

短報

ミネラルウォーター中の全有機炭素(TOC)の分析方法の検討

岩淵真樹, 長谷川一夫

Studies on the method for determination of Total Organic Carbon in mineral water

Masaki IWABUCHI and Kazuo HASEGAWA

はじめに

平成15年5月30日水道水の水質基準が改正され¹⁾, 有機物量の指標が過マンガン酸カリウム消費量からTOC(全有機炭素)の量に移行された。

一方, 水道水の味への不満や安全性への不安から, ミネラルウォーターが飲料水として使われその需要が年々増加してきている²⁾。食品衛生法でのミネラルウォーターの規格基準によれば, その原水にのみ過マンガン酸カリウム消費量の基準値が設定されている³⁾が, こちらも将来TOCに移行することが考えられる。しかし, 水道水と異なりミネラルウォーターの中にはたとえばカルシウム, マグネシウム及びナトリウムなどの共存物質を多く含むものがある。この中には, pHに対して緩衝作用のある成分や無機炭素(IC)も含まれるため, 水道法に準拠した方法⁴⁾でTOCを測定しようとする際には適正なpH設定やICの完全除去が難しく, 条件設定に注意が必要となる可能性がある。合田ら⁵⁾は, 2種類のミネラルウォーターを試料として, IC除去のための通気時間の検討を行い, 多量のICを含む場合は通常より通気時間を長くすることが必要であることを報告している。

そこで, 今回我々は多種類のミネラルウォーターを試料として, TOC測定の適正な条件を把握することを目的に, pHを3以下にした後, 通気処理する方法⁶⁾における測定時の酸添加率及び通気時間を検討したので報告する。

方法

1 試料

試料は県内に流通している国産及び輸入のミネラル

ウォーター, 53試料とした。試料番号は試料入手順にNoを付けた。No.13, No.14, No.15, No.25, No.26, No.36及びNo.38の試料は炭酸入り又は発泡性と表示されていた。

2 試薬及び標準溶液

1N塩酸($f=1.000$)は和光純薬工業の容量分析用を, 2N塩酸は同社精密分析用塩酸をTOC用超純水で希釈して調製しそれぞれ用いた。

TOC標準液は和光純薬工業の水質試験用フタル酸水素カリウム標準液(Cとして: 1mg/ml水溶液)をTOC用超純水で希釈し, 0.1, 0.5及び1.0mg/lになるように調製して用いた。

IC標準液はナカライテスクの無水炭酸ナトリウム(試薬特級)をTOC用超純水で溶解して, Cとして1mg/mlとなるように調製してIC標準原液とした後, これをTOC用超純水で希釈して, 10, 20, 50及び100mg/lになるように調製して用いた。

3 装置

TOC計: 島津製作所製TOC-V_{CPI}(燃焼酸化方式/非分散形赤外線ガス分析)

陽イオンクロマトグラフ: 日本ダイオネクス社製DX120

電気伝導率計: 東亜ディーケーケー社製CM-21P

pHメーター: 堀場製作所社製F-22

TOC用超純水製造装置: Barnstead社製NANOpure DiamondUV

4 測定条件

1) TOC

ICの処理法: 酸性化通気処理法

通気処理タイプ: TOC計本体内部でのスパージ

注入量: 800 μ l

酸添加率: 2N塩酸を試料量の1.5%, 酸の添加量が不足する場合は増加

通気時間: 0.5~4.5分

キャリアガス: 高純度空気G3

キャリアガス流量: 130ml/分

燃焼温度(高感度触媒): 680°C

2) IC

注入量: 50 μ l

IC反応器: ICをリン酸酸性でCO₂ガスへ変換

5 検討方法

TOC測定に影響を与える試料中の濃度指標として, 硬度, 電気伝導率及びICを選択し, 以下の検討を行った。

1) 硬度及び電気伝導率と酸添加率との関係の検討

硬度は容器表示の値を用いた。表示されていない試料については陽イオンクロマトグラフを使用して, カルシ

ウム、マグネシウムイオン濃度を測定した後、換算して硬度を求めた。電気伝導率は電気伝導率計を用いて測定した。試料中の炭酸イオン、炭酸水素イオンが99.96%以上炭酸になる条件であるpH3以下にするのに必要な酸添加量は、ガラス容器に試料量30ml採取した後、1N塩酸を用いて攪拌しながら30 μ lずつ滴下し、pHが3以下となる量で求めた。酸添加率は試料量に対する酸添加量からパーセント換算して求めた。

2) 通気時間の検討

TOC測定を通気時間1.5分と3.5分の両条件で行い、測定値に差がある試料については通気時間を変化させて最適通気時間を求めた。測定値に差がない試料のうち2試料についても参考のため、通気時間を変えて最適通気時間を求めた。通気時間に関係がある濃度指標としてICの測定を行った。

結果及び考察

1 検量線及び再現性

TOC標準液を用いて0~1mg/lの範囲で検量線を作成したところ、相関係数0.999以上の良好な直線性が得られた。表1にTOC用超純水と0.1mg/l標準液の再現性を示した。それぞれ平均値は0.027mg/l, 0.111mg/l, 変動係数は14.9%, 6.3%であった。有機物の定量下限値は、水道水の試験方法では変動係数20%を満足する濃度⁶⁾とあることから0.03mg/lを定量下限値とした。0.1mg/lの標準液は再現性が非常に良好であったが、0.5mg/l未満の低濃度での再現性を良好に保つにはTOC用超純水の純度の確保、容器及び手等からの有機物汚染に細心の注意を払った。

表1 TOC用超純水と標準液の再現性

試料	TOC用超純水	0.1mg/l標準液*)
	—	0.101
	0.032	0.112
	0.027	0.118
	0.026	0.110
	0.020	0.109
	0.029	0.108
	0.027	0.122
AV	0.027	0.111
SD	0.004	0.007
CV(%)	14.9	6.3

*)調製に使用したTOC用超純水のTOC濃度は0.010mg/l

2 硬度及び電気伝導率と酸添加率の検討

試料のpHを3以下にするのに要する酸添加率は硬度に依存すると推測し、53試料の硬度と1N塩酸の添加率の

関係を求めた。結果は、図1に示すように硬度は1未満~1,610mg/l, 酸添加率は0.1~10.4%に分布していた。硬度が高くなるにしたがって、酸添加率も高くなる傾向を示し、相関係数は0.593で有意な相関 ($p<0.001$) が認められた。酸添加率が一番高い1試料を除く52試料の硬度と酸添加率の関係を図2に示した。この場合の相関係数は0.610であった。同程度の硬度でも酸添加率に差がみられる場合があった。これは、硬度が高くなるにしたがってイオン濃度も高くなるが、硬度が同じでも含まれるイオンの性質によってpHの緩衝性に差があることに基づくと思われる。島津全有機炭素計TOC-Vメンテナンス講習会資料によれば、多種多様な水試料は2N塩酸1.5%添加で、通常の水道水、飲料水や水道原水は1N塩酸1.5%添加で、また、硬度の低い水道水は0.5N塩酸1.5%添加で測定できると記載されている。52試料は1N塩酸3% (2N塩酸1.5%) で十分であったが1試料は10%を超える酸が必要であった。水道水水質基準の約2倍の硬度700mg/l以下であれば1N塩酸1.5%で十分であることが確認できた。

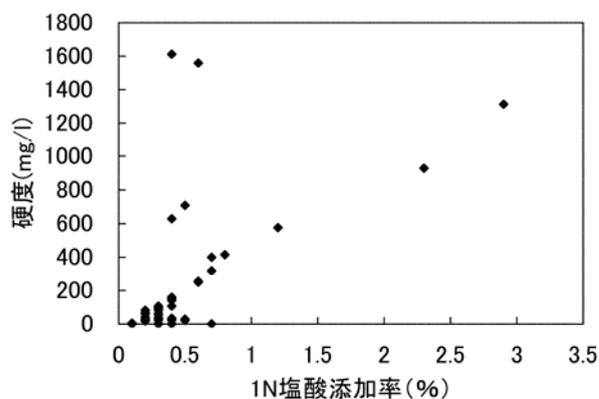
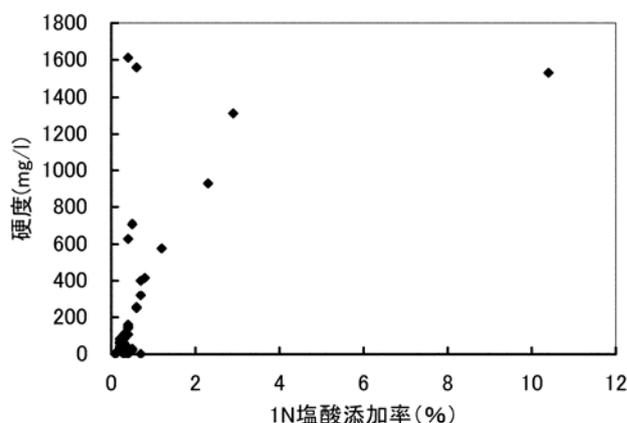


図2 硬度と酸添加率の関係(n=52)

次に、試料のpHを3以下にするのに要する酸添加率は硬度よりイオン濃度の総量を示す電気伝導率に依存するのではないかと推測し、53試料の電気伝導率と酸添加率の関係を求め、図3に示した。電気伝導率は6,53~8,050 $\mu\text{s}/\text{cm}$ で、相関係数は0.942であった。酸添加率が一番高い1試料を除く52試料の電気伝導率と1N塩酸の添加率の関係を図4に示した。このときの相関係数は0.724が得られた。硬度の場合と同様に電気伝導率が高くなるにしたがって、酸添加率も高くなる傾向を示し、同程度の電気伝導率でも酸添加率に差がみられる場合があったが、相関係数を比較したところ電気伝導率の方が硬度よりも酸添加率と高い相関が認められた。以上の結果から、硬度又は電気伝導率が高い試料については酸添加率を考慮する必要がある。なお、図2に示した硬度と酸添加率の関係、図4に示した電気伝導率と酸添加率の関係から、それぞれ2グループの傾向が見うけられるが、原因を解明するには至らなかった。このことは今後検討する必要があるものと考えられる。

3 通気時間の検討

53試料について、通気時間1.5分と3.5分で、TOC濃度を比較した結果を図5に示した。各通気時間ともTOC濃度は0.6mg/l未満で、50%以上が0.2mg/l未満の低い値であった。有機物の定量下限値に求められる測定精度20%未満⁶⁾を考慮に入れ、1.5分と3.5分の値を比較した結果、48試料は1.5分から3.5分に延長してもTOC濃度の減少は20%以内であったので通気時間は1.5分で十分と考えられた。しかし、残り5試料については、3.5分のTOC濃度は、1.5分の20%以上減少し1.5分では通気時間が不足と考えられた。これらの試料はすべて炭酸入りの表示がされていた。53試料のIC濃度を測定した結果を図6に示した。濃度範囲は0.5~1,470mg/lで炭酸入りの表示が無い46試料のICは80mg/l未満であったが、炭酸入

りの表示がある7試料のICは347mg/l以上であった。その中の5試料がIC656mg/l以上で、通気時間1.5分では通気時間が不十分な試料と一致した。IC濃度の高い2試料(No.25, No.38)と一般的な井戸水のIC濃度2試料(No.30, No.43)のTOC濃度と通気時間との関係を図7に示した。正確なTOC濃度を得るための通気時間は、試料No.43(IC=5.6mg/l)は1.0分、試料No.30(IC=30.1mg/l)は

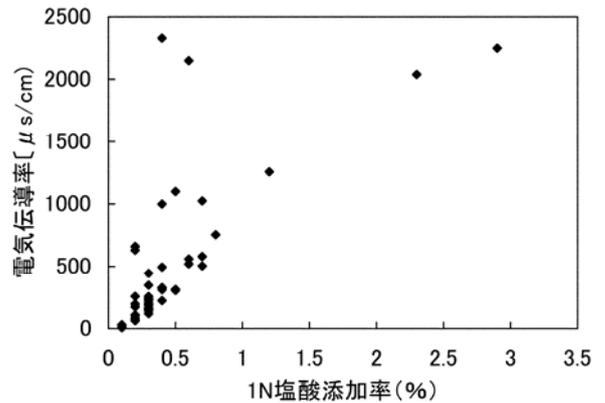


図4 電気伝導率と酸添加率の関係 (n=52)

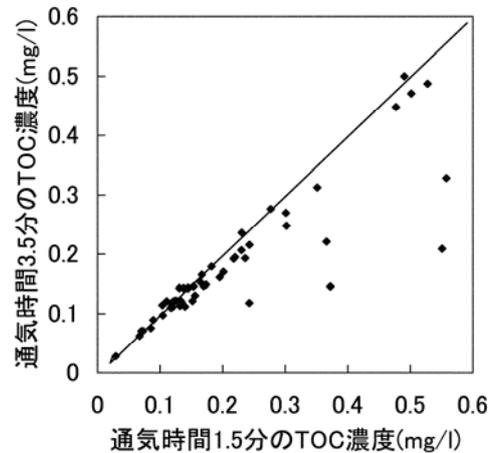


図5 通気時間 1.5分と3.5分のTOC濃度比較

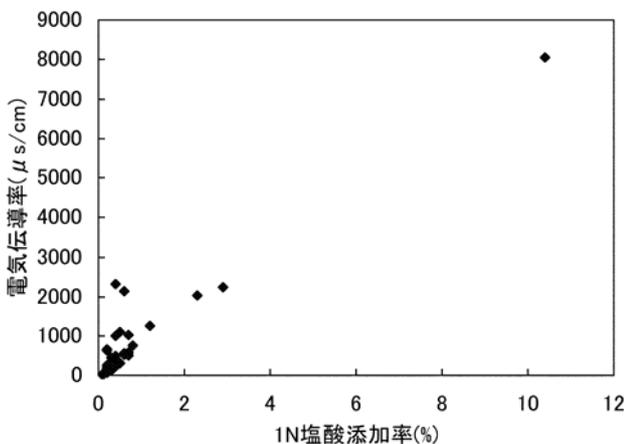


図3 電気伝導率と酸添加率の関係 (n=53)

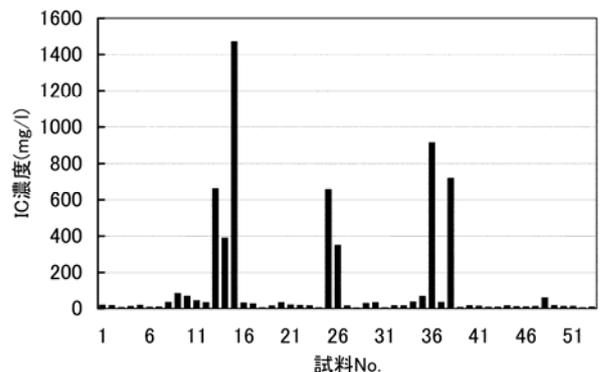


図6 ミネラルウォーターのIC濃度

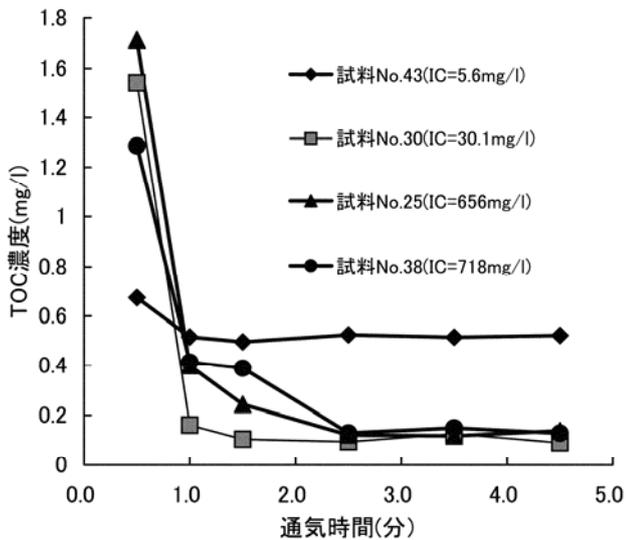


図7 通気時間によるTOCの変化

1.5分，試料No.25(IC=656mg/l)は2.5分，試料No.38(IC=718mg/l)は2.5分以上でIC濃度が高い試料は通気時間を長くする必要があった。島津全有機炭素計TOC-Vメンテナンス講習会資料によれば，水道水は通気時間1.5分で十分と記載されている。今回，IC387mg/l以下の試料では1.5分以下の通気時間で十分であったが，炭酸入りの表示があり，ICを多く含むと予想される試料については通気時間を検討する必要があるものとする。

まとめ

ミネラルウォーター53試料を用いて，酸性化通気処理法での測定時の硬度及び電気伝導率と酸添加率の関係並びにIC濃度と通気時間の関係について検討した。

1 硬度及び電気伝導率ともに酸添加率と相関が認められ，電気伝導率は硬度より高い相関が得られた。52試料は1N塩酸3%の添加で十分であったが，硬度及び電気伝導率の高い1試料は1N塩酸10%以上が必要であった。硬度または電気伝導率が高い試料については酸添加率を考慮する必要がある。

2 48試料は通気時間1.5分で十分であったが，ICが656mg/l以上の5試料は1.5分以上の通気時間が必要であった。炭酸入りの表示があり，ICを多く含むと予想される試料については通気時間を検討する必要がある。

(平成19年7月20日受理)

文献

- 1) 厚生労働省令第101号 (2003)，平成15年5月30日
- 2) 日本ミネラルウォーター協会：ミネラルウォーターの一人当たり消費量の推移
<<http://www.minekyo.jp/sub.htm>>
- 3) 厚生省告示第370号 (1959)，昭和34年12月28日
- 4) 厚生労働省告示第261号 (2003)，平成15年7月22日
- 5) 合田悟ほか：燃焼酸化赤外線分析法による水中の全有機炭素(TOC)分析法の検討，北海道立衛生研究所報，54，47-49 (2004)
- 6) 上水試験方法2001年版，日本水道協会，東京 (2001)