

目次

水道水中の異物分析 - 未知物質の調査・分析の事例紹介 - 環境リスク対策ラボ 川村 功一
今月のキーワード：新水道水質基準
付 表：給水栓中における苦情の種類と原因

水道水中の異物分析 - 未知物質の調査・分析の事例紹介 -

環境リスク対策ラボ
生活環境試験サブユニット
川村 功一

環境リスク対策ラボでは、典型7公害や環境アセスメントに係わる委託分析の他に、実験・研究、トラブル時の原因究明支援等の業務を行っております。計量証明事業所として、依頼された分析項目に対する計量結果は当然のことですが、実験・研究の場合はデータの精度が要求されることに加えて、測定時の付随情報が報告値以上に役に立つことがあります。

今回は、水道水中に含まれる異物の調査・分析例を取り上げ、どのような手法で未知物質の推定を行っていくかを紹介します。

1. 異物分析の背景

近年の工業化、宅地化による生活雑排水の増加に伴って、水道水源の質の低下が懸念されるようになった。

水道水源の約 7 割は河川等の表流水であり、公共用水域における水質汚濁によって大きく影響を受ける。水源の約3割を占める地下水は、従前は良質の水源とされてきたが、トリクロロエチレン等による汚染が顕在化し、水道水源に影響を与えるようになった。

平成 15 年度環境白書によると、水道水源の汚染事故により影響を受けた水道事業体数は、平成 11 年度には 71 事業にのぼる。

末端の水道給水では、「水道法」及び「建築物における衛生的環境の確保に関する法律（略称：建築物衛生法）」により、つねに基準値以下の水質が保たれている。しかし一方で、水源の質の低下により、付表に例示するような事象が起こっている。苦情には記載した項目のほかに「味」「臭い」等の要因もあるが、紙面の関係で割愛する。

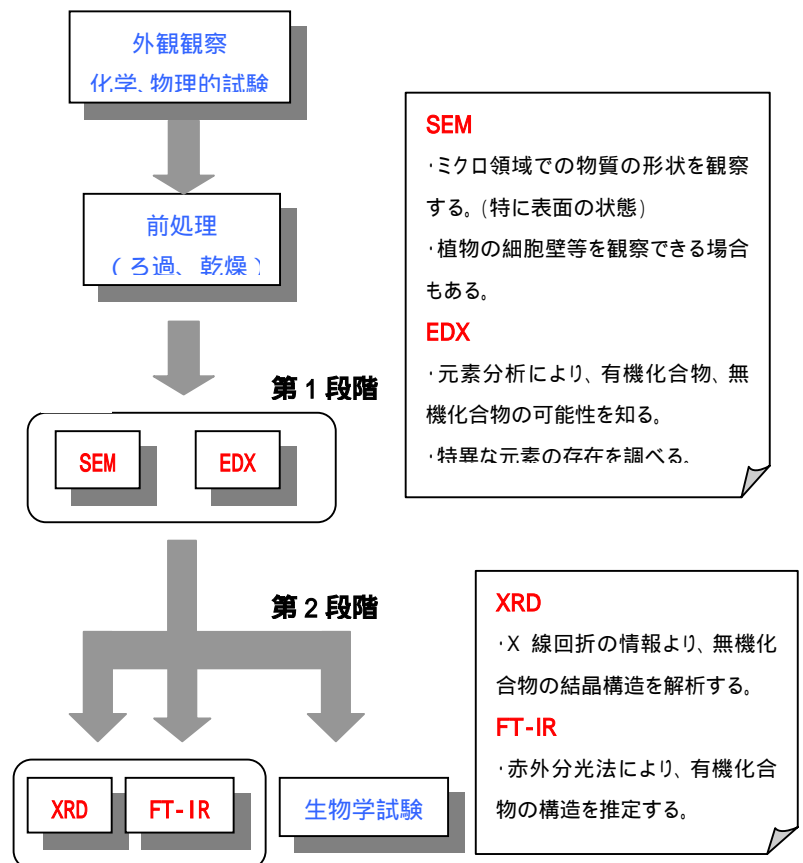


図1 異物調査における分析フロー

2. 調査手法

異物調査の主目的は、必ずしも物質の特定を行うことではない。その物質の特徴、有害性、発生原因及び発生場所を究明することが、トラブルの解決につながる。

水道水中の異物分析フローを図1に示している。

これら一連の分析を行うために必要な試料量は、乾燥重量で数十 mg(耳かき一杯程度)である。試料形態に関しては、粉末でも担体に吸着している状態で共に分析を行うことはできるが、担体自体のブランク補正が必要になる。

概略としては、まず、外観の観察を行い、経験的に分析項目を決める。次に、酸及びアルカリへの溶解性、強熱減量などの化学的、物理的試験を行う。

酸への溶解が見られる場合、異物は金属成分である可能性が、強熱減量が多い場合は、有機化合物である可能性が高い。有機化合物の場合は、次工程で生物学試験も検討する。

以下に、水道水中の異物の調査事例を示し説明する。

3. 分析原理と結果

SEM(走査電子顕微鏡: Scanning Electron Microscope)

異物の SEM 像を図2に示した。上の図は全体像、下の図はその一部を拡大したものです。

試料の表面に極めて小さく絞った電子ビームを照射し、試料表面上の一定領域内を走査しながら、試料内から飛び出した二次電子あるいは反射電子を検出する。検出された電子の強度を、電子ビームの照射位置と対応して CRT 上に表示することにより、試料の表面の凹凸や二次電子発生率の違いによる表面形態の拡大像を得ることができる。

SEM 像では、微小領域における試料の形状、表面状態のほかに、原子量の大小で明暗ができる特性から、試料の均一性などの情報を得ることができる。

EDX(エネルギー分散型X線分光法: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

異物の EDX スペクトルを図3に示した。

試料に電子線をあてると、試料内の原子の電子状態が励起しエネルギーの一部を失う。このとき、構成元素に固有のエネルギーを持つ X 線(特性 X 線)が発生する。この特性 X 線を分析することで、元素の定性および定量分析ができる。

図3の横軸は入射エネルギー(すなわち元素の順番)、縦軸は元素に固有のエネルギー強度である。定量分析を行うことはできないが、一般に個別の元素が

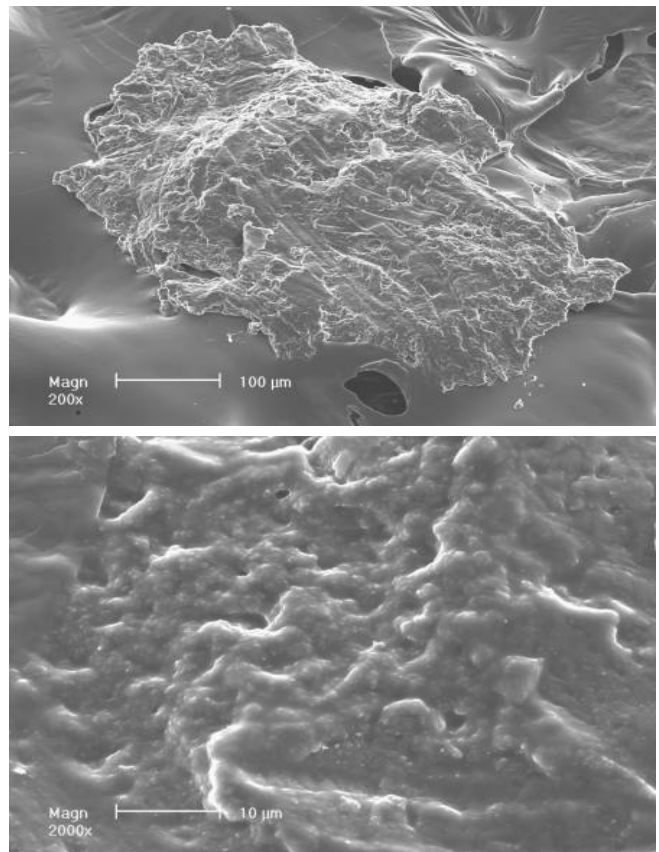


図2 異物の SEM 像

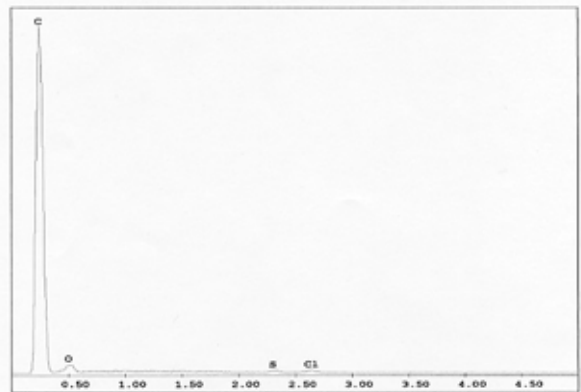


図3 異物の EDX スペクトル

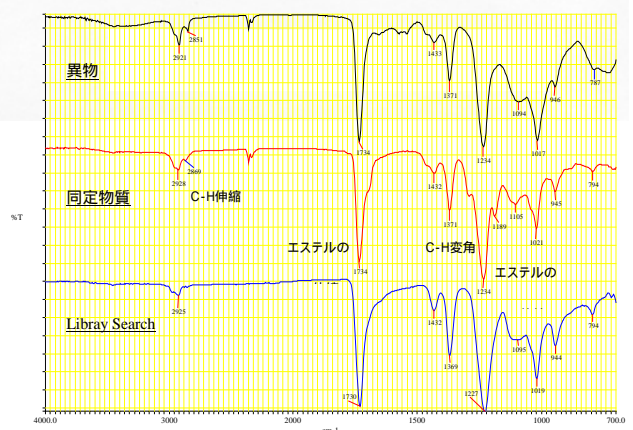


図4 異物の FT-IR スペクトル

0.1wt%以上含まれていると、成分組成比から半定量が可能となる。検出可能な元素は、原子番号 5 のB(ホウ素)から 92 のU(ウラン)までである。図3では、C(炭素)のピークが突出しており、有機化合物である可能性が高いことがわかった。

FT-IR(フーリエ変換赤外分光法:Fourie Transform Infrared Microspectroscopy)

異物の FT-IR スペクトルを図4に示した。

有機化合物に赤外光をあてると、分子内の原子核配置や化学結合の様式により、固有の吸収が得られる。その赤外吸収スペクトルから、分子の同定や分子構造を解析することができる。

図の横軸は波数(cm^{-1})、縦軸は透過率(%T)である。化合物の官能基(-COOH、C-H など)の伸縮振動は、IR(赤外光)領域に吸収を持ち、約 $1000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ に指紋領域と呼ばれる吸収帯のあることが知られている。

FT-IR スペクトルの情報から、パズルのように各々の部位を足し合わせていくと、目的の化合物を表現することができる。現在、有機化合物は数千万種以上存在すると言われており、標準データをDB化したパソコン検索システム「ライブラリーサーチ」を用いることが一般的である。

図4では、ライブラリーサーチ結果と原因物質と思われる同定物質も同時に測定し、併せて図に示している。この例では、異物が同定物質およびライブラリーサーチ結果と高い確率で一致した。

4. おわりに

今回は「水道水中の異物分析」を駆け足で紹介した。

大抵の場合、異物調査は 50%~80%くらいの確立で、物質名を数個にまで絞ることが限度である。これは、純粋な物質でないことと、水中での形態と大気中での形態が異なることなどが、その理由と考えられる。特にスケールのある場合に見られる複合金属塩は、アモルファス(非晶質)構造も見られるため、ここで紹介した装置では構造まで特定することは難しい。

近年、物質の表面解析、微小領域の分析、非破壊検査等の分析技術が飛躍的に進歩し、今回紹介した EDX のほかに、TOF-SIMS(飛行時間型二次イオン質量分析装置)、EPMA(X線マイクロアナライザー)などの分析装置を用いることで、より精度の高い構造解析が可能となっている。

異物調査は水道水中のみならず、Si 基盤上等の微小付着物の分析や、配管内のスケール・腐食原因物質の特定など、そのニーズは多方面に及んでいる。

今後もお客様の立場にたったトラブルの解決を支援し、顧客満足に結び付けていきたいと考えている。

今月のキーワード: 新水道水質基準

従来の「水道法に基づく水質基準に関する省令」(平成4年厚生省令第69号)が廃止され、平成15年5月30日に新たに、「水道水水質基準に関する省令」(平成15年厚生労働省令第101号)が公布されました。これに伴い、建築物衛生法・施行規則の一部を改正する省令(平成16年厚生労働省令第31号)も定められ、平成16年4月1日からは、「新水道水質基準」に基づいた水質検査を実施することとなりました。

この改正では大幅な変更が行われていますが、大別すると下記の2点となります。

測定項目、基準値、分析手法の変更(大腸菌、有機物)

従来、建築物において6ヶ月に1度検査する項目(通称15項目)において、「大腸菌群」として検査されていた項目は、「大腸菌」として検査を行います。検査手法も、より精密・正確に大腸菌のみを測定する手法に変更されました。

また、「有機物」の分析手法も変わり、従来「過マンガン酸カリウム消費量」として滴定法を用いていましたが、新たに TOC 計(全有機炭素計)を用いて「全有機炭素」として定量します。

消毒副生成物の指標を新たに追加

1年に1度行われていた総トリハロメタンを含む5項目は、シアン化物イオン及び塩化シアン、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、臭素酸、トリクロロ酢酸、ホルムアルデヒド)を追加し、11項目となります。

全体的に水道水の汚染物質について、より確実に、より多角的に規制する傾向にあります。特に、消毒副生成物(次亜塩素ソーダでの殺菌により生成されるトリハロメタン類など)の指標となる項目の追加により、水質検査事業所では新たに分析機器を導入するなどの対応が進んでいます。

付表 給水栓水における苦情の種類と原因

	現 象	原 因
水	赤い水	配・給水管内の鉄錆に起因し、赤水が継続する時間や発生地域により原因が推定できる。
	黒い水	水道水中に溶存している微量のマンガンイオンが残留塩素で酸化され、配水管内に付着した二酸化マンガンを水の流動変化等で剥離し、黒い水となる。
	白い水(数秒後に透明になる)	水道水をコップに汲んだとき、下のほうから徐々に透明になる場合は空気による。
	白い水(煮沸すると油膜ができ、白濁する)	亜鉛めっき鋼管から溶出した亜鉛に起因し、煮沸すると水の表面に油膜状のものが形成され、一層白濁する。このような現象は、水の滞留時間が長いほど発生しやすく、開栓直後の使い始めに多く見られる。
	青い水	海や湖が青く見えることと同じで、太陽光線の可視光線のうち、水は長波長側(赤、橙、黄)の光を吸収する性質があり、中波長の青、緑のみ透過させるため、光の散乱によって人間の目には水の色が青又は緑に見え、特にアイボリー系やホワイト系の浴槽では、この現象が顕著に見られる。
	米のとぎ汁が薄緑色(うぐいす色)になる	水道水のアルカリ分が異常に高くなると、米のとぎ汁の成分とアルカリ分が反応して薄緑色になる。
	飲み残しのお茶が紫色になる	水道水中の鉄分がお茶の成分のタンニンと反応し、紫色のタンニン鉄が生成することによる。
異物	黒い異物	止水栓、給水栓に使用されているゴムパッキンやビル給水等の加圧タンクに使用されているゴム製ダイヤフラムの劣化、給水管と給水装置を接続しているゴムパイプの劣化による剥離、管接合部に使用されている黒色シール剤の剥離、あるいは給水管として使用されているポリエチレン管の切り屑の流出、配水管からのマンガンスケールの剥離等が原因と考えられる。
	白い異物	管接合部のシール剤のはみ出し部分の剥離、あるいはモルタルライニング管の内面を保護している塩化ビニル系、アクリル系樹脂等の保護膜が剥離し、蛇口から流出したことによる。
	緑色の浮遊物	FRP(ガラス繊維強化プラスチック)製の高置水槽は、光を通しやすい材質であるため、清掃等の保守管理の不備で内壁に藻類が繁殖し、藻被といわれる藻類の膜が形成される。この藻被が剥離し、流出したことによる。
	灰色の異物	配・給水管工事の際、塩化ビニル管布設時の切り屑及びシールテープ等のシール剤の剥離が原因と考えられる。
その他	アルミニウム製容器の内面が黒変化する	一般に「アルミニウムの黒変現象」と言われ、人体には無害であり、アルミニウム製品の表面にアルマイト加工した腐食防止用の被膜(アルマイト膜)が劣化し、アルミニウム素地が露出したため、水道水中の微量の鉄、銅等と反応し、黒変化したものとして知られている。
	魔法瓶の中が黒く見える	給湯設備から直接お湯を魔法瓶に何回も注ぎ足すと、使用されている銅管等から微量の銅が溶出し、これが徐々に魔法瓶の内面に付着し、始めは青く、付着量が多くなるにつれて黒色を呈する。
	やかん、加湿器の噴出し口周辺、蛇口等に白い固形物が付着する	水道水には、カルシウムやマグネシウムのミネラル分が含まれており、適度に水の味をよくしている。これらを硬度成分と呼んでいるが、水道水を煮沸すると、硬度成分のうちの一時的硬度成分が析出し、やかん等に白いスケールを付着することがある。
	洗面所やタイルなどが青くなる	給湯設備等に使用されている銅管類、青銅部材(砲金)、黄銅部材(真ちゅう)から銅が溶出し、石鹸の脂肪酸等と反応して青色の「銅石鹸」が生成され、洗面所やタイルなどに青く付着する。
	浴槽のタイルや衛生陶器がピンク色になる	水道水は消毒されており、細菌やカビ等の雑菌は存在しないが、空気中には数多くの細菌やカビ等の雑菌が浮遊している。
ガラス製容器にキラキラ光る針状浮遊物がある	一般に「フレークス現象」として知られている。これは、水道水中のミネラル分であるマグネシウムとガラス容器の成分のケイ酸が反応し、生成したケイ酸マグネシウムがガラス容器の表面で沈着し、この生成反応が繰り返された後、水中に剥離したのと考えられている。	

文献：社団法人日本水道協会、「上水試験方法」より引用

編集後記

今月号は、環境リスク対策ラボからのメッセージです。日々の超多忙な仕事の中で、川村マネージャが完成度の高い原稿を作成してくれました。先端技術を駆使した異物の原因究明は、なかなか興味深いものがあります。(QA藤村)

発行 グリーンブルー株式会社

URL:<http://www.greenblue.co.jp/>

横浜本社 〒221-0822 横浜市神奈川区西神奈川 1-14-12

Tel.045-322-3155 Fax.045-322-3133

東京本社 〒144-0033 東京都大田区東糀谷 5-4-11

Tel.03-3745-1411 Fax.03-3745-1413

編集人 堀江宥治