

9. 討論テーマ

(1) 水

水質汚染(代表的な水質汚染事例と健康被害, 日本の水質基準とその現況 [飲料水について, 河川水について])

測定法(BOD, COD, 電気伝導度, 溶存酸素, pH [それぞれ測定法とその原理])

水質管理(おいしい水, 途上国における浄水, 水道水の配水管理)

世界の水資源事情(日本の水事情[水源, **用水, ダム等], 世界の水事情 [黄河の枯渇, 旱魃等])

(2) 大気・環境問題

大気汚染(NO_x , SO_x , 二酸化炭素, 浮遊粒子状物質(SPM, PM10, PM2.5), アスベスト [それぞれ健康被害と測定法])

土壌の有害化学物質(内分泌攪乱化学物質, PCB, ヒ素 [それぞれ発生源, 健康被害, 測定上の難点])

放射線(紫外線, 電磁波, 電離放射線 [それぞれ健康影響(急性, 慢性)と規制, 測定法])

地球環境問題(森林伐採, 気候変動 [それぞれ健康影響と対策])

(3) 産業保健

金属中毒(鉛中毒, 水銀中毒, カドミウム中毒, ヒ素中毒 [それぞれ症状, 検査項目, 意味])

有機溶剤中毒(急性中毒, 慢性中毒 [それぞれ物質ごとに症状, 検査項目(とくに代謝産物)])

農薬中毒(急性中毒, 慢性中毒 [それぞれ物質ごとに症状と検査項目])

化学物質取扱者の健康管理(特定業務従事者健康診断, 特定化学物質障害予防規則)

メンタルヘルス(ストレスの評価法, 過労死, 気分障害〜とくに抑鬱)

10. 基本実験

(1) 水〜総硬度の測定

【概要】2種類のミネラルウォーターを用い, 滴定と簡易キットにより5回ずつ総硬度を求め, 結果を比較検討する。

【硬度とは】硬度(hardness)とは, 水中の Ca^{2+} 及び Mg^{2+} 量。日本では対応する CaCO_3 の mg/L に換算して表す。

【種類】総硬度(水中の Ca^{2+} 及び Mg^{2+} の総量によって示される硬度), カルシウム硬度(Ca^{2+} の総量によって示される硬度), マグネシウム硬度(Mg^{2+} の総量によって示される硬度), 永久硬度(硫酸塩, 硝酸塩, 塩化物などのような, 煮沸によって析出しない Ca 塩及び Mg 塩による硬度), 一時硬度(重炭酸塩のような, 煮沸によって析出する Ca 塩及び Mg 塩による硬度)

【自然水中の濃度】日本の河川水では Ca が 10.4~13.0(mg/L), Mg が 3.8~4.8(mg/L), 地下水では Ca が 17.6~22.0(mg/L), Mg が 6.1~7.3(mg/L)。地下水の方が若干高い。海水中の濃度は, これらより2桁ほど高い。

【各国の表示法】「対応する CaCO_3 の mg/L に換算」は日米。ドイツでは対応する CaO の 10 mg/L に対して硬度1度, フランスでは対応する CaCO_3 の 10 mg/L に対して硬度1度とする。イギリスでは水1ガロン(=4.546 L)に CaCO_3 を 1 グ레인(=0.0648 g)含む濃度に相当する場合に硬度1度とする。日本でも昭和 25 年までドイツ式の硬度だったので, 古いデータには要注意。

【キレート滴定法による総硬度の測定】最近では ICP-MS などによって Ca^{2+} と Mg^{2+} イオンの濃度を直接定量し, そこから硬度を計算するのが普通。ただし, 滴定は化学実験技法の基礎技術として重要なので, 本実習で取り上げている。

(原理)EBT は pH10 付近で青色を呈するが, Ca^{2+} や Mg^{2+} などの金属イオンが存在する場合には, キレート生成定数の大きさにしたがって, まず Mg^{2+} , ついで Ca^{2+} と反応してキレート化合物を生成してブドウ赤色を呈する。このキレート化合物を含む水溶液に EDTA・2Na 溶液を滴下すると EDTA の方が EBT よりもこれらの金属へのキレート生成定数が大きいので Ca, Mg の順に EDTA が反応し, 無色のキレート化合物が生成する。反応終了(滴定終了点)とともに液の色は遊離した EBT によって青色に変化する。反応終了点は Mg-EBT と EDTA の反応の方が Ca-EBT と EDTA との反応よりも識別しやすいことと, Ca-EBT と Mg-EBT が共存した場合に反応終了点近くでは Mg-EBT のみになっていることから, 本法では予め Mg を添加して滴定終了点の識別を鋭敏にする。

(器具・薬品)100mL メスフラスコ3つ, 1L メスフラスコ1つ, 褐色瓶1つ, 100mL メスシリンダー2本, パラフィルム, 100mL の三角フラスコ2つ, ビュレット2つ, 漏斗2つ, 500mL の洗瓶1つ, パックテスト総硬度2×5回×3班分

① 0.01 mol/L の MgCl_2 溶液¹:塩化マグネシウム六水和物, 99.9%グレードの 0.2033 g を水に溶かし, 全量を 100 mL とする。(または, マグネシウムイオン標準液を購入して希釈)

② EBT 試液:エリオクロムブラック T($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$) 0.5 g および塩酸ヒドロキシルアミン($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 4.5 g を 90%(v/v)エタノール 100 mL に溶かし, 褐色瓶に入れて冷暗所に保存する(有効期間約1ヶ月)。

③ アンモニア緩衝液:塩化アンモニウム 6.75 g に 28%アンモニア水 57 mL を加えて溶かし, 水を加えて全量を 100 mL とする。滴定の至適 pH は 10 ± 0.1 ときわめて狭いので, この緩衝液を加える必要がある(または, 和光純薬の炭酸塩緩衝液第2種 pH10.01 JCSS 認定品 037-16145 を購入する)。

④ 0.01 mol/L の EDTA 溶液:エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物(MW=372.24; 同仁, 特級)の約 3.8 g をメスフラスコにとり, 水に溶かして全量を 1000 mL とする(和光純薬 0.01M 滴定液を購入すれば, 力価 F は表示されているので標定不要だが, EDTA を量って水に溶かす場合は正確な調製が困難なため, 標定により力価 F を求める。EDTA 水溶液 10.0 mL を三角フラスコにとり水を加えて 100 mL とし, これに③を 2 mL, ②を 7~8 滴加え, 溶液が微紅色を呈するまで①で滴定し, 要した mL 数 a を求め, $F=a/10$ によって力価 F を算定)。

(方法)

1) 検水 50 mL をメスシリンダーで三角フラスコに量りとり²

2) ①を 0.5 mL 正確に加える

¹ 衛生試験法では酸化マグネシウムと塩酸から作成することになっているが, 現在では高純度の塩化マグネシウムが購入可能なので購入する。

² 衛生試験法では, この後, 他の金属イオンのマスク剤として10%シアン化カリウム水溶液を数滴加えることになっているが, 危険なので実習では省く。そのため滴定終了点が若干不明瞭になるがやむをえない。

- 3) ③を1 mL加える
- 4) ②を5～6滴加える
- 5) ④で試験溶液の色が青色を呈するまで滴定し、ここに要した④の量 b (mL)を求める。
- 6) 総硬度(CaCO₃ mg/L)を、 $1000 \cdot (b \cdot F - 0.5) / 50$ により算出する。³

(2) 大気

以下3種類の測定を行う。

(A) ガステックの検知管を用い、ビニール袋に採取した呼気(2Lを用いる)及び室内空気、屋外空気(2LCを用いる)の二酸化炭素測定を行う。測定はそれぞれにつき3回以上行う。一元配置分散分析と多重比較により濃度を比較する。

※必要な消耗品:(ビニール袋3枚+ガステック検知管2L5本, 2LC10本)×3班

(B) ハイボリウムエアサンプラーにより、大気中の粉塵濃度を求める。

※必要なもの:Whatmanグラスマイクロファイバーフィルターφ7cm(デシケータ保存)×3枚×3班,

※電子天秤を200g分銅を使ってcalibrationしてから、フィルターをチャックポリに入れて秤量。そのままハイボリウムエアサンプラーのところに運びセッティング。流量設定後25分吸引。元のチャックポリに入れて電子天秤のところに運んでチャックポリごと秤量し、元の重さとの差を求める。3回実行する。レポートでは平均値と標準偏差を求める。得られた値は室内大気中の総粉塵濃度である。

(C) ザルツマン法により大気中二酸化窒素を測定する。

※予め用意された亜硝酸ナトリウム溶液原液を1mLとり、水を加えて100mLとし、亜硝酸ナトリウム溶液とする⁴(亜硝酸ナトリウム溶液1.0mL=0.01mL NO₂(0℃, 1気圧))。この溶液を、0(ブランク), 0.02, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16 mLとって試験管にいれ、ザルツマン試薬を加えて全量を3mLとする(標準希釈系列)。

※1班につき14本の活性炭チューブを用いる。8本のチューブに2つのポンプを使って、いろいろな場所で一定量の大气を捕集する。6本のチューブには標準希釈系列を加え、大気サンプルを捕集したチューブにはザルツマン試薬を3mLずつ加えて良く振る(サンプル溶液)。

※サンプル溶液は10～15分放置後、ピペットでマイクロプレートに移す。Triplicateする。

※プレートリーダーにより545nm付近の吸光度を測定し、検量線により各サンプル溶液中の二酸化窒素量(mL)を求める。捕集した大気サンプルの容積(mL)で割って100万を掛ければ、ppm単位の濃度を求めることができる。

※必要なもの:0.5M亜硝酸ナトリウム水溶液7.5 mL, 100mLのメスフラスコ1つ, 試験管6本, ポンプ2台, 活性炭チューブ14本×3班(予備も含めて24本入りを2箱用意), 96穴マイクロプレート×3班, ピペットチップ多数

(3) 産業保健

照度の異なる作業環境下で100マス計算などの単純作業を行い、**連続単純作業にともなう作業効率と正確さの低下(及びストレスの増加)が照度の影響を受けるか**を調べる。デジタル温湿度計により温度と湿度も計測し、温度や湿度には統計的に有意な差が無いという条件を確認して実験する。

テンキーがついたノートパソコンが何台か用意しており、Ten2Tenという100マス計算のソフトウェアが入っている(1桁の足し算を100回する。答えが2桁になる場合は1の位のみ入力する。正解しないと先に進まず、かかった時間と誤答の回数が自動的に測定される。5回分まで別々の記録として保存できるので、これを作業と見なす(ノートパソコンがない場合は紙で作業しストップウォッチで計時。答え合わせが必要なので面倒)。各班パソコン台数×2名が被験者となり、残りの人が測定・記録者となる(予め記録用紙を作ると便利)。被験者はランダムに2群に分かれる(例:被験者人数をXとすると、名簿順に1～Xとして、EZRのコンソールでsample(1:X, as.integer(X/2), rep=F)として表示された番号を第1群とする)。第1群は先に暗条件、後で明条件で作業する。第2群はその逆順にする。

原則として暗条件は部屋の照明を付けず、明条件は部屋の照明を付けることで実現する。室内の位置によって明るさがあまり変わらないように工夫する。その他、椅子のセッティングなども揃える。各条件において、測定・記録者は照度計により照度を、デジタル温湿度計により温度と湿度を測定し記録する。全体の実験順序を、第1群暗、第2群明、第1群明、第2群暗とすることにより、実験の連続によるcarry-over効果を避ける。

各条件において、被験者がすることは以下の通りである。まず唾液によりストレスを測定する。次いで、作業を3回実行する。終了後に再びストレスを測定する。測定・記録者は、ストレスと、作業結果のうち所要時間と誤答回数をそれぞれ記録する。測定・記録者はすべての結果をExcelに入力して全員に配る。結果の分析はEZRなどを用いて各自行い、最終レポートに記載する。

※必要なもの:テンキー付きのWindowsノートパソコン, 唾液アミラーゼ測定チップ(被験者人数×4×3班)

³ 炭酸カルシウムの分子量は100.09なので、約100と見なしてこの式は立てられている。b*Fから引く0.5は予め加える①の量、1000を掛けるのはgからmgへの換算、最後に50で割るのは検水量が50 mLだからである。

⁴ この方法ではザルツマン係数0.84を採用しているので亜硝酸ナトリウム(NaNO₂) 2.59gが0℃1気圧でのNO₂ガス1 Lに相当する。0℃, 1.03kPaのとき気体1 molは22.4 Lなので、気体1 Lは 1/22.4 molとなる。この量のNO₂ガスをNaNO₂(MW=69)の重量に換算するには、上記のザルツマン係数を考慮して(1/22.4)×0.84×69=2.59 gとなる。2.59 g/Lの水溶液を作るため、0.259 gを100 mLに溶かすのが標準的な方法だが、0.5M水溶液を7.5 mLとってメスフラスコで100 mLまで純水を加えるのと同等なので、本実習ではそちらを作っておいて**二酸化窒素溶液原液**とする。ザルツマン係数0.84の意味は、1 molのNO₂ガスが水溶液中でNO₂-イオンを0.84 mol生じ、ザルツマン試薬と反応するのがNO₂-イオンということである。