

図-1 2段階塩素処理による原水のNCl<sub>3</sub>-FPへの影響 [AおよびB浄水場(10月), CおよびD浄水場(10, 2月)]

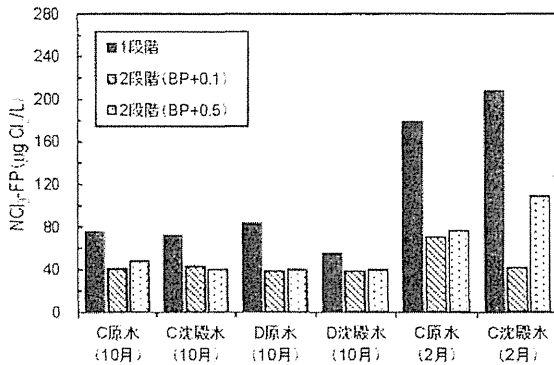


図-3 原水および凝集沈殿水のNCl<sub>3</sub>-FPへの2段階塩素処理の影響の比較 (沈殿水:凝集沈殿水) [C浄水場(10, 2月) D浄水場(10月)]

映した結果, BP + 0.1 と BP + 0.5 の NCl<sub>3</sub>-FP は同程度であったと考えられた。なお, 過去の研究<sup>18)</sup>では, 有意差は認められなかったものの, 対象水によっては BP + 0.1 の方が NCl<sub>3</sub>-FP が低い場合もあったことが報告されており, 次節でも同様の傾向は条件によっては認められた。

図-2 に, 2段階塩素処理による THM-FP への影響を示す。図には THM の各構成物質 (CHCl<sub>3</sub>-FP, CHBrCl<sub>2</sub>-FP, CHBr<sub>2</sub>Cl-FP, CHBr<sub>3</sub>-FP) の結果を示している。1段階塩素処理での THM-FP は 24~76 µg/L の範囲であった。1段階塩素処理と BP + 0.1, BP + 0.5 で THM-FP を比較すると, 10月の B および C 浄水場原水のように1段階塩素処理の方が若干低い場合, 10月の A 浄水場原水のように1段階塩素処理の方が若干高い場合があったが, 全体的には概ね同程度であった。この結果から, 2段階塩素処理は NCl<sub>3</sub>-FP には影響するが, THM-FP への影響は小さいことがわかった。この理由として, 1段階塩素処理と2段階塩素処理で添加した塩素の総量は同じであったこと, かつ FP による評価のため, いずれの条件でも THM が生成する時間は十分であったことが考えられた。

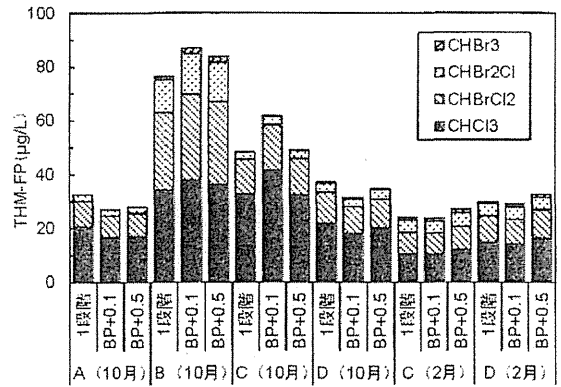


図-2 2段階塩素処理による原水のTHM-FPへの影響 [AおよびB浄水場(10月), CおよびD浄水場(10, 2月)]

## (2) 2段階塩素処理による NCl<sub>3</sub>-FP の低減効果への浄水プロセスの影響

図-3 に, 10月の C および D 浄水場, 2月の C 浄水場について, 2段階塩素処理による NCl<sub>3</sub>-FP への原水と凝集沈殿水の比較結果を示す。1段階塩素処理における原水と凝集沈殿水の NCl<sub>3</sub>-FP は, 10月の D 浄水場の原水では凝集沈殿水の方が小さかったが, 10月の C 浄水場の原水では同程度, 2月の C 浄水場では原水の方が小さかった。10 および 2月の C 浄水場では, NH<sub>3</sub>濃度は原水と凝集沈殿水で同程度であったが, D 浄水場では, NH<sub>3</sub>濃度は凝集沈殿水の方が低く, これによって NCl<sub>3</sub>-FP が低下したと考えられた。一方, 共存物質によっては, その存在により NCl<sub>3</sub>-FP が低下することが報告されている<sup>11)</sup>。すなわち, 凝集沈殿処理による影響は, NH<sub>3</sub>前駆物質が除去されることによる NCl<sub>3</sub>-FP の低減と, NCl<sub>3</sub>-FP を抑制する共存物質の除去による NCl<sub>3</sub>-FP の増加があると考えられる。したがって, この両面の影響により, 凝集沈殿処理では NCl<sub>3</sub>-FP の低減が必ずしも期待できるわけではないと考えられた。2段階塩素処理による NCl<sub>3</sub>-FP の低減効果を見ると, 原水と凝集沈殿水のいずれでも認められた。しかし, いずれかの水の方がより低減効果が認められるというわけではなかった。

図-4 に, 1段階塩素処理における原水と凝集沈殿水の CHCl<sub>3</sub>-FP と NCl<sub>3</sub>-FP との関係を示す。NCl<sub>3</sub>は塩素が付加した物質であるため, THM のうち CHCl<sub>3</sub>のみを採り上げた。CHCl<sub>3</sub>-FP と NCl<sub>3</sub>-FP の間には相関が認められなかった。CHCl<sub>3</sub>-FP は 10月の方が高い傾向にあったが, NCl<sub>3</sub>-FP は 2月の方が高い傾向にあった。また, 凝集沈殿処理により CHCl<sub>3</sub>-FP は 46%~70% 低減したが, NCl<sub>3</sub>-FP はほとんど変わらなかった場合や, 増加した場合もあった (図-3)。

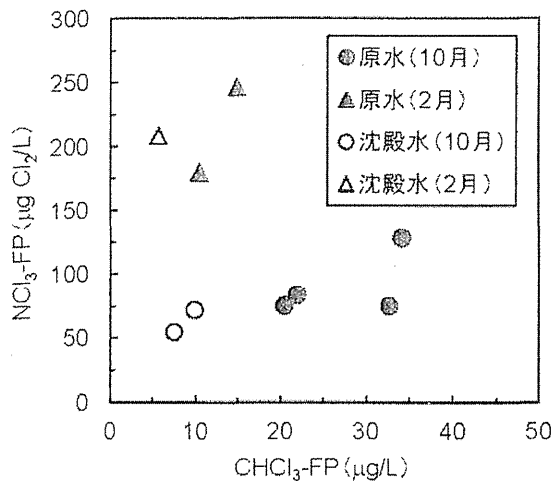


図-4 1段階塩素処理のCHCl<sub>3</sub>-FPとNCl<sub>3</sub>-FPとの関係 (沈殿水：凝集沈殿水)

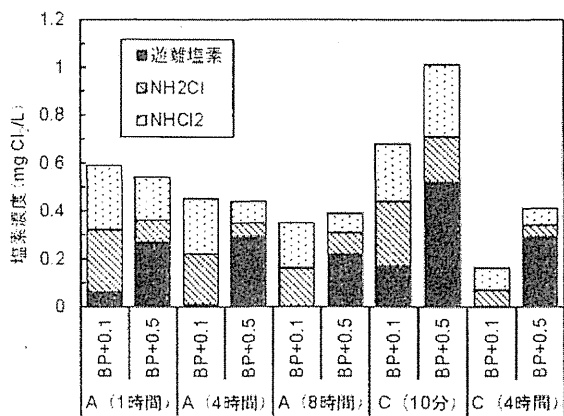


図-6 2段階塩素処理における2回目塩素添加時の塩素濃度 (2回目塩素添加までの時間の影響) [A 浄水場原水 (10月：NH<sub>3</sub>添加後の最終NH<sub>3</sub>濃度：0.1 mg N/L)。C 浄水場原水 (2月)]

これは、それぞれの前駆物質が異なるため<sup>6), 8), 9), 21)</sup>、通常処理での除去性も異なることが一因であると考えられる。すなわち、NCl<sub>3</sub>と消毒副生成物では浄水プロセスでの制御が異なることが確認された。

### (3) 2段階塩素処理条件のNCl<sub>3</sub>-FP低減効果への影響

図-5に、0.1 mg N/LのNH<sub>3</sub>を添加したA浄水場原水 (最終NH<sub>3</sub>濃度、0.1 mg N/L) を対象に、2段階塩素処理によるNCl<sub>3</sub>-FPへの2回目塩素添加時間の影響を示す。前節で示したように、A浄水場原水は、2段階塩素処理によるNCl<sub>3</sub>-FPの低減効果が認められなかったが (図-1)、NH<sub>3</sub>を添加した場合、1段階塩素処理によるNCl<sub>3</sub>-FPは120 µg Cl<sub>2</sub>/Lに増加し、2段階塩素処理によるNCl<sub>3</sub>-FPの低減効果が認められた (図-5の4時間の結果)。BP+0.1とBP+0.5で

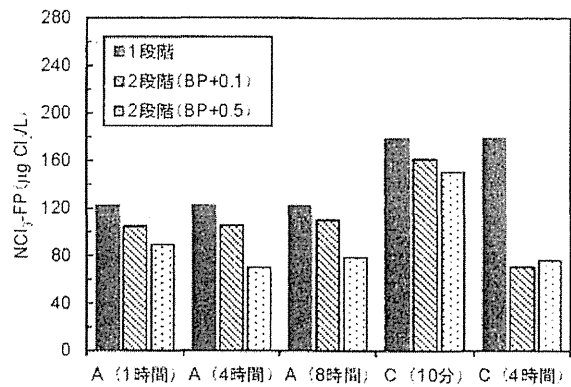


図-5 2段階塩素処理によるNCl<sub>3</sub>-FPにおよぼす2回目塩素添加時間の影響 [A 浄水場原水 (10月：NH<sub>3</sub>添加後の最終NH<sub>3</sub>濃度：0.1 mg N/L)。C 浄水場原水 (2月)]

のNCl<sub>3</sub>-FPは、それぞれ110および70 µg Cl<sub>2</sub>/Lで、低減効果はBP+0.5の方が大きかった。

BP+0.1では、2回目塩素添加時間が1~8時間で、NCl<sub>3</sub>-FPはほとんど変わらなかった。BP+0.5では、2回目塩素添加時間が1時間でのNCl<sub>3</sub>-FPは4、8時間より若干大きかったが、4、8時間では同程度であった。図-6に、2回目塩素添加時の遊離塩素、NH<sub>2</sub>Cl、NHCl<sub>2</sub>濃度を示す。BP+0.1では、2回目塩素添加時のNH<sub>2</sub>Cl、NHCl<sub>2</sub>は添加時間が長い方が若干低下していたが、大きくは変わらなかった。BP+0.5では、1時間の場合、NH<sub>2</sub>Cl、NHCl<sub>2</sub>濃度が若干高かった。すなわち、2回目塩素添加までの時間の影響は、NCl<sub>3</sub>前駆物質であるNH<sub>2</sub>Cl、NHCl<sub>2</sub>濃度と関連していると考えられた。

また、CおよびD浄水場の原水についても、2回目塩素添加時間 (4、8時間) によるNCl<sub>3</sub>-FPへの影響を検討したところ、A浄水場原水の場合と同様に、違いはほとんど認められなかった (図省略)。

2回目塩素添加時間をより短くしたときの影響を検討した。図-5に、C浄水場原水について、2回目塩素添加時間が10分、4時間の場合の、2段階塩素処理によるNCl<sub>3</sub>-FPへの影響を示す。NCl<sub>3</sub>-FPの低減効果は、2回目塩素添加時間が4時間の場合には認められたが、10分の場合はBP+0.1とBP+0.5のいずれにおいても小さかった。このとき、2回目塩素添加時のNH<sub>2</sub>ClおよびNHCl<sub>2</sub>濃度のいずれも、10分の方が高かった (図-6)。この結果から、10分ではNH<sub>2</sub>ClのNHCl<sub>2</sub>への変換と、生成したNHCl<sub>2</sub>の分解のいずれもほとんど進まなかったため、NCl<sub>3</sub>-FPの低減効果が小さかったと考えられた。したがって、2段階塩素処理によってNCl<sub>3</sub>の生成を低減させるには、NHCl<sub>2</sub>の分解等も考慮し2回目塩素添加までの時間として、数時間を設定することが望ましいこと

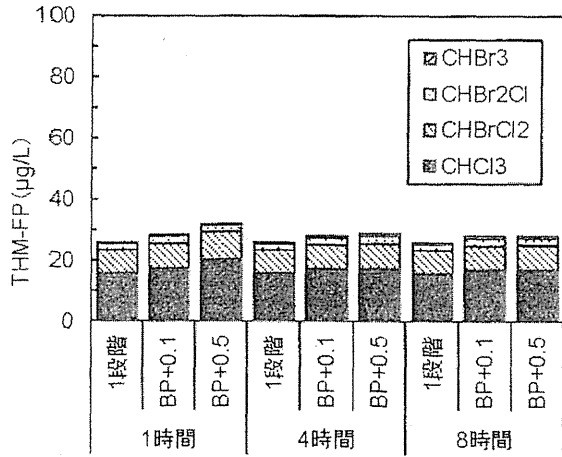


図-7 2段階塩素処理によるTHM-FPにおよぼす2回目塩素添加時間の影響 [A浄水場原水(10月: NH<sub>3</sub>添加後の最終NH<sub>3</sub>濃度: 0.1 mg N/L)]

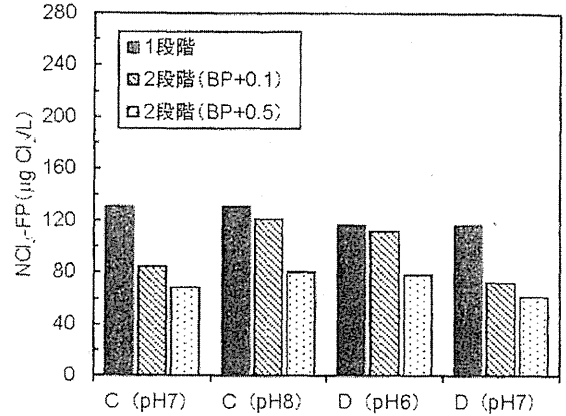


図-8 2段階塩素処理によるNCl<sub>3</sub>-FPにおよぼす2回目塩素添加までのpHの影響 [C浄水場原水(10月: NH<sub>3</sub>添加後の最終NH<sub>3</sub>濃度, 0.13 mg N/L), D浄水場原水(10月: NH<sub>3</sub>添加後の最終NH<sub>3</sub>濃度, 0.16 mg N/L)]

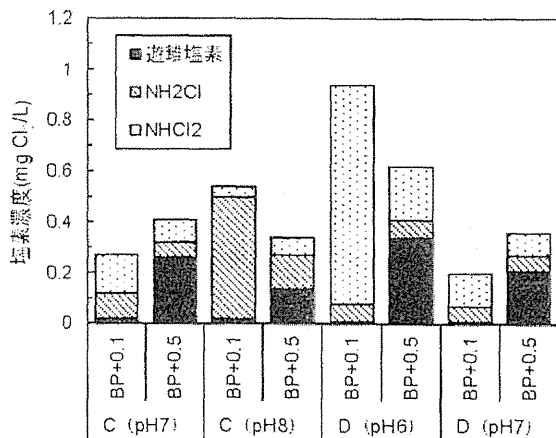


図-9 2段階塩素処理における2回目塩素添加時の塩素濃度(2回目塩素添加までのpHの影響) [C浄水場原水(10月: NH<sub>3</sub>添加後の最終NH<sub>3</sub>濃度, 0.13 mg N/L), D浄水場原水(10月: NH<sub>3</sub>添加後の最終NH<sub>3</sub>濃度, 0.16 mg N/L)]

が示された。田中ら<sup>16)</sup>は、DPD法でNCl<sub>3</sub>の測定を行い、2回目塩素添加まで2時間は必要であると報告しており、同様の結果であった。なお、2回目塩素添加時間が1~8時間の範囲では、結合塩素濃度(NHCl<sub>2</sub>濃度とNH<sub>2</sub>Cl濃度の和)はBP+0.1に比べてBP+0.5の方が低かった。これは、BP+0.5において遊離塩素濃度が高く、式(2)の反応、および続く式(3)~(5)の反応が進んだためと考えられた。THM-FPへの影響については、2回目塩素添加時間までの時間を変えても影響は認められなかった。これは、前節と同様、総塩素添加量に違いが認められなかったためと考えられた(図-7)。

次に、2段階塩素処理における、2回目塩素添加までのpHの変更によるNCl<sub>3</sub>-FPへの影響を検討した。10月のC浄水場およびD浄水場原水に0.1 mg

N/LのNH<sub>3</sub>を添加し、それぞれ2回目塩素添加までのpHを8.6付近とした(最終NH<sub>3</sub>濃度, 0.13および0.16 mg N/L)。2回目塩素添加までのpHを8付近にした場合、BP+0.1, BP+0.5でのNCl<sub>3</sub>-FPは、それぞれ120, 80 µg Cl<sub>2</sub>/Lであった(図-8)。いずれもpHが7の方が、NCl<sub>3</sub>-FPの低減効果が認められたが、特にBP+0.1において顕著だった(それぞれ84, 68 µg Cl<sub>2</sub>/L)。2回目塩素添加時のクロラミン類濃度を見ると、pHが8でBP+0.1において、NH<sub>2</sub>Cl濃度が高かった(pH7: 0.10 mg Cl<sub>2</sub>/L, pH8: 0.48 mg Cl<sub>2</sub>/L)(図-9)。NH<sub>2</sub>Clは、高pHでより安定であることが知られている<sup>6), 7)</sup>。したがって、pH8のBP+0.1では、NH<sub>2</sub>ClのNHCl<sub>2</sub>への変換が十分に進まず、その結果、NCl<sub>3</sub>-FPの低減が小さかったと考えられた。

2回目塩素添加までのpHを6付近にした場合、NCl<sub>3</sub>-FPは、BP+0.1およびBP+0.5のいずれも1段階塩素処理の場合より低かったが、pHが7の場合に比べて高かった(図-8)。特にBP+0.1において顕著であった。これは、pHが8の場合と類似の傾向であった。しかし、2回目塩素添加時のNH<sub>2</sub>Cl, NHCl<sub>2</sub>濃度を見ると、pH8の場合と異なり、NHCl<sub>2</sub>濃度に違いが認められた(図-9)。すなわち、BP+0.1におけるpHが6, 7でのNHCl<sub>2</sub>濃度は、それぞれ0.86, 0.13 mg Cl<sub>2</sub>/Lであった。NHCl<sub>2</sub>の分解はpHが高い方が進みやすい[式(4)]<sup>6), 7), 16)</sup>。pHが6の場合は、NHCl<sub>2</sub>の分解が進まなかったため、NCl<sub>3</sub>-FPの低減効果が小さかったと考えられた。これらの結果から、NH<sub>2</sub>ClのNHCl<sub>2</sub>への変換速度、生成したNHCl<sub>2</sub>の分解速度はpHによる影響を受けるため、2段階塩素処理において、2回目塩素添加までのpH

は、7付近に設定するのが $\text{NCl}_3$ -FP低減に対して効果的であることがわかった。

#### 4. まとめ

- (1) 原水中の $\text{NCl}_3$ -FPは75~250 $\mu\text{g Cl}_2/\text{L}$ の範囲にあり、原水中の $\text{NH}_3$ 濃度が高い場合に $\text{NCl}_3$ -FPは高い傾向にあった。
- (2) 2段階塩素処理によるTHM-FPへの影響は小さいことが示された。原水、凝集沈殿水中の $\text{NCl}_3$ -FPと $\text{CHCl}_3$ -FPとの間に相関性は認められなかった。
- (3) 本実験の試料の場合、2段階塩素処理による $\text{NCl}_3$ -FP低減効果は、原水と凝集沈殿水のいずれでも認められたが両者に明確な違いは認められなかった。THM-FPとは異なる結果であった。
- (4) 2段階塩素処理を行う場合、2回目塩素添加までに数時間は必要で、数時間~8時間では効果は変わらなかった。2回目塩素添加までのpHは、6~8の範囲では、7が最も $\text{NCl}_3$ -FP低減効果が高いことがわかった。

謝辞：本研究は、厚生労働科学研究費補助金「異臭被害原因物質の同定・評価及び浄水処理工程における挙動並びに低減化に関する研究」(H22-健危-一般-007)(研究代表者：西村哲治)および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。試料の採取にあたり関係水道事業者の方々に、実験にあたり茨城県企業局の佐藤賢氏および沖縄県企業局の福原次郎氏にご協力いただいた。記して謝意を表する。

#### 参考文献

- 1) 厚生労働省健康局水道課：水質基準項目と基準値(51項目)。2014。
- 2) 東京都水道局：TOKYO高度品質プログラム(東京都版水安全計画)。2012。
- 3) 千葉県水道局：おいしい水づくり計画。2007。
- 4) World Health Organization: Guidelines for Drinking-water Quality 4th edition. World Health Organization, 2011。
- 5) 鍋谷好雄、西川真人：カルキ臭の原因物質と低減化。水道協会雑誌。Vol. 751. pp. 16-23. 1997。
- 6) White G. C.: Handbook of chlorination and alternative disinfectants 4th edition. Wiley, 1998。
- 7) Jafvert C. T. and Valentine R. L.: Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26, pp. 577-586, 1992。
- 8) Shang C. and Blatchley III E. R.: Differentiation and quantification of free chlorine and inorganic chloramines in aqueous solution by MIMS. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, pp. 2218-2223, 1999。
- 9) 小坂浩司、鈴木恭子、伊藤貴史、越後信哉、浅見真理：アミノ酸の塩素処理によるトリクロラミンの生成特性。環境工学研究論文集。Vol. 47, pp. 93-98, 2010。
- 10) Kosaka K., Seki K., Kimura N., Kobayashi Y. and Asami M.: Determination of trichloramine in drinking water using head space gas chromatography/mass spectrometry. *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol. 10, No. 1, pp. 23-29, 2010。
- 11) 中村怜奈、小橋川直哉、小坂浩司、久本祐資、越後信哉、浅見真理、秋葉道宏：塩素処理によるトリクロラミン生成能と一般水質項目との関係。土木学会論文集G(環境)。2012。Vol. 68, pp. III\_641-III\_650。
- 12) 佐藤尚行、越後信哉、伊藤禎彦、小坂浩司：塩素処理水の臭気に対するカルキ臭原因物質の寄与。土木学会論文集G(環境)。2011。Vol. 67, pp. III\_41-III\_49。
- 13) 深瀬勝己、田中航也、渊上知弘、林広宣：浄水中のトリクロラミンの実態調査と低減方法に関する検討。水道協会雑誌。Vol. 82, pp. 22-34, 2013。
- 14) 安芸朋子、田澤しおり、井阪雅仁、松下拓、白崎伸隆、松井佳彦：微粉化活性炭によるカルキ臭の還元的分解。第63回全国水道研究発表会講演集。pp. 206-207, 2012。
- 15) 益崎大輔、田中航也、平林達也：浄水中の塩素臭低減化技術-紫外線処理の効果-。全国会議(水道研究発表会講演集)。pp. 574-575, 2013。
- 16) 田中利昭、増子敦、尾崎勝、佐藤親房：クロラミン類生成に関する新たな知見と浄水処理での低減化への適用。水道協会雑誌。Vol. 909, pp. 2-12, 2010。
- 17) 重枝孝明、橋本英樹、山腰修蔵、拝島崇文：平成21年度冬期の東京都水道局朝霞浄水場高度浄水処理系のトリクロラミン対策。第62回全国水道研究発表会講演集。pp. 616-617, 2011。
- 18) Kosaka K., Kobashigawa N., Nakamura R., Asami M., Echigo, S. and Akiba M.: Control of trichloramine formation by two-step chlorination in water purification process. *Water Sci. Technol.: Water Supply*, Vol. 14, No. 4, pp. 650-656, 2014。
- 19) 日本水道協会：上水試験方法。日本水道協会。2001。
- 20) APHA, AWWA and WEF: Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21th edition, APHA, 2005。

## EFFECTS OF CONDITIONS OF TWO-STEP CHLORINATION ON TRICHLORAMINE FORMATION POTENTIAL

Koji KOSAKA, Keisuke FUKUDA, Mari ASAMI, Shinya ECHIGO and Michihiro AKIBA

The effects of types of water (raw waters and waters after sedimentation-coagulation at water purification plants) and conditions of two-step chlorination on trichloramine formation potentials ( $\text{NCl}_3$ -FPs) were investigated. Like the cases of the previous study, the effects of two-step chlorination were observed when ammonia was a main  $\text{NCl}_3$  precursor in waters. The reduction of  $\text{NCl}_3$ -FP by two-step chlorination in both raw waters and waters after sedimentation-coagulation was shown and the difference was not observed for the reduction of  $\text{NCl}_3$ -FP by two-step chlorination. It was shown that several hours were required until second chlorine addition for  $\text{NCl}_3$ -FP control. As for pH (6-8) until second chlorine addition, pH 7 was the highest for  $\text{NCl}_3$ -FP control. The effects of two-step chlorination on trihalomethane (THM)-FP were low regardless of types of waters and chlorination conditions.

## Identification of a New *N*-Nitrosodimethylamine Precursor in Sewage Containing Industrial Effluents

Koji Kosaka,<sup>\*,†</sup> Mari Asami,<sup>†</sup> Keiko Ohkubo,<sup>†</sup> Takuji Iwamoto,<sup>‡</sup> Yasuo Tanaka,<sup>§</sup> Hiroyuki Koshino,<sup>||</sup> Shinya Echigo,<sup>⊥</sup> and Michihiro Akiba<sup>#</sup>

<sup>†</sup>Department of Environmental Health, National Institute of Public Health, 2-3-6 Minami, Wako, Saitama 351-0197, Japan

<sup>‡</sup>Kanagawa Industrial Technology Center, 705-1 Shimoimaizumi, Ebina, Kanagawa 243-0435, Japan

<sup>§</sup>Hanshin Water Supply Authority, 5-11-1 Tanou, Amagasaki, Hyogo 661-0951, Japan

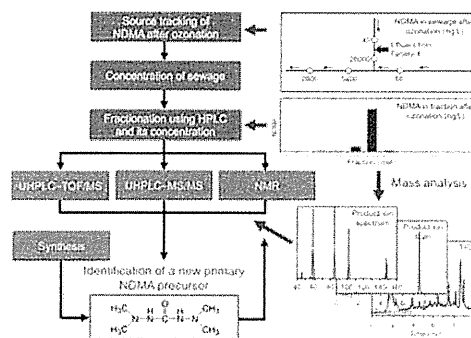
<sup>||</sup>Global Research Cluster, RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

<sup>⊥</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University, C1 Katsura, Nishikyō-ku, Kyoto 615-8540, Japan

<sup>#</sup>National Institute of Public Health, 2-3-6 Minami, Wako, Saitama 351-0197, Japan

### Supporting Information

**ABSTRACT:** *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA), a potential human carcinogen, is known to be a disinfection byproduct of chloramination and ozonation. NDMA is formed during ozonation at water purification plants in the Yodo River basin, a major drinking water source in western Japan. An NDMA precursor, 1,1,1,5-tetramethylcarbohydrazide (TMCH) was identified in sewage containing industrial effluents via ultrahigh performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry, and ultrahigh performance liquid chromatography–time-of-flight mass spectrometry, as well as nuclear magnetic resonance spectroscopy. The mean of the NDMA molar formation yield of TMCH upon ozonation in four water matrices was 140%. TMCH removal was low during biological treatment processes at a sewage treatment plant. The mean TMCH contribution to total NDMA precursors upon ozonation of the primary, secondary, and final effluents of the sewage treatment plant in January and February of 2014 was 43–72%, 51–72%, and 42–60%, respectively, while the contributions of 4,4′-hexamethylenebis(1,1-dimethylsemicarbazide) and 1,1,1′,1′-tetramethyl-4,4′-(methylene-di-*p*-phenylene)disemicarbazide, two other known NDMA precursors, were limited to 0.6% and 6.9%, respectively. Thus, TMCH was identified as the primary precursor yielding NDMA upon ozonation in the Yodo River basin.



## INTRODUCTION

*N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) has been identified to be potentially carcinogenic to humans by the International Agency for Research on Cancer<sup>1</sup> and the Integrated Risk Information System (IRIS) of the United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA).<sup>2</sup> IRIS lists<sup>2</sup> the 10<sup>-5</sup> lifetime excess cancer risk of NDMA in drinking water as 7 ng/L. The public health goal for NDMA in California was set at 3 ng/L by California's Office of Environmental Health Hazard Assessment.<sup>3</sup> The World Health Organization's NDMA guideline for drinking water is 100 ng/L.<sup>4</sup> NDMA was selected as an item for further study in drinking water regulations in Japan, and its target value was also set at 100 ng/L.<sup>5</sup>

NDMA has been reported to be a disinfection byproduct of chloramination,<sup>6–9</sup> and has been found in drinking water.<sup>6,8,10–12</sup> NDMA has also been reported to be a byproduct of ozonation,<sup>8,9,13,14</sup> and has been reportedly formed during ozonation at water purification plants (WPPs) in Germany,<sup>15</sup> and in the Yodo River basin, a large water source in western Japan,<sup>16,17</sup> from a variety of precursors. In the former case, the

NDMA precursor was *N,N*-dimethylsulfamide (DMS).<sup>15</sup> DMS is a transformation product of tolylfluanide, a fungicide, with an NDMA molar formation yield of 52%.<sup>15</sup> Bromide can act as a catalyst in NDMA formation from DMS during ozonation.<sup>18</sup> In the latter case, various NDMA precursors were found to be present in some of the effluents of sewage treatment plants (STPs) located upstream of the WPPs.<sup>17,19,20</sup> For instance, two antiyellowing agents, 4,4′-hexamethylenebis(1,1-dimethylsemicarbazide) (HDMS) and 1,1,1′,1′-tetramethyl-4,4′-(methylene-di-*p*-phenylene)disemicarbazide (TMDS), were found in the influent of one STP in the Yodo River basin.<sup>19</sup> Other studies have reported that some *N,N*-dimethylhydrazino functional group-containing compounds are strong NDMA precursors upon ozonation,<sup>15,21</sup> and both of these compounds have such a group (NDMA molar formation yields of 10% and 27%,

Received: May 8, 2014

Revised: August 20, 2014

Accepted: September 3, 2014

Published: September 3, 2014

respectively<sup>19</sup>). However, the contributions of HDMS and TMDS to the total amount of NDMA precursors in the Yodo River basin were low,<sup>19</sup> and therefore, there is need to identify the primary NDMA precursor(s) in the basin. In addition, since the main source of NDMA precursors appears to be a single STP (designated STP-A), and the precursors were contained in the influent of this STP, it is interesting to clarify the origin of the discharged NDMA precursors.

In this study, the origin of NDMA precursors was investigated by collecting sewage from pipes flowing to STP-A, and then identifying the NDMA precursors in the sewage via ultrahigh performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry (UHPLC–MS/MS) and UHPLC–time-of-flight mass spectrometry (TOF/MS). Finally, the contributions of individual NDMA precursors to the total amount of NDMA precursors (i.e., the amount of NDMA formed from the target NDMA precursor to the total amount of NDMA formed during ozonation) in the Yodo River basin were evaluated.

## MATERIALS AND METHODS

**Reagents and Solutions.** Standard solutions of NDMA, *N*-nitrosomorpholine (NMOR), and *N*-nitrosopyrrolidine (NPYR) were purchased from Supelco (Bellefonte, PA, U.S.A.) or Wako Pure Chemical Industries Ltd. (Osaka, Japan). NDMA-*d*<sub>6</sub> was purchased from C/D/N Isotopes (Pointe-Claire, Canada) or Kanto Chemical (Tokyo, Japan). HDMS (>98.0%) and TMDS (>95.0%) were purchased from Tokyo Chemical Industry (Tokyo, Japan). 1,1,5,5-Tetramethylcarbohydrazide (TMCH, >99.5%) is not commercially available and was synthesized on commission by Tokyo Chemical Industry. Other reagents used were of analytical grade and obtained from commercial suppliers. Solutions were prepared from ultrapure water obtained using a Milli-Q Gradient A10 water purification system (Millipore, Bedford, MA, U.S.A.) or a Milli-Q Integral 5 water purification system (Millipore).

**Sampling.** Sewage in the individual sewer pipes (SW-1 through SW-12) connected to STP-A as well as final STP-A influent was collected in November 2011. In addition, sewage in sewer pipe SW-6, and pipes SW-6–1 to SW-6–4 were collected in February 2012 (SW-6–1 to SW-6–4 are “feeder” pipes and/or sampling locations located upstream of SW-6). The sewer pipes are all connected to STP-A, some in parallel and some in series, but the sum of the flow rates of the individual sewer pipes equals that of the STP-A combined influent. STP-A utilizes a biological treatment system involving a two-stage nitrification–denitrification. Filtration was performed using hydrophilic polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes (10 μm, Millipore). The primary, secondary, and final effluents from STP-A were collected in January and February 2014. Chlorine was dosed after the secondary treatment at 2.1–2.2 mg Cl<sub>2</sub>/L on the sampling days in January 2014, and at 2.3 mg Cl<sub>2</sub>/L on the sampling days in February 2014. The primary effluents were filtered with hydrophilic PTFE membranes, and the filtrates were used for experiment. Various water sample properties [sampling date, pH, total organic carbon (TOC), and ultraviolet absorbance at 260 nm] are given in Supporting Information (SI) Table S1. The water from two WPPs (WPP-L and WPP-M), which use ozone/biological activated carbon (BAC) treatment downstream on the Yodo River from STP-A, was collected from October 2008 to March 2014, and from April 2011 to March 2014, respectively. The sample types collected were raw water,

water after ozonation and BAC treatments, and finished water. In this study, all of the samples were grab samples, except for those from STP-A in January and February 2014. These samples were composites, taken at 24 h intervals. This is because the components of the water from sewage treatment processes fluctuate with time, and composite samples are known to be better for evaluating the fates of the target compounds.

**Sewage Concentration and Fractionation.** The sewage samples were concentrated and fractionated for NDMA precursor identification. The procedures employed are the same as those previously reported;<sup>19</sup> however, in this study, samples were concentrated via evaporation at 50 °C (R-21S; Shibata, Tokyo, Japan) rather than by solid-phase extraction. This is because in the previous study, the primary NDMA precursors were found to be hydrophilic compounds, which were not trapped by the styrene-divinylbenzene copolymer solid-phase extraction cartridges.<sup>19</sup> The concentrated samples were fractionated using HPLC (HP1100; Agilent Technology, Palo Alto, CA, U.S.A.). In addition, standard solutions of NDMA, NMOR, and NPYR were also fractionated via HPLC, and the peak areas of the fractions were analyzed for comparison with the retention times of the NDMA precursors in the sewage samples. Detailed experimental conditions are provided in the SI.

**Identification of NDMA Precursors.** The precursors which form NDMA in sewage during ozonation were identified using UHPLC–MS/MS (Acquity UPLC system, Acquity TQD tandem mass spectrometer; Waters, Milford, MA, U.S.A.) and UHPLC–TOF/MS (Acquity UPLC H-Class system, Xevo G2-XS mass spectrometer; Waters),<sup>22</sup> and the chemical structures were investigated using nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy (JEOL JNM-ECA600 NMR spectrometer; JEOL, Tokyo, Japan). <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, and <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C heteronuclear single-quantum correlation (HSQC) spectra were obtained. Deuteriochloroform (CDCl<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, St Louis, MO, U.S.A.) was used as the solvent. Details of the UHPLC–MS/MS, UHPLC–TOF/MS and NMR spectroscopy conditions are given in the SI.

**Ozonation.** Ozonation experiments were conducted in 1 L glass bottles using a semibatch system with an ozone generator (POX-20; Fuji Electric, Tokyo, Japan), except for the evaluation of the NDMA molar formation yields of the NDMA precursors described below. Ozone was prepared from pure oxygen gas. Ozonation conditions were as follows: sample volume, 600 or 800 mL; ozone concentration in gas phase, 5 or 20 mg/L; ozone gas flow rate, 1 L/min; reaction time, 5–20 min; and temperature, 20 °C. The pH was adjusted to 7 (5 mM phosphate buffer) for fractions of concentrated sewage. Detailed conditions differed depending on the sample type (sewage from pipes and STP-A influents, fractions of concentrated sewage, primary effluent, etc.), and are described in the SI.

Ozonation experiments to evaluate the NDMA molar formation yields of the NDMA precursors (i.e., molar formation of NDMA per molar decomposition of the NDMA precursor) were conducted using a batch system. An ozone solution was prepared by bubbling ozone gas into ultrapure water in an ice bath. The ozonation experiments were initiated by addition of the ozone solution to an aqueous solution of the NDMA precursor. The NDMA precursors in samples from STPs and WPPs coexist with other compounds and are affected by these compounds during ozonation. Thus, the NDMA

molar formation yields were evaluated in a water matrix as in previous studies.<sup>15,19,21</sup> The raw water from WPP-N [dissolved organic carbon (DOC), 1.3 mg C/L; pH 7.5], dechlorinated tap water (TOC, 0.5 mg C/L; pH 7.3), water from WPP-O after coagulation–sedimentation (DOC, 1.2 mg C/L; pH 7.6), and the secondary effluent from STP-B (DOC, 2.9 mg C/L; pH 6.8) were used as water matrices. The raw water, water after coagulation–sedimentation, and the secondary effluent were used after filtration (Whatman GF/F, GE Healthcare Bio-Sciences, Pittsburgh, PA, U.S.A.). In some cases, the ozonation experiments were conducted in the presence of *tertiary*-butyl alcohol (TBA), a known hydroxyl radical scavenger.<sup>23</sup> Details of these ozonation conditions are also given in the SI.

**Measurement of NDMA, TMCH, HDMS, and TMDS.** NDMA concentration was determined using UHPLC–MS/MS or gas chromatography (GC)–MS in chemical ionization mode (GCMS-QP2010; Shimadzu, Kyoto, Japan). Solid-phase extraction was conducted, and NDMA-*d*<sub>6</sub> was used as a surrogate. Sample concentration depended on sample volume. The limit of quantification (LOQ) was 5.0–25 ng/L for UHPLC–MS/MS, and 1.0 ng/L for GC–MS. TMCH, HDMS, and TMDS concentrations were determined using UHPLC–MS/MS, without sample concentration. The LOQ of TMCH was 20 ng/L, except for that of the primary effluent (50 ng/L). The LOQs of HDMS and TMDS were 10 ng/L. Detailed information on the analytical methods used to find [NDMA], [TMCH], [HDMS] and [TMDS] can be found in the SI. Other analytical methods employed to analyze the water samples are also described in the SI.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Discharge of NDMA Precursors into Sewage.** Table 1 shows the NDMA concentration before and after ozonation of the sewage in sewer pipes SW-1 to SW-12 and the STP-A influents collected in November 2011. NDMA precursors were present, particularly in SW-1, SW-6, and SW-12, as indicated by the sharp increase in NDMA concentration upon ozonation. Taking flow rate into account, the primary source of NDMA

precursors is SW-6, so this pipe was investigated further. In February 2012, samples of sewage in sewer pipe SW-6 and those located upstream of SW-6 (SW-6–1 to SW-6–4) were collected, and the NDMA concentration before and after ozonation was investigated (Figure 1). Differences in the

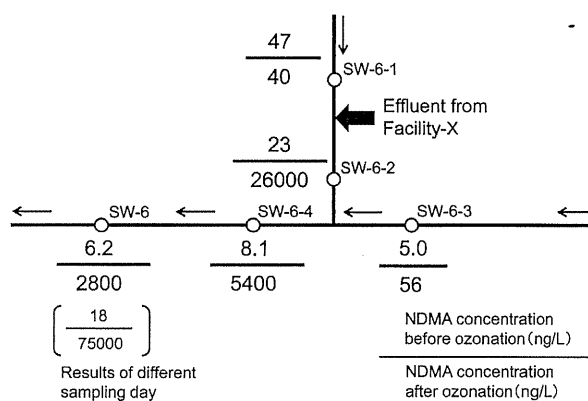


Figure 1. NDMA concentration before and after ozonation in sewage from sewer pipes (ozone concentration in gas phase, 20 mg/L; ozone gas flow rate, 1 L/min; reaction time, 20 min; temperature, 20 °C).

NDMA concentrations after ozonation at SW-6 in November 2011 and February 2012 showed wide fluctuations in the discharge of NDMA precursors. The NDMA concentration after ozonation increased significantly for samples from SW-6–1 to SW-6–2 (40 and 26,000 ng/L, respectively). Between the SW-6–1 and SW-6–2 sampling points, there is a major discharge of effluent from a chemical facility (Facility-X) into the sewage pipe. The effluent from this facility is therefore identified as the possible primary source of the precursor forming NDMA during ozonation at STP-A. Facility-X mainly produces paper (e.g., photographic paper for inkjet printers) and printmaking materials.

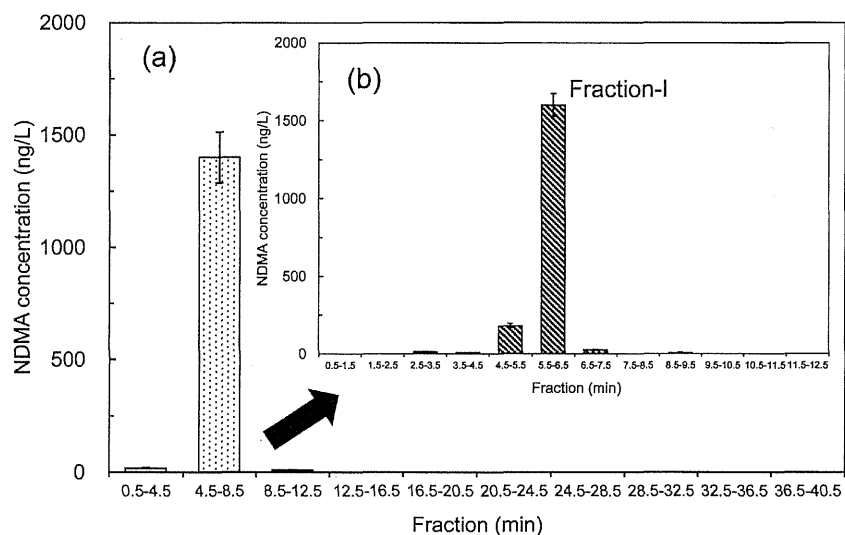
**Identification of NDMA Precursors.** The SW-6–2 sewage sample was concentrated and fractionated, and the fractions were ozonated. Figure 2(a) shows the NDMA concentration after ozonation of 4 min fractions collected from 0.5 to 40.5 min. The presence of NDMA in the fractions means the presence of the NDMA precursors in the fractions because the NDMA concentration before ozonation of the fractions was <5.0 ng/L. The NDMA precursor was present in three fractions (0.5–4.5, 4.5–8.5, and 8.5–12.5 min), but particularly in the 4.5–8.5 min fraction. To increase precision, Figure 2(b) shows the NDMA concentration after ozonation of 1 min fractions collected from 0.5 to 12.5 min. The NDMA precursor was present mainly in the 5.5–6.5 min fraction. The fraction was designated as Fraction-I. It was reported that HDMS and TMDS were present in the fractions at 13.5–14.5 and 14.5–15.5 min, respectively, under the same HPLC conditions.<sup>19</sup> Thus, the possible primary NDMA precursor(s) in SW-6–2 are different, more hydrophilic compounds. In an attempt to classify the NDMA precursor(s), solutions of NDMA, NMOR, and NPYR were fractionated using HPLC with the same conditions, and their retention times were compared. These three compounds were found in the fractions at 2.5–4.5, 3.5–6.5, and 4.5–6.5 min, respectively (details provided in SI Figure S1). The retention times of the unknown NDMA precursors in Fraction-I are significantly longer than those of NDMA and NMOR, and slightly longer than that of NPYR.

Table 1. NDMA Concentration before and after Ozonation of Sewage in Sewer Pipes and Influent, at STP-A in November 2011

sample	NDMA concentration (ng/L)		flow rate (m <sup>3</sup> /h)
	before ozonation	after ozonation	
STP-A influent	17	4100 (±420)	7108
SW-1	9.5	630	3337
SW-2	11	28	445
SW-3	55	47	323
SW-4	<5.0	90 (±7.1)	672
SW-5	<5.0	43	344
SW-6	18	75 000 (±5000)	347
SW-7	5.1	48	79
SW-8	<5.0	26	345
SW-9	6.9 (±0.8)	48	727
SW-10	120 (±22)	110	344
SW-11	13	88	21
SW-12	12	3400 (±480)	66

<sup>a</sup>Ozone concentration in the gas phase, 20 mg/L; ozone gas flow rate, 1 L/min; reaction time, 20 min; temperature, 20 °C. <sup>b</sup>Flow rates are those on sampling days. <sup>c</sup>Value in parentheses is the standard deviation.

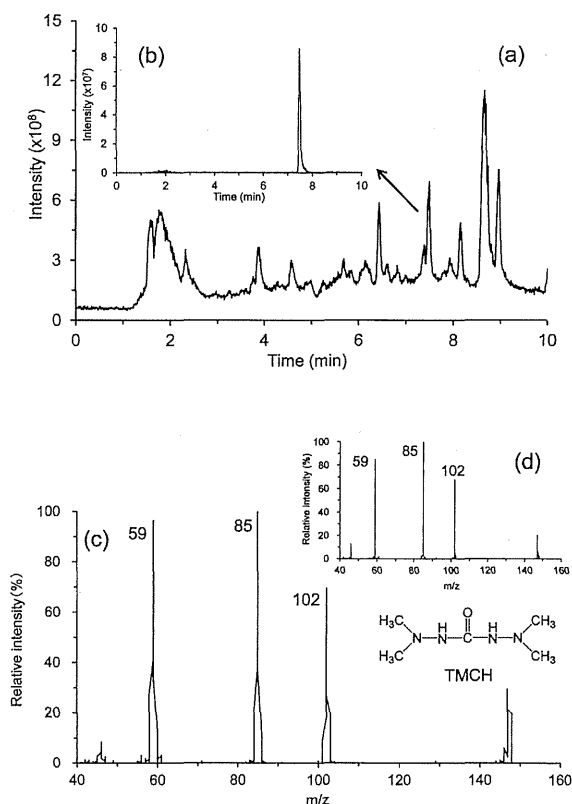




**Figure 2.** NDMA concentration after ozonation of (a) 4 min fractions from 0.5–40.5 min and (b) 1 min fractions from 0.5–12.5 min [ozone concentration in gas phase, 20 mg/L; ozone gas flow rate, 1 L/min; reaction time, 10 min; pH 7 (5 mM phosphate buffer); temperature, 20 °C].

The retention time of NPYR in UHPLC–MS/MS, using the same mobile phase as for HPLC (ultrapure water and methanol), was around 4.8 min (details concerning gradient conditions (1) can be found in SI Table S3). Although the HPLC and UHPLC columns were different brands (SI Tables S2 and S3, respectively), both had an alkyl reversed-phase. It was presumed that the retention time of the NDMA precursors in Fraction-I in UHPLC–MS/MS was slightly longer than 4.8 min. Fraction-I was purified by further fractionation using UHPLC. The 30-s fractions from 4.0–6.5 min were collected, and each fraction was ozonated (SI Figure S2). NDMA precursors were present in the 5.0–5.5, 5.5–6.0, and 6.0–6.5 min fractions obtained using UHPLC. Analysis of the three fractions shows that the retention times of the NDMA precursors are near the boundary of the 5.0–5.5 and 5.5–6.0 min fractions.

In the total ion chromatogram of Fraction-I obtained via UHPLC–MS, there was a peak at ~5.6 min, with  $m/z = 147$  and 239, in the spectrum (data not shown). When the same fraction was analyzed using UHPLC–TOF/MS under the same UHPLC conditions (gradient conditions (1) in SI Table S4), the signals at  $m/z 147$  and 239 were found to originate from different compounds.<sup>22</sup> The molecular formula predicted by the UHPLC–TOF/MS and chemical database for the compound with  $m/z 147$  was TMCH (molecular weight: 146.19).<sup>22</sup> TMCH has two *N,N*-dimethylhydrazino functional groups; one of the functional groups transformed into NDMA in high yield upon ozonation.<sup>15,19,21</sup> The retention time of the  $m/z 147$  peak of Fraction-I (7.5 min) obtained using UHPLC–MS(/MS) agreed with that of an authentic sample of TMCH (Figures 3(a) and (b)). The product ion spectra of  $m/z 147$  were also the same (Figures 3(c) and (d)). It is worth noting that the chromatographic conditions employed in generating Figure 3(a),(b) were different from those used for SI Figure S2, and for Figure 3(a),(b), the  $m/z 147$  and 239 peaks are separated (conditions were refined and optimized once TMCH was identified and an authentic sample obtained). Additionally, the precise mass of the  $m/z 147$  peak in Fraction-I, determined using UHPLC–TOF/MS under gradient conditions (2) (SI Table S4) agreed with that of an authentic sample of TMCH



**Figure 3.** Total ion chromatogram of Fraction-I using (a) UHPLC–MS (scan mode,  $m/z$  range 100–300) and (b) UHPLC–MS/MS (product ion scan mode of  $m/z 147$ ,  $m/z$  range 40–150). (c) Product ion spectrum of  $m/z 147$  peak and (d) authentic sample of TMCH (product ion scan mode of  $m/z 147$ ,  $m/z$  range 40–150).

( $m/z 147.1246$  and  $147.1243$ , respectively).<sup>22</sup> The presence of TMCH in Fraction-I was also investigated using NMR. The characteristic methyl signal for the *N,N*-dimethylamino functional group of TMCH was assigned using the one-dimensional

(1D)  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of an authentic TMCH sample (Table 2, SI Figure S3). In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of Fraction-I,

**Table 2.**  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopic Data for Authentic Sample of TMCH and Fraction-I in  $\text{CDCl}_3^a$

No.	Authentic		Fraction-I	
	$^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}^b$	$^1\text{H}$	$^1\text{H}^b$
1	48.24	48.2 <sup>c</sup>	2.54	2.54
2	156.45	-	-	-

<sup>a</sup>Solvent signals at 7.26 and 77.0 ppm were used as internal standards for  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts, respectively. <sup>b</sup>In the NMR spectra, several other signals were observed as impurities. <sup>c</sup> $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopic data for Fraction-I were obtained by  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC.

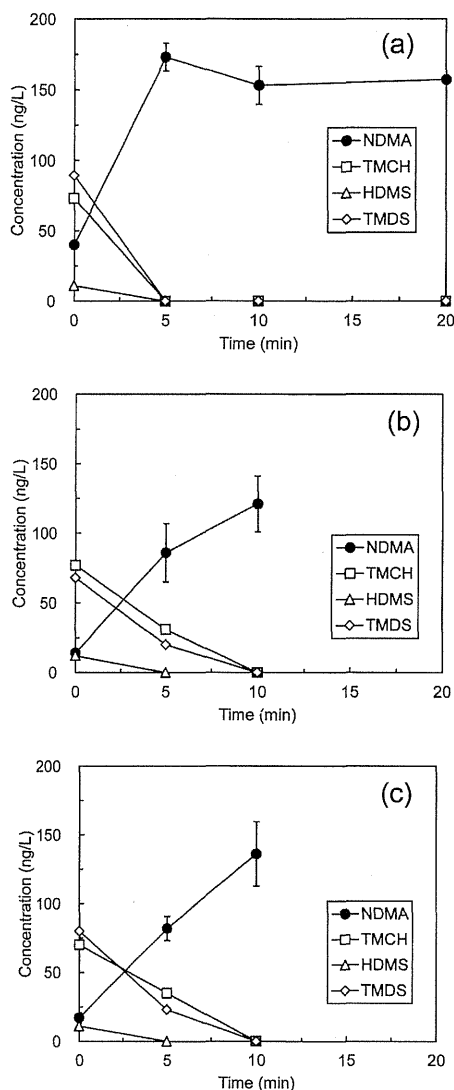
a broad singlet was observed at the same chemical shift of the methyl signal of TMCH, although there were several other signals derived from other compounds (SI Figure S4(a)). However, the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of TMCH in Fraction-I could not be measured due to a small amount of sample. To confirm the presence of TMCH, a 2D HSQC experiment was performed. In the HSQC spectrum of Fraction-I, TMCH was identified by both  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift values (Table 2, SI Figure S4). The results obtained using UHPLC-MS/MS, UHPLC-TOF/MS,<sup>22</sup> and NMR showed that the  $m/z$  147 peaks in Figure 3(a),(c) were due to the presence of TMCH. The UHPLC-MS/MS results showed that TMCH was also present in the 4.5–5.5 min HPLC fraction obtained from SW-6–2 (Figure 2(b)).

**NDMA Molar Formation Yield of TMCH during Ozonation.** The effect of ozone dose on the NDMA molar formation yield of TMCH in absence and presence of TBA in raw water at WPP-N was then investigated (SI Figure S5). When the raw water in the absence and presence of TBA was ozonated without TMCH addition as a blank, the NDMA concentration was <25 ng/L both before and after ozonation at 1 mg/L of ozone. When TMCH was added to the raw water (45–48  $\mu\text{g/L}$ ), the TMCH concentrations in the samples in the absence and presence of TBA were 13 and 14  $\mu\text{g/L}$ , respectively, after ozonation at 0.25 mg/L of ozone. However, the TMCH concentration in the samples in the absence and presence of TBA was <20 ng/L after ozonation at 0.5–1.5 mg/L of ozone. In case of the absence of TBA, the NDMA molar formation yield was 101% at 0.25 mg/L of ozone dose. The NDMA molar formation yield increased at 0.5 mg/L of ozone (145%) and did not significantly change at 1–1.5 mg/L of ozone. The NDMA molar formation yield of TMCH can exceed 100% due to the presence of two *N,N*-dimethylhydrazino functional groups. Thus, the NDMA molar formation yield became a maximum when TMCH was sufficiently decomposed. In case of the presence of TBA, the NDMA molar formation yields of TMCH at 0.25 and 0.5 mg/L of ozone were similar to those in the absence of TBA (SI Figure S5). However, the NDMA molar formation yields at 1 and 1.5 mg/L of ozone in the presence of TBA (169–173%) were

higher than those in the absence of TBA (136–140%). Since TBA is a known hydroxyl radical scavenger,<sup>23</sup> this indicated that NDMA was formed from the reaction of TMCH with ozone molecule and the NDMA formation was partially inhibited by hydroxyl radical.

The NDMA molar formation yield of TMCH upon ozonation in different water matrices was also investigated (SI Figure S6). When TMCH was not added to the water matrices, the NDMA concentration in the matrices was <25 ng/L both before and after ozonation, except for the secondary effluent. The NDMA concentrations in the secondary effluent were 29 ng/L before ozonation and 49 ng/L at 1.5 mg/L of ozone. When the TMCH was added to the water matrices (44–50  $\mu\text{g/L}$ ), the TMCH concentration in the samples was <20 ng/L after ozonation, except for the secondary effluent sample (34 ng/L) at 1 mg/L of ozone. As is presented in SI Figure S5, the NDMA molar formation yield in raw water at WPP-N (142%) is the mean of the molar formation yields at 0.5 to 1.5 mg/L of ozone. Similarly, the NDMA formation yield of TMCH in secondary effluents (136%) was the mean of the molar formation yields at 1 and 1.5 mg/L of ozone. The NDMA molar formation yield in dechlorinated tap water and water after coagulation–sedimentation at WPP-O was 144% and 147%, respectively. Thus, the NDMA molar formation yields for the four water samples were similar, and the mean value was rounded to 140%. TMCH is an NDMA precursor, and the NDMA molar formation yield is much higher than that of HDMS (10%) or TMDS (27%), both of which have been found previously in the Yodo River basin.<sup>19</sup> The NDMA molar formation yield is also higher than that of other compounds, such as 1,1-dimethylhydrazine (80%).<sup>15</sup> TMCH is used as an agent to prevent the deterioration of paper (e.g., gas resistance and light resistance),<sup>24</sup> and thus, it is not at all surprising that Facility-X would emit this compound.

**Contribution of TMCH to Total NDMA Precursors in Sewage.** The TMCH concentration of the primary, secondary, and final effluents from STP-A in January 2014 was nearly constant (73, 77, and 70 ng/L, respectively). Similarly, the values in February 2014 were 95, 90, and 86 ng/L, respectively. Removal of TMCH by biological treatment processes was therefore low. In addition, removal of TMCH with chlorine was low when the chlorine dose for the secondary effluent was set at 2.1–2.3 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$ . During chlorination, removal of HDMS and TMDS was also low (Figure 4 and SI Figure S7). Previously, it was reported that HDMS and TMDS are rapidly decomposed by chlorine.<sup>19</sup> Their residual ratios at 15 min of reaction were 0.1 and 0.2, respectively, under the following chlorination conditions: chlorine dose, 1.2 mg  $\text{Cl}_2/\text{L}$ ; pH 7; temperature, 20  $^\circ\text{C}$ .<sup>19</sup> The residual ratios were estimated from the figure in the previous study.<sup>19</sup> From those results, the apparent reaction rate constants of HDMS and TMDS with chlorine at pH 7 were estimated to be about 150 and 100  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectively. Again, like HDMS and TMDS, TMCH is a tertiary amine derivative with two *N,N*-dimethylhydrazino functional groups that are reactive with chlorine.<sup>19,25</sup> Thus, it was viewed as reasonable that removal of TMCH during the chlorination would be low if the apparent reaction rate constant of TMCH with chlorine was similar to those of HDMS and TMDS, and the chlorine dosed was consumed by water matrices in the secondary effluent. Therefore, removal of TMCH should likely not be expected during sewage treatment processes, and other control strategies are desired and necessary (e.g., reduction of TMCH discharge in industrial effluents).



**Figure 4.** Profiles of concentrations of NDMA, TMCH, HDMS, and TMDS during ozonation of (a) primary, (b) secondary, and (c) final effluent from STP-A in January 2014 (ozone concentration in gas phase, 20 mg/L for primary effluents and 5.0 mg/L for secondary and final effluents; ozone gas flow rate, 1 L/min; temperature, 20 °C).

Figure 4 shows concentration profiles for NDMA, TMCH, HDMS, and TMDS during ozonation of the primary (4a), secondary (4b), and final (4c) effluents from STP-A in January 2014. For example, the initial concentrations of NDMA, TMCH, HDMS, and TMDS in the primary effluent were 40, 73, 11, and 89 ng/L, respectively. The concentration of TMCH, HDMS, and TMDS decreased upon ozonation, and that of NDMA increased. A similar trend was observed in February 2014 (SI Figure S7). In this study, the ozone exhaust concentration was not monitored. However, it was monitored during ozonation of the primary and secondary effluents of STP-B under the same ozonation conditions as those of the primary and secondary effluents of STP-A (details are in the SI). The exhausted ozone concentration increased rapidly during ozonation and became stable in 5 min. The absorption rate of ozone after reaching a steady state during ozonation of

the primary and secondary effluents of STP-B was 4–4.5% and 6%, respectively.

Notably, the NDMA concentration in the effluents of STP-A after ozonation in January and February 2014 (around 100–150 ng/L, Figure 4 and SI Figure S7) was lower than that of the STP-A influents in November 2011 (4100 ng/L, Table 1), as well as that found in previous studies (5300 ng/L in secondary effluent in December 2008<sup>19</sup> and around 3700–4500 ng/L in final effluent in December 2010<sup>26</sup>). Figure 5 shows the temporal variation in NDMA concentration over time through the water purification steps at WPP-L. The source water for the WPP is the Yodo River, and the intake points are downstream of STP-A. The NDMA concentration in the raw water samples ranged from <1.0 to 8.7 ng/L. The NDMA concentration increases after ozonation, with periodic if not seasonal fluctuations, with an overall decrease in NDMA concentration over the study period. That is, the peak NDMA concentration in the water samples after ozonation until spring 2011 varies between 80 and 140 ng/L, but those thereafter only go up to 25 ng/L. A similar trend was observed at WPP-M (SI Figure S8): the NDMA concentration after ozonation in April 2011 was 110 ng/L, but, after that it was in the range from <1.0 to 26 ng/L. From these data, it is clear that overall, the amount of NDMA precursors discharged from Facility-X decreases over time, for unknown reasons. Seasonal fluctuations in the amount of NDMA precursors discharged from STP-A were not investigated. One explanation for the fluctuations is that the flow rate of the Yodo River decreases in the winter and spring, and thus, the percentage of the final effluent of STP-A in the Yodo River water increases.

The NDMA molar formation yield of TMCH and the concentration of NDMA and TMCH before ozonation and after ozonation were used to estimate the contribution of TMCH to the total NDMA formed during ozonation. This analysis is based on the assumption that the NDMA molar formation yield of TMCH is the same, regardless of source/coexisting compounds/etc. As shown in SI Figure S6, the NDMA molar formation yield of 140% was used because the values were the same for the four water matrices. As discussed above, the NDMA molar formation yield of TMCH was low when TMCH decomposition was insufficient (SI Figure S5). The contributions of TMCH to the total NDMA precursors were only calculated when the TMCH concentration after ozonation was less than its LOQ. In such cases, the TMCH concentration was regarded as zero. The mean TMCH contribution values for all ozonation durations of the primary, secondary, and final effluents in January 2014 were 43% (39–46%), 51%, and 42%, respectively. Those in February 2014 were 72% (63–78%), 72% (64–80%), and 60% (57–62%), respectively. The values in parentheses are the ranges of the contributions of TMCH to the total NDMA precursors. Thus, TMCH was the primary NDMA precursor at STP-A, although the contribution of TMCH to the total NDMA formed during ozonation fluctuated. The mean values for HDMS in the primary, secondary, and final effluents at STP-A were 0.2%, 0.4%, and 0.3%, respectively, in January 2014, and 0.4%, 0.6%, and 0.5%, respectively, in February 2014. The values for TMDS in the primary, secondary, and final effluents at STP-A were 4.0%, 3.5%, and 4.1%, respectively, in January 2014, and 6.0%, 6.9%, and 4.6%, respectively, in February 2014. In these HDMS and TMDS contribution calculations, the NDMA molar formation yields used were 10% and 27%, respectively.<sup>19</sup> It has been reported that the primary origin of contaminants

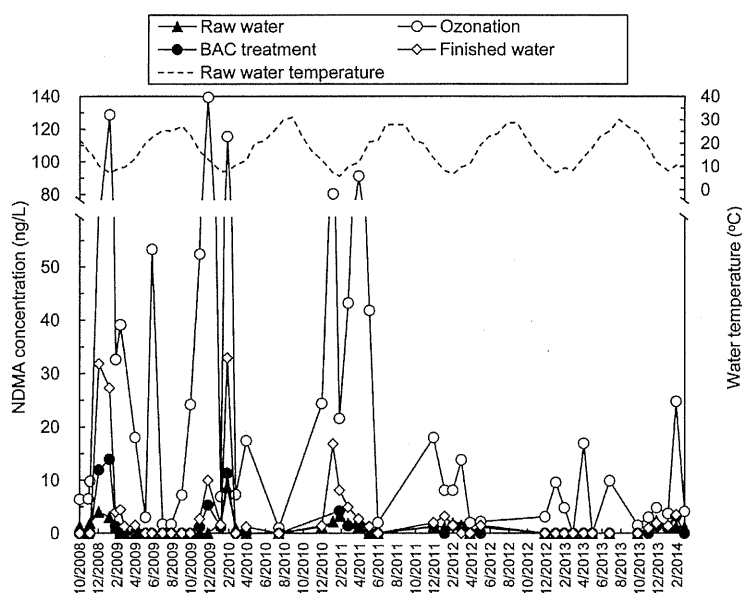


Figure 5. Temporal variation of NDMA concentration in water purification process and raw water temperature at WPP-L from October 2008 to March 2014.

yielding NDMA upon water purification via ozonation in the Yodo River basin is effluent from STP-A.<sup>17,19</sup> On the basis of the results of the present study, it is concluded that TMCH is the primary NDMA precursor present in the Yodo River basin. Thus, far, aquatic TMCH has received very little attention. However, this study suggests that this chemical unintentionally becomes the primary causative reactant resulting in a toxic compound (NDMA) as a product of the water purification process. Information sharing among the staff of the company discharging this industrial effluent, sewage systems, and water suppliers is important for the protection of safe drinking water.

#### ■ ASSOCIATED CONTENT

##### ● Supporting Information

Properties of water samples (Table S1); fractionation of sewage and identification of NDMA precursors (Tables S2–S4); ozonation conditions and analytical methods (Tables S5–S8); distribution of percentages of NDMA, NMOR, and NPYR in fractions obtained by HPLC (Figure S1); NDMA concentrations after ozonation of fractions of Fraction-I (Figure S2); NMR spectra of authentic sample of TMCH and Fraction-I (Figures S3 and S4); NDMA molar formation yield of TMCH upon ozonation (Figures S5 and S6); concentration profiles of NDMA, TMCH, HDMS, and TMDS during ozonation of primary, secondary, and final effluent from STP-A in February 2014 (Figure S7); and temporal variation in NDMA concentration at WPP-M (Figure S8). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

\*Tel.: +81-458-6306; fax: +81-458-6305; e-mail: [kosaka@niph.go.jp](mailto:kosaka@niph.go.jp).

##### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank the staff of the WPPs for sample collection and that of the STPs for sample collection and provision of information concerning flow rates of sewage. This study was financially supported in part by a Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST) grant from the Japan Science and Technology Agency (JST), and a Health and Labour Sciences Research Grant from the Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan (H25-Kenki-Ippan-007).

#### ■ REFERENCES

- (1) IARC. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Accessed on July 13, 2014. <http://monographs.iarc.fr/index.php>.
- (2) US EPA. N-Nitrosodimethylamine (CASRN 62–75–9) Integrated Risk Information System (IRIS). Accessed on July 13, 2014. <http://www.epa.gov/iris/subst/0045.htm>.
- (3) California Department of Public Health. Accessed on July 13, 2014. <http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Pages/NDMA.aspx>.
- (4) World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 4th ed.; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2011.
- (5) Water Supply Division, Health Service Bureau, Ministry of Health Labour and Welfare, Japan; Standard items and their standard values (51 items) (in Japanese). Accessed on July 13, 2014. <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html#01>.
- (6) Mitch, W. A.; Sharp, J. O.; Trussell, R. R.; Valentine, R. L.; Alvarez-Cohen, L.; Sedlak, D. L. *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review. *Environ. Eng. Sci.* **2003**, *20*, 389–404.
- (7) Mitch, W. A.; Sedlak, D. L. Characterization and fate of *N*-nitrosodimethylamine precursors in municipal wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 1445–1454.
- (8) Krasner, S. W.; Mitch, W. A.; McCurry, D. L.; Hanigan, D.; Westerhoff, P. Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: A review. *Water Res.* **2013**, *47*, 4433–4450.
- (9) Shah, A. D.; Mitch, W. A. Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides and *N*-nitrosamines: A critical review of nitrogenous

disinfection byproduct (N-DBP) formation pathways. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 119–131.

(10) Charrois, J. W. A.; Boyd, J. M.; Froese, K. L.; Hrudey, S. E. Occurrence of *N*-nitrosamines in Alberta public drinking-water distribution systems. *J. Environ. Eng. Sci.* 2007, 6, 103–114.

(11) Charrois, J. W. A.; Arend, M. W.; Froese, K. L.; Hrudey, S. E. Detecting *N*-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4835–4841.

(12) Zhao, Y. Y.; Boyd, J.; Hrudey, S. E.; Li, X. F. Characterization of new nitrosamines in drinking water using liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7636–7641.

(13) Andrzejewski, P.; Kasprzyk-Hordern, B.; Nawrocki, J. *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine containing water. *Water Res.* 2008, 42, 863–870.

(14) Oya, M.; Kosaka, K.; Asami, M.; Kunikane, S. Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) by ozonation of dyes and related compounds. *Chemosphere* 2008, 73, 1724–1730.

(15) Schmidt, C. K.; Brauch, H. J. *N,N*-Dimethylsulfamide as precursor for *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 6340–6346.

(16) Asami, M.; Oya, M.; Kosaka, K. A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan. *Sci. Total Environ.* 2009, 407, 3540–3545.

(17) Tateishi, H.; Kitamoto, Y.; Miyata, M. Survey of *N*-nitrosodimethylamine in the Yodo River basin and the behavior of it in the advanced water treatment system. *Jpn. Water Works Assoc.* 2009, 895, 8–22 (in Japanese).

(18) von Gunten, U.; Shalhi, E.; Schmidt, C. K.; Arnold, W. A. Kinetics and mechanisms of *N*-nitrosodimethylamine formation upon ozonation of *N,N*-dimethylsulfamide-containing waters: bromide catalysis. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 5762–5768.

(19) Kosaka, K.; Asami, M.; Konno, Y.; Oya, M.; Kunikane, S. Identification of antiyellowing agents as precursors of *N*-nitrosodimethylamine production on ozonation from sewage treatment plant influent. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 5236–5241.

(20) Masuzaki, D.; Hirabayashi, T.; Hayashi, H. Field survey of *N*-nitrosamine compounds in water source and behavior in water purification system. *Jpn. Water Works Assoc.* 2012, 938, 2–17 (in Japanese).

(21) Kosaka, K.; Fukui, K.; Kayanuma, Y.; Asami, M.; Akiba, M. *N*-Nitrosodimethylamine formation from hydrazine compounds on ozonation. *Ozone Sci. Eng.* 2014, 36, 215–220.

(22) Under preparation for submission.

(23) von Gunten, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 2003, 37, 1443–1467.

(24) National Center for Industrial Property Information and Training. Industrial Property Digital Library. Accessed on March 12, 2014. [http://www.ipdl.inpit.go.jp/homepg\\_e.ipdl](http://www.ipdl.inpit.go.jp/homepg_e.ipdl).

(25) Kosaka, K.; Asami, M.; Nakai, T.; Ohkubo, K.; Echigo, S.; Akiba, M. Formaldehyde formation from tertiary amine derivatives during chlorination. *Sci. Total Environ.* 2014, 488–489, 325–332.

(26) Kosaka, K.; Hirose, H.; Asami, M.; Akiba, M. Occurrence of *N*-nitrosamines and their precursors on chloramination and ozonation in water supply in Japan. *J. Jpn. Soc. Civil Eng. G (Environ. Sys. Eng.)* 2011, 67, III\_13–III\_21 (in Japanese).

## 塩水電解による塩素酸及び過塩素酸の生成特性と 電極材質に関する検討

浅見 真理<sup>\*,1</sup>  
島崎 大<sup>\*</sup>

小坂 浩司<sup>\*</sup>  
武井 佳奈子<sup>\*</sup>

### Generation Characteristics of Chlorate and Perchlorate in Electrolysis of Salt Water Using Six Anodes of Different Materials

Mari ASAMI<sup>\*,1</sup>, Koji KOSAKA<sup>\*</sup>, Dai SIMAZAKI<sup>\*</sup> and Kanako TAKEI<sup>\*</sup>

\* Area on Water Management, Department of Environmental Health, National Institute of Public Health, 2-3-6 Minami, Wako, Saitama 351-0197, Japan

#### Abstract

Chlorate and perchlorate are oxidized substances of chloride, and they exist in the form of anions in water and toxic contaminants that should be controlled, especially in drinking water. To control and minimize the formation of perchlorate in the water purification process, the formation of chlorate and perchlorate in chlorine generation process was studied in electrolysis of salt water. Six electrodes with different properties (main components: A: RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>; B: RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>; C: IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>; D: IrO<sub>2</sub>-Pt; E: Pt; and F: PbO<sub>2</sub>) were tested. Electric voltage differed among electrodes and the generation of chlorate and perchlorate depended on their electric voltage. When electric current is constant, those electrodes of higher terminal voltage generally showed lower production of chlorine and higher generation of chlorate and perchlorate. It is noted the electrodes, E: Pt and F: PbO<sub>2</sub> are prominent in the generation of chlorate and perchlorate. Therefore, the generation of chlorate and perchlorate should be controlled with the consideration of electrode material, the especially in on-site generation of hypochlorite, industrial electrolysis, water purification devices, and hypochlorite generation devices that involve electrolysis.

**Keywords:** Electrolysis; Hypochlorite; Perchlorate; Chlorate; Terminal voltage

#### 1. はじめに

水道では、遊離塩素または結合塩素の残留が義務付けられていることから、最終消毒剤として塩素剤が用いられている。水道統計<sup>1)</sup>によると、水道事業者が使用している塩素剤のうち、92.6%が購入した次亜塩素酸ナトリウム溶液（以下、次亜塩素酸または次亜）で、このとき、次亜は塩水の電気分解（電解）によって製造されている。また、国内の浄水場では最終消毒剤として用いる次亜を電解によって塩水から現場生成する場合があります、5.4%は主に現場で隔膜式電気分解法を用いて生成される次亜である。加えて、配水網や貯水槽<sup>2,3)</sup>において、水道水中の塩化物を電解により酸化して、残留塩素を増加させることも実用化されている。

電解による消毒・殺菌は身近なところでも活用されている。水中の塩化物等を酸化し、殺菌作用を利用する電解処理では、陽極水、陰極水、両極水（陽極と陰極で電気分解された水を合わせたもの）など、多くの種類の電解水が利用されている<sup>4)</sup>。そのうち強電解水とは、軟水

器等を通水した水に、電解補助剤として塩化ナトリウムを少量含む水を電解し、陽極側から得られる水である。生成された水は強酸性で、塩素を高濃度（例えば20～60 mg・L<sup>-1</sup>）に含む強酸性水であり、手指洗浄用殺菌水、食品添加物殺菌料、農業用特定防除資材等として利用されている<sup>4-7)</sup>。一方、微酸性～弱酸性電解水は少量の塩化ナトリウムまたは塩化カリウムと少量の塩酸を含む水溶液を、無隔膜電解槽等を用いて電解した水である。生成された水は、弱酸性（pH 4～6）を示し、塩素も水道水中と同程度の濃度で含まれる。このpH範囲は、次亜塩素酸（HOCl）を最も有効に利用できる範囲であり、塩素による強力な殺菌効果が期待できる<sup>8)</sup>。また、食塩水を電解液とし無隔膜電解により微アルカリ性次亜塩素酸水溶液を生成し、生成液に適量の炭酸水を加えることにより、微酸性次亜塩素酸水溶液を生成する場合もある。

このように、塩化物を含む水を電解すると消毒剤・殺菌剤である次亜塩素酸が生成するが、一部はさらに酸化され、二酸化塩素、亜塩素酸（ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>）、塩素酸（ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>）、過塩素酸（ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>）へと変換する（Table 1）。特に、電解

\* 国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究領域 〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6  
1) 連絡先: asami@niph.go.jp

Table 1 Reaction of electrolysis of chloride.

Oxidation at anode	$2\text{Cl}^-$	$\rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	…Ref(8)
	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	…Ref(8)
Dismutation reaction	$6\text{OCl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 2\text{ClO}_3^- + 4\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ + 3/2\text{O}_2 + 6\text{e}^-$	…Ref(27)
Chemical reaction	$2\text{HOCl} + \text{OCl}^-$	$\rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$	…Ref(27)
	$\text{HOCl} + \text{ClO}_3^-$	$\rightarrow \text{ClO}_4^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	…Ref(27)
	$\text{ClO}_3^- + \cdot\text{OH}$	$\rightarrow \text{ClO}_4^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	…Ref(34)
	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	…Ref(34)

プロセスでの安定性から塩素酸、過塩素酸の蓄積が報告され、これらの化合物自体も、それぞれ塩水、塩素酸溶液の電解によって工業生産が行われている<sup>9)</sup>。なお、これらの亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸は、水中ではイオンで存在するが、水道水質基準等の表記と合わせ、本稿では亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸と記述する。

塩素酸化合物は、塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム等の形態で農薬類や火薬等に用いられている<sup>10)</sup>。水道水中の塩素酸の主な起源は、次亜中の不純物であることが知られ、その影響により浄水、給水栓水における検出事例が多いことが報告されている<sup>9, 11-13)</sup>。次亜が高温で長期間保存された場合は、高い濃度で検出されることがあり、注意喚起が出されている<sup>14-16)</sup>。塩素酸は甲状腺濾胞中のコロイドを枯渇させ甲状腺機能を低下させる毒性が指摘され、世界保健機関 (WHO) 飲料水水質ガイドラインでは、その暫定ガイドライン値として  $700 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  を定めている<sup>17)</sup>。米国環境保護庁 (USEPA) では最大許容濃度 (MCL) 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) 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<sup>18)</sup>。国内では、内閣府食品安全委員会による毒性評価結果<sup>19)</sup>を受けて、2007年度の水道水質基準の改正で、水道水質基準項目に指定されている (水道水質基準値:  $600 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>14)</sup>。

過塩素酸化合物は、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸ナトリウム等の形態で、ロケットやミサイルの推進剤の他、エアバッグ、火薬、花火、マッチ等に用いられている<sup>11)</sup>。水道水中の過塩素酸の存在は国内外で報告されている<sup>20)</sup>が、国内の場合、上流域の発生源の影響で、利根川流域の広い範囲で存在していることが報告されている<sup>9, 11)</sup>。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から、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、 $0.7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$  を勧告した<sup>21)</sup>。塩素酸同様に第3次規制物質候補リスト (CCL3) に指定され、2008年12月、USEPA は暫定健康勧告濃度として  $15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  を公表し<sup>22)</sup>、その後も規制方法について検討を続けている。過塩素酸の飲料水中の州の MCL として、カリフォルニア州では  $6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>23)</sup> を、マサチューセッツ州では  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>24)</sup> を定めており、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。国内では、2009年度より水道水質基準関連の要検討項目に指定され、2011年度には目標値  $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  が設定された<sup>25)</sup>。国際連合食糧農業機関 (FAO) と WHO の FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議においても、暫定最大耐容一日摂取量を基に、目標値として  $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  を定めている<sup>26)</sup>。

これまで、電解における次亜の生成特性に対し、電解条件、電解装置、電極種等の様々な観点から検討が行われ、同様に、塩素酸や過塩素酸の生成特性についても検討されてきた。Jung ら<sup>27)</sup> は、無隔膜式でプレート型の白金/チタン (Pt/Ti) 電極を用いて、異なる pH 条件 (pH 3.6 ~ 9.0) 下で、塩化物を含む水の電解中の塩素酸および過塩素酸の生成特性を検討した。その結果、塩化物濃度に比例して、塩素酸、過塩素酸が生成したこと、一般的な pH 状態 (pH 7.2 ~ 9.0) では、過塩素酸濃度と塩素酸濃度の比率は低かったこと、pH はこの比率に影響を及ぼさなかったことを報告した。Neodo ら<sup>28)</sup> は、塩水の電解において、塩素、塩素酸、過塩素酸いずれも水温が低い場合の方が生成したことを示した。このとき、二酸化ルテニウム・二酸化スズ ( $\text{RuO}_2\cdot 2\text{SnO}_2/\text{Ti}$ ) 電極と Pt/Ti 電極の比較では、塩素濃度は  $\text{RuO}_2\cdot 2\text{SnO}_2/\text{Ti}$  電極の方が高かったが、塩素酸及び過塩素酸濃度は Pt/Ti 電極の方が高かったことも示した。「Ti」は、チタン金属を基板としていることを示す。さらに、Tock ら<sup>29)</sup> や Bergmann ら<sup>30)</sup> は、ボロンドープダイヤモンド (BDD) 電極や Ti 電極を用いた場合、特に BDD で比較的高い過塩素酸が生成されたことを報告している。神崎<sup>31)</sup> は、中性付近でパラジウム (Pd) を用いて陽分極すると塩素が効率よく生成し、塩素酸も電解で合成され、強酸性での塩素ガスの発生を除けば、熱力学的には塩素の原子価が最も高い過塩素酸が優先的に生成する可能性を指摘した。これらのことは、電解条件によって塩素、塩素酸、過塩素酸の生成は影響を受けること、電極の種類は重要な因子の一つであることを示している。しかし、これまで次亜製造用として一般的に用いられる電極についての検討は限定的であり、特に、次亜製造時の不純物として生成する塩素酸、過塩素酸の生成に関する知見は少ない。

本研究では、塩水の電解による次亜生成過程における副生成物としての塩素酸及び過塩素酸の生成特性について、電極種の視点から検討を行った。すなわち、現在、塩素発生、次亜製造や電解工程に用いられる主な電極6種 [ルテニウム (Ru)、チタン (Ti)、イリジウム (Ir)、錫 (Sn)、白金 (Pt)、鉛 (Pb) あるいはその化合物のそれぞれ単独及び混合電極] について比較した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試薬及び溶液

本研究で用いた精製水は、超純水製造装置 (Gradient A10 water purification system; Millipore 製) で製造したものを用いた。塩化ナトリウムは和光純薬製を、塩素酸、過塩素酸の標準液はそれぞれ関東化学製、GFS Chemicals 製を用いた。 $^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸ナトリウムは、Cambridge Isotope Laboratories 製を用いた。その他、本

研究で用いた試薬は特級以上であった。

## 2.2 電極

陽極は、現在、塩素発生、次亜製造や主な電解工程に関連する6種の電極を用いた。実際の塩素発生電極を供給しているペルメック電極株式会社に特性の異なる電極の製作を依頼した。各電極の材質は、A:二酸化ルテニウム-二酸化チタン ( $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ )、B:二酸化ルテニウム-二酸化イリジウム-二酸化チタン ( $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ )、C:二酸化イリジウム-二酸化スズ ( $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2/\text{Ti}$ )、D:二酸化イリジウム-白金 ( $\text{IrO}_2\text{-Pt}/\text{Ti}$ )、E:白金 ( $\text{Pt}/\text{Ti}$ )、F:二酸化鉛 ( $\text{PbO}_2/\text{Ti}$ ) であった。これらは材質から想定される酸素過電圧が異なり、その値の小さい方から電極A~Fとする。電極の予測酸素過電圧の順としたのは、塩素酸、過塩素酸の生成と関連している可能性を考えたためである。陰極はTiを用い、精製水で洗浄して繰り返し使用した。電極は、幅1cmの金属基板の柄に、縦4cm、横5cmの平板部分をコーティングしたもので、平板部分が十分浸漬するように設置し、浸漬面積は約 $20\text{ cm}^2$ であった。

それぞれの電極の用途や特徴<sup>32)</sup>を示す。電極A(主たる成分: $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ )は、最も一般的な塩素発生反応の陽極であり、全てのソーダ電解プロセス、塩化物浴電解並びに塩素電解等広範囲に使用されている。電極B(同: $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2$ )はイオン交換膜法ソーダ電解用として開発された、塩素ガス中の酸素含有量が低く且つ長寿命の陽極とされている。その他の塩素発生電解プロセスにも使用される。電極C(同: $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ )は、無隔膜法で、希薄塩水及び海水を電解して次亜を生成する場合に使用され、低温でも高い電流効率を維持し、長寿命の陽極とされている。電極D(同: $\text{IrO}_2\text{-Pt}$ )は、主として酸性電解浴中で、陽極で酸素発生または酸化反応を必要とする場合に使用する陽極で、陽極電位が高い。これら電極A~Dは、寸法安定性陽極(DSA<sup>®</sup>:ペルメック電極株の登録商標)と呼ばれ、通常格子状のチタン金属基板上に導電性及び耐食性の金属酸化物を薄くコーティングして用いられる。電極E(同: $\text{Pt}$ )は、電極D(同: $\text{IrO}_2\text{-Pt}$ )と同様に陽極電位が高い電極とされている。電極F(同: $\text{PbO}_2$ )は、安価であるため、高酸化型で有機物分解やオゾン発生に用いられ、工業用に亜鉛の精錬等に用いられている<sup>11)</sup>。電極E、Fもチタンを金属基板としている。なおここまでの電極の材質は文献<sup>11)</sup>等に示された表記を用いており、同社製品コードではAはJP-130、BはJP-202、CはJP-330、DはJL-403、EはJL-510、FはJL-701に相当する電極をそれぞれ基本とした<sup>32)</sup>。以下、電極材質の酸化物が明確に表記されている文献を引用する場合を除き、実験に用いた電極については、A~Fで表記する。

## 2.3 塩水电解実験の操作手順

塩水电解実験における実験条件は、Jungら<sup>27)</sup>の文献を元に、比較的安定的に次亜が生成される塩化物濃度、試料水量、電流値等の実験値を設定した。実際の次亜製造においては多くは隔膜法が用いられ、電極のコーティングの特性によっても電流効率が変化するため、単純比較は困難であるが、2A(電極 $20\text{ cm}^2$ に対し $0.1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )の通電電流量で電流効率60~70%として、 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上の希塩水の電解を行った場合、2時間程度で有効塩素

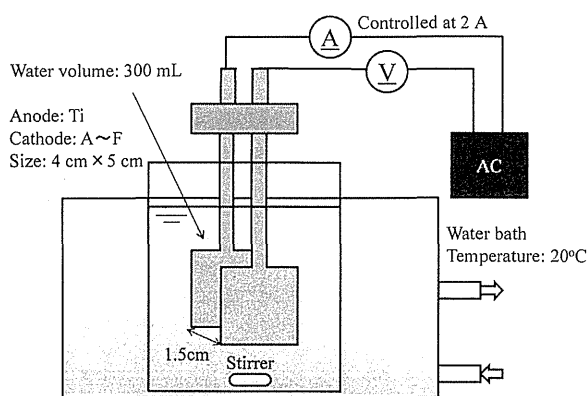


Fig. 1 Experimental apparatus.

濃度として $10,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ を見込むことができる条件とした。試料水量は異なるが、荳阪ら<sup>33)</sup>の塩水の電解実験においても、塩化ナトリウム濃度3%、電流値2Aの条件が用いられている。本実験では、精製水に塩化ナトリウムを $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (塩化物濃度: $18\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )に調製したものを対象水とし、電解実験に用いた。実験装置の概要をFig. 1に示す。実験は、対象水量が300 mL、水温が $20^\circ\text{C}$ 、電極間が1.5 cmの条件で行った。電流値は2 Aに設定し、実験中、対象水は攪拌子で攪拌し続けた。試料水は、実験開始から5、15、30、60、90、120分後に採取し測定した。試料水は採取後、速やかに精製水で希釈し、塩素濃度を測定するとともに、その一部は塩化物及び塩素酸、過塩素酸の測定用に、それぞれフェノール及びアスコルビン酸ナトリウム(いずれも和光純薬製)を添加して脱塩素した。塩化物イオン測定用試料の脱塩素剤にフェノールを用いた理由は、塩素との反応が塩素付加反応であり、脱塩素時に塩化物濃度を増加させないためである。実験開始前と終了時に試料水のpHを測定した。実験は、2回以上繰り返し行った。

## 2.4 測定方法

塩素濃度は、DPD/FAS滴定法で測定した<sup>33)</sup>。塩化物濃度は、イオンクロマトグラフ(IC)法(DX-500; Dionex製)で測定した。塩素酸、過塩素酸濃度は、IC-タンデム質量分析(MS/MS)法(IC:ICS-2000; Dionex製, MS/MS: API 3200 QTrap; Applied Biosystems製)で測定した<sup>12)</sup>。過塩素酸濃度の測定では、 $^{18}\text{O}_4\text{-}$ 過塩素酸ナトリウムを内部標準物質として用いた。MRM(Multiple Reaction Monitoring(多重反応モニタリング))モード)におけるモニタリング質量数は、塩素酸が $m/z\ 83 \rightarrow 67$ 、過塩素酸が $m/z\ 99 \rightarrow 83$ 、 $^{18}\text{O}_4\text{-}$ 過塩素酸は $m/z\ 107 \rightarrow 89$ であった。このとき、試料水中の塩化物によるイオン化阻害を防ぐため、前処理として、試料水はOnGuard IIカートリッジAg/H(Dionex製)に通水して塩化物を除去するか、試料水の希釈を行った。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 塩水电解における次亜の生成

塩水电解における塩素濃度の経時変化をFig. 2に示す。いずれの電極においても、20分間程度で塩素濃度は約 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生成し、その後も上昇を続けた。5~15分間では、電極間に大きな濃度差は認められなかった。しかし、30分を過ぎた頃から、電極E、Fの塩素の生成は



他の電極に比べて低下し、120分後では約  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  低かった。これは、DSA<sup>®</sup>電極である ( $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{SnO}_2/\text{Ti}$ ) 電極と Pt/Ti 電極との比較結果<sup>2)</sup>と類似の傾向であったが、本実験では、この報告ほど塩素濃度に違いは認められなかった。pHは、実験開始時は 5.4～5.8 の範囲であったが、120分後は 8.9～9.3 の範囲にあった。このことから、塩素は、次亜塩素酸イオンの形態で存在していると言える。また、塩化物濃度 (初期濃度:  $18 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) は時間と共に低下したが、120分後でも  $15 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  の範囲にあり、大きくは変わらなかったため、揮発による影響等は小さいと考えられた。

全ての電極において電流値はほぼ一定で設定値に近い値であったが、電圧は電極によって異なった。すなわち、実験開始時について見ると、電圧値は 5.2～6.8 V の範囲にあり、120分後は、いずれの電極でも 0.3～0.4 V 上昇していた。

本実験のように  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  の希薄塩水の場合、陽極では酸素の生成が主な反応であると考えられるが、電極では、同時に塩素の生成も起こっている。したがって、今回計測された電圧値はいわゆる「混成電位」に位置付けられる。このため、この値は酸素過電圧が高い電極において高い傾向にあったが、必ずしもその順番 (A～F の順番) とは一致しない場合も認められたと推測された。なお、純粋に塩素発生電位あるいは酸素発生電位を比較測定するには、前者であれば塩酸中もしくは酸性の高濃度食塩中で、後者であれば希硫酸中で測定することとなり、実際の電解溶液での値とはかけ離れた値になってしまう恐れがある。このため、本研究では、実験開始時と120分後における実測値の平均値を「端子間電圧 (terminal voltage)」とし、解析に用いることとした (Table 2)。Fig. 3 に、端子間電圧と60及び120分後の塩素濃度との関係を示す。電極 D は電極 A と端子間電圧値が近く、

塩素生成濃度も近いため僅かに逆転したがその場合を除き、60分及び120分後において、塩素生成濃度は、B, (A, D), C, F, E の順に低かった。すなわち、端子間電圧の順に塩素濃度が低くなる傾向にあった。端子間電圧が最も低い電極 B と最も高い電極 E の端子間電圧の差は約 1.5 V であるが、生成した塩素濃度は 2.5 割から 3 割低かった。

### 3.2 塩水電解における塩素酸及び過塩素酸の生成

塩水電解における塩素酸及び過塩素酸濃度の経時変化をそれぞれ Figs. 4 及び 5 に示す。実験開始時の濃度は、いずれも定量下限値以下であったが、時間の経過と共にほぼ単調に増加した。120分後の塩素酸及び過塩素酸濃度は、それぞれ  $140,000 \sim 800,000$  及び  $70 \sim 45,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  の範囲であった。したがって、塩素、塩素酸、過塩素酸のいずれも電極によってその生成が異なり、その違いは過塩素酸、塩素酸、塩素の順に大きく、特に過塩素酸は電極種の影響が非常に大きいことが示された。

Figs. 6 及び 7 に、それぞれ端子間電圧と60及び120分後の塩素当たり塩素酸及び過塩素酸生成率との関係を示す。塩素酸の場合、電極 C を除き、端子間電圧が高い場合に塩素当たり塩素酸生成率が高いことが示された。これは、Fig. 3 と逆の傾向であったが、端子間電圧が高いとより酸化が進み、次亜塩素酸イオンが塩素酸へと変換されたことを示していると考えられた。一方、過

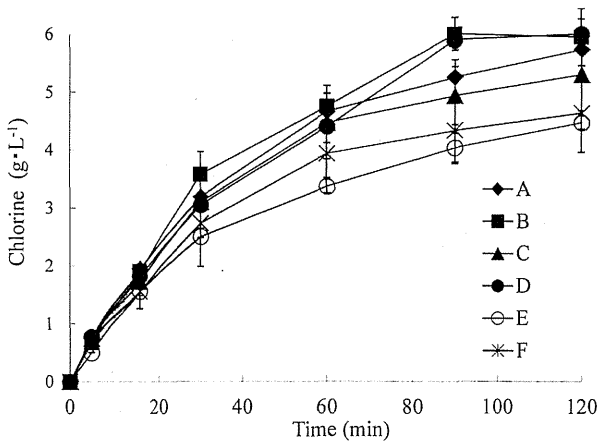


Fig. 2 Generation of chlorine during electrolysis of salt solution using different anodes.

Table 2 Terminal voltages at 2A.

Voltage (V)	A	B	C	D	E	F
Initial	5.4	5.2	5.8	5.5	6.8	6.3
Final	5.7	5.6	6.1	5.8	7.1	6.7
Mean	5.6	5.4	6.0	5.7	7.0	6.5

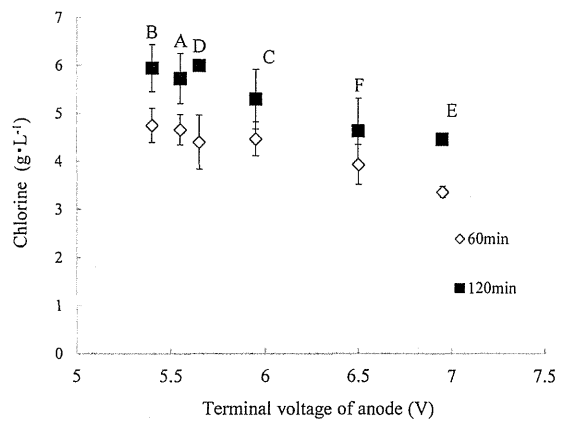


Fig. 3 Relationship between terminal voltages and chlorine concentration at 60 and 120 min of reaction.

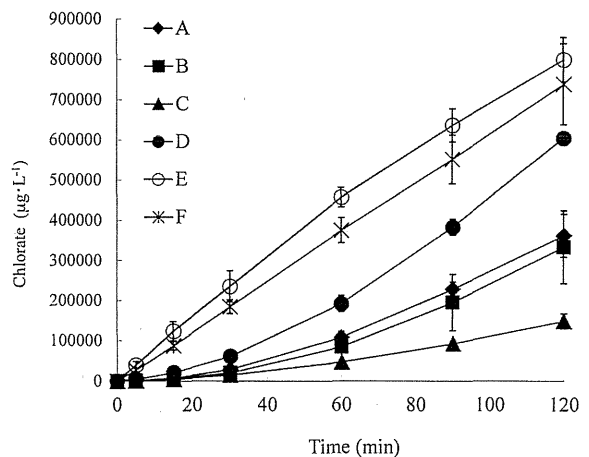


Fig. 4 Generation of chlorate during electrolysis of salt solution.

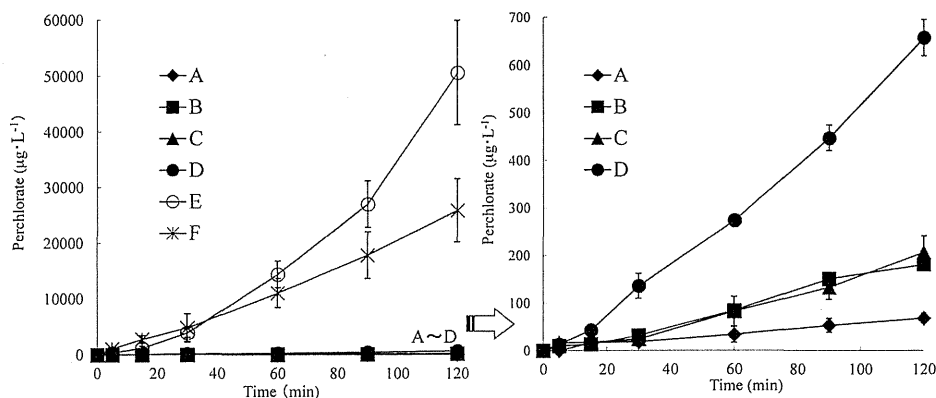


Fig. 5 Generation of perchlorate during electrolysis of salt solution.

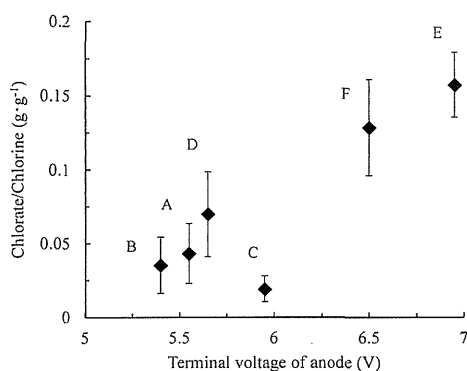


Fig. 6 Relationship between terminal voltages and the ratio of chlorate generation to chlorine generation during 60-120 min of reaction.

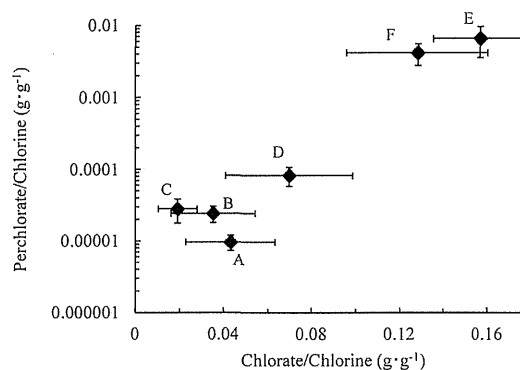


Fig. 8 Relationship between chlorate per chlorine and perchlorate per chlorine.

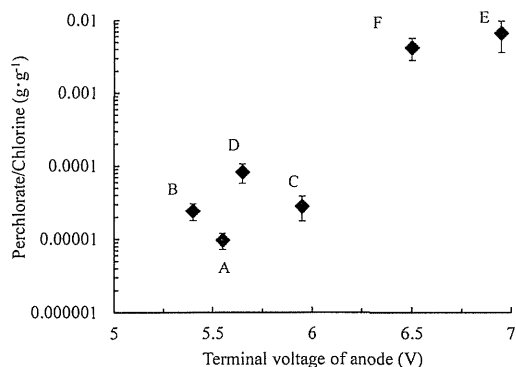


Fig. 7 Relationship between terminal voltages and the ratio of perchlorate generation to chlorine generation during 60-120 min of reaction.

塩素酸の場合、全体的に見ると端子間電圧が高い場合に塩素当たり過塩素酸生成率が高い傾向にあったが、電極 A ~ D の過塩素酸生成率は、電極 E, F に比べるとオーダーで 2 ~ 3 桁低く、電極 A ~ D の間では、電極 A, B, D に比べ、特に電極 C が塩素濃度当たりの過塩素酸生成率が低く、端子間電圧との間に明確な関連性は認められなかったことから、それ以外の要因も関連していると推測された。

電解における塩素酸、過塩素酸の生成には複数の経路があることが報告されている<sup>28, 34, 35)</sup>。塩素酸の場合、次亜や亜塩素酸等の塩素化オキソ酸が酸化される経路、塩化物が直接塩素酸になる経路、電解によって生成され

た活性酸素種 [オゾンやヒドロキシルラジカル ( $\cdot\text{OH}$ )] が係わる経路がある<sup>35)</sup>。過塩素酸の場合、塩素酸が  $\cdot\text{OH}$  によって酸化される経路が知られている<sup>35)</sup>。このうち、 $\cdot\text{OH}$  の生成に関しては、BDD, Pt,  $\text{PbO}_2$  等の電極では生成しやすく、特に BDD 電極では高いこと<sup>36)</sup>、これら電極では過塩素酸の生成率が高かったことが報告されている。一方、具体的な種類については言及されていなかったが、一部の DSA<sup>®</sup> 電極では、過塩素酸の生成率が低かったことが報告されている<sup>36)</sup>。これは、Fig. 7 における電極 A ~ D と E, F の間における塩素当たり過塩素酸生成率の違いと類似しており、 $\cdot\text{OH}$  の生成しやすさによるものと考えられた。このことから、次亜製造に広く用いられている DSA<sup>®</sup> 電極 (電極 A ~ D) は、いずれも過塩素酸までは塩素化オキソ酸の酸化が進みにくいことが示された。

DSA<sup>®</sup> 電極である電極 A ~ D の間でも過塩素酸は生成されたが、端子間電圧と過塩素酸の間に関連性は認められず、過塩素酸濃度のオーダーは 1 桁異なった。塩素当たりの塩素酸と過塩素酸生成率の関係についても、DSA<sup>®</sup> 電極とその他の電極を比較すると、全体的には塩素酸濃度が高い場合に過塩素酸濃度も高い傾向が認められた (Fig. 8)。しかしながら、DSA<sup>®</sup> 電極の中では、その関連性は認められなかった。いずれの濃度も電極 D において最も高かったが、最も濃度が低かったのは、塩素酸では電極 C、過塩素酸では電極 A であった。電極 D は、端子間電圧は最も高くはないが、材質の一部に Pt を用いているため、DSA<sup>®</sup> の中では塩素酸、過塩素酸濃度も高かった可能性が考えられた。一方、上述したように塩

素酸、過塩素酸の生成経路は複雑であり、塩素酸は過塩素酸の前駆物質でもあるため、塩素酸と過塩素酸が蓄積しにくい材質の組み合わせは異なると考えられる。

本実験は、次亜製造を目的とした段階（塩素濃度が時間とともに上昇しているあるいは一定となる範囲）を対象とし、塩素濃度は電極により違いはあったものの大きくは異なる範囲での検討であった。実験結果から、その段階でも、副生成物としての塩素酸、過塩素酸の生成に違いが認められ、特に過塩素酸において顕著であり、概して電解における端子間電圧と関連性があることが示された。今回の実験結果は無隔膜式の反応装置で、希塩水電解を行っているため、実際の場合には塩濃度や電位の違いにより生成状況は異なると考えられるが、端子間電圧が高い場合は塩素酸、過塩素酸の濃度が高くなるため、浄水場等の現地で生成する次亜塩素酸や、電解工程を有する工場廃水、電解を用いる浄水器等でもこのような傾向があると考えられた。

#### 3.4 電解における塩素酸・過塩素酸の制御

塩素酸は水質基準項目、過塩素酸は、現在水道水質基準の要検討項目に位置づけられており、目標値も設定されている。Fig. 7の結果から、電極 E, Fにおいては、本条件における塩素当たり過塩素酸生成率が $0.0025 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ を超えている。すなわち、次亜の注入率 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ に対し、過塩素酸濃度が $25 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ を超えることに相当する。特に水道における次亜の注入率が $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度となる場合もあることを考慮すると、次亜の生成等にPt電極や $\text{PbO}_2$ 電極を用いた場合の過塩素酸濃度に留意が必要である。

なお、今回の実験は、無隔膜式の電解であるため、実際の次亜製造時とは条件が異なる。また、配水過程等における電解処理により追加塩素添加を行う場合など<sup>2)</sup>は塩化物イオン濃度が低いため、生成特性も異なることが考えられ、実際の適用には更なる検討が必要である。

#### 4. まとめ

1) 6種類の異なる電極を用いて実験を行ったところ、生成装置の電極の種類により反応時の電位が異なり、次亜塩素酸の生成にともなって生成する塩素酸、過塩素酸の生成量が異なることが分かった。

2) 電流値が一定の条件では、白金電極や二酸化鉛電極において、端子間電圧が高く、塩素（次亜塩素酸）の生成量が少なく、塩素酸、過塩素酸の生成量が多くなることが分かった。

3) 電解における電極の違いにより、塩素酸、過塩素酸の濃度が高くなる場合があるため、生成次亜、工場における電解工程等でもこのような傾向があると考えられた。

4) 塩素酸は水道水質基準項目、過塩素酸は、現在水道水質基準の要検討項目に位置づけられており、目標値も設定されている。電極種により、生成する次亜塩素酸濃度に対する塩素酸、過塩素酸濃度が高い場合があるため、特に次亜の生成等に白金電極や二酸化鉛電極を用いた場合の塩素酸、過塩素酸濃度に留意が必要である。

#### 謝 辞

本研究は、2007～10年度文部省科学研究費（基盤研究（C）19560557）及び2013～15年度厚生労働科学研

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」（H25-健危-一般-007, 研究代表者：松井佳彦 北海道大学教授）を受けて行われたことを記して謝意を表す。また、電極に関する情報について、ペルメレック電極株式会社中松秀司氏にご助言をいただいた。厚く謝意を表す。

（原稿受付 2014年2月12日）

（原稿受理 2014年6月20日）

#### 参 考 文 献

- 1) 日本水道協会 (2013) 水道統計の経年分析, 水道協会雑誌, **82** (8), 57-95.
- 2) 厚生労働省 (2013) 「水道事業の統合と施設の再構築に関する調査」(平成25年2月), [http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/houkoku/suidou/dl/130508-1\\_00.pdf](http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/houkoku/suidou/dl/130508-1_00.pdf) (2014年8月時点).
- 3) 石岡久道, 出野裕, 明瀬郁郎 (2003) 残留塩素濃度維持装置, 富士時報, **76** (2), 33-36.
- 4) 佐野洋 (2004) 第1章, 各種機能水の特徴・効果, 「水の特性と新しい利用技術」, pp.3-5, エヌ・ティー・エス, 東京.
- 5) 財団法人機能水研究振興財団 (2014) 「機能水とは」, <http://www.fwf.or.jp/kinousui.html> (2014年8月時点).
- 6) 環境省・農水省 (2013) 農業資材審議会の特定農薬小委員会合資料 (通知に更新予定).
- 7) 環境省 (2013) 「次亜塩素酸水, エチレン及び焼酎を特定農薬として指定すること並びに次亜塩素酸水の参考となる使用方法等として周知すべきことについての意見・情報の募集について (お知らせ)」平成25年10月21日, 報道発表資料.
- 8) 厚生労働省 (2008) 次亜塩素酸水と次亜塩素酸ナトリウムの同類性に関する資料, <http://www.mhlw.go.jp/shingi/2009/08/dl/s0819-8k.pdf> (2014年8月時点).
- 9) 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.
- 10) 化学工業日報社編 (2013) 2013年版 16313の化学商品, p.1845, 化学工業日報社, 東京.
- 11) Kosaka, K., Asami, M., Matsuoka, Y., Kamoshita, M. and Kunikane, S. (2007) Occurrence of perchlorate in drinking water sources of metropolitan area in Japan, *Water Research*, **41** (15), 3474-3482.
- 12) Gordon, G., Adam, L. C. and Bubnis, B. (1995) Minimizing Chlorate Ion Formation, *J. American Water Works Association*, **87** (6), 97-106.
- 13) Snyder, S., Gordon, G. and Asami, M. (2009) American Water Works Association and Water Research Foundation. Hypochlorite-an assessment of factors that influence the formation of perchlorate and other contaminants, <http://www.awwa.org/Portals/0/files/legreg/documents/HypochloriteAssess.pdf> (2014年8月時点).
- 14) 厚生労働省 (2007) 塩素酸に係る水質基準の設定等について, 厚生科学審議会生活環境水道部会資料 (平成19年10月), <http://www.mhlw.go.jp/shingi/2007/10/dl/s1026-15b.pdf> (2014年8月時点).
- 15) 日本水道協会 (2006) 平成17年度厚生労働省請負費調査「水道用薬品等基準に関する調査報告書」, 平成18年3月, [http://www.jwwa.or.jp/houkokusyo/pdf/200803\\_suidouyou\\_guideline.pdf](http://www.jwwa.or.jp/houkokusyo/pdf/200803_suidouyou_guideline.pdf) (2014年8月時点).
- 16) 厚生労働省健康局水道課 (2006) 浄水処理における次亜塩素酸ナトリウムの使用に当たっての留意事項について, 平成18年3月30日事務連絡, <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/jimuren/h14/dl/060330-1.pdf> (2014年8月時点).
- 17) WHO (2011) Guidelines for Drinking Water Quality 4th edition, Geneva.
- 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> (2014年8月時点).
- 19) 内閣府食品安全委員会答申 (2007) 平成19年3月15日通知, <http://www.fsc.go.jp/fscis/evaluationDocument/show/kya20071024066> (2014年8月時点).

- 20) Kosaka, K., Asami, M. and Kunikane, S. (2011) Perchlorate: Origin and Occurrence in Drinking Water. In: Nriagu, J. O. (ed.) Encyclopedia of Environmental Health, volume 4, pp.371-379, Elsevier, Burlington.
- 21) National Research Council (2005) Health Implications of Perchlorate Ingestion, The National Academies Press, Washington, D.C..
- 22) U.S.EPA (2008) Interim Drinking Water Health Advisory for Perchlorate (EPA 822-R-08-025), Washington, D.C., [http://www.epa.gov/safewater/contaminants/unregulated/pdfs/healthadvisory\\_perchlorate\\_interim.pdf](http://www.epa.gov/safewater/contaminants/unregulated/pdfs/healthadvisory_perchlorate_interim.pdf) (2014年8月時点).
- 23) California Department of Public Health (2007) Perchlorate in Drinking Water, <http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Pages/perchlorate.aspx> (2014年8月時点).
- 24) Massachusetts Department of Environmental Protection (2006) Drinking Water Standard for Perchlorate, <http://www.mass.gov/eea/docs/dep/water/laws/i-thru-z/perchlorate-310cmr22-07282006.pdf> (2014年8月時点).
- 25) 厚生労働省 (2011)「最新の科学的知見に基づく今後の水質基準等の改正方針(案)」, <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kentoukai/dl/kijun100712-b.pdf> (2014年8月時点).
- 26) FAO/WHO (2011) Seventy-second Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) WHO Food Additives Series, No.63, Geneva, <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v63je01.pdf> (2014年8月時点).
- 27) Jung, Y. J., Baek, K. W., Oh, B. S. and Kang, J.-W. (2010) An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: The effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies. *Water Research*, **44** (18), 5345-5355.
- 28) Neodo, S., Rosestolato, D., Ferro, S. and De Battisti, A. (2012) On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate, *Electrochimica Acta*, **80**, 282-291.
- 29) Tock, R. W., Jackson, W. A., Anderson, T. and Arunagiri, S. (2004) Electrochemical Generation of Perchlorate Ions in Chlorinated Drinking Water, *Corrosion*, **60** (8), 757-763.
- 30) Bergmann, M. E. H., Rollin, J. and Iourtchouk, T. (2009) The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes, *Electrochimica Acta*, **54** (7), 2102-2107.
- 31) 神崎愷 (2003) 電解機能水の現状とその可能性. 応用科学学会誌. **17** (1), 21-25.
- 32) 中松秀司 (2004) 白金族金属酸化物型電極 (DSA<sup>®</sup>) の我が国における普及. *Electrochemistry*, **72** (3), 187-190.
- 33) 日本水道協会 (2011)「上水試験方法：理化学編」, pp.224-226, 日本水道協会, 東京.
- 34) 荻原晴男, 費川由美子, 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. 日本水道協会雑誌, **72** (8), 2-7.
- 35) Li, H. and Ni, J. (2012) Electrogeneration of disinfection byproducts at a boron-doped diamond anode with resorcinol as a model substance, *Electrochimica Acta*, **69**, 268-274.
- 36) Sánchez-Carretero, A., Sáez, C., Cañizares, P. and Rodrigo, M. A. (2011) Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolysis, *Chemical Engineering Journal*, **166** (2), 710-714.

#### [論文要旨]

塩水電解における次亜塩素酸の生成における塩素酸、過塩素酸の特性を把握するための検討を行った。6種類の異なる電極（主たる成分 A:RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, B:RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, C:IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, D:IrO<sub>2</sub>-Pt, E:Pt, F:PbO<sub>2</sub>）を用いて塩水電解を行ったところ、生成装置の電極の材質により反応時の電位が異なり、次亜塩素酸の生成にともなって生成する塩素酸、過塩素酸の生成量が異なることが分かった。電流値が一定の条件では、端子間電圧が高い電極で電圧が高く、塩素（次亜塩素酸）の生成量が少なく、塩素酸、過塩素酸の生成量が多くなった。特に、白金電極 (E) や二酸化鉛電極 (F) において、次亜塩素酸あたりの過塩素酸の生成が顕著であった。電解における電位の違いにより、塩素酸、過塩素酸の濃度が高くなるため、次亜塩素酸を生成する工程、工場における電解等でも注意が必要である。

キーワード：電解；次亜塩素酸；過塩素酸；塩素酸；端子間電圧