

飲料水中における消毒副生成物ホルムアルデヒドの存在量

小高 陽子、平山 久子、保坂 久義¹⁾、長谷川康行

Distribution situation concerning amount of disinfection
by-product formaldehyde in drinking water.

Yoko ODAKA, Hisako HIRAYAMA, Hisayoshi HOSAKA¹⁾ and Yasuyuki HASEGAWA

要 旨

平成16年度から19年度に搬入された、水道法適用の水道および千葉県小規模水道条例適用の水道に分類される千葉県内の水道645検体のホルムアルデヒドの存在量について調査した。4年間の測定で基準値0.08 mg/Lを超えた検体はなく、基準値の1/10である0.008 mg/Lを超えた検体は1検体のみであった。基準値の1/80である0.001mg/Lまでの測定では、年度によって25.8～47.8%の検体にホルムアルデヒドが検出された。また、遊離残留塩素が検出されなかった多くの検体においてはホルムアルデヒドが生成されなかったが、遊離残留塩素が検出された検体においては、遊離残留塩素とホルムアルデヒドの濃度に相関は認められなかった。

キーワード：ホルムアルデヒド、消毒副生成物、遊離残留塩素、GC/MS、
ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩

Key Word : formaldehyde, disinfection by-product, free chlorine, gas chromatography mass spectrometry,
pentafluorobenzyl hydroxy-amine-HCl(PFBOA)

はじめに

平成16年4月の水道水質基準改正^{1,2)}以降、当所においても千葉県内の水道施設からの依頼を受け、ホルムアルデヒドを含む水質基準項目の測定を行ってきた。ホルムアルデヒドは塩素消毒に起因する消毒副生成物のひとつであり、水道水中の有機物と塩素の反応によって生成される³⁾。健康影響としては、皮膚、眼、粘膜を刺激する急性毒性、肺への催腫瘍性を示す慢性毒性および発がん性がある^{3,4)}ことが知られている。ホルムアルデヒドの基準値は0.08mg/L^{1,2)}であり、定量はその1/10の濃度の0.008mg/Lが義務付けられているため、当所においても定量下限値を0.008mg/Lと定める一方、ホルムアルデヒドの分析方法^{1,2)}がPFBOA誘導体化後GC/MS測定によって微量な濃度までの測定が可能であることから、数値の信頼性を確認したうえで基準値の1/80の濃度の0.001mg/Lまでの測定も調査として行ってきた。

消毒副生成物については、我々の科学はそのほんの一部しか解き明かしてはならず多くの問題を今後に残している^{5,6)}ことが指摘されており、基準値についても、毒性試験結果に対する評価者の見方や毒性評価の手法によってもその値が大きく変動する可能性が大きい^{5,6)}ことが報告されている。よって今回、今後基準値が改正された場合に備え、現在不検出と判定されている飲料水中のホルムアルデヒドの濃度を把握するため、過去4年間のデータを検討解析したところいくつかの知見が得られたので報告する。

方 法

1. 試料

平成16年度から19年度に搬入された、水道法適用の水道および千葉県小規模水道条例適用の水道に分類される千葉県内の水道水645検体

2. ホルムアルデヒド測定方法

1) 標準品および試薬

(1) 標準品

ホルムアルデヒド標準原液 1 mg/mL (関東化学(株)製) および 1-クロロデカン標準原液 1 mg/mL (関東化学(株)製) は、水質試験用を用いた。

(2) 試薬

アセトン (和光純薬工業(株)製)、ヘキサン (和光純薬工業(株)製)、メタノール (和光純薬工業(株)製) および無水硫酸ナトリウム (関東化学(株)製) は残留農薬 PCB 試験用を用いた。アシル化剤 pentafluorobenzyl hydroxy-amine-HCl (PFBOA) (ジールサイエンス(株)製) は上水試験用アルデヒド誘導体調製試薬を用いた。その他の試薬はすべて市販の試薬特級品を用いた。

水は、Elix5/Milli-Q Plus (MILLIPORE社製) で製造した超純水を用いた。

2) 装置および測定条件

(1) GC/MS 装置

GC-17A ガスクロマトグラフ、QP-5000質量分析計、AOC-20i オートインジェクター及び CLASS-5000データ処理装置 (株島津製作所製)

(2) 測定条件

カラム : Rtx-1 (30m×0.32mmID, 0.25 μm) (RESTEK社製)

試料注入量 : 1 μL (スプリットレス法)

1) 現・財団法人千葉県薬剤師会検査センター

受理年月日 2008年9月30日

サンプリング時間：2 min
 注入口温度：230℃
 インターフェース温度：230℃
 カラム昇温：50℃ 4 min→(R10 °C/min)→150℃ 0 min
 →(R30℃/min)→300℃ 0 min

誘導体化後のホルムアルデヒド測定イオンの質量数(m/z)：181、195

1-クロロデカン測定イオンの質量数(m/z)：91、105

キャリアガス：1.5mL/min (ヘリウム)

3) 試験溶液の調製

告示の方法^{1,2)}に従い、超純水50mLにアルデヒド誘導体調製試薬 PFBOA3 mLを加え2時間放置後、硫酸0.8 mLと塩化ナトリウム20gを加えヘキサン5 mLにより抽出した。ヘキサン層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水後1 mL分取し、内部標準溶液として1-クロロデカンを加え試験溶液とした。

3. 遊離残留塩素測定方法

1) 試薬

DPD Free Chlorine Reagent (PERMACHEM REAGENTS 製)

2) 装置
 残留塩素計4700-00型 (セントラル科学(株)製)
 3) 測定方法
 告示の方法⁷⁾に従った。

結果および考察

1. 試料の内訳

試料として用いた645検体を水道施設の区分毎に分類して表1に示した。区分は、検体搬入時に依頼者記入により添付された「飲料水水質検査調査書」に従った。水道法適用の水道である専用水道が331検体で全体の51.3%と最も多く、千葉県小規模水道条例適用の水道である小規模専用水道が111検体 17.2%、水道法適用の水道である簡易専用水道が109検体 16.9%、井戸水が94検体 14.6%の順に多く搬入された。

次に、四半期毎の検体数を表2に示した。平成16年度のみ検体受付が9月開始であったため、第1四半期の検体数は0、第2四半期の検体数は10であったが、その後は2週間毎に定期的に搬入されたため四半期毎による検体数の大幅な偏りは認められなかった。

表1 水道施設区分毎の検体数

	専用水道	簡易 専用水道	小規模 専用水道	井戸水	計
16年度	50	26	25	19	120
17年度	96	25	30	22	173
18年度	95	31	22	33	181
19年度	90	27	34	20	171
合計	331	109	111	94	645

表2 四半期毎の検体数

	4~6月	7~9月	10~12月	1~3月	計
16年度	0	10	58	52	120
17年度	41	48	53	31	173
18年度	36	53	52	40	181
19年度	37	56	48	30	171
合計	114	167	211	153	645

2. 数値の信頼性

ホルムアルデヒドの基準値0.08 mg/Lの1/80の濃度である0.001mg/Lの信頼性を確認するため、5試行の添加回収実験を行った。ホルムアルデヒド標準原液をメタノールで希釈し10 μg/mLを調製した。ここから5 μl採り超純水50 mLに添加することにより0.001mg/L添加の試料を調製し、検体と同様に操作を行いGC/MSによる測定を行った。

GC/MS、SCAN 測定による TIC クロマトグラムおよ

びマススペクトルの結果を、各々図1、2に示した。また、SIM クロマトグラムの結果を図3に示した。SIM クロマトグラムの181 (m/z) イオン測定において S/N比は10以上あり、定量に支障ないものと思われた。次にこれら5試行の添加回収率、変動係数等を求め表3に示した。5試行の添加回収率は92.0~98.0%、変動係数は2.4%と良好な結果となり、ホルムアルデヒド0.001mg/Lの測定の信頼性が確認できた。

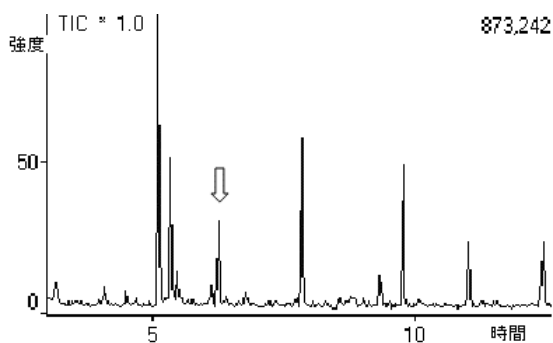


図1 ホルムアルデヒド0.001mg/L TICクロマトグラム

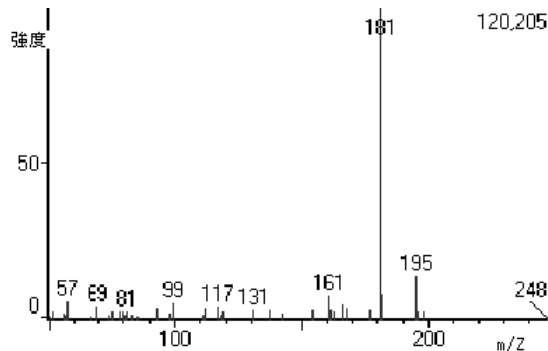


図2 ホルムアルデヒド0.001mg/L マススペクトル

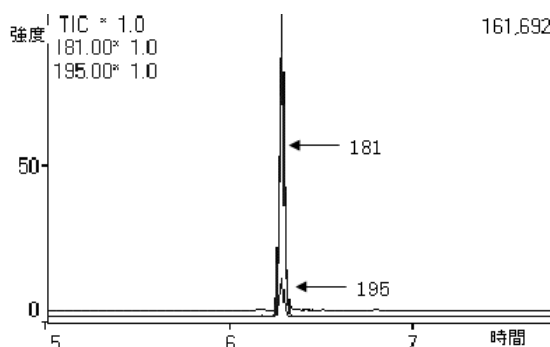


図3 ホルムアルデヒド0.001mg/L SIMクロマトグラム

表3 ホルムアルデヒド0.001mg/Lの信頼性確認

	Rt(min)	area	mg/L	回収率(%)	標準偏差	平均値	変動率(%)
STD	6.937	1022758	0.001				
sample1	6.929	925463	0.00098	98.0	2.28	94.8	2.4
sample2	6.928	921572	0.00096	96.0			
sample3	6.929	907760	0.00094	94.0			
sample4	6.930	882541	0.00092	92.0			
sample5	6.929	885816	0.00094	94.0			

3. 検出濃度および検体数

ホルムアルデヒドが検出された濃度とその検体数を年度毎に図4に示した。0.001mg/Lの測定の信頼性を確認したため、濃度は0.001mg/L以上を0.001mg/L刻みに0.009mg/Lまで分類した。0.001mg/L未満の濃度は0mg/Lとした。全ての年度において0mg/Lの検体が最も多く、16年度は89検体で全体の74.2%、17年度は92検体53.2%、18年度は122検体67.4%、19年度は116検体67.8%であった。次いで多く検出された濃度は、16年度を除く3年間においては0.001mg/Lであった。0.001mg/Lより濃度が高くなるにつれて、検出された検体数はどの年度においても減少傾向にあった。当所において依頼を受けた検体については、基準値の1/10である0.008mg/Lを定量下限値

としているため、0.008mg/L未満の検体はホルムアルデヒド不検出の結果を通知している。0.008mg/L以上であったのは、19年度に0.0092mg/L検出された1検体のみであった。

しかし、今回不検出になってはいるものの、0.001~0.007mg/Lの濃度の検体数の割合を見ると、16年度は31検体で全体の25.8%、17年度は81検体46.8%、18年度は59検体33.6%、19年度は55検体31.6%であった。

4. 遊離残留塩素との関連

消毒副生成物であるホルムアルデヒドは塩素消毒を起因として生成される³⁾が、水道法では給水栓末端における水が遊離残留塩素を0.1mg/L以上保持するよう定められている。当所に搬入された検体は、遊離残留塩素の濃度が

0~4.85mg/Lの範囲であったため、遊離残留塩素0.1mg/L未満の検体と0.1mg/L以上の検体に分類し、遊離残留塩素の濃度とホルムアルデヒドの生成の関係をみた。

1) 遊離残留塩素0.1mg/L未満

当所に搬入時の遊離残留塩素が0.1mg/L未満であった検体のホルムアルデヒドの濃度を、年度毎に図5に示した。16年度のホルムアルデヒドの最高値は0.0019mg/L、17年度は0.0045mg/L、18年度は0.0029 mg/L、19年度は

0.0032mg/Lであった。0.001mg/L未満であった検体は、16年度では35検体中33検体であったため94.3%、17年度では64検体中50検体で78.1%、18年度では59検体中49検体で83.1%、19年度では62検体中49検体で79.0%と全体の多くを占めた。遊離残留塩素が検出されない多くの検体においてはホルムアルデヒドが生成されなかったが、遊離残留塩素が検出されないにも関わらずホルムアルデヒドが生成されている検体も確認できた。

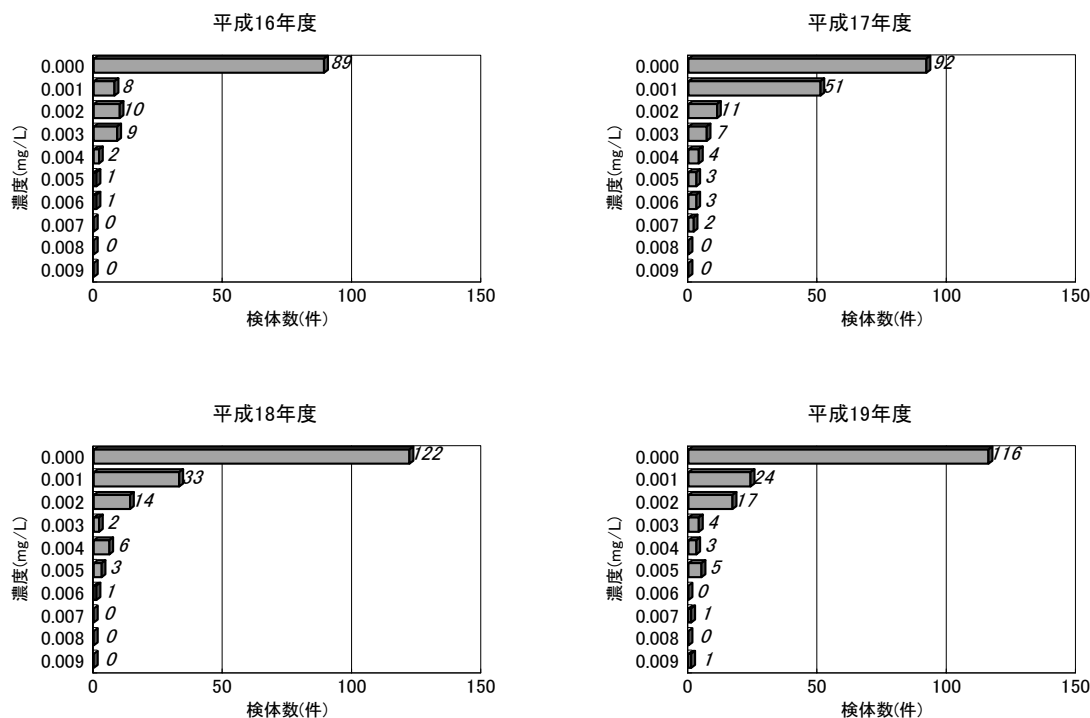


図4 ホルムアルデヒド検出濃度毎の検体数

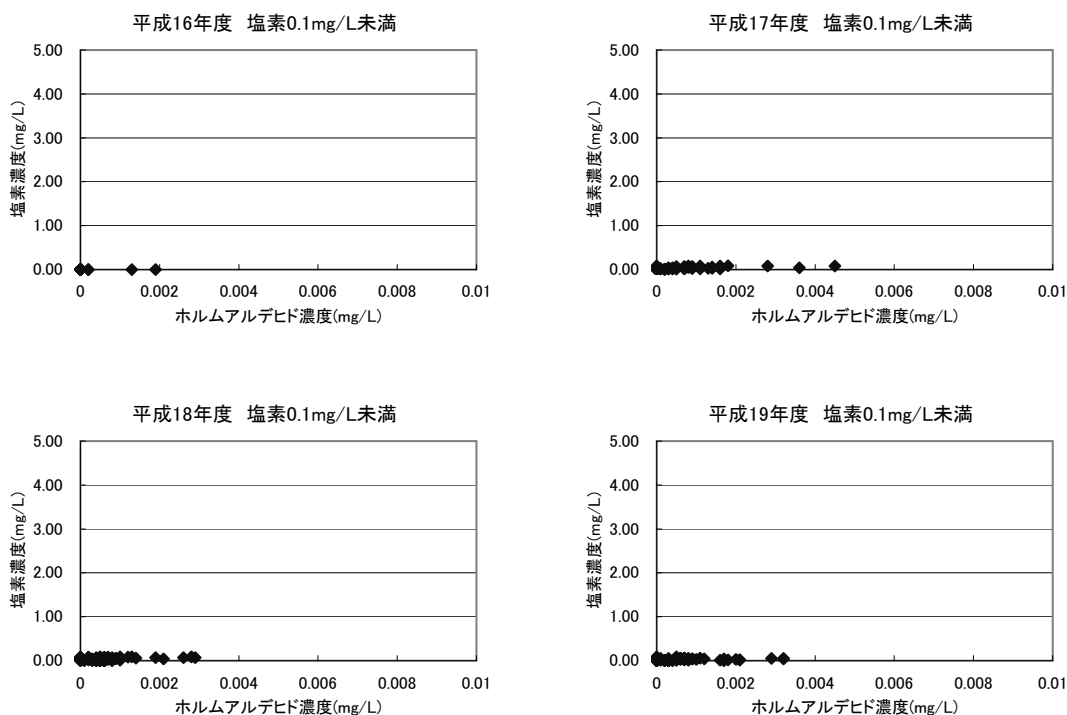


図5 搬入時の遊離残留塩素0.1mg/L未満でのホルムアルデヒド濃度

2) 遊離残留塩素0.1mg/L以上

当所に搬入時の遊離残留塩素が0.1mg/L以上を保持していた検体のホルムアルデヒド濃度を、年度毎に図6に示した。遊離残留塩素が0.1mg/L未満であった検体では、16～19年度の4年間を通してホルムアルデヒドの最高値は0.0045mg/Lであったが、遊離残留塩素が0.1mg/L以上の検体においてはホルムアルデヒドが0.0045mg/L以上の検体も多く見られた。遊離残留塩素の濃度が比較的高かった検体は、17年度の4.85mg/L、4.5mg/L、18年度の3.7mg/L、3.15mg/Lであるが、これらのホルムアルデヒドの濃

度は各々0.0031mg/L、0.0049mg/L、0.0024mg/L、0.0019mg/Lであり、遊離残留塩素が高い場合でも比例してホルムアルデヒドが高い値を示すとは限らなかった。また、逆に17年度には遊離残留塩素が0.78mg/L、0.61mg/L、19年度には0.6mg/L、0.62mg/Lとそれほど高い値ではなくても、ホルムアルデヒドの濃度が各々0.0078mg/L、0.0072mg/L、0.0092mg/L、0.007mg/Lを示した検体があった。遊離残留塩素とホルムアルデヒドの濃度の寄与率 (R^2) を見ると、16年度は0.0115、17年度は0.0565、18年度は0.006、19年度は0.0202であり、相関は認められなかった。

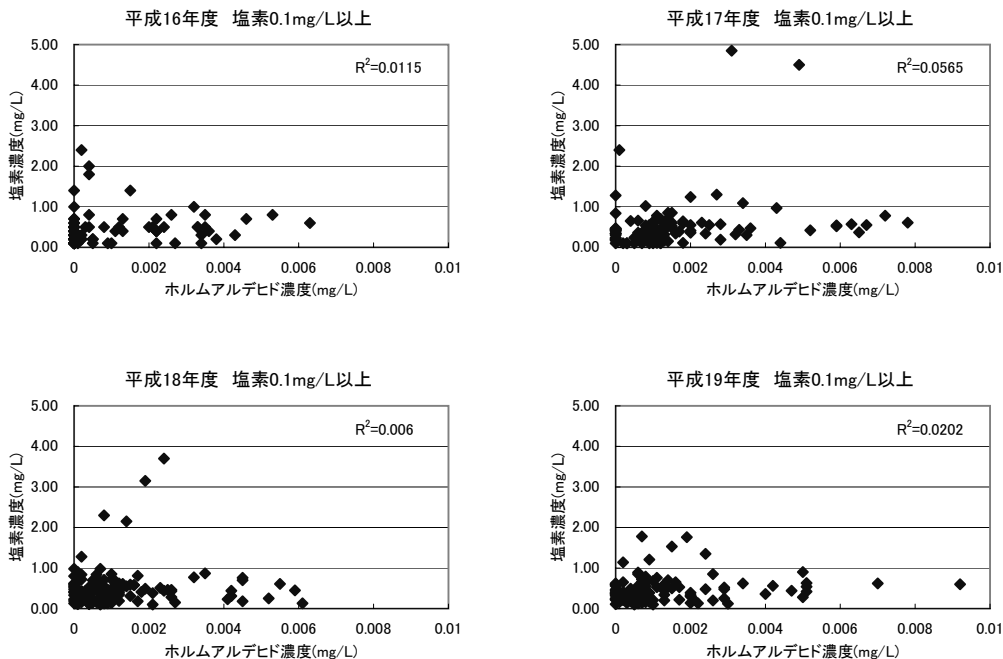


図6 搬入時の遊離残留塩素0.1mg/L以上でのホルムアルデヒド濃度

まとめ

当所に搬入された検体についてホルムアルデヒドの存在量に関する状況をまとめた。四半期毎の搬入検体数の結果から、季節による大きな偏りのないデータ解析となった。

4年間のホルムアルデヒドの検出濃度は、全ての年度において0.001mg/L未満の検体が最も多かった。現在不検出とされている検体においては、年度によって25.8～47.8%の検体にホルムアルデヒドが0.001～0.007mg/L検出された。遊離残留塩素との関連では、遊離残留塩素とホルムアルデヒドの濃度に相関は認められなかった。ホルムアルデヒドの生成には塩素の他に有機物が関与している³⁾ことから、今後はホルムアルデヒドの生成要因として有機物量との関連も調査する必要があると思われる。本調査結果において、4年間に搬入された645検体についてはホルムアルデヒドの存在量に問題がないことが確認できた。

また、本検討解析によりホルムアルデヒドの存在量を把握できたことは、今後基準値の改正が行われた場合等に備えて有用であったと思われる。

文献

- 1) 厚生労働大臣「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」、厚生労働省告示第261号、平成15年7月22日。
- 2) 厚生労働大臣「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の一部改正」、厚生労働省告示第125号、平成17年3月31日。
- 3) 日本環境管理学会(2004)：改訂3版水道水質基準ガイドブック、94-95、丸善株式会社
- 4) 植村振作、河村宏、辻万千子、富田重行、前田静夫(2002)：改訂版農薬毒性の事典201-204、三省堂
- 5) 竹谷薫(2008)：水道の消毒剤中不純物および消毒副生成物等に関する研究や規制の動向、水環境学会誌、Vol.31、No.9、496-501。
- 6) 伊藤禎彦(2008)：消毒副生成物に関する国内外の研究動向、水環境学会誌、Vol.31、No.9、502-507。
- 7) 厚生労働大臣「水道法施行規則第17条第2項の規定に基づき厚生労働大臣が定める遊離残留塩素及び結合残留塩素の検査方法」、厚生労働省告示第318号、平成15年9月29日。