

## 24. カドミウム (Cd)

### 24.1 概要

カドミウムは銀白色の光沢を有し、展延性に富み、加工しやすい金属である。亜鉛と化学的性質が似ており、カドミウム単独ではなく、亜鉛鉱物、特に閃亜鉛鉱 (ZnS) や菱亜鉛鉱 ( $\text{ZnCO}_3$ ) に伴って産出される。

用途として、メッキ、顔料、電池、テレビのブラウン管、合金、化学試験材料、塩化ビニル樹脂安定剤等に使用されている。

カドミウムの人に対する経口致死量は、350～3,500mg/人と推定され成人に対して影響を及ぼさない量は3mg/人と考えられている。また、経口摂取後の吸収率は、3～7%と推定され、体内ではタンパク質と結合する。なお、排泄は緩慢であり、生体における生物学的半減期は非常に長く、成人では20年である。急性毒性としては、カドミウム化合物の経口LD<sub>50</sub>は、マウスとラットで60～5,000mg/kg体重であり、ラットでは飲料水中10mg/L以上の連続摂取で腎臓に障害性の影響がみられている<sup>1)</sup>。魚類の急性毒性では、96時間LD<sub>50</sub>がニジマスで0.007mg/L、ブルーギルで20.4mg/L<sup>2)</sup>などのデータがある。慢性毒性としては、ラットの経口投与による長期毒性試験では、腫瘍の発生率に増加はみられていない。なお、骨軟化症を起こすイタイイタイ病の主な原因は、カドミウムの慢性中毒であるとされている。発がん性に関しては、国際がん研究機関 (IARC) による分類では、2A (人に対して発がん性を示す可能性が非常に高い) にランクされている<sup>1)</sup>。

カドミウムは、水中では $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ として、また、塩化物イオンと錯体を作りやすく、 $\text{Cl}^-$ 濃度に応じて $\text{CdCl}_4^{2-}$ 、 $\text{CdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 等の形で存在する。土壌中では、陽イオンの形のときは粘土等に吸着されるが、わずかな $\text{Cl}^-$ の存在で、海水中と同様に中性または陰電荷をもつ錯イオンとなり、粘土から離れていくという特性をもつ。その性質は、亜鉛よりはるかに強い。

地表水、地下水では亜鉛の1/200程度含まれていることが多い。一般的には汚染のない河川水中でカドミウムは0.02～0.1μg/L、海水で0.05～0.11μg/L程度含まれているといわれている<sup>1)</sup>。

### 24.2 基準等

カドミウムに関する基準を表24-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表24-1 カドミウムに関する基準

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	0.01mg/L以下	JIS K0102 55 フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法、ICP質量分析法	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	0.1mg/L以下	JIS K0102 55 フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法、ICP質量分析法	昭和46.6.21総理府令第35号
水道法に基づく水質基準	0.01mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表3、4、5、6別表3 フレーム原子吸光光度計による一斉分析法 別表4 フレーム原子吸光光度計による一斉分析法 別表5 誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法 別表6 誘導結合プラズマ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

### 24.3 試験方法

カドミウムの試験法を表24-2に示す。

表24-2 カドミウムの試験方法

	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	ICP発光分光分析法	0.008～2	2～10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 55.3
試験法2	ICP質量分析法	0.0005～0.5 <sup>*1</sup>	2～10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 55.4
試験法3	溶媒抽出-フレーム原子吸光法	0.001～0.04 <sup>*2</sup>	2～10	500	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 55.1 備考1
試験法4	電気加熱原子吸光法	0.0005～0.01	2～10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 55.2
試験法5	フレーム-原子吸光法	0.05～2	2～10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 55.1

\*1 低濃度範囲0.0005～0.025mg/l, 高濃度範囲0.01～0.5mg/l

\*2 50倍濃縮で水溶液を噴霧した場合

カドミウムの試験方法には、原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法の3種類があり、さらに原子吸光法はフレーム原子吸光法と電気加熱原子吸光法とに分けられる。

原子吸光法は、比較的操作が容易で精度も優れているため、カドミウム分析法の主流となっている。ただし、フレーム原子吸光法の場合は、人の健康の保護に関する環境基準値の1/10の低濃度(0.001mg/L)まで測定するためには、溶媒抽出法を用いて分離・濃縮する必要がある。溶媒抽出法に用いるキレート剤には、ジチゾン、DDTC<sup>注1)</sup>、APDC<sup>注2)</sup>等があり、いずれも多くの金属イオンと錯体を作り、有機溶媒に抽出される。有機溶媒には、四塩化炭素、クロロホルム、酢酸ブチル、MIBK<sup>注3)</sup>、DIBK<sup>注4)</sup>等がある。しかし、四塩化炭素とクロロホルムは、毒性が強く、これらの使用は望ましくない。

電気加熱原子吸光法は、フレーム原子吸光法より高感度が得られるが、共存する酸や塩類による干渉が大きい。これを防ぐため、添加剤(マトリックスモディファイヤー)を用いて測定するが、それでもなお影響が残る。

最近では、ICP発光分光分析法がカドミウム分析の有力な測定法として利用されている。この方法は、精度、感度ともフレーム原子吸光法と同程度かそれ以上であり、定量範囲が広く、多元素同時分析が可能である点が原子吸光法より優れている。ただし、フレ

ム原子吸光法より妨害に弱いともいわれている。

I C P 発光分光分析法で同時定量が可能な元素及び一般的な波長は、カドミウム (214.438nm)、鉛 (220.351nm)、クロム (206.149nm)、銅 (324.754nm)、亜鉛 (213.856nm)、鉄 (238.204nm)、マンガン (257.610nm)、アルミニウム (309.271nm)、ニッケル (221.647nm)、スズ (189.989nm)、モリブデン (202.030nm)、ナトリウム (589.592 nm)、カリウム (766.491nm)、カルシウム (393.367nm)、マグネシウム (279.553nm)、ホウ素 (249.773nm)、シリカ (251.612nm) である。

また、I C P 発光分光分析法よりはるかに高感度の I C P 質量分析法がカドミウムの分析法として最近利用されつつある。

I C P 質量分析法で同時定量が可能な元素 (質量数) は、カドミウム (111, 114)、鉛 (206, 207, 208)、クロム (52, 53)、ヒ素 (75)、銅 (63, 65)、亜鉛 (64, 66)、鉄 (56)、マンガン (55)、アルミニウム (27)、ニッケル (58, 60)、アンチモン (121, 123)、セレン (77, 82)、スズ (120)、モリブデン (95, 97)、カルシウム (43)、マグネシウム (24)、ホウ素 (10, 11) である。

注1) D D T C : N, N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム

注2) A P D C : 1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム (ピロリジン-N-ジチオカルバミド酸アンモニウム)

注3) M I B K : 4-メチル-2-ペンタノン (イソブチルメチルケトン)

注4) D I B K : 2,6-ジメチル-4-ヘプタノン (ジイソブチルケトン)

## 24.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 24.4.1 試験方法の概要

#### 24.4.1.1 I C P 発光分光分析法

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、カドミウムによる発光を波長214.438nmで測定してカドミウムを定量する。低濃度を測定する場合は超音波ネブライザーを利用する。

#### 24.4.1.2 I C P 質量分析法

試料を前処理した後、内部標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、カドミウムと内部標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し、カドミウムのイオンの電流と内部標準物質のイオンの電流との比を求めてカドミウムを定量する。

#### 24.4.1.3 溶媒抽出-フレイム原子吸光法 (D D T C-酢酸ブチル抽出法)

試料を前処理した後、D D T Cと金属錯体を生成させ、この錯体を酢酸ブチルで抽出する。抽出液をそのまま、または水溶液に置き換えて、アセチレン-空気フレイム中に

噴霧し、波長228.8nmの原子吸光を測定してカドミウムを定量する。

#### 24.4.1.4 電気加熱原子吸光法

試料を前処理した後、マトリックスモディファイアーとして硝酸パラジウム（Ⅱ）を加え電気加熱炉で原子化し、カドミウムによる原子吸光を波長228.8nmで測定してカドミウムを定量する。

#### 24.4.1.5 フレーム原子吸光法

試料を前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、カドミウムによる原子吸光を波長228.8nmで測定してカドミウムを定量する。

#### 24.4.2 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る濃度から選定する。人の健康の保護に関す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。また、コスト等の観点から多元素同時測定を行うことが望ましい。

人の健康の保護に関する環境基準、排水基準及び水道水質基準では、カドミウムの試験方法として上記の各法が指定されている。

以上のことから、一般の河川水では、① I C P 発光分光分析法に超音波ネプライザー等をつけて用いる。さらに高感度が必要な場合は、② I C P 質量分析法を用いる。河川水が汚濁されている場合や塩類濃度が高い試料（感潮河川水等）の場合は、妨害に強く数種類の重金属元素を同時抽出できる③溶媒抽出-フレーム原子吸光法を用いる。妨害物質が少ない試料の高感度測定を行う場合は、④電気加熱原子吸光法を用いてもよい。また、比較的濃度が高い場合は、操作の簡便な⑤直接噴霧フレーム原子吸光法を用いる。いずれの方法においても試料の適切な前処理が必要である。

#### 24.4.3 試験上の注意事項等

##### 24.4.3.1 試料の保存

金属類は採水後に採水容器の壁面に吸着したり、化学的な変化をしたりして減少するので、採水後の金属類の吸着や沈殿を最小限にするために試料に硝酸を添加し、pHを2以下にして保存する。常温保存、1ヶ月が保存の目安である。

##### 24.4.3.2 前処理

前処理は、主として、共存する有機物、懸濁物質及び金属錯体の分解を目的としており、試料の状態や試験方法の種類によって選択する。

- ① 有機物や懸濁物質がきわめて少ない試料 → 硝酸または塩酸による煮沸  
この方法は清澄な河川水に適用する。

- ② 有機物が少なく、懸濁物質を含む試料 → 硝酸または塩酸による分解  
この方法は、有機物が少なく、懸濁物質として水酸化物、酸化物、硫化物、リン酸塩等を含む試料に適用する。
- ③ 酸化されにくい有機物を多く含む試料 → 硝酸-過塩素酸による分解
- ④ 有機物や懸濁物質を含む一般的な試料 → 硝酸-硫酸による分解  
この方法で硫酸が残っていると物理干渉を受けるので、水溶液をそのまま用いる ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法にはできる限り用いない。

## 24.5 その他

カドミウムの環境基準は昭和45年4.21に閣議決定され、昭和46年に12.28に環境庁告示され現在に至っている。当時の設定根拠は以下の通りである<sup>3)</sup>。

環境基準については「厚生省の飲料水中のカドミウムの暫定基準設定のための調査研究」の報告によると、飲料水中のカドミウムは、0.01mg/L以下であるべきであるとされている。その根拠としては、第1に、クラーク数によるとカドミウム：亜鉛は冒頭で述べたようにおおよそ1：200であり、各種調査によると地表水および地下水では、1/100～1/150程度のカドミウムが含まれている。飲料水の基準は亜鉛が1 mg/L以下となっているので、この場合、0.01mg/L以下のカドミウムが含まれていると推定される。第2に、自然界のカドミウムは、通常飲料水及びよび各種の飲食物に含まれた形で、人間および動物に摂取され、その一部は消化管より吸収されて血中に移行し、そして通常そのほとんどは尿と共礁外に排泄されるが、吸収された量が尿中に排出される量をこえた場合に、カドミウムは体内に蓄積され、いろいろの悪影響を及ぼすものと考えられる。第3に、当時（1968年）の飲料水中のカドミウムの許容量について諸外国の例をみると、WHO国際基準、米国の基準、ソ連の基準では0.05mg/Lとされており、また、ヨーロッパは地質的にみてもカドミウムが多いのであるが、WHOヨーロッパ基準では0.005mg/Lとされていた。以上の結果とりあえずわが国における飲料水中のカドミウム含有量の暫定基準は、0.01mg/Lとされている。

また、魚類、イネ等、動植物におけるカドミウムの蓄積のメカニズムについては、現在のところまだ明らかではないが、飲料水基準程度であれば問題はないと考えられる。

以上の点から考えて、カドミウムは0.01mg/L以下であることとしたが、厚生省によるカドミウム汚染の要観察地域におけるカドミウムによる汚染状況からみても、0.01mg/Lとすることは適切であると考えられる。

排水基準については、「人の健康の保護に関する環境基準とした。これは一般に排水が公共用水域排出されるとき、排水のごく周辺をのぞき10倍以上に希釈され環境基準を達成することができるという考え方に基づくものである。」

## 参考文献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法 解説編，2001.
- 2) 田端健二：水生生物に及ぼす各種水質汚染物質の亜急性・慢性毒性について，水処理技術，21（6），541, 1980.
- 3) 日本化学会編 環境の基準，丸善，1979.

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) JIS K 0101 工場用水試験方法，1998.
- 3) 並木博編：詳解 工場排水試験方法解説，日本規格協会，2008.
- 4) 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，1994.
- 5) 日本水道協会：上水試験方法，2001.



## 25. 鉛 (Pb)

### 25.1 概要

鉛は、蒼白色の金属光沢を有し、軟らかく加工しやすい金属である。

鉛は地殻中に13mg/kg程度含まれているといわれている<sup>1)</sup>。

用途として、蓄電池、ハンダ、合金、顔料、塗料、農薬、活字、鉛管、放射線遮蔽材、電線の被覆、防錆材料等、多岐にわたっている。

鉛中毒は昔から鉛毒として知られており、近年では、自動車の加鉛ガソリンの問題で注目されるようになった。職業性暴露では、鉛のヒューム、粉塵などの肺からの吸収が多く、次いで経口摂取が多い。吸収された鉛は最終的に骨に蓄積され、生物学的半減期は約20年以上と算定されている<sup>1)</sup>。鉛化合物の毒性は血液中の鉛濃度に左右される。したがって、毒性は鉛化合物の溶解性が関係し、不溶性より可溶性のものが強い。鉛中毒の症状は体内の蓄積濃度、暴露期間により異なるが、全身の疲れに始まり、不眠、頭痛、関節痛から腎臓障害、末梢神経、脳神経障害に至る。発ガン性に関しては、国際ガン研究機関 (IARC) による分類では、無機鉛が2B (人に対して発ガン性を示す可能性がかなり高い)、有機鉛が3 (人に対して発ガン性の疑いがある) にランクされている。水生生物に対しては、水中の硬度が増すと毒性が弱まることが示されている。

昔は、水道の給水管に鉛管を使用し、鉛が溶出することがあったが、現在、鉛管は新規の敷設には使われていない。鉛は、特に硬度が低く、遊離炭酸が多い水では溶けやすい。また、鉛は水中では $Pb^{2+}$ 、 $[Pb(OH)]^+$ 、 $[Pb(OH)_4]^{2-}$ 等として溶存しているが、沈降しやすい。

汚染のない河川水中で鉛は0.001~0.01mg/L、海水で0.03 $\mu$ g/L程度含まれているといわれている<sup>1)</sup>。

### 25.2 基準等

鉛に関する基準を表25-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表25-1 鉛に関する基準

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	0.01mg/L以下	JIS K0102 54 フレム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法、ICP質量分析法	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	0.1mg/L以下	JIS K0102 54 フレム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法、ICP質量分析法	昭和46.6.21総理府令第35号
水道法に基づく水質基準	0.01mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表3、5、6別表3 フレム原子吸光度計による一斉分析法 別表5 誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法 別表6 誘導結合プラズマ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

### 25.3 試験方法

鉛の試験法を表25-2に示す。

表25-2 鉛の試験方法

	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	ICP発光分光分析法	0.01~0.2 <sup>*1</sup>	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 54.3
試験法 2	ICP質量分析法	0.0005~0.5 <sup>*2</sup>	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 54.4
試験法 3	溶媒抽出-フレイム原子吸光法	0.02~0.4 <sup>*3</sup>	2~10	500	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 54.1 備考1
試験法 4	電気加熱原子吸光法	0.001~0.02 <sup>*4</sup>	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 54.2

\*1 10倍濃縮で水溶液を噴霧した場合

\*2 低濃度範囲：0.0005~0.025mg/l, 高濃度範囲：0.2~5mg/l.

\*3 50倍濃縮で水溶液を噴霧した場合

\*4 5倍濃縮で水溶液を噴霧した場合

鉛の試験方法は、人の健康の保護に関する環境基準及び排水基準では、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法又はICP発光分光分析法もしくはICP質量分析法、水道水質基準では電気加熱原子吸光法又はICP発光分光分析法もしくはICP質量分析法が指定されている。

鉛の測定は一般的にはカドミウムと同様、操作が容易なためフレイム原子吸光法が用いられている。しかし鉛はカドミウムと比べて感度が悪いため、環境基準値を十分に満足させるには相当量の試料から分離・濃縮しなければならない。

電気加熱原子吸光法は、フレイム原子吸光法より高感度が得られるが、共存する酸や塩類による干渉が大きい。これを防ぐため、添加剤（マトリックスモディファイヤー）を用いて測定するが、それでもなお影響が残る。

最近では、ICP発光分光分析法が鉛分析の有力な測定法として利用されている。この方法は、精度、感度ともフレイム原子吸光法と同程度かそれ以上であり、定量範囲が広く、多元素同時分析が可能である点が原子吸光法より優れている。ただし、フレイム原子吸光法より妨害に弱いともいわれている。

ICP発光分光分析法で同時定量が可能な元素及び一般的な波長は、カドミウム（214.438nm）、鉛（220.351nm）、クロム（206.149nm）、銅（324.754nm）、亜鉛（213.856nm）、鉄（238.204nm）、マンガン（257.610nm）、アルミニウム（309.271nm）、ニッケル（221.647nm）、スズ（189.989nm）、モリブデン（202.030nm）、ナトリウム（589.592nm）、カリウム（766.491nm）、カルシウム（393.367nm）、マグネシウム（279.553nm）、ホウ素（249.773nm）、シリカ（251.612nm）である。

また、ICP発光分光分析法よりはるかに高感度のICP質量分析法が鉛の分析法として最近利用されつつある。

ICP質量分析法で同時定量が可能な元素（質量数）は、カドミウム（111,114）、鉛（206,207,208）、クロム（52,53）、ヒ素（75）、銅（63,65）、亜鉛（64,66）、鉄（56）、マンガン（55）、アルミニウム（27）、ニッケル（58,60）、アンチモン（121,123）、セレン（77、



82)、スズ (120)、モリブデン (95、97)、カルシウム (43)、マグネシウム (24)、ホウ素 (10、11) である。

## 25.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 25.4.1 試験方法の概要

#### 25.4.1.1 ICP発光分光分析法

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、鉛による発光を波長220.351nmで測定して鉛を定量する。低濃度を測定する場合は超音波ネブライザーを利用する。

#### 25.4.1.2 ICP質量分析法

試料を前処理した後、内部標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、鉛と内部標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し、鉛のイオンの電流と内部標準物質のイオンの電流との比を求めて鉛を定量する。

#### 25.4.1.3 溶媒抽出-フレイム原子吸光法 (DDTC-酢酸ブチル抽出法)

試料を前処理した後、DDTCと金属錯体を生成させ、この錯体を酢酸ブチルで抽出する。抽出液をそのまま、または水溶液に置き換えて、アセチレン-空気フレイム中に噴霧し、鉛による原子吸光を波長283.3nmの原子吸光を測定して鉛を定量する。

#### 25.4.1.4 電気加熱原子吸光法

試料を前処理した後、マトリックスモディファイアーとして硝酸パラジウム (II) を加え電気加熱炉で原子化し、鉛による原子吸光を波長283.3nmで測定して鉛を定量する。

### 25.4.2 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る濃度から選定する。人の健康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。また、コスト等の観点から多元素同時測定を行うことが望ましい。

人の健康の保護に関する環境基準、排水基準及び水道水質基準では、鉛の試験方法として上記の各法が指定されている。

以上のことから、一般の河川水では、① ICP発光分光分析法に超音波ネブライザー等をつけて用いる。さらに高感度が必要な場合は、② ICP質量分析法を用いる。河川水が汚濁されている場合や塩類濃度が高い試料 (感潮河川水等) の場合は、妨害に強く数種類の重金属元素を同時抽出できる③溶媒抽出-フレイム原子吸光法を用いる。妨害物質が少ない試料について高感度測定を行う場合は、④電気加熱原子吸光法を用いてもよい。いずれの方法においても試料の適切な前処理が必要である。

### 25.4.3 試験上の注意事項等

#### 25.4.3.1 試料の保存

24.4.3 1) を参照。

#### 25.4.3.2 前処理

24.4.3 2) の①～③を参照。酸分解に硫酸を用いると、難溶解性の硫酸鉛が生成されるので用いない。

### 25.5 その他

鉛の基準値は、健康影響に関する知見の拡大により、人の健康の保護に関する環境基準は、平成5年に0.1mg/L以下から0.01mg/L以下に、水道水質基準では平成4年に0.1mg/L以下から0.05mg/L以下に強化された。さらに水道水質基準では、鉛の毒性は蓄積性のものと考えられることから、平成14年に0.01mg/L以下と強化された。排水基準及び下水道への排除基準は0.1mg/L以下と定められている。

環境基準値の根拠として「Ziegler (1978)、Ryuら (1983) をもとに国連食料農業機関 (FAO) と世界保健機構 (WHO) の合同食品添加物専門家会議FAO/WHO Joint Expert Committee on Food Additives (JECFA)」において幼児に対するPTWI (暫定週間耐容摂取量) として0.025mg/kg/weekが設定されており、これに基づきTDI (耐容一日摂取量) 相当値0.0035mg/kg/day が算出される。水の寄与率50%、幼児体重5kg、飲用水量0.75 l/dayと設定して基準値を0.01mg/L以下とした。」とされている。

## 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とした。

1) JIS K 0102 工場排水試験方法, 2008.

2) JIS K 0101 工場用水試験方法, 1998.

3) 並木博編：詳解 工場排水試験方法解説, 日本規格協会, 2008.

4) 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, 1994.

5) 日本水道協会：上水試験方法, 2001.

6) 環境省：環境保健部環境安全課：2006年版 化学物質ファクトシート.

7) 環境省：「環境基準項目等の設定根拠等」鉛.

8) 厚生労働省：「水質基準見直しにおける検討概要」鉛.

## 26. クロム (Cr)

### 26.1 概要

クロムは、銀白色の光沢を持った硬くてもろい金属である。クロムは地殻中に100mg/kg程度含まれており、重金属の中では鉄、マンガンについて多い物質である。クロム鉱物は、主にクロム鉄鉱 ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 及びベニエン鉱 ( $\text{PbCrO}_4$ ) 等が知られているが、単体で産出することはなく、大部分は不溶性の形で存在するため自然水中に含まれることはまれである<sup>1)</sup>。

用途として、耐食性が高いためメッキに、不動態を作る性質及び合金にすると硬度を増す性質のためにクロム鋼、ステンレス鋼の原料として利用されている。また、金属塩は、種々の色があるために顔料、うわぐすりとして使われており、皮なめしにも用いられている。

主なクロム化合物は三価及び六価である。天然の存在形態は、ほとんどが三価のクロムで、六価のクロムは、人為的起源によるものとみられる<sup>1)</sup>。

六価クロムは三価クロムより毒性が強く、ラットに対する経口投与のLD<sub>50</sub>は、20~250 mgCr (VI) /体重kg、185~615mgCr (III) /体重kgである<sup>2)</sup>。また、重クロム酸カリウムの水生生物に対する24時間TLmは、コイで140~150mg/L、フナで705mg/Lである<sup>1)</sup>。

多量のクロム酸塩や二クロム酸塩の誤飲以外の毒性は、大きくないと考えられていたが、昭和50年クロムメッキ工場排水が新興住宅地の井戸水を汚染 (0.05~2.54mg/L) し、これを飲用したり、浴用にして、100名もの人が消化器障害や皮膚疾患をはじめ、全身症状を呈し、低濃度の場合でも亜急性~慢性中毒のおそれがあることがわかり、注目を集めた。

慢性毒性としては、職業病として知られている鼻中隔穿孔、呼吸器障害等がある。これは、六価クロムを含む空気やダストを吸引することによる。六価クロムに暴露された者の調査結果から、肺ガン、呼吸器系ガンとの相関性があるといわれている<sup>1)</sup>。

汚染のない河川水中でクロムは0~0.1 μg/L、海水で0.04~0.07 μg/L程度含まれているといわれている<sup>1)</sup>。

### 26.2 クロム (T-Cr)

#### 26.2.1 基準等

クロムに関する基準を表26-2-1に示す。

表26-2-1 クロムに関する基準

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	2mg/L以下	JIS K0102 65.1 ジェネリカルパシト吸光光度法、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法、ICP質量分析法	昭和46.6.21総理府令第35号

## 26.2.2 試験方法

クロムの試験法を表26-2-2に示す。

表26-2-2 クロムの試験方法

	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	ICP発光分光分析法	0.02~4	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 65.1.4
試験法 2	ICP質量分析法	0.0005~0.5*	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 65.1.5
試験法 3	ジフェニルカルバジド吸光光度法	0.04~1	3~10	50	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 65.1.1
試験法 4	電気加熱原子吸光法	0.005~0.1	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 65.1.3
試験法 5	フレイム-原子吸光法	0.2~5	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 65.1.2

\* 低濃度範囲0.0005~0.025mg/L, 高濃度範囲0.01~0.5mg/L

クロムの試験方法には吸光光度法、原子吸光法、ICP発光分光分析法及びICP質量分析法の4種類があり、さらに原子吸光法はフレイム原子吸光法と電気加熱原子吸光法に分けられる。

ジフェニルカルバジド吸光光度法は、妨害物質が少ないが、六価クロムのみ選択的に測定する吸光光度法のため、六価クロムを測定する場合は、非常に効率的な測定方法であるが、三価のクロムを含むクロムを測定する場合、操作が煩雑になり、あまり効率的ではない。

フレイム原子吸光法は、他の測定法より感度が悪いが、比較的操作が容易で排水基準の1/10まで見ることができる。

電気加熱原子吸光法は、かなり高感度が得られるが、共存する酸や塩類による干渉が大きい。

最近では、ICP発光分光分析法がクロム分析の有力な測定法として利用されている。この方法は、精度、感度ともフレイム原子吸光法と同程度かそれ以上であり、定量範囲が広く、多元素同時分析が可能である点が原子吸光法より優れている。ただし、フレイム原子吸光法より妨害に弱いともいわれている。

ICP発光分光分析法で同時定量が可能な元素及び一般的な波長は、カドミウム (214.438nm)、鉛 (220.351nm)、クロム (206.149nm)、銅 (324.754nm)、亜鉛 (213.856nm)、鉄 (238.204nm)、マンガン (257.610nm)、アルミニウム (309.271nm)、ニッケル (221.647nm)、スズ (189.989nm)、モリブデン (202.030nm)、ナトリウム (589.592nm)、カリウム (766.491nm)、カルシウム (393.367nm)、マグネシウム (279.553nm)、ホウ素 (249.773nm)、シリカ (251.612nm) である。

また、ICP発光分光分析法よりはるかに高感度のICP質量分析法がクロムの分析法として最近利用されつつある。

ICP質量分析法で同時定量が可能な元素(質量数)は、カドミウム(111、114)、鉛(206、207、208)、クロム(52、53)、ヒ素(75)、銅(63、65)、亜鉛(64、66)、鉄(56)、マンガン(55)、アルミニウム(27)、ニッケル(58、60)、アンチモン(121、

123)、セレン (77、82)、スズ (120)、モリブデン (95、97)、カルシウム (43)、マグネシウム (24)、ホウ素 (10、11) である。

### 26.2.3 試験方法の概要と選定の考え方

#### 26.2.3.1 試験方法の概要

##### (1) ICP発光分光分析法

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロムによる発光を波長206.149nmで測定してクロムを定量する。低濃度を測定する場合は超音波ネブライザーを利用する。

##### (2) ICP質量分析法

試料を前処理した後、内部標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロムと内部標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し、クロムのイオンの電流と内部標準物質のイオンの電流との比を求めてクロムを定量する。

##### (3) ジフェニルカルバジド吸光光度法

クロム (Ⅲ) を過マンガン酸カリウムで酸化してクロム (Ⅵ) にした後、1、5-ジフェニルカルボノヒドラジド (ジフェニルカルバジド) を加え、生成する赤紫色の錯体の吸光度を波長540nmで測定してクロムを定量する。

##### (4) 電気加熱原子吸光法

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、クロムによる原子吸光を波長357.9 nmで測定してクロムを定量する。

##### (5) フレーム原子吸光法

試料を前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、クロムによる原子吸光を波長357.9nmで測定してクロムを定量する。

#### 26.2.3.2 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る濃度から選定する。排水基準では、クロムの試験方法として上記の各法が指定されている。また、コスト等の観点から多元素同時測定を行うことが望ましい。

以上のことから、一般の河川水では、① ICP発光分光分析法に超音波ネブライザー等をつけて用いる。さらに高感度が必要な場合は、② ICP質量分析法を用いる。また、塩類等の共存物質が多い場合は、③ジフェニルカルバジド吸光光度法を用いる。妨害物質が少ない試料の高感度測定を行う場合は、④電気加熱原子吸光法を用いてもよい。比



較的濃度が高い場合は、操作の簡便な⑤フレイム原子吸光法を用いる。

いずれの方法においても試料の適切な前処理が必要である。

### 26.2.3.3 試験上の注意事項等

#### (1) 試料の保存

無処理で0～10℃の暗所に保存する。

#### (2) 前処理

① 24.4.3 2) の①～② (ただし塩酸は除く)、④を参照。

塩酸及び過塩素酸は使用しない。塩化物イオンとクロム(VI)が共存すると加熱処理中に二塩化二酸化クロム(VI) (塩化クロミル、 $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) となり、揮散するおそれがある。

② クロムの濃度が低く、有機物や懸濁物質がほとんど含まれていない試料

→ 鉄(III)による共沈法

この前処理方法を用いた場合は、ジフェニルカルバジド吸光光度法で測定する。

③ 鉄、その他の妨害元素が多い試料 → クペロンによる抽出法

この前処理方法を用いた場合は、ジフェニルカルバジド吸光光度法で測定する。

④ クロムの濃度が低く、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムの濃度が高い試料 → トリオクチルアミンによる抽出法

この前処理方法は、ICP発光分光分析法または、フレイム原子吸光法の前処理に用いることができる。

## 26.3 六価クロム〔クロム（VI）〕

### 26.3.1 基準等

六価クロムに関する基準を表26-3-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表26-3-1 六価クロムに関する基準

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	0.05mg/L以下	JIS K 0102 65.2 ジフェニルカルバジド吸光度法、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法、ICP質量分析法	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	0.5mg/L以下	JIS K 0102 65.2.1 ジフェニルカルバジド吸光度法 JIS K 0102 65.1 ジフェニルカルバジド吸光度法、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法、ICP質量分析法	昭和46.6.21総理府令第35号
水道法に基づく水質基準	0.05mg/L以下	平成15.7.22厚労告261別表3、4、5、6別表3 フレイムレス原子吸光光度計による一斉分析法 別表4 フレイム原子吸光光度計による一斉分析法 別表5 誘導結合プラズマ発光分光分析法装置による一斉分析法 別表6 誘導結合プラズマ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

### 26.3.2 試験方法

六価クロムの試験法を表26-3-2に示す。

表26-3-2 六価クロムの試験方法

	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	ジフェニルカルバジド吸光度法	0.01～0.2 <sup>*1</sup>	3～10	80 <sup>*2</sup>	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 65.2.1
試験法2	ICP発光分光分析法	0.02～4	2～10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 65.2.4
試験法3	ICP質量分析法	0.0005～0.5 <sup>*3</sup>	2～10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 65.2.5
試験法4	電気加熱原子吸光法	0.005～0.1	2～10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 65.2.3
試験法5	フレイム原子吸光法	0.2～5	2～10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 65.2.2

\*1 50mm吸収セルを使用

\*2 検水と対照液に用いる合計量

\*3 低濃度範囲0.0005～0.025mg/L, 高濃度範囲0.01～0.5mg/L

六価クロムの試験方法は、基本的にクロムと同じであるため、測定原理、定量範囲も同じである。また、環境基準でも試験方法は、全クロムと同じ方法を指定している。

しかし、六価クロムの試験方法は、クロム（VI）をだけを対象としているのに対し、クロムはクロム（Ⅲ）とクロム（VI）の含量を対象としている点に違いがある。したがって、検水を直接発色させたり、両者が共存する場合にクロム（Ⅲ）を除去したりする前処理操作が異なる。

### 26.3.3 試験方法の概要と選定の考え方

#### 26.3.3.1 試験方法の概要

##### (1) ジフェニルカルバジド吸光光度法

試料に1、5-ジフェニルカルボノヒドラジド（ジフェニルカルバジド）を加え、生成する赤紫色の錯体の吸光度を波長540nmで測定してクロム（VI）を定量する。

##### (2) ICP発光分光分析法

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロムによる発光を波長206.149nmで測定してクロム（VI）を定量する。低濃度を測定する場合は超音波ネブライザーを利用する。

##### (3) ICP質量分析法

試料を前処理した後、内部標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロムと内部標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し、クロムのイオンの電流と内部標準物質のイオンの電流との比を求めてクロム（VI）を定量する。

##### (4) 電気加熱原子吸光法

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、クロムによる原子吸光を波長357.9nmで測定してクロム（VI）を定量する。

##### (5) フレーム原子吸光法

本法は試料を前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、クロムによる原子吸光を波長357.9nmで測定してクロム（VI）を定量する。

#### 26.3.3.2 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る濃度から選定する。コスト等の観点から多元素同時測定を行うことが望ましい。また、人の健康の保護に関する環境基準では、上記の各法が指定されている。

以上のことから、一般の河川水では、六価クロムのみ反応する①ジフェニルカルバジド吸光光度法を用いる。他元素同時分析の場合は②ICP発光分光分析法に超音波ネブライザー等をつけて用いる。さらに高感度が必要な場合は、③ICP質量分析法を用いる。妨害物質が少ない試料の高感度測定を行う場合は、④電気加熱原子吸光法を用いてもよい。比較的濃度が高い場合は、操作の簡便な⑤フレーム原子吸光法を用いる。

いずれの方法においても試料の適切な前処理が必要である。とくに②～⑤については、試料中にクロム（III）が存在する場合、クロム（III）を除去する前処理操作が必要である。

#### 26.3.3.3 試験上の注意事項等

##### (1) 試料の保存

- ① 26.2.3.3 1) を参照。

##### (2) 前処理

- ① 26.2.3.3 2) を参照。
- ② 懸濁物質を含む試料 → 孔径0.45  $\mu$ mのろ材またはろ紙5種Cでろ過

#### 26.3.4 その他

人の健康の保護に関する環境基準及び水道水基準値は、0.05mg/L以下に設定されている。その設定根拠は、世界保健機構（WHO）のInternational Standard for Drinking Water（1958）で六価クロムの健康影響に基づく最大許容濃度（Maximum allowable concentration）として0.05mg/L が提案されたことに基づいている。

## 参考文献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法 解説編，2001.
- 2) WHO 飲料水水質ガイドライン，第2巻（未刊行原稿），1993.

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) 環境省：環境保健部環境安全課：化学物質ファクトシート，2006.
- 3) 環境省：「環境基準項目等の設定根拠等」六価クロム.
- 4) 厚生労働省：「水質基準見直しにおける検討概要」クロム（六価）.

## 27. ヒ素 (As)

### 27.1 概要

ヒ素は灰色と黄色との同素体があり、灰色ヒ素の方が安定形である。灰色ヒ素は、金属ヒ素ともいわれ、金属的な光沢がある。ヒ素は、鉄、銅、鉛等の金属硫化鉱物に広く伴って産出し、単体の状態で産出することはまれである。主な鉱物としては、硫ヒ鉄鉱( $\text{FeAsS}$ )、石黄( $\text{As}_2\text{S}_3$ )、鶏冠石( $\text{AsS}$ )等が知られている。ヒ素としての地殻中の存在度は $1.8\text{ mg/kg}$ と比較的少ない<sup>1)</sup>。

用途として、ヒ素化合物は、農薬、皮革や木材の防腐剤、医薬品、染料等に使用され、高純度ヒ素は、半導体の材料に使用されている。

主なヒ素の化合物は、5価と3価であり、硫化物、酸化物、ハロゲン化物、水素化物及び有機ヒ素化合物が存在する。酸化物である三酸化二ヒ素( $\text{As}_2\text{O}_3$ )、五酸化二ヒ素( $\text{As}_2\text{O}_5$ )は、水に溶けてそれぞれ亜ヒ酸、ヒ酸となり、強い毒性を示す。ヒ素の毒性は、「石見銀山のネコイラズ」等で昔から知られており、健康被害の実例としては、昭和30年に岡山、広島を中心に起きた「森永ヒ素ミルク事件」がよく知られている。毒性の強さは、水素化ヒ素( $\text{AsH}_3$ ) > ヒ素〔3価 As (Ⅲ)] > ヒ素〔5価 As (Ⅴ)]の順であり、化合物の種類と価数によって異なる。経口投与による $\text{LD}_{50}$ は、ラットで $15\sim 293\text{ mg/kg}$ 体重、他の動物で $11\sim 150\text{ mg/kg}$ 体重である<sup>1)</sup>。

人為的汚染源としては、染料、製革、精錬等の工場排水、鉱山排水等があり、天然にも温泉水や地表水に高濃度で含まれていることがある。温泉水が流入する河川では高い値を示す場合があり、地熱発電においても地下水中のヒ素が問題になることがある。

環境水中での存在形態は、好気条件で主に無機のヒ酸として、還元条件のもとで無機の亜ヒ酸が主となる。

汚染のない河川水中でヒ素は $0.9\sim 1.3\ \mu\text{ g/L}$ 、海水で $0.15\sim 5.0\ \mu\text{ g/L}$ 程度含まれているといわれている<sup>1)</sup>。



## 27.2 基準等

ヒ素に関する基準を表27-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表27-1 ヒ素に関する基準

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	0.01mg/L以下	JIS K0102 61.2 水素化物発生原子吸光法 JIS K0102 61.3 水素化物発生ICP発光分析法	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	0.1mg/L以下	JIS K0102 61 水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分析法	昭和46.6.21総理府令第35号
水道法に基づく水質基準	0.01mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表3、6、10、11 別表3 フレームレス-原子吸光光度計による一斉分析法 別表6 誘導結合プラズマ質量分析計による一斉分析 別表10 水素化物発生-原子吸光光度法 別表11 水素化物発生-誘導結合プラズマ発光分光分析法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

## 27.3 試験方法

ヒ素の試験法を表27-2に示す。

表27-2 ヒ素の試験方法

	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	水素化物発生ICP発光分光分析	0.001~0.01	3~10	50	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 61.3
試験法2	水素化物発生原子吸光法	0.001~0.01*	3~10	20	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 61.2
試験法3	ICP質量分析法	0.00006~0.006	~10	100	上水試験方法 <sup>-2001</sup> VI-3 17.5
試験法4	ICP質量分析法	0.0005~0.05	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 61.4

\*加熱吸収セルを使用した場合（装置、操作条件によって異なる。）

ヒ素の試験方法には、吸光光度法、原子吸光法、水素化物発生 I C P 発光分光分析法、I C P 質量分析法の4種類があり、さらに原子吸光法は、電気加熱原子吸光法と水素化物発生原子吸光法とに分けられる。

吸光光度法は、操作が煩雑で、分析に長時間を要するうえに有害な試薬を使用するため、現在ではあまり用いられていない。

電気加熱原子吸光法は、共存する酸や塩類による干渉が大きく、上水試験方法しか認められていない。

水素化物発生原子吸光法は、精度も優れているため、ヒ素分析法の主流となっている。水素化物発生原子吸光法の水素化物発生装置は、バッチ式と連続式の二種類に分けられる。原子化方法として加熱セルの代わりに水素-アルゴンフレームを用いる方法もあるが、この場合10~50倍程度（装置、操作条件によって異なる。）感度が悪い。

最近では、水素化物発生 I C P 発光分光分析法がヒ素の有力な測定法として利用されている。この方法は、精度、感度とも水素化物発生原子吸光法と同程度である。

水素化物発生で測定可能な元素としては、ヒ素、ビスマス、ゲルマニウム、鉛、アンチモ

ン、セレン、スズ、テルルの8元素がある。しかし、発生した水素化物が不安定な物質もあり、JIS及び上水試験方法で水素化物発生原子吸光法が記載されているのはヒ素、アンチモン、セレンの3元素である。

水素化物発生の反応に用いられる還元系は、テトラヒドロホウ酸ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) - 酸還元系と金属-酸還元系の2種類があり、いずれの場合も発生期の水素による還元である。

また、水素化物発生 ICP 発光分光分析法よりはるかに高感度で多元素同時分析が可能である ICP 質量分析法がヒ素の分析法として最近利用されつつある。

ICP 質量分析法で同時定量が可能な元素(質量数)は、カドミウム(111,114)、鉛(206, 207, 208)、クロム(52, 53)、ヒ素(75)、銅(63, 65)、亜鉛(64, 66)、鉄(56)、マンガン(55)、アルミニウム(27)、ニッケル(58, 60)、アンチモン(121, 123)、セレン(77, 82)、スズ(120)、モリブデン(95, 97)、カルシウム(43)、マグネシウム(24)、ホウ素(10, 11)である。

## 27.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 27.4.1 試験方法の概要

#### 27.4.1.1 水素化物発生 ICP 発光分光分析法

試料を前処理した後、テトラヒドロホウ酸ナトリウムで還元して水素化ヒ素を発生させ、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ヒ素による発光を波長193.696 nmで測定してヒ素を定量する。低濃度を測定する場合は超音波ネブライザーを利用する。

#### 27.4.1.2 水素化物発生原子吸光法

試料を前処理した後、テトラヒドロホウ酸ナトリウムで還元して水素化ヒ素を発生させ、加熱吸収セル中に導入し、ヒ素による原子吸光を波長193.7nmで測定してヒ素を定量する。

#### 27.4.1.3 ICP 質量分析法

試料を前処理した後、内部標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ヒ素と内部標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し、ヒ素のイオンの電流と内部標準物質のイオンの電流との比を求めてヒ素を定量する。

### 27.4.2 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る濃度から選定する。人の健康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。

人の健康の保護に関する環境基準において、水素化物発生 ICP 発光分光分析法、水素化物発生原子吸光法、ICP 質量分析法の3つの試験方法が指定されている。

以上のことから、一般の河川水では、①水素化物発生 ICP 発光分光分析法に超音波

ネプライザー等をつけて用いるか、②水素化物発生原子吸光法を用いる。さらに妨害物質が少なく高感度測定が必要な場合は、他元素同時分析が可能な③ICP質量分析法を用いる。

また水素化物発生原理を利用して、次のような定量も可能である。

河川水等の自然水中では、As、Sb、SeはそれぞれAs（Ⅲ、Ⅴ）、Sb（Ⅲ、Ⅴ）、Se（Ⅳ、Ⅵ）のように酸化状態の異なった形態（イオン）で存在している。これら元素の総量を定量するためには、水素化物発生操作の前に高い酸化状態から低い酸化状態に予備還元を行う。また、予備還元を行わず、低い酸化状態のものだけを定量して総量から差し引くことにより、酸化状態別の定量ができる。

### 27.4.3 試験上の注意事項等

#### 27.4.3.1 試料の保存

24.4.3 1) を参照。

#### 27.4.3.2 前処理

前処理は、主として、共存する有機物、懸濁物質及び金属錯体の分解を目的としており、試料の状態や試験方法の種類によって選択する。

- ① 有機物や懸濁物質を含む一般的な試料 → 硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウムによる分解。ただし、水素化物ICP発光分光分析法及びICP質量分析法に用いる場合、過マンガン酸カリウムは添加しない。またICP質量分析法に用いる場合は、十分に硫酸白煙を発生させ、硫酸を除去しておく。
- ② 有機物や懸濁物質がきわめて少ない試料 → 沸騰しない程度に塩酸による加熱処理。この方法は清澄な河川水に適用する。
- ③ 有機物を多く含む試料 → 硝酸・硫酸・過塩素酸による分解  
塩化物イオンが妨害になるのでICP質量分析法には用いない。
- ④ 水素化ヒ素の発生を妨害する物質を含む試料 → 鉄（Ⅲ）による共沈法  
この方法は、アルカリ性の条件化で分解液に鉄（Ⅲ）を添加し、ヒ素を沈殿生成させて妨害物質と分離する方法である。

### 27.5 その他

ヒ素の環境基準値と水道水質基準値は、従来は0.05mg/L以下であったが、世界保健機構（WHO）の飲料水質ガイドラインが1993年に0.01mg/Lに改正されたのに合わせて、平成5年3月8日付環境庁告示第16号及び平成4年12月21日付厚生省令第69号により、ともに0.01mg/L以下に強化された。

これらの基準の設定根拠は、国連食料農業機関（FAO）と世界保健機構（WHO）の合同食品添加物専門家会議「FAO/WHO Joint Expert Committee on Food Additives（JECFA）」において、TDI（耐容一日摂取量）に相当するPMTDI（暫定最大許容一日摂

取量) 0.002mg/kg/dayとして、水の寄与率20%、体重50kg、飲料水量2l/dayとして、基準値を0.01mg/L以下とした。」とされている。

またこれに伴い、排水基準も0.1mg/L以下に強化された。

## 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とした。

1) JIS K 0102 工場排水試験方法，2008.

2) 環境省 環境保健部環境安全課：2006年版 化学物質ファクトシート.

3) 環境省「環境基準項目等の設定根拠等」砒素.

4) 厚生労働省「水質基準見直しにおける検討概要」砒素.

## 28. 水 銀 (Hg)

### 28.1 概 要

水銀は、金属で唯一の液体（常温）であり、銀白色の金属光沢を有しており、地殻中に0.08mg/L程度含まれている<sup>1)</sup>。主に赤色の辰砂(HgS)として産出される。主な化合物は、1価及び2価のハロゲン化合物、硫化物及び有機化合物（アルキル水銀）が知られている。用途として、乾電池、蛍光灯、水銀灯、体温計等に使用されている。

水銀は、多くの金属と合金（アマルガム）を作り、熱や電気の伝導性があり、触媒作用を有し、熱膨張率が安定している。これらの性質のため広く用いられてきたが、海域あるいは河川へ水銀を含んだ工場排水の流入により、昭和28年に熊本県水俣で水俣病が発生、昭和39年には新潟県阿賀野川流域で新潟水俣病が発生して社会問題となった。

水銀の人体への影響は、無機水銀とアルキル水銀で異なり、無機水銀の影響は、神経系及び腎臓に現れるのに対して、アルキル水銀の一種であるメチル水銀は、摂取されると、全身に分布し、脳内にも移行して蓄積する。脳内に蓄積した場合、大脳の感覚、視覚、聴覚を司る部分と小脳が最も影響を受け、感覚異常、視野狭窄、難聴、言語障害、運動障害と深刻な障害を引き起こす。

環境水中では、無機水銀から生物学的又は化学的にメチル水銀が生成し、またメチル水銀の無機化も同時に進行している。このため、水中生物間の食物連鎖を経て、魚介類へ高濃度に蓄積し、最終的に人間が摂取する危険性がある<sup>2)、3)</sup>。

汚染のない河川、湖水中で総水銀は0.03~0.1 µg/L、海水で0.005~5.0 µg/L程度含まれているといわれている<sup>1)</sup>。

### 28.2 総水銀 (T-Hg)

#### 28.2.1 基準等

総水銀に関する基準を表28-2-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表28-2-1 水銀に関する基準

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	0.0005mg/L以下	環告59号付表1 原子吸光法	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	0.005mg/L以下	環告59号付表1 原子吸光法	昭和46.6.21総理府令第35号
水道法に基づく水質基準	0.0005mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表7 還元気化-原子吸光度法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

#### 28.2.2 試験方法

総水銀の試験法を表28-2-2に示す。



表28-2-2 総水銀の試験方法

	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	還元気化原子吸光法	0.0005～0.01	4～20	200	昭和46.12.28環境庁告示第59号付表1

総水銀の測定方法には、加熱気化原子吸光法、金アマルガム捕集原子吸光法、還元気化原子吸光法の3種類がある。加熱気化原子吸光法は、操作が煩雑であり、有毒なクロロホルムを使用するので望ましくない。また金アマルガム捕集原子吸光法は、公定法に認められておらず、あまり一般的ではない。よって、還元気化原子吸光法が水銀分析法の主流となっている。水銀還元気化装置は、密閉循環方式と開放送気方式の2種類がある。

### 28.2.3 試験方法の概要と選定の考え方

#### 28.2.3.1 試験方法の概要

##### (1) 還元気化原子吸光法

試料を前処理した後、塩化スズ（Ⅱ）で水銀（Ⅱ）イオンを金属水銀に還元して通気し、発生した水銀蒸気の原子吸光を波長253.7nmで測定して水銀を定量する。

水銀イオンの還元反応は次のとおりで、反応は定量的に進行する。



#### 28.2.3.2 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る濃度から選定する。人の健康の保護に関す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、総水銀の測定方法は、還元気化原子吸光法を用いる。

#### 28.2.3.3 試験上の注意事項等

##### (1) 試料の保存

- ① 24.4.3 1) を参照。
- ② 河川水のような希薄なレベルでの水銀は、容器への吸着及び溶液からの揮散が生じることがあるので、採水試料を入れる容器及び保存方法に注意する必要がある。試料を入れる容器は、硬質ガラスまたはポリエチレン瓶を使用し、採水直後に硝酸でpH2以下にしておくことが望ましい。

##### (2) 前処理

総水銀は、硫酸-硝酸酸性で過マンガン酸カリウム・ペルオキシ二硫酸カリウムで分解する。

#### 28.2.4 その他

総水銀の基準値は、人の健康の保護に関する環境基準及び水道水質基準が0.0005mg/L以下であり、排水基準は0.005mg/L以下である。

人の健康の保護に関する環境基準は、魚介類の食品としての暫定的規制値（総水銀0.4 ppm）を越えない濃度として設定された。具体的には「水銀等有害物資に関する全国環境調査結果（昭和48年度）」により環境水中に総水銀濃度が質量0.0005mg/Lから0.001 mg/L程度であれば、十分な安全率を持って魚介類中の水銀含有量が暫定的規制値以下にとどまること、また、我が国の非汚染水域の総水銀含有量が0.0001mg/L程度であることなどを勘案し、総水銀の人の健康の保護に関する環境基準値は、0.0005mg/L以下に設定されている。

## 28.3 アルキル水銀 (R-Hg)

### 28.3.1 基準等

アルキル水銀に関する基準を表28-3-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表28-3-1 アルキル水銀に関する基準

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	検出されないこと	環告59号付表2 ガスクロマトグラフ法 (ECD)	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	検出されないこと	環告59号付表2 ガスクロマトグラフ法 (ECD) 環告64号付表3 薄層クロマトグラフ-原子吸光法	昭和46.6.21総理府令第35号

### 28.3.2 試験方法

アルキル水銀の試験法を表28-3-2に示す。

表28-3-2 アルキル水銀の試験方法

	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 (ECD) 法	0.0005*~		200	昭和46.12.28環境庁告示第59号付表2

\* 40倍濃縮した場合

アルキル水銀の測定方法には、ガスクロマトグラフ法、薄層クロマトグラフ-原子吸光法の2種類がある。薄層クロマトグラフ-原子吸光法は、操作が煩雑であり、有毒な有機溶剤を使用するので望ましくない。よって、ガスクロマトグラフ (ECD) 法がアルキル水銀分析法の主流となっている。

### 28.3.3 試験方法の概要と選定の考え方

#### 28.3.3.1 試験方法の概要

##### (1) ガスクロマトグラフ (ECD) 法

試料を塩酸酸性にして、アルキル水銀 (II) 化合物をベンゼンで抽出する。抽出したアルキル水銀 (II) 化合物をベンゼンからL-システイン・酢酸ナトリウム溶液へ選択的に逆抽出した後、ベンゼンで再び抽出し、ガスクロマトグラフ法を用いて定量する。

#### 28.3.3.2 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る濃度から選定する。人の健康の保護に関す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、アルキル水銀の測定方法は、ガスクロマトグラフ法を用いる。

### 28.3.3.3 試験上の注意事項等

#### (1) 試料の保存

試料1Lにつき、塩酸2mL添加する。常温保存、7日が保存の目安である。

### 28.3.4 その他

アルキル水銀の基準値は、人の健康の保護に関する環境基準及び排水基準で「検出されないこと」となっている。水道水質基準ではアルキル水銀の基準値は設定されていない。

人の健康の保護に関する環境基準は、魚介類の食品としての暫定的規制値（メチル水銀0.3ppm）を越えない濃度として設定された。またアルキル水銀は魚介類による生物濃縮を考慮すればできるだけ低いことが望ましく、「検出されないこと（検出限界0.0005 mg/L）」とされている。

## 参考文献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法 解説編, 2001.
- 2) 公害と分析化学に関するパネル討論会, 分析化学, 20, 1971.
- 3) 小川他：用水と廃水, 19, 3, 85, 1977.

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) 環境省 環境保健部環境安全課：2006年版 化学物質ファクトシート.
- 3) 環境省「環境基準項目等の設定根拠等」総水銀 アルキル水銀.
- 4) 厚生労働省「水質基準見直しにおける検討概要」水銀.
- 5) 逐条解説 水質汚濁防止法 環境庁水質保全課監修 水質法令研究会 編集, 1996.

## 29. 銅 (Cu)

### 29.1 概要

銅は、赤色で、展延性、加工性に富んでいる金属である。地殻中に55mg/kg程度含まれており<sup>1)</sup>、黄銅鉱 (CuFeS<sub>2</sub>)、斑銅鉱 (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>)、輝銅鉱 (Cu<sub>2</sub>S) 等として産出される。熱及び電気の伝導率は、銀に次いで大きく、硫黄との親和性が重金属の中でマンガンに次いで高い。

用途として、電線、青銅・黄銅等の伸銅品、厨房器具、銅管、農薬などに広く用いられている。

銅は生体の微量必須元素であり、人体に対する毒性は低い。また、蓄積性が認められないので、慢性毒性のおそれは少ない。下等生物に対しては毒性の強いものの一つであり、特に水生生物は、銅に弱い。このことを利用して、硫酸銅を散布して貯水池中の藻類の増殖を抑制することも行われている。魚類への影響については、亜急性・慢性毒性として0.01 mg/L程度が限界濃度である。

環境汚染としては、明治時代の渡良瀬川流域での足尾銅山鉱毒事件がよく知られている。人為的な汚染源は、このような鉱山廃水や、メッキ工場等の排水、農薬散布等に起因する。

水中ではCu<sup>2+</sup>、Cu(OH)<sub>2</sub>などとして存在している。

地表水はもとより地下水や動植物の体内など自然界に広く分布しており、天然水中で0.2～30 μg/L程度含まれているといわれている<sup>1)</sup>。

### 29.2 基準等

銅について環境基準値は設定されていない。銅に関する基準を表29-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表29-1 銅に関する基準

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	3mg/L以下	JIS K0102 52 フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法、ICP質量分析法	昭和46.6.21総理府令第35号
水道法に基づく水質基準	1.0mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表3、4、5、6別表3 フレーム原子吸光光度計による一斉分析法 別表4 フレーム原子吸光光度計による一斉分析法 別表5 誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法 別表6 誘導結合プラズマ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

### 29.3 試験方法

銅の試験法を表29-2に示す。

表29-2 銅の試験方法

	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	ICP発光分光分析法	0.02～5	2～10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 52.4
試験法 2	ICP質量分析法	0.0005～0.5 <sup>*1</sup>	2～10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 52.5
試験法 3	溶媒抽出-フレイム原子吸光法	0.004～0.08 <sup>*2</sup>	2～10	500	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 52.2 備考4
試験法 4	電気加熱原子吸光法	0.005～0.1	2～10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 52.3
試験法 5	フレイム-原子吸光法	0.2～4	2～10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 52.2

\*1 低濃度範囲 0.0005～0.025mg/L, 高濃度範囲 0.01～0.5mg/L

銅の試験方法には、吸光光度法、原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法の4種類があり、さらに原子吸光法はフレイム原子吸光法と電気加熱原子吸光法とに分けられる。

吸光光度法は、操作が煩雑で、分析に長時間を要するため、現在ではあまり用いられていない。

銅の分析には、カドミウムほどではないが比較的感度も良く、共存物質の影響も少ないため、カドミウム同様、一般にフレイム原子吸光法が用いられている。

また電気加熱原子吸光法は、フレイム原子吸光法より高感度が得られるが、共存する酸や塩類による干渉が大きい。

最近では、ICP発光分光分析法が銅分析の有力な測定法として利用されている。この方法は、精度、感度ともフレイム原子吸光法と同程度かそれ以上であり、定量範囲が広く、多元素同時分析が可能である点が原子吸光法より優れている。ただし、フレイム原子吸光法より妨害に弱いともいわれている。

ICP発光分光分析法で同時定量が可能な元素及び一般的な波長は、カドミウム (214.438nm)、鉛 (220.351nm)、クロム (206.149nm)、銅 (324.754nm)、亜鉛 (213.856nm)、鉄 (238.204nm)、マンガン (257.610nm)、アルミニウム (309.271nm)、ニッケル (221.647nm)、スズ (189.989nm)、モリブデン (202.030nm)、ナトリウム (589.592nm)、カリウム (766.491nm)、カルシウム (393.367nm)、マグネシウム (279.553nm)、ホウ素 (249.773nm)、シリカ (251.612nm) である。

また、ICP発光分光分析法よりはるかに高感度のICP質量分析法が銅の分析法として最近利用されつつある。

ICP質量分析法で同時定量が可能な元素(質量数)は、カドミウム (111, 114)、鉛 (206, 207, 208)、クロム (52, 53)、ヒ素 (75)、銅 (63, 65)、亜鉛 (64, 66)、鉄 (56)、マンガン (55)、アルミニウム (27)、ニッケル (58, 60)、アンチモン (121, 123)、セレン (77, 82)、スズ (120)、モリブデン (95, 97)、カルシウム (43)、マグネシウム (24)、ホウ素 (10, 11) である。



## 29.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 29.4.1 試験方法の概要

#### 29.4.1.1 ICP発光分光分析法

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、銅による発光を波長324.754nmで測定して銅を定量する。低濃度を測定する場合は超音波ネブライザーを利用する。

#### 29.4.1.2 ICP質量分析法

試料を前処理した後、内部標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、銅と内部標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し、銅のイオンの電流と内部標準物質のイオンの電流との比を求めて銅を定量する。

#### 29.4.1.3 溶媒抽出-フレイム原子吸光法（DDTC-酢酸ブチル抽出法）

試料を前処理した後、DDTCと金属錯体を生成させ、この錯体を酢酸ブチルで抽出する。抽出液をそのまま、または水溶液に置き換えて、アセチレン-空気フレイム中に噴霧し、銅による原子吸光を波長324.8nmの原子吸光を測定して銅を定量する。

#### 29.4.1.4 電気加熱原子吸光法

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、銅による原子吸光を波長324.8nmで測定して銅を定量する。

#### 29.4.1.5 フレイム原子吸光法

試料を前処理した後、アセチレン-空気フレイム中に噴霧し、銅による原子吸光を波長324.8nmで測定して銅を定量する。

### 29.4.2 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る濃度から選定する。また、コスト等の観点から多元素同時測定を行うことが望ましい。排水基準及び水道水質基準では、銅の試験方法として吸光光度法を除く上記の各法が指定されている。

以上のことから、一般の河川水では、①ICP発光分光分析法に超音波ネブライザー等をつけて用いる。さらに高感度が必要な場合は、②ICP質量分析法を用いる。河川水が汚濁されている場合は、妨害に強く数種類の重金属元素を同時抽出できる③溶媒抽出-フレイム原子吸光法を用いる。さらに妨害物質が少ない試料の高感度測定を行う場合は、④電気加熱原子吸光法を用いてもよい。また、比較的濃度が高い場合は、操作の簡便な⑤直接噴霧フレイム原子吸光法を用いる。

いずれの方法においても試料の適切な前処理が必要である。

### 29.4.3 試験上の注意事項等

#### 29.4.3.1 試料の保存

24.4.3 1) を参照。

#### 29.4.3.2 前処理

24.4.3 2) を参照。

### 29.5 その他

銅の基準値は、水道水質基準では1.0mg/L以下、排水基準及び下水道への排除基準では、3 mg/L以下と定められている。

世界保健機関（WHO）は、銅を含む飲料水による消化管への一過的な影響に基づいて、暫定的な水質基準値として2 mg/Lと設定しているが、日本の水道水質基準は、毒性で問題となる濃度よりも、銅特有の金属味や着色といった利水障害を起こす濃度のほうが低いとして、洗濯物などへの着色を防止する観点から1 mg/L以下と設定されている。

また銅及びその化合物（または総銅）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の。

## 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とした。

1) JIS K 0102 工場排水試験方法，2008.

2) JIS K 0101 工場用水試験方法，1998.

3) 並木博編：詳解 工場排水試験方法解説，日本規格協会，2008.

4) 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，1994.

5) 日本水道協会：上水試験方法，2001.

6) 厚生労働省「新しい水質基準等について」銅.

7) 「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).

## 30. 亜鉛 (Zn)

### 30.1 概要

亜鉛は、青みの帯びた銀白色で、展延性に富んでいる金属である。湿った空気中では、表面に塩基性炭酸塩を形成する。自然界に比較的広く分布する金属で、地殻中に70mg/kg程度含まれており<sup>1)</sup>、閃亜鉛鉱 (ZnS)、紅亜鉛鉱 (ZnO)、菱亜鉛鉱 (ZnCO<sub>3</sub>) 等として産出される。亜鉛は、カドミウムと化学的性質が似ている。用途として、トタン板の製造、真鍮等の合金材料、乾電池等に使用されている。

亜鉛は、カドミウムと異なり生物にとって必須元素であり、生体内で重要な役割を果たしている。亜鉛が欠乏すると、いろいろな障害を引き起こすが、多量に摂取すれば、呼吸器や消化器に障害をきたす。ヒトにおける生物学的半減期は、ほぼ1年である<sup>2)</sup>。

人為的な汚染源としては、鉱山排水、メッキ工場、顔料、医薬品製造工場等がある。また、ゴム製品、特に自動車のタイヤから放出される亜鉛が雨水等により土壤に吸着し、土壤汚染から水系汚染にまで及ぶ<sup>2)</sup>。上水道にみられる障害としては、給水管や給水装置の亜鉛メッキ部分からの溶出によるものがある。亜鉛が1mg/L以上になると、白濁したり、お茶の味を損ない、5mg/L以上で風呂等に汲み置きすると、表面に油膜状に浮く。

亜鉛は水中では  $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ 、 $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  等として存在している。カドミウムと同様、塩素イオン錯体を作りやすい。

汚染のない河川水中で亜鉛は10 $\mu$ g/L、海水で1 $\mu$ g/L程度含まれているといわれている<sup>1)</sup>。

### 30.2 基準等

亜鉛に関する基準を表30-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表30-1 亜鉛に関する基準

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	0.03mg/L以下*	JIS K0102 53 フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法、ICP質量分析法	昭和46.12.28環境庁告示第59号 (平成15.11.5環水企発031105001号、環水管発031105001号)
水質汚濁防止法に基づく排水基準	2mg/L以下	JIS K0102 53 フレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP発光分析法、ICP質量分析法	昭和46.6.21総理府令第35号
水道法に基づく水質基準	1mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表3、4、5、6別表3 フレーム原子吸光度計による一斉分析法 別表4 フレーム原子吸光度計による一斉分析法 別表5 誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法 別表6 誘導結合プラズマ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

\* 淡水域の場合、ただし海域については生物Aが0.02mg/L以下、生物特Aが0.01mg/L以下。

### 30.3 試験方法

亜鉛の試験法を表30-2に示す。

表30-2 亜鉛の試験方法

	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	ICP発光分光分析法	0.01~6	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 53.3
試験法 2	ICP質量分析法	0.0005~0.5 <sup>*1</sup>	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 53.4
試験法 3	溶媒抽出-フレイム原子吸光法	0.001~0.04 <sup>*2</sup>	2~10	500	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 53.1 備考1
試験法 4	電気加熱原子吸光法	0.001~0.02	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 53.2
試験法 5	フレイム-原子吸光法	0.05~2	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 53.1

\*1 低濃度範囲 0.0005~0.025mg/L, 高濃度範囲 0.01~0.5mg/L.

\*2 50倍濃縮で水溶液を噴霧した場合

亜鉛の試験方法には、原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法の3種類があり、さらに原子吸光法は、フレイム原子吸光法と電気加熱原子吸光法とに分けられる。

フレイム原子吸光法は、比較的操作が容易で精度も優れているため、カドミウム同様、亜鉛分析法の主流となっている。また、溶媒抽出法を用いて分離・濃縮操作を行うことによりさらに高感度が得られる。

電気加熱原子吸光法は、フレイム原子吸光法より高感度が得られるが、共存する酸や塩類による干渉が大きい。

最近では、ICP発光分光分析法が亜鉛分析の有力な測定法として利用されている。この方法は、精度、感度ともフレイム原子吸光法と同程度かそれ以上であり、定量範囲が広く、多元素同時分析が可能である点が原子吸光法より優れている。ただし、フレイム原子吸光法より妨害に弱いともいわれている。

ICP発光分光分析法で同時定量が可能な元素及び一般的な波長は、カドミウム (214.438nm)、鉛 (220.351nm)、クロム (206.149nm)、銅 (324.754nm)、亜鉛 (213.856nm)、鉄 (238.204nm)、マンガン (257.610nm)、アルミニウム (309.271nm)、ニッケル (221.647nm)、スズ (189.989nm)、モリブデン (202.030nm)、ナトリウム (589.592nm)、カリウム (766.491nm)、カルシウム (393.367nm)、マグネシウム (279.553nm)、ホウ素 (249.773nm)、シリカ (251.612nm) である。

また、ICP発光分光分析法よりはるかに高感度のICP質量分析法が亜鉛の分析法として最近利用されつつある。

ICP質量分析法で同時定量が可能な元素(質量数)は、カドミウム (111,114)、鉛 (206, 207, 208)、クロム (52, 53)、ヒ素 (75)、銅 (63, 65)、亜鉛 (64, 66)、鉄 (56)、マンガン (55)、アルミニウム (27)、ニッケル (58, 60)、アンチモン (121, 123)、セレン (77, 82)、スズ (120)、モリブデン (95, 97)、カルシウム (43)、マグネシウム (24)、ホウ素 (10, 11) である。

## 30.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 30.4.1 試験方法の概要

#### 30.4.1.1 ICP発光分光分析法

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、亜鉛による発光を波長213.856nmで測定して亜鉛を定量する。低濃度を測定する場合は超音波ネブライザーを利用する。

#### 30.4.1.2 ICP質量分析法

試料を前処理した後、内部標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、亜鉛と内部標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し、亜鉛のイオンの電流と内部標準物質のイオンの電流との比を求めて亜鉛を定量する。

#### 30.4.1.3 溶媒抽出-フレイム原子吸光法（DDTC-酢酸ブチル抽出法）

本法は試料を前処理した後、DDTCと金属錯体を生成させ、この錯体を酢酸ブチルで抽出する。抽出液をそのまま、または水溶液に置き換えて、アセチレン-空気フレイム中に噴霧し、亜鉛による原子吸光を波長213.9nmの原子吸光を測定して亜鉛を定量する。

#### 30.4.1.4 電気加熱原子吸光法

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、亜鉛による原子吸光を波長213.9nmで測定して亜鉛を定量する。

#### 30.4.1.5 フレイム原子吸光法

試料を前処理した後、アセチレン-空気フレイム中に噴霧し、亜鉛による原子吸光を波長213.9nmで測定して亜鉛を定量する。

### 30.4.2 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る濃度から選定する。また、コスト等の観点から多元素同時測定を行うことが望ましい。生活環境の保全に関する環境基準、排水基準では、亜鉛の試験方法として上記の各法が指定されている。

以上のことから、一般の河川水では、①ICP発光分光分析法に超音波ネブライザー等をつけて用いる。さらに高感度が必要な場合は、②ICP質量分析法を用いる。河川水が汚濁されている場合は、妨害に強く数種類の重金属元素を同時抽出できる③溶媒抽出-フレイム原子吸光法を用いる。妨害物質が少ない試料の高感度測定を行う場合は、④電気加熱原子吸光法を用いてもよい。また、比較的濃度が高い場合は、操作の簡便な⑤直接噴霧フレイム原子吸光法を用いる。

いずれの方法においても試料の適切な前処理が必要である。

### 30.4.3 試験上の注意事項等

#### 30.4.3.1 試料の保存

- ① 24.4.3 1) を参照。

#### 30.4.3.2 前処理

- ① 24.4.3 2) を参照。
- ② 全亜鉛を測定する場合（生活環境の保全に関する環境基準）、イミノ二酢酸キレート樹脂の固相ディスクによる濃縮操作を行ってもよい。（S46 環境告示第59号 付表9参照）
- ③ 亜鉛は使用する試薬中に多量に含まれていることが多いので、なるべく純品を選び、必要によっては精製する。また、使用する器具や測定環境からの汚染にも十分に注意する必要がある。

### 30.5 その他

亜鉛の基準値は、水道水質基準として1.0mg/L以下、排水基準 2 mg/L以下、下水道への排除基準として 5 mg/L以下と定められている。

世界保健機構（WHO）では1982年に健康に基づく指針値を導き出すことは現時点で必要ないと結論づけられている。平成15年の水道水質基準見直しにおいて、平成4年に専門委員会で味覚及び色の観点から1.0mg/Lと定められた以降、新たに追加すべき知見はないことから、維持することとされた。

また亜鉛は、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。その設定理由は以下の通りである。

「公共用水域における亜鉛の検出については、公共用水域常時監視結果など多くの調査結果がある。目標値と公共用水域等における検出状況を比較すると、全国的な調査である公共用水域常時監視結果において、亜鉛は公共用水域等において目標値を超過する地点が、平成3年度から12年度までの10年間で、淡水域でのべ20,164地点中2,294地点あり、海域ではのべ4,684地点中、一般海域の目標値を超過する地点が179地点、特別域の目標値を超過する地点が418地点ある。このため、全国的な環境管理施策を講じて、公共用水域における濃度の低減を図ることが必要であり、環境基準項目として設定することとする。」とある。



## 参考文献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法 解説編, 2001.
- 2) 日本水道協会：上水試験方法, 2001.
- 3) 岡高明：水, 10, 92, 1987.

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) 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, 1994.
- 4) 日本水道協会：上水試験方法, 2001.
- 5) 「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), 2003.
- 6) 厚生労働省「水質基準見直しにおける検討概要」亜鉛.

## 31. 鉄 (Fe)

### 31.1 概要

鉄は、光沢があり、展延性に富んでいる金属である。主に赤鉄鉱 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、磁鉄鉱 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、褐鉄鉱 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ ) などに含まれて産出する。地殻中には酸素、ケイ素、アルミニウムに次いで多い。用途として、自動車、パイプ、建材、鉄道、機械等であり、広範囲に使われている。

水中の溶解性鉄は、鉄 (II) イオン、鉄 (III) イオン及びそれらの各種錯イオンである。また、不溶解性鉄の主な形態は、水酸化鉄 (III) ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )、酸化鉄 (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、有機鉄 (鉄のフミン錯体)、ケイ酸と結合した形である。

水に溶けている鉄 (II) イオンは、無色であるが、水中に酸素があるときは酸化されて、赤褐色の水酸化鉄 (III) の沈殿を生じる。その結果、無色透明の水が赤色に変わって見える。地下水中には、有機物が溶存酸素によって酸化分解されて、二酸化炭素を生じる一方、酸素が消費されて還元状態にあるとみられる。このような地下水では、鉄は鉄 (II) イオンとしてかなり高濃度で、かつ安定に溶けている。その地下水を汲み上げ地表に持ってくると、二酸化炭素が大気中に揮散し、水中の鉄イオンと炭酸との平衡が崩れ、他方、大気中の酸素が溶け込み酸化が起こり、その結果、赤褐色の水酸化鉄 (III) が沈殿することとなる。無色透明な温泉水が瞬く間に真っ赤に濁るのは、同じ機構によるものである。

地表水の溶解性鉄の濃度が一般に  $1\text{mg/L}$  (場合によっては  $1\mu\text{g/L}$ ) 以下と極めて少ないのは、自然の酸化と水酸化鉄 (III) または酸化鉄 (III) の溶解度が小さいことによる。逆に、富栄養化が進んだ湖沼、貯水池では、水温成層期に深・底層部が還元状態となり、鉄やマンガンの溶出が起こる。

鉄分のある水は、布地や器物などを黄褐色に着色 ( $0.3\text{mg/L}$ 以上) したり、臭気や苦味 ( $0.5\sim 1.0\text{mg/L}$ ) を与える。また、製紙、染色、電子工業等の製品の品質に影響を与えることから、水道水としても、工業用水としてもできるだけ少ないことが望まれる。したがって、用水中の鉄の含量は、どんな目的に使用するとしても  $0.3\text{mg/L}$ 以下、理想的には  $0.1\text{mg/L}$ 以下が望ましいとされている<sup>1)</sup>。

鉄は、ヒトの必須元素 ( $7\sim 48\text{mg/日}$ ) であるが、血液中の遊離鉄イオンは、有害である。塩化第二鉄をウサギに静注した場合、急性致死量は、 $7.2\text{mg/kg}$ 体重の値が示されている<sup>2)</sup>。魚の毒性としては、24時間半数致死濃度は  $2.4\text{mg/L}$  (コイ)  $\sim 25\text{mg/L}$  (ハゼ) である<sup>3)</sup>。しかし、環境の濃度レベルでは、人への健康影響は少ないと考えられる。むしろ、用水としての利用面、上水の性状の面で重要と考えられる。

### 31.2 基準等

鉄について環境基準値は設定されていない。鉄に関する基準を表31-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表31-1 鉄に関する基準

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	10mg/L以下*	JIS K0102 57.2 フレーム原子吸光法、57.3 電気加熱原子吸光法、57.4 ICP発光分析法	昭和46.6.21総理府令第35号
水道法に基づく水質基準	0.3mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表3、4、5、6別表3 フレーム原子吸光度計による一斉分析法 別表4 フレーム原子吸光度計による一斉分析法 別表5 誘導結合プラズマ発光分光分析装置による一斉分析法 別表6 誘導結合プラズマ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

\* 溶解性鉄のみである。

### 31.3 試験方法

鉄の試験方法を表31-2に示す。

表31-2 鉄の試験方法

	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	ICP発光分光分析法	0.02~5 <sup>*1</sup>	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 57.4
試験法2	フレーム原子吸光法	0.3~6	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 57.2
試験法3	電気加熱原子吸光法	0.005~0.1	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 57.3
試験法4	溶媒抽出-フレーム原子吸光法	0.03~0.6 <sup>*2</sup>	2~10	200	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 52.2備考4に準拠
試験法5	フェナントロリン吸光度法	0.2~5	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 57.1
試験法6	ICP質量分析法			100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 52.5準拠

\*1 低濃度範囲：0.02~0.2mg/L，高濃度範囲：0.2~5mg/L。

\*2 10倍濃縮（水溶液噴霧）した場合。

鉄の試験方法には、吸光光度法、原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法の4種類があり、さらに原子吸光法はフレーム原子吸光法と電気加熱原子吸光法とに分けられる。

吸光光度法は、操作が煩雑で、分析に長時間を要するため、現在ではあまり用いられていないが、鉄（Ⅱ）と鉄（Ⅲ）の分別分析が必要な場合に有効な分析方法である。

フレーム原子吸光法は、比較的操作が容易で精度も優れているため、鉄分析法の主流となっている。ただし、水質法に基づく水質基準値の1/10の低濃度（0.03mg/L）まで測定するためには、溶媒抽出法を用いて分離・濃縮する必要がある。

電気加熱原子吸光法は、フレーム原子吸光法より高感度が得られるが、共存する酸や塩類による干渉が大きい。

最近では、ICP発光分光分析法が鉄分析の有力な測定法として利用されている。この

方法は、精度、感度ともフレイム原子吸光法と同程度かそれ以上であり、定量範囲が広く、多元素同時分析が可能である点が原子吸光法より優れている。ただし、フレイム原子吸光法より妨害に弱いともいわれている。

I C P 発光分光分析法で同時定量が可能な元素及び一般的な波長は、カドミウム (214.438nm)、鉛 (220.351nm)、クロム (206.149nm)、銅 (324.754nm)、亜鉛 (213.856nm)、鉄 (238.204nm)、マンガン (257.610nm)、アルミニウム (309.271nm)、ニッケル (221.647nm)、スズ (189.989nm)、モリブデン (202.030nm)、ナトリウム (589.592 nm)、カリウム (766.491nm)、カルシウム (393.367nm)、マグネシウム (279.553nm)、ホウ素 (249.773nm)、シリカ (251.612nm) である。

また、I C P 発光分光分析法よりはるかに高感度の I C P 質量分析法が鉄の分析法として最近利用されつつあるが、鉄分析において公定法では認められていない。

I C P 質量分析法で同時定量が可能な元素 (質量数) は、カドミウム (111, 114)、鉛 (206, 207, 208)、クロム (52, 53)、ヒ素 (75)、銅 (63, 65)、亜鉛 (64, 66)、鉄 (56)、マンガン (55)、アルミニウム (27)、ニッケル (58, 60)、アンチモン (121, 123)、セレン (77, 82)、スズ (120)、モリブデン (95, 97)、カルシウム (43)、マグネシウム (24)、ホウ素 (10, 11) である。

## 31.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 31.4.1 試験方法の概要

#### 31.4.1.1 I C P 発光分光分析法

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、鉄による発光を波長238.204nmで測定して鉄を定量する。低濃度を測定する場合は超音波ネブライザーを利用する。

#### 31.4.1.2 フレイム原子吸光法

試料を前処理した後、アセチレン-空気フレイム中に噴霧し、鉄による原子吸光を波長248.3nmで測定して鉄を定量する。

#### 31.4.1.3 電気加熱原子吸光法

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、鉄による原子吸光を波長248.3nmで測定して鉄を定量する。

#### 31.4.1.4 溶媒抽出-フレイム原子吸光法 (DDTC-酢酸ブチル抽出法)

試料を前処理した後、DDTCと金属錯体を生成させ、この錯体を酢酸ブチルで抽出する。抽出液をそのまま、または水溶液に置き換えて、アセチレン-空気フレイム中に噴霧し、鉄による原子吸光を波長248.3nmの原子吸光を測定して鉄を定量する。

#### 31.4.1.5 フェナントロリン吸光光度法

鉄(Ⅱ)イオンが1、10-フェナントロリンと反応して生成する橙赤色の錯体の吸光度を測定し、鉄を定量する。鉄(Ⅲ)イオンについては塩化ヒドロキシルアンモニウムを加えて鉄(Ⅱ)イオンに還元した後、同様の操作で定量する。

#### 31.4.1.6 ICP質量分析法

試料を前処理した後、内部標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、鉄(質量数56)と内部標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し、鉄のイオンの電流と内部標準物質のイオンの電流との比を求めて鉄を定量する。通常のICP質量分析計では、ArO、CaOが生成して鉄の測定が難しいといわれるが、コリジョン型ICP質量分析計は反応ガスを用いることでこれらの影響を抑えることができる。

#### 31.4.2 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る濃度から選定する。測定する場合は、定められた公定法による必要がある。また、コスト等の観点から多元素同時測定を行うことが望ましい。

排水基準及び水道水質基準では、鉄の試験方法として溶媒抽出-フレーム原子吸光法、吸光光度法及びICP質量分析法を除く上記の各法が指定されている。

以上のことから、一般の河川水では、①ICP発光分光分析法に超音波ネプライザー等をつけて用いる。また鉄は比較的一般河川水中に含まれていることが多いので、その場合は操作の簡便な②直接噴霧フレーム原子吸光法を用いる。さらに妨害物質が少ない試料の測定を行う場合は、③電気加熱原子吸光法を用いてもよい。河川水が汚濁されている場合は、妨害に強く数種類の重金属元素を同時抽出できる④溶媒抽出-フレーム原子吸光法を用いる。また鉄(Ⅱ)と鉄(Ⅲ)の分別分析が必要な場合は⑤フェナントロリン吸光光度法を用いる。高感度で多元素同時分析が必要な場合はICP質量分析法を用いる。いずれの方法においても試料の適切な前処理が必要である。

#### 31.4.3 試験上の注意事項等

##### 31.4.3.1 試料の保存

- ① 24.4.3 1) を参照。
- ② 溶解性鉄を測定する場合には、試料採取後、直ちにろ紙5種C(孔径1 μm以下のろ材またはろ紙6種でもよい)でろ過し、初めのろ液約50mlを捨て、その後のろ液に硝酸を添加し、pHを2以下にして保存する。

鉄(Ⅱ)イオンを測定する場合は、大気中の酸素によって容易に酸化されるから、採水後直ちにフェナントロリン吸光光度法による測定を行う。全操作を直ちに行えな

い場合は、採水現場で発色までの操作を行って、もち帰った後、吸光度を測定する。  
長時間の保存は不可。

#### 31.4.3.2 前処理

- ① 24.4.3 2) を参照。
- ② 溶解性鉄の前処理は、試料採取後、直ちにろ紙5種C（孔径1  $\mu$ m以下のろ材またはろ紙6種でもよい）でろ過し、初めのろ液約50mlを捨て、その後のろ液について「24.カドミウム、24.4.3.2前処理」の①～④のいずれかの処理を行う。
- ③ 室内空気中や分析器具、試薬等からの汚染には十分注意する。

#### 31.5 その他

鉄の基準値は、水道水質基準及び工業用水基準では0.3mg/L以下、排水基準及び下水道への排除基準では10mg/L（溶解性）以下、水産用水基準では1.0mg/L以下と定められている。排水基準及び下水道への排除基準では溶解性鉄となっているが、これは溶解性鉄が主に人為起源であるのに対し、非溶解性は流域の地質によっては自然河川中にかなり含まれる場合もあることを配慮しているためである。水道水質基準は、味覚及び洗濯物への着色の観点から0.3mg/L以下が設定されている。平成15年の水道水質基準見直しにおいて、平成4年に専門委員会以降、新たに追加すべき知見はないことから、維持することとされた。

## 参考文献

- 1) 小島・相沢：新水質の常識，日本水道新聞社，1978.
- 2) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，金原出版，2005.
- 3) 真柄泰基ら：水道水質ハンドブック，1994.

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) JIS K 0101 工場用水試験方法，1998.
- 3) 並木博編：詳解 工場排水試験方法解説，日本規格協会，2008.
- 4) 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，1994.
- 5) 日本水道協会：上水試験方法，2001.
- 6) 日本分析化学会北海道支部編：水の分析－第5版－，化学同人，2005.
- 7) 厚生労働省「水質基準見直しにおける検討概要」鉄.



## 32. マンガン (Mn)

### 32.1 概要

マンガンは、灰白色で、もろい金属である。軟マンガン鉱 ( $MnO_2$ )、サイロメレン鉱等として産出される。自然界においては広く分布しており、陸上では古い熱水鉱床に由来する黒鉱がある。海底でも熱水鉱床が次々に発見されているが、その他に深海底にはマンガン団塊の存在が知られている。用途として、特殊鋼、乾電池、ガラスの着色、染色等に使われている。

マンガンには、1価～7価の7つの原子価状態が知られているが、2、4、7価のものが普通にみられる。そのうち、2価と7価 ( $MnO_4^-$ ) は、水中で安定しているが、4価のマンガンは、溶解度の小さい酸化物を作りやすい。水中では、イオンやコロイドの他、懸濁粒子や有機物と結合した形態等で存在している。河川中のマンガンは、主に天然由来のものであるが、鉱山廃水、工場排水等の混入により、希に高くなることがある。天然水中では、通常、鉄と共存する。地下水中では、遊離炭酸が多く、溶存酸素が少ないとき、還元状態のMn (II) の形で溶存している。表層水では、酸素と接触することにより酸化され、Mn (IV) として存在する。他方、湖沼や貯水池では、水温成層期に深・底層部分が還元状態となり、不溶性  $Mn^{4+}$  (酸化物) は、還元されて可溶性の  $Mn^{2+}$  となり、マンガンの溶出が起きる。

マンガンは、生体の微量必須元素であるが、多量のマンガンを摂取すると、急性中毒を引き起こす。人におけるマンガンの生物学的半減期は、13日である<sup>1)</sup>。水生生物への影響については、淡水中ではほとんど問題にならない。

一般に、自然水中に溶解性マンガンは0.1mg/L以下のオーダーで、1 mg/Lになると異常値とみなすことができる<sup>2)</sup>。

### 32.2 基準等

マンガンに関する基準を表32-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表32-1 マンガンに関する基準

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)	0.2mg/L以下	JIS K0102 56.2 フレム原子吸光法、 56.3 電気加熱原子吸光法、56.4 ICP発光分析法、56.5 ICP質量分析法	平成16.3.31環水企発040331003 環水土発040331005
水質汚濁防止法に基づく排水基準	10mg/L以下*	JIS K0102 56.2 フレム原子吸光法、 56.3 電気加熱原子吸光法、56.4 ICP発光分析法、56.5 ICP質量分析法	昭和46.6.21総理府令第35号
水道法に基づく水質基準	0.05mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表3、4、5、6 別表3 フレム原子吸光度計による 一斉分析法 別表4 フレム原子吸光度計による 一斉分析法 別表5 誘導結合プラズマ発光分光分析 装置による一斉分析法 別表6 誘導結合プラズマ質量分析計 による一斉分析法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

\* 溶解性マンガンのみである。

### 32.3 試験方法

マンガンの試験法を表32-2に示す。

表32-2 マンガンの試験方法

	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 1	ICP発光分光分析法	0.005~3 <sup>*1</sup>	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 56.4
試験法 2	ICP質量分析法	0.0005~0.5 <sup>*2</sup>	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 56.5
試験法 3	溶媒抽出-フレイム原子吸光法	0.005~0.2 <sup>*3</sup>	2~10	200	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 52.2 備考4 に準拠
試験法 4	電気加熱原子吸光法	0.001~0.03	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 56.3
試験法 5	フレイム原子吸光法	0.1~4	2~10	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 56.2

\*1 2倍濃縮した場合。低濃度範囲：0.005~0.1mg/L, 高濃度範囲：0.1~3mg/L.

\*2 低濃度範囲：0.0005~0.025mg/L, 高濃度範囲：0.01~0.5mg/L.

\*3 20倍濃縮（水溶液噴霧）した場合.

マンガンの試験方法には、吸光度法、原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法の4種類があり、さらに原子吸光法はフレイム原子吸光法と電気加熱原子吸光法とに分けられる。

吸光度法は、操作が煩雑で、分析に長時間を要するうえに感度がよくないので、現在ではあまり用いられていない。

フレイム原子吸光法は、比較的操作が容易で精度も優れているため、マンガン分析法の主流となっている。ただし、水質法に基づく水質基準値の1/10の低濃度（0.005mg/L）まで測定するためには、溶媒抽出法を用いて分離・濃縮する必要がある。

電気加熱原子吸光法は、フレイム原子吸光法より高感度が得られるが、共存する酸や塩類による干渉が大きい。

最近では、ICP発光分光分析法がマンガン分析の有力な測定法として利用されている。この方法は、精度、感度ともフレイム原子吸光法と同程度かそれ以上であり、定量範囲が広く、多元素同時分析が可能である点が原子吸光法より優れている。ただし、フレイム原子吸光法より妨害に弱いともいわれている。

ICP発光分光分析法で同時定量が可能な元素及び一般的な波長は、カドミウム（214.438nm）、鉛（220.351nm）、クロム（206.149nm）、銅（324.754nm）、亜鉛（213.856nm）、鉄（238.204nm）、マンガン（257.610nm）、アルミニウム（309.271nm）、ニッケル（221.647nm）、スズ（189.989nm）、モリブデン（202.030nm）、ナトリウム（589.592nm）、カリウム（766.491nm）、カルシウム（393.367nm）、マグネシウム（279.553nm）、ホウ素（249.773nm）、シリカ（251.612nm）である。

また、ICP発光分光分析法よりはるかに高感度のICP質量分析法がマンガンの分析法として最近利用されつつある。

ICP質量分析法で同時定量が可能な元素（質量数）は、カドミウム（111,114）、鉛（206,207,208）、クロム（52,53）、ヒ素（75）、銅（63,65）、亜鉛（64,66）、鉄（56）、マンガン（55）、アルミニウム（27）、ニッケル（58,60）、アンチモン（121,123）、セレン（77、

82)、スズ (120)、モリブデン (95、97)、カルシウム (43)、マグネシウム (24)、ホウ素 (10、11) である。

## 32.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 32.4.1 試験方法の概要

#### 32.4.1.1 ICP発光分光分析法

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、マンガンによる発光を波長257.610nmで測定してマンガンを定量する。低濃度を測定する場合は超音波ネブライザーを利用する。

#### 32.4.1.2 ICP質量分析法

試料を前処理した後、内部標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、マンガンと内部標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し、マンガンのイオンの電流と内部標準物質のイオンの電流との比を求めてマンガン定量する。

#### 32.4.1.3 溶媒抽出-フレイム原子吸光法 (DDTC-酢酸ブチル抽出法)

本法は試料を前処理した後、DDTCと金属錯体を生成させ、この錯体を酢酸ブチルで抽出する。抽出液をそのまま、または水溶液に置き換えて、アセチレン-空気フレイム中に噴霧し、マンガンによる原子吸光を波長279.5nmの原子吸光を測定してマンガン定量する。

#### 32.4.1.4 電気加熱原子吸光法

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、マンガンによる原子吸光を波長279.5nmで測定してマンガン定量する。

#### 32.4.1.5 フレイム原子吸光法

試料を前処理した後、アセチレン-空気フレイム中に噴霧し、マンガンによる原子吸光を波長279.5nmで測定してマンガン定量する。

### 32.4.2 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る濃度から選定する。測定する場合は、定められた公定法による必要がある。また、コスト等の観点から多元素同時測定を行うことが望ましい。

排水基準及び水道水質基準では、マンガンの試験方法として溶媒抽出-フレイム原子吸光法を除く上記の各法が指定されている。

以上のことから、一般の河川水では、① I C P 発光分光分析法に超音波ネプライザー等をつけて用いる。さらに高感度が必要な場合は、高感度で多元素同時分析可能な② I C P 質量分析法を用いる。河川水が汚濁されている場合は、妨害に強く数種類の重金属元素を同時抽出できる③溶媒抽出-フレイム原子吸光法を用いる。さらに妨害物質が少ない試料の高感度測定を行う場合は、④電気加熱原子吸光法を用いる。また、比較的濃度が高い場合は、操作の簡便な⑤直接噴霧フレイム原子吸光法を用いる。いずれの方法においても試料の適切な前処理が必要である。

### 32.4.3 試験上の注意事項等

#### 32.4.3.1 試料の保存

① 24.4.3 1) を参照。

② 溶解性マンガンを測定する場合には、試料採取後、直ちにろ紙5種C（孔径1  $\mu$ m以下のろ材またはろ紙6種でもよい）でろ過し、初めのろ液約50mlを捨て、その後のろ液体に硝酸を添加し、pHを2以下にして保存する。

#### 32.4.3.2 前処理

① 24.4.3 2) を参照。

② 溶解性マンガンの前処理

試料採取後、直ちにろ紙5種C（孔径1  $\mu$ m以下のろ材またはろ紙6種でもよい）でろ過し、初めのろ液約50mlを捨て、その後のろ液について「24.カドミウム、24.4.3.2 前処理」の①～④のいずれかの処理を行う。

### 32.5 その他

マンガンの基準値は、水や洗濯物などに色をつけない程度という意味で水道水質基準では0.05mg/L以下、排水基準及び下水道への排除基準では溶解性として10mg/L以下と定められている。なお、溶解性の考え方は鉄の場合と同様で、自然河川中の非溶解性物質としてのマンガンを配慮しているためである。

全マンガンは、平成16年3月に人の健康の保護に関する環境基準（要監視項目）の指針値として0.2mg/Lに設定されている。その設定根拠は、アメリカ医薬品研究所食品栄養委員会が食事調査から求めた平均摂取量の最大値から、TDI（耐容一日摂取量）が体重1kg当たり0.06mgと算出されていることに基づいている。

## 参考文献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法 解説編，2001.
- 2) 国土交通省北陸地方整備局 北陸技術事務所：水質用語集，2006.

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) 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，1994.
- 3) 日本水道協会：上水試験方法，2001.
- 4) 環境省 環境保健部環境安全課：2006年版 化学物質ファクトシート.
- 5) 環境省「環境基準項目等の設定根拠等」全マンガン.
- 6) 厚生労働省「水質基準見直しにおける検討概要」マンガン.