

2. 調査方法

(1) 調査概要

a) 臭化物イオンの変動に関する予備調査

琵琶湖・淀川水系の全域調査の前後に、臭化物イオンの時間変動・日変動について調査を行った。これは、環境水または下水処理水中の臭化物イオン濃度の日内あるいは週内変動に起因するバイアスを評価するためのものである。本研究では、環境水としては琵琶湖疏水（京都市左京区内）、下水処理放流水としては流域内の下水処理施設Aより公共水域に放流された直後の水を対象とした。

b) 琵琶湖・淀川水系全域調査

a)の予備的検討の結果を踏まえた上で、サンプリング地点および時間に関する条件を整理した。その上で、琵琶湖・淀川水系全域調査を行い、流域全体の臭化物イオンの挙動把握を試みた。サンプリング地点は、図-1および表-1に示す38地点とした。調査は2005年11月に行った。

c) 下水処理水中の臭化物イオン濃度調査

琵琶湖・淀川水系に放流している12下水処理施設を対象とした。放流先より下流に水道の取水口が存在しない処理施設は対象から除外した。これら12下水処理施設の下水処理水量で、流域内の晴天時平均下水流量の89.1%を説明できる¹²⁾。採水は2005年9月から11月にかけて行った。

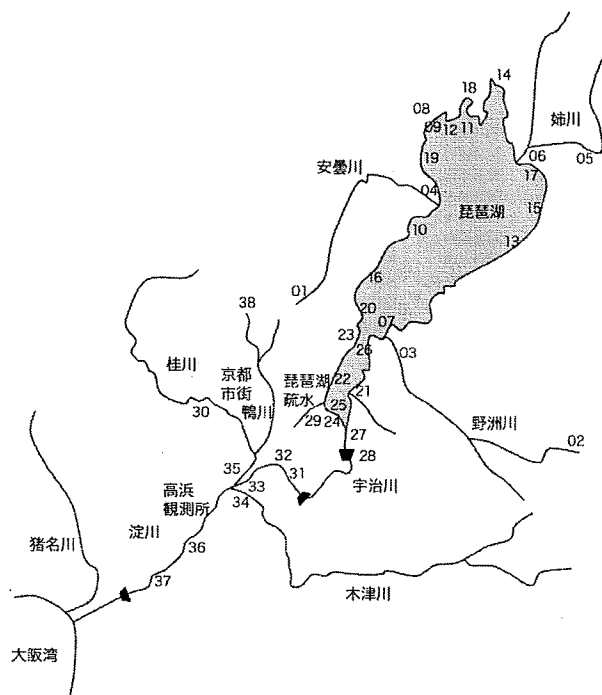


図-1 琵琶湖・淀川水系の概略図とサンプリング地点(図中の番号は表-1中の地点番号に対応する)

(2) 分析方法

採取した試料は、冷蔵保存の上、実験室に持ち帰り直ちに0.2 μmフィルター（クロマトディスク、GLサイエンス）にてろ過した。各試料の臭化物イオン濃度はイオンクロマトグラフィー（分析システム、Shimadzu LC-VP; 検出方法、紫外吸光度(210 nm); 分析カラム、Shimpack IC-A2; 溶離液、12 mM 炭酸水素ナトリウム/0.6 mM 炭酸ナトリウム）により測定した。なお、分析に用いた試薬は全て特級以上であり、溶離液等水溶液の調製は全て超純水（Millipore Elix 10による）を用いて行った。定量下限はピーク/ノイズ比（NS比=10）から10 μg/Lとした。また、下水処理水については、共存イオンの影響でベースラインが安定しない場合には、適宜試料注入量を減らして分析を行った(20-200 μLの範囲)。

(3) 時間変動特性に関する予備検討結果

時間変動・日変動調査の結果を図-2に示す。まず、時間（日内）変動の結果について述べる。琵琶湖疏水での臭化物イオン平均濃度は24 μg/Lであり、下水処理施設Aでは117 μg/Lであった。いずれの場合も、濃度はほぼ一定であると考えてよい。また変動パターンに規則性は認められず、サンプリング時間を統一することで計測精度の向上は期待できないといえる。

日（週内）変動については、琵琶湖疏水で最初の日曜日に、平日に比べて休日の臭化物イオン濃度が10%程度減少する傾向が認められたが、両地点とも概ね一定と見なすことができた。したがって、サンプリングにあたっては、特に曜日を特定しないこととした（注：実際には平日に行った）。

最後に、季節変動についても、鯛谷らの調査により¹⁰⁾、過去7年間の淀川水系の臭化物イオン濃度が測定された結果、大きな変動が見られないことが明らかとなっている。以上から、本研究では、当日および前日に降水がない日に採水を行えばよく、また採水の時間帯は統一する必要はないと判断した。

3. 琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの分布

琵琶湖・淀川水系全域の臭化物イオン濃度を測定した結果を表-1に、またその傾向をまとめたものを図-3に示す。上流から下流に進むにしたがって、概ね臭化物イオン濃度が上昇していることがわかる。例えば、琵琶湖流入河川源流域の臭化物イオンの濃度が10~16 μg/Lであるのに対して、淀川下流の濃度は42~46 μg/Lと3~4倍のとなった。したがって、琵琶湖・淀川水系では、天然由来の臭化物イオンよりも、京都市等都市域通過によるもの

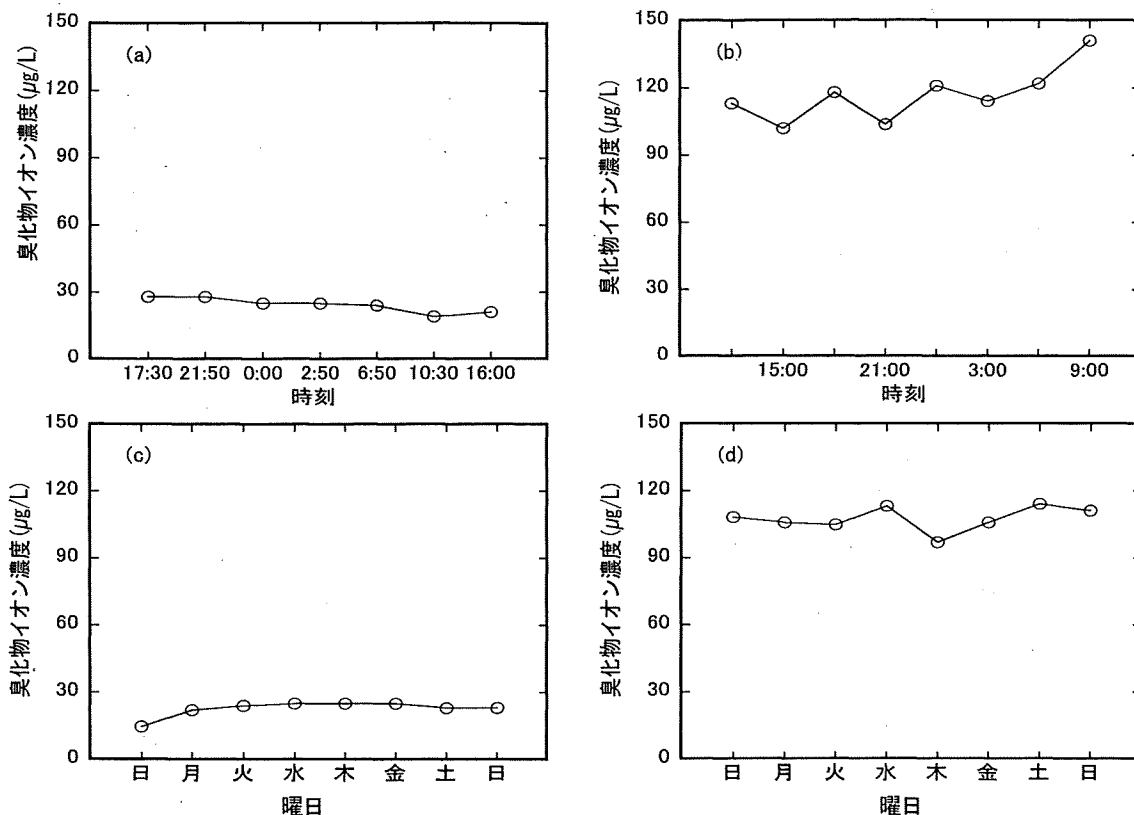


図-2 臭化物イオンの日内および週内変動。(a)琵琶湖疏水日内変動(採水期間: 2005/10/3-4), (b)下水処理施設 A 放流水日内変動(採水期間: 2005/12/8-9), (c)琵琶湖疏水週内変動(採水期間: 2005/12/11-19, 採水時刻: 23:00), (d)下水処理施設 A 放流水週内変動(採水期間: 2005/12/11-19 採水時刻: 20:00)

表-1 琵琶湖淀川水系の臭化物イオン調査地点および測定結果 (2005 年 11 月測定)

地点番号	区分	河川名等	採水地点 の特徴	地点	臭化物イオン 濃度(μg/L)	地点番号	区分	河川名等	採水地点 の特徴	地点	臭化物イオン 濃度(μg/L)
01	琵琶湖流入河川	安曇川	源流域	百井	16	20	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	和連浜	19
02	琵琶湖流入河川	野洲川	源流域	深山橋	10	21	琵琶湖内	琵琶湖南湖	湖岸	新田橋	25
03	琵琶湖流入河川	野洲川	下流域	稲荷大橋	37	22	琵琶湖内	琵琶湖南湖	湖岸	下笠	53
04	琵琶湖流入河川	安曇川	下流域	舟木大橋(南流河口部)	15	23	琵琶湖内	琵琶湖南湖	湖岸	唐崎の松	21
05	琵琶湖流入河川	姉川	中流域	国友橋	12	24	琵琶湖内	琵琶湖南湖	湖岸	浮御堂	18
06	琵琶湖流入河川	姉川	下流域	姉川大橋	13	25	琵琶湖内	琵琶湖南湖	湖岸	なぎさ公園	58
07	琵琶湖流入河川	野洲川	河口	中州大橋	23	26	琵琶湖内	琵琶湖南湖	湖岸	大津港	22
08	琵琶湖流入河川	知内川	下流域	知内	22	27	中下流域河川	瀬田川	-	唐櫃公園	28
09	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	マキノ	20	28	中下流域河川	瀬田川	-	洗堰	27
10	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	萩の浜	19	29	その他	琵琶湖疏水	-	取水口	19
11	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	菅浦港	27	30	中下流域河川	桂川	-	嵐山	32
12	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	海津大崎	21	31	中下流域河川	宇治川	-	宇治橋	26
13	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	彦根港	23	32	中下流域河川	宇治川	-	親月橋	27
14	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	飯浦	19	33	中下流域河川	宇治川	合流地点直前	御幸橋	36
15	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	母の郷	24	34	中下流域河川	木津川	合流地点直前	御幸橋	27
16	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	近江舞子	21	35	中下流域河川	桂川	合流地点直前	天王山大橋	63
17	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	南浜港	19	36	中下流域河川	淀川	-	枚方大橋	46
18	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	大浦漁港	23	37	中下流域河川	淀川	-	鶴飼大橋	42
19	琵琶湖内	琵琶湖北湖	湖岸	今津	23	38	支川	高野川	源流域	花背峠	22

て流入する人為由来の臭化物イオン量の方が多いと推測できる。琵琶湖流入河川の上流と下流を比較すると、上流の臭化物イオン濃度が平均13 μg/Lに対し、下流では平均22 μg/Lに増加した。この理由として、周辺の農村からの排水に臭化物イオンが含まれていることが考えられる。琵琶湖内の濃度は、北湖では19~27 μg/Lと、琵琶湖流入河川下流域と同程度の濃度で安定していたが、南湖では

一部に高濃度(最大58 μg/L)の地点が見られた。この高濃度の臭化物イオンの原因は特定できなかったが、予備調査の結果も含めてそれ以外の地点では30 μg/L未満であり、局所的なものと判断した。

桂川の3川合流地点下流手前では63 μg/Lと高濃度の臭化物イオン濃度が検出された。上流の嵐山付近の臭化物イオン濃度が32 μg/Lであり、京都市を通過する際に、臭

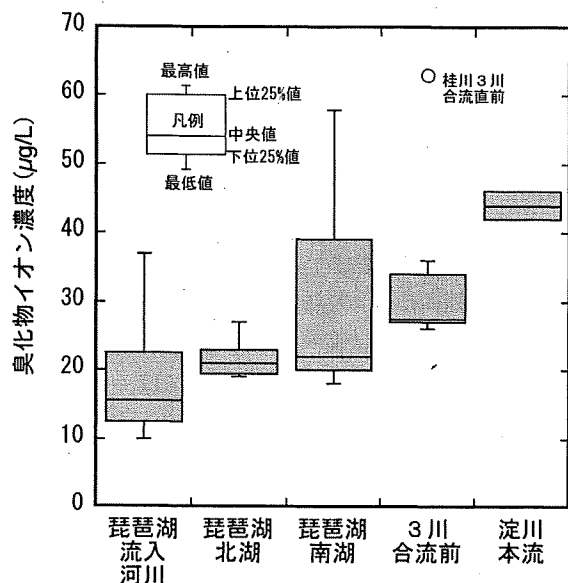


図-3 琵琶湖・淀川水系の臭化物イオン濃度の傾向 (○は外れ値、すなわち上位25%値からみて箱の高さの1.5倍以上離れている場合を示す)

臭化物イオン濃度が約2倍に上昇していることになる。

瀬田川から宇治川へ流下する経路に関しても、桂川ほどではないが宇治市を経た後は36 µg/Lと瀬田川よりも増加している。このような都市部からの排水により、臭化物イオン濃度が上昇する可能性は高いといえる。桂川・宇治川・木津川の三川が合流して以降の臭化物イオン濃度は、桂川下流よりもやや低く、宇治川・木津川下流よりもやや高い40~50 µg/Lであった。

以上から、琵琶湖・淀川水系における臭化物イオン排出量は、天然由来よりも人為由来の方が多いと考えられる。また、人為由来の中では、琵琶湖流入河川周辺の農村部が多い地域よりも、桂川や宇治川周辺の都市部の寄与が大きいと推察される。

4. 下水由来の臭化物イオン負荷量

3.では人間活動由来の臭化物イオンが河川水中の臭化物イオン濃度に少なからぬ影響をおよぼしていることが示された。そこで、流域内主要下水処理施設の放流水中の臭化物イオンを測定し、下水由来の臭化物イオンの寄与について検討を行った。

(1) 下水処理施設由来の臭化物イオン排出量

測定した処理施設A~Lの放流口または放流直前の臭化物イオン濃度および1人または1 haあたりの臭化物イオン負荷量を表-2に示す。負荷量の計算にあたっては、測

表-2 下水処理水経由の臭化物イオン排出負荷量

処理施設コード	臭化物イオン濃度 (µg/L)	1haあたりの負荷量 (g/(ha・日))	人口あたりの負荷量 (g/(人・日))
A	94.0	6.64	0.070
B	113.6	11.89	0.084
C	110.0	3.86	0.055
D	111.0	1.56	0.044
E	152.0	6.69	0.057
F	41.8	0.53	0.011
G	66.3	1.10	0.011
H	51.5	1.29	0.011
I	356.5	16.81	0.216
J	436.2	23.14	0.222
K	64.8	2.37	0.028
L	58.9	1.42	0.017

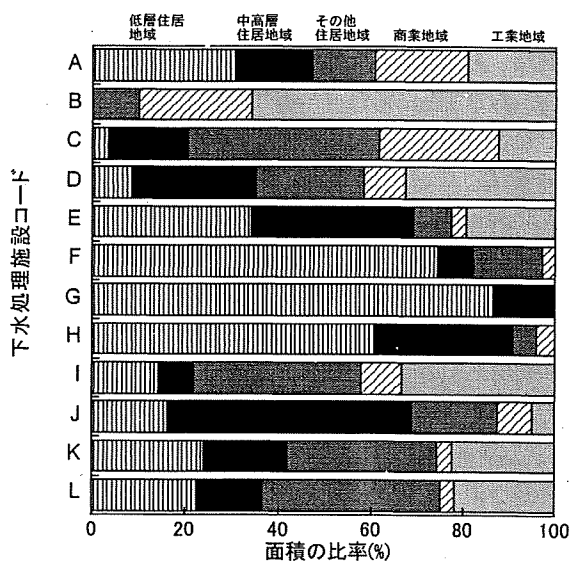


図-4 各処理担当区域内の用途地域構成 (「低層住宅地域」は第一種および第二種低層住居専用地域、「中高層住宅地域」は第一種および第二種中高層住居専用地域、「その他住居地域」は第一種および第二種住居地域と準住居地域、「商業地域」は近隣商業地域および商業地域、「工業地域」は準工業地域、工業地域、工業専用地域をそれぞれ合算したものである)

定した濃度に下水道統計の晴天時処理流量¹²⁾を乗じ、処理区域面積、または処理区域内人口で除した。また、処理施設A~Lの用途地域構成比を図-4に示す。用途地域構成比の算出にあたっては、各自治体から発行されている用途地域図¹³⁾¹⁶⁾から各下水処理施設担当区域内の12種類の用途地域の面積を測定し、再分類した(図-4のキャプションを参照)。

表-2より明らかなように、処理施設Fの放流水を除き臭化物イオン濃度が50 µg/L以上(最大436 µg/L)であり、概ね環境水中の濃度よりも高いことがわかった。水系に

放流される際の希釈率にもよるが、下水処理水中の臭化物イオンが、河川水の臭化物イオンの増加に寄与しているものと考えられる。

なお、水道水中に含まれる臭化物イオンは、少なくともいったんは次亜臭素酸へ酸化される（注：残留塩素存在下では全て酸化されている）。次亜臭素酸はこの後、一部は有機臭素化合物に変換され、また一部は臭化物イオンに還元される可能性がある。このため、下水処理水に含まれる臭化物イオンの一部は、元々各都市に供給される水道水等に含まれていたもの、すなわち天然由来の臭化物イオンである可能性がある。しかし、このいったん生成した次亜臭素酸が、水消費や下水処理の過程においてどの程度還元されるのか推定することは現段階では困難である。このため、本研究では水道水中に含まれる次亜臭素酸は全て有機物との反応により、臭化物イオンの以外の化合物に変化されたものと仮定した。本研究の評価は、人為起源の臭化物イオン量を高めに見積もる可能性があることに留意が必要である。

各処理施設放流水の臭化物イオン濃度を比較すると、処理施設I, Jの臭化物イオン濃度が、他の処理施設と比べて3~4倍以上の高い値となった。この理由については現段階では特定できないが、特定の産業が臭化物イオンを多く排出している可能性も考えられる。次に臭化物イオン濃度が高かったのは、処理施設A~Eで、いずれも70 µg/L以上であった。これらはすべて中・大規模の都市部の排水区域を管理する下水処理施設である。逆に処理施設F~Hはすべて小規模の住宅地域を管理する下水処理施設であり、濃度範囲は40~60 µg/Lであった。A~Eの中では処理施設Eの値が若干高めであるものの、臭化物イオン濃度に大きな差異は見られなかった。残りのK, Lは、中規模の下水処理施設であるが、臭化物イオン濃度は50~60 µg/LとA~Eに比べてやや低くなった。

次に、測定した臭化物イオン濃度、下水処理施設に流入する日平均下水量¹²⁾、処理区域内人口¹²⁾、処理担当区域面積¹²⁾から、下水処理施設ごとの1人または1 haあたりの臭化物イオン排出負荷量を算出した。計算にあたっては、今回の調査では晴天時を選んで採水しているため、各下水処理施設の排水量は、晴天時日平均下水量を用いた¹²⁾。

処理区域内人口または処理区域内単位面積あたりの臭化物イオン負荷量を見ると、最も高かった処理施設はJで、次にIであったが、これはもともと他の中・大規模の処理施設の値よりも3~4倍高い臭化物イオン濃度が原因と考えられる。

一方、I, J以外の中・大規模の下水処理施設（A~E, K, L）でも、1人または1 haあたりの臭化物イオン負荷量に換算すると傾向の違いが生じた。まず、1人あたりの臭

化物イオン負荷量を比較すると、処理施設Bが、0.084 g/(人・日)と特に高い臭化物イオン負荷量となった。負荷量の大小の順に並べると、 $B > A > E > C > D > K > L$ となった。処理施設Bの処理担当区域は工業地域が特に多く、住宅地域が他と比べても圧倒的に少ないという特徴がある。また、処理施設AとCに関しては商業地域が多く、住宅地域と工業地域は平均と変わらない。さらに、K, Lの処理担当区域は住宅地が若干多く、商業地が少ない。この傾向から、臭化物イオン負荷量が高いと考えられる用途地域を順に並べると、工業地域 > 商業地域 > 住宅地域となる。一方、処理施設D, Eは、それぞれ工業地、住宅地が多い地域を担当しており、この傾向にあてはまらなかった。これは、Dの処理区域の工場の多くが独自に廃水処理を行い公共水域に放流しているためと考えられた。

次に、I, J以外の1 haあたりの臭化物イオン負荷量と比較すると、1人あたりの臭化物イオン負荷量とほぼ同じ傾向を示した。つまり、工業地域の多い処理施設Bが最も値が高く、次に商業地域、住宅地域が多い下水処理施設と続いた。負荷量の大小を並べると、 $B > E > A > C > K > D > L$ となり、処理施設DとEを除けば1人あたりの負荷量と順位は変わらなかった。

臭化物イオン排出負荷量が最も少なかった処理施設F~Hについては、1人あたりの臭化物イオン排出負荷量は、いずれも0.011 g/(日・人)であった。また、1 haあたりの臭化物イオン排出負荷量は0.53~1.29 g/(日・人)であった。どちらの負荷量も低く、幅の狭い範囲であった。これは、どの処理区域も住宅地域が95%以上を占めるためと考えられた。3処理施設における処理区域内人口あたりの臭化物イオン負荷量が0.011 g/(日・人)と一定であることからこの値を、家庭排水由来の臭化物イオン負荷量の原単位と見なすことができる。

以上より、下水処理水中の臭化物イオン濃度は環境水中の濃度よりも高く人間活動由来の排出源として無視できないこと、また、処理区域あるいは処理区域内人口あたりの臭化物イオン負荷量は土地利用形態に依存することが示唆された。

5. 琵琶湖・淀川水系における人為由来の臭化物イオンの総排出量の推定

琵琶湖・淀川水系には、4.で調査したものの他にも下水処理施設が存在する。処理区域内にあつて調査対象に含めなかった公共下水道の処理施設に関して、処理区内の用途地域とその負荷量推定値を表-3に示す。用途地域の比率については図-4を作成した場合と同様に各自自治体

から発行されている用途地域図の面積を測定し再分類を行った(図-4のキャプション参照)。工業地が多い処理施設Tを除けば、すべて琵琶湖・淀川水系の全用途地域構成の平均と同じか、住宅地の多い用途地域構成の処理施設であることがわかる。処理施設Tに関しては、4.の処理施設Dと同様廃水は自社で処理されほとんど集められていない。そこで、Dと放流域について同様の状況であると推定され、かつ工業地域の比率が比較的高い処理施設Q, R, T, Uの1人あたりの臭化物イオン負荷量は、前項の処理施設Dにおける1人あたりの負荷量0.044 g(日・人)であると仮定した。また、処理施設V, Wは、前項の処理施設F~Hの用途地域構成とほぼ同じであるので、1人あたりの臭化物イオン負荷量を0.011 g(日・人)とした。残りの処理施設に関しては、処理施設K, Lの用途地域構成と似た傾向のため、1人あたりの臭化物イオン負荷量をこれらの平均から0.023 g(日・人)と仮定した。

また、特定環境公共下水道の処理区域には用途地域がほとんど定められていない。そのため、すべての特定環境公共下水道における処理区域は、処理施設F~Hと同様に、住宅地域であると仮定した。すなわち、すべての特定環境公共下水道における1人あたりの臭化物イオン負荷量は、処理施設F~Gと同様に0.011 g(日・人)であると仮定した。

表-3 未調査の下水処理施設からの臭化物イオン排出負荷量の推定値

処理施設コード	住宅地域の比率(%)	商業地域の比率(%)	工業地域の比率(%)	人口あたりの負荷量 仮定値(g/(人・日))
M	88.6	2.4	9.0	0.023
N	84.7	5.5	9.8	0.023
O	84.4	9.0	6.6	0.023
P	93.2	1.9	4.9	0.023
Q	78.2	4.7	17.1	0.044
R	73.5	4.5	22.1	0.044
S	85.0	8.8	6.3	0.023
T	55.9	9.3	34.7	0.044
U	67.7	9.2	23.0	0.044
V	100.0	0.0	0.0	0.011
W	100.0	0.0	0.0	0.011

表-4 下水処理施設からの臭化物イオン排出負荷の推定値

下水処理施設の区分	負荷量 (g/日)
実測濃度による(A~L)	184,304
推定値(M~W)	14,235
特定環境公共下水道	220
合計	198,759

次に、上述の仮定値と前項の結果から、琵琶湖・淀川水系での下水処理水由来の臭化物イオン排出量を試算した(表-4)。なお、負荷量計算には、平成15年度の晴天時日平均下水量を用いた¹²⁾。この結果、全下水処理施設での臭化物イオン負荷量は1日あたり約200 kgと推定された。この中で、実際に調査を行った下水処理施設(A~L)からの臭化物イオン負荷量が、全下水処理施設の負荷量の90%以上を占めた。一方、特定環境公共下水道による臭化物イオン負荷量は1%にも満たないため、琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの排出原因として無視できると考えられた。

さらに、淀川中流部(国土交通省河川局高浜観測所:大阪府高槻市上牧付近)における人為起源と自然起源の臭化物イオン量をいくつかの仮定の下に試算した。まず、自然起源の臭化物イオン量を琵琶湖・淀川水系源流部の臭化物イオン濃度と高浜観測所地点の下水処理水以外の河川流量との積で近似した(L_n)。源流部の臭化物イオン濃度は、今回の測定値のうち源流部で最も高かった16 $\mu\text{g/L}$ を用いた。下水処理施設からの負荷量は各処理水中臭化物イオン濃度と処理水量¹⁷⁾の積の和(L_s)とした(表-4の合計値)。総負荷量(L_t)は高浜観測所地点での臭化物イオン濃度(枚方大橋での値と等しいと仮定した)と流量の積で表されるとすると、天然および下水以外からの臭化物イオン負荷量推定値は $L_t - (L_n + L_s)$ で表される。なお、計算にあたっては河川流量は、測定期間中の中央値(126.1 m^3/s)¹⁷⁾を用いた。この結果、高浜観測所地点では1日あたり約433 kgの臭化物イオンが流入し、その起源の内訳は図-5のようになった。

上流の下水処理水量の合計が高浜観測所での全流量に占める割合は約13%¹⁷⁾にも関わらず、下水経由の臭化物イオンの寄与率は45%であった。また、下水経由および自然由来以外の19%の起源は未知であるが、農薬などの不純物、下水システムを経由せず河川に至った都市排水、自社処理された工場排水などが発生源として考えられる。なお、上記の比率は、渇水期に下水等人為起源の比率が

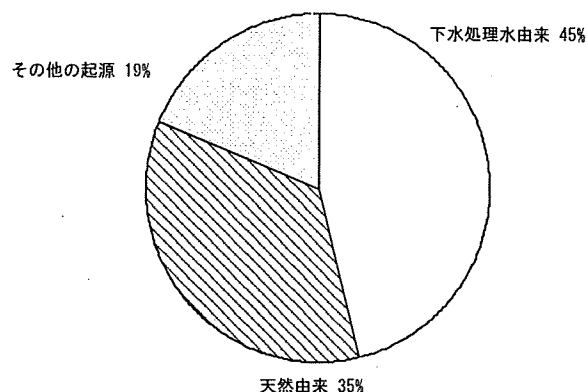


図-5 淀川中流域(高浜観測所)における臭化物イオンの起源の推定(総量: 433 kg/day)

高くなるなどある程度変動すると考えられるが、下水經由で流入する臭化物イオンが下流域では無視できないという結論は年間を通じて変わらないと推定される。

6. 人間活動由来の臭化物イオンの内訳について

ここまで、琵琶湖・淀川水系において人為由来の臭化物イオンが中下流域における臭化物イオン濃度に少なからず寄与していることを明らかにした。ここでは、さらに人為起源の臭化物イオンの内訳について考える。

まず、主に住宅地域を担当区域とする下水処理施設からの臭化物イオン排出量は表-2および図-4から0.011 g(人・日)であり、Zhangらの尿中臭化物イオン濃度に関する調査から算出した日本人の一日あたりの臭化物イオン排出量推定値(0.012 g(人・日))とほぼ一致する¹⁸⁾。したがって、家庭排水由来の臭化物イオンのほとんどが食品として摂取されたものであると推測できる。

一方、住宅地域以外の用途地域を多く含む地域では、一人あたりの臭化物イオン排出量が数倍以上高く、日常生活(主として食事)以外の臭化物イオンの起源が存在していることが示唆される。すなわち、工業等の産業活動による寄与が大きいといえる。また、下水処理施設によって臭化物イオン濃度が異なることから、産業の種類によって臭化物イオンの排出量が大きく異なるものと考えられる。すなわち、特定の業種からの臭化物イオンの排出抑制を行うことで、下流の浄水プロセスへの負荷低減の可能性があると見える。

以上を踏まえると、現段階では琵琶湖・淀川水系では臭化物イオン濃度は、100 µg/L以下であり¹⁹⁾、浄水プロセスにおいて臭素系消毒副生成物の制御は十分にできているが、水道原水の悪化等により消毒剤添加量の増量が必要になった場合、浄水プロセス内での制御に加え、臭化物イオン排出量の多い業種を特定し、排出源での制御を行うことで臭素系消毒副生成物を制御できる可能性があると考えられる。

7. まとめ

本研究では琵琶湖・淀川水系を対象として、臭化物イオンの発生構造について検討を行った。以下に主な結果を示す。

- 1) 流域全体の臭化物イオン濃度を測定することによって、源流部から下流部に流下し、都市排水が流入するにしたがって、臭化物イオン濃度が増大していくことがわかった。このことから、人為起源の臭化物

イオンの寄与が重要であることが示された。

- 2) 下水処理施設からの放流水中の臭化物イオンの濃度を測定した。さらに、それぞれの処理区域の用途地域構成比と比較した結果、工業地域>商業地域>住宅地域が占める割合が大きい処理施設の順に臭化物イオン排出量が大きい傾向を示した。
- 3) 住宅地域のみを処理区とする下水処理施設の放流水を測定したところ、臭化物イオンの排出量は0.011 g(日・人)であり、食品由来の排出量推定値とほぼ一致した。また、他の用途地域との比較から、家庭排水よりも産業廃水からの寄与の方が大きいと推察された。

謝辞：本研究は河川環境管理財団河川整備基金の助成を一部受け実施したものである。また、採水調査にあたっては流域内の多数の下水処理施設の協力を得た。ここに、謝意を表す次第である。

参考文献

- 1) 越後信哉, 伊藤禎彦, 荒木俊昭, 安藤良: 臭化物イオン共存化での塩素処理水の安全性評価: 有機臭素化合物の寄与率, 環境工学研究論文集, Vol.41, pp.279-289, 2004.
- 2) 厚生労働省: 水質基準に関する省令(平成15年5月30日厚生労働省令第百一号) <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/syourei.pdf>, 2006年5月アクセス, 2003.
- 3) Najm, I., Tate, C. and Selby, D.: Optimizing enhanced coagulation with PAC: a case study, *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol.90, No.10, pp.88-95, 1998.
- 4) Krasner, S. W. and Amy, G.: Jar-test evaluations of enhanced coagulation, *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol.87, No.10, pp.93-107, 1995.
- 5) Paune, F., Caixach, J., Espadaler, I., Om, J. and Rivera, J.: Assessment on the removal of organic chemicals from raw and drinking water at a Llobregat river water works plant using GAC, *Water Res.*, Vol.32, pp.3313-3324, 1998.
- 6) 孝石健, 高田裕志, 坪上雄一, 中西正治: オゾン注入制御による臭素酸イオン生成の抑制, 水道協会雑誌, Vol.75, No.12, pp.12-22, 2006.
- 7) 北野幸治, 宗像伸明, 岡和弘, 橋本久志, 道下健二: 阪神水道企業団における臭素酸低減化対策, 水道協会雑誌, Vol.75, No.7, pp.21-25, 2006.
- 8) 宗宮功, 高原博文, 加藤康弘, 佐藤敬一: 促進酸化処理における臭気物質除去特性, および臭素酸イオン生成特性, 第57回全国水道研究発表会, pp.254-255, 2006.
- 9) 宮田雅典, 林広宣, 寺嶋勝彦: 臭素酸の測定方法の検討およびオゾン処理における生成特性について, 大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績, 第49集, pp.8-18, 1995.
- 10) 鯛谷将司, 中平健二: 水道水源における臭化物イオンの挙動について, 淀川水質機構調査, 第23報, pp.23-28, 2004.

- 11) Tagami, K. and Uchida, S.: Concentrations of chlorine, bromine and iodine in Japanese rivers, *Chemosphere*, Vol.65, No.11, pp.2358-2365, 2006.
- 12) 日本下水道協会：下水道統計，行政編（平成 15 年度版），2004.
- 13) 奈良県都市計画総括図，奈良県，2004.
- 14) 大阪府都市計画総括図，大阪府，2004.
- 15) 滋賀県都市計画総括図，滋賀県，2004.
- 16) 京都府都市計画総括図，京都府，2004.
- 17) 国土交通省河川局：水文水質データベース，<http://www1.river.go.jp/>（2008年9月アクセス）.
- 18) Zhang, Z.-W., Kawai, T., Takeuchi, A., Miyama, Y., Sakamoto, K., Watanabe, T., Matsuda-Inoguchi, N., Shinbo, S., Higashiyama, K. and Ikeda, M.: Urinary Bromide Levels Probably Dependent to Intake of Foods Such As Sea Algae, *Environ. Contam. Toxicol.*, Vol.40, pp.579-584, 2001.
- 19) von Gunten, U.: Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, *Water Res.*, Vol.37, No.7, pp.1469-1487, 2003.

(2009.2.5 受付)

ORIGINS OF BROMIDE ION IN THE LAKE BIWA-YODO RIVER BASIN

Shinya ECHIGO, Sadahiko ITOH, Yukio MIYAGAWA and Shinya TANIDA

A basin-wide survey on bromide ion concentration was conducted in the Lake Biwa-Yodo River Basin. Bromide ion concentration in the downstream area was approximately three to four times higher than in the upstream areas of the rivers flowing to Lake Biwa. This result indicated that the contribution of the bromide ion from anthropogenic activities to total bromide ion load was much greater than naturally occurring bromide ion. Also, bromide ion loads from wastewater treatment plants were compared with the land use of corresponding coverage areas, and it was found that significant amount of bromide ion was discharged from commercial and industrial activities rather than domestic activities.

(28) 利根川上・中流域におけるN-ニトロソジメチルアミンとその前駆物質の実態調査

小坂 浩司^{1*}・浅見 真理¹・今野 裕介^{1,2}・秋葉 道宏¹

¹国立保健医療科学院水道工学部 (〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6)

²厚生労働省健康局水道課 (〒100-8916 東京都千代田区霞ヶ関1-2-2)

* E-mail: kosaka@niph.go.jp

利根川中流域のNDMA濃度は<1.0~4.8 ng/Lの範囲で、季節変動するものの大きくは変わらなかった。塩素処理後の場合、処理前後でNDMA濃度はほとんど変化しなかったが、一方、クロラミン処理後ではNDMA濃度が増加した。NDMAのクロラミン処理前駆物質の排出源について検討したところ、数ヶ所の地点で上流域の下水処理場放流水が寄与していることが示された。全国10浄水場の原水中のNDMA濃度は、<1.0~4.3 ng/Lの範囲であった。国内10浄水場の原水中のNDMA濃度は、<1.0~4.3 ng/Lの範囲であった。クロラミン処理後のNDMA濃度は、原水の水系に依存し、利根川中・下流域、淀川流域の浄水場の原水で比較的高く、7.2~8.9 ng/Lの範囲であった。

Key Words : *N-nitrosodimethylamine (NDMA), NDMA precursors, chloramination, Tone River basin, water supply*

1. はじめに

N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) は、国際がん研究機関 (IARC) において、グループ2A (ヒトに対しておそらく発がん性がある)¹⁾に分類されている。米国環境保護庁 (USEPA) は、第3次未規制物質候補リスト (CCL3) にNDMAを含む5種のニトロソアミン類を指定し²⁾、統合リスク情報システム (IRIS) は、10⁵の生涯発がんリスクに相当する飲料水中濃度として7 ng/Lを示している³⁾。また、世界保健機関 (WHO) は、飲料水中のガイドライン値として100 ng/Lを示している⁴⁾。カリフォルニア州では、公衆衛生目標値として3 ng/L⁵⁾を、カナダのオンタリオ州では、暫定最大許容濃度として9 ng/L⁶⁾を示している。一方、国内では、2009年4月、NDMAは、目標値は定まっていないが要検討項目に指定された⁷⁾。

NDMAは、1989年、カナダ⁸⁾、および1998年、カリフォルニア州⁹⁾の飲料水中から検出された。それ以降、両国において、上下水道を対象に幾つもの実態調査が行われた^{9,10)}。また、NDMAは、クロラミン処理、アンモニア存在下の塩素処理における副生成物^{12,10)}として生成することが報告されているが、近年、NDMAはオゾン処理による副生成物でもあることも報告された^{17,21)}。

国内においては、これまでNDMAに対する調査研究はほとんど行われてこなかったが、著者ら²⁰⁾は、2007年9~2008年1月、国内28ヶ所の水道を対象に実態調査を行い、原水および給水栓水中のNDMA濃度は、それぞれ<1.0~4.3および<1.0~10 ng/Lであったこと、給水栓水中のNDMA濃度が10 ng/Lであった水道は、淀川流域に位置し、オゾン処理が導入されていたことを報告した。立石ら²¹⁾も、淀川流域におけるNDMAの実態調査を行っており、オゾン処理でのNDMAの生成について報告している。さらに、著者ら²²⁾は、この流域の工場排水を含む下水処理場の流入水から、オゾン処理によるNDMAの前駆物質として、黄ばみ防止剤を同定した。淀川流域の浄水場では、オゾン処理により他地域より特異的に高い濃度でNDMAが生成し²⁰⁾、また、淀川流域の河川水、下水処理場の流入水では、この黄ばみ防止剤の濃度も高かった²²⁾。

また、国内水道の浄水処理工程におけるNDMAの挙動について調査を行ったところ²⁰⁾、前塩素処理後にNDMA濃度が増加している場合があった。国内でクロラミン処理が適用されているのは、限られた小規模の水道のみであるが、この結果は、アンモニア態窒素存在下で塩素処理を行うと、塩素注入率によってはクロラミンが生成するため、その結果、NDMAが生成する可能性があることを

示唆している。しかし、これまで、国内の環境水を対象に、クロラミン処理によるNDMAの生成についての検討は行われていない。NDMAは、オゾン処理後の生物活性炭処理等、一部の生物処理や新規の粒状活性炭処理で除去されるという報告²¹⁾があるが、NDMAは、親水性物質であり、通常の浄水処理では除去困難であることから、副生成物としての排出源情報は重要であると考えられる。

本研究は、代表的な水道水源である利根川中流域を対象に、NDMAおよび塩素処理、クロラミン処理後のNDMAの生成について実態調査を行った。このとき、クロラミン処理によるNDMA前駆物質の排出源探索も行った。また、全国10浄水場の原水を対象に、NDMA、クロラミン処理後のNDMAの生成についても検討した。

2. 実験方法

(1) 試薬および保存溶液

本研究では、各溶液の調製には、Gradient A10 (Millipore) で精製した超純水を使用し、超高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計 (UPLC/MS/MS) の溶離液の場合のみ蒸留水 (LC/MS用、関東化学) を使用した。NDMA、NDMA-*d*₆ は、それぞれ Supelco、CID/N Isotopes から購入した。次亜塩素酸ナトリウム溶液は、市販溶液 (和光純薬) を超純水で希釈した後を使用した。クロラミン溶液は、次亜塩素酸ナトリウム溶液と pH 8.5 に調製した塩化アンモニウム溶液を 1 : 1.2 mol/mol で混合させ、冷蔵庫で 1~2 時間静置させた後、実験に使用した²²⁾。クロラミン溶液は、実験日ごとに作成した。

(2) 試料水の採水

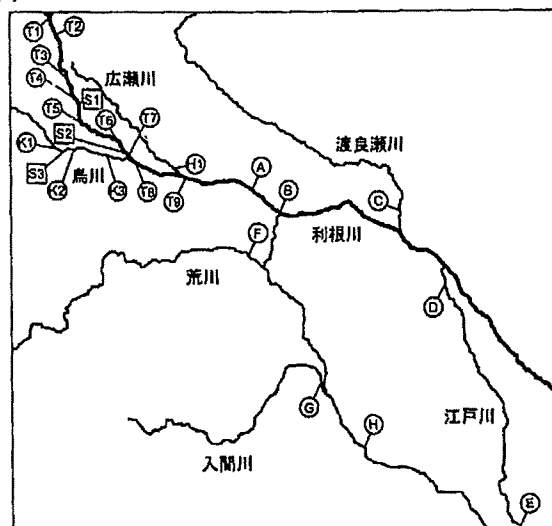


図-1 利根川上・中流域における採水地点 (S1~S3地点は下水処理場放流水、それ以外の地点は河川水)

図-1に利根川上・中流域の採水地点を示す。利根川中流域の場合、2008年5、8、11月および2009年2月に、河川水8地点 (A~H地点) の採水を行った。利根川上流域の場合、2008年11月に河川水8地点 (T1~T3, T7-1, T8, T9, K3, H1地点) の、2009年1月に河川水6地点 (T4~T6, T7-2, K1, K2地点) および下水処理場放流水3地点 (S1~S3地点) の採水を行った。T7-1, T7-2地点は、同一地点である (図中:T7)。また、2008年10月、全国10浄水場 (I~R浄水場) の原水を採水した。I浄水場は北海道地方、JおよびM~O浄水場は関東地方、KおよびP~R浄水場は近畿地方、L浄水場は九州地方の浄水場である。なお、試料水はコンポジットで採水しておらず、また、採水にあたり到達時間の考慮は行っていない。

(3) 塩素処理、クロラミン処理によるNDMAの生成

塩素処理によるNDMAの生成は、上水試験方法を参考にを行った²⁴⁾。試料水は1 L、pH 7.2 (5 mMリン酸緩衝液)、20°C、反応時間は24時間とし、24時間後の塩素濃度が 2.0 ± 0.5 mg/Lとなるようにした (3試料水の塩素濃度は1.3, 1.4 mg/L)。クロラミン処理によるNDMAの生成は、塩素処理の場合と同様の条件としたが、試料水は表流水については600 mL、下水処理水については200 mLとし、24時間後のクロラミン濃度は 3.0 ± 0.5 mg/Lとした。

MitchおよびSedlak²⁵⁾は、クロラミン処理によるNDMAの生成能の試験方法を提案し、このとき、クロラミン濃度は2 mM (140 mg/L)、反応時間は10日としている。この条件は、本研究の条件に比べ、クロラミン濃度は高く、反応時間も長い。これは、MitchおよびSedlakの方法は、試料水中の全NDMA前駆物質について評価することを目的としているためである。言いかえると、本研究の条件は、実際の浄水処理を想定した、比較的、NDMAへと変換されやすい物質、あるいは部位についての評価であると言える。

(4) 測定方法

NDMA濃度は、固相抽出により試料水の濃縮を行った後、UPLC/MS/MSを用いて測定した²⁶⁾。固相抽出の手順は、以下のとおりである。まず、試料水500 mLに2 g/Lの炭酸水素ナトリウムを添加し (pHを約8に調整)、NDMA-*d*₆を加えた。試料水中のNDMA濃度が高い場合には、試料水量を少なくした。表流水、下水処理水の場合、ガラス繊維ろ紙 (GF-F, Whatman) でろ過を行った。次に、連結させたAC-2カートリッジ (400 mg×2, Waters) に、試料水を3~5 mL/minで通水させた後、固相を窒素乾燥させた。そして、10 mLのジクロロメタン/ジエチルエーテル混合液 (1 : 1 v/v) を2~3 mL/minで通液して溶出し、溶出液をFlorisorbカートリッジ (1 g, Waters) に通

液、窒素で乾固直前まで減容後、ジクロロメタンで200 μ Lに定容した。試料の分離は、分離カラムにAcquity UPLC BEH C18 (1.7 mm \times 150 mm, Waters) を使用し、Acquity UPLC (Waters) により行った。移動相は、10 mM 炭酸水素アンモニウム水溶液とアセトニトリルとし、アセトニトリルの割合が5% (0 min) \rightarrow 5% (3.50 min) \rightarrow 95% (3.85 min) \rightarrow 95% (6.35 min) \rightarrow 5% (6.70 min) \rightarrow 5% (8.35 min) のグラディエント条件で、流量0.2 mL/min で送液した。試料注入量は30 μ Lとした。検出器には、Acquity TQDタンデム質量分析計 (Waters) を用い、イオン化方法はエレクトロスプレーイオン化法の正イオンモード (ESI+) とした。多反応モニタリング (MRM) は、NDMAについてはm/z 74.9/43.1 (定量用) および74.9/57.9 (確認用) を、NDMA-d₆についてはm/z 81.0/46.0を選定した。NDMAの検出下限値 (LOD) は、試料水量によって異なるが、500 mLの場合、超純水に2 ng/LのNDMAを添加したときの繰り返し測定を行い、その標準偏差の3倍から、1.0 ng/Lと算出された ($n=5$; 平均絶対回収率, 55%; NDMA-d₆による平均相対回収率, 95%)²⁰。

塩素、クロラミン濃度は、*N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミンと硫酸第一鉄アンモニウムを用いた滴定法により測定した²⁵。全有機炭素 (TOC) 濃度はTOC計 (TOC-VCPH, 島津製作所) により、全窒素 (TN) 濃度はTOC計に接続したTN計 (TNM-1, 島津製作所) により測定した。硝酸態窒素および亜硝酸態濃度はイオンクロマトグラフを用いて測定した。アンモニア態窒素濃度はインドフェノール法²⁶により測定した。有機態窒素 (TON) 濃度は、TN濃度と硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素濃度との差とした。

3. 結果および考察

(1) 利根川中流域におけるNDMA濃度と塩素処理、クロラミン処理の影響

図-2に、2008年5月～2009年2月における利根川中流域の河川水中 (A～H地点) のNDMA濃度を示す。NDMAは、32試料水中22試料水から検出され、その濃度範囲は<1.0～4.8 ng/Lであった。また、各地点の平均濃度は1.1～2.5 ng/Lの範囲であった (<1.0は0 ng/Lとして計算)。これらの結果から、利根川中流域の河川水中にはNDMAは広く存在していること、しかし、その濃度は、IRISの示す10⁵の生涯発がんリスクに相当する飲料水中濃度 (7 ng/L)³やWHOのガイドライン値⁴の10% (10 ng/L) より低いことが示された。淀川流域のNDMAの実態調査の場合、上流の下水処理場の影響を受けた河川でNDMA濃度が高かった場合を除き (最高86 ng/L)、下流にある柴

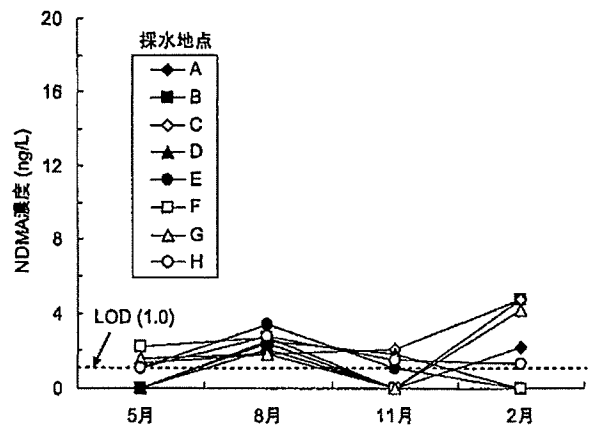


図-2 利根川中流域の河川水中のNDMA濃度 (2008年5月～2009年2月) (<1.0は0 ng/Lとして表記)

島浄水場の原水中のNDMA濃度は、12回の調査で、平均1.9 ng/L、<1.0～5.3 ng/Lの範囲であったことが報告されている (定量下限値 (LOQ) 1.0 ng/L (繰り返し測定による変動係数10%未満を満たす濃度))²¹。利根川中流域の河川水は、複数の浄水場の原水として利用されている。NDMAの下限値として、本研究ではLODを用い、淀川流域を対象とした報告ではLOQを用いているため、測定精度の観点から測定値を同一に比較することは難しいが、A～H地点の全てのNDMA濃度の平均値と、柴島浄水場の原水中のNDMA濃度の平均値は有意な差が認められなかった (<1.0は0 ng/Lとして計算, $p<0.05$)。したがって、原水中のNDMA濃度については、利根川中流域と淀川流域では、淀川流域の方が高い場合があったが、平均値は同程度と考えられた。

地点間の濃度を比較すると、A地点から下流のB, D, E地点へに行くにしたがい、濃度が高くなる場合もあったが、顕著な傾向はなく、また、変動は小さかった。この傾向は、H地点でも同様であった。支川であるC, F, G地点のNDMA濃度は、利根川よりも高い場合もあったが、概して同程度であった。さらに、地点ごとに、NDMA濃度の季節変動について見ると、変動はあるものの、本研究の調査範囲内においては、特定の傾向は認められなかった。

次に、塩素処理のNDMA濃度への影響について検討した。図-3に、2008年5月の利根川中流域の河川水中のNDMA濃度と塩素処理後のNDMA濃度について示す。塩素処理後のNDMA濃度は、河川水中の場合に比較して、濃度が高い場合、低い場合もあったが、その差は小さく、全体的には、大きな違いは認められなかった。これは、NDMAの前駆物質として知られているジメチルアミンや水道原水、処理水を対象に、塩素注入率を変化させて塩素処理を行った場合、塩素注入率が不連続点を超えると

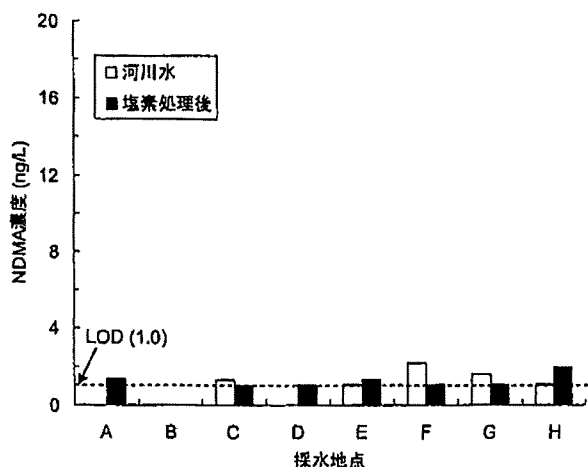


図3 利根川中流域の河川水中のNDMA濃度と塩素処理後のNDMA濃度 (2008年5月) (<1.0は0 ng/Lとして表記)

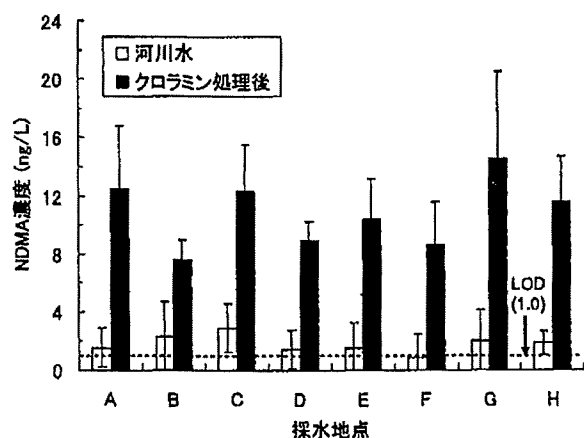


図4 利根川中流域の河川水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度 (2008年8月～2009年2月) (<1.0は0 ng/Lとして計算)

NDMAの生成が認められなかった、あるいは生成は低かったという既存の報告^{12,16)}と一致するものであった。

さらに、クロラミン処理による影響について検討した。図-4に、利根川中流域の河川水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度について示す。それぞれの濃度は、2008年8月、11月および2009年2月の平均値とした。クロラミン処理後のNDMA濃度は6.0～19 ng/Lの範囲、各地点のNDMA濃度の平均値は7.6～15 ng/Lの範囲であった。NDMA濃度は、いずれの地点においても、河川水中と比較してクロラミン処理後の方が高かったことから、利根川中流域の河川水中には、全般的にクロラミン処理によるNDMA前駆物質が存在していることが示された。

各地点のクロラミン処理後のNDMA濃度の平均値は、幾つかの地点で10 ng/Lより高かった。利根川中流域で意図的にクロラミン処理を行っている浄水場はないが、塩素処理条件(塩素注入率、反応時間、原水中のアンモニア態窒素濃度等)によってはクロラミン処理と同様の条

件となる場合があるため、このような場合、塩素処理後のNDMA濃度について注意を要すると推測された。

調査範囲においては、クロラミン処理後のNDMA濃度は、ばらつきはあるが、特に地理的に何らかの傾向は認められなかった。また、季節変動についてみると、11月、2月の場合の方が高い傾向にあったが、一定の傾向はなかった。河川水中のNDMA濃度と一般水質項目との関連性についても認められなかった。

(2) 利根川上流域におけるNDMA濃度とクロラミン処理の影響

図-5に、利根川上流域の河川水中(T1～T3, T7-1, T8, T9, K3, H1地点)のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度について示す。利根川におけるNDMA濃度は、最上流地点(T1地点)で1.1 ng/Lで、以下、若干変動はあったが、大きくは変わらず<1.0～2.1 ng/Lの範囲であった。また、支川であるK3とH1地点でのNDMA濃度は、それぞれ2.3および5.4 ng/Lであった。

クロラミン処理後のNDMA濃度について見ると、T1地点では、1.6 ng/Lとクロラミン処理前と同等の濃度であった。NDMA濃度は下流に行くにしたがって増加し、T8, T9地点ではそれぞれ11, 7.0 ng/Lであった。この結果から、利根川におけるNDMA前駆物質の由来は、自然発生源というより人為的発生源と推測された。特に、T3, T7-1地点の間で濃度が大きく変化していることから、両地点の間に排出源があると推測された。TOC, TON濃度は、それぞれ1.3～1.5 mg/L, <0.05～0.10 mg-N/Lであり、地点間で同程度であった。すなわち、一般水質項目による、NDMA前駆物質濃度の変化の把握は困難であった。

支川であるK3, H1地点では、クロラミン処理後のNDMA濃度は6.2, 7.9 ng/Lであった。よって、上流域の

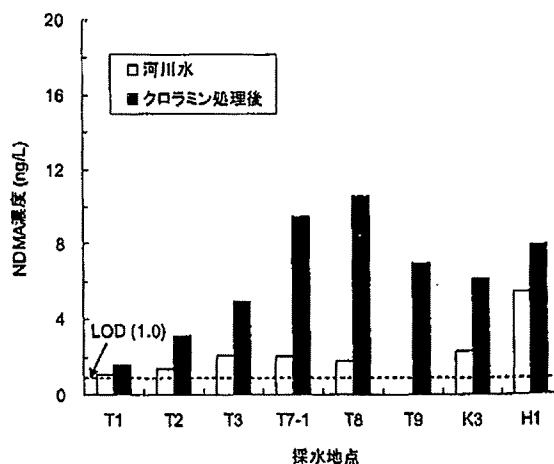


図5 利根川上流域の河川水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度 (2008年11月) (<1.0は0 ng/Lとして表記)

支川にもNDMA前駆物質が存在していることが示された。

T3, T7-1地点間におけるNDMA前駆物質の排出源を探索するため、両地点間で追加調査を行った。両地点間には同県内で比較的大きい2つの下水処理場からの放流水の放流地点があること、海外において下水処理場からの放流水中にはクロラミン処理によるNDMA前駆物質が含まれているという報告¹³⁾があることから、採水は、下水処理場からの放流水 (S1, S2地点) およびその放流地点前後の地点 (T4~T6, T7-2地点) で行った。また、支川である鳥川のK3地点の上流にある下水処理場についても、放流水 (S3地点) とその前後の地点 (K1, K2地点) の採水を行った。

図-6に、利根川上流の河川水、下水処理場放流水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度について示す。下水場放流水中あるいはそのクロラミン処理後のNDMA濃度については、図中の括弧内に示している。河川水中のNDMA濃度は、 $<1.0\sim 1.2\text{ ng/L}$ の範囲で、ほぼ一定であった。下水処理場放流水であるS1, S2地点の場合、それぞれ25および16 ng/Lと、河川水中に比較して10倍程度高かった。したがって、両放流水は利根川河川水へのNDMAの負荷源ではあるが、河川水により大きく希釈されるため、河川水中のNDMA濃度を顕著に上昇させる程ではないことが示された。なお、淀川流域の7下水処理場放流水、3事業場排水中のNDMA濃度は、対象水 (下水場放流水、事業場排水) や、採水日によって異なったが、桂川水系の1下水処理場放流水を除き、概して数~数十ng/Lの範囲であった²¹⁾。残り1下水処理場放流水中のNDMA濃度は、数百ng/Lと他に比べて高かったが、同処理場では、処理工程にオゾン処理が含まれており、オゾン処理工程との関連が示唆されていた。したがって、S1, S2地点の下水処理場放流水中のNDMA濃度は、桂川水系の1下水処理場放流水を除いた淀川流域の場合と、概ね同程度であると考えられた。

一方、クロラミン処理後のNDMA濃度の場合、河川水中の濃度は、2下水処理場放流水の放流の前後で増加した。すなわち、S1地点の前後では2.7から4.8 ng/Lとなり、S2地点の前後で5.4から8.7 ng/Lとなった。また、S1, S2地点のクロラミン処理後のNDMA濃度は、それぞれ240, 230 ng/Lと河川水の場合に比較して数百倍高く、下水処理場放流水中にはNDMA前駆物質が高濃度で存在していることがわかった。これらの結果から、T3, T7-1地点間におけるクロラミン処理によるNDMA前駆物質の主な排出源は2下水処理場放流水 (S1, S2地点) であると推測された。さらに、採水日の利根川の流量 (T4, T5地点: $78\text{ m}^3/\text{s}$, T6, T7-2地点: $61\text{ m}^3/\text{s}$)²⁰⁾、S1, S2地点の放流量の年間平均値 (S1地点: $0.78\text{ m}^3/\text{s}$, S2地点: $1.4\text{ m}^3/\text{s}$)²²⁾を用いて、クロラミン処理後のNDMA負荷量に

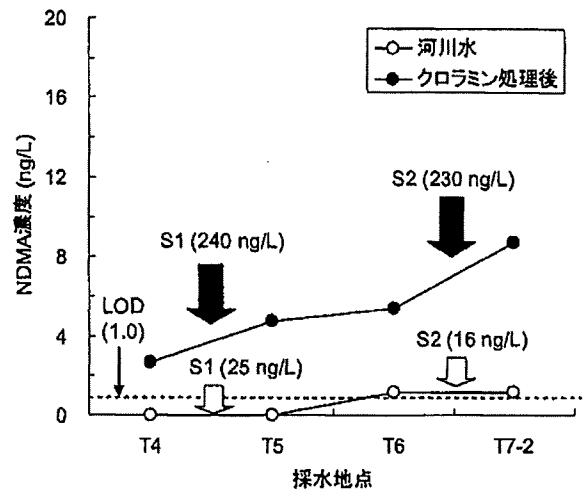


図-6 利根川上流の河川水、下水処理場放流水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度 (2009年1月) (下水処理場放流水 (S1, S2) 中のNDMA濃度、クロラミン処理後のNDMA濃度は、それぞれ白, 黒塗りつぶしの矢印に付加した括弧内の数値) (<1.0 は0 ng/Lとして表記)

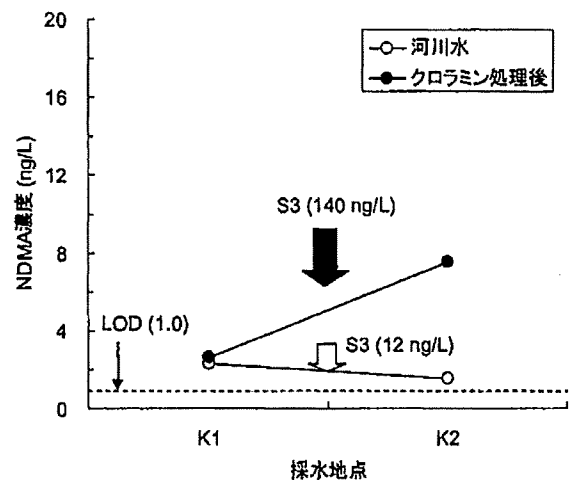


図-7 鳥川の河川水、下水処理場放流水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度 (2009年1月) (下水処理場放流水 (S3) 中のNDMA濃度、クロラミン処理後のNDMA濃度は、それぞれ白, 黒塗りつぶしの矢印に付加した括弧内の数値) (<1.0 は0 ng/Lとして表記)

ついて概算した。S1地点前後の場合、T4地点では18 g/日、S1地点からの負荷は15 g/日相当、T5地点では32 g/日であった。S2地点前後の場合、T6地点では29 g/日、S2地点からの負荷は27 g/日相当、T7-2地点では46 g/日であった。非常に大まかな概算ではあるが、これらの計算値からも、2下水処理場放流水が、T3, T7-1地点間におけるクロラミン処理によるNDMA前駆物質の主な排出源であると推測された。

図-7に、鳥川の河川水、下水処理場放流水中のNDMA

濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度について示す。下水放流場放流水中あるいはそのクロラミン処理後のNDMA濃度については、図-6の場合と同様、図中の括弧内に示している。河川水中のNDMA濃度は1.5~2.7 ng/Lの範囲で、T3、T7-1地点間の場合と同様、下水処理場放流水（S3地点）の影響によって、顕著に高くなることはなかった（S3地点でのNDMA濃度：12 ng/L）。一方、クロラミン処理後のNDMA濃度の場合、下水処理場放流水の放流前後で2.7から7.5 ng/Lへと増加した（S3地点でのクロラミン処理後のNDMA濃度：140 ng/L）。採水日の烏川の流量（K1、K2地点：7 m³/s²⁶⁾、S3地点の放流量の年間平均値（0.48 m³/s²⁷⁾を用いて、クロラミン処理後のNDMA負荷量について概算したところ、K1地点では1.6 g/日、S3地点からの負荷は5.7 g/日相当、K2地点では4.6 g/日であった。これらの結果から、T3、T7-1地点間の場合と同様、烏川においても、下水処理場放流水は、クロラミン処理によるNDMA前駆物質の重要な排出源であることが示された。

(3) 全国10浄水場の原水におけるNDMA濃度とクロラミン処理の影響

図-8に、2008年9~10月に採水した国内10浄水場の原水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度を示す。NDMAは7原水中から検出され、その濃度範囲は<1.0~4.3 ng/Lであった。

クロラミン処理後の場合、NDMAは全ての原水中から検出され、その濃度範囲は1.3~8.9 ng/Lであった。I~M浄水場の原水は、クロラミン処理前後でNDMA濃度が同程度であったり、増加している場合もあったが、最大3.2 ng/Lであり、クロラミン処理後のNDMA濃度は高くはなかった。一方、N~R浄水場では、クロラミン処理後に濃度は比較的高く、その濃度は7.2~8.9 ng/Lの範囲

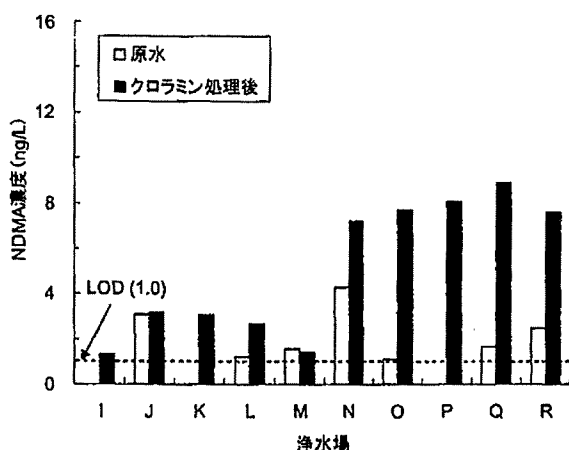


図-8 国内10浄水場の原水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度（2008年9~10月）(<1.0は0 ng/Lとして表記）

にあった。したがって、原水中のクロラミン処理によるNDMA前駆物質は、全国的にどの原水中にも含まれているわけではなかった。

クロラミン処理後にNDMA濃度が比較的高かった5浄水場のうち、N、O浄水場は利根川流域に位置していた。M浄水場も、利根川流域に位置していたがクロラミン処理前後でNDMA濃度に変化は認められなかった。M、N、O浄水場の取水地点は、それぞれT1より上流、A~B地点周辺、B地点より下流に位置している（図-1）。したがって、M地点の場合、上流域に位置しているため、T1地点の場合と同様、NDMA前駆物質はほとんど存在していなかったが、N、O浄水場の場合、利根川中・下流域に位置しているため、下水処理場放流水を含む排出源の影響で、クロラミン処理後のNDMA濃度が比較的高かったと考えられた。

クロラミン処理後にNDMA濃度が増加した5浄水場のうち、残り3浄水場（P~R浄水場）は淀川流域の浄水場であった。利根川流域の浄水場の場合と同様、淀川流域の浄水場の取水地点の上流には、下水処理場や事業場からの放流水が流入している²¹⁾。下水処理場や事業場からの放流水中には、NDMA前駆物質が存在していることが報告されている¹³⁾²⁴⁾。本研究においても、利根川流域の下水処理場放流水中にNDMA前駆物質は存在していた。本研究では、淀川流域のNDMA前駆物質の排出源について検討は行わなかったが、これら放流水等とNDMA前駆物質負荷との関連についての検討が必要と考えられた。

また、クロラミン処理後のNDMA濃度について、原水中のTOC濃度、TON濃度等、一般水質項目との関連性について見ると、両者の相関は認められなかった。特に、J浄水場の場合、原水中のTOCおよびTON濃度は、それぞれ13.8 mg/Lおよび0.30 mg-N/Lといずれも最も高かったが、クロラミン処理前後でNDMA濃度は変わらなかった。J浄水場は、湖沼水を原水としており、同湖沼水の塩素処理によるトリハロメタン等の他の副生成物の生成については、幾つも報告がある。このことから、トリハロメタン等、他の副生成物の前駆物質に比べ、クロラミン処理によるNDMA前駆物質は、ありふれて存在しているわけではないと推測された。

Gerecke およびSedlak²⁹⁾は、環境水中のクロラミン処理によるNDMA前駆物質の調査を行い、天然由来のNDMA前駆物質濃度は、存在はしているが比較的低かったことを報告している。本研究の結果と比較すると、天然由来のNDMA前駆物質濃度は、低いという点では一致しているが、常に検出されたという点では必ずしも一致していなかった。この理由として、本研究の測定対象地点での天然由来のNDMA前駆物質濃度が低かったことが考えられるが、また、本研究の場合、クロラミン濃度は低く、

反応時間も短かったこと、すなわち、NDMA前駆物質のうち、NDMAへと変換されやすい物質、あるいは部位についての評価であることも考えられた。

本研究の結果から、全国的に見るとクロラミン処理によるNDMA前駆物質の存在は、原水の水系に依存しているが、限定的な結果であるため、今後は、より多くの水系で調査を行い、前駆物質が存在している水系の分布について情報を蓄積することが重要であると考えられた。また、前節で示したとおり、利根川流域の場合、利根川、その支川いずれでも、NDMA前駆物質は、広範囲に存在していた。上述したとおり、NDMA前駆物質の起源としては、人為的発生源の寄与の方が、大きいと考えられている。負荷の大きい発生源について情報を収集することは、負荷削減のためにも必要と考えられるため、利根川流域についても、更なる調査が必要と考えられた。

4. まとめ

(1) 利根川中流域の8地点中のNDMA濃度は、 $<1.0\sim 4.8$ ng/Lの範囲にあり、季節変動するものの大きさは変わらなかった。塩素処理によって、NDMA濃度はほとんど変化しなかったが、クロラミン処理によって増加し、その濃度は $6.0\sim 19$ ng/Lの範囲であった。

(2) 利根川中流域のクロラミン処理によるNDMA前駆物質の排出源として、上流の下水処理場放流水が寄与していることが示された。

(3) 国内10浄水場の原水中のNDMA濃度は、 $<1.0\sim 4.3$ ng/Lの範囲であった。クロラミン処理後のNDMA濃度は、原水の水系に依存した。その濃度は、利根川中・下流域、淀川流域の浄水場の原水中で比較的高く、 $7.2\sim 8.9$ ng/Lの範囲であった。

謝辞：浄水場の試料水の採水において、各水道局の方々にご協力いただいた。試料水の測定において、阪野正明氏（愛知県健康福祉部）、垣花久好氏（沖縄県企業局）にご協力いただいた。本研究の一部は、厚生労働科学研究費補助金「飲料水の水质リスク管理に関する統合的研究」（主任研究者：松井佳彦教授）によって行われた。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/crthgr02a.php>.
- 2) US EPA, 2008. <http://www.epa.gov/OGWDW/ccl/ccl3.html>.
- 3) US EPA: *N*-Nitrosodimethylamine (CASRN 62-75-9) Integrated Risk Information System (IRIS). <http://www.epa.gov/iris/subst/0045.htm>.
- 4) World Health Organization: *N*-Nitrosodimethylamine in drinking-water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, 2008.
- 5) California Department of Public Health. <http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Pages/NDMA.aspx>.
- 6) Ministry of the Environment of Ontario, 2003. <http://www.ene.gov.on.ca/envision/techdocs/4449e.pdf>.
- 7) 厚生労働省健康局水道課. <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kjun/kjunchi.html>.
- 8) Charrois J.W.A., Boyd J.M., Froese K.L. and Hrudey S.E.: Occurrence of *N*-nitrosamines in Alberta public drinking-water distribution systems, *J. Environ. Eng. Sci.*, Vol. 6, pp.103-114, 2007.
- 9) California Department of Public Health: A brief history of NDMA findings in drinking water. <http://ww2.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Pages/NDMAhistory.aspx>.
- 10) California Department of Health Services: Studies on the occurrence of NDMA in drinking water. <http://ww2.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Documents/NDMA/NDMAstudies.pdf>.
- 11) Barrett S., Hwang C., Guo Y.C., Andrews S.A. and Valentine R.: Occurrence of NDMA in drinking water: North American survey, 2001-2003, *AWWA Annual Conference*, 2003.
- 12) Charrois J.W.A. and Hrudey S.E.: Breakpoint chlorination and free-chlorine contact time: Implications for drinking water *N*-nitrosodimethylamine concentrations, *Water Res.*, Vol. 41, pp.674-682, 2007.
- 13) Mitch W.A. and Sedlak D.L.: Characterization and fate of *N*-nitrosodimethylamine precursors in municipal wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, pp.1445-1454, 2004.
- 14) Mitch W.A., Sharp J.O., Trussell R.R., Valentine R.L., Alvarez-Cohen L. and Sedlak D.L.: *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review, *Environ. Eng. Sci.*, Vol. 20, pp.389-404, 2003.
- 15) Choi J. and Valentine R.L.: Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: A new disinfection by-product, *Water Res.*, Vol. 36, pp.817-824, 2002.
- 16) Schreiber I.M. and Mitch W.A.: Enhanced nitrogenous disinfection byproduct formation near the breakpoint: Implications for nitrification control, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 41, pp.7039-7046, 2007.
- 17) Andrzejewski P., Kasprzyk-Hordern B. and Nawrocki J.: *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine containing water, *Water Res.*, Vol. 42, pp.863-870, 2008.
- 18) Schmidt C.K. and Brauch, H.J.: *N,N*-Dimethylsulfamide as precursor for *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 42, pp.6340-6346, 2008.
- 19) Oya M., Kosaka K., Asani M. and Kunikane S.: Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) by ozonation of dyes and related

- compounds, *Chemosphere*, Vol.73, pp.1724–1730, 2008.
- 20) Asami M., Oya M. and Kosaka K.: A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan, *Sci. Total Environment*, Vol.407, pp.3540–3545, 2009.
- 21) 立石浩之, 北本靖子, 宮田雅典: N-ニトロソジメチルアミンの水道水源での存在実態及び高度浄水処理過程における挙動, *水道協会雑誌*, Vol. 78, No.4, pp.2–16, 2009.
- 22) Kosaka K., Asami M., Korno Y., Oya M. and Kunikane S.: Identification of antiyellowing agents as precursors of *N*-nitrosodimethylamine production on ozonation from sewage treatment plant influent, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 43, pp.5236–5241, 2009.
- 23) Mitch W.A. and Sedlak D.L.: Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, pp.588–595, 2002.
- 24) 日本水道協会: 上水試験方法, 日本水道協会, 2001.
- 25) APHA, AWWA and WEF Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21st edition, APHA, AWWA and WEF, 2005.
- 26) 関東農政局利根川水系土地改良調査管理事務所. <http://tonec-ho.st.wakwak.ne.jp/login.asp>.
- 27) 日本下水道協会: 平成 18 年度版下水道統計, 日本下水道協会, 2008.
- 28) Sedlak D.L., Deeb R., Hawley E., Mitch W.A., Durbin T., Mowbray S. and Carr S.: Sources and fate of nitrosodimethylamine and its precursors in municipal wastewater treatment plants, *Water Environ. Res.*, Vol. 77, pp.32–39, 2005.
- 28) Gerecke A.C. and Sedlak D.L.: Precursors of *N*-nitrosodimethylamine in natural water. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 37, pp.1331–1336. 2003.

(2009.5.22 受付)

Occurrence of *N*-nitrosodimethylamine and its precursors by chloramination in the upper and middle Tone River basin in Japan

Koji KOSAKA¹, Mari ASAMI¹, Yusuke KONNO^{1,2} and Michihiro AKIBA¹

¹Dept. of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health

²Water Supply Division, Health Bureau, Ministry of Health, Labour and Welfare

N-nitrosodimethylamine (NDMA) concentrations in river waters in the middle Tone River basin were in the range of <1.0–4.8 ng/L and were not significantly different among the sampling seasons. The NDMA concentrations in the river waters were not changed by chlorination, but increased by chloramination. The NDMA concentrations after chloramination in the river waters were in the range of 6.0–19 ng/L. One of the sources of the NDMA precursors by chloramination in the river waters in the middle Tone River basin were presumed to be the effluents of the sewage treatment plants in the upper stream. NDMA concentrations in raw waters of ten water supply systems throughout Japan were <1.0–4.3 ng/L. The increase of NDMA concentrations by chloramination differed on regions of the water supply system. That is, NDMA concentrations in the raw waters taken from the river waters in the middle and lower Tone River basin and the Yodo River basin after chloramination were relatively high (*i.e.*, 7.2–8.9 ng/L).

Occurrence of Chlorate and Perchlorate in Bottled Beverages in Japan

Mari Asami,* Koji Kosaka, and Nobue Yoshida

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

(Received February 23, 2009; Accepted April 20, 2009; Published online April 27, 2009)

The concentrations of chlorate and perchlorate were examined by ion chromatography-tandem mass spectrometry (IC-MS-MS) in 106 bottled beverages purchased or obtained mainly in the Tokyo area to estimate exposure to these chemicals attributable to bottled beverages. The bottled beverages were classified into 5 categories: water from the water supply ($n = 5$), natural water ($n = 49$), bottled water ($n = 10$), tea ($n = 25$), and soft drinks ($n = 17$). Chlorate was detected in 85 bottled beverages (highest concentration, 700 $\mu\text{g/l}$), including all of the samples of bottled water from the water supply at levels ranging from 25 to 120 $\mu\text{g/l}$. Perchlorate was detected above the minimum reporting limit (*i.e.*, 0.05 $\mu\text{g/l}$) from 62 bottled beverages, with the highest concentration of 0.92 $\mu\text{g/l}$. As the average consumption of bottled beverages calculated from market statistics is approximately 400 ml/day per person, it seems important to take the amounts of chlorate and perchlorate ingested from bottled beverages into consideration for estimation of total intake of these chemicals.

Key words — bottled beverages, chlorate, perchlorate, drinking water

INTRODUCTION

Chlorate, a known byproduct of chlorine dioxide disinfection, was introduced into the drinking water standards and set at a maximum level of 600 $\mu\text{g/l}$ in April 2008 because of its oxidative effects on red blood cells in humans.¹⁾ A national survey in 2005 indicated that chlorate concentrations exceeded 600 $\mu\text{g/l}$ in 14 of 598 finished waters after treatment processing. In Japan, the principal criteria for drinking water standards are detection of compounds in finished water at concentrations close to or above one-tenth of the respective standard or guideline.

The tolerable daily intake (TDI) for chlorate issued by the Food Safety Committee of the Cabinet Office, Japan, is 30 $\mu\text{g/kg}$ per day, calculated from the no-observed-adverse-effect level (NOAEL) of 30 mg/kg per day divided by an uncertainty factor of 1000. The World Health Organization (WHO) also set a guidelines stipulating a maximum concentration of 700 $\mu\text{g/l}$.^{2,3)}

Perchlorate has only recently been addressed as a contaminant of concern in drinking water. It has

been used as a chemical propellant in rocket fuels and as an oxidizing agent in many products. The National Research Council (NRC) showed that perchlorate interferes with iodine uptake in the thyroid gland.⁴⁾ In 2005, the United States Environmental Protection Agency (US EPA) established an official reference dose (RfD) of 0.7 $\mu\text{g/kg}$ per day of perchlorate and specified a drinking water equivalent level (DWEL) of 24.5 $\mu\text{g/l}$.⁵⁾ More recently, the US EPA set an interim health advisory level of perchlorate in drinking water of 15 $\mu\text{g/l}$.⁶⁾

Considerably high concentrations of chlorate and lower concentrations of perchlorate have been found as impurities in sodium hypochlorite solution, which is the most common disinfectant agent used in 85% of water supply systems in Japan.⁷⁾ Chlorate and perchlorate have also been detected in Japanese aquatic environments, especially in the Tone River basin, which is one of the largest water sources for drinking water supply in the Tokyo Metropolitan Area.⁸⁾ The maximum concentrations of chlorate and perchlorate in the tributary directly downstream of the outlet of industrial effluents in the Tone River basin were reported to be 9000 $\mu\text{g/l}$ and 3900 $\mu\text{g/l}$, respectively. In the previous study,⁸⁾ there were two main sources of chlorate and perchlorate discharge: a factory involved in the production of chlorate and perchlorate, and a factory using an electrolysis pro-

*To whom correspondence should be addressed: Department of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health, 2-3-6 Minami, Wako, Saitama 351-0197, Japan. Tel.: +81-48-458-6304; Fax: +81-48-458-6305; E-mail: asami@niph.go.jp

cess that unintentionally produced perchlorate.

During the survey of chlorate and perchlorate in water before and after the drinking water treatment process in the Tone River basin, the highest concentration of chlorate in raw water was 78 $\mu\text{g/l}$ and that of perchlorate was 40 $\mu\text{g/l}$.⁹⁾ As chlorate and perchlorate have hydrophilic properties, they could not be removed during the treatment process.

To date, there have been no reports of the occurrence of chlorate in foods. Most previous reports of the occurrence of perchlorate have been in the U.S.A. One study identified perchlorate in foods and beverages in many countries.¹⁰⁾ In Japanese samples, perchlorate contents were 0.103–14.85 $\mu\text{g/l}$ in wine, beer, and sake (rice wine). Another study demonstrated a mean perchlorate concentration of 9.39 $\mu\text{g/l}$ in Japanese milk.¹¹⁾

So far, we have collected data on concentrations of chlorate and perchlorate in drinking water from the water supply as described above. However, data on chlorate and perchlorate concentrations in bottled beverages are very limited. As the average consumption of bottled beverages is increasing, chlorate and perchlorate in bottled beverages were examined to compare their levels with those in the water supply system, and further to estimate chlorate and perchlorate exposure attributable to bottled beverages.

MATERIALS AND METHODS

From September to October of 2007, 106 bottles of commercial or distributed bottled beverages were purchased or obtained mainly in the Tokyo area. The bottled beverages were classified into 5 categories according to their labels: water from the water supply ($n = 5$), natural water ($n = 49$), bottled water ($n = 10$), tea ($n = 25$), and soft drinks including cider and juice ($n = 17$). Water sources of the water from water supply, natural and bottled waters were nationwide in Japan and some of them were imported from foreign countries. The number of the producing companies was 12 for tea (abbreviated as A, C, E, H, I, J, K, M, O, P, R, and S) and 8 for soft drinks (abbreviated as A, C, D, I, K, P, R and S). Natural water actually included 3 bottles of water that had been treated with chlorine and that should have been labeled as "water from the water supply" or "bottled water."

Pretreatment was different in each categories. For water from water supply, natural water and bot-

tled water, dilution rate was 5 for chlorate analysis and no dilution was made for perchlorate analysis. For tea samples, the same rate of dilution was made for each analysis after filtration with 0.45 μm polytetrafluoroethylene (PTFE; Whatman) filter. For soft drinks, dilution rate was 20 for chlorate analysis and no dilution was made for perchlorate analysis after filtration with 0.2 μm or 0.45 μm PTFE filter. For some samples of natural water and bottled water in which chlorate was interfered by co-existing salts, such as chloride and sulfate, OnGuard II Ba/Ag/H cartridges (Dionex, Sunnyvale, CA) were used as pretreatment cartridges for chlorate analysis without dilution. Chlorate and perchlorate have been stable at least in the confirmed conditions with or without hypochlorite at the concentration below several mg/l. Using this method, alcohols could not be analyzed because the peaks were deformed due to organic acids contained. Therefore alcohols and "ionic" beverages which may contain high concentration of sugars were not included in this study.

Chlorate and perchlorate concentrations were analyzed by ion chromatography-tandem mass spectrometry (IC/MS/MS) (Dionex ICS-2000 and API 3200QTrap; Applied Biosystems, Foster City, CA) as described elsewhere.⁸⁾ As an internal standard for perchlorate, ¹⁸O-enriched NaClO₄ (Cambridge Isotope Laboratories, Andover, MA) was added to the samples just prior to analysis.

Calibration standards were prepared by diluting 1000 mg/l certified standard solutions of chlorate (Kanto Chemical, Tokyo, Japan) and perchlorate (GFS Chemicals, Powell, OH) into ultrapure water purified with a Gradient A10 water purification system (Millipore, Bedford, MA). Separation was performed using an IC (ICS-2000; Dionex) with an eluent generator (EG50; Dionex), a guard column (IonPac AG20 column 2 \times 50 mm; Dionex), a separation column (IonPac AS20, 2 \times 250 mm; Dionex), and a suppressor (ASRS Ultra II, 2 mm; Dionex). The eluent was potassium hydroxide (KOH) at a flow rate of 0.25 ml/min. The injection volume was 100 μl . As a post-column solvent, a mixture of acetonitrile (high-performance liquid chromatography grade; Wako Chemical, Osaka, Japan) and ultrapure water (90/10 v/v) was supplied to the eluent at a flow rate of 0.2 ml/min. Detection was performed by MS/MS (API 3200QTrap; Applied Biosystems) in the turbo-ion-spray ionization mode. Multiple reaction monitoring (MRM) transitions were m/z 85–66 for chlorate, m/z 99–83 (quantification) and

m/z 101–85 (confirmation) for perchlorate, and *m/z* 107–89 for ^{18}O -enriched perchlorate. The minimum reporting/limits (MRLs) for chlorate were $0.05\ \mu\text{g/l}$ for water from the water supply, natural water, and bottled water. As the dilution rate differed, the MRLs were $0.25\ \mu\text{g/l}$ for bottled tea and $1.0\ \mu\text{g/l}$ for bottled soft drinks. The MRLs for perchlorate were all set at $0.05\ \mu\text{g/l}$. Each MRL was the minimum concentration for each calibration curve. For each compound, the limits of quantification calculated as $10\sigma^2/a$ was lower than MRL [σ^2 : standard deviation of response at $0.05\ \mu\text{g/l}$ (the number of repetitions was five); a : slope of the calibration curve]. The maximum concentration of the calibration curve for each compound was $10\ \mu\text{g/l}$, and therefore the samples were diluted before analysis if necessary.

RESULTS

Table 1 shows the chlorate concentrations of 106 bottled beverage samples. Chlorate was detected in all of the samples of bottled water from the water supply at levels ranging from 25 to $120\ \mu\text{g/l}$. The concentration exceeded $10\ \mu\text{g/l}$ in 3 natural water samples. A hearing by phone was conducted for the producing companies of the 3 natural waters, and consequently 2 bottles of the "natural water" were found to have originated from supplied water and the other employed a chlorination process, which should not have been labeled as "natural water."

Among the bottled water samples, the average concentration of chlorate was $14\ \mu\text{g/l}$, and the highest concentration was $100\ \mu\text{g/l}$. Among the bottled tea samples, the average concentration of chlorate was $30\ \mu\text{g/l}$ and the highest concentration of chlorate was $700\ \mu\text{g/l}$, which was produced by company C as shown. Among the soft drinks produced by 8 different companies, chlorate was found in all 6

soft drinks produced by company C and 2 of 3 soft drinks produced by company A, at the same levels as water from the water supply, as shown in Fig. 1. The hearing by phone for company C revealed that the factory that produced the beverage containing the highest concentration of chlorate, $700\ \mu\text{g/l}$, used a mixture of water from underground and water supply followed by a treatment process in the factory. In addition, it is possible that they used chlorinating substances for washing the bottles although chlorate content in chlorinating substances other than sodium hypochlorite solution is unknown.¹²⁾ Although not clear for other factories, it was assumed that they employed original chlorination processes to treat the water. In this regard, the concentration of chlorate indicated that chlorination was employed in the process, because there is little chlorate contamination in natural water.

The concentrations of perchlorate in the bottled beverages are shown in Table 2. In all beverages, perchlorate concentration did not exceed $1\ \mu\text{g/l}$. Our previous study indicated that concentrations of perchlorate in the water supply are markedly dependent on the area of source water. However, neither clear differences nor area dependency of perchlorate concentration were observed in this study.

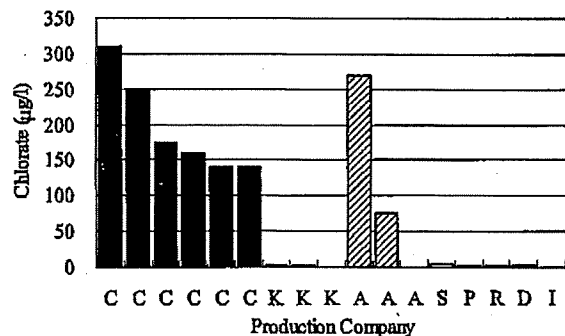


Fig. 1. Chlorate Concentrations in 17 Soft Drinks According to the Companies Responsible for Their Production

Table 1. Chlorate in Bottled Beverages ($\mu\text{g/l}$)

	<i>n</i>	detected	MRL ^{a)}	max	ave ^{b)}	< 10	< 100	< 600	≥ 600
Water supply	5	5	0.05	120	51	0	4	1	0
Natural ^{c)}	49	34	0.05	100	4.5	46	2	1	0
Bottled water	10	9	0.05	110	14	8	1	1	0
Tea	25	23	0.25	700	30	23	1	0	1
Soft drink	17	14	1.0	310	91	9	1	7	0

a) MRL: Minimum Reporting/limit described in the text. b) Arithmetic mean. c) "Natural water" included 3 bottles of water that had been treated with chlorine and should have been labeled water from the "water supply."

Table 2. Perchlorate in Bottled Beverages ($\mu\text{g/l}$)

	<i>n</i>	detected	MRL ^{a)}	max	ave ^{b)}	<0.1	<0.5	<1.0	≥ 1.0
Water supply	5	3	0.1	0.92	0.32	2	2	1	0
Natural ^{c)}	49	29	0.1	0.57	0.09	35	12	2	0
Bottled water	10	5	0.1	0.53	0.13	7	2	1	0
Tea	25	19	0.1	0.62	0.15	11	13	1	0
Soft drink	17	7	0.1	0.18	0.04	15	2	0	0

a) MRL: Minimum Reporting/limit described in the text. b) Arithmetic mean. c) "Natural water" included 3 bottles of water that had been treated with chlorine and should have been labeled water from the "water supply."

DISCUSSION

For chlorate, bottled water from the water supply, which is usually subjected to a sodium hypochlorite treatment process, showed higher concentrations of chlorate. However, some beverages in other categories showed high concentrations of chlorate, and this was considered to indicate a history of chlorination process.

There are only limited data regarding real consumption of beverages for Japanese, which may depend on personal lifestyle, climate and other factors. In a survey of total beverage consumption in 2000 in Tokyo,¹³⁾ total beverage consumption was approximately 1.5 l/person per day in summer and 1.0 l/person per day in winter for all age distribution classes. Almost one third of total beverage consumption consisted of bottled natural water or soft drinks. The remaining portion was comprised of tea or coffee using water from the water supply, direct intake of supplied water, or that treated by home water treatment devices. According to the statistics published by the Japan Beverage Industry Association, beverage consumption was 19,000,000 kl in 2007, which is equivalent to 146 l/person per year or 400 ml/person per day.¹⁴⁾ Especially, the average mineral water consumption showed a yearly increase to 19.6 l/year or 53.7 ml/person per day.¹⁵⁾ Thus, an average person may consume 50–500 ml of bottled beverages per day. Assuming the maximum concentration of chlorate and the estimated consumption to be 500 ml, total daily intake of chlorate from one type of bottled tea was 175 μg /person per day; this is comparable to the hypothetical maximum daily intake of 2 l of supplied water containing 100 $\mu\text{g/l}$ of chlorate, which is the one sixth of the drinking water standard, while this figure 1, 2 l, is assumed to include partial consumption via preparation of foods and beverages. This portion may increase due to personal preference and application of water, especially in cooking.

Normally drinking water from the water supply has been considered to be a main exposure pathway for chlorate due to the use sodium hypochlorite solution in disinfection processes and it is occasionally an important exposure pathway for perchlorate due to the contamination of the water sources. However, it is becoming important to collect the data in bottled beverages and their consumption because the amount of bottled beverages is increasing and because chlorination is applied for the water treatment at some factories of the beverage producing companies. It therefore seems important to take the chlorate and perchlorate intake from bottled beverages including tea, natural and bottled water into consideration for total intake of these chemicals.

Acknowledgements This study was financially supported, in part, by a research grant from the Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan. We also thank Mr. S. Sekikawa (Hachinohe Regional Water Supply Authority), Mr. H. Sugino (Hiroshima Prefectural Enterprise Bureau), and Mr. T. Tsukada (Wakayama-city Waterworks bureau) for analyzing the samples.

REFERENCES

- 1) Official Notification Letter from Bureau of Health, Ministry of Health, Labour and Welfare (2003, 2007) No.1010004, Oct.10, 2003, No.1115003 revised in Nov.15, 2007 and in effect in Apr.1, 2008.
- 2) WHO (2004) *Guidelines for Drinking Water Quality*, 3rd edition, Geneva.
- 3) WHO (2008) *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants*, 68th report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives.
- 4) National Research Council (2005) *Health Implications of Perchlorate Ingestion*, National Academies Press, Washington, D.C.
- 5) US EPA (2005) Occurrence data accessing unreg-

- ulated contaminant monitoring data. <http://www.epa.gov/OGWDW/ucmr/data.html>
- 6) US EPA (2009) <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/unregulated/perchlorate.html>
 - 7) Asami, M., Kosaka, K. and Kunikane, S. (2009) Bromate, chlorate, chlorite and perchlorate in sodium hypochlorite solution used for water supply. *Journal of Water Supply: Research and Technology AQUA*, **58**, 107–115.
 - 8) Kosaka, K., Asami, M., Matsuoka, Y., Kamoshita, M. and Kunikane, S. (2007) Occurrence of perchlorate in drinking water sources of metropolitan area in Japan. *Water Res.*, **41**, 3474–3482.
 - 9) Kosaka, K., Asami, M., Matsuoka, Y., Kamoshita, M. and Kunikane, S. (2007) Occurrence of perchlorate in water purification plants in Tone River Basin. *Journal of Japan Society on Water Environment*, **30**, 361–367 (in Japanese).
 - 10) El Aribi, H., Le Blanc, Y. J. C., Antonsen, S. and Sakuma, T. (2006) Analysis of perchlorate in foods and beverages by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry (IC-ESI-MS/MS). *Anal. Chim. Acta*, **567**, 39–47.
 - 11) Dyke, J. V., Ito, K., Obitsu, T., Hisamatsu, Y., Dasgupta, P. K. and Blount, B. C. (2007) Perchlorate in dairy milk. Comparison of Japan versus the United States. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 88–92.
 - 12) Date, H. (1999) Safety management of water quality in PET bottle lines. *Beverage Japan*, **22**, 106–107 (in Japanese).
 - 13) Nagaoka, Y. and Takahashi, Y. (2002) A survey on water consumption. *Yosui to Haisui*, **44**, 402–406 (in Japanese).
 - 14) Japan Soft Drink Association (2008) *Annual Statistic Report on Soft Drinks*, Japan Soft Drink Association, Tokyo (in Japanese). Also seen in 'Changes in output of soft drinks' in <http://www.jsda.or.jp/english/tou-eng/tou-eng.htm>
 - 15) The Mineral Water Association of Japan (2007) *Changes in personal mineral water consumption* (in Japanese), <http://www.minekyo.jp/08-2ns.pdf>