各公定法等による水道水中のトリハロメタン 測定値の相違

高橋 保雄, 中川 順一, 細川奈津子, 森田 昌敏*

東京都立衛生研究所 (〒169 東京都新宿区百人町3-24-1)

* 国立環境研究所 (〒305 茨城県つくば市小野川16-2)

[平成8年6月3日受理]

Concentrations of Total Trihalomethanes in Tap Water As Determined by Official and Other Methods

Yasuo TAKAHASHI, Jun-ichi NAKAGAWA, Natsuko HOSOKAWA
and Masatoshi MORITA*

Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
(3-24-1 Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

* National Institute for Environmental Studies
(16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305)

[Received June 3, 1996]

Summary

Trihalomethanes in the tap water samples taken from the same source were analyzed by using official methods and other methods for comparison.

The result indicated that the quantitative values of total trihalomethanes differed depending on the method of analysis. Given the value obtained by the headspace GC/ECD method as 1.00, that of purge and trap GC/MS method was 0.90, that of headspace GC/MS method 0.80, and that of hexane extraction GC/ECD method 0.68.

The value obtained by hexane extraction GC/ECD method multiplied by the reciprocal of recovery ratio was close to the real value. Quantitative value analyzed by purge and trap GC/MS method was larger than the real value.

Key words: trihalomethane, tap water, purge and trap GC/MS method, headspace GC/MS method, headspace GC/ECD method, hexane extraction GC/ECD method

1. はじめに

今回の水道法の改訂で、トリハロメタン (THM) は水道水水質基準¹⁾に設定され、水道水はおおむね毎月検査することが義務づけられ、また特定建築物の給水栓

水²⁾も6月から9月に年に1度測定することが義務づけられた。測定方法として、バージアンドトラップーガスクロマトグラフィー/質量分析計 (P&T-GC/MS) 法、ヘッドスペースーガスクロマトグラフィー/質量分析計 (HS-GC/MS) 法、バージアンドトラップーガスクロマ

トグラフィー (P&T-GC) 法の3種類が公定法として採用されている。また公定法にプラスして、ヘキサン抽出-ECD検出器付きガスクロマトグラフィー (HE-GC/ECD) 法、ヘッドスペース-ECD検出器付きガスクロマトグラフィー (HS-GC/ECD) 法の5種類が上水試験方法³⁾に記載されている。

一方水道水源保全の立場から、排水の改訂では排水中のTHM生成能を測定する⁴⁾ことが義務づけられた。測定方法⁵⁾として、上水試験方法と同一の5種類が採用されている。

そこで、ある地域の同一の水道水を用いてP&T-GC/MS法、HS-GC/MS法、HE-GC/ECD法、HS-GC/ECD法でTHMを測定し、定量値を比較した。またP&T-GC/MS法と(ヘキサン、プラスtert-ブチルメチルエーテル)分画抽出-GC/ECD ((HE+ME)-GC/ECD)法の定量値を比較し、P&T-GC/MS法の定量値が真値より大きい小さいかを検討した。以上二点について実験を行い、結果知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

精製水：日本ミリポア社製 Milli-RO/Milli-Q システムで精製した水を使用の都度沸騰し、冷却した水。ヘキサン、メタノール：和光純薬社製水質試験用。tert-ブチルメチルエーテル (MTBE)：ナカライ社製高速液体クロマトグラフ用。THM標準液：和光純薬社製水質試験用試薬。塩化ナトリウム：和光純薬社製特級試薬を約300℃で約6時間加熱したもの。無水硫酸ナトリウム：和光純薬社製PCB試験用。塩酸：和光純薬社製精密分析用。水酸化ナトリウム、アスコルビン酸：和光純薬社製特級試薬。

2.2 試料水

1994年と1995年の7月から8月における、ある地域の給水栓水及び当衛生研究所の蛇口水を用いた。

2.3 装置及び測定条件

Table 1 にP&T-GC/MS法、HS-GC/MS法、溶媒抽出-GC/ECD法 (LLE-GC/ECD法)の装置及び測定条件を示した。

なお、Table 1 にMTBE分画抽出液中のジブロモクロロメタン及びブロモホルム定量を行ったGC/MSの装置及び測定条件も示した。

2.4 定量方法

2.4.1 P&T-GC/MS法

上水試験方法³⁾に基づいて行った。なお、定量は試料水を絶対検量線法に挟んで行った。

2.4.2 HS-GC/MS法

2.4.1 P&T-GC/MS法と同様に行った。

2.4.3 HS-GC/ECD法

2.4.1 P&T-GC/MS法と同様に行った。

2.4.4 LLE-GC/ECD法

2.4.4.1 HE-GC/ECD法

この方法は塩化ナトリウム15g添加、ヘキサン10ml抽出を2回行う点が上水試験方法³⁾のHE-GC/ECD法と異なっている。なお、定量は試料水を絶対検量線法に挟んで行った。

2.4.4.2 ME-GC/ECD法及びME-GC/MS法

最初に2.4.4.1 HE-GC/ECD法の操作を行う。次にヘキサン抽出液後の水溶液に硫酸(1+1)を2.5ml添加し、MTBE 2.5mlを加えての約2分間振とうを2回繰り返した。MTBE抽出液を合わせ、脱水した。このMTBE抽出液の一定量をキャピラリーカラムGC/ECDに注入して、THMの定量を行った。この定量も2.4.4.1と同じ絶対検量線法で行った。

また、MTBE抽出液の一定量をキャピラリーカラムGC/MSに注入してジブロモクロロメタン及びブロモホルムを定量した。この定量も、試料水を絶対検量線法に挟んで行った。

3. 結果及び考察

3.1 各分析方法による総THM定量値の比較

今回、ある地域の水道水を用いて、同一試料水中のTHMを各分析方法で測定し、定量値を比較した。但し、P&T-GC法は汎用的に使用されていないので、今回検討対象から除外した。それらの分析方法は2.4.1、2.4.2、2.4.3、2.4.4.1に従った。なお、水道水中の総THM濃度はP&T-GC/MS法で50ng/L強である試料水が多かった。

6試料水を用いてTHMをHS-GC/ECD法とHS-GC/MS法で測定した結果、HS-GC/ECD法の総THM定量値を1.00として表示すると、HS-GC/MS法の定量値は0.80であり、標準偏差は0.04であった。次に4試料水を用いてTHMをHS-GC/ECD法とP&T-GC/MS法で測定した結果、HS-GC/ECD法の総THM定量値を1.00として表示すると、P&T-GC/MS法の定量値は0.90であり、標準偏差は0.07であった。更に7試料水を用いてTHMをHS-GC/MSとHE-GC/ECD法で測定した結果、HS-GC/MS法の定量値を1.00として表示すると、HE-GC/ECD法の定量値は0.87であり、標準偏差は0.04であった。相互の総THM定量値の比を、HS-GC/ECD法を1.00として表示し直した。その結果がFig. 1で、定量値比はHS-GC/ECD法が1.00に対して、HE-GC/ECD法で0.70、P&T-GC/MS法で0.90、HS-GC/MS法で0.80であった。

Table 1 Apparatus and operational conditions of GC/MS and GC/ECD

P&T-GC/MS method

Purge and trap: LSC2000(Tekmar)

Purge: Sample volume 5ml, He 40ml/min. 4min., at room temperature

Trap: Tenax GC at room temperature (Dry purge: 3min)

Desorb: He 0.880ml/min. 6min., at 180°C (Bake: 22min at 230°C)

Cryo focusing: 7min at -130°C (Desorb temperature: 4min at 230°C)

Gas chromatograph: HP5890-SeriesII(Hewlett Packard)

Column: DB1301, 60m long $\times$ 0.25mm i.d., $df=0.25\mu m$ Oven temperature: 40°C(7min) $\sim$ 5°C/min $\sim$ 180°C(0min) $\sim$ 15°C/min $\sim$ 250°C(1min)

Carrier gas: He 15psi Interface temperature: 260°C

Injection temperature: 200°C Injection system: Thermal desorption cold trap injector

Mass spectrometer: HP5972(Hewlett Packard: quadropole type)

Ion source temperature: 180°C Ionization energy: 70eV

Monitor ion(m/z): Chloroform, Bromodichloromethane 83,85 Dibromochloromethane 129,127
Bromoform 173,171**HS-GC/MS method**

HS sampler: HP7694(Hewlett Packard)

Set point: Sample volume 10ml, Loop volume 1ml, Oven temperature 60°C,

Loop temperature 130°C, Transfer line temperature 140°C

Event time: Vial equilibration 30min, Pressure 10psi, Pressurization time 0.5min,

Loop fill time 0.01min, Loop equilibration 0.05min, Injection time 1.0min

Gas chromatograph: HP5890-SeriesII(Hewlett Packard)

Column: the same as above Oven temperature: the same as above

Carrier gas: He 45psi(0.5min) $\sim$ 99psi/min $\sim$ 15psi(Constant flow)

Injection temperature: 200°C Injection system: Split(4:1) Interface temperature: 260°C

Mass spectrometer: the same as above

HS-GC/ECD method

HS sampler: HP19395 A(Hewlett Packard)

Set point: Sample volume 10ml, Oven temperature 70°C, Loop temperature 75°C,

Loop volume 1ml, Transfer line temperature 200°C

Event time: Vial equilibration 30min, Pressure 1.6bar, Pressurization time 20sec,

Loop fill time 10sec, Carrier gas N_2 50ml, Injection time 10sec

Gas chromatograph: HP5890 A(Hewlett Packard)

Column: Quadlex halo-matics, 30m long $\times$ 0.53mm i.d., $df=3.0\mu m$ Oven temperature: 45°C(5min) $\sim$ 8°C/min $\sim$ 130°C(5min)

Carrier gas: He 4psi Total gas: He 25ml

Injection temperature: 200°C Injection system: Split(20:1)

Detector: ECD(^{63}Ni), 280°C**LLE-GC/ECD method (HE-GC/ECD method + ME-GC/ECD method)**

Gas chromatograph: HP5890 A(Hewlett Packard)

Column: VocolTM, 30m long $\times$ 0.32mm i.d., $df=3.0\mu m$ Oven temperature: 45°C(5min) $\sim$ 5°C/min $\sim$ 180°C(5min)

Carrier gas: He 9psi

Injection temperature: 200°C Injection system: Splitless 1 μ l, Purge-off time 0.5min

Detector: the same as above

ME-GC/MS method

Gas chromatograph: HP5890-2(Hewlett Packard)

Column: VocolTM, 30m long $\times$ 0.25mm i.d., $df=1.5\mu m$ Oven temperature: 45°C(5min) $\sim$ 5°C/min $\sim$ 180°C(5min)

Carrier gas: He 0.95ml/min Interface temperature: 260°C

Injection temperature: 200°C Injection system: Splitless 1 μ l, Purge-off time 0.5min

Mass spectrometer: HP5970(Hewlett Packard: quadropole type)

Ion source temperature: 180°C Ionization energy: 70eV

Monitor ion(m/z): Dibromochloromethane 129,127 Bromoform 173,171

Fig. 1 Concentration ratio of trihalomethane in tap water as determined by official and other methods

- A: Hexane extraction GC/ECD method
(HE-GC/ECD method)
B: Purge and trap GC/MS method
(P&T-GC/MS method)
C: Headspace GC/MS method
(HS-GC/MS method)
D: Headspace GC/ECD method
(HS-GC/ECD method)
I: Standard deviation

以上よりある地域の同一水道水中の総 THM を測定しても、分析方法により異なる定量値を示すことが判明した。即ち、総 THM 定量値は HS-GC/ECD 法、P&T-GC/MS 法、HS-GC/MS 法、HE-GC/ECD 法の順に小さくなることが判明した。

なお、総 THM 定量値が約 25ng/L 以下である地域の水道水を用いて同様に比較したところ、上記のような差のある関係が明白に認められなかった。これは夾雑物の程度によると考えられる。

3. 2 P&T-GC/MS 法と LLE-GC/ECD 法による総 THM 定量値比較

P&T-GC/MS 法の総 THM 定量値は真値より大きい小さいかを検討することにした。

その前に上水試験方法³⁾及び日本工業規格 (JIS)⁵⁾の HE-GC/ECD 法と著者らの 2. 4. 4. 1 HE-GC/ECD 法の違いについて述べる。上水試験方法等の HE-GC/ECD 法では、振とう時間は激しく 10~20 秒振とうすることになっている。しかし、特に女性分析者において、10~20 秒間の振とうでは抽出不十分であることが多くあり、また 1 分間以上振とう抽出する必要性がある試料水も希にある。そこで、振とう抽出率は 1~5 分間

で一定であるので、著者らは 100ml の分液ロートを用いて振とう機で約 2 分振とうすることとした。

また、上水試験方法の HE-GC/ECD 法は塩化ナトリウムを添加していないが、Table 2 には上水試験方法に塩化ナトリウムを添加した場合の回収率を示した。クロロホルムは塩化ナトリウムの添加量増加に伴って、回収率の低下が若干認められたが、THM は良好な回収であった。著者らは他の揮発性消副生成物も同時に測定する⁶⁾為、塩化ナトリウムを 15g 添加した。

Table 3 には上水試験方法の HE-GC/ECD 法と著者らが確立した 2. 4. 4. 1 HE-GC/ECD 法における THM の回収率を示した。著者らが確立した分析方法は 2 回抽出であるので、クロロホルム以外の回収率は上水試験方法の HE-GC/ECD 法より良好であった。

試料水中のプロモホルム以外の THM は Table 2 によると、ヘキサン抽出 2 回でも 100% 抽出されていない。そこで、ヘキサン抽出液後、更に中極性溶媒である MTBE 抽出を行った。その結果、添加回収実験では MTBE 分画抽出液に残りの THM が含まれることを確認した。

そこで、添加回収率が容易にわかる 2. 4. 4 (HE + ME)-GC/ECD 法を用いて、2. 4. 1 P&T-GC/MS 法の総 THM 定量値が真値より大きい小さいかを検討した。Fig. 2 には試料水 12 件を用いて、2. 4. 1 P&T-GC/MS 法と 2. 4. 4 (HE + ME)-GC/ECD 法で測定した総 THM 定量値の比の平均値と標準偏差を示した。P&T-GC/MS 法の定量値を 1.00 として表示すると、HE-GC/ECD 法の定量値は 0.86、この HE-GC/ECD 法の定量値に Table 3 の回収率で補正した場合は 0.92、(HE + ME)-GC/ECD 法の定量値は 0.98 であった。

P&T-GC/MS 法の総 THM 定量値は (HE + ME)-GC/ECD 法とはほぼ同じであったが、しかし、回収率で補正した HE-GC/ECD 法の定量値より大きかった。即ち、P&T-GC/MS 法、及び (HE + ME)-GC/ECD 法の定量値は回収率 100% を超過していた。

最初に、(HE + ME)-GC/ECD 法の総 THM 定量値が回収率 100% を超過した原因を考えることにした。中極性溶媒である ME-GC/ECD 法の定量値が夾雑物の影響を受け、正の誤差を与えていたと考えられた。そこで、GC/ECD より選択性の高い GC/MS で MTBE 抽出中の THM を定量することにした。しかし、MTBE 溶媒なので、ジブロモクロロメタンとプロモホルムしか定量できない。その為 MTBE 抽出液中のジブロモクロロメタン及びプロモホルムを GC/MS で定量し、GC/ECD の定量値と比較した。GC/MS の感度は GC/ECD より低いため、試料水 12 件中 6 件しか用いることができず、6 件を用いて MTBE 抽出液中のジブロモクロロメタン及びプロモホルムを GC/MS で定量した。

Table 2 Recovery(%) of trihalomethane extracted with hexane(10ml) from tap water

	Added (μg)	Sodium chloride				
		0g	4g	8g	12g	15g
Chloroform	0.30	100.0	98.0	96.0	94.0	92.5
Bromodichloromethane	0.10	92.0	92.8	93.1	95.3	94.7
Dibromochloromethane	0.10	94.0	94.5	97.3	99.2	98.2
Bromoform	0.20	98.1	99.6	100.8	102.0	104.0

Table 3 Recovery(%) of trihalomethane extracted with hexane from tap water

Compound	Added (μg)	NaCl(15g)	NaCl(0g)
		Hexane(10ml $\times$ 2)	Hexane(10ml)
Chloroform	0.30	91.0	100.0
Bromodichloromethane	0.10	95.0	92.0
Dibromochloromethane	0.10	98.0	94.0
Bromoform	0.20	101.7	98.1

Fig. 2 Concentration ratio of trihalomethane in tap water as determined by liquid-liquid extraction GC/ECD method and purge and trap GC/MS method

- ①: Hexane extraction GC/ECD method
(HE-GC/ECD method)
- ②: Hexane extraction GC/ECD method $\times$
Recovery⁻¹
(HE-GC/ECD method $\times$ Recovery⁻¹)
- ③: (Hexane + MTBE) extraction GC/ECD
method
((HE+ME)-GC/ECD method)
- ④: Purge and trap GC/MS method
(P&T-GC/MS method)

±: Standard deviation

その結果をTable 4に、GC/ECDとGC/MSの定量値比の平均値と標準偏差で示した。GC/ECDの定量値を1.00として表示すると、GC/MSの定量値はジブロモクロロメタンで0.73、プロモホルムで0.70あり、減少していた。即ちGC/ECDはGC/MSより、夾雑物の影響を受け、正の誤差を受けていたことがわかった。一方HE-GC/ECD法の添加回収率からの計算値ではジブロモクロロメタンが0.08、プロモホルムが0.00である。このことから、HE-GC/ECD法プラスME-GC/MS法の定量値はHE-GC/ECD法の定量値に回収率で補正した値より大きいことがわかった。即ち、HE-GC/ECD法プラスME-GC/MS法の定量値はまだ正の誤差を受けていることがわかった。

次にP&T-GC/MS法の総THM定量値が回収率100%を超過した原因を考えることにした。原因として、2つ考えられる。一つには水道水は精製水と違い、塩類が存在するので、THMの分配比が大きくなり、定量値を大きくすることが考えられる。しかし、通常水道水の塩濃度は0.05%以下であるので、今回の定量値に影響を及ぼしたと考えにくかった。二つには使用した四重極型GC/MSの分解能が低いことに由来すると考えられた。

P&T-GC/MS法、及びME-GC/MSの定量値は夾雑物の影響を受けていた。この解決策として、更に分離能が高い内径0.1mmキャピラリーカラムの使用、あるいは分離能が高いMS/MSタイプ、磁場型MSの使用が必要であると考えられる。実際に使用するMSを四重極型から磁場型に変えると、河川水中にng/Lレベルで存在す

Table 4 Concentration ratio of dibromochloromethane and bromoform as determined in MTBE extraction of tap water by GC/ECD and GC/MS

Analytical method	Average value of Concentration ratio (Standard deviation)	
	Dibromochloromethane	Bromoform
MTBE extraction GC/ECD	1.00	1.00
MTBE extraction GC/MS	0.73(0.13)	0.70(0.12)
Calculated value	0.09	0.00

Calculated value: [Hexane extraction GC/ECD value x (1-recovery)] ÷ MTBE extraction GC/ECD value

MTBE extraction GC/ECD : ME-GC/ECD method

MTBE extraction GC/MS : ME-GC/MS method

る農業等の化学物質の定量値が約40%減することを著者ら⁷⁾は経験をしている。

以上より、HE-GC/ECD法の定量値に回収率で補正した値が真値に近いと推測されるので、P&T-GC/MS法の定量値は真値より大きいことがわかった。

なお、Fig. 1におけるP&T-GC/MS法とHE-GC/ECD法の総THM定量値比は0.90対0.70（即ち1.00対0.78）である。一方Fig. 2における総THM定量値比は1.00対0.86である。異なる定量値比を示した原因はFig. 1とFig. 2では異なった採水日時の試料水を用いた結果、及び測定上のバラッキであると考えられた。

要 約

ある地域の同一水道水を用いて、試料水中のTHMを各分析方法で測定し、定量値を比較した。

その結果、分析方法により総THM定量値は異なっていた。即ち総THM定量値の比はHS-GC/ECD法を1.00にすると、P&T-GC/MS法0.90、HS-GC/MS法0.80、HE-GC/ECD法0.68であることが判明した。

HE-GC/ECD法の定量値に回収率で補正した値が真値に近いと推測されるので、P&T-GC/MS法の総THM定量値は真値より大きかった。

文 献

- 1) 厚生省令第69号（1992年12月21日）
- 2) 厚生省令第38号（1993年9月8日）
- 3) 日本水道協会：上水試験方法（揮発性有機化合物），357-375（1993）
- 4) 環境庁告示30号（1995年6月16日）
- 5) 日本工業標準調査会：用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法 JIS K 0125（5.1, 5.2, 5.3.1, 5.4.1, 5.5），日本規格協会（1995）
- 6) 高橋保雄，西尾高好，土屋悦輝，森田昌敏：水道水中の揮発性消毒副生成物，第4回環境化学討論会講演要旨集，404-405（1995）
- 7) 高橋保雄，中川順一，細川奈津子，浅野正博，森田昌敏：ある河川水におけるモニタリング物質の検索及び濃度レベル，環境化学，5，207-214（1995）