

## <研究発表>

### IC/MS/MSを用いた利根川流域の過塩素酸イオンの実態調査

小坂 浩司, 浅見 真理, 松岡 雪子, 鴨志田 公洋, 国包 章一

国立保健医療科学院 水道工学部(〒351-0197 和光市南 2-3-6 E-mail:kosaka@niph.go.jp, asami@niph.go.jp, matsuo@niph.go.jp, kamoshi@niph.go.jp, kunikane@niph.go.jp)

#### 概要

2006年3~6月、利根川流域を対象に、IC/MS/MSを用いて過塩素酸イオン濃度の実態調査を行った。利根川上流とその支川のA川において、高濃度の過塩素酸イオンが検出され、最高濃度は、それぞれ340および2,300 µg/Lであり、これら2つの地域の近くにその発生源があると推測された。これら発生源と推測される放流口とその直下流周辺の過塩素酸イオン濃度は、利根川周辺およびA川周辺の場合で、それぞれ44~1,500および1,100~15,000 µg/Lの範囲であった。利根川上流域における流入により、同中・下流域では、過塩素酸イオン濃度は概して10~20 µg/Lの範囲にあった。このほか、2006年2~6月に、利根川流域の河川水を含めた原水の異なる水道水を対象に、過塩素酸イオン濃度を測定した。原水が利根川流域の河川水以外の場合、その濃度は0.16~0.87 µg/Lと低い値であった。原水が利根川流域の河川水で、取水地点が過塩素酸イオンの検出が確認された地点より上流の場合、水道水中の過塩素酸イオン濃度は、7試料については0.06~0.55 µg/Lと低い値であったが、複数の原水を混合していると考えられる6試料については12~29 µg/Lと高い値を示した。一方、原水が利根川中・下流域の河川水の場合、過塩素酸イオン濃度は0.19~37 µg/Lの範囲にあり、半分の試料について10 µg/Lを超えていたことから、利根川流域の過塩素酸イオンは、広い範囲の水道水に影響をおよぼしていることが示された。

キーワード: 過塩素酸イオン、IC/MS/MS、利根川流域、水道水

#### 1. はじめに

過塩素酸イオンは、水溶性の陰イオンで、水中では移動性が高く、非常に安定した物質である<sup>1)3)</sup>。通常、過塩素酸イオンは、過塩素酸塩(過塩素酸ナトリウム、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸カリウム等)あるいは過塩素酸の形態で生産・使用されている<sup>1)3)</sup>。例えば、2004年の過塩素酸ナトリウムの推定国内生産量は1,600 tである<sup>4)</sup>。過塩素酸イオンの主な使用用途としては、ロケットやミサイルの推進剤が知られている<sup>1)3)</sup>。それ以外にも、火薬、花火、安全マッチ、信号炎管等、様々な製品に使用されている<sup>1)3)</sup>。一方、過塩素酸イオンは天然起源でも存在している。チリのアタカマ砂漠にある硝酸ナトリウム堆積物には過塩素酸塩が含まれている<sup>1)</sup>。また、最近、過塩素酸イオンは大気中の光化学反応によっても生成することが報告された<sup>5)</sup>。大気中で生成した過塩素酸イオンは、その後、地表面に降下する。

過塩素酸イオンは、甲状腺におけるヨウ素の取り込みを抑制することが知られている<sup>1)3)6)</sup>。2005年2月、米国科学アカデミー(National Academy of Sciences, NAS)は、過塩素酸イオンの参照用量(Reference Dose, RfD)として、0.7 µg/kg/dayを勧告した<sup>6)</sup>。同月、USEPAは、NASの過塩素酸イオンのRfDを採用し、飲料水等価濃度(Drinking Water Equivalent Level, DWEL)として24.5 µg/Lを公表した(70 kgの人が1日2 Lの飲料水を飲用し、飲料水の摂取寄与が100%であると仮定した値)<sup>7)</sup>。しかし、現段階では、基準となる最大許容濃度(Maximum Contaminant Level)は設定されていない(WHOも飲料水水質ガイドラインを示し

ていない)。他方、カリフォルニア州は、過塩素酸イオンの飲料水中の公衆衛生目標値(Public Health Goal)として6 µg/Lを設定し、幾つかの州では、1~18 µg/Lの範囲で、過塩素酸イオンの勧告レベルを設定している<sup>1)8)</sup>。

1997年、カリフォルニア州保健局(California Department of Health Services, CDHS)が、イオンクロマトグラフを用いた、それ以前までの方法より高感度の過塩素酸イオン分析方法を開発して以来<sup>9)</sup>、米国各地の環境水および水道水中から、過塩素酸イオンの存在が報告されている<sup>3)10)11)</sup>。また、過塩素酸イオンは、米国のレタス<sup>12)</sup>や牛乳<sup>12)13)</sup>からも検出されている。これまで過塩素酸イオンの調査は米国内を対象としたものがほとんどであったが、最近、El Aribiら<sup>14)</sup>は、世界各国の食品および飲料を対象に過塩素酸イオン濃度の測定を行った。研究では、日本の食品や飲料についても調査しており、例えば、ワインおよびビール中の過塩素酸イオン濃度は、それぞれ0.756~14.85および0.243~7.57 µg/Lの範囲にあったことを報告している。この報告は、日本においても過塩素酸イオンが環境中に存在していることを示唆している。しかし、国内での過塩素酸イオンについての研究は、分析方法の開発を目的に、その一環として水道原水・浄水中の濃度を測定した結果はある<sup>15)</sup>が、演者らの知る限りにおいて、実際の水環境中での実態については報告されていない。

そこで、本研究では、利根川流域を対象に、イオンクロマトグラフタンデム質量分析計(Ion Chromatograph Tandem Mass Spectrometer, IC/MS/MS)を用いて、過塩素酸イオ

ン濃度の実態調査を行った。このとき、塩素酸イオン濃度についての調査も併せて行った。また、水道水中の過塩素酸イオン濃度の調査も行った。

## 2. 調査方法

### 2.1 調査地点

利根川流域の河川水、排水等の採水は、2006年3～6月に行った。このとき、上流域の採水は2006年4～6月、中・下流域の採水は3～4月であった。水道水の採水は、原水が利根川流域の河川水である場合と、そうでない場合について、2006年2～6月に行った。試料水は、採水後、冷蔵庫に保管した。水道水については、アスコルビン酸ナトリウム(和光純薬)により残留塩素の除去を行った。

### 2.2 測定方法

標準液や溶離液の作成等、本研究で使用した水は、全て Millipore 製の Gradient A10 により精製した超純水である。過塩素酸イオンおよび塩素酸イオンの分析は、IC/MS/MS を用いて行った。過塩素酸イオンの分析では、内部標準物質として  $^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸ナトリウム(Cambridge Isotope Laboratories)を使用した。内部標準物質は、試料水を孔径  $0.2\ \mu\text{m}$  の親水性 PTFE 製フィルター(Advantec Toyo)でろ過した後添加した。IC は Dionex 製の ICS-2000 を使用した。ガードカラムは IonPac AG20 (2 x 50 mm, Dionex) を、分離カラムは IonPac AS20 (2 x 250 mm, Dionex) を、サプレッサーは ASRS ULTRA II (2 mm, Dionex) を使用した。溶離液は水酸化カリウム(KOH)を用いた(流量: 0.25 mL/min)。グラディエント条件は、10 mM KOH (0 min) → 80 mM KOH (22 min) とした。ポストカラムで、アセトニトリル/水(9:1 v/v)溶液を流量 0.2 mL/min で加えた。試料注入量は 100  $\mu\text{L}$  とした。MS/MS は Applied Biosystems 製の API 3200QTrap を使用した(イオン源: ターボイオン Sprey)。Multiple Reaction Monitoring (MRM) モードで測定し、MRM は、過塩素酸イオンについては 99→83 (定量用) および 101→85 (確認用) を、 $^{18}\text{O}_4$ -過塩素酸イオンについては 107→89 を、塩素酸イオンについては 83→67 を選択した。定量下限値は、過塩素酸イオンおよび塩素酸イオンのそれぞれについて、0.05 および 0.1  $\mu\text{g/L}$  とした。

## 3. 調査結果

### 3.1 利根川流域の河川水中の過塩素酸イオン

Table 1 に、利根川上流域の河川水中の過塩素酸イオンの実態調査結果を示す。採水地点によっては異なる日に何回か採水を行った。また、採水日ごとに若干の日変動の影響がある可能性がある。

利根川上流では、最上流測定地点の過塩素酸イオン濃度は 0.09  $\mu\text{g/L}$  で、その下流でも 0.08～0.74  $\mu\text{g/L}$  の範囲であった。しかし、X 地域において、過塩素酸イオン濃度は上昇し、最高 340  $\mu\text{g/L}$  という値を示した。その後、下流に行くにつれ濃度は低下し、上流域と分類した地域の最下流測

定地点での濃度は、12  $\mu\text{g/L}$  であった。

支川について見ると、A 川の場合、最上流測定地点における過塩素酸イオン濃度は 0.23  $\mu\text{g/L}$  であったが、ある支川と合流した後は、8.8  $\mu\text{g/L}$  に上昇した。その後、過塩素酸イオン濃度は 3.6～21  $\mu\text{g/L}$  の範囲にあったが、Y 地域では、非常に濃度が高くなり、最高 2,300  $\mu\text{g/L}$  であった。下流に進んでも濃度は大きく低下しないまま、さらに別の河川と合流した。合流後、過塩素酸イオン濃度は低下し、その後、利根川と合流した。

Table 1 Perchlorate in the river waters in the upper Tone River basin

River (number of samples analyzed)	Perchlorate ( $\mu\text{g/L}$ )
Tone River	
Upstream of region X (6)	0.08～0.74
Region X (3)	70～340
Downstream of region X (2)	12～13
A River	
Upstream of region Y (12)	0.23～21
Region Y (2)	2,100～2,300
Downstream of region Y (2)	720～1,100

以上の結果から、利根川上流域では、X および Y 地域という 2 つの過塩素酸イオン流入地域があることがわかった。また、A 川周辺では、Y 地域以外に位置する幾つかの支川や水路から 1  $\mu\text{g/L}$  を超えて過塩素酸イオンが検出され(最高 27  $\mu\text{g/L}$ )、複数の発生源が存在していることが示唆された。X および Y 地域について詳細調査を行ったところ、いずれの地域も近くに発生源があると推測された。X および Y 地域における、発生源と推測される放流口とその直下流周辺の過塩素酸イオン濃度は、それぞれ 44～1,500 および 1,100～15,000  $\mu\text{g/L}$  の範囲であった。

X および Y 地域の過塩素酸イオン濃度が高い試料について塩素酸イオン濃度の測定を行った。X 地域の試料では、塩素酸イオン濃度も同様に高い値を示し、最高濃度は 9,000  $\mu\text{g/L}$  であった。一方、Y 地域の試料では、過塩素酸イオン濃度によらず塩素酸イオン濃度は低く、全ての試料で 50  $\mu\text{g/L}$  未満であった。この結果から、X 地域では塩素酸イオンの流入も生じていること、そして、X、Y 地域での流入形態が異なることが示唆された。塩素酸イオンは、水道では水質管理目標設定項目に指定されており(目標値 600  $\mu\text{g/L}$ )、水質基準とすることも検討が進められている。本調査では、X 地域の発生源とその周辺だけでなく、利根川本川においても塩素酸は目標値を超えて検出された。X 地域では塩素酸イオンについての監視も必要と考えられる。

Table 2 に、利根川中・下流域の河川水中の過塩素酸イオン濃度の調査結果を示す。利根川上流域の河川水の場合と同様、採水日ごとに若干の日変動の影響がある可能性がある。

利根川本川について見ると、中・下流域と分類した地域の

最上流測定地点での濃度は、12 µg/L であった。下流では、3.4、5.7 µg/L という値も観測されたが、最下流測定地点でも 11 µg/L と高かった。派川である C 川の場合、過塩素酸イオン濃度は 14 µg/L であり、利根川と同程度であった。また、D 川の場合、最上流測定地点では 0.73 µg/L であったが、利根川の水が合流すると、過塩素酸イオン濃度が上昇した。すなわち、合流前後の D 川の過塩素酸イオン濃度は、それぞれ 0.54 および 12~18 µg/L であった。利根川の水が合流した後の D 川の過塩素酸イオン濃度は、11~18 µg/L の範囲にあった。以上の結果から、利根川中・下流域の河川水中の過塩素酸イオン濃度は、上流域への流入の影響で、概して 10~20 µg/L の範囲にあることが示された。

Table 2 Perchlorate in the river waters in the middle and lower Tone River basin

River (number of samples analyzed)	Perchlorate (µg/L)
Tone River (6)	3.4~18
C River (1)	14
D River (7)	0.54~18

### 3.2 水道水中の過塩素酸イオン

Fig. 1 に、水道水中の過塩素酸イオン濃度の測定結果を示す。採水は、給水栓から行った。測定結果は、原水が利根川上流域の河川水、同中・下流域の河川水およびそれ以外の水系の 3 つに分類した。原水が利根川上流域の河川水の場合、取水地点は、本調査で過塩素酸イオンの検出が認められた地域よりも上流であった。原水が利根川流域の河川水の場合には、複数ある原水の一つがこれに該当する場合も対象として含めた。また、一部地点については、日を変えて複数回の採水を行った。

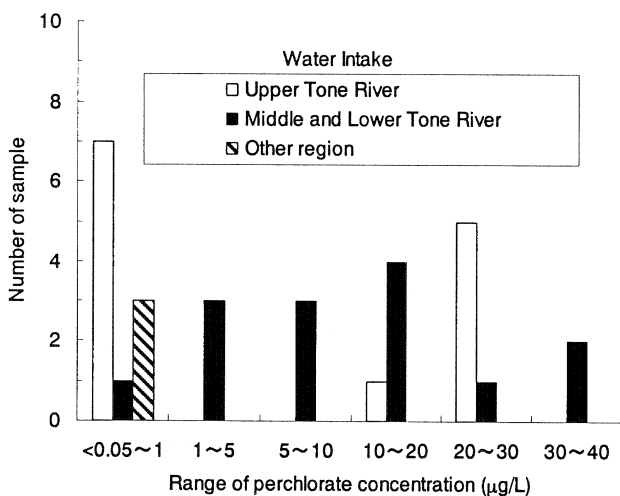


Fig.1 Relationship between the water intake for drinking water supply and perchlorate in the tap waters.

原水が利根川流域の河川水以外の場合、試料数は 3 で、過塩素酸イオン濃度は 0.16~0.87 µg/L と低かった。原水が利根川上流域の河川水の場合、過塩素酸イオン濃度は、13 試料うち、7 試料については 0.06~0.55 µg/L と低い値を示した。しかし、残りの 6 試料については、12~29 µg/L と高

い値を示した。この理由として、これら 6 試料の場合、利根川流域の取水地点では過塩素酸イオンの濃度が低いことから、複数あるその他の原水のいずれかが影響をおよぼしている可能性があるとして推測された。一方、原水が利根川中・下流域の河川水の場合、14 の試料の過塩素酸イオン濃度は 0.19~37 µg/L の範囲であった。このとき、試料数の半分に当たる 7 試料については、10 µg/L を超えていた。この結果は、水道水中の過塩素酸イオン濃度は、原水が利根川中・下流域の河川水の場合、原水が過塩素酸イオンの検出が確認されていない流域の河川水の場合より、高い傾向にあることを示している。したがって、利根川流域の過塩素酸イオンは、広い範囲の水道水に影響をおよぼしていることが示された。

### 4. 考察

日本人の食事摂取基準(2005年版)の中で、成人の 1 人 1 日当たりのヨウ素の推奨量は 150 µg に設定されている<sup>16)</sup>。ヨウ素は、海産物(特に海藻類)中に多く含まれている<sup>17)18)</sup>。海産物を含む日本人の食事からのヨウ素の摂取量は、1 人 1 日当たり 0.5~3.0 mg と推定されている<sup>16)</sup>。このため、海産物を含む食生活を行っている場合、ヨウ素が欠乏する可能性は低いと考えられる。

試料数および測定時期の面から、本調査における水道水中の過塩素酸イオン濃度の測定結果は、限定的なものではあるが、複数の試料について USEPA が公表した DWEL (24.5 µg/L)と同程度以上の値を示した。しかし、NAS では RfD の設定に際し、不確実係数として 10 を用いていること、また、上述したように、概して日本人はヨウ素の摂取量が多いこと等を考慮すると、水道水中の過塩素酸イオン濃度が DWEL を超えたからと言って、直ちに何らかの影響が現れるとまでは言えないと考えられる。ただし、過塩素酸イオンの摂取は、水道水を介する場合だけでなく、食品や飲料を介する場合もある。また、発生源から判断すると、利根川流域における過塩素酸イオンの存在は長期に亘っていると推測される。したがって、今後、利根川流域の河川水、およびそれを原水としている水道水中の過塩素酸イオン濃度等についてより詳細な調査を行う必要がある。

本調査において過塩素酸イオンが確認された利根川流域の河川水を原水としている浄水場は 10 を超え、その総給水人口は約 2,000 万人に上ると見積もられる。また、同流域の河川水を用いて栽培された農作物や製造された食品、飲料等にも過塩素酸イオンが高い濃度で存在している可能性があるため、過塩素酸イオンによって影響を受ける人口はさらに多いと推定される。この推定影響人口は、コロラド川下流域における過塩素酸イオン検出事例と同程度である<sup>19)</sup>。

過塩素酸イオンは、通常の浄水処理では除去し難い物質である。これまで、過塩素酸イオンの除去法について、研究レベル、実用化レベルで検討が行われている<sup>18)</sup>。浄水処理を対象とした場合、実用化されている技術にはイオン交換法や生物処理法がある。しかし、これらの技術は、コストや実用

化例の処理水量から推測すると、必ずしも導入しやすい技術ではないと言える<sup>8)</sup>。したがって、現時点での浄水場における対策の実施は、困難であると考えられる。

## 5. まとめ

本研究の結果、得られた知見を以下に記す。

- 1) 利根川上流および支川の A 川において、高濃度の過塩素酸イオンが検出された。最高濃度は、それぞれ 340 および 2,300  $\mu\text{g/L}$  であり、これら 2 つの地域の近くにその発生源があると推測された。
- 2) 利根川周辺および A 川周辺における、過塩素酸イオン発生源と推測される放流口とその直下流周辺の過塩素酸イオン濃度は、それぞれ 44~1,500 および 1,100~15,000  $\mu\text{g/L}$  の範囲であった。
- 3) 利根川上流域への流入の影響で、利根川中・下流域の河川水中の過塩素酸イオン濃度は、概して 10~20  $\mu\text{g/L}$  の範囲にあった。
- 4) 水道水中の過塩素酸イオン濃度は、原水が利根川流域の河川水以外の場合、0.16~0.87  $\mu\text{g/L}$  であった。原水が利根川上流域の河川水で、取水地点が過塩素酸イオンが確認された地点より上流の場合、水道水中の過塩素酸イオン濃度は、7 試料については 0.06~0.55  $\mu\text{g/L}$  であったが、原水が複数あると考えられる 6 試料については 12~29  $\mu\text{g/L}$  であった。
- 5) 原水が利根川中・下流域の河川水の場合、水道水中の過塩素酸イオン濃度は 0.19~37  $\mu\text{g/L}$  の範囲にあり、半分の試料で 10  $\mu\text{g/L}$  を超えていたことから、利根川流域の過塩素酸イオンは、広い範囲の水道水に影響をおよぼしていることが示された。

## [謝辞]

本研究の一部は、厚生労働科学研究「最新の科学的知見に基づく水質基準の見直し等に関する研究(主任研究者:眞柄泰基)」により行われた。ここに記して謝意を表する。

## [参考文献]

- 1) Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC) Perchlorate Team, Perchlorate: Overview of Issues, Status, and Remedial Options (2005).
- 2) The Department of Defense Environmental Data Quality Workgroup, DoD Perchlorate Handbook (2006).

- 3) Massachusetts Department of Environmental Protection, The Occurrence and Sources of Perchlorate in Massachusetts (Draft Report) (2005).
- 4) 化学工業日報社, 14906 の化学商品, 32 (2006).
- 5) Dasgupta P.K., Martinelango P.K., Jackson W.A., Anderson T.A., Tian K., Tock R.W. and Rajagopalan S., *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1569-1575 (2005).
- 6) National Research Council, Health Implications of Perchlorate Ingestion, National Academies Press (2005).
- 7) USEPA (2005).  
<http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/b1ab9f485b098972852562e7004dc686/c1a57d2077c4bfda85256fac005b8b32!opendocument>.
- 8) USEPA, Perchlorate Treatment Technology Update (2005).
- 9) California Department of Health Services.  
<http://www.dhs.ca.gov/ps/ddwem/chemicals/perchl/earlyfindings.htm>.
- 10) Brandhuber P., Perchlorate Occurrence Mapping (2005).
- 11) Environmental Working Group, National Tap Water Quality Database (2005).  
<http://www.ewg.org/tapwater/contaminants/contaminant.php?contamcode=A031>.
- 12) US Food and Drug Administration (2004).  
<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/clo4data.html>.
- 13) Kirk A.B., Smith E.E., Tian K., Anderson T.A. and Dasgupta P.K., *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4979-4981 (2003).
- 14) El Aribi H., Le Blanc Y.J.C., Antonsen S. and Sakuma T., *Analytica Chimica Acta*, 567(1), 39-47 (2006).
- 15) 小松真紀子, 関口陽子, 前川保彦, 小梶哲雄, 第 8 回日本水環境学会シンポジウム講演集, 137 (2005).
- 16) 第一出版編集部編, 厚生労働省策定日本人の食事摂取基準(2005年版), 第一出版株式会社 (2005).
- 17) 桂英輔, 中道律子, 栄養と食糧, 12, 342-344 (1960).
- 18) 村松康行, 大桃洋一郎, 放射線科学, 31, 199-203 (1988).
- 19) Hogue C., *Chem. Eng. News*, 81(33), 37-46 (2003)