

# HPLCによる非イオン界面活性剤とノニルフェノールの 同時測定法及び都内水域における分布状況

山崎正夫 松井道子\* 木瀬晴美\*  
若林明子 (\*非常勤研究員)

## 要 旨

固相抽出一高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法により、非イオン界面活性剤 (OPE及びNPE) 及び内分泌搅乱化学物質の一つとされるノニルフェノール (NP) を同時測定する条件について検討し、河川36地点及び東京湾32地点において採取した水試料に対し、この手法を適用した。

その結果、河川水では、OPEは最大で約  $3 \mu\text{g/l}$  、NPEは目黒川、呑川、立会川、空堀川などで比較的高い濃度 ( $> 9 \mu\text{g/l}$ ) が認められたが、全般的には低濃度 ( $< 4 \mu\text{g/l}$ ) であることがわかった。また、NPは旧中川で  $3.5 \mu\text{g/l}$  であった以外はいずれも  $1 \mu\text{g/l}$  以下の低濃度であることが明らかとなった。

東京湾のAPE濃度は、概して河川水中濃度よりも低く、St.2におけるOPEとNPE濃度がそれぞれ0.1及び $0.6 \mu\text{g/l}$  が最高値であった。NPは全地点において不検出( $< 0.1 \mu\text{g/l}$ )であった。

**キーワード：**非イオン界面活性剤、ノニルフェノール、固相抽出、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)、  
河川水、東京湾

## Simultaneous Measurement of Non-ionic Surfactant and Nonylphenol by HPLC and Their Distributions in Aquatic Environment of Tokyo

Masao Yamazaki, Michiko Matusui\*, Harumi Kise\* and Meiko Wakabayashi

\*Associate researcher

## Summery

We performed simultaneous measurement of non-ionic surfactant, such as octylphenol polyethoxylate (OPE), nonylphenol polyethoxylate (NPE) and nonylphenol (NP) using a combination of solid phase extraction and high performance liquid chromatography (HPLC). The method was applied to assess water samples from 36 stations of rivers and 32 stations of Tokyo Bay.

It was found that OPE concentrations of the river water samples were under  $1 \mu\text{g/l}$  with one exception  $3.4 \mu\text{g/l}$  for the Meguro River. In addition, most of NPE concentrations were under  $4 \mu\text{g/l}$  with some exceptions, over  $9 \mu\text{g/l}$  for the Meguro, Nomi, Tachiai and Karabari Rivers. The sample from the Kyu-Nakagawa River showed a NP concentration of  $3.5 \mu\text{g/l}$ , while other rivers showed NP concentrations of under  $1 \mu\text{g/l}$ .

OPE and NPE concentrations of the Tokyo Bay samples were lower than those from river waters: the maximum values of OPE and NPE were 0.1 and  $0.6 \mu\text{g/l}$  respectively for the sample from station 2. NP concentrations were under  $0.1 \mu\text{g/l}$  at all Tokyo Bay stations.

**Keywords :** non-ionic surfactant, nonylphenol, solid phase extraction, HPLC, river water, Tokyo Bay

## 1 まえがき

平成9年度は、HPLC（高速液体クロマトグラフ法）を用いて、水道水源河川水中の非イオン界面活性剤（APE：アルキルフェノールポリエトキシレート）等の分析を実施した<sup>1)</sup>。平成10年度は、APEの一つであるNPE（ノニルフェノールポリエトキシレート）の分解生成物の一つが内分泌かく乱化学物質であるNP（ノニルフェノール）である<sup>2,3)</sup>ことを考慮し、HPLCによるAPEとNPとの同時測定法について検討した。その結果をもとに、都内河川の環境基準点約30地点及び東京湾の約30地点を調査対象とし、APE及びNPの現況を調査した。

## 2 実験方法

### (1) 試薬及び器具類

超純水は、蒸留水を原水とし、Waters社製MilliQ水製造装置でさらに精製したものを使用した。

溶離液として使用したメタノールなどの有機溶媒は、HPLC用のものを使用した。器具洗浄用のアセトンは、残留農薬試験用を使用した。

### (2) HPLC

島津社製LC10型HPLCを使用した。検出器は蛍光光度検出器で、APEとNPの測定には励起波長229nm、蛍光波長310nmとした。分離カラムは、信和化工社製STR ODS-II（内径2mm、長さ15cm）を使用した。溶離液とし

ては、NPEとNPについてはメタノール／水系、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩）についてはアセトニトリル／過塩素酸ナトリウム／水系を使用した。流量は、0.2ml/分とした。

### (3) 固相抽出

水試料からの界面活性剤等の抽出には、Waters社製のSep-Pak PS 2 plusカートリッジ（以下、PS 2と略す）を固相として使用した。PS 2は、ガラス製注射筒により、メタノール7mlと超純水7mlを順次通じてクリーンアップしてから、試料溶液の抽出に使用した。

試料溶液は、Waters社製加圧型固相抽出用定流量ポンプを用い流速15ml/分でPS 2に通じた。試料容器は少量の超純水で数回洗い込み、洗液は固相に通じた。

吸着成分は、固相カートリッジにガラス製注射筒をセットし、メタノール4.5mlを10分ほどかけて流し溶離した。溶離液はメタノールを加えて5mlにメスアップし、HPLC分析した。

### (4) 調査地点と採水

河川水及び海水試料の採取地点を、それぞれ図1及び図2に示す。河川水採取地点36地点の内、31地点は東京都の所管する環境基準点である。環境基準点及び羽村堰の試料については、環境保全局水質保全部水質監視課の一斉調査時に採水を依頼し、その他は独自に採水を行った。

海水採取地点32地点の内St.5、6、8、11、22、23、25、

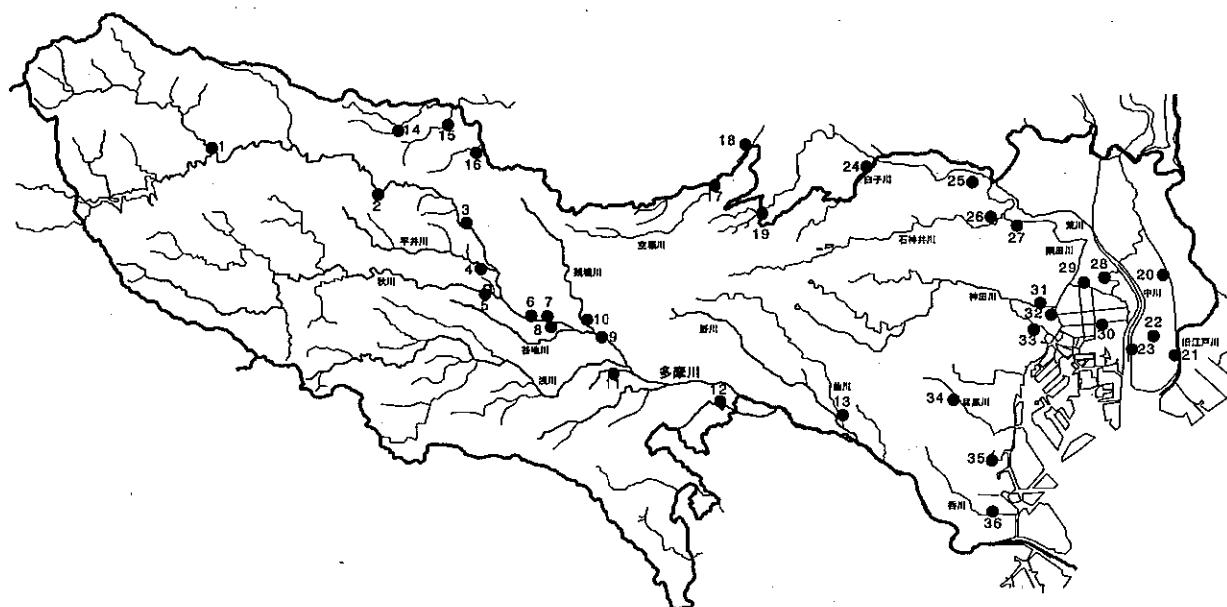


図1 河川水試料の採取地点（番号は表3と対応）

35は、環境基準点である。観音崎を除く31地点の採水は、環境保全局水質保全部水質監視課の一斉調査時に同行して行った。

採水は、予めメタノールで洗浄したポリプロピレン製バケツを利用した。河川水、海水とも、表層水を採取した。試料水は、後述のようにNPの溶出がないことを確認した、容量500mLのポリエチレン製ビンに採取した。

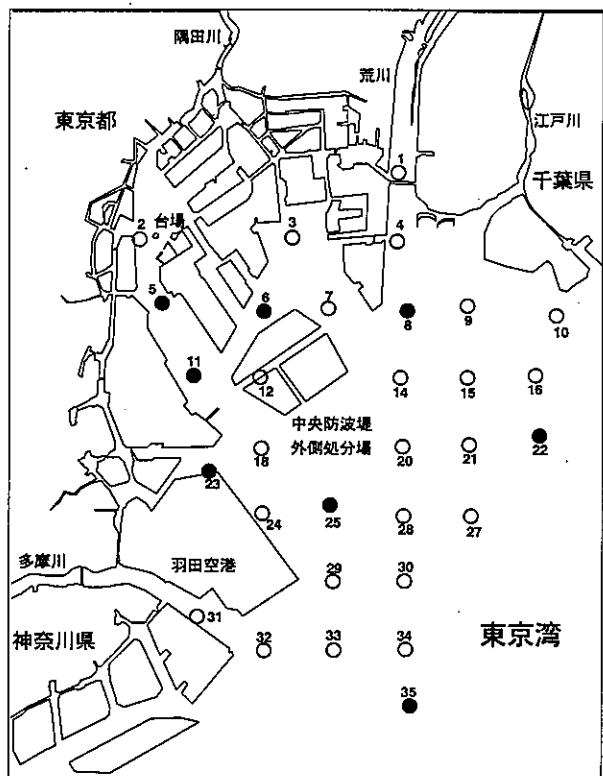


図2 東京湾海水試料の採取地点（黒丸は環境基準点）

### 3 結果と考察

#### (1) APEとNPの同時分析法の検討

##### ア HPLC分析の溶離液組成

昨年度、APE (NPEとOPE:オクチルフェノールポリエトキシレート) は、メタノール／水 (85/15) を溶離液としてHPLC分析した<sup>1)</sup>。そこで、同一条件でNPが分離、定量できるかについて検討した。図3に、NPと河川水中に検出される可能性のある成分のクロマトグラムを示す。OP (オクチルフェノール)、NPE (エトキシ基平均鎖長n=2及び5のもの) は、それぞれ単独にメタノール溶液として測定した。LAS、NPE (n=10)、NP、OPEは混合メタノール溶液として測定した (図中、実線)。NPのピークとOPE、NPE及びOPとの分離が完全ではない。しかし、これま

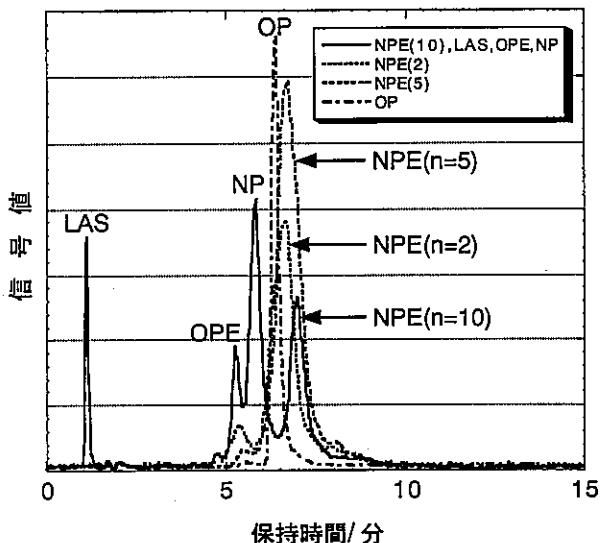


図3 NPと非イオン界面活性剤等との保持時間の差異

での結果から、OPに相当するピークはこれまで河川水では検出されたことがなく、NPEも、n=10に相当するピークが主であり、重複の影響は小さいと考えられる。一方、OPEは、河川水中にたびたび検出される成分であり、試料中の濃度によってはNPとの重複が測定精度に影響することが予測されるため、溶離液のメタノール／水の比率を変化させるなどの検討を行ったが、これ以上の分離を得ることはできなかった。したがって、今回はOPE、NPE及びNPの同時分析の溶離液として、メタノール／水 (85/15) を採用した。

##### イ 固相抽出

昨年度APEとLASの分析に用いたPS2により、NPを吸着、溶離するための条件について検討した。試験溶液としては、超純水1Lに対し、APEとNPの混合メタノール溶液 (OPE:1.03; NPE:4.26; NP:2.21mg/L) を5mL添加したものを使用した。吸着条件は上述のとおりとした。溶離条件については、(1)固相カートリッジへの通液方向 (図4参照) 及び(2)固相に含まれる水分の除去効果を検討した。

図5に、固相カートリッジに対して、試験溶液を吸着処理したときと同じ方向にメタノールを流し (フォワードフラッシュ法)、2mLずつのフラクションを採取してNPとNPEの濃度を測定した結果を示す。NPとNPEでは溶離パターンが明らかに異なり、NPは、大部分が最初のフラクション (2mL) で溶離しているのに対し、NPEでは10mLまで流しても完全には溶離しきっていない。

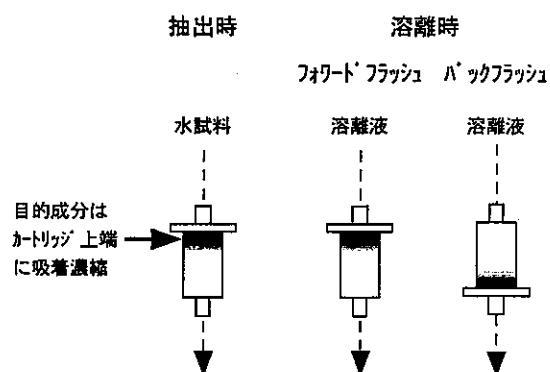


図4 抽出、溶離時における固相カートリッジの取り付け方向

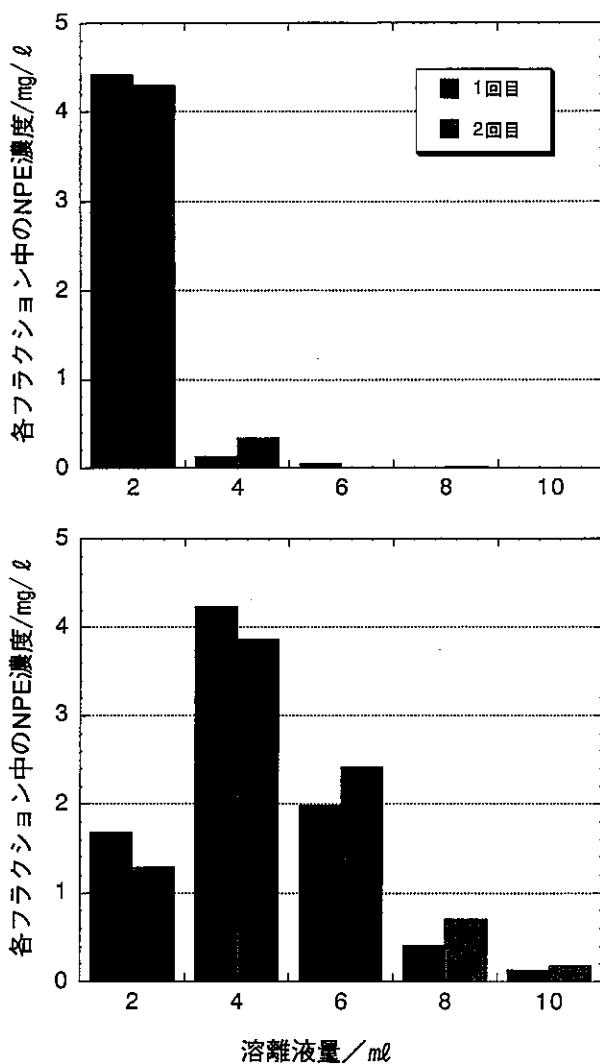


図5 溶離液（メタノール）を抽出時と同方向に通じた場合のPS2カートリッジからのNPとNPEの溶離パターン（2回の実験結果）

かった。O P EもN P Eと同様の結果であった。このような結果が生じたのは、P S 2がA P Eに対して非常に強い吸着力を持つためと考えられた。したがって、目的

物質は固相カートリッジの先端部に濃縮されていると考えられ、溶離の際は、カートリッジを吸着時とは逆向きにセットしてメタノールを流すこと（バックフラッシュ法）とした。

次に、吸着処理後のP S 2に残存した水分をそのまま残した場合と、注射筒で数回空気を送り込んで大部分の水分を除去した場合について、メタノールによりバックフラッシュ法で溶離し、溶離パターンを比較した。1 mlずつのフラクションを採取して濃度を測定した結果を図6に示す。O P EはN P Eとほぼ同一の溶離パターンで

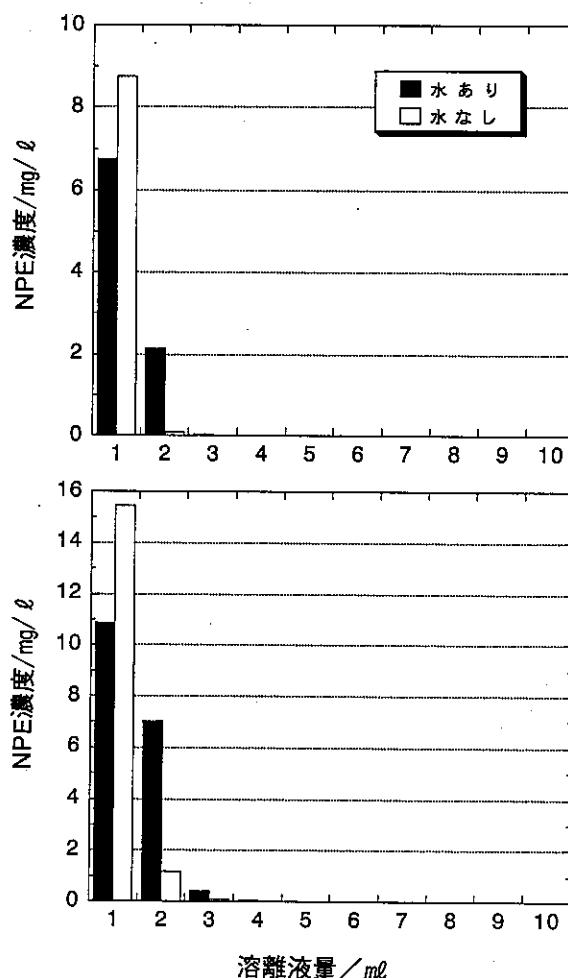


図6 PS2カートリッジからの水分除去とNP及びNPEの溶離パターンの関係

あった。すなわち、水の除去操作に関わらず、3 mlまでで溶離は終了しており、「水なし」の方がより早い段階から溶離してくることが分かる。しかし、水を抜いた条件では、抜かなかった場合と比較すると20%近く低い回収率となることが確認されたため、固相カートリッジ内の水を抜かない方がよいことが明らかとなった。

表1 固相抽出によるノニルフェノール(NP)の添加回収率と定量下限  
(NPのメタノール溶液(0.22mg/l) 5mlを超純水1lに添加し、PS 2に固相抽出後、メタノール5mlで溶離しHPLCで5回ずつ繰り返し測定)

測定回数	回収率 %	検出下限値		
		メタノール溶液中 mg/l	*原水中濃度換算値 NeOH μg/l H <sub>2</sub> O	
1	98.1	0.030	0.15	
2	100.4	0.012	0.06	
3	96.3	0.015	0.07	
4	96.8	0.010	0.05	
5	98.2	0.023	0.12	
6	96.3	0.021	0.11	
7	93.7	0.022	0.11	
平均	97.1	0.02	0.10	
標準偏差(SD)	2.1	0.01	0.03	

\* 200倍濃縮時

#### ウ NPの回収率と検出下限値

表1にNPのメタノール溶液(0.22mg/l) 5mlを超純水1Lに添加した溶液を、PS 2カートリッジに通じ、バックフラッシュ法でメタノール溶離した際の回収率と検出下限値を示す。7回の抽出、溶離操作と、それぞれ5回ずつのHPLC測定を行って得られた回収率の平均値と標準偏差は、それぞれ97.1%及び2.1%と良好であった。また、各試料について行った5回ずつの測定値の標準偏差の3倍値に相当する濃度(検出下限値)は、HPLCで測定したメタノール溶液としては0.02mg/lであった。水試料1Lを最終的に5mlのメタノール溶液として測定したので、水試料中の濃度はメタノール溶液中濃度の200分の1、すなわち、水中濃度に換算すると検出下限値は0.1μg/lとなった。この値は、昨年度報告したOPEやNPEと同一のレベルである。

#### エ 試料容器からのNPの溶出試験

これまで、APEの試料容器としてポリエチレンビンを採用してきた。これは、試料採取後、直ちに前処理でき場合に容器ごと凍結できる利点があったためである。しかし、NPは、NPEの分解過程で生成されるだけでなく、NPEの原料や、プラスチック類の添加剤として利用されている。したがって、APEに加えNPも同時に分析することを考慮すると、容器からの溶出の有無を確認する必要がある。そこで、2社のポリエチレン(PE)容器と1社のポリプロピレン(PP)容器(いずれも500mlビン)を入手し、それぞれ5本ずつに対し約5mlずつのメタノールを入れ、容器内部を十分に洗浄した。洗液中のNP濃度をHPLCで測定した。その結果、ある

1社のPE容器から、無視できない量のNPが検出された。念のため、このメーカーのPE容器5本に超純水を500ml入れ、試料と同じように一度凍結した。解凍後、PS 2で固相抽出し、メタノールで溶離してHPLC測定し

表2 ポリエチレンビンからのNPの溶出例  
(Milli-Q水抽出)

No.	NP濃度	
	溶離液中濃度 mg/l	水中濃度 μg/l
1	0.11	1.1
2	0.09	0.9
3	0.13	1.3
4	0.10	1.0
5	0.06	0.6
平均値	0.10	1.0

た。結果を表2に示す。水中濃度として、平均1.0μg/lのNPが容器材質から水へ溶出していったことが明らかとなった。そのため、実際に行った河川水試料の採取、保存には、NPの溶出の認められなかったPE容器を採用した。

#### (2) 都内河川におけるAPE、NP等の測定結果

河川水の測定結果を表3に示す。OPEは、目黒川で3.4μg/l、空堀川で1.1μg/lが検出された他は、いずれも1.0μg/l未満の低濃度であった。NPEは、半数の地点で1.0μg/l以上の濃度が検出され、なかでも目黒川、呑川、立会川、空堀川で、それぞれ73.4、14.5、9.8、9.4μg/lと高い値を示した。前3者は、いずれも同じ日に採取されているが、例えば目黒川の試料では、明らかに生下水の混入によると思われる、けん濁成分(紙屑状のもの)が多目視されており、またこれらの河川ではLASの濃度も非常に高いことを考慮すると、採水当日(10月8日)は、前日までの雨の影響、すなわち生下水の混入が相当量あったものと推測される。一方NPは、旧中川において3.7μg/lが検出された以外は、いずれも1.0μg/l未満の低濃度であった。ただし、目黒川の測定結果は<0.1μg/lとなっているが、NPEのピークが極めて大きかったため、隣接するNPのピークが検出できずに測定されなかった可能性がある。

多摩川水系については、下水処理排水(A、B処理場)とその流入前後の河川水(日野用水堰、日野橋)についてデータが得られた。OPEについては下水処理排水と

表3 都内河川における非イオン界面活性剤、ノニルフェノール等の測定結果

地点番号 (図1と対応)	採取地点	採取年月日	APE		
			OPE μg/l	NPE μg/l	NP μg/l
1	日原川(水川橋)	1998.10/14	<0.1	0.2	<0.1
2	多摩川(和田橋)	1998.10/14	<0.1	0.2	<0.1
3	多摩川(羽村橋)	1998.10/14	<0.1	0.2	<0.1
4	平井川(多西橋)	1998.10/14	<0.1	0.2	<0.1
5	秋川(東秋川橋)	1998.10/14	<0.1	0.2	<0.1
6	多摩川(日野用水堰)	1998.8/27	<0.1	0.5	<0.1
7	A処理場排水水管	1998.8/27	<0.1	2.3	0.4
8	B処理場排水水管	1998.8/27	0.1	<0.1	0.4
9	多摩川(日野橋)	1998.8/27	<0.1	1.0	0.1
10	残堀川(立川橋)	1998.10/15	<0.1	0.4	0.1
11	程久保川(多摩川橋)	1998.10/15	0.1	1.6	0.1
12	三沢川(天神橋)	1998.10/15	<0.1	0.9	0.1
13	仙川(鎌田橋)	1998.10/15	0.2	0.9	0.1
14	成木川(落合橋)	1998.10/16	<0.1	0.4	<0.1
15	黒沢川(落合橋)	1998.10/16	<0.1	0.3	<0.1
16	霞川(金子橋)	1998.10/16	0.5	1.8	<0.1
17	空堀川(御坂橋)	1998.10/16	1.1	9.4	0.2
18	柳瀬川(清柳橋)	1998.10/16	0.3	1.7	<0.1
19	黒目川(神宝大橋)	1998.10/16	0.3	1.4	<0.1
20	新中川(小岩大橋)	1998.10/6	<0.1	0.1	<0.1
21	旧江戸川(蒲安橋)	1998.10/6	<0.1	0.2	<0.1
22	新川(新川橋)	1998.10/6	<0.1	0.1	<0.1
23	中川(葛飾小橋)	1998.10/6	<0.1	1.2	0.5
24	白子川(落合橋)	1998.10/9	0.7	3.4	0.2
25	新河岸川(志茂橋)	1998.10/9	0.3	3.8	0.3
26	石神井橋(豊石橋)	1998.10/9	0.3	1.8	0.2
27	隅田川(小台橋)	1998.10/9	0.2	2.7	0.4
28	旧中川(中平井橋)	1998.10/9	0.2	<0.1	3.7
29	北十間川(京成橋)	1998.10/9	<0.1	1.0	0.5
30	小名木川(新開橋)	1998.10/9	<0.1	1.0	0.3
31	神田川(柳橋)	1998.10/9	0.1	2.0	0.3
32	隅田川(西国橋)	1998.10/9	0.2	1.3	0.6
33	日本橋川(西河岸橋)	1998.10/9	0.2	3.2	0.2
34	目黒川(太鼓橋)	1998.10/8	3.4	73.4	<0.1
35	立会川(立会川橋)	1998.10/8	0.6	9.8	0.6
36	呑川(夫婦橋)	1998.10/8	0.8	14.5	0.2
					176

河川水との差異はほとんど見られなかった。一方、N P EとN Pについて、下水処理排水中の濃度は上流域の河川水よりも高く、これらが流入することにより河川水中濃度が高まる傾向が見られた。また、N P Eについては、処理場により、排水中の濃度が明らかに異なったのに対し、N P 濃度はほぼ同一であった。

### (3) 東京湾におけるAPE、N P等の測定結果

表4に、東京湾の表層海水の測定結果を示す。いずれの成分も、全般的に見ると河川水に比べ低濃度であった。O P EはSt. 2において $0.1 \mu\text{g}/\ell$ が検出された以外は未検出であった。N P Eは、 $0.1 \sim 0.6 \mu\text{g}/\ell$ で、大部分は $0.1 \sim 0.3 \mu\text{g}/\ell$ の範囲であった。また、N Pは全地点において未検出であった。海水試料については、濃度が低いと予測できたため、固相カラムからの溶出は通常よりも少ない $3 \text{ ml}$ としたが、試料は $1 \text{ l}$ しか使用しなかったので、全て定量限界以下であった。今後海水試料の分析をより低濃度まで行うならば、最低でも $3 \text{ L}$ 程度は必要であろう。

表4 東京湾海水中のAPEとNPの測定結果

地点番号 (図2と対応)	採取年月日	APE		
		OPE μg/l	NPE μg/l	NP μg/l
1	1999.1/7	<0.1	0.3	<0.1
2	1999.1/8	0.1	0.6	<0.1
3	1999.1/8	<0.1	0.2	<0.1
4	1999.1/7	<0.1	0.1	<0.1
5	1999.1/8	<0.1	0.2	<0.1
6	1999.1/8	<0.1	0.2	<0.1
7	1999.1/7	<0.1	0.2	<0.1
8	1999.1/6	<0.1	0.2	<0.1
9	1999.1/7	<0.1	0.1	<0.1
10	1999.1/7	<0.1	<0.1	<0.1
11	1999.1/8	<0.1	0.3	<0.1
12	1999.1/8	<0.1	0.1	<0.1
14	1999.1/6	<0.1	0.3	<0.1
15	1999.1/7	<0.1	0.2	<0.1
16	1999.1/7	<0.1	0.1	<0.1
18	1999.1/8	<0.1	0.2	<0.1
20	1999.1/6	<0.1	0.2	<0.1
21	1999.1/6	<0.1	0.2	<0.1
22	1999.1/7	<0.1	0.3	<0.1
23	1999.1/8	<0.1	0.4	<0.1
24	1999.1/5	<0.1	0.4	<0.1
25	1999.1/6	<0.1	0.2	<0.1
26	1999.1/6	<0.1	0.2	<0.1
27	1999.1/6	<0.1	0.2	<0.1
29	1999.1/5	<0.1	0.1	<0.1
30	1999.1/5	<0.1	0.2	<0.1
31	1999.1/5	<0.1	0.3	<0.1
32	1999.1/5	<0.1	0.2	<0.1
33	1999.1/5	<0.1	0.3	<0.1
34	1999.1/5	<0.1	<0.1	<0.1
35	1999.1/5	<0.1	<0.1	<0.1
35	1998.11/25	<0.1	0.2	<0.1
観音崎	1999.2/4	<0.1	0.3	<0.1

### (4) 河川水と底泥中のAPE等に関する継続調査結果

南浅川、野川、多摩川、白子川及び空堀川の河川水と底泥中のAPE等の測定結果を表5に示す。河川水中濃度は、O P EとN Pは低かったが、N P Eは多摩川を除き $10 \mu\text{g}/\ell$ 以上の高い濃度を示した。また、L A Sについては、南浅川において非常に高い濃度が認められた。一方、底泥では逆に、N P Eの濃度がそれほど高くなく、むしろN Pの濃度が目立った。なかでも空堀川の底泥中のN P濃度は約 $15 \mu\text{g}/\text{g}$ に達した。これは、N P Eに比べ、N Pの疎水性が高いために底泥に吸着されていたためと推測される。

### 4 あとがき

これまでO P EとN P Eを分析するために採用してき

表5 非イオン界面活性剤等に関する継続調査結果

採取地点 (ug/L)	採取年月日	APE			強烈減量	
		OPE	NPE	NP	LAS	%
河川水	南浅川(横川橋) 1997.2/18	2.0	16.4	-	1180	
	1998.2/13	<0.1	15.8	-	489	
	1999.2/23	1.0	53.6	<0.1	1347	
	野川(天神橋) 1997.2/18	<0.1	14.3	-	399	
	1998.2/13	<0.1	32.5	-	220	
	1999.2/23	1.4	44.4	0.5	183	
	多摩川(調布堰) 1997.2/18	0.7	6.7	-	68	
	1998.2/13	0.8	13.4	-	23	
	1999.2/23	0.5	2.9	<0.1	18	
底泥	白子川(落合橋) 1997.2/18	1.6	6.5	-	186	
	1998.2/13	0.9	14.8	-	58	
	1999.2/23	0.9	10.7	0.3	47	
	空堀川(梅坂橋) 1997.2/18	1.1	72.8	-	459	
	1998.2/13	1.7	33.4	-	238	
	1999.2/23	2.3	31.1	0.4	75	
	南浅川(横川橋) 1997.2/18	0.9	19.4	-	741	22.3
	1998.2/13	<0.1	3.6	-	40	20.8
	1999.2/23	<0.1	<0.1	4.4	1235	38.4
(ug/g dry)	野川(天神橋) 1997.2/18	0.2	4.3	-	75	6.5
	1998.2/13	<0.1	1.2	-	8	3.4
	1999.2/23	<0.1	0.4	0.15	10	3.2
	多摩川(調布堰) 1997.2/18	0.7	1.1	-	2	3.3
	1998.2/13	<0.1	<0.1	-	7	7.7
	1999.2/23	<0.1	0.2	0.11	1	2.1
	白子川(落合橋) 1997.2/18	0.3	5.8	-	613	11.8
	1998.2/13	<0.1	<0.1	-	18	4.2
	1999.2/23	0.1	1.1	1.9	18	4.1
	空堀川(梅坂橋) 1997.2/18	0.7	17.7	-	303	15.0
	1998.2/13	0.1	11.0	-	222	19.8
	1999.2/23	1.5	<0.1	14.6	714	34.0

た固相抽出及びHPLCの条件により、NPも同時に定量できることができた。フェノール類は、GC-MS法による測定が推奨されている4)が、この方法ではAPEは測定できない。定量下限値も、GC-MS法と同等であり、APEとNPの関係を検討するためには、ここで報告した測定方法は非常に有利と考えられる。

東京都の水域におけるAPEの濃度は、地点により大きな差異が認められた。生下水混入の影響と思われる高濃度を検出した地点については、今後、原因を追究する必要があろう。また、NPは底泥中に濃縮しているケースが認められ、今後も調査を継続する必要があろう。

#### 引用文献

- 1) 芳住登紀子ら：東京都内河川における界面活性剤の実態、東京都環境科学研究所年報1998、p.70-78(1998).
- 2) Rebacca Renner : European Bans on Surfactant Trigger Transatlantic Debate, Environ. Sci. Technol., 31(7), pp.316-320 (1997) .
- 3) 磯部友彦ら：水環境中におけるノニルフェノールの挙動と環境影響、水環境学会誌, 21(4), pp.203-208 (1998) .
- 4) 環境庁：「外因性内分泌搅乱化学物質調査暫定マニュアル」, 1998.