

て定量を行った。

トリハロメタン混合試薬（和光純薬）を用いて回収率を確認したところ、TCM $95.1 \pm 22.9\%$ 、ブロモジクロロメタン（BDCM） $87.8 \pm 12.7\%$ 、ジブロモクロロメタン（DBCM） $91.9 \pm 14.8\%$ 、ブromoホルム（TBM） $99.7 \pm 14.1\%$ であった。また、定量下限値は、TCM $0.26 \mu\text{g/L}$ 、BDCM $0.30 \mu\text{g/L}$ 、DBCM $0.11 \mu\text{g/L}$ 、TBM $0.50 \mu\text{g/L}$ であった。

### 2.3 気相中トリハロメタン濃度測定のための サンプリングと分析方法

#### (1) サンプリング装置

図-2に示すように、吸引ポンプ（GLサイエンス、SP208-100Dual）を用いて、Tenax TA 吸着管（Supelco）にトリハロメタンを吸着させることで、室内空気を採取した。吸引ポンプと吸着管の接続にはテフロン製のユニオンとチューブ（3 mm ID）を用いた。吸着管はサンプリング前にコンディショナー（MARKES TC-20）でコンディショニングを行った（He 流量 $50\text{mL/min}$ 、 $100^\circ\text{C}$  30min、 $320^\circ\text{C}$  3 hr）。コンディショニングおよびサンプリング後の吸着管はアルミホイルで包み、活性炭を入れたステンレス製容器に保存した。

#### (2) サンプリングの場所、時間、吸引流量

平成17年の調査では、各住居において浴室、台所、居間、寝室、屋外の5カ所の空気を採取したが、その結果では居間と寝室の気中濃度に明確な差が見られなかった。このため、実験協力者のプライベート面を考慮して、平成18年の調査では、浴室、台所、居間、屋外の4カ所でサンプリングを行った。

#### ①浴室

サンプリングにあたっては、事前に操作マニュアルを読んだ実験協力者がサンプリング装置を浴室内に持ち込み、操作を行った。浴室へ入った後にポンプを稼働させ、入浴を終了して退室する前にポンプを停止させた。吸着管2本を直列に接続し、吸引量を1L以内に設定した。なお、研究協力者は入浴の間に退室することがなかった。また、全員が当該家族において当日の一番目の入浴者であった。入浴の方法は普段通りとし、同時にアンケート調査を実施し、換気条件等を記録した。

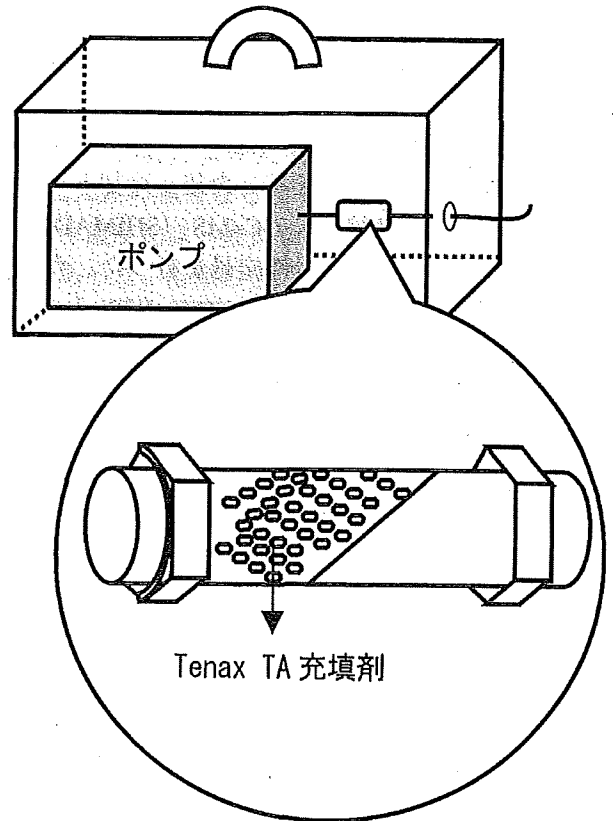


図-2 空気サンプリング装置

#### ②台所

台所でのサンプリングについては、サンプリング装置を現場の状況に応じて設置したが、調理場とダイニングルームが一体となっている場合は、全て調理場に設置した。ポンプの流量を $20 \sim 30 \text{ mL/min}$ に設定し、総吸引量は $0.19 \sim 4.51 \text{ L}$ であった。研究協力者が普段通りに調理、食器の洗浄などで在室する際にポンプを稼働させた。

#### ③居間と屋外

居間と屋外でのサンプリングは、ポンプのタイマー機能を利用し、平成17年の調査では、 $4 \text{ mL/min}$ の流量で15時間（一日目の18時～翌日の9時）、平成18年の調査では、 $5 \text{ mL/min}$ の流量で12時間（一日目の19時～翌日の7時）稼働させ、空気を採取した。一部の研究協力者の都合によりサンプリング時間を変えた場合はあったが、総吸引量は同じとした。

#### ④トラベルブランク

トラベルブランク試験用の吸着管を1本ずつ用意した。採取操作以外は他の吸着管と同様に扱い、

分析し、トラベルブランク値とした。

(3)分析方法

採取空気中の各トリハロメタン濃度は、Tenax TA 吸着管からの加熱脱着 (SHIMADZU TDTS-2010) (280℃、10分間) を行った後、冷却トラップ (-15℃) で濃縮し、GC-MS (SHIMADZU QP-2010) に導入して、分離定量を行った。カラムは、キャピラリーカラム RESTEK RTX-1 (60 m×0.32mm×1 μm) を用いた。

23種 VOCs の混合標準液 (和光純薬) を用いて検量線を作成した。吸着管内に採取したトリハロメタンの絶対量を吸引した空気量で除することにより空気中の濃度を計算した。定量下限値は、TCM0.1ng、BDCM0.1ng、DBCM0.1ng、TBM0.2 ng であった。

2.4 統計解析手法

調査結果を比較する際は、Kaleida Graph (Version 4.0) を用いて Wilcoxon-Mann-Whitney 検定 (有意水準：5%) を行った。

なお、定量下限値未満の分析値については定量下限値の2分の1の値をあてはめた。

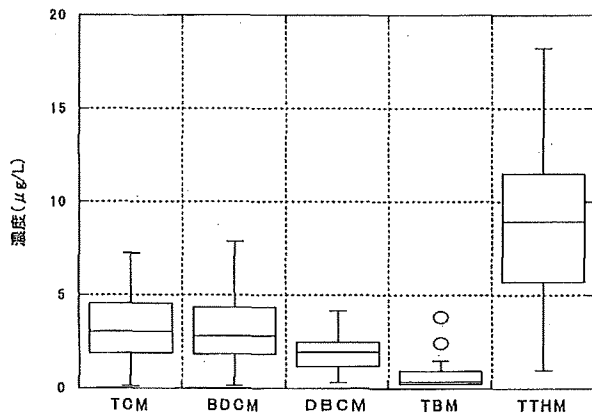
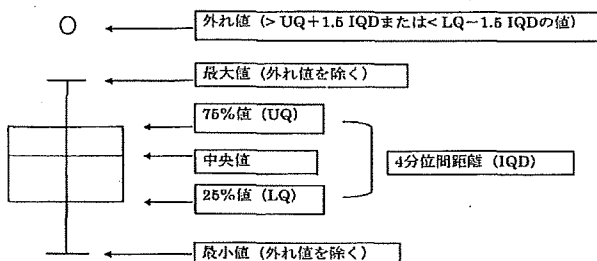


図-3 給水栓水中のトリハロメタン濃度

注) 図の表記の意味は次のとおりである。



3. 水相および気相中トリハロメタンの調査結果

3.1 入浴時間および台所の水使用時間

30軒の調査対象者の入浴時間は、最大値60分、平均値24.8分、中央値21分、最小値4分であった。また、台所における水使用時間は、最大値70分、平均値14分、中央値10分、最小値0分であった。

3.2 給水栓水中のトリハロメタン濃度

各住居で採取した給水栓水のトリハロメタン濃度を図-3に示した。DBCMは30軒全てで検出され、TCM、BDCM、TBMは、それぞれ25軒、29軒、20軒の水試料から検出された。中央値をみると、水中濃度は高い方からTCM、BDCM、DBCM、TBMの順であった。

3.3 屋内外の空気中のトリハロメタン濃度

屋内外の空気中のトリハロメタン濃度の測定結果を表-1に示す。入浴中の浴室空気中におけるTCM濃度の最大値は178 μg/m<sup>3</sup>、平均値は34.0 μg/m<sup>3</sup>、中央値は22.2 μg/m<sup>3</sup>であった。TTHM

表-1 トリハロメタンの気相濃度 (μg/m<sup>3</sup>)

項目	場所	検出数	最大値	平均値	中央値
TCM	浴室	30	178	34.0	22.2
	台所	26	9.68	1.45	0.76
	居間	29	1.75	0.68	0.49
	屋外	30	0.50	0.22	0.22
BDCM	浴室	29	104	25.5	19.1
	台所	22	4.89	0.87	0.44
	居間	20	1.22	0.40	0.25
DBCM	浴室	29	44.4	13.9	11.6
	台所	26	1.65	0.46	0.27
	居間	30	0.78	0.24	0.18
TBM	浴室	25	8.0	2.6	1.7
	台所	19	0.53	0.16	0.13
	居間	17	0.21	0.07	0.05
TTHM	浴室	-	331	73.4	56.5
	台所	-	16.4	3.00	1.62
	居間	-	3.58	1.38	0.94
	屋外	-	0.57	0.29	0.29

濃度の最大値は  $331 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均値は  $73.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値は  $56.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。浴室空気中の測定結果を図-4に示す。浴室、台所および居間の空気中濃度を比較すると、浴室の TTHM 濃度は、最大値で台所や居間空気中濃度に対して 20~92倍、平均値で 24~53倍、中央値で 35~60倍と桁違いに大きな値を示した。

トリハロメタンの給水栓水中濃度と浴室の空気中濃度の相関を解析したところ、相関係数  $r$  は TCM0.49、BDCM0.64、DBC0.35、TBM0.59、TTHM0.48と比較的低かった。

屋外については、TCM 濃度が他の物質に比べて大きな値を示したことから、TCM は、水道水とは別に一般大気中濃度に影響を与える発生源があると考えられた。TCM 濃度の平均値、中央値ともに  $0.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、環境省がとりまとめた平成18年度の全国の有害大気汚染物質モニタリング調査結果 (363地点) の平均値  $0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  とほぼ同様の値であった<sup>17)</sup>。

### 3.4 気相曝露条件が浴室空気中濃度に与える影響

トリハロメタンの浴室空気中の濃度に大きな影響を与える条件としては、換気の有無、シャワーの使用の有無、家屋構造および水道水中濃度が考えられる。このため、条件の違いによるトリハロメタンの濃度を比較した。なお、給水栓水中の濃度の影響を除くため、「空気中の濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) / 給水栓水中の濃度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )」(以下、「空気中濃度の対水中濃度比」という。)を算出した上で比較した。

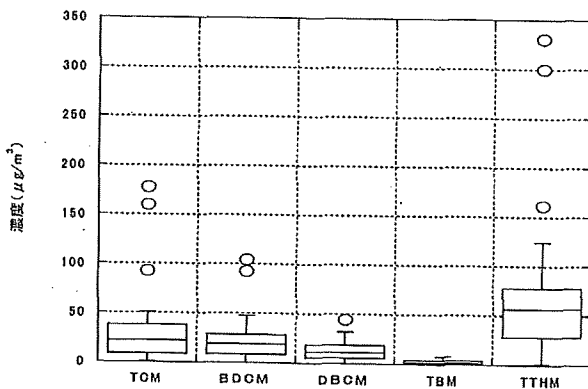


図-4 浴室空気中のトリハロメタン濃度  
注) 図の表記の意味は図-3と同じである。

#### (1)換気の有無による違い

トリハロメタンの全ての項目で、最大値、平均値、中央値ともに、換気なし (20軒)の方が換気あり (10軒)より大きな値を示し、中央値で1.7~3.3倍の値となった。TTHMの空気中濃度の対水中濃度比は、換気なしが8.33、換気ありが3.94であった。浴室の空気中濃度の対水中濃度比は、BDCM以外は、換気がある場合に比べ換気がない場合の方が有意に高かった。図-5はTTHMの結果を示したものである。

#### (2)シャワー使用の有無による違い

シャワーを使用した浴室のデータ (11軒)とシャワーを使用しなかった浴室のデータ (9軒)を比較したところ、空気中濃度の対水中濃度比に有意な差はなかった。

#### (3)家屋の構造による違い

家屋が鉄筋構造 (15軒)か木造構造 (15軒)かの違いによる空気中のトリハロメタンの濃度の違いをみるため、鉄筋構造と木造構造のデータを比較したところ、空気中濃度の対水中濃度比に有意な差はなかった。

### 3.5 飲用曝露量の推計

実測調査結果をもとに式-1により飲用曝露量を推計した。

$$\text{飲用曝露量} (\mu\text{g}/\text{day}) = \text{吸収率} \times \text{水中濃度} (\mu\text{g}/\text{L})$$

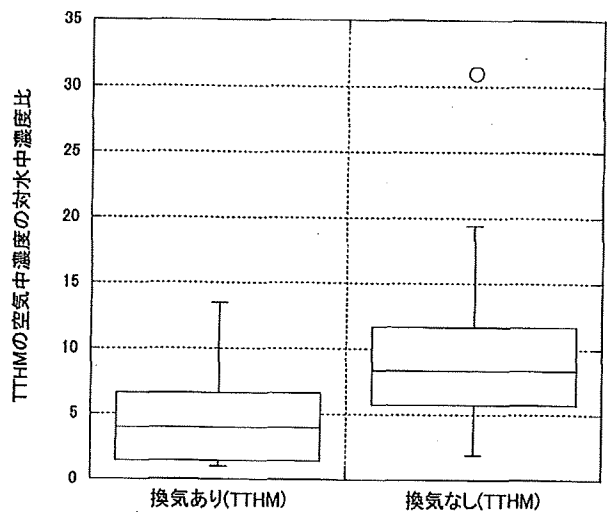


図-5 TTHMの浴室空気中濃度の対水中濃度比に対して換気が及ぼす影響

注) 図の表記の意味は図-3と同じである。

×水摂取量 (L/day) ……式-1

吸収率は1、水摂取量は2L/dayとした。

本研究で実測した水サンプルの水中濃度を式-1にあてはめると、TCMの飲用曝露量は、最大値14.5 μg/day、平均値6.07 μg/day、中央値6.09 μg/dayであり、TTHMの飲用曝露量は、最大値36.5 μg/day、平均値17.7 μg/day、中央値17.9 μg/dayとなった。

3.6 気相曝露量の推計

実測調査結果をもとに気相曝露量を推計した。

推計には次式を用いた。

気相曝露量 (μg/day) = 吸収率 × 空気中濃度 (μg/m<sup>3</sup>) × 呼吸量 (m<sup>3</sup>/day) ……式-2

入浴時の呼吸量 (m<sup>3</sup>/day) = 1日の呼吸量 (m<sup>3</sup>) × 浴室在室時間 (hr)/24 (hr/day) ……式-3

台所在室の呼吸量 (m<sup>3</sup>/day) = 1日の呼吸量 (m<sup>3</sup>) × 台所在室時間 (hr)/24 (hr/day) ……式-4

居間在室の呼吸量 (m<sup>3</sup>/day) = 1日の呼吸量 (m<sup>3</sup>) × 居間在室時間 (hr)/24 (hr/day) ……式-5

吸収率は1とした。在室時間は、浴室および台所はサンプリング時間、居間は16時間とした。また、1日の呼吸量は15 m<sup>3</sup>とした<sup>22), 23)</sup>。なお、入浴は1日1回とした。

トリハロメタンの気相曝露量の推計値を表-2に示す。TCMの中央値は浴室4.73 μg/day、台所0.367 μg/day、居間4.86 μg/day、それらの合計値12.7 μg/dayであり、TTHMの中央値は浴室11.8 μg/day、台所0.697 μg/day、居間9.40 μg/day、それらの合計値28.3 μg/dayであった。居間は、空気中の濃度は低いものの、滞在時間が長いので、曝露量としては浴室と同等 (TCMの場合)あるいは近い値 (TTHMの場合)を示した。ただし、居間の空気中濃度の測定は研究協力者の協力を容易にすることから夜間を中心に12~15時間行ったため、昼間の住居で過ごす者の曝露量とは異なる可能性がある。

3.7 経皮曝露量の推計

実測調査結果をもとに経皮曝露量を推計した。水溶液が皮膚に付着している場合の化学物質の経皮曝露量を求める算出式としては、米国のEPA<sup>24)</sup>が次式を示している。

$t_{event} < \text{または} = t^*$ の場合

表-2 トリハロメタンの気相曝露量 (μg/day)

項目	場所	最大値	平均値	中央値
TCM	浴室	30.0	8.15	4.73
	台所	3.33	0.698	0.367
	居間	17.5	6.85	4.86
	合計	45.3	15.7	12.7
BDCM	浴室	19.0	5.69	3.51
	台所	2.32	0.475	0.179
	居間	12.2	3.97	2.55
	合計	25.7	10.1	8.95
DBCMM	浴室	11.9	3.28	3.00
	台所	2.36	0.266	0.119
	居間	7.80	2.40	1.75
	合計	19.7	5.94	4.54
TBM	浴室	2.92	0.605	0.308
	台所	0.745	0.0782	0.0388
	居間	2.12	0.675	0.519
	合計	5.08	1.36	0.893
TTHM	浴室	58.0	17.5	11.8
	台所	7.38	1.52	0.697
	居間	35.8	13.8	9.40
	合計	92.9	32.8	28.3

$$DA_{event} = 2FA \times K_p \times C_w \times (6 \tau_{event} \times t_{event} / \pi)^{1/2} \dots\dots\dots \text{式-6}$$

$t_{event} > t^*$ の場合

$$DA_{event} = FA \times K_p \times C_w \times ((t_{event} / (1+B)) + 2 \tau_{event} \times ((1+3B+3B^2) / (1+B)^2)) \dots\dots\dots \text{式-7}$$

$$B = K_p \times (MW)^{1/2} / 2.6 \dots\dots\dots \text{式-8}$$

DA<sub>event</sub>: 単位面積当たりの曝露量 (mg/cm<sup>2</sup>)

FA: 吸収率 (-)

K<sub>p</sub>: 皮膚透過係数 (cm/hr)

C<sub>w</sub>: 水中濃度 (mg/cm<sup>3</sup>)

τ<sub>event</sub>: ラグタイム (hr)

t<sub>event</sub>: 曝露時間 (hr)

t\*: 定常状態に達する時間 (hr) = 2.4 τ<sub>event</sub>

B: 角質層の透過係数の生きた表皮層の透過係数に対する比率 (-)

MW: 分子量 (g/mole)

$$\text{経皮曝露量 (mg)} = SA \times DA_{event} \dots\dots\dots \text{式-9}$$

SA: 体表面積 (cm<sup>2</sup>)

体表面積 (SA) は、次に示す DuBois 式で算出した。

$$\text{体表面積 (SA)} (\text{cm}^2) = 71.82 \times \text{身長}^{0.725} (\text{cm}) \times \text{体重}^{0.425} (\text{kg}) \dots\dots\text{式-10}$$

なお、体表の100%が浴槽水あるいはシャワー水に浸っているものとし、皮膚透過係数およびラグタイムは、Xu<sup>25)</sup> が報告した値を用いた。FA は 1 とした。

実測調査における協力者の身長は150cm から179cm の範囲であり、体重は49kg から85kg の範囲であり、体表面積は、14,300cm<sup>2</sup> から19,600cm<sup>2</sup> の範囲であった。TCM の経皮曝露量は、最大値19.3 μg/day、平均値7.52 μg/day、中央値7.27 μg/day であり、TTHM の経皮曝露量は、最大値61.8 μg/day、平均値22.1 μg/day、中央値18.2 μg/day であった。

#### 4. 文献調査に基づく食品等の他経路による曝露量の推計

##### 4.1 食品による曝露量の推計

食品の摂取による曝露の研究は、国内では、仙台市衛生研究所の玉川ら<sup>8)~11)</sup> や大阪府公衆衛生研究所の桑原ら<sup>12)</sup> が陰膳方式による実態調査、横浜市衛生研究所の宮田ら<sup>13), 14)</sup> がマーケットバスケット方式による実態調査を実施した。また、環境省では、全国7~9地区で、11年間にわたり毎年度3日間、陰膳方式により食事の TCM 濃度等の調査を実施した<sup>15)</sup>。Miyaharaら<sup>16)</sup> は、13種類の調理前の食品中の TCM 等を分析し、TCM が全ての食品から検出され、汚染原因として食品製造工程における次亜塩素酸ナトリウムの使用が考えられることを報告している。

陰膳方式により食事の試料中のトリハロメタンの濃度を測定した場合は、各調査研究の中で、食事(試料)量を乗ずることにより、トリハロメタンの曝露量が算出されている。表-3にそれらの結

表-3 陰膳方式による食事中トリハロメタンの調査

調査者	調査年、対象等	一日摂取量 (μg/day)				
		TCM	BDCM	DBC	TBM	
環境省 <sup>15)</sup>	平成3年度~13年度 秋季、各年度7~9地区 各地区3世帯3日間	世帯・日単位の最大値	108			
		平均値(年度・地区)の最大値	29			
		幾何平均値(年度)の平均値	6.5			
玉川ら <sup>8)</sup>	昭和61年7月 21人成人女性 朝、昼、夜3食分	最大値	178.38			
		平均値	45.4			
		幾何平均値	26.8			
渡部ら <sup>9)</sup>	平成3年1月 仙台市内3家庭 3日間	最大値	1.9	2.6	0.8	
		平均値	1.1	0.6	0.2	
		幾何平均値	1.0	0.4	0.2	
佐藤ら <sup>10)</sup>	平成5年11月~12月 仙台市内5家庭の主婦 3日間	最大値	8.14	1.61	0.46	
		平均値	6.73	0.84	0.2	
		幾何平均値	6.17	0.71	0.15	0.27
山田ら <sup>11)</sup>	平成7年2月 仙台市内主婦3人 連続7日間	最大値	35.4	2.32	1.7	
		平均値	6.51	1.07	0.70	
		幾何平均値	4.99	0.94	0.59	
桑原ら <sup>12)</sup>	平成2年度~5年度 冬季、大阪府内3地区 連続3日間	最大値	46.58	3.53	1.45	0.48
		平均値	7.54	1.2	0.45	0.19
		幾何平均値(年度)の平均値	6.11	0.93	0.38	0.08

果をまとめた。環境省の調査結果によると、平成3年度から平成13年度までの各地区単位のTCMの食事（飲料水由来を含む。）による曝露量（平均値）の最大値は $29 \mu\text{g/day}$ （平成3年度、仙台市）、世帯・日単位の最大値は $108 \mu\text{g/day}$ （平成12年度、札幌市）であり、11年間の各年度幾何平均値の平均値は $6.5 \mu\text{g/day}$ であった。

マーケットバスケット方式の調査結果では、宮田ら<sup>13)</sup>が1988年の14食品群の分析から、曝露量としてはTCM $32.5 \mu\text{g/day}$ 、BDCM $3.8 \mu\text{g/day}$ 、DBCMM $0.6 \mu\text{g/day}$ 、このうち水道水の占める割合をTCM51.7%、BDCM87.6%、DBCMM80.3%と報告している。笹尾<sup>14)</sup>は、1989年から1993年の調査結果から、水道水の占める割合をTCM50%、BDCMおよびDBCMM90%と報告している。

Miyaharaら<sup>15)</sup>の調査においてTCMが検出された調理前の食品中の平均的濃度に対して、国民栄養調査（厚生労働省）等から得られた摂取量のデータを掛け合わせ曝露量を算出した結果を表-4に示す。13食品からの曝露量の合計は平均で $2.56 \mu\text{g/day}$ となった。

#### 4.2 大気汚染による曝露量の推計

大気汚染の状況については、大気汚染防止法に基づき国および地方公共団体においてTCMを含む有害大気汚染物質の大気環境モニタリングが行われており、毎年度、全国の大気中のTCM濃度についてとりまとめた結果が環境省から報告されている<sup>17)</sup>。1日24時間曝露した場合、気相曝露量は平成9年度から19年度の全国平均で $4.54 \mu\text{g/day}$ となった。また、最大値では $585 \mu\text{g/day}$ となった。

また、本研究の実測調査で得られた屋外におけるトリハロメタン濃度の中央値を用いて24時間滞在した場合の気相曝露量を求めると、TCM $3.33 \mu\text{g/day}$ 、BDCM $0.21 \mu\text{g/day}$ 、DBCMM $0.21 \mu\text{g/day}$ 、TBM $0.42 \mu\text{g/day}$ 、THHM $4.38 \mu\text{g/day}$ となった。

#### 4.3 プール水泳および公衆浴場の曝露量の推計

野崎ら<sup>18)</sup>は、平成11年度に東京および大阪の74箇所のプールの水質に関する実態調査を実施しており、その中で、水中のトリハロメタンの濃度測定を行っている。有賀ら<sup>19)</sup>も、東京の屋内プールの水および空気中のトリハロメタンの濃度測定を

表-4 食品中のTCM濃度から推計した曝露量

食品	濃度平均値 ( $\mu\text{g/kg}$ )	濃度最大値 ( $\mu\text{g/kg}$ )	食品の摂取量 ( $\text{kg/day}$ )	曝露量平均値 ( $\mu\text{g/day}$ )	曝露量最大値 ( $\mu\text{g/day}$ )
もやし	153.7	320	0.0060 <sup>27) 28)</sup>	0.923	1.92
コーラ	29	41	0.0219 <sup>29)</sup>	0.635	0.898
バター	27.4	37	0.001 <sup>25)</sup>	0.0274	0.037
マーガリン	27.4	32	0.0015 <sup>25)</sup>	0.0411	0.048
牛乳	2.54	11	0.106 <sup>26)</sup>	0.270	1.17
ケーキ	1.4	1.5	0.0033 <sup>26)</sup>	0.00462	0.00495
ジュース	1.25	8.2	0.0107 <sup>25)</sup>	0.0134	0.0877
米	0.10	2	0.158 <sup>25)</sup>	0.0158	0.315
乳飲料	4.16	29	0.0266 <sup>28) 29)</sup>	0.111	0.772
アイスクリーム	4.96	27	0.00266 <sup>28) 31)</sup>	0.0132	0.0717
プレーンヨーグルト	2.17	5.1	0.0202 <sup>28) 32)</sup>	0.0438	0.103
豆腐	11.4	36	0.0386 <sup>26)</sup>	0.440	1.39
アイスマルク	8.2	26	0.00260 <sup>28) 31)</sup>	0.0213	0.0675
合計				2.56	7.56

注) 濃度はMiyaharaら<sup>15)</sup>のデータによる。国民栄養調査（厚生労働省）<sup>29)</sup>については、生の食材のデータが得られる平成12年の調査結果を利用した。

実施した。また、高橋ら<sup>20)</sup>が浴場施設の浴槽水および空気のトリハロメタンの測定を行っている。

有賀ら<sup>19)</sup>は、平成15年2月に東京都内の遊泳用屋内プール20施設において、プール水、原水の水道水、室内空気(7施設のみ)を採取し、トリハロメタン等を測定した。室内空気中の濃度については、TCMは、最大値 $281.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値 $82.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、DBCMは、最大値 $6.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。スポーツライフに関する調査<sup>33)</sup>から、この1年間に水泳を行ったと回答があった170人の平均実施回数(44.33回/年)および1回あたりの実施時間(74.40分/回)を掛け合わせると、屋内プール施設における気相曝露量は、濃度の最大値をとるとTCM $8.56 \mu\text{g}/\text{day}$ 、DBCM $0.185 \mu\text{g}/\text{day}$ 、濃度の中央値をとるとTCM $2.51 \mu\text{g}/\text{day}$ 、DBCM $0.009 \mu\text{g}/\text{day}$ となった。

野崎ら<sup>18)</sup>のデータを用いて、3.7に示した手法により水泳時の経皮曝露量を推計すると、水中濃度の最大値をとると、TCM $110 \mu\text{g}/\text{day}$ 、BDCM $4.84 \mu\text{g}/\text{day}$ 、DBCM $2.32 \mu\text{g}/\text{day}$ 、TBM $3.93 \mu\text{g}/\text{day}$ 、水中濃度の中央値をとると、TCM $13.3 \mu\text{g}/\text{day}$ 、BDCM $0.88 \mu\text{g}/\text{day}$ 、DBCM $0.29 \mu\text{g}/\text{day}$ 、TBM $0.39 \mu\text{g}/\text{day}$ となった。

高橋ら<sup>20)</sup>は、井戸水を原水とした公衆浴場(循環式浴槽施設)6箇所において、浴槽水および室内の空気に含まれるトリハロメタンを測定した。浴槽水中のTTHM濃度は、最大値 $243.1 \mu\text{g}/\text{L}$ 、中央値 $33.3 \mu\text{g}/\text{L}$ であり、室内空気中のTTHM濃度は、最大値 $290 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、中央値 $59.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、TCM濃度は最大値 $270 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。入浴時間を30分とすると、TCMの気相曝露量は、最大値 $84.4 \mu\text{g}/\text{day}$ 、中央値 $16.6 \mu\text{g}/\text{day}$ 、経皮曝露量は、最大値 $615 \mu\text{g}/\text{day}$ 、中央値 $84.1 \mu\text{g}/\text{day}$ と推計された。

なお、体表面積は本研究の調査協力者の中央値である $17,300\text{cm}^2$ を用いた。

## 5. 曝露量の評価

### 5.1 評価方法

複数の経路による曝露を評価する方法としては、経路によって代謝、吸収率、エンドポイント等が異なることから、各経路毎の毒性評価結果に基づいた曝露量評価が考えられる。しかしながら、環

境省が行った複数媒体影響に関する調査研究<sup>34), 35)</sup>では、TCMについて、経口曝露と気相曝露の単一媒体曝露と比較して複数媒体曝露では腎細胞ガン等の顕著な増加がみられており、各経路毎の評価のみでは健康影響を過小に見積もる可能性がある。

このことから、複数経路の曝露がある場合の曝露量の評価として、経路毎に独立的に評価するとともに、経路毎の曝露量を足し合わせて評価し、全曝露量に対する飲用および水道水の寄与率の評価を行った。

## 5.2 経路毎の評価

### (1) 経口曝露

わが国のトリハロメタンに係る水道水質基準を設定する際の根拠となっている耐容一日摂取量(TDI)は、TCM $12.9 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ 、BDCM $6.1 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ 、DBCM $21 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ 、TBM $17.9 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$ であり<sup>1)</sup>、これらを体重 $50\text{kg}$ で換算すると、TCM $645 \mu\text{g}/\text{day}$ 、BDCM $305 \mu\text{g}/\text{day}$ 、DBCM $1050 \mu\text{g}/\text{day}$ 、TBM $895 \mu\text{g}/\text{day}$ となる。今回調査を行った30軒の一般住居の飲用曝露量の最大値は、TCM $14.5 \mu\text{g}/\text{day}$ 、BDCM $15.8 \mu\text{g}/\text{day}$ 、DBCM $8.34 \mu\text{g}/\text{day}$ 、TBM $7.65 \mu\text{g}/\text{day}$ であり、TDI相当値に対する割合は、TCM $2.2\%$ 、BDCM $5.2\%$ 、DBCM $0.8\%$ 、TBM $0.9\%$ であった。しかしながら、今回調査を行った地域は全国的にみれば水道水中のトリハロメタン濃度が比較的低い地域であり<sup>4)</sup>、トリハロメタン濃度の高い地域では水質管理への十分な配慮が必要と考えられた。また、食事による経口曝露量をみると、TCMでは $100 \mu\text{g}/\text{day}$ を超える場合があり留意が必要と考えられた。

### (2) 気相曝露

TCMの気相曝露の毒性評価については、環境省の中央環境審議会において検討が行われ、動物実験の結果から $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ が指針値とされた<sup>22), 36)</sup>。1日の呼吸量を $15\text{m}^3$ とすると、指針値に相当する1日あたりの曝露量は $270 \mu\text{g}/\text{day}$ となる。今回調査を行った30軒の一般住居における気相曝露量の最大値は、TCM $45.3 \mu\text{g}/\text{day}$ であり、指針値相当値の $16.8\%$ であった。ただし、経口曝露と同様に水道水中のトリハロメタン濃度の高い地域では水質管理への十分な配慮が必要と考えられた。

また、公衆浴場では84.4  $\mu\text{g/day}$ 、大気汚染による曝露量では、特異的ではあるが年平均値で585  $\mu\text{g/day}$  に達する地点があり、留意が必要と考えられた。

### (3)経皮曝露

今回調査を行った30軒の一般住居における入浴による経皮曝露量の最大値は、TCM19.3  $\mu\text{g/day}$ 、BDCM15.3  $\mu\text{g/day}$ 、DBC15.6  $\mu\text{g/day}$ 、TBM20.2  $\mu\text{g/day}$  であった。また、文献の調査結果から推計すると、経皮曝露量の最大値は、プール水泳では、TCM110  $\mu\text{g/day}$ 、BDCM4.84  $\mu\text{g/day}$ 、DBC2.32  $\mu\text{g/day}$ 、TBM3.93  $\mu\text{g/day}$ 、公衆浴場の入浴では、TCM615  $\mu\text{g/day}$  に達した。経皮的に血液中に吸収された後の標的臓器は経口曝露と同じと仮定し経口曝露と同じTDIを当てはめると、公衆浴場の入浴による経皮曝露量は、TCMについてTDI相当量に近い水準に達することがわかる。

### 5.3 水道水に起因する曝露量と飲用および水道水寄与率の評価

トリハロメタンの曝露経路は次の3つに分けることができる。

- ①水道水の直接的な飲用
- ②水道水中のトリハロメタンに起因する曝露 (①を除く)
- ③水道水中のトリハロメタンとは関係のない曝露

また、飲用寄与率および水道水寄与率を次のように定義する。

飲用寄与率=①による曝露量/全曝露量

水道水寄与率=①および②による曝露量/全曝露量

②の曝露量は①の曝露量に比例すると考えられる。したがって、②の曝露量を抑制するには水道水中濃度の制御が必要である。③は食品汚染、プールや公衆浴場の消毒等に起因するものである。水質基準の算定にあたって水道水の直接的な飲用量として2Lを用いる場合は、飲用寄与率を用いることが必要である。TCM、BDCM、DBC15.6  $\mu\text{g/day}$  およびTBMについて、①、②および③の経路別に曝露量を整理したのが表-5である。

水道水に起因するものと起因しないものを分け

てトリハロメタンのヒトへの気相曝露量を推計するため、水道水の使用がない場合の気相曝露量について、屋内と屋外のトリハロメタンの濃度は同一と仮定し、本研究の実態調査により得た屋外濃度に1日24時間曝露されるものとして算定した。一方、水道水に起因するトリハロメタンは屋内濃度から屋外濃度を差し引いて求めた曝露濃度と在室時間(浴室および台所: サンプリング時間、居間: 16時間)を用いて算定した。

食品による曝露は、水道水に起因する平均的な曝露量に食品汚染によるものが上乗せされるとみなした。平均的曝露量から、マーケットバスケット調査による研究<sup>14)</sup> で得られた水道水の飲用以外の割合を掛け合わせ、②に係る食品からの曝露量を推計した。③に係る食品からの曝露量は、調理前の食品中の濃度を調べた研究<sup>16)</sup> をもとに推計した。

以上の結果、トリハロメタンの経路別の平均的な曝露量について、水道水の直接的な飲用による曝露量は、TCM6.09  $\mu\text{g/day}$ 、BDCM5.61  $\mu\text{g/day}$ 、DBC3.88  $\mu\text{g/day}$ 、TBM0.73  $\mu\text{g/day}$ 、プール水泳および公衆浴場の曝露を加えない場合、水道水に由来する曝露量は、TCM27.4  $\mu\text{g/day}$ 、BDCM19.6  $\mu\text{g/day}$ 、DBC15.6  $\mu\text{g/day}$ 、TBM4.4  $\mu\text{g/day}$  となり、全曝露量は、TCM37.8  $\mu\text{g/day}$ 、BDCM23.3  $\mu\text{g/day}$ 、DBC19.9  $\mu\text{g/day}$ 、TBM10.9  $\mu\text{g/day}$  となった。全曝露量について、経口曝露のTDI相当値と比較すると、その割合は、TCM6%、BDCM8%、DBC2%、TBM1%となった。平均的な曝露量から推計した飲用寄与率(プール水泳および公衆浴場の曝露を加えない場合)は、TCM16%、BDCM24%、DBC20%、TBM7%、水道水寄与率は、TCM72%、BDCM84%、DBC79%、TBM41%となった。プール水泳および公衆浴場の曝露を加えると、TCMの飲用寄与率は4%、水道水寄与率は11%となった。

今回の研究では、浴室等の気相曝露を中心に実測調査を行ったが、水道水の精確な寄与率を求めするためには、食事からの曝露量について水道水由来とそれ以外のものを分けることができる方法を用いて、各地の世帯において気相曝露等と同時に



表-5 トリハロメタンの経路別曝露量、飲用寄与率および水道水寄与率

曝露経路 (分類)	物質	TCM				BDCM		DBCM		TBM	
		家庭	家庭	公衆浴場	公衆浴場	家庭	家庭	家庭	家庭	家庭	家庭
	入浴形態										
	プールでの水泳	無	有	無	有	無	有	無	有	無	有
経口 (①)	水道水の直接的な飲用による曝露量 (μg/day)	6.09 (1)	6.09 (1)	6.09 (1)	6.09 (1)	5.61 (1)	5.61 (1)	3.88 (1)	3.88 (1)	0.73 (1)	0.73 (1)
経口 (②)	水道水を使用して調理した食事からの曝露量 (μg/day)	3.25 (0.53)	3.25 (0.53)	3.25 (0.53)	3.25 (0.53)	0.09 (0.02)	0.09 (0.02)	0.04 (0.01)	0.04 (0.01)	-	-
気相 (②)	水道水を使用した入浴時の呼吸による曝露量 (μg/day)	4.66 (0.77)	4.66 (0.77)	-	-	3.50 (0.62)	3.50 (0.62)	3.00 (0.77)	3.00 (0.77)	0.30 (0.41)	0.30 (0.41)
気相 (②)	台所における調理時の呼吸による曝露量 (μg/day)	0.21 (0.04)	0.21 (0.04)	0.21 (0.04)	0.21 (0.04)	0.18 (0.03)	0.18 (0.03)	0.11 (0.03)	0.11 (0.03)	0.04 (0.05)	0.04 (0.05)
気相 (②)	居間における呼吸による曝露量 (μg/day)	3.05 (0.50)	3.05 (0.50)	3.05 (0.50)	3.05 (0.50)	2.44 (0.43)	2.44 (0.43)	1.45 (0.37)	1.45 (0.37)	0.24 (0.33)	0.24 (0.33)
経皮 (②)	水道水を使用した入浴時の水との接触による曝露量 (μg/day)	7.27 (1.19)	7.27 (1.19)	-	-	5.66 (1.01)	5.66 (1.01)	4.97 (1.28)	4.97 (1.28)	1.33 (1.82)	1.33 (1.82)
小計：水道水に由来する曝露量 (μg/day)		27.4 (4.49)	27.4 (4.49)	14.7 (2.41)	14.7 (2.41)	19.6 (3.49)	19.6 (3.49)	15.6 (4.03)	15.6 (4.03)	4.4 (6.05)	4.4 (6.05)
経口 (③)	水道水に由来しない食事による曝露量 (μg/day)	2.56	2.56	2.56	2.56	-	-	-	-	-	-
気相 (③)	大気汚染等による屋内外空気の吸入 (μg/day)	3.33	3.33	3.33	3.33	0.21	0.21	0.21	0.21	0.42	0.42
気相 (③)	プール水泳における呼吸による曝露量 (μg/day)	-	2.51	-	2.51	-	-	-	0.01	-	-
経皮 (③)	プール水泳における水との接触による曝露量 (μg/day)	-	13.3	-	13.3	-	0.88	-	0.29	-	0.39
気相 (③)	公衆浴場での入浴時の呼吸による曝露量 (μg/day)	-	-	16.6	16.6	-	-	-	-	-	-
経皮 (③)	公衆浴場での水との接触による曝露量 (μg/day)	-	-	84.1	84.1	-	-	-	-	-	-
曝露量合計 (μg/day)		37.8	53.6	123.7	139.5	23.3	24.2	19.9	20.2	10.9	11.3
飲用寄与率 (%)		16	11	5	4	24	23	20	19	7	6
水道水寄与率 (%)		72	51	12	11	84	81	79	78	41	39

注) 曝露経路の分類：①水道水の直接的な飲用、②水道水中のトリハロメタンに起因する曝露 (①を除く)、③水道水中のトリハロメタンと関係のない曝露。

曝露量の数値の下の ( ) 内は、水道水の直接的な飲用による曝露量に対する比率。

水道水を使用して調理した食事からの曝露量について、TCM は環境省調査<sup>10)</sup> の11年間の各年度幾何平均値 (6.5 μg/day) の平均値の50%、BDCM 及び DBCM は桑原らの調査<sup>12)</sup> の3年間の各年度幾何平均値 (0.93 μg/day 及び 0.38 μg/day) の10%とした。

調査を行うこと、また気相曝露についてどの場所で過ごしているかという生活時間を詳しく把握することが望ましいと考えられた。さらに、プールでの水泳や公衆浴場での入浴による曝露量が大い可能性があることから実態調査の例数を増やし、可能な限り曝露を抑制する方策を講ずることが必

要であると考えられた。

## 6. 結 語

わが国の一般住居におけるトリハロメタンの気相曝露の実態調査を行った。また、文献調査により、食品経由の曝露量、プールでの水泳や公衆浴場における曝露量について推計を行った。その結

果、得られた主要な知見を以下に記す。

- (1)浴室、居間、台所および屋外の空気ならびに給水栓水中のトリハロメタンについて、近畿地方の延べ30軒の一般住居において測定を行った。その結果、台所や居間と比べると、浴室の濃度が最大値で居間や台所濃度の20~92倍、平均値で24~53倍、中央値で35~60倍と桁違いに大きな値を示した (TTHM濃度)。
- (2)換気を行った場合と行わなかった場合を比較すると、換気を行っていない場合は、換気を行った場合と比べ、空气中濃度の対水中濃度比は、中央値で1.7~3.3倍であり、BDCM以外は有意な差があった。
- (3)今回の測定により得られたデータをもとにトリハロメタンの屋内における気相曝露量の推定を行ったところ、TCMは最大値45.3 $\mu$ g/day、平均値15.7 $\mu$ g/day、中央値12.7 $\mu$ g/day、TTHMは最大値92.9 $\mu$ g/day、平均値32.8 $\mu$ g/day、中央値28.3 $\mu$ g/dayであった。また、TTHMの気相曝露量は浴室が最も大きく、居間については空气中濃度は低かったが、在室時間が長いいため曝露量は浴室に近いものとなった。
- (4)文献により食品経路の曝露量を調査したところ、地域や日による差異が大きく、TCMで100 $\mu$ g/dayを超える場合もあったが、平均値は6.5 $\mu$ g/dayであった。プールで水泳をした場合は、TCMの気相曝露量は、最大値8.56 $\mu$ g/day、中央値2.51 $\mu$ g/day、経皮曝露量は、最大値110 $\mu$ g/day、中央値13.3 $\mu$ g/dayと推計された。
- (5)各種経路の平均的な曝露量を合計すると、プール水泳および公衆浴場の曝露を加えない場合、TCM37.8 $\mu$ g/day、BDCM23.3 $\mu$ g/day、DBCM19.9 $\mu$ g/day、TBM10.9 $\mu$ g/dayとなり、経口曝露のTDI相当値と比較すると、TCM6%、BDCM8%、DBCM2%、TBM1%であり十分に低い値であった。
- (6)水道水の直接的な飲用による曝露量の全曝露量に対する比率を飲用寄与率、水道水の直接的な飲用によるものに水道水に起因するその他の経路によるものを加えた曝露量の全曝露量に対する比率を水道水寄与率と定義すると、プールにおける水泳および公衆浴場の曝露を加えない場

合、平均的な曝露量から推計した飲用寄与率は、TCM16%、BDCM24%、DBCM20%、TBM7%、水道水寄与率は、TCM72%、BDCM84%、DBCM79%、TBM41%となった。

### 参考文献

- 1) 厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会：水質基準の見直しにおける検討概要、平成15年4月
- 2) WHO: Guidelines for drinking-water quality, first addendum to third edition, 2006
- 3) S. D. Richardson, M. J. Plewa, B. D. Wagner, R. Schoeny, D. M. DeMarini: Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research, Mutation Research, 636, pp.178-242, 2007
- 4) 厚生労働省健康局水道課：平成17年度水道統計 (水質編)
- 5) B. D. Kerger, C. E. Schmidt, D. J. Paustenbath: Assessment of airborne exposure to trihalomethanes from tap water in residential showers and baths, Risk Analysis, Vol. 20, No.5, pp.637-651, 2000
- 6) W. Jo, K. Kwon, J. Dong, Y. Chung: Multi-route trihalomethane exposure in households using municipal tap water treated with chlorine or ozone-chloride, Science of Total Environment, Vol.339, pp.143-152, 2005
- 7) T. Lin, S. Hoang: Inhalation exposure to THMs from drinking water in south Taiwan, The Science of the Total Environment, Vol.246, pp.41-49, 2000
- 8) 玉川勝美、三島靖子、関敏彦、角田行：食品経路によるトリハロメタンの一日摂取量、食品衛生学雑誌、Vol.29、No.2、pp.156-160、1988
- 9) 渡部津子、吉本守一、玉川勝美、高畑寿太郎、関俊彦、角田行、藤田昌彦：仙台市の住民を対象とした低沸点有機ハロゲン化合物の摂取量調査 (第1報)、仙台市衛生研究所報、Vol.20、pp.210-221、1990
- 10) 佐藤尚美、渡部津子、口田圭吾、高畑寿太郎、玉川勝美、加藤丈夫、木場正彦：仙台市の住民を対象とした揮発性有機ハロゲン化合物の摂取量調査 (第2報)、仙台市衛生研究所報、Vol.23、pp.163-168、1993
- 11) 山田信之、佐藤尚美、高畑寿太郎、玉川勝美、加藤丈夫：陰膳方式による揮発性有機化合物の一日摂取量調査、仙台市衛生研究所報、Vol.24、pp.125-133、1994
- 12) 桑原克義、安藤剛、西宗高弘：食事からの揮発性有機ハロゲン化合物の1日あたり摂取量、大阪府立公衆衛生研究所報、食品衛生編、Vol.25、pp.1-6、1994
- 13) 宮田忠由、朝倉倫子、木川寛、河村太郎：マーケットバスケット方式による低沸点有機塩素化合物の一日摂取量、横浜市衛生研究所年報、Vol.28、pp.93-96、1989
- 14) 笹尾忠由：マーケットバスケット方式による低沸点有機

- 塩素化合物の一日摂取量の経年変化、横浜市衛生研究所年報、Vol.35、pp.67-70、1996
- 15) 環境省：指定化学物質等検討調査、平成3年度～平成13年度
- 16) M. Miyahara, M. Toyoda, K. Ushijima, N. Nose, Y. Saito: Volatile halogenated hydrocarbons in foods, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol.43, pp.320-326, 1995
- 17) 環境省：地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について、平成10年度～平成19年度
- 18) 野崎貞彦他：全国のプール水質に関する実態調査、平成11(1999)年度厚生科学研究費補助金(健康安全確保総合研究分野生活安全総合研究事業)
- 19) 有賀高成、川本厚子、岡本寛、押田裕子、安田和男：遊泳用屋内プールの水及び空気中のトリハロメタン濃度、東京都健康安全研究センター年報、Vol.54、pp.283-289、2003
- 20) 高橋淳子他：各種浴場施設内における消毒副生成物の曝露評価、*ビルと環境*、No.117、pp.27-32、2007
- 21) USEPA: Liquid-Liquid extraction gas chromatographic method, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th edition, pp.636-641, 1998.
- 22) 中央環境審議会大気環境部会健康リスク総合専門員会：アセトアルデヒド、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン及び1,3-ブタジエンに係る健康リスク評価について、平成18年10月
- 23) 環境省：平成13年度指定化学物質等検討調査結果、平成15年3月
- 24) USEPA: Risk assessment guidance for superfund Volume I: Human health evaluation manual (Part E, Supplemental guidance for dermal risk assessment) final, July 2004
- 25) X. Xu: Dermal and inhalation exposure to disinfection by-products in drinking water, Ph. D. dissertation, Rutgers University, 2002
- 26) 厚生労働省：国民栄養の現状(平成12年国民栄養調査結果)、平成14年3月
- 27) 総務省統計局：家計調査、(品目分類)第4表 1世帯当たり年間の品目別支出金額、購入数量及び平均価格(全世帯・勤労者世帯)
- 28) 総務省自治行政局市町村課：住民基本台帳に基づく人口・人口動態及び世帯数(平成18年3月31日現在)
- 29) (財)日本炭酸飲料検査協会：炭酸検清涼飲料関係統計情報(2006年度清涼飲料生産量と1人当りの消費量)、<http://www.tansan.jp/inryou2006-11.html>
- 30) (社)日本乳業協会：牛乳等生産量、平成19年8月31日、<http://www.jdia.or.jp/association/index.html>
- 31) (社)日本アイスクリーム協会：統計情報編 アイスクリーム類及び氷菓の販売物量・金額、<http://www.icecream.or.jp/data/statistics01.html>
- 32) (社)全国はっ酵乳酸菌飲料協会：はっ酵乳・乳酸菌飲料の生産量及び都市別1世帯当たり支出額、<http://www.nyusankin.or.jp/production/production1.html>
- 33) SSF 笹川スポーツ財団：スポーツライフ・データ2002、2002年
- 34) 環境省環境保健部環境安全課・環境リスク評価室：複数媒体汚染化学物質調査研究の結果について、平成15年6月13日
- 35) K. Nagano, H. kano, H. Arito, S. Yamamoto, T. Matsushima: Enhancement of renal carcinogenicity by combined inhalation and oral exposures to chloroform in male rats, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, Vol.69, pp.1827-1842, 2006
- 36) 中央環境審議会：今後の有害大気汚染物質対策のあり方について(第八次答申)、平成18年11月8日  
(平成21年5月18日受付)

## Components of Estrogenic Effect in Chlorinated Drinking Water

Sadahiko ITOH\*, Yuki YOSHIMURA\*\* and Tomoyuki OKADA\*\*\*

\* Department of Urban Management, Kyoto University, C-1 Kyotodaigaku Katsura, Nishikyo, Kyoto 615-8540, Japan,

\*\* Department of Water Works, OSAKA Prefectural Government, 2-30-18, Ohba, Moriguchi 570-0009, Japan,

\*\*\* Kyoto Municipal Government, 488, Honnojima-cho, Nakagyo, Kyoto 604-8571, Japan.

### ABSTRACT

The estrogenic effect of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in chlorinated water was investigated by a bioassay using human breast tumor cells. Coagulation and activated carbon treatment decreased the estrogenic effect of Lake Biwa water, but chlorination increased the estrogenic effect of Lake Biwa water and treated waters. It should be emphasized that this phenomenon is similar to the formation of trihalomethanes (THMs) during the water treatment process because natural organic matters (NOMs) are major precursors for both the estrogenic effect and THMs. It was found that organic matters of which the estrogenic effect increases or decreases after chlorination are present in natural water. The detection of the increase or decrease upon chlorination is dependent on the sample preparation procedure. The estrogenic effect of the chlorinated water increased even without the presence of residual chlorine. The components, which are called the "estrogenic effect formation potential" and the "estrogenic effect intermediates", are defined in a chlorinated humic acid solution. The formation of these components is similar to the process for THM formation. Therefore, NOMs in addition to suspected EDCs should be removed before chlorination.

**Keywords:** Chlorination, Disinfection by-products, Endocrine disrupting chemicals, Estrogenic effect, Reproductive/developmental toxicity, MVLN assay.

### INTRODUCTION

Chlorination of drinking water forms by-products such as trihalomethanes (THMs) during the inactivation of microorganisms by the reaction of chlorine with naturally occurring organic matter in the source water. Many epidemiology studies have been carried out to investigate the possible association between exposure to these by-products and incidence of human cancer (Zavaleta *et al.*, 1999; Villanueva *et al.*, 2001; Richardson *et al.*, 2007). Results from these studies suggest there may be a slightly increased risk of bladder, colon, and rectal cancer after a long-term exposure to chlorinated drinking water. It has been also pointed out that there is insufficient evidence to associate a cancer risk with the consumption of chlorinated drinking water.

The potential risk of endocrine disrupting chemicals (EDCs) has been given the greatest attention from the public since the late 1990s. Thus, much of concern has focused on the possibility of adverse reproductive and developmental effects associated with disinfection by-products (DBPs) in addition to their carcinogenicity.

Hundreds of compounds are currently listed as suspected EDCs. However, the final report of the Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee (EDSTAC, 1998) has recommended that in addition to these single compounds, six kinds of mixtures be subjected to the assays to evaluate their potential for endocrine disruption. One of these mixtures includes DBPs in drinking water.

A number of epidemiology studies have been

conducted to examine the relationship between adverse reproductive and developmental outcomes with an exposure to chlorinated drinking water (Zavaleta *et al.*, 1999; Nieuwenhuijsen *et al.*, 2000). Much attention was paid to the results of the study conducted by Waller *et al.* (1998) which have shown that the relative risk of an early-term miscarriage increased in the women with high exposures to total THMs. Some reviews (International Programme on Chemical Safety, 1998; Zavaleta *et al.*, 1999; Nieuwenhuijsen *et al.*, 2000) have suggested that adverse outcomes such as spontaneous abortion, still-birth, birth defects and so on may be associated with THMs and chlorination byproducts, and more research is required since no associations were reported in other studies.

Thus, it is important to measure the estrogenic effect of natural water and the estrogenic effect of chlorination by-products in addition to suspected EDCs and to develop a water treatment process to decrease the estrogenic effect in drinking water. The purpose of this study is to investigate the characteristics of the estrogenic effect formed by chlorination focusing on chlorination by-products and to compare the formation processes between the estrogenic effect and THMs.

### MATERIALS AND METHODS

#### Concentration of Lake Biwa Water

Lake Biwa is the largest lake in Japan and is the major water source for 14 million people in the Kansai area in Japan. The organic matters in Lake Biwa were

concentrated by the adsorption and desorption method using XAD7HP (Organo Corporation) and OASIS HLB (Nihon Waters K.K.) resins. The XAD7HP resin was used to isolate and concentrate humic substances, while the OASIS HLB resin was used to concentrate trace organic compounds in the water.

6 L of Lake Biwa water filtered with a 0.45  $\mu$ m membrane filter, which had a dissolved organic carbon (DOC) of 1.8 mg/L, was concentrated using the XAD7HP resin according to an isolation procedure for aquatic humic substances (Thurman and Malcolm, 1981). The adsorbed substances were desorbed by 0.1 M NaOH. The concentration factor was 230 times with a recovery of 27 %. Consequently, the DOC of concentrated water was 110 mg/L.

1 L of filtered Lake Biwa water was also concentrated using a cartridge packed with 2 mL of OASIS HLB. Sample water adjusted at pH 2 was fed into the cartridge at a flow rate of 50 mL/min. The adsorbed substances were desorbed by 1 mL dichloromethane. After the dichloromethane was evaporated with nitrogen gas, the residue was dissolved with ethyl alcohol. Since it was confirmed that ethyl alcohol did not influence the MVLN assay up to a concentration of 1 % in the culture media, the ratio of an added sample to the media was less than 1 %.

Filtered Lake Biwa water was chlorinated at an initial concentration of 1.0 mg/L. The residual chlorine and total organic halide (TOX) after 24 hours were approximately 0.1 mg/L and 110  $\mu$ g/L, respectively. Chlorinated water was concentrated by the same procedure used for raw water. It is supposed that humic substances and their chlorination by-products are recovered by the extraction using the XAD7HP resin and NaOH. Individual compounds and their by-products are supposed to be recovered by the extraction using the OASIS HLB resin and dichloromethane (Itoh *et al.*, 2003a). The chlorinated water was not dechlorinated so as not to change the estrogenic effect. It was confirmed that residual chlorine did not influence the MVLN assay.

#### Coagulation and Activated Carbon Treatment

Lake Biwa water was coagulated using 20 mg/L of polyaluminum chloride (PAC). Rapid mixing and slow mixing were conducted for 1 min and 15 min, respectively, in a 1 L beaker. After standing for 15 min, the supernatant was obtained by a siphon. After the coagulation, activated carbon adsorption was performed using granular activated carbon (Calgon Far East Co. Ltd., F400). The upflow activated carbon column (18 mm i. d.) was 1.12 m long. The detention time in the column at a flow rate of 40 mL/min was 7.1 minutes. Treated waters were also chlorinated at an initial concentration of 1.0 mg/L for 24 hours.

Sample waters after the coagulation and activated carbon adsorption and chlorinated waters were concentrated using the XAD7HP resin and NaOH to extract humic substances and their chlorination by-products.

#### Chlorination of Humic Acid

Commercial humic acid (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) was used as a model substrate in water. The total organic carbon (TOC) of the humic acid solution was 1030 mg/L. Chlorination was performed by adding the desired amount of sodium hypochlorite solution (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.). First, the humic acid solution in a 200 mM phosphate buffer at an initial pH of 6.0 was treated with 1500 mg-Cl<sub>2</sub>/L of chlorine. This experiment carried out using commercial humic acid at a high TOC concentration and a high concentration of chlorine is for examining the fundamental characteristics of the estrogenic effect in chlorinated water, and it does not intend to estimate the change in actual drinking water. Chlorination proceeded in a dark room for 72 hours, after which trace of residual chlorine (less than 0.05 mg-Cl<sub>2</sub>/L) was detected. The chlorinated water was not dechlorinated. It was confirmed that chlorine did not influence the MVLN assay up to a concentration of 30 mg-Cl<sub>2</sub>/L in the culture media, which means residual chlorine up to a concentration of 300 mg-Cl<sub>2</sub>/L in a sample solution did not influence the assay since substances in a solution were diluted to one tenth in the media.

The hydrolysis effect of chlorinated water was examined to investigate the characteristics of the estrogenic effect in chlorinated water. The pH of the chlorinated humic acid solution was readjusted and then the solution stood at 20°C over a pH range of 7-10. Finally, the estrogenic effect was measured. pH adjustment in this experiment is for examining the effect of hydrolysis, and it does not intend the operation in actual water treatment process.

#### The MVLN Assay

EDSTAC has recommended the MVLN assay to screen compounds or mixtures which have estrogenic effects. This assay utilizes an MCF-7 derivative that has been stably transfected with the Vit-Luc reporter gene (Pons *et al.*, 1990). Thus, the MVLN cell line expresses the endogenous estrogen receptor of MCF-7 and simultaneously contains an exogenous estrogen responsive reporter (luciferase). Therefore, the estrogen specific transcription activity of a test chemical is directly related to the luciferase activity measured in the lysate of treated MVLN cells.

In this study, we used the MVLN assay to measure the estrogenic effect. The MVLN cell line (Pons *et al.*, 1990) was obtained from the L'Institut National de la Sante et de la Recherche Medicale (INSERM) in Paris, France. For routine maintenance, the cells were grown in Dulbecco's modified Eagle's medium (DMEM, Gibco BRL Life Technologies, Inc.) supplemented with 10 % fetal bovine serum (FBS, Gibco BRL Life Technologies, Inc.) at 37°C in an atmosphere of 5 % CO<sub>2</sub>/95 % air under saturating humidity.

MVLN cells used in the assay were withdrawn from estrogen 6 days prior to passage. Cells grown in the DMEM/10 % FBS medium were collected, washed three times with PBS, and resuspended and cultured in the

10 % dextran coated charcoal (DCC) FBS (Hyclone) medium. Until seeded into a well plate, the medium was changed to fresh 10 % DCC FBS medium every other day. The MVLN cells cultured without estrogen were seeded into a 24-well plate at a density of approximately  $5 \times 10^4$  cells/well with 1 mL/well of 10 % DCC FBS medium. Two days after seeding, the medium was replaced with a treatment medium, which contained a test chemical and a sample prepared in this study. The medium was replaced with fresh treatment medium on the third day after seeding. Then on the fourth day after seeding, the cells were lysed by adding 0.5 mL of a lysis buffer (TOYOINK MFG. Co. Ltd.). Cell lysate was collected, and the luciferase activity was detected with a luminometer (Lumat LB9507, Berthold). The protein concentration in the cell lysate was measured using sodium bicinchoninate (Smith *et al.*, 1985), and the luminescence units per milligram of protein (relative light units, RLU) were calculated.

The relative luciferase activity was calculated using  $17\beta$ -estradiol ( $E_2$ ) as a standard chemical (Itoh *et al.*, 2000a) as follows:

$$\text{Relative luciferase activity (\%)} = \frac{L_i - L_c}{L_e - L_c} \times 100 \quad (1)$$

where  $L_e$  is the RLU of  $E_2$  at  $1.0 \times 10^{-9}$  M;  $L_c$  is the RLU of the control cell lysate (in 10 % DCC FBS medium); and  $L_i$  is the RLU of the test chemical and sample. The relative luciferase activity is expressed as a mean value of test results of triplicate samples.

### Analytical Procedures

TOX and TOC were measured by a TOX-10  $\Sigma$  analyzer (Mitsubishi Chemical Corporation) and a TOC-5000A analyzer (Shimadzu), respectively.  $E_2$  and 4-nonyl phenol (4-NP) were measured by an enzyme-linked immunosorbent assay (NEOGEN Corporation) and a gas chromatograph with a mass spectrometer, respectively (Ministry of the Environment of Japan, 1998). The chlorine concentration in mg-Cl<sub>2</sub>/L was measured by the DPD ferrous titrimetric method (Clesceri *et al.*, 1998). Ultraviolet absorbance at a wavelength of 260 nm ( $E_{260}$ ) was measured by a spectrophotometer (Shimadzu, UV-140).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Behavior of the Estrogenic Effect in Water Treatment

Figure 1 shows the results of the MVLN assay of Lake Biwa raw water and treated waters. Sample waters were concentrated using the XAD7HP resin. It clearly shows that coagulation and treatment with granular activated carbon reduced the estrogenic effect of the Lake Biwa water. The estrogenic effect nearly disappeared after treating with activated carbon. Figure 2 shows the water quality of raw and treated waters from Lake Biwa. Figures 1 and 2 show that the reduced estrogenic effect by granular activated carbon treatment is consistent with the removal of TOC.

On the other hand, chlorination increased the estrogenic effect of waters. It is noteworthy that chlorination newly produced the estrogenic effect in the water although the estrogenic effect nearly disappeared after treating with activated carbon. Figure 3 shows TOX produced by the chlorination.

Itoh *et al.* (2000a) found that commercial humic acid exhibits the estrogenic effect, which increases upon chlorination. In addition, Itoh *et al.* (2000a) demonstrated that the estrogenic effect of concentrated Lake Biwa water using the XAD7HP resin increases up to 2.3 times upon chlorination. The reasons that chlorination increases the estrogenic effect could be 1) chlorine produces by-products such as organochlorine substances, which are estrogenic; 2) a low-molecular-weight fraction, which may bind to the estrogen receptor in a cell, increases due to the oxidation and hydrolysis caused by

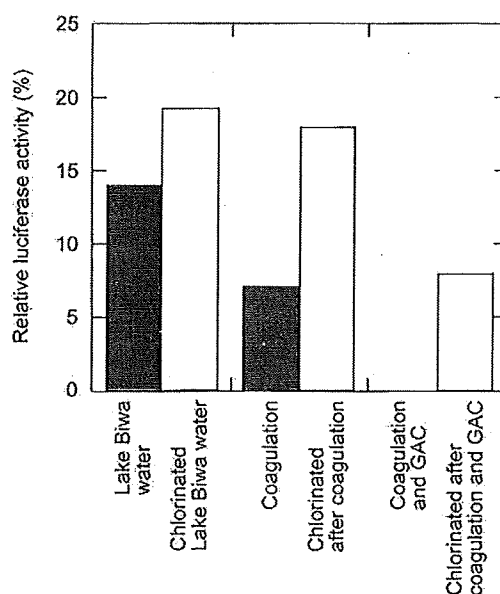


Fig. 1 Change in the estrogenic effect of Lake Biwa water.

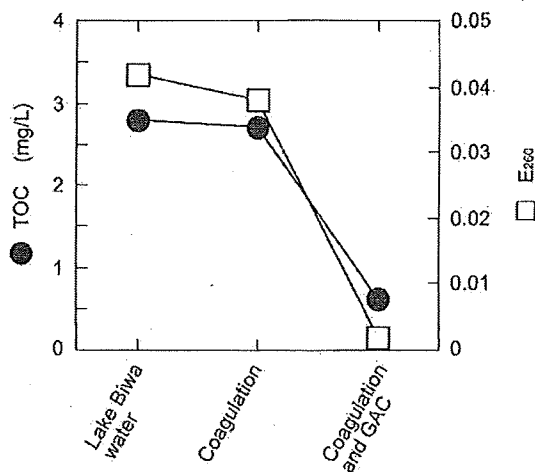


Fig. 2 Water quality in coagulation and GAC adsorption.

chlorination; and 3) chlorine releases estrogenic substances, which interact with humic substances in the aqueous environment. Itoh *et al.* (2000b) revealed that the main factor affecting the increase in the estrogenic effect is the effect of chlorination by-products.

The results shown in Fig. 1 suggest that the estrogenic effect is formed due to the reaction of chlorine with organic matter that remains after water treatment. It should be emphasized that this phenomenon is very similar to the formation of THMs in the drinking water treatment process, that is, natural organic matters (NOMs) are major precursors for both the estrogenic effect and THMs.

**Characteristics of the Estrogenic Effect of Drinking Water and Sample Preparation Procedure**

In fact, the results shown in Fig. 1 were obtained by focusing on humic substances in the water, since the water samples were concentrated using the XAD7HP

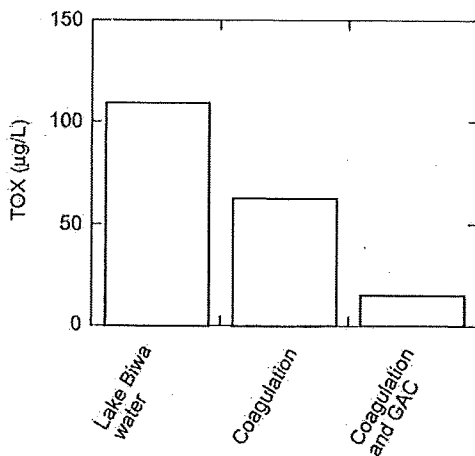


Fig. 3 TOX produced by chlorination in Lake Biwa water and its treated waters.

resin. In addition to humic substances, individual compounds such as E<sub>2</sub> and alkyl phenols are present in natural water. Itoh *et al.* (2003b) examined the recovery efficiencies of solid phase extraction procedures to concentrate estrogenic individual compounds. Consequently, this study used the OASIS HLB resin and dichloromethane as an adsorbent and a desorbing solvent, respectively.

Figure 4 shows the results of the MVLN assay of samples concentrated by the OASIS HLB resin. It indicates that chlorination caused the estrogenic effect of Lake Biwa water to nearly disappear. This direction of change is reverse to that shown in Fig. 1.

In contrast, chlorination increased the estrogenic effect of Lake Biwa water concentrated by the XAD7HP resin. This direction of change is consistent with that shown in Fig. 1. Thus, Fig. 4 clearly reveals that the effect of chlorination was completely reversed between the samples concentrated by the OASIS HLB resin and the XAD7HP resin. It is supposed that humic substances and their chlorination by-products are recovered by the extraction using the XAD7HP resin and NaOH. Individual compounds and their by-products are supposed to be recovered by the extraction using the OASIS HLB resin and dichloromethane (Itoh *et al.*, 2003a). It seems that different types of compounds recovered by the two concentration methods used resulted in different outcomes with respect to their estrogenic effects.

Itoh *et al.* (2000a) showed that E<sub>2</sub> and 4-NP contribute to the estrogenic effect of Lake Biwa water. Figure 5 and Table 1 show the changes in the concentrations of these compounds during chlorination and the change in the estrogenic effect of E<sub>2</sub>, respectively. In all cases, 1 mg/L of chlorine was added. Chlorine altered both compounds and the estrogenic effect of E<sub>2</sub> drastically decreased. Thus, E<sub>2</sub> and 4-NP are examples that show a decreased estrogenic effect upon chlorination.

The effects of chlorination of BPA, 4-NP, estrone

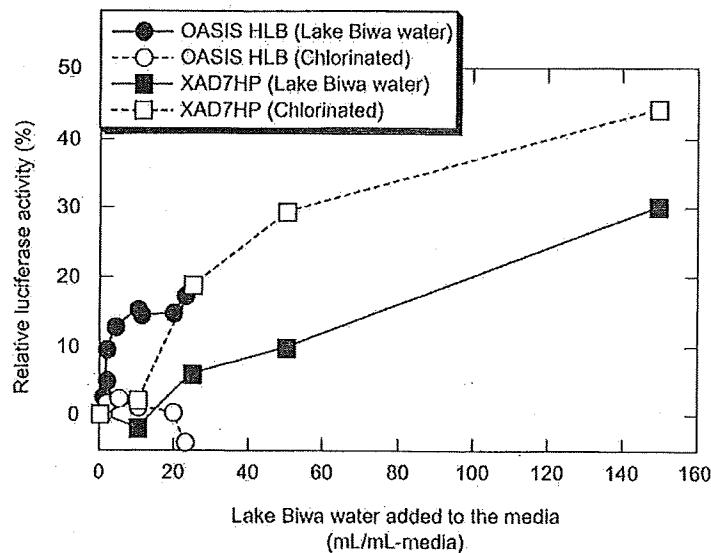


Fig. 4 Comparison of sample preparation procedures on the detection of the estrogenic effect.

(E<sub>1</sub>), E<sub>2</sub>, estriol (E<sub>3</sub>), and 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE<sub>2</sub>) on the estrogenic effect have been reported (Aizawa, 2002; Hu *et al.*, 2002; Kuroto-Niwa *et al.*, 2002; Hu *et al.*, 2003; Kitanaka *et al.*, 2003; Lenz *et al.*, 2003; Tabata *et al.*, 2003; Deborde *et al.*, 2004; Garcia-Reyero *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2004; Nakamura *et al.*, 2006). In fact, some chlorinated derivatives or intermediates during chlorination of BPA and 4-NP show stronger estrogenic effect than parent compounds, however, the estrogenic effect of these compounds eventually decreases after the chlorination with chlorine dosage typically used in practice.

Thus, chlorination can either increase or decrease

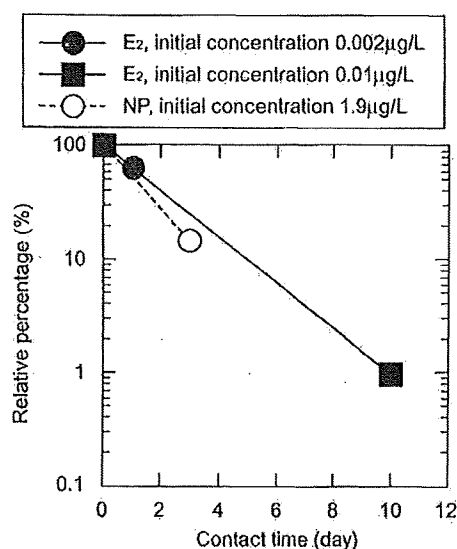


Fig. 5 Decomposition of 17 $\beta$ -estradiol (E<sub>2</sub>) and 4-nonyl phenol (NP) by chlorine.

Table 1 Change in the estrogenic effect of 17 $\beta$ -estradiol by chlorination.

	Relative luciferase activity (%)
Before chlorination	91.0
1 day after chlorination	3.3

the estrogenic effect. In other words, organic matters of which estrogenic effect increases or decreases after chlorination are present in natural water. Figure 6 illustrates these changes. First, it shows that a) humic substances have some estrogenic effect (Itoh *et al.*, 2000a), b) chlorination increases the estrogenic effect of NOMs as shown in Figs. 1 and 4. As a matter of fact, chlorinated humic acid solution has the increased estrogenic effect (Itoh *et al.*, 2000a). Second, it shows that chlorination decreases the estrogenic effect of micropollutants. E<sub>2</sub> and 4-NP are examples that show the decreased estrogenic effect by chlorination as shown in Fig. 5 and Table 1. The important point is that the overall estrogenic effect in chlorinated drinking water is the sum of the increased estrogenic effect and the decreased estrogenic effect after chlorination.

The detection of the increase or decrease upon chlorination is dependent on the sample preparation procedure. The preparation procedure using the XAD7HP resin detects the increased estrogenic effect because it mainly concentrates humic substances and their chlorination by-products shown in Fig. 6. On the other hand, the preparation procedure using the OASIS HLB resin detects the decreased estrogenic effect because it mainly concentrates micropollutants and their chlorination by-products shown in Fig. 6.

According to Fig. 4, the preparation procedure using the OASIS HLB resin is recommended to detect the estrogenic effect in Lake Biwa raw water. The preparation procedure using the XAD7HP resin, however, has to be used to detect the estrogenic effect in drinking water treated with chlorine, because the increased estrogenic effect after chlorination cannot be detected with the procedure using the OASIS HLB resin.

Based on this consideration, Itoh *et al.* (2005) have established an appropriate procedure that concentrates the increased estrogenic effect and the decreased estrogenic effect in chlorinated water simultaneously with the same resin (OASIS HLB). After sample water is fed to an OASIS HLB cartridge, the adsorbed substances were desorbed by NaOH. Humic substances and their chlorination by-products can be recovered by NaOH. Subsequently, individual compounds and their by-products are recovered by the extraction using

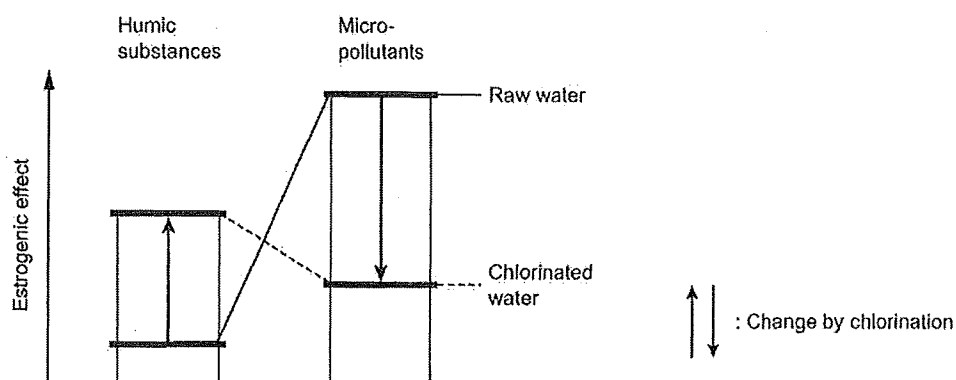


Fig. 6 Change in the estrogenic effect of organic matter in natural water by chlorination.



dichloromethane. By using the established procedure, the estrogenic effect formation potential of chlorinated Lake Biwa water, which is described in the next section, was measured (Itoh *et al.*, 2005).

**Effect of Hydrolysis on the Estrogenic Effect Formed by Chlorination**

The change in the estrogenic effect after chlorination of humic acid was examined. After finishing the chlorination of humic acid as described in **Chlorination of Humic Acid**, the pH of the chlorinated solution was adjusted to 7.0 or 10.0, and the change in the estrogenic effect was measured by the MVLN assay. The final concentration of the chlorinated solution in the culture medium was 25 mg/L as TOC. Trace of residual chlorine (less than 0.05 mg-Cl<sub>2</sub>/L) was detected after the chlorination, but one day after adjusting the pH, residual chlorine was not detected.

Figure 7 shows the result of the assay. The estrogenic effect of the chlorinated solution increased even without residual chlorine at pH 7. It is known that the concentration of THMs increases while in the distribution system. The obtained result suggests that some part of the estrogenic effect in drinking water also increases over time after chlorination. The increase in estrogenic effect was faster at pH 10.0 than at pH 7.0, which is reasonable because the hydrolysis rate increases as the pH increases.

Figure 8 shows the effect of pH and water temperature. The estrogenic effect increased under the condition of pH 7 and 80°C for 1 hour, however, the increased estrogenic effect decreased under the alkaline condition and 80°C. In addition to this, Fig. 7 shows that the increased estrogenic effect began to decrease after two days at pH 10. These results suggest that hydrolysis increases the estrogenic effect in chlorinated water, but further hydrolysis decreases the effect. Conditions of pH and water temperature in these experiments are for examining the effect of hydrolysis, and it does not intend to predict the estrogenic effect of drinking water in the actual water supply system. However, since drinking water is maintained at the neutral pH and the normal temperature in the actual water supply system, it seems that the estrogenic effect would increase in the distribution system.

Figure 9 illustrates this phenomenon. Based on Figs. 7 and 8, the estrogenic substances formed just after chlorination are part of the chlorination by-products. The components, which are called the “estrogenic effect formation potential” and the “estrogenic effect intermediates”, can be defined in a chlorinated humic acid solution. The “estrogenic effect intermediates” change into estrogenic substances over time. On the other hand, the “THM formation potential” and the “THM intermediates” in the formation process of THMs have definitions that are similar to those illustrated in Fig. 9. This also suggests that to decrease the estrogenic effect of drinking water, NOMs in addition to suspected EDCs should be removed before chlorination.

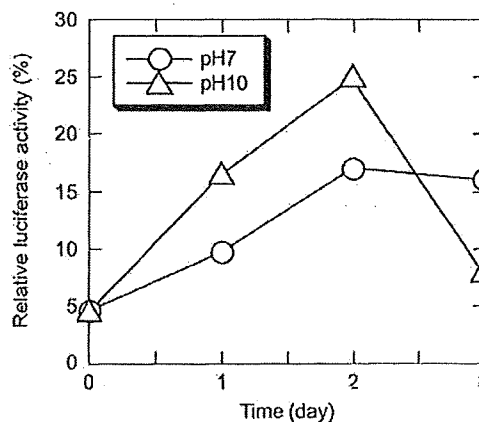


Fig. 7 Change in the estrogenic effect of chlorinated humic acid.

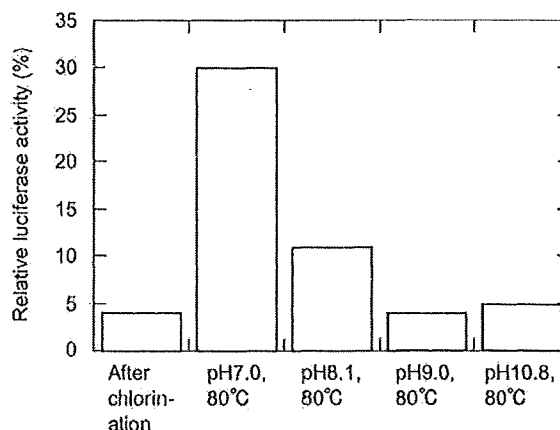


Fig. 8 Effect of pH and water temperature on the estrogenic effect of chlorinated water.

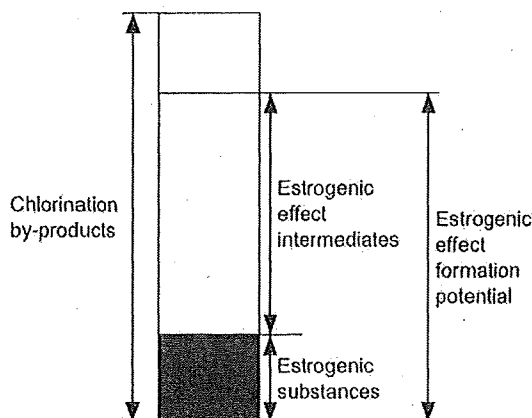


Fig. 9 Components of the estrogenic effect in drinking water.

## CONCLUSIONS

Coagulation and treating with activated carbon decreased the estrogenic effect of Lake Biwa water, but chlorination increased the estrogenic effect. This phenomenon is similar to the formation of THMs during the drinking water treatment process since NOMs are major precursors for both the estrogenic effect and THMs.

It was found that organic matters of which estrogenic effect increases or decreases after chlorination are present in natural water. Thus, it is important to remember that the estrogenic effect of chlorinated drinking water is the sum of the increased activity and the decreased activity after chlorination. The detection of the increase or decrease upon chlorination is dependent on the sample preparation procedure.

The estrogenic effect of chlorinated water increased even without residual chlorine. The components, which are called the "estrogenic effect formation potential" and the "estrogenic effect intermediates", are defined in a chlorinated humic acid solution. The process for the estrogenic effect formation is similar to the process for THMs formation. The obtained results suggest that to decrease the estrogenic effect of drinking water, NOMs in addition to suspected EDCs should be removed before chlorination.

## REFERENCES

- Aizawa, T., "Structural analysis of byproducts by chlorination of endocrine disrupting chemicals and its estrogen receptor binding affinity," *J. Water and Waste*, 44(1), 21-27 (in Japanese) (2002).
- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. and Eaton, A.D. (eds), "Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater," 20th edition, American Public Health Association, Washington DC, USA. (1998).
- Deborde, M., Rabouan, S., Gallard, H. and Legube, B., "Aqueous chlorination kinetics of some endocrine disruptors," *Environ. Sci. Technol.*, 38(21), 5577-5583 (2004).
- Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee (EDSTAC). *Final Report* (1998).
- García-Reyero, N., Requena, V., Petrovic, M., Fischer, B., Hansen, P.D., Díaz, A., Ventura, F., Barceló, D. and Piña, B., "Estrogenic potential of halogenated derivatives of nonylphenol ethoxylates and carboxylates," *Environ. Toxicol. Chem.*, 23(3), 705-711 (2004).
- Hu, J., Aizawa, T. and Ookubo, S., "Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity," *Environ. Sci. Technol.*, 36(9), 1980-1987 (2002).
- Hu, J.Y., Cheng, S.J., Aizawa, T., Terao, Y. and Kunikane, S., "Products of aqueous chlorination of 17 beta-estradiol and their estrogenic activities," *Environ. Sci. Technol.*, 37(24), 5665-5670 (2003).
- International Programme on Chemical Safety. *Environmental Health Criteria, Disinfectants and disinfection by-products* (1998).
- Itoh, S., Ueda, H., Nagasaka, T. and Sumitomo, H., "Evaluating variation of estrogenic effect by drinking water chlorination with the MVLN assay," *Wat. Sci. Technol.*, 42(7-8), 61-69 (2000).
- Itoh, S., Nagasaka, T., Nakanishi, G., Nonaka, A. and Dodo, O., "Characteristics of estrogenic effect of drinking water and its control," *Environ. Engineering Res.*, 37, 333-344 (in Japanese) (2000).
- Itoh S., Hayasaka T. and Okada T., "Concentration of humic substances in Lake Biwa and its chlorinated water by fluorescence analysis," *J. Water and Waste* 45(6), 24-28 (in Japanese) (2003).
- Itoh, S., Nakanishi, G. and Hayasaka, T., "Change of estrogenic effect of natural water by chlorination and sample preparation procedure for a bioassay," *J. Japan Wat. Wks. Assoc.*, 72(4), 10-20 (in Japanese) (2003).
- Itoh, S., Yoshimura, Y., Okada, T. and Tsujimura, Y., "Fundamental experiments for measurement of estrogenic effect formation potential of chlorinated drinking water," *J. Japan Wat. Wks. Assoc.*, 74(4), 12-23 (in Japanese) (2005).
- Kitanaka, A., Ogoshi, M. and Suzuki, Y., "Degradation of nonylphenol using chlorine and ozone," *J. Japan Society on Wat. Environ.*, 26(5), 307-313 (in Japanese) (2003).
- Kuroto-Niwa, R., Terao, Y. and Nozawa, R., "Identification of estrogenic activity of chlorinated 11 bisphenol A using a GFP expression system," *Environ. Toxicol. and Pharmacol.*, 12, 27-35 (2002).
- Lee, B.C., Kamata, M., Akatsuka, Y., Takeda, M., Ohno, K., Kamei, T. and Magara, Y., "Effects of chlorine on the decrease of estrogenic chemicals," *Water Res.*, 38(3), 733-739 (2004).
- Lenz, K., Beck, V. and Fuerhacker, M., "Behavior of bisphenol A (BPA), 4-nonylphenol (4-NP) and 4-nonylphenol ethoxylates (4-NP1EO, 4-NP2EO) in oxidative water treatment processes," *Proceedings of The 4th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Hazardous Substances in Water - ECOHAZARD 2003 -*, Aachen, Germany, Sep. 2003.
- Nakamura, H., Shiozawa, T., Terao, Y., Shiraishi, F. and Fukazawa, H., "By-products produced by the reaction of estrogens with hypochlorous acid and their estrogen activities," *J. Health Sci.*, 52(2), 124-131 (2006).
- Nieuwenhuijsen, M.J., Toledano, M.B., Eaton, N.E., Fawell, J. and Elliott, P., "Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: A review," *Occup. Environ. Med.*, 57, 73-85 (2000).
- Ministry of the Environment of Japan. *Survey Manual for Endocrine Disrupting Chemicals* (in Japanese) (1998).

- Pons, M., Gagne, D., Nicolas, J.C. and Mehtai, M., "A new cellular model of response to estrogens: a bioluminescent test to characterize (anti)estrogen molecules," *BioTechniques*, 9(4), 450-459 (1990).
- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R. and DeMarini, D.M., "Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research," *Mutat Res/Reviews in Mutat Res*, 636(1-3), 178-242 (2007).
- Smith, P.K., Krohn, R.L., Hermanson, G.T., Mallia, F.H., Gartner, F.H., Provenzano, M.D., Fujimoto, E.K., Goeke, N.M., Olson, B.J. and Kleink, "Measurement of protein using bicinchoninic acid," *Anal. Biochem.*, 150, 76-85 (1985).
- Tabata, A., Watanabe, N., Yamamoto, I., Ohnishi, Y., Itoh, M., Kamei, T., Magara, Y., and Terao, Y., "The effect of bisphenol A and chlorinated derivatives of bisphenol A on the level of serum vitellogenin in Japanese Medaka (*Oryzias latipes*)," *Proceedings of The 4th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Hazardous Substances in Water -ECOHazard 2003-*, Aachen, Germany, Sep. 2003.
- Thurman, E.M. and Malcolm, R.L., "Preparative isolation of aquatic humic substances," *Environ. Sci. Technol.*, 15(4), 463-466 (1981).
- Villanueva, C.M., Kogevinas, M. and Grimalt, J.O., "Drinking water chlorination and adverse health effects: A review of epidemiological studies," *Medicina Clinica*, 117(1), 27-35 (in Spanish) (2001).
- Waller, K., Swan, S.H., DeLorenze, G. and Hopkins, B., "Trihalomethanes in drinking water and spontaneous abortion," *Epidemiol.*, 9, 134-140 (1998).
- Zavaleta, J.O., Hauchman, F.S., and Cox, M.W., "Epidemiology and toxicology of disinfection by-products," *Formation and Control of Disinfection By-products in Drinking Water*, Singer, P.C. (ed.) American Water Works Association, Denver, CO., 95-117 (1999).

[Received: June 23, 2008]  
[Accepted: April 30, 2009]

# 琵琶湖・淀川水系における 臭化物イオンの発生構造

越後 信哉<sup>1</sup>・伊藤禎彦<sup>1</sup>・宮川 幸雄<sup>2</sup>・谷田 慎也<sup>3</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院地球環境学堂 工学研究科 (〒617-8540 京都市西京区京都大学桂C-1)

E-mail: echigo@urban.env.kyoto-u.ac.jp

<sup>2</sup>国土交通省都市地域整備局 (〒100-8918 東京都千代田区霞が関2-1-3)

<sup>3</sup>東洋エンジニアリング株式会社 (〒275-0024 千葉県習志野市茜浜2丁目8-1)

臭素酸イオンや有機臭素化合物などの臭素を含む消毒副生成物の前駆体である臭化物イオンについて、琵琶湖・淀川水系を対象として調査を行った。この結果、環境水中の臭化物イオンは琵琶湖流入河川源流域に対して淀川下流域では3~4倍に増加することがわかった。すなわち、下流での臭化物イオン負荷量に対する寄与は、天然にもともと存在する臭化物イオンよりも、人間活動に由来するものの方が大きいことが示唆された。このため、水系内の下水処理施設に由来する負荷量を調査し、それぞれの処理区域の用途地域構成とあわせて発生構造について検討を行った。その結果、この流域では家庭排水のみでは説明できない量の臭化物イオンが排出されており商工業活動が臭化物イオンの増大に寄与していることが示された。

**Key Words :** bromide ion, bromate ion, organic bromines, Yodo River, Lake Biwa

## 1. はじめに

臭化物イオン(Br<sup>-</sup>)は、天然由来または人間活動由来で水道原水に数μg/Lから数100 μg/Lのオーダーで存在する無機イオンである。臭化物イオン自体は無害と考えられているが、酸化剤との反応性は高く、浄水プロセス等の消毒過程において様々な化学反応に関与する。

塩素処理過程では、臭化物イオンは次亜塩素酸によって次亜臭素酸(HOBr)へ速やかに酸化される。次亜臭素酸は、溶存有機物(Dissolved Organic Matter, DOM)との反応性が高く、様々な有機臭素化合物が生成される。これらの有機臭素系消毒副生成物は、単位濃度あたりでは有機塩素系消毒副生成物よりも毒性が高い可能性が示されており、水道水の安全管理上十分な注意を要する<sup>1)</sup>。

また、オゾン処理においても臭化物イオンは臭素酸イオン(BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>)や有機臭素化合物に変換される。現在我が国では、臭素酸イオンに関しては10 μg/Lの水道水質基準値が設けられており<sup>2)</sup>、高度浄水処理プロセスも臭素系消毒副生成物の問題とは無関係ではない。むしろ、塩素系消毒副生成物の問題が少ない分、臭素系消毒副生成物の問題が顕在化しているともいえる。

さて、これまで臭素系消毒副生成物の制御を目的として、塩素処理については、強化凝集<sup>3)</sup>および活性炭処理による前駆体<sup>4)</sup>の除去等が行われてきた。さらに、

オゾン処理については、オゾン注入率の制御<sup>5)</sup>、溶存オゾン濃度の制御<sup>6)</sup>が実際に行われている。また、pH制御や促進酸化処理(Advanced Oxidation Processes, AOPs)の導入に関しても検討が進められている<sup>8)</sup>。また、人為起源の臭化物イオンの寄与が高い場合には、処理プロセス内の努力に加えて、排出源における臭化物イオンの低減という選択肢も考えられる。

これまで、流域における臭化物イオンの挙動に関して、琵琶湖・淀川水系においても複数の検討が行われてきた<sup>9)10)</sup>。しかし、これらの調査では人間活動由来の臭化物イオンの影響を定性的に指摘してはいるものの、流域全体にわたる発生構造に関する理解は不完全である。

本研究では、以上を背景として、琵琶湖・淀川水系の臭化物イオン濃度と臭化物イオン負荷量を、主に人為由来の臭化物イオンに注目して調査する。また、土地利用と臭化物イオン負荷量の関係について検討する。さらに、この結果に基づき琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの削減可能性について考察する。