

Table 4. Comparison of  $k_2^{obsd}$  for HOBr among various types of organic compounds.

compound	rate constant ( $M^{-1}s^{-1}$ )	source
phenols <sup>a</sup>	$3.1 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^5$	this study <sup>b</sup>
2-hydroxybenzoic acid	$3.3 \times 10^2$	this study <sup>b</sup>
benzene	<0.01	ref. 24
anisole	52	this study
ethanol	$5 \times 10^{-6}$	ref. 15
acetaldehyde	$2.1 \times 10^{-3}$	ref. 25
<i>p</i> -xylene	0.2	ref. 24
propene	$7 \times 10^2$	ref. 26
1-butene	$9 \times 10^2$	ref. 26

$$\log k_2' = 7.79 - 3.29 \sum \sigma_{o,m,p} \quad (r^2=0.88, n=18) \quad (3)$$

これらの切片および傾きは5種類のフェノールについての関係式の値<sup>10)</sup>とよく一致している。

Fig. 5に置換基を一つ持つベンゼンのLFER (Hammettの関係)を示す。 $\rho$ 値(直線の傾き)は-4.8であり、過塩素酸/ジオキサン中の $\rho$ 値と比較的近い値を示した(-5.8, 25 °C)<sup>28)</sup>。一方、一置換基ベンゼンと $Br_{2(aq)}$ の水溶液中の反応に関する $\rho$ 値は-12.2と低かった<sup>6)</sup>。 $Br_{2(aq)}$ は芳香族化合物に対してHOBrよりも選択的であるということが出来る。一方HOBrと $Br_{2(aq)}$ のフェノール性化合物に対する反応性の間には明確な関係を見いだすことはできなかった。これは、HOBrと $Br_{2(aq)}$ とでは反応の様式が異なるためだと考えられる。すなわち $Br_{2(aq)}$ とフェノール性

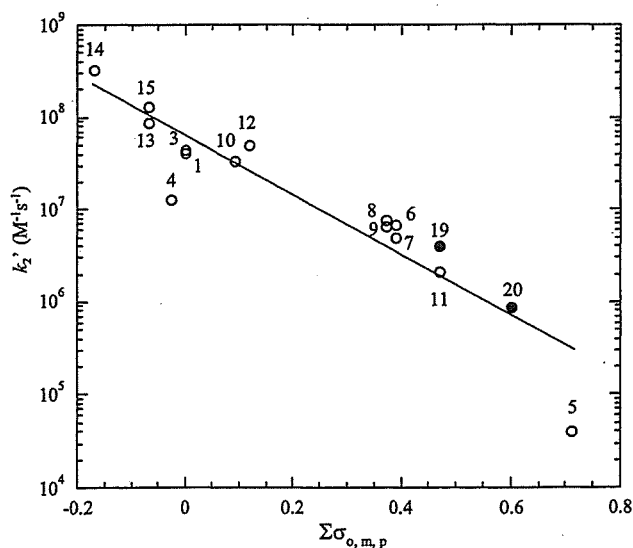


Fig. 3. Hammett plot for the bromination of phenols by HOBr. For  $-COO^-$ , 0.1 was assigned instead of commonly cited value, -0.028<sup>20)</sup>. Other  $\sigma$  values were obtained from ref. 27. Open circles are the values obtained in this study. Closed circles are obtained from ref. 10. Numbers indicated correspond to those in Tables 2 and 3.

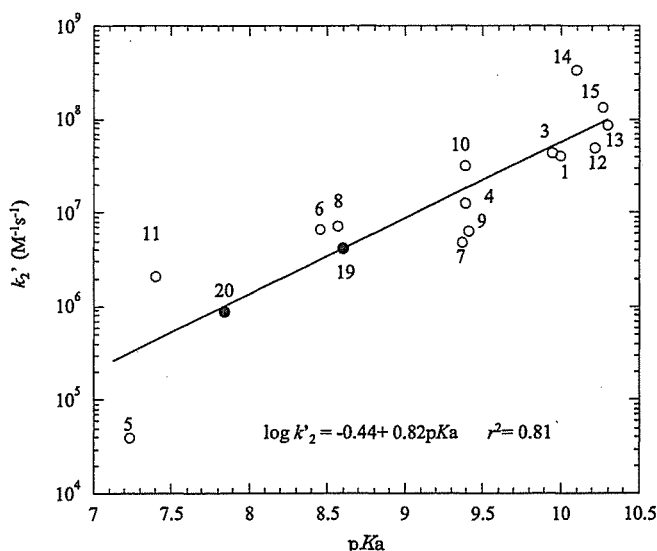


Fig. 4. Relationship between  $pK_a$  of phenols and  $k_2'$  of the reactions between HOBr and phenolic compounds at 20 °C.  $pK_a$ 's of phenol, cresols, halophenols, and 4-methoxy phenol were obtained from ref 21. For vanillin and vanillic acid,  $pK_a$  values were obtained from ref. 22. For other phenols,  $pK_a$  values were obtained from the thermodynamic values<sup>23)</sup>. Open circles are the values obtained in this study. Closed circles are obtained from ref. 9. Numbers indicated correspond to those in Tables 2 and 3.

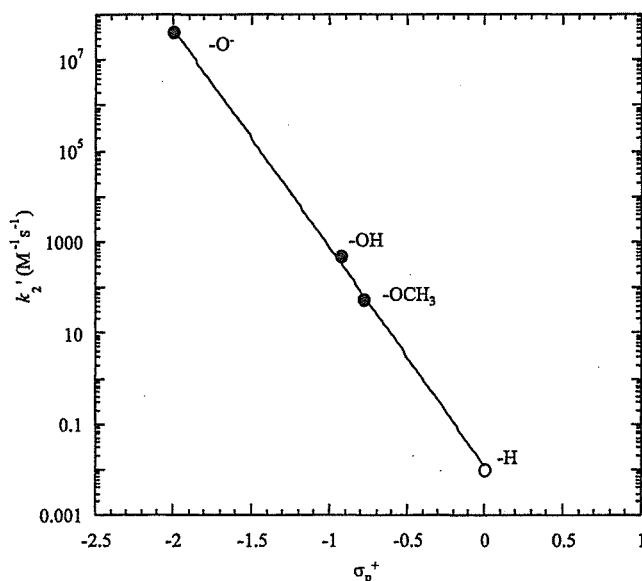


Fig. 5. Hammett plot for the bromination of mono-substituted benzenes by HOBr in aqueous phase at 20 °C. The rate constant for benzene (open circles) is the largest possible value from ref. 24. The  $\sigma_p^+$  values were obtained from ref. 6.

化合物の反応は拡散律速であるのに対し、HOBrとフェノール性化合物の反応は反応律速であるといえる。このため、 $Br_{2(aq)}$ と様々な有機化合物の反応速度定数に関してはTeeら<sup>6)</sup>による詳細な速度論パラメーターの整理が

行われているが、これらの値をHOBrとフェノール性化合物の反応性を予測するために用いることはできない。本研究で用いたフェノール性化合物とHOBrの反応に関する活性化エネルギーは30から60 kJ mol<sup>-1</sup>の範囲であり、反応律速と拡散律速の境界値である20 kJ mol<sup>-1</sup>よりも大きいことからこれらの反応が反応律速であることが確認できる<sup>29)</sup>。また、反応が最も速かった*m*-クレゾールのフェノレートでも  $k_2'$  は  $3.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であり、Smoluchowski/Stokes-Einstein の方法で予測される<sup>6)</sup> 拡散律速時の反応速度定数 ( $\approx 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (20 °C)) の1/10以下であることから反応律速としてよい。

Br<sub>2(aq)</sub>とは異なり、HOClのフェノールに対する反応性はHOBrの反応性に類似していた(Fig. 6)。すなわち、反応速度の絶対値は異なるものの、pKaの大きいもの、あるいは  $\sum \sigma_{o,m,p}$  が小さいものは  $k_2'$  が大きいという共通の傾向が認められた<sup>18,30)</sup>。定量的にも、HOBrとフェノレートの2次反応速度定数( $k_2'$ <sub>HOBr</sub>)とHOClと各フェノレートの2次反応速度定数( $k_2'$ <sub>HOCl</sub>)の間には以下のような関係式が成り立つ。

$$\log k_2'_{\text{HOBr}} = 1.07 \log k_2'_{\text{HOCl}} + 3.33 \quad (r^2=0.92, n=7) \quad (4)$$

この関係は  $k_2'$ <sub>HOCl</sub>の方が小さく測定が容易なため、非常に高速で測定が困難な  $k_2'$ <sub>HOBr</sub>を予測するために有用である。例えばpH7.0で測定不能であったレゾルシノールの  $k_2'$ <sub>HOBr</sub>は式(4)に文献値 ( $1.36 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>18)</sup>を当てはめ外挿すると  $7.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となり拡散律速の領域にあることを指摘できる。また式(4)から  $k_2'$ <sub>HOCl</sub>が  $10^1$ から  $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の範囲ではHOBrによる臭素化はHOClによる塩素化よりも2000-5000倍程度速いことがわかる。この関係を実際の塩素処理における濃度比、例えばHOCl初期濃度が20-50 μM、Br<sup>-</sup>濃度が1.0 μMという条件に適用すると、HOClとBr<sup>-</sup>によるHOBrの生成反応の速度定数は  $2.95 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で<sup>31)</sup> pH7.0におけるフェノールの見かけの反応速度定数<sup>30)</sup>  $22 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ よりも十分速いので、反応開始時に既にHOBrが系内に存在しているとしてよい。このときHOBrとHOClの競合の程度はおおの濃度と反応速度定数の積の比で表される。

$$\frac{k_2'_{\text{HOBr}} [\text{HOBr}] [\text{phenolate}]}{k_2'_{\text{HOCl}} [\text{HOCl}] [\text{phenolate}]} > 40 \quad (5)$$

これより反応初期段階においては臭素化反応が塩素化反応に卓越しBr<sup>-</sup>がHOClに比べて低濃度であっても臭素化反応は速度論的に無視できないことが示されたことになる。

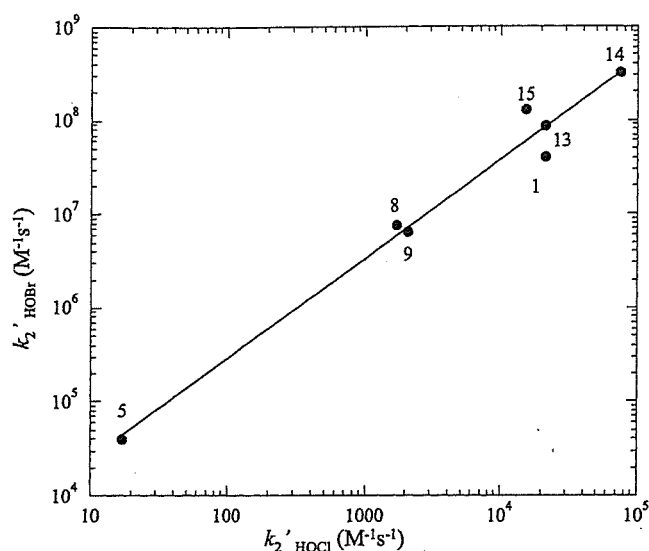


Fig. 6. Comparison of  $k_2'$  of HOBr and HOCl for phenolic compounds.  $k_2'$ <sub>HOCl</sub> of cresols, and 2-nitrophenol were obtained from ref. 17 (at 25 °C).  $k_2'$ <sub>HOCl</sub> of chlorophenols (at 25 °C) and unsubstituted phenol (at 22 °C) were obtained from ref. 18. Numbers indicated correspond to those in Table 2.

### 3.2 オゾン処理過程におけるフェノールの臭素化

オゾン処理過程におけるフェノール性化合物の臭素化反応はマイナーな反応経路であると考えられている<sup>10)</sup>。しかし、塩化物イオン濃度が低く塩素化反応が無視できるような条件下でもオゾン処理により全有機ハロゲンが検出されるように、有機臭素化合物は生成するという事実を考えれば、本実験で得られた速度論データを用いてこの反応経路で有機臭素の生成が説明できるか評価することは意義があるといえる。HOBrによるフェノールの臭素化の  $k_2^{\text{obsd}}_{\text{HOBr}}$  のオゾンとフェノールの見かけの反応速度定数 ( $k_2^{\text{obsd}}_{\text{O}_3}$ ) に対する比はpH7.0において  $24$  ( $k_2^{\text{obsd}}_{\text{O}_3}$ は文献値より  $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と推定した<sup>32)</sup>)である。オゾン処理中でのHOBr濃度は最大でも溶存オゾン濃度の1/10程度であること<sup>14)</sup>を考えると臭素化されるフェノールのオゾンにより酸化されるフェノールに対する割合は  $k_2^{\text{obsd}}_{\text{HOBr}} [\text{HOBr}] / k_2^{\text{obsd}}_{\text{O}_3} [\text{O}_3]$  で表され0.41%にすぎない。フェノール性化合物の環境水中濃度が典型的には  $1-3 \mu\text{M}$ <sup>33)</sup>であり、1つの反応サイトに2つのHOBrが反応すると仮定するとTOBrの生成量は以下のように推定される。

$$\begin{aligned} \text{TOBr from phenols} &= 2 \times 1-3 (\mu\text{M}) \times 0.42 (\%) \times 79.9 (\mu\text{g } \mu\text{M}^{-1}) \\ &= 0.7-2.0 \mu\text{g L}^{-1} \text{ as TOBr} \quad (6) \end{aligned}$$

この推定値は、実測値の濃度範囲と比較すると一桁程度低く<sup>14)</sup>、反応開始時に存在しているフェノールとの反応だけではTOBrの生成量は説明できない。したがって、

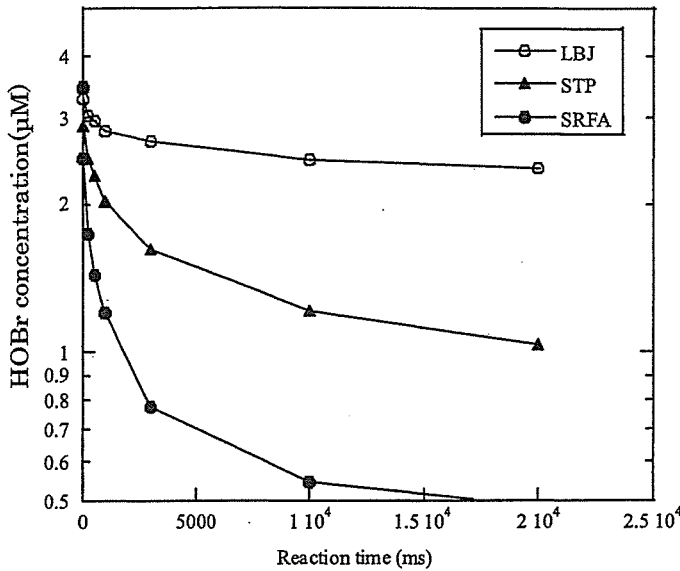


Fig. 7. HOBr concentration profiles in the presence of NOM. DOC, 3.0 mg L<sup>-1</sup>; pH, 7.0; initial HOBr concentration, 3.6 µM.

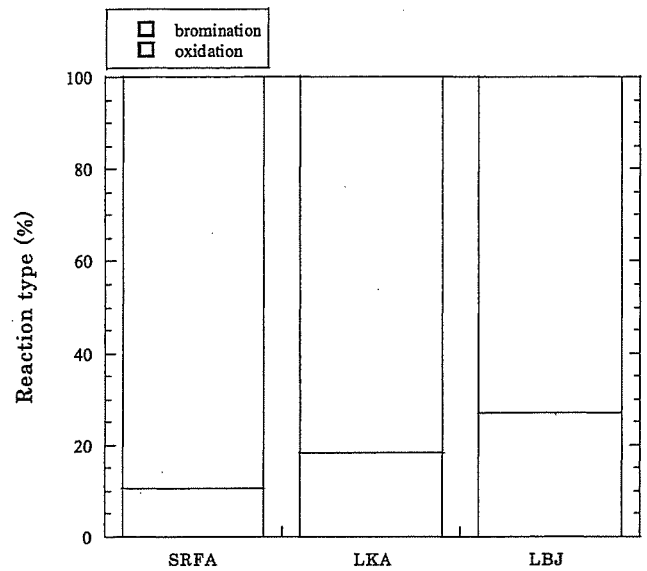


Fig. 8. Comparison of the reaction types during the reaction between HOBr and NOMs. The reaction with HOBr was conducted at pH 7.0 and at 20 °C. Reaction time was 1 s.

Table 5. Kinetic parameters on the reaction between NOM and HOBr.

code	Site <sub>1</sub> /DOC (µmole mg <sup>-1</sup> )	k <sub>NOM1</sub> × 10 <sup>-5</sup> (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	k <sub>NOM2</sub> [Site <sub>2</sub> ]/DOC × 10 <sup>3</sup> (s <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )
SRFA	0.92	13.6	10.0
LBJ	0.20	5.4	2.4
LKA	0.60	6.0	8.4

他の化学構造の関与や副生成物として生成するフェノール性化合物の寄与についても今後評価する必要がある。ただし、今回の推定に用いた

$$\frac{k_2^{\text{obsd}}[\text{HOBr}]}{k_2^{\text{obsd}}[\text{O}_3]} = \frac{k_2'[\text{HOBr}]}{k_2'[\text{O}_3]} = 0.0041 \quad (7)$$

という評価は、フェノールについてのものであり、k<sub>2</sub>'<sub>O<sub>3</sub></sub>は拡散律速域であるので各フェノール性化合物により大きく変わらないとすると、m-クレゾールに関する式(7)による評価はフェノールの場合より高くなると考えられる。このため、原水中に含まれるフェノールの種類によっては充分TOBr生成量を説明できる可能性があるともいえる。この点を明確にするためには、今後、どのようなフェノール性化合物が水道原水や水道水中に含まれているのかさらに詳細な検討を行う必要がある。

### 3.3 NOMのHOBrに対する反応性

NOM水溶液中 (pH7.0に調節) でのHOBr濃度の経

時変化を Fig. 7に示す。どの場合についてもHOBrの経時変化は単純な1次反応や2次反応に従わず、HOClとフルボ酸の反応<sup>3,4)</sup>と同様に、2つの反応段階があるものと考えられた。すなわち反応初期の非常に速いHOBrの消費段階と、それに続く緩やかな反応段階である。反応開始後1秒以内に消費されるHOBr濃度は、HOBrの初期濃度(1.5-3.6 µM)に依存せず同じNOM水溶液であればほぼ一定の値であった。この結果も、NOMの塩素処理における既報<sup>3,4)</sup>と一致し、反応開始後約1秒程度で第一段階の反応が終了していることを示唆している。以上の結果と考察から、NOM共存下でのHOBrの減少速度は以下の微分方程式に従うものと仮定した。

$$-\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = k_{\text{NOM1}}[\text{HOBr}][\text{Site1}] + k_{\text{NOM2}}[\text{HOBr}][\text{Site2}] \quad (8)$$

ここでk<sub>NOM1</sub>は初期反応に関する見かけの2次反応速度定数で、k<sub>NOM2</sub>は後段の緩やかなHOBrの消費に関する見かけの2次反応速度定数である。また[Site1]、[Site2]はそれぞれの反応ステージでの反応サイト濃度を表す(便宜上初期反応を添字1で、後段の反応を2で現す)。  
[Site1]とk<sub>NOM1</sub>およびk<sub>NOM2</sub>[Site2]は、非線形パラメータフィッティング (Mathematica ver.4) により推定した。この推定では、各試料についてNOM濃度2段階、初期HOBr濃度3段階の計6条件のHOBr濃度の経時変化を入力データとして用いた。また、[Site2]は初期HOBr濃度に比べて十分大きく一定であると仮定し、速度定数との積として、あわせて推定を行った。

この推定の結果をTable 5に示す。 $k_{\text{NOM1}}$ は、フェノールとHOBrの反応の $k_2^{\text{obsd}}$ の10倍から20倍であり、バニリンとHOBrの反応の $k_2^{\text{obsd}}$ に類似した値となった。特にSRFAは高い反応性を示し、 $k_{\text{NOM1}}$ はバニリンの $k_2^{\text{obsd}}$ の約2倍の値であった。SRFAにはレゾルシノール構造などHOBrに対して極端に反応性が高い化学構造が含まれると考えられた。

Site1のDOCあたりの数は0.20から0.92  $\mu\text{mole}$ であった。オーダーとしては水系由来のNOM中に含まれるフェノール類の量と同等であった<sup>33)</sup>。また、今回の実験に用いた3試料については、[Site1]の大小関係とフェノール総量の大小関係が一致していた。これらの結果は、NOMの臭素化の初期段階においてフェノール性化合物が関与することを強く示唆するものと考えられる。

最後にFig. 8に2-クロロフェノールを捕捉剤としてHOBrをトラップし、系内に残存するBr濃度から計算した臭素化反応とそれ以外の反応の比率を示す。反応初期1秒間においていずれの試料でも最低72%のHOBrが臭素化に消費され、確かに臭素化をとまなわぬ酸化反応に卓越していることがわかる。

#### 4. まとめ

本研究ではストップ・フロー分析とABTS法を組み合わせ、中性付近でのフェノール性化合物とHOBrの反応速度を決定した。さらに $\sigma$ 定数やフェノール性化合物とHOClとの反応性からHOBrとフェノール性化合物の反応性を予測できる可能性を示した。また、NOMとHOBrの初期反応についても速度論情報を効率よく収集する方法を確立した。本研究で示した速度論パラメーターの比較ではHOBrとNOMの高速反応にフェノール性化合物が関与する可能性が示された。今後は、より詳細なNOMの構造推定も含めて、DBPs生成に関与する化学構造の決定およびその反応論の整理を進めてゆく予定である。

#### [謝辞]

本研究はアメリカ合衆国環境保護庁 (USEPA) より研究資金の補助を受けた (Grant R825956-01)。また京都大学工学研究科附属環境質制御研究センター清水芳久助教授、池田和弘博士、日下部武敏氏より琵琶湖 NOM の提供を受けた。ここに記して謝意を表す。

#### [参考文献]

- 1) Plewa, M. J.; Kargalioglu, Y.; Vankerk, D.; Minear, R. A. *Environ. Mol. Mutagen.*, 40, 134-142, (2002).
- 2) 越後信哉; 伊藤禎彦; 荒木俊明; 安藤良: 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*, 41, 279-289, (2004).
- 3) 島崎大; 相沢貴子; 西村哲治; 安藤正典; 国包章一; 真柄泰基: 第55回全国水道研究発表会講演集, 618-619, (2004).
- 4) Siddiqui, M.S.; Amy, G.L.; Rice, R.G.: *J. Am. Water Works Assoc.*, 87(10), 58-57, (1995).
- 5) Westerhoff, P.; Song, R.; Amy, G.; Minear, R. *J. Water Works Assoc.*, 90(2), 82-94, (1998).
- 6) Tee, O.; Paventi, M.; Bennett, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 2233-2240, (1989).
- 7) Asami, M.; Aizawa, T.; Kunikane, S.; Magara, Y. *Proceedings of 1st World Water Congress of the IWA*; p. L127, (2000).
- 8) Beckwith, R. C.; Wang, T. X.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.*, 35, 995-1000, (1996).
- 9) Snoeyink, V. L.; Jenkins, D. *Water Chemistry*; John Wiley Sons: New York, (1980).
- 10) Gallard, H.; Pellizzari, F.; Croué, J. P.; Legube, B. *Water Res.*, 37, 2883-2892, (2003).
- 11) Westerhoff, P.; Chao, P.; Mash, H. *Water Res.*, 38, 1502-1513, (2003).
- 12) Pinkernell, U.; Nowack, B.; Gallard, H.; von Gunten, U. *Water Res.*, 34, 4343-4350, (2000).
- 13) Box J. D. *Water Res.*, 17, 511-525, (1983).
- 14) Song, R.; Westerhoff, P.; Minear, R.; Amy, G. *J. Am. Water Works Assoc.*, 89(6), 69-78, (1997).
- 15) Beckwith, R. C.; Wang, T. X.; Margerum, D. W. *Inorg. Chem.*, 35, 995-1000, (1996).
- 16) APHA, AWWA, and WEF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed.; United Press Inc.: Hanover, MD, (1995).
- 17) Lee, F. C. In *Principles and Applications of Water Chemistry*; Faust, S. D.; Hunter, J. V., Eds.; Wiley-Interscience: New York, NY, (1967), pp.54-76.
- 18) Gallard, H.; von Gunten, U. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 884-890, (2002).
- 19) Bichsel, Y.; von Gunten, U. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2784-2791, (2000).
- 20) Tee, O. S.; Iyengar, R. N. *J. Org. Chem.*, 50, 4468-4473, (1985).
- 21) Albert, A.; Serjant, E. P. *The determination of Ionization Constants*; Chapman and Hall: New York, (1984), p. 145.
- 22) *Ionization constants of organic acids in aqueous solution*; Serjeant E. P., Dempsey, B., Eds; IUPAC Chemical Data Series 23; Pergamon Press: New York, NY; (1979).
- 23) Jencks, W. P.; Regenstein, J. In *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*, 3rd ed.; Fassman, G. D., Ed.; CRC Press: Cleveland, OH, (1976); Vol. 1, pp.305-314.
- 24) Pinkernell, U.; von Gunten, U. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2525-2531, (2001).
- 25) Bienvenue-Goetz, E.; Dubois, J.-E. *Tetrahedron*, 34, 2021-2026, (1978).
- 26) Perlmutter-Hayman, B.; Weissmann, Y. *J. Chem. Soc.*, 2323-2326, (1962).
- 27) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.*, 91, 165-195, (1991).
- 28) Leffer, J. E.; Grunwald, E. *Rates and Equilibria of Organic Reactions*; John Wiley Sons: New York, NY, (1963).
- 29) Pilling, M. J.; Seakins, P. W. *Reaction Kinetics*; Oxford Press: New York, NY, (1995).
- 30) Soper, K.; Smith, G. F. *J. Chem. Soc.*, 1582-1591, (1926).
- 31) Voudrias, E.A.; Reinhard, M. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1056-1062, (1988).
- 32) Hoigné, J.; Bader, H. *Water Res.*, 17, 173-183, (1983).
- 33) Thurman, E. M. *Organic Geochemistry of Natural Waters*; Junk Publishers: Dordrecht, (1985).
- 34) Qualls, R. G.; Johnson, J. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 692-698, (1983).

(受付 2005. 4. 11)

(受理 2005. 6. 4)

## 特集

## 育児における水分補給

## 5

## 水道水の成分と検査



国立保健医療科学院水道工学部 あさみ まり 浅見真理

## 水道と衛生

日本では、古くからあった井戸の他に、現小田原市の早川上水や、東京の神田上水、玉川上水など古くは1500年代から水道の建設が進められてきました。これらの水道は、開渠や木の樋を用いたものでした。汚染されにくい水道管により管に圧力をかけて清澄な水を運ぶ水道としては、明治20年に通水が開始された横浜の水道が日本最初の「近代的水道」です。当時は、人口の集中や衛生思想の欠如によりコレラやチフス、赤痢といった水に起因すると考えられる感染症が蔓延しており、明治19年には、年間11万人近くのコレラによる死者が出ていたころでした。ロンドンで、ろ過をした水がコレラの伝播防止に有効であったことは、疫学上の大発見の一つであり、日本でもイギリスなどの水道を手本

に水道の普及が進められていきました。

戦後、ろ過、消毒した清浄な水道水の普及が疾病予防に有効であることから、水道の普及が進められ、昭和35年には53.4%であった普及率が、平成14年度末には96.8%の普及率に達しています。日本の感染症患者数と水道の普及率の推移を見て

みると、感染症の患者数の減少が水道普及率の上昇とほぼ同時に起こっていることがわかります(図1)。

余談ですが、私の所属する国立保健医療科学院(国立公衆衛生院)の水道工学部は、戦前の日本の衛生状態を向上するために予防医学の一環として設立された組織を前身としております。

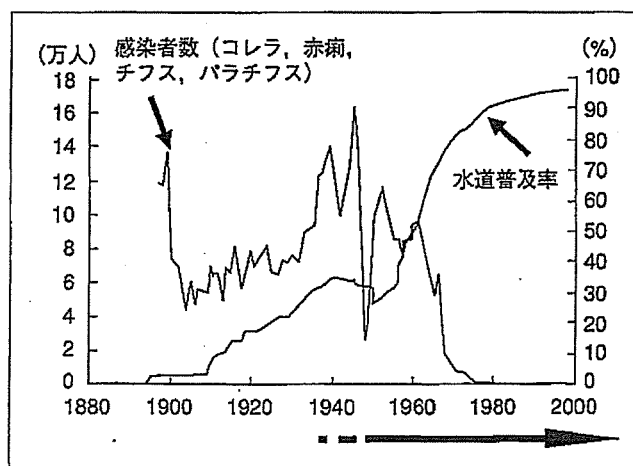


図1 日本の感染症患者数と水道の普及率の推移

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。

## 現在の浄水処理

現在の水道は、河川水や湖沼（ダム）水、地下水を原水として、浄水場で処理を行い、配水管で配る方法が中心となっています。日本の場合は、人口密度が高く、河川が急峻なため、河川水やダム水を直接原水とする水道が多く、原水の水質変動が大きいのですが、水質管理が十分行われ、国内ほとんどの地域で直接飲用できる水が供給されているのが特徴です。ただ、上流の都市や地域の廃水、湖沼で発生するかび臭が利根川や淀川といった大河川に入り、下流の水道における水質管理の課題と

なっています。

浄水処理の方法として、一番多いのは、原水中の濁質を集める凝集剤を用いて凝集し、高速にろ過する急速ろ過法と呼ばれる方法です。それに加えて、色や臭いの成分、微量の化学物質を除去するために、オゾンと活性炭の処理を加えた高度浄水処理を行っているところも多くなっています。いずれの場合も、最終的には塩素消毒を行い、各家庭まで残留塩素が残る条件で給水されています。

## 水道水の検査

それでは、水道水ではどのような

検査が行われているのでしょうか。

水道では、水道法で検査が義務付けられている毎日検査項目3項目、水質基準項目50項目に加えて、水質管理目標設定項目（27項目のうち、必要な項目）に関する検査が行われています。日本では、水道水質基準は厳しく守られており、基準を超過する事例は極めて少なくなっています。

平成16年4月から、新しい水質基準が施行され、平成17年度から、それぞれの水道で、検査項目と検査回数、検査箇所に関する「水質検査計画」が公表されるようになりました。これまでも、水質検査は行われており、水道統計や水質年報等により公開されていましたが、各水道事業者毎に、水質検査の項目の頻度を事前に明らかにし、消費者に対して公開することが義務づけられたものです。ホームページで公開している水道も多いので、ご自分の飲んでいる水道のホームページなどを参照して見てみてください。

## 定期的な水質検査の項目、地点及び頻度

### (1) 検査の項目

ここでは、東京都水道局の例を示します。東京都では、法令（水道法）で検査が義務付けられている毎日検査項目、水質基準項目に加えて、水質管理目標設定項目について検査を行っています。

毎日検査項目は、蛇口で毎日検査

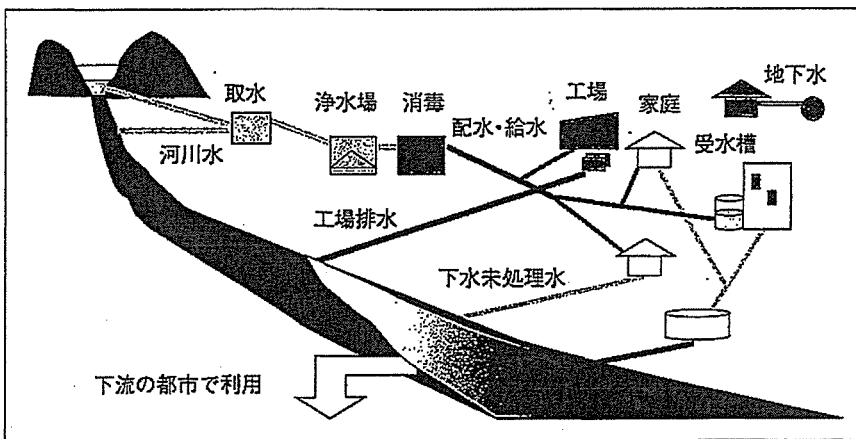


図2 水道、下水道システムの概念図

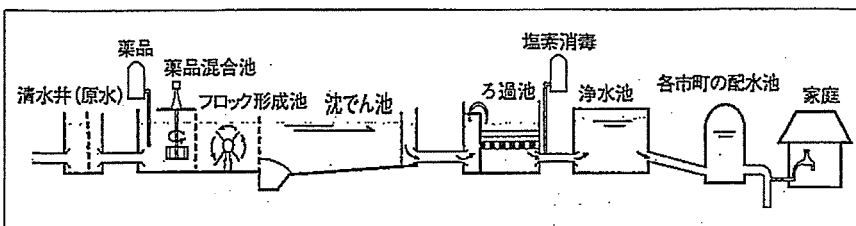


図3 急速ろ過法による浄水処理

を行うことが法令で義務づけられている項目です。

水質基準項目は、基準値以下で給水することが義務づけられている項目で、定められた地点で検査を行います。なお、東京都では法令による検査の地点以外でも水質管理上必要と判断した地点で検査を行っています。

水質管理目標設定項目は、将来に

わたり水道水の安全性を確保するため、水道事業者が水質管理上必要と判断した項目について検査を行うものです。東京都では、水質管理目標設定項目 27 項目のうち、二酸化塩素は使用していないこと、有機物（過マンガン酸カリウム消費量）は全有機炭素で代替できることから省略していますが、他を全て計測しています。

(2) 検査の地点及び頻度

(ア) 毎日検査項目

法令で義務づけられている検査であり、表 1 の項目について、東京都では、浄水場（所）などの系統を代表する 123 か所の蛇口で検査しています（検査地点については図 4 をご覧ください）。検査は、蛇口に設置した自動水質計器で 24 時間連続で行っています。

表 1 毎日検査項目の基準値と検査頻度

項目	基準値	検査頻度/年	備考
		蛇口	
色	異常でないこと	365	水道法施行規則第 15 条第 1 項第 1 号による
濁り	異常でないこと	365	
消毒の残留効果 (残留塩素)	遊離残留塩素で 0.1mg/L 以上 結合残留塩素で 0.4mg/L 以上	365	

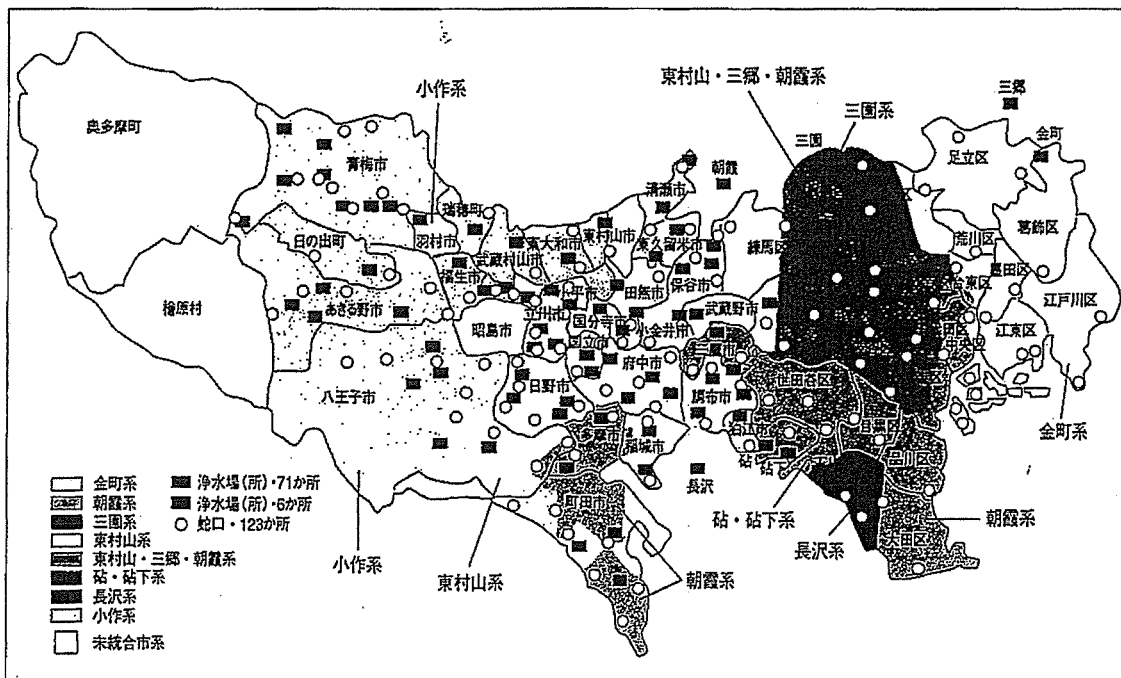


図 4 水質検査地点 (東京都水道局)

表2 水質基準項目、基準値、検査頻度及び検査地点(東京都水道局)

番号	項目	基準値 (mg/l)	検査頻度/年					備考
			蛇口	浄水場(所) 出口		浄水場(所) 入口		
				表流水	地下水・伏流水	表流水	地下水・伏流水	
基01	一般細菌	100個/ml以下	12	12	12	12	12	病原生物の代替指標
基02	大腸菌	検出されないこと	12	12	12	12	12	
基03	カドミウム及びその化合物	0.01以下	1	4	1	4	1	無機物/重金属
基04	水銀及びその化合物	0.0005以下	1	4	1	4	1	
基05	セレン及びその化合物	0.01以下	1	4	1	4	1	
基06	鉛及びその化合物	0.01以下	4	4	1	4	1	
基07	ヒ素及びその化合物	0.01以下	1	4	1	4	1	
基08	六価クロム化合物	0.05以下	4	4	1	4	1	
基09	シアン化物イオン及び塩化シアン	0.01以下	4	4	-	4	-	
基10	硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	10以下	1	4	4	4	4	
基11	フッ素及びその化合物	0.8以下	1	4	4	4	4	
基12	ホウ素及びその化合物	1.0以下	1	4	1	4	1	
基13	四塩化炭素	0.002以下	1	4	4	4	4	一般有機物
基14	1,4-ジオキサン	0.05以下	1	4	4	4	4	
基15	1,1-ジクロロエチレン	0.02以下	1	4	4	4	4	
基16	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04以下	1	4	4	4	4	
基17	ジクロロメタン	0.02以下	1	4	4	4	4	
基18	テトラクロロエチレン	0.01以下	1	4	4	4	4	
基19	トリクロロエチレン	0.03以下	1	4	4	4	4	
基20	ベンゼン	0.01以下	1	4	4	4	4	
基21	クロロ酢酸	0.02以下	4	4	-	-	-	
基22	クロロホルム	0.06以下	4	4	-	-	-	
基23	ジクロロ酢酸	0.04以下	4	4	-	-	-	消毒副生成物
基24	ジブロモクロロメタン	0.1以下	4	4	-	-	-	
基25	臭素酸	0.01以下	4	4	1	4	1	
基26	総トリハロメタン	0.1以下	4	4	-	-	-	
基27	トリクロロ酢酸	0.2以下	4	4	-	-	-	
基28	ブロモジクロロメタン	0.03以下	4	4	-	-	-	
基29	ブロモホルム	0.09以下	4	4	-	-	-	
基30	ホルムアルデヒド	0.08以下	4	4	-	-	-	着色
基31	亜鉛及びその化合物	1.0以下	4	4	1	4	1	
基32	アルミニウム及びその化合物	0.2以下	4	4	1	4	1	
基33	鉄及びその化合物	0.3以下	4	4	4	4	4	味
基34	銅及びその化合物	1.0以下	4	4	1	4	1	
基35	ナトリウム及びその化合物	200以下	1	4	1	4	1	着色
基36	マンガン及びその化合物	0.05以下	4	4	4	4	4	

<つづく>

(イ) 水質基準項目

水道水の守らなければならない基準として示されている水質基準項目とその検査頻度を示したのが、表2です。微生物の指標、無機物質(重金属を含む)、有機物(主に有機塩素系化合物)、消毒副生成物(水中の有機物と消毒用の塩素が反応してできる物質など)、その他色や濁り、臭いなど、快適性に関連する物質など、全50項目について基準値が定められています。毎日検査を行う123箇所の蛇口、または稼働中の71浄水場(所)の出口で検査が行われています。総トリハロメタンのように浄水場(所)から蛇口までの間で濃度が変化する項目は蛇口で、蒸発残留物のように濃度が変化しない項目は浄水場(所)の出口で検査が行われています。

(ウ) 水質管理目標設定項目

水質管理目標設定項目(表3)は、水質管理のために行われている検査です。浄水場における水質管理に有効な項目及び、全国的に見て基準とするほどの検出例がないが、浄水場の管理目標が設定されることが望ましい項目があげられています。

このほかに、農薬類については、水源地域での使用実績を考慮して、使用量の多い時期(5~8月)にあわせて約60種類の検査が行われています。

臨時の水質検査

これらの他に、次のような状況に



<つづき>

基37	塩化物イオン	200 以下	12	12	1	12	1	味
基38	カルシウム、マグネシウム等 (硬度)	300 以下	1	4	4	4	4	
基39	蒸発残留物	500 以下	1	4	1	4	1	
基40	陰イオン界面活性剤	0.2 以下	1	4	1	4	1	発泡
基41	ジェオスミン	0.00001 以下	原水水質状況に応じて月1回	12	—	12	—	カビ臭
基42	2-メチルイソボルネオール	0.00001 以下	12	—	12	—		
基43	非イオン界面活性剤	0.02 以下	1	4	4	4	4	発泡
基44	フェノール類	0.005 以下	1	4	1	4	1	臭気
基45	有機物 (全有機炭素の量)	5 以下	12	12	12	12	12	味
基46	pH 値	5.8-8.6	365 *	12	12	12	12	基礎的性状
基47	味	異常でない	12	12	12	—	—	
基48	臭気	異常でない	12	12	12	12	12	
基49	色度	5 度 以下	365	12	12	12	12	
基50	濁度	2 度 以下	365	12	12	12	12	

(注) 網掛けは法令で義務づけられている検査を、その他は水質管理上の必要性から行う検査を表します。

\* : 一部の地下水・伏流水系浄水場 (所) の系統では、蛇口における pH 値検査を年 12 回。

なり、水質基準に適合しないおそれがある場合、臨時の水質検査が行われます。

- ・ 水源水質の著しい悪化や、水源に異常があった場合。

- ・ 浄水処理の過程で異常があった場合。

- ・ 配水管など水道施設が著しく汚染されたおそれがある場合。

一方、水源の事故などに備えて、原水について、魚類を用いたバイオセンサーも用いられています。バイオセンサーは、魚類の泳ぐ姿の画像解析などにより危険物質の混入を検出することをねらいとしています。

### おいしい水

さて、これまで安全な水についてご紹介してきましたが、おいしい水についてもご関心が高いことと思います。

厚生省 (当時) の「おいしい水研究会」で各地の水を調べた結果、一定の『硬度』や適度に炭酸ガスなどのガス成分を含む水がおいしい水とされることがわかりました。

原水中のアンモニアや腐植物質が生み出す有機化合物や、それらと塩素が反応してできる物質の臭気 (カルキ臭)、かび臭などが含まれていないことが臭くない水の条件になります。利根川や淀川の下流の水を原水としていた東京や大阪で高度浄水処理 (オゾン・活性炭) の導入が進み、毎年 2000 万人にもおよんでいた異臭味被害者が激減しています。

表 3 水質管理目標設定項目、目標値、検査頻度及び検査地点

番号	項目	目標値 (mg/l)	蛇口	検査頻度/年				備考
				浄水場 (所) 出口		浄水場 (所) 入口		
				表流水	地下水・伏流水	表流水	地下水・伏流水	
目 01	アンチモン及びその化合物	0.015 以下	4	4	1	4	1	無機物/ 重金属
目 02	ウラン及びその化合物	0.002 以下 (p) *	—	4	1	4	1	
目 03	ニッケル及びその化合物	0.01 以下 (p) *	4	4	1	4	1	
目 04	亜硝酸態窒素	0.05 以下 (p) *	—	4	4	4	4	一般有機物
目 05	1, 2-ジクロロエタン	0.004 以下	—	4	4	4	4	
目 06	トランス-1, 2-ジクロロエチレン	0.04 以下	—	4	4	4	4	
目 07	1, 1, 2-トリクロロエタン	0.006 以下	—	4	4	4	4	
目 08	トルエン	0.2 以下	—	4	4	4	4	
目 09	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.1 以下	—	4	1/3 ***	4	—	消毒副生成物
目 10	亜塩素酸	0.6 以下	4	4	—	—	—	
目 11	塩素酸	0.6 以下	4	4	—	—	—	消毒剤
目 12	二酸化塩素	0.6 以下	使用していないため検査を省略				—	

<つづき>

<つづき>

目 13	ジクロロアセトニトリル	0.04 以下 (P) *	4	4	-	-	-	消毒副生成物
目 14	抱水クロラール	0.03 以下 (P) *	4	4	-	-	-	
目 15	農薬類	1 以下 **	-	4	1/3 ***	4	-	農薬
目 16	残留塩素	1 以下	365	12	12	-	-	臭気
目 17	カルシウム、マグネシウム等 (硬度)	10 以上、100 以下	水質基準項目として検査を実施					味
目 18	マンガン及びその化合物	0.01 以下	水質基準項目として検査を実施					着色
目 19	遊離炭酸	20 以下	-	4	4	4	-	味
目 20	1, 1, 1-トリクロロエタン	0.3 以下	-	4	4	4	4	臭気
目 21	メチル-tert-ブチルエーテル	0.02 以下	-	4	4	4	4	一般有機物
目 22	有機物等 (過マンガン酸カリウム消費量)	3 以下	全有機炭素 (水質基準項目) の検査で代替できるため省略					味
目 23	臭気強度 (TON)	3 以下	-	12	12	-	-	臭気
目 24	蒸発残留物	30 以上、200 以下	水質基準項目として検査を実施					味
目 25	濁度	1 度 以下	水質基準項目として検査を実施					基礎的性状
目 26	pH 値	7.5 程度	水質基準項目として検査を実施					
目 27	腐食性 (ランゲリア指数)	-1 程度以上とし、 極力 0 に近づける	-	4	1	-	-	腐食

(注) 水色の網掛けは、水質管理上の必要性から行う検査を表します。

\* : 目標値の欄の P は、暫定値を示します。

\*\* : 農薬類の目標値は、別に選定した各農薬の検出値をそれぞれの目標値で除した値を合計して、その合計値が 1 以下であることを示します。

\*\*\* : 1/3 は、3年に1回の頻度で検査することを示します。

表 4 おいしい水の条件

水質項目		水質成分との関連
蒸発残留物	30 ~ 200 mg/l	水の中に含まれている物質の総量で、一般的にはミネラルの含有量。
硬度	10 ~ 100 mg/l	カルシウム、マグネシウムの含有量。
遊離炭酸	3 ~ 30 mg/l	水中に溶けている炭酸ガスのこと。
過マンガン酸カリウム消費量	3 mg/l	水質汚濁に伴って水道水中に含まれる有機物量。
臭気度	3 以下	通常の人々が異臭味を感じない水準。
残留塩素	0.4 mg/l 以下	通常の人々が塩素臭が気にならない濃度。
水温	最高 20℃ 以下	20℃ 以下で飲むとおいしく感じます。10 ~ 15℃ が適温といわれています。

(「おいしい水研究会」, 厚生省)

特に重要なのは水温です。モニターにより、冷やした水道水とミネラルウォーターどちらがおいしいか比較を行うと、水道水とミネラルウォーターの支持は、ほぼ同数と出るそうです。水道水もご家庭で冷蔵庫に冷やしてから飲むと、十分おいしくなります。

### 水質汚染事故など

河川の上流で工場の廃液が流されたり、車の事故など、水源に油などが流れこむ事故は、年間 100 件以上にのぼります。水質汚染事故や水系感染症の発症などがあつたときは、厚生労働省や都道府県の衛生部局などの関係機関と情報交換するとともに、連携して迅速に対策を講じる必要があります。

また、水源における水質汚染事故発生などに対しては、河川を管理する国土交通省、河川上流域の県及び水道事業者とで組織された情報連絡網を活用して情報交換するとともに、連携して現地調査と適正な浄水処理を行い、水道水の安全の確保に努めています。

### おわりに

本稿では特に、水道の水質検査について述べてきました。消費者が質に関心をもつことが、水の質の向上にもつながります。皆さんもご自分の飲んでいる水の水質についてぜひ地元の水道局にきいてみて下さい。

## <研究発表>

### 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, matsuo@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:  $0.25\ \text{mL}/\text{min}$ )。グラディエント条件は、 $10\ \text{mM}\ \text{KOH}$  ( $0\ \text{min}$ ) →  $80\ \text{mM}\ \text{KOH}$  ( $22\ \text{min}$ )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  $0.2\ \text{mL}/\text{min}$  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:ターボイオンスプレー)。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  $0.1\ \mu\text{g}/\text{L}$  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  $0.09\ \mu\text{g}/\text{L}$  で、その下流でも  $0.08 \sim 0.74\ \mu\text{g}/\text{L}$  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  $340\ \mu\text{g}/\text{L}$  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、 $12\ \mu\text{g}/\text{L}$  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  $0.23\ \mu\text{g}/\text{L}$  であったが、ある支川と合流した後は、 $8.8\ \mu\text{g}/\text{L}$  に上昇した。その後、過塩素酸イオン濃度は  $3.6 \sim 21\ \mu\text{g}/\text{L}$  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  $2,300\ \mu\text{g}/\text{L}$  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 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
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  $1\ \mu\text{g}/\text{L}$  を超えて過塩素酸イオンが検出され(最高  $27\ \mu\text{g}/\text{L}$ )、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  $1,100 \sim 15,000\ \mu\text{g}/\text{L}$  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  $9,000\ \mu\text{g}/\text{L}$  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  $50\ \mu\text{g}/\text{L}$  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  $600\ \mu\text{g}/\text{L}$ )、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がある。

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。

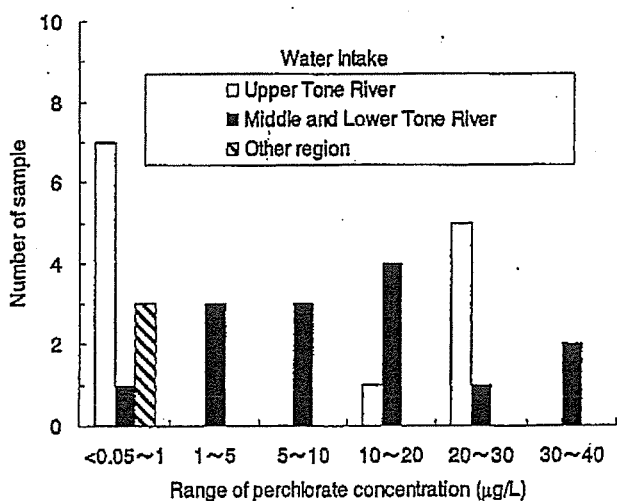


Fig.1 Relationship between the water intake for drinking water supply and perchlorate in the tap waters.

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>10)</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>10)</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>18)</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 Arbi 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, 小椋哲雄, 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、サブレッサーは 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。グラディエント条件は、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。

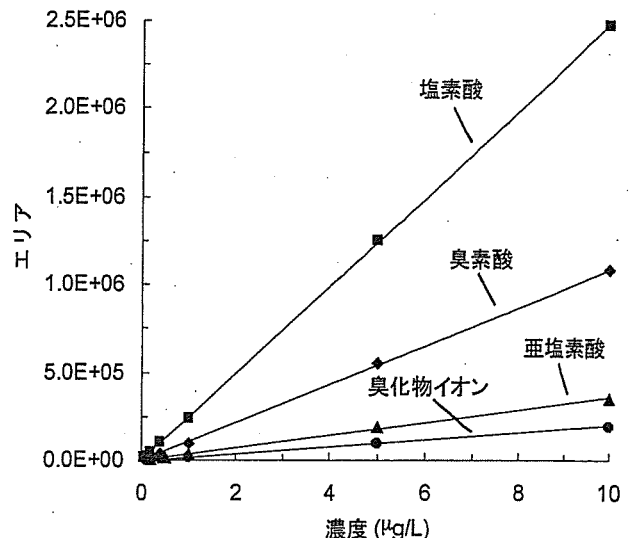


図 1 臭素酸、亜塩素酸、塩素酸及び臭化物イオンの検量線

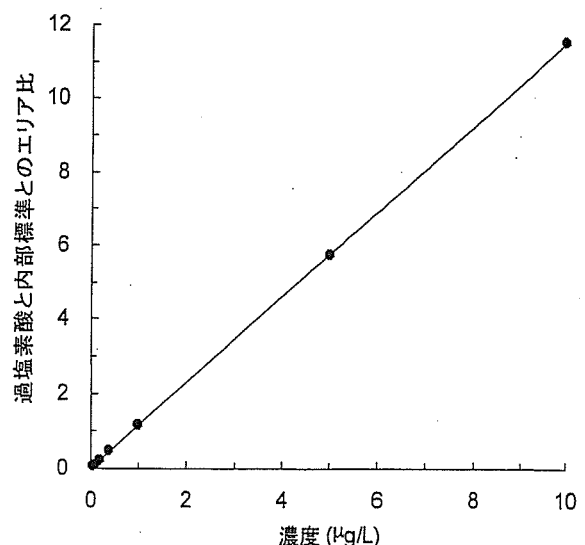


図 2 内部標準法による過塩素酸の検量線

過塩素酸は実験ブランクの制御等の観点から、最小濃度を 0.05  $\mu\text{g/L}$  としたが、0.05  $\mu\text{g/L}$  におけるピーク高さ及びピーク形状は良好で、S/N 比が 280 (5 回の平均)であったことから、さらに低い濃度においても測定は十分可能であると考えられた。一方、ハロ酢酸については、感度は対象物質によって異なったが、検量線は、0.1~10、0.2~10あるいは0.5~10  $\mu\text{g/L}$  の濃度範囲で直線性が認められた。今回検討した 14 物質の感度は、従来の方法による感度と同等あるいはそれ以上である。したがって、IC/MS/MS 法は、水中に存在するハロ酢酸、ハロゲン化オキソ酸及び臭化物イオンの同時分析に対し有効な方法であることが示された。ただし、実試料の測定においては、物質により感度、濃度が大きく異なるため、検量線の直線範囲に入るように希釈して測定する必要がある。また、塩化物イオンや硫酸イオン等の共存物質の影響についても考慮する必要があると考えられる。

今回開発した分析方法を用いて、浄水場の原水・浄水中の過塩素酸の分析を行った。試料の採水は、2006 年 3~4 月に行った。浄水の試料については、アスコルビン酸ナトリウム(和光純薬)により残留塩素を除去した。図 3 に、ある浄水場の原水中の過塩素酸のクロマトグラムを示す。実際の浄水場の原水中の試料の場合でも、過塩素酸は良好なピークを示した。

表 1 に、全国 12 浄水場の原水・浄水中の過塩素酸の測定結果を示す。測定は内部標準法によって行い、定量下限値は 0.05  $\mu\text{g/L}$  とした。また、浄水場は、関東地方の浄水場とそれ以外の場所の浄水場に分類した。

関東地方の浄水場の原水及び浄水中の過塩素酸濃度は、それぞれ 0.19~17 及び 0.16~18  $\mu\text{g/L}$  の範囲であった。このとき、原水の場合は 4 浄水場、浄水の場合は 5 浄水場について 10  $\mu\text{g/L}$  を超えていた。一方、関東地方以外の浄水場の場合、原水及び浄水中の過塩素酸濃度は、それぞれ < 0.05~0.35 及び 0.15~0.36  $\mu\text{g/L}$  の範囲で、全ての試料について 1  $\mu\text{g/L}$  未満であった。本調査は極めて限られたものではあるが、関東地方と関東地方以外で過塩素酸濃度に大きな差があったことから、関東地方において河川水中の過塩素酸濃度が高い地域があると推測された。

また、浄水場の原水と浄水の結果を比較すると、半分の浄水場では、原水より浄水中の方が若干高い値を示したが、概して原水と浄水中の過塩素酸濃度は同等であった。採水時間による変動の影響も考えられるが、過塩素酸は水溶性で、水中では移動性が高く、通常の浄水処理では除去困難であること、過塩素酸は消毒剤として使用している次亜塩素酸ナトリウム水溶液中にも微量ながら不純物として含まれることがあると報告されているが<sup>4)</sup>、この影響はあってもわずかであることが推測された。

#### 4. まとめ

本研究により得られた知見を、以下に記す。

1) IC/MS/MS 法は、水中のハロ酢酸、ハロゲン化オキソ酸及び臭化物イオン等のイオン性の物質の分析に対し、有効な方法であることが示された。特に、ハロゲン化オキソ酸は

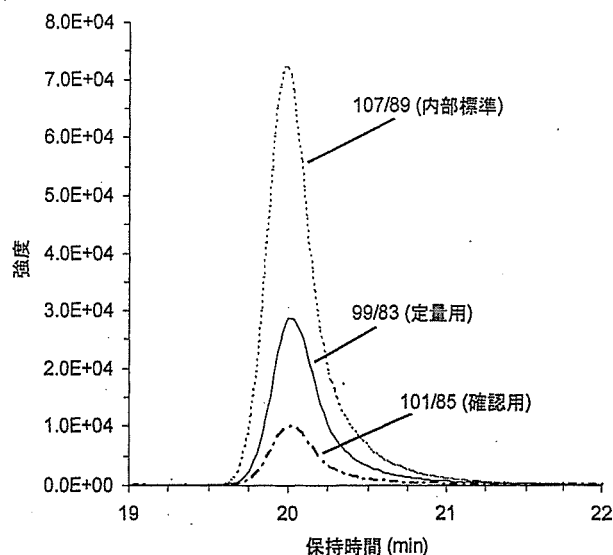


図 3 浄水場の原水中の過塩素酸のクロマトグラム

表 1 浄水場の原水・浄水中の過塩素酸濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )

浄水場	原水の種類	原水	浄水
関東地方			
A	水系 M	15	18
B	水系 M	13	16
C	水系 M	17	17
D	水系 N*	0.19	12
E	水系 M	13	16
F	水系 O	0.27	0.16
関東地方以外			
G	水系 P	0.35	0.33
H	水系 P	0.34	0.33
I	水系 Q	0.17	0.15
J	水系 P	0.25	0.35
K	水系 R	< 0.05	0.36
L	水系 S	0.18	0.24

\*浄水は水系 M のものを混合

非常に高感度に検出されることがわかった。

2) 全国 12 浄水場の原水・浄水を対象に過塩素酸濃度を測定したところ、関東地方の浄水場の原水・浄水で 10  $\mu\text{g/L}$  を超える濃度が検出され、一方、関東地方以外の浄水場の原水・浄水では、全ての試料で 1  $\mu\text{g/L}$  未満であった。

#### 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) Charles L. *et al.*, *Anal. Chem.*, 70, 353-359 (1998).
- 2) Roehl R. *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 956, 245-254 (2002).
- 3) 小松真紀子ら, 第 8 回日本水環境学会シンポジウム講演集, 137 (2005).
- 4) Massachusetts Department of Environmental Protection, The Occurrence and Sources of Perchlorate in Massachusetts (Draft Report), (2005).



(8-22)水道用次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸に関する調査

○大谷 真巳(阪神水道企業団) 林田 武志(千葉県水道局)  
 高橋 俊介(横浜市水道局) 松岡 雪子(国立保健医療科学院)  
 浅見 真理(国立保健医療科学院)

1. はじめに

水道水に含まれる臭素酸の由来の一つに次亜塩素酸ナトリウムが挙げられる。わが国の水道事業者で使用される消毒剤としては、次亜塩素酸ナトリウムが 8 割以上を占めている<sup>1)</sup>。一方で、薬品中に高濃度の臭素酸が含まれる可能性や、長期間の貯蔵による次亜塩素酸濃度の減少、臭素酸の濃度上昇が指摘されている<sup>2)</sup>。その品質の適正な管理が望まれるが、各事業者で使用されている薬品の品質に関する情報は限られている。そこで筆者らは、国内の水道事業者で使用されている次亜塩素酸ナトリウムを収集し、薬品中の臭素酸濃度と、高温保管時の濃度変化に関する調査を行ったのでここに報告する。

2. 調査方法

2.1 試料

平成 17 年度国立保健医療科学院水道工学コースの受講生が所属する事業者等の協力を得て、関連する水道施設(配水施設等を含む)で使用されている次亜塩素酸ナトリウムを収集し、試料とした。試料の総数は 37 で、このうち 2 試料は表示有効次亜塩素酸濃度が 1% (生成次亜塩素酸ナトリウム)、1 試料は 8% で、残りの他は 12% 以上であった。試料は暗所で冷蔵保存し測定を行った。また、製造業者名、製造日等に関する情報も同時に収集した。37 試料のうち 19 試料については、40°C に設定した暗所で 11 日間保存し、濃度変化に関する実験を行った。

2.2 測定方法

臭素酸濃度は、試料を 1 万倍に希釈した後、イオンクロマトグラフ-ポストカラム法にて測定した。イオンクロマトグラフは日本ダイオネクス社製 DX-500 を、ポストカラムは同社製 PCM-510 を使用した。また有効次亜塩素酸濃度も測定した。試料を 10 万倍に希釈した後、DPD 試薬を加え吸光度を吸光度計(日立製作所製 U-2800)にて測定した。

3. 結果と考察

3.1 検出状況

臭素酸の検出状況を図 1 に示す。臭素酸濃度はおおむね 70mg/L 以下で、最大値は 235mg/L であった。図 1 には、対数正規分布による期待値も記載した。χ<sup>2</sup> 検定を適用した結果、臭素酸の検出状況は 3% 有意水準で対数正規分布に適合した。大多数の水道事業者(施設)では、次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸が一定濃度以下に抑制されていたが、一部の施設では、高濃度の臭素酸を含む薬品を使用している可能性があることを意味する。また、有効次亜塩素酸の検出状況を図 2 に示す。濃度は 0.36g/L~150g/L の範囲であった。

次に、納入数の多かった上位 2 業者の次亜塩素酸ナトリウムに含まれる臭素酸濃度を比較したものが図

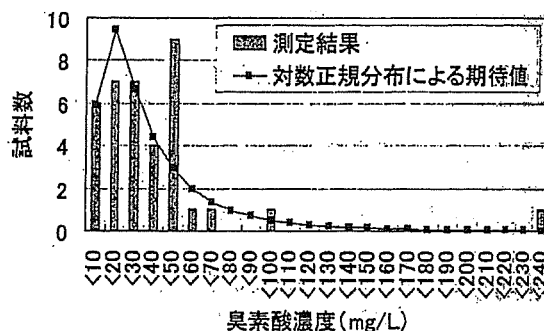


図 1 臭素酸の検出状況

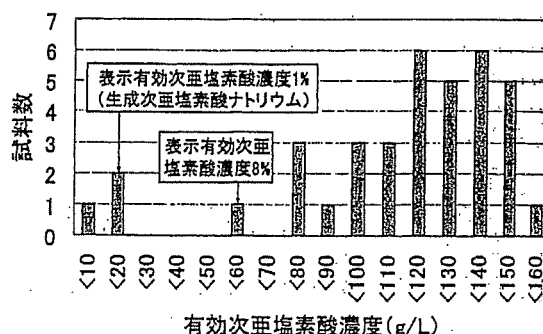


図 2 有効次亜塩素酸の検出状況

3 である。製造業者間で薬品中の臭素酸濃度が異なることがわかる。また、貯蔵期間と臭素酸の平均濃度との関係を図4に示す。貯蔵期間の長い試料では、臭素酸濃度が高い傾向にあった。この理由として、「水道施設の技術的基準を定める省令」の施行前に製造されたと推測される試料では、製造時の品質が適正に管理されず、高濃度の臭素酸を含んでいた可能性があること、および薬品中の臭化物が時間の経過とともに酸化されたことの2点が考えられる。以上の結果は、薬品中の臭素酸の管理において、製造過程および水道施設での管理の両面が重要であることを意味する。

### 3.2 高温保管後の濃度変化

高温保管後の臭素酸および有効次亜塩素酸の濃度変化を図5、図6に示す。実験開始時の濃度に対する比率はそれぞれ91~163% (平均108%)、41~91% (平均74%)の範囲であった。次に、高温保管後の塩素注入率1mg/Lあたりの臭素酸付加量の変化を図7に示す。実験開始時の付加量に対する比率は106~243% (平均152%)の範囲であった。長期間の貯蔵による薬品中の有効次亜塩素酸濃度の減少や臭素酸の濃度上昇にともない、臭素酸付加量が加速的に増加する可能性がある点に注意する必要がある。

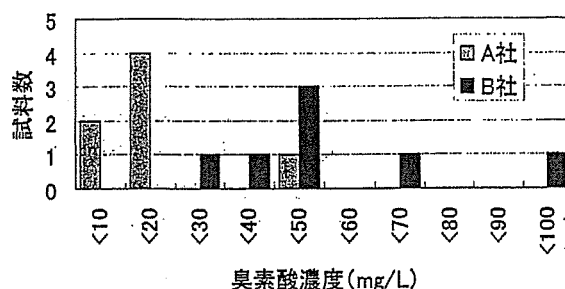


図3 製造業者別の臭素酸の検出状況

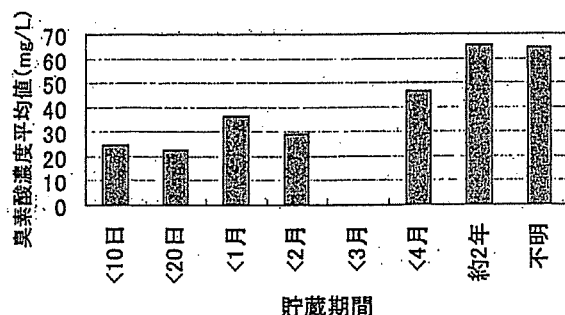


図4 貯蔵期間と臭素酸濃度の関係

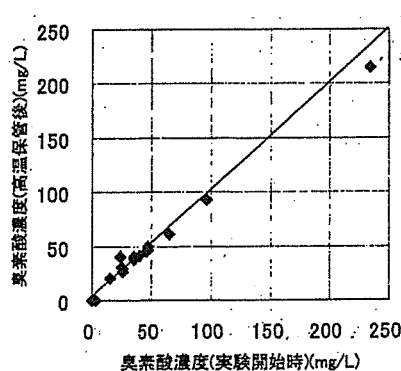


図5 臭素酸濃度の変化

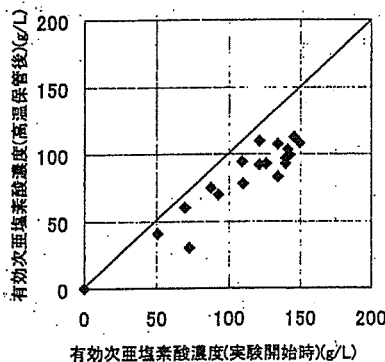


図6 有効次亜塩素酸濃度の変化

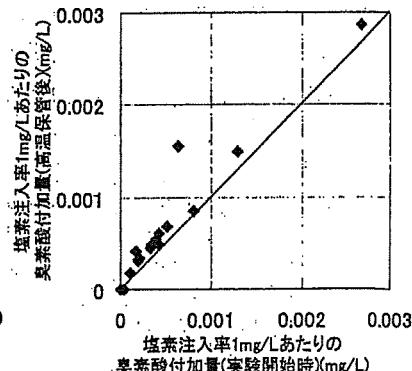


図7 塩素注入率1mg/Lあたりの臭素酸付加量の変化

## 4. おわりに

本稿では、水道用次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸に関して、以下の3点を指摘した。

1) 大多数の水道施設では、薬品中の臭素酸が一定濃度以下に抑制されていたが、一部の施設では、高濃度の臭素酸を含む薬品を使用している可能性がある。2) 薬品中の臭素酸の管理において、製造過程および水道施設での管理の両面が重要である。3) 薬品中の有効次亜塩素酸濃度の減少や臭素酸の濃度上昇にともない、臭素酸付加量が加速的に増える可能性がある。

製造過程における品質管理を十分確認するとともに、配水施設等において貯蔵される次亜塩素酸ナトリウムについても十分な管理が必要となる。

本調査は、平成17年度国立保健医療科学院水道工学コースの特別研究として実施したものであり、調査にご協力をいただいた事業体に謝意を表す。

参考文献：1) 厚生労働省健康局水道課、「水道統計」施設・業務編、2002。2) 厚生労働省健康局水道課、「次亜塩素酸ナトリウム等水道用薬品の使用に当たっての留意事項について（平成16年6月16日事務連絡）、2004

# Source Water Quality Management for Reducing Disinfection By-Products

By Shinya Echigo, Sadahiko Itoh, Yukio Miyagawa, and Shinya Tanida

Department of Urban Management, Graduate School of Engineering, Kyoto University

Yoshida Honmachi, Sakyo, Kyoto 606-8501, JAPAN

## Abstract

To explore the possibility of reducing brominated disinfection by-products by controlling bromide level in source water, a basin-wide survey and origin analysis of bromide were conducted in the Lake Biwa-Yodo River Basin, Japan. The survey showed that human activities greatly increase bromide level in source water in the downstream area. Also, it was suggested that industrial activity is considerably contributing to high bromide level. Thus, a regulation to reduce bromide discharge from industrial activity would be effective for better control of brominated DBPs.

## 1. Introduction

In a large river basin, water is repeatedly used for human activities before it reaches ocean. For example, in the Lake Biwa-Yodo River Basin in Japan, water used for agricultural purposes in upstream areas is discharged into Lake Biwa, the largest lake in Japan, and cities along the lake use the lake water as the source for drinking water. Then, the water used in the urban area returns to the river system after wastewater treatment. Cities in the downstream areas use this "used water" as drinking water source, and oftentimes the loop is repeated

several times. Hence, drinking water utilities in the downstream are required to remove contaminants released from the upstream cities. For this purpose, advanced drinking water treatment technology (e.g., ozonation and activated carbon treatment) has been introduced in many treatment plants in Japan.

While these treatment technologies are effective to control micropollutants, these technologies require large quantity of energy, and are not always the best solution for constructing a sustainable water supply system. That is, the effort to minimize the contaminants in source water is equally important.

Indeed, the Japanese government has been introducing legislation for preserving source water quality. However, the regulation is limited to several organic compounds and nutrients, and not much attention is paid to micropollutants and the precursors of micropollutants in source water. One major reason for this is the lack of information on their fate and source. Without this information, it would be impossible to evaluate the feasibility and effectiveness of regulating these compounds in source water. Among these compounds, this study addresses the origin of bromide ion, a precursor of disinfection by-products (DBPs) in the Lake Biwa-Yodo River Basin as a case study.

Bromide ion is a minor anion in fresh water, but is involved in various chemical reactions in drinking water treatment process [1-3]. While the toxicity of bromide ion itself is considered negligible, it is reactive to hypochlorous acid (HOCl) and ozone (O<sub>3</sub>) to form hypobromous acid (HOBr) [4]. During ozonation, HOBr is further oxidized to bromate ion (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>), a suspected carcinogen. Also, HOBr rapidly reacts with natural organic matter (NOM) in source water [5], and brominated organic compounds are produced. The source of bromide ion can be both natural (salt water intrusion and dissolution from geological formation) and anthropogenic [1, 3].

Recent toxicological studies have suggested the impotence of controlling brominated