

東京都健康安全研究センター排水の測定結果について

角田 徳子^a, 大久保 智子^a, 三関 詞久^b, 木下 輝昭^a, 猪又 明子^c

東京23区内の事業所排水に対しては、下水排除基準（東京23区内）が設定され、公共下水道へ放出される排水中の有害物質について基準値が設けられている。東京都健康安全研究センターも下水排除基準で定められる施設に該当し、各規制項目の基準値に適合していることを確認する必要がある。令和5年度の当センターの排水測定では、金属類元素、沃素消費量、浮遊性物質、燐及びノルマルヘキサン抽出物質で検出が見られたが、金属類元素の検出頻度が最も高かった。金属類元素の検査精度確保のために妥当性評価を行ったところ、良好な結果が得られた。令和5年度にはほう素、亜鉛及び鉄（溶解性）が複数回検出されたが、基準値を超過することはなく、その他の金属類元素については全ての測定月で定量下限値未満であった。今後も検査精度を保った検査を継続していくことが必要である。

キーワード：排水，金属類，誘導結合プラズマ-質量分析（ICP-MS），一斉分析

はじめに

事業所から放出される排水中の有害物質については、水質汚濁防止法で全特定事業場につき、一律の基準値が設定されている¹⁾。東京都区部における家庭及び事業所排水のほとんどは、東京都下水道局の水再生センターで処理され、河川及び海洋へ放出されている²⁾。そのため、東京23区内の事業所には、公共下水道へ放出する下水について、下水排除基準（東京23区内）³⁾が設定され、公共用水域の水質保全及び下水道施設の維持管理等を図っている。東京都健康安全研究センター（以下当センターとする）は、上述の下水排除基準（東京23区内）における「水質汚濁防止法上の特定施設の設置者」のうち、「平均排水量50 m³/日以上」の施設に該当し、設定されている各項目の基準値を遵守する必要がある。当センターでは、本館及び別館の排水について、令和2年度から令和4年度まで委託事業者により毎月一度検査を依頼していたが、令和5年度からは当センターにて概ね月に一度、排水検査を実施している。表1に当センターで行っている検査項目、下水排除基準及び測定方法の一覧を示す。

令和4年度から令和5年度で検査機関が変更したことをきっかけに、両年度の対象項目の検出状況を確認したところ、令和4年度は、窒素及び燐が毎月、金属類元素が2度検出され（亜鉛及びほう素）、令和5年度は、金属類元素、沃素消費量、浮遊性物質、燐及びノルマルヘキサン抽出物質が検出された。令和4年度と令和5年度で検出傾向は異なっており、令和5年度では、特に金属類元素の検出頻度が高かった（詳細は後述する）。当センターでは、金属類元素は誘導結合プラズマ-質量分析（ICP-MS）を用いた一

斉分析^{4,5)}で測定を行ったが、検査精度の確保のために検査開始時に妥当性評価を行った。本稿では、令和5年度に検出頻度の高かった金属類元素について、測定の詳細を報告するとともに、令和5年度の当センターの排水測定結果について報告する。

実験方法

1. 試薬

1) 精製水

超純水製造装置にてイオン等を除いた水を用いた。

2) 硝酸

分析対象物質が含まれていないものを使用した。器具類の洗浄には、硝酸(1.38)（富士フィルム和光純薬製）を、検体への添加には、硝酸（1.42）UltrapurTM-100（関東化学製）を使用した。

3) 内部標準液，測定標準液及びチューニング溶液

ベリリウム（Be）、コバルト（Co）、イットリウム（Y）、インジウム（In）及びタリウム（Tl）（すべて関東化学社製、濃度1,000 mg/L）溶液を用い、Beを0.1 µg/mL、その他の金属類元素を0.05 µg/mL含む混合液を作製し、内部標準液とした。測定標準液にはICP混合液XSTC-760D（SPEX社製）を用い、表2の濃度に調製して検量線を作成した。チューニング溶液はLi, Mg, Y, Ce, Tl, Co, 1 µg/L; matrix=2% HNO₃（Agilent社製）を用いた。

2. 検体及び測定対象金属類元素

当センターの本館排水処理設備放流槽（以下本館とする）及び別館排水雑排水槽（以下別館とする）内の排水を、硝酸洗浄後のポリ瓶に約250 mL採取して測定に用いた。測定は、概ね月に一度の頻度で行い、令和5年度は、

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター微生物部食品微生物研究科

^c 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

表 1. 令和 5 年度における当センターの排水測定項目

測定項目	下水排除基準 (23 区内)		測定方法
	平均排水量 50m ³ /日以上	検査規格等	
カドミウム (Cd)	0.03 mg/L 以下	①	ICP-MS
シアン	1 mg/L 以下	①	吸光光度法
有機燐	1 mg/L 以下	②	炎光光度検出器-GC
鉛 (Pb)	0.1 mg/L 以下	①	ICP-MS
六価クロム (Cr(VI))	0.5 mg/L 以下*	①	吸光光度法
砒素 (As)	0.1 mg/L 以下	①	ICP-MS
総水銀	0.005 mg/L 以下	③	還元気化
トリクロロエチレン	0.1 mg/L 以下	④	HS-GC/MS
テトラクロロエチレン	0.1 mg/L 以下	④	HS-GC/MS
ジクロロメタン	0.2 mg/L 以下	④	HS-GC/MS
四塩化炭素	0.02 mg/L 以下	④	HS-GC/MS
1,2-ジクロロエタン	0.04 mg/L 以下	④	HS-GC/MS
1,1-ジクロロエチレン	1 mg/L 以下	④	HS-GC/MS
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.4 mg/L 以下	④	HS-GC/MS
1,1,1-トリクロロエタン	3 mg/L 以下	④	HS-GC/MS
1,1,2-トリクロロエタン	0.06 mg/L 以下	④	HS-GC/MS
1,3-ジクロロプロペン	0.02 mg/L 以下	④	HS-GC/MS
チウラム	0.06 mg/L 以下	③	HPLC
シマジン	0.03 mg/L 以下	③	HPLC
チオベンカルブ	0.2 mg/L 以下	③	HPLC
ベンゼン	0.1 mg/L 以下	④	HS-GC/MS
セレン (Se)	0.1 mg/L 以下	①	ICP-MS
ほう素 (B)	10 mg/L 以下	①	ICP-MS
ふつ素	8 mg/L 以下	①, ③	IC
1,4-ジオキサン	0.5 mg/L 以下	③	HS-GC/MS
総クロム (Cr)	2 mg/L 以下	①	ICP-MS
銅 (Cu)	3 mg/L 以下	①	ICP-MS
亜鉛 (Zn)	2 mg/L 以下	①	ICP-MS
フェノール類	5 mg/L 以下	①	吸光光度法
鉄 (溶解性) (Fe)	10 mg/L 以下	①	ICP-MS
マンガン (溶解性) (Mn)	10 mg/L 以下	①	ICP-MS
生物化学的酸素要求量(BOD)	600 mg/L 未満	①	溶存酸素電極法
浮遊物質 (SS)	600 mg/L 未満	③	ろ過法
ノルマルヘキサン抽出物質 (動植物油)	30 mg/L 以下	②	重量法
窒素	120 mg/L 未満	①	吸光光度法
燐	16 mg/L 未満	①	吸光光度法
水素イオン濃度 (pH)	5 を超え 9 未満	①	pH メーター
温度	45°C 未満	①	温度計
沃素消費量	220 mg/L 未満	⑤	滴定法

検査規格等：①日本工業規格 K0102 ②環境大臣が定める排水基準に係る検定方法 ③水質汚濁に係る環境基準
④日本工業規格 K0125 ⑤下水の水質の検定方法等に関する省令

測定方法：GC (ガスクロマトグラフィー), HS-GC/MS (ヘッドスペース-ガスクロマトグラフィー),
HPLC (高速液体クロマトグラフィー), IC (イオンクロマトグラフィー)

*：六価クロムの下水排除基準は令和 6 年 4 月 1 日から 0.2 mg/L 以下

表 2. 各金属類元素の検量線濃度

金属類元素	標準原液中濃度	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
B	10	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6	1
Cr	2	0.01	0.02	0.04	0.08	0.12	0.2
Mn	5	0.025	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5
Fe	30	0.15	0.3	0.6	1.2	1.8	3
Cu	10	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6	1
Zn	10	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6	1
As	1	0.005	0.01	0.02	0.04	0.06	0.1
Se	1	0.005	0.01	0.02	0.04	0.06	0.1
Cd	0.3	0.0015	0.003	0.006	0.012	0.018	0.03
Pb	1	0.005	0.01	0.02	0.04	0.06	0.1

単位 : mg/L

4/20, 5/25, 6/22, 8/3, 8/31, 9/12, 10/26, 11/16, 12/21, 1/25, 2/21及び3/21に行った。

測定対象の金属類元素は、ほう素 (B)、総クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ヒ素 (As)、セレン (Se)、カドミウム (Cd) 及び鉛 (Pb) とし、それぞれの元素の質量数、下水排除基準及びそれに対応する内部標準元素を表3に示す。測定対象金属類元素のうち、マンガン及び鉄は溶解性元素、その他の元素は非溶解性元素として測定した。また、総クロムの濃度が六価クロムの下水排除基準0.5 mg/L (令和5年度) の1/10である0.05 mg/Lを超過した場合、六価クロム単独で測定することとした。

3. 検体前処理

1) 溶解性元素

12 mLプラスチック製シリンジに精製水を取り、シリンジ内を1度、メンブレンフィルター (Millex®-AAフィルター孔径0.80 µm, Merck社製) を2度洗浄した。洗浄したシリンジに検水を採取し、メンブレンフィルターを検水で共洗いした後、検水10 mLをろ過し、14 mLポリプロピレン

表 3. 測定対象金属類元素及び内部標準金属類元素

金属類元素	下水排除基準	内部標準金属類元素
B (11)	10 mg/L 以下	Be (9)
Cr (52)	2 mg/L 以下 (総クロム) 0.5 mg/L 以下 (六価クロム)	
Mn (55)	10 mg/L 以下	Co (59)
Fe (56)	10 mg/L 以下	
Cu (63)	3 mg/L 以下	
Zn (66)	2 mg/L 以下	
As (75)	0.1 mg/L 以下	Y (89)
Se (77)	0.1 mg/L 以下	
Cd (111)	0.03 mg/L 以下	In (115)
Pb (208)	0.1 mg/L 以下	Tl (205)

() 内は質量数

製カップ (マルエム社製) に分取し、硝酸0.1 mLを添加した。

2) 非溶解性元素

ポリプロピレン製メスシリンダーを用いて検水30 mLをマイクロウェーブ用圧力容器に量りとり、硝酸3 mLを添加した後、マイクロウェーブ加熱分解装置 (Speedwave® four, BERGOF社製) を用いて表4に示す条件で加熱分解処理を行った。加熱分解処理の終了後、50 mLポリプロピレン製チューブ (Digi TUBE, GLサイエンス社製) に移し、50 mLになるよう精製水を加えた。

表 4. マイクロウェーブ加熱分解装置の条件

	温度 (°C)	圧力 (bar)	上昇時間 (分)	保持時間 (分)	最大出力 (%)
1	160	60	5	5	90
2	200	60	3	5	90
3	50	60	0	20	0

表 5. 各金属類元素の定量下限値

金属類元素	当センター 定量下限値	令和4年度外部委託 定量下限値
B	0.1	1
Cr	0.02	0.05
Mn	0.05	1
Fe	0.3	1
Cu	0.1	0.1
Zn	0.1	0.1
As	0.01	0.01
Se	0.01	0.01
Cd	0.003	0.003
Pb	0.01	0.01

単位 : mg/L

4. ICP-MSを用いた金属類元素の測定及び解析

装置は、7900 ICP-MS (Agilent 社製) を用いた。キャリアガスとして Ar ガス (各流量: プラズマガス 15.0 L/min, 補助ガス 0.9 L/min, ネブライザガス 1.09 L/min) を、コリジョンガスとして He ガス (流量: 4.3 mL/min) を使用した。積分時間は 0.1 秒, 繰り返し測定回数は 2 回とした。測定対象金属類の質量数及び内部標準元素の質量数のイオン強度を測定し, 内部標準元素に対するそれぞれの金属類元素のイオン強度比を求め, 1.の 3)により作成した検量線

から試験溶液中の金属類元素の濃度を求めた。令和 5 年度の当センター及び令和 4 年度の外部委託での各金属類元素の定量下限値を表 5 に示す。

5. 金属類元素の添加回収試験

当センター本館の排水を用いて, 表 2 に示す STD2 相当の濃度になるよう測定標準液 (XSTC-760D) を添加し, 測定を行った。標準液を添加していない本館の排水をブランクとし, 定量下限値以上で検出された金属類元素について

表 6. 金属類元素の添加回収試験結果 (本館排水)

金属類元素	B	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Cd	Pb
添加量(mg/L)	0.1	0.02	0.05	0.3	0.1	0.1	0.01	0.1	0.03	0.01
測定平均値(mg/L)	0.48	0.02	0.06	0.88	0.10	0.09	0.01	0.09	0.03	0.01
本館排水 (mg/L)	0.4	ND	ND	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
回収率(%)	93.2	105.0	108.9	87.0	101.3	94.3	98.7	88.6	97.0	93.8

ND : 表 5 参照 (n=5)

表 7. 令和 5 年度の当センター排水測定結果 (検出された項目のみ)

採水日	Zn	Fe	B	沃素 消費量	浮遊性 物質	燐	ノルマルヘキサン 抽出物質	水温 °C	pH
R5	ND	ND	ND	5	ND	ND	ND	26	7.2
4/20	別館	0.1	0.7	ND	6	ND	ND	22	7.2
5/25	本館	ND	ND	ND	ND	ND	ND	27	6.9
	別館	ND	0.8	ND	ND	ND	ND	23	7.3
6/22	本館	ND	ND	ND	ND	ND	ND	28	7.4
	別館	0.1	0.5	ND	ND	ND	ND	24	7.2
8/3	本館	ND	ND	ND	ND	ND	ND	31	7.4
	別館	0.1	0.5	0.1	ND	ND	ND	27	7.2
8/31	本館	ND	ND	0.2	ND	ND	ND	32	7.4
	別館	ND	ND	0.1	ND	12	ND	28	7.5
9/12	本館	ND	ND	ND	ND	ND	ND	31	7.6
	別館	ND	1.0	ND	ND	ND	ND	35	7.8
10/26	本館	ND	ND	0.1	ND	ND	2	27	7.3
	別館	ND	ND	ND	ND	ND	ND	22	8.0
11/16	本館	ND	ND	ND	ND	ND	ND	24	7.4
	別館	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20	7.9
12/21	本館	ND	ND	ND	ND	ND	ND	26	7.4
	別館	ND	ND	ND	ND	ND	ND	23	7.4
R6	本館	ND	ND	ND	ND	ND	ND	18	7.5
1/25	別館	ND	ND	0.1	ND	ND	ND	19	7.5
2/21	本館	ND	ND	ND	ND	ND	ND	22	7.4
	別館	ND	ND	0.1	ND	ND	5	22	7.6
3/21	本館	ND	ND	ND	ND	ND	ND	20	7.1
	別館	ND	0.4	ND	ND	ND	3	20	7.4

ND 沃素消費量:<5, 浮遊性物質:<10, 燐:<1, ノルマルヘキサン抽出物質:<3 単位: mg/L (水温・pH 除く)
各金属類元素の ND : 表 5 参照

表 8. 当センターの排水中の金属類元素の測定結果
(令和4年度委託)

採水日		Zn	Fe	B
R4	本館	ND	ND	ND
4/4	別館	ND	ND	ND
5/9	本館	ND	ND	ND
	別館	ND	ND	ND
6/6	本館	ND	ND	ND
	別館	ND	ND	ND
7/4	本館	ND	ND	ND
	別館	ND	ND	ND
8/1	本館	ND	ND	ND
	別館	ND	ND	ND
9/5	本館	ND	ND	ND
	別館	ND	ND	ND
10/3	本館	ND	ND	ND
	別館	0.6	ND	ND
11/7	本館	ND	ND	ND
	別館	ND	ND	3
12/5	本館	ND	ND	ND
	別館	ND	ND	ND
R5	本館	ND	ND	ND
1/10	別館	ND	ND	ND
2/6	本館	ND	ND	ND
	別館	ND	ND	ND
3/6	本館	ND	ND	ND
	別館	ND	ND	ND

ND : 表 5 参照

濃度 : mg/L

ては、濃度測定値からブランク値を差し引いて各金属類元素の添加回収率を算出した (n=5)。

結果及び考察

1. 金属類元素の添加回収試験

添加回収試験の結果を表6に示す。以下、定量下限値未満はNDとした。ブランクで、ほう素及び鉄がそれぞれ0.4及び0.6 mg/L検出されたが、検出濃度を差し引いたところ、いずれの金属類元素も回収率は70~120%の範囲内⁶⁾であり、試験操作は良好であったと判断した。

2. 各測定項目の測定結果

令和5年度の当センター本館・別館の排水測定結果を表7に示す(検出された項目のみ)。金属類元素の他、沃素消費量が4/20(本館及び別館)、浮遊性物質が8/31(別館)、燐が10/26(本館)及びノルマルヘキサン抽出物質が2/21及び3/21(ともに別館)に検出されたが、いずれも下水排除基準を下回る濃度であった。金属類元素は11/16及び12/21を除く測定月で検出され、別館で検出頻度が高い傾

向にあった。詳細な検出状況については、本館ではほう素、別館では鉄、亜鉛及びほう素がそれぞれ複数回検出されたが、基準値(ほう素及び鉄: 10 mg/L, 亜鉛: 2 mg/L)を超過することはなかった。それ以外の金属類元素については、すべての測定月でNDであった。

鉄は、別館排水中から計6回検出され、検出濃度は0.4 mg/L以上で、測定期間内の最高値は1.0 mg/Lであったものの、下水排除基準の1/10程度であった。期間内の最高値である1.0 mg/Lは9/12に検出されたが、この時の水温は35°Cと、測定期間内で最も高い値であったため、水温との相関の有無を調べた。その結果、測定期間内で2番目に高い濃度であった0.8 mg/Lで検出された5/25の水温は23°C、それ以外の検出時は20~27°Cであった。また、水温が2番目に高かった8/31の28°CではNDであり、水温と鉄の濃度間に直線的な関係は見られなかった。

亜鉛及びほう素の検出濃度は定量下限値付近であった。亜鉛は工業的には亜鉛メッキとしての使用などの他、日常使用する食品及び日用品(酸化亜鉛として日焼け止め等)にも多く含まれる⁷⁾。ほう素は、本館及び別館の双方から検出された。ほう素はガラス繊維及び洗剤等、世界中で使用されており⁸⁾。当センターの実験室で使用される試薬及び器材等による排出の可能性が考えられる。

また、測定を外部委託で行っていた令和4年度の結果(表8)では、別館において10月に亜鉛が0.6 mg/L、11月にほう素が3.0 mg/L検出され、他の金属類元素はNDであった。令和5年度の結果では、鉄が別館から6回、亜鉛が別館から3回、ほう素が本館から2回及び別館から4回検出され、令和4年度の結果と比較すると、検出頻度は高かった。令和4年度の測定における定量下限値を確認したところ(表5)、鉄、総クロム、マンガン及びほう素で当センターでの定量下限値よりも高く、この差が検出頻度及び検出濃度の差につながったと推察した。鉄、亜鉛及びほう素以外の金属類元素についてはNDであり、前年度の検出傾向と大きな差異は無かったと考えられる。

ま と め

令和5年度に東京都健康安全研究センターの本館及び別館の排水検査を行ったところ、金属類元素、沃素消費量、浮遊性物質、燐及びノルマルヘキサン抽出物質が検出され、中でも金属類元素の検出頻度が高い傾向にあった。ICP-MSによる金属類元素の一斉分析の検査精度の確保のために妥当性評価を行ったところ、添加回収率は70~120%の範囲内であり、試験操作は良好であった。排水の測定結果の中で、金属類元素の詳細なデータを調べたところ、ほう素、亜鉛及び鉄が複数回検出されたが、いずれも下水排除基準(23区内)を超過することはなかった。今後も検査精度を保った測定を継続していくことが重要である。

文 献

- 1) 環境省：水質汚濁防止法の施行について。
<https://www.env.go.jp/hourei/05/000136.html>（2024年7月30日現在。なお本URLは変更または抹消の可能性がある）
- 2) 東京都下水道局：事業所排水水質規制のあらまし。
<https://www.gesui.metro.tokyo.lg.jp/contractor/pdf/r6aramashi.pdf>（2024年7月30日現在。なお本URLは変更または抹消の可能性はある）
- 3) 東京都下水道局：下水排除基準（東京23区内）。
<https://www.gesui.metro.tokyo.lg.jp/contractor/d4/information/3kijyun/index.html>（2024年7月30日現在。なお本URLは変更または抹消の可能性はある）
- 4) 安部隆司，八重樫香，佐々木和明，他：全国環境研会誌，**29(3)**，167-172，2003.
- 5) 油谷藍子，岸 映里，尾崎麻子，他：食衛誌，**57(2)**，57-65，2016.
- 6) 環境省：化学物質環境実態調査実施の手引き
<https://www.env.go.jp/chemi/mat%20tebikir02.pdf>
（2024年7月30日現在。なお本URLは変更または抹消の可能性はある）
- 7) 環境省：亜鉛の排出実態等について。
https://www.env.go.jp/council/content/i_07/900427626.pdf
（2024年7月30日現在。なお本URLは変更または抹消の可能性はある）。
- 8) Parks,L.J., Edwards, M.: *Environ Sci Technol.*, **35(2)**, 81-114, 2005.

Wastewater Measurements of Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

Tokuko TSUNODA^a, Tomoko OKUBO^a, Norihisa MISEKI^a, Teruaki KINOSHITA^a and Akiko INOMATA^a

Sewage elimination standards (the 23 wards of Tokyo) have been established for wastewater from industrial establishments in the 23 wards of Tokyo, and standard values have been set for hazardous substances in wastewater discharged into the public sewage system. The Tokyo Metropolitan Institute of Public Health is one of the facilities to the sewage elimination standards, and compliance with the standard values for each regulated item should be confirmed. In 2023, the wastewater discharge measurement at the center detected metals, iodine consumption, suspended solids, phosphorus, and n-hexane extractants, with metals being the most frequently detected. A validation test was performed to ensure the accuracy of the metals test, and good results were obtained. Boron, zinc, and iron (soluble) were detected in 2023 but did not exceed the standard values, and all other elements were lower than the quantification limit in all measurement months. Therefore, inspections with high accuracy should be continued.

Keywords: wastewater, metals, inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), simultaneous analysis

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