

浴槽水の過マンガン酸カリウム消費量に関する検討

酒井康行・山岸 浩・青木保憲

Investigation on the potassium permanganate consumption of bath water

Yasuyuki SAKAI, Hiroshi YAMAGISHI, Yasunori AOKI

過マンガン酸カリウム消費量の測定への影響について、県内温泉の泉質および成分量を調査したところ、影響を与え得る共存成分は塩化物イオンだけであることがわかった。そこで、塩化物イオンのマスキング法を調べると、各試験法（JIS、上水試験方法）で使用するマスキング剤の種類、添加方法および添加量が異なっていたので、これらの比較検討をおこなった。

県内入浴施設における実態調査では、対象とした 135 検体のほとんどは基準値以下であり、1 検体だけが超過したが、これは薬湯であるため適用が除外されるものであった。

また、過マンガン酸カリウム消費量と紫外線吸光度および TOC を併行測定して相関性を調べたところ、紫外線吸光度との間には高い相関性が認められたが、TOC との間には認められなかった。その原因として、炭酸水素塩泉の場合には TOC が著しく高値となることが確認され、酸性化通気処理が正しくおこなわれなかったことがその原因と考えられた。

1. はじめに

本県では、福井県公衆浴場基準条例施行規則および旅館業法施行細則によって入浴施設における浴槽水の水質基準を濁度、過マンガン酸カリウム消費量、大腸菌群数およびレジオネラ属菌数について定め、監視指導の一環として行政検査を実施している。これまで、福井健康福祉センターが検査を担当してきたが、今般の組織改編によって福井健康福祉センターの担当部署が廃止され、平成 24 年度から検査業務が当所へ移管されることになったので、検査体制を整備する必要があった。

過マンガン酸カリウム消費量は、有機物の汚染指標として用いられるものであり、その検査にあたっては、「公衆浴場における衛生等管理要領等の改正について（平成 15 年 2 月 14 日付け厚生労働省健康局長通知）」の別添 1「公衆浴場における水質基準等に関する指針」によって、「水質基準に関する省令（平成 4 年厚生省令第 69 号）」で定める検査方法¹⁾によることが示されている。その概要は、硫酸酸性下で過マンガン酸カリウムを加え煮沸して被酸化性物質を酸化した後、当量のシュウ酸ナトリウムを加えて未反応の過マンガン酸カリウムを消失させ、過マンガン酸カリウムで逆滴定するものである。酸化還元反応を利用した本法は、水道水のように有機物以外の被酸化性物質をほとんど含まない試料に対しては、良好な結果が得られるが、海水や工場排水のように多量に含む試料に対しては、妨害を受けることが知られており^{1,2,3)}、浴槽水に適用した場合にも同様の影響が懸念された。

そこで、当所における浴槽水の検査体制を整備することを目的として、県内の温泉成分を調査したうえで、測定に影響のある物質を除去（マスキング）して過マンガン酸カリウム消費量を測定する方法について検討をおこなった。また、確立した試験法を用いて、県内入浴施設における実態調査をおこなったので、その結果を報告する。なお、実態調査に際しては、過マンガン酸カリウム消費量と同じく有機物の汚染指標として用いられる紫外線吸光度および TOC（全有機炭素）を併行測定し、両者の比較検討もおこなったので併せて報告する。

2. 実験方法

2. 1 分析方法

2. 1. 1 過マンガン酸カリウム消費量

水質基準に関する省令（平成 15 年厚生労働省令第 101 号）によって、水質基準に関する省令（平成 4 年厚生省令第 69 号）は廃止され、水質基準から過マンガン酸カリウム消費量は除外された。したがって、過マンガン酸カリウム消費量の分析方法は、「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について（平成 15 年 10 月 10 日付け厚生労働省健康局水道課長通知）」の別添 4「水質管理目標設定項目の検査方法」による。なお、上記の分析方法と公衆浴場における水質基準等に関する指針に規定していた水質基準に関する省令（平成 4 年厚生省令第 69 号）で定める検査方法は、同一分析方法であることを確認している。

2. 1. 2 紫外線吸光度

上水試験方法²⁾で定める検査方法による。

2. 1. 3 TOC

水質基準に関する省令（平成 15 年厚生労働省令第 101 号）で定める検査方法による。

2. 2 試薬等

2mmol/L 過マンガン酸カリウム及び 5mmol/L シュウ酸ナトリウムは、和光純薬製の容量分析用を使用した。硫酸、塩酸、硝酸銀、塩化ナトリウムおよびラクトース水和物は、和光純薬製の試薬特級を使用した。TOC 標準液は、和光純薬製の水質試験用フタル酸水素カリウム標準液を使用した。分析に使用した精製水は、アドバンテック製の CPW-200 で作成した。

2. 3 装置

塩分濃度計：(株) 佐藤計量器製作所製 SK-5S II

イオンクロマトグラフ：日本ダイオネクス（株）製 DXi-500

TOC 計：(株) 島津製作所製 TOC-V

pH メーター：(株) 堀場製作所製 F-23

各装置の仕様または測定条件を表1～表3に示す。

表1 SK-5SⅡの仕様

測定方式	導電率測定法
測定範囲	0.01～5.0%
測定精度	±0.3 以内 (濃度範囲 0.00～2.0%) ±0.5 以内 (濃度範囲 2.0～5.0%)
分解能	0.01% (濃度範囲 0.01～0.09%) 0.1% (濃度範囲 0.1～5.0%)

表2 DXi-500の測定条件

カラム	陰イオン交換カラム (4mm i.d.×25cm)
カラム温度	35℃
検出器	電気伝導度検出器
流速	1.0mL/min
溶離液	35mmol/L KOH

表3 TOC-Vの測定条件

IC処理	酸性化通気処理法
注入量	150μL
酸添加	2N HClを試料量の1.5%
燃焼温度	680℃
通気時間	1.5min
キャリア	空気

2. 4 実態調査の試料

県内の公衆浴場または旅館業法の許可を受けた施設等入浴施設における浴槽水135検体(平成25年67検体、平成26年68検体)を用いた。

3. 結果および考察

3. 1 県内温泉の温泉成分

過マンガン酸カリウム消費量の測定に影響を及ぼすには、共存成分が酸化・還元能を有し、かつ、多量に存在する必要がある。そこで、温泉法に基づく温泉成分表を利用して、試料中に含まれる成分量を明らかにしたうえで、それらの酸化・還元能を調べ、影響を及ぼす可能性があるかを評価した。

表4 県内温泉の泉質

泉質	温泉数	泉質	温泉数
塩化物泉	95	炭酸塩泉	19
単純温泉	21	放射能泉	8
硫酸塩泉	19	その他	9

調査結果を表4および図1に示す。福井県内では塩化物泉が56%と最も多く、以下、単純温泉12%、炭酸水素塩泉11%、硫酸塩泉11%、放射能泉5%と続いた。日本国内では塩化物泉27%、単純温泉26%、硫黄泉14%、炭酸水素塩泉8%、放射能泉8%、硫酸塩泉7%、鉄泉2%と報告⁴⁾されていることから、塩化物泉の割合が高いことが本県の温泉の特徴であるとわかった。温泉成分量については、陽イオンではアルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンが、陰イオンでは塩化物イオン、炭酸水素イオン、硫酸イオンが多かった。特に、ナトリウムイオン(最大値6789mg/L、中央値434mg/L)と塩化物イオン(最大値

10650mg/L、中央値394mg/L)が圧倒的に多く含まれていた。

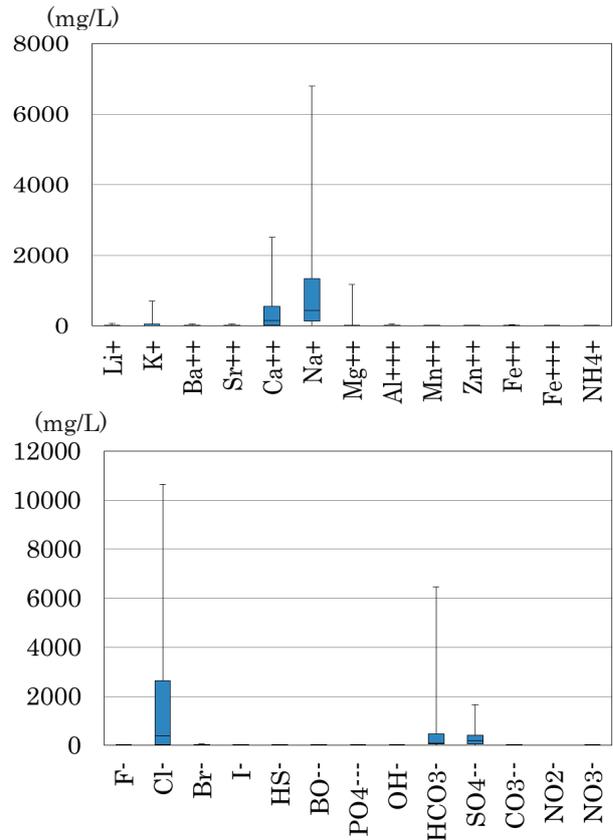


図1 県内温泉の温泉成分量(陽イオン、陰イオン)

成分量の多かった各イオンの酸化・還元能を調べたところ、塩化物イオンは還元性^{1,2,3)}を有することで正の妨害を与え、硫酸イオンは酸化性^{5,6,7)}を有することで負の妨害を与え得ることがわかった。ただし、温泉に含まれる硫酸イオンの量は、過マンガン酸カリウム消費量の測定過程で加える硫酸イオンの量と比べると十分に少ないことから、影響を及ぼす可能性は極めて低いと考えられた。よって、主たる妨害物質は塩化物イオンだけであると結論付けた。県内では、塩化物泉の割合が高いので注意が必要である。

なお、県内温泉では特に問題とはならなかったが、鉄(Ⅱ)イオン、亜硝酸塩および硫化物等も妨害を与えると報告³⁾されており、このほかにも塩化物イオンと同じハロゲン化物であるフッ化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンは還元剤として、硝酸イオンは酸化剤として働くことが知られている^{5,6)}。したがって、試料の泉質または成分量によっては、妨害物質となることが想定されるので、これらの情報を把握しておくことは正確に過マンガン酸カリウム消費量を測定するうえで必須であることがわかった。

3. 2 塩化物イオンのマスクング

3. 2. 1 マスクングの方法

塩化物イオンのマスクング法の検討をおこなった。一般に、塩化物イオンの除去には塩化銀沈殿法、すなわち塩化物イオンに銀イオンを添加し、塩化銀として析出沈殿させることで試料中から除去する方法が用いられる。本法が採用されている各試験法(工場排水試験法 JIS K0102(2013)

(以下、「JIS」¹⁾)、上水試験方法 2011 年版・理化学編(以下、「上水試験方法」²⁾)を見比べると、JIS では「200g/L の硝酸銀水溶液を当量よりも 5mL 過剰に加える。ただし、添加量が 10mL を超える場合には、硝酸銀水溶液(500g/L)に代えて当量よりも 2mL 過剰に加えるか、または硝酸銀粉末に代えて当量よりも 1g 過剰に加え、更に水 5mL を加える」ことを原則として、備考の記載により硫酸銀の使用も認めている。一方、上水試験方法では「100g/L の硝酸銀水溶液を当量加える」としており、両者間で添加する銀塩の種類、添加方法および添加量に差異が見られたことから、これらについて検討をおこなった。

3. 2. 2 マスキング剤の種類

添加する銀塩では、硝酸銀と硫酸銀の 2 通りがあった。これまでに両者の比較検討は数多くなされておき、伏脇ら⁸⁾は両者でほぼ同じ値が得られると報告しているが、手塚や鷹野ら^{9,10)}は硫酸銀を用いた場合に有意に測定値が低くなるとしている。一方、大森や山内^{11,12)}は硫酸銀ではなく、硝酸銀を用いた場合に優位に低くなると報告しており、その結果は様々である。ただし、これらの報告はいずれも試料の種類や試験方法等が僅かに異なっていることを考慮しなければならない。

ここでは、水溶性の違いから硝酸銀の方がマスキングに要する反応時間が短く、かつ、添加量を少量に抑えることができることとされていることから硝酸銀を用いた⁸⁾。

3. 2. 3 マスキング剤の添加方法

添加方法では、硝酸銀水溶液(100g/L、200g/L、500g/L)と硝酸銀粉末があった。水溶液であれば、ピペット等を用いて容易に添加することができ、均一化もしやすいので水溶液を採用した。水溶液の濃度については、県内温泉における塩化物イオン濃度が約 0~10g/L と広範囲であること、複数濃度の硝酸銀水溶液を用いると試験操作中に取り違える可能性があること等を考慮して、200g/L 硝酸銀水溶液のみを用いることとした。なお、塩化物イオンが多い試料では多量の硝酸銀水溶液を加えることになるので液量が増加して、過マンガン酸カリウム消費量の測定に影響を及ぼすことが懸念されたため、これらについて検討をおこなった。

精製水と塩化ナトリウム水溶液(0.5%、1.0%、1.5%)を用いて、それぞれの試料に含まれる塩化物イオンと当量の硝酸銀(200g/L : 0、7.5、15、22.5mL、500g/L : 3、6、9mL)を添加した後、過マンガン酸カリウム消費量を測定した。測定は、同一試料につき 4 回繰り返して行い、その平均値を算出した。その結果を図 2 に示す。

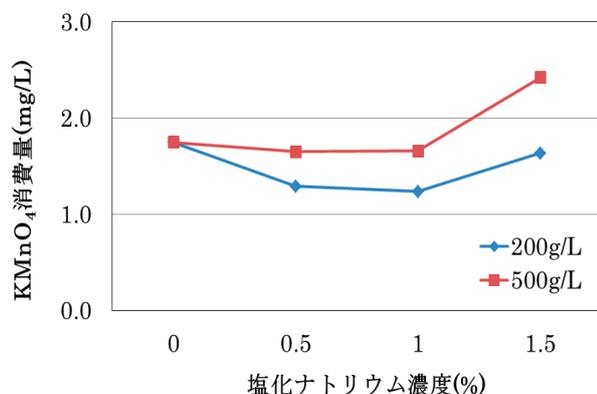


図 2 AgNO₃ 水溶液の濃度と KMnO₄ 消費量

図 2 では、200g/L 硝酸銀水溶液を用いた場合の測定値が有意に低いように見受けられたが、有意水準 5% で t 検定(表 5)を実施したところ、いずれの濃度でも硝酸銀水溶液の濃度による有意差はないと判定された。よって、検討した塩化物イオンの濃度範囲内においては、液量が増えることによる測定値への影響はないため、200g/L、500g/L のどちらも使用が可能と考えられた。

表 5 AgNO₃ 水溶液の濃度と KMnO₄ 消費量

n	NaCl 水溶液の濃度			
	0%	0.5%	1.0%	1.5%
(200g/L AgNO ₃)				
1	2.0	1.5	2.0	1.7
2	1.7	2.0	0.7	1.5
3	1.9	0.8	0.9	1.8
4	1.5	0.9	1.3	1.5
平均値	1.7	1.3	1.2	1.6
(500g/L AgNO ₃)				
1	2.0	1.6	1.7	2.0
2	1.7	1.4	2.0	2.2
3	1.9	1.4	1.3	2.4
4	1.5	2.2	1.6	3.1
平均値	1.7	1.7	1.7	2.4
p 値	—	0.48	0.41	0.07

3. 2. 4 マスキング剤の添加量

添加量では、塩化物イオンに対して当量、すなわち塩化物イオン 1g に対して硝酸銀 4.8g 加える場合と、当量にさらに一定過剰量を加える場合があった。硝酸銀は反応性が高いことから、当量で完全にマスキングできるとの見解が示されており⁸⁾、また、非常に高価な試薬でもあるので塩化物イオンの当量が適当と考えられた。

ただし、実際に測定する浴槽水検体の塩化物イオン量は不明であり、温泉成分表に基づく結果(図 1)を見ても、かなり幅があることが見て取れる。よって、実検体を処理する際には、塩化物イオンの定量が必須と考えられたので、これについて検討した。

塩化物イオンの定量には、一般にイオンクロマトグラフ法や滴定法が用いられるが、過マンガン酸カリウム消費量は当日検査が原則とされるため、塩化物イオンの定量には高い定量性と同時に迅速性が求められる。よって、イオンクロマトグラフ法や滴定法は不適と判断し、より迅速性の高い塩分濃度計((株)佐藤計量器製作所製の SK-5S II)の導入を試み、浴槽水を対象としてイオンクロマトグラフ法との比較検討をおこなった(図 3)。

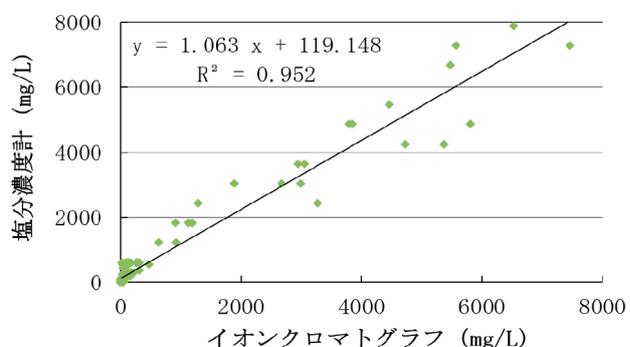


図 3 イオンクロマトグラフと塩分濃度計による Cl⁻ の測定値の比較

両者の測定結果から得られた回帰直線は、 $y = 1.063x + 119.148$ ($R^2 = 0.952$) であった。傾きがほぼ1を指し、かつ、相関係数も良好であったことから、定量性能は概ね十分であると考えられたが、両者の最大誤差は塩化物イオンとして $\pm 1,000\text{mg/L}$ 程度であり、検水100mLに換算すると $\pm 100\text{mg}$ 程度に達した。上水試験法²⁾では塩化物イオンが約30mg以上存在すると測定に妨害が生じるとされていることから、このマイナス誤差は十分に妨害を与え得ることになる。よって、塩分濃度計が示す塩化物イオンの当量よりも硝酸銀を過剰に加える必要があると考えられ、塩化物イオン100mgに対して硝酸銀480mgが当量であり、すなわち200g/L硝酸銀水溶液2.4mLに相当することから、その量は200g/L硝酸銀水溶液3mLが適当と考えられた。

一方で、プラス誤差となる場合には、塩分濃度計が示したとおりに200g/L硝酸銀水溶液を加えたところで、既に最大2.4mL過剰であり、さらに補正用に3mL加えらると最大5.4mL過剰に加えることになる。そこで、硝酸銀を過剰量加えた場合の影響について検討をおこなった。表6には、精製水に段階的に200g/L硝酸銀水溶液(0、1.5、5、10mL)を加えて、過マンガン酸カリウム消費量を測定した結果を示す。

表6 AgNO₃水溶液の添加量とKMnO₄消費量

n	200g/L 硝酸銀水溶液の添加量			
	0mL	1.5mL	5mL	10mL
1	0.38	0.36	0.46	0.48
2	0.28	0.25	0.30	0.41
3	0.30	0.37	0.38	0.39
p 値	—	0.85	0.09	0.01

200g/L硝酸銀水溶液の添加量が増えるに連れて、過マンガン酸カリウム消費量の測定値も大きくなる傾向にあるが、t検定(有意水準5%)では5mL程度までは有意差がないという判定であった。よって、最大プラス誤差100mgを与える場合でも過剰量が5.4mLに留まることから、その影響はないと考えられた。

以上の検討結果から、塩化物イオンに対して当量の硝酸銀でマスクングすることが適当と考えたが、塩分濃度計による塩化物イオンの定量に一定の誤差が認められるため、200g/L硝酸銀水溶液を塩分濃度計が示す塩化物イオンの当量にさらに3mL過剰に加えることとした(図4)。なお、硝酸銀が有する触媒作用^{8,12)}に起因する測定値の差が出ないように、全ての試料に硝酸銀を添加する。



図4 KMnO₄消費量の測定フロー

3. 2. 5 マスキング法の検証

次に、確立した試験法が妥当であるか検証作業をおこなった。過マンガン酸カリウム消費量には標準品が存在しないので、「WHO飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究」報告書¹³⁾を参考に、5mg/Lラクトース水溶液と0.75、1.5%の塩化ナトリウム含有5mg/Lラクトース水溶液(いずれもCとして)をモデル試料とした。測定した結果を表7に示す。

表7 ラクトース水溶液の過マンガン酸カリウム消費量

n	NaCl 濃度		
	0%	0.75%	1.5%
1	9.0	12.0	10.3
2	10.2	12.3	9.4
3	7.4	7.1	6.1
4	8.4	8.4	7.3
5	5.5	13.0	11.5
6	11.5	13.8	8.4
7	13.4	8.7	11.2
8	9.5	9.8	6.4
平均値(mg/L)	9.4	10.6	8.8
標準偏差	2.4	2.5	2.1
理論炭素濃度に対する割合(%)	187	212	176
p 値	—	0.34	0.71

得られた測定値からt検定(有意水準5%)を実施したところ、塩化ナトリウムの濃度による有意差はないと判定された。よって、正の妨害を与える塩化物イオンを完全にマスクングできていると確認できたので、確立したマスクング法は有効であったと結論付けた。

ただし、得られた平均値の理論炭素濃度に対する割合は176~212%となり、前出の報告書による報告値115%と比較すると、やや高めに測定された。この点については、モデル試料の調製方法や使用した容器、加熱方法・加熱時間、滴定における終点の見極め等に因るところと考えているが、従来から過マンガン酸カリウム消費量は測定精度が悪いことが指摘されていることを鑑みると、やむを得ない程度であると考えている。

3. 3. 1 県内の実態調査

県内の入浴施設における浴槽水の実態調査をおこなった。先の検討で、過マンガン酸カリウム消費量の測定精度が悪いことが明らかとなったので、基準項目である過マンガン酸カリウム消費量と、別に紫外線吸光度およびTOCを測定した。新たに測定する2項目は、有機物の汚染指標として用いられ、特にTOCは過マンガン酸カリウム消費量に代わって水道水質基準に採用された項目である。

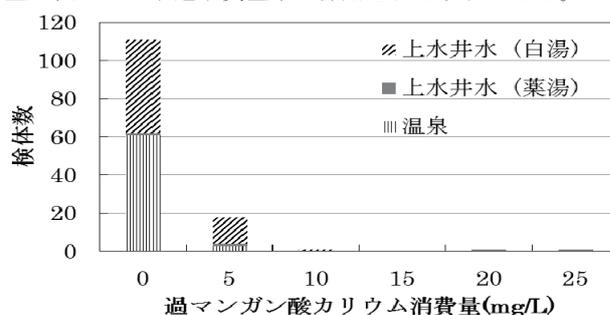


図5 県内の入浴施設におけるKMnO₄消費量

始めに過マンガン酸カリウム消費量の結果を図 5 に示す。測定した 135 検体の平均値は 3.17mg/L であり、最小値 0.05mg/L、最大値 40.59mg/L となった。基準値である 25mg/L を超過したのは 1 検体だけであったが、この検体は薬湯（レモンスカッシュ風呂）であったことから、基準の適用が除外されるものであった。

紫外線吸光度と相関関係では、回帰式が $y = 0.0044x + 0.0014$ ($R^2 = 0.7465$) (図 6) となり、高い相関性を示した。水種別ごとに見ると、上水・井水で $y = 0.0048x - 0.0027$ ($R^2 = 0.8695$)、温泉で $y = 0.0017x + 0.0104$ ($R^2 = 0.0729$) となり、上水・井水の方が良好な相関性を示す傾向にあることがわかった。この理由として、紫外線吸光度は、不飽和結合を有する有機物が示す紫外部 (260nm)

の吸収を利用する方法²⁾であるから、水種別ごとに構成する有機物が異なっていたことが、その原因であると考えている。既報でも、紫外線吸光度を示さない場合でも過マンガン酸カリウム消費量が高いことがあることを認めている¹³⁾。

TOC との相関関係では、回帰式が $y = 0.324x + 2.795$ ($R^2 = 0.012$) となり、相関性が確認できなかった (図 7)。ただし、水種別に分けると、温泉では $y = -0.915x + 7.037$ ($R^2 = 0.009$) となったが、上水・井水では $y = 0.516x + 0.729$ ($R^2 = 0.627$) となり、相関性を示した。ここで、両者の測定値に著しく乖離が見られた検体 (下図▲) を確認すると、いずれも炭酸水素塩泉であることがわかった。炭酸水素塩泉のデータを棄却した場合には、全体の回帰式

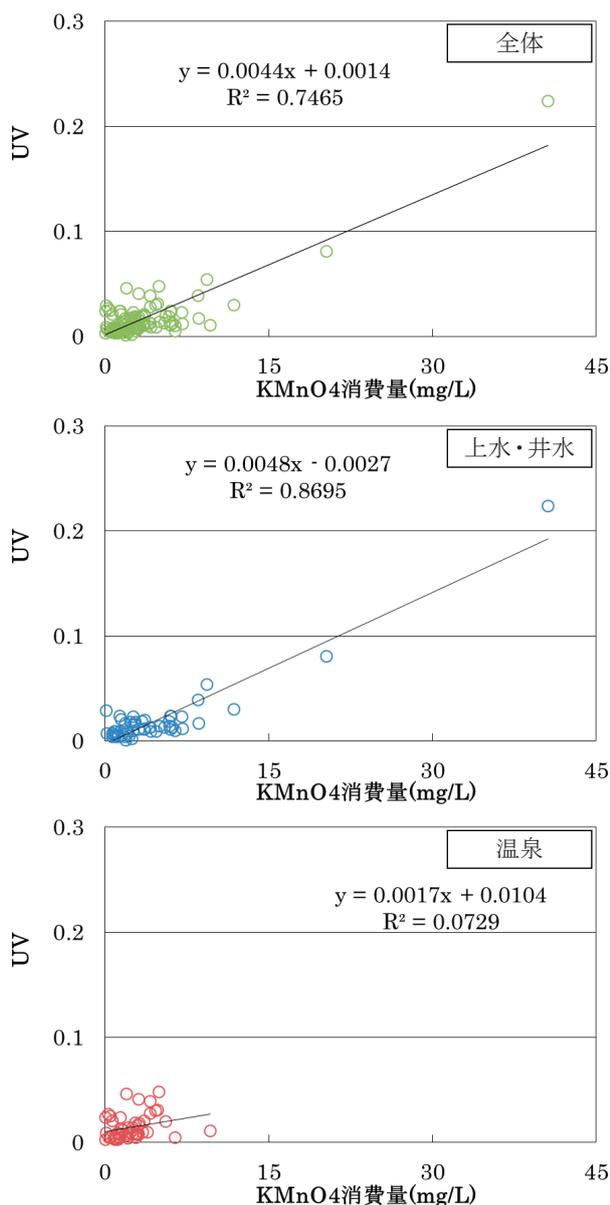


図 6 KMnO₄消費量とE260

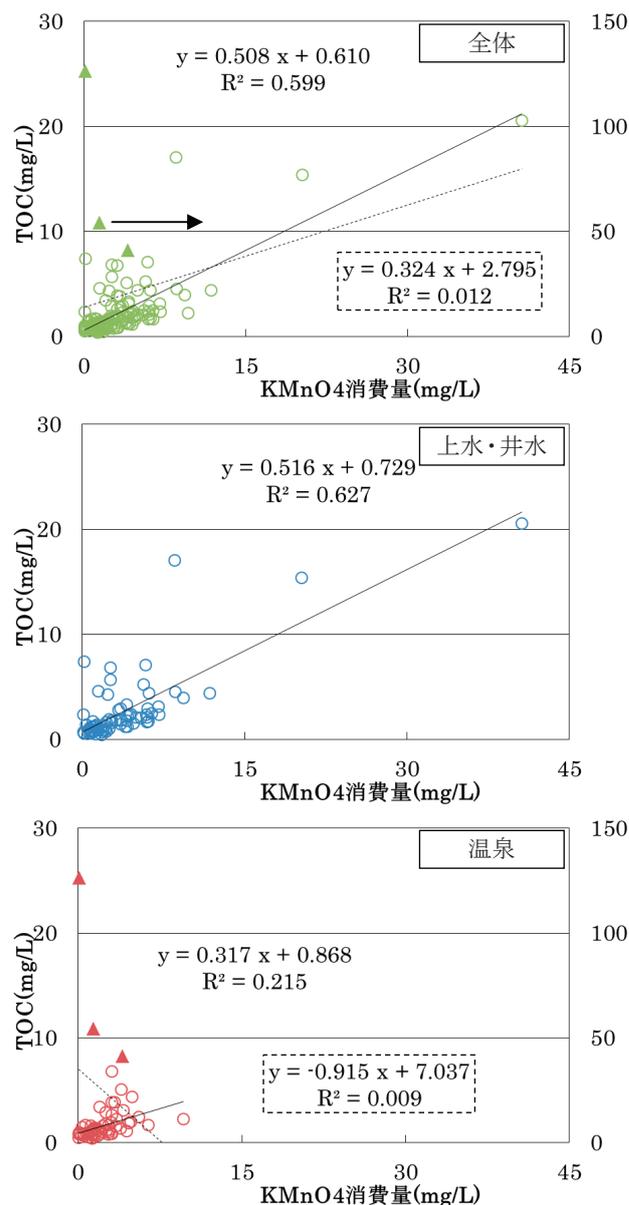


図 7 KMnO₄消費量と TOC

図 7 中の▲は薬湯を指し、第 2 軸を使用。また、同図中の破線は薬湯 (▲) を含めた全検体の回帰直線を指し、実線は薬湯 (▲) を除いた検体の回帰直線を指す。

表8 TOCと炭酸塩類・炭酸水素塩類

	ラクトース	NaHCO ₃		Na ₂ CO ₃		NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃	
		25mM	50mM	25mM	50mM	25mM	50mM
TOC	4.3	4.4	328.9	267.1	656.5	627.4	793.9
pH (酸添加前)	6.9	9.2	9.3	10.8	11.1	10.2	10.2
pH (酸添加後)	1.4	2.0	6.2	6.4	9.8	7.3	9.5

表9 TOCと炭酸塩類・炭酸水素塩類(5倍希釈後、再測定)

	ラクトース	NaHCO ₃		Na ₂ CO ₃		NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃	
		25mM	50mM	25mM	50mM	25mM	50mM
TOC	4.7	4.7	6.0	5.6	5.7	4.6	80.7
pH (酸添加前)	6.8	8.4	8.7	10.4	10.8	10.1	10.2
pH (酸添加後)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.7	1.6	2.8

は $y = 0.508x + 0.610$ ($R^2 = 0.599$)、温泉の回帰式は $y = 0.317x + 0.868$ ($R^2 = 0.215$) と大幅に改善した。この理由については、次節で詳しく考察する。なお、棄却後の回帰式は、青沼ら¹⁴⁾や森脇ら¹⁵⁾によって報告された回帰式(上水を用いた浴槽水を対象として) $y = 0.473x + 0.041$ ($R^2 = 0.68$)、(上水、井水等を用いた浴槽水を対象として) $y = 0.51x + 0.52$ ($R^2 = 0.741$) と傾きがほぼ合致していることから、上水に限らず温泉・薬湯等でも十分に相関性を有していることが確認できた。

3. 3. 2 TOC異常の考察

今回採用した TOC 測定法は、酸性化通気処理法と呼ばれる方法で、酸を少量加えた試料を通気処理することによって、試料中の無機炭素(IC)を二酸化炭素として追い出し、残った全炭素(TC)を完全燃焼させることで生成する二酸化炭素を赤外線ガス分析部にて検出する方法である($TOC = TC - IC$)²⁾。本来、炭酸水素イオンは酸性化通気処理($CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2 \uparrow$)によって、系外に除去されるべきところであるが、酸が不足したことによって上記の反応が進まず、系内に残存してしまったことが TOC が高値となった原因として疑われた。なお、JIS では、酸性化通気処理の際には、pH2 以下にしなければならないと規定している¹⁾。

そこで、5mg/L ラクトース水溶液と炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムを用いてモデル試料を作成し、pH および TOC の比較検討をおこなった(表8)。いずれの検体も、塩酸添加前は中性～アルカリ性を示していたが、添加後は5mg/L ラクトース溶液および25mmol/L NaHCO₃ 含有5mg/L ラクトース水溶液だけが酸性(1.4～2.0)を示し、その他の検体は中性～アルカリ性(6.2～9.8)を示したままであった。

TOC を測定したところ、添加後に酸性を示した5mg/L ラクトース溶液および25mmol/L NaHCO₃ 含有5mg/L ラクトース水溶液は理論値5mg/Lに近い値が得られたが、その他の検体では良好な結果を得ることができなかった。この対策としては、塩酸の濃度を高くする、塩酸の添加量を増やす、あるいは試料を希釈すること等が有効と考えられたが、塩酸濃度を高くすることは測定機器へのダメージに繋がると考えられたので、希釈することを選択した。モデル試料において、5倍希釈後に再測定した結果では

50mmol/L NaHCO₃-Na₂CO₃ 含有5mg/L ラクトース水溶液を除いて良好な結果が得られることを確認している(表9)。残る50mmol/L NaHCO₃-Na₂CO₃ 含有5mg/L ラクトース水溶液についても、緩衝作用が働いてpHが2.0以下とならなかったことが直接的な原因であると推察されるので、さらに希釈することで良好な結果が得られるものと考えている。

以上の検討結果から、炭酸イオンおよび炭酸水素イオンとpH、TOCの間には密接な関係があることが確認できた。実態調査で異常値を示した3検体については、いずれも検査時にpHを測定していなかったのが本理由が原因であると断言できないが、温泉分析表から原水となる温泉のpHは6.5～7.8の間であることを確認しており、また、鉱物中には炭酸イオンが広く存在することを踏まえると、緩衝作用が働いて塩酸添加後のpHが2.0以下にならなかった可能性は極めて高いと考えられる。

3. 3. 3 紫外線吸光度およびTOCの活用

過マンガン酸カリウム消費量と、紫外線吸光度およびTOCの間には一定の相関性が認められたので、次に活用法を検討した。関係法令では、過マンガン酸カリウム消費量を規制物質としているため、紫外線吸光度やTOCに代えることはできない。ただし、測定精度が悪いので基準の適合判定を見誤るおそれがあり、また、有機物の種類によって消費される過マンガン酸カリウムの量が異なることから有機物量を正しく評価できていないことが問題視されている¹⁵⁾。よって、これらのリスクを軽減するために、過マンガン酸カリウム消費量で基準に近い値が検出された場合には、紫外線吸光度またはTOCを併行測定し、これらの測定値をもって総合的に判定することとしたい。その際の各検査方法における閾値は、回帰直線を基に紫外線吸光度は0.11、TOCは13.6が妥当と考えられた。

4. まとめ

過マンガン酸カリウム消費量の測定に影響を与え得る浴槽水の共存成分は、塩化物イオンだけであることを見出し、塩化物イオンのマスクングに使用するマスクング剤の種類、添加方法および添加量の検討をおこなった。

確立した試験法を用いて、ラクトース水溶液および塩化

ナトリウム含有ラクトース水溶液を測定したところ、両者の測定値に有意差が無かったことから、マスキング法の有効性を確認することができた。

県内入浴施設における浴槽水 135 検体を対象にした実態調査では、そのほとんどが基準値 25mg/L に対して低値（平均値 3.17mg/L）に収まったが、僅か 1 検体が基準値を超過した。ただし、薬湯であるため、基準の適用が除外されるものであった。

過マンガン酸カリウム消費量と紫外線吸光度との回帰式は $y = 0.0044x + 0.0014$ ($R^2 = 0.7465$) と良好な結果を示したが、TOC との回帰式は $y = 0.324x + 2.795$ ($R^2 = 0.012$) で、相関性を得ることができなかった。ただし、試料が炭酸水素塩泉である場合に限って測定値が著しく乖離することがわかり、当該データを棄却することによって $y = 0.508x + 0.610$ ($R^2 = 0.599$) と大幅に改善した。

この理由として、酸の不足によって酸性化通気処理が正常におこなわれず、炭酸水素イオンが残存してしまったことが TOC が高値となった原因であると推察しており、試料の希釈が有効な対処法であると考えられた。

参考文献

- 1) 日本工業標準調査会：JIS K-0102 (工場排水試験方法)，日本規格協会，38-41(2013)
- 2) 日本水道協会：上水試験方法，日本水道協会，2，117-119，140-142(2011)
- 3) 日本薬学会：衛生試験法・注解 2010，金原出版株式会社，733-734(2010)
- 4) 金原啓司：日本温泉・鉱泉分布図及び一覧，地質調査所，7(1992)
- 5) 日本化学会：化学便覧 基礎編 改訂 4 版，丸善，466-468(2004)
- 6) 田中誠之，飯田芳男：機器分析 三訂版，裳華堂，248(1996)
- 7) 化学大辞典編集委員会：化学大辞典，共立出版株式会社，6，910(1963)
- 8) 伏脇裕一，深谷勝久，和田裕，並木博：COD 試験における塩化物イオンのマスキング剤の検討，工業用水，253，20(1979)
- 9) 手塚真知子：地下かん水の化学的酸素要求量測定値に及ぼす銀塩の影響，分析化学，29.9，T68-T72(1980)
- 10) 鷹野 洋，藤田和男，斎藤直己，田邊英子：海水の COD 分析についての一考察，岡山県環境保健センター年報，32，31-34(2008)
- 11) 大森正男：COD 測定に関する 2、3 の考察 水質総量規制の実施にあたって，環境技術，8(6)，589-602(1979)
- 12) 山内陽子：硝酸銀法による COD の検討および試料の保存効果，用水と廃水，23(6)，676-680 (1981)
- 13) 第 9 回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会：過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素の関係について，資料 2(2003)
- 14) 青沼徹，前田信治，岡田誠之，野知啓子，赤井仁志：循環式浴槽水の水質実態に関する研究，空気調和・衛生工学会論文集，157，11-17(2010)
- 15) 森脇直子，石丸陽子，岸美紀，林幸子，田中幸生：過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素 (TOC) の量の関係について (第 2 報)，川崎市衛生研究所年報，42，69-73(2006)
- 16) 大野浩之，鈴木昌子，六鹿元雄，河村葉子：合成樹脂製器具・容器包装および玩具における過マンガン酸カリウム消費量および全有機炭素の検討，食品衛生学雑誌，50(5)，230-236 (2009)