

資料

水道水中の水銀 (Hg) 及びフェノール類の 分析に関する精度管理

寺内 正裕, 中川 裕將, 井手吉範久, 伊豫 浩司*

Analytical Quality Control of Hg and Phenol in Tap-Water

MASAHIRO TERAUCHI, HIROYUKI NAKAGAWA, NORIHISA IDEYOSHI and KOUJI IYO*

(Received Sep.29, 2000)

県内の水道水質検査機関10機関を対象に、水銀及びフェノールの2項目について精度管理を実施した。各検査機関の分析結果について異常値の有無の検定をGrubbsの方法で行ったところ、フェノールで、1機関のデータが5%の危険率で棄却された。また、その他の機関についても水銀、フェノールいずれも、測定値、変動係数ともに、上水試験法が示す良好の範囲を超えるものがあつた。そこで各機関の分析結果から、水銀及びフェノールの2項目について問題点の抽出と改善策の検討を試みた。その結果、水銀は、標準溶液中の水銀の減衰防止の処置(L-システインの添加)を行っていない機関で高めの結果が出ていた。このことから、標準溶液にもL-システインを添加することが有効と考えられた。またフェノールについては、より慎重な分析操作と、適切な試料の濃縮及び、有効なセル長の選択等によって、再現性が良く、かつ十分な吸光度を得ることが非常に重要と考えられた。

キーワード：水道水、精度管理、水銀、フェノール。

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だされた。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, 2]。今回は、昨年度実施した水銀が、揮散・吸着等の影響を受けることが明らかになった[2, 3, 4]ことから、吸着等を防止するため、配布試料に錯化剤としてL-システインを添加[3, 4]し再度水銀について実施した。また、水の基準項目であるフェノール類(フェノール及び各種フェノール化合物の総称)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体、指定検査機関、衛生研究所の10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、蒸留水に水銀及びフェノールをそれぞれ添加した2試料を調製した。(今回はフェノール類用試料としてフェノールのみを添加したので以後フェノールと記す。)

水銀用試料は、市販の水銀標準液(1,000mg/L)を、1Lにつき硝酸2mL、L-システイン1mgを添加した蒸留水で希釈し、水銀の濃度が0.00025mg/Lになるよう調製した。

フェノール用試料は、市販のフェノール標準品(水質分析用)を蒸留水に溶解し、フェノールの濃度が5mg/Lになるよう調製した。その溶液約5mLをアンプルに注入後、密封し配布した。なお、フェノール用試料は各検査機関で検査実施時に1,000倍(フェノールの濃度:0.005mg/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試料につき5回の平行試験を実施した。

*広島県福祉保健部環境衛生課: Environmental Sanitation Division, Welfare and Health Affairs Department, Hiroshima Prefectural Government.

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, 上水試験法に基づき回収率は0.9~1.1の範囲, 変動係数は10%以下を良好とした[5]。

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1, 2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。

1 水銀(図1)

昨年度実施した水銀の精度管理では, 試料中の水銀の揮散, 吸着等により, 各検査機関の回収率が0.4~0.8と

表1 全検査機関の分析結果

	水銀(n=11) ¹⁾	フェノール(n=11) ²⁾
設定値(mg/L)	0.00025	0.0050
平均値(mg/L)	0.00027	0.0049
標準偏差(mg/L)	0.000041	0.00068
変動係数(%)	15	14
回収率	1.1	1.0

- 1): 機関Dの2名分の値を含む
- 2): 機関Gの値を除く。(機関Dの2名分の値及び機関Hのオートアナライザーの値を含む)

低いうえに各検査機関間での変動係数も22%(保健環境センターを含む場合: 21%)と大きく, 測定値の評価は困難であった[2]。そこで今年度は, 試料中の水銀の揮散, 吸着等を防止するため, 先に報告したとおり[3, 4], 共通試料に錯化剤としてL-システインを添加し外部精度管理を実施した。なお, 共通試料は, 各検査機関へ配布後, 引き続き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, 共通試料中の水銀は, 試料配布1ヶ月後も減衰は見られなかった[4]。したがって, 各検査機関へ配布した共通試料による差異はないと考えられる。

各検査機関の測定値(平行試験の平均値)は, Grubbsの方法による危険率5%を超える異常値は無かった。

水銀の設定値0.00025mg/Lに対し, 全検査機関の平均値は0.00027mg/L(保健環境センターを含む場合: 0.00027mg/L)であった(表1)。検査機関間の変動係数はC機関が15%であった他は全て10%以下と良好であった。

各検査機関の分析結果は図1に示すようにB, C, Fの3機関が回収率0.9~1.1の範囲を超えており, いずれも設定値より高い値であった。このうちC機関は検量線作成に使用した水銀の標準溶液に硝酸, F機関は塩酸を添加していた。なお, B機関については標準溶液中への試薬の添加の有無についての記載は無かった。一方, 回収率, 変動係数ともに良好であったD-1, D-2, G, H, Kの各機関ではいずれも標準溶液にL-システインを添加していた。また, 今回の調査では, いずれの機関も標準溶液の調製から測定開始まで1時間から1日位経過している。したがって前報[4]で報告したとおり, 回収率が高めの値を示した機関では, 標準溶液中の水銀濃度の減衰による影響が予測され, 水銀の分析では試料のみならず標準溶液にもL-システインの添加が望ましいと考える。

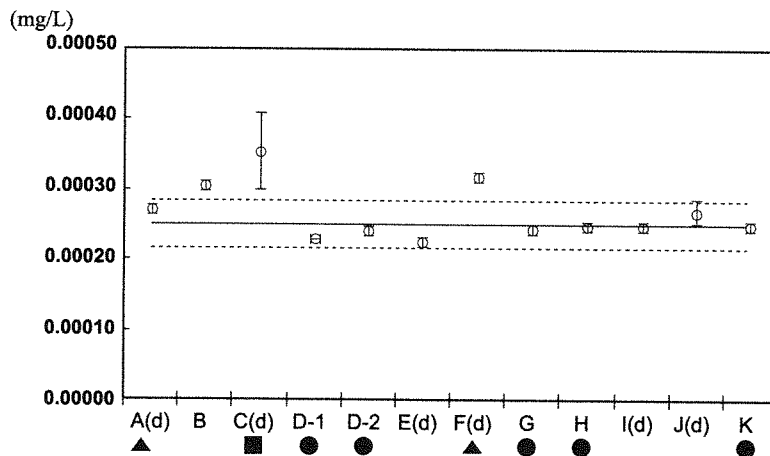


図1 検査機関別の水銀の分析結果

(d): 前処理実施
 標準溶液に添加した試薬 ▲: 塩酸添加, ■: 硝酸添加, ●: 硝酸+L-システイン添加
 機関Aは白金アマルガム還元気化法
 分析結果は5回の平行試験の平均値±標準偏差で示す
 注) グラフ中の直線と破線は, それぞれ設定値とその0.9-1.1の範囲を示す。

2 フェノール (図2)

上水試験法では試料をガラス容器に採取し、分析1回につき試料500mLを使用するようになっている。さらに、フェノールは希薄溶液では揮散しやすい。大量の希薄溶液をガラス容器で配布することは困難なため、今回は濃厚な溶液をアンプル中に密封後、配布し、分析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、共通試料のアンプルは、各検査機関へ配布後、引き続き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、共通試料中のフェノールの濃度に変動は見られなかった。

各検査機関の測定値(平行試験の平均値)について、異常値の有無の検定をGrubbsの方法により行った結果、G機関のデータが棄却された。

フェノールの設定値0.0050mg/Lに対し、棄却された機関のデータを除く検査機関の平均値は、0.0049mg/L(保健環境センターを含む場合:0.0049mg/L)であった(表1)。検査機関内の変動係数はB, C, E, F, Jの5機関が10%を超えていたが、他は全て10%以下と良好であった。

各検査機関の分析結果は、図2に示すようにC, F, G, Jの4機関が回収率0.9~1.1の範囲を超えていた。このうち棄却されたG機関の平均値は設定値のちょうど2倍(回収率:2.0)であることから、共通試料の単純な希釈ミスと思われる。その他のC, F, Jの3機関はいずれも偏差も大きかった。これらの機関はいずれも前処理として蒸留を実施しているため、蒸留操作による影響が予測された。しかし、A, D-1, Iの3機関は、蒸留を実施しているにもかかわらず偏差は小さく、測定値も良好であった。したがって、蒸留操作以外の、誤差、バラツキを生じる要因として考えられる吸光光度測定について検討した。

吸光光度測定において、回収率が0.9~1.1の範囲を超

えたC, Fの2機関では10mmセル、J機関では20mmセルを使用している。また、回収率が0.9~1.1の範囲内ではあるが変動係数が10%を超えたE機関も10mmセルを使用している。一方、50mmセルを使用したA, D-1, D-2, H-2, I, Kの機関では蒸留操作の有無にかかわらず、偏差、測定値ともに良好な結果を示している。また、棄却されたG機関は、50mmセルを使用しているが偏差は小さい。さらに、上水試験法では、フェノールの量が0.01mg以下の場合には50mmセルを使用するよう記載されている。今回の共通試料は上水試験法にしたがって分析した場合、最終濃度は0.0025mg/25mLとなる。したがって、集計結果からも明らかなように50mmセルを使用するべきと考える。

次に、H-1機関では、10mmセルを使用しているが、比較的偏差が小さい。そこで、測定溶液の調製についても検討した。上水試験法では通常、試料500mLを取り、クロロホルム25mLで抽出する、すなわち20倍に濃縮し吸光光度を測定するようになっていた。H-1機関では25倍(試料250mLをクロロホルム10mLで抽出)に濃縮し測定していた。そのためバラツキが抑えられたと思われる。一方B機関では50mmセルを使用しているが偏差が大きい。これは、H-1機関とは逆に8倍(試料200mLをクロロホルム25mLで抽出)にしか濃縮されていない。そのため、十分な吸光度が得られずバラツキが生じたと思われる。また、特に偏差の大きいC機関も4倍(試料100mLをクロロホルム25mL抽出)にしか濃縮されておらず、さらには10mmセルにより測定していることがバラツキ及び誤差の一因となった可能性がある。

その他に、5回の平行試験において、クロロホルム抽出の際、クロロホルムの分注量が不正確であったためバラツキが生じたとする報告もあった。

上水試験法によるフェノールの分析は、定量下限値

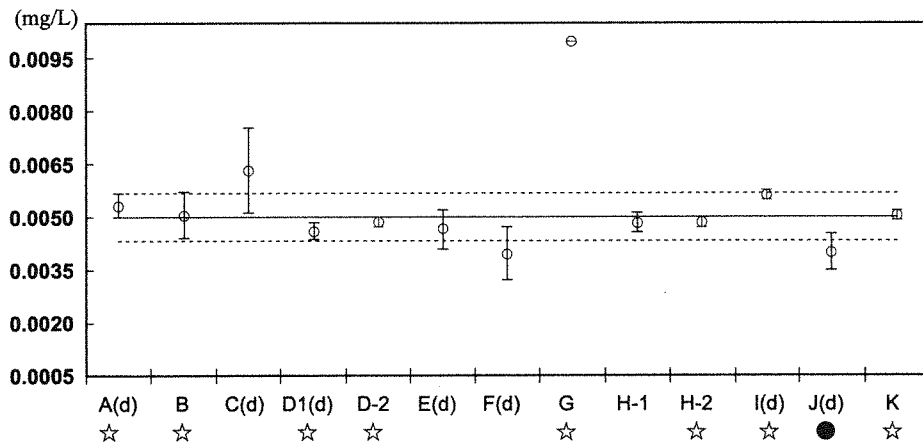


図2 検査機関別のフェノールの分析結果

(d):前処理(蒸留)実施, H-2:オートアナライザーによる分析結果

使用吸収セル長 ☆:50mm, ●:20mm, 記号なし:10mm

分析結果は5回の平行試験の平均値±標準偏差で示す

注) グラフ中の直線と破線は、それぞれ設定値とその0.9-1.1の範囲を示す。

(0.005mg/L)が基準値(0.005mg/L)でもある。したがって、フェノールの分析はより慎重な操作と、適切な試料の濃縮及び使用するセルの選択によって再現性が良く、かつ十分な吸光度を得ることが非常に重要と考える。

3 分析法

水銀は1機関が白金アマルガム還元気化法を用いていた他は、すべて還元気化法により実施されていた。水銀については、分析法による差異は認められなかった。

フェノールは1機関(H-2)が上水専用オートアナライザーによる分析結果も合わせて報告しているが、すべてアミノアンチピリンによる吸光度法により実施し、そのうち、7機関は蒸留による前処理を行い、4機関が迅速法(蒸留操作を省いた方法)を使用していた。

フェノールでは、蒸留を行った機関と行っていない機関で、偏差、変動係数に差異が認められた。しかし、この差異は蒸留操作だけでなく先に報告した通り、使用セル、濃縮操作にも影響されるので、蒸留操作が分析値に与える影響を考察するためには、これら蒸留操作以外の条件を統一する必要がある。したがって、今回の結果からは蒸留操作に関する評価は困難であった。

まとめ

県内の水道検査機関10機関により、水銀及びフェノールの2項目について精度管理調査を実施した。

異常値の有無の検定をGrubbsの方法で行った結果、フェノールは、1機関のデータが5%の危険率で棄却された。

また、その他の機関についても水銀、フェノールいずれも、測定値、変動係数ともに、上水試験法が示す良好の範囲を超えるものがあつた。

今回の結果、水銀については、標準溶液にL-システインを添加していない機関で高めの結果が出ていることから、前報[4]でも報告したとおり、標準溶液にもL-システインを添加することが有効と考えられた。フェノールについては、上水試験法によるフェノールの分析は定量下限値が基準値でもある。

したがって、分析の実施にあつては、蒸留における液漏れの防止等、より慎重な操作と、適切な試料の濃縮及び、有効なセル長の選択等によって、再現性が良く、かつ十分な吸光度を得ることが非常に重要と考えられた。

なお、検量線については、これまで濃度範囲が不適切な機関がいくつか見られたが、今回の調査ではいずれの機関も水銀、フェノールともに、目的の濃度を含む適切な濃度範囲が使用されていた。

各機関により分析器機の整備状況は異なるが、現有機器の特長(長所、短所、検出感度・精度など)を充分理解したうえで、試料の調製(希釈、濃縮)、使用器具(吸収セル長)の選択について考察の上分析を実施することで、より精度の向上が期待される。

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] 富田伴一, 川村典久, 第35回全国衛生化学技術協議会年会講演集 140-141, 1998
- [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, 7-10, 2000
- [5] 日本水道協会: 上水試験法1993年版, 43-44