

「事例報告」

地下水を水源とする専用水道の硫化亜鉛検出事例

吉川 循江	堀切 佳代
横浜市衛生研究所	横浜市衛生研究所
前沢 仁	池野 恵美
横浜市衛生研究所	横浜市衛生研究所
植村 妙子	能城 実穂
横浜市保健所	横浜市保健所
五十嵐 悠	浅見 真理
横浜市保健所	国立保健医療科学院

要旨：地下水を水源とする専用水道の原水の水質検査をしたところ採水容器に沈澱した硫化亜鉛を検出した。亜鉛濃度は5.1mg/Lであった。硝酸を添加していた採水容器からは硫化水素ガスが約40ppm 検出されたが、硝酸を添加していない採水容器では硫化水素臭がわずかにしたのみであった。採水容器の違いに伴う亜鉛濃度、硫化水素臭、濁度、過マンガン酸カリウム消費量の違いを考察したところ原水水質が変動しているとも考えられたが、各種イオン類、元素類の濃度の変動は少ないことからから硫化亜鉛の沈澱量が採水容器ごとに異なっていたと推論した。

キーワード：地下水、専用水道、亜鉛、硫化水素※、浄水処理

分類項目：水質管理一般 (120101)

1. はじめに

近年、水道水が給水されている地域でコスト削減あるいは2011年の震災以降は災害時の水源確保などを理由として、地下水を主な水源とした専用水道¹⁾(自己水源型専用水道)を設置しようとする動きが目立ってきた²⁾。大阪府(保健所設置市を除く)では2006年度現在110施設以上³⁾、大阪市では2012年現在27施設⁴⁾、愛知県では2011年度までに163施設⁵⁾、埼玉県では2011年度までに209施設⁶⁾の自己水源型専用水道が認可されている。これまでに自己水源型専用水道についての水質実態調査は大阪市⁷⁾や東京都^{8)~10)}の報告がある。横浜地域においても自己水源型専用水道は2013年12月現在、病院、ショッピングセンター、老人保健施設、学校など身近な施設を中心に50以上の自己

水源型専用水道施設が認可されている。著者らは自己水源型専用水道における浄水処理効果等の調査結果を報告^{11)~13)}してきた。横浜のような都市部においては良質な地下水は限られており、何らかの浄水処理工程を経ているが、処理水の水質が地域に供給されている水道水と比較して良好ではない施設も多々ある。また、処理水が水質基準に近い値で給水される施設は給水開始後に水質基準超過¹²⁾や異物発生などの事例¹⁴⁾があり、行政指導をして浄水処理工程の変更が行われ、その都度、適合確認を行ってきた。

今回の事例は、原水の採水容器(金属元素検査用に硝酸を添加していた)から強烈な硫化水素臭がしたことに端を発し調査したところ、原水から硫化亜鉛の結晶、シュウ酸カルシウム二水和物の結晶を認めたので報告する。

1 横浜市衛生研究所 横浜市磯子区滝頭1-2-17

2 横浜市保健所

3 国立保健医療科学院 生活環境研究部 水管理研究領域

2. 施設概要

2.1. 施設

横浜市に平成19年5月に建築されたRC造、地上3階地下1階、延床面積約6900m²の福祉施設で、水の供給を受ける者の数は計180人である。

2.2. 水道設備の概要

保健所で管理している自己水源型専用水道布設工事確認申請書類から、該当する水道設備の概要を調査した。水道設備は自己水源型専用水道に該当し、1日計画給水量40.8m³、1日平均給水量43.2m³の設備である。水道設備の変遷概略を図-1に示した。平成18年2月の原水の水質検査結果をもって専用水道布設工事確認申請が受付され、平成19年6月に適合確認を行い給水が開始され、この時期の管理業者はaであった。平成24年6月に管理業者がaからβに変更された。この際、塩素注入量の見直しを行っており前塩素および後塩素の注入量が平成23年1月と比べて約10倍以上大きくなった。

(1) 取水設備

井水を水源とし、自然水位 (GL-3.00)、帯水層 (中砂および粗砂) の2箇所のスクリーン (-76.00m、-114.50m) から水中ポンプにて揚水、取水していた。取水量は40.8m³/日である。

なお、河川水を水源とする横浜市水を引き込み受水槽に補給する。取水量は0.45m³/日である。

(2) 貯水設備

貯水設備 (原水槽) の材質はFRP、有効容量は2.1m³で地下ピットに設置された床上式である。

(3) 浄水設備

事例発生日 (平成24年7月) における浄水処理工程は井水を取水し、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウム (6%) : 新日本化成株式会社を95mL/分注入後、急速砂ろ過装置 (粒度2~3.5mmの砂利を支持層とし、その上層に硬質粘土の表面にマンガン被膜を附着させた粒度0.6~1.5mmのセラミック) を通過させ、消毒剤として次亜塩素酸ナトリウム (6%) を30mL/分注入した後、受水槽に配水される。

(4) 配水設備

配水設備 (受水槽) の材質はFRP、有効容量は23.62m³で、地下ピットに設置された床上式である。受水槽にて横浜市水と混合、配水している。

2.3. 受水槽清掃時の書類調査

当該施設について管理委託会社が以前に行った受水槽清掃時の書類を調査したところ、平成19年6月~平成25年8月の受水槽清掃報告書には受水槽内部の水質について異常がある旨の記載はなかった。

2.4. 事例判明の経緯

この施設は塩素酸の水質基準超過が発生していたため、行政指導し次亜塩素酸ナトリウムタンク

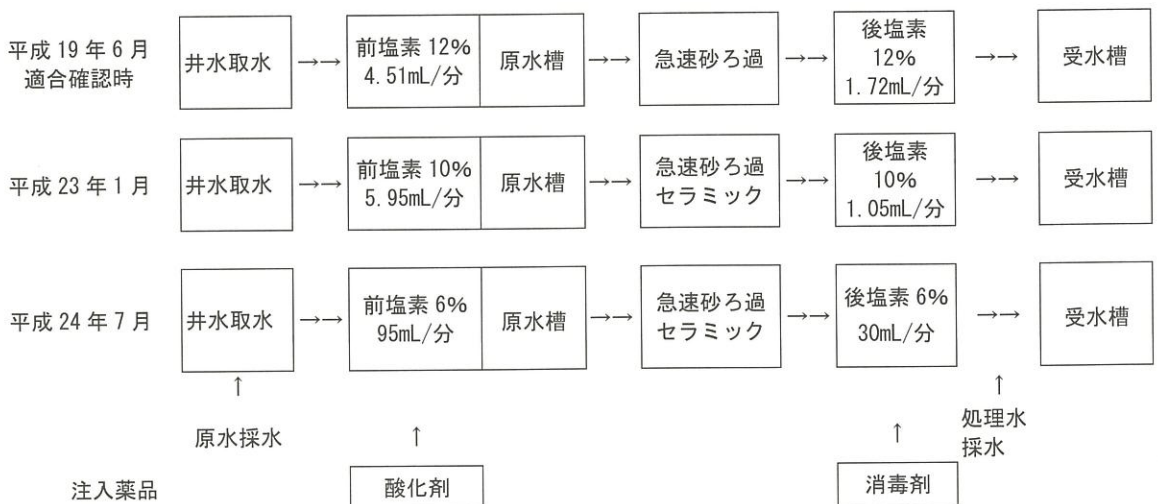


図-1 水道設備の変遷概略図

など浄水設備の更新や浄水処理工程の見直しを行ってきた。管理会社が代わって1か月目の平成24年7月、横浜市保健所が施設に立ち入り採水を行い横浜市衛生研究所に搬入し水質検査を行ったところ、原水から亜鉛が5.1mg/Lという高濃度で検出され、硝酸を添加していた採水容器からは強烈的な硫化水素臭を感じた。また、濁度や過マンガン酸カリウム消費量などいくつかの検査項目では採水容器ごとに数値が異なったので調査することとした。

3. 採水調査方法

現地にて簡易水質検査及び詳細な状況を把握するための設備調査、採水を平成24年7月、8月の2回保健所が行った。

3.1. 水試料

当該施設の井水（原水）及び浄水設備を経た受水槽に入る前の処理水を保健所が採水し、衛生研究所に搬入した。

3.2. 保健所が行った簡易水質検査項目、方法

簡易水質検査の項目は外観（濁り、色、浮遊物、泡立ち等の状態）、遊離残留塩素である。遊離残留塩素はDPD 試薬を用いた比色法で行った。

3.3 横浜市衛生研究所が行った水質検査項目、方法

原水及び処理水の水質検査項目は水質基準のある硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素、塩化物イオン、有機物（全有機炭素（TOC）の量）、pH 値、味、臭気、色度、濁度、カドミウム、セレン、鉛、ヒ素、六価クロム、フッ素、ホウ素、亜鉛、アルミニウム、鉄、銅、ナトリウム、マンガン、硬度（カルシウム、マグネシウム等）である。水質管理目標設定項目としてニッケル、亜硝酸態窒素、有機物等（過マンガン酸カリウム消費量）、その他水質基準のないアンモニア態窒素、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、硫酸イオンとした。

当研究所で行う水質検査は水質基準に関する省令（平成15年厚生労働省令第101号）の規定に基づき、厚生労働大臣が定める方法¹⁵⁾に準じて行った。硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、塩化物イオン、フッ素、硫酸イオンはイオンクロマトグラフ（陰イオン）による一斉分析法、TOC は全有機炭素

計測定法、pH 値はガラス電極法、味は官能法、臭気は官能法、色度は比色法、濁度は比濁法、カドミウム、セレン、鉛、ヒ素、六価クロム、ホウ素、亜鉛、アルミニウム、鉄、銅、マンガンは誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム等（硬度）、アンモニア態窒素、カリウムイオンはイオンクロマト（陽イオン）による一斉分析法、有機物等（過マンガン酸カリウム消費量）は滴定法にて行った。

異物検査の検査項目は電子線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡（日立製）による元素分析である。平成24年7月、採水容器の底に沈澱した異物をパスツールピペットで採取し、フィルターを通過して試験に供した。異物検査は上水試験方法の異物分析方法を参考にした。

4. 結果

4.1 現地調査1（平成24年7月）

平成24年7月、保健所が原水及び処理水の採水作業を実施した。初流原水を排水して原水を採水した。その後処理水（建物内の配管を通過していない）を採水して遊離残留塩素の水質検査を行った結果2.0mg/L 検出され、外観の異常は認められなかった。

4.2 水質検査結果1（平成24年7月）

平成24年7月の当該施設の原水の採水容器ごとの水質検査結果を表-1に示した。

なお、検査項目によって容器の洗浄方法、試料の保存の際に添加する試薬が異なる¹⁵⁾ため当所では15種類の容器（No.1～15）に採水している。

(1) 原水の硫化水素臭の概要

No. 2 金属類用の容器（1000mL）に硝酸 1 mL を添加して4℃に保存した。8日後、試料を加熱容器（50mL）に分取するため蓋を開けたところ強い硫化水素臭がした。そこで、分取後に容器に生じた気相（約100mL）から検知管でガスを1分間吸引¹⁶⁾したところ、その硫化水素濃度は $40\text{cm}^3/\text{m}^3$ （ppm）であった。

数日後、試料が残存していた他の検査項目用の12種類の容器に硝酸を添加して硫化水素を発生させたところ、3種類の容器（No.6、8、11）からは強い硫化水素臭が確認されたが、残る9種類

表-1 横浜市衛生研究所における当該施設の原水の水質検査結果

容器の種類 (検査項目別)	No.2	No.6	No.8	No.11	No.3	No.9	No.10	No.12
検査項目	金属類用 (ポリエチレン)	予備用 (ガラス)	蒸発残留物、味、臭気、イオンクロマトグラフ、過マンガン酸カリウム消費量用 (ポリエチレン)	2-MIB・ジエオスミン用 (ガラス)	陰イオン界面活性剤用 (ポリエチレン)	農薬用 (テフロン)	農薬用 (ガラス)	フェノール用 (ガラス)
亜鉛及びその化合物(mg/L)	5.11	0.645	6.91	-	0.0066	0.0404	0.0481	0.0180
臭気	-	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
硝酸添加後硫化水素臭	40ppm	硫化水素臭	硫化水素臭	硫化水素臭	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
色度(度)	3.6	3.1	2.4(汙過)	1.2(汙過)	2.2	1.6	2.4	1.4(汙過)
濁度(度)	0.37	0.25	4.1	3.1	0.1未満	0.1未満	0.32	0.94
過マンガン酸カリウム消費量(mg/L)	-	1.8	15	-	1.4	1.6	1.8	-

- : 検査対象外

の容器からは何ら硫化水素臭は感じられなかった。

なお、本来臭気の検査は容器(No.8)を用い硝酸を添加せずに測定するため、検査結果では「異常なし」となっている。

(2) 原水の水質検査結果

採水容器ごとの結果を比較すると、亜鉛は最大値6.9mg/L～最小値0.0066mg/Lまで約1000倍の変動が認められた。過マンガン酸カリウム消費量は最大値15mg/Lを示した容器No.8と約1.6mg/Lを示した容器(No.3、6、9、10)が認められた。濁度は4.1度から0.1度未満の範囲で変動していた。このように採水容器ごとに検査結果に相違が認められた。15種類の容器の採水に要した時間は約1時間程度であり、この間に水質が変化したことになる。一方、地質に由来するマンガ、ホウ素の変化は大きくなかった。

(3) 原水の2種類の異物検査結果の概要

約1か月後に改めて保存していた試料を観察したところ容器(No.6)に褐色沈澱物を認めた。外観(形状、色、大きさ)は、茶褐色の形状の不均一な多数の微細な沈澱物で水に不溶であった。沈澱物を乾燥して、電子線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡を用いて検査をしたところ、

倍率1000倍で粒子状の固体が観察された(写真-1)。元素分析のスペクトルからこの沈澱物の主な元素は亜鉛と硫黄でその割合は1:1であり、硫化亜鉛試薬(青みがかった白色)のスペクトルと一致したことから同定した。

また、容器(No.11)に白色沈澱物を認めた。電子線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡で検査したところ、倍率200倍でシュウ酸カルシウム二水和物(Weddellite)の特徴的な正八面体結晶¹⁷⁾を認めた(写真-2)。さらに分析を進め、赤外分光分析で得られた赤外吸収スペクトルもCountira¹⁷⁾のWeddelliteと良く類似し、低温X線単結晶構造解析で得られた原子座標もWeddelliteの原子位置¹⁷⁾と一致することを確認した。

(4) 処理水の水質検査結果

平成24年7月の当該施設の処理水の外観に異常(異物があるなど)は認められず、水質検査結果を原水と処理水で比較すると(表-2)、浄水処理を経てもフッ素は0.092mg/Lで処理されていないが、亜鉛:0.005mg/L未満、鉄:0.023mg/L、マンガ:0.014mg/L、蒸発残留物:200mg/L、TOC:0.35mg/L、色度:1.8度、濁度:0.16度の各成分は原水濃度から減少していた。一方、塩素酸:0.27mg/L、ナトリウム:17mg/L、塩化物イ

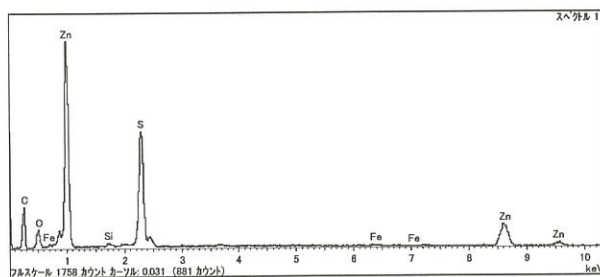
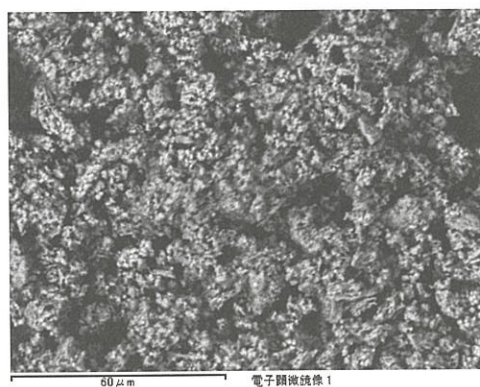


写真-1 容器 (No.6) に沈澱していた褐色沈澱物の電子顕微鏡像 (上) と電子線マイクロアナライザーによる元素分析 (下)

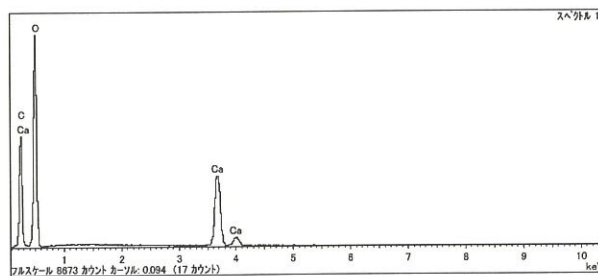


写真-2 容器 (No.11) に沈澱していた白色沈澱物の電子顕微鏡像 (上) と電子線マイクロアナライザーによる元素分析 (下)

表-2 横浜市衛生研究所における当該施設の水質検査結果

検査項目	平成24年	平成24年	平成24年	平成24年	平成24年
	7月	7月	8月	8月	8月
	原水	処理水	初流原水	流水後原水	処理水
カドミウム及びその化合物 (mg/L)	0.0003未満	0.0003未満	0.0003未満	0.0003未満	0.0003未満
鉛及びその化合物 (mg/L)	0.0024	0.001未満	0.000713	0.000202	0.001873
ヒ素及びその化合物 (mg/L)	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素 (mg/L)	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
フッ素及びその化合物 (mg/L)	0.091	0.092	0.095	0.093	0.089
ホウ素及びその化合物 (mg/L)	0.024	0.0232	0.02473	0.0245	0.02537
亜鉛及びその化合物 (mg/L)	5.1	0.004756	0.0019	0.0008	0.0044
アルミニウム及びその化合物 (mg/L)	0.010	0.001463	0.001577	0.001607	0.002268
鉄及びその化合物 (mg/L)	0.089	0.023	0.051	0.048	0.035
銅及びその化合物 (mg/L)	0.002289	0.001283	0.007359	0.001298	0.0261
ナトリウム及びその化合物 (mg/L)	11	17	12	12	15
マンガン及びその化合物 (mg/L)	0.039	0.014	0.03676	0.037	0.025
塩化物イオン (mg/L)	2.6	8.4	2.6	2.6	8.0
カルシウム、マグネシウム等 (硬度) (mg/L)	87	89	88	86	86
蒸発残留物 (mg/L)	220	200	170	170	190
有機物 (全有機炭素 (TOC) の量) (mg/L)	0.41	0.35	0.3未満	0.31	0.3未満
pH 値	7.9	7.9	8.1	8.0	7.9
色度 (度)	2.4	1.8	1.7	1.6	2.6
濁度 (度)	4.1	0.16	0.1未満	0.1未満	0.13
有機物等 (過マンガン酸カリウム消費量) (mg/L)	15	0.8	2.0	2.6	1.8
アンモニア態窒素 (mg/L)	0.86	0.1未満	0.88	0.87	0.1未満
カリウムイオン (mg/L)	4.6	4.6	4.7	4.6	4.6
マグネシウムイオン (mg/L)	4.5	4.6	4.6	4.5	4.5
カルシウムイオン (mg/L)	28	28	28	27	27
硫酸イオン (mg/L)	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満	0.5未満
検査機関	横浜市衛生研究所				

オン：8.4mg/L、硬度：89mg/Lの各成分は上昇した。検査を行った水質基準50項目の水質検査結果から異常は認められなかった。このことから急速砂汙過工程で硫化亜鉛とシュウ酸カルシウムの沈澱は除去されたと推定された。

4.3. 現地調査2 (平成24年8月)

現地調査1の水質検査結果が採水容器ごとに異なっていたため、平成24年8月原水の時間変動を調査する目的で、2時間かけて1000mLごとに40本採水し元素濃度検査用の試料とした。現地にて

硝酸を添加して硫化水素ガスを発生させ臭気を検査したところ、いずれの試料からも硫化水素臭が確認されたが、外観の異常は認められなかった。この間、5L採水開始後に初流原水として他の検査項目用に4L採水し、その後も採水作業を続け40本採水後に流水後原水として採水した。また、処理水を採水して遊離残留塩素の検査を行った結果、2.0mg/L超検出された。

4.4 水質検査結果2 (平成24年8月)

平成24年8月に調査した当該施設の初流原水、

流水後原水、処理水の水質検査結果を表-2に示した。

原水中の亜鉛は平成24年7月に5.1mg/L、8月には0.0019mg/Lに減少した。過マンガン酸カリウム消費量は平成24年7月に15mg/L、8月には2.0mg/Lに減少した。主要イオン類であるナトリウムは約12mg/L、塩化物イオンは2.6mg/L、硬度は86~88mg/Lで大きな変動は認められなかったにもかかわらず、蒸発残留物は平成24年7月に220mg/L、8月には170mg/Lに減少していたことから何らかの無機物濃度が変動したことは確認された。なお、硫酸イオン濃度は0.5mg/L以下であった。

原水を1000mL毎に40本の試料を採水し累積水量ごとの元素濃度の変化を図-2に示した。亜鉛濃度は1本目が0.0114mg/Lを示したが、1mg/Lを超えて検出されることはなかった。マンガ、アルミニウム、ホウ素の濃度は安定していた。

4.5 水質検査結果書の書類調査

(1) 井水(原水)の変化

原水の水質変動を把握するため水質検査結果の書類調査を行い表-3に示した。平成18年2月布設工事確認申請時は登録検査機関A、平成18年9月~平成23年10月は登録検査機関B、平成24年9月~平成25年9月は登録検査機関C、平成21年2月および平成23年1月は横浜市衛生研究所が水質検査を行っていた。

原水の検査結果を比較すると、全有機炭素

(TOC)の量は0.4~0.5mg/Lで推移し、平成20年10月ごろから色度も1.4~1.8度で推移していた。しかし、平成21年2月のTOC量は2.1mg/L、色度は6度と高く水質変動が認められた。

硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素は0.1mg/L未滿を推移しているにも係わらず、平成22年9月のみ0.34mg/L検出されていた。また、アンモニア態窒素は1.17mg/L~0.51mg/Lの範囲で推移していたが、平成25年9月は0.02未滿に減少した。

一方、亜鉛は平成18年、19年は0.021mg/L、0.023mg/Lであるが、それ以降0.01mg/L未滿で安定していた。濁度は平成18年、19年は0.8度、0.3度であるが、それ以降0.1度未滿~0.1度ではほぼ一定であった。過マンガン酸カリウム消費量は平成23年に2.0mg/Lであった。

ヒ素、フッ素、鉄、銅、マンガも大きな変動は認められなかった。主要イオン類であるナトリウムと塩化物イオンは平成19年では15.7、6.4mg/Lを示しているが、それ以降ナトリウムは約12mg/L、塩化物イオンは1.8~2.8mg/Lで推移している。硬度は86~107mg/Lで大きな変動は認められず、これらイオン類に連動する蒸発残留物の変動幅は160~181mg/Lであった。

(2) 月次の給水栓の水質検査結果書

毎月、登録検査機関が実施している給水栓の水質検査結果書では、平成19年6月~25年12月まで亜鉛濃度は0.005mg/L未滿を示しており、変動はしていなかった。

4.6 浄水処理工程に関する助言

表-3に示した平成24年度までの原水の水質検査結果、表-1に示した平成24年7月および8月の原水の水質検査結果を比較すると、平成24年7月の原水は硫化亜鉛の混入に伴って亜鉛、過マンガン酸カリウム消費量が一過性に上昇したと推定されたため、硫化亜鉛の混入や酸の添加に伴って発生する硫化水素ガスに注意を払うよう衛生研究所から保健所に対して助言を行った。

4.7 保健所における指導

原水は硫化亜鉛の混入に伴って亜鉛濃度、過マンガン酸カリウム消費量などが一過性に上昇したと推定されるとの検査結果から保健所は施設や敷地内で硫化亜鉛を含む物質、亜鉛を含む農薬¹⁸⁾を

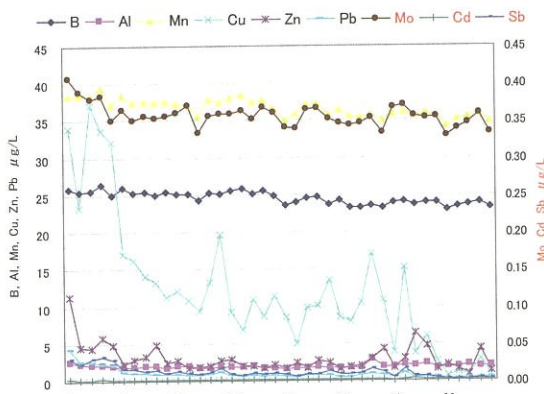


図-2 原水採水累積水量ごとの元素濃度の変化平成24年8月1000mLごとに40本採水した

表-3 登録検査機関 A、B および C、横浜市衛生研究所における当該施設の原水水質検査結果書の調査結果

検査項目	平成18年	平成18年	平成19年	平成20年	平成21年	平成21年	平成22年	平成23年	平成23年	平成24年	平成25年
	2月	9月	9月	10月	2月	9月	9月	1月	10月	9月	9月
	原水	原水	原水	原水	原水	原水	原水	原水	原水	原水	原水
鉛及びその化合物 (mg/L)	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.0001未満	0.001未満	0.001未満	0.00021	0.001未満	0.001未満	0.001
ヒ素及びその化合物 (mg/L)	0.001未満	-	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満	0.001未満
硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素 (mg/L)	0.02	-	0.05未満	0.05未満	0.1未満	0.05未満	0.34	0.1未満	0.05未満	0.02未満	0.03未満
フッ素及びその化合物 (mg/L)	0.13	-	0.08未満	0.08未満	0.09	0.08未満	0.09	0.10	0.10	0.08未満	0.08未満
ホウ素及びその化合物 (mg/L)	0.021	-	0.1未満	0.1未満	0.026	0.1未満	0.1未満	0.025	0.1未満	0.04	0.02
亜鉛及びその化合物 (mg/L)	0.021	-	0.023	0.008	0.0066	0.007	0.007	0.0036	0.006	0.01未満	0.01未満
アルミニウム及びその化合物 (mg/L)	0.098	-	0.02未満	0.02未満	0.0017	0.01未満	0.01未満	0.0018	0.01未満	0.02未満	0.02未満
鉄及びその化合物 (mg/L)	0.099	-	0.05	0.05	0.061	0.08	0.08	0.053	0.04	0.04	0.05
銅及びその化合物 (mg/L)	0.002	-	0.01未満	0.01未満	0.0016	0.01未満	0.01未満	0.001未満	0.01未満	0.01未満	0.02
ナトリウム及びその化合物 (mg/L)	12	-	15.7	11.9	12	11.1	11.3	12	11.0	12	12
マンガン及びその化合物 (mg/L)	0.040	-	0.010	0.038	0.046	0.056	0.047	0.039	0.037	0.036	0.034
塩化物イオン (mg/L)	2.4	-	6.4	2.5	2.7	1.9	1.8	2.8	2.4	2.4	2.6
カルシウム、マグネシウム等(硬度)(mg/L)	92	-	107	101	88	94	89	89	86	89	88
蒸発残留物 (mg/L)	174	-	181	176	-	163	182	160	160	180	180
有機物(全有機炭素(TOC)の量)(mg/L)	0.5未満	-	0.5未満	0.5未満	2.1	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	0.5
pH値	8.0	-	7.9	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.2	8.1
色度(度)	2.7	-	4.2	1.6	6	1.5	1.7	1.8	1.4	1.6	1.6
濁度(度)	0.8	-	0.3	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1	0.1未満	0.1未満	0.1未満
有機物等(過マンガン酸カリウム消費量)(mg/L)	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-
アンモニア態窒素 (mg/L)	-	1.17	0.51	-	0.86	0.93	0.57	0.85	0.77	-	0.02未満
カリウムイオン (mg/L)	-	-	-	-	4.7	-	-	4.7	-	-	-
マグネシウムイオン (mg/L)	-	-	-	-	4.5	-	-	4.6	-	-	-
カルシウムイオン (mg/L)	-	-	-	-	28	-	-	28	-	-	-
硫酸イオン (mg/L)	-	-	-	-	0.5未満	-	-	0.5未満	-	-	-
検査機関	A	B	B	B	衛生研究所	B	B	衛生研究所	B	C	C

使用したか聞き取り調査を行ったが、使用した経緯はなかった。現状の急速砂汙過工程で原水に流入する硫化亜鉛の沈澱は除去できていると結論し、汙過能力の点検確認や水質モニタリングの強化を指導し経過観察とした。

5. 考察

5.1 井水(原水)の水質変化からの考察

表-3で示したように原水の水質は平成21年2月には全有機炭素(TOC)の量、色度、平成22年9月に硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素、平成25年9月にアンモニア態窒素の検査結果に変化が認められ、平成24年7月に検出された硫化亜鉛の沈澱は8月の採水では検出されなかった。これらの要因として、平成21年2月には何らかの有機質に富むフミン質を含む地下水が流入したと推定され、平成22年9月は硝酸態窒素を含む地表からの汚染を受けやすい自由地下水が混入したと推定され、さ

らに平成25年9月にはアンモニア態窒素が0.02mg/L未満となり還元性の水質ではなくなったとも考えられた。

消毒副生成物の前駆物質となりうる全有機炭素(TOC)の量や色度の増加は消毒副生成物の増加を招く可能性があるため、推移を注視する必要がある。

この施設のアンモニア態窒素は深層地下水を原水としているため無機的に生じたもので、動物体の腐敗などで生じる有機性の汚染を受けて含まれているものではない¹⁰⁾とこれまで考えてきた。しかし、平成25年9月にアンモニア態窒素が低下した。この変化が季節変動なのか、時間変動なのか、今後も継続するのか、一過性の変化で従来¹⁰⁾の0.8mg/L程度に回復するのか見極める必要があると考えられた。また、平成24年9月から検査機関Cに変更されていることから原水の採水地点が従

前と同じであることを確認する必要もある。

こうした原水水質の変化やその要因を1年に一度の検査から見極めるのは難しい。仮にその変化が水位変動によるものと推定されるのであれば、水質を評価するに当たっては水位変動状況に応じた回数の検査をすることが望ましい。

5.2 亜鉛・硫化亜鉛検出に関する考察

亜鉛は古くは亜鉛めっき鋼管からの溶出が知られているが、近年、水道用や給水用へはステンレス鋼管、塩化ビニルライニング鋼管が普及しているため23年度の水道統計では水道原水や給水栓から亜鉛が水質基準 1 mg/L を超えて検出されていない²⁰⁾にも係わらず亜鉛が最大6.9mg/L 検出された。また、硫化亜鉛は閃亜鉛鉱の鉱石としてグリーンタフと呼ばれる地層中に胚胎しており、蛍光体原料、塗料としての用途が知られている¹⁸⁾。硫化物については、食品衛生法ではミネラルウォーター類の製造基準でその原水に基準値0.05mg/L が新たに定められ、平成7年6月から適用された。その定量法はN, N-ジメチル-p-フェニレンジアミンと反応して生成するメチレンブルーの吸光度を測定する²¹⁾。また、鉱泉分析法指針²²⁾、衛生試験法¹⁶⁾やJIS K0102²³⁾では溶存硫化物の定量方法が規定されている。一方、堆積物や底質中の硫化物は酸揮発性硫化物 (AVS)²⁴⁾が検出管法で検出されている。

今回の事例では硫化物の沈澱物を簡便に検出するため、酸揮発性硫化物の検査方法を参考に硝酸を添加して硫化水素臭を検知したが、硫化物の沈澱量によっては危険も伴うため検査に当たっては注意を要する。

5.3 硫化亜鉛が水質検査結果に及ぼす影響の推定

電子線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡を用いた検査の結果、褐色沈澱物は有機物ではなく、無機物である硫化亜鉛と同定された。硫化亜鉛の沈澱物の量が容器ごとに変動しているため、濁度や亜鉛の濃度が変動したと推定された。また硫化亜鉛の沈澱物を含む容器に硝酸を添加すると加水分解され硫化水素が検出されたと推定した。

5.4 硫化亜鉛濃度と過マンガン酸カリウム消費量との関係

容器 (No. 8) で過マンガン酸カリウム消費量が15mg/Lを示したが、同じ有機物の指標であるTOCが0.41mg/Lを示しており、これまでに調査した過マンガン酸カリウム消費量とTOCとの関係^{25), 26)}から大きく逸脱していた。一方、硫化物や亜硝酸塩などの無機物によって化学的酸素要求量 (COD) が正の妨害を受けること¹⁶⁾は知られている。そこで、硫化亜鉛試薬溶液濃度と過マンガン酸カリウム消費量との関係を調べ図-3に示した。この結果からも硫化亜鉛によって過マンガン酸カリウム消費量が上昇することが確認された。このことから有機物の量によって過マンガン酸カリウム消費量が高い値を示していたのではないと推察した。

5.5 濁度と硫化亜鉛、シュウ酸カルシウムの関係

容器 (No.10, 12) は亜鉛濃度が低いが濁度0.32度、0.94度を示していたため沈澱を観察したところ、容器 (No.11) にシュウ酸カルシウムの沈澱を認めた。このことから、濁度として示された粒子状の沈澱物は2種類以上あると考えられた。シュウ酸カルシウムは有機鉱物として知られており²⁷⁾、井水に結晶の状態に含まれていたとも考えられる。一方、シュウ酸は森林の落ち葉等が腐敗

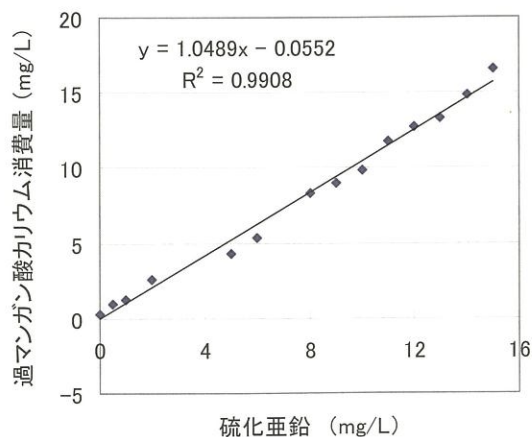


図-3 硫化亜鉛と過マンガン酸カリウム消費量との関係

した堆積物が分解する過程の最終生成物として生成され水中に普遍的に存在する。このシュウ酸とカルシウムからシュウ酸カルシウムとして結晶化したとも考えられた。

5.6 硫化亜鉛と浄水設備の対応

硫化水素は不快な腐卵臭をもち、空気中で $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の低濃度においても感知できるとされ、ヒトが有害な量の硫化水素を飲用水から摂取することはありえないとされている²⁸⁾。しかし、過去には硫化物の酸化による硫酸酸性水の発生による pH の低下を要因とする水道水質異常の報告²⁹⁾がある。

水道では硫化物や硫黄の結晶の対応方法に関する記述は見当たらない。このことから原水中の硫化物が原水槽で酸化されて亜鉛や硫化水素を発生させ、pH の低下をまねくことなく、砂汙過工程で確実に除去する必要があると考えられた。

現状の浄水設備において硫化物が沈澱した状態で除去し硫化水素を発生させないようにするために考えられることは、貯水設備の原水槽で pH が酸性に傾かないよう常時監視すること。砂汙過装置を逆洗浄する際には洗浄液は原水槽に戻さないこと。また、凝集剤とともに硫酸を添加するなど pH を低下させる浄水設備の改修は pH の低下に伴って硫化水素が発生する可能性があるため変更は慎重に行う必要があることなどが考えられた。

原水水質が変動しないことを前提に設定されている塩素注入量、ならびに色度や有機物量が低いため省略されている凝集剤の注入工程については、原水水質が変動した場合には凝集処理工程の追加の必要性や塩素注入量の調整など、浄水設備が原水の水質に対応しているか見直しをする必要があると考えられた。

5.7 汙過設備、自動水質監視設備の設置

今回検出された亜鉛化合物の硫化亜鉛、シュウ酸カルシウムが井水に由来しているかはっきりしないが、この地域に分布する上総層群王禅寺層³⁰⁾の地層中に含まれていたとするならば、硫化物を含む地下水を原水として利用する可能性のある施設については汙過設備の設置は必要と考えられた。施設の原水に硫化亜鉛が混入した場合、あるいは原水水質の変動、硫化水素の発生に備え、今

回のような事例を未然に防ぐためには、pH、濁度、ORP やアンモニア態窒素を検知できる自動水質監視設備の設置が望まれる。

5.8 硫化水素による事故の防止

温泉施設の死亡事故を受け環境省は硫化水素による事故を防ぐため設備構造基準を通知³¹⁾している。当該施設の浄水設備は地下ピットに設置されており、空気より重い硫化水素が滞留しないよう換気に配慮を要する。

6. おわりに

自己水源型専用水道施設に対して保健所及び衛生研究所が「定常的に施設に立ち入り水質検査を実施し浄水処理が適切に実施されているか確認をしている」と報告している都市⁷⁾がある一方、自主管理という前提で水道水質危機管理時においても水道技術管理者にまかせている都市もある。行政として調査に携わった事例報告が異物原因の早期解明、浄水処理工程の改善、布設工事確認申請につづく適合確認の一助になれば幸いである。

謝辞

Weddellite の同定に関して筑波大学生命環境系地球進化科学専攻興野純博士にご協力をいただきました。心より感謝いたします。

参考文献

- 1) 厚生労働省健康局水道課長通知 健水発第0327001号；水道法の施行について、平成14年3月27日。
- 2) 社団法人 日本水道協会；地下水利用専用水道の拡大に関する報告書、2005。
- 3) 平成18年度 大阪府の水道の現況専用水道一覧（保健所設置市 大阪市・堺市・高槻市・東大阪市を除く）、<http://www.pref.osaka.jp/attach/4823/00015770/16.xls>
- 4) 大阪市水道局工務部給水課 地下水等利用専用水道の施設一覧表（平成24年11月1日現在）、<http://www.city.osaka.lg.jp/suido/page/0000029708.html>
- 5) 愛知県健康福祉部健康担当局生活衛生課水道計画管理グループ；愛知県の水道（水道年報）平成23年度、http://www.pref.aichi.jp/cmsfiles/contents/0000013/13544/23_4.pdf
- 6) 埼玉県保健医療部生活衛生課；埼玉県の水道平成24年度版（平成23年度水道統計調査資料）、<http://www.pref.saitama.lg.jp/uploaded/attachment/556507.pdf>
- 7) 辻本雄次，他；専用水道浄化処理における塩素酸濃度：大

- 阪市立環科研報告 平成20年度, 71, 41-47, 2009.
- 8) 鈴木俊也, 他: 地下水を原水とする専用水道における新水道水質基準項目の調査: 東京健安研七年報, 55, 269-273, 2003.
- 9) 鈴木俊也, 他: 地下水を原水とする専用水道における要検討項目の調査: 東京健安研七年報, 57, 345-348, 2006.
- 10) 鈴木俊也, 他: 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: 東京健安研七年報, 56, 299-303, 2005.
- 11) 吉川循江, 他: 都市部の地下水を水源とする専用水道水の無機態窒素調査 - 浄水処理方式の違いによるアンモニア態窒素等を指標とした処理効果の確認 - : 環境技術, 38, 656-663, 2009.
- 12) 吉川循江, 他: 都市部の地下水を水源とする専用水道水の金属元素調査 - 浄水処理方式の違いによるマンガン, 鉄, ヒ素の処理性 - : 環境技術, 42, 41-48, 2013.
- 13) 吉川循江, 他: 都市部の地下水を水源とする専用水道水の揮発性有機化合物調査 - 地下水汚染状況と地質的背景 - : 環境技術, 42, 625-633, 2013.
- 14) 吉川循江, 他: 地下水を水源とする専用水道水の茶褐色異物発生事例を踏まえた課題: 水道協会雑誌, 82, (11), 9-18, 2013.
- 15) 厚生労働省告示第261号, 水質基準に関する省令 (平成15年厚生労働省令第101号) の規定に基づき, 厚生労働大臣が定める方法.
- 16) 日本薬学会: 衛生試験法・注解2010, 金原出版, 東京, pp872, 876, 881, 899, 948, 1087.
- 17) Claudia Conti, et al; Stability and transformation mechanism of weddellite nanocrystals studied by X-ray diffraction and infrared spectroscopy: Physical Chemistry Chemical Physics, 12, 14560-14566, 2010.
- 18) 内藤航, 加茂将史, 対馬孝治; 詳細リスク評価書 亜鉛: (独) 産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター, 平成19年5月, pp II-1, II-6, II-8, III-12, III-55, III-56, III-57.
- 19) 高井雄, 他: 用水の除鉄・除マンガン処理: 産業用水調査会, pp237-241.
- 20) 日本水道協会: 水道水質データベース 平成23年度 水道統計水質分布表 (原水) 最高値, (浄水 (給水栓水等)) 最高値, <http://www.jwma.or.jp/mizu/list.html>
- 21) 厚生省生活衛生局長通知 衛食第212号: 食品、添加物等の規格基準の一部改正について, 平成6年12月26日.
- 22) 鉱泉分析法指針 7. 化学試験 7-24 硫化水素の定量 pp57-60.
- 23) 工場排水試験方法: JISK0102: 2008: 39 硫化物イオン pp135-141.
- 24) 上出貴士: 和歌山県沿岸の養殖漁場における環境指標としての酸揮発性硫化物含量の有効性とその基準値の設定の試み: Nippon Suisan Gakkaishi, 74, (3), 402-411, 2008.
- 25) 吉川循江, 他: 遊泳用プール水における過マンガン酸カリウム消費量に与える塩素酸イオン及び臭素酸イオンの影響: 分析化学, 59, 335-340, 2010.
- 26) 吉川循江, 他: 遊泳用プール検査時の過マンガン酸カリウム消費量の信頼性確保 - 湿式酸化 TOC 検査の活用 - : 環境技術, 41, 502-508, 2012.
- 27) 越後拓也, 木股三善: 有機鉱物の結晶化学と同位体地球化学における最近の展開: シュウ酸塩鉱物と多環芳香族炭化水素鉱物による鉱物学の新たな進歩への貢献: 岩石鉱物科学, 38, 54-74, 2009.
- 28) 国包章一, 遠藤卓郎, 西村哲治 監訳: WHO 飲用水水質ガイドライン第3版, 日本水道協会, pp216, 384-385.
- 29) 小沢清, 他: 相模湖町の簡易水道の水質異常について: 神奈川県温泉研究所報告, 7, (3), 145-152, 1976.
- 30) 杉本実, 岡重文: 横浜市地盤環境調査報告書 横浜の地形地質図 (1/25000), 横浜市, 2003.
- 31) 環境省告示第59号: 公共の浴用に供する場合の温泉利用施設の設備構造等に関する基準, 平成18年3月1日.

(平成26年1月24日受付)