

Fig. 4. Effects of coexisting compounds on NDMA concentration after the ozonation of MB and DMPD. Ozonation conditions: initial concentration of target compounds, 0.05 mM; initial concentrations of coexisting compounds, 0.05 mM (0.7 mg L⁻¹ as N) NO₂⁻, 5 mM TBA and 0.16 mM (5.3 mg L⁻¹) H₂O₂; reaction time, 15 min; pH, 7 (5 mM phosphate-buffered solution); temperature, 20 °C. NDMA concentrations before ozonation (except in the presence of NO₂⁻), <MDL (5.0 ng L⁻¹). NDMA concentrations before ozonation in the presence of NO₂⁻, 11 ng L⁻¹ for MB and 68 ng L⁻¹ for DMPD.

To investigate NDMA detection in the presence of NO₂⁻, additional experiments were conducted with other target compounds at pH 7 (5 mM phosphate-buffered solution). In case of 0.05 mM auramine, 0.025 mM MO unpurified and 0.025 mM MO purified, NDMA was not detected in the presence of 0.05 mM NO₂⁻. Also, in case of 0.05 mM DMAB (purity, >99%), NDMA was not detected in the presence of 0.05 mM NO₂⁻, although DMAB is a basic structural compound in the target compounds investigated. The reason of the NDMA detections in the mixtures of some target compounds (i.e., MB and DMPD) and NO₂⁻ was unclear in this study. However, it was thought that NDMA might be formed by the reaction of the reagents of the target compounds with NO₂⁻. So far, in case of DMA, it is known that NDMA is formed by the reaction of DMA and NO₂⁻. Choi and Valentine (2002) reported that NDMA was formed at about 2 μg L⁻¹ by the reaction of 0.1 mM DMA and 0.1 mM NO₂⁻ at pH 7.0 ± 0.1 (1 mM bicarbonate-buffered solution). Also, Lv et al. (2007) theoretically investigated with mathematical model and reported that NDMA was formed by the reaction of DMA and NO₂⁻ in the presence of carbon dioxide, a catalyst. It was thought that like the case of DMA, such catalysts might be required for the NDMA formation in the case of this study.

NDMA concentration after MB ozonation in the absence of NO₂⁻ was 310 ng L⁻¹, while that in the presence of NO₂⁻ was 4000 ng L⁻¹. It should be noted that no NDMA was formed by NO₂⁻ ozonation. Thus, NDMA concentration after MB ozonation markedly increased by the presence of NO₂⁻. As one reason for this result, it was considered that NO₂⁻ acted as a source of nitroso function, a required function for NDMA formation in ozonation. On the other hand, NDMA concentration after DMPD ozonation in the absence of NO₂⁻ was 1600 ng L⁻¹, while that in the presence of NO₂⁻ was 3100 ng L⁻¹. As in the case of MB, NDMA concentration after DMPD ozonation increased by the presence of NO₂⁻, but the degree of increase was lower. As one reason for this result, it was considered that the amino function of DMPD acted as a source of nitroso function. In the absence of NO₂⁻, NDMA concentration after the ozonation of MB was lower than that of DMPD. However, in the presence of NO₂⁻, NDMA concentration after the ozonation of MB was higher than that of DMPD. This might be due to the difference in the number of *N,N*-dimethylamino functions; two in MB and one in DMPD. That is, in the absence of coexisting compounds including NO₂⁻, NDMA was formed as the result of ozonation of a compound with *N,N*-dimethylamino function and a source of a nitroso function. However, in the presence of NO₂⁻, NO₂⁻ acted as a source of a nitroso

function, and, therefore, the number of *N,N*-dimethylamino functions became the limiting factor for NDMA formation by ozonation.

NDMA concentrations after ozonation of MB and DMPD in the presence of TBA, a known HO· scavenger (Haag and Yao, 1992), were 180 and 3400 ng L⁻¹, respectively. Compared with that in the case of the absence of coexisting compounds, NDMA concentrations after ozonation decreased for MB and increased for DMPD. NDMA concentrations after the ozonation of target compounds are apparent values, that is, the difference between the NDMA formation and its decomposition during ozonation. For MB, it was considered that the NDMA formation associated with HO· was more significant than the NDMA decomposition by HO·, so that NDMA concentration after ozonation decreased by the presence of TBA. On the other hand, for DMPD, it was considered that the NDMA decomposition by HO· was more significant than the NDMA formation associated with HO·, so that NDMA concentration after ozonation increased by the presence of TBA. It is known that the reaction of HO· becomes significant at higher pH. As described above, NDMA concentration after MB ozonation increased with pH (Fig. 3). Thus, for MB, the effect of pH was consistent with that of the presence of TBA because the NDMA concentrations after ozonation became higher under the conditions of higher HO· concentration. However, for DMPD, the effect of pH was not consistent with that of the presence of TBA. One possible reason of the discrepancy of these two effects for DMPD was that the significance of the effects of HO· during ozonation (i.e., NDMA formation and its decomposition) might be dependent on pH even for the same NDMA precursor. The similar tendency was reported for the case of DMA (Andrzejewski et al., 2008). That is, it was reported that NDMA formation by DMA ozonation in the presence of TBA increased at pH 7.5 but decreased at pH 10.5.

NDMA concentrations after ozonation of MB and DMPD in the presence of H₂O₂ were 270 and 1700 ng L⁻¹, respectively. That is, NDMA concentrations after ozonation of both target compounds in the presence and absence of H₂O₂ were not markedly different. It was shown that NDMA formation by the ozonation of target compounds investigated is not affected by the presence of H₂O₂ when the pH was 7 and H₂O₂ concentration is 0.16 mM (5.3 mg L⁻¹), the concentration used in this study.

3.3. Effects of river water matrix

The effects of river water matrix on NDMA formation by ozonation of MB and DMPD were investigated. Initially, ozonation of river water samples without a target compound was conducted. NDMA concentrations before and after the ozonation of river water samples were 4.0 and 120 ng L⁻¹ for Yodo river samples, respectively, and 4.7 and 18 ng L⁻¹ for Tone river samples, respectively. It was shown that NDMA precursors in ozonation were present in both river water samples, particularly in those from the Yodo river (the reason for this is already described in Section 2^{***}). Also, NDMA concentrations before the ozonation of river water samples with a target compound added were 5.1 ng L⁻¹ for MB and 59 ng L⁻¹ for DMPD in Yodo river samples, and 7.3 ng L⁻¹ for MB and 36 ng L⁻¹ for DMPD in Tone river samples. The reason of the NDMA detections by the addition of target compounds into the river waters was unclear. However, like the case of the presence of NO₂⁻, there was a possibility that NDMA was formed by the reaction of the reagents of target compounds with some compounds in the river waters including NO₂⁻ (Table S1). These NDMA concentrations were much lower than those after ozonation with a target compound added, as described below.

Fig. 5 shows the effects of river water matrix on NDMA concentrations after the ozonation of MB and DMPD. NDMA concentrations after the ozonation of river water samples with a target compound added were 1100 ng L⁻¹ for MB and 2800 ng L⁻¹ for

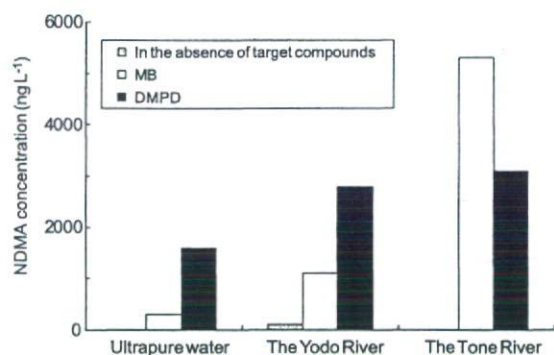


Fig. 5. Effects of river water matrix on NDMA concentration after the ozonation of MB and DMPD. Ozonation conditions: initial (added) concentration of target compounds, 0.05 mM; reaction time, 15 min; pH, 7 (5 mM phosphate-buffered solution); temperature, 20 °C. NDMA concentrations before ozonation in the absence of target compounds: 4.0 ng L⁻¹ for the Yodo river sample and 4.7 ng L⁻¹ for the Tone river sample. NDMA concentrations before ozonation in the presence of target compounds: 5.1 ng L⁻¹ for MB and 59 ng L⁻¹ for DMPD in the Yodo river samples, and 7.3 ng L⁻¹ for MB and 36 ng L⁻¹ for DMPD in the Tone river samples.

DMPD in Yodo river water, and 5300 ng L⁻¹ for MB and 3100 ng L⁻¹ for DMPD in Tone river water. In all cases, NDMA concentrations after ozonation were much higher than those before ozonation. Also, NDMA concentrations after the ozonation of both river waters with a target compound added increased compared with those of ultrapure water. Therefore, it was shown that some compounds promoting NDMA formation in ozonation from the target compounds were present in river water samples. In addition, it seems that the amounts of promoting compounds in the Tone river water samples were higher than those in the Yodo river water samples. NO₂⁻, a type of promoting compounds, was present in water samples from both rivers although its concentrations in the river water samples were not high. Also, NDMA concentration after the ozonation of Tone river water with MB added was higher than that with 0.05 mM (0.7 mg L⁻¹ as N) NO₂⁻ added, as shown in Fig. 5, although NO₂⁻ concentration of Tone river water itself was 0.06 mg L⁻¹ as N. From these results, it was presumed that there existed compounds promoting NDMA formation in ozonation other than NO₂⁻ at least in the Tone river water samples.

Next, the value of a transformation factor for NDMA formation in ozonation of target compound was evaluated. NDMA was detected in river water samples before ozonation, as described above. NDMA formation was also observed in the ozonation of river water samples without a target compound added. Thus, Eq. (1) was modified to Eq. (2) for application to river water samples.

$$F(\%) = 100 \left\{ \frac{[\text{NDMA}] - [\text{NDMA}]_0 - ([\text{NDMA}'] - [\text{NDMA}']_0)}{[\text{M}]_0} \right\} \quad (2)$$

where [NDMA]₀ (M) is NDMA concentration before the ozonation of a river water sample with a target compound added, [NDMA'] (M) is NDMA concentration after the ozonation of a river water sample without a target compound added, and [NDMA']₀ (M) is NDMA concentration before the ozonation of a river water sample without a target compound added. The *F* values of MB in Yodo and Tone river waters were 2.7 × 10⁻² and 1.4 × 10⁻¹%, respectively. The *F* values of DMPD in Yodo and Tone river waters were 7.2 × 10⁻² and 8.1 × 10⁻²%, respectively. Therefore, it was shown that the *F* values of both MB and DMPD in river waters were higher than the *F* values of these compounds in ultrapure water, as shown already.

The effect of the initial concentration of a target compound on NDMA formation in the ozonation of a river water containing it was investigated. DMPD was used as a target compound, and its concentration was set at 0.0005 mM. The Tone river water samples

were used in the experiment. NDMA concentration before the ozonation of the Tone river water sample with DMPD added was 4.9 ng L⁻¹. Thus, NDMA concentration in the sample with 0.0005 mM DMPD was the similar range to that in the sample without DMPD, 4.7 ng L⁻¹.

NDMA concentration after the ozonation of 0.0005 mM DMPD added to the Tone river water sample was 52 ng L⁻¹, which was higher than that after ozonation of the Tone river water sample without DMPD, 18 ng L⁻¹. Thus, it was confirmed that NDMA was formed by the ozonation of 0.0005 mM DMPD added to the Tone river water sample although the NDMA formation was lower than that by the ozonation of 0.05 mM DMPD added to the Tone river water sample. In the case of the *F* value, the *F* values of 0.0005 and 0.05 mM DMPD added to the Tone river samples were 9.0 × 10⁻² and 8.1 × 10⁻²%, respectively. Therefore, the result of this study was limited, it was suggested that the *F* value of DMPD added to the Tone river water sample was seemingly independent of the DMPD concentration added.

4. Conclusions

1. NDMA was formed by the ozonation of seven compounds with *N,N*-dimethylamino functions at pH 7 with the highest NDMA formation from DMPD.
2. NDMA concentrations after the ozonation of MB and DMPD increased with pH in its range of 6–8. NDMA concentration after MB ozonation at pH 7 decreased by the presence of TBA, a HO-scavenger. On the other hand, that of DMPD at pH 7 increased by the presence of TBA. The reason of this discrepancy was considered that NDMA concentrations after ozonation of target compounds were difference between the NDMA formation and its decomposition during ozonation and the significance of these two reactions might differ depending on the chemical structure of target compounds and pH even for the same NDMA precursor.
3. NDMA concentrations after the ozonation of MB and DMPD at pH 7 increased by the presence of NO₂⁻. The reason for this was presumed that NO₂⁻ acted as a source of nitroso function of NDMA.
4. NDMA concentrations after the ozonation of MB and DMPD at pH 7 were not affected by the presence of 0.16 mM (5.3 mg L⁻¹) H₂O₂, the concentration employed in this study.
5. When MB and DMPD were added to Yodo river water samples, NDMA concentrations after their ozonation at pH 7 increased. The same facts were observed when MB and DMPD were added to Tone river water.

Acknowledgements

This study was financially supported, in part, by a research grant from the Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan. We would like to thank Mr. Yusuke Konno of National Institute of Public Health for the help of the experiments.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.chemosphere.2008.09.026.

References

- Andrzejewski, P., Kasprzyk-Hordern, B., Nawrocki, J., 2008. *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine containing water. *Water Res.* 42, 863–870.
- Asami, M., Oya, M., Kosaka, K., Submitted for publication. A national survey of NDMA in raw and drinking water in Japan using a UPLC/MS/MS analytical method.

- Barrett, S., Hwang, C., Guo, Y.C., Andrews, S.A., Valentine, R., 2003. Occurrence of NDMA in drinking water: North American survey, 2001–2003. AWWA Annual Conference.
- Charrois, J.W.A., Boyd, J.M., Froese, K.L., Hrudey, S.E., 2007. Occurrence of *N*-nitrosamines in Alberta public drinking-water distribution systems. *J. Environ. Eng. Sci.* 6, 103–114.
- Chen, Z., Valentine, R.L., 2006. Modeling the formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from the reaction of natural organic matter (NOM) with monochloramine. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7290–7297.
- Chen, Z., Valentine, R.L., 2007. Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from humic substances in natural water. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6059–6065.
- Choi, J., Valentine, R.L., 2002. Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product. *Water Res.* 36, 817–824.
- Gerecke, A.C., Sedlak, D.L., 2003. Precursors of *N*-nitrosodimethylamine in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1331–1336.
- Haag, W.R., Yao, C.C.D., 1992. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1005–1013.
- Japan Water Works Association, 2001. Jousui Shiken Houhou. Japan Water Works Association (in Japanese).
- Lee, C., Schmidt, C., Yoon, J., von Gunten, U., 2007a. Oxidation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors with ozone and chlorine dioxide: kinetics and effect on NDMA formation potential. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2056–2063.
- Lee, C., Yoon, J., von Gunten, U., 2007b. Oxidative degradation of *N*-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide. *Water Res.* 41, 581–590.
- Lv, C.L., Liu, Y.D., Zhong, R., Wang, Y., 2007. Theoretical studies on the formation of *N*-nitrosodimethylamine. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 802, 1–6.
- Mitch, W.A., Sharp, J.O., Trussell, R.R., Valentine, R.L., Alvarez-Cohen, L., Sedlak, D.L., 2003. *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review. *Environ. Eng. Sci.* 20, 389–404.
- Mitch, W.A., Sedlak, D.L., 2004. Characterization and fate of *N*-nitrosodimethylamine precursors in municipal wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1445–1454.
- Najm, I., Trussell, R.R., 2001. NDMA formation in water and wastewater. *J. Am. Water Works Assoc.* February, 92–99.
- Neta, P., Huie, R.E., Ross, A.B., 1988. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 1027–1284.
- Oya, M., Kosaka, K., Asami, M., Kunikane, S., 2008a. A LC/MS/MS analytical method for NDMA in environmental and drinking water, and a national survey in water supply systems in Japan. In: Proceedings of 42nd Annual Conference of Japan Society on Water Environment, 161 (in Japanese).
- Oya, M., Kosaka, K., Asami, M., Kunikane, S., 2008b. NDMA and NDMA formation potential by ozonation in advanced water treatment process and sewage treatment process. In: Proceedings of 18th Annual Conference on Ozone Science and Technology in Japan, 17–20 (in Japanese).
- Schmidt, C.K., Brauch, H.J., 2008. *N*, *N*-Dimethylsulfamide as precursor for *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6340–6346.
- Tateishi, H., Kitamoto, Y., Miyata, M., 2008. Occurrence and behaviour of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) in source water and drinking water treatment process. In: 59th annual conference of Japan Water Works Association (in Japanese).
- The Chemical Daily, 2006a. Chemical Industry Yearbook 2006. The Chemical Daily Co. Ltd. (in Japanese).
- The Chemical Daily, 2006b. 14906 Chemicals. The Chemical Daily Co. Ltd. (in Japanese).
- US EPA, 1993a. *N*-Nitrosodiethylamine (CASRN 55–18–5) Integrated Risk Information System (IRIS). <<http://www.epa.gov/NCEA/iris/subst/0042.htm>>.
- US EPA, 1993b. *N*-Nitrosodimethylamine (CASRN 62–75–9) Integrated Risk Information System (IRIS). <<http://www.epa.gov/NCEA/iris/subst/0045.htm>>.
- US EPA, 2007. <<http://www.epa.gov/OGWDW/ucmr/ucmr2/basicinformation.html#list>>.
- US EPA, 2008. <<http://www.epa.gov/OGWDW/cl/cl3.html>>.

(8-11)粉体ろ過によるクリプトスポリジウム濃縮保存法の開発

○泉山 信司(国立感染症研究所) 大内 一敏(特別会員)
遠藤 卓郎(国立感染症研究所)

1. はじめに

クリプトスポリジウム等の耐塩素性病原微生物対策の一環として、「地表水を水道の原水としており、当該原水から指標菌が検出されたことがある施設 (Level 4) や地表水以外の水を水道の原水としており、当該原水から指標菌が検出されたことがある施設 (Level 3) では、浄水を毎日 1 回 20L 採取し、水または採水した水から得られるサンプルを 14 日間保存する」ことが望まれている。クリプトスポリジウム症の潜伏期間は約 4~8 日 (中央値 6 日) とされ、地域における集団感染が疑われた場合、遡って原因調査ができるようにするための措置である。しかしながら、20L の水道水 2 週間分を常時保存するのは必ずしも容易でなく、また、試料水を濃縮から始めるのでは緊急対応としての用をなさない。当該研究はこの問題の解消にむけ、酸溶解性の粉体を用いたケーキろ過濃縮法の開発を行ったので報告する。当該方法は、ケーキろ過の特性として、コンパクトな濃縮装置で多量の水道水の濃縮が期待できること、したがって保存が容易となること、緊急時には濃縮済み試料を使うことで迅速に結果が得られること等の利点がある。

2. 方法

可溶性粉体として粒状ハイドロキシアパタイト平均粒径 $40\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ を用いた。支持体に孔径 $16\mu\text{m}$ あるいは $8\mu\text{m}$ のナイロンメッシュ、あるいはろ紙を用いた。粉体の粒径と使用量の検討には吸引ろ過を、100L ろ過後の粒子維持の確認には加圧ろ過を用いた。吸引ろ過ではポリスルホン製フィルターホルダーを用い、トラップ瓶と吸引ポンプを接続した。加圧ろ過ではステンレス製フィルターホルダー (340ml 容量のタンク式 47mm ろ過装置) あるいは直径 37mm の使い捨てのプラスチック製ろ過容器を使用した。ろ圧は $20\sim 80\text{kPa}$ 、ろ速は $20\sim 40\text{m/h}$ の範囲とし、それぞれ圧力計と積算流量計を用いて確認した。いずれもプリコート操作を行なつてろ過装置内にケーキ層を作成し、その後ビーズ (あるいはオーシスト) を懸濁した精製水あるいは水道水 (感染研、東京都新宿区) を所定量ろ過した。回収率評価にはオーシストに模した $3\mu\text{m}$ 蛍光ビーズあるいはホルマリン固定のクリプトスポリジウムオーシストを用いた。粉体の溶解は 0.01% 界面活性剤 (Triton-X 100) 並びに 1mM 塩化ナトリウムを添加した 1M 塩酸を使用した。溶解には粉体 1g に対して 20ml 程度の 1M 塩酸を用いた。回収率の評価では、 10^5 程度のビーズを添加してろ過操作を行った後、ケーキ層全量を回収、溶解し、ケーキ層に捕捉されたビーズをフローサイトメーターにより測定した。あるいは 10^3 個のオーシストを添加し、粉体全量を溶解後に 1 割分を PTFE フィルターでろ過し、蛍光抗体染色後に微分干渉蛍光顕微鏡で計数した。

a) 最密な充填状態の模式図

b) 中心拡大図

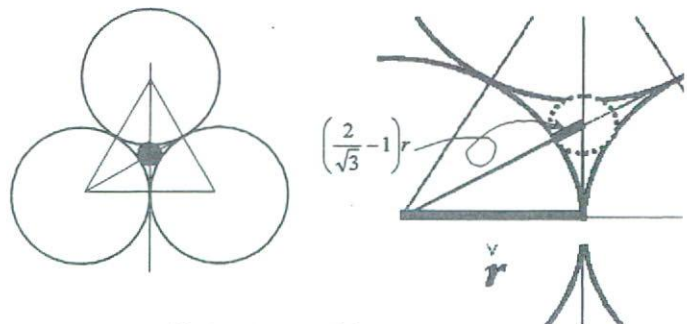


図 1 理論的な粒径の計算

- a) 球の配置が最も密になる状態とその間隙を通過する最大の粒子の模式図
- b) 上記中心拡大図で、 r はケーキ層粒子 (捕捉する側) の粒径。

3. 結果

積層した球体の間隙（捕捉粒径）の理論値は球体径のおよそ 15%と計算されることから（図 1）、直径およそ 5 μm のオーシストを捕捉するには 35 μm の粉体を選択される。そこで、表 1 に記載の球状アパタイトを入手し、3 μm の蛍光ビーズの回収率を求めた。その結果、40 μm のアパタイトでは若干回収率が悪くなり、20 μm では高い回収率が得られた（表 1）。

当該ろ過方式では使用粉体量の多寡によって回収率、ろ速、ろ圧、ケーキ層の厚さと溶解に必要な酸の量が影響される。粉体は必要最小限に抑えることが望ましいことから、20 μm 粉体を使用して使用量と回収率を検討した（表 2）。粉体の増加に伴い回収率が回復した。

多量のろ過（～200L）を想定し、捕捉粒子の漏出の有無を確認した。ろ過の初期に 3 μm ビーズを添加・捕捉させ、その後に 100L 以上の通水を行なっても捕捉ビーズの回収率に影響は見られなかった（表 3）。

ろ過装置の小型化を目指し、内径 35mm 程度の容器を用い、ケーキ層の厚さ（粉体量）とビーズあるいはオーシストの回収率を検討した。この程度の大きさの装置であっても、100L 以上の水道水を通水することが可能であった。ろ過の初期に添加したビーズあるいはオーシストは 100L 以上をろ過した後も 90%以上が回収されることが示された（表 4）。ちなみに、100L ろ過後に 2 週間の冷蔵庫保存を行ったが、ケーキ層に雑菌の繁殖は認められなかった。

4. 考察

20～40 μm の粉体によるケーキろ過法により十分なる過量を保障し、90%以上の回収率を得ることができ、十分に実用的であると考えた。粉体量の検討では使用量に従った回収率が得られ、1 kg/m^2 程度の使用が適当と考えられた。また、内径 35mm 程度と小型化にも成功した。本方法の試料保存と迅速検査への利用が期待される。

5. 参考文献

厚生労働科学研究費補助金（地域健康危機管理研究事業）「最近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：眞柄泰基）」より、平成 18 年度分担研究報告書（遠藤卓郎）

表1 粉体粒径と3 μm ビーズ回収率

粉体粒径 μm	3回の実験の回収率			平均回収率
	1	2	3	
40	72%	95%	97%	88%
20	105%	114%	109%	109%
10	90%	101%	99%	97%

表2 粉体使用量と回収率

粉体使用量 kg/m^2	2回の実験の回収率		平均回収率
	1	2	
0.25	61%	68%	64%
0.5	83%	93%	88%
1.0	104%	104%	104%

表3 100Lろ過後の回収率

実験番号	ろ過水量	回収率
1	120L	97%
2	110L	80%
3	160L	80%
平均		86%

表4 プラスチック容器での回収効率評価結果

実験番号	粉体量	評価粒子	ろ過水量	回収率
1	1.5g	3 μm ビーズ	144L	97%
2	1.5g	3 μm ビーズ	113L	107%
3	1.5g	オーシスト	105L	101%
4	1.5g	オーシスト	112L	102%
5	1g	3 μm ビーズ	117L	104%
6	1g	3 μm ビーズ	110L	98%
7	1g	オーシスト	104L	93%
8	1g	オーシスト	129L	92%

「論 文」

水環境、水道水及び次亜塩素酸ナトリウム溶液における
塩素酸と過塩素酸の存在状況と相互関係

浅 見 真 理

国立保健医療科学院水道工学部
水質管理室長・工博

小 坂 浩 司

国立保健医療科学院水道工学部
研究員・工博

吉 田 伸 江

国立保健医療科学院

松 岡 雪 子

国立保健医療科学院

国 包 章 一

国立保健医療科学院水道工学部長・工博

要旨：全国調査を行ったところ、塩素酸は、浄水、排水を含む水に広く存在していた。水道原水中の塩素酸の最高値は $78\mu\text{g/L}$ 、過塩素酸は $40\mu\text{g/L}$ であった。また、過塩素酸は利根川流域の河川水、水道水に $10\mu\text{g/L}$ 以上の濃度で存在していた。環境水中の塩素酸濃度 (A) に対する過塩素酸濃度 (B) の比 (B/A) は、過塩素酸が含まれる工業排水の影響を受けた河川水では1以上の場合があるが、特に工業排水の影響が見られない場合は、概ね 10^{-1} 未満であった。有効塩素濃度が低下した次亜塩素酸ナトリウム溶液ではA及びBが高く、B/Aは約 10^{-3} であった。生成次亜塩素酸ナトリウム溶液では、A及びBは購入次亜に比べて共に低いが、塩素濃度あたりに換算すると高い場合があることが分かった。

キーワード：塩素酸、過塩素酸、次亜塩素酸、生成次亜、実態調査

分類項目：水質・河川水の調査研究 (120603)、消毒・塩素及び塩素剤 (050702)、水質管理一般 (120101)、消毒副生成物 (121003)

1. はじめに

平成16年度の水道水質基準の改正において、塩素酸 (水中ではイオン、 ClO_3^- として存在) は、二酸化塩素処理を行った場合の副生成物として水質管理目標設定項目に挙げられていたが、下に示すように消毒に用いられる次亜塩素酸ナトリウム溶液 (以下、次亜) 中の不純物の影響などにより浄水、給水栓水における検出事例が多いため、内閣府食品安全委員会による毒性評価結果を受けて、平成20年4月から基準項目に追加され、 0.6mg/L 以下という水道水質基準が施行された。また、省令の薬品基準 (浄水又は浄品処理過程で注入される薬品に対する基準) が、 0.4mg/L (ただし、経過装置により平成22年度までは、 0.5mg/L 以下) に引き下げられた。

厚生労働省の水道統計17年度調査では、平成17

年度測定値点数121件のうち、浄水で8地点が70%値を超過し、うち2地点が100%値を超過している。水質管理目標設定項目等基準化検討調査においては、598測定地点のうち、浄水で20地点が70%値を超過、うち14地点が100%値を超過していた¹⁾。これらの超過地点では、浄水処理の工程で加える次亜の長期貯蔵に伴い、塩素酸濃度の上昇が起こったと考えられており、購入頻度の短縮化や使用薬品の変更、使用期間の把握、発生抑制により対応することが求められている^{2, 3)}。

内閣府食品安全委員会が定めた塩素酸の耐容一日摂取量は、ラットを用いた90日間の飲水投与試験によるNOAEL 30mg/kg/日 に不確実係数1,000を適用し、 $30\mu\text{g/kg/日}$ である⁴⁾。また、世界保健機関 (WHO) 飲料水水質ガイドラインにおいて、塩素酸の暫定ガイドライン値 $700\mu\text{g/L}$ は、

飲料水の寄与率を80%とし、体重60kgのヒトが1日2L飲むという仮定から算定されている⁵⁾。なお、影響面では、酸化力による赤血球のダメージを重視している。現在のところ米国環境保護庁(USEPA)では最大許容濃度(MCL)、目標最大許容濃度(MCLG)等の規制は定めていないが、カリフォルニア州環境健康影響評価局(OEHHA)では、同様の毒性の観点から200 μ g/Lの目標値を推奨する意見も提出されている⁶⁾。

通常溶液で購入される次亜は、平成16年度の水道統計では消毒薬品別使用量の85%を占める主要な消毒薬品であり⁷⁾、大規模浄水場から小規模浄水場まで幅広く用いられている。次亜中の塩素酸については、Gordonら⁸⁾や測上と宮田⁹⁾らが、貯蔵中の次亜中からの塩素酸の生成特性、品質管理等に関する理論的及び実際的な検討を詳細に行っている。筆者らは、かねてより次亜の実際の保管、使用状況や不純物に関する調査を行ってきたが、その中で保存期間が2年以上にわたる次亜もあり、それらの中の不純物濃度は高く、また有効塩素濃度が低い場合実際の注入率が高くなる場合があり、そのような場合は臭素酸濃度や塩素酸濃度が高くなることを指摘した¹⁰⁾。一方、水道原水中の塩素酸については、工場排水等に含有される塩素酸が水環境中に放出され、それにより水道原水に影響を及ぼすことがある。また、塩素酸は、大気中の光化学反応等、自然由来でも生成することも知られている¹¹⁾。これらの状況を考慮すると、水道原水を含め、水環境中の存在濃度を把握することは、塩素酸の基準項目への変更も見据え、基礎情報の収集として必要と考えられるが、これまで水環境中における調査はほとんど行われてはいない。

一方、塩素酸に酸素が一つ加わった過塩素酸も、水中ではイオン(ClO_4^-)で存在し、移動性が高く、非常に安定した物質である。通常、過塩素酸は、過塩素酸塩、過塩素酸の形態で生産・使用されている。過塩素酸塩の主な使用用途としては、ロケットやミサイルの推進剤が知られている。それ以外にも、エアバッグ、火薬、花火、マッチ、信号炎管等、様々な製品に使用されている¹²⁾。また、塩素酸と同様に、大気中の光化学反応によって生成することが知られている^{11), 13)}。

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ことが知られ、2005年2月、米国科学アカデミー(NAS)は、過塩素酸の参照用量(RfD)として、0.7 μ g/kg/dayを勧告し、同月、USEPAは、NASの過塩素酸のRfDを採用し、飲料水等価濃度(DWEL)として24.5 μ g/Lを公表した(70kg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)¹⁴⁾。現段階では、基準となる連邦のMCLは設定されていないが、カリフォルニア州は、過塩素酸の飲料水中の州基準として6 μ g/Lが策定され、幾つかの州では、1~18 μ g/Lの範囲で、過塩素酸の勧告レベルを設定している。

1990年代後半以降、米国各地の環境水及び水道水中から、過塩素酸の存在が報告され¹⁵⁾、また、米国のレタスや牛乳でも検出されている¹⁶⁾。これまで過塩素酸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、日本の飲料、食品からも過塩素酸が存在していることが報告された^{17), 18)}。さらに、塩素酸と同様に、次亜中にも含まれていることも報告されている¹³⁾。

筆者らは国内での利根川流域における過塩素酸の存在状況について調査を行い、利根川流域の広い範囲で、環境水、水道原水及び浄水、給水栓水中に過塩素酸が存在していることを報告した¹⁹⁾⁻²¹⁾。過塩素酸は利根川流域圏の冬期の給水栓水において最高37 μ g/L、夏期の浄水において最高24 μ g/Lの濃度で存在していたこと、また、浄水工程での除去が困難な物質であることを指摘した²¹⁾。

本論文では、その後の調査結果を含め、環境水、排水、水道原水・浄水(浄水処理工程水を含む)における塩素酸及び過塩素酸の全国的な存在状況についてまとめるとともに、塩素酸と過塩素酸の相互関係について考察を行った。また、実際の浄水場で使用されている次亜中の塩素酸濃度、過塩素酸濃度についても実態調査を行った。このとき、購入次亜だけでなく、消毒薬品使用量で10.1%⁷⁾を占める生成次亜についても調査を行った。

2. 調査方法

本研究では、以下の環境水・排水、浄水場原水・浄水・給水栓水、及び次亜(購入及び生成)の3種の544試料について、調査試料の塩素酸濃度及

び過塩素酸濃度の測定を実施した。それぞれの試料数は、後に述べる結果の表中に記す。

2.1 対象試料

2.1.1 環境水・排水に関する調査

関東地方、関西地方の主要水源である利根川及び琵琶湖・淀川流域の環境水（河川水、湖沼水等）、排水（下水処理水、事業場排水）について調査を行った。事業場排水は、利根川水系における過塩素酸の発生源と見られる数事業場からの排水であり、このとき工場排水の影響を受けた近傍の河川水、水路の水についても調査した。利根川流域の環境水、排水の調査は平成18年3～6月、淀川流域の環境水、排水の調査は平成18年4月に行った。

2.1.2 水道原水・浄水に関する調査

全国の水道における塩素酸、過塩素酸の濃度を把握するため、以下の約100上水道の浄水場、20専用水道について原水、工程水、浄水（一部給水栓水）の調査を行った。各分類の調査における浄水場のうち、一部は同一の浄水場である。

- ・全国12浄水場：東京、大阪、阪神、北千葉、茨城、奈良県等の大規模上水道浄水場の原水、浄水。平成18年3～4月に調査。
- ・利根川流域における42上水道浄水場：利根川・荒川水質協議会リストに基づいて選定した上水道浄水場の原水、工程水、浄水。浄水場によっては、複数の原水、浄水の試料を採取したため、試料数は、浄水場の数とは一致してはいない。平成18年9～10月に調査。
- ・未規制物質調査（要検討項目調査）対象の浄水場：

- ①夏季調査：21上水道浄水場、20専用水道。平成18年10月に調査²¹⁾。

厚生労働省未規制物質調査（要検討項目調査）対象の浄水場の原水と浄水、及び、専用水道。過去（「平成16年度水道統計」等）において、塩素酸または臭素酸が目標値（基準値）を超過して検出された、または、「平成16年度水道用薬品等基準に関する調査」で次亜の納入間隔が比較的最長か、塩素注入率が高く塩素酸が高い値で検出されるおそれのある施設のいずれかの条件に該当した施設である。上水道調査対象地点は、北海道、群馬県、東京都、石川県、福井県、長野県、静岡県、

三重県、兵庫県、広島県、香川県、愛媛県、福岡県、長崎県、沖縄県を含む。

専用水道調査対象地点は、自己水源のみ、又は、浄水処理能力の大小を考慮し選定された、国直轄の専用水道である。

- ②冬季調査：25上水道の浄水場。平成19年2月に調査。

国内の概況を把握するために、全国の大規模河川から地域的分布を勘案して水源を選定するとともに、原則として施設能力1万m³/日以上主要都市の浄水場をできるだけ網羅できるように選定した浄水場。調査対象地点は、報告書²²⁾に示された25河川である。北海道豊平川、釧路川、青森県馬淵川、秋田県雄物川、宮城県名取川、福島県・宮城県阿武隈川、埼玉県・千葉県利根川、東京都江戸川、荒川、神奈川県相模川、新潟県信濃川、石川県犀川、愛知県木曾川、奈良県室生ダム、大阪府淀川、兵庫県千叡ダム、岡山県旭川、広島県太田川、島根県江の川、徳島県吉野川、福岡県筑後川、遠賀川、沖縄県福地ダムから取水する浄水場の取水地点（原水）及び末端給水栓（浄水）とする。

その他①の調査で実施した浄水場のうち塩素酸、過塩素酸濃度の高かった浄水場等の原水及び浄水。平成19年2～3月に調査。

2.1.3 次亜に関する調査

2.1.2の利根川流域の42上水道浄水場における調査（平成18年9～10月）の際に併せて採取した購入次亜及び生成次亜。また、2.1.2のその他の浄水場における調査（平成19年2～3月）の際に併せて採取した購入次亜。

2.2 分析方法

塩素酸、過塩素酸の分析は、一部の塩素酸の場合を除いて、イオンクロマトグラフータンデム質量分析計（IC/MS/MS）を用いて行った。過塩素酸の場合には、内標物質に¹⁸O₄-過塩素酸を用いた。定量下限値はいずれも0.05μg/L（塩素酸については、一部、0.1μg/L）であった。分析方法の概要を表-1に示す。詳細は、既報²³⁾に示したが、検量線の範囲に入らない場合は希釈して再度測定を行った。次亜は、塩素酸、過塩素酸の検量線の範囲に入るように、精製水で千～百万倍希釈

表-1 IC/MS/MS を用いた塩素酸、過塩素酸の分析条件

1. 試料の前処理

- 1) 精製水で洗浄した試料瓶 (材質はガラス、ポリプロピレン、ポリエチレン、又は PET 容器のいずれか) に採取。
- 2) 試料水中に残留塩素がある場合は、当量のアスコルビン酸ナトリウム (または塩化アンモニウム) を用いて消去、それ以外の場合はそのまま冷蔵保存。
- 3) 分析する際に、試料水を孔径 $0.2\mu\text{m}$ のフィルター (親水性 PTFE、ADVANTEC) を用いてろ過。
- 4) メスフラスコに $100\mu\text{g/L}$ の内部標準物 ($^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸) を $1\mu\text{g/L}$ 相当になるように添加し、試料水でメスアップ。

2. IC 条件

装置	ICS-2000 (Dionex 製) AS50 (Dionex 製)
カラム	IonPac AG20 ($\phi 2\text{mm}$) + AS20 ($\phi 2\text{mm}$)
溶離液の組成	KOH 10mM (0 min) \rightarrow 80mM (0-22min)
溶離液流量	0.25mL/min
カラム温度	35 $^{\circ}\text{C}$
サプレッサー	ASRS Uitra ($\phi 2\text{mm}$)
電流	60mA
注入量	100 μL

3. ポストカラム条件

装置	HP1100 LC Binary Pump (Agilent 製)
ポストカラム液	90% アセトニトリル : 10% 精製水
ポストカラム液流量	0.2mL/min

4. MS/MS 条件

装置	API3200QTRAP (Applied Biosystems 製)
イオン化法	ESI (Negative mode)
スキャンモード	MRM
測定イオン	塩素酸 (83 \rightarrow 67) 過塩素酸 (99 \rightarrow 83)、 $^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸 (107 \rightarrow 89)

5. 定量下限

塩素酸 0.05 $\mu\text{g/L}$ (一部のデータで $0.1\mu\text{g/L}$)、過塩素酸 0.05 $\mu\text{g/L}$
(5 回繰り返し測定での CV は 10% 未満、S/N は $\gg 10$ 。ブランク制御を考慮した値。)

して測定を行った。次亜中の塩素酸濃度は、利根川流域における 42 上水道浄水場の場合のみ、IC によって行った。次亜の有効塩素濃度の測定は、電流滴定法によって行った²⁴⁾。

3. 調査結果及び考察

3.1 環境水・排水中の塩素酸濃度、過塩素酸濃度

関東地方、関西地方の主要水源である利根川及び琵琶湖・淀川流域の環境水、排水について調査を行った。表-2 にこれら試料水中の塩素酸及び過塩素酸濃度の調査結果を示す。(一部既報^{19)~20)}で発表) 利根川流域については、既報²¹⁾と同様に、便宜的に板東大橋より上流を上流域、その下流、江戸川分岐点より上流を中流域、その下流を下流域に分類した。

利根川流域の環境水の場合、塩素酸、過塩素酸共に全ての試料から検出された。濃度範囲は、それぞれ $0.7\sim 9,000$ 及び $0.08\sim 1,500\mu\text{g/L}$ であった。それぞれの最高濃度は、後述する琵琶湖・淀

川流域の環境水に比べて非常に高い濃度である。これは、既報¹⁹⁾で述べたように、これまでの筆者らの調査により、利根川上流域には塩素酸、過塩素酸の発生源と推測される複数の事業場が存在しており、その影響によるものと考えられた。このとき、利根川について見ると、最高濃度は塩素酸、過塩素酸でそれぞれ $1,100$ 及び $340\mu\text{g/L}$ であった。また、今回の調査では、発生源の影響を受けた中・下流域の環境水 (利根川、江戸川、荒川) 中の塩素酸濃度は $20\sim 30\mu\text{g/L}$ 程度、過塩素酸濃度は $10\sim 20\mu\text{g/L}$ 程度であった。一方、発生源の影響を受けていないと考えられる試料の場合、塩素酸濃度は、最上流域では $1\mu\text{g/L}$ 程度、それ以外では数 $\mu\text{g/L}$ 程度であった。過塩素酸濃度は、最上流域では $0.1\mu\text{g/L}$ 程度、それ以外では概ね $1\mu\text{g/L}$ 未満であった。これらの濃度が、同流域における自然由来の塩素酸、過塩素酸濃度と考えられた。

琵琶湖・淀川流域の環境水は、琵琶湖及びそれに流入する河川水 (安曇川、野洲川、姉川)、宇

表-2 河川水・排水中の塩素酸及び過塩素酸濃度

区分	採水期間	試料数	塩素酸濃度 (μg/L)			過塩素酸濃度 (μg/L)		
			検出率	最低値 ^{a)}	最高値	検出率	最低値 ^{a)}	最高値
環境水・排水								
琵琶湖・淀川流域								
表流水	H18 4	25	24/25	0.4 ^{b)}	26 ^{b)}	22/25	0.07	5.4
下水処理水	H18 4	6	6/6	0.6 ^{b)}	180 ^{b)}	6/6	0.05	16
利根川流域								
表流水								
上流域	H18 4-6	88	88/88	0.7 ^{b)}	9,000 ^{b) c)}	88/88	0.08	3900 ^{c)}
中・下流域	H18 3-5	16	16/16	3.0 ^{b)}	35 ^{b) d)}	16/16	0.54	25 ^{c) d)}
下水処理水	H18 5	1	1/1	15 ^{b)}	15 ^{b)}	1/1	0.13	0.13
事業場排水	H18 4-6	2	2/2	46 ^{b)}	7,000 ^{b)}	2/2	1,100	15,000

- a) 最低値は検出濃度における値。
- b) 定量下限値は0.1 μg/L (それ以外の試料は0.05 μg/L)。
- c) 発生源近傍。
- d) 上流域の影響を受けた地点は10 μg/L以上。

治川、桂川、木津川及び淀川の25試料について調査を行った。塩素酸は、24試料から検出され、その濃度は0.4~26 μg/Lであった。2試料で20 μg/Lを超えていたが、概して数 μg/Lの濃度であり(20 μg/Lを超えた試料を除き、定量下限未満の濃度を0としたときの平均濃度は3.1 μg/L)、また、下流域に行くにしたがって濃度が高くなる等の傾向は認められなかった。一方、過塩素酸は、22試料から検出され、その濃度は0.07~5.4 μg/Lであった。1 μg/Lを超えた試料は、最高値を示した1試料(宇治川)であり、その多くが0.1~0.3 μg/Lの範囲にあった(5.4 μg/Lの試料を除き、検出下限未満の濃度を0としたときの平均濃度は0.18 μg/L)。塩素酸と同様に、濃度変化に傾向は認められなかった。また、塩素酸、過塩素酸の濃度のいずれにおいても、利根川流域の河川水のうち過塩素酸及び塩素酸の発生源の影響を受けていないと考えられる河川水中の濃度と同程度であった。すなわち、利根川流域、琵琶湖・淀川流域ともに、自然由来の塩素酸、過塩素酸の濃度は同程度であると考えられた。下水処理水の6試料の場合、塩素酸濃度は0.6~180 μg/Lの範囲であったが、下水の流入元に工業製品として塩素酸を生成する業種は含まれていないことから、塩素酸濃度が高い試料については、塩素消毒に用いられる塩素剤の影響がある可能性が考えられた。一方、過塩素酸濃度は0.05~16 μg/Lの範囲にあっ

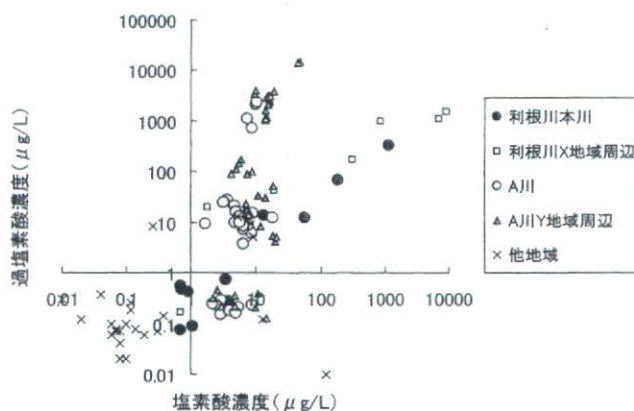


図-1 環境水中の塩素酸濃度と過塩素酸濃度の関係

た。過塩素酸濃度が最高濃度を示した下水処理水中の塩素酸濃度は、39 μg/Lとそれ程高くなかったことから、過塩素酸の由来は、塩素消毒において用いられた塩素剤による寄与はあまり大きくはなく、元々の下水由来と考えられた。これらの結果から、下水処理水は、負荷としては非常に大きいわけではないが、環境水中への塩素酸、過塩素酸の排出源となる場合があることが示された。

図-1に、利根川流域及び琵琶湖・淀川流域の環境水・排水の全92試料の塩素酸濃度と過塩素酸濃度の関係を示す。発生源の近傍と見られる利根川X地域においては、塩素酸・過塩素酸濃度がいずれも高く、しかも相互の相関性が高かった。塩素酸に対する過塩素酸の比(過塩素酸/塩素酸比)が、利根川本川と極似しており、利根川本川の濃

度上昇の原因となっていると考えられた。

一方で、利根川の支川である A 川の流域に位置する Y 地域については、塩素酸濃度は低いが、過塩素酸を高濃度で含む排水が A 川の水質に影響を与えていると考えられた。

過塩素酸/塩素酸比は、X 地域においてほぼ 1 を示したが、Y 地域においては、 $10^{-2} \sim 10^4$ 程度と大きく異なっていた。排水の種類によってこの比率は異なることが認められた。

3.2 水道原水中の塩素酸濃度、過塩素酸濃度

3.1 で述べたように、発生源の影響で利根川流域の水環境中には塩素酸、過塩素酸が比較的高い濃度で存在していた。本節では、水道原水、工程水、浄水中の塩素酸濃度、過塩素酸濃度について、利根川流域とそれ以外の地域に分けてまとめた。

3.2.1 利根川流域の上水道浄水場原水（表流水）

表流水を原水とする浄水場の実態調査は、平成 18 年 3～4 月（全国 12 上水道）、平成 18 年 9～10 月（利根川流域 42 上水道）、平成 19 年 2 月（冬季未規制物質調査、その他の調査）に行った。結果を表-3、図-2 に示す。

利根川流域の 42 上水道浄水場における塩素酸、過塩素酸濃度の詳細については既報²¹⁾ に示したが、それらを含む塩素酸、過塩素酸共に、表流水 56 試料の全てから検出された。濃度範囲は、塩素酸は $1.3 \sim 26 \mu\text{g/L}$ 、過塩素酸は $0.09 \sim 17 \mu\text{g/L}$ であった。3.1 で述べた、発生源の影響を受けていない原水を取水している浄水場では、塩素酸濃度、過塩素酸濃度は低い濃度であったが、影響を受けている地域では相対的に濃度が高かった。上、中、下流域で比較すると、塩素酸、過塩素酸共に下流では濃度が低下しており、これは希釈によるものと考えられた。幾つかの浄水場では、異なる時期に調査しているが、濃度変化を見ると、塩素酸については大きな変動はなく、過塩素酸については若干濃度が低下している傾向にあった。夏季の調査と冬季の調査を比較すると、冬季調査の方が若干過塩素酸濃度が高い傾向が見られたが、これは、過塩素酸の負荷はあまり変化がなく、冬季の河川流量が減少したため若干高い濃度となる傾向を示したためであると考えられた。

3.2.2 利根川流域の上水道浄水場原水（地下水）

地下水を原水とする浄水場の実態調査は、平成 18 年 9～10 月に実施し、一部の浄水場については、平成 19 年 3 月に再調査を行った。

平成 18 年 10 月の調査では、原水中の塩素酸、過塩素酸は 39 試料中それぞれ 29 及び 27 試料から検出され、検出された試料の濃度範囲は $0.06 \sim 78$ 及び $0.44 \sim 40 \mu\text{g/L}$ であり、場所により表流水より大幅に高かった（図-2）。いずれの浄水場も、塩素酸、過塩素酸の発生源より下流に位置していたが、塩素酸、過塩素酸が検出されたのは一部の浄水場の原水のみであった。このとき、過塩素酸濃度が高かった原水は、塩素酸濃度も高かった。該当する浄水場は、比較的隣接していたこと、上流に位置する発生源は塩素酸及び過塩素酸の両方の発生源でもあったこと、原水を取水している井戸の側にある発生源の影響を受けた環境水（利根川）中の塩素酸及び過塩素酸濃度は、原水と同等以上に高かったことから、原水中の塩素酸、過塩素酸は発生源によるものと考えられた。該当する原水については、平成 19 年 3 月にも調査をしたが、いずれの濃度も同程度であった。

一方、塩素酸濃度が高かった原水のうち、浄水場によっては、塩素酸濃度のみ高く（ $5.4 \sim 26 \mu\text{g/L}$ ）、過塩素酸濃度は低い場合（ $0.44 \sim 0.81 \mu\text{g/L}$ ）があった。該当する浄水場の上流に位置する発生源の排水は、塩素酸はほとんど含まれておらず過塩素酸濃度が高いこと、この井戸は深井戸であることから、別の塩素酸汚染源があるか、地下水中の嫌気性の生物により過塩素酸が塩素酸へと還元¹³⁾された可能性もあると推測された。

塩素酸、過塩素酸濃度が高かった原水（地下水）について、利根川からの距離との関係を見ると、利根川からの距離が近い場合に、塩素酸濃度、過塩素酸濃度が高い傾向にあった（図-3）。このとき、過塩素酸濃度は、利根川からの距離が 1,000 m 程度になると、かなり低くなっていた。しかし、塩素酸濃度は、過塩素酸濃度よりも若干高く、利根川からの距離が 1,000m 付近においても $20 \mu\text{g/L}$ を超えていた。また、塩素酸濃度の最高値（ $77 \sim 78 \mu\text{g/L}$ ）は、利根川との距離が 670m の地

表-3 浄水場の原水・工程水・浄水の塩素酸及び過塩素酸濃度

区分	採水期間	試料数	塩素酸濃度 ($\mu\text{g/L}$)			過塩素酸濃度 ($\mu\text{g/L}$)		
			検出率	最低値 ^{a)}	最高値	検出率	最低値 ^{a)}	最高値
浄水場原水								
利根川流域								
表流水								
全国12上水道	H18 3-4	4	4/4	19 ^{b)}	25 ^{b)}	4/4	13	17
利根川流域42上水道								
上流域	H18 9	6	6/6	1.6	2.7	6/6	0.09	0.82
中流域	H18 9-10	19	19/19	6.4	26	19/19	0.15	15
下流域	H18 9	19	19/19	1.3	16	19/19	0.15	2.7
冬季未規制調査 (上水道)	H19 2	4	4/4	17	18	4/4	5.2	13
その他 (以前の再調査)	H19 3	4	4/4	5.9	23	4/4	1.2	7.8
地下水								
利根川流域42上水道								
上流域	H18 9-10	39	29/39	0.06	78 ^{c)}	27/39	0.44	40 ^{c)}
その他 (以前の再調査)	H19 2	21	21/21	5.6	77	21/21	0.93	32
利根川流域以外								
表流水								
全国12上水道	H18 3-4	8	7/8	0.5 ^{b)}	6.0	7/8	0.17	0.35
夏季未規制調査 (上水道)	H18 10	13	10/13	0.08	44	8/13	0.06	2.5 ^{d)}
夏季未規制調査 (専用水道)	H18 10	4	3/4	0.16	0.37	2/4	0.09	0.09
冬季未規制調査 (上水道)	H19 2	21	19/21	0.15	53 ^{d)}	17/21	0.06	0.38
その他 (以前の再調査)	H19 2-3	2	1/2	0.53	0.53	1/2	2.3	2.3
地下水								
夏季未規制調査 (上水道)	H18 10	8	6/8	0.46	21	5/8	0.08	0.14
夏季未規制調査 (専用水道)	H18 10	16	14/16	0.11	6.0	13/16	0.08	1.2
その他 (一部は以前の再調査)	H19 2-3	3	2/3	0.80	15	2/3	0.09	1.2
浄水場工程水・浄水								
利根川流域								
表流水								
全国12上水道 (浄水)	H18 3-4	5	5/5	2.3 ^{b)}	75 ^{b)}	5/5	12	18 ^{f)}
利根川流域42上水道								
中流域 (工程水)	H18 9	32	32/32	17	250	32/32	4.8	12
下流域 (工程水)	H18 9	7	7/7	6.5	35	7/7	0.23	1.7
上流域 (浄水)	H18 9	6	6/6	1.8	92	6/6	0.12	0.86
中流域 (浄水)	H18 9-10	22	22/22	18	290	22/22	0.22	14
下流域 (浄水)	H18 9	17	17/17	10	240	17/17	0.23	1.8
冬季未規制調査 (上水道・浄水)	H19 2	4	4/4	15	140	4/4	5.5	15
その他 (以前の再調査・浄水)	H19 3	4	4/4	20	96	4/4	1.2	7.8
地下水								
利根川流域42上水道								
上流域 (浄水)	H18 9-10	5	5/5	62	430	5/5	0.08	24
その他 (以前の再調査・浄水)	H19 3	2	2/2	66	86	2/2	22	23
利根川流域以外								
表流水								
全国12上水道	H18 3-4	7	7/7	2.3	72	7/7	0.15	0.36
夏季未規制調査 (上水道・浄水)	H18 10	13	13/13	37	2,900	12/13	0.05	6.1 ^{g)}
夏季未規制調査 (専用水道・浄水)	H18 10	4	4/4	130	990	2/4	0.11	0.69
冬季未規制調査 (上水道・浄水)	H19 2	21	21/21	0.87	87	17/21	0.06	0.33
その他 (以前の再調査・浄水)	H19 2-3	2	2/2	250	880	2/2	1.1	1.7 ^{h)}
地下水								
夏季未規制調査 (上水道・浄水)	H18 10	8	8/8	36	1,200	7/8	0.09	0.19
夏季未規制調査 (専用水道・浄水)	H18 10	16	16/16	0.17	350	16/16	0.06	1.2 ⁱ⁾
その他 (一部は以前の再調査・浄水)	H19 2-3	3	3/3	24	31	2/3	0.09	1.2

a) 最低値は検出濃度における値。b) 定量下限値は $0.1\mu\text{g/L}$ (それ以外の試料は $0.05\mu\text{g/L}$)。c) 濃度が高い試料は利根川沿いの限られた浄水場のもの、濃度は利根川からの距離に反比例の傾向。d) 最高値は中部地域。e) 最高値は島嶼地下水 (原因不明)。f) 原水とほぼ同値、利根川水系の水を混合する以外では最高でも $3\mu\text{g/L}$ の増。g) 最高値は次亜塩素酸によると思われる。h) 原水とほぼ同値であるが、次亜塩素酸によると考えられる増加 (約 $1\mu\text{g/L}$)の地点あり。i) 最高値は原水最高値と同地点。

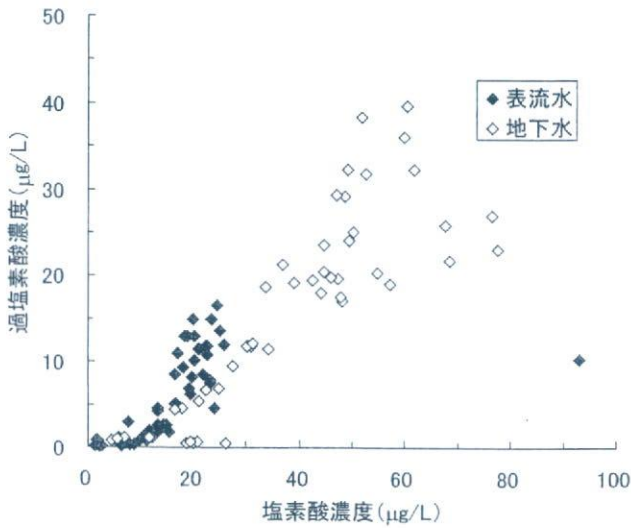


図-2 利根川流域の浄水場原水における塩素酸濃度と過塩素酸濃度の関係

点であった。すなわち、塩素酸の方が若干地理的な広がりを持って分布していると考えられた。塩素酸と過塩素酸のいずれとも水溶性で移動性が高いことを考慮すると、塩素酸と過塩素酸の比の違いは、発生源から排出される塩素酸と過塩素酸の割合の変動や上述の還元が起こっている可能性も考えられる。

3.2.3 利根川流域以外の浄水場原水 (表流水)

利根川流域以外の浄水場の調査のうち、原水が表流水の浄水場の調査は、平成18年3～4月(全国12上水道浄水場)、平成18年10月(夏季未規制物質調査)、平成19年2月(冬季未規制物質調査)、平成19年2月(その他の調査、夏季未規制調査のうち2浄水場)に実施した。全国12上水道浄水場及び冬季未規制物質調査は、国内の主要な表流水を原水とする規模が比較的大きい主要な上水道浄水場、夏季未規制物質調査は、表流水及び地下水を原水とする多くの場合において規模が比較的小さい上水道浄水場及び専用水道であった。先の結果と合わせ表-3に示す。表流水と地下水との混合水を原水としている場合には、表流水に分類した。

一部の浄水場は複数調査し、また調査時期は異なっているが、48試料中、塩素酸は40試料から、過塩素酸は35試料から検出され、検出された試料の濃度範囲はそれぞれ0.08～53及び0.06～2.5 μg

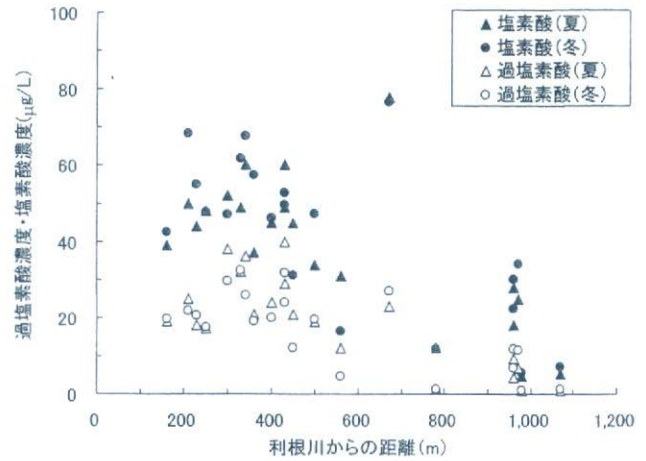


図-3 地下水中の塩素酸濃度及び過塩素酸濃度の利根川からの距離及び季節との関係

μg/Lであった。塩素酸について見ると、濃度範囲の分布は、調査ごとによって若干は異なっているが、全体では、1～5 μg/Lの濃度範囲が最も多く17試料、続いて0.1～1 μg/Lの範囲に14試料あった。発生源の影響を受けていない利根川流域の環境水、琵琶湖・淀川流域の環境水もこの濃度範囲にあった。したがって、日本の表流水の原水における平均的な塩素酸の濃度レベルは0.1～5 μg/L程度であると考えられた。3試料については、塩素酸濃度が20 μg/Lを超えており、何らかの汚染が推測された。一方、過塩素酸の場合、濃度分布は、全体では0.1～0.5 μg/Lの濃度範囲が最も多く19試料、続いて<0.05及び0.05～0.1 μg/Lの範囲に13試料ずつであった。したがって、日本の表流水の原水における平均的な過塩素酸の濃度レベルは、0.05～0.5 μg/L程度であると考えられた。また、過塩素酸濃度0.5 μg/Lを超えた試料は2つで、調査時期の異なる同一浄水場の原水であった。それぞれの濃度も2.5及び2.3 μg/Lと同程度であり、濃度としてはそれほど高くないが、何らかの恒常的な汚染が考えられた。

3.2.4 利根川流域以外の浄水場原水 (地下水)

利根川流域以外の浄水場の調査のうち、原水が地下水の浄水場の調査は、平成18年10月(夏季未規制物質調査及び平成19年2月(その他の調査、一部は夏季未規制物質調査のうち1浄水場)に実施した。結果を表-3に示す。

原水が地下水の浄水場の場合、全27試料中、塩

素酸は22試料から、過塩素酸は20試料から検出され、検出された試料の濃度範囲はそれぞれ0.11~21及び0.08~1.2 $\mu\text{g/L}$ であった。濃度分布は、塩素酸、過塩素酸いずれについても、全体で、それぞれほとんどが0.1~5 $\mu\text{g/L}$ 、0.05~0.5 $\mu\text{g/L}$ の範囲にあった。したがって、日本の地下水中の塩素酸及び過塩素酸の平均的な濃度レベルは、表流水と同程度であると考えられた。ただし、本調査における地下水の試料は、深井戸、浅井戸、湧水、伏流水が混在していたため、今後は、その点を考慮した分類も必要と考えられた。塩素酸は4試料について10 $\mu\text{g/L}$ を超過し、過塩素酸は2試料について1 $\mu\text{g/L}$ を超えており、何らかの汚染が認められる地下水も存在していた。調査時期を変えて行った同一浄水場も含まれており、恒常的な汚染の場合もあると考えられた。

利根川流域及び利根川流域以外の浄水場の原水について、過塩素酸/塩素酸比は、いずれの場合も表流水と地下水で大きな違いはなく、全体としてそれぞれ 3.2×10^{-2} ~ 7.5×10^{-1} 、 1.3×10^{-2} ~ 1.1×10^0 の範囲にあった。この過塩素酸/塩素酸比は、利根川流域の原水の方が高く、自然由来のみの場合は、概ね 10^{-1} 以下であった。

3.3 工程水、浄水中の塩素酸濃度、過塩素酸濃度

3.3.1 利根川流域の浄水場 (工程水、浄水)

浄水中の塩素酸濃度は、63試料全てから検出され、濃度範囲は1.8~430 $\mu\text{g/L}$ であった。多くの試料で数十 $\mu\text{g/L}$ であったが、幾つかの試料は100 $\mu\text{g/L}$ を超えていた。ほとんどの試料について、塩素酸濃度は原水に比較して上昇していたが、これまでの研究^{8)~9)}で報告されているように、次亜に由来するものと考えられた。このとき、発生源の影響で利根川流域の浄水場の原水中の塩素酸濃度は、他地域に比べて高い値であったが、次亜由来の塩素酸は、それよりも大きいものであった。今回の調査の範囲内で浄水と原水の対応がとれた試料について原水と浄水の差を計算したところ、購入次亜を用いていた23浄水場 (系統ごとのべ数、以下同様)において、塩素酸濃度は最高430 $\mu\text{g/L}$ (中央値150 $\mu\text{g/L}$)に上昇していた。生成次亜を用いていた9浄水場については、同様

に塩素酸の濃度上昇は240 $\mu\text{g/L}$ (中央値63 $\mu\text{g/L}$)であった。液化塩素を用いている浄水場では、塩素酸36 $\mu\text{g/L}$ (中央値1.5 $\mu\text{g/L}$)であった。これらの浄水の工程には、オゾン処理が含まれている場合もあり、塩素酸濃度の上昇は次亜中の不純物だけではなく、オゾン処理の工程で次亜塩素酸イオン (ClO^-) が塩素酸に変化したためである可能性もある。

一方、過塩素酸も63試料全てから検出され、濃度範囲は0.08~24 $\mu\text{g/L}$ であった。今回の調査では、USEPA が示す過塩素酸のDWEL (24.5 $\mu\text{g/L}$)を超える浄水は認められなかった。なお、原水の最高濃度に比べて、浄水の最高濃度は低い値であったが、これは過塩素酸濃度最高値を示した原水は、地下水を複数取水している事業者の井戸水 (地下水) の1つであり、浄水では他の水源からの原水により希釈されたためであった。また、原水よりも検出率が高くなったのは、塩素酸同様に次亜由来の場合があるためと考えられた。購入次亜を用いていた23浄水場において、過塩素酸の濃度上昇は0.63 $\mu\text{g/L}$ (中央値0.03 $\mu\text{g/L}$)、生成次亜を用いていた7浄水場については、過塩素酸は2.7 $\mu\text{g/L}$ (中央値0.06 $\mu\text{g/L}$)であった。液化塩素を用いている浄水場では、過塩素酸は0.80 $\mu\text{g/L}$ (中央値0.15 $\mu\text{g/L}$)であった。今回の試料の場合過塩素酸の濃度変動は小さく、原水と浄水の対応がある程度明らかな試料について比較すると、過塩素酸はほとんど変化がないという傾向を示した。これらの結果から、既報²⁾にあるとおり、過塩素酸は浄水処理工程で次亜の影響により若干増加することこそあれ、除去は困難であることが確認された。

3.3.2 利根川流域以外の浄水場 (工程水、浄水)

利根川流域以外の浄水場の全74浄水試料中、塩素酸は全ての試料から検出された。濃度範囲は、0.17~2,900 $\mu\text{g/L}$ と、濃度上昇の程度は試料によって異なったが、利根川流域の浄水場の場合と同様に、多くの試料について原水より濃度が大幅に上昇していた。濃度分布について見ると、比較的規模が大きい浄水場の調査 (全国12上水道浄水場及び冬季未規制物質調査の上水道浄水場) では、

最高72 $\mu\text{g/L}$ とほとんどが数十 $\mu\text{g/L}$ であった。多くの場合において比較的規模が小さい浄水場・専用水道の調査(夏季未規制物質調査)では、表流水を原水とした浄水場の場合、100~500 $\mu\text{g/L}$ の範囲が最も多く、1,000 $\mu\text{g/L}$ 以上の試料も2つあった。最高濃度2,900 $\mu\text{g/L}$ の試料は、河川水を原水とした専用水道の浄水であった。地下水を原水とした浄水場の場合も、100~500 $\mu\text{g/L}$ の範囲が最も多く、それ以外は、多くの場合で数十 $\mu\text{g/L}$ の試料であった。また、夏季未規制物質調査において、上水道と専用水道で濃度分布に大きな傾向は認められなかった。

これらの結果から、本調査においては、浄水中の塩素酸濃度は、表流水を原水とした比較的規模の小さい浄水場・専用水道(夏季未規制物質調査)、地下水を原水とした比較的規模の小さい浄水場(夏季未規制物質調査)、比較的規模が大きい浄水場(冬季未規制物質調査)の順に高い傾向にあると考えられた。この理由は、次亜の保存の点では、夏季の方が次亜中の有効塩素が減少しやすく、比較的規模の小さい浄水場の方が相対的に次亜の保存期間が長いこと、次亜中の塩素酸濃度が高くなる傾向にあると考えられること、次亜の注入率の点では、夏季の方が冬季よりも一般的に高く、原水が表流水の場合の方が地下水の場合よりも高いことによると推測された。

一方、過塩素酸の場合、全74試料中、65試料から検出され、検出率は原水の場合より上昇した。検出率が増加したのは、濃度としての影響はほとんどの場合で小さいものの、利根川流域の浄水場の場合と同様に次亜の影響と考えられた。検出された試料の濃度範囲は、0.05~6.1 $\mu\text{g/L}$ であった。1 $\mu\text{g/L}$ を超えたのは6試料であり、いずれも夏季未規制物質調査で該当した2上水道、1専用水道の計3浄水場であった(その他の調査として平成19年3月に再調査したときもいずれも浄水場でも1 $\mu\text{g/L}$ を超えていたため6試料)。各浄水場について、原水、浄水中の過塩素酸濃度を比較すると、原水の方が若干高い場合や浄水の方が若干高い場合があったが、濃度としてはほぼ全ての浄水場で同程度であった。利根川流域の浄水場の結果と同様であった。1 $\mu\text{g/L}$ を超えた3浄水

場のうち、2浄水場は原水で1 $\mu\text{g/L}$ を超過していたが、残り1浄水場については、原水では<0.05 $\mu\text{g/L}$ であったにもかかわらず、浄水で1 $\mu\text{g/L}$ を超過していた(平成18年10月の調査:6.1 $\mu\text{g/L}$ 、平成19年3月の調査:1.1 $\mu\text{g/L}$)。この浄水における過塩素酸濃度の上昇は、浄水中の塩素酸濃度の結果(平成18年10月の調査:2,900 $\mu\text{g/L}$ 、平成19年3月の調査:880 $\mu\text{g/L}$)も考慮すると、次亜由来であると考えられた。これら結果から、利根川以外の地域の浄水場では、原水からは、高い濃度の過塩素酸は検出されなかったが、次亜の保存状態によっては、浄水中の過塩素酸が数 $\mu\text{g/L}$ を超える場合があることが示された。

3.4 次亜中の塩素酸及び過塩素酸濃度

3.4.1 購入次亜中の塩素酸及び過塩素酸濃度

前節では、次亜中の塩素酸、過塩素酸による浄水中の濃度への影響について述べてきたが、本節では実際に次亜中の塩素酸濃度、過塩素酸濃度を測定し、それに基づいて評価を行った。平成18年9~10月、利根川流域の浄水場における塩素酸、過塩素酸濃度の実態調査の際に、27購入次亜及び6生成次亜を採取し、平成19年2~3月、それ以外の地域の浄水場における塩素酸、過塩素酸濃度の実態調査の際に5購入次亜を採取した。1購入次亜は、約10倍希釈したものを採取したため、塩素酸、過塩素酸濃度は測定値の10倍を採用した。また、採取した購入次亜の製造業者の数は、9社であった。表-4に測定結果を示す。

購入次亜中の塩素酸濃度は1,200~26,000 mg/L 、過塩素酸濃度は170~33,000 $\mu\text{g/L}$ と幅広い濃度範囲にあった。また、濃度分布について見ると、塩素酸濃度の場合、1,000~5,000 mg/L が11試料、5,000~10,000 mg/L が11試料、10,000 mg/L 以上が10試料であり、過塩素酸濃度の場合、1,000 $\mu\text{g/L}$ 未満が8試料、1,000~5,000 $\mu\text{g/L}$ が14試料、5,000~10,000 mg/L が2試料、10,000 mg/L 以上が3試料であった(図-4及び図-5)。特に塩素酸については、10,000 mg/L 以上の試料が多く、ばらつきが大きいことが示された。

図-6に測定有効塩素濃度と塩素酸、過塩素酸濃度の関係を示す。有効塩素濃度が低い場合において、塩素酸濃度と過塩素酸濃度が高い傾向にある

表-4 浄水場で使用されている次亜塩素酸ナトリウム溶液中の塩素酸及び過塩素酸濃度

区分	採水期間	試料数	塩素酸濃度 (mg/L)			過塩素酸濃度 (μg/L)		
			検出率	最低値	最高値	検出率	最低値	最高値
次亜塩素酸ナトリウム溶液 (次亜)								
利根川流域								
生成次亜	H18 9	6	6/6	160	1,700	6/6	13	660
購入次亜	H18 9-10	27	27/27	1,200	26,000 ^{a)}	27/27	170	33,000 ^{b)}
利根川流域以外								
購入次亜	H19 2-3	5	5/5	6,500	22,000	5/5	510	13,000

a) 最高値の実測有効塩素濃度は8.0% (表示12.0%)。

b) 最高値の実測有効塩素濃度は8.0% (表示12.0%)。大部分の試料は10,000 μg/L (10mg/L) 以下。

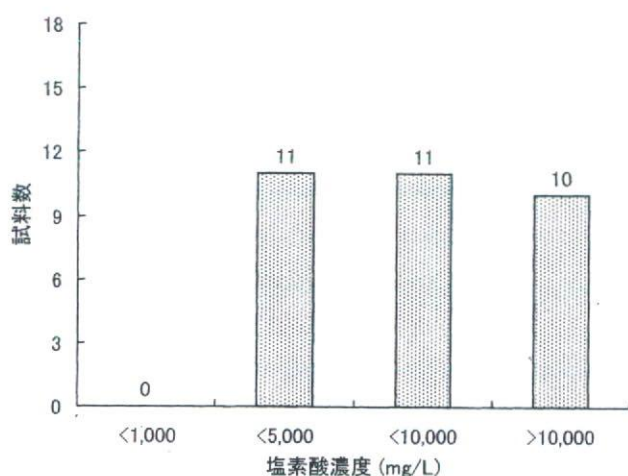


図-4 購入次亜中の塩素酸濃度の分布

(濃度範囲：1,200~26,000mg/L、中央値：7,400mg/L、平均値8,300mg/L)

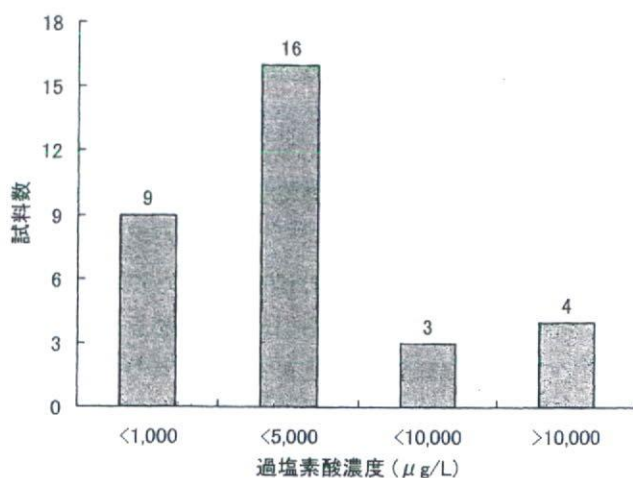


図-5 購入次亜中の過塩素酸濃度の分布

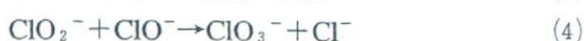
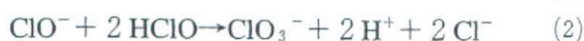
(濃度範囲：170~33,000 μg/L、中央値：2,300 μg/L、平均値4,400 μg/L)

ことがわかる。また、図-6では製造業者別に分類して示してはいないが、製造業者ごとによる濃度分布の違いは特には認められなかった。したがって、これらの結果及び今回採取した購入次亜の表示有効塩素濃度の範囲が12~13.2% (情報が入手できなかった4試料を除く) と近い範囲にあったことを考慮すると、有効塩素濃度の減少に伴い、塩素酸濃度、過塩素酸のいずれにおいてもその濃度が増加する傾向にあることが示された。

図-7に購入次亜中の塩素酸濃度と過塩素酸濃度の関係を示す。塩素酸濃度が高い試料について過塩素酸濃度も高い傾向にあることがわかる。特に、塩素酸濃度が数千~1万 mg/L と相対的に低い場合、両者はほぼ比例関係にあり、塩素酸濃度が高濃度の場合は、その比率が若干高まる傾向にあった。

3.4.2 購入次亜中の塩素酸及び過塩素酸の反応

塩素酸は、水中の次亜塩素酸 (HClO) の平衡 (式(1)) と不均化反応 (式(2))、より詳細には、次亜塩素酸イオン (ClO⁻) の亜塩素酸イオン (ClO₂⁻) を中間体とした分解反応 (式(3)、(4)、ただし、式(4)は式(3)に比べ非常に速い⁹⁾) から生成することが知られている。



次亜中の過塩素酸の生成機構については、これまで十分明らかにはなっていないが、過塩素酸が検出される次亜では、過塩素酸が塩素酸濃度のおよそ1,000分の1 (10⁻³) 程度であること、次亜

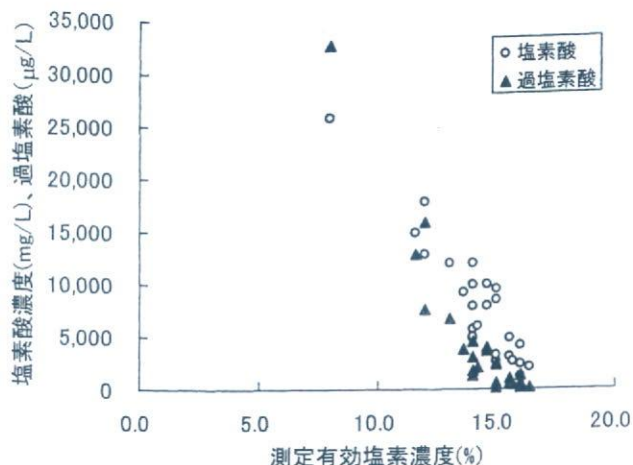


図-6 購入次亜中の測定有効塩素濃度と塩素酸濃度及び過塩素酸濃度の関係

が減少し塩素酸濃度が高い試料ほど過塩素酸濃度が高くなること、塩素酸標準液等からは過塩素酸は生成しにくいこと等から、次亜中の過塩素酸の生成には、塩素酸、次亜の両方が反応に下式のように関与していると考えられる。ただし、本反応については、生成速度を含め、次亜中の過塩素酸の生成機構についても検討をする必要がある。



塩素酸濃度が高い場合に過塩素酸/塩素酸比が高くなることは、次亜保存中における塩素酸と過塩素酸の式(1)~(5)に示した反応の反応速度の違いに関連するものであると考えられた。

上述したように、次亜の保存によって塩素酸濃度、過塩素酸濃度は増加する傾向にあったが、有効塩素濃度が減少していない次亜中（購入してすぐ）のこれら濃度はどの程度であったのかについて概算する。すなわち、表示有効塩素濃度は12~13.2%であったことから、測定有効塩素濃度がそれより高い14%以上であった試料について、塩素酸濃度、過塩素酸濃度について評価した。このとき該当する試料は23あり、塩素酸濃度は1,200~12,000mg/Lの範囲で平均5,900mg/L、過塩素酸濃度は170~4,400μg/Lの範囲で平均1,800μg/Lであった。また、過塩素酸/塩素酸比は $7.9 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ の範囲で、平均 2.7×10^{-4} であった。購入次亜中の両者の比率は、自然由来の環境水中における両者の比率より二桁以上小さい値であることがわかった。これは、工場において生産

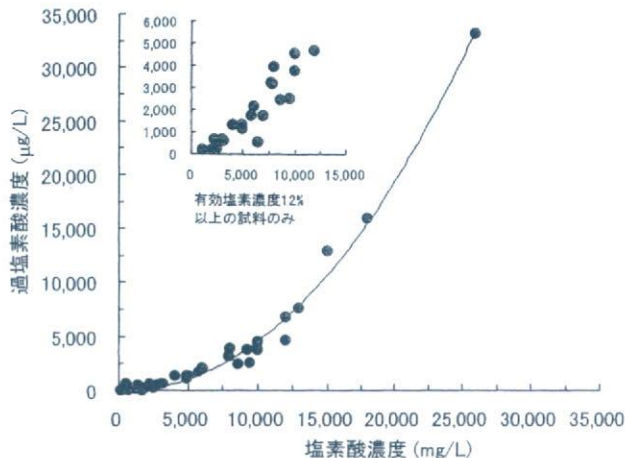


図-7 購入次亜中の塩素酸濃度と過塩素酸濃度の関係

される次亜においては、(自然由来に比べて)過塩素酸が生成されにくいことを示していると考えられる。

3.4.3 生成次亜中の塩素酸及び過塩素酸濃度

生成次亜中の塩素酸濃度、過塩素酸濃度は、それぞれ160~1,700mg/L、13~660μg/Lであった。(表-4)生成次亜では、購入次亜に比べて、塩素酸濃度、過塩素酸濃度共に低かったが、測定有効塩素濃度が高く、塩素酸濃度が高い傾向にある試料と、測定有効塩素濃度が1%付近であるが高い塩素酸濃度、過塩素酸濃度を示す試料が見られた(図-8)。この原因について考察するため、聞き取り調査を行ったところ、生成次亜の機器メーカーは異なっていたが、電極はいずれも酸化チタンを用いたものであったことから、電極による違いではないと考えられた。これまで、生成次亜において過塩素酸が生成することを示した研究は筆者らの知る限りないが、既存²⁵⁾において、腐食防止に酸化チタン電極等を用いて電圧をかけている水槽で過塩素酸の生成が見られ、その際は接触時間が長いほど高濃度の過塩素酸が生成していることが示されており、同様の反応が起きていることが推測された。

過塩素酸/塩素酸比は、 $2.6 \times 10^{-5} \sim 1.1 \times 10^{-3}$ の範囲で、平均 3.2×10^{-4} であった。最高値は購入次亜よりも高い値であったが、平均で評価すると、購入次亜と生成次亜で、塩素酸と過塩素酸は同程度の比率で存在しているが、比較的新しいと

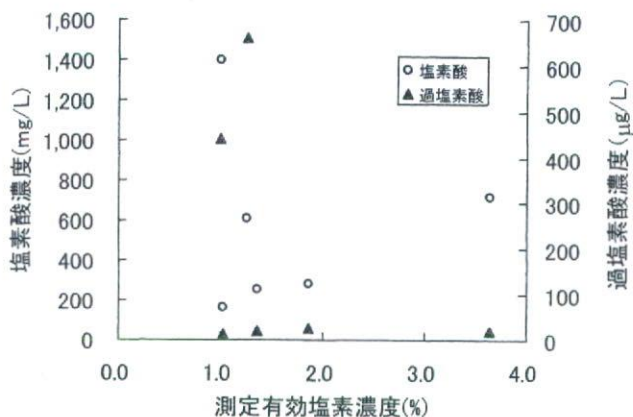


図-8 生成次亜中の測定有効塩素濃度と塩素酸濃度及び過塩素酸濃度

思われる購入次亜と比較すると生成次亜において有効塩素濃度あたりの塩素酸濃度が高いことや、過塩素酸/塩素酸比が場所により異なっていた。これは、生成次亜が生成されてから試料が採取されるまでの時間や槽の構造が異なり、塩素酸が高くなる場合があったものと考えられた。

3.4.4 浄水中の塩素酸及び過塩素酸濃度の予測値と実測値の比較

次亜（購入次亜、生成次亜）による浄水中の塩素酸濃度、過塩素酸濃度への影響について考える。原水中の塩素酸濃度、過塩素酸濃度に、有効塩素濃度あたりの次亜中の塩素酸濃度、過塩素酸濃度と聞き取りによる塩素注入率の積により次亜による浄水への負荷濃度を計算したものを加え、これらの浄水中の濃度を以下のように予測し、実際の浄水中の濃度と比較を行った（図-9、図-10）。

$$\begin{aligned} \text{塩素酸濃度予測値} &= \text{原水中の塩素酸濃度} \\ &+ \text{表示有効塩素濃度あたりの} \\ &\quad \text{次亜中塩素酸濃度} \times \text{塩素注} \\ &\quad \text{入率} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{過塩素酸濃度予測値} &= \text{原水中の過塩素酸濃度} \\ &+ \text{表示有効塩素濃度あたり} \\ &\quad \text{の次亜中過塩素酸濃度} \times \\ &\quad \text{塩素注入率} \end{aligned}$$

幾つかの浄水場に聞き取りを行ったところ、実際の浄水場では、塩素注入率は、その都度次亜中の有効塩素濃度を測定して計算するのではなく、表示有効塩素濃度を使用していることが多かったため、計算においても表示有効塩素濃度を用いた。

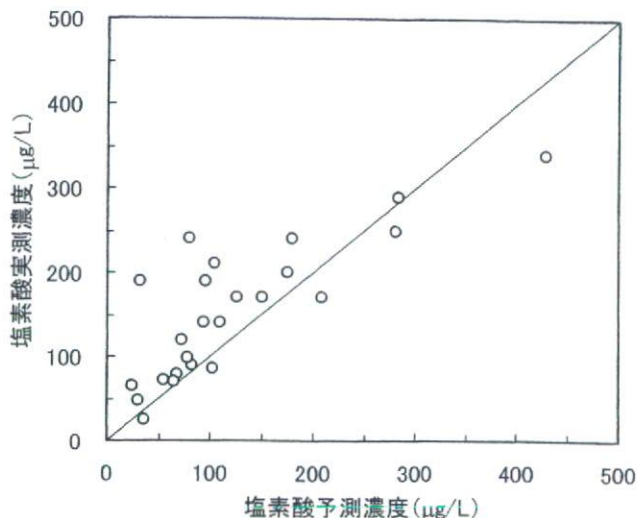


図-9 次亜中の塩素酸濃度と次亜注入率に基づく浄水中の塩素酸濃度予測値と実測値の関係

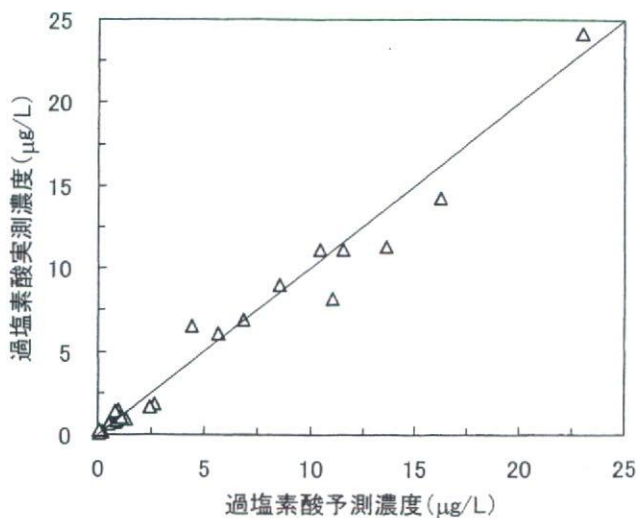


図-10 次亜中の過塩素酸濃度及び次亜注入率に基づく浄水中の過塩素酸濃度予測値と実測値の関係

一部の次亜については表示有効塩素濃度の情報が得られなかったが、この場合は、他の次亜の表示有効塩素濃度及び当該試料の測定有効濃度を考慮して、購入次亜については有効塩素濃度12.5%を、生成次亜については1.0%を用いた。原水中の塩素酸、過塩素酸濃度は、複数の原水がある場合には平均値を用いた。

以上の結果から、いずれの浄水においても、塩素酸濃度の予測値と実測値の概ね良好な値の一致が見られた。したがって、3.2で示したとおり、原水中の塩素酸濃度は、高い場合でも数十μg/Lであったことを考慮すると、次亜注入が浄水中の

塩素酸濃度負荷の主な要因を示すことが確認された。Weinberg らの次亜の調査研究²⁶⁾の付属資料において塩素酸濃度の予測と実測が比較されているが、それに比しても、同等以上の相関があると考えられた。一部塩素酸の実測値の高い事業体があり原因の詳細は不明であるが、一般的に次亜採取と浄水試料の採取、注入率設定時刻のずれなどによる差の可能性があると考えられた。なお、今回調査範囲の浄水場の塩素注入率は、最高7.46mg/Lであった。一方、過塩素酸については、原水及び次亜中濃度から計算された予測値と実測値を比較した文献は筆者らの知る限りないが、予測値と実測値は極めてよく一致した。これは次亜に起因する過塩素酸濃度が低く、最高でも0.25 μ g/L以下であること、濃度が高い(最高24 μ g/L)場合は原水由来であるためと考えられた。

3.4.5 次亜由来の塩素酸及び過塩素酸の負荷濃度予測値

特に原水中のアンモニア濃度が高い場合、マンガンを除去のために前塩素処理が行われている場合など、最終的な塩素注入率は10mg/Lを超えることがあり、そのような場合には、次亜によりこれまで示されたよりも高い濃度の塩素酸が負荷されることになるため留意が必要である。ここでは、塩素注入率が高い場合に、今回の調査範囲の次亜中の塩素酸と過塩素酸濃度がどの程度の負荷を示すかを考える。今回収集された次亜について塩素注入率として10mg/Lを仮定し、その際の塩素酸及び過塩素酸の負荷濃度を以下のように計算し、図-11及び図-12に示した。

塩素酸負荷濃度予測値 = 表示有効塩素濃度あたりの次亜中塩素酸濃度 \times 塩素注入率

過塩素酸負荷濃度予測値 = 表示有効塩素濃度あたりの次亜中過塩素酸濃度 \times 塩素注入率

計算に当たり次亜の有効塩素濃度には、測定有効塩素濃度ではなく表示有効塩素濃度を用いた。表示有効塩素濃度の情報が得られなかった場合は、購入次亜及び生成次亜についてそれぞれ、12.5及び1.0%を用いた。測定有効塩素濃度が表示有効塩素濃度より高い場合、計算濃度は実際の濃度よ

り高くなる。反対に、大幅に測定有効塩素濃度が低下した試料で、フィードバック制御(実際の残留塩素濃度に基づき塩素注入が行われた場合)では、ここでの結果より更に高くなる場合もある。

塩素酸について見ると、購入次亜の場合、計算による負荷濃度は92~2,100 μ g/Lの範囲にあり、概ね100~1,000 μ g/Lの範囲であったが、1,000 μ g/Lを超える場合も4試料あった。これらはいずれも測定有効塩素濃度が低かった試料であった。生成次亜の場合、160~1,400 μ g/Lの範囲にあり、全体的に購入次亜よりも低い範囲にあったが、1試料は1,000 μ g/Lを超えていた。一方、過塩素酸について見ると、購入次亜の場合、<0.05~2.8 μ g/Lの範囲で、ほとんどが0.5 μ g/L未満であったが、4試料は1 μ g/Lを超えており、実際の浄水の結果で得られたように、場合によっては、次亜由来での浄水中の過塩素酸負荷濃度が数 μ g/Lとなることがあると考えられた。生成次亜の場合、過塩素酸濃度は<0.05~0.67 μ g/Lの範囲で、ほとんどが0.5 μ g/L未満であり、購入次亜より低い濃度範囲であった。

4. まとめ

- 1) 環境水、排水、水道原水、処理工程水、次亜中の塩素酸、過塩素酸の調査を行ったところ、いずれも、浄水、工場排水を含む水に広く存在していることがわかった。
- 2) 水道原水中の塩素酸の最高値は78 μ g/L、過塩素酸は40 μ g/Lであった。過塩素酸は、利根川流域の河川水、水道水に広く存在し、水道水中に過塩素酸が10 μ g/L以上含まれる場合も認められた。一方、本調査の範囲においては、全国の他の浄水場では、浄水中の過塩素酸濃度が1 μ g/Lの場合がほとんどであった。3試料については、1 μ g/Lを超過していたが、最高でも6.1 μ g/Lであった。
- 3) 汚染を受けていない日本の表流水における平均的な過塩素酸の濃度レベルは、0.05~0.5 μ g/L程度であった。
- 4) 過塩素酸/塩素酸比は、表流水と地下水で大きな違いはなく、特定の排水の影響を受けている場合を除き、それぞれ 3.2×10^{-2} ~ 7.5×10^{-1} 、 1.3×10^{-2} ~1.1の範囲にあった。こ

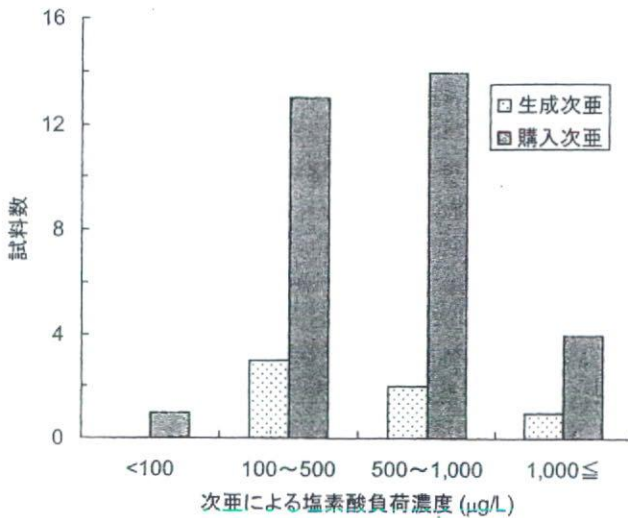


図-11 次亜注入率を10mg/Lとした時の塩素酸負荷濃度予測値

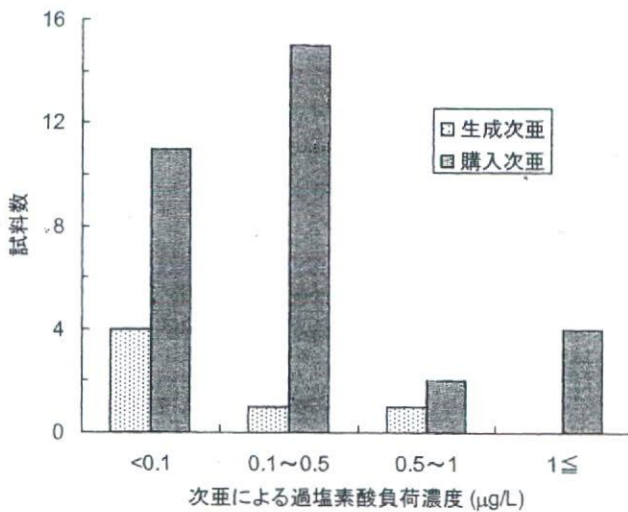


図-12 次亜注入率を10mg/Lとした時の過塩素酸負荷濃度予測値

の比率は、利根川流域の原水で高く、自然由来のみの場合は、概ね 10^{-1} 以下であることが示された。

- 5) 原水中の塩素酸濃度が高い地域はいくつか特定の地域に限られていたが、浄水過程において次亜が添加される全ての場合に濃度上昇が見られた。また、次亜中の塩素酸濃度が高い場合には、浄水における塩素酸の負荷のほとんどは次亜に起因しており、塩素酸の目標値 $600\mu\text{g/L}$ を超える場合が見られた。
- 6) 次亜中の塩素酸濃度と過塩素酸濃度は相互に関係があり、有効塩素濃度が低下した試料

で塩素酸及び過塩素酸濃度が高くなる傾向が見られた。過塩素酸濃度は概ね塩素酸の 10^{-3} の濃度レベルであった。次亜注入率 10mg/L とした場合の浄水の塩素酸負荷濃度は、最高 $2,100\mu\text{g/L}$ 、過塩素酸負荷濃度は高い場合には数 $\mu\text{g/L}$ を超える場合があることが示された。生成次亜においては、全体的に塩素酸、過塩素酸濃度は低かったが、有効塩素濃度あたりの塩素酸が高い場合があった。

謝辞

本研究は、厚生労働科学研究「最新の科学的知見を用いた水質基準の見直しに関する研究」(主任研究者 眞柄泰基)の一環として行われた。同研究班の消毒副生成物分科会、厚生労働省、京都大学及び利根川・荒川水質協議会及び関連する水道事業者等試料提供にご協力いただいた方々に、深謝申し上げる。また、測定の一部は、平成18年度国立保健医療科学院水道工学コース中に行われた。ご協力いただいた仲里茂彦氏(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)に謝意を表す。

参考文献

- 1) 厚生労働省：厚生科学審議会水質専門委員会資料，平成19年6月(2007)。
- 2) 厚生労働省健康局水道課：浄水処理における次亜塩素酸ナトリウムの使用に当たっての留意事項について，平成18年3月30日事務連絡(2006)。
- 3) 日本水道協会：平成17年度厚生労働省請負費調査「水道用薬品等基準に関する調査報告書」，平成18年3月(2006)。
- 4) 内閣府食品安全委員会答申，平成19年3月15日通知(2007)。
- 5) WHO Guidelines for Drinking Water Quality, 3rd edition, Geneva (2004)。
- 6) Howd, R. A.: Pesticide and Environmental Toxicology Section, Office of Environmental Health Hazard Assessment, California (<http://www.oehha.ca.gov/water/pals/chlorate.html>) (2002)。
- 7) 水道統計の経年分析，水道協会雑誌，第75巻，第8号，p. 54 (2006)。
- 8) Gordon, G., Adam, L. C., Bubnis, B.: Minimizing Chlorate Ion Formation, J. AWWA, Vol. 87, No. 6, pp. 97~106 (1995)。
- 9) 洲上和弘，宮田雅典：貯蔵時における次亜塩素酸ナトリウムの品質管理，水道協会雑誌，第75巻，第9号，pp. 10-