

給湯用配水管より溶出する微量金属に 関する研究 I. 銅

木下恵美子・杉浦信彦

Studies on the Trace Elements Melted out from Hot-Water
Supply System I. Copper

Emiko Kinoshita and Nobuhiko Sugiura

I. はじめに

我国における上水道の普及はめざましく、現在の人口当り普及率は全国平均で95%を超え、都市部では完全普及に迫る勢いである（名古屋市99.8%）。上水道の普及にともない水道管素材も変容し、戦前の鉛管に代わり現在では屋外用配管材として主にステンレス鋼管または塩化ビニール管が使用されている。一方、都市高層ビルや一般家庭用の屋内給水・給湯用配管材には、加工性や耐久性のすぐれている銅管が使用されているところが多い（約80%）。ところが近年全国各地において、銅管を使用している給湯器から微量の銅が溶出するため、衛生陶器に青緑色の着色を生じたり洗濯物が変色するといったトラブルの発生、あるいは給湯管の侵蝕がすすみ穿孔を生ずることによる水漏れ事故等のクレームが指摘されるに至った。このような事例は新たな水質汚染のパターンとして健康への影響も気づかれ、銅管使用の是非が上水の生理化学的安全との関わりで大きな社会的関心事となっている。

今回筆者らは一般家庭用給湯器に使用されている銅管からの微量銅イオンの溶出に着目し、その実態と問題点について検討するため給湯水の分析を行ったので報告する。

II-1. 水道水中への銅の溶出

一般に銅、鉄など金属の水に対する溶解の程度には、水質（物理・化学的性状）が大きく影響すると考えられている。今回は予測される各種要因のうち水温と pH の 2 点にしぼり、銅および鉄イオンの溶出量の経時的变化を Landers-Zak 法 (Cu) および Nitoroso-PSAP 法 (Fe) に準拠して測定した。

2 給湯用配水管より溶出する微量金属に関する研究 I. 銅

表1 給湯水の温度変化に対する銅および鉄イオン溶出濃度の変化

水温\時間	銅イオン濃度				鉄イオン濃度			
	0時間	6時間	12時間	24時間	0時間	6時間	12時間	24時間
10℃	0.07	0.08	0.10	0.08	0.001	0.002	0.001	0.002
45℃	0.55	0.87	1.16	2.05	0.002	0.006	0.003	0.004
70℃	1.05	1.47	2.01	2.15	0.002	0.002	0.004	0.003

注. 直径20mm、管厚0.6mm、長さ8mの給湯銅管(JIS H3300M)を通過(または管中に滞留)させた場合に、給湯水中へ溶出した銅および鉄イオン濃度(ppm)である。但し、pHは6.4であり給湯銅管の純度は99.90%以上である。

表2 給湯水のpH変化にともなう銅イオン溶出濃度の変化

pH\時間	0時間	24時間
pH 6.2	0.63	2.01
pH 6.5	0.56	1.88
pH 7.1	0.35	0.65

注. 40℃の給湯水中へ溶出した銅イオン濃度(ppm)である。

表1より明らかなように、一般に銅管を通過する給湯水の水温が高く、滞留時間が長いほど銅イオンの溶出濃度に増加傾向が認められるが、水温15℃の冷水については経時変化はほとんど認められない。一方、pHの溶出量への影響については表2のように、測定試料のpHが水道法に定める水質基準領域内(pH5.8~8.6)であっても、低pH値は溶出量を増加させる傾向のあることを示唆した。また、滞留水についてはいずれのpHに対しても溶出量の増加が認められた。

次に銅イオンの溶出濃度の経年変化を、銅配管給湯器を使用中の名古屋市および周辺地区居住者の協力を経て、長期間にわたり測定した結果を表3-1, 2に示す。

表3-1 給湯水へ溶出する銅イオン濃度の経年変化(名古屋市街地域)
(ppm)

項目\年		S.61	S.63	H.2	H.4
銅管	冷水	0.12	0.05	0.08	0.06
	加熱水(60℃)	1.47	0.69	0.61	0.55
	滞留水(12時間)	2.65	1.45	1.04	0.74
ステンレス管	冷水	検出せず			
	加熱水(60℃)				
	滞留水(12時間)				

表3-2 給湯水へ溶出する銅イオン溶出濃度の経年変化(日進・長久手地域)
(ppm)

項目\年		H.1	H.2	H.3	H.4
銅管	冷水	0.15	0.17	0.09	0.11
	加熱水(60℃)	1.36	1.41	0.64	0.47
	滞留水(12時間)	2.40	2.56	1.83	1.32
ステンレス管	冷水	検出せず			
	加熱水(60℃)				
	滞留水(12時間)				

冷水 (15℃) への銅イオンの溶出は極めて微量であるが、加熱滞留水 (60℃, 12時間) についてはいずれの場合も銅管使用后、長期間にわたって水道法に定める水質基準値 (1.0ppm) を越える溶出が認められた。一般に銅の溶出量については、銅管内の水と接触する部分において不溶性の亜酸化銅 [Cu₂O] や緑青 [CuCO₃ · Cu(OH)₂] 等の酸化皮膜が形成されるため、徐々に低下すると考えられているが、表 3-1 に示すように使用後 6 年を経過しても微量の溶出は継続することが明らかとなった。銅イオンの溶出については地域および水質により差があり、その原因について画一的な結論を下すことは困難であるが、今回の水質検査により水温および pH 変動の影響を受けながら、極めて長期間にわたって溶出現象が継続することが判明した。

II-2. 滞留水の吸光分析

銅製給湯管を通過した浴槽内の水が目には「青ないし青緑色」に着色して見えることがある (P 7 写真 1 参照)。この現象について検討するため吸光分析を行った結果を表 4 に示す。実験に使用した 500ml のガラス製透明試薬ビン内の検水は、銅イオン濃度 50ppm 以上ではじめて肉眼的に淡青色の識別が可能であり、浴槽の滞留水中に含まれる程度の低い銅イオン濃度では、外観上も吸収スペクトル的にも着色を確認することはできなかった。

表 4 滞留水における銅イオン濃度と着色の関係

(波長 725mμ)

項目	銅標準液 (500mℓ)			浴槽内滞留水 (500mℓ)
	100ppm	50 ppm	10 ppm	
銅濃度	100ppm	50 ppm	10 ppm	1.2ppm
吸光度	0.046	0.027	0.010	0
色調	淡青色	淡青色	無色透明	無色透明

注. 測定に使用した銅標準液は硫酸銅水溶液である。

したがって銅イオン濃度と着色水の吸光度を比較する限りにおいて、浴槽内滞留水の着色は銅管から溶出した銅化合物に直接的に由来するものとは考えられない。浴槽内の多量の水が青く見える現象は、入射した可視光線のうち長波長域の光は水中で吸収されやすく、吸収されにくい短波長域の光が反射し、肉眼的には余色として青く見えることに基づいている。例えば清澄な谷川の浅瀬よりも、深い淵の方がより青く見える現象もこのためである。なお、水の着色については 2 価の鉄イオン (還元鉄) が存在する場合にも淡青色を呈することが報告されているが、表 1 に示したように検水中には鉄イオンはほとんど存在しないため、着色要因ではないと考えられる。

II-3. 衛生陶器への着色現象

給湯管より溶出した銅イオンは浴槽や洗面槽内で、水に溶けない青緑色の着色成分 (P 7 写

真2参照)を形成し壁面に付着する(表5)。付着箇所は浴槽の吃水部や洗面台の排水口付近のように、特に汚れのつきやすい部分に集中する傾向がみられる。この着色物質については発生状況を考え併せると、いわゆる緑青ではなく、浴用石けん成分や人体の皮脂成分と銅イオンとの化学反応により形成される金属(銅)石けんの可能性が強いと考えられる。しかし過去において精錬純度の低い銅には有害な砒素が含まれることがあったため、銅の錆として代表的な緑青のイメージは極めて悪く、溶出した銅成分に由来する青系統の着色は緑青等の銅酸化物や銅イオン自体が本来有する微毒性以上に、利用者に著しい生理的嫌悪感や不安感を与えているのが現状である。また、壁面に付着した着色成分の除去に関する筆者らの実験的試みによると、市販の陰イオン界面活性剤では顕著な効果は認められず、弱酸あるいは有機溶剤を併用することによりはじめて完全に除去することができた。食酢やシンナー等の有機溶剤は、ポリ製のバスユニットの場合その材質を劣化させる危険もあり、日常生活における洗浄方法には若干の問題が残る。

表5 給湯水へ溶出する銅イオンによる陶製洗面槽の着色(名古屋市街地域)

項目 \ 年		S.61	S.63	H.2	H.4
銅管	着色程度	卅	卅	卅	+
	色調	青緑色	青緑色	青緑色	淡青緑色
ステンレス管	着色程度	—	—	—	—
	色調	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明

II-4. 銅イオンの健康への影響

銅は人体を構成する微量元素の一つとして重要な金属であるが、その過不足が健康におよぼす影響等の生理作用に関しては未だ十分に解明されていない。銅の体内濃度は成人でおよそ2 ppmであり、その内約70%は筋肉、肝臓および脳に分布している。銅の欠乏は人の血液系、特にヘモグロビンの生成に影響を与え、貧血を生ずるのみならず免疫力をも低下させる。また、人の毛髪 of 正常な発育が阻害されること等が報告されている。一方、銅の過剰摂取は人体にとって有害であり、体力や気力の減退、けいれん等の全身症状を呈することがある。また、ある種の遺伝病(ex. Wilson's disease)では肝臓への銅の過剰蓄積がこうじて重い肝障害や造血性障害を発症することが知られている。

日常の食生活において銅の欠乏や過剰を生ずることは、虚弱乳児や遺伝性疾患患者等の特殊な例を除いてまれであるが、一般にpHの低い原水から浄化した水道水では、銅イオン濃度が水道法に定める水質基準許容値(表6)に達するケースもある。したがって前述のように給湯設備からの、長期間にわたる水質基準を越えるような比較的高い濃度の銅イオンの溶出は、特に過剰摂取による健康障害との関連で留意する必要があると考えられる。結論として、給湯器で加熱した水については、飲用や調理への使用を避け雑用水としての利用が望ましいことを強調

したい。また、新築の住居等で既述したような現象が発生した場合には、少なくとも数年間の経時的な水質検査が不可欠であると考えられる。

表6 世界各国における上水の水質基準（抜粋）

項 目	日 本	アメリカ	ドイツ	WHO
pH 値	5.8～8.6	—	—	7.0～8.5
総 硬 度	300	—	350	500
鉄	0.3	0.3	0.2	0.3
鉛	0.1	0.05	0.3	0.05
銅	1.0	1.0	3.0	1.0
亜 鉛	1.0	5.0	—	5.0
水 銀	検出しないこと	—	0.05	0.001
陰イオン界面活性剤	0.5	0.5	—	—

注. pH値を除く全項目の濃度単位はmg/l (ppm) である。

II-5. 給湯系に起因する銅の溶出に対する抑制および排除

銅は摂取不足・過剰ともに、人体に望ましくない影響をおよぼす微妙な金属である。したがって給湯系への人為的な混入は回避することが望ましい。II-1で既述したような給湯配管に由来する銅の溶出を抑制するために、銅管の生産段階において防蝕剤のコーティングを施すことや、アルカリ剤を添加することによる酸性水の中和等の手段が考えられている。しかし、いずれも技術面に問題があり画期的な効果を挙げるには至っていない。よって現状においては滞留水の廃棄や浄水器の導入といった、消費者レベルにおける自己防衛が肝要であろう。

III. ま と め

水は私たち人間が生命を維持していく上で最も重要な栄養源であると同時に、生態系にとってもかけがえのない環境要因である。昨今の水質環境は加速度的に悪化しつつあり、おそらく今世紀中にこの状態が人為的に改善されることは期待できないであろう。したがって、生命の基本因子である飲み水の化学的安全性がゆらいでいる現状を直視するとともに、その原因をできるかぎり正確に解析し、たとえ微力であっても自分の力でできる対応策を講ずることが、生命の安全と健康の維持を図るための最善の方策であると考えられる。

今回は栄養学的にも毒性学的にもあまり目立たない微量金属の一種である銅に着目し、日常生活における新たな健康へのリスクファクターとして、給湯設備からの溶出をとりあげ、問題点と対策を検討した。以下にその結論を要約する。

6 給湯用配水管より溶出する微量金属に関する研究 I. 銅

1. 名古屋市および周辺地域の銅配管給湯器から長期にわたる微量の銅イオンの溶出が確認された。
2. 銅イオンの溶出の要因として温度, pH, 滞留時間等が考えられる。
3. 日常生活において銅配管給湯器を使用する場合, 銅イオン溶出防止の決め手になるような有効手段はなく, 企業レベルでの対策についても未だ研究段階の領域を越えていない。
4. 銅イオンに由来する生活衛生機器の変色は上水の金属汚染を示唆するものであり, 人に生理的不快感を与えるのみならず, 長期にわたる飲用水としての使用は健康上望ましくないと考えられる。

VI. おわりに

生理学的にも化学的にも「安全でおいしい水が飲みたい」という生活者の基本的な願いを満たせるようメーカー, 行政側の更なる給水・給湯設備の品質改善および水質保全の努力に期待して稿を終わりたい。

本稿の作成に際して, 試料分析に多大なご協力を賜った三菱油化株式会社臨床検査部門に深謝致します。

参考文献

- 1) 清水盈行; 日本臨床, **34**, 1976
- 2) 木村正己他; 環境物質の生体への影響, **12**, 東京化学同人, 1981
- 3) 金井正光他; 臨床検査法提要, 金原出版, 1989
- 4) 寺尾寿人他; 臨床検査, **34**, 1990
- 5) 合成洗剤追放全国連絡会; 第16回全国集会報告資料集, 1989
- 6) 末永泉二他; 環境衛生・食品衛生学, 廣川書店, 1980
- 7) 大阪市水道局; 水質試験研究報告, **41**, 1989
- 8) 奥山春彦他; 洗剤・洗浄の事典, 朝倉書店, 1990
- 9) 安藤毅他; よくわかる水問題一問一答, 合同出版, 1991
- 10) S. Reiser et al; Amer. J. Clin., **42**, 1985
- 11) G. K. Davis et al; Trace Elements in Human Nutrition, Academic Press, 1986



写真 1
浴槽水の色調



写真 2
洗面槽の着色