

水質基準に関する省令の改正にあたって(Ⅱ)

今回の改正(以下新省令という)の主旨は、前編で述べた如く、①採水時点から始まる分析法であり、②より正確に分析する様に配慮され、③臭気、味、大腸菌群を除き、すべて定量分析をする事となった。

主旨は、我々も従来より感じていた事と全く同じで、いつ汲んだかわからない様な水でも、水道法と同じ分析法をしたと言う理由だけで、『水道法に従ってやりました』と言って良いか、常常疑問に思っていた所である。今回の新省令は、これらの点に警告をあたえたものである。

1 新省令の第一の問題点

しかし、飲料水の様な微量分析の多い分析を正確に、しかも、高価な機器を用いなくて分析せよというのは、どうしても無理を生じる。それは分析時間の大巾な増加と共に、より熟練した技術者が必要になって来る。新省令により、④水質分析を年中やっている施設又はその一部で、専任の人の居る所で分析をする事が必要になって来た。今までの様な『ながら分析』では新省令の主旨に沿った分析は困難と考えられる。⑤また、採水者と分析者の連携プレーをより密接にしなければならぬ。採水の日時と検査の段取りが、かみ合わない、折角の検体もいたずらに時間がたって、法の主旨に従わないものになってしまう。

まず、新省令をよく読み、新省令の趣旨・重点がどこにあるかを理解することが肝要となる。

特に新省令は官報にして16頁に及ぶ膨大なものである。分析法も微に入り細にわたり書かれているため、保健所の様に大量の検体を一度に処理す

る場合には、かえって身うごきの出来ないものになってしまっている。

省令であっても法規である以上、一字一句ゆるがせに出来ないのは勿論であるが、検査法を定めるための法規の場合、検査法を定める主旨をまげない範囲での改良は計ってもよいと思う。

例えば、新省令では、『綿せん』を使う事になっているが、現在はアルミキャップでもよい事は周知の事である。また、塩分濃度の比較的濃い飲料水の場合、希釈してMohr法を行う事が常識である。法規通りいきなり100 mlを取って分析した場合、かえって誤差の多いものになってしまう。

新省令は、非常に細かい所まで言及しているため、この様にストレートに受け入れ難い箇所、理解しがたい箇所が多くある。

2 省力化の限界と意味について

新省令は、より正確な検査をやる様に配慮されているため、もう一つ困難な問題にぶつかる。

それは正確にやるためには非常な手間がかかる事になる。標準曲線を正確にとるため、種々の濃度の標準液を取り、しかも実験誤差を最少にするため、標準液も試料と平行して処理する様に書かれている。通常の検査(例えそれが法に決められた検査であっても)では、この通りやって居ては手間がかかりすぎる。この様な所が随所にあるが、これらは必要とする精度と、処理しなければいけない試料量を考えながら省力化しないわけには行かないだろう。

今回の改正で、有機磷が定性から定量に変わった。県下水道水中には、ほとんど検出された事はない。

しかし、新省令では、定量法のしかも相当手数のかかる方法に決まっている。この様に手数のかかるものは、定性でよいという意見もあるが、新省令が定量法と定めている限り、定性でもというのは、法規改正をやめよという意見と同じであり、手間がかかっても定量法を採用しなければならない。手間がかかって実施困難なら、その様な法規についての問題点を公の場で討議すべきで、分析者が都合のよい様に自由裁量すべきではない。

私の考える手を省くというのは、この様な意味でなく、法規の主旨をまげることなく、省力化することを云うのである。

省力化の手段は、種々あるが、その一つには、市販の標準液、規定液、キレート試薬、特別分析用超特級試薬などを積極的に使う事である。ただこの場合、それを盲信してはいけぬ。衛研とかセンター保健所などで吟味したものであり、あまり古いものや必要以上のkit製品などは、使わない方がよい。また目的外使用はしない方がよい。即ち、規定液を中和用に用いたりしない方がよい。

3 新省令の第二の問題点

新省令を見ていて、最も心配な事は、あまり細かい所まで書いてあるため、どの部分が非常に大切で、どの部分がそうでないかの区別がつきにくいものになってしまっている。

例えば、大腸菌群の検査で『綿せんをし、乾熱滅菌したもの』となっているが、『綿せん』は、必ずしも、これを用いなくても良いが、『乾熱滅菌』は、他の高圧滅菌法では駄目で、乾熱滅菌法を用いなければいけないという意味を含んでいる。フッ素の分析の項で『……アリザニンコンプレキソン溶液 1 ml、酢酸緩衝液 5 ml、硝酸ランタン 1 ml 及びアセトン 20 ml を加え……』とある。このうち、数%以内の誤差で、正しく加えなければいけないのは、アセトンだけで他のものは、若干の誤差は許容される。分析操作中、比色管を用いる様に指定された箇所が 6ヶ所あるが、このうち色度と濁度の測定には、この比色管を用いなければならない。しかし、他の 4ヶ所では、単に『入れもの』の意味に使われているにすぎない。

この様に、並列に書いてある言葉も、検査上その重みは様々である。これらを見分ける力がないといつて新省令そのまま行った場合、2～3件の

検体を分析するのに 2～3 週間は充分かかってしまう。

環境検査は、精度より数が大切であるから、多少の精度を犠牲にしても限られた条件内で、多く検査した方がよいという考えもあるが、行きすぎると出した定量値も意味がなくなるばかりでなく、新省令の主旨に反してしまう。

それ故、丁寧にやらなければいけない所は、いかに手間がかかろうとも、丁寧にやらなければならない。しかし、改良したり、省力化出来るものは大胆に改良した方がよい。

4 重要な項目の実験上のポイント

(1) 塩素イオン

新省令が前と変わった点は、2ヶ所ある。

一つは、試料量が 50 ml から 100 ml となった。しかしこれは、あまり意味がないので無視してよい。

もう一つは、滴定のとき Blank を引く事である。細いテクニックは別として、Blank を引く事によって、個人差を少なくすることが出来るのが利点である。数 ppm の塩素イオンを測定した場合、旧法では真の含有量よりやや高く出ているのに対して、新水道法では若干低目の値になるが、真の値に近い値になる。

(2) 一般細菌

培地として、標準寒天培地を使用している。今まで使用していた培地は、普通寒天培地であったが、実はこの培地は、各社組成がまちまちで、始めの食塩無添加の条件も無視されたものであった。Saprophylic な環境細菌は、その栄養要求はまちまちで、培地が変わると当然生えて来る菌数が増えて来る。それ故、今後は是非新水道法に従った培地を使用しなければならない。

(3) 硝酸性窒素+亜硝酸性窒素

本法は、今までと異なり一般分析者にとって慣れない方法である。この方法は、Wood が海水の分析法に採用し、其後米国等では公定法に採用されている。我が国では、我が国が、1973年、種種細かい条件を検討して、それを飲料水に応用して、衛生化学に発表した。その方法を基礎とし委員会で追試を重ねた結果、この方法が硝酸の分析に最も適しているとして定められた。

この方法では還元率が安定しており、99%以上の還元率が得られる。カラム作成のための手間が

が若干かかるが、最近では銅をコーティングした粒子まで市販している。耐久性のテストはしていないが、現時点では充分使用に耐える。一度作ったカラムは一年以上使用に耐える。この後の呈色反応は安定しているの、丁寧にやればいつもほとんど同じ吸光度を示す。それ故、標準液を用いた発色の吸光度が、数ヶ月前のそれと較べて低くなって居れば、カラム取り換えの時期と考えてよい。

(4) シアンイオン

旧法では直接に測定する事になっていたのに、新省令ではあえて蒸留法を採用している。この操作中、『留出速度を毎分2～3 mlになる様に加熱蒸留する』とあるが、この点は正確な値を得るため、大切なポイントである。

また、本法では若干の錯塩を含んだシアンイオンの測定法であり、所謂シアンイオンより若干広い範囲の化合物を測定していることになる。この若干の意味についてはとも角として、蒸留操作を省いて、直接ピリジンピラゾロン法を行ない、陽性のとき、新省令法でやりなおすという考え方もあるが、これについては新省令の主旨に若干もとるものであり、判断しかねる。

なお、新省令によれば、採水直後アルカリを入れると共に、亜硫酸ソーダを添加する事になっているが、亜硫酸ソーダは猛毒であり、毒劇法による保管義務はもとより、給水栓など一般の人に採水をまかせる場合、この様な毒劇物を簡単に取り扱つかかわせてよいかどうか疑問である。

(5) 有機燐

この項目は、始め我々に相談があったとき、省く予定であったのが、種種の事情により、復活したものであり、しかも定量法に定められた。0.1 ㎖/l のEPNを定量するためには大へんな手間のかかる事は前に述べたが、ここで注意しなければいけないのは、旧法ではパラチオンを有機燐の代表と考えていたが、今回は同じ有機燐と言う言葉でも、EPNを代表と考えている。更に有機燐と言っても、新省令の方法だと、パラチオン、フェニトロチオンは検出出来るが、農薬として良く使われているDDVP、ダイアジノンなど他の有機燐剤の分析は出来ない。

有機燐の微量定量分析のためには、種種なテクニックが必要である。例えば、n-Hexanを留去

する際、留去後水浴を5分以上放置すると誤差を生じる。だからといって、n-Hexanが残る状態だとあとの発色に悪い影響を与えるので、n-Hexanが留去されたのを見きわめて、すみやかに水浴よりおろさなければならない。このとき用いるパラフィンには、私は通常の検体では不要と思う。用いるにしても沸点の高いパラフィンをういた方がよい。また、新省令では、わざわざ砂状亜鉛と、粒状亜鉛と区別して用いているのも注意しなければいけない。

(6) 砒素

新省令の試料の採取及び保存法には誤りがある。使ってはいけない。新省令法によると保存用に、0.2%の硝酸を用いているが、後につづく分析操作過程でこれが発色妨害を起し、検水中に砒素が存在していても、この方法では陰性となる。

分析法の中『常温で一時間水素ガスを発生させる』項があるが、この反応は発熱反応で試料の温度が高くなり、水素の発生が早く終わってしまう。

このため収率が悪くなるので、外側を水に浸けて置く。そうしないと、液温は40℃位まで上昇し、20～30分でH₂の発生は止ってしまうことがある。

5 おわりに

新省令をそのままやるのも良いが、主旨をまげない範囲での若干改良を行なわないと、従来の検数をこなすのは不可能である。相当の改良を行なってもなお従来の2倍以上の手数のかかる事は覚悟しなければいけない。そのため改良出来るところと、改良してはいけないところを見きわめる必要がある。改良に際して、①検出されるべき検体を見のがす方法でない事、②検出された場合必ず新省令法でやりなおす事、③定量法を改良する場合、新省令法より優るとも劣らぬものである事、④定量法を省力化する場合、省力化により定量値にどのくらい影響があるか見きわめておく事、⑤不測の結果が出る場合があるので、自分の改良した方法を過信しない事。

この様に相当大胆な改良を行なっても今回の新省令は荷が重い。

(生活環境部 浜村憲克)

生体試料(血液・尿)中の重金属分析について (I)

— 前処理段階までの注意事項 —

健康人の生体試料は、普通その採取量が少量で、重金属分析も限られたわずかな検体量のため、測定機器の感度を限界近くまであげ、可能な限り正確な値を得るようにせざるを得ない。その結果検査方法、検出限界に影響が出てくる。

血液・尿などの生体試料中の重金属分析を行う場合の操作手順は、次のようになる。検査対象者の選定、検体採取、試験室内での検体の前処理(検体の秤量、酸などによる分解操作、pH調整、キレート剤による抽出を行って検液を得る)を行い、得られた検液を機器によって測定して数値を算出し、結果を判定する、ということになる。

操作手順で示したように、検体以外から汚染される可能性は、いたるところにある。検体採取のとき、採取する容器類がきれいに洗浄されていることはもちろん、検体保存中に内容物が変化しないように工夫し、容器をほこりの多いところに保存したりすると、思わぬ誤差をひきおこすことがある。このほか、試験室内で行う検体の前処理の場合にも、使用する器具や試薬など、これまでに経験して得た注意すべき点についてふれてみることにした。

1 ガラス器具について

最近では、プラスチック製品が用いられていることもあるが、試験室では、依然としてガラス製品の利用率は大きい。それならば、このガラス器具類は安心して使用できるものだろうか。

原料であるガラスは、今では特殊な場合を除いて硬質ガラスが用いられ、その品質もほとんど一定している。このため、これら品質の一定したガラス器具類を使用している場合には、それほど問題は起らない。しかし、ガラス材料の中には、鉛などの化合物が多量に含まれたものがあり、粗悪な材料から作られた器具や間にあわせのびんなどを使用すると、思わぬ汚染をひきおこすことがある。

次に、ガラス器具には、器具の規格を示すためきれいな印刷がほどこされている。ではこのガラス器具にある容量、目盛、マークなどについては問題はないだろうか。以前は、ガラス器具の表面に細かい傷をつけたり、フッ化水素によって処理したりして表示されていたが、コストが高くつくのか最近ではほとんど茶色や白色の印刷になってしまった。ところが、この茶色の印刷は、シルバーステンと呼ばれていて、銅と銀の化合物を含んでおり、白色の印刷には鉛の化合物を含んでいるということだ。ともに印刷後、熱処理をしてこれらの金属が溶出しないようにしてあるとは言っても、とても安心して使用できるものではない。特に試薬に直接触れるような駒込ピペットなどには、この種の印刷のないものを使用した方がよい。

2 器具洗浄について

病院などで行う検査のほとんどは、最近ではディスプレイの器具類が使用されている。しかし、重金属分析に使用できるような製品は、今のところほとんどない。依然としてガラス器具を多用し、その洗浄を行わなければならない。かつてのクロム酸・硫酸混液(クロコン)は、クロム汚染問題が起きてから姿を消し、今ではほとんど洗剤による洗浄を行っている。中でもキレート剤の入った重金属洗浄用なる洗剤も市販されているが、器具洗浄に使用できるかどうかを確かめてみることにした。

実験方法は、(A)50 mlの遠沈管内に、鉄1 mg、鉛5 μgに相当する各化合物を入れて乾固させたものと、(B)遠沈管内の壁面に、鉄と鉛の金属をこすりつけたものについて行った。洗浄剤はキレート剤の入ったものを使用説明書の表示の方法で希釈したものと、硝酸を表示の濃度に希釈したものについて行った。

結果を表1に示したが、Aの場合、洗剤中への一夜浸漬のみでは完全に除去できず、ブラシによ

表1 洗浄剤及び希硝酸による金属類の除去効果

添加方法	ブラシ 洗浄	洗浄剤	硝酸 (%)			
			10	20	30	60
A	行わず	+	+	+	-	-
	実施	±	-	-	-	-
B	行わず	+	-	-	-	-
	実施	+	-	-	-	-

る洗浄を行う必要があった。しかしBの場合にはブラシによる洗浄を併用しても除去不可能であった。硝酸によった場合には、ブラシ洗浄を行えばA、Bともに完全に除去することができた。

Bの場合の金属傷は、ピンセット、スパーテル、金属ブラシの柄などによる不注意な取り扱いを想定したものであるが、試験室内で用いる金属柄のブラシには、熱をかけると縮むチューブ（洗濯竿のカバーなどに用いられ、市販されている）で金属部分を覆ったものを使用した方がよい。

このように、ガラス器具類の洗浄には、ブラシによる洗浄、洗浄剤、そして最後に希硝酸による一夜浸漬を行うことが最良と思われる。

3 試薬について

試薬には、工業用、試薬一級、特級、そして特殊分析用試薬などに分けられ、それぞれJISや各メーカーの規格にしたがって品質が管理されている。そこで、重金属分析によく用いられるアンモニア水、硝酸、硫酸、過塩素酸について、表示

表2 試薬中の鉛、カドミウム、水銀の最大含有量 (ppb)

金属	規格	アンモニア水	硝酸	硫酸	過塩素酸
鉛	特級(JIS)	200	200	500	1000
	SSG, AA用	2	2	5	10
	有害用	2	1	3	2
カドミウム	特級(JIS)	/	/	/	/
	SSG, AA用	10	5	10	10
	有害用	2	1	1	1
水銀	特級(JIS)	/	/	/	/
	SSG, AA用	10	50	100	20
	有害用	0.2	0.05	0.1	10

されている鉛、カドミウム、水銀の最大含有量を表2にまとめてみた。

たとえば、精密分析用(SSG)、原子吸光分析用(AA用)の鉛量は、特級試薬の鉛相当量のおよそ1/100となっているが、この規格をもっても、生体試料中の重金属分析には微妙に影響してくる。

生体試料中の重金属含有量はきわめて微量で、たとえば人の血液中には、通常鉛5μg/100ml、カドミウム0.4μg/100ml程度しかない。その上、検体として使用できる血液量は、多くても5mlである。すなわち、この5ml中には、鉛0.25μg、カドミウムでは0.02μgというわずかな量となる。血液5mlを分解前処理するのに、アンモニア水5ml、硝酸10ml使用したとすると、これらの試薬中に含有される鉛、カドミウムの最大量は表3のようになる。

表3 アンモニア水(5ml)、硝酸(10ml)中の鉛、カドミウムの最大含有量と血液中の含有量(μg)

金属	規格	アンモニア水 (5ml)	硝酸 (10ml)	計	血液 (5ml)
鉛	特級(JIS)	1.0	2.0	3.0	0.25
	SSG, AA用	0.01	0.02	0.03	
	有害用	0.01	0.01	0.02	
カドミウム	特級(JIS)	/	/	/	0.02
	SSG, AA用	0.05	0.05	0.1	
	有害用	0.01	0.01	0.02	

特にカドミウムの場合、現在最も不純物の少ない試薬とされている有害金属測定用(有害用)を用いても、試薬中から最大量でほぼ血中含有量に相当してしまう。重金属分析には、このほかにも数種類の試薬を用いるため、さらに汚染は多くなることが予想される。

以上のように、生体試料中の重金属濃度はきわめて微量であり、しかも限られたわずかな供試材料から分析値を得なければならない。それに、生体中には多くの他の化合物が存在し、ナトリウムなどのように多量含有されているものもある。原子吸光分析時には、これらが複雑に作用しあって測定値に影響を及ぼすことも多々ある。これら機器分析上の注意及び得られた分析値の読み方については、後日紹介することとする。

(生物部 河村典久)

質 疑 応 答

赤痢菌検査について

ピリジンの廃液処理について

質問：水中のAsの分析時に使用するピリジン、CNの分析時に使用するピリジン-ピラゾロン混液は廃液をそのまま放流すると異臭を放ちますが、日常的にどう処理したらよいでしょうか。

答：ご指摘の通りピリジンは強度の悪臭を放ちますので、水溶性であるといえども何らかの処理を行わなければそのまま廃液を放流するのは好ましくありません。

ピリジンは蓚酸と沈澱性の塩を作ります。これを利用して、As用ピリジン廃液の場合は廃液1容に対して7%蓚酸15容以上を、CN用ピリジン-ピラゾロン廃液の場合は廃液と同容以上の7%蓚酸溶液を加えて1夜放置し生じた沈澱を濾別します。

濾液中にはピリジン臭は認められませんが少量も少ないので、そのまま放流します。この場合他の廃水と合併して中性になっても臭いはしません。

処理結果は表1、2の通りです。

表1 As測定用ピリジン廃液の処理

蓚酸溶液量	5	7.5	10	15	20	25
ピリジン溶液量						
濾液中のピリジン臭	+	+	+	-	-	-
濾液を中性にした時のピリジン臭				-	-	-

表2 CN測定用ピリジン-ピラゾロン廃液の処理

蓚酸溶液量	0.5	1	2	3	5	8
ピリジン溶液量						
濾液中のピリジン臭	+	-	-	-	-	-
濾液を中性にした時のピリジン臭		-	-	-	-	-

(生活環境部 荘加泰司)

質問1：赤痢菌のインドール反応について微生物検査必携に「-または+」と記載されていますが、菌型別の性状を教示して下さい。

答：坂崎利一著、腸内細菌(Ⅲ)各論(2)、61~103、近代出版(1977)によると、S. flexneri 1~5は菌株によりインドール陰性又は陽性を示し、S. flexneri 6及びS. sonneiはいずれも陰性です。またわが国で時折分離されるS. dysenteriaeとS. boydiiは菌型により異なっています。

以上のことからS. flexneri 6とS. sonneiは一定してインドール陰性であり、この性状は両菌を同定する上で有用なものといえます。

質問2：赤痢菌の生化学性状に一致する菌株で赤痢菌診断用免疫血清のB亜群多価血清と型血清Ⅳに凝集するが、どの群因子血清にも凝集しない場合は何型とすべきでしょうか。

答：微生物検査必携(第2版、P203)にB群多価血清に凝集し、「型血清Ⅳ：+、群因子血清3、4：+ or -、6：-、7、8：-」を示す赤痢菌はS. flexneri 4aと決定するように記載されています。したがってご質問の菌株はS. flexneri 4aと考えます。(必携P203の表5に示されている4bの群因子血清6に対する-は+の誤りです)

なお昭和28年以降、当所に収集されたS. flexneri 4aは261株になりますが、そのうち群因子血清に凝集しないものが200株もあり、群因子血清に凝集しない菌株は多いものと判断されます。
(細菌部 船橋 満)

梅毒血清反応用ガラス器具の洗浄について

質問：梅毒血清反応に用いるガラス器具の洗浄が悪い場合に陽性の結果になることがありますか。

答：東京都衛研の研究によれば、ガラス板法の場合水洗が不十分でガラス器具に逆性石けんが残っていると、偽陽性反応を起すことを観察しております。また、当所においてクレゾール石けん液について検討したところ、梅毒凝集法と同様の成績が得られたので、ガラス器具は十分に水洗したものをを用いる必要があると考えられます。

(細菌部 松井博範)