

(31) 臭化物イオン共存下での塩素処理水の安全性評価：

有機臭素化合物の寄与率

Toxicity of Chlorinated Water in the Presence of Bromide Ion: Contribution of Brominated Disinfection By-Products to the Toxicity of Chlorinated Water

越後信哉*, 伊藤禎彦*, 荒木俊昭**, 安藤良*
Shinya ECHIGO*, Sadahiko ITOH*, Toshiaki ARAKI**, Ryo ANDO*

ABSTRACT; Chromosomal aberration test and the differentiation method between total organic chlorine (TOCl) and total organic bromine (TOBr) were employed to evaluate the contribution of brominated disinfection by-products to the toxicity of chlorinated water in the presence of bromide ion. From the experiments using a high concentration humic acid solution, the toxicity of TOBr was found to be 4.8 times higher than that of TOCl on TOX basis, and the contribution of TOBr to activity inducing chromosomal aberrations reached 50% when the bromide-to-TOC ratio was 0.1 mg Br/mg C. Same experiments were conducted with Lake Biwa water. In this case, it was found that the toxicity of TOBr was found to be approximately 10 times higher than that of TOCl on TOX basis, and the contribution of TOBr to activity inducing chromosomal aberrations reached 30% even at the ambient bromide concentration (38.2 µg/L).

KEYWORDS; humic acid, chlorination, total organic bromine (TOBr), total organic chlorine (TOCl), activity inducing chromosomal aberrations

1. はじめに

臭化物イオンは水道原水中に数 µg/Lから数100 µg/Lの濃度範囲で存在している^{1,2)}。その起源は海水の地下帯水層への浸入や流域の地質学的特徴による自然由来のもの、および工業活動や人々の日常生活にともなって排出される人為的なものの2種類に大別される²⁾。臭化物イオンは次亜塩素酸と速やかに反応し、次亜臭素酸に酸化される²⁾。この次亜臭素酸はフミン質等の天然由来の有機物に対して高い反応性を示す。このため、浄水塩素処理過程では、有機塩素化合物に加えて有機臭素化合物が生成する。塩素処理副生成物のうち、ハロ酢酸類のような比較的化学構造が簡単なものについては、有機臭素化合物の生成量は有機塩素化合物のそれより少ないものの、単位濃度あたりの発ガンに関するイニシエーション活性（以下有害性とする）は分子内に臭素を含むものの方が高いことが示唆されてきた^{3,4)}。また未同定の反応生成物についても、フミン酸と次亜臭素酸を直接反応させた際の生成物とフミン酸と次亜塩素酸との反応生成物の染色体異常誘発性を比較すると、TOX基準では前者の方が数倍程度高いことが明らかになっている⁵⁾。

一方、臭化物イオン共存下での塩素処理水については、一定の塩素注入量に対しては臭化物イオン濃度が高くなると、その有害性が増大することが知られているものの⁶⁾、有機臭素あたり、あるいは有機塩素あたりの有害性、さらにはそれぞれの塩素処理水全体の有害性に対する寄与率については知見がない。これは、従来の全有機ハロゲン(TOX)分析では有機臭素と有機塩素を区別できないためであるが、臭素系副生成物（分子中に臭素を含む消毒副生成物）を制御することの意義を考察する上で、臭素系副生成物の全有害性に対する寄与率を算出することは大きな意義があるといえる。

以上のことを踏まえ、本研究ではチャイニーズハムスター肺細胞を用いた染色体異常試験⁷⁾および全有機臭素(Total Organic Bromine, TOBr)と全有機塩素(Total Organic Chlorine, TOCl)の個別

* 京都大学大学院工学研究科都市社会工学専攻
(Dept. of Urban Management, Kyoto Univ.),

** 株式会社村田製作所 (Murata Manufacturing Co., Ltd.)

定量^{8,9)}により、塩素処理副生成物全体の有害性に対する有機臭素化合物の寄与を評価すべく実験的検討を行った。具体的には、有機臭素化合物の生成に関わる因子のうち、有機物濃度、塩素注入量、臭化物イオン濃度を取り上げ、これらの因子と塩素処理副生成物全体の有害性に対する有機臭素化合物の寄与率の関係を定量的に評価し、有機臭素化合物の制御の必要性を論じるための一知見とすることとした。

本研究は2種類の実験から構成される。まず高濃度フミン酸水溶液を用いた試料濃縮過程を必要としない系で基礎的検討を行った。この後、琵琶湖水に臭化物イオンを添加したものを試料として、より実際の処理条件に近い条件で、有機臭素化合物の寄与率の推定を行った。

2. 実験方法

2.1 高濃度フミン酸水溶液の塩素処理

水道水に含まれる天然有機物のモデル物質として試薬フミン酸 (Aldrich)を用いた。高濃度フミン酸水溶液はフミン酸約3 gを0.1 M水酸化ナトリウム (和光純薬) 水溶液1 Lに添加して24 時間、さらに塩酸 (和光純薬) にてpH 7.0に再調整して24 時間攪拌した後、グラスファイバーフィルター (GS25, アドバンテック) でろ過することにより調製した。この高濃度フミン酸水溶液にリン酸緩衝液 (最終濃度: 100 mM, pH7.0), 臭化カリウム (和光純薬) 水溶液 (最終濃度: 0, 50, 100, 150, 200, または250 mg/L) および超純水 (Millipore Elix 10による) を加えたものを試料水とした。超純水は塩素添加後の最終TOCが1000 mg/Lとなるように加えた。

塩素処理はそれぞれの臭化物イオン濃度について、塩素注入量/TOC=0.5, 1.0, または1.5 mg Cl₂/mg Cとなるように試料水に次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (和光純薬) を添加して行った。反応は密閉条件, 20 °C, 暗所で行った。また、反応時間は24時間とした。なお、反応生成物の分解が懸念されたため、残留の可能性がある塩素を除去するための還元剤の添加は行わなかった (注: DPD法¹⁰⁾ により24 時間後の残留塩素濃度を測定したところ、どの場合も0.1 mg/L以下であり、染色体異常試験には影響ないと見なすことができた)¹¹⁾。これら18試料 (臭化物イオン濃度6段階×塩素注入量3段階) を染色体異常試験とTOClおよびTOBrの個別定量に供した。また、予備実験として、臭化物イオン無添加の高濃度フミン酸水溶液について、塩素注入量/TOC=0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5 mg Cl₂/mg Cにて塩素処理を行った。

なお、本実験では通常の水道原水よりも300 倍以上高いTOCの高濃度フミン酸水溶液を用いて試料濃縮過程を経ずに染色体異常試験を行った。これは試料濃縮過程で回収されにくい親水性反応生成物を含めた有害性評価を十分な検出感度で行うためである。

2.2 琵琶湖水ろ過水の塩素処理

2003 年 11 月 14 日に琵琶湖南湖にて採水したものを実験原水とした。琵琶湖水は採水後速やかに実験室に運び、1.0 μm メンブランフィルター (アドバンテック) でろ過して SS 成分を除去した。ろ過後の実験原水の TOC は TOC 計 (TOC-5000A, 島津製作所) により測定した結果、1.88 mg C/L であった。また、臭化物イオン濃度はイオンクロマトグラフ (LC-VP, 島津製作所) により測定した結果、38.2 μg/L であった。この実験原水に臭化カリウムを初期臭化物イオン濃度が38.2 (無添加), 120, 240, 400, 600 μg/L となるように添加し、塩酸と水酸化ナトリウムでpHを7.0に調製したものを試料水とした。塩素処理はこれら試料水に次亜塩素酸ナトリウム水溶液を塩素注入量/TOC =1.5 mg Cl₂/mg Cとなるように加えることで行った。反応時間, 反応条件は2.1と同様とした。

琵琶湖水塩素処理水の濃縮は固相抽出法によった。固相としては、Sep-Pak® CSP-800固相抽出カートリッジ (Waters)を用いた。まず、塩素処理水中の反応生成物のイオン化を抑制するためにpHを塩酸で2に調整した。この後、試料水20 Lをコンディショニング済みのCSP-800固相抽出カートリッジ4本に上向流 (50 mL/min) で通水した。カートリッジは2本直列に接続したものを2組並列

にして用いた。なお、残留塩素の除去のための還元剤は添加しなかった。吸着された有機物の脱離はCSP800カートリッジを4本直列に再接続し、Backflush法により行った。脱離溶媒としてジメチルスルホキシド(DMSO)を用い、マイクロシリンジポンプ(IC3100, KdScientific)により下向流0.2 mL/minで通液し、DMSOの流出を確認の後、2 mLを濃縮試料として採取した。本操作の通水倍率は 10^4 倍である。

2.3 染色体異常試験⁷⁾

新生チャイニーズ・ハムスター雌の肺細胞(CHL/IU, 大日本製薬)をEagle MEM+ウシ胎児血清10%の培養液を用い37℃で継代培養しておいたものを用いた。試料の投与は、継代後24時間後に試料を0.2 μ m フィルター(Millex-LG, MILLIPORE)で除菌ろ過をしつつ行った。投与量は高濃度フミン酸水溶液については培養液6 mLに対し1 mL、琵琶湖水については培養液6 mLに対し 10^4 倍に濃縮したものを30 μ Lとした。すなわち、試料の濃度は培養液中ではそれぞれ1/7、50倍となっている。染色体標本は、試料を投与してから24時間培養した後に作製した。

染色体標本は、検鏡(1000倍)により、染色体異常を計数した。検鏡は各標本100細胞について行い、切断型異常と交換型異常の和を染色体異常数とした。CHL細胞は1細胞あたり25本の染色体を持っているので、1標本あたり2500本の染色体を評価対象としていることになる。

2.4 TOClとTOBrの個別定量^{8,9)}

反応開始後24時間経過した試料を超純水にて100倍に希釈した後、TOBrとTOClの個別定量分析に供した。試料の活性炭への吸着およびその燃焼はそれぞれ三菱化学製TX-3AAおよびTOX10Σを用いて通常のTOX測定と同様に行った¹⁰⁾。ただし、燃焼炉の排ガス出口には通常法で用いられる酸化還元滴定用の電極セルにかえて小型のインピンジャーが接続されており、TOClおよびTOBr成分に対応する排ガス中のHClおよびHBrをインピンジャー内の超純水10 mL中に溶解させた。次にこのHBrとHClを含む水の中に含まれる二酸化炭素を除去するために窒素ガスを15-30分間送入した。最後にこのHBrとHClの水溶液中の臭化物イオンと塩化物イオンの濃度をイオンクロマトグラフィー(分析システム, SHIMADZU LC-VP; 検出方法, 電気伝導度; 分析カラム, Shimpack IC-A3, 溶離液, 50 mMホウ酸/3.2 mMビストリス/8 mM p-ヒドロキシ安息香酸)により定量し、試料中のTOBrおよびTOClの濃度を決定した。

3. 実験結果と考察

3.1 塩素処理水の染色体異常誘発性に対する有機臭素化合物の寄与の評価(高濃度フミン酸水溶液による評価)

(1) 有機塩素系消毒副生成物の染色体異常誘発性

図1に臭化物イオンが共存しない場合(すなわち有機塩素化合物のみしか生成しない場合)の塩素注入量と染色体異常数の関係を示す。また図2には、この場合の塩素注入量と生成したTOClの関係を示す。いずれも、注入塩素量/TOC比が0.0-1.5 mg/mgの範囲でほぼ単調に増加し、染色体異常数の変化傾向はTOClの生成量の変化傾向によく対応しているといえる。また、表1に示すように、この範囲でTOClあたりの染色体異常数(以下、TOClの染色体異常誘発強度と定義する)は平均で1.53 L/(100細胞 mg Cl)(標準偏差0.08, n=5)であり概ね一定であった(以下このTOClの染色体異常誘発強度の平均値を A_{TOCl} と定義する)。このため、以下の議論では、単位TOClあたりの染色体異常数は一定であると仮定することとした。

なお、この仮定は、分子構造によらず分子中の塩素および臭素の量によってのみ有害性が決まることを意味する。本研究では、フミン酸と次亜臭素酸を直接反応させた際の生成物とフミン酸と次亜塩素酸との反応生成物いずれのTOXあたりの染色体異常誘発性は反応条件によって大きく変わらないことを考慮して⁹⁾、近似的にはこの仮定は妥当なものであると判断した。

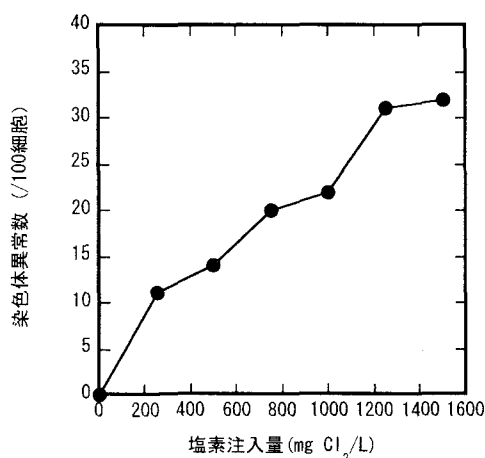


図1 塩素注入量と染色体異常誘発性の関係（高濃度フミン酸水溶液の場合）。
臭化物イオン無添加。TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0.

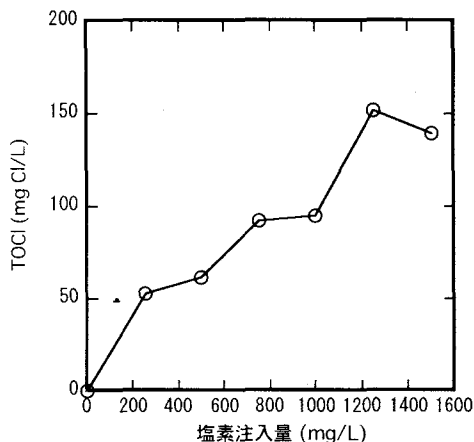


図2 塩素注入量とTOClの関係（高濃度フミン酸水溶液の場合）。
臭化物イオン無添加。TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0.

表1 臭化物イオン無添加時のTOClあたりの染色体異常数の算定(高濃度フミン酸水溶液の場合)。
TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0. 染色体異常誘発強度は培地による希釈を考慮して, 染色体異常数をTOClで除した値に7を乗じていることに注意されたい。

塩素注入量 (mg Cl ₂ /L)	染色体異常数 (/100細胞)	TOCl (mg Cl/L)	染色体異常誘発強度 (L/(100細胞 mg Cl))
250	11	53.0	1.45
500	14	61.9	1.58
750	20	92.4	1.52
1000	22	95.1	1.62
1250	31	151.4	1.43
1500	32	139.6	1.60

(2)有機臭素系消毒副生成物の染色体異常誘発性（高濃度フミン酸水溶液による評価）

臭化物イオンを添加した高濃度フミン酸水溶液を塩素処理したときに生成するTOBrの生成量を図3に, TOClの生成量を図4に, TOX (= TOBr + TOCl) の生成量を図5に示す。TOBrは, 臭化物イオン添加濃度にほぼ比例して増加していることがわかる。逆にTOClは臭化物イオン添加濃度の増加にともない減少する傾向にあった。また, TOBrとTOClの和であるTOXは臭化物イオン濃度によらず, 大きな変化はみられなかった。臭化物イオン添加時の染色体異常試験の結果を図6に示す。染色体異常数は, 臭化物イオン濃度の増加にともない増加した。したがって, 臭化物イオン添加時の染色体異常数の変化傾向はTOBrの変化傾向によく対応しているといえる。

次に, 図3-6の結果とTOClの平均染色体異常誘発強度(A_{TOCl})から, 各条件についてTOBrあたりの染色体異常誘発強度(TOBrあたりの染色体異常数)を算定した(表2)。算定においては, 各TOClに A_{TOCl} を乗じたものをTOClによる染色体異常数であると仮定し, これと全染色体異常数の差をTOBrによる染色体異常数として, この値とTOBrからTOClの場合と同様にTOBrの染色体異常誘発強度を算定した。この結果, 各条件におけるTOBrの染色体異常誘発強度は6.37-8.91の比較的狭

い範囲にあり、平均値(A_{TOBr} と定義する)は7.34 (標準偏差0.68, $n=15$)であった。このため染色体異常誘発性に関する臭素系副生成物の寄与率を算定する際には、TOBrおよびTOClあたりの染色体異常誘発性は一定である(すなわちそれぞれが A_{TOBr} および A_{TOCl} に等しい)と仮定することとした。

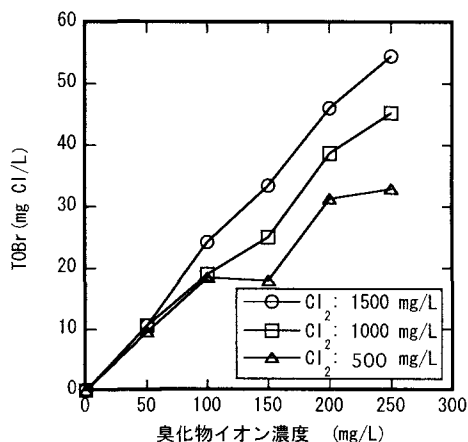


図3 臭化物イオン濃度とTOBrの関係(高濃度フミン酸水溶液の場合)。
TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0. TOClとの比較のため、Cl基準に換算してあることに注意されたい。

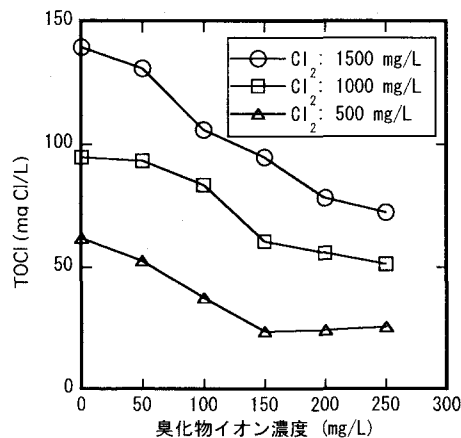


図4 臭化物イオン濃度とTOClの関係(高濃度フミン酸水溶液の場合)。
TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0.

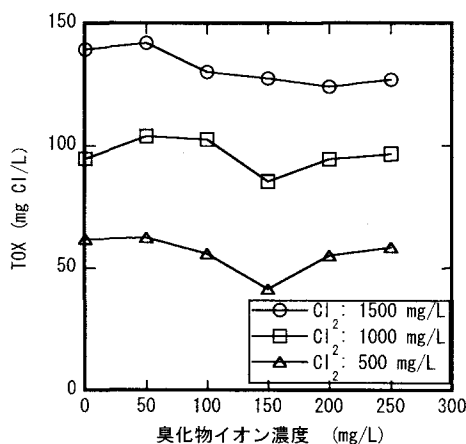


図5 臭化物イオン濃度とTOXの関係(高濃度フミン酸水溶液の場合)。
TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0.

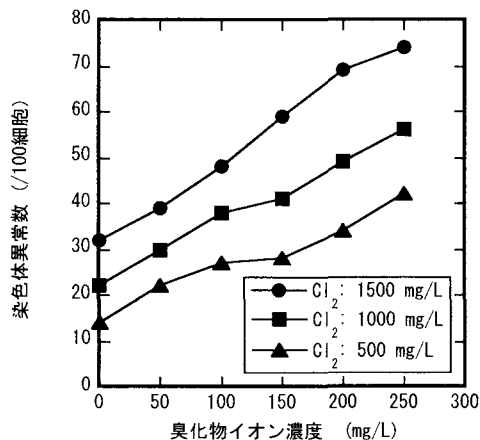


図6 臭化物イオン濃度と染色体異常誘発性の関係(高濃度フミン酸水溶液の場合)。
TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0.

表2 TOBrあたりの染色体異常数の算定(高濃度フミン酸水溶液の場合).
TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0. 単位濃度当たりの有害性は培地による希釈を考慮して, 染色体異常数をTOClで除した値に7を乗じていることに注意されたい。また, TOClとの比較のため, 値は全てCl基準に換算されていることに注意されたい。

塩素注入量 (mg Cl ₂ /L)	臭化物イオン濃度 (mg Br/L)	染色体異常数 (/100細胞)	TOCl (mg Cl/L)	TOBr由来の染色体 異常数 (/100細胞)	TOBr (mg Cl/L)	TOBrの染色体異常誘発強度 (L/(100細胞 mg Cl))
500	50	22	53.0	10.4	9.6	7.60
	100	27	37.5	18.8	18.5	7.11
	150	28	23.5	22.9	17.9	8.91
	200	34	24.4	28.7	31.2	6.42
	250	42	25.6	36.4	32.9	7.74
1000	50	30	93.4	9.5	10.5	6.37
	100	38	83.6	19.7	18.9	7.31
	150	41	60.7	27.7	25.0	7.75
	200	49	55.9	36.8	38.7	6.65
	250	56	51.2	44.8	45.3	6.91
1500	50	39	131.3	10.2	10.6	6.76
	100	48	105.7	24.8	24.3	7.16
	150	59	94.6	38.3	33.4	8.02
	200	69	78.1	51.9	46.0	7.90
	250	74	72.4	58.1	54.5	7.47

TOBrとTOClの染色体異常誘発強度を平均値で比較すると, $A_{\text{TOBr}}/A_{\text{TOCl}}=4.80$ であり, TOX基準でTOBrはTOClよりも4.8倍程度染色体異常誘発性が高いといえることができる。この比は, HOBrとHOClを個別にフミン酸水溶液と反応させて得られた, TOBrとTOClの単位mol濃度あたりの染色体異常誘発性の比率とオーダーとして一致する⁵⁾。

(3)有機臭素化合物の寄与率 (高濃度フミン酸水溶液による評価)

(2)で述べたように, TOBrあたりの染色体異常誘発性およびTOClあたりの染色体異常誘発性が, 反応条件によらず, それぞれ A_{TOBr} および A_{TOCl} に等しいと仮定すると, TOBr (図3) およびTOCl (図4) から, 全染色体異常数に対する臭素系副生成物による染色体異常数の割合, すなわち寄与率を算出できる (表3)。TOBrの寄与率は式 (1) で定義される。

$$\text{TOBrによる寄与率(-)} = \frac{\text{TOBr} \cdot A_{\text{TOBr}}}{\text{TOBr} \cdot A_{\text{TOBr}} + \text{TOCl} \cdot A_{\text{TOCl}}} \quad (1)$$

この評価によれば, 塩素注入量/TOC比が小さく, $[\text{Br}^-]/\text{TOC}$ 比が大きくなると, 臭素系副生成物の寄与率が高くなる傾向がある。また, 本実験では高濃度フミン酸水溶液を用いて実験を行ったが, $[\text{Br}^-]/\text{TOC}$ 比および塩素注入量/TOC比は, 実際の塩素処理に近い値に設定した。このため, 反応生成物の種類とその比率およびTOCあたりの総量は, 実際の塩素処理のものに近いと仮定できる。したがって, 実際の浄水処理においても, $[\text{Br}^-]/\text{TOC}$ 比=0.05に対しては有機臭素系消毒副生成物の寄与率が25%を超過し, $[\text{Br}^-]/\text{TOC}$ 比=0.10に対しては臭素系副生成物の寄与率は50%以上となることが指摘できる。これらの $[\text{Br}^-]/\text{TOC}$ 比は実際の原水においても認められる範囲のものであり, 実際の浄水プロセスにおいても有機臭素化合物の塩素処理水全体の有害性への寄与は無視できないといえ

る。

表3 フミン酸の塩素処理生成物の染色体異常誘発性における有機臭素化合物の寄与率。TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日; pH, 7.0. 寄与率の算定には本文中の式(1)を用いた。表中の単位は%。臭化物イオン, 塩素注入量, TOCの単位は全てmg/L.

[Br ⁻]/TOC 比	塩素注入量/ TOC比		
	0.5	1.0	1.5
0.05	46.4	35.0	27.9
0.10	70.2	52.0	52.4
0.15	78.6	66.4	62.9
0.20	86.0	76.9	73.9
0.25	86.0	81.0	78.3

以上の結果は, 有機塩素系消毒副生成物よりも濃度が低くても, 有機臭素化合物の寄与を無視できないことを端的に表している。今後は, 有機臭素系消毒副生成物の低減方法についても検討を進めていく必要があるといえる。

有機臭素化合物の低減方法としては, pHおよび塩素注入量の制御や, 溶存有機物の除去, 代替消毒剤の利用など, 有機塩素系消毒副生成物の低減方法と同様のアプローチが考えられるが, 臭化物イオン濃度が比較的高い場合には, これらの方法に加えて, イオン交換や膜処理等により臭化物イオン自体を除去するという方法も有効であろう。ただし, この方法を用いた場合, 有機臭素化合物は抑制できて, それに対応して有機塩素化合物の生成量が増加する可能性に注意する必要がある。例えば塩素注入量 1500 mg Cl₂/L, 臭化物イオン濃度 250 mg Br/L の場合, TOBr の染色体異常誘発性への寄与率は 78.3% である。この溶液について臭化物イオンを 100% 除去したとする。その除去法が臭化物イオンのみを除去できる方法で, TOX や pH などに影響をおよぼさないという仮定の下では, 塩素処理後の染色体異常数は0ではなく, 塩素注入量 1500 mg Cl₂/L, 臭化物イオン濃度 0 mg/L の条件で処理した場合と同じ値になる。染色体異常数の比較から染色体異常数の低減率を求めると 56.8% の低減となり, 寄与率である 78.0%が低減することにはならないことがわかる。同様に, 各実験条件について臭化物イオンの除去に対して染色体異常数がどの程度低減するのか試算を行った結果を表4に示す。

表4 臭化物イオンを100%除去した場合に低減される染色体異常数の割合 (高濃度フミン酸水溶液の場合)。TOC, 1000 mg/L; 反応時間, 1 日。寄与率の算定には本文中の式(1)を用いた。表中の単位は%。臭化物イオン, 塩素注入量, TOCの単位は全てmg/L.

[Br ⁻]/TOC 比	塩素注入量/ TOC比		
	0.5	1.0	1.5
0.05	36.4	26.7	17.9
0.10	48.1	42.1	33.3
0.15	50.0	46.3	45.8
0.20	58.8	55.1	53.6
0.25	66.7	60.7	56.8

実際の水道水の条件に近い[Br⁻]/TOC = 0.05-0.1 mg Br/mg C, [HOCl]/TOC=1.0-1.5 mg Cl₂/mg C では染色体異常誘発性への寄与率は 27.9-52.4% (表3) であるのに対し, 臭化物イオンを完全に除去したとしても染色体異常数の低減率は 17.9-42.1% 程度と若干低くなることがわかる。

3.2 琵琶湖水塩素処理水における TOBr の染色体異常誘発性への寄与

(1) TOBr, TOCl および染色体異常誘発性の傾向

図7に琵琶湖水の塩素処理 1 日後のTOBrおよびTOClの分析結果を示す。臭化物イオン濃度の増加にともない、TOBrの生成量が増加しTOClの生成量が減少するという傾向を示した。また、染色体異常試験の結果を図8に示す。臭化物イオン濃度の増加にともなって、染色体異常数も増加した。これらの結果は、定性的には高濃度フミン酸水溶液の場合と一致した。また $[\text{Br}^-]/\text{TOC}$ 比とTOBr/TOC 比およびTOCl/TOC 比の関係についても、 Cl_2/TOC 比が 1.5 ($\text{mg Cl}_2/\text{mg C}$) と固定されていれば、高濃度フミン酸水溶液と琵琶湖水で大きな差がないことがわかる (図9および図10)。

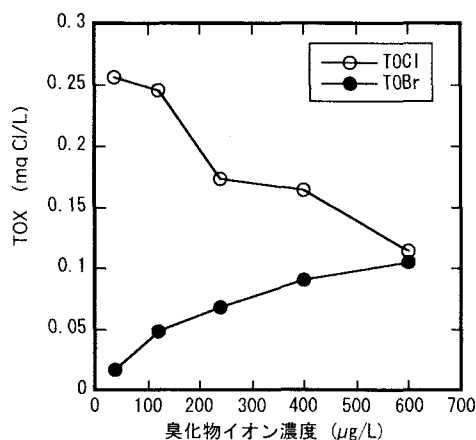


図7 琵琶湖水塩素処理水中のTOClとTOBr:臭化物イオン濃度の影響. TOC, 1.88 mg/L; 塩素注入量, 2.89 mg/L; pH, 7.0.

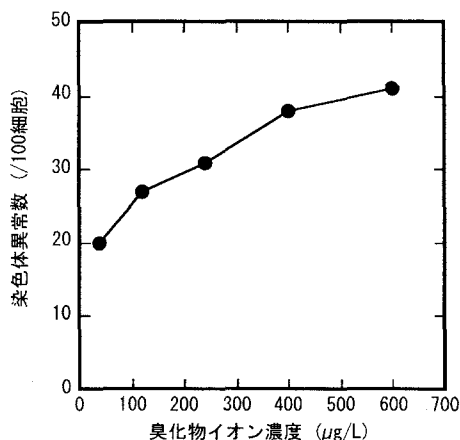


図8 琵琶湖水塩素処理水の染色体異常誘発性: 臭化物イオン濃度の影響. TOC, 1.88 mg/L; 塩素注入量, 2.89 mg/L; pH, 7.0.

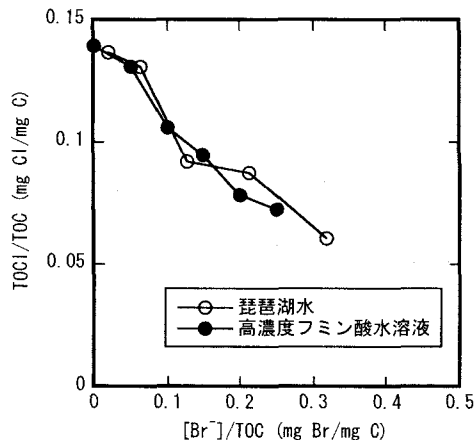


図9 TOCl/TOCと $[\text{Br}^-]/\text{TOC}$ の関係.
琵琶湖水: TOC, 1.88 mg/L; 塩素注入量, 2.89 mg/L; pH, 7.0. 高濃度フミン酸水溶液: TOC, 1000 mg/L; 塩素注入量, 1500 mg/L; pH, 7.0.

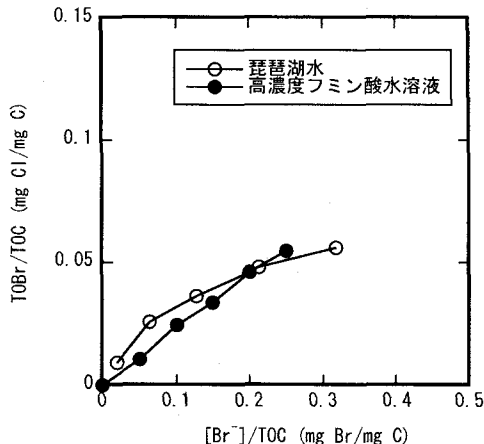


図10 TOBr/TOCと $[\text{Br}^-]/\text{TOC}$ の関係.
琵琶湖水: TOC, 1.88 mg/L; 塩素注入量, 2.89 mg/L; pH, 7.0. 高濃度フミン酸水溶液: TOC, 1000 mg/L; 塩素注入量, 1500 mg/L; pH, 7.0.

(2) 琵琶湖水塩素処理水の A_{TOBr} および A_{TOCl}

高濃度フミン酸水溶液の場合と同様に TOBr, TOCl の染色体異常誘発強度 (A_{TOBr} および A_{TOCl}) を算定した。高濃度フミン酸水溶液を用いた場合は、臭化物イオンが含まれていない試料を作製す

ることが可能であったため、まず A_{TOCl} を決定し、次いで反応生成物として $TOBr$ も含む試料の染色体異常数を計測し、先に決定した A_{TOCl} とあわせて A_{TOBr} を求めるという手順をとった。しかし、琵琶湖水には元々臭化物イオンが含まれているため、同様の方法では A_{TOBr} および A_{TOCl} を算出できない。そこで、重回帰分析により A_{TOBr} および A_{TOCl} を推定した。具体的には、 $TOBr$ 、 $TOCl$ の生成量を説明変数、染色体異常数を独立変数とし、 $TOBr$ 、 $TOCl$ の染色体異常誘発強度を回帰係数として、

表5 琵琶湖水塩素処理水と高濃度フミン酸水溶液塩素処理水の A_{TOCl} と A_{TOBr} の比較。

	A_{TOBr}	A_{TOCl}	R^2	Adjusted R^2	n
琵琶湖水 (重回帰分析)	6.58	1.00	0.985	0.646	6
高濃度フミン酸水溶液 (重回帰分析)	7.36	1.54	0.973	0.894	22
高濃度フミン酸水溶液 (3.1で求めた値)	7.34	1.53	-	-	22

強制投入法により算出した(表5)。この結果、琵琶湖水塩素処理水の A_{TOBr} と A_{TOCl} はそれぞれ 6.58 L/(100 細胞 mg Cl)、および 1.00 L/(100 細胞 mg Cl) であった。また、比較の意味で高濃度フミン酸水溶液についても、重回帰分析により A_{TOBr} と A_{TOCl} を算定し直した。 A_{TOBr} 、 A_{TOCl} とともに 3.1 で求めた値と重回帰分析で求めた値とはよく一致している。

琵琶湖水塩素処理水と高濃度フミン酸水溶液塩素処理水の A_{TOBr}/A_{TOCl} はそれぞれ 6.58 および 4.80 となり、いずれの場合も $TOBr$ の方が単位濃度あたりの有害性が 5-7 倍程度高いことがわかる。したがって、実際の水道原水についても、臭化物イオン濃度が低い場合であっても有機臭素化合物の寄与に十分な注意を払う必要があるといえる。

なお、高濃度フミン酸水溶液塩素処理水の A_{TOBr} は、琵琶湖水塩素処理水の A_{TOBr} よりも 10% 程高く、 A_{TOCl} についても高濃度フミン酸水溶液塩素処理水の方が 50% 程度高い。この相違の主な原因は、溶存有機物の化学構造の差異に起因する反応生成物の違いによるものと考えられる。ただし、これらの値は試料濃縮過程にともなうバイアスがないという仮定の下に算出されたものであることに留意が必要である。

(3)有機臭素化合物の寄与率

図7で得られた $TOBr$ と $TOCl$ 、および表5で得られた A_{TOBr} と A_{TOCl} をもとに式(1)を利用して $TOBr$ の染色体異常誘発性への寄与率を算定した結果を表6に示す。この結果から、臭化物イオンが琵琶湖水に実際に含まれているレベル(38.2 $\mu\text{g/L}$)であっても $TOBr$ の寄与は約 30% と高く無視できないことが指摘できる。日本国内の水道原水中臭化物イオン濃度は、100 $\mu\text{g/L}$ 以下であることが多いが、海外では 100 $\mu\text{g/L}$ 以上の場合も多く、 $TOBr$ の寄与が $TOCl$ の寄与を上回るケースも現実存在するものと考えられる。

表6 臭化物イオンを添加した琵琶湖水の塩素処理生成物の染色体異常誘発性における有機臭素化合物の寄与率。TOC, 1.88 mg/L; 塩素注入量, 2.89 mg/L; pH, 7.0.

臭化物イオン濃度 ($\mu\text{g/L}$)	$TOBr$ の寄与率 (%)
38	31.3
120	56.6
240	72.2
400	78.4
600	85.8

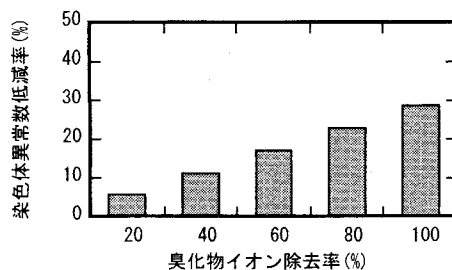


図11 琵琶湖水中の臭化物イオンを除去した場合の染色体異常数低減率。TOC, 1.88 mg/L; 塩素注入量, 2.89 mg/L; pH, 7.0, 臭化物イオン濃度, 38.2 $\mu\text{g/L}$.

また、3.1でも述べたように、臭化物イオンを除去したとしても、TOBrの寄与率の低減の程度がそのまま染色体異常誘発性の低減率にはならない。そこで、臭化物イオン無添加の琵琶湖塩素処理水について、臭化物イオンの除去率に対する染色体異常誘発性の低減率を試算した。その結果を図11に示す。算出にあたっては、TOClを線形近似により(図7)、TOBrは原点と $[\text{Br}^-]=38.2 \mu\text{g/L}$ の2点の傾きから推定した。琵琶湖水については臭化物イオンを100%除去できれば、染色体異常誘発性の低減率はTOBrの寄与率とほぼ同等の28.7%となることがわかる。この低減率は、上述の $A_{\text{TOBr}}/A_{\text{TOCl}}$ の相違を反映して、高濃度フミン酸水溶液での結果と比較すると高い値になっている。

4. まとめ

本研究では、塩素処理で生成する有機臭素化合物がいったいどれほど処理水全体の有害性に寄与しているのか、染色体異常試験とTOBr・TOClの分離定量により検討した。まず、高濃度フミン酸水溶液($\text{TOC}=1000 \text{ mg/L}$)を用いた基礎的検討から、TOBrの染色体異常誘発強度は $7.34 \text{ L/(100 細胞mg Cl)}$ 、TOClの染色体異常誘発強度は $1.53 \text{ L/(100 細胞 mg Cl)}$ であり、TOX基準では有機臭素化合物の方が4.8倍程度有害性が高いことが示された。さらにこれらの染色体異常誘発強度とTOBrおよびTOClから、TOBrの染色体異常誘発性への寄与率を算定したところ、 $[\text{Br}^-]/\text{TOC}$ 比が高く、 $[\text{HOCl}]/\text{TOC}$ 比が低いほど、有機臭素系消毒副生成物の寄与は大きくなる傾向があることがわかった。また、 $[\text{Br}^-]/\text{TOC}=0.05 \text{ mg Br/mg C}$ という日本国内の水道原水の条件に近い場合においても寄与率は20-40%に達し、 $[\text{Br}^-]/\text{TOC}=0.1 \text{ mg Br/mg C}$ では、有機臭素系消毒副生成物の寄与は50%以上となる可能性を示した。

琵琶湖水についても同様の実験を行った。琵琶湖水の染色体異常誘発強度はTOBrが $6.58 \text{ L/(100 細胞 mg Cl)}$ 、TOClが $1.00 \text{ L/(100 細胞 mg Cl)}$ であった。この結果は高濃度フミン酸水溶液での計算値とオーダーとしては一致した。また、染色体異常誘発強度の比から、TOX基準では有機臭素化合物の方が6.6倍程度有害性が高いこと、さらには、TOBrの有害性への寄与率は琵琶湖に元々含まれている臭化物イオン濃度においても約30%と無視できないことがわかった。

以上の結果は、実際の塩素処理水についても、その有害性に対する有機臭素化合物の寄与は無視できないどころか、有機塩素化合物のそれに匹敵しうることを示唆する。今後、浄水プロセスにおいては有機臭素化合物の制御に十分な注意を払う必要があるといえる。

参考文献

- 1) 島崎大, 相沢貴子, 西村哲治, 安藤正典, 国包章一, 真柄泰基: 水道原水及び浄水における臭素酸イオンの実態調査, 第55回全国水道研究発表会講演集, pp. 618-619, 2004.
- 2) Siddiqui, M. S., Amy, G. L., and Rice, R. G.: Bromate ion formation: a critical review, J. Am. Water Works Assoc., Vol.87, No.10, pp.58-70, 1995.
- 3) Plewa, M. J., Kargalioglu, Y., Vakerk, D., Minear, R. A., Wagner, E. D.: Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products, Environ. Mol. Mutagen., Vol.40, pp.134-142, 2002.
- 4) 辻村泰聡, 田淵真衣, 伊藤領彦: 水道水中未規制ハロ酢酸類の毒性の推定, 第38回日本水環境学会年会講演集, p.439, 2004.
- 5) Echigo, S., Itoh, S., Natsui, T., Araki, T., and Ando, R.: Contribution of brominated organic disinfection by-products to the mutagenicity of drinking water, Proc. of The 4th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Hazardous Substances in Water -ECOHazard 2003-, pp.57/1-57/8, 2003.

- 6) Nobukawa, T. and Sanukida, S.: Effect of bromide ions on genotoxicity of halogenated by-products from chlorination of humic acid in water, *Water Res.*, Vol.35, pp.4293-4298, 2001.
- 7) 伊藤禎彦: 染色体異常試験, 環境微生物工学研究法 (土木学会衛生工学委員会編), 技報堂出版, 東京, pp. 397-382, 1993.
- 8) Echigo, S., Zhang, X., Plewa, M. J., and Minear, R. A.: Differentiation of TOCl and TOBr in TOX measurement, In Barrett, S., Krasner, S., and Amy, G., editors, *Natural Organic Matter and Disinfection By-Products*, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 330-342, 2000.
- 9) 越後信哉, 伊藤禎彦, 夏井智毅, 荒木俊昭: 全有機塩素と全有機臭素の分離定量, 第54回全国水道研究発表会講演集, pp. 558-559, 2003.
- 10) 日本水道協会編: 上水試験法, 日本水道協会, 東京, pp.210-212, 1993.
- 11) 伊藤禎彦, 村上仁士, 福原勝, 仲野敦士: 塩素および二酸化塩素の処理水の染色体異常誘発性の生成・低減過程, 環境工学研究論文集, Vol. 40, pp.201-212, 2003.
- 12) 日本水道協会編: 上水試験法, 日本水道協会, 東京, pp.387-389, 1993.