起因する反応生成物の違いによるものと考えられる。ただし、これらの値は試料濃縮過程にともなうバイアスがないという仮定の下に算出されたものであることに留意が必要である。

(3)有機臭素化合物の寄与率

図7で得られた TOBr と TOCl , および表5で得られた A_{TOBr} と A_{TOCl} をもとに式(1)を利用して TOBr の染色体異常誘発性への寄与率を算定した結果を表6に示す。この結果から、臭化物イオンが琵琶湖水に実際に含まれているレベル(38.2 $\mu\text{g/L}$)であっても TOBr の寄与は約 30% と高く無視できないことが指摘できる。日本国内の水道原水中臭化物イオン濃度は、100 $\mu\text{g/L}$ 以下であることが多いが、海外では 100 $\mu\text{g/L}$ 以上の場合も多く、TOBr の寄与が TOCl の寄与を上回るケースも現実には存在するものと考えられる。

表6 臭化物イオンを添加した琵琶湖水の塩素処理生成物の染色体異常誘発性における有機臭素化合物の寄与率。TOC, 1.88 mg/L; 塩素注入量, 2.89 mg/L; pH, 7.0.

臭化物イオン濃度 ($\mu\text{g/L}$)	TOBr の寄与率 (%)
38	31.3
120	56.6
240	72.2
400	78.4
600	85.8

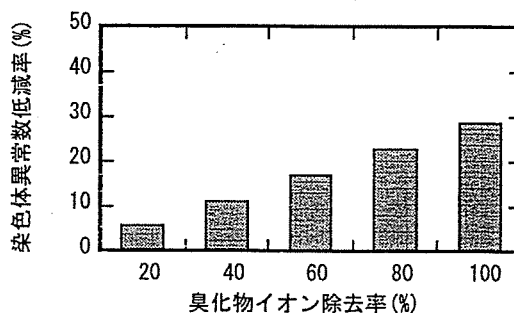


図11 琵琶湖水中の臭化物イオンを除去した場合の染色体異常数低減率。TOC, 1.88 mg/L; 塩素注入量, 2.89 mg/L; pH, 7.0, 臭化物イオン濃度, 38.2 $\mu\text{g/L}$.

また、3.1でも述べたように、臭化物イオンを除去したとしても、TOBrの寄与率の低減の程度がそのまま染色体異常誘発性の低減率にはならない。そこで、臭化物イオン無添加の琵琶湖塩素処理水について、臭化物イオンの除去率に対する染色体異常誘発性の低減率を試算した。その結果を図11に示す。算出にあたっては、TOClを線形近似により(図7)、TOBrは原点と $[\text{Br}^-]=38.2 \mu\text{g/L}$ の2点の傾きから推定した。琵琶湖水については臭化物イオンを100%除去できれば、染色体異常誘発性の低減率はTOBrの寄与率とほぼ同等の28.7%となることがわかる。この低減率は、上述の $A_{\text{TOBr}}/A_{\text{TOCl}}$ の相違を反映して、高濃度フミン酸水溶液での結果と比較すると高い値になっている。

4. まとめ

本研究では、塩素処理で生成する有機臭素化合物がいったいどれほど処理水全体の有害性に寄与しているのか、染色体異常試験とTOBr・TOClの分離定量により検討した。まず、高濃度フミン酸水溶液($\text{TOC}=1000 \text{ mg/L}$)を用いた基礎的検討から、TOBrの染色体異常誘発強度は $7.34 \text{ L}/(100 \text{ 細胞mg Cl})$ 、TOClの染色体異常誘発強度は $1.53 \text{ L}/(100 \text{ 細胞 mg Cl})$ であり、TOX基準では有機臭素化合物の方が4.8倍程度有害性が高いことが示された。さらにこれらの染色体異常誘発強度とTOBrおよびTOClから、TOBrの染色体異常誘発性への寄与率を算定したところ、 $[\text{Br}^-]/\text{TOC}$ 比が高く、 $[\text{HOCl}]/\text{TOC}$ 比が低いほど、有機臭素系消毒副生成物の寄与は大きくなる傾向があることがわかった。また、 $[\text{Br}^-]/\text{TOC}=0.05 \text{ mg Br}/\text{mg C}$ という日本国内の水道原水の条件に近い場合においても寄与率は20-40%に達し、 $[\text{Br}^-]/\text{TOC}=0.1 \text{ mg Br}/\text{mg C}$ では、有機臭素系消毒副生成物の寄与は50%以上となる可能性を示した。

琵琶湖水についても同様の実験を行った。琵琶湖水の染色体異常誘発強度はTOBrが $6.58 \text{ L}/(100 \text{ 細胞 mg Cl})$ 、TOClが $1.00 \text{ L}/(100 \text{ 細胞 mg Cl})$ であった。この結果は高濃度フミン酸水溶液での計算値とオーダーとしては一致した。また、染色体異常誘発強度の比から、TOX基準では有機臭素化合物の方が6.6倍程度有害性が高いこと、さらには、TOBrの有害性への寄与率は琵琶湖に元々含まれている臭化物イオン濃度においても約30%と無視できないことがわかった。

以上の結果は、実際の塩素処理水についても、その有害性に対する有機臭素化合物の寄与は無視できないどころか、有機塩素化合物のそれに匹敵しうることを示唆する。今後、浄水プロセスにおいては有機臭素化合物の制御に十分な注意を払う必要があるといえる。

参考文献

- 1) 島崎大, 相沢貴子, 西村哲治, 安藤正典, 国包章一, 真柄泰基: 水道原水及び浄水における臭素酸イオンの実態調査, 第55回全国水道研究発表会講演集, pp. 618-619, 2004.
- 2) Siddiqui, M. S., Amy, G. L., and Rice, R. G.: Bromate ion formation: a critical review, J. Am. Water Works Assoc., Vol.87, No.10, pp.58-70, 1995.
- 3) Plewa, M. J., Kargalioglu, Y., Vakerk, D., Minear, R. A., Wagner, E. D.: Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products, Environ. Mol. Mutagen., Vol.40, pp.134-142, 2002.
- 4) 辻村泰聡, 田淵真衣, 伊藤禎彦: 水道水中未規制ハロ酢酸類の毒性の推定, 第38回日本水環境学会年会講演集, p.439, 2004.
- 5) Echigo, S., Itoh, S., Natsui, T., Araki, T., and Ando, R.: Contribution of brominated organic disinfection by-products to the mutagenicity of drinking water, Proc. of The 4th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Hazardous Substances in Water -ECOHazard 2003-, pp.57/1-57/8, 2003.