



# 愛研技術通信

## 最新ニュース

### 労働者のホルムアルデヒドばく露防止対策を強化 - 労働安全衛生法施行令改正へ

合成樹脂の原料などに用いられるホルムアルデヒドは、化学工業や病院、試験研究施設などで幅広く使用され、取り扱う労働者数は非常に多い。2004年、世界保健機関(WHO)の国際がん研究機関(IARC)が、ホルムアルデヒドを発がん性物質と評価した。これを受けて国は2007年度に労働者の健康障害に係るリスク評価を実施し、労働者がホルムアルデヒドにばく露している実態が明らかとなった。ホルムアルデヒドのばく露によるがんは数十年後に発症するといわれている。このため、化学物質による労働者の健康障害防止に係るリスク評価検討会は2006年に出した報告書で、国によるホルムアルデヒド規制の検討を促している。これを受けて厚生労働省は、労働安全衛生法(安衛法)施行令の一部を改正し、特定化学物質の見直しを行うこととした。

安衛法では、特定化学物質の製造や取り扱いを伴う作業を行う事業者に対して、作業主任者を専任し、労働者の指揮を行わせることなどを義務づけている。また、安衛法施行令は、別表第3で、特定化学物質を第1類、第2類、第3類に分けて、その漏洩を防ぐための措置などを定めている。そこで、労働者のホルムアルデヒドばく露防止対策を強化するため、同別表の一部を改正し、ホルムアルデヒドを第3類物質から第2類物質に指定し直す。これによって、現在ホルムアルデヒドに関して事業者が義務づけている作業主任者の選任や漏洩防止措置などに加えて、次の措置が義務づけられる。

- 1) 設備の密閉化、局所排気装置やプッシュプル型換気装置の設置
- 2) 作業環境測定の実施

なお、事業者が、ホルムアルデヒドを製造、または取り扱う業務に労働者を従事させる場合に、その労働者に対して特殊健康診断を行うことは不要であるとしている。

本改正施行令は、2008年3月1日から施行予定。(2007年11月1日、洛思社「環境部ドットコム」)

### トンネルじん肺防止のため粉じん対策強化 粉じん障害防止規則など改正へ

道路や水路などのトンネル建設工事現場では多くの粉じんが発生し、その多量の粉じんを長期間吸い込むと、肺の機能に障害が起きるとされている。2007年6月には、トンネルじん肺による被害者を原告団とする「トンネルじん肺訴訟」に関して和解が成立。原告と被告の間で、国がトンネルじん肺の発生を防ぐための措置を講ずることなどが合意された。これを受けて厚生労働省は、粉じんにさらされる労働者の健康障害を防止することを事業者が義務づけた粉じん障害防止規則などの一部を改正し、健康障害を防止するための措置を取るべき作業などを追加することとした。

このため、粉じん障害防止規則の一部を改正し、粉じんにさらされる労働者の健康障害を防ぐための措置を取るべき作業に、次の作業を追加する。

- 1) トンネル内での建設作業のうち、コンクリートなどの吹き付け場所における作業
  - 2) 屋内で、金属を自動でアーク溶接または溶断する作業
- また、事業者は、次の措置を講ずることを義務づけた。
- 1) トンネル内の作業場における換気装置による換気など
  - 2) 半月に1回、定期的に粉じん濃度を測定し、その結果に基づく必要な措置の実施
  - 3) ダイナマイトなどによる爆破作業を行った場合は爆破による粉じんが薄まるまで労働者を近づけない
  - 4) トンネル内で動力を使って鉱物掘削などの作業を行う場合は、電動ファン付きマスクを使用させる
  - 5) その他

さらに、じん肺法施行規則の一部を改正し、上記と同様の粉じん作業を追加したほか、労働安全衛生規則の一部を改正し、粉じん作業に係る業務に従事した者の健康管理手帳の様式に、喫煙歴の記入欄を設けた。

これらの改正規則は、2008年3月1日から施行予定。(2007年10月25日、「環境部ドットコム」)

## 地方版プチ「不都合な真実」

技術部 河崎 忠雄

### 1 二つあった二酸化炭素濃度の怪

世界気象機構(WMO)は2007年11月に地球温暖化の原因となる二酸化炭素濃度が過去最高の381.2ppmに達したと発表した。私が携わっていた15年前頃の二酸化炭素濃度はまだ375ppmぐらいだったと記憶するが、地球温暖化は今後も止まらないようである。

ハワイに行くときよくおみやげで買ってくるマカデミアナッツ。その販売社名前の由来であるマウナロア山で二酸化炭素の計測を長年続け、産業革命以後二酸化炭素は増え続けていると地球温暖化に警鐘を鳴らしたのはアメリカのスクリップス海洋研究所キーリング博士ら<sup>1)</sup>で、地道な調査がグローバルな環境汚染の証拠を世界に突きつけたという意味で大変貴重な研究であった。

二酸化炭素について大きな話題性をもって取り上げられたことはないが、日本での二酸化炭素の連続測定実態において秘話とも言える話がある。

気象変動に関する政府間パネル(IPCC)が1988年に設立されたころ、WMOが世界平均温度の上昇原因の一つにあげる二酸化炭素濃度の測定を、日本では気象庁が岩手県の綾里で、環境庁が茨城県の筑波(現環境省)で始めた。

気象庁と環境庁それぞれの測定結果が公表されると、当然二つのデータは比較された<sup>2)</sup>。

綾里(気象庁)のデータは冬季に二酸化炭素濃度が上昇するパターンを示していたが、筑波(気象庁)のデータでは二酸化炭素濃度が夏季に上昇を示したため、研究者達はその結果の違いにどよめいたものである。

両庁ともマウナロアと同じ非分散型赤外線分析計による連続測定で、気象庁はH社、環境庁はD社の装置を採用していたが、製造会社によって測定値に違いが出るはずはなかった。

当然、両装置とも一定時間ごとに標準ガスで機器の校正を行って、測定には万全を期していた。両者のデータは研究者の間ではどうして違うのだろうと噂にはなるものの、測定当事者間では何の解説もされないままそれらのデータは公表され続け数年間が過ぎた。

1991年から愛知県も環境庁と全く同じ非分散型赤外線分析装置を購入し、二酸化炭素濃度の測定を開始することになった。

実測してみると、確かに環境庁の筑波でのデータと二酸化炭素の変動パターンが酷似して、夏季に二酸化炭素濃度が高くなり、気象庁が綾里で行っている二酸化炭素変動パターンとは異なっていた。たまたま機器管理の責任を担った私は、不思議に思いながら半年が過ぎたところで、機器の詳細な調査を試みようとして決心した。機器をよく知ろうと、何日か観測所で二酸化炭素測定装置と深夜を共にしたことを記憶している。

非分散赤外線分析CO<sub>2</sub>計は標準ガスで測定機器の校正をし、感度も小数点1桁まではかなりの精度で測定できる良い機器であった。窮すれば通ずるであったかどうか、装置の各部をチェックしていき、最後に赤外分析計に直接導入され、校正されている標準を外気ガスを採取しているサンプリング系列から長時間流して実測してみると、異常なことに気がついた。標準ガスを計測しているにもかかわらずデータが一定の標準濃度を示さず、なお且つワンダリングしたのである。

追求していくと、本装置では環境大気温度・圧力等を測定し、実測した二酸化炭素測定値を環境大気温度・圧力から標準温度・圧力の測定値に変換する温度・圧力補正装置が装備されていたが、補正することに原因があることが分かった<sup>3)</sup>。

サンプルはサンプリングポンプにより常に定圧で赤外分析セルに送られていたし、赤外セルは恒温状態に保たれていたため測定値を補正するのは蛇足であった。

当然この事実を環境庁と環境庁国設局のメンテを行っている茨城県の担当者宛送りつけたのだが、環境庁や茨城県からは何の返答もなかった。

ある環境庁主催の研究発表会に出席した時「綾里と筑波の二酸化炭素の測定結果が異なるが、誰かそのことについて知見のある方は見えないでしょうか」と司会者が唐突に参加者に問いかけをしてきた。事実を知っているのは私だけで、私の脳裏にこの場で事実を公表しろと言う大きな声が頭の中をかすめた。喉元まで「その真実は・・・」と言う声が出かけたが、環境庁とその機器を管理している茨城県の職員を前にして、この事実を公衆の前で明らかにするのはあまりにも彼らに酷だと思い、気の優しい私はその言葉を呑み込んでしまった。

環境庁はその後何年もその測定を変えることもなく、筑波での二酸化炭素測定を継続し続けた。

しかし現実には厳しく、環境問題の主務局である環境省は、地球温暖化の二酸化炭素測定という部門に関しては気象庁に主導権を取られてしまい、その後1993年から沖縄の波照間でも新しい観測を開始するも、バックグラウンド測定においては脆弱な体制のまま現在に至っている。

### 2 途上国でのODA援助

今現在、インド洋での給油活動を再開するため、新テロ特別措置法案を成立させようと政府は躍起になっている。過去何年か日本

はODAではアメリカについて世界2位の援助額を誇り、国際協力を行ってきたと胸を張るが、果たして援助される側は日本をどう見ているのだろうか。

私も短い期間であったが2000年にJICAの一員として南米パラグアイに行く機会を得たので、その時の体験を通して国際協力とはどんなものかを垣間見ていただこうと考える。

パラグアイからの要請はパラグアイ最大の湖、イパカライ湖の富栄養化対策であった。この富栄養化対策と言う内容は私のパラグアイ派遣への誘い水であった。というのも、前年には犬山市入鹿池で異常増殖したアオコが湖面で腐敗し、近隣に悪臭が立ちこめて大騒ぎになると言うアオコの大量発生事件があったのだが、その入鹿池の富栄養化の原因は降雨時における豚舎からの排水が主原因であることをつきとめ、豚舎排水が降雨時でも入鹿池に流出しないよう指導して、アオコ発生の沈静化に成功したと自負（自己弁護のためその後の状況を付け加えると、入鹿池でのアオコの発生はその後見られていない）していたことから<sup>4)</sup>、畜産大国であるパラグアイもきっと富栄養化要因は牛糞等によるもので、その対策を訴える助けになれば良いかなと言うたかをくくった考えで、パラグアイ行きを選択したのである。

### 1) パラグアイでの技術移転と途上国の現況

パラグアイは南米大陸にあり、ブラジル、アルゼンチン、ボリビアに囲まれた海には隣接していない内陸にある。面積は40万6752km<sup>2</sup>(日本の国土の1.1倍)、人口は578万人(2002年ECLAC)で、山という山はほとんどなく、農業(綿花、大豆)、牧畜業(食肉)、林業を主要な産業とする。当時、パラグアイの公務員の平均月額給与は2~4万円程度で、それだけではとても生活維持は困難であり、公務(たいていの職員の勤務は昼まで)以外に2~3の仕事を兼業して生計を立てているのが現実であった。パラグアイは首都アスンシオンの東方約30kmにある重要な水供給源イカパライ湖の水質汚濁対策に長年悩んでいた。JICAは1988~1989年にかけてイパカライ湖流域水質改善計画開発調査を行い、第1次技術協力を1995~1998年、第2次技術協力を1998年~2001年に行なったが、私が派遣されたのは第2次技術協力の後半で、2000年1月25日から3月24日までであった。役割はイパカライ湖流域水質改善計画の一部門として、産業排水の改善指導であったが、当時世界中はコンピュータ-の2000年問題で産業界がお盆をひっくり返したような騒ぎになっており、1月に飛ぶ飛行機はコンピュータ-異常で墜落したり衝突すると噂されていたため、無事にパラグアイに着けるかドキドキしながらパラグアイに飛び立った。

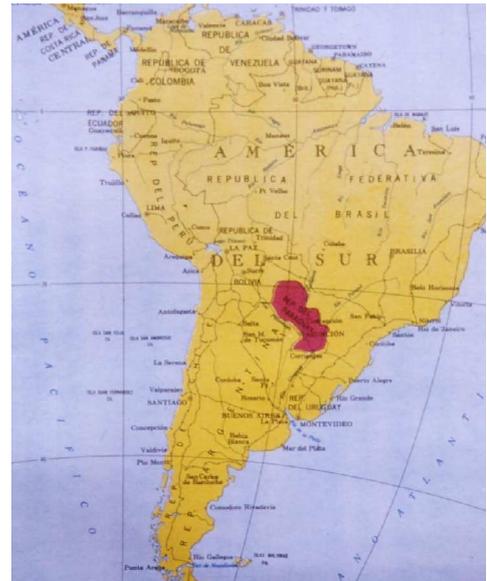


図1 パラグアイ

パラグアイにはまだ当時環境省ができておらず、派遣先は厚生省環境衛生局(略称:SENASA)の産業規制部であった。分析機関は長期専門家の努力により測定機器等はGC/MSまで完備されていたが、GC/MSが使用された形跡はなかった。

余談であるが、たいていの援助国は高級な分析機器の供給されることを望むが、途上国の状況を勘案すれば高級な分析機器が一番最後に考慮されればよい資材であることを認識すべきであり、説明すべきである。というのは、電気事情が不安定であったり、必要



図2 SENASA

消耗品(キャリアガス、カラム等)が高価で安定的に供給できなかったりして、高級機材が供与されても通常の使用ができない場合が多いのである。その為、高級機器は使用されることもなく、使用されないため使用方法も忘れられてしまって、利用しないまま放置される事例がなんと多いことか。イパカライ湖は周囲24km、幅5~6km、水深は最大でも3mとおおきいけど浅い湖であった。流入する河川は4流域であるが、流出する河川はサラド川だけで流出する河川が一つしかないという意味では規模は違うが入鹿池と似ていた。しかし、よく調査すると、流域に存在する21の市町村に下水道は整備されておらず、まれに下水道が敷設されていても終末処理場が建設中で、結局ラグーンと称するため池に集められたし尿や生活排水は簡単な沈殿処理だけでイパカライ湖に排出さ

れていた。第1次技術協力時の調査によると1989年当時の流域人口は20万人で、流域家畜頭数は牛6万頭（肉牛）、豚1.4万頭、馬2.8万頭である。パラグアイの牛のほとんどは肉牛で、広い牧場に放牧されており、日本の肥育牛と比較するとずいぶん痩せている。対人比較負荷量を牛20、豚6、馬13と仮定すると家畜による負荷量はおおよそ160万人分（人口の8倍）に相当し、これらの家畜による糞尿のほとんどが降雨（スコール）で河川に流入することを考えれば、イパカライ湖における富栄養化防止は生活廃水処理等のための下水道の敷設、家畜の糞尿処理対策が必要と考えられた。

## 2) パラグアイの不満

パラグアイ南部の小さな湖イボア湖近くで大量の魚が浮いた事件が大々的に新聞に掲載された。SENASA所長から「川の水質検査を行ったが有害物質は何も検出されず、SENASAは何も原因究明もできないとマスコミ等から攻められている。原因が分からないので一緒に調査して欲しい」と言う依頼があり、その時期一緒に藻類の専門家として派遣されてきていたH氏（千葉県職員）と現地に出かけた。

SENASAのあるアスンシオン郊外から3時間程四輪駆動車で、砂塵をまき散らしながら田舎道を走り、現地で聴き取り調査を行った。Arryo Garapeと言う川で1週間ぐらい前に魚が浮いたと言う情報を得て現地調査を行うと、幅5mぐらいの川にホテイアオイやボタン浮き草が川面を覆い尽くし、魚が浮いたという割には魚が飛び跳ねて魚影は濃かった。住人に聞くと「通常、水は透明であるが1週間前の降雨後はもっと赤褐色で、魚が浮いた」と言うことであった。ホテイアオイやボタン浮き草は、その時急に増えた時期に当たり、去年も同じような時期に魚が浮いたと言う事実も聞いた。

先のSENASAの調査から周辺に工場はなく、河川では有害物が検出されなかった事と、降雨後に魚が浮いたこと、簡易な水質分析の結果COD 約20ppm、 $PO_4-P$  0.2ppmとリン酸態リンも多いことから、降雨時に牛糞等富栄養化物質が川に流れ込み、有機物質の分解に溶存酸素が食われたのと藻類の増殖時期が重なって酸欠状態になって魚が浮いたものと推定された。H氏は推定での助言には否定的であったが、SENASAの窮状と行政的判断から所長にそのことを告げると、その内容で魚の大量死事件について記者説明を行った所長からは大変感謝された。

後日、SENASAの事務室に私が一人いるとき、所長がぶらりと恰幅の良い初老の老人とやってきて、前所長だと紹介してくれた。少し



図3 イパカライ湖

雑談をした後、前所長は「日本は10年も調査、調査と調査ばかりやっていて、何の結論も出さずまだ調査だという。10年ですよ。イパカライは10年前と何にも変わっていない。何時になったら対策がとれるのか！」たかだか2ヶ月しかない短期専門家に不満をぶちまけて返った。

帰国した翌年7月、2001年5月に終了した「イパカライ湖流域水質改善計画」終了報告会が環境省にて開催された。長期専門家から当計画の業績が報告された

後の懇談会で、日本がパラグアイからどのような評価されているかを明らかにした方がよいと考え、環境省やJICA職員に前所長の言を伝えた。その場には当計画の主導的役割を担っている国環研のI先生も臨席していたが、「そう簡単に富栄養化を解決することはできませんよね」と言う一言で終わってしまった。

日本は今でもパラグアイ他多くの途上国に多額の供与をし続けているが、金銭の面ではなく少しでも実のある援助を行って、本当に感謝される援助を行っていただきたいものだと思う。

以前、日本に来たインドネシアのカウンターパートから「我々も日本のような豊かな暮らしができるようになるだろうか」と真剣に尋ねられた時、涙もろい私は声を詰まらせながら「日本だって、戦後はあなたの国と同様、苦しい生活をしてた。今は経済のテンポも早いから、10年～15年もすれば日本と同じような生活ができるようになるよ」と答えた。彼女と別れてもう15年が過ぎたがインドネシアの発展はまだまだである。

世界は進化しているはずだが、貧困と豊かさはメビウスの輪のそれぞれの道を追い駆けっこしながら回っているだけで、まだまださしのべる手は必要である。しかし、何ができるのかと言われると、環境部門でのドラスティックな効果を作り出すのは難しいと言わざるを得ない。日本もまだまだ環境に有り余る理解力を有している状況になっているわけでもないところから、地道な援助を重ねることが唯一できることだとすれば、まだまだ世界の中でやらなければならないことは山ほどあるのではと考えさせられる。

(参考)

- 1) Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory : Hawaii.Tellus. No.28, 1976
- 2) 国設筑波局における二酸化炭素濃度：茨城公技研報 No.3 1991
- 3) 環境大気中のCO<sub>2</sub>濃度の測定：愛公セ所報 No.21 1993 環境調査センター
- 4) 入鹿池の水の華：1999年全国環境衛生職員団体協議会発表会にて一部発表
- 5) 薬苑 2006年11月号：JICA個別専門家の派遣による技術協力-パラグアイ国での産業排水改善指導

## 愛研における六価クロム分析

技術部 久保 敦

愛研の分析業務の中で、めっき排水や土壌の分析が多いことから、クロムの分析が際だって多いことが特徴といえる。本社では、平成18年度に六価クロムの分析を5000検体以上行っている。その内訳は、鍍金組合が約2000検体、土壌の溶出分析が約2000検体である。

一方、六価クロムの分析方法は、他社とは若干異なる方法を採用している。この方法は、私が入社した頃に技術部で確立した方法であるが、どのような経緯で現在に至ったかを知る人は意外と少ない。そこで、愛研における分析業務の歴史の一コマとして、ここに記しておくことは、あながち無意味ではないであろう。

愛研は、平成元年に第1回東海技術研究発表会で「六価クロム分析に於けるアルカリ性・DPC添加法について」という題で六価クロム分析の研究発表を行った。まずこの内容を紹介する。

JIS法の六価クロムの分析方法は、おおざっぱに言うと、試料を硫酸酸性にし、ジフェニルカルバジド溶液を加えるという方法である(この方法を正法と言っている)。愛研での六価クロムの分析では、この正法と同時に、試料にジフェニルカルバジド溶液を加えた後、硫酸を加える(逆法)も行っている。

通常、六価クロムの排水処理は、下図に示すように、酸性(pH約2)下でソービス(ピロ亜硫酸ナトリウム)などの還元剤を加え三価クロムに還元した後、pHを中性から弱アルカリ性にし、凝集剤を加え凝集沈殿処理を行っている。

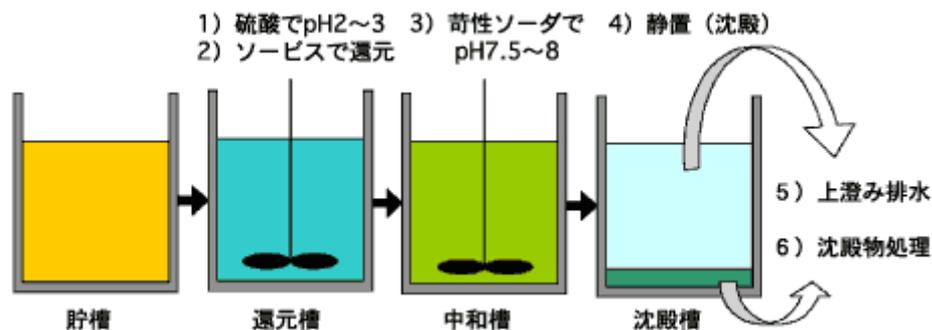


図. 六価クロム含有排水の処理フロー

以上の処理を行うと放流水には、過剰の還元剤が含まれている可能性がある。この排水をJIS法(正法)で分析を行うと、六価クロムが存在していた場合、硫酸酸性にした際に試験管内で還元剤と六価クロムが反応し三価クロムになり、検出できなくなってしまう(JISの備考13には定量が困難であると記載されているが、対処方法は記載されていない)。そこで「ぶんせき」などで紹介されたいわゆる逆法を利用し、還元剤の影響を考慮にいれた分析を行うようになった。

以上のような経緯で現在の分析方法を採用している訳であるが、実のところきっかけはごく単純な分析操作のミスが原因であった。たまたまジフェニルカルバジド溶液を先に加え、後から硫酸を加えてしまい、間違いに気づいてJIS法(正法)で分析し直したところ、正法と逆法で発色に差がみられたことに始まる。そこで関係文献等にあたり、実試料を用いて技術研究発表会で発表したような実験をおこなった後、愛研独自の方法を採用することとなった。

排水の六価クロムの分析はELVやROSH規制などで、クロメート処理が六価から三価に移行し、徐々に減る傾向にある。しかし

現在の三価クロム液は意外と不安定で、特にスラッジやメッキ品でその傾向が強く、今期の組合スラッジの分析では約 120 件の試料に対し 40 件ほどで六価クロムが検出されている。また、E L V の分析でも水で抽出すると検出以下なのに熱水で抽出すると基準超過してしまう事例があった。これは、共存元素（コバルト）や加熱による影響で三価クロムが六価クロムになってしまうことに原因していると考えられる。

このような反応過程はインターネットにも紹介されているが、意外と知らないお客さんもいると思われる。ネットに紹介されている情報でも伝えてみたら・・・？と、10月に行われた顧客アンケートの結果をみてふっと思った。

（なお、せっかくの機会ですので、平成元年 10 月 27 日に愛知県中小企業センターで開催された第 1 回東海技術研究発表会で発表しました講演要旨を愛研詳報（第 28 巻、第 5 号）に再掲しましたので、参考にして下さい。）

## 愛研詳報(2007) 第 28 巻, 第 5 号

### 六価クロム分析における

### アルカリ性・DPC 添加法について

安藤仁志郎・上瀬静夫・久保 敦・小野寺茂美

#### 1. はじめに

六価クロムにおけるジフェニルカルバジド（以下 DPC と称する）吸光光度法は比較的簡便な分析方法であるが、それだけに一つの操作内で様々な物質の影響が絡み合って妨害となりやすい。特に DPC との反応は六価クロムの酸化力を利用した酸化・還元反応のため、酸化性物質や還元性物質の存在はこの過程での大きな妨害要因となりうる。このことを受けて JIS では還元性物質を含む試料については定量困難となっているが、酸化性物質についても同様の理由から困難と解釈される。

近年、業界雑誌等でアルカリ性・DPC 添加法なるものが掲載されているが、これは試料に還元性物質が含まれる場合の一つの対策として考え出されたものである。当社においてはこれを参考に六価クロムの分析を進めているが、ここではその実態と有効性について取り上げることにした。

#### 2. 当社における実態

当社では業界雑誌「ぶんせき」その他に掲載されたアルカリ性・DPC 添加法に着目し、数年前よりこれを参考に分析を行ってきた。このアルカリ性・DPC 添加法というのは、弱アルカリ性に保存された試料に DPC を加え、先に色素を形成させた後硫酸酸性とし、吸光度を測定しようとするものである。この方法は原子吸光における六価クロムの分析値にほぼ一致することから、還元性物質を含む試料については極めて有効とされているが、試料の保存に際して弱アルカリに調整することがなかなか難しく、また調整後の pH の変化が多いため、当社では pH にかかわらず、以下に述べる逆法の手順を用い、JIS 法と併行して分析を行っている。ここでの JIS とは、六価クロム + 硫酸 + DPC の手順をいい、逆法は六価クロム + DPC + 硫酸の手順をいう。

表 1 は、当社に持ち込まれた試料について行った JIS 法と逆法との結果の比較である。無作為に抽出した 1000 余りの試料のうち、双方の併用により六価クロムを検出したものの割合は約 21% に当たるが、JIS 法による検出割合となると約 14% にまで減少する。一方、逆法による検出割合は約 20% あり、ほぼ全検出割合に匹敵する。また、検出した試料のうち、逆法による検出値が JIS 法の検出値を明らかに上回るものは約 50%、反対に下回るものは 10% に満たない。これらの要因は主に酸化性物質・還元性物質によるものと推察されるが、この差は予想外に大きい。

表 1 JIS 法及び逆法における検出差

（被検試料総数：1083 個）

	数 (個)	総数に対する割合 (%)	全検出数に対する割合 (%)
検出数	226	20.9	100
不検出数	857	79.1	-
JIS 法での検出数	152	14.0	67.2
逆法での検出数	221	20.4	97.8
JIS 法の検出値 > 逆法の検出値	18	1.7	8.0
JIS 法の検出値 = 逆法の検出値	94	8.7	41.6
JIS 法の検出値 < 逆法の検出値	114	10.5	50.4
JIS 法発色：逆法否発色	5	0.5	2.2
JIS 法否発色：逆法発色	74	6.8	32.7

しかしこのことは、逆法を併用することによって、検出の見落としや妨害による低値を相当な割合で救済している結果となっている。ただし、当社では逆法で得た分析値は正規の方法ではないことから、その値をそのまま用いることはなく、原子吸光等によって得られた分析値を採用している。

### 3. 操作及び方法

六価クロムは還元性物質により三価クロムに、三価クロムは酸化性物質により六価クロムに容易に変化するため、これらについてJIS法並びに逆法による分析比較を行った。本試験では、エチルアルコールによる対照液の処理は全て省略した。

また、当社における六価クロムに供する試料については、特定したpHに調整されていないため、以下に示すpH毎の比較も加えてみた。ここでは、紙面の都合上、酸化剤(次亜塩素酸ナトリウムを用いた)については割愛した。

還元剤には、六価クロムの処理に一般的に用いられるソービス(亜硫酸水素ナトリウム)を用い、六価クロムには、市販の重クロム酸カリウム標準液を、三価クロムには、含水硫酸クロムを使用した。pHの調整は希硫酸及び希水酸化ナトリウム液で行った。

六価クロムとソービスの組み合わせでは、クロム濃度0.1・0.5・1.0ppm、ソービス濃度5・50・500ppmとし、pHは5・7・9・11に調整し、三価クロムとソービスの組み合わせは、クロム濃度0.5・5.0ppm、ソービス濃度50・500ppmとし、pHは3・7・11に調整して行った。

pH調整は、クロム及びソービス添加後に行い、pH変化の

著しいものは約1分間持続したものをそのpHとし、発色操作はpH調整後、1時間及び24時間後に行った。

また、本試験での測定値にかなりのバラツキが生じたことから追加試験として次の方法による発色操作も行った。

六価クロム+硫酸(強酸性)+ソービス+DPC(30秒以内添加)……………以下A法という。

六価クロム+水酸化ナトリウム(強アルカリ性)+ソービス+DPC(30秒以内添加)+硫酸……………以下B法という。

なお、24時間後の分析結果については割愛した。

### 4. 結果及び考察

#### (a) ソービスの六価クロムに対する作用

本試験に先立ってJIS法並びに逆法による検量線作成を行ったが両者ともよく一致した値を示し、方法による違いは認められなかった。また、標準試料を発色した後、高濃度ソービスを添加し吸光度の変化を観察したが、増減は認められないことから一旦生成された錯体にソービスを作用しないことも確認された。

表2～5にみられるように、全ての試料において逆法の検出値がJIS法のそれを下回ることはなかった。ソービス濃度が高くなるにしたがって検出値が低下し、ソービス濃度500ppmでは両分析法とも、大半が検出できなかった。逆法はソービス濃度5ppmではおおむね100%の検出値を示した。JIS法では稀に100%近く検出するものもあるが、大半はかなりの低下傾向が見られた。低下割合は、pH、ソービス濃度等によってまちまちであり一定ではない。

表2 ソービスの六価クロムに対する影響(pH5:1時間後)

ソービス濃度 クロム濃度	5ppm		50ppm		500ppm	
	JIS法	逆法	JIS法	逆法	JIS法	逆法
0.1ppm	ND(+)	0.098(98.0%)	ND	ND	ND	ND
0.5ppm	0.309(61.8%) 0.226~0.370	0.501(100%) 0.490~0.511	ND	0.191(38.2%) 0.138~.254	ND	ND
1.0ppm	0.787(78.7%) 0.680~0.900	0.987(98.7%) 0.973~1.001	0.145(14.5%) 0.055~0.285	0.615(61.5%) 0.417~0.796	ND	ND

(数値: ppm、上段: 平均値、下段: 最低・最高値、%: 調整したクロム濃度に対する割合)

表3 ソービスの六価クロムに対する影響(pH7:1時間後)

ソービス濃度 クロム濃度	5ppm		50ppm		500ppm	
	JIS法	逆法	JIS法	逆法	JIS法	逆法
0.1ppm	ND	0.102(102%)	ND	ND	ND	ND(+)
0.5ppm	0.192(38.4%) 0.85~0.197	0.501(100%) 0.490~0.511	ND	0.191(38.2%) 0.138~.254	ND(+)	0.092(18.4%)
1.0ppm	0.685(68.5%) 0.655~0.702	1.003(100%) 0.999~1.011	0.221(22.1%) ND~0.354	0.963(96.3%) 0.920~1.005	ND	0.183(18.3%)

(数値: ppm、上段: 平均値、下段: 最低・最高値、%: 調整したクロム濃度に対する割合)

また、表にはまとめなかったが、JIS法による24時間後の分析では1時間後の分析値に比較して全て上昇し、その上昇幅が大きく、反対に逆法では若干ながらも減少する傾向にあった。それであっても、JIS法の検出値が逆法のそれを上回ること

はないが、一部にはほとんど同じ値を示すものもみられた。

これらのことから、試験したpH帯域では六価クロムの還元は緩やかに行われる一方、ソービス自体も不安定なもののため、時間の経過に伴って分解され残留する量が減少するものと推測

される。残念ながら24時間後に残留するソービス濃度までは測定できなかったものの、おしなべて酸性方向(pH1~2の低下)に傾いていたことからみてもこのことを裏付けているように思

われる。したがって、逆法とJIS法の検出差は残留するソービスの濃度が関与し、これがJIS法での分析手順中の硫酸添加によって還元助長されることによると考えられる。

表4 ソービスの六価クロムに対する影響(pH9:1時間後)

ソービス濃度 クロム濃度	5ppm		50ppm		500ppm	
	JIS法	逆法	JIS法	逆法	JIS法	逆法
0.1ppm	ND	0.098 (98.0%)	ND	ND	ND	ND(+)
0.5ppm	0.248(49.6%) ND~0.433	0.425(85.0%) 0.97~0.517	0.085(17.0%) ND~0.340	0.191(38.2%) 0.138~.254	ND(+)	ND(+)
1.0ppm	0.779(77.9%) 0.684~0.967	0.981(98.1%) 0.950~1.028	0.420(42.0%) 0.252~0.653	0.847(84.7%) 0.731~0.997	ND	0.075(7.5%)

(数値: ppm、上段: 平均値、下段: 最低・最高値、%: 調整したクロム濃度に対する割合)

表5 ソービスの六価クロムに対する影響(pH11:1時間後)

ソービス濃度 クロム濃度	5ppm		50ppm		500ppm	
	JIS法	逆法	JIS法	逆法	JIS法	逆法
0.1ppm	ND	0.094 (94.0%)	ND	0.055(55%)	ND	ND
0.5ppm	0.282(56.4%) 0.177~0.452	0.478(95.60%) 0.452~0.519	0.089(17.8%) ND~0.267	0.335(67.0%) 0.236~0.488	ND	ND(+)
1.0ppm	0.747(74.7%) 0.639~0.963	0.933(93.3%) 0.891~1.012	0.592(59.20%) ND~0.625	0.748(74.8%) 0.472~0.912	ND	0.059(5.9%)

(数値: ppm、上段: 平均値、下段: 最低・最高値、%: 調整したクロム濃度に対する割合)

(b) パラツキに関する見解

各試料分析におけるパラツキについては予想外に大きかったことからA法・B法による追加試験も行ってみた。結果は表6に示す。A法・B法とはJIS法・逆法の手順を利用して、強酸性、強アルカリ性に固定した六価クロムをソービスによる還元作用を極めて短時間にする事によって双方の検出差及びパラツキを見ようとするものである。ソービスによる還元時間が短いこともあって繰り返しのパラツキは小さいが、本試験で調整したソービス濃度より低いところで検出値の低下が双方で

起こっている。B法は逆法による発色手順であるため、A法に比較して高値を示すが、それであっても検出値の低下は免れ得ない。

以上のことから、本試験におけるパラツキはpH調整に係わる時間とその後の反応の差によるものと考えられる。また、これ以外の要因として六価クロムとDPCとの反応過程でのソービスによる影響も推測される。

表6 六価クロムのA法・B法による検出差

ソービス濃度 クロム濃度	5ppm		50ppm		500ppm	
	A法	B法	A法	B法	A法	B法
0.625ppm	0.596	0.629	0.313	0.531	ND	0.147
	0.594	0.635	0.346	0.545	ND	0.183
	0.590	0.629	0.389	0.525	ND	0.177
1.25ppm	1.197	1.239	0.961	1.050	ND	0.334
	1.209	1.233	0.981	1.071	ND	0.334
	1.172	1.225	1.007	1.081	ND	0.354

(数値は ppm、NDは0.05ppm未満)

(c) ソービスの三価クロムに対する作用

この試験を行った理由は、六価クロムと酸化剤の試験において吸光度の低下が生じたことに始まる。これは次亜塩素酸の脱色(退色)作用が吸光度の低下を招いた結果と考えられるが、ソービスにおいてはこうした色素退色作用がないことは前述し

たとおりである。

表7~9からも明らかのように、全ての試料についてJIS法・逆法とも検出されていない。本試験はJIS法・逆法ともにソービスはプラスの妨害をもたないことを確認する結果となった。

表7 ソービスの三価クロムに対する影響(pH:3 1時間後)

加濃度 \ ソービス濃度	50ppm		500ppm	
	JIS法	逆法	JIS法	逆法
0.5ppm	ND	ND	ND	ND
5.0ppm	ND	ND	ND	ND

(ND:0.05ppm未満)

表8 ソービスの三価クロムに対する影響(pH:7 1時間後)

加濃度 \ ソービス濃度	50ppm		500ppm	
	JIS法	逆法	JIS法	逆法
0.5ppm	ND	ND	ND	ND
5.0ppm	ND	ND	ND	ND

(ND:0.05ppm未満)

表9 ソービスの三価クロムに対する影響(pH:11 1時間後)

加濃度 \ ソービス濃度	50ppm		500ppm	
	JIS法	逆法	JIS法	逆法
0.5ppm	ND	ND	ND	ND
5.0ppm	ND	ND	ND	ND

(ND:0.05ppm未満)

(d) 試料の保存

六価クロムに供する試料については、JISでは中性に、アルカリ性・DPC添加法では弱アルカリ性に保存することとなっている。しかし、本試験の酸化剤・還元剤及びその経時変化を見る限りにおいては、保存pHははっきり断定できない。特に、酸化性物質を含む試料についてはこれらpH域で三価クロムより六価クロムを生成することから適切ではない。したがって、こうした試料ではそれぞれの性質を見きわめた上で適切な処理保存をすることが望まれる。

(e) まとめ

還元剤は一般に、六価クロムに対して酸性側で活性化し、三価クロムに還元する。また、酸性度が大きいほどこの反応スピードは級数的に早くなることが知られている。このことから、還元性物質を含む試料についてJIS法で分析を行えば、このメカニズムによって検出値の低下を助長することになりかねない。逆法は、このメカニズムの働く前に錯体を生成させ還元反応によるマイナスの妨害を極力小さくしようとするものである。酸化性物質を含む試料では上記のメカニズムが働かないこともあって逆法の有意性は顕著でない。しかしいずれにせよ、こうした場合を含めてもJIS法の吸光度分析では十分な結果は得られない。したがって、本試験での逆法を定性分析として併用し、JISの補完法として活用することが望ましいと確信する。

(編集後記)

「偽」・・・今年は「不二家」・「赤福餅」・「ミートホープ」などで相次いで発覚した食品偽装問題や年金記録問題による捏造問題などから、その年の世相をあらわす漢字一字に、「漢字の日」(毎年12月12日)に選ばれた。なお、2位以下もこれらを反映して「食」「嘘」「疑」と続いたそうだ。テレビでは、発表時のようすを清水寺の奥の院舞台にて、貫主により巨大な半紙に揮毫するところを映し出していた。貫首は「こういう字が選ばれるのは、誠に恥ずかしく悲憤に堪えない。分を知り、神仏が見ているのだと自分の心に律してほしい」と語っていた。

来年は、どんな年になるのだろうか。明るい未来であってほしいものだ。

今号は、河崎さんから「二酸化炭素」と「国際協力」をめぐる興味深いふたつのテーマで話題提供していただきました。前者については、似たようなことが「海水中の有機炭素の測定」をめぐる国際的な論争があったことを思い出しました。久保さんからは、愛研が独自に開発した六価クロムの分析法について紹介していただきました。先人の努力を後世に伝えることも技術伝承の視点から重要であると考え、愛研詳報に再掲することにしました。

どうか、風邪にも負けず、残りの師走を無事に乗り切りましょう。皆さん、お身体に呉々もご自愛ください。

(T.T.記 2007.12.13)

**第1号(2006年12月1日発行)**

- ・「愛研技術通信」発刊にあたって
- ・解 説：流域生態系を考える(第1回)
- ・技術資料：河床層に繁殖する「みずわた」現存量の測定

**第2号(2006年12月15日発行)**

- ・「愛研技術通信」発刊にあたって(補遺)
- ・掲示板：法令・告示・通知「亜鉛の排水基準が強化される！」
- ・技術資料：河床層に繁殖する「みずわた」現存量の測定(続)

**第3号(2007年1月1日発行)**

- ・年頭のあいさつ：代表取締役 三輪 淳一
- ・掲示板：「美濃帯」にご注意「山土」から検出されるカミムシ
- ・解 説：流域生態系を考える!(第2回)  
- 伊勢湾流域圏における水環境の変遷 -
- ・技術資料：水素イオン(pH)を測る

**第4号(2007年1月15日発行)**

- ・掲示板：法令・告示・通知「金属類を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める省令等の一部を改正する省令について」
- ・解 説：流域生態系を考える!(第3回)  
- 何故、海域のCODが改善されないのか? -
- ・技術資料：溶存酸素(DO: dissolved oxygen)を測る

**第5号(2007年2月1日発行)**

- ・技術資料：繊維製品の防ダニ性能試験(JIS L 1920)の公示

**第6号(2007年2月15日発行)**

- ・新社長就任にあたってのご挨拶；代表取締役 奥村 政喜
- ・最新ニュース
- ・解 説：流域生態系を考える!(第4回)
- ・技術資料：JIS A1481 建材製品中のアスベスト含有率測定方法の問題点

**第7号(2007年3月1日発行)**

- ・「愛研詳報」の復刊に寄せて
- ・愛研詳報(2007)第28巻,第1号
- ・珈琲粕を混ぜた紙の室内塵性ダニに対する効果  
杉浦 実・野添 忠・野添孝次郎
- ・愛研詳報(2007)第28巻,第2号  
水道水の加温に伴うトリハロメタン生成の検討  
- 調乳用加温水に含まれるトリハロメタンについて -  
技術部 石田 みき
- ・コラム あなたなら、どちらを選びますか?!

**第8号(2007年3月15日発行)**

- ・愛研詳報(2007)第28巻,第3号  
トリメチルアミンによる低級アミン類の微量分析  
技術部 林 直樹
- ・最新ニュース
- ・解 説：流域生態系を考える(第5回)-里山生態系と水循環-

**第9号(2007年4月20日発行)**

- ・トップコミットメント：代表取締役社長 奥村 政喜  
創業以来の「実践的技術集団」という原点に立ち帰り、一層の社会貢献をめざします!
- ・平成18年度「マネジメントレビュー報告」(概要版)
- ・平成19年度全社品質目標

- ・平成19年度品質方針

**第10号(2007年5月15日発行)**

- ・掲示板：法令・告示・通知「温泉成分の定期分析の義務化」
- ・愛研詳報(第28巻,第4号)  
オートアナライザー分析装置によるクロムメッキ液中の珪弗化ナトリウムの定量  
技術部 石神 昇
- ・最新ニュース
- ・技術資料：簡易水質測定法(pH)

**第11号(2007年6月15日発行)**

- ・掲示板：法令・告示・通知  
「排水基準を定める省令の一部を改正する省令の一部を改正する省令(ほう素等暫定排水基準の見直しについて)の公布について」
- ・「遊泳用プールの衛生基準について」
- ・解 説：悪臭三点比較測定の実務について  
技術部 野田 聖子

**第12号(2007年7月18日発行)**

- ・アフリカ旅行記~ケニア10+1日間の旅~：  
技術部 正木 浩貴

**第13号(2007年8月15日発行)**

- ・掲示板：法令・告示・通知「学校環境衛生の基準の一部改正について(通知)」
- ・トピックス：「水質管理目標設定項目の一部改正の動き  
「従属栄養細菌」の追加について  
技術課 中谷 勝美
- ・解 説：流域生態系を考える(第6回)-森林の中の水質変化-

**第14号(2007年9月15日発行)**

- ・解 説：ダイオキシンを考える  
特定計量室 下川 修平
- ・最新ニュース

**第15号(2007年10月25日発行)**

- ・最新ニュース
- ・基礎講座：「対象物質とその分析に関わる危険性」  
技術部 加藤 良樹
- ・技術資料：簡易水質測定法(続)-溶存酸素

**第16号(2007年11月15日発行)**

- ・掲示板：法令・告示・通知「水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準値の設定について(平成19年11月1日環境省告示第102号)」
- ・ブランクについて思うところ：技術部 波多野 群樹
- ・愛研の「ビジネスモデル」を考える：企画推進室 大屋 渡

**第17号(2007年12月15日発行)**

- ・地方版プチ「不都合な真実」：技術部 河崎 忠雄
- ・愛研における六価クロム分析：技術部 久保 敦
- ・愛研詳報(2007)第28巻,第5号  
六価クロム分析における70%性・DPC添加法について  
安藤仁志郎・上瀬静夫・久保 敦・小野寺茂美