

る可能性が考えられる。また、前節まで述べたような、測定農薬類の選定基準による場合もあったと推測された。年間測定回数が多かった水道事業は、規模が大きい水道事業の場合が多い。この場合、より安全側を考慮して、測定農薬類の選定は行いつつも必要最小限度にはせず、測定農薬類数を多めに設定していたところが多かった可能性も考えられた。

しかし、測定農薬類数が102種の場合、上述した傾向と一致せず、年間測定回数が最小である1回の水道事業が多かった。この理由について考察する。まず、農薬類の年間測定回数が複数回、特に5回以上の水道事業では、何らかの基準で測定農薬類の選定を行っていたところが多かったと考えられた。このため、測定農薬類数が102種であった水道事業の占める割合は、71~101種の場合より減少したと考えられた。一方、年間測定回数が1回の場合、最大測定農薬類数を最少測定回数測定したことになる。すなわち、測定農薬類の選定を行うのが困難であった、第1候補群の全農薬類の測定に努めた等の理由は考えられるが、結果として、測定農薬類を選定せず、1回だけ全農薬類の測定を行うこととした水道事業が多かったためと考えられた。これにより、測定農薬類数が102種の場合、71~101種の場合に比べ、測定水道事業数も各分類に占めるその割合も増加したと考えられた。

(6) 地域による測定水道事業数の割合の違い

全国を10ブロックに分類し²⁾、各地域での測定水道事業数の割合を評価した。その結果、各地域の対象水道事業数は26~289と異なり、農薬類の測定水道事業数の割合は、原水、浄水でそれぞれ20~58%、8~42%の範囲であった。

原水、浄水の少なくともいずれかで測定を行っていた水道事業数の割合が高かったのは近畿(74%)、関東(61%)、低かったのは北海道(29%)、四国(34%)、北陸(36%)、沖縄(38%)であった。沖縄を除くと、概ね大臣認可の水道事業の割合の多少と関連性があった。加えて、近畿や関東では知事認可の水道事業における測定水道事業数の割合が高く、特に、近畿で顕著であった。近畿では、102種の農薬類を年1回測定する水道事業の割合が最も多かった。すなわち、このことも、測定水道事業数の割合が高かった一因と考えられた。

一方、沖縄の場合、大臣認可の水道事業の割合は高かったが、大臣認可で農薬類測定を行っていた水道事業数の割合が30%と、他地域に比べて極端に低かった。これは、沖縄の大臣認可の水道事業は受水の割合が高いところが多かったためと考えられた。

(7) 測定水道事業数が多かった農薬類

表-7に、原水、浄水で測定水道事業数が多かった、少なかった農薬類を示す。上位10以内の農薬類のうち9種は、原水、浄水のいずれにも入っていた。

測定水道事業数が最も多かった農薬類は、フェニトロチオンで、測定を行っていた水道事業数と割合は、原水では544と84%、浄水では359と87%であった。続いて測定水道事業数が多かった農薬類は、ダイアジノン、クロロタロニル、プレチラクロール、エトフェンブロックスであった。地域別で評価した場合も類似の傾向にあった。フェニトロチオンは原水では7地域、浄水では5地域で最も測定水道事業数が多かった。ダイアジノンやクロロタロニルも、多くの地域で測定されていた。

一方、測定水道事業数が最も少なかった農薬類は、原水ではクロロニトロフェン(CNP)ーアミノ体であり、半数以下(45%)の水道事業が測定していた。浄水ではダラボンであり、51%が測定を行っていた。地域別に見ても、これら農薬類の測定水道事業数は少なかった。

表-8に測定農薬類の選定方法の調査結果を示す。理

表-7 測定水道事業数が多かった、少なかった農薬類

順位	原水	浄水
1	フェニトロチオン (544)	フェニトロチオン (359)
2	ダイアジノン (485)	ダイアジノン (340)
3	クロロタロニル (475)	クロロタロニル (330)
4	プレチラクロール (453)	プレチラクロール (323) エトフェンブロックス (323)
5	エトフェンブロックス (452)	-
6	フェノブカルブ (448)	メフェナセット (322)
7	ジクロルボス (443)	ジクロルボス (320)
8	ベンタゾン (442)	フサライド (316)
9	フサライド (437)	メタラキシル (315)
10	メフェナセット (435)	イソキサチオン (313) イソプロチオラン (313) フェノブカルブ (313)
100	フラザスルフロン (304)	ポリカーバメート (211)
101	ダラボン (294)	CNP-アミノ体 (210)
102	CNP-アミノ体 (288)	ダラボン (209)

括弧内の数値は測定水道事業数

表-8 測定農薬類の選定方法

回答例
・地域で使用されている農薬類に関する情報を入手し、それに基づいて選定 (19)
・近隣にゴルフ場があるため、ゴルフ場農薬類を選定 (1)
・県の水質管理計画や地域の水道水質管理協議会での計画に基づいて実施 (4)
・過去の検出状況 (4)
・自ら測定可能な農薬類 (10)
・一斉分析可能な農薬類 (4)
・委託先で測定可能な農薬類 (1)
・農薬類の物性 (Log K _{ow} , 水溶解度, 生分解性等) (4)

括弧内の数値は回答数(複数回答あり)

由は様々であったが、今回調査を行った水道事業の場合、地域で使用されている農薬類の情報を入手し、選定に活用したと回答したところが多かった。複数の理由を挙げたところもあった。これら選定方法も参考に、①、②について測定農薬類の選定との関連性を検討した。

①水稲用農薬類

農薬類は、春期～夏期に検出される傾向が高いことが報告されているが、これは稲作の時期と関連し、水稲用農薬類が検出される場合が多い¹⁵⁾。第1候補群の農薬類を水田出荷量の有無で水稲用農薬類かどうかを分類し、測定水道事業数に違いがあるか検討した(図-6)。各農薬類を測定して水道事業数は農薬類ごとに異なるが、水稲用農薬類でグループ化すると、原水での測定水道事業数の中央値は399であった。非水稲用農薬類では349とやや少なかった。浄水の場合でも、水稲用農薬類の測定水道事業数293に対し、非水稲用農薬類では260と少なかった。

マン・ホイットニーのU検定で測定水道事業数のこの差を平均順位の違いで検定したところ、原水、浄水のいずれも有意差が認められた($p < 0.01$)。したがって、検出されやすいことが知られている水稲用農薬類¹⁵⁾は、測定農薬類として選定される傾向にあったことがわかった。

②測定方法

第1候補群の農薬類には、厚生労働省健康局水道課長通知で測定方法が示されており²³⁾、測定方法は、方法番号が付記され、共通化されている。図-7に、農薬類の標準的な測定方法とそれに含まれている農薬類数を示す(2012年度の農薬類の分類見直し⁷⁾にともなう測定方法の追加前のもの)。

測定水道事業数が上位10位以内の農薬類のうち(表-7)、ベンタゾンを除く9種は方法番号5(固相抽出-GCMS法)で測定できる農薬類であった。しかし、同方法は68農薬類の一斉分析法であり、同方法で測定可能な農薬類には、測定水道事業数が比較的少ない(測定

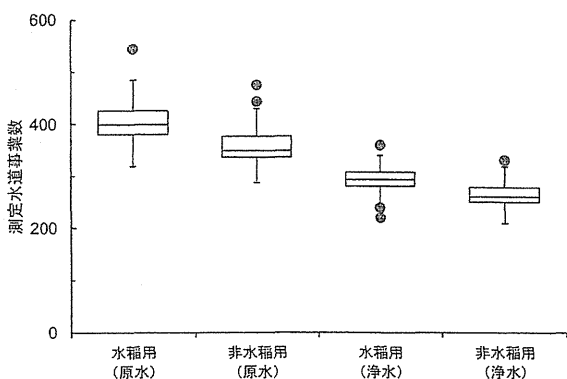


図-6 原水、浄水での水稲用農薬類と非水稲用農薬類の測定水道事業数

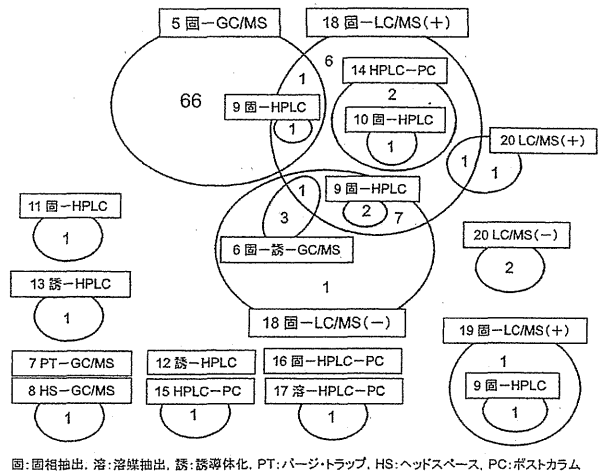


図-7 各農薬類の標準的な測定方法とそれに含まれている農薬類数(測定方法の前の数値は方法の番号²³⁾)

図-7 各農薬類の標準的な測定方法とそれに含まれている農薬類数(測定方法の前の数値は方法の番号²³⁾)

水道事業数順位が69位以降)ものが22種含まれていた。この中には、測定水道事業数が最も少なかったCNP-アミノ体も含まれていた。

一方、水道課長通知の測定方法²³⁾では一斉分析法が提示されていない農薬類は、1,3-ジクロロプロペン、ジクワット、グリホサート、イミノクタジン酢酸塩、ポリカーバメートの5種である。このうち、イミノクタジンやポリカーバメートは測定水道事業数が比較的少なかったが、他の農薬類の場合、特に原水では、必ずしもそうではなかった。これらの結果から、測定農薬類の選定の拠り所としては、一斉分析可能な農薬類が挙げられていたが(表-8)、それが大きな要因になっていることは無いと考えられた。

この理由の一つとして、測定の実施主体がある。2007年度に水道事業が行った水質検査のうち、委託によるものは75%と調査報告されている²⁴⁾。この調査において、水質検査対象項目は記載されていなかったが、水質基準項目であったと推測される。農薬類は水質管理目標設定項目であり検査回数も少なく、さらに第1候補群の農薬類数は102種と多いことから、農薬類の場合、委託の割合はより高いと推定される。一方、測定農薬類の選定方法として、一斉分析可能な農薬類と回答した場合、併せて自ら測定可能な農薬類と回答した場合も複数あった(表-8)。したがって、一斉分析可能な農薬類かどうかは、自らが測定する場合には測定農薬類を選定する条件となりうる。しかし、全体的には、委託による測定の場合の方が多いため、必ずしも測定方法の共通性が測定農薬類を選定する重要な条件とはならなかったと考えられた。

(8) 農薬類測定月

表-9 年間測定回数が1回の水道事業の測定月の調査結果

測定月	規模が大きい水道事業		規模が小さい水道事業	
	原水	浄水	原水	浄水
4月	1	0	0	0
5月	0	0	0	0
6月	5.5	1.5	0	1
7月	2.5	4	1	2
8月	2.5	1.5	2	1
9月	1.5	0	1	0
10月	0	0	0	1
11月	0	1	1	1
12月	0	0	0	0
1月	0	0	0	0
2月	0	0	0	0
3月	0	0	0	0

*異なる2つの月を挙げて、農薬類によって異なる場合、それぞれ0.5とした

**原水、浄水の両方を測定した場合、それぞれについて回答

農薬類測定月について、農薬類の年間測定回数で分類して調査を行った。

①年間測定回数が1回

原水あるいは浄水での年間測定回数が1回であった水道事業数は485であったが、これら水道事業について、表-3と同様の解析を行い、浄水量/給水量が70%以上(水道用水供給事業を含む)、かつ地下水量/取水量が30%未満の水道事業を抽出したところ、117となった。この中で、規模が大きい水道事業から13、小さい水道事業から10の合計23について電話による聞き取り調査を実施した(表-9)。

その結果、水道事業の規模によらず、水道事業のほとんどが、春期～夏期(4～9月)、すなわち農薬類が検出される傾向が高い時期に¹⁵⁾に農薬類測定を行っていた。規模が大きい水道事業(大臣認可および相対的に浄水量が多かった水道事業)のうち、1水道事業は11月に農薬類測定を行っていたが、これはゴルフ場農薬類を対象としていたためであった。

規模が小さい水道事業の場合、2水道事業が10、11月に農薬類測定を行っていた。10月に調査を行っていた水道事業は、年度によっては1～3月の調査のときもあるとのことであったが、その理由は、自ら測定を行っており水質基準項目との優先順位のためと回答していた。

②年間測定回数が2～9回

原水(または浄水)での年間測定回数が2～9回であった水道事業の場合、調査した13水道事業の全てが、春期～夏期に1回は測定を行っていた。測定時期としては、春期～夏期(4～9月)に集中的に測定を行っていた水道事業数は7で最も多く、半年に1回、3ヶ月に1回測定を行っていた水道事業数はそれぞれ4、1であった。

③年間測定回数が10回以上

原水(または浄水)での年間測定回数が10回以上であった水道事業の場合、調査した19水道事業の全ては、春期～夏期に1回は農薬類測定を行っていた。水質検査計画に基づく測定ではなかったため、水道統計には報告しなかったが、より多くの回数を測定していたところもあった。同一月に2回以上測定していた水道事業も含まれていた。

測定時期の傾向としては、毎月1回ずつ測定していた水道事業数が9、春期～夏期(4～9(10)月)に集中的に測定していた水道事業数が8であった。集中的に測定を行っていた場合、春期～夏期のみ測定を行っていたところと、その時期に他の月より多く測定を行っていたところがあった。1～10月に1回ずつ測定、3ヶ月ごとを測定月としその月では週1回測定(合計12回)、と回答した水道事業もあった。

①～③の結果から、農薬類の年間測定回数によらず多くの水道事業では、農薬類が検出される傾向が高いことが知られている春期～夏期¹⁵⁾に農薬類の測定を行っていた。したがって、農薬類の測定時期は検出されるおそれを考慮して選定されていた場合が多かったと考えられた。

4. まとめ

- (1) 1554全対象水道事業のうち、農薬類測定を行っていた水道事業数の割合は、原水、浄水それぞれで41%、27%であり、原水の方が多かった。一方、約50%は農薬類を測定していなかった。農薬類測定を行っている割合は、水道事業の規模によって異なり、大臣認可の水道事業やより給水人口の大きい上水道事業の方が高かった。
- (2) 農薬類測定を行っていた水道事業数の割合は地域によって異なっていたが、これは地域によって大臣認可の水道事業の割合が異なるためと考えられた。しかし、沖縄の場合、この傾向と一致しなかった。
- (3) 水道事業の規模によらず、農薬類の測定を行っていなかった理由は、浄水受水が100%であったことが一因と考えられた。規模が大きい水道事業のうち、受水の割合が小さく、かつ取水に占める地下水の割合も少ない場合、測定を行っていなかった理由として、実際には農薬類の存在状況を把握していた、あるいは農薬類汚染のリスクが低いと考えていたことが、確かめられた。
- (4) 農薬類の年間測定回数は、原水、浄水のいずれも、1～38回の範囲で、1回の水道事業が最も多く、また、多くの水道事業は4回以下であった。

- (5) 農薬類の測定を行っていた水道事業のうち、第1候補群102種全てを測定していた水道事業の割合は、原水、浄水でそれぞれ34%、38%で、それ以外の水道事業では測定する農薬類の選定を行っていた。
- (6) 測定農薬類数が多い水道事業は、農薬類の年間測定回数も多い傾向にあった。しかし、第1候補群102種全てを測定している場合にはこの傾向に該当せず、年間測定回数が1回の場合が多かった。
- (7) 農薬類の年間測定回数によらず、多くの水道事業は、農薬類が検出される傾向が高いことが報告されている春期～夏期に1回は測定を行っており、検出のおそれを考慮して、農薬類の測定時期を選定していた場合が多かったと考えられた。
- (8) 測定していた水道事業数が多かった農薬類は、フェニトロチオン、ダイアジノン、クロロタロニルで、少なかった農薬類は、CNP-アミノ体、ダラボンであった。検出されやすいことが知られている水稻用農薬類は、測定対象に選定される傾向にあった。農薬類を水道事業自らが測定する場合、測定方法の共通性、すなわち一斉分析可能な農薬類かどうかは、測定農薬類の選定条件になりうる。しかし、実際多くの場合、農薬類の測定は委託によることが多いため、測定方法の共通性が測定農薬類の選定の際に重要条件にはなっていなかったと考えられた。

本研究によって、これまで検討されていなかった農薬類の測定計画について明らかとなった。一方、測定計画に特化して解析したため、農薬類の検出状況の視点からの評価は行わなかった。測定計画を考える上で過去の検出状況も重要な要素であることから、今後は両者の関連性についても検討を進める必要があると考えられた。

謝辞：本研究は、厚生労働科学研究費補助金「水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究（H25-健危-一般-007）」（研究代表者：松井佳彦）によって行われた。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) WHO: Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, WHO, Geneva, 2011.
- 2) USEPA: Drinking water contaminants. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#List>
- 3) 厚生省：水質基準に関する省令（厚生省令第69号），1992.
- 4) 厚生労働省健康局：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（健発第1010004号），2003.
- 5) 農林水産省：農薬取締法（法律第82号），1948.

- 6) 厚生労働省健康局水道課：水道水質基準について。 <http://www.mhwt.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kjun/index.html>.
- 7) 厚生労働省健康局：水質基準に関する省令の一部改正等について（施行通知）（健発第1115003号），2007.
- 8) 厚生労働省健康局水道課：農薬類の分類の見直しについて（健水発0328第4号），2013.
- 9) 厚生労働省健康局：水質基準に関する省令の一部改正等について（施行通知）（健発第0306017号），2009.
- 10) 厚生労働省健康局：水質基準に関する省令の一部改正等について（施行通知）（健発第0217第1号），2010.
- 11) 厚生労働省健康局：水質基準に関する省令の一部改正等について（施行通知）（健発第0128第2号），2011.
- 12) 厚生労働省健康局水道課：農薬類の分類の見直しに係る補足事項について，2013.
- 13) (社)日本水道協会. 水道統計水質編（平成21年度），(社)日本水道協会，2011.
- 14) 厚生科学審議会：水質基準の見直し等について（答申），2003.
- 15) 松井佳彦，西村哲治，浅見真理，杉本直樹：農薬分科会，水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究（研究代表者：松井佳彦），平成24年度厚生労働科学研究補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）分担研究報告書，2013.
- 16) 厚生労働省：水道法施行規則の一部を改正する省令（厚生労働省令第142号），2003.
- 17) (社)日本水道協会：水道統計施設業務編（平成21年度），(社)日本水道協会，2011.
- 18) (社)日本水道協会：水道統計施設業務編（平成22年度），(社)日本水道協会，2012.
- 19) 全国簡易水道協議会：平成20年度全国簡易水道統計（平成20年4月1日～平成21年3月31日），全国簡易水道協議会，2010.
- 20) 内閣府：道州制特別区域における広域行政の推進に関する法律施行令の一部を改正する政令（政令第3号），2009.
- 21) 厚生労働省健康局水道課：水道事業等の認可の手引き（平成23年10月版），2011.
- 22) 厚生労働省健康局水道課：農薬類の分類見直しについて（案），平成24年度第2回水質基準逐次改正検討会資料，2013.
- 23) 厚生労働省健康局水道課：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並びに水道水質管理における留意事項について（健水発第1010001号），2004.
- 24) 厚生労働省健康局水道課：水質検査の信頼性確保に関する取組について，2010.

(2013.5.24 受付)

琵琶湖・淀川流域の水道水における ヨウ素系消毒副生成物の存在実態

越後 信哉^{1*}・森田 悠斗²・伊藤 禎彦¹

¹京都大学大学院 工学研究科 都市環境工学専攻 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 C1棟)

²三浦工業株式会社 (〒799-2696 愛媛県松山市堀江町7番地)

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

琵琶湖・淀川水系を原水とする水道水中の有機ヨウ素系消毒副生成物の濃度と溶存態ヨウ素の構成の把握を試みた。水道水中のジクロロヨードメタンの濃度範囲は20~253 ng/L, またクロロヨード酢酸濃度は最大でおよそ20 ng/Lであることを示した。一方, 高い毒性が懸念されるヨード酢酸は検出されなかった。加えて, 高度浄水処理プロセスは有機ヨウ素系消毒副生成物の濃度を低減させる効果があると推定した。水道水中の溶存態ヨウ素のおよそ80%以上はヨウ素酸イオンであること, 有機態ヨウ素の内訳については下流域においては消毒副生成物とヨード造影剤を考慮しても未知の有機態ヨウ素の比率が高いことを示した。

Key Words : chloroiodoacetic acid, iodoacetic acid, dichloriodomethane, adsorbable organic halides

1. はじめに

水道原水中のヨウ化物イオン (I⁻) は浄水消毒過程において様々なヨウ素化合物に変換されるが, 一般にヨウ化物イオンの原水中濃度は臭化物イオンよりも低く, 生成するヨウ素を含む消毒副生成物の濃度も塩素系および臭素系副生成物の濃度より低いと考えられてきた。このため, ヨウ素系消毒副生成物による健康リスクは重視されていない。特に, 遊離残留塩素による最終消毒を基本とする我が国においては, Iのほとんどが比較的毒性の低いヨウ素酸イオン (IO₃⁻) に変換されるため¹⁾, ヨウ素を分子内に含む消毒副生成物が大きく取り上げられることはなかった。

ところが, 近年一部のヨウ素系消毒副生成物の単位濃度あたりの毒性が, 塩素系および臭素系消毒副生成物よりも高いということが指摘された。例えば, チャイニーズハムスターの卵巣由来細胞(CHO細胞)を用いた毒性試験において, ヨード酢酸(IAA)はブロモ酢酸(BAA)の3倍の慢性細胞毒性, 2倍の遺伝毒性を持つことが示されており, 少なくとも1つのヨウ素を含むハロ酢酸は臭素を含むものの1.3倍, 塩素のみ含むものの24倍の慢性細胞毒性があることがわかっている²⁾。また, ヒト細胞を用いた遺伝毒性試験において, IAAはBAAより毒性が強く, クロロ酢酸(CAA)と比較すると毒性が強いことが示され

ており³⁾, ヒト肝ガン細胞由来のHepG2のDNA損傷においてもBAAと同程度の毒性を持っていることが示されている⁴⁾。ヨウ素系トリハロメタン類においても臭素系, 塩素系トリハロメタンより慢性細胞毒性が高いという報告がある⁵⁾。

これらの毒性に関する情報に加えて, 溶存有機物存在下でのX線造影剤(ヨード造影剤, ICM)と塩素やクロラミンとの反応によるヨウ素を含むトリハロメタンやハロ酢酸の生成が報告されている⁶⁾。このことは, これらの物質のIの酸化を経由しない生成経路が存在することを示唆するもので, 遊離残留塩素存在下でもヨウ素を含む有機の消毒副生成物が水道水中に存在する可能性がある。

ヨウ素を含むトリハロメタンの検出例は少なくない。例えばアメリカ合衆国ではジクロロヨードメタン(DCIM)は111の浄水のうち85検体から検出されたとの報告例がある⁷⁾。また, クロラミン処理水での検出濃度が高いことが知られている⁸⁾。さらに, 我が国においても調査例があるが⁹⁾, 浄水処理フローとの関係については検討がなされていない。また, ヨウ素を含むハロ酢酸については, 海外では実際の水道水からの検出例はあるもののほとんどがクロラミン処理時におけるものであり, 遊離塩素残留塩素存在下での生成状況に関する知見はき

わめて限られている。

そこで、本研究では、琵琶湖・淀川水系を原水とする処理方法が異なる3種類の水道水について、DCIM, IAAの調査を行った。加えて、これまで調査例が少ないクロロヨード酢酸(CIAA)¹⁹⁾についても高感度の測定方法を確立し、水道水中の濃度を測定した。なお、これらの含ヨウ素消毒副生成物以外にも、臭素とヨウ素を含むトリハロメタンやハロ酢酸なども調査対象となりうるが、琵琶湖・淀川水系における臭化物イオン濃度は比較的低く²⁰⁾、一分子にヨウ素化と臭素化が複数回起きる可能性は低いこと、標準品の入手可能性、およびIAAの高い毒性を考慮して上記3物質のみを対象とした。あわせて、IO₃⁻、代表的なヨード造影剤であるICM(イオパミドール(IPD))とイオヘキソール(IHX)²¹⁾、吸着性有機ヨウ素(AOI)を測定し、水道水中のヨウ素化合物の内訳の把握を試みた。

2. 実験方法

(1) 試薬

試薬は特に断りのない場合、和光純薬の特級試薬またはそれ以上の純度のものをそのまま用いた。DCIMの標準品としてはCansyn 製を用いた。内標準物質(以後DCIM-IS)として1,2-ジブロモプロパン(和光純薬製試薬一級)を用いた。IAAの標準品は和光純薬製試薬特級、クロロヨード酢酸はCansys製を使用した。内標準物質(以後IAA-¹³C)としてヨード酢酸の炭素が¹³Cに置換されたヨード酢酸(Cambridge Isotope Laboratories)を用いた。IPDの標準品は和光純薬製薬理研究用を、IHXはLKT Laboratories製を用いた。また、IPDの内標準物質(以後IPD-IS)として3つの水素が重水素に置換されたイオパミドール(Toronto Research Chemicals)を、IHXの内標準物質(以後IHX-IS)として5つの水素が重水素に置換されたイオヘキソール(Toronto Research Chemicals)を用いた。水溶液の希釈には超純水装置(MILLIPORE, Advantage A10)で精製した超純水(以下Milli-Q水)を用いた。

(2) 対象物質と対象試料

有機ヨウ素系消毒副生成物はDCIM, IAAとCIAAを対象とした。ICMはIPDとIHXを対象とした。また、IO₃⁻, I, AOIも測定対象とした。

測定対象は表-1に示す3種類の水道水とした。採水は、それぞれの水道水について3回ずつ行い、第1回目を10月24-25日、第2回目を12月4日、第3回目を1月9日に行った。

表-1 調査対象とした水道水

水道水コード	浄水処理法	原水
A	急速ろ過	琵琶湖
B	急速ろ過	淀川水系/地下水(50%/50%)
C	高度浄水処理	淀川

(3) 採水方法

各測定項目ごとに最適な反応停止剤を用いた²²⁾。DCIM分析用にはMilli-Q水で洗浄後、アスコルビン酸ナトリウムを100 mg入れた100 mLガラスビンにヘッドスペースが残らないように採水した。IAA, CIAA分析用にはMilli-Q水で洗浄後、塩化アンモニウムを350 mg入れた500 mLガラスビンにヘッドスペースが残らないように採水した。ICM分析用には、AOIの測定を参考に²³⁾、Milli-Q水で洗浄後、亜硫酸ナトリウムを100 mg入れた1 Lガラスビンにヘッドスペースが残らないように採水した。AOI分析用にはMilli-Q水で洗浄後、亜硫酸ナトリウムを50 mg入れた500 mLガラスビンにヘッドスペースが残らないように採水した。ヨウ化物イオン、ヨウ素酸イオン分析用にはMilli-Q水で洗浄した100 mLガラスビンに共洗い後採水した。採水後は冷蔵した状態で実験室に持ち帰り直ちに冷蔵保存した。

(4) 分析方法

a) DCIM

固相マイクロ抽出(SPME)法を用いてガスクロマトグラフ質量分析計(GCMS)で測定した²⁴⁾。SPMEファイバーは50/30 μm Divinylbenzen/Carbonex/Polydimethylsiloxaneを用いた。抽出にあたっては、試料10 mLを20 mL褐色スクリーキャップバイアルに移し、攪拌子を入れ、硫酸ナトリウム5.5 g, DCIM-IS(最終濃度:100 ng/L)を添加した。次に、ホットスターラーで70 °Cで5分間攪拌し、その後ヘッドスペース上でSPMEファイバーを出して20分間捕集し、GCMSによる分析に供した。GCMSの測定条件を表-2に示す。定量下限値(超純水を用いたブランク試験でシグナルがないことを確認した上で、シグナル(ピーク高さ)/ノイズ比=10:1が得られた濃度)は10-50 ng/Lであった。回収率は実際の水道水を用いて添加回収実験を行った結果(n=4)、81.5-122.0%であり、ほぼ100%のDCIMが回収されていると考え、実際の測定においては回収率100%を仮定した。

b) IAAおよびCIAA

IAAおよびCIAAは固相抽出法により濃縮後、液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計(LC/MS/MS)のMRM

モード（第1MSと第2MSで選択するm/zの組み合わせを指定して測定するモード。MRMはMultiple Reaction Monitoringの略）で測定した。固相抽出カートリッジはWaters製Oasis WAXを用いた。

表-2 DCIM測定条件

機種	Agilent 7890A GC
カラム	J&W Scientific 社製DB-6MS (30 m × 0.25 mm i.d. 膜厚0.25 μm)
キャリアーガス	He, 15 mL/min
酸化室温度	270 °C
GC部 注入モード	スプリットレス
スプリットバージ流量	200 mL/min, 2 min
セプタムバージ流量	10 mL/min
オープン温度	35 °C (10 min) → 3 °C/min → 45 °C → 25 °C/min → 280 °C (18 min)
機種	Agilent 5975C VL MSD
イオン化法	EI+
MS部 イオン源温度	230 °C
インターフェイス温度	150 °C
モニタリングイオン(m/z)	126.9, 82.9 (内部標準: 121.0, 123.0)

まず各試料を濃度3 mol/L 硫酸でpH 3に調節した。その後0.1%水酸化アンモニウムメタノール、メタノール、Milli-Q水それぞれ5 mLでコンディショニングを行った固相カートリッジにSep-Pak Concentrator (Waters 製)を用いて流量10 mL/minで試料100 mLを通水した。通水後、カートリッジにMilli-Q水10 mL、メタノール4 mLを通水し固相洗浄を行った。その後、水酸化アンモニウムメタノール10 mLで溶出後、窒素ガスで乾固した。測定前にIAA-¹³Cを10 μg/Lを含むMilli-Q水1 mLで溶解させた。LCMS/MSでの測定条件を表-3, 4に示す。移動相は分析中は0.1%ギ酸:アセトニトリル=95:5とし、8 min以降に1:99までアセトニトリルの比率を上げ、12.1 min以降カラムの平衡化を行った。

水道水Aについて添加回収実験を行った結果、IAAの回収率は23.0~50.2%(n=5)、CIAAは54.6~116.7%(n=5)と大きく変動した。このため、本論文では、回収率の中央値、最大値、最小値を用いてこれらの物質の濃度を算出し、取り得る濃度範囲として表示した。IAAの定量下限(定義はDCIMと同様)は20~27 ng/L、CIAAは10~14 ng/Lであった。

c) ICM

ICM濃度は、固相抽出法により濃縮後、LCMS/MSで測定した。濃縮法は既報と同様であるが^{5,15,16}、内標準物質の最終濃度を50 μg/Lに変更した。LCMS/MSによる分析条件を、表-5, 6に示す。分析中の移動相は0.1%ギ

酸:アセトニトリル=95:5とし、6 min以降に50:50までアセトニトリルの比率を上げ、8.05 min以降カラムの平衡化を行った。IPD, IHXの定量下限(定義はDCIMと同様)はそれぞれ、10 ng/Lおよび3~7 μg/Lであった。回収率については、水道水Aを用いて添加回収実験を行った結果、IPDが平均24.8%(最大25.7%,最小24.1%)、IHX

表-3 IAA, CIAA測定条件

機種	SHIMADZU Prominence HPLC
カラム	Waters ACQUITY UPLC BEH C8 (1.7 μm 100×2.1 mm)
LC部 カラム温度	50 °C
注入量	10 μL
移動相	0.1%ギ酸/アセトニトリル, 0.2 mL/min
測定時間	20 min
機種	AB SCIEX 4000 QTRAP
イオン化法	ESI-
カーテンガス	50 psi
MS部 イオンスプレー電圧	-4500 V
ターボイオンスプレー温度	500 °C
ネブライザーガス圧	60 psi
ターボガス圧	70 psi
コリジョンガス	8

表-4 IAA, CIAAのMRM条件

	Q1/Q3	DP(V)	CE(V)	CXP(V)	EP(V)
IAA	184.831/126.800	-20	-12	-9	-10
CIAA	218.842/126.800	-30	-12	-1	-10
IAA- ¹³ C	185.845/126.800	-15	-12	-5	-10

表-5 ICMの測定条件

機種	SHIMADZU Prominence HPLC
カラム	SYNERGI Polar-RP (4 μm 150×2.0 mm)
LC部 カラム温度	50 °C
注入量	10 μL
移動相	0.1%ギ酸/アセトニトリル, 0.4 mL/min
測定時間	20 min
機種	AB SCIEX 4000 QTRAP
イオン化法	ESI+
カーテンガス	30 psi
MS部 イオンスプレー電圧	5500 V
ターボイオンスプレー温度	700 °C
ネブライザーガス圧	70 psi
ターボガス圧	80 psi
コリジョンガス	8

表-6 IICMのMRM条件

	Q1/Q3	DP(V)	CE(V)	CXP(V)	EP(V)
IPD	777.969/559.100	101	33	14	8
IHX	822.036/375.000	81	67	26	8
IPD-IS	780.955/562.200	101	33	16	8
IHX-IS	827.016/608.000	81	35	16	10

が平均38.2% (最大40.4%, 最小37.1%) であったため、それぞれ25%, 38%として定量を行った。

d) IO₃⁻, I⁻, AOI

IO₃⁻濃度は、イオンクロマトグラフィー-ポストカラム誘導体化法により測定した(表-7)。I⁻濃度については、既報¹⁰⁾と同様である。ただし、一部の分析について、検出器としてSPD-M20A (SHIMADZU)、また送液システムとしてProminence HPLCシステム (SHIMADZU)を用いた。ヨウ素酸イオン、ヨウ化物イオンの定量下限(定義はIDCMと同様)はそれぞれ1 µg/L, 0.5 µg/Lであった。

AOIについては、既報¹⁰⁾と同様の操作を行った。定量下限(定義はIDCMと同様)は0.07 µg/Lであった。

表-7 IO₃⁻の分析条件

装置	Dionex ICS-1100
サプレッサー	ASRS-Ultra II(external water mode)
分析カラム	DIONEX IonPac AS9-HC 4 × 250 mm
ガードカラム	DIONEX IonPac AG9-HC 4 × 250 mm
移動相	9.0 mmol/L Na ₂ CO ₃ , 1.0 mL/min
注入力	200 µL
検出器	UVD-500 UV/VIS Detector(DIONEX), λ = 268 nm
ポストカラム反応液	反応液A: 1.2 mmol/L NaNO ₂ 反応液B: 1.5 mol/L KBr / 1.0 mol/L H ₂ SO ₄
反応液流速	A: 200 µL/min, B: 400 µL/min

3. 実験結果と考察

(1) 有機ヨウ素消毒副生成物の生成状況

DCIM, IAA, CIAAの測定結果を図-1および2に示す。DCIM濃度は水道水Aで114-253 ng/L, 水道水Bで20-119 ng/L, 水道水Cで26 ng/Lであった。また, CIAAは水道水Aで17-27 ng/L, 水道水BでND-18 ng/Lで検出され, 水道水Cでは定量下限未満であった。また, 全ての試料についてIAAは検出されなかった。以下それぞれについて述べる。

a) DCIM

DCIM濃度は3種類の水道水で大きく異なった。急速

ろ過システムで処理された水道水Aが最も高く、急速ろ過水と地下水がブレンドされている水道水Bが中程度、高度浄水処理による水道水Cが最も低濃度であった。DCIMが塩素消毒過程で生成することは確認されているので⁹⁾、高度浄水処理により、前駆体が除去あるいはIO₃⁻に酸化されていると考えられた。花井ら⁹⁾は高度浄水処理導入以前の1994年に大阪(大阪駅にて採水)でDCIMを測定し0.69 µg/Lであったと報告している(n=1)。原水水質も異なるため、確定的なことは言いえないが、今回の測定結果は一桁以上低い値となっており、このことから高度浄水処理導入の影響があったものと考えられる。

次に、今回の調査での最大値(250 ng/L)を、既報の結果と比較する。Richardson et al.の調査⁹⁾は主にクロラミン処理を行っている浄水場に関するものであり、いくつかの例外を除き、250 ng/Lをよりも高い場合がほとんどであった。ただし、唯一塩素処理を行っている浄水場のDCIM濃度は0.22 µg/Lと同水準であった。Krasner et al.によるTOCや臭化物イオン濃度が高い浄水場に関する全米規模の調査では⁷⁾、中央値は1 µg/Lであった(クロラミン処理を行っている浄水場を含む)。また、塩素のみの場合は0.8 µg/Lの例があった。バルセロナにおける浄水処理過程における生成量も0.1-0.2 µg/Lと概ね同様の濃度範囲であった⁸⁾。また、花井らの主に関東地方における調査結果の検出範囲は>0.01-3.3 µg/L, 中央値は0.1 µg/Lであった⁹⁾。

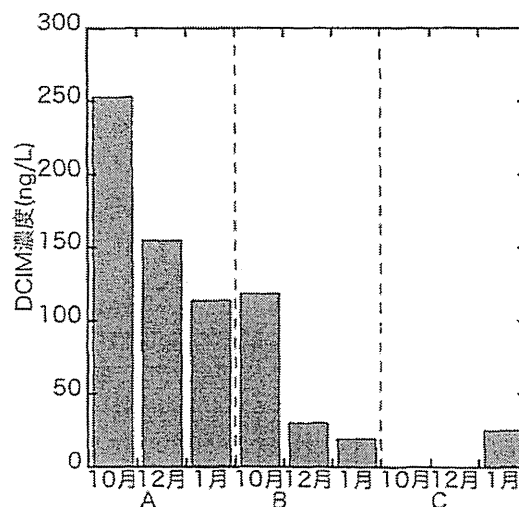


図-1 DCIM測定結果 (10月の定量下限は50 ng/L, 11,12月の定量下限は10 ng/L)

以上のことから、今回の測定結果は最大値で見ても、既報と同等か低い傾向にあるということができ、琵琶湖・淀川水系で特に高濃度で生成することはないことが

確認できた。したがって、オゾン/粒状活性炭処理といった高度浄水処理の後に遊離塩素を最終消毒剤として添加する場合には、これまでの調査結果よりも低くなると考えられた。

*in vitro*のバイオアッセイの結果だけでは完全な健康リスクの評価はできないが、チャイニーズハムスターの卵巣由来細胞を用いた細胞毒性試験において、DCIMは基準項目であるプロモジクロメタンの3倍程度の毒性を持つと見積もることができる²⁾。今回DCIMの最大値は、基準項目であるトリハロメタンの濃度範囲よりも1桁、基準値よりは2桁低く、DCIMの発がんリスクは無視できると考えてよい。

b) CIAA

今回の調査では、高度浄水処理プロセスを用いていない水道水について、およそ20 ng/Lで検出された。この結果は、Luo et al.の調査結果¹⁰⁾よりも低く、Richardson et al.による調査²⁾のIAAの濃度範囲に類似していた。ただし、後述するように今回の調査ではIAAは検出されなかった。一方で、高度浄水処理プロセスを経る場合は全て定量下限以下であった。DCIMの場合と同様に前駆体が、オゾン・活性炭処理で除去されたと考えられる。

CIAAの毒性についての知見はこれまでのところ存在しない。チャイニーズハムスターの卵巣由来細胞を用いた毒性試験においては、CIAAと構造が類似しているプロモヨード酢酸とプロモクロロ酢酸はクロロ酢酸と同程度の慢性細胞毒性を、クロロ酢酸の18倍程度の遺伝毒性を示すことが知られている¹¹⁾。このことから、CIAAの毒性は最大でクロロ酢酸の数十倍程度であると仮定すると、今回の濃度範囲は、日本の水道水質基準におけるクロロ酢酸の基準値20 µg/Lの数十分の一よりはるかに低く、水道水中のCIAAによる発がんリスクは無視できると考えられる。

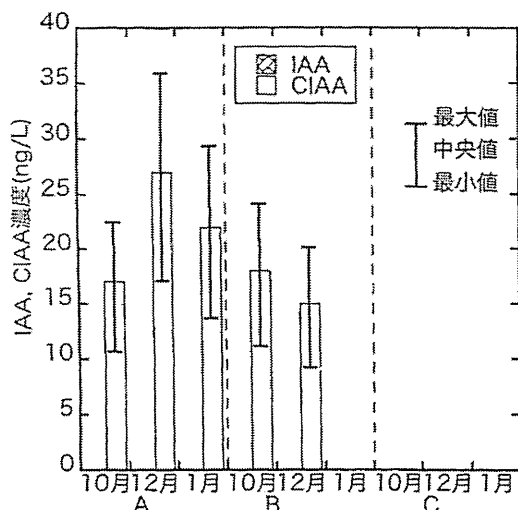


図-2 CIAAおよびIAAの測定結果

c) IAA

今回の調査では全て定量下限以下であった。Richardson et al.による調査では、遊離残留塩素を用いる場合でも、検出(33 ng/L)されているが²⁾、これは前駆体のヨウ化物イオン濃度自体が、琵琶湖・淀川流域の方が低い¹⁰⁾ことが一因であると考えられる。IAAは他のハロ酢酸に比べて毒性が高いことが知られている。Matias et al.はヒト細胞を用いたバイオアッセイによりIAAは分子構造が類似するモノクロ酢酸と比べて100~200倍程度遺伝毒性が高いとしている³⁾。この比率がそのまま動物試験の結果にあてはまると仮定すると、IAAの評価値は100~200 ng/L付近の値になると推測できるが、今回の調査におけるIAAの定量下限はこの値よりも十分に低く、水道水中のIAAによる発がんリスクは大きくないと考えられる。

(2) IO₃⁻, I⁻

ヨウ素酸イオン(IO₃⁻)濃度を図-3に示す。濃度範囲の順位は、水道水B > 水道水C > 水道水Aであった。水道水Bの濃度が高いのは水源の一部が地下水であることが考えられる。例えばイギリスの地下水においては無機態ヨウ素の濃度が5~50 µg/Lであり、表流水よりも高いことがある¹²⁾。水道水Bの原水である地下水の無機ヨウ素の形態は不明であるが、I⁻であったとしても塩素処理によってIO₃⁻に変化したと考えられる。水道水CがAよりも高い理由としては、有機態のヨウ素がオゾン処理により酸化されたことが考えられる。なお、今回の調査ではI⁻は全て定量下限未満であった。

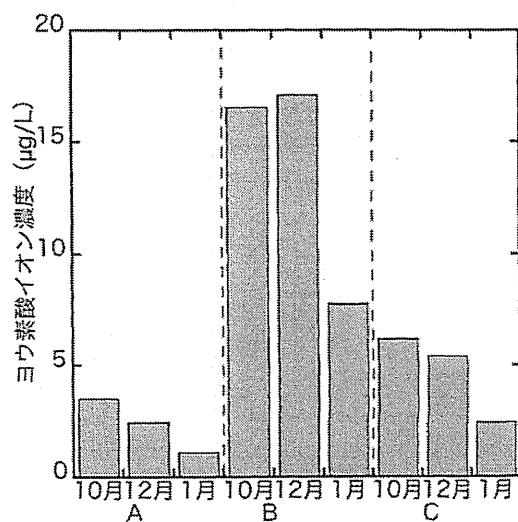


図-3 IO₃⁻測定結果

(3) ICMおよびAOI

AOIの測定結果を図-4に示す。濃度範囲は水道水Aで

196~388 ng/L, 水道水Bで603~1281 ng/L, 水道水Cで694~1218 ng/Lであった。人為由来の化合物の影響が少ないと考えられる水道水Aでも一定程度存在していた。

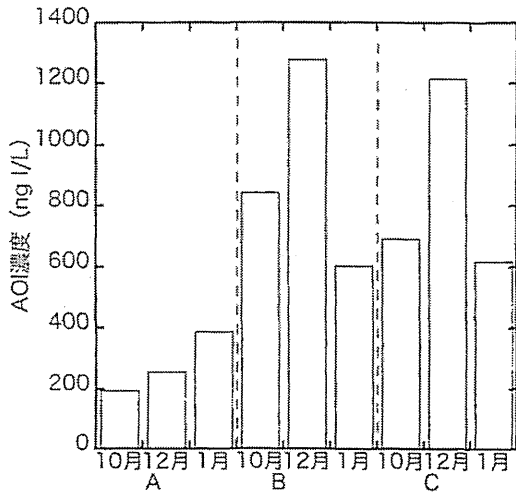


図4 AOI測定結果

続いて、ICM濃度を図-5に示す。IPDの濃度範囲は水道水Aで20~54 ng/L, 水道水Bで38~168 ng/L, 水道水Cで153~348 ng/Lであった。IHXの濃度範囲は水道水Aで4.7~12 ng/L, 水道水Bで11~14 ng/L, 水道水Cで30~74 ng/Lであった。取水地点が下流の水道水Cにおける濃度が高いが、他の地点でもICMが存在していることがわかった。

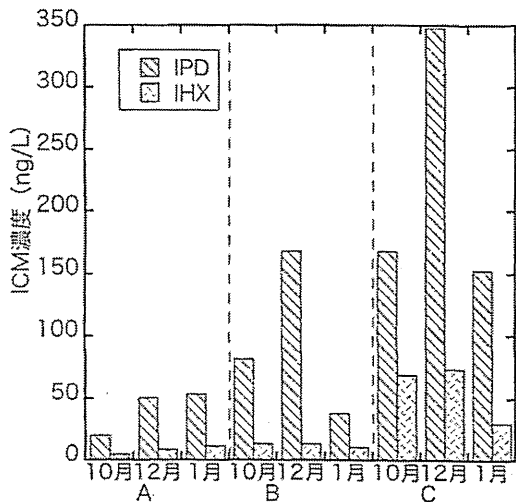


図5 ヨード造影剤測定結果

(4) 水道水中ヨウ素の内訳

a) 有機態と無機態の比較

ここでは、AOIを有機態ヨウ素、 IO_3^- を無機態のヨウ素（注：Iは存在しない）と考え全ヨウ素(TI=AOI + IO_3^-

濃度)への寄与率を算出した(表-8)。水道水中では IO_3^- の比率が高くおよそ80%以上が IO_3^- として存在していることがわかる。この傾向は、AOIの比率が高いという原水中の傾向¹⁰⁾とは大きく異なり、浄水プロセス中で有機態ヨウ素の一部が IO_3^- に変換されると考えられた。

表-8 全ヨウ素(TI)に対する IO_3^- とAOIの比率の比較(それぞれの3回の測定の平均値をヨウ素量に換算して比率を算出した)

	水道水		
	A	B	C
IO_3^-/TI	82.5	91.4	79.1
AOI/TI	17.5	8.6	20.9

b) 有機態ヨウ素の内訳

各有機ヨウ素化合物のAOIへの寄与を算出した(図-6)。ここでは、定量限界以下の測定結果については存在していないと仮定して計算した。また、CIAAについては中央値を用いて計算した。水道水Aでは有機消毒副生成物の割合が20.9~82.8%、水道水Bで2.0%~9.7%、水道水Cでは最大2.6%であった。

また、ICMの割合は水道水Aで6.2~11.4%、水道水Bで3.9~6.9%、水道水Cで14.4~16.8%であった。取水地点が下流である水道水Cでの割合が大きいのは原水でのICMの濃度が高く、高度浄水処理プロセスでも完全には除去されないためであると考えられる¹⁰⁾。水道水CについてはIPDは常に10%以上の割合で存在していた。この結果から、下水処理水の影響を受ける下流域においてはICM、特にIPDの濃度が今回測定した有機系消毒副生成物の濃度よりも高いと考えることができる。

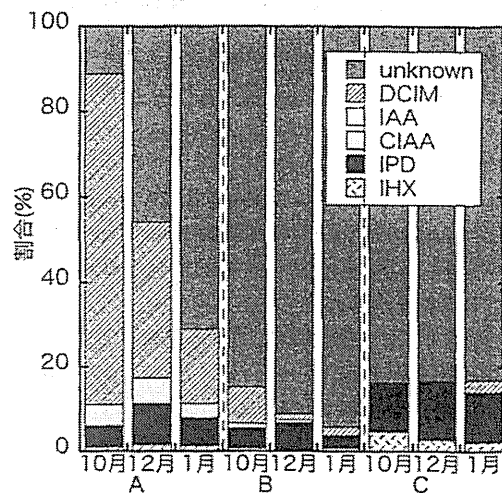


図6 AOIに対する各個別物質の寄与(それぞれの測定値をヨウ素量に換算して比率を算出した)

また、ICMおよび消毒副生成物のAOIに対する寄与率は低い場合が多く、今回対象としなかったヨウ素系消毒副生成物やICMの代謝・分解生成物の寄与があると考えられる。一方で、水道水Aについては、DCIMの寄与率が比較的高く、その寄与率も変動した。DCIMの寄与率が高い理由は、DCIM濃度自体が高いことによるが、その変動については、水源（湖沼）における光化学反応や生物による有機ヨウ素の生成反応によるDCIM前駆体の濃度が、水温等により変動するためと推測される。

4. まとめ

本論文では琵琶湖・淀川水系を原水とする水道水中の有機ヨウ素系消毒副生成物の濃度と溶存態ヨウ素の構成の把握を目的に調査を行った。以下に得られた主な知見を示す。

- (1) 水道水中のDCIMの濃度範囲は20~253 ng/L、CIAAはおよそ20 ng/Lであった。高い毒性が懸念されるIAAは検出されなかった。
- (2) 高度浄水処理プロセスは有機ヨウ素系消毒副生成物の濃度を低減させる効果があると推定された。
- (3) 水道水中の溶存態ヨウ素のおよそ80%以上はIO₃であった。これは水道原水とは異なる傾向であった。
- (4) 有機態ヨウ素の内訳について検討した結果、特に下流域においては消毒副生成物とICMを考慮しても未知の有機態ヨウ素の比率が高かった。

謝辞：本研究は、厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）「水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究」の一部として行った。

参考文献

- 1) Bichsel, Y. and von Gunten, U.: Formation of iodotrihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide containing waters, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 34, No. 13, pp. 2784-2791, 2000.
- 2) Richardson, S. D., Fasano, F., Ellington, J. J., Crumley, F. G., Buettner, K. M., Evans, J. J., Blount, B. C., Silva, L. K., Waite, T. J., Luther, G. W., McKague, A. B., Miltner, R. J., Wagner, E. D. and Flewa, M. J.: Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 42, No. 22, pp. 8330-8338, 2008.

- 3) Matias, S. A., Flewa, M. J. and Wagner, E. D.: Comparative human cell toxicogenomic analysis of monohaloacetic acid drinking water disinfection byproducts, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 44, No. 19, pp. 7206-7212, 2010.
- 4) Zhang, L., Xu, L., Zeng, Q., Zhang, S.-H., Xie, H., Liu, A.-L. and Lu, W.-Q.: Comparison of DNA damage in human-derived hepatoma line (HepG2) exposed to the fifteen drinking water disinfection byproducts using the single cell gel electrophoresis assay, *Mutat. Res.*, Vol. 741, No. 1-2, pp. 89-94, 2012.
- 5) Duirk, S. E., Lindell, C., Cornelison, C. C., Kormos, J., Termes, T. A., Attene-Ramos, M., Osiol, J., Wagner, E. D., Flewa, M. J. and Richardson, S. D.: Formation of toxic iodinated disinfection byproducts from compounds used in medical imaging, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 45, No. 16, pp. 6845-6854, 2011.
- 6) Cancho, B., Ventura, F. and Galceran, M., Diaz, A. and Ricart, S.: Determination, synthesis and survey of iodinated trihalomethanes in water treatment processes, *Water Res.*, Vol. 34, pp. 3380-3390, 2000.
- 7) Krasner, S., Weinberg, H., Richardson, S., Pastor, S., Chinn, R., Scrimanti, M., Onstad, G. and Thurson Jr., A.: Occurrence of a new generation of disinfection byproducts, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 40, No. 23, pp. 7175-7185, 2006.
- 8) 花井義道, 斉藤晶子, 三尾紀子: 水道水中のヨウ素系トリハロメタンの測定, 横浜国大環境研紀要, Vol.22, pp.11-16, 1996.
- 9) 京都市上下水道局: ヨウ素化トリハロメタンの測定法の検討及び実態調査, 平成24年度厚生労働科学研究「水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究」研究報告書.
- 10) Luo, Q., Wang, D., Wei, Z. and Wang, Z.: Optimized chromatographic conditions for separation of halogenated acetic acids by ultra-performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, Vol.1277, pp. 26-34, 2013.
- 11) 越後信哉, 伊藤禎彦, 宮川幸雄, 谷田慎也: 琵琶湖・淀川水系における臭化物イオンの発生構造, 土木学会論文集G, Vol.65, No.4, pp.218-225, 2009.
- 12) 厚生労働省: 平成23年度薬事工業生産動態統計年報, 2012.
- 13) Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W. and Greenberg, A. E.(eds): *Standard methods for examination of water and wastewater*, 21st edition, APHA and AWWA and WEF, 2005.
- 14) Allard, S., Charrois, J. W., Joll, C. A. and Heitz, A.: Simultaneous analysis of 10 trihalomethanes at nanogram per liter levels in water using solid-phase microextraction and gas chromatography mass-spectrometry, *J. Chromatogr. A*, Vol. 1238, pp. 15-21, 2012.

- 15) 鶴田朋子, 大西勇輔, 宮田雅典: 医薬品類の水道水源における実態及び浄水処理での挙動について, 第52 回日本水道協会 関西地方支部研究発表会, 日本水道協会, 2008.
- 16) 森田悠斗, 越後信哉, 伊藤禎彦: ヨード造影剤の琵琶湖・淀川水系及び塩素処理過程における挙動, 土木学会論文集G(環境), Vol. 67, No. 7, pp. III 1- III 11, 2011.
- 17) Plewa, M. J., Simmons, J. E., Richardson, S. D. and Wagner, E. D. : Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of the haloacetic acids, a major class of drinking water disinfection by-products, *Environ. Mol. Muta.*, Vol. 51, No. 8-9, pp. 871-878, 2010.
- 18) 越後信哉, 谷田慎也, 富川幸雄, 伊藤禎彦: 琵琶湖・淀川水系におけるヨウ素および臭素化合物の発生構造, 第13回日本水環境学会シンポジウム講演集, pp.71-72, 2010.
- 19) Whitehead, D. C.: The distribution and transformations of iodine in the environment, *Environ. Int.*, Vol. 10, pp. 321-339, 1984.

(2013.5.24受付)

Iodinated Disinfection Byproducts in Drinking Water in Lake Biwa – Yodo River Basin

Shinya ECHIGO¹, Yuto MORITA² and Sadahiko ITOH¹

¹ Department of Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University
² Miura Co., Ltd.

A survey on iodinated disinfection byproducts (I-DBPs) and the speciation of iodine in drinking waters in Lake Biwa –Yodo River Basin was conducted. Dichloriodomethane concentration ranged from 20 to 253 ng/L. Chloroiodoacetic acid was also found in drinking water at approximately 20 ng/L. Iodoacetic acid, the most genotoxic haloacetic acid, was not detected for all the samples tested. Ozone/glanular activated carbon (GAC) treatment appeared to be effective for the reduction of I-DBPs. Iodate ion was the dominant form of iodine in drinking water. The contribution of unkwon organic iodine to adsorbable organic iodine tended to be larger than the sum of I-DBPs and X-ray contrast media.

Exposure to haloacetic acids via typical components of the Japanese diet and their allocations of drinking water ingestion to total exposure

Dawei Quan, Ryosuke Okashita, Yasuo Yanagibashi, Shinya Echigo, Yumiko Ohkouchi, Sadahiko Itoh and Hideto Jinno

ABSTRACT

We conducted a national-scale survey on the haloacetic acids (HAAs) in the typical components of the Japanese diet. Combined with the findings of a previous study on multi-route HAA exposure, we estimated the actual relative contributions of drinking water ingestion to total HAA exposure and in this paper we discuss the necessary allocation factors for setting drinking water quality standard values of HAAs. The currently applied allocation (20%) was found to be unrealistically low and in need of appropriate adjustment. After determining the probability distribution of the relative contribution of each HAA, the rounded values corresponding to 0.05 and 0.1 cumulative probabilities were recommended for dichloroacetic acid (40%), trichloroacetic acid (30%), bromochloroacetic acid (30%) and bromodichloroacetic acid (60%) as their allocation factors. The direction of future investigations is discussed along with an overview of various sources of uncertainty. Ingestion exposure via diet and daily drinking water consumption were identified as priority factors.

Key words | allocation, drinking water quality standard value, haloacetic acids, multi-route exposure, relative contribution

Dawei Quan
Shinya Echigo (corresponding author)
Yumiko Ohkouchi
Sadahiko Itoh
Graduate School of Engineering,
Kyoto University, Nishikyoku, Kyoto, 615-8540,
Japan
E-mail: echigo@urban.env.kyoto-u.ac.jp

Ryosuke Okashita
West Japan Railway Company,
Kitaku, Osaka, 530-8341,
Japan

Yasuo Yanagibashi
Fukuoka Women's University,
Higashiku, Fukuoka, 813-8529,
Japan

Shinya Echigo
Yumiko Ohkouchi
Sadahiko Itoh
Graduate School of Global Environmental Studies,
Kyoto University, Nishikyoku, Kyoto, 615-8540,
Japan

Hideto Jinno
National Institute of Health Sciences,
Setagayaku, Tokyo, 158-8501,
Japan

INTRODUCTION

Among the harmful chlorination by-products of drinking water, haloacetic acids (HAAs) have attracted extensive attention following trihalomethanes (THMs) as the second most frequently detected compounds (Singer *et al.* 1999; Richardson 2005). The best-known HAAs in drinking water are monochloroacetic acid (MCA), monobromoacetic acid (MBA), dichloroacetic acid (DCA), trichloroacetic acid (TCA), bromochloroacetic acid (BCA), bromodichloroacetic acid (BDCA), dibromoacetic acid (DBA), dibromochloroacetic acid (DBCA) and tribromoacetic acid (TBA). In Japan, MCA, DCA and TCA were first to be regulated by the national drinking water quality standards because more sufficient

toxicological information is available for these compounds than for the other six species (Ministry of Health, Labour and Welfare Japan 2003).

As MCA and TCA are considered non-carcinogens (or non-genotoxic compounds), their standard values were derived by a threshold approach based on the tolerable daily intake (TDI) as shown in Equation (1). In contrast, DCA is regulated by a non-threshold approach based on the virtually safe dose (VSD) because of its genotoxicity. However, there is a different opinion on this point. DCA was classified as a possible human carcinogen by the International Agency for Research on Cancer (IARC) in 2002

because of insufficient evidence of its carcinogenicity in experimental animals (IARC 2002). Therefore, the TDI approach may be taken if sufficient toxicological information on DCA is collected in the future. Similarly, the other six species of HAAs are currently not regulated because toxicological information on these compounds is very limited.

Standard value (mg/L)

$$= \frac{\text{TDI } (\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{day})) \times \text{body weight (kg)} \times \text{allocation } (-)}{\text{Drinking - water consumption (L/day)} \times 1,000} \quad (1)$$

Allocation is a very important factor in the TDI approach, which reflects the proportion of TDI attributable to different exposure routes, such as ingestion, inhalation and transdermal exposure. This ensures that the total daily intake of each compound from all routes does not exceed the tolerable dose. However, because of the limited amount of information on multi-route exposure to HAAs, their allocation factors have not been accurately estimated, and a default value of 20% was applied in the establishment of the current standard values.

Itoh *et al.* (2008) conducted a survey to estimate multi-route (ingestion, inhalation and transdermal) exposure to HAAs in western Japan. The results indicate that because of the non-volatile property and long lag times (travel time of chemicals from skin permeation to blood circulation) of HAAs, inhalation and transdermal were minor routes of exposure. Ingestion exposure via the diet was the most important exposure route. Its contribution to the total exposure was more than 50%.

The importance of ingestion exposure via the diet has also been supported by other studies performed in other countries. Schroll (1994) and Sutinen *et al.* (1995) reported that TCA may be assimilated by vegetables via their roots or leaves by uptake from the soil and air. MCA and TCA were actually detected in a limited number of dietary component samples (Reimann *et al.* 1996). HAAs have been found in foods disinfected with chlorine during production and processing (USEPA 1994). In addition, Krasner and Wright (2005) reported that increased mono- and di-halogenated acetic acid formation and degradation of

tri-halogenated acetic acids occur during boiling of chlorinated tap water. These observations suggest that HAAs can be formed during the cooking of food using tap water under real-world conditions. However, none of these studies gave a comprehensive conclusion on HAA ingestion exposure via diet. Furthermore, the only domestic study (Itoh *et al.* 2008) did not take the spatial variation of HAA ingestion exposure into consideration (i.e. the survey was only conducted in one sampling spot). Thus, investigation of HAA ingestion exposure via the diet with consideration of spatial variation is crucial. Therefore, in this study, a survey on HAA concentrations in the typical Japanese diet was performed over a wide sampling scale. Based on the results, the relative contribution of drinking water ingestion to total HAA exposure was estimated. The legitimacy of the current default allocation factor was then discussed.

Also, uncertainty analysis was conducted to identify important factors in estimating the allocations of DCA and TCA to drinking water.

METHODS

Survey protocol

For wider sample scale, market-basket surveys were conducted in six regions of Japan (Regions A–F, located from latitudes 24.3° to 35.7° N), with populations ranging from nearly 1 million to 14 million, between June and October 2008. Since our strategy was to focus on spatial variation over the whole country instead of a specific region, only one survey was conducted for each region. Following the explanation of the National Nutrition Survey (Ministry of Health, Labour and Welfare Japan 2004), foods were randomly purchased to represent the 13 groups of typical dietary classification as shown in Table 1. In four of the sampling regions (A–D), raw foods in each food group were prepared with local tap water and blended according to their intake proportions. All of the homogenized samples were stored as 13 groups at –20 °C and shipped from each region to our laboratory for analysis. Samples from the other two regions (E and F) were similarly prepared, blended, stored and sent to our laboratory except that cooking was done in reagent water.

Table 1 | Dietary groups and their daily intake amounts

Dietary groups	Daily intake amounts (g)
Grain	343
Potato	167
Sweetener and snacks	7
Lipid	11
Bean	62
Fruit	119
Vegetable	254
Seaweed	13
Beverage	616
Seafood	83
Meat and egg	112
Dairy	135
Seasoning	92

Source: Ministry of Health, Labour and Welfare Japan (2004).

Extraction and analysis of HAAs

Reagent water was purified with a Millipore Academic-A10 purification system (Millipore, Tokyo, Japan). HAA standards (water analysis grade) were from Kanto Chemical (Tokyo, Japan). All other reagents (water analysis grade) were purchased from Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan). HAAs in dietary components were extracted with methyl tert-butyl ether (MTBE) based on the procedure developed by Raymer *et al.* (2000). HAAs extracted in the MTBE phase were converted to their methyl esters in acidic methanol followed by heating for 2 h.

As the sample matrixes were much more complex than drinking water, HAAs (methyl esters) were analysed and quantified with internal standard (IS) calibration (1,2,3-trichloropropane) by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) (GCMS-QP2010 Plus; Shimadzu, Kyoto, Japan) with a J&W DB-5MS capillary column (30 m × 0.32 mm × 0.25 µm film; Agilent Technologies, Santa Clara, CA) for separation. The GC/MS parameters included an injection temperature of 230 °C and a detection temperature of 200 °C. The initial oven temperature was 40 °C, which was held constant for 6 min before being ramped at 2.5 °C/min to 65 °C, and to a final oven temperature of 205 °C at 20 °C/min. The flow rate of carrier gas (helium) was 2.04 mL/min. The quantification and

monitoring ions for the HAA esters are shown in Table 2. HAA extraction recoveries of each dietary sample were determined by spiking appropriate amounts of HAAs into dietary samples and conducting the entire extraction and quantification procedure. The measured HAA concentrations were corrected based on their recoveries. The method quantification limit (MQL) of each HAA was defined as the minimum HAA concentration in MTBE that gave a signal-to-noise ratio of 10 (Table 2). Concentrations below the MQL (ND) were calculated as zero in the following exposure assessment.

Exposure assessment and estimation of allocations of HAAs

The dietary intake values for each food group obtained from the literature were applied in the ingestion exposure assessment using Equation (2) (Ministry of Health, Labour and Welfare Japan 2004). The regional variation in the diet intake amounts among the six target regions was not considered. The HAA concentrations in Equation (2) were those detected from local diet. After the HAA ingestion exposures via diet of each region were obtained, their average values were calculated as the national representative values to derive the relative contribution of each HAA. Exposure levels via other routes were obtained from a

Table 2 | HAA ester quantification conditions and method performance

Compounds	Quantification ions	Monitoring ions	Retention times (min)	MQLs (µg/L)
MCA	49	77, 108	3.00	10
MBA	59	121, 152	4.60	2
DCA	59	83, 85	4.92	1
TCA	59	117, 119	8.64	1
BCA	59	127, 129	9.20	2
Internal standard ^a	75	110	9.50	NA ^b
DBA	59	173, 109	15.3	1
BDCA	59	161, 163	15.7	2
DBCA	59	207, 209	21.4	5
TBA	59	251, 253	23.3	10

^a1,2,3-trichloropropane.

^bNot applicable.

previous report (Itoh *et al.* 2008). A total of 22 subjects participated in this previous study. To derive the individual total exposure and relative contribution of drinking water (Equation (3)), tap water ingestion, inhalation and transdermal exposure levels in each of the 22 subjects were combined with the average values of dietary ingestion exposure determined above.

$$\text{Ingestion exposure via diet of each region } (\mu\text{g/day}) = \sum (\text{HAA concentration in local diet (ng/g)} \times \text{intake (g/day)}) / 1,000 \quad (2)$$

$$\text{Relative contribution of drinking water ingestion to total exposure } (-) = \frac{\text{ingestion exposure via drinking water } (\mu\text{g/day})}{\text{total exposure } (\mu\text{g/day})} \quad (3)$$

The present study was performed to determine how the allocation factors of HAAs should be established. Attempts to answer this question should focus on investigating whether the current default (20%) is appropriate, and finding an alternative(s) if it is deemed inappropriate. Therefore, it is necessary to approximate the probability distributions of the relative attributions of each HAA. Then, it would be possible to translate between any given pair of cumulative probabilities and the corresponding relative contribution in the approximated distributions. Finally, an appropriate allocation factor can be determined by the acceptable cumulative probability (5 percentiles in this study) for each HAA. Building histograms of the relative contributions, approximating the probability distributions to the histograms, and measuring the goodness of the approximations were performed using Crystal Ball Version 11 (Oracle, Redwood Shores, CA).

RESULTS AND DISCUSSION

HAA concentrations and ingestion exposure via the diet

The HAA extraction recoveries varied between the dietary samples (e.g. DCA extraction recoveries were 0.64 in grain

and 0.96 in beverage samples). However, the relative standard deviations in all cases were less than 30%. Therefore, measured HAA concentrations were corrected based on the determined recoveries. In all the dietary samples from Regions A–D, DCA (0–18.7 ng/g) and BCA (0–60.9 ng/g) were detected most frequently (DCA and BCA were detected from 27 and 12 diet samples, respectively, from all 52 samples (13 samples from each region)). TCA was detected in a lower concentration range (0–17.6 ng/g) but more frequently (24 samples) compared with BCA (Figure 1). The others were either detected from specific samples (BDCA and MBA in the lipid group and DBCA in the lipid and seaweed groups) or not detected at all (MCA, DBA and TBA).

In dietary samples of Regions E and F, DCA (0–7.97 ng/g) and BCA (0–7.58 ng/g) were present in slightly lower concentrations than in Regions A–D. TCA was detected in a lower range (0–12.1 ng/g) but a higher median value (4.88 ng/g) than in Regions A–D (0.03 ng/g) (Figure 2).

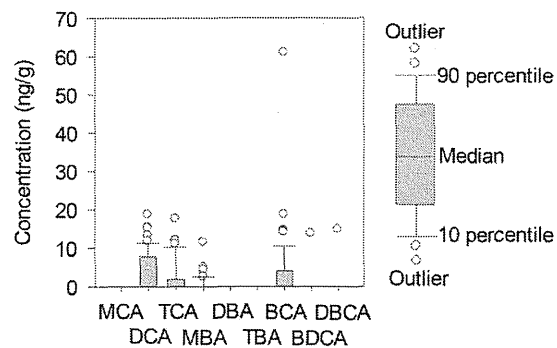


Figure 1 | HAA concentrations in dietary samples (Regions A–D).

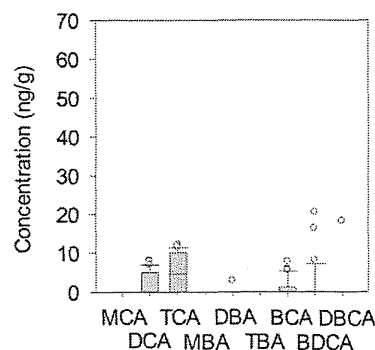


Figure 2 | HAA concentrations in dietary samples (Regions E and F).

There are several reasons for these observations: extra HAAs were not formed because of a lack of chlorine in the cooking water of Regions E and F; higher TCA concentration in raw food of Regions E and F; and the degradation of HAAs with higher molecular weight during heating. However, the strategy of this study is to involve spatial variation in the estimation of ingestion exposure to HAAs but not to find the change mechanism for them. Therefore, differences of HAA concentrations between Regions A–D and E and F were not further investigated. Spatial variation will be consequently discussed in this paper as one of the uncertainties in the estimation procedure.

Ingestion exposures of each HAA were determined by summing their ingestion via each food group (Table 3). Hereby, the average values of HAA ingestion exposure were applied in the following estimation of the relative contributions. The exposure level of DCA was the highest (15.6 µg/day), followed by TCA (12.2 µg/day) and BCA (11.6 µg/day). For these three species, beverage (1.1–9.35 µg/day) and vegetable (1.97–4.74 µg/day) groups were identified as the major media of exposure. The higher exposure levels were mainly because of their higher daily intakes (616 and 254 g/day, respectively) compared with the other groups.

Relative contribution of drinking water ingestion to total HAA exposure

The estimated relative contributions for all 22 subjects and their observed frequency histograms are shown in Figure 3. As the inhalation and transdermal exposures of MCA, MBA and TBA were not estimated in the previous study (Itoh *et al.* 2008), their relative contributions could not be calculated here.

Probability distributions were approximated to the histograms by the goodness-of-fit (GoF) test function using

Oracle Crystal Ball software. On selecting the appropriate distributions, more attention was paid to the Anderson–Darling (A–D) test results than other GoF tests (e.g. χ^2 test and Kolmogorov–Smirnov test) because it is more sensitive than other GoF tests in the tails rather than the mid-range of the probability distribution (USEPA 2001; Alqam *et al.* 2002). With respect to the decision regarding drinking water quality standard values, because a smaller allocation factor leads directly to stricter regulation (a smaller standard value), the lower tail of the cumulative distribution is of greatest concern. Therefore, the A–D test should be particularly useful.

The probability distributions chosen for each HAA are summarized in Table 4. The A–D values indicated that the chosen probability distributions gave satisfactory approximations to the frequency histograms of the relative contributions, except DBA (A–D 2.38) and DBCA (A–D 4.16) (a value less than 1.5 generally indicates a good fit). Therefore, DBA and DBCA were excluded from the following discussion of identifying allocation factors using this method.

Each HAA has a different type of probability distribution. Therefore, it is necessary to seek alternatives. After integrating the probability distributions, the cumulative probabilities and their corresponding relative contributions were determined as shown in Table 5 and Figure 4, along with that of the current default allocation (0.2). It should be noted that the four species of HAA except MCA and TCA do not necessarily require allocation factors as they are not regulated or not included in the TDI approach, as explained above. However, their estimated relative contributions could be used in future reconsideration or establishment of new standard values.

In the case of DCA, the currently applied allocation factor (0.2) corresponds with a cumulative probability of 0.001. For TCA, BCA and BDCA, the allocation factor virtually corresponds to a cumulative probability of zero.

Table 3 | HAA ingestion exposures via dietary intake (µg/day)

	MCA	DCA	TCA	MBA	DBA	TBA	BCA	BDCA	DBCA
Maximum	0.00	15.6	12.2	2.16	0.03	0.00	11.6	4.84	0.19
Minimum	0.00	0.89	0.00	0.00	0.00	0.00	1.98	0.00	0.00
Average	0.00	6.49	6.55	0.43	0.00	0.00	4.70	0.83	0.06

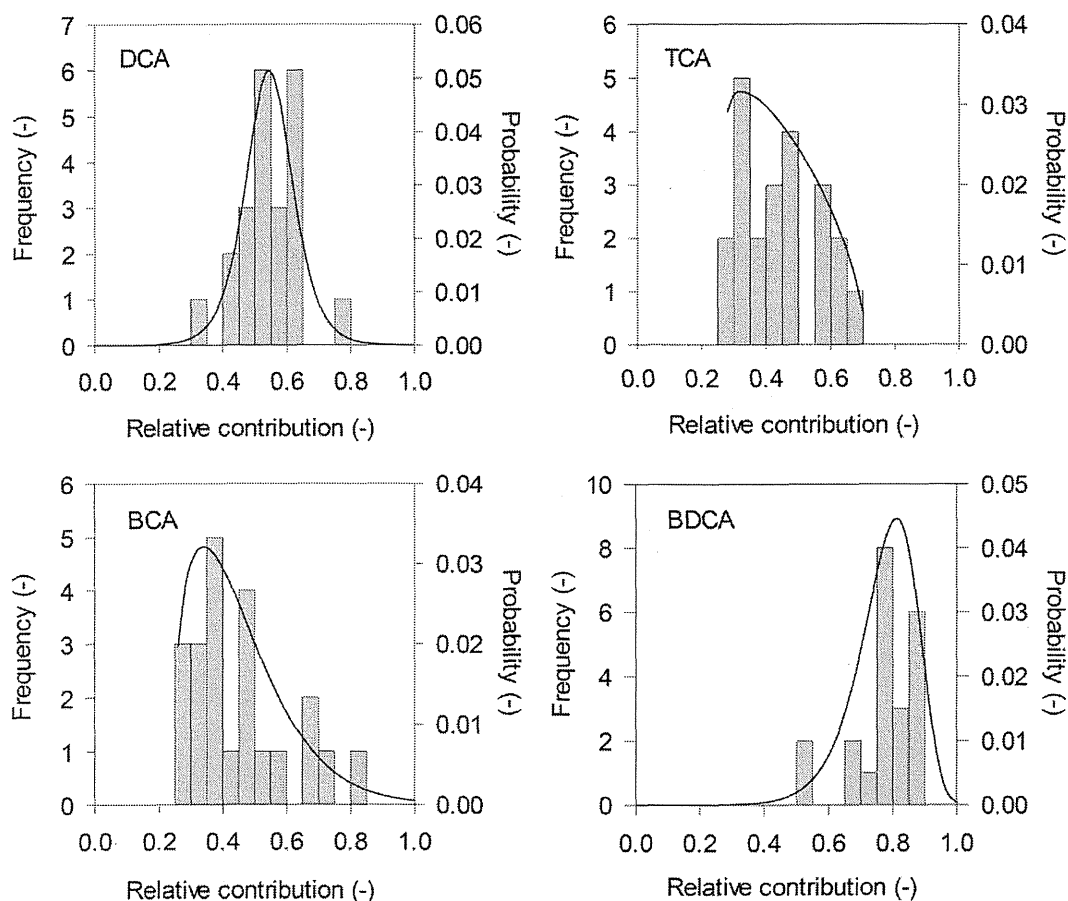


Figure 3 | Histograms of the estimated relative contribution of drinking water ingestion to total HAA exposure and their goodness-of-fit test results.

Table 4 | Goodness-of-fit test results of the relative contributions of HAAs

Compounds	Probability distributions	Parameters	A-D values
DCA	Logistic	Average = 54.5, Scale = 4.87	0.159
TCA	Beta	Min = 27.0, Max = 71.1, $\alpha = 1.09, \beta = 1.63$	0.149
BCA	Weibull	Location = 24.5, Scale = 22.9, Shape = 1.41	0.193
BDCA	Weibull	Location = -42.3, Scale = 124, Shape = 15	0.551
DBA	Logistic	Average = 89.3, Scale = 5.43	2.376
DBCA	Logistic	Average = 79.3, Scale = 19.7	4.163

Thus, an allocation factor greater than 0.2 is acceptable to more than 99.9% of the studied population. This implies that 0.2 is unnecessarily low and should be increased. In

addition, making decisions regarding public health issues, such as setting an allocation factor, should exclude the outliers, and 0.05 and 0.1 would become the probabilities of interest. In the case of DCA, as the 0.05 and 0.1 cumulative probabilities correspond to relative contributions of 0.402 and 0.438, respectively, a rounded value of 40% is recommended as the allocation factor. Based on the same consideration, the allocation factors of TCA, BCA and BDCA were recommended as 30, 30 and 60%, respectively (Table 6). Although raising the allocation factor leads to higher standard values (i.e. looser regulation on drinking water quality) according to Equation (1), these recommendations have a sound scientific rationale. Although allocations of MCA, MBA and TBA were not estimated because of their low concentrations in the environment, a much wider survey should be applied to obtain information

Table 5 | Relative contributions and cumulative probabilities of interest

Compounds	Relative contributions (-)	Cumulative probabilities (-)
DCA	0.20	0.001
	0.402	0.050
	0.438	0.100
TCA	0.20	0.000
	0.287	0.050
	0.303	0.100
BCA	0.20	0.000
	0.273	0.050
	0.292	0.100
BDCA	0.20	0.000
	0.597	0.050
	0.648	0.100
DBA ^a	0.20	0.000
	0.733	0.050
	0.774	0.100
DBCA ^a	0.20	0.047
	0.212	0.050
	0.360	0.100

^aExcluded due to poor approximation (A–D values > 1.5).

on these compounds. In conclusion, the allocation factors of DCA, TCA, BCA and BDCA are recommended based on the distributions of their relative contribution in drinking water ingestion to total exposure. The current allocation factors should be adjusted to 30% (TCA, BCA), 40% (DCA) and 60% (BDCA).

Uncertainty analysis in the estimation of DCA and TCA

The calculation of relative contributions involved a number of uncertainties, such as the use of average dietary ingestion exposure values for DCA and TCA. The effects of these uncertainties could be reduced by further individual investigations, because they do not have equal influences on the estimates. Therefore, it is necessary to rank their priority and to conduct purpose-designed investigations accordingly. In this subsection, the following factors that may significantly contribute to the uncertainties in the estimation of the allocations of DCA and TCA to drinking water are discussed.

Spatial variation of ingestion exposure via diet

Using the average ingestion exposure via the diet could influence the estimation. Table 7 shows the calculation results of

the relative contributions (0.05 cumulative probability) based on the maximum and minimum exposure levels. In the case of DCA, the maximum and minimum ingestion exposures not only led to different results (0.220 and 0.707, respectively), they also varied markedly from the originally estimated value (0.402). Similar results were also found for TCA. Thus, ingestion exposure via the diet is an important uncertainty factor. Therefore, further investigations of ingestion exposure via the diet over a wider scale with larger numbers of subjects are necessary.

Daily drinking water consumption

In the present study, as daily drinking water consumption was not investigated in each subject, the currently applied value of 2 L was used for evaluation of ingestion exposure. However, there have been previous reports on this issue in Japan. Yano *et al.* (2000) reported an arithmetic mean value of 209.2 mL/day for direct drinking water consumption based on a questionnaire survey. Song (2011) re-estimated the survey results and concluded that the daily direct drinking water consumption could be described as a Weibull distribution (location = 0, scale = 0.33, and shape, Weibull slope = 0.895) with an average value of 321 mL/day. Furthermore, Okashita (2010) estimated that daily indirect tap water consumption via the diet (as cooking matrix) is 732 mL. Therefore, a daily drinking water consumption level of 1.053 L (321 + 732 mL) was used here to examine its influence on the allocations. As shown in Table 7, smaller allocations of DCA (0.252) and TCA (0.175) were obtained compared with their originally estimated values (0.402 and 0.287, respectively). As the daily drinking water consumption could vary between individuals and seasons, further investigations of this issue are required.

Choice of probability density function

There are other choices of probability distribution in the A–D test results. As selecting different functions can lead to different estimates of allocations, this also introduces uncertainty. Here, the second options (beta and Weibull distributions for DCA and TCA, respectively) were compared with the original results. As shown in Table 7,

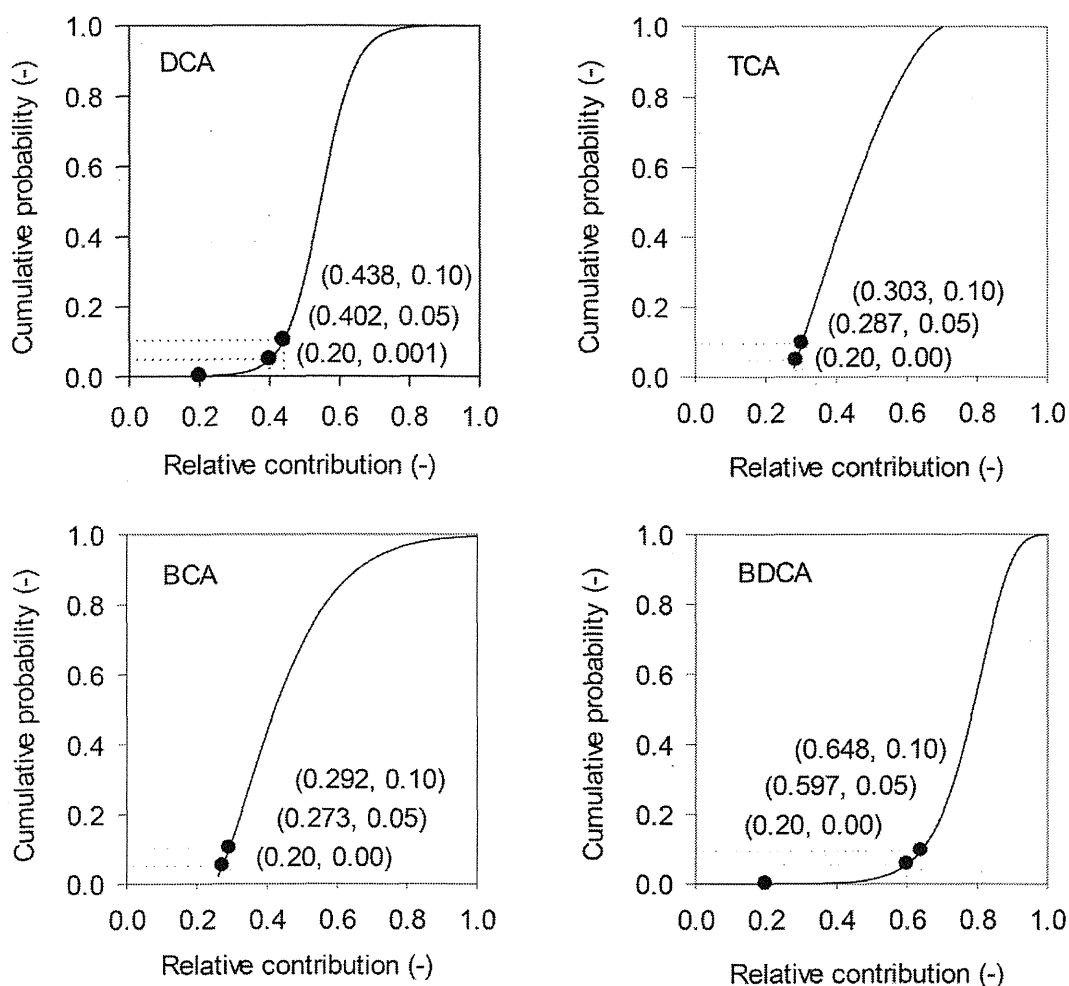


Figure 4 | Cumulative probabilities of the estimated relative contribution of drinking water ingestion to total HAA exposure.

Table 6 | Recommended allocation factors of HAAs

Compounds	Allocation factors (%)
DCA	40
TCA	30
BCA	30
BDCA	60

there were no marked differences between the two distributions. Therefore, the choice of probability density function does not appear to be an important source of uncertainty.

Relevant parameters applied in inhalation and transdermal exposure

In the previous study of Itoh *et al.* (2008), an average breathing frequency of 15 m³/day was universally applied in inhalation exposure assessment. Therefore, individual differences among subjects were not considered. Yasutaka & Matsuda (2007) provided a relationship between breathing frequency and body weight to reduce the uncertainty. In addition, using average occupation times in indoor and outdoor environments results in similar uncertainty. Furthermore, in the transdermal exposure assessment, because of a lack of information on skin permeability coefficient and lag time of