

11. SS（浮遊物質）

11.1 SS

11.1.1 概要

SS (suspended solids) とは、水中に懸濁している不溶解性物質のことで、JISでは懸濁物質、環境基準や排水基準では浮遊物質といい、2 mmのふるいを通過し1 μm のろ過材上に残留する物質と定義されている。

一般の河川水等には、粗大な木片や木の葉、水生植物及びその遺骸、紙くず、油脂のかたまりやプラスチック等が浮遊または混濁し、これらを含めてSSとして扱くと測定値の内容も不明確となり、また、再現性も得られなくなることから、一般に、網目2 mmのふるいを通過しないものは、粗大物として水質分析の対象からは除外する。通常、100 mm以上のものは偶発的混入物（異物）として、100～2 mmのものを固形物と規定している。SSにおいて、一般に孔径0.45～1 μm のフィルターを通過する成分を溶解性SS（または溶解態）、通過しない成分を粒子性SS（または懸濁態）として区分しているが、溶解性と粒子性の区別はそれほど厳密なものではない。図11-1-1に溶解性と粒子性の区分を示す。

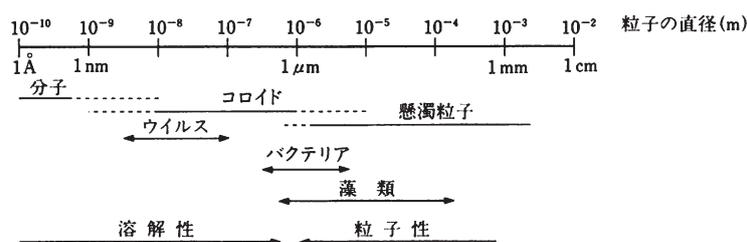


図11-1-1 溶解性と粒子性の区分¹⁾

BOD、CODなどほとんどの水質成分も溶解性と粒子性に区分することができるが、この場合、各水質項目の名前の前に、溶解性のものには頭文字D (dissolved) あるいは、S (soluble)、粒子性のものにはP (particulate) をつける。

SSには、粘土鉱物に由来する微粒子や、動植物プランクトンとその死骸、下水、工場排水等に由来する有機物や金属の沈殿物等が含まれる。一般に清澄な河川では、粘土分が主体であり、汚濁が進んだ河川では、有機物の比率が高く、湖沼や海域では、季節によってはプランクトンとその遺骸が多くなる。また、有機性のSSには、ダイオキシン類やPCBなどが吸着しやすい²⁾。

SSの量は、水の濁り、透明度等の外観に大きな影響を与える。また、SSが生態系に与える影響には、魚類のエラを塞ぎ、呼吸を妨げて窒息死させる危険性や、太陽光線の透過を妨げ、藻類の光合成を阻害させる等がある。さらに、沈降したSSは、底生生物を埋没させて死滅させ、堆積したSSは、二次的汚染を引き起こす。農作物に対しては、シルトの形成、稲の活着根の損傷、有機性沈降物質の嫌氣的分解による根の損傷等の被害を与える。河口域では、塩水の影響でコロイドが等電点に達し、SSが沈殿堆積し、その中の有

機性物質が腐敗し、悪臭を発生する。

通常の河川のSSは高くても数十mg/Lであるが、降雨後では、濁水のSSが数百mg/L以上になることもある。さらに、造成工事に伴って流出する濁水のSSは500～5,000mg/L程度ともいわれている。

11.1.2 基準等

SSの基準を表11-1-1に示す。水質汚濁に係る環境基準では、河川及び湖沼で類型別に環境基準値が定められている。その他の基準等については資料編を参照されたい。

表11-1-1 SSに係る環境基準

基準名	類型 水域	基準値 (mg/L)						測定方法	法令等
		AA	A	B	C	D	E		
生活環境の保全に関する環境基準	河川	25以下			50以下	100以下	ごみ等の浮遊物が認められないこと	環告59号付表8 ろ過重量法	昭和46.12.28環境庁告示第59号
	湖沼	—	2以下	3以下	8以下	—	—		
水質汚濁防止法に基づく排水基準	200mg/L(日平均150mg/L)								昭和46.6.21総理府令第35号
下水道法に基づく下水排除基準	40mg/L以下							昭和34.4.22下水道法施行令	

11.1.3 試験方法

SSの試験方法を表11-1-3に示す。

表11-1-3 SSの試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	GFCろ過重量法	1～	10～30	～2000	昭和46.12.28環境庁告示第59号付表7
試験法2	MFろ過重量法	1～	10～30	～2000	JIS K 0102 ²⁰⁰⁸ 14.1

11.1.4 試験方法の概要と選定の考え方

11.1.4.1 試験方法の概要

(1) GFPろ過重量法

網目 2 mmのふるいを通過した試料を孔径 1 μm程度のガラス繊維ろ紙 (GFP : glass fiber filter paper) でろ過し、GFPに捕捉された物質を105～110℃で乾燥し、質量を測定してSSを求める。

(2) MFろ過重量法

試料を孔径 1 μmの有機性ろ過膜であるメンブレンフィルター (MF) でろ過し、MFに捕捉された物質を105～110℃で乾燥し、質量を測定してSSを求める。

11.1.4.2 試験方法の選定の考え方

SS試験に使うろ材には、GFP、MF等がある。SSの試験は、主に目詰り効果によって支配される。GFPは、MFと比べて幅広い孔径分布を有しているため、目詰りが少ないが、MFは、均一な孔径分布のため、一定の大きさ以上の粒子の捕捉率は高いが、目詰りを生じやすい。GFP重量法は、ろ過特性や耐熱性、耐薬品性に優れ、操作上での重量変動の少ない利点がある。MF重量法はSSの低い場合に有効である。

公共用水域の調査では、環境庁告示第59号で定められている試験法1を用いる。

11.1.4.3 試験上の注意事項等

(1) 試料の保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶またはポリエチレン瓶へ、無処理で採取し、速やかに試験する。一時的に保存する場合には、冷暗所に保管し、保存期間の目安は1日程度である。

11.1.5 その他

11.1.5.1 基準等について

環境基準におけるSSの基準は、主として水産生物の生育に関連している。魚類は濁水に対し、忌避行動を示すが、忌避行動を起こす最低値は、ニジマス、アマゴでは45mg/L、イワナでは30mg/Lである。アユでは25mg/Lで忌避行動を示すが、時間経過にともない、濁水区と清水区を往復するようになる。これらの事例から、一般に25mg/L以下であれば、正常な水産生物の正常な生育環境が維持できるとされた。また、50mg/L以下であれば魚類の斃死等の被害が防止できるとされている。なお、自然界において、人為的な汚染がない清浄な河川といえどもSSが25mg/L程度になることが知られている。

環境保全の面からは、日常生活において不快感を生じない限度としてゴミ等の浮遊が認められないことが適当と考えられた。農業用水に対しては、無機質微粒子の流入による土壌の透水性悪化とそれによる生育阻害が考えられ、農業試験場の結果より堆積厚さ3cmが許容であり、これから用水中100mg/L以下とすることが判断された。これらのことから、現在の環境基準が設定されている。

水道用水としては、緩速ろ過法では一般に濁度30度以下が理想とされている。濁度1度はSS 1mg/Lに相当するので、25mg/Lであれば、緩速ろ過で処理する水質として適当であると考えられている。

11.1.5.2 ろ材の性質について

各試験方法で用いられる各種ろ材の性質を表11-1-4に示す。

表11-1-4 各種ろ材の性質³⁾

	ろ材名	材 質	厚さ(mm)	重量(g/m ²)	保持粒子径* (μm)
GFP	GA-100	ホウケイ酸塩ガラス	0.45	110	1.0
	GA-200		0.75	175	0.8
	AP-40				1.0
	GF/A		0.26	53	1.6
	GF/B		0.68	143	1.0
	GF/C		0.26	53	1.2
	GF/F		0.42	75	0.7
	GS-25	ホウケイ酸塩ガラス	0.22	70	0.6
	AP-20	樹脂加工			0.8
AP-25				0.8	
MF	A 100A-	ニトロセルロース	0.15	44	1.0(孔径)
	T 100A-	四フッ化エチレン樹脂	0.075	34	1.0

11.2 SSS (沈降性SS, Settleable SS)

11.2.1 概要

沈降性浮遊物質SSS (Settleable Suspended Solids、またはSettleable Matter) とは、試料水を一定時間 (通常30分: 試験目的によって異なる) 静置した場合に沈降または沈殿する物質のことで、静置後の上澄みのSSをもとのSSから差し引いたものである。

濁りの大きい河川水及び湖沼の管理やダムの堆砂、または下水処理施設の設計やそれらの維持管理のうえで、短時間に沈降する懸濁物質の量を知ることは重要である。

11.2.2 基準等

現在のところ、我が国ではSSSにおける環境基準等は定められていない。

11.2.3 試験方法

SSSの試験方法を表11-2-1に示す。

表11-2-1 SSSの試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法 1	重量法	1~	10~30	~1000	下水試験方法 1997 14.2

11.2.4 試験方法の概要と選定の考え方

11.2.4.1 試験方法の概要

(1) 重量法

試料をメスシリンダー等に入れ、静置した後、上澄み液のSSを測定し、元のSSから上澄み液のSSを差し引いてSSSを求める。

Standard Methodsと下水試験方法では同じ試験内容の記述がなされている。ただし、試験条件のうち静置時間が異なる。前者が1時間、後者が30分間である。

11.2.4.2 試験方法の選定の考え方

SSSの試験方法には、上記で示した重量法の他に、沈降物を体積比率で表す容量法がある。容量法は、SSSが多いときにのみ用い、通常は試験法1の重量法が用いられる。

11.2.4.3 試験上の注意事項等

(1) 試料の保存

11.1.4.3を参照。

11.2.5 その他

SSSの試験法には上記で示した重量法他に、容量法があるが、これは、沈降物を体積比率で表すもので、イムホフコーン（沈殿管、図11-2-1）に試料を入れ、一定時間静置して沈殿管内の底に沈降した沈降物を容量で表したものである。

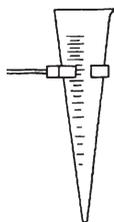


図11-2-1 イムホフコーン

11.3 VSS (SSの強熱減量)

11.3.1 概要

VSS (volatile suspended solids) とは、SSを強熱したときに揮発する物質をいう。揮発性の物質は主に有機物であり、その内容は工場排水や家庭雑排水中の有機物、プランクトン、バクテリア等多岐にわたっている。VSSを測定して濁りの有機成分量を知るとは、排水の影響などの濁りの原因や起源を推定したり、水の流れ方や水中の微生物や藻類の繁殖状況、底質中の有機物量（藻類の屍骸に起因する）を知るうえで重要である。肉眼で見た濁りの大きさや内容を定量的に表そうとした場合、SSとともにVSSを測定するのが役に立つ。

11.3.2 基準等

VSSに関する基準は、我が国では現在のところ定められていない。

11.3.3 試験方法

VSSの試験方法を表11-3-1に示す。

表11-3-1 VSSの試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	GFCろ過重量法 (MFろ過重量法)	1～	10～30	～2000	下水試験方法 1997 12付表

11.3.4 試験方法の概要と選定の考え方

11.3.4.1 試験方法の概要

(1) GFPろ過重量法

試料のSSを求めた後、 $600 \pm 25^{\circ}\text{C}$ で30分間強熱し、残渣の質量を測定してVSSを求める。

11.3.4.2 試験方法の選定の考え方

VSSの試験法には、試験法1を用いる。

11.3.4.3 試験上の注意事項等

(1) 試料の保存

11.1.4.3を参照。

(2) 注意事項

樹脂加工したGFPを用いる場合は、樹脂加工分（約10%）の減量があるので、あら

はじめ強熱減量を求めておく必要がある。または、500℃以下で強熱して、夾雑物を除去して用いる。また、強熱に使用するろつぼは、600±25℃で恒量にしておく。

その他、SSの定量までの試験法については、11.1.4.3を参照。

11.3.5 その他

11.3.5.1 ろ材について

SSとVSSを続けて測定する場合は、ろ材の選択が問題となる。GFPは、SSの測定には適しているが、VSSでは、空試験値の補正が必要となる。一方、MFは目詰まりしやすいので、SSの高い試料には不向きであるが、強熱するとフィルターは燃焼してしまうので、その後連続してVSSの測定を行える。

11.3.5.2 各種試験方法について

VSSの試験方法は、Standard MethodsではGFPを用いて550℃で強熱している。また、JIS K 0102-2008 14.5では、SSの強熱減量はSSの強熱残留物から計算で求めるとしている。

11.3.5.3 VSSとSSの比

VSS/SSを求めることによりSS中の有機物の割合が求められ、SSの起源の推定に役に立つ。また、SS/濁度の比を求めることにより濁りの大きさや濁りの性質を調べるのにも役に立つ。

参考文献

- 1) 国土交通省近畿地方整備局 近畿技術事務所：水質調査の基礎知識，2003.
- 2) 新・公害防止の技術と法規（ダイオキシン類編），2007.
- 3) 各メーカーのカタログによる.

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) JIS K 0102 工場排水試験方法，2008.
- 2) 並木博編：詳解 工場排水試験方法解説，日本規格協会，2008.
- 3) 久下芳生：環境と測定技術，9，8，1982.
- 4) 日本下水道協会：下水試験方法，1997.
- 5) APHA AWWA WEF: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., 2005.
- 6) 北陸技術事務所：水質用語集，2006.

12. 蒸発残留物

12.1 蒸発残留物

12.1.1 概要

蒸発残留物（Total Solids）は、試料を105～110℃で蒸発乾固したときに得られる物質である。ただし、低沸点化合物、あるいは、蒸発乾固時の加熱により、分解、揮散するような物質は含まれない。蒸発残渣は、通常、灰白色を示すが、有機物や鉄分等を含む場合は、褐色を帯びることがある。蒸発残留物の量が約1000mg/L以上になると塩味を感じるが、その大部分が硫酸塩でない限り、一般的には生理的な影響はない。水道水の蒸発残留物の主成分は、いわゆるミネラルである。これらは、地質起源と考えられ、一般には、地下水のほうが河川水よりも高い値を示す。また、わが国の河川水の蒸発残留物は、通常200mg/L程度以下、地下水が500mg/L程度、海水が約35,000mg/Lとされている。

12.1.2 基準等

蒸発残留物に係る基準等を表12-1-1に示す。環境基準の設定はない。

表12-1-1 蒸発残留物に係る基準等

基準名	基準値	測定方法	法令等
水道法に基づく水質基準	500mg/L以下	平成15.7.22厚労告261別表23 重量法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

12.1.3 試験方法

蒸発残留物の試験方法を表12-1-2に示す。

表12-1-2 蒸発残留物の試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	重量法	10～	10～30	500	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 14.2

12.1.4 試験方法の概要と選定の考え方

12.1.4.1 試験方法の概要

(1) 重量法

試料の一定量を蒸発皿に入れ、ホットプレート、沸騰水浴上または赤外線ランプ照射等により蒸発乾固し、105～110℃で乾燥した後、質量を測定する。

12.1.4.2 試験方法の選定の考え方

試験法1は、一般的に広く用いられており、河川水、湖沼水、地下水及び家庭下水、工場排水等の広範囲に適用できる。

12.1.4.3 試験上の注意事項等

(1) 試料の保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶またはポリエチレン瓶へ、無処理で採取し、速やかに試験する。一時的に保存する場合には、冷暗所に保管し、保存期間の目安は1日程度である。

12.1.5 その他

12.1.5.1 水に含有される物質の分類

蒸発残留物とは、水を蒸発乾固したときに残る物質をいう。濁っている河川水等をそのまま蒸発すれば、浮遊物質と溶解性物質との総和となる。濁りのない澄明な河川水であれば、ほとんど溶解性物質の量となる。河川水にいろいろな汚濁物質が混入すると、蒸発残留物の量も増加する。蒸発残留物を強熱灰化した場合に、残渣として残る物質を強熱残留物という。また、強熱によって消失した量を強熱減量 (ignition loss) といい、主として水中の有機物量を推定するのに用いる。

水に含有される物質を分類すると、図12-1のようになる。

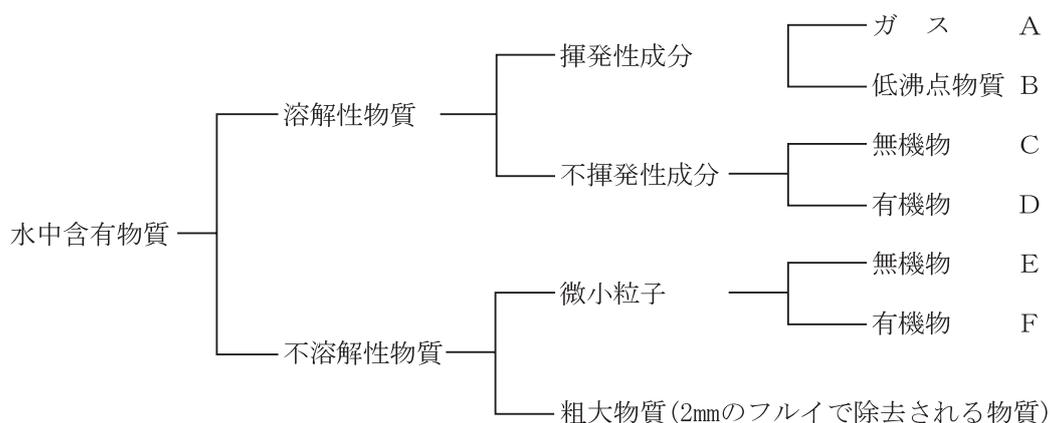


図12-1 水中含有物質の分類

蒸発残留物等の測定項目と図12-1の各成分との関連を以下のように定義する。

- ① 蒸発残留物：試料を蒸発乾固したとき残留する物質 (C+D+E+F)。
- ② 溶解性蒸発残留物：試料から浮遊物質をろ別したろ液を蒸発乾固したとき残留する物質 (C+D)。
- ③ 強熱残留物：蒸発残留物を強熱したとき残留する物質 (C+E)。
- ④ 強熱減量：蒸発残留物を強熱したとき消失する物質 (D+F)。

12.1.5.2 水道水における基準

水道水の蒸発残留物は、古くから水質の判定に用いられてきたが、1950年「飲料水の判定標準とその試験方法」により、「蒸発残留物」という名称が始めて使用されて以来、基準値500mg/L以下とされている（単位はppmからmg/Lに変更されている）。2003年の水質基準に関する省令(厚労省令第101号)でも従来どおりの基準値が設定されている。WHOの飲料用水質ガイドライン（2004）では、溶解性物質として1,000mg/Lが設定されている。

12.2 溶解性蒸発残留物

12.2.1 概要

溶解性蒸発残留物 (dissolved solids)^{註)}は、試料をろ材 (1 μm) でろ過したときのろ液を蒸発乾固して得られる残留物である。水中に溶存するガスや蒸発乾固の際に揮散する物質は含まれない。

注) Standard Methodsでは、孔径が2 μm以下のろ材でろ過したときのろ液の蒸発残留物をdissolved solidsと定義している。

12.2.2 基準等

我が国においては現在のところ、溶解性蒸発残留物における環境基準等の設定はない。

12.2.3 試験方法

溶解性蒸発残留物の試験方法を表12-2-1に示す。

表12-2-1 溶解性蒸発残留物の試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法 1	重量法	10～	10～30	500	JIS K 0102 ²⁰⁰⁸ 14.3
試験法 2	計算による方法	10～	10～30	500	

12.2.4 試験方法の概要と選定の考え方

12.2.4.1 試験方法の概要

(1) 重量法

試料中の浮遊物質をあらかじめ孔径1 μmのろ材で除き、ろ液の一定量を蒸発皿にとる。ホットプレート、沸騰水浴上または赤外線ランプ照射等により蒸発乾固し、105～110℃で乾燥した後、質量を測定する。

(2) 計算法

浮遊物質量 (SS) と蒸発残留物があらかじめ求められているときは、次式のよりに蒸発残留物からSSを差し引いて求めることができる。

$$\text{溶解性蒸発残留物 (mg/L)} = \text{蒸発残留物 (mg/L)} - \text{SS (mg/L)}$$

12.2.4.2 試験方法の選定の考え方

試験法 1 は、一般に広く用いられており、河川水等の試料に適用できる。また、蒸発残留物とSSが求められている場合には、試験法 2 により計算で求めることができる。

12.2.4.3 試験上の注意事項等

(1) 試料の保存

12.1.4.3を参照。

12.2.5 その他

溶解性の電解質は、導電率により推定できるが、溶解性の非電解質、弱電解質（例えば、シリカ、有機物等）は、導電率に影響を及ぼさない。よって、溶解性残留物と導電率を同時に測定することは、水の性質の指標として重要である¹⁾。

12.3 強熱残留物

12.3.1 概要

蒸発残留物には、無機物と有機物が含まれており、強熱することにより有機物が消失する。残った無機成分（強熱残留物）と消失した有機成分（強熱減量）との比率を明らかにすることは、汚濁の原因等を推定するうえで重要である。

12.3.2 基準等

強熱残留物については、我が国において現在のところ環境基準等の設定はない。

12.3.3 試験方法

強熱残留物の試験方法を表12-3-1に示す。

表12-3-1 強熱残留物の試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法 1	重量法	10～	10～30	500	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 14.4

12.3.4 試験方法の概要と選定の考え方

12.3.4.1 試験方法の概要

(1) 重量法

蒸発残留物の測定操作で得られた残留物を含む磁製蒸発皿を電気炉に入れ、600±25℃で30分間強熱した後放冷し、残渣の質重を測定する。

12.3.4.2 試験方法の選定の考え方

試験法 1 は、河川水等の試料に適用でき、蒸発残留物を測定した試料を用いる。

12.3.4.3 試験上の注意事項等

(1) 試料の保存

12.1.4.3を参照。

12.3.5 その他

蒸発残留物を強熱すると有機物が消失するが、それ以外にも次のような変化が起こる。

- ・炭酸カルシウムの酸化： $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ただし、この反応は、測定操作フロー中の灰化温度600℃程度では生じない。
- ・酸化状態の変化：例えば、2価の鉄は、3価の鉄になる。
- ・揮発性成分の消失：結晶水、その他沸点の低い物質は、逃げ出す。
- ・分解性物質の組成変化：例えば、亜硝酸塩等は、分解する。

12.4 強熱減量

12.4.1 概要

蒸発残留物を強熱するとき、消失する量が強熱減量（volatile solids）であり、不溶性物質等に含まれる有機物等の目安となる。

強熱減量の測定は、強熱残留物と同じである。

12.4.2 基準等

強熱減量には、現在のところ我が国では環境基準等の設定はない。

12.4.3 試験方法

強熱減量の試験方法を表12-4-1に示す。

12-4-1 強熱減量の試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法 1	重量法	10～	10～30	500	JIS K 0102 ⁻¹⁹⁹⁸ 14.4

12.4.4 試験方法の概要と選定の考え方

12.4.4.1 試験方法の概要

蒸発残留物の測定操作で得られた残留物を含む磁製蒸発皿を電気炉に入れ、600±25℃で30分間強熱した後放冷し、残渣の質重を測定し、減少した分の割合を求める。

なお、ここでいう強熱減量は11.3のVSSとは厳密な意味で異なるので留意する必要がある。

12.4.4.2 試験方法の選定の考え方

試験法 1 は、河川水等の試料に適用できる。

12.4.4.3 試験上の注意事項等

(1) 試料の保存

12.1.4.3を参照。

12.4.5 その他

Standard Methodsでは、強熱の温度を550℃として、その強熱減量をvolatile solidsと定義している²⁾。

参考文献

- 1) 半谷高久・小倉紀雄:水質調査方法, 丸善, 1995.
- 2) APHA AWWA WEF : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., 2005.

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) JIS K 0102 工場排水試験方法, 2008.
- 2) 日本水道協会：上水試験法, 2001.

13. シアン

13.1 概要

シアンは、炭素と窒素からなる化合物であり、この化合物には無機系と有機系化合物¹⁾がある。無機系化合物の中にも、遊離型のシアンと錯体型のシアンがあり、遊離型のシアンは、水中でシアン化物イオン CN^- 及びシアン化水素HCNを容易に生成する。これに属するものには、シアン化カリウムKCNまたはシアン化ナトリウムNaCN等がある。錯体型のシアンは、金属と錯化合物（シアノ錯体）を形成しており、フェリシアン化カリウム $K_3Fe(CN)_6$ またはフェロシアン化カリウム $K_4Fe(CN)_6$ 等がこれに属する²⁾。有機系のシアン化合物としては、ニトリル型とシアンヒドリン型があり、ニトリル型のは、シアン化物イオン、シアン化水素を遊離することはほとんどない³⁾。

シアンの急性毒性は、よく知られており、その毒性は、シアン化水素により引き起こされる。シアン化水素が体内に吸収されると、主にチトクロームオキシダーゼの構成成分の鉄と結合して、安定なシアノ錯体であるシアノヘモグロビンとなり、酸素の運搬作用を阻害することにより生体は窒息状態となる。シアン化水素では、致死量が50～60mg程度といわれており、遊離型のシアンであるシアン化カリウム、シアン化ナトリウム等は、致死量が150～300mg (CN^- として60～120mg)といわれている。また、慢性毒性については明らかではないが、蓄積性はないと考えられており、変異原性、発がん性及び催奇形性もないとされている²⁾。

金属シアノ錯体の毒性は、錯体から遊離するシアンの量により決まり、遊離型のシアンより弱いといわれている。しかし、亜鉛及びカドミウムのシアノ錯体は、水中で容易にシアン化物イオンまたはシアン化水素を遊離するので、遊離型のシアンと同様の毒性を示す²⁾。銅、鉄、コバルト、ニッケル等のシアノ錯体は、安定しており、シアン化水素等が遊離しにくいために毒性も弱く、遊離型シアンの1/1000程度といわれている²⁾。

水生生物に対するシアン化カリウムのTL_m50は、タマミジンコが $5.4mg/L$ (0.5hr)、ミジンコが $1.4mg/L$ (24hr)、コイが $0.48\sim 0.78mg/L$ (24hr)、オイカワが $0.09mg/L$ (24r)である²⁾。

シアンの用途としては、アクリロニトリル等の製造等の多くの化学合成原料、電気メッキ、金銀の精錬及び鉄鋼製造等に使用される。また、コークス製造及び含窒素化合物の燃焼によってもシアンが生成することが知られている²⁾。

13.2 基準等

シアンの基準等を表13-1に示す。

シアンの環境基準は、「検出されないこと」と定められているが、同告示で指定されている試験方法（JIS K 0102 38.1.2及び38.2または38.3）の定量下限が $0.1mg/L$ のため、実質的な環境基準は、 $0.1mg/L$ 未満である。また、水道水質基準では、測定方法が吸光光

度法、基準値が0.01 mg/L以下であることと定めている。シアン化合物は毒性が強く、微量でも水生生物や下水浄化微生物に障害を与えるが、鉄シアノ錯体（フェリシアン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、フェロシアン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）のように毒性の低いものもある。環境基準では環境水（河川水、湖沼水、海水等）の監視を目的とし、遊離型のシアン及びシアノ錯体を含めたシアン（以下、全シアンという）を一括して規制対象としている。シアン化合物の毒性で問題になるのは、専ら急性毒性のみで、重金属類のように体内に蓄積して慢性中毒を引き起こすことはない。そのため、環境基準は他の健康項目が年間平均値として定められているのに対して、全シアンは最高値と定められている。

一方、水道水質基準は水道水源の水質監視を目的とし、遊離のシアン及び浄水過程（塩素殺菌）で遊離のシアンを生成するチオシアン酸イオン及び塩化シアン（以下、3者を含めてシアンという）を対象としており、全てのシアンを対象とする環境基準や排水基準とは取扱いが異なる。

河川管理者として、シアンの水質事故により上水の取水が停止された場合、水質が回復したときには（水質の濃度が0.01mg/L未満になったとき）、上水の取水を再開するために安全宣言を出す。そのため、シアンの測定には、告示に定める方法及び水道水質基準に定める方法が必要となる。

表13-1 シアンの基準

基準名	基準値	測定方法	法令等
人の健康の保護に関する環境基準	検出されないこと		昭和46.12.28環境庁告示第59号
地下水の水質汚濁に係る環境基準	検出されないこと	JIS K102 38.1.2、38.2 ビリジーン-ピラゾロン吸光度法	平成9.3.13環境庁告示第10号
地下浸透水規制基準	0.1mg/L以下	JIS K102 38.1.2、38.3 ビリジーンカルボン酸ピラゾロン吸光度法	平成1.8.21環境庁告示第39号
水質汚濁防止法に基づく排水基準	1mg/L以下		昭和46.6.21総理府令第35号
下水道法に基づく下水排除基準	1mg/L以下		昭和34.4.22下水道法施行令
水道法に基づく水質基準	0.01mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表12 イオンクロマトグラフ-ホストカラム吸光度法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

13.3 試験方法

シアンの測定は、告示に定める方法及び水道水質基準に定める方法が必要となり、本法においては、告示にいうシアン（全シアン）と水道水質基準にいうシアン（単に、シアン）の試験方法を分けて記述する。

13.3.1 全シアン

シアン化合物イオン、シアン化水素、金属シアノ錯体及びシアン化合物の含量をいう。表13-2に全シアンの試験方法を示す。

表13-2 全シアンの試験方法一覧

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法 1	4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法	0.01~0.18	2~10	500	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 38.1.2、38.3
試験法 2	自動分析法	0.005~0.5	~10	50	U. S. EPA-1978 METHOD 335.3
試験法 3	イオン電極法	0.01~10	5~20	500	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 38.1.2、38.4
試験法 4	ピリジン-ピラゾロン吸光光度法	0.01~0.18	2~10	500	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 38.1.2、38.2

13.3.2 シアン

シアン化物イオン、塩化シアン及びチオシアン酸イオンの含量をいう。

表13-3にシアンの試験方法を示す。

表13-3 シアンの試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法 5	4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法	0.001~0.2	~10	50	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-2.22.3
試験法 6	イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法	0.001~0.2	~10	10	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-2.22.4

13.4 試験方法の概要と選定の考え方

13.4.1 試験方法の概要

13.4.1.1 全シアン

(1) 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法

前処理（蒸留）した試験溶液の一部をとり、酢酸（1 + 8）で中和した後、クロラミンT溶液を加えて塩化シアンとし、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン溶液を加え、生成する青い色の吸光度を波長638nmで測定し、シアン化物イオンを定量する。

(2) 自動分析法

測定の原理は、①と同じであるが、蒸留、発色、吸光度測定（分光光度計または光電光度計による測定）は、全て自動で行う。測定に当たっては、あらかじめ試薬の送液量、蒸留温度、反応時間を十分検討し、最適条件を選定して行う。図13-1にシアン用自動分析装置の構成例を示す。

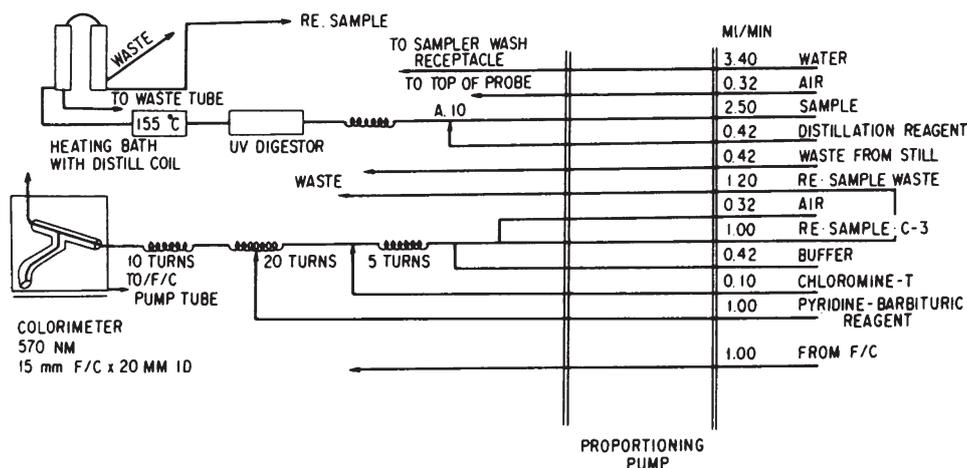


図13-1 シアン用自動分析装置の構成例

(3) イオン電極法

前処理（蒸留）して得られた試験溶液（シアン化物イオン溶液pH12~13）について、シアン化物イオン電極を指示電極として電位を測定し、シアン化物イオンを定量する。

(4) ピリジン-ピラゾロン吸光度法

前処理（蒸留）した試験溶液の一部をとり、酢酸（1 + 8）で中和した後、クロラミンT溶液を加えて塩化シアンとし、ピリジン-ピラゾロン溶液を加え、生成する青い色の吸光度を波長620nmで測定し、シアン化物イオンを定量する。

13.4.1.2 シアン

(5) 4-ピリジカルボン酸-ピラゾロン吸光度法

試料の前処理（蒸留）は、省略し、検水にクロラミンT溶液を加えて塩化シアンとし、4-ピリジカルボン酸-ピラゾロン溶液を加え、生成する青い色の吸光度を波長638 nmで測定し、シアン化物イオンを定量する。

(6) イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光度法

検水中の化学種を強陽イオン交換樹脂を固定相とするイオン排除クロマトグラフによって分離した後、流出液にクロラミンTを作用させて塩化シアンとし、次いで4-ピリジカルボン酸-ピラゾロン溶液と反応させて得られた青色を波長638nm付近の吸光度で測定し、シアンイオン、塩化シアンイオン及びチオシアン酸イオンを分離定量する。

13.4.2 試験方法の選定の考え方

13.4.2.1 全シアン

全シアンの試験方法には、吸光光度法（ピリジン-ピラゾロン法、4-ピリジニカルボン酸-ピラゾロン法、チオシアン酸水銀（Ⅱ）法）、イオン電極法、滴走法、及び自動分析法がある。これらのうち滴定法は、低感度であり、チオシアン酸水銀（Ⅱ）法は、吸光光度法の中では最も低感度で妨害も多い。ピリジン-ピラゾロン法と4-ピリジニカルボン酸-ピラゾロン法は、どちらも環境基準の試験方法に指定されており、測定原理と感度は、ほとんど同じであるが、発色試薬の安定性とピリジンの悪臭が避けられる点で後者の方が優れている⁴⁾。なお、4-ピリジニカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法は、発色の最適pHが7～8とやや狭いので検液作成時の中和処理に注意が必要である。

イオン電極法は、環境基準の試験方法には指定されていないが、測定が容易で広い範囲の濃度に用いることができる。我が国で用いられている自動分析法は主として、pH 2以下で蒸留後、4-ピリジニカルボン酸による吸光光度法を自動化したもので、環境基準の試験方法には指定されていないが、短時間に多数の検体を処理できる上に高感度である⁵⁾。

以上の理由から環境基準の試験法としては試験法1の4-ピリジニカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法を用いるが、自動分析法、イオン電極法、ピリジン-ピラゾロン吸光光度法も試験法に採用する。

前処理法としては、前処理によってシアン化合物をシアン化物イオンに変えるとともに妨害物質を除去する必要があるが、pH 2以下での加熱蒸留法（JIS K 0102 38.1.2）を採用する。加熱蒸留法は、試料中のシアン化物イオンを酸性の条件でシアン化水素として留出させることができる。通常は、前処理とあわせて標準法を用いるが、多数の低濃度試料を短時間で試験する必要がある場合には自動分析法、多数の高濃度試料を短時間で試験する必要がある場合には前処理とあわせてイオン電極法を用いてもよい。シアン化物イオン電極の応答時間は、標準液の液温が10～30℃の場合、標準液のシアン化物イオン濃度が0.1mg/Lで約1分、1 mg/L以上で30秒である。

ただし、これらの試験方法で環境基準を超える値（0.1mg/L以上）を検出した場合には、試験法1で再試験を行い、再試験結果を報告値とする。

13.4.2.2 シアン

シアンを測定する方法として、吸光光度法（ピリジン-ピラゾロン法、4-ピリジニカルボン酸-ピラゾロン法）、イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法がある。水道水質基準では、これら試験方法のうちイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法が指定されている。本試験法は、水道水質基準に規定される水質を測定する場合だけに適用する。

13.4.3 試験上の注意事項等

13.4.3.1 試料の保存

シアン化合物は一般に不安定なので、採水後ただちに分析を行うことが望ましい。試験着手が遅れる場合は、試料に水酸化ナトリウム（水溶液または粒子）を加えてpHを約12に調節して冷所で保存する。残留塩素など酸化性物質が共存する場合は、L（+）-アスコルビン酸を加えて還元した後、pHを約12にして冷所で保存する。

13.4.3.2 前処理

シアンは、工場排水、選鉱排水及びこれらの流入する河川の中に、シアン化物イオンや、いろいろなシアノ錯化合物の状態で存在することがある。試験に当たっては、これらの化合物からシアン化合物を分離する必要があり、また、共存する妨害物質を除く必要がある。試料中に硫化物、油脂類、残留塩素が共存する場合は、次の処理を行った後、蒸留操作を行う。

(1) 硫化物

試料の硫化物は、pHを11以上にして、炭酸鉛を加えて硫化鉛として沈殿ろ過により除去する。

(2) 油脂類

試料の油脂類は酢酸でpH6～7にして試料の2%量のヘキサンまたはクロロホルムで短時間に抽出除去する。

(3) 酸化性物質（残留塩素等）

試料の酸化性物質は、L（+）-アスコルビン酸溶液を加えて除去する。

13.5 その他

シアンの経口致死量については、人間の事故による事例、動物実験の結果に基づく考察等により、シアン化カリウムではほぼ150～300mg/人と考えられており、シアン換算で60～120mg/人が半数致死濃度の致死量と考えられる。通常、人間が一回に飲用する水の量は0.5リットル程度であることから飲用時における許容濃度は安全率を100倍に見て許容限度は一応2mg/Lと考えられる。現行の水道基準値は、これらからさらに安全率を見込み0.01mg/L以下となっている。また、試験方法（ピリジン-ピラゾロン吸光光度法、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法）の検出限界が0.01mg/Lであることから、一般的に0.01mg/L未満を不検出としている。また塩素消毒により、シアンイオンは塩化シアンになるので、0.01mg/Lは塩化シアン中のシアンも含めている。

環境基準は、上記の毒性試験の結果を基に定められるが、シアンのような急性毒性物質は、含むものでないとの考えにより、全シアンとして「検出されないこと」となっている。基準を「検出されないこと」とした理由は、本来ならばもっと低い濃度を基準値にすべき

だが、現行の分析技術ではその値を測定できないので、やむを得ず「検出されないこと」としている。環境基準の検定方法は、具体的に決められているので、定量限界がより小さくなるような測定方法が普及してきた場合は、省令改正などが行われると考えられる。

排水基準は、概ね環境基準の10倍（河川等で10倍程度に希釈されるとの概念に基づく）で設定されている。これに対して、特定地下浸透水は最初から「検出されてはならない」ことが基準（目標）になっている（水質汚濁防止法施行規則第6条の2）。これは、地下水の移動速度が遅く滞留すること、希釈が期待できないことによると考えられる。

参考文献

- 1) 梅崎芳美：鉱山，工場排水の分析，p.174，講談社，1977.
- 2) 日本水道協会：上水試験方法 解説編，p.315-316, 2001.
- 3) 環境庁水質保全局水質規制課監修：新しい排水基準とその分析法，環境化学研究会，p.38, 1994.
- 4) 日環境庁水質保全局水質規制課監修：新しい排水基準とその分析法，環境化学研究会，p.159, 1994.
- 5) 吉川進，塚野好宏：日本分析化学会第32回年次講演要旨集 p.898, 1983.

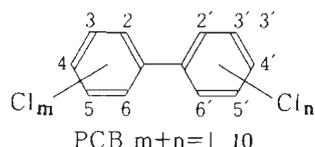
全般的には次の資料を参考にした。

- 1) JIS K 0102 工場排水試験方法，2008 .
- 2) U. S. EPA, Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes, 1978.
- 3) 日本水道協会：上水試験方法，2001.

14. P C B

14.1 概要

PCB (Poly Chlorinated Biphenyls) は、下図に示すようにビフェニルの種々の位置に塩素が結合した化合物の総称で、209種の異性体及び同族体の混合物である。PCBは、その性質が熱に安定で電気絶縁性が良く、接着性、伸展性に富み、化学的に不活性で耐酸、耐アルカリである等、工業用資材として理想的な化合物といわれた。



比重：1.44(30℃) m.p.: 233~253℃
b.p.: 603~648℃ 水に対する溶解度： 10^{-2} ~ 10^{-1} μg/mL
蒸気圧：< 10^{-2} Pa(20℃)

構造式および性状

日本では1954年に製造が開始され、その製造量は、急速に増加し、1970年には11,000t/年にまで達している。しかし、PCBは、工業用資材として優れている反面、水、土壌及び大気中で、光、微生物等の分解を受けることなく、長期間環境及び生態系を汚染し続ける結果となった。さらに、PCBは、食物連鎖の中で植物性プランクトン・動物性プランクトン、小型魚類、大型魚類を介し生物濃縮され、食物連鎖の最も高次な人体への蓄積も起きてきた。PCB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。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、肝肥大や肝機能障害が知られている。また、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¹⁾。PCBの人体に対する影響は、明確でないが、亜急性毒性の一例としてカネミ油症(1968年)があり、その主な症状は、呼吸器障害、神経内分泌障害、脂質代謝異常等である。

これらの問題を二度と繰り返さないために、「化学物質の審査及び製造などの規制に関する法律」(1973)では、PCBを特定化学物質に指定し、その製造、輸入、使用について規制している。環境基準では、1975年に環境庁告示第59号に「人の健康の保護に関する環境基準」の1つとして追加され「検出されないこと」と定められた。

14.2 基準等

PCBの基準等を表14-1に示す。他の各種基準は資料編を参照されたい。

表14-1 PCBの基準

基準名	基準値	測定方法	法令等
人の健康の保護に関する環境基準	検出されないこと	環告59号付表3 ガスクロマトグラフ法	昭和46.12.28環境庁告示第59号
地下水の水質汚濁に係る環境基準	検出されないこと		平成9.3.13環境庁告示第10号
地下浸透水規制基準	0.0005mg/L以下	JIS K 0093 ガスクロマトグラフ質量分析法、ガスクロマトグラフ法又は環告第59号付表3 ガスクロマトグラフ法	平成1.8.21環境庁告示第39号
水質汚濁防止法に基づく排水基準	0.003mg/L以下		昭和46.6.21総理府令第35号
下水道法に基づく下水排除基準	0.003mg/L以下		昭和34.4.22下水道法施行令

14.3 試験方法

PCBの試験方法を表14-2に示す。

表14-2 PCBの試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	ガスクロマトグラフ法	0.5～5	40以下	1000	昭和46.12.28環境庁告示第59号付表3
試験法2	ガスクロマトグラフ質量分析法	0.05～1	10～20	1000	JIS K0093 ¹⁹⁹⁵ 6

14.4 試験方法の概要と選定の考え方

14.4.1 試験方法の概要

14.4.1.1 ガスクロマトグラフ法

試験法は、検水中のPCBをヘキサンで抽出した後、PCB以外の塩素化有機物をアルカリ分解し、再びヘキサンで抽出して検液とする。この検液の一部をガスクロマトグラフ(GC)に注入し、検出器に電子捕獲検出器(ECD)を用いた方法で定量する。

クロマトグラフ法のPCBの標準液は、KC-300、KC-400、KC-500、KC-600を1:1:1:1の割合に混合したものを用いているが、試料によりピークパターンは異なるため、試料に合うよう標準液を混合調整する必要がある。KC-300、KC-400、KC-500、KCL 600のピークパターンの一例を図14-1に示す。

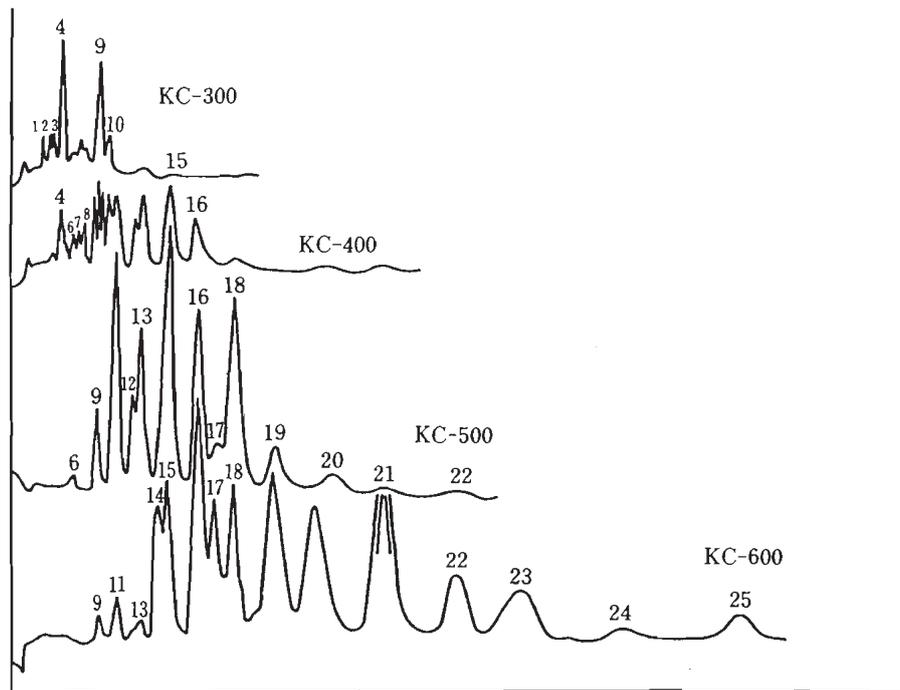


図14-1 OV-1のクロマトグラム例

PCBを五塩化アンチモンにより塩素化して十塩素化ビフェニル（デカクロロビフェニル）として定量する十塩素化法がある。この方法では、PCBを完全に塩素化し、すべてのPCBを十塩素化ビフェニルとし、ガスクロマトグラム上に単一ピークとして定量する方法である。

PCBが検出された場合は、パターン法又は係数法によって定量するが、PCBの確認のためには、完全塩素化による同定を行って定量してもよい。

PCBの測定においてパックドカラムで共存物質との分離が完全にできない場合には、代わりに分離能の高いキャピラリーカラムを用いる方法がある。キャピラリーカラムを用いガスクロマトグラフ（ECD）で測定した例を図14-2に示す。

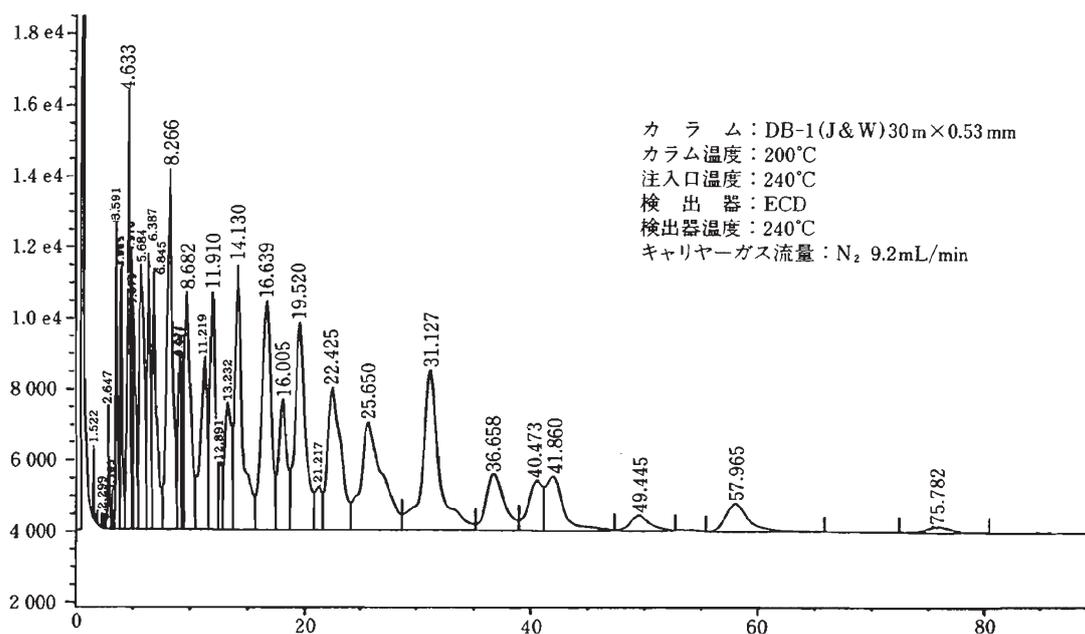


図14-2 キャピラリー-カラムを用いたクロマトグラム例

14.4.1.2 ガスクロマトグラフ質量分析法

試験法は、検水中のPCBをヘキサンで抽出した後、PCB以外の塩素化有機物をアルカリ分解し、再びヘキサンで抽出して検液とする、この検液の一部をガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) に注入し、選択イオン検出器 (SIM) 又はマスキングクロマトグラフ法 (MC法) を用いて定量する。

ガスクロマトグラフ質量分析法を用いて多くの有機化合物と同時にPCBを測定する方法がStandard Methods (2005) に記載されている。コプラナPCB (Co-PCB) 等の異性体を正確に定量するには、本法と同様な抽出、精製を行い、EPA Method 8280、613に準じた方法で高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計を用いてSIM法で測定が可能と思われる。

コプラナPCB (Co-PCB) といわれる一群の物質がある。コプラナは「共偏平」の意味で、2つのベンゼン環が平らにつながり、そこに塩素原子が数個ついたもので、分子の構造や大きさは、有機塩素化合物のダイオキシンやジベンゾフランに非常に類似している。毒性については、免疫機能低下や体重減少、奇形発生の原因となる最も毒性の強い2,3,7,8-ダイオキシンのほぼ1/10と評価されているものもある。

PCBの前処理法として固相抽出法が利用できると思われる。ダイオキシン類では利用されているが、PCB単独では今のところ検討例は少ない。

14.4.2 試験方法の選定の考え方

PCBの測定方法には、ガスクロマトグラフ法及びガスクロマトグラフ質量分析法があるが、通常、河川水、湖沼水等の分析は、環境庁告示第59号で指定するガスクロマトグ

ラフ法を用いるものとする。

14.4.3 試験上の注意事項

14.4.3.1 採水及び試料の保存

試料採取に用いる容器は、ガラス製容器とし、使用前にあらかじめ水で洗浄した後、さらにヘキサンで洗浄後、放置してヘキサンを揮散させたものを使用する。直ちに試験ができず保存する場合は、汚染の生じない場所で保存する。

14.4.3.2 前処理

試料に懸濁物質が多い場合は、ヘキサン抽出時に抽出が不十分になるおそれがあるので、アセトンを50mL程度加えて抽出操作を行う。また、エマルジョンを生じる場合は、硫酸を数滴加えて振り混ぜるか、遠心分離を行うことでヘキサン層の分離をよくする。

14.5 その他

PCBに係る環境基準は、水中のPCBが直接あるいは食物連鎖を通じて魚介類に濃縮して蓄積され、魚介類を食品として摂取する人の健康を害するものであるため、PCBの生物濃縮比とPCBに係る食品としての魚介類の暫定的規制値（可食部で3ppm）から定められたものであり、その測定方法精度をも考慮して「検出されないこと」とされた。また、PCBに係る排水の許容限度は、「0.003mg/L」とされた。測定方法はガスクロマトグラフ法として、この場合の定量限界値は、0.0005ppmである（環水管17・環水規25、1975年2月28日）。

ISO/TC147において、コプラナPCB（Co-PCB）はダイオキシン様PCB（Dioxin Like PCB：DL-PCB）としたほうが適切であるという意見が大半を占め、平成17年6月20日改定のJISにおいて、従来のコプラナPCB（Co-PCB）をダイオキシン様PCB（DL-PCB）と呼ぶこととなった。ただし法律の定義ではコプラナPCB（Co-PCB）となっているため、JISでは「コプラナPCBとも呼ばれる」という注釈が記されている。

参考文献

1) 日本水道協会：上水試験方法 解説編, 2001.

全般的には下記の資料を参考にした。

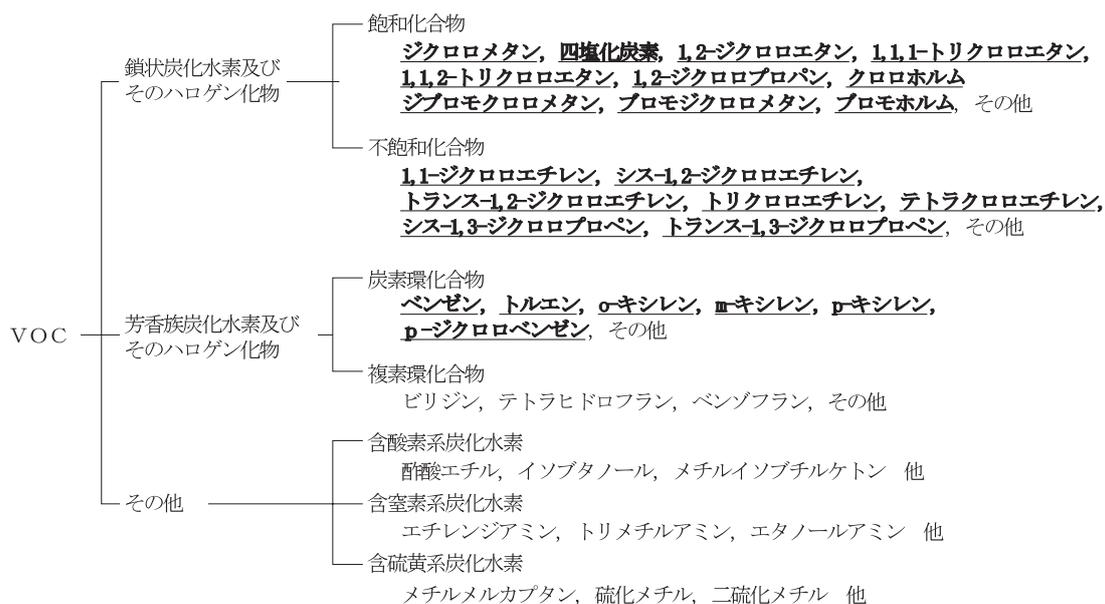
- 1) JIS K 0093 工場排水中のポリ塩素化ビフェニル (PCB) の試験方法, 2002.
- 2) 山瀬登・大喜多敏一編：環境汚染分析法 9. PCB, 大日本図書, 1973.
- 3) 昭和46年環境庁告示第59号.
- 4) APIIA AWWA WEF : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Ed., 2005.

15. 揮発性有機化合物（VOC）

15.1 概要

15.1.1 定義と本節の対象化学物質

揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds）は、低沸点の有機化合物群の総称でありVOCと呼ばれる。本来VOCとは、図15-1に示す系統図に属する化合物群を指す。環境基本法及び水道法に基づくVOCは、これらの物質群の一部である。



（太字下線の化合物は、環境基準項目、要監視項目、水道基準項目、水質管理目標設定項目(案)である）

図15-1 VOCの化学的分類

（太字下線の化合物は、環境基準項目、要監視項目、水道基準項目、水質管理目標設定項目(案)である）

揮発性有機化合物は、水中における起源から①工場排水等に由来する物質と②浄水処理等における塩素消毒の副生成物の2種類に分類される。

① 工場排水等に由来する揮発性有機化合物

金属製品の脱脂洗浄剤やこれらの分解生成物、化学製品の原料等に含まれている揮発性有機化合物が、工場・事業所の排水口から公共用水域に排出される場合である。

1,1,1-トリクロロエタン並びに四塩化炭素については、「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」により、1996年1月1日より生産量、消費量ともに「0」に定められている。

② 浄水処理等における塩素消毒の副生成物の揮発性有機化合物（トリハロメタン）

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も揮発性有機化合物であり、トリハロメタンといわれている。

トリハロメタンとはメタン（ CH_4 ）の4個の水素原子のうち3個がハロゲン原子で置

換された化合物の総称である。このうち水中に比較的高い頻度で検出されるものはクロロホルム (CHCl₃)、ブロモジクロロメタン (CHBrCl₂)、ジブロモクロロメタン (CHBr₂Cl)、ブロモホルム (CHBr₃) である。通常、トリハロメタンとはこれらの4種の化合物の総称であり、その合計量を総トリハロメタンとして表示する。

なお、クロロホルムは、幅広い用途に用いられていることから、他の人為的汚染にも由来する。

本節では、①工場排水等に由来する揮発性有機化合物のうち、水質環境基準の「人の健康の保護に関する基準項目」11項目、「要監視項目」6項目を対象に記載する（なお、②浄水処理等における塩素消毒の副生成物（トリハロメタン）については次節（16. トリハロメタン）に記載する）

表15-1 本節で対象とする揮発性有機化合物

人の健康の保護に関する基準項目		要監視項目	
項目	分子式	項目	分子式
ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	クロロホルム	CHCl ₃
四塩化炭素	CCl ₄	トランス-1, 2-ジクロロエチレン	CHCl=CHCl
1, 2-ジクロロエタン	CH ₂ ClCH ₂ Cl	1, 2-ジクロロプロパン	C ₃ H ₆ Cl ₂
1, 1-ジクロロエチレン	CCl ₂ =CH ₂	p-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂
シス-1, 2-ジクロロエチレン	CHCl=CHCl	トルエン	C ₇ H ₈
1, 1, 1-トリクロロエタン	CCl ₃ CH ₃	キシレン	C ₈ H ₁₀
1, 1, 2-トリクロロエタン	CHCl ₂ CH ₂ Cl		
トリクロロエチレン	CHClCCl ₂		
テトラクロロエチレン	CCl ₂ CCl ₂		
1, 3-ジクロロプロパン	CH ₃ H ₄ Cl ₂		
ベンゼン	C ₆ H ₆		

揮発性有機化合物は揮発性が高いため、河川水等の表流水では揮発により減少して濃度は低くなるが、土壌中では移動して地下水に溶解しやすく、地下水汚染を引き起こしやすい物質である。

揮発性有機化合物は生物に対する有害性や発がん性がある（後述(3)揮発性有機化合物の毒性参照）ことから、水質環境基準、要監視項目に設定されたものであり、公共用水域の水質の管理のために水質調査が必要である。

15.1.2 揮発性有機化合物の用途

揮発性有機化合物の用途を表15-2に示す。

表15-2 揮発性有機化合物の用途

化合物名	用途
ジクロロメタン	ペイント剥離剤、プリント基板洗浄剤、ウレタン発泡助剤、エアゾール噴射剤、低沸点用有機溶剤、ポリカーボネートの反応溶剤、冷媒、ラッカー用、織物及び皮革、香料の抽出、分析用、リノリウム、インキ
四塩化炭素	－（「特定物質の規制によるオゾン層の保護に関する法律」の対象物質）
1,2-ジクロロエタン	塩ビモノマー原料、エチレンジアミン、合成樹脂原料、フィルム洗浄剤、有機溶剤、混合溶剤、殺虫剤、医療、燻蒸剤、イオン交換樹脂
1,1,1-トリクロロエタン	－（「特定物質の規制によるオゾン層の保護に関する法律」の対象物質）
1,1,2-トリクロロエタン	油脂、ワックス、天然樹脂及びルカロイドの溶剤
1,1-ジクロロエチレン	ポリ塩化ビニリデン
シス-1,2-ジクロロエチレン トランス-1,2-ジクロロエチレン	溶剤、染料抽出、香料、ラッカー、熱可塑性樹脂、有機合成
トリクロロエチレン	金属機械部品等の脱油脂洗浄、溶剤、冷媒フロンガスの製造、殺虫剤、ドライクリーニング、羊毛の脱脂洗浄、皮革、膠着剤洗浄、繊維工業、抽出剤（香料）、繊維素エーテルの混合
テトラクロロエチレン	ドライクリーニング溶剤、原毛洗浄、溶剤、石鹼溶剤、セルロース、エステル及びエーテルの混合溶剤
1,2-ジクロロプロパン	殺線虫剤、油脂の溶剤、ドライクリーニング
シス-1,3-ジクロロプロペン トランス-1,3-ジクロロプロペン	土壌線虫防除
ベンゼン	合成原料として、染料、合成ゴム、合成繊維等の多種 一般溶剤、油脂、抽出剤、石油精製等
トルエン	染料、香料、火薬、有機顔料、合成クレゾール、甘味料、漂白剤、TDI、テレフタル酸、合成繊維、可塑性等の合成原料、ベンゼン原料、キシレン原料、石油精製、医療、塗料溶剤
o-キシレン、m-キシレン、 p-キシレン	原料として、染料、有機顔料、香料、可塑性、医療 溶剤として、塗料、農薬、医薬等一般溶剤、石油精製溶剤
p-ジクロロベンゼン	染料中間体、殺虫剤、有機合成、調剤、防臭剤、農薬
クロロホルム（CF）	冷媒、フッ素樹脂の製造、医薬、溶剤、有機合成、アニリンの検出、血液防腐用
ブロモホルム	殺菌剤、難燃剤、ケージ液、重液選鉱

15.1.3 揮発性有機化合物

表15-3に揮発性有機化合物の毒性を示す。

水生動物への急性毒性については、周囲の環境水中に存在する有害物質の濃度（Lethal Concentration:LC）で表現し、その50%死亡率に相当する濃度を半数致死濃度（Median Lethal Concentration : LC50）と呼ぶ。試験方法の概要は、魚類を種々の濃度段階の有害物質を含む水中に一定時間入れ、その間に供試魚の50%が生き残り得る有害物質濃度を求めるものである。一般的に24時間、48時間、96時間の値が求められているが、異なる場合もある。

ほ乳類への急性毒性については、致死量を有害物質の体内投与量（Lethal Dose ; LD）で表現し、その50%死亡率に相当する量を半数致死量（LC50）と呼ぶ。

表15-3 揮発性有機化合物の毒性^{1), 2)}

化合物名	水生生物に対する毒性			ほ乳類への急性毒性		変異原性	催奇形性	発がん性 (US. EPA)
	対象生物	曝露時間 (時間)	LC ₅₀ (mg/L)	対象動物	LC ₅₀ (経口) (mg/kg)			
ジクロロメタン				ラット マウス	2136 1987	あり	— —	B2
四塩化炭素	オオミジンコ タマシジコ ヒメダカ ニジマス	48 3 48 96	35.2 200 100 1.97	実験動物	1000~12800	あり	—	B2
1,2-ジクロロエタン	オオミジンコ ニジマス ブルーギル ブルーギル ブルーギル コイ	48 96 96 96 96 96	220 34 430 431 550 118	ラット ウサギ	680 860	あり	—	B2
1,1,1-トリクロロエタン	ブルーギル コイ	96 96	70 53	数種の動物	5700~14300	あり	—	D
1,1,2-トリクロロエタン	ミジンコ	—	43	マウス雌 マウス雄	378 497	あり ?	—	C
1,1-ジクロロエチレン	ブルーギル コイ コイ	96 96 96	73.9 169 108	ラット マウス イヌ	200~1800 200 5750	あり	—	C
シス-1,2-ジクロロエチレン	—	—	—	—	—	なし	—	D
トランス-1,2-ジクロロエチレン	—	—	—	ラット	1300	なし	—	—
トリクロロエチレン	オオミジンコ ニジマス メダカ	48 48 48	94 120 36	ラット	4920	あり	—	B2
テトラクロロエチレン	オオミジンコ ニジマス	16日 96	4.0 5.3	ラット マウス	13000 8800~10800	なし	—	B2
1,2-ジクロロプロパン	ブルーギル コイ	96 96	280 139.3	ラット	2200	あり	—	B2
シス-, トランス- 1,3-ジクロロプロパン	ブルーギル	96	6.06	ラット雌 ラット雄	740 713	あり	—	B2
ベンゼン	ミジンコ ニジマス コイ コイ ブルーギル	48 96 96 96 96	203~620 5.30 32.00 33.47 22.49	動物	1000~10000	あり	—	A
トルエン	コイ コイ ブルーギル ブルーギル	96 96 96 96	34.27 42.33 24.0 12.7	ラット	6400~7530	あり	—	D
o-, m-, p-キシレン	キンギョ キンギョ	48 96	31 17	ラット	4300~5000	なし	—	D
p-ジクロロベンゼン	ブルーギル ニジマス、コイ ニジマス、コイ	96 96 96	4.28 1.12 4.0	ラット、ウサギ、 モルモット	500~4000	なし	—	D
クロホルム	ミジンコ ニジマス	27日 27日	1.24 2.30	ラット、マウス	908~2000	あり	—	B2
ジプロモクロロメタン	コイの卵	—	34	ラット ラット雄 ラット雌 ラット雄 ラット雌	800 800 1200 1186 848	—	—	—
プロモジクロロメタン	—	—	—	マウス マウス雄 マウス雌	450 450 900	あり	—	—
プロモホルム	ミジンコ ミジンコ	24 48	56 46	ラット マウス	1147 1400	あり	—	—

LC50：50%致死濃度， LD50：50%致死量， [—]：記述がない。

U. S. EPA：A：発がん性のあるもの， B2：動物実験で発がん性の十分な証拠があるが、疫学上のデータが不十分なもの。

C：動物実験ではやや証拠はあるが、疫学上のデータが不十分なもの。

D：動物実験で発がん性の証拠があるが、不十分で分類が不可能なもの。

出典：平成3年度環境庁委託業務結果報告書、水質環境基準検討調査（追加項目情報整備調査）、日本水環境学会(1992)。¹⁾

ただし、ジプロモクロロメタン、プロモジクロロメタン、プロモホルムについては、「環境化学物質要覧、

環境庁環境化学物質研究会編、丸善株式会社(1988)²⁾」による。

15.2 基準等

揮発性有機化合物の基準等を表15-4に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表15-4 揮発性有機化合物の基準等

基準名	項目	基準値	測定方法	法令等			
環境基準 人の健康の保護に関する環境基準 地下水の水質汚濁に係わる環境基準	ジクロロメタン	0.02mg/L以下	JIS K0125 5.1 バージ・トラップ・GC-MS法、5.2 ヘッドスペース・GC-MS法、5.3.2 バージ・トラップ GC法 (FID)	昭和46.12.28環境庁告示第59号 平成9.3.13環境庁告示第10号			
	四塩化炭素	0.002mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1 バージ・トラップ GC法 (ECD)、5.4.1 ヘッドスペースGC法 (ECD)、5.5 溶媒抽出GC法				
	1,2-ジクロロエタン	0.004mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1、5.3.2				
	1,1-ジクロロエチレン	0.02mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2				
	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2				
	1,1,1-トリクロロエタン	1mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1、5.4.1、5.5				
	1,1,2-トリクロロエタン	0.006mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1、5.4.1、5.5				
	トリクロロエチレン	0.03mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1、5.4.1、5.5				
	テトラクロロエチレン	0.01mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1、5.4.1、5.5				
	1,3-ジクロロプロペン	0.002mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2				
	ベンゼン	0.01mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2				
	クロロホルム	0.06mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1				
	トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.04mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1				
	1,2-ジクロロプロペン	0.06mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1				
要監視項目	p-ジクロロベンゼン	0.3mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1	平成5.4.28環水規121			
	トルエン	0.6mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2				
	キシレン	0.4mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2				
	四塩化炭素	0.002mg/L以下					
水道法に基づく水質基準	水道法に基づく水質基準	1,1-ジクロロエチレン	0.02mg/L以下	バージ・トラップ・ガススクロマトグラフ法又はヘッドスペース・スクロマトグラフ法	平成15.5.30厚生労働省令第101号		
		シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04mg/L以下				
		ジクロロメタン	0.02mg/L以下				
		テトラクロロエチレン	0.01mg/L以下				
		トリクロロエチレン	0.03mg/L以下				
		ベンゼン	0.01mg/L以下				
		クロロホルム	0.06mg/L以下				
		ジブromクロロメタン	0.1mg/L以下				
		ブromジクロロメタン	0.03mg/L以下				
		ブromホルム	0.09mg/L以下				
	水質管理目標設定項目	1,2-ジクロロエタン	0.04mg/L以下			バージ・トラップ・ガススクロマトグラフ法又はヘッドスペース・スクロマトグラフ法	平成15.10.10健発1010004
		トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.04mg/L以下				
		1,1,2-トリクロロエタン	0.006mg/L以下				
		トルエン	0.2mg/L以下				
	1,1,1-トリクロロエタン	0.3mg/L以下					
要検討項目	キシレン	0.4mg/L以下	—	水質基準の見直し等について(答申)(厚生科学審議会)			

基準名	項目	基準値	測定方法	法令等		
水質汚濁防止法に基づく排水規制 一律排水基準	トリクロエチレン	0.3mg/L以下	JIS K0125 5.1 ハーシ・トラップ・GC-MS法、5.2 ヘッドスペース・GC-MS法、5.3.2 ハーシ・トラップ GC法 (FID)、5.4.1 ヘッドスペースGC法 (ECD)、5.5 溶媒抽出GC法	昭和46.6.21総理府令第35号		
	テトラクロエチレン	0.1mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2、5.4.1、5.5			
	ジクロロメタン	0.2mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2、5.4.1			
	四塩化炭素	0.02mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2、5.4.1			
	1,2-ジクロロエタン	0.04mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2、5.4.1			
	1,1-ジクロロエチレン	0.2mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2、5.4.1			
	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.4mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2、5.4.1			
	1,1,1-トリクロロエタン	3mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2、5.4.1、5.5			
	1,1,2-トリクロロエタン	0.06mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2、5.4.1、5.5			
	1,3-ジクロロプロペン	0.02mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2、5.4.1			
	ベンゼン	0.1mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2、5.4.1			
	水質汚濁防止法に基づく排水規制 地下浸透基準	ジクロロメタン	0.002mg/L以下		JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2	昭和46.6.21総理府令第35号 平成1.8.21環境庁告示第39号
		四塩化炭素	0.0002mg/L以下		JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1 ハーシ・トラップ GC法 (ECD)、5.4.1、5.5	
		1,2-ジクロロエタン	0.0004mg/L以下		JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1、5.3.2	
1,1-ジクロロエチレン		0.002mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2			
シス-1,2-ジクロロエチレン		0.004mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2			
1,1,1-トリクロロエタン		0.0005mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1、5.4.1、5.5			
1,1,2-トリクロロエタン		0.0006mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1、5.4.1、5.5			
トリクロロエチレン		0.002mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1、5.4.1、5.5			
テトラクロエチレン		0.0005mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.1、5.4.1、5.5			
1,3-ジクロロプロペン		0.0002mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2			
ベンゼン		0.001mg/L以下	JIS K0125 5.1、5.2、5.3.2			

各水質基準の基準値等をまとめると、下表のとおりとなる。

表15-5 各水質基準値の基準値等 (mg/L) のまとめ

揮発性有機化合物		環境基準 ¹⁾	水道基準 ²⁾	排水基準	特定地下浸透水	水産用水基準
環境基準項目	ジクロロメタン	0.02	0.02	0.2	0.002	0.02
	四塩化炭素	0.002	0.002	0.02	0.0002	0.002
	1,2-ジクロロエタン	0.004	0.04 管	0.04	0.0004	0.004
	1,1-ジクロロエチレン	0.02	0.02	0.2	0.002	0.02
	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04	0.04	0.4	0.004	—
	1,1,1-トリクロロエタン	1	0.3 管	3	0.0005	0.5
	1,1,2-トリクロロエタン	0.006	0.006 管	0.06	0.0006	0.006
	トリクロロエチレン	0.03	0.03	0.3	0.002	0.03
	テトラクロロエチレン	0.01	0.01	0.1	0.0005	0.01
	1,3-ジクロロプロパン	0.002	—	0.02	0.0002	0.02
	ベンゼン	0.01	0.01	0.1	0.001	0.01
要監視項目	クロロホルム	0.06	0.06	—	—	0.05
	トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.04	0.04 管	—	—	—
	1,2-ジクロロプロパン	0.06	—	—	—	0.06
	P-ジクロロベンゼン	0.2	—	—	—	0.1
	トルエン	0.6	0.2 管	—	—	0.4
キシレン	0.4	0.4 要	—	—	0.4	

1) 地下水水質基準も同じ値である。

2) 管：水質管理目標設定項目 要：要検討項目

15.3 環境基準項目

15.3.1 概要

揮発性有機化合物のうち、以下の11項目が環境基準項目として設定されている。

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| ① ジクロロメタン (0.02mg/L以下) | ⑦ 1,1,2-トリクロロエタン (0.006mg/L以下) |
| ② 四塩化炭素 (0.002mg/L以下) | ⑧ トリクロロエチレン (0.03mg/L以下) |
| ③ 1,2-ジクロロエタン (0.004mg/L以下) | ⑨ テトラクロロエチレン (0.01mg/L以下) |
| ④ 1,1-ジクロロエチレン (0.02mg/L以下) | ⑩ 1,3-ジクロロプロペン (0.02mg/L以下) |
| ⑤ シス-1,2-ジクロロエチレン (0.04mg/L以下) | ⑪ ベンゼン (0.01mg/L以下) |
| ⑥ 1,1,1-トリクロロエタン (1 mg/L以下) | |

上記の環境基準項目の物性を表15-6に示す。

表15-6 揮発性有機化合物（環境基準項目）^{1), 2)}の物性

化合物名	性状 ^{*2}	分子式 ^{*2}	分子量 ^{*3}	沸点 ^{*4} (°C)	融点 ^{*4} (°C)	水溶解度 ^{*1, *4} [mg/L (°C)]	蒸気圧 ^{*1} [mmHg (°C)]	比重 ^{*1} [d ₄ ²⁰ (°C)]
ジクロロメタン	無色透明液体	CH ₂ Cl ₂	84.94	39.75	-96.7	2×10 ⁴	349	1.3255
四塩化炭素	無色透明液体	CCl ₄	153.81	76.7	-22.92	800(25)	91.3	1.589(25)
1,2-ジクロロエタン	無色透明液体	CH ₂ ClCH ₂ Cl	98.96	83.5	-35.4	8690	64	1.25
1,1-ジクロロエチレン	無色又は淡黄色透明液体	CCl ₂ =CH ₂	96.94	31.7	-122.5	0.21wt%(25)	500	1.2132
シス-1,2-ジクロロエチレン	無色透明液体	CHCl=CHCl	96.94	60.63	-80	0.35wt%(25)	200(25)	1.2837
1,1,1-トリクロロエタン	無色透明液体	CCl ₃ CH ₃	133.40	74.1	-32.62	1150(23.5)	100	1.35
1,1,2-トリクロロエタン	無色透明液体	CHCl ₂ CH ₂ Cl	133.40	113.5	-37	0.45g/100g	16.7	1.4416
トリクロロエチレン	無色透明液体	CHClCCl ₂	131.38	86.7	-86.4	1100(25)	60	1.4649
テトラクロロエチレン	無色透明液体	CCl ₂ CCl ₂	165.82	121.2	-22.4	150(25)	14	1.6226
シス-1,3-ジクロロプロペン	淡黄色液体	C ₃ H ₄ Cl ₂	110.97	104.3	不明	1000~2500	27.3(25)	1.224
トランス-1,3-ジクロロプロペン	淡黄色液体	C ₃ H ₄ Cl ₂	110.97	112	不明	1000~2500	—	1.217
ベンゼン	無色液体	C ₆ H ₆	78.12	80.1	5.5	1.79g/L(25)	100(26.1)	0.8786

*1 ()内は温度、記述のないものは20°Cにおける値を示す。

*2 性状、分子式：参考文献1)による。

*3 分子量：参考文献2)による。ただし、シス-1,3-ジクロロプロペン並びにトランス-1,3-ジクロロプロペンの分子量については参考文献1)による。

*4 沸点、融点、水溶解度：参考文献2)による。ただし、シス-1,3-ジクロロプロペン並びにトランス-1,3-ジクロロプロペンについては参考文献1)による。

15.3.2 試験方法^{3)、4)}

揮発性有機化合物（環境基準項目）の試験法を表15-7に示す。パージ・トラップ法の定量範囲は、パージ容器中の目的成分の量（ng）で示し、ヘッドスペース法の定量範囲は試料中の目的成分の濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）で示す。

表15-7 揮発性有機化合物の試験方法一覧（環境基準項目）

	試験方法の名称	定量範囲*3 (ng/l)	精度 (CV%)	必要検水量 (ml)	出典
試験法 1	パージ・トラップ法 *1				
	ジクロロメタン	0.5~250	10~20	0.5~25	JIS K0125 ⁻¹⁹⁹⁵ 5.1
	四塩化炭素	0.5~250	10~20	0.5~25	
	1,2-ジクロロエタン	0.5~250	10~20	0.5~14	
	1,1-ジクロロエチレン	0.5~250	10~20	0.5~25	
	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.5~250	10~20	0.5~25	
	1,1,1-トリクロロエタン	0.5~250	10~20	0.5~25	
	1,1,2-トリクロロエタン	0.5~250	10~20	0.5~25	
	トリクロロエチレン	0.5~250	10~20	0.5~25	
	テトラクロロエチレン	0.5~250	10~20	0.5~25	
	1,3-ジクロロプロペン *2	0.5~250	10~20	0.5~25	
	ベンゼン	0.5~250	10~20	0.5~25	
試験法 2	ヘッド・スペース法 ($\mu\text{g/l}$)				
	ジクロロメタン	0.2~200	10~20	10~100	JIS K0125 ⁻¹⁹⁹⁵ 5.2
	四塩化炭素	0.2~200	10~20	10~100	
	1,2-ジクロロエタン	0.2~200	10~20	10~100	
	1,1-ジクロロエチレン	0.2~200	10~20	10~100	
	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.2~200	10~20	10~100	
	1,1,1-トリクロロエタン	0.2~200	10~20	10~100	
	1,1,2-トリクロロエタン	0.2~200	10~20	10~100	
	トリクロロエチレン	0.2~200	10~20	10~100	
	テトラクロロエチレン	0.2~200	10~20	10~100	
	1,3-ジクロロプロペン *2	0.2~200	10~20	10~100	
	ベンゼン	0.2~200	10~20	10~100	

*1 パージ・トラップ法において、パージ用意期中の目的成分の量(ng)を検水量で割った値が試料中濃度となる(ng/ml=)

*2 1,3-ジクロロプロペンは、シス、トランスの幾何学異性体混合物である。定量ではそれぞれ測定し、その合計で表示する。

*3 いずれも装置、測定条件によって定量範囲は異なる。

揮発性有機化合物の分析基本操作として、表15-8に示したように①前処理、②ガスクロマトグラフカラム分離、③検出器の3つの組み合わせが考えられる。

表15-8 揮発性有機化合物の試験方法の組合せ

①前処理	②GCカラム分離	③検出器
パージ・トラップ法	キャピラリーカラム	質量分析計 (MS)
ヘッドスペース法	・ナローボアー	電子捕獲型検出器 (ECD)
溶媒抽出法	・レギュラー	水素炎イオン化検出器 (FID)
	・ワイドボアー	

① 前処理

- ・ パージ・トラップ法は、パージされた試料中のVOCを全量GCに導入するので、感度が高い。
- ・ ヘッドスペース法は、気相に移動したVOCのみをGCに注入するので、パージ・トラップ法に比べて、検出器の試料の汚染による影響が少ないが、注入量に限界があり、定量下限は、パージ・トラップ法には劣る。また、マトリックスの影響も受けやすい。
- ・ 溶媒抽出法は、前処理装置が必要ないので経済的である。しかし、VOCの多くは有機溶媒でもあり、抽出溶媒として用いられるヘキサンと沸点が近いものも多い。このため、抽出溶媒の影響が大きく、特に低沸点のVOCの測定には適さない。

② GCカラム

- ・ 分離能の優れたキャピラリーカラムを使用する。

③ 検出器

- ・ 質量分析計 (MS) は、大部分のVOCに選択的で高感度であるが、検量線のダイナミックレンジがやや狭い。
- ・ 水素炎イオン検出器 (FID) は、多くのVOCに同程度の感度を有し、広く普及している。検量線のダイナミックレンジも広いが、選択性がない。
- ・ 電子捕獲型検出器 (ECD) は、ハロゲン原子が3個以上の有機ハロゲン化合物に高感度であるが、2個以下の化合物には極端に感度が低い。また、検量線のダイナミックレンジが狭い。

前処理とGCの検出器の組合せとしては、感度面を優先してパージ・トラップ-GC-MS法を試験法1とし、ヘッドスペース-GC-MS法を試験法2とする。

15.3.3 試験方法の概要と選定の考え方

15.3.3.1 試験方法の概要

(1) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法

試料中にヘリウム、窒素等の不活性ガスを通気することで、VOCを気相中に移動させ、トラップ管に捕集し、トラップ管を加熱してVOCを脱着し、冷却凝縮装置で冷却凝縮（クライオフォーカス）させ、GC-MSに導入するか、又はトラップ管に捕集し、引き続きトラップ管を加熱してVOCを分離し、GC-MSに導入して、検出には選択イオン検出法 (SIM) 又はこれと同等の方法を用い、おのおの選択イオンのクロマトグラムを測定して、VOCの濃度を求める方法である。

- ① VOCは揮発性物質であり、汚染を受けやすい。そのため、試料採取、分析過程での汚染防止に注意をすることが必要である。
- ② 一般環境水の場合でも、排水に類似した性状の試料の場合、測定対象成分以外の共存する揮発性有機化合物や、界面活性剤、油等が分析に影響を与える場合があるので、注意することも必要である。

(2) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法

バイアルに試料及び塩化ナトリウムを空間が残るようにとり、一定温度で気液平衡状態とし、その気相の一定量をGC-MSに導入して、検出には選択イオン検出法 (SIM) 又はこれと同等の方法を用い、各々の選択イオンのクロマトグラムを測定して、VOCの濃度を求める方法である。

試料中のVOCの一部をGCに導入するため、パージ・トラップ法に比べて検出感度は落ちるが、操作が容易であり、コンタミネーションの影響も少ない。

測定対象化合物の性質(気-液平衡時の分配率など)により検出感度が異なるため、設定温度及び静置時間が厳守されていることが、検出感度を高くするために必要である。

15.3.3.2 試験方法の選定の考え方

揮発性有機化合物の前処理であるパージ・トラップ法は、パージされた試料中のVOCを全量GCに導入するので、感度が高い。一方、ヘッドスペース法は、気相に移動したVOCのみをGCに注入するので、パージ・トラップ法に比べて、検出器への試料の汚染による影響が少ないが、注入量に限界があり、定量下限はパージ・トラップ法には劣る。また、マトリックスの影響も受けやすい。

よって、感度面においてはパージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法(試験法1)が優れている。

15.3.3.3 試験上の注意事項等

- ・ 試料容器は、無色または褐色のガラス製で、密封できる構造のものとする。その例として、テフロン(ポリテトラフルオロエチレン(PTFE))張りねじ口ガラス瓶テフロン(PTFE)張りシリコーンセプタム付きバイアルがあげられる。
- ・ 試料採取にあたっては、泡立てないように試料を採取容器に満たし、直ちにキャップを締める(瓶の上部に空気層が残らないよう注意する)。試験操作は、試料採取後直ちに行う。
- ・ 直ちに行えない場合には、4℃以下(ただし、試料を凍結させない温度)のVOCによる汚染のない冷暗所に保存(標準液や有機溶媒と混在しないようにする)し、できるだけ早く試験する。
- ・ VOCは濃度が変化しやすいので、採水及び保存条件を厳密に満たす必要がある。試

料のVOC濃度が低いと2～3日で急激に低下する。また、試料を冷暗所で保存する場合でも、VOCの安定性は物質によって異なる。

- ・油性ペンにキシレン、エチルベンゼンやトルエンを使用している場合があるので、採取容器のラベリング等に油性ペンを使用することは避けるべきである。ノンキシレンのペンも市販されているが、紙テープに鉛筆で書くことが推奨される。

15.4 要監視項目（6項目）

15.4.1 概要

揮発性有機化合物のうち、以下の6項目が要監視項目として設定されている。

- ① クロロホルム (0.06mg/L以下)
- ② トランス-1,2-ジクロロエチレン (0.04mg/L以下)
- ③ 1,2-ジクロロプロパン (0.06mg/L以下)
- ④ p-ジクロロベンゼン (0.3mg/L以下)
- ⑤ トルエン (0.6mg/L以下)
- ⑥ キシレン (0.4mg/L以下)

< () 内は要監視項目の指標値を示す >

上記の要監視項目の物性を表15-9に示す。

表15-9 揮発性有機化合物（要監視項目）^{1), 2)}の物性

化合物名	性状 ^{*2}	分子式 ^{*2}	分子量 ^{*3}	沸点 ^{*4} (°C)	融点 ^{*4} (°C)	水溶解度 ^{*1, *4} [mg/L(°C)]	蒸気圧 ^{*1} [mmHg(°C)]	比重 ^{*1} [d ₄ ²⁰ (°C)]
クロロホルム	無色透明液体	CHCl ₃	119.37	61.2	-63.5	7950	159.6	1.489
トランス-1,2-ジクロロエチレン	無色透明液体	CHCl=CHCl	96.94	47.67	-49.8	0.63g/100g(25)	265	1.2547
1,2-ジクロロプロパン	無色液体	C ₃ H ₆ Cl ₂	112.99	96.8	-100.53	2700	40.0	1.15597
p-ジクロロベンゼン	無色結晶	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.00	174.12	53	87.15(25)	0.6	1.458
o-キシレン	無色透明液体	C ₈ H ₁₀	106.18	144.4	-25	179	5	0.880
m-キシレン				139.3	-47.4	146(25)	10(28.26)	0.8684(15)
p-キシレン				137~138	13~14	156(25)	10(27.30)	0.86104
トルエン	無色透明液体	C ₇ H ₈	92.15	110.6	-95	534.8(25)	22	0.866

*1 ()内は温度、記述のないものは20°Cにおける値を示す。

*2 性状、分子式：参考文献1)による。

*3 分子量：参考文献2)による。ただし、シス-1,3-ジクロロプロパン並びにトランス-1,3-ジクロロプロパンの分子量については参考文献1)による。

*4 沸点、融点、水溶解度：参考文献2)による。ただし、シス-1,3-ジクロロプロパン並びにトランス-1,3-ジクロロプロパンについては参考文献1)による。

15.4.2 試験方法

揮発性有機化合物（要監視項目）の試験法は、環境基準項目の試験法と同じである。各化学物質の定量範囲、精度、必要検水量を表15-10に示す。

パージ・トラップ法の定量範囲は、パージ容器中の目的成分の量（ng）で示し、ヘッドスペース法の定量範囲は試料中の目的成分の濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）で示す。

表15-10 揮発性有機化合物の試験方法一覧（要監視項目）

試験方法 項目 対象物質	試験法1			試験法2		
	ガスクロマトグラフ質量分析法					
	パージ・トラップ法*1			ヘッド・スペース法*1		
	定量範囲*3 (ng/L)	精度 (CV%)	必要水量 (mL)	定量範囲*3 ($\mu\text{g/L}$)	精度 (CV%)	必要水量 (mL)
ジクロロメタン	0.5~250	10~20	0.5~25	0.2~200	10~20	10~100
四塩化炭素	0.5~250	10~20	0.5~25	0.2~200	10~20	10~100
1,2-ジクロロエタン	0.5~250	10~20	0.5~25	0.2~200	10~20	10~100
1,1-ジクロロエチレン	0.5~250	10~20	0.5~25	0.2~200	10~20	10~100
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.5~250	10~20	0.5~25	0.2~200	10~20	10~100
1,1,1-トリクロロエタン	0.5~250	10~20	0.5~25	0.2~200	10~20	10~100
1,1,2-トリクロロエタン	0.5~250	10~20	0.5~25	0.2~200	10~20	10~100
トリクロロエチレン	0.5~250	10~20	0.5~25	0.2~200	10~20	10~100
テトラクロロエチレン	0.5~250	10~20	0.5~25	0.2~200	10~20	10~100
1,3-ジクロロプロペン*2	0.5~250	10~20	0.5~25	0.2~200	10~20	10~100
ベンゼン	0.5~250	10~20	0.5~25	0.2~200	10~20	10~100
出典	JIS K 0125 ⁻¹⁹⁹⁵ 5.1			JIS K 0125 ⁻¹⁹⁹⁵ 5.2		

*1 パージトラップ法において、パージ容器中の目的成分の量 (ng) を検水量で割った値が試料中の濃度となる (ng/mL= $\mu\text{g/L}$)

*2 1,3-ジクロロプロペンは、シス、トランスの幾何異性体混合物である。定量ではそれぞれ測定し、その合計で表示する。

*3 いずれも装置、測定条件によって定量範囲は異なる。

揮発性有機化合物（環境基準項目）の「15.3.2 試験方法」でも示したように、感度面で優れているパージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法を試験法1とし、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法を試験法2とした。

15.4.3 試験方法の概要と選定の考え方

15.4.3.1 試験方法の概要

(1) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法

15.3.3.1(1)参照。

(2) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法

15.3.3.1(2)参照。

15.4.3.2 試験方法の選定の考え方

15.3.3.2参照。

15.4.3.3 試験上の注意事項等

15.3.3.3参照。

15.5 その他

15.5.1 環境基準等の策定経緯等

15.5.1.1 水質環境基準、水道水質基準⁵⁾

(1) 基準項目の選定の考え方

1993年（平成5年）、公共用水域や地下水の汚染が憂慮されてきたことから、健康影響等に関する科学的知見に基づき、維持されることが望まれる数値として、新たな項目の追加及び基準値の強化等の改正が行われた。1992年の水道水質に関する基準の設定の際に検討された項目を中心に、類似または関連する化合物で人の健康に大きく影響を及ぼす可能性のある項目について、我が国における生産量や使用状況及び公共用水域や地下水での検出状況等を考慮し、検討された。

例えば、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンは、生産量が増大し、広範囲に使用されている実績と、公共用水域や地下水において検出されている状況を考慮して選ばれている。ジクロロメタンは、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンが規制対象になり、溶剤の代替品として使用量の増加が見込まれたことから基準項目に加えられた。

トリクロロエチレンは、環境中で1,1-ジクロロエチレンやシス-1,2-ジクロロエチレンを生成すると考えられることから、生産実績は不明であるが、健康影響と検出状況を考慮して加えられている。四塩化炭素や1,1,1-トリクロロエタンは、オゾン層の破壊原因物質であるため、これから世界的に使用が減少することが予想される物質であるが、地下水の汚染原因物質であることから加えられている。

現在までに得られている毒性データから基準値を求めることができる化学物質すべてに対して基準を設定するという考え方ではなく、これらの化学物質の中で公共用水

域や地下水から基準値とされる値に近い水準で検出される物質が基準項目とされた。これは、これらの化学物質による水環境の汚染を通じて人の健康に影響を及ぼすおそれがあることから、水質汚濁に関する監視の実施や排出規制の対策の必要性が高いと考えられるためである。

1993年（平成5年）の改正では、揮発性有機化合物や有機塩素化合物及び農薬等が新たに項目として追加され、また健康の保護に関連性があり、引き続き知見の集積に努めるべきと判断されるものについて「要監視項目」という枠組みが新たに設けられた。さらに、1999年（平成11年）に改正され、現在の基準となっている。

(2) 基準値の設定の手法

基準値の設定には、公共用水域の水が汚染したまま誤って人の飲料用とされるおそれがあることから、大気、食品等の水以外の暴露源からの寄与を考慮し、生涯に渡り連続的に摂取しても健康に影響が生じない水準として検討された水道水に関する基準の考え方と設定された数値を基礎に検討された。さらに、食品となる魚介類への濃縮性に関する現時点で得られている知見を考慮して、上述の算定された評価値に検討が加えられ、基準値が設定された。

基準値は、以下の2種の設定方法がある。

① 有意な影響が認められない限界投与量が明らかな物質の基準値の設定

環境基準項目：ジクロロメタン、四塩化炭素、1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,3-ジクロロプロパン

要監視項目：クロロホルム、トランス-1,2-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、トルエン、キシレン

② 発がん性の可能性のある物質の基準値の設定

環境基準項目：1,2-ジクロロエタン、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、ベンゼン

以下に設定方法を示す。

① 有意な影響が認められない限界投与量が明らかな物質の基準値の設定

生物に対して、ある一定の投与量以下では健康に影響のない限界投与量（最大無作用量（NOAEL））が明らかな物質について基準値を設定するものである。

最大無作用量を不確実係数で割った値よりTDI（1日許容摂取量）を求め、以下の式により基準値が設定されている。

なお、不確実係数は専門家の合意によって、1,000～5,000の値がとられている（大きな安全率を見込んで設定されている）。

$$\text{TDI (mg/kg体重)} = \frac{\text{最大無作用量 (健康に影響を与えない化学物質の最大投与量)}}{\text{不確実係数 (1000~5000)}}$$

$$\text{基準値} = \frac{\text{TDI} \times \text{体重} \times (\text{飲料水の寄与率 (0.1)})}{\text{1日の飲料水消費量 (L/日)}}$$

上記の方法で設定された項目についての算定根拠と基準値を表15-11に示す。

表15-11 有意な影響が認められない限界投与量が明らかな物質の基準値の設定⁶⁾

項 目	最大無作用量 (NOAEL)		不確実係数	TDI	基準値の設定条件			基準値 (mg/L)		
	根拠	最大無作用量 (mg/kg/日)			飲料水の寄与率 (%)	体重 (kg)	1日の飲料水量 (L/日)			
環境基準項目	ジクロロメタン	・ラットを用いた2年間の飲料水投与試験 ・肝腫瘍の増加 (Serotaら(1986))	6	1000	0.006	10	50	2	0.02	
	四塩化炭素	・ラットに対する週5日経口投与試験 ・肝毒性影響 (Brucknerら(1986))	0.71	1000	0.00071	10	50	2	0.002	
	1,2-ジクロロエチレン	・ラットに対する飲水実験 ・肝臓の組織変化 (Quastら(1983))	9	1000	0.009	10	50	2	0.02	
	シス-1,2-ジクロロエチレン	・マウスに対するトランス体の飲水実験 ・雄マウスの血清中酸素の増加、雌マウスの胸腺相対重量減少 (Barnesら(1985))	17	1000	0.017	10	50	2	0.04	
	1,1,1-トリクロロエタン	・マウスに対する24時間吸入曝露試験 (McNuttら(1971))	1365	1000	0.58 〔短期実験考慮〕	10	50	2	1	
	1,3-ジクロロプロパン	—	—	—	0.024	10	50	2	0.06	
要監視項目	クロロホルム	・犬の夏期投与実験 (週6日投与) (Hey woodら(1979))	15	1000	0.0129 〔週7日換算〕	20	50	2	0.06	
	トランス-1,2-ジクロロエチレン	・マウス9日間飲水投与試験 ・雄マウスの血清酵素の増加、雌マウスの胸腺相対重量低下 (Barnesら(1985))	17	1000	0.017	10	50	2	0.04	
	1,2-ジクロロプロパン	・ラットに対する週5日経口投与実験 ・血液学的パラメーターへの影響	100	(LOAEL) 3000	0.0238 (週5日投与を考慮)	10	50	2	0.06	
	トルエン	環境基準 水道水質基準	・ラット及びマウスの強制経口投与実験 (NTP(1990))	(LOAEL) 312	1000	0.223 (週5日投与を考慮)	10	50	2	0.6
				(NOAEL) 625	5000	0.0892 (週5日投与を考慮)	10	50	2	0.2
キシレン	・ラットの強制経口投与実験 (週5日投与) ・体重減少 (NTP(1986))	250	1000	0.0179 (週5日投与を考慮)	10	50	2	0.4		

② 発がん性の可能性のある物質の基準値の設定

発がん性の可能性のある物質は、遺伝子に1回でも傷害を起こすとガンに至ることが考えられているため、前述したような限界投与量はないと考えられている。このような発がん性の可能性のある物質については、用量が低ければリスクを下げられることから、生涯リスクを十分低く抑えろとの考え方で基準値が設定されている。

基準値は動物での実験データより、線形多段階モデルを用いて発がんリスク (10^{-5}) を考慮して設定されている。

生涯リスク 10^{-5} は、人の寿命が70年とした場合、基準値濃度の水を毎日2Lずつ70年間引用し続けた場合、10万人のうち1人が健康上の影響を受けるということであり、危険率は非常に小さい値である。

この方法で設定された項目と発がんリスト及び基準値を表15-12に示す。

表15-12 発がん性の可能性のある物質の基準値の設定⁶⁾

項目	動物での実験データ	モデル	発ガンリスク	基準値 (mg/L)	
環境基準項目	1,2-ジクロロエタン	<ul style="list-style-type: none"> Osborne-Mendelラットに対する週5日経口投与実験 雄ラットの前胃扁平細胞ガン及び循環器系の血管血腫、雌ラットの乳腺ガンの発生 (National cancer Institute(1978)) 	線形マルチステージモデル	10^{-5}	0.04
	1,1,2-トリクロロエタン	<ul style="list-style-type: none"> マウスの肝発がん性のデータ (NCI(1978)) 	線形マルチステージモデル	10^{-5}	0.006
	トリクロロエチレン	<ul style="list-style-type: none"> マウスの肝発がん性のデータ (NCI(1976)) 	線形マルチステージモデル	10^{-5}	0.03
	テトラクロロエチレン	<ul style="list-style-type: none"> マウスの肝発がん性のデータ (NCI(1977)) 	線形マルチステージモデル	10^{-5}	0.01
	ベンゼン	<ul style="list-style-type: none"> ヒト経口摂取による発ガン調査 (米国EPAによるIRIS(1999)) 	—	10^{-5}	0.01

15.5.1.2 地下水に関する基準⁵⁾

全国規模の地下水汚染が顕在化し、それに伴い法制度や環境基準が整備されたが、依然として地下水汚染は続いており、改善する兆しはみられない。さらに地下水と公共用水域は一つの水循環系を構成しており、物質の移動も連続している。こうした背景から、流域全体の環境を保全し、改善するために、平成9年（1997年）に地下水質環境基準が制定された。対象とする物質は、公共用水域の水質環境基準と整合性を持たせるため、カドミウム、鉛やトリクロロエチレン等の23物質とし、評価基準も水質環境基準と同じとして設定されている。

15.5.1.3 水質汚濁防止法に基づく排水基準⁶⁾

有害物質に関する全国一律の排水基準のレベルについては、ほぼ水質環境基準のうち、人の健康の保護に関するものの基準値の10倍に設定されている。排水の水質は、公共用水域へ排出されると、そこを流れる河川水等によって、排水口から合理的距離を経た公共用水域においては、通常少なくとも約10倍程度には希釈されるであろうと想定された結果であり、この一律排水基準は、排水基準違反を容易に認定することができるように排水水質の最大値で定めている。

15.5.1.4 水産用水基準⁷⁾

水生生物に対する有害物質の影響がみられることから、揮発性有機化合物についても水産用水基準が設定されている。水産用水基準（淡水域）設定根拠を表15-13に示した。

環境基準値、または指針値で水産用水基準値を設定している項目は、11項目、生物の実験データから基準値を設定している項目は4項目である。

表15-13 水産用水基準の検討と設定根拠⁷⁾

揮発性有機化合物	検討内容	基準値 (mg/L)	備考
ジクロロメタン	fathead minnow(コイ科)の28日間NOEC (成長) 82.5mg/Lから、82.5mg/Lとなる	0.02	運用上、環境基準で設定
四塩化炭素	オオミジンコの急性毒性試験結果35mg/Lに適用係数0.1を乗じて3.5mg/Lとなる	0.002	〃
1,2-ジクロロエタン	オオミジンコのNOEC (再生産) 1mg/Lから、1mg/Lとなる。	0.004	〃
1,1-ジクロロエチレン	オオミジンコの急性毒性試験結果79mg/Lに0.1を乗じて7.9mg/Lとなる	0.02	〃
シス-1,2-ジクロロエチレン	十分な情報が得られなかったため、水産用水基準は設定しない。	—	—
1,1,1-トリクロロエタン	オオミジンコの急性毒性試験結果5.4mg/Lに適用係数0.1を乗じて0.5mg/Lとした。	0.5	—
1,1,2-トリクロロエタン	オオミジンコの急性毒性試験結果18mg/Lに適用係数0.1を乗じて1.8mg/Lとなる。	0.006	運用上、環境基準で設定
トリクロロエチレン	ブルーギル類の呼吸阻害の限界濃度0.1mg/Lから0.1mg/Lとなる。	0.03	〃
テトラクロロエチレン	オオミジンコのNOEC (再生産) 0.023mg/Lから0.02mg/Lとなる。	0.01	〃
1,3-ジクロロプロパン	Selenastrum capricornutum (藻類) のNOEC (現存量) 0.009mg/Lから0.009mg/Lとなる。	0.02	〃
ベンゼン	ニジマスの急性毒性値5.3mg/Lに適用係数0.1を乗じて0.5mg/Lとなる。	0.01	〃
クロロホルム	ニジマスのNOEC (斃死) 0.059mg/Lより0.05mg/Lとした。	0.05	—
トランス-1,2-ジクロロエチレン	十分な情報が得られなかったため、基準値は設定しない。	—	—
1,2-ジクロロプロパン	オオミジンコのNOEC (再生産) 0.96mg/Lから0.9mg/Lとなる。	0.06	運用上、要監視項目の指針値で設定
P-ジクロロベンゼン	ニジマスの急性毒性試験結果1.5mg/Lに適用係数0.1を乗じて0.1mg/Lとした	0.1	—
トルエン	オオミジンコの急性毒性試験結果4.1mg/Lに適用係数0.1を乗じて0.4mg/Lとした。	0.4	—
キシレン	ニジマスの急性毒性試験結果8.2mg/Lに適用係数0.1を乗じて0.8mg/Lとなる。	0.4	運用上、要監視項目の指針値で設定

※NOEC(no-observed-effect concentration)；全生活史又は生活史の一部において毒性に対する生物の反応が対照と比較して統計的に有意義が認められない最高濃度。

有機ハロゲンの大部分は、難分解性であるが、トリクロロエチレンや1,1,1-トリクロロエタン等は、比較的ゆっくりと微生物分解し、シス-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、化成品原料（ポリマー）として年間数万トンが生産されているが、環境中で検出される1,1-ジクロロエチレンやシス-1,2-ジクロロエチレンは、トリクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンの酸化分解によって生成したものと考えられている。一方、ベンゼン等の芳香族化合物は、微生物分解によりカテコールに酸化された後、水酸化された環の開裂が起こる（図15-4）。

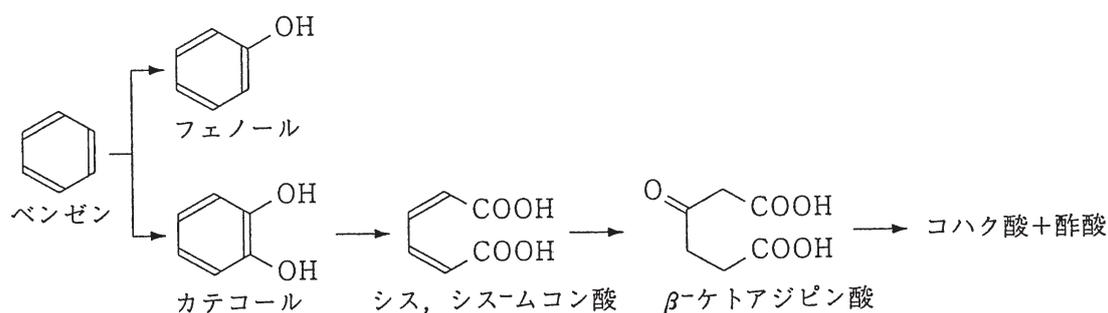


図15-4 ベンゼンの分解⁸⁾

また、VOCは揮発性が高いので、気相に移行する。特に、大気中に揮散した四塩化炭素や1,1,1-トリクロロエタン等は安定に存在し、そのまま成層圏まで達する。成層圏では太陽の紫外線により光分解し、塩素ラジカルを生成し、引き続き連鎖反応によりオゾン層を破壊するといわれる。これらのことから、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタンは、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る法律）で指定化学物質に指定されている。

15.5.2.2 水中におけるVOCの挙動

VOCは、揮発性が高いため、河川水等の表流水中では揮散による減少が高い。したがって、水中のVOCが問題となるのは、地下水中に浸透したものとなる。地下水に浸透したトリクロロエチレンの分解を調べた例が図15-2である。嫌気分解を受け、ジクロロエチレン類が生成していることを明らかにしている。

飽和化合物では、図15-3のように1,1,1-トリクロロエタンの分解が知られているが、分解はきわめて遅い。

15.5.2.3 土壌におけるVOCの挙動

地質とVOCの関係について調べた一例を表15-14にあげる。この表は、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンの濃度データを地層別に集計

し、ジクロロエチレン3異性体間の相対濃度を求め生成率としている。この結果を見ると、各土質での分解の様相がかなり違うことがわかる。この理由としては、嫌気、好気条件といった「場」の違い、微生物相の違い等が考えられている。

表15-14 地質別にみたジクロロエチレン類の生成率¹⁰⁾ (単位：%)

地質	標本数	1,1-ジクロロエチレン ^{*2}	トランス-1,2-ジクロロエチレン ^{*2}	シス-1,2-ジクロロエチレン ^{*2}	テトラクロロエチレン等の原物質 ^{*1}
表土埋土	13	0.2(2.0)	7.9(88.5)	0.9(9.5)	91.0
ローム	14	4.2(22.4)	12.5(65.8)	2.2(11.8)	81.1
シルト	10	2.2(7.2)	15.9(53.2)	11.8(39.6)	70.1
粘土	5	7.0(12.3)	17.1(52.1)	8.8(26.6)	67.1
細砂	16	5.2(8.7)	1.0(1.7)	53.2(89.6)	40.6
中砂	16	7.0(21.5)	2.7(8.4)	22.7(70.1)	67.6
砂礫	29	7.3(16.8)	5.4(12.4)	30.6(70.8)	56.7

*1 検出した分解生成物全体に対するテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン等の原物質の相対濃度(相対濃度比)を示す。

*2 ()内は各ジクロロエチレン生成物量の割合を示す。

15.5.2.4 環境中での挙動(各物質ごと)³⁾

(1) ジクロロメタン

揮発性が高いことから、大部分は大気に揮散する。ジクロロメタンの水中での分解は遅い。大気中のジクロロメタンは、OHラジカルとの反応によってゆっくりと分解され、その半減期は、53~127日と算定されている。オゾン破壊係数は、フロン₁の1/1000程度である。

(2) 四塩化炭素

蒸気圧が高く、大気に移行する割合が高い。水中での分解は、ゆっくりである。微生物により十分な馴化を行えば、75~95%の消失が得られている。地表面の四塩化炭素は、一部は地下に浸透し、土壌には吸着されずに地下水に達する。地下水での四塩化炭素の残留期間は、数ヶ月から数年間とも見積もられている。対流圏では、四塩化炭素は、光化学的酸化にきわめて安定であり、Coxらは寿命が330年以上、Molinaらは30~50年と見積もっている。対流圏で分解されない四塩化炭素は、拡散によって成層圏へ移行しオゾン層破壊を行う。

(3) 1,2-ジクロロエタン

環境への放出先は、大部分が大気であり、表層水及び地下水への直接的な流出は、比較的小さい。1,2-ジクロロエタンは、蒸発して大気へ移行する一方で、地下へと浸透し、地下水汚染の原因となる。微生物による分解性が乏しい。さらに土壌吸着性や

生物濃縮性も低い。大気中の1,2-ジクロロエタンは、OHラジカルとの反応で分解され、半減期は1ヶ月あるいはそれ以上である。

(4) 1,1-ジクロロエチレン

環境中に見出される1,1-ジクロロエチレンは、塩化ビニリデンモノマーとして環境中に放出されたもの以外に、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンの分解生成物としての可能性がある。揮発性が高いため、大気中に分布しやすい。大気中においては反応性が高く、半減期は2日と見積もりもある。1,1-ジクロロエチレンは、水中では化学的に比較的安定であり、河川水中では半減期は1～6日と見積もられている。

(5) シス-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、1,1,2,2-テトラクロロエタンの還元的な脱ハロゲン化によってシス-1,2-ジクロロエチレンが生成する。大気中ではOHラジカルによる二重結合への攻撃によって分解する。

(6) 1,1,1-トリクロロエタン

1,1,1-トリクロロエタンの生分解性は、きわめて低く、十分に馴化した環境での長期の培養で初めて分解が見られる。半減期は、海水で9ヶ月、地下水で231日が得られており、分解は、好気条件よりも嫌気条件で進む。大気中での1,1,1-トリクロロエタンは、太陽光下でOHラジカルとの反応により非常にゆっくりと分解し、その半減期は、6ヶ月から2.2年と推定されている。大気圏の1,1,1-トリクロロエタンは、成層圏に到達し、オゾンを破壊する。

(7) 1,1,2-トリクロロエタン

1,1,2-トリクロロエタンは、揮発性が高く、水中から揮散して大気へ移行する。土壌吸着性は低く、一部は地下浸透して地下水を汚染する。微生物による分解性は低い。1,1,2-トリクロロエタンの生物濃縮性は無視できる程度に近い。大気中ではOHラジカルと反応して分解し、半減期は24日と見積もられている。

(8) トリクロロエチレン

トリクロロエチレンの発生源は、それを使用する工場である。環境への侵入後は、蒸気圧の高さのために揮散して主に大気へ移行する。一方、比重が重く土壌吸着能が低いために地下水汚染を引き起こす。トリクロロエチレンの水中での生分解性は低い。嫌気的な条件が揃うと、ゆっくりとした分解が起こる。8週間で40%が分解したとの報告がある。トリクロロエチレンの高濃度汚染域において、1,2-ジクロロエチレンとのトランスとシス異性体が確認され、これらはトリクロロエチレンの生分解に

よって生成したとされる。大気中のトリクロロエチレンは、OHラジカルとの反応により分解し、半減期は5日程度と見積もられている。

(9) テトラクロロエチレン

蒸気圧が高いために環境中では主に大気に移行し、また、一部は地下浸透して地下水に達する。地表水中に放出されたテトラクロロエチレンは、主に揮発によって水中から除かれる。嫌気的条件下で、テトラクロロエチレンはゆっくりと分解し、トリクロロエチレンを生成する。大気中のテトラクロロエチレンは、OHラジカルと反応して分解し、半減期は数週間と見積もられている。

(10) 1,3-ジクロロプロペン

十分にわかっていない。土壌吸着はされにくく地下水に到達する。土壌中の生分解を受ける。

(11) ベンゼン

ベンゼンは揮発性が高く、水中でのベンゼンは主として大気への蒸発によって除かれる。大気中では太陽光下で光化学反応を受け消失する。水中での半減期は、1～6日と推定されている。比較的水溶解度が高いため、ベンゼンの一部は水中に残存し、土壌吸着係数が大きくないことから地下水に到達する。水中のベンゼンは、化学分解は受けないが、微生物により分解される。

(12) クロロホルム

クロロホルムは揮発性が高く、環境中に侵入したクロロホルムは大気中に移行する。大気中に放出されたクロロホルムは、主に対流圏に存在し、OHラジカルとの反応により分解する。その半減期は80日である。生物への濃縮性は無視できる程度である。クロロホルムの土壌への吸着性は小さく、地下水層に到達する。クロロホルムの生分解性については、全く相反する報告がなされている。

(13) トランス-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、1,1,2,2-テトラクロロエタンの還元的な脱ハロゲン化によってトランス-1,2-ジクロロエチレンが生成する。大気中ではOHラジカルによって分解する。

(14) 1,2-ジクロロプロパン

1,2-ジクロロプロパンの環境侵入は、土壌燻蒸剤等の使用による。土壌中の生分解や吸着を受けにくいいため、地下水汚染を引き起こしやすい。

(15) p-ジクロロベンゼン

p-ジクロロベンゼンは揮発性が高く、大気に分布しやすい。水中のp-ジクロロベンゼンの消失は、大気への揮発、土壌への吸着及び生物への濃縮のいずれかによる。大気中のp-ジクロロベンゼンは、OHラジカルによる酸化反応によって分解され、半減期は約3日と見積もられている。環境中におけるp-ジクロロベンゼンは、有機物現有量の多い土壌や底泥により吸着される。水生生物に比較的生物濃縮されやすいが、濃縮率は大きくない。

(16) トルエン

トルエンの環境への侵入は、トルエン及びそれを原料とする製造過程からの侵入、トルエンを含む製品の使用に伴う侵入が考えられる。環境水に侵入したトルエンは、主として大気中に拡散して除かれ、また、生物分解によって消失する。土壌にも吸着性があり、生物分解を受け消失する。

(17) キシレン

キシレンへの環境への侵入は、ベンゼンやトルエンと同様、自動車の走行に伴う環境への侵入が大きく、水に侵入したキシレンは主として大気への拡散によって除かれる。水中からの大気への蒸発の半減期は、2.6日～11日と見積もられている。底泥への吸着は、有機物含量によって異なり、有機物の多い土壌に吸着されると考えられる。大気中に侵入したキシレンは、主としてOHラジカルによる酸化反応によって分解される。半減期は、o-体が13時間と見積もられている。表層土壌中での生分解は遅く、地下水に到達する。

(18) ジブロモクロロメタン¹¹⁾

環境中への放出は、非意図的生産である塩素処理に多く由来している。塩素処理は、通常、浄水処理、工場排水処理、下水処理、し尿処理、プール塩素殺菌で行われている。トリハロメタンの生成量は、原水の水質、水温、pH値、有効塩素濃度、有効塩素との接触時間等によって異なる。海水が混入している場合には、臭素イオンが多く存在するので、ブロモ系のトリハロメタンが大きな割合を占める。土壌にはあまり吸着されず、生物濃縮もあまり大きくない。

(19) ブロモジクロロメタン

ジブロモクロロメタンを参照。

(20) ブロモホルム

ジブロモクロロメタンを参照。

参考文献

- 1) 日本水環境学会：平成3年環境庁委託業務結果報告書 水質環境基準検討調査（追加項目情報整備調査），1992.
- 2) 環境庁環境化学物質研究会編：環境化学物質要覧，丸善，1988.
- 3) 環境庁水質保全局水質規制課監修：新しい排水基準とその分析法，環境化学研究 1994.
- 4) 日本水道協会：上水試験方法 解説編，2001.
- 5) 社日本水環境学会：日本の水環境行政.
- 6) 環境省：環境基準項目等の設定根拠等.
<http://www.env.go.jp/council/toshin/t090-h1510/02.pdf>
- 7) 社日本水産資源保護協会：水産用水基準（2005年版）2006.
- 8) 浦野紘平・宮本健一：土壌・地下水中の有機塩素化合物の反応，用水と廃水，35, No. 3, 209-223, 1993.
- 9) G. K. スクリアビン, L. A. M. ボロブレーバ: 微生物による有機化合物の変換, p.246, 264, 学会出版センター，1986.
- 10) 在原芳人・角南基亮・中島誠・岡崎彦哉：土壌・地下水中の揮発性有機化合物の挙動に関する検討，地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会第3回講演集，p. 293～297, 1994.
- 11) 日本水環境学会：平成4年度環境庁委託業務結果報告書 水質環境基準検討調査（追加項目情報整備調査），1992.

16. トリハロメタン

16.1 概要

近年、産業活動の高度化や湖沼における富栄養化が進行し、各種の微量化学物質が水道水源から検出されるようになってきている。これらの化学物質の中には、その物自身が環境中へ放出されたのではなく、水道水の塩素処理によって生成されるものもある。実際に環境水中の有機物は、消毒用の塩素と反応して多種多様の消毒副生成物を生成することがよく知られている。現在のところ消毒副生成物のすべてが同定されているわけではないが、水道水質基準項目として揮発性有機化合物の一種であるトリハロメタンが設定されている。また、トリハロメタンの潜在的生成ポテンシャルがトリハロメタン生成能である。

16.1.1 総トリハロメタン

トリハロメタンとはメタン (CH_4) の4個の水素原子のうち3個がハロゲン原子（塩素、臭素、ヨウ素）で置換された化合物の総称である。このうち水中に安定に存在し、比較的高い頻度で検出されるものはクロロホルム (CHCl_3)、ブロモジクロロメタン (CHBrCl_2)、ジブロモクロロメタン (CHBr_2Cl)、ブロモホルム (CHBr_3) である。通常、トリハロメタンという場合にはこれらの4種の化合物の総称をいい、その合計量を総トリハロメタンとして表す。

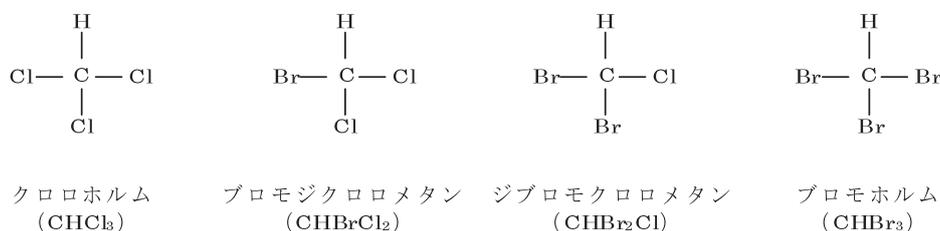


図16-1-1 トリハロメタンの構造式

トリハロメタンは、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。この有機物質をトリハロメタン前駆物質と呼び、その主要なものは植物等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フミン質（腐植物）という天然の安定した着色有機物等である。

また、クロロホルムは冷媒、フッ素樹脂製造、医薬品等、ブロモホルムは殺虫剤、難燃剤等に使用されており、工場から排出される場合もある。

トリハロメタンは発がん性物質であることから¹⁾、水道水質基準では、総トリハロメタンは0.1mg/L以下とされており、各形態についても基準値が設定されている。

また、水質環境基準ではクロロホルムが要監視項目（指針値 0.06mg/L）に設定されている。

16.1.2 トリハロメタン生成能

消毒副生成物を生成する代表的な前駆物質は図16-1-2に示すように、自然由来のフミン質、タンパク質と人為由来の工場排水・処理水（例えば製紙工場におけるリグニン等）に含まれる有機物質である。

本来はこれら前駆物質を測定すべきであるが、前駆物質はまだ完全には解明されておらず、また分析方法についても一部を除いて確立されていない現状にある。そのため、トリハロメタン生成能をはじめ、消毒副生成物生成能を測定する必要がある。

これら消毒副生成物生成能の中で、一定の条件（20℃、pH7.0、塩素接触24時間後の遊離塩素約1.0mg/L）で試料の塩素処理を行って生成したトリハロメタン総量をトリハロメタン生成能という。

トリハロメタン類は揮発性有機化合物の項でも述べたように発がん性の疑いがあり、特に浄水処理課程でその生成抑制対策が行われている。トリハロメタンの低減対策としては、水源の変更、原水貯留、結合塩素処理、中間塩素処理、塩素以外の酸化剤処理、粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、塩素追加注入等の処理法が利用されている。また、生成したトリハロメタン類は活性炭、エアレーション等の処理により除去対策がなされている。

浄水場では浄水のトリハロメタン濃度を測定、監視を行うとともに、水道原水についてはトリハロメタン生成能の測定を行っている所が多い。水道取水をしている河川では、水道事業者と連携して、トリハロメタン生成能を適宜監視し、水源の安全管理を行うことが必要である。

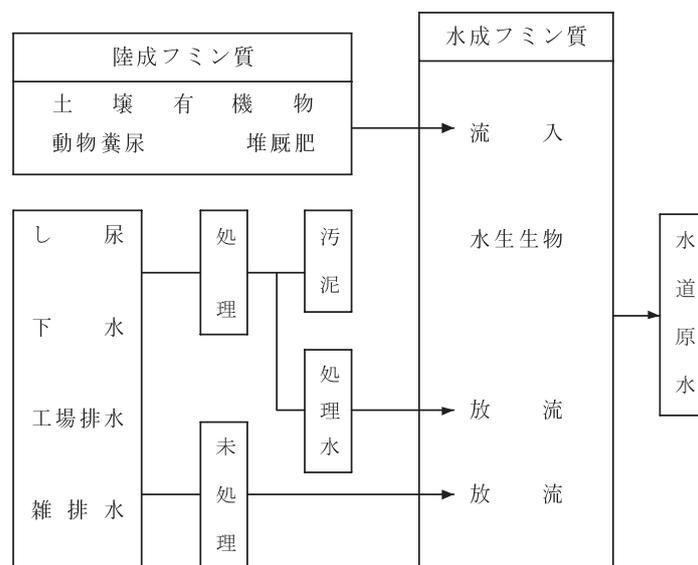


図16-1-2 水道原水中のフミン質の由来

16.2 総トリハロメタン

16.2.1 概要

前述したように、トリハロメタンはメタン (CH₄) の4個の水素原子のうち3個がハロゲン原子で置換された化合物であり、クロロホルム (CHCl₃)、ブロモジクロロメタン (CHBrCl₂)、ジブロモクロロメタン (CHBr₂Cl)、ブromoホルム (CHBr₃) の4種がある。

① 浄水場における塩素処理過程での生成

トリハロメタンは、浄水処理過程で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。

一般に、トリハロメタンは塩素注入量、水温、pH、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が異なる。トリハロメタンと相関性を持つ項目としては色度 (人工的なもの、鉄、マンガンによるもの以外)、TOC、DOC、COD、BOD等の有機汚濁に係る項目がある。

なお、塩素消毒により生成する種々の有機ハロゲン化合物の総量として評価する全有機ハロゲン化合物 (TOX) のうち、トリハロメタンは20~25%を占めるといわれている。

② 工場排水からの排出

クロロホルム、ブromoホルムは以下のような用途があり、工場排水に含まれ公共用水域に排出されることがある。

クロロホルム：冷媒、フッ素樹脂の製造、医薬、溶剤、有機合成、アニリン検出、血液防腐用

ブromoホルム：殺菌剤、難燃剤、ケージ液、重液選鉱

4種のトリハロメタンの物性を表16-2-1に示す。

表16-2-1 トリハロメタンの物性^{2), 3)}

化合物名	性状 ^{*1}	分子式 ^{*1}	分子量 ^{*2}	沸点 ^{*2} (°C)	融点 ^{*2} (°C)	水溶解度 ^{*2, *3} [mg/L(°C)]	蒸気圧 ^{*3} [mmHg(°C)]	比重 ^{*3} [d ₄ ²⁰ (°C)]
クロロホルム	無色透明液体	CHCl ₃	119.37	61.2	-63.5	7950	159.6	1.489
ブromoジクロロメタン	—	CHBrCl ₂	163.83	89	-57.1	不溶	50	1.980
ジブromoクロロメタン	—	CHBr ₂ Cl	208.29	116~122	<-20	不溶	15	2.451
ブromoホルム	—	CHBr ₃	252.75	149~150	4.8	3190(30)	5(22)	2.9035(15)

*1 性状、分子式：参考文献1)による。

*2 分子量、沸点、融点、水溶解度：参考文献2)による。

*3 ()内は温度、記述のないものは20°Cにおける値を示す。

16.2.2 基準等

トリハロメタンの基準等を表16-2-2に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表16-2-2 トリハロメタンの基準等

基準名	項目	基準値	測定方法	法令等
人の健康の保護に関する環境基準 要監視項目	クロロホルム	0.06mg/L以下	JIS K0125 5.1 パージ・トラップ・ガススクロマトグラフ質量分析法、5.2 ヘッドスペース・ガススクロマトグラフ質量分析法、5.3.1 パージ・トラップ・ガススクロマトグラフ分析法 (ECD)	平成5.4.28環水規121
水道法に基づく水質基準	クロロホルム	0.06mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表14、15 別表14 パージ・トラップ・ガススクロマトグラフ質量分析計による一斉分析法 別表15 ヘッドスペース・ガススクロマトグラフ質量分析計による一斉分析法	平成15.5.30厚生労働省令第101号
	ブロモジクロロメタン	0.03mg/L以下		
	ジブロモクロロメタン	0.1mg/L以下		
	ブロモホルム	0.09mg/L以下		
	総トリハロメタン	0.1mg/L以下		

16.2.3 試験方法

総トリハロメタンの試験法を表16-2-3に示す。パージ・トラップ法の定量範囲は、パージ容器中の目的成分の量 (ng) で示し、ヘッドスペース法の定量範囲は試料中の目的成分の濃度 ($\mu\text{g/L}$) で示す。

表16-2-3 総トリハロメタンの試験方法

	試験方法の名称	定量範囲*3 (ng/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	パージ・トラップ法 *2				
	クロロホルム	0.5~250	10~20	0.5~25	JIS K0125 ⁻¹⁹⁹⁵ 5.1
	ブロモジクロロメタン	0.5~250	10~20	0.5~25	
	ジブロモクロロメタン	0.5~250	10~20	0.5~25	
	ブロモホルム	0.5~250	10~20	0.5~25	
試験法2	ヘッド・スペース法 ($\mu\text{g/L}$)				
	クロロホルム	0.2~200	10~20	10~100	JIS K0125 ⁻¹⁹⁹⁵ 5.2
	ブロモジクロロメタン	0.2~200	10~20	10~100	
	ジブロモクロロメタン	0.2~200	10~20	10~100	
	ブロモホルム	0.2~200	10~20	10~100	

*1 総トリハロメタンの濃度を求める場合は、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、ブロモホルムをそれぞれ測定して、その合量で表示する

*2 パージ・トラップ法において、パージ容器中の目的成分の量(ng)を検水量で割った値が試料中の濃度となる($\text{ng/mL} = \mu\text{g/L}$)

*3 いずれも装置、測定条件によって定量範囲は異なる。

総トリハロメタンの試験法は、揮発性有機化合物の試験法と同様であり、詳細は15.3.2を参照されたい。

16.2.4 試験方法の概要と選定の考え方

16.2.4.1 試験方法の概要

(1) パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法

試料中にヘリウム、窒素等の不活性ガスを通気することで、トリハロメタンを気相中に移動させ、トラップ管に捕集し、トラップ管を加熱してトリハロメタンを脱着し、冷却凝縮装置で冷却凝縮（クライオフォーカス）させ、GC-MSに導入するか、又はトラップ管に捕集し、引き続きトラップ管を加熱してトリハロメタンを分離し、GC-MSに導入して、検出には選択イオン検出法（SIM）又はこれと同等の方法を用い、おのおの選択イオンのクロマトグラムを測定して、トリハロメタンの濃度を求める方法である。

(2) ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法

バイアルに試料及び塩化ナトリウムを空間が残るようにとり、一定温度で気液平衡状態とし、その気相の一定量をGC-MSに導入して、検出には選択イオン検出法（SIM）又はこれと同等の方法を用い、各々の選択イオンのクロマトグラムを測定して、トリハロメタンの濃度を求める方法である。

16.2.4.2 試験方法選定の考え方

トリハロメタンの前処理であるパージ・トラップ法は、パージされた試料中のトリハロメタンを全量GCに導入するので、感度が高い。一方、ヘッドスペース法は、気相に移動したトリハロメタンのみをGCに注入するので、パージ・トラップ法に比べて、検出器への試料の汚染による影響が少ないが、注入量に限界があり、定量下限はパージ・トラップ法には劣る。また、マトリックスの影響も受けやすい。

よって、感度面においてはパージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法（試験法1）が優れている。

16.2.4.3 試験上の注意事項等

試料の保存、前処理についても揮発性有機化合物と同様である。詳細は15.3.3.3を参照されたい。

16.2.5 その他

16.2.5.1 水質環境基準の設定

クロロホルムは環境基準の要監視項目に設定されている。項目の設定の考え方は、揮発性有機化合物の項を参照されたい。

16.2.5.2 水道水質基準の設定の経過¹⁾

(1) 健康影響

トリハロメタンの水質基準は、発がん性を考慮して決められた初めての水質項目である。これは、アメリカ国立癌研究所（NCI）の実験結果から、クロロホルムが発がん性を有することがわかったためである。その要点は次の通りである。

- ① 動物実験で発がん性を有すると証明されたいくつかの有機物が、少量ではあるが飲料水中に多く見られる。
- ② 人体に発がん性を有するいくつかの物質が飲料水中にみられる。
- ③ わずかな量でも発がん性物質にさらされると何らかの危険が生じるため、それが積み重なると危険性も増大する。

(2) 水道水質基準設定の経過

1977年にアメリカ国立科学アカデミー（NAS）は、健康と飲料水中の有機物及び汚染物質の関係について、次の4原則を発表した。

- ① 動物に対する影響は、その実験が適切であると評価されれば人に適用できる。
- ② 現在の調査方法では、毒物の慢性毒性に対して許容値を設定できない。
- ③ 実験動物に毒性物質を多量に投与する方法は、人間に対する発がん性を発見するためには必要で、かつ妥当な方法である。
- ④ 物質が「安全である（safe）」か、あるいは「安全でない（unsafe）」かという観点より、むしろ人に対する危険性という観点から評価すべきである。

以上のような背景をもとにアメリカでは、1979年にトリハロメタンを0.1mg/Lに規制することとなった。我が国でトリハロメタンが規制されるようになった背景もUS.EPAの検討結果を考慮したものである。

また、水質基準の改正においてトリハロメタンを構成するクロロホルム、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン及びブromoホルムについてそれぞれ基準値が設定されたのは、クロロホルムについては発がん性（IARC2B, US. EPA B2）のおそれを考慮し、ブロモジクロロメタンについてはAida（1992）の評価をもとに、ジブロモクロロメタンについてはNTP（1985）の結果をもとに、ブromoホルムについてはNTP（1989）の結果と発がん性（IARC3）のおそれを考慮してそれぞれ決められたものである。

16.3 トリハロメタン生成能

16.3.1 概要

トリハロメタン生成能は、以下の条件下で水が持つトリハロメタンの潜在的な生成量を測定するものであり、トリハロメタン前駆物質量の指標となるものである。

【トリハロメタン生成能の試験条件】

- ・ 試料のpH 7.0 ± 0.2
- ・ 水温 20℃
- ・ 24時間後の残留塩素濃度 1 ~ 2 mg/L

16.3.2 基準等

トリハロメタン生成能については、環境基準等の基準はない。

なお、トリハロメタン生成能は、「今後の河川水質管理の指標について（案）」（国土交通省 河川局 河川環境課 平成17年3月）⁴⁾において「利用しやすい水質の確保」に関する水質指標項目としてあげられており、評価レベル（案）を表16-3-1に示す。

表16-3-1 今後の河川水質管理の指標項目と評価レベル（案）

ランク	説明	評価項目と評価レベル			
		安全性	快適性		維持管理性
		トリハロメタン生成能 ($\mu\text{g/L}$)	2-MIB (ng/L)	ジオスミン (ng/L)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L)
A	より利用しやすい	100以下	5以下	10以下	0.1以下
B	利用しやすい		20以下	20以下	0.3以下
C	利用するためには高度な処理が必要	100を超えるもの	20を超えるもの	20を超えるもの	0.3を超えるもの

 : 評価レベル

16.3.3 試験方法

トリハロメタン生成能の試験法を表16-3-2に示す。

表16-3-2 トリハロメタン生成能試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	トリハロメタン生成能			100	平成7.6.16環境庁告示第30号

トリハロメタン生成能の試験方法としては、上水試験方法の消毒副生成物生成能及び環境庁告示第30号（平成7年6月16日）のトリハロメタン生成能、Standard Methods 5710（1995）の検定方法等がある。これらの方法は、基本的に同様の操作を行うが、種々の濃度範囲が考えられる河川水等においては、環境庁告示法が適当であると考え、これを試験法1とする。なお、この試験方法は、当初から検水中に含まれているものも含めて、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及びブロモホルムの濃度の総和を求め、これによりトリハロメタン生成能を求める方法である。

16.3.4 試験方法の概要と選定の考え方

16.3.4.1 試験方法の概要

(1) 環境庁告示第30号（平成7年6月16日）

試料中の有機物等と塩素をpH7.0±0.2、温度20℃の条件下で24時間反応させ、24時間後の遊離残留塩素濃度が1～2mg/Lであるときに生成するトリハロメタン量をパージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法又はガスクロマトグラフ法、あるいはヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法又はガスクロマトグラフ法、あるいは溶媒抽出ガスクロマトグラフ法で測定する。総トリハロメタン量（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、ブロモホルムの含量）を算出し、トリハロメタン生成能とする。

トリハロメタンの生成は、pH、温度、遊離残留塩素濃度によって影響をうけるので、これらの試験条件が適切に実施されていることを確認することが必要である。

16.3.4.2 試験方法選定の考え方

トリハロメタン生成能試験は、環境庁告示第30号に従うものとする。

16.3.4.3 試験上の注意事項等

試料の保存は揮発性有機化合物と同様である。詳細は、15.3.3.3を参照されたい。

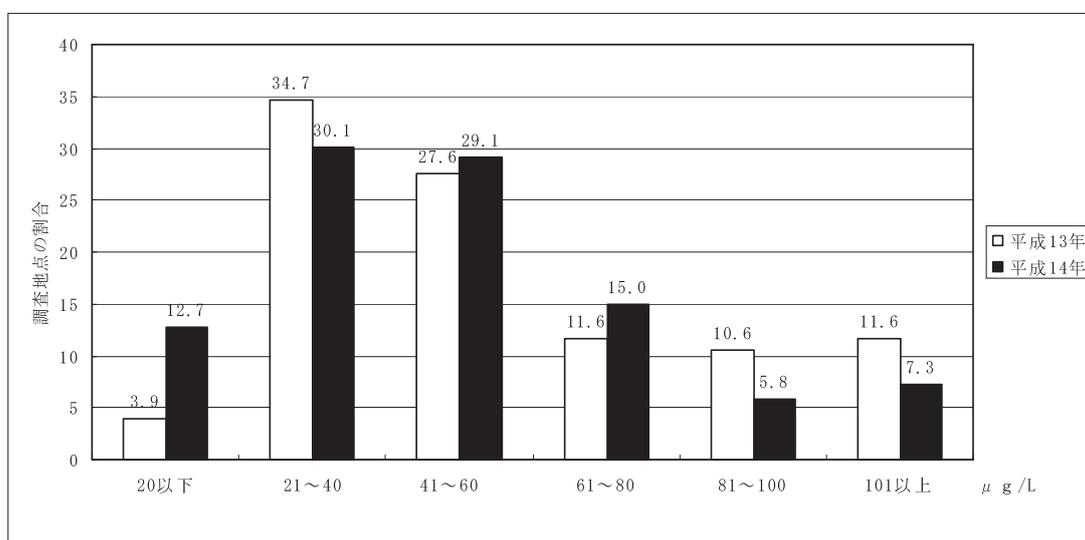
16.3.5 その他

16.3.5.1 今後の河川水質管理の指標（案）について⁴⁾

トリハロメタン生成能は、「今後の河川水質管理の指標について（案）」（国土交通省河川局 河川環境課 平成17年3月）において、「利用しやすい水質確保」に関する水質指標項目に設定されている。トリハロメタン生成能は水道水の安全性の確保の視点で指標項目として選定されており、評価レベルの設定は以下に示す考え方によっている。

（トリハロメタン生成能の評価レベル設定の考え方）

水道水質基準では、消毒副生成物全生成量を抑制するための総括的指標として、総トリハロメタンの基準値を100 $\mu\text{g/L}$ 以下と定めている。水道水質基準は、水道より供給される水の基準であるが、水道原水である河川水においても水道水としての利用しやすいの面から基準値が満足されていることが望ましい。国土交通省では平成6年からトリハロメタン生成能の水質調査を実施しており、平成14年は全国206地点1178検体について調査を行い、最大値が100 $\mu\text{g/L}$ を超える調査地点の割合は7.3%であった。評価レベルとしては、総トリハロメタンの水道水質基準100 $\mu\text{g/L}$ 以下のトリハロメタン生成能を利用しやすいランクの評価レベルとし、表16-3-3のように設定した。



（参考）トリハロメタン生成能の最大値のランク別割合

※国土交通省河川局編「平成14年全国一級河川の水質現況」平成15年7月を参考に作成

表16-3-3 「トリハロメタン生成能」の評価レベル（案）

ランク	説明	評価レベル（ $\mu\text{g/L}$ ）
A	より利用しやすい	100以下
B	利用しやすい	
C	利用するためには高度な処理が必要	100を超えるもの

16.3.5.2 業種及びその他区分におけるトリハロメタン生成能の排水基準

特定水道利水障害の防止のための水道水源水域の水質保全に係る特別措置法施行規則（平成6年総理府令第25号）第5条第1項（特定排水基準）の規定に基づき、業種及びその他の区分におけるトリハロメタン生成能の範囲が定められている（平成7年環境庁告示第29号）。表16-3-4に業種とトリハロメタン生成能の範囲を示す。都道府県は、表の業種その他の区分ごとに、下限値以上、上限値以下で表される範囲内で、特定排水基準を定める。

表16-3-4 特定排水基準

業種別 番号	業種その他の区分	トリハロメタン生成能(mg/L)
1	畜産農業	1.3 ～ 5.2
2	畜産食料品製造業	0.4 ～ 0.6
3	水産食料品製造業	0.4 ～ 3.6
4	野菜缶詰・果実缶詰・農産保存食料品製造業	0.8 ～ 1.1
5	その他の食料品製造業 *1	0.3 ～ 0.8
6	清涼飲料製造業	0.6 ～ 1.4
7	酒類製造業	0.4 ～ 0.5
8	繊維工業 *2	0.6 ～ 1.7
9	パルプ製造業	1 ～ 1.7
10	紙製造業	0.4 ～ 0.8
11	無機化学工業製品製造業	1 ～ 4.3
12	有機化学工業製品製造業	1 ～ 4.5
13	医薬品製造業	0.4 ～ 0.6
14	金属被覆・彫刻業及び金属熱処理業 *3	0.4 ～ 1
15	電気機械器具製造業	0.2 ～ 0.4
16	下水道業	0.2 ～ 0.3
17	洗濯業	0.2 ～ 0.3
18	し尿処分業（し尿浄化槽に掲げるものを除く）	0.4 ～ 0.8
19	と畜場	0.4 ～ 0.6
20	し尿浄化槽（21に掲げるものを除く）	0.2 ～ 0.6
21	農業集落排水処理施設	0.2 ～ 0.3
22	1～21までに分類されないもの *4	0.2 ～ —

*1 2～4にあげるもの並びに調味料製造業、糖類製造業、精穀・製粉業、パン・菓子製造業及び植物油脂製造業を除く。

*2 衣服その他の繊維製造業を除く

*3 ほうろろ鉄器製造業を除く

*4 22については上限値の規定がない

参考文献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法 解説編，2001.
- 2) 日本水環境学会：平成3年度環境庁委託業務結果報告書. 水質環境基準検討調査（追加項目情報整備調査），1992.
- 3) 環境庁環境化学物質研究会編：環境化学物質要覧，丸善，1988.
- 4) 国土交通省 河川局 河川環境課：今後の河川水質管理の指標について，2005.