

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).

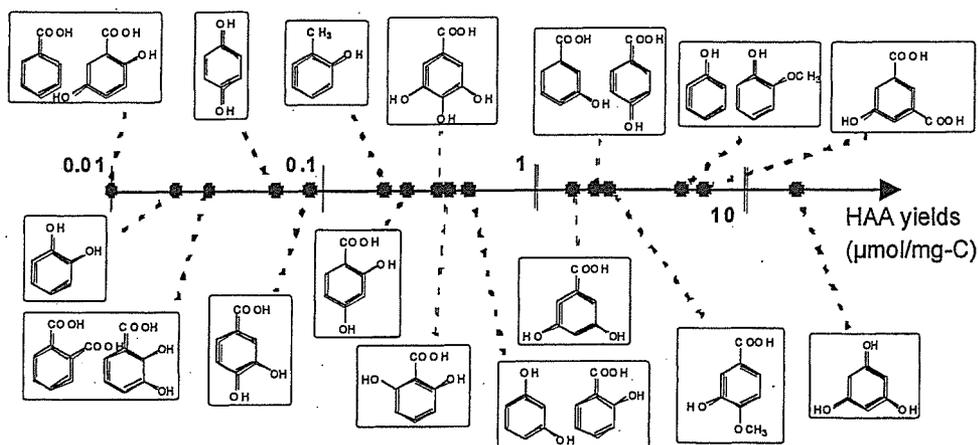


Fig. 1. Total HAA yields from aromatic compounds (without Br).

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
m-hydroxybenzoic acid	0.03	0.14	1.81	glucosamine	0.00	0.01	0.00
o-cresol	0.07	0.08	0.04	glyoxylic acid	0.00	0.00	0.00
o-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
p-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 for these compounds.

HAA yield of phenol was 2.79 $\mu\text{mol}/\text{mg}\text{-TOC}$, 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 $\mu\text{mol}/\text{mg}\text{-C}$), 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 $\mu\text{mol}/\text{mg}\text{-TOC}$) > resorcinol (0.48 $\mu\text{mol}/\text{mg}\text{-TOC}$) > hydroquinone (0.06 $\mu\text{mol}/\text{mg}\text{-TOC}$) > catechol (0.02 $\mu\text{mol}/\text{mg}\text{-TOC}$). 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 $\mu\text{mol}/\text{mg-TOC}$). On the other hands, the HAA yield of gallic acid was very low (0.32 $\mu\text{mol}/\text{mg-TOC}$). 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 and tri-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.

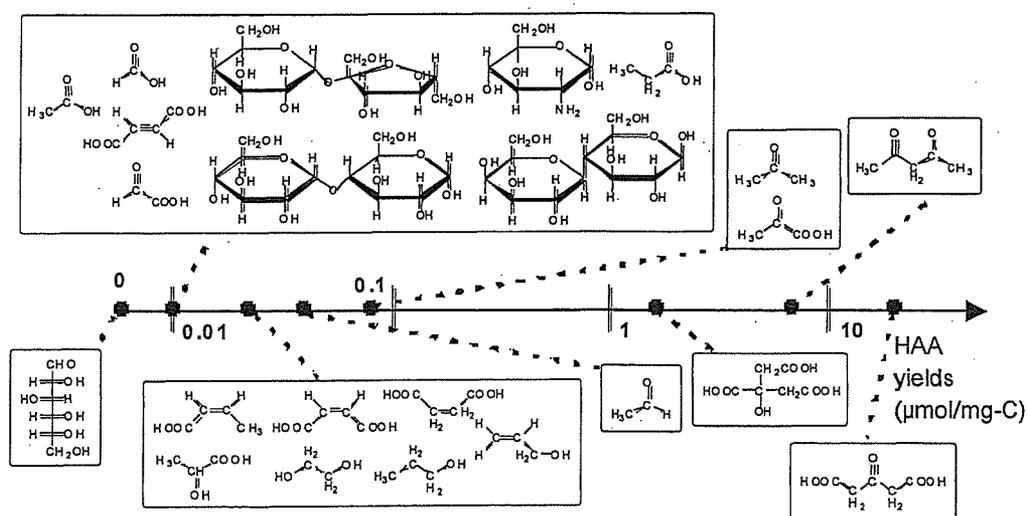


Fig. 2. Total HHA yields from aliphatic compounds (without Br).

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 .

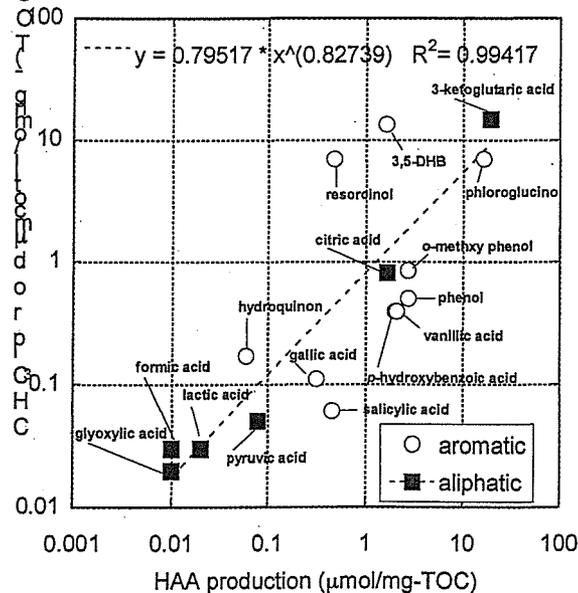


Fig. 3. Comparison between HAA and CHCl_3 yields. CHCl_3 yields are literature values (Yamada, 1987).

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.

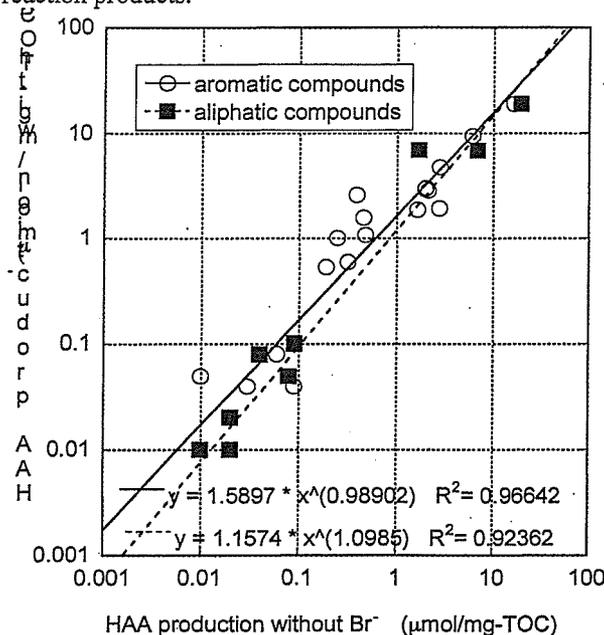


Fig. 4. Comparison of HAA productions between in Br⁻ free and coexistent conditions.

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.

References

- 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., Vankerk 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 gas chromatography 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 2 L/day、呼吸量 15 m³/day、いずれも吸収率は 100% とし以下の式を用いた²⁾。

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

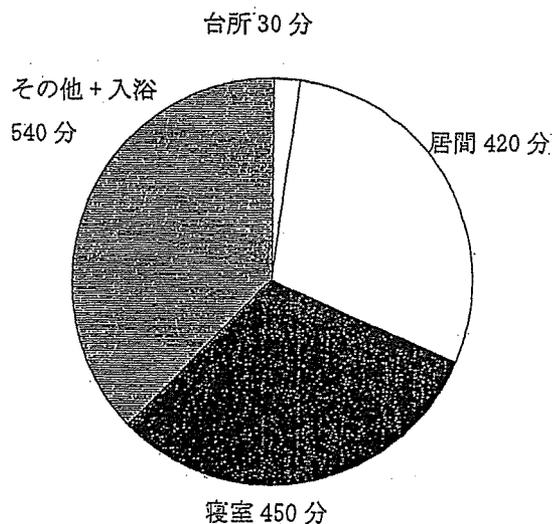


図 1 生活モデル

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romジクロロメタン (CHBrCl₂) 12 μg/m³、ジブromクロロメタン (CHBr₂Cl) 11 μg/m³、ブrom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, NIK 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.

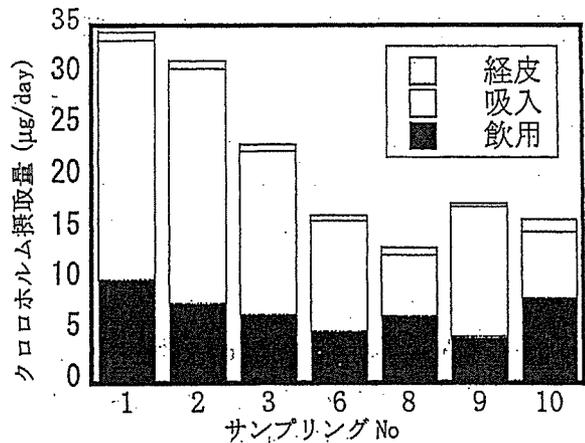


図 2 クロロホルム摂取量 (定量下限値以下の値を含んだ No は省略)

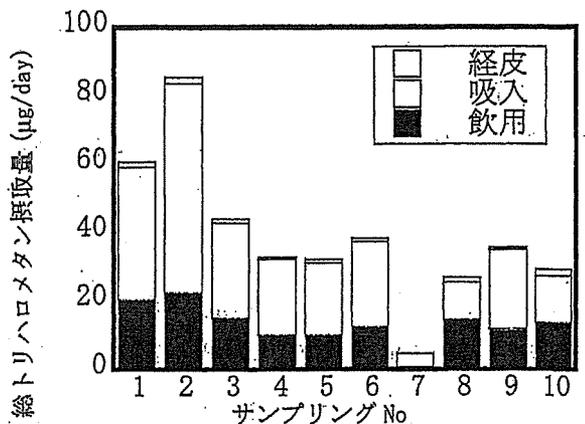


図 3 総トリハロメタン摂取量

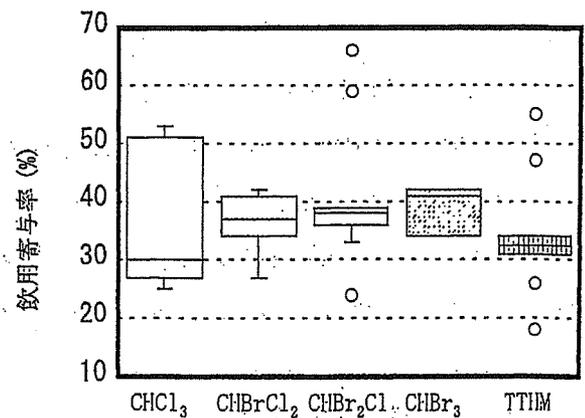


図 4 飲用寄与率 (TTHM は総トリハロメタン。定義は図 5 参照)

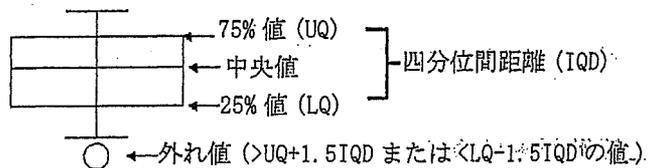


図 5 箱ヒゲ図の定義

(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全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 $\mu\text{g/L}$ であるのに対して、淀川下流域では 42 ~ 46 $\mu\text{g/L}$ 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

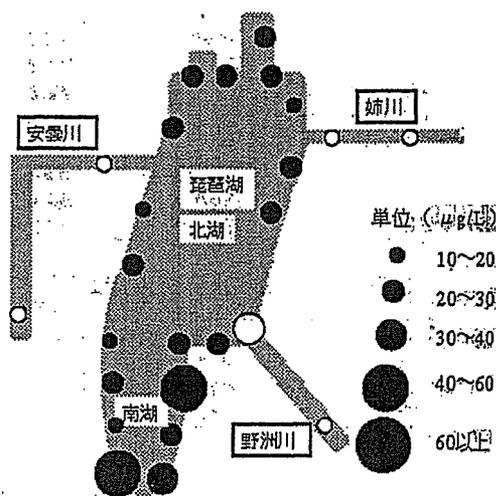


図 1. 琵琶湖周辺の臭化物イオン濃度の分布 (黒丸は湖内、白丸は流入河川)

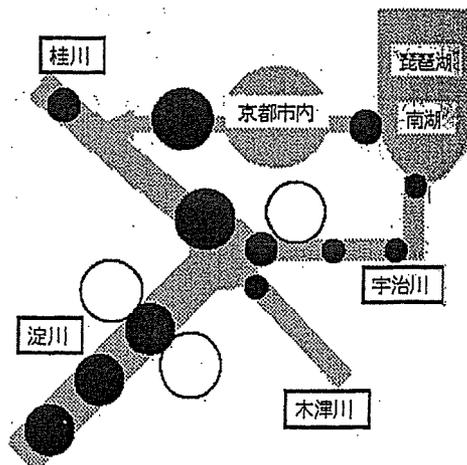


図 2. 淀川水系の臭化物イオン濃度の分布 (黒丸は本川、白丸は支川)

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、周辺の下水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

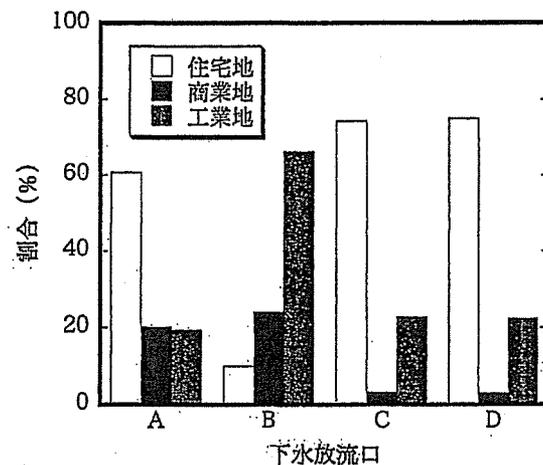


図 3. 各下水処理区域の用途地域構成。

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ハイ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種類のハイ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, ハイ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⁾ハイ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体を濃度が約 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。

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

ここで、 $[A]_{HTC}$ は HTC 中の各陰イオン濃度 [meq/g]、 $[A]_{aqua}$ 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 SO₄²⁻ を用いたが、実際の処理水には CO₃²⁻ 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 μg/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。

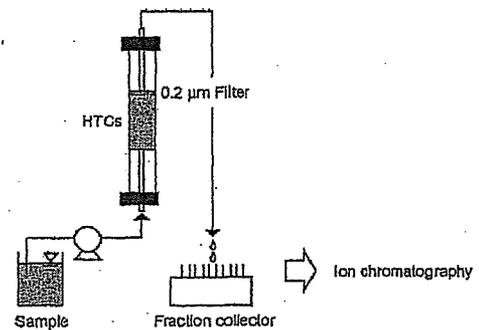


図 1. カラムシステム概略図

(2) 脱炭酸処理

これまでの研究で、HTCs は CO₃²⁻ や HCO₃⁻ 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 SO₄²⁻ 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 SO₄²⁻ 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 _{0.808} 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HTCs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

($Mg_{0.789}Al_{0.103}Fe_{0.108}$)-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($Mg_{0.789}Al_{0.103}Fe_{0.108}$)-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)。

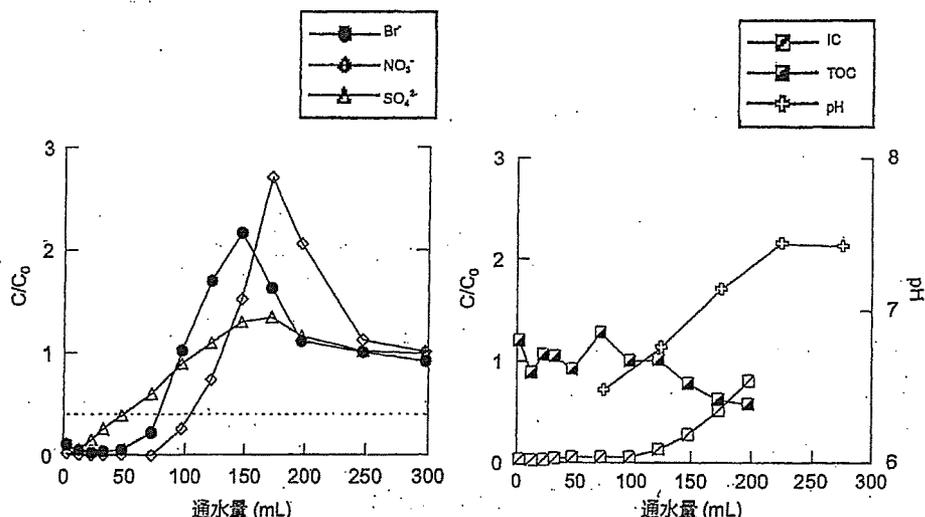


図2. 流出水中の陰イオン及びIC,TOC濃度とpHの変化
(条件: ($Mg_{0.789}Al_{0.103}Fe_{0.108}$)-HTC, 0.1006 g; Cl^- , 20 mg/L; Br^- , 202 μ g/L; NO_3^- , 5.5 mg/L; SO_4^{2-} , 19 mg/L; IC, 9.3 mgC/L and TOC; 1.4 mgC/L)

($Mg_{0.789}Al_{0.103}Fe_{0.108}$)-HTCの場合、(通水量)=50 mLまでは流出水中の Br^- 濃度は10 μ 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($Mg_{0.789}Al_{0.103}Fe_{0.108}$)-HTCを用いた場合の特徴的な結果である。最も

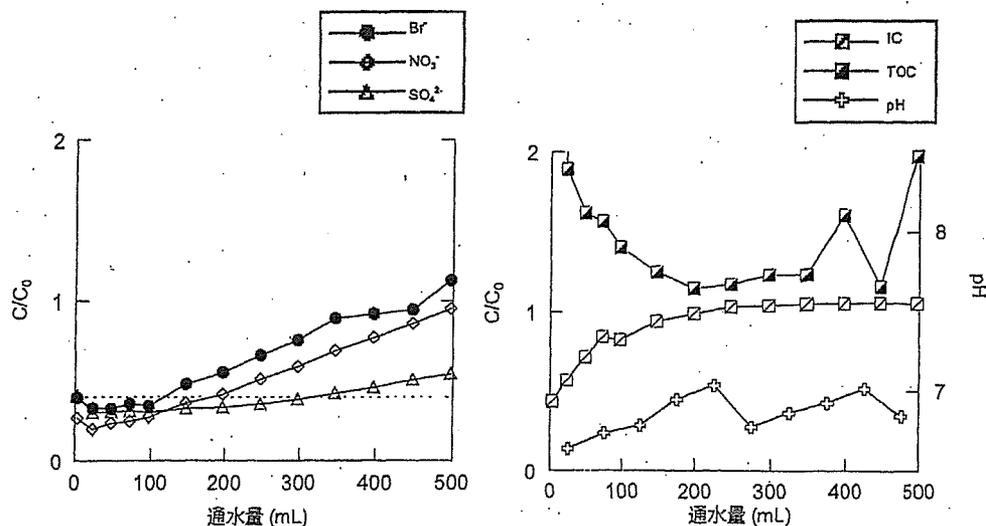


図3. 流出水中の陰イオン及びIC,TOC濃度とpHの変化
(条件: DIAION SA10A, 0.1015 g; Cl^- , 21 mg/L; Br^- , 204 μ g/L; NO_3^- , 5.6 mg/L; SO_4^{2-} , 20 mg/L; IC, 9.2 mgC/L and TOC, 1.7 mgC/L)

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。

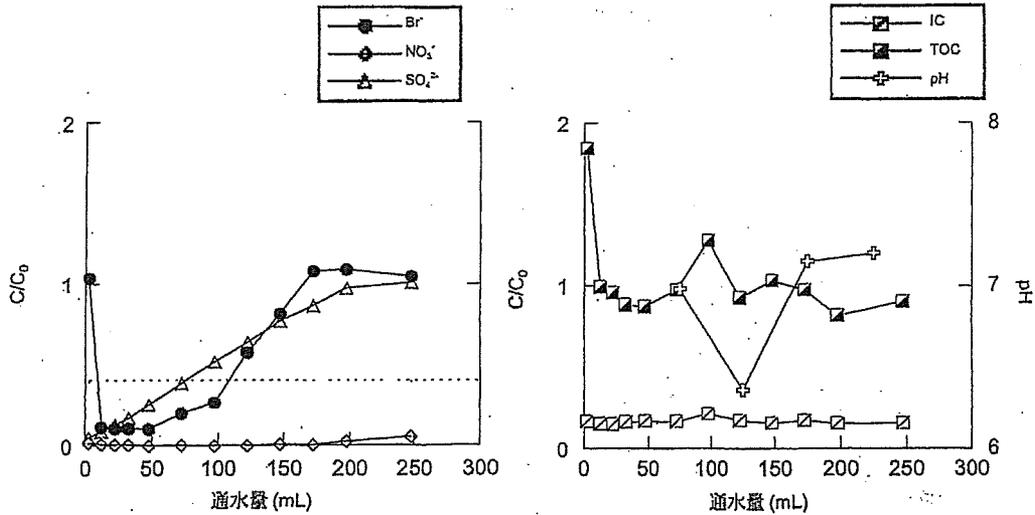


図 4. 流出水中の陰イオン及び IC, TOC 濃度と pH の変化
 (条件: $(\text{Mg}_{0.789}\text{Al}_{0.103}\text{Fe}_{0.108})\text{-HTC}$, 0.1098 g; Cl^- , 36 mg/L; Br^- , 220 $\mu\text{g/L}$;
 NO_3^- , 5.3 mg/L; SO_4^{2-} , 19 mg/L; IC, 2.8 mgC/L and TOC, 1.3 mgC/L)

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.)

はじめに

2004年度の水道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。

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 meq/Lの調整水に対し、I=0.4 meq/Lの調整水に対しては各HTCの濃度が0.5 g/L、I=4 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(α_{Br/SO4})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、同様の実験を行った。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、カ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。

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selectivity³⁾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有意なBr選択性を示した(α_{Br/SO4} = 1.05)。

さらに、回分試験において比較的有意な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
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。

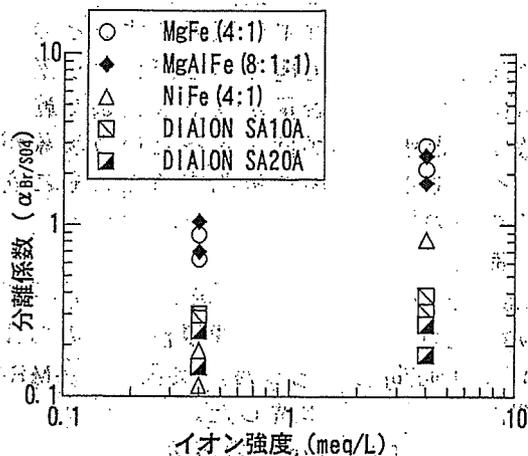


図1 各イオン交換体による分離係数の分布

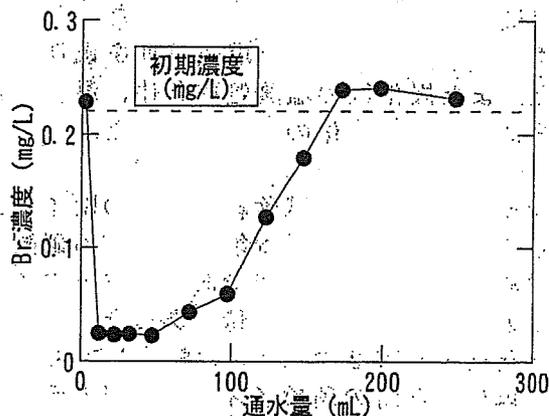


図2 MgAlFe(8:1:1)-HTCを用いた連続処理 (MgAlFe(8:1:1)-HTC, 0.1 g; 流量, 0.5 mL/min)

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).

(8-35)水道原水及び浄水における臭素酸イオンの実態調査

○島崎 大(国立保健医療科学院) 相澤 貴子(横浜市水道局)
西村 哲治(国立医薬品食品衛生研究所) 安藤 正典(国立医薬品食品衛生研究所)
国包 章一(国立保健医療科学院) 眞柄 泰基(北海道大学)

1. はじめに

臭素酸は *in vitro* および *in vivo* の両方で変異原性を示し、国際がん研究機関 (IARC) では人に対する発がん性の可能性がある物質であるグループ 2B として臭素酸カリウムが分類されている。臭素酸の用途として分析試薬や小麦粉改良材、パーマメント・ウェーブ用薬品等が挙げられるが、水道においてはオゾン処理によって原水中の臭素イオンから生成し、また消毒剤である次亜塩素酸ナトリウム (以下、次亜と省略) に不純物として含まれることが知られている。従ってこれらの浄水処理を通じて臭素酸イオンの濃度が増加し、水道水から人に対して暴露する可能性が懸念されており、国内の改正水質基準値や WHO 飲料水水質ガイドラインの改訂ガイドライン値、U.S.EPA および EU の水質基準値として $10\mu\text{g/L}$ が設定されている。以上のことから、本研究では国内の水道水源や浄水中における濃度レベルを把握すべく、全国各地の浄水場を対象とした臭素酸イオン濃度の実態調査を行った。

2. 調査方法

水道における臭素酸イオンの由来として、①原水中に含まれる臭素酸イオンがそのまま浄水に移行する、②原水中の臭素イオンがオゾン処理により酸化され生成する、③消毒剤の次亜 (購入品ないしは現場製造品) に不純物として含まれる、の 3 点が想定される。このため調査対象の浄水場として、オゾン処理を導入している 38 浄水場のほか、使用している塩素消毒剤の種類 (液化塩素、市販次亜、製造次亜) や浄水処理規模などを考慮して 45 浄水場を選定した。2002 年 11~12 月において全 83 浄水場の原水と浄水を採取し、冷蔵して輸送後すみやかに臭素酸イオン、臭素イオン、塩素イオン濃度を分析した。分析方法は、臭素酸イオンにはポストカラムイオンクロマトグラム法 (定量下限値: $0.2\mu\text{g/L}$)、臭素イオンと塩素イオンにはイオンクロマトグラム法 (定量下限値: 臭素イオン 0.05mg/L 、塩素イオン 0.2mg/L) を用いた。また各浄水場に対して、オゾン処理や塩素処理の条件、浄水処理フロー、一般水質項目等に関するアンケート調査を併せて実施した。原水中の臭素酸イオン濃度が $0.5\mu\text{g/L}$ 以上、あるいは浄水処理前後の臭素酸イオン濃度の増加が $2.0\mu\text{g/L}$ 以上 (オゾン処理無し) ないしは $4.0\mu\text{g/L}$ 以上 (オゾン処理有り) となった 19 浄水場については、2003 年 2 月に再調査を行った。

3. 結果と考察

原水およびオゾン処理後における臭素酸イオン濃度

オゾン処理施設を有する 38 浄水場の浄水中に含まれる臭素酸イオン濃度の分布を図 1(a)に示す。27 浄水場において改正水道水質基準値等の 10%値にあたる $1.0\mu\text{g/L}$ を超えており、その内 5ヶ所で $5.0\mu\text{g/L}$ 、2ヶ所で $10.0\mu\text{g/L}$ を超えていた。オゾン処理条件のうち、オゾン接触時間が 20 分以上の浄水場において臭素酸イオン濃度が $3.2\sim 7.1\mu\text{g/L}$ の範囲で上昇する場合があったが、一部に例外も見られた。またオゾン注入率やオゾン反応槽の方式との間に明確な関連は見られなかった。原水中に含まれる臭素酸イオン濃度は大半について定量下限 ($0.2\mu\text{g/L}$) 未満であり、また特に都市河川の下流域を原水とする浄水場においては $0.5\mu\text{g/L}$ 前後であった。また原水中に含まれる臭素イオンは $<0.05\sim 0.45\text{mg/L}$ 、塩素イオンは $4.2\sim 103.5\text{mg/L}$ の範囲であり、一部の原水に海水ないしは排水の影響が現れていたが、浄水中の臭素酸イオン濃度との間に明確な関連は見られなかった。ただし、浄水中の臭素酸イオン濃度が最高値 ($21.5\mu\text{g/L}$) であった浄水場については、取水地点の上流に臭素イ

オンを含む排水を放流する廃棄物埋立処分場の存在が明らかになっている。この浄水場では、原水中の臭素酸イオン濃度 ($1.6\mu\text{g/L}$) および臭素イオン濃度 (0.35mg/L) と他浄水場の値と比べて高く、当該の埋立処分場排水による影響を受けている可能性がある。さらに無隔膜方式による次亜製造に由来する臭素酸イオン濃度の増加 (下記参照) が関わりと見られる。

塩素消毒剤の種類による臭素酸イオン濃度への影響

オゾン処理施設を持たない45浄水場の浄水中に含まれる臭素酸イオン濃度の分布を図1(b)に示す。臭素酸イオン濃度は大半の32浄水場において $1.0\mu\text{g/L}$ 未満であったが、9浄水場で $1.0\mu\text{g/L}$ を超え、また2浄水場で $5.0\mu\text{g/L}$ を超えていた。各浄水場で使用されている消毒剤の種類は、浄水と原水の臭素酸イオン濃度の差が $1.0\mu\text{g/L}$ 以上である9浄水場においては、市販次亜が7ヶ所、製造次亜 (無隔膜式) が2ヶ所であった。特に濃度の増加が $5.0\mu\text{g/L}$ を超えた2浄水場 ($6.4\mu\text{g/L}$ および $5.5\mu\text{g/L}$) では、塩素消毒剤として市販次亜を使用しているため、市販次亜中に含まれる不純物の臭素酸イオンが寄与していると考えられる。製造次亜の方式による臭素酸イオン濃度の違いについて、隔膜式およびイオン交換式の3浄水場における濃度増加は $0.2\sim 0.3\mu\text{g/L}$ であったが、無隔膜式の5浄水場では $0.5\sim 4.0\mu\text{g/L}$ であり、無隔膜式のほうが臭素酸イオン濃度の増加が大きい傾向にあった。一方、液化塩素を使用している11浄水場では、濃度の増加はいずれも $0.5\mu\text{g/L}$ 未満であった。

再調査における臭素酸イオン濃度

再調査の対象とした19浄水場において、オゾン処理施設を有する10浄水場での浄水中の臭素酸イオン濃度は最大85%減少した。オゾン注入率の低減や塩素剤の変更が行われた場合がある一方、前回調査より水温が低いために臭素酸イオンの生成が抑制された可能性がある。オゾン処理施設を持たない8浄水場についても、浄水中の臭素酸イオン濃度は最大30%減少した。塩素剤添加による臭素酸イオン濃度の増加の程度は、液化塩素が $0.13\mu\text{g/L}$ 、生成次亜が $2.8\sim 3.0\mu\text{g/L}$ 、購入次亜が $0.42\sim 5.0\mu\text{g/L}$ であった。また原水中の臭素酸イオン濃度は前回調査と同程度であった。

4. おわりに

今回の調査結果より、国内の浄水中の臭素酸イオンは改正水道水質基準値やWHO飲料水水質ガイドライン値である $10\mu\text{g/L}$ を超過する事例が見られた。また浄水中に含まれる臭素酸イオンの由来として、オゾン処理過程での生成および消毒剤 (市販次亜ないし製造次亜) に含まれる不純物の寄与が大きいことが示された。今後、特にオゾン処理や高濃度での塩素処理を実施している浄水場では、水質基準値を満たすことが厳しい状況になることが想定される。この対策として、オゾン処理においては特に夏期のオゾン注入率および滞留時間の制御、また塩素処理においては塩素注入率の低減や次亜製造の原料塩を臭素含有量の低い製品へ転換すること等が挙げられる。

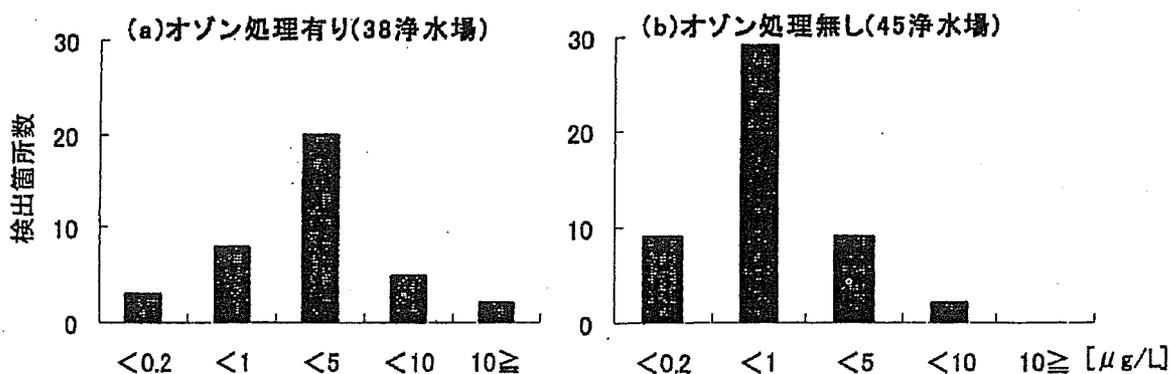


図1 全国83浄水場における浄水中の臭素酸イオン濃度分布 (2002年11~12月調査)

Importance of Controlling Brominated Disinfection By-Products in Drinking Water Treatment

Shinya Echigo, Sadahiko Itoh, Toshiaki Araki, Yukio Miyagawa, and Ryo Ando
Department of Urban Management, Kyoto University

ABSTRACT

Contribution of brominated disinfection by-products (DBPs) to the mutagenicity of the DBPs formed during chlorination was evaluated with the combination of chromosomal aberration test and an innovative analytical technique to differentiate total organic chlorine (TOCl) and total organic bromine (TOBr). Mutagenicity (i.e., number of chromosomal aberrations) and TOBr increased with increasing bromide ion concentration for a model chlorinated water. Also, multiple linear regression analysis indicated that the activity inducing chromosomal aberrations of TOBr per unit TOX was 7.34 L/(mg 100 cells•mg Cl) and the one of TOCl was 1.53 L/(mg 100 cells•mg Cl), and that TOBr is 4.8 times more mutagenic than TOCl on TOX basis for the model source water. Therefore, brominated DBPs are major contributors to the toxicity of chlorinated water even if the concentration of TOBr is much lower than TOCl. In addition, it was demonstrated that the contribution of TOBr to the mutagenicity of chlorinated water may exceed 50% for a bromide-to-TOC ratio commonly found in source waters. The same trends were observed for the chlorination by-products of Lake Biwa water, a real source water in Japan.

KEY WORDS: Brominated disinfection by-products, chlorination, chromosomal aberration test, bromide.

INTRODUCTION

Bromide ion is classified as a minor anion in fresh water on concentration basis, but is involved in various chemical reactions in drinking water treatment process [1][2][3]. While the toxicity of bromide ion itself is considered to be low, bromide ion is reactive to hypochlorous acid (HOCl) and ozone (O₃) to form hypobromous acid (HOBr) [4]. Then, hypobromous acid rapidly reacts with natural organic matter (NOM) in source water [5], and brominated organic compounds are produced in addition to chlorinated compounds [4]. 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 brominated disinfection by-products (DBPs) in drinking water (e.g., [6]). It has been demonstrated that bromoacetic acids (haloacetic acids that contain at least one bromine atom in their structures) are more mutagenic than chloroacetic acids on concentration basis [7]. In particular, mono bromoacetic acid is much more mutagenic than other haloacetic acids [6]. Also, it is known that the products of the reaction between hypobromous acid and humic acid are several times more mutagenic than the ones between hypochlorous acid and humic acid on TOX basis [8]. Nobukawa and Sanukida [9] showed that the mutagenicity of chlorinated water increased with increasing bromide ion concentration. These results indicated that brominated compounds formed during chlorination may be major contributors to the toxicity of drinking water.

The importance of bromination during chlorination has been highlighted by kinetic studies on the reactions between hypobromous acid and organic compounds. Hypobromous acid is much more reactive to phenolic compounds, one of the most reactive components in NOM, than hypochlorous acid [10][11]. Westerhoff et al. observed the same trend for NOM isolates from a real source water i.e., bromination by HOBr is preferential to chlorination by HOCl [12]. Therefore, bromination of NOM by HOBr during chlorination should not be neglected even if bromide ion concentration is much lower than HOCl dose.

Given the toxicological and kinetic importance of bromination during drinking water chlorination, it is of practical importance to quantitatively identify raw water characteristics and treatment conditions under which the contribution of brominated DBPs is of concern. One way to evaluate the contribution of brominated DBPs is to find a relationship between the toxicity of chlorinated water and the concentrations of total organic bromine (TOBr) and total organic chlorine (TOCl). Under the assumptions that (i) there is no synergetic effect between TOBr and TOCl and (ii) the toxicity depends only on TOCl and TOBr, the toxicity of chlorinated water is given as:

$$\text{Toxicity} = f_1(\text{TOCl}) + f_2(\text{TOBr}) \quad (1)$$

where f_1 and f_2 are functions of TOCl and TOBr to give the toxicity induced by TOCl and TOBr, respectively. Then, the contribution of brominated DBPs is simply given as:

$$\text{Contribution of brominated DBPs} = \frac{f_2(\text{TOBr})}{f_1(\text{TOCl}) + f_2(\text{TOBr})} \quad (2)$$

One of the difficulties on this evaluation in past studies was the differentiation of total organic bromine (TOBr) and total organic chlorine (TOCl). However, a recently developed method to differentiate TOBr and TOCl with a combination of a combustion furnace and an ion chromatograph is capable of this differentiation [13].

The purpose of this study is to evaluate the relationship between the contribution of brominated DBPs to the toxicity of finished water and treatment conditions (e.g., chlorine dose, bromide ion concentration, DOC concentration, DOC type) using the TOCl/TOBr differentiation technique and chromosomal aberration test. This work includes the evaluation on a model source water (high concentration humic acid solution) and a real source water (Lake Biwa water).

MATERIALS and METHOD

Sample preparation

Chlorination of high concentration humic acid solution. A high concentration humic acid solution (final TOC=1000 mg/L) was used as a model NOM solution to perform the chromosomal aberration test without concentrating samples after reactions. By using this high concentration humic acid solution, it was possible to assay the mutagenicity of hydrophilic DBPs that tend to be lost during sample concentration process. The concentrated humic acid solution was prepared by dissolving approximately 3 g of humic acid (Aldrich) in 1 L of 0.01 M sodium hydroxide solution for 24 hours with vigorous mixing, readjusting pH at approximately 7.0, and filtering through a glass fiber filter (GS25, Advantec). The pH of the solution was set to 7.0 with a phosphate buffer (final concentration 100 mM). Bromide ion concentration was adjusted by adding sodium bromide (Wako). All the solutions were prepared with Millipore quality water (Millipore ELix 10).

Each of the six samples above (i.e., six bromide levels) was chlorinated at three different chlorine doses ($\text{Cl}_2/\text{TOC}=0.5, 1.0, \text{ or } 1.5 \text{ mg/mg}$). Chlorination was started by adding sodium hypochlorite solution (Wako). The samples were stored in dark place at 20 °C for 24 hours before chromosomal aberration test and chemical analysis. No chemical was added to quench residual chlorine after 24 hours to prevent possible reduction of reaction by-products (in preliminary

experiments, it was confirmed that residual chlorine concentration was less than the concentration range where cytotoxicity to Chinese Hamster Lung cells is significant). Also, the humic acid solution was chlorinated at $\text{Cl}_2/\text{TOC}=0.25, 0.75,$ or 1.25 mg/mg without bromide ion to evaluate the mutagenicity of chlorinated humic acid in the absence of brominated DBPs.

Chlorination of Lake Biwa water. Lake Biwa water was sampled from the South Lake of Lake Biwa on November 14, 2003. The sampled water was filtered through a $1.0 \mu\text{m}$ membrane (Advantec) to remove particulate matters. The DOC of the filtrate was 1.88 mg/L , and the bromide ion concentration was $38.2 \mu\text{g/L}$. Chlorination of the Lake Biwa water was performed at five different bromide ion concentration ($38.2, 120, 240, 400,$ and $600 \mu\text{g/L}$). The samples were chlorinated in dark place at 20°C for 24 hours. The chlorinated samples were concentrated by solid phase extraction before chromosomal aberration test. Each sample (20 L) was passed through a pair of two Sep-Pak® CSP-800 solid phase extraction cartridges in series. The materials extracted onto the solid phase were eluted with dimethylsulfoxide (DMSO). The final volume of the extracted samples was 2 mL i.e., the concentration factor of this process was 10^4 .

Chromosomal aberration test

Chromosomal aberration test using Chinese hamster lung cells (CHL/IU, Dainihon Pharmaceutical) was performed to evaluate the initiating activity in the carcinogenesis process of chlorinated humic acid solution and Lake Biwa water. The details of the test procedure is described elsewhere [14]. The number of chromosomal aberrations was counted by visual observation under microscope. For each sample, 100 metaphases were analyzed. The ratio of the sample volume to the media volume was fixed to 1/6. The incubation time after contacting with sample solutions was 24 hours.

Chemical analysis

The detail of the procedure is described elsewhere [13]. But, briefly, the off gas from a TOX furnace that contains HCl and HBr corresponding to TOCl and TOBr was trapped into distilled water, and these Cl^- and Br^- were separately quantified by an ion chromatograph. A TOX analyzer (TOX-10 Σ , Mitsubishi Chemical) was used as a furnace. A Shimadzu VP-10 system was used for ion chromatographic analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

Contribution of brominated DBPs to the activity inducing chromosomal aberrations of chlorinated humic acid solution

Activity inducing chromosomal aberrations of chlorinated DBPs. Both the number of chromosomal aberrations (Figure 1) and TOCl (Figure 2) increased with chlorine dose in the range of 0 to 1500 mg/L in the absence of bromide. The number of chromosomal aberrations per TOCl did not change significantly (Table 1). The average value of the number of chromosomal aberrations per TOCl (A_{TOCl}) was $1.53 \text{ L}/(100 \text{ cells mg Cl})$ and the standard deviation was $0.08 \text{ L}/(100 \text{ cells mg Cl})$ ($n=5$). From this result, it was assumed that the chromosomal aberrations per TOCl was constant in the following subsections.

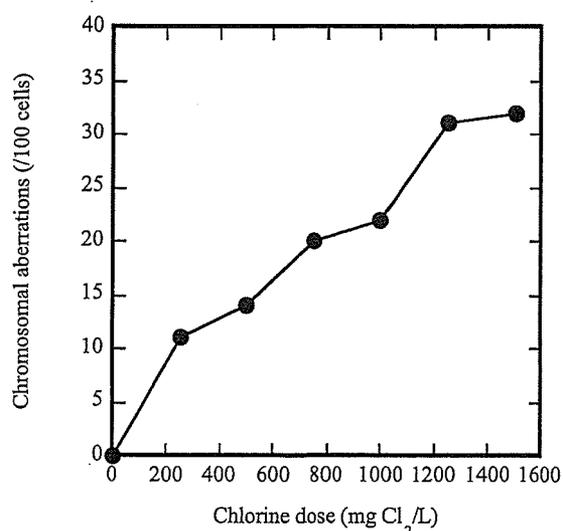


Figure 1. Effect of chlorine dose on the number of chromosomal aberrations. Conditions: NOM type, humic acid; TOC, 1000 mg/L ; reaction time, 1 day; pH, 7.0; without bromide.