

地下水を原水とする専用水道における管理目標設定項目の調査

鈴木俊也*, 岡本寛*, 稲葉美佐子*, 宇佐美美穂子*, 永山敏廣*

The Water Quality of Private Water Supplies utilizing Groundwater

Toshinari SUZUKI*, Yutaka OKAMOTO*, Misako INABA*, Mihoko USAMI* and Toshihiro NAGAYAMA*

Keywords : 専用水道 private water supply, 多摩地域 Tama district, 地下水 groundwater, 水質 water quality

はじめに

平成15年5月の水道法水質基準に関する省令¹⁾により水質基準が改正され, 平成16年4月より施行されている. これに併せて従来の監視項目は廃止され, 水質基準を補完する項目として新たに水質管理目標設定項目(27項目)^{2, 3)}が定められた. また, 東京都では平成16年7月に厚生労働省の通知⁴⁾に基づき水道水質管理計画を改正した⁵⁾. この改正では, 水質監視において管理目標設定項目と要検討項目の調査を実施すること, 監視体制の中に自己水型(地下水のみを原水とするもの)および併用型(地下水と水道水を原水とするもの)の専用水道を追加することが盛り込まれた. また, 自己水型および併用型の専用水道については, 都福祉保健局が計画的に全施設の検査を実施することとされており, これに基づき当局では平成16年度から当該施設を対象とした水質の実態調査を計画し, 多摩地域7保健所と当所が連携して実態調査を実施している.

今回は平成16年度に実施した自己水型の専用水道を対象とした管理目標設定項目の調査結果を報告する. また, 調査に先立って行った管理目標設定項目の検査方法の検討結果も併せて報告する.

実験方法

1. 調査対象

東京都多摩地域にある自己水型の専用水道(30ヵ所)を対象に, それらの地下水(原水)と給水栓水(浄水)について調査した. 調査期間は平成16年7月から9月で, 調査対象の専用水道の選択, 試料の採水, 水温および残留塩素の測定は多摩地域保健所環境衛生監視員が行った.

2. 検査方法

各項目の検査は厚生労働省から通知された検査方法²⁾(以下, 通知法)に準じて行った(表1). ただし, 農薬のダラボンおよび消毒副生成物の亜塩素酸の測定はそれぞれ水質基準項目のハロ酢酸および臭素酸の公定法⁶⁾に準じ

て行った. 調査対象の専用水道で使用されていた塩素処理剤は次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)のみであったことから, 本調査では二酸化塩素を測定しなかった. 水試料の前処理(試験溶液の調製)は基本的には採水当日に行うこととし, 当日に処理できない場合には水試料を5°C以下に保存し, 採水日の翌日までに終わらせた. また, 定量下限値があるものについては, 硬度, 臭気強度, 蒸発残留物および腐食性を除き, その値を目標値の1/10以下に設定した.

結果および考察

1. 検査方法の検討

管理目標設定項目27項目の検査方法うち, 下記の2項目の検査方法について検討した.

1) 亜塩素酸 通知法では亜塩素酸を電気伝導度検出器付イオンクロマトグラフで測定することとされている. しかし, 亜塩素酸は水試料に塩化物イオンが高濃度に含まれている場合, 両者の分離が不十分であった. そこで, 水質基準項目の臭素酸の検査方法であるイオンクロマトグラフ・ポストカラム吸光度法(IC-PC)で測定したところ, 妨害ピークも認められず, 良好な結果が得られたので, この方法により分析することとした.

2) 農薬類 通知法に従って農薬類(100種類, 分析機器未整備のイミノクタジン酢酸塩を除く)の添加回収実験を行った. SA(固相抽出)-HPLC-MSで一斉分析する農薬28種類では, ダラボンの回収率は固相InertSep mini RP-1(230 mg, ジーエルサイエンス)で1%未満, OASYS HLB Plus(225 mg, 日本ウォーターズ)で5%未満であった. USEPA 552.3⁷⁾ではダラボンをハロ酢酸の分析法(硫酸酸性下メチル-tert-ブチルエーテル(MTBE)抽出し, 酸性メタノール溶液でメチル化後, GC-ECDで分析)で同時分析している. そこで, 水質基準項目のハロ酢酸の公定法による検討を行ったところ, 添加濃度1µg/Lで85%以上の回収率が得られたので, この方法により分析することとした. アシュラムについては, 添加濃度1µg/Lでの回収率はRP-1では80%以上で

* 東京都健康安全研究センター多摩支所理化学研究所 190-0023 東京都立川市柴崎町 3-16-25

* Tama Branch Institute, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-16-25, Shibazaki-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0023 Japan

表1. 管理目標設定項目の検査方法

番号	管理目標設定項目	検査方法	番号	管理目標設定項目	検査方法
1	アンチモン及びその化合物	ICP-MS	15	農薬類 (続き)	
2	ウラン及びその化合物	ICP-MS		アセフェート	SA-HPLC-MS
3	ニッケル及びその化合物	ICP-MS		ジクワット	SA-HPLC
4	亜硝酸態窒素	IC		ホセチル	HPLC-MS
5	1,2-ジクロロエタン	PT-GC-MS		1,3-ジクロロプロパン	PT-GC-MS
6	trans-1,2-ジクロロエチレン	PT-GC-MS		グリホサートおよびAMPA	MOD-SE-HPLC
7	1,1,2-トリクロロエタン	PT-GC-MS	16	残留塩素	DPD法
8	トルエン	PT-GC-MS	17	硬度	IC
9	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	SE-GC-MS	18	マンガン及びその化合物	ICP-MS
10	亜塩素酸	IC-PC	19	遊離炭酸	滴定法
11	塩素酸	IC	20	1,1,1-トリクロロエタン	PT-GC-MS
12	二酸化塩素	-	21	メチル-tert-ブチルエーテル	PT-GC-MS
13	ジクロロアセトニトリル	SE-GC-MS	22	有機物質等 (KMnO ₄)	滴定法
14	抱水クロラール	SE-GC-MS	23	臭気強度	官能法
15	農薬類		24	蒸発残留物	重量法
	67種類 ^{注1}	SA-GC-MS	25	濁度	透過散乱法
	25種類 ^{注2}	SA-HPLC-MS	26	pH値	ガラス電極法
	ダラボン	SE-GC-MS	27	腐食性	計算法

注1：別添方法5²⁾の68種類中イプロジオンを除く
 注2：別添方法16²⁾の28種類中ヘノミル、ベンゾラカルブ、ダラボンを除く

IC: イオンクロマトグラフ法
 ICP-MS: 誘導結合プラズマ質量分析法
 MOD-SE-HPLC: 誘導体化-溶媒抽出-高速液体クロマトグラフ法
 PT-GC-MS: パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法
 SA-GC-MS: 固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法

SA-HPLC: 固相抽出-高速液体クロマトグラフ法
 SA-HPLC-MS: 固相抽出-高速液体クロマトグラフ質量分析法
 HPLC-MS: 高速液体クロマトグラフ質量分析法
 SE-GC-MS: 溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法
 IC-PC: イオンクロマトグラフ・ポストカラム吸光度法

あったが、HLBでは約30%であった。ベンフラカルブは酸性下で速やかに分解されカルボフランになったことから、分解物のカルボフランを測定することとした。通知法でSA-HPLC-MSによる一斉分析の対象となっているその他の農薬については、RP-1およびHLBともに79~100%と良好な回収率が得られた。以上のことから、SA-HPLC-MSで一斉分析する農薬のSAにはRP-1を用いた。また、通知法ではチウラムやオキシシン銅の容器等への吸着を防ぐために添加するエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA-2Na) の濃度は0.1 g/mLであるが、この濃度では溶解が不完全であったことから、RP-1を用いて1/10の濃度で検討したところ80~107%と良好な回収率が得られた。そこで、実際にはEDTA-2Naの濃度は1/10量で調査した。

ジクワットについては、通知法ではシリカゲル担体のODSを充填した固相が推奨されている。Sep-Pak Plus C₁₈およびPS-2(いずれも日本ウォーターズ)で検討したところ、回収率は両固相ともに10%未満と非常に低かった。水試料500 mLを逆相と陽イオン交換作用を有するOASYS MCX (3 cc, 60 mg, 日本ウォーターズ)に20 mL/minで通水後、1 mol/L塩化アンモニウム-50%メタノール溶液2 mLで溶出したところ、添加濃度1µg/Lでの回収率は約90%に改善された。また、逆相系の固相の場合、4級アミンであるジクワットの回収率は抽出時の水試料のpHの影響を受けることから、通知法では水試料のpHを10.5に調整しているが、MCXの場合pH10.5および7.0付近でも良好な回収率が得られた。したがって、本調査ではpH調整を行わなかった。

通知法でSA-GC-MSによる一斉分析の対象となっている

農薬 (67種類、イプロジオンはSA-HPLC-MSで分析のため除く) に関して、GL-Pak PLS-2, PLS-3Jr (いずれもジーエルサイエンス) およびPS-2を用いて添加回収実験を行った。その結果、いずれの固相においても添加濃度0.1µg/Lでのエチルチオメトン、クロロタロニルおよびCNP-アミノ体の回収率はそれぞれ30~40%、40~50%および50~60%とその他の対象農薬の回収率 (70%以上) に比べて若干低かった。しかし、定量下限値付近でのそれら3農薬の検出が可能であったこと、また3固相の中ではPLS-2の回収率が比較的高かったことから、本調査ではPLS-2を使用することとした。

ポリカーバメートは通知法では測定できなかったため、本調査では測定対象としなかった。

ホセチルについては、通知法では標準溶液の調製をアセトニトリルで行うこととされているが、溶解が不完全であったことから、精製水を用いて用時調製した。

2. 専用水道における管理目標設定項目の調査結果

水質基準の改正に伴い設定された管理目標設定項目とは、現在まで水道水中では水質基準とする必要があるような濃度で検出されていないが、今後水道水中で検出される可能性があるものなどで、水質管理上必要とされる項目である。多摩地域の自己水型の専用水道における管理目標設定項目の調査結果を表2に示す。浄水30試料について、健康に関する項目 (表2, 分類A) の中で、重金属のウランおよびその化合物、消毒副生成物の塩素酸、ジクロロアセトニトリルおよび抱水クロラールが検出されたが、目標値を上

表2. 多摩地域の地下水を原水とする専用水道における管理目標設定項目の調査結果

種類	管理目標設定項目	分類	目標値	定量下限値	検出数	目標値超過数	測定値			単位
							最小値	～ 最高値	中央値	
原水	アンチモン及びその化合物	A, 1	0.015	0.0015	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	ウラン及びその化合物	A, 1	0.002	0.0002	2	0	ND	～ 0.0012	0.0008	(mg/L)
	ニッケル及びその化合物	A, 1	0.01	0.001	1	0	ND	～ 0.002	0.002	(mg/L)
	亜硝酸態窒素	A, 1	0.05	0.005	2	0	ND	～ 0.014	0.008	(mg/L)
	1,2-ジクロロエタン	A, 2	0.004	0.0004	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	trans-1,2-ジクロロエチレン	A, 2	0.04	0.004	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	1,1,2-トリクロロエタン	A, 2	0.006	0.0006	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	トルエン	A, 2	0.2	0.001	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	A, 2	0.1	0.01	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	亜塩素酸	A, 3	0.6	0.001	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	塩素酸	A, 3	0.6	0.06	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	ジクロロアセトニトリル	A, 3	0.04	0.001	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	抱水コロアル	A, 3	0.03	0.001	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	農薬類	A, 4	1	0.1	0	0	ND	-	-	-
	残留塩素	B, 5	1	0.1	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	硬度	B, 5	10～100	1	30	4	16	～ 156	58	(mg/L)
	マンガン及びその化合物	B, 6	0.01	0.001	15	5	ND	～ 0.192	0.004	(mg/L)
	遊離炭酸	B, 5	20	2	27	3	ND	～ 37	8	(mg/L)
	1,1,1-トリクロロエタン	B, 5	0.3	0.001	1	0	ND	～ 0.004	0.004	(mg/L)
	メチル-tert-ブチルエーテル	A, 2	0.02	0.001	0	0	ND	-	-	(mg/L)
有機物質等 (KMnO ₄)	B, 5	10	0.2	27	0	ND	～ 2.1	0.4	(mg/L)	
臭気強度	B, 5	3	1	30	0	1	～ 2	1	-	
蒸発残留物	B, 5	30～200	20	30	9	80	～ 266	163	(mg/L)	
濁度	B, 7	1	0.1	14	0	ND	～ 0.3	0.2	度	
pH	B, 8	7.5程度	-	30	27	6.2	～ 7.8	7.2	-	
腐食性	B, 8	-1～0	-	30	23	-2.7	～ -0.1	-1.4	-	
浄水	アンチモン及びその化合物	A, 1	0.015	0.0015	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	ウラン及びその化合物	A, 1	0.002	0.0002	2	0	ND	～ 0.001	0.0007	(mg/L)
	ニッケル及びその化合物	A, 1	0.01	0.001	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	亜硝酸態窒素	A, 1	0.05	0.005	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	1,2-ジクロロエタン	A, 2	0.004	0.0004	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	trans-1,2-ジクロロエチレン	A, 2	0.04	0.004	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	1,1,2-トリクロロエタン	A, 2	0.006	0.0006	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	トルエン	A, 2	0.2	0.001	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	A, 2	0.1	0.01	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	亜塩素酸	A, 3	0.6	0.001	0	0	ND	-	-	(mg/L)
	塩素酸	A, 3	0.6	0.06	13	0	ND	～ 0.52	0.17	(mg/L)
	ジクロロアセトニトリル	A, 3	0.04	0.001	1	0	ND	～ 0.001	0.001	(mg/L)
	抱水コロアル	A, 3	0.03	0.001	3	0	ND	～ 0.005	0.003	(mg/L)
	農薬類	A, 4	1	0.1	0	0	ND	-	-	-
	残留塩素	B, 5	1	0.1	29	1	ND	～ 1.2	0.4	(mg/L)
	硬度	B, 5	10～100	1	30	5	18	～ 168	55	(mg/L)
	マンガン及びその化合物	B, 6	0.01	0.001	12	4	ND	～ 0.023	0.003	(mg/L)
	遊離炭酸	B, 5	20	2	27	1	ND	～ 25	6	(mg/L)
	1,1,1-トリクロロエタン	B, 5	0.3	0.001	2	0	ND	～ 0.003	0.002	(mg/L)
	メチル-tert-ブチルエーテル	A, 2	0.02	0.001	0	0	ND	-	-	(mg/L)
有機物質等 (KMnO ₄)	B, 5	10	0.2	26	0	ND	～ 1.5	0.3	(mg/L)	
臭気強度	B, 5	3	1	30	0	1	～ 1	1	-	
蒸発残留物	B, 5	30～200	20	30	7	84	～ 284	158	(mg/L)	
濁度	B, 7	1	0.1	16	0	ND	～ 0.5	0.1	度	
pH	B, 8	7.5程度	-	30	26	6.4	～ 7.8	7.4	-	
腐食性	B, 8	-1～0	-	30	22	-2.6	～ -0.2	-1.3	-	

調査期間：平成16年7月から9月，検体数：原水30検体、浄水30検体

分類 A：健康に関する項目，B：性状に関する項目

1：無機物質，2：有機物，3：消毒副生成物，4：農薬，5：味・臭気，6：着色，7：性状，8：腐食性

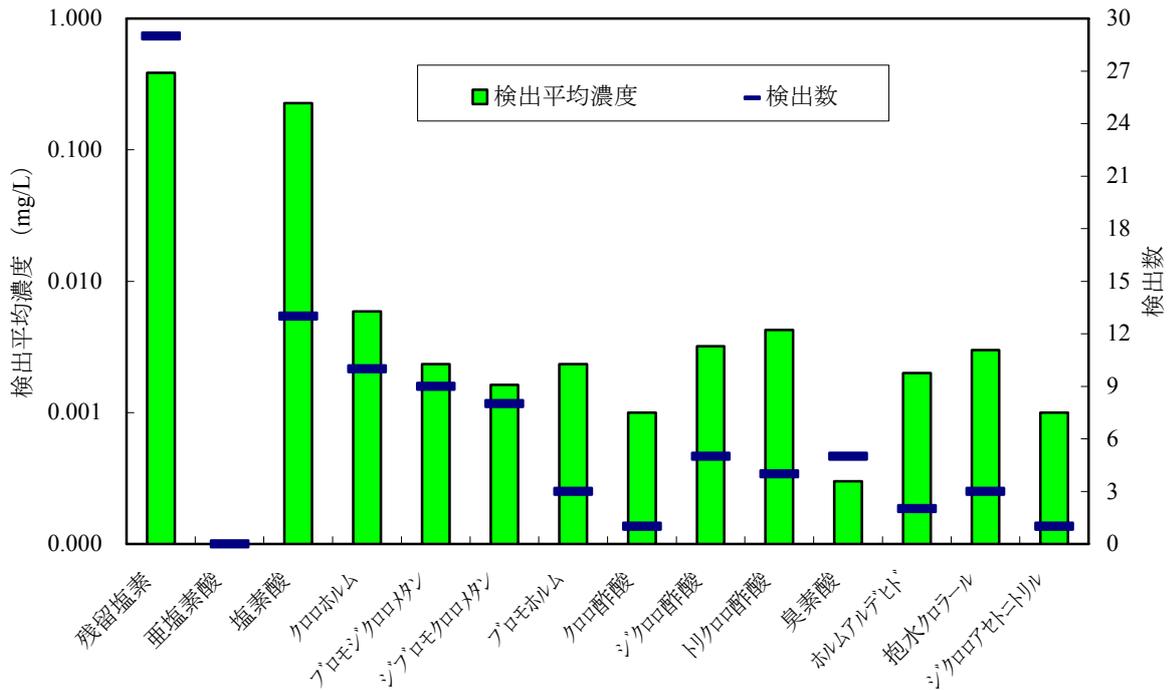


図1. 地下水を原水とする専用水道の浄水中の水質基準項目および管理目標設定項目の消毒副生成物

回って検出された項目はなかった。消毒副生成物については、同時に水質基準項目の消毒副生成物を測定し、各項目の検出状況を比較した(図1)。塩素酸の検出数および検出平均濃度は他の消毒副生成物に比べて高かった。塩素消毒に使用するNaClOは保存時に徐々に分解されて塩素酸となる⁸⁾ことが知られていることから、長期保存されたNaClOが塩素消毒に使用され、その中に含まれていた塩素酸が混入したためと推察された。したがって、NaClOは冷暗所に保存し、できるだけ新しいものを使用する必要があると考えられる。抱水クロラールおよびジクロロアセトニトリルの検出数はトリハロメタンやハロ酢酸よりも低い傾向にあった。また、これら消毒副生成物の検出平均濃度はいずれも0.01 mg/L未満であり、塩素酸に比べると非常に低かった。農薬およびMTBEは多摩地域の飲用井戸水から低濃度で検出されている^{9, 10)}が、それらは地下水を原水とする専用水道の浄水からは検出されなかった。

性状に関する項目(表2, 分類B)はおいしい水や水道施設の維持管理等の観点から設定されたものである。おいしい水の項目である残留塩素、硬度、遊離炭酸、有機物等、臭気強度および蒸発残留物のうち、目標値を超えて検出されたのは残留塩素、硬度、遊離炭酸および蒸発残留物で、それぞれ1, 5, 1および7試料あったが、ほとんどの浄水はおいしい水の要件を満たしていた。水道施設の維持管理等の面から設定されたマンガン、濁度、pHおよび腐食性については、pHと腐食性で目標値を外れる試料が多く、それぞれ26および22試料あった。pHの目標値は腐食および赤水防止の観点から7.5程度とされているが、酸性を示したのは1検体(pH6.4)のみであった。腐食性は正の値で絶対値の大きいほど炭酸カルシウムの析出が起りやすく、逆に負の値で絶対値が大きくなるほど水の腐食傾向は強くなる

ことを示すことから、ほとんどの浄水が腐食性を有していた。また、黒水障害の発生を防止する観点から設定されているマンガンは最高でも目標値の2倍程度であった。浄水で目標値を超えて検出される性状に関する項目が浄水処理過程の影響を受けているか否かを調べるために原水と浄水の値を比較した(図2)。遊離炭酸やマンガンは原水の方が高い傾向にあり、pHは浄水の方が原水に比べ若干高かった。硬度、蒸発残留物および腐食性は原水と浄水でほとんど同じ値であり、両者の間に高い相関が認められた。調査した専用水道の浄水30試料のうち、いずれかの項目が管理目標設定項目の目標値を超えていたのは27試料であったが、それらは原水でも同様に目標値を超えており、超過の原因は人為的なものではなく、原水である地下水本来の性状によるものであった。

まとめ

管理目標設定項目の検査方法(通知法)の検討を行うとともに、東京都多摩地域の地下水を原水とする専用水道の原水と浄水を対象に管理目標設定項目の実態調査を行った。農薬類(100種類、イミノクタジン酢酸塩を除く)の検査法について検討したところ、通知法ではポリカーバメートを測定できなかった。ベンフラカルブは前処理時に分解してカルボフランに変化することから、分解物のカルボフランを測定することとした。また、通知法ではダラポンの回収率は非常に低かったが、水質基準項目のハロ酢酸の公定法により精度の高い分析が可能であった。その他の農薬(ジクワットおよびCNPを除く)は通知法により目標値の1/100まで分析することが可能であった。

専用水道を対象とした実態調査では浄水30試料中27試料はいずれかの項目が管理目標設定項目の目標値を超え

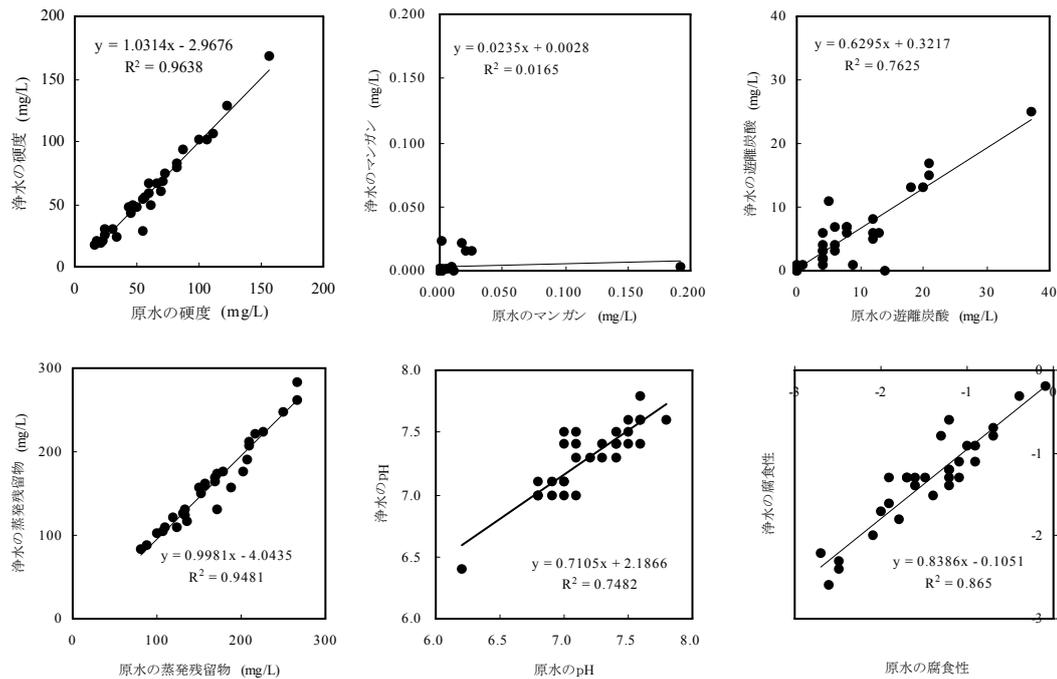


図2. 地下水を原水とする専用水道の原水および浄水中の管理目標設定項目の比較

ていたが、ヒトの健康に関する項目については目標値を超えて検出される項目はなかった。浄水で目標値を超過した項目（超過数）は残留塩素（1 試料）、硬度（5 試料）、マンガン（4 試料）、遊離炭酸（1 試料）、蒸発残留物（7 試料）、pH（26 試料）および腐食性（22 試料）であったが、超過の原因は人為的なものではなく、原水である地下水本来の性状によるものであった。

（本報告は東京都福祉健康局健康安全室環境水道課からの依頼「平成16年度専用水道における新水質基準項目に係る水質検査の実施について」を受けて、多摩地域7保健所と当所が連携して実施した調査結果をまとめたものである。）

文 献

- 1) 水質基準に関する省令，厚生労働省令第101号，平成15年5月30日。
- 2) 厚生労働省健康局水道課長通知“水質基準に関する省令の制定および水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について”，平成15年10月10日健水発第1010001号。
- 3) 厚生労働省健康局長通知“水質基準に関する省令の制定および水道法施行規則の一部改正等について”，平成15年10月10日健発第1010004号。
- 4) 厚生労働省健康局水道課長通知“水道水質管理計画の策定にあたっての留意事項についての一部改正について”，平成16年1月22日健発第0122002号。
- 5) 東京都水道水質管理計画，平成16年7月5日。
- 6) 厚生労働省告示“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”，平成15年7月22日第261号。
- 7) METHOD 552.3, USEPA 815-B-03-002 Revision 1.0, 2003.
- 8) 徳光信治，安東邦彦，上口浩幸：大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績，**45**, 13-15, 1993.
- 9) 鈴木俊也，稲葉美佐子，近藤治美，他：東京衛研年報，**49**, 210-217, 1998.
- 10) 矢口久美子，鈴木俊也，五十嵐剛，他：日本水環境学会誌，**27**(4), 267-272, 2004.