

Fig. 2 – Chromatograms of (a) perchlorate and ^{18}O -enriched perchlorate and (b) chlorate in the sample.

flowed into its main river, the Tone River. Just before the confluence, the perchlorate concentration in the Karasu River was $34\ \mu\text{g/L}$ at K10.

From these results, it was found that there were two areas in the upper Tone River Basin, where perchlorate concentrations were extremely high. However, except for these areas, perchlorate concentrations in the tributaries, waterways and effluents flowing into the Usui and Karasu Rivers were $0.15\text{--}27$ and $0.13\text{--}5.4\ \mu\text{g/L}$, respectively. That is, perchlorate concentrations were more than $1\ \mu\text{g/L}$ in some cases, which indicated that there were several sources of perchlorate although the amounts of discharge might not be large.

Table 2 shows perchlorate and chlorate concentrations in the discharging areas of perchlorate of the upper Tone River and Usui River (i.e., the two areas described above). The possible sources of perchlorate seemed to be industrial effluents. One was an effluent from perchlorate and chlorate production industry. However, the other was not. Since the latter was an effluent from an industry employing electrolysis processes for a purpose other than perchlorate production, it was considered that perchlorate might be produced as an unintended reaction by-product in electrolysis and perchlorate was contained in the effluent as a result.

In the case of the upper Tone River, perchlorate concentrations in an effluent and a tributary (or waterway) directly downstream of the outlet of the effluent were 1100 and $44\text{--}1500\ \mu\text{g/L}$, respectively. In the case of the Usui River, perchlorate concentrations in an effluent and a tributary (or waterway) directly downstream from the outlet of the effluent were $15,000$ and $1100\text{--}3900\ \mu\text{g/L}$, respectively. Fig. 4 shows the relationships between perchlorate and chlorate

Table 1 – Perchlorate concentrations in upper Tone River Basin

Sampling point	Sampling date	Perchlorate concentration ($\mu\text{g/L}$)	Sampling point	Sampling date	Perchlorate concentration ($\mu\text{g/L}$)
<i>Tone River</i>					
T1	10/04/2006	0.09	U7	18/05/2006	16
T2	10/04/2006	0.08	U8	18/05/2006	10
T3	10/04/2006	0.56	U9	23/05/2006	8.6
T4	10/04/2006	0.46	U10	18/05/2006	13
T5	10/04/2006	0.42	U11	18/05/2006	12
T6	10/04/2006	0.74	U12	18/05/2006	2100
T7	21/04/2006	180	U13	15/05/2006	2300
T8	10/04/2006	340	U14	10/05/2006	720
T9	10/04/2006	70		15/05/2006	1100
T10	10/04/2006	13	<i>Karasu River</i>		
T11	10/04/2006	12	K1	28/04/2006	0.36
<i>Azuma River</i>			K2	10/05/2006	0.46
Az1	10/04/2006	0.27	K3	10/05/2006	110
<i>Usui River</i>			K4	10/05/2006	150
U1	28/04/2006	0.23	K5	21/04/2006	92
U2	10/05/2006	8.8		10/05/2006	180
U3	15/05/2006	3.6	K6	21/04/2006	89
U4	15/05/2006	7.2	K7	21/04/2006	52
U5	10/05/2006	21	K8	21/04/2006	5.0
	15/05/2006	8.6	K9	10/04/2006	100
U6	18/05/2006	10		21/04/2006	31
			K10	21/04/2006	34

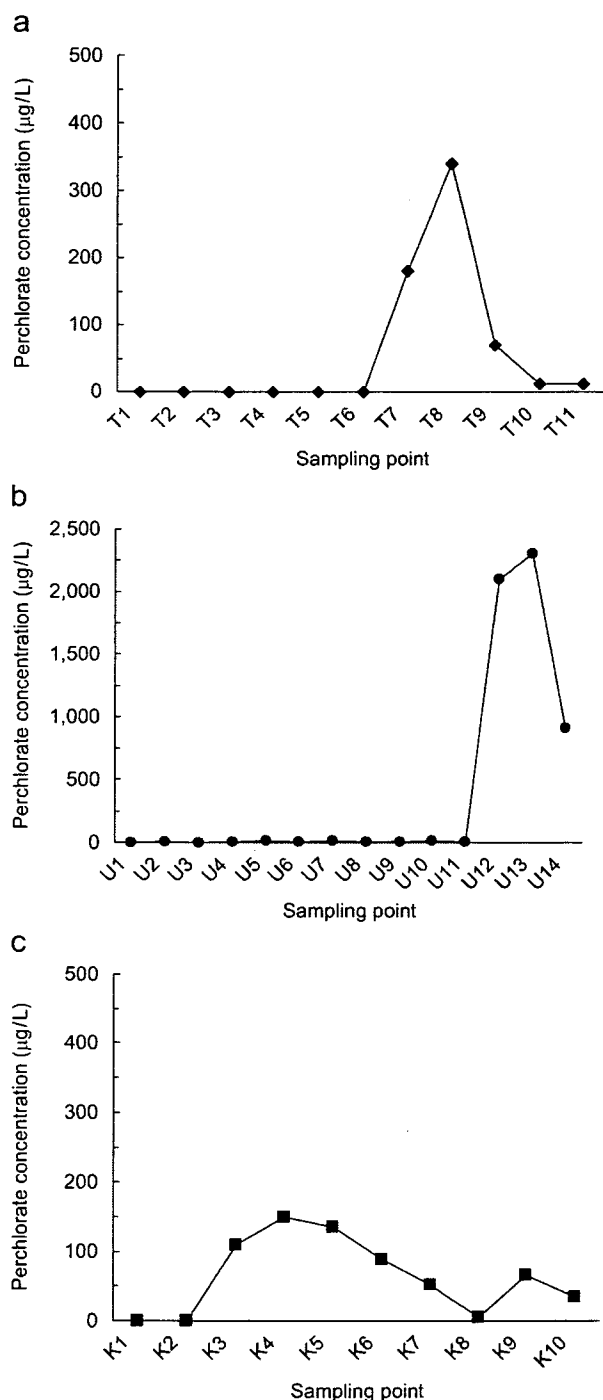


Fig. 3 – Profiles of perchlorate concentration (a) in the upper Tone River, (b) in the Usui River and (c) in the Karasu River. Perchlorate concentrations at U5, U14, K5 and K9 are average values of two samples taken on different sampling days.

concentrations in these two areas. The data of the effluents, the tributaries (or waterways) and the main rivers (i.e., the upper Tone River and Usui River) in the areas are plotted in

Fig. 4. In the upper Tone River, the higher the perchlorate concentrations were, the higher the chlorate concentrations were. It was then inferred that the large amounts of perchlorate and chlorate were discharged into the upper Tone River. The maximum concentration of chlorate was 9000 µg/L, which was found in the tributary (or waterway). On the other hand, chlorate concentrations in the perchlorate discharge area of the Usui River were not very high and the maximum concentration was 46 µg/L in an effluent. However, chlorate concentration in the effluent was highest in the area; therefore, it was considered that chlorate was also discharged into the Usui River, although the amount of discharge was much smaller than that in the upper Tone River. In Japan, chlorate is set to be a complementary item for the drinking water quality standards (DWQSS) and its target value is 600 µg/L (Water Supply Division, Health Service Bureau, Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan, 2003). Since chlorate has been proposed as a candidate contaminant to be included in the DWQSS, it is important to determine chlorate concentration, as well as perchlorate concentration, particularly in the upper Tone River.

3.2. Perchlorate in middle and lower Tone River Basin

Table 3 shows perchlorate concentrations in the middle and lower Tone River, Edo River, Iruma River, Ara River and the Musashi Channel. Perchlorate concentrations might be affected by daily variation because sampling dates were different among the samples.

After the confluence of the Karasu River, perchlorate concentration in the Tone River was 12 µg/L. Perchlorate concentrations were not much decreased in the middle and lower Tone River and were 3.4–18 µg/L. Also, perchlorate concentration in the Edo River, a branch of the Tone River, was similar to those in the middle and lower Tone River. In the case of the Ara River, perchlorate concentrations in the upstream area (Ar1–Ar3) were 0.54–0.73 µg/L. However, they increased after receiving water from the Tone River via the Musashi Channel. That is, perchlorate concentrations in the Ara River downstream of interflow point were 11–18 µg/L at Ar4–Ar7. Perchlorate concentration in the Iruma River, a tributary of the Ara River, was 1.2 µg/L. This suggested that a discharge source of perchlorate might exist along the Iruma River, but the amount of discharge was much smaller than those in the upper Tone River Basin. These results showed that, because of the discharge of perchlorate in the upstream area, perchlorate concentrations in the river waters in the middle and lower Tone River Basin were generally 10–20 µg/L.

3.3. Effect of a firework display on perchlorate concentration in river water

In Japan, firework displays are performed in many places, particularly in summer. Perchlorate salts are contained in fireworks, which are suspected to be another possible source of perchlorate in water (ITRC Perchlorate Team, 2005; The Department of Defense Environmental Data Quality Workgroup, 2006; Massachusetts Department of Environmental Protection, 2005). Table 4 shows the effect of a firework display on perchlorate concentration in the waters of the

Table 2 – Perchlorate and chlorate concentrations in effluents and tributaries (or waterways) in the discharging areas of perchlorate of the upper Tone River and Usui River

Sampling point	n ^a	Sampling date	Perchlorate concentration (µg/L)	Chlorate concentration (µg/L)
Upper Tone River				
Effluent	1	22/04/2006	1100	7000
Tributary (or waterway) directly downstream of the outlet of the effluent	2	21/04/2006	44–980	19–840
	1	22/04/2006	1500	9000
Usui River				
Effluent	1	03/06/2006	15,000	46
Tributary (or waterway) directly downstream of the outlet of the effluent	1	18/05/2006	3500	9.7
	8	23/05/2006	1100–2600	12–16
	3	27/05/2006	2900–3200	15–16
	2	03/06/2006	3200–3900	17–19

^a Number of samples analyzed.

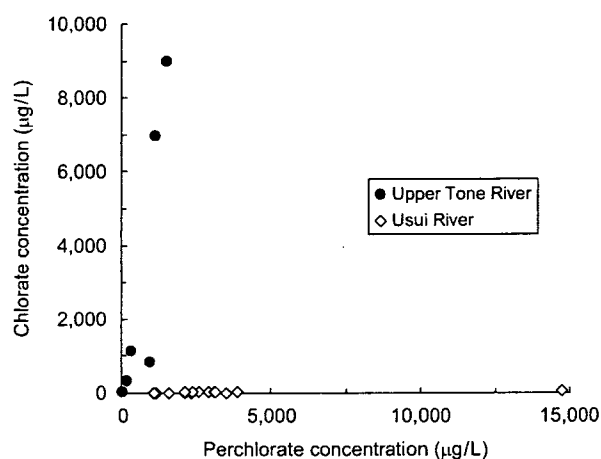


Fig. 4 – Relationships between perchlorate and chlorate concentrations in the discharging areas of perchlorate of the upper Tone River and Usui River.

Hirose River. The display was performed on a barge in the Hirose River, and a sampling point (H1) was located about 2 km downstream of the displaying area. Perchlorate was found at a high concentration (79 µg/L) just after a firework display. This was thought to be caused by the firework display because perchlorate concentration at the same point was low (0.39 µg/L) after 5 days from the display. From these results, it was found that a firework display, if performed in the river nearby, may cause a short-term increase in perchlorate concentration in river water.

3.4. Perchlorate in tap water

Fig. 5 shows perchlorate concentrations in tap water. The tap water samples were collected and classified into three groups. That is, the source waters for drinking water supply were taken from (a) the rivers in the upper Tone River Basin, (b) the

rivers in the middle and lower Tone River Basin and (c) other basins. In the upper Tone River Basin, the points of water intake were more upstream of locations, where perchlorate was found in high concentrations in this study. At some water treatment plants, there were multiple water sources for a drinking water supply and some of them were river waters in the Tone River Basin. Also, at some service areas, treated waters of several treatment plants were blended and some of the treatment plants used river waters in the Tone River Basin as a water source. In such cases, the samples collected were classified into (a) or (b).

The number of the samples in group (c) was three. Two samples were collected from water taps in another basin in a metropolitan area, and one sample was collected from a water tap in a place outside of a metropolitan area. Perchlorate concentrations of the three samples were 0.16–0.87 µg/L. The number of samples in group (a) was 13. Ten, two and one samples were collected from water taps relatively near the places of the upper Tone, Usui and Karasu Rivers, respectively. Perchlorate concentrations of seven samples in group (a) were 0.06–0.55 µg/L. Perchlorate concentrations in the remaining six samples were 12–29 µg/L. At some service area in the upper Tone River Basin, treated waters using surface waters in the Tone River Basin for drinking water supply and those using ground water for drinking water supply were blended. In addition, some wells were located relatively near rivers in the Tone River Basin. Since all samples with high concentration of perchlorate were collected from water taps relatively near the places of the upper Tone River and perchlorate concentrations in the river waters in the Tone River Basin corresponding to group (a) were low, it was presumed that the waters in the wells located relatively near the upper Tone River might be contaminated by perchlorate. In case of group (b), the number of samples was 14. Nine, four and one samples were collected from water taps in Tokyo, Saitama and Chiba prefectures, respectively. Water sources for drinking water supply of most samples collected were the Ara and Edo Rivers. Perchlorate concentrations in the samples of group (b) were 0.19–37 µg/L. Except

Table 3 – Perchlorate concentrations in middle and lower Tone River Basin

Sampling point	Sampling date	Perchlorate concentration (µg/L)	Sampling point	Sampling date	Perchlorate concentration (µg/L)
Tone River			Ara River		
T12	01/04/2006	12	Ar1	31/03/2006	0.73
T13	01/04/2006	18	Ar2	31/03/2006	0.80
T14	29/03/2006	17	Ar3	19/04/2006	0.54
T15	16/04/2006	3.4	Ar4	31/03/2006	12
	18/04/2006	5.7	Ar5	19/04/2006	18
T16	12/04/2006	11	Ar6	19/04/2006	11
Edo River			Ar7	03/05/2006	13
E1	16/04/2006	14	Musashi Channel		
Iruma River			M1	19/04/2006	25
I1	19/04/2006	1.2			

Table 4 – Effect of a firework display on perchlorate concentration in river water^a

Sampling point	Sampling date	Perchlorate concentration (µg/L)	Remark
Hirose River			
H1	26/08/2006	79	Just after fireworks display
	31/08/2006	0.39	Five days after fireworks display

^a Fireworks display was performed on a barge in the Hirose River; H1 is about 2 km downstream of the display area.

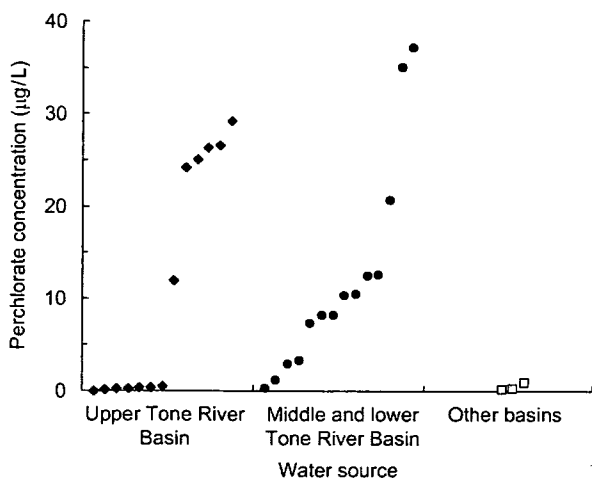


Fig. 5 – Ranges of perchlorate concentrations in tap waters drawn from different river basins.

for one sample, perchlorate concentrations were more than 1 µg/L, and those in seven samples were more than 10 µg/L. These results indicate that tap waters in the Tone River Basin were widely contaminated with perchlorate.

4. Discussions

The data of perchlorate concentrations in waters and soils in the US, which were detected at federal facilities such as Department of Defense (DoD), privately owned sites, sampling sites of Unregulated Contaminant Monitoring (UCM) program and sampling sites of Texas Technical University's study, were summarized by US EPA (2004). Maximum concentrations of perchlorate in the data were 811 µg/L in drinking water, 3,700,000 µg/L in ground water and 120,000 µg/L in surface water. There were also several sites at which concentrations of more than 1000 or 10,000 µg/L of perchlorate were found in ground and surface waters. In this study, perchlorate concentrations in the effluents discharging to the tributary (or waterway) of the upper Tone and Usui Rivers were 1100 and 15,000 µg/L, respectively. Comparing this study and the results in the US, it was thought that perchlorate concentrations in this study were comparable to high concentrations of perchlorate in the US, particularly in the Usui River. In relation to the type of facilities or industries of the sources of perchlorate, although the site with the maximum concentrations in both ground and surface waters in the summary of US EPA (2004) was a privately owned site of manufacturing perchlorate compounds in Henderson, Nevada (NV), other sites with extremely high concentrations of perchlorate were mainly the facilities using perchlorate-containing products or their manufacturers. In this study, the sources of perchlorate seemed to be the effluents from the perchlorate production industry and an industry employing electrolysis processes for a purpose other than its production. Thus, it was shown that one case of the sources of perchlorate in this study was similar to the case in Henderson, NV, and particularly the latter case, effluent of unintended production of perchlorate, has not yet been reported previously.

Next, the load of perchlorate in the upper Tone River Basin was roughly estimated using data obtained. Although the flow rates of the two effluents in the discharging areas of perchlorate of the upper Tone River and Usui River were not obtained in this study, the flow rates in the Tone, Karasu and Kanna Rivers at some points were obtained (Ministry of

Agriculture, Forestry and Fisheries, Japan). The flow rates of the upper Tone River and Karasu River on the sampling days were the difference between the flow rate of the Tone River at point near T12 and the sum of flow rates at a point near K7 and of the upper Kanna River, and that at a point near K7, respectively. In case on 10 April 2006, the sampling day of T10, T11 and K9 (Table 1), the flow rates of the Tone River at point near T12, the Karasu River at point near K7 and the upper Kanna River were 126, 9 and 4 m³/s, respectively, and that of the upper Tone River calculated was 113 m³/s. Perchlorate concentrations in the upper Tone River and Karasu River used were at T10 and T11, and at K9 and K10, respectively. As a result, the estimated loads of perchlorate discharged into the upper Tone River and Karasu River were 120–130 and 40–78 kg/day, respectively, although the temporal fluctuation of perchlorate concentration and river flow rate were not taken into consideration in calculation. Considering the results shown in Table 1, it was presumed that almost all perchlorate loads on each river was attributable to the two effluents discharged into the upper Tone River and Usui River, respectively. The estimated loads of perchlorate from the upper Tone River Basin were 110–170 kg/day, calculated from the flow rate at a point near T12 and perchlorate concentrations at T12 and T13. These values were not very different from the values obtained as the sum of the loads at the points of the upper Tone River and Karasu River.

Other than the source of perchlorate, there were several points at which perchlorate contamination in the Tone River Basin was similar to that in Henderson, NV. Firstly, as described above, since perchlorate was discharged in the upper Tone River Basin, surface waters in the Tone River Basin were entirely contaminated by perchlorate. In the case of Henderson, NV, perchlorate was discharged to the Las Vegas Wash and carried to downstream areas such as the Lake Mead and the lower Colorado River (US EPA Region 9, 2006). Secondly, surface waters in the Tone River Basin were used as source waters for drinking water supply in the basin. The number of water treatment plants whose source waters were surface waters in the Tone River Basin and their perchlorate concentrations were relatively high in this study, around 30. The estimated total population supplied by these treatment plants was around 20 million. In the case of Henderson, NV, the water in the lower Colorado River was used as source waters for drinking water supply and the population supplied was similar to that in the Tone River Basin. Also, both the surface waters in the Tone River Basin and the water in the lower Colorado River were used for irrigation; thus, it was thought that many more people might ingest foods produced in both these areas. However, it is of note that the rivers in the Tone River Basin flowed into the metropolitan area in Japan.

After perchlorate contamination became apparent, actions to reduce perchlorate discharge and remediate the area contaminated by perchlorate were conducted in Henderson, NV. It is difficult to remove perchlorate by conventional water treatment processes because perchlorate is highly soluble and stable in water. So, it is most preferable to remove perchlorate at its sources. By US EPA Region 9 (2006), it was reported that perchlorate concentrations in surface waters such as the Las Vegas Wash, the Lake Mead and the lower Colorado River declined by 85%, 70% and 60% since the

treatment of perchlorate begun in 1999. Perchlorate in ground water in the area has also been removed. With the reference of the strategies in Henderson, NV, it is desired that perchlorate control strategies be conducted rapidly in the Tone River Basin.

Lastly, we discuss the perchlorate concentration in drinking water in the Tone River Basin. It is important to consider the amount of iodine uptake in daily life for the evaluation of perchlorate effect since perchlorate is known to inhibit iodine uptake by the thyroid gland (Greer et al., 2002; National Research Council, 2005). In Dietary Reference Intakes for Japanese, 2005 (Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan, 2005), the recommended iodine uptake for a Japanese adult is 150 µg/day. Iodine is found in high concentrations in marine foods, particularly in seaweed (Katsura and Nakamichi, 1960; Muramatsu and Omomo, 1988); in general, Japanese people eat much more marine foods compared with people in other regions. The iodine uptake of Japanese people who regularly eat marine foods in their daily diet is estimated to be 500–3000 µg/day (Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan, 2005). Thus, it is considered that Japanese people take sufficient iodine if they regularly eat marine foods.

Although the number of tap water samples and the periods of sampling were limited, perchlorate concentrations in several tap water samples were higher than 24.5 µg/L, the DWEL for perchlorate specified by the US EPA (2005a). NAS adopted 10 as an uncertainty factor in establishing the RfD for perchlorate (0.7 µg/kg/day) (National Research Council, 2005). Japanese people generally take more iodine in daily life than the recommended value, as described above. Thus, it is thought that Japanese people may not be affected physiologically shortly after drinking tap water with a perchlorate concentration of higher than 24.5 µg/L. On the other hand, perchlorate concentrations in rivers are unintentionally increased by explosives (e.g., fireworks) over a short period, and those in drinking water may also increase as a result. Also, perchlorate may be ingested via foods and beverages. Furthermore, in a recent study on perchlorate and iodine levels in urine of men and women ≥ 12 years of age in the US and on their serum thyroid hormone levels, it was reported that the serum thyroid levels of women, particularly those with low iodine levels, might be affected by perchlorate exposure (Blount et al., 2006). Of course, there is a possibility that some may not ingest sufficient amount of iodine in daily life in Japan. Considering all the various factors together, it is therefore desired to reduce perchlorate concentration in drinking water in the Tone River Basin. Currently, the data of perchlorate concentration in drinking water in the Tone River Basin are limited; thus, it is necessary to collect such data more in details.

5. Conclusions

Perchlorate was found at high concentrations in the upper Tone River and Usui River. The maximum concentrations in the upper Tone River and Usui River were 340 and 2300 µg/L, respectively.

The possible sources of perchlorate in these two rivers were attributable to industrial effluents. In the upper Tone River,

perchlorate concentration in an effluent was 1100 µg/L and its concentrations in a tributary (or waterway) directly downstream of the outlet of the effluent were 44–1500 µg/L. In the Usui River, perchlorate concentration in an effluent was 15,000 µg/L and its concentrations in a tributary (or waterway) directly downstream of the outlet of the effluent were 1100–3900 µg/L.

Both perchlorate and chlorate were found at high concentrations in the discharging area of perchlorate of the upper Tone River, and the maximum concentration of chlorate was 9000 µg/L. On the other hand, chlorate concentrations were not remarkably high in the discharging area of perchlorate of the Usui River.

Because of the discharge of perchlorate in the upper Tone River Basin, perchlorate concentrations in the river waters in the middle and lower Tone River Basin were generally 10–20 µg/L.

Perchlorate concentrations in tap water whose source waters were coming from sources other than the Tone River Basin were 0.16–0.87 µg/L. Those in tap water with source waters from the upper Tone River Basin were 0.06–0.55 µg/L for seven samples and 12–29 µg/L for the remaining six samples.

Perchlorate concentrations in tap water drawn from the middle and lower Tone River Basin were 0.19–37 µg/L. Except for one sample, perchlorate concentrations were more than 1 µg/L, and they were more than 10 µg/L for half the samples. Tap waters in the Tone River Basin were widely contaminated with perchlorate.

Acknowledgment

This study was financially supported, in part, by a research grant from Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan.

REFERENCES

- Brandhuber, P., Clark, S., 2005. Perchlorate Occurrence Mapping. American Water Works Association, <<http://www.awwa.org/advocacy/perchlorateoccurrenceportfinalb02092005.pdf>>.
- Blount, B.C., Pirkle, J.L., Osterloh, J.D., Valentin-Blasini, L., Caldwell, K.L., 2006. Urinary perchlorate and thyroid hormone levels in adolescent and adult men and women living in the United States. *Environ. Health Perspect.* 114, 1865–1871.
- California Department of Health Services, 2006. <<http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/publications/Regulations/R-16-04-ProposedRegText.pdf>>.
- California Department of Health Services. <<http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/perchl/earlyfindings/default.htm>>.
- Dasgupta, P.K., Martinelango, P.K., Jackson, W.A., Anderson, T.A., Tian, K., Tock, R.W., Rajagopalan, S., 2005. The origin of naturally occurring perchlorate: the role of atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1569–1575.
- Dyke, J.V., Ito, K., Obitsu, T., Hisamatsu, Y., Dasgupta, P.K., Blount, B.C., 2007. Perchlorate in daily milk. Comparison of Japan versus the United States. *Environ. Sci. Technol.* 41, 88–92.
- El Aribi, H., Le Blanc, Y.J.C., Antonen, S., Sakuma, T., 2006. Analysis of perchlorate in foods and beverages by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry (IC-ESI-MS/MS). *Anal. Chim. Acta* 567 (1), 39–47.
- Environmental Working Group, 2005. National tap water quality database. <<http://www.ewg.org/tapwater/contaminants/contaminant.php?contamcode=A031>>.
- Greer, M.A., Goodman, G., Pleuss, R.C., Greer, S.E., 2002. Health effect assessment for environmental perchlorate contamination: the dose response for inhibition of thyroidal radioiodide uptake in humans. *Environ. Health Perspect.* 110, 927–937.
- Gullick, R.W., Lechevallier, M.W., Brahorst, T.S., 2001. Occurrence of perchlorate in drinking water sources. *J. AWWA* January, 66–77.
- Hogue, C., 2003. Rocket-fueled river. *Chem. Eng. News* 81 (33), 37–46.
- Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC) Perchlorate Team, 2005. Perchlorate: overview of issues, status, and remedial options.
- Katsura, E., Nakamichi, R., 1960. Iodine content of Japanese foods. *Eiyo-to-Syokuryo* 12, 342–344 (in Japanese).
- Kirk, A.B., Smith, E.E., Tian, K., Anderson, T.A., Dasgupta, P.K., 2003. Perchlorate in milk. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4979–4981.
- Kirk, A.B., Martinelango, P.K., Tian, K., Dutta, A., Smith, E.E., Dasgupta, P.K., 2005. Perchlorate and iodide in dairy and breast milk. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2011–2017.
- Krinitzky, A.J., Niemann, R.A., Nortrup, D.A., 2004. Determination of perchlorate anion in foods by ion chromatography–tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* 76, 5518–5522.
- Massachusetts Department of Environmental Protection, 2005. The occurrence and sources of perchlorate in Massachusetts. Draft Report.
- Massachusetts Department of Environmental Protection, 2006. <<http://www.mass.gov/dep/public/press/pchl0706.htm>>.
- Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Japan. <<http://tonecho.st.wakwak.ne.jp/login.asp>> (in Japanese).
- Ministry of Health, Labour, and Welfare, Japan, 2005. Dietary Reference Intakes for Japanese. Editorial Department, Daiichi Shuppan Publishing, Daiichi Shuppan Publishing Co., Ltd. (in Japanese).
- Muramatsu, Y., Omomo, Y., 1988. Distribution and behavior of iodine in environment. *Radiol. Sci.* 31, 199–203 (in Japanese).
- National Research Council, 2005. Health Implications of Perchlorate Ingestion. National Academies Press.
- Rajagopalan, S., Anderson, T.A., Fahlquist, L., Rainwater, K.A., Ridley, M., Jackson, W.A., 2006. Widespread presence of naturally occurring perchlorate in high plains of Texas and New Mexico. *Environ. Sci. Technol.* 40 (10), 3156–3162.
- The Chemical Daily, 2006. 14906 Chemicals. The Chemical Daily Co., Ltd. (in Japanese).
- The Department of Defense Environmental Data Quality Workgroup, 2006. DoD Perchlorate Handbook.
- Water Supply Division, Health Service Bureau, Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan, 2003. <<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/kyokubetten1.pdf>> (in Japanese).
- US EPA, 2004. <http://www.epa.gov/fedfac/documents/perchlorate_map/nationalmap.htm>.
- US EPA, 2005a. <<http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/b1ab9f485b098972852562e7004dc686/c1a57d2077c4bfda85256fac005b8b32!opendocument>>.
- US EPA, 2005b. <<http://www.epa.gov/fedfac/pdf/stateadvisorylevels.pdf>>.
- US EPA. <<http://www.epa.gov/safewater/ucmr/data.html>>.
- US EPA, Region 9, 2006. Perchlorate monitoring results Henderson, Nevada to the Lower Colorado River, December 2005 Report.
- US Food and Drug Administration, 2004. <<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/clo4data.html>>.

利根川流域の浄水場における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*

Occurrence of Perchlorate in Water Purification Plants in Tone River Basin

Koji KOSAKA*, Mari ASAMI*, Yukiko MATSUOKA*,
 Masahiro KAMOSHITA*** and Shoichi KUNIKANE*

* Department of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health, 2-3-6 Minami, Wako, Saitama 351-0197, Japan

** IDEA Consultants Inc., Komazawa 3-15-1, Setagaya-ku, Tokyo 154-8585, Japan

Abstract

The occurrence of perchlorate in water purification plants in the Tone River Basin was investigated. The sampling of raw, processed and treated water at the plants was conducted between September and October 2006. Perchlorate concentrations in raw surface water taken from the upper, middle and lower Tone River Basin were 0.09-0.82, 0.15-1.5 and 0.15-2.7 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, respectively. Perchlorate concentrations in the upper Tone River Basin were low because the intake points were upstream of the discharge points of perchlorate. Perchlorate concentrations in the lower Tone River Basin were lower than those in the middle Tone River Basin. However, many of the perchlorate concentrations in the lower Tone River Basin were higher than those of the upstream of the discharge points of perchlorate; thus, it was found that perchlorate contamination of the surface water of the Tone River Basin was widespread. Perchlorate concentrations in raw ground water were < 0.05-40 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, and were high at some water purification plants. The shorter the distance between a well and the Tone River, the higher the perchlorate concentration in the well. Perchlorate concentrations in treated surface water of the upper, middle and lower Tone River Basin were 0.12-0.86, 0.22-1.4 and 0.23-1.8 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, respectively. Perchlorate concentrations in treated ground water were 0.08-2.4 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. It was shown, in this study, that perchlorate concentrations in treated water were lower than 24.5 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, the Drinking Water Equivalent Level (DWEL) of perchlorate defined by the United States Environmental Protection Agency (USEPA). From the comparison of perchlorate concentrations in raw and treated water at the same water purification plants, it was confirmed that perchlorate was not removed by either conventional or ozone/biological activated carbon (BAC) processes.

Key words: perchlorate, chlorate, water purification plant, Tone River Basin

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¹⁻³⁾。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¹⁻³⁾。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⁴⁾。過塩素酸塩の場合、主な使用用途としてロケットやミサイルの推進剤が知られ¹⁻³⁾、それ以外にも、火薬、花火、安全マッチ、エアバッグ等、様々な製品に使用されている¹⁻³⁾。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¹⁾。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⁵⁾。

過塩素酸イオンは、甲状腺におけるよう素の取り込みを抑制する物質である^{1,3,6)}。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 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$ を報告した⁶⁾。同月、米国環境保護庁(United State Environmental Protection Agency, 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 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を公表した⁷⁾。DWELとは、70 kgの人が1日2l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である。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。また、世界保健機関も飲料水水質ガイドラインを示していない。一方、米国の幾つかの州では、1-18 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

* 国立保健医療科学院水道工学部 〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6

** (現在) いであ(株) 〒154-8585 東京都世田谷区駒沢3-15-1

の範囲で過塩素酸イオンの勧告レベルを設定している(8-11)。飲料水基準に指定されている場合(マサチューセッツ州: $2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)⁹⁾,あるいは検討されている場合(カリフォルニア州: $6 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, ニュージャージー州: $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)^{10,11)}もある。

1997年,カリフォルニア州保健局が,イオンクロマトグラフ(Ion Chromatograph, IC)を用いた,以前の方法より高感度の過塩素酸イオン分析方法を開発し,同州の地下水や河川水から過塩素酸イオンを検出して以来¹²⁾,全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^{3,13,14)}。また,過塩素酸イオンは,米国のレタス¹⁵⁾や牛乳^{15,16)}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,世界各国の食品・飲料中の過塩素酸イオン濃度を調査した研究の中で,日本の食品・飲料中からも過塩素酸イオンが検出された¹⁷⁾。また,日本のミルクから過塩素酸イオンが平均濃度 $9.39 \pm 2.71 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (試料数: 54, \pm : 標準偏差, 濃度範囲: $5.47 \sim 16.40 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)で検出され,この濃度は2004年の米国食品医薬品局の調査による米国のミルク中の平均濃度 $5.74 \pm 1.98 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (試料数: 104, \pm : 標準偏差, 濃度範囲: $1.5 \sim 11.3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (3試料からは過塩素酸イオンは検出されていないが平均濃度の計算には定量下限の半分値を採用したため,最小濃度は定量下限の半分の濃度を表示))より高い値であったと報告された¹⁸⁾。一方,水中の場合,著者らが,全国12浄水場の原水・浄水中の過塩素酸イオン濃度を測定したところ,原水で4試料,浄水で5試料から $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を超えて過塩素酸イオンが検出された¹⁹⁾。また,利根川流域を対象に過塩素酸イオンの実態調査を行い,同流域に過塩素酸イオンの発生源が存在すること,同流域の河川水,水道水中に過塩素酸イオンが存在していることを報告した²⁰⁾。しかし,同流域の浄水場の実態について,その詳細は明らかとはなっていない。

そこで,本研究では,利根川流域の浄水場を対象に,過塩素酸イオンの実態調査を行った。そして,利根川流域での濃度分布および浄水処理工程における挙動についても検討した。このとき,塩素酸イオンについても測定した。

2. 実験方法

2.1 水試料の採取および前処理

Fig. 1に利根川流域の地図を示す。浄水場の水試料(原水,

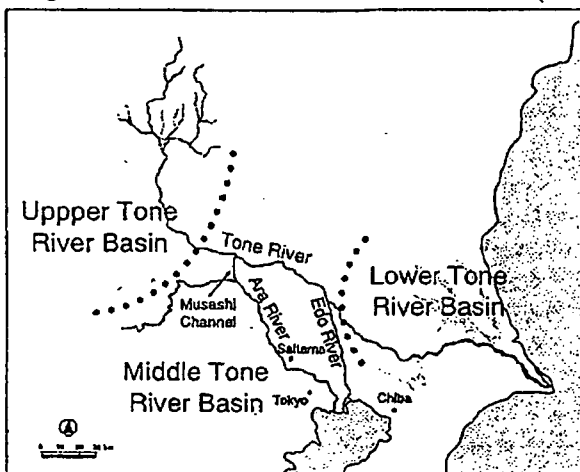


Fig. 1 Map of the Tone River Basin.

Table 1 Numbers of water purification plants and samples in the upper, middle and lower Tone River Basin.

Division of the Tone River Basin	Number of water purification plants	Number of samples analyzed		
		Raw water	Process water	Treated water
Upper basin	11	6 ^{a)} , 39 ^{b)}	-	6 ^{a)} , 5 ^{b)}
Middle basin	16	19 ^{a)}	32 ^{a)}	22 ^{a)}
Lower basin	15	19 ^{a)}	7 ^{a)}	17 ^{a)}

Samples whose raw waters were a) surface water and b) ground water.

工程水, 処理水)は, 2006年9~10月, 利根川流域の42浄水場から採取した。対象浄水場は, 利根川流域の河川水または地下水を原水としている浄水場とし, 各浄水場はPi ($i=1 \sim 42$)浄水場とした。水試料数は原水が83, 工程水が39, 浄水が50で, 合計172であった。採水地点が取水口~着水井の水試料を原水とした。対象浄水場は便宜上, 上流域, 中流域, 下流域に分類した(Fig. 1)。各区分における浄水場数および水試料数をTable 1に示す。一部の浄水場では原水が複数あること(同一原水で取水口~着水井の水試料を複数採取した場合も原水が複数あるとした), 複数の浄水場で取水口が同じであるためこれら浄水場で原水を1試料だけ採取した場合があること, 同一浄水場においても系列別(例えば通常処理系と高度処理系)に水試料を採取した場合があること, 工程水は一部の浄水場のみから採取したこと等により, 浄水場数と各水試料の数は一致していない。採取した水試料は, 冷蔵輸送した後, 冷蔵庫に保存した。全ての水試料について, ジエチル-*p*-フェニレンジアミン(関東化学製)により残留塩素の存在を確認し, 存在していた場合には塩化アンモニウム(Aldrich製)により遊離塩素を結合塩素へと変換させた。結合塩素へと変換させた理由は, 後述するように, 過塩素酸イオンおよび塩素酸イオン濃度の測定はIC/タンデム質量分析計(Tandem Mass Spectrometer, MS/MS)を用いて行ったが, ICのオートサンプラーには冷却装置が装備されていないため, 試料をオートサンプラーに準備してから測定するまでの間に, 遊離塩素の分解による過塩素酸イオン, 塩素酸イオンの生成を防ぐためである²¹⁾。ただし, 塩化アンモニウムを添加したのは, 試料採取後, 2~3週間程度経過後であり, 冷蔵保存中における遊離塩素の分解については考慮していない。ただし, 本研究での対象イオンは, 水中で非常に安定であるため, 保存した期間内での分解はないと考えられる。水試料は, 孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の親水性polytetrafluoroethylene (PTFE) フィルター(Advantec Toyo製)でろ過した後, 過塩素酸イオンの測定を行った。本研究でのICの分離条件の場合, 塩素酸イオンは, 塩化物イオン, 硫酸イオンの共存によりMS/MSでのイオン化が阻害された²²⁾。しかし, 試料を5倍以上希釈した場合には, これら共存イオンによるイオン化阻害の影響を受けなかったため, 塩素酸イオン濃度の測定は試料を5倍以上希釈した後に行った²²⁾。ただし, 一部の試料は, 5倍希釈した後の塩素酸イオン濃度が定量下限値未満となったため, そのような試料については, 前処理としてOnGuard II Ba/Ag/Hカートリッジ(Dionex製)を用いて水試料中のハロゲン化物イオンおよび硫酸イオンの除去を行った。

2.1.2 分析方法

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、塩素酸イオン濃度の測定には、IC/MS/MSを用いた。過塩素酸イオン濃度の測定では、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製)を使用した。内部標準物質は、水試料をろ過した後に添加した。ICはDionex製のICS-2000を使用した。ガードカラムはIonPac AG20 (2 × 50 mm, Dionex製)を、分離カラムはIonPac AS20 (2 × 250 mm, Dionex製)を、サプレッサーはASRS ULTRA II (2 mm, Dionex製)を使用した。溶離液は水酸化カリウム(potassium hydroxide, KOH)を用いた(流量: $0.25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$)。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 $0.2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 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99/83(定量用)および101/85(確認用)を、 $^{18}\text{O}_4$ 過塩素酸イオンについては107/89を、塩素酸イオンについては83/67を選択した。定量下限値は、両物質ともに $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。

3. 結果および考察

3.1 原水中の過塩素酸イオン濃度

Fig. 2に、原水中の過塩素酸イオン濃度の測定結果を示す。表流水の場合、原水中の過塩素酸イオン濃度は、上流域、中流域および下流域でそれぞれ $0.09 \sim 0.82$, $0.15 \sim 15$ および $0.15 \sim 2.7 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。

本研究での分類では、上流域において、利根川沿いとその支川沿いのそれぞれに事業場排水由来の過塩素酸イオンの発生源が存在する²⁰⁾が、上流域では過塩素酸イオン濃度が低かった。これは、取水地点が過塩素酸イオンの発生源よりもより上流であったためと考えられた。一方、発生源より下流に位置する中流域、下流域では、多くの試料について上流域の試料より濃度が高かったことから、発生源の影響を受けて原水中に過塩素酸イオンが広く存在していることが示された。ただし、中・下流域でも、上流域の発生源の影響を受けていない利根川の支川を原水としている場合、過塩素酸イオン濃度は他の原水に比べて低かった。

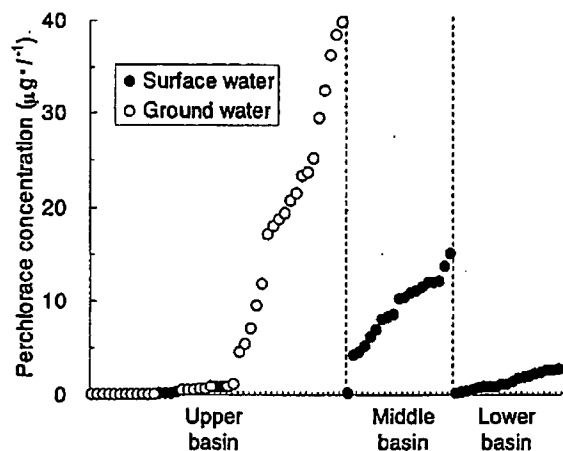


Fig. 2 Perchlorate concentrations in raw water (expressed in ascending order in each category).

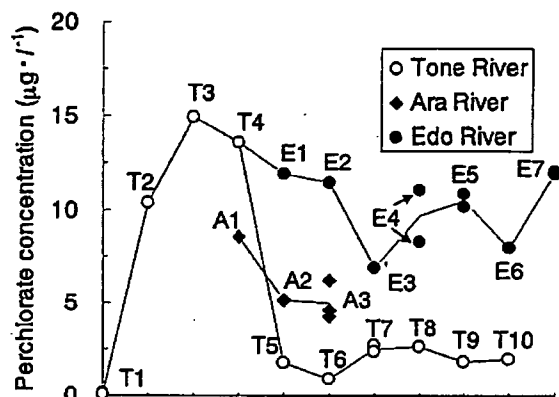


Fig. 3 Profiles of perchlorate concentrations in raw waters taken from the Tone, Ara and Edo Rivers.

また、中流域と下流域を比較すると、中流域において濃度が高い傾向にあった。これは、過塩素酸イオンは水中では移動性が高く、安定であることから、後述するように他の表流水による希釈の結果と考えられた。

上流から下流への過塩素酸イオン濃度の変化についてより詳細に検討するため、Fig. 2の結果の中から、原水が利根川、荒川、江戸川である浄水場の原水について取り上げた。Fig. 3に、これら原水中の過塩素酸イオン濃度の結果を示す。利根川、荒川、江戸川で、取水地点の位置により上流から下流に向けて、それぞれT1~T10, A1~A3, E1~E7とした。図中、上流域に該当するのはT1, 中流域に該当するのはT2~T4, A1~A3およびE1~E7, 下流域に該当するのはT5~T10であった。江戸川は利根川の派川であるため両河川はT4→E1を線で結んだが、荒川は利根川の派川ではなく武蔵水路を通じて利根川の水が合流しているという関係であるため両河川は線で結ばず表示した。T4の採水日は10月18日で、それ以外は9月19~28日の間であった。また、取水地点の右岸と左岸は区別していない。同一浄水場で原水が取水口と着水井等複数ある場合等を含めて、全ての結果をプロットした。

原水が利根川の下流(江戸川と分岐した後のT5~T10)、江戸川、荒川である浄水場の原水中の過塩素酸イオン濃度は、それぞれ $0.90 \sim 2.7$, $6.9 \sim 12$, $4.2 \sim 8.5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。すなわち過塩素酸イオン濃度は、江戸川、荒川、利根川の下流の順に高かった。この結果について、上流域の2つの過塩素酸イオン発生源はいずれも事業場排水であるため、その河川への流入量は日によらず大きくは変わらない(同程度のオーダー)と考えられることから、各地点の採水日における河川の日平均流量を用いて、上述した希釈の点から考察した^{23,24)}。なお、以下の考察は、利根川上流域の過塩素酸イオン発生源の影響を受けていない河川水には過塩素酸イオンは含まれていないと仮定している。この点は網羅的に検討してはいないが、本調査での渡良瀬川の支川や鬼怒川、以前の調査での利根川の水と合流する前の荒川の場合、過塩素酸イオン濃度は利根川および分岐した河川よりも非常に低かったことから、この仮定を用いた。

利根川の場合、過塩素酸イオン濃度は、発生源より上流のT1では低く、発生源より下流であるT2で上昇し、江戸川と分岐後のT5以降で大きく低下した。利根川は、中流域において渡良瀬川と合流し、そのすぐ下流で江戸川と分岐し、その後、鬼怒川等複数の支川と合流する。利根川が渡

良瀬川と合流するのは左岸側で、江戸川と分流するのは右岸側である。そこで、渡良瀬川の水は江戸川にはほとんど流入せず、分流後の利根川に流入していると仮定すると、希釈により²³⁾、合流前の過塩素酸イオン濃度(T2~T4の過塩素酸イオン濃度を計算に使用)は、T5~T10では3~5 $\mu\text{g}/\text{l}$ と計算された。この濃度範囲は実際より若干高いが、大きくは外れてはいないため、利根川下流での過塩素酸イオン濃度の低下は希釈によるものと解釈できた。

一方、T4とT5の間で利根川から分流した江戸川の場合、過塩素酸イオン濃度は、ばらつきはあるものの分流前の利根川の濃度に比べて大きくは低下しなかった。支川との合流による江戸川流量の増加は²³⁾、利根川に比べて大きくはなかった。上述したように、江戸川は、渡良瀬川の利根川への合流による希釈の影響をほとんど受けなかったとすると、Fig. 3の結果は、河川流量が大きくは変化しなかったためと考えられた。

また、武蔵水路を通じて利根川の水が合流している荒川の場合、過塩素酸イオン濃度は分岐前の利根川における濃度より低かった。これは、利根川の下流の場合と同様に希釈による結果と考えられた。希釈によって^{23,24)}、合流前の過塩素酸イオン濃度(T2~T4の過塩素酸イオン濃度を計算に使用)は、A1~A3では2~12 $\mu\text{g}/\text{l}$ と計算され、この濃度範囲は、実測値に概ね近い範囲にあった。

次に地下水について見ると、原水中の過塩素酸イオン濃度は $< 0.05 \sim 40 \mu\text{g}/\text{l}$ であった。いずれの浄水場も複数の井戸から取水した地下水を原水としているが、過塩素酸イオン濃度が高かった地下水は、限られた数の浄水場のものではあった。Fig. 4に、過塩素酸イオン濃度が高い値を示した浄水場を対象に、井戸と利根川との距離と過塩素酸イオン濃度との関係を示す。過塩素酸イオン濃度が高かった浄水場のみを対象とした理由は、これら浄水場は他の浄水場に比べて隣接しており、利根川との関連性について検討するには適していると考えられたためである。各プロットは、井戸の深さで分類した。

地下水中の過塩素酸イオン濃度は、井戸と利根川との距離が近い場合において、より高い傾向にあったことから、両者の間に関連性が認められた。一方、井戸の深さが100 m以上の場合でも6つの水試料で過塩素酸イオン濃度が15 $\mu\text{g}/\text{l}$ を超えていたこと、井戸の深さが120 mにおいて過塩

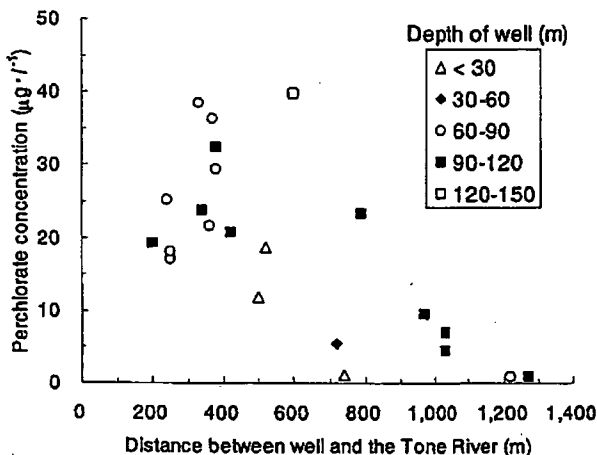


Fig. 4 Relationship between distances, between wells and the Tone River, and perchlorate concentrations in the wells.

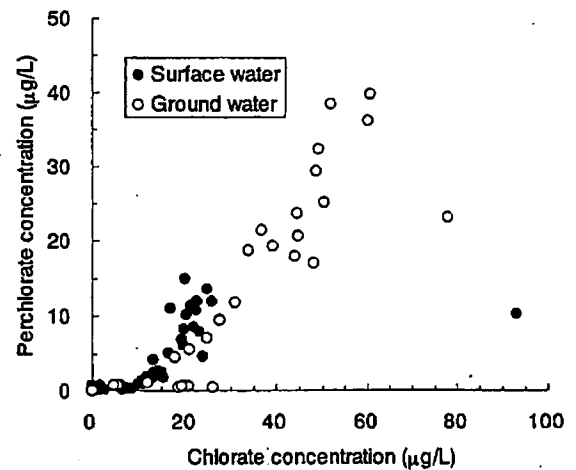


Fig. 5 Relationship between chlorate and perchlorate concentrations in raw water.

素酸イオン濃度が40 $\mu\text{g}/\text{l}$ であったことから、井戸の深さと過塩素酸イオン濃度の関連性は認められないことがわかった。これらの結果から、本調査における地下水中の過塩素酸イオンは、利根川を経由した発生源由来であると考えられた。ただし、地下水が井戸の最深地点以外からも取水されている可能性もあるため、過塩素酸イオンが地中のどの程度の深さまで存在しているかについては、明らかにできなかった。

過塩素酸イオンの発生源のうちの一つは、塩素酸イオンの発生源でもある²⁰⁾ことから、原水中の塩素酸イオン濃度について過塩素酸イオン濃度と関連付けて検討した(Fig. 5)。次亜塩素酸ナトリウム溶液(次亜)中には塩素酸イオンが含まれているため、その影響を防ぐため、残留塩素が検出された原水は除外した。Fig. 5より、原水中の過塩素酸イオン濃度と塩素酸イオン濃度の間に関連性が認められ、過塩素酸イオン濃度が高い試料は塩素酸イオン濃度も高い傾向にあることが示された。また、本調査では、概して、塩素酸イオン濃度は過塩素酸イオン濃度より2倍程度高かった。図中、2つのプロット(特に原水が表流水である試料)は、他のプロットに比べて過塩素酸イオン濃度に対する塩素酸イオン濃度が高かった。この理由は、本研究では明確にはできなかったが、いずれの場合も採水地点から判断すると、他の地点同様に発生源の影響によるものと考えられた。ところで、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 $\mu\text{g}/\text{l}$)²⁵⁾、水質基準項目への格上げが検討されている²⁶⁾。本調査では、原水中の塩素酸イオン濃度は4試料について目標値の10%を超え、最高93 $\mu\text{g}/\text{l}$ であった。後述するように、浄水中の塩素酸イオン濃度は次亜による影響が知られているが、利根川流域の浄水場については、原水中の塩素酸イオンの影響も無視はできない場合があると考えられた。

3.2 浄水中の過塩素酸イオン濃度

Fig. 6に、浄水中の過塩素酸イオン濃度の測定結果を示す。表流水の場合、過塩素酸イオン濃度は、上流域、中流域および下流域で、それぞれ0.12~0.86、0.22~14および0.23~1.8 $\mu\text{g}/\text{l}$ であった。上流域では低く、中流域と下流域を比べると中流域の方が高いという傾向は、原水の場合と同様であった。一方、地下水の場合、過塩素酸イオン濃度は0.08~24 $\mu\text{g}/\text{l}$ であった。浄水場によっては、全ての

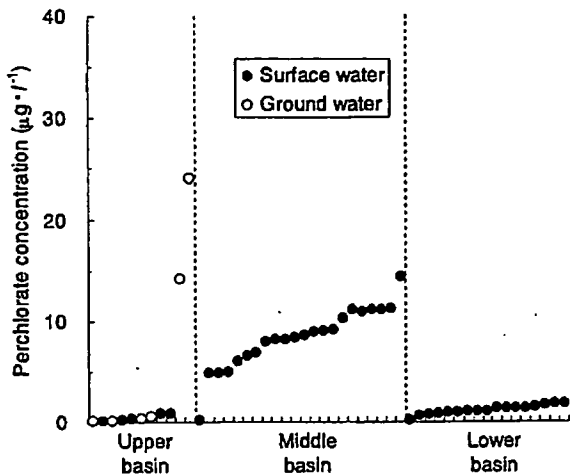


Fig. 6 Perchlorate concentrations in treated water (expressed in ascending order in each category).

井戸の地下水で $<0.05 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった場合もあったが、浄水からは低いながらも過塩素酸イオンは全ての浄水から検出された。次亜中には過塩素酸イオンが含まれていることが知られており³⁾、この結果は、次亜の影響と推測された。

また、過塩素酸イオン濃度が高い地下水とそれ程は高くない地下水とが混合・使用されているため、原水中の過塩素酸イオン濃度はUSEPAが示すDWEL($24.5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)を超えている場合があったが、浄水中ではDWELより低い値であった。著者らの以前の調査では²⁰⁾、利根川流域の複数の給水栓水中の過塩素酸イオン濃度はDWELを超え、最高濃度は $37 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。水試料の収集時期は、以前の調査では2~6月、今回の調査では9~10月であり、今回の試料の方がより水量の多い時期に収集したためと考えられた。このため、今後、水量の少ない時期においても同様の調査を行い、利根川流域の浄水場における過塩素酸イオン濃度分布の季節変動について把握する必要があると考えられた。

ところで、よう素は、海産物(特に海藻類)に多く含まれ^{27,28)}、海産物を含む日本人の食事からのよう素の摂取量は、1人1日当たり $0.5\sim 3.0 \text{mg}$ と推定されている²⁹⁾。この値は成人の1人1日当たりのよう素の推奨摂取量($150 \mu\text{g}$)の数倍以上である²⁹⁾。日本人の場合、日常の食事では海産物を摂取していれば、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た。

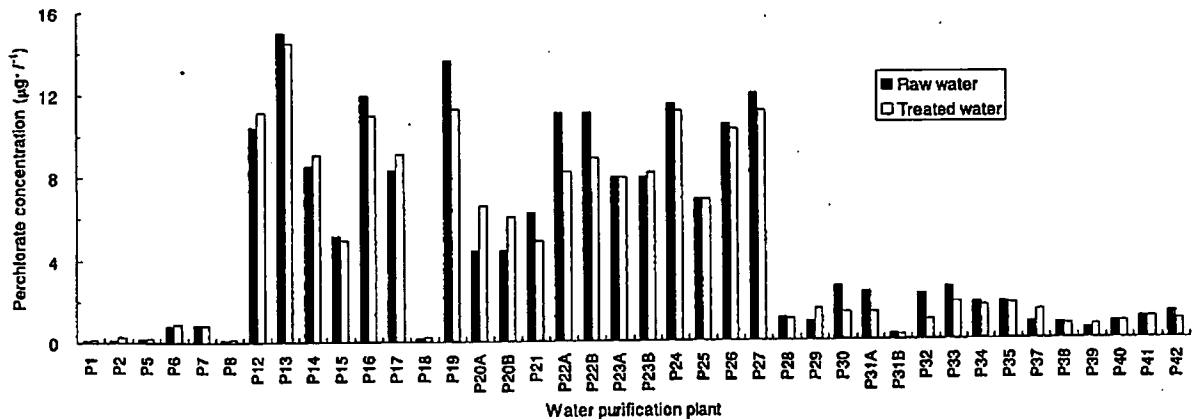


Fig. 7 Comparison of perchlorate concentrations in raw and treated waters (when samples were collected from different treatment systems at Plant Pi ($i=1\sim 42$), each treatment system at Plant Pi was expressed as Plants PiA and PiB).

一方、浄水中の塩素酸イオン濃度は $1.8\sim 430 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、次亜の影響で濃度が上昇していることが確認された。ただし、この結果には塩素を使用している浄水場の結果も含まれている(塩素の使用によって塩素酸イオン濃度が上昇するかについては不明)。このとき、7試料が $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を、2試料が $300 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を、1試料が $400 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を超えていたが、目標値 $600 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を超えるものはなかった。

3.3 浄水処理工程における過塩素酸イオンの挙動

Fig. 7に、原水と浄水が1対1に対応する浄水場の原水、浄水中の過塩素酸イオン濃度を示す。本研究で該当する1対1に対応する浄水場とは、①原水の種類が1つで、原水、浄水を採取した場合(原水の種類は1つであるが、取水口と着水井等異なる地点から複数の原水を採取した場合は、平均値を採用)、②異なる種類の原水が複数あるが、これらが混合した後の原水と浄水を採取した場合、③異なる種類の原水が複数あり、各原水の処理系列は別ではあるが、各処理系列で原水、浄水を採取した場合、④異なる処理方式(通常処理と高度処理)があり、各処理方式での浄水を採取した場合(同じ処理方式の浄水を複数採取した場合は平均値を採用)である。③、④では、Fig. 7において、PiA, PiB ($i=1\sim 42$)と表示した。また、④では、各処理方式の原水の種類は、同じ場合と異なる場合があり、異なる場合は各原水を採取した。原水、浄水中の過塩素酸イオン濃度を比較

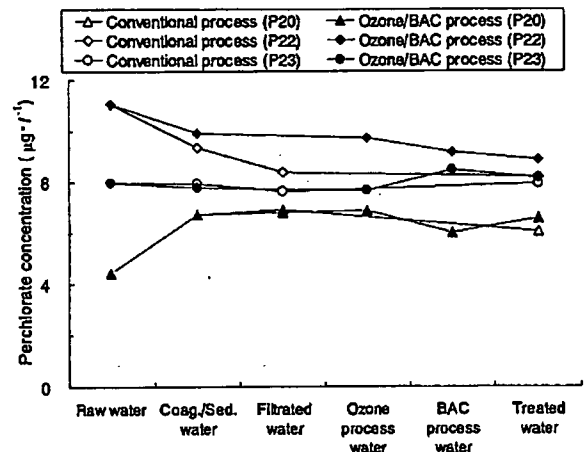


Fig. 8 Profiles of perchlorate concentrations in conventional and ozone/biological activated carbon processes.

すると、P19, P22A, P22B, P32浄水場のように原水の方が若干高い場合、P17, P20A, P20B, P37浄水場のように浄水の方が若干高い場合があるが、ほとんどの浄水場では同程度であった。Fig. 8に、P20浄水場、P22浄水場およびP23浄水場について、通常処理工程、高度処理(オゾン/生物活性炭(Biological Activated Carbon, BAC)処理)工程での過塩素酸イオンの挙動を示す。通常処理では、工程順に原水、沈澱水、ろ過水、浄水の結果を、オゾン/BAC処理では、同様に、原水、沈澱水、ろ過水、オゾン処理水、BAC処理水、浄水の結果を示している。原水を取水口と着水井等の複数地点で採取した場合、沈澱処理水やろ過処理水を複数の池から採取した場合は平均値を採用した。また、オゾン/BAC処理において中間塩素処理を行っている浄水場では、中間塩素処理前後のろ過処理水を採取した場合があるが、このときは中間塩素処理前のろ過処理水の値を採用した。なお、中間塩素処理前後の過塩素酸イオン濃度はほぼ同じであった。P20およびP22浄水場では、原水と沈澱処理水との間で過塩素酸イオン濃度にばらつきがあったものの、3浄水場ともに、通常処理系、オゾン/BAC処理系のいずれにおいても、処理工程で過塩素酸イオン濃度はほとんど変化しなかった。オゾン/BAC処理では、BAC処理後の沈澱処理水やろ過処理水を採取した場合もあるが、これらの処理水でも、過塩素酸イオン濃度に変化は認められなかった(Fig. 8では省略)。以上の結果から、過塩素酸イオンは水溶性で安定であるため、通常処理やオゾン/BAC処理では除去困難であることが確認された。また、次亜注入による過塩素酸イオン濃度への影響も小さいことが確認された。実用化されている、浄水処理を目的とした過塩素酸イオンの除去法としては、イオン交換や嫌気性の生物処理が知られているが³⁰⁾、これらの処理を実際に導入することは費用の面から考えると困難である。また、この報告書では、粒状活性炭(Granular Activated Carbon, GAC)についても採り上げているが、通常のGACによる過塩素酸イオンの除去性は低く、GACに四級アミンを結合させイオン交換機能を持たせた場合には除去性が高くなると述べている³⁰⁾。これらのことから、現状では浄水処理での過塩素酸イオンの除去は困難であると考えられた。

4. まとめ

1) 原水中の過塩素酸イオン濃度は、表流水の場合、上流域、中流域および下流域でそれぞれ0.09~0.82, 0.15~15および0.15~2.7 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。中流域より下流域において過塩素酸イオン濃度が低い傾向にあったが、過塩素酸イオンは利根川流域の原水中に広く存在していることが示された。また、本調査では、利根川が分岐した後の河川水を原水としている浄水場の原水中の過塩素酸イオン濃度は、江戸川、荒川、利根川の順に高かった。

2) 地下水の場合、原水中の過塩素酸イオン濃度は $<0.05\sim40\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ で、限られた数の浄水場において濃度が高かった。過塩素酸イオン濃度が高かった浄水場の過塩素酸イオン濃度は、井戸と利根川との距離が近い場合に、より高い傾向にあった。一方、井戸の深さが100 m以上でも、6つの試料で過塩素酸イオン濃度が15 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を超えており、井戸の深さと過塩素酸イオン濃度との関連性は認められなかった。

3) 浄水中の過塩素酸イオン濃度は、表流水の場合、上

流域、中流域および下流域でそれぞれ0.12~0.86, 0.22~14および0.23~1.8 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。地下水の場合、0.08~24 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。本調査において、全ての浄水中の濃度はUSEPAが示すDWEL (24.5 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)より低かった。

4) 過塩素酸イオンは、通常処理および高度処理(オゾン/BAC処理)のいずれにおいても除去困難な物質であることが確認された。

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。試料の採取において各浄水場の方々に、試料の分析において仲里茂彦氏(沖縄県企業局)、二本木秀治氏(川崎市水道局)、及川富士雄氏(北千葉広域水道企業団)にご協力いただいた。記して謝意を表す。

(原稿受付 2007年 1月 31日)

(原稿受理 2007年 5月 24日)

参考文献

- 1) Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC) Perchlorate Team (2005) Perchlorate: overview of issues, status, and remedial options.
- 2) The Department of Defense Environmental Data Quality Workgroup (2006) DoD Perchlorate Handbook.
- 3) Massachusetts Department of Environmental Protection (2005) The occurrence and sources of perchlorate in Massachusetts (Draft Report).
- 4) 化学工業日報社 (2006) 14906の化学商品, p.32. 化学工業日報社, 東京.
- 5) Dasgupta, P. K., Martinelango, P. K., Jackson, W. A., Anderson, T. A., Tian, K., Tock, R.W. and Rajagopalan, S. (2005) The origin of naturally occurring perchlorate: the role of atmospheric processes, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1569-1575.
- 6) National Research Council (2005) Health Implications of Perchlorate Ingestion, National Academies Press.
- 7) USEPA (2005) <http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/b1ab9f485b098972852562e7004dc686/c1a57d2077c4bdfa85256fac005b8b32lopndocument>.
- 8) USEPA (2005) <http://www.epa.gov/fedfac/pdf/stateadvisorylevels.pdf>.
- 9) Massachusetts Department of Environmental Protection (2006) <http://www.mass.gov/dep/public/press/pchl0706.htm>.
- 10) California Department of Health Services, <http://www.dhs.ca.gov/ps/dwem/Regulations/R-16-04/PDFs/R-16-04-ProposedRegText.pdf>.
- 11) New Jersey Department of Environmental Protection, <http://www.state.nj.us/dep/watersupply/perchlorate.htm>.
- 12) California Department of Health Services, <http://www.dhs.ca.gov/ps/dwem/chemicals/perchl/earlyfindings/default.htm>.
- 13) Brandhuber, P. and Clark, S. (2005) Perchlorate occurrence mapping, <http://www.awwa.org/advocacy/perchlorateoccurrenceareportfinalb0209-2005.pdf>.
- 14) Environmental Working Group (2005) National tap water quality database, <http://www.cwg.org/tapwater/contaminants/contaminant.php?contamcode=A031>.
- 15) US Food and Drug Administration (2004) <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/cio4data.html>.
- 16) Kirk, A. B., Smith, E. E., Tian, K., Anderson, T. A. and Dasgupta, P. K. (2003) Perchlorate in milk, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4979-4981.
- 17) El Aribi, H., Le Blanc, Y. J. C., Antonsen, S. and Sakuma, T. (2006) Analysis of perchlorate in foods and beverages by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry (IC-ESI-MS/MS), *Analytica Chimica Acta*, 567(1), 39-47.

- 18) Dyke, J. V., Ito, K., Obitsu, T., Hisamatsu, Y., Dasgupta, P. K. and Blount, B. C. (2007) Perchlorate in dairy milk. Comparison of Japan versus the United States, *Environ. Sci. Technol.*, 41(1), 88-92.
- 19) 浅見真理, 小坂浩司, 松岡智子, 鴨志田公洋 (2006) IC/MS/MS法を用いた環境水及び水道水中のハロゲン酸分析法と過塩素酸の検出, 第9回日本水環境学会シンポジウム講演集, 54-55.
- 20) 小坂浩司, 浅見真理, 松岡智子, 鴨志田公洋, 園包章一 (2006) 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, 第18回環境システム計測制御(EICA)研究発表会(環境システム計測制御学会誌), 11(2/3), 215-218.
- 21) Weinberg, H. S., Delcomyn, C. A. and Unnam, V. (2003) Bromate in chlorinated drinking waters: occurrence and implications for future regulation, *Environ. Sci. Technol.*, 37(14), 3104-3110.
- 22) 浅見真理, 小坂浩司, 松岡智子, 鴨志田公洋, IC/MS/MS法を用いた環境水及び水道水中のハロゲン酸分析法と過塩素酸の検出, 環境化学. (投稿中)
- 23) 関東農政局利根川水系土地改良調査管理事務所, <http://tonecho.st.wakwak.ne.jp/login.asp>.
- 24) (独)水資源機構利根導水総合管理所.
- 25) 厚生労働省健康局水道課 (2003) <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/kyokubetten1.pdf>.
- 26) http://www.fsc.go.jp/senmon/wg_osen_kagaku/wg_o_kagaku_dai4/wg_o_kagaku_dai4-siryou1-2.pdf.
- 27) 桂英輔, 中道律子 (1960) 日本食品中のヨード量, 栄養と食糧, 12, 342-344.
- 28) 村松康行, 大桃洋一郎 (1988) 環境中でのヨウ素の分布と挙動について, 放射線科学, 31, 199-203.
- 29) 厚生労働省 (2005) 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)編), pp.189-193, 第一出版(株), 東京.
- 30) USEPA (2005) Perchlorate treatment technology update.

IC/MS/MS 法を用いた環境水及び水道水中の ハロゲン酸分析法と過塩素酸の検出

浅見 真理, 小坂 浩司, 松岡 雪子, 鴨志田公洋

国立保健医療科学院水道工学部 (〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6)

[平成19年2月23日受理]

An Analytical Method for Haloacetic Acids and Oxo Halides using Ion Chromatography Coupled with Tandem Mass Spectrometry and Detection of Perchlorate in Environmental and Drinking Waters

Mari ASAMI, Koji KOSAKA, Yukiko MATSUOKA and Masahiro KAMOSHITA

Department of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health
(2-3-6 Minami, Wako, Saitama 351-0197)

[Received February 23, 2007]

Summary

A sensitive method for determining nine haloacetic derivatives and four oxo-halogenated compounds (oxo halides) i.e., bromate, chlorite, chlorate and perchlorate, and bromide was developed using ion chromatography with tandem mass spectrometry (IC/MS/MS). This method was found very sensitive and effective to quantify these target compounds, especially oxo halides. For analysis of haloacetic acids, it was necessary to use ammonium chloride for a quenching agent and a Ba/Ag/H cartridge for a sample pretreatment. With this method, the concentrations of perchlorate in raw and purified waters at twelve water treatment plants were examined. The maximum concentration of perchlorate in raw waters and purified waters were 17 $\mu\text{g}/\ell$ and 18 $\mu\text{g}/\ell$, respectively in the Tone river system in the Tokyo Metropolitan area, while their concentrations were less than 1 $\mu\text{g}/\ell$ in the other river systems. The concentrations of perchlorate in source water and its purified water were almost equivalent for each treatment plant in this research.

Key words: haloacetic acid, oxo halide, perchlorate, ion chromatography, tandem mass spectrometry

1. はじめに

ハロ酢酸は、代表的な消毒副生成物群の一つで、塩素 (Cl) あるいは臭素 (Br) を 1, 2, 3 個持つハロ酢酸は 9 種存在する。このうち、トリクロロ酢酸 (TCAA), ジクロロ酢酸 (DCAA), モノクロロ酢酸 (MCAA) の 3 種は水道水質基準項目に、残り 6 種は要検討項目に指定

されている¹⁾。MCAA の基準値は 20 $\mu\text{g}/\ell$ 、DCAA は 40 $\mu\text{g}/\ell$ 、TCAA は 200 $\mu\text{g}/\ell$ である。米国では、上記 3 種の水質基準項目のハロ酢酸にモノプロモ酢酸 (MBAA) 及びジプロモ酢酸 (DBAA) を加えた 5 種の総濃度 60 $\mu\text{g}/\ell$ が最大許容濃度として定められている²⁾。

ハロゲンと酸素が結合した酸であるオキシハロゲン酸のうち臭素酸は、オゾン処理の副生成物として知られ、

発がん性があることから水道水質基準項目に指定され、基準値は $10\mu\text{g}/\text{l}$ となっている¹⁾。また、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、いずれも水質管理目標設定項目に指定され、目標値は $600\mu\text{g}/\text{l}$ である²⁾。これら3物質は次亜塩素酸ナトリウム溶液中の不純物としても存在する。水道水質基準に関する平成16年度の基準項目調査³⁾(水道統計対象地点約6,000箇所)では、臭素酸の基準超過が20件見られ、いずれも超過原因は次亜塩素酸ナトリウム溶液中の不純物由来であった。また、水質管理目標設定項目に関する平成16年度の調査⁴⁾(調査対象全2,031事業体)では、塩素酸は、評価値の超過が6件、評価値の10%を超える事例が132件見られたことから、基準項目への格上げが検討されている。

一方、過塩素酸は、甲状腺におけるよう素の取り込みを抑制する物質⁵⁾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^{6,7)}、近年、米国各地などから検出されている^{8,9)}。米国環境保護庁(USEPA)は、過塩素酸の参照用量として米国科学アカデミー(NAS)の示した $0.7\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ ¹⁰⁾を採用し、その飲料水等価濃度として $24.5\mu\text{g}/\text{l}$ を示している(一日当たり飲料水を2l摂取し、その寄与率を100%とした値)⁷⁾。ただし、過塩素酸は、食品からも検出が見られるため¹¹⁾、飲料水の寄与率を考慮すると将来的な目標値は数 $\mu\text{g}/\text{l}$ 以下になる可能性もある。

水道水において基準値または目標値が定められている化学物質の場合、その1/10以下の濃度の定量下限値を確保する必要があるため、ハロ酢酸やオキシハロゲン酸を含むハロゲン酸については、サブ $\mu\text{g}/\text{l}$ ～数 $\mu\text{g}/\text{l}$ レベルの定量下限値が求められる。これらハロゲン酸は、水溶性であり、通常の水環境や水道水中では解離して(イオンとして)存在しているため、濃縮しにくく、高感度の定性・定量を行うため、工夫を要する。現在、ハロ酢酸の公定法では、硫酸によってpHを0.5に調整し、メチルターシャリーブチルエーテル(MTBE)によって液液抽出した後、ジアゾメタンによる誘導化を行い、ガスクロマトグラフ電子捕獲型検出器(GC/ECD)またはガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で分析を行う方法が定められている^{12,13)}。ただし、ジアゾメタンの生成に用いるニトロソグアニジンには有害性が高く、また溶媒に用いるMTBEも水質管理目標設定項目の一つ³⁾であり、有害性が指摘されているほか、実験室内における汚染のおそれもある。また、この方法の場合、臭素を含むハロ酢酸の定量下限値は高いことが知られている。したがって、有害物質を用いず感度の良い新たなハロ酢酸の分析法の開発が求められている。

一方、オキシハロゲン酸(臭素酸、亜塩素酸、塩素酸)の分析は、現在、水道においては、臭素酸はイオンクロ

マトグラフ(IC)-ポストカラム発色法¹⁴⁾が、塩素酸および亜塩素酸は、IC法³⁾が定められているが、ポストカラム発色法では濃硫酸を用いるため機器の洗浄等に非常に時間がかかるほか、試薬により発色効率が異なることがあるなど、微量分析には改善が必要とされている。

これまで、ハロ酢酸の新たな分析法として、ICあるいは高速液体クロマトグラフ(HPLC)によって分離を行った後に、エレクトロスプレーイオン化-質量分析計(MS)や誘導結合プラズマ質量分析計(ICP/MS)によって検出を行う方法が検討されている。PauliおよびBarron¹⁵⁾の総説では、IC、IC/MS、IC/ICP/MSを用いたハロ酢酸の分析方法について紹介されており、いずれの方法でも定量下限値は数 $\mu\text{g}/\text{l}$ 以上であった。Liuら¹⁶⁾はIC/ICP/MSを用いて検討を行い、臭素を含むハロ酢酸では $0.34\sim 0.99\mu\text{g}/\text{l}$ の定量下限が得られたが、塩素のみを含むハロ酢酸では定量下限値が相対的に高く $15.6\sim 23.6\mu\text{g}/\text{l}$ に留まっていた。また、Takinoら¹⁷⁾は、イオンペア剤を使ったLC/MSによって、ハロ酢酸の分析法の検討を行っており、定量下限値として $0.02\sim 0.12\mu\text{g}/\text{l}$ を実現した。ただし、イオンペア剤を用いることはMSのイオン源、検出器に対し負荷が高くなり、イオン源等の洗浄頻度が高くなる他、実際の環境試料における共存物質により感度に変化する可能性が考えられる。

また、オキシハロゲン酸についても、ハロ酢酸と同様にIC(あるいはHPLC)とMS(あるいはタンデム質量分析計(MS/MS))を組み合わせた分析法が検討されている。CharlesおよびPepin¹⁸⁾は、IC/MS/MSを用いてハロゲン酸の分析に関する検討を行い、亜塩素酸、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸について、それぞれ $1.0, 0.05, 0.05$ および $0.5\mu\text{g}/\text{l}$ の定量下限を実現した。しかし、この報告では、共存物質に関する検討はほとんど行われていない。また、Snyderら¹⁹⁾はLC/MS/MSを用いて、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸、過塩素酸の分析法の検討を行い、定量下限値として、それぞれ、 $0.045, 0.045, 0.070$ および $0.021\mu\text{g}/\text{l}$ を得、USEPAの方法との比較においても同程度、あるいはより高感度に計測できることを示した。例えば過塩素酸についてはUSEPAのMethod 331.0のLC/MS(MS)、Method 332.0のIC/MS(MS)と同程度の感度を得ている。

ハロ酢酸及びオキシハロゲン酸を合わせた一斉分析法としては、これまで、著者らは、ハロ酢酸及び臭素酸、塩素酸のIC/MSによる一斉分析の検討を行った²⁰⁾。しかし、質量分析に用いたのはMS/MSではなくMSであり、ハロ酢酸については十分な定量下限値が得られなかった。また、この検討では、共存物質によるイオン化の阻害が認められ、測定試料毎に標準添加法による定量を行う必要があった。また、BarronおよびPauli²¹⁾は、オキシハロゲン酸として過塩素酸も加えた、これらハロゲン酸

のIC/MSによる一斉分析法について検討を行った。これは、著者らが知る限り、ハロ酢酸とハロゲン酸の一斉分析について言及された数少ない文献で、IC/MSは選択性の高さを示したが、ハロ酢酸の定量下限値は2~138 $\mu\text{g}/\ell$ であり、ハロ酢酸の分析においては、USEPAのGC/MS法の定量下限値0.01~0.5 $\mu\text{g}/\ell$ や大容量注入IC法の伝導度検出の定量下限値のレベル(物質により1 $\mu\text{g}/\ell$ 未満)に達しなかった。

そこで本研究では、ハロ酢酸9種(MCAA, MBAA, DCAA, プロモクロロ酢酸(BCAA), DBAA, TCAA, プロモジクロロ酢酸(BDCAA), ジプロモクロロ酢酸(DBCAA), トリプロモ酢酸(TBAA)), オキシハロゲン酸4種(臭素酸, 亜塩素酸, 塩素酸, 過塩素酸)及び関連するイオンとしてICでの定量性が低い臭化物イオンを対象に、一斉に、高感度に、高い選択性をもって簡便に分析することを目的に、IC/MS/MSを用いた一斉分析法の開発を試みた。また、開発した方法により、対象物質の水道水及び浄水場の原水(河川水)・浄水中の濃度を測定した。

2. 方法

測定には、IC/MS/MS法を用いた。本法は、ICによるイオン性成分の分離と、サプレッサーによる不要な電解成分の除去により、MSでのイオン化抑制による感度低下を回避することを意図している。

ハロ酢酸の標準溶液として、ハロ酢酸9種混合MTBE

溶液(それぞれ1,000mg/ ℓ , 関東化学製)を使用した。標準溶液は、各ハロ酢酸濃度が10mg/ ℓ となるようにメタノール(和光純薬製, HPLC測定用)に希釈した後に遮光瓶に入れて冷凍保存し、実験には、さらに精製水で希釈した溶液を使用した。ハロ酢酸は水中では不安定であるため、実験に使用するハロ酢酸標準水溶液の保存期間は最大1週間とし、その間は遮光条件下で冷蔵庫に保存した。

オキシハロゲン酸4種及び臭化物イオンの標準溶液は、1,000mg/ ℓ 水溶液の標準水溶液(亜塩素酸, 塩素酸, 臭素酸および臭化物イオン: 関東化学製, 過塩素酸: GFS Chemicals製)を希釈して用いた。過塩素酸の分析には $^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸ナトリウム(Cambridge Isotope Laboratories製, 純度表示:>90%)を内標準に用い、内標準は100 $\mu\text{g}/\ell$ 水溶液として保存した。分析試料は、10m ℓ のメスフラスコに試料(あるいは試料+精製水)を9.9m ℓ , 内標準を0.1m ℓ 加え、混合することで作成した。 $^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸ナトリウムは、今回の測定質量数等において不純物は検出されなかった。

IC/MS/MSの分析条件をTable 1に示す。ICはDionex製のICS-2000を使用し、カラムはイオン交換容量が大きく、幅広い範囲のイオンの分離に適したIonPac AG20(2mm \times 50mm) + IonPac AS20(2mm \times 250mm)を、サプレッサーはASRS ULTRA II(2mm, いずれもDionex)を使用した。溶離液はKOHグラディエント10mM KOH(0min)→80mM KOH(22min)とし、流量は0.25m ℓ /minとした。ポストカラムで、アセトニト

Table 1 Analytical conditions of IC/MS/MS

IC:	
Equipment	ICS-2000 with AS50 (Dionex)
Column	IonPac AG20 (ϕ 2 \times 50mm) + AS20 (ϕ 2 \times 250mm)
Eluent	KOH 10 - 80mM (0 - 22min Gradient)
Flow Rate	0.25m ℓ /min
Column Temperature	35 $^{\circ}$ C
Suppressor	ASRS ULTRA II (2mm)
Current	60mA
Injection Volume	100 $\mu\ell$
Post column solvent	0.2m ℓ /min (90%Acetonitrile : 10%Water)
MS/MS:	
Equipment	API 3200QTrap
Ionization	Turbo Ionspray (Negative mode)
Scan mode	SRM

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 μ lとした。MS/MSはApplied Biosystems製のAPI 3200QTrapを使用し、イオン源はTurbo Ionsprayを用いた。また、溶離液、洗浄、希釈などは、全てMillipore製のGradient A10による精製水を用いた。

測定対象物質とそのMS/MSの各パラメーターの分析条件をTable 2に示す。MS/MSの各パラメーター条件は、測定時間によって3グループに分けて設定した。特

に、第I、第IIIグループに比較して、第IIグループでは、イオン源温度 (Temperature) が高い場合に感度が大きく低下する物質があったことから、熱分解の可能性が考えられたため、Temperatureを低く設定した。

測定対象物質の化学式及び測定に用いた質量数 (SRM: Selected Reaction Monitoring) をTable 3に示す。表中、前駆イオン (precursor ion) はQ1に、プロダクトイオン (product ion) はQ3に相当する。モニターイオン

Table 2 Target compounds and their analytical conditions

	Group I	Group II	Group III
	Chlorite, MCAA, Bromate, MBAA, DCAA, BCAA, Chlorate, DBAA Bromide	TCAA, BDCAA, DBCAA, TBAA	Perchlorate, ¹⁸ O ₄ -Perchlorate
Curtain Gas (psi)	40	30	30
Ion Spray Voltage (V)	-3,500	-3,500	-3,500
Temperature (°C)	500	300	600
Ion Source Gas1 (psi)	40	40	40
Ion Source Gas2 (psi)	60	30	30
Collision Gas	3	6	6

1. MCAA: Monochloroacetic acid, MBAA: Monobromoacetic acid, DCAA: Dichloroacetic acid, BCAA: Bromochloroacetic acid, DBAA: Dibromoacetic acid, TCAA: Trichloroacetic acid, BDCAA: Bromodichloroacetic acid, DBCAA: Dibromochloroacetic acid, TBAA: Tribromoacetic acid
2. Other parameters such as "Declustering Potential", "Entrance Potential", "Collision Energy", "Collision Cell Entrance Potential" and "Collision Cell Exit Potential" are optimized for each compound.

Table 3 Target compounds and observed ions (precursor ions and product ions)

Name	Chemical Formula	Mw*		Precursor Ion		Product Ion
MCAA	CClH ₂ COOH	94	93	M-H	35	Cl ⁻
DCAA	CCl ₂ HCOOH	128	127	M-H	83	M-COOH
TCAA	CCl ₃ COOH	162	161	M-H	117	M-COOH
MBAA	CBrH ₂ COOH	138	139	M-H	81	Br ⁻
DBAA	CBr ₂ HCOOH	216	217	M-H	173	M-COOH
TBAA	CBr ₃ COOH	294	251	M-COOH	79	Br ⁻
BCAA	CBrClHCOOH	172	173	M-H	129	M-COOH
BDCAA	CBrCl ₂ COOH	206	161	M-COOH	79	Br ⁻
DBCAA	CBr ₂ ClCOOH	250	209	M-COOH	81	Br ⁻
Chlorite (ion)	ClO ₂ ⁻	67	67	ClO ₂ ⁻	51	ClO ⁻
Chlorate (ion)	ClO ₃ ⁻	83	83	ClO ₃ ⁻	67	ClO ₂ ⁻
Perchlorate (ion)	ClO ₄ ⁻	99	99	ClO ₄ ⁻	83	ClO ₃ ⁻
Perchlorate (conf., ion)	ClO ₄ ⁻	99	101	ClO ₄ ⁻	85	ClO ₃ ⁻
Perchlorate surrogate (ion)	¹⁸ O ₄ -ClO ₄ ⁻	107	107	¹⁸ O ₄ -ClO ₄ ⁻	89	¹⁸ O ₃ -ClO ₃ ⁻
Bromate (ion)	BrO ₃ ⁻	127	129	BrO ₃ ⁻	113	BrO ₂ ⁻
Bromide (ion)	Br ⁻	79	79	Br ⁻	79	-

* Mw: Molecular weight calculated using 35 for Cl and 79 for Br.

(前駆イオン/プロダクトイオン)として, 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。 $^{18}\text{O}_2$ -過塩素酸は107/89を定量に用いた。

その他の試薬として, 1,000mg/l 塩化物イオン標準水溶液(関東化学製), 1,000mg/l 硫酸イオン標準水溶液(関東化学製), 塩化アンモニウム(Aldrich社製, 純度99.998%), アスコルビン酸ナトリウム(関東化学製, 特級), 塩化マグネシウム(和光純薬製, 特級), 炭酸ナトリウム(和光純薬製, 特級)を用いた。前処理カートリッジについては, OnGuard II Ba/Ag/Hカートリッジ(Dionex製, 一つのシリンジに3層に前処理剤が含まれるもの²⁰)を用いた。

実試料の測定においては, 孔径0.2 μm の親水性PTFEフィルター(Advantec Toyo製)を用いて試料のろ過を行い, 前述と同様に $^{18}\text{O}_2$ -過塩素酸ナトリウムを加えて測定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 測定方法に関する検討及び定量下限値

Table 1, Table 2のIC/MS/MS条件において, 各対象物質の検量線について検討を行ったところ, 臭素酸, 塩素酸及び過塩素酸については0.05~10 $\mu\text{g}/\text{l}$ の濃度範囲で, 亜塩素酸については0.5~10 $\mu\text{g}/\text{l}$ の濃度範囲で, 臭化物イオンについては0.2~10 $\mu\text{g}/\text{l}$ の濃度範囲で直線性が認められた。過塩素酸については, 本論文では操作ブランクを考慮し, 検量線の最小濃度を0.05 $\mu\text{g}/\text{l}$ としたが, 0.05 $\mu\text{g}/\text{l}$ におけるピーク高さ及びピーク形状は良好で, S/N比は280(5回の平均)であった。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 $\mu\text{g}/\text{l}$ の濃度範囲で直線性が認められた。今回検討した14物質の感度は十分高感度であった。Table 4に測定対象物質の定量下限値を示す。本研究における $10\sigma/\text{slope}$ (σ : 添加濃度における標準偏差, slope: 検量線の傾き, $n=5$)による定量下限値について, いずれの物質についても, IC/MSを用いた既報²⁰や, 一般的に用いられているGC/MS法等より良好な定量下限が得られた。それぞれの質量数におけるピーク形状も良好であった(Fig. 1)。Fig. 2には, 浄水場の原水中の過塩素酸のクロマトグラムを示す。内標準物質, 試料中の定量イオン, 確認イオン共に良好なピーク形状を示したが, 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, 共存物質の影響や残留塩素消去剤の影響を考慮しなければならない。以下の項で, それらに関する検討を行った。

3.2 共存物質の影響の評価

環境水中には, 常に対象物質以外の様々な共存物質が存在している。本研究ではイオン交換カラムを用いて陰イオン性物質を分離していることから, 共存物質の中でも無機イオンの影響について検討を行った。無機イオンのうち, 環境水中の存在濃度が高い塩化物イオンと硫酸イオンについて, その共存影響を検討した。Fig. 3に, 14対象物質の回収率に及ぼす100mg/l 塩化物イオンと100mg/l 硫酸イオンの共存影響を示す。定量下限値より十分大きく, 検量線の範囲のほぼ中点である4 $\mu\text{g}/\text{l}$ を測定対象物質の添加濃度とした。また, この添加濃度は, 環境中, 水道水中での測定対象物質濃度として想定しうる濃度である。亜塩素酸, 過塩素酸, BDCAA, DBCAA及びTBAAの5物質の回収率は, 83.5~107.0%以上と良好であった。一方, 臭化物イオン, MBAA, DCAA, BCAA及びTCAAの回収率は0.0~45.8%と低かった。これは, MBAA, DCAA, BCAA, 臭化物イオンは塩化物イオンと, TCAAは硫酸イオンとピークが重なり, これらの質量分析におけるイオン化に妨害を生じたためと考えられた。検討した共存イオンの濃度は, 通常の日本の環境水として想定しうる最高レベルの濃度ではあるが, IC/MS/MS法において, 塩化物イオンと硫酸イオンは, 分析に影響を及ぼす重要因子であることが示された。

3.3 残留塩素消去剤による回収率への影響の評価

水道水中の対象物質濃度を測定する際は, 採水時の消毒副生成物濃度を保持すること, カラムへの負荷を低減することを目的に, 水道水に残留塩素消去剤を添加する。そこで, 残留塩素消去剤として, 頻繁に使用されているアスコルビン酸ナトリウムについて, 回収率への影響について検討した(Fig. 4)。対象物質の添加濃度は, 4 $\mu\text{g}/\text{l}$ とした。アスコルビン酸ナトリウムが50mg/lの濃度で共存している場合, 複数の物質の回収率が影響を受けること, 特に亜塩素酸とTCAAの回収率が大きく低下することがわかった。ICのクロマトグラムから, アスコルビン酸は3つのピークを持っていることが確認され, 回収率の低下は, これらのピークとの重なりによるものと考えられた。

そこで, 残留塩素消去剤として塩化アンモニウム, 試料水の前処理にOnGuard II Ba/Ag/Hカートリッジを使用して, 塩化物イオンおよび硫酸イオンの除去を行い, 共存物質の影響への改善効果について検討した。塩化アンモニウムの添加は, 遊離残留塩素を反応性の低いクロ

Table 4 Limit of quantification (detection) for halogenated acids (unit: $\mu\text{g}/\ell$)

Chemical	This method- IC/MS/MS ^{a)}	IC/MS ^{b) 10)}	IC/MS (SPE) ^{c) 21)}	IC ^{d) 18)}	JWWA ^{e) 17)}	USEPA Standard Methods
MCAA	0.078 (0.1)	1.0	19	0.5	2 (5)	0.17 ^{f)}
DCAA	0.093 (0.1)	1.3	2	0.5	2 (1)	0.020 ^{g)}
TCAA	0.21 (0.5)	3.3	5	2.4	1 (1)	0.019 ^{h)}
MBAA	0.042 (0.1)	1.4	91	Non calculable	5 (1)	0.027 ^{o)}
DBAA	0.34 (0.5)	1.1	44	2.3	1 (1)	0.021 ^{o)}
TBAA	0.099 (0.1)	6.0	-	-	50 (1)	0.097 ^{h)}
BCAA	0.18 (0.2)	0.9	Non calculable	2.1	1 (1)	0.016 ^{o)}
BDCAA	0.029 (0.1)	4.1	33	2.5	30 (1)	0.031 ^{h)}
DBCAA	0.053 (0.1)	2.6	138	8	10 (3)	0.035 ^{h)}
Chlorite (ClO ₂ ⁻)	0.36 (0.5)	3.4	-	-	-	2.0 ^{g)}
Chlorate (ClO ₃ ⁻)	0.0064 (0.05)	0.5	9 (direct)	0.6	-	1.7 ^{g)}
Perchlorate (ClO ₄ ⁻)	0.0033 (0.05)	Not observed	10 (direct)	0.96	-	0.008(0.005) ^{h)} , 0.02 ⁱ⁾
Bromate (BrO ₃ ⁻)	0.024 (0.05)	0.7	39 (direct)	0.6	-	0.17 ^{h)} , 1.2 ^{g)}
Bromide (Br ⁻)	0.14 (0.2)	Not observed	-	-	-	1.7 ^{g)}

- a) Limit of quantification (LOQ) was calculated from $10\sigma/\text{slope}$ (where σ : standard deviation at added concentration (parenthetical reference) ($n=5$) and slope: slope of calibration curve), Injection volume $100 \mu\ell$.
- b) LOQ was determined from the minimum concentration of coefficient of variation (CV) less than 10 % ($n=5$), Injection volume $100 \mu\ell$.
- c) Limit of detection (LOD) was determined at $S/N=3$, 25 times concentrated (except ClO₂, ClO₃, and BrO₃), Injection volume $100 \mu\ell$.
- d) LOD was determined at $S/N=3$, Injection volume $100 \mu\ell$.
- e) JWWA Methods for Drinking Water Quality Testing, Japan Water Works Association, 2001: Analytical method is GC/ECD (GC/MS). LOQ was determined from the minimum concentration of CV less than 20 %, 12.5 times concentrated.
- f) USEPA Method 552.3: GC/ECD, LOD was determined from repeated analysis ($n=7-9$) at tested concentration $0.5 \mu\text{g}/\ell$ except for MCAA at $1.0 \mu\text{g}/\ell$, 10 times concentration.
- g) USEPA Method 326.0: IC, LOD was determined from repeated analysis ($n=8$) at tested concentration, Injection volume $225 \mu\ell$.
- h) USEPA Method 331.0: LC/MS/MS, LOD was determined from repeated analysis ($n=7$) at tested concentration (LC/MS: $0.075 \mu\text{g}/\ell$, LC/MS/MS: $0.010 \mu\text{g}/\ell$). The value for LC/MS/MS was in parenthetical reference, Injection volume $100 \mu\ell$.
- i) USEPA Method 332.0, IC/MS, LOD was determined from repeated analysis ($n=7$) at tested concentration ($0.05 \mu\text{g}/\ell$), Injection volume $200 \mu\ell$.
- j) USEPA Method 326.0, IC-post column chromomeric method, LOD was calculated from repeated analysis ($n=8$), Injection volume $225 \mu\ell$.

ラミンへと変化させる方法であり、ハロ酢酸分析における遊離残留塩素消去剤として使用されている¹⁰⁾。また、塩化アンモニウムの影響として塩化物イオンが考えられるが、前処理カートリッジの使用により、試料水中に存在する塩化物イオンと一緒に除去されるため、本研究においては問題ないと言える。Fig. 3に、 $100\text{mg}/\ell$ 塩化物イオン、 $100\text{mg}/\ell$ 硫酸イオン及び $50\text{mg}/\ell$ 塩化アンモニ

ウムが共存した状態で、前処理カートリッジを使用したときの対象物質の回収率を示す(対象物質添加濃度: $4 \mu\text{g}/\ell$)。ただし、臭化物イオンは、塩化物イオン同様に前処理カートリッジによって除去されるため検討は行わなかった。また、塩素酸と臭素酸は、精製水中に添加した場合、前処理カートリッジに除去されることが確認されたため、それを防ぐ目的で、試料水に 0.005M 塩化マ

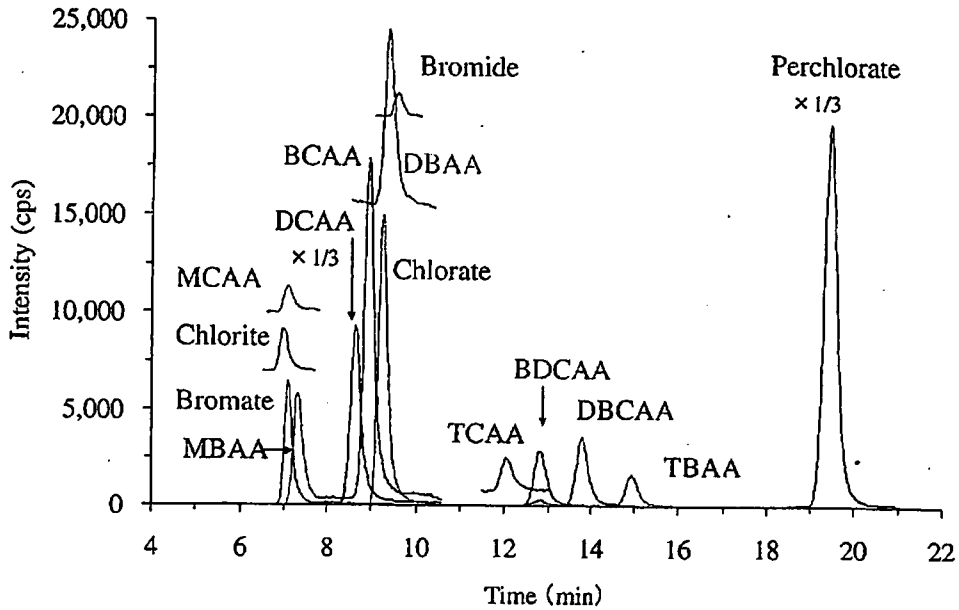


Fig. 1 Mass chromatogram of halogenated acids (1 µg/l)

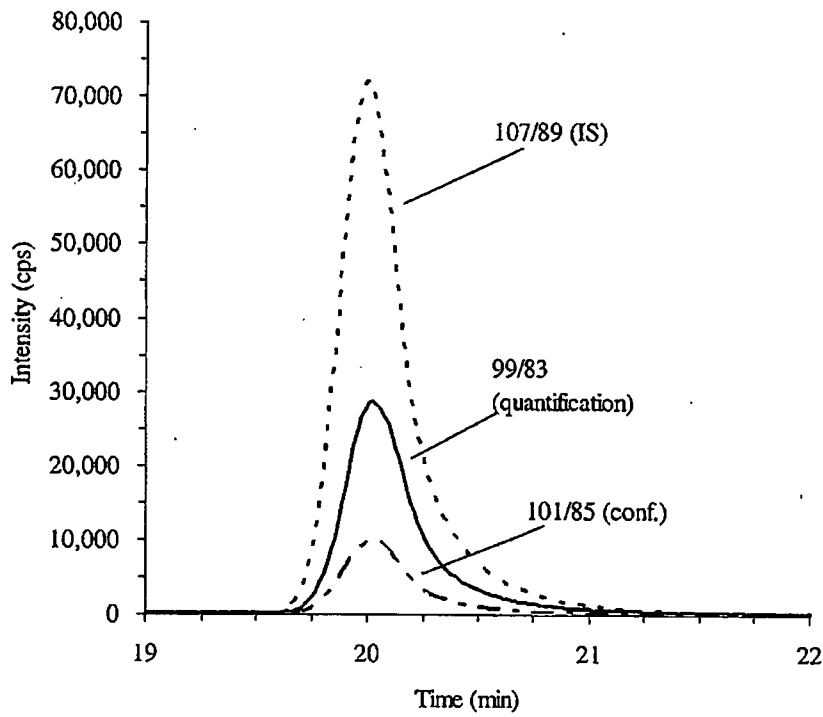


Fig. 2 Mass chromatogram of perchlorate in a raw water sample

グネシウムと CO_2 として 100mg/l 相当の炭酸ナトリウムを加えた¹⁰⁾後に回収試験を行った。

亜塩素酸は、塩素酸及び臭素酸同様に前処理カートリッジによって除去され、さらに塩化マグネシウムと炭酸ナトリウムを加えた場合でも前処理カートリッジによって除去され回収率は低い結果であった。亜塩素酸

は、前処理カートリッジ無しの場合で回収率が84.3%であったため、前処理カートリッジを使用せずに分析する方が適していると考えられた。

亜塩素酸及び臭化物イオン以外の12物質については、これまでの検討で、塩化物イオン、硫酸イオンあるいはアスコルビン酸ナトリウムによって回収率が低下してい