

(1) 報 文

- 1) 大分・豊肥・北部地域等における泉質の分布状況について 33
- 2) 新規指定有害物質「アゾ化合物」の測定方法の検討 37

大分、豊肥、北部地域等における泉質の分布状況について

秋吉 貫太、山崎 信之、百武 裕美、柳 明洋、金並 和重*

Distribution of hot springs by their quality in Oita city, Taketa city, northern part of Oita prefecture and some other areas

Takahiro Akiyoshi, Nobuyuki Yamasaki, Yumi Hyakutake, Akihiro Yanagi, Kazushige Kinnami

Key Words : 温泉 hot springs, 分布 distribution

要 旨

別府市、由布市、日田市、玖珠町及び九重町の泉質等の分布状況調査¹⁻³⁾に続き、大分、豊肥、北部地域等における泉質の分布等を調査した。泉質については、酸性泉、含よう素泉、放射能泉を除く10種類中7種類が確認された。豊肥地域（竹田市）には、二酸化炭素泉が多いという特徴があった。泉温、液性、浸透圧の分類では、高温泉、アルカリ性、低張性が多く、他の地域と同様な傾向であった。

また、温泉の泉質に関する特徴をわかりやすく整理したグラフ等を作成し、ホームページに掲載した。

目 的

温泉利用者や行政等に県内の温泉の情報を知ってもらうため、今回は大分、豊肥、北部地域等における最近10年間（平成18年度～平成27年度）に分析された温泉の情報データを利用し、泉質の分布状況等を把握することとする。また、過去4年間の調査研究結果を総括し、わかりやすい温泉情報を温泉利用者や行政等に提供する。

方 法

大分県内の温泉成分の登録分析機関が測定した開示できる温泉分析書を集約した「温泉情報データベース」を活用し、大分地域（大分市）、北部地域（中津市、宇佐市）、佐伯白杵地域（佐伯市、白杵市）、豊肥地域（竹田市）、国東地域（豊後高田市、国東市、姫島村）及び杵築日出地域（杵築市、日出町）の6地域を対象（図1）として、地図上に泉質等の情報を表示し、視覚的にわかりやすく表現した。また、各源泉について溶存成分の組成を示すヘキサダイアグラム、溶存成分の相対的な割合を示すトリリニアダイアグラムを用いて、水質特性を把握した。

ホームページには、温泉の基本的な情報、適応症、禁忌症、ダイアグラム等を整理し、掲載した。併せ

て、温泉の傾向が分かるよう、療養泉の定義に関する項目を抽出し、特徴を整理したグラフを作成した。

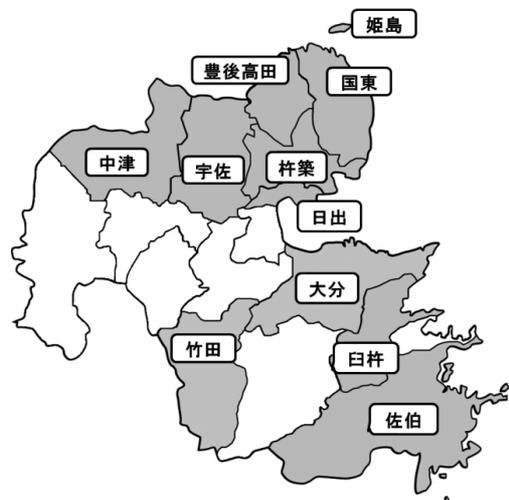


図1 調査地域

結 果

本調査地域では、含よう素泉、酸性泉、放射能泉を除く10種類中7種類の泉質が確認された。

泉質については、炭酸水素塩泉（39.7%）、塩化物泉（27.5%）、単純温泉（21.1%）の割合が多く、地域別には、北部、杵築日出地域では単純温泉、大分、佐伯白杵地域では塩化物泉、豊肥、国東地域では炭酸水素塩泉の割合が多かった。他に特徴的なこととして、豊肥地域に二酸化炭素泉が多いことが挙

* 大分県環境保全課

げられる(表1)。

泉温については、全体で42℃以上の高温泉が56.0%、温泉、低温泉、冷鉱泉については、それぞれ22.3、14.1、7.6%存在していた(表2)。なお、二酸化炭素泉が多い豊肥地域等については低温泉や冷鉱泉も存在していた。液性は、弱酸性が豊肥地域

に3件、国東地域に1件あり全体の2.2%であった。その他、中性が45.7%、弱アルカリ性及びアルカリ性は、52.2%存在した(表3)。浸透圧については、低張性が90.8%であり、残りが等張性や高張性であった(表4)。

表1 泉質分類

総数	大分	北部	佐伯 臼杵	豊肥	国東	杵築 日出	総数
単純温泉	12	15	1	6	0	9	43
塩化物泉	45	1	3	1	1	5	56
炭酸水素塩泉	28	3	1	46	3	0	81
硫酸塩泉	0	0	0	2	2	0	4
二酸化炭素泉	3	1	2	10	1	0	17
含鉄泉	1	0	0	1	0	0	2
酸性泉	0	0	0	0	0	0	0
含よう素泉	0	0	0	0	0	0	0
硫黄泉	0	0	0	1	0	0	1
放射能泉	0	0	0	0	0	0	0
総 数	89	20	7	67	7	14	204

表2 泉温分類

泉温 (℃)	大分	北部	佐伯 臼杵	豊肥	国東	杵築 日出	総数
冷鉱泉 (泉温<25℃)	3	2	4	5	0	0	14
低温泉 (25℃≤泉温<34℃)	5	6	1	6	2	6	26
温泉 (34℃≤泉温<42℃)	15	7	0	11	3	5	41
高温泉 (42℃≤泉温)	62	4	0	33	1	3	103
総 数	85	19	5	55	6	14	184

表3 液性分類

液性 (pH)	大分	北部	佐伯 臼杵	豊肥	国東	杵築 日出	総数
酸性 (pH<3)	0	0	0	0	0	0	0
弱酸性 (3≤pH<6)	0	0	0	3	1	0	4
中性 (6≤pH<7.5)	22	3	2	46	5	6	84
弱アルカリ性 (7.5≤pH<8.5)	37	10	2	5	0	6	60
アルカリ性 (pH≥8.5)	26	6	1	1	0	2	36
総 数	85	19	5	55	6	14	184

表4 浸透圧分類

浸透圧 (溶存物質 単位:mg/kg)	大分	北部	佐伯 臼杵	豊肥	国東	杵築 日出	総数
低張性 (溶存物質<8,000)	72	19	5	55	5	11	167
等張性 (8,000≤溶存物質<10,000)	3	0	0	0	0	0	3
高張性 (10,000≤溶存物質)	10	0	0	0	1	3	14
総 数	85	19	5	55	6	14	184

トリリニアダイアグラムでは、大分、北部、佐伯白杵及び杵築日出地域ではアルカリ炭酸塩型（Ⅱ型）又はアルカリ非炭酸塩型（Ⅳ型）、豊肥地域ではアルカリ土類炭酸塩型（Ⅰ型）、国東地域ではいずれの型（Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ型）の水質が多いことを示していた（図2）。

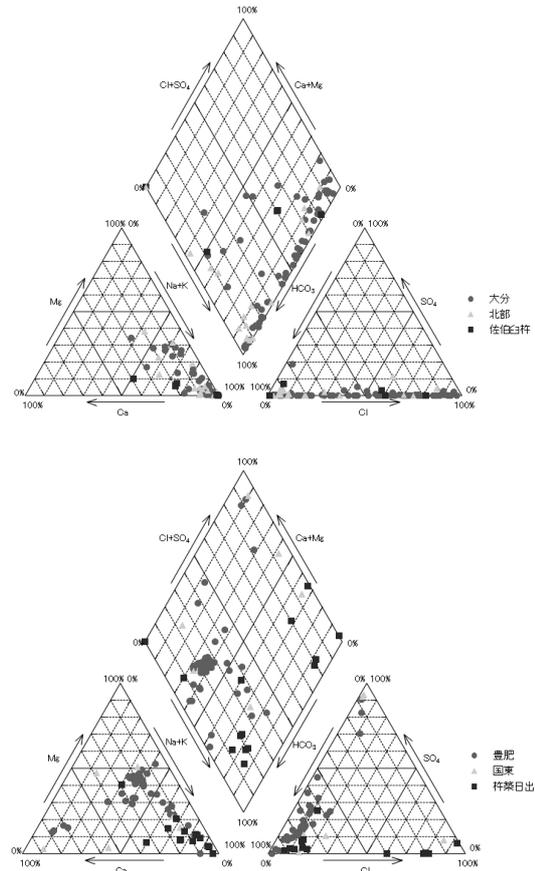
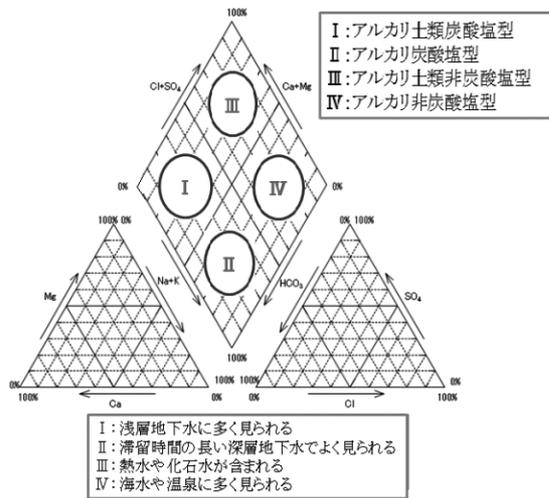


図2 トリリニアダイアグラム

ヘキサダイアグラムでは、大分地域では右上が多い形状（塩化物泉）や右中が多い形状（炭酸水素塩）、北部地域では細い形状（単純温泉）、佐伯白杵地域では右上が多い形状（塩化物泉）、豊肥地域では右中が多い形状（炭酸水素塩泉）、国東地域では右中が多い形状（炭酸水素塩泉）や右下が多い形状（硫酸塩泉）、杵築日出地域では細い形状（単純温泉）を示す泉源が多かった（図3）。

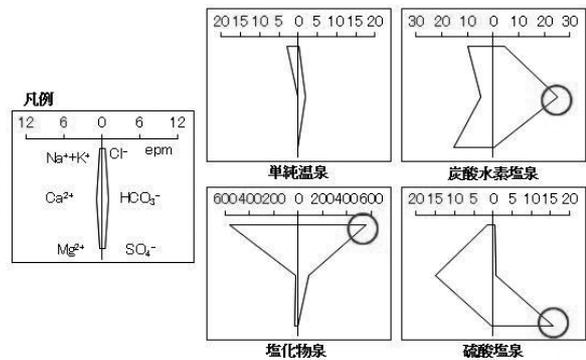


図3 ヘキサダイアグラム（一部抜粋）

イオン濃度等の変動係数を確認したところ、全体的にばらつきが大きく、イオン毎の傾向を確認することができなかった。しかし、豊肥地域については他地域と比較し、イオン濃度のばらつきが小さかった。

ホームページには、温泉の基本的な情報、適応症、禁忌症、ダイアグラム等を整理し、掲載した。併せて、温泉の傾向が一目でわかるよう、療養泉の定義に関する項目を抽出することで、特徴を整理したグ

ラフを作成し、掲載した（図4）。グラフは、温泉の特徴を5段階で（温度は6段階）表現し、特徴をまとめ、適応症等と対応させた。

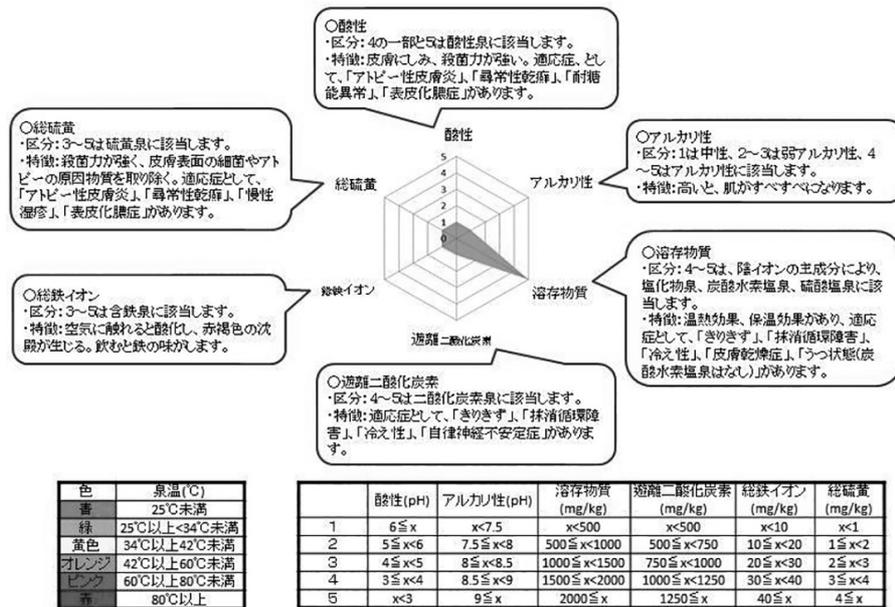


図4 温泉グラフ

考 察

1 泉質

6地域における泉質の分布状況は、酸性泉、含よう素泉、放射能泉を除く10種類中7種類の泉質が確認された(表1)。豊肥地域については、他の地域と比較し二酸化炭素泉が多く、更に硫黄泉を含む7種類の泉質が存在しており、豊富な泉質を有することが確認された。

2 泉温、液性及び浸透圧

泉温については高温泉、液性については、アルカリ性側、浸透圧については、低張性が最も多かったが、これは、他の地域(別府、由布、日田等)と同様な傾向であった(表2、3、4)。

3 トリリニアダイアグラム及びヘキサダイアグラム

豊肥地域はI型が多く、これは浅層地下水に多く見られる水質であるが、他地域と比較しても掘削深度が浅いことから整合がとれていた(図2)。また、北部、杵築日出地域は共に単純温泉の割合が多い地域であるが、これら単純温泉であってもトリリニアダイアグラムではアルカリ炭酸塩型(II)の水質の割合が多いことから、「滞留時間の長い深層地下水」と類似していた。

4 イオン濃度等

イオン濃度等の変動係数(ばらつき)を確認したところ、豊肥地域については他地域と比較し、イオン濃度のばらつきが小さかった。これは、他の地域

は海域と山に面しているのに対し、豊肥地域(竹田市)については内陸部で主に火成岩で覆われている地域がほとんどで、地質の変化が少ないため、泉質、濃度等が類似する傾向になったものと推察された⁴⁾。

5 二酸化炭素泉

二酸化炭素泉については、今回の調査対象地域全体では17泉源存在し、その泉温と遊離炭酸濃度をプロットしたところ、低い泉温の方が遊離炭酸を多く含んでいることが確認された。また、これら泉源は、自噴であったり、掘削深度が0m等、他の地域と比較すると浅いことが確認できた。

参 考 文 献

- 1) 平原裕美、首藤弘樹、甲斐正二: 別府市における泉質の分布状況について、大分県衛生環境研究センター年報、42、27-32(2014)
- 2) 山崎信之、中村千晴、百武裕美、河野建人、甲斐正二、金並和重: 由布市における泉質の分布状況について、大分県衛生環境研究センター年報、43、31-36(2015)
- 3) 山崎信之、百武裕美、秋吉貴太、河野建人、金並和重: 日田・玖珠・九重における泉質の分布状況について、大分県衛生環境研究センター年報、44、31-36(2016)
- 4) 産総研地質調査総合センターウェブサイト
<https://gbank.gsj.jp/geonavi/geonavi.php#10,33,30921,131.41474>

新規指定有害物質「アゾ化合物」の測定方法の検討

衛藤 加奈子^{*1}、御手洗 広子、嶋崎 みゆき、鈴木 弘統、伊東 達也

Studies on Measuring Methods for Azo Compound as New Designated Hazardous Substances

Kanako Eto, Hiroko Mitarai, Miyuki Shimazaki, Hirotsugu Suzuki, Tatuya Ito

Key Words : 特定芳香族アミン Certain Aromatic Amines,
ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS) Gas Chromatograph Mass Spectrometer,
高速液体クロマトグラフィー(HPLC) High Performance Liquid Chromatography

要 旨

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」が一部改正され、特定芳香族アミンを生成するアゾ化合物が新たに有害物質に指定され、平成28年4月から規制が始まった。

試験を実施するにあたり、回収率について予め試験し、規定の回収率を満たしていることを確認しなければならぬため、添加回収試験を行った。

また、確認試験として、HPLCによる定性確認及びGC-MSのSCANモード測定を行った。

はじめに

アゾ染料は、繊維製品、革製品等の染色に広く用いられており、現在世界で3000種類以上使用されている。さらに、それらアゾ染料の一部は皮膚表面、腸内、肝臓等で還元的に分解され、発がん性またはそのおそれのある特定芳香族アミンを生じるとされている。

このため、有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律第2条第2項の物質を定める政令（昭和19年9月26日政令第334号）の一部が改正され、化学的変化により容易に4-アミノジフェニル等24種の特定芳香族アミンを生成するアゾ化合物が新たに有害物質として指定され、平成28年4月1日に施行された。

これを受け、県内で流通する特に乳幼児に対して用いられる繊維製品について、アゾ化合物の検査の実施が可能となるよう検討を行った。

材料および方法

1 試料および試薬等

1.1 添加回収試験試料

乳幼児衣類として用いられる綿100%の繊維製品で、白色無地のものを用いた。

1.2 測定対象物質

特定芳香族アミン24種及びパラ-フェニルアゾアニリンの分解生成物であるアニリンと1,4-フェニレンジアミンを測定対象とした。（表1次ページ）

1.3 試薬

標準品として、Dr.Ehrenstorfer製の特定芳香族アミン類混合標準液（21種）、AccuStandard製の4-アミノジフェニル、ベンジジン、2-ナフチルアミン及び関東化学製のアニリン/1,4-フェニレンジアミン混合標準液を用いた。また、内部標準物質は、Cambridge Isotope Laboratories製ナフタレン-d8及び和光純薬製アントラセン-d10を用いた。

珪藻土カラムはGLサイエンス製Inert Sep K-solute 20mLを用いた。

*1 大分県豊肥保健所

表1 測定対象物質一覧

No.	物質名
1	4-アミノジフェニル
2	オルト-アニシジン
3	オルト-トルイジン
4	4-クロロ-2-メチルアニリン
5	2, 4-ジアミノアニソール
6	4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル
7	4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド
8	4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン
9	2, 4-ジアミノトルエン
10	3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン
11	3, 3'-ジクロロベンジジン
12	2, 4-ジメチルアニリン
13	2, 6-ジメチルアニリン
14	3, 3'-ジメチルベンジジン(オルト-トリジン)
15	3, 3'-ジメチキシベンジジン
16	2, 4, 5-トリメチルアニリン
17	2-ナフチルアミン
18	パラ-クロロアニリン
19	パラ-フェニルアゾアニリン
20	ベンジジン
21	2-メチル-4-(2-トリルアゾ)アニリン
22	2-メチル-5-ニトロアニリン
23	4, 4'-メチレンジアニリン
24	2-メトキシ-5-メチルアニリン
25	アニリン
26	1, 4-フェニレンジアミン

2 方法

2.1 装置およびカラム

GC-MS GC部：Agilent製 6890N、MS部：Agilent製5975MSD、カラム：Agilent製DB-35MS（内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25μm）

HPLC HPLC/PDA：島津製Prominence、カラム：GLサイエンス製Inertsil ODS-80A（粒子径5μm、内径4.6mm、長さ150mm）

2.2 標準溶液の調製

特定芳香族アミン類混合標準液（21種）、4-アミノジフェニル、ベンジジン、2-ナフチルアミン及びアニリン/1,4-フェニレンジアミン混合標準液を混合し、メチル-tert-ブチルエーテル（以下、「MTBE」。関東化学製）で10μg/mLの混合標準溶液を調製後、適宜希釈を行った。

ナフタレン-d8及びアントラセン-d10はメタノール溶液（1,000ppm）を調製してから、各2mLを混合し、MTBEで200ppmとした後、さらにMTBEで20ppmに希釈し、内部標準液とした。

また、別に、検量線用混合標準溶液（50ppb、100ppb、500ppb、1,000ppb）を希釈調製し、それぞれ1mLに内部標準溶液50μLを加えて、GC-MS用標準液とした。

2.3 試験溶液の調製

2.3.1 ガスクロマトグラフ試験法（比較試験）

厚生労働省令第124号及びJIS L 1940-1：2014繊維製品-アゾ色素由来の特定芳香族アミンの定量方法-により検査を行った。

細切した試料1.0gにメタノール2mL及び70°Cクエン酸緩衝液（pH6.0）を15mL加え、70±2°Cで30分加熱した。次に、20%亜ジチオン酸ナトリウム水溶液3mLを加えて激しく振とうし、70±2°Cで30分間加熱した後、2分以内に20~25°Cに冷却し、10%水酸化ナトリウム水溶液0.2mLを加えて激しく振とうした。それを珪藻土カラムに負荷し15分間吸着後、MTBEで抽出し、抽出液をロータリーエバポレーターで約1mLまで濃縮した後MTBEで正確に10mLに定容し、そこから1mLを採り内部標準液を50μL加えて試験溶液とした（図1）。

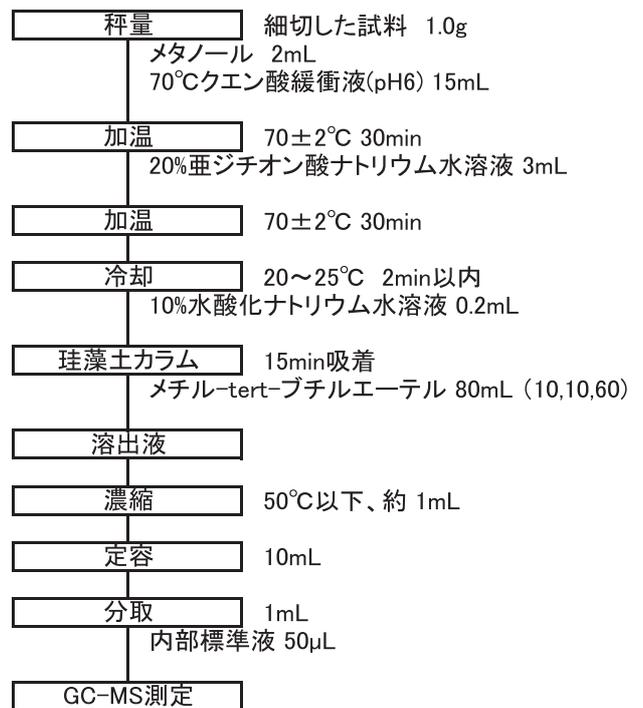


図1 特定芳香族アミン試験法フロー
(分散染料が使用されていない繊維製品)

添加回収試験は、混合標準溶液 1 μg/mLを1.5mL採り、反応容器に加えて試験を行った。測定条件は、表2のとおり。

表2 GC-MS測定条件

昇温条件	55°C(5min)→15°C/min→230°C→5°C/min→290°C→20°C/min→310°C(5min)
キャリア	He 1.2 mL/min
注入口温度	250°C
注入方法	スプリットレス
測定	SIMモード

2.3.2 高速液体クロマトグラフ法 (確認試験)

厚生労働省令第124号により、混合標準溶液を3 μg/mLに調製し測定を行った。

測定条件は表3のとおりで、溶離液のグラジエント及び流量について検討した。

表3 HPLC測定条件

オープン温度	32°C
注入量	5 μL
溶離液	A液 KH ₂ PO ₄ 0.68gを1Lの水に溶解させた後にMeOH 150mL加えたもの B液 MeOH
測定波長	240nm、280nm、305nm、380nm

2.3.3 ガスクロマトグラフ試験法 (確認試験)

厚生労働省令第124号により、混合標準溶液を5 μg/mLに調製し、2.3.2の測定条件のうち、測定モードをSCANモードに変更して測定を行った。

結 果

3 ガスクロマトグラフ試験法 (確認試験)

3.1 添加回収試験結果

JISにおいて目標回収率が設定されている20物質のうち、11物質については目標回収率を達成することができたものの、2,4-ジアミノアニソール、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、2,4-ジアミノトルエン、3,3'-ジメチルベンジジン (別名オルトトリジン)、2,4,5-トリメチルアニリン、ベンジジン、4,4'-メチレンジアニリンの9物質については目標回収率を満たさなかった。(表4)

表4 添加回収試験結果

No	化合物名	回収率(%)	目標(%)	判定
1	4-アミジフェニル	87.0	70	○
2	o-アニジジン	82.4	70	○
3	oトルイジン	98.3	50	○
4	4-クロロ-2-メチルアニリン	77.5	70	○
5	2,4-ジアミノアニソール	18.4	20	×
6	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	31.6	70	×
7	4,4'-ジアミジフェニルスルフィド	58.8	70	×
8	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン	68.9	70	×
9	2,4-ジアミノトルエン	17.9	50	×
10	3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	99.7	70	○
11	3,3'-ジクロロベンジジン	86.0	70	○
12	2,4-ジメチルアニリン	78.0		目標回収率未設定
13	2,6-ジメチルアニリン	86.6		目標回収率未設定
14	3,3'-ジメチルベンジジン(オルトトリジン)	65.7	70	×
15	3,3'-ジメチルベンジジン	82.5	70	○
16	2,4,5-トリメチルアニリン	69.0	70	×
17	2-ナフチルアミン	71.6	70	○
18	パラクロロアニリン	79.7	70	○
19	パラフェニルアゾアニリン	32.9		*No.25,26に還元
20	ベンジジン	26.9	70	×
21	2-メチル-4-(2-トリルアゾ)アニリン	0.0		*No.31に還元
22	2-メチル-5-ニトロアニリン	16.6		*No.9に還元
23	4,4'-メチレンジアニリン	42.2	70	×
24	2-メキシロ-5-メチルアニリン	83.9	70	○
25	アニリン	79.7	70	○
26	1,4-フェニレンジアミン	0.0		目標回収率未設定

3.2 添加回収試験再試験結果

一部の特定芳香族アミンの回収率が低かった原因として各物質のpKaが影響していると考えられたため²⁾、添加する水酸化ナトリウム溶液の濃度を10%から30%に変更し、再度添加回収試験を実施したところ、JISに規定されている回収率を満たすことができた。(表5)

表5 添加回収試験 (再試験) 結果

No	化合物名	回収率(%)	目標(%)	判定
5	2,4-ジアミノアニソール	36.6	20	○
6	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	78.0	70	○
7	4,4'-ジアミジフェニルスルフィド	99.1	70	○
8	4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン	107.8	70	○
9	2,4-ジアミノトルエン	84.6	50	○
14	3,3'-ジメチルベンジジン(オルトトリジン)	104.6	70	○
16	2,4,5-トリメチルアニリン	87.9	70	○
20	ベンジジン	72.4	70	○
23	4,4'-メチレンジアニリン	73.9	70	○

4 高速液体クロマトグラフ法結果 (確認試験)

省令に示されたカラム (内径4.6mm、長さ150mm、粒子径3~5 μmのオクタデシルシリル化シリカゲル) と同等なInertsil ODS-80A (内径4.6mm、長さ150mm、粒子径5 μm) を使い、グラジエント及び流量を変化させて検討した結果、表6の条件において、24物質を概ね分離することができた (図2、41ページ)。

表6 溶離液のグラジエント条件

min	溶離液A (%)	溶離液B (%)	流量 (mL)
0.00	90	10	0.6
16.00	50	50	
25.50	45	55	
30.50	5	95	1
32.50	5	95	1
33.00	90	10	
35.00	90	10	0.6
45.00	90	10	0.6

5 ガスクロマトグラフ試験法（確認試験）

SCANモード測定の結果、図3（41ページ）のようなクロマトグラムを得ることができた。

考察およびまとめ

温度管理や時間管理を厳密に行い、一部試験法を改良することにより、分散染料が使用されていない繊維製品の特定芳香族アミンについて検査を行えることが確認できた。しかし、特定芳香族アミンが不安定な物質であることは、この調査研究においても顕著に数字に表れた。

また、平成28年4月から規制が始まった後も、より精度を高めた検査方法とするため、他の地方衛生研究所等においても特定芳香族アミン類の分析についての研究が続けられている。

さらに、JIS改正の動きもあるため、当センターとしても他の地方衛生研究所等との情報共有を図りつつ、試験法の改良に対応していきたい。

参 考 文 献

- 1) JIS L 1940-1:2014：繊維製品－アゾ色素由来の特定芳香族アミンの定量法－第1部：繊維の抽出及び非抽出による特定アゾ色素の使用の検出
- 2) 安田 匡志他：第54回全国衛生化学技術協議会 年会講演集, 258－259（2017）

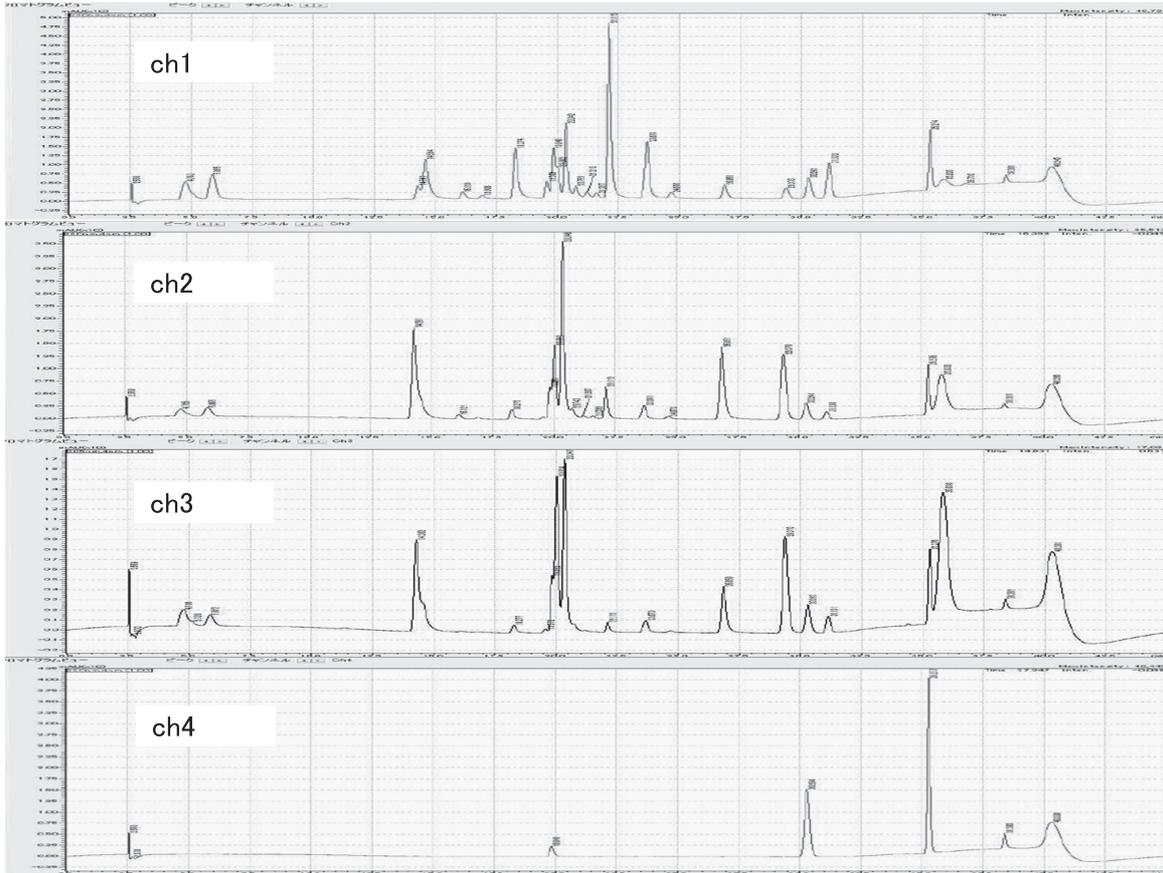


図2 HPLCクロマトグラム (ch1: 240nm、ch2: 280nm、ch3: 305nm、ch4: 380nm)

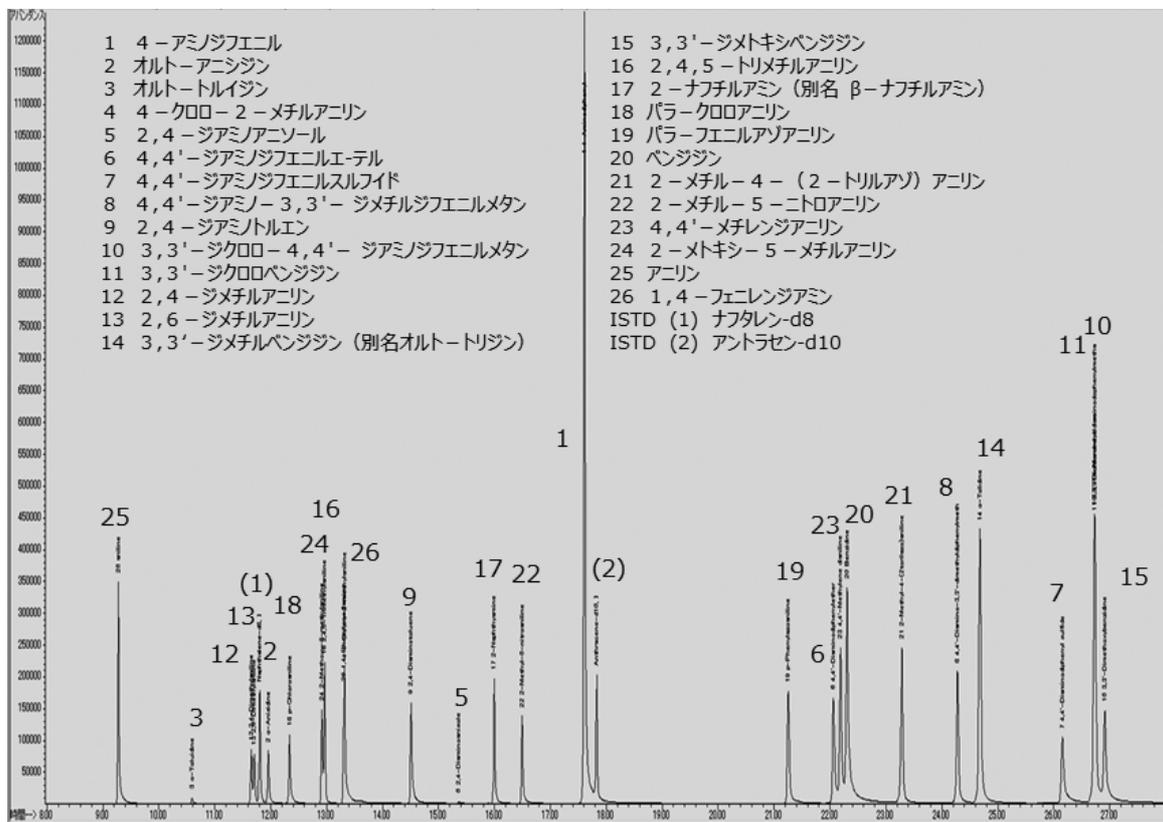


図3 GC-MS TICクロマトグラム