

**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 <sup>a</sup>	0.20	0.000
	0.733	0.050
	0.774	0.100
DBCA <sup>a</sup>	0.20	0.047
	0.212	0.050
	0.360	0.100

<sup>a</sup>Excluded 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,

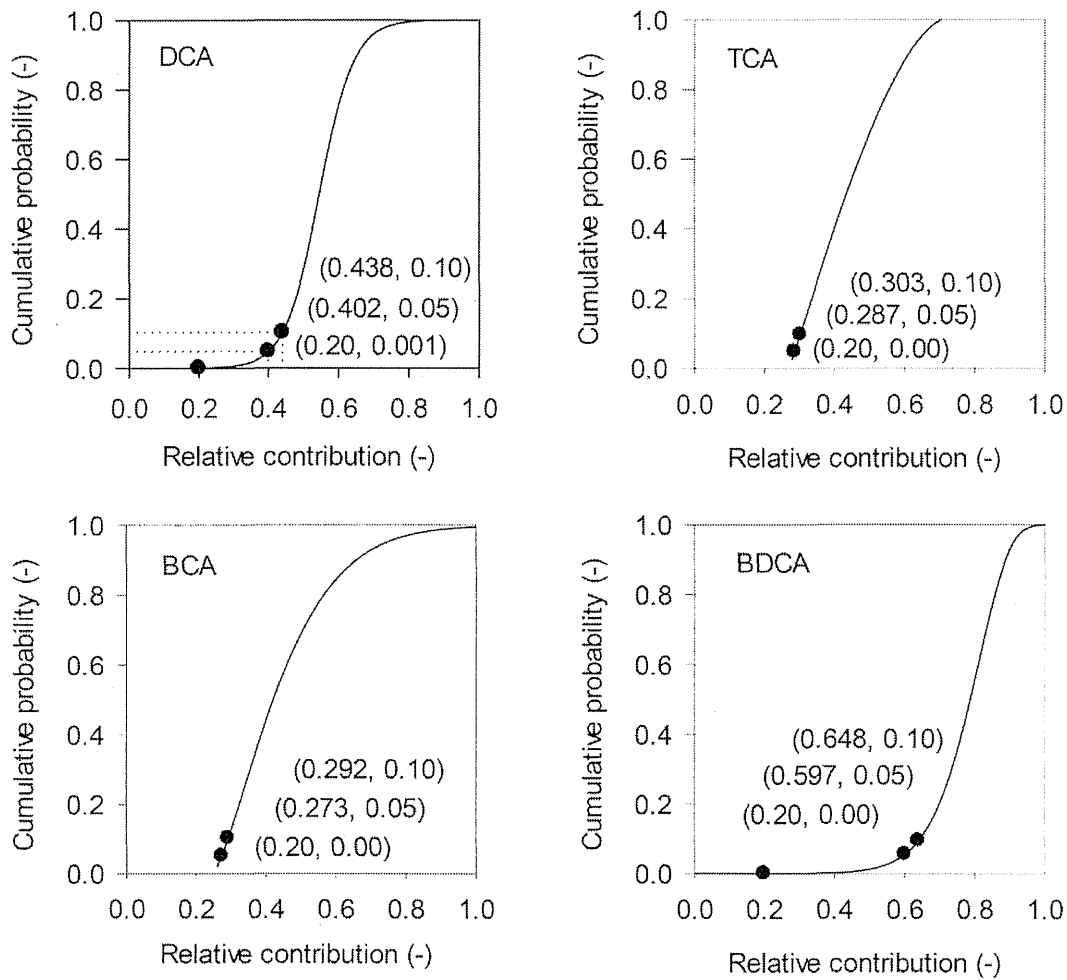


Figure 4 | Cumulative probabilities of the estimated relative contribution of drinking water ingestion to total HAA exposure.

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  $15 \text{ m}^3/\text{day}$  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

Table 7 | Summary of uncertainty analysis results

Uncertainty sources		Relative contribution of DCA (-)	Relative contribution of TCA (-)
Originally estimated values without consideration of uncertainty sources		0.402 <sup>a</sup>	0.287 <sup>a</sup>
Ingestion exposure via diet	Max	0.220	0.186
	Min	0.707	0.876
Probability density function	Beta	0.399	–
	Weibull	–	0.292
New daily drinking-water consumption	–	0.252	0.175

<sup>a</sup>0.05 cumulative probability.

BDCA and DBCA, those of DBA were applied because of the similar molecular weights of these compounds, and this also introduces uncertainty into the estimation. However, because inhalation of and transdermal exposure to HAAs contribute much less to the total exposure than ingestion, they are not considered as important sources of uncertainty.

Different uncertainties have different effects on the estimation results. In setting drinking water quality standards of HAAs, further efforts to determine the ingestion exposure via the diet and daily tap water consumption should be given higher priorities.

## CONCLUSIONS

Together with the results of previous studies, the allocation factors of HAAs were discussed and recommendations were made based on the probability distributions of the relative contributions of drinking water ingestion to total exposure. The currently applied default value of 20% was found to be unrealistically low and needs to be adjusted for each HAA. The rounded relative contributions corresponding to 0.05 and 0.1 cumulative probabilities were recommended as the allocation factors for DCA (40%), TCA (30%), BCA (30%) and BDCA (60%). Advice on future directions of study was provided based on discussion and overview of various uncertainties. Ingestion exposure via the diet and daily drinking water consumption were shown to be priority factors for further studies.

## ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Drs Rieko Matsuda, Takahiro Watanabe, Yuriko Tsuchida, Hisaya Terada, Chidu Nishioka, Hirotaka Obana and Hiroyuki Tamaki of National Institute of Health Sciences for providing invaluable dietary samples for this study. Financial support for this research was provided by the Health and Labour Sciences Research (HLSRG) of Japan.

## REFERENCES

- Alqam, M., Bennet, R. M. & Zureick, A. 2002 Three-parameter vs. two-parameter Weibull distribution for pultruded composite material properties. *Compos. Struct.* **58**, 497–503.
- International Agency for Research on Cancer 2002 Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans 84.
- Itoh, S., Quan, D., Muto, T., Okashita, R., Echigo, S. & Ohkouchi, Y. 2008 Multiroute exposure assessment to haloacetic acids (in Japanese). *Environ. Eng. Res.* **45**, 553–561.
- Krasner, S. W. & Wright, J. M. 2005 The effect of boiling water on disinfection by-product exposure. *Water Res.* **39**, 855–864.
- Ministry of Health, Labour and Welfare Japan 2003 *The Revision of Drinking Water Quality Standard* (in Japanese). Tokyo, Japan.
- Ministry of Health, Labour and Welfare Japan 2004 *The National Health and Nutrition Survey Japan* (in Japanese). Tokyo, Japan.
- Okashita, R. 2010 *Estimation of Allocations to Drinking Water of Haloacetonitriles and Chloral Hydrate Based on their Multi-route Exposure* (in Japanese). Master's Thesis, Kyoto University, Japan.
- Raymer, J. H., Pellizzari, E. D., Childs, B., Briggs, K. & Shoemaker, J. A. 2000 Analytical methods for water disinfection byproducts in foods and beverages. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* **10**, 808–815.
- Reimann, S., Grob, K. & Frank, H. 1996 Environmental chloroacetic acids in foods analyzed by GC-ECD. *Mitteilungen Aus Dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene* **87**, 212–222.
- Richardson, S. D. 2005 New disinfection by-product issues: emerging DBPs and alternative routes of exposure. *Glob. NEST J.* **7**, 43–60.
- Schroll, R. 1994 Uptake pathways of organic chemicals from soil by agricultural plants. *Chemosphere* **28**, 297–303.
- Singer, P. C., Reckhow, D. A. & Letterman, R. D. 1999 *Water Quality and Treatment, a Handbook for Community Water Supplies*, 5th edn. McGraw-Hill, New York.
- Song, J. 2011 *Quantitative Microbiological Risk Assessment of Campylobacter in Drinking Water Treatment Process* (in Japanese). Master's Thesis, Kyoto University, Japan.

- Sutinen, S., Juuti, S., Koivisto, L., Turunen, M. & Ruuskanen, J. 1995 The uptake of and structural changes induced by trichloroacetic acid in the needles of Scots pine seedlings. *J. Exp. Bot.* **46**, 1223–1231.
- USEPA 1994 *Final Draft for the Drinking Water Criteria Document on Chlorinated Acids, Aldehydes, Ketones and Alcohols*. USEPA, Washington, DC.
- USEPA 2001 *Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) Vol.3: Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment*. USEPA, Washington, DC.
- Yano, K., Hosaka, M., Otaki, M., Tanaka, A., Iyo, T., Tosa, K. & Ichikawa, H. 2000 A questionnaire study on the water consumption (in Japanese), *Proceedings of 3rd Symposium of Japan Society on Water Environment*, Neyagwa, Japan, pp. 159–160.
- Yasutaka, T. & Matsuda, H. 2007 Effect of covering and distribution of the lead on the human health risk by the direct ingestion of lead contaminated soil (in Japanese), *Proceedings of the 6th Japan Conference on Structural Safety and Reliability*, Tokyo, Japan.

First received 7 May 2012; accepted in revised form 21 August 2012

## Reduction of chlorinous odor by the combination of oxidation and ion-exchange treatments

S. Echigo, S. Itoh, S. Ishihara, Y. Aoki and Y. Hisamoto

### ABSTRACT

To better control chlorinous odor in tap water, we assessed the performance of the combination of oxidation (ozonation or advanced oxidation processes, AOP) and ion-exchange treatment. In this process, the hydrophilic neutral fraction (a major dissolved organic matter (DOM) fraction) is converted to ionic species, and these ions and ammonium ion are effectively removed during ion-exchange processes. We found that each treatment process (e.g., oxidation alone or ion exchange alone) was effective for the reduction of chlorinous odor to some extent, but the chlorinous odor formation potential was lower when the oxidation process and ion exchange were applied in series. The combination of AOP (ozone/vacuum ultraviolet treatment) at a high ozone dose and ion exchange (both cation and anion) was most effective, and the chlorinous odor formation potential was reduced to approximately 30 TON (threshold odor number) from more than 100 TON. Also, dissolved organic carbon and ammonium ion were effectively removed with this process. Compared with ozonation, AOP was more effective at a higher ozone dose. The effectiveness of this process was also confirmed in continuous mode by pilot-scale experiment.

**Key words** | advanced oxidation, ammonium ion, chlorinous odor, dissolved organic matter, ion exchange, trichloramine

S. Echigo (corresponding author)

S. Itoh  
Graduate School of Engineering,  
Kyoto University,  
C1, Nishikyo,  
Kyoto 615-8540,  
Japan  
E-mail: [echigo@urban.env.kyoto-u.ac.jp](mailto:echigo@urban.env.kyoto-u.ac.jp)

S. Ishihara  
Kobelco Eco-Solutions Co., Ltd.,  
1-4-78, Wakihamacho,  
Chuo, Kobe 651-0072,  
Japan

Y. Aoki  
Ajinomoto Co., Inc.,  
1-1, Suzuki,  
Kawasaki,  
Kanagawa 210-8681,  
Japan

Y. Hisamoto  
METAWATR Co. Ltd.,  
1, Fuji-cho,  
Hino, Tokyo 191-8502,  
Japan

### INTRODUCTION

The modern water supply system based on rapid sand filtration and chlorination has been a great success in improving public health, but it is also true that people are not fully satisfied with the current tap water quality. In a nation-wide survey in Japan, it was found that 37.5% of the population drink tap water directly, and 21.3% demand more advanced drinking water treatment even with higher cost (Cabinet Office, Government of Japan 2008). One of the major complaints about tap water quality is the chlorinous odor, the odor caused from the reaction of chlorine and organic/inorganic compounds in water (Itoh *et al.* 2007). This is true even for the tap water treated with ozone/granular activated carbon (GAC) treatment and several major water utilities in Japan have already launched an effort to reduce chlorinous odor in tap water (e.g., Kawatani & Ishimoto 2009). Chlorinous odor is not a problem only in Japan.

For example, in Western Australia, chlorinous odor is a major complaint from costumers (e.g., McDonald *et al.* 2009). Also, considerable research efforts have been devoted to the identification of compounds responsible for chlorinous odor worldwide (Froese *et al.* 1999; Freuze *et al.* 2005).

While not all the compounds responsible for chlorinous odor have been identified, trichloramine (Kajino *et al.* 1999) and *N*-chloroaldimines (Froese *et al.* 1999; Freuze *et al.* 2005) are known as major contributors to chlorinous odor. Trichloramine can be produced from both inorganic (i.e., ammonium ion) and organic nitrogen (e.g., free amino acids). Also, other compounds responsible for chlorinous odor including *N*-chloroaldimines are formed from dissolved organic matter (DOM). Thus, the strict control of both ammonium ion and DOM is essential for the control of chlorinous odor.

The problem with the control of ammonium ion and DOM responsible for chlorinous odor is that they are hydrophilic and low-molecular-weight compounds. In particular, ammonium ion is hard to remove even by membrane treatment including reverse osmosis. One may argue that ammonium ion can be oxidized in biological activated carbon treatment. However, the performance of this system is temperature dependent and its control at very low concentration (i.e., a few  $\mu\text{g/L}$  level) is not an easy task.

The purpose of this study is to better control ammonium ion and DOM with the combination of oxidation (ozonation or advanced oxidation processes, AOP) and ion-exchange treatment. In this process, the hydrophilic neutral fraction (a major DOM fraction) is converted to ionic species, and these ions and ammonium ion are effectively removed during the ion-exchange process. In this paper, the performance of this new system at both bench scale and pilot scale is discussed.

## MATERIALS AND METHODS

This study consists of two parts. First, a series of bench-scale experiments were performed to evaluate the effectiveness of this new treatment process. For this part, the test water was collected from Yodo River at Hirakata Bridge (Osaka, Japan) and used after filtration by mixed cellulose ester membrane (0.45  $\mu\text{m}$ , Advantec). Ozonation and ozone/vacuum ultraviolet (VUV) treatment (hereinafter referred to as AOP) were used as oxidation processes. Both treatments were performed in semi-batch mode. In the second part of this study, pilot-scale experiments were performed in the Kunijima water purification plant of Osaka City to confirm the effectiveness of this process in continuous mode. For both parts, all the chemicals used were purchased from Wako (analytical grade or better) unless otherwise noted. For the preparation of standard and stock solutions, ultrapure water purified by a Milli-Q Academic A10 system (Millipore) was used.

### Bench-scale experiments

This part consists of three sets of experiments: (1) reduction of chlorinous odor by oxidation processes

(ozonation or AOP); (2) reduction of chlorinous odor by ion-exchange treatments; (3) reduction of chlorinous odor by the combination of oxidation and ion exchange.

### Reduction of chlorinous odor by oxidation processes

Ozone gas was produced from ultrapure oxygen by an ozone generator (AZH-3S, Hamamatsu Vegetable). For AOP, a VUV lamp with principal wavelengths of 254 and 185 nm (AY-11, Photoscience Japan) was employed. The path length of the UV reactor was 37.5 mm, and this reactor was connected to an ozone contactor (total volume = 4.0 L) by polytetrafluoroethylene tubes. The test solution was recirculated by a magnet pump (IWAKI) between the UV reactor and the ozone contactor at a flow rate of 4.2 L/min (see Figure 1).

### Reduction of chlorinous odor by ion-exchange treatments

Anion and cation exchange treatments were performed successively at a flow rate of 60 mL/min in this order when both treatments were applied. For anion exchange, DIAION PA308 (Mitsubishi Chemical, Japan) was used. For cation exchange, type X zeolite was employed. These ion exchangers were washed with Milli-Q water, regenerated with 3 L of 10% NaCl solution, and washed again with 5 L of Milli-Q water before treatment. The test water was fed to a glass column ( $\phi 40 \times 500$  mm, Kiriya Glass) packed with an ion exchanger by a Master Flex pump (Model 7518-00) continuously.

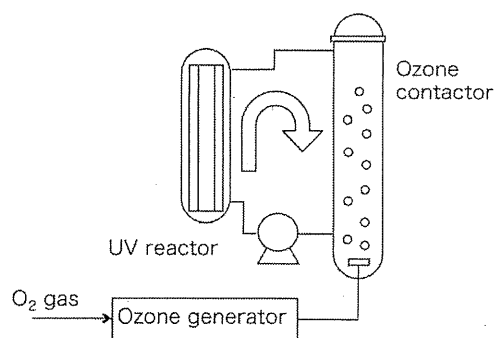


Figure 1 | Schematic of the bench-scale reactor for ozonation and AOP.

### Chlorinous odor reduction by the combination of oxidation and ion-exchange treatment

The combination of oxidation (ozonation or AOP) and ion-exchange treatment (anion and/or cation exchange) was applied to the test water collected from Yodo River (sampled at Hirakata Bridge). Two different ozone doses (2 and 10 mg/L) were applied to both ozonation and AOP. The same reactors, VUV lamp, and ion-exchange resins were used as described in previous subsections.

### Pilot-scale experiments

The schematic of the pilot-scale plant is shown in Figure 2. The flow rate in the ozone contactors, ozone reactor, and GAC column was 1.0 m<sup>3</sup>/h, and a part of the effluent from the GAC column or directly from the ozone reactor was fed to the cation exchange column at a flow rate of 0.5 m<sup>3</sup>/h (space velocity (SV) = 5 h<sup>-1</sup>). The source water for this plant was the water after sand filtration taken from the actual treatment facility. Two different ozone doses (1.5 and 3.0 mg/L) were applied to both ozonation and AOP. Thus, this experiment consists of four runs (note: the conditions for ion-exchange treatment were fixed: flow rate, 60 mL/min; SV, 7.2 h<sup>-1</sup>). To run these four conditions, it took two days. The experiment was repeated four times (i.e., total 16 runs) from December 2011 to February 2012.

For the first and second ozone contactors (i.e., the first and second columns), VUV lamps with principle wavelengths of 254 and 185 nm (QGL65-31, Iwasaki, Japan) were installed. For the ozone reactor (i.e., the third column), a conventional low-pressure mercury lamp (QGL65W-2, Iwasaki,

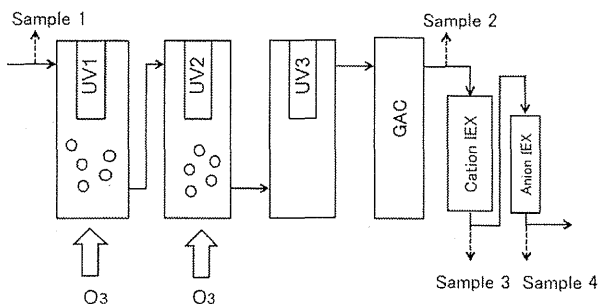


Figure 2 | Schematic of the pilot-scale plant.

Japan) was used because the presence of dissolved ozone at a sufficient concentration was expected.

Ion-exchange treatment was conducted in the following order: cation exchange and then anion exchange. This order was different from the bench-scale experiments. This was because of the limited configuration in the pilot plant. Lewatit MonoPlus S 100 cation exchange resin (Lanxess, Germany) and DIAION PA308 were used for cation and anion exchange, respectively. The former was regenerated with 62.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Nankai Chemical) and the latter was regenerated in the same manner as in the bench-scale experiment.

### Analytical methods

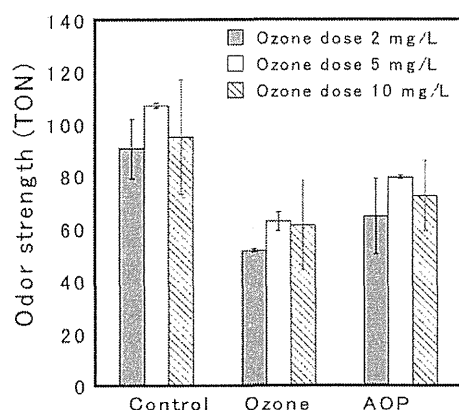
Chlorinous odor formation potential of each sample was measured after chlorination for 24 hours. The residual free chlorine after 24 hours was controlled at 1.0 mg/L. Then, the odor intensity was measured by the triangle sensory test (Yanagibashi *et al.* 2009). The odor strength of 1 mg/L chlorine solution is approximately 20 TON (threshold odor number). For the bench-scale experiments, the solution pH before chlorination was not adjusted, but it was adjusted to neutral pH for the samples from the pilot plant as the cation-exchange resin was in proton form and the effluent pH was around 3. In addition to odor intensity, trichloramine (NCl<sub>3</sub>) concentration was measured by headspace-gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) analysis developed by Kosaka *et al.* (2010) with minor modification as one of the major compounds causing chlorinous odor. The quantification limit of this method was 5 µg as Cl<sub>2</sub>/L.

Ammonium (Kuo *et al.* 2005) and bromate ions were monitored by ion chromatography with post-column derivatization. For these analyses, *o*-phthalaldehyde and *o*-dianisidine (TCI) were the derivatizing reagents, respectively. Their quantification limits were 0.4 µg as N/L and 0.3 µg/L, respectively.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Effect of ozonation and AOP on chlorinous odor

Chlorinous odor formation potentials after ozonation and AOP (i.e., ozone/VUV treatment) are shown in Figure 3.

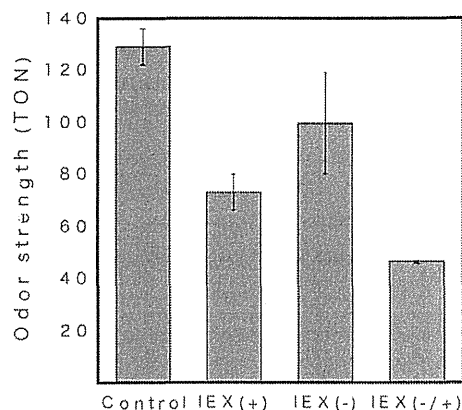


**Figure 3** | Effect of oxidation processes on chlorinous odor formation potential (Control: chlorination alone, Ozone: chlorination after ozonation, AOP: chlorination after AOP).

Compared with the control sample (i.e., chlorination only), chlorinous odor formation potential decreased by 40 and 30% for ozonation and AOP, respectively. AOP was less effective than ozonation probably due to the formation of ammonium ion (i.e., a precursor of trichloramine) during the decomposition process of DOM. Higher ammonium ion concentration was observed for AOP. For example, at an ozone dose of 5 mg/L, ammonium ion concentration was 48  $\mu\text{g/L}$  after AOP, while it was 30  $\mu\text{g/L}$  after ozonation. One may argue that this is a drawback of AOP, but if combined with ion-exchange treatment, ammonium ion will be effectively removed. Also, higher ozone dose (10 mg/L) did not result in lower chlorinous odor formation potential. This indicates that some of the reaction products still serve as precursors of chlorinous odor (e.g., ammonium ion and free amino acids) after intensive oxidation.

#### Effect of ion exchange on chlorinous odor

The effect of ion-exchange treatment on the chlorinous odor formation potential without oxidation process is shown in Figure 4. Compared with the control (i.e., chlorination only, odor strength 129 TON), chlorinous odor formation potential after anion exchange decreased to 100 TON. The effect of anion exchange alone seemed to be limited. Also, anion exchange was expected to simplify the matrix of odor compounds by removing organic precursors. This may have made the smell of trichloramine clearer (i.e., greater odor strength).



**Figure 4** | Effect of ion exchange on chlorinous odor formation potential (Control: chlorination alone, IEX: chlorination after ion exchange, the '-' and '-' signs indicate cation and anion exchange, respectively).

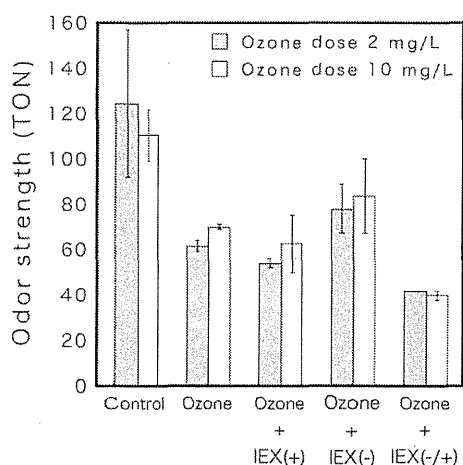
The chlorinous odor formation potential decreased to 73 TON by cation-exchange treatment (note that ammonium ion concentration ranged from 15 to 89  $\mu\text{g/L}$  for the control samples). This suggests that removal of ammonium ion and organic bases is effective for the control of chlorinous odor, but the complete removal of chlorinous odor is still impossible by this unit operation alone. That is, several different odor compounds are produced from different types of precursors. To resolve this situation, both organic (DOM) and inorganic (ammonium ion) precursors have to be controlled. Indeed, when both anion and cation exchange processes were applied, the chlorinous odor formation potential decreased to 47 TON. The reduction of odor strength by cation and anion exchange treatments appeared to be additive (i.e., the reduction by cation exchange + the reduction by anion exchange = the reduction by the sequential ion exchange treatment). This indicated that the smell of compounds produced from the reaction of chlorine and ammonium ion and that from the reaction of chlorine and organic anions are similar. This may imply that trichloramine was the major compound responsible for chlorinous odor in this experiment.

#### Control of chlorinous odor by the combination of oxidation and ion-exchange treatment

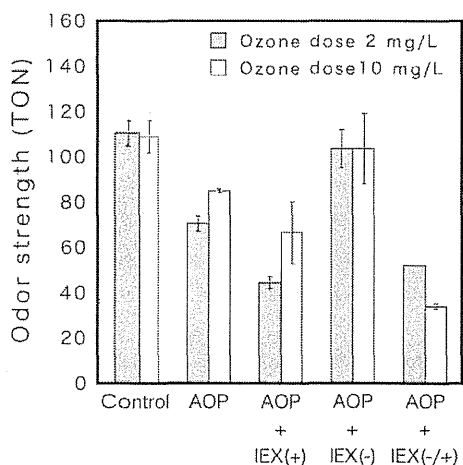
The chlorinous odor formation potentials after the combination of oxidation and ion-exchange treatment are shown



in Figures 5 and 6. The sequential treatment by AOP at an ozone dose of 10 mg/L, cation exchange, and anion exchange was most effective with respect to the odor strength after chlorination (32 TON). For the combination of ozonation (i.e., without VUV radiation) and ion-exchange treatment, the change of ozone dose showed no major impact (42 and 40 TON for ozone dose of 2 and 10 mg/L, respectively). On the other hand, increasing ozone dose for AOP improved chlorinous odor formation potential



**Figure 5** | Effect of the combination of ozonation and ion exchange on chlorinous odor formation potential (see the captions of Figures 3 and 4 for the definition of the labels).



**Figure 6** | Effect of the combination of AOP and ion exchange on chlorinous odor formation potential (see the captions of Figures 3 and 4 for the definition of the labels).

(Figure 6). This indicated that organic precursors were effectively converted to ionic species when AOP was applied at a high ozone dose.

During the oxidation process, a relatively high concentration of bromate ion was observed (Table 1). However, it was completely removed by anion exchange. Also, the combination of cation and anion exchange was very effective for the reduction of chlorine demand and dissolved organic carbon (DOC). Also, it is of note that a higher trichloramine concentration was observed after oxidation and anion exchange. A possible reason for this result is the decrease of pH after anion exchange.

These results let us conclude that AOP (i.e., ozone/VUV treatment) effectively ionizes DOM in source water, and the combination of AOP and ion-exchange treatment is an appropriate and rational way to control chlorinous odor in drinking water treatment.

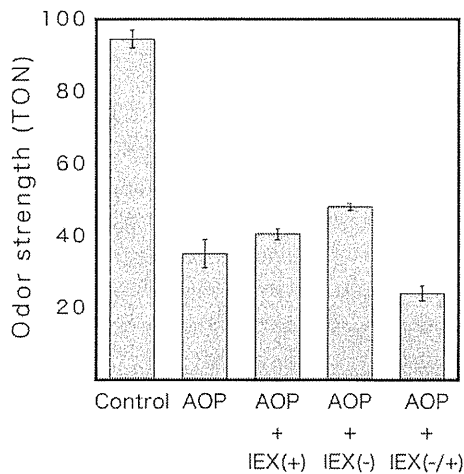
In addition to the ozone dose commonly used in actual treatment practice, the combination of AOP and ion-exchange was applied with an extremely high ozone dose to evaluate the lowest achievable odor strength. For this experiment, ozone dose was set to 200 mg/L. At this ozone dose, most DOM was mineralized and the remaining DOC was in the range of 0.1 to 0.2 mg/L. The DOC level further decreased below 0.1 mg/L by anion exchange. The results of odor strength are shown in Figure 7. AOP alone reduced the odor strength down to 35 TON. In addition to the decomposition of organic precursors, partial oxidation of ammonium ion may have contributed to this low odor strength under this extreme oxidation condition. The odor strength further decreased to 24 TON by the following ion-exchange treatment. As mentioned above, since the odor strength of 1 mg/L chlorine solution is approximately 20 TON, our result showed that the combination of AOP and ion exchange could remove all the precursors of chlorinous odor other than that of chlorine itself.

#### Pilot-scale experiments (continuous system)

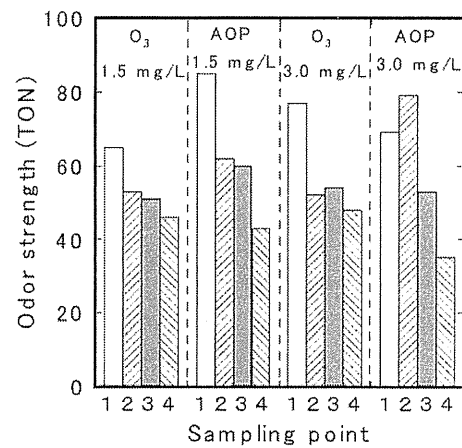
Chlorinous odor formation potential after each treatment step (rapid sand filtration, oxidation (i.e., ozonation or AOP), GAC, cation exchange, and anion exchange) in the pilot-scale experiment is shown in Figure 8 for both ozone doses of 1.5 and 3.0 mg/L. The combination of AOP at an

**Table 1** | Water quality after the combination of oxidation and ion-exchange treatment

		NH <sub>4</sub> (μg-N/L)	NO <sub>2</sub> (μg-Cl <sub>2</sub> /L)	DOC (mg-C/L)	BrO <sub>3</sub> (μg/L)	Chlorine demand (mg-Cl <sub>2</sub> /L)
Ozonation	Control	84	42	1.6	n/d	2.1
	Ozone	76	32	1.5	19	2.1
	Ozone + IEX(+)	6	26	1.4	18	1.2
	Ozone + IEX(-)	72	133	0.3	n/d	1.0
	Ozone + IEX(-/+)	5	28	0.3	n/d	0.5
AOP	Control	63	26	1.7	n/d	2.3
	AOP	83	47	0.8	6	2.3
	AOP + IEX(+)	10	19	0.7	5	1.2
	AOP + IEX(-)	78	124	0.1	n/d	1.3
	AOP + IEX(-/+)	5	33	0.1	n/d	0.4

**Figure 7** | Effect of the combination of oxidation and ion exchange under extremely high ozone dose (200 mg/L) on chlorinous odor formation potential (see the captions of Figures 3 and 4 for the definition of the labels).

ozone dose of 3 mg/L and ion exchange (both cation and anion exchange) was most effective among the conditions tested. Under this condition, the lowest odor strength observed was 21 TON (note that the formation potentials of the control samples were lower than those in the bench-scale experiments because the feed water was pretreated by intermediate ozonation). This result shows that the combination of oxidation and anion exchange is effective in continuous mode. Also, the result confirms that conventional O<sub>3</sub>/GAC does not remove chlorinous odor formation potential.

**Figure 8** | Chlorinous odor formation potential along the pilot-scale treatment system with the combination of oxidation and ion-exchange treatment (1: after rapid sand filtration, 2: after oxidation, 3: after cation exchange, 4: after anion exchange; each bar is a geometric mean of multiple evaluations ( $n = 3$  or  $4$ )).

Since ammonium ion concentration was low throughout the experiment (5–23 μg/L), the effect of cation exchange was not clear. At higher ammonium concentration, the relative importance of this process would increase.

Figures 9 and 10 show total organic carbon (TOC) and chlorine demand at each treatment step. In some cases, higher TOC and/or chlorine demand were observed after cation exchange. This could be the bleeding of organic compounds from ion-exchange resin or pipes. With anion-exchange treatment, TOC level decreased

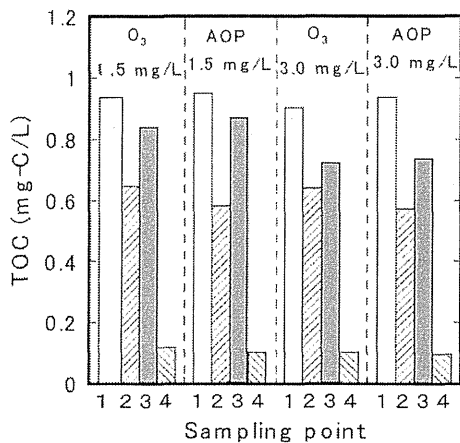


Figure 9 | TOC profile along the pilot-scale treatment system with the combination of oxidation and ion-exchange treatment (see Figure 2 and the caption of Figure 8 for the definition of labels).

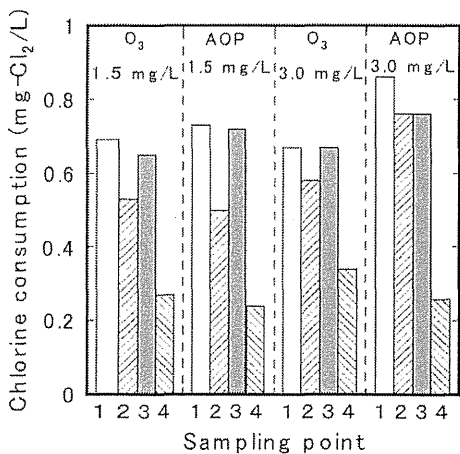


Figure 10 | The profile of chlorine consumption along the pilot-scale treatment system with the combination of oxidation and ion-exchange treatment (see Figure 2 and the caption of Figure 8 for the definition of labels).

dramatically (below 0.1 mg/L when combined with AOP). A similar trend was observed for chlorine demand. These results imply that anion exchange treatment is an effective way to remove organic compounds that are difficult to control by the conventional O<sub>3</sub>/GAC treatment. While our new treatment process was designed primarily for chlorinous odor control, this process will be useful for the reduction of hydrophilic micropollutants and the control of disinfection by-products.

## CONCLUSIONS

The combination of oxidation process (ozonation or AOP) and ion exchange (cation and/or anion exchange treatments) was applied for controlling chlorinous odor. The combination of AOP at a high ozone dose and ion exchange (both cation and anion) was most effective, and the chlorinous odor formation potential was reduced to 32 TON from more than 100 TON. DOC and ammonium ion were effectively removed with this process. Compared with ozonation, AOP was more effective at higher ozone dose. The effectiveness of this process was also confirmed in continuous mode by pilot-scale experiment. Thus, it was concluded that the combination of AOP and ion-exchange treatments was an effective technology for controlling chlorinous odor. This process was also suitable for the control of DOC, chlorine demand and bromate ion. The combination of ozonation and ion exchange was also effective for chlorinous odor and DOC removal. Thus, upgrading the current system successively would be a realistic and effective strategy.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support was provided in part by Osaka City Waterworks Bureau, JSPS KAKENHI Grant Number 21360257, and Health Labour Sciences Research Grant.

## REFERENCES

- Cabinet Office, Government of Japan 2008 *National Survey on Water*, <http://www8.cao.go.jp/survey/h20/h20-mizu/index.html>, accessed on August 31, 2012.
- Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D. & Cavard, J. 2005 Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. *Water Res.* **39** (12), 2636–2642.
- Froese, K., Wolanski, A. & Hrudey, S. 1999 Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water. *Water Res.* **33** (1), 1355–1364.
- Itoh, S., Shiro, S., Hirayama, N., Echigo, S. & Ohkochi, Y. 2007 Psychosocial considerations on strategies for improving customers' satisfaction with tap water based on causal modeling. *J. Japan Water Works Assoc.* **76** (4), 25–37.
- Kajino, M., Morizane, K., Umetani, T. & Terashima, K. 1999 Odors arising from ammonia and amino acids with

- chlorine during water treatment. *Water Sci. Technol.* **40** (6), 107–114.
- Kawatani, Y. & Ishimoto, T. 2009 Process after introduction of advanced water purification system and future technology meeting customer demands in Osaka City. *Environ. Sanit. Eng. Res.* **23** (3), 10–15.
- Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y. & Asami, M. 2010 Determination of trichloramine in drinking water using headspace gas chromatography/mass spectrometry. *Water Sci. Technol.: Water Supply* **10** (1), 23–29.
- Kuo, C. T., Wang, P. Y. & Wu, C. H. 2005 Fluorometric determination of ammonium ion by ion chromatography using postcolumn derivatization with *o*-phthalaldehyde. *J. Chromatogr. A*, **1085**, 91–97.
- McDonald, S., Lethorn, A., Loi, C., Joll, C., Driessen, H. & Heitz, A. 2009 Determination of odour threshold concentration ranges for some disinfection by-products for an Australian panel. *Water Sci. Technol.* **60** (10), 2493–2506.
- Yanagibashi, Y., Quan, D., Itoh, S., Echigo, S., Miyamoto, T. & Ohkouchi, Y. 2009 Application of a triangle test to the measurement of threshold odor numbers (TONs) in the water supply. *J. Japan Water Works Assoc.* **78** (1), 2–12.

特集記事・研究動向紹介

# 消毒副生成物の飲用寄与率と水道水質基準

伊藤 禎彦 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻



## 1. はじめに

水道水質基準は、当然のことながら、最新の科学的知見に基づいて設定されるべきものである。科学的知見の中では、当該化学物質に関する毒性評価がもっとも重要であるのはいうまでもない。これに加えて、実際上、水道水質基準値を設定するための重要な要素として飲用寄与率がある。飲用寄与率の大きさによって、基準値は何倍も変わりうるからである。本稿では、消毒副生成物を例に取り上げ、主として筆者らが行ってきた検討状況を述べる。

基準値設定の科学的頑健さを高めるためには、値の導出に使用される各要因に関する吟味が必要となる。毒性評価の手順や扱いも、決して一貫したものではなく時とともに変化しうる。また、消毒副生成物についていえば、規制対象となる物質はごく一部であり、飲料水の安全性からみると指標物質といえる。それら指標物質と、水の全体の安全性との関係の強さや限界に関する考察も必要となる。本稿ではこのような消毒副生成物に関する基準値設定上の残された課題について紹介する。その議論を通じて、基準値とは、現在のリスク科学の限界を踏まえた上で活用すべき性格のものであることを指摘することとなる。

## 2. 水道水質基準の設定と飲用寄与率

### 2.1 現行の水道水質基準

わが国の現在の水道水質基準は2004年に施行された

もの<sup>1)</sup>を基本としているが、その後逐次改正されてきた。現行の水道水質基準の体系は、基準項目50項目、水質管理目標設定項目27項目、要検討項目48項目からなっている。農薬については、水質管理目標設定項目の中の1項目にあげられているだけだが、中身を見るとその対象農薬は102種類ある。水道水質基準は、今後も必要に応じて逐次改正されることとなっており、最新の項目や基準値は厚生労働省健康局水道課ホームページ<sup>2)</sup>を参照されたい。

消毒副生成物としては、基準項目の中にトリハロメタン、ハロ酢酸、臭素酸イオンなど12項目、水質管理目標設定項目の中にジクロロアセトニトリルなど4項目、要検討項目の中にMX (3-クロロ-4-(ジクロロメチル)-5-ヒドロキシ-2(5H)-フラノン) やNDMA (N-ニトロソジメチルアミン) など13項目があり、水質管理上の重要な位置を占めている。

### 2.2 水質基準の設定法<sup>3)</sup>

有害な化学物質について基準値を設定しようとする場合、最初になされるのは、表1に示すように、化学物質を発がん性があるか否かで分類することである。ついで、発がん物質である場合には、それが遺伝子に障害を与える性質を有するかどうかで分ける。ここでどこに分類されるかによって、基準値設定方法が決定的に異なってくる点が重要である。

遺伝子障害性を有する発がん物質の場合には、閾値はないとみなす。そしてわが国の基準値は、その化学

表1 有害化学物質の分類と基準値設定の考え方

分類		基準値設定法	
有害化学物質	発がん性物質	遺伝子障害性あり	閾値はないとみなし、生涯を通じたりスク増分が $10^{-5}$ となるレベルをもとに設定
		遺伝子障害性なし	閾値があるとみなし、耐容1日摂取量 (TDI) をもとに設定
	非発がん性物質		閾値があるとみなし、耐容1日摂取量 (TDI) をもとに設定

物質の摂取が原因で生涯を通じた発がんリスクの増分が $10^{-5}$ となるレベルをもとに設定することとなっている ( $10^{-6}$ レベルとしている国々もある)。 $10^{-5}$ とは10万人に1人というレベルを意味する。しかし同時に、そのレベルとは、実際にはその化学物質による健康影響が顕在化することはないという意味で実質安全量 (Virtually Safe Dose; VSD) ともよばれる。このレベルを決定するためには動物実験結果が用いられるが、動物実験は一般に高投与量域で行われるため、その結果を数理モデルを用いて低用量域に外挿し、発がん確率 $10^{-5}$ に相当する化学物質の摂取量 (mg/kg/日) を求める。

一方、遺伝子障害性を示さない発がん物質および非発がん物質では、閾値が存在するとみなす。まず、動物実験結果から、有意な影響を及ぼさなかった最大の量 (最大無毒性量, No-observed Adverse Effect Level; NOAEL) を求める。試験によっては、NOAELが得られず、影響を示した最小の量 (最小毒性量, Low Observed Adverse Effect Level; LOAEL) しか得られない場合もある。ついで、この値を安全係数を意味する不確実係数で除す。不確実係数で除した値を耐容1日摂取量 (Tolerable Daily Intake, TDI) とよび、単位はmg/kg/日である。そしてこの量を水道水中の濃度に換算する。次式は、TDIを用いて評価値を求める計算式である。

$$\text{TDI [mg/kg/日]} = \frac{\text{NOAEL または LOAEL [mg/kg/日]}}{\text{不確実係数 (-)}} \quad (1)$$

$$\text{評価値 [mg/L]} = \frac{\text{TDI [mg/kg/日]} \times \text{平均体重 [kg]} \times \text{割当率 (-)}}{\text{1人1日当りの水摂取量 (L/日)}} \quad (2)$$

ここで、1人1日あたりの水摂取量は2Lとし、ヒトの平均体重はわが国では50kg (WHOでは60kg) としている。

### 2.3 飲用寄与率について

一般に化学物質は、飲料水を含む複数の経路で摂取

される。多くの場合、飲料水からの摂取量は、食品や空気など他の経路からの摂取量に比べて小さい。このため水質基準値は、飲料水経由の曝露割合を反映させる必要がある。

「WHO 飲料水水質ガイドライン第3版」<sup>4)</sup>では、寄与率のデフォルトは10% (摂取量に関する情報が利用できない場合) で、情報がある場合には10%以上とされていた。その後、第3版第2追捕版<sup>5)</sup>では、デフォルトの10%は過度に安全側であったとして、20%に変更された。そして取り得る範囲は1~80%とした。第4版<sup>6)</sup>でも、同様にデフォルトは20%で、取り得る範囲は1~80%としている。化学物質の種類によって、また国や地域の状況によって適切な値を設定するのが望ましいという立場である。また、デフォルトは20%に変更したものの、今後漸次再評価を行っていくこととし、従来のガイドライン値すべてを変更するわけではないとしている。

米国EPA<sup>7)</sup>では、曝露データが不十分な場合はデフォルト値の20%とし、曝露データが不十分ではあるが水道水以外の曝露量が小さい場合は20%から50%の範囲の値を用いることとしている。また、ある程度調査データがあつて、曝露経路がわかっている物質については、基準値を1つ設定するときには減法によって、複数設定するときは百分率法によって、20%から80%の範囲の割当率を設定することとしている。なお、このルールによらず、基準値をより小さく (厳しく) するのはかまわないとしている。

わが国の場合、通常、水道水経由の曝露割合としてはTDIの10%を割り当てることを基本としているが、消毒副生成物については、浄水処理における消毒過程で生成することから2倍である20%を用いてきた。一方、消毒剤および消毒副生成物のうち、二酸化塩素、塩素酸イオン、亜塩素酸イオンの3種については、二酸化塩素の使用を想定し、二酸化塩素は浄水処理に直接使用されるものであることから80%を与えている。また、シアン化物イオン及び塩化シアンについては、消毒副生成物ではないシアン化物イオンも含むことから20%ではなく10%が与えられている。なお、遺伝子障害性の発がん物質では、この寄与率は特に考慮されていない。

しかしこれらは暫定値であり、本来はわが国の実態

に即した値を設定すべきところである。仮に寄与率が20%ではなく40%であったならば、TDIのうち40%分が1日の飲水量2L中に含まれていても許されることになるから、基準値は2倍緩くなることを意味する。このように寄与率の値によっては、今後基準値が大きく変わる可能性があるといえる。

例えば、ハロ酢酸はトリハロメタンと物性が全く異なり、基本的に水中から気中への揮散は考えられず、その取り扱いも変える必要がある。それにもかかわらず、飲用寄与率は現状では両者とも20%に設定されており、今後の重要な課題と考えるべきである。

以上の点に鑑み筆者らは、経口曝露の他に経気曝露、経皮曝露といった曝露経路を考慮し、わが国における消毒副生成物の飲用寄与率を評価する試みを行ってきた。消毒副生成物ではないが、ホウ素についてその摂取経路を詳細に調査し、わが国における飲用寄与率を40%と設定した例<sup>9)</sup>もあり参考になる。

#### 2.4 寄与率と割当率

さて、(2)式では、「割当率」という用語を用いている。TDI法によって導出されたガイドライン値や基準値は、あらゆる経路による曝露を考慮に入れて、飲料水に対するTDIの比率を割り当てたものとなっている。すなわち割当率とは、TDIのうち、飲料水からの摂取が許容できる割合のことである。このアプローチにより、すべての曝露源からの1日総摂取量がTDIを超えないことが保証されることになる。

これに対して、複数経路から摂取される化学物質の量を合計した総摂取量のうち、飲料水経路が占める割合が飲用寄与率である。飲用寄与率とは、データに基づいた値ということもできる。割当率を設定するにあたっては、当然、この飲用寄与率に関する情報をベースにする必要がある。実際、ガイドライン値や基準値を導出する際には、可能な限り、通常の総摂取量のうち飲料水が占める割合に関するデータ（飲用寄与率）を用いることになっている。そして、食品や水からの曝露に関する適切かつ十分な情報が得られない場合、当該化学物質に対して、1日当たりの全摂取量に対する水の寄与率を反映させた、水の割当率を適用するという立場がとられる（しかし実際には、情報が不足しているか全くないことが多いので、上述のように、一

律に10%あるいは20%が与えられる場合がほとんどである）。

したがって、適切な基準値の導出へ向けには、まずは実測に基づいた飲用寄与率に関する検討を十分に行う必要がある。この立場から、本稿では以下、飲用寄与率または単に寄与率という用語を使用することとする。

### 3. 消毒副生成物の飲用寄与率に関する調査研究

#### 3.1 目的

主要な消毒副生成物であるトリハロメタン (Trihalomethanes; THMs)、ハロ酢酸 (Haloacetic acids; HAAs)、ハロアセトニトリル (Haloacetonitriles; HANs)、抱水クロラール (Chloral hydrate; CH) を対象とした。これらの物質について複数経路の曝露を考慮した上で曝露量評価を行い、水道水由来の寄与率を試算して提示することを目的とした。例えば、THMsとHAAsは物性が異なるにもかかわらず、両者とも20%が与えられている問題点は上述した（なお、ジクロロ酢酸 (Dichloroacetic acid; DCAA) は、わが国では遺伝子障害性を有する発がん物質として閾値を仮定しない方法で評価値が導出されており、現在のところ飲用寄与率は必要とされていないが、ここでは同列に扱う）。HANs, CHに関する知見もまったくないが、消毒副生成物であることから一律に20%が与えられている。対象物質の物性の違いは複数存在する曝露経路の寄与率に影響するため、物質群ごとに知見を集積することが必要である。

曝露経路としては、飲用、吸入、経皮吸収、食品摂取の4者を想定した。曝露媒体である水道水、空気、食品中のハロ酢酸濃度を測定し、各経路による曝露量の評価を行った。図1にこの概要を示した。総曝露量に占める「水道水からの経口曝露」の割合が飲用寄与率となる。被験者ごとに飲用寄与率を試算し、その変動を確率分布で表した後、適切と考えられる値を飲用寄与率推奨値として提示する。

なお、本検討の範囲では、水道水摂取量は2L/日として固定し、現行基準値の設定方法における飲用寄与率の値の精度を高めることを目的とした。2L/日ではない水道水摂取量を設定するケースについては、不確実性因子のひとつとして取り上げ考察している。

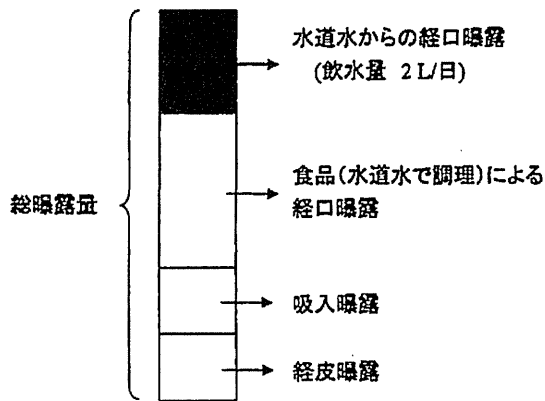


図1 現行の基準値導出における飲用寄与率の考え方

図1のタイトルを「現行の基準値導出における飲用寄与率の考え方」としたのはこのためである。

### 3.2 方法の概要<sup>9-11)</sup>

#### 3.2.1 飲用曝露量の算定

飲用曝露量は (3)式で算定した。

$$\text{飲用曝露量} (\mu\text{g}/\text{日}) = \text{体内吸収率} \times \text{水道水中濃度} (\mu\text{g}/\text{L}) \times \text{水道水摂取量} (\text{L}) \quad (3)$$

ここで、体内吸収率は1.0、水道水摂取量は2Lとした。水道水中濃度は関西地域の一般家庭で測定した値を用いた。THMsについては2005年～2009年に測定した計59軒、HAAsは2007年に測定した計22軒、HANs、CHは2009年に測定した計50軒である。

#### 3.2.2 吸入曝露量の算定

吸入曝露量は (4)式で算定した。

$$\text{吸入曝露量} (\mu\text{g}/\text{日}) = \text{体内吸収率} (1.0) \times \text{呼吸量} (\text{m}^3/\text{day}) \div 24 \div 60 \times (\text{屋外気中濃度} (\mu\text{g}/\text{m}^3) \times \text{屋外時間} (\text{分}) + \text{屋内気中濃度} (\mu\text{g}/\text{m}^3) \times \text{屋内時間} (\text{分}) + \text{浴室気中濃度} (\mu\text{g}/\text{m}^3) \times \text{入浴時間} (\text{分}) + \text{台所気中濃度} (\mu\text{g}/\text{m}^3) \times \text{台所時間} (\text{分})) \quad (4)$$

空気中物質を捕集するためには、物質群ごとに物性が異なるため、それぞれで捕集方法を工夫した。THMs、HANs、CHの捕集のためには、Tenax吸着管 (Supelco) を用い吸引ポンプで空気を吸引して吸着させた。HAAsの捕集のためには、水酸化ナトリウム水溶液を入れたインピンジャーを用い、吸引ポンプで空気を吸

引して溶解させた。

公募や依頼に応じて下さった一般家庭にこれらの器材を持ち込み、台所、寝室、浴室などで空気を捕集することになった。家庭内で、その場にいる方にポンプのオン・オフの操作を自身で行ってもらう必要があり、また、曝露量を算出するためには、入浴時間などその場での滞留時間も記録する必要がある。器材は通常、夕方に設置させていただき、翌朝回収した。プライバシーに配慮しつつ、大変な調査であった。

(4)式における呼吸量は $15 \text{ m}^3/\text{日}$ とした。文献値から屋外時間は72分、屋内時間は948分とした。THMsについて、屋外気中濃度、屋内気中濃度、浴室気中濃度、台所気中濃度、入浴時間および台所時間は3.2.1と同じ59軒の測定値を用いた。ただし屋外、屋内、および台所の測定数は30軒である。HAAsについても、屋外気中濃度、屋内気中濃度、浴室気中濃度および入浴時間は3.2.1と同じ22軒の測定値を用いた。予備実験の結果、HAAsについては台所からの曝露量が小さいことが分かったので測定対象から除外した。HANs、CHについても台所、および屋内 (寝室等) 濃度を除外している。

#### 3.2.3 経皮曝露量の算定

経皮曝露は入浴時に発生するものと仮定し、その曝露量 ( $\mu\text{g}/\text{日}$ ) は、水道水中濃度、入浴時間、体表面積、物質の皮膚透過係数とラグタイムをパラメーターとする計算式によって算定した<sup>12)</sup>。

#### 3.2.4 食品試料とその調製

食品経由のTHMs摂取量を推定するため、マーケットバスケット法による調査を実施した<sup>13)</sup>。食品は、国民健康・栄養調査の方法<sup>14)</sup>にならう、2009年夏、京都市内において表2に示す17群からランダムに121品目を購入した。食材は水道水を使用して調理に相当する処理を行う。調理に相当する処理とは、茶わん蒸しやカレーライスをつくることはしないが、米を炊いたり肉を煮たりはするという意味である。ついで各食品の摂取量に対応させて、表2に示す食品群ごとの混合試料を作製した。

HAAsについては、わが国の6か所 (地域AからF) を対象として、マーケットバスケット法による調査を実施した<sup>11)</sup>。地域AからFは北緯24.3度から35.7度に位置し、都市の人口規模はおおよそ100万人から1400万



表2 食品群と1日当たり摂取量

食品群と食品例	摂取量 (g/日) (全国平均値)
1群 穀類 (米, うどん等)	449.5
2群 いも類 (さつまいも, じゃがいも等)	60.5
3群 砂糖・甘味料類 (黒砂糖, はちみつ等)	7.1
4群 豆類 (豆腐, 油揚げ等)	61.5
5群 雑実類 (アーモンド, らっかせい等)	2.1
6群 野菜類 (大根, たまねぎ等)	253.9
7群 果実類 (みかん, りんご等)	119.2
8群 きのこと類 (えのきたけ, しいたけ等)	15.0
9群 藻類 (のり, わかめ等)	12.9
10群 魚介類 (さんま, かつお節等)	82.6
11群 肉類 (牛肉, 豚肉等)	77.9
12群 卵類 (鶏卵, うずら卵等)	34.4
13群 乳類 (牛乳, ヨーグルト等)	135.4
14群 油脂類 (植物性油脂, マーガリン等)	10.5
15群 菓子類 (カステラ, シュークリーム等)	25.6
16群 嗜好飲料類 (茶, コーヒー等)	616.4
17群 調味料・香辛料類 (食塩, 本みりん等)	92.0

摂取量 (g/日) は, 厚生労働省: 国民健康・栄養調査 (2006)<sup>14)</sup> による。

人である。食品は2008年6月から10月の間に購入した。各食品群ごとに作製したペースト状試料は、-20℃保存された状態で京都大学に搬送された。測定結果を用いて、HAAの曝露量を計算した。なお、6つの調査地域での摂取量の変動は測定できていない。6調査地域での摂取量を求めた後、各HAAについてそれぞれの平均値を求めた。

HANs, CHについては、THMsと同様に、2009年11月に京都市内で購入した食材について測定した。

### 3.2.5 曝露量の算定および飲用寄与率の算出

THMsの測定対象である59軒(人)、HAAの測定対象22軒(人)、HANs, CHの測定対象50軒(人)をそれぞれ被験者とみなし、次式にしたがって水道水経由の割合を計算した。

$$\begin{aligned} & \text{水道水経由の曝露割合 (飲用寄与率) (-)} \\ & = \text{水道水経由摂取量 } (\mu\text{g/日}) / \text{総摂取量 } (\mu\text{g/日}) \end{aligned} \quad (5)$$

各被験者に対する飲用寄与率を求め、そのヒストグラムを描いた。次に、これらに対して適合する確率分

布を選択し、これを利用して適当と考えられる飲用寄与率を求めた。確率分布の選定と適合度評価はCrystal Ball Version 11 (Oracle, Redwood Shores, CA)を用いて行った。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 濃度の測定結果

水道水中のTHMs (Chloroform, TCM; Bromodichloromethane, BDCM; Dibromochloromethane, DBCM; Bromoform, TBM), HAA, HANsおよびCHの測定結果をそれぞれ図2, 図3, 図4に示す。THMsのうち、TCM, DBCM, BDCMはほぼすべての水道水から検出され、TBMは半数以上から検出された。測定対象としたHAAは、クロロ酢酸3種 (Chloroacetic acid, MCAA; DCAA; Trichloroacetic acid, TCAA), プロモクロロ酢酸3種 (Bromochloroacetic acid, BCAA; Bromodichloroacetic acid, BDCAA; Dibromochloroacetic acid, DBCAA), プロモ酢酸3種 (Bromoacetic acid, MBAA; Dibromoacetic acid, DBAA; Tribromoacetic acid, TBAA)の合計9種類である。このうち水質基準項目になっているのは、クロロ酢酸3種 (MCAA, DCAA, TCAA)

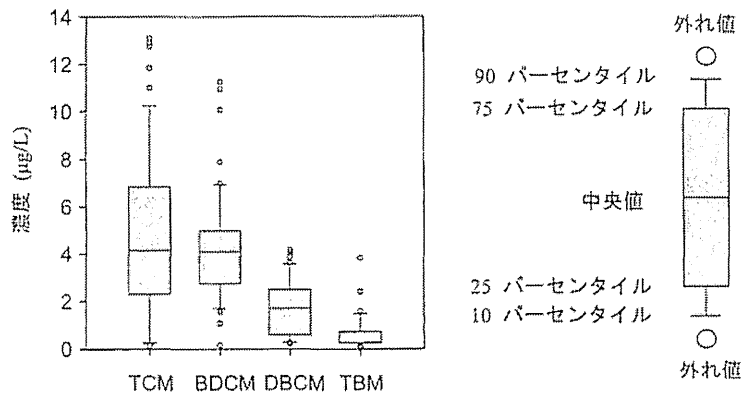


図2 水道水中 THMs 濃度

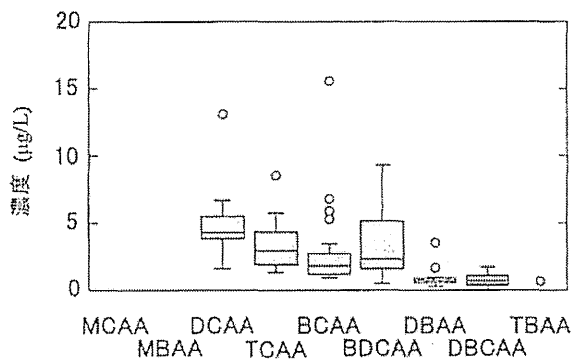


図3 水道水中 HAAs 濃度

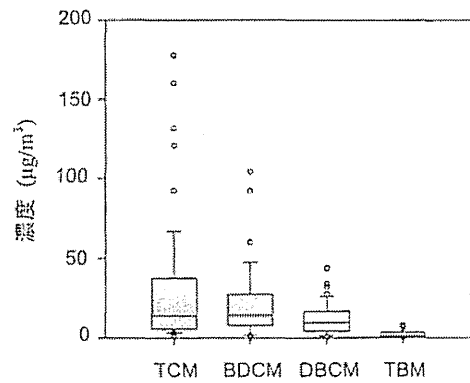


図5 浴室空气中 THMs 濃度

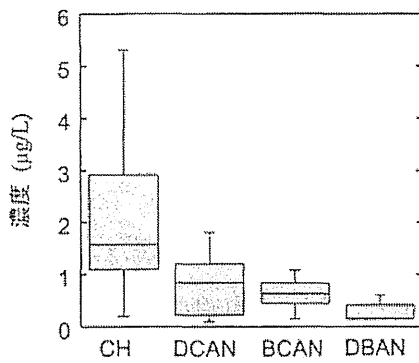


図4 水道水中 HANs, CH 濃度

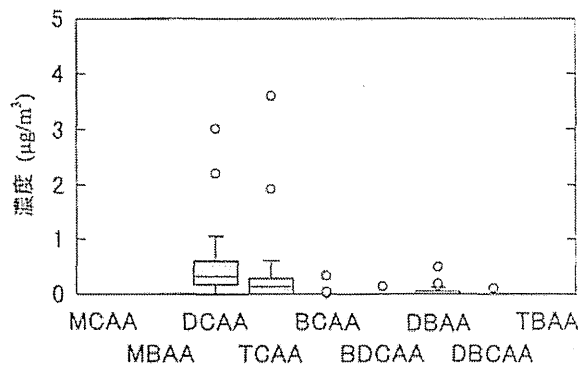


図6 浴室空气中 HAAs 濃度

であり、残りの6種類は要検討項目に分類されている。図3に示すように、MCAA、MBAAはどの試料からも検出されず、TBAAは1軒を除いて検出されなかった。HANsのうちDichloroacetonitrile (DCAN)、およびCHが水質管理目標設定項目に、他のBromochloroacetonitrile (BCAN)、Dibromoacetonitrile (DBAN)、Trichloroacetonitril (TCAN)は要検討項目におかれている。このうちTCANは検出濃度も低く曝露の可能性が低いことから対象物質から除外した。CHはほぼすべての水道水から検出された一方、DBANは半数

程度からの検出にとどまった。

なお、調査地域には、急速砂ろ過法による通常処理とオゾン-粒状活性炭を備えた高度処理で処理された水道水が配水されている。これらを区別した考察は別に行っている<sup>15,16)</sup>が、本稿では区別していない。

浴室空气中濃度の測定結果をそれぞれ図5、図6、図7に示す。一見して、THMs濃度が高く、HAAsおよびHANs濃度が低いことがわかる。これは図2、図3、図4に示した水道水中濃度の違いを考慮しても、HAAsおよびHANs濃度の方が低いといえる。こ

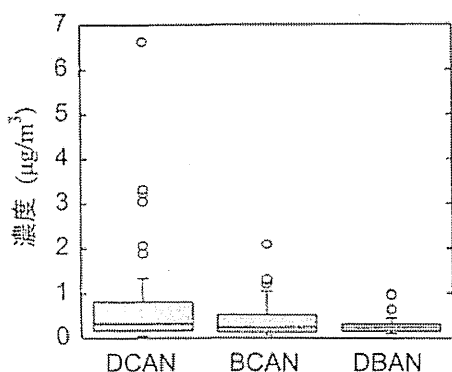


図7 浴室空气中 HANs 濃度

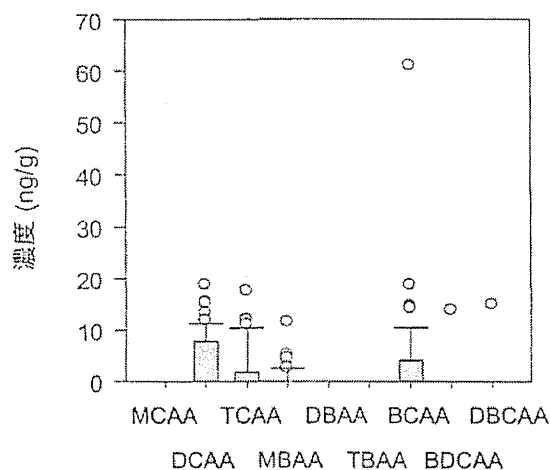


図8 食品試料 (地域A-地域D) 中の HAAs 濃度

の測定結果から、HAAs と HANs は、水相から気相への移行が進みにくいと推察できるが、これはヘンリー定数の大小からも説明が可能である。一方、HAAs については、その捕集方法から、浴室における水道水の使用によって生じたエアロゾル状の HAAs によって、浴室空气中 HAAs 濃度が上昇したと考えることもできる。

また、入浴については、入浴時間、シャワー使用の有無、換気の有無といった個人差があり、曝露量にはこれら因子も当然影響する。これら因子の影響については別に考察を行っている<sup>10,15,16)</sup>が、本稿では区別しないこととする。

食品試料の HAAs 濃度のうち地域 A- 地域 D の結果を図 8 に示す。なお、地域 E と地域 F では塩素のない精製水を使用しているため、同じ図に示すことは避けたのでここでは示していない。DCAA と BCAA がもっとも高い頻度で検出された。TCAA は低濃度ではあったが、BCAA よりも高い頻度 (24 試料) で検出された。その他の HAAs は、特定の試料から検出され

表3 THMs の食品由来曝露量

物質名	食品曝露量 (µg/日)
TCM	12.3
BDCM	2.63
DBCM	1.15
TBM	0

ただけであった。また、MCAA, DBAA, TBAA は検出されなかった。地域間変動も認められたが、その影響は不確実性分析で検討することとする。

このように食品試料中の濃度を測定した後、各食品群の摂取量を乗じて、食品経由の 1 日当たり曝露量を計算する。例として、THMs の曝露量を求めた結果を表 3 に示す。藻類からの摂取量が最大で、ついで調味料・香辛料類、肉類、砂糖・甘味料類からの摂取量が多かった。また、HAAs 曝露量の計算結果によれば、DCAA の曝露量がもっとも高く (15.6 µg/日)、ついで TCAA (12.2 µg/日)、BCAA (11.6 µg/日) であった。これらの 3 種類については、嗜好飲料類 (1.1-9.35 µg/日)、野菜類 (1.97-4.74 µg/日) が主たる摂取食品であった。一方、HANs, CH についてはいずれの試料からも不検出であった。HANs は揮発性、加水分解性、CH は熱分解性、加水分解性が大きいという化学的性状を有するため、調理に使用する水道水にこれらの物質が含まれていたとしても調理中に失われる可能性が高いと考えられる。

### 3.3.2 飲用寄与率の試算結果

濃度の測定結果から、飲用曝露量、吸入曝露量、経皮曝露量、食品経由曝露量を求めた後、飲用寄与率を計算した。

被験者 59 人に対する THMs の飲用寄与率の分布を図 9 に示す。THMs の場合、飲用・吸入・皮膚経由の曝露量はほぼ同じ程度で食品経由がやや低い割合であった。中央値は、TCM 0.19, BDCM 0.33, DBCM 0.24, TBM 0.09 であった。

被験者 22 人に対する DCAA の飲用寄与率のヒストグラムを図 10 に示す。縦軸はサンプル数 (人数) を示している。他の HAAs についても同様に描いたが、MCAA, MBAA, TBAA については、吸入および経皮曝露量は推定できなかったため、それらの飲用寄与率も計算できなかった。HAAs の場合、総じて吸入曝露や

経皮曝露の割合は非常に小さく、飲用曝露と食品経由曝露の割合が大きかった。

また、HANs および CH の飲用寄与率の分布を図11に示す。総曝露量に占める飲用、吸入、経皮の各曝露量の割合をみても（上述のように食品由来はなし）、飲用経路が主要曝露経路であることが明確であった。

次に、これらに対して適合する分布を選択した。こ

の場合、飲用寄与率を推奨するのが目的であり分布の中央付近より出現確率が小さい部分が重要であるため、適合性の判定にはアンダーソン-ダーリング (A-D) 検定の結果を重視した。DCAA のヒストグラムに対して当てはめたロジスティック分布を図10中に示した。この他の HAAs の飲用寄与率に当てはめた確率密度関数を表4に示す。適合性の目安はA-D 検定値が1.5以下である（より正確な判定は成書<sup>17)</sup>参照）ため、この場合、DBAA と DBCAA にあてはめた分布は適合しているとはいえない。このため、以下の分析では DBAA と DBCAA を除外した。

同様に THMs に対しては、TCM, BDCM, DBCM にベータ分布, TBM にロジスティック分布（不適合）を与えた<sup>13)</sup>。さらに、HANs のうち、DCAN にはガンマ分布, BCAN と DBAN にはロジスティック分布, CH にはワイブル分布を与えることが可能であった<sup>16)</sup>。

基準値設定にあたっては安全側の値であることが求められるので、与えた分布形の5パーセンタイルに相当するレベルを求めた。図10に示すDCAA の場合、5パーセンタイルに対応する飲用寄与率は0.402であ

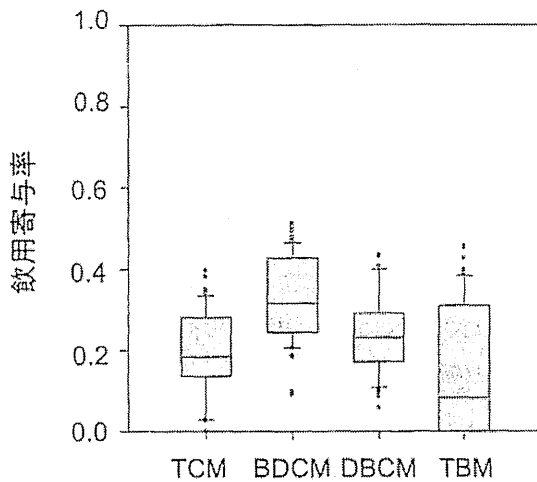


図9 THMs 飲用寄与率の分布

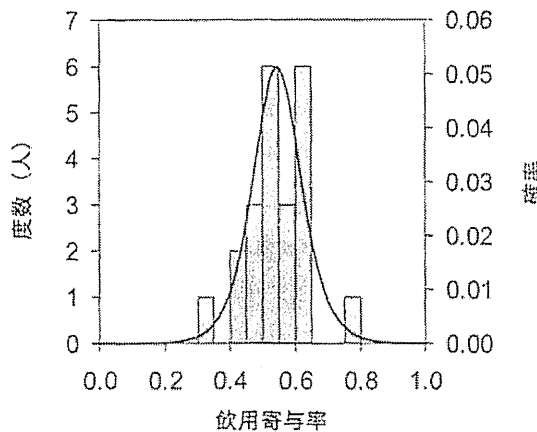


図10 DCAA の飲用寄与率の度数分布

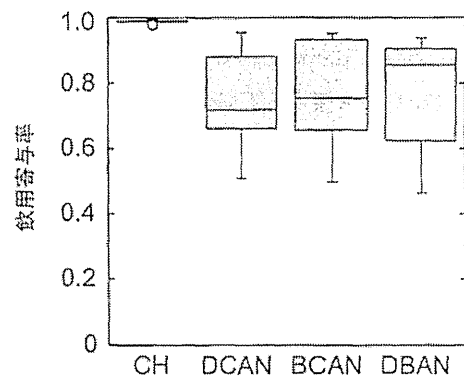


図11 HANs, CH の飲用寄与率の分布

表4 HAAs 各物質の飲用寄与率に当てはめた確率密度関数

物質名	分布形	パラメーター	アンダーソン- ダーリング検定値
DCAA	ロジスティック分布	平均値 = 54.5, 尺度 = 4.87	0.159
TCAA	ベータ分布	最小値 = 27.0, 最大値 = 71.1, $\alpha = 1.09, \beta = 1.63$	0.149
BCAA	ワイブル分布	位置 = 24.5, 尺度 = 22.9, 形状 = 1.41	0.193
BDCAA	ワイブル分布	位置 = -42.3, 尺度 = 124, 形状 = 15	0.551
DBAA	ロジスティック分布	平均値 = 89.3, 尺度 = 5.43	2.376
DBCAA	ロジスティック分布	平均値 = 79.3, 尺度 = 19.7	4.163