

## 17. 全有機ハロゲン化合物

### 17.1 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、その物質自身が環境中に放出されたのではなく、水中のフミン質等の有機物質と消毒用の塩素が反応して多種多様な消毒副生成物が生成され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、1つの指標として有機物と塩素等のハロゲンが反応して生成した全有機ハロゲン化合物があげられている。また、全有機ハロゲン化合物の潜在的生成ポテンシャルが全有機ハロゲン化合物生成能である。

#### 17.1.1 全有機ハロゲン化合物 (TOX)

全有機ハロゲン化合物 (TOX : Total Organic Halideの略で、ハロゲンをXで表示) とは、水中に含まれる有機ハロゲン化合物の総量を塩素 (Cl) の換算量 (mg Cl/L) として表すものであり、主に水道における塩素消毒の過程で塩素と水中の有機物とが反応して生成されるものである。図17-1-1に示すように、塩素消毒で生成する水中のトリハロメタンは全有機ハロゲン化合物の20~30%にすぎず、その他は不揮発性の有機ハロゲン化合物が大部分を占めているので、トリハロメタンの生成のみでは他の副生成物の量を見積もることはできない。

TOXは発ガン性、変異原性、肝毒性等、様々な生体影響を持った化合物群であるといわれている。したがって、TOXを測定することは、有機化合物による水の汚染度を示す指標として重要である。

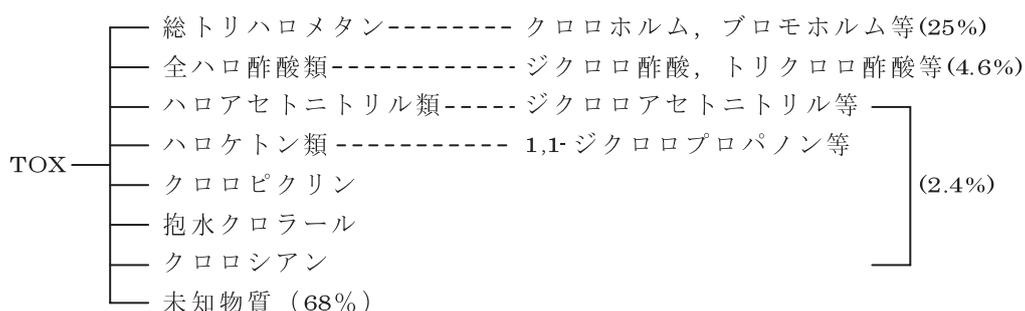


図17-1-1 塩素消毒後の処理水の全有機ハロゲン化合物に占める  
塩素消毒副生成物の割合の例<sup>1)</sup>

#### 17.1.2 全有機ハロゲン化合物生成能 (TOXFP)

全有機ハロゲン化合物生成能 (TOXFP : Total Organic Halide Formation Potential) は、一定条件下で試料を塩素処理を行い、生成した有機ハロゲン化合物の総量を塩素の量として表現したものである。全有機ハロゲン化合物は前述したように生体への影響を

もつ化合物であることから、全有機ハロゲン化合物生成能により水道水源としての適否、適切な浄水処理工程の選定に利用されることがある。

## 17.2 全有機ハロゲン化合物 (TOX)

### 17.2.1 概要

前述したように、全有機ハロゲン化合物 (TOX) は、水中に含まれる有機ハロゲン化合物の総量を塩素の量として表現するものであり、主に、水道において殺菌のために添加される塩素が水中の有機物と反応して生成するものである。また、下水処理場の放流水やそれによって汚染された河川水中に検出されることがある。

TOXは揮発性で低分子量の有機ハロゲン化合物だけでなく、不揮発性の有機ハロゲン化合物で構成されている。その他、Brを含むものもTOXとして表される。TOXの測定は、XをAgXにするのに必要なAg<sup>+</sup>量として求められる。フッ素イオンは、他のハロゲン元素とは異なり、Ag<sup>+</sup>と沈殿を作らないため、フッ素化合物は全有機ハロゲン化合物には含まれない。

水道水中のトリハロメタンが発ガン性との関係で問題となっているが、塩素処理によりトリハロメタン以外の有機塩素化合物も生成し、その中には発ガン性の大きい物質も含まれている。例えば、MX〔3-クロロ-4 (ジクロロメチル) -5ヒドロキシ-2 (5H) -フラノン、C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>〕はパルプ工場の塩素処理排水から変異原性物質として見いだされた物質であるが、変異原性が極めて強いことが知られている。

TOX濃度は、人為的汚染の比較的少ない地下水及び湖沼水では、およそ0.003mg/L程度と考えられている<sup>2)</sup>。また、全国9都市の水道水中のTOX濃度は、最大が0.131mg/L、最小が0.005mg/L、平均が0.079mg/Lと報告されている<sup>3)</sup>。

### 17.2.2 基準等

全有機ハロゲン化合物の基準等を表17-2-1に示す。なお、全有機ハロゲン化合物のうち、揮発性有機化合物及びトリハロメタンについては既に15及び16の項で述べているため、ここではそれらの物質以外の物質について記述した。また、他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表17-2-1 全有機ハロゲン化合物に関する基準

基準名	項目	基準値	測定方法	法令等
水道法に基づく水質基準	クロロ酢酸	0.02mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表17 溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-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
	ジクロロ酢酸	0.04mg/L以下		
	トリクロロ酢酸	0.2mg/L以下		
水質管理目標設定項目	ジクロロアセトトリフル	0.04mg/L以下 (暫定)	溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法	平成15.10.10健発1010004
	抱水クロール	0.03mg/L以下 (暫定)	溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析法	

### 17.2.3 試験方法

全有機ハロゲン化合物の試験法を表17-2-2に示す。

表17-2-2 全有機ハロゲン化合物の試験方法一覧

	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	電量の定法	0.003～	約20～	100	上水試験方法 <sup>2001</sup> VI-4.7

水中の有機ハロゲン化合物はGC-MSなどによって検出、同定されているが、未同定成分や分子量が大きいためにGC-MSでは測定不可能な成分も少なくない。したがって、GC-MSで測定した個々の物質を合計してもTOXにはならない。トータル的な有機ハロゲン化合物の分析法としては、総じて次の手順によっている。吸着による有機ハロゲン化合物の分離・濃縮 → 硝酸塩溶液による吸着した無機性ハロゲンの除去 → 吸着した有機性ハロゲンのハロゲン化水素への変換 → ハロゲン化水素の検出・定量。そして、ハロゲン化水素の定量方法は、試料が少量ですむこと、及び測定感度や精度が高いことから、マイクロクーロメトリー<sup>注)</sup>が最も良いとされている<sup>4)</sup>。本試験方法でもそれらの原理に基づいたTOX測定装置を用いて、全有機ハロゲン化合物を測定する。

注) クーロメトリー：ファラデーの法則を利用し、電気分解に消費された電気量を測定して分析する方法を電量分析（クーロメトリー）という。電気分解により容量分析の滴定剤に相当する試薬を発生させ、これを分析目的成分と反応させる方法を電量滴定と呼ぶ。

#### 17.2.4 試験方法の概要と選定の考え方

##### 17.2.4.1 試験方法の概要

###### (1) 電量滴定法

本法は、TOXを酸性下（pH約2）で粉末活性炭に吸着させ、これを850℃程度で燃焼分解させ、生成したハロゲン化水素（HX）を微量電量滴定セル内において、電気分解によって供給された銀イオン（Ag<sup>+</sup>）により自動滴定し、滴定に要した電気量を測定して塩素（Cl）の量に換算するものである。



##### 17.2.4.2 試験方法の選定の考え方

前述したように、幾つかの有機ハロゲン化合物はGC-MSによって検出、同定されるが、未同定成分やGC-MSで測定不可能な成分がある。このため、全有機ハロゲン化合物の総量を測定するためには、電量滴定法が適している。

### 17.2.4.3 試験上の注意事項等

- ・ 試料の採取は、精製水で洗浄したバイアル100mL（内容量：約130mL）に泡立てないように静かにとり、pHが約2となるように試料100mLにつき硝酸1滴程度加え、満水にして密栓する。
- ・ 試料は、氷冷して輸送し、速やかに試験を行う。
- ・ 残留塩素が含まれている場合は、あらかじめ残留塩素1mgに対してアスコルビン酸ナトリウムを10～20mgの割合で加えて還元しておく。

### 17.2.5 その他

#### 17.2.5.1 健康影響について

水道水中の個々のハロゲン化合物については、最近になって消毒副生成物等を中心に多くの知見が集積されてきている。TOXは発ガン性、変異原性、肝毒性等様々な生体影響を持った物質群であるといわれている。ただし、水道水中のTOXとして測定された値は個々のハロゲン化合物の総量であって、TOXを構成する個々の成分の生体影響については、現時点ではほとんど不明であり、その構成成分の極く一部が知られているのみである。

現在のところ、塩素消毒によって生成する全有機ハロゲン化合物のうち、化合物の判明しているものは約30%（総トリハロメタン：25%、全ハロ酢酸：4.5%、ハロアセトニトリル、抱水クロール、クロロピクリンなどその他：2.5%）にすぎない<sup>5)</sup>。

これら消毒副生成物名とその生体影響を表17-2-3に示す。

表17-2-3 WHOガイドライン値設定のための消毒副生成物の生体影響<sup>5)</sup>

化合物	分子式	生体影響
クロホルム	CHCl <sub>3</sub>	肝毒性、腎毒性、発ガン性
ブ <sup>o</sup> ロモジ <sup>o</sup> クロメタン	CHBrCl <sub>2</sub>	肝毒性、腎毒性
ジ <sup>o</sup> ブ <sup>o</sup> クロメタン	CHBr <sub>2</sub> Cl	肝毒性
ブ <sup>o</sup> モホルム	CHBr <sub>3</sub>	肝毒性
クロ酢酸	CH <sub>3</sub> COOH	肝肥大
ジ <sup>o</sup> クロ酢酸	CHCl <sub>2</sub> COOH	血清中グルコース酪酸の増加、神経毒性、精子無形成、眼障害
トリクロ酢酸	CCl <sub>3</sub> COOH	ヘルペス <sup>o</sup> 産生
1,1-ジ <sup>o</sup> クロプロ <sup>o</sup> ロハ <sup>o</sup> ン	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	肝障害
ジ <sup>o</sup> クロアセトニトリル	CHCl <sub>2</sub> CN	変異原性、染色体異常誘起性
ジ <sup>o</sup> ブ <sup>o</sup> アセトニトリル	CHBr <sub>2</sub> CN	染色体異常誘起性、発ガン性
ブ <sup>o</sup> ブ <sup>o</sup> アセトニトリル	CHBrClCN	変異原性、染色体異常誘起性、発ガン性
トリクロアセトニトリル	CCl <sub>3</sub> CN	染色体異常誘起性
塩化シアン	CNC1	—
クロヒ <sup>o</sup> クリン	CCl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	—
抱水クロール	Cl <sub>3</sub> CCHO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O [CCl <sub>3</sub> CH(OH) <sub>2</sub> ]	変異原性
2-クロロフェノール	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	胎児毒性、腫瘍 <sup>o</sup> 促進 <sup>o</sup>
2,4-ジ <sup>o</sup> クロロフェノール	Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OH	胎児毒性、腫瘍 <sup>o</sup> 促進 <sup>o</sup>
2,4,6-トリクロロフェノール	Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> OH	発ガン性
ホルムアルデ <sup>o</sup> ヒド <sup>o</sup>	HCHO	変異原性、発ガン性
MX(3-クロロ-4-ジ <sup>o</sup> クロメチルヒド <sup>o</sup> ロキシ-2(5H)-フランソ)	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	変異原性

## 17.3 全有機ハロゲン化合物生成能 (TOXFP)

### 17.3.1 概要

全有機ハロゲン化合物生成能 (TOXFP) は、一定条件下 (pH7.0、温度20℃、反応時間24時間) で試料に塩素処理を行い、生成した全有機ハロゲン化合物 (TOX) の総量を塩素の量で表したものである。その前駆物質は、原水中に含まれるフミン質等と考えられているが、個々の有機ハロゲン化合物によって前駆物質の化学的性状は異なっているとされている<sup>5)</sup>。

全有機ハロゲン化合物生成能の測定値によって、飲料に適さない水、活性炭処理の必要な水、前塩素処理をやめるべき水等の判断に利用されることがある。

### 17.3.2 基準等

全有機ハロゲン化合物生成能に関する基準等はない。

### 17.3.3 試験方法

全有機ハロゲン化合物生成能は一定条件下で試料の塩素処理を行い、生成した全有機ハロゲン化合物を測定するものである。生成した全有機ハロゲン化合物は、「17.2全有機ハロゲン化合物」の試験方法である電量滴定法である。

### 17.3.4 試験方法の概要と選定の考え方

#### 17.3.4.1 試験方法の概要

試料をpH7.0、温度20℃、反応時間24時間後の遊離残留塩素が1～2 mg/Lの条件で処理を行い、処理後の検液を対象に電量滴定法 (全有機ハロゲン化合物の項で記述) により電気分解によって供給された銀イオン ( $\text{Ag}^+$ ) により自動滴定し、滴定に要した電気を測定して塩素 (Cl) の量に換算する。

- ・塩素添加後の全有機ハロゲン化合物生成能は、遊離残留塩素濃度、反応温度、反応時間並びに反応pH値に関係する。TOXの濃度は、水温が高いほど大きく、また遊離残留塩素が存在する限り反応時間とともに上昇するので、上記反応条件を厳密に規定したうえで試験を行うことが必要である<sup>5)</sup>。
- ・試料水の水温は季節によって異なる。生成能試験では一定水温 (ここでは20℃) で反応させるので、塩素を添加する前にあらかじめ試料水水温を20℃付近としておく必要がある。
- ・塩素を既に含んでいるような試料水では、塩素添加後の経過時間を経ていることより、その時間を考慮した反応時間の設定が必要となる。
- ・アンモニウム態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る。この場合は、0.2mol/Lリン酸緩衝液では反応pH値の十分な制御が困難となる。試料水を希釈することも一つの方法であるが、そのことにより前駆物質濃度が過少となる場合がある。試料水をアンモニウム態窒素濃度や前駆物質濃度等の理由により希

積する必要がある場合は、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。また、反応pH値の制御には10倍濃度のリン酸緩衝液を用いてもよい。

#### 17.3.4.2 試験方法の選定の考え方

全有機ハロゲン化合物の項で示したように、有機ハロゲン化合物には未同定成分やGC-MSで測定不可能な成分があるため、全有機ハロゲン化合物の総量を測定するためには、電量滴定法が適している。

#### 17.3.4.3 試験上の注意事項等

- ・試料は精製水で洗浄したガラス瓶に採取し、試験は試料採取後出来るだけ早く行う<sup>6)</sup>。
- ・直ちに試験できない場合は試料を1～5℃の暗所に保存し、24時間以内に試験を行う<sup>6)</sup>。

#### 17.3.5 その他

全有機ハロゲン化合物の健康影響については、前項に示したので参考されたい。

## 参考文献

- 1) 中室克彦・佐谷戸安好：水環境学会誌, 16, 12, 1993.
- 2) 石黒靖尚・中村又善・北森成治・大野健治・松尾宏・近藤紘之：水道協会雑誌, 58, 7, 1989.
- 3) 田中一浩・守田康彦・鹿田雄喜・高橋敬雄：環境化学, 3, 1, 1993.
- 4) 浦野紘平・三谷真人・芳賀伸之：水道協会雑誌, 52, 7, 1983.
- 5) 日本水道協会：上水試験方法 解説編, 2001.
- 6) 福島博ほか：水質汚濁研究, Vol. 4, 1981.

## 18. かび臭物質

### 18.1 概要

#### 18.1.1 かび臭物質の概要

近年、水道水源の臭気物質が問題となり、特にかび臭においては2-MIB（2-メチルイソボルネオール）及びジオスミン（ジェオスミンともいう。トランス-1,10-ジメチル-トランス-9-デカロール）が原因物質といわれている。日本では昭和28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、例年全国の水道水源地である湖沼、貯水池、河川の40%以上でかび臭が発生し、霞ヶ浦、印旛沼、琵琶湖などが顕著である。

2-MIB、ジオスミンは富栄養化した水域で増殖した放線菌や藻類の代謝物として生成する。両物質とも低濃度でかび臭を感じることができ、種類及び濃度によって土臭、かび臭、墨汁臭、土壁臭等を示す。

#### 18.1.2 かび臭物質について

2-MIBは、沸点208℃、分子量168の二環性モノテルペン化合物で、常温で液体の物質である。墨汁のような臭いを呈し、臭気の閾値は5 ng/Lといわれているが、個人差は大きい<sup>1), 2)</sup>。発生源として、淡水で繁殖する植物プランクトンのうち、藍藻類の*Phormidium tenue*、放線菌の*Streptomyces*などがあげられる。

ジオスミンは、沸点254℃、分子量182の二環性セスキテルペン化合物で、かび臭を呈し、臭気の閾値は10ng/Lといわれているが、個人差は大きい<sup>1), 2)</sup>。淡水で繁殖する植物プランクトンのうち藍藻類の*Anabaena macrospora*、放線菌の*Streptomyces griseus*等がジオスミンの発生源として認められている。

これらかび臭物質の毒性については、急性毒性は、水中濃度が低いことから問題がないと考えられている。変異原性についても、2-MIB、ジオスミンともに変異原活性は認められていない<sup>1), 2)</sup>。

#### 18.1.3 かび臭物質の浄水処理での対応

通常の浄水処理方法では、これらかび臭物質は処理（脱臭）できないため、水道原水でかび臭が生じている場合には、粉末または粒状活性炭処理やオゾン処理が行われている<sup>2)</sup>。

#### 18.1.4 かび臭物質の水質基準等

1992年の水道水質基準の改定により、2-MIB及びジオスミンは「快適水質項目」として目標が定められた。さらに、2003年の水道水質基準の改定により、2-MIB及びジオスミンは水道水の水質基準に設定され、基準値は各々10ng/L以下とされている。なお、環境基準については、特に定められていない。

また、2-MIB、ジオスミンは「今後の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）<sup>3)</sup>において、「利用しやすい水質の確保」に関する項目として設定されている。

## 18.2 基準等

かび臭物質の基準等を表18-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表18-1 かび臭物質に関する基準

基準名	項目	基準値	測定方法	法令等
水道法に基づく水質基準	2-メチルイソボルネオール	0.00001mg/L以下 (10ng/L以下)	平成15. 7. 22厚労省261別表25、26、27 別表25 パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 別表26 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法 別表27 固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	平成15. 5. 30厚生労働省令第101号
	ジオスミン	0.00001mg/L以下 (10ng/L以下)		

なお、水質基準ではないが、「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）<sup>3)</sup>では、「利用しやすい水質の確保」の快適性に関わる水質指標項目として2-MIB、ジオスミンがあげられており、評価レベル（案）は以下のように示されている。

表18-2 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)	NH <sub>4</sub> -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

## 18.3 試験方法

かび臭物質の試験法を表18-3に示す。

表18-3 かび臭物質の試験方法一覧

	試験方法の名称	定量範囲 (ng/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法 1	パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法	5~250	20	5~25又は100	上水試験方法 <sup>2001</sup> VI-4. 13. 2

上水試験方法（2001年版）では、パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法、

固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法及びヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法の3種の分析法が定められている。

固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法は、ガスクロマトグラフに特別な前処理装置を必要としないメリットはあるが、前処理を行う器材、実験室の室内空気や分析技術者の技量により、測定結果がばらつきやすい<sup>2)</sup>。

ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法は、前処理がほとんど必要なく操作が簡便であるが、パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法と比較して感度が低くなる<sup>2)</sup>。

以上より、測定結果の精度、感度を考慮して、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として採用した。

## 18.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 18.4.1 試験方法の概要

#### 18.4.1.1 パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法

この分析法には、オンライン方式とオフライン方式の2通りの方法がある。

##### (1) オンライン方式

本法は、検水中の2-MIB及びジオスミンをパージして気相に追い出し、トラップ管に濃縮した後、トラップ管を加熱して対象化合物をガスクロマトグラフ質量分析計に導入し、選択イオン検出法(SIM)又はマスクロマトグラフ法で測定し、2-MIB及びジオスミンの濃度を求める方法である。

また、オンライン方式とは、パージ・トラップ装置とガスクロマトグラフ質量分析計とが直接連結しているもので、揮発性有機化合物の試験に用いるパージ・トラップ装置をクライオフォーカス装置とカラムとの間でスプリットできるように改良したものを使用して測定する方式などがある。

##### (2) オフライン方式

オフライン方式とは、パージ・トラップ装置とガスクロマトグラフ質量分析計とが分離しているものを使用して測定する方式をいう。

#### 18.4.2 試験方法の選定の考え方<sup>2)</sup>

オンライン方式、オフライン方式は以下に示すような特徴があるので、測定結果の感度や操作の容易性を考慮して、試験方法を選定することが望ましい。

- ・オンライン方式は、流路が複雑であるためにコンタミネーションに弱く、メンテナンス性が悪いが、かび臭物質を強制的にパージするため、感度的に有利である。また、試料をセットするだけで全自動分析が可能である。
- ・オフライン方式はオンライン方式に比べて装置が簡単であるが、前処理を行う器材、実験室の室内空気や分析技術者の技量により、測定結果がばらつきやすい。

### 18.4.3 試験上の注意事項等

- ・ 2-MIB、ジオスミンとも揮発性が高く変化しやすいので、採水後冷暗所に保存し速やかに測定を行う。
- ・ 直ちに測定ができない場合は、アジ化ナトリウムを試料水 1L に対して 1g の割合で加え冷暗所に保存する。
- ・ 残留塩素が含まれている場合は、アスコルビン酸ナトリウムを残留塩素 1mg に対して 10~20mg の割合で加えて残留塩素を除去する。

## 18.5 その他

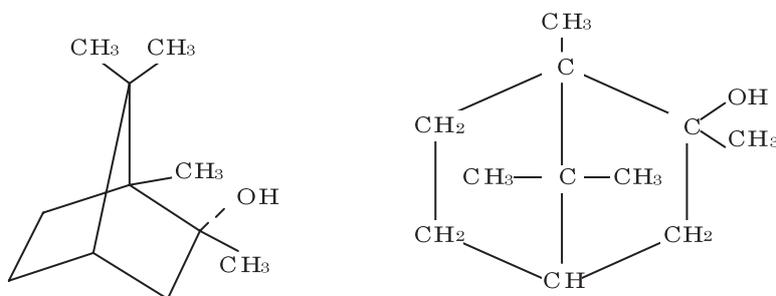
### 18.5.1 かび臭物質の産生生物と構造<sup>2)</sup>

#### 18.5.1.1 2-メチルイソボルネオール

2-MIBは、湖沼、貯水池及び汚濁の進行した流れの穏やかな河川で繁殖する藍藻類の *Phormidium tenue*、*Oscillatoria geminata*、*Oscillatoria limnetica*、*Oscillatoria tenuis*、*Oscillatoria raciborskii*、*Lyngbya cryptovaginata*、付着藻類の *Oscillatoria cortiana*、*Oscillatoria curviceps*、*Phormidium favosum* や放線菌の *Streptomyces* 等により産生することが確認されている。

2-MIBは墨汁のような臭いを呈し、臭気の閾値は 5 ng/L といわれている。しかし、20人のパネラーによる臭気感知範囲は 0.1~115ng/L となり、個人差が大きいとの報告もある。

2-MIBは、沸点208℃、分子量168で、構造は次のとおりである。



#### 18.5.1.2 ジオスミン

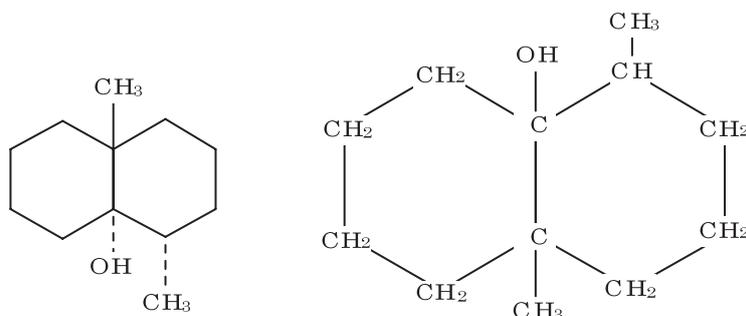
ジオスミンは、湖沼、貯水池及び汚濁の進行した流れの穏やかな河川で繁殖する藍藻類の *Anabaena macrospora*、*Aphanizomenon flosaquae*、*Anabaena circinalis*、*Anabaena inaequalis*、*Anabaena spiroides*、*Oscillatoria brevis*、*Lyngbya aestuarii*、付着性藻類の *Schizothrix muelleri*、*Oscillatoria animalis*、*Oscillatoria chlorina*、*Oscillatoria splendida*、*Oscillatoria amoena*、*Oscillatoria agardhii*、*Phormidium autumnale* や放線菌の *Streptomyces griseus* 等により産生することが確認されている。

ジオスミンは、Gerberらが放線菌の *Streptomyces griseus* からかび臭物質を分離し、ギリシャ語の ge=earth (土)、osme=oder (臭) から geosmin と名付けた。1968年には、

構造式がtrans-1,10-dimethyl-trans-9-decalolであることを報告した。

ジオスミンは純かび臭を呈し、臭気の閾値は10ng/Lといわれている。しかし、20人のパネラーによる臭気感知範囲は12.9~685ng/Lとなり、個人差が大きいとの報告や、25℃における50%閾値が33ng/Lとの報告もある。

ジオスミンは、沸点254℃、分子量182で、構造は次のとおりである。



### 18.5.2 かび臭物質の毒性<sup>2)</sup>

かび臭は、一般的に低濃度で感知され、その濃度は、物質の毒性濃度よりかなり低い。

京都市水道局の実験によると、モロコの稚魚（体長平均3.5cm、重量平均0.3g）10匹を用いた魚毒試験では、ジオスミンの急性毒性は認められなかった。

石橋らによるアカヒレ7匹に対する魚毒試験では、2-MIB及びジオスミンとも1,000,000~50,000ng/Lの濃度で48時間後に7匹すべてが生存していた。

間崎、青山らによる2-MIB及びジオスミンの*Salmonell typhimurium* strain TA98、TA100を用いた変異原性試験では、2-MIBは300,000ng/plate、ジオスミンは100,000ng/plate以上の濃度では致死作用を示すものの、それ以下の濃度では突然変異原性を認めなかった。

また、かび臭が水道水で問題になってから既に40年にもなり、世界各地に広く発生しているものの、健康に影響を与える等の問題は起こっていない。

### 18.5.3 水道水質基準の設定の経緯

水道水源の汚染とともに、水道水のかび臭が問題とされたこと、又「安全でおいしい水」に対する国民のニーズの高揚に伴い、かび臭についても水道水質の基準項目として検討が行われた。

臭気苦情が寄せられる最低臭気物質濃度は各都市で様々であったが、関西地方では2-MIBが20ng/L程度以上、ジオスミンが30~40ng/L以上といわれていた。

1992年（平成4年）の水道水質基準の改定により、水質基準を補完する「快適水質項目」として2-MIB及びジオスミンが設定された。目標値としては、粉末活性炭処理の場合20ng/L以下、粒状活性炭等の恒久施設の場合10ng/L以下とされた。

さらに、2003年（平成15年）の水道水質基準の改定では、2-MIB、ジオスミンは水道水の水質基準に設定され、基準値は各々0.00001mg/L（10ng/L）以下と定められた。

#### 18.5.4 今後の河川水質管理の指標（案）について<sup>3)</sup>

2-MIB、ジオスミンは、「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、「利用しやすい水質の確保」に関する水質指標項目に設定されている。これらの項目は水道水の快適性の視点で指標項目として選定されており、評価レベル（案）は下表のとおりである。

表18-4 「2-MIB、ジオスミン」の評価レベル

ランク	説明	評価レベル (ng/L)	
		2-MIB	ジオスミン
A	より利用しやすい	5以下	10以下
B	利用しやすい	20以下	20以下
C	利用するためには高度な処理が必要	20を超えるもの	20を超えるもの

上記の評価レベルの設定は、以下の考え方によるものである。

##### A（より利用しやすい）ランクの設定

2-MIBとジオスミンについては、臭いと関連があることが言われている。「眞柄泰基監修、水道水質辞典、H14.4」によると、2-MIBは、水中にごく微量含まれていても感知され、閾値は5ng/Lと言われている。ジオスミンは、かび臭を呈し、水中にごく微量が含まれていても感知され、閾値は10ng/Lと言われている。

上記より、Aランクの評価レベルは、感知されないと言われている閾値から、2-MIB 5ng/L以下、ジオスミン10ng/L以下と設定されている。

##### B（利用しやすい）ランクの設定

1992年（平成4年）の水道水質基準の設定では、快適水質項目の目標値として処理方式との関係で以下のように設定されている。

- ・粉末活性炭処理 20ng/L以下
- ・粒状活性炭等恒久施設 10ng/L以下

目標値はほとんどの人が臭気を感じないレベルとして設定されたことを考慮し、B（利用しやすい）ランクでは、粉末活性炭処理の目標値20ng/L以下を評価レベルとして設定されている。

##### C（利用するためには高度な処理が必要）ランクの設定

20ng/Lを超える場合は、活性炭処理を含め高度な処理を行わなければ利用できないランクとして設定されている。

## 参考文献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，金原出版，2005.
- 2) 日本水道協会：上水試験方法 解説編，2001.
- 3) 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（案），2005.
- 4) 日本水道協会：上水試験方法，2001.

## 19. 悪臭物質

### 19.1 概要

#### 19.1.1 悪臭防止法と対象悪臭物質

悪臭は、大気汚染や水質汚濁などとともに典型7公害の一つとして、悪臭防止法によって規制されている。悪臭防止法は、不快なにおいの原因となり生活環境を損なうおそれのある物質を「悪臭物質」として政令で指定している。すなわち、都道府県（政令指定都市）が指定する規制地域内の「工場その他事業所」における事業活動に伴って発生する悪臭物質の排出を規制することにより、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としている。悪臭防止法第四条<sup>1)</sup>では、悪臭物質に関する規制基準は以下の3種類に分けられている。

- ① 事業場の敷地の境界線の地表における特定悪臭物質濃度の規制基準（1号規制（気体濃度の規制））
- ② 事業場の煙突その他の気体排出施設から排出される特定悪臭物質濃度の排出口における規制基準（2号規制（気体濃度の規制））
- ③ 事業場から排出される排水の敷地外における規制基準（3号規制（排水濃度の規制））

1号規制における規制基準項目は、昭和47年5月に悪臭防止法が施行されて以来順次追加がなされ、現在までにアンモニア、メチルメルカプタン等の22物質（19.5その他参照）が定められている。2号規制においては、1号規制の物質のうち、アンモニア、硫化水素等13物質が定められている。3号規制基準については、悪臭物質の排水から大気への放散が排水のpH、溶存成分、水温等に大きく影響されることや、排出路の構造、排水の流速により複雑に変化することから、これまで定められていなかった。しかし、法施行以来20年以上経過し、悪臭に対する公害苦情も初期の畜産農業によるものから、工場排水やビルピット排水（ビルの地下に大型の貯溜槽を設けビル全体の排水を一時溜めておき、ポンプアップして下水道に流すもの）に伴うもの等が多くなり、排水中の悪臭物質に係る規制基準を定める必要性が増してきた。

そこで、平成6年4月悪臭防止法施行規則の一部が改正され、排水中におけるメチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル及び二硫化メチルの4物質の濃度について規制基準が設けられた。

#### 19.1.2 対象悪臭物質の概要

排水中の悪臭4物質は、いずれも含硫化合物で、その主な性状は次に示すとおりである<sup>2)</sup>。

- ・メチルメルカプタン（ $\text{CH}_3\text{SH}$ ）は、沸点6℃で腐った玉ねぎのような悪臭を持つ無色の気体である。
- ・硫化水素 $\text{H}_2\text{S}$ は沸点-60.4℃で腐った卵のような臭いを持つ有毒の気体である。

- ・ 硫化メチル ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>Sは沸点37.5℃で腐ったキャベツのような不快臭を持つ水に不溶の液体である。
- ・ 二硫化メチル $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ は沸点116～118℃で腐ったキャベツのような不快臭を持つ液体である。

4 物質の主要な発生源としては、クラフトパルプ製造業、魚腸骨処理場、ごみ処理場、し尿処理場、下水処理場等があげられる。

排水中の上記悪臭4物質の測定は、事業場排水に適用されるものであるが、悪臭防止法<sup>1)</sup>第三章（悪臭防止対策の推進）第16条で「下水溝、河川、池沼、港湾その他の汚水が流入する水路または場所を管理する者は、その管理する水路又は場所を適切に管理しなければならない」と定められており、管理者の責務を規定している。

河川環境に対して現在この基準が適用されているわけではないが、有機汚濁の進んだ底泥からの悪臭の発生<sup>3)</sup>が考えられ、汚濁の進んだ河川が流入する遊水池、調節池の維持管理や、外郭放水路等の汚濁の進んだ河川が流入する地下河川の維持管理等に測定が必要になってくると考えられる。

また、「今後の河川水質管理の指標について（案）」<sup>4)</sup>（国土交通省河川局河川環境課平成17年3月）において「人と河川の豊かなふれあいの確保」に関する項目として「水の臭い」が設定されている。この水の臭いはこれら悪臭物質による臭いも含んだ指標の位置づけである。

## 19.2 基準等

悪臭物質に関する基準等を表19-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表19-1 悪臭物質に関する基準

基準名	項目	基準値等	試験方法	省庁令等
悪臭防止法に基づく悪臭物質の規制基準 工場その他の事業場から排出される排出水に含まれる特定悪臭物質の当該事業場の敷地外における規制基準	メチルメルカプタン	排水量	ヘッドスペーススクロマトグラフ (FPD) 法	昭和47.5.30総理府令第39号 悪臭防止法施行規則
		0.001m <sup>3</sup> /s以下		
		0.032～		
		0.16mg/L		
		排水量0.001		
		～0.1m <sup>3</sup> /s以下		
	硫化水素	0.0068～		
		0.034mg/L		
		排水量		
		0.1m <sup>3</sup> /s～		
		0.0014～		
		0.0071mg/L		
	硫化メチル	排水量		
		0.001m <sup>3</sup> /s以下		
		0.112～		
		1.12mg/L		
		排水量0.001		
		～0.1m <sup>3</sup> /s以下		
	二硫化メチル	0.024～		
		0.24mg/L		
		排水量		
		0.1m <sup>3</sup> /s～		
		0.0052～		
		0.052mg/L		
メチルメルカプタン	排水量			
	0.001m <sup>3</sup> /s以下			
	0.32～			
	6.4mg/L			
	排水量0.001			
	～0.1m <sup>3</sup> /s以下			
	0.069～			
	1.38mg/L			
	排水量			
	0.1m <sup>3</sup> /s～			
	0.014～			
	0.28mg/L			
排水量				
0.001m <sup>3</sup> /s以下				
0.567～				
6.3mg/L				
排水量0.001				
～0.1m <sup>3</sup> /s以下				
0.126～				
1.4mg/L				
排水量				
0.1m <sup>3</sup> /s～				
0.0261～				
0.29mg/L				

●排出水中における特定悪臭物質の濃度に係わる規制基準の算出方法<sup>5)</sup>

悪臭物質の種類ごとに、次式による排出水中の濃度を算出する方法によって基準値を算定した。

$$\text{排出水中の濃度 (mg/L)} = \text{排水量別の係数 (表19-2)} \times \text{第1号の規制基準値 (表19-6)}$$

表19-2 排水量別の係数

排水量 (m <sup>3</sup> /s)	0.001m <sup>3</sup> /s以下	0.001～0.1m <sup>3</sup> /s	0.1m <sup>3</sup> /s以上
メチルメルカプタン	16	3.4	0.71
硫化水素	5.6	1.2	0.26
硫化メチル	32	6.9	1.4
二硫化メチル	63	14	2.9

排水量 (m<sup>3</sup>/s) : 事業場の敷地外に排出される排水量

「今後の河川水質管理の指標について (案)」<sup>4)</sup> (国土交通省河川局河川環境課 平成17年3月) では「人と豊かなふれあいの確保」に関する項目として「水の臭い」が設定されており、上記の悪臭物質を含めた包括的な水質指標と考えることができる。

### 19.3 試験方法

悪臭物質の試験法を表19-3に示す。

表19-3 悪臭物質の試験方法一覧

	試験方法の名称	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法 1	ヘッドスペースガスクロマトグラフ (FPD)法	硫化物 4 メチルメルカプタン 2 硫化メチル 10 二硫化メチル 20	-	100	昭和47.5.30環境庁告示9号

分析方法は「悪臭物質の測定方法」(昭和47年5月環境庁告示第9号)に、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法(炎光光度検出器付(FPD))が定められている。また、ガスクロマトグラフ-質量分析計を用いる方法も検討されているが、公定法としての扱いには至っていない。

したがって、ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法(炎光光度検出器付(FPD))を試験法1とする。

## 19.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 19.4.1 試験法の概要

#### 19.4.1.1 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ (FPD) 法

本法は、検水中のメチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル、二硫化メチルをヘッドスペース法により一定温度で気液平衡状態にした後、気相の一定量をガスクロマトグラフに注入して測定し、検水中の濃度を求める方法である。検出器としては硫黄に対して選択性の高い炎光光度検出器 (FPD) を用いる。

### 19.4.2 試験方法の選定の考え方

悪臭物質の試験方法は、環境庁告示で定められているので、上記の試験方法で試験を行う。

### 19.4.3 試験上の注意事項等

- ・ 試料はテフロンパッキン付きの栓の出来るガラス瓶、または共栓ガラス瓶に採取し、直ちに0～5℃の暗所に保管する。
- ・ 被検成分は揮散しやすいので、試料採取後、可及的速やかに分析を行うこと。
- ・ 測定精度を確保するためには、測定終了後まで試料のpHが3.0～4.0の範囲となるように調整することが重要である。

## 19.5 その他

### 19.5.1 悪臭防止法の規制悪臭物質の種類

概要で示したように、悪臭防止法第四条では悪臭物質に関する規制基準は、表19-4に示す3種類に分けられている。

表19-4 悪臭防止法における規制悪臭物質の分類<sup>1)</sup>

規制の種類		悪臭防止法 第四条に示されている規制基準の定義
第四条 第一項 第一号	敷地境界線の特定悪臭物質濃度の規制(1号規制)	事業場における事業活動に伴って発生する特定悪臭物質を含む気体で、当該事業場から排出されるものの当該事業場の敷地の境界線の地表における規制基準
第四条 第一項 第二号	気体排出施設の排出口の特定悪臭物質濃度の規制(2号規制)	事業場における事業活動に伴って発生する特定悪臭物質を含む気体で、当該事業場の煙突その他の気体排出施設から排出されるものの当該施設の排出口における規制基準
第四条 第一項 第三号	当該事業場からの排水中の特定悪臭物質濃度の規制(3号規制)	事業場における事業活動に伴って発生する特定悪臭物質を含む水で当該事業場から排出されるものの当該事業場の敷地外における規制基準

悪臭の規制基準は、1号規制基準においてその濃度範囲が示されており、各都道府県及び政令指定都市が当該地域とそれぞれの基準を定めている。2号規制基準濃度（煙突等の気体排出口）及び本資料で対象とする3号規制基準濃度（排水）は、1号規制基準をもとに算出することとされている。

表19-5にそれぞれの規制項目、表19-6に1号規制基準の濃度範囲を示す。

表19-5 悪臭物質一覧表

1号規制 基準項目	2号規制 基準項目	3号規制 基準項目
アンモニア	○	
メチルメルカプタン		○
硫化水素	○	○
硫化メチル		○
二硫化メチル		○
トリメチルアミン	○	
アセトアルデヒド		
プロピオンアルデヒド	○	
ノルマルブチルアルデヒド	○	
イソブチルアルデヒド	○	
ノルマルバレールアルデヒド	○	
イソバレールアルデヒド	○	
イソブタノール	○	
酢酸エチル	○	
メチルイソブチルケトン	○	
トルエン	○	
スチレン		
キシレン	○	
プロピオン酸		
ノルマル酪酸		
ノルマル吉草酸		
イソ吉草酸		
22項目	13項目	4項目

表19-6 悪臭物質（1号規制）の規制基準

項目	規制基準(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
ノルマルバレールアルデヒド	0.009～0.05
イソバレールアルデヒド	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

(～は以上、以下を示す)

悪臭防止法施行規制 昭和47年5月30日総理府令第39号  
(平成19年12月13日環境省令第33号改正)

### 19.5.2 底泥からの臭気発生機構について

汚濁の進んだ調節地等の底泥からの臭気発生機構の例を図19-1に示す。

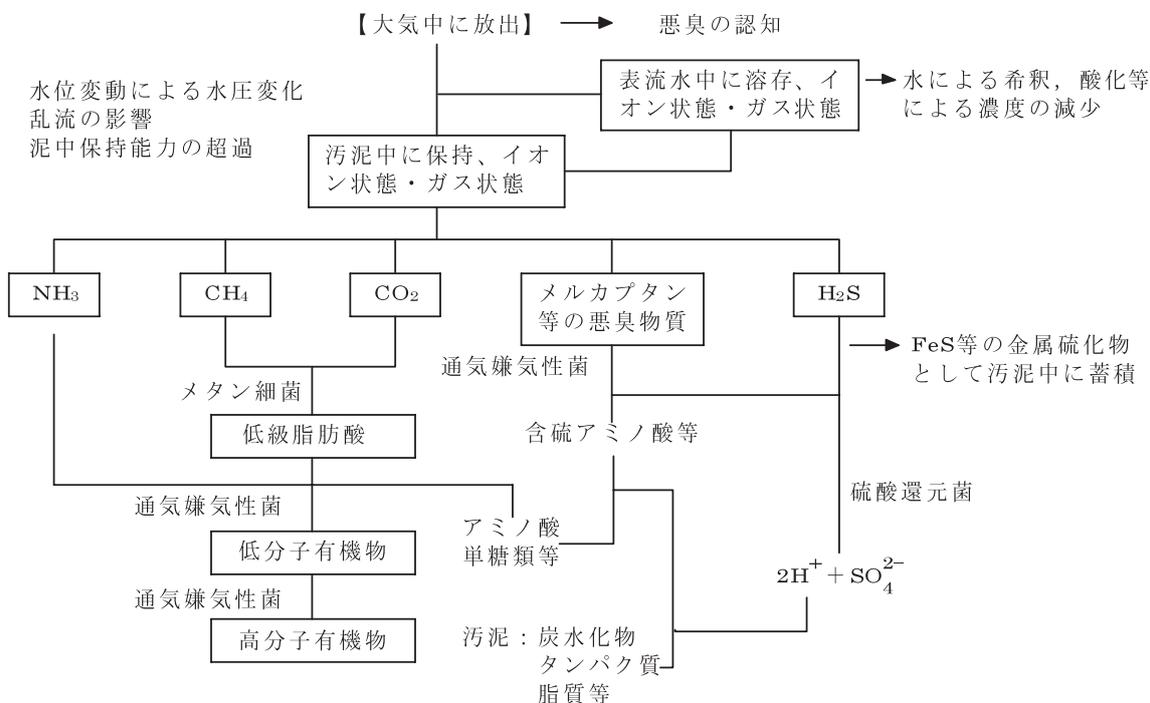


図19-1 汚泥中における悪臭ガス発生機構<sup>2)</sup>

炭水化物、タンパク質といった高分子有機化合物がかなり還元的条件（ROP -200～-400mV）において微生物の活動により単糖類やアミノ酸に変化し、さらにアンモニア、メタン、二酸化炭素といったガスに分解される。

また、硫黄を含む有機物は、含硫アミノ酸等になり、メルカプタン等の悪臭物質を発生する。これらはいったん汚泥中に保持され、次いで水中や大気中に放出される。

## 参考文献

- 1) 環境省：悪臭防止法（S46. 6. 1 法律第91号）.
- 2) 悪臭法令研究会編：ハンドブック悪臭防止法，ぎょうせい，1993.
- 3) 名古屋市土木局：若宮大通調節地水理水質実験調査，1993.
- 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（案），2005.
- 5) 環境省：悪臭防止法施行規則（S47. 5. 30年総理府令第39号）.

## 20. フタル酸ジエチルヘキシル

### 20.1 概要

フタル酸ジエチルヘキシル (Diethyl hexyl phthalate (DEHP)) はフタル酸エステル (Phthalic acid ester : PAE) の一種であり、合成樹脂を軟らかくするための可塑剤として使用され、日本における全可塑剤の半分以上の生産量を占める代表的な可塑剤である (フタル酸エステル、可塑剤については20.5その他参照)。塩化ビニル、アクリル樹脂、合成ゴムなどの可塑剤として広く使用される他、被覆加工用、電気絶縁用等としても使用されている<sup>1)</sup>。

分子式： $C_6H_4 (COOC_8H_{17})_2$

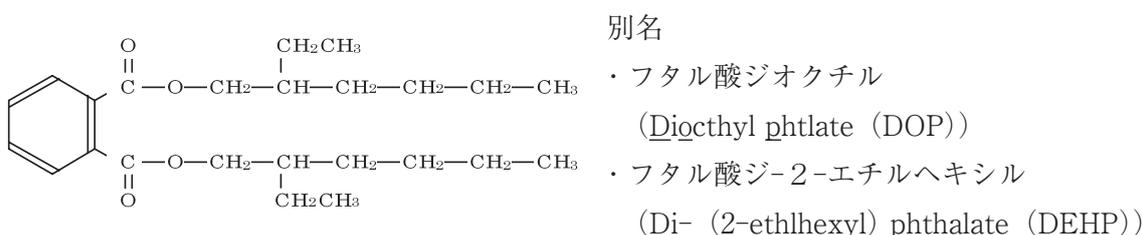


図20-1 フタル酸ジエチルヘキシルの構造式<sup>1)</sup>

フタル酸ジエチルヘキシルは無色油状の液体で、比重0.98、融点 $-46^{\circ}C$ 、沸点 $231^{\circ}C$ の物質であり、水に溶けにくく (水溶解度 $0.01g/100g$ )、有機溶媒に溶けやすい物質である<sup>1)</sup>。

低揮発性で経皮吸収もないため、産業現場における毒物としては極めて安全な部類に属するが、ベトナム戦争で輸血を受けた兵士が肺ショックを起こした原因として、塩化ビニル製の血液バッグから溶出したフタル酸エステルが疑われたのがきっかけとなって、塩化ビニルの広範な利用に伴う環境汚染が問題として取り上げられるようになった。体内に摂取されると速やかに吸収されるが、5～7日のうちに80%が糞尿中に排泄され、生物体内への蓄積性は比較的低いと考えられている。しかし、動物実験では大量投与による肝・腎の変性や繁殖能力の低下が見られ、催奇形性、変異原性も報告されている。また、毒性はフタル酸ジエチルヘキシルよりもその代謝中間産物であるモノエステル (フタル酸モノエチルヘキシル) の方が強いことが認められている。

人間が飲料水、食品、空気を通じて摂取し得る量を考慮すると、通常の使用では安全な物質と考えられるが、大気や排水を通じてあらゆる水の中に入っているといわれ、食物連鎖を通じた影響も考えられるので、十分な監視が必要とされている。また最近、いわゆる環境ホルモンのひとつとしても注目されている。

国土交通省が実施した一級河川の環境ホルモン実態調査では、平成10年度では全国31水系から最高 $9.4 \mu g/L$ が検出されたのに対し、平成11年度は全国39水系から最高 $2.4 \mu g/L$ が検出されており、検出地点、検出濃度ともに低下していた。

フタル酸ジエチルヘキシルは1993年3月に水質汚濁に係わる環境基準の一部改正によ

り、要監視項目（指針値0.06mg/L以下）が設定されている。また、水道法に基づく水質基準の水質管理目標設定項目（案）（目標値0.1mg/L以下）に設定されている。

## 20.2 基準等

フタル酸ジエチルヘキシルに関する基準等を表20-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表20-1 フタル酸ジエチルヘキシルに関する基準

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 要監視項目	0.06mg/L以下	ガスクロマトグラフ質量分析法、ガスクロマトグラフ法(ECD)	平成11.2.23環水企第58号・環水管第49号
水道法に基づく水質基準 水質管理目標設定項目(案)	0.1mg/L以下	溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法	平成15.10.10健発1010001号

## 20.3 試験方法

フタル酸ジエチルヘキシルの試験法を表20-2に示す。

表20-2 フタル酸ジエチルヘキシルの試験方法一覧

	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	ガスクロマトグラフ質量分析法	0.005~0.025	~20	40	平成5.4.28環水規第121号付表の第1
試験法2	ガスクロマトグラフ法	0.005~0.05	~20	40	平成5.4.28環水規第121号付表の第2

分析方法にはガスクロマトグラフ質量分析法、ガスクロマトグラフ（ECD）法があるが、妨害物の影響を受けにくいガスクロマトグラフ質量分析法を試験法1に、装置の普及度からガスクロマトグラフ（ECD）法を試験法2とする。

## 20.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 20.4.1 試験方法の概要

#### 20.4.1.1 ガスクロマトグラフ質量分析法（環水規第121号付表第3の第1 GC-MS）

本法は、検水に塩化ナトリウムを加えた後、ヘキサンで抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析法で測定し、フタル酸ジエチルヘキシルの濃度を求める方法である。

#### 20.4.1.2 ガスクロマトグラフ法（環水規第121号付表3の第2 GC（ECD））

本法は、検水に塩化ナトリウムを加えた後、ヘキサンで抽出し、ガスクロマトグラフ法（ECD検出器）で測定し、フタル酸ジエチルヘキシルの濃度を求める方法である。

## 20.4.2 試験方法の選定の考え方

両試験方法とも分析精度は同等であるため何れの試験法でもよいが、試料に妨害物質が多い場合はガスクロマトグラフ質量分析法（試験法1）の方が妨害物質の影響を受けにくいので適している。

## 20.4.3 試験上の注意事項等

- ・ 試料は密閉性の高いガラス容器を用い、試料採取後はできるだけ光を遮断し、4℃で保存する。
- ・ プラスチックの器材に触れないよう注意する。
- ・ 加水分解を受けやすく、PCBほど安定ではないので、試料採取後速やかに分析に着手する。
- ・ 測定の際に、実験室の雰囲気や試薬等の純度により分析精度が落ちるため、厳密な実験室の管理が必要とされる。

## 20.5 その他

### 20.5.1 フタル酸エステル、可塑剤について<sup>1)</sup>

#### 20.5.1.1 フタル酸 (Phthalic acid)

フタル酸は化学式 $C_8H_6O_4$ 、分子量166.13の物質である。

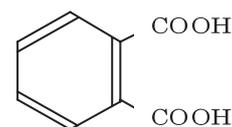
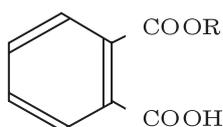


図20-2 フタル酸の構造式

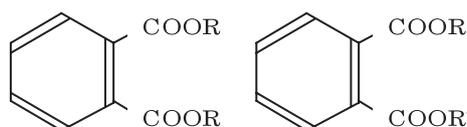
#### 20.5.1.2 フタル酸エステル

エステルは有機酸がアルコール脱水縮合してできた化合物である。

フタル酸エステルはフタル酸とアルコールが反応して生成された化合物であり、モノエステルとジエステルがあり、数十種類のもが存在する。



フタル酸モノエステル



フタル酸ジエステル

フタル酸ジエチルヘキシルはフタル酸ジエステルの一種である。

#### 20.5.1.3 可塑剤

可塑剤は、粘土を軟らかくするために加える水のような働きを持つものである。フタル酸ジエチルヘキシルは、プラスチック製品や接着剤等をつくる時に、可塑剤として合成樹脂などに添加される。生産量は日本における全可塑剤の半分以上を占めている。

## 20.5.2 フタル酸ジエチルヘキシルの排出と環境中での働き<sup>1)</sup>

### 20.5.2.1 排出

2002年度のPRTRデータによれば、約510トンが環境中へ排出されたと見積もられている。全てプラスチック製品製造業などの事業所から排出されたもので、そのほとんどが空气中へ排出されている。埋立地の浸出水からもフタル酸ジエチルヘキシルが検出されている。これは埋め立てられたプラスチックから溶け出したものなどと考えられている。

### 20.5.2.2 環境中での働き

空气中に排出されたフタル酸ジエチルヘキシルは降雨などで水系や土壤に移動すると考えられる。土壤や水中の微生物による分解は良好とされている。

## 20.5.3 健康影響及び生態影響<sup>1)</sup>

### 20.5.3.1 健康影響

#### (1) 毒性

ラットに5 mg/kg/dayのフタル酸ジエチルヘキシルを1週間にわたって餌に混ぜて取り込ませた実験では、肝臓の細胞にある解毒酵素の活性が認められている。水質要監視項目の指針値はこのラットの実験に基づいて耐容一日摂取量 (TDI) を0.025 mg/kg/dayと算出し、設定されている。

また、雌雄のマウスに144mg/kg/dayのフタル酸ジエチルヘキシルを含む餌を与えて交配実験をしたところ、出産回数、出産生児数、生児出産率の低下が認められている。ラットに37.6mg/kg/dayのフタル酸ジエチルヘキシルを13週間にわたって餌に混ぜて取り込ませた実験では、雄のラットに精巣細胞への影響が認められている。水道水質管理目標値は、これらの生殖発生や精巣への影響に基づいて耐容一日摂取量 (TDI) を0.04~0.14mg/kg/dayと算出して、設定されている。

発ガン性については、国際ガン研究機関 (IARC) では2000年に、それまで2B (人に対して発ガン性があるかもしれない) の評価を、3 (人に対する発ガン性については分類できない) に変更している。

#### (3) 体内への吸収

人がフタル酸ジエチルヘキシルを体内に取り込む可能性があるのは、主として食事によると考えられる。可塑剤として使用されたフタル酸ジエチルヘキシルが樹脂から溶出する可能性があり、食品などに付着することによる。体内に取り込まれた後、すい臓から分泌された酵素によって分解され代謝物を生成するが、その代謝経路は動物種によって異なる。人では、代謝物は尿に含まれて排泄されると考えられる。

### (3) 影響

フタル酸ジエチルヘキシルは空気中、水中などから検出されているが、室内空気濃度の指針値、水質要監視項目指針値を超える濃度は検出されていない。現在の環境中の濃度では人の健康への影響はないと考えられる。飲料水からも、水道水質管理目標値（0.1mg/L以下）を超える濃度は検出されていない。

#### 20.5.3.2 生態影響

環境省による化学物質の環境リスク評価では、水生生物におけるPNEC（予測無影響濃度）を0.00077mg/Lとしている。これを超える濃度が検出されており、環境省では生態影響について詳細なリスク評価が必要な物質の候補としている。

#### 20.5.4 基準の設定方法

##### 20.5.4.1 水質環境基準（要監視項目）<sup>2)</sup>

フタル酸ジエチルヘキシルは水質環境基準の要監視項目（指針値0.06mg/L以下）とされている。

Morton (1979) のラットへのフタル酸ジエチルヘキシルの給餌試験結果では、NOAEL（副作用非発現量, Non observed adverse effect level）2.5mg/kg/日であり、この値に不確実係数100を適用し、TDI（耐容一日摂取量）は0.025mg/kg/日とされた。このTDI値をもとに、水の寄与率10%、体重50kg、飲用水量 2 L/日として、指針値0.06 mg/Lと設定された。

指針値：0.025mg/kg/日×50kg×0.1÷2L=0.0625mg/L

##### 20.5.4.2 水道水の水質基準（水質管理目標設定項目）<sup>3)</sup>

フタル酸ジエチルヘキシルは、水道水の水質基準の水質管理目標設定項目（目標値0.1 mg/L以下）とされている。

Lambら (1987) のマウスに対する生殖毒性試験結果から、NOAEL14mg/kg/日、Poon etc. (1997) のラットに対する精巣の病理学的変化からNOAEL3.7mg/kg/日と求められ、これらの値に不確実係数100を適用して、TDIは0.04～0.14mg/kg/日とされた。このTDIの最小値0.04をもとに、水の寄与率10%、体重50kg、飲用水量 2 L/日として、目標値を0.1mg/Lと設定された。

目標値：0.04mg/kg/日×50kg×0.1÷2L=0.1mg/L

##### 20.5.4.3 水産用水基準<sup>5)</sup>

###### (1) 淡水域

淡水生物に対するフタル酸ジエチルヘキシルの影響に関する知見は下記のとおりであった。

生 物 種	エトポイント	曝露期間	毒 性 値
<i>Selenastrum Capricornatum</i> (藻類)	NOEC(現存量)	3日間	30mg/L
オオミジンコ	LOEC(繁殖)	21日間	0.16mg/L
オオミジンコ	LOEC(斃死)	21日間	0.077mg/L
メダカ	LC50	4日間	74.8mg/L

オオミジンコの繁殖に影響の出はじめる濃度は0.003mg/L、ニジマスの卵黄嚢仔魚の死亡率は0.014mg/L以上で対照と有意差がみられたが、稚魚では0.5mg/L、90日間曝露でふ化率、生残率、成長に有意差がなかった。河川水中での半減期は約1ヶ月であるが、生体内での分解は速く、経口濃縮は認められなかった。

## (2) 水産用水基準

淡水域での水産用水基準は、ニジマスの卵黄嚢仔魚の斃死の閾値0.014mg/Lに適用係数0.1を乗じて0.001mg/Lとされている。

## 参考文献

- 1) 環境省：リスクコミュニケーションのための化学物質ファクトシート，2006.  
<http://www.env.go.jp/chemi/communication/factosheet/data/1-272.html>
- 2) 環境省：水質汚濁に係わる人の健康の保護に関する環境基準の測定方法及び要監視項目の測定方法について（H5. 4. 28環水規121号）.
- 3) 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>
- 4) 厚生労働省厚生科学審議会「水質基準の見直しにおける検討概要フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）」.  
<http://www.mhlw.go.jp/topica/bukyoku/kenkou/suido/kijun/konkyo0303.html>
- 5) (社)日本水産資源保護協会：水産用水基準（2005年版），2006.

## 21. 油分（n-ヘキサン抽出物）

### 21.1 概要

一般に油分と称されるものは、軽油のような低沸点成分から、重油やタールのような高沸点成分にわたる炭化水素及びその誘導体であり、その環境中の存在状態も浮上油、分散油、乳化油、吸着状態等様々である<sup>1)</sup>。

油分は、動植物油脂類と鉱油類に大別されるが、個々についてみると、組成や性状がそれぞれに異なっている<sup>2)</sup>。

油分は直接及び間接的に魚介類の死を引き起こすとともに、魚介類に着臭し、その商品価値を失わせる。

### 21.2 基準等

油分に関する基準を表21-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表21-1 油分に関する基準等

基準名	基準値	測定方法	法令等
生活環境の保全に関する環境基準	検出されないこと*	環告59号付表10 抽出分離重量法	昭和46.12.28環境庁告示第59号
水質汚濁防止法に基づく排水基準	動植物油脂類 30 mg/L以下 鉱油類 5 mg/L以下	環告64号付表4 抽出・重量法	昭和46.6.21総理府令第35号

\*海域に適用

### 21.3 試験方法

油分の試験法を表21-2に示す。

表21-2 油分の試験方法

	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	捕集濃縮抽出-重量法	0.5~50	10~20	4000	昭和46.12.28環境庁告示第59号付表10
試験法2	直接抽出-重量法	5~500	10~20	1000	昭和49.9.30環境庁告示第64号付表4 JIS K 0102 <sup>-1998</sup> 24.2

油分の測定方法には、①ヘキサンに抽出・乾燥し、残留物の重量を測定して濃度を求めるヘキサン抽出物質測定法、②塩化鉄等の捕集剤を加えて油分を凝集沈殿させ、ヘキサンに抽出・乾燥し、残留物の重量を測定して濃度を求める捕集濃縮-ヘキサン抽出物質測定法、③四塩化炭素に抽出し、抽出液の赤外線吸収を測定して濃度を求める四塩化炭素抽出物質測定法や④ガスクロマトグラフ法などがある。

しかし、③四塩化炭素抽出物質測定法は四塩化炭素が「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」の規定に基づく法律により、1996年1月1日からその生産及び消費が禁止されおり、また、④ガスクロマトグラフ法は、日常の分析方法としては繁雑すぎるため、現在ではあまり用いられていない。

## 21.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 21.4.1 試験方法の概要

#### 21.4.1.1 捕集濃縮抽出-重量法

検水に捕集剤を加えて抽出物質を沈殿させた後、水層を捨て、沈殿層を塩酸で溶解させる。次いでヘキサンで抽出し、80℃でヘキサンを揮散させ、残留物の重量をはかり、n-ヘキサン抽出物質の濃度を求める。

#### 21.4.1.2 直接抽出-重量法

検水に塩酸（1+1）を加えてpH4以下にし、ヘキサンを加えて抽出・分離した後、ヘキサンを揮散させて乾燥、放冷して残留物の重量をはかり、n-ヘキサン抽出物質の濃度を求める。

### 21.4.2 試験方法の選定の考え方

試験方法は調査目的とその必要とされている濃度から選定する。生活環境の保全に係る環境基準を測定する場合は、定められた公定法による必要がある。

以上のことから、一般の河川水では、①捕集濃縮抽出-重量法を用いる。高濃度の場合は、②直接抽出-質量法を用いる。

ヘキサンに抽出される物質は、植物油、動物油、鉱物油、グリース、炭化水素誘導体、脂肪酸及びその誘導体、芳香族化合物等の酸、アルコール、エーテル、エステル、アミン、ニトロ化合物、フェノール類、ハロゲン化炭化水素、農薬、塗料、界面活性剤等の多岐にわたり、コロイド状硫黄も抽出される。

いずれの方法も乾燥時の温度が80±5℃であるため、80℃付近で揮散する比較的低沸点の油分は測定されない。A重油で20～70%程度が揮散するとの報告がある<sup>1、5、6</sup>。

また、動植物油脂類と鉱油類を区別する必要がある場合は、他の適当な測定方法によらなければならない。

### 21.4.3 試験上の注意事項等

#### 21.4.3.1 試料の採取及び保存

試料は広口ガラス瓶に採取する。この場合、試料容器を試料では洗ってはならない。また試料容器の容量の20～30%以上が空間として残るようにする。試験には全量（試料は、他の容器に移し替えたり一部を採取してはならない。）を用いる。

試料を保存したり運搬する必要がある場合には、指示薬としてメチルオレンジ溶液（1g/L）数滴を加え、溶液の色が赤くなるまで塩酸（1+1）を加えて密栓する。

## 21.5 その他

油分の規制が厳しくなった背景には、油臭魚の問題がある。このため、環境基準では、海域のA及びB類型について、n-ヘキサン抽出物質として「検出されないこと」（検出下限値0.5mg/L）が目標として定められ、排水基準では、鉱油類を5 mg/L、動植物油脂類は30mg/L以下と規定している<sup>3)</sup>。鉱油類の厳しい基準は、魚介類に対する着臭限界濃度が低いためである。石油製品の水中着臭限界濃度を表21-3に示す。

表21-3 石油製品の水中着臭限界濃度

製品	着臭限界濃度 (mL/L)	製品	着臭限界濃度 (mL/L)
粗製石油	0.1~0.5	燃焼油	0.22
清製石油	1~2	加熱油	0.3~0.6
脱臭ケロシン	0.082	ディーゼル油	0.0005
市販ガソリン	0.005	潤滑油	25
ペトロール	0.00005	潤滑油	0.5
燃料油	0.5	エンジンオイル	1

また、水産用水基準（社団法人 日本水産資源保護協会）は「検出されないこと」となっているが、油の種類によって、その影響の程度に差異があると考えられる<sup>4)</sup>。

油分の測定において、最も問題となるのは、その測定方法が異なると、得られる値が異なったり、相関性のない場合が多いことである。これは、油分が一定の化学的な組成を持った物質ではなく、油分という概念的な特性を持った物質の総称に近いものであり、油分のどの化学的、物理的特性を利用して油分の定量分析を行ったかによって生ずる差であろう<sup>3)</sup>。このため、油分の定義自身も分析法との関連で違ってくる。水質汚濁防止法が定める油分分析法は、ヘキサン可溶性物質としての油分であるが、この方法では一般に油分と考えられないものでも、ヘキサンに可溶であれば油分とみられる反面、低沸点炭化水素は、加熱乾燥中の揮発減量により、結果的に油分とみなされない等、問題点が多い<sup>1)</sup>。排水基準では動植物油脂類と鉱油類とが区別され、その規制値も異なっていること、油分の種別によって魚介類の水中着臭濃度が異なっていること等から、全油分を測定するのみでは油分の本質的な問題の解決とはならない。したがって、油分の定量については、混在する個々の油分について、それぞれの特性に適した方法に従って得られた値の和とすることが本来の姿であると思われるが、混在する状態の複雑さ、予測しがたい妨害物質、あるいは分析の操作性や所要時間等から、全油分を一括して測定することも適正な測定方法の定まらない現段階ではやむを得ないことと思われる<sup>2)</sup>。

## 参考文献

- 1) 山本宏司・松下千明・石谷寿・久下芳生：水処理技術， 15, 11, 37, 1974.
- 2) 松下和夫・佐藤正光：用水と廃水， 19, 11, 31, 1977.
- 3) 多根異文男：計測技術， 12, 74, 1977.
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解， 金原出版， 2005.
- 5) 萩原一芳：水処理技術， 13, 8, 27, 1972.
- 6) 近藤五郎：水処理技術， 13, 5, 17, 1972.

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) 昭和46年環境庁告示第59号.
- 2) JIS K 0102 工場排水試験方法， 2008.

## 22. フェノール類

### 22.1 概要

フェノール類とは、フェノール（石炭酸）やその誘導体であるクレゾール等を総称したものであり、ベンゼン及び縮合多環化合物にヒドロキシル基が置換した化合物の他、フェノールのベンゼン環の*o*-、*m*-、*p*-位置に置換基のある化合物も含まれる。水質汚濁防止法でいうフェノール類とは、4-アミノアンチピリンにより呈色するフェノール、クレゾール、ナフトール、カテコール等であるが、これらの化合物の呈色は、一般に置換基が多いほど弱くなり、*p*-置換体では呈色しないものが多い。

フェノールは、主に防腐剤や消毒剤として、また医薬品、農薬、合成繊維、合成樹脂、爆薬、染料等の各種製品の製造原料として利用されている。

フェノール類は自然水中に含まれないが、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及び鉄管内塗装料から、水中にふくまれることがある。

フェノールの毒性としては、タンパク質や細胞原形質を凝固させて死滅させる作用の他、皮膚その他の粘膜から吸収され、中枢神経系に親和力を持ち、刺激を生じるとともに麻痺症を起こす。多量のフェノールを内服した場合には、皮膚粘膜腐食性が強いいため、消化器系粘膜の炎症の他、腹痛、嘔吐、チアノーゼ、血圧低下、過呼吸、痙攣等の急性中毒症状が現れる。吸収されたフェノールは、生体内でグルクロン酸又は硫酸抱合体として排泄される<sup>1)</sup>。クレゾールやクロロフェノールも程度の差はあるもののフェノールとほぼ同じ様な毒性を示すが、トリクロロフェノールは催腫瘍性がある<sup>2)</sup>。

### 22.2 フェノール類

#### 22.2.1 基準等

フェノール類に関する基準を表22-2-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表22-2-1 フェノール類に関する基準

基準名	基準値	測定方法	法令等
水質汚濁防止法に基づく排水基準	5mg/L以下	JIS K0102 28.1 4-アミノアンチピリン吸光度法	昭和46.6.21総理府令第35号
水道法に基づく水質基準	0.005mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表29 固相抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ質量分析法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

#### 22.2.2 試験方法

フェノール類の試験法を表22-2-2に示す。

表22-2-2 フェノール類の試験方法

	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	4-アミノアンチピリン吸光光度法	0.005~0.05	3~10	500	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 28.1.2
試験法 2	ガスクロマトグラフ質量分析法	0.0005~0.05	~20	500	上水試験方法 <sup>-2001</sup> 追補版 10.2
試験法 3	自動分析法 (4-アミノアンチピリン法)	0.002~0.5 <sup>*1</sup>			EPA Method <sup>-1974</sup> 420.2

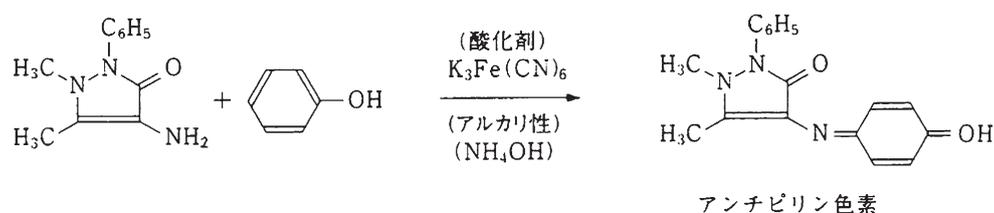
フェノール類の定量方法は、4-アミノアンチピリンによる吸光光度法、ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ質量分析法、紫外吸収スペクトルによる方法などがある。これらの方法のうち、妨害物質の問題も少なく、また広く採用されている4-アミノアンチピリン吸光光度法を試験法1とする。分析操作が簡単で、フェノール類を個別に低濃度まで定量できるガスクロマトグラフ質量分析法を試験法2とし、4-アミノアンチピリン吸光光度法の原理を応用した自動分析装置による方法を試験法3に採用する。

## 22.2.3 試験方法の概要と選定の考え方

### 22.2.3.1 試験方法の概要

#### (1) 4-アミノアンチピリン吸光光度法

本法は、前処理により得られた試験溶液に塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液を加えてpHを約10に調整した後、4-アミノアンチピリン溶液とヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム溶液を加えて、生成する赤い色のアンチピリン色素をクロロホルムで抽出し、抽出液の吸光度を波長460nmで測定して、フェノール類を定量する方法である。この反応は、次のような機構で進行する。



この方法では、フェノールの他、o-、m-位置に置換基のあるフェノール誘導体及び縮合多環化合物にヒドロキシル基が置換したのも4-アミノアンチピリンと反応してアンチピリン色素を生成して定量される。

アンチピリン色素の発色の強さは、置換基の種類、位置、数、反応条件等によって

影響を受ける。一般にp-位置に置換基があるフェノール誘導体は、4-アミノアンチピリンと反応しにくいので、ほとんど発色しない。

## (2) ガスクロマトグラフ質量分析法

本法は、フェノール類を含む検水をpH2以下とし、検水中のフェノール類を固相カラムに吸着させ、酢酸エチルで抽出したものをN、O-ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミドで誘導体化し、ガスクロマトグラフ-質量分析計で測定し、フェノール類の各々の濃度を求める方法である。

## (3) 自動分析法（4-アミノアンチピリン法）

原理は(1)と同じ。

### 22.2.3.2 試験方法の選定の考え方

試験法1の4-アミノアンチピリン吸光光度法は、蒸留操作により妨害物質の影響が除去されるため、すべての河川水に適用できる。フェノール類を個別に定量したい場合や低濃度試料の分析をする場合は、試験法2を用いる。数多くの試料の分析を行う調査では、自動分析装置を利用した試験法3を用いることができる。なお、試験法3でも前処理として蒸留操作が組込まれている。

### 22.2.4 試験上の注意事項等

#### 22.2.4.1 試料の保存

フェノール類はフェノール分解菌によって分解されやすい。

また、酸化性物質、還元性物質、アルカリなどの作用も受けやすいので、試験は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合は、りん酸を加えてpHを約4に調節し、試料1Lにつき硫酸銅（Ⅱ）五水和物1gを加えて振り混ぜ、0～10℃の暗所に保存する。保存した試料はできるだけ早く試験する。

試料は、精製水及びアセトンで洗浄し、乾燥したガラス瓶に静かに採取して、満水にして密栓する。残留塩素が含まれている場合は、残留塩素1mgに対してアスコルビン酸ナトリウム0.01～0.02gを加えて除去する。

#### 22.2.5 その他

河川水を水道原水として用いる場合、「塩素消毒を行い給水すること」が厚生省令に規定されている。このとき、河川水中にごく微量でもフェノール類が混入していると、塩素消毒の際クロロフェノールを生成し、これが異臭味を与える。フェノール自身は、0.1mg/L以下では異臭を感じないが、クロロフェノールは水に0.002mg/L程度含まれ

ていても特有の臭味を与える。水に含まれているフェノール類が微量の場合には遊離塩素によって分解されてしまうが、これにはフェノール類の量に対して10～100倍の遊離塩素量が必要であり、フェノール類は水道水にとって厄介なものである。このため、フェノール類の排水基準は5 mg/L以下、水道水の水質基準は0.005mg/L以下となっている。

## 22.3 フェノール

### 22.3.1 基準等

フェノールに関する基準を表22-3-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表22-3-1 フェノールに関する基準

基準名	水域	類型	指針値	測定方法	法令等
水質汚濁に係る環境基準 (要監視項目)	河川及び湖沼	生物A	0.05mg/L以下	H15 環水企発031105001・ 環水管発031105001 付表1 ガスクロマトグラフ質量分析法	平成15.11.5 環水企発第031105001号 環水管発第031105001号
		生物特A	0.01mg/L以下		
		生物B	0.08mg/L以下		
		生物特B	0.01mg/L以下		
	海域	生物A	2mg/L以下		
		生物特A	0.2mg/L以下		

### 22.3.2 試験方法

フェノールの試験方法を表22-3-2に示す。

表22-3-2 フェノール類の試験方法一覧

	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	溶媒抽出 ガスクロマトグラフ 質量分析法	0.001~0.02		50	H15.11.5 環水企発 031105001・環水管発 031105001 付表1
試験法2	固相抽出 ガスクロマトグラフ 質量分析法	0.001~		50	H15.11.5 環水企発 031105001・環水管発 031105001 付表1 備考

フェノールの定量方法は溶媒抽出及び固相抽出ガスクロマトグラフ質量分析法が採用されている。

### 22.3.3 試験方法の概要と選定の考え方

#### 22.3.3.1 試験方法の概要

##### (1) 溶媒抽出ガスクロマトグラフ質量分析法

本法は、試料にサロゲートを加えジクロロメタンにより抽出する。濃縮後、ガスクロマトグラフ質量分析法により定量する。

##### (2) 固相抽出ガスクロマトグラフ質量分析法

本法は、溶媒抽出に代えて固相抽出を行う。濃縮後、ガスクロマトグラフ質量分析法により定量する。

### 22.3.3.2 試験方法の選定の考え方

フェノールを選択的に、なおかつ微量測定できる試験方法はこのいずれかの方法に限られる。そのため、ジクロロメタン抽出に代えて固相抽出を行い、捕集した対象物質を、メタノール及び酢酸エチルで溶出してもよい。また、臭化ペンタフルオロベンジルを用いて誘導体化を行ってもよい。いずれの場合も、全操作を通じて、良好な回収結果が得られることをあらかじめ確認する。

また固相抽出ガスクロマトグラフ質量分析法は、溶媒を使用しなくて良いが、浮遊物質が多い場合は適さない。

### 22.3.4 試験上の注意事項等

#### 22.3.4.1 試料の保存

試料は試料採取後直ちに行うこと。直ちに行うことができない場合は、試料50mLにサロゲート溶液10 $\mu$ L及び塩化ナトリウム1.5gを加え、塩酸（1+1）でpH約3として硫酸銅（Ⅱ）五水和物50mgを加えて降り混ぜ、0～10℃の暗所に保存し、できるだけ早く試験する。海水等試料に塩化ナトリウムが多く含まれる場合には、塩化ナトリウムは必要ない。

### 22.3.5 その他

フェノールは、水生生物の保全を目的として平成15年11月5日に環境基準（要監視項目）として設定された。その設定根拠は以下の通りである。

「公共用水域におけるフェノールの検出については、公共用水域常時監視結果等多くの調査結果があるものの、公共用水域常時監視においては、水質汚濁防止法に基づく排水基準項目であるフェノール類について測定しており、フェノール単体を対象として設定した目標値との比較を行うことが困難である。また、フェノール単体については、地方公共団体独自で行った調査があり、その調査結果には、コイ・フナ域の目標値以上の値を検出してはいないものの、イワナ・サケマス域の目標値やイワナ・サケマス特別域及びコイ・フナ特別域の目標値以上の値を検出した地点がある。今後、地点周辺の水域の特性等を考慮して調査を行う必要があり、また、フェノール単体での全国的な調査は実施されていないことから、早急に全国的な調査を実施することとし、その結果をもって更なる全国的な環境管理施策の必要性を検討することが妥当であると考えられる。このため、要監視項目として設定するものとする。」とある。なお基準値の詳細については、表22-3-1を参照されたい。

## 参考文献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法 解説編, 2001.
- 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.

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) EPA Method 420. 2, 1974.
- 3) 日本水道協会：上水試験方法, 2001.
- 4) 「水生生物の保全に係る水質環境基準の設定について」に係る中央環境審議会答申について (平成15年9月12日).
- 5) 矢部禎昭：水の常時監視と測定法, 公害対策技術同友会編, 1974.
- 6) 川本和信：第2回オートアナライザー研究会講演集, p.45, 1995.

## 23. 界面活性剤

### 23.1 概 要

界面活性剤は、その構造中に分子の電気双極子モーメントに大きな影響を及ぼす極性基と、ほとんど影響を及ぼさない非極性基が少なくとも一つずつ含まれている。前者は水に溶けるが、油に溶けにくい性質の親水基として働き、後者は油に溶けるが、水に溶けにくい性質の親油基として働く。この性質によって、液体の界面に吸着、配向して界面（表面）張力を低下させる性質を持っている<sup>1)</sup>。

界面活性剤は、表面張力を低下させる性質の他に、浸透性、湿潤性、乳化性、起泡性、分散性、懸濁性等、多くの特異的な性質があり、これらの性質が相互に関連し合い有用な働きをしている。特に、洗浄能力を生かして一般家庭において洗濯用あるいは台所用合成洗剤として広く使用されている他、繊維、製紙、金属、化粧品、医薬品、食品工業、土木建築業等、多くの産業分野で利用されている<sup>2)</sup>。

界面活性剤は、その界面活性を示す部分のイオン性により、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤の4種に分類されるが、実用上は単独で用いられることは少なく、水、有機溶剤、有機添加物、無機塩、アルカリが添加されることが多く、界面活性剤同士の配合も行われている。有機溶剤はアルコール類など水溶性のものが中心で、有機添加物は溶解性向上剤や染料、香料、酵素、金属封鎖剤、水溶性高分子等である。界面活性剤を各イオン性により分類して表23-1-1に示す<sup>1)</sup>。

表23-1-1 界面活性剤のイオン性による分類

	名 称*	名 称*
両 性	<i>N</i> -アルキルアミノ酸(アルキル-β-アラニン) <i>N</i> -アルキルジメチルアミノ酸( <i>N</i> -アルキルベタイン) アルキルジメチルアミノオキシド	陽 イ オン 性
	<i>N</i> -アシルアミノ酢酸塩( <i>N</i> -アシルサルコシナート) アルキルスルホン酸塩(パラフィンスルホン酸塩) アルキルベンゼンスルホン酸 アルケンスルホン酸塩 ヒドロキシアルカンスルホン酸塩( <i>α</i> -オレフィンスルホン酸塩) 脂肪酸塩(セッケン) 硫酸アルキル塩 硫酸アルキルフェニルポリオキシエチレン塩 硫酸アルキルポリオキシエチレン リン酸アルキルポリオキシエチレン	
陰 イ オン 性		非 イ オン 性
		1-(2-アシルアミノエチル)-1-メチル-2-アルキルイミダゾリニウム塩 アルキルトリメチルアンモニウム塩 アルキルピリジニウム塩 アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩(ベンザルコニウム塩) アルキルメチルジポリエトキシアニモニウム塩 ジアルキルジメチルアンモニウム塩 アルキルフェニルポリオキシエチレンエーテル アルキルポリオキシエチレンエーテル 脂肪酸ポリオキシエチレンエステル ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン <i>N</i> -ヒドロキシアエチルアルカンアミド(脂肪酸モノエタノールアミド) <i>N,N</i> -ビス(ヒドロキシアエチル)アルカンアミド(脂肪酸ジエタノールアミド)

\* ( )内は通称。

陰イオン界面活性剤には、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)、アルキルエーテル硫酸エステル塩 (AES)、アルキル硫酸エステル塩 (AS) 等がある。

過去においては側鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩（ABS）に代表されるものであったが、ABSは生分解しにくい欠点から、現在は全く使用されておらず、今日使用されているものの多くは直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩である。

ABSは、経口による毒性や吸収、蓄積、皮膚への影響といった問題の他に、生物学的に安定であることから環境中でも残存し、下水道の普及していない地域の河川における発泡、活性汚泥に対する影響による下水処理場での処理能力の低下、水生生物への影響、水道水、井戸水等への混入、さらには合成洗剤中のリンによる富栄養化といった問題を引き起こした。このため、ABSは生分解度の高いLASに替わり、また、LASよりも更に分解されやすいAOS、AS、AES等の生産量も増加した。更に、閉鎖性水域での富栄養化問題から合成洗剤の無リン化が図られ、昭和62年には粉末合成洗剤の96%が無リンとなり、現在では、一般家庭用洗剤はほぼ100%が無リン製品になっている<sup>2)</sup>。

界面活性剤の水生生物に対する毒性については多くの報告があるが、報告されたこれらの値は相互に大きく異なっている。この原因には、実験条件や界面活性剤の構造の違い等がある。魚への毒性（LC50）を同一の魚種についてみると、界面活性剤の種類によって数倍の差があり、魚へはAOSの毒性がやや強い。界面活性剤の構造も毒性に大きく影響し、親水基や親油基の鎖長が毒性に関係する。LASについての一例では、Cnが大きくなるほど毒性が強くなる。致死濃度には試験水の水質が影響し、硬度が増加するとLASの毒性は増大し、石けんでは低下するが、非イオン界面活性剤には影響しない。また、数mg/Lのタンパク質が共存すると、毒性は低下し、銅イオンや水銀イオンとは相乗作用を示す<sup>3)</sup>。人体への直接的な実験では、精製したABSをヒト6人に100mgずつ2Lの水に希釈して（濃度50mg/L）4ヶ月間服用させ、2人が若干食欲減退を訴えた他は、体重の変化、血液、尿とも正常であった<sup>2)</sup>。陰イオン界面活性剤の毒性の一例を表23-1-2、表23-1-3に示す。

表23-1-2 数種の魚に対する界面活性剤の致死濃度（96h-LC50、mg/L）<sup>3)</sup>

魚 種	LAS	AES	AOS	AE	備 考
ヤマメ	4.4	3.2	0.56	2.2	硬度 28mg/L
ニジマス	4.7	4.4	0.78	2.3	硬度 25mg/L
コイ	4.4	5.6	1.0	1.5	硬度 75mg/L
ボラ	1.3	1.5	0.70	2.9	海水

表23-1-3 水産生物に与えるLASの影響<sup>4)</sup>

生 物 種	時 間	LC <sub>50</sub> (mg/L)	備 考
アユ	96	0.45	地下水
ヒウオ	24	1.58	地下水
成 魚	48	1.17	地下水
成 魚	24	1.28	天野川水
成 魚	24	1.52	安曇川水
ホンモロコ成魚	48	1.29	
ニゴロブナ仔魚	24	5.66	
イケチヨウガイ	120	17.1	
ス ジ エ ビ	72	22.6	
セ タ シ ジ ミ	24	70.6	
セ タ シ ジ ミ	72	7.9	
アユ 受精卵	72	1.40	発眼阻止濃度, 受精直後の曝露
ホンモロコ	72	1.05	ふ化阻止濃度, 受精直後の曝露

河川水中での生分解性は、その化学構造と水温や溶存酸素量等によって大きく異なる。家庭用合成洗剤原料として最も多く使われているLASは、高水温では比較的速やかに分解されるが、低水温では分解されにくい。AES、AOS、ASは、いずれの水温でもLASより分解されやすいが、特にASは水温が低下しても分解されやすい。溶存酸素が少ない条件下では好気条件下と比べて分解されにくく、また、界面活性剤の濃度によっても影響され、濃度が濃くなりすぎると分解されにくくなる。LASの生分解性は、アルキル基の炭素数(Cn)の多い同族体及びスルホフェニル基が端についている異性体ほど優先的に分解され、また、底泥中での生分解は水中と比べて著しく低下する。下水処理場での生分解性については、AOSやAES、ASは100%除去されるが、LASはやや低く84%、ABSは悪く31~39%であった。また、主要11都市の下水処理場におけるメチレンブルー活性物質(MBAS)の除去率は97%であった<sup>3)</sup>。

## 23.2 陰イオン界面活性剤

### 23.2.1 基準等

陰イオン界面活性剤に関する基準は、設定されていない。

### 23.2.2 試験方法

陰イオン界面活性剤の試験法を表23-2-1に示す。

表23-2-1 陰イオン界面活性剤の試験方法

	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	メチレンブルー吸光光度法	0.04~1*1	5~10	~50	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 30.1.1
試験法2	エチルバイオレット吸光光度法	0.005~0.125	5~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 30.1.2
試験法3	溶媒抽出-フレイム原子吸光法	0.06~1.25	2~10	40	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 30.1.3

\*1：50mmセルを用いると0.008~0.2mg/Lが定量できる。

陰イオン界面活性剤の試験方法には、メチレンブルー吸光光度法、エチルバイオレット吸光光度法及び溶媒抽出-フレイム原子吸光法の3種類がある。試験方法としては、比較的低濃度の測定ができ、古くから国内、国外で広く用いられているメチレンブルー吸光光度法を試験法1とした。試料に対する定量下限が低く、試験法1よりも低濃度まで測定可能なエチルバイオレット吸光光度法を試験法2とした。1997年度版では参考法とした溶媒抽出-フレイム原子吸光法を試験法3とした。ただし、メチレンブルー吸光光度法は、河床近くの水や河床の泥を多量に含む水において、イトミミズやミズミミズ等がもつ物質の混入により正の誤差が生じることがある。

### 23.2.3 試験方法の概要と選定の考え方

#### 23.2.3.1 試験方法の概要

##### (1) メチレンブルー吸光光度法

陰イオン界面活性剤を含むメチレンブルー活性物質がメチレンブルーと反応して生ずる青色の錯化合物をクロロホルムで抽出し、その吸光度を測定して陰イオン界面活性剤の濃度を求める方法である。

##### (2) エチルバイオレット吸光光度法

陰イオン界面活性剤がエチルバイオレット【N-[4-{ビス[4-(ジエチルアミノ)フェニル]メチレン}-2,5-シクロヘキサジエン-1-イリデン]-N-エチルエタンアミンイウムクロリド】と反応して生じるイオン対をトルエンに抽出して、その吸光度を測定し、陰イオン界面活性剤の濃度を求める方法である。

### (3) 溶媒抽出-フレイム原子吸光法

陰イオン界面活性剤を、カリウムを取り込んだジベンゾ-18-クラウン-6とのイオン対とし、これを4-メチル-2-ペンタノンに抽出し、抽出溶液中のカリウムをフレイム原子吸光法で測定し、陰イオン界面活性剤の濃度を求める方法である。

#### 23.2.3.2 試験方法の選定の考え方

一般的な河川水の分析には、試験法1を用いる。試験法1よりも低濃度までを測定する必要がある場合には試験法2を用いる。いずれの方法においても、海水や海水が混入した試料では妨害を受ける。試験法1及び試験法2では塩化物イオンにより正の誤差を生じるが、妨害除去の操作により取り除くことができる。試験法3は、試験法1と同様に用いることができる。

陽イオン界面活性剤は陰イオン界面活性剤と安定なイオン対をつくるため、その共存量に応じて負の誤差を与える。しかし、陰イオン界面活性剤の環境中での存在量は、陽イオン界面活性剤に比べてはるかに多いと考えられることやその妨害除去の操作は面倒なことなどから、いずれの方法の場合も、妨害除去を行わずに定量して、陰イオン界面活性剤としている<sup>5)</sup>。

#### 23.2.4 試験上の注意事項等

##### 23.2.4.1 試料の保存

水中の界面活性剤は微生物によって容易に分解されるため、試料採取後、直ちに試験するのが望ましい。直ちに試験できない場合は、0～10℃の暗所に保存する。なお、試料の採取・保存容器と試験に用いる器具類の洗浄には洗剤を用いてはならない。

##### 23.2.5 その他

陰イオン界面活性剤に関する基準は設定されていないが、河川への生活雑排水などの人為的汚濁物質流入量を把握する手段として有効である。

## 23.3 陰イオン界面活性剤（LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム））

### 23.3.1 基準等

陰イオン界面活性剤（LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム））に関する基準を表23-3-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表23-3-1 陰イオン界面活性剤（LAS）に関する基準

基準名	基準値	測定方法	法令等
水道法に基づく水質基準	0.2mg/L以下	平成15.7.22厚労告261別表24 固相抽出-HPLC蛍光光度法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

### 23.3.2 試験方法

陰イオン界面活性剤（LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム））の試験方法を表23-3-2に示す。

表23-3-2 陰イオン界面活性剤（LAS）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	固相抽出-HPLC 蛍光光度法	0.002～0.2	20	500	上水試験方法 <sup>2001</sup> 追補版 11.2
試験法2	固相抽出-HPLC質量分析法	0.0006～	20	1000	要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）xiv（H12.12環境庁水質保全局水質管理課）

### 23.3.3 試験方法の概要と選定の考え方

#### 23.3.3.1 試験法の概要

##### (1) 固相抽出-HPLC蛍光光度法

本法は、検水中のLAS<sup>\*1</sup>を固相カラムに吸着させた後、メチルアルコールで溶出した検液を高速液体クロマトグラフ（HPLC）法を用いて分離し、蛍光検出器で定量する方法である。

##### (2) 固相抽出-HPLC質量分析法

本法は、検水中のLAS<sup>\*1</sup>を固相カラムに吸着させた後、メチルアルコールで溶出した検液を高速液体クロマトグラフ（HPLC）法を用いて分離し、質量分析計で定量する方法である。

\*1：対象とするLASは、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムであり、各化合物を個別に測定し、合計する。

### 23.3.3.2 試験方法の選定の考え方

一般的な河川水の分析には、現在LAS分析の主流となっている固相抽出-HPLC蛍光光度法を用いて分析を行う。また固相抽出-HPLC蛍光光度法より高感度の固相抽出-HPLC質量分析法がLAS分析法として注目されているが、現状ではまだ高価な機器であるためあまり普及していない。

### 23.3.4 試験上の注意事項等

#### 23.3.4.1 試料の保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶又はポリエチレン瓶に採取し、速やかに試験する。洗浄には、陰イオン界面活性剤を用いない。

### 23.3.5 その他

水道水の水質基準では、泡立ちの制御を確実にする観点から陰イオン界面活性剤(LASを測定)として0.2mg/Lとなっている<sup>2)</sup>。またLASは平成10年6月に要調査項目\*<sup>1</sup>に選定されている。

\* 1 : 水環境を経由して人の健康や生態系に有害な影響を与えるおそれ(環境リスク)はあるものの比較的大きくはない物質、あるいは環境リスクは不明であるが環境中での検出状況や複合影響等の観点から見て環境リスクに関する知見の集積が必要な物質として環境庁(当時)が300物質を選定したもの。

## 参考文献

- 1) 日本分析化学会編：改訂五版 分析化学便覧, 丸善, 2001.
- 2) 日本水道協会：上水試験方法 解説編, 2001.
- 3) 菊池幹夫：水環境学会誌, 16, 5, 302, 1993.
- 4) 鈴木紀雄：水環境学会誌, 16, 5, 27, 1993.

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) 日本水道協会：上水試験方法, 2001.
- 2) JIS K 0102 工場排水試験方法, 2008.
- 3) 要調査項目等調査マニュアル（水質, 底質, 水生生物）xiv（H12.12環境庁水質保全局水質管理課）.
- 4) 「水環境保全に向けた取組のための要調査項目リスト」について（H10.6.5 環境庁水質保全局水質管理課）.