

33. アルミニウム (Al)

33.1 概 要

アルミニウムは、銀白色の金属で軽く、展延性がある金属で、電気及び熱の良導体である。アルミニウムは、地球上に広く多量に分布し、地殻中には酸素、ケイ素についで3位(8.13%)で、金属としては最も多い。したがって、自然水中にも当然含まれているが、中性付近での溶解度は小さい。

用途は、金属アルミニウムまたは合金として建築用資材、家庭用品、電気部品、航空機等の多方面で使用されている。また、水処理では、硫酸アルミニウムやポリ塩化アルミニウム(PAC)が凝集剤として使用されている。

アルミニウム化合物は、一般に吸収が悪いため経口毒性はほとんどないが、アルミニウム塩を摂取した場合、組織内のリン代謝を阻害することが指摘されている。近年、初老期の痴呆の一種であるアルツハイマー症との関係も指摘されてきている¹⁾。また、酸性雨による植物への影響が問題となっているが、その原因は、酸性雨により土壤に吸着されていたアルミニウム(交換性アルミニウム)が溶脱し、この溶脱したアルミニウムを植物が過剰吸収して成長阻害を引き起こすものと考えられている²⁾。

33.2 基準等

アルミニウムについて環境基準値は設定されていない。アルミニウムに関する基準を表33-1に示す。

表33-1 アルミニウムに関する基準

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厚労省261別表3、5、6 別表3 フルメラー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	平成15.5.30厚生労働省令第101号

33.3 試験方法

アルミニウムの試験法を表33-2に示す。

表33-2 アルミニウムの試験方法

	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	0.02～1*	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 58.4
試験法 2	ICP質量分析法	0.0004～0.04	10～	100	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-3 7.4
試験法 3	電気加熱原子吸光法	0.02～0.2	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 58.3

*4倍濃縮で水溶液を噴霧した場合

アルミニウムの試験方法には、吸光光度法、原子吸光法、ICP発光分光分析法、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。

またフレイム原子吸光法も、感度が悪いためあまり用いられていない。

電気加熱原子吸光法は、高感度が得られるが、共存物質の影響を受けやすい。

最近では、多元素同時分析が可能であるICP発光分光分析法がアルミニウム分析の有力な測定法として利用されている。

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質量分析法がアルミニウ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。

33.4 試験方法の概要と選定の考え方

33.4.1 試験方法の概要

33.4.1.1 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、アルミニウムによる発光を波長309.271nmで測定してアルミニウムを定量する。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。

33.4.1.2 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、アルミニ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、アルミニ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アルミニウムを定量する。

33.4.1.3 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、アルミニウムによる原子吸光を波長309.3nmで測定してアルミニウムを定量する。

33.4.2 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。水道水質基準では、アルミニ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、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。さらに高感度が必要な場合は、②ICP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、③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。

33.4.3 試験上の注意事項等

33.4.3.1 試料の保存

① 24.4.3 1) を参照。

33.4.3.2 前処理

① 24.4.3 2) を参照。

33.5 その他

アルミニウムの水道水質基準値は、現在、0.2mg/L以下と定められている。

平成15年の水道水質基準の見直しにおいて、着色の観点から0.1mg/Lとすることを検討されたが、浄水・排水処理において、多量にアルミニウム化合物である凝集剤を投入せざるを得ない場合があることを考慮して、0.2mg/L以下に設定された。ただし、今後、代替凝集剤への転換の可能性を含め0.1mg/Lの達成可能性について改めて検討を行うことが必要であるとなっている。

参考文献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法 解説編，2001.
- 2) 環境庁水質保全局土壌農薬課監修：酸性雨 土壌・植物への影響，公害研究対策センター，p.12, 1990.

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) 厚生労働省「水質基準見直しにおける検討概要」アルミニウム.

34. ニッケル (Ni)

34.1 概 要

ニッケルは、銀白色に輝き、展延性に富んでいる金属である。地殻中に約75mg/kg程度含まれているといわれている¹⁾。主にケイニッケル鉱や紅砒ニッケル鉱として産出される。用途として、ステンレス鋼、ニクロム線等の合金、金属メッキ、貨幣鑄造、バッテリー、殺菌剤等に使用されている。

ヒトに対する影響としては、食物からのニッケルの吸収率は、きわめて低く、体内に吸収されても大部分は尿中に排泄される。また、ニッケルの動物投与実験では、呼吸器系のがんと疫学的に関係のあることが確認されている。また、皮膚炎を引き起こす。水生生物への影響については、特に淡水藻類に対して強い毒性を示し、0.05mg/Lで増殖阻害を起こす¹⁾。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、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。

ニッケルの化合物は、難溶性のものが多く、天然水中に高濃度で存在することはまれであるが、鉱山排水、工場排水、あるいはニッケルメッキの溶出等から混入することがある。また、化石燃料－特に重油にはニッケルが比較的多く含まれている－の燃焼により、空気がニッケルで汚染される可能性もある。

34.2 基準等

ニッケルに関する基準を表34-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表34-1 ニッケルに関する基準

基 準 名	指針値 (目標値)	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)	－＊	JIS K0102 59.3 ICP発光分光分析法 平成5.4.28 環水規第121号 付表4 ICP質量分析法、付表5 電気加熱原子	平成16.3.31環水企発040331003 環水土発040331005
水道法に基づく水質管理目標設定	0.01mg/L以下	フ列ムス－原子吸光度法、誘導結合プラズマ発光分光分析法、誘導結合プラズマ質量分析法	平成15.10.10健発1010001号

＊毒性評価が不確定であることから、平成11年2月に指針値が削除された。

34.3 試験方法

ニッケルの試験法を表34-2に示す。

表34-2 ニッケルの試験法

	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	0.01～0.5 ^{*1}	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 59.3
試験法 2	ICP質量分析法	0.0004～0.04	10	100	H5.4.28 環水規第121号 付表4
試験法 3	電気加熱原子吸光法	0.003～0.03	10	100	H5.4.28 環水規第121号 付表5
試験法 4	溶媒抽出-フレイム原子吸光法	0.006～0.1 ^{*2}	10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 59.2 備考2
試験法 5	フレイム原子吸光法	0.3～6	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 59.2

*1 4倍濃縮した場合

*2 50倍濃縮で水溶液を噴霧した場合

ニッケルの試験方法には、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が、感度が良くないため、低濃度測定をするためには、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発光分光分析法がニッケル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質量分析法がニッケル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。

34.4 試験方法の概要と選定の考え方

34.4.1 試験方法の概要

34.4.1.1 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、ニッケルによる発光を波長221.647nmで測定してニッケルを定量する。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。

34.4.1.2 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、ニッケル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、ニッケル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ニッケルを定量する。

34.4.1.3 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、ニッケルによる原子吸光を波長232.0nmで測定してニッケルを定量する。

34.4.1.4 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、ニッケルによる原子吸光を波長232.0nmの原子吸光を測定して鉄を定量する。

34.4.1.5 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、ニッケルによる原子吸光を波長232.0nmで測定して鉄を定量する。

34.4.2 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。環境基準及び水道水質基準では、ニッケルの試験方法としてフレイム原子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。妨害物質が少ない試料の高感度測定を行う場合は、③電気加熱原子吸光法を用いてもよい。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。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-フレイム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。

34.4.3 試験上の注意事項等

34.4.3.1 試料の保存

24.4.3.1) を参照。

34.4.3.2 前処理

24.4.3 2) を参照。

34.5 その他

ニッケルは平成5年に環境基準の要監視項目に定められ、その指針値は0.01mg/L以下とされていた。しかし、平成11年にその設定根拠が不十分との理由から、平成11年に指針値が削除されている。

水道水質基準については、平成15年の見直しにおいて、平成10年の専門委員会の評価に加えるべき新たな知見はないことから、維持することとされた。ただし、その位置付けについては、毒性評価が暫定的なものであるため水質管理目標設定項目に変更された。

ニッケルは平成5年に環境基準（要監視項目）の指針値が定められ、当初の指針値は0.01mg/L以下とされていた。その根拠は「Ambroseら（1976）のラット混餌投与による臓器重量変化を根拠とするNOAEL（無毒性量）5mg/kg/dayに、不確定定数1,000（毒性データ不足を考慮）を適用し、TDI（耐容一日摂取量）は0.005mg/kg/dayとなり、これに水の寄与率10%、体重50kg、飲料水量2l/dayとして、指針値を0.01mg/l以下としていた。」とされていた。

しかし、平成11年2月に「毒性についての定量的評価を確立するには十分な試験結果がない状況で指針値を示すことは、不確定な毒性評価をもとに環境中の存在状況について適切とはいえない評価を誘導する可能性があること」を根拠に指針値が削除された。

水道水質基準は、平成15年の見直しにおいても「平成10年の専門委員会の評価に加えるべき新たな知見はないので、平成10年時の評価に従い、TDI（耐容一日摂取量）0.005mg/kg/dayから、得られた評価値を0.01mg/L（1日2L水摂取、体重50kg、寄与率10%）を維持することが適切である。ただし、長期及び生殖発生毒性ともに現状では、TDI（耐容一日摂取量）を算出するには不十分な状況のため、毒性評価は暫定的なものである。WHO（世界保健機構）においても、新生仔死亡率における不確定要素のため、ガイドライン値は暫定的なものとなっていることに留意する必要がある。」とされ、その位置付けについても「評価値と浄水の検出状況からみれば水質基準にも分類し得るが、毒性評価が暫定的なものであるから水質管理目標設定項目とすることが適当である。」とされている。

参考文献

- 1) 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），p.297, 1992.

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) 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.
- 6) 環境省「環境基準項目等の設定根拠等」ニッケル.
- 7) 厚生労働省「水質基準見直しにおける検討概要」ニッケル.

35. スズ (Sn)

35.1 概 要

本書ではスズ全体（以下、スズ）と有機スズ化合物の両者を取り扱う。

スズは、白銀色の金属光沢を有しており、軟らかく展延性に富んでいる金属である。自然界では、スズ石 (SnO_2)、硫化物〔黄シャク鉱 ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)〕等として存在する。用途として、金属スズは、銅との合金の青銅として古くから使用されている。現在では、スズの腐蝕に対する耐性が高いこと、比較的低い温度で融解することから、ブリキ板、ハンダ等の金属製品、各種合金に使用されている。また、食品包装、エレクトロニクス、歯磨き粉等に用いられている。

有機スズ化合物は、スズに1～4個のアルキル基またはアリール基が共有結合した化合物の総称である。主に塩化ビニル樹脂を成形加工する際の熱安定剤、ウレタン樹脂やシリコン樹脂の硬化触媒などに使用されている。また有機スズ化合物であるトリブチルスズ (TBT) は、トリフェニルスズ (TPP) とともに、船底塗料や漁網の防汚剤として用いられていたが、溶出したこれらの化学物質が魚介類に濃縮され、これを摂取することによる人への健康影響や巻貝類への生殖器異常（メスの貝にオスの生殖器が見られる）などの環境影響が懸念され、国際海事機関 (IMO) において、2001年に有機スズ化合物を船底塗料として使用することを禁止する条約が採択された。

日本では、TBTのうちトリブチルスズオキシド (TBTO) は1989年、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律「(化審法)」の第1種特定化学物質に指定され、製造・輸入が禁止されている。また、TPP化合物 (7物質)、TBT化合物 (13物質) ついても1990年に化審法の第2種特定化学物質に指定されている。

人体には、成人で17～130mgのスズが含まれており¹⁾、1日の摂取量が130mg以内であれば、尿と糞中への排泄量が吸収量と平衡になり、生体内への蓄積は起こらない。摂取量が130mgを超えると、臓器や組織内の蓄積が起こる²⁾。

スズの毒性は、無機化合物と有機化合物とでは大きく異なる。無機スズ化合物40mg/kgをウサギに毎日皮下注射すると、呼吸困難、運動失調を起こし、肝臓、腎臓、肺に障害を引き起こす。アルキル化合物などの有機スズは強い毒性を現す²⁾。また、海産巻貝の産卵障害を引き起こすという報告もある³⁾。

35.2 スズ

35.2.1 基準等

スズに関する基準は、設定されていない。

35.2.2 試験方法

スズの試験法を表35-2-1に示す。

表35-2-1 スズの試験方法

	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	0.4～2	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 63.3
試験法 2	ICP質量分析法			100	
試験法 3	電気加熱原子吸光法	0.4～4	10～	100	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-3 22.2

スズの試験方法には、吸光光度法、電気加熱原子吸光法、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。

電気加熱原子吸光法は、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発光分光分析法がスズ分析の有力な測定法として利用されている。この方法は、多元素同時分析が可能である点が優れている。

また、ICP発光分光分析法より高感度のICP質量分析法がスズの分析法として最近利用されつつある。

35.2.3 試験方法の概要と選定の考え方

35.2.3.1 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、スズによる発光を波長189.989nmで測定してスズを定量する。

(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、スズ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、スズ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スズを定量する。

(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、スズによる原子吸光を波長286.3nm

で測定してスズを定量する。

35.2.3.2 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。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。

以上のことから、一般の河川水では、① I C P 発光分光分析法を用いる。また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。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。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。

35.2.3.3 試験上の注意事項等

(1) 試料の保存

24.4.3.1) を参照。

(2) 前処理

24.4.3 2) を参照。

35.3 有機スズ化合物（トリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物）

35.3.1 基準等

有機スズ化合物に関する基準は、設定されていない。

35.3.2 試験方法

有機スズ化合物の試験法を表35-3-1に示す。

表35-3-1 有機スズ化合物の試験方法

	試験方法の名称	検出限界値 ($\mu\text{g/L}$)	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	0.001 ^{*2} (0.01) ^{*3}		1000	平成10年環境庁 外因性内分泌攪乱化学物質 調査暫定マニュアル X.

*1 トリブチルスズ化合物，トリフェニルスズ化合物をさす。

*2 検出器が質量分析計（GC/MS）の場合。

*3 検出器が炎光光度計（GC/FPD）の場合。

有機スズ化合物の試験方法はガスクロマトグラフ法であるが、その検出器によって、感度が大きく異なる。検出器が質量分析計（GC/MS）のほうが、炎光光度計（GC/FPD）より、約10倍感度が良い。

35.3.3 試験方法の概要と選定の考え方

35.3.3.1 試験方法の概要

(1) ガスクロマトグラフ法

試料からヘキサンで有機スズ化合物を抽出し、臭化プロピルマグネシウムによりプロピル化した後、エーテル・ヘキサン混液に再抽出する。この再抽出液を洗浄、脱水、濃縮してガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）またはガスクロマトグラフ炎光光度計（GC/FPD）で有機スズを定量する。

35.3.3.2 試験方法の選定の考え方

一般的に有機スズ化合物分析は、非常に微量分析が要求される。よってガスクロマトグラフ計の検出器は、炎光光度計（GC/FPD）より感度が良い質量分析計（GC/MS）を用いて分析することが主流である。

35.3.3.3 試験上の注意事項等

(1) 試料の保存

洗剤、水、1 mol/L塩酸-メタノール、水、アセトンの順で洗浄した1 Lの共栓付ガラスビンに試料水を採取し、冷暗所（4℃以下）で保存する。ただし有機スズ化合物は保存容器に吸着されやすいため、試料採取後速やかに前処理操作を行う。

参考文献

- 1) 岡高明：水と健康（17），水，29,13,1987.
- 2) 日本水道協会：上水試験方法 解説編，2001.
- 3) 堀口敏宏：船底塗料・有機スズによる海洋汚染と巻貝類の生殖障害，国立環境研究所 研究発表会予稿集，1996.

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：上水試験方法，2001.
- 3) 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.

36. アンチモン (Sb)

36.1 概 要

アンチモンの単体は、灰色アンチモン (Sb)、黄色アンチモン (Sb_4)、黒色アンチモンと3種類の同素体があり、このうちで最も一般的なものは、灰色アンチモンである。灰色アンチモンは、白銀色の金属光沢があることから、金属アンチモンといわれ、高純度の結晶は、もろくて容易に粉碎できる。天然には、硫化物、金属、酸化物として存在しており、主な鉱物は、輝安鉱 (Sb_2S_3) である。用途として、金属アンチモンは、活字、ベアリング用の合金、蓄電池用の電極、半導体材料として高純度のものが使用されている。化合物は、染料、マッチ、ゴムの加硫等に用いられている。

アンチモンの化合物は、通常、3価と5価であり、塩化物、フッ化物は、5価、水素化物、臭化物は、3価が安定である。アンチモンの化合物には毒性があり、3価の可溶性塩の毒性が最も強い。急性毒性は、ラット及びマウスにおける、酒石酸アンチモニルカリウムの LD_{50} （経口投与）は115～600mg/kgであり、ウサギで15mg/kgと報告されている。また、種々のアンチモン化合物の静脈注射、腹腔内投与によるマウス、ラット、モルモット、ウサギの LD_{50} は11～329mg/kgという報告もある。慢性毒性では、旋盤作業所（室内の空気濃度 5.5mg/m³）で働く労働者に、少なからず高血圧症と心電図の異常が認められた。 Sb_2O_3 及び Sb_2O_5 のダストに暴露された労働者に、塵肺症とアンチモン皮膚炎がみられたという報告がある¹⁾。

アンチモンは海水で0～2 $\mu\text{g/L}$ 、河川水で1 $\mu\text{g/L}$ 以下といわれている¹⁾。

36.2 基準等

アンチモンに関する基準を表36-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表36-1 アンチモンに関する基準

基 準 名	指針値 (目標値)	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)	0.02mg/L以下	平成16.3.31 環水企発第040331003号 付表5第1 水素化物発生-ICP発光分光 分析法、付表5第2 水素化物発生-原 子吸光(加熱吸収セル方式)、付表5 第3 ICP質量分析法	平成16.3.31環水企発040331003 環水土発040331005
水道法に基づく水質管理目標設定	0.015mg/L以下	水素化物発生-原子吸光光度法、水素 化物-誘導結合プラズマ発光分光分析 法、誘導結合プラズマ質量分析法	平成15.10.10健発1010001号

36.3 試験方法

アンチモンの試験法を表36-2に示す。

表36-2 アンチモンの試験方法

	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	水素化物発生ICP発光分光分析法	0.001～0.05		25	H16.3.31 環水企発第 040331003号他 付表5の第1
試験法 2	水素化物発生原子吸光法 (加熱吸収セル方式)	0.0001～0.004	3～10	25	H16.3.31 環水企発第 040331003号他 付表5の第2
試験法 3	ICP質量分析法	0.0003～0.05		100	H16.3.31 環水企発第 040331003号他 付表5の第3

アンチモンの試験方法には、吸光光度法、水素化合物発生原子吸光法、水素化合物発生 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。

水素化物発生原子吸光法は、精度が優れているため、アンチモン分析法の主流となっている。

最近では、水素化物発生 I C P 発光分光分析法がアンチモンの有力な測定法として利用されている。

また水素化物発生 I C P 発光分光分析法より高感度で多元素同時分析が可能である I C P 質量分析法がアンチモン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(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。

36.4 試験方法の概要と選定の考え方

36.4.1 試験方法の概要

36.4.1.1 水素化合物発生 I C P 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アンチモンを発生させ、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、アンチモンによる発光を波長206.833nmで測定してアンチモンを定量する。

36.4.1.2 水素化合物発生原子吸光法

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アンチモンを発生させ、加熱吸収セル中に導入し、アンチモンによる原子吸光を波長217.6nmで測定してアンチモンを定量する。

36.4.1.3 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、アンチモ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、アンチモ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アンチモンを定量する。

36.4.2 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。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及び水道水質基準において、アンチモン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、①水素化合物発生 I C P 発光分光分析法または②水素化物発生原子吸光法を用いる。妨害物質が少ない場合は多元素同時分析が可能である③ I C P 質量分析法を用いる。

36.4.3 試験上の注意事項等

36.4.3.1 試料の保存

(1) 24.4.3.1) を参照。

36.4.3.2 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・硫酸による分解
- ② 有機物を多く含む試料 → 硝酸・硫酸・過塩素酸による分解
- ③ 有機物や懸濁物質がきわめて少ない試料 → 塩酸による沸騰しない程度に加熱処理

この方法は清澄な河川水に適用する。ただし、ICP質量分析法は③の前処理方法のみ用いてよい。

36.5 その他

アンチモンは平成5年3月に環境基準（要監視項目）の指針値が定められ、当初の指針値は0.002mg/L以下とされていた。その根拠は「Schroederら（1970）のラットへの2年間の飲水投与を行った実験で得られたLOAEL（最小毒性量）0.43mg/kg/dayから、不確実係数500〔LOAEL（最小毒性量）使用を考慮〕を適用して、TDI（耐容一日摂取量）は0.00086mg/kg/day となり、これに水の寄与率10%、体重50kg、飲料水量2l/day として、指針値を0.002mg/L としていた。」とされていた。

しかし、平成11年2月に「毒性についての定量的評価を確立するには十分な試験結果がない状況で指針値を示すことは、不確定な毒性評価をもとに環境中の存在状況について適切とはいえない評価を誘導する可能性があること」を根拠に指針値が削除された。

その後、平成16年3月にその後の知見として、Poonら（1998）のラットを用いた飲水投与試験結果についてのLynch ら（1999）による再評価から、肝及び骨髄毒性を根拠にしたNOAEL（無毒性量）6 mg/kg/dayに不確実係数1,000を適用してTDI（耐容一日摂取量）は6 μ g/kg/day となり、これに水の寄与率10%、体重50kg、飲料水量 2 l/dayとして、指針値を0.02mg/L 以下と再設定された。

水道水質基準は、平成4年12月に監視項目として0.002mg/L以下と定められた。平成15年の見直しにおいて「TDI（耐容一日摂取量）は、不確実係数:1,000（種差および個体差:100、亜慢性研究を用いたこと:10）を適用して6 μ g/kgと求められる。TDI（耐容一日摂取量）への飲料水の寄与率を10%とし、体重50kgの人が1日2L飲むと仮定すると、健康評価値は15 μ g/Lとなる。この値は、三酸化アンチモンを用いた研究より導き出されていることを考慮すると、かなり安全側にたった評価であることに注意すべきである。」を根拠に「浄水において評価値の10%を超えることはないが、原水においては評価値の10%を超えた値が観測されていること、過去に浄水において評価値の10%を超えた例があることから水質管理目標設定項目とすることが適当である。（目標値:0.015mg/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.

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：上水試験方法，2001.

3) 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.

4) 環境省「環境基準項目等の設定根拠等」.

5) 厚生労働省「水質基準見直しにおける検討概要」アンチモン.

6) 環境省「水質汚濁に係る人の健康に関する環境基準等の見直しについて（第1次答申）」.

37. セ レ ン (Se)

37.1 概 要

セレンの単体には、金属セレン（灰色）、単斜セレン（赤色）と無定形セレン（黒色）の3種類の同素体があり、この中では金属セレンがよく知られている。金属セレンは、灰色の光沢を持った固体で、光に敏感に反応して電導率が変化する性質がある。天然には硫化物及び硫黄鉱床に含まれ、地殻中には微量ながら広範囲に存在しており、鉄、銅、鉛、亜鉛及び水銀の硫化物に伴って産出される。用途として、黄、赤色ガラスの製造等で古くから窯業で使われていたが、現在は、電気化学特性から高純度のものが半導体材料、光電池、整流器等に使われている。また、プラスチック、インク、染料等の顔料の他、合金、ゴム工業、殺虫剤等の薬剤や有機合成化学の酸化剤、触媒等の各種工業部門で広く利用されている。

セレンの原子価は2価、4価及び6価であるが、化合物は、4価が最も安定である。セレンの毒性は、高濃度セレンを含む牧草を飼料として摂取した家畜に暈倒病、アルカリ病が起こることで古くから知られている。また、疫学調査の結果、家畜に対して催奇形性があることが判明している。日本における人為的な環境汚染は、四国でセレンの精錬工場周辺の植物や表土がセレンの高濃度汚染を示し、住民に土色の顔色、爪のひ裂、貧血、低血圧症等の症状を示す中毒患者が発生したことが報告されている¹⁾。しかし、セレンは生体にとって必須元素であることも知られている。

汚染のない河川水中でセレンは0.02～0.63 $\mu\text{g/L}$ 、海水で0.09 $\mu\text{g/L}$ 程度含まれているといわれている²⁾。

37.2 基準等

セレンに関する基準を表37-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表37-1 セレンに関する基準

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	0.01mg/L以下	JIS K0102 67.2 水素化物発生原子吸光法、67.3 水素化物発生ICP発光分析法、67.4 (2008年版)	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 67.3.3-ジ°アミノベンジ°ジ°ン吸光光度法、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厚労告261別表3、6、8、9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°ラズ°マ質量分析計による一斉分析 別表8 水素化物発生-原子吸光法 別表9 水素化物-誘導結合°ラズ°マ発光分光分析法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

37.3 試験方法

セレンの試験法を表37-2に示す。

表37-2 セレンの試験方法

	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	水素化合物発生ICP発光分光法	0.001～0.01	3～10	50	JIS K 0102 ⁻¹⁹⁹⁸ 67.3
試験法 2	水素化合物発生原子吸光法	0.001～0.01*	3～10	25	JIS K 0102 ⁻¹⁹⁹⁸ 67.2
試験法 3	ICP質量分析法	0.0004～0.04	～10	100	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-3 18.5
試験法 4	ICP質量分析法	0.0005～0.5	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 67.4

* 加熱吸収セルを使用（装置、操作条件によって異なる。）

セレンの試験方法には、吸光光度法、原子吸光法、水素化合物発生 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、水素化合物発生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ためあまり用いられていない。

水素化合物発生原子吸光法は、精度も優れているため、セレン分析法の主流となっている。水素化合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、水素化合物発生 I C P 発光分光分析法がセレ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、水素化合物発生原子吸光法と同程度の感度である。

また、水素化合物発生 I C P 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 I C P 質量分析法がセレン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（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。

37.4 試験方法の概要と選定の考え方

37.4.1 試験方法の概要

37.4.1.1 水素化合物発生 I C P 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セレンを発生させ、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、セレンによる発光を波長196.026nmで測定してセレンを定量する。

37.4.1.2 水素化合物発生原子吸光法

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セレンを発生させ、加熱吸収セル中に導入し、セレンによる原子吸光を波長196.0nmで測定してセレンを定量する。

37.4.1.3 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、セレ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、セレ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セレンを定量する。

37.4.2 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。

水質汚濁に係る環境基準において、水素化合物発生 ICP 発光分光分析法と水素化合物発生原子吸光法の 2 つの試験方法が指定されている。ICP 質量分析法は、上水試験方法にしか指定されていない。

以上のことから、一般の河川水では、①水素化合物発生 ICP 発光分光分析法、または②水素化合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③ ICP 質量分析法を用いる。

37.4.3 試験上の注意事項等

37.4.3.1 試料の保存

24.4.3 1) を参照。

37.4.3.2 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・硫酸による分解

分解後、塩酸による加熱処理による予備還元操作を行う。

- ② 有機物を多く含む試料 → 硝酸・硫酸・過塩素酸による分解

- ③ 有機物や懸濁物質がきわめて少ない試料 → 塩酸による90～100℃で加熱処理

この方法は清澄な河川水に適用する。ただし、ICP 質量分析法は③の前処理方法のみ用いてよい。

37.5 その他

水質に関するセレンの規制は厚生省通知による指導基準が設定されたのが最初であり、水道水質基準に関する省令により基準値が定められた。平成4年12月には環境基準が改正されてセレンが環境基準項目に追加され、さらに平成5年12月に排水基準が改正されて排水基準項目に追加された。基準値は、環境基準及び水道水質基準がともに0.01mg/L以下、排水基準が0.1mg/L以下と定められている。

環境基準及び水道水質基準値の設定根拠は「Longnecker (1991)、Yang (1983)、Jaffe (1976) のヒト臨床生化学的徴候から、人に対するNOAEL（無毒性量）0.004mg/lから、水の寄与率を10%、体重50kg、飲用水量 2l/dayとして、基準値を0.01mg/l以下とした。」とされている。

参考文献

- 1) 山根靖弘ら：環境汚染物質と毒性 無機物質編 X II. セレン，化学の領域，126号，南江堂，1980.
- 2) 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：化学物質ファクトシート，2006.
- 3) 厚生労働省 「水質基準値案の根拠資料について（参考）セレン」.

38. モリブデン (Mo)

38.1 概 要

モリブデンは、銀白色の金属である。主に、輝水鉛鉱、モリブデン鉛鉱として産出する。用途として、ステンレス鋼、耐火合金等の合金、触媒、潤滑剤、顔料等に用いられている。

モリブデンは、生体に必須元素であり、哺乳動物の筋肉中に0.02～0.07mg/kg存在するが、過剰摂取により成長阻害等の中毒症状が表れる。急性毒性としては、ラットの経口LD₅₀ 125mg/kg (MoO₃) 体重が報告されている¹⁾。

モリブデンは、天然水中にはほとんど存在しないが、金属製造業、顔料製造工場、肥料等から混入したり、石炭火力発電所からの降下物や灰から混入することがある。

モリブデンは天然水中では、主としてモリブデン酸イオン (MoO₄²⁻) として存在していると考えられている。

自然界のモリブデン濃度は海水中で約0.01mg/L、淡水中で約0.0005mg/L程度といわれている¹⁾。

38.2 基準等

モリブデンに関する基準を表38-1に示す。他の各種基準等は資料編を参照されたい。

表38-1 モリブデンに関する基準

基 準 名	指針値 (目標値)	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)	0.07mg/L以下	JIS K102 68.2 平成5.4.28 環水規第121号 付表4 ICP質量分析法、付表5 電気加熱原子 吸光法	平成16.3.31環水企発040331003 環水土発040331005

38.3 試験方法

モリブデンの試験法を表38-2に示す。

表38-2 モリブデンの試験法

	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	0.004～0.4 ^{*1}	2～10	100	JIS K 0102 ²⁰⁰⁸ 68.2
試験法 2	ICP質量分析法	0.00004～0.004	10～	100	H5.4.28 環水規第121号付表4
試験法 3	電気加熱原子吸光法	0.004～0.04 ^{*2}	10～	100	H5.4.28 環水規第121号付表5

*1 10倍濃縮で水溶液を噴霧した場合

*2 5倍濃縮で水溶液を噴霧した場合

モリブデンの試験方法には、吸光光度法、電気加熱原子吸光法、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感度がよくないので、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、高感度が得られるが、共存物質の影響を受けやすい。

最近では、多元素同時分析が可能である I C P 発光分光分析法がモリブデン分析の有力な測定法として利用されている。

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 質量分析法がモリブデン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。

38.4 試験方法の概要と選定の考え方

38.4.1 試験方法の概要

38.4.1.1 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、モリブデンによる発光を波長202.030nmで測定してモリブデンを定量する。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。

38.4.1.2 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、モリブデ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、モリブデ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モリブデンを定量する。

38.4.1.3 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、モリブデンによる原子吸光を波長313.3nmで測定してモリブデンを定量する。

38.4.2 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。人の健康の保護に関する環境基準では、モリ

ブデン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。また妨害物質が少ない試料の場合は、③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。

38.4.3 試験上の注意事項等

38.4.3.1 試料の保存

- ① 24.4.3 1) を参照。

38.4.3.2 前処理

- ① 24.4.3 2) を参照。

38.5 その他

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0.07mg/lに設定されている。その設定根拠は「Chappellら（1979）の飲料水経由でのヒトの2年間暴露試験によるNOAEL（無毒性量）は0.2mg/lに、必須元素であることを考慮した不確実係数3を適用し、指針値を0.07mg/l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) 並木博編：詳解 工場排水試験方法解説，日本規格協会，2008.

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：化学物質ファクトシート，2006.

5) 環境省「環境基準項目等の設定根拠等」.

6) 厚生労働省「水質基準見直しにおける検討概要」モリブデン.

39. ナトリウム (Na)

39.1 概 要

ナトリウムは、銀白色で軟らかく、伸展性があり、電氣的陽性がきわめて強い金属である。空気中では、常温でも酸化されて被膜を作り、光沢をなくす。また、水との反応性が高い。大気圏、水圏（特に海水）、岩石、動植物体内等、地球上あらゆる所に存在している。

用途として、ナトリウムランプ、光電管、合金（アルミニウムや鉛との合金）、融雪剤、紙、ガラス、石鹼工業、医薬品、一般化学工業、水処理、食品工業、調理等、種々の目的で広く使用されている。

ナトリウムは、岩石やその風化生成物の土壤に含まれ、そこから溶出して地下水や河川水の成分となる。ナトリウムイオンは、土壤コロイドの吸着力が弱いので、地下水と土壤粒子とのイオン交換において放出されやすい。ナトリウムの供給源はその他、温泉水や海水の混入、あるいは生活排水、工場排水の流入等である。

39.2 基準等

ナトリウムに関する基準を表39-1に示す。

表39-1 ナトリウムに関する基準

基 準 名	基準値	測 定 方 法	法令等
水道法に基づく水質基準	200mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表3、4、5、20別表3 フレームス-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20 イオンクロマトグラフ(陽イオン)による一斉分析法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

39.3 試験方法

ナトリウムの試験法を表39-2に示す。

表39-2 ナトリウムの試験方法

	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	0.006～0.6	～10	100	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-3 5.4
試験法2	フレーム原子吸光法	0.05～4	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 48.2
試験法3	イオンクロマトグラフ法	0.1～30*	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 48.3

* 除去カラムと組み合わせる方式の場合には0.05～30mg/L

ナトリウムの試験方法には、フレーム光度法、原子吸光法、ICP発光分光分析法、イオンクロマトグラフ法の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。

フレイム原子吸光法は、操作が簡単で共存物質による干渉も少ないため、ナトリウム分析の主流となっている。

最近では、ICP発光分光分析法がナトリ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、感度は劣るが、他の陽イオンとの同時分析が可能なイオンクロマトグラフ法も用いられている。

フレイム光度法と電気加熱原子吸光法は、共存物質の干渉を受けやすいため、あまり用いられていない。

39.4 試験方法の概要と選定の考え方

39.4.1 試験方法の概要

39.4.1.1 ICP発光分光分析法

試料を直接試料導入部から誘導結合プラズマ中に噴霧し、ナトリウムによる発光を波長589.592nmで測定してナトリウムを測定する。

39.4.1.2 フレイム原子吸光法

試料をアセチレン-空気フレイム中に噴霧し、ナトリウムによる原子吸光法を波長589.0nmで測定してナトリウムを定量する。

39.4.1.3 イオンクロマトグラフ法

試料中のナトリウムをイオンクロマトグラフ法によって定量する。

39.4.2 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。また水道水質基準では、ナトリウムの試験方法として上記の各法と電気加熱原子吸光法が指定されている。しかし、通常の河川水では、水道水と比べて妨害物質も多く、ナトリウム濃度も高い。

以上のことから、一般の河川水では、多元素同時分析が可能な① I C P 発光分光分析法を用いる。また共存物質が多い場合は、②フレイム原子吸光法を用いる。他の陽イオンとの同時分析が必要な場合は③イオンクロマトグラフ法を用いる。

39.4.3 試験上の注意事項等

39.4.3.1 試料の保存

試料をガラス瓶に入れておくとナトリウムが溶出するおそれがあるので、ポリ瓶に採取する。無処理で常温保存、1ヶ月が保存の目安である。

39.4.3.2 前処理

特に、酸分解による前処理は行わない。I C P 発光分光分析法及びフレイム原子吸光法は、懸濁物質が含まれている場合は、ろ過（ろ紙5種B）または遠心分離して除去する。

またイオンクロマトグラフ法では、あらかじめ孔径 $0.45\mu\text{m}$ のろ材またはろ紙5種C、ろ紙6種で検水をろ過しておく。

39.5 その他

ナトリウムの基準値は、水道水質基準で味覚の観点から、 200mg/L 以下と定められている。

参考文献

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.
- 3) 半谷高久・小倉紀雄：第3版 水質調査法, 丸善, 1995.

40. カリウム (K)

40.1 概 要

カリウム (K) は、銀白色の軟らかく、電氣的陽性がきわめて強い金属である。ナトリウムと似た性質をもっているが、反応性は、はるかに高い。地殻中には、ケイ酸塩（カリ長石、ミョウバン石等）として広く分布している。用途として、工業薬品、化学肥料、高温温度計、還元剤等に使用されている。カリウムは、植物の三大栄養素の1つである。

カリウムは岩石や土壤に含まれているものが溶出して、地下水や河川水の成分となる。しかし、カリウムイオンは、土壤中に強く吸着されるので、ナトリウムよりはるかに溶出しにくい。人為的な排出源としては、工場排水、肥料等からの混入が考えられる。

一般に河川水では1～2 mg/L程度、海水で400mg/L程度含まれている¹⁾。

40.2 基準等

カリウムに関する基準は、設定されていない。

40.3 試験方法

カリウムの試験法を表40-2に示す。

表40-1 カリウムの試験方法

	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	0.02～2	～10	100	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-3 8.3
試験法 2	フレイム原子吸光法	0.05～5	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 49.2
試験法 3	イオンクロマトグラフ法	0.1～30*	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 49.3

* 除去カラムと組み合わせる方式の場合には0.05～30mg/L

カリウムの試験方法には、フレイム光度法、フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法、イオンクロマトグラフ法の4種類がある。

フレイム原子吸光法は、操作が簡単で共存物質による干渉も少ないため、カリウム分析の主流となっている。

最近では、ICP発光分光分析法がカリ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 (589.592

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、感度は劣るが、他の陽イオンとの同時分析が可能なイオンクロマトグラフ法も用いられている。

フレイム光度法は、共存物質の干渉を受けやすいため、あまり用いられていない。

40.4 試験方法の概要と選定の考え方

40.4.1 試験方法の概要

40.4.1.1 ICP発光分光分析法

試料を直接試料導入部から誘導結合プラズマ中に噴霧し、カリウムによる発光を波長766.491nmで測定してカリウムを定量する。

40.4.1.2 フレイム原子吸光法

試料をアセチレン-空気フレイム中に噴霧し、カリウムによる原子吸光法を波長766.5nmで測定してナトリウムを定量する。

40.4.1.3 イオンクロマトグラフ法

試料中のカリウムをイオンクロマトグラフ法によって定量する。

40.4.2 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。

以上のことから、一般の河川水では、多元素同時分析が可能な①ICP発光分光分析法を用いる。また共存物質が多い場合は、②フレイム原子吸光法を用いる。他の陽イオンとの同時分析が必要な場合は③イオンクロマトグラフ法を用いる。

40.4.3 試験上の注意事項等

40.4.3.1 試料の保存

39.4.3 1) を参照。

40.4.3.2 前処理

39.4.3 2) を参照。

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.

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.
- 3) 半谷高久・小倉紀雄：第3版 水質調査法，丸善，1995.

41. カルシウム (Ca)

41.1 概 要

カルシウムは、銀白色で、新しい断面は光沢のある軟らかくて、軽い金属である。炭酸塩（方解石、霰石）、硫酸塩（石膏）として地球上に広く、かつ大量に存在し、フッ化物（ホタル石）、リン酸塩としても産出する。

用途として、カルシウム金属は、製鋼脱硫、脱酸剤、医薬品等に使用され、カルシウム塩は、建設用（セメント）、工業製品として広く用いられている。

カルシウムは、生体にとって必須の元素で、骨、歯の主成分である。さらに血液凝固、筋収縮、神経伝達、内・外分泌機能にも不可欠である。

カルシウムは、硬度成分として湖沼、河川水中に存在する。カルシウムイオンを支配する最大の因子は地質であって、石灰石を含む地層あるいは鍾乳洞からの水は多くのカルシウムを含むのに対して、火成岩地域からの水はカルシウムが少ないのが普通である¹⁾。河川水中のカルシウム濃度の増大は、水の石灰処理、あるいは海水、温泉水、工場排水等の混入による。

通常の河川水では5～20mg/L程度（まれに30mg/L以上）、海水中には400mg/L程度含まれている¹⁾。

41.2 基準等

カルシウムに関する基準は、設定されていない。ただし水道水質基準では、硬度としてカルシウム、マグネシウムの炭酸塩の合計量として300mg/L以下と規定されている。

41.3 試験方法

カルシウムの試験法を表41-1に示す。

表41-1 カルシウムの試験方法

	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	0.01～5*	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 50.3
試験法 2	フレイム原子吸光法	0.2～4	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 50.2
試験法 3	イオンクロマトグラフ法	0.1～50	～10	100	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-3 9.5
試験法 4	ICP質量分析法			100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 52.5準拠

* 低濃度範囲 0.01～0.2mg/L, 高濃度範囲 0.2～5mg/L

カルシウムの試験方法には、キレート滴定法、フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法、イオンクロマトグラフ法の5種類があり、従来からキレート滴定法とフレイム原子吸光法が用いられていた。

最近では、ICP発光分光分析法がカルシ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 (589.592nm)、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。

また感度は劣るが、他の陽イオンとの同時分析が可能なイオンクロマトグラフ法も用いられている。

高感度のカルシウム分析法として I C P 質量分析法があるが、通常の河川水では、それほどの高感度は必要としない。

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。

41.4 試験方法の概要と選定の考え方

41.4.1 試験方法の概要

41.4.1.1 I C P 発光分光分析法

試料を直接試料導入部から誘導結合プラズマ中に噴霧し、カルシウムによる発光を波長393.367nmで測定してカルシウムを測定する。

41.4.1.2 フレイム原子吸光法

試料をアセチレン-空気フレイム中に噴霧し、カルシウムによる原子吸光法を波長422.7nmで測定してカルシウムを定量する。

41.4.1.3 イオンクロマトグラフ法

試料中のカルシウムをイオンクロマトグラフ法によって定量する。

41.4.1.4 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、カルシ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、カルシ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ルシウムを定量する。

41.4.2 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。

以上のことから、一般の河川水では、① I C P 発光分光分析法を用いる。また共存物質が多い場合は、② フレーン原子吸光法を用いる。他の陽イオンとの同時分析が必要な場合は③ イオンクロマトグラフ法を用いる。微量分析が必要な場合は④ I C P 質量分析法を用いる。

41.4.3 試験上の注意事項等

41.4.3.1 試料の保存

冷暗所で、無処理、常温保存、1 ヶ月が保存の目安である。

41.4.3.2 前処理

39.4.3 2) を参照。

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.

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.

42. マグネシウム (Mg)

42.1 概 要

マグネシウムは、銀白色で軽く、かなり延性に富んでいる金属である。主な鉱物は、緑泥石（クロライト）、苦灰石（ドロマイト）である。薄い箔又は粉末を空气中で強熱すると、まばゆい光を放って燃え、酸化マグネシウムとなる。

用途として、マグネシウムリボン、断熱材、アルミニウム合金、鉄鋼材料等の電気防食に使用される。その他、マグネシウム塩は、農地に苦土石灰として用いられったり、食品の豆腐の凝固剤に用いられる。

一般に淡水では1～6 mg/L程度、海水中には多量（約1,300mg/L）に含まれている¹⁾。

42.2 基準等

マグネシウムに関する基準は、設定されていない。ただし水道水質基準では、硬度としてカルシウム、マグネシウムの炭酸塩の合計量として300mg/L以下と規定されている。

42.3 試験方法

マグネシウムの試験法を表42-1に示す。

表42-1 マグネシウムの試験方法

	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	0.005～3*	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 51.3
試験法 2	フレイム原子吸光法	0.02～0.4	2～10	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 51.2
試験法 3	イオンクロマトグラフ法	0.1～50	～10	100	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-3 6.5
試験法 4	ICP質量分析法			100	

* 低濃度範囲 0.005～0.1mg/L, 高濃度範囲 0.1～3mg/L

マグネシウムの試験方法には、キレート滴定法、フレイム原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法、イオンクロマトグラフ法の5種類があり、従来からキレート滴定法とフレイム原子吸光法が用いられていた。

最近では、ICP発光分光分析法がマグネシ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。

また感度は劣るが、他の陽イオンとの同時分析が可能なイオンクロマトグラフ法も用いられている。

高感度のマグネシウム分析法として I C P 質量分析法があるが、通常の河川水では、それほどの高感度は必要としない。

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。

42.4 試験方法の概要と選定の考え方

42.4.1 試験法の概要

42.4.1.1 I C P 発光分光分析法

本法は試料を直接試料導入部から誘導結合プラズマ中に噴霧し、マグネシウムによる発光を波長279.553nmで測定してマグネシウムを定量する。

42.4.1.2 フレーム原子吸光法

本法は試料をアセチレン-空気フレーム中に噴霧し、マグネシウムによる原子吸光法を波長285.2nmで測定してマグネシウムを定量する。

42.4.1.3 イオンクロマトグラフ法

試料中のマグネシウムをイオンクロマトグラフ法によって定量する。

42.4.1.4 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、マグネシ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、マグネシ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マグネシウムを定量する。

42.4.2 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。

以上のことから、一般の河川水では、① I C P 発光分光分析法を用いる。また共存物質が多い場合は、② フレーム原子吸光法を用いる。他の陽イオンとの同時分析が必要な場合は③ イオンクロマトグラフ法を用いる。微量分析が必要な場合は④ I C P 質量分析法を用いる。

42.4.3 試験上の注意事項等

42.4.3.1 試料の保存

冷暗所で、無処理、常温保存、1ヶ月が保存の目安である。

42.4.3.2 前処理

39.4.3 2) を参照。

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.

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.

43. 総 硬 度

43.1 概 要

硬水と呼ばれるカルシウムイオン及びマグネシウムイオンを多く含む水は、一般に石鹸の泡立ちの悪いことが多く、硬度とは、これらを数量化したものであり、水中のカルシウムイオン及びマグネシウムイオンの量を、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）の mg/L に換算して表したものである。硬度を測定する場合に、カルシウムイオン及びマグネシウムイオンを炭酸カルシウムに換算して表すのは、一般の陸水では、カルシウムイオンの方がマグネシウムイオンより多いからである。

普通、硬度といえば総硬度（JIS K 0101⁻¹⁹⁹⁸は全硬度という）を示すが、表43-1に示すように、カルシウム硬度、マグネシウム硬度とするものや、非炭酸塩硬度（永久硬度）及び炭酸塩硬度（一時硬度）という5種類がある¹⁾。

表43-1 硬度の種類¹⁾

硬度の種類	別名	内容
総硬度	全硬度	水中のカルシウム、マグネシウムイオンの総量、炭酸カルシウム対応量として表示。
カルシウム硬度	—	水中のカルシウムイオンの総量、炭酸カルシウム対応量として表示。
マグネシウム硬度	—	水中のマグネシウムイオンの総量、炭酸カルシウム対応量として表示。
炭酸塩硬度	一時硬度	重炭酸塩のような煮沸によって析出するカルシウム及びマグネシウム塩による硬度。
非炭酸塩硬度	永久硬度	硫酸塩等のような煮沸によって析出しないカルシウム及びマグネシウム塩による硬度。

水中のカルシウム、マグネシウムイオンの成因は、主として地質に由来するが、海水、工場排水、下水等の混入がある。また、上水道においては施設のコンクリート構造物からの溶出や、水の石灰処理によることがある。

硬度は、水の味に影響を与え、硬度の高い水は口に残るような味がし、硬度の低すぎる水はコクのない味がする²⁾。おいしい水の条件としては、硬度成分が適度（10～100 mg/L ）に含まれていることが必要であり、このときは“まろやかな味”がする³⁾。さらに、カルシウムとマグネシウムのバランスも重要で、カルシウムに比べてマグネシウムの多い水は苦みを感じるようになるといわれている。

健康障害としては、硬度が高すぎると下痢を起こす場合がある²⁾。

世界保健機構（WHO）の飲料水水質ガイドラインでは、軟水、硬水を炭酸カルシウム換算値で表43-2のように分類している。

表43-2 WHOによる軟水、硬水の区分

軟水	中程度の軟水	硬水	非常な硬水
0～60mg/L	60～120mg/L	120～180mg/L	180mg/L以上

沖縄等の一部の地域では、軟水化処理を必要とするが、日本の水道原水の75%は、硬度50mg/L以下となっている³⁾。

また硬度の表示は、国によって異なっており、日本、米国では炭酸カルシウム CaCO_3 の1mg/L、フランスでは炭酸カルシウム CaCO_3 1mg/100mL、ドイツでは酸化カルシウム CaO 1mg/100mLを1度としている。また、イギリスでは炭酸カルシウムを水1英ガロン(4.546L)中1グレン(0.0648g)含むものを1度としている。表43-3に硬度の表し方を示す³⁾。

表43-3 各国における硬度の表現³⁾

硬度の種類	硬度1度の濃度	CaCO_3 に換算	換算係数
日本, アメリカ	CaCO_3 1mg/L	1mg/L	—
ドイツ硬度	CaO 10mg/L	17.9mg/L	0.056
フランス硬度	CaCO_3 10mg/L	10mg/L	0.100
イギリス硬度	CaCO_3 1グレン/英ガロン	14.3mg/L	0.07

非炭酸塩硬度及び炭酸塩硬度は、アルカリ度(JISでは酸消費量)(pH4.8)と全硬度との関係から次のように算出する。

a) アルカリ度 (pH4.8) (mg CaCO_3 /L) < 総硬度 (mg CaCO_3 /L) のとき

非炭酸塩硬度 (mg CaCO_3 /L) =

総硬度 (mg CaCO_3 /L) - アルカリ度 (pH4.8) (mg CaCO_3 /L)

b) アルカリ度 (pH4.8) (mg CaCO_3 /L) $\geq$ 総硬度 (mg CaCO_3 /L) のとき

炭酸塩硬度 (mg CaCO_3 /L) = 総硬度 (mg CaCO_3 /L)

非炭酸塩硬度 (mg CaCO_3 /L) = 0

43.2 基準等

総硬度に関する基準を表43-4に示す。

表43-4 総硬度に関する基準

基準名	基準値	測定方法	法令等
水道法に基づく水質基準	300mg/L以下	平成15.7.22厚労告261別表4、5、20、22 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法装置による一斉分析法 別表20 イオンクロマトグラフ(陽イオン)による一斉分析法 別表22 滴定法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

43.3 試験方法

総硬度の試験法を表43-5に示す。

表43-5 総硬度の試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mgCaCO ₃ /L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	計算による方法(フレーム原子吸光法)	0.6~12	4~20	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 50.2及び51.2
試験法2	計算による方法(ICP発光分光分析法)	0.05~25	4~20	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 50.3及び51.3
試験法3	イオンクロマトグラフ法	0.7~330	20~	100	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-1 15.2
試験法4	キレート滴定法(EDTA法)		—	100	JIS K 0101 ⁻¹⁹⁹⁸ 15.1.1

総硬度の試験方法には、キレート滴定法、フレーム原子吸光法、ICP発光分光分析法、イオンクロマトグラフ法がある。フレーム原子吸光法、ICP発光分光分析法、イオンクロマトグラフ法は、カルシウム、マグネシウム濃度を個別に測定し、計算によって総硬度を求める方法である。またキレート滴定法は、総硬度を直接測定できる方法であるが、計算による方法よりも感度は劣る。

43.4 試験方法の概要と選定の考え方

43.4.1 試験方法の概要

43.4.1.1 計算による方法

カルシウムとマグネシウムを個別に定量し、それぞれの濃度を炭酸カルシウム相当量に換算し、得られた炭酸カルシウム濃度を計算し、総硬度を算出する。

$$\text{総硬度 (mgCaCO}_3\text{/L)} = a \text{ (mgCa/L)} \times 2.497 + b \text{ (mgMg/L)} \times 4.118$$

ここで、a：カルシウム濃度 (mgCa/L)

2.497：カルシウムの量を炭酸カルシウム相当量に換算する場合の係数
(100.09/40.08)

b : マグネシウム濃度 (mgMg/L)

4.118 : マグネシウムの量を炭酸カルシウム相当量に換算する場合の係数。
(100.09/24.305)

43.4.1.2 キレート滴定法

試料に緩衝液を加えてpH10に調整し、指示薬としてエリオクロムブラックT (E B T) を加え、エチレンジアミン四酢酸二水素ナトリウム溶液で滴定する。カルシウムとマグネシウムの含量に対する滴定量を求め、これに対応する炭酸カルシウムの量に換算して試料 1 L についてのmg数で表す。

43.4.2 試験方法の選定の考え方

一般の河川水では着色している試料水でも分析可能な①計算による方法を用いる。また着色していない試料水等には②キレート滴定法を用いてもよい。

43.4.3 試験上の注意事項等

43.4.3.1 試料の保存

冷暗所で、無処理、常温保存、1ヶ月が保存の目安である。

43.4.3.2 前処理

計算による方法の場合は、特に、酸分解による前処理は行わない。I C P 発光分光分析法及びフレイム原子吸光法は、懸濁物質が含まれている場合は、ろ過 (ろ紙 5 種B) または遠心分離して除去する。またイオンクロマトグラフ法では、あらかじめ孔径0.45 μm のろ材またはろ紙 5 種C、ろ紙 6 種で検水をろ過しておく。

キレート滴定法も特に、前処理は行わない。

43.5 その他

水道水質基準では、300mg/L以下が設定されている。

工業用水道供給水質基準値は、120mg/L以下とされている。また、ボイラーではスケールや腐食の原因となり、爆発等の危険を生じさせる。このような危険防止の点からいってボイラー給水水質基準(水管ボイラー)の総硬度は、圧力20kg/cm²以下で10mg/L以下、20～30kg/cm²以下で5mg/L以下、それ以上は0mg/Lと制限が厳しくなっている。一般の冷却水についても、スケールや腐食防止の点から総硬度50mg/L以下が望ましいとされる。また、紙パルプ業、洗濯業、製鋼業などでは総硬度の低い水が望ましい³⁾。

参考文献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法，2001.
- 2) 日本水道協会：上水試験方法 解説編，2001.
- 3) 真柄泰基監修：水道水質ハンドブック，日本水道新聞社，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.

44. フッ素

44.1 概 要

フッ素は、常温常圧で淡黄色の特異臭のある気体である。天然に単体で存在することはないが、環境中に広く分布し、地殻での存在量は、625mg/kgと13番目に多い元素である¹⁾。海水中には、1.3～1.4mg/Lと比較的高い濃度で存在している¹⁾。河川水中のフッ素イオン（JISではフッ化物イオン）の存在は、主として地質による場合と、工場排水の混入等に起因する場合がある。特に花崗岩、ホタル石、ケイ石等の主成分にフッ素が多く含まれており、温泉地帯の地下水、河川水ではフッ素濃度が高くなることがあるが、一般的な含有量は井戸水で1 mg/L以下、河川水で0～0.2mg/L、雨水は0～0.6mg/L程度である。

フッ素化合物は、アルミニウムの精錬、合成樹脂、タイル、陶磁器、煉瓦、ガラス繊維、光ファイバー、半導体等の製造、練り歯磨きの添加剤など多方面で使用されており、このような工場や製品が人為的な発生源となる。

急性中毒は、高濃度のフッ素化合物を摂取した場合に限られ、初期症状として嘔吐、腹痛、吐き気、下痢、痙攣などがある。致死量は、人の場合2 フッ化ナトリウムで約5 gとされている¹⁾。

慢性毒性で有名なものとしては、フッ素の飲料水等からの長期的摂取による斑状歯の発生がある。斑状歯は、歯の表面に不規則に白亜状の斑点ができ、次いで黄色または褐色の斑点ができる。進行するとほうろう質が欠如して穴があき、歯の表面が浸食された状態となる。斑状歯の発生率は、水中のフッ素イオン濃度が1 mg/Lのとき約15%、3 mg/Lになると95%発生するといわれている²⁾。一方、適度のフッ素イオンは虫歯予防に効果があることが認められており、飲料水中にフッ素イオンが0.5～1 mg/L含まれている場合、虫歯予防の効果が大きいとされている²⁾。

44.2 基準等

フッ素の主な基準等を表44-1に示す。

表44-1 フッ素に関する基準

基準名	基準値	試験法	法令等
人の健康の保護に関する環境基準	0.8 mg/L以下	環告59付表6 イオンクロマトグラフ法 JIS K 0102 ⁻¹⁹⁹⁸ 34.1 ランタン-アサリコン法	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	0.8 mg/L以下	レキノン吸光光度法	平成9.3.13環境庁告示第10号
水質汚濁防止法に基づく排出基準 (フッ素及びその化合物)		JIS K 0102 ⁻¹⁹⁹⁸ 34 ランタン-アサリコン法 ^{レキノン吸光光度法、イオン電極法、ふっ化物イオン電極による電位差滴定(注(6)第3文を除く)}	昭和46.6.21総理府令第35号
・ 海域以外の公共用水域に排出	8 mg/L 以下		
・ 海域に排出	15 mg/L以下	環告59付表6 イオンクロマトグラフ法	
水道法に基づく水質基準 (フッ素及びその化合物)	0.8 mg/L以下	平成15.7.22厚労省261別表13 イオンクロマトグラフ(陰イオン)による一斉分析法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

44.3 試験方法

フッ素の試験方法を表44-2に示す。

表44-2 フッ素の試験法

	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	ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法	0.1 ～1.6	3～10	250	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 34.1
試験法2	イオンクロマトグラフ法	0.05～ 15	10以下	100	昭和46.12.28環境庁告示第59号付表6
試験法3	イオン電極法	0.1～100	5～20	100	JIS K 0102 ⁻²⁰⁰⁸ 34.2
試験法4	自動分析法	装置による	10以下	装置による	上水試験方法 ⁻²⁰⁰¹ VI-2 3.5

試験法1は感度も高く、よく使用されている方法であるが、発色段階で多くの妨害物質がある。また、最近急速に普及してきた試験法2は、多項目の陰イオンが同時に測定でき、フッ素イオンとしても低濃度まで測定ができるため、共存物質の影響が少ない環境水の測定に適している。しかし、海水の混入が考えられる試料には適用が困難である。試験法3は、操作が簡単で測定範囲も広い。試験法4は、測定原理は試験法1のランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法と同一である。各メーカーから優れた装置も販売されていることから、正規の方法との測定値比較等で問題がなければ、その迅速性と簡便性から充分有効な分析法と成り得る。また、機械的操作のため試験操作の過程で起こる人為的な誤差要因を排除でき、用いる試薬量が少ないため環境への負荷も小さいなど自動分析法は有利な点が多い。

44.4 試験方法の概要と選定の考え方

44.4.1 試験方法の概要

44.4.1.1 ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法 (La-ALC法)

アリザリンコンプレキソン (ALC) とランタン (La) との錯体がフッ素イオンと反応して生じる複合錯体の青色の吸光度を、波長620nm付近で測定し、フッ素イオンを定量する方法である。

水中のフッ素化合物の形態は複雑で、イオン状の他、鉄、アルミニウムなどの金属元素とフルオロ錯体を形成したり、アルカリ土類金属及び希土類元素とフッ化物の懸濁または沈殿をつくったりしている。特にアルミニウムイオンは、フッ素イオンと強い錯体を形成するので、アルミニウムイオンが数 μg 存在するだけで発色を妨害し、低値を与える。このため多くの場合、水蒸気蒸留によってフッ素イオンの分離操作を行い、妨害物を取り除き、発色操作を行う。

44.4.1.2 イオンクロマトグラフ法

イオンクロマトグラフ装置を用いて試料中のフッ素イオンを定量する方法であり、塩化物イオン、硫酸イオン等の他の陰イオン類との同時定量も可能である。

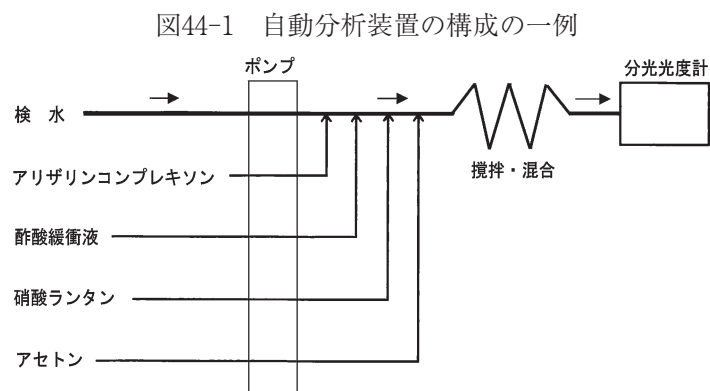
44.4.1.3 イオン電極法

前処理として水蒸気蒸留を行い、フッ素化合物をフッ素イオン化した後、試験溶液に緩衝液（全イオン強度調整溶液）を加えてpH5.0～5.5に調整し、フッ素イオン電極を用いて比較電極との間に生じる起電力を測定し、フッ素イオンを定量する方法である。

なお、前処理操作を行わないで直接検水を測定する場合は、検水中に鉄200mg/L以上、アルミニウム数mg/L以上含まれていると測定に妨害を与える。陰イオンによる妨害の程度は、電極のメーカーにより異なるが、妨害のない許容濃度は、一般にフッ素イオン量に対する濃度比率（選択係数）で示され、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 Br^- は、それぞれ 10^3 倍、 SO_4^{2-} は、 10^4 倍である。

44.4.1.4 自動分析法

測定の原理は、44.4.1.1 La-ALC法と同一であり、検水の採取から濃度計算までを自動化したものである。なお、この測定において0.08mg/Lの測定精度がCV10%を満足することが必要である。自動分析装置の一例を図44-1に示す。



44.4.2 試験方法の選定の考え方

人の健康に係る環境基準を測定する場合は、試験法1のランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法又は試験法2のイオンクロマトグラフ法を用いる。

迅速法として、試験法3のイオン電極法、試験法4の自動分析法を用いる場合は、数値の取扱を考慮する必要がある。

吸光光度法やイオン電極法を用いる場合は、前処理を行った後、定量操作に入らなければならないので結果が出るまでに時間を要する。自動分析装置には自動蒸留部を組み込んでいるものもあり、そういった装置を用いれば、手間と時間のかかる前処理も自動化して行うことができる。

44.4.3 試験上の注意事項等

44.4.3.1 試料の保存

試料容器については、ガラス容器は用いず、精製水で洗浄したポリ容器を用い、イオンクロマトグラフ法による一斉分析試験を行なう場合、採水後速やかに試験を行なう。速やかに試験ができない場合には、冷暗所に保管し、24時間以内に試験する。また、その他の試験方法に関しては、1週間以内に試験する。³⁾なお、Standard Method⁴⁾によれば最大28日保存可能とされている。

44.5 その他

44.5.1 人の健康に関する環境基準

1993年3月環境庁水質局長通知により、フッ素を含む25項目を健康の保護に関連性があり、公共用水域等における検出状況等からみて直ちに環境基準とはせず、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新たな枠組みが設けられ、フッ素の指針値0.8mg/Lが示された。その後、1999年に「フッ素は公共用水域等において比較的広くかつ高いレベルで検出されており、海域以外でも指針値を超えるレベルで検出されているところがあることから環境基準健康項目とする。」との中央環境審議会の答申（平成11年2月第1次答申）を受け、環境基準健康項目へ移行された。環境基準値は、斑状歯発生予防と水道水質基準（0.8mg/L）を勘案し、要監視項目時の指針値と同じ0.8mg/Lに設定されている。ただし、海域においては、自然状態で環境基準値を超える可能性があるとの理由で、特例により、環境基準を適用しないこととされた。この、海水の影響の判断基準は、「汽水域等における「ふっ素」及び「ほう素」濃度への海水影響程度の把握方法について」（平成11年3月12日環水企89-2・環水管68-2）に示されている。それによれば、検水の水温15℃における電気伝導率（導電率）を測定し、その測定値が、23,000 μ S/cm（2,300mS/m）以上であれば、海水のみの影響により環境基準を超える可能性があると判断される。

44.5.2 水道法に基づく水質基準

1958年の水道法に基づく水質基準に関する省令（厚生省令第23号）において、国内外の多くの疫学調査を鑑み、フッ素の基準値がそれまでの1.5ppm以下から0.8ppm以下に改訂された。さらに、1978年以降、単位表示がppmからmg/L表示へと変更され、2003年5月の水質基準に関する省令（厚労省令第101号）においても0.8mg/L以下と定められている。

44.5.3 水質汚濁防止法に基づく有害物質に係る排水基準

2001年に水質汚濁防止法が改正され、排水基準に新たにフッ素（フッ素及びその化合物）が追加された。フッ素の基準値は海域以外に排出の場合は8 mg/L、海域の場合は15mg/Lと定められた。

44.5.4 有機フッ素化合物による水質汚染

フッ素は、オゾン層破壊物質として知られるフロンの構成元素であるが、それ以外にも、フッ素化合物として界面活性剤や撥水剤等に広く使用されている。最近では食物連鎖の中で生物濃縮されることが示されたパーフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）などの有機フッ素化合物が新たな水質汚染物質として注視されている。

参考文献

- 1) 水質用語集：北陸技術事務所，2006.
- 2) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，金原出版，2005.
- 3) 日本水道協会：上水試験方法 解説編 2001年版.
- 4) 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にした。

- 1) JIS K 0126 フローインジェクション分析通則，2001.
- 2) JIS K 0102 工場排水試験方法，2008.
- 3) 日本水道協会：上水試験方法，2001.
- 4) 高木総吉：PFOS汚染について，公衛研ニュース，No.27，pp.3-4，大阪府立公衆衛生研究所2005.