

多摩地域における地下水中の臭化物の実態調査

小西 浩之*, 矢口 久美子**, 近藤 治美**, 鈴木 俊也**
中川 順一*, 真木 俊夫*

Monitoring of Bromide in Groundwater in Tama District, Tokyo

Hiroyuki KONISHI*, Kumiko YAGUCHI**, Harumi KONDO**, Toshinari SUZUKI**
Jyunichi NAKAGAWA* and Toshio MAKI*

Keywords: 臭化物 bromide, 臭素酸 bromate, 地下水 groundwater, 多摩地域 Tama district

緒言

東京都の多摩地域では、地下水は水道水の原水として用いられている他、家庭用の井戸も多く残っており、飲用水として利用されている。これまでの多摩地域井戸水中の揮発性有機化合物の調査¹⁾において臭素化トリハロメタンが塩素消毒を行っている井戸水から検出されたことから、地下水中に臭素イオンの存在が推測された。

臭素は塩素と同じハロゲン属の元素で、化学的性質も似ており、地球化学的分布、挙動も塩素に似ていると考えられている。臭素は海水中に65 ppmと最も多く含まれ、陸水中には極めて少ない。含臭素農薬による臭素過剰摂取の人体への影響が危惧され、国内では小麦及び米に対して50 ppmの基準があるが、水道水水質基準は設定されていない。しかし、飲用水では、無機臭素（臭素イオン）そのものよりは、これを含む水の中で生成される臭素酸及び臭素化トリハロメタンが問題になっている。臭素酸はオゾン処理時の副生成物の一つとして知られている。

現在わが国では臭素酸の水質基準値は設定されていないが、国際がん研究機関（IARC）はこれを発がん物質である可能性があるものに分類しており、水道水中の許容濃度についてWHOは25 µg/L、EPAでは10 µg/Lのガイドライン値を設定している。臭素酸は河川水中からも検出されており²⁾、また、塩素消毒によっても生成することが報告されている³⁾。一方、臭素化トリハロメタンについては総トリハロメタンとして0.1 mg/L及びプロモジクロロメタン0.03 mg/L、ジプロモクロロメタン0.1 mg/L、プロモホルム0.09 mg/Lの基準値が設定されている。塩素消毒を行う場合、原水中の臭素イオン濃度が高いと塩素イオンに優先して臭素化トリハロメタンが生成することが報告されている⁴⁾。

このように、臭素イオンの存在により発がん性が疑われる臭化物の生成が予測されるが、地下水中の臭素イオン濃度の調査報告は少ない。そこで、多摩地域における地下水中の臭化物の汚染実態を把握するために、井戸水、沢水及び湧水を対象に臭化物の調査を行ったので報告する。

調査方法

1. 調査期間及び調査化合物

調査は平成10年4月から平成12年3月までの2年間、臭素イオン、臭素酸イオン及び水道水水質基準が定められている臭素化トリハロメタン3物質（プロモジクロロメタン、ジプロモクロロメタン、プロモホルム）について調査を行った。

2. 調査試料及び分析方法

臭素イオンは井戸水683件、沢水63件及び湧水22件の計768件についてイオンクロマトグラフ法⁵⁾で、臭素酸イオンは井戸水85件について*o*-ジアニシジンをポストカラム反応試薬として、イオンクロマトグラフ-ポストカラム発色法^{5,6)}により測定した。臭素化トリハロメタンは、井戸水672件について上水試験方法の揮発性有機化合物の分析方法⁷⁾に従い、パージ&トラップ濃縮装置付きガスクロマトグラフ-質量分析計によりスキャン法で測定した。

定量下限値は臭素イオン0.050 mg/L、臭素酸イオン1.0 µg/L、臭素化トリハロメタン0.10 µg/Lであった。

3. 試薬

臭素イオン標準溶液：イオンクロマトグラフィー用臭素標準原液（関東化学^株製、1000 mg/L）を精製水で0.05～0.20 mg/Lに希釈して標準溶液とした。

臭素酸イオン標準溶液：臭素酸ナトリウム（和光純薬^株製、特級）を精製水で溶解し、1.0～10.0 µg/Lに希釈して

* 東京都立衛生研究所環境保健部水質研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

** 東京都立衛生研究所多摩支所 190-0023 東京都立川市柴崎町3-16-25

** Tama Branch Laboratory, The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health

3-16-25, Shibazaki-cho, Tachikawa, Tokyo, 190-0023 Japan

標準溶液とした。

トリハロメタン標準溶液：飲料水中揮発性化合物分析用23化合物混合溶液 1 mg/mL (東京化成^株製) をトリハロメタン分析用メタノール (和光純薬^株製) で0.12 ~ 1.20 μg/L及び1.2 μg/L ~ 12.0 μg/Lに希釈して標準溶液とした。内部標準物質としてフルオロベンゼン及び4-ブロモフルオロベンゼン (東京化成^株製) を用いた。

炭酸ナトリウム, 炭酸水素ナトリウム, 臭化カリウム (いずれも特級) 及び硝酸 (有害金属分析用) は和光純薬^株製, *o*-ジアニシジンはシグマ社製を用いた。

4. 装置

イオンクロマトグラフはダイオネックス社製DX500, ポストカラム装置 (紫外可視分光光度計付) はダイオネックス社製シアンモジュールCNM500を用いた。ガスクロマトグラフ - 質量分析計は、ガスクロマトグラフ; ヒューレットパッカード社製5890シリーズ, 質量分析計; 日本電子製オートマス, パージ&トラップ濃縮装置及びオートサンブラ; テクマー社製3000 J 及びAquatek50を用いた。

5. 測定条件

臭素イオン カラム: IonPac AS4A (4mmID×200mm), サプレッサー: ASRS (リサイクルモード), 検出器: 電気伝導度検出器, 溶離液: 1.8 mM 炭酸ナトリウム / 1.7 mM 炭酸水素ナトリウム, 流量: 1.5 mL/min, 注入量: 50 μL 臭素酸イオン カラム: IonPac AS12A (4 mmID×200 mm), サプレッサー: ASRS (エクスターナルモード), 検出器: 紫外可視分光光度計検出器, 溶離液: 2.7 mM炭酸ナトリウム / 0.3 mM炭酸水素ナトリウム, 流量: 1.0 mL/min, 注入量: 100 μL, 再生液: 超純水, ポストカラム試薬: 1.6 mM *o*-ジアニシジンを / 0.1 mM 臭化カリウム / 1 M硝酸, 流量1.0 mL/min, 反応温度80, 測定波長 450 nm臭素化トリハロメタン パージ&トラップ濃縮装置: トラップ管 VOCARB3000, サンプル量 5 mL, パージ時間 8 分, 脱着温度及び流速225 2 mL/min, クライオフォーカス無 ガスクロマトグラフ: カラム VOCOL 0.32 mmID×60 m, 膜厚3 μm, カラム温度40 (3 min) - 7 /min - 230 (3 min), 質量分析計: インターフェース温度210, イオン源温度230, イオン化電圧70 eV, イオン化電流 250 μA

結果及び考察

1. 臭素イオン濃度

表 1 に井戸水中の臭素イオンの検出率及び濃度を井戸の深さ別に示した。多摩地域では浅井戸の深さはほぼ30m以内であることから⁹⁾, 30mより浅い井戸を浅井戸, 30mを越える井戸を深井戸とした。浅井戸の検出率は約70%, 平均濃度は約0.1 mg/L, 深井戸では, 検出率約62%, 平均濃度0.09 mg/Lであった。浅井戸の方が深井戸より検出率, 平均濃度共に高い傾向であったが, 大きな差は認められなかった。

多摩地域の臭素イオン濃度の分布を図 1 に示した。八王

子市, あきるの市など多摩地域の西部にあたる地域では, ほとんどの調査井戸で定量下限値未満であった。一方, 多摩北部 ~ 東部の地域では検出率, 検出濃度共に高かった。しかし, 臭素イオン濃度が比較的高い0.2 mg/L以上の井戸はこの地域に限らず各地に点在していた。

次に, 表 2 に沢水及び湧水の調査結果を示した。沢水は, 山間部を抱える多摩西部の地域について調査したが, すべて定量下限値未満であった。湧水では, 多摩西部では定量下限値未満であったが, 昭島市より東部の地域の湧水からは0.051 mg/Lから0.178 mg/Lの臭素イオンが検出された。検出された臭素イオンの濃度は平均値0.097 mg/Lで, 表 1 の井戸水の平均濃度とほぼ同じ濃度であった。

臭素イオンについての広範囲の調査例は少ないが, 一般に陸水中の臭素イオンは非常に低濃度とされており, 河川水では多摩川及び相模川上流で0.004 ~ 0.008 mg/L, 下流で0.065 ~ 3.63 mg/Lの臭素イオンの検出例がある⁸⁾。今回の調査においても, 調査地域の地下水, 沢水中の臭素イオン濃度は低いことがわかった。また, 小麦及び米の臭素残留基準50 mg/Lと比較して, また臭素イオンの一日摂取許容濃度 (ADI) は1 mg/kg体重/日であることから, 地下水を飲用としても臭素イオンが直接健康に影響を与えることはないと考えられる。

地下水中の臭素イオンの原因としては 1) 海水由来, 2)

表 1. 多摩地域井戸水中の臭素イオン濃度

	調査件数	検出数	検出率 (%)	平均値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	最大値 (mg/L)
平成10年度	368	241	65.5	0.098	0.094	0.284
浅井戸	299	198	66.2	0.100	0.096	0.284
深井戸	66	42	63.6	0.088	0.083	0.207
平成11年度	315	240	76.2	0.095	0.092	0.317
浅井戸	252	196	77.8	0.096	0.093	0.317
深井戸	61	37	60.7	0.088	0.079	0.228

浅井戸: 井戸の深さ 30 m, 深井戸: 井戸の深さ 31 m

表 2. 沢水及び湧水中の臭素イオン

調査地域	臭素イオン濃度 (mg/L)	
	沢水 検出数/調査数	湧水 検出数/調査数
奥多摩町	0/ 5	0/ 1
檜原村	0/40	0/ 1
八王子市	0/ 3	0/ 1
あきる野市	0/10	0/ 6
青梅市	0/ 5	-
昭島市	-	1/ 2
東久留米	-	1/ 1
国分寺市	-	4/ 4
国立市	-	2/ 2
立川市	-	1/ 1
稲城市	-	1/ 1
日野市	-	2/ 2
計	0/63	12/22

- : 未調査 * 平均値 0.097 mg/L

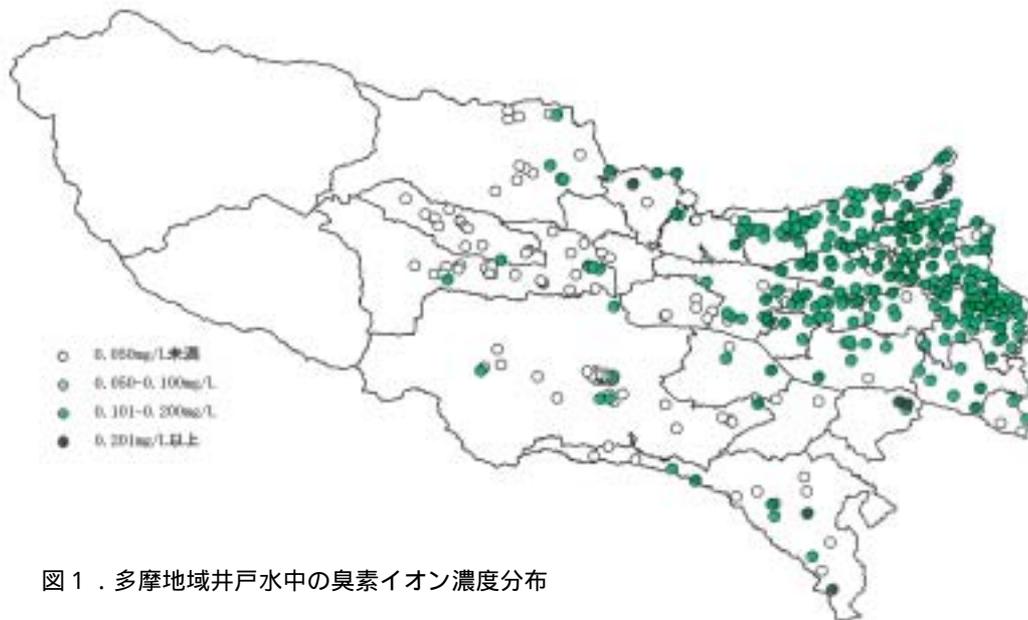


図1．多摩地域井戸水中の臭素イオン濃度分布

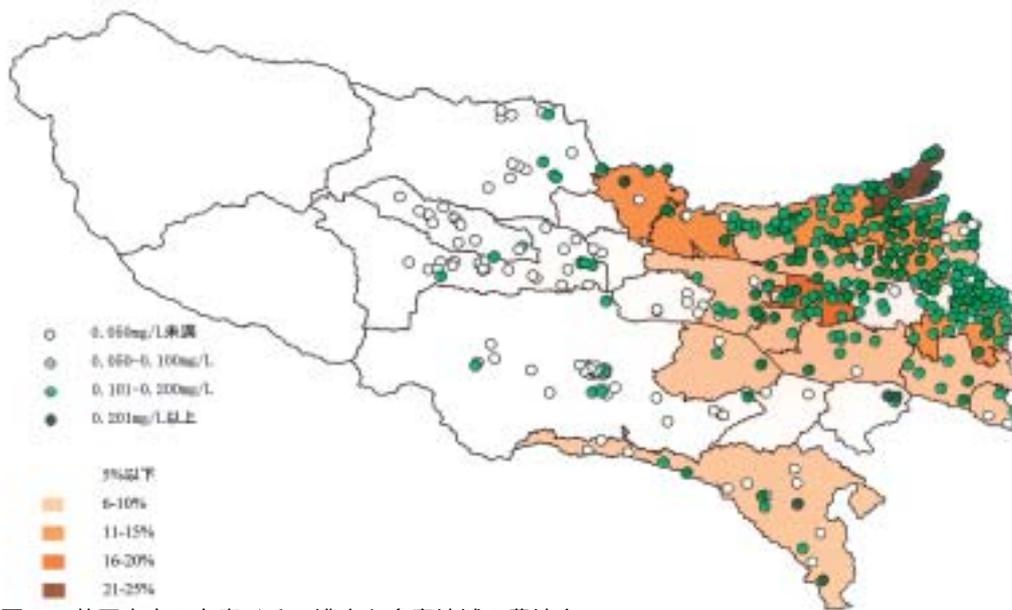


図2．井戸水中の臭素イオン濃度と多摩地域の農地率

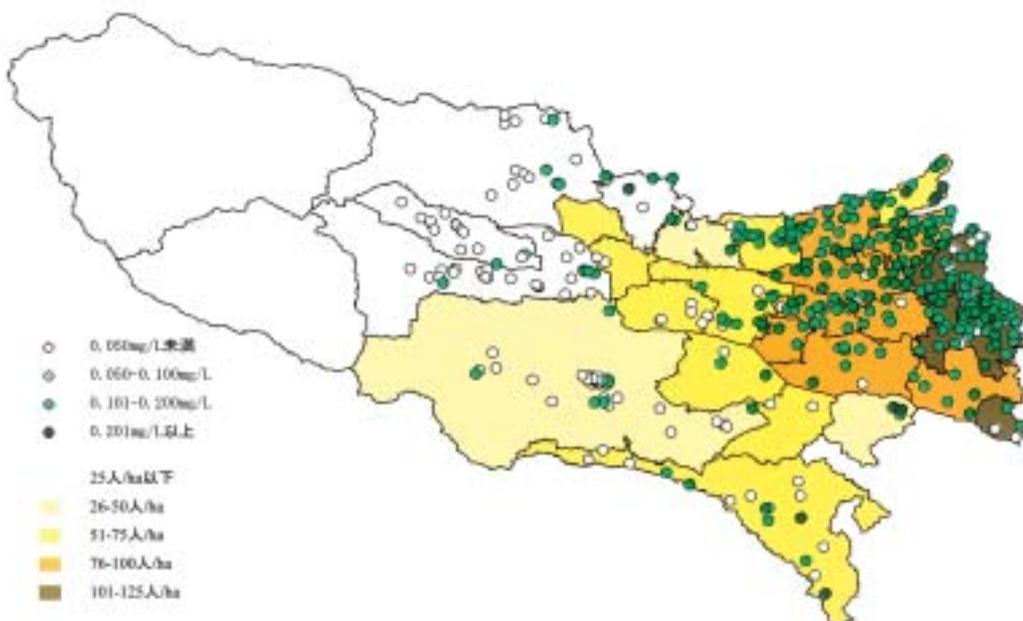


図3．井戸水中の臭素イオン濃度と多摩地域の人口密度

表3. 多摩地域井戸水中のトリハロメタン濃度

		残留塩素	調査件数	検出数	検出率 (%)	平均値 ($\mu\text{g/L}$)	中央値 ($\mu\text{g/L}$)	最大値 ($\mu\text{g/L}$)
		有無						
平成10年度	クロロホルム	有	7	6	85.7	3.95	1.00	18.45
		無	354	279	78.8	1.02	0.83	11.73
	ブロモジクロロメタン	有	7	6	85.7	1.59	0.40	5.55
		無	354	3	0.8	2.75	2.35	7.14
	ジブロモクロロメタン	有	7	6	85.7	1.49	0.82	4.37
		無	354	2	0.6	1.84	1.30	4.37
ブromoホルム	有	7	7	100.0	1.21	0.70	3.76	
	無	354	6	1.7	0.98	0.79	2.93	
平成11年度	クロロホルム	有	5	5	100.0	0.74	0.76	1.07
		無	306	243	79.4	0.91	0.79	5.45
	ブロモジクロロメタン	有	5	2	40.0	0.15	0.15	0.17
		無	306	4	1.3	0.89	0.25	2.90
	ジブロモクロロメタン	有	5	4	80.0	0.36	0.41	0.51
		無	306	3	1.0	0.34	0.36	0.48
ブromoホルム	有	5	5	100.0	0.86	0.84	1.34	
	無	306	18	5.9	0.45	0.46	1.18	

自動車の排気ガスなど人為起源, 3) 臭化メチル等の農薬, 塩化カリ肥料由来などが考えられる¹⁰⁾.

多摩地域の深層部(深さ30m~60m以深)には, 上総層群とよばれ, 堆積環境が海水であった地層が存在する¹¹⁻¹⁵⁾. しかし, 表1で示したように浅井戸及び深井戸間に臭素イオン濃度の明確な差異は認められなかったことから, 海水由来の地層の影響はないものと考えられた.

排気ガス由来として, 臭素はガソリン, 軽油中に比較的高濃度に含まれ, 霧水中の臭素イオンが主として自動車排気ガスの影響を受けている可能性が高いとの報告¹⁰⁾がある. また, 農薬, 肥料由来として臭化メチル剤や二臭化メチレン剤がくん蒸剤や野菜や果樹園土壌の殺線虫剤, 殺菌剤として広範囲に使用されており, これらは散布後すみやかに分解し, 臭素イオンとして土壤中に浸透し, 周囲の地下水を汚染する. また, 塩化カリ肥料にも高濃度の臭素が含まれる¹⁰⁾.

図2に多摩地域の農地率¹⁷⁾, 図3に多摩地域の人口密度¹⁸⁾に対する臭素イオン濃度の分布を示した. 今回の調査では, 臭素イオンは多摩西部の井戸水及び沢水からはほとんど検出されず, 検出率及び濃度の高い地域と農地率または人工

表4. 臭素化トリハロメタン検出井戸水中の臭素イオン濃度

	臭素化トリハロメタン検出井戸数	臭素化トリハロメタン検出数	検出率 (%)	平均値 (mg/L)	中央値 (mg/L)	最大値 (mg/L)
平成10年度	15	5	33.3	0.072	0.076	0.089
塩素消毒有	7	3	42.9	0.066	0.064	0.082
塩素消毒無	8	2	25.0	0.082	0.082	0.089
平成11年度	26	19	73.1	0.083	0.078	0.191
塩素消毒有	5	3	60.0	0.060	0.059	0.063
塩素消毒無	21	16	76.2	0.088	0.078	0.191

密度の高い地域がほぼ一致する傾向が認められた. また, 多摩地域では殺菌剤として臭化メチルが用いられていることから, これらの地域の臭素イオンは, 農薬や肥料, 排気ガスや生活排水などの人間活動等様々な要因によるノンポイント汚染であることが推察された. より明らかにするためには今後, それぞれの原因からの臭素負荷量の調査が必要であると考え.

2. 井戸水中の臭素酸イオンの測定

多摩地域井戸水85件について臭素酸イオンを定量下限値1.0 $\mu\text{g/L}$ まで測定したが検出されなかった. 環境水中からの検出例では, 淀川水系で0.6~6.0 $\mu\text{g/L}$ 検出された報告²⁾がある. 臭素酸は, オゾン処理による消毒副生成物として問題になっているが, 塩素消毒でもわずかに生成する³⁾. 臭素イオンと残留塩素を含む水を加熱することにより臭素酸の生成量は増え, 臭素酸自体は熱に安定であるとの報告³⁾がある. 以上のことから平均値が約0.1 mg/L である多摩地域井戸水中の臭素イオン濃度でも塩素消毒や塩素消毒した

表5. 同一井戸水における塩素消毒の有無と臭素イオン濃度

井戸水	臭素イオン濃度(mg/L)	塩素消毒	
		無	有
井戸水1	臭素イオン濃度(mg/L)	0.085	ND
	クロロホルム	0.994	4.236
	トリハロメタン濃度 ($\mu\text{g/L}$)	ND	1.794
	ブロモジクロロメタン	ND	1.883
井戸水2	臭素イオン濃度(mg/L)	0.134	ND
	クロロホルム	1.314	2.119
	トリハロメタン濃度 ($\mu\text{g/L}$)	ND	0.130
	ジブロモクロロメタン	ND	0.663
	ブromoホルム	ND	2.926

ND: 臭素イオン濃度 0.050 mg/L >, トリハロメタン濃度 0.100 $\mu\text{g/L}$ >

水の加熱で臭素酸を生成する可能性は否定できない。臭素酸の水道水中の許容濃度はWHOで25 µg/L, EPAで10 µg/Lであるが, IARCでは生涯発がんリスクを 10^{-6} とした場合の許容濃度は0.3 µg/Lと計算されており, 今後このレベル以下まで測定する必要がある。更に, 塩素処理を行った多摩地域の井戸水を煮沸した場合にどの程度の臭素酸が生成するか, また, 沸騰させた水を長い時間保存する電気ポットや夜間電力を利用する家庭用温水中に生成する臭素酸などについても調査する必要があると考える。

3. 臭素化トリハロメタンの調査

表3に多摩地域井戸水中のトリハロメタン調査結果を示した。臭素化トリハロメタン(プロモジクロロメタン, ジプロモクロロメタン及びプロモホルム)の濃度は, すべての井戸水で水質基準値以下であった。しかし, 残留塩素を検出しない井戸においても濃度は低いが, 臭素化トリハロメタンが検出された。平成11年度では, 調査した306件中18件(5.9%)の井戸水からプロモホルムが検出された。

臭素化トリハロメタンを検出した井戸水では, 次の特徴があることがわかった。1) 臭素化トリハロメタンが検出された井戸水中の臭素イオン濃度(表4)は, 井戸水全体の集計結果(表1)に比べると低く, 残留塩素を検出した井戸水の臭素イオン濃度は全体の平均値(約0.1 mg/L)よりすべて低かった。2) 残留塩素を検出した12件の井戸水のうち, クロロホルムより臭素化トリハロメタンのいずれかの成分の方の濃度が高い井戸が8件あった。内7件はプロモホルムの濃度が最も高かった。3) 2カ所の井戸水について塩素消毒有無で臭素イオン濃度を比較したところ, 塩素消毒をしない場合に検出した臭素イオンは消毒有では検出されなかった。(表5)

以上のことから, 多摩地域の井戸水中に消毒によらない臭素化トリハロメタンが存在すること, 井戸水中の臭素イオンが臭素化トリハロメタンの生成に使われることが考えられた。臭素イオンを0.1 mg/L以上添加すると塩素消毒によりプロモホルムの生成量が増加するとの報告⁴⁾からも, 臭素イオン濃度の平均値が約0.1 mg/Lの多摩地域井戸水では, 塩素消毒により井戸水中の臭素イオンから臭素化トリハロメタンが生成することが推察された。

まとめ

多摩地域地下水中の臭素イオン, 臭素酸イオン, 臭素化トリハロメタンについて調査したところ, 以下の結果を得た。

1 多摩地域の井戸水中の臭素イオンの検出率は約70%で, 平均値は約0.1 mg/Lであった。この濃度は, 臭素化トリハロメタンが生成するに十分な量であると考えられた。しかし, 汚染原因は特定できず, 農薬, 生活排水などによるノンポイント汚染であることが推察された。

2 井戸水85件について臭素酸イオンを定量下限値1.0 µg/Lで測定したが検出されなかった。しかし, 発がんリスクを考慮すると, 今後より低い濃度まで測定して汚染の有無を調査する必要性が認められた。

3 多摩地域井戸水中のトリハロメタン濃度は水質基準値以下であったが, 残留塩素を検出しない井戸においても濃度は低いが, 臭素化トリハロメタンが検出された。臭素化トリハロメタンを検出した井戸水では, 臭素イオンの検出率及び平均値は低く, 臭素イオンが臭素化トリハロメタンの生成に使われることが考えられた。

文 献

- 1) 矢口久美子, 鈴木俊也他5名: 東京衛研年報, 47, 274-280, 1996.
- 2) 吉田直志, 宮田雅典, 寺嶋勝彦: 水質試験所調査研究ならびに試験成績, 48, 13-15, 1996, 大阪市水道局.
- 3) 山田春美, 津野 洋, 古田起久子: 水道協会雑誌, No765, 1999.
- 4) 三宅伸治, 寺嶋勝彦: 水質試験所調査研究ならびに試験成績, 49, 12-14, 1997, 大阪市水道局.
- 5) Dionex: System DX500 Operation and Maintenance Manual, Dionex Corp, 1996.
- 6) EPA Test Method: Method 317.0, May, 2000.
- 7) 厚生省生活衛生局監修: 上水試験方法, 1993年版, 1993, 日本水道協会.
- 8) 結田康一, 渋谷政夫: 日本土壌肥料学雑誌, 44(2), 69-80, 1973.
- 9) 木村康夫, 三村秀一, 藤沢正吉 他: 東京都衛研年報, 19, 141-147, 1969.
- 10) 結田康一, 駒村美佐子: 農業環境技術研究所報告, 3, 1-21, 1986.
- 11) 川島真一, 河合将文, 遠藤毅 他: 昭59 都土木技研年報, 261-284, 1984.
- 12) 川島真一, 河合将文, 遠藤毅 他: 昭61 都土木技研年報, 317-325, 1986.
- 13) 川島真一, 河合将文, 遠藤毅 他: 昭63 都土木技研年報, 205-214, 1988.
- 14) 川島真一, 河合将文, 遠藤毅 他: 平成元 都土木技研年報, 231-250, 1989.
- 15) 川島真一, 河合将文, 遠藤毅 他: 平2 都土木技研年報, 249-258, 1990.
- 16) 大河内博, 森孝司, 井川学: 分析化学, 43, 1005-1008, 1994.
- 17) 関東農政局統計情報部: 平成10年度 わたしの町の農業, 1998.
- 18) 東京都衛生局生活環境部: 平成11年度版 東京都の水道.