

地下水の着色原因物質の特定に関する検討*

菅 谷 和 寿**

キーワード ①合成着色料 ②青色1号 ③LC/MS

要 旨

青色に着色した地下水の着色原因物質の特定を試み、紫外可視吸光計やLC/MSを用いた検討の結果、原因物質の一つとして食品添加物の青色1号が同定された。そこで、地下水等の環境水中に含まれる青色1号の定量法を確立し青色に着色した地下水中の濃度を測定したところ1.1mg/L含まれていた。周辺の井戸水からは青色1号は検出されず、汚染源は局所的なものと考えられた。

1. はじめに

当センターでは、行政側からの依頼分析という形で河川での魚類等のへい死の原因を究明するための水質分析、地下水質汚染における汚染範囲特定や原因究明のための水質分析、あるいは不法に投棄されたものの有害性を判別するための分析など様々な検体の分析を行っている¹⁻⁶⁾。

このような依頼分析の一環として“青色に着色した地下水の原因の特定”というこれまで経験したことのない依頼分析があり、機器分析を駆使した結果、液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS)により原因物質の特定に成功したので、その事例を報告する。

2. 依頼分析の経緯

2011年3月11日の地震により上水道が断水し日常生活に支障を来した。この経験から日常生活用水の確保のため個人で井戸を保有しようとする動きが出た。依頼分析の発端はある個人宅で前出の動機からさく井を試みたところ、かき氷のブルーハワイと見紛うほどの鮮やかな青色の地下水が揚

水され、居住市役所の環境課へ異常を申し出たことによる。当センターへの分析依頼は市の環境課から県の環境対策課を通じてなされた。

3. 原因物質の推定方法

3.1 一般水質項目の測定

地下水質の性状を把握するため、水素イオン濃度指数(pH)、電気伝導率(EC)および無機イオン類(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-})の測定を行った。

3.2 機器分析によるスペクトルの採取

原因物質の同定は4種類の青色系合成着色料と青色に着色した地下水を紫外可視分光光度計とLC/MSで分析し、得られたスペクトルを比較することで行った。

4. 結果と考察

4.1 青色に着色した地下水の性状

表1に周辺4カ所の井戸水と青色に着色した井戸水の分析結果を示す。青色に着色した地下水はいずれの項目も周辺の井戸水の水質と大きく異な

*Investigation on the Identification of the Coloration Causative Agent in the Groundwater

**Kazuhisa SUGAYA (茨城県霞ヶ浦環境科学センター) Ibaraki Kasumigaura Environmental Science Center,

る点は見られなかった。

また、日常生活で水が青色に着色する例は石鹼銅⁷⁾や青水⁸⁾等の銅イオンが関与する現象が知られているが、市役所からの情報では銅やニッケル、コバルト等の金属は不検出とのことであった。

これらのことから青色の原因は有機化合物によるものと推察された。

4.2 合成着色料との比較

青色を呈する有機化合物が多数存在することと思われるが、保有していた青色系の合成着色料の

表 1 青色に着色した地下水および周辺井戸水の性状

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Na ⁺ (mg/L) | 21.6 | 16.7 | 17.8 | 17.3 | 26.0 |
| K ⁺ (mg/L) | 2.9 | 9.4 | 2.5 | 4.5 | 4.2 |
| Mg ²⁺ (mg/L) | 20.5 | 5.9 | 17.8 | 10.0 | 26.6 |
| Ca ²⁺ (mg/L) | 27.5 | 39.2 | 43.4 | 61.0 | 54.0 |
| NH ₄ ⁺ (mg/L) | <0.1 | 0.3 | 1.4 | 0.2 | 0.8 |
| F ⁻ (mg/L) | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| Cl ⁻ (mg/L) | 22.0 | 21.5 | 18.3 | 20.3 | 16.6 |
| Br ⁻ (mg/L) | 1.0 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 |
| NO ₂ ⁻ (mg/L) | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| NO ₃ ⁻ (mg/L) | <0.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 |
| SO ₄ ²⁻ (mg/L) | 26.6 | 50.3 | 33.0 | 17.9 | 41.4 |
| EC(mS/m) | 34.3 | 30.5 | 37.2 | 39.8 | 48.3 |
| pH | 6.9 | 8.3 | 7.3 | 8.0 | 7.9 |

※ No. 1 は青色に着色した地下水試料, No. 2 ~ 5 は周辺の井戸水試料

青色 1 号, 青色 2 号, 緑色 3 号とブリリアントブルー R の計 4 種の標品と青色に着色した地下水の機器分析から得られるスペクトルを比較し, 原因物質に関する情報を得た。

4.2.1 紫外可視吸収スペクトル測定

4 種類の着色料を精製水で 1 mg/L の水溶液を作製し, 波長 250~900nm の吸収スペクトルを得た。青色に着色した地下水は 620~630nm に極大吸収を有し同様の位置に吸収を示す合成着色料は, 青色 1 号と緑色 3 号であった(図 1)。このことから, 地下水を着色している化合物の構造は青色 1 号と緑色 3 号に類似する構造を有すると考えられた。

図 1 から分かるように, 青色 1 号と緑色 3 号を紫外可視吸収スペクトルから判別することは困難で, また着色した地下水には複数の合成着色料が混合していることも考えられるため, より定性性と定量性のある LC/MS による同定を試みた。

4.2.2 LC/MS 定性測定

青色 1 号と緑色 3 号の判別を目的とした LC/MS による定性測定を行うこととした。既報^{9~11)}を参考に LC/MS の測定条件の検討を行ったところ, 青色 1 号と緑色 3 号は表 2 に示す条件で分離することができた。図 2 にはこの条件で取得した青色 1 号と緑色 3 号のマスマスペクトルとともに青色 1 号と緑色 3 号の 2 ナトリウム塩の分子構造を示す。いずれの着色料も 2 ナトリウム塩から 2 つのナトリウムイオンがとれ, 1 つの水素イオンが付加したマイナス 1 価のイオンとして検出され,

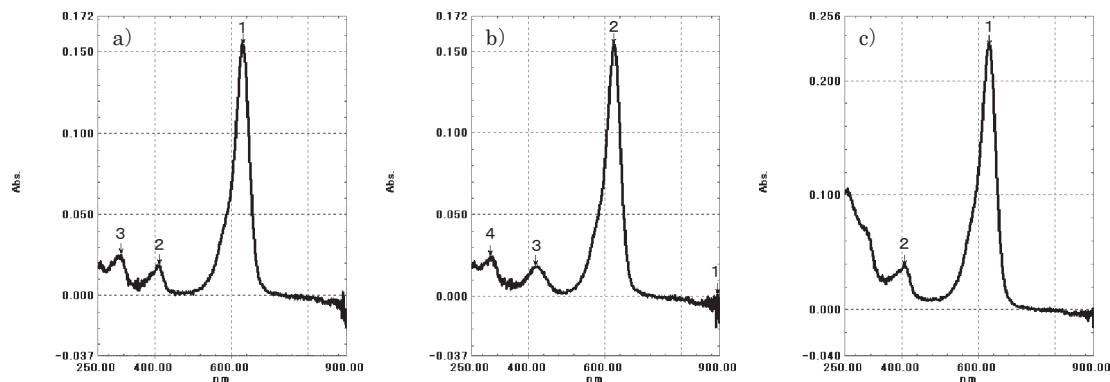


図 1 紫外可視吸収スペクトル

a) 青色 1 号, b) 緑色 3 号, c) 地下水

青色 1 号は $m/z = 747.7$ ，緑色 3 号は $m/z = 763.7$ にベースピークを与えた。

青色に着色した地下水の LC クロマトグラムと溶出時間が約 24 分のピークのマスマスペクトルを図 3 に示す。約 24 分のピークは青色 1 号と同じ溶出時間とマスマスペクトルを示した。

以上のことから，地下水を青色に着色した原因物質の一つは合成着色料の青色 1 号であると考えられた。

4.3 青色 1 号の定量

次に，青色に着色した地下水中の青色 1 号の濃

度を測定することとした。青色 1 号の定量は LC/MS を使い，緑色 3 号を内標準物質とする内標準法により行った。青色 1 号と緑色 3 号定量用イオンはそれぞれ， $m/z = 747$ ，763 とした。

検量線は $10 \sim 2000 \mu\text{g/L}$ の範囲で良好な直線性を示し， $10 \mu\text{g/L}$ の標準液の繰返し測定による標準偏差から求めた装置定量下限値は $1 \mu\text{g/L}$ であった。

この定量法¹²⁾で青色に着色した地下水中の青色 1 号を定量した結果，濃度は 1.1mg/L であったが，近隣の 4 か所の井戸水からは青色 1 号は検出されなかった。

5. ま と め

青色に着色した地下水から合成着色料の青色 1 号が検出された。当該物質を使用するような食品製造工場や各種の製造業は周辺に確認できず，また近隣の井戸水から検出されないこと，さらには，発端となった宅地の別の場所に新たに掘削した井戸水は青色に着色していないことなどから，汚染源は局在的なもので当該宅地の地下に密封状態で埋設されていた合成着色料と推定している。

今回同定された合成着色料の青色 1 号は食品へ

表 2 LC/MS 測定条件

| | |
|--------------------|--|
| LC/MS | 1100Serise (Agilent) / JMS-LCmate (JEOL) |
| Column | XTerraRP18 (Waters) 2.1 mm i. d. \times 150 mm, 3.5 μm |
| Mobil Phase | A: 10 mM- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$, B: 50% - CH_3CN |
| Gradient | B: 95% (0 min) \rightarrow 0% (30 min) \rightarrow 95% (31 min) \rightarrow 95% (40 min) |
| Flow Rate | 0.2 mL/min |
| Injection Vol. | 10 μL |
| Desol. Plate Temp. | 400 $^\circ\text{C}$ |
| Needle Vol. | 2.5 μL |
| Ionization | ESI-Negative |

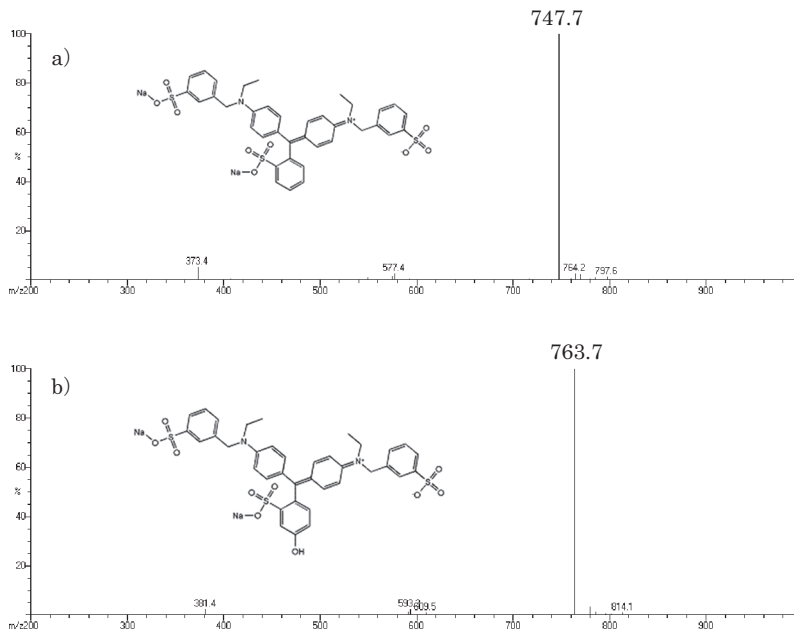


図 2 合成着色料のマスマスペクトル

a) 青色 1 号, b) 緑色 3 号

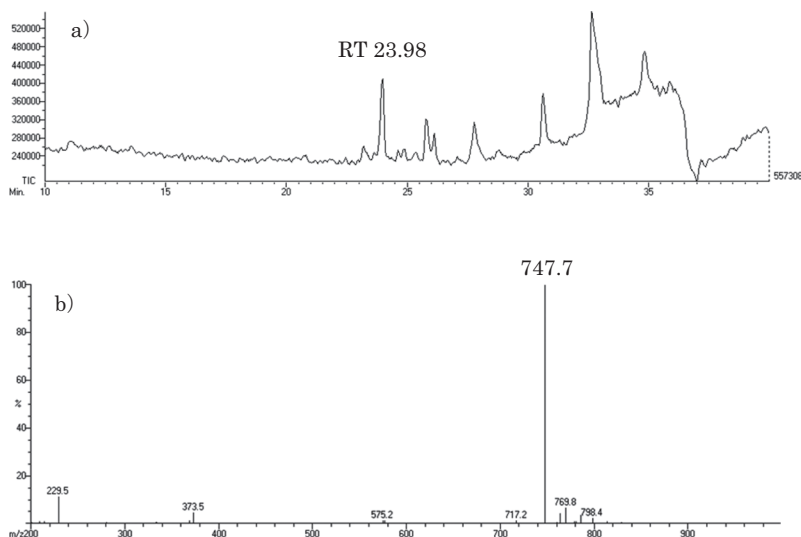


図3 青色化した地下水のLC/MS分析例

a) LC/MSクロマトグラム, b) 溶出時間23.98分のピークのマスマスペクトル

の添加も認められる食品添加物の1種である。日本では、食品衛生法に基づき食品添加物として合成着色料12種の使用が認められており、使用基準に従い食品、飲料品をはじめ、化粧品、入浴剤など多くの製品に添加されている。しかし、ヨーロッパ連合(EU)では6種類の合成着色料について、“子供の行動や注意力に有害影響を及ぼす可能性がある”，との食品への注意表示を義務付ける¹³⁾など、関心が高まっている物質群でもある。

—引用文献—

- 1) 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, **1**, 81, 2005
- 2) 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, **2**, 92, 2006
- 3) 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, **3**, 80, 2007
- 4) 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, **4**, 85, 2008
- 5) 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, **5**, 73-74, 2009
- 6) 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, **6**, 128, 2010
- 7) 日本環境管理学会編：水道水質基準ガイドブック, p189, 丸善株式会社, 東京, 2004
- 8) 山手利博, 村川三郎：銅管系で発生する青水現象の事例研究. 日本建築学会環境系論文集, **591**, 61-68, 2005
- 9) 辻澄子, 中野真希, 古川みづき, 吉井公彦, 外海泰秀：LC/MSおよびHPLCによる食用青色2号(インジゴカルミン)中の異性体および副成色素の同定・定量. 食品衛生学雑誌, **46**, 116-120, 2005
- 10) 石川ふさ子, 大石充男, 新藤哲也, 堀江正男, 安井明子, 荻野周三, 伊藤弘一：赤酢から検出された指定外色素のLC/MSによる確認. 食品衛生学雑誌, **46**, 228-233, 2005
- 11) 関戸晴子, 岸弘子：高速液体クロマトグラフィー/質量分析法を用いた食品中の合成着色料の分析(食品と医薬品の安全・安心に関する調査研究). 神奈川県衛生研究所報告, **38**, 35-38, 2008
- 12) 菅谷和寿：固相抽出—液体クロマトグラフィー/質量分析法による環境水中の食品添加物青色1号の定量. 分析化学, **61**, 127-131, 2012
- 13) Official journal of the European Union : REGULATION (EC) No 1333/2008 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 December on food additives, L354, 16, 2008