

資料

水道水中の有機物等（過マンガン酸カリウム消費量） 及び総トリハロメタンの外部精度管理

寺内 正裕, 中村 寿夫, 上堀 慎也*

Analytical Quality Control of Potassium permanganate consumed and Total-Trihalomethanes in Tap-Water

MASAHIRO TERAUCHI, KAZUO NAKAMURA and SHIN-YA UEBORI*

(Received Sep. 30, 2003)

県内の水道検査機関10機関を対象に、有機物等（過マンガン酸カリウム消費量）、総トリハロメタン（9機関）の2項目について精度管理を実施した。

参加機関の過マンガン酸カリウム消費量の分析結果は、検査機関内の変動係数は全て10%以下と良好であった。しかし、室間の変動係数が45.7%と大きなバラツキがあった。そこで、原因の究明と問題の解決策を検討した結果、バラツキの原因は使用した加熱器具の違いによる反応時間や反応温度の差が疑われた。また、今回過マンガン酸カリウム消費量分析用の試料調製に使用したグルコースは反応時間や反応温度の微妙な変動に影響を受けやすいことが予測され、有機物の精度管理用試料には不適と考えられた。

総トリハロメタンの各機関の分析結果は、変動係数、回収率とも良好で、異常値の有無の検定をGrubbsの方法で行った結果、5%の危険率で棄却されるデータは無かった。

キーワード；水道水、精度管理、有機物等、過マンガン酸カリウム消費量、総トリハロメタン。

緒 言

平成4年12月の水道法の水質基準改正に伴い、厚生省から水道水質検査における精度管理の実施を徹底するよう指示がなされた。広島県では、平成6年度に精度管理委員会を設置し、水道事業者等を中心とする検査機関を対象に外部精度管理を実施している。当センターは、外部精度管理の分析結果の取りまとめを担当しており、これまでの結果を前報で報告した[1-8]。今回は、滴定法を使用する項目として有機物等（過マンガン酸カリウム消費量）について実施した。さらに、監視項目の総トリハロメタンについても実施したのでその結果を報告する。

調査方法

1 参加試験機関

広島県内の水道事業者、指定検査機関、衛生研究所の10機関（内総トリハロメタンは9機関）が参加した。

2 試料

分析用の試料は、広島県保健環境センターが調製し、各機関へ送付した。

分析用試料として、過マンガン酸カリウム消費量用試料は、市販のグルコースを精製水で溶解し、約6mg/Lになるよう調製した。試料は、冷蔵状態のまま各機関へ配布した。

総トリハロメタン用試料は、市販の4種トリハロメタン標準原液（水質試験用1mg/mL in methanol）をメタノールで希釈し、濃度が、クロロホルム17mg/L、ブromジクロロメタン8mg/L、ジブromクロロメタン3mg/L、ブromホルム2mg/L（総トリハロメタンとして30mg/L）になるよう混合し調製した。その約5mLをアンプルに分注後、窒素置換し密封した。なお、総トリハロメタン用試料は各検査機関で検査実施時に1,000倍（総トリハロメタンとして0.03mg/L）に希釈し分析用試料とした。

3 分析方法

各検査機関において、水質基準に関する省令（平成4年12月12日厚生省令第69号）で定める方法により、1試

* 広島県福祉保健部衛生・被爆者総室生活衛生室：Hiroshima Prefectural, Public Sanitation Office, Sanitation and Atomic Bomb Victims Management Office, Welfare and Health Affairs Department.

料につき5回の平行試験を実施した。

なお、過マンガン酸カリウム消費量の分析に当たっては、試料の経時変化を考慮し分析実施日を統一した。

4 分析結果の評価

各検査機関が実施した5回の平行試験の分析値を統計処理し評価した。分析結果は、異常値の有無(Grubbsの方法, 危険率5%), 平行試験の変動係数, 全データの平均値との比較, 回収率(期待値に対する測定値の割合), により評価・検討した。評価に当たっては、上水試験法にしたがって変動係数は、過マンガン酸カリウム消費量が10%以下, 総トリハロメタンが20%以下を良好とした[9]。さらに、総トリハロメタンは回収率が0.8~1.2の範囲を良好とした。[9]

検査方法による影響は、各方法について平均値, 標準偏差及び変動係数を比較し評価した。

調査結果

各検査機関の結果を図3及び6に示した。また、各検査機関の平均値を基に算出した全体の平均値, 検査機関間の変動係数を表1に示した。

表1 全検査機関の分析結果

	過マンガン酸カリウム消費量 (n=11)*	総トリハロメタン (n=10)*
設定値 (mg/L)	—	0.03
平均値 (mg/L)	5.2	0.028
標準偏差 (mg/L)	2.26	0.0018
変動係数 (%)	43.1	6.4
回収率	—	0.9

*: 保健環境センターの値を含む

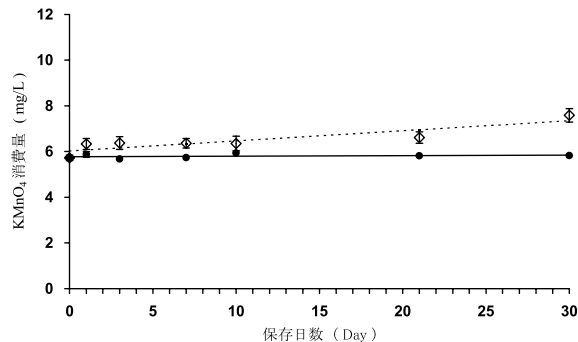


図2 Glucose溶液の保存試験

●: 冷蔵保存, ◇: 室温保存

1 過マンガン酸カリウム消費量

平成8年度は河川水を試料とし、過マンガン酸カリウム消費量の精度管理を実施した。しかし、自然水では常に一定の測定値が得られないため内部精度管理用の試料としては使えない。そこで、内部精度管理でも使用できるように、蒸留水に有機物を一定量添加し試料を調製した。添加した有機物は、入手しやすく、安全で、廃棄しやすく、当所で検討した結果、図1, 2に示す通り比較的安定な結果が得られると思われたことからグルコースを選択した。

グルコースを添加した試料について、保健環境センターで、室温および冷蔵下で1ヶ月間の保存試験を実施した結果では、図2に示すとおり冷蔵保存で調製1ヶ月後も変動は見られなかった。

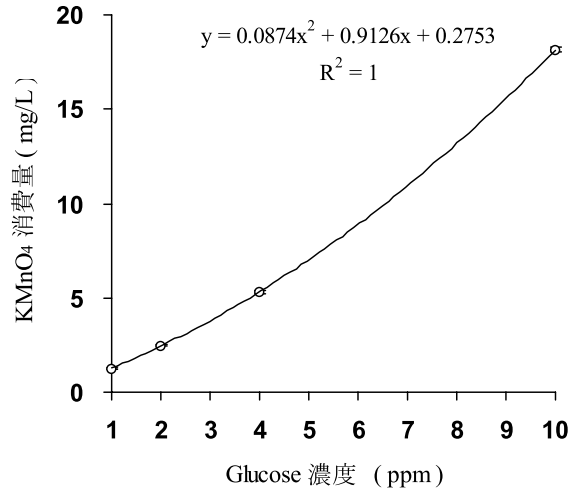


図1 Glucose濃度と過マンガン酸カリウム消費量の関係

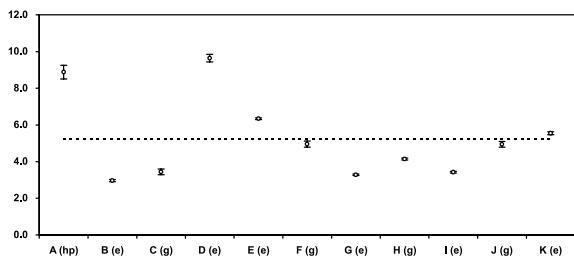


図3 検査機関別の過マンガン酸カリウム消費量の分析結果

加熱器具 hp: ホットプレート, e: 電気コンロ, g: ガスコンロ
注) グラフの破線は全機関の平均値

表2 過マンガン酸カリウム消費量 分析条件

機関	結果 (mg/L)	保存温度 (°C)	加熱用コンロ等	煮沸までの時間 (min)	煮沸時間 (min)	滴定までの時間 (min)	液温度 (°C)	器具のKMnO ₄ 処理	硫酸試液のKMnO ₄ 処理	ビュレット (mL)	
										滴定用最小メモリ (mL)	試液添加用 (mL)
A	8.9	4	電気加熱式ホットプレート	約5	5	1	不明	○*	○	デジタル(50)0.01	分注器10
B	3.0	3	電気コンロ	3.5	5	0.5	83	未処理	○	褐色(25)0.1	褐色ビュレット25
C	3.4	3	ガス式熱分解装置	4.1	5	0.3	77.8	○		褐色(10)0.05	分注器
D	9.7	4	電気コンロ	3	5	1	80	シュウ酸-塩酸混液で洗浄	○	褐色(50)0.1	自動ビュレット50
E	6.3	10	1.2kW電気コンロ(600wで使用)	4	5	2	80	シュウ酸Na-硝酸混液で洗浄	○	白メスピペット(3)0.02	ホールピペット10
F	5.0	5	ガスコンロ	5.5	5	1	80	○*	○	褐色(10)0.05	シュウ酸Na:ホール(10)KMnO ₄ :ビュレット
G	3.3	5	電気コンロ	5.5	5	0.5	87	未処理	○	褐色(10)0.5	分注器10
H	4.1	5	ガスコンロ	4	5	0.5	85	○*	○	褐色(10)0.05	ホールピペット10
I	3.4	5	電気コンロ	2'28"	5	22sec	73.4	未処理	○	褐色0.1	ビュレット
J	4.9	5	ガスコンロ(プロパン)	4.5	5	2	80	未処理	○	褐色(10)0.1	ビュレット50
K	5.6	5	電気コンロ	6	5	19sec	87	○*	○	褐色(10)0.05	分注器10

*: 上水試験法に準じて処理を実施

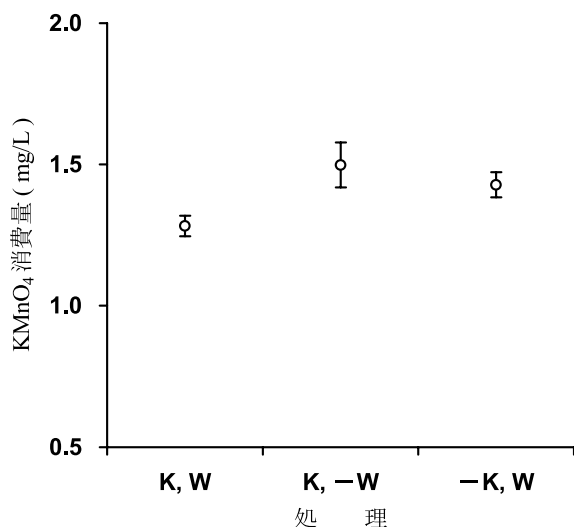


図4 器具および硫酸溶液の過マンガン酸カリウム処理の影響
 処理 K:硫酸(1+2)試液に過マンガン酸カリウムを添加, W:フラスコ, 沸騰石を過マンガン酸カリウムで処理
 -K及び-W: 未処理

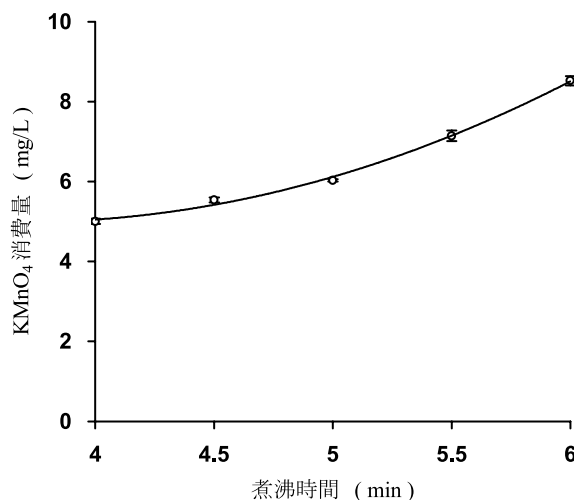


図5 過マンガン酸カリウム消費量と煮沸時間の関係

各検査機関の分析結果は、表1、図3に示すように、検査機関内の変動係数は全て10%以下であった。しかし、室間の変動係数が45.7%（保健環境センターを含む場合：43.1%）と大きなバラツキがあった。

過マンガン酸カリウム消費量の測定では、使用器具および硫酸溶液の過マンガン酸カリウム処理の有無（図4）や煮沸時間によって誤差を生じる（図5）が、前回の精度管理でこのことが誤差の原因と思われる機関があった。

そこで、各機関で実施した過マンガン酸カリウム消費量の測定条件（表2）を比較し、室間でのバラツキの原因を検討した。その結果、今回は、硫酸試薬の過マンガン酸カリウム処理や煮沸時間については各機関とも適正に実施されていた。また、使用器具の過マンガン酸カリウム処理の有無および器具の洗浄方法の違いと測定値の間に一定の傾向は見られなかった。

次に、検査機関内でのバラツキは少ないことから、煮沸に使用した加熱器具、煮沸までの時間、滴定に使用し

た器具の違いが影響していると考えられた。検査機関内のバラツキは電気コンロに比べホットプレートおよびガスコンロを使用した機関で多少大きいですが、これらと室間の測定値の間にも、誤差に対する一定の傾向は見られなかった(図3)。

その他に、バラツキの原因として考えられる要因として、配布試料が考えられる。試料調製の問題点として、一名の担当者が、一台の電気コンロのみで検討を行ったことが上げられる。精度管理用の試料を調製・検討する場合も、分析者の分析技術の習熟度や、分析機器の器差等の影響が考えられるため、複数名が、複数の機器(加熱器具)を使用して検討をする必要があった。

過マンガン酸カリウムによる被酸化性物質の酸化率は酸化剤の濃度、反応時間、反応温度などの因子によって影響を受けるが、今回使用したグルコースは反応時間や反応温度の微妙な変動に影響を受けやすいことが予測され、有機物の精度管理用試料には不適と考えられた。

2 総トリハロメタン(図6)

4種のトリハロメタン類はいずれも揮発性の高い化合物であるため、今回は濃厚な溶液をアンフルに密封した試料を配布し、分析の実施時に各検査機関で1,000倍に希釈し使用することとした。なお、試料のアンフルは、各検査機関へ配布後、保健環境センターで1ヶ月間の保存試験を実施した。その結果、配布試料中の4種のトリハロメタン類の濃度はいずれも変動は見られなかった。なお、4種のトリハロメタンの濃度は、県内で総トリハロメタンが比較的高い地域の濃度および組成を参考に調製した。

各検査機関の総トリハロメタンの結果(平行試験の平均値)について、異常値の有無の検定をGrubbsの方法によって行った結果、異常値と見なされる機関は無かった。

総トリハロメタンの設定値0.030mg/Lに対し、検査機関の平均値は0.028mg/L(保健環境センターを含む場合:0.028mg/L)であった(表1)。検査機関内の変動係数は全ての機関が20%以下、回収率は0.8~1.2の範囲内で良

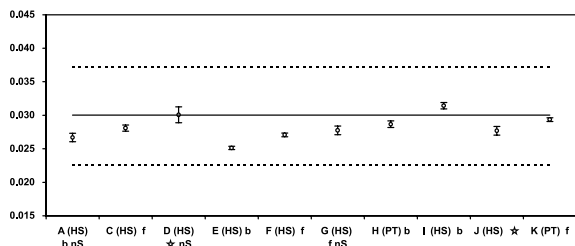


図6 各検査機関の総トリハロメタンの分析結果

分析法 HS:ヘッドスペースGC/MS, PT:パージ・トラップGC/MS
 内標 b:4-ブロモフルオロベンゼン, f:フルオロベンゼン
 ☆:内標未添加, nS:塩化ナトリウム未添加

注) グラフ中の直線と破線は、それぞれ設定値とその0.8~1.2の範囲を示す

好であった(図6)。

4種のトリハロメタン(クロロホルム, プロモジクロロメタン, ジブロモクロロメタン, プロモホルム)を個別で見ると、いずれも図7に示すとおり検査機関内の変動係数は全ての機関が20%以下と良好であった。また、回収率についてもI機関でプロモホルムの回収率が0.8~1.2の範囲内ではあるが低めの値であった他は良好であった(図7)。

総トリハロメタンで他の機関と比べバラツキの大きかったD機関は、個々の項目でもバラツキが大きい傾向があった。また、J機関はプロモジクロロメタン, ジブロモクロロメタン, プロモホルムで大きなバラツキが見られた。他の機関と比べこの両機関は内部標準を使用していないことから、これがバラツキの原因と考えられる(図6, 7)。

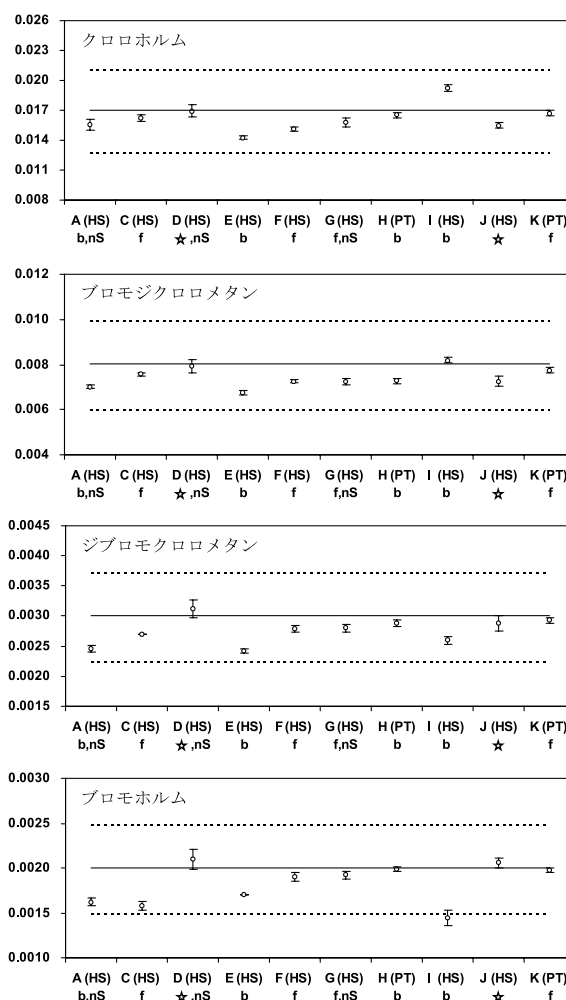


図7 各検査機関の4種トリハロメタンの分析結果

図6と同じ

3 分析法

過マンガン酸カリウム消費量は、いずれの機関も滴定法により実施されていた。滴定において5機関が10mL、1機関が25mL、3機関が50mL（デジタル式1機関を含む）のビュレットを、また1機関では3mLのメスピペットを使用していた。滴定液量が数mLの場合、容量および最小メモリの小さいビュレットを使用した方がより精度の高い結果が得られることが期待されるが、今回の結果ではビュレットの違いによる差は認められなかった。

(図3)

総トリハロメタンについては、8機関がヘッドスペースガスクロマトグラフー質量分析法(HS-GC/MS法)、1機関(保健環境センターを除く)がパージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法(PT-GC/MS法)により実施されていた。今回の結果では、図6に示すように、HS-GC/MS法がPT-GC/MS法に比べ若干バラツキが大きい結果となった。また、今回HS-GC/MS法で内部標準を使用していない機関が2機関あったが、先に示したとおりHS-GC/MS法で実施した他の機関と比べバラツキは大きかった。GC-MSによる定量分析では試料中に混在するマトリクスによるイオン化効率の変動を補正するために内部標準を添加するが、今回は同一の試料を使用していることから、希釈液やその他の影響について今後検討が必要である。

その他に、HS-GC/MS法により測定したA, D, G 3機関が抽出操作で塩化ナトリウムを使用していないが(図6, 7)、今回の測定結果では添加した機関と比べ差は見られなかった。

ま と め

県内の水道検査機関10機関を対象に、有機物等(10機関)、総トリハロメタン(9機関)の2項目について精度管理を実施した。

総トリハロメタンの分析結果について異常値の有無の検定をGrubbsの方法で行った結果、5%の危険率で棄却されるデータは無かった。

有機物等の分析結果は、検査機関内の変動係数は全て10%以下と良好であった。しかし、室間の変動係数が45.7%と大きなバラツキがあった。参加全機関で原因の

究明と問題の解決策を検討し、バラツキの原因は使用した加熱器具の違いによる反応時間や反応温度の差が疑われた。また、今回使用したグルコースは反応時間や反応温度の微妙な変動に影響を受けやすいことが予測され、有機物の精度管理用試料には不適と考えられた。

最後に、今回の精度管理では、分析法、分析機器等の精度や感度などの特性を十分理解した操作が行われており、総トリハロメタンの分析では平均値、標準偏差、変動係数、回収率ともに非常に良好であった。また、担当者検討会において、独自で検討されたことについて報告されるなど、分析精度の向上に向けた積極的な取り組みが伺われた。これからも、参加各機関が相互に、問題点の抽出・提示や、その解決策について検討することにより、さらに精度の向上が期待される。

なお、過マンガン酸カリウム消費量については、長年にわたり、その指標性や測定方法に関し種々の問題点が指摘され、今回の水質基準の見直しを契機に過マンガン酸カリウム消費量に代えて総有機炭素(TOC)を有機物指標とすることになった。したがって、これ以上の検討は行っていない。

文 献

- [1] 日浦盛夫, 高田久美代, 信宗正男: 広島県保健環境センター研究報告, 5, 23-26, 1997
- [2] 寺内正裕, 高田久美代, 日浦盛夫, 井手吉範久: 広島県保健環境センター研究報告, 7, 5-10, 1999
- [3] 寺内正裕, 中川裕将, 井手吉範久, 伊豫浩司: 広島県保健環境センター研究報告, 8, 7-10, 2000
- [4] 寺内正裕, 中川裕将, 井手吉範久, 伊豫浩司: 広島県保健環境センター研究報告, 8, 11-14, 2000
- [5] 寺内正裕, 杉村光永, 井手吉範久, 伊豫浩司: 広島県保健環境センター研究報告, 9, 55-59, 2001
- [6] 寺内正裕, 杉村光永, 井手吉範久, 伊豫浩司: 広島県保健環境センター研究報告, 9, 61-65, 2001
- [7] 寺内正裕, 桑山 勝, 井手吉範久, 上堀慎也: 広島県保健環境センター研究報, 10, 35-38, 2002
- [8] 寺内正裕, 桑山 勝, 井手吉範久, 上堀慎也: 広島県保健環境センター研究報, 10, 39-42, 2002
- [9] 日本水道協会: 上水試験法2000年版。