

## 第4章 埋設農薬中の水銀の簡易分析手法に関する実施検証結果等について

### 4.1 調査の目的

POPs等農薬の埋設現場では、水銀剤等も一緒に埋設された事例が報告されている。一方、我が国では水銀を高濃度に含む廃棄物の処理が可能な施設は限られている。そのため、掘削・回収時にPOPs等農薬に含まれる水銀濃度を把握し、その上で水銀濃度に合わせて適切な処理先を決定する必要がある。また、掘削・回収現場での作業効率等を勘案すると、掘削現場で簡易に水銀含有量の濃度レベルを把握できる分析方法が実用的である。

そこで、我が国で市販されており、現場等で実際に使用されている水銀の簡易分析装置について情報収集を行い、掘削現場での実施検証によりその性能を確認することとした。

### 4.2 水銀の簡易分析手法に関する情報収集

水銀の簡易分析手法について、インターネット検索・文献調査・企業ヒアリングを実施した。情報収集にあたっては、掘削現場で使える分析手法を想定して、

- 1) 埋設農薬や土壌中の水銀を分析できること
- 2) 現場に分析装置を持ち込んで分析できること
- 3) 試料の採取から分析結果を得るまでの時間が短いこと

といった観点で調査を進めた。その結果、該当する水銀分析手法は以下の2つに絞られた。

- 蛍光X線分析法
- 検知管法

#### 4.2.1 蛍光X線分析法について

##### (1) 蛍光X線分析装置の概要

蛍光X線分析装置の構成例を図4-1に示す。

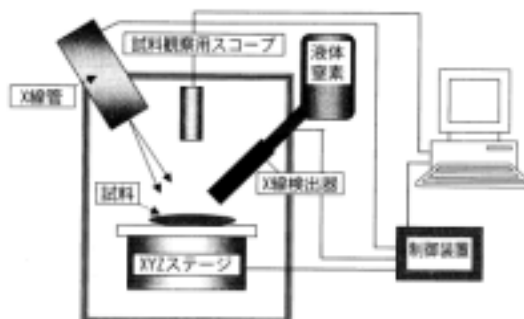


図4-1 蛍光X線分析装置の構成例<sup>1</sup>

<sup>1</sup>出典：谷口昌平；資源環境対策、Vol.40 No.12 (2004)

装置は、X線を放射するX線管、X線の検出器、試料台、試料観察系、制御装置からなる。装置の操作は、専用のプログラムを組んだPC上で行う。

試料は、直径2 cm程度の大きさの試料セルに入れて試料台の上に置く。国内では9社から蛍光X線分析装置が販売されている（別添1）が、そのうちのいくつかは試料の粒径や含水率により分析精度に影響を受けるため、前処理が必要とされている。

従来の蛍光X線分析装置は熱エネルギーによって検出素子のもれ電流が生じることによるノイズを除去するために液体窒素を使って冷却する装置が必要であったが、近年は液体窒素を使用しない冷却装置が開発されており、様々な場所で分析できるようになっている。しかしながら、別添1に示したように屋外での使用に対応していないものもある。

## (2) 測定原理

蛍光X線分析の原理は、図1、図2で説明できる。エネルギーレベルEの照射X線が、エネルギーレベルE<sub>0</sub>の電子に当たると、照射された電子はE = E - E<sub>0</sub>のエネルギーレベル分だけ励起して外殻に放出され、内殻に空孔が生じる（図1）。続いて、図2に示すように、内殻空孔に外殻電子が遷移する。遷移する外殻電子のエネルギーレベルをE<sub>1</sub>とすると、

E = E<sub>1</sub> - E<sub>0</sub>が蛍光X線として放出される。蛍光X線分析装置では、このようにして放出される蛍光X線の波長と強度から、物質の種類と濃度を測定する。蛍光X線スペクトルの例を図4-4に示す。

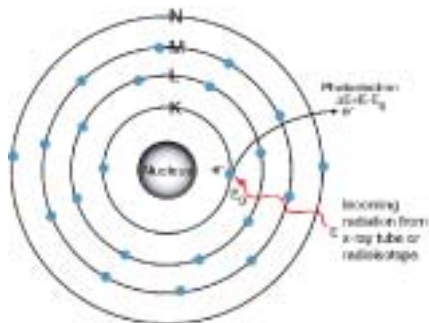


図4-2 照射X線による励起

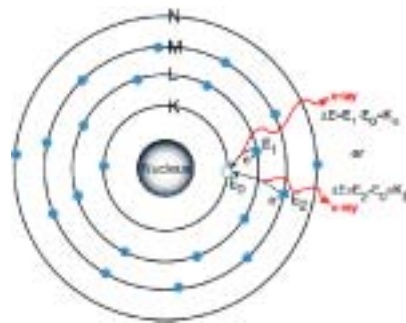


図4-3 蛍光X線の発生

出典：X-Ray Fluorescence Spectroscopy; <http://www.amptek.com/xrf.html>  
 原子力百科事典; [http://mext-atm.jst.go.jp/atomica/08040126\\_1.html](http://mext-atm.jst.go.jp/atomica/08040126_1.html)

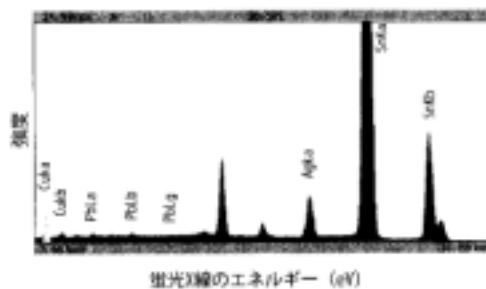


図4-4 蛍光X線スペクトルの例

なお、蛍光 X 線分析装置は、検出原理の種類により表 4 - 1 のように分けられる。

表 4-1 蛍光 X 線分析装置の種類

検出原理の種類	検出器の種類	備考
エネルギー分散型 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)	Si(Li)半導体検出器	・液体窒素レスタイプ有り ・携帯型分析装置あり ・市販装置として一般的
	比例計数管	
波長分散型 WDS(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)	分光結晶板	・分解能が高い ・分光結晶板が何種類も必要で、構造が複雑
放射光使用型	ビームライン	・超微量分析(<ppm)が可能 ・非常に大型(直径約 500m)。現在小型装置を開発中。

EDS：X 線のエネルギーに比例して得られるパルス进行分析する。

Si(Li)半導体検出器：X 線が Si(Li)素子に入射するとエネルギーに比例したパルスが得られるので、これを利用して分析する。通常は、液体窒素による冷却が必要。

比例計数管：管内に密閉した気体が X 線により電離したときのパルスを計測する。

WDS：試料から放出された X 線の波長进行分析する。

放射光：電子線加速器により電子を加速し、高速に迫る線視線を磁場で曲げたときに接線方向に放出される光(X 線)のこと。

ビームライン：円形の加速器により電子を回転させて X 線を取り出す装置。円形の加速器の接線方向に設置し、飛び出した X 線を検出する。

出典：谷口昌平；資源環境対策、Vol.40 No.12 (2004)

#### 4.2.2 検知管法について

##### (1) 検知管の分析装置の概要

地質・水質調査用の検知管の設置図を図 5 に示す。インピンジャー、前処理管、検知管、採取管がそれぞれゴム管でつながれている。採取管のハンドルを引いてガスを吸引すると、インピンジャー内の水銀蒸気が前処理管・検知管と反応する。検知剤の呈色により対象物質の濃度を測定する。

水質試料の場合は必要に応じて希釈して試料溶液を作る。地質試料の場合は、測定濃度範囲にあわせて適量の地質を採取し、水中で 1 分間振り混ぜて土砂等が沈降するまで静置して試料溶液を作る。なお、インピンジャーの中の試料水は、試料溶液に硫酸銅、塩化すず( )を加えたものである。

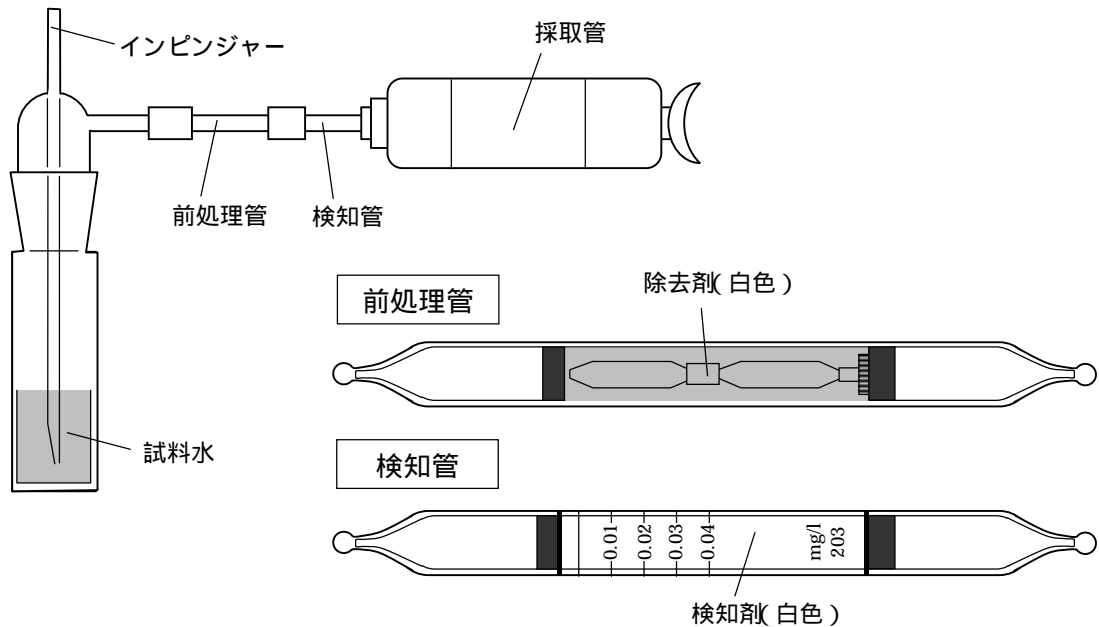


図 4-5 検知管設置図

## (2) 測定原理

試料溶液中の水銀は、インピンジャー中で硫酸銅、塩化すず( )等と反応して水銀蒸気となる。水銀蒸気は、検知剤と反応して淡燈色を呈する。

試料中に硫化物イオンが0.0005 mg/L以上で存在する場合は、干渉作用によりマイナス誤差を生じる。硫化物イオンが共存している場合は、水酸化ナトリウムを添加することにより干渉作用を低減できる。

市販の水銀測定キットの仕様を表4-2に示す。ただし、市販の水銀測定キットは無機水銀を対象としており、有機水銀の分析には対応していない。また、有機水銀用の検知管は市販されていない。

表 4-2 水銀測定キット(検知管：地質・水質調査用)の仕様

対象試料	水中および地質試料中の水銀
測定範囲	0.005 ~ 0.04 mg/L
吸引回数	4回
吸引時間	1回吸引(100 mL)に要する時間 約1.5分
検知限度	0.03 mg/L(4回吸引)
変色	白色 淡燈色
その他	温度、湿度の影響無し。水温は0 ~ 40度の範囲で影響無し

出典：株式会社ガステック製 地質・水質調査用水銀測定セット No.332 取り扱い説明書

#### 4.2.3 実施検証を行う分析方法の選定

蛍光 X 線分析装置および検知管の一般的な仕様を表 4 - 3 に示す。

蛍光 X 線分析装置を掘削現場で使用することを想定すると、初心者でも扱えること、試薬等がいないことといった長所がある反面、分析機器の価格が高いことが課題であると分かった。ただし、1 台数十万円程度で機器をレンタルしてくれる企業もある。

一方、検知管は初心者でも扱える簡易分析方法ではあるものの、現時点では無機水銀用の検知管しか市販されていないことが分かった。しかしながら、実際には農薬にはフェニル水銀などの有機水銀も多く使用されているため、検知管では有機水銀を測ることはできないことが分かった。

以上の調査結果より、蛍光 X 線分析装置について実施検証を行うこととした。

表 4-3 水銀の簡易分析装置の仕様

	蛍光 X 線分析装置 <sup>1)</sup>	検知管 <sup>2)</sup>
測定範囲	6ppm ~ 100%	0.005 ~ 0.04mg/L
検出下限	数 ppm 程度	0.003mg/L
重さ	約 40 ~ 50kg	約 2kg
値段	購入：500 ~ 900 万円/台 以外：数十万円/台	水銀測定キット：20 万円 検知管：数百円
測定時間	約 10 分/1 試料 (準備：約 30 分)	約 10 分/1 試料 (準備：約 1 時間)
掘削現場で使用 する際の長所/短所	初心者でも扱える 試薬がいない × 分析機器が高価	初心者でも扱える × 無機水銀用のため定量できない 農薬成分(有機水銀)がある

1) 蛍光 X 線分析装置の仕様は 2 社へのヒアリング結果を記載。またヒアリングした 2 社以外の蛍光 X 線分析装置を取り扱う企業に関する調査結果は別添 1 を参照。

2) 検知管の使用は、取扱い企業の HP の情報を記載。

#### 4.3 実施検証

有機水銀 / 無機水銀の両方の分析が可能であり、水銀濃度の定量化もできる蛍光 X 線分析法について、H17 年度実証試験の供試農薬の掘削現場にて、実施検証を行った。

##### 4.3.1 測定について

日時 平成 17 年 9 月 29 日 (木)  
 場所 農薬メーカー A 工場敷地内にある埋設農薬の掘削現場  
 対象試料 掘削・回収した農薬のうちラベルで水銀剤と判別できたもの (写真 1)  
 色から水銀剤の可能性があると判断されたもの (写真 2)

水銀が混入した可能性のある農薬原体（写真3）

使用機器 使用した蛍光 X 線分析装置の仕様を表 4 - 4 に示す。



写真1 対象試料（例）

写真2 対象試料（例）

写真3 対象試料（例）

表 4-4 実施検証に使用した蛍光 X 線分析装置の仕様

測定原理	エネルギー分散型蛍光 X 線分析法	
測定対象	電子材料、プラスチック、土壌	
測定元素	$_{20}\text{Ca} \sim _{92}\text{U}$	
試料形状	最大 80 mm × 80 mmH	
試料室雰囲気	大気	
X 線定格出力	4.8 kV, 1 mA	
検出器	電子冷却式シリコンドリフトディテクタ	
計数回路	デジタル処理方式	
使用条件	温度	5 ~ 27
	湿度	20 ~ 75 %
	電源 (電源口)	AC 100V, 5A (50 / 60Hz) バッテリー、発電機、商用電源は使用可能。 2口必要 (分析機器と PC 用)
	接地	D 種接地
寸法	580 (W) × 490 (D) × 390 (H)mm ,	
質量	約 4.4 Kg	
コンピュータ (オプション)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・データ整理、データ印字に使用。</li> <li>・PC/AT 互換機 (WindowsXP)</li> <li>・インクジェット式カラープリンタ</li> </ul>	

#### 4.3.2 分析方法

掘削・回収した農薬を蛍光 X 線分析装置用の試料セルに少量採取した。試料セルは、直径 2 cm 程度の円形プラスチック片の上下を透明なフィルムで密閉したもので、蛍光 X 線が当たる面に隙間ができないように注意して詰めた。粒径を揃えるといった試料の前処理は、試料の含水率が高く粘土状であったためできなかった。現場に設置しておいた蛍光 X 線分析装置に試料セルをセットして、10 分程度の短時間で分析結果が出るため、各サンプルはそれぞれ間をおいて 2 回ずつ測定した。また、蛍光 X 線分析に用いた試料はそれぞれ公定法分析（全含有量 / 有効含有量）も実施した。



写真 4 蛍光 X 線分析装置



写真 5 試料



写真 6 試料

### 4.3.3 結果と考察

蛍光 X 線分析、公定法の分析結果を表 4 - 5 に示す。有効含有量は参考値として示す。

表 4-5 分析結果

サンプル名	サンプルの 特徴	蛍光 X 線分析法 mg/kg		公定法 mg/kg	
			( 平均値 )	( 全含有量 )	( 有効含有量 )
				底質調査方法 . 5	環境庁告示 第 59 号付表 1
S1	カスミン M(ヨウ化フ ェニル水銀)、Hg 1 %、 青色、粘土状	25,080	22,819	11,000	220
		20,558			
S2	農薬原体名不明、淡オ レンジ、砂状(粒状) As 検出	N.D.		2.50	0.80
		N.D.			
S3	農薬原体名不明、深 緑、粘土状(泥状)、麻 袋より抜き出し Cu, I, Fe 等検出	2,666	2,521	3,100	1,000
		2,376			
S4	BHC、灰色、粘土状 As 検出	N.D.		1.60	0.73
		N.D.			
S5	DDT、灰色、粘土状 Fe, As, Ba 検出	129	131	110	32
		132			
S6	アルドリノ、灰色、粘 土状 As 検出	N.D.		3.60	0.46
		N.D.			
S7	水銀ポルドー、深緑、 粘土状(泥状) As 検出	1,954	1,953	2,000	1,100
		1,952			
S8	ルベロン、淡ピンク、 砂状(粒状) As 検出	2,517	2,518	1,900	110
		2,519			
S9	PMA 粉剤、深緑、粘土 状(泥状) Cu, I 検出	7,592	7,560	11,000	450
		7,528			
S10	DDT、灰色、粘土状 As, Ba 検出	23	24	25	4.50
		25			
S11	農薬原体名不明、茶 色、粘土状 As, Ba 検出	55	67	45	29
		80			
S12	農薬原体名不明、黒 色、粘土状(泥状) As 検出	N.D.		0.76	0.17
		N.D.			
S13	農薬原体名不明、褐 色、粘土状(泥状) Cu, As 検出	510	486	190	81
		463			



### 分析値のばらつき

蛍光 X 線分析で同じ試料を複数回測定した場合、分析値にどの程度のばらつき（再現性）があるかを（式 1）により確認した。

$$\text{分析値のばらつき} = 1 \text{ 回目の分析値} \div 2 \text{ 回目の分析値} \quad (\text{式 1})$$

式 1 で求めた分析値のばらつきを図 4 - 6 に示す。X 軸は公定法（全含有量）分析値である。分析値のばらつきが  $\pm 10\%$  のところに点線を引いている。

ほとんどの試料で、分析値のばらつきは 10% 程度であった。試料の含水率が高い場合に水分によって蛍光 X 線が散乱されて分析値がばらつくことがあるが、今回の試料も含水率約 60% と高かったため水分の影響を受けたとも考えられる。

分析値が最もばらついたのは 印をつけたサンプル（S11）だが、実際の分析値は 55mg/kg と 80mg/kg であり、含水率の高い試料でもオーダーレベルでは安定した分析値を得られることが確認できた。

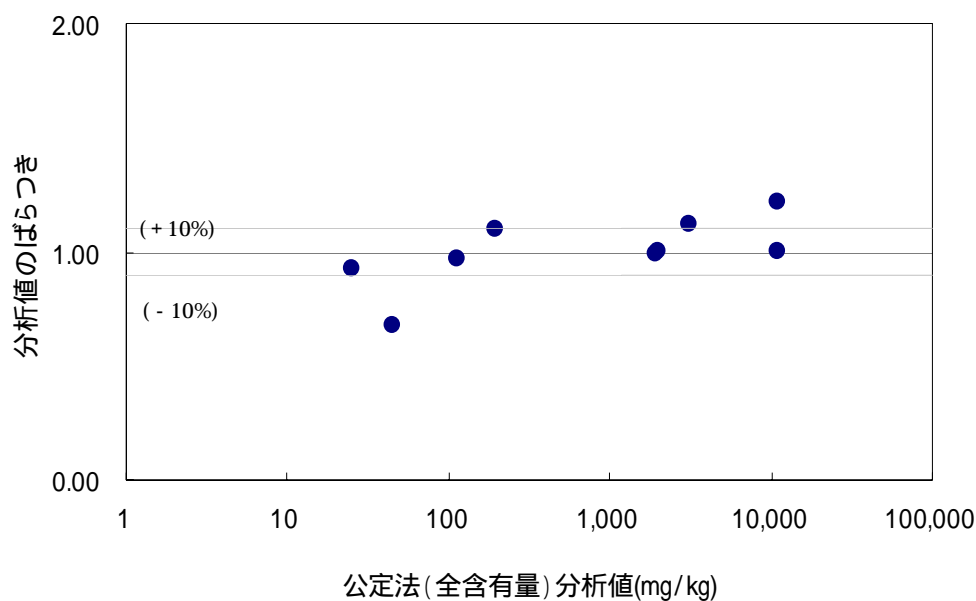


図 4-6 蛍光 X 線分析値のばらつき

### 公定法との比較

蛍光 X 線分析値（2 回の平均値）と公定法分析値（全含有量）との相関を図 4 - 7 に示す。蛍光 X 線で N.D. だったものを除いて近似式を求めたところ、

$$y = 1.35x \quad , \quad R^2 \text{ 値} = 0.72$$

であった。これにより、全含有量が数 10ppm 以上であれば、蛍光 X 線分析装置でも公定法とほぼ同程度の分析値が得られるということが確認できた。

全含有量が 4ppm 以下の試料は蛍光 X 線分析装置では水銀を検出することはできなかった。予備実験により、含水率の多い試料の場合、水分により蛍光 X 線が拡散されて実際よりも低い値が出るということが確認されている。このことから、水銀含有量が少ない試料では水分等の影響が大きくなり、検出されなかったとも考えられる。今回の試験では全含有量が 20ppm 程度の試料では公定法と相関の良いデータが得られていることから、水銀が 20ppm 程度含まれていれば、蛍光 X 線分析装置を用いて水銀の有無の判別ができることが示唆された。

一方、数%オーダーの試料では相関が悪く、蛍光 X 線分析値が実際の 2 倍 / 半分程度であった。蛍光 X 線の当たる範囲はごく限られているため、水銀剤中の水銀濃度にムラがあると蛍光 X 線の放射箇所によって実際の濃度より高くなる可能性が考えられる。蛍光 X 線の放射位置をずらして複数回測定するなどの工夫をする必要がある。

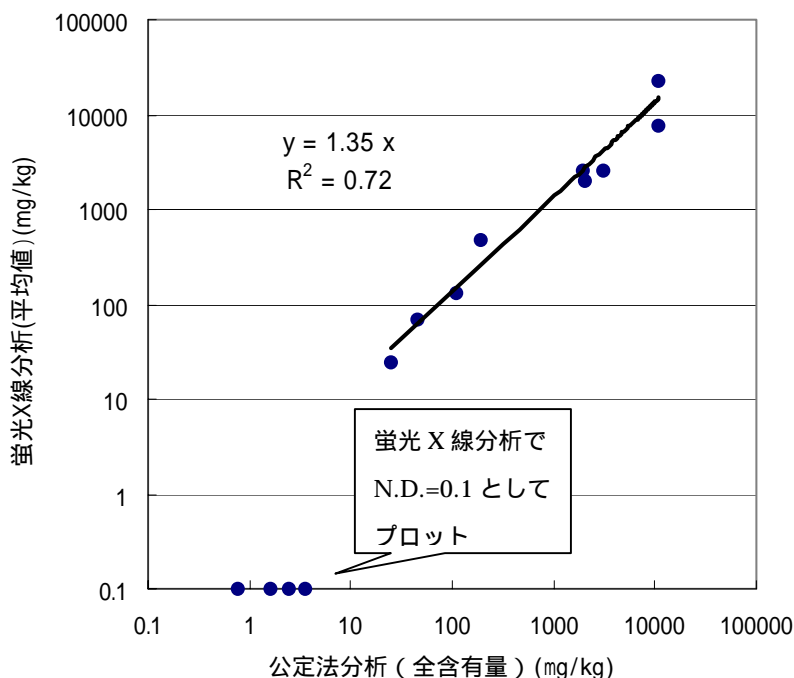


図 4-7 公定法分析（全含有量）と蛍光 X 線分析の相関（両対数表示）

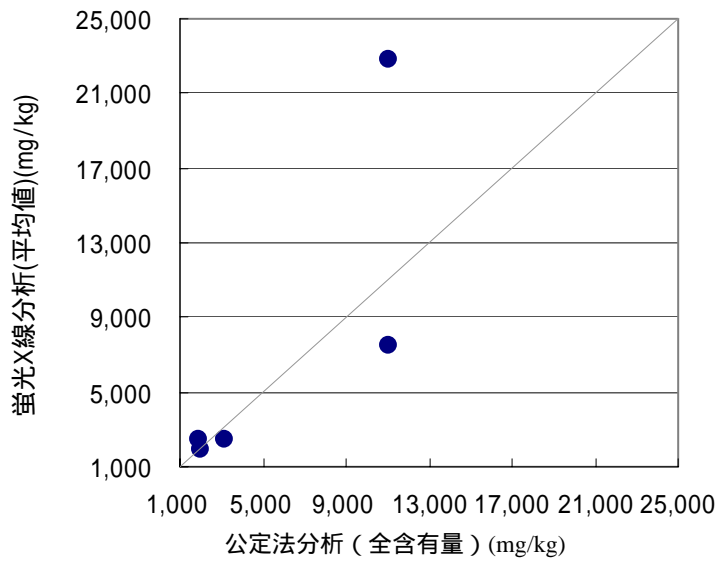


図 4-8 公定法分析（全含有量）と蛍光 X 線分析の相関（高濃度側）

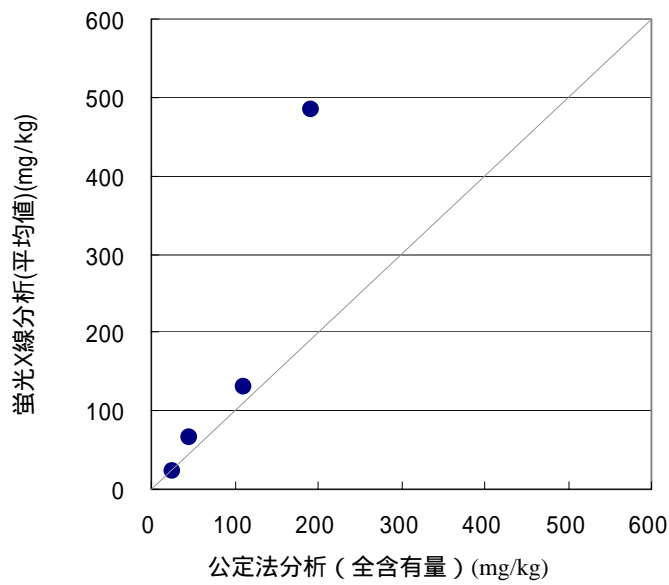


図 4-9 公定法分析（全含有量）と蛍光 X 線分析の相関（低濃度側）

#### 4.4 農薬成分のラベル表示に関する報告

実施検証において、ラベルから“水銀剤ではない(DDT)”と判別した農薬からも、100ppm程度の水銀が検出された(表4-5)

埋設農薬の掘削・回収時に POPs 等農薬に水銀が含まれているかどうかを把握するにあたっては、ラベルの成分表示を見て確認するのが最も効率的である。そこで、農薬製剤のラベルから水銀の有無及びその濃度を確認できるかどうか、追加調査を行った。

##### 4.4.1 調査の方法

調査 : 農薬メーカー等に対して、農薬製剤等に含まれる成分がラベルに記載されているかどうかを確認した。

調査 : 蛍光X線を使った簡易分析を実施した農薬について、農薬要覧(1967年)を用いて有効成分を確認した。

##### 4.4.2 調査結果

###### 1) ヒアリング結果

農薬メーカー等へのヒアリングにより、以下のことが確認できた。

農薬要覧には全ての活性成分が記載されている。

たとえ微量であっても、活性成分については記載が義務付けられている。

農薬要覧と同じ内容を、ラベル表示することも義務付けられている。

上記の、  
については埋設当時から義務付けられていた。

当時の液剤や粒剤の補助成分として用いられていた鉍物質(クレー)や界面活性剤に水銀が含まれていたとの情報は無い。

###### 2) 文献調査結果

今回、掘削現場における埋設農薬中水銀の簡易分析を実施した農薬について、農薬要覧(1967年)より農薬活性成分を確認した。結果を表1に示す(ラベル名がわかるものについてのみ農薬要覧記載の水銀濃度を記載している)。

表1 蛍光 X 線分析を実施した農薬の微量成分と分析結果の比較

サンプル No.	ラベル (原体名)	農薬要覧の記載 (製品中の水銀濃度)	蛍光 X 線分析法 (mg/kg)		公定法 (mg/kg)	
				(平均値)	(全含有量) 底質調査方法 .5	(有効含有量) 環境庁告示 第59号付表1
S1	カスミン M (ヨ化フェニル水銀)	ホコ-カスミン M 水和剤は水銀濃度 1%	25,080 20,558	22,819	11,000	220
S2	原体名不明	-	N.D. N.D.		2.50	0.80
S3	原体名不明	-	2,666 2,376	2,521	3,100	1,000
S4	BHC 注3	-	N.D. N.D.		1.60	0.73
S5	DDT 注3	-	129 132	131	110	32
S6	アルドリン 注3	-	N.D. N.D.		3.60	0.46
S7	水銀ボルドー 水銀剤	2種類 (Hg 濃度 0.15%、0.1%)	1,954 1,952	1,953	2,000	1,100
S8	ルベロン 水銀剤	新ルベロン石灰 25 は Hg 濃度 0.25%	2,517 2,519	2,518	1,900	110
S9	PMA 粉剤注2 水銀剤	PMA 0.29%注1 (水銀 0.17%)	7,592 7,528	7,560	11,000	450
S10	DDT 注3	-	23 25	24	25	4.50
S11	原体名不明	-	55 80	67	45	29
S12	原体名不明	-	N.D. N.D.		0.76	0.17
S13	原体名不明	-	510 463	486	190	81

注1) 簡易分析に用いた PMA 粉剤は海外輸出用のものであり、農薬要覧には記載がなかった。そのため、参考値として、PMA を有効成分とする別の国内向け製品 (北興化学製造) の濃度を記載している。公定法による含有量分析結果と値が全く異なっていることから、輸出用・国内用では水銀含有量が異なると思われる。

注2) PMA : 酢酸フェニル水銀

注3) 製品名が不明であったため、農薬要覧等による活性成分の確認を行うことができなかった。

#### 4.4.3 ラベルによる水銀濃度の把握に関する注意点

今回の調査より、国内に出荷されていた農薬に含まれる活性成分は農薬のラベルにすべて表示されており、また農薬要覧にも農薬名と活性成分の種類および含有量がすべて記載されていることが分かった。よって、基本的にはラベルが読めれば水銀の有無を確認することができると思われる。しかし、今回実施検証を行ったサイトにおいては国内出荷用の農薬と一緒に海外輸出用の農薬も埋設されていたことから、他のサイトにおいても海外輸出用の農薬と一緒に埋められている可能性が考えられる。この場合、海外輸出用の農薬に関しては、活性成分の表示が義務付けられていないため水銀の有無を確認できないと考えられる。

また、簡易分析の実証試験においては、DDT 剤 (S5) から水銀が検出されているが、これは現場の状況 (掘削現場には水銀剤も埋まっていた、埋設槽内に大量の滞留汚水が溜まっていた、

紙袋に入った農薬に汚水が浸透していた等)から判断すると一緒に埋設されている水銀剤の影響であると考えられる。このように、POPs等農薬と一緒に水銀剤が埋設されており滞留汚水もあるような現場では、本来であれば水銀が含まれていないPOPs等農薬も、水銀により汚染されている可能性があることに注意を払う必要がある。

#### 4.5 蛍光 X 線分析装置を用いた簡易分析手法の実施検証結果等のまとめ

##### 実施検証結果について

- (1) 蛍光 X 線分析装置を用いて、掘削現場で水銀の有無や含有量の濃度レベルを迅速に判断できる。
- (2) 今回使用した蛍光 X 線分析装置(表4-4参照)では、埋設農薬中の水銀含有量が少なくとも20ppm以上であれば蛍光 X 線分析で水銀の有無を判別することができ、また公定法分析(全含有量)と同濃度レベルの分析結果が得られた。
- (3) POPs等農薬以外にも、コンクリートガラ、汚染水などの夾雑物中の水銀濃度の分析が可能かどうか、さらに検討する必要がある。

##### ラベルによる水銀濃度の把握について

- (4) 国内出荷用の農薬は、農薬に含まれる全ての活性成分が農薬のラベルに表示されていることから、基本的には、ラベルが読めれば水銀の有無を確認できると考えられる。
- (5) 海外輸出用の農薬は、活性成分のラベル表示が義務付けられていないため、農薬の名前やラベルを読むことができても水銀の有無を確認できない場合があると考えられる。
- (6) POPs等農薬と一緒に水銀剤が埋設されており滞留汚水もあるような現場では、本来であれば水銀が含まれていないPOPs等農薬も、水銀により汚染されている可能性があることに注意を払う必要がある。

別添1：国内で入手可能な蛍光 X 線分析装置に関する調査結果

会社名	アワーズテック	SII ナテコロジ	Termo	リガク	スペクトリム	日本電子	堀場	X 線技術研究所	エイチテック
可搬性		×	×		×		×		×
室外対応			×		×		×		×
試料の種類	土壌								
	汚泥		×						×
	汚水	×	×	×					×
	コンクリートガラ		×						?
前処理	粒度 75 μm 以下	粒径をそろえる異物を取り除く	パウダー状に粉碎する	特になし。試料は適当なビニール袋に入れる	wet でも可	なし		なし	粒径 2 mm 以下が望ましい
Hg 精度	検出限界 : 6ppm 定量限界 : 18ppm	検出限界 : 2~3ppm 定量限界 : 10ppm	1~10ppm (20sec)	定量限界 : 10~15ppm (3min で 4ppm 程度まで測定可能)	2、3分で0.1%まで測定可能	10ppm (測定時間 : 30s)	数 10ppm ~ 数 100ppm (測定時間 : 100 ~ 数 100 秒)		10ppm 前後
夾雑物の影響			物性を揃える必要あり	砂程度なら測定可					
水分の影響	あり	なし	あり	精度に影響	なし	なし	あまりない。	誤差はあっても 15%程度	
価格	レンタル : 数十万円/week 購入 :	500~600 万円		650 万円(応相談)		520 万円	1200 万円	2 週間で 25 万円 (レンタル)	19800 円 / 1 サンプル
届出の必要性		なし		・購入時の届け出 ・管理区域の届け出				購入時の届け出	なし
実績	約 100 件 海外実績もあり	開発段階		200 台販売		1 件 (予約 30 件)			
その他	実施検証に使用	測定時間は、100 秒~5 分程度 35 以下が望ましい		取り付けて数分で測定可能	「X線回析装置」という装置を使うと有機水銀と無機水銀を別に定量できる		検量線は樹脂でひくため、土壌サンプルとどの程度合うかは不明		サンプルを送って分析してもらう。結果が出るまで約 10 日。ICP や蛍光 X 線分析装置を使用