飲料水の硬度について

高橋泰子, 今泉幸子

日本女子大学化学教室

Hardness in Drinking Water

YASUKO TAKAHASHI and YUKIKO IMAIZUMI

Department of Chemistry, Japan Women's University,

Mejirodai, Bunkyo-ku, Tokyo 112, Japan

(Received March 2, 1988)

Total hardness and concentrations of calcium and magnesium, and partly detection of nitrous ion and ammonium ion in tap water, well water, mineral water drinks, etc., in the summer of 1987 in Tokyo and the around areas, and the survey of taste for mineral water drinks were investigated.

The average hardness in tap water and well water were about 69 ppm and 96 ppm (as the amount of CaCO_3), respectively, and the average concentrations of calcium and magnesium were about 19 ppm and 5 ppm, respectively, in tap water and about 22 ppm and 8 ppm, respectively, in well water.

Tap water stored in a water tank of a building showed rather low hardness, compared with tap water unstored in the tank. Nitrous ion or ammonium ion was detected in 9 out of 13 the stored tap water samples and more than halves of well water and natural water samples. It indicates that tap water in the water tank and ground water were contaminated.

The order of good taste for mineral water sample (total hardness 27—650 ppm) was almost the same as that of lowness of water hardness.

Keywords—tap water; well water; mineral water; hardness; calcium; magnesium; nitrous ion; ammonium ion; taste

緒 言

水と人間生活の関わりはますます大きくなっているが、都市の水不足状態に加え水質悪化が問題にされて久しい。一方どここの名水とか、アルカリ飲料・アイソトニック飲料などのスポーツ飲料水、それに最近では何々茶などと世界中から集められた美容・健康飲料が市販されており、これらの使用は今やファッション化した感がある。

一般に良い水の条件はその目的によって異なるが、その1つはカルシウムやマグネシウムなどが少ない、すなわち硬度が低いことである。また水のおいしさも硬度と関連がある。¹⁾ 日本の河川は一般に硬度が外国に比べて低く、1963年の世界の平均の水のカルシウムイオン含有

量は 15.0 mg/l、マグネシウムイオン含有量は 4.1 mg/l に対して日本のそれらは1960年で 8.8 mg/l、1.9 mg/l²⁾ の報告がある。したがって日本の水道水の硬度も低いところが多く、日本の水は良い水とかおいしい水とか言われてきたが、近年は汚染でまずくなったと言われる。¹⁾

著者らは同じ建物の中の水道水でも受水槽並びに高置水槽の貯水槽（以下タンク付きとする）に一旦入れた水道水と水道直接の水（以下タンクなしとする）では硬度が異なったり、タンク付きの水道水試料や井戸水ではしばしば亜硝酸イオンやアンモニウムイオン反応が陽性になることなどに気付いた。そこで1987年夏の東京及びその周辺の水道水、井戸水などの硬度や水質及び飲料水の

硬度と味との関連を調べた。

実験の部

1. 試料水 1987年6月18日, 19日, 23日の日本女子大学(文京区)化学実験室Aのタンク付き水道水及び7月21日, 7月25日の同水道水と実験室Aと同館の化学実験室Bのタンクなし水道水, 7月28日, 30日, 8月1日の同Bの水道水及びそれらの日に学生が持ち寄った東京及びその周辺の水道水, 地下水, 湧水, 市販天然飲料水, それに著者らがこの期間に測定した市販天然飲料水, なお味と硬度の調査に用いた試料水は1988年5月17日に本学学生50名に対して市販天然飲料水6種類を, 5月19日に別の本学学生58名に対して先の6種類に水道水と硬度の最も低いと思われる市販天然飲料水を加えた8種類について行った調査時のものである。

2. 硬度(水中のカルシウムイオン(Ca^{2+})とマグネシウムイオン(Mg^{2+})の総量), カルシウムイオン(Ca^{2+})量及びマグネシウムイオン(Mg^{2+})量 試料水50 mlについて上水試験方法(日本水道協会:1985)に準拠した。

3. 亜硝酸イオンの検出 試料水20 mlについてグリースロメン氏試薬法(GR法)を用いて, 同様に処理した標準液(0.01, 0.1, 1.0, 10 ppm)と比色した。Table Iには検出されたものを+, 検出されないものを-で表わした。

4. アンモニウムイオンの検出 試料水10 mlについて, ネスラー試薬法を用いて, 同様に処理した標準液(0.01, 0.1, 1.0, 10 ppm)と比色した。Table Iには検出の有無を+, -で表わした。

結果と考察

水道水, 井戸水などの硬度, カルシウムイオン濃度, マグネシウムイオン濃度, それに一部亜硝酸イオン及びアンモニウムイオンの検出反応の結果をTable Iに示した。同じ実験室の水道水でも日によって硬度はかなり変動を示している(60—79 ppm)。またタンク付き水道水とタンクなし水道水では同じ建物の実験室の場合でも(タンク付き5日間の平均64.1 ppm, タンクなし5日間の平均71.6 ppm)あるいは団地やマンションなどのビルでタンク付き家庭水道水とタンクなし家庭水道水の場合でも(タンク付き13か所の平均64.5 ppm, タンクなし8か所の平均82.6 ppm)いずれもタンクを通した水道水の平均硬度の方が明らかに低くなっている。早朝一番に出した水すなわち水道管に溜っていた水はよく汚いと言われるが, 渋谷区の8月1日出始めと流出後の違いで見るように硬度は出始めが高く, 水道管による水の汚染が窺える。1987年夏のこれらの日の東京及びその周

辺の水道水の30か所の平均硬度は約69 ppm(CaCO_3 量として), 平均カルシウム濃度は約19 ppm, 平均マグネシウム濃度は約5 ppm, 井戸水の16か所の平均硬度は約96 ppm, 平均カルシウム濃度は約22 ppm, 平均マグネシウム濃度は約8 ppmであった。このころ東京及びその周辺は丁度渇水期にあったので硬度は高く出たと思われる(実験室A, Bの水の硬度は平常は50—60 ppmにある)。昭和40年代のおいしい水とまずい水の硬度で平均を取ったところ前者が29.6 ppm 後者が59.9 ppm³⁾ということであったから, 今はまずい水の硬度の平均値をも越えていることになる。亜硝酸イオン及びアンモニウムイオン検出では, 水道直接の水からはいずれのイオンも検出されなかったのに対して, タンクのある実験室水道水, タンクのある家庭水道水(13か所中9か所), 井戸水, 湧水では半数以上の試料から検出された。われわれの用いたGR亜硝酸試薬による定性法は今では公定法になっていないが感度0.002 mg/l⁴⁾の鋭敏な反応である。亜硝酸イオン陽性となった水道水の多くは発色程度0.01 ppmであった。アンモニウムイオンの発色程度は水道水では0.1—1.0 ppmであったが, 井戸水はほとんどが1 ppmを越えた。我が国の水道水の水質基準は硬度300 ppm以下, 亜硝酸性窒素と硝酸性窒素の合計の規制値は10 ppmである。Table Iの試料水の中で10 ppmの規制値を越えるものはなかったが, アンモニア性窒素($\text{NH}_3\text{-N}$)がある場合は汚染を受けてから日が浅いことを示すとされている。特にタンク付きの水道水試料の多くがこれらの反応が陽性であったことは団地やマンションなどビルの受水槽や高置水槽内での水道水の汚染を示すものである。1987年の文京区の簡易専用水道設備の管理状況によると⁵⁾容量が20 m³以下の施設が特に適正な管理がされていないと思われる。

Table IIには市販天然飲料水の硬度及びカルシウム濃度とマグネシウム濃度を示した。硬度のかなり高いものと逆にかなり低いものがある。天然名水とかミネラルウォーターと銘打って市販されているTable IIにあげた6つの天然飲料水のおいしさの順位を著者ら6人でつけたところ, 全員一致して1番おいしいと挙げたのは硬度約28 ppmの2つの水で, 硬度約290 ppm, 530 ppmの水はこれも全員一致してまずいとされた。この順からは水のおいしさはほぼ硬度の低さと一致するのではないかと思われた。そこで, 銘柄は伏せて, おいしい水とまずい水及び一番おいしい水と一番まずい水の評価調査を本学学生108名(試料水G, Hについては58名)に行った。その結果を硬度との関連を見るために左から硬度の低い順にH, A, B, G(水道水), E, F, C, Dと並べ

TABLE I. 水道水と地下水の硬度

試料水		硬 度		Ca ²⁺ 濃度	Mg ²⁺ 濃度	検出反応	
場 所	月 日	試料数	(CaCO ₃ , ppm)	(mg/l)	(mg/l)	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺
水 道 水							
実験室A 文京区 (タンク付き)	6月18日	17	63.9	18.8	4.1	—	—
" (")	6月19日	3	62.7	18.3	4.1	—	—
" (")	6月23日	15	66.3	18.5	4.9	—	—
" (")	7月21日	1	60.4	19.1	3.1	+	-
" (")	7月25日	1	67.0	19.2	4.6	+	+
実験室B 文京区 (タンクなし)	7月21日	1	63.8	19.4	3.7	-	-
" (")	7月25日	5	76.5	23.7	4.2	-	-
" (")	7月28日	5	79.2	22.7	5.4	-	-
" (")	7月30日	1	71.0	19.6	5.4	-	-
" (")	8月1日	4	67.3	19.7	4.4	-	-
本学実験室A, Bの平均			67.9	20.0	4.4		
学 生 寮 豊島区 (タンク付き)	6月18日	4	54.3	16.2	3.5	—	—
" (")	7月25日	1	94.0	26.4	6.8	-	-
" (")	8月1日	1	65.2	19.4	4.0	-	+
本学学生寮の平均			71.2	20.7	4.8		
学生自宅 文京区 (タンク付き)	6月18日	1	55.6	17.0	3.2	—	—
文京区 (")	"	1	64.2	9.8	9.6	—	—
武蔵野市 (")	"	1	64.0	18.5	4.3	—	—
川崎市 (タンクなし)	"	1	61.0	16.8	4.6	—	—
市原市 (")	"	1	90.4	23.2	7.9	—	—
日野市 (")	6月19日	1	50.0	13.0	4.3	—	—
相模原市 (")	6月23日	1	49.2	14.7	3.0	—	—
品川区 (タンク付き)	7月25日	1	70.0	18.4	5.8	-	+
八王子 (タンクなし)	7月25日	1	68.0	20.8	3.9	-	-
中野区 (タンク付き)	7月28日	早朝 1	62.0	19.0	3.6	+	-
文京区 (")	7月28日	1	76.0	21.2	5.6	-	+
浦和 (タンクなし)	"	1	80.4	22.4	5.9	—	—
品川区 (タンク付き)	7月30日	1	73.4	22.7	4.0	+	-
習志野 (")	"	1	79.0	22.0	5.8	-	-
豊島区 (")	"	1	40.2	13.4	1.6	-	-
横浜市 (")	"	1	59.8	17.8	3.7	-	+
横浜市 (タンクなし)	"	1	79.6	21.5	6.3	-	-
渋谷区 (タンク付き)	8月1日	1	60.8	17.2	4.3	-	+
"	"	流出後 1	52.8	16.8	2.6	-	+
文京区 (タンク付き)	"	1	61.5	18.8	3.5	-	+
勝田市 (")	"	1	54.2	14.7	4.2	+	+
? (")	"	1	61.6	18.8	3.6	-	+
横浜市 (")	"	1	90.0	21.0	9.1	-	-
新宿区 (")	"	1	54.2	17.3	2.7	-	-
茂原市 (タンクなし)	"	1	92.0	23.9	7.8	-	-
町田市 (")	"	1	96.0	27.2	6.8	-	-
川口市 (")	"	1	95.2	27.2	6.6	-	-
千葉県 (")	"	1	80.0	21.6	6.3	-	-
世田谷区 (")	"	1	70.0	21.8	3.7	-	-
以上実験室, 学生寮の各平均値と学生自宅 合計30ヵ所の水道水の平均			69.1	19.4	5.0		

TABLE I. (Continued)

試料水		硬 度		Ca ²⁺ 濃度	Mg ²⁺ 濃度	検出反応		
場 所	月 日	試料数 (CaCO ₃ , ppm)	(mg/l)	(mg/l)	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺		
地 下 水								
井 戸 水	川 崎 市	6 月18日	1	66.0	14.2	7.4	—	—
	練 馬 区	7 月21日	1	85.4	18.6	9.4	+	-
	文 京 区	〃	1	95.8	28.0	6.3	-	-
	世田谷区	7 月25日	1	138.0	37.8	10.6	—	—
	横 浜 市	〃	1	78.0	15.4	9.6	—	—
	大 宮 市	〃	1	56.0	8.2	8.6	—	—
	北 本 市	〃	1	100.4	18.7	13.0	—	—
	杉並区	7 月28日	1	90.6	24.3	7.2	-	-
	杉並区	〃	1	83.0	16.7	10.0	-	-
	川 崎 市	〃	1	90.2	—	—	+	+
	品 川 区	〃	1	65.0	13.2	7.8	-	-
	川 崎 市	〃	1	45.6	8.0	6.2	—	—
	山 梨 県	7 月30日	1	109.2	33.9	5.9	-	-
	台 東 区	〃	1	239.0	55.4	24.5	-	+
	横 浜 市	8 月1 日	1	74.0	20.0	5.8	-	+
	世田谷区	〃	1	113.7	23.6	13.2	+	+
以上16ヵ所の井戸水の平均				95.6	22.4	8.4		
湧 水								
	文 京 区	7 月21日	1	52.4	13.9	4.3	+	-
	品 川 区	7 月25日	1	144.0	34.4	14.1	+	-
	品 川 区	〃	1	130.0	31.2	12.6	+	-
	本 庄 市	7 月28日	1	188.0	54.0	12.9	-	-
以上4ヵ所の湧水の平均				128.6	33.4	11.0		

TABLE II. 市販天然飲料水の硬度

試料水		硬 度		Ca ²⁺ 濃度	Mg ²⁺ 濃度
場 所	月 日	試料数	(CaCO ₃ , ppm)	(mg/l)	(mg/l)
日 本	谷 川 岳	1	28.2	7.1	2.5
	秩 父	7 月 25 日	1	58.0	16.8
	六 甲	7 月 30 日	1	69.8	23.8
			1	74.6	27.2
				表示 (29.0)	(2.4)
フ ラ ンス	Vittel	1	528	146	39.8
	Evian (アルプス—モンブラン系)	1	293	75.8	25.0
				表示 (78)	(24)
ノ ル ウ ェ ー	Norwater (北極)	1	27.6	10.7	0.2
				表示 (ドイツ硬度 1.3—1.7)	

て、調査解答した人数のうちおいしい水と答えた人数の割合及びまずい水と答えた人数の割合で示したのが Fig. 1 である。おいしい水とした人の割合が多い順では H, A, G, F, B, E, C, D, まずい水とした人の割合が多い順では D=B, C, G, E, F, A, H となっている。一番おいしい水、一番まずい水とした人数の割合の

順もこれとほぼ同じ傾向が見られる。B, F 2つの試料水を除くと水のおいしさの評価はほぼ硬度の低い順に、水のまずさの評価はほぼ硬度の高さの順になっている。B 試料銘柄は先のわれわれ6人の味調べではおいしいとされた硬度 28 ppm の水であるが、最近ミネラル添加と表示され、味がするとかにおいがついているといったコ

Fig. 1. 市販天然飲料水の味評価

(調査回答者総数を100%とした時の味評価回答者数の割合)

メントが多く、調査表に書かれていた。硬度の低い順よりはおいしいとされたFはカルシウムがマグネシウムに比してかなり多く含まれている。一般にカルシウムやマ

グネシウムなどの塩類が適当に含まれていて、その上に二酸化炭素が十分溶け込んでやや酸性を呈する水が、さわやかでおいしいとされる。¹⁾ また水のおいしさは温度^{1,3)} やにおい⁴⁾ とも複雑な関連があるようである。今回の飲料水の評価調査は硬度の点からのみ見たものであるが、おいしいとした人の割合とまずいとした人の割合を総合すると、硬度の最も低い 27, 40 ppm の2つの水が最もおいしいと評価され、逆に硬度の最も高い 295, 650 ppm の2つの水が最もまずいと評価されたことになり、硬度と味の関連が明らかに見られた。

結 論

東京及びその周辺の1987年夏の水道水の平均硬度は約 69 ppm, 平均カルシウム濃度, マグネシウム濃度はそれぞれ約 19, 5 ppm であり, 井戸水の平均硬度は約 96 ppm, 平均カルシウム濃度, マグネシウム濃度はそれぞれ約 22, 8 ppm であった。タンク付き水道水や井戸水, 湧水ではその約半数以上が亜硝酸イオンやアンモニウムイオン反応が陽性であった。飲料水の硬度の低さとおいしさにはかなり関連性が見られた。

引 用 文 献

- 1) 半谷高久, 加藤 迎 (編), “水とつきあう,” 化学同人, 京都, 1983, pp. 48—51.
- 2) 藤田四三雄, “水と生活,” 槇書店, 東京, 1987, pp. 46—63.
- 3) 川北公夫, 藤田四三雄, “環境化学,” 槇書店, 東京, 1983, p. 88.
- 4) 日本薬学会 (編), “衛生試験法・注解,” 金原出版, 東京, 1980, pp. 734—742.
- 5) 東京都文京区保健衛生部・小石川保健所・本郷保健所, 簡易専用水道設置者講習会資料, 昭和63年3月.