

## 地下水を原水とする専用水道における要検討項目の調査

鈴木俊也\*, 岡本 寛\*, 稲葉美佐子\*, 宇佐美美穂子\*, 永山敏廣\*

### The Water Quality of Private Water Supplies utilizing Groundwater

Toshinari SUZUKI\*, Yutaka OKAMOTO\*, Misako INABA\*, Mihoko USAMI\* and Toshihiro NAGAYAMA\*

**Keywords** : 専用水道 private water supply, 多摩地域 Tama district, 地下水 groundwater, 水質 water quality

#### はじめに

平成15年5月の水道法水質基準に関する省令<sup>1)</sup>により水質基準が改正され,平成16年4月より施行されている.これに併せて従来の監視項目は廃止され,水質基準を補完する項目として新たに水質管理目標設定項目<sup>2,3)</sup>と要検討項目が定められた.東京都では平成16年7月に厚生労働省の通知<sup>4)</sup>に基づき水道水質管理計画を改正した<sup>5)</sup>.この改正では,水質監視において管理目標設定項目と要検討項目の調査を実施すること,監視体制の中に自己水型(地下水のみを原水とするもの)および併用型(地下水と水道水を原水とするもの)の専用水道を追加することが盛り込まれた.また,自己水型および併用型の専用水道については,都福祉保健局が計画的に全施設の検査を実施することとされており,これに基づき当局では平成16年度から当該施設を対象とした水質の実態調査を計画し,多摩地域7保健所と当所が連携して実態調査を実施している.

今回は平成17年度に実施した自己水型の専用水道を対象とした要検討項目の調査結果を報告する.また,調査に先立って行った要検討項目の検査方法の検討結果も併せて報告する.

#### 実験方法

##### 1. 調査対象および調査期間

東京都多摩地域にある自己水型の専用水道 40 ヶ所を対象に,それらの原水(地下水)39 検体と浄水(給水栓水)40 検体について調査した.調査対象の浄水は全て塩素消毒されていた.調査期間は平成17年7および9月で,調査対象の専用水道の選択,試料の採水は多摩地域保健所の環境衛生監視員が行った.

##### 2. 検査方法

要検討項目のうち調査した項目の検査方法を表1に示す.銀,バリウム,ビスマスおよびモリブデン(金属類)は基準項目の金属類の検査方法<sup>6)</sup>(告示法,別表第5),ノニ

ルフェノール(NP)およびビスフェノールA(BPA)は基準項目のフェノール類の検査方法<sup>6)</sup>(告示法,別表第29),フタル酸ジ(*m*-ブチル)(DBP)およびフタル酸ブチルベンジル(BBP)は管理目標設定項目のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)の検査方法<sup>2)</sup>,ブromokloro酢酸,ブromozikloro酢酸,ジブromokloro酢酸,ブromo酢酸,ジブromo酢酸およびトリブromo酢酸(ブromo酢酸類)は基準項目のクロロ酢酸の検査方法<sup>6)</sup>(告示法,別表第17),トリクロロアセトニトリル,ブromokloroアセトニトリルおよびジブromoアセトニトリル(ハロアセトニトリル類)およびクロロピクリンは管理目標設定項目のジクロロアセトニトリルの検査方法<sup>2)</sup>(通知法,別添方法3),アセトアルデヒドは基準項目のホルムアルデヒドの検査方法<sup>6)</sup>(告示法,別表第19),キシレンは基準項目のテトラクロロエチレンの検査方法<sup>6)</sup>(告示法,別表第14)により測定した.水試料の前処理(試験溶液の調製)は採水当日に行うこととし,当日に処理できない場合には水試料を5°C以下に保存し,採水日の翌日に行った.

高周波誘導結合プラズマ-質量分析計(ICP-MS)の分析条件:【ICP-MS】HP 4500,モニターイオン:表1参照,RFパワー:1500 W,アルゴンガス:1.2 L/min.

ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)の分析条件:【GC】HP-5890II,分離カラム:HP-5MS(0.25 mmI.D.×30 m,0.25 μm),注入量:2 μL,注入法:スプリットレス,ページ開始時間:1 min,注入口温度:220°C,カラムヘッド圧:80 kPa,キャリアーガス:ヘリウム,インターフェイス温度:250°C,カラムオープン温度, NP および BPA:50°C(2 min)-7°C/min-200°C-10°C/min-300°C,フタル酸エステル類:50°C(1 min)-20°C/min-200°C-5°C/min-300°C,ブromo酢酸類:40°C(3 min)-10°C/min-150°C-15°C/min-300°C,ハロアセトニトリル類:40°C(5 min)-5°C/min-100°C-20°C/min-300°C,アセトアルデヒド:50°C(5 min)-15°C/min-300°C【MS】AutomassII,モニターイオン:表1参照,イオン源温度:220°C,モード:EI<sup>+</sup>,イオン化エネルギー

\* 東京都健康安全研究センター多摩支所理化学研究所 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, Shibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0023 Japan

表 1. 要検討項目の検査方法

番号	項目	検査方法	モニター イオン ( <i>m/z</i> )	保持時間 (min)	番号	項目	検査方法	モニター イオン ( <i>m/z</i> )	保持時間 (min)
1	銀	ICP-MS	107	-	11	ジブロモクロロ酢酸	SE-GC-MS	207, 209	10.3
2	バリウム	ICP-MS	137	-	12	ブロモ酢酸	SE-GC-MS	121, 152	5.1
3	ビスマス	ICP-MS	209	-	13	ジブロモ酢酸	SE-GC-MS	173, 175	8.4
4	モリブデン	ICP-MS	96	-	14	トリブロモ酢酸	SE-GC-MS	251, 253	12
5	ノニルフェノール	SA-GC-MS	207, 221	22.3, 22.4	15	トリクロロアセトニトリル	SE-GC-MS	108, 110	2.4
6	ビスフェノールA	SA-GC-MS	357, 372	28.4	16	ブロモクロロアセトニトリル	SE-GC-MS	74, 155	5.4
7	フタル酸 ( <i>n</i> -ジブチル)	SE-GC-MS	149, 223	12.4	17	ジブロモアセトニトリル	SE-GC-MS	118, 120	9.2
8	フタル酸ブチルベンジル	SE-GC-MS	149, 206	17.4	18	アセトアルデヒド	MOD-SE-GC-MS	209, 181	10.0, 10.1
9	ブロモクロロ酢酸	SE-GC-MS	129, 127	7.1	19	クロロピクリン	SE-GC-MS	117, 119	4.3
10	ブロモジクロロ酢酸	SE-GC-MS	163, 165	8.5	20	キシレン	PT-GC-MS	106, 91	22.4, 23.4

ICP-MS: 誘導結合プラズマ質量分析法

MOD-SE-GC-MS: 誘導体化-溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー質量分析法

PT-GC-MS: パージ・トラップ-ガスクロマトグラフィー質量分析法

SA-GC-MS: 固相抽出-ガスクロマトグラフィー質量分析法

SE-GC-MS: 溶媒抽出-ガスクロマトグラフィー質量分析法

ギ- : 70 eV, 検出器電圧 : 600 V.

パージ・トラップ (PT) -GC-MS 分析条件 : 【PT】 Tekmar 3000J, 試料量 : 5 mL, トラップ管 : VOCARB 3000J 【GC】 HP-5890II, 分離カラム : VOCOL (0.32 mmI. D. × 60 m, 3 μm), 注入口温度 : 120°C, カラムヘッド圧 : 70 kPa, キャリアーガス : ヘリウム, カラムオープン温度 : 40°C (3 min) -7°C/min-200°C (5 min), インターフェイス温度 : 250°C, 【MS】 AutomassII, モニターイオン : 表 1 参照, イオン源温度 : 220°C, モード : EI<sup>+</sup>, イオン化エネルギー : 70 eV, 検出器電圧 : 600 V.

## 結果および考察

### 1. 検査方法の検討

今回調査対象とした要検討項目 20 項目の検査方法のうち, 下記の検査方法について検討した.

1) **金属類** 基準項目の金属類と同時分析するための分析条件について検討した. 対象金属類のモニターイオンは表 1 に示すとおりである. 定量は内部標準法により, イットリウム (*m/z*: 89) を用いて行った. その結果, 4 金属ともに 0.001~0.002 mg/L の濃度を精度良く (変動係数 10% 未満) 定量できた. また, 検量線作成用の混合標準溶液の調製は SPEC 社製の 2 混合標準液 (XSTC-331 および 469) をそれぞれ希釈して行ったが, 銀については低濃度 (0.002~0.005 mg/L) で経時的に感度の低下が認められたことから, 検量線作成用の混合標準溶液は用時調製することとした. ビスマスについては, 高濃度の標準溶液を測定後にメモリー効果は認められ, 洗浄を充分に行う必要があった.

2) **NP および BPA** 基準項目のフェノール類の検査方法 (固相 : OASYS HLB Plus, 225 mg, ただし, 溶出液 : ジクロロメタン) に準じて添加回収率試験を行ったところ, 両化合物の回収率は 70~80% (添加濃度 0.0001 mg/L) であった. また, BSTFA によるトリメチルシリル化では試験溶液の脱水の度合いやマトリックスにより回収率が変化したこと

から, 分析精度を上げるためにサロゲート物質として BPA の 8 重水素化物を水試料中に最終濃度 0.001 mg/L 添加して測定し, 両化合物の定量値を補正することとした.

3) **DBP および BBP** 管理目標設定項目の DEHP の検査方法により添加回収試験を行ったところ, 両化合物の回収率は約 90% (添加濃度 0.01 mg/L) であった. また, DBP のブランク値は約 0.001 mg/L であり, 低いブランク値を維持するために採水容器の洗浄や試験溶液の調製に注意が必要であった. 一方, BBP は操作ブランクの試料から検出されなかった.

4) **ブロモ酢酸類** 基準項目のハロ酢酸類の検査方法により添加回収試験を行ったところ, ブロモ酢酸類 (ブロモ酢酸を除く) 回収率は約 100% (添加濃度 0.002 mg/L) であった. なお, ブロモ酢酸の回収率は約 65% (添加濃度 0.002 mg/L) であったが, 再現性は良好 (変動係数は 20% 未満) であったことから, 本法で測定することとした. また, トリブロモ酢酸の感度はカラムの劣化や注入口の汚れにより低下する傾向が認められた.

5) **ハロアセトニトリル類 および クロロピクリン** 管理目標設定項目のジクロロアセトニトリルの検査方法により添加回収試験を行ったところ, いずれの化合物も良好な回収率 (90% 以上, 添加濃度 0.01 mg/L) が得られた. また, 検査の効率化を考慮し, GC-MS 分析で使用している HP-5MS (0.25 mmI. D. × 30 m, 0.25 μm) を用いた. このカラムではトリクロロアセトニトリルが溶媒と共に溶出されるが, 定量性に問題はなかった.

6) **アセトアルデヒド** 基準項目のホルムアルデヒドの検査方法により分析したところ, アセトアルデヒドの検量線は良好であり (相関係数 0.999), 添加濃度 0.001 mg/L 時の再現性は良好であった (変動係数 10% 未満). また, ブランク値は約 0.002 mg/L であった.

表2. 多摩地域の専用水道における要検討項目の調査結果 (平成17年度)

分類 <sup>a</sup>	項目	定量下限値 (mg/L)	検出数 <sup>b</sup>		最小値 (mg/L)	最大値 (mg/L)	平均値 (mg/L)	中央値 (mg/L)
			0					
原水	銀	0.002	0					
	バリウム	0.001	30	0.001	0.024	0.004	0.002	
	ビスマス	0.001	0					
	モリブデン	0.001	5	0.001	0.001	0.001	0.001	
	ノニルフェノール	0.001	0					
	ビスフェノールA	0.001	0					
	フタル酸 ( <i>n</i> -ジブチル)	0.005	0					
	フタル酸ブチルベンジル	0.005	0					
	ブロモクロロ酢酸	0.001	0					
	ブロモジクロロ酢酸	0.001	0					
	ジブロモクロロ酢酸	0.001	0					
	ブロモ酢酸	0.001	0					
	ジブロモ酢酸	0.001	0					
	トリブロモ酢酸	0.001	0					
	トリクロロアセトニトリル	0.002	0					
	ブロモクロロアセトニトリル	0.002	0					
	ジブロモアセトニトリル	0.002	0					
	アセトアルデヒド	0.005	2	0.009	0.010	0.010	0.010	
	クロロピクリン	0.002	0					
	キシレン	0.001	0					
浄水	銀	0.002	0					
	バリウム	0.001	30	0.001	0.100	0.008	0.002	
	ビスマス	0.001	0					
	モリブデン	0.001	5	0.001	0.001	0.001	0.001	
	ノニルフェノール	0.001	0					
	ビスフェノールA	0.001	0					
	フタル酸 ( <i>n</i> -ジブチル)	0.005	0					
	フタル酸ブチルベンジル	0.005	0					
	ブロモクロロ酢酸	0.001	8	0.001	0.001	0.001	0.001	
	ブロモジクロロ酢酸	0.001	3	0.001	0.002	0.001	0.001	
	ジブロモクロロ酢酸	0.001	4	0.001	0.001	0.001	0.001	
	ブロモ酢酸	0.001	1	0.001	0.001	-	-	
	ジブロモ酢酸	0.001	5	0.001	0.001	0.001	0.001	
	トリブロモ酢酸	0.001	0					
	トリクロロアセトニトリル	0.002	1	0.002	0.002	-	-	
	ブロモクロロアセトニトリル	0.002	1	0.002	0.002	-	-	
	ジブロモアセトニトリル	0.002	1	0.001	0.001	-	-	
	アセトアルデヒド	0.005	14	0.005	0.044	0.012	0.009	
	クロロピクリン	0.002	0					
	キシレン	0.001	0					

a 原水：39検体、浄水：40検体

b 定量下限値以上の検体数

## 2. 専用水道における要検討項目の調査結果

水質基準の改正に伴い設定された要検討項目とは、今後さらに必要な情報や知見の収集に努めていくべきもので、毒性評価や水道水中での検出実態が明らかでないものである。多摩地域の自己水型の専用水道における要検討項目の調査結果を表2に示す。原水39検体中、検出されたのはバリウム30検体、モリブデン5検体、アセトアルデヒド2検体であった。一方、浄水40検体からは原水で検出された3項目の他に、臭素化ハロ酢酸類（トリブロモ酢酸は除く）やハロアセトニトリル類が検出された。

検出率の高かったバリウムは自然界に含まれる金属であり（クラーク数0.023）、地殻中に425 mg/kg含まれてお

り、飲料水に検出されるバリウムは一般的に自然由来とされている<sup>7)</sup>。栃本らが行った調査では海水の影響を受ける伊豆大島等の地下水中バリウムの検出濃度は0.002～0.040 mg/L（平均値0.018 mg/L）であったが<sup>8)</sup>、本調結果は一カ所を除き全般的にそれよりも低い値であった。

フミン酸等の有機物を含む水を塩素消毒した場合にはハロアセトニトリル類やハロ酢酸類等の消毒副生成物が生成されることが知られている<sup>9)</sup>。今回対象とした地下水を原水とする専用水道ではハロアセトニトリル類やハロ酢酸類の検出数は少なく、検出濃度も最大で0.002 mg/Lであった。アセトアルデヒドの検出頻度は浄水の方が原水よりも高かった。また、アセトアルデヒドは原水からも検出されたが、

その原因はわからなかった。クロロピクリンは消毒副生成物の一つであるが、我が国では殺菌剤としても使用されている<sup>12)</sup>。河川水を原水とした場合には水道水中からクロロピクリンは極低濃度(0.001 mg/L以下)で検出されている<sup>10)</sup>が、本調査では検出されなかった。以上、専用水道における要検討項目の消毒副生成物の検出頻度と検出濃度は河川水を原水とする都内の水道水よりも検出頻度、検出濃度ともに低い結果であった<sup>10), 11)</sup>。これは河川水と比較して今回対象とした専用水道では有機物の少ない地下水(深さ30 m以上)を原水としているためと思われる。

NPとBPAは今回の調査で検出されなかった。過去に行った多摩地域飲用井戸水中の内分泌かく乱化学物質の調査において、NPは検出されていない(定量下限値:0.0001 mg/L)。BPAは井戸水を汲み上げるポンプや配管の交換直後に0.003 mg/Lの濃度で検出されたが、約1年後には0.0001 mg/L未満に低下した<sup>13)</sup>。

今回の調査では対象としなかったその他の要検討項目のうちβ-エストラジオールおよびスチレンについては、過去に当所で飲用井戸水等を対象に調査したが、両物質ともに検出されていない(定量下限値:それぞれ0.000001および0.00001 mg/L未満)<sup>13)</sup>。また、塩化ビニルや酢酸ビニル等は分析機器が未整備のために測定できなかったが、今後は機器を整備し調査する必要があると思われる。

#### まとめ

多摩地域の地下水を原水とする専用水道(40カ所)を対象に要検討項目の調査を実施した。原水から検出された項目はバリウム、モリブデン、アセトアルデヒドで、浄水からはその他に臭素化ハロ酢酸やハロアセトニトリルが検出された。浄水中の濃度は最高でもバリウム0.1 mg/L、モリブデン0.001 mg/L、臭素化ハロ酢酸0.002 mg/L、ハロアセトニトリル0.002 mg/L、アセトアルデヒド0.044 mg/Lであった。

(本報告は東京都福祉保健局健康安全室環境水道課からの依頼「専用水道における新水質基準項目に係る水質検査の

実施について(17年度)」を受けて、多摩地域7保健所と当所が連携して実施した調査結果をまとめたものである。)

#### 文 献

- 1) 水質基準に関する省令, 厚生労働省令第101号, 平成15年5月30日.
- 2) 厚生労働省健康局水道課長通知“水質基準に関する省令の制定および水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について”, 平成15年10月10日健発第1010001号(最終改正は平成17年11月1日).
- 3) 厚生労働省健康局長通知“水質基準に関する省令の制定および水道法施行規則の一部改正等について”, 平成15年10月10日健発第1010004号.
- 4) 厚生労働省健康局水道課長通知“水道水質管理計画の策定にあたっての留意事項についての一部改正について”, 平成16年1月22日健発第0122002号.
- 5) 東京都水道水質管理計画, 平成16年7月5日.
- 6) 厚生労働省告示“水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法”, 平成15年7月22日第261号.
- 7) 上水試験方法解説編, 日本水道協会, 2001.
- 8) 栃本 博, 関山 登, 瀬戸 博, 他: 水環境学会誌, **28**, 759-767, 2005.
- 9) Richardson, S.D., Drinking Water Disinfection By-products. In The Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation, John Wiley & Sons, New York, 1998, Vol. 3, p1398.
- 10) 高橋保雄, 小野寺祐夫, 寺尾良保: 食品衛生学雑誌, **44** (2), 178-183, 2003.
- 11) 東京都水道局水質センター: 水質年報(平成16年度).
- 12) 佐藤昭男, 田中康男, 木川 寛: 横浜市衛生研究所年報, **19**, 79-80, 1979.
- 13) 鈴木俊也, 矢口久美子, 五十嵐 剛, 他: 東京衛研年報, **53**, 238-243, 2002.