

多摩地域における井戸水中の重金属類の実態調査

稲葉 美佐子*, 鈴木 俊也*, 小西 浩之**, 中川 順一**,
五十嵐 剛*, 宇佐美 美穂子*, 安田 和男*

Monitoring of Heavy Metals in Well Waters at Tama Region in Tokyo

Misako INABA*, Toshinari SUZUKI*, Hiroyuki KONISHI**, Junichi NAKAGAWA**,
Tsuoyoshi IGARASHI*, Mihoko USAMI* and Kazuo YASUDA*

Keywords : 重金属 heavy metal, 井戸水 well water, 実態調査 monitoring, 多摩地域 tama region in Tokyo,
ICP 質量分析法 ICP-MS, ICP 発光分光分析法 ICP-AS, キレ-トディスク chelate disk

緒言

平成5年に環境基本法が制定され、さらに平成9年に地下水の水質汚濁に係る環境基準が一部改正されたことにより、国や地方自治体では土壌・地下水保全対策を進めている。これにともない東京都内の企業や特定事業所などでも敷地内の土壌や地下水の汚染調査に取り組み、金属等による地下水汚染が新たに明らかにされた事例がある。この場合、汚染原因が人為的なものかまたは地質由来かを判定する上で、そのベ-スとなる地下水中の重金属類のバックグラウンドデータを把握しておく必要がある。

当所では昭和46年から4カ年にわたり、重金属類を取り扱う東京都内工場周辺の井戸水を対象とした汚染調査¹⁾を行った。しかし、この調査は約30年前のものであり、調査した金属類は限られている。また、監視項目のモリブデンやウラン等の金属は測定されていない。

そこで、平成13年に上水試験方法に採用されたICP質量分析(ICP-MS)法を用いた高感度分析法により、多摩地域における井戸水中の重金属類の調査を行ったので、その結果を報告する。

また、平成16年4月より施行される水道水の新生水質基準ではホウ素やアルミニウムが基準項目に加わり、金属類は幅広く高精度の測定が求められている。現在、水道法では重金属類の分析法としてICP発光分光分析(ICP-AS)法、ICP-MS法および原子吸光度(AA)法等が採用されている。しかし、ICP-AS法やAA法では測定金属の濃度が低い場合、加熱や溶媒抽出による濃縮が必要となる。そこで、キレ-トディスクを用いた簡便な濃縮法²⁾とICP-AS法とを組み合わせた分析法について検討し、ICP-MS法による結果との比較を行ったので併せて報告する。

調査方法

1. 試料および標準溶液 多摩地域の井戸水204検体(調査期間2002年5月~7月)を試料とした。試料はポリエチレン瓶に採取し、硝酸を2%(ウラン用試料の場合には1%)になるように添加し、室温で保存した。標準溶液は多元素混合標準溶液(29成分, 10 µg/mL, SPEX社製)およびモリブデン標準溶液(1000 µg/mL, 関東化学(株)製)を用いた。

2. 試験溶液の調製 ICP-MS法では試料をそのまま試験溶液とした。ICP-AS法では、試料を固相ディスク(エムポアキレ-トディスク, 直径47mm, 3M社製)を用いて10倍濃縮した²⁾。すなわち、水試料100mLに濃硝酸10mLを加えて攪拌し、酢酸アンモニウム0.77gを加えた後pHを5.6に調整し、あらかじめ3mol/L硝酸20mL, 精製水50mL(2回), 100mmol/L酢酸アンモニウム(pH5.6)50mLの順でコンディショニングしたキレ-トディスクに、流速50mL/minで通水した。次にディスクを精製水20mLで洗浄後、3mol/L硝酸(5mLおよび4mL)で重金属類を溶離し、溶出液を3mol/L硝酸で10mLに定容したものを試験溶液とした。

3. 分析条件

1) ICP-MS HP 4500(Agilent社製); RFパワ-1300W, プラズマガス(Ar)流量16L/min, 補助ガス流量1.1L/min, キャリア-ガス流量1.0L/min

2) ICP-AS Polyscan60E(日本ジャ-レルアッシュ社製); RFパワ-1150W, プラズマガス(Ar)流量High flow, 補助ガス流量0.5L/min, 超音波ネブライザ-; U5000(CETAC社製), 温度126℃

* 東京都健康安全研究センター多摩支所理化学研究科 190-0023 東京都立川市柴崎町 3-16-25

* Tama branch Institute, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-16-25, Shibazaki-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0023 Japan

** 東京都健康安全研究センター環境保健部環境衛生研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

** Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

結果および考察

1. 実態調査 本調査では水道法の基準項目および監視項目に挙げられている重金属類について調査した。井戸水204件についてICP-MS法で分析した結果を表1に示した。基準項目の中ではCr, Mn, Cu, Zn, Pb, AsおよびSeの検出率はいずれも95%以上であったが, FeおよびCdの検出率は低かった。監視項目の中ではSbの検出率が最も高く, Ni, MoおよびUの検出率はいずれも10%以下であった。

表1. 多摩地域井戸水中の重金属類の検出率

金属	検出限界 (μg/L)	検出率 (%)	
基準項目	Cr	0.1	98
	Mn	0.1	100
	Fe	10	53
	Cu	1	98
	Zn	1	95
	Cd	0.1	20
	Pb	0.1	96
	As	0.1	100
	Se	0.1	98
監視項目	Ni	1	7
	Sb	0.1	99
	Mo	1	5
	U	0.1	8

n=204 測定はICP/MS法による

検出された金属類の濃度別検出件数を表2に示した。Fe, CuおよびZnの濃度は他の金属の濃度に比べて高かったが, ほとんどの金属の濃度は基準値以内であった。基準値を超えて検出されたのはMn, Fe, ZnおよびCdで, 最

高濃度はそれぞれ364, 1290, 1790および17.3 μg/Lであり, それらの不適合率はFeが5%であったが, その他は1.5%以下であった。

Crについては, 2003年7月31日, 多摩地域内工場跡地の土壌溶出液から最高で水質基準値(50 μg/L以下)の2200倍にあたる110mg/Lの六価クロムが検出される事件があり, 土壌汚染対策法(2003年2月施行)に基づき同跡地は汚染区域に指定された。しかし, 当該工場周辺の井戸水中のCr濃度は基準値以内であった。また, 我々が行った本調査でも, 多摩地域井戸水中のCrの検出濃度はほとんどが1 μg/L以下であった。

Asについては, 最近国内で井戸水の高濃度汚染による中毒患者の発生が報道され³⁾, 社会的関心が高まっているが, 多摩地域においては今回調査した井戸水から検出されたAs濃度は10 μg/L未満であり, 過去に行った調査⁴⁾においても高濃度のAsは検出されていない。

監視項目の中ではSbが指針値を超えて検出された井戸水が2件あったが, NiおよびMoでは指針値を超える井戸水はなかった。また, Uの検出濃度は0.1~1.2 μg/Lと低く, 指針値を超える井戸水はなかった。茨城県における井戸水中Uの調査⁵⁾および滋賀県における地下水等のU調査⁶⁾と比較すると, 多摩地域井戸水の結果は検出率および最高濃度ともに若干低い値であった。これは地質および検査法の違いなどによるものと考えられる。

2. キレート濃縮法の検討

1) ICP-AS法とICP-MS法との比較 上水試験方法では水中金属の濃縮は硝酸酸性下加熱により水分を蒸発させる方法や, キレート剤により金属をキレート化後メチルイソブチルケトンなどの有機溶媒で抽出する方法が採用されて

表2. 多摩地域井戸水中の重金属類の濃度別検出件数¹⁾

金属	基準値又は指針値 (μg/L)	件数										最高濃度 ²⁾ (μg/L)	不適合率 (%)		
		<0.1	<0.5	<1	<5	<10	<20	<30	<50	<100	>101				
基準項目	Cr	50	4	176	13	8	1	2	0	0	0	0	12.2		
	Mn	50	0	72	41	53	12	15	3	5	0	3	364	(2)	1.5
	Fe	300	-	-	-	-	96	34	19	18	14	23	1290	(10)	5.0
	Cu	1000	-	-	4	73	47	47	16	12	4	1	237		
	Zn	1000	-	-	12	64	48	36	20	8	6	10	1790	(2)	1.0
	Cd	10	163	37	2	1	0	1	0	0	0	0	17.3	(1)	0.5
	Pb	10	9	43	50	96	4	1	1	0	0	0	10.0		
	As	10	0	181	6	14	3	0	0	0	0	0	5.7		
	Se	10	4	156	37	7	0	0	0	0	0	0	2.4		
監視項目	Ni	10	-	167	24	12	1	0	0	0	0	0	7		
	Sb	2	2	195	5	2	0	0	0	0	0	0	4.0	(2)	1.0
	Mo	70	-	-	195	8	0	1	0	0	0	0	18		
	U	2	188	13	1	2	0	0	0	0	0	0	1.2		

1) 調査件数 n=204

2) ()内は基準値または指針値をこえたものの件数

表 3 . キレートディスク濃縮-ICP-AS 法と ICP-MS 法との測定値の比較

金属	ICP-AS 法			ICP-MS 法	
	定量下限値 * ($\mu\text{g/L}$)	検出件数	検出濃度範囲 ($\mu\text{g/L}$)	検出件数	検出濃度範囲 ($\mu\text{g/L}$)
Cr	0.6	0	ND	0	ND
Mn	0.4	24	1 - 15	20	ND - 20
Fe	0.8	29	6 - 727	29	10 - 1131
Ni	0.8	27	1 - 2	3	1
Cu	0.9	40	1 - 80	40	3 - 81
Zn	0.4	40	1 - 634	40	2 - 685
Cd	0.5	0	ND	0	ND
Pb	1.0	6	1 - 7	6	ND - 22
Mo	0.8	3	1 - 2	0	ND

ICP-MS 法は ICP-AS 法で定量下限値以上の濃度で検出された井戸水を対象とした。

* 10 倍濃縮時

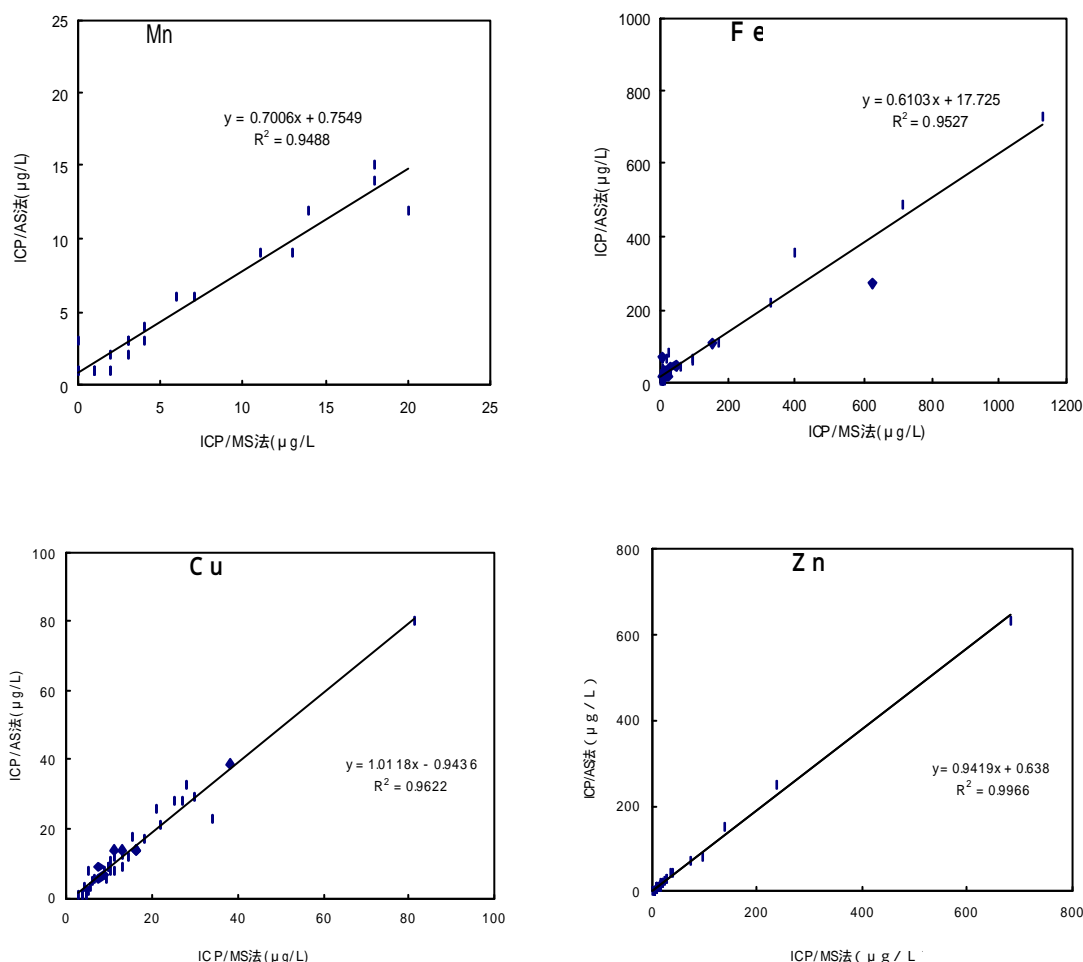


図 1 . キレートディスク濃縮-ICP-AS 法と ICP-MS 法による測定値の相関

いるが、時間を要するなどの欠点がある。そこで、金属が検出された井戸水 40 件についてキレートディスク濃縮法を用い、ICP-AS 法で測定を行った。その測定値と ICP-MS 法の測定値とを比較した結果を表 3 に示した。

測定した金属類は Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb および Mo である。ICP-AS 法では Cr および Cd を除くその他の金属

は ICP-MS 法に比べ若干低い値であったが、ほぼ同範囲の測定値であった。また、ICP-AS 法での Mn, Fe, Cu および Zn の測定値は図 1 に示したように、ICP-MS 法とほぼ良好な相関が認められた。Cr, Ni, Cd, Pb および Mo については検出件数が少ないことや、検出濃度が低い等の事から、両方法による相関は求めなかった。なお、Ni の検出件数は

表4. キレートディスク濃縮における重金属類の回収率(%)

金属	精製水				井戸水			
	1 µg/L		10 µg/L		1 µg/L		10 µg/L	
	Ave	± SD CV(%)	Ave	± SD CV(%)	Ave	± SD CV(%)	Ave	± SD CV(%)
Cr	13	± 2 18	21	± 6 31	20	± 4 19	18	± 2 13
Mn	84	± 5 7	94	± 3 3	86	± 20 23	94	± 15 16
Fe	96	± 27 28	98	± 11 11	75	± 21 28	79	± 5 6
Ni	106	± 43 40	95	± 3 3	104	± 4 4	104	± 6 6
Cu	105	± 76 72	96	± 3 4	60	± 18 30	99	± 5 5
Zn	88	± 47 54	105	± 17 16	-	-	-	-
Mo	55	± 4 6	64	± 5 7	81	± 4 6	74	± 5 7
Cd	92	± 4 5	98	± 3 4	89	± 6 7	90	± 5 6
Pb	73	± 13 18	96	± 2 2	28	± 15 55	85	± 12 14
					*	8 ± 9 113	61	± 3 5
U	90	± 5 6	113	± 18 16	90	± 8 9	123	± 20 17

固相ディスク(エムポアキレートディスク)を用いて水試料200mLを10mLに濃縮した。

n=5, 定量はICP-MSで行った。

- ; 未計算(ブランク値が添加濃度より高いため)

* ; 再試験

ICP-AS法が高く、PbについてはICP-AS法では6件のみの検出件数であり、その測定値も低かった。

2) 添加回収試験 金属の種類によってICP-AS法とICP-MS法の測定値に違いが認められたことから、キレートディスクによる濃縮操作において、ばらつきが生じたことが推察された。そこで井戸水および精製水に各金属を1 µg/Lおよび10 µg/L添加して、キレートディスクにより濃縮した試料について測定し、回収率および変動係数を求めた(表4)。なお測定はICP-MSにより行った。

Crについては精製水、井戸水ともにいずれの添加量も回収率は20%程度であり、Pbは精製水での回収率は高かったが、井戸水に1 µg/L添加した場合の回収率は28%であり、再試験した結果でも8%と低かった。その他の金属については10 µg/L添加の場合はほぼ良好な回収率および変動係数が得られた。Crの低回収率の原因として、錯体安定度定数が高いFeでは、Fe³⁺の方がFe²⁺よりも反応速度が若干低いことが知られていることから、Cr⁶⁺についてもディスクとの錯化形成の反応速度が他の金属種よりも遅いため保持されず、回収率を悪くしていると考えられる。

以上のことから、測定対象金属によっては本法を用いることも可能であるが、これらの金属類を同時に分析するためには、キレートディスクによる濃縮条件等についてはさらに検討する必要があると考える。

ま と め

重金属類の分析を多摩地域井戸水204件について、ICP-MS法で行った。その結果Cr, Mn, C, Cu, Zn, Pb, As, SeおよびSbの各検出率が95%以上であり、基準値または指針値を越えた金属の検出率はFe 5%, Mn 1.5%, Zn 1%, Cd 0.5%およびSb 1%であった。今回初めて調査したUの検出率は8%であり、その最高濃度は1.2 µg/Lであった。

また、測定感度を高める簡易な濃縮法として、最近開発されたキレートディスクを用いたICP-AS法を試みたところ、ICP-MS法と比較的良好な相関が認められたのはMn, Fe, CuおよびZnであった。

文 献

- 1) 高橋保雄, 大橋則雄, 小輪瀬 勉, 他: 東京都立衛生研究所研究年報, **26-1**, 323-328, 1975.
- 2) 欧陽 通, 王 寧, 岩島 清, 他: 環境化学, **9**, 347-357, 1999.
- 3) 茨城新聞: 3月22日, 2003.
- 4) 五十嵐 剛, 鈴木俊也, 矢口久美子, 他: 東京都立衛生研究所研究年報, **51**, 267-272, 2000.
- 5) 児玉弘人, 嘉成康弘, 平井保夫: 茨城県公害技術センター研究報告, **1**, 89-92, 2001.
- 6) 寺倉宏美, 川本 寛, 松井由廣, 他: 生活と環境, **45**, 3, 2000.