

水道水源および消毒剤中のハロゲン酸の存在状況と動向*

浅見 真理

1. はじめに

ハロゲン酸は、塩素、臭素、ヨウ素等を含む酸であり、塩素酸、臭素酸、ハロ酢酸などが含まれる。そのうち、ハロゲンと酸素が結合した酸であるオキソハロゲン酸の一つ、臭素酸は、オゾン処理の副生成物として、平成16年に水質基準が定められた¹⁾。塩素酸および亜塩素酸は、かねてより二酸化塩素処理の副生成物として知られ、亜塩素酸は水質管理目標設定項目に指定され、目標値 $600\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であったが²⁾、平成20年から、赤血球への酸化傷害性および検出状況から、塩素酸が基準（基準値 $600\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ）に加えられた³⁾。

また、トリハロメタンに続く代表的な消毒副生成物群の一つであるハロ酢酸は、塩素 (Cl) あるいは臭素 (Br) を1, 2, 3個含む種が9種存在し、このうち、トリクロロ酢酸 (TCAA), ジクロロ酢酸 (DCAA), モノクロロ酢酸 (MCAA) の3種は水道水質基準項目に、残り6種は要検討項目に指定されている²⁾。MCAAの基準値は $20\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, DCAAは $40\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, TCAAは $200\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ である。米国では、上記3種の水質基準項目のハロ酢酸にモノプロモ酢酸 (MBAA) およびジプロモ酢酸 (DBAA) を加えた5種の総濃度 $60\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ が最大許容濃度として定められている⁴⁾。

これらのハロゲン酸は、①ハロゲン（塩化物、臭化物）の酸化により（意図的および非意図的に）生成される酸化物であり ②いずれも水中ではイオンで存在し、きわめて水溶性が高く ③（一部のハロ酢酸を除き）水系に残留し環境中ではあまり吸着・分解されず ④浄水場における除去や低減化が困難であり ⑤次亜塩素酸ナトリウム水溶液（次亜、以下同様）の成分により影響を受ける場合があり ⑥毒性の観点から $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ レベルでの制御が課題である。また、⑦当初考えられていたより高濃度で存在することがあり ⑧副生成物としての生成量が把握しにくいと、従来の化学物質管理のスキームでは捉えきれない等の特性がある。

本稿では、消毒剤中の不純物、消毒副生成物や環境中に存在するハロゲン酸のうち、特に水道に関連する課題

となっている臭素酸、塩素酸、亜塩素酸、過塩素酸に関する最近の知見の一部をご紹介します。

2. 臭素酸、塩素酸、亜塩素酸、過塩素酸の基準と検出状況

2.1 臭素酸

臭素酸（水中では BrO_3^- として存在）は、発がん性があることから水道水質基準項目に指定され、基準値は $10\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ である¹⁾。水中の臭化物イオンとオゾンが反応してできる副生成物であり⁵⁾、一度生成するとなかなか除去できない⁶⁾他、パーマネント剤の成分に含まれるため下水処理水、河川水等でも検出されることがある⁷⁾。現在でも、臭素酸の問題は既存施設の管理の大きな課題であり、オゾン注入率を下げる、pHを低く制御する、前塩素を入れてオゾン注入率を下げるなどの方策により、かなり低い濃度で制御が行われているが、オゾンを導入している水処理施設にとって避けては通れない課題となっている。

水道水質基準に関する基準項目調査⁸⁾（平成18年度には水道統計対象地点約5,819ヵ所）では、平成16年度には、基準値の16倍を超す事例を含む20件、平成17年度には3件、臭素酸の基準超過が見られた。平成18年度には、基準超過は見られなかったものの、この間に臭素酸濃度が高いと報告された施設ではオゾン処理は導入されておらず、臭素酸の濃度超過は次亜中の不純物に起因していた。筆者らは、次亜の実際の保管、使用状況や不純物に関する調査を行ってきたが、その中で保存期間が2年以上にわたる次亜もあり、それらの中の不純物濃度は高く、また有効塩素濃度が低いと実際の注入率が高くなる場合があり、そのような場合は臭素酸濃度や塩素酸濃度が高くなることを指摘した⁹⁾。

次亜中では、臭素酸生成は速く起こっており、製造から1～数日以内でほぼ平衡に達する¹⁰⁾（図1、文献10より抜粋）。次亜中の臭素酸は、原料の電解過程¹¹⁾およびその後の製品中の次亜による酸化により生じるものであ



Mari Asami
平成5年 東京大学大学院工学系研究科修士課程修了
同年 国立公衆衛生院水道工学部研究員
14年 厚生労働省大臣官房厚生科学課・健康局水道課長補佐
18年 国立保健医療科学院水道工学部水質管理室長
博士（工学）

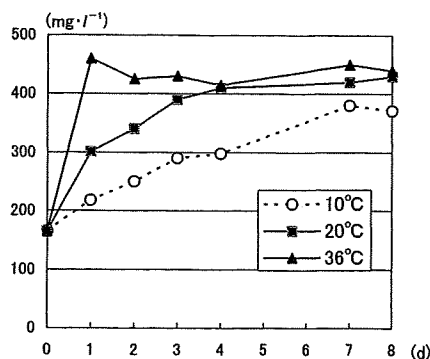


図1 保存濃度の違いによる次亜中の臭素酸濃度の変化¹⁰⁾
（製造後間もなくから測定）

* Occurrence and Direction of Halogenated Acids in Water Source and Disinfectants

り、その低減化には、臭素の存在比の低い原料塩を使用することがあるが、臭素/塩素比は、食塩で0.06~0.2%、精製塩で0.004~0.01%、岩塩で0.003~0.02%であり、国内の塩やイオン交換膜を用いて製造した塩では、臭化物濃度が高いと報告されている¹²⁾。また、次亜製造プロセスにおいて原料の塩およびpH調整用苛性から析出する食塩を遠心分離等の技術で削減することや、食塩を電解して発生する臭素を含む塩素ガスを液体塩素で洗浄して臭素の含有量を低減する方法などにより、現在では、臭素酸濃度の低減化が図られている¹²⁾。(詳細については、本特集内の他の項で述べられているため割愛する。)

一方、原水中に臭化物イオンが含まれている場合に、次亜塩素酸と日光の影響があると、臭素酸が生成することがある。塩素消毒を受けた後の配水池で昼間日光が当たると臭素酸濃度が基準値近くなる事例¹³⁾や、海からの風送塩の影響を受けやすい場所などの屋外プールで、次亜を消毒に使用していた場合、臭素酸が水道水質基準値を大きく超えて(最高551 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)検出される場合が報告されている¹⁴⁾。

昨年より、水道施設における原虫対策として紫外線照射の導入が認められるようになったが、臭化物イオンと残留塩素が存在する水に紫外線を照射した場合に臭素酸の生成が促進される可能性があるため、塩素注入の後段に紫外線処理設備を設置する場合は、処理対象水中の臭化物イオンに注意する必要があると注意喚起がなされている¹⁵⁾。

2.2 塩素酸・亜塩素酸

塩素酸および亜塩素酸は、塩として中間体や酸化剤等として使われる他、二酸化塩素処理の副生成物として知られていたが、平成16年度の水道水質基準の改正において、塩素酸(水中ではイオン、 ClO_3^- として存在)は、二酸化塩素処理を行った場合の副生成物として水質管理目標設定項目に挙げられた。亜塩素酸についてはほとんど検出されていないが、塩素酸については、下に示すように消毒に用いられる次亜中の不純物の影響などにより浄水、給水栓水における検出事例が多いため、内閣府食品安全委員会による毒性評価結果を受けて、水道水質基準が策定された¹⁾。

内閣府食品安全委員会が定めた塩素酸の耐容一日摂取量は、ラットを用いた90日間の飲水投与試験によるNOAEL $30\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$ に不確実係数1,000を適用し、 $30\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$ である¹⁶⁾。また、世界保健機関(WHO)飲料水水質ガイドラインにおいて、塩素酸の暫定ガイドライン値 $700\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ は、飲料水の寄与率を80%とし、体重60kgのヒトが1日2l飲むという仮定から算定されている¹⁷⁾。なお、影響面では、酸化力による赤血球のダメージを重視している。現在のところ米国環境保護庁(USEPA)では最大許容濃度(MCL)、目標最大許容濃度(MCLG)等の規制は定めていないが、カリフォルニア州環境健康影響評価局(OEHHA)では、同様の毒性の観点から $200\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の目標値を推奨する意見も提出されている¹⁸⁾。

亜塩素酸については、ヒトにおいて、主要な毒性発現は赤血球細胞への酸化ダメージであるとされ、発がん性の証拠は認められないため、TDI法による評価値の算定が行われ、NOAEL: $2.9\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$ に不確実係数:

100(種差と個体差それぞれに10)を適用して、TDIが $29\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$ と求められた。この値は、ヒトにおけるNOAEL: $36\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$ によって基づくものである。亜塩素酸は、二酸化塩素処理の場合は浄水処理に直接使用されることを考慮し、TDIに占める飲料水の寄与率を80%とし、体重50kgのヒトが1日2l飲むと仮定すると、評価値は、 $0.6\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と算定された⁴⁾。

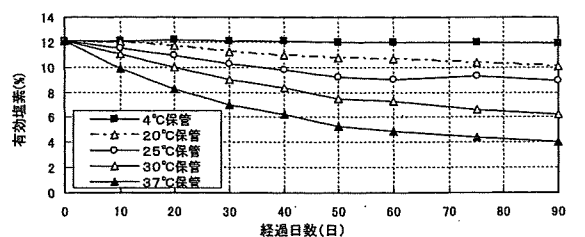
また、水道水質としての評価が変更されるかどうかはまだ確定していないが、国連食糧農業機関と世界保健機関合同食品添加物専門家会合(JECFA)では、食品添加物としての塩素酸について雄ラットの甲状腺の感受性を考慮し、ADIを $0\sim 10\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$ (上と同様に仮定すると $200\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ に相当)とする評価が出されており、今後の動向が注目される¹⁹⁾。

厚生労働省の水道統計18年度調査⁹⁾では、塩素酸は、測定値点数898件のうち、浄水で12地点が基準値を超過し、実に約半数の417地点が10%値を超過していた。

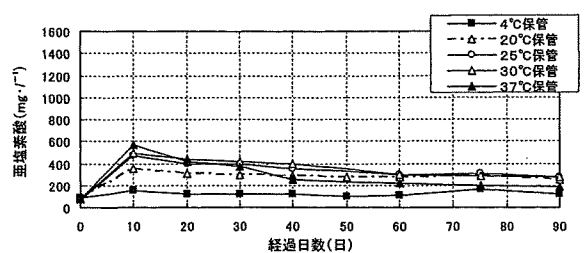
一方、亜塩素酸は、578件のうち、基準超過はなく、10%値超過が3地点であった。

水道水中の塩素酸・亜塩素酸は、消毒用の次亜中の分解物、塩素酸の生産等の工場排水、下水処理場等の排水などを起源とすることが明らかとなってきた。これらの検出状況について述べる。

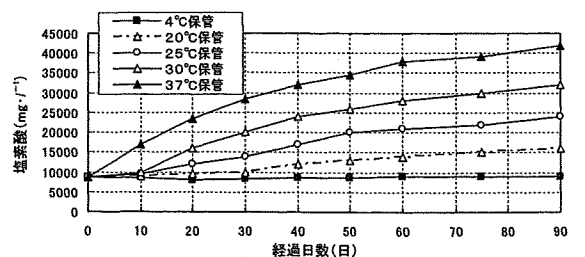
通常溶液で購入される次亜は、平成16年度の水道統計では消毒薬品別使用量の85%を占める主要な消毒薬品であり²⁰⁾、大規模浄水場から小規模浄水場まで幅広く用い



a) 次亜塩素酸ナトリウム中の次亜塩素酸濃度



b) 次亜塩素酸ナトリウム(a)中の亜塩素酸濃度



c) 次亜塩素酸ナトリウム(a)中の塩素酸濃度

図2 次亜塩素酸ナトリウムの保管温度別経日変化例¹²⁾

られている。次亜中の塩素酸については、次亜の不均化反応による分解により生成すると考えられ、次亜塩素酸の減少と共に、Gordonら²¹⁾や淵上と宮田²²⁾らが、貯蔵中の次亜中からの塩素酸の生成特性、品質管理等に関する理論的および実際の検討を詳細に行っている。前述した筆者らの調査でも長期保存後の次亜中の塩素酸濃度は高い²³⁾。

次亜の分解と共に生成する亜塩素酸および塩素酸の濃度を図2に示す(文献¹²⁾より、抜粋して作成)。これらは温度依存性をもち、保存温度が高ければ高いほど速く塩素酸が生成する。比較的高温時の次亜の分解時には一時的に亜塩素酸が生成するが、亜塩素酸は分解の中間物と考えられ、ほぼ同時に生成する塩素酸に比べて、極めて低濃度である。

塩素酸の生成は、温度と時間に大きく依存するため、次亜の分解抑制については、次亜塩素酸ナトリウムの保存期間の短縮化、貯留槽の冷却、不純物の低減化による分解の抑制、低濃度次亜による処理などの対策が挙げられる¹²⁾ほか、貯留槽の構造により、次亜が換気の制御²⁴⁾等についても効果が認められており、貯留槽の構造にも関心が払われる必要がある。

一方で、工場排水等に起因する環境中からも塩素酸は検出されており、利根川流域において河川水中に、塩素酸は $0.7\sim 9,000\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ で検出された²⁵⁾。最高濃度は、後述する琵琶湖・淀川流域の環境水に比べて非常に高い濃度である。既報²¹⁾で述べたように、利根川上流域には塩素酸、過塩素酸の発生源と推測される複数の事業場が存在しており、その影響によるものと考えられた。このとき、利根川本川については、最高濃度は塩素酸で $1,100\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。また、今回の調査では、発生源の影響を受けた中・下流域の環境水(利根川、江戸川、荒川)中の塩素酸濃度は $20\sim 30\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度であった。一方、発生源の影響を受けていないと考えられる試料の場合、塩素酸濃度は、最上流域では $1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度、それ以外では $\text{数}\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度であった²⁶⁾。

琵琶湖およびそれに流入する河川水(安曇川、野洲川、姉川)、宇治川、桂川、木津川および淀川の25試料について調査を行ったところ、塩素酸は、24試料から検出され、その濃度は $0.4\sim 26\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。2試料で $20\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を超えていたが、概して $\text{数}\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の濃度であり、また、下流域に行くにしたがって濃度が高くなる等の傾向は認められなかった²⁷⁾。下水処理水の6試料の場合、塩素酸濃度は $0.6\sim 180\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲であったが、下水の流入元に工業製品として塩素酸を生成する業種は含まれていないことから、塩素酸濃度が高い試料については、塩素消毒に用いられる塩素剤の影響がある可能性が考えられた。これらの結果から、下水処理水は、負荷としては非常に大きいわけではないが、環境水中への塩素酸の排出源となる場合があることが示された²⁸⁾。

このような、表流水、地下水だけではなく、各種市販飲料においても塩素酸が検出されている。昨年、国内のボトル水106本に関する調査を行った際の塩素酸濃度を図3に示す²⁹⁾。水道事業体等が製造したボトル水(水道ボトル水)では、すべての試料から塩素酸が検出され、その濃度範囲は $25\sim 120\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。

水道ボトル水以外では、塩素酸濃度は、ほとんど試料

で $\text{数}\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下であったが、幾つかの一般的によく知られた飲料を含む試料で、水道ボトル水と同程度またはそれを上回る塩素酸濃度を示した。ミネラルウォーターでは、3試料が水道ボトル水と同等の塩素酸濃度を示した。これらの製造元に聞き取り調査を行った結果、2試料は原料に水道水を使用していること、残り1試料は塩素処理を行っていることがわかった。

お茶類では、12社中、A社の1試料で、水道水質基準値を超える高い濃度($700\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)で塩素酸が検出された。また、炭酸飲料・清涼飲料については、8社中、A社の6試料すべてと、B社の3試料中2試料から、水道ボトル水中の濃度と同程度の濃度で塩素酸が検出された。A社について聞き取り調査を行ったところ、塩素酸濃度が $700\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった工場では、井戸水と水道水を混合し、自社で水処理後使用していることがわかった。しかし、塩素酸濃度が基準値(測定当時は目標値)を超過していたことから、水処理工程または容器の洗浄等で、塩素化合物が使用されていることが推測された。このように塩素酸は、環境水やボトル水からも検出され、特にボトル水では塩素処理の履歴を示すことが分かった。

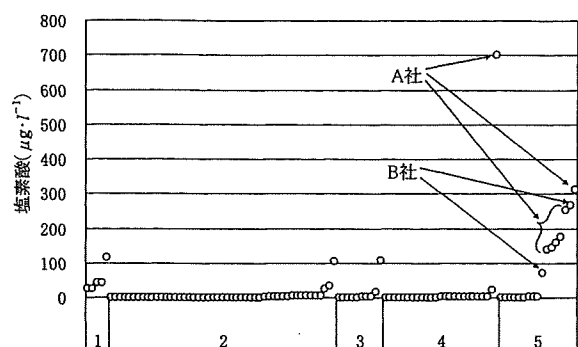
2.3 過塩素酸

過塩素酸も、水中ではイオン(ClO_4^-)で存在し、移動性が高く、非常に安定した物質である。通常、過塩素酸は、過塩素酸塩、過塩素酸の形態で生産・使用されている。過塩素酸塩の主な使用用途としては、ロケットやミサイルの推進剤が知られている³⁰⁾。それ以外にも、エアバッグ、火薬、花火、マッチ、信号発管等、様々な製品に使用されている³¹⁾。また、塩素酸と同様に、大気中の光化学反応によって生成することが知られている^{32,33)}。

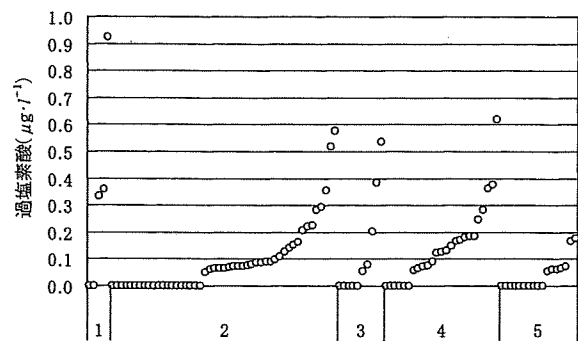
過塩素酸は、甲状腺におけるヨウ素の取り込みを抑制することが知られ、2005年2月、米国科学アカデミー(NAS)は、過塩素酸の参照用量(RfD)として、 $0.7\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$ を勧告し、同月、USEPAは、NASの過塩素酸のRfDを採用し、飲料水等価濃度(DWEL)として $24.5\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を公表した(70kgの人が1日2lの飲料水を飲用し、飲料水の摂取寄与が100%であると仮定した値)³⁴⁾。現段階では、基準となる連邦のMCLは設定されていないが、カリフォルニア州は、飲料水中の過塩素酸の州基準として $6\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を定め、同州に移入される製品に過塩素酸が含まれる場合は、その旨の表示の添付を義務づけている。また、幾つかの州では、 $1\sim 18\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲で、過塩素酸の勧告レベルを設定している。ただし、過塩素酸は、食品からも検出が見られるため³²⁾、これらのデータに飲料水の寄与率を考慮すると将来的な目標値は $\text{数}\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下になる可能性もある。

1990年代後半以降、米国各地の環境水および水道水中から、過塩素酸の存在が報告され^{32,33)}、また、米国のレタスや牛乳でも検出されている^{34,35)}。これまで過塩素酸の調査は米国内を対象としたものがほとんどであったが、最近、日本の飲料、食品からも過塩素酸が存在していることが報告された^{36,37)}。さらに、塩素酸と同様に、次亜中にも含まれており、分解が進んだ次亜で比較的高濃度の過塩素酸が検出されたが、通常の注入条件では、浄水に重大な影響が出ることは少ないと考えられた³⁸⁾。

筆者らは国内での利根川流域における過塩素酸の存在状況について調査を行い、利根川流域の広い範囲で、環



a)各種市販飲料中の塩素酸濃度



b)各種市販飲料中の過塩素酸濃度

1 水道ボトル水	2 ミネラルウォーター	3 ボトル水
4 お茶類	5 炭酸飲料・清涼飲料	

図3 各種市販飲料中の塩素酸・過塩素酸濃度²⁹⁾

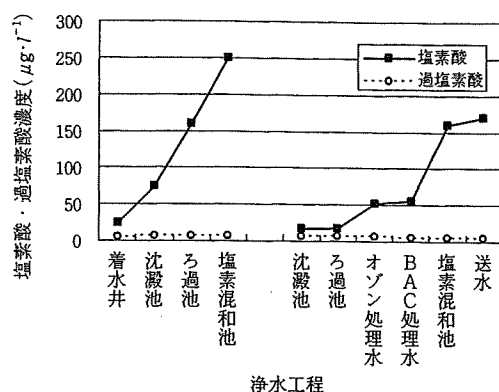
境水、水道原水および浄水、給水栓水中に過塩素酸が存在していることを報告した^{25, 26)}。過塩素酸は利根川流域圏の冬期の給水栓水において最高 $37\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、夏期の浄水において最高 $24\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の濃度で存在しており、また、浄水工程での除去が困難な物質であった²²⁾。

利根川流域の環境水では、過塩素酸は、 $0.08\sim 1,500\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ で検出された。これも上述したように、これまでの筆者らの調査により、利根川上流域の発生源と推測される複数の事業場の影響によるものと考えられた。このとき、利根川について見ると、最高濃度は過塩素酸で $340\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。また、今回の調査では、発生源の影響を受けた中・下流域の環境水（利根川、江戸川、荒川）中の過塩素酸濃度は $10\sim 20\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度であった。一方、発生源の影響を受けていないと考えられる試料の場合、過塩素酸濃度は、最上流域では $0.1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度、それ以外では概ね $1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 未満であった。これらの濃度が、同流域における自然由来の過塩素酸濃度と考えられた。

先に述べた各種市販飲料の調査²⁹⁾における過塩素酸濃度を図3に示す。すべての試料において、過塩素酸濃度は $1\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 未満と低い値であった。しかし、環境水中、水道水中から、過塩素酸は数 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上の濃度で検出されている場合があることから、流域、原水の種類によっては、より高い濃度で検出される可能性があると考えられた。なお、ミネラルウォーター中の過塩素酸濃度の地域による違いは特に認められなかった。

3. 工程水、浄水中の塩素酸、過塩素酸

これまで行った利根川流域の浄水工程中の塩素酸濃度



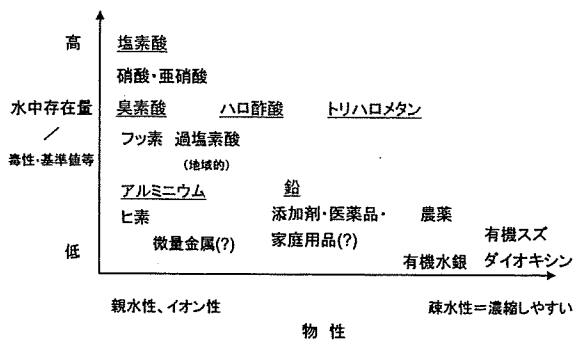
浄水工程

図4 次亜を用いた浄水場の浄水工程における塩素酸・過塩素酸濃度の例

に関する調査では、63試料すべてで塩素酸が検出され、濃度範囲は $1.8\sim 430\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。多くの試料で数十 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 未満であったが、幾つかの試料は $100\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ を超えていた²⁴⁾。ほとんどの試料について、塩素酸濃度は原水に比較して上昇しており、次亜に由来するものと考えられた。今回の調査の範囲内で浄水と原水の対応がとれた試料について原水と浄水の差を計算したところ、購入次亜を用いていた23浄水場（系統ごとののべ数、以下同様）において、塩素酸濃度は最高 $430\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ （中央値 $150\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ）に上昇していた。生成次亜を用いていた9浄水場については、同様に塩素酸の濃度上昇は $240\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ （中央値 $63\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ）であった。液化塩素を用いている浄水場では、塩素酸 $36\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ （中央値 $1.5\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ）であった。図4に、浄水工程における塩素酸、過塩素酸濃度の変化の様子の例を示す。これらの浄水の工程には、オゾン処理もあり、塩素酸濃度の上昇は次亜中の不純物だけではなく、オゾン処理の工程で次亜塩素酸イオン(ClO^-)が塩素酸に変化したためである可能性もある。

一方、過塩素酸も63試料すべてから検出され、濃度範囲は $0.08\sim 24\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった²⁶⁾。その調査では、USEPAが示す過塩素酸のDWEL ($24.5\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)を超える浄水は認められなかった。なお、原水の最高濃度に比べて、浄水の最高濃度は低い値であったが、これは過塩素酸濃度最高値を示した原水は、地下水を複数取水している事業体の井戸水（地下水）の1つであり、浄水では他の水源からの原水により希釈されたためであった。また、原水よりも検出率が高くなったのは、塩素酸同様に次亜由来の場合があるためと考えられた。購入次亜を用いていた23浄水場において、過塩素酸の濃度上昇は $0.63\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ （中央値 $0.03\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ）、生成次亜を用いていた7浄水場については、過塩素酸は $2.7\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ （中央値 $0.06\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ）であった。液化塩素を用いている浄水場では、過塩素酸は $0.80\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ （中央値 $0.15\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ）であった。今回の試料の場合過塩素酸の濃度変動は小さく、原水と浄水の対応がある程度明らかな試料について比較すると、過塩素酸はほとんど変化がないという傾向を示した。これらの結果から、過塩素酸は浄水処理工程で次亜の影響により若干増加することこそあれ、除去は困難であることが確認された。

利根川流域以外の全国調査等²⁷⁾における浄水場の全74浄水試料中、塩素酸はすべての試料から検出された。濃



注：下線は水道用薬品や資機材の寄与率が高い可能性がある項目
図5 水道水中に存在する主な物質の物性と存在量/毒性(概念図)

度範囲は、 $0.17\sim 2,900\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ と、濃度上昇の程度は試料によって異なったが、利根川流域の浄水場の場合と同様に、多くの試料について原水より濃度が大幅に上昇していた。比較的規模が小さい浄水場・専用水道の調査では、表流水を原水とした浄水場の場合、 $100\sim 500\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲が最も多く、 $1,000\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 以上の試料も2つあった。最高濃度 $2,900\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の試料は、河川水を原水とした専用水道の浄水であった。地下水を原水とした浄水場の場合も、 $100\sim 500\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲が最も多く、それ以外は、多くの場合で数十 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の試料であった。

4. おわりに

次亜は高い消毒効果と溶液としての扱いやすさから、多くの施設で用いられている。また、オゾンも高度処理の一つとして有効に使われている。しかしながら、次亜の長期保存やオゾンによる酸化、電解等により、ハロゲン酸が生成することが明らかとなってきた。

環境水、排水、水道原水、処理工程水、次亜中から、ハロゲン酸が検出されており、特に、塩素酸および過塩素酸は、浄水、工場排水を含む水に広く存在している。これらの物質は水中ではイオンとして存在するため親水性が高く、浄水処理工程での除去が困難な物質である。特に塩素酸は、処理水、ボトル飲料において高い場合があり、今後とも注意が必要である。このような物質は、飲料水中での濃度が比較的(毒性に基づく)基準値に近い場合が少なからずある。これまで水中存在量が問題となってきた物質の一部の物性と存在量(毒性や基準値との比)を概念的に示してみると、疎水性の高い物質よりも、塩素酸やハロ酢酸などの濃度が相対的に高い場合があると考えられる(図5)。また、消毒や工程の副生成物として存在するものについては、生産量、使用量等から管理することが難しいため、いわゆる化学物質管理手法では制御しにくく、地道な発生源調査や酸化消毒効果を確保しつつその対策への対応を考えることが重要であるといえるだろう。

参考文献

- 1) 厚生労働省 (2003) 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101号)。
- 2) 厚生労働省 (2007) 水質基準に関する省令一部改正 (平成19年11月14日厚生労働省令第135号)。
- 3) 厚生労働省 (2003, 2007) 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について (平成15年10月10日健発第

1010004号 [一部改正 平成19年11月15日健発第1115003号])。

- 4) 厚生労働省 (2003) 厚生科学審議会の経過・資料：水質基準の見直しにおける検討概要 <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/moku10.pdf>
- 5) USEPA, Haloacetic acids Maximum Contaminant Level, Federal Register, 68 FR 49548, August 18 (2003).
- 6) 浅見真理, 相沢貴子, 眞柄泰基 (1996) オゾン処理による臭素酸イオンの生成における共存有機物の影響, 水環境学会誌, 19(1), 930-936.
- 7) Mari Asami, Takako Aizawa, Takayuki Morioka, Wataru Nishijima, Akihisa Tabata and Yasumoto Magara (1999) Bromate Removal during transition from Granular Activated Carbon (GAC) to Biological Activated Carbon (BAC), *Water Research*, 33(2), 2797-2804.
- 8) Y. Yoshida, M. Miyata and K. Terashima (1997) Detection of Bromate in Yodo River and its Behavior in Advanced Water Treatment, 第47回全国水道研究発表会講演集, 神戸.
- 9) 厚生労働省健康局水道課 (2006~2008集計) 平成16~18年度基準項目調査.
- 10) 池森美文, 楠部加寿代, 稲田佳孝, 和田安弘, 山崎禎一 (2005) 次亜塩素酸ナトリウム中の臭化物イオンと臭素酸に関する検討, 第56回全国水道研究発表会講演集, 608-609.
- 11) 李阪晴男, 豊川由美子, 竹田岳 (2003) 次亜塩素酸ナトリウム製造過程における臭素酸イオンの挙動, 水道協会雑誌, 72(8), 2-7.
- 12) 日本水道協会 (2006) 「水道用薬品等基準に関する調査報告書」, 平成17年度厚生労働省請負費調査.
- 13) 上尾一之, 大坪修一, 森川英俊 (2008) ろ過池における臭素酸濃度上昇とその対応策, 第59回全国水道研究発表会講演集, 550-551.
- 14) 萩原史子, 寺門直行, 畑本和重, 宮川昌孝 (2008) 西日本地方の水泳プールにおける消毒副生成物の実態調査, 第59回全国水道研究発表会講演集, 532-533.
- 15) 厚生労働省 (2007) 平成19年3月31日厚生労働省健康局水道課事務連絡, 紫外線処理設備について, <http://www-bm.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kikanri/dl/shigaisen-shori.pdf>
- 16) 内閣府 (2007) 食品安全委員会答申, 平成19年3月15日通知.
- 17) WHO Guidelines for Drinking Water Quality, 3rd edition, Geneva (2004).
- 18) Howd, R.A. (2002) Pesticide and Environmental Toxicology Section, Office of Environmental Health Hazard Assessment, California: <http://www.oehha.ca.gov/water/pals/chlorate.html>
- 19) WHO (2008) Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants; 68th report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. (http://whqlibdoc.who.int/publications/2007/9789241209472_eng.pdf)
- 20) 日本水道協会 (2006) 水道統計の経年分析, 水道協会雑誌, 75(8), 54.
- 21) Gordon, G., Adam, L.C. and Bubnis, B. (1995) Minimizing Chlorate Ion Formation, *J. AWWA*, 87(6), 97-106.
- 22) 洲上和弘, 宮田雅典 (2006) 貯蔵時における次亜塩素酸ナトリウムの品質管理, 水道協会雑誌, 75(9), 10-24.
- 23) 大谷真巳, 林田武志, 高橋俊介, 松岡雪子, 浅見真理 (2007) 水道用次亜塩素酸ナトリウム中の臭素酸に関する調査, 水道協会雑誌, 76(8), 14-17.
- 24) 杉野秀治, 有保邦彦, 丸山勇人, 土肥武彦 (2008) 塩素酸濃度管理のための次亜塩素酸ナトリウムのpH低下防止対策, 第59回全国水道研究発表会, 546-547.
- 25) 小坂浩司, 浅見真理, 松岡雪子, 鴨志田公洋, 国包章一 (2006) IC/MS/MSを用いた利根川流域の過塩素酸イオンの実態調査, 第18回環境システム計測制御 (EICA) 研究発表会 (環境システム計測制御学会誌), 11(2/3), 215~218.
- 26) Kosaka, K., Asami, M., Matsuoka, Y., Kamoshita, M. and Kunikane, S. (2007) Occurrence of Perchlorate in drinking water sources of metropolitan area in Japan, *Wat. Res.*, 41(5), 3474-3482.

- 27) 小坂浩司, 浅見真理, 松岡雪子, 鴨志田公洋, 国包章一 (2007) 利根川流域の浄水場における過塩素酸イオンの実態調査, 水環境学会誌, 30(7), 361-367.
- 28) 浅見真理, 小坂浩司, 吉田伸江, 松岡雪子, 国包章一 (2008) 水環境, 水道水及び次亜塩素酸ナトリウム溶液における塩素酸と過塩素酸の存在状況と相互関係, 水道協会雑誌, 77(4), 7-22.
- 29) 関川慎也, 浅見真理, 小坂浩司, 吉田伸江, 杉野秀治, 塚田貴文 (2008) 水道水保存による塩素酸・過塩素酸の挙動と市販飲料における実態調査, 第50回全国水道研究発表会講演集, 544-545.
- 30) 化学工業日報社 (2006) 14906の化学商品, p.32, 化学工業日報社, 東京.
- 31) Massachusetts Department of Environmental Protection, The Occurrence and Sources of Perchlorate in Massachusetts. Draft Report. (<http://www.mass.gov/dep/cleanup/sites/percsour.pdf>) (2005).
- 32) Dasgupta, P.K., Martinelango, P.K., Jackson, W.A., Anderson, T.A., Tian, K., Tock, R.W. and Rajagopalan, S. (2005) The origin of naturally occurring perchlorate: the role of atmospheric processes, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1569-1575.
- 33) National Research Council, (2005) Health Implications of Perchlorate Ingestion, National Academies Press.
- 34) Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC), (2005) Perchlorate Team, Perchlorate: Overview of Issues, Status, and Remedial Options.
- 35) Kirk, A.B., Smith, E.E., Tian, K. and Anderson, T.A. (2003) Dasgupta, P.K., Perchlorate in milk, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4979-4981.
- 36) El Aribi H., Le Blanc, Y.J.C., Antonsen, S., Sakuma, T. (2006) Analysis of perchlorate in foods and beverages by ion chromatography coupled with tandem mass spectrometry (IC-ESI-MS/MS), *Analytica Chimica Acta*, 567(1), 39-47.
- 37) Dyke, J.V., Ito, K., Obitsu, T., Hisamatsu, Y., Dasgupta, P.K., Blount, B.C. (2007) Perchlorate in dairy milk. Comparison of Japan versus the United States, *Environ. Sci. Technol.*, 41(1), 88-92.
- 38) Asami M, Kosaka K, and Kunikane S, (2008) Bromate, Chlorate, Chlorite and Perchlorate in Sodium Hypochlorite Solution Used for Water Supply, *AQUA: J. Water Supply* (in press).

(8-31) 高度浄水処理工程、河川および下水処理工程における NDMA とその生成能に関する調査

○大谷 真巳(国立保健医療科学院) 小坂 浩司(国立保健医療科学院)
浅見 真理(国立保健医療科学院) 国包 章一(国立保健医療科学院)

1. はじめに

NDMA は国際がん研究機関ではグループ 2A(ヒトに対しておそらく発がん性のある)に分類され、米国環境保護庁では、水質基準は設定されていないが、 10^5 の生涯発がんリスクに相当する飲料水中濃度として 7ng/L が示されている。近年、米国やカナダにおいて、NDMA は浄水処理または下水処理での塩素処理によって生成することが報告されている。筆者らが昨年 9~12 月に行った国内 28 ヶ所の水道実態調査では、原水最高値 2.6ng/L、浄水最高値 1.6ng/L であり、処理工程における挙動に関する調査は限られていた^{2),3)}。そこで筆者らはまず、高度浄水処理工程における NDMA の挙動を調査した。次に、処理工程で濃度が顕著に増加した浄水場の水源河川に着目し、上流域における河川水および下水処理放流水中の NDMA とオゾン処理による NDMA 生成能(以下、NDMA-FP(O₃))の存在実態を調査した。さらに、放流水中濃度が高い値を示した下水処理場を対象に、下水処理工程における NDMA と NDMA-FP(O₃)の挙動を調査した。

2. 実験方法

2.1 水試料: オゾン・活性炭処理を有する国内 6 浄水場 (P1~P6) の工程水を 2007 年 10 月に採取した。水試料に塩素またはオゾンが残留していた場合には採水時にチオ硫酸ナトリウムを添加した。次に、P3、P6 の水源河川 (A 川) 上流支川である B 川 2 地点の表流水 (B1、B2) とその間の下水処理場 2 ヶ所の放流水 (SP1、SP2、ただし SP2 は 2 系列分、以下 SP2-1、SP2-2)、および同じく A 川上流支川である C 川の下水処理場 2 ヶ所の放流水 (SP3、SP4) を 2007 年 11 月に採取した。SP1 では採水時にオゾン処理施設が稼働していた。また、NDMA-FP(O₃)測定条件検討のため、A 川表流水を 2007 年 10 月に別途採取した。これら水試料については、NDMA-FP(O₃)測定の際にオゾン処理することを考慮し、チオ硫酸ナトリウムを添加しなかった。これらの水試料は、孔径 0.7 μ m のガラス繊維ろ紙 (Whatman) でろ過した後に NDMA と NDMA-FP(O₃)の測定を行った。さらに、SP1 の工程水を 2007 年 12 月に採取した。これら水試料についても、前述と同様の理由によりチオ硫酸ナトリウムを添加しなかった。NDMA-FP(O₃)の測定においては、流入水は孔径 10 μ m のポリプロピレンろ紙 (Whatman) でろ過した後に、その他工程水はろ過せずに行った。

2.2 NDMA の測定方法と試料の抽出¹⁾: NDMA の測定には LC/MS/MS 法を用いた。LC には Acquity UPLC システムを、MS/MS には TQD タンデム四重極質量分析計を使用した (以上、Waters)。また、水試料の濃縮は固相抽出法により行った。試料水量は、浄水処理工程水および河川水では 500mL (濃縮倍率: 2,500 倍)、下水処理工程水では 200mL (1,000 倍) または 10mL (50 倍) のいずれかとした。定量下限値はそれぞれ 0.8ng/L (濃縮倍率: 2,500 倍)、1.9ng/L (1,000 倍) および 38ng/L (50 倍) であった。

2.3 NDMA-FP(O₃)の測定: 試料水量: 1L、水温: 20 $^{\circ}$ C、オゾンガス濃度: 5mg/L、ガス流量: 0.5L/分の条件でオゾン処理を行った。このオゾン処理後の NDMA 濃度を NDMA-FP(O₃)とした。

3. 結果と考察

高度浄水処理工程における NDMA の測定結果を表 1 に示す。オゾン処理により NDMA 濃度は上昇する

表 1 高度浄水処理工程における NDMA の挙動

浄水場	NDMA (ng/L)						浄水場 出口水	オゾン 注入率 (mg/L)	備考
	原水	...	オゾン処理 流入水	オゾン処理 流出水	活性炭処理 流出水	...			
P1	1.3	...	1.9	2.6	1.4	...	1.1	0.38	
P2	1.5	...	7.0	3.5	2.5	...	1.8	1.8	前塩素を4.5mg/L注入
P3	1.9	...	2.1	20	1.5	...	1.5	0.79	
P4	<0.8	...	<0.8	-	<0.8	...	<0.8	-	採水時にオゾン処理施設停止
P5	1.0	...	0.8	1.8	<0.8	...	1.0	1.2	
P6	0.9	...	1.2	17	1.3	...	2.2	0.95	前塩素を0.6mg/L注入

場合と減少する場合とがみられ、P3、P6では15ng/L以上増加した。後段の活性炭処理によりNDMA濃度は減少し、それまでの工程で生成した濃度によらず検出下限値未満～2.5ng/Lの範囲であった。オゾン処理によりNDMA濃度が大幅に増加した2浄水場の水源河川は同一(A川)であり、原水固有の影響等が出ている可能性があると考えられた。

次に、A川表流水を対象としたNDMA-FP(O₃)測定条件の検討結果を図1に示す。NDMAはオゾン処理開始直後に生成し、その後の分解は緩やかであった。この結果から、オゾン処理時間を2.5分としNDMA-FP(O₃)を測定することとした。A川上流支川における表流水および下水処理放流水中のNDMAとNDMA-FP(O₃)の測定結果を表2に示す。下水処理場放流水中のNDMA濃度は16～290ng/L、NDMA-FP(O₃)は24～280ng/Lの範囲で、NDMA濃度はSP1、NDMA-FP(O₃)はSP1およびSP2-2で特に高い値を示した。表2にはB1～B2における採水日の流量または放流量から推定した日負荷量を記載した。B2の負荷量はNDMA、NDMA-FP(O₃)ともにB1～SP2-2の負荷量合計値と大きく外れていなかった。すなわち、B1とB2の間のNDMAとNDMA-FP(O₃)の増加分は、その間の下水処理場放流水の影響と解釈できた。また、SP1の放流水中のNDMA濃度はNDMA-FP(O₃)と同等であった。これは後述するように、下水処理工程におけるオゾン処理の結果と考えられた。

次に、放流水中のNDMA濃度が高かったSP1の処理工程におけるNDMAとNDMA-FP(O₃)の測定結果を図2に示す。下水処理工程におけるNDMA-FP(O₃)測定では、流入水等の水試料にオゾン消費物質が多く含まれることを考慮し、処理時間を20分とした。SP1の処理系列は2系列からなり、それぞれの最終沈澱池流出水はオゾン処理タンクに流入する。また、流入水1の一部は最初沈澱池2に流入する。採水日の流入水1、2の水量比は約10対1で、流入水1の約半量が最初沈澱池2に流入していた。最終沈澱池1、2中のNDMA濃度は83、130ng/Lであったが、オゾン処理により300ng/L以上増加し450ng/Lとなった。SP1で放流水中のNDMA濃度が高かったのはオゾン処理によるものであることが示された。また、流入水2には10,000ng/Lと高濃度のNDMA-FP(O₃)が含まれていた。すなわち、当該下水処理場においては流入水2がNDMA-FP(O₃)の主要な負荷源であると推察された。

4. おわりに

現状では国内の浄水中NDMA濃度が極端に高い事例は報告されていないが¹⁾、ある種の下水処理放流水等の影響を受ける地域では、原水中あるいはオゾン処理流出水中の濃度が高くなる可能性があり、注意が必要であると考えられた。

水試料の採取において各浄水場、下水処理場および関係各所の方々に、試料の分析において小嶋隼氏(埼玉県企業局)、奥浜真時氏(沖縄県企業局)にご協力いただいた。ここに記して謝意を表す。

参考文献: 1) 大谷, 小坂, 浅見, 国包, 第42回水環境学会年會講演集, 2008(発表予定)。2) 平成17年度厚生労働科学研究費補助金健康科学総合研究事業 最新の科学的知見に基づく水質基準の見直し等に関する研究 研究報告書, pp.284-286。

3) 立石, 北本, 宮田, 第51回日本水道協会関西地方支部研究発表会発表概要集, pp.183-186, 2007。

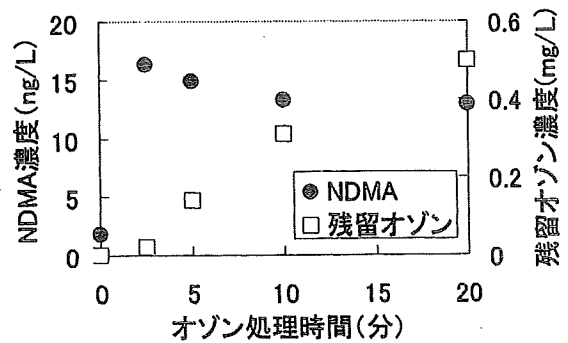


図1 オゾン処理によるNDMAの生成状況

表2 河川水、下水処理放流水中のNDMA、NDMA-FP(O₃)

河川	地点	濃度(ng/L)		日負荷量(g/日)	
		NDMA	-FP(O ₃)	NDMA	-FP(O ₃)
B	B1	1.2	2.4	1.2	2.3
	SP1	290	280	14	14
	SP2-1	16	24	1.6	2.4
	SP2-2	54	190	22	77
	B2	11	36	16	54
	B1～SP2-2日負荷量計			39	96
C	SP3	20	37	-	-
	SP4	24	30	-	-

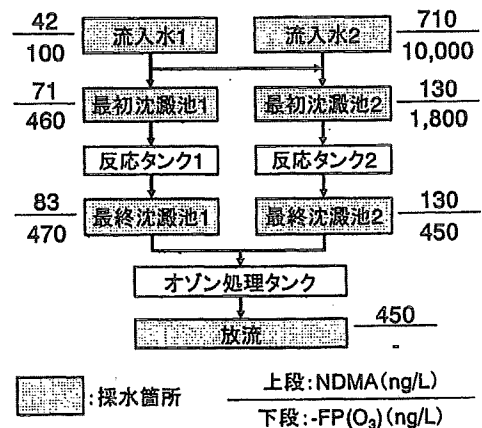


図2 下水処理工程におけるNDMA、NDMA-FP(O₃)の挙動

(8-32)水道水保存による塩素酸・過塩素酸の挙動と市販飲料における実態調査

○関川 慎也(八戸圏域水道企業団) 浅見 真理(国立保健医療科学院)
小坂 浩司(国立保健医療科学院) 吉田 伸江(国立保健医療科学院)
杉野 秀治(広島県公営企業部) 塚田 貴文(和歌山市水道局)

1 はじめに

平成20年度から水道水質基準へ格上げされた塩素酸は、次亜塩素酸ナトリウム(以下「次亜」)中の不純物から浄水及び給水栓水中に付加されることが明らかになっている。この次亜中の塩素酸濃度は、有効塩素の低下に伴って上昇することが知られている。これまで、次亜中の塩素酸の挙動については詳細な研究が行われているが、浄水及び給水栓水に対して、残留塩素濃度が減少した場合に塩素酸濃度が上昇するかどうかは不明である。また、過塩素酸についても、塩素酸同様に次亜中に含まれていること、次亜の保存により濃度上昇することが報告されているが、浄水及び給水栓水中の残留塩素の減少に伴う挙動については明らかとなっていない。一方、塩素酸の基準値の策定に当たり、飲用寄与率は80%として算出されているが、食品や飲料等、水道水以外の実態については明らかとなっていない。そこで、本研究では、給水栓水中の残留塩素の減少に伴う塩素酸及び過塩素酸の挙動について調査を行った。また、ミネラルウォーター類、お茶類、清涼飲料・炭酸飲料等、市販の飲料中における、塩素酸及び過塩素酸の濃度の実態調査を行った。

2 調査方法

2-1 調査試料

水道水の保存による塩素酸・過塩素酸の挙動調査では、異なる地域の水道給水栓水3検体を恒温槽内(暗所)で、20、40℃で0、1、3、7日間保存し、測定試料とした。また、リン酸緩衝液でpH7.2に調製した超純水に、塩素濃度が0.5mg/Lとなるように次亜(和光純薬製)を添加した試料を作成し、対照水とした。

市販飲料の実態調査においては106試料を収集し、これら試料を農林水産省で制定している「ミネラルウォーター類の品質表示ガイドライン」を参考に分類した。その内訳は、水道事業体で製造している水道ボトル水が5試料、ナチュラルウォーターあるいはミネラルウォーター(以下「ミネラルウォーター」)が49試料、水道ボトル水以外のボトル水(以下「ボトル水」)が10試料、お茶類が25試料、お茶類以外の炭酸飲料・清涼飲料が17試料であった。

2-2 測定方法

塩素酸は、共存物質の影響の低減のため、お茶類は5倍以上の希釈、炭酸・清涼飲料は20倍以上希釈した。これら以外の試料では、5倍以上希釈もしくはOnGuard II Ba/Ag/Hカートリッジ(Dionex製)の処理を行った。過塩素酸については、 $^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸(Cambridge Isotope Laboratories製)を内部標準物質に用いた。お茶類、炭酸飲料・清涼飲料については、親水性PTFEディスクフィルター(アドバンテック東洋製)でろ過を行った。塩素酸、過塩素酸の定量には、IC/MS/MS(IC:ICS-2000(Dionex製)、MS/MS:API3200QTrap(Applied Biosystems製))を使用した。塩素酸の定量下限値は、水道水、ミネラルウォーター、ボトル水の場合、お茶類の場合及び炭酸・清涼飲料の場合で、それぞれ0.05、0.25及び1 $\mu\text{g/L}$ であった。過塩素酸の定量下限値は、0.05 $\mu\text{g/L}$ であった。

3 結果と考察

3-1 水道水の保存による塩素酸・過塩素酸の生成

初期pHは6.9~7.4の範囲にあり、全ての試料において、保存期間中、大きな変動は認められなかった。残留塩素の初期濃度は0.5~0.8mg/Lの間であった。20℃で保存した給水栓水は7日後に0.2~0.4mg/Lの範囲まで濃度低下したが、対照水では濃度低下は認められなかった。このことから、20℃で保存した給水栓水の残留塩素濃度が低下したのは、水中の有機物の影響によるものと推測された。一方、40℃で保存した給水栓水の残留塩素濃度は3日後にはほぼ0mg/Lまで低下した。対照水においても0.3mg/Lまで低下が認められた。このことから、有機物による残留塩素の消費以外の要因も関与していると推測された。塩素酸の初期濃度は26 $\mu\text{g/L}$ ~140 $\mu\text{g/L}$

の間にあり、保存期間中の濃度はほぼ一定で、明確な濃度上昇は認められなかった。このことから、40℃で保存した試料において、有機物によって消費された残留塩素濃度の低下以外は、塩素酸の生成には寄与せず自己分解したものと推測された。過塩素酸の初期濃度は $0.05 \sim 7.8 \mu\text{g/L}$ の範囲にあり、全ての試料において、残留塩素の減少によらず、過塩素酸濃度の上昇は認められなかった。したがって、水道水中の過塩素酸濃度は、塩素酸濃度と同様にほとんど変化しないことが示された。

3-2 市販飲料中の塩素酸・過塩素酸存在量の実態調査

各種市販飲料中の塩素酸濃度を図1に示す。水道ボトル水の場合、全ての試料から塩素酸は検出され、その濃度範囲は $25 \sim 120 \mu\text{g/L}$ であった。この結果は、水道ボトル水は塩素処理後の浄水であるためと考えられた。一方、水道ボトル水以外の場合、塩素酸濃度は、ほとんど試料で数 $\mu\text{g/L}$ 以下であったが、幾つかの試料では、水道ボトル水中の塩素酸濃度と同程度の値を示した。

各種市販飲料中の過塩素酸濃度を図2に示す。全ての試料において、過塩素酸濃度は $1 \mu\text{g/L}$ 未満と低い値であった。しかし、環境水中、水道水中から、過塩素酸は数 $\mu\text{g/L}$ 以上の濃度で検出されている場合があることから、流域、原水の種類によっては、より高い濃度で検出される可能性があると考えられた。なお、ミネラルウォーター中の過塩素酸濃度の地域による違いは特に認められなかった。

水道ボトル水以外の市販飲料中のうち、塩素酸濃度が高かった試料について、その原因を検討した。ミネラルウォーターの場合、3試料が水道ボトル水と同等の塩素酸濃度を示した。これらの製造元に聞き取り調査を行った結果、2試料は原料に水道水を使用していること、残り1試料は塩素処理を行っていることがわかった。このことから、これら3試料は、ミネラルウォーターではなく、ボトル水に分類されるべき試料であり、これら3試料を除くと、ミネラルウォーター中の塩素酸濃度は最大 $7.1 \mu\text{g/L}$ となり、かなり低い濃度となった。このとき、生産地域による塩素酸濃度の違いは特に認められなかった。お茶類については、12社中、A社の1試料のみ、水道ボトル水を超える高い濃度($700 \mu\text{g/L}$)で塩素酸が検出された。また、炭酸飲料・清涼飲料については、8社中、A社の6試料全てと、B社の3試料中2試料から、水道ボトル水中の濃度と同程度の濃度で塩素酸が検出された。A社について聞き取り調査を行ったところ、塩素酸濃度が $700 \mu\text{g/L}$ であった工場では、井戸水と水道水を混合し、自社で水処理後使用していることがわかった。しかし、塩素酸濃度が基準値(測定当時は目標値)を超過していたことから、水処理工程または容器の洗浄等で、次亜等の塩素化合物が使用されていることが推測された。他の工場の場合には明確な回答は得られなかったが、少なくとも1工場については、工場の位置及び水道水中の過塩素酸濃度から判断すると、上述した工場の場合と同様に、次亜等の塩素化合物を使用している可能性が考えられた。

本調査の結果、ミネラルウォーター、お茶類、炭酸飲料・清涼飲料のいずれにおいても、試料によっては塩素酸濃度が高い場合があり、水道水以外からの摂取寄与の調査の必要性が明らかとなった。塩素酸濃度が高かった原因については、明らかとなった範囲では、全て天然由来ではなく、水道水を利用した、あるいは次亜等の塩素化合物を使用したためであると考えられた。このため、水道水の場合と同様に、次亜等による塩素酸付加についての調査が必要であると推察された。

本調査は、平成19年度国立保健医療科学院水道工学コースの特別研究として実施したもので、調査にご協力いただいた事業体に謝意を表す。

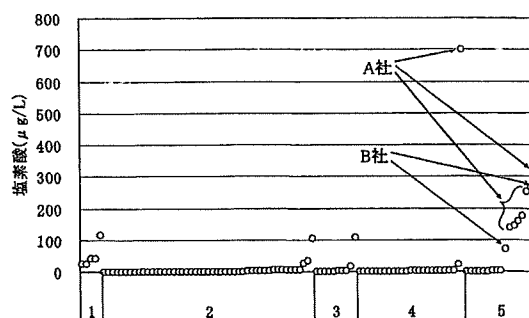


図1 各種市販飲料の塩素酸濃度

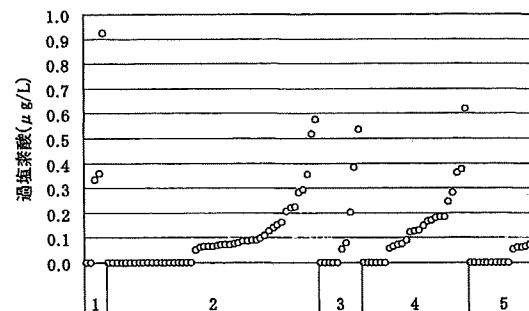


図2 各種市販飲料の過塩素酸濃度

1 水道ボトル水	2 ミネラルウォーター	3 ボトル水
4 お茶類	5 炭酸飲料・清涼飲料	

(8-29)ハロ酢酸の食品経由の曝露量評価

○岡下 亮介(京都大学大学院) 伊藤 禎彦(京都大学大学院)
権 大維(京都大学大学院) 武藤 輝生(京都大学大学院)
越後 信哉(京都大学大学院) 大河内由美子(京都大学大学院)

1. 背景と目的

水道水質基準値設定においては、マルチルートでの物質の摂取量を考慮した上で、飲料水が占める割合(飲用寄与率)を求めることが極めて重要である。しかし実際にはそれに関する情報が限られているため、消毒副生成物については暫定的に 20%が与えられている。筆者らはトリハロメタンについて曝露量評価と飲用寄与率を推定する試みを行っているが¹⁾、検出頻度、濃度、毒性の点から重要であるハロ酢酸に関しては国内外でも摂取量についてはほとんど知見がない。また、食品中のハロ酢酸類に関する測定方法も確立されていない。そこで本研究は食品経由でのハロ酢酸摂取量に注目し、曝露量評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

厚生労働省の「国民健康・栄養調査報告」²⁾を参考に、マーケットバスケット方式に従って、2007年11月に京都市内で17食品群(1群:穀類、2群:いも類、3群:砂糖・甘味料類、4群:豆類、5群:種実類、6群:野菜類、7群:果実類、8群:きのこ類、9群:藻類、10群:魚介類、11群:肉類、12群:卵類、13群:乳類、14群:油脂類、15群:菓子類、16群:嗜好飲料類、17群:調味料・香辛料類)より121種類の食品を無作為に購入した。購入した食品のうち、液体食品については一般的な摂取状況に合わせて混合した。固体食品は調理をした後、フードプロセッサにより粉碎し、各食品の摂取量の比率に応じて食品群ごとに混合した。混合物を分析時まで-20℃で保存した。

2.2 分析方法

固形試料は10gを分取し、精製水を加え50mLにしてホモジナイズした。液体試料ないしホモジナイズした固形試料のうちの10mLに0.5Mリン酸緩衝液(pH6.2)3mLを加えた。干渉物質を除去するために、MTBEを20mL加え、15分間の振とう後、MTBE層を除去した。この後、USEPA Method 552.3³⁾に従って抽出・メチルエステル化を行い、GC-BCD(島津製作所製GC-14B)により定量を行った。

添加回収実験では、ホモジナイズ後にハロ酢酸9種類の入った標準溶液を添加して同じ手順で3回行った。補正用の回収率は3回測定値の平均値を用いた。

3. 結果と考察

3.1 測定結果

分析結果を表1に示す。17食品群のうち、乳類(食品群13)及び油脂類(食品群14)に関してはどちらも抽出過程において溶媒(MTBE)と分離せず、現在の方法では抽出困難であるため、今回の調査では評価対象から除外した。その他の15食品群の測定結果では、藻類(食品群9)以外の14群において、DCAAとTCAA以外の7種類のハロ酢酸はいずれも検出されなかった。不検出の物質については0とした。藻類からは、DCAA、TCAA以外に、BCAA、BDCAA、DBAAの3種類のハロ酢酸も検出された。これらの結果はReimannら³⁾が報告した野菜類と穀類中のTCAA濃度分布(0.2~5.9 ng/g、1.6~4.1 ng/g)より高かった。なお、表中に記載されていないハロ酢酸(4種類)はすべて検出限界以下であった。

また、添加回収実験の結果、15の食品群における回収率は概ね良好であったが、BDCAA(平均28%)、DBAA(平均69%)及びDBCAA(平均9%)のように低回収率となる場合もあった。ただし相対標準偏差は良好であることから、寄与率の試算においては食品群ごとに得られた回収率によって濃度補正を行えると判断した。

3.2 食品経由の曝露量および飲用寄与率の試算

各食品群の摂取量について、平成16年の国民健康・栄養調査²⁾報告値に基づき、全食品群を加算して算出した。結果を表2に示す。各食品群のうち、曝露量の多いものとしては、穀類(食品群1)、野菜類(食品群6)、嗜好飲料類(食品群16)が挙げられた。

一方、筆者らは別にハロ酢酸の吸入および経皮膚曝露に関する調査を行っている。それらの経路の曝露量の平均値である吸入(DCAA; 0.74 µg/day、TCAA; 0.55 µg/day)、飲用(DCAA; 9.65 µg/day、TCAA;

6.51 µg/day)、経皮膚 (DCAA ; 0 µg/day、TCAA ; 0 µg/day) および食品経由 (DCAA ; 39.1 µg/day、TCAA ; 35.6 µg/day) の評価結果をあわせて、飲用寄与率を試算すると、DCAA で平均 19 %、TCAA で平均 15 % という結果になった。ただしこの値は一試算値であり、今後さらにデータを集積する必要がある。

表 1 食品中のハロ酢酸測定値 (単位: ng/g)

	1 群 穀類	2 群 いも類	3 群 砂糖甘味料類	4 群 豆類	5 群 種実類	6 群 野菜類	7 群 果実類
ジクロロ酢酸 (DCAA)	12.8	0.00	6.16	6.10	7.87	41.9	7.51
トリクロロ酢酸 (TCAA)	6.73	4.94	4.47	5.31	9.71	70.6	18.0
プロモクロロ酢酸 (BCAA)	0	0	0	0	0	0	0
プロモジクロロ酢酸 (BDCAA)	0	0	0	0	0	0	0
ジプロモ酢酸 (DBAA)	0	0	0	0	0	0	0

	8 群 きのこ類	9 群 藻類	10 群 魚介類	11 群 肉類	12 群 卵類	15 群 菓子類	16 群 嗜好飲料類	17 群 調味料香辛料類
DCAA	46.3	73.5	11.4	39.8	0	4.09	20.6	32.3
TCAA	35.4	29.5	7.45	6.78	0	15.8	14.00	0
BCAA	0	71.2	0	0	0	0	0	0
BDCAA	0	90.7	0	0	0	0	0	0
DBAA	0	36.2	0	0	0	0	0	0

表 2 食品経由の曝露量の試算結果 (食品群番号と食品の対応は表 1 参照。単位: ng/day)

	1 群	2 群	3 群	4 群	5 群	6 群	7 群
ジクロロ酢酸 (DCAA)	5730	0	43.7	375	16.5	10600	895
トリクロロ酢酸 (TCAA)	3110	454	31.8	327	20.4	17900	2440
プロモクロロ酢酸 (BCAA)	0	0	0	0	0	0	0
プロモジクロロ酢酸 (BDCAA)	0	0	0	0	0	0	0
ジプロモ酢酸 (DBAA)	0	0	0	0	0	0	0

	8 群	9 群	10 群	11 群	12 群	15 群	16 群	17 群
DCAA	694	948	942	3100	0	105	12700	2980
TCAA	530	380	772	613	0	411	8630	0
BCAA	0	918	0	0	0	0	0	0
BDCAA	0	6630	0	0	0	0	0	0
DBAA	0	1130	0	0	0	0	0	0

4. まとめ

- (1) 食品中の 9 種類のハロ酢酸を測定した結果、DCAA、TCAA はほぼ全ての食品群から検出された。藻類、きのこ類、野菜類中濃度が高かった。
- (2) 摂取量を加味すると曝露量の高い食品群としては、嗜好飲料類、野菜類、穀類が挙げられた。
- (3) 飲用寄与率に関する試算を行い、DCAA で平均 19 %、TCAA で平均 15 % という結果が得られた。

謝辞：本研究は厚生労働科学研究費補助金「飲料水の水質リスク管理に関する統合的研究」による助成を受けたものである。

参考文献

- 1) Quan, D., Muto, T., Yanagibashi, Y., Itoh, S., Echigo, S., Ohkouchi, Y., Jinno, H.: Exposure assessment of trihalomethanes in households for estimating allocation to drinking water, *Advances in Asian Environmental Engineering*, Vol. 6, No.1, pp. 43-48 (2007).
- 2) 厚生労働省: 平成 16 年国民健康・栄養調査報告, 健康・栄養情報研究会編 (2004).
- 3) USEPA Method 552.3: Determination of haloacetic acid and dalpon in drinking water by liquid-liquid microextraction, devitation, and gas chromatography with electron capture detection (2003).
- 4) WHO: Trichloroacetic acid in drinking-water. Background document preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality, Geneva (2003).

(8-27)ハロ酢酸生成能からみた親水性溶存有機物の重要性

○徐 育子(京都大学大学院) 越後 信哉(京都大学大学院)
伊藤 禎彦(京都大学大学院) 古澤 彰太(京都大学大学院)

1. はじめに

水道原水の塩素処理によって生じる消毒副生成物 (DBPs) の前駆体は、水中に含まれる溶存有機物 (DOM) である。DBPs の生成を制御するにはその生成機構に関する知見が必要となるが、DOM が非常に複雑な構造を持つため、そのような知見はほとんど得られていない。しかし、近年の分析技術の進歩により、DOM の構造や性質がしだいに明らかとなりつつある。それに伴って、世界各地の水源で DOM の組成に関する調査が行われ始めている。我が国においても、主要な水源で DOM 組成やトリハロメタン (THM) 生成能に関する分析が行われている。しかし、THM に次ぐ DBPs であるハロ酢酸 (HAA) の分析例はほとんどないのが現状である。そこで本研究では、琵琶湖とその流出河川である淀川の DOM を物理化学的性質によって6つに分画し、全有機炭素 (TOC) 組成比を調べるとともに、6 画分の HAA 生成量を測定することで前駆体としての重要性を評価することを目的とする。

2. 実験方法

試料水:採水は琵琶湖南湖および淀川下流で行った。採水後、0.45 μm フィルターを用いてろ過したものを試料水とした。

分画:ポリマー樹脂を用いて、疎水性酸性 (HoA), 疎水性中性 (HoN), 塩基性 (Bas), 両性 (Trs), 親水性酸性 (HiA), 親水性中性 (HiN) の 6 画分に分画した。Trs とは、疎水性 DOM のうち分子量が小さいか親水基を持つために、疎水性と親水性をあわせ持つ DOM をさす¹⁾。分画には、吸着性樹脂の DAX-8 および XAD-4(Supelco), 陽イオン交換樹脂の Marathon MSC(Dowex), 陰イオン交換樹脂の Marathon MSA(Dowex) の 4 種類を用いた。図 1 のように試料水を樹脂に通水し、樹脂への吸着およびイオン交換を利用して分画を行った。

分析:各画分の DOC は図 1 のように求めた。DBPs 生成量は、樹脂から脱着させた画分を塩素化し、生成した HAA を測定した。比較のため THM の測定も行なった。塩素処理条件は、TOC 3 mg/L, Cl₂ 30 mg/L, Br⁻ 4 mg/L, pH 7 とし、暗所で一日静置した。THM の抽出は、pH 2 以下、ペンタンで液液抽出を行った。HAA の抽出およびメチルエステル化は、USEPA Method 552.3²⁾ に従った。HAA 生成量は、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) の SIM モードで内標準法によって測定した。GC/MS は SHIMADZU GCMS-QP2010 plus, キャピラリーカラムは J & W SCIENTIFIC 社製の DB-5MS(内径0.32 mm,長さ30 m,膜厚0.25 μm)を用いた。

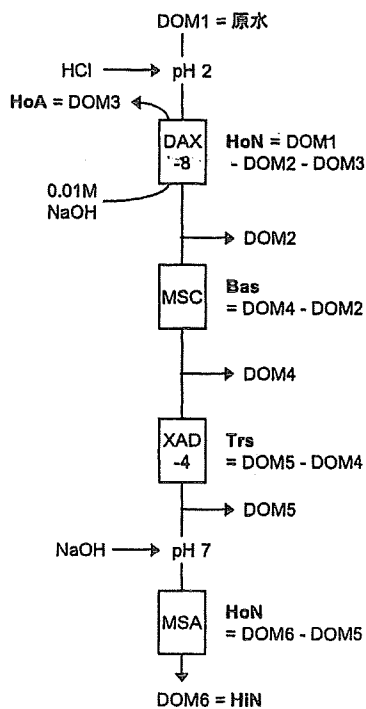


図 1 分画フロー

3. 実験結果および考察

図 2 ~ 7 に実験結果を示す。DBPs 生成量 (図 3, 4, 6, 7) では、Ho = HoA + HoN, Hi = HiA + HiN として整理した。DOC の結果を比較すると、全 DOM は琵琶湖で 2.97 mg/L, 淀川で 3.03 mg/L であり、ほぼ同じであった。その組成を図 2 と 5 に示す。琵琶湖では HiA が圧倒的に多いのに対し、淀川では HiA が HoN とほぼ同じとなっている。すなわち、琵琶湖から淀川へ流下する間の水利利用によって HiA が減少し、HoN や HoA, Trs が増加した可能性が考えられる。

図 3, 4 より、琵琶湖の DBPs 生成量は HAA, THM ともに Hi が最も多く、次に Ho あるいは Trs が続いている。DOC の比率を考慮すると、全 DOM の半分弱をしめる Hi が琵琶湖において HAA および THM の前駆体として重要であると推定される。

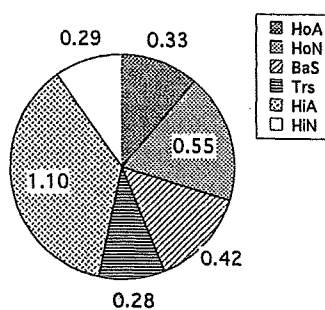


図2 琵琶湖のDOM組成 (単位: mgC/L)

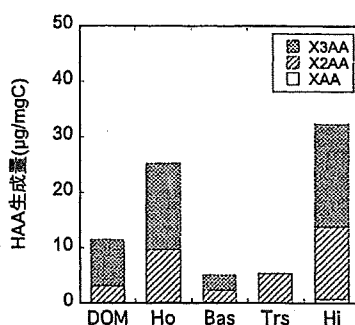


図3 琵琶湖水中DOM画分からのHAA生成量

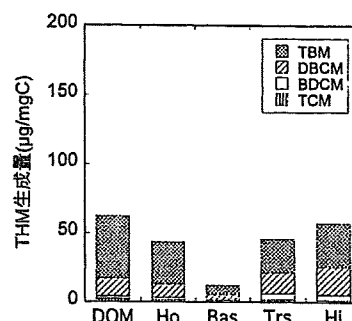


図4 琵琶湖水中DOM画分からのTHM生成量

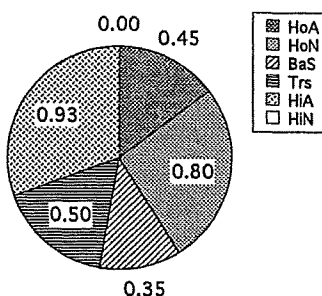


図5 淀川のDOM組成 (単位: mgC/L)

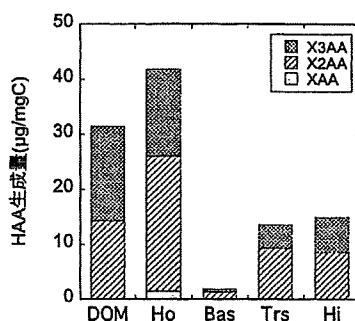


図6 淀川水中DOM画分からのHAA生成量

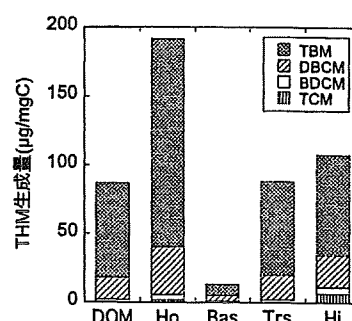


図7 淀川水中DOM画分からのTHM生成量

図6, 7より, 淀川のDBPs生成量はHAA, THMともにHoが最も多く, Hi, Trsと続いている。また, 全体的に琵琶湖と比べ生成量が高くなっている。HAAについては, 琵琶湖ではトリハロ酢酸(X3AA)生成量が高いが, 淀川ではジハロ酢酸(X2AA)生成量が高い。DOCの比率を考慮すると, Hoが主な前駆体となると推定される。

これまで, DBPsの主な前駆体はフミン質(=Ho)であると考えられてきた。しかし, 近年, THM生成能に関する研究で, HoではなくHiが重要であるとの報告がなされている。我が国では, 霞ヶ浦における分析で親水性DOM(=Hi + Trs + Bas)が疎水性DOM(=Ho)に匹敵するTHM生成能を示したことをうけて, 親水性DOM(特にHiA)がTHMの前駆体として重要であるとの報告がある³⁾。本研究でも, 琵琶湖においてHiがHoを上回り, 淀川では, 親水性DOMとして比較すると疎水性DOMに匹敵するTHM生成能を示した。さらに, 研究例の少ないHAAについても同様の結果が得られた。疎水性DOMは, 浄水処理過程において親水性DOMよりも効率よく除去されると予想されるので, 水道水中に検出されるHAAおよびTHMの前駆体は親水性DOMであると考えられる。水中に含まれる量を考慮すると, 親水性DOMのほとんどをHiが占めており, 従ってHAAおよびTHMの前駆体としてHiが重要であると推定できる。

4. まとめ

琵琶湖南湖および淀川下流の水に含まれるDOMを物理化学的性質によって6つに分画し, そのDOC組成比とHAAおよびTHM生成量を測定した。その結果, 最も多く含まれていたのは, 琵琶湖ではHiA, 淀川ではHoAとHiAが同程度であった。HAAおよびTHM生成量から, 琵琶湖, 淀川ともにHiが前駆体として重要であると推定された。

参考文献

- 1) Leenheer, J. A. : Comprehensive assessment of precursors, diagenesis, and reactivity to water treatment of dissolved and colloidal organic matter, *Wat. Sci. Technol.*, Vol. 4, No. 4, pp. 1-9, 2004.
- 2) US EPA Method 552.3 : Determination of haloacetic acid and dalpon in drinking water by liquid-liquid microextraction, dilution, and gas chromatography with electron capture detection, 2003.
- 3) Imai A., Matsushige K. and Nagai T. : Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, *Wat. Res.*, Vol. 37, No. 17, pp. 4284-4294, 2003.

(8-28)琵琶湖・淀川水系における消毒副生成物の前駆体としてのヨウ素の形態別分布

○谷田 慎也(京都大学大学院) 越後 信哉(京都大学大学院)
伊藤 禎彦(京都大学大学院) 宮川 幸雄(京都大学大学院)

1. はじめに

浄水処理過程において生じる有機ハロゲン化合物については、有機塩素化合物よりも有機臭素化合物の単位濃度あたりの毒性が高いことや¹⁾、一部の有機ヨウ素化合物の単位濃度あたりの毒性は有機臭素化合物よりさらに高いことが報告されている²⁾。浄水処理過程での塩素処理・オゾン処理に関しては現在のところヨウ素系消毒副生成物の生成はあまり問題となっていないが、クロラミン処理を用いた場合塩素処理よりも高濃度の有機ヨウ素化合物が生成されることが指摘されている³⁾。既存の消毒方法からクロラミン処理に切り替えを検討する場合等、原水の性質を考慮しなければ、消毒副生成物に関する新たな問題が生じる可能性がある。以上の状況を踏まえ琵琶湖・淀川水系を対象として、流下にとまなうヨウ素の濃度変化を調査した上で、水系でのヨウ素の由来について検討した。

2. 調査概要

琵琶湖・淀川水系におけるヨウ素分布の全容を把握するために、琵琶湖流入河川源流域から淀川より水道事業体取水する最下流に至る流域全体で調査を行った。また、都市活動で排出されるヨウ素量を把握するために、流域内の主な下水処理場の放流口直下にて採水を行った。採水は2007年11月の降雨の影響のない平日に行った。この調査ではヨウ化物イオン(I⁻)の他にヨウ素酸イオン(IO₃⁻)と全有機ヨウ素(TOI)についても測定を行い、環境中での存在形態・都市からの排出形態に関する情報を収集した。ヨウ化物イオンとヨウ素酸イオンはそれぞれイオンクロマトグラフィー(UV検出器)、イオンクロマトグラフィー(ポストカラム法)により分析した。またTOIは活性炭に吸着した後にTOX計で燃焼したものを捕集し、ヨウ化物イオンと同様の測定を行うことで定量した。この結果を基に都市部での土地利用形態とヨウ素の用途からヨウ素の利用・排出の水系への影響を検討した。また、傾向を比較するために臭化物イオン(Br⁻)・全有機臭素(TOBr)についても同様に分析を行った。

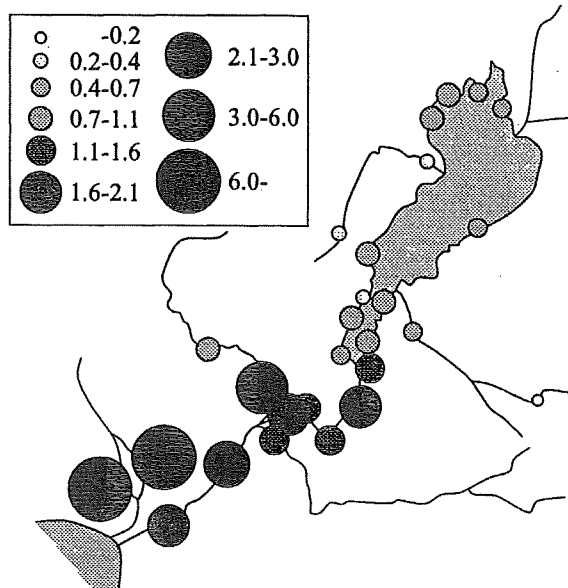


図1. 琵琶湖・淀川水系におけるI⁻の濃度分布 (単位: μg I/L)

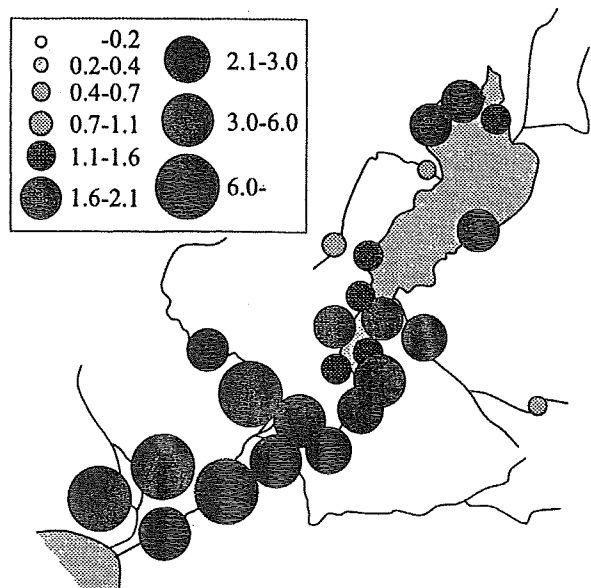


図2. 琵琶湖・淀川水系におけるTOIの濃度分布 (単位: μg I/L)

3. 結果と考察

調査結果を図1および図2に示す。図のうち、淀川本川および本川に流入する流域でのヨウ化物イオンの濃度範囲は0.2～3.0 μg I/Lであり、同時に測定した臭化物イオンは11.4～115 μg/Lであった。臭化物イオンに対するヨウ化物イオンの存在比は1～6%であった。ヨウ素酸イオンに関しては、濃度が低いので図は割愛したが、ND～1.1 μg/Lの範囲で中流域以降で濃度がわずかに上昇することがわかった。ヨウ化物イオン・TOIともに、明らかに流下に伴って濃度が上昇していることから、自然由来のヨウ素だけではなく、人為由来のヨウ素が多く水系に排出されていることがわかる。また、琵琶湖・淀川水系内においては全地点でヨウ素は、ヨウ化物イオンよりTOIとして多く存在していることがわかった（TOI/I比が1.3～4.8であるのに対し、TOBr/Br比は0.1～0.2であり、臭素の傾向とは逆の結果であった）。ヨウ素が有機態として存在している比率が高いことの原因としては、人為由来としてヨウ素の最大消費用途がX線造影剤（有機ヨウ素化合物）であり、医薬品としての用途も多いことなどが考えられる。源流部でもTOIの割合が高いが、理由は不明である。ヨウ化物イオンの排出源としてはヨウ素系消毒剤が考えられる。

表1. 下水処理水放流口直下におけるヨウ素濃度と負荷量，および各処理区域の特性

下水処理場 放流口	I ⁻ 濃度 μg I/L	TOI濃度 μg I/L	IO ₃ ⁻ 濃度 μg I/L	ヨウ素の一人 あたり負荷量 mg I/(日・人)	ヨウ素の面積 あたり負荷量 mg I/(日・ha)	住居地域 %	商業地域 %	工業地域 %
A	8.7	14.6	9.3	24	3353	9.9	24.0	66.1
B	7.0	26.2	0.7	25	2380	60.6	20.1	19.3
C	12.0	16.1	0.0	17	1290	57.8	8.7	33.5
D	4.0	33.8	0.0	19	1946	87.4	7.7	4.9
E	7.1	37.0	0.0	18	1547	74.2	3.2	22.6
F	4.5	20.5	0.0	8	628	74.9	3.0	22.1

流域内の下水処理場放流口付近についても調査を行い、それぞれの処理区域の特性から傾向を考察した（表1）。処理面積あたり負荷量も一人あたりの負荷量も商業地域・工業地域が多い方がやや負荷量が高いものの、濃度に明確な違いはみられない。この理由としては家庭・もしくは地域の医療施設から排出されるヨウ素が多いことが考えられる。

TOIは総括指標であり、個別の有機ヨウ素化合物の組成は不明である。しかしながら、浄水処理過程において、有機ヨウ素化合物がヨウ化物イオンなどを経てヨウ素系消毒副生成物に変化する可能性もある。今後ヨウ素系消毒副生成物の前駆体としてのヨウ素を考慮する際、ヨウ化物イオンのみを定量するのでは不十分であり、原水中の有機態のヨウ素の挙動についても注意が必要であるといえる。

4. まとめ

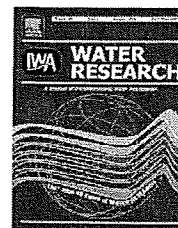
今回の調査で得られた知見をまとめる。

- ・琵琶湖・淀川水系において、都市部での水利用によってヨウ素の濃度は上昇する。ただし濃度レベルは臭化物イオンの1～6%である。
- ・ヨウ素の存在形態は濃度が高い順に概ね、TOI > ヨウ化物イオン > ヨウ素酸イオンである。

謝辞：本研究は科研費(18760404)の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 越後信哉, 伊藤禎彦, 荒木俊昭, 安藤良: 臭化物イオン共存下での塩素処理水の安全性評価: 有機臭素化合物の寄与率. 環境工学研究論文集, Vol., 41, pp.279-289, 2004.
- 2) Plewa, M.J., Wagner, E.D., Richardson, S.D., Thruston, A.D., Woo, Y.T. and McKague, A.B.: Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.*, Vol.38, No.18, pp.4713-4722, 2004.

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

Effects of chlorine on organophosphorus pesticides adsorbed on activated carbon: Desorption and oxon formation

Koichi Ohno^{a,*}, Takehiro Minami^a, Yoshihiko Matsui^a, Yasumoto Magara^b

^aDepartment of Socio-Environmental Engineering, Hokkaido University, N13W8, Sapporo 060-8628, Japan

^bCreative Research Initiative "Sousei", Hokkaido University, N21W10, Sapporo 001-0021, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 June 2007

Received in revised form

26 October 2007

Accepted 29 October 2007

Available online 6 November 2007

Keywords:

Activated carbon

Chlorination

Organophosphorus pesticides

Oxon

ABSTRACT

We investigated effects of chlorination on four organophosphorus pesticides (diazinon, isoxathion, malathion, and tolclofos-methyl) adsorbed on powdered activated carbon (PAC). Following adsorption of each pesticide on 10 mg/L of PAC in water, chlorine was added. After 30 min of chlorination, the corresponding oxons were detected in the water, but the parent compounds were not detected. Molar ratios of the oxon concentration in solution after 30 min of chlorine addition to the initial pesticide concentration before the adsorption process were 4.1% and 7.9% for diazinon, 3.9% and 5.8% for isoxathion, 1.2% and 1.7% for malathion, and 1.4% and 1.4% for tolclofos-methyl, in the case of 2 and 5 mg/L of chlorine addition. The results suggested that the oxons were desorbed from the PAC by chlorination. The concentrations of the desorbed oxons gradually decreased with time, apparently owing to their readsorption by the PAC. Results from additional experiments suggest the following sequence of events: (i) adsorbed pesticides are oxidized by chlorine on the surface of the PAC and transformed into corresponding oxons; (ii) the oxons are released from the PAC; (iii) the released oxons are gradually readsorbed by the PAC, decreasing their concentrations in the water phase.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Organophosphorus pesticides are widely used throughout the world and are frequently detected in surface and ground waters (Gomezgomez et al., 1995; Tanabe et al., 2001; Sankararamkrishnan et al., 2005; Gilliom et al., 2006). These pesticides are mostly dissolved in water and cannot be easily removed by solid/liquid separation processes such as coagulation and sand filtration. An effective and simple method for removing pesticides is the addition of powdered activated carbon (PAC) at the inlet of a water purification process train.

To prevent the growth of algae in a sedimentation basin with plate or tube settlers and in a rapid sand filter, chlorine is

sometimes also added at the inlet. This process, known as pre-chlorination, is also used to oxidize iron, manganese, ammonia, and other compounds. Intermediate chlorination, which is the addition of chlorine between sedimentation and filtration processes, is used as an alternative to pre-chlorination.

Thus, it is likely that chlorine will come into contact with PAC in both pre-chlorination and intermediate chlorination, although the contact time and degree will differ. This contact between chlorine and PAC is undesirable, because chlorine reacts with the surface of the PAC and decreases its capacity to adsorb targeted pollutants (Sontheimer et al., 1988). Furthermore, Gillogly et al. (1998) showed that a taste- and

*Corresponding author. Tel./fax: +81 11 706 7282.

E-mail address: ohnok@eng.hokudai.ac.jp (K. Ohno).

0043-1354/\$ - see front matter © 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.watres.2007.10.040

odor-causing compound, 2-methylisoborneol, that was initially adsorbed on PAC could be released back into the water following the addition of chlorine. Huang and Yeh (1999) showed that chlorination of natural organic matter adsorbed on PAC caused the appearance of chlorination byproducts such as trihalomethanes and adsorbable organic halogens in the aqueous phase. Also, Voudrias et al. (1985) found that the addition of chlorine to water containing phenols adsorbed on granular activated carbon caused the formation of a variety of chlorinated derivatives in the aqueous phase. These reactions might also occur with organophosphorus pesticides that are adsorbed on PAC.

Organophosphorus pesticides containing phosphorus-sulfur double bonds (P=S) are oxidized to their corresponding oxons, with phosphorus-oxygen double bonds (P=O), by chlorination (Magara et al., 1994; Wu and Laird, 2003). These oxons are relatively persistent by chlorination although some of the oxons degrade further (Magara et al., 1994; Arai et al., 2005; Kamoshita et al., 2007). *In vitro* assays, such as analysis of acetylcholinesterase (AChE) inhibition, show that these oxons are more potent AChE inhibitors than their parent compounds (Monnet-Tschudi et al., 2000; Tahara et al., 2005). A survey of source water and finished water collected from 12 community water systems found that organophosphorus insecticides detected in source water were not detected in the finished potable water (Coupe and Blomquist, 2004). Although this could be due to complete removal by the water treatment processes, Duirk and Collette (2006) suggest that

the parent pesticides were transformed into the more potent AChE inhibitors, oxon forms, which were not measured in the survey. Therefore, it is important to understand the behavior of not only organophosphorus pesticides, but also their corresponding oxons.

In the present study, we investigated the effects of chlorination of organophosphorus compounds adsorbed to PAC. We also investigated the mechanisms of the desorption and the readsorption of the pesticides and their oxons from PAC.

2. Materials and methods

2.1. Reagents and materials

Four organophosphorus pesticides (diazinon, isoxathion, malathion, and tolclofos-methyl) were used as adsorbates in this study. Diazinon, diazinon oxon, isoxathion, isoxathion oxon, malathion, and tolclofos-methyl were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan). Malaoxon came from Dr. Ehrenstorfer-Schäfers (Augsburg, Germany), and tolclofos-methyl oxon came from Hayashi Pure Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan). The physico-chemical and toxicological properties of these compounds are listed in Table 1. Acceptable daily intake values for the oxons are not available because they are unintended chemicals and oxidative transformed substances of the parent pesticides. All

Table 1 – Physico-chemical and toxicological properties of the organophosphorus pesticides and their corresponding oxons

Compound	CAS # ^a	Molecular weight	Logarithm of octanol-water partition coefficient (log K _{ow})		Water solubility at 25 °C (mg/L)		ADI ^b (mg/kg bw per day)
			Tomlin (2006) ^c	USEPA (2007) ^c	Tomlin (2006) ^c	USEPA (2007) ^c	
Diazinon	333-41-5	304.35	3.30 ^d	3.81 ^d	60 ^{d,e}	40 ^d	0.002 ^{f,g}
Diazinon oxon	962-58-3	288.29		2.07 ^d		245 ^h	
Isoxathion	18 854-01-8	313.31	3.88 ^d	3.73 ^d	1.9 ^d	1.9 ^d	0.003 ^g
Isoxathion oxon	32 306-29-9	297.25		2.13 ⁱ		192 ^h	
Malathion	121-75-5	330.35	2.75 ^d	2.36 ^d	145 ^d	143 ^{d,e}	0.3 ^f , 0.02 ^g
Malaoxon	1634-78-2	314.29		0.52 ⁱ		7500 ^{d,j}	
Tolclofos-methyl	57 018-04-9	301.13	4.56 ^d	4.56 ^d	1.1 ^d	1.1 ^d	0.064 ^g
Tolclofos-methyl oxon	97 483-08-4	285.07		3.00 ⁱ		41 ^h	

^a Chemical Abstracts Service number.

^b Acceptable daily intake.

^c See references.

^d Experimental value.

^e At 20 °C.

^f Joint meeting on Pesticide Residues (JMPR) (2002).

^g Japanese Ministry of Health, Labour and Welfare (2004).

^h Estimated by WSKOW v.1.41.

ⁱ Estimated by KOWWIN v.1.67.

^j At 22 °C.

other reagents were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

To suppress fluctuations in the pH, we prepared raw water for experiments by adding 20 mg/L of sodium hydrogen carbonate to ultra-pure water (18.2 M Ω cm resistivity) obtained by reverse osmosis using an Osmoclear system (Organo Corp., Tokyo, Japan) followed by a Puric MX-II water purification system (Organo Corp.). Stock solutions of individual pesticides were prepared at 1 g/L in acetonitrile, and the standard working solutions were obtained by dilution with 0.15% acetic acid in water. Individual pesticide solutions for adsorption and chlorination experiments were prepared by the direct addition of each pesticide reagent to the raw water without assistance of organic solvent, followed by sonication for about 0.5 h by use of an ultrasonic bath, Model 8210 (Branson Ultrasonics Corp., Danbury, CT, USA). Next, the solution was filtered through a 0.45- μ m hydrophilic polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane filter (Advantec, Tokyo, Japan) to remove any undissolved residue. These pesticide solutions were prepared for every experiment. For adsorption and chlorination experiments, the solution was diluted with the raw water. The targeted pesticide concentration for experiments was basically around 100 μ g/L, but the concentration was not constant because the dissolution of pesticide reagents fluctuates without the help of organic solvent. Therefore, we measured the initial pesticide concentration for every experiment prior to PAC and chlorine addition.

Thermally activated, wood-based PAC (Taikou-W; Futamura Chemical Industries Co., Ltd., Nagoya, Japan) was used as an adsorbent. The BET surface area and median particle diameter of the PAC were 862 m²/g and 7.6 μ m. The PAC was dried in an oven at 105 °C for 20 min and stored in a desiccator before use.

2.2. Experimental procedures

2.2.1. Chlorination of PAC following adsorption of organophosphorus pesticide

PAC (10 mg) was added to 1 L of pesticide solution in a beaker. The solution was then stirred with a mixer at 300 rpm for 1 h. Next, the pre-determined amount of sodium hypochlorite was added to the solution, and the solution was stirred again. The pH of the solution was maintained at 7.4 \pm 0.1, although it rose to \sim 8.0 for a few minutes following the addition of the chlorine. Water samples were collected before (initial concentration) and after the adsorption process and every 30 min for 2 h after the addition of chlorine.

2.2.2. Extraction of pesticides and their oxons adsorbed on PAC
Compounds adsorbed on PAC were extracted as follows. First, 500 mL of the PAC solution was filtered through a 0.45- μ m hydrophilic PTFE membrane filter to capture the PAC on the filter. The filter and the attached PAC were placed in a beaker, covered with 20 mL acetonitrile, and sonicated for 10 min in the ultrasonic bath. After the sonication, the suspension and the filter were transferred to a test tube with a ground stopper, mixed with 30 mL of acetonitrile, and shaken for 10 min. The suspension was then filtered through a 0.2- μ m hydrophobic PTFE membrane filter (Advantec), and the concentrations of the parent pesticide and its oxon were measured in the filtrate.

2.3. Analytical methods

Residual chlorine was analyzed by the DPD colorimetric method (Standard Method 4500-Cl G (APHA, 2005)) using DPD total chlorine reagent packs (Hach Company, Loveland, CO, USA). Pesticides and their corresponding oxons were analyzed using a liquid chromatography (LC)—tandem mass spectroscopy (MS–MS) system. LC was carried out with an Agilent 1100 high-performance LC system (Agilent Technologies, Inc., Palo Alto, CA, USA) with a Mightysil RP-18 column (150 mm \times 2.0 mm internal diameter; Kanto Chemical Co., Inc., Tokyo, Japan). The mobile phases were 0.15% acetic acid in water (eluent A) and 0.15% acetic acid in acetonitrile (eluent B). The gradient elution programs were as follows. For the analysis of diazinon, malathion, and their oxons, the initial composition was 40% B. This was followed by a linear gradient to 90% B over 7 min and maintenance at 90% B for 5 min. For the analysis of isoxathion, tolclofos-methyl, and their oxons, the initial composition was 50% B. This was followed by a linear gradient to 95% B over 2 min and maintenance at 95% B for 5 min. The flow rate was 0.2 mL/min, the injection volume was 5 μ L, and the column temperature was maintained at 40 °C. Mass analysis was performed with an API 3000 MS–MS system (Applied Biosystems, Foster City, CA, USA). The operating parameters of the electrospray-ionization-positive mode were optimized by evaluating the sensitivity and fragmentation of each compound. For each compound, the precursor and product ions were chosen for quantitation (Table 2).

3. Results and discussion

3.1. Effect of chlorine on PAC following adsorption of an organophosphorus pesticide

Before chlorination, 10 mg/L of PAC was added to each pesticide solution. After 1 h of adsorption, 0.5–1.1% of the diazinon remained in the water, and the concentrations of the other pesticides (isoxathion, malathion, and tolclofos-methyl) were below the detection limits (0.03 μ g/L). Following

Table 2 – Precursor and product ions in LC-MS-MS analysis

Compound	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)
Diazinon	305.2	169.2
Diazinon oxon	289.2	153.2
Isoxathion	314.0	105.3
Isoxathion oxon	298.3	242.1
Malathion	331.1	127.1
Malaoxon	315.1	127.1
Tolclofos-methyl	301.1	125.1
Tolclofos-methyl oxon	285.0	109.0

adsorption, chlorine was added to the PAC solution. After 30 min of chlorination, the parent pesticides were not detected in the water, but their corresponding oxons were detected (Fig. 1). When 2 mg/L of chlorine was added, molar ratios of oxon concentration in water after 30 min of chlorine addition to the parent pesticide concentration before PAC and chlorine addition were 4.1% for diazinon, 3.9% for isoxathion, 1.2% for malathion, and 1.4% for tolclofos-methyl, and when 5 mg/L of chlorine was added, the ratios were 7.9%, 5.8%, 1.7%, and 1.4%, respectively. The ratios were therefore higher at 5 mg/L than at 2 mg/L chlorine for each pesticide except for tolclofos-methyl, the ratio was the same in this case. Subsequent samples ($t > 30$ min) showed that the concentrations of the released oxons decreased with time. This result implies that the peak concentration of oxon in water was reached after less than 30 min of chlorination.

3.2. Mechanism of decrease in the level of released oxon with chlorination time

As mentioned above, the concentration of the released oxon decreased with chlorination time. There are two possible explanation for this finding: that the oxons were further

degraded, and that the oxons were readsorbed on the PAC. To determine which of these explanations is correct, we divided the solution into two parts, one with and the other without PAC, after 30 min of chlorination. To prepare the solution without PAC, the suspension was filtered through a 0.45- μm hydrophilic PTFE membrane filter. The oxon and residual chlorine concentrations were measured over time (Fig. 2). The oxon concentrations decreased with time in the solutions with PAC, but not in the solutions without PAC (but with residual chlorine). This was true of all four pesticides, although the trend was weaker for malathion and tolclofos-methyl. Therefore, the progressive decrease in oxon levels in water appeared to be due to the readsorption of the oxons by PAC rather than to further degradation. Kamoshita et al. (2007) added about 1.0 mg/L of chlorine to a number of single oxon solutions, of which concentration was 5.7–12 $\mu\text{g/L}$. The residual ratios of the four oxons by 24-h contact with chlorine were 76% for diazinon oxon, 61% for isoxathion oxon, 99% malaaxon, and 104% for tolclofos methyl oxon. Diazinon oxon and isoxathion oxon appeared to relatively degrade, but they degrade only a little, less than 10%, by 4-h contact with chlorine. These results supported our results.

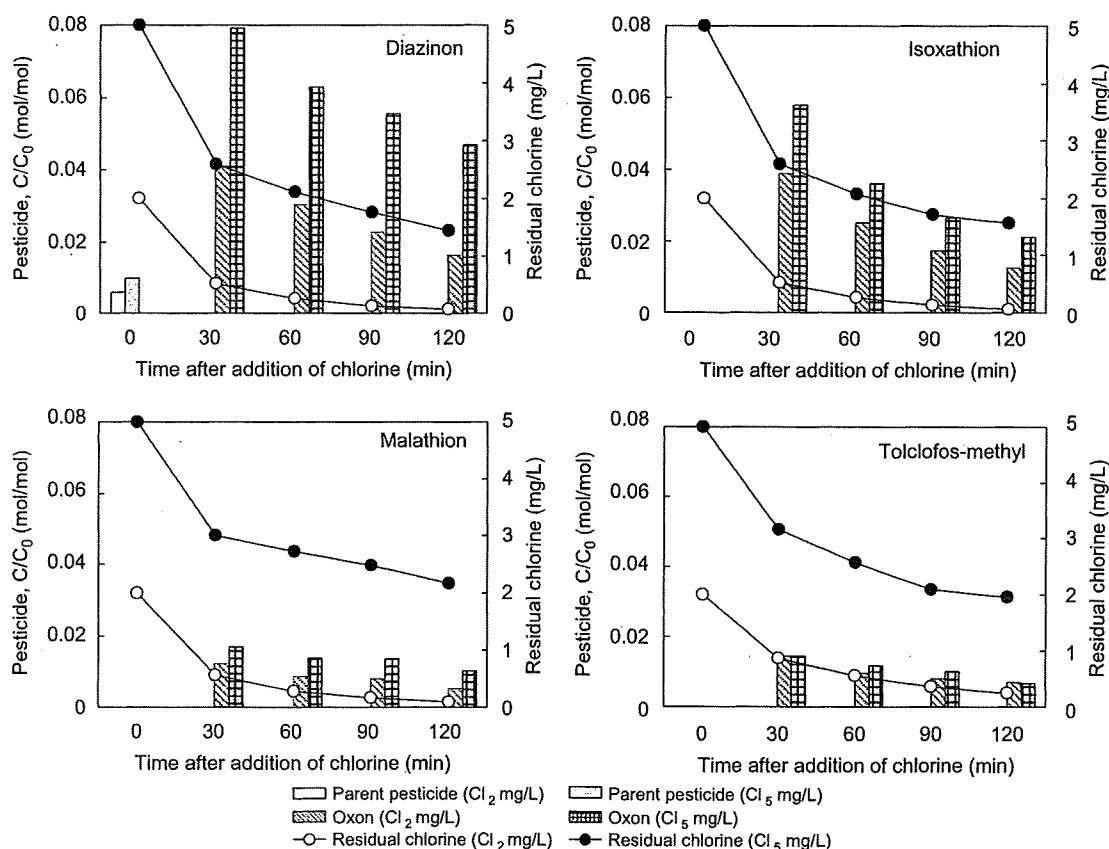


Fig. 1 - Aqueous pesticide and chlorine concentrations following chlorination of suspensions containing PAC with pre-adsorbed parent pesticide. Initial pesticide concentrations (C_0) in the solutions were 0.44 μM (135 $\mu\text{g/L}$) for diazinon, 0.38 μM (118 $\mu\text{g/L}$) for isoxathion, 0.65 μM (216 $\mu\text{g/L}$) for malathion, and 1.27 μM (383 $\mu\text{g/L}$) for tolclofos-methyl. C , measured concentration.