

原子吸光分析法による水道水中の亜鉛の定量 および亜鉛の溶出の原因

秋 山 悌 四 郎

1 緒 言

本学は1966年4月に開学したのであるが、当時学内の水道水が著しく白濁していたので、その原因を追究するために本研究に着手したのである。新築の鉄筋高層ビルの水道水がこの現象が著しいと考えたので、これを調査の対照とした。

白濁物質が亜鉛引鉄水道管より溶出する亜鉛に原因することが判明したので、この溶出の原因を解明し、あわせて、亜鉛の人体への生理作用を文献により調査した。

亜鉛の分析法は最近急速な発展をとげた原子吸光分析法を採用した。

本法は1955年、オーストラリアの Walsh ⁽¹⁾ によって実用化されて以来、各分野において広く応用されるようになった。

文献も総説的のものから始まり、現在は枚挙にいとまがない程であるが、同法による亜鉛の定量には、今井、松本等のものがある。最近 ⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾ はさらに、原子蛍光法が使用され著しく感度を上げ、ppbの単位の測定まで可能になってきた。

原子吸光分析は、基底状態にある原子が同種の元素から放射される特定の波長の光を吸収する現象を利用したもので、試料溶液を噴霧して炎光部に導くと各元素は解離熱により原子状となる。この炎光中を各元素特有の共鳴線と同じ波長の光が通過すると、その濃度に応じて光が吸収されるので、その吸光度を測定して定量分析をおこなうことができるのである。本法は検体が液状であれば直ちに分析が可能であり、試料は極めて少量でよく、共存物質の影響も少な

く、また極めて短時間のうちに多数の試料を消化し、なお直ちに分析結果が求められるのである。しかし、本法の欠点としては共鳴線を出す中空放電管 (Hollow Cathode Lamp) が非常に短寿命であり、かつ元素ごとに別々に備えて交換使用することと、相当な高価であるということである。

2 実 験 方 法

2.1) 原子吸光分析の装置および検量線

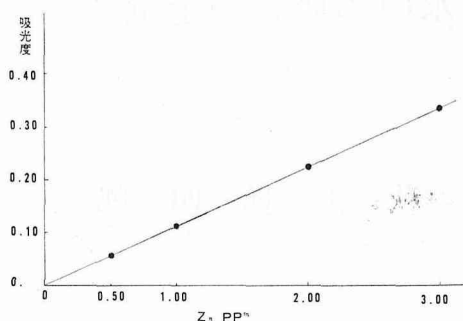
日立 139形分光光度計付属0420原子吸光装置を使用した。

亜鉛の標準は Merck 社製 金属亜鉛粉末の一定量を10%塩酸にて溶解して、それを白金皿にて蒸発乾固して、遊離塩酸をとばしてから一定量の蒸留水とのかして標準原液とした。原液を希釈して、0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ppm の標準溶液を作成して使用した。なお試料と同一条件にするために、100mlにつき10% HCl 0.1mlを加えた。測定条件は次の如くである。

表1 測定条件原子吸光分析

ホロカソードランプ		Zn
波 長	mμ	213.7
放 電 電 流	mA	15.
ス リ ッ ト 布	mm	0.25
光電子増倍管	Coase	5.
印 加 電 圧	Fine	8.
アセチレン 圧	kg/cm ²	0.4
同 流 量	ℓ/min	1.5
空 気 圧	kg/cm ²	1.5
同 流 量	ℓ/min	7.0

図1 亜鉛の検量線



2.2) 水の分析法

水の分析法は水道法による水質基準に関する厚生省令に大体準拠した。

pHは 東洋濾紙KK製アンプル入標準着色水溶液による比色法, 残留塩素はオルトトリジンによる比色法, アルカリ度はメチルオレンジを指示薬として $1/100$ N HCl にて滴定した。硬度は EDTA 法により総硬度を求めた。

Cl^- は Mohr 銀滴定法により, KMnO_4 消費量は $1/100$ N KMnO_4 溶液を用いて常法によりもとめた。濁度は白陶土による常法によった

2.3) 試料

最近のビルの水道管はみな亜鉛引鉄管を使用し, 鉛管, 銅管, ヴィニール管は使用していない。

ビルが新築され竣工式をあげ入居すると同時に各ビルの湯呑場で採水を始め, 蛇口から放出する最初の 100ml を採取した。なお毎月採取をつづけて, 経月変化を調べた。

採水時間は朝の勤務開始直後の8時30分から9時30分の間とし, 時間の経過につれて試料の白濁するのを防止するため10% HCl 0.1 ml を各試料に加えた。試水の採取の個所は次のごとくである。

- A) 山梨県警察清明寮 昭和42年8月14日竣工, 4階建 延面積 924m^2
- B) 国鉄甲府管理事務所 昭和42年10月竣工, 地下1階, 地上6階建, 延面積 4.860m^2

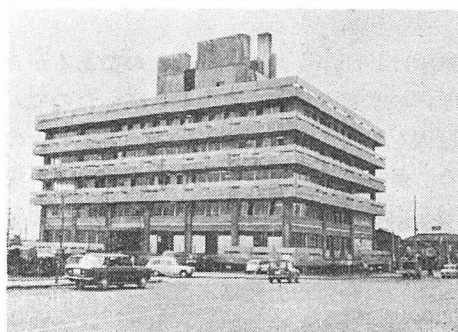


写真1 国鉄甲府管理事務所

- C) ダイタビル (中央銀行駅前支店) 昭和43年4月28日竣工, 6階建, 延面積 $2,980\text{m}^2$
- D) 明治生命ビル 昭和43年4月13日竣工 6階建, 延面積 $2,320\text{m}^2$
- E) 一般住宅 甲府市山宮町県営分譲住宅 昭和43年4月竣工, 約 60m^2 の平家建住宅 20戸がある団地の中の1戸, 水道本管より径 25mm のヴィニール管にて約 100m 引き, 立上りは径 13mm の銅管を使用す。
- F) 山梨県立女子短期大学 昭和41年4月竣工, 本館3階建 延面積 $3,915\text{m}^2$

3 実験結果 表2 水道水の亜鉛含有量

場所 採水 年月日 階数	警察清明寮		鉄道管理局			ダイタビル			明治生命	
	42. 8.15	42. 9.16	42. 8.22	42.10. 6	42.11.10	43. 2.28	43. 3.28	43. 4.23	43. 4.13	43. 5.17
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1 階	0.63	0.40	—	3.96	2.42	2.48	0.64	0.84	—	—
2 階	1.05	0.97	0.53	1.50	0.02	—	—	—	6.36	1.62
3 階	0.96	0.71	0.90	0.54	0.02	12.72	4.56	1.85	5.88	1.80
4 階	1.05	1.18	1.00	0.54	0.02	1.12	0.54	2.73	29.92	2.24
5 階			5.95	5.46	1.20	0.96	1.00	2.73	6.36	0.15
6 階			3.50	8.20	2.90	4.96	5.84	1.79	7.68	2.00

場所 採水年月日 階 数	一 般 住 宅			放 水 試 験				
				県立女子短大会議室水道				
	43. 4.24	43. 5. 5	43. 5.18	月日 43. 5.13	放水時間	月日 43. 5.28	放水時間	月日 43. 5.28
	ppm	ppm	ppm	場所	ppm	分	ppm	分
1 階	0.24	0.24	0.08	1階 120号 室	3.70	0	4.52	6
				2階 図 書 館	2.80	1	7.02	7
				2階 会 議 室	3.54	2	3.36	8
				2階 保 健 室	3.68	3	1.04	9
						4	0.70	10
						5	0.48	
								0.31

3.1) 新築ビル水道水の亜鉛含量

表2に示すごとくである。

清明寮は開寮の翌日最初の試料をとったが意外に含量は少ない。鉄道管理局は8月22日には2, 3階と4階の一部に入居しており, 5, 6階は全く未使用であったので水が貯留しておくためその含量が著しく多い。11月10日には既に5, 6階にも入居しその数は常時 200人を越え水の使用料も増加したのでその含量が少なくなった。

ダイタビルは, 2階には湯呑所がなく, 3階は休憩室の流し場であるので一般に使用しておらないので含量が多い。6階も同様と考えられる。明治生命ビルの4月13日, 6階の試料は著しく含量が多いが, その原因は後述する。

一般的に日時の経過につれて減少していく傾向にある。

一般住宅は, 引入管はビニールおよび銅管を使用しているために含量は少ない。

3.2) 水道水を放流した場合の亜鉛含量

本学は開学してからすでに2年半を経過しているが, 日常使用量の少ない場所の水道水の亜鉛含量は表1に示すごとくである。会議室は常時使用していないので, 水道の蛇口を一杯にあげて(1分間の放水量約19ℓ)放水し, 亜鉛含有量の経時変化を求めた。表2に示すごとくである。最初はクロム鍍金のカランの部分に貯留していた水であるので1分経過したときの水が

最大値を示すのであろう。6分間の放水で大体0.31ppmで一定値を示す。

3.3) 亜鉛引鑄鉄管中に貯留せる水道水の亜鉛含量

現在, 甲府市水道局にて使用している亜鉛引鑄鉄管の新品(長さ1.1m, 内径2.5cm)を分与して戴き, これに表3に示す水質を有する甲府市水道水 500mlを注入して, 次の様な結果を見た。

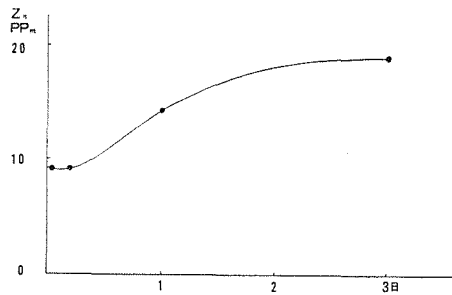
表3 甲府市水道水の水質(本学内にて試料採取)

PH	7.2
蒸発残留物	154.0 ppm
塩素イオン (Cl ⁻)	7.72
硬度 (CaCO ₃)	71.12
メチルオレンジ, アルカリ度 (CaCO ₃)	54.80
過マンガン酸カリ消費量	2.20
残留塩素	0.3

表4 亜鉛引鉄管に貯留せる水道水の亜鉛含量

水道水500ml注入して100mlずつ順次取出す	放 置 時 間	亜 鉛 含 量	濁 度
		ppm	
100ml	1 時	9.0	—
100ml	5 時	9.0	—
100ml	1 日	14.0	125°
100ml	3 日	18.4	180°

図2 亜鉛引鉄管に貯留せる水道水の放置
時間と亜鉛含量

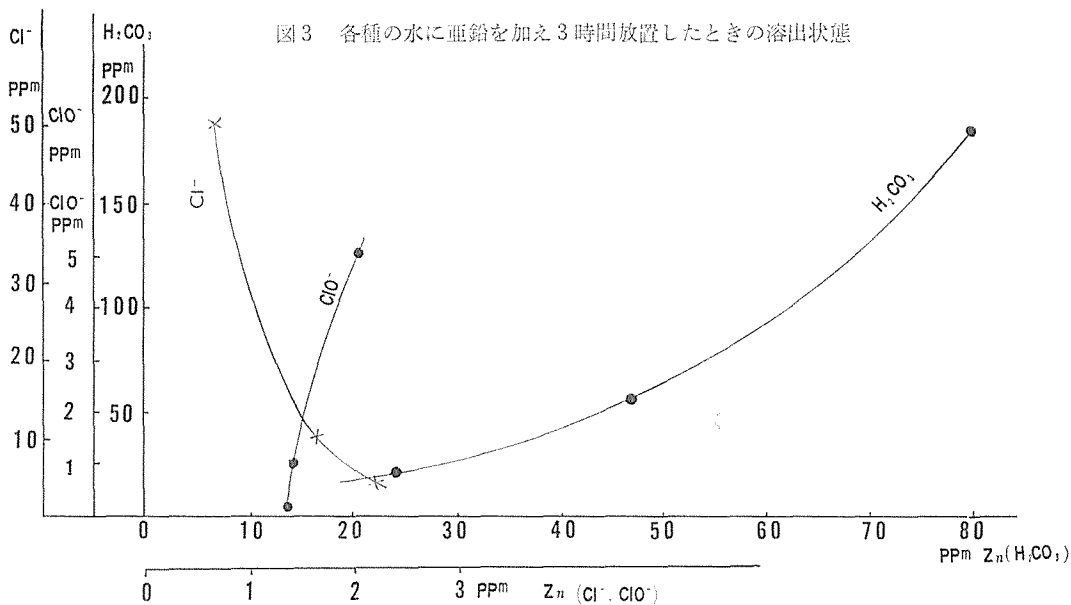


3.4) 蒸留水に各種の塩類および炭酸ガス を加えたものを使用したときの亜鉛 の溶出

表5に示すように、よく煮沸した蒸留水に
特級食塩を種々の量に加え、また大理石に塩酸
を作用させ、キップの装置により炭酸ガスを発
生せしめ蒸留水中に種々の濃度に吹込み、また
一定濃度の高度晒粉溶液を種々の割合に加えた
試料水 100 ml に各特級亜鉛末 5 g を加え 3時間
24時間放置して濾過して10% HCl 0.1 ml を加え
て亜鉛定量の試料とした。

表5 各種の水に亜鉛末を加えたときの溶出状態

H ₂ CO ₃ を含有する水										
実験番号	試料水	H ₂ CO ₃	pH	加える 亜鉛末	放置時間	濾液		放置時間	濾液	
						pH	Zn		pH	Zn
A 1	100 ml	186 mg/l	4.1	5 g	3 時間	6.5	80.0 PPm	24 時間	6.8	50.0 PPm
A 2	100	53.2	4.3	5	3	6.6	46.8	24	6.8	16.0
A 3	100	24.8	4.5	5	3	6.8	24.1	24	6.8	10.1
ClO ⁻ を含有する水										
実験番号	試料水	ClO ⁻	pH	加える 亜鉛末	放置時間	濾液		放置時間	濾液	
						pH	Zn		pH	Zn
B 1	100 ml	5.0 PPm	7.6	5 g	3 時間	7.0	2.06 PPm	24 時間	7.0	1.60 PPm
B 2	100	1.0	6.8	5	3	7.0	1.44	24	6.9	1.46
B 3	100	0.1	6.0	5	3	6.9	1.34	24	6.9	1.40
NaCl を含有する水										
実験番号	試料水	Cl ⁻	pH	加える 亜鉛末	放置時間	濾液		放置時間	濾液	
						pH	Zn		pH	Zn
C 1	100 ml	50 PPm	6.8	5 g	3 時間	7.0	0.70 PPm	24 時間	—	0.30 PPm
C 2	100	10	6.0	5	3	6.8	1.62	24	—	1.40
C 3	100	5	6.8	5	3	6.6	2.18	24	—	1.90
蒸留水および水道水										
実験番号	試料水		pH	加える 亜鉛末	放置時間	濾液		放置時間	濾液	
						pH	Zn		pH	Zn
D 1	100 ml	蒸留水	5.8	5 g	3 時	6.8	1.30 PPm	24 時間	7.0	1.70 PPm
D 2	100	水道水	7.0	5	3	6.4	2.19	24	—	3.80



4 亜鉛の溶出の原因

亜鉛の溶出の原因をしるため各種塩類の影響を表5によって考察すると、食塩を加えた場合は Cl^- 濃度が 50ppm 程度なら亜鉛の溶出量は大きく、かへって濃度が大きくなると、減少する傾向がみられる。山梨県水道水は Cl^- 濃度 50 ppm 以下が 95%をしめているので、これは考慮する必要はない。

塩素水の作用については Schumarew がくわしく述べているが、さらに粉を用いての ClO^- の影響は著しいものがなく、普通の水道水と変わらない。著しい影響を与えるものは炭酸であって、図3に示したように、溶存炭酸含量に比例して亜鉛溶出量は増大する。なお、24時間放置したものが、3時間放置より少量であるが、これは、結晶粒子が大となり濾過するとき白濁物質がともに除去されるためであろう。

以上の結果より亜鉛の溶出に最大の影響を与えるのは炭酸であるといえる。

亜鉛引鉄管の新らしいものは、その表面を被覆している亜鉛が、空気酸化と空気中の湿度により Moody⁽¹⁰⁾ によると $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ Pauling⁽¹¹⁾ および垣花⁽¹²⁾ によると ZnCO_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の組成を有する薄膜によっておおわれていると報じている。この被膜は水に対して安定で

あるので、最近ではビルの水道管として使用されるのであろう。

Davies⁽¹³⁾ は水中において $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の生成を報じている。これら複塩の水に対する溶解度は明白でないが、以下の化合物の溶解度は次の通りである。

ZnCO_3 15°C 1 mg/100ml, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 18°C 0.52mg/100ml, ZnO 18°C 0.42mg/100ml

この溶解度を表5と対比してみると、対照として用いた実験番号 D₁, D₂ の蒸留水、水道水の場合はこれらよりやや値は少いが、大体近似値を有し炭酸を含有する水においてはその溶解度が著しく増大する。

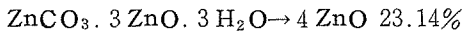
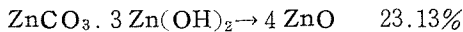
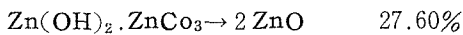
よって、亜鉛引鉄管の表面に生成した塩基性炭酸亜鉛の被膜は、炭酸を含有する飲料水が長時間残留することにより、溶解して、表2に示すように最大値が 10ppm 程度になると考えられる。(表2の明治生命ビル、43.4.13.4階の試料の 29.92ppmは試水の中にこの被膜がはく離して混入したのではないだろうか。)

なお、早川⁽¹⁴⁾ は水中の亜鉛含量と CO_2 , HCO_3^- アルカリ度の相関から $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$ の形で水中に溶解していると報じている。

さらに、表4に示した1日放置の試料水を煮沸して煮沸すると著量の白色沈澱を生ずるの

で、これを 105℃で乾燥し、その灼熱減量を求めたところ 27.72%をえた。

次の複塩の灼熱減量の計算値は以下の如くである。



よって、生じた沈澱は $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3$ ではないだろうか。

要するに、 $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3$ の被膜におおわれていた水道管は炭酸を含有する水道水が長期間残留されるうち、その溶解度の限度 10ppm 位まで亜鉛を溶出すると解釈できる。

5 亜鉛の生理作用

亜鉛の生化学、生理学、病理学的研究の綜説的のものは Vallee⁽¹⁶⁾、我国においては渋谷⁽¹⁷⁾のすぐれた報告がある。これらを基にしてその概況を報告する。

人間の臓器内の亜鉛は Undevwood⁽¹⁸⁾によると脳 30~40、心臓 10~20、肺臓 40~50、肝臓 20~30、脾臓 20~25、脾臓 150~200、腎臓 40~50、(単位 $\mu\text{g/g}$ 湿重量)であった。

山田⁽¹⁹⁾は人間の毛髪、爪、歯などに 200ppm 含有するという。Vallee⁽¹⁶⁾によると、眼球の中に多量の亜鉛があり、とくに犬、狐等の眼球の一部の組織の中には 30,000~90,000($\mu\text{g/g}$ 乾重量)存在する。なお、臓器中の亜鉛含有量は一定であり、飢餓や、亜鉛の投与によってもその分布は影響をうけぬという。渋谷によると亜鉛は、ホルモン ビタミン、酵素などを通じて物質代謝に影響を与えるという。よって亜鉛の過不足によって生ずる症状は、物質代謝の異状によって説明される。

また、Schwaibold⁽²⁰⁾は亜鉛分量がこう丸に多いことから生殖作用に関係があるという。

Scoular⁽²¹⁾は人間 1 日の所要量を 0.3mg/kg と推定している。

甲斐⁽²²⁾は生後 100 日程のラッテに 0.5mg/日 140 日投与して、非投与のラッテと比較して、体重が 1.5 倍増加したことを報じ 成長促進作用を力説している。森川、増田等⁽²³⁾は亜鉛含量 40~160 ppm の水を与え 16 週間マウスを飼育したが体重に

変化がみとめられなかったという。

さて過度に亜鉛を摂取した場合は、真鍮工等が発作的に生ずる熱病を亜鉛熱と呼んでいる。極度の量については富田等⁽²⁴⁾は致死量にあたる $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 0.5g/kg を家兎にカテーテルを用いて人工的に胃内に注入してその影響を調べた。その臓器および組織の変化を調べて、腐蝕毒であると共に実質毒の性質を有しているという。しかし亜鉛熱の発生はみとめなかった。しかし一般には、7~8ppm を数年間使用しても人体には障害が起らなかったという。また、Bartow 等⁽²⁵⁾は 50ppm を含有しているアメリカ水道水を調査した結果、不快な金属臭はあるが、特に健康に悪影響を及ぼす障害はなかったという。

渋谷⁽¹⁷⁾は致死量として次の如く述べている。

犬 静脈注 35~27mg/kg, 猫 皮下注 67mg/kg, 兎 静脈注 38mg/kg, 経口 330mg/kg
ねずみ 皮下注 42mg/kg 経口 57mg/kg である。

又血球に対して亜鉛の塩類は溶血作用を有しているが、又凝集作用もあり、むしろ凝集する力の方が強いと報じている。

植物に対しては亜鉛はその育成や結実に対し有用とされている。「寒冷」や「ひでり」に対する抵抗性は増加し、葉緑素の生成に対し好影響を与える。光合成の速度の増加、同化作用の助長等を Sommev⁽²⁷⁾はあげている。欠乏した場合は育成が抑制され、日照の時には枯死する。果樹では小葉病(Little leaf)の状態を呈する。みかんでははん紋葉(mottle leaf)を生ずる。これは、葉の細胞中の酸化還元平衡の変調による。過多の場合、すなわち、からす麦で 10^{-10} ミリ当量以上、大麦 10^{-4} ミリ当量以上の場合には育成が抑制される。

6 結 言

1, 亜鉛引鍍鉄製水道管はその表面が空気中の炭酸ガスおよび湿度のため極めて安定な塩基性炭酸亜鉛によりおおわれているが、炭酸ガス等を含有する水が長く残留する場合には、その亜鉛が溶出して水中の亜鉛含量は最高 10ppm 位までに達する。

2, この場合水道水を蛇口から6分位放水すれば, その含量0.3ppm 位までに引下げることが可能である。

3, 以上の程度の亜鉛なれば, 人体に対する悪影響を考える必要はない。

4, 水道法による許容量は, アメリカ5 ppm イギリス5 ppm, 日本1 ppm であり, その生理作用より考えるに, 適度の亜鉛は人体に必要であるから, 日本の限度は過少にすぎ, むしろアメリカ, イギリスと同様に 5 ppm 位まで引上げる必要があると考える。

本研究にあたり 水道水の採取に共力して下さった, 各ビルの管理者の方々および水道管を御恵与下さった 甲府市水道局丸山上排水課長に感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) A. Walsh; *Spectrochim Acta* 7 108 (1955)
- (2) 武内, 鈴木, 原子吸光分析法南江堂 (1964)
- (3) 武内, 鈴木, 化学と工業, 15 62 (1962)
- (4) 池田, 基礎分析学講座 (9 卷) 共立出版 (1967)
- (5) 今井, 分析化学 (16) 900 (1967)
- (6) 松本他, 分析化学 (17) 703 (1968)
- (7) V. A. Fassel, *Spectrochim Acta* 18 1127 (1962)
- (8) 秋山, 山梨県立女子短大紀要 1 1 (1967)
- (9) Schükarew, *Z. physik. Chem.* 8 75 (1891)
- (10) G. T. Moody, *proc. Chem. Soc.* 19 273 (1903)
- (11) Pauling, 一般化学 (下) 499 岩波書店 (1963)
- (12) 垣花他, 無機化学 275 広川書店 (1968)
- (13) H. E. Davies, *J. Soc. Chem. Ind.* 18 102 (1899)
- (14) 日本化学会編, 化学便覧 基礎編(1)丸善 (1966)
- (15) 早川, 神奈川県衛生研究所 年報 51 (1959)
- (16) B. L. Vallee *Physiol. Rev* 39 p443~490 (1959)
- (17) 渋谷, 無材化学全書 (VIII—1) 380 丸善 (1962)
- (18) E. J. Underwood, *Acad. Press, New York* (1956)
- (19) 山田, 食品中の微量元素 37 日本食品衛生協会 (1961)
- (20) J. Schwaibold, *Vorratspflegeu. Lebens mittel forsh* 4 100 (1941)
- (20) F. I. Scouler, *J. Nutrit* 17 103 (1939)
- (22) 甲斐, 日本公衆衛生雑誌 12 77 (1965)
- (23) 森川, 増田, 日衛誌 20 5 (1965)
- (24) 富田, 百瀬, 島崎, 科学と捜査 11 373—379 (1958)
- (25) 内藤, 水道協会誌 240 40~47 (1954)
- (26) S. B. Hooker, *Proc. Soc exp. Biol. Med.* 28 319 (1930)
- (27) A. L. Sommer, *Science* 66 432 (1927)
- (28) Scharrer, *Chem zb (11)* 1186 (1934)