煮沸による高度浄水処理水のトリハロメタンおよび 全有機ハロゲン (TOX) 濃度の変化

山本 耕司, 角谷 直哉, 山本 敦史, 鶴保謙四郎, 森 義明

大阪市立環境科学研究所 (〒543-0026 大阪府大阪市天王寺区東上町8-34)

[平成16年11月26日受理]

Reduction of Trihalomethanes and Total Organic Halogen of Advanced Treated Drinking Water Due to Heating and Boiling

Kohji YAMAMOTO, Naoya KAKUTANI, Atsushi YAMAMOTO,
Kenshirou TSURUHO and Yoshiaki MORI

Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences
(8-34 Tojo, Tennoji, Osaka, Osaka 543-0026)

[Received November 26, 2004]

Summary

Advanced drinking water treatment, which installed ozonation and activated carbon filtration into conventional treatment, has been in operation at all utilities of Osaka City ($2.43 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{day}$) since March 2000 to minimize formation of halogenated disinfection by-products (e.g., trihalomethanes (THM)). However, persons who brew tea or coffee from boiled tap water are still larger than those who directly drink water from the tap. We examined the changes in THM and total organic halogen (TOX) of advanced treated water (ATW) due to heating or boiling.

Total THM in ATW decreased with heating by using a kettle. Only chloroform was clearly generated when the water with chlorine was heated. THM were almost completely removed when the water was boiled for 1 min or less, regardless of using a kettle or an electric kettle. The reason of this is the reduction of precursors, intermediates and chlorine dose in the water due to the advanced treatment.

While TOX was almost constant in conventionally treated water (CTW) that was heated to boiling by using a kettle, 20% of TOX was removed in ATW. Subsequently, the removal of TOX was 50% for 5min and 60% for 20min of boiling both in ATW and CTW. For leaving after boiling for 1hr, TOX of CTW increased again. Using an electric kettle, 40% of TOX of ATW decreased at boiling and 26% after keeping hot for 3hrs. When the hot water was re-boiling, TOX did not increase.

Regardless of ATW, CTW or blend of each other, total THM calculated in terms of Cl equivalent could account for 32% of TOX. The removal of TOX from the heated water may be attributed to volatilization of THM and thermal decarboxylation of trihaloacetic acids.

Key words: total organic halogen, trihalomethanes, advanced treated water, heating, boiling

1. はじめに

2000年3月30日から大阪市の全ての浄水場（柴島浄水場：1,180,000m³/日、庭窪浄水場：800,000m³/日、豊野浄水場：450,000m³/日）で、従来の浄水処理行程（凝集沈澱、中間塩素、急速砂濾過および塩素消毒）にオゾン処理、粒状活性炭ろ過を加えた高度浄水処理施設が稼働し、市民260万人に“安全で美味しい水”が給水されている。

朝日新聞が行った水道についての全国世論調査（2001年3月20、21日）では、水道水をそのまま飲まない人は女性と各年代別の20代と30代で50%以上を占めた。大都市部（東京都23区と12指定市）に住む30代前後の女性だけに絞ると9割近くがそのままでは飲まないと答えた。そのまま飲まない人は、沸かしてから飲む、またはお茶やコーヒーを飲んでいると推測している¹⁾。

水道水をやかんあるいは電気ポットによって沸かすことで、トリハロメタン（THM）が除去されることはよく知られている²⁻¹⁰⁾。高度浄水処理によって、蛇口でのTHMをはじめとするハロゲン化消毒副生成物濃度は大幅に低下している¹⁰⁾。この高度処理水を加熱、煮沸したときのそれらの変化については知られていない。そこで、THMを揮発性化合物の、全有機ハロゲン（Total Organic Halogen; TOX）をハロゲン化消毒副生成物の指標として検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 トリハロメタンおよび全有機ハロゲン（TOX）の測定法

THM濃度は、U.S. EPA Method 524.2 Rev. 4.1 “Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry”²¹⁾に準拠して、ページ・トラップ濃縮装置付（O・I・Analytical, Model 4560 Sample Concentrator, Model 4551-A Vial multi-sampler and Standard addition module）GC（Agilent 6890）/MS（Agilent 5973GC/MSD）によって測定した。試料25mLをHe 40mL/minで4分間ページし、THMをトラップ（Tenax/silica gel/charcoal）に吸着させた。ドライページを2分間行い、180℃で4分間脱着を行った。J & W HP-1（60m×0.25mm i.d. 1μm film thickness）（Agilent Technologies）を用いた。カラム流量はHe 1 mL/minで、スプリット比は10:1であった。初期温度は40℃（1分間保持）で、昇温速度10℃/minで180℃まで上げ、その後15℃/minで200℃まで上げた。16種類揮発性有機化合物混合標準液（和光純薬工業）をメタノール（残留農薬分析用）で希釈したものを、南アルプスの天然水（サントリー）に添加し、1～20μg/Lの濃度範囲の標準液を調整した。内部標準にはフ

ルオロベンゼン（東京化成工業）を用いた（Standard addition moduleで100ng/μL溶液1μLを試料25mLに自動注入）。検量線より求めた定量下限値は、クロロホルムが0.78μg/L、ブロモジクロロメタンが1.0μg/L、ジブロモクロロメタンが1.1μg/L、ブromoホルムが1.0μg/Lであった。なお、試料からはTHM以外の化合物は検出されなかった。

TOXの測定はStandard methods for the examination of water and wastewater “5320 B. Adsorption-Pyrolysis-Titrimetric Method”²²⁾に準拠し、全有機ハロゲン分析計TOX-10型（三菱化学）によって測定した。試料量は40mLとした。10～100μgC/Lの2, 4, 6-トリクロロフェノール水溶液を用い校正線を作成した。ブランク値より求めた定量下限値は8μgC/Lであった。

2. 2 煮沸実験

末端給水栓水（高度処理水；2004年9月15日と17日に大阪市立環境科学研究所プラント棟2階蛇口より採水）5.5Lをやかん（8L）に採り、蓋をしたのちガスコンロで加熱、煮沸した。水温50, 80, 100℃、煮沸1分、3分、5分、10分後のTHMの濃度を測定した。また、電気ポット（ナショナルマイコン沸とうジャーポットNC-E22, 2.2L, 100V, 1000W）で末端給水栓水（9月15日採水）を沸かし、沸騰直後、保温1時間後のTHM濃度を測定した。試料は40mLプレクリンバイアル（I-CEM）に採り、すぐに氷水で冷却後、脱塩素を行った。15日の給水栓水からは遊離塩素は検出されなかった。蛇口から十分な放流を行った結果、17日の給水栓水からは0.4mg/Lの遊離塩素が検出された（バックテスト残留塩素（遊離）（DPD法）、共立理化学研究所WAK-CIO・DP）。

受水槽・高置水槽を経由した高度処理水（2000年8月28日に環境科学研究所6階蛇口より採水）と奈良市の戸建て住宅の蛇口水（中間塩素処理、従来处理水；2000年8月29日に予め良く洗浄したペットボトルに採水し研究所に搬入）を、各々やかん（3L）に入れ、蓋をしてガスコンロで加熱、沸騰後、20分間沸騰を維持し、その後加熱を止め室温で1時間放置した。水温が50, 80, 100℃、5分、10分、20分間煮沸後、室温で1時間放置後のTOXを測定した。また、電気ポット（三洋）で受水槽を経由した高度処理水（2000年8月30日採水）を沸かし、沸騰時、保温10分、20分、60分、3時間後、さらに3時間後再沸騰させたときのTOXを測定した。試料は40mLプレクリンバイアル（I-CEM）に採りすぐに氷水に入れ、冷却後TOX濃度を測定した。なお、遊離塩素の測定は行わなかった。

ここで、THMとTOXともに加熱、煮沸による水道水の容積変化に基づいた濃度補正は行わなかった。

3. 結果

3. 1 トリハロメタン

総トリハロメタン (TTHM) 濃度は遊離塩素のない給水栓水が $25.5 \mu\text{g}/\ell$ 、塩素のある給水栓水が $20.3 \mu\text{g}/\ell$ と、塩素のない方が末端給水栓周辺での水の停滞による塩素の消失と THM の生成を反映して高い値を示した。塩素のない給水栓水のクロロホルムは $6.33 \mu\text{g}/\ell$ 、ブロモジクロロメタンは $8.05 \mu\text{g}/\ell$ 、ジブロモクロロメタンは $8.68 \mu\text{g}/\ell$ 、ブromoホルムは $2.44 \mu\text{g}/\ell$ であった。塩素のある給水栓水の濃度は、各々 3.95 , 6.26 , 7.57 , $2.51 \mu\text{g}/\ell$ であった。すでに寺嶋ら²⁰⁾が報告しているが、高度浄水処理水のトリハロメタン組成は、クロロホルムがその大半を占める従来処理水とは異なり臭素化トリハロメタンの占める割合が高くなっている。

これらの水をやかんで加熱したときの THM の変化を Fig. 1 に示した。TTHM 濃度は水温の上昇に伴って減少しはじめ、沸騰時に塩素のない給水栓水では加熱前の31%が、ある給水栓水では45%が残存し、両者とも煮沸1分後に定量下限値以下(ゼロ)となった。塩素のない給水栓水ではクロロホルム、ブロモジブromoメタン、ジブromoクロロメタン、ブromoホルムは水温の上昇に伴って減少し、沸騰時の残存率は各々38, 27, 27, 39%で、煮沸1分後にゼロとなった。塩素のある給水栓水では、クロロホルムは80℃まで横這いで、沸騰時に80%, 煮沸1分後にゼロとなった。一方、ブロモジブromoメタン、ジブromoクロロメタン、ブromoホルムは水温の上昇に伴って減少し、沸騰時に36, 35, 45%となった。なお、塩素は80℃で検出されなくなった。

電気ポットで塩素のない給水栓水を沸かした場合、沸騰時、保温1時間後ともに THM は検出されなかった。

3. 2 全有機ハロゲン

受水槽を経由した高度処理水と末端給水栓からの従来処理水を、各々やかんで加熱、煮沸したときの TOX 変化を Fig. 2a に示した。高度処理水 ($41.3 \mu\text{gCl}/\ell$) の TOX は50℃でごく僅かであるが増加し (108%), 沸騰時には83%, 煮沸5分後に59%, 10分後に44%, 20分後に38%まで減少した。その後、ガスを止めて室温で放置したが TOX は殆ど変化せず、60分後で32%であった。従来処理水 ($183 \mu\text{gCl}/\ell$) の TOX は沸騰時まで殆ど変化せず (98%), その後急激に減少し煮沸5分後で53%, 10分後で55%, 20分後で40%まで減少した。ガスを止め、室温で60分間放置後の TOX は63%まで再び増加した。

電気ポットで受水槽を経由した高度処理水 ($45.1 \mu\text{gCl}/\ell$) を沸かした場合 (Fig. 2b), 沸騰時に60%, 保温10分 (95℃) で45%まで減少した。さらに、保温1時

a) Total trihalomethanes

b) Without chlorine

c) With chlorine

Fig. 1 Changes in trihalomethane concentrations in advanced treated water with and without chlorine due to heating and boiling

Fig. 2 Changes in total organic halogen concentrations in advanced treated water and conventionally treated water due to heating and boiling

間で47%，3時間で26% ($11.8 \mu\text{gCl}/\ell$) まで減少した。その後，再沸騰させても変化は認められなかった ($12.0 \mu\text{gCl}/\ell$)。

TOXに占めるTHMの割合をみるため，大阪府とその周辺市の18ヶ所の蛇口水（従来処理水，高度処理水，両者のブレンド水）についてTOXとTHM濃度を測定した（2000年8月22，23日）。Fig. 3にTOXとTTHM ($\text{C}\ell$)

との関係を示した。TTHM ($\text{C}\ell$)はTHM濃度を塩素換算したものの総和である。従って，塩素，臭素の違いは反映されない。TOXは $26.9 \sim 171 \mu\text{gCl}/\ell$ ，TTHM ($\text{C}\ell$)は $12.2 \sim 59.6 \mu\text{gCl}/\ell$ ($18.1 \sim 77.9 \mu\text{g}/\ell$)で，TOXの高い試料ほどTTHM ($\text{C}\ell$)も高い値を示した。TTHM ($\text{C}\ell$)とTOXとの間に良好な直線関係：TTHM ($\text{C}\ell$) = $0.32\text{TOX} + 3.8$, $r = 0.95$, $n = 18$ が認められ，その傾き

Fig. 3 Relationship between total trihalomethanes and total organic halogen in tap water

から、従来処理水、高度処理水、両者のブレンド水に係わらず、TTHM (C/l) が TOX の32%を占めていることがわかる。

4. 考察

水道水をやかんで加熱、沸騰したときの THM の変化については、これまで数多くの報告^{2-15, 17}がある。これらと我々の結果を Fig. 4 のスキームにまとめた。なお、スキームの各軸の値は既往の報告から推測した概数である。THM は加熱による水温の上昇に伴って増加し、沸騰直前に加熱前の1.0~3.6倍となる。ここでの増加は、おもにクロロホルムによる。さらに、煮沸を続けると THM は急激に減少し、5~30分程度で水中から除去される。電気ポットの沸騰までの THM の変化は、やかんとほぼ同様である。その後の煮沸に比べ比較的マイルドな加熱状態である保温では、THM は数時間に渉り存在する^{3, 13-15, 17}。沸騰直前の濃度の上昇は塩素と前駆物質との反応と中間体の加水分解²⁰が加熱によって促進され、これらが THM の水中からの揮発を上回るためである。煮沸を続けることによる減少は、塩素の消失と THM の揮発が上回る結果である。THM の上昇の大小は水道水中の前駆物質、塩素および THM 中間体の多寡で決まると

考えられた。昭和54年の大阪市の実験報告^{5, 11}のような前駆物質を用いる従来の処理工程での浄水には、多くの前駆物質が残存し、THM 中間体が生成している。このため沸騰時にクロロホルムは著しく増加し加熱前の3.6倍に、さらに煮沸30分後でも加熱前の10%が残存する。脱塩素した従来処理水を加熱しても、THM 中間体の加水分解が促進されるため、水中濃度が上昇する⁹。精製水に THM あるいは塩素を添加し加熱すると、揮発のみで THM の新たな生成がないため、THM は水温の上昇に伴って減りはじめ、80℃ 付近から急激に減少する。また、前駆物質がないため、塩素は加熱によって殆ど減少しない^{8, 9, 14, 15} (Fig. 4 a)。浄水場から離れるほど水道水中の THM 濃度は増加し、塩素は減少する。これは、前駆物質と塩素の反応と THM 中間体の加水分解の一部が進んでいるためで、加熱によって、これらは一気に進む。従って、浄水場から離れた水道水を加熱した場合の濃度の上昇は浄水に比べ小さくなる (Fig. 4 b (i))。同様に、(ii) 夏季の方が冬季より、(iii) 受水槽を経由するビル給水の方が戸建て住宅の蛇口水よりも小さくなると考えられた。吹田市市民グループ⁶は冬季の水道水については加熱によって THM が増加するが、夏期については増加しない。また、鶴崎ら¹⁰は東京と津山の水道水について

Fig. 4 Schematic representation of changes in trihalomethanes in drinking water during heating
The scale on horizontal and vertical axes are approximate figures obtained from ours and previous studies

て、年間を通じて繰り返し加熱実験を行い、冬季に THM が増加したと報告している。菅谷ら¹³⁾は水温の高い時期では水道水中の未反応の前駆物質が少なく、このため 100℃ 付近での THM の急激な増加が認められなかったとしている。

高度処理水での加熱に伴う THM の変化は、これまでの水道水でのそれと明らかに異なった。大阪市では高度浄水処理の導入により、従来の中間塩素処理に比べて、浄水場から給水栓に到達するまでに減少する塩素が少なくなり、浄水場出口の制御濃度が低く設定されている²⁰⁾。また、原水中の THM 生成能は変化していないにも関わらず、給水栓での THM 濃度は 80% 程度低減されている²⁰⁾。塩素が存在するあるいはしないに係わらず、従来処理水に比べ高度処理水に残存する前駆物質および THM 中間体は遥かに少ないために、加熱による新たな THM の生成は殆どなく、THM は水温の上昇に伴い減少し沸騰後すぐに消失したと考えられた (Fig. 4 a)。

電気ポットで沸騰時に THM が検出されないのは、仕様での沸騰時間が長いためであろう。

水道水を加熱、沸騰させた際の TOX の変化についてのこれまでの報告例^{6,7,16)}は少ない。蛇口水の TOX は、主に揮発性の THM と不揮発性のハロ酢酸類から構成されている²⁰⁾。沸騰後数分で THM は水中から揮発によって消失し⁷⁾、不揮発性のハロ酢酸が残存する¹⁷⁾。鶴川ら¹⁶⁾は加熱によって減少した TOX の殆どが、THM となって揮散していることを Dean-Stark 装置によって確認している。ハロ酢酸のうち、トリプロモ酢酸は室温で、トリクロロ酢酸は 100℃ で脱カルボキシル化し、各々プロモホルム、クロロホルムとなる^{18,19)}。最終的に、モノ体、ジ体のハロ酢酸が、残存する TOX の主成分となっていると考えられる¹²⁾。

従来処理水では加熱に伴う TOX の顕著な減少は認められず、TOX 前駆物質と塩素との反応による TOX の生成が生じていると考えられた。ここで、THM 中間体の加水分解は TOX に変化を与えない。煮沸 5 分後の TOX の減少 (47%) は、蛇口水に占める TTHM (32%) にほぼ相当した。室温で 1 時間放置後での濃度の再上昇は、前駆物質と塩素との反応が THM としての揮発を上回ったためと考えられた。高度処理水の TOX は、加熱による水温の上昇に伴い減少した。受水槽での貯留時間が長い場合、夏季では通常塩素は検出されない。従って、実験に使用した高度処理水では、新たな TOX の生成はないと考えられた。ここでも、沸騰 5 分での減少 (41%) は蛇口水に占める TTHM にほぼ相当した。その後、煮沸を続けても減少は認められなかった。電気ポットの保温状態での TOX は、ゆっくりと減少した。TOX は加熱・沸騰によって消失する成分としない成分からなっており、その減少傾向については、THM に見られたような従来

処理水と高度処理水との間に顕著な差は認められなかった。

一般家庭でお湯を沸かす際に、飲み水の安全性に特に注意を払っている人は別として、殆どの人が沸騰と同時に加熱を止めてしまう。高度処理水ではやかんあるいは電気ポットで沸かすことで、THM は容易に除去される。TOX は沸騰時にやかんでは 17%、電気ポットでは 40% しか減少されなかった。加熱によって新たに生成する TOX が少ない高度処理水を、数時間電気ポットで保温することは、TOX の除去としては比較的有効な手段であると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は大阪市立環境科学研究所付設栄養専門学校卒業研究として実施したもので、第 51 回生瀧しのぶさん、浜根昌子さん、第 55 回生亀井千秋さん、片上真理子さんに深く感謝します。

要 約

大阪市では 2000 年 3 月から全域で高度浄水処理水が給水されている。高度処理水をやかん、電気ポットで加熱、沸騰させたときのトリハロメタン、全有機ハロゲン (TOX) の減少経過について検討した。トリハロメタンについては、これまでの水道水にみられた沸騰直前の急激な濃度上昇は見られず、加熱に伴って減少し、煮沸 1 分で消失した。蛇口水での TOX に占める THM の割合は 32% であった。TOX の加熱・煮沸に伴う減少経過から、TOX は揮発性と不揮発性のハロゲン化合物から構成されていた。高度処理水の TOX はやかんで沸騰時に 17%、電気ポットで 40% しか減少されなかった。

文 献

- 1) 朝日新聞:「水」本社世論調査 安全・味ゆらぐ水道 2001 年 4 月 7 日朝刊
- 2) 梶野勝司:塩素処理におけるトリハロメタンの形成, 水道協会雑誌, **49** (7), 17-36 (1977)
- 3) 高坂裕夫, 上田照子, 橋本美知子:上水中に含まれるハロゲン化有機物に関する研究 (Ⅲ) —加熱条件による濃度の変化—, 日衛誌, **37** (1), 158 (1982)
- 4) 松下純雄, 吉田昌史:煮沸による水道水中の残留塩素の減衰とトリハロメタンの消長との関係について, 兵庫県衛生研究所研究報告 第 19 号, 116-117 (1984)
- 5) 五百井正樹:水汚染の構造, pp33-35, 北斗出版, 東京 (1988)
- 6) 松浦洋文, 姫野恵子, 山本圭吾, 佐々木美智子:水道水中の THM および TOX (part 2) 湯沸かし水中

- の THM と TOX, 奈良県衛研年報, **26**, 94-96 (1991)
- 7) 田中一浩, 守田康彦, 鹿田雄喜, 高橋敬雄: 種々の条件下における水道水中の全有機塩素及びトリハロメタン量について (第1報) - 煮沸の効果と全国各地の TOX・THMs 量 -, 環境化学, **3**, 85-89 (1993)
  - 8) 中西成子, 日野隆信: 飲料水中の揮発性有機化合物の煮沸による除去, 千葉衛研報告, **18**, 25-28 (1994)
  - 9) 長谷川一夫, 宇都宮暁子, 節田節子: 煮沸による飲料水中の揮発性有機化合物の濃度変化, 神奈川衛研報告, **26**, 43-47 (1996)
  - 10) 鶴崎 実, 古庄志真子, 嶋津暉之: 水道水中のトリハロメタンの煮沸除去に関する研究, 美作女子大学・美作女子短期大学部紀要, **43**, 65-71 (1998)
  - 11) 林俊郎: 水と健康狼少年にご用心シリーズ地球と人間の環境を考える 7, pp86-88, 日本評論社, 東京 (2004)
  - 12) Wu, W.W., Benjamin, M.M. and Korshin, G.V.: Effects of thermal treatment on halogenated by-products in drinking water. *Wat. Res.*, **35**, 3545-3550 (2001)
  - 13) 菅谷なえ子, 中川友夫, 山本親男, 高橋保雄, 森田昌敏: 加熱水中の消毒副生成物濃度の変化, 環境化学, **7**, 801-808 (1997)
  - 14) 浦田隆行, 徳満修三, 清野竜太郎, 田坂雅保: 種々の加熱条件下における水道水中の残留塩素, トリハロメタン, 2-メチルイソボルネオール濃度変化, 環境化学, **9**, 29-37 (1999)
  - 15) Batterman, S., Huang, A-T, Wang, S. and Zhang, L.: Reduction of ingestion exposure to trihalomethanes due to volatilization. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4418-4424 (2000)
  - 16) 鶴川昌弘, 宮島年男, 田中栄次, 前田吉門: 水中有機物の検索に関する研究 (第2報) - 水道水中の有機ハロゲン化合物の生成と実態調査 -, 大阪府立公衛研年報, 公衆衛生編, 第22号, 79-89 (1984)
  - 17) 高橋保雄, 森田昌敏: 加熱による水道水中のハロゲン化消毒副生成物の濃度及び組成変化, 環境化学, **8**, 465-472 (1998)
  - 18) Dojlido, J., Zbiec, E. and Swietlik, R.: Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw waterworks (Poland). *Wat. Res.*, **33**, 3111-3118 (1999)
  - 19) Heller-Grossman, L., Manka, J., Limoni-Rlis, B. and Rebhun, M.: Formation and distribution of haloacetic acids, THM and TOX in chlorination of bromide-rich lake water. *Wat. Res.*, **27**, 1323-1331 (1993)
  - 20) 寺嶋勝彦, 坂本浩一, 中田延明: 高度浄水処理による消毒副生成物の低減効果, 水道協会雑誌, **75** (3), 28-35 (2003)
  - 21) U.S. EPA: Method 524.2 Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry. Revision 4.1, Edited by Munch, J., W. (1995)
  - 22) APHA, AWWA, WEF: Standard methods for the examination of water and wastewater. Edited by Clesceri, L., S., Greenberg, A., E. and Eaton, A., D., American Public Health Association, Washington, DC, 5-26-5-31 (1998)
  - 23) 梶野勝司: 塩素処理過程におけるトリハロメタン中間体の生成とトリハロメタン生成に及ぼす影響, 水道協会雑誌, **51** (7), 33-39 (1982)
  - 24) 洲上知弘, 寺嶋勝彦: 市内配水過程における高度浄水処理水の残留塩素の挙動, 水道協会雑誌, **72** (6), 12-24 (2003)
  - 25) Takahashi, Y., Onodera, S. and Morita, M.: Characterization and determination of halogenated organic compounds in river water and drinking water. *Jour. Environ. Chem.*, **10**, 273-280 (2000)