

I. 重金属等無機物質の浄水処理における挙動

1. ホウ素試験方法についての検討

—クルクミンによる吸光光度法と ICP-MS法の比較—

1. 1 はじめに

平成 11 年度当分科会において日本国内の 25 の海水及びかん水淡水化施設におけるホウ素濃度の実態調査を実施した。調査時のホウ素の試験法として、誘導結合プラズマ質量分析法（以下、ICP-MS法）を採用したが、同時に 3 施設の試料についてはクルクミンによる吸光光度法（以下、クルクミン法）による測定も行なった。クルクミン法では①海水試料の発色後の色調が標準物質を用いた場合と異なる、②海水試料に比べ希釈した試料の方が吸光度が高くなるという現象が見られた。

そこで、塩分の影響を中心にクルクミン法と ICP-MS法について比較検討した。

1. 2 試験方法及び装置

クルクミン法：上水試験方法（1993 年版）

ICP-MS法：横河アナリティカルシステムズ(株) HP4500

測定条件

RF パワー	: 1.3kW
プラズマガス流量	: 15L/min
キャリアガス流量	: 1.2L/min
スプレーチャンバ温度	: 2℃
測定質量数	: 11
測定回数	: 1sec×3 回
定量方法	: 内部標準法
内部標準物質	: Be ₄

1. 3 実験

実験では、T 県表流水系浄水場の原水、浄水（平成 12 年 7 月 17 採水）を用いて試験方法の再現性、添加回収率、濁質の影響、塩濃度の影響について検討した。なお、標準物質による検量線においてはクルクミン法、ICP-MS法ともに直線性が良く（相関係数 0.999 以上）、再現性については両方法とも 0.010mg/L における変動係数が 10%以下であることを確認している。

1. 3. 1 試験方法の再現性

原水、浄水についてクルクミン法、ICP-MS法を用いて 5 回の繰り返し測定を行なった結果を表-1 に示す。変動係数を見るとクルクミン法では原水 5.4%、浄水 14.6%に対し、ICP-MS法では原水 3.1%、浄水 3.0%であり、ICP-MS法の方が再現性が良かった。また、原水、浄水ともに ICP-MS法の方が高い値を示し、その差は大きかった。

表-1 再現性の比較

(mg/L)

	原水		浄水	
	クルクミン法	ICP-MS法	クルクミン法	ICP-MS法
1	0.020	0.062	0.014	0.069
2	0.018	0.066	0.016	0.064
3	0.017	0.062	0.012	0.066
4	0.017	0.066	0.016	0.064
5	0.018	0.066	0.011	0.066
平均値	0.018	0.064	0.014	0.066
標準偏差	0.001	0.002	0.002	0.002
変動係数 (%)	5.4	3.1	14.6	3.0

1. 3. 2 添加回収率

原水、浄水に標準溶液を0.010mg/L、0.050mg/Lの濃度添加した試料について測定した結果を表-2及び表-3に示す。クルクミン法では回収率が約40%と低かったが、ICP-MS法では約110%であった。これからICP-MS法の方が正確な測定ができていると考えられる。

表-2 添加回収率 (原水)

(mg/L)

添加濃度		クルクミン法			ICP-MS法		
		測定濃度	回収濃度	回収率	測定濃度	回収濃度	回収率
0.000		0.019			0.063		
0.010	1	0.022	0.003		0.079	0.016	
	2	0.021	0.002		0.076	0.013	
	3	0.025	0.006		0.070	0.007	
	平均	0.023	0.004	40%	0.075	0.012	120%
0.050	1	0.039	0.020		0.117	0.054	
	2	0.045	0.026		0.120	0.057	
	3	0.042	0.023		0.120	0.057	
	平均	0.042	0.023	46%	0.119	0.056	112%

表-3 添加回収率 (浄水)

(mg/L)

添加濃度		クルクミン法			ICP-MS法		
		測定濃度	回収濃度	回収率	測定濃度	回収濃度	回収率
0.000		0.014			0.066		
0.010	1	0.018	0.004		0.073	0.007	
	2	0.018	0.004		0.082	0.016	
	3	0.020	0.006		0.076	0.010	
	平均	0.019	0.005	50%	0.077	0.011	110%
0.050	1	0.022	0.008		0.127	0.061	
	2	0.028	0.014		0.121	0.055	
	3	0.027	0.013		0.120	0.054	
	平均	0.026	0.012	24%	0.123	0.057	114%

1. 3. 3 濁質の影響

試料中のホウ素が全て溶存状態で存在しているのか、あるいは濁質成分中に含まれるものが前処理過程で測定可能な状態になるのかを確認するために、原水及びこれを孔径 1.0 μm のガラスファイバーフィルターを用いてろ過したものについて測定した。その結果を表-4 に示す。

これより、両方法ともに測定値に差が見られるとは言えず、原水中のホウ素は溶存の形態で存在していると考えられる。

表-4 濁質の影響

	クルクミン法		ICP-MS法	
	原水そのまま	1.0 μmろ過	原水そのまま	1.0 μmろ過
1	0.019	0.021	0.063	0.067
2		0.019		0.064
3		0.023		0.068
4		0.026		0.067
5		0.022		0.063
平均	0.019	0.022	0.063	0.066

1. 3. 4 塩濃度の影響

塩濃度の影響を調べるために、精製水でホウ素濃度 0.05mg/L に調製した試料に、塩化ナトリウムを 0.03、0.09、0.30、3.0、30g/L になるように添加し測定した。この結果を表-5、図-1 に示す。クルクミン法では塩化ナトリウム濃度が高くなるにしたがって測定値が低くなる傾向があり、0.03g/L (電気伝導率 69.6 μS/cm) で塩を添加しない場合の 70%値となり、海水に近い 30g/L (電気伝導率 44500 μS/cm) では 52%値であった。このことから、海水においても通常の水道原水、浄水においても測定値が真値を大きく下回っていることが考えられる。ICP-MS法では塩濃度との間に傾向が見られず、塩を添加しない場合の 104%から 135%の値となった。このことから、ICP-MS法はクルクミン法に比べ塩濃度の影響を受けず優れていると言える。なお、実験に使用した塩化ナトリウム (和光純薬工業(株)製、特級) 中のホウ素について確認したところ、塩化ナトリウム 0.30、30g/L において 0.001 mg/L 未満、0.002mg/L であり、実験結果に影響を与える濃度ではなかった。

表-5 塩濃度の影響

塩化ナトリウム 添加濃度(g/L)	電気伝導率 (μS/cm)	クルクミン法		ICP-MS法	
		濃度	添加濃度 0.00 に対する 割合(%)	濃度	添加濃度 0.00 に対する 割合(%)
0.00		0.042		0.049	
0.03	69.6	0.030	71	0.051	104
0.09	202	0.028	67	0.054	110
0.30	609	0.027	64	0.063	128
3.0	6470	0.028	67	0.066	135
30	44500	0.022	52	0.054	110

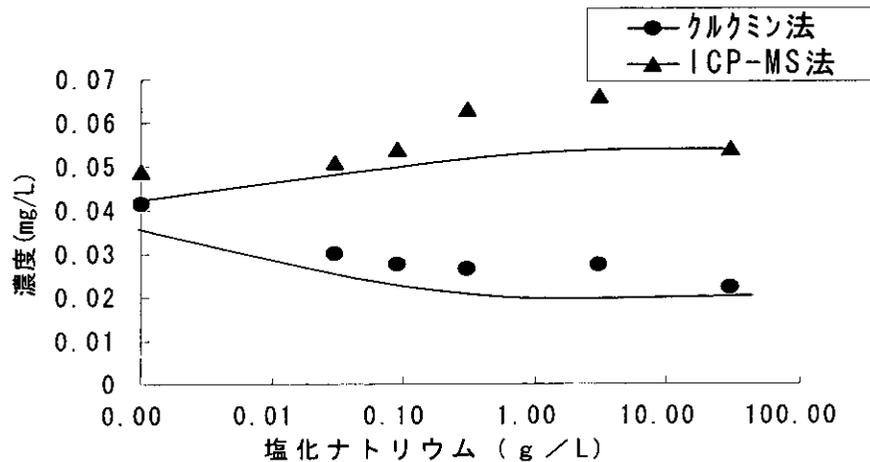


図-1 塩濃度の影響

1. 4 T 県表流水系浄水場の原水、浄水のホウ素の推移

1993 年 12 月以後の原水、浄水におけるホウ素の推移を表-6 に示す。

測定には従来クルクミン法を採用していたが、クルクミン法は塩濃度の影響を受け測定値が実際の値より低くなるのが分かり、また操作が煩雑であることから、2000 年 4 月より他の重金属類と同時測定可能な ICP-MS 法に変更している。クルクミン法を採用していた期間では平均で原水 0.029mg/L に対し浄水 0.011mg/L と測定値に差が見られるのに対し、ICP-MS 法に変更後は原水、浄水の測定値に差が見られない。また、ICP-MS 法に変更後は原水、浄水とも濃度が高く変化していることが分かった。

表-6 測定法変更によるホウ素濃度の相違

	原水			浄水		
	最大	最小	平均	最大	最小	平均
クルクミン法 (1993.12~2000.3)	0.057	<0.010	0.029	0.050	<0.010	0.011
ICP-MS 法 (2000.4~2000.11)	0.067	0.029	0.054	0.069	0.028	0.053

1. 5 まとめ

- 1) クルクミン法は ICP-MS 法に比べ再現性、添加回収率から見て、測定の精度、正確さの点で劣り、また操作が煩雑で、熟練を要する。これに対し ICP-MS 法は、他の重金属と同時に測定でき、省力化の面で利点がある。
- 2) クルクミン法では ICP-MS 法に比べ測定値がおよそ 1/3 から 1/4 と低くなった。
- 3) 原水ではホウ素の測定に濁質の影響は見られなかった。
- 4) ICP-MS 法はクルクミン法に比べ塩濃度の影響を受けず優れている。
- 5) 原水、浄水のホウ素の推移から測定法変更によるホウ素濃度の相違について見ると、クルクミン法を採用していた期間では原水と浄水の測定値に差が見られるのに対し、ICP-MS 法に変更後は差が見られない。また ICP-MS 法に変更後は、原水、浄水とも濃度が高く変化していることが分かった。

6) 昨年度、クルクミン法を用いて海水淡水化施設の試料を測定したところ、発色後の色調が標準物質の色調と異なる現象や海水を希釈した試料の濃度が海水そのものより高くなるといった現象が見られ、クルクミン法ではこれらの試料を正確に測定できないことが推察された。

以上より、ホウ素は反応性にとぼしいため、従来からより高感度で精度の高い分析方法が求められてきた。実用的に用いられる比色法の中ではクルクミン法が最も知られた方法である。近年、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）や、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）が、化学干渉が少なく検量線の直線性が広いという特徴を有しているため、ホウ素の分析法として用いられている。

従来より、クルクミン法は、非常に操作が複雑で分析に長時間を有する。また、共存イオンの影響を受けやすいなどの問題が指摘されていた。今回の調査でも同様な結果が得られた。さらに、通常の水道原水・浄水においても塩濃度の影響を受け、ICP-MSに比べ測定値が3分の1～4分の1と低い値を示した。上水試験方法では、比色法としてクルクミン法を採用しているが、近年は採用していない事業者もあることから、ホウ素の試験方法としては適切でないと考ええる。

2. 鉛の溶出試験について

2. 1. はじめに

水道における腐食性改善は水道管等水道施設の防食効果と鉛等の溶出金属が生物体に及ぼす衛生学的問題からの回避が掲げられる。特に水道水中のほとんどの鉛は配水管分岐から蛇口までの配管によるものであり、その改善策はpHコントロールによる水の改善と、多くの事業者が実施している配管材料の付設替えによるところが大きい。しかし、前者は改善効果の確認に問題があり、後者はそれにかかる費用と労力が付設替えの進行を妨げているものとする。

本報告は、水道水の鉛対策としてpH調整した水道水による鉛管小片への影響調査を行ったところ、pH7.5においてスケールとして珪素の付着が確認された。このことから鉛溶出の低減化の可能性を見出すため、今回、実際の鉛管を使用し珪素の付着および鉛溶出試験を行ったのでここに報告する。

2. 2. 調査方法

今回の実験は連続通水および末端給水栓を想定した間欠通水を行い、それぞれの条件下での鉛管表面への珪素付着の再現性確認と鉛溶出試験を行った。

鉛の溶出試験は実験管の移動に伴う乾燥や封入時の栓のしかた等の取り扱いが煩雑となり、これまでの実験では再現性が無かったり、新鉛管との鉛溶出量に違いが認められないなど数値に信頼性が見られなかった。そこで今回は供試管を2mと長くし、両端はトーチで加熱し切断断面を丸めた。管は気層が出来ないように出口を高くし、他金属との接触がない状態で設置した。

2. 2. 1. 実験装置概要

試験水 : 送水サンプリング水 pH7.5に調整
連続通水用 : φ 13mm、2m 封入試験用1本、元素分析用1本
 φ 20mm、2m 封入試験用1本、元素分析用1本
間欠通水用 : φ 20mm、2m 封入試験用1本、元素分析用1本
フロー図1



2. 2. 2. 通水条件

間欠通水は生活実態を考慮し、居住者4人家族の戸建の場合1日の水使用量は800～1600 L（衛生工学会便覧による）を基に以下の間欠通水を設定した。

6:00、9:00、12:00、18:00、21:30の各時間に30分間通水

間欠通水の条件をもとに同じ流速で連続通水し対象としてその1/10の遅い条件を下表のように設定した。

	流速(m/秒)	接触時間(秒)	レイルス数
20A間欠通水	0.5	4	7000～10000
13A連続通水	0.5	4	5000～6500
20A連続通水	0.05	40	700～1000

2. 2. 3. 溶出試験

連続通水の溶出試験は定期的に行い、滞留時間は1分、10分、30分、1時間、8時間、24時間を設定した。間欠通水は2-2の通水条件で停滞した時間ごとに8時間30分、5時間30分、2時間30分の滞留水を試料水とした。

滞留水の採水はゆっくり通水し、管内を押し出された水を100ml採水した後、ICP/M Sにより測定した。

2. 3. 鉛管の内表面の状況について

約7ヶ月連続通水、間欠通水した管の内部を電子顕微鏡、X線マイクロアナライザーで観察した結果、付着物の主な元素は13Aの鉛管で珪素、鉄、マンガソ、20Aおよび間欠の鉛管では珪素であった。管の概観（写真1）は、13A鉛管が光沢のある黄白色、20Aおよび間欠の鉛管は光沢のある虹色を示した。



写真1



写真2 間欠20AのSEM像



写真3 間欠20A珪素のX線像

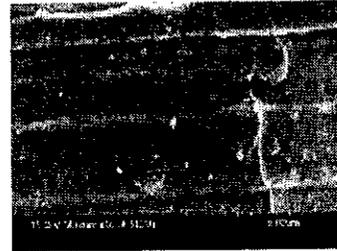


写真4 新管のSEM像

間欠通水の鉛管内表面は珪素の付着が斑で地金の模様が観察できる程度の付着であった(写真2、3 写真4は新管)。間欠通水は一日延べ150分の通水で、ほとんどの時間は停滞水であり、流速0の時間が長いと珪素の付着は遅いことを示した。それに対して連続通水を行った13A(写真5、6)、20A(写真7、8)の管では均一な珪素の付着が確認され、常時流速のある状況下では珪素の付着が進むことを示した。水の流れの中に層流と乱流のあることはレイノルズ数によって発見され、層流と乱流の限界をなす数は2000(レイノルズ数:無次元数)と考えられている。このことを考慮すると13Aは乱流、20Aは層流であり、13Aの内壁は水との摩擦が大きく珪素の付着は困難と考えられたが、今回の実験では明らかに珪素は付着した。このことから、ミクロな壁面では流速が極めて遅いと考えられ、珪素の付着が進行したと推測された。

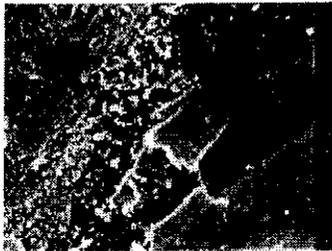


写真5 13A SEM像

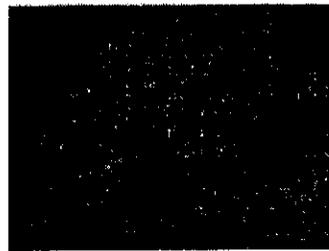


写真6 13A珪素のX線像



写真7 20A SEM像

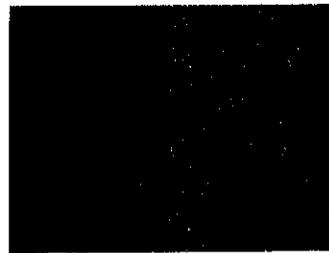


写真8 20A珪素のX線像

2. 4. 鉛の溶出について

鉛管内壁面の元素分析の結果から珪素がなんらかの形態で付着していることは事実である。調査開始から毎月行った鉛溶出試験の結果を以下に示した。

図2-1、2は20Aの滞留時間別の鉛溶出量を示す。滞留時間1分、10分、30分については約

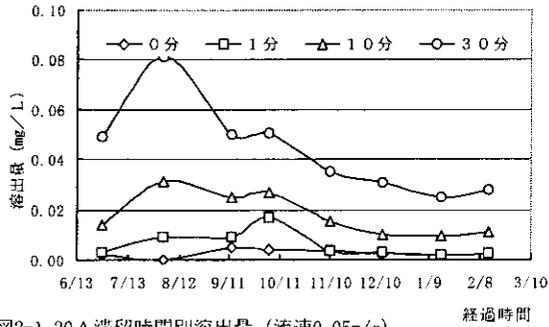


図2-1 20A滞留時間別溶出量 (流速0.05m/s)

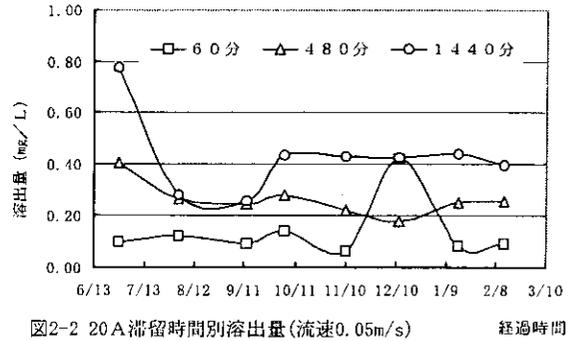


図2-2 20A滞留時間別溶出量 (流速0.05m/s)

4ヶ月以降から減少傾向を示したが、1時間以上の滞留水については実験開始当初の溶出量と変わらない結果であった。

図3-1,2は13Aの滞留時間別の鉛溶出量を示し、滞留時間60分までについては20Aと同様に約4ヶ月以降から減少傾向が見られたが8時間以上の滞留水については実験開始当初の溶出量と変わらなかった。

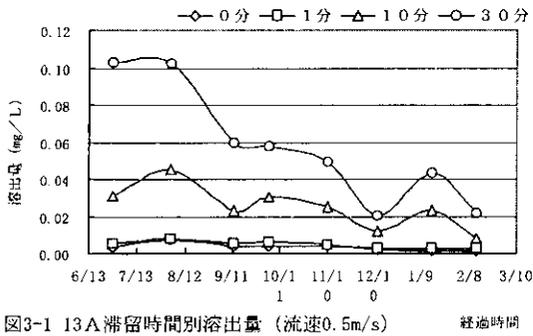


図3-1 13A滞留時間別溶出量 (流速0.5m/s)

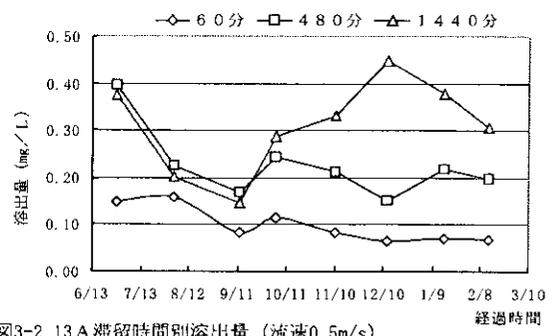


図3-2 13A滞留時間別溶出量 (流速0.5m/s)

間欠通水の溶出量は図4に示したとおり、溶出量に変化はなかった。

以上の結果から短時間の滞留水については鉛溶出の減少傾向が見られた。これは珪素の付着面積（鉛の溶け出す面積）と滞留時間の関係と考えられる。20Aでは30分、13Aでは60分までの滞留時間であれば溶出を低減させる珪素の皮膜が不均一ながらも存在するが、滞留時間が長くなると実験開始当初の溶出する面積よりも狭くなったにも関わらず見かけの溶け出る量が変わらない結果となった。

間欠通水については珪素の付着が明らかにまばらであったことと、一日150分の通水時間では鉛の腐食速度と珪素の付着速度のバランスによっては鉛溶出低減化は困難なものと考えられる。間欠通水については、珪素の付着に必要な通水時間を調査し、一般家庭において現実的通水時間となるか確認する必要がある。

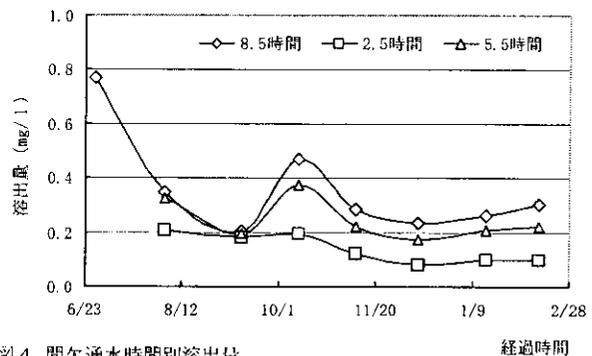


図4 間欠通水時間別溶出量

2. 5. まとめ

今回行った鉛浸出実験で次のことが明らかとなった。13 A連続通水管は60分、および20 Aの連続通水管では30分以内で鉛の溶出量に減少傾向が見られたが、それ以上の滞留時間では今のところ減少傾向になかった。間欠通水においては今だに減少傾向は見られない。

付着物は珪素元素であることが今回も確認されたが間欠通水の場合はその付着が連続通水よりも遅いことが示され、珪素の付着には管内に水の流れが必要であることが示唆された。なお、長期間使用した管についてはアルミニウム等の金属も付着していた。

鉛等の有害金属については衛生学的問題として布設替えを実施することが最良の方法である。しかし多くの時間と費用がかかることも事実であり、今できるpHコントロールによる腐食の低減化も考慮しあらゆる実施可能な対策を講じる必要があると考える。

3. 水道における鉛のモニタリング及び制御

3.1 はじめに

水道における鉛は、その加工性がよいため古くから水道管、継ぎ手、配水管との接合部などに世界的に広く使用されてきた。明治 20 年、わが国最初の近代水道が横浜に創設された際にも導水路や配水管などには鉛管が使用されていた。

鉛の毒性は、古くから知られていたにもかかわらず、分析精度が低かったため、わが国では鉛が基準値として設定されたのは、日本水道協会が飲料水の判定基準として 0.1mg/L を設定した昭和 25 年である。その後、昭和 32 年に水道法の水質基準として 0.1mg/L が採用され、さらに平成 4 年に現在の水質基準値である 0.05mg/L に強化され、現在に至っている（表-1）。

表-1 鉛の基準値及び鉛管規格の変遷

年	水質基準	鉛管規格
1887 明治20		横浜に近代水道創設，鉛管使用開始
1890 明治23	水道条例，水質検査規定	
1904 明治37	協定試験法成立	
1928 昭和3		日本標準規格で水道用鉛管規格化
1936 昭和11	協定試験法で鉛は不検出のこと	
1937 昭和12		鉛管にアンチモンを添加した管の規格化
1950 昭和25	飲料水判定基準で鉛は0.1mg/L以下	
1952 昭和27		JIS規格で鉛管と合金鉛管規格成立
1957 昭和32	水道法	
1981 昭和56		JIS規格にアンチモンとスズ添加の規格化
1989 平成元	厚生省通知で鉛管の布設替え	
1990 平成2		鉛管内面にポリエチレン粉体ライニング管規格化
1992 平成4	水質基準で鉛は0.05mg/L以下	
1993 平成5		鉛管規格削除，ポリエチレン粉体ライニング管のみ規格
2003 平成15	鉛の基準値は0.01mg/L以下予定	

厚生労働省は、平成元年に水道機材として、より安全性の高い材質に変更するよう通知したが、まだ一部の水道事業者ではかなり鉛管が残されている。鉛管の使用は地域差があり、配水支管として比較的布設延長が長いのは、群馬、福井、兵庫県などである（表-2）。厚生労働省が、鉛管をより安全な材質の水道用機材に変更するよう通知したにもかかわらず残存しているのは、利用者の財産である給水管に多く使われているためと考えられる。

鉛の毒性については「WHO の飲料水の水質ガイドライン（以下ガイドライン）」で、最も感受性が高い乳幼児に対して 0.01mg/L が設定されたものである。鉛は食品、水、大気、塵などから人体に摂取され、ガイドライン以下であれば体内に摂取された無機

表-2 都道府県別の鉛管布設延長

No	県名	送配水管延長	鉛管合計
4	宮城	15,514,983	1,557
5	秋田	4,446,290	275
6	山形	1,499,908	420
7	福島	9,894,129	5
9	栃木	10,135,324	383
10	群馬	10,910,640	10,640
12	千葉	22,507,192	59
13	東京	24,691,175	329
14	神奈川	22,611,116	3,857
16	富山	6,518,231	3,510
17	石川	6,981,158	16
18	福井	5,080,210	5,481
21	岐阜	10,281,877	90
22	静岡	16,570,904	156
23	愛知	31,300,939	3,759
24	三重	13,749,797	1,199
26	京都	8,418,050	1,618
27	大阪	19,447,484	1,462
28	兵庫	19,576,460	8,103
29	奈良	6,053,714	5,100
31	鳥取	2,971,473	832
34	広島	11,641,117	47
40	福岡	17,103,695	23
41	佐賀	4,664,050	310
42	長崎	1,768,383	155
44	大分	5,683,821	2,956
45	宮崎	205,965	
上水道事業		618,112,370	52,342

平成8年度水道統計から引用：単位はm

温，硬度，pH 値や滞留時間などの水質要因がかなり介在するとされている。

今回の報告は、鉛管布設家庭を対象に鉛の溶出実態調査を行う手順で

あるモニタリング方法と横浜市で行った実態調査結果である。今後、各水道事業者での鉛管対策資料となれば幸いである。

3.2 調査方法

(1)調査手順：

1)鉛管の使用実態

水道における鉛管は、主に道路部分における配水管との接続部や宅地内の私有管として用いられている。また、真鍮製水道メータにも合金として一部使用されている。

鉛は排泄されるが、それ以上摂取すると血液中のヘモグロビンと結合し、血液中や肝臓、脾臓などや骨に蓄積されると言われている。毒性としては、中枢神経系への障害、注意力、記憶力の減退、知恵遅れなどが知られている。また、最近では、環境ホルモンとして作用し、生殖腺機能不全などの疑いがあると言われている。

平成15年には、わが国の鉛の水質基準が、ガイドラインと同じ0.01mg/L（以下新基準）に強化されることが予想されるが、これは現在の基準値である0.05mg/Lの1/5とかなり厳しく、鉛管を多用している水道事業者では、その対策が急がれている。

EUにおいては0.025mg/L、アメリカのMCLは0.015mg/L（MCLG=0.000mg/L）と、諸外国ではわが国よりかなり厳しい値が設定されている（表-3）。水道においては、厚生労働省が通知したように鉛管や鉛を含む材質をより安全な材質なものに更新しなければならないが、財政や時間的な要因があり、すぐ対応することは困難な状況が想定される。給水管からの鉛の溶出量は、水

表-3 主要国の水道水における鉛基準

国名	種類	基準値	適用	試料採取法
WHO	ガイドライン	0.01		
アメリカ	MCL	0.015		6時間静置後採水
	MCLG	0		
カナダ	MAC	0.01		流水を採取
欧州共同体	暫定基準	0.025	2003年12月25日迄に達成	昼間採水、30分滞留水：案
	最終基準	0.01	2013年12月25日迄に達成	
日本	水質基準	0.05	2003年に0.01mg/Lに改定予定	

注：MCL=Maximum Contaminant Level

MCLG=Maximum Contaminant Level Goal

MAC=Maximum Acceptable Concentration

鉛は水道原水にもごく稀に含まれている場合もあるが、一般的には水道用機材からの汚染が主で、鉛低減化対策としては pH コントロールなどがあるが、根本的には鉛管の布設替えしかないのが現状である。

鉛管を多用している水道事業者では、給水区域の鉛溶出実態を把握することが重要である。しかし、鉛は給水末端部で使用されているため、調査には困難が伴う。実態調査は、各水道事業者での鉛管使用状況は給水台帳などをもとに調べるが、鉛管は使用を中止してから 20 年以上経過しているほか、その後改良が行われているなど台帳も正確さに欠けている場合が多い。鉛管の使用戸数がわかっている場合には、実態調査のサンプル数は算定しやすい。しかし、鉛管の布設状況が十分明確でない場合には、水道管の布設年度などから大凡の数を把握しなければならない。少なくとも平成元年度以降に布設された家屋では、厚生労働省の通達もあり鉛管は使用されていないことから、平成元年度以前に布設された家屋を対象とすべきである。

水道において鉛管や鉛を含んだ材質が使用されている部分は、大別して、①公設配水管の一部、②公設配水管から私有管への取り出し部の接続材、③水道メータの前後、④宅地内の給水管である。このうち、①の公設配水管については、破裂しやすいなどの理由から、現在ではあまり使用されていない。しかし、②の接続部や③のメータ前後及び④の宅地内配管にはかなり使用されている。最も多く使用されている③のメータ前後では、布設後約 30 年以上経過した水道管には例外なく使用されていると考えられる。

一例として、横浜市における鉛管の布設状況を示す。公設管は、平成 12 年度末までにすべて撤去する作業が進んでいる（図-1）が、全給水戸数 143 万戸のうち約 20 %にあたる約 28 万戸で、何らかの形で鉛管を使用している。

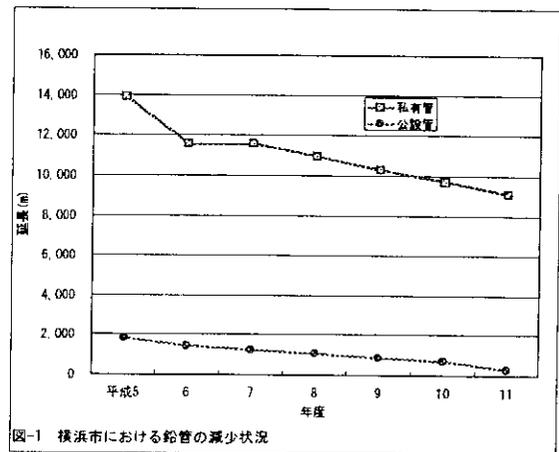


図-1 横浜市における鉛管の減少状況

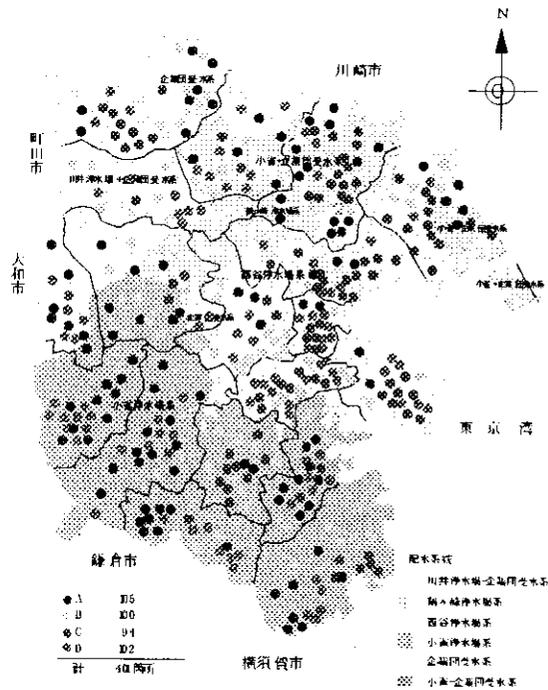


図-2 横浜市の配水系統と鉛検査箇所

2) サンプル数の決定
鉛管の調査対象の母数が決定したら効率よく、しかも精度よいサンプル数を決定するために、無作為で抽出数を選定する。抽出には鉛管を布設延長別にグループ分けしたり、布設年代別にグループ分けした中から抽出する 2 段階無作為抽出法などがある。

今回の報告では、横浜市水道局の給水工事

台帳から鉛管使用家庭を選定し、使用箇所・布設延長別にグループ分けしたのから抽出した。

グループとしては、メータ前後で使用されている延長 3m 以下のグループ A、メータ前後の以外の宅地内で 7m 未満で使用されているグループ B、私道部分などで 7m 以上使用されているグループ C と鉛管を全く使用していないグループ D とした。

それぞれのグループにおける採水箇所は図-2 に、管延長などは図-3 に、管の布設年代は図-4 に示した。

- A グループ：鉛管布設延長が 3m 以下・・・・・・105 か所
- B グループ：鉛管布設延長が 3m 超～ 6.9m 以内・・・・・・100 か所
- C グループ：布設延長が 7m 以上・・・・・・94 か所
- D グループ：鉄管のみで鉛管が全く使用されていないもの・102 か所

調査対象の水道事業体で給水区域が広く、かつ給水系統が複数ある場合には、給水区域の水質特性、人口、給水面積などの地域特性を考えることも重要である。今回は、配水系統、配水量等をも勘案して市全域から採水した。

3) 統計的サンプリング手法

給水区域内の鉛管の使用戸数に対して、統計上信頼できるサンプリング方法を選択しなければならない。調査対象としている全体（母集団）が小さい場合には全数調査も可能であるが、大きな母集団では時間、経費、労力などの制約があり全数調査は不可能である。このような場合には、母集団からいくつかの標本を抽出し母集団の特性を解析する無作為抽出法（ランダム抽出）が優れている。母集団が大きい場合には無限母集団として取り扱うが、200 を超える母集団であれば無限母集団として取り扱っても統計結果にそれほど差は生じない。

抽出する標本数は、母集団に比べ少ないと不正確な結果しか得られない。母集団の特性は信頼度と誤差で表され、大きさ N の標本を抽出した時、鉛が基準値を超過する数 m は、標本比率 m/N で表され、母数は比 p : $p - 1$ で表され、正規分布 $N(p, p(1 - p)/N)$ で近似される。

表-4 各行政区別の流水及び停滞水試料数

No	行政区	面積(km ²)	給水人口	試料数	
				流水	停滞水
1	鶴見	32.38	252,320	26	25
2	神奈川	23.43	208,904	25	21
3	西	6.98	76,788	16	16
4	中	20.24	121,973	18	18
5	南	12.63	194,351	23	21
6	港南	19.86	222,610	25	25
7	保土ヶ谷	21.81	199,604	24	24
8	旭	32.78	251,504	26	26
9	磯子	19.02	166,806	21	21
10	金沢	30.68	205,566	25	25
11	港北	31.37	291,363	28	25
12	緑	25.42	154,150	20	20
13	青葉	35.05	265,025	25	25
14	都筑	27.89	147,401	20	20
15	戸塚	35.70	248,695	24	22
16	栄	18.55	118,968	18	18
17	泉	23.56	145,420	19	19
18	瀬谷	17.11	121,489	18	18
合計		434.46	3,392,937	401	389

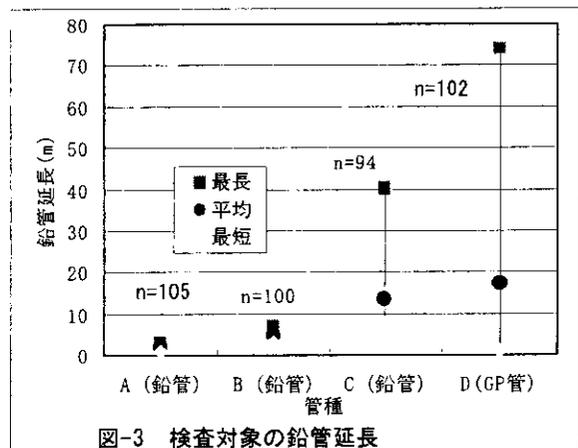


図-3 検査対象の鉛管延長

母比率 p が予測できるとき、抽出標本数 N は (1) 式で求められる。

$$N = (z(\alpha/2)/E)^2 p(1-p) \dots (1)$$

一方、母比率 p が予想できない場合には (2) 式で抽出標本数を求める。

$$N = 1/4 (z(\alpha/2)/E)^2 \dots (2)$$

ここでは母比率が予想できない場合の (2) 式に E (誤差率 5%) = 0.05, 信頼度 ($z(\alpha/2)$) は、正規分布表から $z(0.05) = 1.65$ を求めると、 $N = 272$ と算出され、信頼度が 90% で、誤差が 5% 以内の母集団の特性が求められ、およそ 300 戸を抽出すればよいと言える。なお、データの信頼度と母集団の誤差範囲及び標本抽出する戸数との関係を表-5 に示した。

横浜市における鉛の実態調査では、調査対象とした 28 万戸の母集団は鉛管使用家庭を約 300 戸、鉄管使用家庭を約 100 戸それぞれ抽出したので、母集団の鉛濃度については信頼度 90%、誤差は 5% 以内、鉄濃度は信頼度 95%、誤差は 10% 以内で推定される。横浜市内に存在する 28 万戸の鉛管布設家庭の鉛濃度と同時代に布設された鉄管を使用した家庭における鉄濃度を信頼度を 90 ~ 95% で、また最大誤差を 5% 以内で推定される。

4) 調査時期の決定

鉛は水温が高いほど溶出すると言われている。そのため、鉛の最大溶出濃度を推定する場合には、水温が高い夏期を調査時期に選定し、平均的な鉛溶出量を推定するためには、比較的水温が落ちついている春期か秋期に調査を行うことが望ましい。また、年間を通じての鉛の溶出量を推定するには夏期と冬期に分けて調査を行う必要がある。今回の調査では、流水時における水質調査は 7 ~ 8 月の水温が高い時を選び、停滞水の調査については、作業手順から 11 ~ 12 月の比較的水温が低い時期とした。

(2) サンプルングについて

1) 流水と停滞水の定義

一般的な水道水の採水は「1993 年度版上水試験法」では、水道本管の水に入れ替わった流水を採取するとしている。そこで、今回の流水は、水道本管までの延長や口径を考慮に入れ、さらに水温や残留塩素を測定して本管の水に入れ替わったことを確認した後、水

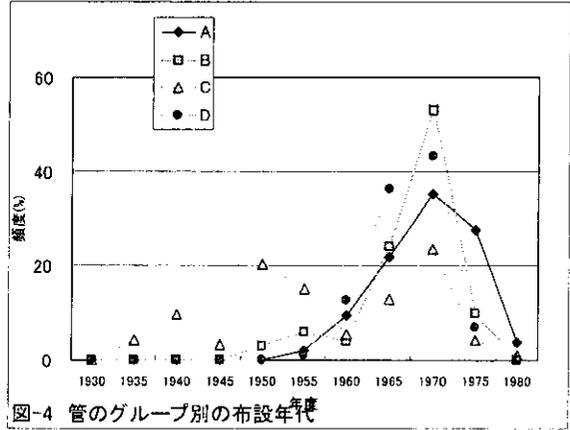


図-4 管のグループ別の布設年代

表-5 母集団の信頼度及び誤差からみた抽出標本数との関係

母集団の信頼度	母集団の誤差	抽出標本数
90%	10%	68
	5%	272
	1%	6,806
95%	10%	97
	5%	384
	1%	9,604
99%	10%	177
	5%	708
	1%	17,689

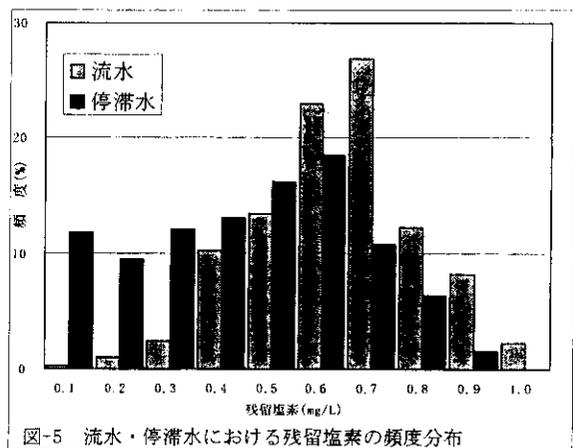
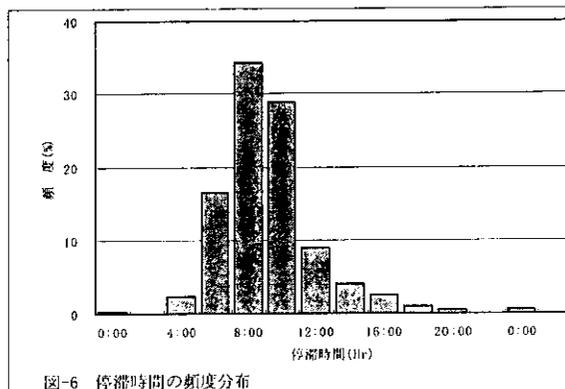


図-5 流水・停滞水における残留塩素の頻度分布

道水を採取した(図-5)。流水の残留塩素は 0.1 ~ 1.0mg/L で、およそ 50 % の家庭の残留塩素濃度は 0.6 ~ 0.7mg/L で平均値は 0.60mg/L であった。

一方、停滞水は、各家庭の生活パターンが異なり停滞時間などの条件設定が困難であったことから、各家庭に依頼して朝一番の水道水 5L を採水し、このうちの 500ml を検査に使用した。この際に、朝一番の採水

時刻と前日の使用終了時刻とを記録してデータとして停滞時間とした。なお、今回の調査した停滞時間の平均値は 8 時間 17 分であった。(図-6)。停滞水の残留塩素濃度は、0.00 ~ 0.10mg/L の家庭が 10 % 強を占め、平均値は 0.40mg/L であった。



2) 検査方法

表-6 検査方法と定量下限

採水にあたっては、金属関連の検査と同様に、あらかじめ水道水で洗浄した後、蒸留水で水洗いし、硝酸で処理した後、脱イオン水で水洗した 500ml ポリエチレン製瓶で採水し、「上水試験方法(1993)」に従い、それぞれ検査した。なお、分析項目は、最初に行った流水検査の時、配水システムを確認する目的で、硫酸イオンなどの検査を行ったため停滞水の検査項目とはやや異なる。なお、検査項目と定量下限は表-6.のとおりである。

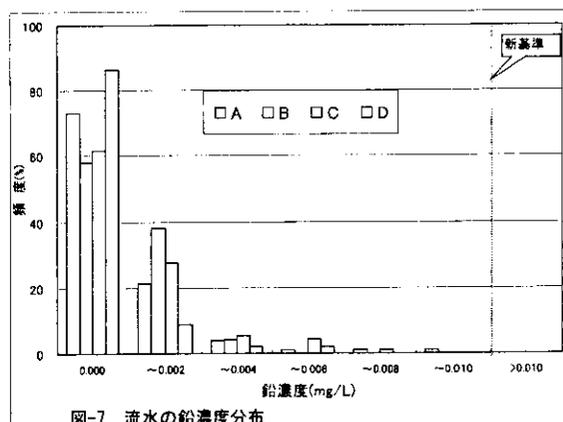
No	水質検査項目	検査方法	定量下限
1	水温	棒状温度計	0.1℃
2	残留塩素	オルトリジン法	0.01mg/L
3	pH値	ガラス電極法	0.01
4	電気伝導率	電位差法	0.1mS/m
5	鉛	フレイムレス原子吸光法	0.001mg/L
6	アルミニウム	ICP発光分析法	0.01mg/L
7	鉄	ICP発光分析法	0.01mg/L
8	亜鉛	ICP発光分析法	0.1mg/L
9	塩素イオン	イオンクロマト法	0.1mg/L
10	硝酸性窒素	イオンクロマト法	0.01mg/L
11	硫酸イオン	イオンクロマト法	0.1mg/L

3. 3 調査結果

(1) 流水における結果

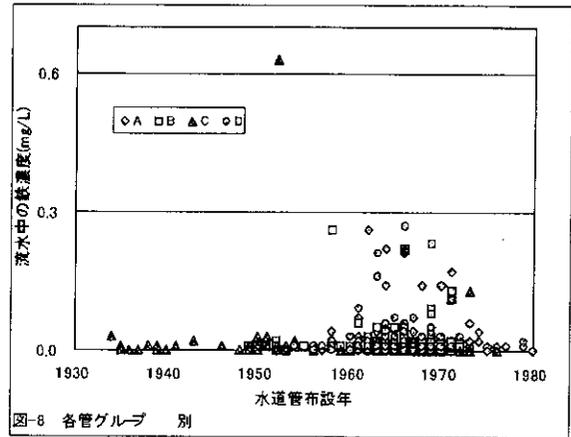
1) 流水中の鉛濃度について

流水中の鉛濃度は、図-7 に示したように、鉛管使用家庭のおよそ 60 % 以上では全く検出されず、検出されたとしても 0.02mg/L 以下が 20 ~ 40 % を占めていた。鉛管の対照試験とした鉄管のみの D グループでは鉛が全く検出されない家庭が 85 % であったことから、流水では鉛の溶出は問題ないレベルであると言える。なお、流水における鉛濃度の最高値は 0.09mg/L であった。



2) 流水の鉄濃度について

流水の鉄濃度は、11 か所で基準値を上回る結果となった。そのため異常値が出た場所の水道本管の鉄濃度を検査して異常がなかったことから、宅地内配管の老朽化により、鉄錆が溶出したものと考えられた。そこで再度採水する際、やや多めに水道水を流した結果、1 か所を除きすべてが基準値以内となった。基準値を超過 (0.63mg/L) した家庭は、水道管を布設後約 50 年が経過しており、しかも留守にしていたため台所の給水栓は使用されていなかった。その後の採水では、停滞水量の 10 倍以上を排水した結果、鉄濃度は基準値以内となったが、今回の調査では超過したデータをそのまま採用した (図-8)。



3) 水質項目との相関関係

流水における鉛濃度と他の水質項目、鉛管特性との相関関係を表-7 に示した。鉛濃度の上昇に伴い増加すると言える (有意水準 1% で相関あり) ものは鉄、亜鉛濃度であった。この 2 項目は管内面の腐食状態に関係するもので、検査対象の水道管は布設後、平均で 38 年を経過しているため老朽化によるものと考えている。

なお、その他の水温、残留塩素、pH 値などの水質項目や水道管内面の接触面積などとは全く相関が認められなかった。

表-7 流水における鉛に関する単相関行列

	鉛	布設年	口径	管延長	水温	残塩	pH	伝導率	アルミ	鉄	亜鉛	塩素イオン	硝酸イオン	硫酸イオン	接触面積	比面積
鉛	1.000	0.125	-0.165	0.136	0.065	-0.063	0.033	-0.039	0.160	0.402	0.340	-0.082	-0.060	-0.061	0.062	-0.005
布設年	0.125	1.000	-0.267	0.356	-0.124	0.175	0.310	-0.171	0.333	-0.109	-0.092	-0.216	-0.234	-0.260	0.200	0.054
口径	-0.165	-0.267	1.000	-0.189	-0.057	-0.130	-0.052	-0.007	-0.077	0.168	0.018	0.042	0.053	0.045	-0.052	0.031
管延長	0.136	0.356	-0.189	1.000	0.034	0.071	0.179	-0.141	0.184	-0.133	-0.113	-0.104	-0.170	-0.213	0.961	0.794
水温	0.065	-0.124	-0.057	0.034	1.000	-0.198	-0.269	0.370	-0.249	0.065	0.111	0.399	0.280	0.312	0.055	0.047
残塩	-0.063	0.175	-0.130	0.071	-0.198	1.000	0.104	-0.143	0.127	-0.193	-0.193	-0.136	-0.096	-0.143	0.039	0.019
pH	0.033	0.310	-0.052	0.179	-0.269	0.104	1.000	-0.596	0.781	-0.145	-0.054	-0.463	-0.713	-0.831	0.134	0.076
伝導率	-0.039	-0.171	-0.007	-0.141	0.370	-0.143	-0.596	1.000	-0.499	-0.001	-0.037	0.802	0.861	0.849	-0.121	-0.111
アルミ	0.160	0.333	-0.077	0.184	-0.249	0.127	0.781	-0.499	1.000	0.019	0.136	-0.484	-0.615	-0.707	0.114	0.040
鉄	0.402	-0.109	0.168	-0.133	0.065	-0.193	-0.145	-0.001	0.019	1.000	0.538	-0.046	0.025	0.065	-0.105	-0.034
亜鉛	0.340	-0.092	0.018	-0.113	0.111	-0.193	-0.054	-0.037	0.136	0.538	1.000	-0.081	-0.057	0.006	-0.108	-0.053
塩素イオン	-0.082	-0.216	0.042	-0.104	0.399	-0.136	-0.463	0.802	-0.484	-0.046	-0.081	1.000	0.836	0.633	-0.073	-0.084
硝酸イオン	-0.060	-0.234	0.053	-0.170	0.280	-0.096	-0.713	0.861	-0.615	0.025	-0.057	0.836	1.000	0.878	-0.140	-0.113
硫酸イオン	-0.061	-0.260	0.045	-0.213	0.312	-0.143	-0.831	0.849	-0.707	0.065	0.006	0.633	0.878	1.000	-0.170	-0.109
接触面積	0.062	0.200	-0.052	0.961	0.055	0.039	0.134	-0.121	0.114	-0.105	-0.108	-0.073	-0.140	-0.170	1.000	0.891
比接触面積	-0.005	0.054	0.031	0.794	0.047	0.019	0.076	-0.111	0.040	-0.034	-0.053	-0.084	-0.113	-0.109	0.891	1.000

注：各欄の網掛けは相関係数が0.3以上あり有意水準1%で有意を表す。

(2) 停滞水における結果

調査対象家庭の停滞時間は平均 8 時間強であったが、一般的に 8 時間前後停滞するものと思われる。長時間停滞することで水質悪化が認められるかどうかを検証した結果、鉛や鉄濃度の上昇が認められ、特に鉄濃度の上昇が顕著であった。

1) 鉛濃度

停滞水の鉛濃度は、図-9 に示したように、鉛管を使用している家庭の 40 ~ 50 % では全く鉛は検出されず、80 % 以上の家庭では新基準値の 1/2 以下で、現行の基準値である 0.05mg/L を超過したものはなかった。しかし、鉛管を使用している 5.5 % の家庭では、新基準値を上回る鉛が検出された。

新基準値を超過した傾向を、停滞時間と鉛濃度との関係から見ると個々のデータではかなり差があるものの全体的に見ると 15 時間以上停滞すると鉛濃度が急上昇していた（図-10）。また、管種別には A グループで 2 検体、B, C グループでそれぞれ 7 検体と、管の布設延長が長いものほど鉛の超過検体数は多かった。A グループにおける鉛濃度は、対照とした鉄管のみの D グループと差がなかったことから、鉛管の延長が 3.0m 程度では、停滞水でも鉛の溶出はほとんど問題ないものと思われる、鉛管延長が長いグループ B や C では、明らかに鉛濃度が高くなることが認められた（図-11）。

2) 鉄濃度

停滞水においては鉄濃度の上昇が顕著に見られ、調査対象となった 389 戸のおよそ 20 % で基準値 (0.3mg/L) を超過していた。そして、最高値は 2mg/L を超え、早朝などにはかなり赤水となることが考えられた（図-12）。

鉄濃度は、停滞時間とともに上昇し（図-13）、16 時間以上停滞すると基準値を超過することが予想された。

基準値を超過する割合がかなり高い理由として、調査対象の鉛管は既に使用を中止してから 20 年以上経過したこと。また、鉄管についても使用を中止してから 30 年が経過した古い管を主として検査したためと考えられた。

停滞水において、鉛及び鉄が基準値を超過した数は図-14 に示したとおりである。全般的

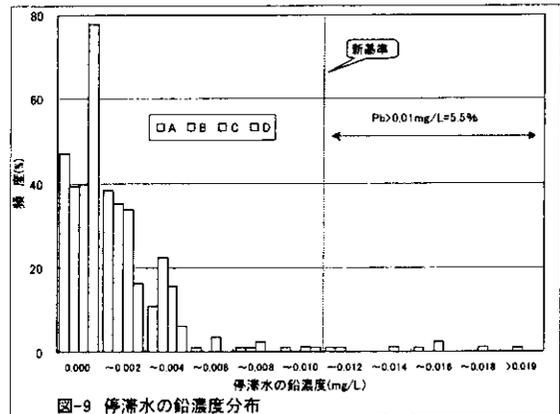


図-9 停滞水の鉛濃度分布

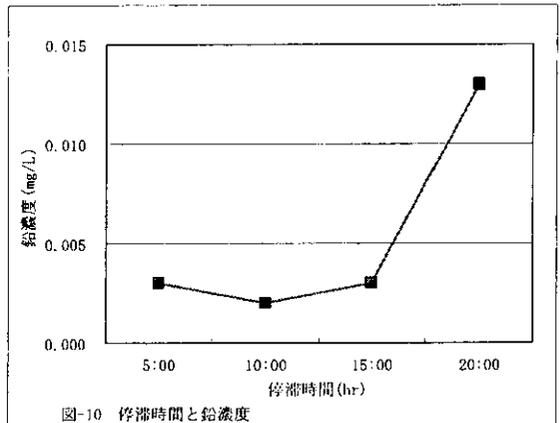


図-10 停滞時間と鉛濃度

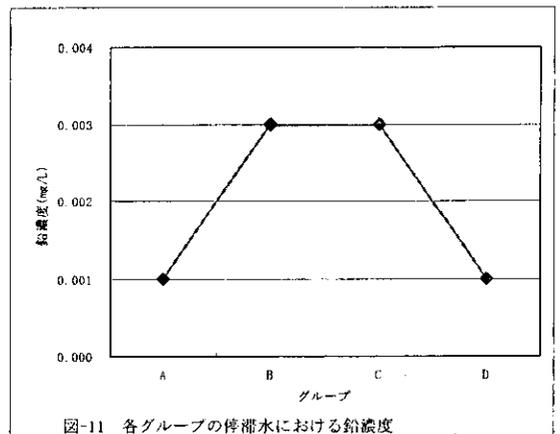


図-11 各グループの停滞水における鉛濃度

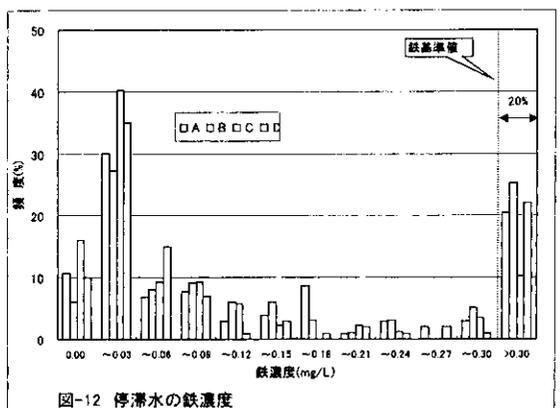


図-12 停滞水の鉄濃度

にどのグループでも鉄は基準値を超過する割合が高く、一方、鉛についてはB及びCグループで新基準値を超過する割合が高かった。また、鉛と鉄の両方が基準値を超過した割合が高いのはBグループで、他のグループより顕著であった。

3) 他の水質項目との相関関係

停滞水において鉛濃度の上昇には、停滞時間及び鉄濃度が関与している傾向が見られた(表-8)が、その他の項目は全く鉛濃度との相関は認められなかった。

4) 実験施設における鉛の溶出状況

市内全域で同一家庭で、流水については401戸、停滞水については389戸の水質実態調査を実施したが、これらの結果を補完するため長期間実際に家庭に布設されていた鉛管を撤去したものをを使ったモデル配管を組み込み、流水及び8～24時間停滞させた後の鉛の溶出状況を実験的に確かめた。実験施設の配管は、図-15のとおり年代別(1960年, 1970年, 1975年布設)に2本ずつ3系統6本とし、鉛管の延長はすべてφ20mmのものを1mとした。また、別に鉛

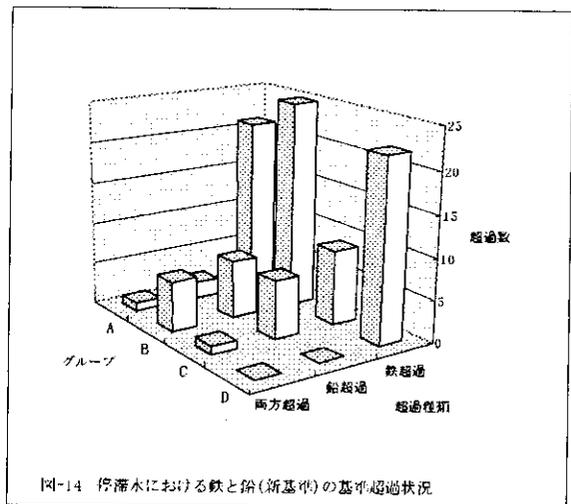
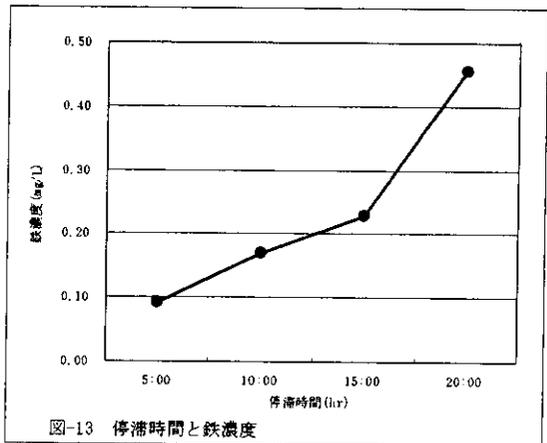


表-8 停滞水における鉛に関する単相関行列

	鉛	布設年	口径	管延長	停滞時間	水温	残留塩素	pH値	アルミ	銅	鉄	マンガン	亜鉛	接触面積
鉛	1.000	0.012	0.013	0.105	0.304	-0.015	-0.128	0.079	0.150	0.013	0.320	0.121	0.098	0.099
布設年	0.012	1.000	0.389	-0.554	0.021	-0.109	-0.157	-0.320	-0.084	0.117	0.088	0.120	0.046	-0.402
口径	0.013	0.389	1.000	-0.075	-0.029	-0.063	-0.070	-0.146	-0.052	0.139	0.076	0.075	0.054	0.186
管延長	0.105	-0.554	-0.075	1.000	-0.064	0.029	0.187	0.202	0.070	-0.092	-0.112	-0.150	-0.095	0.939
停滞時間	0.304	0.021	-0.029	-0.064	1.000	-0.079	-0.132	0.039	0.077	0.094	0.117	0.149	0.091	-0.077
水温	-0.015	-0.109	-0.063	0.029	-0.079	1.000	0.004	-0.010	0.055	-0.024	-0.089	-0.051	-0.073	-0.016
残留塩素	-0.128	-0.157	-0.070	0.187	-0.132	0.004	1.000	0.071	-0.029	-0.122	-0.532	-0.513	-0.490	0.147
pH値	0.079	-0.320	-0.146	0.202	0.039	-0.010	0.071	1.000	0.375	-0.228	0.036	-0.037	0.051	0.158
アルミ	0.150	-0.084	-0.052	0.070	0.077	0.055	-0.029	0.375	1.000	-0.097	0.144	0.044	0.018	0.047
銅	0.013	0.117	0.139	-0.092	0.094	-0.024	-0.122	-0.228	-0.097	1.000	0.001	0.054	0.103	-0.086
鉄	0.320	0.088	0.076	-0.112	0.117	-0.089	-0.532	0.036	0.144	0.001	1.000	0.724	0.535	-0.103
マンガン	0.121	0.120	0.075	-0.150	0.149	-0.051	-0.513	-0.037	0.044	0.054	0.724	1.000	0.553	-0.152
亜鉛	0.098	0.046	0.054	-0.095	0.091	-0.073	-0.490	0.051	0.018	0.103	0.535	0.553	1.000	-0.080
接触面積	0.099	-0.402	0.186	0.939	-0.077	-0.016	0.147	0.158	0.047	-0.086	-0.103	-0.152	-0.080	1.000

注:各欄の網掛けは、相関係数が0.3以上あり、有意水準1%で有意を表す。

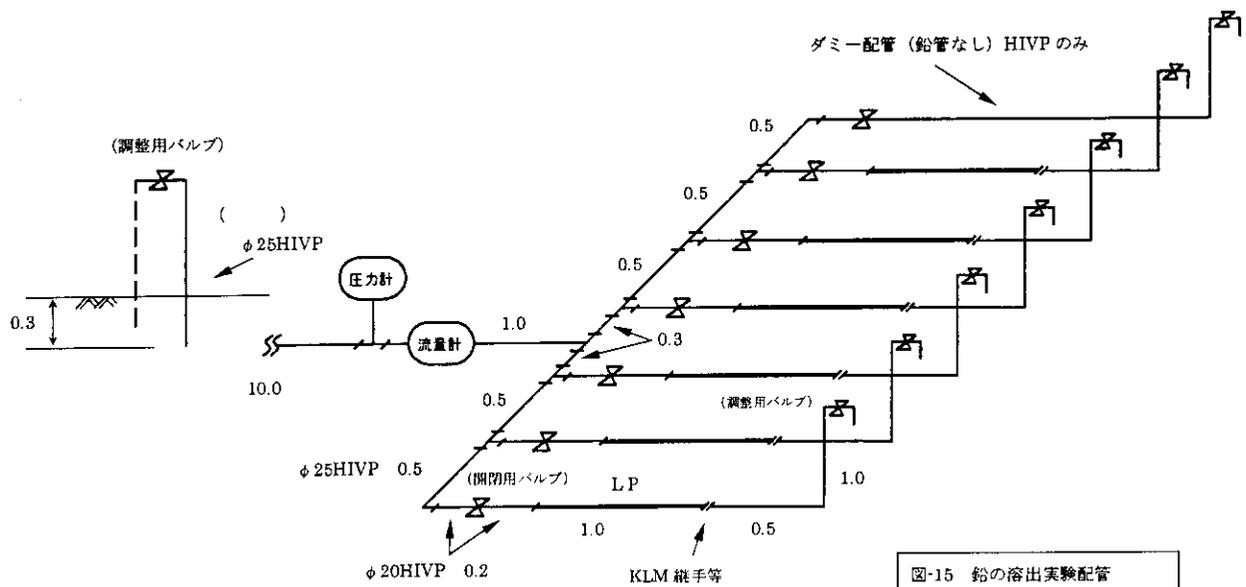
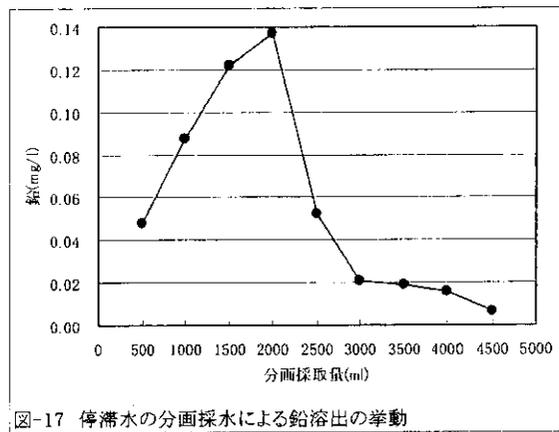
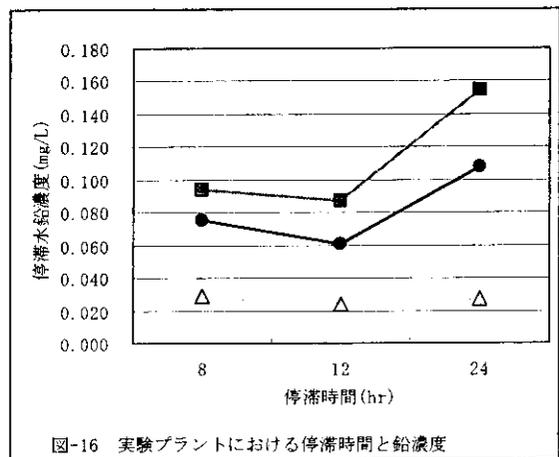


図-15 鉛の溶出実験配管

管を用いない対照管（ダミー管）を1本設置した。

流水については、全て鉛は新基準値の 1/10 以内で問題なかったが、停滞時間が 8 ~ 12 時間の間では、鉛濃度は高くないが、12 時間以降、鉛濃度が上昇してくる。このことは、市内の実態調査と状況がほぼ一致した(図-16)。停滞水で鉛濃度が上昇した水道水をどの程度排水すると鉛濃度が減少するかを調べた結果が図-17である。この実験配管の鉛管部分には約 314ml が停滞する。蛇口から鉛管の部分までに滞留している水量はおよそ 500ml であるため、最初の 500ml を排水してから管内に溶出した鉛濃度を測定した。500ml ずつ分画した鉛濃度でみると 1.5L を排出するまで鉛濃度は上昇していた。その後、鉛濃度は急激に濃度が下降したが、口径 20mm の鉛管が 1m 布設してある場合には、鉛管部分の停滞水量の 10 倍以上である 4L を排水しないと新基準値以下とならなかった。



5) メンブレンフィルター・pH 調整による鉛の除去

鉛管から溶出した水を各孔径のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液中の鉛濃度を測定したのが図-18で、元の液の鉛濃度を 100% として相対濃度で示してある。2 μm のフィルターでろ過すると、60% の鉛がフィルターで除去され、ろ液には 40% の鉛が残ることを意味している。そして 0.6 μm のフィルターで、ろ過するとおよそ 90% の鉛がフィルターで捕捉され除去された。このことから水道水中の鉛は 0.6 μm 程度以上の粒子が 90% を占めているものと思われる。従って、中空糸膜を用いたろ過器（浄水器）でも鉛が除去