河川水, 水道水及び加熱した水道水中の多環芳香族炭化水素

高橋 保雄* 小野寺 祐夫**
 森田 昌敏*** 寺尾 良保†

**Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Concentration in River Water,
 Tap Water and Heated Tap Water Using Kettle, Electric Pot and its Device**

Yasuo TAKAHASHI*, Sukeo ONODERA*,
 Masatoshi MORITA*** and Yoshiyasu TERAOKA†

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

** Faculty of Pharmaceutical Science, Tokyo University of Science, Yamazaki 2641, Noda-shi, Tiba 278-8510, Japan

*** Faculty of Agriculture, Department of Environmental Conservation, Ehime University, Tarumi 3-5-7, Matsuyama 790-8566, Japan

† Graduate School of Nutritional and Environmental Sciences, University of Shizuoka, Yada 52-1, Shizuoka, Shizuoka 422-8526, Japan

Abstract

In this study, we determined the concentrations of 29 polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) and related oxidants (four kinds) in river, drinking and heated water samples. The composition of PAHs in drinking water differed from that of PAHs in river water, and the concentrations of dibenzofuran, fluorene, 9-fluorenone and anthraquinone in drinking water were higher than those in river water. The total concentration of PAHs in drinking water in the neighborhood around a water purification plant was the same as that of PAHs in river water (the main stream). However, the total concentration of PAHs in drinking water supplied from water purification plants was higher in distant areas than in the neighborhood around the water plant. From the concentrations and detection frequencies of PAHs in drinking water, those of dibenzofuran, fluorene, 9-fluorenone and anthraquinone were the highest, whereas the PAHs showing the second highest concentrations and detection frequencies were naphthalene, biphenyl and phenanthrene. Furthermore, the total concentration of PAHs peaked during summer at 200–300 ng·l⁻¹ and showed a trough at 10–30 ng·l⁻¹. The total concentration of PAHs in drinking water collected from a specific district in the Tokyo metropolitan area was about 200 ng·l⁻¹ during summer. Compared with unheated drinking water, the concentrations of individual PAHs, total PAHs and PAH oxidation products are decreased in drinking water that has been heated using an electric pot or a kettle. The daily intakes of total PAHs are estimated to be 20–60 ng during winter and 200–600 ng during summer for people who drink only 2000 ml of tap water, and 15–45 ng during winter and 150–450 ng during summer for people who drink 1000 ml of tap water and 1000 ml of heated water.

Key words: polynuclear aromatic hydrocarbon, river water, drinking water, heated drinking water

1. はじめに

多環芳香族炭化水素(PAHs)は水環境の汚染物質の一つであり, 人体に有害な影響を及ぼす可能性が指摘されている¹⁻³⁾。その為, 国際がん研究機関(IARC)はPAHs 7種類を分類評価2, PAHs 3種類を分類評価3に定め,

アメリカ環境保護庁(EPA)はPAHs16種類を優先汚染物質に設定している。

水道本管の内面塗装剤として, アメリカではアスファルト等, イギリス, 日本ではコールタール等が使用されている。アスファルト, コールタール中にPAHsが含まれていることから, 1980年前後に水道水中のPAHs

* 東京都健康安全研究センター 〒169-0073 新宿区百人町3-24-1

** 東京理科大学薬学部 〒278-8510 野田市山崎2641

*** 愛媛大学農学部 〒790-8566 松山市樽味3-5-7

† 静岡県立大学大学院生活健康科学研究科 〒422-8526 静岡市谷田52-1

が測定されてきた^{4~10)}。1989年には日本水道協会はタールエポキシ樹脂塗料の内面塗装等への使用中止を決め、新規に埋設する水道本管の内面塗装剤にコールタールが使用できなくなった。そして、世界保健機関(WHO)がPAHsを検討課題としたことから、厚生労働省は研究班を立ち上げ、1997年4月より2000年3月まで調査研究を行ってきた。

そこで、著者らもPAHs(29種類)の溶媒抽出法の一斉分析法を確立し、その一斉分析法を用いて河川水及び給水栓水中のPAHs濃度、水道水中のPAHs濃度の季節変動、都内の水道水中のPAHs濃度、加熱した水道水中のPAHs濃度を定量し、PAHs汚染由来と汚染実態を把握し、水道水の飲用によるPAHs摂取量を検討し、それぞれの知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬類

Table 2のPAHs38種類と内部標準物質のナフタレン- d_8 、ピフェニル- d_{10} 、フェナントレン- d_{10} 、フルオランテン- d_{10} 、クリセン- d_{12} の5種類は和光純薬(株)、関東化学(株)、東京化成(株)、ジーエルサイエンス(株)の標準品または試薬特級を用いた。

PAHs標準原液 $1,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、また、内部標準原液 $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ は無極性溶媒のヘキサンに溶解させた。しかし、溶解しない場合には、ジクロロメタン、アセトン、メタノールを混合、あるいは、それら溶媒に単独で溶解させた。また、 $1,000\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で溶解しないPAHs標準原液は $250\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、あるいは $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に調製した。PAHs混合標準液、内部混合標準液はジクロロメタンで、添加回収用のPAHs混合標準液はメタノールで随時調製した。標準原液、混合標準液は褐色の保存瓶に入れ、 -20°C で保管にした。

ジクロロメタン、ヘキサン、アセトン、メタノール、塩化ナトリウムは和光純薬(株)の残留農薬試験用、塩酸は和光純薬(株)の有害金属測定用、アスコルビン酸は和光純薬(株)の特級を使用した。ミネラルウォーターはボルヴィック、大清水、天然水を用いた。

2.2 採水場所・時期等

河川水と水道水中のPAHs濃度では、Fig. 1に示した金町浄水場の取水口から上流に向けて約25kmの江戸川8地点(本流6地点、支流2地点)と、金町浄水場から約1Km離れた金町公園の給水栓水、及び荒川を主に原水とした当職場(健康安全研究センター)の蛇口水を、2003年6月30日、2004年7月15日、2005年7月4日に採水した。

PAHs濃度の季節変動では、当職場の蛇口水を2003年10月~2004年9月まで、計30回採水した。

都内特別区のPAHs濃度では、Fig. 1に示した蛇口水10ヶ所(A~J)を2004年8月に採水した。

加熱した水道水中のPAHs濃度では、大型ボイラーでは2004年9月6、13、21日の3回、電気ポット、やかんでは2005年7月1日、8月4、5日の3回、当職場の蛇口水とその沸かした水を用いた。

なお、河川水の水温は国土交通省の水文水質データの水質一覧表、気温は気象庁の東京都の気温データを用いた。

Fig. 1 Sampling sites at the Edogawa river and specific district in the Tokyo metropolitan

The Edogawa river :

- No.1 ; Intake of Kanamachi purification plant
- No.2 ; Akagome ● No.3 ; Akagome bridge
- No.4 ; Kogazaki ● No.5 ; Syusui
- No.6 ; Syusui bridge ● No.7 ; Nagareyama bridge
- No.8 ; Noda bridge

Specific district :

- A ; Shinzyuku station ● B ; Sibuya station
- C ; Meguro station ● D ; Hamamatutyo station
- E ; Tokyo station ● F ; Ueno station
- G ; Tabata station ● H ; Ikebukuro station
- I ; Ochanomizu station ● J ; Akabane station
- ★ ; Tokyometropolitan research laboratory of public health
- ☆ ; Kanamachi park

Table 1 Apparatus and operational conditions for GC/MS

Gas chromatograph: GC-17A (Shimadzu corporation)		
Column: ULTRA-1, 25m long $\times$ 0.20mm i.d., $d_f=0.33\mu\text{m}$		
Column temperature: $40^\circ\text{C}(2\text{min})\sim 9^\circ\text{C}/\text{min}\sim 190^\circ\text{C}(0\text{min})\sim 4^\circ\text{C}/\text{min}\sim 280^\circ\text{C}(3.83\text{min})$		
Column head pressure: $60\text{KPa}(0\text{min})\sim 280\text{KPa}/\text{min}\sim 280\text{KPa}(1\text{min})\sim 280\text{KPa}(0\text{min})$		
$\sim 80\text{KPa}(0\text{min})\sim 6\text{KPa}/\text{min}\sim 160\text{KPa}(0\text{min})\sim 3\text{KPa}/\text{min}\sim 240\text{KPa}(2.5\text{min})$		
Carrier gas: Helium	Injection temperature: 250°C	Injection volume: $3\mu\text{l}$
Injection system: splitless (purge-off time: 1.0min)		
Mass spectrometer: GCMS-QP5050 (Shimadzu corporation: Quadrupole type)		
Ionization method: EI Ionization energy: 70eV Interface temperature: 290°C		

2.3 装置及び機器の測定条件

PAHs濃度測定は島津製作所製GC-17A型のGC及び同社製QP5050型のMSを使用して、Table 1の測定条件で行った。なお、定量イオンは開裂ピークでなく、それぞれPAHsの分子量ピークの質量数を用いて、定量を行った。

2.4 定量方法

試料水 $1,000\text{ml}$ に塩化ナトリウム 50g 添加し、ジクロロメタン 100ml で抽出を2回行った。このジクロロメタン抽出液を 0.25ml に濃縮し、更に内部標準液を一定量添加後、それぞれPAHsをGC/MS-SIMで定量した。

3. 結果と考察

3.1 PAHsの定量下限値と回収率等

試料水中のPAHs分析法は主に濃縮と分離・検出の組み合わせである。濃縮方法として溶媒抽出法と固相抽出法があり、分離・検出法としてGC/MS-SIM法とHPLC/蛍光法があり、既に多数報告されている^{11~14)}。

Table 2 Determination limits, recoveries and coefficients of variation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water

	Limit (ng·l ⁻¹)	Spiked (ng)	Recovery (%)	C.V.(%) (n=5)
Benzofuran	1	25.0	58.8	3.1
★ Naphthalene	3	25.0	66.1	2.5
2-Methylnaphthalene	2	25.0	68.4	4.6
Biphenyl	1	25.0	67.7	3.6
1,4-Naphthoquinone	3	100.0	33.1	32.3
★ Acenaphthylene	1	50.0	63.7	5.0
Biphenylene	1	25.0	71.2	4.0
★ Acenaphthene	10	25.0	81.1	4.6
2-Methyl-1,4-naphthoquinone	2	100.0	50.8	27.2
Dibenzofuran	3	25.0	72.6	3.0
1,2-Naphthoquinone	40	200.0	220.4	36.3
★ Fluorene	2	25.0	86.1	3.2
Xanthene	1	25.0	76.3	7.1
9-Fluorenone	3	50.0	94.1	7.6
★ Phenanthrene	2	25.0	83.6	4.5
★ Anthracene	1	25.0	10.2	20.8
Acenaphthenequinone	10	50.0	75.4	15.9
Xanthone	1	50.0	89.7	8.0
2-Methylanthracene	1	50.0	2.7	31.7
Anthrone	2	25.0	91.2	8.9
Anthraquinone	3	25.0	111.5	6.6
★ Fluoranthene	2	50.0	86.7	6.0
2-Methylanthraquinone	1	150.0	85.2	2.1
★ Pyrene	2	25.0	79.4	5.3
9,10-Phenanthraquinone	1	300.0	51.9	42.3
★ Benzo(a)anthracene	1	67.5	65.3	8.5
★ Chrysene	1	37.5	86.3	2.6
1,2-Benzanthraquinone	12	300.0	91.0	9.5
1,4-Chrysenequinone	20	225.0	39.0	18.7
5,12-Naphthacenequinone	9	300.0	88.1	7.5
★ Benzo[b]fluoranthene	15	75.0	87.6	5.3
★ Benzo[k]fluoranthene	15	75.0	83.7	5.0
Benzo[e]pyrene	10	100.0	121.3	12.2
★ Benzo[a]pyrene	5	150.0	86.6	6.2
Perylene	3	40.5	20.4	30.5
★ Indeno[1,2,3-cd]pyrene	7	125.0	86.8	4.6
★ Dibenzo[a,h]anthracene	7	75.0	87.4	7.4
★ Benzo[ghi]perylene	5	101.6	84.0	4.5

★: Polynuclear aromatic hydrocarbons of IARC

★★: Priority pollutants of EPA

PAHs: Determination

PAHs: No determination

Limit: Determination limits is 3~20 times of noise

C.V.(%): Coefficient of variation

測定対象としている PAHs は主に縮合環が 3 環～5 環である PAHs で、多くの場合 IARC 指定の PAHs (10 種類)、あるいは EPA 設定の PAHs (16 物質) である。しかし、著者らは **Table 2** に示した縮合環が 2 環～5 環である PAHs を対象として、EPA の PAHs 16 種類、検出例のある PAHs とその PAHs 酸化体(キノン体)^{4~10)}、合計 38 種類を溶媒抽出(ヘキサンとジクロロメタン)と GC/MS-SIM の組み合わせによる一斉分析法を検討した。

その結果、今回の GC/MS-SIM では、**Table 2** のベンゾフランからフルオランテンまでの PAHs はヘキサン抽出ではテーリングし、ジクロロメタン抽出ではテーリングしなかった。そこで、ジクロロメタン抽出-GC/MS-SIM を採用することにした。なお、クリセンはトリフェニレン、ベンゾ[a]アントラセンは 1,2-ベンゾアントラセンと分離不十分であったが、クリセン、ベンゾ[a]アントラセンとして測定した。

Table 2 より、アントラセン、メチルアントラセン、ペリレンは回収率が非常に小さく、変動係数は大きかった。また 1,4-ナフトキノ、2-メチル-1,4-ナフトキノ、1,2-ナフトキノ、アセナフテンキノ、9,10-フェンアントラキノ、1,4-クリセンキノの PAHs 酸化体 6 種類は変動係数が大きく、回収率は大きい、あるいは小さかった。それ以外の PAHs 25 種類と PAHs 酸化体 4 種

類(**Table 2** 中の太字 PAHs で表示)、合計 29 種類は回収率、変動係数が良好で、定量下限値が 1~15 ng·l⁻¹ (多くは 1~2 ng·l⁻¹) であった。**Table 2** の回収率、変動係数はミネラルウォーターを用いたデータであるが、河川水では浮遊物質が肉眼でほとんど見えない試料水、水道水では残留塩素を等量で除去した試料水もほぼ同じ値であった。太字で書かれた PAHs 29 種類はジクロロメタン抽出-GC/MS-SIM 法の一斉分析で可能であり、今回、この PAHs 25 種類と PAHs 酸化体 4 種類を分析対象とした。なお、PAHs 酸化体の定量イオンは分子量イオンを用いたので、定量下限値は高くなった。また、今回の測定結果は、回収率による補正を行っていない。

アントラセン(メチルアントラセンも含め)、ペリレンは塩素処理により、容易に分解し、一部酸化体になり¹⁵⁾、水道水中から検出されない¹⁵⁾。これら PAHs はジクロロメタン抽出(極性溶媒)では、一部分解し、回収率が低下し、また変動係数も大きくなったと推測される。一方、ヘキサン抽出(無極性溶媒)では分解されず、回収率は約 70% となり、変動係数も約 2% と小さかった。

今後、上記の変動係数が大きく、回収率は大きい、あるいは小さかった PAHs 酸化体(6 種類)の分析法を検討し、更に 9-フルオレノン、アントラキノ、メチルアントラキノ、1,2-ベンゾアントラキノ、ナフタセンキノを含めた PAHs 酸化体の一斉分析法を確立することが必要であると考えている。

3.2 河川水及び水道水中の PAHs 濃度

Fig. 2 は 2003 年 6 月 30 日、2004 年 7 月 15 日、2005 年 7 月 4 日に調査した水道原水である江戸川の本流 6 地点、支流 2 地点中の平均 PAHs 濃度である。また、江戸川を浄水処理している金町浄水場近隣の金町公園の給水栓

Fig. 2 The concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water and river water

Long time stored water: Water supplies at a far place (Our laboratory) serviced from water purification plant

Short time stored water: Water supplies at a near place (Kanamachi park) serviced from water purification plant

Main stream: Main stream of the Edogawa river

Branch: Branch of the Edogawa river

水と、江戸川の水質と類似した河川水である荒川を浄水処理した後、浄水場から遠く離れた水道水(当職場の蛇口水)中のPAHs濃度である。

Fig. 2より、2003年6月30日、2004年7月15日の河川水中から検出したPAHsはナフタレン、メチルナフタレン、ビフェニル、フルオレン、フェナントレン、アントラキノン、フルオランテン、ピレンであり、その個々のPAHs濃度は不検出～数 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、合計PAHs濃度は本流より、支流が高かった。これは、支流に大規模の団地があり、団地の水道排水が河川水に流入していることに起因している可能性がある。そして、PAHsは雨が降ると、アスファルト舗装道路等を経由して河川に流れ込む¹⁶⁾ので、2005年7月4日は早朝から雨が降っていたので、2003年6月30日、2004年7月15日に比べ個々のPAHs濃度が高く、ジベンゾフラン、9-フルオレノンも検出され、更に、アントラセン、ベンゾ[a]ピレンも検出された。

水道水中から検出した個々のPAHs濃度は数 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ～数 $10\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ で、主にナフタレン、ジベンゾフラン、フルオレン、9-フルオレノン、フェナントレン、アントラキノンであった。金町浄水場近隣の金町公園の給水栓水の合計PAHs濃度は $10\sim30\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、浄水場から離れた当職場の水道水中の合計PAHs濃度は $100\sim200\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。

PAHsは浄水処理の凝集沈殿処理により、懸濁態は50%除去されるが、溶存態は殆ど除去されないと報告されている^{16,17)}。しかし、浄水場近隣である金町公園給水栓水中のPAHsは江戸川本流中のPAHsの種類とPAHs比率パターンは異なり、PAHs濃度が高くなるこ

とが認められた。また、浄水場から離れた(水道本管と長く接触した)当職場の水道水中のPAHsの濃度は飛躍的に高かった。

これらPAHsが水道水中から検出する原因は、水道本管の内面塗装剤、コールタール70%含有のタールエポキシ樹脂に起因している⁸⁾と考えられる。給水管の内面塗装剤、タールエポキシ樹脂由来も考えられるが、東京都では水道メーターまでの給水管の多くはタールエポキシ樹脂を使用していないことから、給水管由来は非常に小さいと考えられる。また、水道水中の残留塩素により、水道本管内面のコールタール表面は防護効果を発揮する生物膜をつくらないので、PAHsが更に溶出しやすい^{18,19)}。

アントラキノン、9-フルオレノンはタールエポキシ樹脂から溶出したアントラセン、フルオレンが水道水中の残留塩素と反応して、生成した酸化体である¹⁵⁾。従って、フェナントレン、アセナフチレン、4環以上のPAHs(ベンゾ(a)アントラセン、ピレン、フルオランテン等)も水道水中に溶存すれば、残留塩素と反応し、酸化体が生成されている可能性がある。しかし、今回著者らが確立した一斉分析法では、これらPAHs酸化体は分析できなかった。

3.3 水道水中のPAHs濃度の季節変動

Fig. 3, Fig. 4は1年間モニタリングした当職場の蛇口水中の合計PAHs濃度と河川(水道原水)の水温、検出した個々のPAHs濃度である。蛇口水中の合計したPAHs濃度は冬季(12月～3月)では $10\sim30\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ で、春季で徐々に増加し、夏季(6月～8月)では $200\sim300\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ になり、秋季で減少している。検出したPAHsの内、

Fig. 3 Total Concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water at our laboratory during October 2003 ~ September 2004

Fig. 4 The concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water at our laboratory during October 2003 ~ September 2004

濃度・検出頻度が共に高いPAHsはベンゾフラン、フルオレン、9-フルオレノン、アントラキノンであり、次ぎに濃度・検出頻度が高いPAHsはナフタレン、ビフェニル、フェナントレンであり、これらPAHs濃度は夏季に数十 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ で、冬季に数 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ で、合計PAHsと同様の季節変動を示している。濃度・検出頻度が共に小さいPAHsとして、フルオランテン、更に小さいPAHsとして、メチルナフタレン、ピレンがある。白石らも、つくば市水道水からほぼ同種のPAHsを検出し、PAHs濃度も著者らの検出したPAHs濃度範囲内であった⁸⁾。また、小野寺らは都内の一部PAHs酸化体濃度を測定しているが、著者らの検出したPAHs酸化体の濃度範囲内であった¹⁵⁾。

当職場の蛇口水は、浄水場から受水槽に入るまでに要する時間、さらに受水槽+高置水槽を経由するのに要する時間は計約1.5日であると考えている。当職場の蛇口に届いた水道水が水道本管に入る日時は採水日より1.5日前と考えている。水道本管中の水温データがないので、河川水の水温(国土交通省の公開データ)、あるいは東京都の気温(気象庁の公開データ)を用いて検討した。その結果、PAHs濃度と採水日の1.5日前の水温、2日前の気温との相関係数は、共に0.85であった。水温と気温の相関係数は0.99であった。

この相関係数より、PAHs濃度の季節変動は、水温(気温)に大きく影響されていると考えられる。

3.4 都内の水道水中のPAHs濃度

夏季にPAHs濃度が最高値になるので、東京都特別区の8月における蛇口水中のPAHs濃度を調査した。Table 3は、採水10地点(Fig. 1のA~J)の8月に採水した水道水中の主なPAHs濃度と合計PAHs濃度である。

都内の特別区内の合計PAHs濃度は平均 $200\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ (約100~ $300\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$)で、個々のPAHs濃度の内、ベンゾフラン、フルオレン、9-フルオレノン、アントラキノン、フェナントレンは数十 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ 、ナフタレン、ビフェニル、フルオランテンは数 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ で検出されていた。

今回調査した特別区内では、タールエポキシ樹脂をコーティングした水道本管は埋設されてから、数十年経過しているが、PAHsは現在も溶出していると考えられる。そして、採水地点のPAHs濃度の差は水道本管のタールエポキシ樹脂と水道水との接触時間及び水温、水道本管の埋設年数、水道原水の水質が異なることに由来すると推測している。

3.5 加熱した水道水中のPAHs濃度

水道水を直接飲用する人は約25%であると言われている。残り75%の人達は水道水を沸かしたり、浄水器を通

Fig. 5 Concentration of polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water and in hot water heated using large sized boiler

したり、ミネラルウォーターを飲用している²⁰⁾。そこで、加熱した水道水中のPAHsの組成変化とPAHs濃度変化を調べた。

Fig. 5は3回検査した大型ボイラーに使用した水道水と給湯水中の平均PAHs濃度である。給湯水中の合計PAHs濃度は使用した水道水の合計PAHs濃度の約50%に減少していた。水道水から検出しているナフタレン、ベンゾフラン、フルオレン、9-フルオレノン、フェナントレン濃度も給湯水中で大幅に減少し、アントラキノン、フルオランテン濃度は共に不検出になった。

Fig. 6は3回検査した電気ポット、やかんで沸かすのに用いた水道水と沸かした水道水中の平均PAHs濃度である。電気ポット、やかんで沸かした水道水中の合計PAHs濃度は使用した水道水の合計PAHs濃度の約40%、約30%に減少していた。

電気ポット、やかんで沸かした水道水中のナフタレン濃度は共に不検出であった。そして、電気ポットで沸かした水道水中のビフェニル、ベンゾフラン、フルオレン、9-フルオレノン、アントラキノン濃度は減少し、電気ポッ

Fig. 6 Concentration of polynuclear aromatic hydrocarbons in tap water, in electric pot water heated using electric pot and in kettle heated using kettle

Tap water : Tap water before heating

Electric pot water : Tap water after heating with electric pot

Kettle water : Tap water after heating with kettle

Table 3 The concentration ($\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$) of polynuclear aromatic hydrocarbons and their sum total in tap water collected from specific district in Tokyo Metropolitan during August 2004

PAHs	(Unit: $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$)									
	Shinjuku	Shibuya	Meguro	Hamamatsu	Tokyo	Ueno	Tabata	Ikebukuro	Ochanomizu	Akabane
Naphthalene	9.99	19.33	16.46	7.97	2.00	1.73	1.39	27.66	4.01	2.83
Biphenyl	8.73	7.73	5.39	8.47	6.85	2.67	2.84	7.59	6.20	6.32
Dibenzofuran	60.47	51.59	40.22	46.70	46.70	27.75	25.94	59.83	54.52	55.91
Fluorene	38.25	35.63	27.48	27.98	21.23	12.60	13.84	46.20	28.20	27.31
9-Fluorenone	50.87	40.74	45.34	38.94	34.55	23.38	25.41	47.97	39.09	53.70
Phenanthrene	14.21	39.90	19.67	7.19	0.00	0.00	1.01	54.89	5.02	4.39
Anthraquinone	27.50	22.19	33.08	30.36	29.10	30.36	29.08	47.48	23.75	35.88
Fluoranthene	nd	5.64	nd	nd	nd	nd	nd	5.37	nd	nd
Total PAHs	210.40	223.15	187.95	168.04	140.69	98.50	99.50	296.98	161.26	186.32

PAHs: polynuclear aromatic hydrocarbons

nd: no detection

トより強い加熱であるやかんで沸かした水道水中のビフェニル、ベンゾフラン、フルオレン、9-フルオレノン、アントラキノン濃度は更に減少していた。フルオレンは残留塩素及び加熱により酸化され、9-フルオレノンにかわるので、最初にフルオレンは不検出になり、更に9-フルオロンは電気ポットで減り、電気ポットより強い加熱であるやかんで更に減少している。

Fig. 5, Fig. 6 より、水道水を加熱する程、PAHs 自身が減少し、また PAHs 酸化体である9-フルオレノン、アントラキノンも減少している傾向が認められた。

なお、3 銘柄のミネラルウォーターを用いて、ミネラルウォーター中の PAHs も測定したが、全て不検出であった。また、今回中空糸膜付活性炭型浄水器を通した水道水中の PAHs 濃度を調べていないが、活性炭は溶解態の PAHs を吸着するので、吸着量が飽和に足していなければ、水道水中の PAHs 濃度はかなり減少する¹⁷⁾。

3.6 飲用する PAHs 摂取量

水道水中の合計 PAHs 濃度は冬季で約10~30ng・l⁻¹、夏季で約100~300ng・l⁻¹であるので、1日の合計 PAHs 摂取量は1日当たり2l 飲用すると、冬季で約20~60ng、夏季で約200~600ng になる。しかし、水道水を直接飲用せず、通常沸かした水道水を飲用するので、沸かした水道水を1日当たり1l 飲用すると仮定すると、合計 PAHs の摂取量は冬季で約15~45ng、夏季で約150~450ng である。また、ミネラルウォーターを1日当たり1l 飲用すると仮定すると、合計 PAHs の摂取量は冬季で約10~30ng、夏季で約100~300ng になる。

今回検出した PAHs の内、フルオランテンは IARC で指定され、EPA で設定されている。また、ナフタレン、フルオレン、フェナントレン、ピレンは EPA で設定されている。これら PAHs の検出濃度から判断すると、問題視されることはない。しかし、IARC で指定されず、EPA でも設定されていないビフェニル、ジベンゾフラン、9-フルオレノンが水道水から検出しているが、これら PAHs の毒性評価は現在定まっていない。また、これら PAHs は塩素処理^{21~26)}、加熱により、塩素化体、酸化体に変化している。そして、PAHs 塩素化体は変異原性が強まることが報告されている^{26~30)}。今後、個々の PAHs 酸化体と PAHs 塩素化体、及び PAHs 全体の負荷についての毒性評価が行われ、水道水の安全性が高めることが望まれる。

4. ま と め

水中の PAHs 酸化体4種類を含めた PAHs 29種類のジクロロメタン抽出-GC/MS法の一斉分析法を確立し、この一斉分析法を用いて、分析を行った。

水道水中から検出される PAHs は河川水と異なり、ジベンゾフラン、フルオレン、9-フルオレン、アントラキノンの濃度が高かった。そして、浄水場近隣の水道水中の合計 PAHs 濃度は河川水(本流)中の合計 PAHs 濃度に近かった。しかし、浄水場近隣に比べ、浄水場に遠い水道水中の合計 PAHs 濃度は高かった。PAHs 濃度が高い原因は水道本管の内面塗装剤、コールタール70%含有のタールエポキシ樹脂に起因していると考えられる。

水道水中から検出した PAHs の内、濃度・検出頻度が共に高い PAHs はジベンゾフラン、フルオレン、9-フルオレノン、アントラキノンであり、次ぎに濃度・検出頻度が高い PAHs はナフタレン、ビフェニル、フェナントレンであり、これら PAHs 濃度は夏季に数十 ng・l⁻¹で、冬季に数 ng・l⁻¹であった。また、合計 PAHs 濃度も、冬季で10~30ng・l⁻¹、春季で徐々に増加し、夏季で200~300ng・l⁻¹になり、秋季で減少していた。この PAHs 濃度の季節変動は、水温(気温)に影響されていると考えられる。そこで、東京都特別区内の夏季の合計 PAHs 濃度を調査したところ、平均200ng・l⁻¹であった。

水道水を加熱する程、個々及び合計 PAHs、PAHs 酸化体は減少している。1日当たりの合計 PAHs 摂取量は水道水だけを2l 飲用すると冬季で約20~60ng、夏季で約200~600ng になり、水道水1l と沸かした水道水1l を飲用すると冬季で約15~45ng、夏季で約150~450ng となる。

謝 辞

投稿に当たり、都健康安全研究センターの水質研究科長矢口久美子先生の御協力・援助に感謝申し上げる。

(原稿受付 2006年8月14日)

(原稿受理 2007年4月9日)

参 考 文 献

- 1) 指定疾病調査研究会(松下秀鶴)(1978)昭和53年度指定疾病調査、環境庁委託業務結果報告書、60-68.
- 2) Dipple, A. (1985) Polycyclic aromatic hydrocarbon carcinogenesis. ACS.Symp.Ser. (Am.Chem.Soc), 283-285.
- 3) Keith, L. H. (1997) Environmental endocrine disrupters; A handbook of property data. John Wiley&Sons.
- 4) Basu, D. K. and Saxena, J. (1978) Polynuclear aromatic hydrocarbon in selected U.S. drinking waters and their raw water sources, *Environ. Sci. Technol.*, 12, 795-798.
- 5) Sorrell, R. K., Brass, H. J. and Reding, R. (1980) A review of occurrences and treatment of polynuclear aromatic hydrocarbons in water, *Environment International*, 4, 245-254.
- 6) Herbert C. M., William J. B. and Ruby H. J. (1980) Investigation of potential water contamination by petroleum asphalt coatings in ductile-iron pipe, Proc Am. Water Works Assoc. Annu. Conf., 561-578.
- 7) Basu, D. K., Saxena, J., Stoss, F. W., Santodonato, J. and Neal, M. W. (1984) Water distribution system as a potential source of mutagens in drinking water, PB-85-125474.
- 8) Shiraiishi, H., Pilkington, N. H., Otsuki, A. and Fuwa, K. (1985) Occurrence of chlorinated polynuclear aromatic hydrocarbon in tap water, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 585-590.
- 9) Chang, E. E., Chang, S. C. and Chiang, P. C. (1995) Analyses of PAHs and mutagenicity in raw chlorinated water, *Toxicol. Environ. Chem.*, 52, 177-189.
- 10) Lindley, E. (1997) Accounting for polycyclic aromatic hydrocarbons in public water supplies, *Water Environ. Manag.*, 11, 119-125.
- 11) 環境庁環境保健部環境安全課(剣持堅志)(1999)多環芳香族炭化水素類(PAHs)の分析法、平成10年度化学物質分析法開発調査報告書、1-71.
- 12) Hodgson, J. W., Bashe, W. J. and Baker, T. V. (1990) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon in drinking water by liquid-liquid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection, EPA Method 550, 1-19.
- 13) Hodgson, J. W., Bashe, W. J. and Baker, T. V. (1990) Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon in drinking water by liquid-solid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and

- fluorescence detection, EPA Method 550.1, 1-18.
- 14) 日本水道協会：多環芳香族炭化水素 (PAHs) (2003) 上水試験方法 2001年版, 505-511.
- 15) 東京理科大学分析科学セミナー(小野寺祐夫)(1996)新排水基準とそれに対応する新処理技術(排水処理による溶存有機物の形態変化とその分析法), 22-29.
- 16) 梅谷友康, 森実桂二(1999)淀川水系における多環芳香族化合物の濃度レベルと浄水処理特性, 大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績, 50, 5-8.
- 17) 水道における未規制化学物質等調査班(主任研究者: 真柄泰基)(平成9-12年度) 2. 多環芳香族炭化水素, 285-292.
- 18) Maier, M., Maier, D. and Lloyd, B. J. (1998) Mobilization of PAHs from the coal-tar lining of water mains as a result of disinfection, *Water supply*, 16, 211-219.
- 19) Maier, M., Lloyd, B. J. and Maier, D. (2000) Factors influencing the mobilisation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) from the coal-tar lining of water mains, *Water Res.*, 34, 773-786.
- 20) 北原節子, 黒川公美子, 小川侑子, 田中和明 (2005) アンケート調査からみたおいしい水及びその飲用水質, 用水と廃水, 47, 378-383.
- 21) Lin, S., Lukasewycz, M. T. and Liukkonen, R. J. (1984) Facile incorporation of bromine into aromatic systems under conditions of water chlorination, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 985-986.
- 22) 高橋淳子, 木村栄作, 岩原繁雄, 安藤正典, 佐谷戸安好 (1984) 水中フルオランテンの塩素処理における挙動と変異原性, 衛生化学, 30, 268-274.
- 23) 森康明, 内藤昭治, 後藤純雄, 松下秀鶴(1987)水中ピレンの塩素化反応によるモノクロロピレン及びジクロロピレンの生成, 衛生化学, 33, 313-320.
- 24) Mori, Y., Goto, S., Onodera, S., Naito, S. and Matsushita, H. (1991) Aqueous chlorination of tetracyclic aromatic hydrocarbon. Reactivity and product distribution, *Chemosphere*, 22, 495-501.
- 25) Mori, Y., Goto, S., Onodera, S., Naito, S., Matsushita, H. and Takitani, S. (1993) Changes in mutagenic properties and chemical fate of benz(a)anthracene in chlorine-treated water with and without bromide ion, *Chemosphere*, 27, 2155-2162.
- 26) Merkel T., Maier D., Maier M. and Sacher F. (1997) Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons with chlorine and chlorine dioxide in coal tar lined pipes, *J. Water Supply*, 46, 289-303.
- 27) Onodera, S., Igarashi, K., Fukuda, A., Ouchi, J. and Suzuki, S. (1994) Mutagenic potentials of anthracene and phenanthrene compounds during water disinfection with chlorine, *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, 40(3), 233-243.
- 28) Johsen, S., Gribbestad, I. S. and Johansen, S. (1989) Formation of chlorinated PAH-A possible health hazard from water chlorination, *Sci. Total Environ.*, 81, 231-238.
- 29) Basu, D. K., Saxena, J., Stoss, F. W., Santodonato, J. and Neal, M. W. (1984) Water distribution system as a potential sources of mutagens in drinking water, PB-85-125474.
- 30) Chang, E. E., Chang, S. C. and Chiang, P. C. (1995) Analyses of PAHs and mutagenicity in raw chlorinated water, *Toxicol. Environ. Chem.*, 52, 177-189.