

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2010
 課題番号：19560557
 研究課題名（和文）浄水プロセスにおける過塩素酸の生成機構の解明とリスク管理に関する研究
 研究課題名（英文）Characterization and risk management of perchlorate formation related to drinking water treatment process
 研究代表者
 浅見 真理（ASAMI MARI）
 国立保健医療科学院水道工学部水質管理室長
 研究者番号：90260265

研究成果の概要（和文）：（約200字）

よう素取り込み阻害などの健康影響が懸念される過塩素酸は、水道の原水・浄水中に検出された。浄水工程においては、オゾン処理等では生成せず、次亜塩素酸ナトリウムまたは生成次亜塩素酸の添加により若干増加していた。次亜塩素酸ナトリウム溶液中の過塩素酸は、生成時や保存時に増加すると考えられた。6種類の異なる電極を用いた電解について検討を行ったところ、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。電流値が一定の条件では、酸素過電圧が高い電極で電圧が高く、次亜塩素酸の生成量が低く、塩素酸、過塩素酸の生成量が多くなった。

研究成果の概要（英文）：

Perchlorate is known to interfere with iodine uptake. It has been detected in source water and drinking water. During water treatment process, perchlorate was not produced in ozonation, but it was increased by addition of sodium hypochlorite solution or on-site generated hypochlorite. Perchlorate concentration during electrolysis generation and storage. Perchlorate generation in treatment process should be controlled by suppression of chlorate generation. Six electrodes of different property (a : Ru/Ti, b : Ru/Ir/Ti, c : Ir/Sn, d : Ir/Pt, e : Pt, and f : Pb) were tested. When electric current is constant, those electrodes of higher oxygen hyper voltage showed higher electric voltage, lower production of hypochlorite, and higher generation of chlorate and perchlorate.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,000,000	0	1,000,000
2008年度	800,000	0	800,000
2009年度	800,000	0	800,000
2010年度	800,000	0	800,000
年度			
総計	3,400,000	0	3,400,000

研究分野：環境衛生工学

科研費の分科・細目：土木環境システム

キーワード：上下水道、過塩素酸、塩素酸、次亜塩素酸

1. 研究開始当初の背景

過塩素酸は、ロケット燃料由来の汚染物質として知られ、1990年代後半以来、米国の環境水、飲料水から幅広く検出されている。過塩素酸の健康影響として、甲状腺におけるヨウ素の取り込み阻害が知られている。米国における研究では、過塩素酸の曝露は女性の甲状腺ホルモンの低下リスクを上昇させることが報告されている。2006年1月、米国環境保護庁（USEPA）は、過塩素酸の予備浄化目標値として $24.5 \mu\text{g/L}$ を公表し、基準化について検討していた。マサチューセッツ州では州の飲料水基準として $2 \mu\text{g/L}$ を公表し、カリフォルニア州では、州の飲料水基準として $6 \mu\text{g/L}$ を提案していた。

これまで、国内における過塩素酸の調査は行われていなかったが、申請者らは、イオンクロマトグラフとタンデム質量分析計を組み合わせた分析方法（IC/MS/MS法）を確立し、国内の浄水場の原水・浄水中の過塩素酸について検討し、場所によっては、過塩素酸がUSEPAの予備浄化目標値と同程度の濃度で存在していることを示した。この結果は、国内の水環境における過塩素酸汚染実態を明らかにした初めての調査結果であり、国内においても過塩素酸は優先的に検討すべき汚染物質であることを示していた。

この過塩素酸および関連物質である塩素酸等のハロゲン酸の浄水過程における汚染源や実態に関するデータは少なく、生成特性や制御方法は未解明であった。

2. 研究の目的

(1) 浄水プロセスにおける過塩素酸等の生成特性の把握

浄水処理における条件を考慮し、次亜塩素酸（亜塩素酸、塩素酸）との反応、オゾン処理、紫外線処理等による過塩素酸の生成特性について明らかにする。特に、次亜塩素酸等の分解による過塩素酸生成特性の把握を行う。

(2) 次亜塩素酸生成時の過塩素酸生成特性の把握

次亜塩素酸の生成時における塩素酸、過塩素酸の生成特性を把握するため、材質の異なる電極を特注で入手するとともに、実験系を構築した。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もなって生成する、過塩素酸の生成特性に影響する可能性がある。

(3) 過塩素酸等のリスク評価と管理

これらの結果から過塩素酸等の生成予測を行うとともに、実試料の測定により曝露量を求め、毒性評価の結果からリスク評価を行う。また、生成抑制手法等の結果からリスク削減方法について検討を行う。

3. 研究の方法

(1) 浄水プロセスにおける過塩素酸等の生成特性の把握

IC-MS/MS法を用いて、オゾン処理による過塩素酸の生成特性について、高度浄水処理を導入している浄水場の浄水過程における実態調査を行った。また、実際の浄水場で使用されている次亜塩素酸ナトリウム溶液、および現場で生成、使用されている生成次亜塩素酸（以下生成次亜）を収集し、塩素酸、過塩素酸濃度を測定した。また、複数の地点から採取した水道水を保存し、塩素、塩素酸、過塩素酸濃度の経時変化について検討した。

(2) 次亜塩素酸生成時の過塩素酸生成特性の把握

次亜塩素酸の電解生成を再現する実験系を構築し、次亜塩素酸の生成にともなう塩素酸、過塩素酸の生成特性について検討した。

精製水に塩化ナトリウムを 30g/L となるよう調製し、これを電解実験に用いた。電極の酸素過電圧が、塩素酸、過塩素酸の生成と関連していると報告があることから、酸素過電圧の異なる陽極6種類を対象とした。このとき、酸素過電圧の小さい方から電極 a~f とし、それぞれの主たる材質は、a: Ru/Ti, b: Ru/Ir/Ti, c: Ir/Sn, d: Ir/Pt, e: Pt, f: Pb であった（寸法： 4cm （縦） $\times 5\text{cm}$ （横））。陰極は Ti で、同じ陰極を使用し全ての実験を行った。この電極は、ペルメレック電極株式会社に製造を依頼し、購入した。

実験は、試料水量 300mL 、水温 20°C 、電極間 1.5cm の条件で行った。また、電極の電圧値、電流値はそれぞれ、 10V 、 2A に設定した。反応時間は $0\sim 120$ 分とし、試料水は採水後、ただちに精製水で希釈し、脱塩素した。次亜濃度、塩化物イオン濃度、塩素酸、過塩素酸濃度を測定した。

(3) 過塩素酸等のリスク評価と管理

過塩素酸等の実態調査を行い、その濃度と摂取量調査の結果から過塩素酸のリスク評価を行った。また、除去および生成抑制手法の結果からリスク削減方法の効果について比較を行った。

4. 研究成果

(1) 浄水プロセスにおける過塩素酸等の生成特性の把握

過塩素酸等の挙動について検討を行うため、次亜塩素酸ナトリウム溶液、生成次亜等を用いる処理を含む実際の浄水プロセスにおけるそれらの物質の挙動について検討を行った。

浄水工程においては、過塩素酸は、オゾン処理等では生成せず、浄水処理においてよく使用される次亜塩素酸ナトリウムまたは生

成次亜の添加により若干増加していた。主に、次亜塩素酸ナトリウム溶液または生成次亜の保存中に、微量に生成、増加すると考えられた。次亜塩素酸が塩素酸と塩化物イオンに変化し、更に過塩素酸と塩化物イオンに変化する不均化反応により生成するものと考えられた。

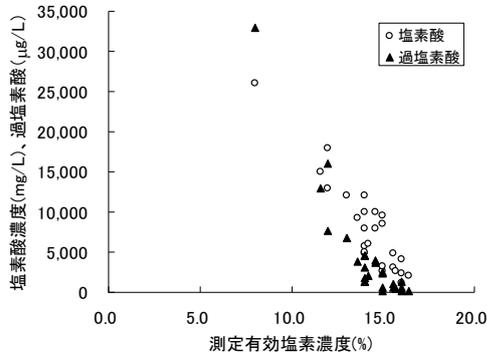


図 1 次亜塩素酸ナトリウム溶液中の測定有効塩素濃度と塩素酸濃度および過塩素酸濃度の関係

実際の浄水場から収集した、次亜塩素酸ナトリウム溶液中の測定有効塩素濃度と有効塩素濃度あたりの塩素酸、過塩素酸濃度の関係について検討を行った(図1)。有効塩素濃度が低い場合において、塩素酸濃度と過塩素酸濃度が高い傾向にあった。収集した次亜塩素酸ナトリウム溶液の表示有効塩素濃度の範囲が12~13.2%と近い範囲にあったことを考慮すると、有効塩素濃度の減少にともない、塩素酸濃度、過塩素酸のいずれにおいてもその濃度が増加する傾向にあることがわかった。

次亜塩素酸ナトリウム溶液中の塩素酸濃度と過塩素酸濃度の関係について検討したところ、塩素酸濃度が高い試料について過塩素酸濃度も高い傾向にあった。特に、塩素酸濃度が数千~1万mg/Lと相対的に低い場合において、両者はほぼ比例関係にあり、塩素酸濃度が高濃度の場合、その比率が若干高まる傾向にあった。

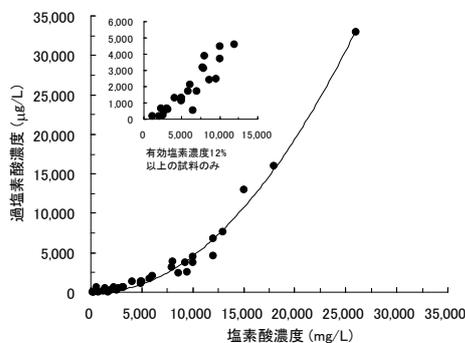


図 2 次亜塩素酸ナトリウム溶液中の塩素酸濃度と過塩素酸濃度の関係

一方、生成次亜中の塩素酸濃度、過塩素酸濃度を測定したところ、次亜塩素酸ナトリウム溶液に比較して、塩素酸濃度、過塩素酸濃度共に低い値であった。しかし、生成次亜野中で比較した場合、測定有効塩素濃度が高く、塩素酸濃度が高い傾向にある試料と、測定有効塩素濃度が1%付近であるが低い塩素酸濃度、過塩素酸濃度を示す試料が見られた(図3)。

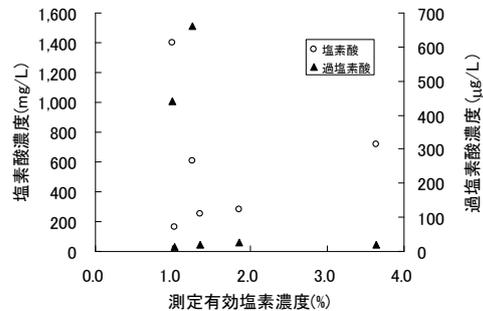


図 3 生成次亜中の測定有効塩素濃度と塩素酸濃度および過塩素酸濃度

3地点から採取した水道水を、20および40℃で保存したところ、塩素濃度は低下したが、一方、塩素酸、過塩素酸濃度は、いずれの試料についても変化しなかった。したがって、次亜塩素酸ナトリウム溶液の場合と異なり、実際の配水過程で存在する濃度では、塩素濃度の低下にともなう塩素酸、過塩素酸濃度の上昇は、ほとんどないと推測された。

(2) 次亜塩素酸生成時の過塩素酸生成特性の把握

塩水の電解における次亜濃度の経時変化を図4に示す。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 の次亜生成速度は他の電極に比べて低下し、120分後の次亜濃度は2mg/L程度低くなった。電極 a~d の電圧値は5.6~6.1Vなのに対して、電極 e, f の電圧値は7.2, 6.7Vと高くなった。電極 a~f の電流値は1.91~1.97Aの範囲にあり、ほぼ一定であった。pHは、0分時は5.4~5.8の範囲にあり、120分時は8.9~9.3の範囲にあった。また、塩化ナトリウム濃度を30g/Lとしたので、塩化物イオン濃度としては18g/Lとなる。塩化物イオン濃度は、時間と共に低下したが、120分後でも14.9~16.0g/Lの範囲にあり、大きくは変わらなかった。

次に塩素酸濃度、過塩素酸濃度の経時変化をそれぞれ図5,6に示す。電解開始時(0分)の塩素酸、過塩素酸濃度は、いずれも定量下限値以下であったが、時間の経過と共に増加した。120分後の塩素酸濃度は、140000~800000μg/Lの範囲にあり、高い数値を示した。電極別にみると、電極cが一番低く、電

電極 e が一番高い値を示した。一方、過塩素酸の場合、全ての試料において塩素酸より低い値を示した。120 分後の濃度は、電極 a~d では 70~660 $\mu\text{g/L}$ であるのに対し、電極 e, f では、25000~45000 $\mu\text{g/L}$ の範囲にあり、塩素酸に比べて電極間で大きな差が認められた。この時、電極 e, f では、他の電極より次亜の生成濃度が低かったため、過塩素酸濃度を次亜濃度当たりで表わすと、電極による違いはさらに顕著であった (a~d: 13~110 $\mu\text{g/g}$ 、e, f: 5600~9900 $\mu\text{g/g}$)。

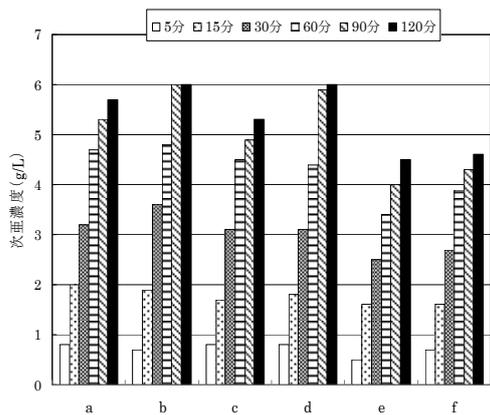


図4 塩水电解における次亜の生成

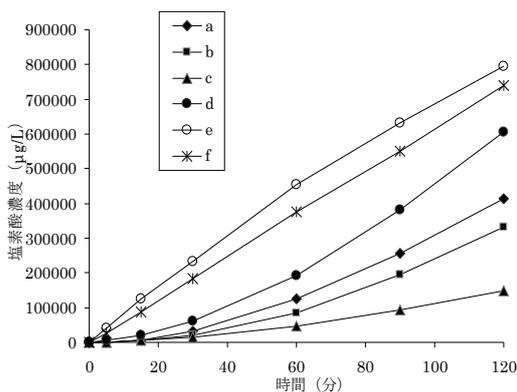


図5 塩水电解における塩素酸の生成

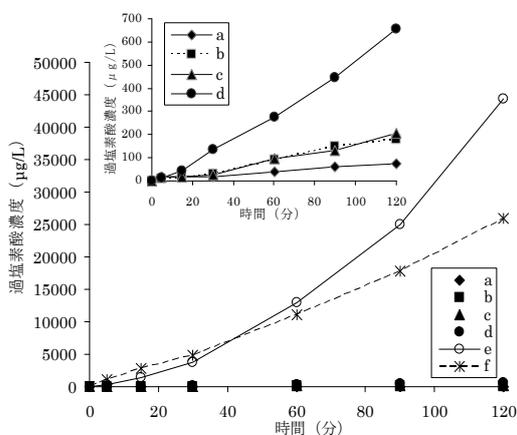


図6 塩水电解における過塩素酸の生成

塩素酸、過塩素酸は、酸素過電圧が大きい

電極を用いた場合、より生成しやすい。今回用いた電極のうち、e, f は他の電極に比べて、特に酸素過電圧が大きい電極である。したがって、電解における酸素過電圧と、塩素酸、過塩素酸の生成の関連には、次亜製造を目的とした段階でも表れること、特に過塩素酸において顕著であることがわかった。ただし、電極 a~c、e と f 間では、必ずしもその傾向が認められなかったことから、酸素過電圧で説明できない場合もあると推測された。

電極ごとの一定時間 (60 分) における次亜塩素酸あたり塩素酸・過塩素酸生成量の比較を行ったのが図7である。

電解による酸素過電圧の高い電極で塩素酸・過塩素酸生成が顕著であり、特に e, f では、次亜塩素酸あたりにおいても塩素酸、過塩素酸の濃度が他より高いことが分かった。これらの電極は、酸化力が強いいため、主反応である次亜のみならず、塩素酸、過塩素酸が生成してしまうため、それらの制御に留意が必要であると考えられた。

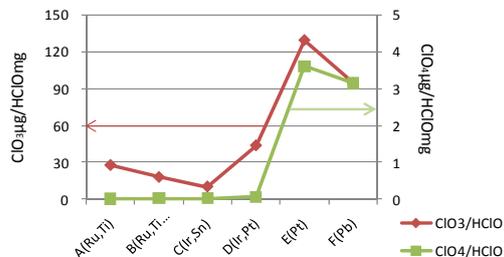


図7 一定時間 (60 分) における次亜塩素酸あたり塩素酸・過塩素酸生成量の比較

電解における酸素過電圧と、塩素酸、過塩素酸の生成は、次亜製造を目的とした段階でも表れること、特に過塩素酸において顕著であることがわかった。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、現場生成の次亜や、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可能性があることが示唆された。

(3) ハロゲン酸のリスク評価手法に関する検討

過塩素酸の全国調査の結果では、原水で工場排水の影響を受けている場合の濃度が最も高く、浄水処理における増分はほとんどの場合わずかであった。過塩素酸はごく限られた工場排水の影響を受けており、浄水処理工程では除去できない。従って、特定の工場排水の汚染を受けている地域では発生源対策が必要であり、浄水過程においては、次亜塩素酸ナトリウム溶液の保存において塩素酸の生成を抑制することによって、過塩素酸の増加の抑制が可能と考えられた。生成次亜については、有効塩素当たりの塩素酸、過塩素

酸濃度が次亜塩素酸ナトリウム溶液に比べ若干高く、その特性の把握が重要であった。

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、評価値が 25 µg/L に設定された。図 4 の結果から、電極 e、f においては、次亜塩素酸の濃度が 10mg/L に対し、過塩素酸濃度が 25 µg/L を超えることが予想されるため、次亜塩素酸の生成等に白金や鉛電極を用いた場合の過塩素酸濃度に留意が必要である。一方で、水道原水についても利根川水系で依然として数 µg/L 以上の汚染がある場合があり、工場排水等の影響が大きいと考えられるため、引き続き低減の取組、監視が必要であると考えられた。

米国では、過塩素酸の暫定健康勧告濃度 (Health Advisory Level) として 15 µg/L が提案されたが、その中では食品経由の寄与が考慮されているため、日本における過塩素酸のリスク評価には、食品の寄与も考慮する必要があると考えられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

1) Asami M, Kosaka K, Yoshida Y, Occurrence of chlorate and perchlorate in bottled beverages in Japan Journal of Health Science, J. Health Sci., 55(4), 549-553, 2009. (査読有)

2) Asami M, Kosaka K, and Kunikane S, Bromate, Chlorate, Chlorite and Perchlorate in Sodium Hypochlorite Solution Used in Water Supply, J. Water Supply: Research and Technology AQUA, 58(2), 107-115, 2009. (査読有)

3) Kamoshita M, Kosaka K, Asami M, Matsuoka Y, Analytical Method for Perchlorate in Water by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Using an Ion Exchange Column, Analytical Sciences, 25, 453-456, 2009. (査読有)

4) 浅見真理、小坂浩司、吉田伸江、松岡雪子、国包章一、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、2008. (査読有)

5) 浅見真理、水道水源および消毒剤中のハロゲン酸の存在状況と動向、水環境学会誌、31(9)、508-513、2008. (査読無)

6) 浅見真理、小坂浩司、松岡雪子、鴨志田公洋、IC/MS/MS 法を用いた環境水及び水道水中のハロゲン酸分析法と過塩素酸の検出、環境化学、17(3)、363-375、2007. (査読有)

[学会発表] (計 7 件)

1) 武井佳奈子、浅見真理、小坂浩司、島崎大、秋葉道宏、塩水電解による次亜塩素酸ナトリウム生成過程における塩素酸、過塩素酸の生成特性、第 62 回全国水道研究発表会、2011. 5. 大阪.

2) 小坂浩司、吉田伸江、浅見真理、塩素酸および過塩素酸の食品、水道水中からの摂取量の比較、第 23 回公衆衛生情報研究協議会研究会、2010. 1. 和光.

3) 浅見真理、小坂浩司、吉田伸江、水道水及びボトル飲料の基準と塩素酸等の摂取量調査における寄与の相違、第 12 回日本水環境学会シンポジウム、2009. 9. 東京.

4) 吉田伸江、小坂浩司、浅見真理、秋葉道宏、大野浩一、松井佳彦、食品中の塩素酸・過塩素酸の摂取量調査、第 60 回全国水道研究発表会、2009. 5. さいたま.

5) 関川慎也、浅見真理、小坂浩司、吉田伸江、杉野秀治、塚田貴文、水道水保存による塩素酸・過塩素酸の挙動と市販飲料における実態調査、第 59 回全国水道研究発表会、2008. 5. 仙台.

6) Asami M, Kosaka K, Kunikane S, Bromate, Chlorate, Chlorite and Perchlorate in Sodium Hypochlorite Solution Used for Water Supply, Asian Pacific Regional Exhibition, International Water Association, 2007. 10. Perth.

7) 小坂浩司、浅見真理、仲里茂彦、二本木秀治、及川富士雄、松岡雪子、鴨志田公洋、国包章一、浄水プロセスおよび次亜塩素酸ナトリウム溶液中の過塩素酸イオンの実態調査、第 58 回全国水道研究発表会、2007. 5. 釧路.

[図書] (計 3 件)

1) 浅見真理、「飲み水の水質基準はどのように決めるのか」、沖大幹監修「水の知」、2010. 4. 10、pp.159-174 (株)化学同人、京都.

2) Kosaka K, Asami M, Kunikane S. Perchlorate: Origin and occurrence in drinking water. In: Encyclopedia of Environmental Health: Elsevier.

3) 浅見真理、小坂浩司、オーム社、水と水技術 No. 3、2009、水道水中の新規有害化学物質—過塩素酸と NDMA、18-25.

[産業財産権] なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浅見 真理 (ASAMI MARI)

国立保健医療科学院水道工学部水質管理室長

研究者番号：90260265

(2)研究分担者

小坂 浩司 (KOSAKA KOJI)
国立保健医療科学院水道工学部
生活衛生適正技術開発主任研究官
研究者番号：60370946