

# トリハロメタン自動分析計による 水道水の測定

川上幸次、田中良春、財津靖史、星川 寛

(株)富士電機総合研究所 水処理・バイオ研究所  
神奈川県横須賀市長坂2-2-1

## 概 要

安全な水の供給は水道にとって最も基本的な課題であり、水道水中のトリハロメタン濃度の監視は年々重要視されてきている。しかしながら、現在のトリハロメタンの分析法であるガスクロマトグラフ法には①前処理から測定までに時間がかかること、②回分式で連続分析ができないことなどの欠点があり、簡便かつ迅速に測定可能な分析計の開発が強く望まれている。

筆者らは膜分離-蛍光定量法による新しいトリハロメタン自動分析計の開発を行い、全国各地の試料水について公定法であるガスクロマトグラフ法と本分析計の測定値との相関性について検討を行った。この結果、両者の分析値の間で高い相関が得られた。また、本分析計を用いて水道水の連続測定を行ったところ、良好な結果が得られた。これらの結果より、本分析計が水道水中のトリハロメタンを簡便かつ精度良く測定可能であり、水道水質のモニタリングに十分適用できることがわかった。

## キーワード

トリハロメタン 膜分離-蛍光定量法 トリハロメタン自動分析計 ガスクロマトグラフ法  
相関 連続測定

## 1. はじめに

トリハロメタン(以下THMと略す)問題を解決し、安全な水を人々に提供するためにはTHMを生成しない水処理技術の開発とともに、正確かつ迅速にTHMを分析する技術の開発が重要である。現在、上水試験方法<sup>1)</sup>で定められた分析法であるガスクロマトグラフ法(以下GC法と略す)を浄水プロセスの監視に用いるには、以下の様な課題がある。

- ①前処理から測定までを含めると数時間かかり、時間がかかりすぎる。
- ②正確な分析を行うには、熟練を要する。
- ③回分式なので、連続分析はできない。

そこで筆者らは、膜分離-蛍光定量法<sup>2)</sup>による簡便かつ迅速に精度良く測定可能な新しいTHM自動分析計の開発を目的とし、前回の基礎検討<sup>3)、4)</sup>にひきつづき今回、

- (1)全国各地の水道水におけるGC法、THM分析計の測定値の相関性
- (2)連続測定への適用

について検討を行ったところ、良好な結果が得られたので以下に報告する。

## 2. 実験装置および方法

### 2.1 試薬

使用する蒸留水はすべて30分以上沸騰させ、かつ大気中からのTHMの吸収をできるだけ少なくしたものを用いた。また、試薬はすべて市販特級を用いた。

### 2.2 装置の構成および操作

本研究に用いたTHM自動分析計の概略フロー図を図1に示す。本装置は送液部のバルブの開閉

などを自動的にを行い、標準溶液による検量線の作成から試料水の分析および測定値の演算・表示・記録までをあらかじめ設定した順序、条件で行うことができる。

標準溶液（クロロホルム標準液）または試料水および酸性還元剤（1%硫酸ヒドラジン）はポンプで各々4.0ml/min, および0.5ml/minの流量で連続的に送られ、管内で混合され（これを試料液と呼ぶ）、試料水中の遊離塩素およびクロラミンが還元分解された後、試料液は分離部に送られ排出される。また、30%ニコチン酸アミド溶液と0.3M水酸化ナトリウム溶液は各々0.5ml/minの流量で連続的に送られ管内で混合された後（これをキャリア液と呼ぶ）、前述の分離部へ送られる。ここで試料液中より微孔性テフロン膜を透過してきたTHMはキャリア液に溶解し、反応部へ送られる。反応部に送られたキャリア液は90°Cに加熱されて、THMとアルカリ性ニコチン酸アミドとの蛍光縮合物質を生成し、蛍光検出部にて励起波長（ $E_x$ ）369nm, 蛍光波長（ $E_m$ ）458nmで蛍光強度が測定され排出される。この蛍光強度がTHMの濃度に対し比例関係があるのでTHMを定量することができる。

なお、THM分析計には2つの測定モード、すなわちマニュアル測定（MANU）モードおよび連続測定（AUTO）モードがある。MANUモードは異なる試料水を逐次セットして測定するものである。一方、AUTOモードは同じ試料水を一定時間毎に連続自動測定し、THM濃度の経時変化を見るものである。

## 2.3 実験方法

### (1) 相関性の検討

公定法であるGC法による測定値とTHM分析計による測定値との相関性を検証するため、全国各地10ヶ所の水道水のTHM濃度を両者の方法で測定した。各地の水道水の採水、保存方法は上水試験方法に準じた。また水道水のGC測定は、同様に上水試験方法（ヘッドスペース法）で行なった。

### (2) 連続モニタリング実験

THM分析計のAUTOモードで水道水におけるTHM濃度の経時変化について検討した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 測定精度の検討

THM分析計におけるTHM測定範囲は2~200  $\mu\text{g/l}$ であり、定量限界は $S/N=3$ で2  $\mu\text{g/l}$ であることを確認した後、測定精度の検討を行った。

濃度が50, 10, 5, 2  $\mu\text{g/l}$ のクロロホルム標準液を各々5回繰り返し分析し、測定精度を変動係数（C.V値）として求めた。その結果を表1に示す。

表1 THM自動分析計における測定精度

標準液 ( $\mu\text{g/l}$ )	分析値 (N=5) ( $\mu\text{g/l}$ )	平均 ( $\mu\text{g/l}$ )	標準偏差	変動係数 (%)
50	50, 50, 51, 49, 50	50	0.63	1.3
10	9.9, 9.3, 9.9, 10.4, 10.5	10	0.43	4.3
5	5.5, 4.7, 5.1, 4.6, 5.1	5.0	0.32	6.4
2	2.9, 1.9, 1.4, 1.9, 1.9	2.0	0.49	25

表1より、変動係数は2  $\mu\text{g/l}$ のときを除き10%以内となり、低濃度域においても十分精度良く測定できることがわかった。

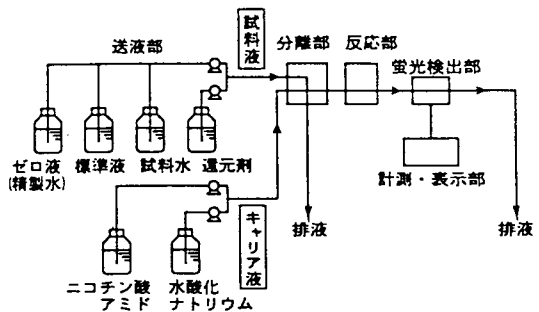


図1 トリハロメタン自動分析計フロー図

### 3. 2 試料水の固定、および保存条件の検討

今回の各地の水道水の固定、保存において以下の様な問題点があった。

①還元剤として亜硫酸ナトリウムを使用すればTHM分析計において酸性還元剤との反応で亜硫酸ガスを発生し、正の測定誤差を与えた。

②各地の水道水の入手の際、水冷して輸送するのが比較的困難であった。

そこで今回、試料水の固定、および保存方法において次の2点について検討した。

(1) 固定剤として亜硫酸ナトリウムの代わりにTHM分析計と同じ酸性還元剤(硫酸ヒドラジン)を使用する。

(2) 試料水の固定後、常温輸送する。

方法としては、水道水を固定剤(硫酸ヒドラジン、リン酸)で固定したもの、しなかったものに分け、それぞれ5℃、20℃、37℃の恒温槽の中に放置し、ある日数経過後に試料水の総THM濃度(TTHMs)をGC法により測定することにより、THM濃度の経時変化を見ることとした。

その結果を図2に示す。図2より、無固定の試料水については当然ながら放置日数が増える程、また放置温度が高い程、初期濃度(7μg/l)に比べ総THM濃度が増大した。一方、固定した試料水については放置日数が増えても、また放置温度が高くても初期濃度に比べ、総THM濃度は一定であった。

この結果より、今回の測定においては上記(1)、(2)の条件で水道水を固定および保存し、約1週間の間に測定を完了させることとした。

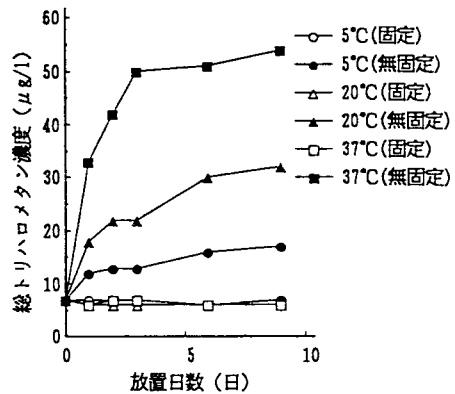


図2 THM固定の効果

### 3. 3 相関性の検討

平成4年7月6日～7月17日の間に採水した10ヶ所の水道水を同年7月14日～7月23日の間にGC法、THM分析計の両者で測定した結果を表2に示す。

表2 各地水道水のGC法、THM計による測定値の比較

採水地	GC法による測定値(μg/l)					THM計	
	CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>2</sub> Br	CHClBr <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>	TTHMs	(μg/l)	
札幌	6	8	8	N.D.	22	17	
仙台	16	11	5	N.D.	32	31	
東京	15	7	4	N.D.	26	27	
横須賀	14	8	4	N.D.	26	23	
富山*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
名古屋	12	4	1	N.D.	17	16	
大阪	17	8	3	N.D.	28	26	
広島	13	7	3	N.D.	23	22	
高松	15	4	1	N.D.	20	18	
福岡	10	8	4	N.D.	22	19	

(注) \* : 水道水として100%地下水を使用。

N.D. : 検出されず

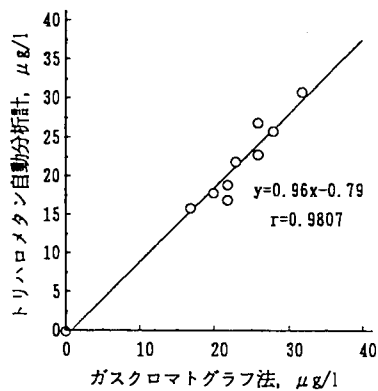


図3 THM計とGC法の相関図

表2より、GC法でのTTHMsとTHM計での測定値はほぼ一致した。

また、ここで得られたGC法でのTTHMsとTHM計での測定値との相関図は図3のようになる。

図3より、GC法、THM計の間の相関係数rは0.9807と、きわめて良好な結果が得られた。

### 3.4 連続測定 (AUTO) の検討

連続放水した横須賀市水道水を連続測定 (AUTO) モードで1時間毎に1昼夜、測定した結果を図4に示す。また、6時間毎に同じ試料水をGC法においても測定した結果を図中、黒丸 (●) で示した。

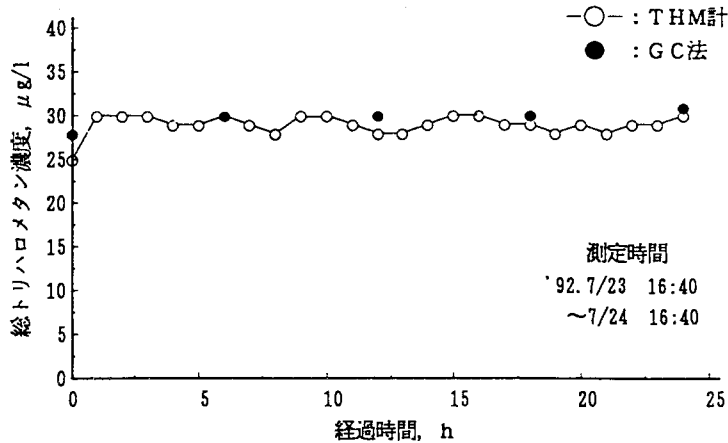


図4 THM計連続測定の結果

図4より、連続測定時間中のTHM濃度の変動はほとんどなかったが、一定時間毎に測定したGC法の測定値とはほぼ一致した。

したがって、THM分析計はGC法と異なり、連続的THM濃度の監視が可能であることがわかった。

#### 4. まとめ

膜分離-蛍光定量法による新しいTHM自動分析計を試作し検討を行った結果、以下の2点が明らかになった。

- (1) 全国10ヶ所の水道水について公定法であるGC法の測定値とはほぼ一致し、両者の相関性はきわめて良好である。
- (2) 連続的モニタリングも可能である。

したがって、本分析計がTHMのモニターとしてきわめて実用性の高いことがわかった。今後、連続モニタリングのできる、信頼性の高い分析計に仕上げていきたいと考える。

#### 5. 謝辞

本研究に御協力いただきました関係各位に感謝致します。

#### —参考文献—

- 1) 日本水道協会 (1985). 低沸点有機ハロゲン化合物 (トリハロメタン等). 上水試験方法, 1985年版. 日本水道協会, pp. 482-489.
- 2) 青木豊明 他 (1988). 水中のトリハロメタンのフローインジェクション分析法. 水道協会雑誌, 57(2), pp. 43-46.
- 3) 田中良春 他 (1989). トリハロメタン分析計の開発. 第3回水システム自動計測制御御国内ワークショップ' 論文集, pp. 173-176.
- 4) 川上幸次 他 (1990). 新しいトリハロメタン分析計の試作・検討. 第41回全国水道研究発表会講演集, pp. 599-601.