

水道水水質検査の紹介

大分事業所 瀧野 大輔・加藤 昭司

1 はじめに

水道水は私たちの生活に欠かせないライフラインのひとつである。そのため、安全・安定・安価な供給を確保するための実施すべき事項が水道法により規定されている。

当社は、このうち安全性をチェックする水質検査機関として、厚生労働省より登録を受け水質検査を行っている。

検査項目は、表1に示すとおり、①水質基準項目②水質管理目標設定項目③要検討項目の3つに分類されている。水道水の水質はこの①の水質基準項目が表2の水質基準に適合することが求められている。尚、②の水質管理目標設定項目③の要検討項目については監視項目の位置づけであり、今後の検出頻度・濃度および安全性に検討が加えられ水質基準項目に引

き上げられる可能性がある。

水質基準を超過した事例としては、2012年5月に利根川水系の浄水場で相次いで高濃度のホルムアルデヒドが検出されたことが記憶に新しい。この水質事故の原因は水源である河川に大量に流入したヘキサメチレンテトラミンが原水を浄化する過程において消毒を目的に加えた塩素により加水分解を受けホルムアルデヒドを生成したためであった。

このような水質異常を見逃さないように水質検査機関は高い検査技術を有することが求められているため、厚生労働省への登録が義務付けられている。その登録要件としては内部精度管理や外部精度管理体制の確立、一定以上の専門的知識・経験を有する検査員の確保などハードルが高いものとなっている。

表1 水道水検査項目の分類

分類	解説
①水質基準項目 (50 項目)	毒性が高く、検出される可能性が高いため管理すべきと判断する項目。水道水はこの基準に適合する必要がある。
②水質管理目標設定項目 (27 項目 (146 物質))	一定の検出された実績はあるが、毒性の評価が暫定的なもの。または、今後、当該濃度を超過して検出される可能性があるものなど水質管理上留意すべき項目。
③要検討項目 (48 項目)	毒性評価が定まらない。または、水道水中の存在量が不明などの理由から上記2項目に分類できない項目。

表2 水質基準項目と基準値

項目名	基準値
一般細菌	1 mLの検水で形成される集落数が 100 以下
大腸菌	検出されないこと
カドミウム及びその化合物	カドミウムの量に関して、0.003 mg/L 以下
水銀及びその化合物	水銀の量に関して、0.0005 mg/L 以下
セレン及びその化合物	セレンの量に関して、0.01 mg/L 以下
鉛及びその化合物	鉛の量に関して、0.01 mg/L 以下
ヒ素及びその化合物	ヒ素の量に関して、0.01 mg/L 以下
六価クロム化合物	六価クロムの量に関して、0.05 mg/L 以下
シアン化物イオン及び塩化シアン	シアンの量に関して、0.01 mg/L 以下
硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	10 mg/L 以下
フッ素及びその化合物	フッ素の量に関して、0.8 mg/L 以下
ホウ素及びその化合物	ホウ素の量に関して、1.0 mg/L 以下
四塩化炭素	0.002 mg/L 以下
1,4-ジオキサン	0.05 mg/L 以下
cis-1,2-ジクロロエチレン及び trans-1,2-ジクロロエチレン	0.04 mg/L 以下
ジクロロメタン	0.02 mg/L 以下
テトラクロロエチレン	0.01 mg/L 以下
トリクロロエチレン	0.01 mg/L 以下
ベンゼン	0.01 mg/L 以下
塩素酸	0.6 mg/L 以下
クロロ酢酸	0.02 mg/L 以下
クロロホルム	0.06 mg/L 以下
ジクロロ酢酸	0.04 mg/L 以下
ジブromクロロメタン	0.1 mg/L 以下
臭素酸	0.01 mg/L 以下

項目名	基準値
総トリハロメタン	0.1 mg/L 以下
トリクロロ酢酸	0.2 mg/L 以下
ブromジクロロメタン	0.03 mg/L 以下
ブromホルム	0.09 mg/L 以下
ホルムアルデヒド	0.08 mg/L 以下
亜鉛及びその化合物	亜鉛の量に関して、1.0 mg/L 以下
アルミニウム及びその化合物	アルミニウムの量に関して、0.2 mg/L 以下
鉄及びその化合物	鉄の量に関して、0.3 mg/L 以下
銅及びその化合物	銅の量に関して、1.0 mg/L 以下
ナトリウム及びその化合物	ナトリウムの量に関して、200 mg/L 以下
マンガン及びその化合物	マンガンの量に関して、0.05 mg/L 以下
塩化物イオン	200 mg/L 以下
カルシウム、マグネシウム等(硬度)	300 mg/L 以下
蒸発残留物	500 mg/L 以下
陰イオン界面活性剤	0.2 mg/L 以下
ジェオスミン	0.00001 mg/L 以下
2-メチルイソボルネオール	0.00001 mg/L 以下
非イオン界面活性剤	0.02 mg/L 以下
フェノール類	フェノールの量に換算して、0.005 mg/L 以下
有機物 (全有機炭素 (TOC) の量)	3 mg/L 以下
pH 値	5.8 以上 8.6 以下
味	異常でないこと
臭気	異常でないこと
色度	5 度以下
濁度	2 度以下

表3 最近の水質基準超過状況（給水栓水）

項目名	平成 20 年		平成 21 年		平成 22 年	
	調査地点数	超過地点数	調査地点数	超過地点数	調査地点数	超過地点数
一般細菌	5740	8	5792	1	5916	2
大腸菌	5737	2	5790	0	5916	1
カドミウム及びその化合物	5074	0	5230	0	5698	0
水銀及びその化合物	4983	0	5134	0	5433	0
セレン及びその化合物	5065	0	5218	0	5518	0
鉛及びその化合物	5256	1	5399	1	5669	0
ヒ素及びその化合物	5170	1	5308	0	5563	0
六価クロム化合物	5169	0	5326	0	5620	0
シアン化物イオン及び塩化シアン	5714	0	5766	0	5894	0
硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	5467	1	5545	0	5740	0
フッ素及びその化合物	5286	0	5398	0	5650	0
ホウ素及びその化合物	5165	1	5274	0	5541	0
四塩化炭素	5062	0	5198	0	5508	0
1,4-ジオキサン	5056	0	5166	0	5459	0
cis-1,2-ジクロロエチレン及びtrans-1,2-ジクロロエチレン	-	-	5453	0	5693	0
ジクロロメタン	5061	0	5195	0	5510	0
テトラクロロエチレン	5065	0	5199	0	5508	0
トリクロロエチレン	5069	2	5202	3	5511	2
ベンゼン	5061	1	5197	0	5507	0
塩素酸	5667	16	5757	9	5894	5
クロロ酢酸	5712	0	5767	0	5896	0
クロロホルム	5715	1	5767	2	5896	2
ジクロロ酢酸	5712	4	5767	0	5896	0
ジブロモクロロメタン	5715	0	5767	1	5896	0

項目名	平成 20 年		平成 21 年		平成 22 年	
	調査地点数	超過地点数	調査地点数	超過地点数	調査地点数	超過地点数
臭素酸	5712	1	5767	0	5896	0
総トリハロメタン	5715	1	5767	1	5896	1
トリクロロ酢酸	5712	0	5767	0	5896	0
ブロモジクロロメタン	5719	2	5767	1	5895	2
ブロモホルム	5719	0	5765	0	5896	0
ホルムアルデヒド	5716	0	5767	0	5896	0
亜鉛及びその化合物	5191	0	5336	0	5636	0
アルミニウム及びその化合物	5371	6	5450	8	5730	3
鉄及びその化合物	5321	2	5405	1	5707	0
銅及びその化合物	5193	0	5326	0	5634	0
ナトリウム及びその化合物	5143	0	5274	0	5593	0
マンガン及びその化合物	5213	0	5360	0	5655	0
塩化物イオン	5735	0	5790	0	5915	0
カルシウム、マグネシウム等（硬度）	5367	2	5469	4	5712	2
蒸発残留物	5430	2	5495	1	5692	1
陰イオン界面活性剤	4956	0	5095	0	5420	0
ジェオスミン	5144	6	5207	2	5473	0
2-メチルイソボルネオール	5143	2	5207	2	5473	1
非イオン界面活性剤	5176	0	5231	0	5499	0
フェノール類	4996	0	5122	0	5393	0
有機物（全有機炭素(TOC)の量）	5738	2	5792	1	5916	0
pH 値	5737	66	5792	48	5916	53
味	5714	-	5751	-	5864	-
臭気	5716	-	5755	-	5871	-
色度	5738	6	5792	3	5916	4
濁度	5738	0	5792	4	5916	3

また、水質基準項目や基準値、水質検査方法は科学的知見や検査技術の進歩などに鑑みて頻りに改正されている。このため検査機関は、この最新の改正内容を反映した検査体制（最新技術の整備および専門技術者の養成など）を整備する必要がある。

本稿では、最近の水質基準超過状況および法改正の動向、更には高感度で精度良くシアンと臭素酸を検査できる最新のイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光度法について紹介する。

2 最近の水質基準の超過状況

厚生労働省が取りまとめた最近（平成 20 年～ 22 年）の給水栓における水質基準超過に関する資料を表 3 に示す。

この表で塩素酸からホルムアルデヒドまでの項目は消毒副生成物と呼ばれる成分であり基準値超過の傾向が強い。これ

表4 最近の法改正内容（水質基準関係のみ抜粋）

改正時期	改正内容
平成 20 年 4 月 1 日施行	「塩素酸」を水質基準に追加。基準値は 0.6 mg/L。
平成 21 年 4 月 1 日施行	「1,1-ジクロロエチレン」を水質基準から水質管理目標設定項目へ変更。 「シス-1,2-ジクロロエチレン」の水質基準項目を「シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン」へ変更。 「有機物（全有機炭素(TOC)の量）」の水質基準を 3 mg/L に変更。
平成 22 年 4 月 1 日施行	「カドミウム及びその化合物」の水質基準を 0.003 mg/L に変更。
平成 23 年 4 月 1 日施行	「トリクロロエチレン」の水質基準を 0.01 mg/L に変更。

らの成分は浄水処理過程で使用される次亜塩素酸ナトリウムやオゾンが原水中の有機物と化学反応して生成する物質である。超過の原因は、原水となる河川水や地下水の水質悪化に加え、浄化処理工程で使用される次亜塩素酸ナトリウムの不純物に起因していることも示唆されている。

また、水質を客観的に評価する指標である pH 値についても超過傾向が強い。pH の基準値は 5.8～8.6 であるのに対し、

超過地点数の 95%以上が 5.8 未満の酸性側への超過である。原因は原水に由来することや、浄化処理工程に課題があると考えられる。

カビ臭の成分であるジェオスミンや 2-メチルイソボルネオールはこの表中の調査期間ではあまり検出されていないが、平成 18 年には 20 カ所程度超過地点が存在した。その後は浄化技術の進歩もあり、徐々に改善されて超過地点は減少傾向にある。

3 最近の法改正の内容及び今後の動向

水質基準に関する最近の改正動向を表4に示す。直近では食品安全委員会から亜硝酸態窒素に関する食品健康影響評価が示されたことを受け、亜硝酸態窒素が平成26年4月1日より水質基準（基準値は0.04 mg/L）に追加され、この検査方法はイオンクロマトグラフ法となる見込みである。

また、改正水道法施行規則が平成24年4月に施行され、水質検査機関が遵守すべき事項が追加された。

この法改正の背景には、一部の水質検査機関による水質検査の不正行為が発覚したことや行き過ぎた価格競争に起因した水質検査の質の低下が懸念されたことである。

主な改正内容は次の通りである。

- ・検査の適正化（告示検査方法の厳守、再委託禁止、試料採取や運搬方法の明確化）
- ・管理すべき記録の追加（検査結果の根拠書類の拡大）
- ・検査精度の向上（採水～検査開始の時間規定、検量線濃度範囲・点数、空試験の実施、標準試料差し込み分析の規定等）

当社では、検査結果の信頼性を維持・向上させるため水質検査部門とは完全に独立した組織として信頼性確保部門を設置し、これら法改正事項を確実に遵守した検査を実施している。

また、平成24年4月施行の水道法施行規則では検査機関のみならず、水道事業者が遵守すべき事項も追加された。

主な改正点は水質検査委託先と委託契約書を取り交すことを義務付け、その中で以下の事項を明確化することを求めている。

- ①委託料
- ②迅速な検査の実施に関すること
- ③委託先の日常業務確認調査による検査結果の監視

改正のポイントは水質検査を単に水質検査機関に任せるだけでなく、検査が正しく実施されていることを監視することを求めている点である。

4 イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法の紹介

「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年度厚生労働省告示第261号）」において「シアン化物イオン及び塩化シアン」ならびに「臭素酸」の検査方法としてイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法が採用された。

本法は、急性毒性の高い項目であるシアンを高感度で優れた選択性をもって、精度良く検査できることから、水道水以外の検体の安全・安心を評価するための検査方法としても有効である。

主な特徴は一般的な検査方法であるピリジン・ピラゾロン吸光光度法が加熱蒸留を伴うのに対し、本法は蒸留操作に代えてクロマト分離を取り入れていることである。

従来のピリジン・ピラゾロン吸光光度法では添加試薬（EDTA）や検体中の有機成分が炭素源や窒素源となり蒸留工程においてシアン化水素を生成させ過大評価するケースがあったが、本法ではシアン化水素の生成による過大評価はなく、より優れた検査方法であるのでこの概要を紹介する。

4.1 検査法の概要

イオンクロマトグラフにより分離した目的成分を更に発色剤を加え反応させ、その発色強度を感度良く分光光度計で測

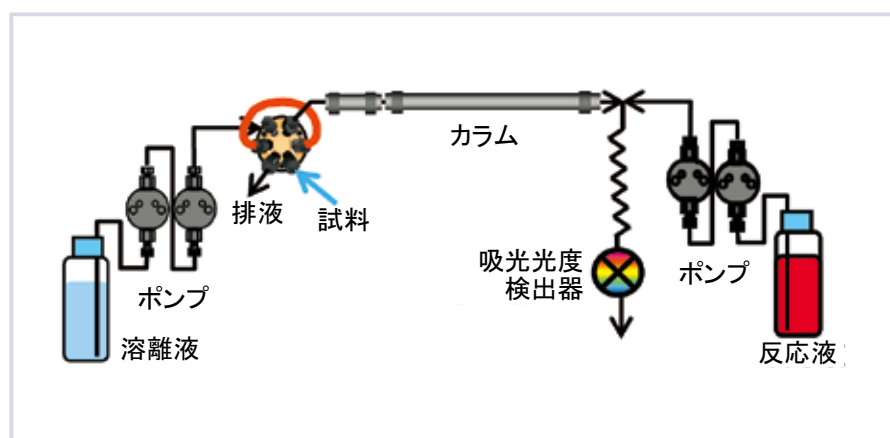


図1 分析装置概要

出典：Thermo SCIENTIFIC ICポストカラム法 アプリケーションノート

表5 シアンの検査方法の比較

検査方法	厚生労働省令第101号 告示第261号 イオンクロマトグラフ- ポストカラム吸光光度法	厚生労働省令第56号 ピリジン・ピラゾロン 吸光光度法
操作・項目		
試料採取時のpH調整	pH2.4	pH12～13
蒸留操作	蒸留しない	蒸留する（pH4.5） （酢酸亜鉛）
HCN, CN ⁻	定量可能	定量可能 ※残留塩素でCNClに変化したものは測定できない
CNCl	定量可能	定量不可
SCN ⁻	定量可能	定量不可

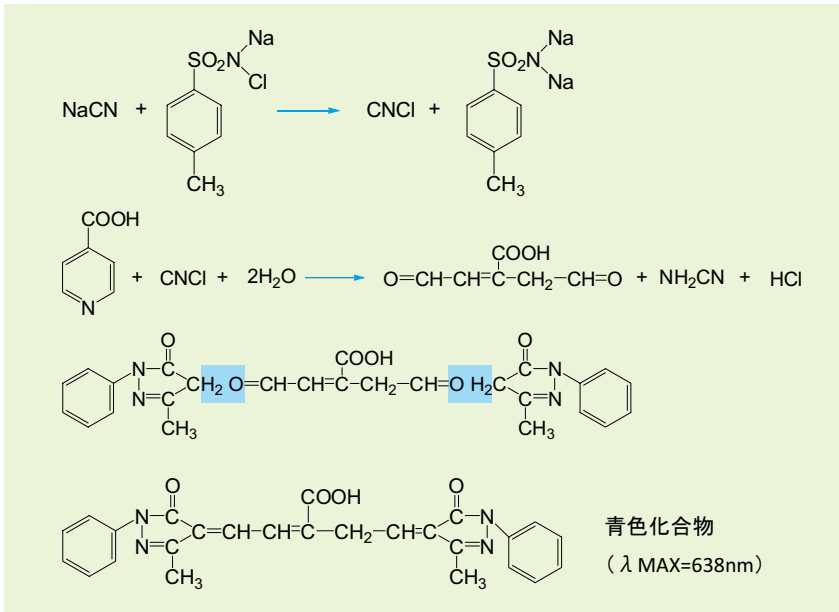


図2 シアン化物イオンおよび塩化シアン反応式

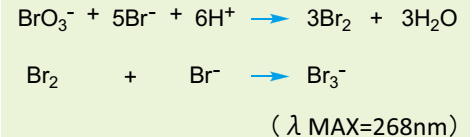


図3 臭素酸反応式

定する方法である。(装置概要を図1に示す)

イオンクロマトグラフで目的成分と分離できないマトリクスが存在してもそのマトリクスが発色しない限り検出されないのが非常に優れた精度(選択性)と感度を有する手法である。

特にシアン化合物については定量下限 0.0002 mg/L と改正前の検査方法である吸光度法の定量下限 0.01 mg/L に比べ感度が 50 倍向上するとともにシアン化物イオンと塩化シアンの分別定量を可能とした。

さらに吸光度法では HCN, CN^- が残留塩素で CNCI に変化したものは測定できなかったことによる過少値評価や, SCN^- が残留塩素で CN に変化したものが測定される過大値評価についても改善された。シアンの検査方法の比較を表5に示す。

4.2 測定原理

①シアン化物イオンおよび塩化シアン

クロラミンTによりシアンを塩素化し、4-ピリジンカルボン酸およびピラゾロンと反応させると 638 nm 付近に極大吸収をもつ青色シアン錯体が生成される

(図2)。この青色のシアン錯体を UV 検出器により測定する。

②臭素酸

臭素酸イオン (BrO_3^-) を強酸性下で臭化物イオンと反応させ三臭化物イオン (Br_3^-) とする(図3)。この三臭化物イオンの 268 nm 付近の極大吸収を UV 検出器により測定する。

5 おわりに

イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光度法は、シアン分析において蒸留操作せずに高感度・高精度(選択性)に分析できる優れた手法である。この特徴を生かし、シアン削減を目的とした様々な検討試料や酒類などといった飲料物など食品の分野にも幅広く活用しています。

当社では水道水水質検査結果をお客様の立場で迅速に提供することは勿論のこと、法改正動向についても定期的に情報発信するとともに、総合分析会社としてお客様のご要望により検査結果について考察をいたします。

また、水道水検査技術を活かし水道用資機材や水道用薬品の評価試験も行っていますのでお問い合わせください。

文献

厚生労働省WEBページ
 上水試験方法(2011年版)
 Thermo SCIENTIFIC WEBページ
<http://www.thermoscientific.jp/application/IC/docs/IC13002.pdf>



刈野 大輔
(ふちの だいすけ)
大分事業所



加藤 昭司
(かとう しょうじ)
大分事業所