

飲用されている「とやまの名水」の水質組成の経年変化

有沢 拓也 中山恵理子 山下 智富 健名 智子
安川 和志 遊道 梓 堀井 裕子

Variations in the Physicochemical Properties of “Famous Natural Waters in Toyama” over the Past Decades

Takuya ARISAWA, Eriko NAKAYAMA, Tomohisa YAMASHITA, Tomoko KEMMEI,
Kazuyuki YASUKAWA, Azusa YUDO, and Yuko HORII

目的:「とやまの名水」は、富山県内の優れた水環境を広く県民に紹介し、水に対する認識を高めることを目的として県が選定したものであり、昭和61年に55か所、平成17-18年に11か所が選定され、現在は66か所となっている。「とやまの名水」には飲用されているものもあり、県内外から多くの人々が訪れているが、水道のような厳密な水質管理はほとんど行われていない。そのため、県が平成14年に策定した「とやまの名水」衛生管理マニュアル [1] に基づき、名水の管理者や市町村、県による定期的な水質検査が行われてきたところである。県では、昭和59-60年度 [2]、平成15-18年度 [3] に飲用されている「とやまの名水」の水質について詳細に調査するため、すべての水質基準項目および主要成分の検査を実施したが、それ以降は網羅的な検査を行っていない。

本調査研究では、飲用されている「とやまの名水」の衛生管理・飲用対策の一助とすることを目的として、令和5-6年度に水質基準項目および主要成分の検査を行い、名水の水質組成や過去40年間の経年変化について詳細に調査した。

材料と方法: 飲用されている「とやまの名水」22か所28地点（1か所は7地点の総称）（表1）において採取された水を対象とし、水質基準49項目（理化学検査項目）および主要成分6項目（溶性ケイ酸、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオン、炭酸水素イオン、硫酸イオン）（表2）の検査を実施した。検査は、令和5年8月と令和6年8月の2回に分けて各年度14地点ずつ実施した。検査方法は、水質基準項目については平成15年厚生労働省告示261号 [4]、主要成分については上水試験方法2020年版 [5]

に準拠した。

経年変化については、昭和59-60年度と平成15-18年度に実施した水質基準項目および主要成分の検査結果と比較し評価した。評価方法には、水質特性の把握に有効なヘキサダイアグラムおよびキーダイアグラム [6] を用い、「とやまの名水」の水質組成の特徴や年度間の変化を視覚的に表した。さらに主成分分析 [7] を行い、経年変化について統計的に解析した。

また、橋本ら [8] が提唱した「おいしい水」の評価基準を用い、理化学的な指標に基づく「とやまの名水」のおいしさについても評価した。

結果と考察:

1. 水質基準49項目

水質基準49項目（項目No.1-49）の検査結果を表2に示す。無機物・重金属（項目No.1-11）のうち、ヒ素及びその化合物（項目No.5）と六価クロム化合物（項目No.6）がそれぞれ1地点で検出されたが、定量値はごく微量であり基準値を下回っていた。硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素（項目No.9）は27地点で検出されたが、亜硝酸態窒素（項目No.7）はすべての地点で定量下限値（0.004 mg/L）未満であり、硝酸態窒素のみが検出された。有機物（項目No.12-18）は、すべての地点で定量下限値未満だった。消毒副生成物（項目No.19-29）は、クロロホルム、総トリハロメタンが1地点で検出されたが、定量値はごく微量であり基準値を下回っていた。その他の水質基準項目についても、検査したすべての地点の名水が水質基準に適合していた。

表1. 令和5-6年度に調査を実施した「とやまの名水」[1]

No.	市町村名	名水の名称
1	富山市	石倉町の延命地藏の水
2	富山市	殿様清水
3	高岡市	影無し井戸
4	高岡市	弓の清水
5	高岡市	氣多神社の清泉
6	魚津市	魚津駅前の「うまい水」
7	氷見市	上日寺の観音菩薩霊水
8	黒部市	清水の里
	黒部市	生地共同洗場（7地点）
9		神明町共同洗場／神明町の共同洗い場
10		神明町共同洗場／神田の清水
11		上町共同洗場／弘法の清水
12		上町共同洗場／殿様清水
13		四十物町共同洗場／弘法の清水
14		大町共同洗場／清水庵の清水（向かって右の湧水口）
15		大町共同洗場／清水庵の清水（向かって左の湧水口）
16	黒部市	下立の霊水
17	黒部市	村椿（飛騨）の清水
18	黒部市	名水公園の清水
19	黒部市	箱根の清水
20	砺波市	瓜裂清水
21	小矢部市	鳩清水
22	南砺市	丸池
23	射水市	誕生寺の誕生水
24	上市町	弘法大師の清水
25	上市町	大岩山日石寺の藤水
26	上市町	穴の谷の霊水
27	立山町	立山玉殿の湧水
28	入善町	高瀬湧水の庭

2. 主要成分6項目と経年変化

主要成分6項目（項目 No.50-55）の定量範囲を表2に示す。令和5-6年度に調査した28地点のうち、昭和59-60年度および平成15-18年度の検査対象地点と重複しているのは14地点（以降A～Nと表記）である。これらの地点の各年度の主要7イオン（ナトリウムイオン： Na^+ 、カリウムイオン： K^+ 、カルシウムイオン： Ca^{2+} 、マグネシウムイオン： Mg^{2+} 、塩化物イオン： Cl^- 、炭酸水素イオン： HCO_3^- 、硫酸イオン： SO_4^{2-} ）濃度を用い、次の(1)、(2)、(3)に示す方法により経年変化を調査した。

(1) ヘキサダイアグラム

文献[6]に従って作図した。ヘキサダイアグラムは、図1の凡例に示すように、各イオンの当量値（ mEq/L ）を、中央の軸を0として軸から距離に相当するよう六角形状にプロットしたもので、左側が陽イオン、右側が陰イオンとなっており、六角形の大きさは溶存物質の多少を大まかに反映している。

14地点のヘキサダイアグラムを図1に示す。地点別に各年度のヘキサダイアグラムを重ねて示した。ほとんどの地点は、最も多く含まれる陽イオンが Ca^{2+} 、最も多く含まれる陰イオンが HCO_3^- であり、 Ca-HCO_3 型であった。E、L、M地点は、

表2. 水質基準 49 項目および主要成分 6 項目の検査結果

項目 No.	項 目 名	令和 5 年度 *1 14 地点検査	令和 6 年度 *1 14 地点検査	定量下限値 (mg/L)	基準値 (mg/L)	定量値又は範囲 (mg/L)
1	カドミウム及びその化合物	すべて不検出	すべて不検出	0.0003	0.003	
2	水銀及びその化合物	すべて不検出	すべて不検出	0.00005	0.0005	
3	セレン及びその化合物	すべて不検出	すべて不検出	0.001	0.01	
4	鉛及びその化合物	すべて不検出	すべて不検出	0.001	0.01	
5	ヒ素及びその化合物	すべて不検出	1 地点検出	0.001	0.01	0.001
6	六価クロム化合物	すべて不検出	1 地点検出	0.002	0.02	0.005
7	亜硝酸態窒素	すべて不検出	すべて不検出	0.004	0.04	
8	シアン化物イオン及び塩化シアン	すべて不検出	すべて不検出	0.001	0.01	
9	硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	13 地点検出	すべて検出	0.02	10	0.08－1.86
10	フッ素及びその化合物	8 地点検出	3 地点検出	0.08	0.8	0.09－0.2
11	ホウ素及びその化合物	すべて不検出	すべて不検出	0.1	1	
12	四塩化炭素	すべて不検出	すべて不検出	0.0002	0.002	
13	1,4－ジオキサン	すべて不検出	すべて不検出	0.005	0.05	
14	シス－1,2－ジクロロエチン及びトランス－1,2－ジクロロエチン	すべて不検出	すべて不検出	0.001	0.04	
15	ジクロロメタン	すべて不検出	すべて不検出	0.001	0.02	
16	テトラクロロエチレン	すべて不検出	すべて不検出	0.001	0.01	
17	トリクロロエチレン	すべて不検出	すべて不検出	0.001	0.01	
18	ベンゼン	すべて不検出	すべて不検出	0.001	0.01	
19	塩素酸	すべて不検出	すべて不検出	0.06	0.6	
20	クロロ酢酸	すべて不検出	すべて不検出	0.002	0.02	
21	クロロホルム	すべて不検出	1 地点検出	0.001	0.06	0.006
22	ジクロロ酢酸	すべて不検出	すべて不検出	0.002	0.03	
23	ジブロモクロロメタン	すべて不検出	すべて不検出	0.001	0.1	
24	臭素酸	すべて不検出	すべて不検出	0.001	0.01	
25	総トリハロメタン	すべて不検出	1 地点検出	0.001	0.1	0.006
26	トリクロロ酢酸	すべて不検出	すべて不検出	0.002	0.03	
27	ブロモジクロロメタン	すべて不検出	すべて不検出	0.001	0.03	
28	ブロモホルム	すべて不検出	すべて不検出	0.001	0.09	
29	ホルムアルデヒド	すべて不検出	すべて不検出	0.002	0.08	
30	亜鉛及びその化合物	すべて不検出	すべて不検出	0.01	1	
31	アルミニウム及びその化合物	すべて不検出	2 地点検出	0.01	0.2	0.01, 0.01
32	鉄及びその化合物	すべて不検出	すべて不検出	0.03	0.3	
33	銅及びその化合物	1 地点検出	すべて不検出	0.01	1	0.01
34	ナトリウム及びその化合物	すべて検出	すべて検出	0.25	200	0.9－56.4
35	マンガン及びその化合物	すべて不検出	1 地点検出	0.005	0.05	0.005
36	塩化物イオン	すべて検出	すべて検出	0.2	200	0.5－93.8
37	カルシウム、マグネシウム等（硬度）	すべて検出	すべて検出	1	300	5.4－244.1
38	蒸発残留物	すべて検出	すべて検出	5	500	11－306
39	陰イオン界面活性剤	すべて不検出	すべて不検出	0.02	0.2	
40	ジェオスミン	すべて不検出	すべて不検出	0.000001	0.00001	
41	2－メチルイソボルネオール	すべて不検出	すべて不検出	0.000001	0.00001	
42	非イオン界面活性剤	すべて不検出	すべて不検出	0.005	0.02	
43	フェノール類	すべて不検出	すべて不検出	0.0005	0.005	
44	有機物（全有機炭素（TOC）の量）	すべて不検出	1 地点検出	0.3	3	0.3
45	pH 値	6.5－7.4	5.8－7.5	－	5.8 以上 8.6 以下	5.8－7.5
46	味	すべて異常なし	すべて異常なし	－	異常でないこと	
47	臭気	すべて異常なし	すべて異常なし	－	異常でないこと	
48	色度	すべて不検出	すべて不検出	0.5 度	5 度以下	
49	濁度	すべて不検出	すべて不検出	0.1 度	2 度以下	
50	溶性ケイ酸（SiO ₂ ）	すべて検出	すべて検出	5.3 *2	－	5.9－43.3
51	カルシウムイオン	すべて検出	すべて検出	0.25	－	1.2－86.6
52	マグネシウムイオン	すべて検出	13 地点検出	0.25	－	0.5－7.7
53	カリウムイオン	すべて検出	すべて検出	0.05	－	0.2－5.6
54	炭酸水素イオン	すべて検出	すべて検出	3.0	－	14.1－297.6
55	硫酸イオン	すべて検出	すべて検出	0.2	－	0.9－35.6

*1 ここでは「不検出」は定量下限値未満のこととする

*2 SiO₂ としての値に換算したもの（Si としての定量下限値は 2.5 mg/L）

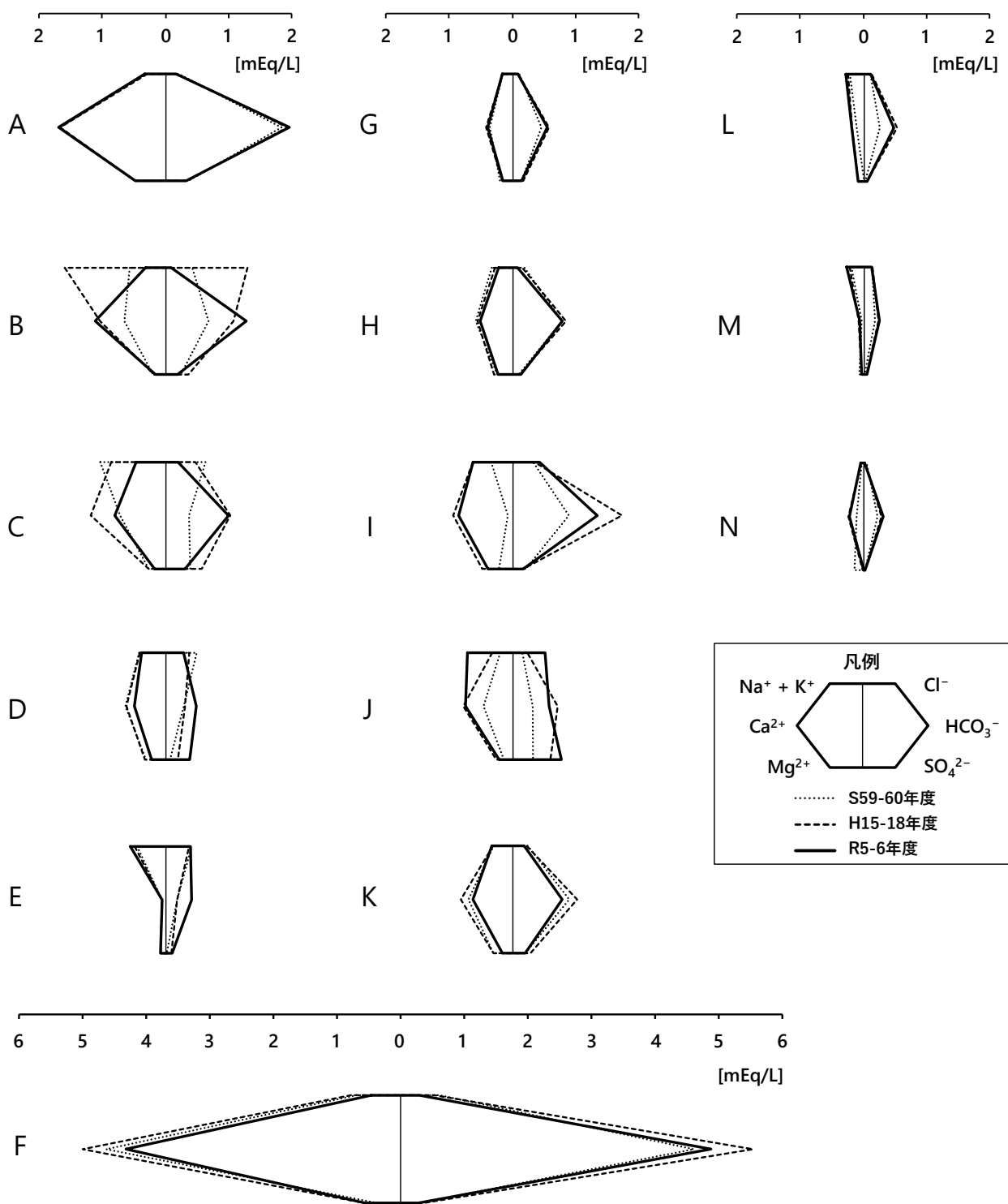


図1. 14地点のヘキサダイアグラム

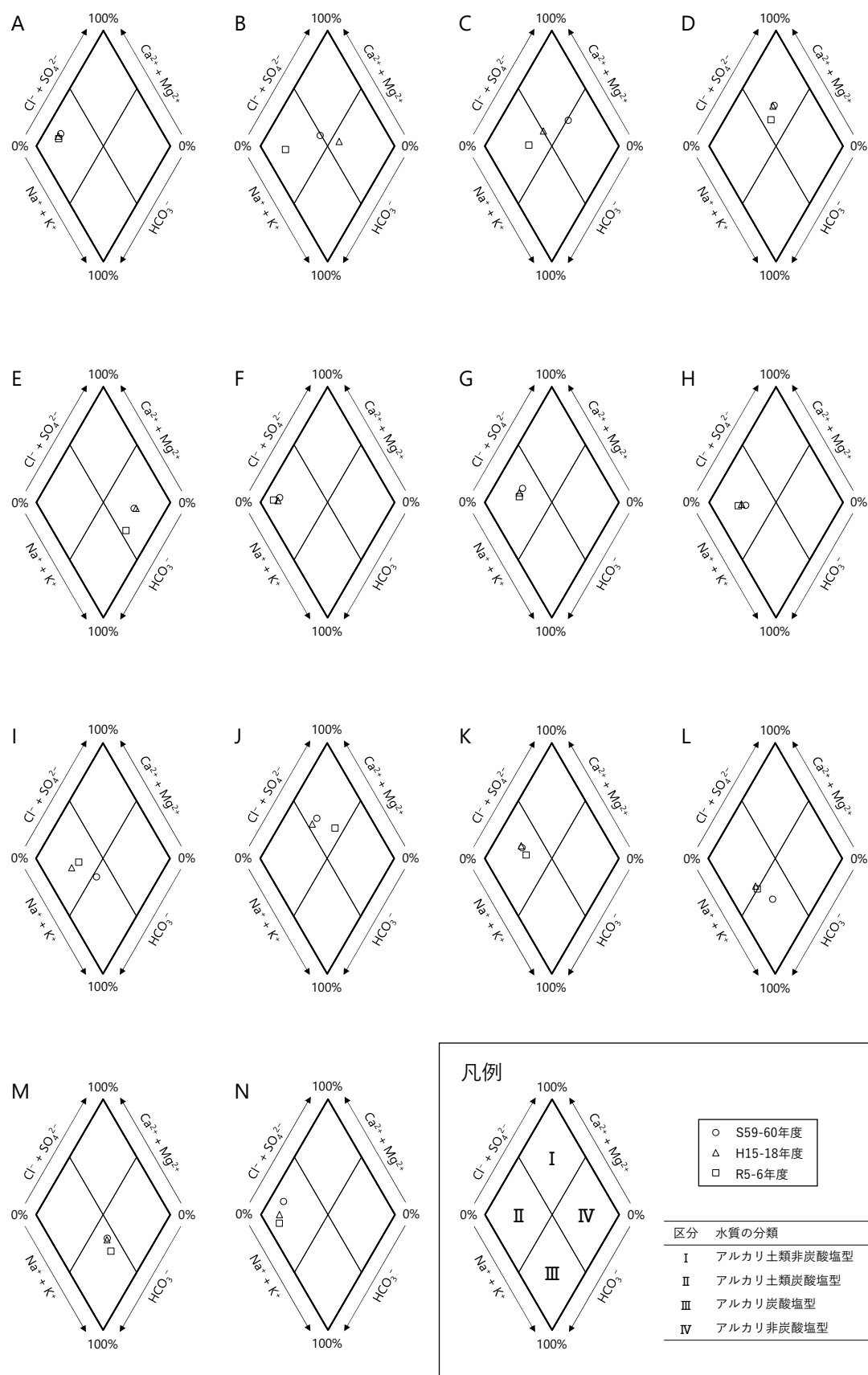


図2. 14 地点のキーダイアグラム

陽イオンでは Na^+ 、陰イオンでは HCO_3^- が最も多く Na-HCO_3 型、J地点は陽イオンでは Ca^{2+} 、陰イオンでは SO_4^{2-} が最も多いことから Ca-SO_4 型であった。また、F地点は他の名水と比べ溶存成分量が非常に多かった。それぞれの地点について各年度の形状を比較すると、B、C、I、Jの4地点については年度間の変化が大きく、水質組成の変化を表していると考えられた。

(2) キーダイアグラム

文献[6]に従って作図した。キーダイアグラムは、図2の凡例に示すように、ひし形座標に陽イオン、陰イオンの当量%をプロットしたもので、ひし形の対辺の中点を結び分割した4つの領域(I、II、III、IV)のどの領域にプロットされるかにより水質組成の分類と水の起源の推定ができる。

地点別に各年度の結果をプロットしたキーダイアグラムを図2に示す。大半の地点は年度間で区分の変化がなく、A、F、G、H、K、Nの6地点は区分II(浅層地下水)に、D、J地点は区分I(熱水、化石水)に、M地点は区分III(深層停滞地下水)に、E地点は区分IV(海水)に分類された。年度間で区分が変化したのはB、C、I、Lの4地点であり、水質組成の変化を表していると考えられた。ただし、領域の境界付近ではわずかな変化でも領域をまたぐ可能性があり、大まかな分類であることに注意が必要である。

(3) 主成分分析

主成分分析は多変量解析手法のひとつであるが、地下水の水質データの統計的な評価に有効な手段であり[7]、地下水の主要イオン濃度のように多数の変数で表現される情報を、少数の合成変数(主成分)に要約し、全体の特徴をとらえやすくしたり、データを2次元または3次元で可視化したりすることを目的に用いられる。

主成分分析にはR(ver. 4.4.2)[9]を用い、昭和59-60年度、平成15-18年度、令和5-6年度における14地点の主要イオン7成分の当量値を、成分ごとに標準化(平均値0、標準偏差1となるようスケールリング)したデータを対象とした。

主成分分析により得られた、固有ベクトル(各主成分が各変数から受ける影響の度合い)、固有値(各主成分がもつ情報量)、寄与率(データが表現する情報のうち各主成分が表現する情報の割合)、累積寄与率(寄与率の累計)を表3に示す。

表3. 固有ベクトル、固有値、寄与率、累積寄与率(第3主成分以降省略)

	第1主成分	第2主成分
固有 ベクトル	Na^+	0.39
	K^+	-0.24
	Ca^{2+}	0.41
	Mg^{2+}	0.35
	Cl^-	-0.46
	SO_4^{2-}	-0.13
	HCO_3^-	0.40
固有値	3.88	1.58
寄与率(%)	55.4	22.5
累積寄与率(%)	55.4	77.9

これを見ると、第2主成分までの累積寄与率は77.9%となっている。寄与率は、各主成分にどの程度情報が集約されているかを表す指標であり、一般に累積寄与率が80%程度となれば、元の情報のほとんどが表現されうると考える。したがって、今回の主成分分析では第2主成分までにほとんどの情報を集約することができたと考えられる。

主成分分析では、得られた主成分が何を表しているか考察する必要がある。表3の固有ベクトルに注目すると、第1主成分ではすべてのイオン成分で同様な正の値となっており、それぞれのイオン濃度がほぼ等しく第1主成分に影響していることがわかる。したがって第1主成分は主要イオンの溶存量を表現するものと考えられる。第2主成分では Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 HCO_3^- では正の値、その他のイオンでは負の値となっており、キーダイアグラムにおける区分II(浅層地下水)に特徴付けられるアルカリ土類炭酸塩型の水質かそれ以外かを区別するような指標と考えられる。

ここで第1主成分の解釈に基づくと、第1主成分は主要イオン濃度の変化に対して敏感であるため、第1主成分の年度間の変化から水質組成の経年変化を評価できると考えた。そこで、以下に示す式(1)より14地点における各年度の第1主成分得点(PC1)を算出した。ここで*印は標準化されたイオン当量を表し、各係数は第1主成分の固有ベクトルに対応している。各年度のPC1を3次元空間にプロットしたものを図3(a)に示す。

$$\begin{aligned} \text{PC1} = & 0.39\text{Na}^{+*} + 0.35\text{K}^{+*} + 0.41\text{Ca}^{2+*} \\ & + 0.39\text{Mg}^{2+*} + 0.37\text{Cl}^{-*} + 0.34\text{SO}_4^{2-*} \\ & + 0.40\text{HCO}_3^{-*} \end{aligned} \quad (1)$$

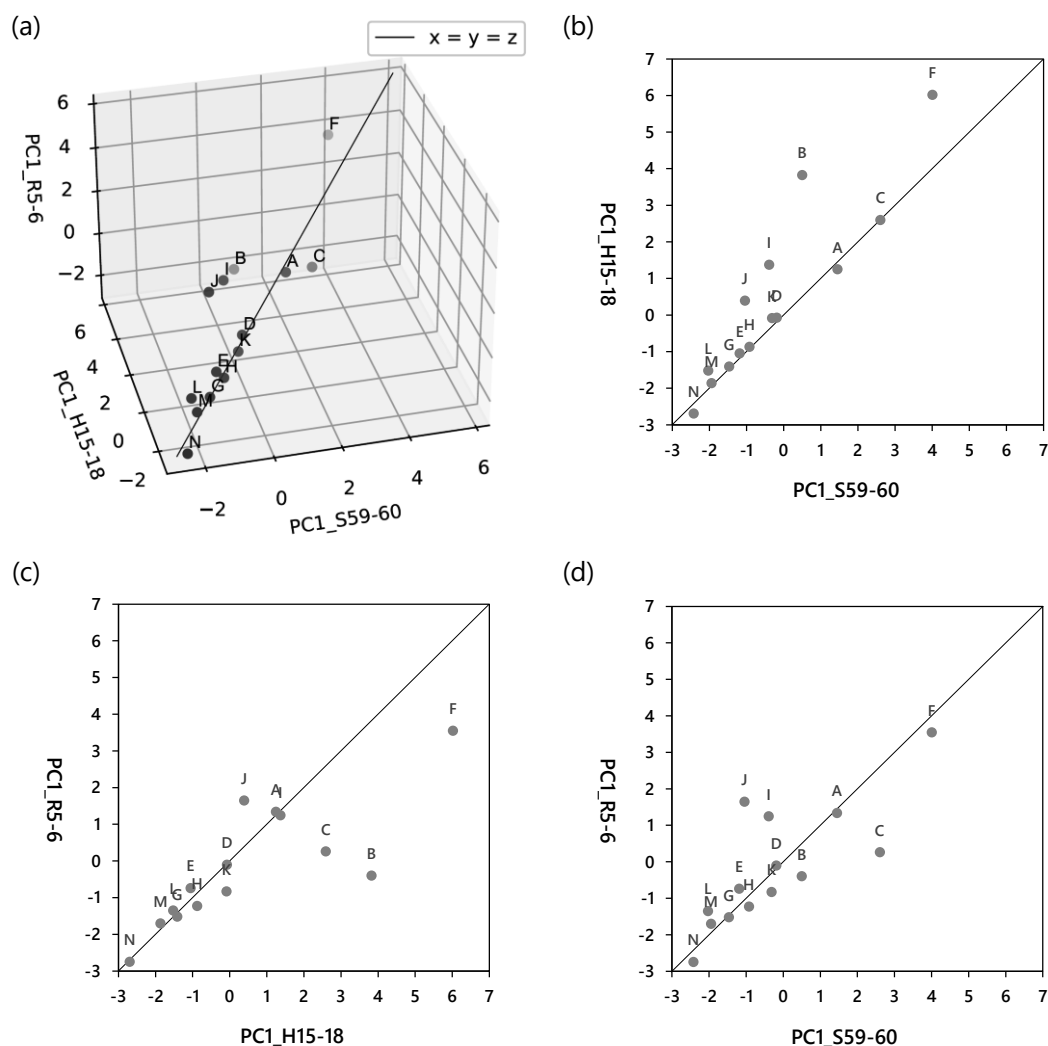


図3. (a) 14 地点 (A ~ N) における各年度の第 1 主成分得点 (PC1) の 3 次元プロット, (b) PC1 プロット (S59-60 年度 vs H15-18 年度), (c) PC1 プロット (H15-18 年度 vs R5-6 年度), (d) PC1 プロット (S59-60 年度 vs R5-6 年度)

図 3 (b), (c), (d) は 3 次元プロットを各軸方向に投影した 2 次元プロットである。図 3 中にはそれぞれ直線を合わせて示しているが、大半の地点では年度間で得点に大きな変化がなく直線近傍にプロットされており、水質組成は安定しているといえる。一方で、B, C, F, I, J の 5 地点は空間的に離れた位置にプロットされ、水質組成の変化を示唆した。F 地点については主成分分析でのみ経年変化が示唆されたが、図 1 のヘキサダイアグラムに示すように、他の地点と比較して溶存物質量が非常に多く、各イオン成分の割合的な変化は少なくとも変化量の絶対値が大きいことが、年度間の第 1 主成分得点の変化に影響したと考えられる。

表 4 に各評価方法において経年変化が考えられた地点をまとめて示す。これらの地点について、地理的な条件や名水の種類（湧水、井戸水など）に共通点は見られなかったが、複数の評価方法で経年変化が示唆された B, C, I, J 地点の名水は、特に水質組成が変化しやすいと推測できる。

表 4. 各評価方法による経年変化

評価方法	経年変化した地点
(1) ヘキサダイアグラム	B, C, I, J
(2) キーダイアグラム	B, C, I, L
(3) 主成分分析	B, C, F, I, J

表5. 「とやまの名水」のおいしい水指標 (O Index) による評価

検査年度	検査地点全体	14 地点 (A～N)	
	O Index $\geq$ 2.0 / 地点数	O Index $\geq$ 2.0	O Index $<$ 2.0
昭和 59～60 年	14 / 17	11	3 (B, C, J)
平成 15～18 年	26 / 30	11	3 (B, C, J)
令和 5～6 年	25 / 28	12	2 (D, J)

3. おいしさの評価

橋本ら [8] は、さまざまな水道水や井戸水、ミネラルウォーターの化学組成と官能試験の結果から、 Ca^{2+} 、 K^{+} 、 SiO_2 は水の味を良くし、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} は水の味を悪くすると考え、それぞれのイオン濃度を用いておいしい水指標 (O Index) を式 (2) のように定義し、O Index $\geq$ 2.0 となる水を「おいしい水」とした。

$$\text{O Index} = \frac{\text{Ca}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{SiO}_2}{\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}} \quad (2)$$

主要成分の検査結果を用い、飲用されている「とやまの名水」のおいしさを評価した。表5に各年度のO Index による評価結果を示す。14 地点のうち10 地点はすべての年度についてO Index $\geq$ 2.0 であり、長期間にわたって「おいしい水」であるとされた。また、直近の令和5-6 年度では、検査総数28 地点のうち25 地点がO Index $\geq$ 2.0 を満足し、現在飲用されている「とやまの名水」のほとんどが「おいしい水」といえることがわかった。

まとめ：令和5-6 年度に、飲用されている「とやまの名水」の水質基準項目および主要成分の検査を実施した結果、検査対象地点すべての名水が水質基準に適合していた。14 地点における、昭和59-60 年度、平成15-18 年度、令和5-6 年度の検査結果について、ヘキサダイアグラムおよびキーダイアグラム、主成分分析による統計解析から水質組成の経年変化について評価したところ、それぞれ共通したいくつかの地点で水質の経年変化が示唆され、水質が変化しやすい地点があると考えられたが、大半の地点の水質は安定しているといえた。また、おいしい水指標による評価では、14 地点のうち10 地点がいずれの年度でも「おいしい水」と評価されただけでなく、令和5-6 年度に検

査した28 地点のうち25 地点は「おいしい水」と評価され、「とやまの名水」の変わらないおいしさが理化学的に裏付けられた。今後もおいしく安全な「とやまの名水」を保全していくため、名水の管理者、市町村、県の3 者が協力して衛生管理・飲用対策を徹底し、健康危機防止に努めることが重要であると考えます。

謝 辞

水質検査の実施に際して、採水等にご協力いただいた各名水の管理者、市町村、県の関係者の方々に心より感謝いたします。

文 献

1. 富山県厚生部生活衛生課. (2002). 「とやまの名水」衛生管理マニュアル
2. 井山洋子, 高柳信孝, 健名智子, 他. (1989). 富山県衛生研究所年報, 12, 170-174
3. 健名智子, 小玉修嗣, 大戸幹也, 他. (2007). 富山県衛生研究所年報, 30, 162-167
4. 厚生労働省. (2003). 平成15 年厚生労働省告示 261 号
5. 日本水道協会. (2020). 上水試験方法 2020 年版
6. 日本地下水学会. (2009). 新・名水を科学するー水質データからみた環境ー, 技報堂出版
7. 五十嵐敏文, 馬原保典, 塩崎功. (2000). 地下水学会誌, 42(3), 243-262
8. 橋本奨, 古川憲治, 南純一. (1985). 日本水処理生物学会誌, 21(2), 19-24
9. R Core Team (2024). R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <<https://www.R-project.org/>>.