1

一般試験法

1.1　機器分析法

1.2　微生物試験法

1.3　遺伝毒性試験法

1.4　放射能試験法

1.5　分析法の妥当性確認

1. 一般試験法

1.1 無機化合物

1.1.1 原子吸光光度法[1)]

原子吸光光度法は，試験溶液中の金属元素を適当な方法で解離させて原子蒸気化し，生じた基底状態の原子が，その原子蒸気層を通過する光から，特定波長の光を吸収する現象を利用して，光電測定などによって目的元素の特定波長において吸光度を測定し，試験溶液中の目的元素の濃度を求める方法である．

本法はフレーム方式原子化による Na, K, Cu, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Sn, Pb, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni の定量および炭素管フレームレス方式原子化による Cu, Be, Cd, Sn, Pb, V, As, Sb, Bi, Cr, Se, Mn, Fe, Co, Ni の定量に適用される．なお，還元気化方式による原子吸光光度法はここに含めない．

〔装　置〕 原子吸光光度計[2)]：通常，光源部，試料原子化部，選光部，受光部，増幅部，指示部から構成される．型式として単光束方式[3)]が多いが，複光束方式[4)]また二波長方式[5)]などもある．

〔試　薬〕 ① 燃料および助燃ガス[6)]：燃料ガスにはアセチレンおよび水素ガスが最も普通に用いられる．助燃ガスには普通空気または亜酸化窒素が用いられ，その他アルゴン，窒素などの不活性ガスも用いられる．助燃ガスとして用いる空気は一般に空気圧縮機により供給され，じんあいをろ過して用いる．

② 標準溶液

i）Na 標準溶液：NaCl を 500～600° で 40～50 分間加熱し，デシケーター中で放冷したのち，その 2.542 g をとり，水に溶かして 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを水で 100 倍にうすめる．

Na 標準溶液 1 ml＝10 μg Na

ii）K 標準溶液：KCl を 500～600° で 40～50 分間加熱し，デシケーター中で放冷したのち，その 1.907 g をとり，水に溶かして 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを水で 100 倍にうすめる．

K 標準溶液 1 ml＝10 μg K

iii）Cu 標準溶液：硫酸銅（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）3.925g をとり，1 N HNO_3 に溶かして 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 50 倍にうすめる．

Cu 標準溶液 1 ml＝20 μg Cu

iv）Be 標準溶液：硝酸ベリリウム〔$Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$〕2.276 g をとり，1 N HNO_3 に溶かして 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 100 倍にうすめる．

Be 標準溶液 1 ml＝1 μg Be

v）Mg 標準溶液：硝酸マグネシウム（$MgSO_4 \cdot 7H_2O$）10.14 g を 1 N HNO_3 に溶かし 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 100 倍にうすめる．

Mg 標準溶液 1 ml＝10 μg Mg

vi）Ca 標準溶液：$CaCO_3$ を 110° で 40～50 分間加熱し，デシケーター中で放冷したのち，その 2.500 g を 1 N HNO_3 100 ml に溶かしたのち加温して CO_2 を追い出し，冷後 0.5 N HNO_3 で 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 100 倍にうすめる．

Ca 標準溶液 1 ml＝10 μg Ca

vii) Sr 標準溶液：塩化ストロンチウム($SrCl_2 \cdot 6H_2O$) 3.043 g を 1 N HNO_3 に溶かし 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 100 倍にうすめる．

Sr 標準溶液 1 ml＝10 μg Sr

viii) Ba 標準溶液：塩化バリウム ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) 1.779 g を 1 N HNO_3 に溶かし 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 100 倍にうすめる．

Ba 標準溶液 1 ml＝10 μg Ba

ix) Zn 標準溶液：金属亜鉛 1.000 g をとり，1 N HNO_3 100 ml を加え加温して溶かし，冷後 1 N HNO_3 を加えて 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 200 倍にうすめる．

Zn 標準溶液 1 ml＝5 μg Zn

x) Cd 標準溶液：金属カドミウム 1.000 g をとり，1 N HNO_3 100 ml を加え加熱して溶かし，冷後 1 N HNO_3 を加えて 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 100 倍にうすめる．

Cd 標準溶液 1 ml＝10 μg Cd

xi) Al 標準溶液：硫酸アルミニウムカリウム〔$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$〕17.586 g を 1 N HNO_3 に溶かし 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 10 倍にうすめる．

Al 標準溶液 1 ml＝100 μg Al

xii) Sn 標準溶液：金属スズ 1.000 g をとり，HCl 95 ml を加え，加温して溶かし，冷後水を加えて 1000 ml とする．用に臨みこれを 0.5 N HCl で 200 倍にうすめる．

Sn 標準溶液 1 ml＝1000 μg Sn

xiii) Pb 標準溶液：硝酸鉛〔$Pb(NO_3)_2$〕1.598 g を 1 N HNO_3 に溶かして 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 10 倍にうすめる．

Pb 標準溶液 1 ml＝100 μg Pb

xiv) V 標準溶液：メタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 2.300 g をとり，少量の HNO_3 (1 → 2) に溶かしたのち，1 N HNO_3 で 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 50 倍にうすめる．

V 標準溶液 1 ml＝20 μg V

xv) As 標準溶液：三酸化ヒ素 (As_2O_3) 0.132 g に NaOH 溶液 (1 → 5) 5 ml を加えて溶かす．これに水 400 ml を加えたのち，H_2SO_4 (1 → 10) を加えてリトマス試験紙を用いて中和する．これに H_2SO_4 (1 → 10) 10 ml を加えたのち水で 1000 ml とし，保存溶液とする．用に臨みこれを水で 100 倍にうすめる．

As 標準溶液 1 ml＝1 μg As

xvi) Sb 標準溶液：吐酒石(酒石酸酸化アンチモンカリウム $KOOC \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOSbO \cdot 1/2\,H_2O$) 2.743 g を 1 N HNO_3 に溶かして 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 100 倍にうすめる．

Sb 標準溶液 1 ml＝10 μg Sb

xvii) Bi 標準溶液：金属ビスマス 0.100 g をとり，HNO_3 (1 → 2) 10 ml を加え加熱して溶かし，冷後水を加えて 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 10 倍にうすめる．

Bi 標準溶液 1 ml＝10 μg Bi

xviii) Cr 標準溶液：重クロム酸カリウム($K_2Cr_2O_7$) 2.828 g を水に溶かして 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを水で 100 倍にうすめる．

Cr 標準溶液 1 ml＝10 μg Cr

xix) Se 標準溶液：金属セレン 0.100 g をとり，HNO_3 10 ml を加え加熱して溶かし，さらに加熱して酸化窒素などを追い出す．冷後水を加えて 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 100 倍にうすめる．

Se 標準溶液 1 ml＝1 μg Se

xx) Mn 標準溶液：金属マンガン 1.000 g をとり，1 N HNO_3 100 ml を加えて加温して溶かし，冷後 1 N HNO_3 を加えて 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 50 倍にうすめる．あるい

は $KMnO_4$ 0.290 g に水 100 ml，H_2SO_4 1 ml を加えて溶かし，これに $NaHSO_3$ 0.5 g を加え還元して煮沸し SO_2 を追い出し，冷後水を加えて 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 5 倍にうすめる．

Mn 標準溶液 1 ml＝20 μg Mn

xxi) Fe 標準溶液：金属鉄 1.000 g をとり，HNO_3 (1→4) 100 ml に溶かし，煮沸して NO_2 を追い出したのち，冷後水を加えて 1000 ml とし保存溶液とする．あるいは，鉄みょうばん〔硫酸第二鉄アンモニウム $Fe_2(SO_4)_3\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 24\,H_2O$〕8.634 g に 2 N H_2SO_4 5 ml および水 100 ml を加えて溶かし，水を加えて 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 20 倍にうすめる．

Fe 標準溶液 1 ml＝50 μg Fe

xxii) Co 標準溶液：金属コバルト 1.000 g をとり，少量の HNO_3 に溶かし，蒸発乾固したのち 1 N HNO_3 に溶かし 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 20 倍にうすめる．

Co 標準溶液 1 ml＝50 μg Co

xxiii) Ni 標準溶液：金属ニッケル 1.000 g をとり，少量の HNO_3 に溶かし，蒸発乾固したのち，1 N HNO_3 に溶かし 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 20 倍にうすめる．

あるいは，硫酸ニッケルアンモニウム〔$NiSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6\,H_2O$〕0.673 g に H_2SO_4 5 滴および水 100 ml を加えて溶かし，水を加えて 1000 ml とし保存溶液とする．用に臨みこれを 0.5 N HNO_3 で 2 倍にうすめる．

Ni 標準溶液 1 ml＝50 μg Ni

〔試験操作〕

①　フレーム原子吸光光度法

i) 分光器の波長ダイヤルを測定する元素の分析線波長[7] に合わせる．ただし，機器の波長ダイアル目盛は必ずしも正確でないので，指示メーターを見ながら輝線のピークに一致するように微調整を行う．

分　析　線 (nm)

Na	589.0	K	766.5	Cu	324.7	Mg	285.2
Ca	422.7	Sr	460.7	Ba	553.6	Zn	213.9
Cd	228.8	Al	309.2	Sn	224.6	Pb	283.3
V	318.4	Cr	357.9	Mn	279.5	Fe	248.3
Co	240.7	Ni	232.0				

ii) 100 合わせを行う．光源からの光束をしゃ断し，必要あれば水または溶媒をフレーム中に噴霧する．100 合わせとは，吸光度目盛を 100%に合わせることである．

iii) ゼロ合わせを行う．光源からの光束のしゃ断をとき，吸光度目盛りを 0%に合わせる．

iv) 試験溶液をフレーム中に噴霧し[8]，吸光度を求め，別に作成した検量線より濃度を求める．

別に試料を用いないで同一操作を行い，得られた空試験溶液についても測定し結果を補正する．

検量線の作成[9] による場合：一般に低濃度側で直線性を示すが，元素の種類によって高濃度側で曲るものがあるので，直線性の良好な濃度範囲を定めるために検量線を作成する．すなわち，標準溶液を用いて**表 1.1.1-1** に記した濃度範囲内において，段階的に 4～5 点ほど濃度をかえて検量線用試験溶液を作り，これについて測定し，得られた吸光度と濃度の関係をグラフ用紙にプロットし検量線を作成する．

吸光度比法 (一点標準法)[10] による場合：検量線が原点を通る直線である範囲においては，試験溶液および標準溶液中の目的元素の濃度を至適濃度に調整したのち，それぞれの吸光度を測定し，次式により試験溶液中の元素濃度を算出する．

計　算：

$$\text{試験溶液中の元素 } (\mu g/ml) = S_t \times \frac{A - A_b}{A_s}$$

S_t：標準溶液中の元素 (μg/ml)

A：試験溶液の吸光度

A_s：標準溶液の吸光度

A_b：空試験溶液の吸光度

2

飲食物試験法

2.1　食品成分試験法

2.2　天然有毒物質試験法

2.3　食品添加物試験法

2.4　食品汚染物試験法

2.5　放射性物質試験法

液 25 m*l* を加え，水 10 m*l* で洗い込み，ただちに水蒸気発生器から水蒸気を導入し[7]，留液が約 100 m*l* になるまで蒸留する．冷却器の先端を液面から離し，さらに数 m*l* 留液を集めたのち，冷却器の先端を少量の水で吸収フラスコに洗い込む．

③ 滴定：5 mmol/*l* H_2SO_4 でブロムクレゾールグリーン・メチルレッド試液による緑色が微灰赤紫色に変わるまで滴定する．別に同様の方法で空試験を行う．

5 mmol/*l* H_2SO_4 1 m*l* ＝ 0.14007 mg N

計　算：

試料中の N 含量(%)[8]

$$= \frac{0.14007 \times (a-b) \times f \times 200 \times 100}{20 \times \text{試料採取量 (mg)}}$$

a：本試験で中和に要した 5 mmol/*l* H_2SO_4 溶液の m*l* 数

b：空試験で中和に要した 5 mmol/*l* H_2SO_4 溶液の m*l* 数

f：5 mmol/*l* H_2SO_4 のファクター

粗タンパク質(%) ＝ N(%)×窒素係数

窒素係数：**表 2.1.2-1** に示す数値

【注解】

1) ケルダール法は 1883 年にケルダール（Kjeldahl）により考案された有機化合物中の総窒素定量法であり，その後，装置や試薬についてさまざまな改良が重ねられ，現在もいぜん信頼のおける総窒素定量法とされている（文献 1～3）．ケルダール法には，マクロ法，セミミクロ法，ミクロ法があるが，多くの食品は不均一な多成分混合体であるから，食品分析の目的には試料をあまりミクロ化するのはかえって好ましくない．したがって，本試験法ではセミミクロ法を採用している．本試験法の装置は「第十三改正日本薬局方」に採用されている装置と基本的に差はないので，どちらを用いてもよい．なお，現在各社より自動ケルダール測定装置が市販されており，恒常的に数多くの試料を処理する場合にはこれを利用すればかなり省力化がはかれる．さらに最近は元素分析装置の窒素単能機も窒素/タンパク質測定器として利用されてきている．原理的には，O_2 ガスにより高温で試料を熱分解し，遊離された窒素を熱伝導度検出器で定量するものであり，迅速性，安全性，信頼性が向上し，食品中の窒素/タンパク質測定器として AOAC にも採用されている(文献 4)．

ケルダール法の原理は，含窒素有機物を触媒存在下に H_2SO_4 で加熱分解し，窒素を NH_3 に変える(分解)．次いで，NaOH を加えてアルカリ性とし，遊離した NH_3 を水蒸気蒸留して，希 H_2SO_4 などで捕集する(蒸留)．留出する NH_3 と捕集液が十分冷却されていれば，NH_3 の吸収には必ずしも強酸の溶液を必要としない．「第十三改正日本薬局方」では捕集液に 4 %（w/v）ホウ酸溶液を用い，5 mmol/*l* H_2SO_4 で直接滴定する方法が採用されており，本試験法においても，ホウ酸溶液を用いることとした．この補集液を 5 mmol/*l* H_2SO_4 で滴定して N 量を求める(滴定)．

なお，葉菜類，根菜類などの野菜類では硝酸窒素化合物を多く含むことがあり，これら硝酸窒素化合物もケルダール分解において一部 NH_3 (50～80 %) 化されるため，通常のケルダール法では，実際のタンパク質量より高い数値となる．そこで，まずサリチル酸を加え硝酸窒素化合物を捕捉し，ニトロ基を還元，アミノ基としたのち，ケルダール分解を行い全窒素を定量する．また同時にイオンクロマトグラフにより硝酸イオンを定量しておき，全窒素から差し引き，窒素/タンパク質を算出する（文献 3)．

また，微量定量を必要とするときには，拡散法〔2.1.2.1 (2)〕により NH_3 を補集，定量することもできる．

2) 分解に用いられる触媒としては，Se，Hg，Cu などがある．Hg は Cu よりもより有効であることから，AOAC では Hg や HgO を用いている．しかし，毒性を考慮して本試験法では Cu を採用した．十分な加熱を行えば，水銀剤と同等な結果が得られる．K_2SO_4 は硫酸の沸点を高め，より高い分解温度とし，分解を早める．また H_2O_2 もその酸化作用により，分解を促進し，さらに分解液の泡立ちも軽減する．ただし，H_2O_2 溶液を加える際には，分解液を冷やしてから行わないと危険である．

3) 滴定指示薬はブロムクレゾールグリーン・メチルレッド試液(緑色 → 微灰青色 → 微灰赤紫色)を用いる．

4) 穀類や豆類，あるいはそれらの加工品で乾燥状態にあるものは，細かく砕いてから十分混合して試料とする．魚や肉類，肉製品は，肉ひき器や乳ばちですりつぶして混合し，果物，野菜類は，ミキサーやホモジナイザーで摩砕混合すればよい．試料中のおよその窒素含量は日本食品標準成分表などから算出する．

5) 成分が不均一な試料では，少量の試料では不正確な結果しか得られない．均質化しにくい試料では，凍結乾燥を行い，乾燥した試料を粉末，均一化し，試料とし分析に供する方法もある．

6) 分解フラスコは金網上に斜めに立てて加熱する．試料の炭化により生成した炭素は H_2SO_4 を還元し，SO_2 と CO_2 を生成する．SO_2 は試料の炭化により発生する水素とともに試料中の窒素を還元して NH_3 に変え，SO_3 となって揮散する．CO_2 の揮散に伴い，分解液は透明になるが，透明になっても窒素化合物がすべて NH_3 になったわけではなく，さらに加熱を続ける必要がある．

7) 水蒸気発生器の水に NH_3 の含まれるおそれのあるときは，H_2SO_4 数滴を加えておく．水蒸気蒸留が激しすぎると蒸留液の NaOH が飛沫となって捕集液に運ばれてしまう．

8) 計算式は試料の分解液の一部を用いたときの式である．N 含量が少ない試料の場合のように，分解液をすべて用いて蒸留，滴定するときはその係数は必要ない．

文　献

1) Kjeldahl, J.：Z. Anal. Chem., 33, 366 (1883)
2) 菅原　潔，副島正美：生物化学実験法 7，蛋白質の定量法，第 2 版，p. 25，学会出版センター (1977)
3) 日本食品科学工学会，新・食品分析法編集委員会編：新・食品分析法，p. 30 (1996)
4) Bicsak, R. C.：J. AOAC Int., 76, 780 (1993)

(2) 拡散法による定量[1]

(1) のセミミクロケルダール法による定量よりも微量定量が可能である．

〔試　薬〕 ① 分解液[2]：H_2SO_4 100 m*l* に N を含まない $KHSO_4$ 100 g および SeO_2 0.2 g を加え，加熱溶解する．凝固した場合は温めて溶かす．

② 放出用 K_2CO_3 飽和溶液：K_2CO_3 約 60 g を水約 50 m*l* に加熱して溶かし，NH_3 ガスを避けて放冷し，上清を使用する．

③ 吸収用ホウ酸溶液：ホウ酸（H_3BO_3）10 g を 1000 m*l*

のメスフラスコにとり，これに99％エタノール200 m*l*を加えて溶かし，水を加えて標線まで満たす．長期間の保存は褐色瓶または暗所に貯える．

④ 気密剤[3]：グリセリン

⑤ アンモニア性窒素標準溶液：NH_4Cl 0.3819 gをはかり，水に溶かして全量を1000 m*l*とし原液とする．原液10.0 m*l*を別のメスフラスコにとり，水を加えて全量を1000 m*l*とし，これを標準溶液とする．

アンモニア性窒素標準溶液1 m*l* ＝ 0.001 mg N

⑥ 緩衝溶液：リン酸三ナトリウム（$Na_3PO_4 \cdot 12\,H_2O$）30 g，クエン酸ナトリウム（$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2\,H_2O$）30 gおよびEDTA二ナトリウム3 gを水に溶かして1000 m*l*とする．この溶液のpHは約12.0である．

⑦ フェノール・ニトロプルシドナトリウム溶液：フェノール60 gを緩衝溶液に溶かしたのち，これにニトロプルシドナトリウム［$Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2\,H_2O$］0.2 gを加えて溶かし，緩衝溶液で1000 m*l*とする[4]．この溶液のpHは約9.1である．冷暗所に保存し，3週間ごとに新しく調製し，使用直前に室温にする．

⑧ 次亜塩素酸ナトリウム溶液：市販の次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素量を測定する[5]．有効塩素量が最終的に0.1±0.02％（w/v）となるように市販の次亜塩素酸ナトリウムをとり，1 mol/*l* NaOH溶液400 m*l*に溶かし，水を加えて1000 m*l*とする．この溶液は褐色瓶に入れて冷蔵庫に保存すると約1ヶ月間安定である．

〔器　具〕 ① 分解フラスコ：口径15 mm，首部の長さ100 mm，球部の容量30 m*l*

② コンウェイ拡散器[6]：2.1.1.1 3)(1) **図2.1.1-4**と同様のものを用いる．

〔試験溶液の調製〕 あらかじめ十分に均質化[7]した試料を，その窒素の含量に従って0.010～0.50 g（N含量0.8～6.5 mg）を精密にはかり，分解フラスコに入れ，分解液5 m*l*を加え，金網上で初め内容物が発泡して上昇しないように注意しながら加熱し，しだいに加熱を強める．分解液が淡黄色澄明になるまで加熱したのち放冷し，注意して30％H_2O_2溶液1 m*l*を加え，ほとんど無色澄明となるまでふたたび加熱する[8]．冷後水を注意して加え，全量を約25 m*l*とし，よく冷却したのち50 m*l*のメスフラスコに移し，水で分解フラスコを洗い，洗液を主液に合わせ，全量を50.0 m*l*とし，この液をさらに10倍に希釈して試験溶液とする．

〔試験操作〕 ① 拡散操作[9]：コンウェイ拡散器をやや傾けて置き，上方に付着しないように注意して外室Bの斜面下方に試験溶液（N含量1.6～13.0 μg/m*l*）1.0 m*l*を注入し，内室Aには吸収用ホウ酸溶液1.0 m*l*を注入する．ふたのすり合わせの部分に気密剤をなるべく少量塗布して，コンウェイ拡散器の容器上に置く．次にふたをやや下方にずらして，放出用K_2CO_3飽和溶液を入れた駒込ピペットの先端を，外室Bの斜面上方に挿入し，その約1 m*l*を手早く注入し，ただちにふたをし，締め金で密閉する．次に拡散器を指ではさんで，外室内の液を静かに回し，放出試液と試験溶液をよく混和し，水平台上に室温で90分[10]静置する．試験溶液のかわりに水を用いて空試験とする．

② 定量：コンウェイ拡散器の内室Aの吸収用ホウ酸溶液0.1 m*l*を共栓付き小試験管にとり，水1.4 m*l*を加えてよく混ぜたのち，フェノール・ニトロプルシドナトリウム溶液0.6 m*l*，次亜塩素酸ナトリウム溶液0.9 m*l*を順次に加え，栓をしてアンモニアが揮散しないように静かに転倒して混和する．室温で45分間放置したのち，空試験溶液を対照として625 nmにおける吸光度を測定する[11]．

検量線の作成：別に，アンモニア性窒素標準溶液を用いて，水を加えて全量1.5 m*l*としたときのN含量が0.1～0.9 μg/m*l*[12]となるように比色用標準液を段階的に調製する．以下試料と同様に操作して吸光度を測定し，検量線（N含量0.1～0.9 μg/m*l*）を作成し，これから試験溶液のアンモニア性窒素の量を算出する．

計　算：

$$\text{試料中のN含量(\%)} = \frac{\text{検量線から求めたN含量(}\mu\text{g/ml)}}{\text{試料採取量(mg)}} \times 750$$

【注解】

1）拡散法は，1925年イギリスのConwayらにより確立された微量定量分析法であり，コンウェイ拡散器を用いて，試料より拡散する揮発物質を適当な吸収液に捕集し定量を行う．操作が簡単なのが特徴である．本法での総窒素定量は含窒素化合物の加熱分解により遊離したNH_3をホウ酸溶液に捕集し，定量する．NH_3の測定には滴定法と比色法があるが，ここでは，インドフェノール・ニトロプルシド発色法（文献1）を用いた．この方法は，アルカリ性溶液中でNH_3と次亜塩素酸ナトリウムおよびフェノールを反応させ，ニトロプルシドナトリウムを酸化触媒としてインドフェノール青を生成させるものであり，室温で発色でき，感度も良い．

2）拡散法においては拡散時のNH_3回収に不都合なため，分解液の処方には，Hgおよび$CuSO_4$は使用しないほうがよい．

3）気密剤としてはワセリンと流動パラフィンの混合物を用いることもできるが，使用に際して，気密剤が拡散器内にはいらないよう注意が肝要である．

4）フェノール・ニトロプルシドナトリウム溶液を調製するときは，最初にフェノールを緩衝溶液に溶かしpHが低くなってからニトロプルシドナトリウムを溶かすことが大切である．pH 12でニトロプルシドナトリウムは黄緑色に発色し，そのあとでフェノールを加えても黄色は消えない．

インドフェノールの発色強度はフェノールの新鮮度に影響されるので古いものは用いない．

5）有効塩素の定量法：市販の次亜塩素酸ナトリウム溶液10 m*l*をメスフラスコにとり，水を加えて200 m*l*とする．この溶液10 m*l*を300 m*l*の共栓付き三角フラスコにとり，水を加えて約100 m*l*とする．KI 1～2 g，および50％酢酸6 m*l*を加えて密栓し，よく振り混ぜて暗所に約5分間放置後，遊離したヨウ素を0.05 mol/*l* $Na_2S_2O_3$溶液で滴定し，溶液の黄色が薄くなったところで，デンプン試液3 m*l*を加え，生じた青色が消えるまで滴定する．

$$2\,I^- + ClO^- + 2\,H^+ \rightleftarrows I_2 + Cl^- + H_2O$$

$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \rightleftarrows 2\,NaI + Na_2S_4O_6$$

NaClO 1モル ＝ Cl_2（有効塩素）1モル

計　算：

$$\text{有効塩素量\%(w/v)} = \frac{(a-b) \times f \times 200/10}{10} \times 0.00177 \times 100$$

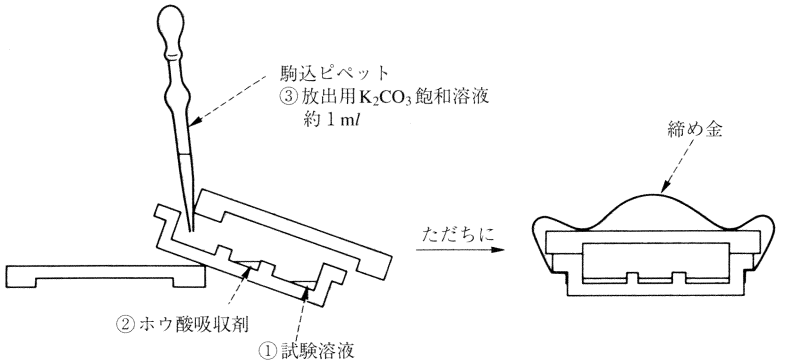


図 I　拡散操作手順

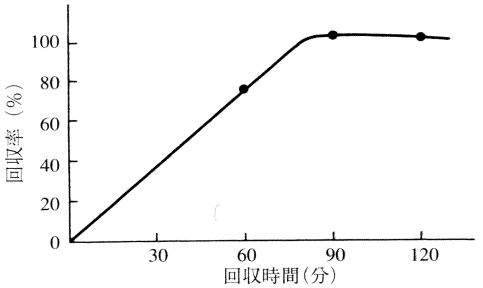


図 II　アンモニア性窒素の回収時間と回収率

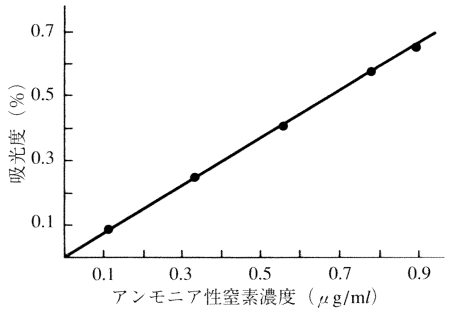


図 III　アンモニア性窒素の検量線

a：0.025 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液消費量（ml）
b：空試験における0.025mol/l $Na_2S_2O_3$溶液消費量(ml)
f：0.025 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液のファクター

6）精度よく分析するためには拡散器内が清浄であることが必要である．

7）採取量が少量であるから，不均一な試料はよく混合して均質化し，採取したものが試料全体を代表するよう留意する．

8）試料が液体で泡立ちが強いものは，あらかじめ H_2SO_4 1～2滴を加えて処理すればよい．分解は十分に行う必要があり，液が無色透明となってもなお3時間以上も加熱を要するものがある．

9）拡散操作の手順を**図 I** に示す．

10）アンモニア性窒素の回収時間による回収率の変化を**図 II** に示す．

11）この条件で発色は45分間で最高になり，48時間安定である．発色から測定まで長時間放置するときは，日光を避けなければならない．

12）アンモニア性窒素の検量線を**図 III** に示す．

文　献

1）Chaney, A. L., Marbach, E. P.：Clin. Chem., 8, 130 (1962)
2）食品衛生検査指針 I・検査法別，p. 31，日本衛生協会 (1973)
3）水の分析，日本分析化学会北海道支部編，第3版，p. 210，化学同人 (1981)
4）石坂音治：微量拡散分析試験法，p. 28，南江堂 (1969)

2.1.2.2 アミノ酸[1)]

この試験ではタンパク質を構成する各個のアミノ酸および各遊離アミノ酸の定性および定量試験を行う．

【注解】

1）タンパク質の栄養価は必須アミノ酸含量によって決まる．近年タンパク質の栄養評価には，面倒な生物学的実験によらず，簡便な化学的分析によって求めた必須アミノ酸含量から評価する方法が主流となった．化学的評価法で得た値は生物学的評価値とよく合致する．

表 I に1973年，1985年におのおのFAO/WHO，FAO/WHO/UNUより提案されたアミノ酸評点パターンを示す．1973年のアミノ酸評点パターンは永年，タンパク質の評価算定の基準として評価され，用いられてきたが，1985年にFAO/WHO/UNUより改訂された．すなわち，従来乳児では必須アミノ酸とされてきたヒスチジンが各年齢においても必須アミノ酸として認められ，また年齢区分においても就学前児童（2～5歳）区分が追加されて，乳児，就学前児童（2～5歳），就学児童（10～12歳），成人の4区分が設定された．一方では一般に対する評点パターンが削除された．1989年にはさらに，Youngらの研究などが契機となって，身体維持のタンパク質必要量は年齢とともに本質的に変わることはないとの理由により，1985年の年齢区分が見直され，乳児（0～1歳），児童～成人（2歳以上）の2段となり，児童～成人（2歳以上）に対するアミノ酸評点パターンは1985年の就学前児童（2～5歳）の数値が適用された(文献1，2)．食品のタンパク質の栄養価算定は，各必須アミノ酸含量（mg/gタンパク質）を対応するアミノ酸評点パターン値（mg/gタンパク質）で除して%表示している．その中で最も値の低いアミノ酸を第一制限アミノ酸と呼び，その%値をアミノ酸スコアという（100以上の場合は100とする）．この値がタンパク質の栄養価を表す．**表 II** には代表的な食品の第一制限アミノ酸とアミノ酸スコアを示した．全体的にみると，動物性タンパク質には貝類，甲殻類を除き制限アミノ酸はないが，一方，植物性タンパク質には，摂取量が多い穀物，豆類などに

コースの87%呈色し，グルクロン酸ナトリウムは19%呈色する（図III）．

14) グルクロン酸ナトリウムはアラビノースの14%呈色し，グルコースは殆ど呈色しない（図IV）．

15) ここで得られたフェノール硫酸法による値は補正しなければならない．

16) フェノール硫酸法で得た値にはヘキソースのほかにペントース，ウロン酸も含まれる．したがって，ペントース値とウロン酸値をさし引いてヘキソースの定量値とする．

2.1.3.2 糖　類

（1） 単糖類，二糖類および糖アルコール類[1)2)]

【注解】 1) すでに1980年版に収載されている1)ろ紙クロマトグラフィーによる定性は，単糖類および二糖類に適用され，以下の2) 薄層クロマトグラフィーによる定性は，単糖類，二糖類および糖アルコールに，3)，4) ガスクロマトグラフィーによる定性および定量は単糖の糖アルコール類並びに単糖類に，5) 酵素法による定量はグルコース，フルクトースおよびショ糖に適用される．

2) 個々の糖アルコールの名称を国際的に慣用化されているものに改める．すなわち，ソルビットはソルビトール，ズルシットはガラクチトール(ズルシトール)，マンニットはマニトール，キシリットはキシリトール，マルチットはマルチトール，などとする．

糖アルコールはアルドースのアルデヒド基が第1アルコールに置換されたもので，天然物中からも種々の糖アルコールが見いだされている．D-ソルビトール，D-マンニトールは，食品添加物として，加工食品の甘味料，冷凍すりみの品質改良剤，チューインガムやあめの粘着防止剤など広く利用されている．また，カロリー源にならないものや，血糖の上昇を起こさせない糖アルコールとしては，マルチトール(還元麦芽糖水飴の主成分)，D-ソルビトールなどが低カロリー甘味料や治療食に用いられている．

1) ろ紙クロマトグラフィーによる定性[1)]

本法は単糖類および二糖類の定性を行う．

〔試　薬〕 ① 標準溶液：試験溶液中の糖の種類が未知のときは，通例食品中に存在する糖（グルコース，フルクトース，ショ糖，乳糖，麦芽糖など）の2%溶液を標準溶液とする．

② 展開溶媒：i) *n*-ブタノール・酢酸・水（4：1：2）

ii) *n*-ブタノール・ピリジン・水（6：4：3）

③ 発色液[2)]：i) アンモニア性硝酸銀溶液：*n*-ブタノールに同容量の10% NH_4OH 水を加えて振り混ぜ，静置したのち上層をとり，$AgNO_3$ の粉末を2%の割合に加えて溶かし，2層になった場合は上層部を分離して用いる．用時調製する．

ii) *p*-アニシジン塩酸溶液：*n*-ブタノール・エタノール・水（4：1：1）混液に *p*-アニシジン塩酸塩を3%，$SnCl_2$ を約0.01%の割合に加えて溶かす．

iii) レゾルシン・塩酸溶液：1%レゾルシン・エタノール溶液に同容量の0.2 N HCl を加える．

〔試験溶液の調製〕 試料中の糖量によりその一定量(1～5 g)をとり，乳鉢に移し，50%エタノール20～50 m*l* を加え，混和して均等なシロップ状とする．つぎにこれを遠心分離し，上澄液に不溶物質がある場合はろ紙を用いてろ過し，試験溶液とする．試験溶液中の糖量は1～4%位が適当である．

〔試験操作〕 試験溶液および対照の糖液[3)] 2～5 μl をミクロピペットまたはガラス毛細管を用いてろ紙[4)]につけ[5)]，展開溶媒i)またはii)のいずれかを用いて上昇法により展開を行う．発色液i)またはii)のいずれかを噴霧したのち100～105°で5～10分間加熱して発色させる．二糖類は110～120°で10～15分間位加熱しないと，スポットが明瞭に認めにくい．発色液i)は褐色～黒褐色のスポットを与え，ii)は糖の種類によって異なり，黄～赤褐色のスポットが現れる．発色液iii)はケトースまたはショ糖の検出に用いる．いずれの場合も標準溶液から得られたものと *Rf*[6)]，色調と比較して定性を行う．

【注解】 1) ろ紙クロマトグラフィーは，1946年にPartridgeが報告して以来，糖の分離，定性によく用いられている．試料中に存在する糖の種類を調べることは，糖類の定量を行う際にも望ましいことである．

2) アンモニア性硝酸銀は非常に鋭敏で還元糖1～5 μg を検出できる．非還元性糖類の検出には適さないが，5%

$AgNO_3$ 溶液に NH_3 水を滴加して生じた沈殿が，ちょうど消えるまでさらに NH_3 水を滴加して調製した溶液を用いると，非還元性糖類も発色する．

本溶液は沈殿を生ずると爆発することがあるから使用後はただちに捨てる．

p-アニシジン塩酸塩およびレゾルシンは糖類に対して特異的であり，比較的鋭敏（感度1～10 μg）に呈色する．糖の種類により色調が異なるので判定が容易である．

各種糖類の呈色を**表 I** に示す．

3) 試験溶液中の糖の種類が未知のときは，通例食品中に存在しやすい糖類，すなわちグルコース，フルクトース，ショ糖，乳糖および麦芽糖を対照溶液とし，その濃度は1～2％とする．

4) 使用するろ紙中の不純物が多いと，発色の際に鮮明な斑点が得られないので，ろ紙の選択には注意を要する．東洋ろ紙では No.51 A，51 B，51 C が糖の検出には，最も良好な結果を与え，つぎに No.50 の順序となる．No.50 はそのままでは，むしろ不適当で前処理して不純物を除くとよい．

5) スポットする糖量は30～50 μg位が適当であるが，糖の種類によって発色には強弱があり，その強さは通例ペントース＞ヘキソース＞二糖類の順序である．

6) 糖類の *Rf* 値を**表 II** に示す．糖類の *Rf* 値はろ紙の種類，展開温度などに左右されるので，表の値は参考程度にとどめて，試験の際には必ず対照の糖の *Rf* 値と比較して判定することが望ましい．

表 I　糖類の発色液と呈色

糖類＼発色液	i（アンモニア性硝酸銀）	ii（*p*-アニシジン塩酸）	iii（レゾルシン塩酸）
アルドペントース	黒褐色	赤褐色	—
アルドヘキソース	褐色	黄褐色	—
ケトヘキソース	〃	黄色	赤色
乳糖	茶褐色	淡黄褐色	—
麦芽糖	〃	〃	—
ショ糖	—	〃	赤色
ウロン酸	褐色	桃赤色	—

表 II　糖類の *Rf* 値

糖類＼展開溶媒	*n*-ブタノール・ピリジン・水 (6：4：3)	*n*-ブタノール・酢酸・水 (4：1：5)	*n*-ブタノール・酢酸・水 (4：1：2)
D-グルコース	0.39	0.18	0.30
D-ガラクトース	0.34	0.16	0.28
D-マンノース	0.46	0.20	0.35
D-フルクトース	0.42	0.23	0.33
D-キシロース	0.50	0.28	0.36
L-アラビノース	0.43	0.21	0.36
D-リボース	0.56	0.31	—
L-ラムノース	0.59	0.37	0.46
乳糖	0.24	0.09	0.17
麦芽糖	0.32	0.11	0.19
ショ糖	0.40	0.14	0.23
D-グルクロン酸	0.16	0.12	—
D-グルクロノラクトン	0.72	0.33	0.42
D-グルコサミン塩酸塩	0.32	0.13	0.28
D-ガラクトサミン塩酸塩	0.28	0.12	—

文　献

1) 阿武喜美子，瀬野信子：実験化学講座，23，生物化学 I，第2版，日本化学会編，376～395，丸善（1957）

2) 薄層クロマトグラフィーによる定性

本法は単糖類，二糖類および糖アルコール類の定性を行う．

〔試　薬〕 ① 標準溶液：試験溶液中の糖の種類が未知のときは，通例食品中に存在する糖（グルコース，フルクトース，ショ糖，乳糖，麦芽糖）および糖アルコール（ソルビトール；マンニトール；マルチトール）を標準溶液とする．標準溶液は，糖の場合は0.2％溶液，糖アルコールの場合は2％溶液．

② 薄層板[1]：既製の薄層プレートシリカゲル 60（Merck）相当品を用いる．④展開溶媒 ii）を用いる場合は，③前処理溶液 i）を用いて，④展開溶媒iii）を用いる場合は，③前処理溶液 ii）を用いて，それぞれ15～20時間展開させ，風乾後，105° で1時間加熱してあらかじめ活性化させておく．

③ 前処理溶液[2]：i）0.5 M NaH_2PO_4・25％メタノール溶液：メタノール 125 m*l* および水 375 m*l* の混液に $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 39 g を溶かす．

ii）0.2 M KH_2PO_4 溶液

④ 展開溶媒[3]：i）アセトニトリル・水（17：3）

ii）イソプロパノール・アセトン・0.1 M 乳酸（2：2：1）

iii）酢酸エチル・ピリジン・水（8：2：1）

⑤ 発色液[4]：i）ジフェニルアミン法：4%アニリン-アセトン溶液・4%ジフェニルアミン-アセトン溶液・85%リン酸（10：10：3）．用時混和する[5]．

ii）ナフトレゾルシン・リン酸法：0.2%ナフトレゾルシン-エタノール溶液・85%リン酸（10：1）．用時混和する[5]．

iii）*p*-アニシジン法：a液　*p*-アニシジン塩酸塩0.1gを70%エタノール10 m*l*に溶かす．

b液　0.1 M $NaIO_4$ 1 m*l*とアセトン10 m*l*を用時混和する．

〔**試験溶液の調製**〕 2.1.3.2(1)1）に従って行う．

〔**試験操作**〕 薄層板（高さ20 cm）の下端より約1.5 cmの位置に試験溶液および標準溶液1 μlをミクロピペットまたはガラス毛細管を用いて約1 cmの間隔に塗布し，展開溶媒i），ii），iii）のいずれかを用いて上昇法により約15 cm展開させる．展開溶媒i）またはiii）を用いる場合は，3回展開を行う．展開後薄層板を風乾または加温[6]して十分に溶媒を揮散させる．発色液i）およびii）を用いるときは噴霧したのち，105°で5～30分間加熱して発色させる．発色液iii）を用いるときはa液を噴霧し105°で5～10分間加熱したのちb液を噴霧して発色させる．発色したスポットを標準溶液から得られたものと*Rf*，色調を比較して定性を行う[7][8]．

【注解】 1） 手製のプレートは既製のプレートに比べてはがれやすく，扱いにくい．HPTLC（Merck, Art. 5631）を用いると分離が多少良くなる．

2） 薄層プレートの前処理は，糖類の分離を良くするために行う．

3） 展開溶媒i）は全体に分離能が良いが，フルクトースとマンノースの組合せ，キシロースとリボースの組合せおよびマンニトールとソルビトールの組合せは分離できない．また，乳糖と麦芽糖の組合せは分離しにくい．利点として展開溶媒ii）で分離できないショ糖とフルクトースが分離でき，薄層プレートの前処理も必要ない．展開溶媒ii）は，*Rf*値の再現性は良いが，食品中に一般に含まれるショ糖とフルクトースが分離できない．他に，アラビノース，フルクトース，マンノースおよびショ糖の組合せと，キシロースとリボースの組合せは分離できない．また，麦芽糖とガラクトースの組合せは分離しにくい．

展開溶媒iii）はi），ii）ともに分離できなかったフルクトースとマンノースの組合せおよびキシロースとリボースの組合せの分離が可能である．ただし，二糖類は展開しにくい．イノシトールは，どの展開溶媒を用いてもほとんど展開しない．

4） i）ジフェニルアミン法は，単糖類も二糖類も発色する．糖によって呈色が多少異なる（**表I**参照）．単糖類の糖アルコールはほとんど発色しない．

ii）ナフトレゾルシン・リン酸法は単糖類だけが発色

表 I　糖類の発色液と呈色

糖類＼発色液	i（ジフェニルアミン法）	ii（ナフトレゾルシン・リン酸法）	iii（*p*-アニシジン法）
アルドペントース	緑色	青色	—
アルドヘキソース	青色	淡青色	—
ケトヘキソース	朱色	朱色	—
ショ糖	茶褐色	茶色	—
麦芽糖	青色	—	—
乳糖	青色	—	—
単糖アルコール	—	—	赤褐色を背景に白
二糖アルコール	緑色	—	赤褐色を背景に白

—は呈色しない．

表 II　糖類の*Rf*値

糖類＼展開溶媒	アセトニトリル・水（17：3）	イソプロパノール・アセトン・0.1M乳酸（2：2：1）	酢酸エチル・ピリジン・水（8：2：1）
ラムノース	0.83	0.82	
キシロース	0.75	0.60	0.70
リボース	0.74	0.58	0.81
アラビノース	0.64	0.46	
フルクトース	0.53	0.46	0.43
マンノース	0.51	0.46	0.32
グルコース	0.48	0.42	
ガラクトース	0.43	0.31	
ショ糖	0.35	0.47	
麦芽糖	0.26	0.33	0.03
乳糖	0.23	0.21	0.44
キシリトール	0.56	0.47	
マンニトール	0.43	0.40	
ソルビトール	0.43	0.35	
イノシトール	—	—	—
マルチトール	0.19	0.26	

—は展開しない．

する(ただしショ糖は発色する)．アルドペントース，アルドヘキソースおよびケトヘキソースでは，それぞれ呈色が異なるのでその区分ができる（**表 I** 参照)．

iii) *p*-アニシジン法では糖アルコールとアルドン酸が発色する．赤褐色を背景に白い斑点が現れる．

5) 混和する前の溶液は，冷蔵すれば1カ月は安定である．

6) ドライヤーで加熱送風するか，60°の乾燥器で30～60分間乾燥させる．

7) 発色液 i)，ii) および iii) による各種糖類の呈色を**表 II** に示す．糖類の *Rf* 値は展開温度などに左右されるので表の値は参考程度にとどめて，試験の際には同時に展開させた標準物質の *Rf* 値と比較して判定することが望ましい．

8) 確認限度は，それぞれの糖として1 μg，糖アルコールとして10 μg（1 μ*l* を薄層板にスポットするとき，それぞれの糖は試験溶液中濃度として0.1%，糖アルコールは試験溶液中濃度として1%）である．

文　献

1) Gauch, R., Leuenberger, U., Baumgartner, E.: J. Chromatogr., **174**, 195 (1979)
2) Hansen, S.A.: J. Chromatogr., **107**, 224 (1975)
3) Lee, K.Y., Nurok, D., Zlatkis, A.: J. Chromatogr., **174**, 187 (1979)
4) Prey, V., Berbalk, H., Kausz, M.: Mikrochim. Acta, 968 (1961)
5) 瀬野信子，阿武喜美子，木幡　陽：生化学実験講座4巻，粘質の化学（下)，日本生化学会編，285～299，東京化学同人（1976)

3) ガスクロマトグラフィーによる糖アルコール類[1]（単糖）の定性および定量

本法は単糖の糖アルコール類の定性および定量を行う．

〔**試　薬**〕 ① 内部標準溶液：メチル β-D-グルコシド 20 mg を精密にはかり，水に溶かして 20.0 m*l* とする（1 mg/m*l*)．

② 標準溶液：試験溶液の糖アルコールの種類が未知のときは，通例食品中に存在する糖アルコール類[2](ソルビトール，マンニトール)それぞれ 20 mg を精密にはかり，水に溶かしてそれぞれ 20.0 m*l* とする（1 mg/m*l*)．

③ イオン交換樹脂：CG Amberlite IRC 50-1(Type I, H^+ 型)および CG Amberlite IRA 400-1(Type I, OH^- 型）あるいは相当品．

④ ガスクロマトグラフィー用カラム充塡剤[3]：3% ECNSS-M/Gas Chrom Q（100～120 メッシュ）

〔**装　置**〕 ① ガスクロマトグラフ：水素炎イオン化検出器付

② ガスクロマトグラフィー用カラム：ガラスカラム（内径 3 mm，長さ 1.5 m）に充塡剤を充塡する．

〔**試験溶液の調製**〕 ① 抽　出[4]：一般的な食品：試料約 2 g を精密にはかり，乳ばちに移し，＊80%エタノール溶液 20 m*l* を加え，混和して均等なシロップ状とする．つぎに 0.1 N NaOH・80%エタノール溶液で pH 7 に調整する．内容物を共せんナス型フラスコ（100 m*l*）に移し，少量の 80%エタノール溶液で洗い込む．ついで，沸騰石を加え還流冷却管をつけ，水浴中で 30 分間還流する．ガラスろ過器（G 3）でろ過し，残渣を水で洗い，ろ液および洗液を合わせ，水を加えて 250.0 m*l* とする．

チューインガム：数枚を細片にし，混ぜあわせて均一試料とする．試料約 2 g を精密にはかり，100 m*l* の三角フラスコに入れ，水 50 m*l* を加え 0.1 N NaOH で pH 7 に調整し，一夜放置する．この液をろ過し，残渣に水 25 m*l* を加え，60° の水浴中で1時間加温したのち，ガラス棒で不溶物を圧縮しろ過する．容器およびろ過器を水で洗浄し，ろ液および洗液を合わせ，水を加えて 250.0 m*l* とする．

あめ：任意に数個を取り粉砕して均一試料とする．試料約 2 g を精密にはかり，水 50～70 m*l* を加えて溶かし，不溶物質がある場合はろ過する．残渣を水で洗い，ろ液および洗液を合わせ，水を加えて 250.0 m*l* とする．

ビスケットのように脂肪を含む試料：乳鉢ですりつぶした試料約 2 g を 50 m*l* のガラス製共通すり合せ遠心分離管に精密にはかり，ヘキサン 20 m*l* を加え，1分間振とうしたのち遠心分離（1000 rpm 前後で5分間)し，ヘキサン層を捨てる．再びヘキサン 20 m*l* を加え同様に操作し，一夜放置して乾燥させ，以下，一般的な食品の操作法＊印以下に従う．

ジャムのようにペクチン質を含む試料：試料約 5 g を精密にはかり，均一にすりつぶして水 50 m*l* を加え，0.1 N NaOH で pH 7 に調整したのち全量を 100.0 m*l* にする．この 4.0 m*l* を CG Amberlite IRC・50-1（Type I, H^+ 型）のカラム（内径 20 mm，長さ 20 mm）と CG Amberlite IRA・400-1（Type I, OH^-

型）のカラム（内径 20 mm，長さ 20 mm）に連続的に通し，カラムを水 10 m*l* で 8 回洗浄し，流出液と洗液を合わせ，さらに水を加えて 200.0 m*l* とする．

果汁：振とうして均一化した試料 4.0 m*l* に水 50 m*l* を加え，0.1 N NaOH で pH 7 に調整し，不溶物質がある場合はろ過し，残渣を水で洗い，ろ液および洗液を合わせ，水を加えて 100.0 m*l* とする．

② アセチル化：上記の抽出溶液 5.0 m*l* を濃縮器に入れ，内部標準溶液 1.0 m*l* を加えて減圧下 50° 以下で蒸発乾固させる．さらに減圧デシケータ（P_2O_5）に入れ完全に乾燥させる．これに無水酢酸 0.5 m*l* とピリジン 0.5 m*l* を加え一夜室温で放置する[5]．トルエンあるいは水[6] 2 m*l* を加え混液を 50° 以下で減圧留去する．操作を，3 回以上行い無水酢酸とピリジンを留去させる．残渣にジクロロメタン 1.0 m*l* を加え試験溶液とする．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィーの条件[7]

カラム：3% ECNSS-M/Gas Chrom Q
試料注入部温度：250°
カラム温度：175°
検出部温度：250°
キヤリヤーガスおよび流量：N_2，50 m*l*/min

定　性：試験溶液 2.0 μl をとり測定条件に従ってガスクロマトグラフィーを行い，得られたガスクロマトグラムのピークの保持時間を測定し，標準溶液のそれと比較し同定する．

定　量：試験溶液 2.0 μl について検量線作成の場合と同じ条件でガスクロマトグラムをとり，内部標準物質に対するピーク高の比から検量線によって試験溶液中の糖アルコールと内部標準物質の重量比を求める．

検量線の作成：標準溶液 0.5，1.0，1.5，2.0 m*l*（それぞれ糖アルコールとして 0.5，1.0，1.5，2.0 mg を含む）をそれぞれ別々の濃縮器にとり，それぞれに内部標準溶液 1.0 m*l*（メチル β-D-グルコシドとして 1.0 mg を含む）を加え，減圧下 50° 以下で蒸発乾固する．さらに減圧デシケーター（P_2O_5）で完全に乾燥させる．以下は試験溶液の調製②アセチル化と同様に操作して検量線用の溶液を調製する．つぎにこの溶液 2.0 μl をとり，測定条件に従ってガスクロマトグラフィーを行う．グラフの横軸に内部標準物質に対する標準物質の重量比をとり，縦軸にピーク高の比[8] をとり，検量線を作成する[9]．

計　算：

$$\text{糖アルコール含量}(\%) = \frac{I \times C \times V_1}{10 \times \text{試料採取量}(g) \times V_2}$$

I：内部標準溶液 1.0 m*l* 中に含まれる内部標準物質の量（mg）（通常 1.0 mg）
C：試験溶液中の糖アルコールと内部標準物質の重量比
V_1：抽出溶液の液量（m*l*）（通常 250 m*l*）
V_2：アセチル化に用いた抽出溶液の液量（m*l*）（通常 5.0 m*l*）

【注解】 1) この方法は単糖の糖アルコール類の測定法であるので，二糖の糖アルコール類の場合はトリメチルシリル誘導体にし，液相として 5% PEG 20 M などを用いて測定する方法に従う（文献 4）．なお，ショ糖や二糖の糖アルコールのマルチトールなどが共存している場合，本法のガスクロマトグラフィー条件下では，それらの保持時間が長いので，測定の都度ピークは出ないが，カラムを繰り返し使用しているうちにはピークが出ることがある．

2) 市販の糖アルコールを減圧デシケータ（P_2O_5）で一夜乾燥させたものを用いる．

なお，糖アルコールは糖類を還元して用いることもできる（文献 1）．

3) 5% ECNSS-M も同様に使用できる．その他，アセチル誘導体の分析に使用できる充塡剤は数種ある（文献 4）．

4) 酸性食品の場合は，操作中にショ糖の加水分解が進む可能性があるので，抽出液を pH 7（7.0±0.2）とする必要がある．

5) アセチル化は 100° であれば 30 分程度で十分であるが，多くの検体を一度に処理する場合は一夜放置すると便利である．

6) 無水酢酸およびピリジンを共沸で除くためである．水の場合は留去に要する時間がトルエンよりも長い．水を用いた場合には，無水酢酸は酢酸として留出する．

7) 単糖の糖アルコール類（アセチル誘導体）のガスクロマトグラフィーにおける相対保持時間を**表 I** に示した．試料中に糖アルコールのほかに単糖が存在する場合は，単

表 I　単糖の糖アルコール類（アセチル誘導体）の相対保持時間

糖アルコール	3% ECNSS-M/Gas Chrom Q	
	相対保持時間（カラム温度(N_2流量)；175°(50 ml/min)；カラム(内径 3 mm, 長さ 1.5 m)）	相対保持時間（カラム温度(N_2流量)；190°(60 ml/min)；カラム(内径 3 mm, 長さ 2 m)）
ラムニトール	0.30	0.33
フシトール	0.34	0.37
リビトール	0.48	0.51
アラビニトール	0.53	0.56
キシリトール	0.76	0.77
メチル β-D-グルコシド（内部標準物質）	1.00	1.00
マンニトール	1.52	1.49
ガラクチトール	1.82	1.76
ソルビトール	2.08	1.97

糖のアセチル誘導体のピークが，糖アルコールのアセチル誘導体のピークに重なる場合がある．たとえば，D-グルコースの場合，α-D-グルコースはガラクチトールと一致し，β-D-グルコースはガラクチトールとソルビトールの間に出る．フルクトースはマンニトールと一致する．D-キシロースの場合，α-D-キシロースはラムニトールの付近に現れ，β-D-キシロースはアラビニトールと一致する．

8)　ピークの面積の比で検量線を作成してもピーク高の比による検量線とほとんど変わらないので，とくに面積を出す必要はない．

9)　検量線の例を図 I に示した．定量限度は，カラムへの注入量として，それぞれの糖アルコール 1 μg である．

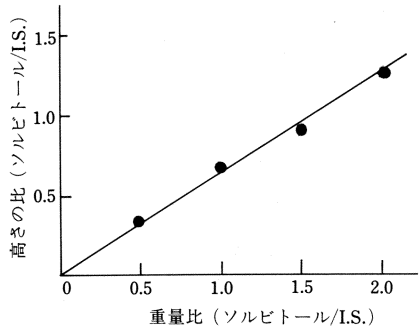


図 I　ソルビトールの検量線
内部標準物質（I.S.）：メチル β-D-グルコシド

文　献

1)　日下部功，神山由，安井恒男：農化，51，167 (1977)
〔原報：J.S.Sawardeker, J.H.Sloneker, A. Jeanes：*Anal. Chem.*, 37, 1602 (1965)〕
2)　安井　健，新国郁美，長谷　幸：食品総合研究所研究報告，No.34，110 (1979)
3)　厚生省食品化学レポートシリーズ No.6 (1981) 食品中の食品添加物分析法指針，厚生省環境衛生局食品化学会編，その 2，157
4)　加藤三郎，下田通敏，金子次雄：食衛誌，14，583 (1973)

4)　ガスクロマトグラフィーによる単糖類[1]の定性および定量

本法は単糖類を水素化ホウ素ナトリウムで還元し糖アルコール類に誘導して定性および定量を行う[2]．

〔試　薬〕　①　内部標準溶液：メチル β-D-グルコシド 20 mg を精密にはかり，水に溶かして 20.0 ml とする (1 mg/ml)．

②　標準溶液：試験溶液の糖の種類が未知のときは，通例食品中に存在する糖類（キシロース，フルクトース[3]，マンノース，ガラクトース，グルコースなど）それぞれ 20 mg を精密にはかり，水に溶かし，それぞれ 20.0 ml とする (1 mg/ml)．

③　4%水素化ホウ素ナトリウム溶液：用時調製する．

④　イオン交換樹脂：Amberlite TG IR-120 B，または Amberlite TG 200 C (H^+ 型) あるいは相当品．

⑤　ガスクロマトグラフィー用カラム充塡剤：2.1.3.2(1)3) に同じ．

〔装　置〕 ① ガスクロマトグラフ：2.1.3.2(1)3) に同じ．

② ガスクロマトグラフィー用カラム：2.1.3.2(1)3) に同じ．

〔試験溶液の調製〕 ① 抽　出：2.1.3.2(1) 3)に従って，抽出溶液を調製する．

② 還元およびアセチル化：上記の抽出溶液 5.0 m*l* および内部標準溶液 1.0 m*l* をとり，これに 4%水素化ホウ素ナトリウム溶液 1 m*l* を加え，室温で約 1 時間放置する．つぎにイオン交換樹脂 TG Amberlite IR-120 B (H^+ 型) を弱酸性になるまで加えて過剰の水素化ホウ素ナトリウムを分解した後，ガラスろ過器で共せん付ナス型フラスコにろ過する[4]．容器などを少量の水で洗浄し，ろ液および洗液を合わせロータリーエバポレータで減圧濃縮乾固する．メタノールを約 5 m*l* 加え，減圧濃縮乾固する操作を 3 回繰り返すことにより，ホウ酸をメチルエステルとして留去する．つぎに減圧デシケータ (P_2O_5) に入れ完全に乾燥させる．これに無水酢酸 0.5 m*l* とピリジン 0.5 m*l* を加え一夜室温で放置してアセチル化する．トルエンあるいは水を加え減圧留去[5]する．残渣にジクロロメタン 1.0 m*l* を加え試験溶液とする．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィーの条件

2.1.3.2(1)3) のガスクロマトグラフィーの条件に従う．

定　性：2.1.3.2(1)3) の定性に従って定性を行う．

定　量：2.1.3.2(1)3) の定量に従って試料中の糖の含量を計算する．

検量線の作成：標準溶液 0.5，1.0，1.5，2.0 m*l* (それぞれ糖として 0.5，1.0，1.5，2.0 mg を含む) をそれぞれ別々の濃縮器にとり，それぞれ内部標準溶液 1.0 m*l* (内部標準物質として 1 mg を含む) を加える．以下は〔試験溶液の調製〕②還元およびアセチル化，と同様に操作して検量線用の溶液を調製する．つぎにこの溶液 2.0 μl をとり，測定条件に従ってガスクロマトグラフィーを行う．グラフの横軸に内部標準物質に対する標準物質の重量比をとり，縦軸にピーク高の比をとり，検量線を作成する．

【注解】 1) 二糖類の場合は，トリメチルシリル誘導体にし，液相として 3 % Silicone DCQ F-1 (文献 2) を用いるか，または還元して二糖の糖アルコールとしてから，トリメチルシリル誘導体にし，液相として 5 % PEG 20 M などを用いて測定する方法に従う (文献 3)．

2) 試料中に単糖類の他に糖アルコール類を含有する場合は，前記 2.1.3,2(1)2) および 2.1.3,2(1)3) で，あらかじめ糖アルコール類の定性および定量をしておく必要がある．

3) フルクトースは水素化ホウ素ナトリウムによる還元によって，ソルビトールとマンニトールになる．

4) 30 m*l* 程度の大きさが使いやすい．

5) 2,1,3,2(1)3) の注解 6) を参照すること．

文　献

1) 日下部功，神山　由，安井恒男：農化，**51**，167 (1977)〔原報：J.S.Sawardeker，J.H.Sloneker，A.Jeanes：*Anal.Chem.*，**37**，1602 (1965)〕

2) 安井　健，竹中麗子，長谷幸：食総研報 No.34，p.105 (1979)

3) 加藤三郎，下田通敏，金子次雄：食衛誌，**14**，583 (1973)

---

5) 酵素法によるグルコース，フルクトースおよびショ糖の定量

本法はグルコース，フルクトースおよびショ糖を定量する．

〔試　薬〕 ① 緩衝液　i) 緩衝液 I (3.3 mM $MgCl_2$ を含む 50 mM Tris-HCl 緩衝液．pH 7.8)：0.2 M Tris 50 m*l* に 0.2 M HCl を加えて pH 7.8 とする．これに $MgCl_2$ 1.342 mg を溶かし，水を加えて 200 m*l* とする．

ii) 緩衝液II (1 mM メルカプトエタノールを含む 0.1 M トリエタノールアミン-HCl 緩衝液，pH 7.6)：0.4 M トリエタノールアミン 50 m*l* に 0.4 M HCl を加えて pH 7.6 とする．これに 2-メルカプトエタノール 15.6 mg を加え，水を加えて 200 m*l* とする．

iii) 緩衝液III (20 mM クエン酸緩衝液，pH 4.6)：0.1 M クエン酸 100 m*l* に 0.2 M Na_2HPO_4 を加えて pH 4.6 とし，水を加えて 500 m*l* とする．

② 90 mM ATP 溶液：アデノシン-5′-三リン酸二ナトリウム 272 mg を緩衝液II 5 m*l* に溶かす．用時調製する．

③ 30 mM NAD^+ 溶液：β-ニコチンアミドアデニンジスクレオチド 108 mg を緩衝液II 5 m*l* に溶かす．

2）ターマミル®はNovozymes社，プロテアーゼはSigma社(No.P–5380)，アミログルコシダーゼはSigma社(No.A–3042)の製品を用いる．

3）ろ過補助剤としてFisher Scientific Cerite 545を用いたときに良好な結果が得られる．酸洗浄されたものが市販されているが，酸洗浄されていないものは酸洗浄して使用する．粒度は30～60 meshがよいが，あらかじめ〔器具および装置〕①のように洗浄することによって細かい粒子を除いておくので，あまり厳密に粒度にこだわる必要はない．

4）フィルターの直径が約4 cm Pyrex製がよい．

5）試料の粒度は定量値に影響を与えるので，あまり細かい粒子を含まないように粉末にする．粒度は一定の範囲(0.3～0.5 mm)にあるほうがよいが，細かい部分を除くと試料の均一性がそこなわれるので，本法では32 mesh以下とした．

6）単糖類の多い試料，たとえば果物や加工食品などでは乾燥せずにそのまま測定したほうがよい．

7）試料のひょう取は，1 gを正確にとることによって，食物繊維含量の計算が〔注解〕13)に示すように簡単になる．また，本法の原理からも2検体のひょう取量および操作はできるだけ同じ条件になるようにする．

海藻類や精製された難消化多糖類など，水溶性多糖類を多く含む試料ではひょう取量は0.1～0.5 gにしたほうがよい．

8）沸騰水浴中にビーカーを入れたとき，溶液の温度がすばやく95 ℃以上になるようにする．

9）室温でエタノール濃度が75 %(v/v)になるようにする．

10）放置時間が長くなると無機質の沈殿が生成し，ろ過がしにくく，誤差の原因となる．

11）ろ過に時間がかかると，誤差が大きくなる．10分以内が望ましい．時間がかかる場合には，ろ過器，セライト，試料の粒度，沈殿生成時間などを検討する．

12）残さ中のタンパク質含量の定量には，試料を全量用いるか，セライトと試料の残さ量をあらかじめひょう量しておき，両者を均一にして，その一部を用いてもよい．全量を用いる場合はセライトのために突沸が起きやすいので，ケルダールフラスコは大きいもの，たとえば300 m*l* を用いるとよい．

13）試料ひょう取量を1.000±0.001 gとしたときには，D は次式によって算出できる．

$$D\,(\%) = \frac{R_1+R_2}{2}\left(1-\frac{P}{R_1}-\frac{A}{R_2}\right)-B \times 100$$

(2) サウスゲートの変法[1]による定量

多糖を系統的に分別してから定量する方法である．前項(1)の酵素–重量法に比べて操作が煩雑であるが，食物繊維の全容を評価することができる．

〔試　薬〕① 0.05 mol/*l* リン酸塩緩衝液：前項(1)酵素–重量法による定量の〔試薬〕の項参照．

② 熱安定α-アミラーゼ溶液：前項(1)酵素–重量法による定量の〔試薬〕の項参照．

③ アミログルコシダーゼ溶液：前項(1)酵素–重量法による定量の〔試薬〕の項参照[2]．

④ ホウ酸ナトリウム・硫酸溶液：ホウ酸ナトリウム0.95 gをH_2SO_4に溶かし，100 m*l* とする．

⑤ カルバゾール・エタノール溶液：カルバゾール125 mgをエタノールに溶かし，100 m*l* とする．

⑥ オルシン試薬：HCl・酢酸(1：3)にオルシンを溶かして0.1 %オルシン溶液とする．この溶液99容量に，1 mol/*l* $FeCl_3$溶液1容量を加えて混和する．$FeCl_3$溶液は保存できるが，オルシン溶液は用時調製．

⑦ 標準原液：L-アラビノース，D-グルコース，D-グルクロン酸ナトリウム〔減圧デシケータ(P_2O_5)中で一夜乾燥〕のそれぞれ12.5 mgを正確にはかり，水に溶かし50.0 m*l* とする．

⑧ 標準溶液　i）ウロン酸：グルクロン酸ナトリウム標準原液1.0，2.0，3.0，4.0，5.0 m*l* を別々の25 m*l* のメスフラスコにとり，水を加えて25.0 m*l* とする．グルクロン酸ナトリウムとして10～50 μg/m*l* を含む．

ii）ヘキソース：グルコース標準原液1.0，2.0，3.0，4.0，5.0 m*l* を別々の25 m*l* のメスフラスコにとり，水を加えて25.0 m*l* とする．グルコースとして10～50 μg/m*l* を含む．

iii）ペントース：アラビノース標準原液1.0，2.0，3.0，4.0，5.0 m*l* を別々の25 m*l* のメスフラスコにとり，水を加えて25.0 m*l* とする．アラビノースとして10～50 μg/m*l* を含む．

〔試験溶液の調製〕① メタノール処理[3]：試料[4]約5 gを精密にはかり，100 m*l* ナス型フラスコにとり，85 %メタノール25 m*l* を加えテフロン製かくはん子を入れる．冷却器を付け，水浴中で加熱し内容をスターラーでかくはんする．沸騰してから5分間加熱する．水で冷してから，重量既知のグラスフィルター(1 G-3)で吸引ろ過する．残さを85 %メタノール25 m*l* で元のナス型フラスコに戻し，このメタノール抽出操作を3回繰り返す．最後に残さをすべてグラスフィルターに移し，残さをジエチルエーテル25 m*l* で洗浄し，風乾後，乾燥器(98～100 ℃)に10分間入れ溶媒を除去し，重量をはかる[5]．ここで得たメタノール処理試料は密閉容器に保存する．

② デンプンの除去：メタノール処理試料0.2～0.3 gを精密にはかり，50 m*l* 遠心管にとり，0.05 mol/*l* リン酸緩衝液6 m*l* と，熱安定α-アミラーゼ溶液50 μ*l* を加え，アルミはくで覆い，沸騰水浴中に入れ，5分ごとにかくはんし[6]，内部の温度が95 ℃以上になってから30分間加熱する．冷却後，0.1 mol/*l* 酢酸塩緩衝液(pH 4.5)4 m*l* およびアミログルコシダーゼ溶液20 μ*l* を加えてよく混和後，アルミ箔で覆い，60 ℃水浴中で振とうしながら30分間反応させる．酵素処理した試料液に4倍量のエタノールを加え10分間放置後，遠心して上清を取り除く．さらに残さを80 %エタノール10 m*l* で洗浄し，遠心して上清を除く．この洗浄操作を2回繰り返す．

③ 水溶性非セルロース多糖類〔soluble dietary fiber (SDF)〕の分離と加水分解：②で得た残さに水約3 m*l* を加えて水浴中で加熱し，エタノールを蒸発させる．これに熱水約10 m*l* を加えてガラス棒でかくはんし，沸騰水浴中で20分間加熱し熱水抽出する．次いで遠心し，上清を100 m*l* のナス型フラスコに移す．残さの熱水抽出を3回繰り返し，そのつど得られた上清を合わせエバポレータで30 ℃以下で10 m*l* 以下に濃縮する．この内容物を50 m*l* 遠心管に移し，少量の水で洗い込み約10 m*l* とする．これにエタノール40 m*l* を加え沈殿物を生成させる[7]．次い

で遠心し，上清を取り除き，残さを80％エタノールに懸濁させ，洗浄後遠心して上清を取り除く．

遠心管の中の残さに，0.5 mol/l H_2SO_4 10 ml を加え，冷却器を付け，沸騰水浴中で2.5時間加熱する．冷却後，1 mol/l NaOH溶液でpH 7.0[8]とする．ろ紙(東洋ろ紙No.5C)でろ過し，少量の水で遠心管を洗い，洗液を合わせて25 ml メスフラスコに移し，水を加えて25.0 ml としヘキソース，ペントースおよびウロン酸定量用試験溶液とする．

④ 水不溶性非セルロース多糖類の分離と加水分解：③で得た遠心管中の熱水抽出後の残さに80％エタノール10 ml を加え，ガラス棒でかくはんし，1800×g(約3500 rpm)で10分間遠心して上清を取り除く．この洗浄を2回繰り返す．残さに0.5 mol/l H_2SO_4 10 ml を加え，冷却管を付け，水浴中で2.5時間加熱する．加熱中，管壁に不溶物が付かないようにときどきかくはんする．もし管壁に不溶物が付着したときは，少量の0.5 mol/l H_2SO_4 を用いて洗い落す．

冷却後，同容量のエタノール[9]を加え混和後，遠心する．上清は100 ml のビーカーに移し，残さは50％エタノール10 ml を加え，洗浄し，遠心する．この洗浄を2回繰り返し，そのつど得られた上清を合わせ，0.2 mol/l NaOH溶液で約pH 7.0[8]とし，100 ml のメスフラスコに移したのち水で100.0 ml とし，ヘキソース，ペントース，ウロン酸の定量用試験溶液とする．

⑤ セルロースの加水分解：④において50％エタノールで洗浄した残さをさらにエタノール20 ml で洗浄して1300×g(約3000 rpm)で10分間遠心し，上清を取り除く．ジエチルエーテル10 ml を用いて同様の洗浄を2回繰り返す．風乾後，乾燥器中(95～100 ℃)で10分間乾燥して溶媒を除去する．これに0～4 ℃の72％ H_2SO_4 10 ml を加え0～4 ℃で24時間放置する．この際，初めの数時間はガラス棒でときどきかくはんする．放置後，氷水中で少量の水を加え，速やかにかくはんし，重量既知のガラス繊維ろ紙(東洋ろ紙GA-200)を敷いたグーチるつぼ[10]に移し吸引ろ過する．水で遠心管と残さを洗い，ろ液はすべて100 ml のビーカーに合わせ，pHメーターを用いて8 mol/l NaOHでpH 4とし，さらに1 mol/l NaOHでpH 7.0[8]としたのち，100 ml のメスフラスコに移し，水で100.0 ml とし，ヘキソース，ペントースおよびウロン酸定量用試験溶液とする．

⑥ リグニンの分離：⑤で得た残さをエタノール20 ml で1回，ジエチルエーテル10 ml で2回洗浄したのち風乾する．

〔試験操作〕 ① 単糖の定量[11]　i）カルバゾール硫酸法によるウロン酸の定量[12]：氷冷したホウ酸ナトリウム・硫酸溶液5 ml ずつを試験管にとり，これに試験溶液1.0 ml (グルクロン酸ナトリウムとして10～50 μg/ml を含む)またはグルクロン酸ナトリウムとして10，20，30，40，50 μg/ml を含む各標準溶液1.0 ml ずつを静かに加える．室温以上にならないように水冷しながら混和する．ガラス玉で栓をして，沸騰水浴中で10分間加熱する．次いで室温まで水冷し，カルバゾール・エタノール溶液0.2 ml を加え混和し，沸騰水浴中で15分間加熱する．室温まで水冷後，530 nmにおける吸光度を測定する．

ii）フェノール硫酸法によるヘキソースの定量[13]：試験溶液1.0 ml (グルコースとして10～50 μg を含む)またはグルコース，アラビノースおよびグルクロン酸ナトリウムそれぞれ10，20，30，40，50 μg/ml を含む各標準溶液1.0 ml ずつを試験管にとり 5％フェノール溶液1.0 ml を加えてかくはんする．次いで濃硫酸5.0 ml を一気に加えてかくはんし，室温になるまで放置後，490 nmにおける吸光度を測定する．

iii）オルシン比色法によるペントースの定量[14]：試験溶液1.0 ml (アラビノースとして10～50 μg を含む)またはアラビノース10，20，30，40，50 μg/ml を含む各標準溶液1.0 ml をそれぞれ試験管にとり，オルシン溶液4.0 ml を加え混和する．ガラス玉で栓をして沸騰水浴中で30分間加熱し，室温になるまで水冷後，660 nmにおける吸光度を測定する．

② 単糖の算出：以上のように測定した吸光度から，それぞれの検量線を用いて試験溶液1 ml 中の糖含有量(x μg)を求め，次式に従ってメタノール処理試料のうち試験溶液の調製②に用いた試料(約0.2～0.3 g)中の単糖値を算出する．

i）SDF由来の単糖

ウロン酸ナトリウム量(mg) ＝ $x \times 25 \times 10^{-3}$

ヘキソース量[15](mg) ＝ $x \times 25 \times 10^{-3}$

ペントース量(mg) ＝ $x \times 25 \times 10^{-3}$

ii）水不溶性非セルロース多糖類由来の単糖

ウロン酸ナトリウム量(mg) ＝ $x \times 100 \times 10^{-3}$

ヘキソース量[15](mg) ＝ $x \times 100 \times 10^{-3}$

ペントース量(mg) ＝ $x \times 100 \times 10^{-3}$

iii）セルロース由来の単糖

ウロン酸ナトリウム量(mg) ＝ $x \times 100 \times 10^{-3}$

ヘキソース量[15](mg) ＝ $x \times 100 \times 10^{-3}$

ペントース量(mg) ＝ $x \times 100 \times 10^{-3}$

iv）ヘキソース量の補正[16](真のヘキソース値の算出)

ヘキソース値

＝ (フェノール硫酸法で得たヘキソース量)
－(ペントース量)×(ペントースの換算係数)
－(ウロン酸ナトリウム量)×
(ウロン酸ナトリウムの換算係数)

換算係数の求め方：グルコース，アラビノース，グルクロン酸ナトリウムの標準溶液をフェノール硫酸法で発色させて検量線を作成し，それぞれの傾きを求め，次式に従って換算係数を求める．

$$\text{ペントースの換算係数} = \frac{\text{アラビノースの検量線の傾き}}{\text{グルコースの検量線の傾き}}$$

$$\text{ウロン酸ナトリウムの換算係数} = \frac{\text{グルクロン酸ナトリウムの検量線の傾き}}{\text{グルコースの検量線の傾き}}$$

③ 多糖類の算出：SDF，水不溶性非セルロース多糖類，セルロースの量は各多糖類由来の単糖の量を，次式にあて

はめて求める．

各多糖類(mg)
＝ ヘキソース値×0.9
＋ペントース量×0.88
＋ウロン酸ナトリウム量×0.81

試料中各多糖類の含有量(%)

$$= \frac{W_2}{W_1} \times \frac{\text{各多糖類重量(mg)}}{S\,(\text{mg})} \times 100$$

S ：メタノール処理試料のうち試験溶液の調製 ②に使用した重量(200～300 mg)
W_1：メタノール処理前の試料重量
W_2：メタノール処理後の試料重量

④ リグニンの定量：風乾したリグニンをさらに 70 ℃で一夜恒量になるまで乾燥し重量を求める．次に電気炉(500 ℃)で灰化し恒量になってから重量を求める．

試料中のリグニン含有量(%)

$$= \frac{W_2}{W_1} \times \frac{\text{灰化前重量(mg)} - \text{灰化後重量(mg)}}{S\,(\text{mg})} \times 100$$

S ：メタノール処理試料のうち試験溶液の調製 ②に使用した重量(200～300 mg)
W_1：メタノール処理前の試料重量
W_2：メタノール処理後の試料重量

【注解】

1) サウスゲート(Southgate)法は試料中の多糖類を系統的に分別し，各区分の個々の糖について測定するという分別と定量を組み合わせた定量法である．精度はかなり高いが，煩雑な操作があり，1検体の分析に5日間を要する．しかし，この方法では水溶性の難消化性多糖類の定量が可能ということから，食物繊維の全容を評価することができる．

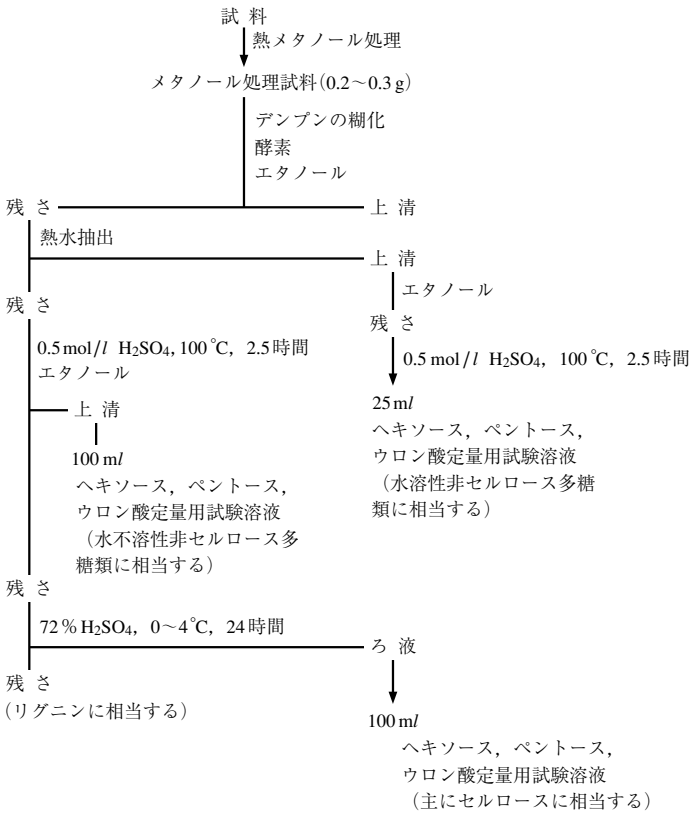
この方法は1969年に発表されたのち，Southgateによっても一部修正され，また追試者によっても改良されているため，ここに採用した方法はSouthgateの変法とした．本法による試験溶液の調製をフローシートで示す(**図Ⅰ**)．

2) Boehringer Cat. No. 150436, 1,4-α-D-glucanglucohydrolase(EC 3.2.1.3)，多糖類のα-1,4-とα-1,6-結合を加水分解する．至適pHは約5，濃度は10±1 mg/m*l*，活性は14 U/mg(25 ℃において基質にグリコーゲンを用いた場合)，4 ℃で24ヶ月間安定である．市販品はセルラーゼ活性の有無に関する表示がない．したがって，グルコアミラーゼを使用する前に，セルラーゼ活性を測定し，使用の可否を確認しておく．

セルラーゼ活性測定法：結晶セルロース(Avicel)0.2 gを50 m*l* の遠心管にとり，水6 m*l*，2 mol/*l* 酢酸塩溶液(pH 5.0)0.4 m*l* およびアミログルコシターゼ硫安懸濁液1 m*l* を加えよく混和し，トルエン2滴を加え37 ℃で18時間インキュベートする．次に水30 m*l* を加えよく混和し，1800×g(約3500 rpm)で10分間遠心する．上清の一部を異物ろ過フィルター(孔径0.45 μm)にかけるか，または，ろ紙No. 5 Cでろ過したろ液1 m*l* をフェノール硫酸法(本文参照)で発色させて，グルコース量を求める．対照試験は酵素溶液のかわりに水1 m*l* を用い，他は同様の操作をする．

遊離したグルコース量(mg)

$$= \frac{\text{検量線から求めたグルコース量}(\mu\text{g})}{1000} \times 37.4$$



図Ⅰ 試験溶液の調製操作の概略

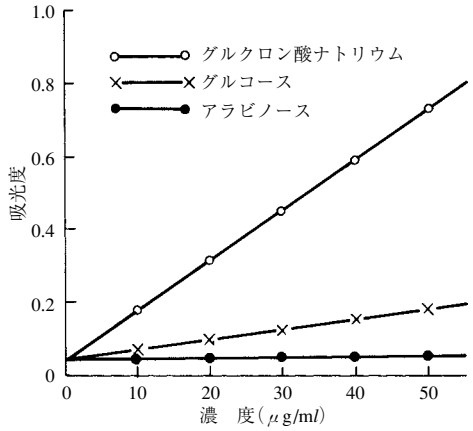


図 II　カルバゾール硫酸法によるグルクロン酸ナトリウムの検量線とグルコースおよびアラビノースの呈色

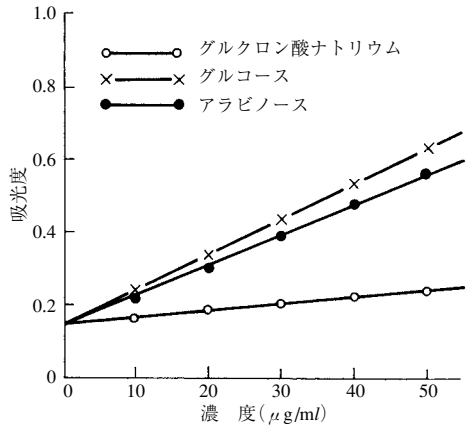


図 III　フェノール硫酸反応によるグルコースの検量線とグルクロン酸ナトリウムおよびアラビノースの呈色

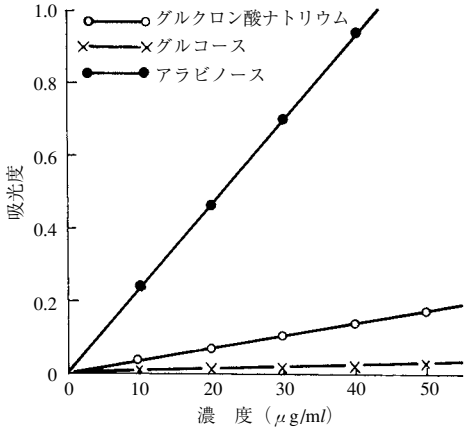


図 IV　オルシン鉄塩酸法によるアラビノースの検量線とグルコースおよびグルクロン酸ナトリウムの呈色

3）低分子の糖類，脂質，色素，ワックスを除去する．

4）風乾または凍結乾燥し，必要があれば乳鉢などで粉砕し，20 mesh のふるいを通過する試料を用いる．ただし，細かくなりすぎると操作が困難となる．

5）メタノール処理で除かれた物質の重量を求めておいてメタノール処理試料量を出発物質の試料量に換算するときに用いる．

6）試料を静かにかくはんして，試料中のデンプンを完全に糊化させることが必要である．

7）全体が白濁して沈殿物が生成し難い場合は，HCl 1～2 滴を入れ，pH 2～3 にすると沈殿物が生成しやすい．

8）pH メーターを使用する．

9）セルロース，リグニンは 50 % エタノールで不溶物となる．

10）東洋ろ紙 GA 200 をしき，あらかじめ電気炉(500 ℃)で 3 時間加熱処理しひょう量しておく．500 ℃を超えると，ろ紙が溶融するので注意する．

11）液性により呈色度に差が出るので，試験溶液は中性にしておく必要がある．ただし，水不溶性非セルロース多糖類の試料の場合は，エタノールが 20 % 存在しても，呈色度への影響はない．共存する糖により，呈色がプラスに妨害される．このことは〔注解〕12），13)および 14)で記述するが，フェノール硫酸法で呈色した場合だけ補正することにした．したがって，ウロン酸が少なくヘキソースが多い試料でのウロン酸の含量，およびペントースの含量が少なくウロン酸が多い試料でのペントースの含量は真の値からはずれることに注意する．

12）グルコースはグルクロン酸ナトリウムの 18 % 呈色し，アラビノースはほとんど呈色しない(**図 II**)．

13）ヘキソースのほかにペントース，ウロン酸も呈色するので，これらによる影響を補正するために，グルコース，アラビノース，グルクロン酸ナトリウムの検量線を作成し補正しなければならない．アラビノースはグルコースの 87 % 呈色し，グルクロン酸ナトリウムは 19 % 呈色する(**図 III**)．

14）グルクロン酸ナトリウムはアラビノースの 14 % 呈色し，グルコースはほとんど呈色しない(**図 IV**)．

15）ここで得られたフェノール硫酸法による値は補正しなければならない．

16）フェノール硫酸法で得た値にはヘキソースのほかにペントース，ウロン酸も含まれる．したがって，ペントース値とウロン酸値を差し引いてヘキソースの定量値とする．

2.1.4 脂　質

2.1.4.1 粗 脂 肪

(1) ジエチルエーテル抽出法による定量

(1)-1　一 般 法

本法は穀類，種実類，豆類などの粉末にしやすい食品に適用される．

〔装　置〕① ソックスレー脂肪抽出器(**図 2.1.4-1**)

② 円筒ろ紙[1)]

〔試験操作〕粉末にした試料 2～10 g[2)]を精密にはかり，円筒ろ紙中に入れ，試料上に脱脂綿を一つまみ軽く詰め[3)]，適当な容器に入れ，100～105 ℃の乾燥器中で 2～3 時間乾燥し[4)]，デシケーター中に放冷したのちソックスレー抽出器の抽出管に入れる．

受器 A[5)]に脱水したジエチルエーテル[6)]1/2 容量を入れ，装置を組み，8 時間抽出する．抽出終了後，手早く抽出管を冷却器から取り外し，円筒ろ紙をピンセットで抜き出し，ただちに冷却器を接続して水浴上で加温する．受器中のジエチルエーテルがほとんど全部抽出管に移ったとき，受器

2）アフラトキシン[1)]

【注解】

1）アフラトキシンは *Aspergillus flavus, Aspergillus parasiticus, Aspergillus nomius* が産生する蛍光を有する発がん物質である．通常汚染物として扱われるのは，**図 I** に示した B_1，B_2，G_1，G_2 および代謝物の M_1，M_2 である．発がん性が最も強いのは B_1 で，ラット，マウス，アヒル，ニジマス，サケ，サルなどで経口投与による肝がんの発生が証明されている．

Wogan らは，アフラトキシン B_1 15 ppb を含む飼料でラットを 68 週間飼育し，すべてのラットに肝がん形成を認めている（文献 1）．またヒトでは，原発性肝がんの発症率が高い地域で，食物のアフラトキシン B_1 汚染濃度から求めた摂取量と発生数の間に相関が認められている（**表 I**，文献 1，2）．

このほかアフラトキシンは，Reye 症候群や Kwashiorkoru〔クワシオルコル（カシオコア）〕などの発生への関与が指摘されている（文献 3，4）．

アフラトキシンは上記のように発がん性を含む強い毒性を有することから，試験に際しては実験者，実験室および器具などの取り扱いについて安全性確保に配慮する必要がある．実験者は手袋，マスクおよび専用の実験着を着用し，皮膚などに付着させた場合は，ただちに 0.1～0.5％ の NaClO 溶液で洗い，次いで石けん，水で洗浄する．実験室には，ケモハザードベンチ，アフラトキシン汚染をモニターするための暗室を備えることが望ましい．また，ビニールシートなどを敷き，実験終了後は 1％ NaClO 溶液を噴霧し，安全に処理する．実験に使用した器具類は 0.5～1％ の NaClO 溶液に 3 時間以上浸してトキシンを分解したのち洗浄する．また，トキシンの飛散で汚染を拡大させないために，できる限り溶液状態で扱い，トキシン溶液は，非水溶性有機溶媒を除去したのち，1～5％ の NaClO 溶液で分解処理したのち廃棄する．

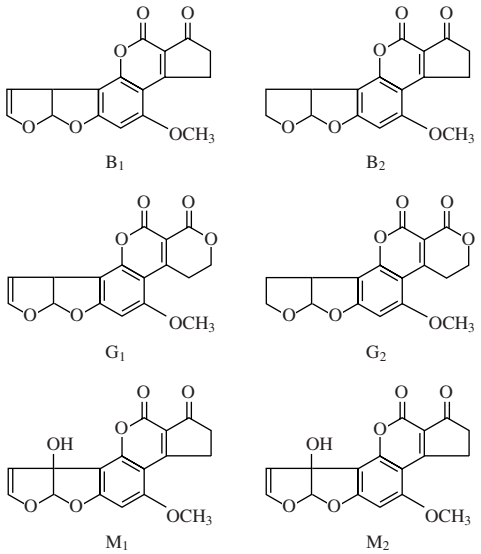


図 I　アフラトキシンの B_1, B_2, G_1, G_2, M_1, M_2 の化学構造

表 I　ヒトの原発性肝がんの発症数とアフラトキシン摂取量との関係

国　名	地域および地名	摂取量[a)] (mg/kg)	発生数[b)]
ケニア	高原乾燥地区	3.5	0.7
タイ	ソンクラー	5.0	2.0
スワジランド	高原地区	5.1	2.2
ケニア	中間地区	5.8	2.9
スワジランド	中間地区	8.9	4.0
ケニア	低地湿潤地区	10.0	4.2
タイ	ラチャブリー	45.0	6.0
スワジランド	低地地区	43.1	9.7
モザンビーク	インハンバン	222.4	13.0

a) 成人のアフラトキシン 1 日推定摂取量
b) 人口 10 万当たりの年間の肝がん発生数

文　献

1) WHO：Environmental Health Criteria 11, Mycotoxins, WHO, Geneva (1979)
2) van Rensburg, S.J.：*in* Mycotoxins in Human and Animal Health, Rodricks, J.V. *et al*. eds., Pathotox Publishers, Inc., p. 699 (1977)
3) Shank R.C.：*in* Mycotoxins and N-nitroso compounds, Shank R.C. ed., CRC Press, p. 107 (1981)
4) Olson, L.C. *et al*.：Amer. J.Dis.Child., 120, 1 (1970)

(1) 高速液体クロマトグラフィーによる定性および定量[1)2)]

本法は穀類，豆類，種実類，香辛料類およびそれらの加工品のアフラトキシン B_1，B_2，G_1 および G_2 に適用できる．

〔試　薬〕 ① アフラトキシン標準品[3)]：B_1，B_2，G_1，G_2：純度 98.0％ 以上

② アフラトキシン標準溶液[4)]：トルエン・アセトニトリル (9：1) またはアセトニトリルに溶かし，アフラトキシン B_1，B_2，G_1 および G_2 各 20 μg/m*l* の標準原液を調製する．各原液 1.0 m*l* を分取して合わせトルエン・アセトニトリル (9：1) またはアセトニトリルで 200.0 m*l* とする．さらにその 5.0 m*l* を分取し，同様の溶媒で 100.0 m*l* とし，これをアフラトキシン混合標準溶液 (B_1，G_1，B_2，G_2：5 ng/m*l*) とする．

③ トリフルオロ酢酸 (TFA)[5)]：冷暗所保存

④ クリーンアップ用カートリッジカラム：逆相樹脂，陰イオン交換樹脂，陽イオン交換樹脂を混合したものを充てんしたシリンジ型多機能カラム[6)]

〔装置および器具〕 高速液体クロマトグラフ：蛍光検出器付き

〔試験溶液の調製〕 ① 粉砕または細切した試料を穀類，豆類および種実類の場合は 50.0 g をブレンダー容器または共栓付き三角フラスコにとる．これにアセトニトリル・水 (9：1) を 100 m*l* 加える．香辛料類の場合は 20.0 g をブレンダー容器あるいは共栓付き三角フラスコにとる．これにアセトニトリル・水 (9：1) を 160 m*l* 加える．5 分間ブレンドまたは 30 分間振とう後，ろ紙でろ過または遠心する．ろ液 5 m*l* を多機能カラムに静かに加え，1 分間 1 m*l* の流速で流出する．最初に溶出される流出液約 1.0 m*l*[7)] を試験管にとり，試料溶液とする．

② 誘導体化：試料溶液 0.5 m*l* をスクリューキャップ付きバイアルまたは 10 m*l* 共栓付き遠心管にとり，N_2 気流を送って溶媒を除去する．残留物に TFA[8)] を 0.1 m*l* 加

表 I　マイコトキシンの励起波長と蛍光波長（nm）

マイコトキシン	未処理		処理	
	励起波長	蛍光波長	励起波長	蛍光波長
アフラトキシン B_1	365	425		
アフラトキシン B_2	365	425		
アフラトキシン G_1	365	450		
アフラトキシン G_2	365	450		
ステリグマトシスチン	395	520	365	520
オクラトキシン A	340	475	390	445

グマトシスチンは蛍光を示さず，塩化エルミニウムと蛍光複合体を形成して初めて黄色蛍光を示す．

7）アフラトキシン，ステリグマトシスチンおよびオクラトキシン A の励起波長，蛍光波長を**表 I** に示す．

8）オクラトキシン A の *Rf* 値は約 0.75 で青色の蛍光を示す．20％塩化アルミニウム溶液噴霧前のオクラトキシン A は紫外線下で緑色蛍光（酸性下では青緑色蛍光）を示す．

9）オクラトキシン A の検出感度はアンモニアガスに曝露することにより数倍向上する．

2）アフラトキシン[1)]

【注解】

1）アフラトキシンは *Aspergillus flavus, Aspergillus parasiticus* が産生する蛍光を有する発がん物質である．通常汚染物として扱われるのは**図 I** に示した B_1，B_2，G_1，G_2 および代謝物の M_1，M_2 である．発がん性が最も強いのは B_1 で多くの研究者がラット，マウス，アヒル，ニジマス，サケ，サルなどに対する経口投与実験で肝がんの発生を証明している．

Wogan らはアフラトキシン B_1 0.015 ppm を含む飼料をラットに 68 週間投与した結果，すべてに肝がん形成を認めたことを報告している（文献 1）．また，ヒトに対しては原発性肝がんの発症率の高い地区の住民の食事のアフラトキシン汚染濃度から求めた摂取量と発生数の疫学調査の結果，**表 I** に示したようにアフラトキシン B_1 の関与が認められた報告などがある（文献 1，2）．

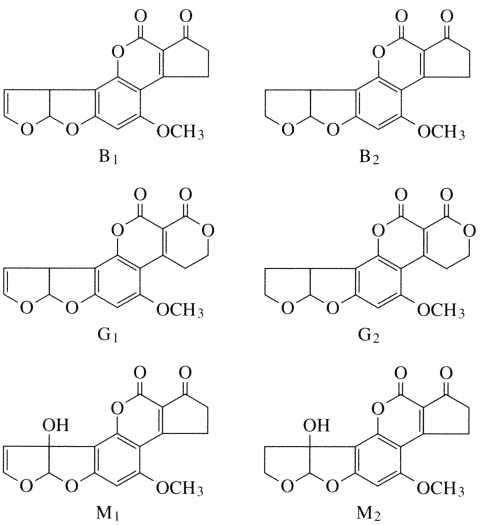


図 I　アフラトキシン B_1，B_2，G_1，G_2，M_1，M_2 の化学構造

表 I　ヒトの原発性肝がんの発症数とアフラトキシン摂取量との関係

国名	地域および地名	摂取量[a)] (mg/kg)	発生数[b)]
ケニア	高原乾燥地区	3.5	0.7
タイ	ソンクラー	5.0	2.0
スワジランド	高原地区	5.1	2.2
ケニア	中間地区	5.8	2.9
スワジランド	中間地区	8.9	4.0
ケニア	低地湿潤地区	10.0	4.2
タイ	ラチャブリー	45.0	6.0
スワジランド	低地地区	43.1	9.7
モザンビーク	インハンバン	222.4	13.0

a)：成人のアフラトキシン 1 日推定摂取量

b)：人口 10 万当たりの年間の肝がん発生数

そのほかアフラトキシンは Reye's 症候群や Kwashiorkoru（クワシオルコル）などの毒性を示す報告がある（文献 3，4）．

文　献

1) WHO：Environmental Health Criteria 11, Mycotoxins, WHO, Geneva (1979)
2) van Rensburg, S.J.：*in* mycotoxins in Human and Animal Health, Rodricks, J.V. *et al*. eds., Pathotox Publishers, Inc., p. 699 (1977)
3) Reye, R.D.K. *et al*.：Lancet, 2, 749 (1963)
4) Olson, L.C. *et al*.：Amer. J. Dis. Child., 120, 1 (1970)

---

(1) 薄層クロマトグラフィーによる定性[2)]

本法は穀類，豆類，種実類，乳類，油脂類およびそれらの加工品，香辛料中のアフラトキシン B_1，B_2，G_1 および G_2 などに適用できる．ただし，カレー粉などには適用できない．

〔試　薬〕 ① クロロホルムは使用直前に総ガラス器具を用いて蒸留する．

② カラムクロマト用シリカゲル（70～230 mesh）：105℃で 1 時間加熱し，デシケーター中で放冷後，シリカゲル重量の 1% の水を加え十分かくはんする．

③ カラムクロマト用フロリジル（100～200 mesh）：特に活性化の必要はない．

④ シリカゲル薄層板[2)]：高分解能シリカゲル薄層板を用いる．デシケーター中に保管する．

⑤ 展開溶媒　i）クロロホルム・アセトン（9：1），ii）エーテル・メタノール・水（96：3：1），iii）クロロホルム・メタノール（97：3）

⑥ アフラトキシン標準溶液[3)]：アフラトキシン B_1，B_2，G_1 および G_2 をそれぞれ 1.0 mg 精ひょうし，ベンゼン・アセトニトリル（98：2）に溶かして 50.0 m*l* とし，標準原液とする．本液 1 m*l* はアフラトキシン 20 μg を含む．B_1，G_1 の原液各 1 m*l* および B_2，G_2 の原液 0.5 m*l* を分取して合わせ，ベンゼン・アセトニトリル（98：2）で 20.0 m*l* とし，これをアフラトキシン混合標準溶液（B_1，G_1：1 μg/m*l*，B_2，G_2：0.5 μg/m*l*）とする．また，B_1 の原液 1.0 m*l* をとり，ベンゼン・アセトニトリル（98：2）で

100.0 mlとし，これをB_1標準溶液(0.2 μg/ml)とする．

〔器具および装置〕① シリカゲルカラム：20 mm i.d.×300 mmのガラス製コック付きクロマトカラムにクロロホルムを用いて湿式法で無水Na_2SO_4 5 g，次いで試薬②のシリカゲル10 g，さらに無水Na_2SO_4 15 gを順次積層する．

② フロリジルカラム：10 mm i.d.×150 mmのガラス製コック付きクロマトカラムにクロロホルムを用いて湿式法で無水Na_2SO_4 2 g，次いで試薬③のフロリジル0.7 g，さらに無水Na_2SO_4 0.5 gを順次積層する．

〔試験溶液の調製〕

① シリカゲルカラム法[4]

粉砕あるいは細切した試料50.0 gをブレンダーにとり，メタノール・1％塩化ナトリウム（55：45）250 mlおよびn-ヘキサン200 mlを加え，高速で3分間粉砕かくはんして抽出する．混合物を250 mlの遠心管に移し，2500回転/minで15分間遠心し，メタノール・水層50 mlを分液漏斗にとる．これにクロロホルム50 mlを加え2分間振とう後，クロロホルム層を分取する．残留物にふたたびクロロホルム50 mlを加え，同様に抽出する．クロロホルム層は合わせ無水Na_2SO_4約20 gで脱水したのち，減圧下で濃縮乾固する．残留物にクロロホルム50 mlを加えて溶解し，抽出液とする．

この抽出液をあらかじめ調製したシリカゲルカラムに静かに注入し，溶液をほとんど流出させたのち，n-ヘキサン150 ml，次いでエーテル150 mlを流してカラムを洗浄する．次にクロロホルム・メタノール（97：3）200 mlを流速5～10 ml/minで流し，アフラトキシンを溶出させる．

溶出液は減圧下で濃縮乾固する．残留物にベンゼン・アセトニトリル（98：2）500 μlを加えて溶解し，試験溶液とする．

② フロリジルカラム法[5]

粉砕あるいは細切した試料20.0 gを200 ml共栓付き三角フラスコにとり，水10 mlを加え，試料を十分湿潤させたのち，クロロホルム100 mlを加えて15分間振とう後，ろ過する．クロロホルム層50 mlをとり，無水Na_2SO_4約15 gで脱水したものを抽出液とする．

この抽出液をあらかじめ調製したフロリジルカラムに静かに注入し，溶液をほとんど流出させたのち，クロロホルム10 mlでカラム壁を洗い込む．さらにクロロホルム・メタノール（9：1）20 mlを流してカラムを洗浄する．次にアセトン・水（99：1）50 mlを流速1～2 ml/minで流し，アフラトキシンを溶出させる．

溶出液は減圧下で濃縮乾固する．残留物にベンゼン・アセトニトリル（98：2）500 μlを加えて溶解し，試験溶液とする．

〔試験操作〕薄層板（10×10 cm）の下端から1.5 cmのところに，試験溶液，アフラトキシン混合溶液およびB_1標準溶液各10 μlを1～1.5 cmの間隔で別々の位置にスポットする．溶媒を揮散させたのち，ただちに展開溶媒i）で展開する．展開後，薄層板を取り出し溶媒を揮散させたのち，暗所で紫外線(365 nm)を照射し，標準アフラトキシンに相当する蛍光スポットの*Rf*値，蛍光の色および強度の比較を行い，アフトラキシンの有無を判定する．

(2)高速液体クロマトグラフィーによる定性および定量[6]

本法は穀類，豆類，種実類およびそれらの加工品のアフラトキシンB_1，B_2，G_1およびG_2などに適用できる．

〔試　薬〕① アフラトキシン混合標準溶液：定性の項と同様のものを用いる．

② トリフルオロ酢酸（TFA）[7]：冷暗所に保存する．

③ クリーンアップ用カートリッジカラム：逆相樹脂，陰イオン交換樹脂，陽イオン交換樹脂を混合したもの500 mgを充てんした多機能カラム[8]．使用前にメタノール5 ml，続いてアセトニトリル・水（9：1）5 mlを流して調製する．

④ ろ紙：Whatman No.5またはその同等品

〔器具および装置〕① 高速液体クロマトグラフ：蛍光検出器付きのもの．

〔試験溶液の調製〕粉砕あるいは細切した試料10 gを200 ml共栓付き三角フラスコにとり，アセトニトリル・水（9：1）を40 ml加え，15分間振とう後，ろ紙でろ過する．ろ液2 mlを多機能カラムに静かに負荷し，加圧して溶出液を試験管に集める．次いで，アセトニトリル・水（9：1）1 mlを同多機能カラムに静かに負荷し，溶出する画分も同試験管に加える．集めた溶出液をアセトニトリルで正確に4 mlとし，その2 mlをスクリューキャップ付きバイアルにとり，窒素気流を送って溶媒を除去する．残留物にトリフルオロ酢酸[9]を0.1 ml加え，＊密栓をして激しくかくはんする．室温，暗所で15分間，放置したのちアセトン・水（1：9）0.9 mlを加えたものを高速液体クロマトグラフィー用試験溶液とする．または，1）薄層クロマトグラフィーによる定性の項と同様に操作し，濃縮乾固した残留物にクロロホルムを加えて10.0 mlとする．この溶液1 mlをスクリューキャップ付きバイアルにとり，窒素気流を送って溶媒を除去する．残留物にトリフルオロ酢酸を0.1 mlを加え，以下上記＊と同様に処理し，高速液体クロマトグラフィー用試験溶液とする．

別にアフラトキシン混合標準液1～20 μlの数段階の容量をスクリューキャップ付きバイアルにとり，窒素気流を送って溶媒を除去したのち，それぞれにトリフルオロ酢酸0.1 mlを加え，以下上記＊と同様に処理し高速液体クロマトグラフィー用標準溶液とする．

〔試験操作〕

高速液体クロマトグラフィーの条件[10]

カラム[11]：オクタデシルシリル化シリカゲルカラム(4.6 mm i.d.×250 mm)

カラム温度：40℃

移動相：アセトニトリル・メタノール・水（1：3：6）

流　速：1.0 ml/min

検出波長：励起波長365 nm，蛍光波長450 nm

定性および定量[12]：高速液体クロマトグラフィー用試験溶液およびトリフルオロ酢酸により誘導体化したアフラトキシン混合標準物質の溶液それぞれ20 μlについて液体クロマトグラフィーを行う．試験溶液から得られたクロマトグラム上のピークの保持時間を標準品のピークと比較して定性する．また，あらかじめ作成した検量線に照合して試

オンの測定質量範囲を設定する必要がある．

SRM クロマトグラムを得るためには，プレカーサーイオン，コリジョンエネルギー，コリジョンガス圧およびモニターするプロダクトイオンを設定する必要がある．

16）APCI LC/MS は，アミノ酸，ステロイド，アルカロイド，ヌクレオシド，抗生物質，糖，ビタミン，ペプチド，農薬など低中極性化合物の分析に適している．

17）一般的に，APCI ではキャリブレーションを行わず，ESI で行ったキャリブレーションを使用する．

18）試料分子をイオン化するために設定する．電圧の場合は 2～4 kV，電流の場合は 5 μA が標準的とされる．

19）試料分子の脱溶媒を促進させるために加熱する．移動相流速によって異なるが，イオン源温度方式の場合で 150℃ 以下，加熱キャピラリー方式の場合で 150～250℃ が標準とされる．

20）試料分子の脱溶媒を促進させるために加熱する（400 または 500℃ 以下）．

21）イオン源で噴霧する際，効率的に微細な粒子を生成させるために，移動相や試料とともに噴霧される N_2 ガス，ネブライジングガスの場合で毎時 550 L，シースガスの場合で 80 psi が標準とされる．

22）試料分子の脱溶媒を促進させるために使用される N_2 ガスは毎時 100 L が標準とされる．

23）移動相流速は毎分 2 mL 以下

文　献

1）最新のマススペクトロメトリー，丹羽利充編，化学同人（1995）
2）LC/MS の実際，天然物の分離と構造決定，原田健一，岡尚男編，講談社サイエンティフィク（1996）
3）バイオロジカルマススペクトロメトリー，上野民夫ら編，東京化学同人（1997）
4）Oka, H. *et al*.：J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., **46**, 63（1998）
5）Nakazawa, H. *et al*.：J. Chromatogr. B, **732**, 55（1999）
6）Yamashita, M., Fenn, J.B.：J. Phys. Chem., **88**, 4451（1984）
7）Yamashita, M., Fenn, J.B.：J. Phys. Chem., **88**, 4671（1984）
8）Kondo, F. *et al*.：J. Mass Spectrom., **32**, 1140（1997）
9）Horning, E.C. *et al*.：Anal. Chem., **45**, 936（1973）
10）Carroll, D.I. *et al*.：Anal. Chem., **47**, 2369（1975）

1.1.4 ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフィー[1]は，固体または表面に液体をコーティングした固定相担体を詰めたカラムに試料の混合物を注入し，移動相として気体（キャリヤーガス）を流すことにより，固定相（固体または液体）と移動相（気体）に対する試料成分の吸着や分配などの親和性の差によって各物質を分離し，定性および定量分析する方法である．

本法は，気体試料のみならず気化しうる試料（有機塩素化合物，有機リン系農薬，フタル酸エステル類など）の分析に用いられる．

〔試　薬〕① キャリヤーガス：通常，He，N_2，H_2，Ar などが用いられる[2]．

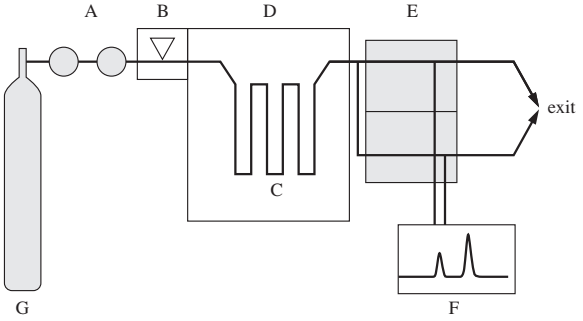


図 1.1.4-1　ガスクロマトグラフの概略図
A：キャリヤーガス導入部および流量制御装置，B：試料導入部，C：カラム，D：恒温槽，E：検出器，F：記録計，G：キャリヤーガスボンベ

② 試薬：測定の妨害になる物質を含まない試薬や溶媒，たとえば「残留農薬試験用」などを用いる．

③ 標準物質および内標準液：本分析法に適した標準物質が各種市販されている．標準物質とともに内標準として適切な物質を必要な濃度に溶媒に溶かした溶液を調製し，内標準液として使用する．

〔装　置〕キャリヤーガス導入部および流量制御装置[3]，試料導入部[4]，カラム[5]，恒温槽[6]，検出器[7]および記録計またはデータ処理装置[8]から成り，その概略は**図 1.1.4-1** に示すとおりである．必要に応じて燃焼ガス，助燃ガスおよび付加ガスなどの導入装置とその流量制御装置，ヘッドスペース用試料導入装置[9]などを用いる．

〔装置の操作〕分析目的に適したカラムを取り付け，装置の操作は機器の取扱い説明書の指示に従って行う．すなわち，キャリヤーガスを適切な流量で流し，検出部，データ処理装置を始動させ，試料導入部，検出器，カラム温度，キャリヤーガス流速などを分析条件に合致するように設定，調整し，記録計に記録される数値が一定（安定）になってから[10]，ゼロ点を調節する．

〔試験操作〕試料[11]（気体または液体）をマイクロシリンジを用いて試料導入部から注入し，カラムによって分離された成分を検出器を用いて検出し，その結果を記録計またはデータ処理装置を使用してクロマトグラムとして記録させる．標準物質についても，同様の操作を行う．

定　性：試料成分の保持時間と標準物質の保持時間が一致すること，および試料に標準物質を添加したのちのクロマトグラムが，保持時間は変わらずピークのみが高くなってピーク幅が広がらないことによって定性，確認を行う．

定　量：定量には，内標準法および絶対検量線法が行われるが，目的物質のピークに重なって分離できない妨害物質が存在すると思われる場合には標準添加法による．

① 内標準法：内標準物質として，目的物質に近い保持時間を有し，試料から得られるいずれのピークとも完全に分離する安定な物質を選定する．内標準物質の一定量に目的とする標品（標準物質）を段階的に加えて，標品と内標準物質の比が異なる数種の溶液を調製する．この一定量ずつを注入して得られたクロマトグラムから，内標準物質の

ピーク面積（またはピーク高さ）に対する標品のピーク面積（またはピーク高さ）の比を求め，この比を縦軸にとり，標品の量を横軸にとって検量線を作成する．この検量線は，通常，原点を通る直線となる．次に，試料に検量線作成時と同量の内標準物質を加えた試料溶液を調製し，検量線作成時と同一の条件でクロマトグラムを記録させて，内標準物質のピーク面積（またはピーク高さ）に対する試料中の目的物質のピーク面積（またはピーク高さ）の比を求め，先の検量線から目的物質の量を算出する（☞1.1.1 **図 XII b**（p. 9）参照）．

② 絶対検量線法：定量しようとする物質の標品（標準物質）を段階的にとって標準溶液を調製し，この一定量ずつを正確に注入する．得られたクロマトグラムから，縦軸にピーク面積（またはピーク高さ）をとり横軸に標品の量をとって検量線を作成する．この検量線は，通常，原点を通る直線となる．次に，試料溶液について，検量線作成時と同一の条件でクロマトグラムを記録させ，目的物質のピーク面積（またはピーク高さ）を測定し，検量線を用いて目的物質の量を算出する（☞1.1.1 **図 XII a**（p. 9）参照）．この方法では，全測定操作を厳密に一定の条件に保って行うことが重要であり，特に，注入量の変動は定量値に直接影響を与えるので注意して行う．

③ 標準添加法[12]：試料液から一定量の液を 4 個以上の容器に正確にとる．このうちの 1 個を除いた残りの 3 個以上の液に定量しようとする目的物質の標準溶液を濃度が段階的に異なるように正確に加える．これらの混液および先に除いておいた 1 個の液を，それぞれ正確に一定量に希釈して測定溶液とする．これら測定溶液の一定量を正確に注入して得られたクロマトグラムから，それぞれのピーク面積（またはピーク高さ）を求める．それぞれの測定溶液に加えられた目的物質の濃度を算出して，標準溶液の添加による目的物質の増加量を横軸に，縦軸にピーク面積（またはピーク高さ）をとってグラフにそれぞれの値をプロットして関係線を引く．関係線が横軸と交わる点と原点との距離から目的物質の量を求める（☞1.1.1 **図 XII c**（p. 9）参照）．なお，本法が適用できるのは，絶対検量線法で検量線を作成するとき，検量線が原点を通る直線になる場合であり，全測定操作は厳密に一定の条件に保って行う．

【注解】

1）ガスクロマトグラフィー（gas chromatography）は，ペーパークロマトグラフィーの生物学への貢献により 1952 年にノーベル賞を受賞した A.J.P. Martin らが，低沸点化合物の分析を試みたところから始まり，現在の装置の原型は，N.H. Ray が 1954 年に発表したものである．操作が簡便で特殊な技術を必要とせず，高分離能，高感度で再現性の高い結果が得られ，保守管理も比較的容易な分析装置である（文献 1〜6）．

ステンレス，ガラスなどの管にアルミナ，シリカゲルなどを詰めて，移動相として気体を用いることにより試料中の成分物質を分離，検出するものである．種々の性質を有する吸着剤を詰めた充てんカラム（packed column）が開発されており，最近は，内径 0.10〜0.75 mm のガラス製または溶融シリカ製の管の内側に液体を保持させたカラムがよく用いられ，キャピラリーカラムと呼ばれている．カラムに充てんされているものやキャピラリーカラムの内壁に保持されているものを固定相という．カラムに導入される試料は気体または液体であるが，液体試料も注入口の温度が高温になっているため瞬時に気体になるので，固定相が固体の場合は気−固クロマトグラフィーといい，試料は主に吸着現象によって分離され，気体や分子量の小さい有機物の分析に用いられる．これに対して，固定相に液体を用いている場合を気−液クロマトグラフィーといい，現在用いられているカラムの多くのものが気−液クロマトグラフィーに基づいている．

2）キャリヤーガスは，99.9% 以上または 99.99% 以上の純度のものを使用する．H_2 ガスを用いる場合は，引火の危険性があるので十分に注意する必要がある．キャピラリーカラムを使用する際は He が用いられることが多い．

3）ガスボンベ出口に二段切替式圧力調節器を付けて装置本体が高圧にならないようにするとともに，流量調節弁および圧力計などによってキャリヤーガスを一定流量でカラムに送る．

4）試料の一定量をシリンジに正確にとり，試料気化室に注入する．注入口は耐熱性の合成ゴムパッキングから成り，気化室はカラムより高温に設定して液体試料を瞬時に気化させる．導入装置には，充てんカラム用とキャピラリーカラム用があり，キャピラリーカラム用試料導入装置には，注入した試料の一部だけをカラムに導入する分割導入（スプリット）方式と，注入した試料の全量をカラムに導入する非分割導入（スプリットレス）方式の装置がある．キャピラリーカラムの許容試料負荷量は，充てんカラムと比べると約 1/100 程度であるため，試料を過剰に負荷するとキャピラリーカラムの特性である高分離能が発揮できないことになる．そこで，気化室に注入され気化した試料成分をキャリヤーガスとともに一定の分割比で系外に放出し，一部のみをカラムに導入するスプリット方式が現在最も一般的に用いられている．希薄溶液試料については，スプリットレス方式により試料成分をカラムに導入する．

5）充てんカラムは，一定の粒度（大きさ）のガスクロマトグラフ用充てん剤を不活性な金属，ガラスまたは合成樹脂などの管に均一に充てんしたもので，通常，内径 2〜4 mm，長さ 1〜5 m 程度のカラムが使われる．

気−固クロマトグラフィー用充てん剤としては，シリカゲル，活性炭，活性アルミナ，モレキュラーシーブなどの無機系のものがあるが，多孔質ポリマー（ポーラスポリマー）が汎用されており，その特徴は極性化合物をそのまま分析できることである．市販品としては，Chromosorb 101, Porapak Q, Gaskuropack 54 などがある．

気−液クロマトグラフィー用充てん剤には，通常，表面積の大きな不活性な担体に固定相液体を塗布したものが用いられる．担体としては，ケイソウ土が最も広く用いられており，Chromosorb などの 60〜120 mesh のものが使われることが多い．液相は多くの種類があるが，大きく分けると無極性，弱極性，強極性に分けられる．無極性の液相としては，SE−30，SP−2100 などのメチルシリコン系のものがあり，極性の高い化合物の分離に適している．Carbowax 20 M（ポリエチレングリコール 20 M, PEG 20 M ともいう）は強極性の液相で，アルコールや脂肪酸メチルエステルをはじめ，広い範囲の化合物の分離に使用されるが，使用できる最高温度があまり高くないので使用温度に注意する必要がある．メチルフェニルシリコン系の OV−17 や SP−2250 などは弱極性の液相であり，前二者の中間の特性を持っている．

分析に使用するカラムの選択は，分離しようとする化合物を分析している文献に記載があれば，それと同じカラムかまたは特性の似たカラムを使用する．文献記載のない化合物を分離す

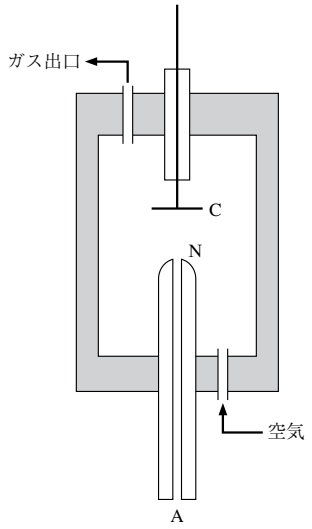


図 I　水素炎イオン化検出器

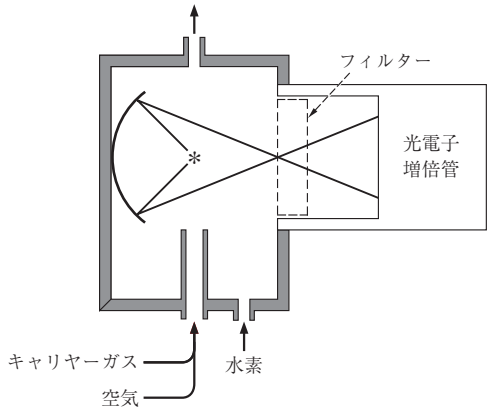


図 II　炎光光度型検出器

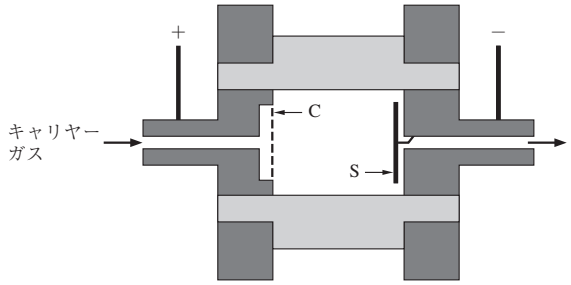


図 III　電子捕獲型検出器

るときには，化学構造の似た化合物の分析に用いられているカラムを使用するのが普通であるが，いずれにしても試行錯誤で選択する．文献には，通常，20% PEG 20 M on Chro-mosorb W AW 80/100 mesh というように記載されている．これは，担体として酸処理した（acid washed, AW）Chromosorb W の 80〜100 mesh のものを用い，これに液相として PEG 20 M を 20% コーティングしたものであることを示している．

キャピラリーカラムは，キャリヤーガスの通過性が良く，長さも 10 m 以上と長くなって，単位長さ当たりの理論段数は充てんカラムと変わらないため，全理論段数は充てんカラムの 10〜20 倍の値を示し，高い分離能を有するのが特徴である．最近ではガラス製のものより溶融シリカ製のカラムが多く用いられるようになっており，管の内面にガスクロマトグラフ用の固定相を均一に塗布して保持させ，中空構造にした固定相塗布式のカラムがよく用いられる．通常，内径 0.10〜0.75 mm，長さ 10〜105 m のカラムが用いられるが，内径 0.53 mm や 0.75 mm のものはメガボアカラム，ワイドボアカラムなどといわれることもある．市販のキャピラリーカラムは，1990 年ころまでは無極性の DB–1，弱極性の DB–5，強極性の DB–WAX などと限られた種類のものだけであったが，その後急速に開発が進み，現在では多種類のカラムが市販されている．極性の強い化合物の分離に，極性の強いカラムを使用した場合には吸着されて溶出してこないことがあり，カラムの選択法は，充てんカラムの場合と同様に構造類似の物質を分離している文献を参照して試行錯誤によって行う．

通常，新しいカラムを使い始めるとき，または夾雑物の多い試料を注入したあとなどには，カラムを使用温度よりも少し高い温度に保ち，キャリヤーガスの流速を小さくして一晩流してカラムに吸着している物質を流出させる．このとき検出器との接続をはずしておくと，検出器を汚すおそれはなくなる．

6） 必要な長さのカラムを収容できる容積を有し，カラム温度を一定の温度に保つための温度制御装置を持つものである．キャピラリーカラムを用いる場合は，恒温槽の温度制御が重要である．

7） カラムで分離された成分を検出するために必要な検出器を，その目的に応じて選択して使用する．主な検出器には，次のようなものがあげられる．

① 水素炎イオン化検出器（flame ionization detector, FID）：キャリヤーガスに H_2 を混合してノズル（**図 I** の N）から流出させ，これに空気または酸素を送って H_2 を燃焼させる．この水素炎にカラムから流出してきたガスを導入すると，有機物が含まれているときには多量のイオンが生成されて電流が流れ，検出される．多くの有機物を高感度で検出できるので広く用いられるが，無機物は検出できない．

② アルカリフレームイオン化検出器（alkaline flame ionization detector, AFID）：FID のノズルの先端（**図 I** の N）に Rb_2SO_4，CsBr などのアルカリ塩のチップを付けたものである．N や P を含む化合物を高感度で特異的に検出するので，NPD といわれることもある．

③ 炎光光度型検出器（flame photometric detector, FPD）：物質が水素炎の中で燃焼するとき，S 化合物は S_2*，P 化合物は HPO*となって発光するのを検出するものである．S，P を含む化合物を高感度で特異的に検出する（**図 II**）．

④ 電子捕獲型検出器（electron capture detector, ECD）：キャリヤーガス中で放射線源（^{63}Ni：β 線を放出，**図 III** の S）とコレクター電極（**図 III** の C）の間に直流電圧をかけて流れる電流を一定になるようにする．ここにキャリヤーガスとともに電子捕獲性（吸引性）の物質（有機ハロゲン化合物，ニトロ化合物など）が入ってくるとイオン電流が減少して検出される．ハロゲン化合物とニトロ化合物に対して極めて高感度で，特異的に検出する．

⑤ 熱伝導度検出器（thermal conductivity detector, TCD）：金属フィラメントまたはサーミスターを検出素子として使用し，キャリヤーガスとは熱伝導率の異なる気体成分が通過するときの温度の差を，電気抵抗に変えて検出する．キャリヤーガス以外のいろいろなガスの検出に利用できるが，検出感度は低い．

⑥ 質量分析計（mass spectrometry, MS）：☞1.1.5（p. 25）

参照．ガスクロマトグラフィーによる物質の定性分析は，通常，保持時間が一致することで確認されるが，質量分析計を検出器として用いることにより，より確実な定性を行うことができる．

8）検出器からの信号を記録し，さらに得られたデータを目的に応じて処理する装置である．

9）試料（液体または固体）をヘッドスペース試料用のバイアルに入れて密閉し，試料上部の空間に放出された気体をガスクロマトグラフに注入する方法をヘッドスペース法という．水試料中の微量有機成分の分析や，樹脂などの複合材料中の揮発性成分の分析に有用であり，気体を採取する前にバイアルを加熱することもある．

10）高感度で分析する場合は，一定（安定化）になるのに数日かかる場合がある．このようなときはキャリヤーガスの流量を分析条件よりも少なくしたり，また，初めのうちはカラム温度を分析温度より高く保っておくほうが，分析条件に合わせたときの平衡化が速い場合も多い．

11）不揮発性の物質は，適切な試薬と反応させて揮発性物質に誘導体化して分析する．たとえばトリメチルシリル誘導体化試薬は，多くの種類が市販されており，よく利用されている．トリメチルシリル化剤のほかに，誘導体化する官能基の種類に合わせて種々の試薬が開発されている．揮発性とするだけでなく，ECD で検出できるような誘導体を生成させて感度を上げて測定することもできる．

12）操作は煩雑であるが，正確な測定値が得られる．

文　献

1）亀岡　弘，吉江洋一：機器分析のてびき 2　第 2 版，化学同人，p. 11（1996）
2）柘植　新，大谷　肇：機器分析ガイドブック，日本分析化学会編，p. 747（1996）
3）荒木　峻：ガスクロマトグラフィー　第 3 版，東京化学同人（1981）
4）竹内次夫，柘植　新：新実験化学講座 9，分析化学（Ⅱ），日本化学会編，p. 60（1977）
5）舟阪　渡，池川信夫編著：最新ガスクロマトグラフィー－基礎と応用，廣川書店（1969）
6）Ray, N.H. : J. Appl. Chem., 4, 21（1954）

1.1.5 ガスクロマトグラフィー/質量分析法

ガスクロマトグラフィー/質量分析法は，ガスクロマトグラフィーによる分離と質量分析法による検出を結合したガスクロマトグラフ/質量分析計を用いて行う分析法である[1]．微量物質のクロマトグラムとマススペクトル[2]が得られ，定性分析および定量分析を行うことができる．

〔試　薬〕① キャリヤーガス（He ガスが多い）および試料調製用試薬：ガスクロマトグラフィーに用いる場合と同等の純度が保証されるものを用いる[3]．

② 反応ガス[9]や標準試薬[4]：使用機器指定のものを用いる．

〔装　置〕① ガスクロマトグラフ/質量分析計[5]：本機は試料注入部[6]，分離部[7]，インターフェイス部[8]，イオン化部[9]，質量分析部[10]およびデータの保存と解析用のコンピューターを含むシステム制御部より構成される．

〔装置の操作〕① 装置の始動：ガスクロマトグラフに所定の操作に従ってキャリヤーガスを流し，次いで質量分析計の真空排気を行う．漏れがないことを確認してから，試料注入部，分析カラム，インターフェイス部の各温度を設定して昇温する．

② 質量分析部の調整：ガスクロマトグラフ部が安定化したのち，質量分析の調整を所定の操作に従って行う．

ⅰ）イオン源温度およびゲインを指定値範囲内に設定する．

ⅱ）標準試薬を用いて，感度[11]の調整，分解能[12]の調整，質量数の校正を行う．

〔試験操作〕初期条件としたガスクロマトグラフ/質量分析計に試料を注入する．分析カラムから溶出した試料成分のすべてまたは一部のピークについて，質量分析部で検出し，得られたマススペクトルデータをコンピューターに保存する．これを用いて定性分析および定量分析を行う．

定　性：マススペクトルおよびトータルイオンクロマトグラム[13]あるいはマスクロマトグラム[14]により行う．

定　量：定量分析にはマスクロマトグラムも利用できるが，一般的には選択イオン検出[15]を用いる．

内標準法：定量精度を向上させるために，試料に目的化合物と構造が同一の安定同位体標識化合物を添加する[16]．

【注解】

1）ガスクロマトグラフィーは，物質を移動相であるキャリヤーガスとカラム固定相（液体または固体）の間の分布の差に基づいて分離分析する．その装置であるガスクロマトグラフは，試料の注入部，分析カラム，検出器から成り，分離性能は高い．しかし，検出器のなかには特異性の高いものもあるが，分離された各成分を保持時間のみで同定するので，その信頼性は必ずしも十分ではない．一方，質量分析計は，微量でマススペクトロメトリーを行うことができ，同定の信頼性は極めて高い．これらガスクロマトグラフと質量分析計を結合した分析装置がガスクロマトグラフ/質量分析計であり，高い分離能と検出感度ならびに優れた同定能を有している．

2）化合物をイオン化し，検出して得られたデータをコンピューターで処理し，イオンの質量/電荷数を横軸に，イオンの強度を縦軸に示したものをマススペクトルという．最も強度の強いイオンピークをベースピークといい，他のイオンピークは相対強度（%）を用いて表す．マススペクトルは，その化合物に固有であり，分子構造に関する情報が得られるので同定分析に用いられる．この方法をマススペクトロメトリーという．一般に，正イオンのマススペクトルが分析に用いられるが，ハロゲン基やニトロ基を有する化合物，含リン化合物など電子親和性の高い化合物では，正イオンよりも負イオンのマススペクトルを用いる負イオンマススペクトロメトリーが有用な場合がある．

3）☞1.1.4（p. 22）参照

4）標準試薬として，質量分析部の感度の調整や分解能の調整，質量数の校正を行うために，ペルフルオロトリブチルアミンなどを用いる．また，分析対象イオンの精密質量を求める場合に，ペルフルオロケロセンなどの標準物質を用いる．

5）ガスクロマトグラフ/質量分析計の概略を**図 I** に示す．

6）試料導入部：☞1.1.4（p. 22）参照

7）分離部：☞1.1.4（p. 22）参照

8）ガスクロマトグラフでは，カラムに He や N_2 などのキャリヤーガスを流して大気圧で分離を行う．一方，質量分析計では，イオン源の内部を高真空に保たなければならない．この両者を結合する部分がインターフェイス部である．主なものにジ

スクロマトグラフィーを行い，ガスクロマトグラム上における各成分の保持時間と標準品のそれと比較して，定性を行う．

定　量：定性と同じ条件でガスクロマトグラフィーを行い，得られたピーク高あるいはピーク面積をはかり，別に標準溶液から作成した検量線より各農薬の定量を行う．

【注解】

1）ジフェニルエーテル系農薬は除草剤として用いられ，**図 I** のような構造をしており，左側のフェニル基の 2,4-または 2,4,6-位に塩素原子などの置換基が入り，右側のフェニル基のパラ位（4 位）にニトロ基を持っている（3 位に他の置換基を持つ場合もある）．

表 I に主なジフェニルエーテル系農薬の名称，構造式，ADI などを示す．

これらは，非ホルモン型の非選択性の除草剤で接触的に作用する．ノビエ，カヤツリグサその他 1 年生雑草の防除に有効で，発芽初期の雑草の根から接触吸収され，幼芽が地上部に出た際に光を受けて殺草活性を示す．稲の播種前後あるいは移植前後の水田土壌処理剤として広く使われ，河川や魚介類への汚染が問題となっている．ジフェニルエーテル系農薬は土壌中の移動性は少なく効力の持続時間は長い．また，湛水土壌中ではニトロ基が還元され，アミノ体が生成される．生成アミノ体は土壌粒子，土壌有機物と結合し，土壌中に比較的長く残留する．ジフェニルエーテル系農薬とそのアミノ体は稲体の根に速やかに吸収されるが，地上部への移行は極めて少ない．特に，アミノ体はほとんど移行しない．また，吸収されたアミノ体は比較的早く代謝される（文献 1）．

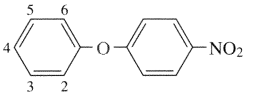


図 I　ジフェニルエーテル系農薬の基本骨格

1993 年新潟大学医学部の疫学研究の結果，新潟県平野部におけるクロルニトロフェン（CNP）推定曝露量と胆のうがんの死亡率との間に地域的相関があると発表された（文献 2，3）．これを受け，厚生省の残留農薬安全性評価委員会は安全性の再評価を行い，その結果，1994 年 3 月 7 日同委員会は「CNP と胆のうがんの因果関係は現時点までの疫学的研究結果および各種動物試験などの知見を総合的に検討したが，これを明確にすることは困難である．」とした．また，これを明確にするためには長期間の研究が必要であるとし，予防的観点も取り入れ，1965 年（昭和 40 年）に農薬登録されて以来，設定されていた CNP の 1 日摂取許容量（ADI）0.00204 mg/kg/日を因果関係が明らかになるまで設定しないこととした．これにより，農林水産省からも業者よりの CNP の販売・製造自粛申し入れがあったこと，各都道府県に対し，CNP の使用中止などについての指示をしたことが通知され，現在に至っている．

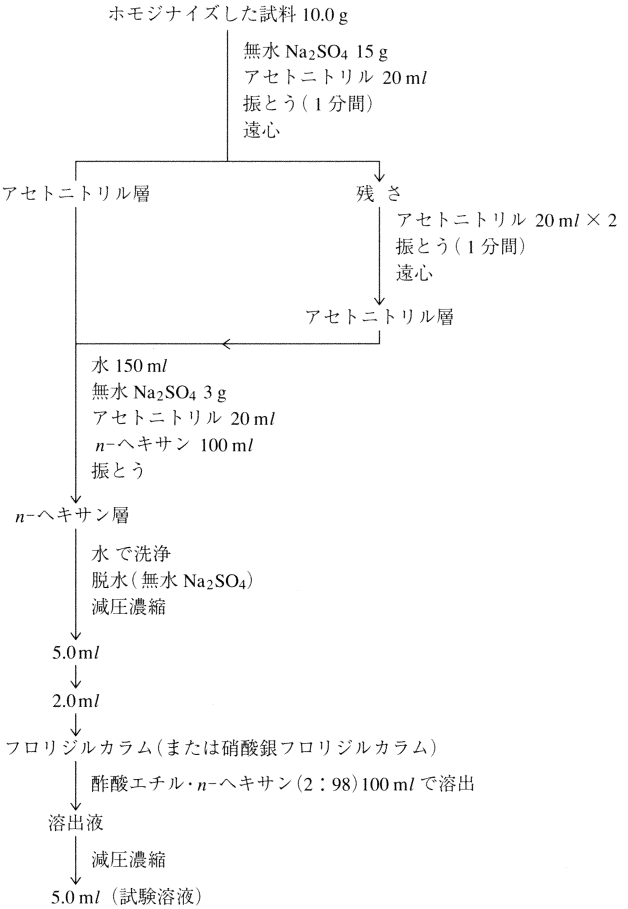
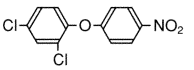
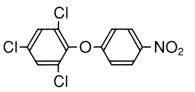
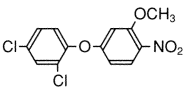
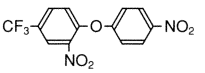
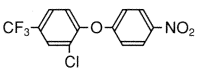
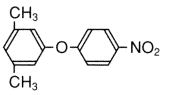
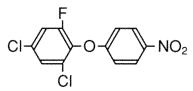
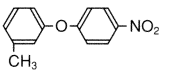
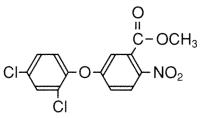
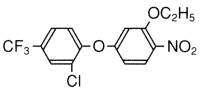


図 II　試験溶液調製法の概略

表 I ジフェニルエーテル系農薬（文献 4）

農薬名	化学名	構造式 分子式（分子量）	ADI mg/kg 体重/日
ニトロフェン Nitrofen (NIP)	2, 4-dichlorophenyl 4-nitrophenyl ether	 $C_{12}H_7Cl_2NO_3$（284.1）	なし
クロルニトロフェン Chlornitrofen (CNP)	2, 4, 6-trichlorophenyl 4-nitrophenyl ether	 $C_{12}H_6Cl_3NO_3$（318.6）	設定しない
クロメトキシニル Chlomethoxynil (chlomethoxyfen) (X-52)	5-(2, 4-dichloro-phenoxy) -2-nitro-anisole	 $C_{13}H_9Cl_2NO_4$（314.1）	なし
フロロジフェン Fluorodifen	4-nitrophenyl 2-nitro-4-trifluoromethlphenyl ether	 $C_{13}H_7F_3N_2O_3$（328.2）	なし
ニトロフルオフェン Nitrofluorfen	2-chloro-4-trifluoro-methlphenyl 4-nitro-phenyl ether	 $C_{13}H_7ClF_3NO_3$（317.7）	なし
DMNP	3, 5-xylyl 4-nitophenylether	 $C_{14}H_{13}NO_3$（243.3）	なし
フルオロニトロフェン Fluoronitrofen (CFNP)	2, 4-dichloro-6-fluoro-phcnyl 4-nitrophenylether	 $C_{12}H_6Cl_2FNO_3$（302.1）	なし
TOPE (HE-314)	3-methylphcnyl 4-nitrophenyl ether	 $C_{13}H_{11}NO_3$（229.2）	なし
ビフェノックス Bifenox	methy 5-(2, 4-dichloro-phenoxy)-2-nitro-benzoate	 $C_{14}H_9Cl_2NO_5$（342.1）	なし
オキシフルオフェン Oxyfluorfen (RH-2915)	2-chloro-α,α,α-trifluoro-p-tolyl 3-ethoxy-4-nitrophenyl ether	 $C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$（61.7）	0.003

注）すべて除草剤

2) 本法はジフェニルエーテル系農薬のうち，わが国で多く使用されてきたニトロフェン（NIP），クロルニトロフェン（CNP）およびクロメトキシニルを対象とした方法である．なお，ガスクロマトグラム上にはこれら農薬と同時に有機塩素系農薬のピークも出現するので，極性の違う二つ以上のカラムで確認する．必要に応じてガスクロマトグラフ・質量分析計を用いて確認試験を行う(文献5)．

なお，魚介類中のCNPの試験法については，公定法として厚生省生活衛生局乳肉衛生課長通知（平成6年3月14日，衛乳第26号）の方法がある(文献6)．

3) 野菜類などの農産物中のNIP，CNPおよびクロメトキシニルの試験では次の文献7などを参照すること（文献7)．

文献7の方法によるとNIP，CNPおよびクロメトキシニル3種の農薬の各0.033 ppmの添加濃度によるキュウリ，トマトにおける回収率は79.0～97.5％である．

4) フロリジルはロット，活性度により溶出量が変化するので，あらかじめ標準溶液を用いて溶出量を確認する．

5) 硝酸銀フロリジルを用いたカラムクロマトグラフィーは，有機硫黄化合物などの挟雑物の分離や，有機塩素系農薬を同時に測定する際のフタル酸エステルとの分別に有効である（文献8)．また河川水のように挟雑物が少なく妨害ピークの少ない試料ではフロリジルのみのカラムクロマトグラフィーで十分である(文献9)．

6) 農薬の標準品は和光純薬工業，林純薬工業，関東化学，Nanogen社などから販売されている．

7) 試験溶液調製法の概略を**図II**に示す．

8) 一般的にはロータリーエバポレーターを用いるが，Kuderna-Danish型濃縮器でもよい．

9) 硝酸銀フロリジルカラムで溶媒系に酢酸エチル・*n*-ヘキサン（2：98）を用いた際，NIPとCNPは25 m*l*で100％溶出するが，クロメトキシニルは80 m*l*以上で100％溶出する．また，全操作での平均回収率は魚介類の場合でNIP 98％，CNP 97％，クロメトキシニル91％である．また，この方法による各農薬の検出限界は0.01 ppmであった(文献5)．

10) 示した操作条件は参考条件であり，各自用いる機器の最良条件を自分で設定する．本条件での液相は文献7ではSE-54を用いているが，J&W社DB-5，HP社HP-5，Superuco SPB-5および相当品が適用できる．**図III**に本条件で測定したNIP，CNPおよびクロメトキシニルなど標準品のガスクロマトグラムを示した(文献7)．なお，本試験法の基となる文献5ではガスクロマトグラフィーがパックドカラムであるので，キャピラリーカラムによる測定を行っている文献7の条件を示した．

また，ジフェニルエーテル系農薬と有機塩素系農薬との分離のできるガスクロマトグラフィーの条件としては次の条件も使用できる(文献10)．

カラム：i）5％ diphenylpolysiloxane + 95％ dimethylpolysiloxane（0.53 mm i.d.×30 m，1.5 μm）（J&W社DB-5，HP社HP-5，Superuco社SPB-5および相当品が適用できる），ii）trifluoropropylmethylpolysiloxane（0.25 mm i.d.× 30 m，0.25 μm）（Restek社Rtx-200，J&W社DB-210および相当品が適用できる）

カラム温度：i）の場合;100 ℃(1 min)，100～180 ℃(30 ℃/min，昇温)，180～260 ℃(5 ℃/min，昇温)，260 ℃(30 min)，260～280 ℃(10 ℃/min，昇温)，280 ℃(10 min)，ii）の場合;100 ℃(1 min)，100～180 ℃(30 ℃/min，昇温)，180～260 ℃(4 ℃/min，昇温)，260 ℃(5 min)，260～290 ℃(20 ℃/min，昇温)，290 ℃(6 min)

注入口温度：270 ℃

検出器温度：290 ℃

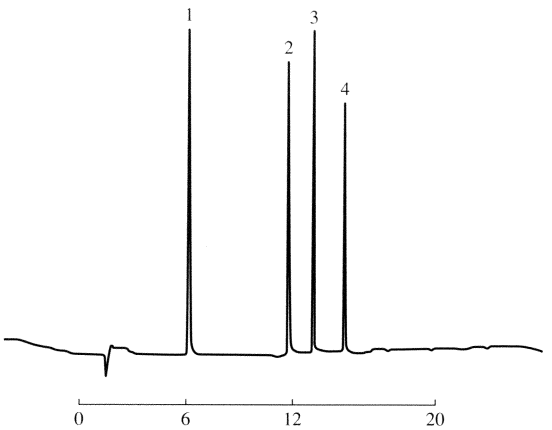
注入方式：スプリットレス

注入量：1 μl

キャリヤーガスおよび流量：He

i）4.2 m*l*/min（定流量モード，5.3 psi at 180 ℃）

ii）1.6 m*l*/min（定流量モード，25.8 psi at 180 ℃）



図III　ジフェニルエーテル系農薬とTPNのガスクロマトグラム

1：TPN（0.06 ng），2：NIP（0.06 ng），3：CNP（0.06 ng），4：X-52（0.06 ng）

カラム：キャピラリーカラム液相 SE-54（0.28 mm i.d.×25 m），カラム温度：150～250 ℃（6℃/min，昇温），注入口温度：210℃，検出器温度：310℃，キャリヤーガスおよび流量：He，1.0 m*l*/min（文献7より引用）

文　献

1) 後藤真康，加藤誠哉：残留農薬分析法，p. 214，ソフトサイエンス社(1980)
2) 山本正治ら：日本医事新報，3531，23（1991)
3) 山本正治：医学のあゆみ，166，839（1993)
4) 上杉康彦ら：第3版　最新農薬データブック，ソフトサイエンス社(1997)
5) 石川　潔ら：食衛誌，22，56（1981)
6) 厚生省生活衛生局：食品衛生検査指針・追補II，p. 389，日本食品衛生協会（1996)
7) 村上保行，田中涼一：食衛誌，26，343（1985)
8) Suzuki, T. *et al.*：J. Assoc. Off. Anal. Chem., 62, 689 (1979)
9) 富永泰子ら：新潟公害研報告，7，70　(1982)
10) 田中敏嗣ら：日食化誌，3，106（1996)

12) ピレスロイド系農薬

(1) ガスクロマトグラフィーによる定性および定量[1)]

本試験法で分析対象とするピレスロイド系殺虫剤[2)]は天然系ピレスロイドのピレトリン剤と合成系ピレスロイドのペルメトリン，シペルメトリン，フルシトリネート，フェンバレレート，フルバリネート，トラロメトリンである．

穀類，豆類，野菜類，茶などに適用できる．

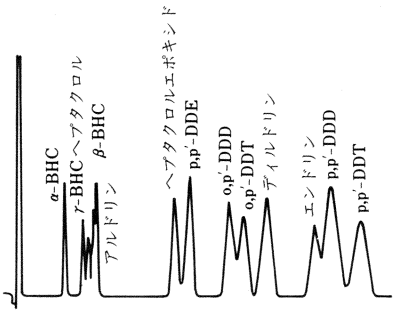


図 I　5%シリコン QF-1 カラムにおける有機塩素系殺虫剤のガスクロマトグラム
（Thompsom, J.F., et al：J.Assoc.Offic. Anal. Chem. 52：1265, 1969）

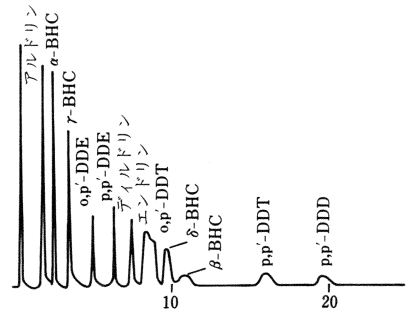


図 II　2％ DEGS＋0.5％リン酸カラムにおける有機塩素系殺虫剤のガスクロマトグラム
（厚生省乳肉食品農薬汚染研究班：食衛誌, 11：317, 1972）

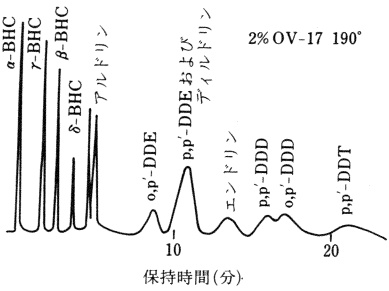


図 III　2%シリコン OV-17 カラムにおける有機塩素系殺虫剤のガスクロマトグラム
厚生省乳肉食品農薬汚染研究班：食衛誌, 11：317, 1972.

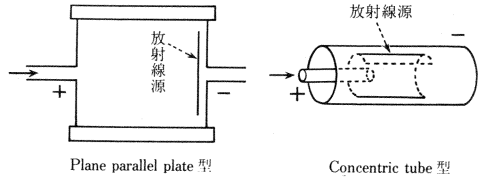


図 IV　電子捕獲型検出器

異性の点では好ましい検出器といえないが，その感度はきわめて優れ，BHC の例では 1 pg 程度の検出も容易である．

放射線源として ^{3}H および ^{63}Ni を用いた検出器がある．感度は一般に前者が優れているが，取り扱い等は後者が容易である．

有機ハロゲン化合物に選択性の優れた検出器として微量電量滴定型検出器があるが，感度は電子捕獲型検出器よりはるかに劣る．

3)　現在は，^{3}H 検出器に比べて感度はやや劣るが，300° の高温でも使用でき，放射線汚染の恐れのまったくない ^{63}Ni を放射線源とする検出器が一般的である．

4)　電子捕獲型検出器ではキャリヤーガス流量を大きくし過ぎると感度が低下する．

5)　少なくとも 2 種以上のカラムを用い，分析結果を総合的に評価する．

一般に 2％ DEGS＋0.2％リン酸カラムと 2％ QF-1 カラムを主に用い，他のカラムは目的に応じて使いわけると，比較的容易に有機塩素系殺虫剤の分析ができる．

最近著しく普及しつつあるガスクロマトグラフ・質量分析計による方法もある．この場合，親フラグメントピークは一般に小さい．

6)　検量線は毎日測定前に作成する．

(15)　有機スズ化合物[1)]

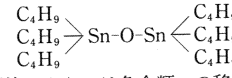
【注解】 1)　有機スズ化合物は，当初，PVC の安定剤として開発されたが，のちには生物殺傷剤としての用途も開発され，年々その生産量は増加の一途を辿り，現在のスズ生産量の一割程度が有機スズ化合物として使用されている．アルキルスズは，モノ型，（RSnX 3），ジ型（R 2 SnX 2），トリ型（R 3 SnX），テトラ型（R 4 Sn）に分類されるが（ここで R はアルキル，またはアリール基を意味し，スズと共有結合をなしている．一方 X は C

-Sn 以外の結合でスズに結合している無機または有機の残基を表す)，その生物活性の強さは R 3 SnX＞R 4 Sn＞R 2 SnX 2＞R SnX 3 の順であるといわれている．このうち R の大きさが生理活性ときわめて大きな関連をもつものといわれ，R がブチルまたはプロピルの時最大であり，R がこれよりも大きくても小さくても生理活性は減少する．またトリ型のうち R が非対象で R 1 R 2 R 3 SnX である場合，各アルキル基の炭素数の総和が 9～12 の時最大の活性を持つといわれている．トリフェニルスズはトリプロピルスズ，トリブチルスズにつぐ生物活性を有する．一方，X の種類が生物活性に及ぼす影響はあまりないものと考えてよく，X の他のイオン性置換基で置換した場合でも生物に対する LD_{50} はほとんど変わらない．しかしながら，溶液 pH，溶媒の種類等によりアルキルスズ自身の構造の変化，他の基との置換が容易に可能であり，その他溶解度，潮解性等への影響は無視し得ない．また X としてはハロゲンの他，高級脂肪酸の塩，マレイン酸塩，マレイン塩モノエステル塩，メルカプトカルボン酸エステル，メルカプチド誘導体として，あるいはビストリブチルスズオキシドと型を変えて使用される．

哺乳動物に及ぼす生理作用としてはモノブチルスズはきわめて弱いとされている．一方ジブチルスズは皮膚，粘膜および消化管に対する刺激が著しく経口投与した場合，下痢，腸炎を起こす．また胆管傷害および胸腺の萎縮が著しい．一般に腸管からの吸収は 20％に満たないといわれている．トリブチルスズはマウスの飼料混入試験で，体重の減少，食欲不振，下痢，肝障害，および腸管，腎からの出血が見られ，また脳の灰白質のミエリンの浮腫をひき起こすともいわれる．トリフェニルスズではアルキルスズよりも毒性は弱いとされているが，ラットの経口投与では体重の低下，下痢，および食欲不振がみられ，他の種では鼻出血，後肢の麻ひ，および血球数の減少が観測された．テトラブチルスズは作用発現に要する時間が長く，これは体内でトリブチルスズに代謝変換されたのちに毒性を示すものと考えられており，その毒性はトリブチルスズに比べると弱い．ジブチルスズ，トリブチルスズ，トリフェニルスズ（トリフェニルスズのみアセテート，他はクロリド）およびビストリブチルスズオキシドのラットに対する経口投与による LD_{50} は，おのおの 100～150，125，148～234，125～491 mg/kg と報告されている．

モノアルキルスズ化合物 (RSnX 3) の用途は比較的限られており，ブチルスズスルフィドが PVC の安定剤として使用されているにすぎない．一方ジアルキルスズ(R 2 SnX 2)は，化学的に反応性に富むことから PVC フィルム，プラスチックの安定剤，あるいはポリウレタンホーム製造時の触媒として，個別的にはジブチル，およびオクチルスズが汎用される．

一方トリアルキルスズ化合物 (R 3 SnX) は特に生物に対して活性があることから船底への甲殻類，海藻等の付着を防止する防汚塗料，養殖漁業で使用されてきた．特にビストリブチルスズオキシド（TBTO）



による海洋汚染，さらには魚介類への移行残留が問題となっている．わが国においても環境庁が昭和 58 年度から水質，底質等の調査を行い広く環境中に残留していることから，昭和 60 年から生物モニタリングを開始し，魚類，特に内湾産魚類に広く残留していることが認められている．一方，厚生省も魚類の安全性の面から「食品中の TBTO の安全性評価検討委員会」を昭和 59 年に発足させ，その結果を昭和 60 年 4 月に公表している．当該委員会が内外の多くの文献より推定した TBTO の暫定的 1 日許容摂取量 1.6 μg/kg/日が十分な安全率を持った参考値としている．

このほか農薬としてトリシクロヘキシルスズハイドロキサイドがダニ類に対する殺虫効果が強いことから，わが国ではなし，りんごに使用され，その残留基準値は 2 ppm 以下となっている．

また「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」ではトリフェニルスズ化合物，トリブチルスズ化合物について皮膚刺激性を有し，経皮的にも吸収されるということから，おしめ，下着などの繊維製品，家庭用ワックス，同塗料くつ墨等への使用を認めていない．

今までに起きたアルキルスズ化合物による中毒例としては，いくつかあるがその中でも最も有名なのは，1954 年，フランスで起きた“スタリオン”によるものである．スタリオンは皮膚の化膿性疾患に有効とされ，不純物として 10％のトリエチルスズヨーダイドを含むジエチルスズヨーダイドを約 1,000 人が服用し約 100 人が死亡した事件である．中毒の原因物質としてはトリエチルスズが挙げられた．

---

1)　ガスクロマトグラフィーによる定性および定量[1]

〔試　薬〕　①　塩化ジブチルスズ (DBTC) および塩化トリブチルスズ (TBTC) 混合標準溶液[2]：それぞれ 10.0 mg をはかりヘキサンを加えて 100.0 m*l* としたものを標準原液とする．それぞれの標準原液を 1.0 m*l* ずつ分取して合わせヘキサンで 100.0 m*l* としたものを混合標準溶液とする．本液 1 m*l* 中には DBTC および TBTC それぞれ 1 μg を含む．

②　エチルマグネシウムブロミドのエーテル溶液 (C_2H_5MgBr 試薬)[3]：3 M エチルマグネシウムブロミドのエーテル溶液．

8）土　砂[1]

2.4.3.3 異物の分離，捕集法に従って分離した試料について，次の試験を行う．

(1) 外観検査法

〔試験操作〕 乾燥した試料について，肉眼および20～30倍の拡大鏡または実体顕微鏡により，次の項目について観察する．

① 粒子の大きさ，色，形状，状態．

② 試料の土砂粒子からなる場合は，粒子の大きさ，色，光沢，硬度，結晶外形，劈（へき）開の有無．

(2) 偏光顕微鏡による検査法[2]

〔試　薬〕 ① ツーレ重液：HgI_2 130 g に KI 100 g を加え，これにできるだけ少量の水を加えて溶解させる．次いでこれをろ過し，水を加えて比重2.9になるように調整する．

〔試験操作〕

鏡検試料の作成　① 脱鉄処理：砂粒を蒸発皿にとり，砂粒約1 g に対し，$Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ 約1 g および0.3 mol/l クエン酸ナトリウム30～40 m を加え，水浴上でときどき混ぜながら，15分間加熱したのち，褐色に汚れた上層を傾斜法によって捨てたのち，砂粒をよく水洗する．これを水浴上で乾燥する．

② 篩別[3]：脱鉄処理した砂粒は，0.25 mm および0.125 mm の金属製ふるいを使用して，その間の粒径の砂粒を採取する．

③ 重鉱物と軽鉱物の分離：ふるい分けした砂粒を，内容約10 ml の遠心管にとり，ツーレ重液5～6 ml を加え，数分間遠心する．遠心後注意しながら管壁に沿って水を流下積層させる．駒込ピペットを用い，水層と重液との中間層に浮く軽鉱物と，底部に沈下する重鉱物とを分離して別々の蒸発皿に移し，それぞれをよく水洗して水浴上で乾燥する．

④ プレパラートの作成：軽鉱物をミクロスパーテルで適量をとり，カナダバルサムを用いてスライドグラスに加熱固定する[4]．重鉱物についても同様に操作する．

鉱物の検査：一般には透過光によって観察するが，不透明鉱物に対しては，反射光を用いる．顕微鏡の倍率は50倍程度が適当であり，人工光源には青色フィルターを付け，白色光にして用いる．

① オープンニコルの状態で観察する場合：上方のニコル（アナライザー）を光路から抜き出し，下方のニコル（ポラライザー）だけにして次の項目の検査をする．

結晶外形，劈開の有無，風化の状態，多色性の有無と強弱[5]，屈折率

② クロスニコルの状態で観察する場合：上方のニコルを光路に差しこみ，暗視野にして次の項目の検査をする．

等方体か異方体かの区別[6]，直消光，斜消光の区別[7]，消光角の測定，干渉色[8]

(3) 発光分光分析による方法[9]

(8) 金属片の項に従って試料について発光分光分析を行い，含有金属元素を確認する．

(4) 土砂鉱物検索法[10]

軽鉱物検索法

① 石英：無色透明，ガラス様の光沢があって，粒状，破片状で不安定である．点々とした黒色の包含物を含んでいることがある．劈開はなく，多色性もない，風化にしくい鉱物である．屈折率は1.544～1.553でカナダバルサムと類似しているため，オープンニコル下では，輪郭がぼやけてはっきりみえない．クロスニコルにすると，灰-黄または赤の干渉色を示して，粒子の全形がわかる．ステージを回転すると，90°ごとに消光する．消光は急激に起こり，ときに波状消光を示すことがある．

② 長石：無色，板状を示していることが多く，劈開がある．結晶面に劈開の筋がみられることもある．多色性はない．長石には種類が多く，正長石，微斜長石，斜長石などがあり，屈折率は正長石1.519～1.526，微斜長石1.522～1.529，斜長石1.529～1.580である．正長石にはアルバイト式双晶，微斜長石式双晶がない．斜長石には明暗の縞模様を示すアルバイト式双晶を示すものが多い．90°回転するごとに消光し，消光は緩やかに起こる．干渉色は灰-黄色である．長石類は風化しやすく，斜長石の中には褐色に変色しているものがある．

③ チャート：無色または褐色，形は粒状，破片状で不定形である．微晶質の石英が集合したものである．一名火打石ともいわれ，風化しにくい．多色性はない．カナダバルサムに固定したものは，輪郭がはっきり見える．クロスニコル下ではステージを回転させると，丸味を帯びた微粒状の集合体が次々に明滅し，消光現象はいっせいには起こらない．干渉色は灰色である．

④ 粘板岩：褐色または暗色を呈している．粒状で不定形である．多色性はない．カナダバルサムに固定したものは，輪郭がはっきり見える．クロスニコル下でステージを回転しても中心部は暗く，消光現象はいっせいには起こらない．ただ周辺部の薄い部分は褐色に見え，微粒子が点状に明滅することがある．

⑤ 結晶片岩：緑色，黒色，紅色などで，粒状，板状を呈し，不定形である．カナダバルサムに固定したものは，輪郭がはっきり見える．反射光ではキラキラする光沢のある表面が観察できる．クロスニコルの状態では中心部の暗い粒子が多く，周辺部の薄い部分では方向性のある微粒子が，ステージの回転とともに明滅する．干渉色は美しいものもある．緑色片岩，石墨片岩，紅れん片岩などがある．

⑥ 火山ガラス：火山噴出物の中に含まれているものであるが，普通の土砂にも混在している．無色または褐色を呈していて，ガラス様の粒子である．形は不定形で，内部に気泡を含み，丸い穴が見られることもある．風化しやすい鉱物である．屈折率は1.490～1.552でカナダバルサムに固定したものは，輪郭がはっきりしているものから，ぼやけてよくみえないものまである．クロスニコル下では常に暗黒である．

⑦ 石灰岩：灰白色，淡褐色，無色などで，粒状を呈し，不定形である．ときに平行四辺形を示す結晶粒子がある．また粒子の内部に劈開を示す割れ目が観察されることもあ

る．カナダバルサムに固定したものは輪郭がはっきり見える．屈折率は，方解石で1.486～1.658である．クロスニコル下では一般に粒子の中心部が暗く，周辺部は微粒子が集合して，灰白色の干渉色を示している．カナダバルサムに固定するまえに，一部をとって10％HClを加えると，ただちに発泡するので識別できる．

⑧ 岩片：火山噴出物の中に含まれている浮石，岩嘴などが主なものであるが，普通の土砂にも混在している．色は灰白色，褐色，黒褐色，などが多く，粒子全体が均一でなく，鉱物粒を挟雑する場合がある．不透明粒子であるため，反射光で観察する．クロスニコル下では，挟雑する鉱物粒によって，干渉色を示すことがある．

重鉱物検索法

① しそ輝石：短柱状または長柱状である．破片状態の粒子，風化して両端がギザギザになっている粒子，結晶外形の整っている粒子などが見られる．屈折率は高く，1.674～1.735で，カナダバルサムに固定したのは，輪郭がはっきりみえる．多色性は強く，X′＝褐色，Z′＝淡緑色である[11]．柱状方向が劈開線に当たり，粒子の表面にタテの筋が見えることもある．クロスニコル下では，黄～赤の美しい干渉色を示す．消光角はC∧Z′＝0で直消光である．普通輝石と類似しているので，消光角と多色性に注意して観察する．

② 普通輝石：外観はしそ輝石とよく類似している．短柱状または長柱状である．破片，風化，結晶外形の整っているものなどがある．屈折率は高く，1.686～1.737で，カナダバルサムに固定したものは，輪郭がはっきり見える．多色性はない．柱状方向が劈開線に当たり，粒子の表面にタテの筋がよく見えることもある．クロスニコル下では，赤から紫の美しい干渉色を示す．消光角はC∧Z′＝＞30°で斜消光である．

③ かんらん石：無色または褐色で，短柱状，丸味を帯びているものの，六角形のものなどが多い．風化の激しいものは，三日月状に変形して細長くなっているものもある．粒子の表面に褐色のしみがついていることが多く，柱状方向に線状となって付着している．多色性はない．屈折率は高く，1.654～1.732で，バルサムに固定したものは，輪郭がはっきり見える．消光角はC∧Z′＝0で直消光である．クロスニコル下では美しい赤～紫の干渉色を示す．

④ 普通角せん石：長柱状をなしていることが多く，屈折率は高く，1.614～1.701で，カナダバルサムに固定したものは，粒子の表面が平滑な感じで，輪郭がはっきり見える．粒子の周辺が丸味を帯びていたり，くびれのある場合もある．多色性は強く，X′＝黄緑，Z′＝濃緑である．クロスニコル下では，黄～赤の美しい干渉色を示す．消光角はC∧Z′＝＜20°である．

⑤ 磁鉄鉱：黒色の粒状物で，きれいな等軸晶系を示すものもある．不透明鉱物であるため，反射光で観察する．表面が黒エナメルのような光沢を持ち，または銀色に輝くもので，磁性があれば，磁鉄鉱である．多色性，消光現象はない．

⑥ 黒雲母：板状で丸味を帯び，褐色または，黒褐色を呈している．屈折率は1.58～1.70で，バルサムに固定したものは，輪郭がはっきり見える．多色性はない．しかし底面と直角な方向では強く，X′＝黄，Z′＝暗褐色である．試料作成時にキラキラ光り，板状を呈していて，針先で何枚にもはがれるものがあれば，雲母の可能性は大きい．

⑦ 岩　片：暗褐色，赤褐色，そのほか種々の色を呈していて一定しない．また粒子の内部も均質でない．不透明鉱物であるため，反射光で観察する．バルサムに固定したものは，輪郭がはっきり見える．粒子の表面が非結晶状態をしているものが多く，ときには輝石類と思われる結晶粒子の表面に，赤褐色の被膜が付着しているものもある．また磁鉄鉱の微結晶を包含しているものもある．軽鉱物の岩片と外観状態が類似していることが多い．

【注解】

1) 土砂は鉱物の破片である砂と，有機物の腐敗などによってできた土との混合物を総称したものである．農産物，貝類，藻類などのように食品によっては，ある程度の土砂の混入が避けにくいものもあるが，土砂が異常に多く混入している食品は，製造や取り扱いの過程において衛生的に好ましくない環境にあったと考えられる．

2) 試料をうすく研磨した薄片（thin section）を結晶光学的に検査する方法もあるが，本法では薄片作成の困難を避け，異物として取り出したものを簡単に鏡検できるようにした．

3) 土砂量が少ない場合は省略してもよい．粒径が0.25 mm以上では観察しにくい．0.125 mm以下の場合は顕微鏡の倍率を上げて観察する．

4) アルミニウム板などに比べて，できるだけ弱く加熱すること，鉱物粒をカナダバルサムに投入し，針先でかき混ぜ，カバーグラスをかぶせる．続いて余分のバルサムをキシロールで拭きとる．

5) ステージを回転すると，鉱物の色が変色して見える．微弱なものは看過されやすいので注意する必要がある．

6) 常に暗黒であるものは等方体であるが，消光（後出）状態の位置にある場合もあるので，ステージを回転して観察する．

7) 視野内において十字線の位置で消光する状態を直消光といい，ずれた位置の場合を斜消光という．斜消光の場合は一定の消光角（十字線とのなす角）を持ち識別上重要な恒数である．

8) クロスニコルの状態で色づいて見える現象であるが，粒子の厚さ（大きさ）によって異なるので注意する必要がある．粒径をできるだけ揃えることは，観察を容易にする．

9) 土砂にはSi，Ca，Mg，Al，Feなどが含まれているが，場合によっては金属片そのほかの混在も考えられるので，他元素の有無についても観察する．

10) ここに掲げた鉱物は，土砂に含まれる鉱物の主要なものである．

次に土砂中に含まれる主な鉱物は鑑別表（**表Ⅰ**）と偏光顕微鏡写真（**巻頭カラー別図Ⅴ**参照）を示す．

11) X′，Z′は鉱物内における偏光波振動方向で，互いに直角であり，付属の検板によって決定できる．多色性の観察には，どの方向での色かを注意する必要がある．

9) ガラス，陶磁器，コンクリート片

2.4.3.3異物の分離，捕集法に従って分離した試料について，次の試験を行う．

3

生活用品試験法

3.1　器具・容器包装および玩具試験法

3.2　香粧品試験法

ただちに洗い落とすもの以外のものは製品100 g中0.3 g以下と規制されている．また本品も指定表示成分となっている．

2)　TCC，CF_3として約0.5 mg程度含有するように試料を採取することが望ましい．せっけん類を試料とする場合，市販品は経時により，水分の含有量が不均一となることが往々にしてあるため，試料を採取する場合，できるだけ中心部から採取することが望ましい．

3)　一般にオクタデシルシラン結合シリカゲルは耐アルカリ性が低くカラムの劣化などに注意を要する．したがって耐アルカリ性の高い充てん剤を使用することが望ましい．

4)　乳液，クリーム，化粧水，せっけんおよびシャンプー中にTCCのみ含有する場合には，カラムにオクタデシルシラン結合シリカゲル，移動相にアセトニトリル・水（7：3）を用いることができる．

5)　**図I**にTCC，CF_3の高速液体クロマトグラムを示した．HPLCの測定条件は本文中に示したがカラムにはCAPCELL PAK SG 120 Aを用いた．

移動相にアセトニトリル・水（7：3）を用いた場合はオキシベンゾン（紫外線吸収剤），またはTCCの配合量の2倍量を超えるトリクロサン（2,4,4′-トリクロロ-2-ヒドロキシジフェニルエーテル）（防腐殺菌剤）が共存する場合は定量値に誤差を生じやすい．オキシベンゾン共存時はアセトニトリル・水（63：37）を用いるとよい．

6)　**図II**にTCCとCF_3の検量線を示した．

文　献

1)　日本公定書協会編：化粧品原料基準第二版注解，p 744，薬事日報社（1984）
2)　同上　p 820
3)　ジョン・J・カバラ編（吉村ら訳）：香粧品，医薬品，防腐・殺菌剤の科学，p 549 フルグランスジャーナル社（1990）

(17)　ハロゲン化フェノール系殺菌剤[1)]

ハロゲン化フェノール系殺菌剤として，ヘキサクロロフェン，ビチオノール，ジクロロフェン，トリブロムサラン，トリクロサンを対象とする．

【注解】　1)　化粧品には，TBS，G-4，BITは配合が禁止されている．ハロゲン化フェノール系殺菌剤の構造式を示す．

G-11は白色～淡黄かっ色の結晶粉末でにおいはないか，またはわずかにフェノール様のにおいがある．「粧原基」（文献1）では融点は160～167°である．アセトンに溶けやすく，エタノール，エーテル，クロロホルム，プロピレングリコール，ポリエチレングリコール400に可溶であるが水にはほとんど溶けない（文献2）．

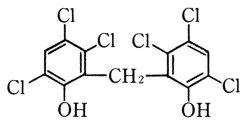
抗菌スペクトル（文献3）を**表I**に示した．

G-11は化粧品品質基準においては配合量は100 g中0.1 g以下と規制されている．また，昭和47年3月2日（薬発第179号）にG-11に関する医薬部外品の取り扱いについて浴用剤などの新規承認に係る規制が通知されている．

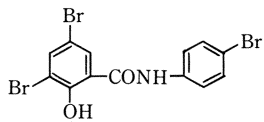
2個の水酸基はハロゲン化ジフェノール基であるため，化粧せっけんなどのアルカリの存在で1個の水酸基がフェラートを形成し，もう1個の水酸基が殺菌力を表す．

G 11はグラム陽性菌に対して特に有効で，グラム陰性菌には効力が弱く，抗酸性菌，菌胞子，カビおよびスピロヘータにはほとんど無効である．石炭酸係数125である．

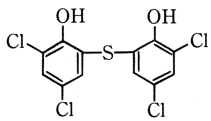
本品の毒性はマウスへの経口投与でLD_{50}は160 mg/kgであり特に高いともいえないが，ほかのハロゲン系殺菌剤と同様に光感作アレルギーの原因物質の一つとさ



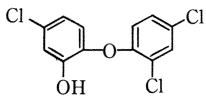
G-11 (2, 2′-methylenebis (3, 4, 6-trichlorophenol)



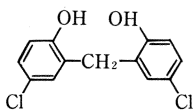
TBS (3, 4′, 5- trlbromosallcylanilide)



BIT (Bithionol)



DP-300 (2, 4, 4′-trichloro 2′-hydroxydiphenyl ehter)



G-4 (Dichlorophene)

表 I　G-11 の抗菌スペクトル（文献 3）

Test organisms (-10^6 CFU/ml)	最小発育阻止濃度(μg/ml) (serial dilution test; incubation times of 24 and 72 hr)
Staphylococcus aureus	0.5
Escherichia coli	12.5
Klebsiella pneumoniae	12.5
Pseudomonas aeruginosa	250
Pseudomonas fluorescens	250
Pseudomonas cepacia	250
Candida albicans	1,000
Aspergillus niger	300
Penictllium notatum	300

れ，また 1972 年フランスで G 11 を高濃度に配合されたベビーパウダーの使用によって乳児が多数死亡するという事故が報告された．

G 11 はせっけん，クリーム類，ベビーパウダー，デオドラント，シャンプー，ヘアトニックなどに医薬部外品としては 1～3 %配合することもあるが，前述のように化粧品はその品質基準によって 0.1 %までの配合が認められている．現在市販の医薬部外品および化粧品の配合量は，一般に低値となり，また，これらに配合使用することも少なくなった．

昭和 55 年 9 月 26 日公布の厚生省告示第 167 号によって，G 11 を含有する化粧品にあっては，その名称を容器に記載することが定められた．

ビチオノール，2,2′-Thio bis(4,6-dichlorophenol)：本品はほとんど無臭で，白色の結晶性粉末で，アセトンに溶けやすく，エーテルに溶け，エタノール，クロロホルムにわずかに溶けるが，水にほとんど溶けない．本品はアルカリの存在で 1 個の水酸基が中和され，もう一つの水酸基によって殺菌力を発揮する．これは G 11 の場合と同様である．

皮膚の臭気や感染の主原因であるグラム陽性球菌に対して特に有効であるので，主として消毒用せっけんに用いられた．しかし，本品は光線過敏症の原因物質であるため昭和 45 年 4 月 4 日厚生省告示第 72 号の化粧品品質基準改正によりその使用が禁止された．

ジクロロフェン，2,2′-Methylene bis (4-chlorophenol)：本品は商品名 Compound G4 (Sindar Corp.) ともいわれる．白色粉末で，わずかにフェノール臭がある．アセトン，アルコールに溶けるが，水には溶けにくい．

本品は光線過敏症の原因物質の一つであるとされ，化粧品品質基準で使用を禁止されている．

トリブロムサラン，3,4′,5-Tribromo salicylanilide：白色の微細な粉末で，わずかにフェノール様のにおいがあり，アセトンに溶けやすく，メタノール，クロロホルムにはわずかに溶けるが，ベンゼン，水にはほとんど溶けない．

ダイヤフェン(商品名)は 4′,5-dibromosalicylanilide と本品との混合物である．

本品は光線過敏症の原因物質であるため，昭和 51 年 1 月 26 日付厚生省通知により，医薬品，医薬部外品，化粧品中への配合を禁止された．

文　献

1) 日本公定書協会編：化粧品原料基準第二版注解，p. 911 薬事日報社(1984)
2) 同上 p. 912
3) ジョン・J・カバラ編（吉村ら訳）：香粧品医薬品防腐・殺菌剤の科学，P. 546 フレグランスジャーナル社（1990）
4) 厚生省薬務局審査課監修：化粧品原料基準外成分規格 1993，p. 682 薬事日報社（1993）
5) 3)と同じ p. 547

表 II　DP-300 の抗菌スペクトル（文献 5）

Test organisms (-10^6 CFU/ml)	最小殺菌濃度(μg/ml) (suspension test ;contact times of 10 min)	最小発育阻止濃度(μg/ml) (serial dilution test ;incubation times of 24 and 72 hr)
Staphylococcus aureus	25	0.1
Streptococcus faecalis		10
Escherichia coli	500	5
Klebsiella pneumoniae		5
Proteus vulgaris		1
Pseudomonas aeruginosa		>300
Candida albicans	25	10
Saccharomyces cerevisiae		10
Aspergillus niger		100
Trichophyton spp.		10
Penicillium notatum		50
Chaetomium globosum		100

1) **薄層クロマトグラフィーによる定性**[1]

本法はシャンプー，せっけん，ヘアートニック，クリーム，ベビーパウダー，デオドラントなどに適用することができる．

〔試　薬〕 ① ヘキサクロロフェン標準溶液：ヘキサクロロフェン（ベンゼンから再結晶mp 164～165°）50.0 mg をはかりアセトンに溶かして 50.0 m*l* とする．暗所に保存する．

② ビチオノール標準溶液：ビチオノール（ベンゼンから再結晶 mp 188°）50.0 mg をはかりアセトンに溶かして 50.0 m*l* とする．

暗所に保存する．

③ ジクロロフェン標準溶液：ジクロロフェン（トルエンから再結晶 mp 177～178°）50.0 mg をはかりアセトンに溶かして 50.0 m*l* とする．暗所に保存する．

④ トリブロムサラン標準溶液：トリブロムサラン（アセトンから再結晶 mp 227～228°）50.0 mg をはかりアセトンに溶かして 50.0 m*l* とする．暗所に保存する．

⑤ エタノール・ヘキサン混液：無水エタノール・*n*-ヘキサン（1：9）．

⑥ イオン交換セルロース：DEAE-セルローズ[2]（交換容量約 0.9 meq/g のもの）を 50 倍量の 0.1 NHCl に浸し，これをガラス漏斗上に移してろ過し，ついで 20 倍量のアセトン，30 倍量の 0.1 NNaOH を用いて順次洗い OH 型としたのち，十分に水洗いする．

つぎに 20 倍量のアセトンで洗い，吸引してアセトンを除き，風乾後エタノール・ヘキサン混液中に保存する．

⑦ けい光剤入りシリカゲル：けい光剤入り薄層クロマトグラフィー用．

⑧ アルミナ（塩基性）：薄層クロマトグラフィー用．

⑨ 展開溶媒：石油エーテル・酢酸（88：12）

⑩ 発色液：i）濃 NH_3 水，ii）2％4-アミノアンチピリン・エタノール溶液，iii）8％$K_3[Fe(CN)_6]$溶液，iv）2％$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ エタノール溶液，v）2％$K_3[Fe(CN)_6]$溶液．

⑪ HCl・アセトン混液：HCl 9.5 m*l* にアセトンを加えて 100 m*l* とする．

用時調製する．

〔装　置〕 ① イオン交換カラム柱：内径 10 mm，長さ 200 mm の活せん付ガラス管の下部にガラスろ過器（No. 2）を有するかまたはガラス綿をつめたものにイオン交換セルロースをあらかじめエタノール・ヘキサン混液で懸濁させ，カラムに気泡が生じないように注意して流し込み，約 80 mm の高さのカラムを調製する[3]．

② 紫外線発生装置：254 nm 付近の紫外線で 8 W 以上の線量を有するもの．

③ シリカゲル薄層プレート：シリカゲル 30 g に水約 65 m*l* を加えて振り混ぜ 0.25～0.3 mm の薄層を調製する．105～110°，30 分間乾燥し，乾燥箱中で放冷し，保存する．

④ 硝酸銀-アルミナ薄層プレート：$AgNO_3$ 0.12 g をなるべく少量の水に溶かし，エタノール 30 m*l* を加えた溶液にアルミナ（塩基性）20 g を加えて懸濁させ 0.25～0.3 nm の薄層を調製する．風乾後，遮光した乾燥箱中に保存する．

〔試験溶液の調製〕 試料[4]はハロゲン化フェノール系殺菌剤約 0.5 mg 以上を含む量を精密にはかり（一般にはベビーパウダー，デオドラント，シャンプー，ヘアートニックでは約 10 g，せっけんおよびクリームでは 0.5 g 程度が望ましい），100 m*l* のフラスコに入れたエタノール・ヘキサン混液 50 m*l*，2 NH_2SO_4 2 m*l* を加え，還流冷却器をつけ水浴上で 30 分間加温する[5]．沈殿物のある場合はガラスろ過器（No. 3）でろ過し，残留物をエタノール・ヘキサン混液 5 m*l* で洗い，洗液をさきのろ液と合わせ，分液漏斗に移し，ヘキサン層を分取する．分取したヘキサン層を水 10 m*l* で洗い，無水 H_2SO_4 で脱水したのちイオン交換カラムに 0.5 m*l*/min の流速で流す[6]．

次の油分などの妨害物質を除くためヘキサン 50 m*l* で洗ったのち，洗液を捨てアセトン 10 m*l*，HCl・アセトン混液 2 m*l*，さらにアセトン 20 m*l* を順次流してハロゲン化フェノールを溶出させる[7]．溶出液

を水浴上で加温し溶媒を留去する．留去しきれないでわずかに残存するHClを除くため，さらにエタノール5 m*l*ずつを加えて加温し留去する．この操作を2回繰り返したのち，残留物にアセトン2.0 m*l*を正確に加えて溶かし試験溶液とする．

〔試験操作〕 薄層板の下端から2 cmのところを原点とし，試験溶液5～20 μlおよび各殺菌剤の標準溶液2 μlを約1 cmの間隔においてそれぞれ塗布し，風乾したのち展開溶媒による上昇法で10 cm展開する．展開終了後，薄層を風乾し，シリカゲル薄層を用いたときは，発色液ⅰ)～ⅲ)またはⅳ)～ⅴ)を順次噴霧するときヘキサクロロフェン，ジクロロフェンが存在すれば，両者ともⅰ)～ⅲ)は赤，ⅳ)～ⅴ)は青色のスポットが，ビチオノール，トリブロムサランが存在すれば両者ともⅰ)～ⅲ)は紫，ⅳ)～ⅴ)は青色のスポットが，また，けい光剤入りシリカゲルを用いた場合は紫外線照射下にそれぞれの*Rf*の位置にけい光剤をバックに暗黒色のスポットが現れる．特にこの場合，トリブロムサランは青白色のけい光が観察されるので容易に検出される．

さらに硝酸銀-アルミナ薄層を用いたときには紫外線発生装置から10 cm以内におき30分間照射を行うときハロゲン化フェノール系殺菌剤が存在すれば灰～灰黒色のスポットが観察される．なお判定には，試験溶液および標準溶液から得られたスポットの*Rf*値と色調を比較する[8][9]．

【注解】 1) 本法はDEAE-セルロースイオン交換カラムにハロゲン化フェノール系殺菌剤を交換吸着させ，エタノール・ヘキサン混液で洗い油分などを除いたのち，アセトンとHCl・アセトン混液を流すことによってG 11などの殺菌剤を定量的に溶出する方法である（文献1）．薄層クロマトグラフィーを行い，フェノール基およびハロゲン呈色試薬の使用により，得られる*Rf*と呈色からG 11などの定性を行う．

2) DEAE-セルロースは，Brown社のものでは交換容量0.89～0.92 meq/g（Cl型）に相当し，Serva社のものは交換容量が約0.68 meq/gと小さく，またmeshが細い．前者のほうが使用に適している．

3) イオン交換セルロースの気泡を除くには，セルロースを流し込んだのち，細いガラス棒を用いて，上下にゆるやかにかき混る操作を行うとよい．

4) 医薬部外品と化粧品へのG 11の配合は大きな差があり，摂取量を一律に規定することは困難である．クリームではG 11の配合量に関係なく1 g以上の試料の採取は前処理が完全に行いにくくなる場合も多いので注意を要する．

ベビーパウダー，デオドラント，シャンプー，ヘアトニックにおいては必要に応じて10 gまで摂取量を増加しても前処理に影響しない．

5) エタノール・ヘキサン混液中にH_2SO_4酸性で試料中のハロゲン化フェノール系殺菌剤を温時抽出する．せっけんなども遊離脂肪酸となり完全に溶解する．この段階では特に水などを添加しないことと，エタノールの共存によって界面活性剤などの影響によるエマルジョンを起こしにくいことが特徴である．

また，クリームなどではエタノール・ヘキサンの混合比を1：1とか9：1に変化させて抽出すると，O/W型，W/O型のいずれもあとで水洗処理を施しても均一

表Ⅰ ハロゲン化フェノール系殺菌剤の*Rf*値と検出感度

プレート	シリカゲル			0.4％硝酸銀含有アルミナ	
物質名	*Rf*値 溶媒[3]	色調および検出感度（μg）		*Rf*値[2]	検出感度（μg） UV照射（254 nm）
		アミノアンチピリン法	$FeCl_3$法		
ヘキサクロロフェン	0.41	赤　5	青　3	0.56	1
ジクロロフェン	0.15	赤　5	青　1	0.17	1
ブロムクロロフェン	0.48	赤紫 5	青　3	0.64	1
ビチオノール	0.43	紫　5	青　5	0.52	1
サリチル酸	0.08	赤　5	青　1	—	—
テトラブロモ-*o*-クレゾール	0.42	紫 10	青　5	0.46	5
トリブロムサラン	0.43	紫 10	青　5	0.47	5
パラフェノールスルホン酸亜鉛	0	赤　5	青　3	—	—

透明な液が得られないし，カラムに流した場合，流下速度が低下し，定量的な吸着の阻害がみられる．

また，本混液のエタノールをメタノール，イソプロパノール，ジオキサンに変えても良好な結果は得られない．

6) DEAE-セルロースの代わりにGE-セルロース，ECTEOLA-セルローズではハロゲン化フェノール系殺菌剤は吸着しない．また，ダウエックス2-X8などの陰イオン交換樹脂では吸着は完全であっても，至適溶離条件を見い出すことは困難である．

7) ハロゲン化フェノール系殺菌剤のうちブロムクロロフェンは定量的にイオン交換後，溶出される．また，テトラブロモ-*o*-クレゾール，殺菌剤であるパラフェノールスルホン酸亜鉛はほぼ定量的に交換吸着するが，脱着しにくく完全な遊離は認められなかった．

8) 本薄層クロマトグラフィーによるフェノール系殺菌剤の*Rf*値および検出感度を**表I**に示す．

9) フェノール類の薄層クロマト用発色液i)，ii)，iii)の順に噴霧した方が，ii)，iii)，i)に噴霧したときより，バックグランドの着色が少なく，検出感度が良い結果が得られる．

文 献

1) 風間成孔ら：東京都衛研年報，**24**，147 (1972)

---

2) ガスクロマトグラフィーによる定性および定量[1)]

本法はシャンプー，石けん，ヘアートニック，クリーム，ベビーパウダー，デオドラントなどに適用することができる．

〔試 薬〕 ① ハロゲン化フェノール系殺菌剤標準溶液：i) 水素イオン化型検出器 (FID) の場合：1)の標準溶液①～④をそれぞれ用いる．

ii) 電子捕獲型検出器 (ECD) の場合：1)の①～④の標準溶液一定量にアセトンを加え500倍にうすめる．暗所に保存する．

② 内部標準溶液 i) FIDの場合：Tedion (2,4,5,4′-tetrachloro diphenyl sulfone) 10.0 mgをアセトンに溶かして正確に10.0 m*l*とする．

ii) ECDの場合：FIDの場合の内部標準溶液一定量にアセトンを加え2500倍にうすめる．

〔装 置〕 ① ガスクロマトグラフ：水素イオン化型検出器 (FID) または^{63}Ni電子捕獲型検出器 (ECD) 付き．

〔試験溶液の調製〕 3.3.1(19)1) に従って得た試験溶液1.0 m*l*を正確にとり，水浴上で蒸発乾固する．

FIDによる場合は内部標準溶液i) 0.50 m*l*に溶かしこれを試験溶液とする．

ECDによる場合は内部標準溶液ii) 0.50 m*l*に溶かしこれを試験溶液とする．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィーの条件

① FIDの場合

固定液相：シリコンGESE-30 (1.5 %)[2)]

固定相担体：酸洗いしたのちシラン処理をしたクロモソルブG (80～100 mesh)

カラム：ガラス製 (3 mm i.d. ×2 m)

カラム温度：250°，検出器温度：280°，試料注入部温度：280°

キャリヤーガスおよび流量：N_2 60 m*l*/min

② ECDの場合

固定液相：シリコンGESE-30 (1.5 %)

固定相担体：酸洗いしたのちシラン処理をしたクロモソルブG (80～100 mesh)

カラム：ガラス製 (4 mm i.d. ×1 m)

カラム温度：250°，検出器温度：300°，試料注入部温度：250°

キャリヤーガスおよび流量：N_2，40 m*l*/min

定 性：FIDならびにECD標準溶液1～2.5 μlおよび標準溶液に等容量のFIDならびにECDの内部標準溶液を加えた溶液2～5 μlをとり測定条件に従ってクロマトグラフィーを行い，このガスクロマトグラムについて各成分のピークの保持時間を測定し内部標準との相対保持時間を求める．

試験溶液については1～5 μlをとり，同様にガスクロマトグラフィーを行い，ピークの相対保持時間を

求め，標準溶液のそれと比較して同定を行う[3]．

定　量：FID ならびに ECD の場合の各試験溶液 1～5 μl について検量線作成の場合と同じ条件でクロマトグラムをとりハロゲン化フェノールのピーク高と内部標準物質のそれとの比から検量線によってその濃度を求め試料中の含有量を算出する[4]．

検量線の作成：① FID の場合：FID の場合の内部標準溶液；i）0.50 ml にアセトンで適宜うすめた標準溶液 0.50 ml を加え，1 ml あたりハロゲン化フェノール 0.25，0.5，1.0，1.5，2.0，2.5 mg を含む標準系列を作製しそれぞれ 5 μl を測定条件に従ってガスクロマトグラフに注入する．おのおののピーク高を測定し，内部標準に対する個々のピーク高比を求める．横軸に濃度，縦軸にピーク高比をとり検量線を作る．

② ECD の場合：ECD の場合の内部標準溶液；ii）0.50 ml にアセトンで適宜うすめた標準溶液 0.50 ml を加え，1 ml あたりハロゲン化フェノール 1，2，3，4，5 μg を含む標準系列を作製しそれぞれ 5 μl を測定条件に従ってガスクロマトグラフに注入する．以下 FID の場合と同様に行い検量線を作る．

【注解】 1）G 11 などのフェノール性水酸基をトリメチルシリル（TMS）化し易揮発性にして分析する方法があるが，TMS 化そのものの回収率に問題があり定量性に乏しいので今回は採用しなかった．

2）シリコン GE SE-30 は General Electric 社のもの，またはこれと同等の性能をもつものがよい．

3）G 11 および数種殺菌剤と内部標準物質のガスクロマトグラムを**図 I**（文献 1）に，保持時間と相対保持時間を**表 I** に示した．

また，ハロゲン化フェノール系殺菌剤の検出感度は FID および ECD の試験溶液としてそれぞれ約 0.1 mg/ml，0.5 μg/ml である．

4）G 11 の場合，FID および ECD の試験溶液として，それぞれ 0.25～3 mg/ml，1～5 μg/ml の範囲でより直線性を示す．各種化粧品に対する添加回収率は 95～100 %で，変動係数は 0.7～1.7 %である．

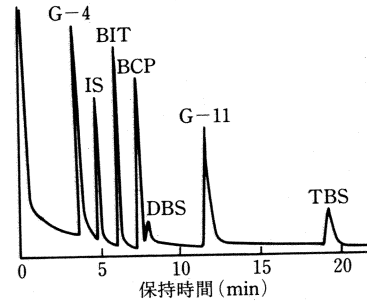


図 I　殺菌剤のガスクロマトグラフ

文　献

1）風間成孔ら：衛生化学，**20**，248（1974）

表 I　G 11 ならびに数種殺菌剤と内部標準物質の保持時間および相対保持時間

物質名		FID		ECD	
		保持時間（分）	相対保持時間	保持時間（分）	相対保持時間
ジクロロフェン	G-4	3.6	0.72	3.4	0.87
ビチオノール	BIT	6.2	1.24	4.3	1.10
ブロムクロロフェン	BCP	7.5	1.50	5.4	1.38
3,5-ジブロモサルチルアニリド	DBS	8.1	1.62	6.0	1.54
ヘキサクロロフェン	G-11	11.8	2.36	9.4	2.41
トリブロムサラン	TBS	19.5	3.90	15.2	3.90

3) 高速液体クロマトグラフィーによる定性および定量

本法はシャンプーおよびせっけん中の上記4成分のハロゲン化フェノール系殺菌剤およびトリクロサンに適用できる．

〔試　薬〕 ① ヘキサクロロフェン（G—11）標準溶液：17) ①に準ずる．但し，アセトンの代わりにメタノールを用いる．

② ビチオノール（BIT）標準溶液：(17)1) ②に準ずる．ただし，アセトンの代わりにメタノールを用いる．

③ ジクロロフェン（G-4）標準溶液：(17)1) ③に準ずる．ただし，アセトンの代わりにメタノールを用いる．

④ トリブロムサラン（TBS）標準溶液：(17)1) ④に準ずる．ただし，アセトンの代わりにメタノールを用いる．

⑤ トリクロサン（DP-300）標準溶液：DP-300 50.0 mg をはかり，メタノールに溶かして 50.0 m*l* とする．

⑥ 高速液体クロマトグラフ用カラム充てん剤：オクタデシルシラン結合シリカゲル（5～10 μm）

⑦ 高速液体クロマトグラフ用移動相：

i）アセトニトリル・水・酢酸（70：30：2）

ii）メタノール・水（75：25）[1]

〔装　置〕 ① 高速液体クロマトグラフ：紫外部吸収検出器付き．

② 高速液体クロマトグラフ用カラム：ステンレススチール製カラム（4.6 mmi.d.×250 mm）にカラム充てん剤をつめたもの．

〔試験溶液の調製〕 試料約 1.0 g を精密にはかり，メタノール約 40 m*l* を加え，超音波浴を用いてよく分散または溶解させたのち，全量を 50.0 m*l* とし，不溶物があれば 0.45 μm のメンブランフィルターを用いてろ過し，試験溶液とする．

〔試験操作〕

高速液体クロマトグラフィーの条件

カラム：オクタデシルシラン結合シリカゲル[2]

移動相：i）アセトニトリル・水・酢酸（70：30：2）

ii）メタノール・水（75：25）

カラム温度：40°

流　速：1 m*l*/min.

検出波長：290 nm

定　性：各標準溶液 1 m*l* にメタノールを加えて 50 m*l* とした溶液（20 μg/m*l*）10 μ*l* について高速液体クロマトグラフィーを行い，得られたクロマトグラムから保持時間を求める．次に，試験溶液 10 μ*l* についても同様に操作して，その保持時間を求め，各標準溶液のそれと比較して定性を行う[3]．

定　量：試験溶液 10 μ*l* について高速液体クロマトグラフィーを行い，得られたクロマトグラムのピーク面積を測定し，別に作成した検量線から試験溶液中の各ハロゲン化フェノール濃度 A（μg/m*l*）を求め，試料 100 g 中の含有量を算出する．

検量線の作成：各々標準溶液をメタノールで希釈し，1 m*l* あたり，5.0，10.0，20.0，30.0 および 40.0 μg を含む標準系列を作り，各 10 μ*l* を高速液体クロマトグラフに注入し，得られた各々のピーク面積と濃度から検量線を作成する．

計　算：

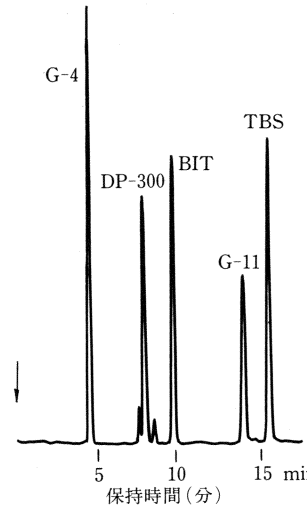
試料 100 g 中の各ハロゲン化フェノール含有量（mg）

$$=\frac{A\times 50}{\text{試料採取量(g)}}\times\frac{1}{1000}\times 100$$

【注解】 1) 移動相（ii）は（i）でG-4の不純物とDP-300の分離が達成できない場合DP-300の試験には有用である．

2) カラムの選定にあたってTBSの不純物がDP-300とBITの間に完全に分離するものを用いるとよい．なお，カラムはCAPCELLPAK C 18 SG 120 (4.6 mm i.d.×150または250 mm)．LiChrospher 100 RP－18(e) (4.6 mm i.d.×250 mm)，TSKgel ODS-80 Tm(4.6 mm i.d.×150 mm)．Wakosil-II 5 C 18 HG (4.6 mm i.d.×250 mm)．Lカラム (4.6 mm i.d.×250 mm) を用いる．Lカラムを用いた時のクロマトグラムを**図I**に示す．その他の測定条件は本文と同じ．

3) 特にせっけんなどにおいては香料の配合濃度が高い場合それらがプラスの妨害を受ける事がある．配合禁止成分が検出された場合は 1) の薄層クロマトグラフィー，2) のガスクロマトグラフィーによる試験など二種以上，さらに必要に応じてガスクロマトグラフィー/質量分析，LC-多波長検出器などによる確認が必要である．



図I ハロゲン化フェール類の高速液体クロマトグラム

(22) ホルムアルデヒド[1)]

1) アセチルアセトンによる定量法

本法は化粧水，クリーム，乳液，シャンプーおよびリンスに適用する．

〔試　薬〕 ① ホルムアルデヒド標準溶液[2)]：1.2.1(9)1)(p.109)〔試　薬〕①に従う．ただし，標準溶液の濃度は1～4 μgHCHO/m*l* の必要濃度とする（用時調製）．また試験溶液の調製第2法を使用する場合は水で希釈する代りに30%エタノール溶液で希釈する．

② アセチルアセトン溶液：1.2.1(9)1)(p.109)〔試　薬〕②と同じ．

③ 酢酸アンモニウム溶液：酢酸アンモニウム 150 g を水に溶かし，これに酢酸 3 m*l* および水を加えて 1,000 m*l* とする．

〔試験溶液の調製〕 ① 第1法[3)]：試料約1 g を精密に量り，25%硫酸ナトリウム溶液 20 m*l* を加えてかき混ぜたのち，水を加えて 50.0 m*l* とする．40°の水溶中に時々振り混ぜながら1時間放置したのち，水冷し室温に戻す．液が透明な場合はそのまま，混濁または不溶物がある場合は，3500 rpm で10分間遠心，またはガラスろ過器（No.2）でろ過し，上澄液または，ろ液を試験溶液とする[5)]．

よりEDTAの方が錯体生成能が強く，Bi-EDTAの安定性も高い．

したがってBi-チオ尿素錯塩をEDTAで滴定すれば，終点においてチオ尿素錯塩の黄色が消え無色となる．

試験溶液50 m*l*に対して，チオ尿素の量が0.5～1.0 gでは，pH 1.5～2.1において鋭敏な終末点を示すが，このpH範囲外では終末点が不明瞭となるのでpHを1.8に調整する．

なおHg^{2+}共存下でBi^{3+}をEDTA法で定量した結果，Hg^{2+}はHg^{2+}：Bi^{3+}＝5～50 mg：9.81 mgでも影響しないことを認めた〔衛生試報，No. 75（昭和32）〕．

文　献

1)　Fritz, J. S.：Anal. Chem., 26, 1978 (1954)

（8）フッ化物[1)]

歯磨中のフッ化物の定量に適用する[2)]．

1)　ランタンアリザリンコンプレクソンによる定量法

〔試　薬〕　1.1.6(9)1)（p.72）による．

〔装　置〕　図3.3.1-2の装置を用いる．

〔試験溶液の調製〕　試料約0.5 gを精密にはかり[3)]，2 N NaOH溶液3 m*l*を加え[4)]，よくかき混ぜながら弱火で約5分間加熱したのち，水50 m*l*を用いて蒸留フラスコに入れ，径2～3 mmのガラス玉約10個，H_2SO_4，40 m*l*を加えついでフラスコを図3.3.1-2のように装置したのち，蒸留を始め，留液を200.0 m*l*の共せん付メスシリンダーに受ける．以下2.4.1.3(12)1)(p.588)に従って行う．なお，蒸留後，水を加えて200.0 m*l*とし[5)]，よく混和した液20 m*l*を正確にとり，50.0 m*l*とし試験溶液とする．

〔試験操作〕　1.1.6(9)1)による．

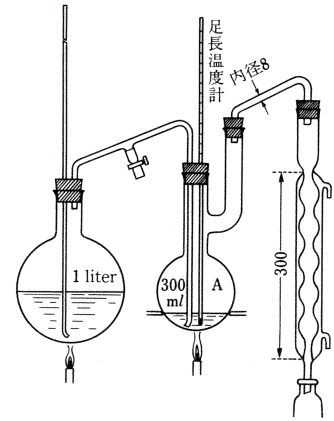


図 3.3.1-2　フッ素蒸留装置（単位：mm）

【注解】　1)　フッ素のむし歯予防の主な作用機構は，“$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2+nF^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-n}F_n$の反応によりフルオルアパタイトが生成し，むし歯になりにくい歯にする”ことと“口腔内微生物の抗酵素である”ことと考えられて，多くの人々にフッ素のむし歯予防効果が確認されている．

そのためにフッ素は水道水に添加されたり，歯牙に直接塗布されたり，歯磨に配合されたりして広く使用されている．

歯磨中のフッ素は，歯を磨く間に歯の表面に作用するものであり，歯磨基剤組成に合わした適切なフッ化物が選ばれ，安定に配合されていることが必要とされる．

現在わが国で市販されているフッ素入り歯磨には，Na_2PO_3F，SnF_2，NaFが使用されており，取り扱いやすさからNa_2PO_3Fが汎用されている．これらの配合量は歯磨基剤由来のF量を含めてF量として1 mg/g以下となるように指導を受けている．

これらのフッ化物を配合した歯磨には，むし歯予防効果のあることが臨床的に評価されている．

なお，フッ素の安全性，有効性については「特集，フッ素：歯界展望，50，No.5～6（1977）」を参考にするとよい．1.1.6（9）の〔注解〕参照のこと．

2)　歯磨中のフッ化物の定量法には，現在は本吸光光度法以外にイオン電極法（アナログ式とデジタル式がある）が利用されている．イオン電極法は，硫酸酸性水蒸気蒸留法を必要とせず，単に試料を2 M $HClO_4$や希硫酸で数分間加水分解する程度の簡便な方法である．ただし，ケイ酸やケイ酸塩を多量に含む歯磨の場合には，測定にやや時間を要することと電極の洗浄に配慮が必要である．また金属イオンの隠ペン剤として，一般系ではシクロヘキサンジアミノ4酢酸（CDTA）が，アルミニウム化合物を含む系では，トリスヒドロキシメチルアミノメタンの添加が必要であり，さらに後者は精度が若干悪いようである．

なお，最近はF^-とPO_3F^{2-}が個々に定量できるHPLC法に基づいたイオンクロマトグラフ法を応用している例もある．

3)　フッ化物配合歯磨中のF量が1 mg/gとすると，試料を0.5 gを採取した場合，理論上の試験溶液のフッ素濃度は1 μg/m*l*である．したがって，含量未知のフッ素を定量するさいは，必要に応じて試料量を増減するとよい．

4)　歯磨にケイ酸またはケイ酸塩が配合されている場合は，これらはH_2SO_4を添加すると凝集して配合されているフッ化物を吸着し，フッ素の回収率を低下させる．そのほのため試料に2 N NaOH溶液3 m*l*を加えて加熱することにより，ケイ酸またはケイ酸塩を一度溶かし，できる限りフッ化物が包含されないようにしている．

5) 一般の歯磨では，170～180 m*l* の留液量を採取すれば満足できるが，ケイ酸やケイ酸塩を多量に含む歯磨では留液量が不足るする場合がある．この場合は，更に留液量を 200 m*l* 採取するとよい．

文　献

1) Koch, G.：Caries Res., **4**, 149 (1970)
2) 大西栄蔵，岡田英五郎，樋出守世，赤田弘正，昆恵子，菅野奈々子，榊原悠紀田郎，森田純司，今村嘉考：口腔衛生学会雑誌，**17**, 69 (1967)
3) 竹内光春，清水秋雄，川崎　徹，木津武久：口腔衛生学会雑誌，**18**, 26 (1968)
4) 片山　剛，飯島洋一，田沢光正，宮沢正人，長田斉，稲葉大輔，氏家高志，鈴木明子，鉄木国友，落合良仁，阿部龍二：口腔衛生学会雑誌，**35**, 393 (1985)
5) 三重県歯科医師会：三重県朝日町における上水道フッ化物添加による齲蝕抑制効果についての調査報告書，人歯（乳歯）における NaF_2 イオン導入並びにフッ素水道水に関する基礎的研究（人歯牙内における F の位置，型，量の分析）
6) Wayne D. Cook：Aust. Dent. J., **26**（5），299 (1981)
7) Chen, S.S., Lulla, H., Sena, F.J. and Reynoso, V.：J. Chromatogr. Sci., **23**, 355 (1985)
8) Jeffrey J. Potter, Audrey E. Hilliker and Geoffrey J. Breen：J. Chromatogr., **367**, 423 (1986)
9) 沢村邦夫：フレーグランスジャーナル臨時増刊，No.5, 57 (1984)

(9) ホ　ウ　酸[1)]

1) クルクマ試験紙による定性法[2)]

〔試　薬〕 2.3.1.3(14)1) (p.590) による．

〔試験操作〕 ベビーパウダーの場合は試料 3～5 g を 500 m*l* のフラスコにとり，水 50 m*l* を加えて激しく振り混ぜたのちろ過し，ろ液に石灰乳を加えてアルカリ性にしたのち蒸発乾燥し，約 500° で灰化する．試料が化粧水の場合は，試料 10～15 m*l* を蒸発ざらにとり，石灰乳を加えてアルカリ性としたのち水浴上で蒸発乾燥し，約 500° 灰化する．以下 (2.3.1.3(14)1) (p.590) により試験する．

2) クルクミンによる定量法[3)]

〔試　薬〕 ① クルクミン溶液：クルクミン 0.1 g をとり酢酸に溶かして 100 m*l* とする．ポリプロピレン製容器に保存する．

② エチルヘキサンジオール (EHD) 溶液：2-エチル-1,3-ヘキサンジオール 10 m*l* をとり，クロロホルムを加えて 100 m*l* とする．ポリプロピレン製容器に保存する．

③ H_3BO_3 標準原液：H_3BO_3（特）をデシケータ（硫酸）中で 5 時間乾燥したもの 500 mg を精密にはかり，水に溶かして 1000 m*l* とし，ホウ酸標準原液とする．ポリプロピレン製容器に保存する．

④ H_3BO_3 標準溶液：ホウ酸標準原液 10 m*l* をとり，水を加えて 1000 m*l* とする．ポリプロピレン製容器に保存する．

$$H_3BO_3 \text{ 標準溶液 } 1\ ml = 5\ \mu g\ H_3BO_3$$

〔試験溶液の調製〕 ① 試料 *W* g (H_3BO_3 として 5～500 μg に相当する量) を磁製るつぼにとり，1% Na_2CO_3 溶液 5 m*l* を加える．このとき試料が酸性であれば，さらにアルカリ性になるまで 1% Na_2CO_3 溶液を加える．これを水浴上で蒸発乾固し，ついでるつぼを電気炉に入れ，約 300° になるまで徐々に昇温し，ついで約 600° で灰化する．

冷後，るつぼの内容物を 10% H_2SO_4 5 m*l* を加えて溶かし，ポリプロピレン製メスフラスコに移し，水を加えて一定量 *V* m*l*（通常 25～100 m*l*）とし，試験溶液とする．

〔試験操作〕 試験溶液 5 m*l* をポリプロピレン製試験管にとり，50% H_2SO_4 1 m*l* を加えてよく振り混ぜる．ついで EHD 溶液 5 m*l* を加え，せんをして約 5 分間振り混ぜ，静置後下層の EHD クロロホルム層を駒込ピペットを用いてとり，乾燥ろ過する．ろ液 1.0 m*l* をポリプロピレン製試験管にとり，クルクミン溶液 1 m*l* および H_2SO_4 0.5 m*l* を加えて混和し，30 分間放置する．ついでエタノール 25 m*l* を加えて希釈し，10 分間以上放置したのち，波長 550 nm における吸光度を測定する．

検量線の作成：別にホウ酸標準溶液 0，1.0，2.0，3.0，4.0 および 5.0 m*l* をそれぞれのポリプロピレン製試験管にとり，それぞれ水を加えて全量を 5 m*l* とし，以下試験溶液と同様に操作して吸光度を測定し，

4

環境試験法

4.1　水質試験法
4.2　鉱泉試験法
4.3　底質試験法
4.4　空気試験法

【注解】 1) 本法は各種リン化合物をペルオキソ二硫酸カリウム溶液で酸化分解して，リン酸イオンとした後，リン酸イオンを 4.1.1(23)2) 原子吸光光度法による定量法 (p.965)にしたがい分析するものである．

2) ペルオキソ二硫酸カリウムによる酸化分解操作により，有機物はほぼ100%分解を受ける．

3) 本法により定量した結果を参考までに**表 I** に示す．

表 I 各種試料中の総リンならびにリン酸イオンの定量

試料		定量値 (mg/l)	
		総リン	リン酸イオン
河川水	a	0.076	0.033
	b	0.527	0.208
	c	0.076	0.055
	d	0.097	0.089
海水	e	0.228	0.189
	f	0.027	0.011
	g	0.024	0.006
湖沼水	h	0.206	0.002
	i	0.043	0.002
地下水	j	0.028	0.002
	k	0.013	0.011
	l	0.075	0.041
	m	0.005	0.001
水道水	n	0.009	0.003
	o	0.015	0.003
雨水	p	0.059	0.014
	q	0.049	0.003
	r	0.008	0.002
	s	0.006	0.002
	t	0.009	0.004

(25) ケイ酸[1)]

ケイ酸は地質に原因して，ほとんどすべての水中に含まれているが，工場排水，一般下水，プランクトンの繁殖などによって増加することもある．

【注解】 1) ケイ素 (Silica, Si) は地殻の構成物質中酸素 (O) について2番目に多い元素である．地殻構成元素のうち Al, Na, Fe, Ca, Mg などよりはるかに多い．

ケイ素はケイ酸 (H_2SiO_3) として動植物に取り込まれ，体内に分布する．

動物においては特に骨の石灰化に関与し，カルシウム代謝と関連性が深いといわれている．

ケイ酸は淡水中に必ず相当量存在する成分である．しかしその溶存量は地域によっても，また河川，湖沼によっても大きく異なる．海水中には塩類効果によるケイ酸の凝集沈殿が生じ溶存量が少ない．

自然水中の溶存状態は次のように種々の形態に分けられる．

- ケイ酸
  - 溶存状態
    - イオン状ケイ酸
    - 分子状ケイ酸
    - コロイド状ケイ酸またはケイ酸塩
  - 懸濁状態
    - 浮遊物中の各種ケイ素化合物
    - 生体物質

一般にケイ酸は地下水に多く，火山地帯を流下する水には多量のケイ酸が含まれるが，河川となって流れる間に凝集沈殿により減少する．また，湖沼などの停滞水では一層少なくなる傾向がある．

日本におけるケイ酸の水中平均濃度は SiO_2 mg/liter として，河川水 24.6～31.8，地下水 36.7～42.1，貧栄養湖および中栄養湖で 1.1～28.1 である．

富栄養湖においては 1.0～41.7 mg/liter を示す．

プランクトンのうちケイ酸が主成分であるケイ藻類は，水中のケイ酸の循環に重要な役割をはたしている．

ケイ酸を多量に含む水を工業用水として用いる場合は，ボイラー用水，パルプ工業用水などには適せず，化学工業，繊維工業などでもケイ酸濃度の低い水を要求するものが少なくない．

1)　モリブデン酸による定量[1]

ケイ酸 10 mg/liter 以下の試料に適する．

〔試　薬〕　①　モリブデン酸アンモニウム溶液：$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ 21.2 g に水約 150 ml を加えて加熱し，$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ の塊がなくなったならば加熱を止め，ただちに 10% NH_3 水を滴加して pH を 7～8 にする[2]．冷後水を加えて全量を 200 ml とし，ろ過してポリエチレン製のびんに保存する．

②　Na_2SO_3 溶液[3]：Na_2SO_3 170 g を，水に溶かして全量を 1 liter とし，密せんして保存する．調製後 2 カ月以上経過したものは使用してはならない．

③　SiO_2 標準溶液[4]：SiO_2 0.2 g および Na_2CO_3 3 g を白金るつぼに入れ，よう融したのち水に溶かしてろ過し，ろ液に水を加えて約 200 ml とし，原液とする．ポリエチレン製びんに保存する．

原液 20.0 ml をとり，つぎの　2）重量法によって定量し，本原液 1 ml 中の SiO_2 の含有量 S (mg) を求め，ついで原液 1000/(10×S) ml をとり，水を加えて全量 1000 ml とし，ポリエチレン製のびんに保存する．

SiO_2 標準溶液 1 ml＝0.10 mg (SiO_2) または 0.13 mg H_2SiO_3 (メタケイ酸)

〔試験操作〕　試料[5] (濁っている場合はあらかじめろ過して澄明にする) 10 ml を比色管にとり，別に数個の同型比色管に SiO_2 標準溶液 0.1，0.2，0.3……1.0 ml を順次にとり，各管に水を加えてそれぞれ 10 ml とし，比較溶液とする．ついで試料および比較溶液の各管に 4% HCl 5 ml および $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 溶液 5 ml を加えて(このとき液温が 20°以下の場合は 20～25° に温める)混和する．5 分間静置したのち[6]，Na_2SO_3 溶液 10 ml を加えて混和して発色させ，水を加えて 50 ml とする．10 分間静置したのち，試料の色相を比較液のそれと比較して，該当する SiO_2 標準溶液の ml 数 a を求め，次式によってケイ酸の mg/liter を算定する．

$$SiO_2\ \text{mg/liter}=0.1\,a\times\frac{1000}{\text{試料(m}l\text{)}}$$

光電比色計で測定する場合は，波長 615～815 nm で測定する[7]．

【注解】　1)　モリブデン酸法の原理は水中に溶解したケイ酸が pH 1.2～1.5 において，モリブデン酸アンモニウムと作用して生ずるケイモリブデン酸を還元して，モリブデンブルーとする反応に基づいており，波長 615～815 nm で吸光度を測定する方法である．

本法の定量範囲は SiO_2 2～10 mg/liter で精度は±1%である．分子分散状またはイオン状ケイ酸はそのまま本法で測定可能であるが，これらが凝集してできたコロイド状のものや鉱物粒子または生物体中のものはこのままでは定量できない．コロイド状ケイ酸は Na_2CO_3 で煮沸すると容易に分子分散状となり定量可能となる．

本法においてタンニン，Fe，H_2S，H_3PO_4 などの共存物質があると妨害される．

リン酸イオンが存在すると，モリブデン酸と反応してリンモリブデン酸の黄色を示し，定量の妨害となるので，操作途中で酒石酸を加えてリンモリブデン酸を分解させて測定すると良い．リン酸イオンが特に多量に存在すると，無色のリンモリブデン酸錯体が生じ，ケイモリブデン酸の呈色を阻害してその測定値を低下させる．また H_2S 0.1 mg/liter，Fe^{3+} 70 mg/liter で妨害されるため，H_2S は酸性として曝気して追出し，Fe^{3+} はイオン交換樹脂を用いて除く方法がある．

2)　$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 溶液の加熱調製時に，強熱すると NH_3 が揮散して次第に濁ってくるから，弱く加熱し $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ の塊がなくなったら加熱を止める．この溶液を NH_3 水で pH 7～8 に調整しないと，次第に沈殿を生じてくる．

3)　SiO_2 が 2 mg/liter 以下の試料に対して Na_2SO_3 を用いると感度が悪いので，還元剤として 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸を用いる．

4)　本法では SiO_2 標準溶液 1 ml＝0.1 mg SiO_2 を採用しているが，岩崎らはコロイドを作っても変化することのない濃度の 50 mg/liter 以下のものを調製してもよいとしている．

5)　本法に用いる試料水はポリエチレン製びんに貯え，採水後速やかに測定する．

6)　ケイモリブデン酸の発色の不完全な間に還元剤を加えると，ケイモリブデン酸の生成をそのまま停止するため，必ず最高発色度に達したのち Na_2SO_3 で還元した方がよい．呈色は 10 分以上静置すれば安定である．

7)　蒸留水を用いて空試験を行い，これを対照液として吸光度を測定する．

本法は SiO_2 1～10 mg/liter の間 Beer の法則にしたがって直線性を示す．検量線から SiO_2 量を測定する．

文　献

1)　岩崎：分析化学，**9**，184 (1960)
2)　青木：日本化学会誌，**72**，15 (1961)
3)　梅崎：日本化学会誌，**82**，847 (1961)

2) 重量法による定量[1),2)]

ケイ酸 20 mg/liter 以上の試料に適する．

〔**試験操作**〕 試料（濁っている場合はあらかじめろ過して澄明にする）100 m*l*～1 liter をビーカーにとり，HCl 酸性とし，白金ざらを用いて水浴上で蒸発乾固し，ついで 120°で約 1 時間乾燥する．冷後 HCl で十分に潤してふたたび水浴上で蒸発乾固し，残留物に HCl を加えて温め，水でうすめ時計ざらでふたをして[3)] 暫時煮沸する．つぎに傾斜して上澄液をろ紙上に移し，ついで沈殿を熱水を用いてろ紙上に移す．

沈殿は熱水でろ液に Cl^- の反応（ろ液 1 滴につき 5% $AgNO_3$ 溶液で確かめる）のなくなるまでよく洗う．

もし試料中に H_2SO_4 および Ca^{2+} の多い場合は，ケイ酸とともに $CaSO_4$ が析出することがあるから，このような場合は，白金ざらの不溶解物をただちにろ紙に移さないで，その上澄液を傾斜してろ紙上に移し，白金ざらには HCl 含有の熱水を加える．ついでこれを水浴上で温めながら，ガラス棒でかき混ぜたのち，静置し，温かいうちにその上澄液をさきのろ紙上に傾斜する．この操作を繰り返して，$CaSO_4$ をまったくとり除いたのち，沈殿を熱水を用いて，さきのろ紙上に集め，沈殿を前と同様に処理して熱水でよく洗う．

沈殿はろ紙とともに 105° で乾燥したのち，白金るつぼに入れ[4)]，初めは低温でろ紙を灰化し，ついで温度を高め 1200°で強熱し，デシケーター中に放冷したのちひょう量し，その残留物の量 a を求める．

つぎにこの残留物に，H_2SO_4 2 滴および HF 10 m*l* を加えて[5)] 蒸発乾固し，さらに 1200° に強熱し，デシケーター中に放冷したのちひょう量し，その残留物の量 b を求める．

別に前と同質，同量の H_2SO_4 および HF を白金るつぼにとり，蒸発乾固し[6)]，さらに 1200° に強熱し，デシケーター中に放冷したのち，ひょう量し，その残留物の量 c を求め，次式によって SiO_2 の量を算定する．

$$SiO_2\ \text{mg/liter} = (a-b+c) \times \frac{1000}{\text{試料(ml)}}$$

【注解】 1) 本法の原理は自然水中のケイ酸塩類を HCl で分解して SiO_2 として沈殿させ，これを HF で H_2SiF_6 に変化させ強熱揮散させる．この時 H_2SiF_6 で揮散した減量から SiO_2 を算出する重量法である．

本法は試料中に SiO_2 20 mg/liter 以上含む場合の定量法としてすぐれている．精度は ±0.2 mg SiO_2 である．比色法における SiO_2 標準溶液の標定は本法を用いて行う．

2) 本法は SiO_2 を含む磁製およびガラス製容器を用いることができない．

3) 室内の浮遊粉じんによる汚染を防ぐため．

4) 白金るつぼはふた付のものを使用し，ろ紙が燃えて残渣が飛散する誤差をさける必要がある．

5) HF はプラスチック製シリンダーを用いてはかる．

6) 混合物が飛散しないように，ドラフト中で徐々に加熱する．

文　献

1) APHA：Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16th Ed. (1985)

(26) 硬　　度[1)]

硬度とは水中の Ca^{2+} および Mg^{2+} 量を，これに対応する $CaCO_3$ の mg/liter に換算して表すものをいう．

硬度は総硬度，カルシウム硬度，マグネシウム硬度，永久硬度および一時硬度の 5 種類がある．

総硬度とは，水中の Ca^{2+} および Mg^{2+} の総量によって示される硬度をいう．

カルシウム硬度とは，水中の Ca^{2+} の総量によって示される硬度をいう．

マグネシウム硬度とは，Mg^{2+} の総量によって示される硬度をいう．

永久硬度とは，硫酸塩，硝酸塩，塩化物などのような煮沸によって析出しない Ca および Ma 塩による硬度をいう．

一時硬度とは，重炭酸塩のような煮沸によって析出する Ca および Ma 塩による硬度をいう．

【注解】 1) 硬度（Hardness）は水中に含まれるアルカリ土類金属塩に基づくが，硬度を支配しているものは Ca 塩，Mg 塩である．地殻中の Ca，Mg は比較的地質に多く含有する元素である．水中の Ca^{2+}，Mg^{2+} は主に地質由来のものであるが，海水，工場排水，下水などの混入に原因することがある．また，水道においては施設のコンクリート構造物からの溶出，水の石灰処理などによって硬度が増加することがある．

半谷の調査による日本における自然水中の Ca，Mg の濃度を**表 I** に示す．また，河川水中 Ca，Mg 濃度が 6.3，2.4 mg/liter，降水中 Ca，Mg が 0.94，0.36 mg/liter の値が示されている．海水中 Ca，Mg 濃度は 400 および 1350 mg/liter である．

硬度の大小は水の使用にあたって種々の影響を与える

表 I　自然水中の濃度（mg/liter）

	Ca	Mg
河　川　水	10.4～13.0	3.8～4.8
地　下　水	17.6～22.0	6.1～7.3

ので，水の特性を試験するうえで重要な項目の一つとなっている．

硬度を表す方法は各国によって異なる．わが国およびアメリカは $CaCO_3$ の mg/liter で表わしている．これに対し，ドイツは CaO 10 mg/liter を含む場合を硬度1度とし，フランスは $CaCO_3$ 10 mg/liter を含む場合を硬度1度としている．さらにイギリスは水1ガロン（4.546 liter）中 $CaCO_3$ 1グレイン（0.0648 g）を含む場合を1度としている．すなわち，これらを換算する場合には，つぎの式による．

$CaCO_3$(mg/liter)×0.056＝ドイツ硬度(度)
$CaCO_3$(mg/liter)×0.07＝イギリス硬度(度)
$CaCO_3$(mg/liter)×0.1＝フランス硬度(度)

従来（昭和25年まで）わが国では多くの場合，ドイツ硬度を用いていた．

硬度は次のように分類できる．

総硬度（Total hardness）
＝Ca 硬度＋Mg 硬度
＝永久硬度（Permanent hardness）
＋一時硬度（Temporary hardness）

すなわち，硬水中の Ca，Mg が重炭酸塩の形で含まれるときは，煮沸すると炭酸を放出して，Ca は $CaCO_3$ を析出し，Mg は一旦 $MgCO_3$ に変化し，さらにそれが加水分解を受け難溶性の $Mg(OH)_2$ を析出沈殿する．

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$
$$Mg(HCO_3)_2 \longrightarrow MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$
$$MgCO_3 + H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow + CO_2$$

したがって，冷水の状態においてだけ，一時的に存在する硬度を一時硬度とよび，その原因が炭酸塩によるので炭酸硬度(Carbonate-hardness)ともよばれる．また，これに対し永久硬度は炭酸塩以外の Ca，Mg の硫酸塩，硝酸塩，塩化物に原因するので，非炭酸硬度（non-carbonate hardness）ともよばれる．

硬度は日常生活に影響するところが大きく，硬度が高過ぎると胃腸を害して下痢を起こす場合がある．また，セッケンを使用する場合に，脂肪酸の Ca 塩の沈殿を生じて洗浄作用を失わせる．その他，調理に用いた場合は味をそこない，タンパク食品の煮えを悪くする．

工業用水としてはボイラーに罐石（scale）を生じ，熱の伝導を悪くし，爆発などを起こす危険性がある．また，紡績工業では染色に悪影響を与える．しかし，日本酒の醸造用には硬度が高目のほうが良いといわれている．

また，総硬度と総アルカリ度の関係から硬度の種類を判定できる．

○総硬度≦総アルカリ度
すべて炭酸硬度である．総アルカリ度と総硬度の差は K^+，Na^+ の炭酸塩である．

○総硬度＞総アルカリ度
総硬度と総アルカリ度の差は非炭酸硬度である（ただし，K^+，Na^+ の炭酸塩を含まないとき）．

Taylor は硬水，軟水をつぎのように分類している．

	総硬度（mg/liter）
軟　水	＜50
中等度の軟水	50～100
軽度の硬水	100～150
中等度の硬水	150～250
硬　水	250～350
非常に高度の硬水	＞350

わが国の水は多くは軟水であるが，ヨーロッパの水は硬水が多い．硬度の高い水は石灰（$Ca(OH)_2$）または炭酸ナトリウム（ソーダ灰：$CaCO_3$）を加えて水中 Ca または Mg の塩類を次に示す化学反応によって沈殿性物質に変化させ除去する軟水化法が一般にとられている．

石灰（$Ca(OH)_2$）の場合

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O$$
$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = MgCO_3 + CaCO_3 + H_2O$$
$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCO_3$$

ソーダ灰（$CaCO_3$）の場合

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$
$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = Mg(OH)_2 + CaCO_3 + Na_2CO_4$$

水道水の水質基準はわが国ではカルシウム，マグネシウム等（硬度）として 300 mg/liter（$CaCO_3$ として），WHO のガイドライン値は硬度 500 mg/liter（$CaCO_3$ として）の値が示されている．

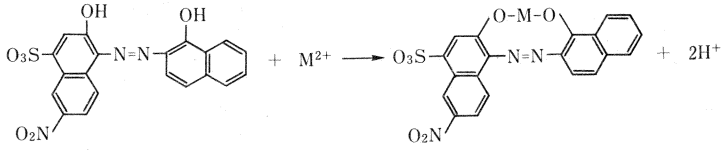
1）総　硬　度[1]

〔試　薬〕　1.1.6(2)1) EDTA による定量法（p.51）に同じ．

〔試験操作〕　試料（濁っている場合は，あらかじめろ過して澄明にする）100 ml を三角フラスコにとり，10% KCN 溶液数滴[2]，0.01 M $MgCl_2$ 溶液 1.0 ml[3]，アンモニア緩衝液 2 ml[4] および EBT 試液 5～6 滴を加えたのち，0.01 M EDTA 溶液で試験溶液の色が青色を呈するまで滴定し[5)~7)]，ここに要した 0.01 M EDTA 溶液（力価 F）の ml 数 b を求め，次式によって総硬度を算定する．

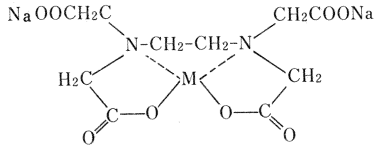
$$\text{総硬度}(CaCO_3\ \text{mg/liter}) = (bF-1)\times\frac{1000}{\text{試料}(\text{m}l)}$$

【注解】 1) 本法の原理は次のごとくである．エリオクロムブラック T (EBT) は pH 10 付近で青色を呈するが，Ca^{2+} および Mg^{2+} などの金属イオンが存在する場合には，キレート生成定数の大きさにしたがい，まず，Mg^{2+}，ついで Ca^{2+} と反応しキレート化合物を生成し，ブドウ赤色を呈する．



EBT (Eriochron black T)　(M: Ca または Mg)　ブドウ赤色錯体

このキレート化合物を含む水溶液に EDTA·2 Na 水溶液を滴下すると，EDTA の方が EBT よりも Ca，Mg に対するキレート生成定数が大きいため，Ca，Mg の順に EDTA が反応し，次に示す無色のキレート化合物が生成し，反応終了（滴定終末点）とともに液の色は遊離した EBT により青色に変化する．



(M: Ca または Mg)

反応の終末点は，Mg-EBT と EDTA の反応のほうが Ca-EBT と EDTA の反応よりも鋭敏で識別しやすく，また，試料中に Ca^{2+}，Mg^{2+} が共存する場合には反応の終末点付近では Mg-EBT のみが存在することになる．そのため，本法ではあらかじめ一定量の Mg^{2+} を加えて滴定終末点の識別を鋭敏にしている．

2) 本法において Cu，Fe，Co，Ni，Mn，Al などのイオンが存在すると，滴定の終末点が不明瞭となるため，KCN はこれら金属イオンのマスキング剤として加えられている．すなわち，Mn^{2+} 50 mg/liter，Al^{3+} 20 mg/liter，Fe^{3+} 5 mg/liter，Cu^{2+} および Co^{2+} では 1 mg/liter まで含まれても KCN 添加によって妨害を受けない．

3) 試料中に Mg^{2+} が存在すれば，0.01 M $MgCl_2$ 溶液を加える操作を省略してもよい．この場合は次式によって総硬度の mg/liter を算出する．

$$\text{総硬度}(CaCO_3\ \text{mg/liter}) = b \times \frac{1000}{\text{試料}\ \text{m}l} \times 1$$

4) 滴定のさいの至適 pH は 10±0.1 と範囲は狭い．pH 10 より酸性側では Mg と色素の錯塩は不安定になり，また，pH 10 以上では $Mg(OH)_2$ が沈殿するので，アンモニア緩衝液が用いられる．

5) EDTA 溶液は軟質ガラス容器では，硬度の原因となる陽イオンを溶出するので，硬質ガラスあるいはポリエチレン製容器に採水する．

6) 0.01 M EDTA 溶液 25 ml を加えても青色を呈しない場合は，改めて試料の少量をとり，蒸留水を加えて 100 ml にしたものについて試験する．

7) EDTA 溶液で滴定する場合は，激しく攪拌しながら滴下し，終末点に近づいたら 3～5 秒間隔で EDTA 溶液を滴下する．

2) カルシウム硬度およびマグネシウム硬度[1)]

〔試　薬〕 1.1.6(2)1) EDTA による定量法 (p.51) と同じ．

〔試験操作〕 試料（濁っている場合は，あらかじめろ過して澄明にする）100 ml を三角フラスコにとり，以下，1.1.6(2)1) EDTA による定量法 (p.51) に従って試験し，次式によって，Ca 硬度を算出する．

$$\text{Ca 硬度}(CaCO_3\ \text{mg/liter}) = bF \times \frac{1000}{\text{試料}(\text{m}l)}$$

b：試料の滴定に用した EDTA の ml 数

F：0.01 M EDTA 溶液の力価

総硬度と Ca 硬度との差を Mg 硬度とする．

$$\text{Mg 硬度}(CaCO_3\ \text{mg/liter}) = [\text{総硬度}(CaCO_3\ \text{mg/liter})] - [\text{Ca 硬度}(CaCO_3\ \text{mg/liter})]$$

【注解】 1) 本法は総硬度と Ca 硬度を測定し，総硬度と Ca 硬度の差から Mg 硬度を求める．Ca 硬度の測定は，試料の pH を 12 以上とし，NN 希釈粉末指示薬〔1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸（NN と略す）〕を用いることによって，Ca と特異的に反応し生成した Ca-NN（赤色）を EDTA で滴定することによって次の反応が進行し，遊離した NN 指示薬の青色に変化した点が滴定終末点である．

$$Ca\text{-}NN + EDTA \longrightarrow Ca\text{-}EDTA + NN$$
赤色　　無色　　青色

以上の条件下ではMgは$Mg(OH)_2$の沈殿物となりEDTAと反応しない．

本法の測定上注意すべき点は，総硬度（p.971）およびカルシウム硬度の項（p.972）を参照されたい．

3) 永久硬度および一時硬度[1]

〔試　薬〕 1.1.6(2)1) EDTAによる定量法（p.51）と同じ．

〔試験操作〕 試料200 mlを三角フラスコにとり，蒸発する水を無炭酸蒸留水[2]で補いながら，30分間弱く煮沸し，冷後無炭酸蒸留水で200 mlとしたのちろ過し，ろ液100 mlをとり，KCN溶液数滴を加えて，以下1) 総硬度（p.971）に従って測定し，永久硬度の量を算定する．

総硬度と永久硬度との差を一時硬度とする．

一時硬度($CaCO_3$ mg/liter)＝〔総硬度($CaCO_3$ mg/liter)〕－〔永久硬度($CaCO_3$ mg/liter)〕

【注解】 1) 永久硬度および一時硬度についての詳細の注解はp.970を参照のこと．

2) 本法において蒸発する水分の補給に使用する蒸留水は，あらかじめ煮沸して炭酸を除いた無炭酸水を用いる．特に炭酸塩の少ない試料においては，炭酸を含む蒸留水を用いると，総硬度と永久硬度の差である一時硬度が算出しにくくなるので，注意すべきである．

(27) シアン化合物[1]

CN^-およびCN化合物は，自然水中にはほとんど含まれていないが，鉱山排水，工場排水などの混入によって含まれることがある．

【注解】 1) シアン化合物はKCN，NaCNなどのHCNの金属塩やフェリシアン化カリウム（$K_3(Fe(CN)_6)$），フェロシアン化カリウム（$K_4(Fe(CN)_6)$）などのシアノ錯塩があるが，後者の毒性は前者に比較してはるかに弱い．

CN化合物は主として金属精錬，銀や銅メッキなどの金属表面処理，コークス製造工場さらには写真，金属製品加工，Au，Agの冶金，柑橘類果樹の害虫駆除，ニトリルの製造，シアノ錯塩の製造などに用いられる．また，シアンガスは船舶，倉庫内の殺ソ剤，害虫の駆除剤として用いられるが，熔鉱炉，石炭乾留，コークス炉などからも発生する．また，セルロイド，合成樹脂などの含窒素化合物の不完全燃焼によっても発生し，タバコの煙中にも約0.04%と相当量含有することが知られている．さらに，水中に含まれるアミノ酸や含窒素化合物を塩素処理することによって，微量のHCNを生成することが報告されている．

このようにCN化合物は広範囲に利用されているため，これら工場や鉱山などの排水によって，水道水源である河川水を汚染し，魚の浮上事故や，地下水を汚染するなどの実例が，毎年多数発生している．そのため，飲料水を対象に試験を行う必要がある．

一般に水中におけるCN化合物を分類すると，水中においてHCN，CN^-を容易に遊離しやすい遊離型CN^-と金属の錯化合物を形成する錯塩型CNとがある．このうち金属錯化合物の種類は多く，Zn，CdのCN錯塩のように容易にCN^-を遊離するものと，Cu，Co，FeなどのCN錯塩のように強酸溶液中でもCN^-を遊離しないものとに別れる．

ヒトに対する致死量（経口）は，HCN 50～100 mg，NaCN 150 mg（最少致死量2,857 μg/kg），KCN 200 mg（最少致死量2,857 μg/kg）とされている．また，$K_4Fe(CN)_6$，$K_3Fe(CN)_6$はきわめて毒性が弱く，HCNの1/1000程度と言われている．CN^-の中毒発現機構は主に細胞に対する呼吸毒であり，チトクロームオキシダーゼの作用を阻害し，細胞原形質の酸化作用を妨害する．

シアン化合物が経口的に摂取された場合は，胃に入って，胃酸によって急激にHCNが遊離し，この時に中毒作用が強まり，多量の場合は，摂取後15～45分たって死亡する．中毒症状は，頭痛，目まい，耳鳴り，嘔吐，意識消失，けいれんなどである．高濃度の場合，呼吸中枢麻痺によって呼吸が停止して死亡する．また，CNイオンは酸化型あるいは還元型の血中ヘモグロビンとはほとんど結合しないが，メトヘモグロビンとは強い親和力を有する．このためシアン中毒の治療にはメトヘモグロビン形成の目的で亜硝酸アミルの吸入や，$NaNO_2$の静脈注射が行われる．生体内で微量CNはSCN^-（ロダンイオン）となって尿中に排泄される．

HCNは魚毒性が強く，魚の種類により異なるが，マスに例をとると0.05mg/literを170時間曝露すると死亡，0.1～0.2 mg/literで1～2日で死亡するなどの報告がある．

我国の水道法における水質基準では検出しないこと（検出限界：0.01 mg/liter以下）と定められている．また，WHO (1984) においては，健康に関係する無機物のガイドラインとしてシアン化合物の値を0.1 mg/literと定めている．

となる．また湖沼，貯水池などの底層や深井戸などの溶存酸素の少ないところや，直射日光により NO_3-N が NO_2-N に還元される．

化学的な還元としては，NO_3-N を含む水が鉄管や鉛管あるいは亜鉛引き鋼管など Fe，Pb，Zn などの給水パイプ中に長く滞溜したり，あるいは Fe を含む砂層を通過する場合などに還元され NO_2-N を生成する．

一般に水中で NO_2-N は NH_3-N，NO_3-N と比較すると検出することは少なく，日本の河川で平均 0.001 mg/liter 以下のものが多いが，還元状態にある水では 0.1～1 mg/liter 以上含まれることもある．

NO_2-N それ自体は自然水中に含有する程度では人の健康に影響しない．

水道法において“NH_3-N と NO_2-N は同時に検出してはならない”という基準があったが，昭和 53 年度において，“NO_2-N と NO_3-N は合計量として 10 mg/liter 以下であること”と改定された．

1)　ジアゾ化法による定量[1)]

本法は亜硝酸性窒素として 0.1 mg/liter 以下の定量に適する．

〔**試　薬**〕 1.1.6(15)1)ジアゾ化法 （p. 8）による定量と同じ．

〔**試験操作**〕 試料（亜硝酸性窒素の濃度 0.1 mg/liter 以下）20.0 m*l* ずつを試験管にとり，以下 1.1.6(15)1)ジアゾ化法による定量 （p. 8）に従って試験し，次式によって亜硝酸性窒素濃度を算出する．

亜硝酸性窒素(Nmg/liter)＝亜硝酸イオン（NO_2^- mg/liter）×0.3043

【**注解**】 1)　本法の定量範囲は試料 20 m*l* とした時　NO_2-N として 0.002～0.2 mg/liter である．

2)　イオンクロマトグラフィーによる定量[1)]

本法は　1)ジアゾ化法より感度は劣るが少量の試料で複雑な試験操作も必要なく選択的に測定できる．

〔**試　薬**〕 一般試験法 1.1.2 イオンクロマトグラフィーの〔試薬〕（p.11）に同じ．

〔**装　置**〕 一般試験法 1.1.2 イオンクロマトグラフィーの〔装置〕（p.11）に同じ．

〔**試験溶液の調製**〕 試料の適量を 0.22 μm のフィルターでろ過し，これを試験溶液とする．

〔**試験操作**〕 一般試験法 1.1.2 イオンクロマトグラフィーの〔試験操作〕の項（p.11）に従って操作する．

【**注解**】 1)　サプレッサー型，ノンサプレッサー型のイオンクロマトグラムでは共に Cl^- のつぎに比較的早くピークが得られる．通常 NO_2-N は微量であることから，試料中に含まれる Cl^- 量によってはピークが重なり測定できない場合もある．NO_2^- は波長 210 nm 付近に吸収があることから，紫外部吸収検出器を用いて測定すれば Cl^- の妨害もなく選択的に測定できる．

(17)　硝酸性窒素[1)]

硝酸性窒素とは，硝酸塩をその窒素量をもって表したものである．

水中の硝酸性窒素は，種々の窒素化合物が酸化を受けて生じた最終成績体で，これが多量に存在することは，その原因であるアンモニア性窒素，亜硝酸性窒素，有機性窒素化合物と関連して衛生上注意を要する．

【**注解**】 1)　硝酸性窒素（NO_3-N）は通常硝酸塩あるいは硝酸イオン NO_3^- などと表現されているが，その量を窒素量で表すことから NO_3-N と表示する．水中の NO_3-N は大部分が動物性有機物質が細菌による酸化分解によって NH_3-N，NO_2-N を経て生成する最終分解産物である．植物性有機物質は腐蝕がおそく，そのうえ NO_3-N の生成量が少ない．

また NO_3-N は肥料の使用，生活排水，下水汚泥の処理，工場排水，塵芥の残査物などによって水への汚染源となる．

水中の NO_3-N の存在は有機物質の最終分解産物であることから，有機物質による過去の汚染を示す．したがって汚染源が遠くはなれていて，近くに汚染源がなく，大腸菌群なども不検出であれば，NO_3-N の存在は汚染の指標とはならない．NO_3-N はこれを多量に含む飲料水を摂取すると乳児にメトヘモグロビン血症を起こすことが知られており，死亡した例がある．

NO_3-N は体内で NO_2-N に容易に還元される．胃の中でも還元するが，pH 値が 4.6 以下であればほとんど還元されない．成人の胃の酸は pH が約 2 であるから，NO_3-N の NO_2-N への還元は少ない．しかし生後数カ月以内の乳児は胃の酸が pH 4 より高いことから NO_3-N が NO_2-N に多く還元される．この NO_2-N はヘモグロビンを酸化して酸素運搬能のない血色素のメトヘモグロビンにする，通常体内のヘモグロビンの 1～2%はメトヘモグロビンの形であるが，10%以上になるとメトヘモグロビン血

症として呼吸においての酸素交換が困難となり，チアノーゼなど臨床的症状が現れる．乳児のメトヘモグロビン血症に共通する最大の原因は使用する水の NO_3-N 濃度が高いことである．WHO では飲料水中の NO_3-N 10 mg/liter 以下の地域では乳児のメトヘモグロビン血症の発症例が報告されていないことからガイドライン値を NO_2-N＋NO_3-N で 10 mg/liter としている．

また還元された NO_2-N は人体内で食品その他に由来する第2級，第3級アミンやアミドと反応し発癌性が疑われるニトロソアミンを生成することが知られている．この反応は人の胃酸の正常な領域 pH 1～5 でおこり，その反応速度は pH 3.5 以下で最大である．ニトロソアミンが生成すると膀胱の疾病と胃酸欠乏症にかかる人が増加する．動物実験においては数種のニトロソアミンの発がん性が証明されているが，人については明らかでない．

---

1)　サリチル酸ナトリウムによる定量法[1)]

本法は Cl^- が 50 mg/liter 以上存在する水では妨害をうける．

〔試　薬〕　1.1.6(14)1)サリチル酸ナトリウムによる定量法（p.79）と同じ．

〔試験操作〕　1.1.6(14)1)に従って試験し，次式によって硝酸性窒素濃度を算出する．

硝酸性窒素(Nmg/liter)＝硝酸イオン(NO_3^- mg/liter)×0.2258

【注解】 1)　この方法による添加回収実験では水道水で 95～107%，地下水で 80～116%，河川水で 87～102% と良好な結果を示したが，Cl^- などが多く混入している下水では 52～99% と良好な結果を得られなかった．

---

2)　イオンクロマトグラフィーによる定量[1)]

本法は少量の試料で複雑な試験操作も必要もなく他のイオンに影響を受けず選択的に測定することができる．

〔試　薬〕　一般試験法 1.1.2 イオンクロマトグラフィーの〔試薬〕（p.11）に同じ．

〔装　置〕　一般試験法 1.1.2 イオンクロマトグラフィーの〔装置〕（p.11）に同じ．

〔試験溶液の調製〕　試料の適量を 0.22 μm のフィルターでろ過し，これを試験溶液とする．

〔試験操作〕　一般試験法 1.1.2 イオンクロマトグラフィーの〔試験操作〕（p.11）に従って操作する．

【注解】 1)　NO_3^- はサプレッサー型，ノンサプレッサー型のイオンクロマトグラフで Br^- と SO_4^{2-} イオンの間に比較的保持時間が分離してピークが得られ，他のイオンの妨害はない．NO_3^- は波長 200 nm 付近に吸収があることから紫外吸収検出器を使用することによって，選択的に，また感度良く測定できる．

サプレッサー型イオンクロマトグラフを使用して，比色法との比較試験では NO_3^- として 0～7.7 mg/liter (20 試料) で相関係数 r＝0.947，1.1～25.1 mg/liter (28 試料) で r＝0.999 と良好な結果を得た．

ノンサプレッサー型イオンクロマトグラフによる比色法との比較試験では，1.9～2.2 mg/liter (8 試料) で r＝0.966，1.1～6.4 mg/liter (8 試料) で r＝0.959 と比較的良好な結果を示した．

---

(18)　総　窒　素[1)]

総窒素とは，水中に含まれる窒素化合物の総量をいい，窒素量をもって表す．

【注解】 1)　窒素はリンとともに富栄養化の原因物質の一つとされ，湖沼や海域などの閉鎖性水域での富栄養化による藻類などの増殖はしばしば水質汚濁を起こしている．

---

1)　カドミウム還元法による定量

〔試　薬〕　①　NaOH・ペルオキソ二硫酸カリウム溶液：水 500 m*l* に NaOH 3.5 g を溶かしたのち，ペルオキソ二硫酸カリウム　(窒素・リン測定用)　15 g を溶かしたもの．本溶液は用時調製する．

②　その他の試薬：4.1.4.3(9)硝酸性窒素および亜硝酸性窒素 1)カドミウム還元法による定量〔試薬〕(p.1086)に同じ．

〔器具および装置〕　①　分解びん：せんのパッキングがテフロン製である耐熱，耐圧の 100 m*l* のテフロンびんまたはガラスびんであって，高圧蒸気滅菌器中（約 120°）で使用できるもの．

②　高圧蒸気滅菌器：約 120° に加熱できるもの．またはこれと同等の機能を有するもの．

とから勧告されている．ただしその地域の風土条件および水の消費量に応じてガイドラインを変更してもよいと　している．

1)　ランタン・アリザリンコンプレクソンによる定量[1)]

〔試　薬〕 1.1.6(9)1) ランタン・アリザリンコンプレクソンによる定量法（p.72）による．

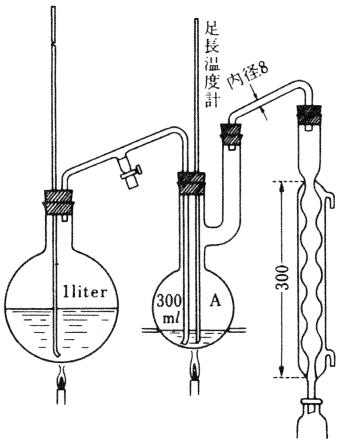


図 4.1.1-11　蒸留装置（単位 mm）

〔試験溶液の調製〕 通常，飲料水の場合は，ただちに試験溶液としてよい[2)]．色度が 20 度以上の水，PO_4^{3-} 3 mg/liter 以上，Al^{3+} 1 mg/liter 以上あるいは Fe^{2+}，Fe^{3+} 10 mg/liter 以上を含有する水にあっては，つぎの方法によって試験溶液を調製する．

試料 200 ml を蒸発ざらにとり，2 N NaOH 溶液を加えて，フェノールフタレインに対してアルカリ性としたのち，加熱して約 50 ml に濃縮する．つぎに水 5～10 ml を用いて蒸留フラスコに洗い入れ，径 2～3 mm のガラス玉約 10 個および H_2SO_4 40 ml を加え，ついでフラスコを**図 4.1.1-11** のように装置したのち，蒸留を始め，留液を 200 ml の共せんメスシリンダーに受ける．このさい，炎はフラスコの液面以下の部分だけに触れるように調節する．

フラスコ内の温度が 140° になったとき，水蒸気を通じ始め，同時にフラスコ内の温度を 145±5° に保つように加熱を調節する．この温度に達したのちの留液の量が約 190 ml になったとき，蒸留を止める．

つぎに留液に水を加えて 200.0 ml としたのち，よく混和して試験溶液とする．

〔試験操作〕 1.1.6(9)1) ランタン・アリザリンコンプレクソンによる定量法（p.72）に従って試験する．

【注解】 1)　水道法に基づく水質基準に関する省令，上試試験方法，JIS K 0101，JIS K 0102 などに採用されている方法で吸光光度法ではスパンズ法などと比較して，精度，再現性がよい．

2)　濁りが有る場合は遠心分離（1,500 rpm 10 分間）により濁りを除去し，ろ紙によるろ過はさける．

2)　イオン電極法による定量[1)]

〔試　薬〕 ①　TISAB-(1)[2)]（Total Ionic Strength Adjustment Buffer)-(1)：NaCl 58 g，クエン酸ナトリウム 1.0 g および酢酸 50 ml に水約 500 ml を加えて溶かしたのち，これに 5 N NaOH 液（20 → 100）を加え，pH を 5.2 に調整し，さらに水を加えて 1000 ml する．

②　TISAB-(10)：NaCl 58 g，クエン酸ナトリウム 10.0 g および酢酸 50 ml に水約 500 ml を加えて溶かしたのち，以下，①と同様にして調製する．

③　F^- 標準原液：乾燥した NaF 0.221 g に水を加えて溶かし，1000 ml とし，これを F^- 標準原液とする．なお，この F^- 標準原液は，プラスチック製容器に入れ，2 週間ごとに新しく調製する．

F^- 標準原液 1 ml＝100 μg F^-

④　10 μg/ml F^- 標準溶液：F^- 標準原液 10 ml をとり，水を加えて 100 ml とし，これを 10 μg/ml F^- 標準溶液とする．使用のつど調製する．

10 μg/ml F^- 標準溶液 1 ml＝10 μg F^-

⑤　1 μg/ml F^- 標準溶液：10 μg/ml F^- 標準溶液 10 ml をとり，水を加えて 100 ml とし，これを 1 μg/ml F^- 標準溶液とする．使用のつど調製する．

1 μg/ml F^- 標準溶液 1 ml＝1 μg F^-

⑥　0.1 μg/ml F^- 標準溶液：1 μg/ml F^- 標準溶液 10 ml をとり，水を加えて 100 ml とし，これを 0.1

μg/ml F^- 標準溶液とする．使用のつど調製する．

0.1 μg/ml F^- 標準溶液 1 ml＝0.1 μg F^-

〔装　置〕 この測定方法に使用する装置は，1 mV 単位まで読むことのできる高入力抵抗ミリボトル計およびFイオン電極とする[3]．

〔試験操作〕 ① 0.1 μg/ml F^- 標準溶液，1 μg/ml F^- 標準溶液，10 μg/ml F^- 標準溶液および F^- 標準原液 50 ml ずつをそれぞれのビーカーにとり，これらに TISAB-(10) 50 ml ずつを加えたのち，電極（F^- 電極および比較電極）を浸し，溶液をかき混ぜながら[4]，電位を読みとる[5]．

片対数方眼紙の対数軸に F^- 濃度をとり，均等軸に電位をとって，その方眼紙の上に F^- 標準溶液および F^- 標準原液のそれぞれの濃度と読みとった電位との関係をプロットし，この4点を通る検量線を作成する．なお，検量線は，使用のつど作成する．

② 試験溶液 40 ml ずつをそれぞれ2個のビーカーAおよびBにとり，つぎに，10 μg/ml F^- 標準溶液 10 ml ずつを加え[6]，さらに，ビーカーAには TISAB-(1) 50 ml を，ビーカーBには TISAB-(10) 50 ml を加える．この溶液について，①と同様にしてそれぞれ電位を読みとる．このさい，ビーカーAの溶液についての電位とビーカーBの溶液についての電位との差が 3 mV 以下である場合は，検量線から，ビーカーBの溶液についての電位に対応する F^- 濃度 a(μg/ml) を求める[7]．別に，上と同量の試験溶液をとり，pH メーターを用い，HCl (9.5 → 100) を加えて pH を 5.6～6.0 に調整し，さらに水を加えて 250 ml とし，よく混ぜて，これを空試験溶液とする．この空試験溶液 40 ml ずつをそれぞれ2個のビーカーAおよびBにとり，つぎに，10 μg/ml F^- 標準溶液 10 ml ずつを加え，以下，上と同様に操作して，F^- 濃度 a_0 (μg/ml) を求める．

③ ②において，ビーカーAの溶液についての電位とビーカーBの溶液についての電位との差が 3 mV を超える場合は[8]，②における試験溶液 50 ml を蒸留フラスコにとり，これに H_2SO_4 40 ml を加えたのち，蒸留し，留液を内容量 250 ml の共せんメスシリンダーに受ける．このさい，炎はフラスコの液面以下の部分だけに触れるように調節する．フラスコ内の温度が 140° になったならば，水蒸気を通じ始め，同時にフラスコ内の温度を 145±5° に保つように調節する．この温度に達したのちの留液の量が 200 ml になったならば，蒸留を止める．この溶液につき，pH メーターを用いて pH を測定するとき，5.0 未満ならば，1 N NaOH 液を加えて pH を 5.0～6.0 に調整し，さらに水を加えて 250 ml とし，よく混ぜて，これを試験溶液とする．試験溶液 40 ml をビーカーにとり，次に 1 μg/ml F^- 標準溶液 10 ml を加え，以下①と同様にして電位を読みとり，F^- 濃度 a(μg/ml) を求める．別に，②における空試験溶液 50 ml を蒸留フラスコにとり，これに $HClO_4$ 40 ml を加えたのち，以下，上と同様に操作して，F^- 濃度 a_0(μg/ml) を求める．

【注解】 1) イオン電極法は，溶液中の F^- に選択的に応答するイオン活量測定電極（イオン電極）を用いてイオン濃度を求める方法である．イオン電極を比較電極とともに試験溶液に浸すと，対象イオンの活量に応じて起電力を生じる．起電力（E）とイオン活量（a）はネルンストの式（1）にしたがう．

$$E=E_0+\frac{RT}{nF}\ln a \qquad (1)$$

ここで E_0 は測定系の基準電位（イオン電極の膜，構造，比較電極によって異なる値を示す），R は気体定数で 8.3144 J/K.mol，T は絶体温度(K, 273.15+t°C)，F はファラデー定数 96484.56 クーロン/mol，n はイオン価数を示す．

（1）式を常用対数に直し，R，F，T (t°=25°) を代入し，電位差を mV で表示すると次式をえる．

$$E=E_0+\frac{59.16}{n}\log a$$

したがって，イオン活量が 10 倍となると，25° で1価イオンは 59.16 mV，2価イオンでは 29.58 mV 増加する．このことからあらかじめイオン活量(一般には濃度)と電位の関係を求めておけば，電位を測定することによってイオン濃度が求められる．

2) 全イオン強度調整用緩衝液の略称である．イオン電極による測定値は，一般に溶液のイオン強度に影響されるので，TISAB を加えてイオン強度を一定に調整する．また TISAB 中に添加されているクエン酸ナトリウムは，電極に感応しない $(FeF_6)^{3-}$，$(AlF_6)^{3-}$ のようなキレートを分解して F^- を遊離させる．

3) F^- 電極は LaF_3 の固体層を有し，F^- がこの層にふれると電位を生じ，この電位の変化が F^- の濃度の対数に比例する．

NO_2^-，SO_3^{2-} および S^{2-} は，それぞれ溶液中に 2 mg/ml 程度共存しても妨害を与えない．しかし Fe^{3+}，Al^{3+} は強く妨害するので，本法では TISAB-(1) と TISAB-(10) を用いて妨害の有無を判別して，必要とあれば水蒸気蒸留によって Fe^{3+}，Al^{3+} などの F^- と錯イオンを形成

しやすい金属を除去する．

4)　攪拌にはマグネチックスターラーを使用すると良い．ただし長時間使用すると，発熱して液温に変化を与え，測定誤差を生じるので液温の変化に注意する．

5)　F^- 電極の応答速度は，F^- 濃度 0.1 μg/ml で約1分間，それ以上ならば30秒程度である．

液温は1°変化すると約1 mV（測定値の4%に相当）変動する．そのため測定時の液温は±1°以内に調整する必要がある．

6)　10 μg/ml F^- 標準液 10 ml を加えて，試験溶液中の F^- 濃度をさらに 2 μg/ml の F^- 濃度が増加するように操作しているのは，イオン電極による電位の読みが 2 μg/ml 以下の低濃度では不安定になるためである．

7)　ビーカーAの電位と，ビーカーBの電位の差が3 mV 以下の場合は，Fe^{3+}，Al^{3+} が妨害する程存在しないことを示すことから，ビーカーB，即ち TISAB-(10)を加えた方の試料の電位を測定し，検量線から F^- 濃度を求める．

8)　この場合は，妨害イオンの存在が考えられるので水蒸気蒸留を行って，妨害イオンを除去する．

3)　イオンクロマトグラフィーによる定量[1)]

本法は1）ランタン・アリザリンコンプレクソン法，2）イオン電極法よりも感度よく，また少量の試料で他ハロゲンイオンを分別して，選択的に測定できる．

〔試　薬〕　一般試験法 1.1.2 イオンクロマトグラフィーの〔試薬〕(p.11) に同じ．

〔装　置〕　一般試験法 1.1.2 イオンクロマトグラフィーの〔装置〕(p.11) に同じ．

〔試験溶液の調製〕　試料の適量を 0.22 μm のフィルターでろ過し，これを試験溶液とする．

〔試験操作〕　一般試験法 1.1.2 イオンクロマトグラフィーの〔試験操作〕(p.11) に従って操作する．

【注解】　1)　本法は少量の試料 (100 μl) で他の二法よりも低濃度まで測定できる．

F^- はサプレッサー型，ノンサプレッサー型イオンクロマトグラフィーでは，最初にピークが得られる．F^- 濃度の低い所ではサプレッサー型ではウオーターディップの影響を，ノンサプレッサー型ではシステムピークの影響を受けることがある．またサプレッサー型では F^- の保持時間とほとんど一致して CH_3COO^-，$HCOO^-$ のピークが出現し妨害する．この場合 1 mM $NaHCO_3$ や 10 mM $Na_2B_4O_7$ を溶離液として使用すると，ウオーターディップや CH_3COO^-，$HCOO^-$ の妨害を除去できる．間接吸光度法では F^- のピークは得られない．実際の試料を測定し比較した結果では，サプレッサー型は 0.03～0.18 mg/liter（10試料）の範囲で検出したが，ランタン・アリザリンコンプレクソン法では，0.04～0.21 mg/liter (10試料) の範囲で検出しその相関は r＝0.971 と良好であった．またイオン電極法では，0.03～0.21 mg/liter (10試料) の範囲でその相関は r＝0.920 であった．

(22)　硫酸イオン[1)]

SO_4^{2-} は主に地質に起因するが，大小便，肥料，鉱山廃水，イオウ泉，工場排水などの混入によって増加することがある．また，$Al_2(SO_4)_3$ 処理によって増加する．

【注解】　1)　硫酸イオン SO_4^{2-} は自然水中に広く存在し，日本では河川水で 0.24～0.35 mg/liter，地下水で 0.31～0.51 mg/liter 程度含有している．硫酸塩で Pb，Ba，Cr 以外の塩類は大部分水溶性である．溶解性硫酸塩は水の永久溶解質と考えられる．しかし，硫酸塩は硫化物に還元されたり，H_2S として大気に揮散したり，不溶性塩類として沈殿したり，生物に取り込まれる．

硫酸塩は種々の工場排水によって水中に排出されることがある．化石燃料の燃焼や，金属の焼成過程で大気中に排出される SO_2 も表流水中の SO_4^{2-} を増加させる．また大気中の光化学反応などによって SO_2 から SO_3 を生成し，水蒸気と結合して H_2SO_4 となり，酸性雨あるいは酸性雪となり降下する．

水道水の浄水処理で $Al_2(SO_4)_3$ 処理を行うと SO_4^{2-} 20～50 mg/l が増加する．

SO_4^{2-} の人への影響については，硫酸塩を 1.0～2.0 g 摂取すると下剤として作用し，SO_4^{2-} を多量含む水では下痢を起こす．

硫酸塩は味覚にも影響し，その閾値は Na_2SO_4 200～500 mg/liter，$CaSO_4$ 250～900 mg/liter，$MgSO_4$ 400～600 mg/liter であり，WHO のガイドライン値は味覚と下剤効果を加味し 400 mg/liter としている．我国では高い濃度 SO_4^{2-} を含む水がほとんどないので，水道法水質基準から除外されている．

1)　EDTA 滴定法による定量

〔試　薬〕　①　0.01 M 塩化マグネシウム溶液，②0.01 M 塩化バリウム溶液，③アンモニア緩衝液，④EBT 試液，⑤0.01 M EDTA 溶液は，1.1.6(11)1) EDTA による定量法〔試薬〕の項 (p.75) と同じ．

験溶液中の窒素量を求め，試料中の濃度を算出する．

$$\text{総窒素}(\text{N mg/liter}) = A \times \frac{1000}{\text{試料採取量}(\text{m}l)}$$

A：検量線によって得られた試験溶液中の窒素量（mg）

【注解】 1) 試料中に Mg，Fe 2 mg/liter 以上および Mn 1 mg/liter 以上あると定量に妨害を与える．このような妨害は分解溶液を pH 12.5 以上にし，ろ過または遠心分離により沈殿物を除くことによりふせぐことができる．

2) 本法は添加する Cu と Zn の比率，硫酸ヒドラジニウムの濃度，加熱温度等が NO_3-N の還元率に微妙に影響する．このため，定量値は多少のバラツキがある．還元時の温度が 35° のとき，約 90 分間で還元が最高になり，約 60 分間安定である．

(19) 塩素イオン[1)]

自然水はおおむね Cl^- を含有しているが，下水，海水，工場排水，し尿などの混入によっても Cl^- が増加するので，汚染の一指標となる．

【注解】 1) 塩素イオン（Cl^-）とは水中に溶けている塩化物の Cl^- をいう．塩化物は自然界に広く分布し，通常 NaCl，KCl，$CaCl_2$ の形で存在する．地殻中の構成比は約 0.05 % である．自然界の大部分の塩化物は海水中に存在する．Cl^- は地層を形成する土壌や岩石に痕跡程度含まれており，溶けやすい性質であることから，地表水や地下水には常に多少の Cl^- を含んでいる．

Cl^- は次の色々の要因によって水中に存在あるいは増加する．

① 人為的な要因によるもの：食塩は毎日の生活に欠くことのできないもので，人は毎日約 6～12 g を摂取し，同時にし尿，汗などから排泄される．尿中には 0.75～1.0% の Cl^- を含んでいる．これらの排出先である家庭下水，工場排水により Cl^- が排出されるが，Cl^- は安定であり地下に浸透しても変化しない．そのため，これらの排水が混入すると河川水，地下水中の Cl^- を増加させる傾向が見られ，したがって Cl^- は人為的汚染の指標の一つとなる．

② 送風塩によるもの：わが国は周囲を海に囲まれていることから，風により海水の飛沫が内陸部まで運ばれ，これが微粒子となって地上に落下したり，Cl^- を多く含む雨や雪により自然水中に Cl^- が増加する．

③ 温泉および火山によるもの：温泉が年々地表に供給する塩化物量は，日本全国で約 60 万 t と推定される．また火山地帯での地下水には Cl^- 含量の著しく多いものも見られる．

④ 海水によるもの：海水は約 19,000 mg/liter の Cl^- を含んでおり，これが海に近い河川をそ上したり，地下水に浸透し影響を与える．地下水中の Cl^- が海水に由来するかは硬度を測定することによってある程度明らかにすることができる．即ちこの場合一時硬度が低く，永久硬度が高くなる．

一定の地層に由来する Cl^- 量は，汚染を受けないかぎり常にほぼ一定値を示す．したがって Cl^- 値が異常に変動する時は何らかの汚染がうたがわれる．

わが国の自然水域における一般的な水での Cl^- 量は普通 30 mg/liter 以下である．

Cl^- の水道法水質基準値は 200 mg/liter 以下と定められているが，これは味覚に基づく値で，これ以上多くなると水に塩味を呈するといわれている．WHO のガイドライン値は 250 mg/liter である．Cl^- が多い水は金属を腐食させる性質があり，なるべく少ない方がよい．

Cl^- の除去については，通常の浄水処理では除去されないが，逆浸透膜法，イオン交換法，蒸留法などによれば可能である．

1) モール法による定量[1)]

本法は比較的 Cl^- 濃度の高い試料に適する．

〔試　薬〕 1.1.6(10)1) モール法による定量（p.74）と同じ．

〔試験操作〕 1.1.6(10)1) に従って試験する．

【注解】 1) 本法では Cl^- 以外に Br^- も同時に滴定され，当量の Cl^- として算出され誤差となるが，飲料水中における Br^- の存在は通常きわめて僅かであるので問題ない．Cl^- 濃度の高い試料の場合，本法が広く用いられる．

2) 硝酸第二水銀法による定量[1)]

本法は比較的 Cl^- 濃度の低い試料に適する．

〔試　薬〕 ① DB混合試液[2]：ジフェニルカルバゾン($C_{13}H_{12}ON_4$) 0.5 g とブロムフェノールブルー($C_{19}H_{10}O_5Br_4S$) 0.05 g とを 95%(v/v) エタノール 100 m*l* に溶かし，褐色びんに保存する．

② 0.01 N $Hg(NO_3)_2$ 溶液：$Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 1.7132 g をはかりとり，水約 20 m*l* および HNO_3 0.25 m*l* を加えて溶かしたのち，正確に水で全量を 1000 m*l* とする．

0.01 N $Hg(NO_3)_2$ 溶液 1 m*l* = 0.3545 mg Cl^-

標　定：0.01 N NaCl 溶液 1.0 m*l* を白色磁製ざらにとり水を加えて 100 m*l* にしたのち，DB混合試液 10 滴を加え，明らかに黄色となるまで 2% HNO_3 を滴加し(pH 約 3.6 となる)，さらに 5 滴を過剰に加える．

つぎにガラス棒を用いて静かにかき混ぜながら，もはや消えない淡紫色を呈するまで 0.01 N $Hg(NO_3)_2$ 溶液で滴定し，ここに要した 0.01 N $Hg(NO_3)_2$ 溶液の m*l* 数 *b* を求め，次式によって力価を算定する．

力価(F) = $10/b$

終末点を決めるには，同型の白色磁製ざらに水約 100 m*l* をとり，DB混合試液 10 滴と 2% HNO_3 2～3 滴を加え，さらに 0.01 N $Hg(NO_3)_2$ 溶液 1 滴を加えたものと比較するとよい．

〔試験操作〕[3] 試験溶液適量(Cl^- 10 mg 以下の量)を白色磁製ざらにとり，水を加えて約 100 m*l* としたのち，DB混合試液 10 滴を加えて，明らかに黄色を呈するまで 2% HNO_3 を滴加し(pH 約 3.6)，さらに 5 滴を過量に加える[4]．

つぎにガラス棒を用いて静かにかき混ぜながら，もはや消えない淡紫色を呈するまで 0.01 N $Hg(NO_3)_2$ 溶液で滴定し[5]，ここに要した $Hg(NO_3)_2$ 溶液の m*l* 数 *a* を求め，次式によって Cl^- の濃度を算定する．

$$Cl^-(\text{mg/liter}) = 0.3545\,aF \times \frac{1000}{\text{試験溶液(m}l\text{)}}$$

【注解】 1) 本法は試験溶液の pH 値を約 3.1 に調整し，ジフェニルカルバゾンを指示薬として，$Hg(NO_3)_2$ 規定液で滴定する方法である．水中の Cl^- は $Hg(NO_3)_2$ と反応して $HgCl_2$ を生じる．

$$2\,Cl^- + Hg(NO_3)_2 \rightarrow HgCl_2 + 2\,NO_3^-$$

この $HgCl_2$ は水に溶けるが難解離性であるので Cl^- を滴定し終わるまで溶液中に Hg^{2+} が生じない．過剰の $Hg(NO_3)_2$ が添加されると Hg^{2+} がジフェニルカルバゾンと反応して紫色を呈する反応に基づくものである．

2) ブロムフェノールブルーを加えて混合指示薬としたのは，pH 調整の目的のほかに，滴定中にジフェニルカルバゾンによる青紫色をブロムフェノールブルーの黄色で陰蔽して終末点を鋭敏にするためである．

3) 本法では Cl^- と同様に Br^- および I^- が反応しこれが当量の Cl^- として算出される．

4) 至適 pH 約 3.1 に調整する．

5) 終末点に達する前の数滴は，呈色がだいだい色になった後，試験溶液をよく振り混ぜながら，徐々に規定液を滴下する．終末点の呈色を確認するために，水に混合試液，2% HNO_3 および $Hg(NO_3)_2$ 溶液 1 滴を加えたものについて空試験を行う．

3) イオンクロマトグラフィーによる定量[1]

本法は少量の試料で低濃度から高濃度まで他のハロゲンイオンの影響を受けずに選択的に測定できる．

〔試　薬〕 一般試験法 1.1.2 イオンクロマトグラフィーの〔試薬〕(p.11) に同じ．

〔装　置〕 一般試験法 1.1.2 イオンクロマトグラフィーの〔装置〕(p.11) に同じ．

〔試験溶液の調製〕 試料の適量を 0.22 μm のフィルターでろ過し，これを試験溶液とする．

〔試験操作〕 一般試験法 1.1.2 イオンクロマトグラフィーの〔試験操作〕(p.11) に従って操作する．

【注解】 1) 本法は他法と比較して少量の試料(100 μl)で他のハロゲンイオン F^-，Br^-，I^- と分離して感度長く測定できる．

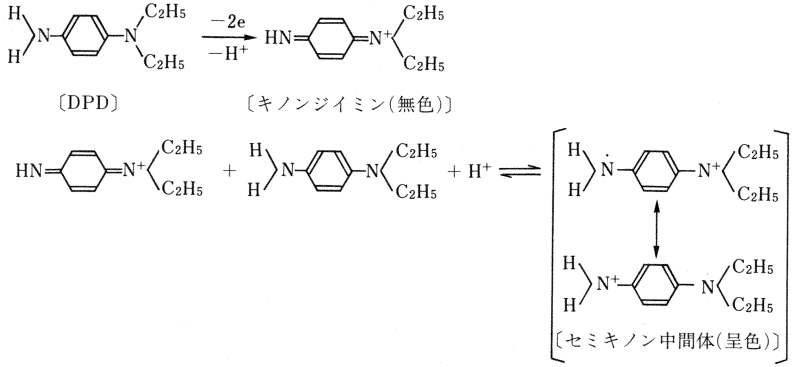
サプレッサー付イオンクロマトグラフィーとモール法の滴定法とで試料を測定した結果，イオンクロマトグラフィーでは 1.4～264 mg/liter (48 試料)，滴定法で 2.2～240 mg/liter (48 試料) の範囲でその相関は r = 0.997 と良好であった．

またノンサプレッサー型と滴定法との比較ではイオンクロマトグラフィー 2.1～21.0 mg/liter (9 試料)，滴定法で 2.1～21.5 mg/liter (9 試料) で相関は r = 0.997 と良好であった．

なお Cl^- のピークは F^- ピークの次に出現し，その直後に NO_2^- のピークが出現する．

液 0.5 m*l* を加えて混和する．これに各濃度の標準比色液調製用塩素水または各濃度の標準比色液調製用 $KMnO_4$ 溶液を 10 m*l* ずつ加えて混和し，すみやかに 510 nm 付近の吸収極大における吸光度を測定して検量線を作成する．

【注解】 1) DPD 試薬は酸化されてセミキノンとなり，赤色の発色をする．この呈色物質は 510 nm および 550 nm の双峰性の吸収極大を示す．DPD 酸化反応はほとんど定量的に起こるが，生成した呈色物質のセミキノンと無色の DPD およびキノンジイミンとの間に平衡がなりたつので，発色の強度は試薬として加えられた DPD の過剰量の多少によって変化する．この関係を次式に示した．



DPD 試薬は中性で遊離塩素と反応してただちに発色するが，結合塩素による呈色反応速度は遅いので，実質的に結合塩素による正の妨害を避けて，遊離残留塩素の測定値が得られる．これに小量の KI，本法の条件でいえば試料 10 m*l* につき 0.1 mg ていどの KI をくわえるとアンモニアモノクロラミンによる呈色がただちに起こる．また，さらに KI を 0.1 g ていど追加するとアンモニアジクロラミンによる呈色が起こるが，この呈色の完結には 2 分ほどの時間を要する．

DPD 比色法の特色は，呈色が赤系統の色調で識別しやすいこと，結合塩素の影響が少なく遊離塩素が測定できること，試料の液性を中性に保ったままで，ジクロラミンまでの結合塩素の測定ができること，などを挙げることができる．またこの原理を利用して，セミキノンの呈色が消失するまで硫酸第一鉄アンモニウム標準液で滴定する方法もあり，精度はさらに高い（文献 1）．

2) DPD 試薬は溶液として用いるほうが一定の吸光度を得やすいが，溶液中での DPD の安定性はよくない．DPD 溶液に CyDTA を加えると試薬の安定が増す．DPD 粉末試薬は湿気を避けて保存すれば，安定性がよい．粉末試薬も溶液も着色したものは使用できないので，無色の透明びん中に貯え，使用に際しては着色の有無を観察する．保存場所は冷暗所がよい．

3) $KMnO_4$ 溶液は，酸化当量濃度の等しい塩素水と全く同じ呈色をするので，調製が難しい塩素水のかわりに $KMnO_4$ 溶液を標準比色液の調製に使用することができる．

4) リン酸緩衝液と DPD 試薬を混和したものに試料を加える．順序を逆にして試料にリン酸緩衝液と DPD 試薬を加えると，呈色のバラツキが大きく正確な測定ができない．

5) 遊離残留塩素測定に対する結合残留塩素の妨害はさほど著しいものではないが，遊離残留塩素に比して結合残留塩素の濃度が高い場合には，結合残留塩素による発色も起こって正の誤差を生ずるので，必要があれば速やかに 5 秒以内に比色する．

6) 510 nm の吸光度値は 550 nm よりわずかに小さいが，510 nm のほうが経験的に測定精度がよいとされている．

7) ここで得られる吸光度値は，遊離残留塩素とモノクロミンおよびジクロラミンを含む総残留塩素に対応している．NCl_3 が生成しているときにはその影響も加わったものとなっている．

文　献

1) 櫻井映子，澤村良二，濱田　昭：衛生化学，31，334（1985）

2) DPD 目視法による定量

アシドレッド 265 比色列を用い，遊離残留塩素および結合残留塩素をそれぞれ分けて定量する方法である．DPD・酸化比色法より簡便で，オルトトリジンによる定量法より精度が高い[1]．

〔試　薬〕[2] ① DPD 試薬：N,N-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン硫酸塩 1.0 g をメノウ乳鉢中でよく

表 4.1.1-3　DPD 法残留塩素標準比色列

塩　素 (mg/l)	C.I. Acid Red 265 標準液 (ml)	精製水 (ml)	塩　素 (mg/l)	C.I. Acid Red 265 標準液 (ml)	精製水 (ml)
0.05	0.5	49.5	0.8	8.0	42.0
0.1	1.0	49.0	0.9	9.0	41.0
0.2	2.0	48.0	1.0	10.0	40.0
0.3	3.0	47.0	1.2	12.0	38.0
0.4	4.0	46.0	1.4	14.0	36.0
0.5	5.0	45.0	1.6	16.0	34.0
0.6	6.0	44.0	1.8	18.0	32.0
0.7	7.0	43.0	2.0	20.0	30.0

粉砕する．これに無水 Na_2SO_4 24 g を加え，結晶粒を粉砕しない程度によく混和し，白色瓶に入れ湿気を避けて暗所に保存する．淡赤色に着色したものは使用してはならない．

②　リン酸塩緩衝液：0.2 M KH_2PO_4 溶液 100 ml と 0.2 N NaOH 溶液 35.4 ml とを混合し，これに CyDTA (1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸) 0.13 g を加えて溶解する．この溶液の pH は 6.5 である．

③　アシドレッド 265 標準液：105～110° で 3～4 時間乾燥し，硫酸デシケーター中で放冷した標準試薬 C.I. アシドレッド 265 (N-p-トルイルスルホニル H 酸) 0.329 g を，メスフラスコ中で水に溶解して 1000 ml とし，これを標準原液とする．標準原液 100.0 ml をメスフラスコ中で水を加えて 1000 ml とする．

④　残留塩素標準比色列：アシドレッド 265 標準液および水を**表 4.1.1-3** に従って 50 ml 共せん比色管にとり，よく混和する．この標準比色列は密せんして暗所に保存する．

〔**試験操作**〕　50 ml の共せん比色管にリン酸塩緩衝液 2.5 ml をとり，これに DPD 試薬 0.5 g を加える．次に試料 (残留塩素濃度が 2 mg/l 以下であること) を加えて全量を 50 ml とし，混和後すみやかに，呈色を残留塩素標準比色列と側面から比色して，遊離残留塩素 mg/liter を求める．

この発色した液に KI 約 0.5 g を加えて溶かし，約 2 分間静置後の呈色を残留塩素標準比色列と側面から比色して，残留塩素 mg/liter を求める．

残留塩素 mg/liter と遊離残留塩素 mg/liter との差から結合残留塩素 mg/liter を求める．

【**注解**】　1)　アシドレッド 265 は，510 nm 付近と 550 nm 付近に 2 峰性の吸収極大を示す赤色色素で，その吸収スペクトルは DPD 試薬の呈色で得られるセミキノンに類似で色調が似ているので，この溶液を用いて近似的な標準比色列を調製することができる．残留塩素測定用アシドレッドは関東化学株式会社から発売されている．

DPD 酸化比色法で調製する標準比色液は速やかに変色するので，試験操作のたびに調製する必要があるので，これにかわる簡易法としてアシドレッド 265 標準比色列により目視法で残留塩素を定量する方法は，手軽に頻繁に残留塩素を測定するのに適している．

原理としては，残留塩素の DPD 酸化により生成するセミキノンを測定するものであるから，DPD 酸化比色法と同様に遊離残留塩素，結合残留塩素を区別して定量するのに適している．

日本水道協会上水試験方法の DPD 比色法は，本法と同じ方法である．

2)　DPD 酸化比色法の試薬調製法と部分的に異なるが，アシドレッド 265 標準比色列に合致する呈色を得るためにはこの調製法によることが必要である．DPD 試薬の調製が異なると呈色に差があり，測定誤差を生ずるので注意が必要である．

3)　オルトトリジンによる定量法

この方法は，結合残留塩素を含まない試料の遊離残留塩素について正確な定量値が得られるが，結合残留塩素を含む試料については精度が劣る．

〔**試　薬**〕　①　オルトトリジン塩酸溶液[1]：塩酸オルトトリジン ($C_{14}H_{16}N_2$·2 HCl) 1.35 g を水 500 ml に溶かした液を，HCl (3+7) 500 ml 中にかき混ぜながら加える．本液は褐色びんに貯える．調製後 6 カ月以上を経過したものは使用しない．

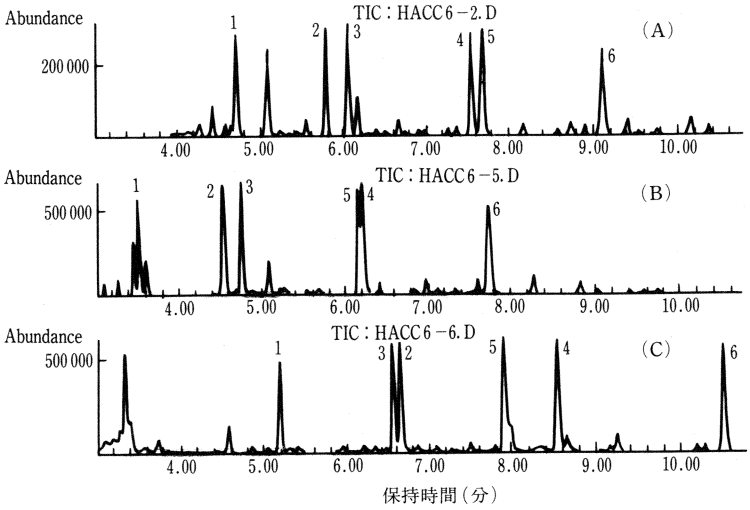


図 I 標準ハロ酢酸のトータルイオンクロマトグラム

1:モノクロロ酢酸，2:モノブロモ酢酸，3:ジクロロ酢酸，4:ブロモクロロ酢酸，5:トリクロロ酢酸，6:ジブロモ酢酸

1) ガスクロマトグラフ

試料導入部：スプリットレス方式のもの．

カラム：(A) HP-1 (0.2 mm i.d.×25 m，膜厚 0.33 μm)，(B) Ultra-2 (0.2 mm i.d.×25 m，膜厚 0.33 μm)，(C) DB-17 (0.25 mm i.d.×30 m，膜厚 0.25 μm)

カラム温度：40°(1 min)，40～150°(8°/min)，150°(2 min)

注入口温度：180°

キャリヤーガス：He

キャリヤーガス流量：(A)および(B)のカラムは 0.5 m*l*/min，(C)のカラムは 0.9 m*l*/min

2) 質量分析計

インターフェイス温度：280°

イオン源温度：178°

イオン化電圧：70 eV

---

(53) 金属類（多成分同時分析）[1)]

本法では，ほう素，ナトリウム，アルミニウム，クロム，マンガン，鉄，ニッケル，銅，亜鉛，モリブデン，カドミウム，鉛などを対象とする．

【注解】 1) ここで対象とする金属類は水道法水質基準などに設定されている物質で，水質基準としてカドミウム 0.1 mg/liter 以下，鉛 0.05 mg/liter，六価クロム 0.05 mg/liter，亜鉛 1.0 mg/liter，鉄 0.3 mg/liter，銅 1.0 mg/liter，ナトリウム 200 mg/liter，マンガン 0.05 mg/liter，快適水質項目としてマンガン 0.01 mg/liter，アルミニウム 0.2 mg/liter，監視項目としてニッケル 0.01 mg/liter，ホウ素 0.2 mg/liter，モリブデン 0.07 mg/liter が定められており，運用として基準の 1/10 を測定できる必要があることから，これらの濃度が定量できる試験法とした．

---

1) ICP 発光分光分析法による定量[1)]

試験溶液中の分析対象金属を誘導結合プラズマによって原子化・励起し，原子発光スペクトル線の波長，またはその波長における発光強度をすることによって定量を行う．

〔試　薬〕 ① 硝酸[2]：分析対象となる物質を含有しないもの．
② 標準品：i）B H_3BO_3試薬特級．
ii）Na NaCl JIS 標準試薬．
iii）Al 純度 99.9%以上．
iv）Cr $K_2Cr_2O_7$ JIS 標準試薬．
v）Mn 純度 99.95%以上．
vi）Fe 純度 99.95%以上．
vii）Ni 純度 99.9%以上．
viii）Cu 純度 99.5%以上．
ix）Zn 純度 99.9%以上．
x）Mo $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ 精密分析用．
xi）Cd 純度 99.9%以上．
xii）Pb 純度 99.99%以上．
③ 標準溶液：1.1.4〔試薬〕②に従って調製する．
④ 混合標準溶液：各単一標準溶液を同一メスフラスコにとり，精製水を加え段階的に調製する．
⑤ 内部標準原液：Y_2O_3 0.318 g をとり，塩酸 3 m*l* と少量の精製水を加えて加熱溶解し，冷後メスフラスコ 250 m*l* に移し，精製水を加えて 250 m*l* としたもの．
本溶液は冷暗所に保存する．
⑥ 内部標準溶液：内部標準溶液をメスフラスコにとり，適当な濃度に調製する．本溶液は使用の都度調製する．

〔装　置〕 ① ICP 発光分光分析装置：多元素逐次分析用装置または多元素同時分析装置で ICP 光源部，試料導入部，分光部，検出部，データー処理部を有するもの．

〔試料の採取および保存〕 試料は，硝酸および金属測定用精製水で洗浄したポリエチレン容器に採取する．採取した試料は速やかに測定を行うが，測定を行えない場合は，試料 1 liter につき硝酸 10 m*l* を加え保存する．

〔試験溶液の調製〕 試料 500.0 m*l*[3,4] またはその適量をビーカー[5]にとり，硝酸 5 m*l*[6]および内部標準液 5 m*l*[7]を加え，加熱濃縮する．液量は 50 m*l* 以下になったら加熱をやめ，冷後メスフラスコ 50 m*l* に移し，ビーカーを少量の精製水で洗いメスフラスコに合わせ，精製水を加えて 50.0 m*l* とし試験溶液とする．

〔試験操作〕 1.1.4 ICP 発光分光分析法の定量 ④ に従って定量を行う[8]．

【注解】 1) 六価クロムを測定する場合は，試料 500.0 m*l* をビーカーにとり，硫酸アンモニウム (III) 溶液〔$NH_4SO_4\cdot 12H_2O$ の 5 g を硫酸 (1+1) 1 m*l* に溶かし，水で 100 m*l* にする．〕1 m*l* を加えてかき混ぜる．アンモニア水 (1+1) を加えて微アルカリ性とした後アンモニア臭がほとんどなくなるまで静かに煮沸する．沸騰近くの温度に保ち沈殿を熟成させたのち，ろ過し温硝酸アンモニウム溶液 (10 g/*l*) で洗浄する．ろ液と洗液を合わせ硝酸を加えて 0.1～1.0 M の酸性として試験溶液とする．

2) 低濃度を測定するために試薬である硝酸に含まれる金属が測定上妨害となる事が多く，原子吸光分析用の試薬でも使用出来ない場合もあり，電子工業用試薬など更に純度の高い硝酸を用いる必要がある．

3) 測定目的濃度が濃縮せずに測定できる場合は適量を採り濃縮操作を省略できる．水道法水質基準値および環境基準値の 10%の濃度を測定する場合，ホウ素 (0.02 mg/liter)，クロム (0.005 mg/liter)，マンガン (0.001 mg/liter)，ニッケル (0.001 mg/liter)，モリブデン (0.007 mg/liter)，カドミウム (0.001 mg/liter)，鉛 (0.005 mg/liter) は濃縮を行う必要がある．なお，超音波ネブライザーを使用する場合，感度が 10～30 倍上昇し濃縮操作を行わず測定できる．**表 I** に標準および超音波ネブライザーによる定量下限値を示す．

4) 濁りがある場合にはフィルターでろ過をする．

5) 使用するガラス器具は塩酸または硝酸でよく洗浄を行ったものを用いる．特に本分析法は高感度であることから，定量下限値付近の濃度を測定する場合は，水道水の洗浄をさけ精製水を用いる．またホウ素，ナトリウムは使用器具のガラスの材質に含まれており，注意を要する．

6) 保存のためあらかじめ硝酸を加えた試料では，硝酸を加える必要はない．

表 I 測定対象元素の定量下限値

	測定波長 (nm)	標準ネブライザー (mg/l)	超音波ネブライザー (mg/l)
B	249.773	0.04	—
Na	589.592	0.004	—
Al	396.152	0.005	0.001
Cr	267.716	0.005	0.0005
Mn	257.610	0.002	0.0001
Fe	238.204	0.007	0.0006
Ni	232.003	0.008	0.001
Cu	224.700	0.007	0.0002
Zn	213.856	0.008	0.0006
Mo	202.030	0.012	0.0003
Cd	214.438	0.008	0.0001
Pb	220.353	0.039	0.001

7) 測定目的元素の濃度と内部標準の濃度の比が大きくならないように，あらかじめ定性分析を行い，その概略の濃度を測定する．

8) 試験溶液の粘性，表面張力，塩類や酸濃度によって噴霧量が異なることがあり測定誤差を示すことがある．このため内部標準法を用いる．また妨害を受けない試料の場合は，内部標準法によらず絶対検量線法によって測定してもよい．

文 献

1) 宮崎 章：工業用水，395，65～79 (1991)

(54) 揮発性有機化合物[1,2,3)]

【注解】 1) 対象とした揮発性有機化合物は種々の先端技術産業界で広く用いられている低沸点の有機ハロゲン化合物と芳香環1つをもつ化合物で，パージ・トラップ：ガスクロマトグラフィー（文献1)，ヘッドスペース：ガスクロマトグラフィーで測定されるものである．したがって，物理化学的性状，用途はもちろんのこと環境中での挙動も非常に類似している．

① 物理化学的性状：ここに示した揮発性有機化合物は物理化学的性状から2つに大別できる．一つは有機ハロゲン化合物であり，もう一方は芳香族炭化水素である．これらは，いずれも種々の産業に有用なもので広い分野で使われ，揮発性をもち，同時一斉分析方法で測定が可能なものである．有機ハロゲン化合物は水に難溶性で，水より重く，難分解性であるが，生物への蓄積性は小さい特徴をもっている．一方，芳香族炭化水素は，水には溶け難いが，水より軽く，易分解性で，生物への蓄積性は小さい．

② 環境での汚染の原因と挙動：わが国において揮発性有機化合物による地下水汚染の実態がはじめて明らかになったのは，1982年に環境庁が行った実態調査の結果からである．これ以来，種々の法律などによる対応が行われてきた．

i) 土壌汚染と地下汚染の状況：1982年の環境庁の調査では，ジクロロメタン，四塩化炭素，1,2-ジクロロエタン，1,1,1-トリクロロエタン，1,1-ジクロロエチレン，*cis*-1,2-ジクロロエチレン，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，クロロホルム，*trans*-1,2-ジクロロエチレン，ベンゼン，トルエンなど，12化合物すべてが地下水中から検出された．その後の1988年の調査でもこの傾向は改善されず，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレンは，暫定基準値の超過率が7～15％にも達した．

汚染の原因には，これら揮発性有機化合物を使用する事業場の貯蔵施設，廃棄物処理施設，排水溝などからの漏出が考えられる．これらの物質は土壌中で，液状の状態で土壌粒子の間隙を浸透したり，土壌粒子に吸着したりして下方に移動していくと考えられているが，汚染の拡散は横方向への拡散は小さく，縦方向へ大きく浸透していく．滞水層付近に液状で存在している化合物は地層の傾きに応じて移動すると考えられるが，水より重く沈降しやすい化合物は狭い範囲に留まり，水の溶解度に従って地下水に拡散していく．地下水での拡散は，主に土壌から地下水へ化合物が供給され，その後の地下水の流況によって変わる．土壌から化合物の供給量が多いほど，また地下水の流れが速いほど汚染は拡大し，濃度は高くなる．また，地下水の流れに乗って拡散するため汚染は長い帯状に伸びている場合が多い．水に難溶性のこれら化合物は地下水の流れがないかもしくは変化しない限り土壌中に留まり，汚染濃度は減少しない．したがって，汚染された地下水を大量に揚水しても，容易に濃度

わずか 0.02 mg/liter の Mn 量でもこのような障害例がある．工業用水中の Mn は Fe と同じように，製紙，パルプ，繊維などの工業では着色の原因となるため不適当である．

水道水における Mn の許容限度については，日本では水道水質基準で 0.3 mg/liter と設定されているが，厚生省通知(昭和 53 年)によって「マンガンに由来して色度，濁度等の点で問題を生じ，または生ずるおそれがある場合には，除マンガン設備を設け，かつ，その処理水の水質を 0.05 mg/liter 以下にするようにすべきである．」との指示がなされている．

外国における基準としては，WHO (1984) では飲料水の外観および感覚的水質に影響をおよぼす化学成分と物理的性状に対するガイドライン値として，0.1 mg/liter を設定した．

わが国の工業用水については法的規制値はないが，工業用水道供給標準水質（日本工業用水協会）では 0.2 mg/liter，業種によっては，0.01～0.05 mg/liter が要求される．

Mn は酸化されにくい性質があり，Fe よりも除去が困難である．

浄水処理における除マンガンの方法としては，前塩素処理をして酸化したのち，凝集沈殿，急速砂ろ過を行う方法と，Mn 砂をろ材とする接触ろ過法が一般的である．

---

1)　原子吸光光度法による定量[1)]

1)-1　直　接　法

本法は試料が澄明で妨害物質が少ない試料に適用できる．

〔試　薬〕 Mn 標準溶液：1.1.1 原子吸光光度法〔試薬〕⑤標準溶液 xvi) (p.2) に従って調製する．

〔試験溶液の調製〕[2)] 試料 500 m*l*[3)] (Mn として 0.005～0.6 mg を含む) をビーカーにとり，HNO_3 5m*l*[4)] を加えて，約 30 m*l* になるまで煮沸し，冷後水を加えて 50 m*l* として試験溶液とする[5)]．

〔試験操作〕[6)7)] 1.1.1 原子吸光光度法 (p.1) に従って操作する．

【注解】 1) 本法は，Mn を原子吸光光度法により波長 297.5 nm における吸光度を測定し，検量線(濃度範囲 0.1～12 μg/m*l* (フレーム)，0.03～0.3 μg/m*l* (フレームレス) で定量する方法である．フレームにおける定量下限は，使用する装置，バーナーの形式，燃料系の種類と組成，その他の測定条件によって異なるが，0.01 mg/liter 程度で変動係数は 2～10%である．

2) 本法による試料溶液の調製によって総 Mn が定量できる．

すなわち，水中に溶解している Mn^{2+} および酸と煮沸して溶解する Mn を含む．

溶存マンガンを定量する場合は，あらかじめ試料をろ紙 5 種 C でろ過したのち本法で試料溶液を調製する．

3) 試料は直接法では 500 m*l* を用いるが，DDTC-MIBK 法による溶媒抽出法では 200 m*l* を用いる．

4) 直接法の場合，試験溶液と標準溶液における酸の種類と濃度が異なっていると誤差を与える．HNO_3 は 0.5 N 程度になるように加える．

5) 直接法の試験溶液は，濁っているとアトマイザーの毛細管，噴霧器，バーナーなどをつまらせたり，フレーム中で輝線を遮断して測定値に誤差を与えるので，遠心分離沈殿あるいはガラスフィルタろ過で濁りを除去する．

6) 本直接法においては，試料中に共存塩類が多い場合，これらによる分子吸収や物理的，化学的干渉が問題となる．たとえば，硬度 100 mg/liter では，本処理によって 10 倍濃縮になるため，誤差を与える．そのため，試料量を少なくするか，DDTC-MIBK 法による溶媒抽出法で行う．

7) Mn の輝線スペクトルは測定波長 279.5 nm 以外に，ごく近くに感度の低い 279.8 nm と 280.1 nm の分析線があるので，正確に分析線 (波長 279.5 nm) に設定する必要がある．

---

1)-2　ジルコニウム共沈法[1)]

本法はジルコニウムによる共沈によって試料中の Mn を濃縮，妨害物質を除去し測定する方法である．

〔試　薬〕 ①　ジルコニウム溶液：4.1.1.3(28) 銅 1)-3 ジルコニウム共沈法 (p.978) に同じ．

②　Mn 標準溶液：1)-1 直接法に同じ．

〔試験溶液の調製〕 試料 1000 m*l* (Mn として 0.005～0.6 mg を含む) をビーカーにとり，以下，4.1.1.3(28) 銅 1)-3 ジルコニウム共沈法 (p.978) と同様にして調製する．

〔試験操作〕 1.1.1 原子吸光光度法 (p.1) に従って操作する．別に Mn 標準溶液を 50 m*l* メスフラスコに段階的にとり，以下 4.1.1.3(28) 銅 1)-3 ジルコニウム共沈法 (p.978) と同様に操作して吸光度を測定する．

【注解】 1) 本法は有機溶媒を用いなくて濃縮が可能であるため，測定者の溶媒による健康影響や廃液回収などの問題がなく，また，キレート抽出が不安定といわれているFeやMnなども含め多種類の重金属を同一操作によって一斉に分離濃縮できる利点がある．本操作方法の詳細な注解は4.1.1.3(28) 銅1-3.ジルコニウム共沈法 (p.978) を参照されたい．

2) 過ヨウ素酸銀カリウムによる定量法[1)2)]

本法では，酸化時の加熱温度や時間の影響が少なく，呈色が安定である．有機物，ハロゲンはMnO_4^-を還元し妨害するので酸化処理して除去する必要がある．

〔試　薬〕 ①過ヨウ素酸銀カリウム溶液：KOH 20 g を水 350 ml に溶かし，これにKIO_4 22 g を加える．さらに$AgNO_3$ 0.85 g を水 50 ml に溶かしたものを加え，ビーカーに移して時計ざらでおおい，$K_2S_2O_8$ 6 g を少量ずつ添加しながら約2時間煮沸する．反応終了後赤色透明な溶液が得られる．冷後，水を用いて全量を 500 ml とし，褐色びんに入れ，冷暗所に保存する．本溶液は約6カ月安定である．

② Mn標準溶液：1) 過硫酸アンモニウムによる定量法のMn標準溶液 100.0 ml をとり水を加えて全量を 1000 ml としMn標準溶液とする．

Mn標準溶液 1 ml = 10 μgMn

〔試験溶液の調製〕 試料 200 ml[3)] (Mnとして 0.003～0.08 mg を含む) を磁ざらにとり，H_2SO_4 4 ml を加え，直火でSO_3の白煙が生じるまで加熱濃縮する[4)]．さらに3～5分間加熱を続けたのち放冷し，水を加えて 30 ml とし，これを試験溶液とする[5)]．また，水を用いて同様に処理し，これを空試験溶液とする．

〔試験操作〕 試験溶液 (Mnとして 3～80 μg を含む量) および空試験溶液をそれぞれ 30 ml ずつ各ビーカーにとり，これに過ヨウ素酸銀カリウム溶液 3 ml を加え約2分間煮沸して発色させる[6)]．冷後水を加えて全量を 50 ml とし[7)]，この溶液の吸光度を波長 545 nm 付近で測定する[8)]．別にMn標準溶液 0，0.3～8.0 ml を段階的にとり，それぞれに水を加えて全量を 30 ml とし，以下試験溶液と同様に操作して吸光度を測定する．この値により検量線を作成し，これにより試験溶液中のMnの濃度を求める．

【注解】 1) 本法は，Mnを過ヨウ素酸銀カリウムで酸化し，生じたMnO_4^-の紫紅色をその極大吸収波長 545 nm で吸光度を測定し定量する方法である．Mnと過ヨウ素酸銀カリウムの反応を次式に示す．

$$2\,Mn^{2+} + 5\,IO_4^- + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,MnO_4^- + 5\,IO_3^- + 6\,H^+$$

定量範囲はMn 3～80 μg で繰返しの標準偏差は約2～10%である．

2) 本法は，総Mnを測定する方法であるが，溶存Mn，懸濁Mnも測定できる．溶存Mnは，あらかじめ試料をろ紙5種Cまたはメンブランフィルター 0.45 μm でろ過したろ液を用いる．懸濁Mnは総Mnと溶存Mnを測定し，その差から求める．本法でいう総Mnとは水中に溶解しているMn^{2+}およびH_2SO_4と煮沸して白煙が生じるまで処理して溶解するMnをいう．

3) 水中に溶解しているMn^{2+}を測定する場合，ろ紙5種を用いる時は，最初のろ液はMn^{2+}がろ紙に吸着するので，初めの 50 ml 程度は捨てる．

4) SO_3の白煙が生ずるまで処理するとH_2SO_4によって有機物が分解されると同時にハロゲンが除去される．有機物が多量に含まれ分解が十分になされない場合は，2.4.1.2.1) 硫酸-硝酸法によって有機物を分解する．

5) 濁っている場合は，吸光度に誤差を与えるので，ろ紙5種C（ガラスフィルター）でろ過する．

6) 発色時のH_2SO_4濃度は2～5 Nの範囲内であればよく，また，生成したMnO_4^-は過ヨウ素酸が残留していれば長時間安定である．

7) 発色後，流水で急冷したのち，メスフラスコ 50 ml に移し入れ，水で 50 ml とする．

8) 波長 545 nm の他にもう一つの吸収ピーク 525 nm を用いてもよい．吸収セルは 50 mm を用いる．

(37) 鉄[1)]

水中の鉄はFe^{2+}，Fe^{3+}に区別することができ，重炭酸塩となっている場合が多く，その他硫酸塩，塩化物あるいは有機化合物となっていることもあり，また水酸化鉄，酸化鉄として存在することも多い．その成因は主として地質によるが，配管，鉱山廃水，工場排水などが原因になることもある．

【注解】 鉄 (Fe) はアルミニウムについで地殻中に多く存在する金属である．

自然水中に含有するFeは，地表水で 0～1.5 mg/liter，平均 0.24 mg/liter (小林) や 0.48 mg/liter (菅原)

(mg) との関係から検量線を作成し，試験溶液中の Cu 量 (mg) を求める．

計　算：　$\mathrm{Cu(mg/liter)} = W \times \dfrac{1000}{\text{試料(ml)}}$

W：検量線によって得られた Cu (mg)

【注解】 1) 直接法は試料が比較的きれいな水で，Cu の濃度が使用する装置の定量限界以上のとき適用できる．また，本法は多数の試料を処理するのに適しているほか，操作が単純なため汚染や損失による誤差は少ないが，共存塩類が多いと測定値に影響し，ノイズが大きくなる．

2) 直接法では，酸の種類や濃度が感度に影響する．一般に，酸の影響は HNO_3，HCl，H_2SO_4 の順に大きくなり，濃度が高くなるにつれて負の妨害を示す．

3) 溶媒抽出法は，酸の種類や濃度，あるいは共存イオンにもほとんど影響されない．また Cu 含量が低い場合でも抽出操作により濃縮することができるので，低濃度の試料の分析も可能である．

4) 良好な層分離を得るための塩析剤として用いる．

5) Fe，Al，Ca など，pH 調節時に沈殿を生成するものがあり，分離操作を妨害するので，沈殿防止剤として加える．

1)-3　ジルコニウム共沈法[1)]

本法は目的物質をジルコニウムで共沈させ，濃縮，妨害物質の除去を行い測定する方法である．

〔試　薬〕 ①　ジルコニウム溶液[2)]：オキシ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 3.53 g を水に溶かして 100 ml とする．

②　Cu 標準溶液：上記 1)-1 直接法に同じ．

〔試験溶液の調製〕 試料 1000 ml[3)] をビーカーにとり，HNO_3 10 ml を加え約 800 ml になるまで煮沸する[4)]．室温まで放冷後これにジルコニウム溶液 1 ml を加え[5)]，マグネチックスターラーで攪拌しながらはじめ 4 N NaOH を加え，ついで 0.4 N NaOH を徐々に加えて pH メーターにより pH 9.0～9.5 に調製する．室温でしばらく静置し沈殿が沈降したのち，ろ紙 5 種 A (直径 11 cm) を用い全量をろ過する[6)]．ビーカー中の残渣を水約 10 ml づつで数回洗浄し洗液をろ紙上に移す．ろ紙およびろ紙上の沈殿を水約 10 ml ずつで数回洗浄する[7)]．次に HCl (1+1) 約 10 ml を数回に分けて滴下し沈殿を溶解し[8)]，ろ液と洗液とを合わせて 50.0 ml[9)] として試験溶液とする．水 1000 ml を用いて同様に処理し，これを空試験溶液とする．

〔試験操作〕 1.1.1 原子吸光光度法 (p. 1) に従って操作する．別に Cu 標準溶液を 50 ml メスフラスコに段階的にとり，ジルコニウム溶液 1 ml と HCl (1+1) 10 ml とを加え，水で 50 ml としたものを試験溶液と同様に操作して吸光度を測定する．

【注解】 1) 本法はキレート抽出が不安定な Fe，Mn など含めて多種類の重金属を同一操作によって一斉に分離濃縮できる．また鉄共沈法と異なり Zr は原子吸光光度法では吸収感度が著しく低いので，共存する Zr にもとづく測定時の種々の干渉もほとんど認められない．本法は有機溶媒を使用しないで，臭気などによる測定者への影響や，測定後の廃液回収などの問題なく操作できる．

2) この溶液 1 ml は Zr として約 10 mg を含む．

3) 通常 1,000 ml を採取するが，試料に含む目的成分の濃度によっては適宜増減してもよい．

4) この操作は浮遊物質などに吸着したり，不溶性となっている目的成分を可溶化するためであり，目的によっては HCl も使用してもよい．

5) 良好な沈殿を生成するためには，試料溶液を室温 (20°) から約 60° の範囲に保ち，これをかきまぜながらジルコニウム溶液を徐々に加え，沈殿が生成したのちやや加温して沈殿の生成を完成させる．なお，NaOH 溶液は全体の液量増加をさけ，かつ pH 調整操作を容易にするために高濃度溶液と低濃度溶液を使い分ける．

6) 生成した沈殿は溶液の温度にもよるが，約 1 時間以内にそのほとんどが沈降する．しかし，ろ過に先だってあらかじめ上澄液を傾斜法などによって除去すると，浮遊していた微細な沈殿とともに目的成分の一部も失われるので溶液全量をろ過する．ただし，約一夜程度室温で放置した後であれば上澄液を除去しても問題ない．また，遠心分離が可能な容量であれば沈殿生成が完成したのち，ただちにこの方法で分離できる．

7) ろ紙およびろ紙上の沈殿には多量の NaOH 溶液が含まれているので，水による洗浄を十分に行ってこれをできるだけ除去し，沈殿溶解に用いる酸の消費による試験溶液の増量を防止する．

8) 沈殿を完全に溶解させるため数回に分けて徐々に滴下する．溶解後はろ紙を水でくり返し洗浄して目的成分の損失を防止する．また，HCl (1+5) 約 25 ml を用いて溶解してもよい．目的によって HCl と同濃度の HNO_3 を使用してもよい．

9) 必要によっては最終液量を 25 ml とすることもできる．ただし，その場合には検量線用標準溶液も試料と同様の条件で 25 ml とする．

文　献

1) 佐藤彰，斉藤憲光：分析化学，25，663（1976）
2) 天川映子，大西和夫，田口信夫，関博唐：分析化学，27，81（1978）
3) Abe, K., Ito, M., Kikuchi, H., Kimura, J., Kumaki, K., Kogawa, A., Kobayashi, E., Sakai, K., Sakurai, M., Sato, A., Sato, M., Shibata, N., Sugawara, R., Suzuki, S., Suzuki, Y., Seki, T., Takahashi, M., Takeda, M., Chiba, I., Chiba, T., Hiroshima, K., Mishima, Y., Mihara, Y., Yokota, K.：衛生化学，33，258（1987）

2) ジエチルジチオカルバミン酸による定量[1)]

試料に濁りや有機物がほとんどない場合にはそのまま試料として使用できる．

〔試　薬〕 1.1.6(1)1)ジエチルジチオカルバミン酸による定量法（p.49）と同じ．

〔試験溶液の調製〕 試料をそのまま使用する．

〔試験操作〕 1.1.6(1)1)ジエチルジチオカルバミン酸による定量法（p.49）に従って試験する．

【注解】 1) 試料に濁りや有機物がほとんどない場合　はそのまま試料として用いることができる．

(29) 亜　　鉛[1)2)]

亜鉛は自然水中に含まれることはまれであるが，工場排水，鉱山廃水などから混入あるいは亜鉛メッキ鋼管から溶出することがある．

【注解】 1) 亜鉛（Zn）は比較的軟かい金属で，融点が低く，加工性の良いことから合金として広く使われてきた．また酸，熱アルカリに侵され易い性質を持っている．Znは地殻中の存在量は70 ppmで，24番目に多い元素である．Zn精錬所近辺の土壌中の含量は当然高いが，比較的浅い層に沈着している．

非汚染の淡水中のZn濃度は10 μg/liter以下であることが多い．

水中ではZnは沈殿物，酸化マンガンなどとともに共沈する性質があり，河川底土には平均1,000～4,000 ppmの亜鉛が検出されるという．

飲料水の給水管や給水装置などにZnメッキを使用したために飲料水中の残留塩素と反応し，Znが溶け込みZn 5～8 mg/literになり，水が白濁したり，不快な収斂味を感じることもある．

Znは必須金属であり，よく知られているのは亜鉛酵素である．

わが国では今のところ1日必要量は計算されていないが，米国（1974）では必要量が成人（男，女）で15 mg/日と提案されている．わが国での1日摂取量は成人で14 mgという報告がある．食品のうち含量の多いものはカキ，動物性食品，豆類，穀物などで，穀物では精白すると含量が低下し，全小麦パンは白パンの3倍の含量である．近年，亜鉛欠乏症が注目されるようになった．

2) 飲料水については，水道水の水質基準の一つとして1.0 mg/liter以下と規定されている．

1) 原子吸光光度法による定量[1)]

Znは原子吸光光度法による測定の感度が高く，さらに共存物質による干渉も比較的少ないので，分離，濃縮を必要としない場合も多い．

1)-1 直　接　法

本法は感度がよいことから，妨害物質が多い試料を除き，低濃度から高濃度の試料までほとんどの試料に適用できる．

〔試　薬〕 Zn標準溶液：1.1.1原子吸光光度法〔試薬〕②標準溶液ｉ）（p.1）に従って調製する．

〔試験溶液の調製〕 ① 濃縮しない場合：試料100 ml（Znとして0.001～0.15 mgを含む）をビーカーにとり，HNO_3 4 mlを加えて約70 mlになるまで煮沸し，冷後，水を加えて100 mlとし試験溶液とする．水を用いて同様に処理し，これを空試験溶液とする．

② 濃縮する場合：試料100～500 mlをビーカーにとり，HNO_3 2 mlを加えて，約30 mlになるまで煮沸し，冷後，水を加えて50 mlとし試験溶液（Znとして0.0005～0.075 mgを含む）とする．水を用いて同様に処理し，これを空試験溶液とする．

〔試験操作〕 1.1.1原子吸光光度法（p.1）に従って操作する．

ヘキサン層を分取し，無水 Na_2SO_4 で脱水し，これを試験溶液とする．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィーの条件[3]

カラム：ヒューズドシリカキャピラリーカラムで5％フェニル-メチルシリコン(0.53 mm i.d. ×15 m，膜厚 1.5 μm)．

カラム温度：最適分離を示す条件，たとえば40℃(2 min)～110 ℃(5 ℃/min，昇温)

試料注入口温度：200 ℃

検出器温度：280 ℃

検出器：ECD

定　量：試験溶液および検量線作成標準溶液についてガスクロマトグラフィーを行い，得られたピーク高またはピーク面積を測定し，同時に作成した検量線によってホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの濃度を算出する．

検量線の作成：ホルムアルデヒドとアセトアルデヒド標準溶液を段階的[4]にとり，精製水を加えて5 ml としたもの．〔試験溶液の調製〕に準じて操作し，これにより検量線作成を行う．

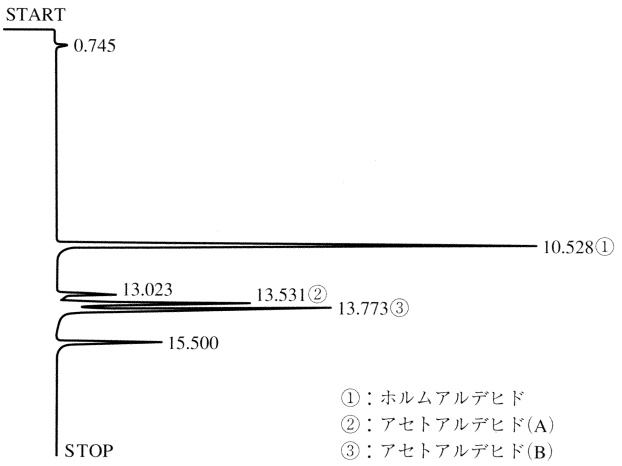


図 I　アルデヒド類 PFBOA 誘導体のガスクロマトグラム

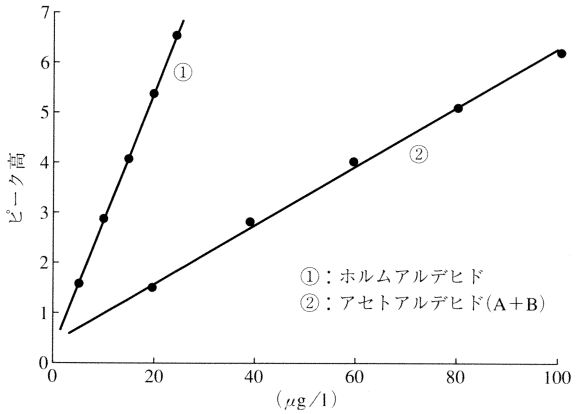


図 II　アルデヒド類の検量線

【注解】

1) 試験法の原理は上水試験方法収載の方法と同じである．厚生省が示した水質監視項目のホルムアルデヒドの指針値は 0.08 mg/l 以下である．本法による定量下限は，1 μg/l である．

2) 通常のイオン交換水中にはホルムアルデヒドが検出され，本法により精製水を調製しても完全に除去できないこともある．したがって，ホルムアルデヒドの濃度が 1 μg/l 未満であることを確認してから使用する．イオン交換水を硫酸酸性で $KMnO_4$ を加えて煮沸蒸留した留出液を用いることもできる．

アセトアルデヒドを対象とするときは，ガラス瓶に採取した深層地下水を用いると妨害がなく良好なクロマトグラムが得られる．

3) キャピラリーカラムによるガスクロマトグラフィーの条件を示したが，パックドカラムでも測定できる．この場合，2％ OV-17 などのカラムで良好なクロマトグラムが得られる．

アセトアルデヒドの PFBOA 誘導体は2種類生成するがその比率は一定である．キャピラリーカラムによる分析では完全に分離する(**図 I**)．したがって，両ピークの合計ピーク高またはピーク面積から定量する(**図 II**)．

4) ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの標準溶液を 0.1～0.5 ml とると，2～100 μg/l に相当する．

文　献

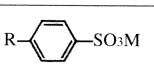
1) 日本水道協会編：上水試験方法，p. 384 (1993)
2) Glaze, W.H. *et al.*：Environ. Sci. Technol., 23, 837 (1989)

47) 陰イオン界面活性剤[1]

【注解】

1) 洗剤は，その主成分とする界面活性剤から大別して，せっけんと合成洗剤に区別されている．せっけんとは，高級脂肪酸塩を主成分とするものである．一方，合成洗剤は高級脂肪酸塩以外の界面活性剤，たとえば，直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)，アルキル硫酸塩(AS)，α-オレフィンスルホン酸塩(AOS) などを主成分とするものである．わが国で使用されている合成洗剤の成分は界面活性剤，ビルダー(洗剤補助剤)および香料などからなっている．界面活性剤としては陰イオン界面活性剤の使用が最も多く，次いで非イオン界面活性剤である．現在使用されている陰イオン界面活性剤の種類を**表 I** に示す．製品により多少の差異はあるが，LAS が最も繁用されている．合成洗剤の第1号として開発された分岐鎖状のアルキルベ

表 I　合成洗剤に使用されている陰イオン界面活性剤

陰イオン界面活性剤	構造式	
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)		
α-オレフィンスルホン酸塩(AOS)	$R{-}CH_2{-}R'SO_3M$ OH $R{-}CH{=}CH{-}RSO_3M$	混合物
アルキル硫酸エステル塩(AS)	$ROSO_3M$	
ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩(AES)	$RO(C_2H_4O)_nSO_3M$	
アルキルスルホン酸塩(SAS)	RSO_3M	

M：Na，K，NH_4 など．

ンゼンスルホン酸塩(ABS)は，生分解しにくい欠点から，現在は全く使用されていない．環境水における合成洗剤による汚染状態の把握は主に，その主成分である陰イオン界面活性剤，または非イオン界面活性剤を分析することによって行われている．

(1) メチレンブルー比色法による定量[1)]

(1)-1 総陰イオン界面活性剤の定量

本法は陰イオン界面活性剤をメチレンブルーと反応させて定量するものであるが，アルコール系洗剤などメチレンブルーに活性のある物質も同様に反応し，これを含んだものが測定される．Co-PADPA比色法による定量は，衛生試験法1990，付.追補(1995)に収載されている．

〔試　薬〕 ① アルカリ性ホウ酸ナトリウム溶液：$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 9.54 gを水に溶かしたのち，水で500 ml とし，これに0.4 % NaOH溶液500 ml を加える．

② メチレンブルー溶液：メチレンブルー0.25 gを水に溶かして1 l とする．

③ クロロホルム：蒸留直後のもの[2)]．

④ 陰イオン界面活性剤標準溶液：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(99 %以上)を水に溶かし10 μg/ml の溶液を調製する．冷蔵庫に保存し1～2週間使用できる．

〔試験操作〕[3)] 分液漏斗Aに水50 ml を入れ，分液漏斗Bには水100 ml を入れる．次いでそれぞれの分液漏斗にアルカリ性ホウ酸ナトリウム溶液10 ml，メチレンブルー溶液5 ml およびクロロホルム10 ml を加え，激しく振り混ぜたのち，静置してクロロホルム層を分離させて捨てる．さらにクロロホルム2～3 ml を用い，同様に振り混ぜてクロロホルム層が無色になるまで繰り返し洗う．クロロホルム層は捨てる[4)]．分液漏斗Bには2.8 % H_2SO_4 3 ml を加える．なお分液漏斗のコック部分に水層が入らぬようにし，脚部がぬれている場合は，乾いたろ紙で拭きとる．

pH 7に調整した試料[5)](ドデシルベンゼンスルホン酸として100 μg以下を含む)一定量を分液漏斗Aに加える．これにクロロホルム15 ml を加えて1分間振り混ぜたのち，約2分間静置して2層に分けクロロホルム層を分液漏斗Bに移し入れる．分液漏斗Bを1分間振り混ぜ，分離したクロロホルム層をあらかじめクロロホルムで潤した脱脂綿を詰めた漏斗[6)]に通してろ過したのち，50 ml メスフラスコに移し入れる．

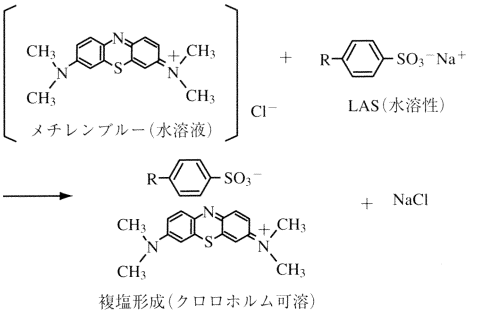
分液漏斗Aにクロロホルム15 ml を加え，同様に振り混ぜ，分離したクロロホルム層を分液漏斗Bに移し，先と同様に操作する．さらにクロロホルム15 ml を用いて同様に操作したのち，クロロホルムを用いて50 ml メスフラスコの標線に合わせる．

この溶液を水を対照液として波長650 nm付近でその吸光光度を測定する[7)]．あらかじめ作成した検量線から陰イオン界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとして)の量を求める[8)]．

検量線の作成：陰イオン界面活性剤標準溶液0～15 ml を段階的にとり，試料と同様に操作して陰イオン界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとして)の検量線を作成する[9)]．

【注解】

1) 陰イオン界面活性剤は，メチレンブルーと反応して青色のイオン会合体を形成する．このイオン会合体は，クロロホルムなどの有機溶媒により抽出される．一方，メチレンブルーおよび陰イオン界面活性剤は水溶性であるので，得られたイオン会合体のクロロホルム溶液の吸光度を650 nm付近で測定することにより，陰イオン界面活性剤を定量することができる．メチレンブルーと陰イオン界面活性剤の反応は次の図のように考えられている(文献1)．



複塩形成(クロロホルム可溶)

メチレンブルーはスルホン酸塩，有機の硫酸塩，ニトロフェノール類などと結合して正の妨害を与える．したがって，これらを含む水を試料とする場合は，陰イオン界面活性剤の量とは関係なく，高値を示すことがあるので注意が必要である．

2) 市販のクロロホルム中には酸化防止剤が約2 %含まれているので蒸留し，蒸留直後のものを使用する．試薬特級品のクロロホルムを水洗し，ただちに使用することもできる．ただし，この場合は空試験値(陰イオン界面活性剤を含まない水について全操作を行い，得られた吸光度)の有無を調べ，必要に応じて補正を行う．

3) 使用する器具を洗剤で洗浄した場合は，洗剤が残らないように十分に水洗する．使用後メタノール少量を用いて2～3回洗い，次いで水洗することにより再使用が可能である．

4) メチレンブルー中には不純物として，酸化生成物ethylene azure AおよびBが含まれている．これらはpH 9.5以上で加水分解してジメチルチオノリンを生じ，クロロホルム層は赤紫～赤青となるので，あらかじめアルカリ性とし，クロロホルムで洗浄し，これを除去しておく，洗浄済のメチレンブルー溶液はただちに使用し，1時間以上放置したときはもう一度洗浄しなければならない．

5) 残留塩素は，メチレンブルーを酸化し，正の妨害を与える．したがって残留塩素を含む試料では，残留塩素1 mgに対し1 % $NaHSO_3$ 溶液を1 ml の割合で加えて，残留塩素の影響を除く．

6) クロロホルム層中にメチレンブルー溶液が分散するので，これを除くために行う．ろ過層には脱脂綿の上に，少量の無水Na_2SO_4 を積層させたものを用いてもよい．

7) 吸収セルはときどきメタノール，アセトンで洗うとよい．

8) 陰イオン界面活性剤を含まない水について空試験を行い補正する．

9) 吸収セル10 mmを用いるときの定量範囲は0.01～0.15 mgである．

文　献

1) Task Group Report：JAWWA，50. 1343 (1959)

(1)-2　スルホン酸型陰イオン界面活性剤の定量[1]

本法はスルホン酸型の陰イオン界面活性剤を選択的に定量できる．

〔試　薬〕 4.1.1.3 47)(1)-1 に同じ．

〔試験溶液の調製〕 試料一定量(スルホン酸型陰イオン界面活性剤として 150 μg 以下)をフラスコに入れ，HCl 25 m*l*[2]および沸騰石数個を加えて，水で 50 m*l* とする[3]．次いで還流冷却器を付けて約 2 時間静かに煮沸する．放冷後，0.5 %フェノールフタレイン試液数滴を加え，溶液が微紅色を呈するまで，はじめは 60 % NaOH 溶液を用い，中和点近くなってからは 1 mol/*l* NaOH 溶液を滴加して中和し，水で 100 m*l* とし，これを試験溶液とする．

〔試験溶液〕 試験溶液について，4.1.1.3 47)(1)-1〔試験操作〕に従って操作する．

【注解】

1) 陰イオン界面活性剤のうち，スルホン酸型のものだけを定量する方法である．スルホン酸型のものとしては，アルキルベンゼンスルホン酸塩，アルキルアリルスルホン酸塩などがある．これらのスルホン酸型は，酸に対して安定である．したがって，約 6 mol/*l* HCl で 2 時間加熱し，アルコール系，エステル系などの陰イオン界面活性剤を加水分解したのち，メチレンブルー法により測定することにより定量される．

2) 試料がアルカリ性の場合には，pH 約 7 まで HCl で中和してから HCl 25 m*l* を加える．

3) HCl の濃度は約 6 mol/*l* になる．

(2) 原子吸光光度法による定量[1]

Co-PADAP 比色法による定量よりも感度がよい．

〔試　薬〕 ① Co-PADAP 溶液：bis〔2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenolato〕cobalt〔Ⅲ〕chloride (Co-PADAP) 0.04 g を水に溶かして 100 m*l* とする．

② 陰イオン界面活性剤標準溶液：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ABS 測定用)を水に溶かし 1 μg/m*l* の溶液を調製する．

〔試験操作〕 試料の適量(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとして 0.1～5 μg を含量)を分液漏斗にとり，1 mol/*l* H_2SO_4 2 m*l*[2](pH 0.5～2.5)および Co-PADAP 溶液 1 m*l* を加える．軽く振り混ぜて混和し，ベンゼン 10.0 m*l* を加え，1 分間振り混ぜ，ベンゼン層をとり，これを試験溶液とする．原子吸光分析は，1.1.6 原子吸光光度法〔試験操作〕② に従って試験する．

原子吸光分析の条件例

元素および測定波長：Co，240.7 nm
乾燥電流値および時間：15 A，30 s
灰化電流値および時間：50 A，30 s
原子化電流値および時間：255 A，8 s

検量線の作成：陰イオン界面活性剤標準溶液 0，0.5，1，2……5.0 m*l* を 50 m*l* のメスフラスコに順次とり水を加えて 50 m*l* としたのち，試料と同様に操作して陰イオン界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとして)の検量線を作成する．

【注解】

1) 本法は陰イオン界面活性剤が Co-PADAP と錯体を形成し，ベンゼンなどの有機溶媒により抽出されることを利用し，錯体中のコバルトをフレームレスの原子吸光光度法で分析することにより，間接的に陰イオン界面活性剤を定着する方法である．本法による定量限界は 0.002 mg/*l* である．

2) Co-PADAP による定量法では 5 mol/*l* HCl を使用している．原子吸光光度法では，5 mol/*l* HCl を用いると空試験の値が高値を示すために 2 mol/*l* H_2SO_4 を用いる．

文　献

1) 足立昌子，小林　正：衛生化学，28，99 (1982)

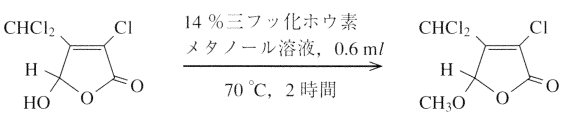
48) 3-クロロ-4-(ジクロロメチル)-2(5H)-フラノン (MX)[1]

塩素処理副生成物の一つで強変異原性物質であり，変異原性(mutagenicity)のあるハロゲン化合物(X)として MX と略称する．

【注解】

1) MX は水中のフミン酸などの有機物質と塩素とが反応することにより生成する消毒副生成物質の一種である．この MX は水道水中に検出され，強い直接変異原性を示すことが知られており，水道水の安全性が危惧されている．MX は**図Ⅰ**に示す構造を持ち，パルプ製造の塩素さらし工程水から Holmbom ら(文献 1)により初めて単離された．MX はマウスの経口投与による LD_{50} は 128 mg/kg であり，Ames 試験において TA 100 菌株の非代謝活性時で強い変異原性を示し，MX の変異原活性は 28 net rev/ng(DMSO 溶液，文献 2)，33 net rev/ng(酢酸エチル溶液，文献 3)，60 net rev/ng (アセトン溶液)などの報告がある．

しかし，代謝活性化を行った場合，変異原性はみられない．水道水中の MX 濃度の調査では，アメリカで 3 ヶ所の水道水から 2～33 ng/*l* 濃度の MX が検出されており，Ames 試験における TA 100 菌株を用いた場合の変異原活性に対する寄与率は 15～34 %と算出されている．また，フィンランドでは 26 ヶ所中 23 ヶ所の水道水から 5～67 ng/*l* 程度の濃度で検出されている．この場合の MX の Ames 試験における TA 100 菌株を用いた場合の変異原活性に対する寄与率は 15～54 %と算出されている．また，別の調査では 15～67 ng/*l* の濃度で検出され，水道水の変異原活性に対する寄与率は 19～46 %と算出されている．カナダでは 16～61 ng/*l* の濃度で検出され，変異原活性に対する寄与率は 3～33 %と算出されている．日本の異なったと



図Ⅰ　MX の構造とメチル化反応

表 I 測定対象元素の定量下限値

	測定波長 (nm)	標準ネブライザー (mg/l)	超音波ネブライザー (mg/l)
B	249.773	0.04	—
Na	589.592	0.004	—
Al	396.152	0.005	0.001
Cr	267.716	0.005	0.0005
Mn	257.610	0.002	0.0001
Fe	238.204	0.007	0.0006
Ni	232.003	0.008	0.001
Cu	224.700	0.007	0.0002
Zn	213.856	0.008	0.0006
Mo	202.030	0.012	0.0003
Cd	214.438	0.008	0.0001
Pb	220.353	0.039	0.001

7) 測定目的元素の濃度と内部標準の濃度の比が大きくならないように，あらかじめ定性分析を行い，その概略の濃度を測定する．

8) 試験溶液の粘性，表面張力，塩類や酸濃度によって噴霧量が異なることがあり測定誤差を示すことがある．このため内部標準法を用いる．また妨害を受けない試料の場合は，内部標準法によらず絶対検量線法によって測定してもよい．

文 献

1) 宮崎 章：工業用水，395，65～79 (1991)

(54) 揮発性有機化合物[1,2,3)]

【注解】 1) 対象とした揮発性有機化合物は種々の先端技術産業界で広く用いられている低沸点の有機ハロゲン化合物と芳香環1つをもつ化合物で，パージ・トラップ：ガスクロマトグラフィー（文献1)，ヘッドスペース：ガスクロマトグラフィーで測定されるものである．したがって，物理化学的性状，用途はもちろんのこと環境中での挙動も非常に類似している．

① 物理化学的性状：ここに示した揮発性有機化合物は物理化学的性状から2つに大別できる．一つは有機ハロゲン化合物であり，もう一方は芳香族炭化水素である．これらは，いずれも種々の産業に有用なもので広い分野で使われ，揮発性をもち，同時一斉分析方法で測定が可能なものである．有機ハロゲン化合物は水に難溶性で，水より重く，難分解性であるが，生物への蓄積性は小さい特徴をもっている．一方，芳香族炭化水素は，水には溶け難いが，水より軽く，易分解性で，生物への蓄積性は小さい．

② 環境での汚染の原因と挙動：わが国において揮発性有機化合物による地下水汚染の実態がはじめて明らかになったのは，1982年に環境庁が行った実態調査の結果からである．これ以来，種々の法律などによる対応が行われてきた．

i) 土壌汚染と地下汚染の状況：1982年の環境庁の調査では，ジクロロメタン，四塩化炭素，1,2-ジクロロエタン，1,1,1-トリクロロエタン，1,1-ジクロロエチレン，*cis*-1,2-ジクロロエチレン，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，クロロホルム，*trans*-1,2-ジクロロエチレン，ベンゼン，トルエンなど，12化合物すべてが地下水中から検出された．その後の1988年の調査でもこの傾向は改善されず，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレンは，暫定基準値の超過率が7～15％にも達した．

汚染の原因には，これら揮発性有機化合物を使用する事業場の貯蔵施設，廃棄物処理施設，排水溝などからの漏出が考えられる．これらの物質は土壌中で，液状の状態で土壌粒子の間隙を浸透したり，土壌粒子に吸着したりして下方に移動していくと考えられているが，汚染の拡散は横方向への拡散は小さく，縦方向へ大きく浸透していく．滞水層付近に液状で存在している化合物は地層の傾きに応じて移動すると考えられるが，水より重く沈降しやすい化合物は狭い範囲に留まり，水の溶解度に従って地下水に拡散していく．地下水での拡散は，主に土壌から地下水へ化合物が供給され，その後の地下水の流況によって変わる．土壌から化合物の供給量が多いほど，また地下水の流れが速いほど汚染は拡大し，濃度は高くなる．また，地下水の流れに乗って拡散するため汚染は長い帯状に伸びている場合が多い．水に難溶性のこれら化合物は地下水の流れがないかもしくは変化しない限り土壌中に留まり，汚染濃度は減少しない．したがって，汚染された地下水を大量に揚水しても，容易に濃度

の低下がみられない場合が多い．一般に揮発性有機化合物は不透水層を通過しないが，層の裂け目や井戸などを伝って下方へ浸透し，不圧帯水層だけでなく被圧滞水層の土壌や地下水中でも観測され，浅層地下水ばかりでなく深層地下水でも認められる．浅層地下水では水位の変化によって，化合物の濃度に季節的変動がみられる場合がある．

有機ハロゲン化合物の大部分は難分解性であるが，トリクロロエチレンや1,1,1-トリクロロエタンなどは比較的ゆっくりと微生物分解し，*cis*-1,2-ジクロロエチレンや1,1-ジクロロエチレンになることが知られている．また，1,1-ジクロロエチレンは年間数万トンが生産されているが，すべてポリマーの原料として利用されている．すなわち，*cis*-1,2-ジクロロエチレンや1,1-ジクロロエチレンの濃度は高く，超過率は約9％にも達している．これらの化合物は工業的な製造，使用過程で地下水を汚染したのではなく，トリクロロエチレンの微生物分解あるいは1,1,1-トリクロロエタンの酸化分解などによって生成し，汚染したものと考えられている．

一方，有機ハロゲン化合物は比重がきわめて重いため，水で飽和状態の土壌でも地下に浸透し，浅層地下水である滞水層あるいは不透水層を通過して，深層地下水にまで到達する．地下水に浸透した有機ハロゲン化合物は，地下水の揚水状況により異なるが，数年から数十年の単位で汚染し，長期間にわたり滞留する．

芳香族化合物は，有機ハロゲン化合物に比べて水より軽いため，地下水面に乗って拡散していくと考えられ，その挙動はハロゲン化合物に比べて若干異なる．

また，大気中に揮散した四塩化炭素や1,1,1-トリクロロエタンなどの有機ハロゲン化合物は安定的に存在し，フロン化合物と同じようにそのまま成層圏にまで達する．成層圏では紫外線により光分解して次のような反応によって塩素ラジカルを生成し，これが連鎖反応を起こしてオゾン層を破壊することが知られている．このことから，フロン11，12などをはじめとして，四塩化炭素や1,1,1-トリクロロエタンなどは，オゾン層破壊物質として化審法（化学物質に関する製造と審査に係わる法律）で指定化学物質に指定されている．

$$O_2 \rightarrow O+O$$
$$O_2+O \rightarrow O_3$$
$$O_3+Cl \rightarrow ClO+O$$
$$CCl_4 \rightarrow CCl_3+Cl$$
$$ClO+O \rightarrow Cl+O_2$$

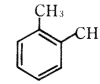
これら一連の経過の結果，化審法，水質汚濁防止法の改正，廃棄物処理法における有害物質の指定など，地下汚染だけでなく，土壌汚染や化学物質汚染などに対する対応を大きくかえるきっかけとなった．

2)　各揮発性有機化合物の物理化学的性状，用途，健康影響などについて以下に示す．

（1）　*o*-キシレン　*o*-xylene

①　一般的事項

i）　物性および性状



別　名：キシロール，ジメチルベンゼン

CAS No. キシレン 1330-20-7，*o*-キシレン 95-47-6，化学式：$C_6H_4(CH_3)_2$

分子量：106.17，沸点：139.3°，融点：−25.0°，比重：0.8758（25°），蒸気圧：5 Hpa（20°），溶解度：175 mg/*l*（20°），O/W分配係数：589，生物濃縮係数：45

水より軽い液体でベンゼンに似た芳香性を有し，けい光を多する．水には難溶で，種々の有機溶媒に易溶である．有機物含量の大きな土壌や底泥に吸着される．生物濃縮も起きるが低い．可燃性である．ベンゼンと同じような核置換反応が起きる．側鎖の水素の置換や，酸化反応がおきる．生分解性は弱から中程度である．活性汚泥を用いた化審法の分解性試験でも易分解性と判定されている．

ii）　用途：塗料，農薬，医薬品の溶剤，石油精製溶剤，染料，有機顔料，香料，可塑剤，合成樹脂などの原料およびガソリン添加剤として使用範囲は広い．

iii）　生産量：平成元年度の生産量は，174512トンである．

②　環境での挙動：環境中での存在は，キシレンの製造や原料として使用している過程で，その多くが大気に放出され，水系や土壌への存在は少ないと考えられている．ベンゼンやトルエン同様，自動車の走行に伴い大気に放出される．また，塗料の溶剤としての使用や，燃料の燃焼や流通によっても環境に放出される．地表水を汚染したキシレンは大気へ揮散し，その半減期は2.6〜11日と見積られている．大気中に存在するキシレンは，主として光化学的に生成したヒドロキシラジカルと反応して分解される．大気中での半減期は，13時間と見積られている．有機物含量の少ない土壌に浸透したキシレンは地下水に移行する．キシレンの水中での生分解性は弱いから中程度と報告されている．

キシレンの主たる暴露源は大気である．

③　健康影響

i）　人への健康影響：経口摂取の情報はないが，吸入暴露により眼および咽頭刺激が報告されている．

ii）　体内挙動：キシレンは吸入後，速やかに吸収される．キシレンの代謝は異性体によっても異なるが，メチル馬尿酸とキシレノールとなる．吸収量の約95％は尿により排泄され，残りの約5％は，そのまま肺から排泄される．

iii）　急性毒性：経口LD_{50}は，ラットで4300〜5000 mg/kgである．

iv）　慢性毒性：NTP（1986）では，ラットおよびマウスにキシレンの複合異性体を2年間強制経口投与する実験を行ったところ，非腫瘍性，腫瘍性の変化は認められなかった（文献2）．

v）　その他：妊娠ラットに胎児毒性の徴候がみられた．遺伝毒性は，サルモネラ菌の変異原性試験で陰性で

ある．

発がん性に関する評価は，IARCでは示されておらず，US. EPAでDにランクされている．

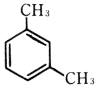
④ 水質基準など：平成4年12月21日の水質基準の改正と同時に厚生省生活衛生局水道環境部長通知「水道水質に関する基準の制定について」（衛水第264号）により水質基準を補完する項目として，キシレンは監視項目となり，指針値は0.4 mg/l以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は0.5 mg/lである．

（2） m-キシレン m-xylene

① 一般的事項

i） 物性および性状：



別名：キシロール，ジメチルベンゼン，化学式：$C_6H_4(CH_3)_2$

CAS No. キシレン 1330-20-7，m-キシレン 108-38-3，

分子量：106.17，沸点：139°，融点：−47.4°，比重：0.8598（25°），蒸気圧：hPa（20°），溶解度：160 mg/l（20°），O/W分配係数：1585，生物濃縮係数：105

一般的物性および性状は，〔注解〕1）o-キシレンの①一般的事項i）物性および性状と同じ．

ii） 用途：〔注解〕1）o-キシレンのii）用途と同じ．

iii） 生産量：平成元年度の生産量は，11874トンである．

② 環境での挙動：〔注解〕1）o-キシレンの②環境での挙動と同じ．

③ 健康影響

i） 人への健康影響：〔注解〕1）o-キシレンの③健康影響i）人への健康影響と同じ．

ii） 体内挙動：〔注解〕1）o-キシレンの③健康影響ii）体内挙動と同じ．

iii） 急性毒性：〔注解〕1）o-キシレンの③健康影響iii）急性毒性と同じ．

iv） 慢性毒性：〔注解〕1）o-キシレンの③健康影響iv）慢性毒性と同じ．

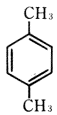
v） その他：〔注解〕1）o-キシレンの③健康影響v）その他と同じ．

④ 水質基準など：〔注解〕1）o-キシレンの④水質基準設定などと同じ．

（3） p-キシレン p-xylene

① 一般的事項

i） 物性および性状：



別名：キシロール，ジメチルベンゼン

CAS No. キシレン 1330-20-7，p-キシレン 106-42-3，化学式：$C_6H_4(CH_3)_2$

分子量：106.17，沸点：137°，融点：−13.0°，比重：0.8567（25°），蒸気圧：6.5 hPa（20°），溶解度：156 mg/l（20°），O/W分配係数：1413，生物濃縮係数：95

一般的物性および性状は，〔注解〕1）o-キシレンの①一般的事項i）特性および性状と同じ．p-体は低温で無色の板状，またはプリズム状の結晶となる．

ii） 用途：〔注解〕1）o-キシレンのii）用途と同じ．

iii） 生産量：平成元年度の生産量は，1,393,329トンである．

② 環境での挙動：【注解】1）o-キシレンの②環境での挙動と同じ．

③ 健康影響

i） 人への健康影響：【注解】1）o-キシレンの③健康影響i）人への健康影響と同じ．

ii） 体内挙動：【注解】1）o-キシレンの③健康影響ii）体内挙動と同じ．

iii） 急性毒性：【注解】1）o-キシレンの③健康影響iii）急性毒性と同じ．

iv） 慢性毒性：【注解】1）o-キシレンの③健康影響iv）慢性毒性と同じ．

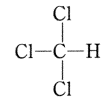
v） その他：【注解】1）o-キシレンの③健康影響v）その他と同じ．

④ 水質基準など：【注解】1）o-キシレンの④水質基準などと同じ．

（4） クロロホルム chloroform

① 一般的事項

i） 物性および性状：



別名：トリクロロメタン，CF

CAS No. 67-66-3，化学式：$CHCl_3$

分子量：119.3，沸点：61.7°，融点：−63.5°，比重：1.474（25°），蒸気圧：159 hPa（20°），溶解度：7950 mg/l（20°），O/W分配係数：1.97，ヘンリー定数：4.35×10^{-3}，土壌吸着分配係数：34，生物濃縮係数：6（ブルーギル）

揮発性が高く特有の臭いを有する．常温で長時間日光に当てたり，あるいは暗所でも空気に触れると徐々に分解し，ホスゲンや塩化水素，二酸化炭素，塩素，水を生じる．ほとんどの有機溶媒と混合する．また，クロロホルムは麻酔作用がある．

ii） 用途：フッ素系冷媒のクロロジフルオロメタン（フロン21，フロン22）の原料，テフロンの原料，溶剤，麻酔剤，消毒剤等広い分野で使用される．

iii） 生産量：平成元年度の生産量は37000トン（推

定)，輸出量185トン，輸入量30965トンで，わが国での年間使用量は7万トンである．

② 環境での挙動：クロロホルム，ブロモジクロロメタン，ジブロモクロロメタン，ブロモホルムの4種類のトリハロメタン（THM）の合量を総THMという．THMは，浄水処理過程で消毒用の塩素と原水中の有機物質が反応して生成される消毒副生成物である．THMを生成する物質をTHM前駆物質と呼び，その主要なものは植物などの生物が枯死して微生物分解を受ける過程で生成された生物難分解性物質であるフミン質という天然の安定した着色有機物質である．THMの生成量はTHM前駆物質，塩素注入量，水温，pH値，塩素との接触時間，臭素イオンなどの因子に依存して生成量は異なるが，これらの因子の値が大きいほど生成量は多い．通常，原水の有機性汚濁が進行するとTHM生成量は多くなり，また季節的には夏季が，冬季より多い．水質によって前駆物質の質や量が異なる．THMと相関をもつ水質項目には色度（人工的なもの，鉄，マンガンによる色度以外），TOC，DOC，COD，BOD，過マンガン酸カリウム消費量，紫外部吸光度（波長260 nm付近），蛍光強度が指摘されている．水中有機物と塩素が反応するとTHMやその他の有機ハロゲン化合物が生成されるが，それらの有機ハロゲン化合物を総量として評価するTOX（全有機ハロゲン化合物）分析によれば，THMはTOXの1/4から1/5を占めている．

用途でも分かるように，原材料のほかに，溶剤，抽出剤等環境に放出される機会が多い使用実態である．したがって，主要な発生源はこれら工業的な用途での使用，あるいはフッ素系冷媒の製造過程と考えられ，大半が大気中に放出されると考えられている．地表水を汚染したクロロホルムは揮散によって消失し，その半減期は河川で36時間，湖で9～10日のデータがある．大気に放出されたクロロホルムはヒドロキシラジカルと反応し，半減期80日程度で分解する．水道水中のクロロホルムは原水中のフミン質を主とする有機物と消毒剤の塩素とが反応して生成されたものであり，THMの主要構成物質である．

主たる暴露源は水と大気と考えられている．

③ 健康影響

i） 人への健康影響：ヒトでは，クロロホルムは中枢神経を抑制する．また，麻酔剤として使われ，意識消失とその後の昏睡状態を経て死に至る．肝臓や腎臓の機能障害を引き起こす．

ii） 体内挙動：クロロホルムは消化管や肺から吸収され，体脂肪と肝臓に多く血液，脳，肺，腎，筋肉には少なく分布する．クロロホルムの代謝はトリクロロメタノールを経てホスゲンになると推定されている．

iii） 急性毒性：経口投与によるクロロホルムのLD_{50}は，ラット，マウスで908～2000 mg/kgと報告されている．急性毒性症状は中枢神経系の抑制，心臓作用，肝の脂肪浸潤や壊死，腎の障害である．

iv） 慢性毒性：Jorgensonら（1985）は，雄ラットと雌マウスに2年間飲水投与し，雄ラットに投与量に依存する腎の尿細管腺腫および腺がんの増加を認めた．マウスには発がん性は認められなかった（文献3，4）．しかし，他のマウスを用いた実験では，肝細胞がんの誘発が認められている．

v） その他：クロロホルムでは顕著な催奇形性は観察されていない．経口投与実験では，胎児毒性としては体重の減少が報告された．吸入毒性試験では，胎児生存率の低下が認められた．遺伝毒性は，変異原性試験ではサルモネラ菌の試験において陰性，大腸菌，酵母の試験では陽性の報告がある．

発がん性に関する評価は，IARCで2B，US. EPAでB2にランクされている．

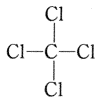
④ 水質基準など：1992年（平成4年）の水質基準に関する省令の改正（厚生省令第69号）により，クロロホルム0.06 mg/ml以下，トリハロメタン（クロロホルム，ジブロモクロロメタン，ブロモジクロロメタン，およびブロモホルムのそれぞれの濃度の合量）の基準値は0.1 mg/l以下であることとなった．

1993年のWHOの飲料水水質ガイドラインでは，4種のトリハロメタンに個別のガイドライン（クロロホルム200 μg/l，ブロモジクロロメタン60 μg/l，ジブロモクロロメタン100 μg/l，ブロモホルム200 μg/l）を設定した．

（5） 四塩化炭素 carbone tetrachloride

① 一般的事項

i） 物性および性状：



別名：カーボンテトラクロライド，テトラクロロメタン，CCl_4，パークロロメタン

CAS No. 56-23-5，化学式：CCl_4

分子量：153.82，沸点：76.5°，融点：−22.9°，比重：1.594(25°)，蒸気圧：91.3 hPa (20°)，溶解度：805 mg/l (20°)，O/W分配係数：2.61，ヘンリー定数：3.04×10^{-2}，土壌吸着分配係数：110，生物濃縮係数：1.26

四塩化炭素は，水には難溶で，有機溶媒に可溶の揮発性有機化合物であり，不燃性かつ引火性がない．ナトリウム，カリウム，マグネシウム，バリウムなどの金属と爆発的に反応し，水分の存在で塩酸を生じる．

ii） 用途：四塩化炭素は，フルオロカーボン類（フロン11，フロン12などの冷媒）の原料として使用されることが多く，その他各種の溶剤や洗浄剤としても使用される．

iii） 生産量：平成元年度の生産量は，57530トン，そのうち輸出量37トン，輸入量44219トンである．したがって，わが国での使用量は年間約10万トンである．

② 環境での挙動：環境中では，トリクロロエチレンと類似した挙動を示す（17）トリクロロエチレン② 環

境での挙動を参照)．すなわち，地表水に混入した場合は，比較的短時間で大気中へ揮散する．平成3年度の環境庁の調査では，0.002 mg/l を超過した地下水は2.5％（20件/803件），最大値は0.099 mg/l と報告されている．なお，同年の公共用水域の超過率は0.1％（4件/3922件）であった．

ヒトの主たる暴露源は大気で，食物や飲み水からの摂取は小さいと考えられている．

③ 健康影響

i） 人への健康影響：ヒトにおける四塩化炭素の影響は，肝臓，腎臓，肺に最も鋭敏に現れる．吸入暴露は，中枢神経衰弱や腎臓，肝臓に影響する（文献5）．

ii） 体内挙動：四塩化炭素は，消化管，呼吸器，皮膚より容易に吸収され，脂肪組織，肝臓，血液，脳，腎臓，筋肉等に分布するが，脂肪組織には特に高濃度である．四塩化炭素は肝臓で代謝され，トリクロロメチルラジカル，クロロホルム，ヘキサクロロエタンなどが生成される．トリクロロメチルラジカルはタンパク質と結合したり，脂質の過酸化反応を起こし，細胞膜を破壊する．四塩化炭素及びその代謝物は，呼気，尿，糞便中に排泄される（文献6）．

iii） 動物の急性毒性：経口 LD_{50} は，実験動物で1000～12800 mg/kg の範囲である（文献5）．

iv） 動物の慢性毒性：慢性毒性では，肝臓が最も感受性が高く，脂肪浸潤，肝酵素の遊離，細胞内酵素活性の抑制，炎症が起こり，最終的に壊死をもたらす（文献5，7）．

四塩化炭素は動物に対し発がん性があり，マウス，ラット，ハムスターに肝細胞がんが発現することが報告されている（文献5）．

発がん性に関する評価は，IARCで2B，US，EPAでB2にランクされている．

v） その他：生殖，胎仔への有害作用は見られない（文献8）．遺伝作用は，サルモネラ，大腸菌を用いた試験で陰性，染色体異常試験で陰性である．

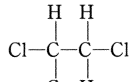
④ 水質基準など：1992年（平成4年）の水質基準に関する省令の改正（厚生省令第69号）により，四塩化炭素は基準項目となり，基準値は0.002 mg/l 以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は，0.002 mg/l 以下である．

（6） 1,2-ジクロロエタン 1,2-dichloroethane

① 一般的事項

i） 物性および性状：



別名：エチレンジクロライド，EDC，1,2-DEC

CAS No. 107-06-2，化学式：CH_2ClCH_2Cl

分子量：98.96，沸点：83.7°，融点：−35.3°，比重：1.2529（25°），蒸気圧：64 hPa（20°），溶解度：8820 mg/l（20°），o/w分配係数：1.48，ヘンリー定数：9.7×10^{-3}，土壌吸着分配係数：33，生物濃縮係数：8

1,2-ジクロロエタンは，有機溶媒に可溶の揮発性合成有機塩素化合物である．蒸気密度は3.42で空気よりも重く，低所に滞留して爆発性の混合ガスをつくる．爆発範囲は6.2～16％で，室内で容易に引火する．

ii） 用途：1,2-ジクロロエタンは，主に塩化ビニルモノマーの原料として使用されている．その他ポリアミノ樹脂の原料，フィルム洗浄剤，有機溶剤，金属の脱脂に使用される．

iii） 生産量：平成元年度の生産量は2463902トン，輸出量769トン，輸入量616406トンで，わが国の全使用量は年間約300万トンである．

② 環境での挙動：1,2-ジクロロエタンの環境中での存在は，四塩化炭素と同様な挙動を示すと考えられ，また，トリクロロエチレンと非常に類似している（〔注解〕16）トリクロロエチレンの②環境での挙動を参照）．1,2-ジクロロエタンの主な放出経路は大気で，地表水や地下水への混入は比較的少ない．大気中に放出された1,2-ジクロロエタンは，数か月以上かかって緩やかに分解される．地表水を汚染した1,2-ジクロロエタンは，短期間に蒸発により消失する．土壌に浸透すると吸着され難く，生物分解も受けにくいため，地下水を汚染する可能性がある．

環境庁による昭和63年度から平成4年度までの地下水調査では，検出率2.6％（28件/1091件），最大値0.073 mg/l であった．なお，同期間の公共用水域の検出率は6.1％（35件/574件）で，検出範囲は0.00001～0.061 mg/l であった．

食物中のデータはなく，ヒトへの暴露源は大気であると考えられている．

③ 健康影響

i） 人への健康影響：暴露2時間以内に頭痛，めまい，全身性の虚弱，吐き気，嘔吐，瞳孔散大，心臓の痛み，圧迫感，下痢，意識消失などのほか，肺浮腫やチアノーゼ等を引き起こす（文献11）．

ii） 体内挙動：経口あるいは経気道的な摂取では，そのほとんどが吸収されると考えられている．摂取した1,2-ジクロロエタンは，2-クロロエタノールに代謝され，モノクロロ酢酸，さらに5-カルボキシメチルシステイン，チオジ酢酸に代謝される．また，排泄は速く，48時間で96％が体内から排泄される．ラットに1,2-ジクロロエタンを経口投与した場合，肝臓と腎臓に短時間で高濃度分布し，食道，胃，ひ臓では低濃度存在するのみである．血液脳関門を容易に通過する（文献12，13）．

iii） 急性毒性：1,2-ジクロロエタンの経口投与における LD_{50} は，ラット680 mg/kg，ウサギ860 mg/kgであるとの報告がある（文献14）．

iv） 慢性毒性：NCI（1978）は，ラットに1,2-ジクロロエタンを78週間，強制経口投与したところ，前胃に偏平細胞がんと循環器系の血管肉腫の発生率の増加，

乳腺がんの発生率の有意な増加がみられた（文献15），また，マウスの実験では，雌マウスには乳腺がんの発生率が増加した．

v） その他：生殖毒性，胎児毒性はない（文献16）．遺伝毒性はサルモネラ菌TA-1530，1535，大腸菌試験で弱い変異原性が示されている（文献17）．

発がん性に関する評価は，IARCで2B，US. EPAでB2にランクされている．

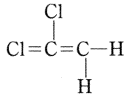
④ 水質基準など：1992年（平成4年）の水質基準に関する省令の改正（厚生省令第69号）により，1,2-ジクロロエタンは基準項目となり，基準値は0.004 mg/*l*以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は，0.03 mg/*l*である．

（7） 1,1-ジクロロエチレン 1,1-dichloroethylene

① 一般的事項

i） 物性および性状：



別名：ビニリデンクロライド，1,1-DCE，ジクロロエテン

CAS No. 75-35-4，化学式：$Cl_2C=CH_2$

分子量：96.95，沸点：31.5°，融点：−122.2°，比重：1.3（25°），蒸気圧：591 hPa（20°），溶解度：250 mg/*l*（20°），o/w分配係数：5.37，

揮発性有機塩素化合物であるが，蒸気は空気より重い，酸化されやすく，酸素と接触すると過酸化物を生成する．

ii） 用途：主たる用途は，塩化ビニリデン樹脂の製造原料である．その他合成化合物の中間体として使用されている．塩化ビニリデン樹脂は漁網，自動車シートなどの繊維用の需要は減少しているが，家庭用ラップ，食品包装用フィルム，紙やプラスチックの表面コーティング，ラテックスとしての需要は増大している．

② 環境での挙動：環境中での汚染は，製造過程およびポリマー製造の原料として使用されるさいに起きる．揮発性のためほとんどが大気中に移行し，光化学的に生成されたヒドロキシラジカルと反応し，クロロアセチルクロリド，ホスゲン，ギ酸，塩酸，一酸化炭素，ホルムアルデヒドが生成される．地表水を汚染した1,1-ジクロロエチレンは速やかに揮散する．土壌吸着性は低く，地下に浸透すると地下水を汚染する．1,1-ジクロロエチレンは地下水中でトリクロロエチレン，テトラクロロエチレンおよびこれらの分解生成物である．*cis*および*trans*-1,2-ジクロロエチレンや塩化ビニルと共存することが知られている．

環境庁の昭和63年度から平成4年度までの地下水の調査によれば検出率8.0％（91件/1132件）で，最大値は0.056 mg/*l*であった．なお，同期間の公共用水域の検出率は2.9％（18件/620件）で，検出範囲は0.00001〜0.00028 mg/*l*であったと報告されている．

食物中に存在したというデータは認められていない．1,1-ジクロロエチレンは食品包装用ラップの製造に用いられているが，揮発性が高いためその残留度は極めて低いと考えられる．

③ 健康影響

i） 人への健康影響：ヒトでは神経症状，肝機能障害，頭痛，視覚障害等があげられているが，職業上暴露されたヒトでは，肝および腎毒性が生じる（文献18）．

ii） 体内挙動：経口および経皮暴露により完全に吸収される．最終代謝物質はクロロ酢酸塩とジクロロアセトアルデヒドであり（文献19），速やかに排出される．

ラットでは，肝臓，腎臓に高濃度分布し，遅れて他の軟組織すべてに分布した．

iii） 急性毒性：1,1-ジクロロエチレンのLD_{50}は，ラットで200〜1800 mg/kg，マウスで200 mg/kg，イヌで5750 mg/kgである（文献20）．

iv） 慢性毒性：慢性毒性における標的臓器は急性毒性と同様に肝臓である．ラット2年間，飲水投与したところ，肝臓の小葉中心部に脂肪変性，肝細胞肥大などの病理組織学的異常が見られた（文献21）．発がん性はないと判断されている．

v） その他：生殖毒性：胎児毒性はない（文献22）．遺伝特性は，サルモネラ菌の試験でS9添加で陽性，S9無添加で陰性である（文献23）．

発がん性に関するの評価は，IARCで3，US. EPAでCにランクされている．

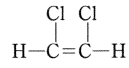
④ 水質基準など：1992年（平成4年）の水質基準に関する省令の改正（厚生省令第69号）により，1,1-ジクロロエチレンは基準項目となり，基準値は0.02 mg/*l*以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は，0.03 mg/*l*である．

（8） *cis*-1,2-ジクロロエチレン *cis*-1,2-dichloroethylene

① 一般的事項

i） 物性および性状：



別名：1,2-DCE，*cis*-1,2-DCE，1,2-ジクロロエテン

CAS No. 156-59-2，化学式：CHCl=CHCl

分子量：96.95，沸点：60.6°，融点：−80.5°，比重：1.28（25°），蒸気圧：208 hPa（20°），溶解度：300 mg/*l*（25°），o/w分配係数：1.86，ヘンリー定数：3.37×10^{-3}，土壌吸着分配係数：49，生物濃縮係数：15

化学合成品は*cis*体と*trans*体の混合物である．水には難溶であるが，各種の有機溶剤には易溶である．

ii） 用途：*cis*体は*trans*体との混合物で使用され，用途は化学合成の中間体，溶剤，染料抽出剤，香料，熱可塑性樹脂の製造に使用される．

② 環境での挙動：*cis*-1,2-ジクロロエチレンの環境中での存在は，製造過程および溶剤として使用する過程で起きる．揮発性のため多くが大気中に移行して，光化学的に生成したヒドロキシラジカルと反応して分解し，その半減期は1.3～8.3日といわれている．主な分解生成物にはホルミルクロリドが確認されている．地表水を汚染した*cis*-1,2-ジクロロエチレンは速やかに大気中に揮散する．土壌吸着性は低く地下に浸透する．地中のトリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，1,1,2,2-テトラクロロエタンが還元状態で微生物分解を受けると，*cis*-1,2-ジクロロエチレンが生成される．また，1,2-ジクロロエチレン類は微生物分解され塩化ビニルが生成される．地下水中では多くの場合，トリクロロエチレンと共存している．魚介類への濃縮性は低い．

環境庁の昭和63年度から平成4年度までの地下水の調査によれば，検出率16.9％（177件/1047件）で最大値は2.0 mg/*l*であった．なお，同期間の公共用水域の検出率は7.3％（51件/699件）で検出範囲は0.000011～0.0045 mg/*l*であった．

食品中には1,2-ジクロロエチレンはほとんど含まれていない．暴露源は大気と水である．

③ 健康影響

i） 人への健康影響：*cis*-1,2-ジクロロエチレンは他の塩素化エチレンと同様に，ヒトに対して麻酔作用がある以外に報告はない．

ii） 体内挙動：経口，吸入，経皮暴露のいずれも完全に吸収されると考えられている．代謝は，ジクロロアセトアルデヒドを経て，最終代謝産物としてジクロロエタノール，ジクロロ酢酸となり，排泄される．投与後24～72時間でほとんどが排泄される（文献24）．

iii） 急性毒性：*cis*体固有のLD_{50}に関する報告はない．*cis*および*trans*混合物の経口投与によるLD_{50}は，ラットで770 mg/kgの報告がある（文献25）．

単回投与により，ラットに肝アルカリホスファターゼが顕著に増加した．

iv） 慢性毒性：慢性毒性に関する情報はない．

v） その他：生殖毒性に関する情報はない．遺伝毒性は大腸菌，酵母の変異原性試験で陰性である．

発がん性に関する評価は，IARCで3，US. EPAでDにランクされている．

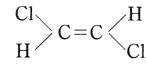
④ 水質基準など：1992年（平成4年）の水質期準に
関する省令の改正（厚生省令第69号）により，*cis*-1,2-ジクロロエチレンは基準項目となり，基準値は0.04 mg/*l*以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は，0.05 mg/*l*である．

（9） *trans*-1,2-ジクロロエチレン *trans*-1,2-dichloroethylene

① 一般的事項

i） 物性および性状：



別名：1,2-DCE，*trans*-1,2-DCE，1,2-ジクロロエテン

CAS No. 156-60-5，化学式：CHCl＝CHCl

分子量：96.95，沸点：47°，融点：−49.8°，比重：1.255（25°），蒸気圧：340 hPa（20°），溶解度：6300 mg/*l*（25°），O/W分配係数：2.06，ヘンリー定数：6.72×10^{-3}，土壌吸着分配係数：36，生物濃縮係数：22

化学合成品は，*cis*体と*trans*体の混合品である．水には難溶で，各種の有機溶剤には易溶である．*trans*-1,2-ジクロロエチレンの蒸気圧，水溶解度，ヘンリー定数は*cis*体と比較すると若干高い値である．

ii） 用途：化学合成の中間体，溶剤，染料抽出剤，香料，熱可塑性樹脂の製造に使用される．*trans*体は*cis*体との混合物で使用される．

② 環境での挙動：化学合成の製造過程，および溶剤として使用する過程で環境中へ放出される．揮発性のため，大部分は大気中に移行して，光化学的に生成したヒドロキシラジカルと反応して分解する．その半減期は3.6日といわれ，主な分解生成物はホルミルクロリドが確認されているが，生成効率は*cis*体に比べ小さい．地表水を汚染した*trans*-1,2-ジクロロエチレンは速やかに大気中に揮散する．土壌吸着性は低く地下に浸透する．地中のトリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，1,1,2,2-テトラクロロエタンが還元状態で微生物分解を受けるとtrans-1,2-ジクロロエチレンが生成される．廃棄物処分場の泥中のtrans-1,2-ジクロロエチレンが嫌気分解して塩化ビニルが生成したという報告もある．地下水中では多くの場合トリクロロエチレンと共存している．生物への濃縮性は低い．

③ 健康影響

i） 人への健康影響：高濃度ではヒトに麻酔作用を有す．*trans*体は*cis*体に比べ中枢神経抑制作用が強い．

ii） 体内挙動：速やかに吸収され，肝臓，腎臓，肺に分布する．

iii） 急性毒性：経口LD_{50}は，ラットで9700～10000 mg/kg，マウスで2200～2400 mg/kgである．

iv） 慢性毒性：Barnesら（1985）は，マウスに90日間の飲水投与実験を行った．血清アルカリホスファターゼの有意な増加と，胸腺比重量の減少がみられた（文献26）．

v） その他：生殖への影響に関する情報はない．遺伝毒性は，大腸菌，酵母の変異原性試験で陰性である．

発がん性に関する評価は，IARCで示されておらず，US. EPAでDにランクされている．

④ 水質基準など：平成4年12月21日の水質基準の改正と同時に厚生省生活衛生局水道環境部長通知「水道水質に関する基準の制定について」（衛水第264号）により水質基準を補完する項目として，*trans*-1,2-ジクロロ

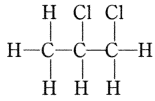
エチレンは監視項目となり，指針値は0.04 mg/*l* 以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は，0.05 mg/*l* である．

(10) 1,2-ジクロロプロパン 1,2-dichloropropane

① 一般的事項

i) 物性および性状：



別名：プロピレンジクロライド，1,2-DCP

CAS No. 78-87-5，化学式：$CH_3CHClCH_2Cl$

分子量：112.99，沸点：96.8°，比重：1.15（25°），蒸気圧：50 hPa（20°），溶解度：2.7 mg/*l*（20°），o/w分配係数：2.28，

クロロホルムに類似した臭気があり，揮発性の合成有機塩素化合物である．水には難溶で，有機溶媒には可溶である．土壌や底泥にはあまり吸着されず，水生生物への濃縮も大きくない．化審法でも低濃縮性と判定されている．可燃性だが引火性は低い．熱によって分解しホスゲンを発生する．アルミニウム，酸化剤，強酸と激しく反応する．

ii) 用途：1,2-ジクロロプロパンは，主として1,3-ジクロロプロペンとの混合物の形で土壌くん蒸剤（D-D剤）として，線虫や土壌害虫の駆除に用いられている．また，テトラクロロエチレンや四塩化炭素の原料，溶剤，ドライクリーニング脱脂剤として使用されている．

iii) 生産量：平成元年度の生産量は2226トンである．

② 環境での挙動：環境中での存在は，主として土壌くん蒸剤として使用することによる．土壌中で生分解や吸着をほとんど受けないため，地下水に移行し，地下水汚染を起こしやすい．水中における1,2-ジクロロプロパンの半減期は1.6日であり，水中から速やかに揮発して消失する．大気中ではヒドロキシラジカルにより光分解をすると考えられている．

③ 健康影響：

i) 人への健康影響：ヒトへの急性毒性として，クリーニング洗剤約50 m*l* を接種した後，36時間で死亡した男性の例がある．

ii) 体内挙動：経口投与で完全に吸収される．代謝物質は*N*-アセチル-*S*-(2-ハイドロプロピル) システインとベータークロロ酢酸である．

iii) 急性毒性：経口 LD_{50} は，ラットで2200 mg/kgである．

iv) 慢性毒性：Bruckner ら（1989）は，ラットに13週経口投与したところ，半数が死亡し，生き残った半数には軽度の肝炎，ひ臓のヘモシデリン沈着，副腎髄質の空胞化，皮質の脂質蓄積症，睾丸の変性，精子数の減少，副睾丸の精原細胞の減少が認められた．用量依存的に血清ビリルビンの増加が認められた．すべての処置群で脾臓の赤血球産生部でヘモシデリン沈着や過形成がみられた（文献27）．

NTP（1983）では，ラットとマウスで2年間の強制経口投与実験をしたところ，ラットに肝臓障害と肝細胞腺腫がみられた（文献28）．

v) その他：生殖毒性，胎仔毒性に関するデータはない．遺伝毒性は，サルモネラ菌の変異原性試験で陽性である．

発がん性に関する評価は，IARCで3，US. EPAでB2にランクされている．

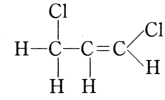
④ 水質基準など：平成4年12月21日の水質基準の改正と同時に厚生省生活衛生局水道環境部長通知「水道水質に関する基準の制定について」（衛水第264号）により水質基準を補完する項目として，1,2-ジクロロプロパンは監視項目となり，指針値は0.06 mg/*l* 以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は，0.02 mg/*l*（暫定）である．

(11) *cis*-1,3-ジクロロプロペン *cis*-1,3-dichloropropene

① 一般的事項

i) 物性および性状：



別名：1,3-ジクロロプロピレン，ジクロロ-1,3-プロペン，1,3-D，1,3-ジクロロ-1-プロペン，DCP

CAS No. 542-75-6，化学式：$C_3H_4Cl_2$

分子量：110.97，沸点：108°，比重：1.224（20°），蒸気圧：27.3 hPa（25°），溶解度：1,000～2500 mg/*l*（20°），o/w分配係数：25

水より重い淡黄色液体でクロロホルムに似た刺激臭で，金属腐食性を有する．沸点は水とほぼ同じであるが，蒸気圧が高く，揮発性である．水には難溶で，種々の有機溶媒に易溶である．土壌や底泥にあまり吸着されず，生物濃縮もあまり大きくないと考えられる．

ii) 用途：土壌くん蒸用の殺虫剤の原料のみに用いられている．1,3-ジクロロプロペンは，D-D剤以外に使用されていない．その成分は，約53％である．残効性は5カ月以上有効とされている．

iii) 生産量：1,3-ジクロロプロペンそのものの生産量は知られていないが，D-D剤の生産量，輸入量および輸出量は農薬取締法により把握されている．1989年国内原体生産量は，4432トン（推定）である．

② 環境での挙動：1,3-ジクロロプロペンの自然発生源はなく，環境中への放出は土壌くん蒸剤（D-D剤）等の使用による．そのため，土壌中には存在している．1,3-ジクロロプロペンは土壌中で生分解を受けるため，地下水からは検出しにくい．揮発性が高いため水中から速やかに揮発し，大気中に移行する．一部は沈降しふたたび水中に戻る．

水中の1,3-ジクロロプロペンの濃度の調査報告例はすくない．1984年度の環境庁の主要河川の調程結果では，21検体全てが不検出（検出限界0.5～4 ppb）であった．一方，米国では，表層水1,088件中41件から検出され，その85％が1.3 ppbであり，主要河川3,949件中10件で検出され，その85％で3.4 ppbであった．

ⅰ） 人への健康影響：ヒトの急性暴露で喘ぎ，呼吸困難，咳，胸骨下痛が起き，1500 ppmを越える濃度の蒸気の吸入では極度の呼吸困難が起きた．ヒト死亡例は，偶発的経口摂取後，2，3時間で起きた．摂取量はわかっていない．

ⅱ） 体内挙動：皮膚，呼吸器および消化管を通して速やかに吸収される．ラットへの経口投与により投与量の約90％が吸収され，4日後にはほとんどが尿から排泄された．1,3-ジクロロプロペンは，*N*-acetyl-*S*-[(cis)-3-chloroprop-2-enyl] cystineが主な尿中代謝産物(92％)として排泄される．

ⅲ） 急性毒性：経口LD_{50}は，成熟ラットの雌で740 mg/kg，雄で713 mg/kgである．マウスの経口LD_{50}は，640 mg/kgである．ウサギの皮膚LD_{50}は，504 mg/kg～2.1 g/kgである．1,3-ジクロロプロペンのウサギへの3 kg/kgの経皮投与では，鼻腔粘液分泌，呼吸困難，運動の低下が起きた．

ⅳ） 慢性毒性：マウスへの強制経口投与と吸入暴露により，どちらも膀胱上皮組織の過形成と水腎症を引き起こした．加えて，雄ラットの経皮投与では腎重量の増加，吸入では腎の変色，腎尿細管上皮隆起などの腎への影響が見られた．

雌雄ラットに週3回104週間，テロンⅡを50 mg/kg強制経口投与すると，前胃の扁平細胞乳頭腫，前胃の扁平細胞がん，肝臓の腫瘍性結節が認められた．また，テロンⅡを60 ppm 2年間暴露した結果，腫瘍の発生は見られなかった．

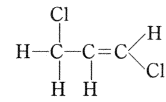
マウスにテロンⅡを100 mg/kg，104週間強制経口投与した結果，雌のみに前胃の扁平細胞乳頭腫，前胃の扁平細胞がん，膀胱の移行性細胞がん，肺胞／細気管支腺腫が認められた．雄では顕著な増加は見られなかった．また，テロンⅡの蒸気を60 ppm，週5日，一日6時間，24カ月にわたって暴露したが，腫瘍の発生は認められなかった（文献29）．

ⅴ） その他：雌雄ラットに週5日，10週にわたって443 mg/kg暴露した結果，生殖毒性は見られなかった．妊娠したラットに120 ppmの1,3-ジクロロプロペンを1日6時間，6～15日暴露した結果，母胎の体重増加の割合が減少した．遺伝毒性については，サルモネラ菌TA 100，TA 98，TA 1978およびTA 1535において代謝活性化の有気に関わらず陽性であった．大腸菌においては，陰性であった．また，ネズミチフス菌G 46でのマウス宿主試験において，逆突然変異は陰性であった．

(12) *trans*-1,3-ジクロロプロペン

① 一般的事項

ⅰ） 物性および性状：



別名：1,3-ジクロロプロピレン，ジクロロ-1,3-プロペン，1,3-D，1,3-ジクロロ-1-プロペン，DCP

CAS No. 542-75-6，化学式：C_3H_4Cl

分子量：110.97，沸点：112°，比重：1.217(20°)，蒸気圧：27.3 hPa (25°)，溶解度：1000～2500 mg/*l* (20°)，O/W分配係数：25

水より重い淡黄色液体でクロロホルムに似た刺激臭で，金属腐食性を有する．沸点は水とほぼ同じであるが，蒸気圧が高く，揮発性である．水に難溶で，種々の有機溶媒に易溶である．土壌や底泥にあまり吸着されず，生物濃縮もあまり大きくないと考えられる．

ⅱ） 用途：土壌くん蒸用の殺虫剤の原料のみに用いられる．1,3-ジクロロプロペンは，D-D剤以外に使用されていない．工業製品の1,3-ジクロロプロペンは*trans*-体を約46％を含有している．

ⅲ） 生産量：〔注解〕11) *cis*-1,3-ジクロロプロペンのⅲ）生産量に同じ．

② 環境での挙動：〔注解〕11) *cis*-1,3-ジクロロプロペンの②環境での挙動に同じ．

③ 健康影響

ⅰ） 人への健康影響：〔注解〕11) *cis*-1,3-ジクロロプロペンの③健康影響ⅰ）人への健康影響と同じ．

ⅱ） 体内挙動：〔注解〕11) *cis*-1,3-ジクロロプロペンの③健康影響ⅱ）体内挙動と同じ．

ⅲ） 急性毒性：〔注解〕11) *cis*-1,3-ジクロロプロペンの③健康影響ⅲ）急性毒性と同じ．

ⅳ） 慢性毒性：〔注解〕11) *cis*-1,3-ジクロロプロペンの③健康影響ⅳ）慢性毒性と同じ．

(13) *p*-ジクロロベンゼン *p*-dichlorobenzene

① 一般的事項

ⅰ） 物性および性状：

別名：1,4-ジクロロベンゼン

CAS No. 106-46-7，化学式：$C_6H_3Cl_2$

分子量：147.01，沸点：173.7～174.1°，融点：53～53.5°，比重：1.458 (20°)，蒸気圧：30.6 hPa (25°)，溶解度：79 mg/*l* (25°)，O/W分配係数：2450，ヘンリー定数：3.1×10^{-3}，土壌吸着分配係数：250，生物濃縮係数：60

特有の芳香臭がある．疎水性で水には難溶で，有機溶媒には可溶，比較的揮発しやすく，室温で容易に昇華する．有機物含量の多い土壌に吸着され，脂肪組織に易溶で生物濃縮されると推定される．ジクロロベンゼンは通常の条件では安定であるが，可燃性で酸化剤やアルミニウム合金と反応する．加水分解は受け難い．光には不安

定で光化学反応を起こす．活性汚泥を用いた化審法の分解性試験では易分解性と判定されている．

ii） 用途：トイレなどの防臭剤や衣服の防虫剤，染料や農薬等の有機合成の中間体に用いられる．

iii） 生産量：平成元年度の生産量は24200トンである．

② 環境での挙動：*p*-ジクロロベンゼンの環境中での汚染は，主として防臭剤や脱臭剤として使用されて起きる．大気中のジクロロベンゼンは数日～1週間以内で分解するといわれている．地表水を汚染したジクロロベンゼンは揮散や土壌，底泥へ吸着される．土壌へ浸透すると土壌中に保持され，ゆっくりと地下水中に移行する．また，魚体，水生無脊椎動物，藻類に蓄積されるといわれる．

③ 健康影響

i） 人への健康影響：ヒトでは，食欲不振，吐き気，嘔吐，体重減少，肝障害，血液異常が見られた．

ii） 体内挙動：経口投与したジクロロベンゼンは速やかに吸収される．ヒトではジクロロフェノールの抱合体が主要代謝物質である．

iii） 急性毒性：経口 LD_{50} は，ラット，ウサギ，モルモットで500～4000 mg/kgである．

急性症状は，流涙，流涎，興奮，運動失調，呼吸困難，呼吸麻痺である．

iv） 慢性毒性：NTP（1987）では，ラットとマウスに強制経口投与したところ，雄ラットに腎障害，雌雄マウスに腎障害と肝細胞変性や壊死がみられた．雄ラットに腎の尿細管細胞腺腫が用量に依存してみられ，単核細胞白血病が増加した．雌雄マウスでは，肝細胞腺腫および肝細胞がん，甲状腺濾胞細胞過形成，または腺腫や，副腎の褐色細胞腫が認められた（文献30，31）．

v） その他：ウサギで胎児毒性はみられなかった．遺伝毒性は，サルモネラ菌，大腸菌の変異原性試験で陰性である．

発がん性に関する評価は，IARCで2B，US. EPAでDにランクされている．

④ 水質基準など：平成4年12月21日の水質基準の改正と同時に厚生省生活衛生局水道環境部長通知「水道水質に関する基準の制定について」（衛水第264号）により水質基準を補完する項目として，*p*-ジクロロベンゼンは監視項目となり，指針値は0.3 mg/*l*以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は，0.3 mg/*l*である．

（14） ジクロロメタン dichloromethane

① 一般的事項

i） 物性および性状：

別名：塩化メチレン，二塩化メチレン，DCM

CAS No. 75-09-2，化学式：CH_2Cl_2

分子量：84.94，沸点：40°，融点：−96.0°，比重：1.32（25°），蒸気圧：349 hPa（20°），溶解度：20 mg/*l*（20°），O/W分配係数：18.2，ヘンリー定数：2.68×10^{-3}，土壌吸着分配係数：8.8，生物濃縮係数：6

不燃性かつ引火性のない揮発性合成有機塩素化合物である．安定ではあるが，湿気があると徐々に加水分解し，塩化水素や極く少量のホスゲンを生成するので，市販品には種々の安定剤が添加されている．水への溶解度が比較的高いため，他の揮発性有機塩素化合物に比べると水からの揮散は少ない．

ii） 用途：塗料の剝離剤，プリント基板の洗浄剤，不燃性フィルムや油脂，ゴムなどの溶剤，油脂香料の抽出剤，エアロゾルの噴射剤，化学分析用の抽出溶媒などに使用されている．地下水汚染で問題となったトリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，オゾン層破壊のフロン113や1,1,1-トリクロロエタンの代替物質として近年は需要が伸びている．

iii） 生産量：平成元年度の生産量は73111トン，輸出量3817トン，輸入量6933トンで，年間約8万トンが使用されている．

② 環境での挙動：ジクロロメタンの環境中での存在は，製造過程および溶剤として使用する過程で起きる．揮発性のため多くが大気中に移行して，光化学的に生成したヒドロキシラジカルと反応して分解し，その半減期は53～127日といわれている．地表水を汚染したジクロロメタンは，主として大気に揮散して消失する．土壌に浸透すると吸着されにくく，生物分解も受けにくい性状のため，地下水を汚染する可能性がある．

環境庁の昭和63年度から平成4年度までの地下水の調査によれば，検出率4.1％（35件/859件）で，最大値は0.12 mg/*l*であった．なお，同期間の公共用水域の検出率は18.6％（98件/527件）で検出範囲は0.00004～0.012 mg/*l*であった．

食物中のデータは少ないが，全品の加工処理工程で抽出用溶媒として使用されていることから，低濃度の食品汚染の報告もある．飲料水からの暴露は，他の発生源から比べると低い．

③ 健康影響

i） 人への健康影響：ヒトではジクロロメタンの死亡例があり，肝臓，血液ならびに脳にジクロロメタンが検出された．また，一酸化炭素ヘモグロビンは3％の飽和量であった（文献32）．

ii） 体内挙動：摂取したジクロロメタンは完全に吸収され，ラットでは48時間以内にジクロロメタン，一酸化炭素，二酸化炭素として呼吸中に排出された．尿中には2～5％程度が排泄され，糞便への排泄は少ない．組織内の分布は肝臓が高く，脂肪組織では低い（文献33）．

iii） 急性毒性：ジクロロメタンの経口 LD_{50} は，ラットで2121 mg/kg，マウスで1987 mg/kgの報告がある．また，1.3 mg/kgの単回経口投与では呼吸困難，

運動失調，チアノーゼおよび昏睡が認められた（文献34）．

iv）慢性毒性：Hazelton研究所は，ラットに78週，ジクロロメタンの飲水投与実験を行い，発がん性はないと判断した（文献35）．しかし，EPAはそれを再評価し，肝の腫瘍性結節と肝細胞がんの合計は雄では変化しないが，雌では投与量依存的に有意に増加しているとした．また，マウスに104週飲水投与すると，雌雄とも肝細胞の脂肪の増加する変化が認められ，投与量依存的ではないものの，雄で肝細胞腺腫並びに肝細胞がんが認められた（文献36）．NTP（1986）では，ラットに乳腺の良性腫瘍，マウスで肺の腺腫とがん，肝細胞腺腫と肝細胞がんを認めた（文献37）．

v）その他：生殖毒性は認められていないが，胎児の骨格異常が報告されている．遺伝毒性は，サルモネラ菌の試験で陽性を示し，哺乳動物細胞を用いた試験では陰性であった．

発がん性に関する評価は，IARCで2B，US. EPAでB2にランクされている．

④　水質基準など：1992年（平成4年）の水質基準に関する省令の改正（厚生省令第69号）により，ジクロロメタンは基準項目となり，期準値は0.02 mg/*l*以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）は，0.02 mg/*l*である．

(15)　ジブロモクロロメタン dibromochloromthane

①　一般的事項

i）物性および性状：

CAS No. 124-48-1，化学式：$CHBr_2Cl$

分子量：208.29，沸点：122°，融点：−20°，比重：2.38（25°），蒸気圧：15 hPa（20°），溶解度：1,050 mg/*l*（20°），O/W分配係数：2.09

浄水処理過程で消毒用の塩素と水中のフミン質などの有機物質と反応して生成されるTHMの成分の一つである．生成量は原水中の臭素イオン濃度に強く影響され，臭素イオンが多いほど生成量も多くなる．

ii）用途：試験室で試薬として使用されるなど用途は極く限られている．

②　環境での挙動：水中の次亜塩素酸は，臭素イオンを酸化して次亜臭素酸を生成する．この次亜塩素酸がフミン質等と反応して臭素化THMが生成される．表流水中の臭素化THMの半減期は，ジブロモクロロメタンが0.7時間〜16日，ブロモジクロロメタンが0.5時間〜1日，ブロモホルムが1時間〜24日といわれている．嫌気状態でメタン菌や脱窒菌，硫酸還元菌が存在すると微生物分解される．臭素化THMの水生生物への濃縮は起きないといわれている．

③　健康影響

i）人への健康影響：有用な情報はない．

ii）体内挙動：消化管からよく吸収される．代謝経路は肝臓で酸化されジブロモカルボニル，あるいはジブロモクロロラジカル，ブロモラジカル，クロロラジカルとなり生体成分と反応して毒性を発現すると推定されている．

iii）急性毒性：ジブロモクロロメタンの経口LD_{50}は，雄マウス800 mg/kg体重，雌マウス1200 mg/kg体向である．

iv）慢性毒性：NTP（1985）では，ラットとマウスにジブロモクロロメタンを13週間強制経口投与した．その結果，雄ラットに投与量に応じて肝臓細胞の空胞化と，雌雄ラットと雄のマウスに肝および腎毒性が認められた．同じくNTPで2年間のマウスとラットの強制経口投与実験で，肝の脂肪変性，腎ネフローゼが認められたほか，マウスで肝細胞腺腫，肝細胞がんが認められた．ラットでは腫瘍性病変は認められなかった（文献38，39）．

v）その他：胎児毒性は，マウスで胎児数の減少，生存率の減少，胎仔体重の減少が認められた．遺伝毒性は，サルモネラ菌の変異原性試験で統一した結論は得られていない．

発がん性に関する評価は，IARCで3，US. EPAでCにランクされている．

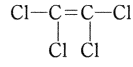
④　水質基準：1992年（平成4年）の水質基準に関する省令の改正（厚生省令第69号）により，ジブロモクロロメタンは基準項目となり，基準値は0.1 mg/*l*以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は，0.1 mg/*l*である．

(16)　テトラクロロエチレン tetrachloroethylene

①　一般的事項

i）物性および性状：



別名：PCE，パークロロエチレン，1,1,2,2-テトラクロロエチレン，パークレン，テトラクロロエテン

CAS No. 127-18-4，化学式：CCl_2CCl_2

分子量：165.85，沸点：121.2°，融点：−19.0°，蒸気圧：18.5 hPa（20°），溶解度：150 mg/*l*（20°），O/W分配係数：3.4，ヘンリー定数：1.49×10^{-2}，土壌吸着分配係数：210，生物濃縮係数：49

テトラクロロエチレンは，水に難溶で，有機溶媒に可溶の揮発性合成有機塩素化合物である．溶剤としての溶解力はトリクロロエチレンより弱い．

ii）用途：ドライクリーニング洗浄剤，原毛洗浄，金属表面の脱脂洗浄剤，フロン113の原料として使用されている．

iii）生産量：平成2年度の生産量は91148トン，輸出量2406トン，輸入量35243トン．

②　環境での挙動：テトラクロロエチレンの環境中で

の存在は，トリクロロエチレンの場合と類似している（〔注解〕(20) トリクロロエチレンの②環境での挙動を参照）．テトラクロロエチレンは使用中に消費されることは少なく，一部が大気中に揮散消失するだけである．使用済みのテトラクロロエチレンはグリースやオイルを含有しており，固体や液体の形で廃棄処分される．トリクロロエチレンとともに地下水汚染物質として社会問題化した．地表水を汚染したテトラクロロエチレンは，その揮発性のため比較的短期間に消失し，半減期は河川で3時間～7日，湖で3.6～14日といわれている．大気中では，光化学反応で生成したヒドロキシラジカルによりホスゲンとクロロ酢酸塩に分解し，半減期は96～251日といわれている．土壌への吸着は，泥炭のような有機物含量が多いものには比較的よく吸着されるが，一般には弱い吸着性のため，地下に浸透し長期間地下水に滞留する．還元状態の地下水中ではテトラクロロエチレンは微生物により一部分解され，トリクロロエチレン，ジクロロエチレンや塩化ビニルなどになる．動物体中の蓄積や，食物連鎖による濃縮は起きないとされている．

環境庁では，昭和57年以来地下水調査を実施しているが，顕著な汚染の改善傾向はみられない．平成3年度の調査では0.010 mg/lを超過した井戸は21％（539件/2564件），最大値は72 mg/lであった．なお，同年の公共用水域の超過率は0.04％（5件/11541件）であった．

食品のテトラクロロエチレン汚染はほとんどなく，暴露源の主なものは水と大気と考えられている．

③　健康影響

i）　人への健康影響：経口暴露によって嘔吐，腹痛のほか，意識不明になる．職業的暴露では，血中トランスアミナーゼ活性の増加が報告されている．血液中に入ると脂肪組織に分布すると考えられている．高濃度のテトラクロロエチレンは中枢神経系の抑制，低濃度では肝臓と腎臓の障害をもたらす．

ii）　体内挙動：ラットとマウスでは経口投与により，完全に吸収されると考えられている．また，吸収されたうち少量が代謝され，エポキシドの中間体を経てトリクロロ酢酸，トリクロロエタノールとなり排出される（文献40）．

iii）　急性毒性：テトラクロロエチレンの経口投与によるLD_{50}は，マウスで8.8～10.8 g/kg，ラットで13 g/kgとの報告がある（文献41）．2158 mg/kgを家ウサギに単回経口投与すると肝臓障害の指標となる血清酵素活性の上昇が見られる（文献42）．

iv）　慢性毒性：Bubenら（1985）は，マウスに6週間，強制経口投与したところ，肝のトリグリセリッドの増加と肝比重量の増加を認めた（文献43）．また，別のマウス実験では腎の毒性がみられた．NCI（1977）では，マウスにテトラクロロエチレンを強制経口投与したところ，雌雄ともに肝細胞がんが発生した（文献44）．ラットに強制投与したところ，高い死亡率を認めたが，発がん性を確認することはできなかった．また，ラットとマウスの他の実験によると（NTP，1986），雄ラットで単核細胞性白血病が増加し，雌雄のマウスに肝細胞がんが生じた（文献45）．

v）　その他：生殖毒性として妊娠マウスとラットに，胚の再吸収の数の増加がみられた．マウスの胎児に皮下水腫や頭骨の骨化の遅れ，乳児の胸骨分骨の分裂がみられた（文献46）．遺伝毒性は，サルモネラ菌，大腸菌，酵母の変異原性試験で陰性である．

発がん性に関する評価は，IARCで2B，US. EPAでB2にランクされている．

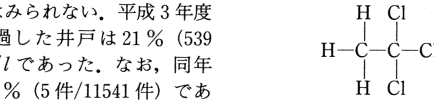
④　水質基準等：1992年（平成4年）の水質基準に関する省令の改正（厚生省令第69号）により，テトラクロロエチレンは基準項目となり，基準値は0.010 mg/l以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は，0.4 mg/lである．

(17)　1,1,1-トリクロロエタン 1,1,1-trichloroethane

①　一般的事項

i）　物性および性状：



別名：1,1,1-TCE，メチルクロロホルム，エタン，1,1,1-トリクロロ，メチルトリクロロメタン

CAS No. 71-55-6，化学式：CH_3CCl_3

分子量：133.42，沸点：74°，融点：−30.2°，比重：1.349（25°），蒸気圧：123.7 hPa（25°），溶解度：44 mg/l（20°），O/W分配係数：2.49，ヘンリー定数：8×10^{-3}，土壌吸着分配係数：27.8，生物濃縮係数：8.9

水より重い揮発性有機塩素化合物で，不燃性である．特有の甘い臭いがある．ゆっくり加水分解して塩化水素を発生する．

ii）　用途：主たる用途は，金属の洗浄，蒸気洗浄，ドライクリーニング溶剤，繊維のしみ抜き，エアゾール用である．不燃性溶剤のなかでは毒性が低い．

iii）　生産量：平成元年度の生産量は163780トン，輸出量8524トン，輸入量25876トンである．

②　環境での挙動：1,1,1-トリクロロエタンの環境中での汚染は，主として製造過程および溶剤として使用する過程で起きる（〔注解〕(20) トリクロロエチレンの②環境での挙動を参照）．揮発性のため容易に大気に揮散する．使用済の1,1,1-トリクロロエタンはグリースやオイルを含有しており，これらは従来土壌に埋められるか，廃棄場に捨てられるか，下水に捨てられていた．金属工業は広範囲に存在するので，1,1,1-トリクロロエタンは多くの工業地帯で放出されている．大気中に放出された1,1,1-トリクロロエタンは徐々に分解し，その半減期は1～8年と推定されている．地表水を汚染した1,1,1-トリクロロエタンは，2，3日～数週間の間に大気中に移行する．大気中では光化学的に生成したヒドロ

キシラジカルと反応してゆっくりと分解する．その半減期は，6カ月～2.2年と推定されている．揮散した1,1,1-トリクロロエタンの多くが成層圏まで達し，急速な光分解を受けホスゲン，塩素，塩酸，炭酸ガスとなる．土壌に浸透した1,1,1-トリクロロエタンは吸着されずに，地下水に侵入してゆっくり加水分解される．また，動物や，食物連鎖により生体濃縮されることはない．

平成3年度の環境庁の調査では，評価値1 mg/*l* を超過した地下水は0.13％（3件/2,268件），最大値は6.4 mg/*l* であった．なお，同年の公共用水域の検出率は0％（0件/6147件）であった．

食物中にもppbオーダで存在する例も報告されているが，主たる暴露源は汚染した水で大気の割合は小さいといわれている．

③　健康影響

ⅰ）　人への健康影響：ヒトでは，事故による吸入暴露で急性肺充血と浮腫がみられた．

ⅱ）　体内挙動：消化管から迅速，完全に吸収される．代謝物質はトリクロロエタノール，トリクロロエタン―グルクロナイドとトリクロロ酢酸で，これらは主に尿中に排泄される．

ⅲ）　急性毒性：1,1,1-トリクロロエタンの経口 LD_{50} は，数種の動物で5.7～14.3 g/kg である．

ⅳ）　慢性毒性：Bruckner ら（1985）は，ラットに12週経口投与したところ，体重増加の抑制，中枢神経毒性を認めた（文献47）．NcNutt ら（1975）は，マウスに連続吸入させたところ，肝トリグリセリドの増加と滑面小胞体，ペルオキソームおよび油滴の増加などの小葉中心肝細胞に有意な変化が認められた（文献48）．Quast ら（1988）によれば，ラット，マウスで発がん性は認められなかった（文献49）．

ⅴ）　その他：マウスでは受精，妊娠，胎児生存率に影響はなかった．遺伝毒性は，サルモネラ菌の変異原性試験で代謝活性化により陽性であった．

発がん性に関する評価は，IARC で3，US. EPA で D にランクされている．

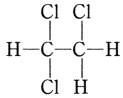
④　水質基準など：1992（平成4年）の水質基準に関する省令の改正（厚生省令第69号）により，1,1,1-トリクロロエタンは基準項目となり，基準値は0.3 mg/*l* 以下である．

また，WHO ガイドライン（1993年）値は，2 mg/*l*（暫定）である．

（18）　1,2-トリクロロエタン 1,2-trichloroethane

①　一般的事項

ⅰ）　物性および性状：



別名：ビニルトリクロライド，B-トリクロロエタン，エタントリクロライド，1,1,2-TCE

CAS No. 79-00-5，化学式：$CHCl_2CH_2Cl$

分子量：133.41，沸点：113.8°，融点：－36.5°，比重：1.44（25°），蒸気圧：19 hPa（20°），溶解度：20 mg/*l*（20°），O/W分配係数：2.38，ヘンリー定数：1.2×10^{-3}，土壌吸着分配係数：18，生物濃縮係数：1

水より重い揮発性有機塩素化合物で，水に対する溶解度は低いが，ほとんどの有機溶媒に可溶である．

ⅱ）　用途：おもな用途は，1,1-ジクロロエチレン（塩化ビニリデン）の製造原料である．その他油脂，ワックス，天然樹脂およびアルカロイドの溶剤として使用される．

②　環境での挙動：1,1,2-トリクロロエタンの環境での汚染は，主として製造過程および溶剤として使用する過程で起きる．

大気中の1,1,2-トリクロロエタンは，光化学的反応で生成したヒドロキシラジカルにより分解し，半減期は24日といわれている．地表水を汚染した1,1,2-トリクロロエタンは比較的容易に大気中に揮散し，水中での半減期は数日～1週間と予測されている．しかし，土壌を浸透し地下水に浸透すると，地下に安定な形で閉じこめられるため，長期にわたり汚染が継続する．

環境庁の昭和63年度から平成4年度までの地下水の調査によれば，検出率は4.8％（35件/728件）で最大値は0.023 mg/*l* であった．なお，同期間の公共用水域の検出率は3.9％（21件/532件）で検出範囲は0.00003～0.029 mg/*l* であった．

③　健康影響

ⅰ）　人への健康影響：ヒトの長期暴露で慢性胃炎，腎臓への脂肪蓄積，肺障害，蒸気暴露で呼吸器と眼に対する刺激作用が知られている．

ⅱ）　体内挙動：ラット，マウスで1,1,2-トリクロロエタンは消化管からよく吸収される．主要な尿中代謝物はクロロ酢酸，*S*-カルボキシメチルシステイン，チオジ酢酸である．

ⅲ）　急性毒性：1,1,2-トリクロロエタンの経口投与による LD_{50} は雌マウスで378 mg/kg，雄マウスで497 mg/kg である（文献50）．標的臓器は肝，上部消化管，肺である．

ⅳ）　慢性毒性：マウスの90日間の飲水実験では，各種の生化学変化から肝障害と免疫毒性が認められた．NCI（1978）は，ラットとマウスに78週間の強制経口投与で，ラットでは発がん性が示されなかったが，マウスでは肝細胞がんが認められた（文献51）．

ⅴ）　その他：生殖および胎仔毒性はない．遺伝毒性は，サルモネラ菌試験で陰性である．発がん性に関する評価は，IARC で3，US. EPA で C にランクされている．

④　水質基準など：1992年（平成4年）の水質基準に関する省令の改正（厚生省令第69号）により，1,1,2-トリクロロエタンは基準項目となり，基準値は0.006 mg/*l* 以下である．

(19) トリクロロエチレン trichloroethylene

① 一般的事項

i) 物性および性状：

$Cl-HC=C-Cl_2$

別名：TCE，トリクロロエテン，アセチレントリクロライド，トリクレン

CAS No. 79-01-6，化学式：$CHCl=CCl_2$

分子量：131.40，沸点：86.7°，融点：−86.4°，比重：1.465 (25°)，蒸気圧：60 hPa (20°)，溶解度：1000 mg/l (20°)，o/w分配係数：2.43，ヘンリー定数：1,034.35×10^{-2}，土壌吸着分配係数：2，生物濃縮係数：20

トリクロロエチレンは，水に難溶で，有機溶媒には可溶の揮発性有機塩素化合物である．空気中では室温で引火しないが，酸素濃度が25％以上になると引火する．日光に対しては不安定である．大気中では分解してホスゲン，ジクロロアセチルクロリド，ホルミルクロリドが生成される．生分解性，加水分解性は低く，土壌や底泥への吸着性，生物濃縮性も低い．塩化ビニル，ポリエチレン，合成ゴムなどがトリクロロエチレンと接すると溶解や膨潤が起きる．

ii) 用途：トリクロロエチレンは，金属機械部品などの脱脂洗浄，ドライクリーニング剤，生ゴム，染料，油脂，硫黄，ピッチ，カドミウムなどの溶剤，殺虫剤，羊毛の脱脂洗浄，香料の抽出剤として使用される．

iii) 生産量：平成2年実績生産量64969トン，輸出量12637トン，輸入量1196トン，生産量は昭和45年頃をピーク（昭和30年の約2倍）として，その後漸次減少し，平成2年はピーク時の約55％である．

② 環境での挙動：トリクロロエチレンの環境での存在は，主として使用場所における大気中への揮散，トリクロロエチレンを含むスラッジ類の廃棄，貯蔵タンクからの漏出，工場排水などによる．地表水を汚染したトリクロロエチレンは比較的容易に大気中に揮散し，数分～数時間の半減期で水中から消失する．しかし，土壌を浸透したトリクロロエチレンが地下水に浸入すると，地下で安定な形で閉じこめられるため，長期にわたり汚染が継続する．近年日本各地で，種々の濃度レベルの地下水汚染事例が報告されているが，汚染源を特定できた事例は少ない．これは，地下水脈の流れが複雑で，どこで汚染が発生し，どういう方向に流れてきたかについて把握するのが困難なためである．米国では半導体工場が密集したシリコンバレーで，広範囲かつ高濃度の深刻な地下水汚染が発生している．日本でもハイテク工場と地下水汚染の関連が指摘されている．

トリクロロエチレンは水中で安定で，生分解性は低いが，嫌気状態の地下水ではゆっくりとした微生物分解を受けて，ジクロロエチレンや塩化ビニルなどに一部変化する．また，地下水中でテトラクロロエチレンが分解し，トリクロロエチレンが生成したという報告もある．

環境庁では昭和57年以来継続して地下水調査を実施しているが，顕著な水質改善傾向はみられない．平成3年度の調査で0.03 mg/l を超過した井戸は11％（289件/2517件），最大値は11 mg/l であった．なお，同年の公業用水域の超過率は0.008％（1件/11528件）であった．

トリクロロエチレンの主な暴露源は汚染された大気であり，水や食品からのトリクロロエチレン暴露は少ない．

③ 健康影響

i) 人への健康影響：短期暴露では，嘔吐，腹痛，次いで一時的意識不明を引き起こす．職業的暴露では血清中トランスアミナーゼの増加がみられ，肝実質細胞の損傷が起こっていることが示唆される．ヒトは摂取したトリクロロエチレンの40～75％を代謝する（文献52）．

ii) 体内挙動：トリクロロエチレンは，肺や胃腸管から速やかに吸収され，脂肪組織，肝臓，肺，副腎等の種々の組織に分布する．反応性エポキシドであるトリクロロエチレンオキサイドはおもな代謝の中間体であり，そのほかトリクロロアセトアルデヒド，トリクロロ酢酸，モノクロロ酢酸，トリクロロエタノールなどに代謝され，尿中，呼気中に排泄される（文献53）．

iii) 急性毒性：トリクロロエチレンの経口 LD_{50} は，ラットで4.92 g/kgの報告がある（文献54）．

ヒトでは，嘔吐，腹痛，意識不明を起こす．

iv) 慢性毒性：NCI (1976) では，マウスに78週強制経口投与したところ，有意な肝細胞がんの発生が認められた（文献55）．NTP (1982) では，マウスの経口投与実験で肝に発がん性を認めた（文献56）．

v) その他：生殖毒性および胎仔毒性に関する有効なデータはない．遺伝毒性は，細菌や酵母の変異原性試験で弱陽性である．

発がん性に関する評価は，IARCで3，US. EPAでB2にランクされている．

④ 水質基準など：1992年（平成4年）の水質基準に関する省令の改正（厚生省令第69号）により，トリクロロエチレンは基準項目となり，基準値は0.030 mg/l 以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は，0.07 mg/l（暫定）である．

(20) トルエン toluene

① 一般的事項

i) 物性および性状：

別名：メチルベンゼン，フェニルメタン，トリオール，メチルベンゾール，メタサイド

CAS No. 108-88-3，化学式：$C_6H_5CH_3$

分子量：92.16，沸点：110.6°，融点：−95.1°，比重：0.8669 (25°)，蒸気圧：22 hPa (20°)，溶解度：515 mg/l (20°)，o/w分配係数：162，ヘンリー定数：6.66×10^{-3}，土壌吸着分配係数：300，生物濃縮係数：13.2

水より軽い液体でベンゼンに似た芳香性を有する．水には難溶で，種々の有機溶媒に易溶である．有機物含量の大きな土壌や底泥に吸着される．生物濃縮も起きるが低い．引火性があり，強い酸化剤と反応してベンズアルデヒドを経て安息香酸になる．ニトロ化するとニトロトルエン，塩素化すると塩化ベンジルが生成される．土壌，汚泥，排水中では生物分解され，40日以内に完全に分解される．活性汚泥を用いた化審法の分解性試験でも易分解性と判定されている．

ii） 用途：染料，香料，有機顔料，ポリウレタン，可塑剤，合成繊維，漂白剤，医薬品などの原料として使用されている．ベンゼン，キシレンの製造，樹脂や塗料の溶剤，ガソリンの添加剤としても使用されている．また，石油の成分でもある．

iii） 生産量：平成2年度の需要実績は1,184,000トンであった．

② 環境での挙動：トルエンの製造や，原料として使用している段階で環境中に放出される．その大部分は大気に放出され，水系や土壌への放出は少ないと考えられている．水中から大気への揮散の半減期は4.1時間～5.2時間と推定されている．水中に残存するトルエンは，底泥中の有機物に吸着され，ゆっくり生物分解される．

トルエンの主たる暴露源は大気である．

③ 健康影響：

i） 人への健康影響：ヒトの急性暴露で中枢神経系の毒性を示し，疲労，頭痛，吐き気，筋の衰弱，錯乱と機能不調性が起きた．

ヒトの慢性乱用者に，運動失調，振せん，平衡障害，言語障害，視力障害，聴覚障害，記憶障害などがみられる．

ii） 体内挙動：呼吸器を通して速やかに吸収される．トルエンは脂肪組織，副腎，腎，肝，脳に分布する．トルエンはベンジルアルコールに代謝されてからグリシンに抱合され，馬尿酸となり尿中に排泄される．

iii） 急性毒性：経口 LD_{50} は，成熟ラットで6.4～7.53 g/kgである．

iv） 慢性毒性：NTP（1989）では，ラットおよびマウスに13週，トルエンを食餌投与した．ラットでは，肝，腎，心臓の比重量の増加に加え，脳で神経細胞の壊死および小脳顆粒細胞層の壊死，膀胱出血が認められた．マウスでは肝比重量の増加と心筋細胞変性だけが認められた（文献57）．

v） その他：妊娠マウスで口蓋裂の出現率が増加し，妊娠ラットに胎児の骨格の発育不全がみられた．遺伝毒性については，バクテリア，酵母，哺乳動物細胞の試験で陰性であった．

発がん性に関する評価は，IARCでは示されておらず，US. EPAでDにランクされている．

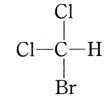
④ 水質基準など：平成4年12月21日の水質基準の改正と同時に厚生省生活衛生局水道環境部長通知「水道水質に関する基準の制定について」（衛水第264号）により水質基準を補完する項目として，トルエンは監視項目となり，指針値は0.6 mg/l 以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は，0.7 mg/l である．

(21) ブロモジクロロメタン bromodichloromethane

① 一般的事項

i） 物性および性状：



別名：ジクロロブロモメタン

CAS No. 75-27-4，化学式：$CHBrCl_2$

分子量：163.83，沸点：90°，融点：−57.1°，比重：1.980（25°），蒸気圧：50 hPa（20°），溶解度：3,320 mg/l（20°），O/W分配係数：1.88，

〔注解〕(15) ジブロモクロロメタンの①一般的事項i）特性および性状と同じ．

ii） 用途：試験室で試薬として使用されるなど用途は極く限られている．

② 環境での挙動：〔注解〕(15) ジブロモクロロメタンの②環境での挙動と同じ．

③ 健康影響

i） 人への健康影響：有用な情報はない．

ii） 体内挙動：消化管からよく吸収される．代謝経路は肝臓で酸化されブロモクロロカルボニル，あるいはブロモジクロロラジカル，ブロモラジカル，クロロラジカルとなり生体成分と反応して毒性を発現すると推定されている．

iii） 急性毒性：ブロモジクロロメタンの経口 LD_{50} は，雄マウス450 mg/kg，雌マウス900 mg/kgである．

iv） 慢性毒性：NTP（1987）では，雌雄のラットとマウスに，ブロモジクロロメタンを2年間強制経口投与したところ，腎細胞肥大と肝の脂肪変性，また雌雄のラットと雄マウスに腎臓の腺腫と腺がん，雌雄のラットの大腸に腫瘍，雌マウスに肝細胞の腺腫と腺がんがみられた（文献58）．

Aidaら（1992）は，Wistarラットにマイクロカプセル化したブロモジクロロメタンを含む飼料を24カ月投与した．高投与群に体重増加の抑制が認められ，用量依存的にみられた変化は，肝の脂肪変性，胆管増殖と胆管繊維症だった．腎での非腫瘍性病変は認められず，また腫瘍の発生は認められなかった（文献59）．

v） その他：妊娠ラットの母体重が減少し，腎，脳比重量の減少もみられた．遺伝毒性では統一した結論は得られていない．

発がん性に関する評価は，IARCで2B，US. EPAでB2にランクされている．

④ 水質基準など：1992年（平成4年）の水質基準に関する省令の改正（厚生省令第69号）により，ブロ

モジクロロメタンは基準項目となり，基準値は0.03 mg/*l* 以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は，0.06 mg/*l* である．

(22)　ブロモホルム bromoform

①　一般的事項

ⅰ）物性および性状：

別名：トリブロモメタン

CAS No. 75-25-2，化学式：$CHBr_3$

分子量：252.77，沸点：149°，融点：6.0°，比重：2.90（25°），蒸気圧：5.6 Hpa（20°），溶解度：3,190 mg/*l*（20°），O/W分配係数：2.38，

〔注解〕(15) ジブロモクロロメタンの①一般的事項ⅰ）特性および性状と同じ．

ⅱ）用途：試験室で試薬として使用されるなど用途は極く限られている．その他鉱石分析の浮遊試験，吸入麻酔剤にも使用されていた．ブロモホルムは鎮静剤や咳止め薬としてかつては使用されていた．

②　環境での挙動：〔注解〕(15) ジブロモクロロメタンの②環境での挙動と同じ．

③　健康影響

ⅰ）人への健康影響：有用な情報はない．

ⅱ）体内挙動：ブロモホルムは消化管からよく吸収される．代謝経路は，肝臓で酸化され，ジブロモカルボニル，あるいはトリブロモラジカル，ブロモラジカルとなり，生体成分と反応して毒性を発現すると推定されている．

ⅲ）急性毒性：ブロモホルムの経口 LD_{50} は，雄マウスで1400 mg/kg，雌マウス1550 mg/kgである．

ⅳ）慢性毒性：NTP（1989）では，雌雄のラットと雌のマウスにブロモホルムを2年間強制経口投与した．雌雄ラットで成長阻害が観察された．雌マウスでもわずかな成長阻害がみられたが，投与量との関係は明確ではなく，雄には何ら影響がなかった．雌雄のラットと雌マウスに用量依存的に肝の脂肪変性が観察された．雌雄マウスに腫瘍性病変は認められなかった．ラットに結腸，直腸の腺腫性ポリープや腺がんが認められた（文献60）．

ⅴ）その他：生殖，胎児毒性はみられなかった．遺伝毒性では統一した結論は得られていない．発がん性に関する評価は，IARCで3，US. EPAでB2にランクされている．

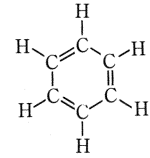
④　水質基準など：1992年（平成4年）の水質基準に関する省令の改正（厚生省令第69号）により，ブロモホルムは基準項目となり，基準値は0.09 mg/*l* 以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は，0.1 mg/*l* である．

(23)　ベンゼン benzene

①　一般的事項

ⅰ）物性および性状：



CAS No. 71-43-2，化学式：C_6H_6

分子量：78.11，沸点：80.0°，融点：5.5°，比重：0.88（25°），蒸気圧：75 hPa（20°），溶解度：1,750 mg/*l*（20°），O/W分配係数：132，ヘンリー定数：5.5×10^{-3}，土壌吸着分配係数：65，生物濃縮係数：12.6

水より軽い液体で特有の芳香性を有する．凝固点が比較的高く，寒冷地では冬季に固化することがある．揮発性があり，水には難溶で，ほとんどの有機溶剤には可溶である．生物濃縮性は低い．ベンゼンは引火しやすく，燃えやすい．化学反応性が低いため，通常の条件では光や空気に対して安定である．反応性の高い試薬によって置換，付加，および開裂反応が起きる．環境中の多くの微生物によって分解され，炭水化素を分解できるバクテリアの30％以上が低濃度のベンゼンを分解することができる．活性汚泥を用いた化審法の分解性試験でも易分解性と判定されている．しかし，分解には馴化が必要である．

ⅱ）用途：染料，合成ゴム，合成皮革，合成洗剤，有機顔料，医薬品，合成繊維，合成樹脂，食品，農薬，可塑剤，爆薬，防虫剤等多様な製品の合成原料として，あるいはそれらの溶剤として広く使用されている．

ⅲ）生産量：平成2年度の需要実績は3,055,000トン．純ベンゼンの生産量の約半分がスチレンモノマーの原料として使用されており，シクロヘキサン，フェノール，クメン，アルキルベンゼン，無水マレイン酸の合成原料としての需要が多い．

②　環境での挙動：ベンゼンは，石油成分あるいは種々のベンゼン誘導体中の不純物等化学工業製品の大部分に多量含まれている．したがって，これらの製品の使用に伴って環境中に放出される．最も大きな発生源はガソリンの燃焼に伴うものである．また，ガソリンの輸送や貯蔵の際にも多くのベンゼンが漏出するが，それらのほとんどが大気へ放出される．水系や土壌へは大気に比べるとわずかである．水系へは工場排水とともに排出されることが多く，土壌には石油製品の製造過程や，石油の精製過程の漏出によることが多い．ベンゼンの溶剤としての使用は減少してきているが，トルエンやキシレンにはベンゼンが含まれるので，これら化合物の使用によっても環境中の濃度は減少しない．地表水を汚染したベンゼンはその多くが，大気中に揮散して消失すると推定されている．水中半減期は数日～1週間，大気中の半減期は約5日といわれる．水中に一部残存したベンゼンも

生物によって緩やかに分解される．土壌に浸透したベンゼンが地下水を汚染した場合も微生物により徐々に分解される．

環境庁の昭和63年度から平成4年度までの地下水の調査によれば，検出率は10.4％（102件/984件）で，最大値は0.0022 mg/lであった．なお，同期間の公共用水域の検出率は15.9％（87件/564件）で検出範囲は0.00001～0.0023 mg/lであった．

ベンゼンの主な暴露は大気と推定されている．

③ 健康影響

i） 人への健康影響：ヒトでは，高い濃度のベンゼンを吸入すると，めまい，不快，嘔吐，頭痛，昏睡，死に至るような中枢神経系に影響する．再生不良性貧血や免疫系統の低下，染色体異常などが職業的暴露に認められている（文献61）．

ii） 体内挙動：肺，消化管より容易に吸収され，皮膚からも少量吸収される．骨髄，肝臓，脂肪組織に蓄積される．吸収されると水酸化を受け，フェノールとなり硫酸抱合され尿中に排泄される．低濃度の繰り返し暴露による毒性は血液と造血臓器に現れる（文献62）．

iii） 急性毒性：ベンゼンの経口投与によるLD_{50}は，マウス，ラットにおいて1～10 g/kgである．このことから，ベンゼンの急性毒性は低いと考えられている（文献63）．

iv） 慢性毒性：NTP（1986）では，ラットおよびマウスを用いた経口投与の実験で雌雄ともに白血病を含め多発がんの発生を認めた．Snyderら（1980）は，ラットとマウスの吸入実験でリンパ球減少症と貧血症および生存期間の短縮を認めた．その後，同様な実験で発がん性，骨髄形成不全症，リンパ球減少症が認められた（文献64）．

v） その他：吸収暴露された妊娠動物で胚や胎児毒性が認められたが，催奇形成は認められなかった．遺伝毒性は，サルモネラ菌の試験で陰性である．

発がん性に関する評価は，IARCで1，US. EPAでAにランクされている．

④ 水質基準など：1992年（平成4年）の水質基準に関する省令の改正（厚生省令第69号）により，ベンゼンは基準項目となり，基準値は0.01 mg/l以下である．

また，WHOガイドライン（1993年）値は，0.01 mg/lである．

3） 水道法水質基準，環境基本法の環境基準および排水基準に関する省令に記載されている基準値は**表I**の通りである．

文 献

1） 加藤寛久ら：水道協会誌：**62**, 41（1994）

表I 揮発性有機化合物の水道法水質基準，環境基本法環境基準および排水基準

化合物名	水質基準 (mg/l以下)	環境基準 (mg/l以下)	排水基準 (mg/l以下)
四塩化炭素	0.002	0.002	0.02
1,2-ジクロロエタン	0.004	0.004	0.04
1,1-ジクロロエチレン	0.02	0.02	0.2
ジクロロメタン	0.02	0.02	0.2
cis-1,2-ジクロロエチレン	0.04	0.04	0.4
テトラクロロエチレン	0.01	0.01	0.1
1,1,1-トリクロロエタン	0.3	1.0	3.0
1,1,2-トリクロロエタン	0.006	0.006	0.06
トリクロロエチレン	0.03	0.03	0.3
1,3-ジクロロプロペン	0.002	0.002	0.02
ベンゼン	0.01	0.01	0.1
クロロホルム	0.06		
ジブロモクロロメタン	0.1		
ブロモジクロロメタン	0.03		
ブロモホルム	0.09		
総トリハロメタン	0.1		
監視項目(要監視項目)*			
クロロホルム		0.06	
trans-1,2-ジクロロエチレン	0.04	0.04	
1,2-ジクロロプロパン	0.06	0.06	
p-ジクロロベンゼン	0.3	0.3	
トルエン	0.6	0.6	
キシレン	0.4	0.4	

* 水道法では監視項目として，環境基本法では要監視項目として表す．

2) NTP: *In* NTP Technical Report Series No. 327 (1986)
3) NCI: *In* Report on carcinogenesis bioassay of chloroform, Springfield, VA NTIS PB 264018, (1976)
4) Jorgenson, T. A. *et al.*: Fund. Appl. Toxicol., **5**, 760 (1985)
5) US. EPA: *In* Final draft criteria document for carbon tetrachloride, TR-540-131-A, Office of Drinking Water (1985)
6) Shah, H. *et al.*: Cancer Res., **39**, 3942 (1979)
7) Condie, L. W. *et al.*: Fund. Appl. Toxicol. *In* press (1985)
8) Alumot, E. *et al.*: Food Cosmet. Toxicol., **14**, 105 (1976)
9) Hofmann, H. Th. *et al.*: Arch. Toxicol., **27**, 248 (1971)
10) NCI: In NCI/NTP TR 066. No. (NIH) 78 ~1316 (1978)
11) Wirtsschafter, Z. T., Schwartz, E. D.: Jour. Ind. Hyg. Toxicol.; **21**, 126 (1939)
12) Urosova, T. P.; Gigiena i Sanitariya, **18**, 36, (1953)
13) Yllner, S.: Acta Pharmacol. Toxicol., **30**, 69, (1971)
14) NIOSH: *In* National Institute for Occupational Safety and Health, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, US. Dept. of HEW, US. PHS, CDC, 388 (1978)
15) NCI: In NCI, NIH, US. DHEW, NCI-CG-TR-55 (1978)
16) Lane, R. W. *et al.*: Toxicol. Appl. Phamacol., **63**, 409 (1982)
17) Runnug, U., Beije, B.: Chem. Biol. Interactions, **24**, 265 (1979)
18) NIOSH: *In* 1, 1-dichloroethylene, Registry of toxic effects of chemical substances (1978)
19) Liebler, D. C.*et al.* **22**, 5482, (1980)
20) Andersen, M. E. Jenkins, L. R.: Environ. Health Persect, **21**, 157 (1977)
21) Quast, J. F. *et al.*: Fund. Appl. Toxicol., **3**, 55 (1983)
22) Murray, J. F. *et al.*: Toxicol. Appl. Pharmacol, **49**, 189 (1979)
23) Simmon, V. F. *et al.*: Dev. Toxicol. Sci., **2**, 249 (1977)
24) Bonse, G. *et al.*: Biochem. Pharmacol., **24**, 1829 (1975)
25) NIOSH: *In* 1,2-dichloroethylene, Registry of Toxic effects of chemical substances (1978)
26) Barnes, G. T. *et al.*: Drug Chem. Toxicol., **8**, 373 (1985)
27) Brukner, J. V. *et al.*: Fund. Appl. Toxicol., **12**, 713 (1989)
28) NTP: *In* NTP Technical Report No. **263** (1983)
29) NTP: *In* NTP Technical Report No. **269** (1985)
30) NTP: *In* NTP TR 255, NIH Publ. No. **86**-2511 (1985)
31) NTP: *In* NTP TR 319, NIH Publ. No. **87**-2575 (1987)
32) J. Bonventre, J. *et al.*: Jour. Anal. Toxicol., **1**, 158 (1977)
33) MacKenna, M. J., Zampel, J. A.: Fd. Cosment. Toxicol., **19**, 73 (1981)
34) Kimura, E. T. *et al.*: Toxicol. Appl. Pharmacol., **19**, 699 (1971)
35) Serota, D. G. *et al.*: Food Chem. Toxicol., **24**, 951 (1986)
36) Serota, D. G. *et al.*: Food Chem. Toxicol., **24**, 959 (1986)
37) NTP: *In* NTP TR 319, NIH Publ. No. 87-2575 (1987)
38) NTP: In NTP TR **282**, 1985
39) Ruddick, J. A. *et al.*: Jour. Environ. Sci. Health, B**18**, 333 (1983)
40) McConnel, G. *et al.*: Endeavor, **34**, 13 (1975)
41) Wenzel, D. G. Gibson, R. D.: Jour. Pharm. Pharmacol., **3**, 169 (1951)
42) Fujii, T.: Jap. J. Ind. Health, **17**, 81 (1975)
43) Buben, J. A. O'Flaherty, E.: Tox. Appl. Pharm., **78**, 105 (1985)
44) NCI: In DHEW Publication No. NIH 77-813, U. S. Department of HEW, PHS, National Institute of Health, National Cancer Institute PB-272 950, NTIS (1977)
45) NTP: *In* NTP Technical Report on the toxicology and carcinogenesis studies on the tetrachloroethylene (perchloroethylene), NTP, Reserch Triangle Park, NC, (1985)
46) Schwetz, B. A. *et al.*: Toxicol. Appl. Pharmacol., **32**, 84 (1975)
47) Bruckner, J. V. *et al.*: *In* Toxicologist **5**, (1985)
48) McNutt, N. S *et al.*: Lab. Invest., **5**, 642 (1975)
49) Quast, J. F. *et al.*: Fund. Appl. Toxicol., **11**, 611 (1988)
50) White. Jr, K. L. et al.: Drug Chem. Toxicol., 8, 333 (1985)
51) NCI: In US. DHEW Publ. No. (NIH) 78-1324. PHS, National Institute Health (1978)
52) Lachnit, V.: Wien. Klin., Wocheenschr, **83**, 734 (1971)

53) US. EPA : *In* The drinking water criteria document on trichloroethylene, Office of Drinking Water (1985)
54) NIOSH : *In* Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, US. Department of Health and Human Services, DHHS (NIOSH) No. 81～116 (1980)
55) NCI : *In* Carcinogenesis bioassay of trichloroethylene, US. Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service, CAS No. 79-01-6, February (1976)
56) NTP : *In* Carcinogenesis bioassay for trichloroethylene, CAS No. 79-01-6, No. 82-1799 (Draft) (1982)
57) NTP : *In* Toxicology and carcinogenesis studies of toluene in F344/N rats and B6C3F1 mice (inhalation studies), NTP Tech. Rep. No. 371 (1989)
58) NTP : *In* Toxicology and carcinogenesis studies of bromodichloromethane in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies), NTP TR 321 (1987)
59) Aida, Y. *et al.* : Jour. Toxicol. Sci., **17**, 51 (1992)
60) NTP : *In* Toxicology and carcinogenesis studies of bromoform in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies), NTP TR 350 (1989)
61) NAS : *In* Drinking Water and Health, 4, National Academy Press (1982)
62) US. EPA : *In* Benzene draft criteria document, Office of Drinking Water (1983)
63) Deichmann, W. B. *et al.* : Toxicol. Appl. Pharmacol., **5**, 201 (1963)
64) National Toxicology Program : *In* Toxicology and carcinogenesis studies of benzene in F 344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies), NTP Technical Report 289, NIH Publ. No. 86-265 (1986)

1) パージ・トラップ・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量

本法[1]では，試料水を不活性ガスで曝気（パージ）し，気相に分配した揮発性有機化合物をトラップ管に捕集する．ついで，トラップ管を急速に加熱し，揮発性有機化合物を脱着して直接ガスクロマトグラフ質量分析計に導入するか，クライオフォーカス装置で冷却凝縮させたのちにガスクロマトグラフ質量分析計に導入し，選択イオン検出（SIM）法またはこれと同等の方法を用いて測定を行い，各々の選択イオンのクロマトグラムから揮発性有機化合物の濃度を求める[2]．

ここで対象とする揮発性有機化合物とは次にあげるような，炭素原子1～3個，ハロゲン原子2～4個の脂肪族有機ハロゲン化合物およびベンゼンにアルキル基またはハロゲン原子が置換した芳香族炭化水素である *o*-，*m*-，*p*-キシレン，クロロホルム，四塩化炭素，1,2-ジクロロエタン，1,1-ジクロロエチレン，*cis*-1,2-ジクロロエチレン，*trans*-1,2-ジクロロエチレン，1,2-ジクロロプロパン，*cis*-1,3-ジクロロプロペン，*trans*-1,3-ジクロロプロペン，ジクロロメタン，*p*-ジクロロベンゼン，ジブロモクロロメタン，1,1,1-トリクロロエタン，1,1,2-トリクロロエタン，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，トルエン，ブロモホルム，ブロモジクロロメタン，ベンゼンである．ただし，1,3-ジクロロプロペンは *cis*- と *trans*- 異性体，キシレンは *o*-，*m*-，*p*-異性体の合計量として表わす．

〔試　薬〕 ① 塩酸（1＋10）：測定対象物質を含まないもの．

② 再精製水：三角フラスコに蒸留水3 *l* と沸騰石を入れ，強い火力で，1時間で水が1/3程度になるまで沸騰させる[3]．1/3程度に蒸発したならば，直ちに空気汚染のない場所に静置して冷却する[4]．この再精製水は使用の都度調製する．

③ メタノール：測定対象成分を含まないもの[5]．

④ 標準品

i） *o*-キシレン：純度98％以上．
ii） *m*-キシレン：純度98％以上．
iii） *p*-キシレン：純度99％以上．
iv） クロロホルム：純度99％以上．
v） 四塩化炭素：純度99.8％以上．
vi） 1,2-ジクロロエタン：純度98％以上．
vii） 1,1-ジクロロエチレン：純度99％以上．

viii) *cis*-1,2-ジクロロエチレン：純度 99 %以上.
ix) *trans*-1,2-ジクロロエチレン：純度 99 %以上.
x) 1,2-ジクロロプロパン：純度 98 %以上.
xi) *cis*-1,3-ジクロロプロペン：水質試験用試薬.
xii) *trans*-1,3-ジクロロプロペン：水質試験用試薬.
xiii) ジクロロメタン：純度 99 %以上.
xiv) *p*-ジクロロベンゼン：純度 98 %以上.
xv) ジクロモクロロメタン：純度 95 %以上.
xvi) 1,1,1-トリクロロエタン：純度 95 %以上.
xvii) 1,1,2-トリクロロエタン：純度 98 %以上.
xviii) トリクロロエチレン：純度 99 %以上.
xix) テトラクロロエチレン：純度 99 %以上.
xx) トルエン：純度 99 %以上.
xxi) ブロモホルム：純度 97 %以上.
xxii) ブロモジクロロメタン：純度 97 %以上.
xxiii) ベンゼン：純度 99.5 %以上.

⑤ 各揮発性有機化合物標準原液[6]：各揮発性有機化合物のそれぞれ 0.500 g について，メタノールを少量入れたメスフラスコ 10 m*l* に採り，各々にメタノールを加えて 10 m*l* とする．本溶液を直ちに液体窒素等で冷却しながら 1～2 m*l* のアンプルに小分けし，封入して保存する[7,8]．本溶液 1 m*l* は，各揮発性有機化合物を各々50 mg を含む．

⑥ 揮発性有機化合物混合標準原液[6]：各揮発性有機化合物標準原液 1 m*l* を，メスフラスコ 100 m*l* に採り，メタノールを加えて 100 m*l* とする．本溶液は，ただちに液体窒素で冷却しながら 1～2 m*l* のアンプルに小分けし，封入して保存する[7,9]．本溶液 1 m*l* は，各揮発性有機化合物を各々0.5 mg を含む．

⑦ 内部標準原液[10]：4-ブロモフルオロベンゼン 0.500 g をメタノールを少量入れたメスフラスコ 10 m*l* に採り，メタノールを加えて 10 m*l* とする．本溶液をただちに液体窒素などで冷却しながらアンプルに小分けし，封入して保存する[7]．本溶液 1 m*l* は，4-ブロモフルオロベンゼン 50 mg を含む．

⑧ 内部標準液：内部標準原液をメタノールで 400 倍に希釈したもの[11]．本溶液を直ちに液体窒素等で冷却しながら 1～2 m*l* のアンプルに小分けし，封入して保存する[7]．本溶液 1 m*l* は，4-ブロモフルオロベンゼン 0.125 mg を含む．

〔器具および装置〕 ① ねじ口ガラスびん：内容量 40～100 m*l* のポリテトラフルオロエチレン張りのねじ口キャップをしたもの[12]．

② ガスタイト型シリンジ：ルアーロック，二方バルブ付きシリンジ[13]．

③ マイクロシリンジ：5～100 μ*l* が採取できるもの[14]．

④ トラップ管充てん剤：精製したポリ-2,6-ジフェニル-*p*-ジフェニレンオキサイド（粒径 177～250 μm または 250～500 μm），活性炭（粒径 250～500 μm），シリカゲル（粒径 250～500 μm）またはこれらと同等の性能を有するもの[15,16]．

⑤ ナローボアキャピラリーカラムを用いたパージ・トラップ・ガスクロマトグラフィー／質量分析計[17]：パージ・トラップ装置および質量選択検出器（SIM）付き．またはマスクロマトグラフ法で検出可能なもの．

i) パージト・ラップ装置

パージ部，トラップ部およびクライオフォーカス部から構成されている．

(a) パージ容器および保温装置：5～25 m*l* の試料を注入できるガラス製容器またはヘッドスペース用バイアル，およびパージ容器を所定の温度に保持できる装置[18]．

(b) トラップ管：石英ガラス管，ステンレス管またはこの内面にガラスを被覆したものにトラップ管充てん剤を充てんしたもの[19]．トラップ管を加熱するヒーターにより，トラップ管に捕集した揮発性有機化

合物を加熱脱着できるもの．

(c)　クライオフォーカス装置(冷却凝固装置)：内径0.32～0.53 mmの溶融シリカ管またはこの内面にジメチルポリシロキサンを被覆したもので，－50°以下に冷却でき，かつ脱着時には1分以内にカラムオーブンの温度または200°に加熱できる装置で，ガスクロマトグラフ分離カラムの手前に装着する[20,21]．

(d)　トラップ管加熱装置：パージ時にトラップ管を20～40°に保持でき，さらにトラップ管に捕集した揮発性有機化合物を加熱脱着のために1分以内に180～280°まで加熱でき，脱着温度で約4分間以上保持できるもの．

ii)　ガスクロマトグラフ質量分析計の調整[22]：再精製水をあらかじめガスタイトシリンジに採り，内部標準液を再精製水5 mlに対して2 μlの割合で加えたものについて，〔試験操作〕 i) ナローボアキャピラリカラムを使用する場合定量の項に従って同様の操作を行う．次いで，内部標準物質のフラグメントイオンのピークがS/N＝50程度になるように質量分析計の感度を調整する．

⑥　ワイドボアキャピラリーカラムを用いたパージ・トラップ・ガスクロマトグラフ質量分析計：⑤ナローボアキャピラリーカルムを用いたパージ・トラップ・ガスクロマトグラフィー／質量分析計と同じ．ただし，クライオフォーカス部を除いたもの．

〔試料の採取および保存〕　ねじ口ガラスびん（100 ml）を100°で3時間乾燥し，ついで99.9999％ヘリウムまたはN_2ガスでビン内およびキャップを強く吹き付け空気が入らないようにキャップを密栓したものを使用する[23]．

試料は，先のねじ口ガラスびんかあらかじめよく洗浄したガラスビンに泡立てないように静かに採水し，ただちに満水にして密栓する．残留塩素が含まれている場合には，L-アスコルビン酸ナトリウムを残留塩素1 mgにつき20～30 mgを加えて除去し，さらにpH値が約2となるように塩酸（1＋10）を試料10 mlにつき1滴程度加える[24,25]．試料の測定は採水後ただちに行なわなければならないが，ただちに試験できない場合には汚染物質の混入，目的成分の揮散等を考慮し，冷暗所に保存し速やかに試験する[26]．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィー／質量分析の条件

i) ナローボアキャピラリーカラムを用いたパージ・トラップ・ガスクロマトグラフィー／質量分析．

カラム：ヒューズドシリカキャピラリーカラム，25％フェニル，75％ジメチルポリシロキサン(0.20～0.32 mm i.d.×60 m，膜厚1 μm)[27,28]．

カラム温度：40°(1 min)，40～230°(2～10°/min，昇温)

キャリアーガスおよび流量：He[29]，1～2 ml/min

インターフェース部温度：150～280°[30,31]

イオン源温度：250°[31]

イオン化方式：電子衝撃イオン化法（EI法）

イオン化電圧：70 eV

検出器：選択イオン検出器（SIM）またはマスクロマトグラフによる検出[32,33]．

選択イオン：**表1**による[34]．

ii) ワイドボアキャピラリーカラムを用いたパージ・トラップ・ガスクロマトグラフ質量分析．

カラム：ヒューズドシリカキャピラリーカラム，25％フェニル，75％ジメチルポリシロキサン(0.53 mm i.d.×70～110 m，膜厚0.25 μm)[35,36]

カラム温度：20～280°(2～10°/min 昇温)

キャリアーガスおよび流量：He[29]，5～10 ml/min[30]

セパレーター部温度[37,38]：150～280°

イオン源温度：250°

イオン化方式：電子衝撃イオン化法（EI法）

イオン化電圧：70 eV

表1　GC/MS，SIM 測定法における選択イオン

化　　合　　物	質量数(m/z)
o-キシレン(1,2-ジメチルベンゼン)	91，106，105
m-キシレン(1,3-ジメチルベンゼン)	91，106，105
p-キシレン(1,4-ジメチルベンゼン)	91，106，105
クロロホルム(トリクロロメタン)	83，85，47
四塩化炭素(テトラクロロメタン)	117，119，121
1,2-ジクロロエタン	62，49，64
1,1-ジクロロエチレン(1,1-ジクロロエテン)	61，96，98
cis-1,2-ジクロロエチレン(*cis*-1,2-ジクロロエテン)	61，96，98
trans-1,2-ジクロロエチレン(*trans*-1,2-ジクロロエテン)	61，96，98
1,2-ジクロロプロパン	62，76，63
cis-1,3-ジクロロプロペン	75，110，49
trans-1,3-ジクロロプロペン	75，110，49
p-ジクロロベンゼン	146，148，111
ジクロロメタン	49，84，86
ジブロモクロロメタン	129，127，131
テトラクロロエチレン(テトラクロロエテン)	166，164，129
1,1,1-トリクロロエタン	97，99，61
1,1,2-トリクロロエタン	97，83，85
トリクロロエチレン(トリクロロエテン)	130，132，95
トルエン(メチルベンゼン)	91，92
ブロモジクロロメタン	83，85，47
ブロモホルム(トリブロモメタン)	173，171，175
ベンゼン	78，77，52
フルオロベンゼン	96，70
4-ブロモフルオロベンゼン	174，176，95

検出器：選択イオン検出器（SIM）またはマスクロマトグラフ法による検出[30,31]．

選択イオン：**表1**による[34]．

前処理：パージガス（窒素またはヘリウム）の流速を20～40 m*l*/min に調整し，パージ容器内の空気をパージガスで十分に洗浄する．トラップ管加熱装置を用いてトラップ管の上限温度以下でできるだけ高温に上げ，30分間以上保持する．ついで，キャリアーガスの流速を線速度で20～40 cm/sec に調節し，カラム槽の昇温操作（たとえば，40°で1分間保持し，2～10°/min で230°まで上昇させる）を行う．

定　量：i）　ナローボアキャピラリカラムを使用する場合：ガスタイト型シリンジを用いて試料水5 m*l* を静かに採取する．次に，マイクロシリンジを用いて内部標準液を試料5 m*l* に対して2 μl の割合でガスタイト型シリンジの2方コックから注入し，コックを閉じる．これを直ちにパージ容器の試料導入部に接続し，試料導入弁を開いてパージ容器に試料を注入する．パージ容器を試料保温ユニットに入れ，試料温度を一定にする[39]．トラップ管の温度が30°以下[40]であることを確認してから，試料のパージを5～10分間行うとともに，パージした化合物をトラップ管に捕集する[41]．クライオフォーカス装置の温度をあらかじめ－50～－120°に下げておき，次にトラップ管の温度を1分間以内で急速に加熱し，キャリーガスを約4分間流してトラップ管から試料を脱着させ，クライオフォーカス装置に凝集させる[42]．トラップ管からの脱着が終了したらただちにクライオフォーカス装置を加熱し，キャリアーガスでガスクロマトグラフ質量分析計に導入する．ガスクロマトグラフの昇温プログラムをスタートさせ，測定を開始する．SIM 法またはマスクロマトグラフ法を用いて，それぞれの揮発性有機化合物および内部標準物質のフラグメントイオンを測定し，それぞれの揮発性有機化合物の保持時間が標準物質と一致することを確かめ，ピーク高またはピーク面積を求める．検出された揮発性有機化合物の指示値と内部標準物質の指示値との比を求め，作成した検量線から試料水中のそれぞれの揮発性有機化合物の濃度を算出する[43]．次の材

料の測定を行う前にトラップ管を洗浄，ベーキングを行い再生する．

ii） ワイドボアキャピラリーカラムを使用する場合：i）ナローボアキャピラリカラムを使用する場合と同様な操作を行う．ただし，クライオフォーカス装置の操作は省く．

検量線の作成[44,45]：揮発性有機化合物標準液を段階的にメスフラスコ 10 m*l* に採り，各々に内部標準液 1 m*l* を加え，さらにメタノールを加えて 10 m*l* とする[46]．次に，〔試験操作〕前処理と同様にパージ容器を洗浄した後，よく洗浄したブランク用ガスタイトシリンジを用いて精製水 5 m*l* を静かに採取し，マイクロシリンジを用いてメタノールを試料 5 m*l* に対して 2 μl の割合でシリンジの 2 方コックから注入し，以下〔試験操作〕前処理および〔試験操作〕定量と同様の操作を行う．ついで，よく洗浄した検量線用ガスタイトシリンジを用いて精製水 5 m*l* を静かに採取し，段階的に調製した揮発性有機化合物標準液を試料 5 m*l* に対して 2 μl の割合で加え，以下〔試験操作〕前処理および〔試験操作〕定量と同様に操作して各揮発性有機化合物および内部標準物質のそれぞれの量（ng）とピークの高さ又はピーク面積との関係を求める．

濃度の計算：求めた試料水のピーク高またはピーク面積を検量線に照らして各揮発性有機化合物の量（*A* ng）を求め，次式によって試料 1 *l* 中の各揮発性有機化合物の mg 量を算出する．

$$\text{揮発性有機化合物}(\text{mg}/l)=\frac{A(\text{ng})}{\text{注入量}(\mu l)}\times\frac{\text{試験溶液}(\text{m}l)}{\text{試料}\ (\text{m}l)}\times 1{,}000$$

なお，総トリハロメタン（mg/*l*）の計算は，クロロホルム（mg/*l*），ブロモジクロロメタン（mg/*l*），ジブロモクロロメタン（mg/*l*）およびブロモホルム（mg/*l*）のそれぞれの量を合計して算出する．1,3-ジクロロプロペンは *cis*- と *trans*- 異性体，キシレンは *o*-，*m*-，*p*-異性体の合計量で算出する．

【注解】 1） 本法は非常に感度の高い試験法であり，また測定対象化合物の中には実験室で溶媒として使われる化合物も含まれている．したがって，使用する器具，装置が汚染を受けないように，クリーンルームもしくは有機溶媒を取り扱う試験室と隔離された部屋を選ぶことが望ましい．建物の空調にも注意する必要があり，特に循環方式の場合には汚染を避ける工夫をする．また，水道水からの揮散や超純水蒸留装置からの溶出などあらゆる媒体から汚染する可能性を考慮しなければならない．

2） パージ部，トラップ部，冷却凝縮（クライオフォーカス）装置部およびガスクロマトグラフ質量分析計の接続概念図を**図 I** に示す．

3） 火力が弱いと，蒸留水中の揮発性有機化合物を十分に除くことができない．また，空気中の揮発性有機化合物が沸騰している水を汚染することもある．沸騰石はガラス焼結製のものが望ましい．

4） **図 II** のような装置を用いてヘリウムガスを常時通気しておくと実験室空気からの汚染を防ぐことができる．

5） メタノールは空試験の操作にしたがって測定対象成分を含まないことを確認しておく．また，開封後は汚染のない場所に保管して，実験室内の空気による汚染を受けることがないように注意する．

6） 揮発性有機化合物標準溶液は市販品があるので，それを用いてもよい．

7） アンプルの封入および開封には液体窒素やドライアイスで冷却したアセトンなどの冷媒をもちいて冷却下で操作すると，誤差を最小限にすることができる．アンプルで冷暗所に保存した場合，1 カ月間は安定である．

8） 揮発性有機化合物の標準物質中には類似した化合物が不純物として含まれていることが多いので，出来るだけ純度の高いものを使用する．

9） 対象化合物は常温で気体あるいは揮発しやすいものなので，あらかじめメタノールを入れたメスフラスコを液体窒素やドライアイスで冷却したアセトンなどの冷媒をもちいて冷却しておき，メスピペットで一定量を採取し，あとで密度を乗じて濃度を算出してもよい．これら一連の操作において，冷却にともなう密度の変化により若干の誤差を生じるが，これよりも，温度の上昇に伴う揮発性有機化合物の揮散による誤差の方がはるかに大

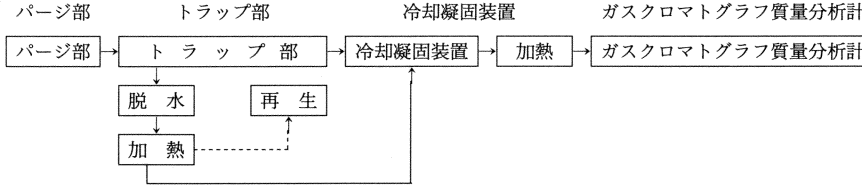


図 I　パージ・トラップ・GC/MS 接続概念図

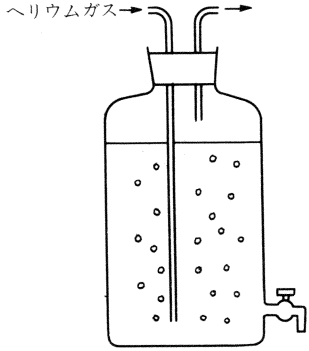


図 II　再精製水貯蔵方法

きい．これらの操作が繁雑な場合は市販品を用いてもよい．

10)　内部標準としてフルオロベンゼンを4-ブロモフルオロベンゼンと同様に調製して使用してもよい．また，内部標準溶液は市販品もあるので，これを用いてもよい．

11)　標準液を希釈して調製する場合は，ホールピペットを用いる．

12)　測定対象化合物の中にはプラスチック，シリコン等の高分子化合物に吸着されやすいものもあるので，試料採取に用いる容器およびせんにはこれらの高分子化合物は避けなければならない．特に，せんにはポリテトラフルオロエチレン（テフロン）張りのねじ口キャップを用いる．ポリテトラフルオロエチレンは，0.05 mm以上の厚さがあれば濃度の低下を防ぐことができる．バイアルを用いるパージトラップ装置の場合は，ヘッドスペース用バイアルを用いてもよい．この場合バイアル調整の器具は，ヘットスペース・ガスクロマトグラフィー／質量分析法の器具の項に従う．

13)　試料水の採取に用いるもので，感度にあわせて内容量0.5～25 mlのものを用いる．再精製水（ブランク水）用，低濃度（10 μg/l 以下）測定用および高濃度測定用の少なくとも3本用意する．試料水中の対象化合物の濃度が高いとシリンジに吸着され，次の試料への汚染を招くため速やかにシリンジを洗浄する．洗浄方法は，メタノールで3回，ブランク水で3回さらに試料水で3回洗浄を行う．

14)　ブランク水用，低濃度測定用および高濃度測定用の3本を用意して使い分ける．

15)　トラップ管充てん剤として用いられるポリ-2,6-ジフェニル-*p*-ジフェニレンオキサイド（TENAX-TAまたはTENAX-GC）には不純物としてベンゼン，トルエンあるいはキシレンなどの芳香族炭化水素が含まれている場合がある．この時には，ポリ-2,6-ジフェニル-*p*-ジフェニレンオキサイドを，ソックスレー抽出器を用いてヘキサンを溶媒として72時間以上洗浄するか，トラップ管に充てんした状態でキャリアーガスを常時通気し，洗浄するとよい．あらかじめ対象とする揮発性有機化合物が定量的に捕集，脱着されることを確認しておく．

ポリ-2,6-ジフェニル-*p*-ジフェニレンオキサイドを単独で用いることもあるが，これとシリカゲルまたは活性炭，もしくはシリカゲルと活性炭の両者を用いてもよい．

16)　トラップ管充てん剤としては，ポリ-2,6-ジフェニル-*p*-ジフェニレンオキサイド（TENAX-TAまたはTEAX-GC）を基本として，シリカゲルおよび活性炭を組み合わせて用いられる．シリカゲル，活性炭は常温で気体の有機化合物の捕捉効率が大きい．特に活性炭は，沸点の低い（−30°程度）揮発性有機化合物を捕捉するのに有効である．しかし，シリカゲルおよび活性炭はパージにともなって蒸発してくる水分も捕捉する．このため，2層または3層のトラップ管を使用する場合には，パージ操作と脱着操作との間に水分除去操作（ドライパージ）が必要となる．一方，トラップ管充てん剤としてポリ-2,6-ジフェニル-*p*-ジフェニレンオキサイドのみを使用する場合，パージにともなう水分の捕捉率は少ないが，低沸点化合物の捕捉効率が低くなるので注意する必要がある．

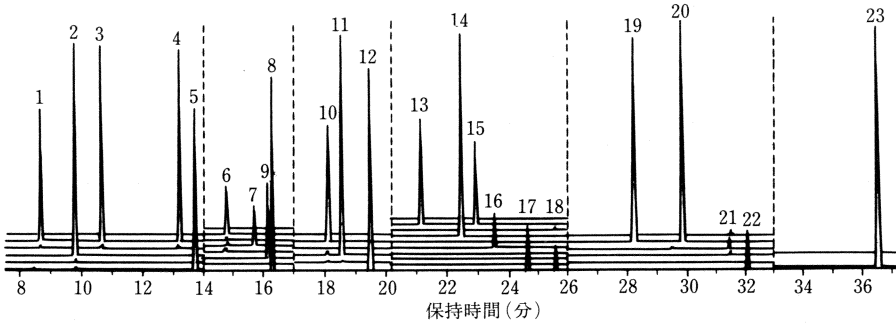
17)　クライオフォーカス装置には液体窒素を用いて−120°で冷却凝集を行う方法と液化炭酸を用いて−50°で行う方法の2種類がある．

18)　ガスクロマトグラフ質量分析計の検出感度が十分な時には5 mlの小さなパージ容器を使用したほうがよい．感度に合わせて25 mlを用いてもよい．試料水を一定条件でパージさせるために，40°で保温する．ただし，この方法は，水分がトラップ管に吸着するので，水分除去のためにトラップ管を逆方向からヘリウムでパージ（ドライパージ）し，水分がカラムに導入されるのを防ぐ．使用前に水で洗浄したのち，105±2°で約3時間加熱し，デシケーター中で放冷する．

19)　測定前にトラップ管を230°に加熱し，ヘリウムガスを20～40 ml/minで8時間以上流してエイジング（コンデイショニング）を行う．また，試料の測定毎に，トラップ管を加熱脱着温度（約180～280°）で10分間以上エイジングを行う．

20)　クライオフォーカス装置がカラム槽の外にある場合には−50ないし−120°から200°まで，またカラム槽内にクライオフォーカス装置が組み込まれている場合にはカラム槽の初期温度まで急速に加熱する．

21)　ナローボアキャピラリカラムを使用する場合は必ず必要である．トラップ管で捕集した揮発性有機化合物を定量的に加熱脱着するのに必要なヘリウムガス量（約4 ml）は，キャリアガス流量と比較して無視できないほど大きい．したがって，クライオフォーカス装置を用いないと揮発性有機化合物，特に分離カラム先端で再濃縮されない低沸点化合物の分離が著しく損なわれる．典型的なSIMクロマトグラムを図IIIに示す．



図III　パージ・トラップ法による揮発性有機化合物のSIMクロマトグラム

1) 1,1-ジクロロエチレン　2) ジクロロメタン　3) *trans*-1,2-ジクロロエチレン
4) *cis*-1,2-ジクロロエチレン　5) クロロホルム　6) 1,1,1-トリクロロエタン　7) 四塩化炭素
8) ベンゼン　9) 1,2-ジクロロエタン　10) トリクロロエチレン　11) 1,2-ジクロロプロパン
12) ジクロロブロモメタン　13) *cis*-1,3-ジクロロプロペン　14) トルエン
15) *trans*-1,3-ジクロロプロペン　16) 1,1,2-トリクロロエタン　17) テトラクロロエチレン
18) クロロジブロモメタン　19) *m*-, *p*-キシレン　20) *o*-キシレン　21) ブロモホルム
22) 4-ブロモフルオロベンゼン　23) *p*-ジクロロベンゼン　揮発性有機化合物濃度各1.0 $\mu g/l$

22)　感度が高すぎると測定室の空気中には多くの揮発性有機化合物が存在し，測定に影響を及ぼすので，各揮発性有機化合物について0.1～0.01 μg が測定できるように感度を調整しておく．

23)　空気中には揮発性有機化合物が存在し，試料採取瓶を汚染するので，この操作を行う．水滴が残っていても汚染の原因となることがある．

24)　トリハロメタンはアルカリ性側に移行するに従って，生成量が多くなるので塩酸酸性とする．リン酸で酸性にするとm/z 64のピークが生じ，測定の妨害となることがあるので用いない．

25)　pH調整とともに残留塩素の除去操作を行わないと，トリハロメタンの他に，消毒副生成物が経時的に生成して，試料水中の濃度が変化する．

26)　揮発性有機化合物は濃度が変化しやすいので，採水および保存の条件を厳密に満たす必要がある．特に，水中の濃度が低いと2～3日で急激に低下する．また，試料水を冷暗所で保存した場合の揮発性有機化合物の安定性は，化合物によって異なる．

27)　分離カラムには内径0.25～0.32 mmのTC Aquatic, DB-624, Vocolなどがある．

28)　分離カラムを直接，質量分析計に接続するシステム（ダイレクトカップリング）では，真空ポンプの能力が50 l/min以下を装着していることが多い．この場合には，0.20～0.32 mmのカラムしか使用できない．

29)　キャリアーガス，パージガスは精製管で精製する必要がある．精製にはモレキュラーシーブ，活性炭，シリカゲルなどを用いる．

30)　カラムの最高使用温度以上に設定する．

31)　卓上型質量分析計の中には，インターフェイース部の余熱を利用してイオン源を加熱するものもある．このような装置では，インターフェイース部の温度を高めに設定する必要がある．また，イオン源の温度はフラグメンテーションに影響を及ぼす場合があるので，各々の分析条件で化合物のマススペクトルを測定しておく必要がある．

32)　質量分析計は，イオン源が汚れると感度が低下するばかりではなく，マススペクトルに異常を生じる．このため，それぞれの機器に指定された標準物質を用いて校正を行ない，正常値を外れた場合はイオン源を洗浄する．この場合には再度ガスクロマトグラフ質量分析計の調整および検量線の作成を行わなければならない．

33)　質量分析計内に過度の水分や溶媒が導入された場合，フィラメントを保護するために自動的に測定が停止することがある．このような場合，パージ・トラップ条件を見直すとともに，配管部分から装置内への水分の漏れ込み，特にクライオフォーカス装置の配管を確認する必要がある．このためには，クライオフォーカス操作のみ，あるいは脱着およびクライオフォーカス操作を行い，質量分析計に導入される水分を確認する．

34)　選択イオンの選定基準は，(1)イオン強度の大きいもの，(2)実試料で妨害のあるものは避ける．

35)　トラップ管で捕集した揮発性有機化合物を定量的に加熱脱着するのに必要なヘリウムガス量（約4 ml）は，ワイドボアキャピラリーカラムを使用する場合のキャリアガス流量と比較して無視できる程度である．したがって，ワイドボアキャピラリーカラムを使用する場合は原則としてクライオフォーカス装置は使用しない．ただし，次の条件を満たすことが望ましい．

i)　試料中の揮発性有機化合物はナローボアキャピ

ラリーカラムに比較するとバンド幅は広いので，カラム長さは70～110 mのもの．

ii）　ガスクロマトグラフのカラム槽温度を液化炭酸で室温以下に下げ，保持時間の早い物質の分離を向上させる方式．

36）　カラム径が異なるのみで，液相の種類および膜厚はナローボアキャピラリーカラムと同等でよい．

37）　ガスクロマトグラフと質量分析計の接続部でキャリアーガスの大部分を分離除去し，試料を濃縮するための装置で温度制御できるもの．

38）　ワイドボアキャピラリーカラムを用いる場合は，セパレーターによるキャリアーガスの排気が必要であり，これにより感度が若干低下する．

39）　使用するパージ・トラップ装置に応じて，20～40°に設定する．

40）　トラップ管の温度が30°を超えると，沸点の低い化合物の捕集効率が低下する．

41）　2層または3層のトラップ管を使用する場合には，水分の除去操作（ドライパージ）が必要である．

42）　使用するパージ・トラップ装置に応じて，−50ないし−120°にクライオフォーカス温度を設定する．

43）　ピーク高またはピーク面積を用いて濃度を算出する場合，検出器の感度が安定であることが確認できている場合は，絶体検量線法によって定量してもよい．

44）　試料の測定において検量線の範囲を超えた場合は，試料を再精製水で希釈して測定するか．試料採取量を減らして（0.5～5 m*l*）測定する．段階的に調製した内部標準溶液および標準液を再精製水に添加して内部標準溶液濃度とピーク高またはピーク面積との関係を求める場合に，段階的に調製した溶液を試料5 m*l*に対して2 *μl*加える．試料に加えるメチルアルコールの量が2 *μl*を超えると，質量分析計の安全機構が働いて測定が停止したり，フィラメントが著しく劣化することがある．

ガラスクロマトグラフ質量分析計が安定に連続運転されている場合には以下の方法によってもよい．毎日の検量線は内部標準溶液2 *μl*（5 ng）を精製水に加えて同様な操作を行い，内部標準物質のピーク面積またはピーク高を求める．ついで，前に作成した検量線のので得られた内部標準物質のピーク面積またはピーク高との比を求め，この比を基に各有機化合物の検量線を補正してもよい．

検量線の作成は濃度の薄いものから測定する．高濃度の標準液を用いて測定した場合は，マイクロシリンジ，ガスタイトシリンジなどの使用した器具は念入りにメタノールおよび再精製水で洗浄しておく．異常値が出たときは，ブランク水を用いて再度測定する．

45）　1試量にかかる分析時間は約1時間でガスクロマトグラフ質量分析計の条件を継続して測定している場合は，段階的に調製した揮発性有機化合物のうち1つの濃度の溶液を用いて1～2回，〔試験操作〕前処理および〔試験操作〕定量と同様に操作し，内部標準物質あるいは揮発性有機化合物のピーク面積またはピーク高を求める．初めに作成した検量線のピーク面積またはピーク高のCV 20％以内であれば，初めに作成した検量線を用いてもよい．

46）　*o*-キシレン，*m*-キシレン，*p*-キシレンおよびトルエンの定量において，定量範囲の上限値の測定が困難な場合は，ガスクロマトグラフ質量分析計の感度の調節を行い，ふたたび定量範囲の確認を行う．

文　献

1）　加藤寛久ら：水道協会雑誌，**62**，41（1993）

2）　ヘッドスペース・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量

本法は，一定温度で揮発性有機化合物が気液相平衡状態にある気相の一定量をガスクロマトグラフ質量分析計を用いて測定し，揮発性有機化合物の濃度を求める方法である[1,2,3]．

ここで対象とする項目は次の物質である，*o*-，*m*-，*p*-キシレン，クロロホルム，四塩化炭素，1,2-ジクロロエタン，1,1-ジクロロエチレン，*cis*-1,2-ジクロロエチレン，*trans*-1,2-ジクロロエチレン，1,2-ジクロロプロパン，*cis*-1,3-ジクロロプロペン，*trans*-1,3-ジクロロプロペン，ジクロロメタン，*p*-ジクロロベンゼン，ジブロモクロロメタン，1,1,1-トリクロロエタン，1,1,2-トリクロロエタン，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，トルエン，ブロモホルム，ブロモジクロロメタン，ベンゼンである．ただし，1,3-ジクロロプロペンは*cis*-と*trans*-異性体，キシレンは*o*-，*m*-，*p*-異性体の合計量として表わす．

〔試　薬〕　①　塩化ナトリウム：純度99.5％以上，測定対象物質を含まないもの．

②　標準品：(54)，1）　パージ・トラップ・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量〔試薬〕と同じ．

〔器具および装置〕　①　バイアル：ガラス製で試料水を入れたとき，15～60％の空間が残る容量10～100 m*l*の同形のもの，使用前に水で洗浄したのち，105±2°で約3時間加熱し，デシケーター中で放冷する．

②　セプタム：バイアルを密せんできるもの[4]．

③ ポリテトラフルオロエチレンシート：厚さ 0.05 mm 以上のもの[5,6]．
④ アルミキャップ：バイアルとセプタムを固定できるもの．
⑤ アルミキャップ締め器：アルミキャップをバイアルに締めて固定できるもの．
⑥ マイクロシリンジ：容量 1～10 μl のもの[7]．
⑦ ガスタイト型シリンジ：容量 50～1,000 μl のもので気密性の高いもの[7,8]．
⑧ 恒温槽：所定の温度に保持できる装置．
⑨ ガスクロマトグラフ質量分析計：質量選択検出器（SIM）付き．またはマスクロマトグラフ法による検出が可能なもの

〔試料の採取及び保存〕 試料の採取および保存：(54)1) パージ・トラップ・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量〔試料の採取および保存〕と同じ．

〔試料溶液の調製〕 バイアルに塩化ナトリウムを水 10 ml につき 3 g 加える[9]．試料水をバイアルに，試料水の採取量とバイアル容量の比が0.70～0.85になるように静かにとり[10]，内部標準液を10倍に希釈した溶液[11]を試料水10 mlに対して2μlの割合でマイクロシリンジを用いて注入する．ただちに，ポリテトラフルオロエチレンシートをのせ，セプタムでせんをし，その上からアルミキャップをのせてアルミキャップ締め器で固定する．ついで，塩化ナトリウムが溶けるまでバイアルを振り混ぜたのち，バイアルを原則として 25±0.5° の一定温度の恒温槽に入れて 30～120 分間以上静置し，これを試験溶液とする[12]．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィー／質量分析の条件

試料導入法：スプリット方式，スプリットレス方式または全量導入方式[13]．
カ ラ ム：ヒューズドシリカキャピラリーカラム，25％フェニル，75％ジメチルポリシロキサン（0.53 mm i. d.×60 m，膜厚 3 μm）[15]．
カラム温度：40°（1 min），40～200°（2～10°/min,）[16]．
注入口温度：150～250°
キャリアーガスおよび流量：He[17]，1～2 ml/min.
インターフェース部温度：150～280°[18,19]．
イオン源温度：250°[19]
イオン化方式：電子衝撃イオン化法（EI 法）
イオン化電圧：70 ev
検 出 器：選択イオン検出器（SIM）またはマスクロマトグラフィーによる検出[20]．
選択イオン：**表 I** による[21,22]．

① ガスクロマトグラフィー／質量分析計の調整

再精製水をあらかじめバイアルに採り，2.5～25 mg/l 揮発性有機化合物混合標準液を再精製水 10 ml に対して2μlの割合で注入し，〔試験溶液の調製〕に従って同様の操作を行う．ついで，各々の揮発性有機化合物の定量に用いる選択イオンのピークがS/N＝20以上になるように質量分析計の感度を調整する[23]．

定 量：試験溶液の気相の一定量[24]をセプタムを通してガスタイトシリンジを用いてとり[25]，ただちにガスクロマトグラフ質量分析計に注入する．SIM 法またはマスクロマトグラフ法を用いて，表 I に示すそれぞれの揮発性有機化合物および内部標準物質の選択イオンを測定し，それぞれの揮発性有機化合物の保持時間が標準物質と一致することを確かめ，ピーク高または面積を求める．検出された揮発性有機化合物の指示値と内部標準物質の指示値との比を求め，作成した検量線から試料水中のそれぞれの揮発性有機化合物の濃度を算出する．

検量線の作成[26]：揮発性有機化合物混合標準原液を段階的にメスフラスコ 10 ml にとり，各々に内部標準液 1 ml を加え，さらにメチルアルコールを加えて 10 ml とする．バイアルに〔試験溶液の調製〕と同様に再精製水を採取し，段階的に調製した揮発性有機化合物混合標準液を再精製水 10 ml に対して 2 μl の割合でマイクロシリンジを用いて注入する．以下〔試験溶液の調製〕および〔試験操作〕②分析と同様に操作して各揮発性有機化合物及び内部標準物質のそれぞれの量（ng）とピーク高またはピーク面

積との関係を求める．

濃度の計算：検出された揮発性有機化合物の指示値を検量線に照らして試料1 l 中のそれぞれの各揮発性有機化合物の濃度を算定する．なお，総トリハロメタン（mg/l）の計算は，クロロホルム（mg/l），ブロモジクロロメタン（mg/l），ジブロモクロロメタン（mg/l）およびブロモホルム（mg/l）のそれぞれの量を合計して算出する．

【注解】 1) 本法は，気相の一定量をガスタイト型シリンジを用いて採取し，手動でガスクロマトグラフに注入するものである．本法の他に，加圧したバイアルから気相の一定量をサンプルグループに導入してガスクロマトグラフに注入する装置，サンプリングニードルでバイアルを加圧し，一定量を直接ガスクロマトグラフに導入する装置など種々のヘッドスペース自動注入装置が市販されている．

2) 本法の定量下限値は各々の揮発性有機化合物により異なるが，試料水 80 ml の場合 0.005～0.0005 mg/l である．また，定量下限値付近の測定精度は CV 約 20 %である．1) のヘッドスペース自動注入装置では，すべての測定対象化合物について定量下限値は 0.0002 mg/l であり，定量下限値付近の測定精度は CV 約 10 %である．

3) 本法では，物質の蒸気圧や気相と液相の平衡状態の相違により測定感度が異なる．したがって，測定に際してはそれぞれの揮発性有機化合物の感度を確認する必要がある．

4) シリコン製の凹凸のない平面のセプタムが利用しやすい．

5) 厚さ 0.05 mm 未満のポリテトラフルオロエチレンシート（テフロン）では，試験操作中に測定対象化合物が揮散する場合がある．

6) あらかじめポリテトラフルオロエチレンを裏張りしたシリコン製セプタムが市販されている．

7) 低濃度測定用および高濃度測定用のものを用意して使い分ける．

8) ガスタイト型シリンジは，使用に伴ってプランジャー部分が磨耗し，注入時に気相試料の漏れを生じる場合があるので注意が必要である．注入後のガスタイト型シリンジの洗浄は，メタノールで3回洗浄したのちに，N_2 ガスを激しく吹き付けて乾燥する．この操作をヘッドスペースガスを採取する直前にも行うとよい．

9) 塩化ナトリウムの添加は，試料の塩類濃度の違いによる測定値の変動を防ぐとともに，塩析効果による感度増加を考慮したものである．塩化ナトリウムが揮発性有機化合物で汚染されている場合には，あらかじめ 250～450° で 2～6 時間加熱したのちにデシケーター中で放冷し，できるだけ速やかに使用する．

10) 液相に対する気相の割合（15～30 %）をこの範囲にしないと，揮発性有機化合物の気液平衡が安定しない．

11) 絶対検量線法を用いる場合には内部標準液の添加を省くことができる．ただし，この場合にも等量のメタノールを加えなければならない．

12) 気液平衡温度 25° では，測定対象化合物のうちジクロロメタン，四塩化炭素，1,2-ジクロロエタン，1,1,2-トリクロロエタン，*cis*-1,3-ジクロロプロペン，*trans*-1,3-ジクロロプロペンおよびブロモホルムについて，本法で示した定量下限値が得られない場合がある．

13) スプリット方式は高濃度の揮発性有機化合物を含む試料を測定する場合に適した方法であり，大きなスプリット比を設定することにより比較的多量のヘッドスペースガスを注入することができる．スプリットレス方式および全量導入方式はキャリアガス流量により試料注入量が制限されるものの，ほぼ全量が分離カラムに導入されるため，低濃度試料の測定に適している．

14) 注入口インサート管には不活性処理を施したガラス製のものまたは石英製のものを用いる．

15) 揮発性有機化合物分析用の分離カラムとして内径 0.25～0.32 mm の DB-624，Vocol，TC Aquatic などが市販されている．

16) スプリットレス方式または全量導入方式を用いる場合，カラム槽の初期温度が高いと，特に短時間で溶出する化合物のピーク幅が広がり，分離および感度が低下する．したがって，カラム槽の初期温度を 20° ないしそれ以下に設定することが望ましい．この場合カラム槽を液化炭酸で冷却する必要がある．

17) 純度 99.999v/v %以上のもの．キャリアガス中の不純物による分離カラムや検出器フィラメントの劣化を防ぐために，モレキュラーシーブ，活性炭，シリカゲル等を充塡した精製管でキャリアガスを精製する必要がある．

18) カラム槽の最高昇温温度以上に設定する．

19) 卓上型質量分析計の中には，インターフェース部の余熱を利用してイオン源を加熱するものもある．このような装置では，インターフェイース部の温度を高めに設定する必要がある．また，イオン源の温度はフラグメンテーションに影響を及ぼす場合があるので，各々の分析条件で化合物のマススペクトルを測定しておく必要がある．

20) 質量分析計は，イオン源が汚れると感度が低下するばかりだけではなく，マススペクトルに異常を生じる．このため，それぞれの機器に指定された標準物質を用いて校正を行ない，正常値を外れた場合はイオン源を洗浄する．この場合には再度ガスクロマトグラフ質量分析計の調整および検量線の作成を行わなければならない．

21) 分子イオンおよびそれぞれの化合物に特徴的な

フラグメントイオンの中から，相対強度を考慮して選択する．実際の定量に用いるイオンは一つであるが，複数のイオンを測定してピーク面積比を求め，標準物質のそれと一致することを確認しておく．

22)　SIM 法では，各化合物の保持時間を参考にして，ここに示したイオンを複数のグループに分けて測定する．この場合，一つのグループで多数のイオンを測定すると，各々のイオンを測定する時間が過度に短くなり，感度が著しく低下する場合があるので注意が必要である．

23)　揮発性有機化合物の分配係数は化合物ごとに大きく異なり，また質量分析における相対感度にも差異がみられるため，本法では一律の定量範囲を設定することは難しい．ここでは，本法の測定対象化合物のうちで最も検出感度の低いプロモホルムについて，定量に用いる選択イオンのピークが S/N＝20 程度になるように質量分析計の感度を調整するとよい．

24)　バイアルから採取する気相の量は常に一定とする．

25)　原則として検量線作成に用いたものと同一のガスタイト型シリンジを用いる．恒温槽温度が 30° 以上の場合は，バイアルの気相の採取時にガスタイト型シリンジを同じ温度以上に保温する．

26)　定量は検出器などが安定しているときは，絶対検量線法によってもよい．ヘッドスペース法による対象農薬の TIC クロマトグラムを**図 IV** に示す．

ガスクロマトグラフ質量分析条件

カラム：DB－1301，0.25 mm i. d. ×60 m，膜厚 1.0 μm

カラム温度：40°（7 min）140～180°（8°/min 昇温）～260°（15°/min 昇温）

注入口温度：150°

ヘッドスペース部条件；試料：10 m*l*　バイアル温度：60°　バイアル放置時間：30 min

サンプルループ温度：130°

トランスファーライン温度：140°

試料注入量：1.0 m*l*

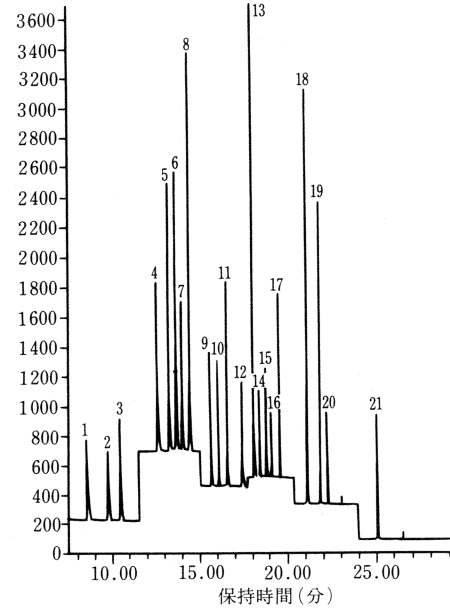


図 IV　ヘッドスペース法による揮発性有機化合物の TIC クロマトグラム

1) 1,1-ジクロロエチレン　2) ジクロロメタン
3) *trans*-1,2-ジクロロエチレン
4) *cis*-1,2-ジクロロエチレン
5) クロロホルム　6) 1,1,1-トリクロロエタン
7) 四塩化炭素　8) ベンゼン　9) 1,2-ジクロロエタン
10) トリクロロエチレン　11) 1,2-ジクロロプロパン
12) ジクロロブロモメタン
13) *cis*-1,3-ジクロロプロペン　14) トルエン
15) *trans*-1,3-ジクロロプロペン
16) 1,1,2-トリクロロエタン
17) テトラクロロエチレン　18) ジブロモクロロメタン
19) *m*-, *p*-キシレン　20) *o*-キシレン
21) ブロモホルム　22) 4-ブロモフルオロベンゼン
23) *p*-ジクロロベンゼン
揮発性有機化合物濃度各 0.5 μg/*l*

---

3)　ヘッドスペース・ガスクロマトグラフィーによる定量

3)-1　電子捕獲型検出器を用いたヘッドスペース・ガスクロマトグラフィーによる定量

本法で対象とする揮発性有機化合物はクロロホルム，四塩化炭素，1,2-ジクロロエタン，1,1-ジクロロエチレン，*cis*-1,2-ジクロロエチレン，*trans*-1,2-ジクロロエチレン，1,2-ジクロロプロパン，*cis*-1,3-ジクロロプロペン，*trans*-1,3-ジクロロプロペン，*p*-ジクロロベンゼン，ジクロロメタン，ジブロモクロロメタン，テトラクロロエチレン，1,1,1-トリクロロエタン，1,1,2-トリクロロエタン，トリクロロエ

チレン，ブロモジクロロメタンおよびブロモホルムの18種である[1,2]．

〔試　薬〕 ① 再精製水，メタノールおよび標準品：1) パージ・トラップ・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量〔試薬〕に同じ．

② 塩化ナトリウム：2) ヘッドスペース・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量〔試薬〕に同じ．

③ 各揮発性有機化合物標準溶液：各フラスコにメタノールを少量ずつ入れ，各標準品1 gをそれぞれ別のメスフラスコ中に精ひょうし，メタノールを加えて全量を50.0 m*l*とする．この各揮発性有機化合物標準溶液1 m*l*には揮発性有機化合物20 mgを含む．

④ 揮発性有機化合物混合標準液A：各揮発性有機化合物標準溶液のクロロホルム標準溶液5.0 m*l*，四塩化炭素標準溶液0.50 m*l*，ジブロモクロロメタン標準溶液5.0 m*l*，テトラクロロエチレン標準溶液4.0 m*l*，1,1,1-トリクロロエタン標準溶液2.0 m*l*，トリクロロエチレン標準溶液5.0 m*l*，ブロモジクロロメタン標準溶液5.0 m*l*およびブロモホルム標準溶液5.0 m*l*をとり，メタノールを加えて全量を200.0 m*l*とする．さらにその10.0 m*l*をとり，メタノールを加えて全量を100.0 m*l*とする．この混合標準溶液A 1 m*l*中には，クロロホルム50 μg，四塩化炭素5 μg，ジブロロクロロメタン50 μg，テトラクロロエチレン40 μg，1,1,1-トリクロロエタン20 μg，トリクロロエチレン50 μg，ブロモジクロロメタン50 μgおよびブロモホルム50 μgを含む．

⑤ 揮発性有機化合物混合標準溶液B：各揮発性有機化合物標準溶液の1,2-ジクロロエタン標準溶液5.0 m*l*，1,1-ジクロロエチレン標準溶液5.0 m*l*，1,2-ジクロロプロパン標準溶液5.0 m*l*，*cis*-1,3-ジクロロプロペン標準溶液1.0 m*l*，*trans*-1,3-ジクロロプロペン標準溶液1.0 m*l*，*p*-ジクロロベンゼン標準溶液5.0 m*l*，ジクロロメタン標準溶液5.0 m*l*および1,1,2-トリクロロエタン標準溶液2.0 m*l*をとり，メタノールを加えて全量を200.0 m*l*とする．この混合標準溶液B 1 m*l*中には，1,2-ジクロロエタン0.5 mg，1,1-ジクロロエチレン0.5 mg，1,2-ジクロロプロパン0.5 mg，*cis*-1,3-ジクロロプロペン0.1 mg，*trans*-1,3-ジクロロプロペン0.1 mg，*p*-ピクロロベンゼン0.5 mg，ジクロロメタン0.5 mgおよび1,1,2-トリクロロエタン0.2 mgを含む．

⑥ 揮発性有機化合物混合標準溶液C：各揮発性有機化合物標準溶液の*cis*-1,2-ジクロロエチレン標準溶液10.0 m*l*および*trans*-1,2-ジクロロエチレン標準溶液2.50 m*l*をとり，メタノールを加えて全量を20.0 m*l*とする．この揮発性有機化合物標準溶液C 1 m*l*中には，*cis*-1,2-ジクロロエチレン2.5 mgおよび*trans*-1,2-ジクロロエチレン1 mgを含む．

〔器具および装置〕 ① ガスクロマトグラフ：電子捕獲型検出器（ECD）付き．

② バイアル，ポリテトラフルオロエチレンシート，アルミニウムキャップ締め器および恒温槽：2) ヘッドスペース・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量〔器具および装置〕に同じ．

〔試料の採取〕 1) パージ・トラップ・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量〔試料の採取〕に同じ．

〔試験溶液の調製〕 2) ヘッドスペース・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量〔試験溶液の調製〕に同じ．ただし，内部標準溶液の代わりにメタノールを試料10 m*l*につき1 μ*l*を加える．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィーの条件

カ　ラ　ム：ヒューズドシリカキャピラリーカラム，25％フェニル・75％ジメチルポリシロキサン（0.53 mm i. d.×60 m，膜厚3.0 μm）

カラム温度：35～135°（4°/min）

検出器温度：250°

注入口温度：150°

キャリアーガスおよび流量：He，7～8 m*l*/min

メイクアップガスおよび流量：N_2，25 m*l*/min

試料注入量：1000 μ*l*

検出器：電子捕獲型検出器（ECD）

定　量：バイアル用ゴムせんを通して，試験溶液の気相をガスタイドシリンジを用いて一定量をとり，ガスクロマトグラフに注入する．得られたピークが標準物質の保持時間と一致することを確認し，ピーク高またはピーク面積を測定し，同時に作成した検量線によって各揮発性有機化合物の濃度を算出する．

検量線の作成[3]：対象とする揮発性有機化合物混合標準液 1.0～10.0 m*l* を段階的にとり，メタノールを加えて全量を 10.0 m*l* とし，検量線の作成に用いる．試料のかわりに精製水を，メタノールの代わりに段階的に希釈した混合標準溶液を用いて〔試験溶液の調製〕および定量の項に従って操作を行い，得られたピーク高またはピーク面積を測定し，検量線を作成する．

【注解】 1) 本法で対象とする揮発性有機化合物 18 種は ECD 検出器に対しそれぞれ感度が異なることから，定量範囲が異なる．このためそれらを A（クロロホルム，四塩化炭素，ジブロモクロロメタン，テトラクロロエチレン，1,1,1-トリクロロエタン，トリクロロエチレン，ブロモジクロロメタンおよびブロモホルム），B（1,2-ジクロロエタン，1,1-ジクロロエチレン，1,2-ジクロロプロパン，*cis*-1,3-ジクロロプロペン，*trans*-1,3-ジクロロプロペン，p-ジクロロベンゼン，ジクロロメタンおよび 1,1,2-トリクロロエタン）ならびに C（*cis*-1,2-ジクロロエチレンおよび *trans*-1,2-ジクロロエチレン）の 3 グループに分け，それぞれのグループごとに同時定量を行うものである．

2) 本法による定量範囲は，クロロホルム 0.5～5 μg/*l*，四塩化炭素 0.05～0.5 μg/*l*，ジブロモクロロメタン 0.5～5 μg/*l*，テトラクロロエチレン 0.4～4 μg/*l*，1,1,1-トリクロロエタン 0.2～2 μg/*l*，トリクロロエチレン 0.5～5 μg/*l*，ブロモジクロロメタン 0.5～5 μg/*l*，ブロモホルム 0.5～5 μg/*l*，1,2-ジクロロエタン 5～50 μg/*l*，1,1-ジクロロエチレン 5～50 μg/*l*，1,2-ジクロロプロパン 5～50 μg/*l*，*cis*-1,3-ジクロロプロペン 1～10 μg/*l*，*p*-ジクロロベンゼン 5～50 μg/*l*，ジクロロメタン 5～50 μg/*l*，1,1,2-トリクロロエタン 2～20 μg/*l*，*cis*-1,2-ジクロロエチレン 25～250 μg/*l*，および *trans*-1,2-ジクロロエチレン 10～100 μg/*l* である．また，それぞれの変動係数は 10～20 %である．

3) ヘッドスペース法によるガスクロマトグラム（**図 V**）および保持時間を**表 II** に示す．

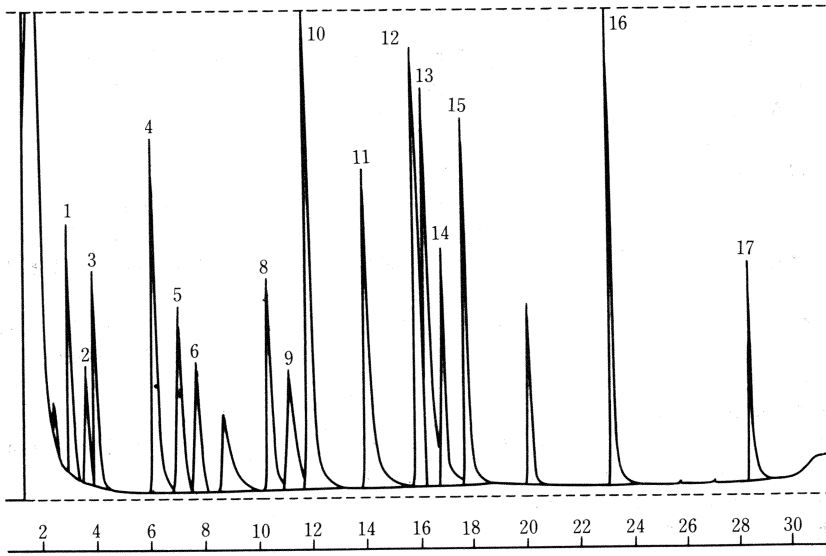


図 V　ヘッドスペース法による揮発性有機化合物のガスクロマトグラム
カ　ラ　ム：Vocol，0.53 mm i.d.×60 m，膜厚 3.0 μm
カラム温度：35～135°（4°/min　昇温）

表II　揮発性有機化合物の保持時間

ピークNo.	化合物	保持時間(分)	ピークNo.	化合物	保持時間(分)
1	1,2-ジクロロエチレン	3.11	10	ブロモジクロロメタン	11.99
2	ジクロロメタン	3.70	11	*cis*-1,3-ジクロロプロペン	14.09
3	*trans*-1,2-ジクロロエチレン	4.04	12	*trans*-1,3-ジクロロプロペン	15.96
4	クロロホルム	6.25	13	1,1,2-トリクロロエタン	16.33
5	1,1,1-トリクロロエタン	7.14	14	テトラクロロエチレン	16.94
6	四塩化炭素	7.80	15	ジブロモクロロメタン	17.86
7	1,2-ジクロロエタン	8.77	16	ブロモホルム	23.25
8	トリクロロエチレン	10.47	17	*p*-ジクロロベンゼン	28.46
9	1,2-ジクロロプロパン	11.23			

3)-2 水素炎イオン化検出器を用いたヘッドスペース・ガスクロマトグラフィーによる定量

本法で対象とする揮発性有機化合物は*o*-キシレン，*m*-キシレン，*p*-キシレン，トルエンおよびベンゼンの5種である[1]．

〔試　薬〕　①　再精製水，メタノールおよび標準品：1) パージ・トラップ・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量〔試薬〕に同じ．

②　塩化ナトリウム：2) ヘッドスペース・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量〔試薬〕に同じ．

③　揮発性有機化合物混合標準溶液：メスフラスコにメタノール少量を入れ，*o*-キシレン，*m*-キシレン，*p*-キシレン，トルエンおよびベンゼンの各標準品1.0 gをメスフラスコに精ひょうし，メタノールを加えて全量を50.0 m*l*とする．この混合標準溶液1 m*l*中には*o*-キシレン，*m*-キシレン，*p*-キシレン，トルエンおよびベンゼン各20 mgを含む．

〔器具および装置〕　①　ガスクロマトグラフ：水素炎イオン化検出器（FID）付き．

②　バイアル，ポリテトラフルオロエチレンシート，アルミニウムキャップ締め器および恒温槽：2) ヘッドスペール・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量の〔器具および装置〕に同じ．

〔試料の採取〕　1) パージ・トラップ・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量の〔試料の採取〕に同じ．

〔試験溶液の調製〕　3)-1 電子捕獲型株検出器を用いたヘッドスペース・ガスクロマトグラフィーによずる定量の〔試験溶液の調製〕に同じ．

〔試験操作〕　3)-1 電子捕獲型検出器を用いたヘッドスペース・ガスクロマトグラフィーによる定量〔試験操作〕同じ，ただし，ガスクロマトグラフィーの条件の検出器は水素炎イオン化検出器を用いる．

検量線の作成：揮発性有機化合物混合標準溶液0.050～10.0 m*l*を段階的にとり，メタノールを加えて全量を10.0 m*l*とし，検量線の作成に用いる．以下3)-1 電子捕獲型検出器を用いたヘッドスペース・ガスクロマトグラフィーによる定量，検量線の作成に同じ．

【注解】　1)　本法では対象とする揮発性有機化合物5種を同時定量することが可能で，その定量範囲はいずれの場合も0.010～2 mg/*l*で，変動係数は10～20％である．

4)　溶媒抽出・ガスクロマトグラフィーによる定量

本法で対象とする揮発性有機化合物はジブロモクロロメタン，四塩化炭素，クロロホルム，ブロモホルム，ブロモジクロロメタン，1,1,1-トリクロロエタン，1,1,2-トリクロロエタン，テトラクロロエチレン，トリクロロエチレンの9物質である．

これら揮発性有機化合物をヘキサンで抽出し，電子捕獲型検出器（ECD）を用いたガスクロマトグラ

フで測定し定量する方法である．

〔試　薬〕 ①　ヘキサン[1]：高純度の試薬で対象物質の保持時間付近にピークの生じないもの．

②　標準品：1)　パージ・トラップ・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量〔試薬〕に同じ．

③　各揮発性有機化合物標準原液[2]：各メスフラスコにヘキサンを少量ずつ入れ，各標準品1.0 g をそれぞれメスフラコに精ひょうし，ヘキサンを加えて全量を50.0 m*l* とする．この揮発性有機化合物標準原液1 m*l* 中には揮発性有機化合物20 mg を含む．

④　揮発性有機化合物混合標準液：揮発性有機化合物標準原液のジブロモクロロメタン標準原液1.0 m*l*，四塩化炭素標準原液0.25 m*l*，クロロホルム標準原液2.5 m*l*，ブロモホルム標準原液5.0 m*l*，ブロモジクロロメタン標準原液0.6 m*l*，1,1,1-トリクロロエタン標準原液1.0 m*l*，1,1,2-トリクロロエタン標準原液4.0 m*l*，テトラクロロエチレン標準原液1.0 m*l*，トリクロロエチレン標準原液4.0 m*l* を取り，ヘキサンを加えて全量を200 m*l* とする．さらに，その1.0 m*l* を取りヘキサンを加えて全量を100 m*l* とする．この揮発性有機化合物混合標準液1 m*l* にはジブロモクロロメタン1.0 μg，四塩化炭素0.25 μg，クロロホルム2.5 μg，ブロモホルム5.0 μg，ブロモジクロロメタン0.6 μg，1,1,1-トリクロロエタン1.0 μg，1,1,2-トリクロロエタン4.0 μg，テトラクロロエチレン1.0 μg，トリクロロエチレン4.0 μg を含む．

〔器具および装置〕 ①　共せん付き験管：50 m*l* 容量のもの．

②　ガスクロマトグラフ：電子捕獲型検出器（ECD）付き．

〔試料の採取〕 1)　パージ・トラップ・ガスクロマトグラフィー／質量分析による定量の〔試料の採取〕に同じ．

〔試験溶液の調製〕 試料40 m*l* を共せん付試験管にとり，ヘキサン10 m*l* を加えて密せんし，15～20秒間激しく振り混ぜたのち静置し，溶媒層を試験溶液とする．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィーの条件

3)　-1 電子捕獲型検出器を用いたヘッドスペース・ガスクロマトグラフィーによる定量の〔試験操作〕ガスクロマトグラフィーの条件に同じ[3]．

定　量[4]：試験溶液の一定量（2 μ*l*）をマイクロシリンジでとり，ガスクロマトグラフに注入する．得られたピークが標準物質の保持時間と一致することを確認し，ピーク高またはピーク面積を測定し，同時に作成した検量線によって各揮発性有機化合物の濃度を算出する．

検量線の作成：対象とする揮発性有機化合物混合標準液0.2～4.0 *ml* を段階的にとり，ヘキサンを加えて全量を100.0 m*l* とする．この各標準混合液を〔試験操作〕定量の項に従って操作を行い，得られたピーク高またはピーク面積を測定し検量線を作成する．

【注解】 1)　揮発性有機化合物分析に使用できるペンタンを用いてもよい．

2)　揮発性有機化合物標準原液の調製は，前項迄の調製した標準原液の引用によらず新たにヘキサン溶液として調製する．これは，本法での測定感度が各物質によって他の試験方法と大きく異なるために使用できないことによる．

3)　分離カラムはキャピラリーカラムを使用しているが，本法では対象物質が少ないことから従来使用している充塡カラムも使用してもよい．

4)　対象揮発性有機化合物の定量範囲および繰り返し分析精度は装置，測定条件によって異なるのが次のとおりである．

表 III　対象物質の定量範囲と繰り返し分析精度

化　合　物	定量範囲(ng)	分析精度(%)
ジブロモクロロメタン($CHBr_2Cl$)	0.004～0.08	5～10
四塩化炭素(CCl_4)	0.001～0.02	5～10
クロロホルム($CHCl_3$)	0.01～0.2	5～10
ブロモホルム($CHBr_3$)	0.02～0.4	5～10
ブロモジクロロメタン($CHBr_rCl_2$)	0.0024～0.048	5～10
1,1,1-トリクロロエタン(CH_3CCl_3)	0.004～0.08	5～10
1,1,2-トリクロロエタン($CHCl_2CH_2Cl$)	0.016～0.32	10～20
テトラクロロエチレン($CCl_2=CCl_2$)	0.004～0.08	5～10
トリクロロエチレン($CHCl=CCl_2$)	0.016～0.32	5～10

4.1.1.6　ウイルス試験

本法は，ヒトの腸管に由来する水中のウイルス検出に適用する．試験方法は，水中に混入している微量のウイルスを濃縮する「水中ウイルスの濃縮法」と濃縮液からウイルスを検出するための「水中ウイルスの検出法」からなる．

【注解】 1)　ヒトの腸管系ウイルスは，ヒトの腸管で増殖し，糞便とともに多量（糞便1gあたり10^6粒子程度）に排出される．そして，これらのウイルスがヒトの生活環境を取り巻く水系に混入し，ヒトに対して健康被害を与える可能性がある．ウイルスが最も多量に混入すると思われる下水中のウイルスの実態が明らかにされるにつれて，水中に混入している病原ウイルス（水中ウイルス）が，水質監視システムの新しい関心事となってきた．水中ウイルスを考慮した水質監視システムを確立するには，水系に混入している病原ウイルスを検出しなければならない．水中ウイルスは，その濃度が希薄であることから，多量の試料水を濃縮し，その濃縮物を検体としてウイルスを検出する必要がある場合が多い，

水中ウイルスには，ヒトに対して病原性を有するピコルナウイルス科エンテロウイルス属のポリオウイルス(1～3型)，コクサッキーウイルスA群(1～22，24型)，同B群(1～6型)およびエコーウイルス(1～9，11～27，29～34型)，ヘパトウイルス属のA型肝炎ウイルス，アデノウイルス科のアデノウイルス(1～47型)，レオウイルス科のレオウイルス(1～3型)およびロタウイルスをはじめ，未分類の小型球形粒子等が含まれる（文献1)．

これらの水中ウイルスは，生下水をはじめ，下水処理水，雑用水，河川水，地下水，飲料水，水泳プール水等，様々な環境水から検出されており（文献2～4)，ヒトに対する健康影響が危惧されている（文献5)．**表I**には，わが国で環境水から検出されたウイルスの概要をまとめた（文献2～4)．

水中ウイルスがヒトに及ぼす健康影響を調査・究明する足掛かりとして，一定の試験方法によって水中ウイルスを濃縮し，水環境中のウイルス汚染の実態を把握する必要がある．

文　献

1) Francki, R. I. B. *et al*.eds: Classification and Nomenclature of Viruses, Springer-Verlag, (1992)
2) 矢野一好ら：臨床とウイルス，**21**，17(1993)
3) Bitton, G.: Surver of Virus Isolation Data from Environmental Samples, U. S. E. P. A., (1985)
4) 矢野一好：衛生化学，**39**，381 (1993)
5) 金子光美監訳：飲料水の微生物学，技報堂出版(1992)

表 I　わが国における環境水からのウイルス分離状況

試料水	検体数	陽性率	調査定点	年次
生下水	838	80.6%	首都圏	'67～91
生下水	36	41.7	北九州	'71～72
生下水	216	32.4	京都	'75～80
生下水	121	15.7	神奈川	'77～79
沈殿汚泥	1417	81.7	首都圏	'67～91
沈殿汚泥	40	37.5	北九州	'71～72
最終沈殿池	438	19.4	首都圏	'67～91
最終沈殿池	69	40.6	北九州	'71～72
放流水	489	10.2	首都圏	'67～91
河川水	58	63.7	富山市	'79～80
河川水	17	82.3	大阪府	'78
河川水	310	64.2	名古屋	'81
河川水	39	77.0	首都圏	'88～90
雑用水	169	10.7	首都圏	'85～92

用いて5 m*l* に濃縮する．

フロリジルクロマトグラフィー：長さ30 cm，内径1.5 cmのクロマト管にフロリジル3 g[2]をヘキサンによる湿式で充塡し，さらに無水Na_2SO_4 3 gを積層する．

上記のヘキサン抽出液5 m*l* をカラムに注入し，少量のヘキサンで洗い，酢酸エチル・ヘキサン（2：98）100 m*l* で溶出する．溶出液はクデルナ・ダニッシュ型濃縮器を用いて2 m*l* に濃縮し，試験溶液とする[3]．

〔**試験操作**〕 1.2.1(5) 1) ガスクロマトグラフィーによる定性および定量（p.99）に同じ[4]．

【**注解**】 1) ジフェニルエーテル系除草剤は主に田植え前後の水田除草剤として広く使用されている．散布された除草剤の一部は甫場から河川に流出するため，河川水を水源とする水道水中に検出されることがある．ジフェニルエーテル系除草剤のうち水道水中に検出されるのは主にCNPとクロメトキシニルで，その時期は4～8月である．水道水中のCNPおよびクロメトキシニルの濃度はおおむね0.1 μg/liter以下であるが，時期によってはそれぞれ0.56 μg/literおよび0.21 μg/literに達した例もある．

ジフェニルエーテル系除草剤は急性毒性が低いにもかかわらず，毒性が問題にされたのは，製造原料にクロロフェノール類を使用することにより，製造過程で微量であるがダイオキシン類やジベンゾフラン類を含むためである．CNP粒剤中にはテトラクロロダイオキシン，ペクタクロロダイオキシンおよびテトラクロロジベンゾフランがそれぞれ，約150 μg/g，30 μg/g，15 μg/g含まれていたとの報告がある．しかし，その中には毒性の最も強い2,3,7,8-テトラクロロダイオキシンは検出されていない．

ジフェニルエーテル系除草剤の種類等については1.2.1(5) ジフェニルエーテル系除草剤の注解1)（p.98）を参照．

2) フロリジル（60～100メッシュ）は650°で3時間加熱したのち，デシケータ中で放冷したものを使用するが，フロリジルまたはフロリジルPRを130°以上の一定温度で一夜以上加熱したものを用いてもよい．

3) 本法による回収率は，CNP，NIPおよびクロメトキシニルを40 ngずつ添加した場合，それぞれ96.7%，96.1%および97.2%であった．

4) 本法による定量限界はCNP，NIPおよびクロメトキシニルのいずれも0.002 μg/literであった．

---

(41) 臭気物質[1]

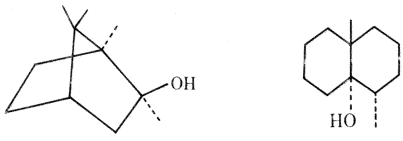
本法で対象とする臭気物質は2-メチルイソボルネオール（MIB），ジオスミン（trans-1，10-ジメチル-trans-9-デカロール）などをいう．

【**注解**】 1) ここでいう臭気物質は湖沼，貯水池，河川などに発生するかび臭物質をいう．この原因物質は二環性モノテルペンである2-メチルイソボルネオール（MIB）および二環性セスキテルペンであるジオスミン（trans-1,10-ジメチル-trans-9-デカロール）の二物質が確認されている（図I）．

水にかび臭を呈する問題は1800年代後半から報告例があるが，その原因となる生物とかび臭物質については長い間明らかにされなかった．1967～69年の間にGerberらとMedskerらによって放線菌からMIBとジオスミンを，またSaffermanらは藍藻類からジオスミンを産生することを確認し，構造式も明らかとなった．

日本では昭和26年神戸市干苅貯水池で発臭したのが初めてであり，以後北海道の大沼から九州長崎の貯水池まで全国的に発臭がみられ，水道水源池である湖沼，貯水池，河川で全国の40%以上で例年かび臭が発生し，霞ケ浦，印幡沼，江戸川，琵琶湖などが顕著である．これまでの調査で水源池でMIBが最高4 μg/liter，ジオスミンで最高2 μg/literが検出され，水道水中からはMIBが0.01～0.2 μg/liter検出されている．MIBおよびジオスミンは富栄養化した水域で増殖した放線菌，藻類などによって産生される代謝物であり，わが国ではMIBは放線菌*Streptomyces*属，藍藻*Phormidium tenue*，*Oscillatoria geminata*，*O. limnetica*によって産生され，ジオスミンは放線菌*Streptomyces*属，藍藻*O. animals*，*O. chlorina*，*O. splendida*，*O.amoena*，*Anabaena macrospora*，*A. spirovides*，*Aphanizomenon flos-aguae*によって産生されることが明らかになっている．この両物質は5～10 ng/literの低濃度で人がかび臭を感じることができ，種類および濃度によって土臭，かび臭，墨汁臭，土壁臭などを呈する．

また両物質は化学的に安定なために塩素処理など従来の浄水処理では分解除去できず，むしろ塩素処理によって体内に貯留したかび臭物質が水に溶出し原水よりも浄水が高い値を示す場合がある．このことから水源池でか



図I 2-メチルイソボルネオールおよびtrans-1,10-ジメチル-trans-9-デカロール（ジオスミン）の構造式

び臭が発生した所ではかび臭を含んだ水道水を供給することがしばしば起きている．MIB およびジオスミンを除去するために活性炭処理，オゾン＋活性炭処理が有効であるが，設備費や維持管理費が高いなどの経済的な面から現在わが国の水道では数箇所の浄水場で使用されているに過ぎない．しかしながら今後の普及が期待されている．かび臭物質の毒性については，急性毒性は水中に存在する濃度が低いことから問題ないと考えられている．変異原性についても Ames 試験（文献 3），umu-test（文献 2）によって MIB，ジオスミン共に変異原活性は認められていない．

---

1)　パージ・トラップ/ガスクロマトグラフィー/マスフラグメントグラフィーによる定量[1)2)]

〔**試　薬**〕 ①　標準品　i）MIB：純度 99.9% 以上

ii）ジオスミン：純度 98%以上

②　標準溶液：各標準品 10 mg をメタノールに溶解し 100.0 ml とする[3)]．この 10.0 μl をとり，精製水を加え 100.0 ml とする[4)]．

臭気物質標準溶液 1 ml＝10 ng 臭気物質

③　精製水[5)]：蒸留水またはイオン交換水を 10 分間煮沸して放冷する．使用のさい，窒素ガスで約 15 分間ばっ気して用いる．

④　NaCl[6)]：NaCl を約 300°，72 時間加熱したもの．

〔**器具および装置**〕 ①　パージ・トラップ装置[7)]：試料水中の臭気水中の臭気物質を追い出し，捕集管に捕集できるもの（**図 4.1.1-14**）．

②　加熱試料導入装置：捕集管を加熱して臭気物質の追出しに使用する．管の温度を 30 秒以内に 200° まで昇温でき，所定の温度を保持できるもの（**図 4.1.1-15**）．

③　捕集管[8)]：内径 4 mm のガラス管に Tenax GC 0.3 g を充填したもの（**図 4.1.1-16**）．使用する前に試験操作と逆の流路で窒素ガスを流し，管の中の空気を窒素で置換したのち，250° で 24～48 時間エージングする．

④　多重イオン検出器付ガスクロマトグラフ/質量分析計．

⑤　ガスクロマトグラフィー用カラム[9)]：ガラス製カラム（長さ 2～3 m，内径 2～3 mm）に 10% PEG-20 M，10% SE-30 または 10% Reoplex 400/クロモソルブ W（AW-DMCS）またはガスクロム Q（いずれも 60～80 または 80～100 メッシュ）を充填したもの

〔**試料の採取**〕 試料は採取容器に静かに採取し満水にして密せんする．5° 以下で運搬，保存し速やかに試験する[10)]．

〔**試験操作**〕

ガスクロマトグラフィー/マスフラグメントグラフィーの条件

ガスクロマトグラフ

カラム温度：120～150°C

注入口温度：150～200°C

キャリヤーガスおよび流量：ヘリウム 30ml/min

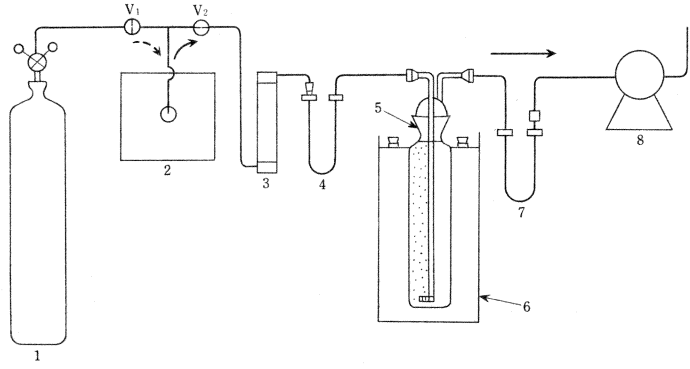
質量分析計

セパレーター温度：220°C，イオン源温度：250°C

イオン化電圧：70 eV（FI）

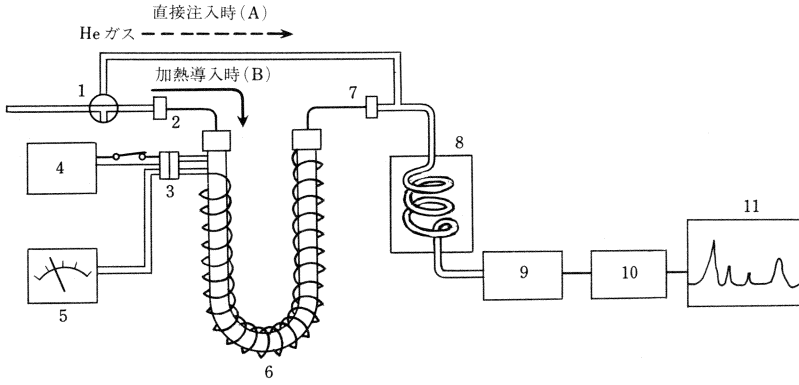
検出器：多重イオン検出器

測定質量数[11)]：m/z　95（MIB）および m/z 112（ジオスミン）



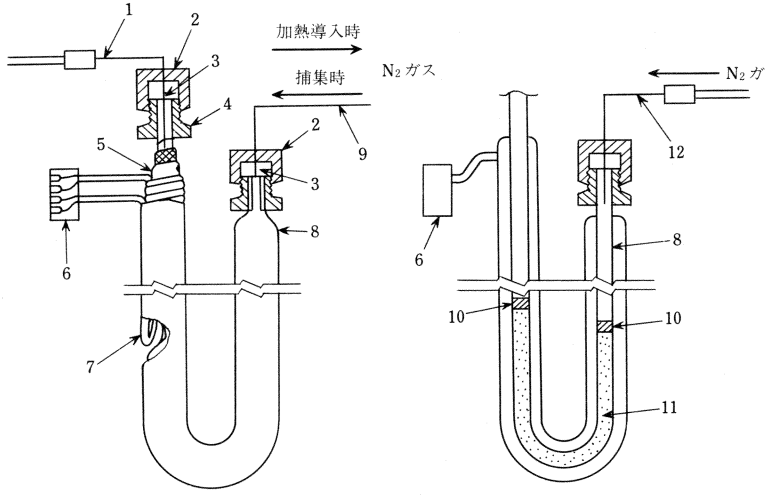
1：窒素ボンベ　　5：ばっ気びんおよびばっ気管
2：窒素バッグ
3：流量計　　6：温度調節器付水浴
4：窒素ガス中不純物除去管（7 と同じ）　　7：捕集管
8：真空ポンプ

図 4.1.1-14　パージ・トラップ装置



1：キャリヤーガス流路切換三方コック
2：キャリヤーガス入口計（加熱導入時）
3：コネクター
4：加熱導入装置電源
5：サーミスター温度計
6：捕集管
7：キャリヤーガス出口計（加熱導入時）
8：ガスクロマトグラフ
9：質量分析計
10：多重イオン検出器
11：記録計

図 4.1.1-15　加熱導入装置およびGC-MSの構成



（a）捕集および加熱導入時　　（b）エージング時

1：キャリヤーガス入口針（加熱導入時）
2：袋ナット
3：シリコンセプタム
4：袋ナット
5：ヒーター
6：コネクター
7：サーミスター
8：U型ガラス管
9：キャリヤーガス出口計（加熱導入時）
10：石英ウール
11：TENAX-GC
12：窒素ガス注入計（エージング時）

図 4.1.1-16　捕集管（捕集および加熱導入とエージング時の状態）

定　量：① 試料水中の臭気物質の捕集：捕集装置 V_1 を開き V_2 を閉じたのち，窒素バックに窒素ガスを充填する．ついで V_1 を閉じ V_2 を開ける．試料 100.0 m*l*(残留塩素を含む試料には 0.6% Na_2SO_3 溶液 1 m*l* を加える)をばっ気びんに入れ，NaCl 20 g を加えて溶解したのち，ばっ気管をばっ気びんに挿入し，ばっ気びんを 30° の水浴に入れる[12]．ついでばっ気管を窒素ガス中不純物除去管 (4) および捕集管 (7) に接続し，真空ポンプを用い 200 m*l*/min で窒素ガスを吸引し[13]，30 分間ばっ気して臭気物質を捕集管に捕集する[14]．

② マスフラグメントグラフィー：捕集管をパージ・トラップ装置から取りはずし，**図 4.1.1.15** のようにガスクロマトグラフィー質量分析計と連結する．キャリアーガス流路を加熱導入路(B)とし，キャリアーガスを捕集管を通してガスクロマトグラフ分離カラムに流す．ついで，捕集管を約 30 秒以内に 170～200° C に加熱[15]し，臭気物質をガスクロマトグラフ装置に導入する．1 分後捕集管の加熱を止め，キャリヤーガスをカラム流路(A)に切り換える．マスフラグメントグラフィーによって各臭気物質のフラグメントピークの高さまたはピーク面積を求める[16]．あらかじめ作成した検量線から各臭気物質を算出する．

検量線の作成：MIB およびジオスミン標準溶液 (0.1～1.0 m*l*) を段階的にとり，精製水で 100 m*l* とする．これを試料水と同様に操作し，得られたフラグメントピークの高さまたはピーク面積を測定し，これによって検量線を作成する．

【注解】 1) パージ・トラップ法は水中の臭気物質をばっ気 (パージ) により気相に移し，これを吸着剤 (TENAX GC) に捕集 (トラップ) して濃縮する方法である．

2) マスフラグメントグラフィー (mass fragment graphy) は被分析物質のマススペクトルから特徴的な質量イオン (m/z) を選んで連続的に記録し，保持時間に検出されるフラグメントピークを測定する方法で，Specific ion monitoring (SIM)，Selected ion monitoring (SIM) などと呼ばれている．検出感度は機種や装置の調査，測定物質によって異なるが，一般に ECD 検出器によるガスクロマトグラフィーと同程度である．本法はガスクロマトグラフィーと異なり，測定物質固有の質量イオンをモニタリングしてピークを得ることから選択性が高く，数個の固有の質量イオンを同時に測定することによって，測定物質の同定が容易となる．マスフラグメントグラフィーで定量する場合，まず測定物質のマススペクトルを取り，モニターすべき質量イオンを決める．質量イオンの選択は，カラム充填剤などのバックグランド，共存物質の妨害となるイオンをさけ，検出感度を高めるためには相対イオン強度の大きいものがよく，ベースピークを使用する場合が多い．また選択性を求めるため測定物質の特長を示す質量イオン，分子量の一番大きい分子イオンピークを使用することが多い．MIB(A)およびジオスミン (B) のマススペクトルを**図 I** に示す．

3) 本溶液は防曝型冷凍庫で－18～－20° で保存すると 1 年間以上安定である．

4) 精製水約 90 m*l* を入れた 100 m*l* メスフラスコにマイクロシリンジを用いて標準液 10 μl を採り，標準物質の揮散による損失を防ぐために針先を精製水中に入れ標準液を注入する．本溶液に NaN_3 を 0.1%の割合で加え，二重蓋の細口試薬びんに入れ，冷暗所に保存すると 1 年以上安定である．

5) 蒸留水またはイオン交換水をそのまま使用すると，マスフラグメントグラムのベースラインがみだれて測定できないことがあるので精製してから用いる．

6) NaCl はそのまま使用すると妨害ピークが出現する場合がある．

7) パージ・トラップ装置の概略を**図 4.1.1-14** に示した．本法は N_2 ガスを吸引して曝気するので外気からの汚染に注意する必要がある．N_2 ガスを加圧送気して曝気してもよい．このさい，各連結部をしっかり固定しないと加圧により試料水中の臭気物質がもれ測定誤差を与えることがある．

図の No.4 の N_2 ガス不純物除去管は，管の中に TENAX GC またはモレキュラシーブ 13 X を充填し，N_2 ガス中の不純物を吸着して除去する．また図の No.8 真空

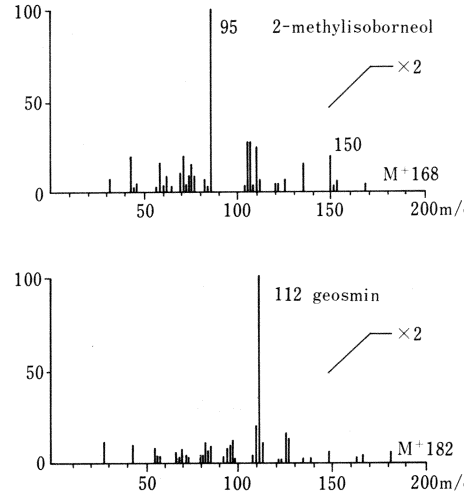


図 I　2-メチルイソボルネオールおよびジオスミンのマススペクトル

ポンプは排気量 25 liter/min 程度のものがよい．

8) 捕集管のエージングの際，N_2 ガスを試験操作と同じ流路で流すと，TENAX GC に含まれる不純物が充填剤以後の捕集管壁に付着し除去が困難である．このため逆の流路で N_2 ガスを流しエージングする．エージング後，捕集管の N_2 ガス流出側に付着した不純物をメタノールを浸ませた脱脂綿で十分に除去する．捕集管はU字管以外に直管を使用してもよい．

9) カラム PEG-20 Mを用いるとMIBとジオスミンの保持時間が比較的近以して分離し，MIBと構造が類似していて，水中からも検出することがある D-カンファー，ボルネオールとの分離もよい．カラム SE-30 を用いるときはMIBとジオスミン間の保持時間が PEG-20 M を用いたときよりも長くなるが，バックグラウンドが少ない利点がある．

10) 両物質は揮発性が高く，またある種の細菌によって分解されることから，試料によっては 24 時間後には臭気がなくなる場合もあるので，採取したら速やかに試験することが望ましい．試験が速やかに実施できない場合は，試料を採取現場でアンバーライト XAD-2 樹脂カラムに通し，臭気物質を吸着させて持ち帰りエーテルで溶出し，K・D 濃縮器で濃縮し試験溶液として保存する方法がある．この場合試験溶液は直接 GC/MS/SIM に供することができる．ただし 0.01 ppb の濃度を測定するには 10 liter の試料水を必要とする（文献 4）．

11) 測定質量数は MIB，ジオスミン共にベースピークを用いる．MIB のベースピーク m/z 95 を使用するとバックグランドが高くなる欠点があるが，カラム PEG-20 M を用いるとMIBとの分離に支障はない．MIB の 2 番目にイオン強度が大きい m/z 107 を使用するとバックグランドは少ないが，m/z 95 と比較して検出感度は約 1/10 である．ジオスミンの m/z 112 はバックグランドおよび他の物質の影響はない．

12) 水浴温度を高くすると，曝気管出口と捕集管入口の間に蒸気が凝結して捕集が悪くなる．また水浴温度が低いと捕集時間が長く必要となるので，30° が適当である．

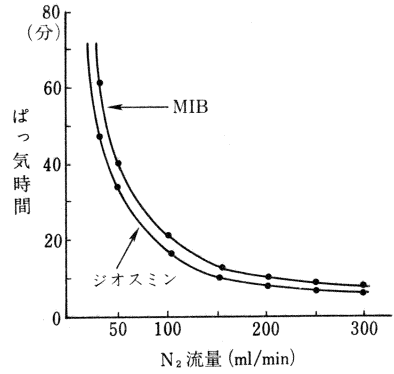


図 II　100%回収率に必要な窒素ガス量と曝気時間

13) 試料水が 100 ml の場合，N_2 ガス量 2 liter を用いて曝気すると両物質ともほぼ 100%が回収できる．図 II に示すように，回収率は 1 分間当りの N_2 ガス流量と曝気時間によって決まる．試料中に両物質が 1 ng/liter 以上の濃度があれば，測定条件を一定にすれば 100%以下の回収率でも再現性，感度ともよく測定できる．

14) 捕集管の温度が 40° 以上では捕集時に MIB およびジオスミンが TENAX GC より離脱することがある．

15) 昇温は，約 30 秒以内に行わないとピークがブロードになる．

16) MIB およびジオスミンの TENAX GC からの離脱は，瞬時に行われないことから，パージ・トラップによるピークの保持時間と直接注入によるピークの保持時間を比べるとパージ・トラップによる保持時間が少し遅くなる．

文　献

1) 梶野勝司：水道協会雑誌，53，29（1984）
2) 石橋良信：水道協会雑誌，57，30（1988）
3) 間崎真典，青山　幹：水道協会雑誌，56，24(1987)
4) 土屋悦揮，岡本敏彦：薬誌，98，124（1978）

(42)　低沸点有機ハロゲン化合物[1)]

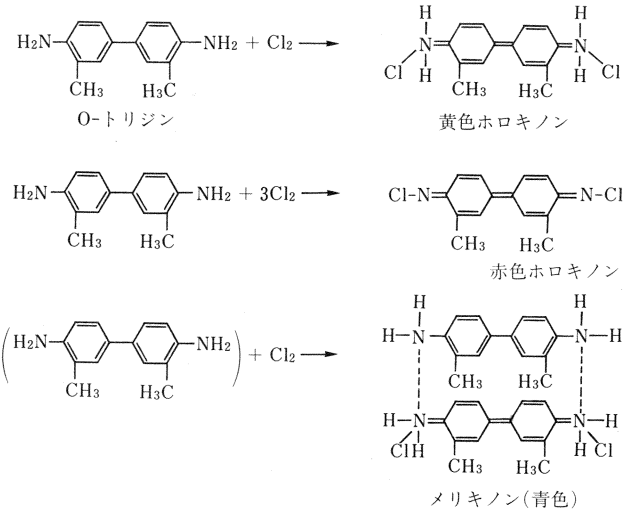
本法で対象とする低沸点有機ハロゲン化合物は 1，1-ジクロロエチレン[2)]，クロロホルム[3)]，1,1,1-トリクロロエタン[4)]，四塩化炭素[5)]，トリクロロエチレン[6)]，ブロモジクロロメタン[7)]，ジブロモクロロメタン[7)]，クロロピクリン[8)]，テトラクロロエチレン[8)]，ブロモホルム[10)] などをいう．

1)　ガスクロマトグラフィーによる定性および定量[11)]

1)-1　ヘッドスペース法による定性および定量[12)]

本法は溶媒抽出法に比較して測定濃度範囲がせまく，精度も劣るが妨害物質の影響を受けにくい．

〔試　薬〕 ①　標準品　i）1,1-ジクロロエチレン：純度 99%以上
ii）クロロホルム：試薬特級
iii）1,1,1-トリクロロエタン：純度 93%以上
iv）四塩化炭素：試薬特級
v）トリクロロエチレン：純度 99%以上



2)　本法はオルトトリジンの黄色の呈色反応を利用したもので，標準比色液として K_2CrO_4 と $K_2Cr_2O_7$ の混合物のリン酸緩衝溶液を用いているので，厳密には呈色と同一色調ではない．従来衛生試験法および日本水道協会上水試験方法で用いられてきたクロム酸標準液を用いると，実際の塩素濃度より低い測定値が得られるということが明らかになったので，衛生試験法 1990 年版から新しい調製法による標準比色列を用いることとなり，上水試験方法でも同じ改訂が行われた．

標準液調製用の緩衝液の pH は 6.5±0.05 の範囲になければならない．

3)　試薬をさきに比色管にとり，これに試料を加えないと呈色に誤差を生ずる．

4)　結合残留塩素が存在するときには，結合塩素による反応も同時に継続的に進行して呈色が濃くなって行くので，5 秒以内に比色する．しかし，その間にも呈色が進行しているので正の誤差を含むことは避けられない．

5)　通常のアンモニアクロラミンでは一応 5 分で呈色が完了するとされているが，クロラミンの種類によっては更に引続いて呈色が進行し，呈色の完了に 25～30 分を要する場合もあるといわれ，この呈色時間は一つの目安と考えるべきである．

6)　試料中に Fe^{3+} 0.3 mg/liter，Mn^{2+} 0.01 mg/liter 以上が共存すると，呈色と類似した色調を示して正の誤差を生ずるので，キレート試薬として CyDTA を加えて，妨害を除く．

7)　オルトトリジン法は Fe^{3+}，Mn^{2+}，NO_2^- などの干渉物質の影響をうけやすいので，試料の一部に亜砒酸塩 $NaAsO_2$ 溶液を加え，試験操作の違いによるオルトトリジン試薬の発色の差から，干渉物質，遊離残留塩素，結合残留塩素をそれぞれ分けて定量する方法がある．この方法は o-tolidine arsenite 法または OTA 法とよばれている．

8)　改訂前の K_2CrO_4・$K_2Cr_2O_7$ 標準比色列を用いて得られた値は，実際の残留塩素濃度より低い値となっているので，これを補正するには**表 I** に示した補正係数を乗ずればよい．

表 I　塩素濃度補正係数

塩素濃度 (Cl_0 ppm)	補　正　係　数
0.01～0.05	1.0
0.06～0.19	1.1
0.20～1.4	1.2
1.5～2.0	1.1

(14)　塩素要求量および塩素消費量

塩素要求量とは，水に塩素を注入して所定時間接触後において遊離残留塩素を残留するに必要な塩素量をいう．また，初めて残留塩素を認めるに必要な塩素量を塩素消費量という[1]．

〔試　薬〕　①　塩素水：塩素処理に液体塩素を用いる場合は，洗浄精製した塩素ガスを水に吸収させた塩素水を，また次亜塩素酸塩を用いる場合はその次亜塩素酸塩の溶液を用いる．塩素水の希釈には希釈水を用いる．

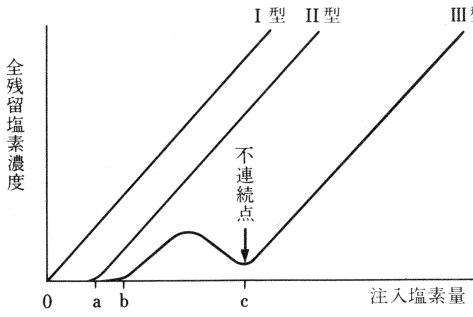


図 4.1.1-10　塩素要求量の作図

塩素水の有効塩素は使用前その一部をとって希釈水を用いて薄め，(13) 残留塩素にしたがって遊離残留塩素濃度を測定して，約 100 mg/liter に調製する[2]．

また必要あれば使用の都度その濃度をヨウ素滴定法によって測定する．すなわち塩素水 50 ml をとり，1 M KI 溶液 5 ml，8 N 酢酸 5 ml を加え，でんぷん試液 3 ml を指示薬として 0.025 N $Na_2S_2O_3$ 溶液で滴定する．

0.025 N $Na_2S_2O_3$ 溶液 1 ml = 0.886 mg Cl_2

② 希釈水：水 1 liter に塩素水 3 ml を加えたのち，直火で煮沸して残留塩素を除く．

〔**試験操作**〕 試料 200 ml[3] ずつを数個の共せんフラスコ[4] (300 ml) にとり，塩素水をビュレットからフラスコ内壁に付着しないように注意しながら，0.5，1.0，1.5，2.0 ml……加え[5]，密せんして混和し暗所に静置し，一定時間後に[6] (13) 残留塩素に従って，試料の残留塩素濃度を測定する[7][8]．

つぎに方眼紙上の縦軸に残留塩素濃度を，横軸に注入塩素量をとりそれぞれの測定値を用いて図 4.1.1-10 のように作図し，塩素要求量および塩素消費量を求める．

塩素要求量が 0 の水ではI型のようになり，通常はII型またはIII型のような線が描かれる[1]．

II型のような場合には残留塩素濃度が注入塩素濃度に比例して増加し始める点（a）の注入塩素量 (Cl_2 mg/liter) を求め，これを塩素要求量とする．この場合は塩素要求量 (Cl_2 mg/liter) = 塩素消費量 (Cl_2 mg/liter) である．

IIIのような場合には，b 点にいたる間は残留塩素を検出しない，さらに塩素注入量を多くしていくにしたがって残留塩素量（主として結合型）は増加してくるが，ある点をすぎると急激に減少して極端に少なくなる点 c を示し，さらに塩素注入量を多くすると，それに従って残留塩素量（主として遊離型）は増加する．

この場合，b 点を示すまでの注入塩素量は塩素消費量である．また，c 点を不連続点といい，この点までの注入塩素量を塩素要求量という．

結果を表示する場合は接触時間を併記する．

【注解】 1) 塩素消費物質を全く含まない試料があれば，試料に注入した塩素量と試料中の残留塩素量は全く等しいが，そのような精製水をつくるには十分の注意を払って塩素消費物質を除く操作をしなければならない．したがって図 4.1.1-10 に示したI型のような水は，自然には存在しないものと考えてよい．

試料水中の塩素消費物質は無機還元性物質や有機物であるが，その物質が結合塩素を生成しない化合物であればその被酸化反応速度に応じて残留塩素が減少するので，試料に塩素水を注入して一定時間後に残留塩素量を測定すれば，塩素注入量の少ない範囲では残留塩素が 0 であり，ある塩素注入量をこえる点ではじめて残留塩素が検出される．

その点までに加えた注入塩素は消費されて消失したのであるから，これを塩素消費量という．ここでは，結合塩素を生成するような物質が含まれていない場合を想定しているので，検出された残留塩素はすべて遊離残留塩素であるから，定義にしたがって塩素消費量と塩素要求量とが等しいことになる．

試料水中の塩素消費物質が NH_3 やアミノ酸のようにクロラミン型の結合塩素を生じる化合物であり，そのクロラミンが塩素消費反応を起こして分解される場合には，初めて結合残留塩素が検出される塩素注入量と，クロラミンが分解して遊離残留塩素が認められるに必要な塩素注入量には隔りが生まれ，後者を塩素要求量という．この場合塩素要求量とは，NH_3 やアミノ酸などのクロラミンが塩素によって分解消失した後に，遊離塩素が残留するようになるという意味をもっている．

このような塩素消費反応は，水道の浄水過程を含めて，水の塩素処理にとって重要な意義があり，水処理工程を管理するための重要な指標値として塩素要求量および塩素消費量を測定する．

水の汚染物質のうち代表的な窒素化合物である NH_3 について，クロラミン形成および塩素消費反応をまとめると次のようになる．

NH_3 に塩素水を加えると NH_3 の塩素化が起こってただちにモノクロラミン NH_2Cl を生成するが，他の還元物質が共存すれば還元物質による塩素消費反応が起こって

残留塩素は減少し，残った残留塩素はモノクロラミンを形成する．

塩素水を NH_3 に対して過剰に加えると，NH_2Cl がさらに塩素化されて $NHCl_2$ ジクロラミンを生じ，この段階では NH_2Cl，$NHCl_2$，HOCl の共存状態となり，つづいてクロラミンの分解による消失反応にともなって，見掛け上は主として $NHCl_2$ と HOCl が消失することになる．しかしこれらの反応速度は pH によって著しく異なり，また NH_3 と HOCl のモル比の僅かな差異によって反応経過が大きく異なるので，反応後の時間経過や温度条件の差によって，遊離残留塩素および結合残留塩素のパターンの多様な変化が起こる．

これら反応については（13）残留塩素の注解にも記載されているが，最も重要な反応は $NHCl_2$ の分解反応で，この分解はアルカリ性域で反応速度が速い．これらのことから主要な反応式を示すと次の通りである．

$$NH_3+HOCl \rightleftarrows NH_2Cl+H_2O \quad (1)$$

$$NH_2Cl+HOCl \rightleftarrows NHCl_2+H_2O \quad (2)$$

$$2NHCl_2+OH^- \longrightarrow N_2+HOCl+2HCl+Cl^- \quad (3)$$

（3）式の反応は OH^- を消費して H^+ を生成する反応であるから，緩衝力の少ない水では反応の進行に伴って pH が下降して反応速度が遅くなるものと考えられる．

また（3）式の反応は，水中の窒素化合物を N_2 として消失させる反応であるとともに，結合塩素の分解消失に伴って遊離塩素を生成する反応でもある．

その結果，注入塩素量が増加したほうが残留塩素が少なくなるという逆現象が認められ，さらに塩素注入量を増加させると再び残留塩素量が増加するという変曲点を生じる．この変曲点を不連続点 break point とよび，これ以上に塩素注入量を増加させれば遊離残留塩素だけが増加することになる．またこのような反応系全体を不連続点反応，この反応系を利用した処理を不連続点塩素処理と名づけている．

不連続点曲線の形は，NH_3 だけが溶存する溶液の場合でも pH，温度，時間経過によって異なるが，1 例としての概念図を**図 I** に示しておく．また実際の原水の処理のさいには，他の溶存物質の複雑な系の影響を受けるので，さらに多様な変形を受けるものである．

NH_3 の完全分解に必要な Cl_2 量は次式より

$$2NH_3+3Cl_2 \longrightarrow N_2+6HCl$$

NH_3-窒素：Cl＝1：7.6（重量比）である．

塩素要求量の測定は，上水道などの浄水処理施設の水質管理を行ううえで重要であり，フェノール臭，Fe，Mn の除去，その他の物質の酸化分解を行うなどの際の，塩素注入量を定めるための基礎試料となる．このように浄水過程の前段階で水質改善のために加える塩素を前塩素といい，浄化後殺菌のために加える塩素を後塩素という．

2）　試料に加える塩素水の量が多くなる場合には，濃度計算の際に容量誤差補正を行う必要がある．日本水道協会上水試験方法では塩素水の残留塩素濃度を 50 mg/liter としているが，容量誤差補正の必要性を減ずるためにここでは 100 mg/liter とした．塩素要求量が 5 mg/liter をこえるような試料では 200 mg/liter の塩素水を使うこともある．

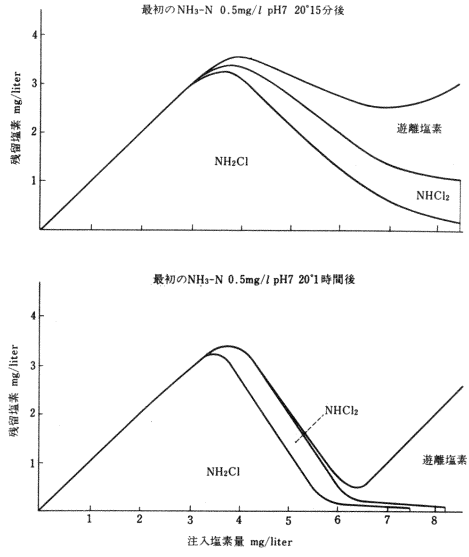


図 I　注入塩素量

3）　試料の量は適当に変えてもよいが，少ないときは誤差が大きくなる．

4）　褐色びんまたは褐色フラスコを用いると便利である．

5）　加える塩素水の最少量を 0.5 m*l* としたが，試料の塩素消費量の大小によって添加量を加減し，最少の添加量で残留塩素がほとんど 0 になるようにする．

6）　通常 1 時間程度反応させることによってほぼ一定の結果が得られるようになるが，塩素要求量は，温度，

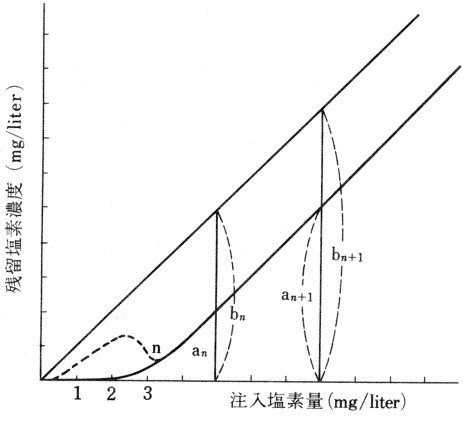


図 II　塩素要求量測定結果の作図

pH，接触時間などの影響を受けるので，実際の塩素処理における条件で行うことが望ましい．

7)　塩素要求量を試験するさい，あらかじめアンモニア性窒素を測定しておけば，概略の塩素要求量が推定でき，塩素水の注入量を定めるための参考になる．

8)　汚染の少ない水の場合は次のような簡易法で，塩素要求量を求めることができる．

簡易法：試料を 200 ml ずつ数個の共せん三角フラスコにとり，それぞれに塩素水 1，2，4，8 ml……を加え，密せんして混和したのち，暗所に 1 時間静置する．このさい水温がなるべく変化しないことが望ましい．別に希釈水 200 ml ずつを数個の共せんフラスコにとり，これにも試料と同量の塩素水を加えて混和する．ついで塩素水を加えた試料と希釈水について遊離残留塩素を測定し，同じ量の塩素水を加えた試料および希釈水について得られた値をそれぞれ an，bn とする．an が bn に対して約 35～70%の範囲にあるものを 2 組以上選び，それぞれの組について

$$(\mathrm{bn}-\mathrm{an})\times\frac{\text{試料の採取量 m}l+\text{塩素水の使用量 m}l}{\text{試料の採取量 m}l}$$

を算出し，この値の平均値を塩素要求量（Cl_2 mg/liter）とする．

塩素要求量の測定結果は**図 II** のようになるので，外挿によって塩素要求量を求めることになる．図中の点線は総残留塩素の測定値を測定した場合を想定したものであるが，塩素要求量 n までの残留塩素はほとんど結合残留塩素である．

文　献

1)　Palin, A. T.：Chemistry and Control of Water Chlorination (1973)

(15)　アンモニア性窒素

アンモニア性窒素とは，アンモニウム塩をその窒素量をもって表したものである[1]．

水中のアンモニア性窒素は，し尿，工場排水などの混入によって生ずるもので，水の汚染を推定するのに有力な一指標となる[2]．

しかし深層水中には，硝酸性窒素が還元されてアンモニア性窒素となっていることも多いから，深層水の場合は，アンモニアを検出しても汚染されているとみることはできない場合がある[3]．

また飲料水消毒のさい塩素の効果および使用量に影響をおよぼす[4][5]．

【注解】　1)　アンモニア性窒素（NH_3-N）とは水に溶解しているアンモニウム塩の窒素を意味し，アンモニアを窒素量として表すことから NH_3-N として表す．またアンモニウムイオン（NH_4^+）で示すこともある．自然界に存在する NH_3-N は有機物が腐敗，分解する過程で同時に発生する CO_2 と結合し，$(NH_4)_2CO_3$ の形で存在し，さらに NH_4^+，水酸化アンモニウム，塩化アンモニウムなどの形で水中に存在するものと考えられる．雨水中の NH_3-N は痕跡程度炭酸塩として存在し，時には大気中に SO_2 が多い場合，$(NH_4)_2SO_4$ の形で存在することがある．

2)　NH_3-N は，生物の死骸あるいは動物の排泄物中の有機物の分解過程の最初に $(NH_4)_2CO_3$ を多量に生成することや，尿中の尿素からも NH_3-N に変化することから，NH_3-N の検出は，近い時点での汚染の指標となる．また工場排水，下水の混入によっても生じる．NH_3-N 自体は衛生上無害であること，飲料水が病原生物に汚染され，または病原生物に汚染されたことを疑わせることを示す指標としては一般細菌，大腸菌群等で十分であるとの理由から昭和 53 年（1978 年）厚生省令第 56 号により省令の水質基準から削除された．

3)　地下水では，田や畑の腐蝕土，肥料，し尿などから NH_3-N が移行し検出することがある．しかし地表から地下水に移行する間に，微生物によって酸化され硝酸となる．一方深井戸などでは，微生物の作用によって硝酸から NH_3-N に還元される．また Fe 含量の多い地層を通過する時に化学的に還元され NH_3-N を生じる．

4)　NH_3-N が存在すると，塩素処理によりクロラミンを生じ殺菌力を低下させる．さらに塩素処理を行い不連続点処理によりアンモニアを除去できるが，1 mg/liter のアンモニアは約 7.6 mg/liter の塩素を消費し，過量の塩素処理によって，水中にフミン酸類などの有機物が存在すると塩素と反応しトリハロメタン等の有機塩素化合物の生成を増加させる．

5)　試験室内にアンモニアガスが存在する場合，試料や試薬類が汚染されることがある．NH_3-N を測定するさいには，精製水や試薬の汚染や試験室内の環境に十分注意する必要がある．

1)　インドフェノール法による定量[1]

本法は再現性がよく，硬度の高い水や海水の測定に適した方法である．

〔試　薬〕　①　フェノールニトロプルシッドナトリウム溶液[2]：フェノール 5 g およびニトロプルシッドナトリウム 25 mg を水に溶かして 500 ml とする．冷暗所に保存すれば 1 カ月間は安定である．

②　次亜塩素酸ナトリウム溶液[3]：NaClO 溶液（100/C）ml（C は有効塩素濃度%）および NaOH 15 g

60) 非イオン界面活性剤[1]

ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤にのみ適用できる．

(1) テトラチオシアノコバルト(II)酸による定量[2]

本法は臭化水素酸分解による定量法より操作が容易であるが，特異性および鋭敏性が劣る．

〔試　薬〕 ① 精製水：イオン交換樹脂層を通したのち，蒸留したもの．

② 強酸性陽イオン交換樹脂[3]：低架橋度(ジビニルベンゼン含量4～8%，50～100 mesh)の強酸性陽イオン交換樹脂50 gを 5% HClとともに樹脂精製用カラムに気泡が入らないように充てんする．これに 5% HCl 500 ml，次いで 5% NaCl 溶液 500 ml を流速約5 ml/minで流出させる．さらに同様の操作を2回繰り返したのち，5% HClを流し，最後に流出液のpHが中性になるまで精製水で洗浄する．さらにメタノール 100 ml を流して樹脂を洗浄したのち，カラムから取り出し，メタノール中に保存する．なお，メタノール溶出液が322 nmにおいて吸光度を有する場合は，HCl，NaClおよびメタノールによる洗浄を繰り返す[5]．

③ 強塩基性陰イオン交換樹脂[4]：低架橋度（ジビニルベンゼン含量4～8%，50～100 mesh）の強塩基性陰イオン交換樹脂50 gを，5% NaOH溶液とともに樹脂精製用カラムに気泡が入らないように充てんする．これに 5% NaOH 溶液 1000 ml を約5 ml/minの流速で流出させる．次いで 5% $(NH_4)_2SO_4$ 溶液 500 ml，5% HCl 500 ml，5% $(NH_4)_2SO_4$ 溶液 500 ml，5% NaOH 500 ml の順に同様の流速で流し，最後に流出液のpHが中性になるまで精製水で洗浄する．さらにメタノール 100 ml で樹脂を洗浄したのち，カラムから取り出し，メタノール中に保存する．なお，メタノール溶出液が322 nmにおいて吸光度を有する場合には，上記の操作を繰り返す[5]．

④ テトラチオシアノコバルト(II)酸溶液：NH_4SCN 125 gに精製水50 ml を加え，60～70℃に加温して溶かす．別に $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 56 gを精製水10 ml に懸濁させたものを，先の NH_4SCN 溶液に加え，精製水で全量を200 ml とする．この溶液をベンゼン50 ml で洗浄し，洗浄液が322 nmにおいて吸光度を示さなくなるまで洗浄を繰り返す．

⑤ 非イオン界面活性剤標準液：ヘプタオキシエチレン-*n*-ドデシルエーテル0.100 gをメタノールに溶かし100 ml とする．用時にこれを精製水で20倍に希釈し，0.05 mg/ml の溶液を調製する．

〔器具および装置〕 ① クロマト管：ガラス製クロマト管(2.5 cm i. d.×30 cm)で，下端にガラスウールまたはグラスフィルターを有し，コック付きのもの．

② イオン交換樹脂カラム[6]：ガラス製クロマト管(1 cm i. d.×30 cm)の下端にガラスウールまたはグラスフィルターを詰め，これに強塩基性陰イオン交換樹脂を約10 cmの高さに充てんし，次いで上部にガラスウールを軽く詰めたのち，強酸性陽イオン交換樹脂を約10 cmの高さに充てんしたもの，使用のつどメタノール 100 ml で洗浄し，溶出液が322 nmにおいて吸光度を示さないことを確認する（**図 4.1.1-14**）．

③ 泡沫濃縮装置：**図 4.1.1-15** に示すもので，ガラスろ過板より上部排水口までの容量が約1000 ml のもの，またはこれに準ずるもの．

〔試験溶液の調製〕 試料1000 ml[7]（ヘプタオキシエチレン-*n*-ドデシルエーテルとして0.05～0.5 mg）に NaCl 100 g，$NaHCO_3$ 5 gを溶かし，泡沫濃縮装置に入れ[8]，酢酸エチル 100 ml を積層し，水洗した N_2 ガスまたは空気を

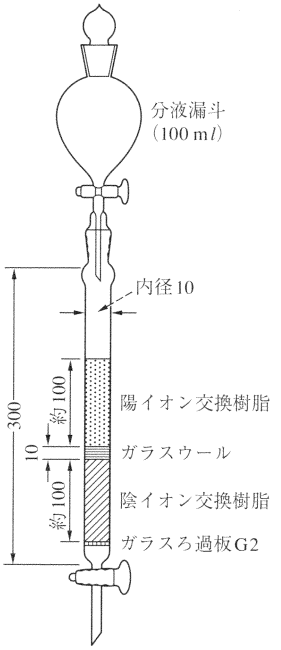


図 4.1.1-14　イオン交換樹脂カラム(単位：mm)

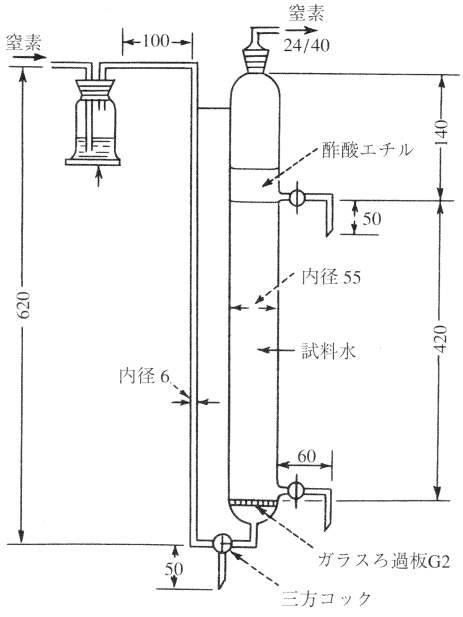


図 4.1.1-15　泡沫濃縮装置(単位：mm)

500～800 ml/min の速度で 10 分間導入して抽出し，酢酸エチル層を分取する[9]．さらに酢酸エチル 100 ml を用いて同様の抽出操作を行い，分取した酢酸エチル層を合わせ，これを精製水 30 ml で洗浄する[10]．

次に酢酸エチル抽出液をロータリーエバポレーターで減圧留去したのち，残留物をメタノール 5 ml に溶かす．次いで，この溶液をイオン交換樹脂カラムにのせ，樹脂上端まで流したのち，さらにメタノール 80 ml を約 5 ml/min の速度で流し，溶出液を採取する．

ロータリーエバポレーターを用いて溶出液中のメタノールを留去したのち，残留物をメタノール 1ml に溶かし[11]，精製水 20 ml を加え，これを試験溶液とする．別に試料 1000 ml を用いて同様に操作したものを試験対照液とする[12]．一方，精製水 1000 ml を用いて同様の操作を行い，これを試薬ブランク溶液とし，さらに別の精製水について同様に操作したものを試薬ブランク対照液とする[13]．

〔試験操作〕 NaCl 7 g を入れた 2 個の分液漏斗に試験溶液および試薬ブランク溶液を別々に入れ，それぞれテトラチオシアノコバルト(II)酸溶液 3.5 ml を加えて軽くかくはんし，10 分間静置する．次いでベンゼン 10 ml を加えて 5 分間振とうしたのち，ベンゼン層を分取する[14]．

別に，試験対照液および試薬ブランク対照液は，テトラチオシアノコバルト(II)酸溶液のかわりに精製水 3.5 ml を用いて試験溶液と同様に操作する．

試験溶液から得られたベンゼン層は試験対照液から得られたベンゼン層を対照として，波長 322 nm 付近で吸光度(A) を測定する[15)17)]．別に試薬ブランク溶液から得られたベンゼン層は試薬ブランク対照液から得られたベンゼン層を対照として同様に吸光度(B)を測定する[16)～18)]．得られた吸光度 A より B を差し引き，非イオン界面活性剤の吸光度を求める．

あらかじめ作成した検量線から非イオン界面活性剤をヘプタオキシエチレン-*n*-ドデシルエーテルの濃度(mg/l) として求める．

検量線の作成：非イオン界面活性剤標準液 0，2，4，6，8，10 ml をとり，精製水を加えて 20 ml とする．以下，〔試験操作〕に従い操作し，非イオン界面活性剤標準液 0 ml から得られたベンゼン層を対照として吸光度を測定し，検量線を作成する．

【注解】

1) 水溶液中でイオンに解離することなく分子形態で，耐硬水性，低泡性などの優れた界面活性作用を発揮する．また親水性，親油性のバランス(HLB 値)の混合調製による利用も可能なため，陰イオン界面活性剤に次いで生産量，消費量が多く，洗剤以外にも化粧品，化学製品，繊維，食品添加物などに幅広く使用されている．

親水基の種類によって，ポリエチレングリコール型と多価アルコール型に分けられる．ポリエチレングリコール型の代表的なものとして，ポリオキシエチレンアルキルエーテル $R-O-(C_2H_4O)_n-H$，ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル $R-C_6H_4-O-(C_2H_4O)_n-H$，ポリオキシエチレン脂肪酸エステル $R-COO-(C_2H_4O)_n-H$ などがある．

哺乳動物に対する急性毒性は，アルキル基の長さや，エチレンオキシド(EO)付加モル数によって異なるが，ポリオキシエチレン脂肪酸エステルの毒性は低い．ポリオキシエチレンアルキルエーテルの LD_{50} 値は，ラットおよびウサギに対する経口投与で約 1000 mg/kg 以上，ラット腹腔内注射で 125～250 mg/kg，魚類に対する毒性は約 0.7～3 mg/l である．

ポリオキシエチレンアルキルエーテル，ポリオキシエチレン脂肪酸エステルは，ともに生分解性は良好であるが，ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルは生分解性が悪く，また生分解によって毒性の高いアルキルフェノール化合物を生成する．この中には内分泌かく乱作用を示す物質もある．

2) 本法は非イオン界面活性剤が，青色のテトラチオシアノコバルト(Ⅱ)酸錯体を形成し，ベンゼン，ジクロロメタン，1,2-ジクロロエタン，クロロホルムなどの有機溶媒に抽出されることを利用し，得られた錯体抽出液の吸光度を測定し，ヘプタオキシエチレン-*n*-ドデシルエーテル $C_{12}H_{25}O(CH_2\cdot CH_4\cdot O)_6CH_2CH_2OH$ として表示する方法である．

錯体抽出液は波長 322 nm および 620 nm 付近に吸収帯があり，322 nm における吸光度は 620 nm の吸光度と比較して感度が高く，定量限界は測定波長 322 nm を用いた場合 10 mm セルで 0.05 mg/l，30 mm セルでは 0.02 mg/l，また波長 620 nm を用いた場合は，30 mm セルで 0.1 mg/l である．

本法で測定される非イオン界面活性剤は EO 3～13 モルのものである．

本試験法の概要を**図 I** に示す．

本法の比色定量法は，アメリカせっけん洗剤工業会，JIS K 0102-1986，上水試験方法(1993)で採用されている．

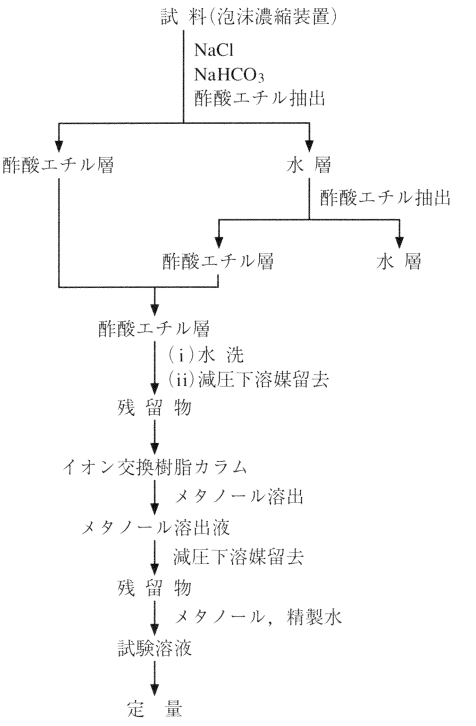


図 I　テトラチオシアノコバルト(II)酸による定量試験抽出操作の概略

また，そのほかに原子吸光光度法として，ヨウ素ビスマス法，チオシアン酸コバルト法などが知られている．

3) 市販品では，Dowex 50 WX-8(H 型)またはこれと同等以上の性能を有するもの．

4) 市販品では，Dowex 1 X-8(Cl 型)またはこれと同等以上の性能を有するもの．

5) 322 nm の吸収が除去できない場合は，できる限り吸光度の低いものを使用する（10 mm セルを用いた場合，吸光度 0.01 以下）．620 nm の波長を用いて測定する場合は，この操作を省略してもよい．

6) 通常，同一カラムを 10 回使用程度で樹脂を交換することが望ましい．

7) 試料採取後，ただちに試験することが望ましいが，ただちに試験できない場合には冷暗所に保存するか，または試料に NaN_3 を 1 g/*l* の割合で添加し保存してもよい．

8) 試料を酢酸エチルで抽出する場合，乳化しなければ，分液漏斗で振とう抽出してもよい．

9) 抽出後，分離した酢酸エチルは上部排水口から分液漏斗中に移し，混入した水層は泡沫濃縮装置中に戻す．

10) 必要があれば，乾いたろ紙でろ過するか，無水 Na_2SO_4 で脱水してもよい．

11) メタノール 1 m*l* で溶解しない場合には，さらに 1 m*l* を加えてもよい．容器の器壁全体にメタノールが行きわたる程度に加える．

12) 試験対照液は試料中の 322 nm の妨害吸収を補正する目的で，テトラチオシアノコバルト(II)酸溶液添加以外の全操作を行う．波長 620 nm の吸光度で測定する場合，試験対照液の操作を省略してもよい．

13) 試薬の調製によって妨害物質を除去しても，なお試薬に混入する紫外部吸収物質およびテトラチオシアノコバルト(II)酸活性物質によって 322 nm 付近に吸光度を示すことがある．これらの誤差を補正するため，精製水を用いて試薬ブランク溶液および試薬ブランク対照液を調製する．波長 620 nm の吸光度で測定する場合，試薬ブランク溶液および試薬ブランク対照液の操作を省略してもよい．

14) ベンゼン層が濁っている場合には遠心するとよい．また濃度が高い場合にはベンゼンのかわりに，1,2-ジクロロエタンで抽出し，620 nm で測定してもよい．抽出溶媒としてベンゼンを用いた場合と 1,2-ジクロロエタンを用いた場合では，対象となる非イオン界面活性剤は異なる．1,2-ジクロロエタンで抽出される非イオン界面活性剤は，ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル，ポリオキシエチレンアルキルエーテルおよびポリオキシ脂肪酸エステルの EO 3～20 モルのものである．1,2-ジクロロエタンで抽出した場合は，水層との分離が悪く，322 nm でのブランク値が高くなる．

15) 試験溶液自体の 322 nm 付近の吸収〔テトラチオシアノコバルト(II)酸不活性の吸収〕を差し引くため，試験対照液を対照として測定する．

16) 試薬に由来する吸光度を求めるため，試薬ブランク対照液を対照として測定する．

17) おのおのの溶液をベンゼンを対照として測定し，吸光度 A および B を計算で求めてもよい．

18) 試験溶液吸光度(A)には，非イオン界面活性剤による吸光度のほかに，試薬からのコバルト錯体活性物質による吸光度(B)が加算されているので，これを差し引く．

試薬ブランク溶液の吸光度(B)が 0 の場合は，試薬ブランク溶液および試薬ブランク対照液の操作を省いてもよい．

文　献

1) 小林規矩夫ら：衛生化学，26，92（1980）
2) 足立昌子，小林　正：衛生化学，34，1（1988）

---

(2) ガスクロマトグラフィーによる定量[1)]

本法は操作が煩雑であるが，4.1.1.3 60)(1)より，特異性および鋭敏性が優れている．

〔試　薬〕 ① 精製水：4.1.1.3 60)(1)〔試薬〕精製水に同じ．

② 強酸性陽イオン交換樹脂：4.1.1.3 60)(1)〔試薬〕と同様に調製する．

③ 強塩基性陰イオン交換樹脂：4.1.1.3 60)(1)〔試薬〕と同様に調製する．

④ 酢酸：精密分析用試薬．

⑤ 臭化水素酸-酢酸溶液：臭化水素酸および酢酸それぞれ同量を使用時混合し調製する．

⑥ 非イオン界面活性剤標準液：4.1.1.3 60)(1)〔試薬〕に同じ．

〔器具および装置〕 ① クロマト管：4.1.1.3 60)(1)〔器具および装置〕に同じ．

② イオン交換樹脂カラム：4.1.1.3 60)(1)〔器具および装置〕に同じ．

③ 泡沫濃縮装置：4.1.1.3 60)(1)〔器具および装置〕に同じ．

④ ガスクロマトグラフ：水素炎イオン化検出器付き．

〔試験溶液の調製〕 試料 1000 m*l*（ヘプタオキシエチレンドデシルエーテルとして 0.005～0.050 mg）を 4.1.1.3 60)(1)の項に従って抽出操作を行う．イオン交換樹脂カラムを通したメタノール溶出液はロータリーエバポレーターで溶媒を留去したのち，残留物をメタノール約 1 m*l* に溶かし，これを 5 m*l* 硬質アンプル中に移し入れる[2)]．蒸留フラスコはさらに，少量のメタノールで洗浄し，同様にアンプル中に移し入れる．アンプルは水浴中で約 60 ℃ に加温し，N_2 ガスを吹き込みながら，メタノールを揮散させ，十分乾燥させる．

また，精製水 1000 m*l* を用いて試料と同様の操作を行い対照試料とする[3)]．

〔試験操作〕ガスクロマトグラフィーの条件例[4)]

試料注入部と検出部温度：150 ℃
カラム：10 % アピエゾン L（3～4 mm i.d. × 3 m）60～80 mesh
カラム温度：120 ℃
キャリヤーガスおよび流量：N_2，40 m*l*/min

定　量：上記アンプル中に臭化水素酸-酢酸溶液 0.5 m*l* を加えたのち，アンプル融閉用バーナーを用いてアンプルを封じ，150 ℃ の定温乾燥器中に 3 時間入れる．次いで室温に冷却し，アンプルを開封し，内容物を水約 5 m*l* を用いて共栓付き遠心管に移したのち，これに二硫化炭素 0.50 m*l* を加えて栓をして軽く振とうする．この溶液を 300×g（約 1500 rpm），5 分間遠心したのち，水層をピペットで除去し下層の二硫化炭素層の一定量をガスクロマトグラフに注入する．

標準物質と一致する位置のピーク高を測定し，作成した検量線に照らし，対照試料の定量値を差し引いて，試験溶液中の濃度(mg/l)を求める．

検量線の作成：ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル標準溶液を用いて，メタノールで，0，0.01，0.02，0.03，0.04，0.05 mg/ml の溶液を調製する．これらの溶液の 1.0 ml ずつをそれぞれアンプル中にとり，溶媒を揮散させ，臭化水素酸-酢酸溶液を加えて，同様に操作してピーク高を測定し検量線を作成する[5]．

【注解】

1) 本法は非イオン界面活性剤が臭化水素酸との反応により生成した1,2-ジブロモエタンをガスクロマトグラフィーで測定することにより定量し，ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル $C_{12}H_{25}\cdot O\cdot(CH_2\cdot CH_4O)_6\cdot CH_2\cdot CH_2O$ として表示する方法である．

非イオン界面活性剤に対する臭化水素酸の反応は，次の式によって，1,2-ジブロモエタンを生成する．その生成率は，エチレンオキシドのモル数の増加に伴って上昇する．

$$R\cdot O(CH_2\cdot CH_2\cdot O)_n\cdot H + (2n+1)HBr \longrightarrow R\cdot Br + nBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br + (n+1)H_2O$$

ここで対象とする非イオン界面活性剤はEOモル数に関係なく，全ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤が測定される．

試験操作の概要を**図 I** に示す．

2) アンプル中において反応させる非イオン界面活性剤の適量は 0.005～0.50 mg であり，試料中の活性剤濃度に応じて，メタノールで一定量に希釈調製後，適量をアンプルに移し入れる．

3) 抽出操作における試薬ブランクを補正する目的で，対照試料を調製する．非イオン界面活性剤として，約 0.003 mg に相当する試薬ブランクを示すことがある．

4) ガスクロマトグラフの分離カラムとしてキャピラリーカラムを用いることができる．この場合のガスクロマトグラフィーの条件例は以下のとおりである．

カラム：VOCOL（0.32 mm i.d.×60 m，膜厚 1.5 μm）
カラム温度：40℃(20 min)，40～160℃(10℃/min 昇温)
注入口温度：150℃
キャリヤーガス：He，ヘッド圧 0.5 kg/cm²

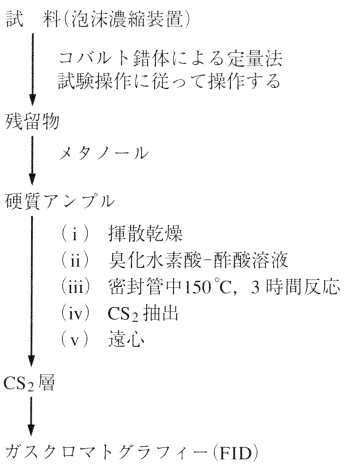


図 I　ガスクロマトグラフィーによる定量の試験操作の概略

5) 本法による定量限界は 0.005 mg/l である．

文　献

1) 田中　久ら：水質汚濁研究，7，294（1984）

61) フェノール類[1)2)]

フェノール類とはフェノールだけでなく，その他各種のフェノール化合物も含む．

フェノール類は自然水中には含まれていないがガス工場排水，化学工場排水，洗炭排水，アスファルト舗装道路洗浄排水および鉄管内塗料などから水中に含まれることがある．

【注解】

1) フェノール自身は 1 mg/l で異臭を感じないが，フェノールを含む水を塩素処理するとクロロフェノールが生成し，これが水道水に異臭味を与えることは古くから知られている．フェノールそのものを含有する水を塩素処理したときの主反応生成物は，2-および4-クロロフェノール，2,4-ジクロロフェノール，2,4,6-トリクロロフェノールであり，塩素化によりモノ，ジ，トリクロロフェノールと塩素置換体が増え、さらに酸化が進むとクロロキノンに変化する．2,4-ジクロロフェノールは，除草剤 2,4-D，塩素系殺菌剤，ペンタクロロフェノールの製造における中間体として製造されている．2,4,6-トリクロロフェノールは防腐剤として用いられている．

異臭味に関しては2-および4-クロロフェノール，2,4-ジクロロフェノールは臭気，味の閾値が 1 μg/l と低濃度でも感じられる．フェノールに対し 10 倍量の Cl_2 を加えるとフェノールは完全に分解されるので，フェノール類の除去には主に塩素処理が行われている．μg/l オーダーのフェノールに対しては pH 8 付近で，フェノール濃度の 100 倍程度の遊離塩素を加えると，3 時間後にはトリクロロフェノールをへて完全に分解したという報告がある．

わが国の水道法の水質基準ではフェノールとして 0.005 mg/l である．

2) 近年，いくつかの4-フェノール化合物に内分泌かく乱作用(特にエストロゲン作用)のあることが報告されている．代表的な化合物にビスフェノール A，4-ノニルフェノール，4-オクチルフェノール，およびこれらの異性体がある．ビスフェノール A は，ポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂の原料として用いられる．4-ノニルフェノール，4-オクチルフェノールは非イオン性界面活性剤のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの分解産物である．

(1) 4-アミノアンチピリン法による定量[1)]

本法は試料中のフェノール類をフェノールとして測定する方法である．

〔試　薬〕 3.1.4.3 6)(1)に同じ．

〔試験溶液の調製〕 水中に存在するフェノールは，化学反応および生物化学反応を受けやすいので，試料の採取後 4 時間以内に試験する．試験ができない場合には，試料 1 l 当たり $CuSO_4\cdot 5H_2O$ 1 g を加えておく．この場合でも 24 時間以内に試験を行わなければならない[2)]．

試料 500 ml を蒸留フラスコにとり，10 % $CuSO_4$ 溶液 2 ml (あらかじめ $CuSO_4\cdot 5H_2O$ を加えた保存試料の場合

は不要)およびメチルオレンジ試液数滴を加え，液が紅色を呈するまで10％H_3PO_4溶液を加えたのち，蒸留する．留液が450 mlに達したとき蒸留をやめ，フラスコ内の液が沸騰しなくなってから，これに蒸留水50 mlを追加してふたたび蒸留を続け，さらに50 mlの留液をとり，総量を500 mlとし，これを試験溶液とする．

〔試験操作〕 3.1.4.3 6)(1)に従って試験する[3]．

【注解】

1) 本法によるフェノール類の定量は4-アミノアンチピリンによって呈色する物質に適用されるが，一般にフェノールに置換基が多くなると呈色が弱くなり，p-置換体は呈色しないものが多い．たとえばフェノールの4-アミノアンチピリンによる発色率を100％としたとき，o-クレゾール77％，m-クレゾール66％，p-クレゾール2％，オキシン42％である．したがってここでは，一定の試験操作によって生成した呈色物質の吸光度と等しい吸光度を示すフェノール濃度に換算表示する．ここで得られる測定値は存在するフェノール類の最少推定値を示すものである．

2) 試料中に残留塩素が存在する場合は，試料採取直後に0.5％$NaAsO_2$を添加し，除去する必要がある．$CuSO_4$は主に生物的酸化を防止する．上水，井戸水など清澄な試料は蒸留操作を行わずに測定してもフェノールの呈色度に影響がないことから，蒸留操作を省略することができる．ただしSO_4^{2-}，Fe^{2+}，色素類は多少影響する．

3) アンチピリン色素の極大吸収波長は，フェノール類の種類によっても，あまり変わらず，水溶液では510 nm付近，クロロホルム溶液では460 nm付近に存在する．

(2) ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量[1]

ここで対象とするフェノール類は，フェノール，o-，m-，p-クレゾール，2-，3-，4-クロロフェノール，2,3-，2,4-，2,5-，2,6-，3,4-，3,5-ジクロロフェノール，2,3,6-，2,4,6-トリクロロフェノールなどである．

本法はフェノール類を個別に分離して一斉に定量できる．ガスクロマトグラフィーによる定性および定量は，衛生試験法・注解1990，付.追補(1995)に記載されている．

〔試　薬〕 ① 1 mol/l塩酸：塩酸87.5 mlをとり，精製水を加え全量を1 lとする．

② 標準品：フェノール純度99％以上，o-，m-，p-クレゾール純度98％以上，2-，3-，4-クロロフェノール純度98％以上，2,3-，2,4-，2,5-，2,6-，3,4-，3,5-ジクロロフェノール純度99％以上，2,3,6-，2,4,6-トリクロロフェノール純度99％以上．

③ 標準液：標準品の各100 mgを正確に個々のメスフラスコ100 mlにとり，アセトンを加えて全量を100 mlとする．本溶液1 mlは，おのおの1 mgのフェノール類を含む．

〔装　置〕 ① ガスクロマトグラフ/質量分析計：質量選択検出器(SIM)付き．

〔試験溶液の調製〕 試料1 l（または各フェノール類0.0001～0.01 mgを含む量をとり精製水を加えて1 lとしたもの）を分液ロート2 lにとり，1 mol/l HClを加えてpH 2以下[2]とし，ジクロロメタン100 mlを加えて5分間振り混ぜたのち静置する．ジクロロメタン層を容器に移し，水層にふたたびジクロロメタン50 mlを加えて5分間振り混ぜたのち静置する．分離したジクロロメタン層は前のジクロロメタン抽出液に合わせる．次いで，ジクロロメタン抽出液に硫酸ナトリウムを加えて脱水したのち，抽出液をKD濃縮器またはロータリーエバポレーターに入れ，約5 mlになるまで濃縮する[3]．さらにN_2ガスを緩やかに吹き付けて正確に1 mlとし，これを試験溶液とする．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィー/質量分析の条件

試料導入部の温度：200～250 ℃

カラム：dimethylpolysiloxane（0.20～0.53 mm i.d. × 25～30 m，膜厚0.25 μm）

カラム温度：50 ℃(2min)，50～250 ℃(10℃/min，昇温)

セパレータ温度：250 ℃

イオン源温度：250 ℃

イオン化電圧：70 eV（EI）

検出器：イオン選択検出器（SIM）

分　析：マイクロシリンジを用いて試験溶液の一定量(1 μl)をとり，ガスクロマトグラフ/質量分析計に注入する．SIM法を用いて各フェノール類特有のフラグメントイオンを測定質量数として設定し[4]，マスフラグメントグラムを記録し，各フェノール類の保持時間が標準物質に一致することを確かめ，保持時間に相当する位置のピーク高またはピーク面積を求める．

検量線の作成：3,4-，3,5-ジクロロフェノールを除く各標準液の0.01～1.0 mlを，3,4-，3,5-ジクロロフェノールは0.1～10.0 mlを数個のメスフラスコ100 mlに段階的にとり，ジクロロメタンを加えて全量を100 mlとする．本混合標準液は使用のつど調製する．

本溶液1 mlは，フェノール，o-，m-，p-クレゾール，2-，3-，4-クロロフェノール，2,3-，2,4-，2,5-，2,6-ジクロロフェノール，2,3,6-，2,4,6-トリクロロフェノールを0.1～10 μg，3,4-，3,5-ジクロロフェノールを1～100 μg含

測定質量数[4]

フェノール類	フラグメントイオン(m z)
フェノール	94, 66, 64,
o-クレゾール	108, 107, 79, 76, 91
m-クレゾール	108, 107, 79, 76, 51
p-クレゾール	107, 108, 77, 79, 51
2-クロロフェノール	128, 64, 130, 63, 100
3-クロロフェノール	128, 65, 130, 100, 73
4-クロロフェノール	128, 65, 130, 100, 73
2,3-ジクロロフェノール	162, 164, 126, 63, 98
2,4-ジクロロフェノール	162, 164, 63, 98, 99
2,5-ジクロロフェノール	162, 164, 63, 99, 98
2,6-ジクロロフェノール	162, 164, 63, 98, 128
3,4-ジクロロフェノール	162, 164, 99, 63, 73
3,5-ジクロロフェノール	162, 164, 99, 63, 73
2,3,6-トリクロロフェノール	198, 196, 97, 132, 160
2,4,6-トリクロロフェノール	198, 196, 97, 132, 200

む．

これら標準液の一定量をマイクロシリンジでとり，試験溶液と同様に操作し，各フェノール類の量(ng)とピーク高またはピーク面積との関係を求める．

濃度の計算：試験溶液のピーク高またはピーク面積から検量線により各含量(a ng)を求め，次式によって試料中の濃度($\mu g/l$)を算出する．

$$\text{各フェノール類}(\mu g/l) = \frac{a}{\text{注入量}(\mu l)} \times \frac{\text{試験溶液量}(ml)}{\text{試料量}(ml)} \times 1000$$

【注解】

1) 本法は無極性のキャピラリーカラムを使用しSIM検出器を用いることから誘導体化の処理を行わないで簡易に測定ができる．本法による定量下限は3,4-，3,5-ジクロロフェノールが$1\mu g/l$，その他のフェノール類は$0.1\mu g/l$である．ここでは各フェノール類を分離できるため，内分泌かく乱化学物質と推測されている2,4-ジクロロフェノールなど個々の物質について定量できる．

2) pHを2以下にしないと抽出率が低下する．pH調整には50 v/v%硫酸を用いてもよい．

3) KD濃縮器を用いる場合は，回収率の低下を防ぐために減圧方式によらず常圧で100℃に加熱して濃縮する．その際，突沸防止のために毛細管を受器に入れる．

4) 各フェノール類のマススペクトルは，使用するGC/MSおよび使用条件（イオン源の温度，物質の濃度）によって異なる．このため測定に使用するGC/MSを用いて，標準試料を測定しそのマススペクトルから測定質量数を決定する．また，SIM法で用いるフラグメントイオンはイオン強度の一番強いベースピークが必ずしも適切ではない場合もあるので，使用するGC/MSのSN比，試料の状態などを考慮して選定する．

62) ミクロシスチン[1)]

本試験法では分析対象とするミクロシスチンは，ミクロシスチンRR，ミクロシスチンYR，ミクロシスチンLRの3物質である．

【注解】

1) 富栄養化した湖沼にらん藻類が異常発生（アオコ，水の華）する現象は世界各地で深刻な環境問題となっており，ミクロシスチンは，ある種のらん藻類が生産する有毒化合物である．南オーストラリアAdelaideのFrancisは，1978年，Alexandria湖に発生したらん藻類，*Nodularia spumigena*により家畜が死亡したことを報告(文献1)した．これがらん藻類による動物の中毒の最初の報告とされている．それ以来アメリカ，カナダ，イギリスなどの国々からの被害が報告(文献2)されている．最近では，1996年ブラジルのカルアルー市の病院で腎透析患者が用いた自家製水道水に混入したミクロシスチンにより中毒となり，63人が死亡した例がある．現在までに有毒化合物を生産したらん藻類の種名とその毒性を**表I**に，これらの化学構造を**図I**に示す．*Microcystis aeruginosa*が生産する肝臓毒の最初の報告は1959年にBishopら(文献3)により行われ，その後，1984年，Botesら(文献4)は南アフリカ産のらん藻から5種のミクロシスチンを単離し，それらの構造を決定した．その構造はD-Ala，D-Glu，D-β-Me-Asp，N-Mdhaおよび炭素20個のAdda(3-amino-9-methoxy-2,6,8-trimethyl-10-phenyldeca-4,6-dienoic acid)の5個のアミノ酸を基本骨格に2個の変化するL-アミノ酸(R1,R2)からなる環状ヘプタペプチドである．これらの命名では変化するR1とR2のL-アミノ酸の一文字表記を“microcystin”のあとに付け加え，たとえばL-アミノ酸がロイシンとアルギニンであるならば“microcystin LR”と呼ばれる．現在までに50を超えるミクロシスチンの同族体や誘導体が単離，報告されている．これら有毒化合物はその毒性によって肝臓毒と神経毒に分類されている．

ミクロシスチンの活性には，Adda分子が必須である．作用機構は，オカダ酸と同様にプロテインフォスファターゼ-1および-2Aの活性サブユニットに結合し，リン酸化酵素の作用を阻害するためである(文献5)．経口からの摂取では，胆汁酸を吸収する機構を介して体内に取り込まれ(文献6)，数時間後には肝臓に濃縮される(文献7)．細胞内では，胆汁酸の受容体と結合している(文献6)．その結果，肝実質細胞に対して特異的に毒性を発現する．また，ラットを絶食状態で腹腔内投与すると，死亡までの時間が短くなるとともにLD_{50}の値が$122\mu g/kg$から$72\mu g/kg$に低下し，吸収の効率が毒性の発現に大きく影響している(文献8)．

マウスとラットでの急性毒性による致死原因は，肝機能不全と出血性ショックによるものであり，死亡時の肝臓は正常時の1.5倍に肥大していた(文献9)．^{14}C-ミクロシスチンをマウスに腹腔内投与すると，1分以内に投与量の70%，3時間後には90%が肝臓に濃縮された(文献7)．肝臓に取り込まれたミクロシスチンは，6日後にも投与量の70%が肝臓に残っていた(文献8)．排泄されたミクロシスチンは，水溶性が増していることからグルタチオンが付加した抱合体となっていると考えられる(文献10)．ラットにおいて，低濃度のジエチルニトロソアミンとミクロシスチンを投与することにより，部分切除したあとの肝臓にP型グルタチオン-*S*-トランスフェラーゼ陽性の領域とフォーカスの増加がみられたことから，発がんプロモーター活性を持つと考えられる(文献11)．マウス腹腔内投与におけるミクロシスチンのLD_{50}値は，乾燥細胞重量で600～1500 mg/kg体重(文献12)，ミクロシスチンRRで$20\mu g/kg$体重(文献13)，$600\mu g/kg$体重(文献14)，ミクロシスチンYRで$18.2\mu g/kg$体重（文献13)，70 g/kg体重(文献15)，ミクロシスチンLRで$32.5\mu g/kg$体重(文献16)，$61\mu g/kg$体重(文献17)，$100\mu g/kg$体重(文献18)，ミクロシスチンLAで$40\mu g/kg$体重(文献13)，[Dha^7]ミクロシスチンRRで$180\mu g/kg$体重（文献19）である．ラット腹腔内投与におけるミクロシスチンLAのLD_{50}値は$122\mu g/kg$体重(文献20)，またウズラに対する腹腔内投与でのミクロシスチンRRのLD_{50}値は$256\mu g/kg$体重(文献21）である．

水中ミクロシスチン濃度の報告例として，カナダの水道原水でミクロシスチンが$0.15\sim0.87\mu g/l$(文献22)，琵琶湖の赤野井湾内でミクロシスチンLRが$0.4\mu g/l$(文献23)，ミクロシスチンYRが$0.3\mu g/l$(文献23)，神奈川県内の湖水でミクロシスチンLRが0.02以下～$1.07\mu g/l$(文献24)，ミクロシスチンRRが0.02以下～$2.64\mu g/l$(文献24)，ミクロシスチンYRが0.02以下～$0.09\mu g/l$(文献24)などがある．水道水のミクロシスチンのリスクに関してWHOの飲料水水質ガイドラインが1998年に改正され，ミクロシスチンについてはミクロシスチン-LRとして$1\mu g/l$が暫定値として規定されている．

ミクロシスチンの除去に関する報告も多数ある．原田ら(文献25)は，総説の中でオゾン処理，粒状活性炭処理の有効性を報告している．また，梅谷ら(文献23)，Nicholsonら（文献26)，Tsujiら(文献27)は，塩素処理によりミクロシスチンを分解できると報告している．その他，ミクロシスチンの除去に

り，最確数法にも応用できる．

2）滅菌注射筒の先に，市販の滅菌済メンブランフィルター（孔径 0.20 μm）ホルダーを装着して行うとよい．その他の試薬のろ過滅菌も同じ

3）吸引瓶も含めて，あるいはメンブランフィルターとファンネルを別々に滅菌する場合もある．後者の場合はホルダーを吸引瓶に取り付けたのち，メンブランフィルターとファンネルをのせて固定する．なお，メンブランフィルターとろ過装置がセットになり，滅菌済みのディスポーザブルのものが市販されている．

4）培養後のフィルター上の集落数が約 50 個となる量が最適である．

試料量が 20 mL 以下の場合は，まず滅菌希釈水約 30 mL をファンネルに注加し，それに試料を加えてからろ過する．

5）パッドとしては，厚手のろ紙，スポンジ，グラスフィルターなどが利用できる．

液体培地の吸収は，一般に滅菌済のパッドに滅菌済みの液体培地約 2 mL を静かに添加して行う．

しかし，試料数が多く，採取現場で試料のろ過が行える場合には，現場に滅菌したパッド入りのシャーレを携帯し，フィルターをのせて試験室に持ち帰り，パッドの外から培地を添加することもできる．このほうがフィルターと培地の密着度が観察できるので液量の調節が容易で迅速に操作でき，また運搬用の試料瓶などが不要などの利点があるためである．

6）細菌は，メンブランフィルターの孔から吸い上げられた栄養分を利用して，フィルター上で増殖して集落を形成する．

したがって，フィルターの下に空気が残らないようにフィルターと培地を十分密着させる必要があり，また，培養中にフィルターが乾燥しないように，密着度の良いシャーレを使用したり，ふ卵器内に水を入れた容器を置くなどの注意も必要である．培養後，フィルターを取り出し，集落のコントラストをつけるために染色したり，集落を形成している細菌の性状を知るために各種試薬を用いた生化学テストや菌体成分に対する抗体を用いた反応をすることができる．また，そのままレプリカの鋳型とすることもできる．

4）染 色 法[1]

菌体あるいはその構造物と選択的に反応する色素で試料標本を染色して，細菌の形態構造を光学顕微鏡で観察する．

(1) 単染色法[2]

メチレンブルーを用いて，標本を染色し，大きさ，形態，顆粒の有無などを観察する．

〔試　薬〕① メチレンブルー溶液[3]：メチレンブルー約 5 g を 95% エタノール 100 mL に溶 解する．この溶液 30 mL と 0.01% KOH 溶液 100 mL を混合し，ろ紙でろ過する．

〔装　置〕① 光学顕微鏡：油浸レンズ付き[4]

〔試験操作〕塗抹：清浄なスライドグラスに試料を塗抹する[5]．

液体試料のときはそのまま，固体試料のときは前もってスライドグラス上に滅菌した水または生理食塩水を 1 滴のせ，その中に少量の試料を移して白金耳で懸濁し，塗抹する[6]．この操作はスライドグラスをコルネット鉗子などで保持して行う[7]．

乾燥：室温で放置して乾燥させる．

急ぐ場合もできるだけ温度をかけず，風を送る程度にする．

固定：試料塗抹面を上にして弱い炎の中をゆっくり数回通過させて，固定する．

染色：塗抹面にメチレンブルー溶液を滴下し，室温で約 1 分間染色する[8]．

水洗・乾燥：水が直接試料塗抹面に当たらないように注意して，細い水流で洗液が無色となるまで染色液を洗い流したのち，十分に水を切り，ろ紙で軽くはさんで水分を吸収し，乾燥する．

検鏡：まず，低倍率で焦点を合わせ，視野を選択し，次いで，イマージョンオイルを少量つけ，高倍率の油浸レンズに切り換えて観察する[9]．

(2) グラム染色法[10]

グラム陰性菌と陽性菌を，菌体成分と反応したクリスタルバイオレットがエタノールにより脱色されるか否かによって染め分ける．

〔試　薬〕① グラム染色液[11]：クリスタルバイオレット 0.3 g を 95% エタノール 20 mL に溶解する．別に，シュウ酸アンモニウム 0.8 g を水 80 mL に溶解する．これらの溶液を混合し，一夜以上放置したのち，ろ過し，染色瓶に貯える．

② ルゴール液：I_2 1 g と KI 2 g を乳鉢ですり混ぜ，完全に水に溶解し，300 mL とする．

③ サフラニン溶液：サフラニン約 2.5 g を 95% エタノール 100 mL に溶解し，それを水で 5～10 倍に希釈する．

〔装　置〕① 光学顕微鏡：油浸レンズ付き[4]

〔試験操作〕塗抹・乾燥・固定：(1) 単染色法に同じ

染色：塗抹面にグラム染色液を滴下して 20 秒間～1 分間[8]染色し，軽く水洗（2～3 秒間）する．

媒染：塗抹面にルゴール液を十分にかけて 1 分間作用させたのち，1～2 回水洗し，ろ紙で水を切る．

脱色，対比染色：塗抹面に 95% エタノールをかけて軽くゆする．

洗液がほぼ無色になるまでこの洗浄操作を繰り返す（1 分以内）．水洗後サフラニン溶液で 20 秒間～1 分間染色する．

水洗・乾燥・検鏡：(1) 単染色法に同じ

【注解】

1）通常の細菌の大きさは 1～10 μm であり，肉眼では観察できないので，個々の細菌の形態構造は光学顕微鏡や電子顕微鏡で観察する．通常，光学顕微鏡は染色して観察する．ここでは光学顕微鏡観察に汎用される色素を用いた方法を記す．メチレンブルーやフクシンなどの塩基性アニリン色素がよく用いられるが，近年では酵素や蛍光抗体なども広義の染色剤として用いられている．

2）単染色法は染色法の基本となるものであり，色素液としてメチレンブルー液，石炭酸フクシン液，石炭酸ゲンチアナバイオレット液などが使われる．

3）細菌の単染色に汎用される Löffler のメチレンブルー液である．細菌と細胞の核を濃染するので，膿や喀痰などの試料に好適である．本色素液は長期間保存したものほど染色性が良い．

4）一般的な細菌の大きさは数 μm 以下であるので，通常油浸レンズが必要である．

5）スライドグラスは水をはじかないように清浄にする必要がある．したがって，指でガラス面に触れてはいけない．

6）試料の量は乾燥したときに薄く曇る程度がよい．また試料の菌体はできるだけ若い増殖時期のものを用いるほうがよい．

7）コルネット鉗子のかわりに，ピンセットや試験管挟みを使用することもできる．

8）染色時間は，菌や色素液の種類や状態により少しずつ異なるから，随時延長あるいは短縮して行う．

9）検鏡操作の中で最も難しく，また重要なのは焦点合わせである．

方法は，まず，対物レンズを横から目で見ながら，試料面にできるだけ近づけたのち，接眼レンズからのぞきながら何らかの影が見えるまで，粗動ノブをゆっくりと回して対物レンズを試料面から離してゆく．その後，微動ノブで調節する．試料面と対物レンズの距離は×10で約8.3 mm，×40で約0.7 mm，×100で約0.14 mmである．低倍率での操作を省略することもできるが，最近の顕微鏡では低倍率の対物レンズで焦点を合わせれば高倍率でもほぼ合うようになっているので，視野選択の目的とともに，低倍率での焦点合わせを行ったほうがその後の操作は簡単である．

10）染色機構の詳細は明らかではないが，グラム染色陽性菌と陰性菌で細胞壁が構造的，成分的に異なることに基づくものであり，物質の透過性が異なることを利用していると考えられている．グラム染色性が既知の菌種，たとえば，陽性菌として*Bacillus megaterium*（桿菌）や*Staphylococcus aureus*（球菌）など，陰性菌として*Escherichia coli*（桿菌）や*Pseudomonas aeruginosa*（桿菌）などを用いて十分に習熟する必要がある．

11）ここに示したグラム染色液はHuckerの変法のものであるが，これ以外にも多くのものが知られている．試料の菌の種類や生理状態によって染色の程度が異なることもあるので，染色液の濃度や染色時間などを変えて試験してみるとよい．

たとえば，シュウ酸アンモニウム液で5〜10倍に希釈して用いたほうがよいことも多い．

5）培　地

（1）培地の調製

多種類の調製済み培地が市販されており，これらを使用する場合にはマニュアルに準じて調製するだけで十分である．

（2）培地各論[1)]

普通ブイヨン
普通寒天培地
標準寒天培地
ブレインハートインフュージョン寒天培地
GAM寒天培地
PGY培地
アルカリ性ペプトン水
BGLB（brilliant green lactose bile）培地
CEM培地
EC（*Escherichia coli*）培地
EEM（*Enterobacteriaceae* enrichment mannitol）ブイヨン（高圧蒸気滅菌不可）
ハーナ・テトラチオン酸塩培地（高圧蒸気滅菌不可）
肝片加肝臓ブイヨン
クックドミート培地
乳糖ブイヨン
セレナイトシスチン培地（高圧蒸気滅菌不可）
食塩ポリミキシンブイヨン
チオグリコール酸塩培地（糖不含）
Lovettの培地（EB培地）
SGP培地（soluble starch–gelatin–polymixin medium）
ノボビオシン加mEC（modified *Escherichia coli*）培地
RV（Rappaport–Vassiliadis）培地
カンピロバクター選択増菌用Preston培地
CMGS（chopped meat–glucose–starch）培地
TGC（thioglycoltate）培地
ビブリオ寒天培地（高圧蒸気滅菌不可）
ブリリアントグリーン寒天培地
BTB（bromthymol blue）ティーボール寒天培地
デオキシコレート寒天培地（高圧蒸気滅菌不可）
DHL（deoxycholate hydrogensulfide lactose）寒天培地（高圧蒸気滅菌不可）
EF寒天培地（高圧蒸気滅菌不可）
EMB（eosin methylene blue）培地
カナマイシン加卵黄CW（*Clostridium welchii*）寒天培地
血液寒天基礎培地
血液寒天培地
卵黄加KG（Kim–Goepfert）寒天培地
マッコンキー寒天培地
M–エンドウ培地（高圧蒸気滅菌不可）
M–エンテロコッカス寒天培地（高圧蒸気滅菌不可）
MLCB寒天培地（高圧蒸気滅菌不可）
卵黄加MYP（mannitol egg yolk polymyxin）寒天培地
卵黄加NGKG寒天培地
卵黄加CW（*Clostridium welchii*）寒天培地
卵黄加マンニトール食塩寒天培地
スキロー改良培地
SS（*Salmonella–Shigella*）寒天培地（高圧蒸気滅菌不可）
TCBS（thiosulfate citrate bile salts sucrose）寒天培地（高圧蒸気滅菌不可）
Oxford寒天培地
PALCAM（polymyxin–acriflavine–lithium chloride–cefazideme–esculin–mannit）寒天培地
BCYE α（buffered charcoal–yeast extract agar with α–ketoglutalate）寒天培地
VAP（vancomycin–anisomycin–polymyxin B）寒天培地
WYO（Wadowsky–Yee–Okuda）寒天培地
SPS寒天培地（SDS–polymyxin B–sucrose agar）
MMO–MUG（minimal medium ONPG–methylumbeferyl glucuronide）培地
CT–SMAC（cefixime tellurite-sorbitol MacConkey）寒天培地
酵素基質添加培地（CHROM 0157寒天培地，RAINBOW 0157寒天培地，BCM 0157寒天培地）
ASBA（ampicillin–sheep blood agar）培地

CIN 寒天培地
AC 培地
ブドウ糖ブイヨン
ブドウ糖寒天培地
ブルセラブイヨン
ブルセラ寒天培地
デンプン水解用培地
エスクリンブイヨン
エスクリン寒天培地
Falkow 試験用培地
半流動寒天培地
KCN 培地
KP（Kauffmann Petersen）有機酸塩培地
クエン酸塩培地
ⅰ）シモンズ・クエン酸塩培地
ⅱ）セレウス菌用クエン酸塩培地
クリステンセン尿素寒天培地
LIM（lysine indole motility）培地
マロン酸塩培地
Mϕller 培地（アミノ酸脱炭酸試験用培地）
ペプトン水（好塩性試験用培地）
硝酸塩還元試験用培地
SIM（sulfide indole motility）培地
糖分解試験用培地
ⅰ）Andrade ペプトン水
ⅱ）糖分解用半流動寒天培地
ⅲ）セレウス菌用糖分解試験用培地
ⅳ）GAM 糖分解用半流動培地
TSI（triple sugar iron）寒天培地
VP（Voges–Proskauer）試験用培地
ⅰ）VP 半流動培地
ⅱ）セレウス菌用 VP 試験用培地
ゼラチン液化培地
チオゲル培地
Mueller–Hinton 培地
CLIG（cellobiose lactose indol β–glucronidase）寒天培地
Cary–Blair 輸送培地
グリセリン保存液
TBX（Tryptone Bile X–glucuronide）寒天培地

【注解】

1）ここに示した培地の多くは混合乾燥粉末の状態で市販されている．市販の培地の品質は安定しているので，指示に従って一定量をはかり，水を加えて滅菌することにより，ほとんどの培養目的に支障なく使用できる．

6）生化学的試験

（1）インドール試験[1)]

LIM 培地もしくは SIM 培地にて被検菌を培養したのち，Kovács のインドール試薬を重層する．嫌気性菌の場合にはチオグリコール酸塩培地（糖不含）または GAM 糖分解用半流動培地（被検糖を加えないもの）を用いる．陽性株では試薬層が赤変し，陰性株では変化がない．

Kovács のインドール試薬：*p*–ジメチルアミノベンズアルデヒド 5 g をイソ（またはノルマル）アミルアルコール 75 mL に溶かしたのち，HCl 25 mL を加える．

（2）ONPG 試験（β–ガラクトシダーゼ試験）[2)]

ONPG ブイヨン：0.5% NaCl 加ペプトン水 25 mL に ONPG 溶液 25 mL を添加したもの

試験管に ONPG ブイヨンを 2.5 mL ずつ分注し，被検菌を接種し培養する．黄色を呈すれば陽性である．

ONPG 溶液：ONPG（*o*–ニトロフェニル–β–D–ガラクトピラノシド）6 g を 0.01 mol/L リン酸水素二ナトリウム 1 L に溶かし，pH を 7.5 に調整する．

（3）VP（Voges–Proskauer）試験[3)]

約 3 mL の VP 半流動培地の入った小試験管を使用して被検菌を培養後，A 液 0.2 mL，B 液 0.4 mL を滴下し，室温で 1 時間放置する．試薬層が赤色ないし深紅色になったら陽性とする．

A 液：6% α–ナフトール・アルコール液
B 液：0.3% クレアチン加 40% KOH 溶液

（4）オキシダーゼ試験[4)]

ⅰ）普通寒天培地上に発育した菌にオキシダーゼ試薬を少量かける．陽性の場合はピンクを経て黒色に変色する．

オキシダーゼ試薬：1% テトラメチル–*p*–フェニルレンジアミン水溶液

ⅱ）ろ紙にオキシダーゼ試薬をしみ込ませ，菌を塗る．陽性の場合は濃紫色となる．

（5）硝酸塩還元試験[5)]

硝酸塩還元試験用培地に被検菌を接種，培養したのち，亜硝酸検出試薬 A 液，B 液を培養液 1 mL 当たりそれぞれ 0.2 mL 添加しかくはんする．30 分以内に赤色となれば陽性である．赤色を呈しなければ亜鉛末を微量加える．赤色となれば被検菌は硝酸塩還元試験陰性であり，無色のままであれば陽性とする．

亜硝酸検出試薬 A 液：スルファニル酸 0.8 g を 5 mol/L 酢酸溶液 100 mL に溶解する．

亜硝酸検出試薬 B 液：*N, N*–ジメチル–1–ナフチルアミン 0.6 mL を 5 mol/L 酢酸 100 mL に溶解する．

（6）カタラーゼ試験

ⅰ）新鮮斜面培養菌に 3 % H_2O_2 水溶液 1 mL を注ぐ．気泡が多量にまた継続的に発生すれば陽性である．

ⅱ）スライドグラスに 3 % H_2O_2 水溶液を 1 滴のせ，被検菌 1 白金耳をよく混合する．気泡が多量にまた継続的に発生すれば陽性である．

（7）リシン脱炭酸試験，オルニチン脱炭酸試験，アルギニン加水分解試験[6)]

検査目的のアミノ酸を加えた Mϕller 培地もしくは Falkow 試験用培地に被検菌を接種し培養する．陽性株は数時間以内に黄色となったのちふたたび紫色にもどり，陰性株は黄色を呈する．ただし，リシン脱炭酸試験は LIM 培地を用いても判定が可能で，培地が紫色の場合は陽性である[7)]．

産生し，対応する普通寒天培地培養菌の 1.2.1.1 4)(2)グラム染色法の結果がグラム陰性の無芽胞桿菌であった場合をふん便性大腸菌群陽性とする．

【注解】

1) 大腸菌群の細菌のうちには前述(p.74)のように動物の腸管由来のものばかりでなく，自然界由来のものもあるので，食品によっては大腸菌群が汚染指標として適切でない場合がある．大腸菌(*Escherichia coli*)はヒトや温血動物の腸管の常在菌で，自然界では比較的生存期間が短いので適切な汚染指標となるが，同定のためには IMVIC システムなどを実施せねばならないので，やや煩雑である．このような場合に工夫されたのが EC テストと呼ばれる方法でふん便性大腸菌(fecal coliform)試験といわれ，大腸菌群のうち *E.coli* が最も耐熱性が高いことを利用している．食品衛生法関連の試験法では *E.coli* と表現されている．IMVIC システムでは 44±0.2 ℃ での耐熱性テストを行っているが，本法ではやや条件を厳しくして 44.5±0.2 ℃ での培養を採用している．この温度を超すと *E. coli* でも増殖しにくく，またこれよりも低いと *E. coli* 以外の菌が増殖してくるので，温度制御は水浴を用いて厳密に行わなければならない．なお，*E.coli* 以外の大腸菌群のなかにもまれにこの温度で増殖したり，ガス産生をするものがある．

2) 培地の選択性が高く，厳しい温度条件も *E.coli* に対する特異性を高めるので，通常の定量試験においては EC 培地でのガス産生の有無のみで判定を行い，限度試験で行われるような確認試験は行わない．

食品衛生法における生食用のかき(凍結および生)の試験法に本法が採用されている．この場合には，試料 200 g に同量の滅菌リン酸緩衝液を加えてホモジナイザーを用いて粉砕して試料原液とする．試料原液を 5 倍希釈することにより試料かきの 10 倍希釈液を，さらに 10 倍希釈することにより 100 倍希釈液を調製する．試料原液 2 m*l* (試料かきの 1 g に相当)，10 倍および 100 倍希釈液をそれぞれ 1 m*l* ずつ 5 本の EC 発酵管に接種して試験し，試料 100 g 当たりのふん便性大腸菌群の最確数を求める．食品衛生法では，かき 100 g 当たり 230 以下と規定されている．

3) 食品衛生法で加熱摂取冷凍食品の一部(凍結させる直前に加熱処理をほどこさないもの)の試験法として採用されており，試料 0.01 g 当たり *E. coli*(ふん便性大腸菌)陰性と決められている．すなわち試料 25 g に滅菌リン酸緩衝液 225 m*l* を加えてホモジナイザーで粉砕し，これをさらに 10 倍に希釈して試料原液とし，その 1 m*l* ずつを 3 本の EC 発酵管に加えて本文に示した試験を行い，*E.coli*(ふん便性大腸菌)が検出されなければ合格(試料 0.01 g で陰性)である．

---

3) 腸 球 菌[1]

(1) AC 培地による方法[2]

この方法は菌数の少ない試料に適する．

〔試験操作〕定　性：試料を直接あるいは 1.2.1.1 2)試料の採取および調製に従って前処理を行い，その 1～0.1 m*l* を AC 培地 ⑲ に接種して以下に示すように推定試験，確定試験，完全試験を行う．

① 推定試験：培地に試料を接種したあと，36±1 ℃，48±3 時間培養する．培養後培地の濁りの有無を観察する．濁りの認められないものは推定試験陰性とし，濁りを認めたものは細菌の増殖，試料の混入によるいずれの濁りにかかわらず推定試験陽性とみなし，次の確定試験に移る．

② 確定試験：推定試験で濁りを認めたすべての試験管から 1 白金耳を新しい AC 培地に移植し，45±1 ℃ の恒温水槽で 48±3 時間培養する．培養後培地に濁りを認めたものは陽性，濁りを認めないものは陰性と判定する．確定試験陽性の場合は次の完全試験に移る．

③ 完全試験：確定試験陽性試験管から 1 白金耳をブドウ寒天培地 ⑪ に画線し，36±1 ℃，24±2 時間培養する．培養後培地上に発生した集落を釣菌し，ブドウ糖ブイヨン ⑩ に接種して 36±1 ℃，24±2 時間培養する．さらに 6.5％ NaCl を加えたブドウ糖ブイヨン ⑩ で 36±1 ℃，48±3 時間培養して耐塩性を試験する．またブドウ糖寒天斜面培地 ⑪ で 36±1℃，24±2 時間培養したものについてグラム染色および 1.2.1.1 6)(6)カタラーゼ試験を行う．この結果，グラム陽性の球菌，カタラーゼ試験陰性で，6.5％ NaCl を加えたブドウ糖ブイヨンに発育する菌が検出されれば腸球菌完全試験陽性とする．

定　量[3]：連続 10 倍段階希釈した試料の各希釈段階を 5 本ずつの AC 培地 ⑲ に加え，定性の項に示した方法に従って操作して腸球菌の有無を検査し，最確数表(**表 1.2.1–1**，p. 61)により試料中の腸球菌の最確数を求める．試料の処理・希釈および接種量はそれぞれ 1.2.1.1 2)試料の採取および調製および 1.2.1.1 3)(3)最確数法に従って行う．

(2) M–エンテロコッカス寒天培地による方法

菌数の多い試料に適する．

〔試験操作〕定　性：試料を直接あるいは 1.2.1.1 2)試料の採取および調製に従って前処理を行ったものを M–エンテロコッカス寒天平板培地 ㊴[4] に画線またはコンラージ棒で塗抹し，36±1 ℃，48±3 時間培養する．桃色または赤色～濃赤褐色の集落が認められれば推定試験陽性，着色集落が認められないときには推定試験陰性とする[5]．

着色集落を釣菌し，1)AC 培地による方法〔試験操作〕定性の項に示した方法に従って ② 確定試験および ③ 完全試験を行い，腸球菌か否かの判定を行う．

定　量：連続 10 倍段階希釈した試料の各希釈段階の一定量を定性の項に示した方法に従って操作し，陽性菌数を計数する．試料の処理・希釈および接種量はそれぞれ 1.2.1.1 2)試料の採取および調製および 1.2.1.1 3)(2)塗抹平板培養法に従って行う．

(3) 腸球菌の菌種鑑別試験法[6]

〔試験操作〕 分離菌株を普通ブイヨン ① で 36±1 ℃，24±2 時間培養後，マンニトール，ソルビトールおよびアラビノースを加えた糖分解試験用培地 ⑲ i) または ii) に移植して，36±1 ℃，48±3 時間培養して培地が酸性色に変化したものを酸産生陽性として**表 1.2.1–2** に従って菌種の同定を行う．

【注解】

1) 腸球菌属(genus *Enterococcus*)はかつて連鎖球菌属(genus *Streptococcus*)に含まれており，Lansfield の血清群 D 群に属する *S. faecalis, S. faecium, S. bovis, S. equinus* のうちから *S. faecalis* と *S. faecium* が独立したものである．この 2 種はヒトや温血動物の腸管の常在菌であることから腸球菌

表 1.2.1−2　腸球菌の菌種鑑別

	酸　産　生		
	マンニット	ソルビット	アラビノース
*Enterococcus faecalis**	＋	＋	−
E. faecium	＋	−	＋

* *E. faecalis* var. *liquefaciens*（ゼラチン液化），*E. faecalis* var. *zymogenes*（β溶血性）も含まれる．

（enterococci）として区別されていたが，広い温度域で増殖可能（10 ℃ および 45 ℃ で発育）であることを初めとして種々の生物学的性状でも他の *Streptococcus* とは異なっている．また DNA−DNA hybridization の結果でもかなり相違がみられるので，新しい属 genus　*Enterococcus* が提案された（文献 1）．

本菌はヒトや動物の腸管内に常在し，比較的大型のグラム陽性の球菌で通常双球菌状を呈するが，まれに短連鎖状になっているものもある．カタラーゼ陽性で，ブドウ糖，マルトースを分解して酸を生成する．また本菌の多くは乳糖，スクロースを分解する．0.1％ メチレンブルー牛乳培地に発育し，60 ℃，30 分の加熱に耐える．栄養要求が厳しく，多数のアミノ酸およびビタミン類を必須栄養素として要求する．

本菌は 10 ℃ あるいは 45 ℃，pH 9.6，6.5％ NaCl 存在下など厳しい条件下でも生育可能であるので，これらは本菌の同定の指標になり得る．しかし 10 ℃ での発育には時間がかかり，45 ℃ あるいは pH 9.6 での発育は設定値が少しずれると誤った結果が得られるので，日常検査の指標としては必ずしも適しておらず，至適 pH，温度での他の生化学性状の検査が行われることが多い．本試験法では AC 培地による方法の確定試験に 45 ℃ での発育，完全試験に 6.5％ NaCl での発育を採用した．また，本菌は NaN_3 に対して強い耐性をもつので，NaN_3 存在下での発育が同定の指標になり，分離培地などに NaN_3 を加えることにより選択性を高めている．

ふん便中の腸球菌の菌数は大腸菌の菌数よりも少ないといわれているが，大腸菌群の場合に比べて性状が類似した菌の自然界での分布が少なく，また外界での増殖率が大腸菌より低いのでし尿汚染指標としての意義はむしろ高いといえる．さらに冷凍条件下を始めとして乾燥，高温などにも強いので大腸菌群が死滅あるいは少数に減少していると思われる冷凍食品，乾燥食品，加熱食品，環境水などでも腸球菌は耐えて生存している可能性がある．したがって，これらの食品では加工前の汚染状況を腸球菌検査で推定することができ，むしろ大腸菌群検査より意義があると考えられている．

2）この方法は少数の菌が存在すると推定される食品や水の試験に推奨される．操作手順は**図 I** に示したとおりである．

3）通常最確数測定に際しては完全試験を行わず，確定試験の段階で陽性管数を求めて最確数を算出することが多い．

また BTB アザイドデキストローズブイヨン（ポリペプトン 20 g，酵母エキス 5 g，グルコース 10 g，NaCl 5 g，ブロムチモールブルー 0.032 g，NaN_3 0.25 g，水 1 *l*，pH 7.0）での酸産生の陽性管数から直接最確数を求める方法も推奨される（文献 2）．さらに KF レンサ球菌培地（ポリペプトン 10 g，酵母エキス 10 g，グリセロリン酸ナトリウム 10 g，Na_2CO_3 0.636 g，マルトース 20 g，乳糖 1 g，NaN_3 0.4 g，フェノールレッド 0.018 g，水 1 *l*，pH 7.2）もよく用いられている．

4）選択培地としては M−エンテロコッカス寒天培地のほかに，EF 寒天培地 ㉛ を用いることがある．

M−エンテロコッカス寒天培地上では *E. faecalis* は濃赤色〜赤褐色，*E. faecium* は桃色〜淡赤色の集落を形成する．

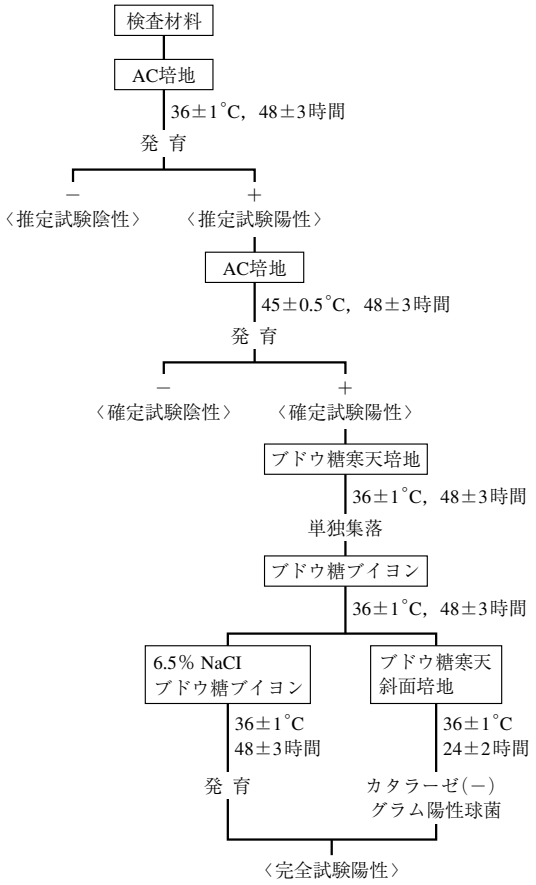


図 I　AC 培地法による操作手順

一方，EF 寒天培地では *E. faecalis* は桃色またはえび茶色，*E. faecium* は黄色の集落を形成する．

5）定性試験に際して，M−エンテロコッカス寒天培地上の着色菌の存在により腸球菌陽性と判定してもほぼ間違いなく，また定量に際しても通常は着色集落の計数のみが行われ，確定，完全試験は省略される．しかし，いずれの場合にも一部の集落を選んで確定，完全試験を行って確認しておくことが望ましい．

6）腸球菌の菌種（species）は**表 1.2.1−2** に記した 2 種のみであるのでソルビットとアラビノースの分解性をみれば両菌種を判別できるが，他の *Streptococcus* との判別の意味でマンニットの分解性も試験する．

文　献

1）Schleifer, K.H., Kilpper-Balz, R.：Int. J. Syst. Bacteriol., **34**, 31（1985）
2）橋本秀夫：モダンメディア，**16**，290（1970）

4）標準平板菌数（一般細菌数）

試料中に存在する細菌のうち，中温で標準寒天培地に発育し得るものの総数を計算する．水試料の場合の一般細菌数に相当する．

〔試験操作〕 1.2.1.1 3）(1)混釈平板培養法，または 1.2.1.1 3）(2)塗抹平板培養法に従って操作する．ただし，以

補正に用いると希釈度が高すぎるため，正常なBODとしての生物化学反応が行われないため適当でない．植種に用いる下水や河川水について試料と同様に操作し，これのBODの測定値を補正に用いる．

22)　計算に用いる数値は，20°放置前の溶存酸素の40～70％消費した希釈度のものを採用する．この条件の中央値付近になるのがもっとも望ましい．ただし試料のBODが希釈を行わなくても3.5 mg/liter以下の時は，5日間の溶存酸素量の消費量が40％にならない．このような場合はその値を採用する．

BODの再現精度は，5～10％，所間精度は15～30％程度である．

希釈溶液Aを用いたときは，植種していないため補正が不用で次の式で計算を行う．

$$BOD\ (mg/liter) = (D_1 - D_2)/p$$

希釈溶液Bを用いた算出例を次にあげる．

a．植種水のBOD測定

植種水（生下水上澄み）を希釈水で40倍に希釈してBODを測定．

この40倍希釈植種水中の植種水の含有率y（％）は

$$y = 1/40 \times 100 = 2.5\%$$

培養前の溶存酸素（B_1）：8.2 mgO/liter

培養後の溶存酸素（B_2）：4.2 mgO/liter

b．希釈試料のBOD測定

植種水（生下水の上澄み液）を希釈水で100倍に希釈．この100倍希釈植種水中の植種水の含有率は

$$1/100 \times 100 = 1\ \%$$

つぎに試料を100倍希釈植種水で10倍に希釈してBODを測定．

この希釈試料中の植種水の含有率x（％）は

$$x = 9/10 \times 1\ \% = 0.9\ \%$$

$$f = x/y = 0.9/2.5 = 0.36$$

また $p = 1/10$

培養前の溶存酸素（D 1）：8.6 mg O/1

培養後の溶存酸素（D 2）：3.6 mg O/1

これよりBOD値の計算は次のようになる．

$$BOD\,(mg/liter) = \frac{(8.6-3.6)-(8.2-4.2)\times 0.36}{1/10} = 35.6$$

文　献

1) 萩原耕一：BOD試験法解説，績文堂（1970）
2) Heukelekian and Rand：Sewage and Industrial Wastes, **27**, 1040（1955）
3) 佐藤孝彦：水処理技術，**13**，No.1～3（1972）
4) Revelle, et al.：Journal WPCF, **37**, 1679(1965)
5) 弘擁　正：熊本医学会雑誌，**33**，627（1959）

(12)　化学的酸素要求量（COD）[1)2)]

化学的酸素要求量（Chemical Oxygen Demand）とは，水中の被酸化物，特に有機物が酸化剤によって処理されるさいに消費する酸素量をmg/literで表したものをいう．CODは酸化剤の種類，濃度，反応温度，時間などにより大きく影響されるので，数値には試験法を明示しなければならない．本法は有機物などの被酸化物を簡易迅速に知ることができるが，生物化学的に安定な物質と不安定な物質とを区別できない．

【注解】　1)　化学的酸素要求量は，水中の有機物を化学的に酸化して，そのときに消費される酸素量を測定することにより，水中の有機物量を知る方法である．

BODが水中の有機物を生物化学的に酸化し，安定化するに要する酸素量を表すのに対し，CODは高温，強酸性あるいは強アルカリ性などの条件のもとで，酸化剤を働かして酸化に要する酸素量を求めるもので，この両者は当然異なる数値を示す．

CODの特徴は簡易迅速なことで，同一性質の下水について，有機物濃度の変化を知りたいとき，またBOD試験の希釈度を求めるときに応用して便利である．またBOD阻害物質を含む汚水の場合に適している．

COD値は有機物の完全酸化を意味するものではなく，不完全な酸化によって求められる数値であり，試験に用いる酸化剤の種類，濃度，加熱方法，加熱温度，加熱時間などの反応条件に強く影響され，被酸化物質濃度，Cl^-の影響を除くために加える銀塩添加量，共存物質濃度などにも影響される．

また亜硝酸塩，Fe^{2+}，硫化物等の無機還元物質にも反応する．つまり，水中有機物の絶対量を表わすものではなく，総炭素の濃度に比例する値と考えられる．これに対して，BODは生物に利用される有機物質に比例する数値である．

CODの試験に用いられる酸化剤としては，$KMnO_4$がもっともよく知られている．しかし，その不安定性，酸化の不完全性，反応条件による影響が大きいなどの欠点がある．$K_2Cr_2O_7$法は比較的酸化率が高いことから水中の有機物の総量に近い値を与える．しかし，$K_2Cr_2O_7$法は還流冷却器つき2時間の加熱があり，$KMnO_4$法に比べやや煩雑で，時間を要する．

CODの測定法として，本試験法では3種の方法が採用されているが，この外にも種々の条件のものがあるので，COD値の記載に当たっては試験法を明示する必要がある．各々の方法により測定値は異なり，同一種類の水については相関が得られるが，多種類の水について普遍的な相関は得られない．

鈴木らは14種の方法により，14の物質のCOD値を測定し，比較検討している（文献1）．

従来，CODとBODの相関係数が検討されてきたが，両者の比率は存在する有機物質の種類により異なるもの

であり，同様に見える下水でもCODとBODとの比率は異なっており，種々幅広い水について一定の関係を求めるのは困難である．たとえば，セルローズは生物化学的に安定な物質であるが，化学的には容易に酸化される．一方低級脂肪酸はバクテリアに良く分解されBODは高いが，酸性$KMnO_4$によるCODは低い．また微生物に有害な物質を含む水はBODが測定できないが，CODの場合は関係なく測定できる．

またいくつかの純粋の有機物について酸性$KMnO_4$法，$K_2Cr_2O_7$法およびBODの各酸化率を比較したものを**図I**に示す（文献2)．

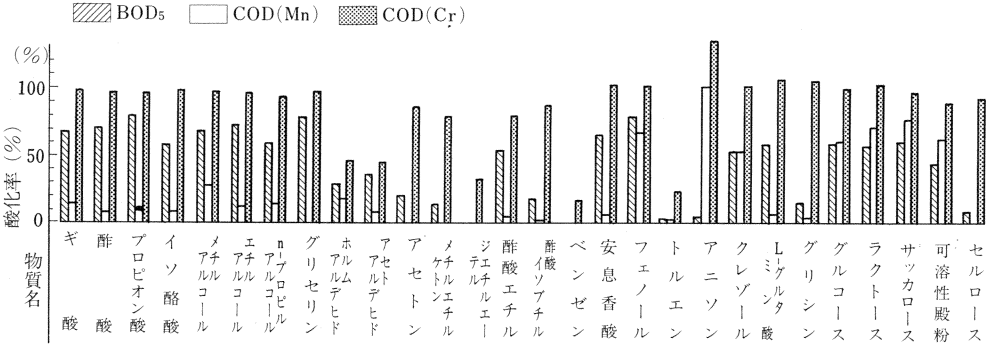
化合物によってBOD，$KMnO_4$法のCODおよび$K_2Cr_2O_7$法のCODがひじょうに異なることがわかる．

しかし組成の一定した工場の排水で毒物を含んでいなければ，そのBODとCODとの比はほぼ一定になり，BOD試験の結果を判断する上でも，また別の視野から有機物の汚濁を判断する上でも参考になる．また時々BODを測定して点検すれば，CODだけでも下水処理の管理に役立てることができる．

水質汚濁にかかわる環境基準のうち湖沼および海域ではBODの代わりにCODを使用することになっている．この値を**表I**に示す．

また，排水基準についても湖沼および海域に排出される排出水はCODで160 mg/liter（日間平均120 mg/liter）と規制されている．このCODは工場排水試験方法JIS K 0102による酸性高温$KMnO_4$法を採用しているが，海域のB類型の工業用水および水産2級のうちノリ養殖の利水点における測定法はアルカリ性法を採用している．

なおJISでは，この3法以外に20°における$KMnO_4$法が記載されている．下水試験方法にはAg_2SO_4および



図I 有機化合物の各種酸素要求量

表I COD環境基準

1) 湖 沼（天然湖沼および1000万 m^3 以上の人工湖）

類 型	COD (mg/liter)	備 考
AA	1以下	自然環境保全，水道（簡単な浄化操作を要するもの），水産（ヒメマスなどの水域）
A	3 〃	水道（通常または高度の浄水操作を要するもの），水産（サケ，アユなどの水域）
B	5 〃	水産(コイ，フナなどの水域)，工業用水(通常の浄水操作を要するもの)，農業用水
C	8 〃	工業用水（高度または特殊処理を要するもの），環境保全

2) 海 域

類 型	COD (mg/liter)	備 考
A	2以下	自然環境保全，水産（マダイ，ブリ，ワカメなどの水域），水浴
B	3 〃	水産（ボラ，ノリなどの水域），工業用水
C	8 〃	環境保全

$AgNO_3$を使用する酸性高温$KMnO_4$法，シュウ酸ナトリウムおよびKl-$Na_2S_2O_3$を使用するアルカリ性$KMnO_4$法および$K_2Cr_2O_7$法の5つの方法が記載されている．米国のStandard Methodは$KMnO_4$法は採用せず$K_2Cr_2O_7$を使用する三つの方法を採用している．

CODの測定にはCl^-の影響を受けるので，この影響を抑えることが重要であり，$HgSO_4$または$AgNO_3$添加が行われている．またアルカリ性$KMnO_4$はCl^-の影響が少ない．

水質総量規制の実施に伴って，指定地域（東京湾，伊勢湾および瀬戸内海水域関連）内の一定規模以上の事業場ではCODの自動測定が義務づけられ，JISに規定された手分析の条件にそって自動化された装置が数種類市販されている．しかし手分析の方法を完全に再現することは困難であり，各排水についてCOD計による値と手分析による測定値との相関を前もって求めておくことが必要である．

またCODと相関のある簡便で自動計測が可能な測定項目としてUVがある．多くの有機化合物が紫外部に吸収を有することから，排水や環境水の紫外部吸収を特定波長(253.7 mm)で測定し有機汚濁の程度を，またCODを推定しようとするのである．水質測定計としてさまざまの工夫を加えたUV計が市販されているが，本質的にはUVとCODの関係は薄く，CODを推定するためには各排水についてUVとCODとの相関を十分確かめておかなければならない．

さらにBOD，CODおよびUV以外に水中の有機物を表す指標として有機体炭素（Total Organic Carbon, TOC）と全酸素消費量（Total Oxygen Demand, TOD）が用いられており，JISには両者が，Standard methodにはTOCが採用されている．BOD/TOC比およびBOD/TOD比は試料中の有機物の生物分解性の一つのめやすとして用いることができ，この比が大きいほど生物的に分解されやすい有機物が多く含まれていることを示す．これらについて以下に述べる．

［参考］ 有機体炭素または有機性炭素（TOC, Total Organic Carbon）

有機体炭素とは水中に存在する有機物の炭素をいう．水中に存在する有機物を燃焼させ，有機物の構成元素であるCをCO_2に変え，このCO_2をなんらかの方法によって測定し，TOCを求める．したがって，水中の有機物の総量を知るという点では$K_2Cr_2O_7$法のCODとその目的はほぼ同様であるが，測定の簡易化，じゅん速化，自動化の点でTOCの方が優れている．

TOCの測定法は乾式燃焼方法と湿式酸化方式の二つに大別できる．湿式酸化方式は測定に比較的長時間を要し，また連続測定が困難であるので，一般には乾式燃焼方法が使用されており，JISにもこの方式が採用されている．Standard Methodには乾式燃焼法，湿式酸化法および過硫酸紫外線酸化方式の3方式が採用されている．乾式燃焼方式は微量の試料を酸素またはCO_2を除去した空気と共に900～950°の全炭素測定用酸化触媒充てん管（酸化コバルトなどの酸化触媒が充填してある）に挿入し，有機体炭素をCO_2とし，これを非分散型赤外線ガス分析計で測定する．別に試料を有機物質が分解されない温度(150°)に保った無機体炭素測定用酸性触媒充填管（リン酸酸性触媒が充填してある）に送り込み，水中の炭酸塩，炭酸水素塩などを分解させ，生成したCO_2を測定し，無機体炭素を求める．この両者の差が有機体炭素（TOC）である．

TOCでは揮発性有機炭素化合物が無機体炭素測定で測定され除去されてしまう欠点がある．また一般に試料中の浮遊物質はフィルターで除去する方式をとっているので，手分析の値とは一致しないことがある．

全酸素消費量または全酸素要求量（TOD, Total Oxygen Demand）

全酸素消費量とは試料を燃焼させたとき，試料中の有機物の構成元素である炭素，水素，窒素，硫黄，リンなどによって消費される酸素の量をいうもので燃焼法により測定される．CODやBOD試験法では有機物などの被酸化性物質の一部しか分解せず，しかもその分解率が被酸化性物質の種類によって変化するのに対し，TODは河川水，下水，工場排水などの被酸化性物質の酸化に必要な全酸素量を迅速に測定できる．

測定法としては，少量の試料を一定量のO_2を含む不活性気体（N_2など）と共に白金網を触媒として充填した約900^0の燃焼管に送り込み，瞬間的に燃焼酸化させ，そのとき消費されたO_2量を燃焼電池で測定し，その減量から全酸素消費量を求める．

TOD測定で注意しなければならないのは，硫酸および硝酸塩は分解し，亜硫酸および亜硝酸に成り，酸素を放出し，負の誤差を生じる．最もアルカリ金属の硫酸塩はこの条件では分解しないので，試料に前もってNaOHを加えpH 7～9にしておけば，硫酸の分解による誤差は防げる．また溶存酸素も負の誤差を与えるので，別に溶存酸素を測定し補正するか，N_2などでバブリングして溶存酸素を除いておかなければならない．

［参考］ Agの回収方法

COD測定後の廃液には多量のAg塩が含まれている．その回収には次の方法が比較的簡単である．

廃液にNaCl溶液を過剰に加え，AgをAgClとして沈殿させる．上澄みを捨て，ブフナー漏斗により吸引ろ過し沈殿を十分に水洗する．この沈殿をビーカーに移し，2～3倍量の水を加える．溶液100 mlについてHCl（1＋1）5～10 mlを加える．これに棒状（または粒状）Znを加えてかき混ぜる．このときは灰色のAgが析出し，終わりにはAgClの白色沈殿が無くなり，溶液は透明となる．上澄みを捨て，Znを取り除いた後，ブフナー漏斗を使用して吸引ろ過し，温水で洗浄し，乾燥する．なお，粒状Znを用いたときは，少量のHClを加えてZnを完全に溶かしてからろ過すると良い．

得られたAgに少量の$NaBO_3$を加えて，るつぼの中で加熱融解し，水に流し込めば粒状のAgが得られる．またHNO_3に溶かした後蒸発乾固すれば$AgNO_3$が得られる．

このとき，乾固後加熱を続けて少量の黒色の Ag_2O を生じさせた後，水に溶かしろ過すれば，不純物として含まれる他の金属類は水酸化物として除去される．ろ液を蒸発乾固すれば純度の高い $AgNO_3$ が得られる．

2)　試料は直ちに試験を行えない場合には，冷蔵してできるだけ速やかに試験する．10° 以下の暗所に保存する場合，一般に 1～2 日間は安定であり，H_2SO_4 を加え pH を約 1 としておくと安定性は増す．また懸濁物質を含む場合にはよく振り混ぜて均一にした後，すばやく分取する．

---

1)　重クロム酸法による定量[1)]

本法においては，有機物はほぼ完全に近い程度に酸化される．また Ag_2SO_4 を添加することによって，ある種の有機物の酸化を促進すると同時に，Cl^- の影響を避けることができる．この方法によって得られる数値は，20 日間の BOD 値に近い場合が多い．

〔試　薬〕　①　オルトフェナントロリン第一鉄試液：オルトフェナントロリン ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$) 1.48 g と $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ 0.70 g とを水に溶かして 100 ml とする．

②　0.25 N $K_2Cr_2O_7$ 溶液：$K_2Cr_2O_7$ をあらかじめメノウ乳ばち中で砕き，110° で 2 時間乾燥し，デシケーター (H_2SO_4) 中で放冷したのち 12.2580 g をはかり，水に溶かして 1000 ml とする[2)]．

③　0.1 N 硫酸第一鉄アンモニウム溶液：$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ 39.4 g を，あらたに煮沸して冷却した水約 500 ml に溶かし，H_2SO_4 4 ml を加え，煮沸して冷却した水を加えて 1000 ml とする．用時つぎのようにして標定する[3)]．

標　定：0.25 N $K_2Cr_2O_7$ 溶液 10.0 ml をとり，水で約 240 ml に薄め，H_2SO_4 60 ml を加え，冷後オルトフェナントロリン第一鉄試液 2～3 滴を加え，0.1 N $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ 溶液で滴定し，滴定数 a ml を求め，次式によって力価 F を算定する．

ただし，滴定の終点は青緑色から赤褐色に変わるときとする．

$$F=\frac{10}{\frac{0.1}{0.25}\times a}$$

〔器　具〕　①　すり合せの還流冷却器付き 250 ml フラスコ．

〔試験操作〕　試料水適当量を正確にフラスコにとり[4)]，水を加えて 50 ml とし[5)]，Ag_2SO_4 1 g[6)] を加えてよく振り混ぜ，0.25 N $K_2Cr_2O_7$ 溶液を正確に 10 ml および H_2SO_4 60 ml を加えて混和し[7)]，還流冷却器を付けて，2 時間加熱する[8)]．

つぎにフラスコを冷却したのち，水約 20 ml で冷却器を洗い，液を 500 ml の三角フラスコに移し，前のフラスコを少量の水で 2～3 回洗って，洗液を主液に合し，さらに水を加えて全量を約 300 ml にうすめ，冷後オルトフェナントロリン第一鉄試液 2～3 液を加え，0.1 N $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ 溶液で滴定して，滴定数 bml を求める．滴定の終点は青緑色から赤褐色に変るときとする[9)]．

別に水 50 ml をとり[10)]，同様の操作によって空試験を行って滴定数 c ml を求め，次式によって化学的酸素要求量を算定する．

$$\mathrm{COD(O\ mg/liter)}=0.8\times F\times(c-b)\times\frac{1000}{\text{試料 m}l}$$

【注解】　1)　本法は 3 方法の中で有機物に対する酸化力がもっとも強く，芳香族炭化水素，環式窒素化合物を除いては 80 %以上の高い酸化率が得られる．このため水中の全有機物質の指標とする目的で用いられることが多く，他の COD 試験と異なり酸化反応が完結近く進むため，反応条件のわずかな変化は測定値に大きくは影響しない．ほとんどすべての有機物に対して値を得ることができる．しかし還流冷却器を付けて 2 時間煮沸というやや煩雑な操作と長時間を要すること，H_2SO_4 を多量に必要とし，また Cl^- に影響されるなどの欠点がある．塩素イオンの影響は $HgSO_4$ を加えることにより除去できるが，この時は試験後の排水処理に問題が残る．

本法は JIS および Standard Method に採用されている．JIS と Standard Method はほとんど同一であり本法とは操作上で若干の相違が見られる．両方法は，Ag_2SO_4 は前もって H_2SO_4 に溶解し，1～2 日放置したものを用い，また Cl^- をマスクするために $HgSO_4$ を添加している．

本法の原理は，Ag_2SO_4 を触媒として，有機物を $K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4 で酸化し，過剰の $K_2Cr_2O_7$ を $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ 溶液で滴定する方法である．試料の酸化反応は次の式にしたがう．

$$Cr_2O_7^{2-}+14\,H^++6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}+7\,H_2O$$

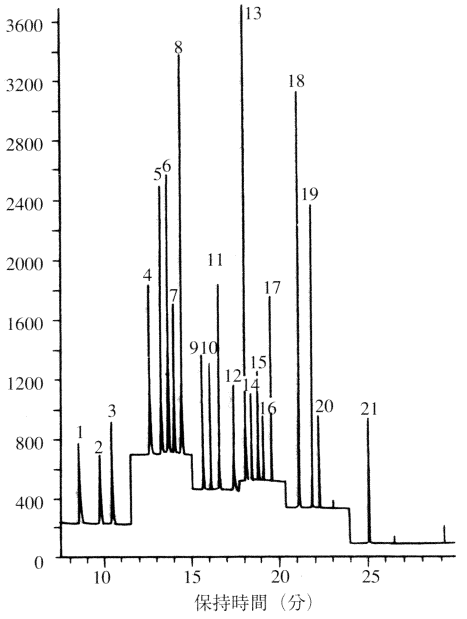


図 I　ヘッドスペース法による揮発性有機化合物の TIC クロマトグラム

1) 1,1-ジクロロエチレン，2) ジクロロメタン，3) *trans*-1，2-ジクロロエチレン，4) *cis*-1，2-ジクロロエチレン，5) クロロホルム，6) 1,1,1-トリクロロエタン，7) 四塩化炭素，8) ベンゼン，9) 1,2-ジクロロエタン，10) トリクロロエチレン，11) 1,2-ジクロロプロパン，12) ジクロロブロモメタン，13) *cis*-1,3-ジクロロプロペン，14) トルエン，15) *trans*-1,3-ジクロロプロペン，16) 1,1,2-トリクロロエタン，17) テトラクロロエチレン，18) クロロジブロモメタン，19) *m*-，*p*-キシレン，20) *o*-キシレン，21) ブロモホルム，22) 4-ブロモフルオロベンゼン，23) 1,4-ジクロロベンゼン．揮発性有機化合物濃度各 0.5 μg/*l*.

試料導入部温度：150 ℃
ヘッドスペース部条件：試料；10 m*l*，バイアル温度：60 ℃，バイアル放置時間；30 min，サンプルループ温度；130 ℃，トランスファーライン温度；140 ℃，試料注入量；1.0 m*l*

---

(2) ガスクロマトグラフィーによる定量

(2)-1　ヘッドスペース・ガスクロマトグラフィーによる定量

i) 電子捕獲型検出器を用いたヘッドスペース・ガスクロマトグラフィーによる定量

本法で対象とする揮発性有機化合物はクロロホルム，四塩化炭素，1,2-ジクロロエタン，1,1-ジクロロエチレン，*cis*-1,2-ジクロロエチレン，*trans*-1,2-ジクロロエチレン，1,2-ジクロロプロパン，*cis*-1,3-ジクロロプロペン，*trans*-1,3-ジクロロプロペン，ジクロロメタン，*p*-ジクロロベンゼン，ジブロモクロロメタン，1,1,1-トリクロロエタン，1,1,2-トリクロロエタン，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，ブロモホルムおよびブロモジクロロメタンの 18 種である[1)2)]．

〔試　薬〕 ① 再精製水，メタノールおよび標準品：4.1.1.3 49)(1)-1〔試薬〕に同じ．

② 塩化ナトリウム：4.1.1.3 49)(1)-2〔試薬〕に同じ．

③ 各揮発性有機化合物標準溶液：各メスフラスコのメタノールを少量ずつ入れ，各標準品 1 g をそれぞれ別のメスフラスコ中に精ひょうし，メタノールを加えて全量を 50.0 m*l* とする．この各揮発性有機化合物標準溶液 1 m*l* には揮発性有機化合物 20 mg を含む．

④ 揮発性有機化合物混合標準溶液 A：各揮発性有機化合物標準溶液のクロロホルム標準溶液 5.0 m*l*，四塩化炭素標準溶液 0.50 m*l*，ジブロモクロロメタン標準溶液 5.0 m*l*，テトラクロロエチレン標準溶液 4.0 m*l*，1,1,1-トリクロロエタン標準溶液 2.0 m*l*，トリクロロエチレン標準溶液 5.0 m*l*，ブロモジクロロメタン標準溶液 5.0 m*l* およびブロモホルム標準溶液 5.0 m*l* をとり，メタノールを加えて全量を 200.0 m*l* とする．さらにその 10.0 m*l* をとり，メタノールを加えて全量を 100.0 m*l* とする．この揮発性有機化合物混合標準溶液 A 1 m*l* 中には，クロロホルム 50 μg，四塩化炭素 5 μg，ジブロモクロロメタン 50 μg，テトラクロロエチレン 40 μg，1,1,1-トリクロロエタン 20 μg，トリクロロエチレン 50 μg，ブロモジクロロメタン 50 μg，およびブロモホルム 50 μg を含む．

⑤ 揮発性有機化合物混合標準溶液 B：各揮発性有機化合物標準溶液の 1,2-ジクロロエタン標準溶液 5.0 m*l*，1,1-ジクロロエチレン標準溶液 5.0 m*l*，1,2-ジクロロプロパン標準溶液 5.0 m*l*，*cis*-1,3-ジクロロプロペン標準溶液 1.0 m*l*，*trans*-1,3-ジクロロプロペン標準溶液 1.0 m*l*，ジクロロメタン標準溶液 5.0 m*l*，*p*-ジクロロベンゼン標準溶液 5.0 m*l* および 1,1,2-トリクロロエタン標準溶液 2.0 m*l* をとり，メタノールを加えて全量を 200.0 m*l* とする．この揮発性有機化合物混合標準溶液 B 1.0 m*l* 中には，1,2-ジクロロエタン 0.5 mg，1,1-ジクロロエチレン 0.5 mg，1,2-ジクロロプロパン 0.5 mg，*cis*-1,3-ジクロロプロペン 0.1 mg，*trans*-1,3-ジクロロプロペン 0.1 mg，ジクロロメタン 0.5 mg，*p*-ジクロロベンゼン 0.5 mg および 1,1,2-トリクロロエタン 0.2 mg を含む．

⑥ 揮発性有機化合物混合標準溶液 C：各揮発性有機化合物標準溶液の *cis*-1,2-ジクロロエチレン標準溶液 10.0 m*l* および *trans*-1,2-ジクロロエチレン標準溶液 2.50 m*l* をとり，メタノールを加えて全量を 20.0 m*l* とする．この揮発性有機化合物混合標準溶液 C 1.0 m*l* 中には，*cis*-1,2-ジクロロエチレン 2.5 mg および *trans*-1,2-ジクロロエチレン 1 mg を含む．

〔器具および装置〕 ① ガスクロマトグラフ：電子捕獲型検出器付き．

② バイアル，ポリテトラフルオロエチレンシート，アルミニウムキャップ締め器および恒温槽：4.1.1.3 49)(1)-2〔器具および装置〕に同じ．

〔試料の採取〕 4.1.1.3 49)(1)-1〔試料の採取および保存〕に同じ．

〔試験溶液の調製〕 4.1.1.3 49)(1)-2〔試験溶液の調製〕に同じ．ただし，内標準溶液のかわりにメタノールを試料

10 ml 当たり 1 μl を加える．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィーの条件

カラム：ヒューズドシリカキャピラリーカラム，25 % phenylpolysiloxane・75 % dimethylpolysiloxane (0.53 mm i.d.×60 m，膜厚 3 μm)．

カラム温度：35～135 ℃ (4 ℃/min，昇温)．

検出器温度：250 ℃

注入口温度：150 ℃

キャリヤーガスおよび流量：He，7～8 ml/min

メイクアップガス：N_2，25 ml/min

試料注入量：1000 μl

検出器：電子捕獲型検出器(ECD)

定　量：バイアル用ゴム栓を通して，試験溶液の気相をガスタイトシリンジを用いて一定量をとり，ガスクロマトグラフに注入する．得られたピークが標準物質の保持時間と一致することを確認し，ピーク高またはピーク面積を測定し，同時に作成した検量線によって各揮発性有機化合物の濃度を算出する．

検量線の作成[3]：対象とする揮発性有機化合物混合標準液 1.0～10.0 ml を段階的にとり，メタノールを加えて全量を 10.0 ml とし，検量線の作成に用いる．試料のかわりに精製水を，メタノールのかわりに段階的に希釈した混合標準溶液を用いて〔試験溶液の調製〕および定量の項にしたがって操作を行い，得られたピーク高またはピーク面積を測定し，検量線を作成する．

【注解】

1) 本法で対象とする揮発性有機化合物 18 種は ECD 検出器に対しそれぞれ感度が異なることから，定量範囲が異なる．このためそれらを A (クロロホルム，四塩化炭素，ジブロモクロロメタン，テトラクロロエチレン，1,1,1-トリクロロエタン，トリクロロエチレン，ブロモホルムおよびブロモジクロロメタン)，B (1,2-ジクロロエタン，1,1-ジクロロエチレン，1,2-ジクロロプロパン，*cis*-1,3-ジクロロプロペン，*trans*-1,3-ジクロロプロペン，ジクロロメタン，*p*-ジクロロベンゼンおよび 1,1,2-トリクロロエタン) および C (*cis*-1,2-ジクロロエチレンおよび *trans*-1,2-ジクロロエチレン) の 3 グループに分け，それぞれのグループごとに同時定量を行う．

2) 本法による定量範囲は，クロロホルム 0.5～5 μg/l，四塩化炭素 0.05～0.5 μg/l，ジブロモクロロメタン 0.5～5 μg/l，テトラクロロエチレン 0.4～4 μg/l，1,1,1-トリクロロエタン 0.2～2 μg/l，トリクロロエチレン 0.5～5 μg/l，ブロモホルム 0.5～5 μg/l，ブロモジクロロメタン 0.5～5 μg/l，1,2-ジクロロエタン 5～50 μg/l，1,1-ジクロロエチレン 5～50 μg/l，1,2

表 I　揮発性有機化合物の保持時間

ピーク No.	化合物	保持時間(分)
1	1,1-ジクロロエチレン	3.11
2	ジクロロメタン	3.70
3	*trans*-1,2-ジクロロエチレン	4.04
4	クロロホルム	6.25
5	1.1.1-トリクロロエタン	7.14
6	四塩化炭素	7.80
7	1,2-ジクロロエタン	8.77
8	トリクロロエチレン	10.47
9	1,2-ジクロロプロパン	11.23
10	ブロモジクロロメタン	11.99
11	*cis*-1,3-ジクロロプロペン	14.09
12	*trans*-1,3-ジクロロプロペン	15.96
13	1,1,2-トリクロロエタン	16.33
14	テトラクロロエチレン	16.94
15	ジブロモクロロメタン	17.86
16	ブロモホルム	23.25
17	*p*-ジクロロベンゼン	28.46

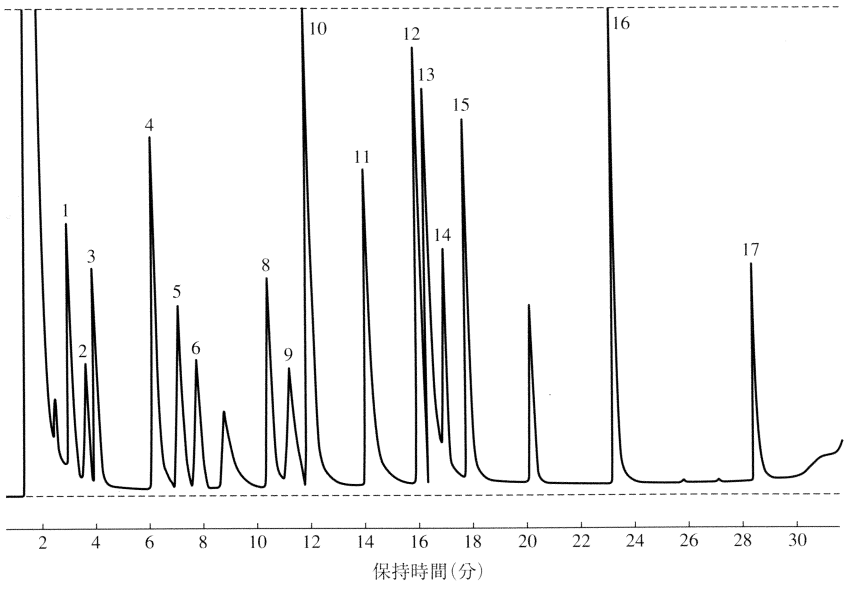


図 I　ヘッドスペース法による揮発性有機化合物のガスクロマトグラム

カラム：Vocol，0.53 mm i.d.×60 m，膜厚 3.0 μm，カラム温度：35～135 ℃ (4℃/min，昇温)

–ジクロロプロパン 5～50 μg/l，*cis*–1,3–ジクロロプロペン 1～10 μg/l，*trans*–1,3–ジクロロプロペン 1～10 μg/l，ジクロロメタン 5～50 μg/l，*p*–ジクロロベンゼン 5～50 μg/l，1,1,2–トリクロロエタン 2～20 μg/l，*cis*–1,2–ジクロロエチレン 25～250 μg/l および *trans*–1,2–ジクロロエチレン 10～100 μg/l である．また，それぞれの変動係数は 10～20 %である．

3) ヘッドスペース法によるガスクロマトグラム(**図 I**)および保持時間を**表 I** に示す．

---

ii) 水素炎イオン化検出器を用いたヘッドスペース・ガスクロマトグラフィーによる定量

本法で対象とする揮発性有機化合物は，*o*–キシレン，*m*–キシレン，*p*–キシレン，トルエンおよびベンゼンの 5 種である[1]．

〔試　薬〕 ① 再精製水，メタノールおよび標準品：(1) パージ・トラップ・ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量〔試薬〕に同じ．

② 塩化ナトリウム：4.1.1.3 49)(1)–2〔試薬〕に同じ．

③ 揮発性有機化合物混合標準溶液：メスフラスコにメタノールを少量入れ，*o*–キシレン，*m*–キシレン，*p*–キシレン，トルエンおよびベンゼンの各標準品 1 g をメスフラスコに精ひょうし，メタノールを加えて全量を 50.0 m*l* とする．この揮発性有機化合物標準溶液 1 m*l* には *o*–キシレン，*m*–キシレン，*p*–キシレン，トルエンおよびベンゼン各 20 mg を含む．

〔器具および装置〕 ① ガスクロマトグラフ：水素炎イオン化検出器(FID)付き．

② バイアル，ポリテトラフルオロエチレンシート，アルミニウムキャップ締め器および恒温槽：4.1.1.3 49)(1)–2〔器具および装置〕に同じ．

〔試料の採取〕 4.1.1.3 49)(1)–1〔試料の採取および保存〕に同じ．

〔試験溶液の調製〕 4.1.1.3 49)(2)–1 i)〔試験溶液の調製〕に同じ．

〔試験操作〕 4.1.1.3 49)(2)–1 i)〔試験操作〕に同じ．ただし，ガスクロマトグラフィーの条件の検出器は水素炎イオン化検出器を用いる．

検量線の作成：揮発性有機化合物混合標準溶液 0.050～10.0 m*l* を段階的にとり，メタノールを加えて全量を 10.0 m*l* とし，検量線の作成に用いる．以下，4.1.1.3 49)(2)–1 i) 電子捕獲型検出器を用いたヘッドスペース・ガスクロマトグラフィーによる定量の検量線の作成に同じ．

【注解】

1) 本法では，対象とする揮発性有機化合物 5 種を同時定量することが可能で，その定量範囲はいずれの場合も 0.010～2 mg/l で，変動係数(CV%)は 10～20 %である．

---

(2)–2　溶媒抽出・ガスクロマトグラフィーによる定量

本法で対象とする揮発性有機化合物はジブロモクロロメタン，四塩化炭素，クロロホルム，ブロモホルム，ブロモジクロロメタン，1,1,1–トリクロロエタン，1,1,2–トリクロロエタン，テトラクロロエチレン，トリクロロエチレンの 9 物質である．

これら揮発性有機化合物をヘキサンで抽出し，電子捕獲型検出器(ECD)を用いたガスクロマトグラフで測定し定量する方法である．

〔試　薬〕 ① ヘキサン[1]：高純度の試薬で対象物質の保持時間付近にピークの生じないもの．

② 標準品：4.1.1.3 49)(1)–1〔試薬〕に同じ．

③ 各揮発性有機化合物標準原液[2]：各メスフラスコにヘキサンを少量ずつ入れ，各標準品 1 g をそれぞれメスフラスコに精ひょうし，ヘキサンを加えて全量を 50.0 m*l* とする．この揮発性有機化合物標準原液 1 m*l* 中には揮発性有機化合物 20 mg を含む．

④ 揮発性有機化合物混合標準液：揮発性有機化合物標準原液のジブロモクロロメタン標準原液 1.0 m*l*，四塩化炭素標準原液 0.25 m*l*，クロロホルム標準原液 2.5 m*l*，ブロモホルム標準原液 5.0 m*l*，ブロモジクロロメタン標準原液 0.6 m*l*，1,1,1–トリクロロエタン標準原液 1.0 m*l*，1,1,2–トリクロロエタン標準原液 4.0 m*l*，テトラクロロエチレン標準原液 1.0 m*l*，トリクロロエチレン標準原液 4.0 m*l* をとり，ヘキサンを加えて全量を 200 m*l* とする．さらに，その 1.0 m*l* をとりヘキサンを加えて全量を 100 m*l* とする．この揮発性有機化合物混合標準液 1 m*l* にはジブロモクロロメタン 1.0 μg，四塩化炭素 0.25 μg，クロロホルム 2.5 μg，ブロモホルム 5.0 μg，ブロモジクロロメタン 0.6 μg，1,1,1–トリクロロエタン 1.0 μg，1,1,2–トリクロロエタン 4.0 μg，テトラクロロエチレン 1.0 μg，トリクロロエチレン 4.0 μg を含む．

〔器具および装置〕 ① 共栓付き試験管：50 m*l* 用．

② ガスクロマトグラフ：電子捕獲型検出器(ECD)付き．

〔試料の採取〕 4.1.1.3 49)(1)–1〔試料の採取〕に同じ．

〔試験溶液の調製〕 試料 40 m*l* を共栓付き試験管にとり，ヘキサン 10 m*l* を加えて密栓し，15～20 秒間激しく振り混ぜたのち静置し，溶媒層を試験溶液とする．

〔試験操作〕 4.1.1.3 49)(2)–1 i)〔試験操作〕に同じ[3]．

定　量[4]：試験溶液の一定量(2 μ*l*)をマイクロシリンジでとり，ガスクロマトグラフに注入する．得られたピークが標準物質の保持時間と一致することを確認し，ピーク高またはピーク面積を測定し，同時に作成した検量線によって各揮発性有機化合物の濃度を算出する．

検量線の作成：対象とする揮発性有機化合物混合標準液 0.2～4.0 m*l* を段階的にとり，ヘキサンを加えて全量を 100.0 m*l* とする．この各標準混合液を〔試験操作〕定量の項に従って操作を行い，得られたピーク高またはピーク面積を測定し検量線を作成する．

【注解】

1) 揮発性有機化合物分析に使用できるペンタンを用いてもよい．

2) 揮発性有機化合物標準原液の調製は，前項までの調製した標準原液の引用によらず新たにヘキサン溶液として調製する．これは，本法での測定感度が各物質によって他の試験方法と大きく異なるために使用できないことによる．

3) 分離カラムはキャピラリーカラムを使用しているが，本法では対象物質が少ないので，充てんカラムでもよい．

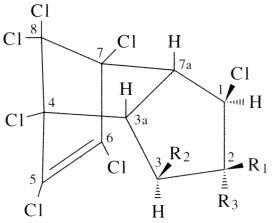
表 I　対象物質の定量範囲と繰り返し分析精度

化合物	定量範囲(ng)	分析精度(%)
ジブロムクロロメタン($CHBr_2Cl$)	0.004～0.08	5～10
四塩化炭素(CCl_4)	0.001～0.02	5～10
クロロホルム($CHCl_3$)	0.01～0.2	5～10
ブロモホルム($CHBr_3$)	0.02～0.4	5～10
ブロモジクロロメタン($CHBrCl_2$)	0.0024～0.048	5～10
1.1.1-トリクロロエタン(CH_3CCl_3)	0.004～0.08	5～10
1.1.2-トリクロロエタン($CHCl_2CH_2Cl$)	0.016～0.32	10～20
テトラクロロエチレン($CCl_2=CCl_2$)	0.004～0.08	5～10
トリクロロエチレン($CHCl=CCl_2$)	0.016～0.32	5～10

4) 対象揮発性有機化合物の定量範囲および繰り返し分析精度は装置,測定条件によって異なるが次のとおりである(**表 I**).

50) クロルデン類[1)]

本試験法で分析対象とするクロルデン類は, heptachlor, heptachlor epoxide, *trans*-chlordane, *cis*-chlordane, *trans*-nonachlor, *cis*-nonachlor および oxychlordane の7物質である.



Compoud	R_1	R_2	R_3
trans-chlordane	H	H	Cl
cis-chlordane	Cl	H	H
trans-nonachlor	H	Cl	Cl
cis-nonachlor	Cl	Cl	H
oxychlordane	−O−		Cl

【注解】

1) クロルデンはデイルドリン, エンドリンなどと同族のドリン剤であり, 1944年ごろ Hyman により殺虫作用が報告された環状ジエン系農薬である. 殺虫剤として野菜, 果物, 芝生などに接触型農薬として使用された. しかし, 発がん性が疑われ1968年に農薬登録が失効し, シロアリ駆除剤として使用された. 1986年には残留性が高いなどから化審法の第一種特定化学物質に指定され製造使用などが禁止された. クロルデンは数十種類からなる混合物で合成過程で多くの反応生成物質が合成さ

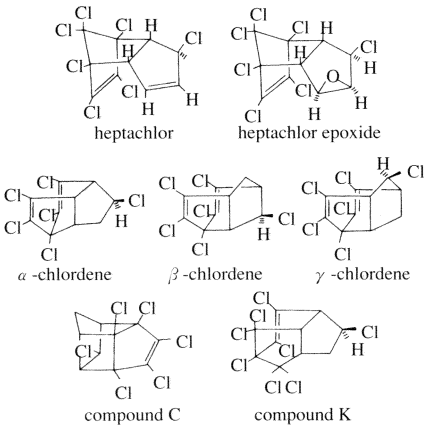


図 I　クロルデン類の構造

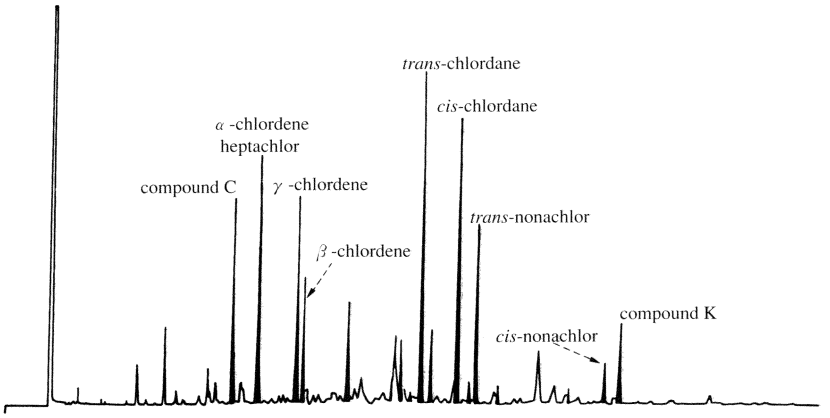


図 II　クロルデン類のクロマトグラム

【注解】 1)　ピリジン・ピラゾロン法，4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン法は還元性物質，特に S^{2-}，SO_3^{2-}，$S_2O_3^{2-}$ などが共存すると負の誤差を与える．たとえば CN 0.2 mg/liter の濃度の時，S^{2-} として 15 mg/liter 以上，SO_3^{2-} として 60 mg/liter 以上あると急速に CN 測定を妨害して低い値が得られる．また多量の油脂類が共存すると，留出液に混入し測定が困難となるため，これらの妨害物質は，試験溶液の調製の前に除去しなければならない．

2)　S^{2-} は，カーバイト排水の場合 800～1000 mg/liter と多量に含まれているので，このような試料については，酢酸亜鉛アンモニウム溶液を加えて ZnS の沈殿を生成させ，ろ過し除去する．この時の硫化物の除去率は pH と密接な関係があり(**表 I**)，pH 13±0.2 と厳密に定めている．

表 I　pH と脱硫効果の関係

pH	回収率(CN)	pH	回収率(CN)
5.8	53 (%)	10.5	8 (%)
6.5	56	11.0	14
7.0	57	11.5	12
8.0	12	12.8	96
9.0	15	13.2	100
10.0	12	13.6	100

3)　滴定法による定量[1)]

〔試　薬〕 ①　*p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン指示薬：1.2.1(3)1) ピリジン・ピラゾロンによる定量法 (p.92) に同じ．

②　0.01 N $AgNO_3$ 溶液：$AgNO_3$ 1.7 g を水に溶かして全量を 1000 m*l* とする．本液 1 m*l* は CN^- 0.5204 mg に対応する．本液の力価は 0.1 N NaCl 溶液を使用して標定する．

〔試験溶液の調製〕 1) ピリジン・ピラゾロン法による定量 (p.1092) に従って調製する．ただし，蒸留後の留液の中和の操作を省略して全量を 250 m*l* とする．

〔試験操作〕 試験溶液の適量をコニカルビーカーにとり，*p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン試液を指示薬として，0.01 N $AgNO_3$ 溶液で液が黄色から赤色になるまで滴定し，試料中のシアン化合物の濃度を次式によって算出する．

$$\text{シアン化合物}(CN^-\ \text{mg/liter}) = 0.5204 \times a \times \frac{250}{\text{試験溶液量}(\text{m}l)} \times \frac{1000}{\text{試料}(\text{m}l)} \times F$$

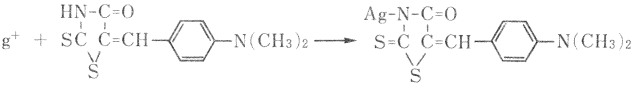
a：試験溶液の滴定に用した 0.01 N $AgNO_3$ 溶液の m*l* 数

F：0.01 N $AgNO_3$ 溶液の力価

【注解】 1)　本法は高濃度の CN の定量に適用する．試験操作は，比色法と比べて簡便かつ短時間で測定できる特徴がある．しかし，Cl^-，Br^-，I^- のようなハロゲンの影響を受けるので，必ず試験溶液の調製を行う必要がある．定量限界は 0.3 mg 以上である．

本法の測定の原理は，CN^- を $AgNO_3$ で滴定し $Ag(CN)_2^-$ を生成させ，滴定終末点において過剰の Ag^+ が指示薬 *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン (I) と反応して赤色 (II) に変化することにより測定する．

$$Ag^+ + 2CN^- \longrightarrow Ag(CN)_2^-$$



I (黄　色)　　II (赤色)

4)　イオン電極法による定量[1)]

本法は操作が簡単であるが，感度が低い．

〔試　薬〕 ①　CN^- 標準溶液：ピリジン・ピラゾロンによる定量法の CN^- 標準原液を 0.05 N NaOH で希釈して，10，1，0.1，0.05 μg/m*l* の濃度に調製する．

〔装　置〕 1 mV 単位まで読むことのできる高入力抵抗ミリボルト計およびシアンイオン電極[2)]，比較電極を使用する．

〔試験溶液の調製〕[3)] ①　硫化物が 100 mg/liter 以下の場合：試料 80 m*l* をビーカーにとり，1 N 酢酸または 1 N NaOH 溶液で pH を 11 に調整し，10%$ZnSO_4$ 溶液 3 m*l* を加えて混合した後，水を加えて 90 m*l* とし，これを試験溶液とする．別に水を用いて同様に処理し，これを空試験溶液とする．

② 硫化物が 100 mg/liter 以上の場合：1) ピリジン・ピラゾロンによる定量〔試験溶液の調製〕③(p. 1092) に従って調製する．ただし，蒸留後の留液の中和の操作は省略して全量を 250 ml とし，これを試験溶液とする．別に水を用いて同様に処理し，これを空試験溶液とする．

〔試験操作〕 CN^- 標準溶液 0.05，0.1，1.0，10 μg/ml をそれぞれ 100 ml ずつビーカーにとり，シアンイオン電極および比較電極を浸し，マグネチックスターラーで空気を巻き込まない程度に攪拌しながら電位の安定するのを待って読みとる．片対数グラフ紙の対数軸に CN^- 濃度，均等軸に電位をとり，プロットした 4 点を結んで検量線を作成する．

別に試験溶液[3]および空試験溶液[4] 80 ml をビーカーにとり，1 N NaOH で pH を 11 に調整し[5]，さらに水を加えて 90 ml とし，それぞれ CN^- 標準溶液 (2 μg/ml) 10 ml を加えたのち，CN^- 標準溶液と同様に操作して電位を読みとり，次式によって CN^- 濃度を算出する．ただし，試験溶液，空試験溶液および標準溶液は同一温度（±1° 以内）に調整する．

$$CN^-(\text{mg/liter}) = (A - Ao) \times \frac{100}{80}$$

A：検量線によって得られた試験溶液の CN^- mg/liter

A_0：検量線によって得られた空試験溶液の CN^- mg/liter

【注解】 1) イオン電極法は溶液中の特定のイオンに選択的に応答するイオン活量測定電極を用いてイオン活量を測定し，それからイオン濃度を求める方法である．

イオン活量（a）とは，溶液中にあるイオンの中で有効に働くイオン量をいい，そのイオン濃度（c）との関係は次式のようである．

$$a = \gamma c \qquad (1)$$

γ：イオン活量係数

イオン活量とそれにより生じる電極の起電力との関係は次式のようなネルンストの式によって示される．

$$E = E_0 + 2.3\,RT/nF \log a \qquad (2)$$

(1) と (2) より，

$$E = E_0 + 2.3\,RT/nF \log \gamma c \qquad (3)$$

E：測定系の試料の電位 mV

E_0：測定系の基準電位 mV

R：気体定数 8.314 ジュール/温度/モル

T：絶対温度

n：イオン電荷

F：ファラデー定数 96000 クーロン

(3) の右辺の第 1 項 (E_0) は測定系によって定まる定数で，第 2 項の中の $2.3\,RT/nF$ は温度によって定まる定数である．したがって γ が一定である条件では，標準溶液と試験溶液の電位を測定すれば，ただちにイオン濃度を求めることができる．この γ は溶液のイオン強度，温度によって変化するので，一般には，イオン強度調整用緩衝液を加えて，同一温度で電位を測定する．

シアンイオン電極はヨウ化銀の層を有し，この部分でつぎのような反応が起こる．

$$AgI + 2\,CN^- \rightleftarrows I^- + [Ag(CN)_2]^-$$

この遊離した I^- の活量を測定して，間接的にシアン濃度を求める．本法による定量下限は 0.05 μg/ml である．

2) シアン電極は，直射日光の影響を受けると電位は大幅に変動し，正の誤差を与える．室内照明の影響は少ないが，できるだけ検量線作成時と同一条件で測定することが望ましい．

シアンイオン電極の応答速度は CN 濃度 0.1 μg/ml で約 1 分間，1 μg/ml 以上で約 30 秒間である．応答が遅くなったり感度が低下したときは，電極部分を紙やすりで軽く磨くとよい．磨いても感度が回復しなければ新品と交換する．

イオン電極の共存イオンの影響を表わす尺度として選択係数を用いる．選択係数は電極のメーカーにより異なるが，CN イオン濃度に対する比率の一例を示すと**表 I** の通りである．

3) S^{2-} のマスキング剤に $ZnSO_4$ を用いるが，この場合 pH 11.3 以上になるとその効果が悪くなる．一方，イオン電極による CN の測定では，試験溶媒の pH が 10.8 以上であることが必要である．したがって，最適の pH の範囲は 10.8～11.3 の間となるので，pH を 11.0 に調整する．S^{2-} 濃度と $ZnSO_4$ 添加量の関係は，S^{2-} 10 μg/ml の時 $ZnSO_4$ 100 μg/ml，50 μg/ml で 200 μg/ml，100 μg/ml で 300 μg/ml である．このように S^{2-} 濃度が高くなればなる程，$ZnSO_4$ 添加量を増加する必要があるが，$ZnSO_4$ 添加量が増加すると沈殿量も多くなり，測定する時の操作に色々と障害が生じる．ろ過せずそのまま測定できる S^{2-} 濃度の限界は 100 μg/ml 程度までである．

4) 試験溶液が，すでに pH 11 に調整してある場合には，そのまま測定できる．

表 I 共存イオンと選択係数

共存イオン	選択係数
Cl^-, F^-, NO_3^-, CrO_4^{2-}, K^+, Na^+	10^4倍
Br^-, SCN^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}	10^3倍
$S_2O_3^{2-}$, Ag^+	10倍
I^-	1/10倍
S^{2-}	不　可

5) 空試験溶液は水を用いて，試験溶液も同様に調製　する．

(19) 銅[1)]

1) ジエチルジチオカルバミン酸による定量[2)]

Cu ジエチルジチオカルバミン酸錯体として溶媒抽出したのち，比色分析する方法で，感度もよく，迅速に測定できる．

〔試　薬〕 1.1.6(1)1)ジエチルジチオカルバミン酸による定量法（p.49）と同じ．

〔試験溶液の調製〕 試料の一定量を分解フラスコにとり，2.4.1.2(1)1) 硫酸-硝酸法（p.557）によって操作し，分解終了後，水を加えて一定量とし試験溶液とする．

〔試験操作〕 1.1.6(1)1)ジエチルジチオカルバミン酸による定量法（p.49）に従って操作する．

2) 原子吸光光度法による定量[2)]

Cu ジエチルジチオカルバミン酸錯体として抽出したのち原子吸光光度法によって測定するが，共存物質の影響がほとんどない．

〔試　薬〕 1.1.1原子吸光光度法と同じ．

〔試験溶液の調製〕 1) ジエチルジチオカルバミン酸法による定量に同じ．

〔試験操作〕 4.1.1.3(28)1)原子吸光光度法による定量 1)-2 溶媒抽出法（p.977）に従って操作する．

【注解】 1) 川の上流に銅鉱山がある河川水中の銅濃度は 12～105 ppb 程度であった．水質汚濁防止法の Cu についての排水基準は，平均排水量が 50 m³/日以上の排水について 3 mg/liter である．

2) 1.1.6（1）1) ジエチルジチオカルバミン酸法による定量および 4.1.1.3(28) 原子吸光光度法の注解を参照すること．

(20) 亜　　鉛[1)]

1) 原子吸光光度法による定量

〔試　薬〕 1.1.1原子吸光光度法と同じ．

〔試験溶液の調製〕 試料の一定量を分解フラスコにとり，2.4.1.2(1)1)硫酸-硝酸法（p.557）によって操作し，分解終了後，水を加え一定量とし試験溶液とする[2)]．

〔試験操作〕 4.1.1.3(29) 原子吸光光度法による定量 1)-2 溶媒抽出法（p.979）に従って操作する．

【注解】 1) Zn は広く使用されている金属で，金属工業，鉱山などの排水で汚染されるおそれがあり，水質汚濁防止法の亜鉛の排水基準は平均 50 m³/日以上の排水について 5 mg/liter となっている．

2) この試験溶液は Cu，Pb，Cd の試験にも使用できる．

(21) カドミウム[1)]

1) 原子吸光光度法による定量

〔試　薬〕 1.1.1原子吸光光度法と同じ．

〔試験溶液の調製〕 試料の一定量を分解フラスコにとり，2.4.1.2(1)1)硫酸-硝酸法（p.557）によって操作し，分解終了後，水を加えて一定量とし試験溶液とする[2)]．

〔試験操作〕 4.1.1.3(30)1)原子吸光光度法による定量 1)-1 溶媒抽出法（p.980）に従って操作する．

【注解】 1) Cd は常に Zn とともに岩石に含まれ，Zn 鉱石は勿論，Pb や Cu 鉱石中にも少量含まれる．したがって Zn，Pb，Cu などの鉱山，精練所の廃水中に含まれる．また，メッキ，顔料製造，塩化ビニル樹脂配合剤製造の事業所および光学ガラス研磨，写真フィルムや印画紙製造などの工程を有する工場から排出される．水質汚濁防止法の排水基準では，Cd およびその化合物について，Cd として 0.1 mg/liter 以下であることが規定されている．

2) 多量の Fe や Mn が共存すると DOTC による Cd の溶媒抽出が不完全になる．4.1.1.3(30)の注解（p.980）を参照のこと．

～565 (1962)
2) Watkinson, J.H.: Anal. Chem., 38, 92～97 (1966)
3) Olson, O.E., Assoc, J.: Offic. Anal. Chem., 52, 627～634 (1969)
4) 鈴木助治，原田裕文，小泉清太郎，戸谷哲也：衛生化学，19，82～87 (1973)

(8) 鉄[1)]

【注解】 1) 鉄 (Iron, Fe) は地球上に広く存在する元素でクラーク数が4.70 (4番目，金属ではアルミニウムにつぐ) である．

Feは土壌，岩石，鉱物中に例外なく存在し，平均すると 2.5×10^{-4} g/g(250 ppm)以上含まれることになる．主な鉄鉱石はマグネタイト (Fe_3O_4)，ヘマタイト (Fe_2O_3)，リモナイト ($2\,Fe_2O_3\cdot3\,H_2O$)，パイライト (FeS_2)，シデライト ($FeCO_3$) である．

Feは人体の血液構成成分であるヘモグロビンの合成と関連して重要な金属である．成人では体内に約4.5 gのFeを保持していると考えられており，70 kgの体重の人では全体重当り60～70 ppmの濃度に相当する．このFe保持量は全亜鉛量の約2倍，銅の20倍以上といわれている．体内Feのほとんどがタンパクと結合した複合体として存在し，その分布を**表 I** に示す．すなわち，60～70%が血液ヘモグロビン中に含有され，フェリチンに7～15%，ミオグロビンに3～5%含まれている．血液中Feの平均濃度は48 mg/dlである．また，体内Feは排泄されがたく，尿中排泄量は0.02～1.1 mg/dayと少ない．

人の食物からのFe要求量は年齢，性別によって大きく異なるが，Feの吸収率を10%とした場合，成人男性が12 mg/day，女性が15 mg/dayである．

Feに富む食物には臓もつ(肝臓，腎臓および心臓)，卵黄，海草類，まめ類(乾燥品)，貝類およびパセリなどがある．代表的な食物中のFe含有量を**表 II** に示す．

Feは生体に重要な成分であるが，血液中の遊離の鉄イオンは有害であり，過剰に体内吸収があれば種々の副作用が現れ，ときに死亡することもある．

ウサギに静脈注射をした場合の急性致死量として，塩化第二鉄 ($FeCl_3\cdot6\,H_2O$) が7.2 mg/kg，硫酸第一鉄 ($FeSO_4\cdot7\,H_2O$) が99 mg/kg，乳酸鉄が287 mg/kgの値が示されている．

表 I 成人における鉄の分布

化合物	鉄 (g)	全量に対する割合 (%)
血液ヘモグロビン	3.0	60～70
ミオグロビン	0.13	3～5
ミトコンドリアのチトクロームC	0.004	0.1
カタラーゼ	0.004	0.1
トランスフェリン	0.004	0.1
フェリチン	0.4～0.8	7～15
利用可能な全貯蔵鉄	1.2～1.5	—
全鉄量	4～5	100

〔Underwood, E.J.: Trace Elements in Human and Animal Nutrition Academic Press, New York (1971)〕

表 II 食物中のFe含有量

食物	可食部100 g当りのmgFe	食物	可食部100 g当りのmgFe
ひじき	55	しじみ	10
あおのり	32	あさり	7
卵黄	4.6	はまぐり	5
牛肝臓	4	大豆(乾)	9
豚肝臓	13	えんどう(乾)	5
鶏肝臓	9	パセリ	9
ほっきがい	13	ほうれんそう	3.7

〔科学技術庁資源調査会編，四訂日本食品成分表 (1982)〕

1) オルトフェナントロリンによる定量法[1)]

〔試　薬〕 ① オルトフェナントロリン溶液：オルトフェナントロリン塩酸塩0.12 gを水100 mlに溶かす．褐色びんに入れ，冷暗所に保存する．変色したものは使用してはならない．

② 塩酸ヒドロキシルアミン溶液：塩酸ヒドロキシルアミン10 gを水100 mlに溶かす．

③ 酢酸緩衝液：酢酸アンモニウム250 gを水120 mlと酢酸700 mlを加えて溶かし，水を加えて1000 mlとする．pH 4.2．

④ Fe標準溶液：$FeSO_4(NH_4)_2SO_4\cdot6\,H_2O$ 7.0216 gを少量の水を加えて溶かし，さらに10% HCl 3 mlおよび水を加えて全量を1000 mlとし，これを保存溶液とする．

つぎにこの保存溶液10.0 mlをとり，水を加えて全量を1000 mlとし，Fe標準溶液とする．

Fe 標準溶液 1 ml＝10 μg Fe

〔**試験操作**〕 試験溶液[2]（Fe として 5～200 μg を含む量）および空試験溶液をそれぞれ 50 ml ずつ各比色管にとり，これに塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1 ml，オルトフェナントロリン溶液 5 ml および酢酸緩衝液[3] 20 ml を加え，さらに水を加えて全量を 100.0 ml とし，よく振り混ぜる．約 30 分間静置後[4]，この溶液の吸光度を波長 510 nm 付近で測定する．別に数個の同型比色管に Fe 標準溶液 0，0.5～20 ml を段階的にとり，それぞれに 10% HCl 3 ml を加え，さらに水を加えて 50.0 ml とし，以下試験溶液と同様に操作して吸光度を測定する．この値より検量線を作成し，これより試料中の Fe の濃度を求める．

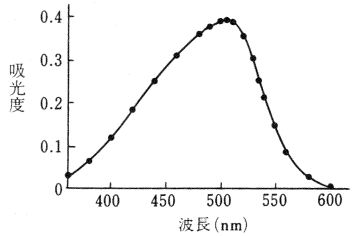
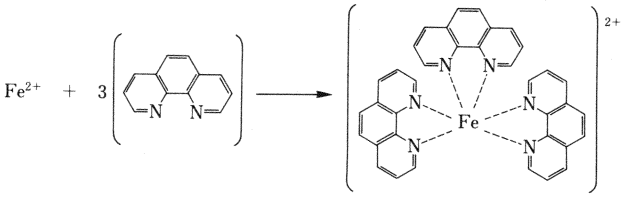


図 I 吸収曲線

【注解】 1) Fe の測定には，比色法，原子吸光法およびポーラログラフィーによる方法などがあり，処理方法により Fe^{2+} または Fe^{3+} として測定される．微量な Fe を測定する場合は，オルトフェナントロリン法による比色法が用いられる．還元し Fe^{2+} として測定する方法に，オルトフェナントロリン法，ジピリジル法，チオグリコール酸法等があり，また，酸化し Fe^{3+} として測定する方法に，チオシアン酸法，8-オキシキノリン法などがある．

Fe の試験法としてオルトフェナントロリン法を採用した理由は，操作が簡便で妨害も少なく，呈色が安定で，感度および精度が高いなどの長所による．

本法の原理は，試験溶液中 Fe を塩酸ヒドロキシルアミンで第一鉄（Fe^{2+}）に還元し，これにオルトフェナントロリンを pH 2～9 の範囲で上式のように反応して生成する可溶性錯化合物の橙赤色を吸光光度分析法により極大吸収波長 510 nm 付近（**図 I**）で吸光度を測定し Fe 濃度を定量する方法である．



オルトフェナントロリン　　橙赤色錯体

定量範囲は，Fe 0.005～0.2 mg で，繰り返しの標準偏差（%）は 10～2%であるが，各試薬の添加順序が逆になると還元反応が遅くなり，完全な発色に長時間を要したり，また，完全に発色しないことがある．

本法では，リン酸塩（特にポリリン酸塩），Cr および Zn は Fe の 10 倍以上，Cd 50 mg/liter，Co，Cu は 5 mg/liter，Ni は 2 mg/liter，Hg は 1 mg/liter 以上であると妨害する．

2) 試験溶液中に酸が多量に残留している場合は，コンゴーレッド紙が赤変するまで NH_3 水で中和する〔4.1.1.3 (37) 鉄 (p.989) 参照〕．

3) 発色は pH 2～9 の範囲で起こるが，一般に pH 3～5 程度が発色が早く完全に発色する．pH 7 以上では遅くなる．

4) 最高発色に達する時間は，pH 3～5 で液温 20°C以上では 20～30 分が必要である．

文　献

1) Ryan, J.A. and Botham, G.H.: Anal. Chem., **21**, 1521～1524 (1949)
2) Reitz, L.K., O'Brien, A.S. and Davis, T.L.: Anal. Chem., **22**, 1470～1473 (1950)

(9) フッ素イオン[1]

【注解】 1) フッ化物はかなり一般的に存在する元素で，ホタル石，氷晶石，燐灰石などの多くの岩石に含まれている．フッ化物を含有する鉱石は，アルミニウムの精錬や過リン酸塩，タイルあるいは陶器などの製造に使用される．

これらの製造工場からフッ化物が飛散し，農作物に被害を与えた例がみられる．大気中のフッ化物濃度は 1 μg/m^3 以下で，工業活動の種類によって異なる．

すべての食品は痕跡程度のフッ化物を含有している．穀物や野菜に 0～2 μg/g 程度含有し，特にお茶には高濃度に含有されている．また魚介類には 5～10 μg/g 含有するといわれ，特に 100 mg/kg の高濃度に含有するものがある．

水中におけるFイオンの存在は，工場排水による汚染を除いて，地質に依存している．フッ化物含有鉱石の多い土地では，井戸水のフッ化物濃度が 10 mg/l を越える

地下水に含まれているFe^{2+}を除去するには，エアレーションか前塩素処理によって酸化し，$Fe(OH)_3$として析出させ凝集沈殿やろ過などにより除去する．原水中に可溶性ケイ酸が多い場合や有機酸と結合したコロイド状のFeの場合は塩素による酸化が有効である．

水道法水質基準（1992）では基準項目（水道水が有すべき性状に関連する項目）として基準値0.3 mg/l 以下，WHO飲料水水質ガイドライン（1993）では飲料水としての性状目標値として0.3 mg/l，USEPA飲料水法水質基準の第2種飲料水規則では最大許容濃度0.3 mg/l が設定されている．

一方，工業用水については，わが国では法的規制はないが，工業用水道供給水質標準値（日本工業用水協会）では0.3 mg/l，業種によっては0.01～0.1 mg/l が要求される．

(1) 原子吸光光度法による定量[1)2)]

本法は試料が澄明で妨害物質を含まない試料に適用する．ジルコニウム共沈法による原子吸光光度法は衛生試験法・注解1990，付.追補(1995)に記載してある．

〔試　薬〕 Fe標準溶液：1.1.6 原子吸光光度法〔試薬〕② 標準溶液に従って調製する．

〔試験溶液の調製〕 試料[3)]100 ml（Feとして0.01～0.10 mgを含む）をビーカーにとり，HNO_3 1 ml を加えて沸騰しない程度に加熱濃縮する．約8 ml になったら加熱をやめ，冷後水を加えて10 ml とし，試験溶液とする．水を用いて同様に処理し，これを空試験溶液とする．

〔試験操作〕 1.1.6 原子吸光光度法に従って操作する．

【注解】

1）本法は，Feをフレーム・原子吸光光度法により波長248.3 nmにおける吸光度を測定し，検量線の濃度範囲1.0～10 mg/l（フレームレスの場合は0.03～0.3 mg/l）で定量する方法である．使用する装置，バーナーの形式，燃料系の種類と組成，その他の測定条件によって異なるので，測定感度および検量線の濃度範囲を考慮して試料採取量を決定する必要がある．

2）P，Siが多量に共存すると負に干渉することが知られており，干渉抑制剤としてCaまたはMgを200 mg/l 程度添加することが有効とされているが，飲料水では不要な場合が多い．

3）溶解性のFeを測定する場合には，試料に酸を加えず5種Cろ紙でろ過する．

4）本法は有機溶媒を使用しないので，測定者の健康障害や廃液回収などの問題がなく，また，キレート抽出が不安定なFe，Mnなども含めて多種類の重金属を同一操作によって一斉に分離濃縮できる利点がある．ジルコニウム共沈法では共存するZrの吸収感度が著しく低いので，測定時の種々の干渉は認められない．本法の操作方法の詳細は衛生試験法・注解1990付.追補(1995)の4.1.1.3 28）1)-3〔注解〕を参照．

(2) ICP/発光分光分析法による定量[1)]

〔試　薬〕 Fe標準溶液：1.1.6 原子吸光光度法〔試薬〕② 標準溶液に同じ．その他は4.1.1.3 22)(1)〔試薬〕に同じ．

〔試験溶液の調製〕 4.1.1.3 22)(1)〔試験溶液の調製〕に同じ．

〔試験操作〕 定性および定量：上記操作で得た試験溶液について，4.1.1.3 22)(1)〔試験操作〕に従って操作する．

【注解】

1）本法は，ICP発光分光分析法により測定波長259.940 nmにより検量線の濃度範囲0.007～0.7 mg/l（超音波ネブライザーの場合は0.0006～0.06 mg/l）で定量する方法である．

35）ニッケル

(1) ICP/質量分析法による定量[1)-3)]

本法は低濃度にNiを含む試料を簡便に定量できる．ICP発光分光分析法による定量は衛生試験法・注解1990，付.追補(1995)に記載してある．

〔試　薬〕 Ni標準溶液[4)]：1.1.7 ICP/質量分析法〔試薬〕に同じ．④ 標準原液を0.5mol/l HNO_3で希釈し調製する．

〔試験溶液の調製〕 4.1.1.3 31)(2)に従って試験する．

〔試験操作〕 1.1.7 ICP/質量分析法に従って操作する．

質量数(m/z)58あるいは60のイオンカウント値を測定する．

内標準法を用いるときは〔試験溶液の調製〕で100 ml にする前にSc溶液(1 μg/ml)あるいはCo溶液(1 μg/ml) 1 ml を加える．この場合，質量数（m/z）58あるいは60と同時に45(Sc)あるいは59(Co)のイオンカウント値を測定し，CdとScあるいはCoのイオンカウント値の比を求める．

【注解】

1）塩濃度が高い試料で検量線法が適用できない場合は，1.1.7 ICP質量分析法〔試験操作〕⑤ 標準添加法を用いるとよい．

2）Niは，Arプラズマ中では90％以上イオン化される．主同位体はFe，ArOの影響を受けるので測定には^{60}Niを用いるのが望ましい．Caがサンプル中に多く含まれる場合CaOの影響を受ける場合がある．

3）本法で要求されるICP/質量分析装置の検出限界は0.01 ng/ml である．

4）Niは濃硝酸を除く多くの酸に溶解する．いったん溶解したあとは希硝酸中で最も安定で，保存容器はプラスチック，ガラスどちらでもよい．

36）銅[1)2)]

Cuは鉱山廃水，工場排水などの混入，水道原水の$CuSO_4$処理，銅管または真ちゅう製器具などに由来する．

【注解】

1）Cuの河川水中の濃度は一般に低い．貯水池などで藻類の繁殖防止に$CuSO_4$が使用されると原水中のCu含量が高まるが，沈殿，ろ過などの浄水処理によってほとんど除去される．米国の浄水場における調査では，原水中Cu濃度は35～120 ppb，給水では6～20 ppbであり，浄水処理により低下することが示されている．

給水管などからのCuの溶出には水の硬度が関係しており，軟水では溶出量が多くなる．Cuを使用した湯沸器からのCuの溶出が問題になったことがあるが，最初の湯から溶出しやすく，0～115 ppb程度であると報告されている．

一般に，成人の1日銅摂取量は2～5 mgであり，その大部分は食物から摂取している．^{64}Cuを用いた実験での吸収率は32％で，その80％は胆汁中へ排泄され，15％は直接腸管内へ，また1～5％は尿中へ排泄された．すなわち経口的に摂取された銅の大部分(98％)は糞中に排泄される．Cuは必須金属

の代表的なものであり，ほとんどは食物や水によって経口的に摂取される．したがって摂取される量は食物の内容，その生育する土地，農薬の使用，加工，貯蔵などによる汚染，あるいは給水設備や食器，器具として用いられる銅などに依存している．Cu 含量の大きい食品は甲殻類およびカキなどの貝類，動物の肝臓，腎臓などの臓器，次いで，豆類などであり，その含量は 20～400 mg/kg である．また含量の少ない食品は牛乳，乳製品などで 0.5 mg/kg 以下である．

Cu の毒性は動物種によって異なることが知られている．ヒツジやイヌは感受性が強く，ラットやブタは耐性が大きく，またヒトも耐性が大きいといわれている．急性経口致死量は，$CuSO_4$ では，成犬で 10 g，成人で 30～60 g とされており，また長期摂取では $CuSO_4$ をヒトに 39.3 mg 50 日間投与後も異常がなかったと報告されている．

胃腸障害を起こす Cu 量は 1 日 1～2 g であるといわれている．飲料水では約 2 mg/l になると不快感を与える．

一般には，通常の環境下では慢性中毒を起こすほどの量が飲食物から摂取される可能性はほとんどないと考えられている．

Cu の魚に対する毒性は比較的強く，$CuSO_4$ の場合マスは 0.14 mg/l，スズキは 0.75 mg/l，ブラックバスは 2.1 mg/l が致死量である．また，殺藻剤として使用されるように藻類に対する毒性が強いので，水の持つ自浄作用を阻害する．

2) 飲料水については，水道水の水質基準の一つとして 1.0 mg/l 以下と規定されている．

---

(1) 原子吸光光度法による定量

(1)-1 直 接 法[1)2)]

本法は比較的高濃度に Cu を含む試料や，妨害物質がほとんどない試料について簡便に定量できる．ジルコニウム共沈法による原子吸光光度法は衛生試験法・注解 1990，付.追補(1995)に記載してある．

〔試　薬〕 Cu 標準溶液：1.1.6 原子吸光光度法〔試薬〕② 標準溶液に従って調製する．

〔試験溶液の調製〕 ① 濃縮しない場合：試料 100 ml (Cu として 0.005～4 mg を含む)をビーカーにとり，HNO_3 4 ml を加えて約 70 ml になるまで煮沸し，冷後，水を加えて 100.0 ml とし試験溶液とする．水を用いて同様に処理し，これを空試験溶液とする．

② 濃縮する場合：試料 100～500 ml をビーカーにとり HNO_3 2 ml を加えて，約 30 ml になるまで煮沸し，冷後水を加えて 50.0 ml とし試験溶液(Cu として 0.0025～0.2 mg を含む)とする．水を用いて同様に処理し，これを空試験溶液とする．

〔試験操作〕 1.1.6 原子吸光光度法に従って操作する

(1)-2 溶媒抽出法[3)]

本法は Cu が低濃度の場合や，原子吸光光度法で干渉を示す無機塩類の影響を受けずに定量できる．

〔試　薬〕 ① クエン酸アンモニウム溶液[4)]：クエン酸二アンモニウム 25 g を水に溶かして 100 ml とする．

② DDTC 溶液：ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム 10 g を水に溶かして 100 ml とする．

③ 硫酸アンモニウム溶液[5)]：$(NH_4)_2SO_4$ 40 g を水に溶かして 100 ml とする．

④ Cu 標準溶液：1.1.6 原子吸光光度法〔試薬〕② 標準溶液の保存溶液を 0.5 mol/l HNO_3 で 1000 倍にうすめる．

Cu 標準溶液 1 ml = 1 μg Cu

〔試験溶液の調製〕 4.1.1.3 36)(1)-1 と同様にして調製する．

〔試験操作〕 試験溶液および空試験溶液をそれぞれ 50 ml とり，それぞれにクエン酸アンモニウム溶液 10 ml[4)] および BTB 試液 2 滴を加え，液の色が黄色から緑色になるまでアンモニア水で中和し，これに $(NH_4)_2SO_4$ 溶液 10 ml[5)] および水を加えて 100 ml とする．これに DDTC 溶液 10 ml を加えて混和し，数分間放置したのち，MIBK 20.0 ml を加え，激しく振り混ぜる．これを静置して MIBK 層を分取し，その溶液を 1.1.6 原子吸光光度法に従って，波長 324.7 nm で吸光度を測定する．別に Cu 標準溶液を段階的にとり，水で 50 ml としたものを試験溶液と同様に操作して吸光度を測定する．得られた吸光度と Cu 量(mg)との関係から検量線を作成し，試験溶液中の Cu 量(mg)を求める．

計　算：

$$\text{Cu(mg/}l\text{)} = W \times \frac{1000}{\text{試料(m}l\text{)}}$$

W：検量線によって得られた Cu(mg)

【注解】

1) 直接法は試料が比較的きれいな水で，Cu の濃度が使用する装置の定量限界以上のとき適用できる．また，本法は多数の試料を処理するのに適しているほか，操作が単純なため汚染や損失による誤差は少ないが，共存塩類が多いと測定値に影響しやすくなる．また，ノイズも大きくなる．

2) 直接法では，酸の種類や濃度が感度に影響する．一般に，酸の影響は HNO_3，HCl，H_2SO_4 の順に大きくなり，濃度が高くなるにつれて負の妨害をする．

3) 溶媒抽出法は，酸の種類や濃度，あるいは共存イオンにもほとんど影響されない．また Cu 含量が低い場合でも抽出操作により濃縮することができるので，低濃度の試料の分析も可能である．

4) Fe，Al，Ca など，pH 調節時に沈殿を生成するものがあり，分離操作を妨害するので沈殿防止剤として加える．

5) 良好な層分離を得るための塩析剤として用いる．

---

(2) ICP/発光分光分析法による定量[1)]

本法は広い濃度範囲の Cu を含む試料を簡便に定量できる．

〔試　薬〕 ① Cu 標準溶液：1.1.6 原子吸光光度法〔試薬〕標準溶液に同じ．

② その他の試薬：4.1.1.3 22)(1)〔試薬〕に同じ．

〔試験溶液の調製〕 4.1.1.3 22)(1)〔試験溶液の調製〕と同様に処理する．

〔試験操作〕 上記で得た試験溶液について 4.1.1.3 22)(1)〔試験操作〕に従って操作し，波長 324.754 nm を用いて測定する．

【注解】

1) 本法の定量下限は 0.008 mg/l であり，試料を 10 倍濃縮したときの定量範囲は 0.0008～0.08 mg/l である．超音波ネブ

も定められた試験操作でこれを検出してはならない規定が設けられている．

繊維製品の防縮，防しわなどの目的で樹脂加工剤が使用されるが，これらから発生する遊離のホルムアルデヒドにより皮膚障害を起こすことがある．そのため下着，寝衣，手袋などについては試料1g当り，ホルムアルデヒドの検出量は75 μg以下，特に生後2年以下の乳幼児用のおしめ，下着，くつ下などの繊維製品については，乳幼児の特殊性を考慮して，検出してはならない規定が「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」により定められている．

大気中のホルムアルデヒドは，地域，季節などにより変動はあるが，数～十数 μg/m³（文献3）を検出している例がある．発生源としては自動車排ガスや焼却炉が主であるが，光化学反応によっても生成される．家屋内においては断熱材や建材接着材からの放出や，タバコ，燃焼器具が発生源である．また合板製家具類からも放散され，異臭，のどの痛みなどの原因となるほか，収納した下着類に移染し，問題となる場合もある．

文　献

1) 横山英二：トキシコロジーフォーラム，10，26（1987）
2) 小嶋茂雄，ら：衛生化学，28，205（1982）
3) 田中　茂，ら：分析化学，36，12（1987）

---

1)　アセチルアセトンによる定量法[1)]

〔試　薬〕　①　ホルムアルデヒド標準溶液[2)]：ホルマリン（局方）約1gを水5 m*l* を入れたはかりびんに精密にはかり，水を加えて正確に100 m*l* とする．この溶液10 m*l* をとり，0.1 N I_2溶液を50 m*l* 加え，さらに1 N KOH溶液20 m*l* を加える．15分間常温で放置したのち，10% H_2SO_4 15 m*l* を加え，0.1 N $Na_2S_2O_3$ 溶液で滴定する（指示薬：デンプン試液1 m*l*）．

別に水10 m*l* について同様にして空試験を行う．

ホルマリン中のホルムアルデヒド含量（%）を次式によって算出する．

$$\text{ホルムアルデヒド含量 } C(\%) = 1.501 \times (V_0 - V) F / W$$

V：本試験における0.1 N $Na_2S_2O_3$ 溶液の滴定量（m*l*）

V_0：空試験における0.1 N $Na_2S_2O_3$ 溶液の滴定量（m*l*）

F：0.1 N $Na_2S_2O_3$ 溶液の規定度係数

W：ホルマリンの採取量（g）

ホルマリン（局方）200/C(g) を正確にはかり，水に溶かして100 m*l* とする（HCHO 20000 mg/liter）．これを水で10倍に希釈する操作（10 → 100）を4回繰り返して，ホルムアルデヒド標準溶液とする．

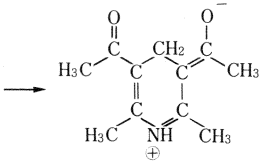
ホルムアルデヒド標準溶液1 m*l* = 2 μg HCHO

②　アセチルアセトン溶液：酢酸アンモニウム150 gを水に溶かし，酢酸3 m*l* およびアセチルアセトン2 m*l* を加え，さらに水を加えて1000 m*l* とする（用時調製）．

〔試験操作〕　試験溶液5.0 m*l* を共せん試験管にとり[3)]，アセチルアセトン溶液5 m*l* を加えてかくはん後，沸騰水浴中で10分間加温後冷却し，測定波長425 nmで吸光度を測定する[4)]．同時に0.5，1.0，2.0，4.0，6.0，8.0 μg/m*l* ホルムアルデヒド標準溶液[5)]各々5.0 m*l* について同様の操作を行い，検量線を作成し，比色定量する．

【注解】　1)　本法はNashの報告（Biochem. J., 55, 416）によるHantzsch反応を利用したもので，pH 5.5～7.0の条件でホルムアルデヒドがアセチルアセトンおよびアンモニウムイオンに反応して，3,5-ジアセチル-1,4-ジヒドロルチジン（DDL）を生成し，黄色を呈する．この反応機構は，つぎのように考えられている．

$$HCHO \cdot H_2O + CH_3COONH_4 + 2CH_3COCH_2COCH_3$$



$$+ CH_3COOH + 4H_2O$$

この物質は415 nm付近に最大吸収を有する．本法はクロモトロプ酸法と比較して特異性と再現性の点で優れている．

2)　1980版ではホルムアルデヒド標準溶液の調製にヘキサミンを用いているがAHMT法にも使用できるようホルマリンを用いて調製することにした．ホルマリンはなるべく新しいものを用いる．

3)　試験溶液のpHは5.5～7.0がよい．

4)　発色後，20°の暗所に放置した場合，5時間後には約3%の減色となる．

5)　Nashの原報ではホルマリンを標準液とし，60°で反応させている．ヘキサミンを標準物質とするときは沸騰水浴中で加熱する必要があるので，本法でも適用可能である．60°で反応させる場合に比べ約10%呈色の低下は

あるが鋭敏度にそれほどの差はない．検出限度は0.5 μg/ml である．

文　献
1)　藤巻昌子，ら：食衛誌，6，510（1965）

2)　4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール（AHMT）による定量法[1)]

〔試　薬〕　①　AHMT 溶液：4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール(AHMT)0.5 g を 0.5 N HCl 100 ml に溶かす．この溶液は暗所に保存する．

②　過ヨウ素酸カリウム溶液：KIO_4 0.75 g に 0.2 N KOH 溶液 100 ml を加え，水浴上で加熱溶解する．

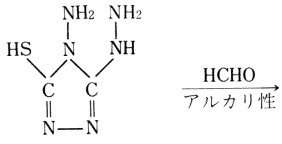
③　ホルムアルデヒド標準溶液[2)]：アセチルアセトンによる定量法の項に同じ．

〔試験操作〕　試験溶液 2.0 ml を共せん試験管にとり，5 N KOH 溶液 2.0 ml および AHMT 溶液 2.0 ml を加え，静かに混和したのち[3)]，室温で 20 分間放置する．つぎに KIO_4 溶液 2.0 ml を加え，気泡が発生しなくなるまで軽く振り混ぜたのち，測定波長 550 nm で吸光度を測定し[4)]，検量線に照らして試験溶液中のホルムアルデヒド濃度（μg/ml）を求める[5)]．

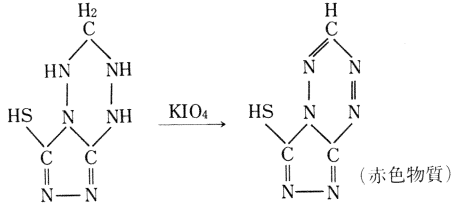
検量線の作成：ホルムアルデヒド標準溶液 0，0.5，1.0，1.5 および 2.0 ml をそれぞれの目盛付共せん試験管にとり，それぞれ水を加えて 2.0 ml とし，以下定量と同様に操作して検量線を作成する．

【注解】　1)　本法は，食品，器具，玩具，飲料水，下水，汚水，産業排水および空気の試験に適用できる．

本法の原理は，AHMT と HCHO がつぎのように反応し，生成物が KIO_4 で酸化されて赤色を呈することに基づいている．



（AHMT）



（赤色物質）

特長として，つぎのような諸点があげられる．

i）クロモトロプ酸法やアセチルアセトン法のように，濃硫酸存在下あるいは加温下で反応させる必要はなく，室温で赤色の発色をする．

ii）感度的にクロモトロプ酸法およびアセチルアセトン法に比べ優れている．

iii）他のアルデヒド類の影響はアセチルアセトン法の方が小さいが，アセトアルデヒド，プロピルアルデヒド，ブチルアルデヒド，ベンツアルデヒドなどが 2 倍程度共存した場合，妨害しない．

その他，ホルムアルデヒド 2 μg/ml に対し，NO_2^- 400 μg/ml，SO_3^{2-} 40000 μg/ml，S^{2-} 1000 μg/ml，NH_3 1000 μg/ml，Cl_2 2 μg/ml，単糖類 500 μg/ml，タンパク質（牛血清グロブリン）300 μg/ml がそれぞれ共存している場合でも定量を妨害しない．ただし，S^{2-} は操作中に S を析出し，白濁することがあるので，その場合には遠心分離を行ったのち吸光度法により定量を行う．また，NH_3 は 1000 μg/ml 以上共存すると負に妨害する．

2)　本法はアルカリ性で発色させるので，ヘキサミンは反応しない．

3)　この段階で激しく振りまぜるとホルムアルデヒドの揮散による損失がみられるので注意を要する．

4)　この呈色は少なくとも 24 時間安定である．

5)　検量線の範囲よりも吸光度が大きいときは，検量線の直線範囲をはずれるので，試験溶液を希釈して再び操作を行う．

文　献
1)　三村春雄，ら：衛生化学，22，39（1976）
2)　Sugita, T., *et al.*：食衛誌，29，273（1988）

(10)　ポリ塩化ターフェニル（PCT）[1)]

【注解】　1)　PCT は，**図 I** のようなターフェニルの 3 種の異性体に塩素が 1～14 個結合した混合物の総称である．物理化学的性質が PCB と類似しているため，その用途も PCB と同様で電気絶縁体，塗料，印刷インキ等に使用されていた．したがって，環境中では PCB とほぼ同様の動態を示すものと考えられた．この PCT が環境汚染物質としてその存在が明らかになったのは，1972 年，Zitko らがセグロカモメの卵や体脂肪中から検出したのが最初である．

4.2 鉱泉試験法

4.2.1 鉱泉の定義

1）鉱泉の定義[1)]

鉱泉とは，地中から湧出する温水および鉱水の泉水で，多量の固形物質，またはガス状物質，もしくは特殊な物質を含むか，あるいは泉温が，源泉周囲の年平均気温より常に著しく高いものをいう．

温泉法にいう「温泉」は，鉱泉のほか，地中より湧出する水蒸気およびその他のガス（炭化水素を主成分とする天然ガスを除く）を包含する定義である．

鉱泉は，温泉法第2条別表に従い，常水と区別する（**表4.2.1-1**）．

鉱泉のうち，特に治療の目的に供しうるものを療養泉[2)]とし**表4.2.1-1**[3)]により定義する．

【注解】

1）鉱泉の泉温，液性および浸透圧による分類を次に示す．

鉱泉の分類

① 泉温の分類：鉱泉が，地上に湧出したときの温度，または採取したときの温度を泉温という．鉱泉を泉温により次のように分類する．

泉温

冷鉱泉　25℃ 未満

温泉
- 低温泉　25℃ 以上 34℃ 未満
- 温　泉　34℃ 以上 42℃ 未満
- 高温泉　42℃ 以上

② 液性の分類：鉱泉の液性を，湧出時の pH 値により次のように分類する．

酸　　性　pH 3 未満

表 4.2.1-1　鉱泉および療養泉の定義

鉱泉の定義（常水と区別する限界値）		療養泉の定義	
1. 温度（源泉から採取されるときの温度）25℃ 以上 2. 物質（下記にあげるもののうち，いずれか一つ）		1. 温度（源泉から採取されるときの温度）25℃ 以上 2. 物質（下記にあげるもののうち，いずれか一つ）	
物質名	含有量（1 kg 中）	物質名	含有量（1 kg 中）
溶存物質（ガス性のものを除く）	mg 以上 総量　1000	溶存物質（ガス性のものを除く）	mg 以上 総量　1000
遊離二酸化炭素（CO_2）（遊離炭酸）	250	遊離二酸化炭素（CO_2）	1000
リチウムイオン（Li^+）	1	銅イオン（Cu^{2+}）	1
ストロンチウムイオン（Sr^{2+}）	10	総鉄イオン（$Fe^{2+}+Fe^{3+}$）	20
バリウムイオン（Ba^{2+}）	5	アルミニウムイオン（Al^{3+}）	100
総鉄イオン（$Fe^{2+}+Fe^{3+}$）	10	水素イオン（H^+）	1
マンガン（II）イオン（Mn^{2+}）（マンガン（II）イオン）	10	総硫黄（S）［$HS^-+S_2O_3^{2-}+H_2S$］に対応するもの	2
水素イオン（H^+）	1	ラドン（Rn）	3×10^{-9} Ci（1.11×10^{-7} GBq）以上（8.25 マッヘ単位以上）
シュウ化物イオン（Br^-）	5		
ヨウ化物イオン（I^-）	1		
フッ化物イオン（F^-）	2		
ヒ酸水素イオン（$HAsO_4^{2-}$）（ヒドロヒ酸イオン）	1.3		
メタ亜ヒ酸イオン（AsO_2^-）	1		
総硫黄（S）［$HS^-+S_2O_3^{2-}+H_2S$］に対応するもの	1		
メタホウ酸（HBO_2）	5		
メタケイ酸（H_2SiO_3）	50		
炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$）	340		
ラドン（Rn）	2×10^{-9} Ci（7.4×10^{-8} GBq）以上（5.5 マッヘ単位以上）		
ラジウム塩（Ra として）	1×10^{-8}mg 以上		

弱　酸　性　pH 3 以上 6 未満
中　　性　pH 6 以上 7.5 未満
弱アルカリ性　pH 7.5 以上 8.5 未満
アルカリ性　pH 8.5 以上

③ 浸透圧の分類

鉱泉の浸透圧を，溶存物質総量または凝固点(氷点)により次のとおり分類する．

	溶存物質総量(g/kg)	凝固点
低張性	8未満	−0.55 ℃以上
等張性	8以上10未満	−0.55 ℃未満−0.58 ℃以上
高張性	10 以上	−0.58 ℃未満

鉱泉を泉温，液性，浸透圧について，次の例のように分類命名する．

例：
等張性(浸透圧)，中性(液性)，高温泉(泉温)

この分類により命名した名称は，**表 II** に示す療養泉としての泉質名に併記するのが通例である．

2) 療養泉の泉質名については，次のような命名法が行われている．

療養泉の泉質の分類

療養泉は，通常含有する化学成分に基づいて，次のように分類するが，温泉(鉱泉)関係では，従来から成分のミリグラム当量値をミリバル(mmol)と称し，陽イオンあるいは陰イオンの合計値に対する百分率をミリバルパーセント(mval%)として泉質決定の指標としている．

〔塩類泉〕

溶存物質量(ガス性のものを除く)が 1 g/kg 以上のものを，陰イオンの主成分に従い，次のように分類する．主成分とはミリバル (mmol) 値が最も大きいものをいう．

(1) 塩化物泉：塩化物イオンを主成分とするもので陽イオンの主成分により次のように細別する．

(a) ナトリウム-塩化物泉：陽イオンの主成分がナトリウムイオンである塩化物泉をいう．本泉のうち，ナトリウムイオン 5.5 g/kg 以上，塩化物イオン 8.5 g/kg 以上 (塩化ナトリウムとして 240 mval/kg 以上) を含むものをナトリウム-塩化物強塩泉という．(b) カルシウム-塩化物泉，(c) マグネシウム-塩化物泉．

(2) 炭酸水素塩泉：陰イオンの主成分が炭酸水素イオン (HCO_3^-) であるもので，陽イオンの主成分によりさらに次のように分類する．

(a) ナトリウム-炭酸水素塩泉，(b) カルシウム-炭酸水素塩泉，(c) マグネシウム-炭酸水素塩泉．

(3) 硫酸塩泉：陰イオンの主成分が硫酸イオンであるもので，陽イオンの主成分によりさらに次のとおり分類する．

(a) ナトリウム-硫酸塩泉，(b) マグネシウム-硫酸塩泉，(c) カルシウム-硫酸塩泉，(d) 鉄(II)-硫酸塩泉，(e) アルミニウム-硫酸塩泉．

酸性の硫酸塩泉については，SO_4^{2-} と HSO_4^- の mval%を合計して主成分かどうかの検討を行う．たとえば，陽イオン Na^+ を主成分とし，陰イオンが HSO_4^- 35 mval %，SO_4^{2-} が 37 mval %のとき酸性-ナトリウム-硫酸塩・硫酸水素塩泉とせず，酸性-ナトリウム-硫酸塩泉とする．

〔単純温泉〕

溶存物質量 (ガス性のものを除く)が 1 g/kg に満たないもので，泉温が 25 ℃ 以上のものを単純温泉という．また pH 8.5 以上の単純温泉をアルカリ性単純温泉という．

〔特殊成分を含む療養泉〕

表 I に掲げる物質を限界値以上に含有する療養泉を次のとおり分類する．

(1) 特殊成分を含む単純冷鉱泉

表 I に掲げる特殊成分のうち少なくともいずれか一つをその限界値以上に含有し，溶存物質量 (ガス成分を除く) が 1 g/kg 未満で，泉温もまた 25 ℃ 未満の療養泉を単純冷鉱泉とし，これを下記のように細分する．(a) 単純二酸化炭素冷鉱泉：二酸化炭素 1000 mg/kg 以上を含む冷鉱泉，(b) 単純鉄冷鉱泉：鉄(II)イオンおよび鉄 (III) イオンの総量が 20 mg/kg 以上の冷鉱泉，(c) 単純酸性冷鉱泉：水素イオン 1 mg/kg 以上を含む冷鉱泉，(d) 単純硫黄冷鉱泉：総硫黄 2 mg/kg 以上を含む単純冷鉱泉．(e) 単純放射能冷鉱泉

ラドン 3×10^{-9} Ci (1.11×10^{-7} GBq) 以上を含む単純冷鉱泉，ラドン含量に従い，次の 2 種に分類する．ⓐ 単純弱放射能冷鉱泉：ラドン含有量 3×10^{-9} Ci 以上 1.82×10^{-8} Ci (6.72 GBq) 未満のもの，ⓑ 単純放射能冷鉱泉：ラドン含有量 1.82×10^{-8} Ci/kg 以上のもの

(2) 特殊成分を含む単純温泉

特殊成分を含む単純温泉は，単純冷鉱泉に準じて次のように細分する．

(a) 単純二酸化炭素温泉，(b) 単純鉄温泉，(c) 単純酸性温泉，(d) 単純硫黄温泉

硫黄が遊離硫化水素の型で主として含有されるもの(旧硫化水素泉)と含有されない場合(旧硫黄泉)とを区別する必要のある場合，前者に硫化水素型と付記して区別する．

含硫黄○○泉(後記)についても同様とする．

(e) 単純放射能温泉：ⓐ 単純弱放射能温泉，ⓑ 単純放射能温泉

単純温泉，単純冷鉱泉で，特殊成分について，陰イオンの主成分を区別する必要のある場合(旧緑礬泉と炭酸鉄泉など)には，たとえば単純鉄温泉(硫酸塩型)と付記してもよい．

(3) 特殊成分を含む塩類泉

(a) 水素イオンを 1 mg/kg 以上含有する塩類泉は泉質名の最初に〔酸性-〕を付記する．

例：酸性-ナトリウム-硫酸塩泉

(b) 二酸化炭素，銅，鉄，アルミニウム，総硫黄およびラドンを**表 I** の限界値以上含有する塩類泉については，〔含二酸化炭素-〕，〔含銅-〕などと泉質名の初めに付記する．ただしこの場合〔副成分による塩類泉の細分類〕によるとき，鉄(II)やアルミニウムの成分名が明記されるときは〔含鉄(III)-〕，〔含アルミニウム〕などとしない．

例：含二酸化炭素-ナトリウム-炭酸水素塩泉
含放射能-ナトリウム-塩化物泉

〔特殊成分を 2 種以上含む療養泉〕

表 I に掲げる特殊成分を 2 種以上含有する場合には次の例の

表 I　療養泉の特殊成分と限界値

物質名	限界値(1 kg 中)
遊離二酸化炭素(CO^2)	1000 mg 以上
銅イオン(Cu^{2+})	1 mg 以上
鉄(II)および鉄(III)イオン($Fe^{2+}+Fe^{3+}$)	20 mg 以上
アルミニウムイオン(Al^{3+})	100 mg 以上
水素イオン(H^+)	1 mg 以上
総硫黄(S)[$HS^-+S_2O_3^{2-}+H_2S$]に対応するもの	2 mg 以上
ラドン(Rn)	3×10^{-9} Ci(1.11×10^{-7}GBq)

表II 泉 質 名

分 類	泉 質 名	略 記 名 例
泉質名の付かない温泉	温泉法第2条別表中に示された○○の項で温泉法の温泉に適合する.	法 CO_2（または，Li, Sr, Ba, Fe, Mn, Br, I, F, As, B, Si, $NaHCO_3$, Rn, Ra）
単純泉	単純温泉 アルカリ性単純温泉 単純二酸化炭素泉 単純鉄(II)泉(炭酸水素塩型) 単純鉄(II)泉(硫酸塩型) 単純硫黄泉 単純硫黄泉（硫化水素型） 単純酸性泉 単純弱放射能泉 単純放射能泉	単純温泉 アルカリ-単純 単純 CO_2 泉 単純 Fe(II)泉(HCO_3 型) 単純 Fe(II)泉(SO_4 型) 単純 S 泉 単純 S 泉（H_2S 型） 単純 H 泉 単純弱 Rn 泉 単純 Rn 泉
塩類泉	{ナトリウム, カルシウム, マグネシウム, 鉄(II), アルミニウム, ⋮} − {塩化物, 塩化物強塩, 硫酸塩, 炭酸水素塩, ⋮} 泉 ○○○−○○○泉	{Na, Ca, Ma, Fe(II), Al, ⋮} − {Cl, Cl 強塩, SO_4, HCO_3, ⋮} 泉 ○○○−○○○泉
特殊成分を含む塩類泉	含{二酸化炭素, 銅, 鉄(II), アルミウム, 硫黄, 弱放射能, 放射能} −○−○泉 酸性・含○・○−○−○泉	含{CO_2, Cu, Fe(II), Al, S, 弱 Rn, Rn} −○−○泉 H・含○・○−○−○泉

温泉と冷鉱泉の区別は省略し,「泉」と記す．鉄は鉄(II)，鉄(III)があるが，鉄(II)，Fe(II)で代表した．

ように命名する．

含弱放射能・アルミニウム-マグネシウム-硫酸塩泉

酸性・含硫黄-ナトリウム-硫酸塩泉

〔泉温による塩類泉の分類〕

塩類泉を温泉と冷鉱泉に分類する．

例：ナトリウム-塩化物強塩冷鉱泉，カルシウム-硫酸塩温泉

〔副成分による塩類泉の細分類〕

mval%が20以上の成分を，多い順に列記して塩類泉を細分類する．

例:ナトリウム・カルシウム-塩化物・硫酸塩泉，酸性-ナトリウム・鉄(Ⅱ)-硫酸塩・塩化物泉，鉄（ⅡまたはⅢ）イオンが20 mval%以上のときは酸性・含鉄(Ⅱ, Ⅲ)-ナトリウム・鉄(Ⅱ, Ⅲ)-硫酸塩・塩化物泉と命名しない．

酸性・含鉄(Ⅱ, Ⅲ)-ナトリウム・マグネシウム

特殊成分　　陽イオン

-塩化物・硫酸塩泉

陰イオン

次に，i）温泉の利用基準について，ii）浴用の利用基準について，およびiii）飲用の利用基準についてそれぞれを述べる．

i）温泉の利用基準について

温泉には種々の成分が含有されており，その利用方法を誤ったり，あるいは温泉の利用施設などの管理が適切でない場合には人体に思わぬ障害を与える場合がある．温泉の利用者の一層の安全確保と温泉の持つ医治効能の積極的な活用をはかるために，医師の適正な指導によらず行われている一般の温泉利用に際して，浴用および飲用に関する利用基準が環境庁より通知されている．この通知は，昭和50年7月12日，環自企第424号と，昭和61年7月14日，環自施第244号，各都道府県知事宛環境庁自然保護局通知として行われたものである．前者はH_2Sを含む温泉の利用施設の構造，管理および飲用利用基準で，後者は飲用に伴う公衆衛生上の安全確保からみた施設および管理の基準である．

ii）浴用の利用基準について

浴用の利用基準はH_2Sを含む温泉の利用に際して，硫化水素に基づく中毒事故を防ぐために示めされたものである．

iii）飲用の利用基準について

温泉を飲用する際の衛生基準として，ヒ素，銅，フッ素，鉛，水銀，遊離炭酸のほか，一般細菌，大腸菌群および過マンガン酸カリウム消費量が規程されている．

詳細は衛生試験法・注解1990，付.追補(1995)を参照.

3）療養泉の泉質名を整理すると**表II**のようになる．

2）鉱泉の分析試験[1]

温泉法に定める温泉に該当するものを公共の浴用または飲用に供するため，衛生化学的な判断を必要とする場合は少なくとも次の試験を必要とする．

(1) 現地調査項目

①源泉の名称と所在地，②源泉の所有者の氏名と住所，③源泉の標高，④現地調査および試験の日時，⑤気象：ⅰ）天候：試験当日および前2日の天候を記載し，特に雨量を明らかにする．ⅱ）気温，ⅲ）気圧，⑥源泉周囲の状況：ⅰ）地形，地質と土地利用状況の概要：ほかの源泉，海岸，河川，鉱山などからの距離などを調査し，それからの影響の有無などについて調査する．ⅱ）近隣の源泉に関する事項とその既存資料，⑦源泉の状況：ⅰ）自然の湧泉についてはその状況，ⅱ）掘さく井については，口径，深度，ケーシング管，揚湯管，空気管などの口径，材質，管の深度など，ⅲ）自噴井についてはその状況，ⅳ）動力採取については，動力装置の種類（エアリフト式，吸上式，水中モーターポンプ式など）および能力，ⅴ）水位に関する事項（静水位および動水位），ⅵ）利用の状況または利用計画の概要

（利用施設の概要…源泉から利用場所までの距離，引湯施設の概要，および加熱の有無など）

(2) 現地試験項目[2)]

現地で試験する項目は次のとおりである．

① 湧出量の測定，② 泉温および気温の測定，③ 利用時の温度の測定，④ 知覚的試験，⑤ ガスの発生の有無

源泉についてガスの発生の有無を検査し，さらに試料を共栓ガラス瓶の半量まで入れ，軽く動揺し気泡の発生の有無を検査する．

⑥ pH値の測定，⑦ 硫化水素および滴定可能な硫黄の定量，⑧ 遊離鉱酸の定量，⑨ 遊離二酸化炭素の定量，⑩ 炭酸水素イオンの定量，⑪ 鉄(Ⅱ)および鉄(Ⅲ)イオンの定量

また，分析者が必要と判断したときまたは依頼者の要請がある場合には，次の項目を追加する．

⑫ ラドンの定量

(3) 試験項目[3)]

試験室において必ず行わなければならない試験項目は，次のとおりである．

1. 密度の測定，2. pH値の測定，3. 蒸発残留物の定量，4. カリウムイオンの定量，5. ナトリウムイオンの定量，6. マグネシウムイオンの定量，7. カルシウムイオンの定量，8. 鉄（Ⅱ・Ⅲ）イオンの定量，9. マンガンイオンの定量，10. アルミニウムイオンの定量，11. 塩化物イオンの定量，12. 硫酸イオンの定量，13. 遊離二酸化炭素，炭酸水素イオンおよび炭酸イオンの定量，14. ホウ酸の定量，15. メタケイ酸の定量，16. 硫化水素およびチオ硫酸の定量および滴定可能な硫黄の定量，17. ヒ素の定量

以上は浴用の利用に先立ってあらかじめ行うべき試験項目とし飲用の目的のためには次の項目[3)]をさらに追加する．

18. 銅イオンの定量，19. フッ化物イオンの定量，20. 鉛イオンの定量，21. カドミウムイオンの定量，22. 総水銀の定量，23. 一般細菌，24. 大腸菌群，25. 過マンガン酸カリウム消費量

濃厚な塩化物泉について，ヨウ素および臭素の定性と定量を追加し，放射能が期待できるとき，ラドン，ラジウムの定量を追加するなど，分析試験項目の追加に当たっては，泉質，性状，近隣の源泉の既存資料，分析試験の目的に応じて，分析者が判断するものとする．源泉の状況，利用の目的に従い，衛生化学的判断に資するため，必要な場合，アンモニウムイオン，硝酸イオン，あるいは亜硝酸イオンの定量などを追加することは当然のことである．

【注解】

1) 温泉を公共の浴用または飲用に供するためには，温泉水の持つ衛生化学的な性格をはっきり把握しておく必要がある．そのためには，源泉をとり巻く環境，源泉そのものの特性，たとえば深度，泉温，湧出量，水位，および化学成分，微生物などを分析，試験するとともに，温泉の利用状況についても調査を行うことが望ましい．鉱泉試験法はこれらの目的に沿って温泉利用の際の衛生化学的な判断を必要とする場合に行う試験であるということができる．

昭和23年に温泉法が公布され，温泉を公共の浴用または飲用に供する場合には，鉱泉分析法指針（改訂）（昭和53年）によって分析を行い，その分析書を付して利用許可を申請するとともに，利用施設内の見やすい場所に，温泉の成分，禁忌症および入浴または飲用上の注意を掲示しなければならない（温泉法第13条）と規定されている．さらに温泉の利用基準については昭和50年7月12日の環境庁通知により，浴用の利用基準，飲用の利用基準が示され，さらに昭和61年7月14日の同通知で，施設の管理，微生物学的衛生管理などに関する基準が示された．

この鉱泉試験法は，鉱泉分析法指針(改訂)およびその後の環境庁通知による試験法の中から，温泉の利用に当たって衛生化学的な判断を必要とする際に用いる分析試験法を選んで掲載してあり，指針と全く同じではない点に留意する必要がある．

2) 温泉の成分には安定成分と不安定成分がある．安定成分というのは，Na^+，K^+，Cl^-，SO_4^{2-}のように，湧出後時間がたっても溶存状態が変化しない成分をいい，不安定成分というのは，CO_2，Rn，H_2S，Fe^{2+}，HCO_3^-のように湧出後空気中に揮散したり，酸化，沈殿などによって溶存状態が変化する成分をいう．したがって，これら不安定成分を正確に定量するには，現地において分析，あるいは試薬を加えて不安定成分を固定して試験室で分析を行うことが要求される．現地試験項目は，現地において泉温，湧出量などとともに，これら不安定成分を対象として決められた分析項目である．

3) 温泉成分には常成分と微量成分とがあり，前者はどの温泉にも必ずある量以上含まれる成分で，K^+，Na^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}，Fe^{2+}，（Mn^{2+}，Al^{3+}），Cl^-，SO_4^{2-}，CO_2，HCO_3^-（CO_3^{2-}），HBO_2，H_2SiO_3，H_2S，（$S_2O_3^{2-}$，$HAsO_2$）などである．これらを分析することで，泉質が決定されるとともに，陽イオンと陰イオンのm valを計算し，陰陽両イオンのmval値がほぼ等しいこと，これら成分の総計と蒸発残留物もほぼ等しいことなどで，分析の正確度が判明する．このような意味で，主として常成分を必ず行わなければならない試験項目とした．ただし，先にあげた成分の中でカッコを付してある成分は微量成分に属する場合が多いが，泉質決定とか，公衆衛生的に意味があるので，常成分と同格として取り扱っている．

なお飲用の場合，環境庁通知（昭和50.7.12および61.7.14）に示された成分をこの項目に加えてある．

4.2.2 現地(湧出地)における試験と作業

1) 泉　温

泉温[1]とは，鉱泉が地上に湧出したときの温度であり，湧出地点または湧出地点に最も近い位置で測定する．利用時の温度は別に測定する．

測定には標準温度計を用いるか，あるいは1/2度(摂氏)の目盛りを有するガラス製棒状温度計を用いる．温度計はあらかじめ標準温度計と対比して指示値を補正しておく．留点温度計を使用する場合も同様である．深い井戸の中に湧出する場合などではなるべく大きな容器に汲み取って測定するか，留点温度計を釣り下げる．サーミスタ温度計(電気式温度計)を使用するときも，標準温度計と対比して指示値を補正しておく．測定値の読み取りは，目盛り以下の値を目測し，小数点以下1位までの値を記録する．

【注解】

1) 温泉の泉温は一定不変ではなく，自然現象，たとえば気温，気圧，降雨雪，潮せき，地震，火山現象，周辺地下水の流動状況，河川，湖沼の水位などによって変化する．また人為的な諸種の原因，たとえば源泉井の構造，湧出・揚湯量の変化，揚湯ポンプの作動状況などによっても変わることがある．特に泉温は湧出揚湯量と密接に関係し，その量に応じて変動することが多い．また揚湯を開始してからかなり時間がたたないと泉温が一定にならない場合も多く，エアリフトポンプでは送風量や気温で泉温が変わる．不良ポンプ(たとえば水中ポンプ)などでは作動中発熱によって泉温が高くなることもある．高温噴騰泉では加熱蒸気で泉温が100℃を超えることもある．

2) 気　温

気温は，源泉が野外にある場合には，外気温を，建物や洞内にある場合にはその室温を測定する．気温は，日光の当たらない場所に，地上1m高に温度計を釣り下げて測定する．読み取り値の小数点以下1位を四捨五入して記録する．

3) 湧 出 量

湧出量(あるいは採取量)とは，定常的に安定して長期間採取している量をいう．自噴する源泉では，日常安定して長期間，溢流している水量である．ポンプで採取している場合には，日常安定した動水位で汲み上げている水量である．間けつ的な自噴または採取の源泉ではその平均水量である．1日のある時間帯のみを採取している場合には，その採取量と，採取時間(1日○○時間汲み上げ)を記録する．試験的な汲み上げの場合には，その旨を記録する．

湧出量はl/minで表す．

(1) 定量容器による測定[1]

湧出量は，あらかじめ測定した容量の容器を全満する時間[1]をストップウォッチで測定するか，あるいは，容器の標線から，他の標線までの容器をあらかじめ測定し，水面が標線から他の標線まで上昇する時間を測定して算出する．大きな湧出量の源泉は，それに見合った大きな測定容器をあらかじめ，依頼者に準備させておく．

(2) 流量計あるいはノッチによる測定[2]

積算型流量計は，ガスを伴って湧出する場合，過大な指示を示すほか，流量計は，内面に沈着物などが付着して誤差を伴う．大きな湧出量の場合，三角ノッチなどにより流量を測定さぜるを得ない場合もある．これらの方法は，定量容器による方法に比べて誤差が大きい．流量計またはノッチにより湧出量を測定する場合には，メーカー説明書あるいは専門書を参照して注意深く行わねばならない．

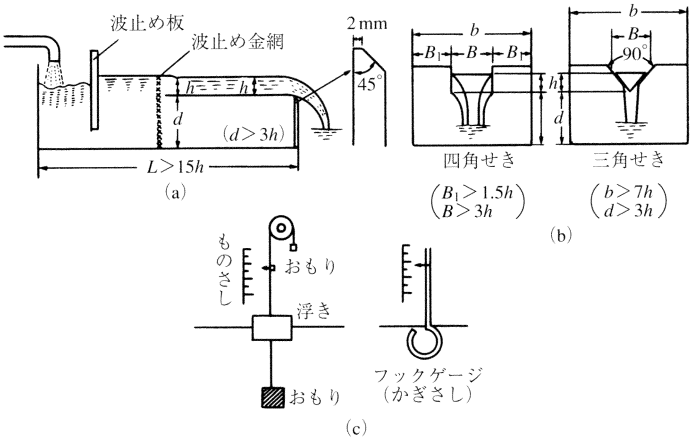
【注解】

1) 湧出量に適した容器の容量と時間が大切である．通常，全満するに要する時間は少なくとも20秒以上がよい．

2) 水路の途中または先端を板などでせきとめ，これの上方で一つの自由水面を持ちつつ，重力によって水を流出するときの流出口をせき，または切欠き(notch)という．せき板流量測定法あるいはノッチ量水法というのは，普通四角形または三角形の切欠きから流体が越流する場合，切欠きの形と越流する流体の深さから越流する流量を計算する方法である．

四角せきは大流量，三角せきは小流量の場合に適している．

(1) 四角せき：**図I**のように水路の幅bよりも狭い幅Bを持ったせきで，せき板の切欠きの下線および幅Bの両側縁を，



図I　三角せきおよび四角せき

表 I　四角せきおよび直角三角せきの流量

四角せき流量（$B=10$ cm の値，l/sec）

h (cm)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
0	0	0.065	0.183	0.337	0.520	0.727	0.955	1.203	1.472	1.756
5	2.05	2.37	2.70	3.05	3.41	3.78	4.17	4.57	4.97	5.38
10	5.82	6.27	6.72	7.18	7.65	8.13	8.63	9.12	9.63	10.17
15	10.68	11.22	11.77	12.32	12.88	13.47	14.03	14.61	15.23	15.83
20	16.47	17.08	17.7	18.35	19.0	19.62	20.3	20.95	21.65	22.3
25	23.0	23.7	24.4	25.1	25.8	26.55	27.25	27.95	28.7	29.45
30	30.25	31.0	31.75	32.5	33.25	34.05	34.85	35.65	36.45	37.25
35	38.05	38.9	39.75	40.9	41.45	42.3	43.1	43.9	44.8	45.6
40	46.5	47.4	48.3	49.2	50.10	51.0	51.85	52.9	53.7	54.5
45	55.5	56.4	57.4	58.4	59.35	60.24	61.15	62.1	63.1	64.1
50	65.0	66.0	67.0	68.0	69.0	70.0	71.0	72.0	73.0	74.0

直角三角せきの流量（l/sec）

h (cm)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
0	0	0.0025	0.014	0.039	0.079	0.138	0.218	0.32	0.45	0.60
5	0.78	0.99	1.23	1.51	1.82	2.16	2.53	2.95	3.40	3.89
10	4.42	5.00	5.62	6.28	6.93	7.73	8.53	9.37	10.3	11.2
15	12.2	13.2	14.3	15.5	16.7	17.9	19.2	20.6	22.0	23.5
20	25.0	25.6	28.3	30.0	31.8	33.6	35.5	37.5	39.5	41.6
25	43.7	45.9	48.3	50.6	53.0	55.5	58.1	60.8	63.4	66.2
30	69.0	71.9	75.0	78.0	81.1	84.2	87.5	90.9	94.5	97.8
35	101.5	105.0	108.8	112.5	116.5	120.4	124.6	128.7	132.8	137.2
40	141.6	146.0	150.8	155.3	160.0	164.6	169.7	174.8	179.8	185.0
45	190.0	195.3	201.0	206.0	212.0	217.5	223.0	229.0	235.0	241.1
50	247.3	253.6	260.0	266.5	273.0	278.0	286.2	293.1	300.0	307.0

薄刃状としたものである．せきの峰は45°の刃に仕上げ，その縁を2 mmになるよう直角になめて仕上げる．せきの高さをh（m），重力の加速度をg（9.76 m/sec^2）とすれば，流量Q（m^3/sec）は次式で示される．

$$Q = \frac{2}{3} C \cdot B \sqrt{2g} h^{3/2}$$

Cは流量係数でB/bおよび$h/(h+d)$の値によって影響を受ける．普通$d>3h$，$B_1>1.5h$および$B>3h$の条件では，$Q \fallingdotseq 1.84 B \cdot h^{3/2}$となる．なお$h$の測定に当たって，流路が波だっていると測定が困難であるので，波止めの工夫が必要となる．せきの近くの水面は傾斜しているので，hの測定はせきからhの5倍程離れた位置がよいとされている．また測定に際し，ものさしを直接ノッチに立てる方法では正確な測定値は得がたい．正確な測定には**図 I**（**c**）のような浮きあるいはフックゲージを使用する．

(2) 直角三角せき：直角三角せきは流量の測定範囲が広く，最もしばしば使用される型式である．測定に当たっての注意は前述の四角せきと同様である．せき底部から水面までの高さをh（m），重力の加速度をg，cを流量係数とすれば，流量Q（m^3/sec）は次式で示される．

$$Q = \frac{8}{15} c \sqrt{2g} h^{5/2} \fallingdotseq 1.4 h^{5/2}$$

四角せきおよび直角三角せきの流量を**表 I**に示す．

4) 試料の採取

(1) 源泉からの採取[1]

源泉から試料を採取するには，分析用試料として検水そのものを採取すると同時に，各個成分の分析を行うために必要な試料を採取し，現地処理して試験室に持ち帰る．

試料の採取は，実際に使用している平常の状態を乱さず，泉質に変化をきたさないように行う．自然湧出の場合にはその湧出口で，ポンプ揚水の場合には，孔井に最も近い取水栓で採取する．源泉のポンプ揚水を中止していたときは，適当な時間ポンプをかけて揚水し，たまり水を排除したのちに採取する．直接に試料容器に採取することができない場合，桶などに汲みとったうえ，容器に移してもよい．混濁した試料は，ろ過[2]して試料とする．試料によっては，ろ過作業中に混濁を示すものもあるので，ろ過装置を時計皿で覆い空気通入をしゃ断するよう注意するか，新しい試料を漏斗上から常に満たしながらろ過して試料とする．

試料を容器に詰める場合には，上部に多少の空間を残す．

遊離二酸化炭素を溶存する試料など，気体が溶存する場合は，試料を容器に移したのち，なるべく気体の大部分が消失したのち栓をする．いくつかの容器に同一試料を採取するとき，採取条件が同一となるよう注意する．

(2) 容器と採取量

試料容器は良質ガラス製(すり合わせ共栓付き)，あるいはポリエチレン製の容器を用いる．容器は気密に栓をできるものであり，試料採取に先だって，あらかじめ十分に洗わなければならない．やむを得ず酒瓶などのガラス瓶に試料を採取する場合には，あらかじめ十分に酸で洗い，栓とともに試料中に長時間浸し，試料でよく洗ったのち試料を

採取し，ポリエチレンフィルムを介して栓をする．試験室に送致したのち速やかに良質のガラス製容器に移し，容器から溶出する成分の増加を避けねばならない．

試料の採取量は，溶存成分の多少により異なる．濃厚な試料は少量の試料の採取で試験を行うことができる．このため，現地で電気伝導度を測定してみることは有効な手段である．試料そのものの標準的な採取量は，2 *l* 容器に4本，1 *l* 容器に2本程度である．このほか各個成分の化学試験のためそれぞれ必要な量の試料を現地で処理して試験室に送る．このための試料の採取量は各成分の分析法に記載されている採取量を参照し，数回の繰り返し操作を行うのに十分な量を採取する．

(3) 試料の現地処理[3)]

試料を容器に詰めて，そのまま試験室に送致する間に，試験の目的成分が，変化，析出散逸，消失などを起こす場合，必要な処理を現地において施した試料を調製する．これらの処理は，試料の性状，湧出の状況に応じ，分析法の原理に照らしてさらに追加補足すべき場合もあるので分析者は，現地処理を施す理由と目的を十分に理解しなければならない．

現地処理の必要のある試験項目は次のとおりである．

① 液体シンチレーションカウンターによるラドンの定量，② アンモニウムイオンの定量，③ バリウムイオンの定量，④ アルミニウム，マンガン，銅，亜鉛，鉛およびリン酸の各定量，⑤ 総水銀の定量，⑥ 硫化水素の定量，⑦ 全硫黄の定量，⑧ チオ硫酸イオンの定量，⑨ 硫酸イオンの定量，⑩ ヒ素の定量，⑪ 二酸化炭素，炭酸水素イオンおよび炭酸イオンの定量，⑫ ラジウムの定量，⑬ 鉄イオンの定性と定量

これらの中で比較的操作が簡単で共通性のある処理方法(②，④，⑤ および ⑩) を次に一括し，その他の場合は各試験の項に記載した．

(3)-1　アンモニウム，アルミニウム，マンガン，鉄(Ⅱ)，鉄(Ⅲ)，リン酸およびヒ素の定量用現地処理

① 試料 1000 m*l* 当たり 50%(v/v) H_2SO_4 3 m*l* を加える．

(3)-2　銅，亜鉛，鉛，鉄(Ⅱ)，鉄(Ⅲ)，マンガン定量用現地処理

① 試料 1000 m*l* 当たり HCl 10 m*l* を加える．

(3)-3　水銀定量用現地処理[4)]

① 試料適当量に溶液の色が淡赤紫色を呈するまで 0.02 mol/*l* $KMnO_4$ および 0.3%(v/v) H_2SO_4 溶液を滴加する．

② 試料1000m*l* 当たり，HNO_3 10m*l* を加える（pH が約1になるよう HNO_3 を加える）．

【注解】

1) 温泉の成分濃度や組成は，気象，火山活動，地震，潮せき，河川・湖沼の水位，温泉湧出揚湯の状態，さく井の構造，孔井の仕上げ状態，揚湯方法などによって影響を受ける．したがって，試料採取に当たり上記に関連する事項をなるべく詳細に記録しておく．

なお，掘さく工事の際に岩石の切り粉や地層の崩壊を防止するため，泥水を循環させて作業を行う場合が多い．この泥水材料には天然の粘土のほか，ベントナイト，有機合成薬品類などを使用する．このような工法で掘さくが行われると，湧出する温泉に濁りや着色が現れ，数日ないし1ヶ月程度の連続揚湯や孔内の洗浄によっても透明にならない場合がある．その際は数ヶ月の連続揚湯を行って透明になってから試料を採取する．

また，揚湯を休止している源泉では，ポンプ揚湯を開始してから定常的な組成になるまで時間を要することがある．どの時点で試料を採取すべきかは一概にいえないが，泉温と電気伝導度が定常に達してから採取するのがよい．

2) 通常 No. 3 のろ紙を用いる．

3) 試料が混濁しているときは，原則としてろ過（No. 3 のろ紙を用いる）してから処理を行う．

4) 還元気化法および還元気化・金アマルガム法による定量の際には(1)の $KMnO_4$–H_2SO_4 処理法が最も普通に用いられる．しかし，Cl^- を多量に含む試料の場合は MnO_2 が析出することがあるので，その場合は HNO_3 のみによる②法を使うことができる．

4.2.3 知覚的試験

知覚的試験は重要な試験項目である．これにより泉質の推定が可能な場合が多くあり，分析すべき成分の選択，現地処理の方法などのほか，利用上の注意事項が判明する．

知覚的試験は試料の採取直後試料の試験室到着時に必ず行い，また，できるかぎり試料採取後約8時間後にも行う．知覚的試料の記録には，試料採取からの経過時間を必ず併記する．

1) 外観（色および清濁）[1)]

〔試験操作〕 試料 50 m*l* を無色平底の比色管（50 m*l*）にとり，白紙または黒紙上において上部から透視する．この場合着色の程度(微弱，弱，強など)とその色調(無色，黄色，黄褐色など)および清濁の程度(澄明，タンパク石濁，微混濁など)を，試料採取からの経過時間とともに記録する．また，ガスの発生状況，沈析物の有無や形状についても記録する．

【注解】

1) 温泉水に含まれる着色物質は，主として有機質(腐植質)，Fe(Ⅲ)化合物〔$Fe(OH)^{2+}$，$Fe(OH)_2^+$ などの錯イオン〕，硫黄化合物(ポリ硫黄イオン)などである．腐植質は中性～弱アルカリ性の温泉に含まれ黄褐色を呈する．Fe(Ⅲ)化合物も酸性では淡黄褐色を呈するが，中性，弱アルカリ性では沈殿する．ただし，この種の沈殿が微粒子状で水中に分散していると外見上淡黄褐色～黒色を呈することがある．ポリ硫黄イオンは主としてアルカリ性で H_2S が含まれる場合に形成され，淡黄色を呈することがあるが，着色はさほど著しくない．

2) 臭　味[1)]

内容 100～200 m*l* の共栓フラスコに試料約半量をとり，密栓して強く振り混ぜるか，または 40～50 ℃ に温めたのち，開栓し，ただちに臭味を検査する．この場合，においの程度(微弱，弱，強など)と種類（無臭，土臭，泥炭臭，腐臭，硫化水素臭，亜硫酸臭，石油臭など)および味の程

度（無味，酸味，炭酸味，収斂味，から味，塩味，苦味など）を試料採取からの経過時間とともに記録する．

【注解】

1）天然ガスかん水，石油かん水などでは，石油臭，泥炭臭など，H_2S を含む温泉では腐卵臭，H_2S 臭などを帯びている．また酸性の温泉では酸味，CO_2 を含む場合は炭酸味，Al や Fe を含む場合は収斂味，Na–Cl 泉ではから味，Na–SO_4 泉では塩味，Mg を多量に含む場合は苦味を呈する．

4.2.4 物理および物理化学試験

1）密　度[1)]

〔器　具〕ピクノメーター

〔試験操作〕① 現地より送られた試料を，なるべく速やかに開栓し，溶存ガスを散逸させないよう注意してピクノメーターに入れ，20℃ の恒温水浴に1時間浸し，試料の温度を 20℃ にしたのち，過剰の水分を拭きとり，試料の水線を，ピクノメーターの標線に正確に一致させ，そののち，このピクノメーターを，天びん室に放置して，室温としたのち，ひょう量する（W_1）．

② ピクノメーター中の試料を捨て，少量の HCl，次に水で十分に洗浄したのち，水を満たし，操作 ① に従ってひょう量する（W_2）．

③ 水を捨て，ピクノメーターをエタノール，次にジエチルエーテルを用いて洗浄し，乾燥空気を通じて十分に乾燥したのち，空のピクノメーターをひょう量する（W_3）．

計　算

試料の密度（20℃/4℃）

$$= \frac{0.99823 \times (W_1 - W_3)}{W_2 - W_3} \quad (g/cm^3)$$

【注解】

1）密度とは溶液の質量と容積の比で，純水は1気圧，4℃のときその密度は1である．密度の測定には，正確な温度の測定と，換算係数が必要である．測定は通常 20℃ で行う．

試料中，溶存塩類の含量が少なく，気体成分を多く溶存するときは密度は1より小さいが，多くの塩類泉では1より大きい．

温泉の成分含量は，mg/kg または g/kg として表示するため，容積として採取して求めた定量値を換算するために密度の測定が必要となる．

2）pH

〔装　置〕ガラス電極 pH 計

〔試験操作〕pH の測定[1)]はガラス電極 pH 計[2)]によって行う．

【注解】

1）温泉水の pH 値は，泉質の決定および成分の溶存化学種（たとえば SO_4^{2-}，HSO_4^-，H_2SO_4，HBO_2，BO_2^-，H_2S，HS^-，S^{2-} など）を決め，濃度を算定する場合の基準となり，かつ源泉と利用施設（たとえば浴槽）で pH 値が異なることなどを考慮して，その測定は現地および試験室において測定する．現地では原則として試料およそ 100 ml をポリエチレン瓶に上部に空間を残さないように採取，密栓したのち，約 25℃ に冷却または加温して pH を測定する．

温度補償のある pH 計では，源泉の温度における pH 値の測定もできるが，約 80℃ を超える高温では pH 値の測定精度が落ちることもある．

2）ガラス電極 pH 計は JIS により 0 型，I 型，II 型および III 型に分類されている．**表 I** に，それらの分類について示した．

表 I　JIS Z 8802・1984 による pH 計の形式および各形式の pH 計が満足すべき直線性

形式	繰り返し性	満足すべき直線性
0	±0.005	±0.03 以内（規格 pH 標準液第1種を使用）
I	±0.02	±0.03 以内
II	±0.05	±0.06 以内
III	±0.1	±0.1 以内
		（規格 pH 標準液第2種または調製 pH 標準液を使用）

3）ラジウム

(1) 液体シンチレーションカウンターによる定量[1)]

〔試　薬〕① $(NH_4)_2SO_4$ 溶液：$(NH_4)_2SO_4$ 30 g を水に溶かして 1000 ml とする．

② EDTA–4 Na 溶液：EDTA–4 Na 30 g を水に溶かして 1000 ml とする．

③ $BaCl_2$ 溶液：$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 35.6 g を 0.1 mol/l HCl に溶かし，1000 ml とする．

④ 液体シンチレーター：2,5–ジフェニルオキサゾール（PPO）4 g および 1,4–ビス〔2–(5–フェニルオキサゾリル)ベンゼン〕（POPOP）0.1 g をトルエンに溶かし 1000 ml とする．

〔器具および装置〕① キュリー瓶：内容積 300 ml（または 1000 ml）

② Ra 捕集装置：**図 4.2.4–1** 参照

③ 液体シンチレーションカウンター（3チャンネル方式）

〔試験操作〕① 試料の調製：懸濁物を含まない試料 1000 ml をビーカーにとり，$BaCl_2$ 溶液 1 ml を加えたのち，微酸性（pH 6）に調整する．これを 80℃ に加熱したのち $(NH_4)_2SO_4$ 溶液 1 ml を加えて生成した $BaSO_4$ を室温になるまで放置して熟成させる[2)]．

サイフォンを用いて上清を静かに沈殿をかくはんしないようにして取り出す[3)]．母液は 80 ml ぐらいを残す．これに水 100 ml を加えて $BaSO_4$ をかくはんしてふたたび静置させる．上清を同じようにして静かに分離する．1 mol/l NaOH 1 ml を加えてアルカリ性とし，これにあらかじめ 85℃ に温めた EDTA–4 Na 溶液 2 ml を加え，かくはんして $BaSO_4$ を溶解させる[4)]．

② 放射平衡の成立：水流ポンプをキュリー瓶の短枝の側管につないで作動させ，他方の長枝側管より前記の溶液を移送する．ビーカーは 10 ml の水で洗い，この洗液も同じようにキュリー瓶に移す．この操作を2回繰り返す．

水流ポンプで約 10 分間空気を溶液に通ずる．まず，長

枝の側管の端を溶封し，放置して冷却させる．次いで水流ポンプで減圧にして短枝の側管の端を溶封する．このときの日時を正確に記録する[5]．30日以上放置して，^{226}Raと^{222}Rnの放射平衡の成立を待つ．

③ ラドンの捕集：キュリー瓶の両方の溶封部をやすりで軽くきれ目を付ける．**図4.2.4-1**のラドン捕集装置のコックH_1，H_2，H_3，H_4を閉じてあることを確かめたのち，これにキュリー瓶を厚肉ゴム管にてI_1に短枝側管，I_2に長枝側管になるようにつなぐ．まず，ラドン凝縮容器Aの上部よりシンチレーター溶液22 mlを入れ，液体窒素トラップBで十分に冷却する[6]．

トルエンが凝固したのちコックH_1を開き真空ポンプで排気する．排気速度はマノメーターが4～5 mm差位まで減圧にし，徐々に排気する．この操作を3回繰り返す[7]．

コックH_1を閉じ，コックH_2，H_3を開いたのち，厚肉ゴム管I_1を外側より押して短枝側管を折り，次いで厚肉ゴム管I_2を押して長枝側管を折る．このときの時刻を記録する．

次に，H_4を開いて空気を中に入れ，E中で空気の泡が出なくなったならばH_4を閉じる[8]．

スライダックを調節して加熱用ヒーターFはあらかじめ50℃になるようにしておき，ここでキュリー瓶を50℃に加熱しながらダイヤフラムポンプGにより(200 ml/min)ラドンを装置系内で約1時間循環させる[9]．

コックH_1，H_2を閉じRn凝縮容器Aを系よりとりはずして，アセトン－ドライアイストラップに浸してトルエンを溶解させ，これにRnを溶解させる．容器Aを動かしながら中のトルエンで内壁を十分に洗うようにし，Rnをよく溶かす[10]．ただちに，このトルエン溶液を泡だてぬよう静かに注意して測定用バイアルに移し，測定試料を測定器の定位置に入れ約130分間放置する[11]．

④ 放射能の測定：測定器のゲインを90％に合わせ，独立した3チャンネルのウインド幅を100～∞，200～∞，300～∞にそれぞれ設定する[12]．

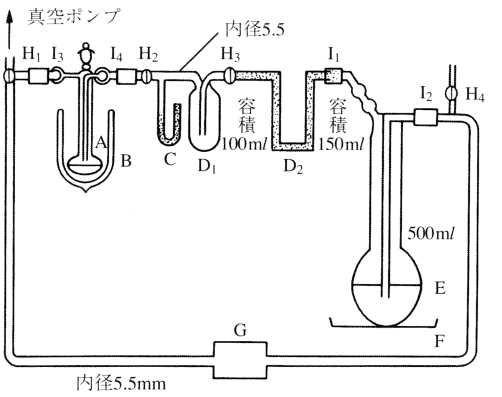
測定用バイアルにシンチレーター溶液22 mlを入れて，まず3チャンネルそれぞれにつきバックグラウンド計数率B_1，B_2，B_3を求める．

次に測定溶液について同一条件においてそれぞれの計数率A_1'，A_2'，A_3'（cpm）を求め，バックグラウンド計数率B_1，B_2，B_3を差し引き，正味の計数率A_1，A_2，A_3（cpm）を出す．

次いで各チャンネルのウインド幅の下限100，200，300をx軸にとり，y軸にこれに対応する計数率A_1，A_2，A_3をとり積分バイアス曲線を描く．この曲線を$x=0$に外挿して外挿値Ncpmを得る(＝絶対崩壊率)[13]．

⑤ Raの Ci 数の算出[14]：上記で得たNcpmを次の式に入れて求めると^{222}Rnの崩壊数/min，すなわち^{226}Raの崩壊数/minが得られるので，これよりCi単位に換算する．

$$^{226}\mathrm{Ra}(\text{崩壊数/min})\ N_0 = Ne^{\lambda t}\frac{\lambda d}{5(1-e^{\lambda d})\ \mathrm{E}\cdot\mathrm{A}\cdot\mathrm{Y}}$$



A：ラドン凝縮容器〔50 ml グラスフィルター（G_3）〕付き細管
B：デュアー瓶（液体窒素およびアセトンドライアイス）
C：閉管水銀圧力計
D_1：ソーダライム管
D_2：シリカゲル乾燥管
E：キュリー瓶
F：加熱用フラスコヒーター
G：ダイヤフラムポンプ（200 ml/min）
H_1～H_4：真空コック
I_1，I_2：厚肉ゴム管

図4.2.4-1　ラドン捕集装置

$$^{226}\mathrm{Ra}\ \mathrm{of}\ C\mathrm{i}/l = \frac{N_0}{60\times 3.7\times 10^{10}}$$

t：キュリー瓶開封から測定開始までの経過時間(min)
d：キュリー瓶閉封から開封までの測定時間(min)
λ：Rnの崩壊定数1.258×10^{-4}(min^{-1})
E：計数効率で1とする．
A：用いた装置でのRnのトルエン溶液に対する吸収の割合で，あらかじめRa標準溶液につき求めておく．
Y：試料調製よりキュリー瓶に移送までの放射化学的収率でRa標準溶液であらかじめ求めておく[15]

⑥ Raの全放射化学的収率の求め方[16]：検定されたRa標準溶液を容器ごと重量をはかり，これより適当な大きさのガラス細管を用いてRaが約10^{-12} Ciになるようにとる．次いで，天びんで重量をはかり，採取量を求め，これにあらかじめ$BaCl_2$溶液1 mlを加えた1 lの水を加える．ガラス細管は0.1 mol/lのHClで十分洗いその洗液も加える．$(NH_4)_2SO_4$溶液1 mlを加えて，上記実験操作により測定し，Nを求める．計算式に入れた値と検定値より算出した値を比べるときは，E,A,Y同時に測定しうる．

【注解】

1）^{226}Raの半減期は1622年で，娘核種の^{222}Rnの半減期は3.825日のため，30日以上で両者の間に放射平衡が成立する．時間経過とRnの生成量を**表I**に示した．したがって，平衡に達したRnを分離して液体シンチレーションカウンターではか

る．従来はこのRnをIM泉効計の電離槽へ移送したのに対し，Rnがトルエンによく溶けることを利用して，抽出分離して測定する方法である．平衡に達しているので，この場合RnのCi数とRaのCi数とは同じである．急いで行う必要がある場合には，9日で平衡量の0.8042，10日で0.8367，13日で0.9052，14日で0.9209であるから，10～14日位で十分にRaの測定は可能である．$I = I_0(1-e^{-\lambda t})$でt時間におけるIより平衡量$I_\infty$は算出できる．$^{226}Ra$の半減期Tは1622年で，$\lambda = 0.693/T$の関係がある．

2) $BaCl_2$溶液は1 ml当たり20 mg Ba^{2+}に当たる．これで$BaSO_4$をつくり，^{226}Raを共沈させる．沈殿は細かくろ別しにくいので，80℃に加温したものを放冷して，よく熟成させる．

3) サイフォンはガラス細管でつくり，吸込み口は上部に反転して曲げておくと沈殿を吸収せず都合がよい．

4) よく洗浄した$BaSO_4$をEDTAにより溶解し，キュリー瓶へ全量を移送しやすくする．

5) 存在しているRnを追い出すために必要な操作である．

6) 液体N_2の温度でRnは凝縮して容器Aに捕集される．

Rn：－65℃(bp)，－71℃(mp)

トルエン：110.626℃(bp)，－94.991℃(mp)

7) 容器Aがいくつかあれば必ずしも必要でない．繰り返し使用する場合には前回の残留Rnがないようにするための操作を繰り返す必要がある．

8) 減圧になっているので，Iを折ると激しく，溶けているRnを全部追い出す．このときの時刻を記録しておく．泡立たなくなった時点で平圧になり，平衡量のRnは全部追出されたとみなされる．

9) Rnを十分に循環させて，できるだけ容器Aに補そくするために行う．しかしデッドスペースがあり，全部が補そくされるわけでなく，後述の補正項が必要となる．つまり長時間循環させる必要はなく1時間でよい．

10) アセトン・ドライアイス(1：1)は－86℃となる．したがってトルエンは溶け，濃縮しているRnを溶解することができる．

11) 130分間放置すると循環時間を合わせて190分間となり，崩壊生成物との間に放射平衡が成立する．

12) ゲインを上げるほうが外挿値が得やすい．積分計数法を適用しているので，4.2.4 4) Rnの〔注解〕を参照．

13) 積分バイヤス曲線をつくり4.2.4 4)〔注解〕により外挿値Nを求める．NcpmはRnの崩壊数/minすなわち，Ndpmで絶対崩壊率である．

14) Rnは^{226}Raと放射平衡にあるのでNdpmは^{226}Raのdpmである．したがって，この1/5が^{226}Raによるもので，経過時間tにおける減衰の補正項$e^{\lambda d}$，測定時間dにおける減衰の補正項$\lambda d/(1-e^{-\lambda d})$を入れる．積分計数法を用いているので計数効率は1となりNcpmはNdpmである．このほか追い出されたRnの吸収の割合を示す補正項や試料によりRaの放射化学的収率Yを求める必要がある．これはRa標準溶液をキュリー瓶に入れ，同じようにして補正項Aを求めればよい．Noをこれらの補正をして求め，$60\times3.7\times10^{10}$で割ると，Ci数としてRaの放射能が示される．

15) 次のようにして作ったRaの標準溶液をキュリー瓶に入れ，平衡になった^{222}Rnについて同じように測定値Nを求めると，これと検定値とを比較してYを出すことができる．

16) 電子総合技術研究所検定のRn標準溶液を購入し（日本アイソトープ協会），これを薄めて10^{-12} Ciぐらいの濃度の溶液をつくる．この場合容積をはかるのでは不正確になりやすいので重量をはかる方法がよい．

薄めた溶液にはBa^{2+}を加えて担体の役を期待する．塩酸で0.1 mol/lぐらいにしておく．

この溶液の一定量をとり試料と全く同じように初めから操作して測定してNcpmを求める．一方検定値より出した値と比較するときE・A・Yを全部含めたオーバーオールの放射化学的収率を求めることができる．

表I　時間経過とRn生成量

時間 (day)	Rnの生成量[a]	時間 (day)	Rnの生成量	時間 (day)	Rnの生成量
0	0.0000	13	0.9052	26	0.9910
1	0.1657	14	0.9209	27	0.9925
2	0.3040	15	0.9340	28	0.9937
3	0.4193	16	0.9449	29	0.9948
4	0.5156	17	0.9541	30	0.9956
5	0.5959	18	0.9617	35	0.9982
6	0.6628	19	0.9680	38	0.9989
7	0.7187	20	0.9733	40	0.9993
8	0.7653	21	0.9777	45	0.9997
9	0.8042	22	0.9814	50	0.9998
10	0.8367	23	0.9845	60	0.9999
11	0.8637	24	0.9871		
12	0.8863	25	0.9892		

[a]：Rnとの平衡量を1.000とする．

文　献

1) 本間義夫，村上悠紀雄：J. Radioanal. Chem, 36, 173 (1977)

4) ラドン[1]

(1) IM泉効計による定量[2]

現地で測定するために，繰り返し測定ができ，定量値がすぐに判明する．

〔装　置〕 ① IM泉効計：IM泉効計の主要部は電離槽，放電棒および検電器頭体の3部分よりなり，検電器のはく装置ははく保護装置が付属している．電離層は容積約5500 mlの容積を有する亜鉛板製角型の箱である（**図4.2.4-2～5**においてAははく検電部，Bは電離槽，Cは放電棒）．

なお，付属器具として代用標準体保持棒Sがある．

図4.2.4-4は約500 mlの試料を電離槽に入れ振とうを終わったのち，槽内の空間に放出されたRnの放射能を測定する場合を示す．

図4.2.4-3は代用標準体保持棒Sを電離槽内に差し込んで泉効計定数を決定するときの配列を示す．

① 自然漏電値の測定

自然漏電値の測定は電離層の乾燥している状態にて水を入れずに行う．まず電離層の三つの側孔E・F・Gを閉じ，測定器によって決められた操作ではくを帯電し次に放電する．このようにはくを帯電放電する操作を数回繰り返す（充放電の繰り返し操作[3]）．次に帯電し，はくが読取顕微鏡Hの視野の中央部よりやや左方にあるようにする．5分間以上放置しはくの移動速度が一定になったのちに，以下に述べる方法ではくの移動速度を測定する．まず，ある時刻

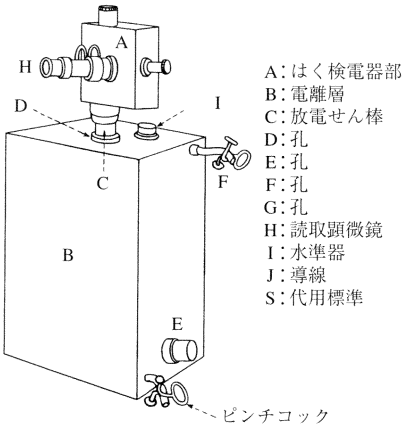


図 4.2.4-2　泉効計

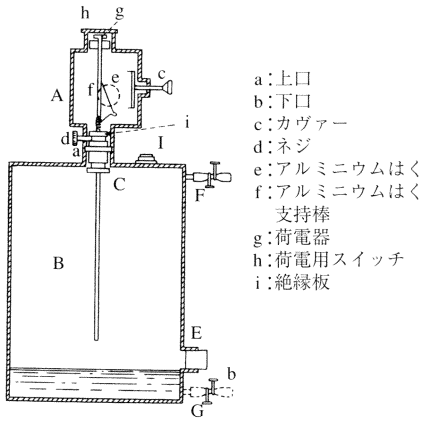


図 4.2.4-3　電離槽に試料を入れた場合

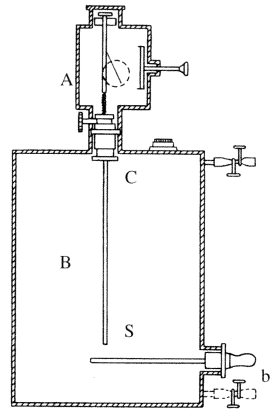


図 4.2.4-4　代用標準を電離槽に挿入した場合

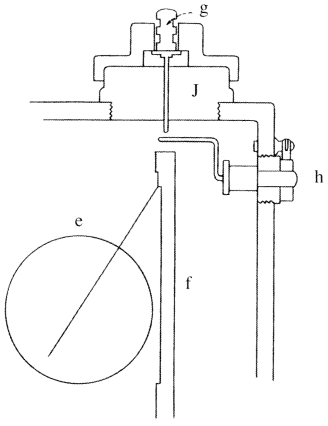


図 4.2.4-5　アルミニウムはくが開いた状態（拡大図）

におけるはくの位置を読みとり，以後5分ごとに20分間はくの位置を観測する．この20分間の最初の15分間のはくの移動速度と最後の15分間の移動速度(目盛り/min)の平均を自然漏電値[4]とする．

〔試験操作〕

① 試料の放射能測定　i）試料の採取：泉効計がなるべく動揺しない水平に安置できる場所を選んで設置する．

Rn含量の測定は試料採取後ただちに現地において行うことを原則とする．

試料採取に際し，水温，気温，気圧，天候，採取法を記載しておく．

まず，はく検電器部Aおよび放電棒Cを取りはずし，電離槽BのF孔およびG孔をピンチコックで閉じ，D孔およびE孔のゴム栓を取り除く．太いゴム管でE孔より静かに泡だてぬよう注意して試料を流入させる[5]．あるいは電離槽全体を静かに試料中に浸してE孔より徐々に試料を流入させる．いずれの場合においても水がE孔下端より少し上の方まで入ったときにE孔の栓をする．次にこれを水準器Iにより水平の位置に正しE孔の栓を除き過剰の水を静かに流出させる．

なお，この状態で採取される試料の容積vをあらかじめ試験室で蒸留水により測定しておく．

試料が7×10^{-9} Ci（2.59×10^{-7} GBq）/l以上のRnを含有するときは（これを測定するとき放電速度が極めて早いのですぐにわかる），これをあらかじめRnを含まない他の水で希釈し，Rnが約$2\sim4\times10^{-9}$ Ci（$0.74\sim1.48\times10^{-7}$ GBq）/lになるようにする．

Rnを含まぬ水としては蒸留水または十分煮沸した水道水，河川水，雨水などを用いる[6]．

ii）放射能の測定　次にD・Eの孔にゴム栓にて密栓をする．試料の温度が気温より高い場合には，密栓をしたのち電離槽Bを冷水に浸して気温以下に冷却する．その後30秒間激しく電離槽Bを振とうする．この振とう開始の瞬間をもって測定開始の時刻θ_0とする．

大気圧と等しくさせるために電離槽を振とう後，ただちに最下側管G孔を開き管孔から試料を流出させる[7]．流出が終わったならば，ただちにG孔を閉じ，そのまま4～5分間放置後上部D孔のゴム栓を静かにとり，速やかにこれにかえて放電棒Cおよびはく検電器Aをはめこみ，ネジで固定する．

次に自然漏電値の観測と同じく充放電の繰り返し操作を行う．その後帯電してはくを尺度内の適当な位置(目盛り10ぐらいがよい)におく．

試料の放射能が微弱なときには，4分間または6分間にはくが移動した距離を読み，はくの移動速度を求める．この4分間(または6分間)の中央の時刻をθ_1とする．

試料の放射能が強い場合は，30目盛りより80目盛りまでの50の目盛り間をはくが移動するに要する時間をストップウォッチにて求め，はくの移動速度を計算する．この場合観測の中央の時刻をもってθ_1とする．以後数分ないし10数分の間隔をおいて同様の観測を数回繰り返して，時刻θ_2，θ_3……などに対するはくの移動速度を求める[8]．これらの移動速度(目盛り/分)より自然漏電値を引き去り，時刻θ_1，θ_2……などにおける放射能測定をI_θとする．

表 4.2.4-1の復元定数[9]f_θを用いて，次の計算式により

表 4.2.4-1　復元定数（f_θ）表

θ min	I_θ	f_θ	θ min	I_θ	f_θ	θ min	I_θ	f_θ	θ min	I_θ	f_θ	θ min	I_θ	f_θ
0	100.0	1.000	22	164.8	0.607	44	177.7	0.563	66	190.9	0.524	88	201.1	0.497
1	112.7	0.888	23	165.1	0.605	45	178.6	0.561	67	191.4	0.523	89	201.5	0.496
2	122.8	0.814	24	165.7	0.603	46	179.0	0.559	68	192.0	0.521	90	201.5	0.496
3	130.7	0.765	25	166.3	0.601	47	179.6	0.557	69	192.4	0.520	…	……	……
4	137.0	0.730	26	166.8	0.599	48	180.3	0.555	70	193.0	0.518	95	203.7	0.491
5	142.0	0.704	27	167.4	0.597	49	180.9	0.553	71	193.6	0.517	100	205.2	0.487
6	146.1	0.684	28	168.1	0.595	50	181.5	0.551	72	194.0	0.515	105	206.9	0.483
7	149.2	0.670	29	168.4	0.593	51	182.2	0.549	73	194.5	0.514	110	208.2	0.480
8	151.9	0.659	30	169.1	0.591	52	182.7	0.547	74	195.0	0.513	115	209.5	0.477
9	153.8	0.650	31	169.7	0.589	53	183.3	0.546	75	195.5	0.512	120	210.6	0.475
10	155.5	0.643	32	170.3	0.587	54	184.0	0.544	76	196.0	0.510	125	211.6	0.473
11	157.0	0.637	33	170.9	0.585	55	184.6	0.542	77	196.4	0.509	130	212.5	0.471
12	158.2	0.632	34	171.5	0.583	56	185.2	0.540	78	196.9	0.508	135	213.3	0.469
13	159.1	0.628	35	172.1	0.581	57	185.8	0.538	79	197.3	0.507	140	214.0	0.467
14	160.0	0.625	36	172.7	0.579	58	186.3	0.537	80	197.8	0.506	145	214.7	0.466
15	160.8	0.622	37	173.4	0.577	59	187.0	0.535	81	198.3	0.504	150	215.3	0.465
16	161.4	0.620	38	173.9	0.575	60	187.5	0.533	82	198.7	0.503	…	……	……
17	161.8	0.618	39	174.6	0.573	61	188.1	0.523	83	199.0	0.502	160	216.5	0.463
18	162.5	0.616	40	175.2	0.571	62	188.7	0.530	84	199.5	0.501	170	217.1	0.461
19	163.1	0.613	41	175.8	0.569	63	189.3	0.528	85	199.9	0.500	180	217.7	0.460
20	163.7	0.611	42	176.4	0.567	64	189.8	0.527	86	200.3	0.499			
21	164.1	0.609	43	177.1	0.565	65	190.3	0.525	87	200.7	0.498			

表 4.2.4-2　ラドンの分配定数（α_t）表（水と空気に対する）

温度 t ℃	分配定数 α_t	温度 t ℃	分配定数 α_t	温度 t ℃	分配定数 α_t
0	0.515	25	0.220	60	0.128
5	0.412	30	0.196	70	0.121
10	0.347	35	0.175	80	0.119
15	0.295	40	0.161	90	0.109
20	0.252	50	0.140	100	0.108

各放射能 I_θ 測定値を元始放射能 $I_0\theta$ に換算（$I_{0,\theta}=I_\theta\times f_\theta$）し，この平均を試料の元始放射能（$I_0$）とする．

iii）泉効計定数の決定　Rn 量で表した泉効計の感度を泉効計定数 K という．これを求めるために IM 泉効計の付属の酸化ウラン代用標準を用いる[10]．代用標準は 2，3 年ごとに Ra 標準溶液を用いて検定する必要がある．

Rn のかわりに Rn 当量 P (Ci) なる代用標準を挿入して放射能測定値 i (目盛り/分) を得たときは次式により K を求める．

$$K=\frac{PV}{i(V-v)}\ \text{Ci Rn/(目盛り/min)}$$

V：電離層の全容積

K：泉効計定数

v：測定に用いた試料の容量

計　算：試料の Rn 含量 Q の計算法は次式による[11]．

$$Q=\left(1+\frac{\alpha_t\cdot v}{V-v}\right)\cdot\frac{1000}{v}\cdot KI_0\ \text{Ci·Rn}/l$$

I_0：試料の元始放射能（各測定値よりの平均値）

α_t：測定時の気温 t ℃における Rn の水と空気に対する分配定数（**表 4.2.4-2**）

V：電離槽の全容積

v：測定に用いた試料の容量

K：泉効計定数

【注解】

1）温泉法では 2×10^{-9} Ci/l（7.4×10^{-8} GBq），療養泉では 3×10^{-9} Ci/l（1.11×10^{-7} GBq/l）以上が基準値である．本法は温泉法の基準値の 1/5 程度までは定量可能であるが，それ以下になると誤差が大きく，(2)の液体シンチレーションカウンター法のほうが優れている．

2）本法の原理は，試料を金属製の電離槽内に入れて振とうし，Rn ガスを槽内の一定容積の空気中に放出させる．Rn の電離作用によって検電器内に生じた飽和電流をはく検電器を用いて，箔の移動速度から測定する．飽和電流は放射性物質の量に比例するから，一定の放射能値をもった代用標準とはくの移動速度を比較することで Rn の量を算出する．

3）繰り返し操作は残留している電気をなくし，またはくの移動を正常にするために行うもので，通常 3 回程度行うのがよい．

4）用いる測定器により固有な値を持っており，その時間的変遷を記録に残しておくとよい．異常に大きいかまたは前回より大きいときは放射性沈積物が残っていることを示す．特に強い放射能泉を測定したあとにはそのようなことが起こる．このような場合は電離槽を Rn を含まない水で十分に振とうして洗い，自然漏電値の測定を繰り返してみる．野外時，特に放射能泉地帯では，実験室内に比べて大きな値を示す．自然漏電値はなるべく一定しているほうがよい．また直射日光や強い風が直

接当たらないような場所を選ぶべきである．測定の前後に行い平均をとり，この値を測定値より引いて正味の測定値とする．

5) 採取に当たってRnが散逸しないよう注意する．源泉の状況に合わせて工夫することが必要である．

6) 少なくとも30分間以上煮沸する．放射能泉地帯ではRnを含まぬ水は得がたいので，蒸留水を持参する．

7) CO_2 や H_2S が含まれているときは，ガス圧が高く，かなりの試料水が放出されることがある．

8) 繰り返して測定を行うときは同じ目盛り間で行うのがよい．速い移動速度のときはストップウオッチを用いる．

9) ラドン(^{222}Rn)は半減期 $T_{1/2}=3.825$ 日で崩壊し，その崩壊生成物と次第に放射平衡に達していく．したがって初めの放射能 I_0 はA時間後に I_θ となる．この補正をするのが復元係数 f_θ である．時間，θ_1, θ_2, θ_3…について求めた $I_{\theta 1}$, $I_{\theta 2}$…についてそれぞれ復元係数で補正してから平均を出す．

10) 代用標準を挿入したとき，電離槽内が温まっていると，標準の表面に水滴が凝縮し，大きな誤差となるので注意する．代用標準体は U_3O_8 を貼着したものを用いている．したがって機械的に剥がれやすいので注意する．ときどき放射能値を検定しておくことが大切である．このときは電離槽，付属器ともに検定する必要がある．

11) 振とうにより水中のRnは電離槽内に放出され，Rnおよび崩壊生成物より放出されている主として α 線による電離作用を測定している．したがって，測定時の気温 t における水と空気に対するRnの分配定数 α_t を用いて式よりRn濃度を計算する．

文　献

1)　飯盛里安：理研彙報，10，1105（1931）

(2) 液体シンチレーションカウンターによる定量[1)]

Rn含量が少量の場合に適している．

〔試　薬[2)]〕 ① トルエン：4.2.4.3)（1）に同じ．

② 液体シンチレーター(LS)：4.2.4.3)（1）に同じ．

③ 蒸留水：現地へ1～2 l 持参する．

〔器具および装置〕 ① 低カリガラス製測定用バイアル(24 ml[3)])：あらかじめLS 22 ml を入れ，試料測定時と同じ条件で自然計数率を測定しておく．また回収できるトルエンの量は20 ml くらいまでであるが，20 ml でバイアルの肩あたりまでくる．液面までの高さは平均40 mmであり，測定の際はトルエンを加えて22 ml で行う．

② 1 l ポリエチレン瓶(共栓付き)

③ 漏斗(径7 cm)およびゴム管(またはビニール管径8 mm長さ1 m)

④ バケツ(15 l 特殊な採取方法の場合使用)

⑤ 液体シンチレーションカウンター(3チャンネル)

〔現地操作〕 試料はできる限り源泉で自然に湧出してくる状態で採取する．一端に漏斗を付けたゴム管（あまり長いと途中Rnが散逸するおそれがあるから通常は1 mを限度とする）の漏斗を湧出口に当てて，気泡が入らない状態で，湧出水が自然にゴム管内を流下してくるのを確かめ，しばらく放流してから，他端を1 l の標線を付したポリ瓶の底まで入れ[4)]，静かに流入させる．しばらくオーバーフローさせたのち，1 l の標線目盛りのところまで採取し，採水時刻と採水時の水温を記録する[5)]．ただちにトルエン（一定容たとえば25.0～40.0 ml をとる．野外で用いる場合，直射太陽光線を当てないよう十分注意する）を加え密栓して2～3分間激しく振とうする[6)]．しばらく静置したのち，上層のトルエンをあらかじめ自然計数率の測定してある測定用バイアルに移す．トルエンを分離した時刻，温度を記録する[7)]．トルエンの採取にはテフロン製の栓に**図4.2.4-6**のようなガラス管を付けたものを採取瓶の口にしっかりはめ，静かに測定用バイアルに移す．バイアルに集めたLS量を物差しではかり回収量をできるだけ正確に求める．LSは22 ml になるように回収量の少ないときは加え，測定のジオメトリーを一定にする[8)]．このとき水が混じっていると蛍光物質も溶けにくく，測定の際にクエンチングを起こす原因となるからLS採取は水層をとらないよう注意深く行う．もし底部に水滴を認めたらガラス管を細く引き伸ばしたスポイトで水滴を取り除く．抽出に用いた試料は分離後，メスシリンダーで計量し記録する[9)]．

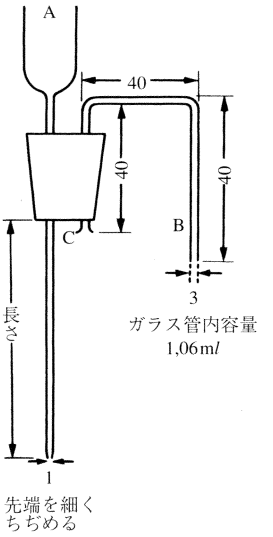


図4.2.4-6　（単位：mm）

〔試験室操作〕 ① 放射能の測定：トルエン抽出したRnは3時間10分後に崩壊生成物と放射平衡に達し，以後3.825日のRnの半減期に従って減衰する[10)]．したがって測定は，放射平衡に達するのを待って積分計数法を用い絶対測定する．すなわち測定器のゲインを90％にし，独立した三つのチャンネルのウィンド幅を100～∞，200～∞，300～∞に設定する．

まず最初に測定バイアルにLS 22 ml を入れて，まず3チャンネルにつきバックグラウンド計数率 B_1, B_2, B_3 を求めておく．

前記の測定用試験溶液を3チャンネルにつき d 時間測定し，それぞれの計数率 A_1', A_2', A_3'(cpm) を求め（測定時刻を記録し，採水よりの経過時間 t を出す），これよりバックグラウンド計数率 B_1, B_2, B_3 を差し引き，正味の計数率 A_1, A_2, A_3 (cpm) を出す（**図4.2.4-7**）．

次いで各チャンネルのウィンド幅の下限100，200，300を x 軸にとり，これに対応する A_1, A_2, A_3 をプロットし，計数率を y 軸として積分バイアス曲線を描き，この曲線

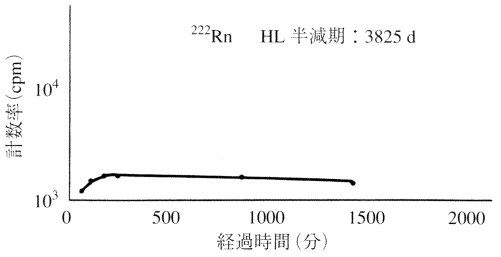


図 4.2.4-7　^{222}Rn とその娘核種の成長崩壊曲線
〔┅ 1.5×10^{-10} Ci（5.55×10^{-9} GBq）〕

を x に外挿して外挿値 N cpm を求める[11]．

② Rn の Ci 数の算出[12]：上記で得られた計数率 N から次式により採水時における ^{222}Rn の壊変率 N_0（dpm）を求める．

$$N_0\,(\mathrm{dpm}) = \frac{N\cdot e^{\lambda t}\lambda d\cdot B}{5(1-e^{-\lambda d})Eff\cdot A}$$

$$^{222}\mathrm{Rn}Ci/l = \frac{N_0}{60\times3.7\times10^{10}\times C}$$

λ：^{222}Rn の崩壊定数　1.258×10^{-4} (min^{-1})
t：採水から測定までの経過時間（min）
d：測定時間（min）
$\dfrac{\lambda d}{1-e^{-\lambda d}}$：測定時間 d 中における Rn の減衰の補正項 $\fallingdotseq 1$
Eff：液体シンチレーションカウンターの計数効率，積分計数法を用いているため計数効率は 1 となる．
A：トルエンの回収率の補正値（回収したトルエン量 ml を抽出に用いたトルエン量に換算）
B：分離時の測定用試験溶液の温度 t における抽出容器内の水・トルエン・空気系の Rn 分配の補正項（測定したトルエン中の Rn 濃度から測定用試験溶液中に含まれていた Rn 濃度を求める係数）
C：試料水の液量の補正項（1 l に換算）
〔日本化学会編；化学便覧(1975)丸善による〕

③ 補正項 B の出し方[13]：t ℃におけるトルエンおよび水への Rn の溶解度（分配係数，平衡状態における液体中の Rn 濃度と空気中のラドン濃度の比）をそれぞれ a，b とする．また抽出容器内で，測定用試験溶液，トルエン溶液，測定用試料水空気層との間に Rn が分配し平衡になったとき，それぞれの中に含まれる Rn の濃度を y，x，x' とすると次の関数が成立する．

$$\frac{\dfrac{x}{V_t}}{\dfrac{x'}{V_a}} = a \cdots\cdots (1)$$

$$\frac{\dfrac{y}{V_w}}{\dfrac{x'}{V_a}} = b \cdots\cdots (2)$$

V_t：トルエンの容積
V_w：測定用試料水
V_a：空気層

(1)，(2)より，

$$y = \frac{V_w}{V_t}\times\frac{b}{a}x$$

したがって抽出前に測定用試料水 V_w に存在した Rn の全量は，

$$x+y+x' = x\left(1+\frac{V_w}{V_t}\times\frac{b}{a}+\frac{V_a}{V_t}\times\frac{1}{a}\right)$$
$$= Bx \cdots (3)$$

で表される．

表 4.2.4-3 には全容 1100 ml のポリ瓶を用いトルエン 25 ml で抽出した場合の計算例を示した．用いた実際の状態に応じての V_w，V_t，V_a，a，b の値を式(3)にいれ B を算出する．

各温度における B の値をプロットし，中間の温度の値はグラフから読む．泉温が高い場合はトルエン中への Rn の分配率が高く，トルエンをバイアルに移す操作のときロスが多くなるから，分離は試験容器をできるだけ冷やしてから行う（50 ℃ 以下……気温位まで）．

この場合に栓をして放置し，冷却後栓をとりトルエンを手早く入れて抽出すれば大きな誤差にはならない．

【注解】

1）本法の原理は，液体シンチレーションカウンターの積分計数法により Rn の絶対測定ができることに基づいている（文献 1）．

Rn がトルエンに極めてよく溶解する性質（0 ℃，1013 hp で 1 ml のトルエンには 18.5 ml の Rn が溶ける．水に対しては 0.5 ml にすぎない）に基づき，水中の Rn をトルエンで抽出する．

Rn はその崩壊生成物と 3 時間 10 分でトルエン中で放射平衡に達する．したがって蛍光剤として PPO，POPOP を加えて生じた蛍光を，液体シンチレーションカウンターで測定すると Rn の放射能が求められる．

このように抽出することによって，実験室に送り測定することができ，IM 泉効計に比べて現地での所要時間が極めて短くてすみ，数個の試料を同時に測定できる．

したがって Rn の抽出時刻とその水温，気温をとり，測定するまでの経過時間と測定所要時間などについて補正して Rn の放射能を求める．シンチレーションカウンターの測定値より，Rn の崩壊数/秒がでるので，これを 3.7×10^{-10} で割り，Ci 数にして Rn 量を算出する．たとえば 10^{-10} Ci の Rn は 0.275 マッヘであるが 1110 cpm である．

2）蛍光剤をトルエンに溶かしたものを液体シンチレーターと称している．一般にこの中に ^{14}C，^{3}H などの放射性物質を溶解して測定する．液体シンチレーション測定法の特有の問題点であるクエンチング(消光作用)を起こすような不純物を含んでいないことが必要である．指定のごとき試薬のグレードでよい．PPO，POPOP を通常は指定のごとく溶かして試料に加え Rn を直接抽出する．市販で高濃度 LS があり，これを用いて上記の PPO，POPOP になるようにしてもよい．

3）低カリガラスで自然計数率の低い透明度のよいものが市販されている．

上記の LS を，現地で用いようとする測定用バイヤルに入れ，

表 4.2.4-3　水・トルエン・空気系の補正項 B の算出

Rn の水に対する溶解度 α (ml/ml)^{v}		β t℃に換算	Rn のトルエンに対する溶解度	B
t(℃)	α	b	a	水：1000 ml (V_w) トルエン：25 ml (V_t) 空気：75 ml (V_a) 系の場合
0	0.508	0.508	18.50	2.26
5	0.41	0.418	16.49	2.20
10	0.34	0.353	14.76	2.16
15	0.29	0.306	13.18	2.16
20	0.245	0.263	11.83	2.14
25	0.215	0.235	10.63	2.17
30	0.195	0.216	9.55	2.22
40	0.15	0.183	7.81	2.32
50	0.10	0.118	6.42	2.20
60	0.085	0.104	5.26	2.36

（日本化学会編：化学便覧（1975）丸善による）

α：ブンゼン吸収係数；気体の分圧が 1013 hP であるとき，t℃の溶媒 1 ml に溶解する気体の容積（ml）を 0℃，1013 hP に換算した値．β：オストワルドの溶解係数；気体の分圧が，1013 hP であるとき t℃ の溶媒 1 ml に溶解する気体の容積（ml）をその実験温度(t℃)，1013 hP ではかった値．

$$\beta = \alpha \frac{273+t}{273}$$

あらかじめ実験室にて後述のような測定器の条件で自然計数率を測定しておき，測定値よりこの値を引いた値を正味の計数率とする．

抽出時に加えた LS の一部を回収して測定することになるので，回収率の測定のため記述のごとき操作を行う．正確には重量をはかり，トルエンの密度 0.8716 を用いて容積を出すのがよいが，高さをはかる方法で十分に目的は達せられる．

4) ポリエチレン瓶(共栓付き)は試料水をとり，これに LS を加えて抽出を行うことから，密栓ができるものを使用する．

また栓口に合わせた**図 4.2.4-6** のような細管サイフォン付きテフロン栓を用意しておく．瓶は 1 l の目印のあるものがよい．

5) 検水は原則として細管を用いて底面に先端をとどかせサイフォン式でポリエチレン瓶にとる．十分オーバーフローさせ採水し，口元まで満水のまま胴面を押してオーバーフローさせ，ちょうど 1 l になるようにする．

なるべく 1 回で行えるようにする．あとで容積をはかるので，LS を入れて振とうできる空間があればよい．

6) 加える LS 量を正確に記録しておく．25～30 ml 加えて振とう，二相分離後この一部を回収して測定に用いる．

7) 二層が分離したのち，**図 4.2.4-6** のようなトルエンを測定バイヤルに泡立たぬよう移す装置をつくっておく．テフロン栓に取り付けたガラス管を図のように曲げ，ポリエチレン瓶に取り付け，瓶の胴を押して液面をしだいに上げ，A，B より測定バイヤルに徐々に移すことが大切である．

A は入りやすくするため少し広がる感じにつくる．B の末端はバイヤルの底部につくようにして分離する．Rn の水と空気における分配計数は 20℃ で 0.25 なので，なるべく空気と接している時間が短いようにすばやく，しかし泡立たぬようにする．

8) ここまでを現地で行わず，LS を加えたまま試料水を送ってもよい．しかし現地でここまで行うほうが本法の特色と利点が活かされる．

9) 測定バイヤルに水滴を認めたら静かにスポイド付き毛管を用いて除去する．水はクエンチングの原因となる．LS 層を分離した時刻と水温をはかり，またメスシリンダーで用いた水の容積をはかっておく．

10) ^{222}Rn とその崩壊生成物の間には時間がたつとともに放射平衡が成立するようになるため，**図 4.2.4-7** に示したように成長崩壊曲線となり，初め放射能の増加がみられる，3 時間 10 分以降は^{222}Rn の半減期 3.825 日で減衰していく．

したがって，得られるカウント数は 3 個の α 粒子と 2 個の β 粒子をはかっているので，この 1/5 が Rn の測定値となる．

11) 液体シンチレーションカウンターは，^{3}H，^{14}C に測定のために主として用いられており専用のチャンネルがそれぞれある．

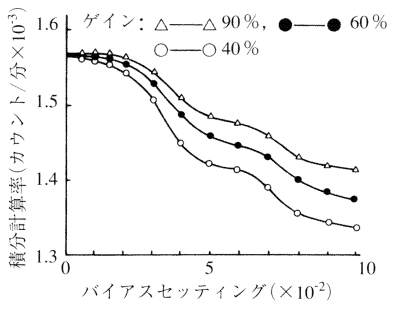
このほかもう一つチャンネルがある．ゲインはできるだけ大きいほうが，3 チャンネルの測定値が直線にのり，外挿値を得やすい．60 % 以上がよく，90 % を用いると最も直線によくのる．3 チャンネルのウインド幅をそれぞれ 100，200，300 の下限より∞までの計数を行うため積分計数法と呼んでいる．

このとき得られた外挿値 N cpm，すなわち N dpm であるところに特色がある．換言すると，次式の計数効率 Eff＝1 ということである．測定時間は放射能量にもよるが，10^{-10} Ci ぐらいで 50 分間は測定する．

10^{-10} Ci で 50 分測定し，1110 cpm で自然計数率 30 cpm であれば，その標準偏差は 4.7 cpm となり，0.4 % ぐらいの計数誤差である（**図 I**）．

12) 測定に d 時間(分)を要したとするとき，この間における Rn の補正項が $\lambda d/(1-e^{\lambda d})$ である．これに LS 回収率 A，分配の補正項 B，計数効率 Eff ＝ 1，採水より測定までの経過時間 t における減衰の補正項 $e^{\lambda d}$ を入れて補正するとき，得られる値の 1/5 が ^{222}Rn による dpm で N_0 と出る．

13) 抽出の際 Rn は水，空気，トルエン中に分配されている．三相間の Rn の平衡のため，全容 1100 ml のポリエチレン瓶を用い，水 1000 ml (V_w)，トルエン 25 ml (V_t)，空気 75 ml (V_a) の場合について，Rn の水に対する溶解度 α，Rn のトルエンに対する溶解度 a より，トルエン中の Rn 量の補正項 B を出して**表 4.2.4-3** に示してある．



図Ⅰ　Rn の積分計数率曲線

したがって，実験を行った現状に合わせて B を計算して補正しなくてはならない．この値からわかるように空気層は小さいほうがよく抽出される．しかし，あまり少量では振とうが効果的に行えない．

三相間に平衡するためには 10 分間ぐらい激しく振とうすることが望ましい．また泉温が高いと Rn の散逸は大きいので，冷却してからバイヤルへの移し替えを行うほうがよい．

文　献

1) 堀内公子，村上悠紀雄：温泉科学，27，23(1976)，28，39(1977)，堀内公子：温泉工学会誌，13，95（1978)，本間義夫，村上悠紀雄：J. Radioanal chem, 36, 173（1977）

4.2.5 化学試験

1）蒸発残留物[1)]

(1) 重量法による定量

〔試験操作〕 ① 全蒸発残留物[2)]：110 ℃で乾燥し，シリカゲルを使用したデシケーター中で放冷して恒量を得た蒸発ざら[3)]に試料一定量[4)]をそそぎ，水浴上で蒸発乾固したのち，110 ℃ の空気恒温槽で約 1 時間乾燥し，デシケーター中で放冷して恒量を得る[5)]．

② 溶解性蒸発残留物[6)]：試料に懸濁物がある場合には，メンブランフィルターで処理し，全蒸発残留物と同様に操作して，溶解性蒸発残留物を求める．

計　算：

$$\text{蒸発残留物}(\text{mg}/l) = \frac{(W_0 - W) \times 1000}{\text{試料採取量}(\text{m}l)}$$

W_0：試料を蒸発乾固した蒸発皿の重量(mg)

W ：蒸発皿の重量(mg)

【注解】

1) 蒸発残留物とは，試料の一定量を蒸発乾固したのち，一定温度で乾燥したとき残留する物質のことである．温泉法で規定している溶存物試料の目安となるが実際は異なるものである．

2) 試料をそのまま蒸発乾固したときその蒸発残留物を全蒸発残留物という．これは，溶解性蒸発残留物と懸濁物の総和である．

3) 100～200 ml の容量の容器を用いる．

4) 100～1000 ml を何回かに分ける．

5) 塩化物泉や硫酸塩泉などは，110 ℃の乾燥温度では恒量を得がたいので 180℃ で乾燥する．分析表に乾燥温度を記入しておく．

6) 懸濁物をメンブランフィルターによって除いた試料の蒸発残留物である．

2）過マンガン酸カリウム消費量[1)2)]

〔試　薬〕 4.1.1.3 13）に同じ．

〔試験操作〕 試料 100 ml を三角フラスコにとり，これに H_2SO_4 10 ml を加えたのち，0.02 mol/l $KMnO_4$ 溶液，あるいは 0.002 mol/l $KMnO_4$ 溶液を滴下して，微紅色とする．これに，Cl^- 200 mg に対して Ag_2SO_4[3)] 0.9 g を加えてよくかくはんする．さらに 0.002 mol/l $KMnO_4$ 溶液 10.0 ml を加え，沸騰水浴中にフラスコを入れて 30 分間加熱する．沸騰水浴の水面は常に検水面より上部にあるようにする．次に 0.005 mol/l $Na_2C_2O_4$ 溶液 10.0 ml を加えて脱色させ，ただちに 0.002 mol/l $KMnO_4$ 溶液で微紅色が消えずに残るまで滴定する．滴定値を b ml とする．過マンガン酸カリウム消費量を次式によって計算する．

過マンガン酸カリウム消費量（$KMnO_4$ mg/l）

$$= \frac{0.316\,[(b+10)f - 10] \times 1000}{V}$$

f：0.002 mol/l $KMnO_4$ 溶液のファクター

V：試料（ml）

【注解】

1) 過マンガン酸カリウム消費量とは，温泉水中の酸化されやすい物質によって消費される $KMnO_4$ の量をいう．ただし，温泉水中には，Fe(Ⅱ)，硫黄化合物，As(Ⅲ)などの酸化されやすい物質が含まれるため，ここで測定しているような衛生学的な意味で人為的な汚染の指標としての $KMnO_4$ 消費量を求めるためには，試料について，はじめに $KMnO_4$ 溶液を滴下して冷時において酸化されやすい物質を酸化したのち，高温時にて $KMnO_4$ 消費量を測定する．

2) 温泉中の大腸菌群，一般細菌試験と合わせて，飲用における衛生上の適正を確保するために行う．腐植質を含む試料や硫黄泉，Fe(Ⅱ) を高含量含む試料には適用できない．

3) Cl を AgCl として固定しその妨害を除く．

3）二酸化炭素，炭酸水素イオンおよび炭酸イオン[1)]

(1) 総二酸化炭素の重量法による定量[2)]

〔試　薬〕 ① NaOH 溶液：5％ NaOH 溶液に少量ずつ $BaCl_2$ 溶液を加え，CO_3^{2-} を $BaCO_3$ として沈降させその上清を空気中の CO_2 を吸収しないように注意して使用する．

② CaO：使用直前に電気炉で焼いてから用いる．

③ 硫酸銅軽石：軽石を小石大の粒状とし，5％ $CuSO_4$ に浸し，デシケーター中で乾燥する．

④ $CaCl_2$：無水物，粒状，元素分析用

⑤ ソーダ石灰（小粒）

〔器具および装置〕 ① 硬質ガラス製丸底フラスコ（内容 300 ml）

② 総炭酸定量用装置：**図 4.2.5-1** の冷却器(B)を 2 孔を有するゴム栓で分解フラスコ(A)につなぎ，このゴム栓

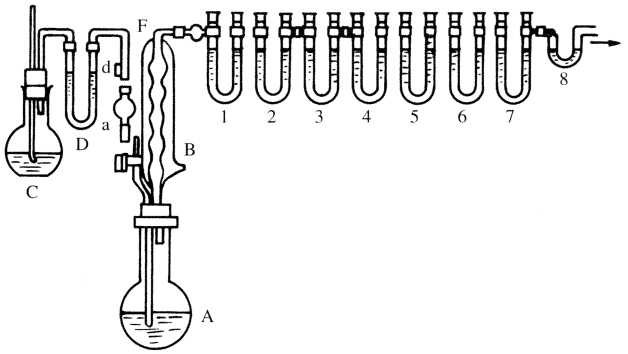


図 4.2.5-1　総炭酸定量装置

は現地で採水に用いたフラスコに共通させる．他の一孔には長管のついた小形の分液漏斗(a)を差し込み，その管端を瓶底にとどかせる．冷却器上部はゴム管で図のように連結した7個のU字管とつなぐ[3]．その中で第1，2，3および4管はやや大形で第5，6および7管は小形である．これらの管中第1管は空とし[4]，第2管は$CuSO_4$を浸みこませ，乾燥した粒状の軽石を詰める[5]．第3および4管には粒状$CaCl_2$[6]，第5および6管（内容約20 ml）にはそれぞれの5/6容まで軽く湿めらせた粒状ソーダ石灰を詰め残りの1/6容には粒状$CaCl_2$を詰める[7]．

この第5および6管はCO_2の吸収に役立つ（カリ球を代用することもできる）．第7管は第6管に接する半量には粒状$CaCl_2$，残りの半量には粒状ソーダ石灰を詰める[8]．第7管に接して小形ペリゴー管を付け，それには水を入れておき，装置内のガス気流の調節に当てる．

$CaCl_2$は通常微量の塩基性塩を含むことがあるから，新たに詰めた$CaCl_2$管は使用前10分間これをCO_2を通じたのち，約20分間空気を通じまったく遊離のCO_2を除かなければならない．

〔現地処理〕 準備：硬質ガラス製の丸底フラスコ（内容300 ml）2個を準備し，各フラスコに，CaO 3～5 gあるいは，5％NaOH溶液50～60 mlと少量のフェノールフタレイン試薬を入れる．ただちにゴム栓を密に施し，内容物とも，フラスコの全重量をフラスコごとにひょう量して記録する．口元をポリエチレン紙で覆い，現地に携行する．

試料の採取に当たり，ゴム栓を2本のガラス管付きゴム栓に変える．

第1のガラス管の端bは，ゴム栓上端より2～3 cm出し，他端dはフラスコの中央に達する．第2のガラス管の端aは，ゴム栓上約25 cmの長さで出し，下端dはゴム栓下面よりわずかに出す．a端を拇指でふさぎ，端が鉱水中に没しないように鉱水中に沈め，拇指をゆるめて徐々に鉱水を流入させて，内容の約2/3を満たしたのち引き上げ，初めのゴム栓にかえ密栓し軽く振り混ぜてのち，口元をぬらした硫酸紙で覆い緊縛して試験室に送る．試験室到着後，硫酸紙を取りさり，内容物，ゴム栓ともフラスコをひょう量し，採取試料量を算出する．

〔試験室試験〕 現地処理した試料を詰めたフラスコの被包をとってその重量をはかる．この際試料が多い場合には，その内容がフラスコ全容の約1/2以下になるように，別のフラスコに移してから重量をはかりその重量から先にひょう量したフラスコの風袋を差し引いて供試試料の量とする．

次に開栓して数粒の沸騰石を入れる（この際硫黄泉では30％H_2O_2水2～3 mlを加えて，20分間放置する）次いで冷却器(B)および分液漏斗(a)を有するゴム栓をはめ，分液漏斗の活栓(b)を閉じ，20％HCl約35 mlを(a)に入れる．次に第5および6管を除いたU字管をつなぎ，ペリゴー管にアスピレーターをつないでから，気密度を検し，最初はゆるく吸引する．フラスコ中の気泡は短時間でやむ[9]．次いでアスピレーターをはずし，あらかじめひょう量した第5および6管を所定の位置につなぎ，全装置をつけ終わってから，分液漏斗(a)から徐々にHClを滴加して，ペリゴー管の気泡数を毎秒約2個に調節する．HClの全量をつかい終われば，分解を完了したものとみなしてよい．

次に分液漏斗(a)の先端に，ソーダ石灰を詰めたU字管(d)を止め金をはめたゴム管(d)でつなぎU字管(b)の他端には30％KOH溶液を詰めた洗気瓶(c)をつなぐ．次に分液漏斗の活栓(b)を開いてゴム管(d)の止め金をゆるめアスピレーターを用いて，全装置内にゆるく空気を通ずる．このとき分解フラスコ(A)は沸騰しない程度に加熱する．第5管は初め温かく感ずるが，CO_2の吸収が始まるとかなり冷たく感ずる．CO_2の吸収がほぼ終わってから，なお，20～30分間空気の通入を続けたのち[10]アスピレーターをはなし，第5および6管を十分放冷したのちひょう量する．第5管は毎回取り替えなければならないが第6管は数回使用できる．

計　算：

第5および6管の増量の合計W mgから総CO_2は

$$CO_2(\mathrm{mg/kg}) = W \times \frac{1000}{V}$$

V：重量分析に付した試料の量(g)（mg CO_2 = 0.022722 m mol CO_2）である．

【注解】

1) CO_2，HCO_3^-およびCO_3^{2-}の定量法としてここに掲載されている方法は，(1)の総CO_2を$Ca(OH)_2$溶液で固定して酸で

追い出してアルカリに吸収させ，重量法によって定量する方法と，(2)および(3)の CO_2，HCO_3^- および CO_3^{2-} をアルカリまたは酸で滴定して容量法によって求める方法である．いずれも現地において，前処理または滴定操作を必要とする．

(1)の重量法は総 CO_2 を求めて，現地における pH から CO_2 成分を CO_2，HCO_3^-，CO_3^{2-} に分配する方法であるが，操作が大変煩雑で時間がかかるので，(2)および(3)の方法が用いられることが多い．

この場合，(2)の方法は現地において H_2S など含まれない場合はかなりの精度で分析ができるが，高温泉や酸性泉では誤差が大きいことがある．(3)の方法は，H_2CO_3 以外の弱酸，たとえば H_2SiO_3，HBO_2，H_3PO_4 などが共存すれば誤差を生じ，特にアルカリ性で H_2SiO_3 や HBO_2 の含量が多いときは誤差が大きい．しかし H_2CO_3 成分については，現地で簡易に滴定できる(2)および(3)の方法が繁用されているのが実状で，実際には CO_2，HCO_3^-，CO_3^{2-} の正確な定量法とはいえない面もある．

これらの方法を適用する際に一般論として，CO_2 の含量が多い場合は，(1)の現地における滴定値から CO_2 の含量を算出し，たとえば pH と(3)の滴定値(つまり HCO_3^- 含量)から CO_2 を計算で求めることはなるべく避けるようにする．

同じように，アルカリ性が強く pH 値が高い場合は，CO_3^{2-} は(3)の滴定値を採用するといった配慮が必要である．換言すれば，計算値で算出するのは，含量が少ないほうの成分に限り，できるだけ現地における滴定値を重視するといった方法が望ましい．しかし，H_2S，H_2SiO_3，HBO_2 含量などによっては，現地における滴定値から求めた定量値が必ずしも正確でない点があることを銘記する必要がある．

2)本法の原理は，現地で，試料中の CO_2，HCO_3^- および CO_3^{2-} を CaO または NaOH 溶液にすべて CO_3^{2-} として固定させ，試料を試験室に持ち帰り，HCl を加えて CO_2 を発生させこれを粒状ソーダ石灰に吸収させ，ひょう量して CO_2 を定量する．

3) 各管の連結は気密にしなければならない．

4) ここで冷却器で冷却されない水分などが凝縮する．

5) H_2S を $CuSO_4$ で捕集する．

6) 粒状 $CaCl_2$ で水分を完全に除去する．

7) 第5，6管は主としてソーダ石灰が充てんされていて CO_2 を捕集する．なおソーダ石灰は水分を若干含有しているほうが CO_2 の吸収に効果的である．したがって乾燥したガスがこの管内に入るとソーダ石灰の水分が除去され，負の誤差をまねくので，この管の最後の一部に $CaCl_2$ を充てんして，管中から水が失われるのを防いでいる．

8) 第7管は第5，6管が外気とふれるのを防ぐために付けられたもので，$CaCl_2$ とソーダ石灰が充てんされ，外部からの水分と CO_2 の浸入を防いでいる．

9) アスピレーターで吸引しても気泡がやまないときは装置は気密でないので，点検をする必要がある．本装置は絶対気密でなければならず，この点注意しなければ正確な定量値は得られない．

10)総 CO_2 含量の多い場合は空気を通入しなければならない．

---

(2) 遊離二酸化炭素の容量法による定量[1)]

〔試　薬〕 ① 酒石酸-クエン酸塩混液：2 mol/l 酒石酸ナトリウムカリウム溶液と 2 mol/l クエン酸ナトリウム溶液を等量混合する．この溶液は使用前に NaOH をフェノールフタレインが微赤色を呈するまで加える．

〔現地試験〕 三角フラスコに 25 ml の 0.25 mol/l NaOH 溶液と 5 ml の酒石酸-クエン酸塩混液をとり，これにできるだけ静かに 50～300 ml の試料を流入させる．1 ml のフェノールフタレイン溶液を加え[2)]，静かにかき混ぜたのち，0.25 mol/l HCl で微赤色がほとんど消えるまで滴定する．滴定終了後，全容積をメスシリンダーで測定し，加えた試薬の容積を差し引いて検水量を求める．

計　算：

$$CO_2(\mathrm{mg}/l) = \frac{(v_1 - v_2) \times 1.1 \times 10^4}{\text{試料採取量}(\mathrm{m}l)}$$

v_1：0.25 mol/l NaOH 溶液の液量(ml)

v_2：0.25 mol/l HCl の液量(ml)

pH が 4 よりも酸性の試料については，別に試料 V' ml をとり，数分間激しく振とうあるいは，加温して溶存する CO_2 を完全に追い出したのち，本文と同様に操作し，次式で得られる補正値を上記の CO_2 (mg/l) の値から差し引いて遊離の CO_2 (mg/l) とする．

$$CO_2\ (\mathrm{mg}/l)\ \text{の補正値} = \frac{(v_1' - v_2') \times 1.1 \times 10^4}{V'}$$

v_1'：補正値を求める操作で使用した 0.25 mol/l NaOH の液量(ml)

v_2'：補正値の求める操作における 0.25 mol/l HCl の消費量(ml)

V'：補正値を求めるために採取した試料の採取量(ml)

【注解】

1) 本法の原理は，あらかじめクエン酸-酒石酸塩を加えた NaOH 標準溶液に試料をとり，HCl 溶液でフェノールフタレインの微赤色が消えるまで滴定し，NaOH の消費量から CO_2 を定量する．

Ca，Mg，Fe，Al などを含む場合は，ただ単に NaOH 標準溶液を用いるよりも有機酸塩を加えた混合液のほうが優れているといわれる．

なお，酸性泉の場合は試料をよく振って CO_2 を追い出してから操作を行い，CO_2 が含まれる場合と，CO_2 を揮散させた場合の差を用いる．

2) このとき赤色を呈していなければならない．無色であれば試料の入れ過ぎである．

---

(3) 炭酸水素イオン，炭酸イオンおよび水酸イオンの分離滴定法[1)]による定量

〔試　薬〕 ① 混合指示薬：20 mg のメチルレッドと 100 mg のブロムクレゾールグリーンを 100 ml の 96% エタノールに溶かし，青色の瓶に貯える．

〔現地試験〕 試料 V ml (100.0～200.0 ml) に 5 滴のフェノールフタレイン試液を加え，0.1 mol/l HCl で赤色が無色になるまで滴定する．これを v_1 ml とする．別に試料 V ml に 5 滴の混合指示薬を加え，0.1 mol/l HCl で青緑色が赤になるまで滴定する．これを v_2 ml とする．

計　算：次の場合に応じて計算する．

V：試料採取量

v_1：フェノールフタレイン 0.1 mol/l HCl 消費量(ml)

v_2：混合指示薬 0.1 mol/l HCl 消費量 (ml)

(1) $v_1 = 0$ のとき HCO_3^- としてのみ溶存．

$$HCO_3^-\,(mg/l) = \frac{v_2 \times 6102}{V}$$

(2) $2v_1 < v_2$ のとき，HCO_3^- および CO_3^{2-} が溶存．

$$HCO_3^-\,(mg/l) = \frac{(v_2 - 2v_1) \times 6102}{V}$$

$$CO_3^{2-}\,(mg/l) = \frac{2v_1 \times 3001}{V}$$

(3) $2v_1 = v_2$ のとき，CO_3^{2-} としてのみ溶存．

$$CO_3^{2-}\,(mg/l) = \frac{2v_1 \times 3001}{V}$$

(4) $2v_1 > v_2 > v_1$ の場合には CO_3^{2-} および OH^- が溶存．

$$CO_3^{2-}\,(mg/l) = \frac{2(v_2 - v_1) \times 3001}{V}$$

$$OH^-\,(mg/l) = \frac{(2v_1 - v_2) \times 1701}{V}$$

【注解】

1) 本法の原理は，フェノールフタレインおよびメチルレッド・ブロムクレゾールグリーン混合指示薬を用いて HCl 標準溶液で滴定を行い，HCO_3^-，CO_3^{2-} および OH^- を分離定量する．

v_1，v_2 と OH^-，CO_3^{2-}，HCO_3^- の関係を次に示す．

HCl 消費量	OH^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-
$v_1 = 0$，$v_2 = X$	0	0	X
$2v_1 < v_2$	0	$2v_1$	$v_2 - 2v_1$
$2v_1 = v_2$	0	$2V_1$	0
$2v_1 > v_2 > v_1$	$2v_1 - v_2$	$2(v_2 - v_1)$	0
$v_1 = v_2$	V_1	0	0

ただし，この関係は前述したように，他の弱酸 H_2S，H_2SiO_3，HBO_2 などの共存によって違ってくるので注意が必要である．

4) ホ ウ 酸[1]

(1) 滴定法による定量[2]

HBO_2 含量が多量の場合に適している．

〔試　薬〕 ① *p*-ニトロフェノール試液：*p*-ニトロフェノール 1 g を 95% エタノール 500 m*l* に溶解する．

〔試験操作〕 試料(100.0～200.0 m*l*)をアルカリ性とし，50 m*l* になるまで濃縮し（生じた沈殿をろ別することなく），これを 100 m*l* の三角フラスコにとり，*p*-ニトロフェノール試液 1 滴を加えて指示薬とし，次に 0.1 mol/*l* HCl を注意して 1 滴ずつ加えてわずかに酸性としたのち，水浴上で 10 分間温め，次いでフラスコを水流ポンプにつなぎ，減圧下に CO_2 を完全に追い出す．液が次第に冷却し，ときどき気泡を生ずる程度になったら，ポンプからはずし(あるいは 5 分間激しく振り CO_2 を完全に追い出す[3])，これを水で冷却したのち，0.5 mol/*l* NaOH 溶液を 1 滴ずつを注意して加え，無色の液が急に黄変するまで滴加する．このときふたたび 0.1 mol/*l* HCl を加えて無色とする．0.1 mol/*l* NaOH 溶液でこれを中間色まで正確に中和し，これを滴定の開始点としてビュレットを読む．これに D-マンニトール 1 g および指示薬としてフェノールフタレイン試液 1 m*l* を加え，いったん消失した黄色がふたたび現れ，これが褐色味を帯びるまで 0.1 mol/*l* NaOH 滴定を行う．このときさらにマンニトール 1 g を加えて褐色味が消失したならばふたたび滴定を続け，褐色味を帯びたときをもって終末点とする．

同量の水を用いて上と同様に操作して空試験を行う．

計　算：

$$HBO_2\,(mg/l) = (v_1 - v_2) \times \frac{1000}{\text{試料採取量}\,(ml)} \times 4.383$$

v_1：試料についての 0.1 mol/*l* NaOH 溶液の滴定量 (m*l*)

v_2：空試験における 0.1 mol/*l* NaOH 溶液の滴定量 (m*l*)

(2) クルクミンによる比色定量[4]

HBO_2 含量が少量の場合に適している．

〔試　薬〕 ① H_3BO_3 標準溶液：H_3BO_3 をデシケーター(硫酸)で 5 時間乾燥後，その 2.000 g を 10% HCl に溶かし，1000 m*l* としてポリエチレン瓶に保存する．

H_3BO_3 標準溶液 1 m*l* = 2.0 mg H_2BO_3

(ただし H_3BO_3 1 mg = 0.7088 mg HBO_2)

② エタノール・HCl 混液：エタノールと HCl を等量混ぜる．

③ 0.1% クルクミン・エタノール溶液：クルクミン粉末をエタノールに溶かしたのち，ろ過して，水とエタノールの等量混液を加えて調製する．

〔器具および装置〕 使用する器具はガラス製を避けて，合成樹脂製とする．

〔試験操作〕[5] 試料(H_3BO_3 として 0.6 mg 以下)を磁皿にとり 10% NaOH で微弱アルカリ性とし，水浴上で蒸発乾固し，残さを 10% HCl 10 m*l* に溶かしろ過し，10% HCl でろ紙をよく洗い全容を 25 m*l* とする．その 5 m*l* を共栓比色管にとり，これにエタノール・HCl 混液 30 m*l* および 0.1% クルクミン・エタノール溶液 1 m*l* を加え，振り混ぜて混和する．同時に H_3BO_3 標準溶液 0.1～0.3 m*l* (H_3BO_3 として 0.2～0.6 mg)を共栓比色管にとり，10% HCl を加えて 5 m*l* とし，エタノール・HCl 混液 30 m*l* および 0.1% クルクミン・エタノール溶液 1 m*l* を加え，振り混ぜてよく混和する．このとき，蒸留水も同様に操作し比色の対照液(空試験液)とする．

室温に 1 時間放置後，520 nm の波長で比色測定し，検量線より，H_3BO_3 含量を求める．

計　算：

H_3BO_3 1 mg = 0.7088 mg HBO_2

$$H_3BO_3\,(mg/l) = \frac{5 \times W \times 1000}{\text{試料採取量}\,(ml)}$$

$$HBO_2\,(mg/l) = \frac{5 \times W \times 1000}{\text{試料採取量}\,(ml)} \times 0.7088$$

W：検量線により求めた H_3BO_3 の量(mg)

【注解】

1) ホウ酸の定量法としてはここに掲げた (1), (2) のほかにアゾメチン H 吸光光度法がある．その原理はホウ酸が pH 約 6 でアゾメチン H〔8-N-(2-ヒドロキシベンジリデン)-アミノ-1-ヒドロキシ-3,6-ナフタレンジスルホン酸〕と反応して生成する黄色の錯体の吸光度を測定する方法である（JIS K 0102 参

照).

2) 原理は H_3BO_3 がマンニトールと結合して生成する一塩基酸を NaOH 溶液で滴定する.

3) CO_2 が含まれると誤差を生ずる.

4) 原理は, アルコールまたはアセトン溶液中で酸性で H_3BO_3 がクルクミンと赤色の化合物を形成する反応を利用したものである.

5) 多量の Fe, Al などを含む試料では, あらかじめ次のように操作してこれを除去しなければならない. 試料を弱く加熱しながら 0.2～0.3 g の沈降 $CaCO_3$ を少量ずつ加える. このとき発生する CO_2 のため溶液を失わないよう注意する. 加え終わったのち 1 分間煮沸して加熱をやめ, 沈殿を静置してデカンテーションによってろ過する. 沈殿は温湯で十分洗う. 次に希 HCl で沈殿を溶かし, 同様に $CaCO_3$ を加えて再沈殿を行い, 先に用いたろ紙に沈殿を移し, これを温湯で洗う. ろ液および洗液はこれを合わせたのち濃縮し, 前記のように定量を行う. $CaCO_3$ を用いたとき, これについて空試験を行わなければならない.

---

5) メタケイ酸

(1) 重量法による定量[1)]

〔試験操作〕 透明の場合はそのまま, 濁っている場合はろ過[2)]し, これを HCl 酸性として白金蒸発皿を用いて蒸発乾固し, HCl のにおいがほとんどなくなるまで約 1 時間これを続ける. 必要ならばこれを 2～3 回繰り返す[3)]. 放冷後 HCl 2 ml をもって固形物をぬらし, 噴射瓶で内容物を洗い落す. これを加温し, 可溶性塩類を溶かし, 傾斜によって上清をろ過する. 沈殿にはふたたび HCl および熱湯を注いで水浴上でかき混ぜたのち, 前同様にろ過する (Ca–SO_4 泉では $CaSO_4$ が沈殿するから, これを溶かすために強 HCl 酸性で多量の熱湯を必要とする). 残った沈殿を 5% HCl で完全にろ紙上に移し, 沈殿は 5% HCl で無色となるまで洗う[4)].

ろ紙上の沈殿はこれをひょう量した白金るつぼにとり, はじめ弱い炎で乾燥させ, しだいに炎を強くし[5)], 煙が出なくなってから赤熱し, 40 分後にこれを放冷し, ひょう量する.

なお, Ca–SO_4 その他について, HF 処理を必要とする. この場合は始めから白金るつぼを用いひょう量後沈殿を少量の水でしめし, 10% H_2SO_4 2 滴を落とし, これに HF を加える. まず, 通気室内で水浴上で加熱し, 過剰の HF を揮散させ, 次に火炎で加熱し, H_2SO_4 の白煙のやむまで行い, ふたたび 15～20 分間強熱し, その差を SiO_2 の量とする[6)].

計　算：

$$H_2SiO_3\ (mg/l) = \frac{W \times 78.0995 \times 1000}{\text{試料採取量}(ml) \times 60.0837}$$

W：ひょう量された SiO_2 の重量(mg)

【注解】

1) 原理は溶液中の SiO_2 を HCl 酸性で蒸発乾固を繰り返すことによって難溶性の $SiO_2 \cdot nH_2O$ として析出させ, これをろ過して SiO_2 としてひょう量する.

2) 濁っている場合は No. 3 のろ紙でろ過したほうがよい. またケイ酸含量が多い試料や, Fe(Ⅱ) を含む試料では, 現地で HCl 処理した試料を用いたほうがよい. 試料から SiO_2 や Fe(Ⅲ) の沈殿物が析出して大きな誤差を与えることがあるので注意を要する.

3) 溶液中のシリカは簡単に難溶性にならないので, この操作を繰り返す必要がある.

4) 酸性でないと SiO_2 がコロイド状になってろ紙を通過することがあるので注意する.

5) はじめから強熱すると水が飛散し試料を失うおそれがあり, またろ紙がグラファイト化してあとの灰化が困難になる.

6) Fe, Ca などが多量に共存すると, SiO_2 と共沈するので, H_2SO_4, HF で処理し, SiF_4 の形で揮散させ, この重量差をもって SiO_2 とする.

---

(2) モリブデンイエロー法による比色定量[1)]

〔試　薬〕 ① モリブデン酸アンモニウム溶液：4.1.1.3 14)(1)〔試薬〕①と同様に調製する.

② SiO_2 標準溶液：4.1.1.3 14)(1)〔試薬〕③と同様に調製した原液を標準溶液とする.

SiO_2 標準溶液 1 ml ＝ 1 mg SiO_2

〔試験溶液の調製〕 ① 試料が硫化水素を含む場合：通気して硫化水素を除く. 濁りが生じる場合には一夜静置し, メンブランフィルター(孔径 0.45 μm)でろ過したものを試験溶液とする.

② 試料が Fe(Ⅱ) を含む場合：微紅色を呈するまで 0.002 mol/l $KMnO_4$ 溶液を加えて放置し, 無色としたものを試験溶液とする.

③ 試料中の H_2SiO_3 含量が 1 l 中およそ 150 mg を超える場合, 試料 5～10 ml を正確にとり, 1% $NaHCO_3$ 溶液 1 ml を加えて水浴中で約 20 分間加熱し, 6 mol/l HCl で中和し, 水で一定量にしたものを試験溶液とする.

④ 試料が腐植質を含む場合：現地で HCl 処理した試料を試験室でメンブランフィルター(孔径 0.45 μm)でろ過したものを試験溶液とする.

〔試験操作〕 試験溶液 V ml (SiO_2 として 0.5～3.5 mg を含む) を正確にとり, 6.7 mol/l HCl 1 ml および水を加えて 50 ml とする. これに, 10% モリブデン酸アンモニウム溶液 2 ml を加えて振り混ぜ, 10 分間放置後, 波長 430 nm で吸光度を測定する.

空試験は, 6.7 mol/l HCl 1 ml および水を加えて 50 ml としたものについて同様な操作を行い, 吸光度を補正する. 検量線は SiO_2 標準溶液を段階的にとり, 試験溶液と同様な操作を行う.

計　算：

$$H_2SiO_3(mg/l) = W \times \frac{1000}{V} \times 1.3$$

W：試料溶液中の SiO_2 量(mg)

V：試験溶液採取量(ml)

【注解】

1) 本法は溶存している SiO_2 が pH 1.2～1.5 でモリブデン酸アンモニウムと作用して生じる黄色のケイモリブデン酸を比色定量する方法である. 定量されるケイ酸はいわゆる比色ケイ酸(イオン状)で, 重量法による値とは必ずしも一致しない.

---

6) アンモニウムイオン

(1) インドフェノール法による定量[1)]

〔試　薬〕① H_3BO_3 溶液：ホウ酸(H_3BO_3) 25 g を水 500 ml に加え，水浴上で加温して完全に溶解し，熱時さらに水 400 ml を加え，冷後，水を加えて 1000 ml とする．

② H_3BO_3 希釈溶液：上記 H_3BO_3 溶液 100 ml をとり，水を加えて 1000 ml とする．

③ フェノール・ニトロプルシッドナトリウム溶液：4.1.1.3 15)(1)〔試薬〕①と同様に調製する．

④ NaClO 溶液：4.1.1.3 15)(1)〔試薬〕②と同様に調製する．

有効塩素の標定：NaClO 溶液 10.0 ml を 200 ml のメスフラスコにとり，水で標線まで希釈する．その 10.0 ml を共栓三角フラスコ 300 ml にとり，水を加えて約 100 ml とする．NaI 結晶 1～2 g，50% 酢酸 6 ml を加えて，密栓し，よく振り混ぜ，暗所に 5 分間放置後，0.05 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液で滴定し，I_2 の黄色が淡くなったとき，デンプン試液 3 ml を加え，青色の消失するまで滴定する．

$$\text{有効塩素 \%(w/v)} = \frac{V_1 \times f \times \frac{200}{10}}{V_2} \times 0.001773 \times 1000$$

V_1：0.05 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液の量（ml）
f：0.05 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液のファクター
V_2：試料の容積（ml）

⑤ アンモニア性窒素標準原液：NH_4Cl 0.3819 g をとり，H_3BO_3 希釈溶液を加えて 1000 ml とする．使用のつど調製する．

⑥ アンモニア性窒素標準溶液：アンモニア性標準原液 25.0 ml をとり，ホウ酸希釈溶液を加えて 250.0 ml とし，さらにこの 25.0 ml をとり，H_3BO_3 希釈溶液を加えて 250.0 ml とする．使用のつど調製する．

H_3BO_3 希釈溶液 1 ml = 0.001 mg N

〔試験溶液の調製〕① 分離操作：試料に濁りまたは着色がない場合；現地で H_2SO_4 酸性とした試料 50.0 ml をビーカーにとり，H_2S を含有する試料は，10 分間煮沸し冷却したのち，含有しない場合はそのまま pH メーターを用いて 0.1 mol/l NaOH あるいは 0.1 mol/l HCl で pH を 7.0～8.0 に調整し，これに水を加えて全量を 100.0 ml としてこれを試験溶液とする．

試料に濁りまたは着色がある場合；現地で H_2SO_4 酸性にした試料（100.0～500.0 ml 程度）をビーカーに正確にとり，H_2S を含有する試料は，10 分間煮沸し，冷却したのち，また H_2S を含有しない場合はそのまま pH メーターを用いて 0.1 mol/l NaOH あるいは 0.1 mol/l HCl で pH 7.0～8.0 に調整する．これを蒸留用フラスコ 1 l に移し水を加えて約 500 ml とする．リン酸塩緩衝液（pH 7.4）25 ml および 20% 酢酸亜鉛溶液 2 ml を加え，ただちに毎分 6～10 ml の留出速度で蒸留する．受器にはあらかじめ 25 ml の H_3BO_3 溶液を入れておき，冷却器の末端をこの中に浸す．受器中の液量が 180 ml 程度となったならば蒸留をやめ，これに水を加えて全量を 250.0 ml とし，試験溶液とする．これとは別に蒸留水についても同様に操作し，分離空試験溶液とする．

〔試験操作〕4.1.1.3 15)〔試験操作〕と同様に操作する．

計　算：

試料に濁りまたは着色のない場合

$$NH_4^+\,(\text{mg}/l) = \frac{A - A_b}{A_S - A_b} \times 2 \times \frac{18}{14}$$

A：試験溶液の吸光度
A_b：空試験溶液の吸光度
A_S：標準溶液の吸光度

試料に濁りまたは着色のある場合

$$NH_4^+\,(\text{mg}/l) = \frac{A - A_0}{A_S - A_b} \times \frac{250}{\text{試料採取量(ml)}} \times \frac{18}{14}$$

A_0：分離空試験溶液の吸光度

7) リン酸イオン

(1) モリブデン酸による定量[1)]

〔試　薬〕① モリブデン酸アンモニウム・硫酸溶液：モリブデン酸アンモニウム〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$〕15 g を水約 150 m$l$ に溶かし，これをうすめた 12.5 (v/v%) H_2SO_4 中にかき混ぜながら加え，さらに水を加えて 1000 ml とする．

② $SnCl_2$ 溶液：$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 2 g を HCl 10 ml にうすめたのち褐色瓶に入れ，金属 Sn の小片を入れ保存する．

③ KI－Na_2SO_3 液溶：KI 2 g および無水 Na_2SO_3 10 g を水に溶かして 100 ml とする．

④ NaCl 溶液：NaCl 16.5 g を水に溶かして 100 ml とする．この溶液 1 ml は Cl^- 100 mg を含む．

⑤ PO_4^{3-} 標準溶液：110 ℃で乾燥した KH_2PO_4 7.165 g を水に溶かして全量を 1000 ml とし，原液とする．その 10.0 ml をとり，水を加えて全量 1000 ml とし，PO_4^{3-} 標準溶液とする．

PO_4^{3-} 標準溶液 1 ml = 0.05 mg PO_4^{3-}

〔試験溶液の調製〕試料中に H_2S, As, NO_2^-, Fe^{3+} および有機物が含まれるときは前処理が必要である．

① H_2S を含む試料[2)]では，現地で処理した試料（H_2SO_4 酸性）を煮沸し，H_2S を除いたのち試験操作を行う．

② As を約 0.5 mg/l 以上含む試料[2)]は，H_2SO_4 酸性の状態で H_2S を通し，As を硫化物として沈殿させてからろ過し，ろ液を煮沸して H_2S を除いてから試験操作を行う．

③ NO_2^- を約 5 mg/l 以上含む試料は，現地処理した試料を中和後 2% スルファミン酸水溶液 0.5 ml，または KI－Na_2SO_3 溶液 0.5 ml を加えてから試験操作を行う．

④ Fe^{3+} を約 40 mg/l 以上含む試料[3)]は，現地処理した試料に H_2SO_4 を加えて pH を約 2 とし，KI–Na_2SO_3 溶液 1～5 ml を加えて 5 分間以上放置後試験操作を行う．

⑤ 有機物を含む場合[4)]は，現地処理をしない試料を用いる．試料を濃縮したのち，30 % 過酸化水素水を加えて蒸発乾固し，有機物を分解したのち，HCl 1～2 ml を加えてよくかき混ぜ加温，さらに水を加えて残さをよく溶解したのち，NaOH 溶液でほとんど中和し一定量としたの

ち試験操作を行う．

〔試験操作〕リン酸(PO_4^{3-})として0.025～0.15 mgを含む試料およびPO_4^{3-}標準溶液1.0 mlをそれぞれ50 mlのメスフラスコにとる．採取した試料中にCl^-が50 mg以上含まれる場合は，PO_4^{3-}標準溶液のメスフラスコにNaClを添加して[5]，Cl^-量を試料とほぼ等しくする．これにモリブデン酸アンモニウム・硫酸溶液5 mlを加えて混ぜ，次いで$SnCl_2$溶液0.25 mlを加え，水で50 mlとして混ぜ合せたのち放置する．約15分後の吸光度を波長700 nm付近で測定し，それぞれAおよびA_Sとする．対照液は試料と同容量の水について同様操作したものを用いる．

計　算：

$$PO_4^{3-}(\mathrm{mg}/l) = 50 \times \frac{A}{A_S} \times \frac{1}{\text{試料採取量}(\mathrm{m}l)}$$

A：試料の吸光度

A_S：標準溶液の吸光度

【注解】

1) 本法の原理はPO_4^{3-}にモリブデン酸アンモニウムを加えて生ずるヘテロポリ化合物を$SnCl_2$で還元してモリブデン青を発色させ，その吸光度を測定してPO_4^{3-}を定量する．

2) H_2SやAsはモリブデン酸と反応してPO_4^{3-}の場合に似た青色を生成するので，あらかじめ除く必要がある．

3) Fe^{3+}を多量に含む試料では，KI－Na_2SO_3溶液5 mlを加えてもFe^{3+}が40 mg/l以上含まれることがある．このときはKI－Na_2SO_3溶液を追加する．

4) 有機物を含む試料はNO_2^- 5 mg/l以上含むことがあるから，前処理⑤を行ったのち③を併用する．

5) 本法ではCl^-が妨害するので，標準溶液のほうに試料とCl^-が同濃度になるようNaCl溶液を加える．

8) 全硫黄

〔現地処理〕共栓瓶に試料100. 0 mlをとり，10％NaOH溶液1～2 mlおよび飽和臭素水10～20 mlを加え，密栓して試験室へ送る．添加した10％NaOH溶液の液量，飽和臭素水の液量は記録して最終的に修正する．

(1) 臭素酸化法による定量

〔試験操作〕全硫黄定量用として，現地処理を行った試料Vmlを共栓フラスコにとり6 mol/l HClで酸性とし，ほとんどのBrのにおいのなくなるまで加熱を続ける．以下12) 硫酸イオンに従って行う．

計　算：

$$S(\mathrm{mg}/l) = \frac{22.06 \times W \times 1000}{233.39 \times V}$$

W：ひょう量により得られた$BaSO_4$の重量(mg)

V：試料採取量(ml)

【注解】

1) 本法の原理は，現地で試料をアルカリ性としてBr_2水を加え，H_2S，$S_2O_3^{2-}$その他不安定な硫黄化合物をSO_4^{2-}に酸化し，試験室でSO_4^{2-}として定量する．

9) 滴定可能な硫黄（硫化水素）

(1) ヨウ素滴定法による定量[1)2)]

〔試　薬〕① 2％酢酸亜鉛溶液：$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 20 gを新たに煮沸し，冷却した水約500 mlに溶かし，20％酢酸1 mlを加え煮沸して冷却した水を加えて1000 mlとする．

② 0.1 mol/l KIO_3溶液：KIO_3 3.567 gを精密にはかり水に溶かして1000 mlとする．

③ H_3PO_4酸性0.01mol/l KIO_3溶液：0.1 mol/l KIO_3溶液[3)]100 mlにH_3PO_4（比重1.70）60 mlを加え，水で1000 mlとする．

④ 試液：デンプン（溶性）1 gを水約10 mlと混ぜ，熱水100 ml中によくかき混ぜながら加え，1分間煮沸したのち放冷する．用時に調製する．

〔試験操作〕① 試料を一定量とれる場合：S^{2-}として0.2～2.80 mgを含む試料をあらかじめ2％酢酸亜鉛溶液10.0 mlを正確に入れた共栓三角フラスコ（頸部に内容200 mlの標線を付した）の標線までなるべく泡だたぬように注意して加え，静かに混和する[3)]．このとき必要ならば速やかに冷却する．次に少量のKI結晶を投入し，振とう溶解させS^{2-}の量に応じて10～20 mlのH_3PO_4酸性0.01 mol/l KIO_3溶液を加え，栓をしたのち，数分間放置する．残存するI_2を0.01 mol/l $Na_2S_2O_3$溶液で滴定する（指示薬デンプン試液）．

② 試料を一定量とれない場合：試料約150 mlをあらかじめ2％酢酸亜鉛溶液10.0 mlを正確に入れた共栓三角フラスコ（頸部に内容200 mlの標線を付した）になるべく泡だたぬように注意して採取し静かに混和する．このとき必要ならば速やかに冷却する．

以下①と同様に操作する．滴定終了後ビュレットを用いて水を標線まで滴加する．水および試薬の量を引いて試料採取量(ml)を算出する．

計　算：

$$S^{2-}(\mathrm{mg}/l) = \frac{0.1603 \times (v_1 - v_2 f)}{\text{試料採取量}(\mathrm{m}l)}$$

v_1：0.01 mol/l KIO_3溶液の量（ml）

v_2：0.01 mol/l $Na_2S_2O_3$溶液の量（ml）

f：0.01 mol/l $Na_2S_2O_4$溶液のファクター

【注解】

1) 本法はI$^-$とKIO_3がリン酸酸性にて生じるI_2と，硫黄イオン(S^{2-})とが反応した際，消費されたI_2量を標準$Na_2S_2O_3$溶液で滴定する方法である(文献1)．

2) H_2Sは不安定であるので，酢酸亜鉛を加えてZnSとして固定し安定化する．

3) 正確に加える必要がある．

文　献

1) Souci,S.W.,Quentin,K.E.：Handbuch der Lebensmittelchemie, Band Ⅷ/Teil 2, Wasser und Luft, p. 988 (1969)

10) 硫化水素

(1) 水蒸気蒸留法による定量[1]

〔現地処理〕 試料約 200 ml をあらかじめ亜鉛アンミン溶液 200.0 ml および 2 mol/l NaOH 溶液 10.0 ml を[2]それぞれ正確に加えた内容 500 ml の硬質ポリエチレン製瓶(内容 410 ml に標線を付した)になるべく泡だてないように注意して標線まで加え，栓をしたのち静かに混和し試験室へ送り，必要のある場合 5 ℃ 以下に保存する[3]．

〔試　薬〕 ① 0.005 mol/l I_2 溶液：I_2 1.4 g に 40 % KI 溶液 10 ml を加えて溶かし，10 % HCl 1 ml および水を加えて 1000 ml とし，しゃ光して保存する．

② 0.01 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液：$Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ 2.6 g および無水 Na_2CO_3 0.2 g に新たに煮沸して冷却した水を加え 1000 ml とする．

③ デンプン試液：4.2.5 9)(1) ④ と同様に調製する．

④ 亜鉛アンミン溶液：$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ 5 g を水約 500 ml に溶かし，これに NaOH 6 g を水約 300 ml に溶かした溶液を加える．次いで $(NH_4)_2SO_4$ 70 g をかき混ぜながら加え，$Zn(OH)_2$ の沈殿を完全に溶かし，水を加えて 1000 ml とする．

〔器具および装置〕 水蒸気蒸留装置：**図 4.2.5-2** に示す装置を用いる．受器の三角フラスコ(E)内の留出物の先端に短いガラス管をゴム管で連結し，交換できるようにする．受器内量は 200 ml とする．

〔試験操作〕 ① 蒸留用試料の調製：現地処理した試料をポリエチレン瓶から，内容 500 ml の乾燥メスフラスコに移し入れる．次いで本ポリエチレン瓶に水 20 ml をピペットで注加しながら洗浄し，洗液をメスフラスコに移す．この操作を 3 回繰り返す．このときポリエチレン瓶には洗液がほとんど残らないよう注意する．

次にビュレットを用いて標線まで水を滴加してこの添加量 a ml を読んだのち，メスフラスコの全量を 1 l のナス型フラスコにとり，メスフラスコを少量の水で洗浄し，洗液をナス型フラスコの内容と合わせ蒸留用試料とする．

② 水蒸気蒸留：蒸留用試料の入ったナス型フラスコを装置の(B)部に取り付け，受器(E)に亜鉛アンミン溶液を 10 ml 入れ，留出管に付けたガラス管の先端を同溶液に挿入する．次いで(C)より，H_2SO_4 6 ml を注加したのち，水蒸気蒸留を行い留液 90 ml をとる．蒸留はゆっくり行う．

蒸留が終了したら受器中の短いガラス管をはずし，それを受器に入れたまま，(E)に HCl 1 ml，次いで 0.005 mol/l I_2 溶液 25.0 ml をただちに加え混和したのち[4]，デンプン試液を指示薬として 0.01 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液で滴定する．

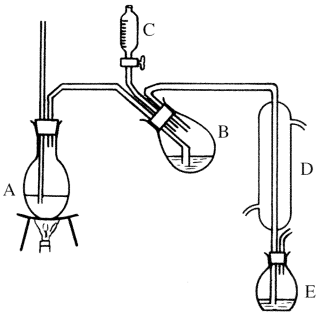


図 4.2.5-2　蒸留装置

計　算：

$$S^{2-}\,(\mathrm{mg}/l) = \frac{0.1603 \times (v_2 - v_1)\, f}{\text{試料採取量}\ (\mathrm{m}l)} \times 1000$$

v_1：0.01 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液の滴定量(ml)

v_2：空試験値

f：0.01 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液のファクター

試料採取量 (ml)

= 500 ml −(亜鉛アンミン溶液 200 ml + 2 mol/l NaOH 溶液 10 ml + 洗液 60 ml + a ml)

ただし，a ml は全量 500.0 ml にするために加えた水の量である．

【注解】

1) H_2S は揮発しやすく，かつ不安定であるので，本法では H_2S を含む試料に亜鉛アンミン溶液を加え，H_2S を硫化アンミンとして固定してから試験室に送付する．試験室では試料を H_2SO_4 酸性としてから，水蒸気蒸留し，亜鉛アンミン溶液に捕集する．次いで留液に HCl を加えながら，標準 I_2 液を加え，標準 $Na_2S_2O_3$ 液で残存する I_2 を滴定する方法である．

2) 試料が酸性の場合は，亜鉛アンミン溶液のみではアルカリ性に保つことができないことがあるので，2 mol/l NaOH を加える．

3) 試料を 5 ℃ 以下に保つことにより，H_2S は 5 日間は安定である．

4) HCl を加えてから I_2 液を加えなければ誤差を招く結果となる．

(2) 炭酸カドミウム法による定量[1]

〔試　薬〕 ① 0.01 mol/l I_2 溶液：4.2.5 10)(1)〔試薬〕と同様に調製する．

② 0.02 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液：4.2.5 10)(1)〔試薬〕と同様に調製する．

③ デンプン試液：4.2.5 10)(1)〔試薬〕と同様に調製する．

〔試験溶液の調製〕 試料 V_1 ml (約 100 ml) をなるべく泡立たぬよう注意して[2]よく乾燥した酸素瓶にとり，$CdCO_3$ の粉末を加えたのち，栓を施して試験室に送り，これを試験溶液とする．なお，酸性泉や鉱泉の場合は，5% 酒石酸ナトリウム溶液の適量を最初に加えて，鉄の沈殿が発生しないようにする．

〔試験操作〕 現地処理した酸素瓶中の試験溶液をよく振り混ぜ，24 時間放置後[3]生じた CdS の沈殿を定量ろ紙(No. 5 C)に集め，温水で洗浄し，ろ紙の沈殿は，これをろ紙とともに内容 300 ml の共栓三角フラスコに移し，水 50 ml，次に 0.01 mol/l I_2 溶液 10〜20 ml[4]を加えたのち，ただちに 6 mol/l HCl 5〜10 ml を加えて 15 分間放置後デンプン試液を加えて 0.02 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液で滴定し，これを v_1 ml とする．

別に共栓三角フラスコに$CdCO_3$，ろ紙，同容の0.01mol/$l$$I_2$溶液および HCl をとり，同様に 0.02 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液

で滴定し，これを v_2 ml とする．

計　算：

$$H_2S(mg/l) = (v_2 - v_1) \times \frac{1000}{V_1} \times 0.3408 \times f(Na_2S_2O_3)$$

V_1：試料採取量（ml）

v_1：0.02 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液消費量(ml)

v_2：0.01 mol/l I_2 溶液 10～20 ml に対する 0.02 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液消費量(ml)

f：0.02 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液のファクター

【注解】

1）本法に採用した $CdCO_3$ は，1995 年版で使用した $Cd(CH_3COO)_2$ より難溶性であり，廃液の処理が容易であることから採用されたが，試験法の原理は変わらない．

H_2S を CdS として沈殿させるときの液性は，弱酸性～アルカリ性の範囲が適当であるが，アルカリ性の場合は，Fe^{2+} が存在すると共沈し滴定の際に妨害する．また，酸性が強い場合には，CdS の沈殿が不十分で，いずれの場合も誤差を生ずる．

2）H_2S の揮散を防ぐように注意する．したがって，メスシリンダー，ピペットなどで試料を採取するのは避ける．

3）放置時間が長すぎると CdS が一部分解するので注意を要する．

4）I_2 液の添加量は 9)滴定可能な硫黄(硫化水素)の実験を参考にする．I_2 液が少な過ぎないよう注意する．

11）チオ硫酸イオン

〔現地処理〕[1] 試料 500.0 ml を正確にとり，10％ NaOH 溶液を滴加してアルカリ性とし，5％ $ZnSO_4$ 溶液 20～50 ml を加えながらよくかき混ぜて試験室に送る．

試験室では，上清について定量する．10％ NaOH の添加量 V_1 ml，5％ $ZnSO_4$ 溶液の添加量 V_2 ml は正確に記録し次式により試験室試験に供した試料の液量を計算する．

$$\text{試料の採取量}\ (V) = \frac{\text{上清の採取量} \times 500}{(500 + V_1 + V_2)}$$

【注解】

1）H_2S を含む試料では $H_2S \rightarrow S_2O_3^{2-}$ の変化が起こるので，現地で H_2S を Zn で ZnS として固定し，その上清について $S_2O_3^{2-}$ を定量する．

(1)　メチレンブルー法による定量[1]

硫化物イオンが含有されなくても定量できる．

〔試　薬〕① メチレンブルー溶液：120 mg のメチレンブルー（$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2H_2O$）を 1000 m$l$ の水に溶解して原液とする．原液 10 ml をとり，水を加えて 100 ml とし，さらに 100 ml の HCl を加える．

〔試験操作〕① 100 ml メスフラスコにメチレンブルー溶液 25.0 ml をとり，これに現地処理した試料の上清を加えて 100 ml とする．

② 別に空試験溶液として水を用い①と同様に操作する[2]．

③ 試料中の $S_2O_3^{2-}$ 濃度とほぼ等しい量の $S_2O_3^{2-}$ 量を含む水溶液を 0.02 mol/l $Na_2S_2O_3$ 溶液を用いて調製し，これを①と同様に操作する[3]．

④ ①，②および③をメスフラスコ中で 5 時間放置後 670 nm で吸光度を測定する．

計　算：

$$S_2O_3^{2-}(mg/l) = \frac{(A_0 - A)\ Y \times 10000}{(A_0 - As) \cdot V}$$

A_0：空試験からの吸光度

A：試料からの吸光度

As：標準溶液からの吸光度

Y：標準溶中の $S_2O_3^{2-}$ の重量(mg)

V：〔現地処理〕の項で計算された試料採取量(ml)

【注解】

1）本法の原理は HCl 酸性で $S_2O_3^{2-}$ がメチレンブルーを脱色することを利用した方法である．$S_2O_3^{2-}$ はこの反応で $S_4O_6^{2-}$ となり，メチレンブルーはロイコメチレンブルーとなる．反応完結にはおよそ 5 時間を要する．

2）脱色は $S_2O_3^{2-}$ の量に比例するが，脱色反応では必ず空試験を行うことが望ましい．

3）温泉水中の $S_2O_3^{2-}$ の濃度はおよそ 10 mg/l 以下が多いので，未知試料とできるだけ近い既知量の $S_2O_3^{2-}$ による標準を用いたほうがよい．

12）硫酸イオン

(1)　硫酸バリウム重量法による定量[1]

SO_4^{2-} 含量が多量の場合に適している．

〔試　薬〕① 塩化アンモニウム含有アンモニア水：10％アンモニア水 100 ml に，NH_4Cl 1 g を溶解する．

〔試験操作〕試料[2]または現地処理[3]を施した試料を SO_4^{2-} として 10 mg 以上を含むように，正確に蒸発皿にとり，HCl 酸性とし，水浴上で蒸発乾固する．残さを HCl 2 ml でうるおし，次に熱水 20～30 ml を加えてあたためたのち析出した SiO_2 をろ過し，コニカルビーカーにろ液を集め，SiO_2 およびろ紙を少量の 2％ HCl で数回洗う．洗液をろ液に合わせ，水を加えて約 50 ml とし，水浴上であたためこれにあたためた 5％ $BaCl_2$ 溶液を少量ずつ加え，たえずかき混ぜて，もはや沈殿が生じなくなってからさらに 1 ml を加える．20～30 分間，水浴上であたためたのち，一夜放置する．沈殿を定量用ろ紙 No. 5 C でろ過し，ろ液に Cl^- の反応がなくなるまで温水で洗う．

沈殿はろ紙とともにるつぼに移し，900℃ で灰化し，デシケーター（シリカゲル使用）中に放冷したのち恒量とし，ひょう量する．

計　算：

$$SO_4^{2-}(mg/l) = W \times \frac{1000}{V} \times 0.4115$$

W：$BaSO_4$ の量（mg）

V：試料採取量または現地処理した試料については修正計算した試料採取量(ml)

【注解】

1）本法の原理は SO_4^{2-} を $BaCl_2$ を加えて $BaSO_4$ として沈殿させ，得られた沈殿を $BaSO_4$ としてひょう量する．SO_4^{2-} 含量が多量に含まれる場合に適している．たとえば SO_4^{2-} 50 mg/l 以下では，次の比濁法のほうが適している．

2）Fe, Al を含む試料では，あらかじめ適量の HNO_3 を加えて加温，放冷後，NH_4Cl 含有 NH_3 水を加えて Fe および Al を

水酸化物として沈殿させてろ別する．沈殿を温水で洗い，ろ液と洗液を合わせこれを HCl 酸性として，試験操作を行う．

3) H_2S を含む試料では，現地で次のように操作して試験室に送る．多量の SO_4^{2-} を含む試料については，50～100 m*l* を，また SO_4^{2-} 含量が微量の試料では 500～1000 m*l* を三角フラスコに正確にとり，HCl 酸性として煮沸して H_2S を追い出し，冷後別の瓶に移し，密栓して試験室に送る．採取量および瓶中の内容液量から最終の定量値を補正する．

---

(2) 塩化バリウム比濁法による定量[1]

SO_4^{2-} 含量が少量の場合に適している．

〔試　薬〕 ① SO_4^{2-} 標準溶液：K_2SO_4 を 800 ℃ で恒量となるまで加熱し，放冷後 1.815 g をひょう取し，1000 m*l* のフラスコ中で水に溶かして，さらに標線まで水を加え，標準原液とする．標準原液 100.0 m*l* をとり，1000 m*l* のメスフラスコ中で，標線まで水を加えて希釈し，これを SO_4^{2-} 標準溶液とする．

② NaCl・HCl 溶液：NaCl 240 g を水 900 m*l* に溶かし，これに HCl 20 m*l* を加え，さらに水を加えて全量を 1000 m*l* とする．

〔試験操作〕 ① 試料の SO_4^{2-} として 4 mg 以下を含む量を正確に二つの三角フラスコにとり，水を加えて 50 m*l* とする．これに，NaCl・HCl 溶液 10 m*l* を加えてよく混和する．一方の三角フラスコに $BaCl_2$ の結晶 0.5 g を加え，ただちにマグネックスターラーを用いて，結晶が完全に溶けるまで十分にかき混ぜこれを試験溶液とし，他の一方を対照液とする．

② SO_4^{2-} 標準溶液の適量を段階的に（SO_4^{2-} として 0～4 mg）数個の三角フラスコにとり，水を加えて，50 m*l* とし，NaCl・HCl 溶液 10 m*l*，$BaCl_2$ 0.5 g を加え，以下試料と同様に操作してこれらを標準溶液系列とする．

③ 試験溶液を対照液を用いて，430 nm で吸光度を測定し，試験溶液の吸光度から対照液の吸光度を差し引いて補正し，標準溶液系列から得られた検量線から SO_4^{2-} 量（mg）を求める．

計　算：

$$SO_4^{2-}\,(\mathrm{mg}/l) = W \times \frac{1000}{V}$$

W：検量線より求めた SO_4^{2-} の量（mg）

V：採取した試料の液量または現地処理した試料については修正計算した試料の液量（m*l*）

【注解】

1) HCl 酸性で $BaCl_2$ を加え，生じた $BaSO_4$ の濁りを，同様に処理した標準溶液と比較して，SO_4^{2-} を定量する．このとき，試料，標準液ともに同じ条件下で $BaSO_4$ を生成させる必要があるためNaCl・HCl 溶液を加えてから$BaCl_2$を添加する．

---

13) フッ化物イオン[1]

(1) ランタン・アリザリンコンプレクソン法による定量

F^- 含量が少量の場合に適している．

〔試　薬〕 2.4.1.4 13) (1) と同様に調製する．

〔試験溶液の調製〕 試料（10.0～50.0 m*l*）を蒸留フラスコにとり，冷却しながらこれに H_2SO_4 40 m*l* を徐々に加えたのち蒸留し，留液を内容量 250 m*l* の共栓メスシリンダーに受ける．この際，炎はフラスコの液面以下の部分だけに触れるように調節する．フラスコ内の温度が 140 ℃ になったら，水蒸気を通じ始め，同時にフラスコ内の温度を 145 ± 5 ℃ に保つように調節する．留液の量が 190 m*l* になったならば，蒸留を止める．次に留液に水を加え，200.0 m*l* とし，よく混ぜてこれを試験溶液とする．

〔試験操作〕 2.4.1.4 13) (1) に従って行う．

【注解】

1) 注解については，2.4.1.4 13) および 4.1.1.3 23) の〔注解〕を参照．

---

14) 塩化物イオン[1]

(1) 硝酸銀滴定法による定量

酸性泉を除く試料に適している．

〔試　薬〕 4.1.1.3 24) (2) と同様に調製する．

〔試験溶液の調製〕 ① 試料中に H_2S が含まれる場合には試料（10.0～100.0 m*l*）をとり，NH_3 アルカリ性で 30% H_2O_2 2～3 m*l* を加え，加温し SO_4^{2-} まで酸化して放冷後試験溶液とする．

② 有機物（腐植質）のため着色した試料の場合は試料（10.0～100.0 m*l*）をとり，これを蒸発濃縮し冷後 HNO_3 を加えて酸性とし，析出する有機物をろ過し，HNO_3 含有の水で洗い，ここに得た無色のろ液について Cl^- を定量する．もしそのろ液が着色しているときはこれを Na_2CO_3 溶液で中和して，Cl^- を含有していない $KMnO_4$ の結晶を加え加熱した場合，紅色が消失しない状態になったのち，エタノールを加えて煮沸し，上清が無色となってからろ過し，そのろ液を HNO_3 酸性とし，試験溶液とする．

③ 強いアルカリ性の試料では，試料（10.0～100.0 m*l*）をとり，やや過剰の HNO_3 を加えたのち，$CaCO_3$ を加えて中和し試験溶液を調製する．

④ 酸性の試料では $CaCO_3$ を加えて中和し，ろ液または上清を用いて試験溶液を調製する．

⑤ ①～④の前処理を必要としない場合は，試料（10.0～20.0 m*l*）をとりこれを試験溶液とする．

〔試験操作〕 4.1.1.3 24) (2) により行う．

【注解】

1) 試料が酸性泉の場合に適している試験法にホルハルト法がある〔衛生試験法・注解 1990，付.追補（1995）4.2.5(21)〔注解〕を参照〕．

---

15) 臭化物イオンおよびヨウ化物イオン

(1) 次亜塩素酸ナトリウム酸化法による定量[1]

〔試　薬〕 ① NaClO 溶液：サラシ粉 120 g に水 500 m*l* を加えてかき混ぜ，これに無水 Na_2CO_3 85 g を温湯 500 m*l* に溶かした液を加え，よく振り混ぜたのち，グラスフィルターでろ過し，さらに水で洗って全量を 1000 m*l* とする．その一定量をとりヨウ素滴定法で NaClO 溶液の濃度を求め，水でうすめて約 0.5 mol/*l* 溶液にする．この液

中の遊離のNaOHの測定は，0.5 mol/*l* NaClO溶液1 m*l*をとり，0.1 mol/*l* HCl 20 m*l*を加え，沸騰水中で15分間加熱し冷後メチルオレンジ試薬を指示薬として0.1mol/*l*NaOH溶液で滴定する．NaClOと反応したHClの量を差し引いた遊離のNaOHの濃度を求める．

② デンプン試液：4.2.5 9)(1)と同様に調製する．

③ 40％ギ酸ナトリウム溶液：ギ酸ナトリウム（HCOONa）40 gを水に溶かして100 m*l*とする．

④ 0.01 mol/*l* $Na_2S_2O_3$溶液：$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$（99.5%以上）26 gをとり，Na_2CO_3（10水塩）0.2 gとともに新たに煮沸冷却した水1000 m*l*に溶解し，1日放置後標定する（0.1 mol/*l* $Na_2S_2O_3$溶液）．

0.1 mol/*l* $Na_2S_2O_3$溶液100.0 m*l*をとり，1000 m*l*メスフラスコに入れ，新たに煮沸して冷却した水を標線までみたす．この液は使用のつど標定する．

⑤ 2％ミョウバン溶液：アンモニウムミョウバン〔$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$〕2 gを水に溶かして100 m*l*とする．

〔試験溶液の調製〕 I^-およびBr^-を定量する場合[2]，Fe^{2+}，Mn^{2+}，$HAsO^2$，H_2S，有機物（腐植質）などが存在するときは誤差が生ずることがあるので，あらかじめ次の操作を行う必要がある．

① 試料1000 m*l*中にFe 1 mgあるいはMn 1 mg以上が含まれるとき[3]：試料500.0～1000 m*l*に10％Na_2CO_3溶液を加えて弱アルカリ性（pH 8～10）として約1時間放置したのちろ過する[4]．ろ液および洗液を合わせ約50 m*l*になるまで水浴上で濃縮しろ過する[5]．ろ液および洗液を合わせ，メチルオレンジ試薬1滴を加え，1 mol/*l* HClで中和する．

② 試料1000 m*l*中に$HAsO_2$が2 mg以上含まれるとき：酸性泉や鉄泉の場合は前記①の操作で$HAsO_2$は除かれる．これ以外の微弱酸性，中性，弱アルカリ性の鉱泉水では，試料500.0～1000 m*l*に1％$FeCl_3$溶液2～5 m*l*を加えたのち，10％Na_2CO_3溶液で弱アルカリ性（pH 8～9）として約50 m*l*になるまで濃縮しろ過する．ろ液および洗液を合わせメチルオレンジ試薬1滴を加え，1mol/*l*HClで中和する．

③ H_2Sが含まれるとき[6]：試料500～1000 m*l*に0.1 mol/*l* $ZnCl_2$溶液1～3 m*l*を加えたのち10％Na_2CO_3溶液で弱アルカリ性（pH約8.0）として約1時間放置後ろ過する[7]．

ろ液および洗液を約50 m*l*になるまで濃縮し，ろ過する．ろ液および洗液を合わせ，メチルオレンジ試薬1滴を加え，1 mol/*l* HClで中和する．

④ 有機物により試料の着色が著しいとき[8]：試料500～1000 m*l*に2％ミョウバン溶液10～20 m*l*および10％Na_2CO_3溶液数滴を加えて弱アルカリ性（pH約8.0）とし，約1時間放置する[9]．上清が着色しているときはさらにミョウバン溶液を加える．ろ過し，ろ液および洗液を合わせ，約50 m*l*になるまで濃縮し，メチルオレンジ試薬1滴を加えて1 mol/*l* HClで中和する．

⑤ 前記①～④に該当しない（Fe，Mn，H_2S，有機物などが含有されない）試料のとき：試料500～1000 m*l*に10％Na_2CO_3溶液を加えて弱アルカリ性とし約50 m*l*に濃縮しろ過する．ろ液および洗液を合し，メチルオレンジ試薬1滴を加えて1 mol/*l* HClで中和する．

〔試験操作〕 ① I^-：試験溶液の調製でHClによりメチルオレンジ変色点まで中和した試験溶液に1 mol/*l* HClを計算量〔NaClO溶液中の遊離のNaOHとNaClOを中和し，さらに1 mol/*l* HClを過量（2～4 m*l*）に加えると，pHは1.5～1.7になる〕加え，さらにNaClO溶液1 m*l*を加えてpH 1.3～2.0にし，沸騰水中に5分間浸す[10]．次に40％（w/v）HCOONa溶液5m*l*を加えてpH 3～7にし[11]，沸騰水中に5分間浸して過量のNaClOを分解する．冷後50％(w/v)KI 1 m*l*および6 mol/*l* HCl 6 m*l*を加え遊離したI_2をデンプン試液を指示薬として0.01 mol/*l* $Na_2S_2O_3$溶液で滴定し，I^-の量を求める[12][13]．別に空試験を行い補正する．

② Br：この方法ではBrとI_2の合計量がBr^-として定量されるから，I^-が共存する場合には，後述の計算式を用いてI^-と臭素イオンを別に求めなければならない．

前処理でHClによりメチルオレンジ変色まで中和した試験溶液に，NaClO溶液5 m*l*を加え，さらに1 mol/*l* HClを計算量（NaClO溶液中の遊離のNaOHを中和したのちNaClOを中和するのに要する1mol/*l* HClの計算値の1/5～1/2量を加えるとpH 7～8になる）加えてpH 7.0～8.3とし[14]沸騰水中に10分間浸す．次に40％HCOONa溶液1 m*l*と1 mol/*l* HCl加えてpH 3～7にし，沸騰水中に5分間浸して過量のNaClOを分解する[15]．

冷後，50％KI溶液1 m*l*および6 mol/*l* HCl 3 m*l*を加え遊離したI_2をデンプン試液を指示薬として0.01mol/*l*$Na_2S_2O_3$溶液で滴定し[16]，Br^-とI^-イオンの合計量（Br^-としてのmgおよびm mol値）を求める．別に空試験を行い補正する．

計　算：

$$I^-\,(\mathrm{mg}/l) = \frac{v_1 \times 1000}{V_1} \times 0.21151$$

$$Br^-\,(\mathrm{mg}/l) = \left(\frac{v_2 \times 1000}{V_2} - \frac{v_1 \times 1000}{V_1} \right) \times 0.1332$$

V_1：I^-定量の際の試料採取量（m*l*）

V_2：Br^-およびI^-定量の際の試料採取量（m*l*）

v_1：I^-定量の際の0.01 mol/*l* $Na_2S_2O_3$消費量（m*l*）

v_2：Br^-およびI^-定量の際の$Na_2S_2O_3$消費量（m*l*）

【注解】

1）原理はBr⁻およびI⁻をNaClOにより酸化してBrO_3^-およびIO_3^-とする．このとき，I⁻はpH 1～9で定量的にIO_3^-となるが，Br⁻はpH 2.2以下ではBrO_3^-とはならない．したがってpH 2.2以下でNaClO₃を作用させることにより，I⁻のみをIO_3^-に酸化する．生じたBrO_3^-およびIO_3^-に，HCl酸性でKIを作用させるとI_2を遊離する．遊離したI_2をデンプンを指示薬として$Na_2S_2O_3$で滴定する方法である．

2）I_2含量の多い試料は採取後試験に着手するまでI_2を遊離し揮散するおそれがあるので，このような試料はNa_2CO_3を加えてアルカリ性にしておく必要がある．

3) Feの共存は赤褐色の沈殿，Mnの共存は黒褐色沈殿を生じ本定量の終末点を不明瞭にする．

4) Feの含量が多いとき（1 g/l 以上）では水で希釈してからNa_2CO_3を徐々に加えて，一時に多量の沈殿を作らないようにする．またこの操作でFe，Mnのほか，$HAsO_2$およびPO_4も除かれる．

5) なお溶存しているFe, MnおよびCaなどもこの操作で除かれる．

6) 淡黄白色状の濁りを生じるので，終末点が不明瞭になる．

7) $ZnCl_2$の添加量をできるだけ少なくする．この操作でH_2Sは大部分除かれるが，H_2S 1 mg程度であれば障害しない．$S_2O_3^{2-}$はこの操作では除かれないが，多量でなければ差し支えない．

8) 着色のため終末点が不明瞭になる．

9) HCl酸性にすれば腐植質は沈殿するが，このろ液についてI₂を定量すると低い値が得られる．したがってアルカリ性で処理する本操作が望ましい．

10) 1)に示すようにpH 2.2以下で酸化すれば，I^-のみIO_3^-に酸化され，Br^-との分離定量が可能である．それ故に，この反応において，HClとNaClOの添加順序を逆にしてはいけない．またNaClOの分解は5分以上を要するので，臭気によって分解を確認する．

11) 酢酸ナトリウムで過剰のNaClOを分解する際，pH 7.0以下で定量的に進行するが，pH 2.7以下ではIO_3^-が還元されるのでpH 3～7の条件で行う必要がある．

12) 本滴定はIO_3^-にKIを加え，HCl酸性で生じたI₂を$Na_2S_2O_3$で滴定する方法である．

$$KIO_3 + 5\,KI + 6\,HCl \longrightarrow 6\,KCl + 3\,I_2 + 3\,H_2O$$

$$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2\,NaI + Na_2S_4O_6$$

13) 0.01 mol/l $Na_2S_2O_3$ 1 ml = 0.2115 mg I^-

14) Br^-をBrO_3^-にする反応であるが，共存時にはこの条件でI^-もIO_3^-に酸化される．Br^-はpH 7.0～8.3で定量的にBrO_3^-に酸化される．

15) 過剰のNaClOを分解する際，$HBrO_3$は酢酸ナトリウムによってpH 3以下で還元されるので，I^-の定量のときと同じようにpH 3～7にて行う．

16) BrO_3^-にKIを加え，HCl酸性で生ずるI₂を$Na_2S_2O_3$で滴定する．

$$KBrO_3 + 6\,KI + 6\,HCl \longrightarrow KBr + 6\,KCl + 3\,I_2 + 3\,H_2O$$

0.01 mol/l $Na_2S_2O_3$ 1 ml = 0.1332 mg Br^-

文　献

1) 内海　喻ら：分化，12，951（1963）

---

16) 遊離鉱酸[1]

(1) 容量法による定量

〔試　薬〕 ① メチルバイオレット溶液：メチルバイオレット0.1 gを水に溶かして1000 ml とする．

〔試験操作〕 試料が酸性を呈する場合には試料10 ml を比色管にとりメチルバイオレット試液3～4滴を加える．緑～緑藍色を呈したときは遊離鉱酸が存在する．この場合には別に試料10～20 ml をビーカーにとり，メチルバイオレット溶液2～3滴を加え，0.1 mol/l NaOH液を用い酸度を測定する．終末点の確定には試料と同量のpH 2およびpH 3の緩衝液に同量の指示薬を加えて，その中間色を呈するまで滴定する．Fe–SO_4泉のように強く着色している場合は注意して滴定する[2]．

計　算：

$$H^+\,(mg/l) = \frac{v_1 \times 1000 \times 0.10079}{\text{試料採取量 (ml)}}$$

v_1：0.1 mol/l NaOHの消費量（ml）

【注解】

1) 試料中に含まれている鉱酸をメチルバイオレット（pH 0.1黄，1.5：緑，3.2：紫）を指示薬として中和するのに要するアルカリ分を，これに対応する酸の濃度として表したものである．

2) pHメーターを用いて滴定する．

---

17) 陰イオン類

ここで対象とする物質は，フッ化物，塩化物，臭化物，硫酸，リン酸，亜硝酸および硝酸の陰イオンである．

(1) イオンクロマトグラフィーによる定量[1]

精製水で洗浄したポリエチレン瓶に採取した試料を1.1.2イオンクロマトグラフィーによって速やかに定量する．速やかに試験できない場合は，冷暗所に保存し，24時間以内に試験する．

〔試　薬〕 1.1.2イオンクロマトグラフィー〔試薬〕に同じ．

〔装　置〕 1.1.2イオンクロマトグラフィー〔装置〕に同じ．

〔試験操作〕 1.1.2イオンクロマトグラフィー〔試験操作〕に従って操作する．

【注解】

1) 従来陰イオン類は個別試験法で分析してきたが，イオンクロマトグラフが広く普及し，温泉水の分析にも適応しうることが確認されたので採用した．

---

18) リチウム

(1) 炎光光度法による定量[1]

〔装　置〕 炎光光度計[2]：燃料ガス[3]および助燃ガスの圧力調整装置，噴霧装置，バーナーおよび光度計から構成される．

〔試　薬〕 ① Li標準溶液：Li_2CO_3 5.320 gを少量の6 mol/l HClに溶かし水を加えて1000 ml とする．

Li標準溶液 1 ml = 1 mg Li

② 陽イオン交換カラム[4]：強酸性陽イオン交換樹脂（100 mesh）を内径1 cmのビュレットに高さ10 cmになるように充てんする．これに10 % HCl約100 ml を流し，次いで水を用いて洗液がメチルオレンジ中性となるまでよく浄洗する．

③ HCl・メタノール混液：0.4 mol/l HClとメタノールを等量混ぜる．

〔試験溶液の調製〕 陽イオンとしておよそ1 mg当量を含むように試料をとり，これを濃縮または希釈して50 ml とする．次いでメチルオレンジを指示薬として10 % HClを加え微弱酸性で煮沸してCO_2を除去し，放冷する．こ

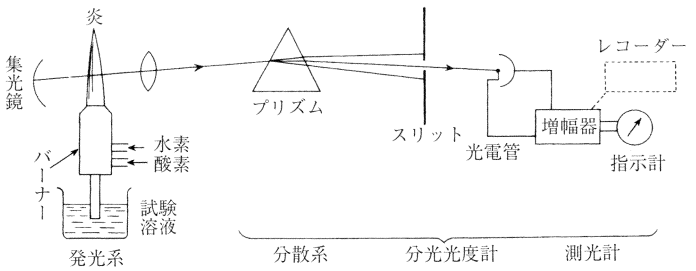


図 I　炎光光度分析装置原理図

の溶液を1時間50 m*l* の速度で陽イオン交換カラムを通して陽イオンを吸着させる．次いでHCl・メタノール混液を同じ速度でカラムを通し，初めの流出液60 m*l* を捨てる．100 m*l* のメスフラスコ1個および25 m*l* のメスフラスコ3個を用意し，初めは100 m*l*，次いで25 m*l* ずつ溶出液を採取[5]する．

〔試験操作〕 光度計の波長目盛りを分析しようとする元素の輝線波長に合わせる．

Li：670.8 nm，Na：589 nm，K：768 nm，Sr：461 nm，Ba：554 nm

次に輝度を表す目盛りが0を示すように調整し，輝度の指示が常に一定になったことを確かめる．

検量線の作成：あらかじめ調製した標準溶液のうち，最高濃度の溶液を噴霧装置に入れて炎の輝度を測定し，光度計の輝度目盛が100 %になるようにスリット幅を定める．まったく同じ条件で標準溶液を水にかえてそのときの輝度を測定する．

次に数種の濃度の標準溶液について，同じ条件でそれぞれの輝度を百分率で読みとり，同時に同一条件で水を用いて測定して得た値を差し引き，その値を縦軸にとり，標準溶液の濃度を横軸にとって検量線を作成する．

測　定：試験溶液は検量線作成の濃度範囲になるようにうすめて調製する．ガス圧，スリット幅などを検量線作成のときとまったく同一の状態として試験溶液の輝度を測定し，検量線によって目的とする成分の濃度を求める．

計　算：

$$\mathrm{Li^+(mg/}l) = \frac{1000\times(W_1+W_2+W_3+W_4)}{\text{試料採取量 (ml)}}$$

W_1：100 m*l* メスフラスコ中の Li^+ 含量(mg)

W_2, W_3, W_4：3個の25 m*l* メスフラスコ中の Li^+ 含量（mg）

【注解】

1) ナトリウム塩を炎の中に入れると，特有な橙黄色の光を発することはよく知られており，これによって元素の定性分析を行うことを炎色反応という．この際光の波長を測定して元素の種類を同定し，さらに光の強度を測定して定量分析を行う方法を炎光光度法という．

一般にアルカリ，アルカリ土類元素の定量にこの炎光光度法が用いられるが，多少とも共存物質によって干渉を受ける．本法は絶対検量線法であるが，複雑な試料では，標準添加法，内部標準法，緩衝法など，さらには干渉物質を前処理して除く方法などが用いられることがある．

表 I　燃料ガスの種類

燃料ガス	温度（℃）
空気-アセチレン	2125
酸素-アセチレン	3100
亜酸化窒素-アセチレン	2750
空気-水素	2045
酸素-水素	2665
空気-プロパン	1935
空気-都市ガス	1845
空気-ブタン	1895
酸素-シアン	4467

2) 炎光光度分析装置の原理図を**図 I** に示す．機器の機能上から，① 発光系（試料溶液を霧状として炎の中に送り込み，気化，分解，励起させる系），② 分散系（波長を選択する），および ③ 測光系の三つからなり，市販の機器は原子吸光光度計と同じシステムになっているものが多い．炎光光度法は吸収ではなく発光の輝度を測定する点が根本的な相違点となっている．

3) 一般に用いられる燃焼ガスは**表 I** のとおりである．このほか原子吸光分析法で用いられる air－C_2H_2，あるいは N_2O－C_2H_2 を燃焼ガスとして用いることがある．

4) Li^+ は温泉中には比較的微量含まれている．共存成分の影響を除くため，陽イオン交換樹脂を通して陽イオンを吸着させたのち，これをHCl・メタノール混液で溶出すれば，まず Li^+ が溶出し，次いで Na^+，K^+ の順に溶出してくる．

5) Li^+ の溶出が完了しないうちに，Na^+ が溶出してくるので，定量の際に共存する Na^+ の影響を考慮する必要がある．通常，溶出液中の Na^+ を定量し，溶出液と Na^+ 濃度が同じになるように Li^+ 標準溶液にNaClを添加する．このようにすれば誤差を少なくできる．

19) ナトリウム

(1) 炎光光度法による定量[1)]

〔試　薬〕 ① イオン交換カラム：強塩基性陰イオン交換樹脂（100～150 mesh）を内径1 cmのガラス管に高さ15 cmになるように充てんする．これに10 % NH_4Cl 溶液約50 m*l* を通したのち水洗する．

② Na標準溶液：NaCl 2.542 gを水に溶かして1000 m*l* とする．

Na標準溶液1 m*l* = 1 mg Na

〔試験溶液の調製〕 蒸発残留物0.1 gを含むように，試料をビュレットを用いて300 m*l* の三角フラスコに正確に

とる．0.1％メチルオレンジ試液1滴を加え，メチルオレンジ酸性の場合はそのままアルカリ性の場合は1 mol/l HClをメチルオレンジ中間色を呈するまで加える．これを加熱し徐々に温度を上げて沸騰したとき，ただちに加熱を弱め，フラスコの口を時計皿で覆い，沸騰しない程度に10分間加熱して溶存するCO_2およびH_2Sをできるだけ除き，時計皿を水で洗い，洗液を試料水に合わせ，希釈または濃縮して全量を約50 mlとし，試験溶液(Ⅰ)とする．

次に100 mlのメスフラスコを受器として，試験溶液(Ⅰ)を毎分2 mlの速度で強塩基性陰イオン樹脂カラムに通過させ，さらに水40 mlで試験溶液(Ⅰ)の容器を洗い，洗液も樹脂層を通してメスフラスコに集め，水を加えて定容後，これを試験溶液(Ⅱ)とする．

〔試験操作〕 試験溶液(Ⅱ)について 4.2.5 18)(1) 2)によって操作し，検量線から試験溶液(Ⅱ)の濃度を求め，試料中の濃度に換算する．

計　算：

$$Na^+(mg/l) = a \times \frac{100}{\text{試料採取量 (ml)}}$$

a：検量線から求めた試験溶液(Ⅱ)のNa^+濃度 (mg/l)

【注解】

1) この方法は，酸性の試料（鉄－硫酸塩泉，アルミニウム－硫酸塩泉など）に含まれる少量のNa^+の定量には適さないことがある．

試料をHClで中和後Cl^-型イオン交換樹脂を通して陰イオンをCl^-に置換したのち炎光分析を行う方法である．

2) 測定波長は589 nmである．

20) カリウム

(1) 炎光光度法による定量[1)]

〔試　薬〕 ① NaCl溶液：NaCl（標準試薬）を110℃で2時間乾燥し，その12.71 gを正確にはかり水に溶かして1000 mlとする．本液1000 ml中にはNa^+5.00 gを含む．

② K標準溶液：KCl 1.907 gを水に溶かして1000 mlとする．

K標準溶液1 ml ＝ 1 mg K

③ 炎光分析用K標準溶液：K標準溶液およびNaCl溶液を用いて**表 4.2.5-1**に示す6種類の濃度の炎光分析用K標準溶液を調製する．

④ イオン交換樹脂：4.2.5 19)に同じ．

〔試験溶液の調製〕 試料中のNaの濃度を定量したあとNaの量が50 mgを超えない程度に試料を正確に採取する．次に0.1％メチルオレンジ試液1滴を加えメチルオレンジ酸性の場合はそのまま，アルカリ性の場合はHClで中和したのち，Naの場合と同じ操作でCO_2およびH_2Sを除き，洗液を試料液に合わせ，希釈または濃縮して全量を約50 mlとし，試験溶液(Ⅰ)とする．次に100 mlのメスフラスコを受器として，試験溶液(Ⅰ)を毎分2 mlの速度で強塩基性陰イオン交換樹脂を通過させ，さらに水40 mlで試験溶液(Ⅰ)の容器を洗い洗液も樹脂層を通してメスフラスコに集める．次に次式に示す容量のNaCl溶液を加え，水を加えて100.0 mlとし，試験溶液(Ⅱ)とする．試験溶液(Ⅱ)はNa^+500 mg/lを含む．

表 4.2.5-1　炎光分析用標準カリウム溶液濃度(mg/ml)

K	Na
40.0	500
32.0	500
24.0	500
16.0	500
8.0	500
0	500

$$\text{加えるNaCl溶液のml数} = 10 - 0.2 \times \frac{A + a}{1000}$$

a：試料水のNa^+の濃度 (mg/l)

A：試料水の採取量 (ml)

〔試験操作〕 試験溶液(Ⅱ)について，炎光分析用K標準溶液を用い，4.2.5 18)(1)[2)]によって操作し，検量線から試験溶液(Ⅱ)の濃度を求め，試料中の濃度に換算する．

計　算：

$$K^+(mg/l) = \frac{100 \times b}{\text{試料採取量 (ml)}}$$

b：検量線から求めた試験溶液(Ⅱ)のK^+濃度(mg/l)

【注解】

1) この方法は，Naを主成分とする塩化物泉，炭酸水素塩泉，硫酸塩泉，単純温泉，放射能泉などに含まれるK^+を定量する場合に適用される．

K標準溶液にはNaClを添加したものを用い，試料は，イオン交換樹脂を通して陰イオンをCl^-に換えたのち，標準溶液と同量になるようにNaClを添加し炎光分析を行う．

2) 測定波長は768.2 nmである．

21) マグネシウム

(1) 原子吸光光度法による定量[1)]

この方法は微量の場合適している．

〔試　薬〕 ① $SrCl_2$溶液：$SrCl_2 \cdot 6H_2O$（原子吸光用）15.3gをとり水に溶かして100mlとする(Sr^{2+}：50mg/ml)．

② Mg標準溶液：MgO 1.658 gを少量のHClに溶かし，水を加えてメスフラスコにて1000 mlとし，さらにこの10.0 mlをとり，メスフラスコ中に，水を加えて1000 mlとしこれを標準溶液とする（Mg^{2+}：10 mg/l）．

〔試験溶液の調製〕 試料を100.0 mlに希釈したときの濃度が，0.5～0.05 mg Mg^{2+}/lになる液量を正確に100 mlメスフラスコにとり，水を加えて約80 mlとし，$SrCl_2$溶液を2 ml添加し，さらに水を加えて100.0 mlとし，これを試験溶液とする．別に水を用いて同様に操作して空試験溶液とする．

〔試験操作〕 1.1.6 原子吸光光度法により行う．

【注解】

1) Al，SiO_2の干渉をSrの添加によって抑制する．Ca，Laも抑制効果がある．温泉水中のMgは0.001～2000 mg/l程度

の広い範囲にあるので，分析の際には注意を要する．

(2) EDTA 滴定法による定量[1)]

この方法は比較的多量の場合適している．

〔試　薬〕① 2％ 8-オキシキノリン溶液：8-オキシキノリン（C_9H_7ON）2 g を酢酸 6 ml に溶かし，酢酸ナトリウム（$CH_3COONa \cdot 3H_2O$）3.4 g を加え水で 100 ml とする．

② 酢酸，酢酸ナトリウム緩衝溶液(pH 4.4)：酢酸 6 ml および酢酸ナトリウム($CH_3 \cdot COONa \cdot 3H_2O$)6.8 g に水を加えて 100 m$l$ とする．

③ アンモニア緩衝溶液：NH_4Cl 67.5 g にアンモニア水 570 ml を加えて溶かし，水を加えて全量を 1000 ml とする．

④ EBT 溶液：エリオクロムブラック T（$C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$）0.5 g および塩酸ヒドロキシルアミン（$NH_2OH \cdot HCl$）4.5 g を 95％（v/v）エタノール 100 ml に溶かす．褐色瓶に入れ冷暗所に保存する．有効期間約 1 ヶ月である．

〔試験操作〕試料の一定量（50～100 ml）を蒸発皿にとり 5％ HCl を加えて酸性とし約 20 ml に水浴上で凝縮する．これに 2％ 8-オキシキノリン溶液を沈殿の生じなくなるまで十分に加え，酢酸，酢酸ナトリウム緩衝溶液を加えて pH 4～4.4 とし，さらに 2％ 8-オキシキノリン溶液約 2 ml を加える．これを水浴上約 15 分間加温し放冷後，ろ過する[2)]．

沈殿は酢酸，酢酸ナトリウム緩衝溶液含有水（1＋水 10）5 ml にて 3 回洗う．洗液はろ液と合し，これに 3％ $Na_2C_2O_4$ 溶液を沈殿の生じなくなるまで加える．さらに 2 ml を過剰に加える．水浴上で約 30 分間加温し，放冷後，グラスフィルター（G 4）を用いて吸引ろ過する．沈殿は 3％ $Na_2C_2O_4$ 溶液 3 ml で 5 回洗う[3)]．ろ液と洗液を合して，これに 2％ 8-オキシキノリン溶液 2 ml を加える．さらに 10％ Na_2CO_3 溶液約 5 ml を加え，10％ NaOH 溶液を加えて pH を 10 に調整する．ときどきかき混ぜて，一時放置し，沈殿をろ過し，1％ Na_2CO_3 溶液を用いて，沈殿を洗い，沈殿はろ紙とともに乾燥後，白金るつぼ中にて，白色に灰化するまで灼熱する．

残りを濃 HCl 約 1 ml に溶かし，水で白金るつぼを洗いながら，100 ml の三角フラスコに入れ，アンモニア緩衝溶液約 3 ml 以上を加え pH を 10 とし，10％ KCN 溶液数滴，10％ 塩酸ヒドロキシルアミン溶液数滴および EBT 溶液 2～3 滴を加え，0.01 mol/l EDTA 溶液にて，液の色相がぶどう赤色から青色に変わるまで滴定する[4)]．

計　算：

$$Mg^{2+}(mg/l) = V_1 \times f_1 \times \frac{1000}{\text{試料採取量}(ml)} \times 0.2431$$

V_1：滴定に要した 0.01 mol/l EDTA 溶液量(ml)

f：0.01 mol/l EDTA 溶液のファクター

【注解】

1) 本法の原理は，Fe，Al など滴定を妨害する金属を弱酸性で 8-オキシキノリン塩として除き，ろ液中の Ca を CaC_2O_4 として分離，そのろ液より Mg を 8-オキシキノリン塩として沈殿分離する．

2) Fe，Al などの含有量が少ない試料では，初めの 8-オキシキノリン塩除去の操作を省略できる．Mg-8 オキシキノリン塩は pH 6.7 以下では沈殿せず，pH 9.5～12 で定量的に沈殿する．Mn-オキシキノリン塩の溶解度は他の重金属 8-オキシキノリン塩に比べて大きく，pH 4.4 では完全に分離することはできない．Mn が多量に共存する試料では，あらかじめ酸化して MnO_2 として沈殿分離しておく．

3) グラスフィルターに残った沈殿は，EDTA 滴定法による Ca の定量に用いることができる．

4) KCN によってほとんどの重金属の妨害は抑制できる．少量の Mn はヒドロキシルアミンとトリエタノールアミンでマスキングできる．

文　献

1) 中川良三ら：日化，1，60（1972）

22) カルシウム

(1) 原子吸光光度法による定量[1)]

この方法は比較的少量の場合に適している．

〔試　薬〕① $SrCl_2$ 溶液[2)]：4.2.5 21)(1)と同様に調製する．

② Ca 標準液[3)]：$CaCO_3$ 2.497 g を少量の HCl に溶かし水を加えてメスフラスコで 1000 ml とし，さらにその 10.0 ml をメスフラスコにとり水を加えて 100.0 ml とする（Ca^{2+}：100 mg/l）．

〔試験溶液の調製〕Ca^{2+} として約 0.5 mg を含む試料を正確にメスフラスコにとり，水を加えて約 80 ml とし，これに，15.3％(w/v)$SrCl_2$ 溶液 2 ml を加えて，水を用いて全量 100.0 ml とし，これを試験溶液とする．別に試料と同様に水を操作して空試験溶液とする．

〔試験操作〕1.1.6 原子吸光光度法に準拠して操作し，422.7 nm の波長で吸光度を測定する．燃焼ガスにはアセチレン―空気を用いる．測定値は，空試験溶液を用い，補正し，検量線により試験溶液の Ca 濃度を求める．

【注解】

1) SiO_2，Al，Ti，PO_4^{3-} などの干渉を Sr 1000 mg/l の添加によって抑制する．温泉水中の Ca は 5～2000 mg/l 程度の範囲にある．

2) 試薬 $SrCl_2$ 中には不純物として Ca を含むことがある．

23) ストロンチウム

(1) 炎光光度法による定量[1)]

〔試　薬〕① HCl・エタノール混液：6 mol/l HCl 25 ml および 99％(v/v) エタノール 50 ml を混合し，これに水を加えて全量 500 ml とする．

② Sr 標準原液：$SrCO_3$ 168.5 mg を少量の水および 6 mol/l HCl 5 ml で溶解し，これに 99％(v/v) エタノール 10 ml を加え，水を加えて 100.0 ml とする．

Sr 標準原液 1 ml ＝1 mg Sr^{2+}

③ 0.5％ Ca 溶液[2)]：$CaCO_3$ 1.249 g を少量の水および

6 mol/l HCl 5 ml で溶解し，HCl・エタノール混液を加えて全量 100 ml とする．

④ Sr標準溶液系列：Sr標準原液を，20.0, 16.0, 12.0, 8.0 および 4.0 ml を別々に 1000 ml のメスフラスコにとり，0.5 % Ca 溶液 200 ml を加え，HCl・エタノール混液で 1000 ml とする．この標準溶液系列 1 ml 中にはそれぞれ Ca を 1 mg, Sr を 20, 16, 12, 8 および 4 μg を含む．

⑤ クエン酸ナトリウム（$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$）：固体

〔試験溶液の調製〕 試験溶液中 Ca 50～100 mg を含む量の試料 A ml をとり，6 mol/l HCl 5 ml を加える．これにクエン酸ナトリウム 1 g を添加[3]し，水浴上で加温溶解したのち，さらに $Na_2C_2O_4$ 3 g を添加し，加温溶解させる．放冷ののちメチルレッド溶液を指示薬として黄色となるまで 6 mol/l NH_4OH を少量ずつ加える．1 時間放置したのちろ過し水洗する．沈殿[4]をろ紙ごとるつぼ中で強熱し灰化する．これをひょう量し灰分の量を求める[5]．これに少量の水を加えたのち，6 mol/l HCl 2.5 ml で溶解し，小ろ紙でろ過水洗し，ろ液を 50 ml のメスフラスコに移し入れ，エタノール 5 ml および水を加えて全量を 50.0 ml とする．次にこの溶液を灰分として 70 mg を含む量（B ml）を 50 ml メスフラスコに移しとり，HCl・エタノール混液を加えて全量を 50.0 ml とし，これを炎光分析用試験溶液[6]とする．

〔試験操作〕 4.2.5 18)(1)[7]により操作し，検量線により，試験溶液中の Sr 含量を求める．

計　算：

$$Sr^{2+}\ (mg/l) = \frac{1000 \times 50 \times a}{\text{試料採取量 (ml)} \times A}$$

a：炎光分析用試験溶液 50 ml 中の Sr の mg 数

A：灰分（CaO）70 mg を含む試験溶液量(ml)

【注解】

1) 本法の原理は Sr を Ca とともに，シュウ酸塩として分離沈殿させ，この沈殿を灼熱して酸化物とし，これを HCl・エタノール混液に溶かし，Ca を含む Sr 標準溶液を用いて炎光分析を行う．

2) 市販の $CaCO_3$ 中には Sr が含まれているので，あらかじめ Ca 溶液中の Sr 濃度を測定しておく．

3) Fe, Al の共沈を防ぐためである．

4) この沈殿には Mg も含まれるが，測定には影響しない．

5) CaO としての量である．

6) 試験溶液中の Ca 濃度を Sr 標準溶液中の Ca 濃度と同じにする．この溶液 1 ml は Ca 1 mg を含む．

7) 測定波長は 461 nm である．

文　献

1) 中川良三：温泉科学，30，176（1980）

24) バリウム

(1) 炎光光度法による定量[1]

〔現地処理〕 ① 試料がハロゲン化物イオンを含み，SO_4^{2-} の含有量の少ない場合：試料採取用 1000 ml ポリエチレン瓶に，あらかじめ 1000 ml のおよその標線を描き，これにこまかくすりつぶしたエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（EDTA・2 Na）の粉末 1 g を入れておき，これに試料を少量ずつ加えてよく振り混ぜ EDTA・2 Na 粉末を溶かして均一に混合させながら標線まで入れる．試料の採取，放冷後に沈殿ないし浮遊物の生成の有無を記録しておく．沈澱などが生成した場合にもそのまま試験室に送る．

② 試料がハロゲン化物イオンと当量以上の SO_4^{2-} を含む場合および pH 2.5 よりも酸性の場合：EDTA・2 Na 粉末 5 g を用いて，①の項と同様に操作する．

〔試　薬〕 ① Ba 標準原液：硝酸バリウム〔$Ba(NO_3)_2$〕1.903 g を水に溶かして 1000 ml とする．

Ba 標準原液 1 ml = 1 mg Ba^{2+}

② Ba 標準溶液系列：Ba 標準原液を水でうすめて 10, 20, 30, 40 および 50 mg/l などの溶液を調製し，標準溶液系列とする．

〔試験溶液の調製〕 現地処理した試料約 1000 ml の液量[2]をメスシリンダーに沈殿または浮遊物とともによく混合しつつ移し，液量を測定したのち，ガラスビーカーの中にて，約300 ml になるまで蒸発濃縮し酸性が強いときは 6 mol/l NH_4OH を用いて中和する．

この溶液に 20 % 酢酸アンモニア溶液を注意して添加し，さらに 20 % 酢酸を用いて，pH を 4 に調整する．そののち，液量が 50～80 ml になるまで蒸発濃縮する．濃縮後，熱時に 0.1 mol/l $K_2Cr_2O_7$ 溶液 10 ml を添加して沈殿を生成させる．

一夜放置ののち，5 種 C ろ紙を用いてろ別する．

沈殿を熱い 10 % HNO_3 で溶解し，25 ml のメスフラスコに移し入れ，冷却したのち，水を加えて 25.0 ml とし，これを炎光分析用試験溶液とする．

〔試験操作〕 4.2.5 18)(1)[3]により操作し，検量線により，試験溶液中の Ba 含有量を求める．

計　算：

$$Ba^{2+}\ (mg/l) = \frac{C \times 25}{\text{試料採取量 (ml)}}$$

C：検量線から求めた試験溶液中の Ba^{2+} 濃度(mg/l)

【注解】

1) 本法の原理は，試料中の Ba をクロム酸溶液によって $BaCrO_4$ として分離沈殿させ，この沈殿を HNO_3 に溶解し，Ba 標準溶液を用いて炎光分析を行う．

2) Ba^{2+} 含量が 5 mg/l 以上の場合，試料採取液量を少なくする．

3) 測定波長は 554 nm である．

25) 総クロム

(1) 原子吸光光度法による定量[1]

本法は溶存物質が多い試料には適さないことがある．

〔試　薬〕 ① 5 % トリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロライド溶液：トリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロライド（$C_{25}H_{54}NCl$）5 g を MIBK に溶かして 100 ml とする．

② 0.5 % 過マンガン酸カリウム溶液：$KMnO_4$ 0.5 g を

水に溶かして100 m*l* とする．

③ Cr標準溶液：1.1.6〔試薬〕② のCr標準溶液を水で10倍に希釈する．

Cr標準溶液1 m*l* = 0.001 mg Cr

〔試験溶液の調製〕 試料1 *l* 当たりHClまたは6 mol/*l* H_2SO_4 を加えpHが約1になるように現地処理[2]したものを試験溶液とする．

〔試験操作〕 試験溶液200 m*l* またはその適量（Crとして0.001～0.02 mgを含む量）をビーカーにとり，HNO_3 2 m*l* を加えて静かに加熱濃縮して約50 m*l* とする．これに6 mol/*l* H_2SO_4 2 m*l* を加え，静かに加熱しながら0.5 % $KMnO_4$ 溶液を滴加し，5分間微紅色が残るまで加える[3]．冷後，100 m*l* の分液漏斗に移し，ビーカーは水でよく洗い，洗液も分液漏斗に合わせ，さらに水を加えて約50 m*l* とする．次にNa_2SO_4 溶液(飽和)10 m*l*，5 % トリ-*n*-オクチルメチルアンモニウムクロライド溶液10 m*l* を正確に加え，2分間激しく振り混ぜる．5分間静置後水層は捨て，溶媒層をろ紙で水滴を除きながら共栓試験管に分取し，4.1.1.3 29)(1) により波長357.9 nmで吸光度を測定する．別にCr標準溶液0.1～20 m*l* を段階的に数個の100 m*l* 分液漏斗にとり，おのおのに水を加えて50 m*l* とし，以下同様に操作して作成した検量線から試験溶液中のCrの重量を求める．

計　算：

$$Cr(mg/l) = \frac{W \times 1000}{V}$$

W：試験溶液中のCrの重量(mg)

V：試験溶液採取量(m*l*)

【注解】

1) 本法は試料中のCrをH_2SO_4-$KMnO_4$ で6価に酸化し，トリ-*n*-オクチルメチルアンモニウムクロライドを含むMIBKで抽出したのち，溶媒層を原子吸光光度法により波長357.9 nmで吸光度を測定し，Cr濃度を求める方法である．

2) NO_3^- の存在は分析結果に負の誤差を与えることがあるので，HNO_3 で現地処理することは好ましくない．

3) 溶存物質量が多い試料の場合には$KMnO_4$ の消費量が大きく，酸化終了の判定が困難になる．通常温泉水に含まれるCrはごく微量であり，導電率などの値から試験溶液の採取量を加減し，$KMnO_4$ に由来するCrによる正の誤差を考慮すべきである．したがって，単純温泉などの溶存物質量が少ない試料を多数処理する場合には優れた方法である．

(2) ジフェニルカルバジドによる定量

本法は試料に有機物が含まれていない場合に適用する．4.1.1.3 31)(3) に従って操作する．

26) マンガン

(1) 原子吸光光度法による定量

4.2.5 34)(1) に従って操作する．

27) 鉄(Ⅱ)

(1) ジピリジルによる定量[1]

鉄(Ⅱ)イオンが微量の場合に適している．

〔試　薬〕 ① 0.4 % ジピリジル溶液：α，α′-ジピリジル $(C_5H_4N)_2$ 0.4 gを0.025 mol/*l* H_2SO_4 に溶かして100 m*l* とする．

② コンゴーレッド試験紙[2]：アンモニア水で弱アルカリ性にした約0.1 % コンゴーレッド（$C_{32}H_{22}O_6N_6S_2Na_2$）水溶液を沸点近くまで加熱し，これに定量用のろ紙を浸してつくる．

③ Fe標準溶液：硫酸鉄(Ⅱ)アンモニウム〔$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$〕0.7022 gを100 m*l* の水に，$H_2SO_4$ 20 m*l* を加えた液に溶かし，水を加えて1000 m*l* としFe標準原液とする．これを水で10倍に希釈してFe標準溶液とする．

Fe標準溶液1 m*l* = 0.01 mg Fe^{2+}

〔試験操作〕 ① 現地操作：試料10.0～20.0 m*l* を比色管（25 m*l*）に正確にとり 5 % H_2SO_4 0.5～1 m*l* を加え，次に0.4 % ジピリジル溶液1 m*l* を加える．これに25 % クエン酸ナトリウム溶液[3]をコンゴーレッド試験紙が赤変するまで加え，水で標線までうすめて25.0 m*l* とし試験室に持ち帰る．

② 試験室操作：Fe標準溶液（1 m*l* = 0.01 mg Fe）1.0～5.0 m*l* を段階的に比色管（25 m*l*）にとり，10 % 塩酸ヒドロキシルアミン溶液1 m*l* を加え，25 ℃ 以上で30分間放置する[4]．0.4 % ジピリジル溶液1 m*l* を加え，これに25 % クエン酸ナトリウム溶液をコンゴーレッド試験紙が赤変するまで加えて，水で標線までうすめて25.0 m*l* にする．1時間放置したのち，現地で処理した試料とともに520 nmで比色し，試験溶液中のFe^{2+} を検量線により定量する．

計　算：

$$Fe^{2+}(mg/l) = \frac{W \times 100}{\text{試料採取量(m}l\text{)}}$$

W：試験溶液中のFe^{2+} の重量（mg）

【注解】

1) α，α′-ジピリジルがFe^{2+} と反応して生ずる赤色錯塩を比色する．試料にH_2S が存在するときは，H_2SO_4 酸性で煮沸したのち，試験操作を行う．

2) 酸性色は青であるがpH 4以上で赤色を呈する．

3) 本溶液はAlなどの妨害を除くためと，pH調整のために加える．ジピリジル法の最適pHは3～9の範囲である．

4) Fe^{3+} をFe^{2+} イオンに還元する．

28) 総　鉄[1]

(1) ジピリジルによる定量

総鉄イオン含量が少量の場合に適している．

〔試　薬〕 4.2.5 27)(1) と同様に調製する．

〔試験操作〕 現地処理した試料2.0～10.0 m*l* を比色管(25 m*l*) にとり，塩酸ヒドロキシルアミン溶液1 m*l* を加えて約25 ℃ 以上で30分間放置する．

次に0.4％ α，α′-ジピリジル溶液1 m*l* を加え，これに25％クエン酸ナトリウム溶液をコンゴーレッド試験紙が赤変するまで加えて，全量を25.0 m*l* とする．

同時に，Fe標準溶液（1 m*l* =0.01 mg Fe^{2+}）1.0～5.0 m*l* を段階的に比色管（25 m*l*）にとり，これに5％ H_2SO_4 0.5～1 m*l* を加え，次いで塩酸ヒドロキシルアミン溶液1 m*l* を加える．以下試料と同様に操作して全量を25 m*l* とする．約1時間放置して520 nmで吸光度を測定する．

計　算：

$$\text{総鉄イオン(mg/}l\text{)} = \frac{W \times 1000}{\text{試料採取量 (m}l\text{)}}$$

W：試験溶液中の Fe^{2+} の重量（mg）

【注解】

1）試料の液性がメチルオレンジ指示薬に対してアルカリ性であれば，溶存するFeイオンはすべて Fe^{2+} である．メチルオレンジ指示薬に対して中性または酸性を呈する試料中のFeイオンは，Fe^{2+} または Fe^{3+} として共存し，極めて不安定なため，現地で速やかに定量する必要がある．

現地で，前述の27)鉄(Ⅱ)に従って Fe^{2+} の定量を行い，試験室に送った試料で定量した総Feの値との差を Fe^{3+} として表示する．

---

(2) チオシアン酸アンモニウムによる定量[1]

総鉄イオン含量が少量の場合に適している．

〔試　薬〕① 3 mol/*l* チオシアン酸アンモニウム溶液：NH_4SCN 22.8 gを水に溶かして100 m*l* とする．

② 鉄(Ⅲ)標準溶液：硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)六水和物〔$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$〕0.7022 gを水50 m*l* に H_2SO_4 5 m*l* を加えた液に溶かし，0.04 mol/*l* $KMnO_4$ 溶液を数分間紅色が消失しなくなるまで滴加し，さらに水を加えて1000 m*l* とし，これを鉄(Ⅲ)標準原液とする[2]．

鉄(Ⅲ)標準原液10.0 m*l* をとり，水を加えて100.0 m*l* とし，これを鉄(Ⅲ)標準溶液とする．

鉄(Ⅲ)標準溶液1 m*l* =0.01 mg Fe^{3+}

③ 0.04 mol/*l* 過マンガン酸カリウム溶液：$KMnO_4$ 6.321 gを水に溶かし1000 m*l* とする．

〔試験操作〕現地処理した試料2.0～10.0 m*l* を比色管(25m*l*)にとり，これに0.04mol/*l* $KMnO_4$ 溶液をその紅色が数分間[3]消失しなくなるまで加える．次いで3mol/*l* NH_4SCN 溶液2 m*l* を加え，水で全量を25.0 m*l* とし試験溶液とする．

同時に，鉄(Ⅲ)標準溶液1.0～5.0 m*l* を段階的に比色管(25 m*l*)にとり，水を加えて10 m*l* とし，50％ H_2SO_4 を約0.5 m*l* 加える．以下試料と同様に操作して全量を25.0 m*l* とする．

発色後30分以内に，480 nmで吸光度を測定する．

計　算：

$$\text{総鉄イオン(mg/}l\text{)} = \frac{W \times 1000}{\text{試料採取量(m}l\text{)}}$$

W：試験溶液中の Fe^{3+} の重量（mg）

【注解】

1）原理は Fe^{3+} が SCN^- と反応して生ずるチオシアン鉄の赤色を比色する方法である．

2）褐色瓶に保存する．

3）Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化するために添加する．

29）銅

(1) ジエチルジチオカルバミン酸による定量[1]

〔試　薬〕① メタクレゾールパープル溶液：メタクレゾールパープル0.1 gを95％ (v/v) エタノール50 m*l* に溶かし水を加えて100 m*l* とする．

② クエン酸二アンモニウム溶液：クエン酸二アンモニウム10 gを水約80 m*l* に溶かす．メタクレゾールパープル溶液2～3滴を加え，アンモニア水を滴加してpHを約9に調整し，水を加えて100 m*l* とする．これを分液漏斗に移し，1％ (w/v) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液2 m*l* と酢酸-*n*-ブチル（またはクロロホルム）10 m*l* を加え，激しく振り混ぜ，静置する．水層を分離し，ふたたび酢酸-*n*-ブチル（またはクロロホルム）10 m*l* を加え振り混ぜて静置し，水層を分離し，水層中の酢酸-*n*-ブチルの微泡を乾燥したろ紙でろ過して取り除く．

③ 5％エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム溶液〔EDTA溶液〕：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（2水塩）5 gを水に溶かして100 m*l* とする．

④ 1％ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液〔DDTC溶液〕：ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(三水和物)〔$(C_2H_5)_2N \cdot CS_2Na \cdot 3\,H_2O$〕1.3 gを水100 m*l* に溶かす．褐色瓶中に保存し，2週間ごとに新製する．

⑤ Cu標準溶液：金属Cu（99.9％以上）1.00 gを20％ HNO_3 20 m*l* および30％ H_2SO_4 5 m*l* で静かに加熱溶解し，引き続き加熱してほとんど蒸発乾固する．放冷後，水を加えて溶かし，1000 m*l* のメスフラスコ中で全量を1000 m*l* とするかまたは硝酸銅（$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$）3.93 gを水に溶かし30％ H_2SO_4 2滴を加え，1000 m*l* のメスフラスコ中で1000 m*l* とし，これをCu標準原液（1 m*l* =1 mg Cu^{2+}）とする．この標準原液10.0 m*l* をとり，水を加えて1000 m*l* として，Cu標準溶液とする．

〔試験操作〕現地処理した試料の銅イオン0.03 mg以下を含む液量(通常20.0 m*l* 程度)を100 m*l* の分液漏斗にとり，メタクレゾールパープル溶液2～3滴，クエン酸二アンモニウム溶液[2]2 m*l*，さらにEDTA溶液5 m*l* を加え[3]，8 mol/*l* アンモニア水を微紫色を呈するまで加えて水で50.0 m*l* とする．次にDDTC溶液2.0 m*l* を加える．さらに酢酸-*n*-ブチル10.0 m*l* を正確に加え，約4分間激しく振りまぜたのち静置し，酢酸-*n*-ブチル層を分離し，乾いたろ紙でろ過し，層長10 mmの吸収セルに移し，波長440 nmで吸光度を測定し，検量線から銅イオン量を求める．

Cu標準溶液～3.0 m*l* を段階的にとり，以下〔試験操作〕と同様に操作し，吸光度を測定して検量線を作成する．

計　算：

$$Cu^{2+}\text{(mg/}l\text{)} = \frac{W \times 1000}{\text{試料採取量 (m}l\text{)}}$$

W：試験溶液中の Cu^{2+} の重量（mg）

【注解】

1）原理は Cu^{2+} が DDTC と反応して生成する黄褐色のキレート化合物を，酢酸-*n*-ブチルに抽出して，波長 440 nm の吸光度を測定して定量する方法である．

2）微アルカリ性により沈殿する Fe，Al などの共存イオンを抑制するために加える．

3）試料中の Ca，pH 9 で EDTA と錯体を生成するイオンが共存するときはその成分 10 mg ごとに EDTA 溶液を追加する．

30）亜　鉛

（1）原子吸光光度法による定量

〔試　薬〕 ① クエン酸アンモニウム溶液[1]：クエン酸二アンモニウム 25 g を水に溶かして 100 m*l* とする．

② DDTC 溶液[2]：$(C_2H_5)_2NCS_2Na\cdot 3H_2O$ 10 g を水に溶かして 100 m*l* とする．

③ $(NH_4)_2SO_4$ 溶液[3]：$(NH_4)_2SO_4$ 40 g を水に溶かして 100 m*l* とする．

〔試験溶液の調製〕 4.2.2 4)(3)を試験溶液とする．

〔試験操作〕

試験溶液および空試験溶液をそれぞれ 50 m*l* とり[4]，それぞれにクエン酸アンモニウム溶液 10 m*l*[1]および BTB 試液 2 滴を加え，液の色が黄色から緑色になるまでアンモニア水で中和し[5]，これに $(NH_4)_2SO_4$ 溶液 10 m*l*[2]および水を加えて 100 m*l* とする．これに，DDTC 溶液 10 m*l* を加えて混和[6]し，数分間放置したのち，MIBK 20.0 m*l* を加え，激しく振り混ぜる．

これを静置して MIBK 層を分取して，1.1.6 原子吸光光度法により，吸光度 A および A_b を測定し，別に同様に操作して作成した検量線から，吸光度 A より A_b を差し引いた値をもって試験溶液の濃度を求める[7][8]．

吸光度比法による計算：吸光度 A および A_b を測定したら，別に標準溶液 V m*l*（吸光度 A_S が 0.4～0.7 程度になるように機種によって選ぶ）および水 V m*l* をとり，それぞれ試験溶液の場合と同様に操作して吸光度 A_S および A_0 を測定し，次式より元素の濃度を算出する．

計　算：

$$Zn^{2+}\ (mg/l) = S_t \times V \times \frac{A - A_b}{A_S - A_0} \times \frac{1}{50}$$

S_t：標準溶液中の元素濃度 μg/m*l*

V：標準溶液使用量の m*l*

【注解】

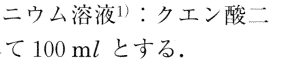
1）Fe，Al，Ca など pH 調節時に沈殿を生成するものがあり，分離操作を妨害するので，沈殿防止剤として加える．

2）DDTC：$(C_2H_5)_2NCS_2Na\cdot 3H_2O$ は，白色結晶性粉末で，水に易溶である．不純品では難溶物質を含む．また水溶液を保存すると難溶物質を生ずる．

これは重合物であるが少量の場合は分析に支障がない．

DDTC は pH 6 以下では不安定である．Cu，Fe，Co，Bi，Ni，U (VI)，Cr (VI)，Te，Se，Ag，Hg，As，Sb，Sn，Pb，Cd，Mo (VI)，Mn，V，Zn が pH 3～11 において DDTC とキレートを作るが，このうちには本試験法の抽出条件で定量的に抽出されない元素もある．

図 I　抽出用瓶



$$(C_2H_5)_2N-C(=S)-S-Na\cdot 3H_2O$$

3）良好な層分離を得るために塩析剤を用いる．特に抽出溶媒にメチルイソブチルケトンを用いる場合，塩析剤を用いないと Cd や Zn は抽出率が低い．しかし，抽出溶媒に酢酸ブチルを用いるときは，この塩析剤は必要ない．

4）試験操作を迅速に行うには**図 I** のような瓶を用いると便利である．

図 I の瓶に試料溶液を入れ，試験操作に従って操作したのち，$(NH_4)_2SO_4$ 飽和溶液を加えて MIBK 層をピペットでとるか，あるいは原子吸光装置のバーナーの試料吸上げ用細管を MIBK 層に挿入してただちに原子吸光光度法を行う．

5）このときの pH は 7.6 である．

6）DDTC の添加量は目標元素にもよるが，普通元素に対し 500 倍 mol 以上でないと抽出が定量的でない，特に共存イオンの多い場合には大過剰を用いる必要がある．

7）溶媒抽出法では，キレートを作らない Ca，Mg，Al などは余程大量でない限り抽出に影響しない．しかしある金属のキレート生成に隠蔽剤として働くイオンの存在には注意を要する．たとえば EDTA やピロリン酸などは Mn の抽出を妨害する．

Fe は DDTC とキレートを作り MIBK に抽出されるので，これを大量に共存する試料，たとえば土壌試料で Cd，Pb などを測定する場合には，あらかじめ HCl 酸性として MIBK を用いて Fe を抽出除去しないと吸光度は著しく低下する．

試験溶液を蒸発乾固したのち，残留物を 4 mol/*l* HCl に溶かし，MIBK で 2 回ぐらい抽出すると Fe は溶媒層に移る．

8）金属キレートの MIBK 溶液は光線にはかなり不安定で，特に直射日光では極めて短時間で分解する．したがって抽出後はできるだけ速やかに測定すべきである．

濃度を求めるには，直接法と同様に吸光光度法によるのが便利である．

文　献

1）本間　厚，赤井義朗：ぶんせき，5，292（1978）
2）葛原由章：水道協会雑誌，514，64（1977）
3）山本勇麓：原子吸光分析の実際，化学の領域，増刊 100 号，151（1973）

31）カドミウム[1]

（1）原子吸光光度法による定量

〔試　薬〕 ① DDTC 溶液：4.2.5 30)(1)〔試薬〕②と

同様に調製する．

② クエン酸アンモニウム溶液：4.2.5 30)(1)〔試薬〕①と同様に調製する．

③ $(NH_4)_2SO_4$ 溶液：4.2.5 30)(1)〔試薬〕③と同様に調製する．

④ Cd 標準溶液：1.1.6〔試薬〕② x) を用いる．

〔試験溶液の調製〕 4.2.2 4)(3)-2 に従って現地処理したものを試験溶液とする．

〔試験操作〕 直接燃焼法で試験溶液を原子吸光光度法にかけ，Cd が検出された場合には 30)(1)〔試験操作〕と同様に操作し，試験溶液中の Cd 量を求め，試料中の Cd 濃度を算定する．

【注解】

1) 温泉水中から Cd が検出されることは極めてまれであるが，「水質基準に関する省令」において水質基準項目として設定されており，温泉を飲用することがあるから，新たに採用した．

32) 総 水 銀

(1) 還元気化法による定量[1]

有機物や硫化物が含まれていない場合に適している．

〔試　薬〕 2.4.1.4 6) に従って調製する．

〔試験溶液の調製〕 ① 試料が有機物および硫化物を含まない場合：試料をただちに試験溶液とする．ただし現地において，試料に 0.3% $KMnO_4$・0.5 mol/l H_2SO_4 を液の色が紅色を呈するまで滴加したものを用いる．水を空試験溶液とする．

② 試料が有機物または硫酸物を含む場合：現地処理をした試料 200.0 ml を丸底フラスコにとり，H_2SO_4 10 ml を加えたのち，$KMnO_4$ 1 g を加える．

これに還流冷却器を付けて加熱し，この場合において，$KMnO_4$ の赤紫色が消えたときは，冷却してさらに $KMnO_4$ 1 g を加え加熱し，$KMnO_4$ の赤紫色が約 30 分間加熱しても消えないようになるまでこの操作を繰り返す．

次にこれを冷却したのち，$KMnO_4$ の赤紫色が消えるまで 20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液を加える．これに水を加えて 300.0 ml とし，これを試験溶液とする．同時に水 200.0 ml を丸底フラスコにとり，上記と同様に操作してできた溶液を空試験溶液とする．

〔試験操作〕 2.4.1.4 6) により行う．

【注解】

1) 原理は，H_2SO_4 酸性 $KMnO_4$ によって湿式酸化し，得られた分解液に $SnCl_2$ 溶液を加えて還元し，発生する還元水銀蒸気を原子吸収管中に循環させ，波長 253.7 nm の吸光度を測定して定量する方法である．

温泉水中の Hg^{2+} の測定に際し，ヨウ化物イオンや硫化物イオンが存在すると，回収率が著しく抑制される．このようにヨウ化物や硫化物などのイオンが含有される場合には，0.3% $KMnO_4$ 溶液を試料が紅色になるまで，現地で採水直後添加して試験室に運ぶと，これら妨害イオンが除去され回収率に好結果を得ることができる．

(2) 還元気化・金アマルガム法による定量[1]

有機物や硫化物が含まれている場合に適している．

〔試　薬〕 ① 粉末水酸化カルシウム：試薬特級の適量を約 500℃ の電気炉に約 3 時間入れ，試薬中に含まれている水銀を取り除く．

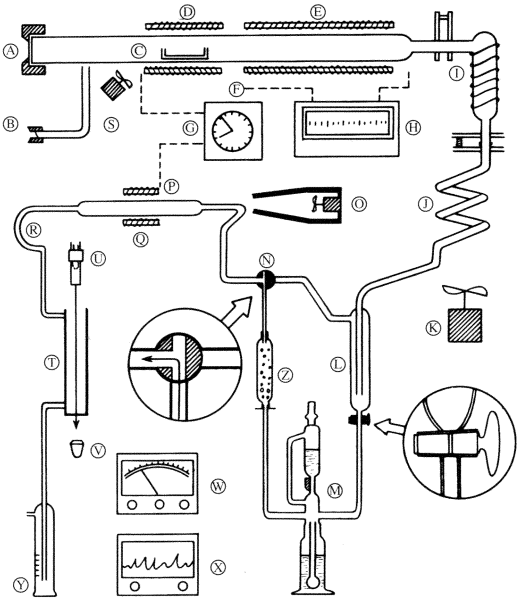
② $KMnO_4$ 溶液：三角フラスコに 0.5 mol/l H_2SO_4 1000 ml および $KMnO_4$ 1 g を入れ，漏斗をかぶせ，約 1 時間静かに煮沸し，冷後ろ過する[2]．

③ 塩化スズ(Ⅱ)溶液：$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 100 g に 0.5 mol/l H_2SO_4 1000 ml を加えて溶かし，ろ過する．

④ Hg 標準溶液：2.4.1.4 6)〔試薬〕Hg 標準溶液を用いる．

〔試験操作〕 ① 現地処理をした試料 V ml (通常 1.0～2.0 ml) を石英ボートにとり，これに粉末 $Ca(OH)_2$ 0.5 g 加えたのち[3]，**図 4.2.5-3** の装置の燃焼炉に入れ，流量 1000 ml/分の酸素気流中で 800℃ に加熱して約 10 分間燃焼させる．

あらかじめ 50～100 ml のインピンジャーに溶液[4] 25 ml を入れておき，燃焼ガスをこの中に吸収させる．次にこの $KMnO_4$ 溶液中に $SnCl_2$ 溶液 10 ml を加え還元再気化し(流量 1000 ml/分，通気時間 10 分間以上)気化した水



4.2.5-3 還元気化・金アマルガム法装置

Ⓐ	試料注入口	Ⓝ	三方バルブ
Ⓑ	酸素流入口	Ⓞ	フ ァ ン
Ⓒ	石英ボート	Ⓟ	水銀捕集部
Ⓓ	試料燃焼炉	Ⓠ	水銀放出ヒーター
Ⓔ	燃 焼 炉	Ⓡ	水銀蒸気出口
Ⓕ	熱 電 対	Ⓢ	フ ァ ン
Ⓖ	プログラマー	Ⓣ	セ ル
Ⓗ	温度調整器	Ⓤ	UV ランプ
Ⓘ	中和剤(炭酸ナトリウム)	Ⓥ	増 幅 器
Ⓙ	空気冷却器	Ⓦ	水銀検出計
Ⓚ	フ ァ ン	Ⓧ	記 録 計
Ⓛ	水分凝縮器	Ⓨ	水銀吸収瓶
Ⓜ	水銀吸収ユニット	Ⓩ	乾燥剤〔$Mg(ClO_4)_2$〕

銀を捕集剤上に金アマルガムとして捕集する[5]．

次に捕集剤の温度を約700℃に加熱し，アマルガムを分解して，Hg蒸気を吸収セルに送り，ピーク高を測定してこれをAとする．

② Hg標準溶液(0.05 mg/l)1.0 ml および水1 ml ずつをそれぞれ石英ボートにとり，これに粉末 $Ca(OH)_2$ 0.5 gを加え，以下①と同様に操作し，得られたピーク高をAsおよびA_0とする．

計　算：

$$Hg^{2+}(mg/l) = 0.05 \times \frac{A - A_0}{As - A_0} \times \frac{1}{\text{試料採取量}(ml)}$$

【注解】

1) 本法は試料を直接燃焼する方法であり，試料の分解操作を省略することができるので，操作は簡単となる．

2) 溶液中の不純物としてのHgが析出したMnO_2に吸着して除去される．

3) 酸性物質が発生するとHgの分析を妨害するので，$Ca(OH)_2$で除去する．

4) $Ca(OH)_2$で除去し得ないガスを$KMnO_4$溶液で除く．

5) Hgを金アマルガムとして純化する．本法では，Hg以外の妨害性ガスを三つのステップ〔$Ca(OH)_2$，$KMnO_4$溶液，金はく〕で除去する．このように慎重を期しているのは，Hgを分析する際の波長が紫外部の253.7 nmであり，そのような紫外部波長で吸収を示す共存ガスが多いためである．

文　献

1) 中川良三：日化，1，1 (1974)

33) アルミニウム

1) 原子吸光光度法による定量[1]

Al^{3+}含量が少量の場合に適している．

〔試　薬〕 ① Zr溶液：オキシ塩化ジルコニウム，($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ = 322.24) 3.5 gを水に溶かし，100 mlとする（1 ml ≒ 10 mg Zr)．

② Al標準溶液：Al金属線（分析用）1000 gに水10 mlを加え，NaOH 5 gを加えて溶解し，水で約800 mlとし，塩酸で中和する．1000 mlメスフラスコに移し，標線にまで0.1 mol/l塩酸を加えて標準原液とする（標準原液1 ml = 1 mg Al^{3+})．さらに，標準原液10.0 mlをとり，水を加えて100.0 mlとし，Al標準溶液とする．

Al標準溶液1 ml = 0.1 mg Al^{3+}

〔試験溶液の調製〕 ① Alとして0.25～1 mgを含む現地処理した試料をとり，必要ならばHClを加えて，pH 1程度の酸性とし，Zr溶液1.0 mlを加えかき混ぜながら10%アンモニア水でpHメーターを用いてpH 9に調整して，水酸化ジルコニウムの沈殿を生成させる．よくかき混ぜ放置して，沈殿の沈降を待つ[2]．

② ろ紙(5種A)を用いて沈殿をろ別し，水で洗浄する．沈殿を熱2 mol/l HCl約20～30 mlで溶かし，50 mlメスフラスコに洗い込み，冷後水を加えて，標線までうすめ，試験溶液とする．

水を用いて，①，②と同様に操作して，空試験溶液とする．

〔試験操作〕 ① Al中空陰極ランプを点灯し，安定したのち，亜酸化窒素-アセチレン炎を用いて，309.3 nmの波長で吸光度を測定する．空試験溶液の吸光度を補正し，試験溶液の吸光度を求める．

② Al標準溶液2.5～10.0 mlを正確に段階的にとり，試験溶液の調製①，②と同様に操作し，最終液量を50.0 mlとする．次に試験操作①と同様に測定し，それぞれの吸光度を求め検量線を作成する，検量線により試験溶液中のAl^{3+}量を求める．

計　算：

$$Al^{3+}(mg/l) = \frac{W \times 1000}{\text{試料採取量}\ (ml)}$$

W：試験溶液50 ml中のAl^{3+}の量（mg）

【注解】

1) Al^{3+}は熱解離し難いので亜酸化窒素-アセチレン炎を用いる．

2) アルカリ性で水酸化ジルコニウムと共沈濃縮をする．Alのほかに，Fe, Mn, Cuなども共沈する．

(2) クロムアズロール比色法による定量[1]

Al^{3+}含量が少量の場合に適している．

〔試　薬〕 ① 酢酸塩緩衝液（pH 4.60)：酢酸ナトリウム（$CH_3COONa \cdot 3H_2O$) 49.5 gを100 mlの水に溶かし，20.4 mlの氷酢酸を加え，水を加えて全量を200 mlとする．用時，その5 mlをとり，25 mlに希釈すれば酢酸緩衝液（pH 4.60）となる．

② クロムアズロールS溶液：クロムアズロールS〔chrome azurol S (mordant blue 29)〕0.165 gを水に溶かして全量を100 mlとする．

③ Al標準溶液：硫酸アルミニウムカリウム〔カリ明バン，$K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$〕8.792 gをメスフラスコ中で水を加えて1000 mlとし，これを保存用標準原液とする．用時，この10.0 mlをとり，メスフラスコにて水を加えて500.0 mlとし，これをAl標準溶液（1 ml = 10 μg Al^{3+}）とする．

〔試験操作〕 現地処理した試料を1.0～35.0 μg Alを含むような試料を正確[2]にとり，25 mlの比色管に入れ，これに1%アスコルビン酸溶液1 ml，酢酸緩衝液5 mlを加え，さらに10%NaOH溶液の必要量を加える（この10%NaOHの必要量は，あらかじめ試料を上記のとおり操作し，メチルオレンジ指示薬中性まで中和するのに必要な10%NaOH溶液の液量を測定しておく)．中和後，水を加えて，およそ20 mlとし，2% $Na_2S_2O_3$溶液1 ml，クロムアズロールS溶液2 mlを加えて全量を25.0 mlとする．

発色後10分以内に分光光度計を用い，567.5 nm吸光度を測定する[3]．

Al標準溶液系列10，20，30，40，50 μg Al^{3+}/25 mlを同様に操作し，また，水を同様に操作して，空試験溶液とし，空試験溶液の吸光度を試験溶液および標準溶液の吸光度から差し引いて，検量線により試験溶液25 ml中のAl^{3+}

量(μg)を求める．

計　算：

$$Al^{3+}(mg/l) = \frac{W}{試料採取量(ml)}$$

W：試験溶液 25 ml 中に含まれる Al^{3+} の量（mg）

【注解】

1）本法の原理は，クロムアズロール S と Al の呈色反応を利用する．Fe の共存でも定量できるが，空試験溶液の発色が濃くなり過ぎるのが欠点である．

2）検水採取量は 15 ml 以下とする．

3）発色が濃くなりすぎて比色計がスケールオーバーするときは空試験溶液を対照液として比色する．

34）重金属（銅，鉛，マンガンおよび鉄）の一斉分析

(1) 原子吸光光度法による定量

4.1.1.3 36(1) の方法に準じて行う．

(2) ジルコニウム共沈法[1]による定量

〔試　薬〕 ① Cu，Pb，Mn および Fe 標準溶液の調製法は原子吸光分析に準ずるが，Cu，Pb の標準溶液は 1 μg/ml，Mn は 0.1 μg/1 ml とする．

② 3.5％(w/v)ジルコニウム溶液：オキシ塩化ジルコニウム（$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$）3.53 g を水で 100 ml とする．本溶液 1 ml は Zr 10 mg に相当する．

③ 0.1％(w/v)メタクレゾールパープル溶液：メタクレゾールパープル 0.1 g を 95％エタノール 50 ml に溶かし，水を加えて 100 ml とする．

〔試験溶液の調製〕 現地処理した試料（50.0～500.0 ml）および空試験溶液をそれぞれコニカルビーカーにとり，ジルコニウム溶液 1～2 ml を加える．これにメタクレゾールパープル溶液 2～3 滴を加えて，溶液の色が紅～黄色を経て紫色になるまでアンモニア水を滴加しアルカリ性（pH 9）とする．ときどきガラス棒でかき混ぜ水酸化ジルコニウムを沈降させる．次いで沈殿をろ紙(5 種 A)を用いてろ過し，温水でよく洗浄する．沈殿は熱 2 mol/l HCl 20～30 ml で溶かし込み，冷後水を加えて 50.0 ml とし試験溶液とする．

〔試験操作〕 試験溶液について 1.1.6 原子吸光光度法，炭素管フレームレス原子吸光光度法に従って操作を行う．検量線から各元素量[2]を求め，全操作にわたって空試験を行い結果を補正する．

検量線は Cu および Pb(5～20 μg/l)，Fe(10～100 μg/l)，Mn(1～5 μg/l)をつくり，〔試験溶液の調製〕と同様に操作して最終液量を 50.0 ml とし，各元素と吸光度との検量線を作成し次式より試料中各金属濃度を求める．

計　算：

$$Pb^{2+},\ Cu^{2+},\ Mn^{2+},\ Fe^{2+},\ Fe^{3+}(mg/l) = S_t \times \frac{A - A_0}{A_S - A_b} \times \frac{標準溶液採取量(ml)}{試料採取量(ml)}$$

S_t：標準溶液中の元素濃度(μg/l)

A：試験溶液の吸光度

A_S：標準溶液の吸光度

A_b：空試験溶液の吸光度

A_0：水からの吸光度

【注解】

1）原理は水酸化ジルコニウムの共沈特性を応用して試料中に含まれる Cu，Pb，Mn および Fe を塩類より分離濃縮し，炭素管原子吸光光度法により定量する方法である．

2）この方法で応用可能な金属元素は，Al，Cd，Pb，Cr，As，Be，Bi などである．

文　献

1）吉村　担：分析化学，22，1346（1973）
2）佐藤　彰，斉藤憲光：分析化学，25，663(1976)；26，747(1977)

35）ヒ　素

(1) 原子吸光光度法による定量[1]

As 含量が少量の場合に適している．

〔試験溶液の調製〕 ① 試料が有機物を含まず，かつ H_2S を含まない場合　i）試験溶液：試料を試験溶液とする．

ii）空試験溶液：水を空試験溶液とする．

② 試料が有機物を含まず，かつ H_2S を含む場合[2]　i）試験溶液：試料の適量(200.0～500.0 ml)をとり，これにブロームチモールブルー試液 2 滴を加え，溶液の色が青色から黄色になるまで 10％ HCl を加える．これに 10％ HCl 2 ml を加えたのち，10 分間煮沸する．冷後これに水を加えて 200.0 ml とし，これを試験溶液とする．

ii）空試験溶液：試料と同量の水をとり，i）と同様に操作して得られた溶液を空試験溶液とする．

③ 試料が有機物を含む場合[3]　i）試験溶液：試料の適量（200.0～500.0 ml）をとり，ケルダールフラスコに入れて加熱し，全量を約 50 ml 以下に濃縮する．冷後，H_2SO_4 10 ml を加える．これに HNO_3 10 ml を加えて H_2SO_4 の白煙が発生し，溶液の色が淡黄色または無色になるまで加熱する．この場合において，溶液の色が淡黄色または無色にならないときは，さらに HNO_3 を加え，溶液の色が淡黄色または無色になるまでこの操作を繰り返す．次にこれを冷やしたのち，水 50 ml および飽和シュウ酸アンモニウム溶液 25 ml を加え，H_2SO_4 の白煙が発生するまで加熱する．これを冷やしたのち，水を加えて 200.0 ml とし，これを試験溶液とする．

ii）空試験溶液：試料と同量の水をとり，i）と同様に操作して得られた溶液を空試験溶液とする．

〔試験操作〕 2.4.1.4 10）に従って操作する．

(2) ジエチルジチオカルバミン酸銀による定量[4]

As 含量が多量の場合に適している．

〔試　薬〕 ① ジエチルジチオカルバミン酸銀ピリジン溶液：ジエチルジチオカルバミン酸銀 1 g をピリジン 200 ml に溶かす．しゃ光して冷所に保存する．

② Zn(無ヒ素)：20～30 mesh の Zn を 1％ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶液に黒化するまで浸し，洗浄，乾燥する．

③ KI 溶液：KI 16.5 g を水に溶かして 100 ml とする．しゃ光して保存する．

④ $SnCl_2$ 溶液：$SnCl_2 \cdot H_2O$ 4 g を HCl 250 m*l* に溶かし，水 250 m*l* を加えて，栓瓶に保存する．調製後 3 ヶ月以内に使用する．

⑤ 酢酸鉛ガラス綿：ガラス綿を約 2～5 mm に切断し，酢酸 1 滴を加えた水 100 m*l* に酢酸鉛 9.5 g を溶かした液に浸す．次いでこれをとり出し過量の液を除いて乾燥する．

⑥ As_2O_3 標準溶液：As_2O_3 を乳鉢中で微細の粉末としてデシケーター（H_2SO_4）中で乾燥し，その 0.100 g をビーカーにとり，20％ NaOH 溶液 5 m*l* に溶かし，無炭酸水約 400 m*l* を加えたのち，10％ H_2SO_4 で中和する（リトマス試験紙），さらにこれに 10％ H_2SO_4 10 m*l* および水を加えて 1000 m*l* とし，保存溶液とする．保存溶液 10 m*l* をメスフラスコにとり，10％ H_2SO_4 10 m*l* を加えたのち無炭酸水を加えて 1000 m*l* とする．

As_2O_3 標準溶液 1 m*l* = 1.0 μg As_2O_3

〔装　置〕 図 4.2.5-4 参照．

〔試験溶液の調製〕 4.2.5 35)(1)に準じて行う．

〔試験操作〕 試験溶液 *V* m*l*（25 m*l* 以下とする）および空試験溶液 *V* m*l* をそれぞれヒ化水素発生瓶 A にとり，メチルオレンジ試液数滴を加えたのち，液の色が赤色から黄色に変化するまで強アンモニア水または 10％ アンモニア水を滴加する．＊これに 18％ HCl 5 m*l*，KI 溶液 2 m*l* および $SnCl_2$ 溶液 5 m*l* を加え，室温で 15 分間放置する．受器にジエチルジチオカルバミン酸銀ピリジン溶液 3.0 m*l* を入れる．フラスコ A に Zn 3 g を投入し，ただちに吸収管および誘導管 C を連結し管の先を受器 D の底に達せさせ，気泡が細かく連続的に出るように調節する．次いで 20～25 ℃ で 1 時間放置する．次に装置をはずし，誘導管の内側に付着した液は受器内の液とよく混和したのち，その液を 1 cm の液槽に移し，ジエチルジチオカルバミン酸銀ピリジン溶液を対照として 30 分以内に波長 525 nm 付近で吸光度を測定する．別に作成した検量線から As または As_2O_2 の含量を求める．

検量線の作成：As_2O_3，0，2.0，4.0，6.0，8.0，10.0 μg に相当する As_2O_3 標準用液を用いて試験用溶液と同様に操作し，吸光度を測定して，検量線を作成する．別に空試験を行う．

また Fe^{3+} を多量に含む試料では試験溶液 25 m*l* を発生フラスコ A に入れ，塩酸ヒドキシルアミン 0.5 g を加えて溶かし，水浴上で 10 分加熱する．冷後，前記の＊印以下と同様に操作する[5]．

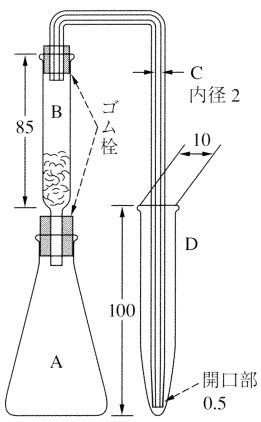


図 4.2.5-4　試験装置（単位：mm）
A：発生フラスコ（内容量 100～125 m*l*）
B：吸収管（酢酸鉛ガラス綿）
C：ガス誘導管
D：吸収受器

【注解】

1) 本法は，試料中の As_2O_3 を Zn カラム内で還元し，生じた AsH_3 を原子化し，原子吸光法で測定する．

2) 試料中に H_2S が含まれるときは障害があるのであらかじめ除くことが必要である．現地で HCl 処理を行った試料を用いることができる．

3) 有機物が含まれると AsH_3 の発生が妨害されるのであらかじめ除く必要がある．有機物が含まれるとき HCl 処理を行えば有機物が沈殿するが，また As が共沈することがあるので，本法に記載されている酸化処理法が用いられている．その際 HNO_3 が残存すると，As → AsH_3 の還元が円滑に行われなくなり，分析値が低くなるので，H_2SO_4 の白煙が生ずるまで加熱し，HNO_3 を完全に除去することが必要である．

4) 本法は，ジエチルジチオカルバミン酸銀がピリジン溶液中で AsH_3 と反応して可溶性の赤紫色錯化合物を生成するので，この吸光度を測定して As を定量する方法である．詳細は衛生試験法・注解 1990，付. 追補（1995）1.1.6(5) ヒ素を参照．

5) Fe^{3+} が共存すると AsH_3 の発生が悪くなるので，AsH_3 発生瓶にあらかじめ塩酸ヒドロキシルアミン 1 g を入れておき，Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元するとよい．

36) 腐 植 質[1]

本試験法では，試料水中の HCl で沈殿する有機物を腐植質とする．

(1) 重量法による定量[2]

〔器　具〕 ① メンブランフィルター：孔径 0.45 μm．あらかじめデシケーター（シリカゲル）中に入れ乾燥，ひょう量しておく．

② 吸引ろ過装置．

③ デシケーター：シリカゲルを入れたもの．

④ るつぼ．

〔試験操作〕 試料 *V* m*l*（腐植質としておよそ 20 mg 以上を含む）を正確にとり，メンブランフィルターを用いて吸引ろ過，少量の水で洗浄したのち，ろ液および洗浄液を合わせ，HCl 10 m*l* を加えてよくかき混ぜ，一昼夜放置する．これをメンブランフィルターを用いてろ過する．ろ過に際しては，上清をまず静かに吸引ろ過し，最後に沈殿部分を追加する[3]．ろ過し終わったら沈殿を水でよく洗う．ろ液はいくらか着色（フルボ酸が多いときは着色が著しい）しているのが普通である．ろ過後フィルター部分をはがして，パラフィン紙に包んでデシケーター（シリカゲル）中で恒量になるまで乾燥する（一昼夜放置）．あらかじめひょう量したメンブランフィルターの重量を差し引いて腐植質の量を求め，試料中の含量を計算する．腐植質は灰分を含むので，メンブランフィルターをるつぼに移し，少量のメチルアルコールを加えて燃やし，さらに灰化して灰分を求め

て先の重量から差し引く．なお，この方法では酸に可溶性のフルボ酸類は含まれない．

計　算：

$$腐植質\ (mg/l) = \frac{〔(A-B)-C〕}{V} \times 100$$

A：フィルター部分の重量(mg)

B：メンブランフィルターの重量(mg)

C：灰分の重量(mg)

V：試料採取量(ml)

【注解】

1) 本試験法で求められる腐植質は，試料水中のHClで沈殿する有機物と定義しているが，平野部の源泉を中心に検出される温泉水中の可溶性有機物の一部である．土壌中で生物由来の有機物質は種々の過程を経て分解される．その途中で黄色から褐色を呈する水溶性物質の段階があり，これを土壌学では古くから「腐植物質（フミン物質）」と呼んでいる．腐植物質は単一の化合物ではなく，複雑かつ高分子の化合物の総称であり，分離操作からフミン酸，ヒマトメラニン酸，フルボ酸ならびにフミンの4種類に大別される．アルカリなどによって抽出して得られた抽出液のうち，酸性(pH 1～2)にすることによって沈殿しメタノールに不溶な部分をフミン酸，可溶性部分をヒマトメラニン酸と呼ぶ．これに対して，アルカリに可溶で酸性処理しても沈殿しない部分をフルボ酸と称する．それぞれの分子量はフミン酸が数千，ヒマトメラニン酸が700～1000，フルボ酸は数百のオーダーであり，いずれも多価陰イオンであって，多くの金属と錯体を形成して金属の溶解度を高めることから，環境水中の腐植物質に関する研究が進められている．また，水道水の塩素処理によって有機ハロゲン化合物が生成する前駆物質としても腐植物質は注目されている．平野部の源泉を中心に，黄色から褐色に着色した温泉が見られるが，これらの多くは地中で十分に無機化されないまま温泉脈に移行した腐植物質を含むものである．環境庁の鉱泉分析法指針の改訂で，試料水中の塩酸で沈殿する有機物質を「腐植質」と定義して，新たな試験方法として採用されている．本試験方法は塩酸処理を行ったものであることからここで称する腐植質はフミン酸とヒマトメラニン酸を合わせたものである．

2) 腐植質の定量法としては，この他に比色法，$KMnO_4$法があるが，いずれも標準品の入手が困難であり，定量値のばらつきが少なく試験操作も熟練を要する必要がない本法が採用された．平野部の源泉では0.5～0.7 g/kgに達するものもみられた．

3) 最初からかき混ぜた溶液をろ過すると，ろ過に著しく時間を要するので，注意が必要である．

4.2.6 細菌試験

1) 一般細菌数[1)]

〔培　地〕 ① 標準寒天培地：ペプトン（カゼインのパンクレアチン水解物）5 g，粉末酵母エキス2.5 g，ブドウ糖1 gおよび粉末寒天約15 gを精製水1 l に加熱溶解させ，滅菌後のpH値が6.9ないし7.1となるよう10％（w/v）Na_2CO_3溶液を加えて調製し，121℃で15分間高圧蒸気滅菌したのち，速やかに冷水に浸し冷却する．

〔器具および装置〕 ① 採水瓶：容量約100 ml の共栓付きガラス瓶を乾熱滅菌したもの，またはポリエチレン瓶などで滅菌してあるもの．

② メスピペット：容量1～2 ml のガラス製のメスピペットで乾熱滅菌したもの．

③ ペトリ皿：直径約9 cm，高さ約1.5 cmのガラス製で，乾熱滅菌したもの，またはプラスチック製で，エチレンオキサイドガスなどで滅菌したもの．

④ ふ卵器：温度を35～37℃に保持しうるもの．

〔試料の採取および保存〕 試料は，採水時に周辺部の微生物による汚染を生じないように注意して採取し，密栓する．高温の試料は，ただちに冷水で冷却する．また試料のpH値が酸性の場合は[2)]，滅菌した1 mol/l Na_2CO_3溶液を加えてpH 7程度になるように調節する[3)]．試料のpH値が強塩基性の場合には，滅菌した1 mol/l HClを加えてpH 7程度になるように調節する[3)]．試料は採取後，速やかに試験する．ただし，速やかに試験できない場合には，1～5℃の冷暗所に保存し，12時間以内に試験する．

〔試験操作〕 試料をメスピペットにより正確に1 ml ずつとり，2枚以上のペトリ皿に入れる．これにあらかじめ加温溶解させて45～50℃に保った標準寒天培地を約15 ml ずつ加えて十分に混合し，培地が固まるまで静置する．次にペトリ皿を逆さにして35～37℃のふ卵器内に収め，22～26時間培養する．培養後，各ペトリ皿の集落数を数え，その値を平均して菌数とする．

【注解】

1) ここでいう一般細菌とは，標準寒天培地を用いて36±1℃，24±2時間培養したとき，培地に集落を形成した生菌をいう．一般細菌は，清浄な水には少なく，汚染された水ほど多い傾向があるので，水の汚染度を示す一指標となる．

2) 炭酸塩を加えて泡がでる程度．

3) 単純温泉などで緩衝性の少ない試料はNa_2CO_3またはHCl溶液1滴でアルカリ性または酸性となるので注意を要する．

2) 大腸菌群[1)]

〔培　地〕 ① 乳糖ブイヨン培地(LB培地)：肉エキス3 g，ペプトン10 g，および乳糖5 gを精製水1000 ml に加熱溶解し，滅菌後pH 6.8～7.2となるように10％(w/v)Na_2CO_3を加えて調製したのち，さらに0.2％(w/v)ブロムチモールブルー溶液12 ml を加え，ダーラム発酵管(小)に約10 ml ずつ分注し，121℃で15分間高圧蒸気滅菌したのち，速やかに冷水に浸して冷却する．

② 3倍濃厚乳糖ブイヨン培地(3倍濃厚LB培地)：肉エキス9 g，ペプトン30 gおよび乳糖15 gを乳糖ブイヨン培地の例により調製後，0.2％(w/v)ブロムチモールブルー溶液36 ml を加え，ダーラム発酵管(大)へ約25 ml ずつ分注し，121℃で15分間高圧蒸気滅菌したのち，速やかに冷水に浸して冷却する．

③ ブリリアントグリーン乳糖胆汁ブイヨン培地(BGLB培地)：ペプトン10 g，乳糖10 gおよび乾燥牛胆汁粉末20 gを精製水に溶かして約970 ml とし，pH 7.2になるよう10％(w/v)Na_2CO_3溶液を加えて調製したのち，0.1％(w/v)ブリリアントグリーン溶液13.3 ml と精製水とを

加えて全量を1000 m*l* とする．次にこれらをろ過し，ダーラム発酵管(小)に約10 m*l* ずつ分注し，121 ℃で15分間高圧蒸気滅菌したのち速やかに冷水に浸して冷却する．

④ 普通寒天(斜面)培地：肉エキス5 g，ペプトン10 g，塩化ナトリウム5 gおよび粉末寒天約15 gを精製水1000 m*l* に加熱溶解し，滅菌後のpHが6.8～7.2となるように10 %(w/v)Na_2CO_3溶液を加えて調製したのち，試験管に約10 m*l* ずつ分注し，121 ℃で20分間高圧蒸気滅菌したのち，試験管を斜めに静置して培地を固まらせる．

⑤ エオシンメチレンブルー寒天（平板）培地（EMB培地）：ペプトン10 g，リン酸一水素カリウム2 g，および粉末寒天約15 gを精製水約900 m*l* に加熱溶解させ，滅菌後のpH 6.8～7.2となるように10 %(w/v)Na_2CO_3溶液を加えて調製する．次に乳糖10 g，2 %(w/v)エオシン黄溶液20 m*l*，0.5 %(w/v)メチレンブルー溶液13 m*l*，および精製水を加えて全量を1000 m*l* とし，121 ℃で15分間高圧蒸気滅菌したのち，ペトリ皿に約15 m*l* ずつ分注し，静置して培地を固まらせ，次いでペトリ皿のふたを少し開けてふ卵器内に置いて培地表面を乾燥させる．

〔器具および装置〕 ① ペトリ皿：一般細菌の検査の例による．

② 白金耳：使用のつど火炎滅菌する．

③ 試験管：外径約18 mm，長さ約180 mmのもので綿栓などをして乾熱滅菌したもの．

④ ダーラム発酵管(大)：底部から25 m*l* および75 m*l* の位置に刻線を付けた大試験管（外径30 mm，高さ200 mm）にダーラム管（外径約8 mm，高さ30～50 mmの小試験管）を切口を下にして入れ，綿栓などをして乾熱滅菌したもの．

⑤ ダーラム発酵管(小)：試験管にダーラム管（外径約8 mm，高さ約30 mm）を切口を下にして入れ，綿栓などをして乾熱滅菌したもの．

⑥ ふ卵器：4.2.6 1) 一般細菌に同じ．

〔試験操作〕 ① 推定試験：検水50 m*l* を3倍濃厚乳糖ブイヨン培地を入れたダーラム発酵管（大）に加え，35～37 ℃のふ卵器内で45～51時間培養し，ガスの発生を観察する．この場合ガスの発生がなければ大腸菌群陰性である．

② 確定試験：推定試験においてガスの発生を観察したときは，ただちに当該発酵管中の菌液一白金耳量をブリリアントグリーン乳糖胆汁ブイヨン培地を入れたダーラム発酵管(小)に移植し，35～37 ℃のふ卵器内で45～51時間培養し，ガスの発生を観察する．この場合，ガスの発生がなければ大腸菌陰性である．

③ 完全試験：確定試験においてガスの発生を観察したときは，ただちに当該発酵管中の菌液から白金耳量をエオシンメチレンブルー寒天(平板)培地に独立した集落が発生するように画線塗抹したのち，ペトリ皿を逆にして35～37 ℃のふ卵器内に収め，22～26時間培養する．発生した定型的集落または2個以上の亜定型的集落を白金耳でとり，乳糖ブイヨン培地を入れたダーラム発酵管(小)および普通寒天(斜面)培地の試験管にそれぞれ移植し，35～37 ℃で45～51時間培養する．この場合，ダーラム発酵管にガスの発生を観察しなければ大腸菌群陰性である．ガスの発生を観察したときは，普通寒天(斜面)培地に発生した集落についてグラム染色を行い，それがグラム陰性無芽胞の桿菌であれば，大腸菌群陽性である．

【注解】

1) 大腸菌群とは，グラム陰性の無芽胞桿菌で，乳糖を分解してガスを産出するすべての好気性または通性嫌気性の菌のことで，細菌分類学上の大腸菌属と一致しない．大腸菌群の細菌が，温泉中に検出されれば，その温泉が直接，間接にヒトや動物のふん便の汚染を疑わせるものであり，飲用には衛生上好ましくない．

4.2.7 分析表(イオン表)の作成[1)]

1) 分析表の構成[1)]

鉱泉分析試験によって得られた各成分の定量値は，分析表として総括し，その泉質判定資料とする．

分析表は，主要成分および副成分の定量値を総括するイオン表と，微量成分についての分析結果を総括する微量成分表とから構成される．

2) イオン表の構成[1)]

イオン表の第1欄には，鉱泉の成分を陽イオン，陰イオン，非解離成分，溶存ガス成分の順に，化学名および化学記号で記入する．第2欄には，鉱泉1 kg中の各成分の量をmg単位で示し，解離成分総量，溶存物質総量（ガス成分を除く）および総成分の合計値とを付記し，各数値は実数4けた以内，小数以下1位までとする．小数2位は，含有量が0.1 mg/kg以上の場合，四捨五入する．

0.1 mg/kg未満の溶存成分は微量成分表に収容される．

第3欄には第2欄の数値を化学当量で除した商をmvalとしてあげ，陽イオンのmval値の合計値と，陰イオンの合計値を付記し，数値は実数4けた以内，小数点以下2位までとする．小数3位は四捨五入する．陽イオンについてのmval合計と陰イオンについてのmval合計とは納得しうる誤差の範囲内で一致する．主要イオンについて化学平衡による分配計算を行ったときは，現地測定によるpH値の誤差を考慮しなければならない．なお，非解離成分は(mmol)値をこの欄に記入する(有機質については，mmol値を計算しない)．溶存ガス成分とは遊離二酸化炭素および遊離硫化水素をいう．溶存ガス成分の記入も，非解離成分に準ずる．第4欄には，陽イオン，陰イオン成分について，それぞれmval合計値に対する各成分のmval値の百分率をmval %として計算し，小数3位を四捨五入して小数点以下2位までを記入する．

3) 強電解質の計算

次の元素およびアンモニアは，それぞれ次のようなイオンとして溶存するものとして定量値から計算する．

H^+，Li^+，Na^+，K^+，NH_4^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}，Al^{3+}，Mn^{2+}，Fe^{2+}またはFe^{3+}，Cu^{2+}，F^-，Cl^-，Br^-，

I^-，および OH^-．

水素イオン濃度〔H^+〕，および水酸イオン濃度〔OH^-〕は pH 値から次式により計算する．

$$pH = -\log〔H^+〕,\ 〔H^+〕\times〔OH^-〕=10^{-14}$$

水酸イオンは，4.2.5 3)(3) の滴定値によってもよい．また，水素イオン濃度は，酸性泉の場合 4.2.5 16)(1) の滴定値から計算してもよい．各成分の定量値が，鉱泉 1 l 中の mg 値として得られている場合には，次式により検水 1 kg 中の mg 値に換算する．

$$\frac{\text{mg/}l\text{ の値}}{\text{試料の密度}} = \text{試料 1 kg 中の成分量（mg/kg）}$$

4) 弱電解質の計算[2)]

(1) チオ硫酸，リン酸，メタ亜ヒ酸およびヒ酸，メタケイ酸およびメタホウ酸

これらの成分については，それぞれの定量値から，現地における pH の測定値により，それぞれ次の化学種として溶存するものとして計算し，イオン表に記入する．計算の結果が 0.1 mg/kg 未満となった場合には微量成分表に記入する．

① チオ硫酸：pH 値 2 未満のとき，$HS_2O_3^-$ として，pH 値 2 以上のとき，$S_2O_3^{2-}$ として計算する．

② リン酸：pH 値 2 未満のときは H_2PO_4 として，pH 値 2 以上 6.7 未満のときは $H_2PO_4^-$ として，pH 値 6.7 以上 12 未満のときは HPO_4^{2-} として，pH 値 12 以上のときは PO_4^{3-} として計算する．

③ メタ亜ヒ酸およびヒ酸：総ヒ素の定量値は，イオン表へ記入する際には，メタ亜ヒ酸（$HAsO_2$）およびメタ亜ヒ酸イオン（AsO_2^-）として溶存するものとし，現地における pH 値により pH 値 9.2 未満のときは $HAsO_2$ として，pH 値 9.2 以上のときは AsO_2^- として計算する．

④ メタケイ酸　H_2SiO_3：pH 値 9.7 未満のときは H_2SiO_3 として，pH 値 9.7 以上 11.7 未満のときは $HSiO_3^-$ として，pH 値 11.7 以上のときは SiO_3^{2-} として計算する．

⑤ メタホウ酸：pH 値 9.2 未満のときは HBO_2 として，pH 値 9.2 以上のときは BO_2^- として計算する．

(2) 硫酸およびそのイオン

硫酸イオンの定量により得られた総 SO_4^{2-} 値より次の化学平衡式により計算する．各成分の濃度を〔　〕，総硫酸イオン定量値 ΣSO_4^{2-}，解離定数を K_1，K_2 とする．ただし，各成分の濃度，ΣSO_4^{2-} はすべて，mol 濃度である．

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^- \quad \cdots\cdots①$$

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-} \quad \cdots\cdots②$$

$$K_1 = \frac{〔H^+〕〔SO_4^-〕}{〔H_2SO_4〕} \quad \cdots\cdots③$$

$$K_2 = \frac{〔H^+〕〔SO_4^{2-}〕}{〔HSO_4^-〕} \quad \cdots\cdots④$$

$$\Sigma SO_4^{2-} = 〔H_2SO_4〕+〔HSO_4^-〕+〔SO_4^{2-}〕 \quad \cdots\cdots⑤$$

したがって，

$$〔H_2SO_4〕 = \frac{〔H^+〕^2\cdot\Sigma SO_4^{2-}}{〔H^+〕^2+〔H^+〕K_1+K_1\cdot K_2} \quad \cdots\cdots⑥$$

$$〔HSO_4^-〕 = \frac{〔H^+〕K_1\cdot\Sigma SO_4^{2-}}{〔H^+〕^2+〔H^+〕K_1+K_1\cdot K_2} \quad \cdots\cdots⑦$$

$$〔SO_4^{2-}〕 = \frac{K_1\cdot K_2\cdot\Sigma SO_4^{2-}}{〔H^+〕^2+〔H^+〕K_1+K_1\cdot K_2} \quad \cdots\cdots⑧$$

水素イオン濃度〔H^+〕は $pH=-\log〔H^+〕$ として現地の pH 測定値から算出する．また酸性泉の場合，4.2.5 16)（1）の滴定値から〔H^+〕を計算してもよい．また，$K_1=4\times10^{-1}$，$K_1\times K_2=1.2\times10^{-2}$ とする．上記計算結果は mol 濃度単位であるから，1000 倍し，化学当量および密度で除して mval 値を求めなければならない．計算の結果 0.1 mg/kg 未満の成分値となった場合にはその値を近縁の溶存化学種に加算するか，あるいは無視する．

計算例

試料中の総 SO_4^{2-} の定量値 = 125.3 mg/l，pH 値（現地）= 2.5 のとき，

$K_1 = 4\times10^{-1}$，$K_1\cdot K_2 = 1.2\times10^{-2}$

〔H^+〕$= 3.162\times10^{-3}$ mol/l

$\Sigma SO_4^{2-} = 1.3044\times10^{-3}$ mol/l

⑥ 式より〔H_2SO_4〕

$$= \frac{(3.162\times10^{-3})^2\times1.3044\times10^{-3}}{(3.162\times10^{-3})^2+3.162\times10^{-3}\times4\times10^{-1}+1.2\times10^{-2}}$$

$= 9.832\times10^{-7}$ mol/l

$= 0.0964$ mg/l

同様にして ⑦ 式および ⑧ 式より

〔HSO_4^-〕$= 1.244\times10^{-4}$ mol/l

$= 12.075$ mg/l

〔SO_4^{2-}〕$= 1.1800\times10^{-3}$ mol/l

$= 113.35$ mg/l

となる．この試料の密度を仮に 1.002 とすれば，試料 1 kg 中の各成分の含有量は，

H_2SO_4……0.0962 mg/kg $= 9.809\times10^{-7}$ mol/kg

HSO_4^-……12.05 mg/kg $= 1.241\times10^{-4}$ mol/kg

SO_4^{2-}……113.12 mg/kg $= 1.178\times10^{-3}$ mol/kg

となる．したがって遊離の硫酸（H_2SO_4）の存在は無視され，イオン表には，

HSO_4^-……12.1 mg/kg，0.13 mval

SO_4^{2-}……113.1 mg/kg，2.35 mval

と記入される．

(3) 遊離二酸化炭素，炭酸水素イオンおよび炭酸イオン[3)]

総炭酸の定量を行ったときは，次の化学平衡式から，溶存二酸化炭素濃度〔CO_2〕，炭酸水素イオン濃度〔HCO_3^-〕および炭酸イオン濃度〔CO_3^{2-}〕を求める．総炭酸の定量 ΣCO_2(mol/l) が

$$\Sigma CO_2 = 〔CO_2〕+〔HCO_3^-〕+〔CO_3^{2-}〕 \quad \cdots\cdots①$$

$$\frac{〔H^+〕〔HCO_3^-〕}{〔CO_2〕} = K_1 \quad \cdots\cdots②$$

K_1 は炭酸の第一解離定数で 4.3×10^{-7} である．また

$$\frac{〔H^+〕〔CO_3^{2-}〕}{〔HCO_3^-〕} = K_2 \quad \cdots\cdots③$$

K_2 は炭酸の第二解離定数で 7.7×10^{-11} である．〔H^+〕は現地における pH の測定値から $pH=-\log〔H^+〕$ とし

て求める．①，②および③より，

$$[CO_2] = \frac{[H^+]^2 \cdot \Sigma CO_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1 \cdot K_2} (mol/l) \quad \cdots④$$

$$[HCO_3^-] = \frac{[H^+] \cdot K_1 \cdot \Sigma CO_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1 \cdot K_2} (mol/l) \quad \cdots⑤$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot \Sigma CO_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1 \cdot K_2} (mol/l) \quad \cdots⑥$$

このようにして計算された値から，遊離二酸化炭素については，mg/kg，mmol/kg，HCO_3^-，CO_3^{2-}については mg/kg，mval をそれぞれ計算し，イオン表に記入する．0.1 mg/kg 未満の成分については，その値を近縁の化学種に加算するか，あるいは無視することは SO_4^{2-} の場合と同様である．

試料が，フェノールフタレイン指示薬に対して酸性で，遊離 CO_2 および CO_3^{2-} イオンを現地で滴定した場合には，次の式から，CO_3^{2-} 濃度(mol/l)を計算する．

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2 \times [HCO_3^-]}{[H^+]} \quad \cdots⑦$$

この結果，0.1 mg/kg 未満の値を得た場合にはその値を近縁の化学種に加算するか，あるいは無視する．試料がフェノールフタレイン指示薬に対してアルカリ性であって，CO_3^{2-}，HCO_3^- を滴定法により現地で定量した場合は遊離二酸化炭素について次によりその濃度を計算する．

$$[CO_2] = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_1} \quad \cdots⑧$$

その結果，0.1 mg/kg 未満の計算値を得た場合には，その値を近縁の溶存化学種に加算するか，あるいは無視する．遊離 CO_2，HCO_3^-，CO_3^{2-} を滴定法により分離定量した場合は，その定量値を用いてもよい．メチルオレンジ酸性の試料については遊離鉱酸について注意しなければならない．

(4) 遊離硫化水素，硫化水素イオンおよび硫化物イオン

総硫化水素 ΣH_2S の定量値（mol/l）は，次の解離平衡式により，遊離硫化水素濃度 $[H_2S]$，硫化水素イオン濃度 $[HS^-]$ および硫化物イオン濃度 $[S^{2-}]$ を計算する．

$$\Sigma H_2S = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad \cdots①$$

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \quad \cdots②$$

$$\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = K_1 \quad \cdots③$$

K_1 は H_2S の第一解離定数であって，9.1×10^{-8} である．$[H^+]$ は現地における pH の測定値から pH $= -\log [H^+]$ として求めるか，酸性泉の場合には 4.2.5 16)(1)の定量値から計算する．

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \quad \cdots④$$

$$\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = K_2 \quad \cdots⑤$$

K_2 は H_2S の第二解離定数であって 1.2×10^{-15} である．

①，②，③，④および⑤から，

$$[H_2S] = \frac{[H^+]^2 \cdot \Sigma H_2S}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1 \cdot K_2} \quad \cdots⑥$$

$$[HS^-] = \frac{[H^+]K_1 \cdot \Sigma H_2S}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1 \cdot K_2} \quad \cdots⑦$$

$$[S^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot \Sigma H_2S}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1 \cdot K_2} \quad \cdots⑧$$

上式から求めた mol/l 単位の成分濃度について，遊離 H_2S については，mg/kg，mol/kg の値を求め，HS^- および S^{2-} についてはそれぞれ mg/kg，mval 値を計算し，イオン表に記入する．平衡式から分配された計算値が 0.1 mg/kg 未満となった場合には，その値を近縁の溶存化学種に加算するか，あるいは無視する．

【注解】

1) 分析表の構成およびイオン表の構成は従来の構成法を踏襲し，文献と同じ様式でまとめられている．ここでよく問題となるのは，陰陽イオンの mval 値はどの程度で一致してなくてはならないかという点であるが，ごく常識的にみて陰陽イオンの mval 値は 3～5％程度の差を一応の目安と考えてよいであろう．また分析値は，実数 4 けた以内，小数点 2 位までとあり，分析法として，重量法，容量法，比色法，比濁法などそれぞれ誤差の大きさが違うので，たとえば Cl^- を滴定法で求めれば 4 けた記載してもよいであろうが，Na を炎光法で定量した場合 4 けたは無理であるといった点は分析者の判断にまかせて差し支えないといえよう．

2) この計算の基礎としては，旧鉱泉中分析法の弱酸の解離定数の値が根拠になっている．

たとえば $S_2O_3^{2-}$ は $H_2S_2O_3$ の解離定数 K_1，

$$H_2S_2O_3 \rightleftarrows H^+ HS_2O_3^- \quad K_1 = 1 \times 10^{-2}$$

が根拠になって，pH 2 以上のときは $S_2O_3^{2-}$ として表示するように決められている．以下，H_3PO_4，$HAsO_2$，H_2SiO_3，HBO_2 すべて同じ考え方で，優勢なイオン種を表示するという具合に決めてある．よく問題となるのは，アルカリ性で，たとえば，pH 9.7 未満ではメタケイ酸は H_2SiO_3 として表示はするが，実際は $HSiO_3^-$ がかなりの部分を占め，これが陰陽両 m val 値の差にかなり影響することもあり得る．さらに HCO_3^-，CO_3^{2-} を滴定で求めたとき，アルカリ性では H_2SiO_3，HBO_2 などの弱酸のアルカリ塩の寄与も大きいこともあり，陰陽 m val 値が合わないこともあり得る．しかし，ここでいう弱電解質の表示はあくまで約束あって，実情にそぐわない面も出てくるが，これはやむを得ないことであろう．

もう一つの問題は，温泉法との関係で，温泉法では弱酸はメタケイ酸（H_2SiO_3），メタホウ酸(HBO_2)をさしているのであって，$HSiO_3^-$ や BO_2^- ではないという議論がある．しかし，温泉法では成分の解離とか表示についてはふれていないこと，昭和 23 年の公布であって，旧鉱泉分析指針が制定される以前の判断であるので，いわゆる ΣH_2SiO_3，ΣHBO_2 を対象としていると解釈するほうが妥当のように思われる．

3) 旧鉱泉分析法指針に記載されている解離定数が採用されている．

7) Garder, A.M., Chan, J.T., Roach, J.A.G., Ragelis, E.P.：Biochem. Biophys. Res. Commun., 55, 1377 (1973)
8) Yamamoto, H., Yoshimura, H.：Chem. Pharm. Bull., 21, 2237 (1973)
9) Yoshida, S., Nakamura, A.：食衛誌, 18, 387～388 (1977)
10) 樫本　隆, 宮田秀明, 高山幸司, 尾垣淳治：福岡医誌, 78, 145 (1987)
11) Kunita, N., Hori, S., Obana, H., Otake, T.：Environmental Health Prespective, 59, 79 (1985)
12) Mio, T., Sumino, K., Mizutani, T.：Chem. Pharm. Bull., 24, 1958 (1976)

1)　ガスクロマトグラフィー（ピークパターン法）による定量[1]

〔**試　薬**〕 ①　ガスクロマトグラフィー用カラム充塡剤：固定相担体[2]――ガスクロム Q またはクロモソルブ W（いずれも AW-DMCS または AW-HMDS）

固定相液体[3]―― i）2% QF-1, ii）2% SE-30, iii）2% OV-1, iv）2% DC-200, v）2% OV-17, vi）2% DEGS+0.5%H_3PO_4

②　PCB 標準溶液：塩素含量のそれぞれ定まっている PCB 標準品をヘキサンに溶解し，1～10 μg/m*l* 溶液とする．必要に応じて適宜混合して標準溶液とする[4]．

〔**装　置**〕 ①　電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ

〔**試験操作**〕

ガスクロマトグラフィーの条件

カラム：ガラスカラム(200 cm×2～4 mm)
温度：カラム 180°，検出器 200～210°[5]
キャリヤーガス：N_2，30 m*l*/min[6]

定　性：試験溶液につき，いずれか 2 種以上のカラムを用いてガスクロマトグラフィーを行い，ガスクロマトグラムを得る．

ついで各 PCB 標準溶液を適宜組み合わせることによって，試験溶液のガスクロマトグラムのパターンにもっとも似たパターンを示す標準溶液の混液を調製する．試料中の PCB の種類は試験溶液のガスクロマトグラムにもっともよく類似したピークパターンを示す標準溶液を構成する PCB 標準品の種類と，その構成比から判定する．

定　量：定性試験から得られたガスクロマトグラムにもっとも似たパターンを示すように，PCB 標準溶液を混合する．

この混合標準溶液を数段階に希釈し，ガスクロマトグラフィーを行い，全ピーク高の和と濃度とから検量線を作成する．

試験溶液から得られたガスクロマトグラムの全ピーク高の和を検量線に照らして，試験溶液中の PCB 濃度を求め，ついで試料中の濃度に換算する[7]．

【**注解**】 1)　試料から得られる PCB のガスクロマトグラムパターンに類似のクロマトグラムパターンを各 PCB 標準溶液を適宜組み合わせて作製し，その全ピーク高の和を比較する．実際の試料にあっては，PCB パターンを完全に合わせ得るのは，単一汚染でしかもその汚染源に近い場合に限られる．したがって，生物代謝等により不規則に一部成分が減少した場合などは，その定量化に問題が生じる．よってこれらの試料は係数法で定量することが望ましい．

2)　80/100 メッシュまたは 100/120 メッシュのものを使用する．

3)　一般的に 2% OV-I が最も良く用いられている．

4)　**図 I** に 1.95% QF-I+1.5% OV-17 カラムにおける PCB 標準品のガスクロマトグラムを示す（文献 1）．

5)　^{63}N を放射線源とする電子捕獲型検出器を使用する場合は 250～280° にすると検出器の汚れがおさえられる．

6)　N_2 流量はガスクロマトグラフの機種やカラムの径により 20～50 m*l*/min の間で適宜選択する．

7)　PCB の各標準品および有機塩素系殺虫剤のガスクロマトグラムを**図 II～V** に示す（文献 2）．これらを参考にしてガスクロマトグラフの操作条件を設定する．

文　献

1)　PCB 分析研究班（厚生省）(1971)
2)　樫本　隆：食品衛生研究, 22, 747 (1972)
3)　Amour, J., Burke, J.A.：J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 53, 761～768 (1970)
4)　Holden, A.V.：J. Chromatogr., 44, 481 (1969)

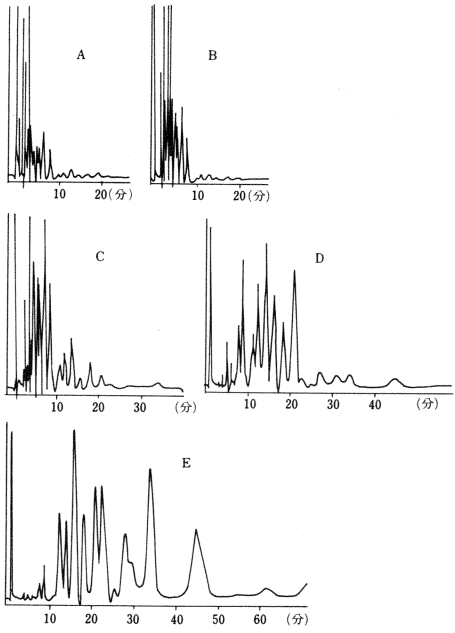


図 I　PCB のガスクロマトグラム
カラム：1.95 % QF-1+1.5% OV-17　　カラム温度：180°
A：カネクロール-200 5 ng　　B：カネクロール-300 5 ng
C：カネクロール-400 5 ng　　C：カネクロール-500 5 ng
E：カネクロール-600 5 ng

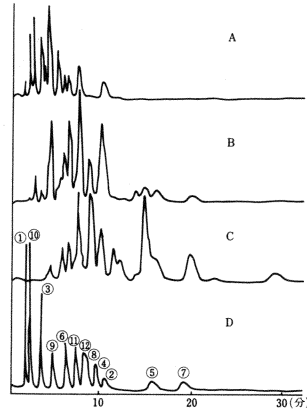


図 II　PCB と有機塩素系殺虫剤のガスクロマトグラム
カラム：2% DEGS-0.2% H_3PO_4　　カラム温度：190°
A：カネクロール-400 2 ng
B：カネクロール-500 2 ng
C：カネクロール-600 2 ng
D：有機塩素系殺虫剤各 0.05 ng
① α-BHC　② β-BHC　③ γ-BHC
④ δ-BHC　⑤ p,p'-DDT　⑥ p,p'-DDE
⑦ p,p'-DDD　⑧ o,p'-DDT　⑨ o,p'-DDE
⑩ アルドリン　⑪ ディルドリン
⑫ エンドリン（図Vまで同じ）

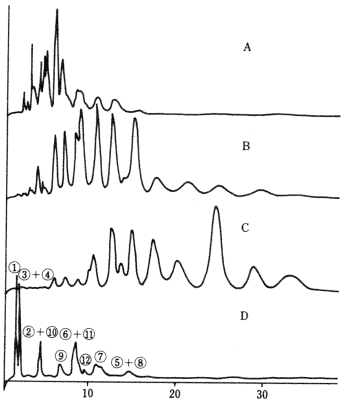


図 III　PCB と有機塩素系殺虫剤のガスクロマトグラム
カラム：2% DC-200　　カラム温度：190°
A：カネクロール-400 5 ng　B：カネクロール-500 5 ng
C：カネクロール-600 5 ng
D：有機塩素系殺虫剤各 0.1 ng

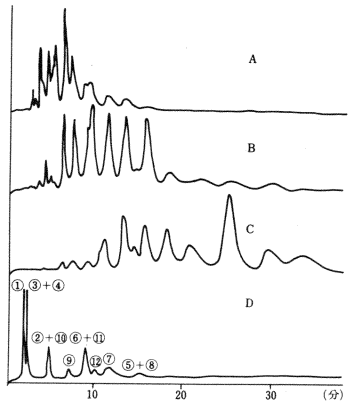


図 IV　PCB および有機塩素系殺虫剤のガスクロマトグラム
カラム：OV-1　　カラム温度：190°
A：カネクロール-400 5 ng　B：カネクロール-500 5 ng
C：カネクロール-600 5 ng
D：有機塩素系殺虫剤各 0.1 ng

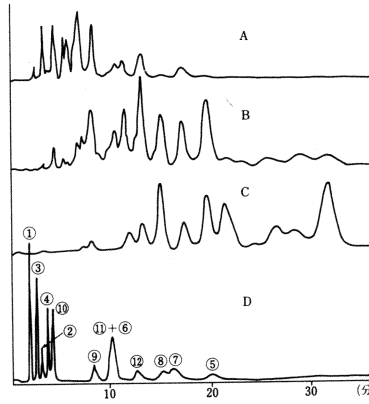


図 V　PCB および有機塩素系殺虫剤のガスクロマトグラム
カラム：OV-17　　カラム温度：190°
A：カネクロール-400　2 ng
B：カネクロール-500　2 ng
C：カネクロール-600　2 ng
D：有機塩素系殺虫剤各　0.05 ng

---

2)　ガスクロマトグラフィー（係数法）による定量[1]

〔**試　薬**〕　①　PCB 混合標準溶液(係数法用)：塩素含量のそれぞれ定まっている PCB 標準品(KC-300, KC-400, KC-500, KC-600)を 100 mg ずつ別々の容器にはかりとり，ヘキサンに溶かして 100.0 m*l* とする．ついでこれらの溶液 2.5 m*l* ずつを混合し，ヘキサンを加えて 100.0 m*l* とする．この液 1.0 m*l* をヘキサンで 100 倍に希釈し，これを PCB 混合標準溶液とする．本液は PCB 混合標準物 1 mg/liter を含む．

②　カラム充塡剤：0.5～5% OV-1 または OV-17[2]，その他は 1) ピークパターン法に準ずる．

〔**試験操作**〕　PCB 混合標準溶液の適量(1～10 μl)をとり，ガスクロマトグラフィー[3]を行い，得られたクロマトグラムのパターンから**図 1.2.1-2** または**図 1.2.1-3** のクロマトグラムに従ってピーク番号ごとにピーク高（H_1mm）を読みとる．

試験溶液の適量をとり[4]，PCB 混合標準溶液と同一条件でガスクロマトグラフィーを行い，ピーク番号ごとにピーク高（H_2mm）を読みとる．

〔**測定値の算出**〕　①　計算にあたっては，**表 1.2.1-1** または**表 1.2.1-2** の CB_0(%)[5] の値を用いる．

②　PCB の混合標準溶液で読んだピーク高(H_1 mm)から，K 値[6] をピーク番号ごとに次式で算出する．

$$K=\frac{CB_0}{H_1}$$

③　試験溶液で読んだ各ピーク高（H_2mm）から，CB をピーク番号ごとに求める．

$$CB=K\times H_2$$

④　試験溶液中の PCB 濃度は次式によって算出する[7][8]．

$$\text{PCB(mg/liter)}=\frac{A}{B}\times\frac{C}{D}$$

A：PCB 混合標準溶液の注入量（μl）
B：試験溶液の注入量（μl）
C：試験の全 CB
D：PCB 混合標準溶液の全 CB_0(%)

出法を用いれば，妨害されず，溶媒抽出によって感度も上昇する．

(1) 原子吸光光度法による定量[1)]

直接法はTOA・MIBK法に比較して，低感度であるが，簡便な方法である．

(1)-1 総クロム

i) 直 接 法[2)]

〔試　薬〕 ① 燃料および助燃ガス：1.1.6 原子吸光光度法〔試薬〕①に同じ．

② Cr 標準溶液：二クロム酸カリウム($K_2Cr_2O_7$) 2.828 g を水に溶かして 1000 ml とし保存溶液とする．用時これを 0.1 mol/l H_2SO_4 で 100 倍にうすめる．

Cr 標準溶液 1 ml = 10 μg Cr

〔試験溶液の調製〕 試料の適量(200～500 ml) を分解フラスコにとり，2.4.1.2 1)(1) に従って操作し，SO_3 の白煙が発生して，液の色が微黄～無色になるまで加熱し，試料を分解する．冷後 10 mol/l NaOH 溶液で中和したのち，1 mol/l H_2SO_4 5 ml および水を加えて 50 ml とし，これを試験溶液とする．別に，水を用いて同様に操作し，これを空試験溶液とする．

〔試験操作〕 1.1.6 原子吸光光度法〔試験操作〕によって試験する．

ii) TOA·MIBK による抽出法[3)]

〔試　薬〕 ① TOA·MIBK 溶液：トリオクチルアミン 3 ml を MIBK に溶かして 100 ml とする．

② Cr 標準溶液：1.1.6 原子吸光光度法に同じ．

〔試験溶液の調製〕 4.1.4.3 19)(1)-1 に従って処理した溶液 50 mlを10 mol/l NaOH 溶液で中和したのち 1 mol/l H_2SO_4 10 ml および 0.3% $KMnO_4$ 溶液数滴を加えて煮沸し，液の赤紫色が消えたときは，さらに 0.3% $KMnO_4$ 溶液を滴加し，5 分間煮沸しても赤紫色が持続するまでこの操作を繰り返す．冷後，水を加えて 100 ml とし，これを試験溶液とする．別に水を用いて同様に処理し，これを空試験溶液とする．

〔試験操作〕 試験溶液 100 ml (Cr として 0.01～0.1 mg を含む) および空試験溶液 100 ml をとり，40%$(NH_4)_2SO_4$ 溶液[4)] 20 ml，1 mol/l H_2SO_4 10 ml および水を加えて 200 ml とし分液漏斗に移す．これに TOA·MIBK 溶液 20 ml を加えて 5 分間振り混ぜたのち，MIBK 層を分取する．MIBK 層について波長 357.9 nm において原子吸光光度法によって，吸光度を測定する．別に，Cr 標準溶液 0，1～10 ml を段階的にとり，40%$(NH_4)_2SO_4$ 溶液 20 ml，1 mol/l H_2SO_4 20 ml および水を加えて 200 ml とし分液漏斗に移す．以下，試験溶液と同様に操作し，吸光度を測定する．この値より検量線を作成し，これより試料中の Cr 量を求める．

(1)-2 6価クロム[4)]

〔試　薬〕 4.1.4.3 19)(1)-1-ii) に同じ．

〔試験溶液の調製〕 試料の適量 (Cr として 0.01～0.1 mg を含む) を，2 mol/l NaOH 溶液または 1 mol/l H_2SO_4 を用いて中和し，さらに 1 mol/l H_2SO_4 10 ml および水を加えて 100 ml とし，これを試験溶液とする．別に水を用いて空試験溶液とする．

〔試験操作〕 試験溶液 100 ml および空試験溶液 100 ml をとり，以下，4.1.4.3 19)(1)-1-ii) に従って試験する．

【注解】

1) Cr の溶媒抽出法は直接法より感度が高いので同時に共存する金属の妨害を除くことができる．

クロムの原子吸光光度法には，比較的問題が多い．すなわち，空気・アセチレンフレームでは，多燃料フレームにすると感度は上昇するが，精度は低下し，鉄，ニッケルなどの共存成分による干渉も著しくなる．少燃料フレームでは，これと逆に，感度はかなり低下するが，再現性は向上し，共存成分による干渉も小さくなる．Na_2SO_4，二硫酸カリウム(ピロ硫酸カリウム $K_2S_2O_7$)，二フッ化水素アンモニウム(NH_4F・HF)などの干渉抑制剤を 1% 程度添加すると，より良好な結果が得られる．なお，酸化窒素・アセチレンフレームでは共存物による干渉はずっと小さくなる．

フレーム中のクロム原子は一様ではないので，バーナーを上下させて，最適位置を求めておくとよい．

2) 直接法で実施する場合，共存元素の干渉抑制剤として 1% Na_2SO_4 を添加すれば，Fe は Cr(10 μg) の 1000 倍量，Mn，Ni，Al などは 100 倍量の抑制が可能である．また，Fe を多量含むときはクペロンで抽出除去する．試験溶液の調製で，H_2SO_4 を加えるので検量線の作成に用いる Cr 標準液として〔試薬〕の項に記載したように同濃度の H_2SO_4 を加えたものを使用する．

3) 詳細は飲料水 4.1.1.3 31)(1)を参照．

4) 6価クロムは，クロム酸または二クロム酸イオンとして存在し，特に後者は還元されやすいので，試料採取後速やかに試験する．

本操作においては発色させる場合に硫酸酸性にしなければならない．しかし，このとき酸化されやすい成分(還元性物質)が共存すると Cr^{6+} と反応し，$Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ に還元されるので負の誤差を生じたり，ときには全く定量できないことになる．同様に，着色した試料の場合も精度のよい測定は困難である．

このような場合，試料 500 ml 以下の一定量をとり，少量の硫酸鉄(Ⅲ)アンモニウム $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 溶液を加えたのち，アンモニア水 (1：1) を加えて微アルカリ性とし，煮沸，熟成させる．Cr^{3+} を共沈している $Fe(OH)_3$ をろ別後，ろ液中 Cr^{6+} (CrO_4^{2-}) を原子吸光光度法によって定量する．

(2) ジフェニルカルバジド法による定量[1)]

本法は高感度であるが，操作が煩雑である．微量定量を目的とする場合は本法に従うとよい．

(2)-1 総クロム

〔試　薬〕 4.1.1.3 31)(3)に同じ．

〔試験溶液の調製〕[2)] 試料の適量(200～500 ml)を分解フラスコにとり，2.4.1.2 1)(1)に従って操作し，SO_3 の白煙が発生して，液の色が微黄～無色になるまで加熱分解し，これを試験溶液とする．

〔試験操作〕 4.1.1.3 31)(3)〔吸光度測定用試験溶液および標準溶液の調製〕〔試験操作〕と同様に試験する．

(2)-2 6価クロム[3)]

〔試　薬〕 4.1.4.3 19)(2)-1 総クロムに同じ．

〔試験溶液の調製〕[4)] 試料の適量 (Cr として 0.005～0.1 mg を含む) を 2 mol/l NaOH 溶液または 1 mol/l H_2SO_4 を用いて中和し，さらに 1 mol/l H_2SO_4 10 ml および水

では，6価クロムはグループ1（ヒトに対して発がん性が認められているもの）に，3価クロムはグループ3（ヒトに対して発がん性ありとして分類できないもの）に分類されている．

環境中のクロムの存在量は，地殻平均で100 mg/kg，河川水で0～0.1 μg/l，海水で0.04～0.07 μg/l，大気中で0.01～0.05 μg/m³，穀類で0.07 μg/g，牛乳で0.013 μg/gである．

クロムの毒性などについては，2.4.1.4　2）を参照．

---

(1) 原子吸光光度法による定量[1)2)]

試料中にFeなどの妨害物質が多量に存在するとき，本法は便利である．

(1)-1　総クロム[3)]

〔試　薬〕 ① TOA・MIBK溶液：トリオクチルアミン3 ml をMIBKに溶かして100 ml とする．

② Cr標準溶液：1.1.6原子吸光光度法〔試薬〕②標準溶液に従って調製する．

〔試験溶液の調製〕 試料の適量（200～500 ml）を分解フラスコにとり，2.4.1.2 1)(1)に従って操作し，SO_3の白煙が発生して，液の色が微黄～無色になるまで加熱分解する．この溶液50 ml を10 mol/l　NaOH溶液で中和したのち，1 mol/l H_2SO_4 10 ml および0.3％$KMnO_4$溶液数滴を加えて煮沸し，液の赤紫色が消えたときはさらに0.3％$KMnO_4$溶液を滴加し，5分間煮沸しても赤紫色が持続するまでこの操作を繰り返す．

冷後，水を加えて100.0 ml とし，これを試験溶液とする．別に水を用いて同様に処理しこれを空試験溶液とする．

〔試験操作〕 試験溶液100 ml（Crとして0.01～0.1 mgを含む）および空試験溶液100 ml をとり，40％$(NH_4)_2SO_4$溶液20 ml[4)]，1 mol/l H_2SO_4 10 ml および水を加えて200 ml とし分液漏斗に移す．これにTOA・MIBK溶液20 ml を加えて5分間振り混ぜたのち，MIBK層を分取する[5)]．MIBK層について波長357.9 nmにおいて原子吸光光度法によって吸光度を測定する．別に，Cr標準溶液 0.1～10 ml を段階的にとり，40％$(NH_4)_2SO_4$溶液20 ml，1 mol/l H_2SO_4 20 ml および水を加えて200 ml とし分液漏斗に移す．以下，試験溶液と同様に操作し，吸光度を測定する．この値より検量線を作成し，これより試料中のCr量を求める．

(1)-2　6価クロム

〔試　薬〕 4.1.1.3 31)(1)-1に同じ．

〔試験溶液の調製〕 試料の適量（Crとして0.01～0.1 mgを含む）を2 mol/l NaOH溶液または1 mol/l H_2SO_4を用いて中和し，さらに1 mol/l H_2SO_4 10 ml および水を加えて100 ml とし，これを試験溶液とする．別に水を用いて空試験溶液とする．

〔試験操作〕 試験溶液100 ml および空試験溶液100 ml をとり，以下，4.1.1.3 31)(1)-1総クロムに従って試験する．

【注解】

1) 本法は，H_2SO_4酸性で$KMnO_4$によりCr^{6+}に酸化し，これにTOA・MIBK溶液を加えて抽出した溶液を，フレーム・原子吸光光度法により波長357.9 nmにおける吸光度を測定し，定量する方法である．Crの直接法による原子吸光光度法では鉄，マンガン，ニッケル，銀などによって妨害を受けやすいが，溶媒抽出法は直接法より感度が高く，共存する金属の妨害を防ぐことができる．溶媒抽出法にはTOA・MIBKを始めDDTC・MIBK，APDC・MIBK，アセチルアセトン法などがある．各方法には抽出時のpH調整，試薬の安定性，操作時間の点において難点がある．しかし，TOA法は比較的問題が少なく，操作が簡易である．

2) 本法はCrを$KMnO_4$溶液でCr^{6+}に酸化したのち，TOA・MIBKを加えてCr^{6+}とTOAとの錯体を生成させ，この錯体を抽出し原子吸光光度法を行う．Fe^{2+}は妨害を示すが$KMnO_4$による酸化でFe^{3+}となり影響がなくなる．また，直接法では妨害を示すMn, Ni, Ag, Co, Al, Pb, Mg, Cd, Cu, Hg, Znなどの影響を受けない．

抽出は0.05～2.5 mol/l のH_2SO_4濃度で，Crは1回の抽出でほぼ100％回収される．しかし，時間の経過とともに有機相から水相に抽出されたCr^{6+}が移行するため回収率が低下する．抽出の振とう操作後の分液漏斗の放置時間は短くし，水相を速やかに除く．

NO_3^- 300 mg/l 以上の共存では負の妨害を示すので，硫酸−硝酸処理に際してはHNO_3を十分に除去するため，SO_3の白煙が生ずるまで加熱する．しかし，NO_3^-や有機物が少ない飲料水などでは，この硫酸−硝酸処理を省略することができる．

3) 本法を用いた場合の河川水へのCr^{3+}やCr^{6+}の各1 mg/l の添加実験では，回収率98～106％，変動係数3.8％(n＝5)また，汚濁河川水やメッキ工場排水を用いた場合においても100％前後の回収率が示され，Fe 2000 mg/l，Al 4000 mg/l 濃度で共存しても影響を認めない．

4) TOAとクロムのキレートの抽出効率をよくするために塩析剤として加える．これはまた，MIBK層の分離を速やかにする．

5) MIBK層が白濁している場合は，40％$(NH_4)_2SO_4$溶液20 ml を加えて混ぜMIBK層を洗浄する．

---

(2) ICP/質量分析法による定量[1)～3)]

本法は低濃度にCrを含む試料を簡便に定量できる．ICP発光分光分析法による定量は衛生試験法・注解1990，付．追補(1995)に記載してある．

〔試　薬〕 Cr標準溶液[4)]：1.1.7〔試薬〕④ 標準原液を0.5 mol/l HNO_3で希釈し調製する．

〔試験溶液の調製〕 試料100 ml（Crとして0.0001～0.01 mgを含む）をビーカーにとりHNO_3 3 ml を加えて約70 ml になるまで煮沸し，冷後，水を加えて100 ml にし試験溶液とする．水を用いて同様に処理し，これを空試験溶液とする．

〔試験操作〕 1.1.7　ICP/質量分析法に従って操作する．質量数（m/z）50あるいは53のイオンカウント値を測定する．

内標準法を用いるときは，〔試験溶液の調製〕で100 ml にする前にSc溶液(1 μg/ml)あるいはCo溶液（1 μg/ml)1 ml を加える．この場合，質量数(m/z) 50あるいは53と同時に45(Sc)あるいは59(Co)のイオンカウント値を測定し，CrとScあるいはCoのイオンカウント値の比を求める．

【注解】

1) 塩濃度が高く検量線法が適用できない試料は，1.1.7 ICP/質量分析法〔試験操作〕⑤ 標準添加法を用いるとよい．

2) Cr は Ar プラズマ中では 95％以上イオン化されるが，主同位体は Ar，C，Cl，S 起因の分子イオンの影響を受けるので，Cr 測定の際は Cl や S がベースとなる化合物の共存は避けるべきで，有機物の濃度が高いときは注意が必要である．低濃度の測定を行うときはシールドトーチシステムを用いるとよい．

3) 本法で要求される ICP/質量分析装置の検出限界は，0.01 ng/ml である．

4) Cr は多くの酸に溶解し，溶解したのちは希硝酸中で最も安定で，保存容器はプラスチック，ガラスどちらでもよい．

(3) ジフェニルカルバジド法による定量[1]

ジフェニルカルバジドによる吸光光度法は原子吸光光度法に比べて操作ははん雑であるが，感度は高い．

(3)-1 総クロムの定量

〔試　薬〕① ジフェニルカルバジド溶液：ジフェニルカルバジド 1 g にアセトン 50 ml を加えて溶かし，水を加えて 100 ml とする[2]．

② $Na_4P_2O_7$ 溶液：$Na_4P_2O_7$ 3 g または $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ 5 g を水に溶かして 100 ml とする．

③ Fe標準溶液：$Fe(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24\,H_2O$ 8.634 g に 1 mol/l H_2SO_4 5 ml および水 100 ml を加えて溶かし，水を加えて全量を 1000 ml とし Fe 標準溶液とする．

Fe 標準溶液 1 ml = 1000 μg Fe

④ Cr 標準溶液：$K_2Cr_2O_7$ 1.132 g に 10％ NaOH 溶液 1 滴および水 500 ml を加えて溶かし，水を加えて 1000 ml とし保存溶液とする．保存溶液 10.0 ml をとり，0.1 mol/l NH_2SO_4 を加えて 1000 ml とし，Cr 標準溶液とする．用時調製する．

Cr 標準溶液 1 ml = 4 μg Cr

〔試験溶液の調製〕[3] 試料の適量(50～200 ml)をフラスコにとり，50％(v/v) H_2SO_4 2.5 ml および 1.3％ Na_2SO_3 溶液 1 ml を加えて 10 分間放置したのち，ガラス玉数個を加えて煮沸し，SO_3 の白煙が出はじめて，さらに 15 分間加熱し，水を加えて 50 ml とし，これを試験溶液とする．別に水を用いて同様に操作し，これを空試験溶液とする．

〔吸光度測定用試験溶液および標準溶液の調製〕① 吸光度測定用試験溶液：試料 50 ml をビーカーにとり，10％ NaOH 溶液または 1 mol/l H_2SO_4 を滴加し，pH メーターを用いて中和したのち，1 mol/l H_2SO_4 10 ml および 0.3％ $KMnO_4$ 溶液数滴を加えて煮沸する．＊液の赤紫色が消えたときは 0.3％ $KMnO_4$ 溶液をさらに滴加し煮沸して赤紫色が消えないようになるまでこの操作を繰り返す．冷後これに 10％尿素溶液 10 ml[4] を加え激しくかき混ぜながら 10％ $NaNO_2$ 溶液を滴加して過量の $KMnO_4$ を分解する[5]．冷後水を加えて全量を 1000 ml とする．

② 吸光度測定用標準溶液：Cr 標準溶液 50 ml をビーカーにとり，0.3％ $KMnO_4$ 溶液数滴を加え煮沸する．以下上記①の＊印以下と同様に操作し，$NaNO_2$ 溶液を滴加して過量の $KMnO_4$ を分解したのち，冷後 0.1 mol/l H_2SO_4 を加えて，全量を 100.0 ml とする．用時調製する．

吸光度測定用 Cr 標準溶液 1 ml = 2 μg Cr

〔試験操作〕

吸光度測定用試験溶液中の Fe の測定：吸光度測定用試験溶液について，1.1.6 により Fe 濃度 a(μg/ml)を測定する．

吸光度測定用試験溶液中の Fe の濃度が 50 μg/ml 以下の場合の測定：吸光度測定用試験溶液 V ml (20～40 ml)，吸光度測定用 Cr 標準溶液 20.0 ml および 0.1 mol/l H_2SO_4 20.0 ml をそれぞれ 3 本の 50 ml 比色管にとり，＊それぞれに $Na_4P_2O_7$ 溶液 2 ml[6]，ジフェニルカルバジド溶液 0.5 ml[7] および 0.1 mol/l H_2SO_4 を加えて 50.0 ml とし，5 分間放置したのち[8]，547 nm 付近の吸光極大波長における吸光度 A，A_s および A_o を測定する．

別に吸光度測定用試験溶液 V ml に $Na_4P_2O_7$ 溶液 2 ml および 0.1 mol/l H_2SO_4 を加えて 50.0 ml とした溶液の吸光度 A_b を測定する．対照液には 0.1 mol/l H_2SO_4 を用いる．

吸光度測定用試験溶液中のFe濃度aが50 μg/ml以上の場合の測定[9]：吸光度測定用試験溶液 V ml (20～40 ml)，吸光度測定用 Cr 標準溶液 20.0 ml に Fe 標準溶液 $a \times V/1000$ ml[10] を加えた溶液，および 0.1 mol/l H_2SO_4 20 ml に Fe 標準溶液 $a \times V/1000$ ml を加えた溶液をそれぞれ 3 本の比色管にとり，前項の＊印以下と同様に操作し吸光度 A，A_s および A_o を測定する．別に吸光度測定用試験溶液 V ml に 0.1 mol/l H_2SO_4 を加えて 50.0 ml とした溶液の吸光度 A_b を測定する．

$$Cr(\mu g/ml) = 40 \times \frac{A - A_b}{A_s - A_o} \times \frac{2}{V}$$

(3)-2 6価クロムの定量[11][12]

〔試　薬〕4.1.1.3 31)(3)-1〔試薬〕に同じ．

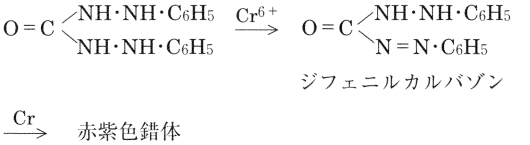
〔試験溶液の調製〕試料[13]の適量（Cr として 0.002～0.04 mg を含む）をとり，これに 1 mol/l H_2SO_4 10 ml および水を加えて 100 ml とし，これを試験溶液とする．

〔試験操作〕[14] 試験溶液 40 ml をとり，液温を 15℃ に保ち，$Na_4P_2O_7$ 溶液 2 ml，ジフェニルカルバジド溶液 1 ml を加え，さらに 1 mol/l H_2SO_4 1 ml および水を加えて 50 ml とする．約 5 分間放置後，547 nm 付近の吸光極大波長における吸光度を測定する．

別に Cr 標準溶液 0.1～20 ml を段階的にとり，1 mol/l H_2SO_4 4 ml および水を加えて，約 40 ml とし，液温を 15℃ に保ち，以下試験溶液と同様に操作する．

【注解】

1) Cr の吸光光度法は一般にジフェニルカルバジド法が用いられ，Cr^{6+} と反応し，赤紫色を呈する．ジフェニルカルバジドが Cr^{6+} によってジフェニルカルバゾンに酸化され，同時に生じる Cr^{3+} (Cr^{2+}) がこれとキレート化合物を生成するといわれるが，詳細な反応機構は明らかでない．



ジフェニルカルバゾン

$\xrightarrow{Cr}$ 赤紫色錯体

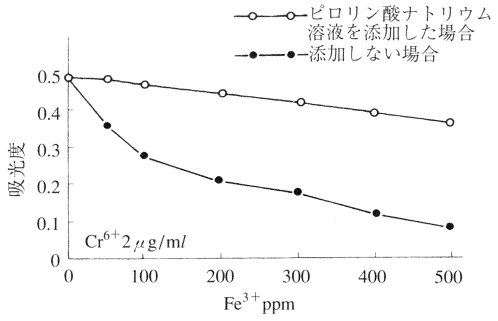


図 I　Cr^{6+}の定量におよぼすFe^{3+}の影響とピロリン酸ナトリウム添加の効果

本法は0.1 mol/*l* H_2SO_4濃度（最高の発色を示す．添加するH_2SO_4量に注意する）に調製した試験溶液に$KMnO_4$溶液を加えて$Cr^{3+} \longrightarrow Cr^{6+}$としたのち，過剰の$KMnO_4$は尿素溶液，$NaNO_2$溶液で分解し，次いで$Na_4P_2O_7$溶液（Fe 50 mg/*l* までの影響を防ぐ），ジフェニルカルバジド溶液を加えて呈色させ，吸光度を測定する．試験溶液中のFeの共存が50 mg/*l* 以上の場合は，Cr標準系列に相当するFe量を加えて発色させる．

本法の主な妨害金属はMo^{6+}，Hg^{+}，Hg^{2+}，V^{5+}，Fe^{3+}でMo^{6+}は紫色を呈するが，2 mg/*l* までは影響がなく，Hg^{+}，Hg^{2+}はCl^{-}の存在で防止でき，V^{5+}は赤褐色に呈色するが，Crの10倍量以下では発色後約15分で退色するので，そのあとに測定すればよい．Fe^{3+}は黄褐色の錯体を生じ吸光度を低下させるため$Na_4P_2O_7$を添加しているが，多量のFeの混在下では$Na_4P_2O_7$を添加してもCrの吸光度が低下するので，クペロンでFeを抽出除去する方法もある．この抽出法を用いると多量のMo，V，Cuなども同時に除去できる．

2）試薬は分解しやすいので冷暗所に貯える．

3）有機物などを多量に含む試料を分解する方法として，硫酸-硝酸法以外に過酸化水素法があるが，これらは有機物の分解とともにCr^{6+}はCr^{3+}に還元される．

本法は主として飲料水を対象とし，多量の有機物質などの還元性物質を含まないものとして，不溶性塩を溶かし，塩化クロミルCrO_2Cl_2としての損失を避けるため$Cr^{6+} \longrightarrow Cr^{3+}$とし，濃縮して試験溶液とする．

分解に要する時間は50分前後，回収率は100％に近く良好である．

4）あとで加える$NaNO_2$溶液の過剰量を分解するために，添加しておく．

5）Cr^{6+}を還元しないよう少量ずつ，激しく振り混ぜながら滴加する．

10％$NaNO_2$溶液のかわりに，5％NaN_3溶液を用いてもよい．この場合尿素を加えずに熱時NaN_3溶液を1滴ずつ加え，$KMnO_4$の色を消失させる．次いで5分間煮沸し過量のNaN_3を分解する．

6）**図 I** に示すように$Na_4P_2O_7$を添加しない場合はFe濃度に応じて吸光度の明らかな低下がみられる．$Na_4P_2O_7$添加の場合は50 μg/m*l* 程度まではFeをマスクする効果が見られるが，50 μg/m*l* 以上ではマスクの効果が十分でない．なお$Na_4P_2O_7$の添加は吸光度に影響を与えない．

7）呈色液添加後ただちに振り混ぜる．呈色液中のアセトンによってCrの一部が還元され，低値を示すといわれる．

8）直射日光を避け，なるべく暗所におく．

9）Fe濃度が50 μg/m*l* 以上になると，$Na_4P_2O_7$溶液を添加しても，その妨害を防ぐことはできない．

この場合には吸光度測定用試験溶液と同量のFe量を吸光度測定用Cr標準溶液に添加して発色させ，Feの影響を相殺する手段をとる．

10）吸光度測定用試験溶液V m*l* 中のFe量は$a \times V$ μgである．

Fe標準溶液のFe濃度は1000 μg/m*l* であるから，この$a \times V/1000$ m*l* をとって吸光度測定用Cr標準溶液に加えれば，吸光度測定用試験溶液と同じFe濃度の吸光度測定用Cr標準溶液が得られる．

11）Cr^{6+}の定量は，Cr^{6+}が容易にCr^{3+}に変化するので試料をただちに呈色操作するか，あるいはTOA・MIBK抽出を実施する．水中の微量Cr^{6+}を定量する場合は$Fe_2(SO_4)_3$・$(NH_4)_2SO_4$による共沈法によって共存するCr^{3+}を除去し，次いで残ったCr^{6+}についてあらためて$FeSO_4$・$(NH_4)_2SO_4$による共沈法を用いて濃縮して，Crを定量し，これをCr^{6+}の値とする．試料にCr^{3+}を含有しない場合はただちに$FeSO_4$・$(NH_4)_2SO_4$による共沈法を行う．

12）Fe^{2+}，SO_3^{2-}，S^{2-}，有機物などの還元性物質が含まれているときは，操作中の酸性化によりCr^{6+}がCr^{3+}に変化するため測定できない．

また，試料中のCr^{6+}の変化を防ぐため，微アルカリ性(pH約10)とした場合は，いったん中和して1 mol/*l* H_2SO_4を添加する．

13）水道法に基づく水質基準に関する省令の検査方法および日本水道協会：上水試験方法では，Cr^{6+}を測定する場合，濁りや残留塩素がある以外は試料の前処理は実施せず，ただちに，ジフェニルカルバジド溶液を加え呈色させ波長540 nm付近で吸光度を測定している．

14）試料に濁りがある場合，遠心するか，グラスフィルターでろ過する．

32）モリブデン

(1) ICP/質量分析法による定量[1)-3)]

本法は低濃度にMoを含む試料を簡便に定量できる．ICP発光分光分析法による定量は衛生試験法・注解1990，付.追補(1995)に記載してある．

〔試　薬〕 Mo標準溶液[4)]：1.1.7 ICP/質量分析法〔試薬〕④ 標準原液を0.5 mol/*l* HNO_3で希釈し調製する．

〔試験溶液の調製〕 4.1.1.3 31)(2)に従って試験する．

〔試験操作〕 1.1.7 ICP/質量分析法に従って操作する．質量数(m/z)95あるいは97のイオンカウント値を測定する．

内標準法を用いるときは，〔試験溶液の調製〕で100 m*l* にする前にY溶液(1 μg/m*l*)あるいはIn溶液（1 μg/m*l*）1 m*l* を加える．この場合，質量数（m/z）95あるいは97と同時に89(Y)あるいは115(In)のイオンカウント値を測定し，MoとYあるいはInのイオンカウント値の比を求める．

【注解】

1）塩濃度が高い試料で検量線法が適用できない場合は，1.1.7 ICP/質量分析法〔試験操作〕⑤標準添加法を用いるとよい．

4.4 空気試験法

本試験法は，種々の環境における空気ならびに空気に関連した物理的，化学的あるいは生物学的諸条件を試験し，衛生化学的良否の判断をするために必要な資料を得ることを目的とする[1)]．

本試験法の対象とする空気環境は，以下のように分類される．

1．生活環境

1）普通室内環境[2)]：住宅，事務所，学校，病院，宿泊施設，映画館，店舗，集会所，そのほか人が日常生活をする屋内ならびにそれに準じる場所の環境．

2）大気環境[3)]：屋外の自然環境．

3）作業環境[4)]：工場，事業場，坑道，倉庫，そのほかヒトが作業し労働する場所の環境．

4）排出源[5)]：空気環境を汚染する原因として，工場，事業場，燃料焼却炉，自動車などから排出される排煙あるいは排ガスがある．

【注解】

1）空気試験法を実施するに当たっては，空気が常に流動的な試験対象であることを考慮し，繰り返し実験を行うことが望ましい．また，データは平均値ではなく，個々のデータを併記することが望ましい．

2）普通室内空気の判定基準として，従来から日本薬学会協定衛生試験法に衛生化学的標準として掲載されていたものを**表 I** に，建築物における衛生的環境の確保に関する法律（通称ビル衛生管理法）によるものを**表 II** に，また，学校保健法の学校環境衛生基準によるものを**表 III** に示す．

① **表 I** による室内空気の判定項目のうち，汚染条件判定項目は原則として CO_2，じんあいおよび細菌とし，そのほか必要に応じて試験した項目を参考とする．各種試験項目の成績は，それぞれ測定値を該当する項目の判定基準表（**表 I**）に照らして，それが A，B，C，D および E のいずれの階級に属するかにより，5：4：3：2：1 の割合で評価し，採点して表示する．n 個の試験項目それぞれの A 階級の得点を満点（t_1，t_2……t_n）としたとき，各種試験項目の得点を t'_1，t'_2……t'_n とすれば，総合得点率は $100\times(t'_1+t'_2+\cdots\cdots+t'_n)/(t_1+t_2+\cdots\cdots+t_n)$ として算出される．衛生上，適ないし不適の判定は，得られた総合得点率が 85 以上，84～75，74～65 を適（それぞれ優，良，可）とし，64 以下を不適とする．

なお，**表 I** の温度条件の判定に関する詳細は，衛生試験法・注解 1990，付．追補（1995）を参照．

② 揮発性有機化学物質による室内空気汚染による健康被害（シックビル症候群，シックハウス症候群，化学物質過敏症）が社会的に問題となっている．厚生労働省では，この問題に対応するため「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」を設置し，1997 年にホルムアルデヒドの室内空気汚染濃度に関する指針値を策定して以降，次々と可能性のある化学物質について検討した結果，2002 年までに合計 13 物質と総揮発性有機化合物（TVOC）について指針値が策定された．それらの化合物名と室内濃度指針値（30 分間平均値）を以下に示す．ホルムアルデヒド 0.1 mg/m^3，トルエン 0.26 mg/m^3，キシレン 0.87 mg/m^3，パラジクロロベンゼン 0.24 mg/m^3，エチルベンゼン 3.8 mg/m^3，スチレン 0.22 mg/m^3，クロルピリホス 0.001 mg/m^3，フタル酸ジ-*n*-ブチル 0.22 mg/m^3，テトラデカン 0.33 mg/m^3，フタル酸ジ-2-エチルヘキシル 0.12 mg/m^3，ダイアジノン 0.00029 mg/m^3，アセトアルデヒド 0.048 mg/m^3，フェノブカルブ 0.038 mg/m^3，総揮発性有機化合物 0.4 mg/m^3．なお，WHO の室内濃度指針値も 0.1 mg/m^3 でわが国と同じである（文献 1）．

3）① 環境基本法による大気汚染の環境基準および緊急時を**表 IV** に記す．これらの環境基準は，すべてヒトの健康を保護する見地から定められたものである．また，気象状況の影響などにより大気の汚染が著しくなった場合を緊急時といい，一般緊急時と重大緊急時の二段階になっている．

一般緊急時の汚染レベルに達したときは，都道府県知事は，その事態を一般に周知させるとともに，ばい煙排出者，自動車使用者に対して，ばい煙の排出量の減少または自動車の運行の自主的制限について協力を要請しなければならない．また，重大緊急時の汚染レベルに達したときは，ばい煙排出者に対して，ばい煙の排出量の減少について命令を発動（公安委員会に対する道路交通法上の処置要請を含む）しなければならない．

② 有害大気汚染物質は，ある暴露量以下では健康影響が起こらないとされる物質，すなわち閾値のある物質と，微量であってもがんを発生させる可能性が否定できず，閾値がない物質の二つに大別できる．閾値のある物質については，物質の有害性に関する各種の知見からヒトに対して影響を起こさない最大の量（無毒性量）を求め，それに基づいて大気環境基準を定めることが適切である．他方，閾値のない物質については，暴露量から予測される健康リスクが十分低い場合については，実質的には安全とみなすことができるという考え方に基づいてリスクレベルを設定し，そのレベルに相当する環境目標値を定めることが適切である．

大気汚染防止法の改正後の第 2 条第 9 項に規定する長期毒性を有する有害大気汚染物質は，長期毒性を有することや大気汚染の原因となり得ることを科学的に明らかにすることは実際上困難なことが多いが，四つの選定基準（大気汚染防止法の規制対象物質（**表 V**）および主として短期暴露による健康影響が問題とされる物質を除く）のいずれかに該当する物質として選定する．選定された 234 種の物質は，行政において物質の有害性，大気環境濃度などに関する基礎的情報の収集整理に努めるとともに，事業者などは自主的に排出抑制に努めることが期待される．

有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質の選定基準（文献 2）：

ⅰ）国際がん研究機関，日本産業衛生学会，米国産業専門家会議，米国環境保護庁が行っている発がん性の観点からの分類に該当する物質で，大気を汚染する可能性がある物質（ただし，物の燃焼などにより非意図的に生成される物質以外であり，年間生産量が 1000 t 未満かつ大気中からの検出例のない物質は除く）．

ⅱ）ドイツの大気質管理技術規則の対象物質，オランダの排出基準設定物質，米国の大気浄化法で排出基準設定またはする予定の物質および WHO 欧州地域事務局が大気質ガイドライン改訂作業の対象物質〔ただし書きはⅰ）と同じ〕．

表 I　普通室内空気試験成績判定基準表

試験項目			季節	成績表示区分 A	B	C	D	E
温度条件	気温(℃)		夏（冷房の場合）	24～25 (25～26)	26 23	27 22～21	28 20	＞29 ＜19
			春　秋	22～24	25 21	26 20	27 19	＞28 ＜18
			冬	22～23	24 21～20	25 19	26 18	＞27 ＜17
	気湿(%)			50～60	61～65 49～45	66～70 44～40	71～80 39～30	＞81 ＜29
	気動(m/sec)		夏	0.40～0.50	0.51～0.74 0.39～0.25	0.75～1.09 0.24～0.10	1.10～1.49 0.09～0.04	＞1.56 ＜0.03
			春　秋	0.30～0.40	0.41～0.57 0.29～0.17	0.58～0.82 0.16～0.08	0.83～1.15 0.07～0.03	＞1.16 ＜0.02
			冬	0.20～0.30	0.31～0.45 0.19～0.12	0.46～0.65 0.11～0.06	0.66～0.99 0.05～0.02	＞1.00 ＜0.01
	カタ冷却力		乾	6.0～7.0	7.1～9.0 5.9～5.0	9.1～11.0 4.9～3.5	11.1～12.9 3.4～2.1	＞13.0 ＜2.0
			湿	18.0～19.0	19.1～20.9 17.9～15.1	21.0～24.9 15.0～12.1	25.0～29.9 12.0～9.1	＞30.0 ＜9.0
	感覚温度	℃	夏	22	23 21～20	24 19	25 18	＞26 ＜17
			春　秋	20～21	22 19	23 18	24 17	＞25 ＜11
			冬	19	20 18	21 17	22 16	＞23 ＜15
汚染条件	二酸化炭素(%)	普通の場合		＜0.069	0.070～0.099	0.100～0.139	0.140～0.199	＞0.200
		再循環式機械換気実施の場合		＜0.099	0.100～0.139	0.140～0.199	0.200～0.249	＞0.250
		無煙突暖房の場合（主としてガス,石油ストーブ）		＜0.099	0.100～0.199	0.200～0.349	0.350～0.449	＞0.450
	浮遊粒子状物質（mg／m³）			＜0.09	0.1～0.29	0.3～0.9	1.0～1.9	＞2.0
	細菌数（落下法5分間露出）			＜29	30～74	75～149	150～299	＞300

温度(気温，感覚温度)の実測値が小数点以下の端数の場合は，4捨5入した値で判定する．

表 II　ビル衛生管理法による環境基準

⑴　浮遊粉じんの量	空気 1 m³ につき 0.15 mg 以下(粒径 10 μm 以下のものについて)
⑵　一酸化炭素の含有率	10 ppm(厚生省令で定める特別の事情がある建築物にあっては，厚生省令で定める数値 20 ppm)以下
⑶　二酸化炭素の含有率	1000 ppm 以下
⑷　温　　度	①　17 ℃ 以上 28 ℃ 以下 ②　居室における温度を外気の温度より低くする場合は，その差を著しくしないこと
⑸　相対湿度	40 % 以上 70 % 以下
⑹　気　　流	0.5 m/sec 以下

iii）毒物および劇物取締法，化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)，労働安全衛生法，水質汚濁防止法，高圧ガス取締法により規制されている物質で，大気を汚染する可能性のある物質〔ただし書きはⅰ)と同じ〕．

iv）その他の科学的知見などにより，大気を経由してヒトへの健康影響の可能性がある物質(国際がん研究機関で2B以上，日本産業衛生学会で第2群B以上，米国産業専門家会議でA2以上および米国環境保護庁でB2以上に分類されている物質

表 III 学校保健法による学校環境衛生の基準

検査項目	検査事項		場所	条件	判定基準
照度および照明環境	照度		教室,図書閲覧室		200～750 ルクス (最大照度：最小照度 = 10：1 以下**)
			(板書,図書閲覧作業*)		300～1500 ルクス (最大照度：最小照度 = 10：1 以下**)
			(机上面)	コンピュータ設置,ワープロ，ディスプレーなど使用	500～1000 ルクス (画面などに反射や影が映らないこと)
			(テレビ,ディスプレー画面)		100～500 ルクス(垂直面照度)
騒音環境および騒音レベル	騒音レベル		教室(生徒在室)	閉窓時	中央値　50 デシベル以下が望ましい
				開窓時	中央値　55 デシベル以下が望ましい
				いかなる時も	上限値　65 デシベル以下が望ましい
教室などの空気環境	温熱および空気清浄度***	ア）温度	教室(授業中)	冬期	10 ℃ 以上，18～20 ℃ が望ましい
				夏期	30 ℃ 以下，25～28 ℃ が望ましい
		イ）相対湿度			30～80 % が望ましい
		ウ）二酸化炭素			1500 ppm(0.15 %)以下が望ましい
		エ）気流		人工換気	0.5 m/秒以下が望ましい
		オ）一酸化炭素			10 ppm(0.001 %)以下が望ましい
		カ）浮遊粉じん			0.10 mg/m^3 以下が望ましい
		キ）落下細菌		1 教室 3 点以上測定，5 分露出	平均 10 コロニー以下が望ましい
		ク）輻射熱			黒球温度計と乾球温度計の差 5 ℃ 未満が望ましい
	ホルムアルデヒドおよび揮発性有機化合物	ア）ホルムアルデヒド	普通教室,音楽室,図工室,コンピュータ教室,体育館(授業を行う時間帯，授業が行われている時は通常の授業時と同様の状態で，児童のいない時は窓を閉めた状態で採取する)	夏期に行うことが望ましい	100 μg/m^3(0.08 ppm)以下であること
		イ）トルエン			260 μg/m^3(0.07 ppm)以下であること
		ウ）キシレン			870 μg/m^3(0.20 ppm)以下であること
		エ）パラジクロロベンゼン			240 μm/m^3(0.04 ppm)以下であること
	換気	換気回数	教室(幼稚園,小学校)	40 人在室,容積 180 m^3	2.2 回/時以上
			(中学校)		3.2 回/時以上
			(高等学校など)		4.4 回/時以上

* 局部照明で照度を得てもよい.
** やむを得ない場合でも 20：1 を超えない.
*** 自然環境ではア)～ウ)の事項について検査を行い，必要に応じてエ)～ク)を行う．人工的環境ではア)～ク)について行う.

で，わが国の大気中で問題となる可能性のある物質，地方公共団体が条令により大気中への排出を規制している物質，米国環境保護庁が自動車関連有害大気汚染物質として検討している物質などで，自動車から排出されると考えられる物質，化学物質安全性総点検調査の結果のうちで大気を経由してヒトの健康影響の可能性のある物質).

以上の要件に該当する物質とする.

③ 有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質リスト(234 種)の中から，有害性の程度やわが国の大気環境の状況などに鑑み，健康リスクがある程度高いと考えられる物質を優先取組物質として 22 種選定した〔アクリロニトリル，アセトアルデヒド，塩化ビニルモノマー，クロロホルム，クロロメチルメチルエーテル，酸化エチレン，1,2-ジクロロエタン，ジクロロメタン，水銀およびその化合物，タルク(アスベスト様繊維を含むもの)，ダイオキシン類，テトラクロロエチレン，トリクロロエチレン，ニッケル化合物，ヒ素およびその化合物，1,3-ブタジエン，ベリリウムおよびその化合物，ベンゼン，ベンゾ[α]ピレン，ホルムアルデヒド，マンガンおよびその化合物，6 価クロム化合物〕.

優先取組物質の選定基準(文献 3)：

ｉ）一般環境または工場などの周辺環境において，オランダの大気環境目標値，米国環境保護庁の発がん性評価による 10^{-5} 生涯リスク相当の濃度または WHO 欧州事務局の一般環境大気質ガイドラインの 1/10 の値，および日本産業衛生学会または

表 IV　大気汚染に係る環境基準および緊急時

	環境基準	一般緊急時	重大緊急時
二酸化硫黄	1時間値の1日平均値が0.04 ppm以下であり，かつ，1時間値が0.1 ppm以下であること	0.2 ppm以上3時間継続 0.3 ppm以上2時間継続 0.5 ppm以上に達したとき 48時間平均値が0.15 ppm以上に達したとき	0.5 ppm以上3時間継続 0.7 ppm以上2時間継続
浮遊粒子状物質	1時間値の1日平均値が0.10 mg/m³以下であり，かつ，1時間値が0.20 mg/m³以下であること	2 mg/m³以上2時間継続	3 mg/m³以上3時間継続
二酸化窒素	1時間値の1日平均値が0.04～0.06 ppm以下であること	0.5 ppm以上に達したとき	1 ppm以上に達したとき
光化学オキシダント	1時間値が0.06 ppm以下であること	0.12 ppm以上に達したとき	0.4 ppm以上に達したとき
一酸化炭素	1時間値の1日平均値が10 ppm以下であり，かつ，1時間値の8時間平均値が20 ppm以下であること	30 ppm以上に達したとき	50 ppm以上に達したとき

表 V　大気汚染防止法における排出基準・指定物質抑制基準など

		許容限度
ばい煙（排出基準）	1. 硫黄酸化物	$q = K \times 10^{-3} H_e^2$ q ：硫黄酸化物の許容排出量(m³N/h) K ：地域別の常数 H_e：有効煙突高さ（排煙の吹き上げ効果による補正を行った排出口の高さ)(m)
	2. ばいじん	0.03～0.5 g/m³N 発生施設の種類および規模ごとに定められている．
	3. 有害物質	
	⑴ Cd	1.0 mg/m³N
	⑵ Cl_2	30 mg/m³N
	⑶ HCl	80 mg/m³N
	⑷ F_2, HF, SiF_4	フッ素として1～20 mg/m³N 発生施設の種類ごとに定められている．
	⑸ Pb	10～30 mg/m³N
	⑹ 窒素酸化物	発生施設の種類，規模，新設・既設の別ごとに定められている(省略)．
粉じん		排出基準ではなく構造・使用・管理基準が設定されている(省略)．

指定物質　抑制基準が設定されている．(1997年8月)

1. ベンゼン	新設	施設の種類および規模ごとに	50～ 600 mg/m³N
	既設	施設の種類および規模ごとに	100～1500 mg/m³N
2. トリクロロエチレン	新設	施設の種類ごとに	150～ 300 mg/m³N
	既設	施設の種類ごとに	300～ 500 mg/m³N
3. テトラクロロエチレン	新設	施設の設備ごとに	150～ 300 mg/m³N
	既設	施設の設備ごとに	300～ 500 mg/m³N
4. ダイオキシン類			
製鉄用電気炉	新設	0.5 ng-TEQ/m³N	
	既設	5 ng-TEQ/m³N	
廃棄物焼却炉	新設	施設の規模ごとに	0.1～5 ng-TEQ/m³N
	既設	施設の規模ごとに	1～10 ng-TEQ/m³N

米国産業専門家会議の許容濃度の1/1000の値のいずれかを超える濃度で検出されている物質およびこれらの物質に準じると考えられるダイオキシン類．

ii）国際がん研究機関で1に分類されている物質であって，わが国の大気環境から検出されていることおよびわが国における生産・使用の状況からみて検出される可能性のあること．

以上の要件のいずれかに該当する物質とする．

これらの物質については，行政において物質の有害性，大気

表 VI 優先取組有害大気汚染物質の発がん性評価と大気環境基準など

物質名	国際がん研究機関の発がん性評価	大気環境基準など(μg/m³)（ダイオキシン類：pg-TEQ/m³）		
		EPA 10^{-5}	WHO 欧州事務局	環境省
アクリロニトリル	2B	0.1	0.5*1	−
アセトアルデヒド	2B	5	−	−
塩化ビニルモノマー	1	−	10*1	−
クロロホルム	2B	0.4	−	−
1,2-ジクロロエタン	2B	0.4	700	−
ジクロロメタン	2B	20	3000	−
ダイオキシン類	2A	−	−	0.6
テトラクロロエチレン	2A	−	250*2	200
トリクロロエチレン	2A	−	23*1,2	200
1,3-ブタジエン	2A	0.04	−	−
ベンゼン	1	1	1.7*1,2	3
ベンゾ[a]ピレン	2A	−	0.00011*1,2	−
ホルムアルデヒド	2A	0.8	100	−
ニッケル化合物	1	0.042	0.026*1	−
ヒ素およびその化合物	1	0.0023	0.0067*1,2	−
ベリリウムおよびその化合物	1	0.0042	−	−
マンガンおよびその化合物	−	−	0.15*2	−
6価クロム化合物	1	0.00083	0.00025*1	−

国際がん研究機関の発がん性評価の1は，ヒトに対して発がん性を示すこと，2はヒトに対して発がん性を示す可能性のある(2A：可能性高い，2B：可能性低い)ことを表す．WHO 欧州事務局欄はガイドライン値を示し，*1 は EPA(米国環境保護庁)のユニットリスク 10^{-5} レベル換算値，また，*2 は WHO 欧州事務局の改訂ガイドライン値(1996 年)である．

表 VII 室内空気汚染物質の発生源

発生源	汚染源
建築設備関係	
冷却塔	真菌，細菌
ガス・石油式開放型燃焼器具	一酸化炭素，二酸化炭素，窒素酸化物，二酸化硫黄，アルデヒド類
石炭式開放型燃焼器具	同上＋粉じん
薪炊式開放型燃焼器具	同上＋有機化合物
イオン式空気清浄器	オゾン
コピー機	同上
加湿器	真菌，細菌
内装仕上げ材関係	
パーティクルボード	ホルムアルデヒド
天井タイル	同上＋アスベスト
塗料	非メタン系揮発性有機化合物，気化水銀，ホルムアルデヒド，真菌，細菌，ダニ，粉じん
コンクリート	ラドン
石こうボード	同上
居住者の活動関係	
ヒト・動物の代謝	真菌，細菌，ウィルス，アレルゲン，アンモニア，有機ガス
清掃（掃除機）	粉じん，真菌，細菌
清掃（洗剤）	有機化合物
殺虫剤	同上
喫煙	粉塵，一酸化炭素，窒素酸化物，ホルムアルデヒド，シアン化合物，放射性元素，有機化合物ほか
趣味，工作	有機化合物，粉じん，アスベスト
土　壌	ラドン，レジオネラ菌ほか

環境濃度，発生源などについて体系的に詳細な調査を行うほか，事業者に対して排出抑制技術の情報などの提供に努め，事業者の自主的排出抑制努力を促進する．

これら22種の優先取組物質のうち，わが国の大気環境基準が設定(2001年4月)されているのは4種(テトラクロロエチレン，トリクロロエチレン，ベンゼン，ジクロロメタン)であり，またダイオキシン類は大気環境指針値(1997年9月)が示された．18種の物質について国際がん研究機構の発がん性評価，米国環境保護庁(EPA)のリスクユニット10^{-5}レベルおよびWHO欧州事務局のガイドライン(EPA 10^{-5}レベル換算値)とともにわが国環境省の大気環境基準などを**表 VI**に示す(文献4)．

4) 作業環境の空気汚染は，5000種類以上の化学物質により生じるが，それらによる労働災害の防止のための危険防止基準の確立やその防止に関する総合的な対策を推進することにより労働者の安全と健康を確保する目的で労働安全衛生法(1972年)が制定された．この法律に基づいた作業環境測定の結果から，当該単位作業所の作業環境管理の良否を評価する指標として，有害物質の管理濃度がある．また，日本産業衛生学会が毎年勧告している許容濃度があり，労働者の有害物質による健康障害を予防するために，労働環境空気中の有害物質の濃度を評価するための判断基準となっている．この許容濃度は，労働者が1日8時間労働するとして，連日有害物質に暴露される場合に，空気中の有害物質の濃度が許容濃度以下であれば，個人ごとに異なる感受性などを考慮してもほとんどの労働者に健康上の悪影響が見られないと判断される濃度である(文献5～7)．

この許容濃度の値は，各物質測定項目の〔注解〕で記述する．なお，米国では産業専門家会議(American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH)が同様の勧告値を出している．

5) ① 室内については，タバコ煙，調理用のコンロやオーブン，暖房機，加湿器，事務機器，パーティクルボード，セメントボード，その他の建材からの汚染ガスなど，室内空気の質を決定する重要な発生源がある(**表 VII**，文献8)．

② 大気汚染防止法で定められている排出基準を**表 V**に示す．表中の硫黄酸化物とは，燃料その他の物質の燃焼に伴い発生する硫黄酸化物をいい，物質の合成，分解その他の化学的処理に伴って発生するSO_2やSO_3は特定物質として区別される．また，表中のばいじんは，燃料その他の物の燃焼または熱源としての電気の使用に伴い発生するものをいい，物質の破砕，選別その他の機械的処理または堆積に伴い発生する粒子状物質は粉じんとして区別される．

なお，ばい煙については**表 V**に見られるように全国一律の排出基準が制定されているが，そのうちのばいじんと有害物質については，都道府県は必要のあるとき(ヒトの健康を保護し，または生活環境を保全することが十分でないと認められる区域があるとき)は，条例で一律基準よりも厳しい上乗せ排出基準を設定することができるようになっている．

③ ダイオキシン類は，ヒトをはじめ自然界の生物の生殖(内分泌)機能をかく乱する物質の一つであり，塩素原子を含む有機化合物から生成される．その摂取は，食品からが大部分(97％)であり，わが国ではそのうち62％が魚介類からといわれている．

ダイオキシンの耐用一日摂取量(TDI)は，1998年のWHO専門家会合で従来の10 pg–TEQ(毒性等量)/kg/日から1～4 pg–TEQ/kg/日に変更され，わが国でも厚生労働省と環境省が共同で見直し作業を行い，1999年に当面のTDIを4 pg–TEQ/kg/日とした．一方，大気中の環境基準は，1997年9月に0.8 pg–TEQ/m^3Nに設定されたが，1999年12月の環境省告示第68号で0.6 pg–TEQ/m^3Nとさらに厳しい基準となり，2000年1月15日より実施されている．また，ダイオキシン類の発生寄与率の高い廃棄物焼却施設等に対しても2002年12月から厳しい排出ガスの基準が適用されており，その基準値は規模により異なるが，たとえば大型の4 t/h以上の焼却能力の炉に対しては，新設炉では0.1 ng–TEQ/m^3N，既設炉では1 ng–TEQ/m^3Nの排出基準が定められている．

文　献

1) 厚生労働省医薬局審査管理課化学物質安全対策室：シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会中間報告書―第8回～第9回のまとめについて，2002年2月
2) 大気環境学会：大気環境学会誌，32，11(1997)
3) 大気環境学会：大気環境学会誌，32，12，15(1997)
4) 環境庁：環境庁報道発表資料，1998.7.16
5) 桜井治彦：産業医学活動マニュアル，p.429，医学書院(1994)
6) 市川　勇，松村年郎：衛生化学，43，162(1997)
7) 日本産業衛生学会：産業衛生学雑誌，毎年第4号
8) 池田耕一：室内空気汚染のメカニズム，鹿島出版(1992)

4.4.1 試料採取法[1)]

【注解】

1) 大気環境：環境中のガス状物質を測定する場合の試料採取は，ヒトが通常生活し呼吸する面の高さで行うようにする．通常地上1.5 m以上10 m以下の高さで行う．また，試料採取点は，周辺の建物や樹木による吹き溜まりや乱気流の発生のない通気性のよい場所にする．

浮遊粒子状物質を採取する場合は，地上からの土砂の巻き上げなどによる影響を排除するため地上3～10 mの高さで行う．

測定点の水平配置は目的によりさまざまである．たとえば，ある特定汚染源の影響を調べるときは，その汚染源を中心にして同心円を描き，中心からの放射線と同心円との交点上に測定点を設定する．一般の大気汚染を調べる際には，特定の汚染源の影響を受けない，その地域の代表的試料を採取できる地点を選ぶ．

室内環境：普通室内環境，作業室内環境などがある．例として作業環境をあげると，測定基準が厚生労働省告示大46号(昭和51年，昭和63年一部改定)に定められており，それによると，① 採取点は地上50～150 cmとする．② 1作業場所5点以上で採取する．③ 作業が定常的に行われている時間帯において，10分以上の平均値が得られるような採取法で採取する，などとなっている．実際のやり方としては，作業場所を，3 m四方のmeshに分割してmeshの交点で試料を採取する．

また，作業環境内のガスや粉じんの濃度分布は，時間および空間のいずれに対しても対数正規分布をするので，ある時間帯の，あるいは1作業場所内の平均濃度を求めるときは，算術平均でなく，幾何平均を求めるほうがよい．以上の諸点は，普通室内環境の試料採取の場合でも同様である．

排出源：主として煙道，煙突その他の排出口から試料を採取する場合である．JISに詳細に規定されており，JIS K 0095排ガス試料採取法，JIS Z 8808排ガス中のダスト濃度の測定方法は必読すべきである．ガス状物質の試料採取の留意点は，① 煙道の曲がり角では，垂直断面のガス濃度が不均一になるので避けるなど，なるべく代表的試料が採取できるように注意する．② 水分が採取装置の途中で凝縮すると，水溶性のガスの損失をきたし，誤差を生じるので，導管部分を試料の露点以上に加

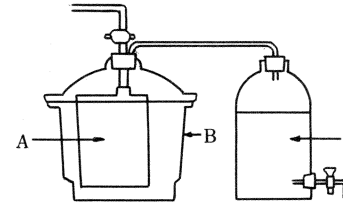
環境大気，室内空気，排出源排ガスいずれにも適用できる．

〔装置および器具〕 ① 採気バッグ：合成樹脂製で目的成分を吸着しないバッグを用いる[2]．

〔操　作〕 ① 環境大気：測定場所において，ポンプを用いて試料空気をバッグに送入するか，図4.4.1-12のようにバックをデシケーターに入れ，ポンプで吸引して採取する[3]．通常このうちの一定量を用いて定量操作を行うので，試料採取量を測定しないことが多い．

② 室内空気：①に同じ．

③ 排出源：①に同じ．ポンプを使用できない場合は，図4.4.1-12のような方法で水置換びんを用いて採取する．



A：採気バッグ
B：デシケータ
C：水置換びん

図 4.4.1-12　採気バッグによる試料採取の一例

【注解】 1) 10～30 literの試料が採取できるので，多目的の試料採取に適用できる．

2) テドラーバッグ，マイラーバッグなどの名称で市販されている．使用前に目的成分を吸着しないことを確認しておく．通常は，標準ガスをバッグに導入し，経時的にその濃度変化を調べて，濃度の減少がほとんどみられないようなバッグを用いる．

3) バッグを気密容器に収納して，バッグの採取口のみ外気に通じ，気密容器をポンプまたは水置換によって減圧にしてゆくと，容器内のバッグはそれに応じて膨張して外気をバッグ内に取り込む．この方法を用いれば，ポンプを通過することによる試料ガス成分の変化を防ぐことができる．

(3) 冷却採取，濃縮法[1]

主として炭化水素類，有機溶媒などガスクロマトグラフィによって分析される試料の採取に用いる．

大量の試料を採取することができるので，大気中の微量有機物質の定量をする場合などに適する．また，濃縮法は，採気びんや採気バッグに採取した試料の濃縮にも用いられる．

〔装置および器具〕 ① 採取用U字管：図4.4.1-13に示すようなU字管に20～50メッシュのけいそう土耐火レンガ粒あるいはガラス粒などを充填する[2]．

② 濃縮管：図4.4.1-14に示すようなU字管に60メッシュのけいそう土耐火レンガ粒(C-22)あるいはガラス粒などを充填するか，各論に指定する充填剤を充填する[3]．

〔操　作〕 ① 環境大気：図4.4.1-15のように装置を組み，採取用U字管を液体酸素あるいはドライアイス・アセトンなどで冷却しながら[4]，毎分約10 literの速度で試料空気を通じる[5]．

ついで，図4.4.1-16のように採取用U字管と

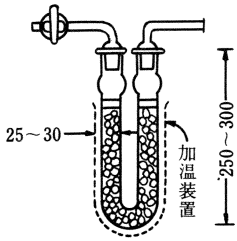
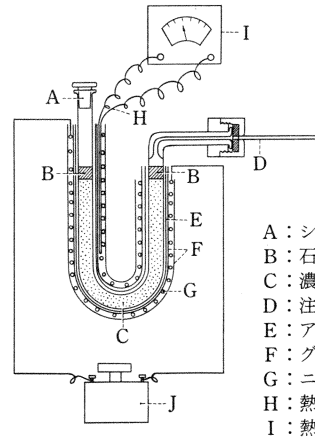
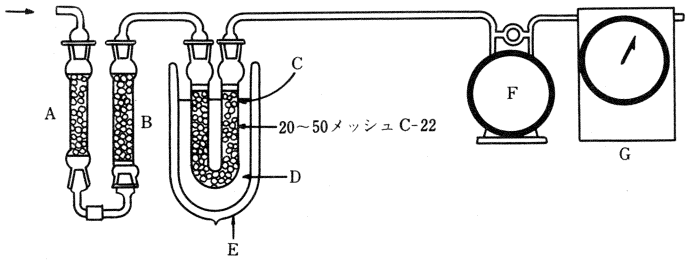


図 4.4.1-13　採取用U字管（単位：mm）



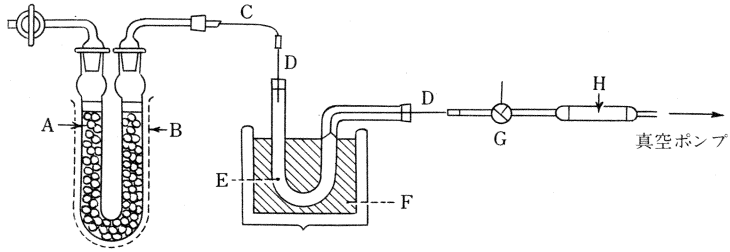
A：シリコンゴムせん
B：石英ウール
C：濃縮管用充填剤
D：注射針
E：アルミ箔
F：グラスファイバーテープ
G：ニクロム線
H：熱電対
I：熱電対温度計
J：変圧器

図 4.4.1-14　濃　縮　管



A：ソーダライム管　　E：デュワーびん
B：炭酸カリウム管　　F：ポンプ
C：採取用U字管　　G：ガスメーター
D：液体 O_2

図 4.4.1-15　冷却採取法



A：採取用U字管　　E：濃縮管
B：加温装置　　F：液体 O_2
C：連結管　　G：三方コック
D, D′：注射針　　H：活性炭

図 4.4.1-16　濃縮操作

濃縮管を連結し，濃縮用U字管を液体酸素あるいはドライアイス・アセトンなどで冷却し，採取用U字管を加熱して真空ポンプで吸引し，採取用U字管内の試料を濃縮管に移しかえたのち，濃縮管のDの注射針をはずし，濃縮管の注射針D′の先端をシリコンゴムにさして密閉する．

② 採気びん，採気バッグに採取した試料の濃縮：①の採取用U字管のかわりに試料を採取した採気びんもしくは採気バッグを連結し，以下①と同様に操作する．特に注意を要する場合は各論に示す．

【注解】 1) 有機物質による大気汚染を測定する場合の試料採取に適している．

2) 採取用U字管の充てん剤は目的によって異なる．一般的には全く吸着効果のないガラス粒とか，吸着作用のあるけいそう土レンガ粒などが用いられる．ガラス粒と液体酸素の組合せでは沸点 −50° 以上のものが捕集され，ガラス粒，ドライアイス・アセトンの組合せでは沸点 100° 以上のものが捕集される．

したがって，比較的高沸点の試料を対象とするときは，ガラス粒のほうがあとの追い出しがやりやすい．吸着作用のあるけいそう土レンガ粒と液体酸素の組合せは −103° 以上の沸点を持つ炭化水素すべてをほぼ完全に捕集できるので，大気中の全炭化水素を測定しようといった場合の試料採取に適している．また，けいそう土レンガ粒とドライアイス・アセトンの組合せでは C_4 以上の炭化水素が捕集される．

3) 濃縮管は，一たん採取用U 字管に捕集した試料あるいは採気びんや採気バッグに採取した試料をガスクロマトグラフに導入するための濃縮操作に用いられる．

充てん剤としては一般にはけいそう土レンガ粒が用いられるが，ガスクロマトグラフのカラム充塡剤と同じものを充塡する場合もあり，目的により異なる．詳細は各

論に指定する．

4)　冷却剤と得られる温度は次の通りである．

ドライアイス・アセトン	−78°
液体酸素	−183°
液体窒素	−196°

このうち，最も頻用されるのは液体酸素である．冷却能力は液体窒素のほうが大きいし，取り扱いも容易であるが，試料空気中の酸素も凝縮するのですぐ目詰りを起こす．

5)　試料中の水分およびCO_2は，液体酸素の温度で氷とドライアイスになり，いずれも目詰まりの原因となる．あらかじめソーダライムとK_2CO_3で水分とCO_2を除去した試料を採取する．

酸性有機物，たとえばフェノール類は，ソーダライムとK_2CO_3に捕集されてしまうので，この方法は使用できない．

毎分 10 liter 以下の速度であれば，ほとんどの炭化水素を損失なく捕集することが可能である（けいそう土レンガ粒，液体酸素の組合せの場合）．毎分 10 liter 以上になるとエタン，エチレンの捕集効率が低下する．

（4）　捕集剤による乾式採取[1)]

活性炭，アルミナ，ポーラスポリマービーズなどを充填した捕集管に試料空気を通して，常温で吸着捕集する方法である．これらの捕集剤に定量的に吸着され，加温することによって容易に脱着するものの定量のさいに用いられる．

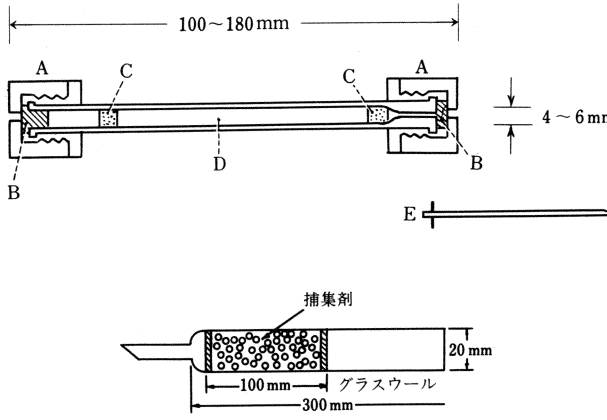
環境大気，作業室内空気試料の採取に適する．

〔**装置および器具**〕　①　捕集管：ガラス管またはステンレス鋼管に捕集剤を充填したものを用いる．一例を図 4.4.1-17 に示す．

②　捕集剤[2)]：目的とするガスによって異なり，アルミナ，活性炭，モレキュラシーブのような吸着剤を用いる場合，適当な液相を担体に付着させた捕集剤を用いる場合，あるいは多孔性ポリマー粒を用いる場合がある．

〔**操　作**〕　①　環境大気：図 4.4.1-18 に示すように装置を組み，一定量の試料を捕集管に通じる[3)]．

②　室内空気：①に同じ．



A：ステンレス鋼製スクリューキャップ　　C：石英ウール
B：シリコンゴムせん　　D：捕集剤
E：ステンレス鋼製針

図 4.4.1-17　捕　集　管

4.4.1.2 粒子状物質

1) 粒子状物質

空気中に浮遊している粒子状物質に用いるエアーサンプラーにはそれぞれの目的によって，その採気量からハイボリウムエアーサンプラー(1～1.5 m^3/min)およびローボリウムエアーサンプラー(0.01～0.03 m^3/min)が使用されている．

(1) ハイボリウムエアーサンプラー法

大気，作業環境中に浮遊する粒子状物質をハイボリウムエアーサンプラーを用いてフィルター上に捕集する方法で，粒子状物質の重量濃度や粒子状物質中の化学組成分を測定する場合に適した方法である．この方法は，短時間の採取から24時間連続採取まで可能である．

〔装　置〕① 装置の構成：ハイボリウムエアーサンプラーの構成は，空気吸引ポンプ，フィルターホルダー，流量測定部と保護ケース(シェルター)の4部からなる．**図 4.4.1-21, 22** に一例を示す．

② 空気吸引ポンプ：直巻整流子モーターに二段遠心タービン型ファンが直結されたもので，無負荷時におよそ2 m^3/min の吸引流量を有し，連続して24時間以上の使用に耐える．

③ フィルターホルダー：通常，およそ20×25 cm の大きさのフィルターを破損することなく，空気漏れのないように装着でき，空気吸引部に直結された構造である．なおフィルターホルダーを構成する各部の材質および大きさは次のとおりである．

フレーム：材質は耐蝕性のものとし，規定のフィルターを破損させることなく固定できるよう，外寸は24×29 cm，内寸は18×23 cm とする．

ネット：フィルターに通気した際，破損を生じないよう保持できる強度を有し，フィルターに不純物を付与しないような耐蝕性材料で作られること．サイズはフィルターと同寸法(20×25 cm)で，フレーム内寸に合わせ，通気しない部分にフッ素樹脂製テープを貼る．

パッキング：独立気泡で発泡させた合成ゴムによって作られており，その寸法はフレームに合致させる．なお，フィルターと接触する部分にはフッ素樹脂製テープを貼る．

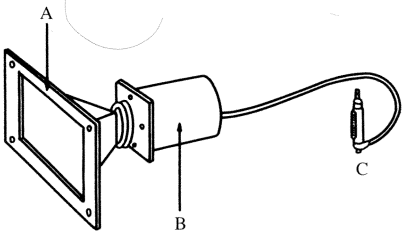
締め付け具：フィルターを装着した際，破損および空気漏れを生じないような構造で，耐蝕性材料から作られている．

以上の各部は**図 4.4.1-23** のように組み立てる．

④ 流量測定部：流量測定は通常，次の方法により行う．空気吸引部と一体をなし，装着および脱着が容易な浮子式流量計[1]を用いる．この指示流量計に刻まれる目盛りは相対流量単位とし，1.0～2.0 m^3/min の範囲を 0.05 m^3/min まで測定できる目盛り付きのものを用いる．指示流量の目盛りはハイボリウムエアーサンプラーの通常の使用状態のもとで基準流量計[2]により較正しておく．

⑤ 保護ケース(シェルター)：ハイボリウムエアーサンプラーの粒子状物質捕集面を上にして，水平に固定でき，風雨により捕集用フィルターが破損されない構造で耐蝕性の材質で作られているもの．**図 4.4.1-22** にその一例を示す．構造は屋根，本体ケースおよび脚の部分からなり，屋根の縁と本体ケースとの間の空間(**図 4.4.1-22** の斜線部分)の面積は650±65 cm^2，本体ケース上部の短形部分は約30×35 cm とする．

⑥ 捕集用フィルター：通常，石英繊維製フィルターまたはガラス繊維製フィルター[5]が用いられる．



A：フィルターホルダー
B：空気吸引部
C：流量測定部(指示流量計)

図 4.4.1-21　ハイボリウムエアーサンプラー

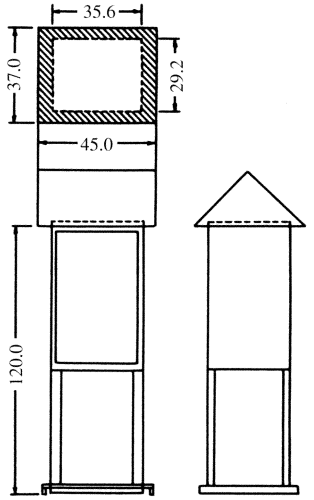
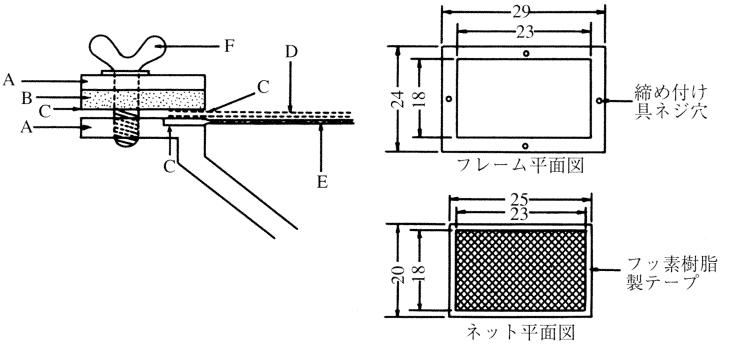


図 4.4.1-22　保護ケース(シェルター)の例(単位：cm)



A：フレーム
B：パッキング
C：フッ素樹脂製テープ
D：フィルター
E：ネット
F：締め付け具

図 4.4.1-23　フィルターホルダーの組み立ての例

〔操　作〕 ① 試料採取 i）環境大気：装置の設置場所は，その付近における大気汚染状況を把握しうるような場所であって，特定の発生源の影響や，直接交通機関からの影響を受けないような場所にする．試料空気の採取位置は，地上3～10 m の高さで行う．試料空気の捕集時間は，24時間を標準とする．ただし目的によってそれより短い時間を設定することもある．

ii）作業環境：サンプラーを作業室内に地上1.5 m の高さになるように保護ケースか台に乗せ設置する．

② 捕集用フィルターのひょう量：温度20℃，相対湿度50％で恒量としたのち0.01 mg の感度を有する化学天びんで0.1 mg まで精ひょうする．

③ 粒子状物質の捕集：i）サンプラーが正常に作動することを確認する．

ii）ひょう量したフィルターをフィルターホルダーに空気漏れが生じないように固定する．

iii）サンプラーをシェルター内に，フィルター面を上にして水平に固定する．

iv）裏面の排気パネルに設けられているタップに流量計をゴム管で連結する．

v）電源スイッチをONにし，捕集開始時刻を記録する．

vi）スタートしてから5分後に，流量計の浮子の中央の合致した目盛り線を読み取り，記録したのち，流量計のゴム管をサンプラーから取りはずす．一般に吸引流量は1.0～1.5 m^3/min を用いる．

vii）予定の捕集終了時刻になったら，ふたたび流量計のゴム管をサンプラーに取り付け流量計の目盛りを読み取り記録する．

捕集開始時および終了後の流量計の目盛りの読みから吸引空気量(m^3) を次の式より求める．

$$\text{吸引空気量}(m^3) = \frac{(Q_s + Q_e) \times T}{2}$$

Q_s：開始時の流量(m^3/min)
Q_e：終了時の流量(m^3/min)
T ：捕集時間(min)

④ 捕集後のフィルターのひょう量：捕集後のフィルターは粒子状物質捕集面が内側になるように，フィルターの長い方（約25 cm）を二つ折りにして，② の条件で24時間以上放置したのちひょう量する．

⑤ 粒子状物質の濃度：② および ④ のフィルターのひょう量操作および吸引空気量から次式により粒子状物質の濃度を$\mu g/m^3$ の単位で求める．

$$\text{粒子状物質の濃度}(\mu g/m^3) = \frac{W_e - W_s}{V} \times 10^3$$

W_e：捕集後のフィルターの重量(mg)
W_s：捕集前のフィルターの重量(mg)
V ：吸引空気量(m^3)

【注解】

1）ハイボリウムエアーサンプラーの排気空気の一部を浮子式流量計または積算流量計で計測し，瞬間流量あるいは積算流量を求めるもので，流量計はあらかじめハイボリウムエアーサンプラーの全吸引流量との関係を求めておく．

2）流量計の校正

ハイボリウムエアーサンプラーによる粒子状物質採取に当たっては，付属指示流量計の読みを校正し，真の流量を求める必要がある．基準流量計としてルーツメーターを用いてオリフィスの校正をしたのち，このオリフィスを用いて付属指示流量計の読みを校正し，真の流量を求める．

1．装　置

装置の概要を**図 I** に示す．

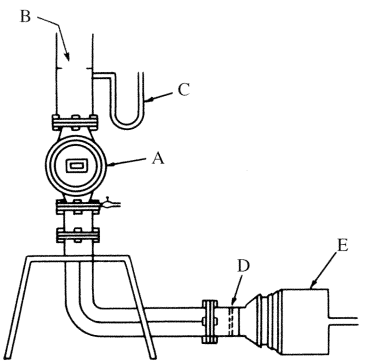
2．オリフィスの校正

(1) 組み立て

ルーツメーターの空気入口部分にマノメーターを取り付けたオリフィスを装着し，ルーツメーターの出口からハイボリウムエアーサンプラー本体（フィルターホルダーを取り外したもの）へ接続するコネクター部分に空気抵抗板を挿入できるような形で組み立てる(**図 I**)．

(2) 操　作

① 電源スイッチを入れ無負荷の状態で5分間作動したのち，ルーツメーターの指示流量とマノメーターの目盛りを読み取り記録する．



A：ルーツメーター
B：流量校正用オリフィス
C：マノメーター(水封)
D：空気抵抗板(A, B, C, D, E)
　厚さ0.24 cm，直径9.2 cmの金属板に直径12 mmの穴1～9個あけたものを5種(抵抗の少ない順にA, B, C, D, Eとする)
E：ハイボリウムエアーサンプラー

図 I　オリフィス校正用装置

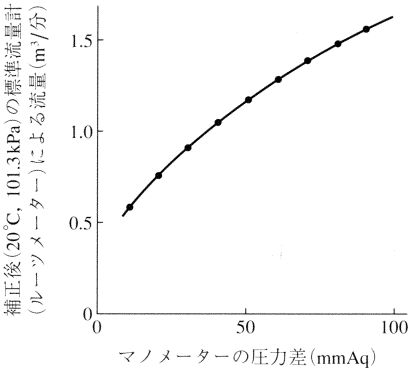
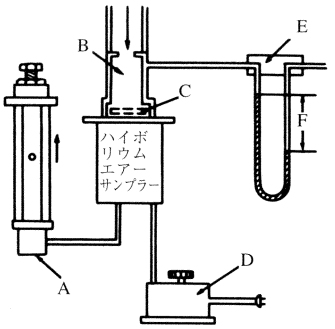


図 II　検量線の一例



A：ハイボリウムエアーサンプラー，付属した指示流量計
B：オリフイス
C：空気抵抗板（A, B, C, D, E）
D：スライダック（AC100V，10A）
E：マノメーター
F：マノメーターの圧力差（mmHg）

図 III　指示流量計校正用装置組み立て

② 電源スイッチを切り，ルーツメーターとハイボリウムエアーサンプラー本体の間に空気抵抗板Aを入れふたたび電源を入れ，① と同様5分後のルーツメーターの指示流量とマノメーターの目盛りを読み取り記録する．このような操作を空気抵抗板B，C，D，Eについて行い，5分間作動のルーツメーターの流量とマノメーターの目盛りを読み取り記録する．

なお，同時に気温と気圧を測定しておく．

③ ルーツメーターの指示流量を次式により補正し，その補正値とマノメーターの読みから検量線を作成する（**図 II**）．

$$\text{補正式}\quad Q' = Q \times \frac{273+20}{273+t} \times \frac{p}{101.3}$$

Q'：真の流量（m^3/min）
Q：ルーツメーターによる流量（m^3/min）
t：測定時の温度（℃）
p：測定時の気圧（kPa）

3. 指示流量計の校正

(1) 組み立て

ハイボリウムエアーサンプラーの入口部分に，校正済みオリフィスを装着する（**図 III**）．

(2) 操　作

① 電源スイッチを入れ，無負荷の状態で5分間作動したのち，マノメーターの目盛りと指示流量計の目盛りを読み取る．

② 電源スイッチを切り，オリフィスとハイボリウムエアーサンプラー本体の接続部分に空気抵抗板Aを入れ，ふたたび電源スイッチを入れ，① と同様5分間作動したのち，マノメーターの目盛りと指示流量計の流量を読み取る．

このような操作を空気抵抗板B, C, D, Eについて行い，それぞれのマノメーターの目盛りと指示流量計の流量を読み取る．

表 I　各種フィルターの適用性[1)]

材質	品名	ポアサイズ	帯電性[2)]	圧損[3)]	初期捕集効率[4)]	吸湿性[5)]	原子吸光光度法[6)]	放射化分析[6)]	螢光X線分析法[6)]	備考
ガラス繊維製	東洋 GB-100 R		○	○	○	○	○	×	△	
	Gelman type A		○	○	○	○	○	×	△	亜鉛の含有量が多い
	Whatman type A		○	○	○	○	○	×	△	亜鉛の含有量が多い
	Millipore AP-20		○	○	○	○	○	×	△	亜鉛の含有量が多い
	MAS 1106 BH		○	○	○	○	○	×	△	
石英繊維製	Tissu Quartz 2500 QAST		○	○	○	○	○	△	△	SiO_2　99％以上
	Gelman Quartz Paper type I		○	○	○	○	○	△	△	SiO_2　98.5％
	Gelman Quartz Paper type II		○	○	○	○	○	△	△	SiO_2　99.5％
ポリスチレン製	Microsrbam (Sartorius)		○	△	○	△	○	△	×	
塩化ビニル製	ユミクロン MF-100	1	○	△	○	○	○	×	○	塩素とチタンの含有量が多い
ニトロセルロース製	Millipore-RA	1～3	△	×	○	△	○	○	○	
	Sartorius SM		△	×	○	△	○	○	○	
酢酸セルロース製	東洋 TM-100		△	×	○	△	○	○	○	
	Gelman GA-3		△	×	○	△	○	○	○	
フッ素樹脂製	ポリフロン PF-3 (東洋)		○	△	○	○	△	○		繊維状
	Millipore Mitex LS		○	△	○	○	△	○		繊維状
	フロロポア AF-07 p (住友電工)	10	×	×	○	○	○	○		メンブランタイプ
	Millipore Florinert FA	1	△	△	○	○	○	○		メンブランタイプ

1)　この表を作成するに当たって，次の文献を参考とした．1. Benson, A. L. *et al.*: J. Air Pollut. Contr. Assoc., 5, 274(1975) 2. Gelman C. *et al.*: Am. nd Hyg. Assoc. J. 36, 512(1975) 3. Lundgren, D. *et al.*: Am. Ind Hyg. Assoc. J. 36, 866(1975) 4. 本間克典：労働衛生工学, 13, 1(1973) 5. 本間克典：労働衛生工学, 16, 1(1976) 6. 田中辰雄ら：分析機器, 12, 347(1974) 7. Dams, R *et al.*: Environ. Sci. Technol., 64, 41(1972) 8. 本間克典ら：分析化学, 26, T 1～T 7(1977)　9. 山下敏夫ら：分析化学, 27, T 1～T 5(1978)

2)　帯電性　○ほとんどなし，△ややある，× 使用に差し支える．3) 圧損　○非常に小さい，△やや高い，× 高い．4) 初期捕集効率　○ 99％以上，△ 99％前後，× 95％以下．5) 吸湿性(吸湿率)　○吸湿率 0.1～0.5％，△〃　1～2％，×〃　10％前後．6) 適用性　○可，△使用目的によって可，×不可．

表 II　フィルター別 SO_2 吸着量

フィルター	pH	飽和状態になるまで要した時間	SO_2 吸着量* μg	アルカリ金属量（Na^+, K^+）直径 47 mm フィルター中 μg
Millipore-AP-20	6.31	1.0 h	15.6	167
Tissue Quartz 2500	6.31	1.5	20.8	23
Gelman Micro Quartz	6.70	1.5	40.8	86
Whatman GF/A	6.63	1.5	144	163
Gelman type-AE	6.95	3.5	156	627
Toyo QR-80	4.92	2.5	252	96
MSA 1106 BH	7.60	3.5	262	684
Toyo GB-100 R	7.37	5.5	503	1708
Toyo GB-100 N	6.50	7.5	736	1356

*：SO_2 量はフィルター中の SO_3^{2-} および SO_4^{2-} の計をイオンクロマトグラフィーによって測定した結果から SO_2 量に換算したものである．

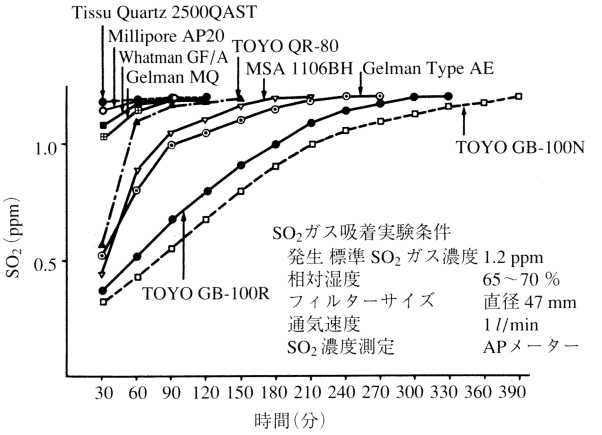


図 IV　フィルター別 SO_2 吸着状態

③ 空気抵抗板を挿入したときのマノメーターの目盛から，2. オリフィスの校正の ② 操作で作成した検量線(**図 II**)を用いて，真の流量を求める．

④ ③ で得られた真の流量と対応する指示流量計の流量との関係をプロットして，グラフを作成し指示流量計の校正を行う．

3) 通常使用されているハイボリウムエアーサンプラーでのフィルター通過流速は約 0.5 m/s(1.5 m^3/min/500 cm^2 として）であり，この程度の流速では粒径 0.3 μm の粒子は慣性衝突あるいは，拡散付着による捕集率が最も低いといわれている．そのため 0.3 μm の粒子で 99 % 以上の捕集率を有する捕集用フィルターであれば 0.3 μm よりも小さな粒子(拡散付着効果が高くなる)でも大きな粒子(慣性衝突効果が高くなる)でも 99 % 以上捕集されるので 0.3 μm を試験粒子の粒径と規定し，捕集率の評価がなされている．

4) 各種フィルターの適応性の例を**表 I** に示す．

使用に先だち，各種フィルター中の種々の元素や金属成分の含量についてのブランク値を，各メーカーのカタログなどで調べておく．なお，ブランク値は製造ロットごとに大きく変動することがあるので，試料の分析の際には必ずブランク値を測定しておかなければならない．

5) 粒子状物質の捕集に用いられるフィルターは 0.3 μm のエアロゾルに対し，99 % 以上の捕集率を有し，圧力損失が低く，吸湿性が少なく，酸性ガスの吸着がほとんどなく，しかも分析上で妨害となるような物質を含まないことなどが条件としてあげられる．以上の物理的，化学的性質をそなえたフィルターとして石英繊維製フィルターが最も良い．ガラス繊維製フィルターは一般に硫黄酸化物などの酸性ガスの吸着が多く，見かけ上の重量増を起こし，重量濃度評価上問題が多い．**表 II** に二酸化硫黄ガスの吸着量とアルカリ成分量（$Na^+ + K^+$）の関係を示したがその傾向が明らかになっている．また**図 IV** に各フィルターの二酸化硫黄の吸着状態を示した．また金属成分を分析しようとするとき，フィルター中の目的元素のブランク値がしばしば問題となるが，ガラス繊維製のものは一般に鉄や亜鉛が高い．石英繊維製のものは各金属成分ともブランク値が低く，測定上問題となることはない．

6) 以下の諸点に留意する．

① 捕集時の流量や，捕集後の質量濃度に異常な値が認められた場合には，指示流量計に異常がないか，サンプラーに空気漏れがないか，電源電圧に変動がないかを調べる．この異常が捕集開始直前であれば，正常運転に復元するのを確認したあとに，捕集を再開する．捕集終了時に認められた場合には，再度異常を生じないよう十分な管理の下に捕集を再開することとし，その試料は保存し，記録を正確にとっておく．

② 吸引装置のモーターブラシは，400～500 時間(24 時間連続使用の回数では 17～20 回)使用後取り替え，流量校正を行う．

③ 指示流量計の上端にある流量ねじは固定しておき，わずかでも動いたらオリフィスを用いて指示流量計を校正する．

④ 指示流量計の上端の狭小部に汚れが付着すると，目盛りの読みが低くなる．このような場合は，狭小部を傷つけないように注意して細い針金を用いて付着物を取り除いたのち，そのつどオリフィスを用いて指示流量計の校正を行う．

⑤ 吸引装置の部品の取り替えを行ったとき，または修理したとき，もしくは採取時の流量に異常が見られたときは，オリフィスを用いて校正を行う．

⑥ 捕集装置の設置に当たっては，騒音，振動などの問題が生じないよう留意する．

(2) ローボリウムエアーサンプラー法

環境大気，作業環境あるいは普通室内中に浮遊する粒子状物質をローボリウムエアーサンプラーを用いフィルター上に捕集し，その粒子状物質の重量濃度や粒子状物質中の化学組成分を測定する場合に適した方法である．環境大気中の粒子状物質の重量濃度測定は，粒径が 10 μm 以下の粒子状物質を分粒して行う．また，労働環境の測定は，7.07 μm 以下のものを分粒採取する．

〔装　置〕① 装置の構成：**図 4.4.1-24** に示す．

vii) 吸引流量は1日1回以上はチェックし，差圧を測定し，正しく20 liter/min吸引するようにフロートを目盛に合せる．

viii) 捕集終了時刻を記録し吸引空気量を求める．

④ 捕集後のフィルターのひょう量

捕集後のフィルターは，②の条件で24時間以上放置したのち，ひょう量する．

⑤ 粒子状物質の濃度（$\mu g/m^3$）は，次式から求められる．

$$浮遊粒子状物質の濃度(\mu g/m^3)=\frac{W-W_0}{V}\times 10^3$$

W：捕集後のフィルターの重量（mg）

W_0：捕集前のフィルターの重量（mg）

V：吸引空気量（m^3）

【注解】 1) 流量計の校正

ローボリウムエアーサンプラーによる粒子状物質の採取に当たっては，常に設定された吸引量を維持することが必要であり，フィルターあるいは系内各部分の空気抵抗等によって生じる圧力損失を測定して，流量計の流量補正を行う必要がある．そのためには，以下のような流量計の校正を行う(JIS Z-8761準拠)．ローボリウムエアーサンプラーには，機構を異にした数種の機器が存在する．

流量校正方法の一例を示す．

フィルターホルダーと流量計との間にT字管を入れ，T字管の先に真空計又は水銀マノメーターをつなぐ．真空計又はマノメーターは測定範囲200 mmHg程度まで計れるものを用いるが，用いるフィルターの種類又は直径によっては，更に測定範囲の広いものが要求される．

1. 流量計の流量指示値の圧力による補正の原理

Qr を流量計の目盛の読み，Q_0 を1気圧における流量(liter/min) とすると

$$Q_0=Cp\cdot Qr \quad \cdots\cdots(1)$$

の関係がある．Cp は圧力補正係数であり(2)の式によって求められる．

$$Cp=\sqrt{\frac{P}{P_0}} \quad \cdots\cdots(2)$$

ここで P_0 は流量計の設計条件圧力(通常は1気圧)，P は使用条件下の系内圧力である．P_0が760 mmHgのとき，マノメーターではかった系内と外気の圧力差を ΔP (mmHg) とすると，Cp は(3)の式で表される．

$$Cp=\sqrt{\frac{760-\Delta P}{760}} \quad \cdots\cdots(3)$$

ローボリウムエアーサンプラーによって $Q_0=20$ liter/minで空気を吸引したい場合，(1)式及び(3)式から

$$Qr=20\sqrt{\frac{760}{760-\Delta P}} \quad \cdots(4)$$

の関係から Qr を求めて流量系の読み(フロートの位置)を設定すればよい．

(4)式により ΔP と Qr の関係をプロットしたものが，**図I**の流量設定曲線である．校正の操作は(4)式または**図I**を用いて行う．

2. 操　作

(1) 漏れ試験

① フィルターホルダーの前の入口を密閉する．入口が数か所あるものでは各入口を閉じる．多段式のものでは，分粒装置の前を閉じる．

② 真空計のコックを閉じ（閉じないと真空計を破損する場合がある．），ポンプを作動したとき，流量計のフロートがゼロを示すことを確認する．

(2) 校正操作

試料採取開始直後及び採取中，適宜以下の操作を行い，設定流量を維持する．

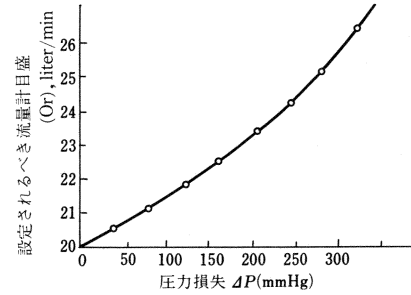
① 真空計の読み（ΔP）から設定すべき流量（流量計の位置：Qr）を流量設定曲線（**図I**）より求め，ポンプのバイパスのバルブを調節して，その値にフロートの位置を合わせる．

② 流量（Qr）を変えると，圧力差（ΔP）も変化するので，再びこれを読んで流量設定曲線（**図I**）より流量の設定値（Qr）を求める．

③ ポンプのバイパスのバルブを調節してフロートの位置(Qr)を合わせ，次に ΔP が変化するようであれば，再び同様な操作を繰り返す．

2) 放射化分析用の試料捕集には，主成分にナトリウム等の分析に支障となる元素を多量に含有するガラス繊維製フィルターは用いられない．各種フィルターの適用性等はハイボリウムエアーサンプラー法の(注5)参照．

3) 操作にあたっては以下の点に留意する．



図I　流量設定曲線（$Q_0=20$ liter/min）

〔試験操作〕 あらかじめびん中に水 100～120 ml をいれ，上記の共せんで閉塞し，B 管を肉厚のゴム管でガスメーターおよびポンプ（毎分 30～35 liter の空気を吸引し得るもの）と連結し，30 liter/min の割合で試料空気を吸引する．

試料中のじんあい量に応じて 30～60 分間吸気したのち，びん中の水を重量既知の白金ざらに移し，水でびんをよく洗い，洗液を白金ざら中に合し，これを蒸発乾燥しひょう量し，その量 b mg を求め，つぎに熱灼したのち，ふたたびひょう量してその量 c mg を求める．

次式によって試料 1 m³ 中のじんあいの総量，有機じん量および無機じん量を算定する．

$$\text{じんあい総量}(\text{mg/Nm}^3) = (b-a)\times\frac{1000}{KV}$$

$$\text{有機じん量}(\text{mg/Nm}^3) = (b-c)\times\frac{1000}{KV}$$

$$\text{無機じん量}(\text{mg/Nm}^3) = (c-a)\times\frac{1000}{KV}$$

a：白金ざらの重量（mg）
V：吸引空気の容積（liter）
K：標準状態換算係数 $\left(\frac{273}{273+t}\right)$
t は試料採取時の温度

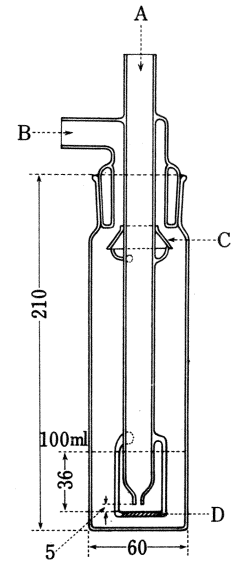


図 4.4.1-28 衝撃式じんあい捕集器

【注解】 1) 粉じんの湿式捕集法で，2～3 μm の粒子に対しては比較的捕集効率がよいが，1 μm 以下に対しては悪い．

したがって 10 μm 以下の粒子がほとんどである一般環境大気の調査目的には適当でなく，使用されることもない．しかし，作業環境や煙道排ガス中のミスト採取などには用いられている．

2) 本試験法に採用した装置は Greenburg-Smith 型を原型として，これに改良を加えたもので，測定上の正確を期するため，ならびに取扱い上の便宜のため，全部ガラスを用いて作られている．

しかしゴムせんを利用するものも一般には用いられている．この場合には衝撃板は管底を利用している．

A 管上部のかさ型ガラス蓋 B は通気に当り洗浄水の飛沫の散逸を防ぐために考案されたものである．

2) カスケードインパクター[1]による採取法

粒子の重いものほど，衝突により慣性を失いやすいことを利用して，粒子を大きさにより分級しながら捕集する方法である．

〔装　置〕 装置の 1 例の概略を図 4.4.1-29 に示した．装置はノズルと捕集板の組み合せを 6 段とバックアップフィルターを流れた直列に連続したカスケードインパクター本体，流量計，差圧計および吸引ポンプより構成されている．

① 捕集板：硬質ガラス板
② バックアップフィルター：メンブランフィルターまたは石英繊維フィルター
③ 差圧計：真空計またはマノメーター
④ 流量計：通常フロート型面積流量計を用いて行う．
⑤ 吸引ポンプ：偏心ローター式ポンプまたは真空ポンプを用いる．

〔操　作〕 各ステージにひょう量してある硬質ガラス製捕集板をセットする．ポンプを駆動させ，流量は指示されている定流量にする．このとき差圧計によって差圧を測定し，流量指示値を圧力によって補正[2]

する．

一定時間(期間)採取後捕集板を取りはずし，ひょう量とする．

次式によって各ステージにおける試料 1 m³ 中の粒子状物質量を求める．

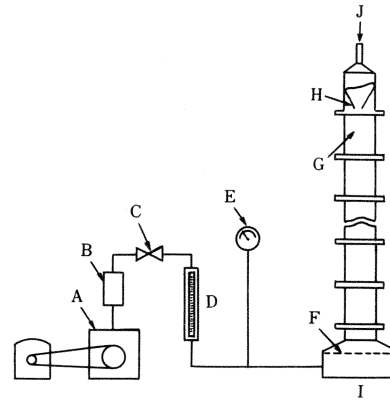
各ステージ粒子状物質濃度(mg/m³)

$$=\frac{W_e-W_s}{V}\times 1000$$

W_e：捕集後の捕集板またはフィルターの重量（mg）

W_s：捕集前の捕集板またはフィルターの重量（mg）

V：吸引空気量（liter）



A：真空ポンプ　　F：ろ紙
B：ガスだめ　　G：捕集板
C：リークバルブ　　H：ノズル
D：流量計　　I：測定部本体
E：圧力計　　J：吸引口

図 4.4.1-29　カスケードインパクター機構図

【注解】 1)　原理の概要：粒子状物質を含んだ気流中に障害物を入れると流れはその障害物のため方向を変え，粒子は慣性力のため流線からはずれ，障害物に衝突する．カスケードインパクターは慣性力によって微粒子を分離捕集する機構を直列に 2 段以上連続したものである．

下段ほどノズルサイズは小さくなり，同じ気体流量でも下ほどノズル部の気体速度は速くなり，粗大粒子は上段でとれ，微小粒子になるほど下段まで達し捕集される．

その原理を**図 I** に示した．

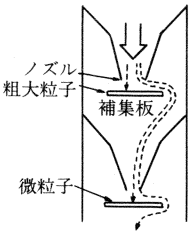


図 I　インパクター捕集原理

理論式：ノズルから吹き出す粒子の慣性衝突による捕集効率については Ranz と Wong らの研究があり，捕集効率 ϕ と捕集される粒子の有効直径 de は次式により求まる．

$$de=\sqrt{\frac{18\,\mu\omega\phi}{CPU_0}}$$

C：実験上の補正係数

μ：空気の粘性係数

ω：ジェット口の直径又は幅

P：粒子密度

U_0：エアロゾルジェット速度

また，捕集効率が 50 %となるような粒径は 50 %捕集径といい，このときの ϕ を ϕ_{50} と書き，通常 ϕ_{50} が一般に用いられている．

表 I に吸引風量 100 liter/min の場合の粒度測定範囲を示した．

表 I　粒度測定範囲

ノズル	第 1 段	第 2 段	第 3 段	第 4 段	第 5 段	第 6 段
ノズルサイズ（mm）	7.2×7.2	4.6×4.6	2.6×2.6	1.7×1.7	1.2×1.2	1.05×1.05
粒度測定範囲（μm）	10	5	2	1	0.5	0.2

（注）粒子真密度・P＝2.0g/cm³ の場合
（吸引流量…100liter/min）

2)　差圧測定による流量補正は 4.4.1.2（1）2）の方法に準じて行う．

文 献

1) 基礎エアロゾル工学，養賢堂（1982）

2) 大気汚染ハンドブック（1）測定編，コロナ社（1975）

3) アンダーセンサンプラー[1]による採取法

大容量の試料を分級採取できるので，分級したものをさらに化学分析をする場合などに適する．

〔装 置〕 装置の概略を**図 4.4.1-30** に示した．装置の原理[2]はカスケードインパクター法と同じであるが，アンダーセンサンプラーの各ステージは多孔板になっている．通常 8 段の耐食性アルミニウム合金製ステージが積み重ねられた構造になっており，各ステージには 400 個ないしは 200 個の吹出し口が開いており，下段になるに従って吹出口が小さくなっている．その下部に硬質ガラス製の捕集板が配置される．最終ステージにはバックアップフィルターがセットされる．装置の構成はアンダーセンサンプラー本体，流量計，差圧計および吸引ポンプよりなっており，通常試料空気は 28.3 liter/min の定流量で吸引される．

① 捕集板：硬質ガラス板[3]

② バックアップフィルター[4]：メンブランフィルターまたは石英繊維製フィルター

③ 差圧計：真空計またはマノメータ

④ 流量計：通常フロート型面積流量計を用いる．

⑤ 吸引ポンプ：偏心ロータ式ポンプまたは真空ポンプを用いる．

〔操 作〕 各ステージにひょう量してある硬質ガラス製捕集板を，また最終ステージにはバックアップフィルターをセットする．ポンプを駆動させ流量を 28.3 liter/min とする．このとき真空計またはマノメーターを用い，差圧を測定し，流量計の流量指示値を圧力による補正[5]を行う．

一定時間[6]（期間）採取後，捕集板を取りはずし，ひょう量後重量濃度を求め，また金属成分[7]などの分析目的に供する．

各ステージ（分粒板）は 1 回終るごとに超音波洗浄する．

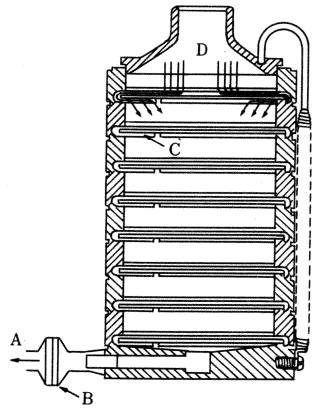
次式によって各ステージにおける試料 1 m³ 中の粒子状物質量を求める[8]．

$$\text{各ステージの粒子状物質濃度 mg/m}^3 = \frac{W_e - W_s}{V}$$

W_e：捕集後の捕集板またはフィルターの重量（mg）

W_s：捕集前の捕集板またはフィルターの重量（mg）

V：吸引空気量（m³）



A：ポンプ
B：バックアップフィルター
C：捕集板
D：気流

図 4.4.1-30 アンダーセンサンプラー

【注解】 1) A.A.Andersen によって考案されたアンダーセンサンプラーは粒度分布測定装置として環境大気のみならず発生源調査にも最も広く用いられている．とくに各粒度別化学成分の調査用として用いられ数多くのデータの集積がなされている．原理は前項のカスケードインパクターと同様 Ranz と Wong が導いた加速粒子の慣性衝突の式によく適合する．

2) ステージのノズル径は下段になるに従って小さくなり，ジェット気流は速度を増し，各ステージにおける捕集粒径範囲は 28.3 liter/min (1f³/min) の吸引流量のとき**表 I** のようになる．

3) 捕集板として通常 80 mmϕ，厚さ 1 mm の硬質ガラス板が用いられるが，放射化分析を目的とするときは各プレートの上に 80 mmϕ のポリエチレンシートを置いて用いる．

4) バックアップフィルターとしては石英繊維フィルターが用いられるが，放射化分析を目的とするときは Sartorius 社製ミクロソーバンフィルター (SM-15903) が良い．

5) 差圧測定による流量補正は 4.4.1.2（1）2）の方法に準じて行う．

6) 一般環境大気調査において金属等の化学成分を分析目的とするときは通常 5〜7 日間連続捕集を行う．

7) 原子吸光法などによって金属成分の分析を行うときは，試料捕集後ガラス板を結晶皿に入れ，硝酸（1+10）を加えて超音波洗浄を 5 分間行い，その後過酸化水素水を少々加えて加熱抽出を行う．

8) エアロゾルの粒度分布は，各段で捕集されたエアロゾル量から累積濃度曲線を作成し，その一次導関数を粒度分布曲線として表す方法が一般に用いられている．現

表 I　各ステージ採取粉じん粒度

ステージ	ノズルの太さ (in)	セット風速 (ft/sec)	採取粉じん粒度 (μm)
No. 1	0.465	1.77	11以上
2	0.0465	3.54	7～11
3	0.0360	5.89	4.7～7
4	0.0280	9.74	3.3～4.7
5	0.0210	17.31	2.1～3.3
6	0.0135	41.92	1.1～2.1
7	0.0100	76.40	0.65～1.1
8	0.0100	141.34	0.43～0.65
9			0.43以上

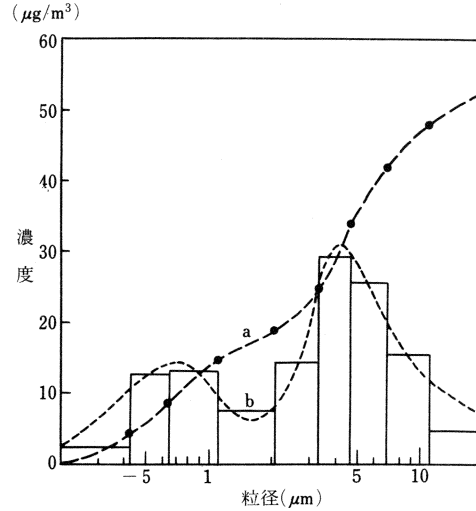


図 I　粒度分布曲線の一例

在，累積濃度曲線の補間式としてスプライン関数が用いられ，パーソナルコンピュータによる粒度分布曲線を作成する方法が試みられており，図 I にその一例を示す．

文　献

1) 基礎エアロゾル工学，養賢堂（1982）
2) 大気汚染ハンドブック（1）測定編，コロナ社（1975）
3) 及川：重金属の分析，講談社（1971）
4) 藤村：日化誌，902（1977）
5) 藤村：日化誌，456（1978）
6) 松本：環境技術，339（1987）

（3）降下ばいじん[1)]

一定面積上に，一定時間に，雨水とともにあるいは単独に，空気中から降下する粒子状物質という．

1) ダストジャー法による定量

〔器　具〕 ① ダストジャー：口径 15～20 cm，円筒の深さ 27 cm のポリエチレン製または硬質ガラス製の広口びん．

〔試験操作〕 ダストジャーを地上数 m の適当な場所に設置し，びんの底部に底のかくれる程度に水を常に入れておく[2)]．約 1 カ月間放置したのち，ダストジャーの内容物をビーカーに移し，さらにジャーの内部を水で洗って粒子状物質をすべてビーカーに合せる．これを沸騰水浴上で濃縮し，重量既知の白金または磁製蒸発ざらに移し，さらに水浴上で蒸発乾固したのち，105° の乾燥器で 2 時間乾燥し，デシケータ中で放冷する．蒸発ざらの重量を測定し，ジャーに採取された降下ばいじん量を求める．

計　算：次式から降下ばいじん量（$t/km_2/30$ 日）を算出する．

$$降下ばいじん量(t/km^2/30日)=\frac{10^{10}\times W}{3.14\times\left(\frac{D}{2}\right)^2}\times\frac{30}{n}\times\frac{1}{10^6}=1.273\times\frac{W}{D^2}\times\frac{30}{n}\times10^4$$

W：ジャーに採取されたばいじん量（g）
D：ジャーの口径（cm）
n：ジャーの放置日数（日）

【注解】 1) 降下ばいじんとは大気中の汚染物質のうち，自己の重量により，または雨などによって沈降するばい煙，粉じんその他の不純物である．

降下ばいじんの試料は風による再飛散で損失する場合が多く，特にデポジットゲージ法におけるその割合は大きい．

国内では従来デポジットゲージ法がほとんどであったが最近では風による試料の損失が少ないことや，試料容器の運搬，洗浄，分析操作の簡便なことから現在ではダストジャー法がほとんどである．

ダストジャー法は，従来容器の底につねに水を保持することになっていたが（湿式法）天然の降水にまかせて

加水の操作を省いている．

1カ月間に捕集されたばいじん量は通常 t/km²/月の単位で表される．

2) 降下ばいじんの捕集びん内の水に夏期において特に藻が発生しやすいので，毎月捕集びんの取り換えのときに捕集びんに防止剤を入れる．

英国規格の方法では 0.02 N 硫酸銅溶液 10 ml またはパラクロールフェノール 1 g を入れ，APCA 標準法では陽イオン界面活性剤を用いている．

また，捕集容器中の水が凍結するとガラス製捕集びんが破損することがあるので，冬期は凍結防止剤としてエチレングリコールやイソプロピルアルコールを入れるとよい．

4.4.1.3 試料容積の補正法および測定値の表し方[1)]

(1) 採取試料容積の補正

採取試料の容積は原則として 0°，1013 hPa (760 mmHg) における容積に換算する．すなわち次式によって求める．

$$V = V_a \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a}{1013}$$

V_a：試料採取量 (liter または m³)

t：試料採取時の平均温度 (°C)

P_a：大気圧 (hPa)

通常気圧の変動はそれほど大きくないので，次式のように温度補正のみ行うことが多い．

$$V = V_a \times \frac{273}{273+t}$$

V_a：試料採取量 (liter または m³)

t：試料採取時の平均温度 (°C)

(2) 測定値の表し方

試料の各成分の濃度を表すには，つぎのような表示を用いる．

%：試料 100 ml 中の物質の気体容積 ml

ppm：試料 1 m³ 中の物質の気体容積 ml

ppb：試料 1 m³ 中の物質の気体容積 μl

mg/liter：試料 1 liter 中の物質重量 mg

μg/m³：試料 1 m³ 中の物質重量 μg

ng/m³：試料 1 m³ 中の物質重量 ng

標準状態における ppm と mg/m³ との関係はつぎのようである[2)]．

$$\text{ppm} = \text{mg/m}^3 \times \frac{22.41}{M}$$

$$\text{mg/m}^3 = \text{ppm} \times \frac{M}{22.41}$$

M：分子量

【注解】 1) 大気環境，作業環境における測定の場合は通常温度補正のみを行う．この場合の温度は，試料空気の容積を測定した装置における試料温度である．ガスメーターを用いた場合は，ガスメーター付属の温度計によって測定した温度をいう．

作業環境や発生源などで気圧が著しく外気と異なるような場合には温度補正ならびに圧力補正を行う．

2) 厳密に試料ガス量を求めたい場合は，湿式ガスメーター内の水蒸気圧の補正も行う．その場合の計算式はつぎのようになる．

$$V = V_b \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{1013}$$

V_b：ガスメーターにおける吸引試料容積

P_a：大気圧 (hPa)

P_m：ガスメーターにおけるゲージ圧(hPa)

P_v：t °における飽和水蒸気圧 (hPa)

すなわち高湿は，気温が高いとき蒸し暑さを覚えさせ，微生物の繁殖が盛んになり皮膚炎や食品汚染の原因になる．一方，気温が低いとき，高湿は被服の熱伝導，熱容量，身体からの輻射の吸収度などを増加するので底冷えを感じさせる．

また低湿は，爽快さ，涼しさを与えるが，上部気道を刺激し，微生物や塵埃の捕促効果を低下させ，呼吸器疾患を起こしやすい．

大気の気湿の日変化は，気温や風速の日変化と反対に，気温が最低で風が最も弱い時に最大となり，気温や風が最高のとき最小となることが多い．表日本と裏日本における気湿は，夏季と冬季で高低が逆になる．

また都市内外の気湿差は夏季に大で，冬季は非常に小さい．

室内の気湿の変化は，外気の気湿の変化に伴って変動するが，その幅は外気より小さい．しかし在室者，冷暖房，換気度によって強く影響され，特に換気不良の場合，在室者や無煙突暖房（石油ストーブなど）により気湿は大きく上昇し，不快感，嘔気，目まいなどの原因になる．一方冬季の乾燥地域では，室内排気型でない暖房によって気湿が極度に低下し，咽喉を刺激しまた暖房効果を悪くする．

気湿の測定方法にはつぎの4種類がある．

i）毛髪湿度計：簡易毛髪湿度計，ポリメーター，自記毛髪湿度計

ii）乾湿球温度計：簡易乾湿球湿度計（アウグスト乾湿計），振り回し式乾湿球湿度計，抵抗温度計式乾湿球温度計

iii）露点計：肉眼判定式露点計，光電管露点計，塩化リチウム露点計

iv）電気抵抗式湿度計：気象庁型隔測温湿度計（抵抗温度計＋塩化リチウム露点計）など．

その他サーミスタ温度計，圧力温度計などを使ったものもある．

精度，正確度の点では気象庁型を標準とすべきであるが，本試験法では携帯に便利なアスマン通風湿度計を標準にしてある．

市販の乾湿球湿度計の温度計は，湿度計として構成されたものとしての検定はされていない．また湿度計の補正は，湿度がわかっている気体の湿度を測定するか，吸収法で求めた湿度と比較するか，または正しいことが確かめられている湿度計と比較する．

2）JISによる名称は，アスマン通風乾湿球湿度計であり，1887年にJ. Assmannが作ったものである．

本装置は，乾球温度計と湿球温度計に一定速度で通風してそれらの示度が一定になった時，空気中水蒸気圧と乾湿球示度差との間に一定の関係が成り立つことを利用して気温および気湿を測定する．日射や気動の影響を除いてあるので，かなり正確な測定ができ，かつ携帯に便利である．

特に携帯の便のため，小型にしたもの（**図I**），ぜんまい式のほか電動式のアスマン通風湿度計や，気象庁型通風乾湿度計（百葉箱内で用いる．**図II, III**）もある．なお，ぜんまい仕掛けによる通風湿度計の風速は2.5 m/sec程度であり，3 m/sec以上は機械的に無理である．しかし

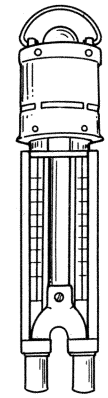


図 I　携帯用アスマン通風湿度計

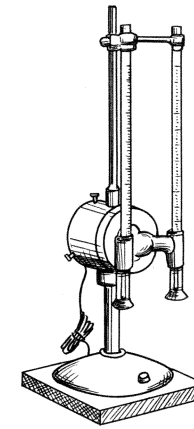


図 II　気象庁型通風乾湿計（単位 mm）

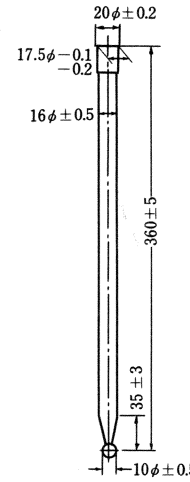


図 III　気象庁型通風乾湿計用＝重管温度計

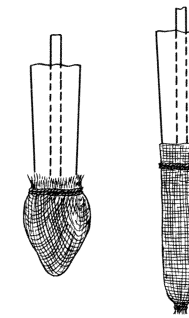


図 IV　湿球ガーゼの巻き方

正確な測定には3～5 m/secの風速が必要であり，湿度計内管の直径は1 cmであるから，その面積0.785 cm²，従って毎秒293 m*l*の空気がこの面積を通過するときは風速293/0.785≒3.73 m/sec，すなわち3～5 m/secが得られる．その点で電動式が優れている．

3）湿球部の被布が使用中にごみや水あかで汚れたと

きは水洗するが，普通月2回は取り替える（**図IV**）．

水銀球部は内筒壁に接触しないように中央に位置するように設置する．温度計は通風筒の間のパッキングは，空気漏れがないことを確かめておく．湿球部を水でぬらすには清浄な水で付属のスポイトを用いて行うが，このさい内筒壁をぬらしてはいけない．なお高温，低湿時には湿球が乾燥することがあるから水の補給に注意する．

4) 示度の安定には10分間位は必要であるが，ぜんまい式では5分間しか可動しないので途中で一度巻き直す必要がある．

5) 示度の読み取り時には体温が影響するので余り接近しないように注意する．

気温が0°C付近のときは湿球が氷結しているか否かを記録しておく．一般に氷結したときには，一度水またはぬるま湯で氷をとかし，通風して薄く一様に氷結させる．

氷結中は示度が0°C付近でしばらく安定することがあるが，真の示度ではないから注意する．

6) 読み取った示度は，湿度計による器差補正をする．定数0.5は，湿球が氷結していない場合の数値で，氷結したときは0.44を用いる．また湿球が氷結したときのf'は氷の飽和水蒸気圧表2(3)を用いる．しかしFの方は気温が0°C以下でも氷の飽和水蒸気圧をとらず，過冷却の水の飽和水蒸気圧を用いる．

式(1)はA.Sprungが1888年につくったものである．f'は湿球温度すなわち湿球における気液境界面（水蒸気が飽和状態にあると思われる）の温度における水蒸気圧であり，

$$f'-f=(h/k\cdot r_w)(t-t')\cdots(760\ \mathrm{mmHg})$$

h：空気境膜における熱伝達係数

k：空気境膜における水蒸気の移動係数

r_w：t'における蒸発潜熱

$$f=f'-(h/k\cdot r_w)(t-t')$$

$$h/kr_w=K\fallingdotseq 0.50\cdots\cdots$$

Kは通気速度3.7 m/secの場合の常数で，通気速度がこれより小さいとKは大きくなる．

7) 付表によって気湿を求めた場合には，気圧が1気圧の場合の値が求められる．

8) 湿度図表では，相対湿度と絶対湿度の概略を知ることができるが，快適図表でも相対湿度の概略が求められる．

---

2) アウグスト乾湿計による方法[1)]

乾球および湿球温度計を試験場所に垂下するもので，簡易試験法である．

〔**装　置**〕 ① アウグスト乾湿計：本計器は**図4.4.2-2**のように，乾球温度計Tおよび湿球温度計T′を並列し，さらに水を盛ったるつぼCを備え，これらを架台に固定したものである．

T′の球部はあらかじめ脱脂し，水洗したガーゼ布片で一重に巻き，**図4.4.2-2**のように木綿糸でしばって，その端に脱脂，水洗した長さ10 cmの10本位束ねた木綿糸を結びつけ糸の下端Sは水つぼCの水中に浸し，常に布片を湿潤させておく．

水つぼの水面から湿球までの長さは6 cm位がよい[2)]．

〔**試験操作**〕 試験場所に本計器を静置し，TおよびT′の示度がそれぞれ一定したときの示度を，呼気をかけないように注意して乾球から先に読みとり，それぞれの示度t'から次式によって湿度Hを算定する[3)]．

$$H=\frac{f}{F}\times 100$$

$$f=f'-0.0008\,P(t-t')\cdots\cdots\cdots\cdots(1)^{4)}$$

f：空気の水蒸気張力

f'：湿度示度t'°に対する水蒸気最大張力

P：気圧計の示度

F：乾球示度t°に対する水蒸気最大張力

なお湿球が氷結したときは，

$$f=f'-0.0007\,P(t-t')\cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

なおアウグスト乾湿計湿度表**表4.4.2-3**を用いれば，本計を用いた場合における試料空気の湿度をただちに求めることができる[5)]．

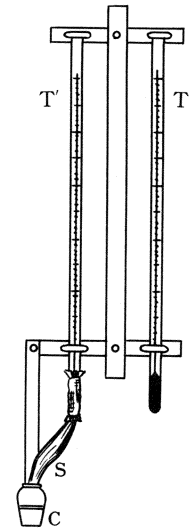


図 4.4.2-2 アウグスト乾湿計

て観測する．この操作を3～5回連続繰り返したのち，その平均値 T を求め，これから次式によって乾カタ冷却力 H を算定する．

$$H=\frac{f}{T}$$

f：カタ係数[4]

② 湿カタ冷却力[2]：湿カタ温度計の球部Dを約65°の水浴器中に浸し，そのアルコール柱を安全球Cまで上昇させ，この温度計を温湯から取り出し，絹製袋についた過剰の水分を拭い去って以下①の＊印以下と同様に操作して，湿カタ冷却力を求める．

【注解】 1) L.Hillが1916年，人体モデルとして考案したカタ温度計を用いて求めるものである．すなわちカタ温度計が38°から35°までに下る間に放出する熱量は一定であるから，この冷却に要する時間から外気の人体に対する冷却力を単位時間に単位面積から失われる熱量で示し得るとした．しかしこの温度計は人体に比しはるかに小さく，気流の影響が強過ぎるので，人体モデルとしての冷却力を示すには，なお改良の余地があるとされている．従って現在ではカタ温度計はむしろ気動測定器として用いられることが多い．

乾カタ冷却力は生体の輻射，伝導による熱損失の尺度に相当し，湿カタ冷却力は輻射，伝導に加え蒸散量による尺度とされる．すなわち前者は汗をかかない場合，後者は汗をかいた場合の冷却力を表示することになり，したがって高温多湿の環境に適している．

湿球温度計の示度が36.5°をかなり超えるような高温多湿環境では，逆湿カタが用いられる．すなわちカタ温度計の球部を冷却しておき35°から38°まで上がる時間を測る．

2) HamblyやBedfordによれば，乾カタ冷却力は気温15.6～17.2°のとき，軽作業（静止状態，産業など）にあっては6～7，中作業にあっては7～8，また強作業（労働など）にあっては8～9が適当とされ，また湿カタ冷却力は普通18～20，労働に従事するときは22くらいが適当とされている．なおカタ温度計の考案者（L.Hill）によれば，実験室，安静，座業の場合などの乾カタ冷却力の快適範囲は5～7，最快適の条件は乾カタ6，湿カタ18としている．

3) JISではカタ計と称し次のように規定している．すなわち全長約22 cm，毛細管長約13.5 cm，球部は径約1.7 cm，長さ4 cmまたは，これと同表面積のものであって，温度目盛A，B間距離はカタで80±10 mm，高温カタでは90±10 mmである．安全球は乾カタで50°C，高温カタで75°Cまで温度を上昇させてよい容量をもち，その中央に乾カタ44°C，高温カタ65°の目安温度目盛が付してある．

また感温液には赤色に着色したエタノールまたはトルエンを用いるが，高温カタ計では青色でもよいとされている．

4) カタ係数は，カタ温度計に付記されているが，次のように求められる．すなわち図Iに示す試験箱内の温度を乾カタ計では15～25°，高温カタ計では15～35°に保ち，カタ計全体を乾カタ計では44±1°，高温カタ計では65±1°に熱し，赤色液体が毛細管を通り安全球の横線に達したとき，試験箱中に挿入し，毛細管を下降する液がAB間を通過する時間 T を求め，次式によりカタ係数 f を算出する．

乾カタ計　$f=0.27(36.5-t)T$　$t=15\sim25$°C

高温カタ計　$f=0.27(53-t)T$　$t=15\sim35$°C

試験箱は木製で前面がガラス張り，他の面は内面を純白に塗り，上部に二つの孔をあけ，その一方に標準温度計を，ほかの一方に供試のカタ計を挿入する．挿入部は温度計をゴム栓などに固定し，このゴムせんで孔をふさぐようにする．

また輻射熱を防ぐためガラス面は時間計時以外は純白の遮熱板で覆っておく．

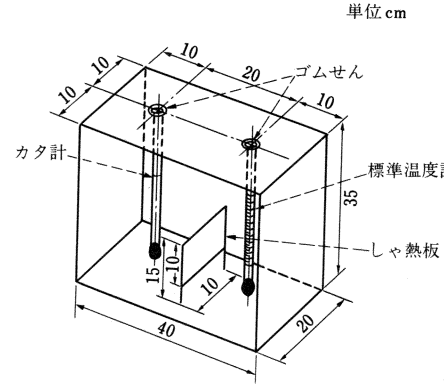


図 I 試験箱

(5) 気動（気流）

通常，室内空気の流動を気動または気流[1]とし，速度 m/sec で表す[2)3)]．

湿カタ温度計を用いた場合：湿球温度と湿カタ冷却力を求め，これから**図 4.4.2-4** の気動算定図表によって気動を求める．

このさい湿球温度がⅠならば湿カタ冷却力もⅠというように，対応したものを用い，それぞれの値を結ぶ直線が気動の線に交わる点の値を読み，気動Ⅴの値を求める．

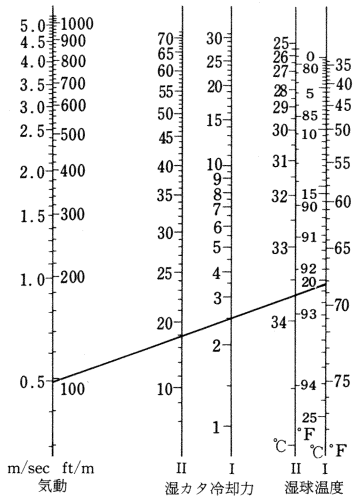


図 4.4.2-4　湿カタからの気動算定図表

【注解】 1)　室内の気動は，通風，換気，室内外温度差により起こり，一般に方向不定で 1 m/sec 以下の微弱な速度であるが，温度感覚に重要な効果を与える．

体表面からの伝導，対流，蒸発による体熱放散は，気動により促進されるが，無風状態では体表面に接する空気層は気温，気湿について平衡または飽和状態になっており，体熱放散が妨げられて，不快感や疲労感を起こすことがある．

気動または風は，高温時には体熱放散に決定的な効果を表すが，気温が体温より著しく高い場合には強い暑熱感を与える．

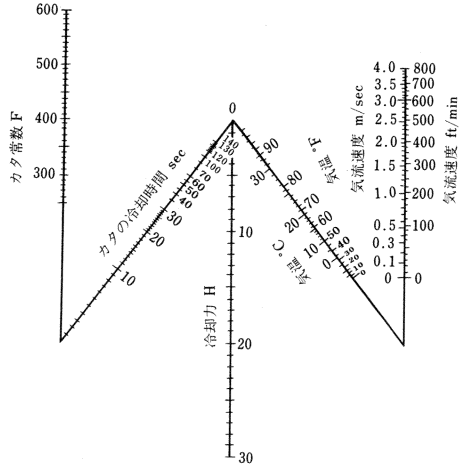
低温時には風は温度の放熱をもたらし，気動 1 m/sec ごとに 3° 位寒く感ずる．

室内の最適気動は，本試験法の標準として 0.3～0.4 m/sec をあげているが，Winslow や Bedford は快適温湿度条件下においては 0.1～0.15 m/sec を提案している．裸の身体では気動 0.03～0.05 m/sec 以下の気動は感覚的にとらえ難い．

2)　英米や衛生学領域では ft/min で表わすことも多い．6 m/sec＝196.85 ft/min，1 ft/min＝0.0051 m/sec．

3)　気動の測定において，空気の温度条件の 1 つとして測定する場合には通常カタ温度計が使われる．空気調和や換気設備の風量測定など気動が比較的大きく，かつ方向がある場合には後述する熱線風速計を用いることが多い．

4)　気動(気流速度)の概略な値は，**図Ⅰ**により求めることができる．



図Ⅰ　カタ冷却力および気動算定図表

---

2)　熱線風速計による方法

電流を通じて加熱した白金線が風によって冷却されると，電気抵抗が増すことを利用した風速計で，気動および風速を直読できる．

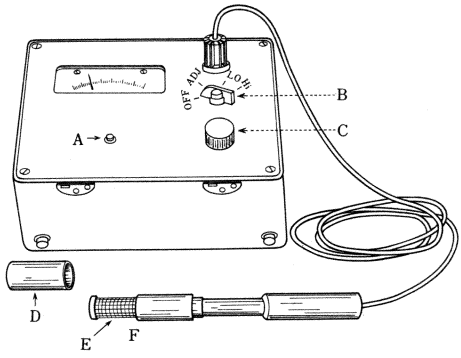
〔装　置〕　①　熱線風速計[1]：受風器と計器部分との 2 部からなり，受風器は白金細線を巻いた熱線と温

度補償線からなる電橋で構成する抵抗部と，把手およびコード，プラグからなる．

計器部分はケースにまとめられ，電圧計，可変抵抗，抵抗調節ボタン，スイッチ，零点調整ネジ，受風器プラグのさしこみ口などがあり，さらに乾電池を内蔵している（図4.4.2-5）．

〔試験操作〕　受風器のキャップを取りはずし，測定場所の空気に十分接触させ，受風器の温度が気温に等しくなるようにする．つぎに受風器にカャップをかぶせ，計器部分と接続し，メーターの指針が正確に零になっていることを確かめる．

つぎにスイッチを初めのOffの位置からAdjustにし，抵抗調節ボタンを動かしてメーターの指針を正確に目盛りの100に合わせる．つぎに受風器のキャップをはずせば，ただちにそのとき，その場の風速が示される．



A：零点調整　　D：キャップ
B：切換スイッチ　　E：ガード網
C：抵抗調節ボタン　　F：受風部

図 4.4.2-5　熱線風速計

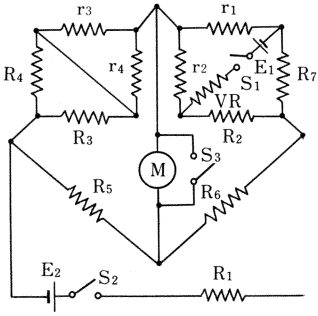
受風器は調整時にも測定時にも必ず垂直に保持する[2]．

測定範囲が2段式になっている図4.4.2-5のような場合は，現場の風速の高（3～10 m/sec），低（3 cm～3 m/sec）に応じ，上記の調整後にスイッチをさらにそれぞれ高，あるいは低に合わせて測定する．

使用後はスイッチはOffにし，抵抗調節ボタンは元にもどしておく．

測定中風速以外の条件は変化しないとすれば，測定後受風器にキャップをかぶせたとき，指針はふたたび100を示すはずである．

【注解】 1)　温度係数の高い抵抗体（白金線，白金・イリジウム線，ニッケル線，タングステン線，あるいはサーミスタ）などを内部電源により加熱し，これが気動により冷却されるときの電気抵抗の変化を検出して気動を測定する装置である．風の冷却作用を利用するので同時に気温も測定し，補償回路（図I）により自動的に補正される．



r_1 r_2 } 加熱白金線　R 固定抵抗　VR 可変抵抗
r_3 r_4 } 補償白金線　S スイッチ　E E } 乾電池
M 計器

図 I　熱線風速計結線図（アルプレヒト回路）

受風部の抵抗線の張り方は製作者によりさまざまである．この張り方により指向性が変化し，抵抗線に垂直な風向に感度が高くなる．また抵抗線には純ニッケル線に加熱用のニッケルクロム加熱素子が巻きつけてある傍熱型を用いたものが一般的であり，抵抗体にサーミスタを使ったものは感度が高い．

JISでは携帯用熱式風速計として測定範囲に<2 m用，2～5 m用，>5 m用の種類があげられている．

2)　本器は慣性がきわめて小さいので，急速な風速の変化を知ることができる．瞬間瞬間の風速が示されるので測定値の選択に若干迷うことがあるが，頻繁な気動測定には非常に便利である．

本器は受風部の構造（図II）により指向性の強いもの

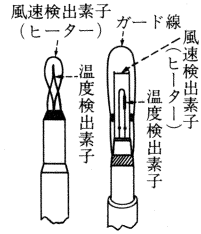


図 II　受風部の構造

や，無指向性のものがある．したがって測定に当って受風部の種類や方法に注意を要するとともに，室の構造，流線分布などを考慮し，定常流を測るか，無指向性を測るかを定めなければならない．なお無指向性気動を測るには，受風部を移動速度を感じない速度でゆっくり回転させながら測定し，また測定者の位置も何日か変えて測定する．

文 献

1) 労働科学研究所編：新労働衛生ハンドブック (1974)

(6) 感覚温度（実効温度）

感覚温度とは[1]，試料空気と同一の温度感を与える静止した飽湿の空気温度をいう．気温，気湿および気動の三者が複合して人体に実感として感じさせる温度であるといえる．

試料空気の乾球温度・湿球温度および気動の測定値から，感覚温度図表（**図 4.4.2-6 A, B**）または快適図表（**図 4.4.2-7**）を引用してこれを求める[2]．

この方法は[2]，①室内における普通の着衣で，②座業または軽度の筋肉労働（軽労作）をなし，③室内の暖房は温空気，蒸気または熱湯による放熱装置，あるいは通風装置による還流式暖房であり，気温と壁面温との差が著しくない場合に適用し得るものである．また熱輻射の影響が無視できない場合には，補正した感覚温度を求める．

【注解】 1) 気温，気湿，気動（ときに熱輻射を補正）の種々の組合わせにおいて，人体から対流，輻射，蒸泄により等しい熱量が放出されるとき，いずれも人体に同程度の温熱感を与える．

この人工気候室で（air conditioning chamber）で組み合わせた各種温熱条件を被験者の体感温度と対比して作成した温熱指標を，C.P.Yaglou は感覚温度（実効温度，effective temperature）と称した．効果温度，実感温度または体感温度などとも呼ばれるが，ET として使うことが多い．

2) ET の算出法は，感覚温度図表（**図 4.4.2-6**）または快適図表（**図 4.4.2-7**）においてアスマン乾湿計の乾球温度（dry bulb temperature, DBT）と湿球温度（wet bulb temperature, WBT）の示度を結ぶ線が該当気流線と交わる点を求め，これを ET 目盛で判読する．体温以上の ET は，気動（気流）が増加すれば高温となるように図形がねじれている．

なおこれらの図表はアメリカ人について作られたものであるが，大体日本人にも作業エネルギー代謝率(RMR) 4 までの作業なら適用できる．

感覚温度図表の欠点としては，熱輻射について直接の考慮が払われていないことであるが，

さらに第二次大戦中の研究から以下の指摘がなされている．すなわち i）低温時の温度の評価が過大，ii）高温時の温度の影響が過少，iii）高温低湿時の気動の影響が過大，iv）作業強度が高まった際の湿度の影響が過少，v）高温多湿時の作業で無風状態の悪影響の評価不足などである．なお高温時の作業強度の補正については Smith (1955) の 4 時間発汗率に基づく熱ストレス指標が役立つとされる．

1) 感覚温度図表を引用する方法

乾球温度，湿球温度および気動の 3 者から感覚温度を求める方法である．

〔**図表と器具**〕 ① アスマン通風湿度計

② カタ温度計

③ 感覚温度図表（**図 4.4.2-6 A, B**）[1]：気動 0～3.5 m/sec (20～700 ft/min) の場合，乾球湿度，湿球温度の異なった各状態における空気の感覚温度を示す図表で，なお上衣をぬぎ，上半身裸体かつ安静状態の場合は図 B を用いる．

〔**試験操作**〕 アスマン通風湿度計を用い 4.4.2.1(3)1) に従い，乾球温度およびおよび湿球温度を測定する．また 4.4.2.1(5)1) に従い，気動を測定する．

感覚温度の求め方：感覚温度図表を用い上記測定値から感覚温度を求める．その引用例を**図 4.4.2-6 A** について示す．

乾球温度 24.3°，湿球温度 16.8°，気動 1.5 m/sec の空気があるとすれば，①この場合の感覚温度および，②空気静止状態の場合における感覚温度は以下のようにして求められる．

①図表の乾球および湿球両温度線上に与えられた温度に該当する点 A および B を結ぶ直線を引き，その直線と 1.5 m/sec 気動線との交叉点を求めれば，感覚温度として 20° が得られる．

2）太陽輻射の室内外における温熱効果，暖房の輻射効果あるいは熱源の存在する作業場の温熱条件などについて熱輻射量の測定は重要である．熱輻射量を湿球黒球温度指標(wet-bulb globe temperature index)で示した場合，作業内容にもよるが，許容基準として日本産業衛生学会(1998)では 26.5～32.5 ℃，ACGIH(1997)では 25.0～32.0 ℃ が勧告されている．

熱輻射量を測定する計器は，いずれも赤外線を受けて吸収する物体を検出素子とし，この物体の赤外線吸収による温度上昇を温度計により，あるいは電気的に測定するものである．

3）黒球温度計は，H. M. Vornon が温度感覚に及ぼす熱輻射の影響を測定するために考案したものである．アメリカでは径 8 inch のものが使われている．

4）黒球温度計の示度は，熱輻射，対流，伝導による熱収支が平衡に達したとき安定する．したがって，表面積の割合が大きい小球のほうが，風があるときに対流による放熱を受けやすく低い測定値を得る．特に風により黒球温度計が揺れるときは強制対流を生じて測定値に強く影響するので，この場合にはしゃへい板などで風を避ける必要がある．

Vornon は黒球温度計の示度が暖かさの体感とよく一致するとし，実効輻射温度(effective radiation temperature, ERT)として黒球温度と気温との差をもって温度指数としたが，これは気湿，気動を考慮していないので体感温度指数としては不十分である．Bedford と Warner は，周囲壁体温度を平均輻射温度(mean radiation temperature, MRT)として温度指数に用いたが，この測定に黒球温度，乾球温度および気動を用いた．すなわち輻射体から放射される輻射熱をもとにし，それと同じ輻射量を放射する黒体の温度を，その輻射体の MRT といい，一般室内の場合は，

$$\mathrm{MRT} \fallingdotseq \frac{\Sigma S_i \times t_i}{\Sigma S_i} = \frac{\Sigma S_i \times t_i}{S}$$

t_i：壁，天井，床などの表面温度(℃)

S_i：表面温度 t_i の面の表面積 m^2

で近似的に表される．

この MRT を黒球温度そのほかから次式により求める．

$$\mathrm{MRT} = t_g + 2.37\sqrt{V}\,(t_g - t_d)$$

t_g：黒球温度(℃)

t_d：乾球温度(℃)

V：気動(気流，風速)m/sec

8）照　度

ある面の光で照らされる度合，すなわち入射光密度を照度[1]といい，単位にルクス(lx)を用いる．

照度の測定法[2]には視覚による方法と物理的な方法とがあるが，実用照度計としては光電池照度計を使用する．照度の測定は特別の目的以外には水平照度をもって表す．

〔装　置〕① 光電池照度計：光電池[3]A，直接ルクスを目盛った電流計 B，指針調節ネジ C，切替スイッチ D などからなり，電流計の目盛り[4]は最高 1000，3000，5000 lx などいろいろあるから測定する目的により選択する．

すべて二段目盛りとなっており，切り替えスイッチ D を切り替えて 10 倍の目盛りを読むことができる(**図 4.4.2–9**)．その精度はおよそ ±15 % 以下である．

光電池は長く使用していると疲れの現象が現れるから，ときどき検定する必要がある．

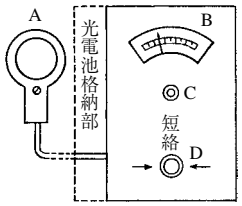


図 4.4.2–9　照度測定装置

〔試験操作〕[5] 照度計を水平に置き，まず切り替えスイッチ D を短絡に合わせ，調節ネジ C を動かしてメーター B の指針が正しくゼロになるようにする．次に光電池 A を測定する光に数分間あてたのち，切り替えスイッチ D を 10 倍目盛りに合わせ，メーター B の指針の示度を読む．

もしその読みが小さいときは，切り替えスイッチ D を切り替えて低い目盛りの示度を読む．

【注解】

1）照度とはある光源により照らされた場所の明るさで，その強さは光源からの距離の 2 乗に反比例する．

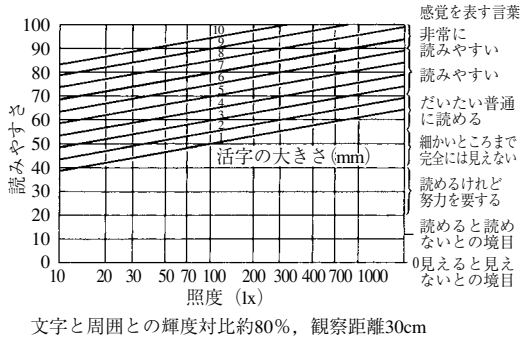
1 ルクス(lx)とは 1 m^2 当たり 1 ルーメン(lm)の光束を受けたときの明るさ 1 lx = 1 $\mathrm{lm/m}^2$ である．また 1 lx は 1 カンデラ(光度の単位 cd)の点光源から 1 m の距離における明るさに相当する．

読書や仕事をするときに明るさ暗さを感じるのは，照度よりも光度，すなわち輝源で照らされている面の明るさ $\mathrm{cd/m}^2$(ニトまたはスチルブ)が問題となるが，輝度の測定は複雑なので通常照度の測定をもって代用している．

物を見るときの必要な条件としては，光の強さ，光の方向，光の質，げん輝，対比，物の大きさに応じての距離などがあり，これらの条件が変わることにより見え方も変わってくるので，照明は単に明るさという一条件を表すものに過ぎないことを考えねばならない．

環境の明るさがヒトの精神性質や日常生活に与える影響は極めて大きい．室内の明るさが適切でないと近視，能率低下，疲労，不潔，災害，職業病などの原因になる．**図 I** は適性照度を主観的快適性に基づいて示したもので照明学会が心理的手法を用いて見えやすさの計量化を行ったものである．

JIS Z 9110 では人工照明について照度基準を示している．照明環境としては照度とその分布，グレア，かげ，光色なども考慮しなければならないが，JIS では照度について広範囲な基準を設けている．基準の詳細については JIS を参照．なお，衛生



文字と周囲との輝度対比約80%，観察距離30cm

図 I　照度と読みやすさとの関係

表 I　事務所の採光，照明の衛生基準(労働安全衛生法)

採光・照明	照　度	精密な作業	300 lx 以上とすること	
		普通の作業	150 lx 以上とすること	
		粗な作業	70 lx 以上とすること	
	採光・照明の方法		① 明暗の対照を少なくすること (局所照明と全般照明を併用)	局所照明に対する全般照明の比は約 1/10 以上が望ましい
			② まぶしさをなくすること	光源と眼とを結ぶ線と視線とがなす角度は 30 度以上が望ましい
	照明設備の点検		6 カ月以内ごとに 1 回以上とすること	

試験法・注解 1990，付. 追補(1995) p. 1296～1299 にその一部が掲載してある．

また労働安全衛生法，事務所衛生基準規則における照度基準は，労働者の安全と衛生を目的とした常時就業場所の最低基準であり衛生基準を**表 I** に掲げる．

表中の照度は，主として作業面(一般には床上 85 cm，椅子作業 75 cm，立作業 100 cm，座作業のときは床上 40 cm，廊下・屋外などでは床面または地面)における水平面照度を示すが，作業内容により鉛直面または傾斜面の照度を示すものもある．

また，作業場所によっては，局所照明を併用することにより基準値の照度を得てもよい．しかしこの場合でも全般照明の照度は，局所照明による照度の 1/10 以上であることが望ましいとされている．具体的な作業場所については JIS を参照．

隣り合った室，室と廊下などの照度の差を，著しくないようにする．特に昼間屋外に通じる入口付近の内部は，屋外の自然光による照度が数万 lx にもなり，目がそれに順応しているため暗く見えるので，鉛直面照度を 100 lx 以上にすることが望ましい．

適正照度を維持するために光源に対しては，点灯しなくなったものはもちろん，一定限度まで暗くなったものは有効寿命がきたとして速やかに新品と取り替える．また照明方式や照明器具の種類により汚れ方も違うが，定期的に掃除すべきである．

2) 視覚測光法にはマクベス照度計，労研照度計など，物理測光法には光電池式，光電管式，光電子増倍管などを使用する．通常光電池照度計を用いる方法が適当である．

この照度計には JIS C 1609 により規格が定められ，通常，セレン(Se)光電池が用いられている．光電池にマイクロアンメーターを接続して，光電流を照度で目盛ってあるので，直読できる点で簡易型照度計として便利である．なお測定範囲を拡げるために，直列，並列に抵抗を接続し，その接続の組み合わせにより二重または三重目盛りとすることができる．必要あれば減光フィルターを付けてさらに測定範囲を広げることができる．

3) 光電池については，JIS では透明な導電薄膜と半導体薄層とで被覆された金属板であり，光の照射により起電力を発生するものをいうと規定されており，用途により Se や CdS などが用いられているが，通常セレン光電池を使用する．

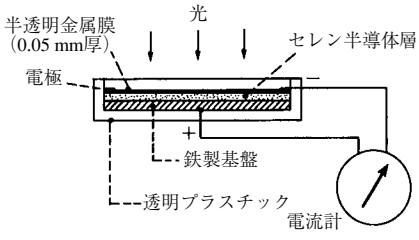


図 II　セレン光電池

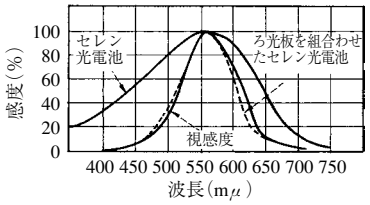


図 III　セレン光電池の感度曲線

セレン光電池は**図 II** のように鉄板の上に厚さ約 0.1 mm の不透明な Se 結晶膜の層があり，その上に金あるいは白金の半透明薄膜を蒸着させたもので，薄膜に光を当てると Se から放出された電子は金属薄膜のほうに流れるので，鉄板と金属薄膜とに取り付けた電極との間に電位差を生じ，これを電流計により測定する．セレン光電池のスペクトル感度曲線は視感度よりも広範囲であるが，露光板を組み合わせると視感度曲線の山とほぼ一致する(**図 III**)．

4) 照度計により直接ルクスを目盛らずにマイクロアンペア(μA)で示し，別に照度と μA との関係曲線を求めておき，それにより照度を求める方法がある．この方法によると，検定により目盛りに差を認めた際に，その後の操作に間違いがないという利点があるが，操作は繁雑となる．

照度計の目盛りは 0～1000，0～3000，0～5000 lx などあるが，通常は二段切り替えとなっている．たとえば 0～1000 lx の照度計ならば，0～100 lx と 0～1000 lx の目盛りとがあり，100 lx 以下で測るときは切り替えスイッチを用いて 0～100 lx の目盛りで読み取る．この切り替えスイッチの記号は器械により異なり，ゼロに相当する部分は短絡，short，ゼロなどの記号が，また低いほうの照度を示すものは 100×1 などの記号，10 倍の照度を示すものは 1000×10 などの記号がついている．

JIS の規定では短絡を付けなくてもよいことになっているので，器械により光電池面を覆って短絡とするようにしてあるものもある．また照度計によっては二段切り替えのなかに，光電池面にフィルターをかけることにより感度を 1/10 あるいは 1/100 に落して測定範囲を広げたものもある．

普通夜間照度を測定するには 0～1000 lx のものがよく，昼間の室内用には 0～3000 lx のものが適切である．

セレン光電池では温度の影響(JIS による測定温度は原則として 0～40 ℃)は少ないが，湿気を嫌うので保存時注意しなければならない．また使用を続けているうちに，光を当ててから一定示度に達する(初期効果を示す)までに 10～20 分を要したり，高照度により疲労現象を起こすことがある．光電池は使用しないときには，光に当たらないように必ず照度計のふたをし，

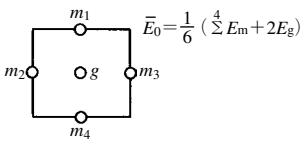


図 IV　5 点法

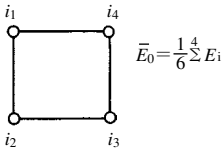


図 V　4 点法

さらに半年に一度ぐらいは示度の補正を行う必要がある．この補正は，電気試験所，大学工学部，その他の電気関係の試験研究機関に依頼して，標準電池による補正を行うとよい．なお精度の試験は，JIS で定める方法で行い，A 級(±7％以下)と B 級(±15％以下)に分ける．

5) マイクロアンメーターを水平にして用いなければならない．また切り替えスイッチを短絡に合わせたときにメーター指針が正しくゼロを指さないときは，調節ネジでゼロに合わせなければならない．

光電池は通常水平に置くが，測定目的により適当な方向に向ける．たとえば最大照度を求めるには，光源の方向に直角に光電池面を向けるようにする．また初期効果を示すまでに少なくとも 5 分間その光に当てたほうがよい．なお測定者の陰影が入らないように注意しなければならない．

測定時メーターの指針がスケールアウトしないように，必ず最初は 10 倍スケールのほうにスイッチを切り替え，低い目盛り内の照度であることを確かめてから切り替えるようにする．

単位区域ごとの平均照度を求めるには**図 IV**，**V** のように 5 点法または 4 点法(照度変化が小さいとき)で測定し，平均値を図中に示す式により求める．

室内の自然光による照度は，朝夕を除き，なるべく曇天か快晴の場合を選び室内の壁面より 1m 以上離れた場所で測定する．

同時に野外で，建物の屋上など障害物の少ない場所を選び水平面全天空照度(照度計受光面に直射日光が当たらないようにして)を測定し，次の式で昼光率を求める．

$$\text{昼光率}(\%)=\frac{\text{室内水平面照度}}{\text{そのときの水平面全照度}}$$

9) 臭　気[1)]

空気の異臭の有無を判定する．

【注解】

1) 空気が衛生的であり，かつ快適であるためには，種々の条件が良好でなければならないが，無臭であることも必要条件の一つである．

臭気の存在は快適感を妨げ，また有害物質の混在も予想させる．臭気はヒトに不快さを生じ，ときにおう吐，頭痛，呼吸の抑制などの症状を呈する．嗅覚は大脳皮質との間に機能的連携があるので，強い臭気が情緒的反応，皮膚温度，血圧，内臓器官活動などにも影響を与えることがある．

臭気の原因は，種々の揮発生物質やガス体であり，普通室内では口腔，皮膚，毛髪，発汗，衣服，食物，家具，便所，塗料，燃料，燃焼など，また屋外に原因する大気汚染，排水，汚水，動物舎，堆肥などによるものである．作業場内では各種有害物質の揮発によることが多い．

臭気については，普通室内では特に基準がないが，悪臭防止法(1995 年改正，法律第 71 号)では悪臭規制のために臭気指数による規制基準値が定められている．

悪臭防止法は，工場および事業場より発生する悪臭について必要な規制を行い，その他悪臭防止対策を推進することにより，生活環境を保全し国民の健康の保護に資することを目的にしている．1971 年の制定時には，特定悪臭物質 5 物質(硫化水素，メチルメルカプタン，硫化メチル，アンモニア，トリメチルアミン)について，工場の敷地境界における規制基準値が定められ，悪臭規制が行われてきた．その後，特定悪臭物質には，低級脂肪酸類，低級アルキルアルデヒド類，有機溶剤系臭気物質などが順次追加指定され，現在，22 物質が指定されている．**表 I** に，特定悪臭物質名とその敷地境界規制濃度を示す．

表 I　悪臭防止法における特定悪臭物質と敷地境界線規制基準値

特定悪臭物質名	敷地境界線基準値の範囲(ppm)
アンモニア	1　～ 5
メチルメルカプタン	0.002 ～ 0.01
硫化水素	0.02　～ 0.2
硫化メチル	0.01　～ 0.2
二硫化メチル	0.009 ～ 0.1
トリメチルアミン	0.005 ～ 0.07
アセトアルデヒド	0.05　～ 0.5
プロピオンアルデヒド	0.05　～ 0.5
ノルマルブチルアルデヒド	0.009 ～ 0.08
イソブチルアルデヒド	0.02　～ 0.2
ノルマルバレルアルデヒド	0.009 ～ 0.05
イソバレルアルデヒド	0.003 ～ 0.01
イソブタノール	0.9　～20
酢酸エチル	3　～20
メチルイソブチルケトン	1　～ 6
トルエン	10　～60
スチレン	0.4　～ 2
キシレン	1　～ 5
プロピオン酸	0.03　～ 0.2
ノルマル酪酸	0.001 ～ 0.006
ノルマル吉草酸	0.0009～ 0.004
イソ吉草酸	0.001 ～ 0.01

しかし，この特定悪臭物質の濃度規制の方法では対応できない悪臭汚染があり，これらの複雑な複合臭への対応策として臭気指数による方法が 1995 年に導入された．この法律改正により，個々の特定悪臭物質の濃度規制では生活環境の保全が十分でないと認められる区域では，悪臭物質の濃度規制にかえて臭気指数の規制基準を定めることができるようになった．

敷地境界線における規制基準の範囲は臭気指数 10～21 の範囲とされている．

なお，室内空気の臭気の簡便な判定法として，臭気の強さの段階を判定する Yaglou の方法がある．これについては衛生試験法・注解 1990，付.追補(1995)4.4.2.1(9)を参照．

(1) 臭気指数の測定[1)]

臭気指数は，本来は環境大気中の悪臭物質についての工場敷地境界の基準の判定に用いられるが，室内空気にも適用可能である．

〔試料ガスの採取〕 4.4.1.1 2)(3)により行う．バッグのフィルムの材質は無臭性が高く，透過性および吸着性の少ないポリエステル製またはこれと同等以上の性能を有するものが使われる．必要な試料量は約 10 *l* であり，環境試料では臭気が感じられるときに 6～30 秒以内で適切に採取する．排出口試料では 1～3 分程度で採取する．

〔オペレーターと嗅覚パネル〕 オペレーター数人と 6 名

【注解】 1) 空気が衛生的であり，かつ快適であるためには，種々の条件が良好でなければならないが，無臭であることも必要条件の一つである．

臭気の存在は快適感を妨げ，また有害物質の混在も予想させる．臭気は人に不快さを生じ，時に嘔吐，頭痛，呼吸の抑制などの症状を呈する．嗅覚は大脳皮質との間に機能的連携があるので，強い臭気が情緒的反応，皮膚温度，血圧，内蔵器官活動などにも影響を与えることがある．

気臭の測定は一度試験室外（例えば戸外，屋上などの空気の清浄な場所）へ去り，しばらくして急速に試験室内に入り，その瞬間嗅覚に受ける感じをもって臭気の程度を表す．

この他に訓練された検査者の集団（パネル）による空気希釈法または臭気吸収測定法が近年使われることが多くなった．また原因物質の測定にはガスクロマトグラフィーや質量分析が応用されているが，官能を利用した方法に比べ感度，精度ともに劣り，特に複合の臭いに対処できるまでに到っていない．

空気希釈法には，ASTM (American Society for Testing Materials, 1391～57) の注射器により無臭空気で希釈系列をつくり，嗅覚閾値を求めて希釈倍数をもって臭気度とする方法のほかに，無臭室を用いる方法，Olfactometer による方法などがある．また臭気吸収測定法は，水または1%食塩水に約2時間通気して気中の臭気濃度と平衡に達したのち，この液を希釈して（臭研木下式装置）閾値を求める方法である．

2) ここに掲げた記載様式は Yaglou その他による臭気区分を簡易化したものであり，その記載様式は**表 I** の臭気の強さの度で 0, 1/2, 1, 2, 3, 4, 5 に相当する．

表 I Yaglou による臭気の強さの段階

臭気の強さの度	程度	
0	無臭	
1/2	最小限度	非常に僅かに感ずる
1	明確	感ずるが不快でない
2	普通	——
3	強い	不快
4	大変強い	非常に不快
5	耐え得ない	嘔気を催す

Hill の総合空気図表では，換気能率から見て無臭の場合を100%とし，極微臭95%，微臭90%，感知できる臭85%，明らかに感知できる臭80%，相当に感知できる臭75%，強臭70%というように分類している．

また相対的清浄な空気から人の居る室に入ったときに感知される体臭の強さは，外気の供給量または1人当たりの気積の対数に逆比例する．

なお臭気の原因は，種々の揮発生物質やガス体であり，普通室内では口腔，皮膚，毛髪，発汗，衣服，食物，家具，便所，塗料，燃料，燃焼など，また屋外に原因する大気汚染，排水，汚水，動物舎，堆肥などによるものである．作業場内では各種有害物質の揮発によることが多い．

臭気の原因となる化学物質と臭気の種類との関係を**表 II, III** に示す．

文 献

1) 武藤，重田：用水と廃水，5，23 (1964)
2) 大野：空気調和，衛生工学，38，1 (1964)

表 II 空気中の臭気閾濃度*（静的調査法による）

物質	臭気閾値 (ppm)	臭気の種類
アセトアルデヒド	0.21	青臭いにおい
酢酸	1.0	酸臭（すっぱいにおい）
アセトン	100.0	化学的甘臭，刺激臭
アクロレイン	0.21	焦げ臭い刺激臭
アクリロニトリル	21.4	玉ねぎ，にんにく臭
塩化アリル	0.47	玉ねぎ，にんにく臭，青臭いにおい
メチルアミン	0.021	刺激ある魚臭
ジメチルアミン	0.047	魚臭
トリメチルアミン	0.00021	刺激ある魚臭
アンモニア	46.8	刺激臭
アニリン	1.0	刺激臭
ベンゼン	4.68	溶剤
塩化ベンジル	0.047	溶剤

表 VIII　事務所の採光，照明の衛生基準（労働安全衛生法）

採光・照明	照度	精密な作業	300ルクス以上とすること	
		普通の作業	150ルクス以上とすること	
		粗な作業	70ルクス以上とすること	
	採光・照明の方法		①明暗の対照を少なくすること（局所照明と全般照明を併用）	局所照明に対する全般照明の比は約1/10以上が望ましい
			②まぶしさをなくすること	光源と眼とを結ぶ線と視線とがなす角度は30度以上が望ましい
	照明設備の点検		6カ月以内ごに1回以上とすること	

則として0～40°C)は少ないが，湿気を嫌うので保存時注意しなければならない．また使用を続けているうちに，光を当ててから一定示度に達する（初期効果を示す）までに10～20分を要したり，高照度により疲労現象を起こすことがある．光電池は使用しないときには，光に当たらないように必ず照度計のふたをし，さらに半年に一度位は示度の補正を行う必要がある．この補正は，電気試験所，大学工学部，その他の電気関係の試験研究機関に依頼して，標準電池による補正を行うとよい．なお精度の試験は，以下に述べるJISで定める方法で行い，A級(±7%以下）とB級（±15%以下）に分ける．

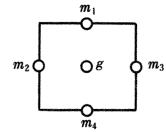
照度計の試験方法としては，上記の他に標準照度計を比較して試験することもできる．

5)　マイクロアンメーターを水平にして用いなければならない．また切替スイッチを短絡に合わせたときにメーター指針が正しく零を指さないときは，調節ネジで零に合わせなければならない．

光電池は通常水平に置くが，測定目的により適当な方向にむける．例えば最大照度を求めるには，光源の方向に直角に光電池面を向けるようにする．また初期効果を示すまでに少なくとも5分間その光に当てたほうがよい．なお測定者の陰影が入らないように注意しなければならない．

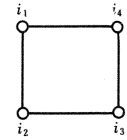
測定時メーターの指針がスケールアウトしないように，必ず最初は10倍スケールの方にスイッチを切替え，低い目盛内の照度であることを確かめてから切替えるようにする．

単位区域ごとの平均照度を求めるには図IV，Vのように5点法または4点法（照度変化が小さい時）で測定し，平均値を次式で求める．



$$\overline{E_0}=\frac{1}{6}\left(\sum^{4}E_m+2E_g\right)$$

図 IV　5点法



$$\overline{E_0}=\frac{1}{4}\sum^{4}E_i$$

図 V　4点法

室内の自然光による照度は，朝夕を除き，なるべく曇天か快晴の場合を選び，室内の壁面より1m以上離れた場所で測定する．

同時に野外で，建物の屋上など障害物の少ない場所を選び水平面全天空照度（照度計受光面に直射日光が当たらないようにして）を測定し，次の式で昼光率を求める．

$$\text{昼光率}(\%)=\frac{\text{室内水平面照度}}{\text{その時の水平面全照度}}$$

(9)　気　　臭

〔試験操作〕　空気の異臭の有無を検する[1]．

室内の場合は，入室後ただちに異臭の有無を検し，つぎのように記録する[2]．

全然臭気を感じない．わずかに感じる．何人にも感じるが不快ではない．不快．非常に不快．吐き気を催す．

【注解】 1) 空気が衛生的であり，かつ快適であるためには，種々の条件が良好でなければならないが，無臭であることも必要条件の一つである．

臭気の存在は快適感を妨げ，また有害物質の混在も予想させる．臭気は人に不快さを生じ，時に嘔吐，頭痛，呼吸の抑制などの症状を呈する．嗅覚は大脳皮質との間に機能的連携があるので，強い臭気が情緒的反応，皮膚温度，血圧，内蔵器官活動などにも影響を与えることがある．

気臭の測定は一度試験室外（例えば戸外，屋上などの空気の清浄な場所）へ去り，しばらくして急速に試験室内に入り，その瞬間嗅覚に受ける感じをもって臭気の程度を表す．

この他に訓練された検査者の集団（パネル）による空気希釈法または臭気吸収測定法が近年使われることが多くなった．また原因物質の測定にはガスクロマトグラフィーや質量分析が応用されているが，官能を利用した方法に比べ感度，精度ともに劣り，特に複合の臭いに対処できるまでに到っていない．

空気希釈法には，ASTM (American Society for Testing Materials, 1391～57) の注射器により無臭空気で希釈系列をつくり，嗅覚閾値を求めて希釈倍数をもって臭気度とする方法のほかに，無臭室を用いる方法，Olfactometer による方法などがある．また臭気吸収測定法は，水または1%食塩水に約2時間通気して気中の臭気濃度と平衡に達したのち，この液を希釈して（臭研木下式装置）閾値を求める方法である．

2) ここに掲げた記載様式は Yaglou その他による臭気区分を簡易化したものであり，その記載様式は**表 I** の臭気の強さの度で 0, 1/2, 1, 2, 3, 4, 5 に相当する．

表 I Yaglou による臭気の強さの段階

臭気の強さの度	程度	
0	無臭	
1/2	最小限度	非常に僅かに感ずる
1	明確	感ずるが不快でない
2	普通	——
3	強い	不快
4	大変強い	非常に不快
5	耐え得ない	嘔気を催す

Hill の総合空気図表では，換気能率から見て無臭の場合を100%とし，極微臭95%，微臭90%，感知できる臭85%，明らかに感知できる臭80%，相当に感知できる臭75%，強臭70%というように分類している．

また相対的清浄な空気から人の居る室に入ったときに感知される体臭の強さは，外気の供給量または1人当たりの気積の対数に逆比例する．

なお臭気の原因は，種々の揮発生物質やガス体であり，普通室内では口腔，皮膚，毛髪，発汗，衣服，食物，家具，便所，塗料，燃料，燃焼など，また屋外に原因する大気汚染，排水，汚水，動物舎，堆肥などによるものである．作業場内では各種有害物質の揮発によることが多い．

臭気の原因となる化学物質と臭気の種類との関係を**表 II, III** に示す．

文 献

1) 武藤，重田：用水と廃水，5，23 (1964)
2) 大野：空気調和，衛生工学，38，1 (1964)

表 II 空気中の臭気閾濃度*（静的調査法による）

物質	臭気閾値 (ppm)	臭気の種類
アセトアルデヒド	0.21	青臭いにおい
酢酸	1.0	酸臭（すっぱいにおい）
アセトン	100.0	化学的甘臭，刺激臭
アクロレイン	0.21	焦げ臭い刺激臭
アクリロニトリル	21.4	玉ねぎ，にんにく臭
塩化アリル	0.47	玉ねぎ，にんにく臭，青臭いにおい
メチルアミン	0.021	刺激ある魚臭
ジメチルアミン	0.047	魚臭
トリメチルアミン	0.00021	刺激ある魚臭
アンモニア	46.8	刺激臭
アニリン	1.0	刺激臭
ベンゼン	4.68	溶剤
塩化ベンジル	0.047	溶剤

表 II 空気中の臭気閾濃度*（静的調査法による）のつづき

物　　質	臭気閾値 (ppm)	臭　気　の　種　類
硫化ベンジル	0.0021	硫　黄　臭
臭　　素	0.047	さらし粉のような刺激臭
酪　　酸	0.001	酸　　臭
二硫化炭素	0.21	野菜，硫黄臭
四塩化炭素（CS_2 の塩素化）	21.4	刺激ある甘臭
四塩化炭素（CH_4 の塩素化）	100.0	
クロラール	0.047	甘　　臭
塩　　素	0.314	さらし粉のような刺激臭
ジメチルアセトアミド	46.8	アミン臭，油臭，焦げ臭
ジメチルホルムアミド	100.0	刺激ある魚臭
ジメチルサルファイド（硫化メチル）	0.001	野菜，硫黄臭
ジフェニルエーテル（香料）	0.1	
硫化ジフェニル	0.0047	ゴム燃焼臭
エタノール（合成品）	10.0	甘　　臭
アクリル酸エチル	0.00047	プラスチック燃焼臭，土臭
エチルメルカプタン	0.001	土臭，硫黄臭
ホルムアルデヒド	1.0	干し草臭（麦わら様，刺激あり）
塩化水素ガス	10.0	刺　激　臭
硫化水素（Na_2S より製造）	0.0047	腐　卵　臭
硫化水素ガス	0.00047	腐　卵　臭
メタノール	100.0	甘　　臭
クロロメチル	＞10	
クロロメチレン	214.0	
メチルエチルケトン	10.0	甘　　臭
メチルイソブチルケトン	0.47	甘　　臭
メチルメルカプタン	0.0021	刺激ある硫黄臭
メタクリル酸メチル	0.21	刺激ある硫黄臭
クロロベンゼン	0.21	塩素臭，ナフタリン臭
ニトロベンゼン	0.0047	くつずみのような刺激臭
p-クレゾール	0.001	タールのような刺激臭
p-キシレン	0.47	甘　　臭
テトラクロロエチレン	4.68	塩化物溶剤臭
フェノール	0.047	医薬品臭
ホスゲン	1.0	干し草臭
ホスフィン	0.021	玉ねぎ，からし臭
ピリジン	0.021	刺激ある焦げ臭
スチレン（抗反応性）	0.1	ゴ　ム　臭
スチレン（非抗反応性）	0.047	プラスチック臭，ゴム臭
二塩化硫黄	0.001	硫　黄　臭
二酸化硫黄	0.47	
トルエン（コークスから製造）	4.68	花のような刺激臭
トルエン（石油から製造）	2.14	ナフタリン臭，ゴム臭
ジイソシアン酸トリレン	2.14	医療用ほう帯臭，刺激臭
トリクロロエチレン	21.4	溶　　剤

* G. Leonardos, D. Kendall and N. Barnard, J. Air Pollution Control Assoc., **19**, 91 (1969)

表 III 身近な臭気と主因物質

	においの種類	主因物質名
身近な臭気	人間の汗，体臭	尿素および分解物 乳酸 酪酸 吉草酸
	腐敗尿	ユリノイド C_6H_6O，シクロヘキセン
	糖尿病尿	アセトン
	動物の体臭	カプリル酸
	肉の料理臭	硫化メチル
	キャベツの料理臭	二硫化ジメチル
	チーズのかおり	アセチルメチルカルビノール β-メチルメルカプトプロピオンアルデヒド
	新鮮バター臭	ジアセチル
	油やけ臭 油コゲ臭	アクロレイン系
	ねぎ・にんにく臭	二硫化ジアリル 二硫化アリルプロピル
	たばこの煙	ニコチン酸化分解物 ニコチンアミン
	ペクチン分解物 (腐ったフルーツ)	酪酸 吉草酸 ケトン類
し尿臭	腐卵臭	H_2S
	強い刺激臭	NH_3
	汲取りし尿臭	硫化アンモニウム
	ニンニク，ニラのような悪臭	メルカプタン類 $C_nH_{2n+1}\cdot SH$ チオエーテル類 R-S-R′
	不快な刺激臭	アルデヒド類 R·CHO
	ふん便のような悪臭	インドール類
	低級脂肪酸は刺激臭	脂肪酸類 R·COOH
	腐敗したバター・汗のようなにおい ネズミの小便臭 アンモニアのようなにおい	ケトン類
	魚の腐ったようなにおい	アミン類
	不快臭	フェノール類
	不快な刺激臭	アルコール類

(10) 換気

ある室に対して，その室以外の場所から空気が流入し，流入した空気によって逐次その室の空気が希釈，交換されることを換気とよぶことにする[1]．

換気量は単位時間内に置換される空気の量 (m^3/hr) をもって表す[2]．また1時間に置換される空気の量を室内気積で除した値，すなわち1時間にそこの空気が何回置換されるかを示す回数として表される[2]．こ

れを換気回数という．本試験法では，換気量の測定方法，ある汚染物質の濃度を一定濃度以下にするための必要換気量の求め方をあげる．

【注解】 1)　室内の空気は人の呼吸，発汗あるいは行動，作業その他建材，家具，事務機器類などにより臭気，CO_2，塵埃，細菌，有害ガスあるいは熱，水分などが発散されるが，換気は室内に新鮮な空気を供給してこれらの汚染条件を除去することが目的である．

従来，室の換気は新鮮外気による置換と考えられてきたが，最近の大気汚染はこの外気による換気で室内空気が浄化されるという単純な考え方を変えさせるものである．また室内空気の空気調和が普及しているので，室内からの排気を再循環することは空調技術上の常識であるが，汚染した室内排気との混合空気による換気は問題を一層複雑にしている．

2)　換気の方法：機械力（送・排風機）による強制換気と，風力および室内外空気の温度差に基づく自然換気とがある．

機械換気：これには，①排気のみに機械力を利用する方法，②給気のみに機械力を利用する方法，③排給気の両方に機械力を利用する方法がある．①は汚染源の集中的排除に効果的な方法で，②は新鮮な空気や空気調和を施した空気の供給に用いられる．

自然換気：温度差による自然換気は，外気の流入口と排気口との大きさが極端に違わなければ，理論的にも実験的にも換気量は一般に室内外の温度差の平方根に比例する．普通室内外の温度差が5°C以上になれば換気の原動になる．

冬季で外気温 0 °Cの場合

$$V=623\,A_0\sqrt{\frac{h\Delta t}{m^2+1}}$$

夏季で外気温 27°Cの場合

$$V=590\,A_0\sqrt{\frac{h\Delta t}{m^2+1}}$$

A_0：排気口の面積（m²）

h：上部開口と下部開口の垂直距離

Δt：室内外の温度差

m：$\dfrac{A_0}{At}$（A_0，At は上部下部開口面積）

風力による換気量は次のように示される．

$$V=C\cdot A\cdot v\times 3600$$

C：流量係数（窓 0.6～0.7，隙間 0.3～0.4）

A：開口部の有効面積（m²）――全開口面積の 1/2

v：開口部の直角な風速（$v=4.03\sqrt{h}$ m/sec）

h：室内外の圧力差（mmAg）

表 I に示すように，窓を閉じた場合の自然換気は一般に和風住宅が大で，鉄筋コンクリート造りが最少である．この場合外気に露出する壁面の多いほど大になる．

換気の基準：収容人員が明らかな時，Ⓐ送剰風排風式併用換気法では 35m³/hr・人であり，温湿度調整期間はこの 1/2 である．また排風式換気法でⒷ直接外気をとる時 35 m³/hr・人であり，Ⓒ間接的に外気をとる時 45 m³/hr・人である．

収容人員が不定の時は**表 II** による．

法規などに示される室内換気に関する基準の関係で，建築基準法による居室の換気を行うための窓には床面積の 1/20 以上または一定基準能力をもつ換気装置が必要である．また同法による機械換気装置では有効換気量 Q を次式で示している．

$$Q=\frac{20\,Af}{N}\ \text{以上}$$

Af：居住床面積(m²)――有効換気口部面積（m²×20）

N：1 人当りの占有面積(m²)――10 以上の値は 10 とする．

表 I　自然換気回数の例

	室の種類	風速 (m/sec)	温度差	換気回数 /hr
窓を閉じたとき	鉄筋コンクリート造洋室	0～1.5	＜ 5°	0.3～1.0
	木造大壁洋室	〃	〃	0.5～1.5
	木造真壁和室	〃	〃	0.5～3.0
	〃	〃	＜10°	2.5～6.5
	内外壁板張り	〃	＜ 5°	1.5～4.5
室の位置による差	壁の一側が外気に露出した室			1
	〃 両側が 〃			1.5
	〃 三側が 〃			2
	〃 四側が 〃			2
	窓また出入口のない室			0.5～0.75

興業場(東京都建築安全条例)では 75 m³/m²·hr の能力を有する機械換気施設を必要とする．空調の場合は外気供給 25 m³/m²·hr 以上である．

また学校（学校環境衛生基準・学校保健分科審議会)では閉窓時自然換気回数 2.5/hr 以上が必要である．1～2.5 回/hr のとき欄間開放または授業中に窓を 5～10 分間開放する必要がある．さらに 1 回/hr 以下のときは欄間開放により換気回数 2.5 回/hr までにする．

なお労働安全衛生規則では床および開口部面積が規制されている．

表 II 空気調和・衛生工学会による室内換気量の規格
収容人員不定の時 室別必要換気量 (m³/m²·hr)

室種類	ⒶⒷ	Ⓒ	室種類	Ⓐ	Ⓑ	Ⓒ
私室	8	10	営業食堂	25	25	30
事務室	10	12	厨房	60	60	75
従業員詰所	12	15	便所（数個）		30	30
喫煙室	15	20	じんあい・臭気を生ずる場所		30	30
小会議室	20	25	有毒・可燃ガス発生場所		35	35
売場・作業室	25	30				

ⒶⒷⒸ は上記による．

1) 換気量の測定法（間接的方法）

換気量の測定方法を大別すると，空気の化学的あるいは物理的変化の状況（CO_2の量や絶対温度など）をはかり，これから計算によって間接的に求める方法[1)2)]と，空気量を直接はかる方法[3)]との 2 つがある．

1)-1 室内に二酸化炭素を供給し，換気によるその濃度の低下の速度測定による方法

気積が比較的小さく，在室者がないか，またきわめて少ない場合に利用する．

〔器具および試薬〕 ① 二酸化炭素測定装置：CO_2検知管および専用ポンプ．

② 二酸化炭素：液化 CO_2 ボンベまたは固形炭酸．

〔試験操作〕 測定する室内に適当量の二酸化炭素を供給したのち，室内空気をよくかき混ぜて分布を均等にし，室内 CO_2 の平均濃度 C_1 を測定する．つぎに一定時間 t（たとえば 1 時間）経過したのち，ふたたび空気をよくかき混ぜて室内 CO_2 の平均濃度 C_t を測定する．換気量 V (m³/hr) または換気回数 E は次式によって求める．

$$V = 2.303 \frac{V_R}{t} \log \frac{C_1 - C_0}{C_t - C_0} \quad \cdots\cdots (1)$$

$$E = \frac{V}{V_R} \quad \cdots\cdots (1')$$

V：換気量 (m³/hr)

V_R：室の気積 (m³)（気積は床面積に天井の高さを乗じ，それからすべての室内物件の容積を差し引いて求める．なお普通は床面上 3.6～4 m 以上は計算に加えない）

t：はじめの測定時刻からつぎの測定時間までの経過時間 (hr)

C_1：はじめの測定時刻（$t=0$）における室内空気の CO_2 濃度（%または m³/m³）

C_0：室の外部からはいってくる空気の CO_2 濃度（%または m³/m³）

C_t：t 時間における室内空気の平均 CO_2 濃度（%または m_3/m_3）

E：換気回数（回/hr）

【注解】 1) 換気量の測定：計画的機械換気の場合，一般換気量（室への給気量）の測定はエア・ダクト系の内部または吹出口，吸込口などにおいて行われているが，システムの状況によりこのような直接的な測定が出来ない場合，あるいは隙間による自然換気のように空気の流入，流出経路がはっきりしない場合は，室内外の CO_2 濃度を測定して換気量を求めることが古くから行われてきた．ただし，この方法では外気の CO_2 濃度を基準にすると，流入する空気が外気そのものでない場合，外気量もしくは外気基準に換算された任意の状態の流入空気量を計算することになり，実際にその室へ流入する空気量（容積または重量単位）とは異なるもの（相当外気量と呼ぶことにする）になる．すなわち実際の給気量と外気量で違いが出てくる．

2) 放出ガスを室内に十分に拡散させることが必要であり，計測中に室内空気を撹拌すると換気を多少促進する傾向があるので絶対に撹拌してはならない．

CO_2 の最初の濃度 C_1 が換気により減少し，t 時間後に Ct となったとき

$$Ct = C_0 + (C_1 - C_0) e^{-\frac{V}{V_R}t}$$

この式から（1）式が導かれる．

式に従って算出される．

$$Z = 10 \times \log(t \times 10^{\frac{M-0.58}{M-N}})$$

t ：最初に試験を行った希釈倍数

M：最初に行った希釈倍数での平均正解率

N ：2度目に行った希釈倍数での平均正解率

もし2度目の希釈倍数での平均正解率が再度0.58を上回ったときは，さらに10倍希釈倍数をあげて0.58以下になるまで同様の試験を繰り返す．すなわち，平均正解率が0.58をはさむまで試験を実施する．このときの臭気指数の算出は，上式のt，M，Nをそれぞれずらして当てはめればよい．

【注解】

1）臭気指数とは，人間の嗅覚でその臭気を感知できなくなるまでの気体の希釈倍数を基礎として算出される値で，悪臭防止法(1995年改正，法律第71号)では悪臭規制ために臭気指数による規制基準値が定められている．この測定は，ヒトの嗅覚により測定する方法であり，複合臭にも的確に対応でき，悪臭汚染の被害を受けている住民の被害感とも一致した結果が得られやすい利点を有している．

臭気指数の測定は，本来は環境大気中の悪臭の工場敷地境界の基準の判定に用いられるが，室内空気にも適用可能である．各悪臭物質については4.4.5の項にあるが，ここでは複合臭の判定に用いる方法として記載した．

臭気指数の測定は，臭気用バッグに捕集した試料ガスを，三点比較式臭袋法により臭気が感知されなくなるまでの希釈倍数を求めることにより行われる．この試験は，数名のオペレーターと6名以上の嗅覚パネルにより実施される．従来行われていた注射器法〔衛生試験法・注解1990，付.追補(1995)の4.4.2.19)を参照〕の欠点である容量不足，吸着損失，準備の手間，客観性の不足などの欠点を除いた方法として考案された．注射器のかわりに容積3lのバッグ(におい袋)を用い，上記の欠点を補っている．

2）パネルの嗅覚が正常かを調べるための試験方法で，T & Tオルファクトメーターという嗅覚検査用の試薬を用いて行われる．**表I**にその基準臭の種類とパネルスクリーニング試験で使用される濃度およびにおいの質を示す．

この基準臭以外にテストには，無臭性の高い流動パラフィンおよびにおい紙(長さ14 cm，幅7 mmの無臭性のろ紙)が必要である．この試験は5-2法で行うので，オペレーターは，5本のにおい紙のうち任意の2本に基準臭を，残りの3本に無臭液をつけ，5本をセットにして被験者に渡す．被験者は1本ずつにおいをかぎ，においのあると思われる2本のにおい紙の番号を選び，それを解答用紙に記入する．各基準臭について試験を行い，五つとも正解したヒトをパネル選定試験合格者とする．なお，嗅力は変化するので合格者は5年ごとに再試験を受ける必要がある．

表I　T&Tオルファクトメーターの基準臭とその濃度

基準臭の種類	使用する濃度(w/w)	においの質
β-フェニルエチルアルコール	$10^{-4.0}$	花のにおい
メチルシクロペンテノロン	$10^{-4.5}$	こげ臭
イソ吉草酸	$10^{-5.0}$	腐敗臭
γ-ウンデカラクトン	$10^{-4.5}$	果実のにおい
スカトール	$10^{-5.0}$	糞臭

3）従来の注射器法では一つの試料の検体をパネルがかぎ，においの有無を判定していたが，本法ではトライアングルテストを採用している．すなわち，3個の袋のうち2個の袋は無臭で残りの1個の袋に所定の希釈倍数に希釈したサンプルを入れる．パネルはこの3個の袋の中のにおいをかぎ，においがあると思われる袋の番号を解答する．この改良により，測定結果の精度および客観性が高くなっている．

文　献

1）岩崎好陽：臭気の嗅覚測定法，(社)臭気対策研究協会，(1997)

2）環境庁大気保全局大気生活環境室：臭気指数測定マニュアル(1996)

10）換　気

ある室に対して，その室以外の場所から空気が流入し，流入した空気によって逐次その室の空気が希釈，交換されることを換気と呼ぶ[1]．

換気量は，単位時間内に置換される空気の量(m^3/h)で表す[2]．また，1時間に置換される空気の量を室内容積で除した値(1時間の空気の置換回数)は，換気回数として表される[3]．本試験法では，換気量の測定方法，室内の汚染物質濃度を許容濃度以下に，また熱源による室温を許容最高温度以下に維持するために必要な最小限の換気量の求め方を述べる．

【注解】

1）室内の空気は，ヒトの呼吸，行動や作業に伴う発汗または粉じん，建材，家具，事務機器類から発散される臭気，一酸化炭素，じんあい，細菌，揮発性有機化合物あるいは熱，水蒸気などを含む．換気は，室内に新鮮な空気を供給するとともに，これらの汚染条件を除去することが目的である．

汚染度が高い外気による換気は，室内空気の汚染を高める場合があり，室内発生源により汚染した空気との混合による問題が発生する．しかし，最近の室内空気調和技術の発展により，室内からの排気を再循環により利用することは困難ではない．

2）① 換気の方法：機械力(給・排風機)による強制換気と風力および室内外空気の温度差に基づく自然換気とがある．

機械換気：i）第1種機械換気方式[**図I(a)**]は，給気用，排気用送風機を併用する方式で，室内の気流分布や静圧の制御を容易に行うことができる．完全な機能を要求される場合および大容量の空気調和設備や換気設備に採用される．

ii）第2種機械換気方式は，吸気側にのみ送風機を設ける方式で，排気側は排気口のみ設ける．排気口が直接外気に開口する方式[**図I(b)**]と間接的に排気される方式[**図I(c)**]の2種がある．給気用送風機により室内は正圧に保たれるので，室内へ清浄空気を供給する場合やボイラーなどに燃焼用空気を供給する場合に適する．

iii）第3種機械換気方式は，排気側にのみ送風機を有し，給気側には給気口が設けられている．給気口が直接外気に開口する方式[**図I(d)**]と間接的に外気とつながる方式[**図I(e)**]がある．この方式は，構造上室内が負圧になるので，汚染している室内空気が隣接する他室に流出しない．したがって，臭気や水蒸気が発生する厨房，便所，浴室などに有効である．

iv）局所換気方式は，機械換気の他の分類方法の一つで全般換気方式に対するものである．室内の汚染発生源が局部的に限定されている場合に，発生源の近くに排気フードを配置し，汚

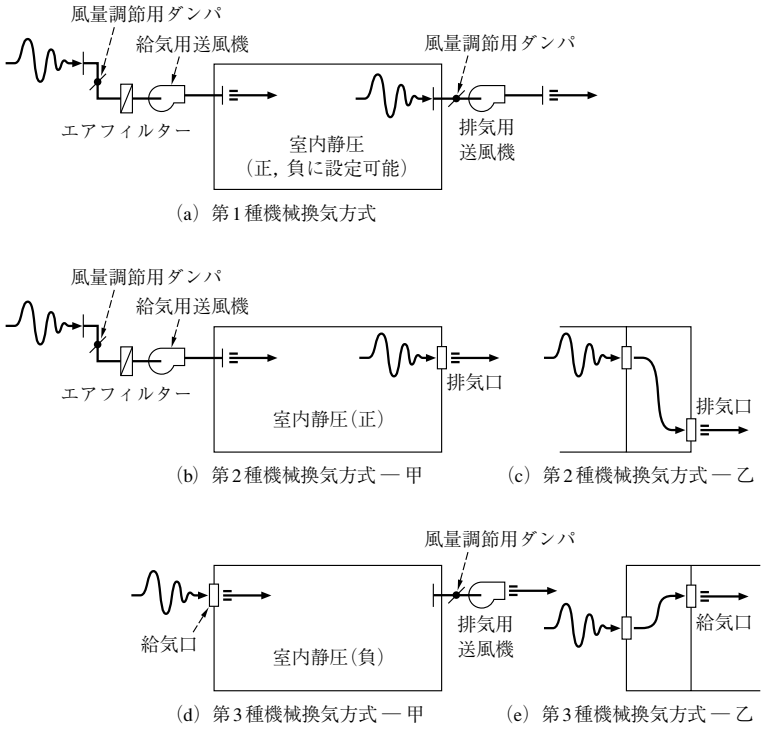


図 I　機械換気方式の種類

染物質が室内に拡散する前にフードに効率よく吸い込んで処理する方法である．生産工程中の粉塵や有害ガスの発生処理などに使用される例が多い．

自然換気：温度差による自然換気は，外気の流入口と排気口との大きさに著しく差がなければ，換気量は一般に室内外の温度差の平方根に比例する．その温度差が5℃ 以上になれば換気の原動になる．

自然換気による換気量の算出法については衛生試験法・注解1990，付.追補（1995）4.4.2 1(10)〔注解〕2)を参照.

表 I に示すように，窓を閉じた場合の自然換気回数は一般に和風住宅が大で，鉄筋コンクリート造りが最少である．また，外気に露出する壁面が多いほど換気回数は大になる．

② 換気の基準：在室人員が明らかな場合と不明の場合とで，換気の基準が異なる．

ⅰ）在室人員が明らかな場合，第1種機械換気方式では35 m^3/h・人(A)であるが，温湿度調整期間中にはこの1/2の大きさとなる．また，第3種機械換気の直接外気をとる甲方式では35 m^3/h・人(B)であるが，間接的に外気をとる乙方式では45 m^3/h・人(C)となる．

ⅱ）在室人員が不明の場合，ⅰ）のA，B，Cの換気の基準を**表 II** に示す．

なお，興業場(東京都建築安全条例)では，75 m^3/m^2・hの能力を有する機械換気施設を必要とし，空調の場合は外気供給25 m^3/m^2・h以上である．また，学校(学校環境衛生基準)では閉窓時自然換気回数は2.5回/h以上が必要であり，1～2.5回/hの場合授業中に窓を5～10分間解放する必要がある．

表 I　自然換気回数の例

	室の種類	風速 (m/sec)	温度差	換気回数 (回/h)
窓を閉じたとき	鉄筋コンクリート造洋室	0～1.5	＜5℃	0.3～1.0
	木造大壁洋室	〃	〃	0.5～1.5
	木造真壁和室	〃	〃	0.5～3.0
	〃	〃	＜10℃	2.5～6.5
	内外壁板張り	〃	＜5℃	1.5～4.5
室の位置による差	壁の一側が外気に露出した室			1
	〃 両側が 〃			1.5
	〃 三側が 〃			2
	〃 四側が 〃			2
	窓また出入口のない室			0.5～0.75

表 II　空気調和・衛生工学会による室内換気量の規格
収容人員不定の時室別必要換気量(m^3/m^2・h)

室種類	A,B	C	室種類	A	B	C
私室	8	10	営業食堂	25	25	30
事務室	10	12	厨房	60	60	75
従業員詰所	12	15	便所（数個）		30	30
喫煙室	15	20	じんあい・臭気を生じる場所		30	30
小会議室	20	25	有毒・可燃ガス発生場所		35	35
売場・作業室	25	30				

A，B，Cは本文参照.

文　献

1）新版ビルの環境衛生管理，上巻，新版ビルの環境衛生管理編集委員会編，財団法人ビル管理教育センター(1989)

測定は何回か繰り返すか，30分毎位に連続して実施し，平均値を求める．

3)　空気量を直接測定する方法：一般に特定の開口部，エア・ダクトの内部，空気の吹出口あるいは吸込口などで，風速計を使い空気の流量（送入空気量）を測る．これには普通ピトー管，ペロメーター，アネモサーム・エアメーター，風車風速計，熱線風速計その他各種の風速計が使われる．これらの計器で測定するときは次のように行う．

①　く形断面の場合：測定しようとする個所を**図 I** のように16～64個の等面積に分け，それぞれの面積の中央に測定器を位置させる．図の l，m の寸法は共に 150 mm 以下となるように測定点の数を決める．

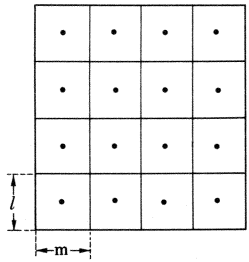


図 I　く形断面における測定点

②　円形断面の場合：互に直交する2つの直径の上に，それぞれ6点以上（すなわち全体で12点以上）の測定点を選び，ここに測定器を位置させる（**図 II**）．

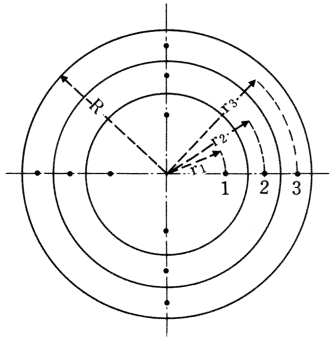


図 II　円形断面における測定点

これらの点の位置は図に示すように，ダクトなど空気流路の断面を同心円で3個以上に等分した上，次式により定める．

$$rt = R\sqrt{\frac{i-1/2}{n}} \quad \cdots\cdots(1)$$

R：断面の半径（mm）
i：断面の中心からつけた半径の番号
ri：i 番目の測点の位置における半径，
n：断面の分割数

なお n のとり方は次のようにする．

$R \leqq 50$ mm のとき		$n=3$
〃　300	〃	〃　4
〃　500	〃	〃　5
〃　700	〃	〃　6

$R > 750$ mm のときは 250 mm 未満ごとに1を加える．

③　計算：以上のようにして定めた各点で測った風速の算術平均値を V m/sec とすると，そこの断面の風量 Q（m³/hr）は次式から求める．

$$Q = 3600\,Av \quad \cdots\cdots(2)$$

ただし A：測定位置におけるダクトなどの全断面積（m²）

④　吹出口，吸込口における測定と計算：吹出口，吸込口などで測定する場合，測定点のとり方は上記に準ずるが，吹出面，吸込面では流れの状態が変わってくるので便宜上下記のようにして略算することが多い．

吹出口の場合は，

$$V : 3600 \cdot \frac{A+a}{2} \cdot v \cdot C = 1800(A+a)v \cdot C \quad \cdots\cdots(3)$$

V：風量（m³/hr），
A：吹出口の全断面積（m²），
a：吹出口の孔面積（m²），
v：吹出口における風速（m/sec），
C：吹出口における風速により異なる係数≒1.0

したがって，$V \fallingdotseq 188(A+a)v$ としても大差はない．

吹込口の場合は，

$$V = 3600 \cdot A \cdot v \cdot C \quad \cdots\cdots(4)$$

V, A および v：それぞれ吸込口における風量（m³/hr），全断面積（m³），および風速（m/sec）
C：吸込口における風速により異なる係数≒0.8

エア・ダクトなどにおける風量の測定法には，上記の他オリフィス，ノズル，ベンチュリ計などによるものもある．

---

1)-2　室内にほぼ一定量の二酸化炭素が発生している場合の測定方法

一定数の在室者がある場合に利用する[1]．

〔**器　具**〕　①　二酸化炭素測定装置：1)-1 に同じ．

〔**試験操作**〕　室内における二酸化炭素の平均的濃度を測定する．

①　不定常状態における計算

CO_2 濃度が時間的に定常となる前の状態における換気量の測定は次式によって求める[2]．

$$V=\frac{(1-e^{-Et})M\cdot 100}{C_t-C_0-e^{-Et}(C_1-C_0)} \quad \cdots\cdots(2)$$

C_1：室内で CO_2 の発生がはじまる直前の室内空気の CO_2 濃度（%）
C_0：室の外部からはいってくる空気の CO_2 濃度（%または m^3/m^3）
C_t：t 時間における室内空気の平均 CO_2 濃度（%または m^3/m^3）
E：換気回数（回/hr）
M：室内で発生する CO_2 量（m^3/hr）

もし，$C_1=C_0$ であれば

$$V=\frac{(1-e^{-Et})M\cdot 100}{C_t-C_0} \quad \cdots\cdots(2')$$

② 定常状態における計算

CO_2 の発生量が変化せず，かつ発生量と換気量が平衡を保って CO_2 濃度が一定とみなし得る状態（定常状態）になったときは，上式において $t=\infty$ とおくことにより，換気量 V は次式によって求める．

$$V=\frac{M\cdot 100}{C_t-C_0} \quad \cdots\cdots(2'')$$

【注解】 1) この方法は CO_2 ガスを簡単に入手できない時に利用すると便利であるが，人体からの熱放散の影響を受けて室温が上昇し，内外温度差を増して換気が一定とならない欠点もあるので温度差の変化に注意することが必要である．

一般に在室者の呼気による CO_2 の増加は，次の式で示される．

$$C_t=C_0+(1-e^{-Et})\frac{n}{V}+e^{-Et}(C_1-C_0)$$

図 I は室内における CO_2 濃度の時間による増加の状況を示したものであるが，この図で5時間までが不定常状態に相当し，（2）式が上式から導かれる．5時間以上では CO_2 濃度が定常状態になる．$t=\infty$ とすれば上式は，

$$C_t=C_0+\frac{M}{V}$$

となり（2″）式が導かれる．

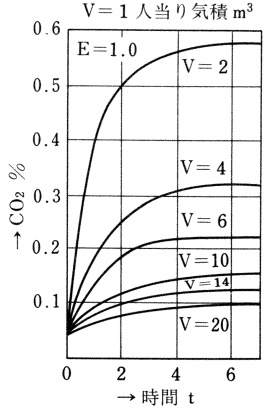


図 I CO_2 の蓄積状況

また y を1人が毎時呼出する CO_2 の量（m^3）と i，n を在室人員数とすれば，

$$M=ny$$

呼出される CO_2 の量はその人の状態により異なる．安静時で成人 11～13 liter/hr，女子はその 95%，児童は成人の 40～70%とし，また成人軽作業時で 20～22 liter/hr，中作業時で約 30 liter であり，また小児平均 10～12 liter，家族平均 17 liter のような数値が用いられる．

新鮮な空気との組成分は**表 I** のとおりである．

表 I 空気と呼気の組成

	N_2	O_2	CO_2	H_2O
大気	78.0	21.0	0.03～0.04	—
呼気	79.0	16.4	4.1	飽和

2) 不定常状態すなわち初期における測定値からの計算例：45 m×20 m×4 m（天井高）の集会室に 450 人が一斉に入室してから，30 分おきに室内の平均 CO_2 濃度を測定したところ**表 II** のような結果を得た．ただし，まだ人が入室する前の室内 CO_2 濃度は外気と同じであった．

在室者1人が呼出する平均 CO_2 量は毎時 13 liter と想定する．この室の換気量と換気回数を求めるには（2）式を用い不定状態として計算する．この計算式では両辺に未知数があるから，最初 V または E を適宜仮定して収斂させる方法をとる．V または E の仮定がうまくいけば，2～3 回でほとんど収斂してしまう．

まず $E=4.0$ 回/hr と仮定すると，30 分経過後の測定値による換気量は，

$$V_1=\frac{(1-e^{-4\times 0.5})\times 0.013\times 450\times 100}{0.086-0.042-e^{-4\times 0.5}(0.052-0.042)}$$

$$=\frac{(1-0.1353)\times 585}{0.044-0.1353\times 0.01}\fallingdotseq 11861 \ (m^3/hr)$$

室の気積は 45 m×20 m×4 m＝3600 m^3 であるから，

表 II　室内 CO_2 濃度の測定結果

測定回数		1	2	3	4
経過時間 (hour)		0	0.5	1.0	1.5
CO_2濃度 %	室内平均	0.052	0.086	0.096	0.099
	外気	0.042	0.042	0.041	0.043
備考		在室者なし	入室後30分経過	入室後60分経過	入室後90分経過

$$E=\frac{11861}{3600}\fallingdotseq 3.29\ (\text{回/hr})$$

これを用いてさらに計算すれば

$$V_2=\frac{(1\ e^{-3.29\times 0.5})\times 585}{0.044-e^{-3.29\times 0.5}\times 0.01}=11222\ (\text{m}^3/\text{hr})$$

$$E=\frac{11222}{3600}\fallingdotseq 3.12\ (\text{回/hr})$$

同様にして,

$$V_3=11029\ (\text{m}^3/\text{hr})$$

$$E=\frac{11029}{3600}\fallingdotseq 3.06\ (\text{回/hr}),$$

$$V_4\fallingdotseq 10956\ (\text{m}^3/\text{hr}),$$

$$E=\frac{10956}{3600}\fallingdotseq 3.04\ (\text{回/hr})$$

$$V_5\fallingdotseq 10932\ (\text{m}^3/\text{hr}),$$

$$E=\frac{10932}{3600}\fallingdotseq 3.04\ (\text{回/hr})$$

上記のようにして得られた換気回数を参考として，60分経過後の測定値から換気量を求めると,

$$V_1\fallingdotseq 10286\ (\text{m}^3/\text{hr}),$$

$$E=\frac{10286}{3600}\fallingdotseq 2.86\ (\text{回/hr})$$

$$V_2\fallingdotseq 10236\ (\text{m}^3/\text{hr}),$$

$$E=\frac{10236}{3600}\fallingdotseq 2.84\ (\text{回/hr})$$

$$V_3\fallingdotseq 10229\ (\text{m}^3/\text{hr}),$$

$$E=\frac{10229}{3600}\fallingdotseq 2.80\ (\text{回/hr})$$

さらに，90分経過後の換気量は,

$$V_1\fallingdotseq 10110\ (\text{m}^3/\text{hr}),$$

$$E=\frac{10110}{3600}\fallingdotseq 2.81\ (\text{回/hr})$$

$$V_2\fallingdotseq 10090\ (\text{m}^3/\text{hr}),$$

$$E=\frac{10090}{3600}\fallingdotseq 2.80\ (\text{回/hr})$$

したがって，この室の平均換気量は,

$$(10932+10229+10090)\times 1/3=10417\ (\text{m}^3/\text{hr})$$

また平均換気回数は,

$$(3.04+2.80+2.80)\times 1/3\fallingdotseq 2.89\ (\text{回/hr})$$

となる.

---

2)　必要換気量の測定法

室内に CO_2，CO などの有害ガスが発生する場合，これらの有害ガス濃度を許容量以下にすべき換気量を求める方法である.

〔**器具，試薬**〕 目的の有害ガス測定に必要なもの.

〔**試験操作**〕 室内で発生するガスの量 (m^3/hr) および外気中または給気中の同じガスの濃度を何らかの方法で測定する.

必要換気量 V は次式によって求める[1].

$$V=\frac{M\cdot 100}{C_s-C_0}$$

V：必要換気量 (m^3/hr)

M：室内で発生するガス量 (m^3/hr)

C_s：許容濃度 (%)

C_0：外気中または給気中のガス濃度 (%)

【注解】 1)　この式は 4.4.2.1(10) における (2″) 式を応用したものである.

すなわちガス濃度が定常状態に達した場合を対象にして必要換気量を求めるものである. 図 I は，人の呼気による CO_2 の場合についてこの計算をグラフで求めるようにしたものである.

この式は CO_2 ガスだけでなく，各種の有害ガスや煙の発生熱の発生の場合にも適用できる.

すなわち C_s にそれぞれの許容濃度を当てはめればよい.

多人数の集まる場所で，人体からの発熱による温度上

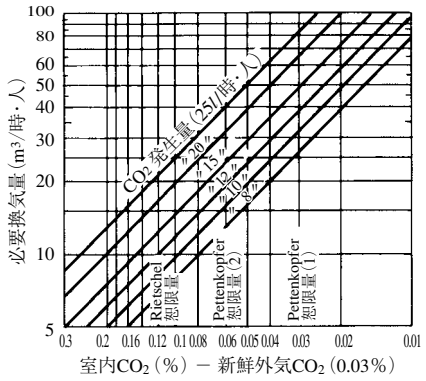


図 I　室内 CO_2 濃度を基準にした必要換気量計算図表

② 多人数の集まる場所で，人体からの発熱による温度上昇を換気により T 度以下に抑える場合には，上記と同じ原理で次式を用いればよい．

$$V = \frac{H}{0.3\ (T - t)}$$

H　：発生熱量(kcal/h)

$T - t$：高温空気と流入する低温空気との温度差

発熱量は，年齢，体重，作業の程度などで異なるが，成人男子の安静時で 100～110 kcal/h，女子や子供はそれぞれ男子の 80％および 50～60％と考えてよい．

11）気流の方向および空気の分布

（1）気流の方向および流線分布の測定法(スモークテストによる方法)[1)]

室内の換気あるいは冷暖房において空気の流入状態，空気の流線分布などを求めるときに適用される．

〔装　置〕① スモークテスト装置(**図 4.4.2–11**)：本装置は 2 個の洗気瓶，B，C と二連球 A とからなり，B および C にはそれぞれ塩酸およびアンモニア水を入れ，二連球 A で空気を送れば B と C から出たガスは円筒 D の中で混和し，NH_4Cl の微粉を含んだ白煙となって噴出される．

円筒 D を D′のような形にして先端にゴム管を付けると，高い場所などを検査する場合に便利である．E，F の活栓は，空気の量を調節するためのものである．

使用しないときは活栓を閉めておく，

〔試験操作〕試験場所において，周囲の空気の流れをできるだけ乱さないように注意して NH_4Cl の白煙を少しずつ静かに発生させて微弱な気流の方向を観察する．

気流は，試験者の身体で遮られることがあるから，試験者の身体の位置を移して数回測定を行う．

流線分布を測るには，まず空気の流入口と思われる場所で流線の方向を求め，その流れをたどり，ときどき NH_4Cl の白煙を少量ずつ発散させながら，主要流線の終末までの経過を明らかにし，これを適当な室内断面を示す略図に記入する．流線分布は時間的に，また在室者の動静により相当変動するから，数回試験を行う必要がある．

なお，このスモークテストのほか，線香の煙や真綿など

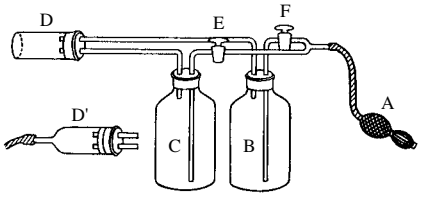


図 4.4.2–11　スモーク・テスト装置

細かい繊維をなびかせる方法なども利用できる[2)]．

【注解】

1）本法は，冷暖房器，給排気装置，換気孔を取り付ける最も有効な位置を決定する場合などに利用される．

発煙装置としては NH_4Cl による湿式法と発煙管による乾式法とがあり，乾式法は $SnCl_4$ あるいは $TiCl_4$ を軽石に吸着させて管内に封入し，両端を切り送気すれば，空気中の湿気により $Sn(OH)_2$ あるいは H_2TiO_3 の白煙を生じる．

2）線香の煙や真綿の落下状態により，室内の気流の分布と同時に気流の階級を測定できる(**表 I**, **II** および**図 I**)．

表 I　線香の煙で気流を測る気流の階級

気流階級	煙の状態
0	まっすぐ上がる
1	やや左右に揺れる
2	ややなびく
3	2 よりもさらになびく
4	煙が横になびく
5	煙が勢いよく横になびく
6	煙が乱れてちりぢりになって横になびく

表 II　高さ 50 cm から真綿を落して測る気流の階級

気流階級	真綿が真下よりそれる距離
0	5 cm 未満
1	6～20
2	20～30
3	30～40
4	40～50
5	50～60
6	60 以上

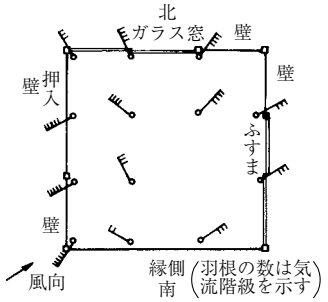


図 I　真綿の落下状態で測った室内の気流分布

(2) 空気の分布率測定法

空気の分布率とは，室内の各所における空気状態の均一性を知るために用いる比率であり，一般には水平の分布率が用いられる[1]．

分布率の根拠となる条件には種々あるが，室に対する給気の分布を問題とするときは一般に CO_2 濃度が用いられる[2]．

〔試験操作〕 室内を状況に応じて一定の大きさの区画に分画し，それぞれの中心において，できれば同時に，あるいはできるだけ速やかに一定の順序と時間間隔で CO_2 濃度を測定する．このとき，測定者により空気をかく乱しないように注意する．

測定値について，平均値 M および標準偏差または平均偏差を求める．

空気分布率は，次式により計算する[3]．

ⅰ）標準偏差（σ）を用いる分布率（δ）：

$$\delta = \frac{M-\sigma}{M} \times 100(\%)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(X_i - M)^2}$$

ⅱ）平均偏差（Δ）を用いる分布率（δ'）

$$\delta' = \frac{M-\Delta}{M} \times 100(\%)$$

$$\Delta = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|X_i - M|$$

X_i：室内の，同一水平面上にある各測定点における測定値（X_1，X_2，・・・X_n）

M：上記測定値の算術平均値

【注解】

1）空気状態の適否を示す要素は，汚染と室内気候との二つに大別されるが，分布率はそのいずれに対しても適用できる．ただし，分布率を求めようとする場合，室内空気の状態が一様であることが前提であり，違う場合には適用できない．

2）分布率が高いことは，室内空気が十分かくはんされていて，室のどの部分の CO_2 濃度も一様であることを示す．

CO_2 濃度以外に利用できる空気条件としては，気温，気流，カタ冷却力などである．ただし，分布率の数値そのものはそれぞれ非常に異なる．気流の分布などは非常に重要であるが，分布率そのものは変動が激しいので余り適当でない．

3）実用上では，ⅰ）とⅱ）との間には大差はないが，空気分布率の値は，CO_2 濃度による場合は 80 以上が望ましい．

一般室内で空気状態の均一さが要求されるときには，分布率 100％をもって理想とするが，室内空気全体が良好な状態であることを前提として，はじめて有意義となる．このことは，分布率よりも室内空気の性状自体のほうが問題であり，余り分布率を重要視しないほうがよいことを示している．

自然換気あるいは無換気に近い状態では，室内空気を流動させる要因は自然対流以外にないので，分布率を算出することはほとんど意味をなさない．

したがって，分布率を問題にするのは，一般室の場合，その室に対する機械的給排気の計画ならびに機械類の状態などの良否を判定するときである．

4.4.2.2 大気環境

1) 気　圧[1]

通常，ヘクトパスカル（hPa）または mmHg を単位に用いる．

1 Pa = 10 ダイン/cm²

1 気圧 = 1013 hPa = 101.3 kPa = 760 mmHg

= 1013.25 mb

〔装　置〕 4.4.2.1 1)に同じ．水銀気圧計，アネロイド気圧計または自記気圧計を用いる．

〔試験操作〕 4.4.2.1 1)に同じ．

【注解】

1）気圧の詳細は，4.4.2.1 1)の項に同じである．

大気圧は，1 気圧 1013 hPa を中心に 920～1053 hPa の間を変動する．

一般に高気圧圏内では，気圧の低い周囲に向かって風が吹き出すため，中心近くでは上層空気の沈降が起こる．この気塊の沈降は，空気の急速な圧縮でもあり，温度上昇を伴う．そのため，高気圧圏内では気温が上昇し，水蒸気の凝集がないため晴天となる．

低気圧圏内では，気圧の高い周辺から空気の流入が起こり，中心付近では空気が押し上げられ，気塊の上昇がみられ，気温が低下する．これに伴い，水分は水蒸気となって凝集して雲となり，天候が悪化する．

また，高気圧圏では沈降性気温逆転が，低気圧圏では前線性の気温逆転が発生し，いずれも大気汚染度に影響を与える因子となる．

---

2) 気　温[1]

気温は，セ氏（℃）で表す．

〔器　具〕 ① アスマン通風湿度計：4.4.2.1 2)に同じ．

② 棒状温度計：4.4.2.1 2)に同じ．

③ 最高最低温度計：4.4.2.1 2)に同じ．最高温度計は水銀柱で留点式のもの，最低温度計はアルコール柱で示針入りのもの．

④ 自記温度計：4.4.2.1 2）に同じ．

⑤ 白金抵抗温度計：長期間の連続測定が必要な時に用いる．

〔試験操作〕 日射あるいは放射を防ぎ，かつ通風のよい百葉箱の中に温度計を垂下し[2]，温度を読みとる．1 日の最高温度および最低温度を知りたい場合は最高最低温度計を用いる．

【注解】

1）4.4.2.1 2)の〔注解〕に同じ．

2）白金抵抗温度計は，金属などの導体が温度の変化によって電気抵抗値が変わる．この抵抗値の変化から温度を求める．

3）大気温度を測定する場合は，通常芝生などで反射を防いだ場所の約 1.5 m の高さに百葉箱を置き，日射の吸収を防ぐために白色に塗装して，その中に温度計を垂下する．

---

3) 湿　度[1]

湿度は，相対湿度（％）で表す．

異なる少なくとも4種類の検量線用標準液を調製する．試験溶液にも標準溶液と同濃度になるように，内標準元素溶液を添加する．検量線用標準液と試験溶液の液性，塩濃度はできる限り一致させる．

iii）この検量線用標準液を用い，測定対象元素のイオンカウント数と内標準元素のイオンカウント数の比を計測する．検量線用標準液の濃度に対してこの比をプロットすることにより検量線を作成する．

iv）この検量線を用いて，試験溶液のイオンカウント数と内標準元素のイオンカウント数の比から濃度を算出する．

③ 標準添加法[17]　i）測定対象元素濃度が異なる少なくとも3種類の検量線用標準液を調製する．

ii）試験溶液から少なくとも四つの溶液を等量に採取する．

iii）測定対象元素を含まない溶液一つとi）で調製した三つをii）に添加し，測定溶液とする．

iv）各測定溶液中の測定対象元素のイオンカウント数を測定溶液中の既知の濃度に対してプロットすることにより検量線を作成する．検量線の横軸の切片から測定溶液中の元素濃度を算出する．

④ 同位体希釈法[18]　i）天然同位体存在比とは異なる同位体組成を有する濃縮同位体(「スパイク」と呼ぶ)溶液中の測定対象元素濃度を測定する．スパイク溶液中の測定対象元素濃度をC_s(mol/l)とする．

ii）試験溶液中およびスパイク溶液について，測定対象元素濃度の同位体aおよびbのイオンカウント数を測定する．このとき得られた試験溶液中およびスパイク溶液中の同位体aのイオンカウント数を1としたときの同位体bのイオンカウント数の比をそれぞれR_nおよびR_sとする．

iii）V mlの試験溶液に，V_s mlのスパイク溶液を添加し，十分にかくはんしたあとに混合溶液中の同位体aおよびbにおけるイオンカウント数を測定する．このとき得られた同位体aのイオンカウント数を1としたときの同位体bのイオンカウント数の比をRとする．

iv）試験溶液中の測定対象元素濃度(C)を(1)により算出する．

$$C = \frac{C_s \times V_s}{V} \times \frac{(R_s - R)}{(R - R_n)} \qquad (1)$$

C　：試験溶液中の測定対象元素濃度(mol/l)
C_s：スパイク溶液中の測定対象元素濃度(mol/l)
V　：試験溶液量(ml)
V_s：スパイク溶液量(ml)
R　：測定溶液(試験溶液とスパイク溶液の混合液)中の同位体比
R_n：試験溶液中の同位体比
R_s：スパイク溶液中の同位体比

【注解】

1）ICP質量分析法は，1980年にHoukらによって最初の装置が報告され，従来の原子吸光分光法やICP発光分光法などの光学的な分析法にかわる微量元素の分析法として広く普及しつつある．本法の測定原理を簡潔に表すならば，高温のプラズマによって測定対象元素をイオン化させたあと，質量数と電荷の比(m/z)によって分離させ，イオンの数を数えるといえる．本法は，同じくICPを励起源とするICP発光分光法に比べ，

(1) 2〜3けた高感度である
(2) スペクトル干渉が少ない
(3) 同位体分析ができる

という特徴がある．

2）**表Ⅰ**に測定に推奨される質量数を周期表に示した．本法の適用範囲は，金属元素および類金属元素であるが，他の測定

表Ⅰ　ICP/質量分析法によって測定可能な元素と測定推奨質量数

	1 A	2 A	3 A	4 A	5 A	6 A	7 A	8			1 B	2 B	3 B	4 B	5 B	6 B	7 B	0
1	H																	He
2	Li 7	Be 9											B 11	C	N	O	F	Ne
3	Na 23	Mg 24											Al 27	Si	P	S	Cl	Ar
4	K 39	Ca 44*	Sc 45	Ti 47	V 51	Cr 53*	Mn 55	Fe 57*	Co 59	Ni 60	Cu 65	Zn 66	Ga 69	Ge 72	As 75	Se 82	Br 79	Kr
5	Rb 85	Sr 88	Y 89	Zr 90	Nb 93	Mo 95	Tc	Ru 101	Rh 103	Pd 105	Ag 107	Cd 111	In 115	Sn 118	Sb 121	Te 125	I 127	Xe
6	Cs 133	Ba 137	L	Hf 178	Ta 181	W 182	Re 185	Os 189	Ir 193	Pt 195	Au 197	Hg 202	Tl 205	Pb 208	Bi 209	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	A															

L	La 139	Ce 140	Pr 141	Nd 146	Pm	Sm 147	Eu 153	Gd 157	Tb 159	Dy 163	Ho 165	Er 166	Tm 169	Yb 172	Lu 175
A	Ac	Th 232	Pa	U 238	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

法に比べ本法の適用が必ずしも適当とはいえず，本試験法の適用外の元素であっても，ICP/質量分析法によって測定可能な元素についても表記する．さらに，硫黄(S)については，注解 13)に示す手法により，ICP/質量分析法による測定が報告されている(文献 3)．周期表中に＊を付した元素は，注解 14)に示す Ar に起因するイオン干渉の影響を低減させることのできる装置では，異なる質量数が推奨される．以下にその質量数と起因する干渉イオンを示す．

Ca：推奨質量数 40, 干渉イオン Ar^+

Cr：推奨質量数 52, 干渉イオン ArC^+

Fe：推奨質量数 56, 干渉イオン ArO^+

3) 試薬：市販の試薬には精密分析用，原子吸光分析用，有害金属測定用などがある．

4) 装置調整用溶液：低，中および高質量数の元素の組み合わせとして，(^{7}Li, ^{89}Y, ^{205}Tl)，(^{24}Mg, ^{103}Rh, ^{208}Pb)，(^{9}Be, ^{115}In, ^{209}Bi)などが利用されている．

5) 標準原液：標準試料の専門商社より，ICP/質量分析用に調製された単一および多元素標準液が市販されている．濃縮同位体は，日本アイソトープ協会を通じて入手可能である．同位体希釈法に用いるスパイク溶液は天然存在比と異なる同位体組成であり，天然存在比の元素でコンタミネーションしないように注意を要する．

6) 試料導入部：イオン化部に試料を導入する部分で，ネブライザーおよびスプレーチャンバーより構成される．試料の粘性によらず一定の送液を行う目的で，多くの機種ではペリスタルチックポンプが装備されている．

(1) ペリスタルチックポンプ：負圧吸引に比べ，一定量の送液を行えることから多くの機種で取り入れられている標準装備である．試料の送液だけでなく内標準液の同時送液，廃液の排出をコンピュータ制御によって行える機種もある．通常 0.3～1.0 m*l*/min の範囲で送液を行う．

(2) ネブライザー：送液された試料溶液を霧化する部分．同軸形ネブライザーもしくはクロスフロー形ネブライザー(**図 I**)が装備されており，高塩濃度，高粘度試料用にバビントン形ネブライザーが用意されている．その他に，超音波振動によって霧化の効率を上げ，感度を向上させる超音波ネブライザー，20～30μl/min の送液で感度を落とすことなく測定できるマイクロコンセントリックネブライザーなどがオプションで装備できる．

(3) スプレーチャンバー：ネブライザーで霧化したのち，粒子が小さい霧のみを選別しイオン化部へと送る部分．ネブライザーから送液された量の約 1～3％のみがイオン化部へと導入される．

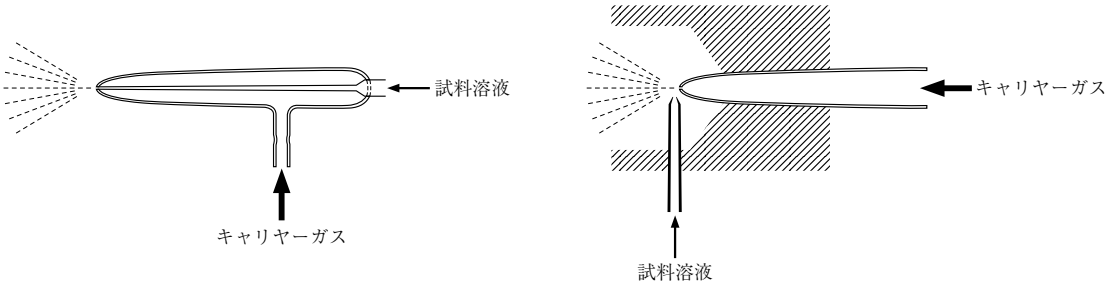
7) イオン化部：イオン化部は**図 II** に示したようなトーチおよび誘導コイルより構成される．プラズマの点灯周波数は，27.12 MHz あるいは 40.68 MHz と 2 種類の機器が市販されているが，それぞれの長所と短所があっても，分析上の性能に大きな差はない．スプレーチャンバーより送られた試料はキャリヤーガスによってプラズマ中心部へと導入される．

8) インターフェース部：プラズマにより生成したイオンを，大気圧下から高真空の質量分析計内に導入するための境界部分で，サンプリングコーンおよびスキマーコーンより構成される(**図 III**)．

(1) サンプリングコーン：ニッケル製や銅製のものが一般的であるが，耐フッ酸用に白金製のものも用意されている．先端が約 120°の円錐形で口径 1 mm のオリフィス(イオンが通過する穴)を持つ．

(2) スキマーコーン：ニッケル製や銅製のものが一般的であるが，耐フッ酸用に白金製のものも用意されている．先端が約 60°の円錐形で口径 0.3～1.0 mm のオリフィスを持つ．

四重極型の ICP/質量分析計では，プラズマとインターフェー



a. 同軸形ネブライザー　　b. クロスフロー形ネブライザー

図 I　ネブライザー

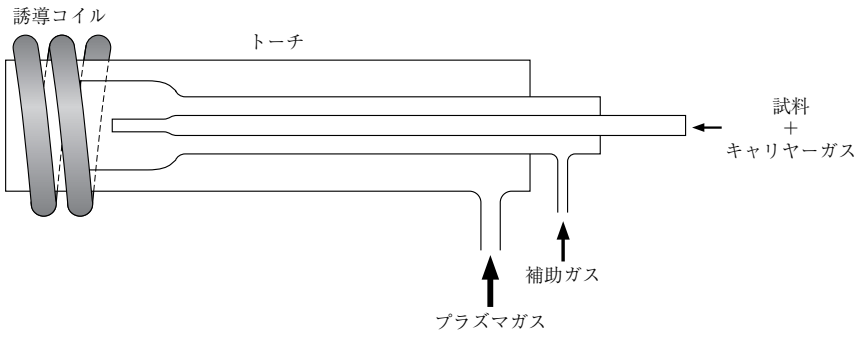


図 II　イオン化部

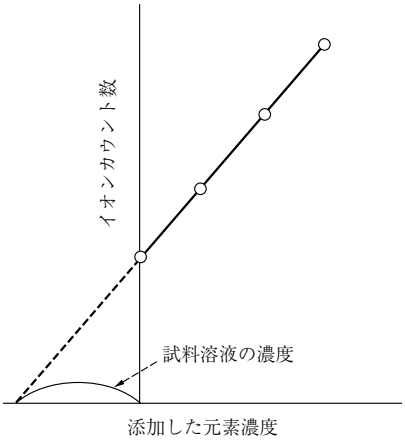


図 VIII 標準添加法

17）標準添加法による濃度の求め方(**図 VIII**)：

標準添加法は，スペクトル干渉が補正され，イオンカウント数と濃度の関係が低濃度域まで良好な直線性を保っているときに有効である．標準添加法は非スペクトル干渉を補正することができる点で有効である．

18）同位体希釈法による濃度の求め方：同位体希釈法は容量のひょう量と同一元素の同位体比の測定のみで定量が可能であるため，分析精度が他の方法に比べて高い．非スペクトル干渉は定量値に影響を与えない．前処理の前にスパイクを添加しておくため，測定元素の回収率は影響を与えない．この方法は，二つ以上の安定同位体が存在する元素について適用可能である．試験溶液の同位体組成(通常は天然存在比)とスパイク溶液の同位体組成が正確にわかっている必要がある．スパイク溶液中の測定対象元素濃度の測定は，原子吸光光度法やICP/発光分光法でも可能であるが，同位体希釈法の分析精度を確保するため同位体希釈法によることが望ましい．質量数によってイオンの透過率の異なることが観察される質量分析計においては既知の同位体比の溶液を用いて同位体比を校正する必要がある．

文 献

1）機器分析ガイドブック，日本分析化学会編，p. 101(1996)
2）Jarvis, K. E. *et al.*：Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Blackie Academic & Professional(1992)
3）Suzuki, K. T. *et al.*：J. Chromatogr. B, 670, 63(1995)

準溶液とする．

Cu 標準溶液　1.0 ml = 2.0 μg Cu

⑥ Zn 標準溶液：2.4.1.4 4)(1)の〔試薬〕に準じて，Zn 保存溶液を調製する．

Zn 保存溶液　1.0 ml = 1000 μg Zn

保存溶液を HCl 0.5 mo$l$/l で，1000 倍に希釈して Zn 標準溶液とする．

Zn 標準溶液　1.0 ml = 1.0 μg Zn

⑦ Cd 標準溶液：2.4.1.4 5)(1)の〔試薬〕に準じて，Cd 保存溶液を調製する．

Cd 保存溶液　1.0 ml = 1000 μg Cd

保存溶液を HCl 0.5 mo$l$/l で，1000 倍に希釈して Cd 標準溶液とする．

標準準溶液　1.0 ml = 1.0 μg Cd

⑧ Pb 標準溶液：2.4.1.4 8)(1)の〔試薬〕に準じて，Pb 保存溶液を調製する．

Pb 保存溶液　1.0 ml = 1000 μg Pb

保存溶液を HCl 0.5 mo$l$/l で，100 倍に希釈して Pb 標準溶液とする．

Pb 標準溶液　1.0 ml = 10.0 μg Pb

〔装置および器具〕① 各金属用中空陰極ランプ

② 原子吸光光度計：フレーム原子化部を持つもの．その他の詳細は 2.4.1.4 各個試験に同じ．

〔試料の採取〕① 作業環境および大気環境：4.4.1.2 1)(1)または(2)と同様に，ハイボリウムまたはローボリウムエアーサンプラーを用い，グラスファイバー[1]あるいは石英ファイバーろ紙上に試料を採取する．

② 排出源：4.4.1.2 1)(3)と同様に操作して，円筒ろ紙上に試料を採取する．

〔試験溶液および空試験溶液の調製〕[2] 試料が付着したろ紙の一定面積を正確に切りとり，これを細切して 200 ml のビーカーに入れ，23％ HNO_3 30 ml および過酸化水素水(30％)5 ml を加え，時計皿で覆い，ホットプレートまたは沸騰水浴上で 1 時間加熱する．室温まで冷却したのち時計皿を 10 ml の温水で洗い，洗液を No. 5 B のろ紙でろ過する．次いで固形物がなるべくビーカー内に残るように注意しながら上清を先のろ紙を用いてろ過する．

ビーカー内の残留物に，35％ HNO_3 20 ml を加え，ホットプレートまたは沸騰水浴上で 10 分間加熱する．冷後，先のろ紙でろ過し，さらにビーカー内の残留物を温水で洗い，洗液を先のろ紙でろ過する．すべてのろ液を 100 ml のビーカーに移し，水浴上で完全に乾固する．これに 1.4 mo$l$/l HCl 10 ml を加え，沸騰水浴上で加温して溶かし，冷後，25 ml のメスフラスコに移し，水を加えて 25.0 ml とし，試験溶液とする．

別に，試料を採取していないろ紙の一定面積を用いて，同様に操作して空試験溶液とする．

〔試験操作〕 2.4.1.4 原子吸光光度法と同様に操作し，目的金属の吸光度(ピーク高)を求め，検量線に照らして試験溶液および空試験溶液中の目的金属の濃度(μg/ml)を求める．

検量線の作成：表 1.1.6–1 を参考にしながら，目的金属標準溶液を HCl 0.5 mo$l$/l で希釈して 4～5 段階の検量線用標準系列を作り，原子吸光法を行って得られた吸光度(ピーク高)と濃度(μg/ml)の関係をプロットして検量線を作成する．

計　算：試料空気中の目的金属濃度(μg/m^3)は次式から求める．

目的金属濃度(μg/m^3)

$$= (a - a_0) \times 25 \times \frac{S_0}{S} \times \frac{1}{V \times \dfrac{273}{273 + t}}$$

25：試験溶液量(ml)

a ：試験溶液中の目的金属濃度(μg/ml)

a_0：空試験溶液中の目的金属濃度(μg/ml)

S ：測定に用いたろ紙の面積(cm^2)

S_0：試料を採取したろ紙の面積(cm^2)

V ：試料空気量(m^3)

t ：試料採取時の平均温度(℃)

【注解】

1) グラスファイバーろ紙には Zn を多く含むものがあるので，注意を要する．

2) 大気環境中の Cu，Zn，Cd，Pb，Mn，Fe，Co，Ni(特に Mn，Fe)は，一部ケイ素との融合物として存在している．これらの金属の全量値を求める場合は，HF を用いてケイ酸塩を分解する．操作は次のようである．

試料が付着したろ紙の一定面積を 50 ml のテフロンビーカーに入れ，水 5 ml と HF(46％)20 ml を加えて 150～200 ℃ のホットプレート上で加熱し，乾固する．冷却後，46％ HF 5 ml を加えてふたたび乾固する．次いで，60％ HNO_3 10 ml と 30％ 過酸化水素水 2 ml を加えて時計皿で覆い，ホットプレート上で 1 時間加熱する．次に時計皿を除き，蒸発乾固する．これに HCl 0.5 mo$l$/l 10 ml を加え，ホットプレート上で 10 分間加熱したのち，No. 5 B のろ紙でろ過する．ろ液を 25 ml のメスフラスコに移し，冷却後，水を加えて 25 ml とし試験溶液とする．

2) ベリリウム[1]

【注解】

1) Be は生産量の約 20％ が金属 Be として，中性子反射材あるいは中性子減速材などの原子炉材料，ロケットやミサイルのノズル材料，電気的リレーの材料などに用いられる．生産量の約 70％ は硬度の高い合金としてダイヤモンド工具，時計，スプリング，航空機の製造に用いられ，残り約 10％ は BeO としてセラミックやガラスの製造に使用される．

Be 化合物は生理的 pH で不溶性沈殿となるものが多く，消化管から吸収されにくいので，経口的摂取による中毒は少なく，呼吸器からの吸入により中毒する例が多い．呼吸器から吸入された場合，高濃度であれば急性肺炎となり，その死亡率は高い．低濃度の Be の吸入は慢性的に進行する肺の肉芽腫を生じることがある(ベリリウム症)．この予後は不良であり死亡率は 25％ に達する．

可溶性の Be 化合物に皮膚が暴露されると，アレルギー様湿しんを伴う皮膚炎や皮下結節を生じる．

このように毒性が強いので，日本産業衛生学会では，Be として0.002mg/m^{3}という厳しい基準値を勧告している．ACGIH の閾限界値も 0.002 mg/m^3 であるが，ヒトに発がんの疑いの

ある物質に指定されており，あらゆる経路の被暴を総合してこの濃度による被暴量を超えてはならないとしている(ACGIH, 2003)．

(1) 原子吸光光度法による定量[1)]

〔試　薬〕① Be 標準原液：金属 Be(99.5% 以上)0.100 g を正確にはかりとり，87% H_2SO_4 10 ml を加え，加熱溶解する．これに水を加えて 1000 ml とし，これを Be 標準原液とする．

Be 標準原液　1 ml = 100 μg Be

② Be 標準溶液：Be 標準原液 10 ml をメスフラスコにとり水を加えて 100 ml とし，これを Be 標準溶液とする．

Be 標準溶液：1 ml = 10 μg Be

〔試料の採取〕① 作業環境および大気環境：4.4.1.2 1)(1)または 2)と同様に操作する．

② 排出源：4.4.1.2 1)(3)と同様に操作する．

〔試験溶液および空試験溶液の調製〕 4.4.4 1)と同様に操作する．

〔試験操作〕① 試験溶液 v ml および空試験溶液 v ml ずつをそれぞれ分液漏斗にとり，＊これに 25% クエン酸二アンモニウム溶液 10 ml を加える．これにブロムチモールブルー試液 2 滴を加えて溶液の色が黄色から緑色になるまでアンモニア水で中和する[2)]．これに 40% $(NH_4)_2SO_4$ 溶液 10 ml および水を加えて，100～250 ml の間の一定量とする．これに 10% EDTA 溶液 10 ml[3)]，アセチルアセトン 5 ml および 4-メチル-2-ペンタノン(＝メチルイソブチルケトン，MIBK)20.0 ml を加えて 1 分間激しく振り混ぜる．MIBK 層の分離後，MIBK 層を分取し，この液について N_2O-アセチレン炎を用い[4)]，測定波長 234.9 nm において原子吸光光度法を行い，試験溶液および空試験溶液中の Be 量(μg)を求める[5)]．

検量線の作成：Be 標準溶液 0～20.0 ml を段階的にとり，それぞれ水を加えて 25.0 ml とし，Be 標準系列とする．この Be 標準系列をそれぞれ分液漏斗にとり，〔試験操作〕の＊印以下と同様に操作し，Be 量(μg)と吸光度(ピーク高)の関係をプロットして検量線とする．

計　算：試料空気中の Be 濃度(μg/m^3)は次式から算出する．

$$\mathrm{Be}(\mu\mathrm{g/m^3}) = (a - a_0) \times \frac{25}{v} \times \frac{S_0}{S} \times \frac{1}{V \times \dfrac{273}{273+t}}$$

a ：試験溶液 v ml 中の Be 量(μg)
a_0：空試験溶液 v ml 中の Be 量(μg)
S ：試験に用いたろ紙面積(cm^2)
S_0：試料を採取したろ紙面積(cm^2)
V ：試料空気採取量(m^3)
t ：試料採取時の平均温度(℃)

【注解】

1) Be をアセチルアセトン錯体として MIBK で抽出し，原子吸光法で定量する方法である．

2) この操作により，試験溶液の pH はほぼ 7.0 となる．Be-アセチルアセトン錯体の生成は pH 5～9 の間でほぼ一定値を示す．

3) 共存イオンをマスクする目的で加える．

4) Be は C_2H_2-air 炎では感度が悪い．N_2O-C_2H_2 炎を用いる高温バーナーを使用すると非常に感度がよくなる．

5) Be 10 μg に対し，20000 倍量(200 mg)の Na^+，Mg^{2+}，Al^{3+}，K^+，Ca^{2+}，Fe^{3+}，Cu^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}，Pb^{2+}が共存しても妨害しない．

文　献

1) Stokinger, H. E.：Berylium：Its Industrial Hygiene Aspects, Academic Press(1966)
2) ACGIH：TLVs for Chemica l Substances in the Work Environment(2003)

3) バナジウム[1)]

大気環境および作業環境の測定に用いる．

【注解】

1) V は自然界に広く分布し，地殻構成元素比を示すクラーク数は 0.015(第 23 位)であり，一般土壌中の含有量について平均 100 mg/kg，多くは 300 mg/kg とされている．また，V は石炭，石油など化石燃料中に比較的多く含まれ，火力発電，産業，暖房などに用いられる燃料の消費量が増大するに伴って，大気汚染の影響が注目されるようになってきた．

石炭中には，V が有機物と結合して存在するものと考えられており，V 含有量として 15～35 mg/kg，92 mg/kg，176 mg/kg という分析結果が報告されている．灰分中 V 含有量については 0.001～0.11% という幅広い分析結果も見られる．

V は，石油中の各種有機金属成分の大部分を占め，V_2O_5 換算含有率が中央アジア原油に 0.01%，ベネズエラ原油に 0.06% とされている．

石炭および石油に含まれる V は人類活動における燃料としての利用によって大気中に放出され，これが雨水によって河川および海に注がれ，その年間推定量は 1971 年の資料によると，自然現象による河川水中溶解分 32000 t，河川水中粒子分 280000 t，総量 312000 t と報告されている．また，人類活動に伴う石炭燃焼による発生分 3500 t，石油燃焼による発生分 8200 t，総量 12000 t と示されている．

海水中の V 濃度は 2 μg/l とされ，年間海水保持量は 3.1 t と示されている．

生活環境中の V は，主要都市の大気中 V 濃度としては，1960～1965 年にかけてアメリカ合衆国の各地で測定された資料によると 0.000～0.071 μg/m^3 の幅がみられる結果が報告されている．

また，1964～1965 年にかけてヘルシンキで大気浮遊ばいじん中に V が測定された報告がある．これは，工業地区，半工業地区，住宅地区の別に人口密度を考慮して 6 カ所で調査された結果で，浮遊ばいじん中 V は地区別平均値が 0.102～0.399 μg/m^3 であり，この濃度差には雨や雪のほか，風の影響が関係している．

日本では，1968 年 4 月から 1970 年 3 月にかけて国設大気汚染監視網(9 測定点)における浮遊粉じん中の V の測定結果があるが，年間平均値に 0.044～0.245 μg/m^3 の幅がみられた．食品中の V は分析例が非常に乏しいが，1974 年の Schreder の資料によると，穀類 1.1 μg/g，野菜 1.5 μg/g，果物類 0.1 μg/g，肉類 0.1 μg/g，海産物 1.7 μg/g，油脂類 3～40 μg/g という報告がある．また，1978 年直井らの資料によると，米 230～820 ng/g，食パン 70 ng/g，鶏卵 370～690 ng/g，レタス 20 ng/g，ワイン 0.06～0.26 mg/l という報告もある．

V が体内に吸収される経路には 2 通りあり，飲食物を通じて

消化器から吸収される場合と，吸入空気中の微細粒子が肺から血液に溶けて吸収される場合に分けられる．日常の生活環境から体内に摂取されるV量には，1日摂取量で空気から9.5 μg/day，食物・水から116 μg/dayであり，大部分(92％以上)が飲食物を通じて摂取されることがわかる．

人体内のV量については，成人欧米人の体内総量で約20 mg，この90％以上が脂肪組織中に含まれ，血液中には全体の約0.5％に相当するVを含み，その約85％が赤血球に含まれる．

VはV_2O_5またはNH_4VO_3の形で，特殊鋼の原料として使用され，また，触媒としてあるいは陶器のうわぐすりとしても使用されている．

したがって，これらの工業やVの原料であるカーノタイト，パイロライトといった鉱石の精錬などの場合にはVによる中毒を起こす可能性がある．

また，重油中にはVがメゾポルフィリンメチルエステルのキレートとして油溶性の形で存在しており，重油の燃焼灰中には最高80％ものVの酸化物が含まれていることがある．

このため煙道あるいはバーナーの掃除などの機会に中毒を起こした例がかなり報告されている．

人体影響の面から注意されるのは吸入による障害であり，特に，V_2O_5は毒性が強い．V_2O_5による障害は，呼吸器の刺激あるいは体内での代謝障害によって起こり，産業職場では比較的顕著な症状を呈する急性・慢性中毒者が発生している．

一般生活環境での大気中Vによる中毒例はなく，多くはバナジウム製造工場などの作業者に中毒患者がみられる．

中毒症状としては，皮膚蒼白，貧血，衰弱，めまい，せき，舌苔，神経障害などであり，顔面，特にあごとほほににきび様ふきでものができることがある．また，呼吸器系に炎症を起こした例も多い．

生理作用としては，血清コレステロールの減少と肝のリン脂質の減少が顕著である．前者はコレステロール生合成の重要なステップであるヒドロキシメチルグルタル酸のメチルクロトン酸への転換を妨害することにより，また後者は，リン脂質中の脂肪酸を酸化する作用があることによるとされている．

労働衛生上の許容限度は，V_2O_5の粉じん，フュームの場合0.05 mg/m³〔ACGIH(2003)〕とされている．

---

(1) 原子吸光光度法による定量[1]

〔試　薬〕① V標準溶液：2.4.1.4 1)と同様に操作してV保存溶液を調製する．このV保存溶液を HCl 0.5 mol/l で200倍に希釈してV標準溶液とする．

V標準溶液 1 ml = 0.50 μg V

〔装置および器具〕① 2.4.1.4 1)に同じ

〔試料の採取〕① 作業環境および大気環境：4.4.1.2 1)の1)または2)と同様に操作する．

② 排出源：4.4.1.2 1)(3)と同様に操作する．

〔試料溶液および空試験溶液の調製〕 4.4.4 1)と同様に操作する．

〔試験操作〕

炭素管フレームレス原子化の条件[2]

シースガス(N_2)量：2.0 l/min
lamp current：9.0 mA
乾燥(drying)：300℃，20秒
灰化(ashing)：1500℃，30秒
原子化(atomizing)：2850℃，10秒

定　量：2.4.1.4 1)(1)と同様に操作する．試験溶液および空試験溶液の注入量は10.0 μl とし，次の条件で測定する[3][4]．

検量線の作成：V標準溶液を0.5 mol/l HClで希釈して1 ml 中に0.0～0.5 μg の間のVを含む数段階の標準系列を調製する．この標準系列それぞれ10.0 μl を炭素管フレームレス原子吸光光度計に注入し，原子吸光法を行う．各標準系列のV濃度(μg/ml)とピーク高との関係をプロットして検量線とする[5]．

計　算：試料空気中のV濃度(μg/m³)は次式から算出する．

$$\text{V濃度}(\mu g/m^3) = (a - a_0) \times 25 \times \frac{S_0}{S} \times \frac{1}{V \times \dfrac{273}{273+t}}$$

a ：試験溶液中のV濃度(μg/ml)
a_0：空試験溶液中のV濃度(μg/ml)
S ：試験に用いたろ紙の面積(cm²)
S_0：試料を採取したろ紙の面積(cm²)
V ：試料空気採取量(m³)
t ：試料採取時の平均温度(℃)

【注解】

1) Vの原子吸光法にはN_2O–C_2H_2炎を用いる方法もあるが，炭素管フレームレス法を用いれば特に高温バーナーを必要とせず，簡便にしかも高感度の測定ができる．

2) Vは原子化に高温を必要とするので，しばしばメモリー現象がみられる．

その場合は1試料を測定し終わったら，2900℃，10 sでクリーニングを行い，蒸留水を注入して測定条件例に従って測定し，Vのメモリーが消失したことを確認して，次の測定を行うようにする．

3) 原子化のとき，シースガスを止めて行えば感度が上昇する．

4) 対象が道路粉塵のようにマトリックスの多い試料である場合は，標準添加法を用いてマトリックスの影響を除くことが望ましい．

5) この範囲で検量線は直線となり，0.2 μg/ml のV標準溶液による5回測定の標準偏差は1.67％である．

---

4) クロム[1]

【注解】

1) 空気中のCrによる障害は，ほとんど6価のCr化合物によるものであり，皮なめし，クロムメッキ工場などで中毒事故の起こることが多い．

6価Crはその強い酸化作用により，接触部位の皮膚や粘膜を刺激し，腐食する．したがって，症状は手指，前腕，顔面のような露出部にまず現れ，発赤・丘しんが生じ，やがて湿疹化する．また，アレルギー様皮膚炎に移行することもある．

6価Crを含むヒュームやミストの吸入はしばしば鼻の障害を起こす．鼻中隔粘膜に充血を生じ，化膿し，鼻中隔の腫脹および肥厚を経て潰瘍を形成し，さらに進めばせん孔を生じる．また，呼吸器を刺激して炎症を起こす．

ACGIHの閾限界値(TLV)は金属Cr，Cr^{3+}いずれもCrとして0.5 mg/m³であるが，Cr^{6+}は0.05 mg/m³である〔ACGIH, 2003〕．

---

(1) 原子吸光光度法による定量[1)]

〔試　薬〕 ① Cr 標準溶液：2.4.1.4 2)〔試薬〕に準じて，Cr 保存溶液を調製する．

Cr 保存溶液 1.0 ml = 1000 μg Cr

Cr 保存溶液を 0.5 mol/l HCl で 100 倍に希釈して Cr 標準溶液とする．

Cr 標準溶液 1.0 ml = 10.0 μg Cr

② La 溶液：La_2O_3 59 g をとり，18％ HCl 250 ml を少量ずつ加えて溶かし，水を加えて 500 ml とする．

③ NaCl 溶液：NaCl 55 g をとり，0.5 mol/l HCl を加えて溶かし，500 ml とする．

〔装置および器具〕 ① 原子吸光装置：フレーム原子化部を有するもの．その他の詳細は 2.4.1.4 1)〔装置〕に同じ．

② Cr 中空陰極ランプ

〔試料の採取〕 ① 作業環境および大気環境：4.4.1.2 1)(1)または(2)と同様に操作する．

② 排出源：4.4.1.2 1)(3)と同様に操作する．

〔試験溶液および空試験溶液の調製〕[2)] 試料が付着したろ紙の一定面積を正確に切りとり，これを細切して白金るつぼに入れ，電気炉中約 550 ℃ で灰化する．冷却後，44％ H_2SO_4 数滴と 46％ HF 20 ml を加えホットプレート上で穏やかに加熱する．H_2SO_4 の白煙が発生し始めたら強熱し，白煙の発生が終わるまで加熱を続ける．冷却後，44％ H_2SO_4 数滴と 46％ HF 5 ml を加え，ふたたび白煙が発生しなくなるまで加熱する．

次いで，Na_2CO_3 1 g を加え[3)]，ふたをしてバーナー直火で徐々に温度を上げ，約 5 分間溶融する．冷却後，18％ HCl 25 ml を注意して加え，沸騰水浴上で加熱して融成物を完全に溶かし，50 ml のメスフラスコに移す．これに La 溶液 2 ml を加えたのち，水を加えて 50.0 ml とし，試験溶液とする．

別に，試料を採取していないろ紙の同一面積を用い，同様に操作して空試験溶液とする．

〔試験操作〕[4)]

定　量：2.4.1.4 2)〔試験操作〕① と同様に操作し，Cr の吸光度(ピーク高)を求め，検量線に照らして試験溶液および空試験溶液中の Cr 濃度(μg/ml)を求める．このとき，フレームの条件は多燃料フレーム，たとえば，アセチレン 3.5 l/min，空気 10 l/min とする．

検量線の作成：Cr 標準溶液 0～20.0 ml を段階的に 50 ml のメスフラスコにとり，それぞれに NaCl 溶液 10 ml と La 溶液 2 ml を加えたのち，0.5 mol/l HCl を加えて 50.0 ml とし，Cr 標準系列とする．この溶出液について原子吸光光度法を行い，吸光度(ピーク高)と濃度(μg/ml)の関係をプロットして検量線を作成する．

計　算：試料空気中の Cr 濃度(μg/m^3)は次式から求める．

$$\text{Cr 濃度}(\mu\text{g/m}^3) = (a - a_0) \times 50 \times \frac{S_0}{S} \times \frac{1}{V \times \dfrac{273}{273+t}}$$

50：試料溶液量(ml)

a ：試料溶液中の Cr 濃度(μg/ml)

a_0：空試験溶液中の Cr 濃度(μg/ml)

S ：測定に用いたろ紙の面積(cm^2)

S_0：試料を採取したろ紙の面積(cm^2)

V ：試料空気量(m^3)

t ：試料採取時の平均温度(℃)

【注解】

1) Cr の原子吸光法を行う際に，La 溶液を添加すると，共存イオンによる干渉を除くことができる．本法では La イオンを 4000 μg/ml になるように添加することとした．

2) Cr 化合物には酸に不溶解性のものが多く，酸分解法で試験溶液を調製した場合，定量値がばらつくことがある．本法では再現性のよい結果を得るため，試験溶液の調製にアルカリ融解法を用いた．

air–C_2H_2 フレーム原子吸光法で Cr を定量するときの共存イオンによる干渉は，試料溶液中に La 4000 μg/ml を加えることにより，抑制できる．Cr 0.5 μg/ml に対し，Al^{3+}，As^{3+}，Ba^{2+}，Ca^{2+}，Cd^{2+}，Co^{2+}，Cu^{2+}，Fe^{2+}，Hg^{2+}，K^+，Li^+，Mg^{2+}，Mn^{2+}，Mo^{4+}，Na^+，Ni^{2+}，Pb^{2+}，Sb^{3+}，Se^{4+}，Si^{4+}，Sn^{2+}，Ti^{4+}，V^{5+}，Zn^{2+}はいずれも 200 μg/ml まで，Pb^{2+}は 100 μg/ml まで共存しても妨害しない(**表 I**)．

3) HF で処理したのちの残さが多い場合は Na_2CO_3 の添加量を増す．Na_2CO_3 は残さの 5～10 倍が適当である．Na_2CO_3 を増した場合は，増分 1 g につき，融成物の溶解に使用する 3 mol/l HCl を 6 ml，〔試験操作〕の項の NaCl 溶液を 10 ml の割合でそれぞれ増す．

4) 多燃料フレームを使用することにより，感度が向上する．この条件での感度(1% 吸収)は 0.048 μg/ml 程度である．

表 I　共存元素の影響(Cr 添加量 0.500 μg/ml)

元素名	濃度 (ppm)	Cr 測定値(μg/ml) Na 5000 μg/ml	Na 5000 μg/ml La 4000 μg/ml
Al (III)	200	0.472	0.495
As (III)	200	0.500	0.500
Ba (II)	200	0.505	0.500
Ca (II)	200	0.485	0.500
Cd (II)	200	0.500	0.505
Co (II)	200	0.271	0.495
Cu (II)	200	0.505	0.505
Fe (II)	400	0.314	0.500
Hg (II)	200	0.503	0.500
K (I)	200	0.508	0.500
Li (I)	200	0.495	0.495
Mg (II)	200	0.428	0.500
Mn (II)	200	0.500	0.505
Mo (IV)	200	0.500	0.501
Na (I)	200	0.502	0.500
Ni (II)	200	0.242	0.500
Pb (II)	200	0.505	0.457
	100	0.500	0.495
Sb (III)	200	0.505	0.505
Se (IV)	200	0.500	0.500
Si (IV)	400	0.488	0.503
Sn (II)	200	0.495	0.505
Ti (IV)	200	0.271	0.505
V (V)	200	0.400	0.495
Zn (II)	200	0.505	0.500

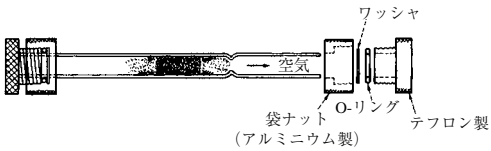


図 I　水銀捕集管の密封の例

【注解】

1）水銀捕集管を**図 4.4.4–3** に示すように水銀測定装置の所定の位置(C の個所)に装着し，〔試験操作〕に従って吸着している水銀を追い出し，水銀が検出限界近くまでなっていることを確認する．次にこの捕集管をただちに両端をネジ式のテフロン製でふたをし，すばやく密封する(**図 I**)．

そののち，捕集管が手で触れられる程度に冷却された時点でふたたび両端を確実に密封する．密封した捕集管はただちに，たとえば酸素透過度の低い包材の袋に入れ 3 重にポリシーラーで密封しておく．

またこれら捕集管の保存または移動にはポリプロピレンの留め金付き密閉容器を用いるとよい．

2）紫外部吸収セルよりうしろの位置に第 3 捕集管(未使用)を付加することにより，再測定用の試料を得るとともに排ガスを浄化することができる．

(2) 湿式捕集・原子吸光光度法による定量

排出源排ガスのように水分含量の多い試料の場合は，乾式捕集法が使用できないので，$KMnO_4$ 溶液を捕集液とする湿式捕集法を用いる．

〔試　薬〕① 吸収液：三角フラスコに 0.5 mol/l H_2SO_4 1000 ml および $KMnO_4$ 1 g を入れ，漏斗をかぶせて約 1 時間静かに煮沸したのち，冷後ろ過し，これを吸収液とする[1]．

② 水銀標準溶液：2.4.1.4 6）に同じ．

〔試験溶液および空試験溶液の調製〕 4.4.1.1 1）に準拠し，インピンジャーまたは吸収瓶に吸収液 20 ml をとり，1 l/min の速度で試料空気を通じる．

次いで 10％ 塩酸ヒドロキシルアミン溶液を滴加して，$KMnO_4$ の色を脱色したのち，水を加えて全量 100.0 ml とし，試験溶液とする[2]．

別に，吸収液 20.0 ml に 10％ 塩酸ヒドロキシルアミン溶液を滴加して，$KMnO_4$ の色を脱色したのち，水を加えて 100.0 ml としたものを空試験溶液とする．

〔試験操作〕 2.4.1.4 6）に従って行う．

計　算：試料空気中の Hg(mg/m^3)は次式から求められる．

$$\mathrm{Hg(mg/m^3)} = (a - a_0) \times \frac{1}{V \times \dfrac{273}{273+t}}$$

a ：試料採取した捕集管の Hg 量(μg)

a_0：試料を採取していない捕集管の Hg 量(μg)

V ：試料空気採取量(l)

t ：試料採取時の平均温度(℃)

【注解】

1）この吸収液は Hg 蒸気を効率よく捕集する．通常，吸収瓶は 1 本で十分である．

またメチル水銀蒸気もよく捕集され，容易に無機水銀となる．$KMnO_4$ は製品によって Hg を含有していることが多いので，約 1 時間煮沸して MnO_2 の沈殿を生成させたのち，ろ過してろ液を用いる．この操作により空試験の吸光度をほとんど 0 にすることができる．

2）還元気化法を行う場合には，あらかじめ試験溶液に H_2SO_4 を加えて 20％(v/v) H_2SO_4 溶液になるように調製する．

6) アンチモン[1)]

【注解】

1）Sb の用途，毒性などについては 2.4.1.4 9）を参照．

ACGIH の定める作業環境中の閾限界値(TVL)は，Sb 化合物を Sb として求めた場合 0.5 mg/m^3 としている．また，1997 年版で新たに SbO_3 の製造過程で生成する物質に発がんの疑いがあると指摘している．

(1) 原子吸光光度法による定量[1)]

〔試　薬〕① TOPO・4–メチル–2–ペンタノン(＝メチルイソブチルケトン，MIBK)溶液：TOPO〔tri–*n*–octyl phosphine oxide($C_{24}H_{51}OP$)〕1 g を MIBK に溶かして 100 ml とする．

② KI・アスコルビン酸溶液：KI 30 g および L–アスコルビン酸 10 g を HCl 10 ml に溶かし，さらに水を加えて 100 ml とする．この溶液は使用のつど調製する．

③ Sb 標準溶液：金属 Sb(99.9％ 以上とする)100.0 mg に H_2SO_4 25 ml を加え，注意して加熱溶解する．これをメスフラスコに移し，25％ H_2SO_4 を加えて 1000 ml とし，これを Sb 標準原液とする．

Sb 標準原液 1.0 ml = 100.0 μg Sb

Sb標準原液 100.0 mlをメスフラスコにとり，25％H_2SO_4 を加えて 1000 ml とし標準溶液とする．この溶液は，使用のつど調製する．

〔試料の採取〕① 作業環境および大気環境：4.4.1.2 1）と同様に操作する．

② 排出源：4.4.1.2 1）(3)と同様に操作する．

〔試験溶液および空試験溶液の調製〕 4.4.4 1)と同様に操作する[2)]．

〔試験操作〕定　量：試験溶液 v ml(通常 10.0 ml)および空試験溶液 v ml ずつをそれぞれの 100 ml の分液漏斗にとり，＊これに HCl 10 ml および KI・アスコルビン酸溶液 10.0 ml ずつを加え，数分間放置する．次いで TOPO・MIBK 溶液 10 ml を加えて 30 秒間振り混ぜる．MIBK 層の分離後，MIBK 層を分取し，この液について測定波長 231.1 nm において原子吸光光度法を行い，吸光度を測定し，検量線に照らして試験溶液および空試験溶液中の Sb の量(μg)を求める．

検量線の作成：Sb 標準溶液 10.0 ml 以下を段階的にとり，それぞれ水を加えて 10.0 ml としたのち，これを＊以下と同様に操作して吸光度を測定する．

吸光度と Sb の量(μg)の関係をプロットして検量線を作成する．

計　算：試料空気中の Sb 濃度は，次式から求められる．

$$\mathrm{Sb}(\mu\mathrm{g/m^3}) = (a - a_0) \times \frac{25}{v} \times \frac{1}{V \times \dfrac{273}{273+t}}$$

a：試験溶液中の Sb 量(μg)
a_0：空試験溶液中の Sb 量(μg)
v：試験に用いた試験溶液量(ml)
V：試料空気採取量(m^3)
t：試料採取時の平均温度(℃)

【注解】

1) この方法の原理は，Sb 化合物を KI・アスコルビン酸を加えることにより，SbI_3 とし，TOPO(tri-*n*-octyl phosphine oxide)と錯化合物を生成させて，MIBK で抽出して原子吸光光度法を行うものである．直接原子吸光光度法に比べて，抽出により濃縮ができるため感度を向上させることができるのと，共存イオンの影響を受けない利点がある．

Fe^{3+} が 2000 倍共存しても影響はなく，$(NH_4)_2SO_4$ や NaCl といった塩類が 10％ 程度共存する試料でも何ら妨害なく定量することができる．

2) 本法は NO_2^- によって妨害を受けるので，試料を湿式分解した場合は NO_2^- を完全に除くことが必要である．もし，NO_2^- の残留の可能性がある場合は，分解後 10％ スルファミン酸溶液を添加して NO_2^- を除去する．

---

7) セレン[1]

(1) 蛍光光度法による定量[2]

〔試　薬〕 ① Se 標準溶液：2.4.1.4 11)に同じ．

② 2,3-ジアミノナフタレン溶液：2.4.1.4 11)に同じ．

③ EDTA 溶液：0.1 mol/l エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム溶液

〔試料の採取〕 4.4.2 1)と同様に操作する．

〔試験溶液および空試験溶液の調製〕 試料の付着したろ紙の一定面積を正確に切り取り，細切して 100 ml のビーカーに入れ，HNO_3 30 ml を加えホットプレート上で加熱する．液量が約 10 ml になればいったん放冷し，60％ $HClO_4$ 10 ml および HNO_3 20 ml を加え徐々に温度を上げて $HClO_4$ の白煙が発生したらただちに放冷し，HNO_3 10 ml を追加し，ふたたび $HClO_4$ の白煙が発生するまで加熱する．この操作を溶液がほとんど無色となるまで繰り返したのち，ビーカーを時計皿で覆い，$HClO_4$ がビーカー壁を流れ落ちるまで加熱し，放冷する．これに水 100 ml を加え No. 53 のろ紙を用いてろ過し，ろ液を 250 ml のメスフラスコに入れる．ビーカー内の残留物およびろ紙を水で洗い，洗液をメスフラスコに合わせ，水を加えて全量を 250 ml とし，試験溶液とする．別に試料を採取したろ紙と同面積の新しいろ紙を用いて同様に操作し，空試験溶液とする．

〔試験操作〕定　量：試験溶液および空試験溶液のそれぞれ 10.0 ml ずつをそれぞれビーカーにとり，＊10％ HCl 10 ml，10％ スルファミン酸アンモニウム溶液 2 ml[3]および塩酸ヒドロキシルアミン 2 g を加え[4]，沸騰水浴上で 10 分間加温する[5]．冷後，これに 0.1 mol/l EDTA 溶液 2 ml を加えたのち，pH メーターを用い，10％ HCl あるいは 10％ NaOH 溶液を加えて pH を 1.0～2.0 に調整し，次に 0.1 mol/l　HCl を加えて 100 ml とする．これに 2,3-ジアミノナフタレン溶液 5 ml を加えたのち，時計皿で覆い，50 ℃ の水浴中で 30 分間放置する[6]．冷後，ビーカーの内容液を分液漏斗に移し，シクロヘキサン 20.0 ml を加え，5 分間振とうし，静置したのち，シクロヘキサン層を分取し，これを 0.1 mol/l　HCl 25 ml ずつで 2 回洗浄する．シクロヘキサン層は，速やかに乾燥ろ紙を用いてろ過し[7]，ろ液について，励起波長 378 nm，蛍光波長 520 nm における蛍光強度を測定し，検量線に照らして試験溶液および空試験溶液中の Se 濃度(μg/ml)を求める．

検量線の作成：Se 標準溶液を水で希釈して 0.020～0.10 μg/ml の Se 標準系列を作り，この標準系列それぞれ 10 ml ずつを 200 ml のビーカーにとり，試験操作の＊印以下と同様に操作し，蛍光強度と Se 標準系列の濃度(μg/ml)の関係をプロットして検量線を作成する．

計　算：試料空気中の Se 濃度(μg/m^3)は次式から求める．

$$\mathrm{Se}(\mu\mathrm{g/m^3}) = (a - a_0) \times 250 \times \frac{S_0}{S} \times \frac{1}{V \times \dfrac{273}{273+t}}$$

a：試験溶液中の Se 濃度(μg/ml)
a_0：空試験溶液中の Se 濃度(μg/ml)
S：試験に用いたろ紙の面積(cm^2)
S_0：試料を採取したろ紙の面積(cm^2)
V：試料空気採取量(m^3)
t：試料採取時の平均温度(℃)

【注解】

1) Se は As と同様金属と非金属の中間的性質を持つメタロイド(亜金属)に属する．

Cu，Ni，Pb，Hg などの硫化物鉱石中に金属セレナイドとして共存している．

Se は半導体，充電池などの電子工学的用途に広く用いられるほか，ガラス原料，無機顔料，ステンレス鋼研磨剤などにも使用されている．

Se は必須元素であり，微量は生体に必要であるが，過量になると中毒症状を呈する．必須元素としての作用は，ビタミン E 類似のもので，主として筋肉の退化防止に効果がある．ヒトにおける欠乏症は知られていないが，ヒツジ，ウシ，ウマなどでは筋肉が退化した白筋症(white muscle desease)が発生し，0.1～0.2 mg Se/kg の投与で治癒した例がある．

過量の摂取あるいは暴露は中毒を起こすが，中毒を起こす量は Se の化学形により異なる．Na_2SeO_3 のような可溶性塩の大量投与では呼吸困難，強直けいれん，後弓反張，血圧降下がみられ，ラットの LD_{50} 値は 7 mg/kg である．一方金属 Se の LD_{50} 値は 6700 mg/kg とされている．作業環境でヒトが暴露される機会が多いのは，Se 金属のヒュームか，酸化セレンの粉じんであるが，この場合の症例としては単純な刺激作用であることが多い．すなわち，鼻，眼，気管の刺激，せき，頭痛，金属性味覚などである．大量の Se を吸入した場合は，呼気ににんにく臭が認められる．

可溶性 Se 塩の投与実験によると，吸収率は高く，消化管からほぼ 100％ 吸収される．そして，その約半量は速やかに尿中に排泄され，約 30％ は肺から揮発性 Se 化合物として排泄されて，呼気がにんにく臭を帯びる．

でほぼ完全に捕集されるが2本目の吸収液からも I_2 が認められる．

したがって，捕集時の温度を 20°±1° に制御する必要がある．

文 献

1) 常時監視物質測定等検討会：オキシダント自動測定機の指示値に対する温度影響等について(1986)
2) 環境庁大気保全局：環境大気常時監視マニュアル

2) 中性ヨウ化カリウムによる連続自動測定法[1)]

1) の方法を連続自動化したもので，大気汚染防止法で指定されている方法である．測定範囲は 0～0.5 ppm である．

〔装 置〕 ① 自動測定器：試料採取部，吸光光度測定部，指示記録計などから構成される．その構成の一例を図 4.4.4-7 に示す．

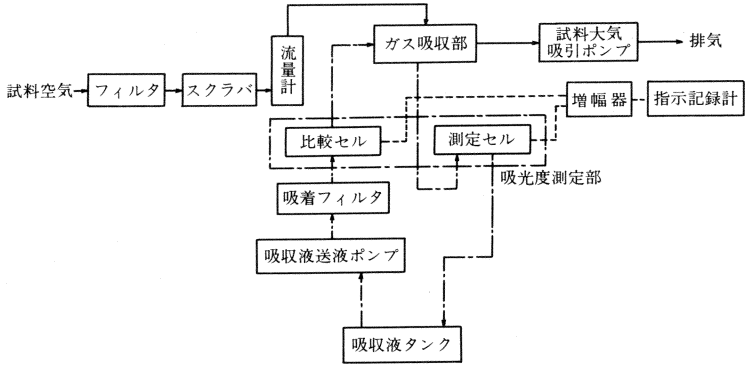


図 4.4.4-7 大気中のオキシダント自動測定器の構成例

〔試 薬〕[2)] ① 吸収液：KH_2PO_4 140 g，$Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ 360 g および KI 200 g を水に溶かして 9 liter とし，10% NaOH または 10% H_3PO_4 を加えて pH を 7.0±0.2 に調整し，水を加えて 10 liter とする．この吸収液は約1昼夜を経て使用する．

② スクラバ（CrO_3 紙）：4.4.4(16) 中性ヨウ化カリウムによる定量法（p.1368）により作製する．

③ 校正用ガス[3)]：オゾン発生器を用いて，O_3 含有空気を調製し，その O_3 濃度を 1) 中性ヨウ化カリウム法による吸光光度定量に従って定量し，N_2 で希釈して 0.2～0.3 ppm の濃度既知ガスを調製する．このガスは校正のつど調製する．

〔試験操作〕 吸光光度測定部および指示記録計のスイッチを入れる．

電流量等を調節して指示が安定したならば校正用ガスを用いてゼロおよびスパンの調整を行う．

ついでポンプなどを作動させて試料空気を導入しオキシダントを連続的に測定する[4)]．

【注解】 1) 自動測定法の原理は 1) 中性 KI 法と同じである．

試料大気中のオキシダントの捕集には，ガス吸収部に向流吸収管とよばれる，ら線状のガラス棒を封じ込めた約 50 cm のガラス管を用い，3 m*l*/min の速度で吸収液を上部から流し，下部からは試料大気を 3 liter/min の速度，すなわち液気比 1：1000 の割合で，連続向流接触させる方法を標準にしている．

測定機の構造上，比較セルと測定セルを通過する吸収液の時間にずれが生じることになるが，流速が早いためこの間のバックグラウンド吸光度の変化は無視できるとされている．オキシダント濃度測定値は，吸光度の連続測定であるから瞬間値が指示記録計に連続して記録される．

しかし，環境基準は1時間平均値で規定されているので，瞬間値を演算処理して平均濃度を求め，のこ歯状に出力記録することも可能である．

なお吸収液とガスとの接触反応による測定指示値の 90%応答時間は 4 分以内と決められている．

2) 本法では吸収液中の KI 濃度は，従来は 10 %であったが，NO_x の影響を防ぐ目的で最近では 2 %濃度が採用されている．

この吸収液に対する NO_2 影響率は 6 %以下である(JIS)．本吸収液は通常の大気測定条件では，夏期でも 1 カ月間の連続使用が可能であり，初期の pH も著しく変化せず，期間中中性が維持できる．

3)　本来ガス状物質の測定機の目盛校正は，目的成分の標準ガスによることが望ましい．オキシダント自動測定機の目盛校正についても，従来は吸収液と試料大気がすべて反応したとする等価液による静的校正 (Static-Calibration) 法が行われていた．しかし，最近ではより正確な校正を行うため，O_3 ガスを用いる動的校正(Dynamic-Calibration)法を採用している．

O_3 は容器詰めで保存できないため，校正用 O_3 ガスはそのつど O_3 発生器により発生させて，その O_3 ガス濃度を KI 法による手分析で測定するとともに測定機に導入して，目盛校正を行う．校正用 O_3 の測定値は，吸収用インピンジャー，通気流量，吸収液の温度，O_3 発生に用いる空気等によって変動するので，これらの条件は一定に定められている．

4)　連続測定に当たっては，特に温度の管理が重要である．

すなわち，向流吸収管内で反応させるため，向流吸収管の温度は 20° 付近になるように設定する必要がある．しかし，わが国の夏期には 20° 付近にすると，大気中の水分が結露して，連続測定自体に障害が起こることになる．このため，O_3 ガスによる目盛校正を頻度を高めて行うよう努め，校正時に近い温度で測定するようにする．また，連続測定を行っていると，次第に測定感度が低下する現象があり，向流吸収管内の汚れが原因とも考えられている．

この現象は時間の経過と共に累積し，30 日間位まで増加する．

しかし，向流吸収管を水で洗浄することにより，簡単に回復するため定期的に水で洗浄することが必要である．自動的に水洗する装置を附属している測定機も開発市販されている．

---

3)　化学発光法によるオゾンの連続自動測定法[1)]

O_3 とメチレンが反応すると発光することを利用した方法で，オキシダントのうちの O_3 のみを特異的に定量することができる．

測定範囲は 0～1.0 ppm である．

〔試　薬〕　①　校正用ガス：4.4.4(16)2)に同じ．

〔装　置〕　①　連続自動測定器：試料採取部[2)]，化学発光分析計，指示記録計[3)] などから構成される．

化学発光分析計は，**図 4.4.4-8** に示すように流量制御部[4)]，反応そう[5)]，光電測光部[6)]，発光用ガス[7)] などからなっている．

〔試験操作〕　化学発光分析計および指示記録計のスイッチを入れる．指示が安定してから校正用ガスを用いてゼロおよびスパンの調整を行う[8)]．ついでポンプなどを作動させて試料ガスを連続的に導入し，目的成分の濃度を連続的に測定する．

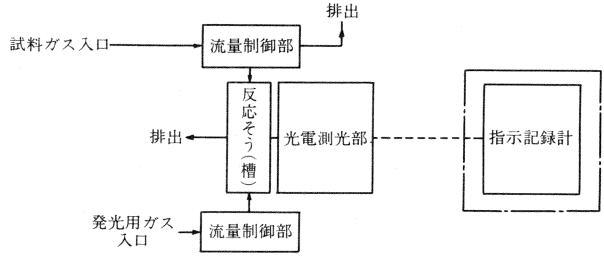


図 4.4.4-8　化学発光分析計の構成例

【注解】 1)　一般に化学反応に伴う反応物質の励起，あるいは原子がほかの分子や原子に衝突することで，原子が励起されそれが基底状態に戻るとき光子を放出する現象を，化学発光 (Chemiluminescence) という．この化学発光原理を利用して，大気中の目的成分を測定する方法が化学発光法である．

目的成分濃度と化学発光効率の間に次の式が成り立つ．

$$I(t)\,(\text{photon/sec}) = E\,(\text{photon/反応分子数}) \cdot \frac{dc(t)}{dt}$$

(反応分子数/sec)

I：化学発光強度

E：化学発光効率

t：時間

上影響は小さい．

本法を用いた連続自動測定用機器が市販されている．連続自動測定法については衛生試験法・注解 1990，付. 追補(1995)の 4.4.4(16) 2)を参照．

2) 吸収液は試薬特級または指定試薬の KI を脱イオン水を用いて，リン酸緩衝液で 1％濃度とし，pH 7±0.2 になるように，10％ NaOH または H_3PO_4 で調整する．市販の試薬 KI には不純物として，チオ硫酸塩を含んでいることがある．チオ硫酸塩は $2\,Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2\,NaI + Na_2S_4O_6$ の反応のとおり，I_2 を消費する．したがって，KI はチオ硫酸塩を含まないものを用いるのが望ましい．また，調製後の吸収液に I_2 を添加しチオ硫酸塩を除く方法もある．

3) オキシダントまたは O_3 がすべて吸収液中に捕集されて，KI と完全に反応するとして，O_3 と等モルの I_2 溶液を調製する．

4) スクラバーとしては SO_2 などの還元性物質を除去するため CrO_3 含浸紙を用いている．

5) インピンジャーは 1 本を用い，恒温水槽などを用いて 20±1℃ に保ちながら，試料大気を約 30 分間通気する．通気後インピンジャー内溶液の水分損失量を脱イオン水を加えて 10.0 m*l* に補正し，15 分間同一温度に保ったのち吸光度を測定する．I_3^- の最大吸収波長は 352 nm であるが，この付近に最大吸収を示す干渉物質は認められないので，350 nm の一定波長で吸光度を測定すればよい．

インピンジャーによる O_3 捕集率の 1 例を**図 I** に示す．捕集用インピンジャーはわが国では 1 本を用いるとしているが，1 *l*/min で通気した場合 20℃ でも I_2 ガスの揮散が認められる．インピンジャーを 4 本直列につなぎ，同様の操作を行い，O_3 を捕集した実験では**表 I** のとおり 20℃ でほぼ完全に捕集されるが 2 本目の吸収液からも I_2 が認められる．

したがって，捕集時の温度を 20±1℃ に制御する必要がある．

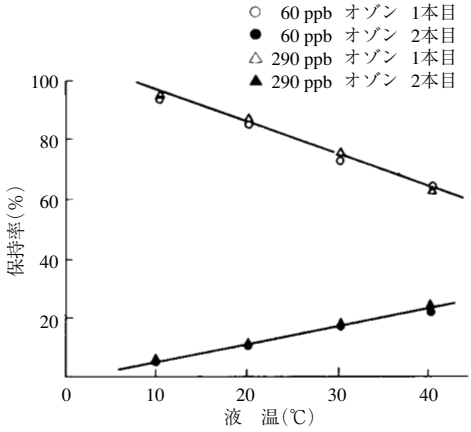


図 I　ヨウ化カリウム溶液のオゾンガス捕集(京都府：1983)

表 I　ヨウ化カリウム溶液のオゾンガス捕集

オゾン	液温(℃)	吸光度(352 nm)				
		1 本目	2 本目	3 本目	4 本目	合計
60 ppb	10	0.087	0.004	0.002	0	0.093
	20	0.080	0.009	0.003	0.002	0.094
	30	0.070	0.016	0.006	0.004	0.096
	40	0.059	0.020	0.008	0.004	0.091
290 ppb	10	0.419	0.024	0.003	0	0.446
	20	0.379	0.045	0.006	0.003	0.433
	30	0.328	0.076	0.017	0.008	0.429
	40	0.255	0.103	0.036	0.009	0.403

(京都府：1983)

文　献

1) オキシダント自動測定機の指示値に対する温度影響等について，常時監視物質測定等検討会(1986)
2) 環境大気常時監視マニュアル，環境庁大気保全局

(2) 化学発光法によるオゾンの連続自動測定法[1)]

O_3 とエチレンが反応すると発光することを利用した方法で，オキシダントのうちの O_3 のみを特異的に定量することができる．

測定範囲は 0～1.0 ppm である．

〔試　薬〕① 校正用ガス：O_3 は保存できないので，そのつど O_3 発生器で発生させ中性ヨウ化カリウム吸光光度法で濃度を決める．

〔装　置〕① 連続自動測定器：試料採取部[2)]，化学発光分析計，指示記録計[3)]などから構成される．

化学発光分析計は，**図 4.4.4-6** に示すように流量制御部[4)]，反応槽[5)]，光電測光部[6)]，発光用ガス[7)]などからなっている．

〔試験操作〕 化学発光分析計および指示記録計のスイッチを入れる．指示が安定してから校正用ガスを用いてゼロおよびスパンの調整を行う[8)]．次いでポンプなどを作動させて試料ガスを連続的に導入し，目的成分の濃度を連続的に測定する．

【注解】

1) 一般に化学反応に伴う反応物質の励起，あるいは原子がほかの分子や原子に衝突することで，原子が励起されそれが基底状態に戻るとき，光子を放出する現象を化学発光(chemiluminescence)という．この化学発光原理を利用して，大気中の目的成分を測定する方法が化学発光法である．

目的成分濃度と化学発光効率の間に次の式が成り立つ．

$$I(t)\,(\text{photon/s}) = E\,(\text{photon/反応分子数}) \times \frac{dC(t)}{dt}\,(\text{反応分子数/s})$$

I ：化学発光強度
E ：化学発光効率
t ：時間
C ：目的成分濃度

したがって，I を測定することにより，C (濃度)が得られる．

化学発光法による微量の大気汚染物質の測定には，微少発光の測定技術の進歩によるところが多い．

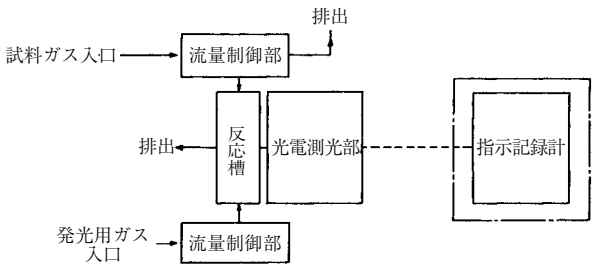


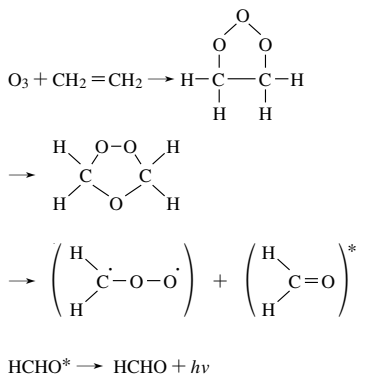
図 4.4.4-6　化学発光分析計の構成例

オゾンの化学発光には気相と固相または液相との反応による不均一系と，気相と気相との反応による均一系がある．現在，化学発光法を原理にしたガス分析計は均一系の方式である．この方式は気相反応で生じる固有の発光の波長を選択的に取り出すことによって，他の方法に比較して共存物質を含む試料に対しても干渉が少なく効率のよい測定方法であり，応答速度が早く，完全な連続測定ができる．

O_3 と反応して化学発光する成分として，エチレン(C_2H_4)，ブチレン，ジメチルブテン，ブテン-2-ジメチルブタジエン，ジメチルヘキサジエン，硫化水素，硫化メチル，メチルメルカプタン，トリメチルアミンがある．

発光波長領域はオレフィン類とトリメチルアミンは可視部に，硫黄化合物は紫外部にある．オレフィンのうち C_2H_4 と O_3 との化学発光が大気測定用に実用化されている．

C_2H_4 と O_3 化学発光機構は C_2H_4 の O_3 酸化によって生成した励起ホルムアルデヒド(HCHO)が基底状態に戻るとき発光が起きるとされている．



$$HCHO^* \longrightarrow HCHO + h\nu$$

発光スペクトルは**図 I** に示すとおり，300～600 nm に発光領域があり，極大発光波長は 450 nm にある．また，測定器の構成は**図 II** に示す．

2) 試料採取部は試料中の粉じんを除く，除塵フィルターとして，四フッ化エチレン系のろ紙を用いるが，試料大気のフィルター面への衝突により，O_3 が破壊されるのでろ紙は薄く，孔径の大きいものを選ぶ．また，試料導入管には O_3 減少率を小さくするため，四フッ化エチレン系の材質を用い，長さはできるだけ短く，採取時の線速度を大きくして，試料大気との接触時間を短くする必要がある．

3) 測定値は瞬間値として得られるが，必要に応じて演算回路が組み込まれて，1 時間平均値も得られ記録される．

4) 流量制御部は試料大気流量と，化学発光用のエチレンを

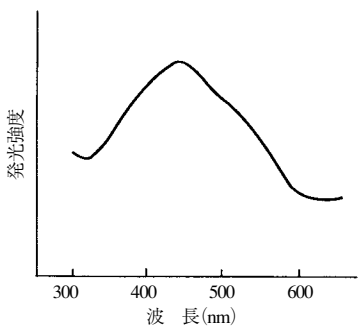


図 I　エチレン－オゾンの化学発光スペクトル
(JIS B 7957，解説)

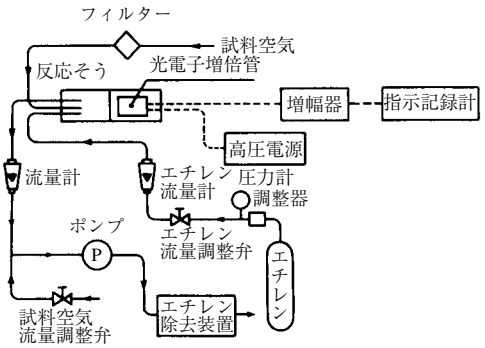


図 II　オゾン自動測定器(化学発光法)フローシステムの例
(JIS B 7957，解説)

一定流量で混合するために必要なものである．そこで所定流量制御のために抵抗管(オリフィス)，圧力調整器，ニードル弁のほか流量監視のために浮子式面積流量計，圧力計，試料大気吸引ポンプで構成されている．試料大気導入流量は 0.3～1.5 l/min(1 l/min が多い)である．

また，C_2H_4 流量は 25～30 ml/min(20 ml/min が多い)である．試料大気流量と C_2H_4 との混合比は，測定値に敏感に影響するので，試料大気流量は，厳密に制御する必要がある．

5) 反応槽は試料大気と発光ガスが接触して，化学発光させる部分であり，反応槽内の気体混合部は，同心円二重管ノズルを用い，中央から試料大気，周囲から C_2H_4 を噴出して混合させる．したがって，反応槽の形状は種々工夫されている．

6) 化学発光波長ピークは，450 nm の可視部であるので，化学発光を選択的に透過させる光学フィルターを介し，光電子増倍管が用いられている．

7) 発光用 C_2H_4 は高圧ガス容器詰めの高純度ガスを一定の混合比になるよう制御して用いられるが，可燃性ガスであるから高圧ガス保安法の規定などに従い十分注意して取り扱う．

このため C_2H_4 の爆発下限界濃度 2.75％以下のガス(バナナガス)を用いる測定器もある．原理的には純 C_2H_4 を用いる測定器と変わらないが，感度調節が必要であり，純ガス用と共用することはできない．

反応槽で発光後，測定器から排出されるガス中には C_2H_4 が含まれている．これは環境の汚染源になるとともに，炭化水素類の測定の干渉にもなるので，除去処理を行わなくてはならない．市販の測定器には C_2H_4 の除去装置が付属しており，触媒による燃焼除去を原理とした方法がほとんどである．この方法では 6 カ月使用後の C_2H_4(炭化水素として)除去能力は 99.9％以上あるとの報告がある．

8) 目盛り校正はゼロおよびスパンについて，校正用 O_3 ガスで行う．

ゼロ点校正用ガスは，高圧ガス容器詰めの高純度空気，または活性炭およびソーダーライムなどを通して浄化した精製空気を用いる．スパン校正は最大目盛り値の 90％値付近の濃度の O_3 ガスで行う．

また，最大目盛り値の中間点指示値の確認も行う．校正用 O_3 ガスは保存できないのでそのつど O_3 発生器で発生させる．O_3 の発生方法はゼロガスを水銀放電管を通す方法で行い，校正用 O_3 ガス濃度の決定は，1％中性ヨウ化カリウム吸光光度法によると定められている．目盛り校正の頻度は測定する周辺状況によっても異なるが，試料大気導入管，除塵フィルターなどの維持管理をよくすれば，吸光光度法オキシダント測定法に比較

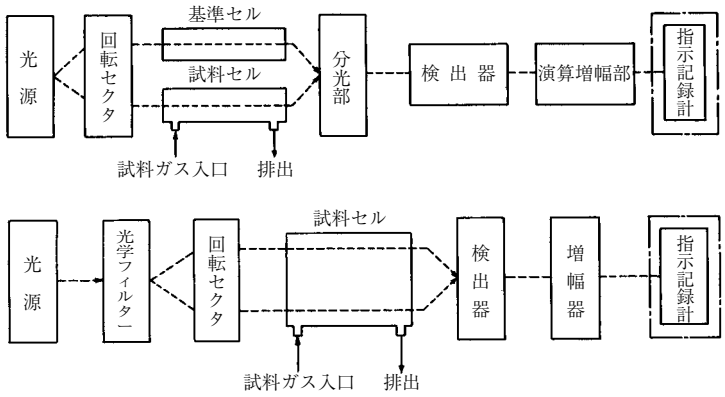


図 4.4.4–7　紫外線吸収分析計の構成例

して，感度の安定性，再現性がよいため少なくてよい．

(3) 紫外線吸収法によるオゾンの連続自動測定法[1)]

O_3 の 254 nm 付近の紫外線における吸収を利用して測定する方法で，4.4.4 11)(2)と同じく O_3 のみを特異的に測定できる．

測定範囲は 0～0.5 ppm である．

〔試　薬〕① 校正用ガス：4.4.4 11)(2)に同じ．

〔装　置〕[2)]① 連続自動測定器：試料採取部[3)]，紫外線吸収分析計，指示記録計[4)]などから構成される．紫外線吸収分析計は**図 4.4.4–7** に示すように非分散形と分散形とがあって，これらは，光源[5)]，光学フィルター[6)]，試料セル[7)]，検出器[8)]，増幅器，演算増幅器[9)]などからなっている．

O_3 測定には分散形が用いられる．

〔試験操作〕紫外線吸収分析計および指示記録計のスイッチを入れる．指示が安定したならば校正用ガスを用いてゼロおよびスパンの調整を行う[10)]．次いでポンプなどを作動させ試料ガスを導入し，目的成分の濃度を連続的に測定する．

【注解】

1）O_3 紫外線領域に吸収極大波長を持っており，その吸光度から O_3 濃度を測定することができる．

O_3 の紫外線吸収スペクトルを**図 I** に示す．

O_3 は 254 nm に極大吸収波長を有し，一般大気中に共存する CO，CO_2，NO，NO_2 の影響は比較的受けにくいとされている．

2）紫外線吸収法測定器は分散形，および非分散形があるが，O_3 測定には分散型が採用されている．測定器の構成例は**図 II** に示す．

測定器の構造は単一光源，単一受光部で，試料大気導入路と，同じ試料大気を O_3 を分解器によって分解した空気の導入路を設けている．この流路を切り換えることによって，試料と O_3 不含空気を交互に測定光路セルに導入させる．

すなわち，試料大気中の O_3 を分解した試料を，比較用ゼロガスとし，試料大気中の O_3 による 254 nm 付近の吸光度を測定し，その差を演算回路で処理して O_3 量を求める．この方法では，光学系の汚れや共存ガスの影響をほとんど受けずに測定できる．

また応答速度も早く，完全な連続測定ができる．測定下限界は 15 ppb 程度である．

3）試料採取部は試料中の粉じんを除く，除じんフィルター

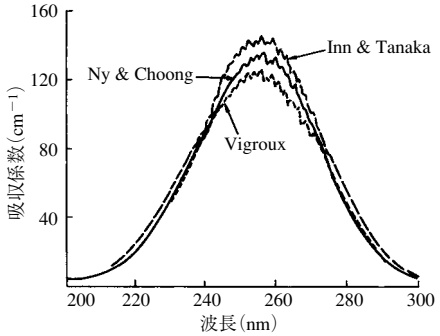


図 I　オゾンの吸収スペクトル

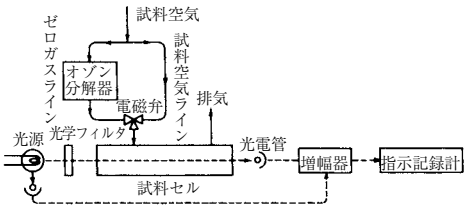


図 II　紫外線吸収法(オゾン)分析計の構成例

として，四フッ化エチレン系のろ紙が用いられる．また，ろ紙の目づまりにより，測定試料セル内が陰圧になると測定干渉原因になるため，孔径の大きいフィルターを用いる必要がある．

その他の条件，取り扱いは化学発光法と同様である．

4）測定値は瞬間値として得られるが，必要に応じて演算回路が組み込まれて，1時間平均値も得られ，のこぎりの歯状に記録される．

5）光源としては重水素放電管，中圧水銀灯，キセノン放電管，水素放電管が用いられていたこともあったが，現在は原則として低圧水銀灯を用いている．

6）光学フィルターは特定波長領域の吸収または光学的多層膜の干渉を利用して，紫外線を得るために用いる．

7）試料セルは試料大気を一定流量で流し，O_3 によって紫外線を吸収させる．材質は軽金属合金の内面に四フッ化エチレン樹脂を塗付した管である．

8）検出器は光電管または光電子増倍管が用いられる．

9）演算増幅器はゼロ側と測定側の吸光度を比較演算して，指

ている．

5) 試料大気の採取に当たっては，吸収発色瓶中のガラスフィルターが，規定どおりの吸収率を示すものを用いる．これに加えて，発色時の温度，放置時間が関係する．温度は25°以上，充分な発色に必要な放置時間は，標準呈色液の条件と一致させる必要がある．

6) 吸収発色後の溶液について，545 nm 付近の吸光光度を測定するが，この吸光光度と溶液中の NO_2 濃度の間には，ランベルト・ベアの法則が成り立つ．

文 献

1) Saltzman, B.E.: Anal. Chem., **26** (1954)

---

2) ザルツマン法による連続自動測定[1]

1)の方法を連続自動化したもので，大気汚染の測定に用いられる．

〔試 薬〕 ① 吸収発色液（ザルツマン試薬）[2]：酢酸 500 ml を含む水 9 liter にスルファニル酸 50 g を加え，充分振り混ぜて溶かす．必要に応じ，ゆるやかに加熱する．

これに 0.1% N-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩溶液 500 ml を加え，さらに水を加えて 10 liter にする．

② NO 酸化液[3]：5% $KMnO_4$ 溶液と 5% H_2SO_4 の等容量混合溶液．

③ NO_2 標準溶液[4]：105～110° で 3 時間乾燥した $NaNO_2$ 2.5880 g を正しくはかりとり，水に溶かして 1000 ml とする．この溶液 10.0 ml をとり，水を加えて 1000 ml とし，NO_2 標準溶液とする（用時調製）．

NO_2 標準溶液 1.0 ml = 1 oμl NO_2 (0°, 760 mmHg)

④ 等価液（校正用 NO_2 標準溶液）：一般に試料空気流量 f (liter/min)，採取時間 t (min)，気温 T (°C)，吸収発色液の採取量 v (ml) および計器目盛りの濃度 C (ppm) なる条件のとき，③の NO_2 標準溶液 $\frac{C \cdot f \cdot t}{v} \times 100 \times \frac{273}{273+T}$ ml をとり，吸収発色液を用いて 1000 ml とし，等価液とする．

〔装 置〕 ① 自動測定器：**図 4.4.4-14** に示す．

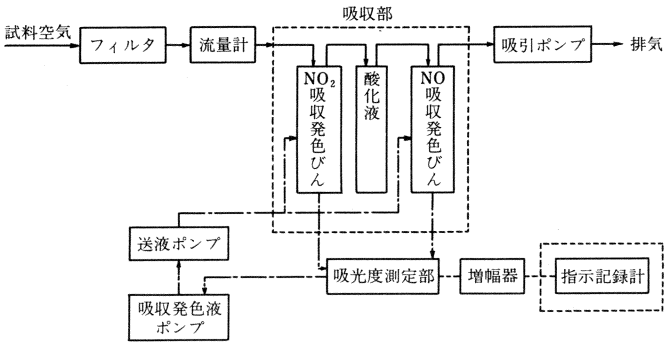


図 4.4.4-14 大気中の窒素酸化物自動測定器の構成例

〔試験操作〕 吸光光度分析計[5]および指示記録計[6]のスイッチを入れる．恒温そうのある場合には所定の温度に達したのち吸収発色液を測定セル[7]に入れ，ゼロ点調整を行う．ついで測定セル内の吸収発色液をスパン調整用等価液でおきかえスパン調整[8]を行う．以上の調整操作を行ったのち，試料空気を導入し[9]，その NO および NO_2 を連続的に測定する．NO の測定値には，NO 酸化液による酸化率に基づく補正係数 100/70 を乗じる[10]．

【注解】 1) 吸収発色液として改良ザルツマン試液を用いた吸光光度法による連続測定法である．わが国では，NO_2 の環境基準に基づく測定法に採用されている．NO_2 を含む試料大気を，吸収発色液に通じると，桃紫色のアゾ染料が生じるので，この吸光光度を測定して NO_2 濃度を求める．

また，試料大気中の NO は，この吸収発色液と直接反応しないため，H_2SO_4 酸性の $KMnO_4$ 溶液を酸化剤として，NO_2 に酸化転換して，NO_2 と同様の吸収発色液に通じる方法で，吸光度測定から NO 濃度を求める．すなわち，試料大気中から，NO_2 を測定し残りの試料から NO を測定する方法を連続化したものである．なお，この測定方法は現時点では化学発光法と比較して，低濃度域まで測定可能であるとされている．しかし，NO_2 の捕集率，NO_2 から NO_2^- への転換率いわゆるザルツマン係数が，試料中の NO 濃度にも係わること，および NO の酸化率とその連続測定時の経時変化など検討課題が残っている．また，NO が全く含まれていない NO_2 ガスを導入した場合でも，NO としての指示値が現われることが認められる．この NO 指示値の大きさは，導入した NO_2 濃度に対応し

ていることから，第1管の吸収発色液中で NO_2 が NO に還元されていると考えられている．還元率については，1例として**表 I** に示した結果があり，導入 NO_2 濃度に対して 7～8 %が NO になる．

この他の研究でも 0.025～0.382 ppmNO で 7.7 %でありよく一致している．したがって，この測定法では，NO の測定値に対して NO_2 が干渉していることが JIS でも指摘されている．試料大気中の NO，NO_2 が低濃度であれば無視できるが，NO_2，NO ともに高濃度，あるいは NO_2 が NO に比べて高濃度の場合には，NO 測定値に対して補正する必要がある．例えば NO_2 の NO への還元率が 8 %とすると，NO_2 濃度 0.05 ppm の場合には，NO 指示値に対して 0.004 ppm 多く指示していることになる．

2) 吸収発色液は Saltzman が 1960 年に提案した改良法試薬で，NO_2 吸収液，ジアゾ反応試薬，および発色試薬が一括混合されたものである．

3) 酸化液は NO を NO_2 として測定するためであり，酸化率は実験的に 70 %である．したがって，測定機はこの酸化率で補正した目盛校正をしている．

表 I NO_2 の NO への還元

測定器	ザルツマン計 NO 感度 $\left(\frac{\text{NO 指示値}}{\text{導入 NO 濃度}}\right)$	$Y=AX+B$	
		A	B (ppb)
E	0.860	0.08	3.0
F	0.844	0.08	3.1
G	0.746	0.07	2.0
I	0.918	0.08	1.9
J	0.800	0.07	2.6

Y：NO 発生濃度
X：NO_2 導入濃度

4) NO_2 標準溶液から調製する等価液は，NO_2 の吸収反応効率を NO_2 環境基準の測定法および JIS B 7953 (1981) に準じて 0.84 としている．自動測定法における吸収反応効率（ザルツマン係数）については，わが国でもザルツマン試薬による，NO_2 測定時に関する研究がある．その結果の1例を**表 II** に示す．

表 II NO_2 通気試験とザルツマン係数

標準 NO_2 ガス濃度 ppb		ザルツマン計測器補正値 ppb					
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4		
0		3.0	0.8	1.0	1.3		
25		28.2	29.3	28.3	29.1		
75		84.1	84.2	84.6	84.0		
172		191.4	188.2	189.7	190.4		
382		446.7	438.2	437.6	455.3		
相関と回帰	r	0.9997	0.9997	0.9998	0.9994	平　均	標準偏差
	a	1.1644 〔0.838〕	1.1425 〔0.823〕	1.1422 〔0.822〕	1.1878 〔0.855〕	1.1593 〔0.835〕	0.0173 〔0.0125〕
	b	−1.624	−1.2990	−1.1598	−3.3442		

(採気流量は空気に補正)
〔 〕内の数値はザルツマン係数に換算したもの

NO_2 0.025～0.382 ppm の範囲についての実験結果から，最少二乗法により求めた係数は平均 0.835，標準偏差 0.0125（採気流量を空気に補正）が得られた．このことから，我が国では 1979 年の NO_2 の環境基準改正時に係数が 0.84 に変更された経過がある．

5) 吸収発色部は図 4.4.6-11 の構成のとおり，NO_2 吸収発色部，トラップ，NO 酸化部，トラップ，および NO_2 発色部と直列に連ねている．

吸収発色部はさらに，バブリング部と測定セル部の2室に分れているのが通常の構造である．

バブリング部では，ガラスフィルタ付の試料導入管がある．NO_2 の吸収効率は 97 %以上とされているため，ガラスフィルタの最大孔径 60 μm と規定されている．

なお，現在の測定機では NO_2 吸収率は 99 %以上得られている．最大孔径の測定方法は**図 I** に示す．これは米国の Selected Methods for the Measurement of Air Pollutants による方法である．ガラスフィルタが吸収液中に浸されている深さが一定の場合，ガラスフィルタの孔径が，吸収率を左右するのである．しかし，吸収液量や吸収瓶の形状によっても異なるので，導入試料ガスがどの程度吸収発色液中に滞留するかが，NO_2 吸収率に関係すると考えられる．吸収瓶の構造はバブリング部と測定セルの間で，発色したザルツマン試薬が循環するようになっている．

こうして，測定セルでは，バブリングの気泡による吸光光度の測定妨害を除いている．吸収発色部は温度 25°

以上を保つ必要があるために，分析部全体を保温している．

6) 指示記録は毎測定周期の始めをゼロとし，約1時間後の周期の終りを頂点とするのこ歯状で，この1時間平均濃度を表わす．また，平均値が印字されるものもある．毎時始めのゼロ点は，自動的に調整が行われ，正確に設定される機構になっている．

7) 測定セルでは，光源に発光ダイオードを用い，光学フィルタで545 nmの光を選択し，吸光光度を測定することにより，(9) 1) のランベルト・ベアの法則に基づき，試料大気中の NO_2 を求める．

8) 目盛校正は標準ガスを用いることが望ましいが，現状では低濃度の安定化した標準ガスは得られないため，SO_2 の溶液導電率法と同様に，化学反応率から求めた等価液を用いる方法で行う．

測定機の指示目盛校正は通常最大目盛値の90％値で行うが，吸収発色液，試料大気採取流量のほか，測定機によって1周期の採取時間も一定でないため，標準溶液の採取量は一定でない．標準溶液から等価液を調製する場合は，希釈用吸収発色液はゼロ点の調整に用いたものと同じ吸収発色液を用いる．

等価液の発色は，NO_2 測定時と同様に，温度，光によっても異なるため，規定どおり操作することが重要である．

また，あらかじめ，分光光度計を用いて吸光光度を確認するなど，再現性のよい一定の発色度を保つ工夫も必要である．

9) 試料導入流量は，通常200～300 ml/minと少量なこと，吸収瓶中でのバブリングの状態により，正確に維持することは他の自動測定機と比較して難しい．しかし，流量変動は測定値に直接影響するため特に注意が必要である．このため，測定機には常に試料大気流量を正確に維持するため，流量安定化装置を装備している．流量安定化装置は，設定流量からの変動を検出して，電気信号に変えて，ニードル弁などの流量を調整する機構である．

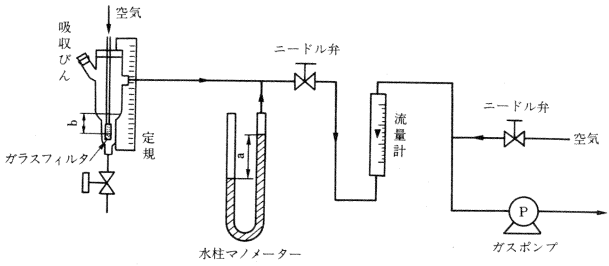


図 I 最大気孔径の測定方法（JIS B 7953，解説）

設定流量からの変動は質量流量を検知する方法と浮子式流計の浮子（フロート）の位置を発光ダイオードの光の有無でフオトセルにより検知する方法がある．こうした装置では，流量を電気信号として取り出すことができるので，測定流量を常時監視して，指示記録させて確認することが望ましい．

10) 自動測定機のNO酸化率は，生成した NO_2 の酸化液中への溶解などがあるため，酸化が完全でも吸収反応液には100％捕集できない．

実験によると60～76％あるいは70～75.5％の範囲にあるとの報告があり，環境基準の改正に伴って，後者の平均値73.1％，標準偏差2.6％の結果から70％は確保できるとして決められた．

しかし，酸化剤の温度，配管温度がガスの結露を生じさせないよう配慮する必要があるとしている．

なお，NO測定値を補正することなく，目盛校正時に酸化率を補正した等価液を調製して目盛校正を行ったほうがよい．

文 献

1) Saltzman, B.E.：Anal. Chem., 32 (1960)

---

3) 化学発光法による自動連続定量[1)]

NOが O_3 と反応すると，励起状態の NO_2 を生成し，基底状態にもどるとき，発光することを利用した方法で，NO_2 はいったんNOにまで還元したのち定量する．大気環境，排出源それぞれに適した機種がある．

〔装 置〕 NO_2 をNOに還元するコンバーター[2)]，O_3 発生器[3)]，反応そう[4)]，光学的測定部[5)]，指示部などからなる．図4.4.4-15にその構成例を示す．

〔試験操作〕 化学発光分析計[6)]および指示記録計のスイッチを入れる．指示が安定したならば校正用ガスを用いてゼロおよびスパンの調整を行う[7)]．ついでポンプなどを作動させて試料ガスを連続的に導入し，目的成分の濃度を連続的に測定する．

大気環境測定用機器の測定濃度範囲は0～0.2 ppm，から0～2.0 ppm範囲で切り換えられ，発生源測定用機器の測定濃度範囲は0～50 ppmから0～1000 ppmに切り換えることができる．

1) ランタン・アリザリンコンプレクソンによる定量法[1]

吸光光度法であり，特別の装置を必要としない．大気環境，作業環境の測定に適している．

〔試　薬〕 ① 吸収液：0.01 N NaOH 溶液

② アリザリンコンプレクソン溶液：1.1.6(9)1)に同じ．

③ $La(NO_3)_3$ 溶液：1.1.6(9)1)に同じ．

④ 緩衝液：1.1.6(9)1)に同じ．

⑤ F^- 標準溶液：1.1.6(9)1)に同じ．

〔試料の採取〕 吸収液 20 m*l* を吸収びんにとり，吸収びんの前には孔径 0.8 μm のメンブランフィルター[2]を装着する．4.4.1.1(1) に従って 1 liter/min の速度で試料空気を吸引する．吸収びんの内容液を 25 m*l* のメスフラスコに移し，吸収液を加えて 25.0 m*l* とし，試験溶液とする．

〔試験操作〕 1.1.6(9)1)と同様に操作する．

試料空気中の HF 溶液（ppm）は次式から求める．

$$\mathrm{HF\ (ppm)} = a \times 25 \times \frac{22.4}{19} \times \frac{1}{V \times \frac{273}{273+t}}$$

a：試験溶液中の F^- 濃度（μg/m*l*）

V：試料空気採取量（liter）

t：試料採取時の平均温度（℃）

【注解】 1) 原理については一般試験法 1.1.6(9)1) を参照．

2) 本法を妨害する Fe 塩や AL 塩を除去するためにメンブランフィルターを装着する．

同時にフッ化物も除去されるので，本法は HF のみの測定法とみなし得る．HF 以外にフッ化物も測定する必要のある場合は，メンブランフィルターを付けないで直接試料空気を採取する．この場合は，ランタン・アリザリンコンプレクソン法，イオン電極法のいずれも試料空気を採取した吸収液を一般試験法の条件で蒸留する必要がある．

---

2) イオン電極法による定量[1]

吸光光度法に比べて操作が簡便であり，測定濃度範囲が広い．大気環境，作業環境の測定に適している．

〔試　薬〕 ① 吸収液：0.1 N NaOH 溶液．

② TISAB-(10)：4.1.1.3(21)2)に同じ．

③ F^- 各標準溶液：0.1 μg/m*l* F^-，1.0 μg/m*l* F^- および 10.0 μg/m*l*

④ F^- 各標準溶液：4.1.1.3(21)2)に同じ．

〔装　置〕 4.1.1.3(21)2)に同じ．

〔試料の採取〕 吸収びんに吸収液(50 m*l* 以下) を入れ，4.4.1.1(1) (p.1243)に準じ，孔径 0.8 μm のメンブランフィルターを通した試料を採取し，0.1 N HCl で pH を 5.0～6.0 に調整したのち全容を 200.0 m*l* として試験溶液とする．

別に，吸収液同量をとり，0.1 N HCl を加えて pH を 5.0～6.0 に調整し，水を加えて 200.0 m*l* とし空試験溶液とする．

〔試験操作〕 定　量：試験溶液および空試験溶液 50.0 m*l* ずつをそれぞれビーカーにとり，TISAB-(10) 50.0 m*l* ずつを加えたのち，電極（F^-電極および比較電極）を浸し，溶液をかき混ぜながら電位を読みとる．

この電位を検量線に照らして試験溶液中および空試験溶液[2]中の F′ 濃度（μg/m*l*）を求める．

検量線の作成：0.1 μg/m*l* F^- 標準溶液，1 μg/m*l* F^- 標準溶液および 10 μg/m*l* F^- 標準溶液それぞれ 50.0 m*l* ずつをビーカーにとり，水 10.0 m*l* および TISAB-(10) 50.0 m*l* ずつを加えたのち，電極を浸し，溶液をかき混ぜながら電位を読みとる．

片対数方眼紙の対数軸に F^- 濃度(μg/m*l*)を，均等軸に電位をとって，濃度と電位の関係をプロットし，

検量線とする．

計　算：試料空気中の HF 濃度（ppm）は次式から求める．

$$\mathrm{HF\,(ppm)} = (a - a_0) \times 200 \times \frac{22.4}{19} \times \frac{1}{V \times \dfrac{273}{273+t}}$$

a：試験溶液中の F^- 濃度（μg/ml）
a_0：空試験溶液中の F^- 濃度（μg/ml）
V：試料空気採取量（liter）
t：試料採取時の平均温度（℃）

【注解】 1)　原理そのほかについては 4.1.1.3 (21) 2)〔注解〕を参照．

2)　空試験溶液の示す電位は 0.1 μg/ml F^- 標準溶液の示す電位より低くなければならない．

この場合，空試験溶液中の F^- 濃度 a_0 を求めるには，F^- 濃度 0.02，0.04，0.06 および 0.08 μg/ml の標準溶液を用いて検量線を作ればよい．

この範囲の検量線の傾きはやや寝るが，これを利用して空試験溶液中の F^- 濃度の概測値を得ることができる．0.02 μg/ml の示す電位以下であれば，$a_0 = 0$ として計算する．

(22)　硫 化 水 素[1)]

【注解】 1)　特有の卵の腐ったような臭気を持つ有毒ガスである．その毒性はチトクロムのような Fe を含む酵素と結合して，細胞の内部呼吸を停止することによると考えられている．1000 ppm 以上の H_2S を吸入すると，ただちに虚脱，昏睡状態となり呼吸麻痺で死亡する．含いおう泉とかいおう鉱山付近でこのような死亡例がみられている．200～300 ppm ではむしろ臭気が感じられなくなり，眼，鼻，のどに強い刺激をうける．100 ppm 位になると 6 時間は耐えられ，臭気は 3 ppm 前後のとき最も顕著に感じる．1 ppm 以下になると臭気は感じられない．低濃度の曝露では，結膜や粘膜の刺激，頭痛，めまい，むかつき，倦怠態などがみられる．

労働安全衛生法では，特定化学物質に指定しており，H_2S を発生する場所の作業者に対し，6 カ月毎に角膜異常，咳，頭痛，不眠，めまい，歯牙異常を検査するよう義務づけている．同法による作業環境の管理濃度は 10 ppm である（労働省告示第 79 号，昭和 63 年 9 月 1 日）．

1)　メチレンブルー法による吸光光度定量[1)]

大気環境，作業環境の測定に適している．

〔試　薬〕　①　吸収液：NaOH 4 g に水約 500 ml を加えて溶かし，これにグリセリン 50 ml を加え，エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（EDTA）0.4 g を加え，水を加えて 1000 ml とする[2)]．

②　*p*-アミノジメチルアニリン溶液：*p*-アミノジメチルアニリン塩酸塩 0.2 g を 10 N H_2SO_4 溶液に溶かして 100 ml とする．

③　$FeCl_3$ 溶液：$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ 0.55 g を 1% H_2SO_4 に溶かして 100 ml とする．

④　H_2S 標準溶液：Na_2S 約 1 g を水に溶かして 100.0 ml とし，この 10.0 ml をとり，0.1 N I_2 液 25.0 ml および HCl 1 ml を加え，密せんして 10 分間放置したのち，0.1 N $Na_2S_2O_3$ 溶液で滴定する（でんぷん試液）．

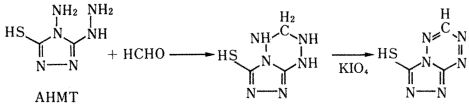
このときの滴定量を a ml とし，別に水 10 ml について空試験を行い，その滴定量を b ml とすると $(89.3/(b-a)F)$ ml（$F = 0.1$ N $Na_2S_2O_3$ 溶液の力価）の Na_2S 溶液をとり水を加えて 100.0 ml とし，さらに吸収液で 200 倍に希釈して標準溶液とする．

H_2S 標準溶液 1 ml = 0.5 μl H_2S（0°，760 mmHg）

〔試料の採取〕　吸収びん（ガラスろ過板のついていないもの）[3)] に吸収液 20 ml をとり，4.4.1.1 (1) と同様に操作して試料を採取し，25 ml のメスフラスコに移し，吸収液を加えて 25.0 ml とし，試験溶液とする．

〔試験操作〕　①　試験溶液 10.0 ml を共せん試験管にとり，これに *p*-アミノジメチルアニリン溶液 1.0

【注解】 1) この方法の原理は，AHMT と HCHO がつぎのように反応し，生成物が KIO_4 で酸化されて赤色を呈することに基づいている．



他のアルデヒド類，たとえばアセトアルデヒド，プロピルアルデヒド，ブチルアルデヒド，ベンツアルデヒドなどが2倍程度共存しても，妨害しない．

特にホルムアルデヒド2 μg/ml に対し，2万倍量の SO_3^{2-} が共存しても影響をうけない．また，NO_2^- は200倍量，S^{2-} は500倍量，NH_3 は500倍量それぞれ共存しても妨害をうけない特長を持っているので，これらのガスが共存する可能性のある空気中のホルムアルデヒドの定量に適した方法であるといえる．

2) ホルムアルデヒド標準溶液は不安定であり，用時調製が望ましい．

最後に10000倍に希釈する前の溶液は比較的安定であるので，これを冷暗所に保存すれば一週間位は使用できる．

この方法の場合，ヘキサミンを標準物質に用いることはできない．

反応がアルカリ性で進行するために，ヘキサミンからホルムアルデヒドが遊離しない．

3) ホルムアルデヒドは微生物の存在により不安定になる．その防止の目的で H_3BO_3 を加えた吸収液を用いる．

4) この段階で激しく振り混ぜると未反応のホルムアルデヒドが揮散することがある．せんをして静かに転倒して混和する．

5) 呈色はきわめて安定であり，一昼夜以上放置しても吸光度の変化はみられない．

文　献

1) 三村，金子，西山，福井，菅野：衛生化学，22，39 (1976)

(27) メタノール[1)]

【注解】 1) メタノール (CH_3OH, methanol または methylalcohol) は比重 0.792(20°)，沸点 64.7° の無色の液体である．

燃料，凍結防止剤，塗料溶剤そのほか科学，技術的用途がきわめて広いため空気汚染度が高く，人が吸入する危険性が少なくない．

CH_3OH の吸入毒性は経口や経皮毒性と同様甚だ大である．この毒性は体内で HCHO などの毒性の強い中間代謝産物を生じ，かつ排泄速度が小さいために発現すると思われる．空気中の含量が2000 ppm の場合，かなりの吸収が起こり，慢性症状では頭痛，めまい，思考力低下のほかさらに視力の変調をきたし，ついには死亡する．

労働衛生上の許容濃度は 200 ppm である．

1) ガスクロマトグラフィーによる定量[1)]

作業環境の測定に用いる．

〔試　薬〕 ① 清浄 N_2 ガス：4.4.5(2)アセトンに同じ．

② メタノール標準ガス：4.4.5(2)アセトン標準ガスと同様にして調製する．ただし，25° のアセトン 10.0 ml に代えて 20° のメタノール 5.0 ml を用いる．

$$\text{メタノール標準ガス 1 ml} = 0.028^{2)} \times \frac{1}{V_0 \times \frac{273}{273+t}}\ \mu l\ CH_3OH\ (0°,\ 1\text{気圧})$$

V_0：標準原ガス調製に用いた採気びんの内容積 (liter)

t：標準原ガス調製時の気温 (°C)

③ 濃縮管用充填剤：4.4.5(2)アセトンに同じ．

④ ガスクロマトグラフ用カラム充填剤：10～15%ポリエチレングリコール1000(PEG 1000)/60～80メッシュクロモソルブ W(AW, DMCS)，20～25%ジオクチルフタレイト(DOP)/60～80メッシュクロモソルブ W(AW, DMCS)

〔装置および器具〕 ① ガスクロマトグラフ水素炎イオン化型検出器 (FID) 付きのもの．

② ガスクロマトグラフ用カラム：内径3 mm，長さ2 mのガラスカラムに充填剤を充填したもの．

③ 濃縮管：4.4.5(2)アセトンに同じ．

④ 採気びん：4.4.1.1(2)1)の図4.4.1-8のBに示したもの．

〔試料の採取〕 4.4.5(2)アセトンに同じ．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィーの条件

検出器：水素炎イオン化型

カラム：i）10～15% PEG 1000 またはii）20～25% DOP

カラム温度：60～100°

キャリヤーガス：N_2，30～50 ml/min

検出器温度：200°付近

注入口温度：200°付近

定　量：i）試料空気のメタノール濃度が3.0 ppm以上の場合：4.4.5(2)アセトンの定量の項と同様に，採気びん中の試料を直接ガスクロマトグラフに注入する．ただし，アセトン標準ガスの代りにメタノール標準ガスを用いる．

ii）試料空気中のメタノール濃度が3.0 ppm以下の場合：4.4.5(2)アセトンの定量の項と同様に濃縮管に濃縮したのち，ガスクロマトグラフに導入する．ただし，アセトン標準ガスの代りにメタノール標準ガスを用いる．

計　算：試料空気中のメタノール濃度（ppm）は次式から求める．

定量i）の場合

検量線から直ちにメタノール濃度（ppm）を求める．

定量ii）の場合

$$\text{メタノール(ppm)} = a \times \frac{1}{V \times \frac{273}{273+t}}$$

a：試料空気中のメタノール量（μl）

V：試料空気採取量（liter）

t：試料採取時の温度（°C）

【注解】 1) 労働衛生上の許容濃度200 ppm程度の濃度を測定する方法であり，4.4.5(2) アセトンの項（p.1400）を参照のこと．

2) 20°におけるメタノールの密度は0.792である．これから計算して求めた数値．

文　献

1) 藤原，渡辺，高桑編：総合衛生公衆衛生学，南江堂（1985）

2) 日本産業衛生学会，産業医学，**30**，316（1988）

(28) メルカプタン類[1)]

ここで取り扱うメルカプタン類は，メチルメルカプタン，エチルメルカプタンおよびブチルメルカプタンをいう．

【注解】 1) 脂肪族メルカプタンは，悪臭がきわめて強いことから毒性の点よりもむしろ悪臭の点が問題となる．

メルカプタンの発生源としては，クラフトパルプ製造，石油精製，医薬品製造，でんぷん製造，と畜場，化製場，魚腸骨処理場などの産業活動に伴うものとごみ処理，し尿，下水などの生活廃棄物に伴うものがある．

そして悪臭防止法においてはメチルメルカプタンが対象となっており，工場，事業場の敷地境界線における規制基準値を0.002～0.01 ppmの範囲で各自治体が定めることになっている．また，ACGIHの有害物質としての許容濃度は，メチルメルカプタン，エチルメルカプタンおよびブチルメルカプタンについて定められており，時間加重平均濃度，短時間暴露限界値ともメチルメルカプタンとブチルメルカプタンは0.5 ppm，エチルメルカプタンは10 ppmとなっている．

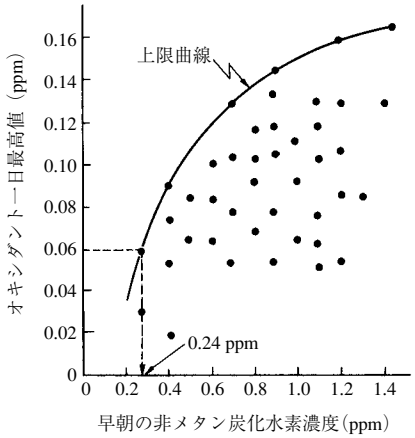


図 I　非メタン炭化水素とオキシダントの関係
〔菅野三郎，福井昭三：環境公害学，廣川書店，p. 77(1979)〕

すなわち，朝 6 時～9 時の間の非メタン炭化水素濃度を 0.24 ppm 以下に抑えれば，その日のオキシダント値は最高でも環境基準の 0.06 ppm を超えることはない．これを根拠にわが国では午前 6 時～9 時の非メタン炭化水素の環境基準を 0.20～0.31 ppm C の範囲以下にすることが望ましいとされている．

(1) 水素炎イオン化検出法による連続自動測定法[1)]

大気中の常成分として存在し光化学スモッグ生成に関与しないメタンと，光化学スモッグ生成に関与する非メタン炭化水素に分別して定量する．

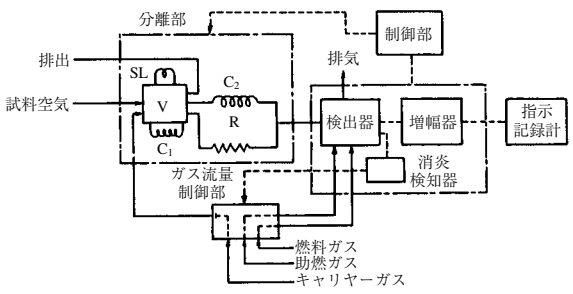
〔試　薬〕 ① スパンガス：メタンを高純度空気で希釈してその濃度(ppm)を表示したボンベ入りのもの[2)]．

② ゼロガス：高純度空気でボンベ入りのもの，または精製装置を用いて炭化水素を除いた空気[3)]．

〔装　置〕 ① 自動測定器を**図 4.4.5–1** に示す．

〔試験操作〕 水素炎イオン化分析計[4)]および指示記録計[5)]の電源を入れる．試料ガス，燃料ガス[6)]，助燃用空気[7)]を所定の流量で分析計に流す．点火ボタンを押して検出器のジェットノズルに点火する．

指示が安定したら校正用ガスを導入してゼロおよびスパンの調整[8)]を行う．次いでポンプなどを作動させて試料ガスなどを導入し，目的成分の濃度を連続的に測定する．



V：試料導入・流路切換弁，SL：試料計量管
C_1，C_2：分離管，R：抵抗管

図 4.4.5–1　非メタン炭化水素測定方式(直接法)の構成例

試料空気は**図 4.4.5–1** の C_1 カラムでメタン，O_2 のグループと，それ以外の炭化水素のグループに分けられ，O_2 およびメタンは C_2 のカラムに送られ，O_2 とメタンに分離される．

一方，C_1 のカラムに残った炭化水素はバルブ V の切り換えでキャリヤーガスが逆流してバックフラッシュされ，一団となって検出器に送られ，非メタン炭化水素としてピークを示す．次いで O_2 とメタンが分離されて検出器に送られてピークを示す．これらのピーク面積から非メタン炭化水素およびメタンがいずれもメタン換算濃度(ppmC)として求められる．

測定範囲は 0～5 ppmC から 0～50 ppmC である．

【注解】

1) 大気中の炭化水素類を個々の成分について，分別して連続測定することは困難である．そこで，CH_4 を除いたそれ以外の非メタン炭化水素を一括して測定する測定器が用いられている．

大気中にはメタンが全炭化水素濃度のかなりの割合(1.5～1.8 ppm)で存在しているが，メタンはほとんど光化学反応活性がない．このため，光化学反応活性をもつ炭化水素の評価にはメタンを除いた炭化水素，すなわち，非メタン炭化水素によることが適当である．昭和 52 年 3 月，大気保全局長通知により午前 6 時から 9 時までの 3 時間について，非メタン炭化水素の平均値 0.20～0.31 ppmC(メタン換算)以下が指針値として示され，また，この指針では，非メタン炭化水素を直接法を標準法として測定することも定められている．

測定機構はメタンを分離カラムで，酸素と分離したのち，水素炎イオン化検出器に導入して測定し，次いで CH_4 溶出後，ただちに分離管をキャリヤーガスでバックフラッシュして，非メタン炭化水素を水素炎イオン化検出器に導入して測定するもので，直接法と呼ばれている．全炭化水素を求めるにはメタンと非メタン炭化水素の測定値の和を求める．測定範囲は 0～5 ppmC から 0～50 ppmC が可能であり，環境の状況によって選択できる．また，環境庁の指針値を測定するには 0～5 ppmC では，なお感度は十分でないと思われる．

測定器の構造は通常，試料採取部，分離部，水素イオン分析部および指示記録計からなっている．

このほか燃料用水素，助燃用空気およびキャリヤーガス N_2 供給部が備えられている．流路(A)に O_2 と CH_4 の分離，低沸点炭化水素保持用，および高沸点炭化水素保持用の 3 種類のカラムが直列に連結されている．まず，試料大気中の O_2 と CH_4 を非メタン炭化水素から分離し，さらに O_2 と CH_4 を分離して，CH_4 を検出器で測定する．CH_4 が測定された時点で，流路を

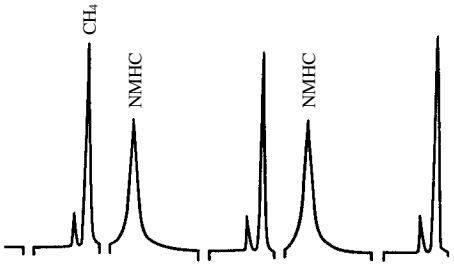


図 I　クロマトグラムの例
NMHC：non methane hydrocarbons

(B)に切り替え，分離カラムをバックフラッシュして，非メタン炭化水素を測定する．こうして得られるクロマトグラムの例を**図 I** に示す．CH_4, O_2 と非メタン炭化水素の分離カラム充てん剤はポラパック Q，シリコン 550，OV-275 およびアピエゾングリースなどが用いられている．O_2 と CH_4 の分離には活性炭カラムを用いる．

検出されるピークの形状は，非メタン炭化水素構成成分によっても異なるので，必ずしもピーク高と濃度には比例関係がない．そのためピーク面積を積分する方法がとられている．また，キャリヤーガスに空気を用いると炭化水素組成によって O_2 の影響が異なる，いわゆる O_2 効果が生じるため，キャリヤーガスには N_2 を用いる．測定値は炭化水素組成にかかわらず，炭素数に比例した感度が得られる．

自動測定器による分析周期は，通常 10 分で，この間高濃度測定の繰り返しをしたとしても，なお O_2, CH_4 および非メタン炭化水素が分離できることが必要である．直接法による非メタン炭化水素濃度は，CH_4 に換算して ppmC で表示する．

2）スパンガスは他の標準ガスと異なり，合成空気などの高純度空気で希釈した CH_4 が用いられる．試料大気とスパンガス中の O_2 濃度に差があると水素炎中での燃焼条件に影響する．このため，ゼロ点や感度に変化が生じるので，スパンガスと試料大気の O_2 濃度が同じでないと炭化水素濃度は正確に測定できない．したがって，校正用スパンガス中の O_2 濃度は，空気中の O_2 濃度 20.946 % に近いものを用いる．これによって，酸素濃度による測定値の影響は 0～10 ppmC レンジで 1 % 以下にすることができるといわれている．

3）ゼロガスは O_2 濃度 20.5～20.9 % で，不純物としての全炭化水素が 0.1 ppmC 以下の高純度空気で，高圧容器詰めのもの，あるいは空気精製装置を用いて浄化した空気などを用いる．一般にはキャリヤーガスを用いてゼロ点調整をしている測定器が多い．

4）水素炎イオン化検出法は，水素炎イオン化検出器を用いて有機化合物を測定する方法であり，一般の FID ガスクロマトグラフの検出器と同じものである．試料空気中に有機物が含まれていると，水素炎の熱エネルギーにより炭素がイオン化され，炎が導電性を持つようになる．このとき流れる電流量は試料の流量を一定にした場合，有機物の濃度によって決まることから，電流量を測定することによって，その濃度を求めることができる．

水素炎中でのイオン化効率は炭化水素が最も高く，構成元素に O_2, N_2, ハロゲンが含まれると低下するが環境中の炭化水素を測定する目的の自動測定の場合，ほぼ炭素数に比例した出力が得られると考えてよく，CH_4 を基準にした炭素数濃度で評価することができる．

検出器(**図 II**)は，水素炎噴出用のジェットノズルに同心円的に配置されたコレクター電極，またはジェットノズルをはさんで対向するコレクター電極と，対電極との間に電位差を与え，イオン化によって生じるイオン電流を増幅器に導くようになっている．

5）測定値は各成分が 10 分間を 1 周期として得られ，次の測定値が得られるまで記録は保持されている．またこの 6 回の測定値を平均して 1 時間平均濃度としてトレンド状またはのこぎりの歯状に記録される．

6）燃料ガスは純水素(99.999 % 以上)を用い，高圧容器詰め，または水素発生器により供給する．H_2 は爆発性があるため，水素発生器により，H_2O の電気分解法で発生させ，シリカゲルで脱水して用いることが多い．なお，測定器周辺は換気をよくするとともに，水素検知器により H_2 漏れを検知し，電源を自動しゃ断する機構を設けるなどの防爆対策が必要である．

7）助燃用空気は測定器に内蔵されている精製装置によって触媒接触燃焼法で空気を処理して，ポンプで供給される．空気流量は 0.5～1 *l*/min である．

8）目盛り校正はゼロおよびスパンについて標準ガスで行う．ゼロ点は分析過程で O_2 出現直前に自動補正されるため特に校正しない．またピーク面積を積分して濃度を算出する方法がとられているので，ゼロ点の変動は無視できることからも，ゼロ点校正用標準ガスを用いない測定器が多い．スパン校正は最大目盛り値の 90 % 値付近の濃度の CH_4 で，3 分析周期の間，スパンガス導入口から設定流量および圧力で導入して行う．3 周期目の測定値がスパンガス表示濃度と一致するように校正する．通常，自動測定器では CH_4 による目盛り校正のみで，非メタンの感度校正はできない．このため標準ガスとして CH_4, C_3H_8 の混合ガス(空気バランス)を用いて非メタン炭化水素の感度を確認しておくことが望ましい．

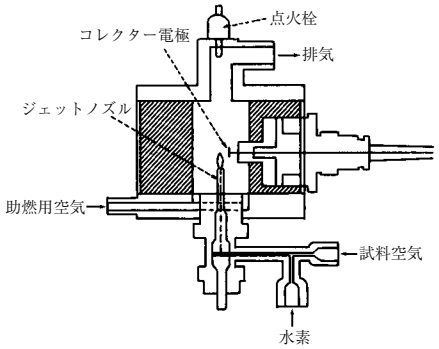
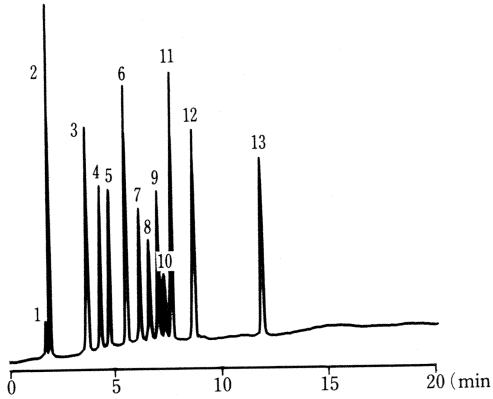


図 II　検出器の構造例

5）アニリン[1)]

【注解】

1）アニリンは bp 184～188 ℃ の液体で，光および空気に触れると褐色になる．アニリン約 3.5 g は水 100 m*l* に溶け，エタノール，ベンゼンなどの溶媒とはよく混ざり合い，鉱酸とは塩類をつくる．工業的には種々の有機化合物の製造原料となり，染料，薬品，インクなどが作られる．アニリンの主代謝物は *p*–アミノフェノールと，さらにこれがアセチル化された *p*–アセチルアミノフェノールであり，いずれもグルクロン酸や硫酸の抱合体として尿中に排泄される．ほかに，少量の *o*–アミノフェノールも生成する．アニリンは代表的な血液毒(メトヘモグロビン血症)であり，体内で P 450 により一酸素添加されてフェニルヒドロキシルアミンに代謝される．フェニルヒドロキシルアミンはオキシヘモグロビン(Fe^{2+})と反応し，フェニルヒドロキシルアミンがニトロソベンゼンに酸化され，同時にオキシヘモグロビンも酸素結合能を有しない鉄イオン 3 価のメトヘモグロビン(Fe^{3+})に酸化される(coupled oxidation，共役酸化)．生成したニトロソベンゼンは NADPH + H^+ により還元されてふたたびフェニルヒドロキシルアミンとなり，連鎖反応的にメトヘモグロビン生成に関与する．メトヘモグロビン血症になると，血液は酸素結合力を失い，溶血をきたしてチョコレート色となる．許容濃度は日本産業衛生学会(2002)で 1 ppm，ACGIH (2003)で 2 ppm である．



1 塩化メチル　2 塩化ビニル　3 1,1-塩化ビニリデン
4 塩化メチレン　5 *trans*-1,2-ジクロロエチレン
6 1,1-ジクロロエタン　7 *cis*-1,2-ジクロロエチレン
8 クロロホルム　9 1,1,1-トリクロロエタン
10 四塩化炭素　11 1,2-ジクロロエタン
12 トリクロロエチレン　13 テトラクロロエチレン

図 I　低沸点有機ハロゲン化合物のガスクロマトグラム

クロロエチレンなどの有機ハロゲン化合物も同時に分析ができることを示しているが，これらの物質の検出器にECDを用いれば飛躍的に分析感度が上昇するほか，他の炭化水素類の影響も少なくなるので，別項に記した．

14)　本法におけるこれら化合物の定量下限は，a の値にして 0.001～0.003 μl である．したがって試料空気量を 1 l とすると 1～3 ppb となる．

(14)　低沸点有機ハロゲン化合物[1]（ジクロロジフルオロメタン，トリクロロフルオロメタン[3]）

【注解】 1)　これらの物質は，フロンと呼ばれているものの一種である．フロンは，フッ素と炭素からなる化合物であるフルオロカーボン類（フッ素化炭化水素）の俗称である．また，これらの3物質は，塩素，フッ素，炭素からなる化合物でクロロフルオロカーボン（CFC）とも呼ばれるものである．

フロンは，不燃性，熱に安定，物の溶解性が大きい，圧力によって液化しやすいなどの優れた性質を有し，また無味無臭，低毒性などの利点がある．このため，冷蔵庫の冷媒，化粧品などスプレー製品の噴射剤，ウレタンフォームなどの製造に用いる発泡剤，プリント基板や光学レンズなどの洗浄剤などに広く使用されている．

しかし，これらの物質は難分解性で化学的に安定なため，対流圏ではほとんど分解されずに，成層圏に達し，オゾン層を破壊することがわかり，近年中に全廃されることとなった．

ジクロロジフルオロメタン（CCl_2F_2，Dichlorodifluoromethane, Freon-12）：電気冷蔵庫，エアコン，カークーラーなどの冷媒，ウレタンフォームなどの製造時の発泡剤，エアロゾル製品の噴射剤に使用される．

トリクロロフルオロメタン（CCl_3F，Trichlorofluoromethane, Freon-11）：発泡剤，冷媒，エアロゾルなどの用途の他にフィルム，エレクトロニクス部品などの洗浄剤として使用されている．

フロンのコード番号の付け方

次のようにコード番号が付けられている．

1の位の数字がフッ素原子（F）の数を，10の位の数字が水素原子（H）の数+1を，100の位の数字が炭素原子（C）の数−1を示す．

（例）フロン11は1の位が1であり，Fが1個，10の位が1であり，Hがゼロ，100の位がゼロであり，Cが1個であることを示している．

塩化フッ化炭化水素（Chloro Fluoro Hydrocarbon）はCk・He・Clm・Fnで表示され，2k+2=e+m+nの関係がある．フロンの呼称番号は，その番号に90を加えた時，100の位の数字がC数（k），10の位の

数字がH数（e），1の位の数字がF数（n）を示し，塩素原子(Cl)数(m)はm＝2k＋2－e－nとなる．

(例) フロン11

11＋90＝101となり

C＝1，H＝0，F＝1

Clは2x1＋2－0－1＝3

従って分子式はCCl_3Fとなる

(例) フロン13B1

13＋90＝103となり

C＝1，H＝0，F＝3

Brは2x1＋2－0－3＝1

従って分子式は$CBrF_3$となる

フロンなどによるオゾン層破壊

フロンは安定な化学物質で，地表付近の大気中で破壊されず長時間かけて成層圏に達し，そこで紫外線により破壊されて活性な塩素（ClO）を放出する．この活性な塩素が成層圏のオゾンを破壊する．これにより地表に到達する有害な紫外線（UV-B）量が増加し，人の健康や生態系に悪影響を及ぼす．

フロンガスによるオゾン層の破壊の可能性は，1974年米国カリフォルニア大学のF.S.ローランドより初めて指摘された．当初は，大きなオゾン層の破壊は21世紀に生じると考えられていたが，南極でオゾンホールが観測されるなど，オゾン層の破壊が進んでいることが確認された．

これまで，各国がエアロゾール用フロンの削減などの規制を行っていたが，地球規模の問題であることから国連環境計画（UNEP），世界気象機関（WMO）などの国際機関でオゾン層の保護対策に対応することになった．

1985年3月に「オゾン層の保護のためのウイーン条約」が採択された．これは，オゾン層の保護のための調査研究や監視観測などの国際協力のあり方などを規定したものである．具体的な規制内容についてはこの条約に基づく議定書にゆだねている．

1987年9月に「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」が採択され，フロンの具体的な規制内容が示された．

その後，モントリオール議定書による規制ではオゾン層の保護には不十分であることが明らかになり改正が1990年6月に行われ，さらに改正が1992年11月に行われ規制が強化された．

モントリオール議定書による規制内容を次に示した．

物質名	削減スケジュール		
① 特定フロン(5種)	1989年以降	1986年比	100%以下
CFC-11 ($CFCl_3$)	1994年以降	1986年比	25%以下
CFC-12 (CF_2Cl_2)	1996年以降		全廃
CFC-113 ($C_2F_3Cl_3$)			
CFC-114 ($C_2F_4Cl_2$)			
CFC-115 (C_2F_5Cl)			
② 特定ハロン(3種)	1992年以降	1986年比	100%以下
Halon-1211 (CF_2BrCl)	1994年以降		全廃
Halon-1031 (CF_3Br)			
Halon-2402 ($C_2F_4Br_2$)			
③ その他のフロン(10種)	1993年以降	1989年比	80%以下
CFC-13 ($CClF_3$)	1994年以降	1989年比	25%以下
CFC-111 (C_2Cl_5F)	1996年以降		全廃
CFC-112 ($C_2Cl_4F_2$)			
CFC-211 (C_3Cl_7F)			
CFC-212 ($C_3Cl_6F_2$)			
CFC-213 ($C_3Cl_5F_3$)			
CFC-214 ($C_3Cl_4F_4$)			
CFC-215 ($C_3Cl_3F_5$)			
CFC-216 ($C_3Cl_2F_6$)			
CFC-217 (C_3ClF_7)			
④ 四塩化炭素	1995年以降	1989年比	15%以下
	1996年以降		全廃
⑤ 1,1,1-トリクロロエタン	1993年以降	1989年比	100%以下
	1994年以降	1989年比	50%以下
	1996年以降		全廃
⑥ 代替フロン34種	1996年以降，削減規制が行われ，2030年全廃		
⑦ 代替ハロン34種	1996年以降，		全廃
⑧ 臭化メチル	1995年以降	1991年比	100%以下

ハロン（Halon）

ハロゲンと炭素の化合物で，ハロゲノカーボンの頭と尾をとって名づけられたもので，用語としてはフロンと似ているが，フロンはわが国のみで用いられている用語であるがハロンは国際的に通用する用語である．

ハロンは，消化剤として使用されており，ハロンは無味・無臭の不燃性ガスで，比較的閉じられた空間の火災に対して消化能力を発揮する．全体の空間容積の約5%がハロゲンで占められれば鎮火する．また，水や泡消化のように鎮火後の汚れがないことから航空機や船舶の室内火災，コンピュータールーム，博物館等の貴重品の保管場所において常設されている．

ハロンとして，世界的に使用されているものは，次の3種である．

コード番号	化学式
Halon 1301	CF_3Br
1211	CF_2ClBr
2402	CF_2BrCF_2Br

これらのうちわが国では，ハロン1301が多く使用されている．

ハロンのコード番号の付けかた

次のようにコード番号が付けられている．

1の位の数字が臭素原子（Br）の数を示す．

10の位の数字が塩素原子（Cl）の数を示す．

100の位の数字がふっ素原子（F）の数を示す．

1,000の位の数字が炭素原子（C）の数を示す．

（例）ハロン 1301
1 の位が 1 であり，Br が 1 個
10 の位が 0 であり，Cl がゼロ
100 の位が 3 であり，F が 3 個
1,000 の位が 1 であり，C が 1 個であることを示している．

オゾン層破壊のメカニズム

大気中に放出されたフロンは，対流圏で分解されずに拡散し成層圏に達する．成層圏に達したフロンは紫外線を受けて分解し，塩素を放出する．塩素は，オゾンと反応し酸素（O_2）と ClO を生成する．生成した ClO は，成層圏に存在する原子状酸素（O）と反応し還元されて Cl になるとともに酸素分子を作り出す．この一連の反応で塩素原子は濃度を減らすことなくオゾンと酸素原子を酸素分子に変える．これによりオゾンホールすなわちオゾン層の薄い部分が出現した．

$$\begin{array}{rllll} & Cl & + O_3 & \rightarrow ClO & + O_2 \\ +) & ClO & + O & \rightarrow Cl & + O_2 \\ \hline & O_3 & + O & \rightarrow 2O_2 & \end{array}$$

代替フロン

成層圏のオゾンを破壊せず，現在使用されている CFC に近い物性を持った代替フロンが要求されている．代替フロンとして次のような物質が使用されている．

① ヒドロクロロフルオロカーボン（HCFC）は水素，塩素，フッ素，炭素からなるフロンである．塩素を含んでいるが，水素を含くむので比較的分解されやすく，大部分は対流圏で塩酸，フッ酸，二酸化炭素などに分解される．しかし，これらの物質のなかで 34 種がオゾンの破壊力（ODP）がゼロでないことから 1996 年から削減規制がとられ，2030 年に全廃となる．

② ヒドロフルオロカーボン（HFC）は水素，フッ素，炭素からなるフロンである．塩素を含んでいないことから ODP がゼロである．また，水素を含むので大気中で比較的容易に分解される．しかし，塩素を含んでいないことから親油性に欠けるなどの難点がある．

規制されていない HFC 代替フロンとして次のようなものがある．

HFC	125	CHF_2CF_3
	134 a	CH_2FCF_3
	152 a	CH_3CHF_2

オゾン破壊力（ODP）（Ozone Depleting Potential）は CFC-11 を 1.0 とした成層圏オゾンの破壊力で，重量当りの相対値で示したものである．

特定フロン，特定ハロンの ODP は，モントリオール議定書によると次のように示されている．

	名称	ODP	寿命（年）
CFC	11	1	60
	12	1	120
	113	0.8	90
	114	1	200
	115	0.6	400
Halon	1211	3	
	1301	10	
	2402	6	

世界気象監視

国連の下部機構の世界気象機関（World Meteorological Organioatize：WMO）が世界気象監視網を設置し，地球の温暖化物質やオゾン層破壊物質などの観測を実施している．わが国では，岩手県三陸町綾里の気象庁ロケット観測所がこのステーションとなっている．

ここでのフロンの観測結果は，次のようである．

1992 年の平均	F	11	0.308 ppb
	F	12	0.520 ppb
	F	113	0.082 ppb

1） キャピラリーカラム・ガスクロマトグラフィーによる定量[1)]

大気環境，作業環境の測定に適する．

〔**試　薬**〕 ① 清浄 N_2ガス：内径 3 mm，長さ 1 m のステンレス製カラム 3 本に，空焼きして活性化したガスクロマトグラフ用モレキュラーシーブ 5 A，活性炭およびモレキュラーシーブ 13 X を充てんして直列に連結して，N_2ガスボンベに連結する．このカラムを通過した N_2ガスを清浄 N_2ガスとする[2)]．

② 清浄 He ガス：①と同様にモレキュラーシーブ，活性炭を充てんしたステンレス製カラムを He ボンベに連結する．このカラムを通過した He ガスを清浄 He ガスとする．

③ ジクロロジフルオロメタン：純度 99%以上のボンベ入りガス．

④ トリクロロフルオロメタン：純度 99%以上のボンベ入りガス．

⑤ ジクロロジフルオロメタン標準ガス：4.4.5(13)1）〔**試　薬**〕⑫の項に記したと同様の採気びん（内容積 $V_0 l$）に清浄 N_2ガスを充てんする．ボンベ入りジクロロジフルオロメタンガス 2.5 ml をガスタイトシリンジ[3)]にとり，さきの採気びんに注入し，約 1 時間室温に放置してジクロロジフルオロメタン標準原ガスとする．

ついで，この標準原ガスを 4.4.5(13)1）〔**試　薬**〕⑫の項の＊印以下に記したと同様の希釈操作を繰り返して，清浄N_2ガスで10^6倍に希釈し，ジクロロジフルオロメタン標準ガスとする．この標準ガスは

表 I　低沸点有機硫黄化合物

物質名	構造式	分子量	沸点(℃)	密度(20 ℃)
硫化水素	H_2S	34.08	−59.6	−
硫化カルボニル	COS	60.07	−50.2	−
硫化メチル	$(CH_3)_2S$	62.14	37	0.85
二硫化メチル	$(CH_3S-)_2$	94.20	110	1.06
メチルメルカプタン	CH_3–SH	48.11	5.95	−
エチルメルカプタン	C_2H_5–SH	62.14	35	0.84
n–プロピルメルカプタン	C_3H_7–SH	76.16	68	0.84
iso–プロピルメルカプタン	$(CH_3)_2$CH–SH	76.16	60	0.82
n–ブチルメルカプタン	C_4H_9–SH	90.19	98	0.84
iso–ブチルメルカプタン	$(CH_3)_2CHCH_2$–SH	90.19	89	0.83
sec–ブチルメルカプタン	CH_3CH_2–(CH_3)–CH–SH	90.19	85	0.83
tert–ブチルメルカプタン	$(CH_3)_3$C–SH	90.19	65	0.80

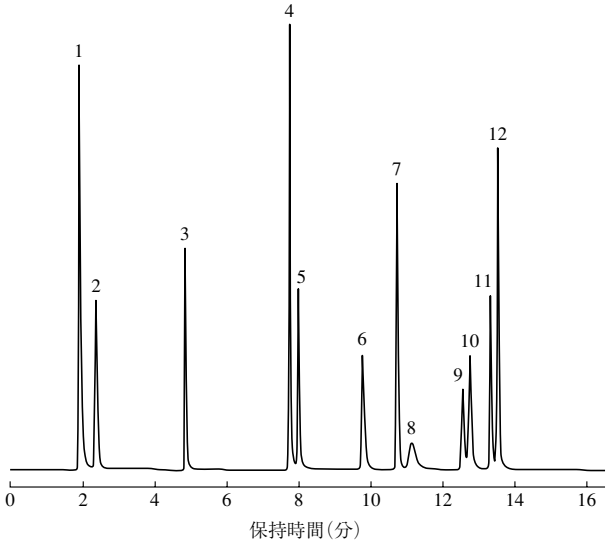


図 I　低沸点有機硫黄化合物のガスクロマトグラム
1. 硫化水素　0.0025 μl，2. 硫化カルボニル　0.00125 μl，3. メチルメルカプタン　0.00125 μl，4. エチルメルカプタン　0.00118 μl，5. 硫化メチル　0.00082 μl，6. *iso*–プロピルメルカプタン　0.00096 μl，7. *n*–プロピルメルカプタン　0.00094 μl，8. *tert*–ブチルメルカプタン　0.00077 μl，9. *sec*–ブチルメルカプタン　0.00088 μl，10. *iso*–ブチルメルカプタン　0.00080 μl，11. *n*–ブチルメルカプタン　0.00081 μl，12. 二硫化メチル　0.00068 μl.
カラム：溶融石英ガラス製充てんキャピラリーカラム，Supel–Q　PLOT(Supelco)(0.53 mm　i.d.×30 m)，カラム温度：45 ℃(1 min)，45〜210 ℃(10 ℃/min)，210 ℃(2 min)，検出器温度：250 ℃，注入口温度：120 ℃，キャリヤーガスおよび流量：清浄 N_2, 10 ml/min，メイクアップガスおよび流量：清浄 N_2，20 ml/min，検出器：炎光光度型検出器(FPD)

文　献
1) 大気汚染物質測定法指針，環境庁大気保全局，p. 137, 332, 370，445，459(1988)

9) 臭化メチル[1)]

【注解】

1) 臭化メチル(methyl bromide, MB, CH_3Br)はmp −93 ℃，bp 4.5 ℃ の無色，無臭の液体である．bp が低いので常温ではガス体で，0 ℃ における比重は 1.732，蒸気密度は 3.23(空気＝1)で不燃性．腐食性はなく，安定であるが，火炎に触れると容易に分解する．一般には，穀類の駆虫にくん蒸剤として用いられ，工業的には化学合成上のメチル化剤あるいは冷却装置の冷媒として利用される．MB は無臭なのでクロルピクリンを約 1% 混合してくん蒸剤として用いられる．対象はコクゾウ虫，アズキゾウ虫，コクヌストなどの貯穀害虫や，センチュウ，ケラ，ネキリムシなどの駆除に各国で広く用いられている(文献 1)．わが国においても古くから貯蔵穀物，種実，生鮮果実，たばこおよび土壌の病害虫除去の目的で広く使用されている．また，かつて米国カリフォルニア州で発生したチチュウカイミバエ(*Diptera, Tephritidae, Cerratitis capitata*)の防除に使用された．人体に対しては，ガスの吸入によって神経系および循環系の障害を起こし，また高濃度のガスが皮膚や粘膜に触れると火傷を招く．急性中毒では肺浮腫，心循環不全，神経障害が三大主徴となり，重症の場合ほど心肺症状と神経症状が著明に現れる．すなわち，高濃度の臭化メチルを吸入すれば，2〜48 時間の潜伏期を経て頭痛，めまい，悪心，おう吐，循環障害などが起こり，肺障害に伴って中枢神経系の障害が現れる．慢性中毒の場合は，視力障害，言語障害，四肢の麻ひ，神経混乱，幻覚，ふるえ(振せん)，失神発作などを起こし，症状の多くは数日中に消失するが四肢の麻ひ，視力障害は 2〜5 カ月も続くことがある．労働環境における臭化メチルの許容濃度は 1 ppm である(ACGIH，2003)．また，特定化学物質等障害予防規則では，くん蒸が行われた場所で作業を行う場合に，あらかじめ空気中の臭化メチル濃度が 15 ppm を超えない状態があることを確認するよう定めている．

文　献
1) 農薬ハンドブック，(社) 日本植物防疫協会，p. 142(1992)

(1) ガスクロマトグラフィーによる定量

くん蒸現場における測定に用いる．

〔試　薬〕 ① エタノール：残留農薬試験用

② 臭化メチル標準溶液：100 ml のメスフラスコにエタノール 90 ml を入れ，ドライアイス・アセトン中で冷却し，

あらかじめドライアイス・アセトンで冷却した臭化メチル約1gを先のメスフラスコ中にとり，速やかに精ひょうして[1]臭化メチル量(W mg)を求めエタノールで100 mlとする．この1.0 mlを100 mlのメスフラスコにとり，エタノールで一定量とする．

臭化メチル標準溶液1 ml

$$= W \times \frac{1}{100} \times \frac{1}{100} \text{ mg } CH_3Br$$

〔装置および器具〕① ガスクロマトグラフ：水素炎イオン化検出器付き

② 採気瓶：4.4.1.1 2)(2)に同じ．

〔試料の採取〕4.4.1.1 2)(2)と同様に操作して試料を採取する．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィーの条件

カラム：ガラスカラム，液相20％UCON[2]50 LB 550 X，クロモソルブW(HP)またはガスクロムQ(60～80 meshまたは80～100 mesh)(3.0～4.0 mm i.d.×3.0 m)

温　度：50℃(4 min)[3]，50～150℃(16℃/min，昇温)

注入口および検出器温度：150℃

キャリヤーガスおよび流量：N_2，30 ml/min

検出器：水素炎イオン化検出器(FID)

定　量：試料を採取した採気瓶から5.0 mlをガスタイトシリンジにとり，ガスクロマトグラフに注入し，得られる臭化メチルのピーク高を検量線に照らして試料空気中の臭化メチル量(μg)を求める．

検量線の作成：標準溶液をエタノールで段階的に希釈し，その1～2 μlずつをガスクロマトグラフに注入する．ピーク高と臭化メチルの量(μg)の関係をプロットして検量線とする[4]．

計　算：試料空気中の臭化メチル濃度(ppm)は，次式から求める．

$$\text{臭化メチル(ppm)} = a \times \frac{22.4}{94.9} \times \frac{1000}{5 \times \dfrac{273}{273+t}}$$

a：試料空気中の臭化メチル量(μg)

t：気温(℃)

【注解】

1) 約1gを速やかに精ひょうする．

2) ガラスカラムに充てんしたUCONオイルは光に弱いので保存時はアルミ箔などでしゃ光する必要がある．

3) 50℃，4分以内で臭化メチルを定性，定量するために新しいカラムで行うときは，臭化メチルのピークをあらかじめ確認する必要がある．したがって，昇温の意味は臭化メチル以外の不純ピークをカラムから追い出すためである．

4) 検量線はそのつど作成する．

---

10) ホスゲン[1]

【注解】

1) ホスゲン($COCl_2$，phosgene)は比重1.432(0℃)，bp 8.2℃，蒸気密度3.41(空気=1)の無色有臭性のガスである．水溶性は低く水中でCO_2とHClに分解する．

$COCl_2$は合成染料や有機化合物合成に使用されるが，揮発性塩素化炭化水素(CCl_4，$CHCl_3$，フレオンなど)が炎や加熱金属面に接触したときやテフロンなどの燃焼したときに発生する．また第一次大戦では毒ガスとして使われた．

$COCl_2$の毒性はCl_2の約10倍強い．空気中1/6000(約167 ppm)では2分で肺に障害を与え，10 ppmでは10分で，また5 ppmでは30分で死に至る．

臭気限界5.6 ppm，咽喉刺激の最低限界3.1 ppm，眼の刺激の最低限界 4.0 ppm，せきの最低限界 4.8 ppmであるから，これらの感覚の最低限界は致死濃度に相当する．

毒性は$COCl_2$の加水分解生成物のHClとCO_2により発現すると考えられる．病状は急激なものと緩和なのものとがあるが，通常後者である．肺刺激性が強く，水溶性が小さいので肺深部に達して水腫を生じる．5～10 ppm以上で数分間に上気道や胸部の灼熱感，せきやおう吐，胸痛をきたし水腫を起こす．25 ppm 30分間吸入では生命に危険となる．長時間暴露で慢性気管支炎や気道がんが認められている．

労働衛生上の許容濃度は日本産業衛生学会(2002)，ACGIH(2003)ともに0.1 ppmである．

文　献

1) 日本産業衛生学会：産衛誌，40，129(1998)

---

(1) アニリン法による定量[1]

〔試　薬〕① 吸収液：蒸留したアニリン0.25 gにメタノール100 mlを加えて溶かし[2]，さらに水を加えて1000 mlとし，これにHClを加えてpH 6～7に調整する[3]．

② 抽出溶媒：ヘキサンおよび1-ペンタノールを同量混合する．

③ ホスゲン標準溶液：1,3-ジフェニル尿素94.8 mgをメタノールに溶かして100.0 mlとし，その1.0 mlを吸収液でうすめて500.0 mlとする．

ホスゲン標準溶液1 ml

$= 0.2 \mu l$ $COCl_2$ガス(0℃，101.3 kPa)

〔試験溶液の調製〕吸収液v ml(通常10～20 ml)ずつを2本の吸収瓶にとり，4.4.1.1 1)に準じ，1 l/minの速度で試料空気を通じて得られた溶液を試験溶液とする．

〔試験操作〕定　量：試験溶液全量を分液漏斗にとり，吸収瓶を吸収液で洗って洗液を分液漏斗に合わせ，さらに吸収液を加えて約50 mlとしたものに，＊3.2 mol/l H_2SO_4 5 ml[4]を加えて混合したのち，抽出溶媒10.0 mlを加えて激しく振り混ぜる．静置して水層を捨て，抽出液の吸光度を257 nm付近の吸収極大波長で測定する．

対照液は，抽出溶媒を用いる．

検量線の作成：5個の分液漏斗にホスゲン標準溶液2.0，4.0，6.0，8.0および10.0 mlをとり，吸収液を加えて，それぞれ50.0 mlとしたものについて定量の項の＊印以下と同様に操作し，ホスゲン量(μl)と吸光度の関係をプロットして検量線とする．

計　算：試料中の塩化水素濃度(ppm)は次式から求める．

$$\text{ホスゲン(ppm)} = a \times \frac{1}{V \times \dfrac{273}{273+t}}$$

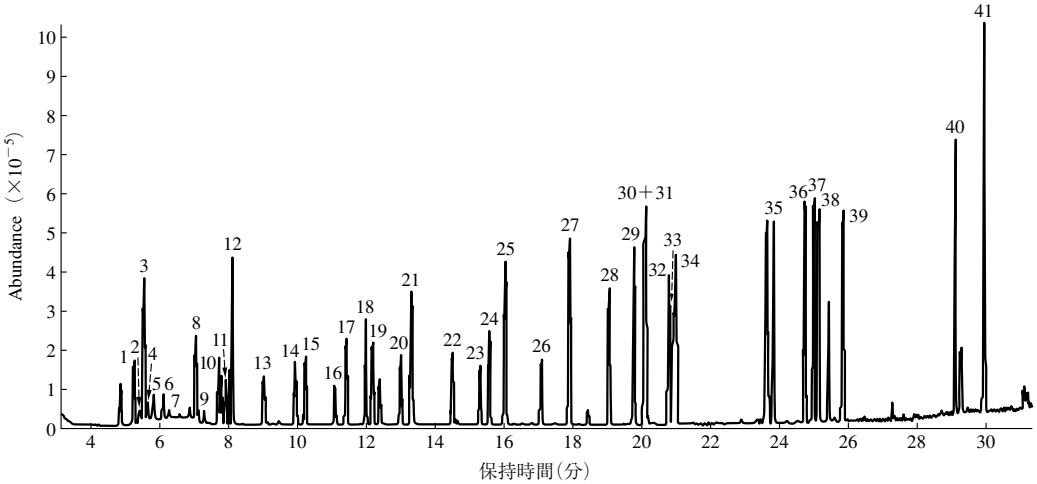


図 I　低沸点有機ハロゲン化合物の TIC クロマトグラムの例

5）ガスクロマトグラフ/質量分析計によっては，マスクロマトグラフィーで SIM 法と同等の検出感度を得られるものがあるので，定量用イオンはデータ処理で設定してもよい．

6）一連の操作を自動化した試料導入装置が市販されている．メーカーにより導入装置の構成や使用条件はかなり異なるので，装置に適した条件設定を行う必要がある．

7）これに相当する市販品として，Hewlett Packard 社の HP–1 などがある．このほかに US. EPA Method 624 に対応するカラムがある．

8）測定対象物質により検出感度は異なるが，本法での検出下限値は絶対注入量で約 7～20 pg であり，大気試料 400 m*l* を濃縮した場合は約 0.01～0.02 μg/m^3 に相当する．

9）大気環境基準の参考値が提示された物質では，通常下限値とは基準値などの 1/10 の値が示されている．

文　献

1）環境庁大気保全局大気規制課編：有害大気汚染物質測定マニュアル(1996)
2）有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編：有害大気汚染物質測定の実際(1997)

14）低沸点有機ハロゲン化合物[1]（ジクロロジフルオロメタン[2]およびトリクロロフルオロメタン[3]）

【注解】

1）これらの物質は，フロンと呼ばれているものの一種である．フロンは，フッ素と炭素からなる化合物であるフルオロカーボン類(フッ素化炭化水素)の俗称である．また，これらの 2 物質は，塩素，フッ素，炭素からなる化合物でクロロフルオロカーボン(CFC)とも呼ばれるものである．

フロンは，不燃性，熱に安定，物質の溶解性が大きい，圧力によって液化しやすいなどの優れた性質を有し，また無味無臭，低毒性などの利点がある．このため，冷蔵庫の冷媒，化粧品などスプレー製品の噴射剤，ウレタンフォームなどの製造に用いる発泡剤，プリント基板や光学レンズなどの洗浄剤などに広く使用されていた．

しかし，これらの物質は難分解性で化学的に安定なため，対流圏ではほとんど分解されずに，成層圏に達し，オゾン層を破壊することがわかり，全廃になった．臭素を含むハロンについても同様にオゾン層を破壊することから，1996 年以降全廃となった．

フロンのコード番号の付け方：

次のようにコード番号が付けられている．

1 の位の数字がフッ素原子(F)の数を，10 の位の数字が水素原子(H)の数＋1 を，100 の位の数字が炭素原子(C)の数－1 を示す．

(例)フロン 11 は 1 の位が 1 であり，F が 1 個，10 の位が 1 であり，H がゼロ，100 の位がゼロであり，C が 1 個であることを示している．

塩化フッ化炭化水素(chloro fluoro hydrocarbon)は C_k・H_e・Cl_m・F_n で表示され，$2k+2=e+m+n$ の関係がある．フロンの呼称番号は，その番号に 90 を加えたとき，100 の位の数字が C 数(k)，10 の位の数字が H 数(e)，1 の位の数字が F 数(n)を示し，塩素原子(Cl)数(m)は $m=2k+2-e-n$ となる．

(例)フロン 11

$11+90=101$ となり

$C=1$，$H=0$，$F=1$

Cl は $2\times1+2-0-1=3$

したがって，分子式は CCl_3F となる．

ハロン(halon)

ハロゲンと炭素の化合物で，ハロゲノカーボンの頭と尾をとって名づけられたもので，用語としてはフロンと似ているが，フロンはわが国のみで用いられている用語であるがハロンは国際的に通用する用語である．

ハロンは，無味・無臭の不燃性ガスで，全廃以前は消火剤として使用されており，比較的閉じられた空間の火災に対して消火能力を発揮した．水や泡消火のように鎮火後の汚れがないことから航空機や船舶の室内火災，コンピュータルーム，博物館などの貴重品の保管場所において常設されていた．

ハロンとして，世界的に使用されたものは，次の 3 種である．

コード番号	化学式
halon 1301	CF_3Br
1211	CF_2ClBr
2402	CF_2BrCF_2Br

これらのうちわが国では，ハロン 1301 が多く使用された．

ハロンのコード番号の付けかた：
次のようにコード番号が付けられている．
1の位の数字が臭素原子(Br)の数を示す．
10の位の数字が塩素原子(Cl)の数を示す．
100の位の数字がフッ素原子(F)の数を示す．
1000の位の数字が炭素原子(C)の数を示す．
(例)ハロン1301
1の位が1であり，Brが1個
10の位が0であり，Clがゼロ
100の位が3であり，Fが3個
1000の位が1であり，Cが1個であることを
示している．
フロンなどによるオゾン層破壊：
フロンは安定な化学物質で，地表付近の大気中で破壊されず長時間かけて成層圏に達し，そこで紫外線により破壊されて活性な塩素を放出する．この活性な塩素が成層圏のオゾンを破壊する．これにより地表に到達する有害な紫外線(UV–B，UV–C)量が増加しヒトの健康や生態系に悪影響を及ぼす．

そこで，1985年3月に「オゾン層の保護のためのウィーン条約」が採択され，その後1987年9月に「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」が採択され，フロンの具体的な規制内容が示された．さらに改正は1990年6月に行われ，1992年11月には規制が強化されて，特定フロン5種，特定ハロン3種，その他のフロン10種，四塩化炭素，1,1,1–トリクロロエタン，代替フロン34種，代替ハロン34種は1996年以降全廃，臭化メチルは1995年以降1991年比の100％以下に規制された．モントリオール議定書，オゾン層破壊のメカニズム，代替フロン，わが国のフロン観測結果などの詳細については，衛生試験法・注解1990, 付. 追補(1995) p. 1869を参照．

2) ジクロロジフルオロメタン(CCl_2F_2, dichlorodifluoromethane，freon–12)：全廃以前は，電気冷蔵庫，エアコン，カークーラーなどの冷媒，ウレタンフォームなどの製造時の発泡剤，エアロゾル製品の噴射剤に使用された．環境大気中の調査例として環境省環境保健部環境安全課が全国自治体に委託調査を行った結果例は昭和52年度の濃度0.043～0.73 ppb，検出頻度は38/97となっている．

なお，労働衛生上の許容濃度は500 ppm(日本産業衛生学会，1998)，1000 ppm(ACGIH，1997)である．

3) トリクロロフルオロメタン(CCl_3F，trichloro fluoromethane，Freon–11)：全廃以前は，発泡剤，冷媒，エアロゾルなどの用途のほかにフィルム，エレクトロニクス部品などの洗浄剤として使用された．環境大気中の調査例として環境省環境保健部環境安全課が全国自治体に委託調査を行った結果例は昭和52年度の濃度0.02～0.9 ppb，検出頻度は71/97となっている．

なお，労働衛生上の許容濃度は1000 ppm(日本産業衛生学会，1998)である．

文　献

1) 環境省環境保健部環境安全課編：平成14年度版化学物質と環境(2003)

---

(1) ガスクロマトグラフィーによる定量[1)]

大気環境，作業環境の測定に適する．

〔試　薬〕 ① 清浄N_2ガス：3 mm i.d.×1 mのステンレス製カラム3本に，空焼きして活性化したガスクロマトグラフ用モレキュラーシーブ5A，活性炭およびモレキュラーシーブ13Xを充てんして直列に連結し，N_2ガスボンベに連結する．このカラムを通過したN_2ガスを清浄N_2ガスとする[2)]．

② 清浄Heガス：① と同様にモレキュラーシーブ，活性炭を充てんしたステンレス製カラムをHeボンベに連結する．このカラムを通過したHeガスを清浄Heガスとする．

③ ジクロロジフルオロメタン：純度99％以上のボンベ入りガス

④ トリクロロフルオロメタン：純度99％以上のボンベ入りガス

⑤ ジクロロジフルオロメタン標準ガス：4.4.1.1 2)(2)の**図 4.4.1–9** のCに示す採気瓶(内容積V_0 l)に清浄N_2ガスを充てんする．ボンベ入りジクロロジフルオロメタンガス 2.5 ml をガスタイトシリンジ[3)]にとり，先の採気瓶に注入し，約1時間室温に放置してジクロロジフルオロメタン標準原ガスとする．

別の採気瓶(内容積V_1 ml)に清浄N_2ガスを充てんし，注射筒でN_2ガスを少量抜いて採気瓶をわずかに減圧にする．これに標準原ガス$V_1/100$ mlをガスタイトシリンジを用いて注入し清浄N_2ガスで常圧にもどす．この希釈操作を繰り返して，最終的に標準原ガスを10^6倍に希釈し，ジクロロジフルオロメタン標準ガスとする．用時調製．

ジクロロジフルオロメタン標準ガス 1 ml

$$= 2.5 \times \frac{1}{V_0 \times \frac{273}{273+t}} \times 10^{-6}\ \mu l\ Cl_2CF_2 \qquad (0\,℃,\ 101.3\ kPa)$$

V_0：採気瓶の内容積(l)

t ：標準原ガス調製時の気温(℃)

⑥ トリクロロフルオロメタン標準ガス：⑤と同様の採気瓶(内容積V_0 l)に清浄N_2ガスを充てんする．5℃に減圧を約5℃に冷却したマイクロシリンジに手早くとり[4)]，先の採気瓶に注入し，約1時間室温に放置してトリクロロフルオロメタン標準原ガスとする[5)]．

トリクロロフルオロメタン標準ガス 1 ml

$$= 0.49 \times \frac{1}{V_0 \times \frac{273}{273+t}}\ \mu l\ CCl_3F \qquad (0\,℃,\ 101.3\ kPa)$$

V_0：採気びんの内容積(l)

t ：標準原ガス調製時の気温(℃)

次いで，この標準原ガスを⑤と同様に清浄N_2ガスで最終的に10^5倍に希釈し，トリクロロフルオロメタン標準ガスとする．この標準ガスは用時調製する．

トリクロロフルオロメタン標準ガス 1 ml

$$= 0.49 \times \frac{1}{V_0 \times \frac{273}{273+t}} \times 10^{-5}\ \mu l\ CCl_3F \qquad (0\,℃,\ 101.3\ kPa)$$

V_0：採気瓶の内容積(l)

t ：標準原ガス調製時の気温(℃)

⑦ 濃縮管用充てん剤：30～60 meshのガラスビーズ

〔装置および器具〕 ① 採気瓶：4.4.1.1 2)(2)の採気瓶の**図 4.4.1–9** のCに示したものを用いる．この瓶はあらかじめ内容積の20倍以上の清浄N_2ガスで内部を清浄にしておく．

② ガスクロマトグラフ：電子捕獲型検出器(ECD)付き

のもので，ガスクロマトグラフのキャリヤーガス流路を試料導入部の直前において変更し，濃縮管に接続できるもの．なお，キャリヤーガスには清浄 He ガスを用いる．

③ 濃縮管：4.4.5 8)(1)の**図4.4.5-2**に示す4.6mm i.d.×8～10 cm の U 字管に，濃縮管用充てん剤を充てんする．この濃縮管は約 150℃ で清浄 N_2 ガスを流しながら空焼きし，試験操作と同様に操作するとき妨害ピークを示さないことを確認して使用する．

〔試料の採取〕 清浄 N_2 ガスを満たした採気瓶を用意し，4.4.1.1 2)(2)の通気法により試料を採取し，採気瓶をアルミ箔で包んでしゃ光する[6]．

〔試験操作〕 採気試料を 4.4.5 8)(1)の〔試験操作〕の濃縮操作に準じて濃縮したのち，ガスクロマトグラフに導入して定量する．

ガスクロマトグラフィーの条件

キャピラリーカラム[7]：cyanopropyl methyl phenyl silicone(0.53 mm i.d.×30～60 m，膜厚 3.0 μm)

カラム温度：40℃(10 min)，40～130℃(4℃/min，昇温)

検出器温度：230℃

注入口温度：230℃

キャリヤーガスおよび流量：He，5 ml/min[8]

メイクアップガスおよび流量：N_2，30～40 ml/min[8]

定　量：採気瓶に採取した試料空気 5 mlをガスタイトシリンジにとり，濃縮管に直接注入して濃縮操作を行ったのち，4.4.5 8)(1)の定量操作に従ってガスクロマトグラフに導入して分析する．

得られたクロマトグラムから対象ガスに相当するピーク面積(またはピーク高)を読み取り，検量線に照らして試料中の対象ガス量(μl)を求める．

検量線の作成：各標準ガス 0.2～2 mlをそれぞれ段階的にガスタイトシリンジを用いてとり，濃縮管に注入して濃縮操作を行ったのち，ガスクロマトグラフに導入し，得られるピーク面積(またはピーク高)と各標準ガスの量(μl)との関係をプロットして検量線を作成する．

計　算：試料空気中の各有機ハロゲン化合物の濃度(ppb)は，次式から求められる[9]．

$$\text{各有機ハロゲン化合物(ppb)} = \frac{a\times10^6}{b\times\dfrac{273}{273+t}}$$

a：試料空気中の各有機ハロゲン化合物の量(μl)

b：濃縮管に注入した試料空気量(5 ml)

t：ガスクロマトグラフィーを行ったときの気温(℃)

【注解】

1) 本法は空気中のジクロロジフルオロメタンおよびトリクロロフルオロメタンを採気瓶に採取し，採取試料の一部を直接濃縮管に注入して定量する方法である．環境庁の大気汚染物質測定法指針の方法と同じであるが，ガスクロマトグラフのカラムをパックドカラムから分離能の高いキャピラリーカラムに変更した．

2) 本法は超高感度で微量成分まで分析できるため，使用するガス中の微量炭化水素類も妨害となるので除く必要がある．そのため N_2 ガスおよび He ガスを本文に記したような 3 本の不純物除去管を通し清浄 N_2 ガス，清浄 He ガスとして用いる．

3) ガスタイトシリンジは，使用前に清浄 N_2 ガスを用いて空試験を行い，妨害成分のないことを確認する．妨害成分が認められた場合には清浄 N_2 ガスで十分洗浄して確認後，使用する．

4) トリクロロフルオロメタンは bp が 23.7℃ と低いため，塩化ビニリデンの場合と同様に使用するマイクロシリンジも冷蔵庫中で冷却して用い，その操作も速やかに行う必要がある．

5) トリクロロフルオロメタンの 5℃ における密度は 1.503 である．また，分子量は 137.4 であるから，標準原ガスの濃度 C は，

$$C\,(\mu l/\mathrm{m}l) = 2.0\times1.503\times\frac{22.4}{137.4}\times\frac{1}{V_0\times\dfrac{273}{273+t}}$$

$$= 0.49\times\frac{1}{V_0\times\dfrac{273}{273+t}}$$

6) 光分解を防ぐために採気瓶をしゃ光する．

7) 空気中の低沸点ハロゲン化合物を濃縮法により測定する場合，使用するキャピラリーカラムは固定相液体が微極性または中極性の液相で，0.53 mm i.d.×30 m，膜厚 1～5 μm が適当である．これに相当する市販品として，東京化成工業の Halo–Matics 626 column(0.53 mm i.d. ×30 m，膜 厚 3.0 μm)や Supelco 社 VOCOL fused silica capillary column(0.53 mm i.d.×30 m，膜厚 3.0 μm)などの低沸点ハロゲン化炭化水素分析用のものがある．

8) 最適カラム分離効率を得るためにはキャリヤーガスとして He を流量 4～6 ml/min で使用するのが望ましい．N_2 は最適カラム分離効率が得られるキャリヤーガス流量範囲が狭いため不適である．また，ECD 検出器を用いるためメイクアップガスは N_2 がよく，He は不適である．

9) 本法におけるこれら両化合物の定量下限は，a の値でジクロロジフルオロメタンは $0.25\times10^{-6}\,\mu l$ 未満，トリクロロフルオロメタンは $0.5\times10^{-6}\,\mu l$ 未満である．したがって，試料空気量を 5 ml とするとそれぞれ 0.05 ppb と 0.1 ppb となる．

---

(2) ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量[1)]

大気環境の測定に適する．

〔試　薬〕 ① ジクロロジフルオロメタン：4.4.5 14)(1)に同じ．

② トリクロロフルオロメタン：4.4.5 14)(1)に同じ．

③ ジクロロジフルオロメタン標準ガス：4.4.5 14)(1)に同じ．

④ トリクロロフルオロメタン標準ガス：4.4.5 14)(1)に同じ．

他の試薬は 4.4.5 13)(1)〔試薬〕と同様の試薬を使う．

〔装置および器具〕 4.4.5 13)(1)〔装置および器具〕と同様の器具および装置を使う．

〔試料の採取〕 4.4.5 13)(1)〔試料の採取〕と同様の試料採取を行う．

〔試験操作〕 4.4.5 13)(1)〔試験操作〕と同様の試験操作を行う．

【注解】

1) 本法はステンレス容器(キャニスター)に大気試料を採取し，ガスクロマトグラフ/質量分析計で分析する方法である．専用の試料導入装置を用いて試料の 400～800 ml 程度を濃縮でき

るため，大気濃度としてppbレベルの測定ができる．本法は有害大気汚染物質測定マニュアルにおける容器採取–ガスクロマトグラフィー/質量分析法と同じである．本法では，ここでの測定対象物質のほか，4.4.5 13)の塩化メチレン，1,2–ジクロロエタン，4.4.5 15)の低沸点有機ハロゲン化合物5物質が同時に測定できる．

15）低沸点有機ハロゲン化合物(クロロホルム[1]，四塩化炭素[2]，テトラクロロエチレン[3]，1,1,1–トリクロロエタン[4]およびトリクロロエチレン[5])

【注解】

1）クロロホルム($CHCl_3$，chloroform，trichloromethane)は合成樹脂の原料，溶剤などとして用いられている．昭和63年7月，化審法に基づく指定化学物質に指定されている．平成9年2月に有害大気汚染物質の指定を受けた．

労働衛生上の許容濃度は日本産業衛生学会(1998)，ACGIH(2003)ともに10 ppmである．

2）四塩化炭素(CCl_4，carbon tetrachloride，tetrachloromethane)はフロンの原料，溶剤などとして用いられていた．昭和62年7月に化審法に基づく指定化学物質に指定され，その後平成元年4月に第二種特定化学物質に指定されている．また，フロンと同様にオゾン層の破壊物質としてあげられており，オゾン層保護法により1996年以降全廃された．

労働衛生上の許容濃度は日本産業衛生学会(2002)，ACGIH(2003)ともに5 ppmである．

3）テトラクロロエチレン($CCl_2=CCl_2$，ethylenetetrachloride，tetrachloroethene，perchloroethene)は洗浄力が後述するトリクロロエチレンなどより穏やかなことからフロンの製造原料としての用途を除くと，ドライクリーニングに最も多く使用されていた．トリクロロエチレンとともに昭和62年5月に化審法に基づく指定化学物質に指定され，その後平成元年4月に第二種特定化学物質に指定されている．また，平成5年4月に大気環境指針(暫定値)が定められ，平成9年2月に有害大気汚染物質の指定を受けて，大気環境基準値として200 μg/m^{3}が定められた．

労働衛生上の許容濃度は25 ppm〔ACGIH(2003)〕である．

4）1,1,1–トリクロロエタン(CH_3CCl_3，1,1,1–trichloroethane，methylchloroform，chloroethane)は金属脱脂などの洗浄剤として用いられている．この物質はトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンなど洗浄剤として用いられているものの中で最も毒性が低いことから使用量がほかのものに比べ多かった．しかし，フロンと同様にオゾン層の破壊物質としてあげられており，オゾン層保護法により1996年以降全廃された．

労働衛生上の許容濃度は250 ppm(日本産業衛生学会，2002)，350 ppm〔ACGIH(2003)〕である．

5）トリクロロエチレン($CHCl=CCl_2$，trichloroethylene，ethinyltrichloride，trichloroethene)は強い洗浄力を持つことから金属脱脂洗浄剤や溶媒抽出溶剤などとして広く用いられていたが，現在はテトラクロロエチレンとともに第二種特定化学物質に指定されている．また，平成5年4月に大気環境指針(暫定値)が定められ，平成9年2月に有害大気汚染物質の指定を受けて，大気環境基準値として200 μg/m^{3}が定められた．

労働衛生上の許容濃度は25ppm〔日本産業衛生学会(2002)〕，50 ppm〔ACGIH(2003)〕である．

大気汚染防止法改正による有害大気汚染物質対策に関する規定：平成8年5月9日，「大気汚染防止法の一部を改正する法律」が公布され，有害大気汚染物質対策に関する規定が盛り込まれた．この中で，234種類の化学物質が有害大気汚染物質としてリストアップされ，22物質については優先的に対策に取り組むことになった．さらにトリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，ベンゼンの3物質は大気環境基準値が定められ，その後2001年4月にジクロロメタンが追加指定された．大気環境基準は以下のとおり．

トリクロロエチレン：年平均値として200 μg/m^{3}以下．

テトラクロロエチレン：年平均値として200 μg/m^{3}以下．

ジクロロメタン：年平均値として150 μg/m^{3}以下．

ベンゼン：年平均値として3 μg/m^{3}以下．

環境省環境管理局がまとめた大気環境中における平成13年度全国調査結果は以下のようになっている．

① クロロホルム：平均値は0.29 μg/m^3(0.006～3.1)，検出頻度は350/3779となっている．

② テトラクロロエチレン：一般環境は0.52 μg/m^3(0.026～4.4)，検出頻度は213/2557，発生源周辺は0.54 μg/m^3(0.057～3.3)，検出頻度は67/804，道路沿道は0.51 μg/m^3(0.044～2.4)，検出頻度は53/636となっている．

③ トリクロロエチレン：一般環境の平均値は1.1 μg/m^3(0.022～9.5)，検出頻度は210/2521，発生源周辺の平均値は2.1 μg/m^3(0.024～26)，検出頻度は68/816，道路沿道の平均値は0.96 μg/m^3(0.026～4.8)，検出頻度は54/648となっている．

四塩化炭素および1,1,1–トリクロロエタンは優先取り組み物質に指定されていないが，これらは有害大気汚染物質に該当する可能性のある234物質に掲げられている．環境大気中における有害大気汚染物質の調査例として環境省環境保健部環境安全課が全国自治体に委託調査を行った結果例は次のようである．

① 四塩化炭素：平成8年度の濃度nd～2.52 μg/m^3，検出頻度は120/126．

② 1,1,1–トリクロロエタン：平成13年度の濃度0.17～0.42 μg/m^3，検出頻度は48/48．

文　献

1）環境省環境保健部環境安全課編；平成14年度版化学物質と環境(2003)

2）環境省大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定マニュアル(1996)

3）環境省環境管理局：平成13年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果(2002年10月)

(1) ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量[1]

大気環境，作業環境の測定に適する．

〔試　薬〕① 試料捕集剤：カーボンモレキュラーシーブ[2]

② クロロホルム：純度99％以上

③ 四塩化炭素：純度99％以上

④ テトラクロロエチレン：純度99％以上

⑤ 1,1,1–トリクロロエタン：純度99％以上

⑥ トリクロロエチレン：純度99％以上

⑦ トルエン–d_8

⑧ 二硫化炭素：1 μlをガスクロマトグラフ/質量分析計に注入したとき，測定対象物質および内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの[3]．

⑨ 過塩素酸マグネシウム：元素分析用(粒径300～700 μm)

⑩ クロロホルム，四塩化炭素，テトラクロロエチレ

ン，1,1,1–トリクロロエタン，トリクロロエチレン標準溶液：各測定対象物質の標準物質 100 mg をはかり，二硫化炭素に溶かし 100 m*l* の定容としたものを標準原液とする(1000 μg/m*l*)．さらに，この標準原液を二硫化炭素で 1/10 に希釈して混合標準溶液を調製する．

混合標準溶液 1 m*l* = 各測定対象物質 100 μg

⑪ 内標準溶液：トルエン–d_8 の 100 mg を精ひょうし，二硫化炭素 100 m*l* に溶解し，さらに 1/10 に希釈して 100 μg/m*l* の内標準溶液を調製する[4]．

〔装置および器具〕 ① 試料捕集管：3～4 mm i.d.のガラス管にカーボンモレキュラーシーブ 0.2 g と 0.1 g を 2 層に充てんし，両層の間と両端を石英ウールで押さえる．毎分 50 m*l* 程度の清浄 N_2 ガスを流して捕集管内の空気を十分置換したのち，清浄 N_2 ガスを流したまま 300 ℃ 程度で空焼き洗浄したのち，両端を密栓したもの[5]．

② 除湿管：捕集管を接続できるように両端を 4～6 mm o.d.に絞ったガラス管(20 mm i.d.×100 mm)に過塩素酸マグネシウムを充てんし，両端を石英ウールで押さえたもの．両端を密栓し，使用時まで活性炭入りの密閉容器に保存する．

③ 抽出瓶：容量 2 m*l* のスクリューキャップバイアル

④ ガスクロマトグラフ/質量分析計：SIM 測定またはマスクロマトグラフィーができるもの

〔試料の採取〕 4.4.1.1 3)(2)による試料採取を行う．除湿管の両端の栓をとり捕集管と接続し，除湿管を付けた捕集管側からおよそ 0.1 *l*/min の流量で大気試料を 24 時間(約 140 *l*)吸引する．捕集時はアルミ箔でしゃ光し，試料採取後捕集管の両端を密栓し分析時まで保存する．

別に，未使用の捕集管を試料採取以外は同様に持ち運んで扱い，トラベルブランク試料とする．

〔試験溶液の調製〕 4.4.1.1 3)(2)と同様に行う．捕集管から両層の吸着剤を一緒に取り出してスクリューキャップバイアルに入れ，二硫化炭素 1 m*l* を加えて栓をし，泡が出なくなるまでときどき振り混ぜたのち[6]，内標準溶液(100 μg/m*l*) 1 μ*l* を加えたものを試験溶液とする．トラベルブランク試料を同様に処理してトラベルブランク溶液とする[7]．さらに全く未使用の捕集管を同様に処理したものを操作ブランク溶液とする．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィー/質量分析法の条件

カラム：methylsilicone(0.32 mm i.d.×60m, 膜厚 5.0 μm)[8]

カラム温度：40℃(3 min), 40～80℃(4℃/min, 昇温), 80～210 ℃(10 ℃/min, 昇温)

注入口温度：200 ℃

注入方法：スプリット

注入量：1 μ*l*

キャリヤーガスおよび流量：He, 100 kPa

インタフェース温度：200 ℃

イオン源温度：230 ℃

イオン化電圧：70 eV

検出器：選択イオン検出(SIM)法またはマスクロマトグラフィーができるもの．

モニターイオン：

クロロホルム 83，85

四塩化炭素 117，119

テトラクロロエチレン 166, 164, 129

1,1,1–トリクロロエタン 97，99

トリクロロエチレン 130，132，95

トルエン–d_8 98

定　量：試験溶液の一定量をマイクロシリンジにとり，ガスクロマトグラフ/質量分析計に注入し，各測定対象物質と内標準物質のモニターイオンによるクロマトグラムを記録する．得られたクロマトグラムから，各測定対象物質の内標準物質に対する相対ピーク面積を求め，試験溶液の相対ピーク面積を検量線に照らして，試験溶液中の各測定対象物質の量を求める．

検量線の作成：溶液濃度として 0～1.0 μg/m*l* の範囲で 5 段階程度の混合標準濃度系列を調製する．これに内標準液を 0.1 μg/m*l* の濃度になるように標準溶液に添加する．

濃度系列に調製した混合標準溶液を試験溶液と同様にガスクロマトグラフ/質量分析計に注入し，クロマトグラムを得る．得られたクロマトグラムから，各測定対象物質の内標準物質に対する相対ピーク面積を求め，相対ピーク面積と各測定対象物質の濃度との関係をプロットし検量線を作成する．

計　算：20℃における試料空気中の各測定対象物質(μg/m³)は，次式から求められる．

$$\text{各測定対象物質}(\mu g/m^3) = \frac{(A_s - A_t) \times E}{v} \times \frac{1000}{V \times \dfrac{273+20}{273+t}}$$

A_s：検量線から求めた試験溶液中の各測定対象物質の重量(ng)

A_t：各測定対象物質のトラベルブランク値(ng)操作ブランク値と同等と見なせる場合は操作ブランク値を用いる．

E：試験液量(m*l*)

v：ガスクロマトグラフ/質量分析計への注入液量(μ*l*)

V：ガスメータで測定した空気量(*l*)

t：試料捕集時の平均気温(℃)

【注解】

1) 本法は空気中のクロロホルム，四塩化炭素，テトラクロロエチレン，1,1,1–トリクロロエタン，トリクロロエチレンを捕集剤に乾式採取し，溶媒抽出した試料の一部をガスクロマトグラフ/質量分析計に注入して定量する方法である．有害大気汚染物質測定方法マニュアル(1996)における低沸点有機化合物測定の吸着捕集–溶媒抽出–ガスクロマトグラフィー/質量分析法と同じである．本法で同時に 4.4.5 13)の塩化メチレン，1,2–ジクロロエタンと 4.4.5 16) のベンゼンの測定ができる．モニターイオンの例を**表 I** に，TIC クロマトグラムの例を**図 I** に示す．

ここで取り扱う 5 種の測定対象化合物は，ガスクロマトグラ

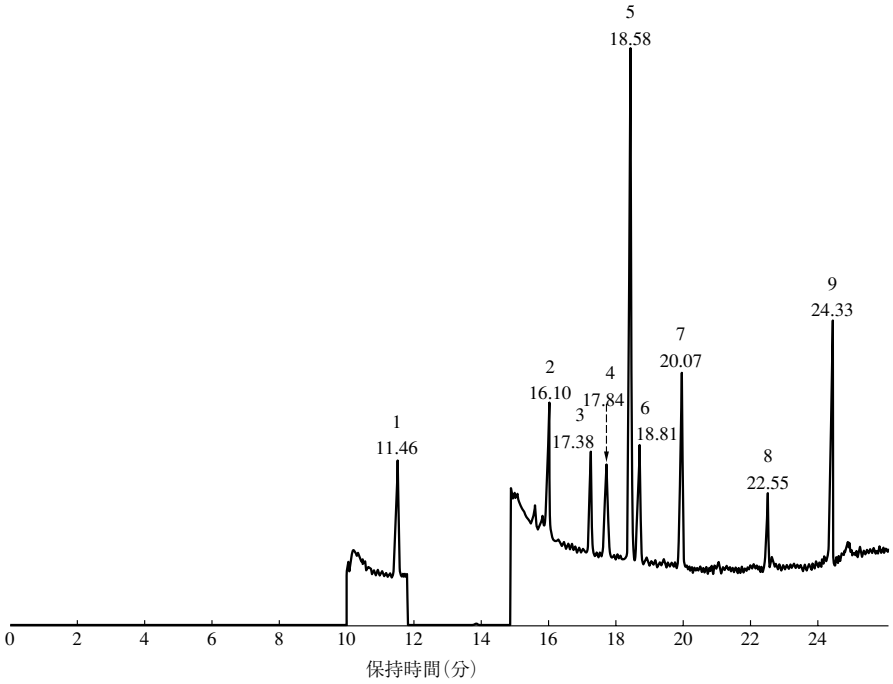


図 I　低沸点有機ハロゲン化合物の TIC クロマトグラムの例

表 I　低沸点有機ハロゲン化合物のモニターイオンの例

ピーク No.	化合物名	モニターイオン
1	ジクロロメタン(塩化メチレン)	84，86，49
2	1,2-ジクロロエタン	62，64
3	クロロホルム	83，85
4	1,1,1-トリクロロエタン	97，99
5	ベンゼン	78，77
6	四塩化炭素	117,119
7	トリクロロエチレン	130,132，95
8	トルエン-d_8	98
9	テトラクロロエチレン	166,164,129

フの電子捕獲型検出器(ECD)に対して特異的に鋭敏な感度を示すので，ECD 付きガスクロマトグラフを用いて分析することもできる．この方法については，衛生試験法・注解 1990，付．追補(1995)，p. 1873 を参照．

2）これに相当する市販品として Supelco 社の Carbosieve S-Ⅲ(200～250 μm)などがある．

3）作業環境測定用試薬(和光純薬工業)が使用できる．

4）標準溶液は使用時に調製する．市販の標準原ガスを使用してもよい．その場合，標準原ガスをゼロガスを用いて容量比混合で 10 倍に希釈して調製する．

5）両端を溶封したものは長期間の保存が可能であるが，密栓した捕集管はなるべく使用直前に調製し，原則として洗浄後，1 週間以内に使用する．300 ℃ を超える温度で長時間空焼きすると炭素の酸化が進み，カーボンモレキュラーシーブの性能が変化することがあるので注意する．これに相当する市販品として Supelco 社の ORBO 91 がある．

6）あらかじめ 80～120 % の抽出効率が得られるように，抽出時間を確認しておく．

7）移送中に捕集管の汚染がある可能性があるため，この操作を行う．測定値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい場合は欠測扱いとする．

8）これに相当するカラムとして，Supelco 社の SPB-1，Hewlett Packard 社の HP-1 などがある．

文　献

1）環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定マニュアル(1996)
2）有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編：有害大気汚染物質測定の実際(1997)

16）スチレン[1]，ベンゼン[2]，トルエン[3]およびキシレン[4]

【注解】

1）スチレン(C_6H_5-CH=CH_2)：無色，淡黄色液体 bp 145～146 ℃，特異な臭気を持つ．容易に重合してスチレンポリマーを作るので，合成樹脂原料として用いられる．生理作用は，肺の刺激，中枢神経障害などである．特異の悪臭を持つため，悪臭防止法の対象物質として昭和 47 年に指定された．工場敷地境界線において 0.4～2.0 ppm の範囲内で地域別に排出規準が決められている．労働衛生上の許容濃度は，日本産業衛生学会(2002)では 20 ppm，ACGIH(2003)では 20 ppm である．

環境省環境保健部環境安全課がまとめた全国調査結果によると，平成 10 年度の大気環境中の濃度は 0.039～2.7 μg/m^3，検出頻度 42/42 となっている．

2）ベンゼン(C_6H_6)は bp 80～81 ℃，mp 5.4 ℃，d 0.8787(15 ℃)，蒸気 1 l の重量は 3.25 g，20 ℃ における屈折率は 1.5016 である，引火性が強く，また点火時著しくすすを発生して燃焼

する．本品 0.08 g は 22 ℃ の水約 100 m*l* に溶ける．エタノール，ジエチルエーテル，クロロホルム，CS_2，CCl_4 その他一般の有機溶剤と任意の比で混和する．労働衛生上の許容濃度は，ACGIH(2003)では 0.5 ppm である．日本産業衛生学会ではベンゼンの過剰発がん生涯リスクレベルを 10^{-3}(1 ppm)，10^{-4}(0.1 ppm)と評価している(1997)．

環境省環境管理局がまとめた大気環境中における平成 13 年度全国調査結果によると，一般環境の平均値は 1.9 μg/m³(0.49～4.3)，検出頻度は 208/2533，発生源周辺の平均値は 2.2 μg/m³(0.52～5.1)，検出頻度は 66/792，道路沿道の平均値は 2.9 μg/m³(1.0～5.2)，検出頻度は 94/1140 となっている．

3) トルエン($C_6H_5-CH_3$)は bp 110.6 ℃，mp −95 ℃，d 0.866 (20 ℃)，20 ℃ における屈折率は 1.4967 である．労働衛生上の許容濃度は，日本産業衛生学会(2002)，ACGIH(2003)ともに 50 ppm である．

環境省環境保健部環境安全課がまとめた全国調査結果によると，平成 10 年度の大気環境中の濃度は 1.1～85 μg/m³，検出頻度 42/42 となっている．

4) *o*−キシレン〔$C_6H_4-(CH_3)_2$〕は bp 144 ℃，mp −25 ℃，d 0.8861(20 ℃)，20 ℃ における屈折率は 1.4967 である．*m*−キシレンは bp 139.3 ℃，mp −47.4 ℃，d 0.8684(20 ℃)，20 ℃ における屈折率は 1.4973 である．*p*−キシレンは mp 13～14 ℃ の無色板状あるいはプリズム状結晶で bp 137～138 ℃，d 0.86104 (20 ℃)，20 ℃ における屈折率は 1.49575 である．労働衛生上の許容濃度は，*o*−，*m*−，*p*−キシレンのいずれについても，日本産業衛生学会(2002)，ACGIH(2003)ともに 100 ppm としている．

環境省環境保健部環境安全課がまとめた全国調査結果によると，平成 10 年度の大気環境中の濃度は *o*−キシレンが 0.33～9.5 μg/m³，*m*−，*p*−キシレンが 0.55～35 μg/m³，検出頻度 42/42 となっている．

発散のおそれのある作業：石炭乾留，ガス工業，ベンゼン，トルエンおよびキシレンの製造，色素工業，ペンキ，ワニス，ラッカーの製造ならびにこれらのクリーナー，シンナーの製造，ゴム加工，人造皮革，製缶，ドライクリーニング，写真製版，インキ製造などの作業場で発散する．

生理作用：ベンゼン蒸気の吸入による急性中毒は，意気喪失，めまい，興奮，意気喪失後興奮，頭痛，呼吸促迫，胸部圧迫感，視覚障害，けいれん，四肢虚弱，速脈，顔面蒼白，精神錯乱，こん睡などを引き起こし，死亡することがある．

高濃度の蒸気を吸入すると，呼吸麻ひを起こして仮死状態に陥り死亡する．経口的に摂取した場合は急性の胃炎を引き起こす．

慢性中毒の初期症状は，頭痛，めまい，不快感，食欲減退，疲れやすい，呼吸促迫，眼炎，咽喉および気道粘膜の炎症などである．中毒が進行すると，催吐，おう吐・悪寒，粘膜出血などが起こり意識も衰える．さらに気管出血および紫斑を生じたり，神経系統に支障をきたし，血液変化が見られるようになる．ベンゼン中毒の最も特有な病理作用は，血液細胞および造血器官の破壊作用で，ベンゼン蒸気にさらされると白血球数が減少し，次いで赤血球数が低下してくる．すなわち白血球数減少症は，中毒したときの特有な血液所見であり，これは中毒の初期より重篤期においてよく見られるから，白血球数を測定することは，中毒の簡易な発見法としてあげられている．なお赤血球の減少と大きさの増大は，中毒の初期に鋭敏に現れるといわれている．

ベンゼン同族体の毒性は，ベンゼンが特に強く，生体内でフェノール化される．トルエン，キシレンではメチル基が酸化を受け，おのおののアルコール，アルデヒド，安息香酸あるいはトルイル酸となり，グリシン抱合を受け，馬尿酸あるいはメチル馬尿酸となり尿中に排泄される．毒性はベンゼンに比較して少ないとされている．

労働衛生上の許容濃度の数値は，ほとんどすべての労働者が 1 日 8 時間または週 40 時間の平常作業において，毎日のように反復被暴しても悪影響を受けないであろうと思われる時間に重点を置いた有害物質の平均濃度とされている．ベンゼンについてはグループ 1 すなわちヒトに発がん性がある工業物質に分類している(1996)．

また ACGIH(1997)では，作業環境における生物学的被暴指標値(biological exposure indices：BEIs)が導入されている．有機溶剤の BEI の一部を**表 I** に示す．

BEI とは，化学物質に対する生物学的反応の警告レベルもしくは化学物質を吸入，摂取または経皮吸収を問わず，被暴した労働者の組織，体液，呼気中の化学物質またはその代謝産物の警告レベルを表すものである．また BEI が導入されたのは，TLV の概念展開における一つの段階であって，BEI は，労働者保護のための尺度を個人の健康にも提供しようというものである．

特定化学物質予防規則では，ベンゼンを取り扱う作業に労働者を従事させることを原則的に禁止し，密閉容器内などの作業者が直接ベンゼンに触れない方法で作業し，しかも局所排気装置が設けてある場所に限って許可している．そして，作業者に対し，6 カ月ごとに，頭痛，めまい，心悸高進，倦怠感，四肢

表 I　有機溶剤の生物学的指標値(BEI/ACGIH−1997)

有機溶剤		測定対象	測定時期	BEI(ACGIH)
ベンゼン	尿	S−フェニルメルカプツール	作業終了後	25 μg/g Cr[1)]
トルエン	血液	トルエン	作業終了後	1 mg/*l*
	尿	馬尿酸	作業終了後	2.5 g/g Cr[1)]
キシレン(*o*−，*m*−，*p*−)	尿	メチル馬尿酸	作業終了後	1.5 g/g Cr[1)]
スチレン	血液	スチレン	作業終了後	0.55 mg/*l*
			次の作業前	0.02 mg/*l*
	尿	マンデル酸	作業終了後	800 mg/g Cr[1)]
			次の作業前	300 mg/g Cr[1)]
		フェニルグリオキシル酸	作業終了後	240 mg/g Cr[1)]
			次の作業前	100 mg/g Cr[1)]

[1)] クレアチニン

のしびれ，食欲不振，出血傾向の有無，全血比重赤血球数，白血球数の検査をすることを義務づけている．

文　献

1) 環境省環境保健部環境安全課編：平成 14 年度版　化学物質と環境(2003)
2) 環境省環境管理局：平成 13 年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果(2002 年 10 月)

(1) ガスクロマトグラフィーによる定量[1)]

大気環境および作業環境に用いる．

〔試　薬〕① 清浄 N_2 ガス：3 mm i.d.×1 m のステンレス製カラムに，ガスクロマトグラフ用モレキュラーシーブ 5 A[2)]を充てんし，N_2 ガスボンベに連結する．このカラムを通過した N_2 ガスを，清浄 N_2 ガスとする．

② ベンゼン：純度 99％ 以上

③ トルエン：純度 99％ 以上

④ *o*−，*m*−，*p*−キシレン：純度 99％ 以上

⑤ スチレン：純度 99％ 以上(安定剤として 0.003％ *tert*−butyl catechol を含む)

⑥ アセトン：残留農薬試験用

⑦ スチレン，ベンゼン，トルエン，キシレン標準ガス：内容積約 1 l で容積既知の採気瓶〔4.4.1.1 2)(2)採気瓶法の**図 4.4.1−9** の B に示すもの〕(内容積 $V_0 l$)の内部を，アセトンで洗浄し，乾燥させる．これを減圧にし，清浄 N_2 ガスで常圧に戻す操作を繰り返して，内部を清浄 N_2 ガスで置換したのち，減圧にしておく．スチレン，ベンゼン，トルエン，*o*−，*m*−および*p*−キシレンを 20℃ に保ち，それぞれ 1 μl ずつをマイクロシリンジにとり，減圧真空にした採気瓶に注入し，室温になるまで放置したのち，採気瓶内が大気圧になるまで清浄 N_2 ガスを満たし標準原ガスとする．

別の採気瓶(内容積 V_1 ml)に清浄 N_2 ガスを充満し，これを減圧とする．これに標準原ガス V_1 /100 mlをガスタイトシリンジを用いて注入し，清浄 N_2 ガスで常圧にもどし，これをスチレン，ベンゼン，トルエン，キシレン標準ガスとする．

調製した標準ガス 1 ml中に含まれる各成分のガス量を次の式により算出する．

$$v(\mu l) = s \times d/M \times 22.4 \times 10 \times 1/V_0 \times (273+t)/273$$

v：標準ガス 1 ml中に含まれる成分の量(μl，原ガス調製時の気温，101.3 kPa)
s：注入気化させる標準物質の量(μl)
d：注入気化させる標準物質の密度(20℃)[3)]
M：注入気化させる標準物質の分子量
V_0：採気瓶の内容積(ml)
t：標準原ガス調製時の気温(℃)

なお，1 l の採気瓶に各標準物質(液体)1 μl を注入した場合に標準ガス 1 ml中に含まれる各成分ガス量は次のとおりとなる．

標準物質	標準ガス 1 ml 中のガス量
スチレン	0.0019 μl (0℃, 101.3 kPa)
ベンゼン	0.0025 μl (0℃, 101.3 kPa)
トルエン	0.0021 μl (0℃, 101.3 kPa)
o−キシレン	0.0019 μl (0℃, 101.3 kPa)
m−キシレン	0.0018 μl (0℃, 101.3 kPa)
p−キシレン	0.0018 μl (0℃, 101.3 kPa)

⑧ 捕集管用充てん剤：ポーラスポリマービーズ[4)]で，常温で対象物質を吸着し，約 200℃ に加熱することによって容易に脱着するもの．

〔装置および器具〕① ガスクロマトグラフ：水素炎イオン化検出器(FID)付き

② 捕集管：4.4.1.1 3)(1)の**図 4.4.1−14 A** に示したものに，捕集管用充てん剤 0.5 g を充てんし，清浄 N_2 ガスを通じながら約 250℃ で 1 時間以上空焼きし，〔試験操作〕に従って空試験を行い，妨害ピークのないことを確認しておく．

〔試料の採取〕図 4.4.1−19 のように装置をセットし，0.2〜0.5 l/min の流速で試料空気一定量(0.5〜2 l)を通じる．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィーの条件

カラム：ガラスカラム，液相〔5％ didecylphosphate (DDP) + 5％ ベントン 34〕，シマライトAW/DMCS(60〜80 mesh)，3 mm i.d.×3.0 m
カラム温度：90℃
注入口温度：150℃
検出器温度：180℃
キャリヤーガスおよび流量：清浄 N_2，30〜50 ml/min
検出器：水素炎イオン化検出器(FID)

定　量：試料を採取した捕集管を**図 4.4.1−18** に示すようにガスクロマトグラフに連結する．捕集管にキャリヤーガスを通じ，その流量が安定し，かつ妨害ピークを示さないことを確かめてヒーター(I)のスイッチを入れ，約 1 分間で 200℃ に昇温加熱し，試料をガスクロマトグラフに導入する．得られたクロマトグラム[5)]から各対象ガスに相当するピーク[6)]高またはピーク面積を読みとり，検量線に照らして対象ガスの量(μl)を求める．

検量線の作成：標準ガス 0.2〜2.0 mlを段階的にガスタイトシリンジにとり，捕集管に注入したのち，清浄 N_2 ガス約 1 l を通じ，次いで定量の項と同様に操作し，得られたクロマトグラムから対象ガスの量(μl)とピーク高または面積との関係をプロットして検量線を作成する．

計　算：試料空気中のスチレン，ベンゼン，トルエンおよびキシレン各異性体の濃度 C (ppm)は，次式から算出する．

$$C = \frac{v}{V \times \dfrac{273}{273+t}}$$

C：試料ガス中の濃度(ppm)
V：試料空気採取量(l)
v：検量線から求めた分析対象成分量(μl)

表 I　スチレン，ベンゼン，トルエンおよびキシレンの分子量と密度

	スチレン	ベンゼン	トルエン	*o*-キシレン	*m*-キシレン	*p*-キシレン
分子量	104.2	78.1	92.1	106.1	106.1	106.1
密度(20℃)	0.9059	0.879	0.866	0.880	0.868	0.861

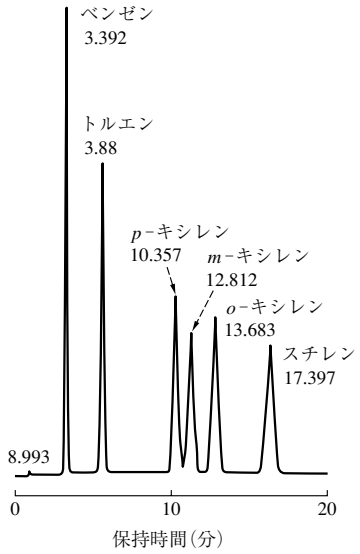


図 I　スチレン，ベンゼン，トルエンおよびキシレンのクロマトグラム

カラム：5 % DDP + 5 % ベントン 34(シマライト AW/DMCS，60～80 mesh，3 mm i.d.× 3.0 m)，カラム温度：90 ℃，注入口温度：150 ℃，検出器温度：180 ℃，キャリヤーガスおよび流量：清浄 N_2，30～50 m*l*/min，検出器：FID

t：試料採取時の平均温度(℃)

【注解】

1) 本法のほか，真空瓶採取－低温濃縮法を用いて測定することもできる．

2) モレキュラーシーブ 5 A を不純物除去剤として使用する場合には，あらかじめ N_2 ガスを通じながら約 250 ℃ で 4 時間以上加熱し，活性化して使用する．

3) スチレン，ベンゼン，トルエン，*o*-，*m*-および*p*-キシレンの分子量および 20 ℃ における密度は**表 I** のようである．

4) このポーラスポリマービーズは，2,6-ジフェニルパラフェニレンオキサイドポリマー〔Tanax GC(60～80 mesh)〕またはこれと同等以上の性能を有するものを用いる．

5) ベンゼン，トルエン，キシレンおよびスチレンの各異性体を分離する能力を有するもの．**図 I** にクロマトグラムの例を示す．本法の定量下限は絶対量としてスチレン 0.0009 μl，ベンゼン 0.001 μl，トルエン 0.0009 μl，キシレン 0.0008 μl である．

6) 必要に応じてガスクロマトグラフィー/質量分析法を用いてピークの確認を行う．

文　献

1) 悪臭物質の測定の方法，環境庁告示 72，1993 年 9 月 8 日

17) フェノール[1)]

(1) 4-アミノアンチピリン法による定量[2)]

フェノール類はすべて反応するので特異性に乏しい．フェノールが主汚染物と分かっている作業環境の測定に用いる．

〔試　薬〕 ① 吸収液[3)]：$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ 1.9 g をとり，水に溶かして 1000 m*l* とする．

② 4-アミノアンチピリン溶液：3.1.4.3 8)に同じ．

③ 2% $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液：3.1.4.3 8)に同じ．

④ フェノール標準溶液：フェノール 0.210 g を正確にとり，水に溶かして 1000 m*l* とする．次いでこれを吸収液で正確に 100 倍にうすめて標準溶液とする．

フェノール標準溶液 1 m*l*

= 0.0005 m*l* C_6H_5OH (0 ℃, 101.3 kPa)

〔試験溶液の調製〕 吸収液 20 m*l* を吸収瓶にとり，4.4.1.1 1)と同様に操作して試料を採取し，吸収液を加えて 25 m*l* とし，試験溶液とする．

〔試験操作〕 試験溶液およびフェノール標準溶液を吸収液で段階的に希釈したもの各 5 m*l* をそれぞれの試験管にとり，これにそれぞれ 4-アミノアンチピリン溶液 1 m*l* および $K_3Fe(CN)_6$ 溶液 1 m*l* ずつを加えて振り混ぜ，5 分間放置したのち 510 nm 付近の極大波長におけるそれぞれの吸光度を測定し，検量線を作成して，試験溶液中のフェノール濃度 a (m*l*/m*l*) を求める．対照液は吸収液について同様に操作したものを用いる．

計　算：試料空気中のフェノール濃度(ppm)は，次式から求められる．

$$\text{フェノール(ppm)} = a \times 25 \times \frac{1000}{V \times \dfrac{273}{273+t}}$$

V：試料空気量(*l*)

t：試料採取時の平均温度(℃)

【注解】

1) フェノールの用途，毒性などについては，3.1.4.3 8) を参照．なお労働衛生上の許容濃度は日本産業衛生学会(1998)，ACGIH(1997)ともに 5 ppm である．

2) 本法の原理については 3.1.4.3 6)を参照．

3) 本法は pH 8～10 の間で一定の呈色をする．この吸収液を用いると pH 9.3 になり，緩衝液の役目も果たす．また Na_2BO_4 溶液中で得られた呈色は数日間安定であるという利点がある．

(2) ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量[1)]

本法は大気環境，作業環境の測定に適する．

〔試　薬〕 ① 試料捕集剤：XAD-7(15～50 mesh)[2)]

② 内標準溶液：フェノール-d_5 を容器に合わせて適量をはかりとり，トルエンに溶かして，最終濃度 4 μg/m*l* 溶液を調製する．

③ フェノール標準溶液：フェノール(C_6H_5OH)50 mgをはかり，トルエンに溶かし，50 mlとしたものを標準原液とする．

フェノール標準原液 1 ml = 1 mg C_6H_5OH

さらに標準原液を希釈して，0.8～100 ng/mlの標準溶液を調製する．標準溶液 3 mlに内標準液 50 μl を加える．

④ トルエン：残留農薬試験用 1000 倍濃縮検定品

〔装置および器具〕 ① 試料捕集管：ガラス管(4 mm i.d. ×70 mm)の間にシリル化した石英ウールをはさみ，XAD–7 を前段に 100 mg，後段に 50 mg の 2 層に充てんし両端をシリル化した石英ウールで固定したもの．両端を溶封して使用時まで保存する[3]．

② ガスクロマトグラフ/質量分析計：SIM 測定またはマスクロマトグラフィーができるもの．

〔試料の採取〕 捕集管の両端を切り，4.4.1.1 3)(2)に従って前段側(100 mg)から，およそ 0.2 l/min の流量で大気試料を 8 時間(約 100 l)吸引する[4]．試料を採取した捕集管は，両端に密栓をし，分析時まで冷暗所で保存する．

〔試験溶液の調製〕 試料を捕集した XAD–7 樹脂(前段・後段)を取り出し，共栓試験管に入れ，トルエン 3 mlで超音波抽出する．抽出液に内標準溶液 50 μl を加えて試験溶液とする[5]．

別に未使用の試料捕集管について同様に抽出操作を行い，空試験液とする．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィー/質量分析法の条件[6]

カラム：結合型ポリエチレングリコール(0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚 0.25 μm)[7]

カラム温度：50 ℃～200 ℃ (8 ℃/min，昇温)， 200 ℃ (2 min)

注入口温度：250℃

注入方法：スプリットレス(パージオフ時間 2 min)

注入量：1 μl

キャリヤーガスおよび流量：He，1.76 kg/cm^2

インタフェース温度：200 ℃

イオン源温度：200 ℃

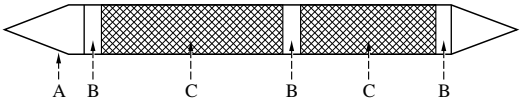
イオン化電圧：70 eV

検出器：選択イオン検出(SIM)法またはマスクロマトグラフィーができるもの．

モニターイオン：94(定量用)，65(確認用)，99(フェノール–d_5)

定　量：試験溶液の一定量をマイクロシリンジにとり，ガスクロマトグラフ/質量分析計に注入し，フェノールと内標準物質のモニターイオンによるクロマトグラムを記録する．フェノールの内標準物質に対する相対ピーク面積を求め，試験溶液の相対ピーク面積を検量線に照らして，試験溶液中のフェノールの量を求める．

検量線の作成：標準溶液の一定量をマイクロシリンジにとり，同様にガスクロマトグラフ/質量分析計に注入し，得られたクロマトグラムから，フェノールの内標準物質に対する相対ピーク面積を求め注入したフェノール量と相対ピーク面積との関係をプロットして検量線を作成する．



A：ガラス管（4mm i.d. ×6mm o.d. ×70mm），B：石英ウール，C：捕集剤（XAD−7 15/50）

図 I　試料捕集管

計　算：20 ℃ における試料空気中のフェノール(ng/m^3)は，次式から求められる．

$$\text{フェノール(ng/m}^3) = (a-b)\times\frac{L_2}{L_1}\times\frac{1}{V\times\dfrac{273+20}{273+t}}$$

a ：試料液中の対象物質の検出量(ng)

b ：空試験液中の対象物質の検出量(ng)

L_1：GC への注入量(μl)

L_2：調製した試料液の量(μl)

V ：空気量(m^3)

t ：試料捕集時の平均気温(℃)

【注解】

1) 捕集管からフェノールが検出されることがあるので，大気採取量を 100 l とした場合の定量限界は 27 ng/m^3 程度である．労働環境上の許容濃度 5 ppm 程度のフェノールは，本法により定量できる．

作業環境など測定対象化合物が高濃度の場合は，検出器として質量分析計にかえ，水素炎イオン化型検出器を用いたガスクロマトグラフィーでも定量することができる．

2) XAD–7 樹脂はあらかじめ，メタノールで 48 時間ソックスレー抽出し，減圧乾燥したものを使用する．

3) 試料捕集管を**図 I** に示す．これに相当する市販品として Supelco 社の ORBO TUBE–47 がある．

4) 試料採取量が 100 l を超えると，破過することがある．

5) 捕集管に測定対象物質を含むことがあるので，未使用の捕集管について同様の抽出操作を行い，空試験液とする．

6) 結合型ポリエチレングリコールカラムによるフェノールと*p*–クレゾール，*o*–クレゾールおよび*m*–，*p*–クレゾールの分離は良好であり，モニターイオンに m/z = 107，108 を加えることによりこれらを同時に分析することが可能である．

7) これに相当するカラムとしてSupelco 社の SUPELCOWAX，J&W 社の DB–wax，Hewlett Packard 社の HP–WAX がある．

文　献

1) 環境庁環境保健部保健調査室編：平成 7 年度化学物質分析法開発調査報告書

18) ジクロロベンゼン[1]

【注解】

1) *o*–ジクロロベンゼン(*o*–dichlorobenzene)は d 1.306(20℃)，bp 180～183 ℃ の無色透明で芳香性のある液体である．主として合成化学の原料として，また混合溶剤などにも使われる．

2) *p*–ジクロロベンゼン(*p*–dichlorobenzene)は d 1.458，bp 174 ℃ の白色結晶で殺虫剤などに使われている．

急性中毒では中枢神経抑制作用があるが，麻酔作用は弱い．肝および腎臓に障害を与える．1000 ppm で 7 時間後にラット

の半数，10時間後に全部が死亡した．500 ppm程度では7時間後にも全部生存していたが，眠気，歩行障害，眼の刺激，呼吸困難を生じた．慢性中毒では動物に対して90 ppm程度を6～7カ月間暴露した場合，皮膚や粘膜に刺激はあったが，体重，臓器重量，組織所見，血液所見に変化は認められていない．

o–ジクロロベンゼンの労働衛生上の許容濃度は，日本産業衛生学会(2002)，ACGIH(2003)ともに25 ppmである．

一方，*p*–ジクロロベンゼンは，両者とも10 ppmである．

環境省環境保健部環境安全課がまとめた全国調査結果によると，平成11年度の大気環境中の濃度は*o*–ジクロロベンゼンが0.034～0.42 μg/m^3，検出頻度20/30，*p*–ジクロロベンゼンが0.16～17 μg/m^3，検出頻度は36/43となっている．

文　献

1) 環境省環境保健部環境安全課編：平成14年度版　化学物質と環境(2003)

---

(1) ガスクロマトグラフィーによる定量[1)]

大気環境，作業環境の測定に用いる．

〔試　薬〕 ① *o*–，*m*–および*p*–ジクロロベンゼン：純度98％以上のもの．

② ヘキサン：残留農薬試験用のもの

③ ジクロロベンゼン標準溶液：*p*–ジクロロベンゼン100 mgをはかりとり，10 m*l*のメスフラスコ中に入れ，ヘキサン約5 m*l*を加えて溶かしたのち，20℃の*o*–ジクロロベンゼンおよび*m*–ジクロロベンゼンをそれぞれ80 μl ずつマイクロシリンジを用いて注入し，ヘキサンを加えて10.0 m*l*とする．この溶液から5.0 μl をマイクロシリンジにとり，ヘキサンを加えて10.0 m*l*とし，これをジクロロベンゼン標準溶液とする．

ジクロロベンゼン標準溶液1 μl
= 0.0052 μg *o*–$C_6H_4Cl_2$
= 0.0052 μg *m*–$C_6H_4Cl_2$
= 0.0050 μg *p*–$C_6H_4Cl_2$

④ ポーラスポリマービーズ：常温において炭素数6以上の炭化水素を吸着し，かつ，200℃前後で速やかに吸着成分を脱離するパラフェニレンオキサイド系などのポリマービーズであって，350℃以上の耐熱性能を有するもの(60～80 mesh，市販名テナツクスGCなど)．

〔装置および器具〕 ① ガスクロマトグラフ：電子捕獲型検出器(ECD)付きで，ガスクロマトグラフのキャリヤーガス流路を試料導入部の直前において変更し，試料捕集管に接続できるもの．なお，キャリヤーガスにはモレキュラシーブ5Aを充てんした不純物除去管を通した洗浄N_2ガスを用いる[2)]．

② 試料捕集管[3)]：4.4.1.1 3)(1)の**図 4.4.1–14**(A)に示したものにポーラスポリマービーズを0.6 g充てんしたもので，ビーズの両端は石英ウールで固定する．

〔試料の採取〕 あらかじめN_2ガスを流しながら250℃に加熱して空焼きし，〔試験操作〕と同様に操作するとき，各ジクロロベンゼンの保持時間に妨害成分のないことを確認した試料捕集管を用い，4.4.1.1 3)(1)により0.2 *l*/minの速度で試料空気を採取する[4)]．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィーの条件

カラム[5)]：ガラスカラム，i）液相10％ diethylene glycol succinate(DEGS)/クロモソルブW DMCS(60～80 mesh)またはii)液相polyethylene glycol–HT(PEG–HT)/クロモソルブWAW DMCS(60～80 mesh)，(3.0 mm i.d.×2.0 m)

カラム温度：80～120℃

注入口および検出器温度：250℃

キャリヤーガスおよび流量：清浄N_2，30～50 m*l*/min

検出器：電子捕獲型検出器(ECD)

定　量：試料を採取した試料捕集管を4.4.1.1 3)(1)の**図 4.4.1–18**に示すようにガスクロマトグラフに接続する．試料捕集管にキャリヤーガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答のないことを確認したのち，試料捕集管の温度を室温から250℃まで約1分間で加熱昇温させ，被検成分をガスクロマトグラフに導入する．試料分析中は試料捕集管の温度を250℃に保持するものとする．

検量線の作成：ジクロロベンゼン標準溶液を段階的に希釈し，その5.0 μl をガスタイトシリンジに取り，室温の状態で試料捕集管に注入したのち，上記と同様の操作のクロマトグラフィーを行い，*o*–，*m*–，*p*–の各ジクロロベンゼンの量(μg)とクロマトグラムのピーク面積(またはピーク高)の関係をプロットして検量線を作成する．

計　算：試料中の*o*–，*m*–，*p*–の各ジクロロベンゼン量(μg)を検量線から求め，次式により試料空気中のジクロロベンゼン濃度(ppb)を算出する[6)]．

$$\text{ジクロロベンゼン(ppb)} = a \times \frac{22.4}{147.0} \times \frac{1000}{V \times \dfrac{273}{273+t}}$$

a ：試料空気中の*o*–，*m*–，*p*–の各ジクロロベンゼン量(μg)

V：試料空気採取量(*l*)

t ：試料空気採取時の温度(℃)

【注解】

1) 本法は空気中のジクロロベンゼンをポーラスポリマービーズを充てんした捕集管に常温で吸着捕集したのち，加熱脱離し，ガスクロマトグラフィーで定量する方法である．環境省の大気汚染物質測定法指針の方法と同じである．

試料濃度が0.1 ppm以上の場合は採取瓶に試料を採取し，その数m*l*を直接ガスクロマトグラフに注入して定量することができる．なお，ガスクロマトグラフの検出器はECDを用いているが，FIDを用いるとモノクロロベンゼンと同時測定も可能である．ただし，この場合は、感度が1/20程度と低くなる．

2) 不純物除去管は，N_2ガス中の微量の炭化水素を除去する目的で用い，N_2ガスを通じながら約250℃で4時間以上加熱し，活性化したものを用いる．

3) この試料捕集管は，その両端をフッ素樹脂製キャップあるいはシリコンゴム栓で密封したのち，さらにシリカゲルの入った気密性のよい金属製の容器に入れ，外部からの汚染に十分注意し，できるだけ速やかに使用する．特に試料捕集管の運搬用容器として樹脂製のものは用いてはいけない．

4) 試料採取にバッグ類を用いるとバッグ壁面への吸着が著

しいので用いてはいけない．直接試料空気を試料捕集管に捕集する．捕集したのちのジクロロベンゼンは24時間経ても安定である．試料採取流量は0.2～0.5 *l*/minでもさしつかえないが，採取量は他の炭化水素などの妨害を考慮すると2 *l* 以下が望ましい．

5）ここに掲げた充てん剤でガスクロマトグラフィーを行うと，クロマトグラム上のピークは*m*−，*p*−，*o*−の順に出現する．

6）本法における定量下限は，大気汚染物質測定法指針では*a*が0.002 μg未満としている．したがって試料空気量を2 *l* とすると0.15 ppbとなる．

19）ニトロベンゼンおよびクロロニトロベンゼン[1)]

【注解】

1）ニトロベンゼンはアニリンと同様に血液毒であり，蒸気を吸入するときは，肺で吸収され，頭部の充血，めまい，耳鳴，悪心，おう吐，呼吸困難，血圧降下などをきたす．顔面および口唇にはチアノーゼを呈する．慢性症状としては顔面あるいは全身に著しいチアノーゼを呈し，貧血に陥り，衰弱し，呼吸困難を訴える．

指定検査項目としては，ⅰ）血液検査(メトヘモグロビンの検出)，ⅱ）尿検査(ウロビリノーゲン)，ⅲ）一般検査(チアノーゼ)がある．

ニトロベンゼンの労働衛生上の許容濃度は，日本産業衛生学会(2002)，ACGIH(2003)ともに1 ppmである．

o−クロロニトロベンゼンはmp 32～33℃，bp 245～246℃の黄色結晶で水に不溶，エタノール，ベンゼン，ジエチルエーテルにはよく溶ける．

環境省環境保健部環境安全課がまとめた全国調査結果によると，平成3年度の大気環境中の濃度は0.0022～0.16 μg/m^3，検出頻度42/49となっている．

m−クロロニトロベンゼンはmp 46℃，bp 236℃の淡黄色結晶で水に不溶，熱エタノール，クロロホルム，ジエチルエーテル，二硫化炭素，酢酸にはよく溶ける．

p−クロロニトロベンゼンはmp 82～84℃，bp 242℃の黄色結晶で水に不溶，熱エタノール，ジエチルエーテル，二硫化炭素にはよく溶ける．

o−クロロニトロベンゼンが平成3年度0.014～0.045 μg/m^3，検出頻度は3/54，*m*−クロロニトロベンゼンが平成6年度不検出，*p*−クロロニトロベンゼンが平成3年度0.036～0.11 μg/m^3，検出頻度は5/54となっている．

生理作用：吸入，摂取および経皮吸収により，眼，鼻，咽喉などの刺激，頭痛，めまい，吸収困難，チアノーゼ，貧血，血尿，血色素尿症，吐き気，おう吐，腸けいれん，興奮と幻覚症状，筋肉の衰弱と不協調，アレルギー性皮膚炎などを起こす．

p−クロロニトロベンゼンの労働衛生上の許容濃度は，日本産業衛生学会(2002)，ACGIH(2003)ともに0.1 ppmである．

文　献

1）環境省環境保健部環境安全課編：平成14年度版　化学物質と環境(2003)

---

(1) ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量

〔試　薬〕① ニトロベンゼンおよびクロロニトロベンゼン標準溶液：20℃のニトロベンゼン8.3 m*l* または*o*−，*m*−，*p*−各クロロニトロベンゼン各10 mgをとり，それぞれヘキサンに溶かして1000 m*l*とする．次いで，ヘキサンでそれぞれ10倍に希釈して各標準溶液とする．

各標準溶液1 m*l*

＝1 μg $C_6H_5NO_2$ または*o*−，*m*−，および*p*−$C_6H_4NO_2Cl$

② 試料捕集管充てん剤：ポーラスポリマービーズ(テナックスGCまたはこれと同等の性能をもつもの)(60～80 mesh)

〔装置および器具〕① 試料捕集管[1)]：4.4.1.1 3)(1)の**図4.4.1-14**の(A)に示したものに，試料捕集管充てん剤0.4 gを充てんし，その両端を石英ウールで固定する．

② ガスクロマトグラフ/質量分析計[2)]：SIM測定またはマスクロマトグラフィーができるもの．

〔試料の採取〕あらかじめN_2ガスを流しながら230℃に加熱して空焼きし，〔試験操作〕と同様に操作するとき，ニトロベンゼンおよび各クロロニトロベンゼンの保持時間に妨害成分のないことを確認した試料捕集管を用い，4.4.1.1 3)により0.2 *l*/minの速度で試料空気を採取する[3)]．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィー/質量分析法の条件

カラム：5% phenylmethylsilicone(0.25 mm i.d.×60 m，膜厚0.25 μm)[4)]

カラム温度：80℃(1 min)，80～140℃(20℃/min，昇温)，140～200℃(4℃/min，昇温)，200℃(5 min)

注入口温度：200℃

キャリヤーガス：He，42 kPa

インタフェース温度：270℃

イオン源温度：200℃

イオン化電圧：70 eV

検出器：選択イオン検出(SIM)法またはクロマトグラフィーができるもの．

モニターイオン：*o*−，*m*−，*p*−クロロニトロベンゼン *m/z* 111，127，159

ニトロベンゼン *m/z* 77，123

定　量：試料を採取した捕集管を4.4.1.1 3)(1)の**図4.4.1-18**に示すようにガスクロマトグラフ側に連結する．

捕集管にキャリヤーガスを通じ，その流量が安定し，かつ妨害ピークを示さないことを確かめてヒーター(G)のスイッチを入れ，約1分間で200℃に昇温加熱し，試料をガスクロマトグラフに導入する．イオンをモニターして得られたマスクロマトグラムから各測定対象化合物に相当するピーク面積を読み取り，検量線に照らして対象化合物の量(μg)を求める[5)]．

検量線の作成：ニトロベンゼンおよび各クロロニトロベンゼン標準溶液を適宜段階的に希釈して0.1～10 μg/m*l*の濃度に調製した標準溶液1 μ*l* をマイクロシリンジにとり，捕集管に注入したのち，清浄N_2ガス(流速3 m*l*/min)を約3分間通じ，次いで定量の項と同様に操作し，得られたクロマトグラムから各対象物質の量(μg)とピーク面積との関係をプロットして検量線を作成する．

計　算：試料空気中のニトロベンゼン，クロロニトロベンゼンの濃度は次式から求める．

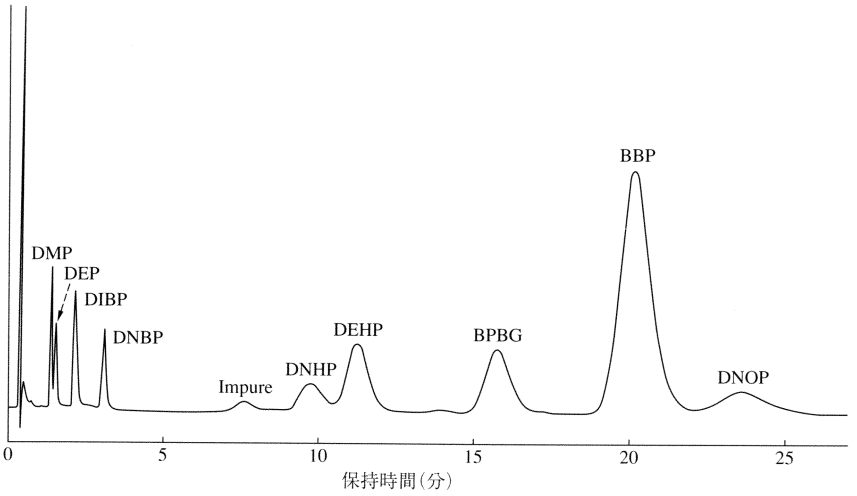


図 IV フタル酸エステル系可塑剤のガスクロマトグラム
2％ DEGS＋0.5％ リン酸 on Chromosrb W (AW-DMCS) 80～100 mesh (3 mm i.d.×2 m)，温度：注入口 250 ℃，カラム 190～200 ℃，検出器 210 ℃，キャリヤーガスおよび流量：N_2，40 ml/min

る．この操作によってエンドリンとディルドリンは本試験を妨害しない物質に分解され，これ以外の有機塩素系殺虫剤は *n*-ヘキサン層に移行して除かれる．また，アジピン酸エステル系可塑剤のうち，分枝アルキルエステルの一部は本操作で分解されるものがあるので，試験溶液 (A) や (B) にこれを行ってはならない．硫酸処理によってガスクロマトグラム上に小さい妨害ピークが出現することがあるが，フロリジルカラムクロマトグラフィーによる精製を再度行うことによって除くことができる．

21) 2％ OV-1 on Uniport HP 60～80 mesh のカラム (3 mm i.d.×1.5 m)，カラム温度：125→225 ℃ (注入時から 8℃/min で昇温) の条件で得られたクロマトグラムを**図 III** (相対保持時間，**表 I** 参照) に示した．なお，この条件ではリン酸ジフェニルオクチル (DPOF) が DOA と同位置に検出されるので，DOA が主に使用されているヨーロッパ系の輸入食品が対象の場合には，注意が必要である．

22) ガスクロマトグラフの検出限界が 1～10 ng であるので，本試験法での定量限界は 0.025～0.25 μg/g である．また，主要可塑剤の回収率は 60～93％ であった．

23) 複数成分からなるアジピン酸エステル類のうち，HXODA は前半に溶出され，しかも妨害ピークがみられない 2～3 本の主ピークを用いて，各個定量が可能である．また，DALG は主ピークの 1 本 (**図 III** 参照) を用いて各個定量が可能である．しかし，アジピン酸エステルの使用は実際には，2 剤混合の使用例が多いので，各個定量と総量定量の両方が必要となる場合が多い．

24) ガスクロマトグラフィーの状態 (感度) によって，濃度は表記の 1/10 までの適当な濃度を用いる．可塑剤の濃度範囲は HXODA，DALG は表記の高濃度の範囲が，それ以外の可塑剤は低濃度の範囲が適当である．

25) 2％ DEGS＋0.5％ リン酸 on Chromosrb W (AW-DMCS) 80～100 mesh のカラム (3 mm i.d.×2 m)，カラム温度：190～200 ℃ の条件で得られたクロマトグラムを**図 IV** に示した．

文 献
1) 加藤クニら：食衛誌，25，317 (1984)
2) 佐藤憲一ら：東京衛研年報，50，228 (1986)
3) 馬場二夫ら：大阪市環科研報告，50，61 (1988)
4) 中村好志ら：日本包装学会誌，2，230 (1993)
5) 斎藤行生ら：食衛誌，17，170 (1976)

15) ポリ塩化ビフェニル (PCB)[1)]

【注解】

1) PCB は 1968 年，北九州を中心として発生したカネミ油症の原因物質として知られているが，一方，環境汚染およびそれに付随して生じた食品ならびに生態系の汚染物質としても注目されている．PCB は Schmidt らにより 1881 年に初めて合成され，1929 年にアメリカで，1930 年にヨーロッパで工業生産が開始されるようになった．わが国では，1954 年に輸入されるとともに生産も開始された．

PCB は**図 I** に示すようにビフェニルに塩素が 1～8 個置換されたものの総称で，理論上 209 種の異性体および同属体の存在が可能である．世界各国で製造，販売された PCB 製品の主なものとしては，アロクロール (アメリカ)，フェノクロール (フランス)，クロフェン (ドイツ)，カネクロール (日本) などが知られている．世界的にはアロクロールが有名であるが，わが国ではカネクロールが一般的に使用されていた．これらの各製品は，いずれも多数の PCB 異性体および同属体混合物であり，通常塩素含量の差で製品の種類を区別している．たとえば，2 塩素化ビフェニル (カネクロール (KC) 200，アロクロール (AC) 1232)，三塩素化ビフェニル (KC-300，AC 1242)，四塩素化ビフェニル (KC-400，AC 1248)，五塩素化ビフェニル (KC-500，AC 1254)，六塩素化ビフェニル (KC-600，AC 1260) などの商品がある．これらは互いに極めて類似した PCB 組成を有するが，必ずしも同一組成ではなく，不純物としての PCDF の混入量など微妙な点において，各製品間に差が認められている．

PCB 製品は，化学的安定性，高脂溶性，不燃性，高絶縁性，粘着性などの優れた物性を有するため，工業的用途も非常に広

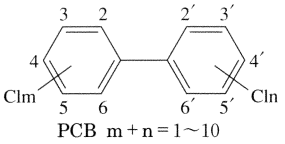


図 I　PCB の化学構造とナンバリングシステム

く，トランス，コンデンサーなどの電気機器などの絶縁油，熱媒体，特殊用途の潤滑油，塗料，複写紙および可逆剤などとして多方面に使用されてきた．このような広範な使用は，その化学的，生化学的安定性とも相まって広く環境を汚染することとなり，欧米では 1966 年ごろから環境汚染物質として注目されはじめていた．わが国でも 1971 年には油症とは別に，牛乳や母乳をはじめとする食品一般が PCB に汚染されていることが明らかになった．油症事件の発生に加え，このような PCB 汚染の実態を考慮し，1972 年には PCB 生産は中止され，使用も規制された．また，これを契機として，1973 年 10 月に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」が公布され，1974 年 6 月に PCB が特定化学物質（蓄積性があり，生分解性に乏しく，しかも連続的に摂取されたとき，ヒトの健康を害するおそれがあると判断されたもの）の第 1 号として指定をうけ，一部の密閉系で使用が認められているだけで，使用，廃棄が厳しく規制された．しかしながら，この間に世界で生産された PCB の総量は約 100 万トン（日本では約 5 万 8 千トン）といわれており，今後とも長期にわたる汚染が予想される（文献 1）．

PCB の生体に及ぼす影響については，毒性学や生化学の立場から数多くの知見が集積されており，それらの概略を次に記述する．

i）PCB 製品の毒性：PCB 製品のラットにおける急性毒性値（LD_{50}）は，**表 I** に示すように 4～11.3 g/kg である．塩素数の少ないもののほうが急性毒性は強いが，逆に，慢性毒性は塩素数の多いものほど生体内代謝を受けにくく，体内に残留する傾向が強いことから高い傾向にある．したがって，生体に蓄積している PCB は，摂取されたときの PCB に比べ，塩素数の多い PCB 組成になっている．

慢性毒性としては，肝の肥大や機能障害が知られている．肝ミクロゾームにおける薬物代謝酵素誘導能の活性化は極めて顕著であるので，それに伴いステロイドホルモンの分解促進が起こりバランスが乱れる．PCB の発がん性についてはかなり否定的であったが，大量投与によって発がんしたという報告がマウスを用いた実験で知られている．PCB には免疫抑制力がある．また，マウスを用いて PCB の次世代に及ぼす影響を調べたものがある．母親体内に蓄積した PCB が子に及ぼす影響は，母乳経由で移行する多量の PCB によるものと，胎盤経由で移行する微量の PCB によるものとに分けることができ，前者では肝薬物代謝酵素誘導能の増加，免疫機能の軽度の低下を引き起こす．一方，後者では胎仔期に生体内に取り込まれた微量の PCB により，抗体生産性能が著明に低下し，この原因は，T 細胞の helper 活性の低下によることが明らかにされた（文献 1～4）．

ii）蓄積性：一般に PCB の塩素数が増加すれば代謝されにくく，蓄積性が高いことが知られているが，塩素数以外に PCB の塩素置換位置（化学構造）と蓄積性に一定の関連がある．すなわち，3,3′,4,4′-TCB，2,2′,3,3′-TCB，2,2′,5,5′-TCB，および 2,2′,6,6′-TCB などはベンゼン環上の隣接水素原子が 2 または 3 個あるので，おそらく areneoxide が形成されやすく，代謝が速やかに行われると考えられ，したがって，これらの構造

表 I　ラットにおけるアロクロールの LD_{50}

アロクロール	塩素含有率（%）	LD_{50}（mg/kg）
1221	21	4000
1232	32	4500
1242	42	8700
1248	48	11000
1260	60	10000
1262	62	11300

を持つ PCB の蓄積性は低い．これに対して，3,3′,4,4′,5,5′-HxCB，3,3′,5,5′-TCB および 2,2′,4,4′,6,6′-HxCB はベンゼン環上の水素原子が隣接しないので，代謝を受けにくく，したがって高い蓄積性を示す．また，2,2′,4,4′-TCB と 2,2′,3,3′,4,4′-HxCB はベンゼン環上の隣接水素原子が 2 個あるにもかかわらず，相対するベンゼン環上の 2 位（オルト；ortho 位）の塩素原子による立体障害のため中間的な挙動をとる（文献 5）．

iii）薬物代謝酵素誘導と毒性：PCB は置換塩素の位置や数によって AHH（arylhydrocarbonhydrogenase）誘導活性能は大きく異なる．オルト位（**図 I** の 2,2′,6 および 6′位）に置換塩素を持たず，扁平構造を有する non-ortho coplanar PCB（ノンオルトコプラナー PCB）異性体の 3,3′,4,4′-tetrachlorobiphenyl（3,3′,4,4′-TCB），3,3′,4,4′,5-pentachlorobiphenyl（3,3′,4,4′,5-PeCB）および 3,3′,4,4′,5,5′-hexachlorobiphenyl（3,3′,4,4′,5,5′-HxCB）は強い AHH および 7-etoxyresorufin O-deethylase（EROD）誘導活性を示し，特に，3,3′,4,4′,5-PeCB は，PCDD 異性体の中，最も強い毒性を示す 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin（2,3,7,8-TCDD）に対して 0.015～0.3 の相対酵素誘導能を有する．

このような強毒性のノンオルトコプラナー PCB および比較的強い毒性を示すオルト位に 1 個の置換塩素を持ち，扁平構造を有する mono-ortho coplanar PCB（モノオルトコプラナー PCB）異性体の 2,3′,4,4′,5-PeCB，2,3,3′,4,4′-PeCB，2,3,3′,4′4′,5-HxCB および 2,3,3′,4,4′,5,5′-HpCB などはカネクロールやアロクロールなどの PCB 製品中に存在することが明らかにされている．また，油症患者，ヒト，イルカ，クジラ，イヌ，ネコなどの生体中に残留することが報告されている（文献 6～10）．

さらに，AHH 誘導能に換算した場合，これらのコプラナー型 PCB 異性体は，現在，環境汚染上注目されている強毒性の polychlorodibenzo-*p*-dioxin（PCDD）あるいは，polychlorodibenzofuran（PCDF）よりも強い生体影響を及ぼしている可能性も指摘されている（文献 7，11，12）．したがって，最近においては，PCDD や PCDF よりもコプラナー PCB 異性体の生体内蓄積が問題視される傾向にある．また，カネミ油症においても，PCDF が主たる発症因子だとされていたが，最近になって，コプラナー型 PCB も油症発現に大きく関与していたことも明らかにされている（文献 10）．

iv）代謝産物：生体内に取り込まれた PCB は，肝ミクロゾームに存在する薬物代謝酵素により酸化を受け，水酸化体，ジヒドロジオール体が形成されるが，塩素置換数やその位置により代謝速度などが異なる（**図 II**）．すなわち，低塩素化（四塩素化）PCB は，ほとんどすべてモノフェノール体に代謝されるが，一部はジフェノール体も生成される．一方，五および六塩素化 PCB のあるものは，モノフェノール体に酸化されるが，その速度は遅く，七塩素化以上の高塩素化 PCB は，ほとんど代謝されない．

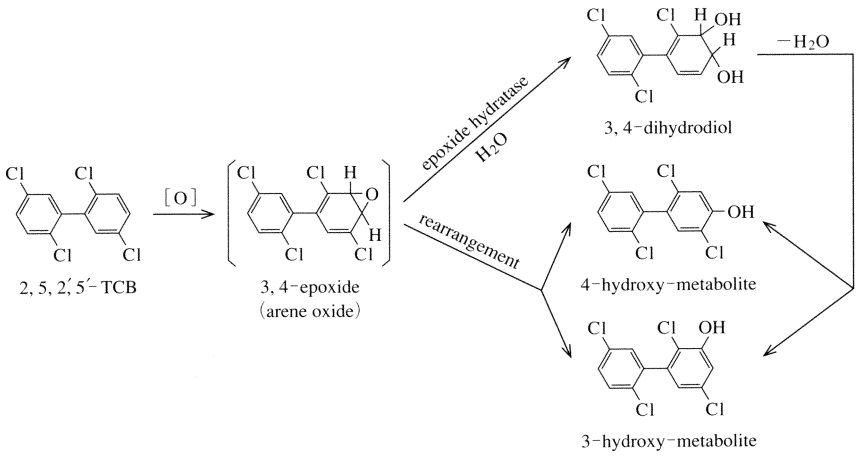


図 II　ウサギにおける 2,5,2′,5′-TCB の代謝様式

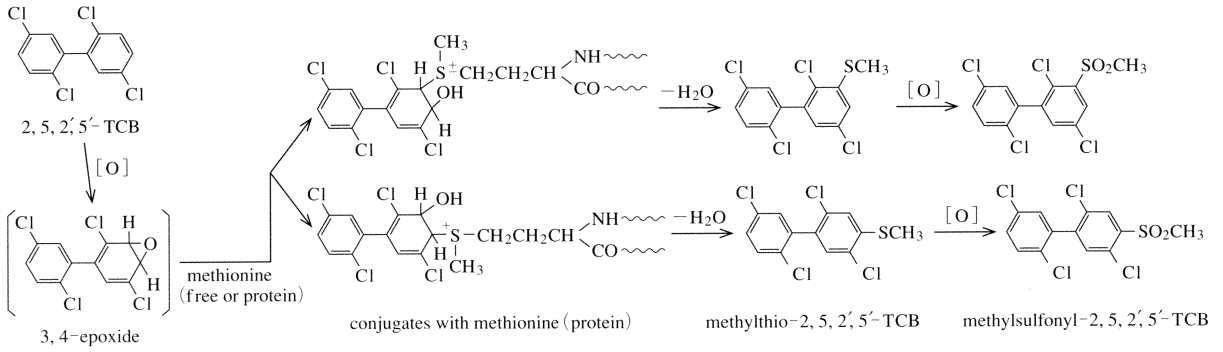


図 III　ウサギにおける 2,5,2′,5′-TCB のメチルスルホン体生成機構

フェノール性代謝物の毒性を調べたものとしては，2,3′,4,4′-TCB とその代謝物の 5-ヒドロキシ体の毒性比較があるだけである．母化合物および代謝物の LD_{50} はそれぞれ 2.15 および 0.43 g/kg で代謝産物のほうが母化合物より約 5 倍も高い急性毒性を有することが明らかになった(文献 13，14)．

一方，水酸化反応と異なる合硫黄代謝産物が 2,2′,5,5′-TCB 投与マウスの糞中から見いだされた．それは，3-および 4-メチルチオ体とそれらの酸化体である 3-および 4-メチルスルホン体である(**図 III**)．また，KC-400 を投与した実験でも 3〜5 塩素化体までの数種の PCB 異性体に対応する代謝産物の生成が見いだされた．他方，アザラシの体脂肪中や，母乳，人体脂肪，魚，カラスの脂肪などからもこれら代謝産物が検出されている．ヒトの母乳，大網，皮下脂肪中のメチルスルホン体濃度は PCB 濃度の約 1/10〜1/20 程度で，カラスの脂肪は 1/100〜1/150 程度である．このことは，哺乳動物に比べて鳥類の代謝能が低いことを示唆するものである．メチルスルホン体はほとんど毒性を示さない(文献 15，16)．

v) PCB 製品中の不純物：PCB 製品中には不純物として強毒性の PCDF が含まれている．さらに，最近，油症原因油中には PCDF(約 2 ppm)以外に PCDD が微量（PCDF の約 1/10 程度)含まれていることが明らかになった．PCDF の毒性は，J. G.Vos らが 3 種類の PCB 製品の毒性を比較し，アロクロール 1260 よりもクロフェン A 60 やフェノクロール DP 6 のほうが強い毒性を示すことを明らかにし，この理由として，PCB 製

表 II　PCB 製品中の PCDF 濃度

PCB		μg/g
アロクロール	1248	2.0
	1254	1.7
	1260	1.0
	1016	n.d
クロフェン	A-60	8.6
フェノクロール	DP-6	13.6
カネクロール	300	1〜1.5
	400	17〜18
	500	2.5〜4
	600	3〜5

表 III　食品中の PCB の暫定的規制値（単位：ppm）

食品中	規制値
遠洋沖合魚介類（可食部）	0.5
内海内湾（内水面を含む）魚介類（可食部）	3
牛乳（全乳中）	0.1
乳製品（全量中）	1
育児用粉乳（全量中）	0.2
肉類（全量中）	0.5
卵類（全量中）	0.2
容器包装	5

表 IV　大阪在住者初産婦母乳中 PCB 濃度および一般成人の食事経由の PCB 1 日摂取量

調査年度	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	
母乳（μg/fat）	1.24	1.21	1.1	1.05	1.04	0.9		1.13	0.88	0.73	
食事からの摂取量（μg/day）	3.3	3.21	1.47	2.16	1.12	1.3	−	−	4.31	2	
	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
母乳（μg/fat）	0.62	0.54	0.52	0.43	0.37	0.34	0.28	0.30	0.31	0.34	0.26
食事からの摂取量（μg/day）	1.56	1	1.23	1.324	2.68	2.15	1.501	0.254	0.55	0.49	0.24

品中に不純物として混在する PCDF 量に起因することを指摘したことに始まる(**表 II**).

PCB は有機塩素系化合物の中でも特に安定で，非常に分解消失しにくいため，食物連鎖を通じて濃縮され，その最上位に位置するヒトを高濃度に汚染する．日本では，1971 年の魚介類汚染の発見に続いて，1972 年の初めに高濃度母乳汚染が発見された．当時カネミ油症の原因物質が PCB であると思われていたことから，食品の PCB 汚染が深刻化し，1972 年に厚生省の局長通知として**表 III** に示すような暫定的規制値が発表された．これらの値は，ヒトの暫定的摂取許容量を 5 μg/kg/日とし，これにその時点までに得られた調査結果による食品の PCB 汚染の実態を勘案して定められたものである．

PCB の食品中濃度と食事からの 1 日摂取量：大阪府では，1977 年以来，大阪在住成人の平均的食事からの PCB 1 日摂取量を測定している（文献 17）．その結果，調査を開始した 1977 年ころは成人一人あたり約 3 μg の PCB を 1 日に摂取していたと推定される．その後，1997 年までの経年変化を**表 IV** に示した．

約 20 年の間増減を繰り返し，明らかな減少傾向はみられなかったが，最近 5 年間では，約 0.2～0.5 μg 程度に減少してきた．次に，食品群ごとのその内訳を解析すると，10 群（魚介類）が全体の約 76 %，11 群（食肉・玉子）が約 16 %，12 群（牛乳・乳製品）が約 3 % を占め，その他の群が残り約 5 % であった．動物性食品の 10～12 群以外の群ではほとんど PCB は検出されなかった．

次に，今回得られた値を外国の値（文献 18）と比較した．また合わせてそれらの値を 1 日摂取許容量（ADI, acceptable daily intake）（文献 19）と比較した．その結果を**表 V** に示す．

PCB の 0.55 μg は，この**表 V** での最高値であるフィンランド（1986 年）の 14 μg，あるいはそれ以外の先進国のドイツ（1989 年当時）の 4.1 μg およびアメリカ（1989 年）の 1.6 μg よりも少ない値であった．日本（大阪）の 1989 年の値が 1.23 μg であり，日本は，アメリカやドイツと同程度かまたはそれ以下，フィンランドに比べて明らかに低いことが示唆される．いずれにしても日本の厚生省が 1972 年に定めた ADI（5 μg/kg 体重）（文献 19）と比べて十分に低い値であった．

食品中の PCB 濃度は，上記の 1 日摂取量調査からも推測できるように，最近ではかなり低くなってきている．平成 6 年度に実施した大阪府の検査結果（文献 20）では，可食部全量中濃度で，牛肉，豚肉，鶏肉，合鴨肉（計 10 検体）ではいずれも ND（定量限界，1 ppb 未満），調整粉乳（8 検体）もすべて ND，バター（3 検体）では，1～3 ppb，チーズ（7 検体）では ND～3 ppb，魚介類（12 検体）では ND～15 ppb となっている．

さらに，1976～1994 年の魚介類（可食部）に含まれる PCB の残留実態（文献 21）によると，19 年間に大阪府内で販売されていた魚介類 36 種類，236 検体の PCB 濃度は，ND（1 ppb 未満）から最高 225 ppb（国産ハマチ，1980 年）までの間にあった．1972 年に厚生省により定められた食品の PCB の暫定的規制値は，遠洋沖合魚介類（可食部）が 500 ppb であり，内海内湾魚介類（可食部）が 3000 ppb である（文献 19）．

表 V　PCB の食事からの 1 日摂取量：国別比較（単位：μg/ヒト/day）[#1]

国名（論文）	（μg/ヒト/day）[#1]
ベトナム（Kannan, 1992）	3.70
タイ（Tanabe, 1991）	1.50
インド（Kannan, 1992）	0.86
アメリカ（FDA, 1989）	1.60
ドイツ（Georgii, 1989）	4.10
フィンランド（Moilanen, 1986）	14.00
日本（Kuwabara, 1995）	0.55
ADI（60 kg/b.w.）（FAO/WHO, 1993）	300.00[#2]

[#1]：Kannan, K *et al*.（1992）：Arch. Environm. Contam. Toxicol., 22, 367～374（1992）を引用．（ただし，日本のデータは加筆し，FAO/WHO/ADI は最新のものに改めた）．
[#2]：日本・厚生省（1972）．

1977 年～1997 年の母乳脂肪中 PCB および Co-PCB 濃度の経年変化：大阪府在住者の母乳を 1972 年度から 1997 年度まで測定したデータがある(**表 IV**，文献 22)．

PCB は，1977 年に 1. 24 ppm であった濃度が，20 年後の 1997 年には 0.26 ppm と，21 % に減少していた．一方，前述した食事経由の PCB の 1 日摂取量（文献 17）では，同時期に 7.3 %（3.30 → 0.24 μg）に減少していた．PCB などの 1 日摂取量調査では，検体数が少ないので正確な減少割合は把握しにくいが，食品中の PCB 濃度が減少してきたことにより，PCB の 1 日摂取量が減少し，ひいては母乳中の PCB 濃度も減少してきたものと考えられる．その減少割合は，食事経由の PCB の 1 日摂取量のほうが大きく，ある程度のタイムラグを持って，母乳中 PCB 濃度へ反映してくるものと推察された．

カネミ油症：1968年に，西日本一帯に発生した油症が熱媒体として使用されていたカネクロール400（KC-400）を多量に混入したライス油（原因油）の摂取により起こったことはよく知られている．当時，油症はPCB（KC-400）そのものの摂取による人体中毒と結論されたため，主として市販のPCB製品(KC-400）を用いて，油症発症機序の解明がなされた．しかし，これらの実験は油症を解明するまでには至らなかった．その後，油症原因油には，PCBとともにPCQやPCDFが存在することや，油症患者の臨床症状，患者体内に残留するPCB組成などが，PCB単独汚染である職業的PCB暴露者や一般健常者と異なること，さらに，原因油に含まれるPCB組成はKC-400と異なることなどから，油症原因物質の再検討が行われた．その結果，摂取PCB組成が異なれば体内蓄積量および蓄積PCB組成が大きく異なることや，油症患者の症状と密接に相関する患者体内残留PCBの特徴的な組成は，原因油中に含まれるPCDFにより発現することが明らかになった．

油症原因油中に含まれるPCB，polychlorinated Quaterphenyl（PCQ），PCDFのラットにおける毒性はPCDF＞PCB＞PCQの順であった（文献23）．特に，PCDFでは，PCBの1/100量であるにもかかわらず，体重抑制や，強い胸腺萎縮，免疫機能抑制が観察された．一方サルを用いた同様の実験では，ラットと同じ症状がみられた．さらに，サルにおいては，油症特有の皮膚症状やマイボーム腺の異常が認められた(文献24)．以上の結果から，油症の主原因物質は，原因油中に含まれるPCDFであることが明らかになった．

従来から，PCBの定量は，主としてパックドカラムを用いたピークパターン法（文献25，26）や係数法（文献27）を用いて行われている．しかし，これらはいずれも総PCB量は算出できるが，個々の異性体の正確な分別定量は不可能である．前述したように，AHHおよびEROD誘導能，急性毒性，免疫毒性，変異原性などの研究成果を基にしてコプラナー型PCB異性体の2,3,7,8-TCDD毒性等価係数（TEF）が提案され（**表VI**），このTEFを用いて毒性評価が行われている．したがって，従来行われてきた総残留濃度だけからPCB汚染をとらえるのではなく，個々のPCB異性体残留濃度を明らかにするとともに，それに基づいた汚染PCBの毒性評価を行うことが重要である．

本法は，上記の観点に基づいて開発されたものであり，キャピラリーカラムを装着した電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ(ECD-GC)を用いたPCB異性体の分別定量法である．最近，209種類（全種類）のPCB異性体標準品〔Accu Standard Inc.（C-SET-100）から市販されている〕を用いて分析する方法が報告されている(文献28)が，多額の費用が必要なことから，本試験法では従来法と同様に，極めて多くのPCB異性体を含む安価なカネクロール製品混合物を標準品として採用している．本法ではこの標準品をガスクロマトグラム上78のピークに分別でき，しかも，それぞれのピーク成分の異性体構造も判定可能である．また，本法とGC/MS分析を併用することにより，より正確な異性体分析ができる．

ECD検出器に対するPCBの感度は，同一塩素数でも異性体間でかなり相違する．そのために，CB_0(%)(PCB混合標準溶液の成分含有率）の**表VII**から各ピークのECD相対感度（K）を求めておき，これと試料から得られたクロマトグラムの各ピーク高(H_2 mm)を比較して，各ピーク濃度を算出し，それらの総和を総PCB濃度とする方法である．

一方，本法と同じ標準混合品を用いて，OV-101キャピラリーカラム装着GC-MSによりPCB数値化法も開発されている(文献29)．また，ノンオルトコプラナー型PCBは他のPCB異性体に比べて，生体残留濃度がかなり低いために，ノンオルトコプラナー型PCBのみを分別定量する方法も開発されている(文献6～8)．

表VI 毒性評価を行うコプラナーPCBs異性体と毒性等価係数(TEF)

コプラナーPCBs	TEF WHO（1997）
non-ortho	
3,3′,4,4′-TCB	0.0001
3,4,4′,5-TCB	0.0001
3,3′,4,4′5-PeCB	0.1
3,3′,4,4′,5,5′-HxCB	0.01
mono-ortho	
2,3,3′,4,4′-PeCB	0.0001
2,3,4,4′,5-PeCB	0.0005
2,3′,4,4′,5-PeCB	0.0001
2′,3,4,4′,5-PeCB	0.0001
2,3,3′,4,4′,5-HxCB	0.0005
2,3,3′,4,4′,5′-HxCB	0.0005
2,3′,4,4′,5,5′-HxCB	0.00001
2,3,3′,4,4′5,5′-HpCB	0.0001

文　献

1) Jensen, S.：New Scientist, 32, 612（1966）
2) Kimbfough, R.D. *et al.*：Natl. Cancer lnst., 55, 1453（1975）
3) Reggiani, G.：Pergamon Series on Environmental Science, 5, 463（1980）
4) Takagi, Y. *et al.*：Arch. Environ. Contam. Toxicol., 16, 375（1987）
5) Hori, S. *et al.*：J. Food Hyg. Soc. Japan, 23, 167(1982)
6) Kannan, N. *et al.*：Arch. Environ. Health, 43, 11（1987）
7) Kannan, N. *et al.*：Arch. Environ. Contam. Toxicol., 18, 850（1989）
8) Kashimoto, T. *et al.*：Chemosphere, 19, 921（1989）
9) Hamberg, A. *et al.*：Chemosphere, 20, 1161（1990）
10) Takayama, K. *et al.*：Chimosphere, 22, 537（1991）
11) Poland, A. *et al.*：Ann. N. Y. Acad. Sci, 320, 214（1979）
12) Safe, S. *et al.*：Short Paper of Dioxin'90, 3, 55(1990)
13) Garder, A. M. *et al.*：Biochem. Biophys. Res. Commun., 55, 1377（1973）
14) Yamamoto, H. *et al.*：Chem. Pharm. Bul.l, 21, 2237（1973）
15) Yoshida, S. *et al.*：食衛誌, 18, 387（1977）
16) Mio, T. *et al.*：Chem. Pharm. Bull., 24, 1958（1976）
17) 桑原克義ほか：食衛誌, 38, 286（1997）
18) Kannan, K. *et al.*：Arch. Environ. Contam. Toxicol., 22, 367（1992）
19) 食品中のPCBの暫定的規制値，農薬の一日摂取許容量（ADI，1993）（FAO/WHO合同残留農薬部会設定）：食衛誌-食品・食品添加物等規格基準(抄)，35，105(1994)
20) 松本比佐志ら：平成6年度大阪府立公衛研年報（1995）
21) 桑原克義ら：大阪府立公衛研所報食品衛生編，26，45（1995）
22) 小西良昌ら：大阪府立公衛研所報，36，87（1998）
23) Hori, S. *et al.*：Eisei Kagaku, 32, 13（1986）
24) Hori, S. *et al.*：Toxicology, 24, 123（1982）

表 VII　図 2.4.2-3 に示される PCB 混合標準物（KC-300，KC-400，KC-500 および KC-600 の等量混合物）のピーク成分とその CB_0（%）

ピーク番号	塩素数*	IUPAC 番号**	CB_0（%）***	構造****
1	2	10,4	0.46	2,6-,2,2′-
2	2	7,9	0.06	2,4-,2,5-
3	2	6	0.22	2,3′-
4	2	8,5	1.56	2,4′-,2,3-
5	3	19	0.25	2,2′,6-
6	3/2/3	18/15/17	4.45	2,2′,5-/4,4′-/2,2′,4-
7	3	24,27	0.21	2,3,6-,2,3′,6-
8	3	16,32	1.67	2,2′,3-,2,4′,6-
9	3	26	0.53	2,3′,5-
10	3	25	0.19	2,3′,4-
11	3	31,28	7.58	2,4′,5-2,4′,4-
12	3	33,20	2.22	2′,3,4,-,2,3,3′-
13	4/4	53/51	0.51	2,2′,5,6′-/2,2′,4,6′-
14	3/4	22/45	1.67	2,3,4′-/2,2′,3,6-
15	4	46	0.15	2,2′,3,6′-
16	4	52	3.31	2,2′,5,5′-
17	4/4	49/47,75,48	1.71	2,2′,4,5′-/2,2′,4,4′-,2,4,4′,6-,2,2′,4,5-
18	4/4	65/62	1.35	2,3,5,6-/2,3,4,6-
19	4	44	2.04	2,2′,3,5′-
20	3/4	37/59,42	1.30	3,4,4′-/2,3,3′,6-,2,2′,3,4-
21	4	72,71,41,64	2.56	2,3′,5,5′-,2,3′,4′,6-,2,2′,3,4-,2,3,4′,6-
22	5	96	0.04	2,2′,3,6,6′-
23	4	40	0.29	2,2′,3,3′-
24	4	67	0.04	2,3′,4,5-
25	4	63	0.08	2,3,4′,5-
26	4	61.74	1.44	2,3,4,5-,2,4,4′,5-
27	4	70,76	3.53	2,3′,4′,5-,2′,3,4,5-
28	4/5/4/5	66/102,93/80/88	5.27	2,3′,4,4′-/2,2′,4,5,6′-,2,2′,3,5,6-/3,3′,5,5′-/2,2′,3,4,6-
29	5	91	0.36	2,2′,3,4′,6-
30	4	56,60	1.98	2,3,3′,4′-,2,3,4,4′-
31	5/5/5	92/84/89	1.19	2,2′,3,5,5′-/2,2′,3,3′,6-/2,2′,3,4,6′
32	5	90,101	3.60	2,2′,3,4′,5-,2,2′,4,5,5′-
33	5	99	1.21	2,2′,4,4′,5-
34	5	119	0.04	2,3′,4,4′,6-
35	5	83	0.08	2,2′,3,3′,5-
36	5	97,86	0.84	2,2′,3′,4,5-,2,2′,3,4,5-
37	5/5	125,117/115,87	1.43	2′,3,4,5,6′-,2,3,4′,5,6-/2,3,4,4′,6-,2,2′3,4,5′-
38	5	85	0.46	2,2′,3,4,4′-
39	6	136	0.73	2,2′,3,3′,6,6′
40	5	110	3.85	2,3,3′,4′,6-
41	5	82	0.30	2,2′,3,3′,4-
42	6	151	1.02	2,2′,3,5,5′,6-
43	6/5	135,144/124	0.70	2,2′,3,3′,5,6′-,2,2′,3,4,5,6-/2′,3,4,5,5′-
44	6/5	147/108,107	0.21	2,2′,3,4′,5,6-/2,3,3′,4,5′-,2,3,3′,4′,5-
45	6/5	149/118	6.69	2,2′,3,4′,5′,6-/2,3′,4,4′,5-
46	6/5	134/114	0.18	2,2′,3,3′,5,6-/2,3,4,4′,5-
47	6/5	131/122	0.11	2,2′,3,3′,4,6-/2′,3,3′4,5-
48	6	146	0.46	2,2′,3,4′,5,5′-
49	4	77	0.15	3,3′,4,4′-
50	6/5	132,153/105	6.91	2,2′,3,3′,4,6′,-2,2′,4,4′,5,5′-/2,3,3,4′-
51	6/7	141/179	1.96	2,2′,3,4,5,5′-/2,2′,3,3′,5,6,6′-
52	6	130	0.13	2,2′,3,3′,4,5′-
53	7/6	176/137	0.43	2,2′,3,3′,4,6,6′-/2,2′,3,4,4′,5-
54	6	138	4.10	2,2′,3,4,4′,5′-
55	6	158	0.48	2,3,3′,4,4′,6-
56	6/7	129/178	0.38	2,2′,3,3′,4,5-/2,2′,3,3′,5,5′,6-
57	7	187	2.11	2,2′,3,4′,5,5′,6′-
58	7	183	0.97	2,2′,3,4,4′,5′,6-
59	6	128	0.46	2,2′,3,3′,4,4′-
60	6	167	0.14	2,3′,4,4′,5,5′-
61	7	185	0.17	2,2′,3,4,5,5′,6-
62	7	174	1.48	2,2′,3,3′,4,5,6′-

表 VII　図 2.4.2-3 に示される PCB 混合標準物（KC-300，KC-400，KC-500 および KC-600 の等量混合物）のピーク成分とその CB_0（%）（続き）

ピーク番号	塩素数*	IUPAC 番号**	CB_0（%）***	構造****
63	7	177	0.83	2,2′,3,3′,4′,5,6-
64	7/8/6	171/202/156	0.85	2,2′,3,3′,4,4′,6-/2,2′,3,3′,5,5′,6,6′-/2,3,3′,4,4′,5-
65	8	200	0.08	2,2′,3,3′,4,5′,6,6′-
66	7	172	0.15	2,2′,3,3′,4,5,5′-
67	7	180	3.61	2,2′,3,4,4′,5,5′-
68	7	193	0.15	2,3,3′,4′,5,5′,6-
69	8	199	0.08	2,2′,3,3′,4,5,6,6′-
70	7	170,190	1.44	2,2′,3,3′,4,4′,5-,2,3,3′,4,4′,5,6-
71	8	198	0.04	2,2′,3,3′,4,5,5′,6-
72	8	201	0.67	2,2′,3,3′,4′,5,5′,6-
73	8	196,203	0.68	2,2′,3,3′,4,4′,5′,6-,2,2′,3,4,4′,5,5′,6-
74	9/8	208/195	0.41	2,2′,3,3′,4,5,5′,6,6′-/2,2′,3,3′,4,4′,5,6-
75	9	207	0.03	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6′-
76	8	194	0.82	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′-
77	8	205	0.05	2,3,3′,4,4′,5,5′,6′-
78	9	206	0.17	2,2′,3,3′,4,4′,5,5′,6-

*：ピーク 20 の 3/4 は，GC/MS 分析の結果，不完全な分離であるが，2 成分が認められ，保持時間的に三塩化，四塩化 PCB の順に存在していることを示している．その構成異性体は四塩化物が IUPAC 番号 37，四塩化物が 59 および 42（59 は 42 よりも若干保持時間が短い）の混合物である．**：IUPAC（International Union of Pure and Applied Chemistry）の規則に従って，系統的に付けられた PCB 異性体の番号で，文献 1 に詳細に記載されている．***：PCB 混合標準物質の各 PCB ピーク成分の重量化（%）．****：IUPAC 番号の順序に従って相当して記載されている．

注）ピーク 22 および 49 は感度が低いため，ECD/GC クロマトグラムでピークとして認められない．

25）厚生省環境衛生局 PCB 分析研究班：分析方法に関する研究（1972）
26）樫本　隆：食品衛生研究，22，747（1972）
27）鵜川昌弘ら：食衛誌，14，415（1973）
28）Matsumura, T. *et al.*：Organohalogen Compounds, 35, 141（1999）
29）Tanabe, S. *et al.*：Environ. Poll., 47, 41（1987）

(1) ガスクロマトグラフィー（係数法）による定性および定量[1)]

〔試　薬〕

① *n*-ヘキサン，アセトン，エタノール，ジクロロメタン，メタノール，ジエチルエーテルおよび石油エーテル：残留農薬試験用．

② 無水硫酸ナトリウム：残留 PCB 試験用．

③ *n*-デカン：試薬特級を硫酸洗浄後，蒸留精製したもの．

④ *n*-ヘキサン洗浄水：蒸留水を *n*-ヘキサンで十分洗浄したもの．

⑤ 1 mol/*l* KOH 含有エタノール溶液：KOH 1 mol　重量を水 100 m*l* で溶解したのち，エタノールを加え 1 *l* に調製したもの．

⑥ フロリジル[2)]：60～120 mesh のフロリジルを，130 ℃で一夜活性化したもの．フロリジルカラム：内径 1.0 cm，長さ 30 cm の活栓付きガラス製クロマト管にフロリジル 10 g を *n*-ヘキサンによる湿式法で充てんし，さらに無水硫酸ナトリウム 5 g を積層する．

⑦ PCB 混合標準溶液[3)]：塩素含量のそれぞれ定まっている PCB 標準品（KC-300，KC-400，KC-500，KC-600）を 100 mg ずつ別々の容器にはかりとり，*n*-ヘキサンに溶かして 100.0 m*l* とする．次いでこれらの溶液 2.5 m*l* ずつを混合し，*n*-ヘキサンを加えて 100.0 m*l* とする．この液 1.0 m*l* を *n*-ヘキサンで 100 倍に希釈し，これを PCB 混合標準溶液とする．本液は PCB 混合標準物 1 μg/m*l* を含む．

〔装置〕① ガスクロマトグラフ：電子捕獲型検出器付き（ECD-GC）

〔試験溶液の調製〕

① 牛乳　i）脂肪抽出：牛乳 100 g（粉乳および濃縮乳の場合は蒸留水で牛乳程度に希釈する）を分液漏斗にとり，シュウ酸ナトリウムあるいはシュウ酸カリウム 1 g を加え，溶解後，エタノールあるいはメタノール 100 m*l* を加え，よく混合する．次いでジエチルエーテル 50 m*l* を加え，1 分間激しく振とうする．石油エーテル 50 m*l* をさらに加え，1 分間激しく振とうする．有機溶媒層を分離し，水層をさらにジエチルエーテル・石油エーテル（1：1）混液 50 m*l* ずつで 2 回抽出する．全抽出液をあらかじめ 2% NaCl 溶液 500 m*l* を入れた分液漏斗に移し，回転させるようにゆるやかに[4)]揺り動かしたのち，しばらく放置する．水層を除き，有機溶媒層はさらに蒸留水 100 m*l* ずつで 2 回洗い，無水硫酸ナトリウムを加え脱水したのち，グデルナ・ダニッシュ（K・D）型濃縮器[5)]に移して有機溶媒を留去し，脂肪を得る[6)]（文献 1）．

ii）アルカリ分解[7)]：得られた脂肪 3.0 g を精ひょうし，200 m*l* のナス型フラスコにとり，1 mol/*l* KOH 含有エタノール溶液 50 m*l* を加え，環流冷却器を付け，沸騰水浴上で 1 時間アルカリ分解したのち約 50 ℃ まで冷却す

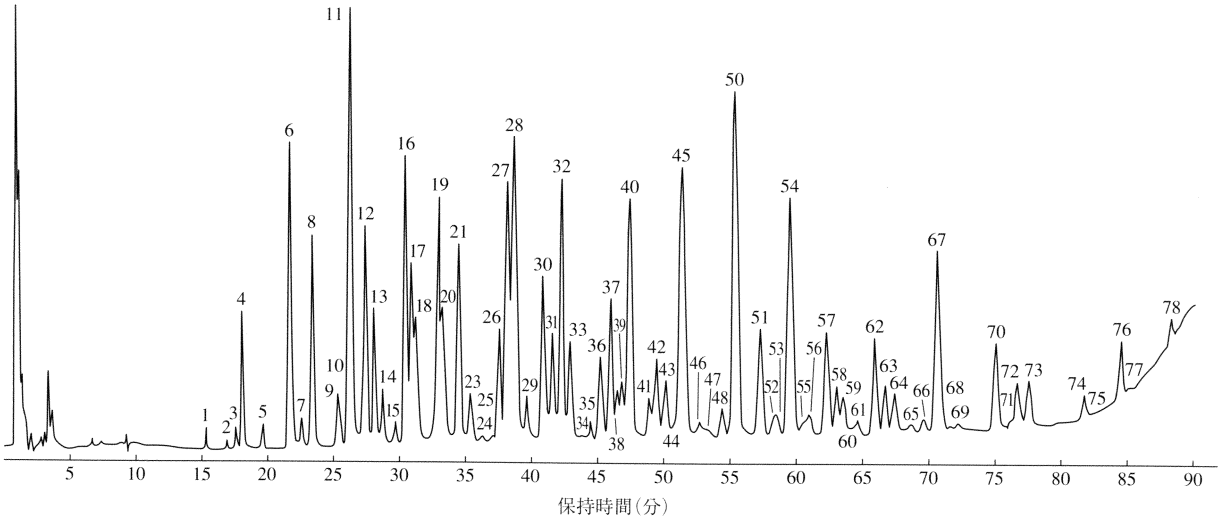


図 2.4.2-3　PCB 混合標準溶液（KC-300，KC-400，KC-500 および KC-600 の等量混合物）の ECD-GC ガスクロマトグラム

カラム：スペルコ社 SPB-5 ヒューズド・シリカキャピラリーカラム（0.32 mm×30 m，膜点 0.25 μm，キャリヤーガス：He，1 m*l*/min，温度：カラム 60℃(1 min)，60～140℃(10℃/min)，140～210℃(1℃/min)，210～260℃(3℃/min)，注入口温度：250℃，検出器温度：280℃，注入量：2 μ*l*，検出器：^{63}Ni-ECD，PCB 混合標準物：1 μg/m*l*.

る．これに *n*-ヘキサン 50 m*l* を加え，よく混和したのち，室温まで放冷する．

これを分液漏斗に移し，ヘキサン洗浄水 50 m*l* を加え，10 分間激しく振とうする．水層はさらに *n*-ヘキサン 50 m*l* で 2 回同様に抽出する[8]．*n*-ヘキサン層を合わせ，ヘキサン洗浄水 70 m*l* で 2 回洗浄したのち，無水硫酸ナトリウムで脱水し約 5 m*l* に濃縮する．

② 魚介類および肉類　i）アルカリ分解[7]：可食部試料 20 g に 1 mol/*l* KOH 含有エタノール溶液 50 m*l* を加え，環流冷却器を付け，沸騰水浴上で 1 時間アルカリ分解したのち約 50℃ まで冷却する．これに *n*-ヘキサン 50 m*l* を加え，よく混和したのち，室温まで放冷する．

これを分液漏斗に移し，ヘキサン洗浄水 50 m*l* を加え，10 分間激しく振とうする．水層はさらに *n*-ヘキサン 50 m*l* で 2 回同様に抽出する[8]．*n*-ヘキサン層を合わせ，ヘキサン洗浄水 70 m*l* で 2 回洗浄したのち，無水硫酸ナトリウムで脱水し約 5 m*l* に濃縮する．

③ フロリジルカラムクロマトグラフィー[2]：フロリジルカラムをヘキサン約 50 m*l* で洗い，滴下速度を毎分 2.5 m*l* になるように適宜調節する．

上記抽出濃縮液をカラムに静かに注ぎ入れ，容器をヘキサン 2 m*l* ずつで 2 回洗い，各洗液を加える[9]．カラム壁を少量のヘキサンで洗ったのち，液面がカラム上端まで下がったとき，*n*-ヘキサン 3 m*l* をカラムに流入する．次に，*n*-ヘキサン 100 m*l* の入った滴下分液漏斗をクロマト管に装着し PCB を溶出させる．この溶出液を 5 m*l* に濃縮する．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィーの条件

カラム[10]：ヒューズドシリカキャピラリーカラム（0.25～0.32 mm i.d.×30 m，膜厚 0.17～0.25 μm，液相 5% diphenylpolysiloxane + 95% dimethylpolysiloxane）

温　度：60℃(1 min)，60～140℃(10℃/min，昇温)，140～210℃（1℃/min，昇温），210～260℃(3℃/min，昇温)

注入口温度：250℃

検出器温度：290℃

注入方法：スプリットレス方式（スプリット保持時間：1.5 min）

キャリヤーガスおよび流量：He，1 m*l*/min

定量：PCB 混合標準溶液[11]の 2 μ*l*[12]をガスクロマトグラフィーに注入し[13]，得られたクロマトグラムのパターンから**図 2.4.2-3** のクロマトグラムに従ってピーク番号ごとにピーク高（H_1 mm）を読みとる．

上記操作で得た試験溶液の 2 μ*l*[14]を PCB 混合標準溶液と同一条件でガスクロマトグラフに注入し，ピーク番号ごとにピーク高（H_2 mm）を読みとる．

〔測定値の算出〕 ① 計算に当たっては，**表 2.4.2-1** の CB_0 (%)[15]の値を用いる．

② PCB の混合標準溶液のクロマトグラムから得られたピーク高（H_1 mm）から，*K* 値[16]をピーク番号ごとに次式で算出する．

$$K = \frac{CB_0}{H_1}$$

③ 試験溶液のクロマトグラムから得られた各ピーク高（H_2 mm）から *CB* をピーク番号ごとに次式で算出する．

$$CB = K \times H_2$$

④ 試料中の各 PCB ピーク濃度（*CCB*）および総 PCB 濃度（*TCCB*）は次式によって算出する[17]．

$$CCB\ (\text{ng/g}) = S \times \frac{CB}{100.00} \times \frac{U}{V} \times 1000$$

表 2.4.2-1 PCB 試験成績表

ピーク番号[a]	CB_0(%)[b]	PCB 混合標準溶液		ヒト脂肪組織		
		H_1(mm)[c]	K[d]	H_2(mm)[c]	CB[e]	CCB (ng/g)
1	0.46	3.50	0.133			
2	0.06	1.50	0.039			
3	0.22	3.20	0.067			
4	1.56	22.00	0.071			
5	0.25	4.60	0.054			
6	4.45	97.50	0.046			
7	0.21	7.80	0.026			
8	1.67	64.00	0.026			
9	0.53	16.00	0.033			
10	0.19	11.00	0.017			
11	7.58	169.00	0.045	6.50	0.291	2.19
12	2.22	65.50	0.034			
13	0.51	39.50	0.013			
14	1.67	16.50	0.101			
15	0.15	6.50	0.022	2.00	0.045	0.34
16	3.31	88.00	0.038	1.70	0.064	0.48
17	1.71	53.00	0.032			
18	1.35	37.00	0.036			
19	2.04	75.00	0.027			
20	1.30	39.50	0.033			
21	2.56	60.00	0.043	0.80	0.034	0.26
22	0.04					
23	0.29	14.20	0.020			
24	0.04	2.00	0.020			
25	0.08	2.00	0.039			
26	1.44	34.00	0.042	36.00	1.529	11.47
27	3.53	80.00	0.044			
28	5.27	93.00	0.057	13.80	0.782	5.87
29	0.36	13.00	0.028			
30	1.98	50.00	0.040	3.00	0.119	0.89
31	1.19	30.00	0.040	13.50	0.536	4.02
32	3.60	80.00	0.045		0.000	0.00
33	1.21	29.50	0.041	42.70	1.756	13.17
34	0.04	1.00	0.037			
35	0.08	4.00	0.019			
36	0.84	24.00	0.035	0.70	0.025	0.18
37	1.43	41.00	0.035	2.80	0.098	0.73
38	0.46	14.00	0.033			
39	0.73	16.50	0.044			
40	3.85	74.00	0.052			
41	0.30	9.50	0.031			
42	1.02	24.00	0.042	2.00	0.085	0.64
43	0.70	17.50	0.040		0.000	0.00
44	0.21	4.00	0.053	0.90	0.047	0.35
45	6.69	82.00	0.082	43.50	3.549	26.62
46	0.18	4.80	0.038			
47	0.11	2.50	0.044	4.80	0.211	1.58
48	0.46	9.50	0.048	21.50	1.032	7.74
49	6.91	105.00	0.066	128.00	8.424	63.18
50	0.15					
51	1.96	32.00	0.061	0.50	0.031	0.23
52	0.13	5.20	0.024	8.00	0.192	1.44
53	0.43	5.50	0.078	4.80	0.375	2.81
54	4.10	72.00	0.057	96.00	5.467	41.00
55	0.48	3.80	0.126			
56	0.38	5.60	0.068	6.70	0.455	3.41
57	2.11	31.00	0.068	33.00	2.247	16.85

表 I　PCB 試験成績表（続き）

ピーク番号[a]	CB_0(%)[b]	PCB 混合標準溶液		ヒト脂肪組織		
		H_1(mm)[c]	K[d]	H_2(mm)[c]	CB[e]	CCB (ng/g)
58	0.97	15.50	0.062	11.00	0.686	5.14
59	0.46	11.00	0.041			
60	0.14	2.00	0.070			
61	0.17	4.00	0.042			
62	1.48	29.50	0.050			
63	0.83	14.80	0.056	8.00	0.448	3.36
64	0.85	13.00	0.065	17.50	1.144	8.58
65	0.08	3.00	0.025			
66	0.15	4.80	0.031	4.60	0.142	1.06
67	3.61	56.00	0.064	60.00	3.868	29.01
68	0.15	1.80	0.086	3.30	0.282	2.12
69	0.08	3.20	0.024			
70	1.44	25.50	0.057	25.00	1.414	10.60
71	0.04	2.30	0.016	3.80	0.061	0.46
72	0.67	14.80	0.045	9.00	0.406	3.05
73	0.68	15.00	0.045	8.00	0.363	2.72
74	0.41	6.70	0.061	4.00	0.245	1.84
75	0.03	0.80	0.038	0.70	0.026	0.20
76	0.82	13.00	0.063	12.50	0.790	5.93
77	0.05	1.00	0.050			
78	0.17	6.00	0.029	4.00	0.116	0.87
合計	100.00				37.383	280.37

[a]：**図 2.4.2-3** 参照，[b]：PCB 混合標準物質の各 PCB ピーク成分の重量比（%），[c]：ピーク高，[d]：$CB_0(\%)/H_1$，[e]：$K \times H_2$

$$TCCB\ (\mathrm{ng/g}) = S \times \frac{T}{100.00} \times \frac{U}{V} \times 1000$$

CB：各 PCB ピークの CB

S：PCB 混合標準溶液の濃度（μg/ml）

T：試験溶液の各 PCB ピークの CB の合計

U：試験溶液量（ml）

V：試料量（g）

【注解】

1）本法は全食品に適用できる．

2）フロリジン社（アメリカ）から発売されている．PCB 分析にはフロリジル PR が主に使用されている．ロットによる活性度が異なるので，あらかじめ溶出範囲を確認しておく．

3）PCB 標準品として用いるカネクロール製品は，和光純薬工業などより入手できる．

4）激しく振とうするとエマルジョンが生じやすい．

5）ロータリーエバポレーターを用いてもよい．

6）溶媒を完全に留去する．試料の脂肪重量当たりの濃度を算出する場合には，得られた脂肪の重量を求める．

7）油脂含量の高い試料に対しては 1 mol/l KOH エタノール溶液を適宜増量するか，あるいは，2 mol/l KOH エタノール溶液を用いる．このような試料はけん化後，脂肪酸塩が析出し，これが PCB を包含して PCB の抽出を不完全にするので，溶液を加温して脂肪酸塩を溶解させた状態で抽出を行う．

8）1 回目の水洗の際著しく泡立ちを起こす場合があるので，1 回目の水洗は激しく振り混ぜない．

9）カラム中の過剰の溶媒をほとんど流出させたのち各洗液をカラムに加える．

10）スペルコ社 SPB-5 が適用できる．

11）ガスクロマトグラフの製造メーカー，機種および使用程度によって，ECD 感度が異なるために，使用しているガスクロマトグラフに合わせた最適な濃度の PCB 混合標準溶液を用いること．

12）一般的な試料注入量は 2 μl であるが，内径が 0.25 mm で液相の膜厚の薄い場合，注入量は 1 μl が望ましい．

13）ECD 検出器は定量範囲が比較的狭いため，あらかじめ PCB 混合標準溶液を用い，検量線を作成し，直線性のある測定範囲を定めておくこと．

14）マイクロシリンジのデッドスペース量が，インジェクターの熱などにより気化して注入されるため，必ず試験溶液と標準溶液の注入量を同一にすること．

15）CB_0(%)は，GC-MS 分析により PCB 混合標準溶液中の PCB ピーク成分の同定，定量を行い，PCB ピークごとの成分割合を算出した値である．なお，ピーク成分の同定は Mullin と Pochinl の結果(文献 2)を利用して行った．

16）GC の測定条件により ECD の感度が変化した場合は，必ず PCB 混合標準溶液による K 値を改めて算出する必要がある．

17）ヒト・脂肪組織中の PCB 濃度の算出例を次に示す．**表 VII** および**表 I** の CB_0(%) は常に一定で，あらかじめ試験成績表に記入しておく．次に標準溶液のクロマトグラムから**表 VII** のピーク番号に従ってピーク高を H_1 欄に記入し，ついで $CB_0(\%)/H_1$ を求め K 欄に記入する．次にヒト脂肪組織中の PCB のクロマトグラムの各 PCB ピークから得られたピーク高を H_2 欄に記入したのち，$K \times H_2$ を計算し CB 欄に記入する．各 CB を合計して総 CB (T)とし，さらに試験溶液量，試料量を式に代入して PCB ピーク濃度(CCB) および総 PCB 濃度($TCCB$) を算出する．

上記のようにピーク番号ごとに K 値および CB を求めると，S = 1.00 μg/ml，T = 37.383 であり，U = 3.0 ml，V = 4.0 g とすると，ピーク 11 および 14 成分の試料中の濃度(CCB) は以下のようになる．

ピーク 11 成分の濃度 (ng/g)

$$= 1.00 \times \frac{0.291}{100.00} \times \frac{3.0}{4.0} \times 1000 = 2.19$$

ピーク 15 成分の濃度 (ng/g)

$$= 1.00 \times \frac{0.045}{100.00} \times \frac{3.0}{4.0} \times 1000 = 0.34$$

同様に各ピーク成分について濃度を算出する.

一方, 試料中の総 PCB 濃度 (TCCB) は次の計算結果から, 280.37 ng/g となる.

総 PCB 濃度 (ng/g)

$$= 1.00 \times \frac{37.383}{100.0} \times \frac{3.0}{4.0} \times 1000 = 280.37$$

文 献

1) Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 14th Ed., 537 (1984)
2) Mullin, M.D. *et al.*: Environ. Sci. Technol., 18, 468 (1984)

16) ダイオキシン類 (ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシンおよびポリ塩化ジベンゾフラン)およびコプラナー PCB[1)]

【注解】

1) ダイオキシン(ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン, PCDDs)およびポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) は 3 環の塩素化合物であり, 生物学的作用, 物理化学的性質が類似しているためにダイオキシン類と総称される. **図 I** に示すように, 両化合物ともに塩素が最大 8 個まで置換可能であるため, 置換塩素の数や位置の違いにより, それぞれ 75 種類および 135 種類の構造異性体が存在する. しかし, 各異性体間の毒性は大きく相違するために, **表 I** に示す PCDDs で 7 種類および PCDFs で 10 種類の毒性の強い異性体を対象として毒性評価が行われる. これらのものには最強毒性を有する 2,3,7,8-四塩化ダイオキシン (2,3,7,8-TCDD) の毒性を 1 としたときの相対毒性, すなわち, 2,3,7,8-TCDD 毒性等価係数 (toxicity equivalency factor, TEF) が定められており, 各異性体の実測濃度に TEF を乗じた値の総和を 2,3,7,8-TCDD 毒性等価量 (toxicity equivalent quantity, TEQ) とし, これを用いて毒性評価が行われる.

最近になって, ダイオキシン類と並んでふたたび注目されてきた化合物群に, ポリ塩化ビフェニル (PCBs) がある. PCBs はビフェニールを基本骨格とし, 塩素の置換位置と数により理論的には 209 種の異性体と同族体が存在し, その中には共平面性 (coplanarity) を持つ成分がある. すなわち, 立体的に二つのフェニル基が互いに同一平面内にある構造であり, ビフェニール骨格には *ortho* 位 (2,2′,6 および 6′位) に置換基を持たない 20 種と, 一部の *ortho* 位置換体がそれに該当する. 共平面性があり, かつ *meta* 位と *para* 位の両方に四つ以上の置換塩素を持つ成分は 2,3,7,8-TCDD と同じ生物学的影響を示す.

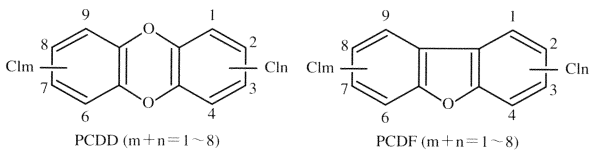


図 I ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン (PCDD) およびポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) の構造

WHO (1998 年) はこれらのコプラナー PCBs のうち, ノンオルト PCBs 4 種類とモノオルト PCBs 8 種類の合計 12 種類(**表 I**)についてダイオキシン類と同様に TEF を提唱している. その中でも, 特に 3,3′,4,4′,5-五塩化ビフェニール (PeCB) は極めて強い生物学的作用を有し, 2,3,7,8-TCDD に対して 0.1 の相対毒性があるものと評価されている.

ダイオキシン類およびコプラナー PCBs は, 消化管, 皮膚, 肺から生体内に吸収され, 肝臓と脂肪組織に蓄積される. 代謝排泄は遅い. ヒトでは半減期が 6〜11 年といわれている. 生体毒性は, 急性毒性による致死と低濃度での長期暴露による慢性毒性があり, 2,3,7,8-TCDD については多くの研究がなされているが, 他の同族体の毒性情報はまだ不十分な点が多い.

2,3,7,8-TCDD の致死毒性は, 動物種, 系統, 投与経路の違いにより半数致死量 (LD_{50}) に大きな差がみられる. 単回経口投与では最も感受性の高いモルモット (雄) で LD_{50} 値は 0.6 $\mu g \cdot kg^{-1}$, 最も感受性の低いハムスターで 5051 $\mu g \cdot kg^{-1}$ であり約 8000 倍以上の差がある (文献 1). 致死量を投与したとき死亡時期は一般に遅く, ほとんどの動物で共通して急激な体重減少と衰弱 (消耗症候群) がみられ, 暴露後数週間後に死亡するが, 死亡に至る直接の原因となる毒性は特定されていない. 1,2,3,7,8,9-六塩化ダイオキシンは, 1950 年代から 1960 年初頭にアメリカで発生したニワトリのヒナの大量斃死事件において死亡原因となった浮腫因子であることが知られている. ヒトについては, 高濃度のダイオキシン類暴露による致死毒性での死亡例の報告はない.

慢性毒性については, 2,3,7,8-TCDD は人工産物中最強毒性化合物といわれ, 超微量で皮膚障害, 生殖障害, 肝臓障害, 心臓障害, 奇形, 発がん, 発がんプロモーション作用, 内分泌かく乱作用, 胸腺組織の縮退, 免疫力低下など種々の生体影響を引き起こす.

皮膚障害: 塩素ざ瘡 (クロルアクネ) が特徴的な症状である. その他, 色素沈着, 異所発毛, 脱毛, ポルフィリン症が発症することがある.

生殖障害: 妊娠ラットに 2,3,7,8-TCDD を投与することにより, 0.064 $\mu g \cdot kg^{-1}$ から雄の出生仔の生殖機能に影響が出ることが認められている. すなわち, 付属生殖器官の重量および精子形成の減少, 肛門と生殖器との距離の減少, 性行動の脱男性化, 女性化がみられる. 精子数の減少による繁殖能力の減少はみられていない. 雌の出生仔では, 腟の開口の遅れや外生殖器の形態異常がみられる. 卵巣機能の異常や血中エストラジオールの低下はみられず, 性周期にも変化は認められていない.

肝臓障害: 1976 年イタリアのセベソで起こった有機塩素系農薬製造工場の爆発事故に際しダイオキシン類の暴露を受けたヒトに一時的な肝肥大が認められている. その他, 肝毒性としてポルフィリンや脂質の代謝異常, 血中 γ-GTP の増加がみられるが, 作用は弱く一過性であると考えられている. ラット, マウスなどに対しては強い肝毒性を示し, 肝細胞の肥大や過形成結節の発生, 肝細胞から血流中への酵素 [alanine amino-transferase (ALT) や aspartate amino-transferase (AST) など] の漏出量の増加, ポルフィリン症, 細胞膜機能障害, 高脂血症などが認められている.

心臓障害: ヒトでは上述の工場事故例の疫学的調査により, 血清脂質中の 2,3,7,8-TCDD 濃度の増加につれて心循環器症候群, 虚血性心疾患の相対危険度が増加するとされている.

催奇形性: ダイオキシン類を妊娠マウスに投与することにより, 口がい裂, 水腎症, 胸腺低形成が引き起こされることが知られている. しかし, これらの症状には実験動物間に種特異性

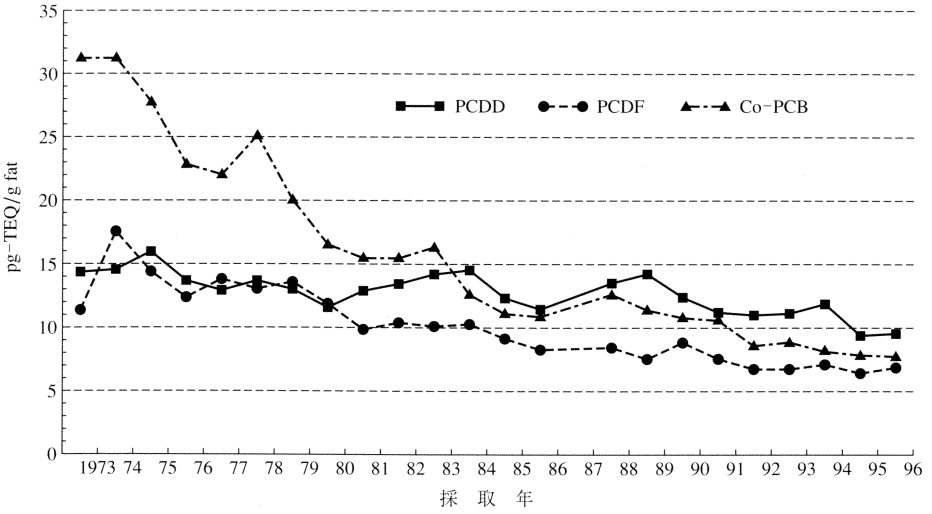


図 II　母乳中のダイオキシン類濃度の経年変化

表 VI　母乳経由による乳児の有機塩素系化合物の1日摂取量

化合物	ADI または TDI	母乳中の濃度	1日摂取量	比率 (1日摂取量/ADI または TDI, %)
PCB	5[a]	1.58～0.28[c]	7.11～1.26[e]	142～25
DDT	20[a]	5.51～0.30[c]	24.80～1.35[e]	124～7
HCH	8[a]	7.66～0.23[c]	34.47～1.04[e]	431～13
クロルデン	0.5[a]	0.11～0.05[c]	0.50～0.23[e]	100～46
HCE	0.1[a]	0.04～0.01[c]	0.17～0.03[e]	170～30
HCB		0.04～0.01[c]	0.18～0.05[e]	7.0～0.00
PCDDs＋PCDFs	4[b]	32.1～15.6[d]	146～70[f]	3650～1750
Co-PCBs	4[b]	31.4～ 7.8[d]	141～35[f]	3525～ 875

(1973～1996年，大阪府立公衆衛生研究所調査，文献10)
[a]：ADI(μg/kg/日)，[b]：TDI(pg-TEQ/kg/日)，[c]：μg/g 脂肪，[d]：pg-TEQ/g 脂肪，[e] μg/kg/日，
[f]：pg-TEQ/kg/日

している可能性も考えられる．有機塩素系化合物やダイオキシン類のヒトへの影響を考える場合，現時点での暴露だけではなく，胎児期および乳幼児期の暴露を含めた長期的な視野で解析することが重要であり，長期的な展望のもとに継続したモニタリング調査が不可欠である．

文　献

1) 西住昌裕：トキシコロジーフォーラム，10，575（1987）
2) WHO IARC, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks tohumans, 69, 335（1997）
3) Rier, S. E. *et al.*: Environ. Health Perspect., 103((Suppl 7), 151（1995）
4) Allen, J.R. *et al.*：Ann. NY Acad. Sci., 320, 419（1979）；Rier, S.E. *et al.*：Fundam. Appl. Toxicol., 21, 433（1993）
5) Facchetti, S. *et al.*：Chlorinated Dioxins and Dibennzofuranns in Perspective, Butterworth Publishers：p.255（1989）
6) Wipf, H.K. *et al.*：Human and Environmental Risks of Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Plenum Press：p.173（1983）
7) Facchetti, S. *et al.*：Chlorinated Dioxins and Dibennzofuranns in Perspective, Butterworth Publishers：p.255（1989）
8) 高山幸司ら：衛生化学，37，125（1991）；松田ら：環境化学会1996年会(東京)要旨集
9) ダイオキシンのリスク評価：環境庁ダイオキシンリスク評価研究会監修，中央法規出版（1997）；Hecht, H. *et al.*：Organohalogen Compounds, 38, 117（1988）；Buckland, S.J.*et al.*：Organohalogen Compounds, 38, 71(1998)；Becher, G. *et al.*：Organohalogen Compounds, 38, 79（1998）
10) 小西良昌ら：大阪府立公衛研所報　食品衛生編，25，15（1994）；Hori, S. *et al.*：Organohalogen Compounds, in press（1999）

(1) ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量

〔試　薬〕 ① *n*-ヘキサン，アセトン，エタノール，ジクロロメタン，メタノール，ジエチルエーテルおよび石油エーテル：残留農薬試験用．

② 無水硫酸ナトリウム：残留PCB試験用．

③ *n*-デカン：試薬特級を硫酸洗浄後，蒸留したもの．

④ 水：蒸留水を*n*-ヘキサンで十分洗浄したもの．

⑤ 1 mol/*l* KOH含有エタノール溶液：KOH 1 molを水100 m*l* で溶解したのち，エタノールを加え1 *l* に調製

したもの．

⑥ シリカゲル[1]：70～230 mesh のシリカゲルをメタノールによる湿式法でガラス製クロマト管に充てんしたのち，2倍重量のメタノールを流す．次に内容物を取り出し，ロータリーエバポレーターで完全にメタノールを留去したのち，130℃で一夜活性化したもの．

⑦ アルミナ[2]：70～230 mesh，塩基性または中性，活性度 I.

⑧ 22％および44％硫酸/シリカゲル[1]：⑥のメタノール洗浄済シリカゲルに硫酸を22および44％になるように添加したのち，十分振とうし，粉末状にしたもの．

⑨ 2％ KOH/シリカゲル[1)3)]：⑥のメタノール洗浄済シリカゲルに1 mol/*l* KOH 水溶液を加えたのち，ロータリーエバポレーターで水分を完全に除去し，粉末状にしたもので，シリカゲルに対して KOH を2％になるように調製したもの．

⑩ 10％硝酸銀/シリカゲル[1)3)]：未洗浄のシリカゲルに40％(w/v)硝酸銀水溶液を加えたのち，ロータリーエバポレーターで水分を完全に除去し，硝酸銀がシリカゲルに対して10％になるように調製したもの．

⑪ クリーンアップスパイク用 PCDD, PCDF 内標準物質混合溶液[4]：^{13}C で標識された 2, 3, 7, 8-TCDD，2, 3, 7, 8-四塩化ジベンゾフラン（TCDF），1, 2, 3, 7, 8-PeCDD, 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF，2, 3, 4, 7, 8-PeCDF，1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD, 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD, 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF, 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF，1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF，2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF，1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD，1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF, 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF, OCDD および OCDF の混合溶液．

⑫ クリーンアップスパイク用コプラナー PCB 内標準物質混合溶液[5]：$^{13}C_{12}$ でラベルされたノンオルト PCB である 3, 3′, 4, 4′-TCB，3, 4, 4′, 5-TCB，3, 3′, 4, 4′, 5-PeCB, 3, 3′, 4, 4′, 5, 5′-HxCB，およびモノオルト PCB である 2, 3, 3′, 4, 4′-PeCB，2, 3, 4, 4′, 5-PeCB，2, 3′, 4, 4′, 5-PeCB，2′, 3, 4, 4′, 5-PeCB，2, 3, 3′, 4, 4′, 5-HxCB，2, 3, 3′, 4, 4′, 5′-HxCB，2, 3′, 4, 4′, 5, 5′-HxCB，2, 3, 3′, 4, 4′, 5, 5′-HpCB を含む混合溶液．

⑬ クリーンアップスパイク用 PCDD, PCDF 内標準物質希釈混合溶液：⑪の混合溶液を *n*-デカンで5 ng/m*l* の濃度となるように希釈したもの．

⑭ クリーンアップスパイク用コプラナー PCB 内標準物質希釈混合溶液：⑫の混合溶液を *n*-デカンで25 ng/m*l* の濃度となるように希釈したもの．

⑮ PCDD, PCDF 標準混合溶液[4]：2, 3, 7, 8-TCDD, 2, 3, 7, 8-TCDF, 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD, 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF, 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF, 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD, 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD, 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD, 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF, 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF, 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF, 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF, OCDD および OCDF の混合溶液．

⑯ コプラナー PCB 標準混合溶液[5]：ノンオルト PCB である 3, 3′, 4, 4′-TCB，3, 4, 4′, 5-TCB，3, 3′, 4, 4′, 5-PeCB，3, 3′, 4, 4′, 5, 5′-HxCB，およびモノオルト PCB である2, 3, 3′, 4, 4′-PeCB，2, 3, 4, 4′, 5-PeCB，2, 3′, 4, 4′, 5-PeCB，2′, 3, 4, 4′, 5-PeCB，2, 3, 3′, 4, 4′, 5-HxCB，2, 3, 3′, 4, 4′, 5′-HxCB，2, 3′, 4, 4′, 5, 5′-HxCB，2, 3, 3′, 4, 4′, 5, 5′-HpCB を含む混合溶液．

⑰ PCDD，PCDF 標準希釈混合溶液：⑮の混合溶液を *n*-デカンで適当な濃度に希釈したもの．

⑱ コプラナー PCB 標準希釈混合溶液：⑯の混合溶液を *n*-デカンで適当な濃度に希釈したもの．

⑲ シリンジスパイク用 PCDD 混合標準溶液[4]：^{13}C で標識された 1, 2, 3, 4-TCDD および 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD の5 ng/m*l* *n*-デカン混合溶液．

⑳ 検量線用 PCDD，PCDF 標準混合溶液：⑰の標準希釈混合溶液を *n*-デカンで希釈し，各塩素化物について 0.1 ng/m*l* ～100 ng/m*l* の濃度範囲で0を含めて5段階程度の標準溶液希釈系列を調製する[6]．この標準溶液希釈系列には定容前にあらかじめ⑪および⑲の標準溶液を5 ng/m*l* の濃度になるように添加しておく．

㉑ 検量線用コプラナー PCB 標準混合溶液：⑱の標準希釈混合溶液を *n*-デカンで希釈し，各塩素化物について 0.5 ng/m*l* ～500 ng/m*l* の濃度範囲で0を含めて5段階程度の標準溶液希釈系列を調製する[6]．この標準溶液希釈系列には定容前にあらかじめ⑫および⑲の標準溶液を25 ng/m*l* および5 ng/m*l* の濃度になるように添加しておく．

㉒ アルミナ極性チェック用 PCDD，PCDF 標準物質：1, 3, 6, 8-TCDD，1, 3, 6, 8-TCDF，OCDD および OCDF.

㉓ アルミナ極性チェック用コプラナ PCB 標準物質：ノンオルト PCB である 3, 3′, 4, 4′-TCB，3, 4, 4′, 5-TCB, 3, 3′, 4, 4′, 5-PeCB，3, 3′, 4, 4′, 5, 5′-HxCB，およびモノオルト PCB である 2, 3, 3′, 4, 4-PeCB，2, 3, 4, 4′, 5-PeCB，2, 3′, 4, 4′, 5-PeCB，2′, 3, 4, 4′, 5-PeCB，2, 3, 3′, 4, 4′, 5-HxCB，2, 3, 3′, 4, 4′, 5′-HxCB，2, 3′, 4, 4′, 5, 5′-HxCB，2, 3, 3′, 4, 4′, 5, 5′-HpCB.

㉔ アルミナ極性チェック用 PCDD，PCDF 標準希釈混合溶液：㉒の標準品を *n*-ヘキサンで溶解し，希釈したもの．

㉕ アルミナ極性チェック用コプラナ PCB 標準希釈混合溶液：㉓の標準品を *n*-ヘキサンで溶解し，希釈したもの．

㉖ 多層カラム[7]：活栓付きガラス製クロマト管（2 cm i.d.×30 cm）に気泡を含ませないようにゆっくりと，シリカゲル 0.9 g，2％ KOH/シリカゲル 3 g，シリカゲル 0.9 g，44％硫酸/シリカゲル 4.5 g，22％硫酸/シリカゲル 6 g，シリカゲル 0.9 g，10％硝酸銀/シリカゲル 3 g および無水硫酸ナトリウム 6 g を順次充てんする．次に，*n*-ヘキサン 100 m*l* でカラム充てん剤を洗浄する．

㉗ アルミナカラム：活栓付きガラス製クロマト管（1 cm i.d.×30 cm）にアルミナ 10 g を *n*-ヘキサンによる湿式法で充てんし，さらに無水硫酸ナトリウム 5 g を積層する．本カラムは以下の方法によりアルミナ極性のチェックを行う必要がある．

アルミナカラムに〔試薬〕の㉔および㉕の*n*-ヘキサン標準溶液を加え，*n*-ヘキサン2 m*l* で2回カラム管壁を洗浄したのち，2% ジクロロメタン含有*n*-ヘキサン混液100 m*l* を流し，溶出液を5 m*l* ずつ分取する．各溶出液を希釈または濃縮したのち，ECD付きガスクロマトグラフ[8]で分析し，モノオルトPCB溶出量ならびに1,3,6,8-TCDDおよび1,3,6,8-TCDFの溶出開始量を調べる．この結果に基づいて，モノオルトPCB溶出範囲として，2% ジクロロメタン含有*n*-ヘキサン混液の使用量を決定する．次に，別のアルミナカラムを用い，同様に標準溶液を加え，カラム管壁を*n*-ヘキサンで洗浄したのち，上記で決定した量の2% ジクロロメタン含有*n*-ヘキサン混液を流す．次いで，60% ジクロロメタン含有*n*-ヘキサン混液100 m*l* を流し，溶出液を5 m*l* ずつ分取する．各溶出液の溶媒を留去後*n*-ヘキサンで置換し，適当な容量に調製したのち，ECD付きガスクロマトグラフ[8]で分析し，ノンオルトPCBおよびPCDD，PCDFの溶出量を求める．この結果に基づいて，ノンオルトPCBおよびPCDD，PCDF溶出範囲として，60% ジクロロメタン含有*n*-ヘキサン混液の使用量を決定する．

〔装置および器具〕 ① ガスクロマトグラフ：電子捕獲型検出器(ECD)付き

② ガスクロマトグラフ/質量分析計

③ クデルナ・ダニッシュ(KD)型濃縮器

④ ソックスレー抽出装置

〔抽出液の調製〕

油脂性試料： ① 牛乳　i）脂肪抽出：牛乳100 g（粉乳および濃縮乳の場合は蒸留水で牛乳程度に希釈する）を分液漏斗にとり，シュウ酸ナトリウムあるいはシュウ酸カリウム1 gを加え，溶解後，エタノールあるいはメタノール100 m*l* を加え，よく混合する．次いでジエチルエーテル50 m*l* を加え，1分間激しく振とうする．石油エーテル50 m*l* をさらに加え，1分間激しく振とうする．有機溶媒層を分離し，水層をさらにジエチルエーテル・石油エーテル(50：50)混液50 m*l* ずつで2回抽出する．全抽出液を，あらかじめ2% NaCl溶液500 m*l* を入れた分液漏斗に移し，回転させるようにゆるやかに[9]揺り動かしたのち，しばらく放置する．水層を除き，有機溶媒層はさらに蒸留水100 m*l* ずつで2回洗い，無水硫酸ナトリウムを加え脱水したのち，KD型濃縮器[10]に移して有機溶媒を留去し，脂肪を得る[11]（文献1）．

ii）アルカリ分解[12]：得られた脂肪に〔試薬〕の⑬および⑭のクリーンアップスパイク用内標準物質希釈混合溶液20 μl を添加し，1 mol/*l* KOH含有エタノール溶液100 m*l* を加え，室温[13]で2時間振とうする（文献2）．

iii）分配抽出：アルカリ分解後，水50 m*l* および*n*-ヘキサン50 m*l* を加え10分間振とうする．水層をさらに*n*-ヘキサン50 m*l* で抽出し，全抽出液を水50 m*l* ずつで2回洗ったのち，＊無水硫酸ナトリウムの適量を加え5分間振とうし完全に脱水する．*n*-ヘキサン抽出液はグラスフィルターを通したのち，KD濃縮器[10]を用いて大部分の有機溶媒を留去し，精製用抽出液とする．

② 魚介類　i）アルカリ分解：可食部試料20 gに，〔試薬〕の⑬および⑭のクリーンアップスパイク用内標準物質希釈混合溶液20 μl[14]，さらに1 mol/*l* KOH含有エタノール溶液300 m*l* を添加したのち，室温で2時間振とうする．

ii）分配抽出：アルカリ分解後，水150 m*l* および*n*-ヘキサン150 m*l* を加え，10分間振とうする．水層をさらに*n*-ヘキサン150 m*l* で抽出する．全抽出液を水150 m*l* ずつで2回洗う．次いで，①のiii）の＊印以下に示す方法に従って操作し，精製用濃縮液を得る．

③ 肉類　i）脂肪抽出：細切した試料50 gに約4～10倍量の無水硫酸ナトリウムを加えよくかくはんしながら脱水，粉末状にする．石油エーテル・アセトン・*n*-ヘキサン・ジエチルエーテル（18：11：5：2）混液300 m*l* を加え，ソックスレー抽出装置で16時間抽出を行う．抽出液をグラスフィルターでろ過し，次いでKD濃縮器を用いて濃縮し脂肪を得る（文献3，4）．

ii）アルカリ分解：①のii）に示す方法に従って操作する．

iii）分配抽出：①のiii）に示す方法に従って操作し，精製用抽出液を得る．

低脂肪性試料： ① 野菜　i）抽出：試料100 gに〔試薬〕の⑬および⑭のクリーンアップスパイク用内標準物質希釈混合溶液20 μl，さらにアセトン・*n*-ヘキサン(50：50)混液200 m*l* を加え，1時間振とうする．抽出液を分取し，グラスフィルターを通して吸引ろ過を行う．さらに残さにアセトン・*n*-ヘキサン(50：50)混液100 m*l* を加え10分間振とうし，同様に抽出する．全抽出液に水200 m*l* を加え，10分間振とうし，*n*-ヘキサン層を分離する．*n*-ヘキサン層を2% NaCl溶液200 m*l* で2回洗ったのち，水洗する．次いで，①のiii）の＊印以下に示す方法に従って操作し，精製用抽出液を得る(文献5)．

〔抽出液の精製〕 ① 多層カラムクロマトグラフィー[15]：〔抽出液の調製〕の項で得た抽出液をカラムに静かに注ぎ入れ，滴下流出速度を2.5 m*l*/minになるように調整する．液面がカラム上端まで下がったとき，*n*-ヘキサン5 m*l* で試験管を洗浄し，洗液でカラム内壁を洗いながら流入する．この洗浄操作をもう一度繰り返す．次に，*n*-ヘキサン3 m*l* をカラムに流入したのち，*n*-ヘキサン120 m*l* の入った滴下分液漏斗をクロマト管に装着し，*n*-ヘキサンを2.5 m*l*/minの速度で流下させる．この溶出液をKD濃縮器で5 m*l* に濃縮する．

② アルミナカラムクロマトグラフィー[16]：①の多層カラムクロマトグラフィーの項で調製した濃縮液をカラムに流入し，*n*-ヘキサン2 m*l* ずつで2回試験管およびカラム管壁を洗い込み，2% ジクロロメタン含有*n*-ヘキサン混液80 m*l* でモノオルトPCBを溶出（第1画分）したのち，60% ジクロロメタン含有*n*-ヘキサン混液80 m*l* でノンオルトPCBおよびPCDD，PCDFを流下させる（第2画分）．この第1画分および第2画分を分取し，それぞれKD濃縮器で約1 m*l* に濃縮する．次に，各濃縮液を10 m*l* の濃縮試験管にそれぞれ移し，元の濃縮器の容器を*n*

–ヘキサン 2 m*l* ずつで 3 回洗浄し，洗液を濃縮試験管に合わせたのち，N_2 気流下で約 0.1 m*l* まで濃縮する．次に各濃縮液を 300 μl のオートサンプラ–用スクリュ–キャップバイアルにそれぞれパスツールピペットで移す．試験管内をジクロロメタン約 80 μl を用いて 3 回洗浄し，洗液をそれぞれのバイアルにあわせる．次に，N_2 気流下で極少量の溶媒が残る程度まで濃縮したのち，シリンジスパイク溶液[17] 100 μl（第 1 画分）および 20 μl（第 2 画分）を加え，GC–MS 分析用試料溶液とする．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィーの条件：

① TCDD, TCDF, PeCDF, PeCDD, HxCDD, HxCDF の同族体および 2,3,7,8–位塩素置換異性体分析用

カラム：キャピラリーカラム：液相 cyanopropyl polysiloxane（0.32 mm i.d. × 60 m，膜厚 0.20 μm）

カラム温度：100 ℃ (1.5min), 100～180 ℃ (20 ℃/min, 昇温)，180～260 ℃（3 ℃/min，昇温), 260 ℃ (25 min)

注入口温度：260 ℃

注入方法：スプリットレス方式（スプリット保持時間：1.5 min）

キャリヤーガスおよび流量：He，1 m*l*/min

② HpCDD, HpCDF, OCDD, OCDF の同族体，2,3,7,8–位塩素置換異性体およびノンオルト PCB 分析用

カラム：キャピラリーカラム．液相 50 % diphenyl + 50 % dimethylpolysiloxane（0.32 mm i.d. × 30 m，膜厚 0.15 μm）

カラム温度：100 ℃ (1.5min), 100～200 ℃ (20 ℃/min, 昇温), 200～280 ℃ (10 ℃/min, 昇温), 280 ℃ (5 min)

注入口温度：280 ℃

注入方法：スプリットレス方式（スプリット保持時間：1.5 min）

キャリヤーガスおよび流量：He，1 m*l*/min

③ モノオルト PCB 分析用

カラム：キャピラリーカラム．液相 cyanopropyl polysiloxane (0.32 mm i.d. × 60 m, 膜厚 0.20 μm)

カラム温度：100 ℃ (1.5min), 100～210 ℃ (20 ℃/min, 昇温)，210～260℃ (3℃/min，昇温)，260℃ (10 min)

注入口温度：260 ℃

注入方法：スプリットレス方式（スプリット保持時間：1.5 min）

キャリヤーガスおよび流量：He，1 m*l*/min

質量分析法の条件：

分解能（M/ΔM）：10000 以上[18]

イオン化電圧：70 V

イオン化電流：600 μA

イオン源温度：260 ℃（四～六塩素化 PCDD, PCDF），280 ℃（七および八塩素化 PCDD，PCDF およびコプラナー PCB）

インターフェース，インレットパイプおよびチャンバー温度：260 ℃（四～六塩素化 PCDD，PCDF），280 ℃（七および八塩素化 PCDD，PCDF およびコプラナー PCB）

キャリヤーガス：He（純度 99.999 % 以上）

イオン化法：電子衝撃法（EI）

チャンネル切替速度：50 msec[19]

検出法：ロックマス方式による選択イオンモニター法（selected ion monitoring, SIM）

定　性：質量分析計に質量校正用標準物質としてパーフルオロケロセン（PFK）を導入し，マスパターン，分解能などを測定対象物に応じて所定の値に校正する．試料と内標準物質の各塩化物ごとについて 2 個以上の質量数（モニターイオン）とロックマス用の質量数を設定する．設定質量数（モニターイオン）の例を**表 2.4.2–1** に示す．PFK ガスを流しロックマスの応答が安定したことを確かめたのち，〔試薬〕の ⑰ および ⑱ の標準希釈混合溶液の 1.0 μl をガスクロマトグラフ/質量分析計に注入し，各塩化物の SIM クロマトグラムを得る[20]．次いで，同様に，分析用試料溶液を注入し SIM クロマトグラムを得る．なお，個々の試料測定ごとにロックマスのモニターチャンネルのクロマトグラムに変動のないことを確認する[21]．

試料の SIM クロマトグラム上のピークの保持時間が標準品と同じであり，かつ，選択した 2 個の親イオン群ピークの面積比［相対天然存在比；たとえば，（$[M]^+$のピーク面積/$[M+2]^+$のピーク面積）あるいは（$[M+2]^+$のピーク面積/$[M+4]^+$のピーク面積）］が**表 2.4.2–2** に示す標準品のそれらと ±30 % 以内で一致するとき，そのピークを該当する異性体と同定する[22]．

定　量：分析用試料溶液の 1.0 μl を，定性の項と同様に調整したガスクロマトグラフ/質量分析計に注入し，各塩化物の SIM クロマトグラムを得る．以下，定性の項と同様に，個々の試料ごとにロックマスのモニターチャネルの確認，設定した各塩化物の二つのモニターイオンのピーク面積の比と相対天然存在比との比較，確認を行う．

次いで，各塩化物の質量数のイオンピーク面積とそれに対応する内標準物質（クリーンアップスパイク；*cs*）の質量数のイオンピーク面積との比を計算し，検量線の作成および検定の項で求めた対応する相対感度係数（*RRFcs*）を用いて，次式により試料抽出液全量中の各測定対象塩化物の量（*Qs*：pg）を算出する[23]．

$$Qs = \frac{As}{Ai\,(cs)} \times \frac{Qi\,(cs)}{RRFcs}$$

Qs　：試料抽出液全量中の各分析対象塩化物の量（pg）

As　：試料液中の分析対象塩化物のピーク面積

Ai (*cs*)：試料液中の内標準物質（クリーンアップスパイク）ピーク面積

Qi (*cs*)：内標準物質（クリーンアップスパイク）の添加量（pg）

RRFcs：検量線作成時に求めた相対感度係数（ク

表 2.4.2-1　設定質量数(モニターイオン)の例

		M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$
ダイオキシン類	四塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン類	319.8965	321.8936	
標準物資	五塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン類	353.8576	355.8546	357.8516*
	六塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン類		389.8157	391.8127*
	七塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン類		423.7766	425.7737
	八塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン		457.7377	459.7348
	四塩化ジベンゾフラン類	303.9016	305.8987	
	五塩化ジベンゾフラン類		339.8597	341.8567
	六塩化ジベンゾフラン類		373.8208	375.8178
	七塩化ジベンゾフラン類		407.7818	409.7789
	八塩化ジベンゾフラン		441.7428	443.7399
内標準物質	$^{13}C_{12}$ 四塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン類	331.9368	333.9339	
	$^{13}C_{12}$ 五塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン類	365.8978	367.8949	369.8919
	$^{13}C_{12}$ 六塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン類		401.8559	403.8530
	$^{13}C_{12}$ 七塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン類		435.8169	437.8140
	$^{13}C_{12}$ 八塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン		469.7779	471.7750
	$^{13}C_{12}$ 四塩化ジベンゾフラン類	315.9419	317.9389	
	$^{13}C_{12}$ 五塩化ジベンゾフラン類		351.9000	353.8970
	$^{13}C_{12}$ 六塩化ジベンゾフラン類		385.8610	387.8580
	$^{13}C_{12}$ 七塩化ジベンゾフラン類		419.8220	421.8191
	$^{13}C_{12}$ 八塩化ジベンゾフラン類		453.7830	455.7801
	$^{37}Cl_4$ 四塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン類	327.8847		
ロックマス用	PFK	330.9792	(4,5-塩化物定量用)	
		380.9760	(5,6-塩化物定量用)	
		430.9728	(7,8-塩化物定量用)	
		442.9728	(7,8-塩化物定量用)	
コプラナー	四塩化ビフェニル類	289.9224	291.9194	
PCB 標準物質	五塩化ビフェニル類		325.8804	327.8775
	六塩化ビフェニル類		359.8415	361.8385
	七塩化ビフェニル類		393.8025	395.7995
コプラナー	$^{13}C_{12}$ 四塩化ビフェニル類	301.9626	303.9597	
PCB 内標準物質	$^{13}C_{12}$ 五塩化ビフェニル類		337.9207	339.9178
	$^{13}C_{12}$ 六塩化ビフェニル類		371.8817	373.8788
	$^{13}C_{12}$ 七塩化ビフェニル類		405.8428	407.8398
ロックマス用	PFK	330.9792		
		380.9760		

*：PCB の妨害を受けるかの可能性がある．

リーンアップスパイク)

検量線の作成[24]および検定：〔試薬〕の ⑳ の検量線用 PCDD，PCDF 標準混合溶液希釈系列および ㉑ の検量線用コプラナー PCB 標準混合溶液希釈系列の 1.0 μl を，定性の項と同様に調整したガスクロマトグラフ/質量分析計に注入し，各塩化物の SIM クロマトグラムを得る．標準混合溶液希釈系列ごとに各塩化物の二つの質量数のイオンのピーク面積から相対天然存在比を求め，**表 2.4.2-2** から求めた値にほぼ一致することを確認する[25]．

次いで，横軸に各塩化物標準物質のピーク面積とそれに対応するクリーンアップスパイク用内標準物質のピーク面積との比を，縦軸に注入した標準溶液中の各塩化物の濃度とそれに対応するクリーンアップスパイク用内標準物質濃度との比をとって，検量線を作成する．

検量線から次式で示される相対感度係数（*RRF*：relative response factor）を算出する．

$$RRF = \frac{Cis}{Cs} \times \frac{As}{Ais}$$

Cis：標準溶液中の各内標準物質の濃度

Cs：標準溶液中の各塩化物標準物質の濃度

As：標準溶液中の各塩化物標準物質のピーク面積

Ais：標準溶液中の各内標準物質のピーク面積

別に，クリーンアップスパイク用内標準物質の，シリンジスパイク用内標準物質に対する濃度の比およびピーク面積の比を用いて，同様に相対感度係数(*RRFss*)を算出する．

検量線の検定は定常的に行う．すなわち，検量線作成時に実試料を同時に分析して得た測定値を標準として，新たな検量線作成時に常にその実試料を同時に分析し，測定値がほぼ一致することを確認する必要がある[26]．

計　算： a) 回収率の算出：内標準物質（クリーンアップスパイク）のピーク面積と内標準物質（シリンジスパイク；*ss*）のピーク面積の比および対応する相対感度係数(*RRFss*)を用いて次式により回収率を計算し，クリーンアップ操作行程における回収率を確認する[27]．

表 2.4.2-2　ダイオキシン類とコプラナー PCBs の同位体ピークの相対天然存在比

化合物	$[M]^+$	$[M+2]^+$	$[M+4]^+$	$[M+6]^+$	$[M+8]^+$	$[M+10]^+$	$[M+12]^+$	$[M+14]^+$
ダイオキシン類								
TCDD	77.43	100.00	48.74	10.72	0.94	0.01		
PeCDD	62.06	100.00	64.69	21.08	3.50	0.25		
HxCDD	51.79	100.00	80.66	34.85	8.54	1.14	0.07	
HpCDD	44.43	100.00	96.64	52.03	16.89	3.32	0.37	0.02
OCDD	34.54	88.80	100.00	64.48	26.07	6.78	1.11	0.11
TCDF	77.55	100.00	48.61	10.64	0.92			
PeCDF	62.14	100.00	64.57	20.98	3.46	0.24		
HxCDF	51.84	100.00	80.54	34.72	8.48	1.12	0.07	
HpCDF	44.47	100.00	96.52	51.88	16.80	3.29	0.37	0.02
OCDF	34.61	88.89	100.00	64.39	25.98	6.74	1.10	0.11
コプラナー PCBs								
TCBs	76.67	100.00	49.11	10.83	0.93			
PeCBs	61.42	100.00	65.29	21.43	3.56			
HxCBs	51.22	100.00	81.48	35.51	8.75	1.17		
HpCBs	43.93	100.00	97.67	53.09	17.38	3.43		

$[M]^+$：最低質量数の同位体.
各塩素数ごとにそれぞれ最大強度を示すイオンを 100％とした.

$$回収率(\%) = \frac{Ai_{(cs)}}{Ai_{(ss)}} \times \frac{Qi_{(ss)}}{RRF_{ss}} \times \frac{100}{Qi_{(cs)}}$$

$Ai_{(ss)}$：試料液中の内標準物質（シリンジスパイク）のピーク面積

$Qi_{(ss)}$：内標準物質（シリンジスパイク）の添加量（pg）

RRF_{ss}：検量線作成時に求めた相対感度係数（シリンジスパイク）

b）食品中の濃度の算出：定量の項で得られた結果から，次式を用いて食品中のダイオキシン類の濃度を算出する.

$$C = \frac{(Q_s - Q_t)}{W}$$

C ：分析対象塩化物の濃度（pg/g）

Q_s：試料抽出液全量中の各分析対象塩化物の量（pg）

Q_t：操作ブランク試験用試料液中の各分析対象塩化物の量（pg）
操作ブランク試験を行わない場合には，前もって管理している操作ブランク値を用いる.

W ：試料の採取量（湿重量または脂肪重量：g）

c）同族体濃度および異性体濃度の算出：PCDD および PCDF 同族体濃度は，四塩素化物から八塩化物の各同族体とその総和を表示する．また，異性体濃度は，2,3,7,8-位塩素置換体(17 化合物)の各濃度について表示する．コプラナー PCB については，ノンオルト PCB（4 化合物）およびモノオルト PCB(8 化合物)の各濃度について表示する.

d）毒性等量(2,3,7,8-TCDD toxicity equivalency quantity；TEQ）の算出：定量された各異性体の実測濃度にダイオキシン類およびコプラナー PCB の毒性等価係数(2,3,7,8-TCDD toxicity equivalency factor；TEF)(**表 2.4.2-3**，文献 6）を乗じて各異性体の毒性等量（TEQ）を算出する．各異性体の TEQ の総和を総 TEQ とする．算出式は以下のとおりである.

$$T = C \times F$$

T：各異性体の TEQ（pg-TEQ/g）

C：各異性体の試料中濃度（pg/g）

F：該当する異性体の TEF

$$TT = \Sigma T$$

TT ：PCDD，PCDF の試料中総 TEQ（pg-TEQ/g）

精度の管理：a）操作ブランク試験用の試料液の分析：〔濃縮液の調製〕および〔試験溶液の精製〕の項によりクリーンアップを行った操作ブランク試験用の試料液について定量し，各塩化物の操作ブランク値を求める[28].

b）二重測定用の試料液の分析：〔試料溶液の調製〕および〔試験溶液の精製〕の項によりクリーンアップを行った二重測定用の試料液について定量し，各塩素化物の二重測定値を求める[29]．なお，二重測定は，一連の試料において試料数の 10％程度の頻度で行う.

c）ガスクロマトグラフ/質量分析計の感度試験：標準混合溶液希釈系列の中から中間程度の濃度のものを選び，i）定量の項に従って定量し，相対感度係数(RRFcs)の変動を確認する．この確認は 1 日に 1 回以上行う[30].

検出下限値および定量下限値：定量下限値付近の標準溶液（0.2～0.5 ng/ml）の 1.0μl を i）定量の項に従ってガスクロマトグラフ/質量分析計に注入し，定量し分析値（Qs：pg）を求め，計算の b）の濃度の算出式の Qs に代入して食品中のダイオキシン類濃度を算出する(ただし，濃度算出に用いる数値は試料と同じものを使用する)．同一試料を 5 回以上分析して求めた標準偏差（σ）から，次式によりダイオキシン類の検出下限値および定量下限値を算出する．ただし，操作ブランク値のある場合は，標準溶液と操作ブランクの測定値のうち，大きいほうの標準偏差を用いて算出する.

表 2.4.2-3 ダイオキシン類およびコプラナ PCB 類の毒性等価係数

	ダイオキシン類			コプラナー PCB 類	
	I-TEF WHO/IPCS (1988 年)	TEF WHO (1997 年)		I-TEF WHO/IPCS (1993 年)	TEF WHO (1997 年)
PCDD			non-ortho		
2,3,7,8-TCDD	1.0	1.0	3,3′,4,4′-TCB	0.0005	0.0001
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1.0	3,4,4′,5-TCB		0.0001
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	3,3′,4,4′,5-PeCB	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	3,3′,4,4′,5,5′-HxCB	0.01	0.01
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	mono-ortho		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	2,3,3′,4,4′-PeCB	0.0001	0.0001
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.001	0.0001	2,3,4,4′,5-PeCB	0.0005	0.0005
PCDF			2,3′,4,4′,5-PeCB	0.0001	0.0001
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	2′,3,4,4′,5-PeCB	0.0001	0.0001
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05	2,3,3′,4,4′,5-HxCB	0.0005	0.0005
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.5	2,3,3′,4,4′,5′-HxCB	0.0005	0.0005
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	2,3′,4,4′,5,5′-HxCB	0.00001	0.00001
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	2,3,3′,4,4′,5,5′-HpCB	0.0001	0.0001
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	di-ortho		
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	2,2′,3,3′,4,4′,5-HpCB	0.0001	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	2,2′,3,4,4′,5,5′-HpCB	0.00001	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01			
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.001	0.0001			

I-TEF : international-toxicity equivalency factor

この分析は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う．

検出下限値 = 3σ (pg/g)

定量下限値 = 10σ (pg/g)

【注解】

1) 褐色共栓付き三角フラスコに入れ，ピンチコックで密栓したのち，デシケーターまたは減圧デシケータ中に保存する．

2) アルミナの極性は，製造ロットや開封後の保存期間によってかなりの変化が観察される．したがって，ロットを変更したり，開封後長期間保存されたものについては，事前に極性をチェックする必要がある．アルミナ極性チェック用標準品としては〔試薬〕の項に記載した㉔のアルミナ極性チェック用 PCDD，PCDF 標準希釈混合溶液と㉕のアルミナ極性チェック用コプラナー PCB 標準希釈混合溶液を用いる．㉔の標準品は分析対象物である四～八塩化 PCDD および PCDF のうちアルミナカラムから最も早く溶出する 1,3,6,8-TCDD，1,3,6,8-TCDF および最も遅く溶出する OCDD と OCDF を混合したものである．

3) 約 50 ℃ で減圧脱水し，水分のほとんどが除去されたのち，80 ℃ でさらに1時間放置しておく．特に，硝酸銀/シリカゲルの場合，水分が残っていると硝酸銀/シリカゲルとしての還元作用力が極めて低下する．なお，硝酸銀/シリカゲルの作成中は褐色フラスコを使用し，極力しゃ光すること．

4) 標準溶液や内標準溶液として市販の混合溶液がある．たとえば，Cambridge Isotope Laboratories 社から，標準混合溶液として EDF-949 Native Quantifying Cocktail (2, 3, 7, 8-PCDD/PCDF isomers, 50±5 μg/m*l* ノナン溶液)，内標準溶液として EDF-957 Carbon-13 Quantifying Cocktail (2, 3, 7, 8-PCDD/PCDF isomers, 50±5 μg/m*l* ノナン溶液) が，Wellington Laboratories 社（販売：関東化学）から標準混合溶液として CIL の EDF-949 相当の NK-ST-E；Native Stock E (Native PCDDs and PCDFs)，内標準溶液として EDF-957 相当の NK-LCS-H；Labeled Compound Solution H (Labeled PCDDs and PCDFs) が入手できる．

^{13}C 標識化内標準物質は，クリーンアップスパイク，シリンジスパイクに用いる．したがって，各スパイクにはそれぞれ異なった異性体を用いる必要がある．また，クリーンアップスパイクは少なくとも各塩素数ごとに最低1種類ずつ添加する．

これらの内標準物質は，質量分析計の設定分解能によっては分析に妨害を与える場合があるので，あらかじめ妨害しない分析条件を検討，確認しておく．

5) コプラナー PCB に関しては，Accu Standard 社（販売：関東化学，和光純薬工業）から，^{13}C ラベル化標準物質は Wellington Laboratories 社（販売：関東化学）から，各異性体ごとに販売されており，クリーンアップスパイク用としては Wellington Laboratories 社から12種類［TK-BPA-LCP (WHO '97 年対応)］の混合標準品が販売されている．

6) この濃度範囲は検出下限の値に近い低濃度を含み，ガスクロマトグラフ/質量分析計のダイナミックレンジ内でなけ

ればならない．

7）多層カラムの例を**図 I** に示す．

8）アルミナ極性チェックに用いる ECD 付きガスクロマトグラフの分析条件の例を以下に示す．

カラム：キャピラリーカラム．液相 dimethylpolysiloxane (0.53 mm i.d.×15 m，膜厚 1.5 μm)，カラム温度：220 ℃（コプラナー PCB 用），230 ℃（1,3,6,8-TCDD および 1,3,6,8-TCDF 用），280 ℃（OCDD および OCDF 用），注入口温度：250 ℃，検出器温度：280 ℃，検出器：^{63}Ni-ECD，注入方法：スプリットレス方式（スプリット保持時間：1.5 min），キャリヤーガスおよび流量：He，1 m*l*/min.

9）激しく振とうするとエマルションが生じやすい．

10）ロータリーエバポレーターを用いてもよい．

11）溶媒を完全に留去する．試料の脂肪重量当たりの濃度を算出する場合には，得られた脂肪の重量を求める．

12）食品中に多量に存在する脂肪，タンパク質など試料成分をはじめ，HCH 類，クロルデン類の一部，ディルドリン，DDE を除く DDT 類などを効率よく分解できる．

13）PCB 分析において用いられる還流アルカリ分解のように，高温下で処理すると高塩素化体 PCDD，PCDF は容易に脱塩素化やエトキシ化が起こる．

14）前処理操作における回収率を確認するために添加する．

15）本法は Lamparski らの固相精製法（文献 7）を修正し，簡易化したものであり，カラムに詰められている各充てん剤の目的は以下のとおりである．10％硝酸銀/シリカゲル：*p*, *p*′-DDE，塩化直鎖系炭化水素，含硫化合物などの吸着除去（文献 7），22％および 44％硫酸/シリカゲル：脂肪，着色物質，易酸化性物質，フタル酸エステル類などの吸着除去（文献 7），2％KOH/シリカゲル：着色物質，酸性化合物の吸着除去（文献 7），シリカゲル：着色物質，酸性化合物の吸着除去およびクロルデン類，水酸化 PCB，水酸化塩化ジフェニルエーテルなどの極性の強い物質の吸着除去（文献 7，8）．

16）ダイオキシン類およびノンオルト PCB とモノオルト PCB の分離を行う．溶出に用いる 2％ジクロロメタン含有 *n*-ヘキサン混液と 60％ジクロロメタン含有 *n*-ヘキサン混液の各使用量は，正確には〔装置および器具〕の ⑥ アルミナカラムの活性チェックにより決定する必要がある．本法でなおガスクロマトグラフ/質量分析計での分析時に妨害などの支障をきたす場合は，さらにクリーンアップを目的として，活性炭カラムクロマトグラフィーによる精製を行う．

活性炭カラムクロマトグラフィーは以下のように行う．ガラスクロマト管（1 cm i.d.×20 cm）に，活性炭/シリカゲル混合物〔〔試薬〕の ⑥ のメタノール洗浄済シリカゲルに活性炭（Atlas Powder 社製 Darco G-60）を 2％（w/w）の割合で混合し，よくかくはんしたもの（市販品としては，たとえば，和光純薬工業のダイオキシン分析用活性炭埋蔵シリカゲルなどがある）1 g および無水硫酸ナトリウム 2 g を積層して乾式充てんし，活性炭カラムを調製する．充てん剤をトルエンで十分洗浄したのち，*n*-ヘキサンで十分に置換する．多層カラムクロマトグラフィーあるいはアルミナカラムクロマトグラフィーで得た濃縮液をカラムに流入し，2.5％ジクロロメタン含有 *n*-ヘキサン混液 150 m*l* で PCB，DDE などの低極性妨害物質を溶出除去させる．次いで，トルエン 200 m*l* で PCDDs，PCDFs およびノンオルト PCB を溶出させる．

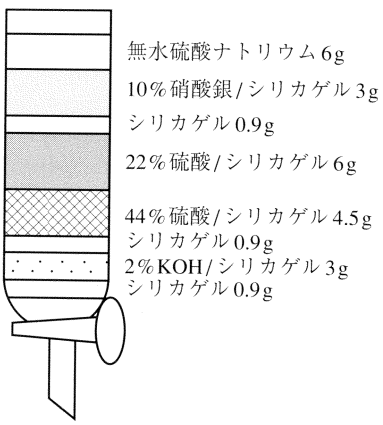


図 I　多層カラムクロマトグラフィー

17）ガスクロマトグラフ/質量分析計への注入量の補正のために添加する．

18）通常，食品中のダイオキシン類は数十 pg といった超微量分析となるため，挟雑物の影響および分析感度を考慮して，分解能 10000 以上が必要とされる．

19）設定チャンネル数に応じて変更する．1 サイクルに要する時間は 1 秒以内を目安とする．

20）SIM 分析時，設定質量数と実測値がずれている場合がある．設定質量数のずれは分析値を大きく左右するためそのチェックを事前に行う必要がある．チェック法を以下に記載する．

PCDD，PCDF およびコプラナー PCB 標準物質の $[M]^+$ あるいは $[M+2]^+$ とその±10 ミリマスの組み合わせで質量数を設定したのち，標準物質を分析し，その結果から以下のように判断する．

① $[M]^+$ あるいは $[M+2]^+$ のピーク面積値が最も高く，$[M]^+$ あるいは $[M+2]^+$ の±10 ミリマスのピーク面積値が同じ値のとき：設定質量数において分析されている．

② $[M]^+$ あるいは $[M+2]^+$ のピーク面積値と−10 ミリマスのピーク面積値が同じとき：設定質量数よりも−5 ミリマスずれた質量数で分析されている．

③ $[M]^+$ あるいは $[M+2]^+$ のピーク面積値と+10 ミリマスのピーク面積値が同じとき：設定質量数よりも+5 ミリマスずれた質量数で分析されている．

①～③ 以外の場合は，上記の考え方を基準にして設定質量数からのずれを判断する．

21）ロックマスチャンネルのクロマトグラムが波を打つなどの変動があった場合で，特に分析対象物質の出現位置においてこの現象が認められた場合には，正確にピークを捕らえていない可能性があり大きな精度低下が生じているため，その成分については定量してはならない．主な要因として，試料の前処理が不十分であることが考えられるので，試料の前処理を再度十分に行い，ロックマスの変動を最小限に抑える必要がある．

22）標準品のない異性体の同定については，PCDD，PCDF 異性体のほとんどを含む一般固形廃棄物焼却飛灰からの PCDD，PCDF 抽出精製画分の SIM クロマトグラムと対比させ，上記の場合と同様に，保持時間の一致すること，および親イオン群の 2 個のピーク面積比が±30％以内で一致することをもって該当する異性体とする．

23）2,3,7,8-位塩素置換異性体の定量は，対応する標準物質を用いて行う．その他の異性体の定量については，各塩化物ごとに存在する 2,3,7,8-位塩素置換体と同じ感度を持つものとして計算する．

24）検定用検量線の作成は，通常 5 段階以上の濃度を設定し，一つの濃度に対して最低 3 回の分析を繰り返して行い，全濃度領域では合計 15 点以上のデータを得る．これらのデータから

算出されるRRFは，分析したすべての濃度でばらつきがない，すなわち，変動係数が±5％以内に収まるように，装置などの設定条件をあらかじめ検討する必要がある．最小二乗法による一次直線回帰式の切片が限りなく0となるようにする．

25) SIMクロマトグラム上の二つ以上のモニターイオンのピーク面積比が標準物質のものとほぼ同じであり，同位体の天然存在比に対して±15％（定量下限値付近の濃度によっては±25％）以内であれば定量する（**表 2.4.2-2** 参照）．特に2，3，7，8-位塩素置換異性体は，得られたSIMクロマトグラム上のピークの良好な分離とともに保持時間が標準物質とほぼ同じであり，対応する内標準物質との相対保持時間も標準物質と一致することで同定を行う．また標準物質のない異性体の同定については，文献などを参照して同定する（文献9）．

26) その定量結果に誤差が生じるときには装置の調整に問題があるので検討し，再度検量線の検定および試料を分析する必要がある．

27) クリーンアップスパイクの回収率が50％以上，120％以下の範囲から外れるときは再度粗抽出液から前処理を行い再分析する．

28) 操作ブランク試験は，試験溶液の調製，分析機器への導入などの操作に起因する汚染を確認し，試料の分析に支障のない測定環境を設定するために行う．操作ブランク値は極力低減をはかり，試料濃度への換算値（毒性濃度）が目標定量下限値以下になるよう管理する．操作ブランク試験は，操作ブランク値を管理しておけば毎回行わなくてもよいが，前もって操作ブランク値について十分検討し，必要があればそのデータが提示できるようにしておく必要がある．

操作ブランク試験の結果から，特定のピークが妨害を受けることが明らかになった場合，原則としてそのデータは使用できないが，そのピークの分析値に対して操作ブランク値が30％以下であれば，そのデータを使用してもよい．

29) 二つ以上の分析値（ダイオキシン類およびコプラナーPCBの総濃度のTEQ換算値）について平均値を求め，おのおのの値の差が平均値に比べて30％以内であることを確認する．これより差が大きい場合には，原則として欠測扱いとし，その原因をチェックするとともに，必要に応じて再度試料を調製し，すべての試料について分析を再度行う．

30) 内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して±20％以内の変動であることを確認し，これを超えて感度が変動する場合はその原因を取り除き，それ以前の試料の再分析を行う．さらに保持時間については，比較的短い間に変動（通常，1日に保持時間が±5％以上，内標準物質との相対保持比が±2％以上）する場合には，その原因を取り除き，それ以前の再分析を行う．

文　献

1) Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 14 th Ed., 537 (1984)
2) de Boer, J. *et al.*: Chemosphere, 17, 1803 (1988)
3) Herve, S. *et al.*: Chemosphere, 17, 1945 (1988)
4) Terhanen, V. *et al.*: Chemosphere, 18, 1067 (1989)
5) Ryan, J. J. *et al.*: Organohalogen Comp., 32, 229 (1997)
6) Kutz, F.W. *et al.*: Chemosphere, 20, 751 (1990)
7) Lamparski, L. L. *et al.*: Anal. Chem., 52, 2045 (1980)
8) Smith, L. M. *et al.*: Anal. Chem., 56, 1830 (1984)
9) Ryan, J. J. *et al.*: J. Chromatogr., 541, 131 (1991)

17) ベンゾ[*a*]ピレン[1]

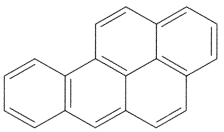
【注解】

1) 多環芳香族炭化水素には，発がん性を示すものが多く，これらのうちベンゾ[*a*]ピレンは最も発がん性の強いものの一つである．多環芳香族炭化水素は石油や石炭タールに含まれる成分であるが，有機物の燃焼，高温分解の際にも生成する．

1915年，山極三郎と市川好一はウサギの耳に石炭のタールを塗り続け世界で初めて人工的にがんを作るのに成功し，1933年，クックらによりコールタールからベンゾ[*a*]ピレンが純粋単離された．ベンゾ[*a*]ピレンは体内でチトクローム P-450によって酸化され，7,8-ジオール体が生じ，さらに酸化を受けて7,8-ジオール-9,10-エポキシド体が活性本体としてDNAに結合し，発がん性を生じるといわれている．

ベンゾ[*a*]ピレンの発がん性は種々の動物で確かめられており，マウスで前胃や胃に，ラットで乳腺に，ハムスターで食道，胃，腸に腫瘍を生じる．たとえばマウスの胃内部にベンゾ[*a*]ピレン0.2 mg 1回投与すると前胃に腫瘍が生じることが報告されている．国際がん研究機関（IARC）の分類ではヒトに対して発がん性を示す可能性の高い2Aに分類されている．またAmesテストでは代謝活性化酵素群の存在下で変異原性を示し，ラットの肝臓の上皮細胞に突然変異を誘発することも報告されている．

環境中のベンゾ[*a*]ピレンは，火力発電，工業活動，自動車や飛行機による大気汚染，その下降物，産業排水などによる海，河川，土壌などの汚染に由来する．また食品製造工程による生成などにより，食品中にも微量ながらベンゾ[*a*]ピレンが含まれていることが多い．



ベンゾ[*a*]ピレン

文　献

1) Peirce, W.E.H: Nature, 189, 497 (1961)
2) 宮田直樹：トキシコロジーフォーラム，10，97（1987）

(1) 高速液体クロマトグラフィーによる定量[1]

農産物，魚介類およびそれらの加工品に適用できる．

〔試　薬〕 ① 溶媒類：試薬特級で本法による測定条件で蛍光を認めないもの[2]．

② ベンゾ[*a*]ピレン標準溶液：ベンゾ[*a*]ピレン5.0 mgをはかり，アセトニトリルに溶かして100 m*l* とする．この標準原液をさらにアセトニトリルで希釈して，所定濃度[3]の標準溶液とする．

③ ベンゾ[*e*]ピレン標準溶液：ベンゾ[*a*]ピレンに準じて調製する．

④ ベンゾ[*k*]フルオランテン標準溶液：同上．

⑤ ベンゾ[*b*]フルオランテン標準溶液：同上．

⑥ ペリレン標準溶液：同上．

⑦ シリカゲルミニカラム：あらかじめシリカゲル1 gを充てんしたカートリッジカラムで，使用前にヘキサン20 m*l* を溶出させコンディショニングしたもの[4]．

〔器具および装置〕 ① 高速液体クロマトグラフ（HPLC）：

る．長期保管は好ましくない．

7）この装置で発生した Cl_2 ガスが 1 mol/l NaOH 溶液に十分に吸収されないときは，ろ過瓶中に He ガスをゆるやかに通気させて NaOH 溶液に吸収させるとよい．

8）瓶の上部に空気層を残さないように注意する．

9）試料水を希釈することにより，前駆物質濃度が過少となる場合がある．試料水をアンモニア性窒素濃度や前駆物質濃度が高濃度なため希釈する必要のある場合は，各種の希釈段階の試料水を作成して試験を行わなければならない．場合によっては，大きい希釈段階で希釈し目安を付けてから，細かい希釈段階で実験することもできる．

10）原水にアンモニア性窒素が多量に含まれているような試料水では，塩素の注入量が多くなり，リン酸緩衝液のみでは反応 pH の調整が困難な場合があり，この操作を行う．この場合，試料水の体積が無視できる濃度の H_2SO_4 または NaOH 溶液を加える．しかし，pH の調整はできるだけ速く行う必要があるため，緩衝作用が確認されればこの操作を省き，リン酸緩衝液のみで pH の調整を行ってもよい．

11）十分な塩素処理を行った場合，遊離残留塩素は処理直後に急速に減少するが，しだいに減少速度が遅くなり，やがて極めて緩やかになる．したがって，減少が緩やかになるまでの時間（通常 1 時間）を所定の接触時間としても塩素添加濃度に大きな誤差を生じない．

12）浄水場から一般家庭にまで給水される平均的な所用時間である 24 時間を反応時間としている．

13）ただちに測定ができない場合は，pH 値が約 2 になるように 1.1 mol/l HCl を試験溶液 10 ml 当たり 1 滴加え，トリハロメタンの汚染のない冷暗所に保存する．pH 2 付近にするとトリハロメタン生成中間体からの加水分解によるトリハロメタン生成が抑制される．

文　献

1）Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 18 th ed. 5（1992）
2）上水試験方法，日本水道協会編（1993）
3）環境庁告示第 30 号，第 1667 号　平成 7 年 6 月 16 日

57）農薬類（多成分同時分析）[1)~4)]

ここで対象とする農薬は，殺虫剤，殺菌剤，除草剤などの 50 化合物であり，45 化合物をガスクロマトグラフィー/質量分析（GC/MS）により，7 化合物を高速液体クロマトグラフィー（HPLC）によって一斉に定量することができる．

【注解】

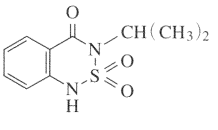
1）農薬類は，農作物などに被害を与える生物を防除するために水田，畑地などにまたゴルフ場などで使用されており，これらの農薬類が水道水源を含む湖沼，貯水池，河川などを汚染することが懸念されている．このため，水質に関する規制が制定されており，厚生省および環境庁では，ゴルフ場使用農薬について平成 2 年 5 月に 21 種類，平成 3 年 7 月に 9 種類の計 30 種類について暫定目標値，指針値をそれぞれ示した．さらに 1997 年には新たに殺虫剤アセフェート，殺菌剤メタラキシル，除草剤ピリブチカルブ，トリクロピル，ジチオピルの 5 物質が追加された（**表 I**）．平成 3 年 12 月に告示された水道法水質基準の改定においても，水質基準項目として 4 種類，監視項目として 11 種類の農薬が規定されている．また環境庁では環境基本法の環境基準，排水基準について基準項目として 4 物質を環境基準の要監視項目として 12 種類の農薬を規定している（**表 II**）．また厚生省では水道水中のクロルニトロフェン（CNP）については，平成 6 年 3 月 8 日に 0.0001 mg/l 以下の暫定水質管理指針値を設定している．その他，環境庁では，基準に規定されていない農薬で空中散布などにより一時的に広範囲に微量でも検出される可能性のある農薬について，公共用水域などで検出された場合の安全性の目安となる評価指針値を殺虫剤 9 種，殺菌剤 9 種，除草剤 9 種の 27 物質について水道水源などの安全性確保のために規定している（**表 III**）．

表 I　ゴルフ場使用農薬に係わる暫定指導指針

No.	農薬名	種類	指針値（mg l）
1	アセフェート	殺虫剤	0.8
2	イソキサチオン		0.08
3	イソフェンホス		0.01
4	クロリピリホス		0.04
5	ダイアジノン		0.05
6	トリクロルホン（DEP）		0.3
7	ピリダフェンチオン		0.02
8	フェニトロチオン（MEP）		0.1
9	イソプロチオラン	殺菌剤	0.4
10	イプロジオン		3.0
11	エトリジアゾール		0.04
12	オキシン銅		0.4
13	キャプタン		3.0
14	クロロタロニル（TPN）		0.4
15	クロロネブ		0.5
16	チウラム		0.06
17	トルクロホスメチル		0.8
18	フルトラニル		2.0
19	ペンシクロン		0.4
20	メプロニル		1.0
21	メタラキシル		0.5
22	アシュラム	除草剤	2.0
23	シマジン（CAT）		0.03
24	テルブカルブ（MBPMC）		0.2
25	ナプロパミド		0.3
26	ブタミホス		0.04
27	プロピザミド		0.08
28	ベンスリド（SAP）		1.0
29	ベンフルラリン		0.8
30	ペンデイメタリン		0.5
31	メコプロップ（MCPP）		0.05
32	メチルダイムロン		0.3
33	ピリブチカルブ		0.2
34	トリクロピル		0.06
35	ジチオピル		0.08

2）本法の対象となる各農薬の性状までを新たに 2000 年版に収載したものについて示す．その他は衛生試験法・注解 1990 付．追補（1995）に収載されている．

（1）ベンタゾン　bentazone（I）



［化学名］3-isopropyl-3H-2,1,3-benzothiadiazin-4-one 2,2-dioxide

表 II　農薬の水道法水質基準，環境庁環境基準および排出基準

農薬名	基準，指針値 (mg/l)	排出基準値 (mg/l)
基準項目		
1,3-ジクロロプロペン	0.002	0.02
シマジン(CAT)	0.003	0.03
チウラム	0.006	0.06
チオベンカルブ	0.02	0.2
監視項目，要監視項目		
イソキサチオン	0.008	
ダイアジノン	0.005	
フェニトロチオン(MEP)	0.003	
イソプロチオラン	0.04	
クロロタロニル(TPN)	0.04	
プロピザミド	0.008	
ジクロルボス(DDVP)	0.01	
フェノブカルブ(BPMC)	0.02	
クロルニトロフェン(CNP)	0.005	
イプロベンホス(IBP)	0.008	
EPN	0.006	
オキシン銅*	0.04	

*：環境基準要監視項目に適用

表 III　公共用水域などにおける農薬の水質評価指針

No.	農薬名	種類	指針値(mg/l)
1	イプロジオン	殺菌剤	0.3
2	イミダクロプリド	殺虫剤	0.2
3	エトフェンプロックス	〃	0.08
4	エスプロカルブ	除草剤	0.01
5	エデイフェンホス(EDDP)	殺菌剤	0.006
6	カルバリル(NAC)	殺虫剤	0.05
7	クロルピリホス	〃	0.03
8	ジクロフェンチオン(ECP)	〃	0.006
9	シメトリン	除草剤	0.06
10	トルクロホスメチル	殺菌剤	0.2
11	トリクロルホン(DEP)	殺菌剤	0.03
12	トリシクラゾール	殺菌剤	0.1
13	ピリダフェンチオン	殺虫剤	0.002
14	フサライド	殺菌剤	0.1
15	ブタミホス	除草剤	0.004
16	ブプロフェジン	殺虫剤	0.01
17	プレチラクロール	除草剤	0.04
18	プロベナゾール	殺菌剤	0.05
19	ブロモブチド	除草剤	0.04
20	フルトラニル	殺菌剤	0.2
21	ペンシクロン	〃	0.04
22	ベンスリド(SAP)	除草剤	0.1
23	ペンデイメタリン	〃	0.1
24	マラチオン	殺虫剤	0.01
25	メフェナセット	除草剤	0.009
26	メプロニル	殺菌剤	0.1
27	モリネート	除草剤	0.005

Cas. No. 25057-89-0 分子式 $C_{10}H_{12}N_2O_3S$ 分子量 240.3

［性状］淡褐色結晶，mp 135～137℃，vp 1×10^{-7}/20℃

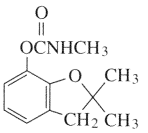
［用途］ダイアジン系除草剤，非ホルモン移行型の除草剤で水田の多年生雑草と1年生広葉雑草の防除に使用．雑草の生育期に散布すると，根部，茎葉部から吸収され作用部の葉部に蒸散流によって蓄積される．作用は光合成阻害による．

［毒性］LD_{50}：ラット経口約 1100 mg/kg，マウス 400 mg/kg

［存在および挙動］

［基準など］WHO 飲料水ガイドライン値 0.3 mg/l　ADI 0～0.1 mg/kg

(2) カルボフラン carbofuran



［化学名］2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate

Cas. No. 1563-66-2 分子式 $C_{12}H_{15}NO_3$，分子量 221.3

［性状］白色結晶，mp 153～154℃，vp 2.7 mPa/33，水に 320 ppm 溶解，有機溶媒に易溶，

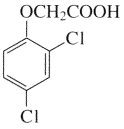
［用途］カルバメート系殺虫剤，

［毒性］LD_{50}：ラット経口約 8 mg/kg，マウス 14.4 mg/kg

［存在および挙動］1996年の調査でカルボスルファンの分解物として河川水中から最高 17.9 μg/l を検出した例がある．

［基準など］WHO 飲料水ガイドライン値(1998) 0.007 mg/l，水道法水質基準監視項目(1999)指針値 0.005 mg/l，ADI 0.002 mg/kg

(3) 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D)



［化学名］2,4-dichlorophenoxy acetic acid

Cas. No. 94-75-7，分子式 $C_8H_6Cl_2O_3$ 分子量 221.0

［性状］白色粉末，mp 140.5℃，bp 165℃ (0.4 mmHg)，vp 53 Pa/160，水に 620 ppm/25℃ 溶解，有機溶媒に易溶．

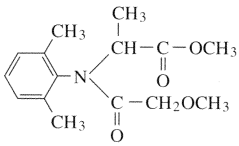
［用途］フェノキシ系除草剤，ホルモン移行型で水田雑草，公園，道路の1年生および多年生広葉雑草の防除．日本芝の広葉雑草に適用．

［毒性］LD_{50}：マウス経口 368 mg/kg，ラット 375 mg/kg IARC 2 B

［存在および挙動］平成8年度の環境庁による調査では 36 地点で不検出．

［基準など］WHO 飲料水ガイドライン値(1998) 0.03 mg/l，水道法水質基準監視項目(1999)指針値 0.03 mg/l，ADI 0～0.01 mg/kg

(4) メタラキシル　metalaxyl



［化学名］methyl N-(2-methoxyacetyl)-N-(2,6-xylyl)-DL-alaninate

Cas. No. 57837-19-1，分子式 $C_{15}H_{21}NO_4$，分子量 279.3

［性状］白色結晶，mp 71.8～72.3℃，vp 2.2×10^{-6}/20℃，水 7.1 g/l に溶解，有機溶媒に易溶，強アルカリ性で加水分解，光に安定，熱 300℃まで安定．

［用途］酸アミド系殺菌剤，浸透移行性殺菌剤でべと病，疫病などの防除に銅剤などと混合剤として使用のほか，土壌処理剤としても使用．作用は，予防効果，治療効果をもち，病原菌の菌糸の伸長，胞子の形成を阻害するが作用点は RNA 合成阻

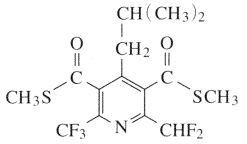
害と考えられている．植物の茎葉部から速やかに吸収され新葉に移行し，処理後伸長して茎葉部への菌の侵入を阻害する．

［毒性］LD_{50}：マウス経口 788 mg/kg，ウサギ 669 mg/kg

［存在および挙動］

［基準など］ゴルフ場使用農薬暫定指針値　0.5 mg/l，水道法水質管理目標値 0.05 mg/l，TDI 0.019 mg/kg

(5) ジチオピル　dithiopyr



［化学名］S,S′-dimethyl 2-difluoromethyl-4-isobutyl-6-trifluoromethyl-pyridine-3,5-dicarbothioate

Cas. No. 97886-45-8，分子式 $C_{15}H_{16}F_5NO_2S_2$，分子量 401.4

［性状］無色針状結晶，mp 65～67 ℃，vp 4.0×10^{-6}/25 ℃，bp 164/2 torr，水に難溶（1.4 ppm），熱，酸性，アルカリ性，光に安定

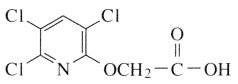
［用途］芳香族カルボン酸系除草剤，芝生，水田除草に用いる．雑草発芽前の土壌処理により，1年生イネ科雑草および1年生広葉雑草に対して有効．作用は，接触により雑草の幼芽部や根部において成長点の細胞分裂を阻害．

［毒性］LD_{50}：ラット，マウス経口＞ 5000 mg/kg，魚毒性：B類

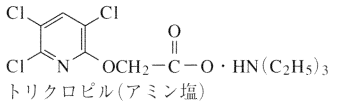
［存在および挙動］

［基準など］ゴルフ場使用農薬暫定指針値 0.08 mg/l，水道法水質管理目標値 0.008 mg/l，TDI　0.0031 mg/kg

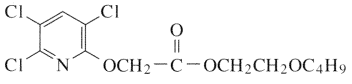
(6) トリクロピル triclopyr（I）



トリクロピル



トリクロピル(アミン塩)



トリクロピル(ブトキシエチル)

［化学名］3,5,6-trichloro-2-pyridyloxyacetic acid

Cas. No. 55335-06-3，分子式 $C_7H_4Cl_3NO_3$，分子量 256.5

［性状］無色固体，mp 148～150 ℃，vp 1.26×10^{-6}/25 ℃，水 0.44 g/l に溶解，有機溶媒に易溶．製剤にはトリエチルアンモニウム塩のザイトロンアミンおよびブトキシエチル体のザイトロンがある．ザイトロンアミンは，分子式 $C_{13}H_{19}Cl_3N_2O_3$，分子量 357.7，白色無臭結晶，mp 119～121℃，酸性・強アルカリ性で分解，光・熱に通常の条件では安定である．ザイトロンは，分子式 $C_{13}H_{16}Cl_3NO_4$，分子量 356.6，淡黄色澄明油状液体，bp 149～150 ℃(0.15 mmHg)，水 0.023 g/l に溶解．有機溶媒に易溶，酸性・アルカリ性で徐々に分解，光・熱に通常の条件では安定である．

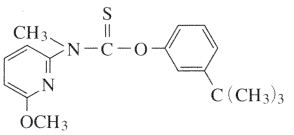
［用途］フェノキシ酸系除草剤，浸透移行性のホルモン型除草剤で落葉雑灌木のほか畑地1年生雑草および多年生広葉雑草の防除に使用．作用は雑草の茎葉から吸収され，体内を移行して生理機能を阻害して枯死させる．

［毒性］LD_{50} アミン塩：ラット経口雄 1350 mg/kg，雌 1530 mg/kg，エステル：ラット経口雄 1050 mg/kg，雌 980 mg/kg，マウス雄 850 mg/kg，雌 900 mg/kg

［存在および挙動］

［基準など］ゴルフ場使用農薬暫定指針値 0.06 mg/l，水道法水質管理目標値 0.006 mg/l

(7) ピリブチカルブ　pyributicarb



［化学名］3-*tert*-butylphenyl 6-methoxy-2-pyridyl(methyl)thiocarbamate

Cas. No. 88678-67-5，分子式 $C_{18}H_{22}N_2O_2S$，分子量 330.4

［性状］白色～淡黄色結晶性粉末，d 1.254，mp 85.7～86.2 ℃，vp 2.02×10^{-6}/40 ℃，水に難溶（0.32 ppm），酸性で安定，アルカリ性で徐々に分解

［用途］カーバメート系除草剤，芝生，水田の除草に使用．雑草発生前の土壌処理により1年生イネ科雑草に有効，残効性は比較的長く，抑草期間は90日以上である．本剤は土壌表層に薬剤処理層を形成し，土壌移行性は小さい．作用は，脂質生合成阻害などによる．

［毒性］LD_{50} ラット経口 ＞5000 mg/kg

［存在および挙動］河川水から 0.01～0.75 μg/l 検出．

［基準など］ゴルフ場使用農薬暫定指針値 0.2 mg/l，水道法水質管理目標値 0.02 mg/l　TDI 0.0075 mg/kg/day

---

魚毒性は，「魚類に対する毒性試験法」(40 農政 B 第 2735 号，農水省農政局長通知）によるコイの稚魚による 48 時間 TL_m 値と「ミジンコ類の試験法」によるミジンコ類の3時間後の TL_m 値によって分類される．

分類　A類：コイに対する TL_m 値が 10 ppm 以上で，ミジンコに対する TL_m 値が 0.5 ppm 以上のもの．

B類：コイに対する TL_m 値が 10～0.5 ppm，ミジンコ 0.5 ppm 以下．なお，水田で使用または空中散布に使用される農薬で，毒性が比較的強いもの，または低濃度で魚類に背曲がり，平衡失調などの特異な影響を与えるものは，「B-s」類としている．

C類：コイに対する TL_m 値が 0.5 ppm 以下のもの．

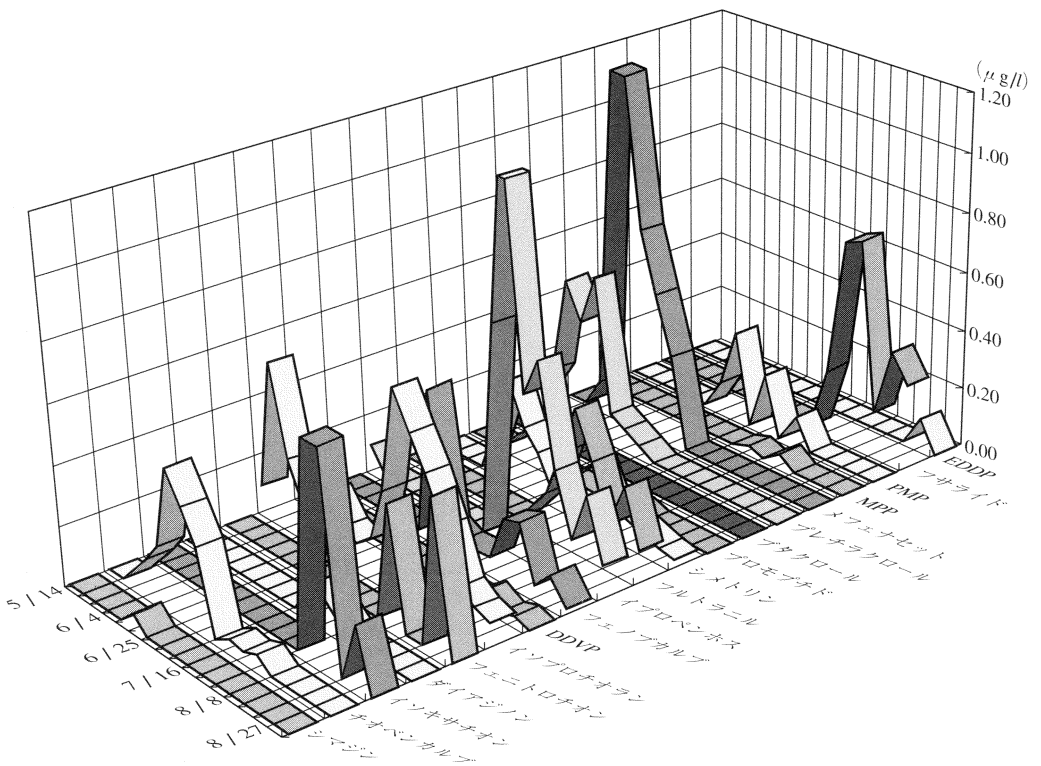
3) 水道水，水道原水および環境水中の農薬についての調査された報告があり，その状況を示す．

農薬の多くは，水田，畑地など圃場やゴルフ場などに散布され，また殺虫剤，殺菌剤では直接農産物に散布されることもある．散布された農薬は拡散により大気，水域，土壌に移行し，大気，土壌中の農薬は降雨などにより水域に流入する．このため水道水源となる湖沼，河川，貯水池などへの混入が懸念され水道法に水質基準やゴルフ場使用農薬の暫定基準が規定されている．これらを基に厚生省，環境庁，地方自治体などで水域中の農薬について調査を実施している．厚生省の平成3年7月の調査報告では，水道原水約 16000 件，水道水約 7500 件についてゴルフ場使用農薬の暫定基準である 30 種について行っている．この結果，いずれも目標値を超えたものはなかったが，水道原水で 30 種のうち 16 種の 294 件を 0.01～9 μg/l の範囲で検出した．比較的多く検出した農薬は，検出率 4％のダイアジノン，3.8％フェニトロチオン，9.7％イソプロチオラン，5.1％シマジン，3.5％フルトラニル，2.8％オキシン銅などであ

る．水道水では，15種の46件を0.01～3.6 μg/l の範囲で検出し，比較的多く検出した農薬は，検出率4.2％のシマジン，1.5％イソプロチオラン，1.0％クロロタロニルなどである．

一方，環境庁の平成4年7月のゴルフ場排水約89000件の調査結果では，30種すべて3709件をND～540 μg/l の範囲で検出した．暫定指針値を超過した農薬は4種で，シマジンの6件，プロピザミドの5件，メコプロップの2件，テルブカルブの1件である．比較的多く検出した農薬は，検出率3.6％のダイアジノン，1.6％フェニトロチオン，12.6％イソプロチオラン，2.4％チウラム，2.7％トルクロホスメチル，18.1％フルトラニル，3.9％アシュラム，20.7％シマジン，20.5％テルブカルブ，6.0％プロピザミドなどであり，水道原水，水道水の検出状況と類似している．また環境庁が昭和63年から平成4年度にかけ行った公共用水域の調査結果では，検体数約35000で36種の農薬について行ったところ，26種で1420件から0.009～20 μg/l の範囲で検出した．比較的多く検出した農薬は，19.4％のクロルニトロフェン，15.1％シマジン，14.1％チオベンカルブ，イプロベンホス，10.7％イソプロチオランでいずれも水道法水質基準，監視項目として規定されているものであった．また環境基準，要監視項目の基準値を超過した農薬はチウラム(1.9 μg/l)，シマジン(12.0 μg/l)，プロピザミド(4.1 μg/l)であった．

厚生省の研究班では1996年に，水道原水および浄水についての農薬に関して調査を実施している．このうち岩手，新潟，東京，神奈川，奈良，福岡の6都県の調査結果によると，水道原水では，水質基準項目の除草剤であるチオベンカルブおよびシマジンを検出している．チオベンカルブは新潟を除く各都県で検出しその頻度も25～50％の範囲であるがすべて基準値以下である．シマジンは3ヶ所で検出したが頻度も低く基準値を下回っている．監視項目農薬は9物質がいずれかの場所で検出しており，特に殺虫剤のフェノブカルブ(BPMC)，殺菌剤のイソプロチオランが多くの場所で検出されその頻度も高くBPMCでは60～86％，イソプロチオランでは62～100％検出し，ほぼ年間を通して検出されている．暫定水質管理指針値が出されているCNPは神奈川でのみ6月に0.02 mg/l と指針値を超過して検出した．ゴルフ場使用農薬では，フルトラニル，メプロニル，ピリダフェンチオン，テルブカルブ（MBPMC)，クロルピリホス，トルクロホスメチルの6物質を使用している都県により検出しているが，福岡ではメプロニルを除く5物質を頻度は低いが検出している．その他規制されていない農薬で殺虫剤バイジット(MPP)，PMC，NACおよびブフロフェジンの4物質，殺菌剤フサライド，プロベナゾール，EDDP，ピロキロンの4物質，除草剤シメトリン，ブロモブチド，ブタクロール，プレチラクロール，メフェナセット，エスプロカルブ，オキサジアゾン，モリネート，ジメピペレートの9物質が検出されており，特に水田の除草に用いられる除草剤が種類も使用頻度も高く各地で検出されている．なかでもメフェナセットはすべての地域から検出されており，その濃度も他の除草剤よりも高濃度で見いだされている．水道水の農薬については，浄水場での塩素処理を含む浄水処理により農薬の種類によっては分解除去されている．水質基準項目のチオベンカルブはチオカーバメート系の物質で，硫黄を含む化合物であることから塩素により酸化分解され原水から高濃度に検出された場合を除き分解除去されている．シマジンはトリアジン系の農薬で化学的に安定であることから水道水中からも検出された．監視項目では有機リン系農薬が多くチオン型(チオリン酸エステル型)の農薬であるダイアジノン，フェニトロチオン，イソキサチオンは塩素によりオクソン型(リン酸エステル型)に変化し検出されない．オクソン型のDDVP，IBPは分解除去が完全になされず検出されている．ダイアジノン，フェニトロチオンは水道水中から不検出と



図Ⅰ　水道原水中から検出された農薬の経日変化

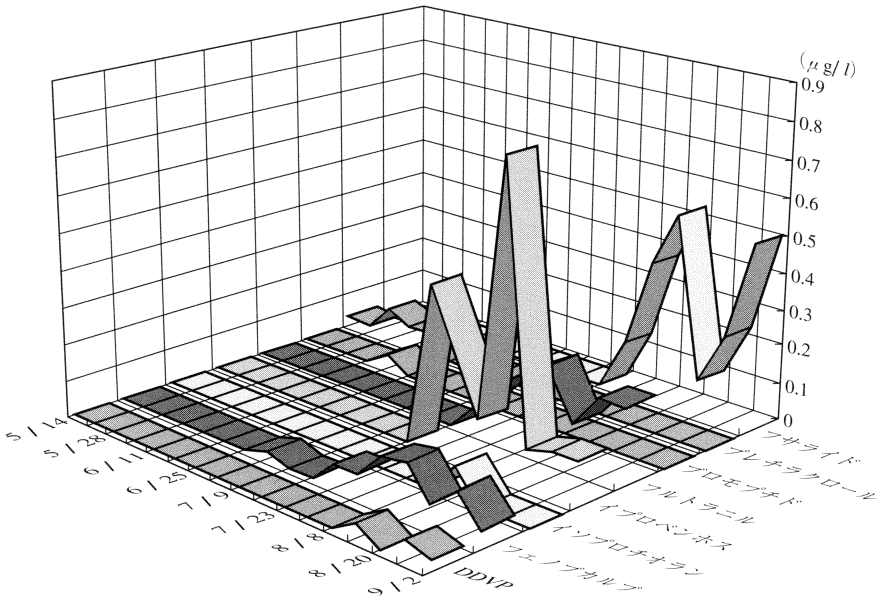


図 II　水道水中から検出された農薬の経日変化

なったが，各オクソン体が検出されている．このオクソン体は毒性も元の農薬と同様に強いことが知られている．原水で検出頻度が高かったジチオラン系の殺菌剤であるイソプロチオランは浄水処理により除去されている．酸アミド系のプロピザミドは塩素により処理されず原水と同様に検出されている．カバメート系殺虫剤であるBPMCはほとんどの地域で頻度高く原水から検出されたが，水道水中からも処理されずにそのまま検出されている．ゴルフ場使用農薬やその他についても原水から検出したものは水道水からも検出されることが多くみられた．次に農薬の年間の検出状況について，調査した一例を**図 I**，**II** に示した．河川水を水源とする水道原水，浄水で5月～9月にかけ農薬を測定したものでは，原水から19物質を検出した．これによるとチオベンカルブ，ブタクロール，プレチラクロール，メフェナセットなどの除草剤が田植え後の6，7月に主に検出され，その他の殺虫剤，殺菌剤は7月以降に多く検出した．フェノブカルブおよびイソプロチオランはこの原水でもほぼ調査期間を通して検出されている．一方浄水処理後の水道水では8物質を検出し有機リン系殺菌剤イプロベンホス，殺菌剤の有機塩素系殺菌剤のフラサイド(PCNB)を7月後半から比較的高い濃度で検出している．これらの農薬の検出状況は他の地域でもほぼ同様な傾向を示している．農薬の汚染状況は基準で規制されていない物質も多用されており水道原水，浄水からも検出することがあり，浄水処理によっても農薬の化学構造によって分解されず水道水に検出するものもあり，また，有機リン系農薬などのように塩素処理によって化学変化し農薬そのものは除去されても新たに毒性の問題となる物質が生成される物質もある．さらに基準値などは各農薬個体の安全性評価から定められており，調査結果からもわかるように試料からは複数の農薬を同時に検出する場合が多く，検出濃度が低くともリスク評価を十分にする必要がある．

監視項目であるCNPは1994年に新潟県の胆道がんとの相関が見られることなどから，新たに水質管理指針値の0.0001 mg/l が設定され実質的に使用されなくなった．このため現在では全国的に水道原水，水道水からCNPはほとんど検出しない．最近ではCNPにかわる除草剤として酸アミド系のブタクロール，プレチラクロール，ブロモブチド，メフェナセット，トリアジン系のシメトリン，ジフェニルエーテル系のビフェノックス，ダイアゾール系のオキサジアゾンなどが多用されている．12都府県の水道原水，水道水中のこれら除草剤の1996年調査による検出状況は，水道原水では各都府県により使用除草剤が異なるがビフェノックスを除きほぼ各除草剤が使用されており，検出頻度も高いが検出濃度ではメフェナセットが多くの県で高く，次いでプレチラクロールが高い濃度で検出されている．一方，水道水では塩素処理を含む浄水処理により検出農薬に変化がみられ，シメトリンは塩素により分解除去されるが，他の除草剤では塩素により分解されないものが多く，メフェナセットではあまり分解除去できないことが明らかである．これら代替えの除草剤については水質基準値などもなく，水道水中からも検出されている．

また，農薬の空中散布による水系への影響について調査したものでは，農薬の空中散布は広い範囲で短時間に散布でき防除効果も高いことから水田，山林などに散布されているが，環境や生態系への影響，特に水系汚染が懸念されている．殺虫剤を空中散布した際の農薬の農業排水路や河川水への影響を調査した報告がある(文献1)．これによると，殺虫剤であるCVMPとマラソンを空中散布した場合，散布地域の農業排水路で最高277 μg/l (CVMP)が検出され，また河川水では最高69.2 μg/l (CVMP)，7.5 μg/l (マラソン)を検出している．この河川への影響は散布直後から農薬を検出し2日後には検出されなくなった．空中散布されたCVMPの河川への流出は全体の4.6％および5.2 ％であった．

池間ら（文献2）のMEPの空中散布による水系への影響についての調査によると，MEPの有効成分80％(w/w)の乳剤を30倍希釈したものを山林に散布し，その地域の河川水中のMEPの経日変化を求めている．その結果，河川水から散布当日の最高30.05 μg/l を検出し，散布後の最高濃度は散布翌日の43.22 μg/l であった．また散布後10日経過したのちもMEPを検出する所もあった．その他の特徴として，降雨後にMEP

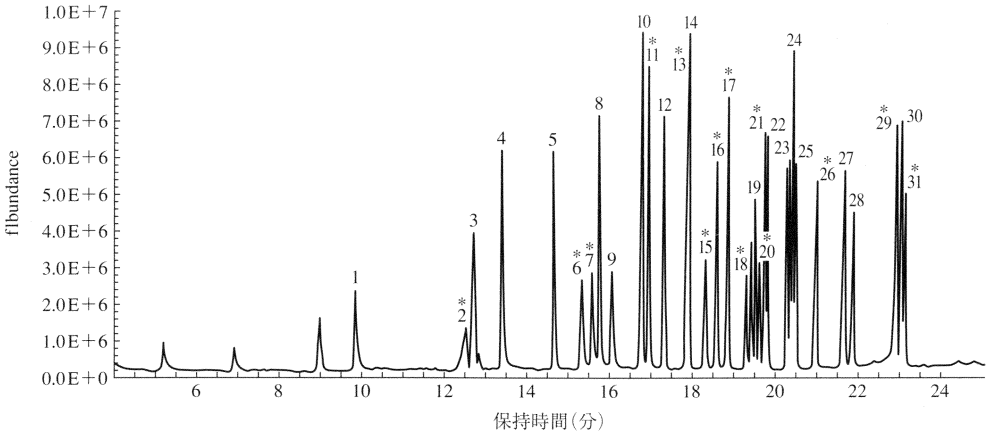


図 III　農薬の GC/MS，TIC クロマトグラム

1)DDVP，2)アセフェート，3)エトリジアゾール，4)クロロネブ，5)BPMC，6)モノクロトホス，7)ペンシクロン，8)ベンフルラリン，9)シマジン(CAT)，10)TPN＋プロピザミド，11)ダイアジノン，12)IBP，13)トルクロホスメチル，14)MBPMC，15)フェニトロチオン(MEP)，16)チオベンカルブ，17)クロルピリホス，18)キャプタン，19)ペンデイメタリン，20)メチルダイムロン，21)イソフェンホス，22)プロシミドン，23)イソプロチオラン，24)ナプロパミド＋ブタミホス，25)フルトラニル，26)イソキサチオン，27)メプロニル，28)CNP，29)ピリダフェンチオン，30)イプロジオン，31)EPN.

カラム：DB-1(0.25 mm i.d.×30 m，膜厚 0.1 μm)，カラム温度：50 ℃(2 min)，50～280 ℃(10 ℃/min，昇温)，280 ℃(3 min)，注入口温度：250 ℃.

*：塩素処理によって分解を受けるもの.

の濃度が上昇する傾向がみられ，また散布地域の河川下流地点では全体に低い濃度で長期間検出する例が多かった.

空中に散布された農薬の水系への影響については，散布の状況や農薬の種類，農薬の剤形，物性などにより異なるので注意を要する.

4) 塩素処理などによる農薬の変化

水道原水中に検出される農薬は浄水処理によって化学反応で変化し水道水中に検出しないことがある．試験方法の対象農薬のうち 34 種について塩素処理を行い検討した結果を示す．農薬 34 各 10 μg を水 1 *l* に加え，NaClO を遊離残留塩素として約 1 mg/*l* を加え，30 分間反応して各農薬の変化をみた．この結果，有機リン系殺虫剤であるアセフェート，モノクロトホス，ダイアジノン，トルクロホスメチル，フェニトロチオン，クロルピリホス，イソフェンホス，イソキサチオン，ピリダフェンチオン，EPN の 10 物質が，チオカーバメート系除草剤のチオベンカルブ，カルボキシイミド系殺菌剤のペンシクロン，アルキルチオ殺菌剤のキャプタンおよび尿素系除草剤のメチルダイムロンの計 14 物質が分解性を示した．**図 III** の農薬の TIC クロマトグラムに塩素により分解を受けるピークを *印で示した．有機リン系殺虫剤は塩素によって酸化されチオン型の P＝S 基が P＝O に変化してオクソン体が主な反応生成物質である．このオクソン体は元の農薬と同じくアセチルコリンエステラーゼ阻害作用を有し，毒性面で注意する必要がある．このため水道水については，農薬そのものは存在せずオクソン体となっているためにオクソン体を測定する必要がある．水道法の水質基準，監視項目中のチオノ型有機リン系殺虫剤であるダイアジノン，フェニトロチオン，イソキサチオン，EPN についてはオクソン体も測定することとしている.

奥村は，農薬 135 種について塩素処理（遊離残留塩素 0.1 mg/*l*）を行い各農薬の変化について検討している(文献 3)．これによると，(1) 有機リン系農薬では 40 種のうち 33 種が分解し，チオホスホリル基(P＝S)，スルフィド基(C-S-C)を有する化合物が分解し，ホスホリル基(P＝O)を有する化合物は分解しない．(2) 有機塩素系農薬は，塩素が導入され分子構造的に酸化剤に対して安定であることからすべて分解しない．(3) トリアジン系除草剤 6 種では側鎖にスルフィド基を有するプロメトリンとシメトリンが分解した．トリアジン環そのものは塩素に対して安定である．(4) 酸アミド系農薬 7 種では，分子内にフェノール，ナフチル基を有するトリクラミド，ナプロパミドが分解し，酸アミド骨格は塩素に対して安定である．(5) カルバメート系農薬 11 種では，スルフィド基を有するエチオフェンカルブが分解し，カルバメート基本骨格は安定である．(6) ジニトロアニリン，ジニトロ系農薬は分解しない．アニリン，フェノールは分解しやすいが，ジニトロ置換体は 2 個のニトロ基による強い電子吸引効果により安定と考えられる．(7) ジフェニルエーテル系除草剤 4 種およびフタルイミド系農薬は分解しない.

大戸らは，ゴルフ場使用農薬で暫定基準となっている 30 物質の塩素処理による分解速度と半減期について検討している(文献 4，**表 IV**)．

これによると，(A) 塩素処理直後に分解するものとして，イソフェンホス，チウラム，ブタミホス，ベンスリドであり，1 時間以内に 50 % 以下に減少する物質として 9 農薬(B)，1 時間で 50～90 % に残存したもの 3 物質(C)，1 時間で 90 %残存し，1 日後に 90 % 以下に減少したもの 3 物質(D)，1 日以後も 90 % 以上残存したもの 11 種(E)であり，主に有機リン系農薬が塩素と反応して分解が速い傾向にあった．大橋らは，農薬 32 種類のオゾンによる分解とその分解生成物について検討している(文献 5)．これによると有機リン系農薬，酸アミド系農薬，チオベンカルブ，イソプロチオラン，ペンデイメタリンなどはオゾンと高い反応性を示し容易に分解するが，ジフェニルエーテル系農薬であるシマジン，オキソジアゾンは反応性が低く塩素系農薬は反応性を示さなかった．また有機リン系農薬では塩素処理と同様にオクソン体を生成した.

その他水域中での農薬は，その種類によっては土壌などに吸着，溶存しているものは微生物，光によって分解また水中の酸素による酸化，自然界におけるメチル化などによって変化を受けることが知られている.

表 IV　農業の塩素処理による分解速度と半減期

	農薬名	分解率 min	半減期(min)
A	イソフェンホス チウラム ブタミホス ベンスリド(SAP)	>3.0	<0.2
B	イソキサチオン	0.032	22
	クロルピリホス	0.062	11
	ダイアジノン	0.13	5.3
	フェニトロチオン(MEP)	0.023	27
	ピリダフェンチオン	0.049	14
	イソプロチオラン	0.012	57
	オキシン銅	0.22	3.2
	トルクロホスメチル	0.017	41
	アシュラム	0.11	6.3
C	キャプタン	0.0023	300
	フルトラニル	0.0019	370
	メプロニル	0.001	680
D	イプロジオン	0.00025	2700
	ナプロパミド	0.00028	2800
	ベンフルラリン	0.0002	3400
E	トリクロルホン(DEP) クロロタロニル(TPN) エトリジアゾール クロロネブ ペンシクロン シマジン(CAT) プロピザミド ペンディメタリン テルブカルブ(MBPMC) メコプロップ(MCPP) メチルダイムロン	$<7.3\times10^{-5}$	>9500

光による分解については有機リン系殺虫剤，カーバメート系殺虫剤，トリアジン系除草剤など多くの報告例がある．たとえば有機リン系殺虫剤は，(1)好気的条件下でアセトン溶液中の農薬の高圧水銀燈による照射，(2)蒸留水中の農薬の自然光照射，(3)土壌薄層板上などの農薬の自然光照射について実験を行った結果，いずれもオクソン体の生成，*p*-*o*-フェニル結合の開裂などの分解がみられる(文献6)．また水中や土壌中に光分解を促進するものが存在していることも知られている．たとえばZeppらの報告によると，難分解性であるPCP，アルドリンが水田水中や河川水で容易に分解することが明らかで，メトキシクロルでは，蒸留水中での光分解に半減期は300時間以上を示すが，河川水中では2～5時間が半減期でありその促進物質として腐食物質が関与する一種と考えられている(文献7)．

農薬は環境水中で微生物などによって生分解を受けるといわれており，このことについて検討した報告例がある．真柄らは，農薬8物質について精製水，河川水，湖沼水を用いて1～7日間25℃で12時間ごとに2500 lx照射下振とうしながらその挙動を検討している（文献8)．この結果，精製水中の農薬は7日間の実験でもほとんど分解しなかった．BPMC，ダイアジノン，イプロジオンは河川水，湖沼水中で7日間でほとんど分解した．特にイプロジオンは1日で完全に分解したがこれは生分解のみではなく他の要因も加わったものと考えられる．MPP，シマジンは河川水，湖沼水で精製水よりも分解性が高いが全体としては低い分解性を示した．イソプロチオラン，MBPMCについてはすべての試料で分解がみられなかった．このように農薬の種類，構造によって生分解を受けやすいものと影響を受けないものがある．

文　献

1) 尾崎邦雄ら：環境化学　1，313(1991)
2) 池間修宏ら：沖縄県公害衛生研究所報，18，87（1984)，19，59（1985)
3) 奥村為男：水環境学会誌，15，62（1992)
4) 大戸幹也ら：環境化学，3，59（1993)．
5) 大橋則雄ら：衛生化学，39，522（1993)．
6) Ohkawa, H. *et al.*：J. Agric Food Chem, 38, 2247(1974)
7) Zepp. R. G. *et al.*：J. Agric Food Chem, 24, 727(1976)
8) 真柄泰基ら：公共用水域における開放系使用化学物質の動態および安全性等に関する研究報告書，166，平成3年度
9) 宮沢長次郎ら：最新農薬データブック，ソフトサイエンス社(1997)
10) 13197の商品：化学工業日報社(1997)
11) 農薬ハンドブック：(社)日本植物防疫協会(1998)

(1) ガスクロマトグラフィー/質量分析法による定量

本法は，殺虫剤，殺菌剤，除草剤などの農薬類をガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS）の質量選択検出器(SIM）またはマスクロマトグラフ法を用いて多成分を一斉に測定し定量することができる．

〔試　薬〕① 標準品：ジクロルボス(DDVP)：純度98.0％以上，アセフェート：純度98.0％以上，MTMC：純度99.0％以上，エトリジアゾール：純度98.0％以上，トリクロルホン(DEP)：純度99.0％以上，クロロネブ：純度98.0％以上，フェノブカルブ（BPMC)：純度98.0％以上，ペンシクロン：純度99.0％以上，ベンフルラリン：純度97.0％以上，モノクロトホス：純度99.0％以上，ジメトエート純度97.0％以上，シマジン(CAT)：純度99.0％以上，アトラジン：純度99.0％以上，プロパジン：純度99.0％以上，クロロタロニル(TPN)：純度99.0％以上，PCNB：純度99.0％以上，プロピザミド：純度98.0％以上，ダイアジノン：純度99.0％以上，イプロベンホス(IBP)：純度98.0％以上，テルブカルブ(MBPMC)：純度98.0％以上，シメトリン：純度99.0％以上，トルクロホスメチル：純度98.0％以上，アメトリン：純度99.0％以上，プロメトリン：純度99.0％以上，ベンスリド(SAP)：純度99.0％以上，フェニトロチオン(MEP)：純度97.0％以上，マラソン：純度98.0％以上，チオベンカルブ(ベンチオカーブ)：純度98.0％以上，クロルピリホス：純度99.0％以上，ペンディメタリン：純度98.0％以上，メチルダイムロン：純度98.0％以上，イソフェンホス：純度98.0％以上，キャプタン：純度98.0％以上，プロシミドン：純度99.0％以上，ナプロパミド：純度98.0％以上，ブタミホス：純度98.0％以上，フルトラニル：純度99.0％以上，イソプロチオラン：純度99.0％以上，ニトロフェン(NIP)：純度99.0％以上，イソキサチオン：純度98.0％以上，メプロニル：純度99.0％以上，クロルニトロフェン(CNP)：純度99.0％以上，クロメトキシニル：純度99.0％以上，イ

プロジオン：純度99.0％以上，ピリダフェンチオン：純度99.0％以上，EPN：純度98.0％以上．

② 標準溶液：標準品をアセトンに溶解し，個々の標準原液を調製し，次に各農薬0.01～2 μg/ml を含む混合標準溶液を調製する．

③ 固相カラム[1]：ポリスチレン系ゲル(スチレンジビニルベンゼン共重合体など)またはオクタデシル基を化学結合したシリカゲル200～500 mgを詰めたもの．使用前にアセトン5 ml，メチルアルコール5 ml および精製水5 mlを順次緩やかに通し洗浄したもの．

④ 塩化ナトリウム：NaClを450 ℃で2時間以上焼成したもの．

⑤ 無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用．

〔器具および装置〕 ① ガスクロマトグラフ/質量分析計：キャピラリーカラム付き．SIM測定またはマスクロマトグラフィー[2]ができるもの．

② 濃縮器：Kuderna Danish(KD)濃縮器またはロータリーエバポレータ．

〔試験溶液の調製〕 ① 溶媒抽出：試料[3] 500.0 ml を分液漏斗にとり，NaCl 20 g[4]およびジクロロメタン50 mlを加えて約5分間振り混ぜたのち，ジクロロメタン層を分取する．ふたたびジクロロメタンを50 ml 加えて前と同様に操作する．全ジクロロメタン抽出液に無水 Na_2SO_4 を加えて約30分間放置し脱水したのち，濃縮器を用いて5 ml 以下に濃縮する[5]．次に N_2 ガスを緩やかに吹き付けて1.0 ml としこれを試験溶液とする．

② 固相抽出[6]：試料200.0 ml を固相カラムに加圧しながら流速10～20 ml/min で通す．次に精製水10 ml を流しカラムを洗浄したのち，30分間吸引[7]して水分を除去する．固相カラムの上端からアセトン5 ml を緩やかに通し，受器に採取する．これに N_2 ガスを吹き付けて1.0 ml としこれを試験溶液[8]とする．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィー/質量分析法の条件

カラム：ヒューズド・シリカキャピラリーカラムで100％ジメチルポリシロキサン[9]または5％フェニル・95％ジメチルポリシロキサン[10](0.2 mm i.d. ×3 m，膜厚0.25 μm)．

カラム温度[11]：最適分離を示す条件．たとえば，50 ℃(3 min)，50～280 ℃(10 ℃/min，昇温)

試料注入口温度：250 ℃[12]

セパレータまたはトランスファーライン温度：200～250 ℃

イオン源温度：250 ℃

イオン化電圧：70 eV(EI)

検出器：選択イオン検出器(SIM)またはマスクロマトグラフィーができるもの．

モニターイオン[13]：**表4.1.1-4** に示すフラグメントイオン．

キャリヤーガス：純度99.9999％以上のHeでカラムヘッド圧5～10 psi.

定　量[14]：試験溶液の一定量(1～2 μl)をマイクロシリンジでとり，ガスクロマトグラフィー/質量分析法に供し，SIM法またはマスクロマトグラフィーを用いて各農薬特有なフラグメントピークの質量数をモニターし，マスフラグメントグラムを記録する．得られたピークの保持時間が各農薬標準物質の保持時間と一致することを確かめ，保持時間に相当する位置のピーク高またはピーク面積を求める[15]．あらかじめ作成した検量線より各農薬の濃度を求める．

検量線の作成[16]：段階的に濃度を調製した混合標準溶液の一定量をとり，試験溶液と同様に操作し，各農薬の濃度とピーク高またはピーク面積との関係を求め検量線を作成

表4.1.1-4　農薬のモニターイオン

農薬名	フラグメントイオン (m/z)
ジクロルボス(DDVP)	109, 185, 79
アセフェート	136, 94, 95
MTMC	108, 107, 77
エトリジアゾール	211, 183, 214
トリクロルホン(DEP)	109, 79, 145
クロロネブ	191, 194, 207
フェノブカルブ(BPMC)	121, 77, 150
ペンシクロン	125, 180, 127
ベンフルラリン	292, 264, 318
モノクロトホス	127, 97, 192
ジメトエート	87, 125, 229
シマジン(CAT)	201, 186, 173
アトラジン	200, 215, 173
プロパジン	214, 219, 172
クロロタロニル(TPN)	264, 266, 268
PCNB	237, 295, 249
プロピザミド	173, 175, 145
ダイアジノン	179, 137, 152
イプロベンホス(IBP)	91, 204, 246
テルブカルブ(MBPMC)	205, 220, 57
シメトリン	213, 170, 155
トルクロホスメチル	265, 125, 250
アメトリン	227, 212, 185
プロメトリン	241, 184, 226
ベンスリド(SAP)	77, 131, 141
フェニトロチオン(MEP)	125, 109, 277
マラソン(マラチオン)	173, 127, 125
チオベンカルブ	100, 72, 125
クロルピリホス	97, 197, 314
ペンディメタリン	252, 191, 162
メチルダイムロン	107, 119, 91
イソフェンホス	58, 213, 121
キャプタン	79, 149, 117
プロシミドン	96, 283, 284
ナプロパミド	72, 128, 271
ブタミホス	286, 200, 202
フルトラニル	173, 145, 281
イソプロチオラン	118, 162, 189
ニトロフェン(NIP)	283, 284, 202
イソキサチオン	105, 177, 77
メプロニル	119, 269, 91
クロルニトロフェン(CNP)	319, 317, 289
クロメトキシニル	313, 266, 314
イプロジオン	314, 316, 245
ピリダフェンチオン	340, 199, 97
EPN	157, 169, 185

する．

【注解】

1）前処理を行った固相カラムは乾燥させない．オクタデシル基の固相カラムは使用後に同様な前処理を行うことによって数回使用できる．カートリッジ型の固相のほかデイスク型の固相も使用ができる．この際あらかじめ定量的に回収できる溶出溶媒量を確認しておく．

2）マスクロマトグラフィーは一般にSIM法と比較して検出感度が劣る．イオントラップ型検出器では感度よく測定できる．

3）使用する試料量は測定する濃度または試料中に含まれる農薬の濃度によって適当な量を用いる．また残留塩素が試料中に存在する場合は，残留塩素1 mg当たり4％L-アスコルビン酸溶液を0.1 m*l*の割合で添加し残留塩素を除去する．

4）トリクロルホン(DEP)の場合は，規定のNaCl量では抽出率は低下するので，飽和量の180 gを加える．またアセフェートの場合は，NaClを飽和量添加しても回収率は約30％である．アセフェートは試料水をエバポレータで直接濃縮し乾固する前にやめ無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し，これにジクロロメタンを加え抽出する操作により80％以上を回収することができる．

5）この濃縮操作で溶媒を完全に除き乾固すると回収率が著しく低下するので約5 m*l*まで濃縮し溶媒を残す．

6）固相カラムによる抽出は，アセフェート，モノクロトホス，ジメトエートを除いた農薬に適用できる．また，WHO飲料水ガイドライン，水道法水質基準監視項目で新たに設定されたカルボフラン，ゴルフ場使用農薬として追加されたジチオピル，ピリブチカルブについても固相抽出によって測定できる．試料が濁っている場合は，ガラス繊維ろ紙(1 μm)でろ過する．さらに低濃度を測定するときは，試料500 m*l*を用いることができる．

7）吸引による脱水方法のほかにN_2ガスなどを固相カラムに通すことによっても脱水することができる．

8）脱水が不十分な場合はアセトン溶出により水分を試験溶液中に含むことがあり，GC/MS測定に影響を及ぼすことがあるので，無水Ns_2SO_4により脱水を行う必要がある．

9）この固相液体はシリコンOV-1に相当し，これを被覆したカラムは，DB-1，SPB-1，Ultra-1などの名称で市販されている．

10）この固相液体を被覆したものは，DB-5，SPB-5，Ultra-2などの名称で市販されている．

11）通常膜厚が0.25 μmのカラムを使用するが，ベンスリド(SAP)，イプロジオンは，カラム内で吸着または一部分解することがあるので，膜厚が0.1 μmのカラムを使用する．

12）トリクロルホン(DEP)，メチルダイムロンは，注入口温度250 ℃で熱分解を起こすので，注入口温度を100 ℃程度に調整するか，コールドオンカラム方式のものを使用する．

13）SIM測定に使用するモニターイオンは，使用する機種，測定条件，標準液濃度などによって，マススペクトルのフラグメントパターンおよびフラグメントイオン強度が異なる場合があるので，必ず使用する機器で各農薬のマススペクトルをとりモニターするフラグメントイオンを確認する．**表4.1.1-4**に四重極型GC/MSで測定して得たフラグメントイオンをイオン強度順に示した．モニターイオンの選定には，質量数の大きいピーク(分子イオンピーク)，イオン強度の大きいピーク（ベースピーク)，各農薬の特有ピークを考慮する．

14）WHO飲料水ガイドライン，水道法水質基準監視項目の中でカルボフランが溶媒抽出，固相抽出により前処理により同時分析ができる．この際，モニターイオンとしてm/z 164，122を使用する．ゴルフ場使用農薬で暫定指針，水質管理目標値を設定された農薬の中でメタラキシルは溶媒抽出法でm/z 249，160をモニターイオンにより，ジチオピルはm/z 354，286で溶媒抽出，固相抽出により，ピリブチカルブはm/z 165，108で溶媒抽出，固相抽出により同時分析が可能である．

15）**表I**に各農薬の保持時間と最小検出量(ng)を，また，**図**

表I　各農薬の保持時間および最小検出量

農薬名	分子量	保持時間(分)	最小検出量(ng)
1 ジクロルボス(DDVP)	221.0	10.300	0.01
2 アセフェート	183.2	13.070	0.1
3 MTMC	165.2	13.214	0.2
4 エトリジアゾール	247.5	13.226	0.2
5 トリクロルホン(DEP)	257.4	13.413	0.5
6 クロロネブ	207.1	13.957	0.05
7 フェノブカルブ(BPMC)	207.3	15.192	0.01
8 ペンシクロン	328.8	16.040	0.05
9 ペンフルラリン	335.3	16.101	0.2
10 モノクロトホス	223.2	16.244	0.2
11 ジメトエート	229.3	16.538	0.3
12 シマジン(CAT)	261.7	16.774	0.05
13 アトラジン	215.7	16.797	0.05
14 プロパジン	229.7	16.887	0.05
15 クロロタロニル(TPN)	265.9	17.048	0.01
16 PCNB	295.3	17.048	0.1
17 プロピザミド	256.1	17.245	0.01
18 ダイアジノン	304.4	17.426	0.03
19 イプロベンホス(IBP)	288.4	17.855	0.01
20 テルブカルブ(MBPMC)	277.4	18.404	0.01
21 シメトリン	213.3	18.419	0.05
22 トルクロホスメチル	301.1	18.505	0.01
23 アメトリン	227.3	18.512	0.05
24 プロメトリン	241.4	18.602	0.05
25 ベンスリド(SAP)	397.5	18.671	1.0
26 フェニトロチオン(MEP)	277.2	18.983	0.05
27 マラソン	330.4	19.118	0.1
28 チオベンカルブ	257.8	19.194	0.01
29 クロルピリホス	350.6	19.194	0.01
30 ペンディメタリン	281.3	20.096	0.03
31 メチルダイムロン	268.4	20.212	0.02
32 イソフェンホス	345.4	20.250	0.05
33 キャプタン	300.6	20.256	0.05
34 プロシミドン	284.1	20.437	0.05
35 ナプロパミド	271.4	21.048	0.01
36 ブタミホス	332.4	21.050	0.05
37 フルトラニル	323.3	21.089	0.01
38 イソプロチオラン	290.4	21.171	0.03
39 ニトロフェン(NIP)	284.1	21.603	0.1
40 イソキサチオン	313.3	21.670	0.05
41 メプロニル	269.4	22.342	0.05
42 クロルニトロフェン(CNP)	318.5	22.572	0.2
43 クロメトキシニル	314.1	23.502	0.3
44 イプロジオン	330.2	23.584	0.5
45 ピリダフェンチオン	340.3	23.669	0.2
46 EPN	323.3	23.759	0.1

カラム；DB-5(0.25 mm i. d.×30 m，膜厚0.1 μm)，カラム温度；50 ℃(1 min)，50～280 ℃(10 ℃/min，昇温)，280 ℃(3 min)．

III(p. 774)に農薬31種のTICクロマトグラムを示した．

16) 絶対検量線のほかに内標準法による検量線を使用することによって，測定精度が向上する．この場合，内標準物質として，① アセナフテン，アントラセン，クリセン，ペリレンのd体，② 脂肪酸メチル(エチル)エステル，③ n-alkylbis(trifluoromethyl)phosphine sulfidesなどを使用できる．

文　献

1) 厚生省生活衛生局水道環境部　水道整備課長通知　衛水第153号，衛水第193号，ゴルフ場使用農薬に係わる検査方法，平成2年5月31日，平成3年7月30日
2) 厚生省生活衛生局水道環境部長通知，衛水第264号，水道水質に関する基準の制定について，別表1　検査方法　平成4年12月21日
3) 奥村為男，今村　清：水質汚濁研究，14，109 (1991)
4) 奥村為男，環境化学　2，31 (1992)

(2) 高速液体クロマトグラフィーによる定量

本法は，アシュラム，イプロジオン，オキシン銅，チウラム，ペンシクロン，ベンスリド(SAP)およびメコプロップ(MCPP)を固相カラムを用いて試料水中の農薬を濃縮し，高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の紫外部吸収検出器またはフォトダイオードアレイ検出器により一斉に測定し，定量[1]することができる．

〔試　薬〕 ① アセトニトリル：高速液体クロマトグラフィー用．

② 5 mol/l リン酸緩衝液：リン酸二水素カリウム(KH_2PO_4) 6.8 gを精製水1 l に溶かし，リン酸(H_3PO_4)を滴加してpH 3.0とする．

③ 固相カラム[2]：ポリマーゲル系またはそれと同等の性能を有するものを200～500 mgを詰めたもので，使用前にアセトニトリル5 ml，精製水5 ml を順次カラムの上端から注入し，洗浄および活性化を行う．

④ 標準品：アシュラム；純度98.0％以上，イプロジオン；純度99.0％以上，オキシン銅；純度99.0％以上，チウラム；純度98.0％以上，ペンシクロン；純度99.0％以上，ベンスリド (SAP)；純度99.0％以上，メコプロップ (MCPP)；純度98.0％以上．

⑤ 標準溶液：オキシン銅を除く標準品をアセトニトリルに溶かし個々の標準原液(1 mg/ml)を調製する．オキシン銅はアセトニトリルに溶かし0.05 mg/ml の標準原液を調製する．次に各農薬0.5～2 μg/ml を含む混合標準溶液を調製する．

〔器具および装置〕 ① 高速液体クロマトグラフ：ポリマー系ゲルのカラム付きで，UV検出器またはフォトダイオードアレイ検出器を有するもの．

② 濃縮器[3]：固相カラムを用いて加圧または吸引によって試料中の農薬を吸着濃縮できるもの．

〔試料の採取および保存〕 試料は精製水およびアセトンで洗浄，乾燥したガラス瓶に採取し，満水にして密栓する．残留塩素がある場合[4]はアスコルビン酸ナトリウムを塩素量1 mgに対して0.01～0.02 gの割合で加えて除去する．また採取した試料は速やかに試験する．速やかに試験できない場合は冷暗所に保存する．

〔試験溶液の調製〕 ① 試料500.0 ml[5]を10% HNO_3 を用いてpH 3.5に調整[6]したものを固相カラムに加圧または吸引[7]しながら流速10～20 ml/min[8]で通す．次に精製水1 ml を流しカラムを洗浄したのち，10分間吸引により水分を除去[9]する．固相カラムの上端からアセトニトリル5 ml を緩やかに通し，受器に採取する．これにN_2 ガスを吹きつけて1.0 ml としこれを試験溶液とする．

〔試験操作〕

高速液体クロマトグラフィーの条件

カラム：ポリマー系ゲルカラム[10] (3～6 mm i. d. × 100～200 mm)

移動相：アセトニトリル・5 mol/l リン酸緩衝液，pH 3.0 (55：45)

カラム温度：40 ℃または室温

検出波長[11]：フォトダイオードアレイ検出器を使用する場合は，200～400 nmの範囲で操作し，アシュラム，チウラムは270 nm，オキシン銅，ペンシクロンは240 nm，イプロジオン，ベンスリド，メコプロップは230 nmで測定する．UV検出器で測定する場合は，アシュラムが溶出するまでは270 nmで，その後は230 nmで測定する．

流　速：1 ml/min

定　量：試験溶液の一定量(20 μl)をマイクロシリンジでとり，高速液体クロマトグラフに供し，フォトダイオードアレイまたはUV検出器で測定する．得られたピークが各農薬の保持時間と一致することを確認し，保持時間に相当するピーク高またはピーク面積を求める．あらかじめ作成した検量線より各農薬の濃度を求める．

検量線の作成：段階的に濃度を調製した混合標準溶液の一定量(20 μl)をとり，試験溶液と同様に操作し，各農薬の濃度とピーク高またはピーク面積との関係を求め検量線を作成する．

【注解】

1) 各農薬の定量下限値，添加回収率および変動係数(CV%)を**表I**に示す．

2) 固相カラムの充てん剤はスチレンジビニルベンゼン共重合体，ポリメタクリレートなどのポリマー系ゲルのカラムを使用する．オクタデシル基(ODS)を化学結合させたカラムではイプロジオン，ベンスリドは吸着し使用できるが，アシュラム，オキシン銅，チウラム，メコプロップでは吸着しないので一斉分析の点からポリマー系ゲルを用いる．また洗浄・活性化後は

表I　農薬類の定量範囲，添加回収率，変動係数

農薬名	定量下限値(mg/l)	回収率(%)	変動係数(CV%)
アシュラム	0.005	82.5	6.1
イプロジオン	0.004	109.0	8.3
オキシン銅	0.005	74.5	7.7
チウラム	0.001	85.0	4.2
ペンシクロン	0.005	101.8	0.3
ベンスリド	0.004	110.0	4.4
メコプロップ	0.002	121.6	6.1

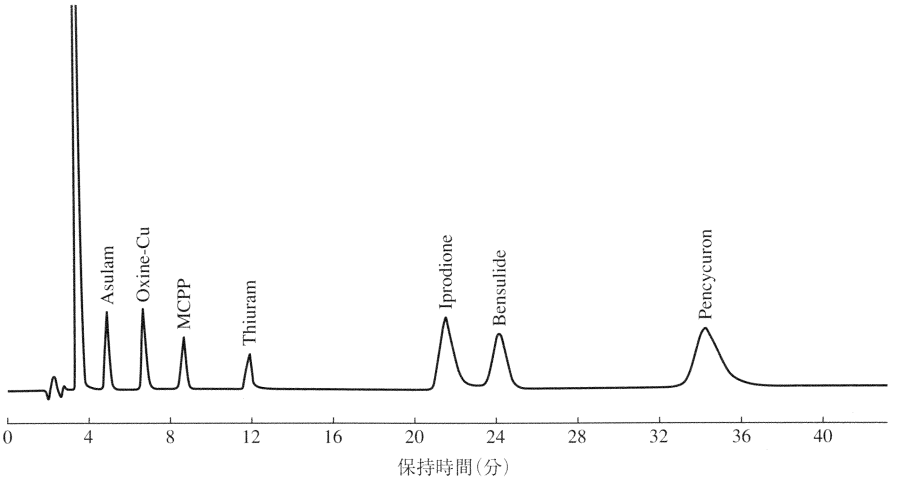


図 I　農薬の HPLC クロマトグラム

カラム：ポリメタクリレート系　6.0 mm　i. d.×150 mm，移動相：アセトニトリル・50 mmol l^{-1} リン酸緩衝液，pH 3.0（51：49），検出器：UV 波長 0～6 min，270 nm，6～8 min，243 nm，8～40 min，230 nm，カラム温度：40 ℃，流速：1 ml min.

カラムを乾燥させると回収率が低下する．

3）試料を固相カラムに通し濃縮する器具が市販されており，カラムの上端より加圧状態で試料を通す方法とカラムの下端より吸引により減圧状態で濃縮を行う方法がある．吸引による方法は試料に濁りがある場合，目詰まりによって流速が変化することがあるので注意を要する．

4）試料水中に残留塩素がある場合は，チウラム，ベンスリドは塩素によって分解し，試料水中から検出されない．

5）試料量は 1 l を用いることより低濃度を測定できるが，アシュラムについては試料が 200 ml 以上になると溶出することがある．

6）試料の pH 調整は**図 II** に示すように pH を変化させて固相抽出を行った結果では，アシュラム，オキシン銅，メコプロップで pH 値が中性に近づくに従って回収率が低下する．6 物質を一斉に濃縮するために pH 3.5 に調整する．

7）試料を固相カラムに通す場合，加圧および吸引によるものがあるが，吸引による方法はカラム内を試料水が通過する際，均一にカラム内を通過しないことがあり，また試料に浮遊物質が含まれるとカラムの詰まりから流量が変化し適切な流速が得られないこともあり，加圧による方法が望ましい．

8）試料の固相カラムへの流速は，規定以上の流速では回収率が低下する．

9）水分の除去を行う方法としては吸引のほかに，N_2 ガスをカラム内に通し水分を除去する方法がある．

10）ポリマー系ゲルの分離カラムは，ポリメタクリレート系（Excelpak GLF-R 2，Golf-pak，RSpak-63），親水性ビニルポリマー系（TSKgel Enviropak Golf），ポリスチレン系ジビニルベンゼン（Excelpak ICS-R 1）などが市販されている．ODS の分離カラムは農薬の種類によっては移動相の組成が異なることから，同時分析には適当ではない．**図 I** に対象物質の HPLC クロマトグラムを示す．

11）フォトダイオードアレイ検出器で定量を行うと，紫外部吸収検出器よりも 1/10～1/20 程度感度が低いことがある．

文　献

1）日本水道協会編，上水試験方法，p. 356（1993）
2）山田直樹ら：衛生化学，38，556（1992）

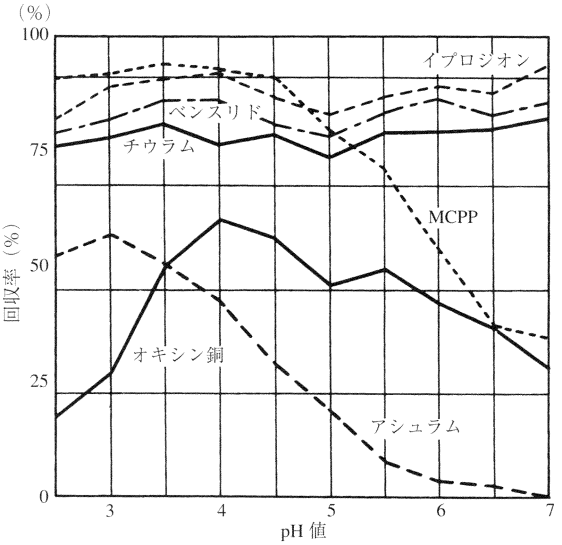


図 II　農薬の固相カラム抽出時の pH による影響

3）池田憲広ら：環境化学，2，581（1992）

58）ハロアセトニトリル[1]および抱水クロラール[2]

【注解】

1）水道水中に検出されるハロアセトニトリルはトリハロメタンと同様に塩素消毒で生成される．ハロアセトニトリルはアセトニトリルのメチル基の水素が塩素や臭素に置換された化合物の総称で，そのうちのジクロロアセトニトリルは水道水質に関する基準の監視項目に指定され，指針値が 0.08 mg/l 以下（暫定）と定められている．また，WHO の飲料水水質ガイドラインは 0.09 mg/l 以下である．

ハロアセトニトリルは無色ないし黄色の揮発性の液体で殺虫剤や殺菌剤に用いられている．それらの物理的性質を**表 I** に示す．

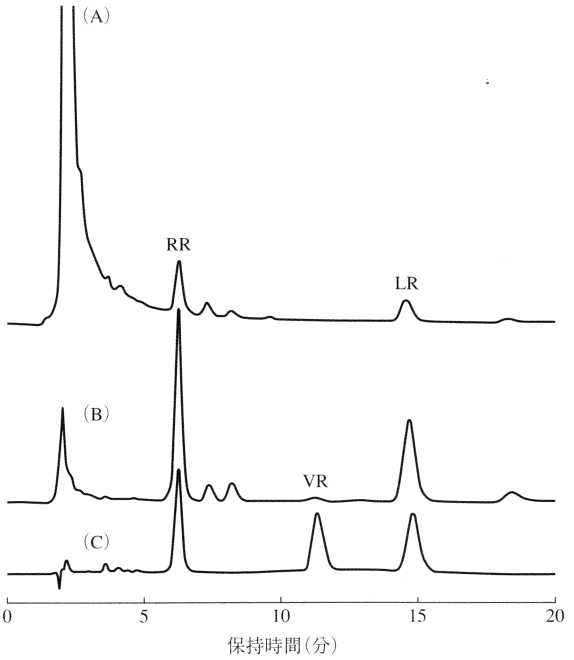


図 I　ミクロシスチン標準物質と水試料抽出物質の高速液体クロマトグラムの例
(A) 水試料，(B) 藻体試料，(C) 標準物質．
カラム：Mightysil RP–18 (4.6 mm i. d. ×150 mm)，カラム温度：室温，移動相：メタノール・0.05 mol/リン酸塩緩衝液，pH 3.0 (56：44)，流速：1.0 m*l*/min，検出器：UV 検出器 (238 nm)．

あらかじめ最良の回収率を検討したのち用いること．

6) 一般に藻体の抽出試験溶液はクリーンアップを必要としないが，必要な場合，再溶解にはメタノールを用いる．

7) アオコが多量に発生している水の pH はアルカリ性(pH 9～10)となっている．ODS 系カートリッジを使用する場合，pH 3 以下，pH 8 以上でミクロシスチンの回収率が低下(文献 5)するため，液性を調整する必要がある．

8) 水中のミクロシスチン RR の保持時間付近には，妨害ピークが出現することもある．そのためシリカゲルによるクリーンアップ(文献 4)が必要となる．ただし，シリカゲルによっては，洗浄する際，ミクロシスチンが溶出するものがあるので，あらかじめ溶出条件を検討したのち用いる必要がある．

9) 水中ミクロシスチンの高速液体クロマトグラムの一例を**図 I** に示す．

文　献

1) 梅谷友康，森實圭二：水道協会誌，65，26 (1996)
2) Yoo, R. S. *et al*.：AWWA Research Foundation, AWWA, p. 89 (1995)
3) Harada, K. –I. *et al*.：J.Chromatogr., 448, 275 (1988)
4) Siegelman, H.W. *et al*.：*in* Seafood Toxins, Ragelis E. P. ed., American Chemical Society Symposium Series 262, Washington, D.C., p 407 (1984)
5) Tsuji, K. *et al*.：Toxicon, 32, 1251 (1994)

63) 有機リン化合物[1)]

有機リン化合物は殺虫剤，殺菌剤，除草剤として使用される農薬で乳剤，粉剤，水和剤などの製剤があり，これらを散布した地区の水中に検出されることがある[2)]．ここで対象とする有機リン化合物は水質基準に示されている物質とその関連物質[3)]およびオクソン体[4)]などを含む 48 化合物である[5)]．

【注解】

1) 水質基準では多種類の有機リン化合物について指針値あるいは基準値が設定されている．水道水では水道法水質基準(1992 年 12 月 1 日公布)の監視項目，環境水では環境基準(環境庁告示 1993 年 3 月)の人の健康の保護に関する環境基準(要監視項目) でイソキサチオン，フェニトロチオン(MEP)，ダイアジノン，EPN，ジクロルボス(DDVP)，イプロベンホス(IBP)についておのおの指針値が設定されている．環境水では公共用水域などにおける農薬の水質評価指針でエディフェンホス(EDDP)，クロルピリホス，ジクロフェンチオン(ECP)，トルクロホスメチル，トリクロルホン(DEP)，ピリダフェンチオン，ブタミホス，ベンスリッド(SAP)，マラチオンについて，また，排出水としてゴルフ場使用農薬に係わる暫定指導指針ではアセフェート，イソキサチオン，イソフェンホス，クロルピリホス，ダイアジノン，DEP，ピリダフェンチオン，MEP，トルクロホスメチル，ブタミホス，SAP についておのおの指針値が設定されている．さらに，有機リン農薬として，パラチオン，メチルパラチオン，EPN およびメチルジメトンの 4 物質を対象として，水質汚濁防止法による有害物質に係る地下浸透要件(0.1 mg/*l* 以下)，水質汚濁防止法の排水基準の許容限度(1 mg/*l*)および下水道法の下水排除基準値(1 mg/*l* 以下)が設定されている．

2) わが国ではパラチオン，メチルパラチオンおよびメチルジメトンは特定毒物であり，製造，使用が禁止され，通常飲料水中や環境水中から検出されることはない．ダイアジノン，マラチオン，MEP などの殺虫剤は多くの作物や芝，樹木に適用される．かんがい用水，河川水，浄水場原水，水道水，雨水などの水試料からダイアジノン，IBP，MEP，マラチオンなどが ng/*l*～μg/*l* の濃度レベルで検出される場合がある．

3) アセフェートはメタミドホスに代謝され，ホルモチオンはジメトエートを経てオメトエートへと代謝される．

4) チオホスホリル基(P＝S)を有する有機リン化合物は浄水工程の塩素処理により酸化されやすく，ホスホリル基(P＝O)に変化したオクソン体が生成する．オクソン体は元の農薬と同様にコリンエステラーゼ阻害作用を有するため，水道水試料を対象とした上水試験方法ではダイアジノン，MEP，イソキサチオン，EPN の各オクソンについて測定法が記載されている．オクソン体が検出された場合には元の農薬との合計量を検出濃度とする．

5) 高速液体クロマトグラフィーが適用できる SAP および試料注入口で分解されやすい DEP は本試験法から除外した．

(1) ガスクロマトグラフィーによる定量[1)]

本法は各有機リン化合物を個別に分離し，定性および定量することができる．

〔試　薬〕 ① ガスクロマトグラフィー用カラム充てん剤：4.2.2.2 8) (1)〔試薬〕① に同じ．

② キャピラリーカラム固定相液体：i) 100％ジメチルポリシロキサン，ii) 5％ジフェニルポリシロキサン

95％ジメチルポリシロキサン，iii）14％シアノプロピルフェニルメチルポリシロキサン

③ 固相カラムまたはディスク：スチレンジビニルベンゼン共重合体および活性炭を充てんした固相カラム（ディスク）

④ 標準品：ジクロルボス(DDVP)；純度99％以上，メタミドホス；純度98％以上，アセフェート；純度98％以上，オメトエート；純度98％以上，メチルジメトン；純度98％以上，サリチオン；純度99％以上，ジメトエート；純度97％以上，チオメトン；純度40～50％以上，シアノホス(CYAP)；純度98％以上，テルブホス；純度98％以上，ダイアジノン；純度99％以上，ジスルフォトン(エチルチオメトン)；純度98％以上，ホルモチオン；純度99％以上，イプロベンホス(IBP)；純度98％以上，フェニトロチオンオクソン；純度97％以上，トルクロホスメチルオクソン；純度99％以上，マラチオンオクソン；純度95％以上，ジクロフェンチオン(ECP)；純度98％以上，メチルパラチオン；純度99％以上，クロルピリホスメチル；純度99％以上，トルクロホスメチル；純度98％以上，フェニトロチオン(MEP)；純度98％以上，ピリミホスメチル；純度98％以上，マラチオン；純度98％以上，クロルピリホスオクソン；純度99％以上，フェンチオン(MPP)；純度98％以上，パラチオン；純度97％以上，クロルピリホス；純度99％以上，イソフェンホスオクソン；純度97％以上，α-クロルフェンビンホス(α-CVP)；100 mg/l シクロヘキサン溶液，β-クロルフェンビンホス(β-CVP)；100 mg/l シクロヘキサン溶液，プロチオホスオクソン；純度97％以上，フェントエート(PAP)；純度98％以上，イソフェンホス；純度98％以上，ブタミホスオクソン：純度99％以上，メチダチオン；純度98％以上，イソキサチオンオクソン；純度95％以上，ブタミホス；純度98％以上，プロチオホス；純度98％以上，イソキサチオン；純度98％以上，EPNオキソン：純度97％以上，エチオン；純度98％以上，シアノフェンホス(CYP)；純度99％以上，エディフェンホス(EDDP)；純度98％以上，ホスメット(PMP)；純度98％以上，ピリダフェンチオン；純度99％以上，EPN；純度98％以上，ホサロン；純度98％以上

④ 標準溶液：標準品をアセトンに溶解し，0.1～1.0 μg/ml の標準溶液を調製する．

〔装　置〕 ① 1.1.4〔装置〕に同じ．

〔試料の採取および保存〕 試料は精製水およびアセトンで洗浄したのち，乾燥したガラス瓶またはテフロン容器に採取し，満水にして密栓する．残留塩素が含まれている場合は，あらかじめ残留塩素1 mgに対してアスコルビン酸ナトリウムを0.01～0.02 gの割合で加えて除去する．試料は冷蔵保存して輸送し速やかに試験する．

〔試験溶液の調製〕 ① 溶媒抽出[2]：試料1000 ml を分液漏斗にとり，ジクロロメタン100 ml を加えて約5分間振り混ぜたのち，ジクロロメタン層を分取する．

ふたたびジクロロメタン50 ml を加えて前と同様に操作する．全ジクロロメタン抽出液に無水Na_2SO_4を加えて約30分間放置脱水したのち，クデルナ・ダニッシュ濃縮器またはロータリーエバポレーターを用いて5 ml 以下に濃縮し，さらにN_2ガスを吹き付けて1.0 ml とし試験溶液とする[3]．

② 固相抽出[4]：スチレンジビニルベンゼン共重合体を充てんした固相カラム(ディスク)および活性炭を充てんした固相カラム(ディスク)を連結または2段に重ね，ジクロロメタン5 ml，メタノール5 ml，精製水を順次緩やかに加圧注入し，洗浄および活性化を行う．試料500 ml のうちまず200 ml を連結した固相に加圧または吸引により流速10～20 ml/minで流下させたのち，活性炭を充てんした固相を分離する．さらに試料300 ml をスチレンジビニルベンゼン共重合体を充てんした固相に流下する．スチレンジビニルベンゼン共重合体を充てんした固相は30分以上吸引などにより水分を十分除去したのち，アセトン10 ml で緩やかに溶出する．溶出液を窒素ガスを吹きつけ乾固し，アセトン1 ml で定容とする．活性炭を充てんした固相は精製水10 ml で洗浄し数分間通気乾燥後，アセトン10 ml で溶出する．各溶出液を合わせN_2ガスを吹き付けて乾固し，アセトン0.5 ml で定容とする．

〔試験操作〕

ガスクロマトグラフィーの条件

① 1.1.4 ガスクロマトグラフィー〔試験操作〕に同じ．

② キャピラリーガスクロマトグラフィー

カラム：キャピラリーカラム．液相0～5% diphenyl–polysiloxane×100～95％ dimethylpolysiloxaneまたは14％ cyanopropyl phenyl methylpolysiloxane(0.2～0.53 mm i.d.×30 m，0.25～1 μm)

カラム温度：40または60℃(2min)，40または60℃(3 min)，40または60～290℃(10℃/min，昇温)

注入口温度：220℃

検出器温度：250℃

スプリット比：スプリットレス，パージオンタイム1 min

キャリヤーガスおよび流量：He，1～2 ml/min

メイクアップガス：He，30 ml/min

空気流量：100 ml/min

水素流量：75 ml/min

定性および定量：上記操作で得た試験溶液について，1.1.4 ガスクロマトグラフィー〔試験操作〕に従って操作する．

【注解】

1）現在，水質汚濁防止法，水道法などで基準値や指針値などが設定されている農薬以外に多くの有機リン系農薬が使用され，環境水中から検出した例も多く報告されている．

本法は48種類の有機リン化合物をガスクロマトグラフィーによって定性および定量できる．キャピラリーカラムによる方法を除く，詳細は衛生試験法・注解1990，付.追補(1995)の3 12)(1)〔注解〕を参照すること．キャピラリーカラムによる方法では極性の異なる固定相液体3種を使用することにより，48種類を分離，定量することができる．キャピラリーガスクロマト

グラフにおける保持時間の変動を補正するためガスクロマトグラフ/質量分析計，電子捕獲検出器，炎光光度型検出器，熱イオン放射型検出器などで使用可能な内標準物質 *n*–alkylbis (trifluoromethyl) phosphine sulfides の側鎖の炭素数を用いて算出した保持指標は，ピークの同定に有効である．GC/FPD で測定した3種類のキャピラリーカラムによる各標準物質の保持時間(Rt)および相対保持指標値(PTRI)を**表 I** に，各ガスクロマトグラムを**図 I, II, III** に示す．

表 I　有毒リン系農薬の保持時間(Rt)と相対保持指標値(PTRI)

No.	有機リン系農薬	キャピラリーカラム					
		I		II		III	
		Rt (min)	PTRI	Rt (min)	PTRI	Rt (min)	PTRI
1	メタミドホス	10.46	732	11.47	796	14.81	1004
2	ジクロルボス(DDVP)	10.97	765	11.56	802	13.42	898
3	アセフェート	13.39	932	14.45	1008	18.01	1269
4	オメトエート	15.57	1097	16.67	1182	19.97	1450
5	メチルジメトン	16.09	1139	16.90	1200	18.92	1351
6	サリチオン	16.66	1185	17.56	1256	19.74	1428
7	ジメトエート	17.29	1237	18.31	1320	21.43	1594
8	チオメトン	17.35	1242	18.06	1299	19.65	1420
9	シアノホス(CYAP)	17.92	1291	18.80	1364	21.29	1579
10	テルブホス	18.20	1315	18.78	1362	19.97	1450
11	ダイアジノン	18.38	1331	18.97	1378	19.95	1448
12	エチルチオメトン	18.49	1342	19.15	1395	20.53	1503
13	ホルモチオン	18.66	1356	19.69	1444	22.61	1716
14	イプロベンホス(IBP)	18.86	1374	19.53	1430	21.00	1550
15	フェニトロチオンオクソン	18.99	1386	19.90	1463	22.49	1703
16	トルクロホスメチルオクソン	19.00	1387	19.87	1461	21.98	1650
17	マラチオンオクソン	19.26	1410	20.05	1478	22.24	1677
18	ジクロフェンチオン(ECP)	19.29	1413	19.90	1463	21.09	1560
19	メチルパラチオン	19.32	1416	20.16	1488	22.48	1702
20	クロルピリホスメチル	19.41	1424	20.15	1486	21.49	1600
21	トルクロホスメチル	19.48	1431	20.26	1496	21.78	1629
22	フェニトロチオン(MEP)	19.91	1471	20.74	1543	22.89	1746
23	ピリミホスメチル	20.03	1481	20.69	1538	21.88	1640
24	マラチオン	20.13	1491	20.87	1556	22.68	1723
25	クロルピリホスオクソン	20.25	1502	21.05	1573	22.79	1735
26	フェンチオン(MPP)	20.34	1511	21.14	1582	22.70	1725
27	パラチオン	20.45	1521	21.20	1588	23.29	1789
28	クロルピリホス	20.48	1525	21.18	1585	22.33	1687
29	イソフェンホスオクソン	20.51	1527	21.27	1594	23.14	1773
30	α-クロルフェンビンホス	21.07	1581	21.77	1644	23.29	1788
31	β-クロルフェンビンホス	21.28	1601	22.04	1671	23.66	1830
32	プロチオホスオクソン	21.31	1605	22.04	1671	23.46	1807
33	フェントエート(PAP)	21.32	1606	22.13	1680	23.75	1840
34	イソフェンホス	21.34	1608	22.03	1670	23.55	1817
35	ブタミホスオクソン	21.43	1617	22.31	1698	24.60	1937
36	メチダチオン	21.56	1630	22.49	1717	24.60	1937
37	イソキサチオンオクソン	22.09	1684	23.00	1770	25.23	2009
38	ブタミホス	22.11	1687	22.90	1760	24.84	1965
39	プロチオホス	22.37	1713	23.05	1776	24.15	1886
40	イソキサチオン	22.72	1750	23.58	1832	25.61	2050
41	EPN オクソン	22.74	1753	23.79	1854	26.10	2103
42	エチオン	23.32	1814	24.11	1889	25.76	2066
43	シアノフェンホス(CYP)	23.76	1863	24.71	1955	27.12	2210
44	エディフェンホス(EDDP)	23.80	1867	24.77	1962	26.72	2172
45	ホスメット(PMP)	24.80	1978	25.97	2090	29.11	2172
46	ピリダフェンチオン	24.73	1972	25.76	2068	28.56	2327
47	EPN	25.00	2002	25.96	2090	28.59	2330
48	ホサロン	25.72	2080	26.80	2180	30.08	2462

I：100 % dimethylpolysiloxane (HP–1)，II：5 % diphenylpolysiloxane + 95 % dimethylpolysiloxane (HP–5)，III：14 % cyanopropyl phenyl methylpolysiloxane (HP–1701)．

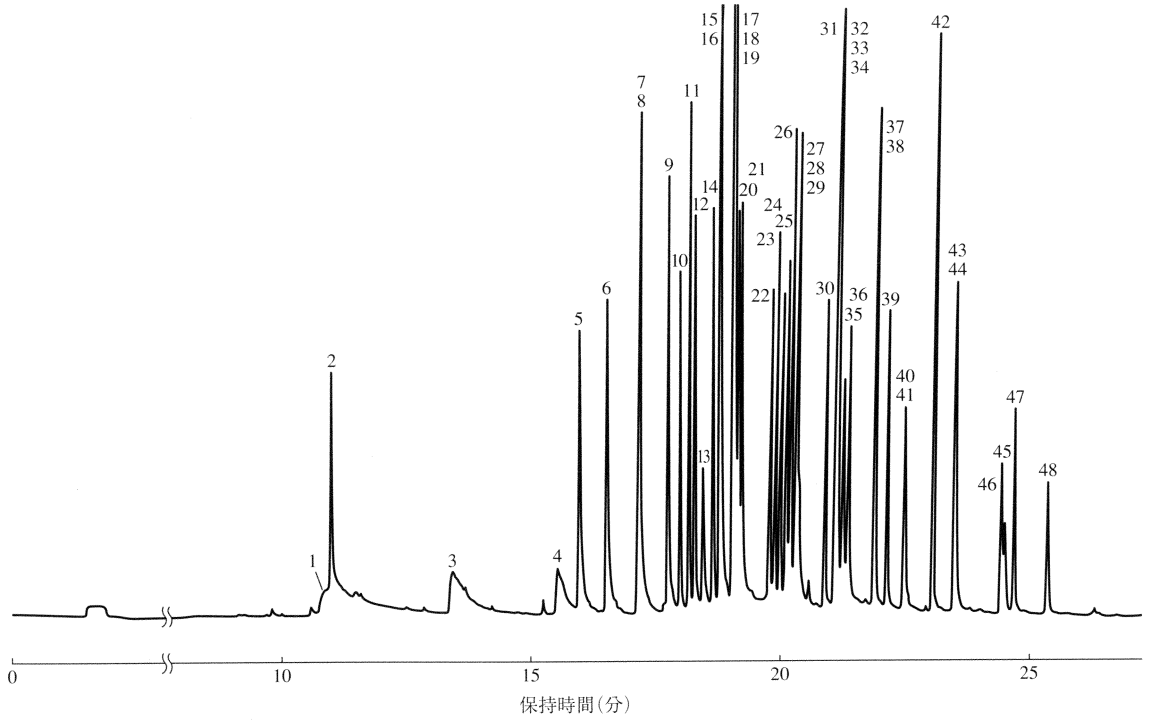


図 I　有機リン化合物混合標準溶液のガスクロマトグラム(100 % dimethylpolysiloxane, HP-1)

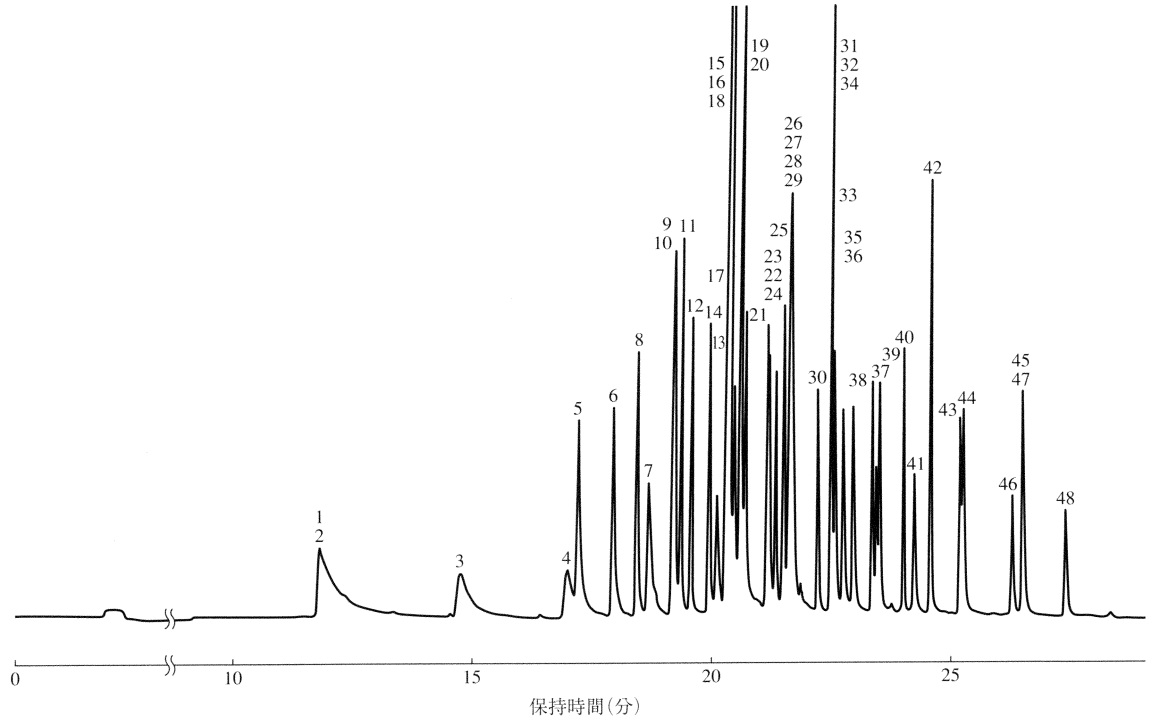


図 II　有機リン化合物混合標準溶液のガスクロマトグラム(5 % diphenylpolysiloxane + 95 % dimethylpolysiloxane, HP-5)

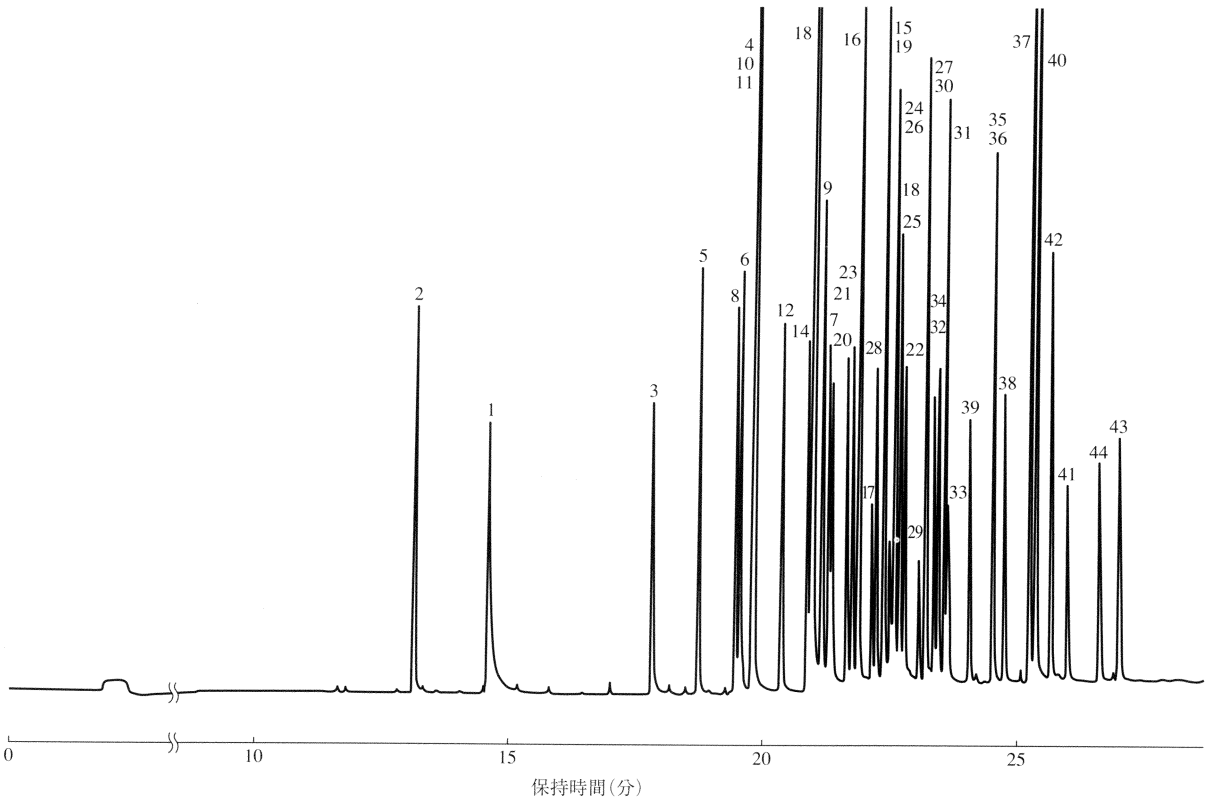


図 III　有機リン化合物混合標準溶液のガスクロマトグラム(14 % cyanopropyl phenyl methylpolysiloxane, HP-1701)

2) ジクロロメタン抽出では水溶性の高いアセフェート，オメトエート，メタミドホスを除く有機リン化合物の一斉同時抽出が可能である．ジクロロメタンの代替溶媒として酢酸エチルを用いることでジクロロメタンとほぼ同様の抽出効率を得ることができる．ヘキサン・ジクロロメタン(85：15)，ヘキサンなどを用いた一斉分析例があるが，上記農薬およびホルモチオン，DDVP，ジメトエートなどの回収率が低い．

3) 試験溶液のクリーンアップは，通常飲料水や河川水では，1 *l* 程度の試料を抽出，濃縮した試験溶液では，妨害ピークはみられずクリーンアップは必要としない．

クリーンアップが必要な場合は，フロリジルクロマト，シリカゲルクロマト，活性炭によるクリーンアップなどが適用できる．しかし，DDVP などのようにフロリジルクロマトではフロリジルに吸着し，アセトンによる溶出でも脱離できない化合物もあるため，溶出を確認する必要がある．適用できる場合は，カラム充てん剤の活性化の程度によって溶出パターンが移動するため，あらかじめ標準物質を用いてカラムクロマトグラフィーを行い溶出画分や回収率を確認しておく必要がある．

4) 水溶性の高いアセフェート，オメトエート，メタミドホス，ジメトエートなどを活性炭を充てんした固相で抽出する．他の有機リン化合物はスチレンジビニルベンゼン共重合体を充てんした固相で抽出する．

文　献

1) 厚生省：水道水源水域および利水過程における親水性利水障害物質の適正管理に関する報告書（平成 8 年度）
2) 土屋悦輝，大橋則雄：衛生化学，**38**，560 (1992)
3) 田村康宏ら：食品衛生学雑誌，**39**，225 (1998)

4.1.1.4 細菌試験

1) 一般細菌数[1)]

水の一般細菌数とは，標準寒天培地[2)]を用いて 36±1℃，24±2 時間培養したとき形成される菌集落数をいう．

〔培　地〕 1.2.1.1 5)(2) ③ に同じ．

〔試験操作〕 1.2.1.1 3)(1)と同様に操作し，倒置して 36±1℃，24±2 時間培養する．ただし，一般細菌数が試料 1 m*l* 中に 300 個以上あると思われる場合は，あらかじめ滅菌希釈水を用いて 1.2.1.1 2)(2)に従って連続 10 倍希釈した試料をつくり，各段階希釈試料 1 m*l* ずつについて同様に操作する．

【注解】

1) 一般細菌とは，従属栄養細菌のうち，標準寒天培地により 36±1℃，24±2 時間の一定条件下で培養したとき菌集落を形成する好気性および通性嫌気性の従属栄養細菌に対してつけられている名称である．したがって，分類学的に特定の細菌あるいは特定のグループを示した名称ではない．また，水中のすべての生菌数を示すものでもない．同じ培地であっても，温度，時間を変えて培養すると発現してくる集落数は変わってくる．たとえば，25℃ 前後の低温で長時間培養すると一般細菌の数十倍から数千倍存在する従属栄養細菌が増殖して集落を形成し，大きな値を示すことがある．食品衛生法でいう生菌数と同義のものである．

させる[3]．

〔試験操作〕

試料採取：寒天平板3枚[4]を試験場所に置き，同時に静かにふたをとって5分間[5]露出したのち，再び静かにふたをかぶせる．

培　養：寒天平板を上下転倒して36±1°，24～48時間培養する．

集落数の算定：1.3.1.1(3)2) 塗抹平板培養法に従って行う[6]．

菌数計算：得られた1平板当たりの集落数（平均値）を落下細菌数とする[7]．

【注解】 1) 落下法の特長は培地を用意するだけでよく，特殊な装置も動力源も要らないという簡便さにある．したがって，いかなる場所においても対象空気を乱すことなく自然の状態で測定できる．他法を実施する場合にも，落下法を併用して，両法の結果を比較することが望ましい．しかし一方，30 μm以下の粒子は落下速度が遅いため，一般には落下菌数で空気中の微生物汚染を評価するには不適であるとされている．

2) 落下菌数が微生物および微生物を含むじんあいなどの自然落下によるものとすれば，静止空気における落下菌数と空気浮遊菌数の間にはつぎの関係がある．

落下菌数＝単位体積中の浮遊菌数×寒天平板の面積×5分間における微生物等の落下距離

流動空気の場合は一般に落下捕集されにくいと考えがちであるが，気流の方向によっては加速された微生物を含むじんあい粒子がより多く培地表面に捕集されるので単純ではない．

3) 拡散集落の形成を少なくするため，平板表面は十分に乾燥する．また，ピンホールサンプラーを用いる浮遊菌数の測定の場合は特に平板は水平に作製する．

4) 拡散集落を形成した計数不能の平板は除外しても，同一測定地点でのばらつきは20％程度といわれているが，落下菌数の少ない時はさらに大きくなる．したがって，少なくとも平板2枚の算術平均値が求められるように平板は3枚使用する．

5) 露出時間を延長しても集落数は比例しないことが多い．特に落下菌数が少ない場合には比例しない．したがって，露出時間は5分間とした．しかし，無菌室で作業中の落下微生物の有無やその程度を把握する場合などは作業中，平板を露出するのがよい．

6) 1.3.1.1(3)2) 塗抹平板培養法の注解5) 6) (p. 149) も参照すること．培養後直ちに発生した集落数を計算する．集落数の算定は，拡散集落がなく（全面の1/2以下ならさしつかえない），1平板に30～300個（フィルター上では約50個が適当）の集落が見られる平板を選んで行うのを原則とする．

7) 記載例：落下細菌12個／5分（標準寒天，37°，24時間，落下法）

---

(2) 浮遊細菌数

空気中に浮遊する細菌およびじんあいなどに含まれる細菌の総生菌数を計数する．

1) ピンホールサンプラーによる方法[1]

〔培　地〕 ① 標準寒天培地：1.3.1.1(5) 2)培地の組成③標準寒天培地に同じ．

〔器具および装置〕 ① 寒天平板：加温溶解した標準寒天培地15～20 m*l* を直径90 mmの滅菌ペトリ皿に注ぎ，冷却固化させる．

② ピンホールサンプラー：図4.4.8-1に原理図を示す．

試料空気中の浮遊細菌は，吸引ポンプによりピンホール部[2]の底にあるピンホールから寒天平板上に吹きつけられ，平板表面に付着捕集される．調整機構D_1およびD_2は，ピンホール下面と平板表面との距離を調節するものであり，寒天平板回転台は2分間で1回転する．

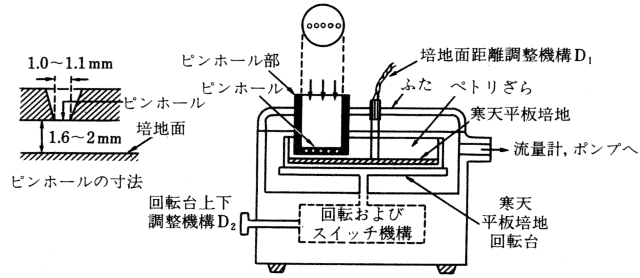


図 4.4.8-1　ピンホールサンプラー原理図

〔寒天平板の調製〕 (1)落下細菌数と同じ．

〔試験操作〕

試料採取：試験場所（測定地点）

において，ピンホールサンプラーを流量計および電源に接続する．まず，電源スイッチを入れ，ポンプを作動させ，流量を通常 26.5 *liter*/min にセットする．ついで，ポンプを止め，本体の寒天平板回転台上に，直前にふたをとった寒天平板を設置し，上下調整機構 D_2 を回して平板表面が D_1 の先端にわずかに接触させるように位置を調節する．操作開始のスイッチを入れて，2分間試料空気を吸引する．寒天平板にふたをして，本体から取り出す[3]．同じ操作を3回繰り返し，1測定につき，寒天平板を3枚[4]を得る．

培　養：寒天平板を上下転倒して 36± 1°，24～48 時間培養する．

集落数の算定：1.3.1.1(3)2)塗抹平板培養法に従って行う[5]．

菌数計算：得られた1平板当たりの集落数（平均値）を試料空気の浮遊菌数とする[6]．

【注解】 1) ピンホールサンプラーは，山崎が従来のスリットサンプラーを改良考案したものであり，スリットサンプラーやアンダーセンサンプラーも，ピンホールサンプラーによる方法と同様に使用できる〔1.3.2.2(2)空中真菌の分離培養法 1) サンプラー法 (p.218)〕および 4.4.1.2 (2) 3) アンダーセンサンプラーによる採取法 (p.1267) を参照〕．また，同様の原理を利用した簡便な機器も市販されている．

本捕集装置の精度は，ピンホールの孔の形と大きさおよび吸引空気量(流量計と吸引時間)の正確さにより，また操作上で重要な点はピンホール下面と平板表面との距離である．本装置の粒子捕集性能は，粒子径 1.3 μm 以上でほぼ 100%捕集，0.3 μm 以下では捕集不能とされている．

2) ピンホール部にほこりが入らないように，使用しない時は適当なカバーをかけておく．また，ピンホール部，ピンホール，回転台周辺は使用直前に消毒用エタノールをつけた脱脂綿で拭う．

3) 寒天平板の出し入れなどにさいしてはできる限り無菌操作を心掛ける．必要ならば，本操作直前または直後に試料採取以外の操作を行ってコントロール平板を作成し，混入菌数をチェックする．

4) (1) 落下細菌数の注解 4) を参照．

5) (1) 落下細菌数の注解 6) を参照．

6) 記載例：浮遊細菌 52 個/m³ (標準寒天培地，37°，48 時間，ピンホールサンプラー法)

---

(3) 落下真菌数

1) 寒天平板を用いる方法

空気中より，一定時間内に一定面積の寒天平板培地上に落下して発育する真菌の総数を計数する．

〔培　地〕 ①1.3.2.1(3)2)培地の組成②クロラムフェニコール添加 PDA 培地と同じ．

②1.3.2.1(3)2)培地の組成⑥クロラムフェニコール添加 YM 寒天培地に同じ．

〔寒天平板の調製〕 (1)落下細菌数と同じ．

〔試験操作〕

試料採取：(1)落下細菌数と同じ．

培　養：25±1°，5～7 日間[1]

【注解】 1) 培養中に Trichoderma 属，Monillia 属，Rhizopu 属などの育成の速い真菌が成育してシャーレ全面をおおって菌数計測に支障をきたすおそれのあるときは，早めに計数する必要がある．

---

(4) 浮遊真菌数[1]

1) スリットサンプラーによる方法[1]

空気中に浮遊する真菌およびじんあいなどに含まれる真菌の総生菌数を計数する．

〔培　地〕 ①1.3.2.1(3)2)培地の組成②クロラムフェニコール添加 PDA 培地に同じ．

②1.3.2.1(3)2)培地の組成②クロラムフェニコール添加 YM 寒天培地に同じ．

〔試験操作〕 1.3.2.1(4)6)スリットサンプラー法に従って行い，25±1° で 5～7 日間培養して生菌数を計算し[2]，空気 1 liter 中の真菌数を求める．

【注解】 1) 1.3.2.1 (4) 6) スリットサンプラー法の注解参照．　2) (3) 1) 寒天平板を用いる法の注解参照．

---

5) 4.4.6 1)〔注解〕6)参照.

6) 記載例：浮遊細菌 52 個/m^3(標準寒天培地，37 ℃，24 時間，スリットサンプラー法)

---

3) 落下真菌数

(1) 寒天平板を用いる方法

空気中より，一定時間内に一定面積の寒天平板培地に落下して発育する真菌の総数を計数する.

〔培　地〕 ① 1.2.2.1 3)(2) ② に同じ.

② 1.2.2.1 3)(2) ⑥ に同じ.

〔寒天平板の調製〕 4.4.6 1)に同じ.

〔試験操作〕 試料採取：4.4.6 1)に同じ.

培　養：25±1℃，5～7 日間[1].

集落数の算定：4.4.6 1)に同じ.

菌数計算：4.4.6 1)に同じ.

【注解】

1) 培養中に Trichoderma 属，Monillia 属，Rhizopa 属などの育成の速い真菌が成育してシャーレ全面を覆って菌数計測に支障をきたすおそれのあるときは，早めに計数する必要がある.

---

4) 浮遊真菌数[1]

(1) スリットサンプラーによる方法[1]

空気中に浮遊する真菌およびじんあいなどに含まれる真菌の総生菌数を計数する.

〔培　地〕 ① 1.2.2.1 3)(2) ② に同じ.

② 1.2.2.1 3)(2) ⑥ に同じ.

〔試験操作〕 1.2.2.1 4)(5)に従って行い，25±1℃ で 5～7 日間培養して生菌数を計算し[2]，空気 1 m^3 中の真菌数を求める.

【注解】

1) 1.2.2.1 4)(5)〔注解〕参照

2) 4.4.6 3)(1)〔注解〕参照

4.4.7 騒音・振動

1) 騒　音

騒音とは不快な音，好ましくない音など，ヒトの生活活動に不必要な音の一切をいう[1].

騒音の大きさは普通騒音計または精密騒音計を用いて測定し，デシベル(dB)を単位とする騒音レベルで表す[2].

【注解】

1) 騒音とは，やかましい音，不快な音，じゃまな音など「好ましくない音」の総称である．このように人間の耳で音を聞いて初めて騒音か否かを主観的に判断し，非科学的な言葉で表現するところに特徴がある.

騒音は水や大気汚染など他の公害に比較して局地的であり，多発的であり，また，あとに処理物質を残さないことに特色がある．なお，騒音公害(noise pollution)とは，人為的な原因で発生した騒音が継続的にあるいは反復して一般住民に不快感，睡眠妨害，会話妨害，NITTS(noise-induced temporary threshold shift,騒音性一過性域値変動),NIPTS(noise-induced permanent threshold shift，騒音性永久性域値移動)などの好ましくない影響を与える現象を称する.

騒音の影響としては次の事柄が知られている.

ⅰ) 聴力への影響：一時的難聴と永久的難聴の 2 種類がある．一時的難聴の場合は，ある程度大きい音を聞いた直後に一時的に聴力が鈍くなることがあるが，間もなく回復する．一方，永久的難聴は騒音の大きい工場などに起こる職業病として知られている．難聴は今のところ治療法がないので予防のための騒音対策，耳栓の使用，労働時間の短縮，配置転換などが必要で，定期的な聴力検査による早期発見が大切である.

ⅱ) 聴取妨害：二つの音が同時に耳に入り，一方の音(騒音)のため他の音(会話，電話，テレビなどの音声)が聞こえなくなるマスキングにより起こる．深夜のカラオケ騒音，新幹線騒音，瀬戸大橋鉄道騒音，道路交通騒音，米軍機発着訓練騒音などの苦情が住民から出されている.

ⅲ) 精神的心理的影響：騒音は情緒的影響，仕事，勉強，休息，睡眠などの生活妨害を起こす．不快感，いらいらなどの情緒的影響では騒音レベル 55 dB(A)を境に反応が明らかに異なる．高度に不快と反応するヒトの百分率を H(%)，訴えを提起する世帯の百分率を C(%)とすれば，

$$H = 12.3\sqrt{C} + 4.3,\quad H = 2(L_{dn} - 50)$$

という関係がほぼ成立する．ここで L_{dn} は 24 時間について昼夜の補正を加えたエネルギー平均レベル(day-night sound level，昼夜騒音レベル)を示す.

騒音レベルが 90 dB(A)の定常騒音に連続的に暴露されると，作業の遂行に極めて有害な影響を与える．特に監視，情報収集，分析など複雑なまたは注意力を要する仕事で影響が大きい．日常習慣的作業に対してはあまり影響を与えないが長時間に及べば累積効果としての悪影響も出てくる．また騒音は作業の全体速度よりも作業速度の変動を増加させる．騒音レベルが 90 dB(A)以下であっても，2 kHz 以上の周波数の高周波騒音や間欠騒音あるいは突発的な騒音は極めて有害な影響を与える.

睡眠に対する騒音の影響は，約 35 dB(A)以上でしだいに著明となる．たとえばトラック走行音により覚醒する割合は，40 dB(A)で 5％，70 dB(A)で 30％と増え，脳波の変化を基にすると順に 10％と 60％に増えるという.

ⅳ) 生理機能への影響：騒音レベルが 50～70 dB(A)以上になると，主として交感神経の緊張に由来すると考えられる末梢血管の収縮，心臓の拍出量の減少，瞳孔の散大，血圧の上昇，唾液分泌量減少，胃収縮の回数と強さの減少，皮膚の電気抵抗減少，筋電位の上昇などが観察される．これらの症状は回復可能であるが，騒音により繰り返し起きると動脈や心臓病の原因となる.

自律神経の騒音に対する反応が高まるとともにホルモン系の反応に影響が出て，ACTH(副腎皮質刺激ホルモン)の分泌とそれに起因する副腎皮質ホルモンの分泌の増加が起こり，性ホルモンのバランスも乱れる．尿中カテコールアミンの排出速度や血中コルチゾールの増加がみられる．これらの変化から心臓・血管系障害や妊娠妨害，胎児や新生児の成長への影響が現れると考えられる.

2) 音が空気中を通過すると空気の粒子が振動して濃淡が生じることにより，大気の圧力が上昇または下降する．この大気圧の変動を音圧と呼ぶ．音として聞く音圧の範囲は広く，1 kHz では音圧の最小と最大の比は 1：10^6 にもなる．この音圧をデシベル(dB)で表示したものが音圧レベルである．dB は次の式で求められる.

$$\mathrm{dB} = 20 \log_{10} \frac{P}{P_0}$$

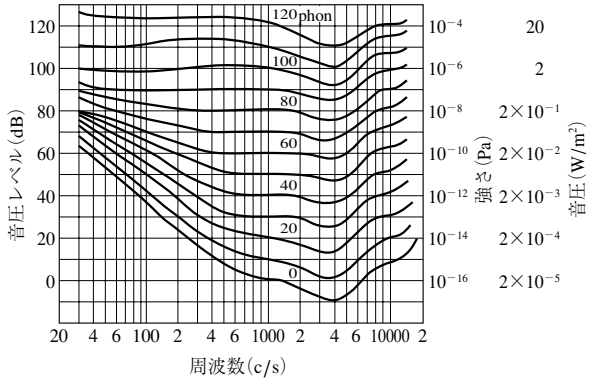


図 I　Fletcher と Munson の音の等感曲線

ここには基準音圧で，$P_0 = 2\times10^{-5}$ Pa $= 2\times10^{-4}$ dyne/cm^2 $= 0.0002$ dyne/cm^2 を用いる．P ははかるべき音圧である．音圧が 10 倍になれば音圧レベルは 20 dB 増え，100 倍になれば 40 dB 増える．

耳の感度は周波数により異なり，同じ音圧の音も周波数が異なると大きさが違って感じられる．ある音を 1 kHz の音圧レベルが P dB の音と同じ大きさに聞いたとすれば，その音の大きさのレベルが P phon であるという．すなわち 1 kHz においては dB＝phon である．**図 I** は純音の大きさのレベルと音圧レベルとの関係を示したものである．

騒音の許容値は，1997 年日本産業衛生学会の勧告では 1 日連続 8 時間以内の常習的な騒音暴露が 10 年以上続いた場合でも日常生活に支障をきたす程度の永久的難聴を起こさない値として提案されている．1 日連続 8 時間の労働の場合，この値は騒音計の(A)特性で測定した 85 dB(A)にほぼ相当する．1 日の暴露時間が短ければ許容値は高くなる．また断続的な場合には暴露時間を合計して連続暴露時間とみなす．以上の許容値は健康な成人が 1 日 8 時間以内騒音に暴露される場合のものであり，公害としての騒音に一般住民が種々の条件で暴露されている場合に当てはめることはできない．

普通の声での会話到達距離は騒音レベルが 50 デシベルの場合に約 7 m，60 デシベルで 2 m，70 デシベルで 0.7 m とされ，会議室では 40 デシベル以下，事務室では 50 デシベル以下が望ましいとされている．電話は騒音 60 デシベルで可能，70 デシベルでやや困難とされている．国際基準化機構(ISO)騒音専門委員会は知的作業に要求される平均限界を 45 デシベル，事務室などの最大許容限界を 65 デシベルとしている．文部省は学校の教室内の騒音レベルは，開窓時，教室中央で 55 デシベル以下ならば授業に支障がないとしている．

騒音の環境基準(1998 年)を**表 I** に示す．評価手法は等価騒音レベルによるものとする．昼間は午前 6 時から午後 10 時までの間，夜間は午後 10 時から翌朝午前 6 時までの間とする．

ここに AA とは特に静穏を要する医療施設などが集合している場所，A とは住宅専用地域，B とは住宅が主である地域，C とは住宅と併せて商業，工業が混在する地域を示す．なお**表 I** の数値はすべて A 特性で測定した数値で示している．

表 I　騒音の環境基準

地域の類型	昼間	夜間
AA	50 デシベル以下	40 デシベル以下
A および B	55 デシベル以下	45 デシベル以下
C	60 デシベル以下	55 デシベル以下

また，道路に面する地域は**表 II** のように別に定められている．なお，幹線道路に面する地域では，別に昼間は 70 デシベル以下，夜間は 65 デシベル以下，と定めている．

航空機騒音では騒音のあるときとないときの差が大きいので，環境基準には WECPNL(加重等価連続知覚騒音レベル，weighted equivalent continuous perceived noise level)が採用されている．これは航空機のピーク騒音レベルの平均値に時間帯別の飛行回数による補正を加えたもので，WECPNL で表す．略算法は次式で示される．

$$\mathrm{WECPNL} = L_A + 10\log_{10} N - 27$$

$$N = N_2 + 3N_3 + 10(N_1 + N_4)$$

L_A：1 日のすべての航空機騒音のピークレベルエネルギーの平均［dB］

N：騒音発生時刻により補正した航空機の発着回数

N_1：午前 0 時から午前 7 時までの航空機の飛行回数

N_2：午前 7 時から午後 7 時までの航空機の飛行回数

N_3：午後 7 時から午後 10 時までの航空機の飛行回数

N_4：午後 10 時から午前 0 時までの航空機の飛行回数

基準値は，もっぱら住居の用に供される地域(地域 I)では 70 dB 以下，それ以外の地域で通常の生活を保全する必要のある地域(地域 II)では 75 dB 以下とされている．新幹線騒音では連続して通過する 20 本の列車の騒音レベルピーク値の上位半数をパワー平均することになっており，基準値はデシベルで示され，地域 I が 70 デシベル以下，地域 II が 75 デシベル以下と定められている．

作業場における衝撃騒音の許容基準については，日本産業衛生学会は，1 労働日の衝撃騒音の総暴露回数が 100 回を基準として持続時間からピーク音圧レベルを求め，これに暴露日数に対する補正を加えたものを許容基準としている．

(1) 普通騒音計を用いる測定法

〔装　置〕 普通(または精密)騒音計[1]，騒音の量を騒音レベルではかるための規定の特性を備えた電気音響機器で，計量法で定められた計量器である．その原理は騒音の音圧をマイクロフォンで交流の電気量に変え，それを増幅してその実効値を指示計器で指示させるものである．

その構成の概略は**図 4.4.7–1** のようである．

〔試験操作〕 ① 内蔵電池(乾電池)が規定の電圧を保っていることを確かめてから，付属の校正用音源で感度を調整する．次にスイッチを入れ，減衰器(10 デシベルきざみ)の

表 II　道路に面する地域の騒音の環境基準

地域の区分	昼間	夜間
A 地域のうち 2 車線以上の道路に面する地域	60 デシベル以下	55 デシベル以下
B 地域のうち 2 車線以上の道路に面する地域および C 地域のうち車線を有する道路に面する地域	65 デシベル以下	60 デシベル以下

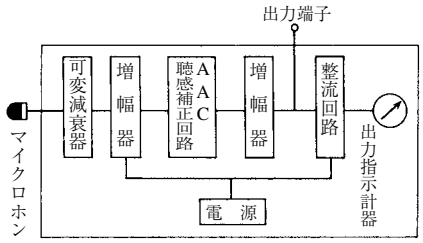


図 4.4.7–1　普通騒音計(精密騒音計)の構成

つまみを動かして指針が指示器の適当な位置にくるようにする．指針の数値と減衰器の数値を加えたものが，騒音レベル(使用した補正回路についての)である．周波数補正回路は原則としてA特性を用いる[2]．

② 暗騒音：測定対象の音がないときの騒音を暗騒音という．対象の音があるときとないときの両方の騒音計の指示差が10デシベル以上のときは，暗騒音の補正を必要としないが，10デシベル未満のときは**表 4.4.7–1** に従って暗騒音の補正をする[3]．

③ 騒音計の指示の読み取り：変動する音の騒音レベルは，指示値を多数回読み取り，原則としてその平均値をもって表示する．

指示が変動しないか，または変動がごくわずかな場合は，その指示値を読み取ってこれを騒音レベルとし，指示が規則的に変動する場合は，その最大値，最小値および変動のしかたを明記する．

周期的あるいは間欠的に発生し，その指示がだいたい一定な音(たとえばつち音や電車の通過音)の騒音レベルは，発生ごとにその最大値を読みとり，数回平均値をもって表示する．必要ある場合にはその度数などを付記する．

指示が不規則にかつ大幅に変動する場合(たとえば街頭演説)には，ある任意の時刻から始めて，ある時間ごと(たとえば5秒ごと)に指示値を読み取り，測定値が十分な数(たとえば50個)になるまで続ける．得られた測定値の90％レンジの上端値を求めるか等価騒音レベルを求める．

【注解】

1) 詳細はJIS Z 8731騒音レベルの測定方法(1999)を参照．

測定する場所は原則として次のように選ぶ．

街頭など：測定点は車道と歩道の区別のある所では車道側の歩道端，区別のないところでは道路端において原則として地上1.2 mとする．

公園および広場など：音源に近い点，その他適当な点を選ぶ．

工場，娯楽場，学校などの付近：建物などから外部に出る音が問題になる場合には，問題になっている場所(たとえば近接した住宅，事務所の窓際など)で測定する．

教室，講堂，音楽堂，映画演劇場など：騒音が問題になる点(たとえば主として外部騒音の入ってくる窓際，給排気孔などに近い席，教壇，ステージなどから最も離れた席など)を含めて数点について騒音レベルを測定し，その測定の場所および音源の種類などを明記する．なお学生，聴衆などがいるときといないときのいずれについても測定することが望ましい．

工場，作業場，事務室など：正常作業中に測定するのが普通である．特別に騒音を出す機械がある場合は，その機械の使用者の頭部付近とともに，その機械に近い他の作業者の頭部付近の音も測定する．特別の音源がない場合は，その作業場のほぼ中央の点で測定する．

住宅，病院，旅館など：昼間以外に夜の就寝時の騒音も問題となるから，適当に数点を選んで夜間についても測定することが望ましい．

2) 周波数補正回路は原則としてA特性を用いる．環境基準もA特性で定められているが，C特性も測定しておくことが望ましい．

各特性の基準形を**図 I** に示す．C特性はほぼ全周波数にわたって一様の指示を示すが，A特性は低周波数の応答を抑えている．したがってC特性とA特性で測定して大きな差が出れば，低周波数の音が多く存在することになる．またうるさい音と感じるのは高周波数の音であるから，A特性を用いて測定すればうるささと相関した値が得られる．なお測定値には必ず使用した特性を付記する．

3) たとえば対象の音があるとき85デシベル，ないとき80デシベルという値が得られたとすると，その差は5デシベルであるので**表 4.4.7–1** に従い，2デシベルを85デシベルから差し引いた83デシベルが対象の音によるものとする．

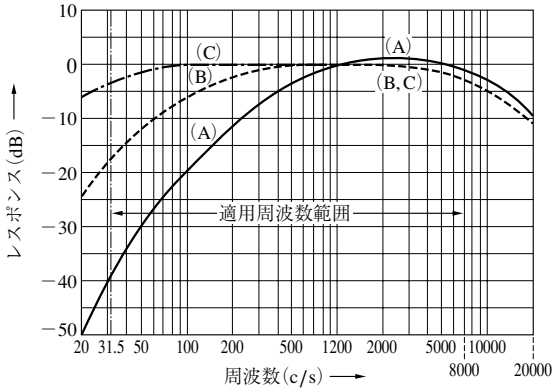


図 I　周波数補正特性の基準形

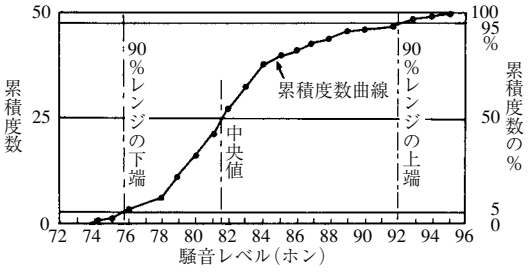


図 II　騒音の累積度数曲線の例

表 4.4.7–1　暗騒音の影響に対する指示の補正(単位：デシベル)

対象の音があるときとないときの指示の差	4	5	6	7	8	9
補正値	−2		−1			

4）たとえば指示が不規則かつ大幅に変更する場合には，**図 II** のように累積度数曲線を作って90％レンジの上端値か等価騒音レベルを求める．

文　献

1）日本産業衛生学会，産衛誌，**39**，129(1997)

2）振　動

ここで対象とする振動は，環境基本法で定める公害に関連する振動をいう[1)2)]．振動の大きさは振動レベル計を用いて鉛直方向の振動について測定し，デシベル(dB)を単位とする振動レベルで表す．

【注解】

1）環境基本法で定める振動公害とは，人為的な原因で断続的あるいは継続的に発生した地盤振動が，一般住民に感覚的な苦情を生じさせたり，家屋の壁にひび割れなどの物的被害を生じさせたりするなど好ましくない影響を与える現象を総称する．振動公害の被害は一般的に住民に及ぼす心理的，感覚的な影響によるものが主体であり，かなり主観的な要素が多いこと，被害が比較的局部的であること，多発的であること，のちに処理を必要とする物質を残さないこと，など騒音公害と共通する特色をもつ．振動は人体への伝達様式により次のように分けられ，公害振動の法的対象となるものとならないものとがある．

ⅰ）人体を支持する物体の表面から人体に振動が伝達され全身に作用する場合を全身振動と呼ぶ．公害振動はこの一種であり，発生源は，主として工場などの事業所，建設・土木工事現場，鉄道や自動車などの交通機関である．一方，全身振動であっても，工場や工作機械のオペレーター，乗物の運転手などへの全身振動は労働環境の範疇であり公害振動としては扱わない．乗物の乗り心地に関係する振動および地震など自然現象に基づく振動も公害振動の対象とならない．

ⅱ）人体の局所に振動が作用する場合を局所振動と呼ぶ．障害は100～150 Hz の振動により生じることが多い．削岩機やチェーンソーなどの把持により手指に振動が伝わり，白ろう病として知られる職業性レイノー(Raynaud)症候群を引き起こすことがよく知られている．労働環境における職業病予防の観点から重要な振動であるが，労働災害であり，公害振動の対象ではない．

ⅲ）人体が浸漬している媒体の振動が人体に伝播し影響を及ぼす場合で，可聴域を下回る低周波(20 Hz 以下)の音波を超低周波音と呼ぶ．コンプレッサーの振動，航空機のエンジンテスト，高速鉄道のトンネル出口，高速走行の自動車などで発生し，頭痛，吐き気，めまい，思考妨害，睡眠妨害，建物の物的被害などを起こすほかに，建物の窓をがたつかせるなど二次的に騒音を発生させる原因となるが，公害振動の対象とはなっていない．

2）公害振動における振動の大きさは，振動規制法により規制され，建設作業に伴う振動，道路交通振動および工場・事業所における事業活動に伴う振動に対して敷地境界での規制基準値を以下のように定めている．なお，いずれも規制の対象となる振動は鉛直方向のものだけである．

ⅰ）建設作業振動：平成8年現在の基準では，特に静穏を要する区域(A)，住宅区域(B)および住宅と商店，工場が混在する区域(C)では，いずれも午後7時から翌日の午前7時の間で75 dB を超えないこと，またその他の区域では午後10時から翌日の午前6時の間で75 dB を超えないこと，としている．

ⅱ）道路交通振動および工場・事業所における事業活動に伴う振動：平成8年現在の基準を**表 I** に示す．表中，第1種区域とは上記のAおよびBの区域，第2種区域とはCの区域および工場が主である区域である．また，おのおのの区域で学校，病院，図書館，養護老人ホームなどがある場所では，各区分の基準値を5 dB 減じることができる．昼間とは午前5，6，7または8時から午後7，8，9または10時まで，夜間とは昼間以外の時間あるいは午後7,8,9または10時から翌日の午前5,6,7または8時までの時間の範囲内で都道府県知事が定めた時間をいう．

表 I　振動の規制に関する基準

発生源	地域の区分	昼間	夜間
工場振動	第1種区域	60 dB 以上 65 dB 以下	55 dB 以上 60 dB 以下
	第2種区域	65 dB 以上 70 dB 以下	60 dB 以上 65 dB 以下
道路交通振動	第1種区域	65 dB を超えない	60 dB を超えない
	第2種区域	70 dB を超えない	65 dB を超えない

(1) 振動レベル計を用いる測定法[1)]

〔装　置〕振動レベル計[2)]：JIS C 1510 の振動レベル計で定めるもの．振動量を振動レベル[3)]ではかるための規定の諸特性を備えた計量器である．

〔試験操作〕① 装置の設置：振動レベル計の振動ピックアップを設置する測定点は，測定しやすくかつ測定地点を正しく代表すると認められる場所とし，原則として屋外の地表で，振動の発生源である工場，事業所，建設作業場，道路の敷地境界線で，住居に面する部分とする[4)5)]．

振動ピックアップは，測定点において緩衝物がなくかつ十分踏み固めなどの行われている固い平坦な地面に水平に設置し，できるだけ地面に密着させ，また，振動でずれたりぐらつかないよう固定する．温度，風，電気，磁気などの影響を受けないよう注意し，必要ならば適当なしゃへいを行う．

② 測定：装置の電源電圧が正常であることを確かめ，電源スイッチを入れる．指示が安定してから，増幅部の校正回路がついているものではゲイン校正を行う．振動感覚補正回路は原則として鉛直振動特性を選び[6)]，衝撃的な振動については，振動レベル計が過負荷状態にならないようレベルレンジ切り換え器で測定レンジを選定する．機器の指示器またはレベルレコーダーを用いて指示値を読みとる[7)]．

③ 暗振動の補正[8)]：ある場所において特定の振動を測定対象とする場合に，対象の振動がないときのその場所における振動を暗振動という．対象の振動があるときと，ないときとの振動レベル計の指示値の差が10 dB 以上ある場合は暗振動の補正を必要としない．指示値の差が10 dB 未満3 dB 以上であって暗振動が定常的な振動のような場合には，**表 4.4.7-2** に示す補正値を指示値から減じたもの

表 4.4.7-2　暗振動に対する指示値の補正(単位：dB)

対象の振動があるときとないときとの指示値の差	3	4　5	6　7　8　9
補正値	−3	−2	−1