

土木系

ISSN 0386-5878
土木研究所資料 第1465号

水質分析担当者会議および
技術管理業務連絡会 水質部会
議 事 録

昭和54年2月

建設省土木研究所
下水道部水質研究室

ま え が き

建設省が実施している水質関係の調査業務の増大に伴い、水質分析手法その他に関して担当者が意見交換、討議する場が必要になってきた。

このため、本省河川局河川計画課の主催により、昭和49年8月に第1回水質分析担当者会議が開催され、以降概ね1年に1回各地建の持ち回りで開催されてきた。昭和52年に至り、技術管理業務連絡会議の組織の整備に伴ない、同連絡会の水質部会（部会長：河川局河川計画課水理調査官，事務局：土木研究所水質研究室）として再発足することとなった。これらの会議では、水質分析業務上の問題点の討議、部会の構成員である各地建の技術事務所、土木研究所水質研究室、北海道開発庁土木試験所応用理化学研究室内の共同および個別の調査研究結果の報告および討議などが行なわれているが、今後の調査研究に役立つ成果が得られているので、事務局である土木研究所水質研究室の責任においてとりまとめ、資料として印刷することとした。

目 次

1. 第1回水質分析担当者会議（関東地建）	1
2. 第2回水質分析担当者会議（近畿地建）	5
3. 第3回水質分析担当者会議（東北地建）	18
4. 第4回水質分析担当者会議（中国地建）	23
（第1回技術管理業務連絡会水質部会）	
5. 第2回技術管理業務連絡会水質部会（中部地建）	36

第1回水質分析担当者会議（関東地建）

- 1) 日 時 昭和49年8月6～7日
- 2) 場 所 関東技術事務所（出席人数 約34名）
- 3) 議 題
 1. 分析業務に関する問題点について
 2. 分析の発注体制について
 3. 河川水質試験方法の検討について
 4. 実験室排水処理施設に関する問題

— 会議に配布された資料 —

関東地建	関東技術事務所	水質試験方法のフローチャート
	〃	水質試験室排水処理施設計画（案）
	〃	水質分析結果の検収方法について（案）
	〃	関東地建の水質測定体制等について
	〃	水質分析担当者会議資料
東北地建	東北技術事務所	水質分析担当者会議資料
北陸地建	北陸技術事務所	水質試験項目別フローチャート
中部地建	中部技術事務所	水質分析担当者会議資料
近畿地建	近畿技術事務所	〃
中国地建	中国技術事務所	〃
四国地建	四国技術事務所	水質に関する問題
九州地建	九州技術事務所	水質分析担当者会議資料
研修概要		建設大学校

4) 議事の概要

1. 分析業務に関する問題点について

各地建技術事務所では年々、分析検体数が増えており分析技術者の育成、直営分析機関としての分析体制のあり方が論議された。民間への外注化に対しては計量士法により計量証明事業者とすべきであることも話し合われた。又、分析技術者の育成・研修の面で建大研修の充実が要望された。そのほか次の様な課題が討議された。

- i) 経常時における水質分析項目と検体数の整理
- ii) 地建管内の水質分析業務委託のクロスチェック
- iii) 水質分析方法の調査、検討

iv) 緊急時の水質調査体制の確立

なお、各地建とも委託分の10%程度がクロスチェック用となっているが、部会としてもクロスチェックについて検討することを決めた。

2. 河川水質試験方法の検討について

同一水系で水質分析方法の統一が必要であること、環境基準に定められた指定法への切換えなども含め、各地建が採用している分析方法とそのフローチャートを持ち寄り検討が行われた。分析方法で問題となった項目と問題点は次の通りである。

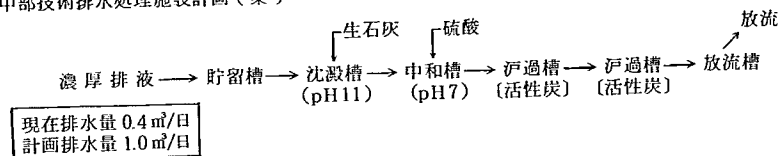
- SS：ろ紙の種類、ろ過法の統一
- 底質のpH：河川砂防技術基準および環境庁の底質調査方法には規定されていない。遠心分離による間隙水、 H_2O 又は KCl 抽出液による測定方法があるが、底質/抽出液量の規定等を定めてほしい。
- フッ素：ランタン・アリザリンコンプレキソン法における水蒸気蒸留の条件（温度、pH等）の明示を。
- COD： $KMnO_4$ の標準時におけるBlankに対し、試験操作中のBlank値は大きい。
 Ag_2SO_4 の役割を調べたところ Ag_2SO_4 自身は $KMnO_4$ と反応しないが、被酸化物と $KMnO_4$ の反応を促進する問題がある。
- TOC：COD値の低い清浄な試料水の場合の分析方法として良いか。
- ガラス器具等の洗浄方法：現状報告
- BOD希釈水の作り方：JISに言われている 0.2 mg/l 以下のBlankを得るための蒸留水の使い方は。
- フェノール類：ECD型GMによる定量下限値はいくらか。
- CN：チオンアン第二水銀法は Cl^- イオン分析法ともなり、 Cl^- のコンタミを除く必要がある。特に、留出液の中和をpHメーターで行なうと内部液の KCl が浸出して好ましくない。近畿技術事務所では、(1+1)酢酸1mlを入れて中和している。

なお、フッ素の測定について次のようなコメントがあった。アセトンを30～40%添加しないと検量線は原点を通らない。アセトンを加えない場合、 $10\sim 50\text{ }\mu\text{g}/50\text{ ml}$ では良い直線が得られるが $0\sim 10\text{ }\mu\text{g}$ では曲線となる。アセトンの添加によりこの曲線部分の巾が狭くなり、感度も上昇する（但し、市販品のアルフッソンを使用した結果による）。

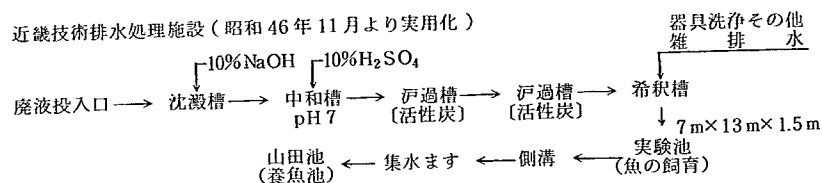
海水を含む試料は蒸留操作において、 Cl^- が過塩素酸と反応し、多量の Cl_2 が留出する。このため、留出液のpHを調整してから発色しないとアルフッソンが異常発色することがある。 Al イオンは微量でも妨害する。

4. 実験室排水処理施設に関する問題

中部技術排水処理施設計画（案）



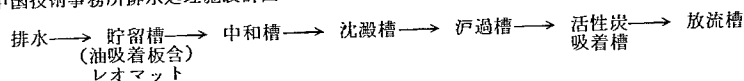
近畿技術排水処理施設（昭和46年11月より実用化）



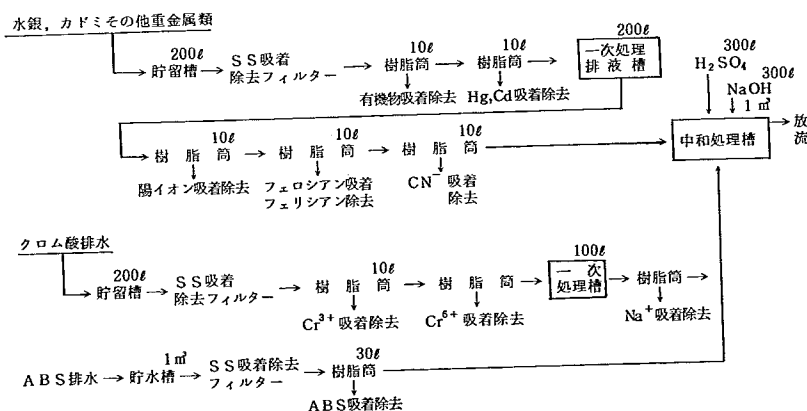
排水は、酸、アルカリ類、重金属類、シアン、フェノール等の毒物関係のものから成っている。

- 有機性溶媒系は別系統で考慮する必要がある。
- 各装置が手動で、管理上不便であり、将来自動化が望まれる。
- 排水基準を定める総理府令（S. 46.6.21付）は守られており、今後も管理の万全を期す。

中国技術事務所排水処理施設計画



関東技術事務所排水処理施設計画（案）



第1回水質分析担当者会議出席者名簿

本省	建設機械課	補佐	鈴木敏夫
	河川計画課	補佐	星畑国松
	"	調二係長	佐藤定平
	"	事務官	浅野満里子
土研	水質研究室	室長	村上健
北海道	土木試験所応用理化学研究室	室長	伊藤洋二
	"	副室長	斉藤巖
東北	青森工事事務所		松田綱策
	技術事務所材料試験課	主任	佐々木誠
北陸	技術事務所材料試験課	主任	荒木真一
	"	技官	田中秀雄
関東	河川部河川管理課	専門官	小林満男
	技術事務所水質試験課	課長	田島正八
	"	水質試験係長	吉田益三
	"	主任	島田幸雄
	"	技官	阿部辰数
	利根川上流工事事務所	"	七五三掛甲子
	利根川下流工事事務所	"	木内明伴
	江戸川工事事務所	水質調査係長	寺崎江二
	京浜工事事務所	水質調査係長	斉藤富郎
中部	河川部河川管理課	統計係長	星合哲
	技術事務所	水質試験係長	高橋仁平
	"	技官	東広
	静岡河川工事事務所調査課	技官	鈴木樹一
	浜松工事事務所調査第一課	"	吉田正美
近畿	技術事務所水質試験課	水質試験係長	柳川富雄
	"	技官	春木二三男
	淀川工事事務所水質試験係	係長	藤田増太郎
中国	技術事務所材料試験課	課長	鎌田馨
四国	技術事務所	監督官	天田高白
	技術事務所材料試験課	主任	馬渕武男
九州	技術事務所材料試験課	技官	大山初章
	"	技官	二瓶秀子
建大	建設部機械科	教官	関友春

第2回水質分析担当者会議（近畿地建）

- 1) 日 時 昭和50年2月25～27日
- 2) 場 所 京都農林年金会館
- 3) 議 題

第1日（2月25日）

1. 開会挨拶 本省 河川計画課 星畑国松課長補佐
近畿地建

2. 全体会議

- | | |
|----------------------|-----|
| (1) 技術事務所の水質分析体制について | 関 東 |
| (2) 水質分析技術研修のあり方について | 建 大 |
| (3) 水質関係作業の安全管理について | 土 研 |
| (4) 採水現場作業の規格化について | 近 畿 |

第2日（2月26日）

3-1 〔水質分析担当者分科会〕

- | | |
|--------------------------|-----|
| (1) 分析試料保存のデータに及ぼす影響 | 四 国 |
| (2) SSの分析方法の統一について | 中 部 |
| (3) BODの希釈水について | 北海道 |
| (4) DOの飽和量に関する検討について | 北海道 |
| (5) COD, N, P分析試験の検討について | 近 畿 |
| (6) CN分析試料の固定運搬保存について | 東 北 |
| (7) 水質自動分析計の検討について | |
| (8) 定量下限と試験結果の記入要領について | |

3-2 〔水質調査担当者分科会〕

- | | |
|-----------------------------|-----|
| (1) 水質分析単価と歩掛りの統一 | 関 東 |
| (2) 河川水質管理暫定要綱（案）について | 関 東 |
| (3) 油の流出事故による河川汚濁対策について | 近 畿 |
| (4) 河川水質自動監視装置設定について発注方法の検討 | |
| (5) 監視装置の保守、点検、外注方法の検討 | |

第3日（2月27日）

4. 近畿地建の概要及び見学概要について 近畿地建
5. 閉 会

— 会議に配布された資料 —

- | | |
|---------------------------------------|--------------|
| 1. 第2回水質分析担当者会議資料 | 本省河川局河川計画課 |
| 2. 水質関係作業安全管理について | 土木研究所水質研究室 |
| 3. 水質試験用試料採水作業，現地測定作業実施要領（案） | 近畿技術事務所水質試験課 |
| 4. 水質試験における試料保存方法が分析データに及ぼす影響調査（中間報告） | 四国技術事務所 |
| 5. SSの分析方法の統一について | 中部技術事務所 |
| 6. 溶存酸素の飽和溶解量に関する実験 | 北海道開発局 土木試験所 |
| 7. COD，リン，窒素試験の検討（精度について） | 近畿技術事務所 |
| 8. 逢瀬川におけるシアニオンの検討について | 東北技術事務所 |
| 9. 水質試験法の調査 | 関東技術事務所 |
| 10. 水質試験室排水処理施設について | 近畿技術事務所 |
| 11. 突発水質事故対策について | 近畿技術事務所 |
| 12. 水質試験項目別消耗品費積算資料 | 四国技術事務所 |
| 13. 水質分析単価表 | 関東技術事務所 |
| 14. “ | 北陸技術事務所 |
| 15. 昭和49年度水質分析単価比較表 | 関東技術事務所 |
| 16. 水質分析積算資料（建設協会委託） | 東北技術事務所 |
| 17. 北上川水系水質分析諸経費調べ | 東北地建 岩手工事々務所 |
| 18. 水質分析費（実績）項目別単価一覧表 | 東北地建 山形工事々務所 |
| 19. 水質管理計画書（案） | 関東地建 京浜工事々務所 |
| 20. 電子計算機による水文観測データ処理システム | 関東地建 |
| 21. 河川水質自動監視装置保守委託予算書（阿武隅川下流，最上川上流） | 東北地建 |
| 22. 常呂川忠志水質自動監視装置積算内訳書等 | 北海道開発局 網走開発局 |
| 23. 河川水質自動監視装置保守点検要領（案） | 中部地建 |
| 24. 河川水質自動監視装置維持点検，歩掛り及び示様書 | 九州地建 |
| 25. 河川水質自動監視装置維持点検，歩掛り及び示様書等 | 中国地建 |
| 26. 酸化池実験の概要 | 近畿地建 |
| 27. 水質分析担当者研修に関する意向調査結果 | 建設大学校 |

4) 議 事 概 要

〔全体会議〕

1. 技術事務所の水質分析体制について 関東技術事務所担当
建設省における水質試験業務の流れは，経常時には本局（計画）→事務所（依頼）→技術事務

所になっている地建と本局（計画）→技術事務所←事務所（依頼）の二通りの方法があり、前者は6地建、後者は2地建が採用している。緊急時の場合にはすべて本局（指示）→事務所（依頼連絡）→技術事務所の流れで統一されているが、2地建のみ事務所（承認）→本局の流れが含まれている。また、水質試験業務内容の実態調査が報告されたが、今後の方向の中で特に共通した点は次の二点であった。

- ① クロスチェック方法を確立し、分析値の信頼性を高める。
- ② 地建の技術センター化への推進

その他、水質試験検体数、組織と人員構成、運営経費、施設と試験機器などの現状と将来構想などが論議された。

2. 水質分析技術研修のあり方について 建設大学校担当

水質分析担当者研修に関する意向調査を行なった結果が報告された。各技術事務所等の現状の違いから、研修に対する要望等にも若干の差はあるが、研修への要望として次の諸点が共通している。

- ① だれでもすべての分析業務ができるように。
- ② 建設省としての水質分析の位置付け、概論を認識させる。
- ③ 汚水処理、水質管理等の専門的な技術が習得できること。

なお、建大ですぐには実現しない問題についても、他省庁主催の研修を利用することが話し合われた。参考にいくつかの研修名を付記する。

研 修 名	主 催 機 関	期 間	
水質汚濁担当者研修	環 境 庁	10 日	水質保全行政
水質保全研修	環 境 庁	16 日	水質分析技術
ラジオアイソトープ	原 研	1 ヶ月	放射線取扱いの知識
公共用水域水質調査研究会			
放射線防護担当者研修	科学技術庁	45 日	放射線防護に関する法規と実習
土壌分析研修	環 境 庁		

3. 水質関係作業の安全管理について 土木研究所水質研究室

分析室で使用されている試薬等の種類は多く、中には強酸化剤、有機溶媒、水銀などの毒性物質もかなり含まれている。こうした環境の中で起きる事故のはほとんどが不注意によるものである。

事故防止には、実験室で働くすべての人が自分の安全と他人の安全とに責任を持つ責任感が大切である。そして、事故防止の因子として、建物と装置の適当な設計、十分な訓練、監視、事故防止に対する教育を重視することが必要である。こうした観点に立って、試薬の分類と取扱い、高圧ガス類の取扱い、実験施設の安全と機能、分析作業等について報告された。

4. 採水現場作業の規格化について 近畿技術事務所水質試験課

水質試験用の試料採水作業と現地測定作業が簡単に誤りなく行なわれるように図、写真等を多く取入れ、一般的作業の実施要領（案）を作成した。

実施要領は本文の指示に従って作業が進められるようにしてあり、「解説」の欄には参考となる事項が述べられている。内容については省略するが、項目については次のようなものとなっている。

1. 採水作業及び現地測定作業について（意義）
2. 準 備
3. 器材の運搬準備、梱包
4. 現地測定（気温、水温、外観、透視度、水位、pH、溶存酸素、電気伝導度）
5. 採 水
6. 試料の現地処理と保存
7. 試料の運搬中の保存

〔水質分析担当者分科会〕

1. 分析試料保存のデータに及ぼす影響 四国技術事務所

試験方法に見合った試料の予備処理、運搬、保存方法が決められなければならないが、これらの条件が守られなかった場合、分析結果にどの程度の影響があるのかを調べるために昭和48年度より3ヶ年計画で実施している。

- 1) 調査地点は吉野川水系今切川、古川観測所であり、調査項目（pH、DO、BOD、COD、SS、 Cl^- 、大腸菌群数）を8時間後、24時間後、48時間後の4回について調査し、検討を加えた。なお、季節的変動を見るために、四季を通じて各シーズン毎に6回実施した。毎項目ごとの結果は次のとおりとなった。

- (1) BOD……ポリビン冷却での保存が変動も少なく、48時間までは保存される。又、フランビンでも冷却すれば、48時間以内なら、変動率10%以内である。

- (2) DO………現場で固定すれば、冷暗所、常温ともに変動率は+3%以内に納まっており、48時間までは十分に保存されている。
現場での固定をしない場合は、変動率は大きく、特に常温では脱酸素の効果が大きい。

- (3) COD……前処理の有無に関わりなく変動は大きい。特に、常温ではBODと同様、試料の変化が大きい。
冷却した場合、前処理しない方が変動率は小さい結果となった。

- (4) SS………前処理、温度等の保存条件に関わりなく、変動率は大きくなった。
分析方法にも若干問題があった（SS量に関係なく、検水量200mlに一定としたこと）。

- (5) pH & Cl^- …冷却より常温の方が安定で、48時間は変動がほとんどない。
- (6) 大腸菌……冷却すると大巾に減少し、常温でも、8時間後で上昇するが、それ以降は大巾に減少する。

以上の結果は用いた河川水（BOD = 3.0 ppm程度）がかなり清澄なものであるため、試料の変質程度が小さく、保存効果を明らかにするためには、もっと汚濁の進んだ試料について行なう必要がある。又、河川水、海水等の違い、汚濁程度の違いによる検討も進めていくことが必要である。

2. SSの分析方法の統一について 中部技術事務所

SSの定義は2mm以下の懸濁物質として上限が規定されているが、下限は明確でなく、また、濾紙と濾台の種類および組合せが任意なため、データの一貫性に欠ける。調査内容の制限はあるが、各地建で使用している濾材を中心に実験を行ない、最適な濾材と濾台の組合せを見いだそうとした。

1) 実験方法について

(1) 濾過器と濾紙の種類

濾過器（5種類）×濾紙（0.45, 0.8, 3 μ の3種類）=15種類の組合せ

(2) 試水の濃度と検水量

	濃度範囲	検水量	備 考
試水(A)	5 ~ 90 mg/l	200 ml	庄内川水系庄内川、瑞浪大橋
試水(B)	100 ~ 500 mg/l	100 ml	庄内川水系庄内川、孕子橋

(3) 測定回数 30回

2) データの処理方法

得られたデータの平均値、メジアン（注：median 中央値のこと）に対する集中度を調べることにより、適当な組合せを見出すもので、次のようなグラフを作成して参考とする。

- ① 度数分布の棒グラフ表示
- ② 累積度数分布を折線グラフ表示（四分偏差とメジアンを求める）
- ③ 平均値と標準偏差を算出する
- ④ チェビシェフの定理より平均値への集中度をグラフ表示
- ⑤ 標準偏差の平均値に対する集中度と四分偏差のメジアンに対する集中度のグラフ表示

3) 調査の結論

- ① ミリポアフィルターホルダー-KG47の場合を除けば、濾紙のみを計量する方法は（濾紙＋濾台）を計量するよりも分散が大きい。
- ② SSの許容分散の決め方が明らかでないので、決められない。
- ③ SS分析方法の統一については、公定法の分析操作内で変動要因となるであろう乾燥温度などをいくつかの水準で調査し、さらにこれらの調査を3つ以上の事務所において同時に行

なってベストの組合せを選定すべきである。

— S S 測定の変動因子 —

- ① 乾燥温度
- ② 吸引力
- ③ 試料の均一性
- ④ 放冷時間
- ⑤ 計量室の条件（温度、湿度）

3. BODの希釈水について 北海道開発局土木試験所

各技術事務所で使用しているBOD希釈水の実態報告が行なわれた。使用している原水は地下水2，上水4，無回答4であった。希釈水BODが0.2 mg/ℓ以下のものだけ，その処理方法を示すと次のようになった。

イオン交換	↑	ガラスビン保存	平均値	測定回数	最大	最小
	硫酸酸性KMnO ₄ 処理					
イオン交換 → ガラス蒸留器 →		蒸留水	0.15	13	0.50	0.03
イオン交換 → ガラス蒸留器 →		蒸留水	0.18	8	0.38	0.08
金属蒸留器 →		“	0.15	20	0.52	0.00

しかし，同様の前処理を行なっても，原水の違い，保存期間の違いなどがあり，同じような結果にならないケースが多かった。そこで土木試験場において，いくつかの処理法，保存容器の違いによるデータの検討を行なった結果，一般分析に使用している水でも，H₂SO₄ + KMnO₄処理とガラス容器保存で，0.2 mg/ℓ以下の希釈水が得られることがわかった。

Result			単位：mg/ℓ	
Method of primary treatment	A - a	G**	G	C***
Vessel*	P	G	P	P
測定の期間	49.4 ～50.1	49.8 ～50.1	49.10 ～50.1	49.1
Method	Winkler - Azide			
測定数	19	14 (13)	12	1
Max.	0.77	1.26 (0.50)	1.24	
Min.	0.24	-0.03	0.00	
Av.	0.41	0.22 (0.15)	0.68	0.65

* ; 保存容器の種類で，Pはポリビン，Gはガラスビン

** ; 一般水3ℓに硫酸(1+1)20mlと5%KMnO₄15mlを加え，初留300～500mlをすて，残量が約500mlになるまで蒸留して得られた水

*** ; 一般水

4. DOの飽和量に関する検討について 北海道開発局土木試験所

河川水中に含まれる汚濁物質、特にパルプ廃液が混入している場合には、DOの滴定方法として簡単に充分信頼できる方法がない。このため、土木試験所ではDOの測定について極めて簡単な妨害物に対する補正法を考案した。

補正法の基本的手順は次のとおりである。

- ① 現場で河川水の酸素飽和水を作成する。…… DO_S

試水 250 ml を 1 ℓ ビンに入れ、60 回振とうさせる。

これをウィンクラアザイド変法でDOを測定する。

- ② 水温と気圧より酸素飽和量を算出する。…… DO_M

実験によれば、ASCE（アメリカ衛生工学研究委員会）の式が最も良く合う。

$$O_2 (mg/l) = 14.652 - 0.41022t + 0.0079910t^2 - 0.000077774t^3$$

但し、 t = 水温(℃)、塩分量は 100 mg/l 以下は無視できるものとしている。

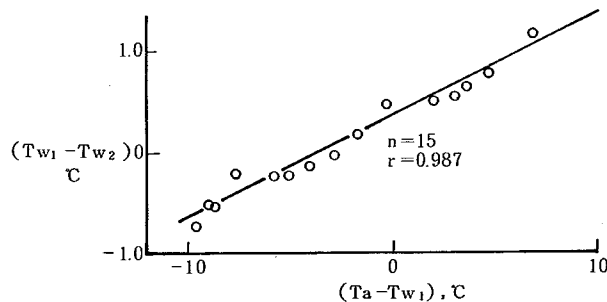
- ③ $DO_S - DO_M$ の差を酸素消費（DO換算）として補正值にする。

- ④ 振とうしない河川水のDOに補正值を加えたものが真のDOである。

しかしながら、酸素消費量の極めて大きなものでは補正值が大きくなりすぎて本法が採用できない。理論的にはDO不足量と滴定補正值の和が、飽和DO値を越えると検出不可能となる。

さらに、振とう飽和量を測定する場合、飽和量に対応する水温は当然振とう後の水温に律則される。加えて、測定時間の短縮と簡略化から、採水時の水温(T_{w1})と気温(T_a)および振とう後の水温(T_{w2})との関係を明らかにして、正確な振とう後の水温を求められるようにした。

$$T_{w2} - T_{w1} = 0.35 + 0.10 (T_a - T_{w1})$$



5. COD, N, P分析試験の検討について 近畿技術事務所水質試験課

1) CODの検討

- ① JIS K 0102, 13 100℃における $KMnO_4$ による酸素消費量(COD)と上水試験法

18.1 $KMnO_4$ による酸素要求量(COD)のCOD試験におけるくりかえし測定を行なって

試料の濃度と分析精度との関係を明らかにした。又、JISと上水試の方法による測定値の関係、河川水CODと湖沼水CODの関係なども明らかにした。

② 調査方法

分析試料は河川水（淀川）1種類、湖沼水（琵琶湖）2種類、人工下水（BODで 1.26×10^4 mg/l相当）を1/100～1/10,000の5段階に希釈したものなどをそれぞれ10回くりかえし測定した。

③ 調査結果

- JIS解説書によれば、CODが10 ppm以下の検水についてJISのCOD試験を行なうのは、高いCOD値を与えてしまうので本質的に誤りであるとしている。しかしながら、河川水の10 ppm以下の検水測定でも相対的比較は可能で十分に使用できる。COD 2 ppm付近で $\sigma = 0.2$ ppm, $CV = 10\%$, COD 10 ppm付近で CV は約3%であった。
- 人工下水の低濃度（JIS-COD, 0.15 ppm）では $CV = 73\%$ と精度は悪い。
- 上水試験法の結果から、上水COD 1 ppmで $\sigma = 0.08$ ppm, $CV = 10\%$, COD 5 ppmで $CV = 5\%$ であった。
- JIS COD/上水CODの比はすべての試料とも2以上であった。
- 昭和49年9月の琵琶湖水測定で、全地点平均の結果をみると、JIS-CODの CV は14.8%, 上水-CODは $CV = 6.0\%$ であった。

④ 今後の課題

COD Testの結果は予想以上に変動が少ない測定値の得られることがわかった。今後、真値に近い値を与えてくれる分析法の検討を行なううえで蒸留水の低濃度COD値への影響を調べていく。

Table - 3 Ratio of JIS-COD to JOUSUI-COD

Sampling Point	Biwa Lake (north)	Biwa Lake (south)	Yodo River (miyamaebasi)
JIS - COD Av. mg/l (1)	2.23	2.49	4.92
JOUSUI-COD Av. mg/l (2)	0.93	1.10	2.28
Ratio (1)/(2)	2.39	2.26	2.15

2) N, Pの検討

- ① PO_4^{3-} , T-P, $NO_2 - N$, $NO_3 - N$, $NH_4 - N$ の水質測定における定量下限以下、定量範囲内の分析精度を明らかにする。この目的のため各種濃度の試料を作り、10回のくりかえし試験を行なった。
- ② 分析結果では、公定法による分析精度は、定量範囲内であれば CV は10～3%である。また分析者（A, B）により分析精度に差が表われ、習熟度などが影響するものと思われる。

結果を要約すると次のようになった。

PO_4^{3-}	6 ~ 3 %	(20 ~ 100 ppb)	……分析者 A
	10 ~ 4 %	(100 ~ 500 ppb)	……分析者 B
T - P	14 ~ 5 %	(14 ~ 71 ppb)	
$\text{NO}_2 - \text{N}$	40 ~ 6 %	(2 ~ 20 ppb)	
$\text{NO}_3 - \text{N}$	36 ~ 7 %	(0.05 ~ 80 ppm)	
$\text{NH}_4 - \text{N}$	72 ~ 6 %	(20 ~ 2000 ppb)	

6. CN分析試料の固定運搬保存について 東北技術事務所材料試験課

シアンイオンの定量分析における採水時の前処理、運搬方法、妨害物質などの影響を調べるため、阿武隈川阿久津（環境基準地点）、逢瀬川（一般地点）の二ヶ所で調査を行なった。調査結果より次のことが明らかとなった。

- ① pH調整の有無について、pHを12にしたものとししないものとの差はほとんどなく、2日以内であればシアン分析値に差は生じない。
- ② 運搬時の冷却の有無について
低濃度でははっきりしないが、0.01 ppm 程度での試料についてみると、冷却しない場合の検出値は冷却した場合の検出値の60～80％程度に低下する。
- ③ 妨害物質の検討は充分でなかった。アミン類などが影響することもわかっているので、これらについて今後検討していく予定である。

採水地点	前処理条件		運搬条件		検出値 (ppm)
	pH = 12	pH調整なし	冷 暗	暗	
阿 久 津	○		○		0.0001
"	○			○	0.0001
"		○	○		—
"		○		○	0.0005
逢 瀬 川	○		○		0.0098
"	○			○	0.0077
"		○	○		0.0098
"		○		○	0.0060

7. 水質自動分析計の検討について 関東技術事務所水質試験課

自動分析装置による定量下限値、再現性、信頼限界等を調べ、手分析による測定値との相関、分析処理力等を比較検討して、分析業務の省力化を検討したものである。分析項目はシアンである。

① 処理能力

手 分 析：約 12 ～ 15 検体/日……主に蒸留操作が時間，労力を費やす。

自動分析：約 95 検体/日（検量線用 5 検体を含む）

② 自動分析装置の性能

検出下限界値は 0.002 mg/l である。

分析値は日変動より時間変動の方が小さく，検量線は毎日作成すれば十分な成果が得られる。

0.002 mg/l でも CV は約 10 % 程度である。

現在セル巾を 30 mm として使用しているが，50 mm 巾のセルも使用できるので，さらに精度の向上がはかれるものと考えられる。

〔測定例〕

	手 分 析 値	テクニコン値〔unit：mg/l〕
Ara-river (A)	0.275	0.330 0.300 Av. = 0.315 0.315
(B)	17.875	18.0 19.0 Av. = 18.3 18.0
C	0.075	0.15 0.175 Av. = 0.165 0.165
D	0.071	0.075 Av. = 0.075 0.075
	0.07	0.1 0.1
	0.5	0.585 0.590
	0.545	0.460 0.500
	0.039	0.04 0.55
	0.014	0.015 0.015

- ③ 調査試験の結果，自動分析装置の導入によりかなりの省力化を期待することができる。しながら，濁水によるサンプラー吸入管等の目づまり，妨害物質対策など今後検討していく必要がある。なお，自動分析装置の利用としてフェノール類，全窒素などの項目についても広げていくよう考えている。

5) 水質分析共同試験についての提案 中国地方建設局

中国技術事務所から、水質分析技術の向上と相互啓発および的確な水質分析方法の確立を目的とした表記の提案が行なわれた。提案内容は次のとおりである。

水質分析共同試験について（提案）

1. 目 的（略）
2. 共同試験実施にあたっての問題点
 - 1) 水質分析委員会の設置、構成
 - 2) 共同試験参加分析所の範囲
 - 3) 共同試験の実施頻度
 - 4) 分析項目
 - 5) 実施の方法
 - (1) 分析試料の種類、個数
 - (2) 分析方法を指定するかどうか
 - (3) 分析に使用する薬品等を指定するかどうか
 - (4) 同一試料の繰返し分析回数（繰返し標準偏差）
 - (5) 共同試験開始期日を一定にするかどうか
 - (6) 生データはどの程度提出を求めるか
 - 6) 分析試料の作成および分析データの取りまとめ機関
 - 7) 共同試験結果の発表と検討
 - 8) 水質分析方法にかんする委員会報告書の発行

参加者が討議を経て、水質共同分析を実施することとし、50年度としては、時期の関係で予算は計上できないが、重金属（カドミウムと総水銀）の一部について予備調査を行なうことが決まった。又、実施要領の作成は中国地建の提案を基に土研で作成することになった。

第2回水質分析担当者会議出席者名簿

本	省	河川計画課	課長補佐	星畑国松
	"	"	調査第二係長	佐藤定平
	"	建設機械課	課長補佐	鈴木敏夫
	"	"	技官	山名至孝
土木研究所	水質研究室	室長	村上健	
	"	研究員	大島吉雄	
	"	技官	長谷川清	
	化学研究室	"	村山進	
建設大学校	機械課	教官	関友春	

北海道開発局	河川管理課	洪水予報係長	横山弘
"	土木試験所	応用理化学研究室室長	伊藤洋二
"	"	技 官	玉川尊
東北地建	河川管理課	統計係長	名久井賢二
"	山形工事事務所	洪水予報係長	鎌田俊治
"	東北技術事務所	材料試験課第二係主任	佐々木誠
北陸地建	北陸技術事務所	材料試験課長	伊藤彰
"	"	材料試験課第二係長	柴田定信
"	河川管理課	河川管理係長	土田和男
関東地建	河川管理課	専門 官	小林満男
"	"	統計係主任	儘田専次
"	関東技術事務所	水質試験課長	田島正八
"	"	水質試験係長	吉田益三
"	"	水質試験主任	島田幸男
"	"	技 官	阿部辰数
"	京浜工事事務所	水質調査係長	斉藤富郎
中部地建	河川管理課	統計係長	星合哲
"	中部技術事務所	水質係長	高橋仁平
"	"	技 官	東 広
"	"	"	鈴木光彦
"	"	"	平井文章
"	静岡河川工事	技 官	吉沢則
"	木曾川下流工事	技 官	吉川英満
中国地建	河川管理課	統計係長	本 哲徳
"	中国技術事務所	材料試験課長	鎌田馨
"	"	材料試験係長	兼好孝
"	"	技 官	中尾豊
"	岡山河川	技 官	太田孝志
"	"	"	大橋寿夫
"	出 雲	"	楨野吉夫
九州地建	河川管理課	課長補佐	植木基介
"	"	統計係長	佐藤嘉明
"	"	技 官	橋本安正
"	九州技術事務所	"	木崎広幸
"	"	"	森永万里子

近畿地建	河川管理課	課	長	井上喬之
"	"	専門官	官	藤原秀雄
"	"	統計係	長	井上茂樹
"	"	技	官	谷口享
"	"	"	"	松井律夫
"	近畿技術事務所	所	長	山本忠一
"	"	水質試験課	長	竹本佳浩
"	"	水質試験係	長	柳川富雄
"	"	材料試験係	長	長谷川敏朗
"	"	技	官	春木二三男
"	"	"	"	谷口芳樹
"	"	"	"	布照明
"	姫路工事事務所	水質係	主任	大内岩太郎
"	淀川工事事務所	調査第二課	長	大町利勝
"	"	水質係	長	藤田増太郎

第3回水質分析担当者会議（東北地建）

1) 日 時 昭和51年2月18日～20日

2) 場 所 仙台市：仙台共済会館

3) 議 題

第1日（2月18日）

1. 挨拶 本省河川計画課 星畑補佐
東北地建 斉藤河川部長
2. 水質共同分析の結果について （土 研）
3. 水質分析上の問題点について （各地建）
4. 水質分析歩掛り検討結果について （東西各ブロック）
 - 1) 材料費について
 - 2) 薬品費について
 - 3) 人件費について

第2日（2月19日）

5. 機械損料，技術管理費，諸経費について
6. 水質採水歩掛りにについて
7. 建設大学校の研修計画について

第3日（2月20日）

8. 東北技術事務所見学

— 会議に配布された資料 —

- | | |
|------------------------|---------|
| 1. 50年度水質共同分析実施要領（案） | 土木研究所 |
| 2. 水質分析の問題点について | 各 地 建 |
| 3. 水質分析歩掛り調査検討経過 | 関 東 地 建 |
| 4. 水質分析歩掛り資料（職種・労力） | 東ブロック |
| 5. 水質分析歩掛り検討会機械損料関係資料 | 西ブロック |
| 6. 水質試験の歩掛り調査（CODについて） | 東北技術事務所 |
| 7. 水質試験歩掛調査 | 北 陸 地 建 |
| 8. ” | 中 部 地 建 |
| 9. ” | 四 国 地 建 |
| 10. ” | 九 州 地 建 |
| 11. 水質分析歩掛り及び水質分析上の問題点 | 中 部 地 建 |
| 12. 水質分析単価一覧表 | 近 畿 地 建 |

- | | |
|------------------------------------|----------------------------------|
| 13. 水質、底質分析単価表 | 近 畿 地 建 |
| 14. 昭和51年度河川部門水質調査歩掛り改定案 | 北海道開発局河川管理課 |
| 15. 環境影響評価制度のあり方について
(検討結果のまとめ) | 中央公害対策審議会防止計画部会
環境影響評価制度専門委員会 |

4) 議 事 概 要

1. 水質共同分析の結果について 土木研究所

51年からの水質共同分析実施のために、予備調査として50年度に重金属類のカドミウムと水銀の分析精度を調査した。この結果、分析精度の検討を行なうために必要な実施要領の内容が論議された。特に、試料の取扱い、測定の際の繰り返し回数、分析の統一化、および分析結果の表示方法などの共通ルールを確立することが強調された。以下共同分析結果についての要旨を報告する。

1) 合成試料による予備調査は昭和50年7月20日から22日にかけて、土木研究所でアンプルの作成を行い、各分析所に発送した。実験開始は9月16日とし、できるだけ短期間に終了させることとした。この時の検量線作成には市販されている標準液(1,000 ppm)を使用することとし、入手が困難な場合には JIS K 0102, 40.1(I), (J)に従って作成することにした。

解析の結果、若干の異常値が見出されたが、これらの値を含めた分析精度は表-1のようになった。CdとT-Hgの精度と測定濃度との関係を見ると図-1のようになる。Cdの場合、0.04 ppm (40 µg/l) 以上の場合にはCVが10%以下となるが、T-Hgでは6.25 ppb (6.25 µg/l) でもCVが10%以下にはならなかった。水銀の検出限界といわれている0.5 ppb ではCVが40%以上にもなると考えられ、水銀の室間許容差は求めることができないが、カドミウムの場合には18.8~23.4%という結果となった。

表-1 CdとT-Hgの分析精度(50年度実施)

		$\bar{x}$	$\bar{R}$	σ_w (CV_w)	σ_b (CV_b)	P. E. %	室内許容差 ($D_2(0.95) \cdot CV_w$)	室間許容差 ($D_2(0.95) \cdot CV_b$)
Cd	C-a $\mu=6.25$	6.32	1.056	0.4902 (7.76)	1.3718 (21.7)	1.1	2.044 (32.3)	3.834 (60.7)
	C-b $\mu=62.5$	61.3	3.60	1.7928 (2.92)	4.1044 (6.70)	-1.9	7.476 (12.2)	11.52 (18.8)
	C-c $\mu=125$	122.3	8.80	4.6884 (3.83)	10.1321 (8.28)	-2.4	19.55 (16.0)	28.49 (23.4)
T-Hg	M-a $\mu=0.94$	0.850	0.303	0.2059 (24.2)	0.3076 (36.2)	-9.6	0.8586 (101)	0.8789 (103)
	M-b $\mu=3.12$	2.80	0.803	0.5826 (20.8)	0.4964 (17.7)	-10.3	2.429 (86.8)	1.504 (53.7)
	M-c $\mu=6.25$	6.13	0.523	0.2900 (4.73)	0.9725 (15.9)	-1.9	1.209 (19.7)	2.711 (44.2)

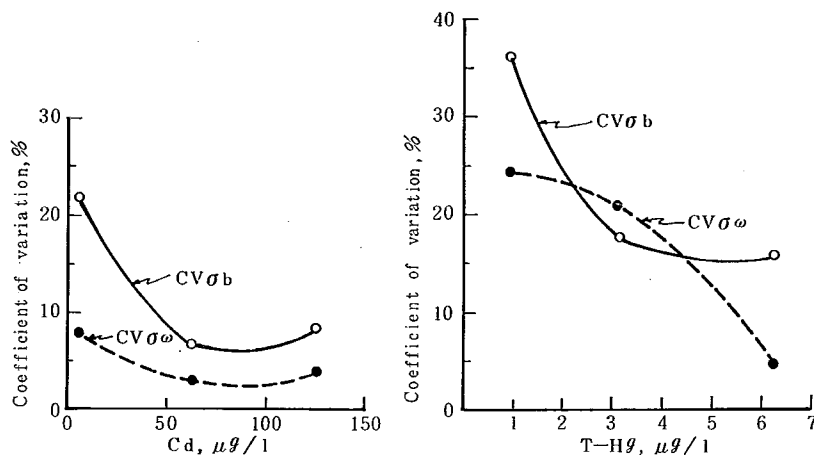


図-1. カドミウムおよび総水銀の分析精度

2) 総水銀の測定精度が悪くなった原因として、次の諸点が考えられる。

- ① 水銀蒸気を追い出す時のバブリング流量が少ない。
 - ② 分析時間が長くなりすぎ、特に、酸化処理から測定までの時間が長いところは検出値が小さい。
 - ③ ルーチン法とかならずしも一致しないことによる不なれ。
 - ④ 検量線を一本しか作成しなかったため、各試料が最適濃度範囲に入らなかったため。
- これらの結果と論議を通じて、51年度の本調査では次の諸点を改善して実施することとした。

〔水銀の場合〕

- ① 測定機器に適した空気流量とする。
- ② 試料を酸化処理したら、測定操作までその日のうちに終了させる。

〔カドミウムの場合〕

- ① 有機溶媒抽出を行なう場合は、直接噴霧で測定する。
- ② 試料濃度に合った検量線を作成する。

2. 水質分析上の問題点について 各地方建設局

北海道 ① モニターと手分析の相関および、モニターと手分析の測定値に差がある問題について

- ② 汚濁物質に対する体制（主としてBOD）……結果が出るまで1週間位時間がかかる問題に対し、今後の検討が必要である。

東北 組織の体制の確立と分析人員の補充について

- 関 東 組織の体制の確立と分析人員の補充について
- 北 陸 ”
- 中 部 水質分析に関する参考資料が少ない問題について
- 近 畿 ① 外注に対するクロスチェックの必要性について
② 地下水調査における採水について
③ 鉱床利用した工事箇所からの毒水対策について
- 中 国 ① 分析者の今後の処遇について
② 目的別分析調査に対する協会の利用の必要性について
- 四 国 ① 水質分析に関する参考資料が少ない問題について
(例：ダム富栄養化の問題、地下水調査等)
② 分析者等の研修に対して標準分析テキスト(全国统一)の必要がある。
- 九 州 水質分析に関する参考資料が少ない。

3. 建設大学校の研修計画について

建大より昭和51年度は19日間、水質分析専門課程を設置する。カリキュラムを決めるので、取り入れる項目について検討してもらいたい。(システム、概論、アセスメントetc.)

第3回水質分析担当学会議出席者名簿

本 省	河 川 計 画 課	課 長 補 作	星 畑 国 松
”	”	水 資 源 水 質 係 長	佐 藤 定 平
土 木 研 究 所	水 質 研 究 室	室 長	村 上 健
”	”	研 究 員	大 島 吉 雄
”	”	技 官	長 谷 川 清
北 海 道 開 発 局	河 川 管 理 課	洪 水 予 報 係 長	横 山 弘
”	土 木 試 験 所	応 用 理 化 学 研 究 室 長	伊 藤 洋 二
”	”	技 官	玉 川 尊
北 陸 地 建	河 川 管 理 課	技 官	小 沢 清 春
”	北 陸 技 術 事 務 所	材 料 試 験 課 第 二 係 長	柴 田 定 信
”	”	材 料 試 験 課 主 任	内 藤 勝 男
”	”	技 官	田 中 秀 雄
”	富 山 工 事 事 務 所	水 質 調 査 係 長	荒 木 真 一
関 東 地 建	河 川 管 理 課	統 計 係 長	窪 田 俊 昭
”	”	技 官	斉 藤 欽 二
”	関 東 技 術 事 務 所	水 質 試 験 課 長	田 島 正 八
”	”	水 質 試 験 係 長	吉 田 益 三

中部地建	河川管理課	統計係主任	中根保
"	中部技術事務所	材料試験課長	星合哲
"	"	水質試験係長	高橋仁平
"	"	技官	鈴木光彦
近畿地建	河川管理課	統計係長	竹内利男
"	近畿技術事務所	水質試験課長	北村達男
"	"	水質試験係長	長谷川敏郎
中国地建	中国技術事務所	水質試験課長	鎌田馨
"	"	水質試験係長	兼好孝
四国地建	河川管理課	洪水予報係長	中川政三
"	四国技術事務所	材料試験第二係長	川田通
"	"	材料試験主任	馬淵武男
"	"	材料試験技官	田中金春
九州地建	河川管理課	技官	橋本安正
"	九州技術事務所	水質試験係長	大山利章
東北地建	河川管理課	河川管理課長	斉藤賢一
"	"	河川管理補佐	青沼英男
"	"	統計係長	網田正芳
"	"	技官	山内芳朗
"	"	"	渋谷京子
"	技術管理課	基準係長	南誠一
"	東北技術事務所	副所長	大沼清寿
"	"	材料試験課長	鎌田秋雄
"	"	材料試験係長	加藤靖雄
"	"	材料試験主任	佐々木誠
"	"	技官	三浦貞助
"	山形工事事務所	技官	加藤普久雄
"	青森工事事務所	技官	松田公策
"	岩手工事事務所	技官	井上博泰

第4回水質分析担当者会議（中国地建）

（第一回技術管理業務連絡会 水質部会）

- 1) 日 時 昭和52年2月22日～24日
- 2) 場 所 広島市：建設共済 安芸の寮
- 3) 議 題

第1日（2月22日）

1. 挨拶 本省河川計画課 課長補佐 稲 葉 誠 一
中国地建 河川部 河川部長 小 山 要之介
2. 水質行政の最近の動向について （本省）
3. 昭和51年度水質共同分析の結果について
(1) BOD、CODの標準試料、実試料及び重金属の標準試料について （土 研）
(2) 重金属の実試料について （中国）
(3) BOD、COD分析結果の討論
(4) 重金属分析結果の討論
4. 昭和52年度水質共同分析実施計画について

第2日（2月23日）

5. 水質分析関係地建研究報告
(1) 自然汚濁に関する調査研究（中間報告） （北海道）
(2) SSと透視度の相関について （東北）
(3) 簡易水質測定体制の紹介 （関東）
(4) 水質簡易分析計について （近畿）
(5) 簡易水質測定について （中国）
(6) 河川自浄作用調査の中間報告 （中国）
6. 水質分析上の問題点について

7. 中国地方建設局の概要

第3日（2月24日）

8. 見 学

— 会議に配布された資料 —

1. 水質行政の最近の動向について 建設省河川計画課
- 1) 昭和51年度組織図
- 2) 流域別下水道整備総合計画策定状況
- 3) 公害防止計画策定状況一覧

4) 環境アセスメント

5) 建設省

6) 環境庁

7) 特定松くい虫防除特別措置法(案)参考資料(林野庁)

2. 昭和51年度水質共同分析の結果について 土木研究所
3. 水質汚濁研究発表会“河川水質分析精度について” 土木研究所
4. 昭和51年度水質共同分析(実試料-重金属)実施要領と分析データの解析結果
中国地方建設局
(別添)島根県におけるヒ素汚染地域の環境調査および生態中の含有量について
5. 昭和51年分析データの解析 中国地方建設局
6. 自然汚濁に関する調査研究(中間報告) 北海道開発局土木試験所応用理化学研究室
7. SSと透視度との相関について 東北地方建設局東北技術事務所
8. 関東地方建設局管内河川等の緊急時の現地水質試験方法(案) 関東技術事務所
9. 水質簡易分析計について 近畿技術事務所
10. 簡易水質測定について 中国技術事務所
11. 河川自浄作用調査の中間報告 中国技術事務所
12. 河川水中の有機物質について 近畿技術事務所
13. 水質分析項目別使用機器の実態調査について 関東地方建設局
14. 水質分析上の問題点について 東北、北陸、中部の各技術事務所
15. 富栄養化調査関係資料 — リンの試験方法 — 近畿技術事務所
16. 文献“昭和50年度に実施した環境測定分析統一精度管理調査結果のあらまし
(環境庁企画調整局研究調整課)
17. 文献“Sample Preservation”
18. 資料“建設省土木研究所放射線障害予防規定” 土木研究所
19. 人事院規則10-4(職員の保健及び安全保持)

5) 水質分析関係地建研究報告(概要)

1. 自然汚濁に関する調査研究(中間報告) 北海道開発局土木試験所

河川の汚濁解析において発生汚濁負荷量から流出河川のBOD濃度を推定する場合、バックグラウンドと言われる自然汚濁濃度の取り方で結果が大きく影響される。このため、汚濁の比較的小さい地域につき、土地の利用形態、植生の違い等によりその汚濁負荷量を検討した。

① 調査内容

調査は、工場排水、都市排水等を含まないか、無視できるような小流域を対象とし、流域内の土地利用形態から推定される汚濁負荷量と、その流域末端における水質調査の結果から汚濁物の流出量、流量等との関係を明らかにする。その為④流域の地理的条件と発生汚濁量の調査、

㊤水質調査、㊦流量調査、等について行なった。

② 調査結果

発生汚濁量の推定	参考値	発生BOD推定値 ton/ha/日
○森林地帯……………	6 ton/ha	0.137
○自然草地……………	12 ton/ha	0.273
○採草地……………生産量 (30 ton/ha) × 0.1 = 3 ton/ha	収獲損失率	0.093
○放牧地……………生産量 (30 ton/ha) × 0.2 = 6 ton/ha		0.186
○流域内の人口、家畜		水田 0.254 畑地 0.064 ~ 0.482

ロ. 水質調査結果

各成分の平均値で各地点の特徴をみると、

pH : ほとんどpH 7を中心に分布するが、留萌川が7.4 ~ 7.7と高い。

BOB : 0.5 ~ 2.2まで分布しているが、1.9 (上常呂) および > 2 (篠津下流、牛朱列川
桜岡) を示した3地点はいずれも水田地帯を含む流域であった。

DO% : BODの高い方が高いDO%を示した。これは、適当なBOD負荷が水域内の生物活性を刺激し、光合成活動を高めることを示す (篠津を除くすべて) のものと考えられる。

紫外吸光度 : 清浄水でも195 ~ 190 nm 間に鋭いピークを現わすが、汚濁水ではこのピークが長波長側にずれ、ピーク形状の変化と巾の広がるのが認められる。又、220 nmの吸光度とBOD値とは相関が認められた。

溶解性鉄 : 溶解性鉄とBOD濃度との間に相関が見られる。これは鉄が有機物と結合し易く、有機物の溶出に伴って流出すると考えられる。

ハ. 流量と汚濁負荷量の関係

負荷量の推定値Lと、Q (流量) との関係が $L = a_0 + a_1 Q$ という回帰式で表わされると仮定して計算した結果、(BOD)

$a_0 < 0$ のところは、小流量の時、濃度が小さく、河道に堆積の傾向がみられると考えられる → 北幌加、新清橋、日の出橋

($a_0 > 0$: 流量の小さいところで高濃度を示し、流量に関係ない汚濁負荷があると考えられる → 篠津運河、常呂川下流)

a_1 は流量に伴って流出する汚濁量を示すと考えられ、篠津運河、新清橋、常呂川などで大きな値が得られる。

また、CODの負荷量については、BODよりも高い相関を持っていると考えられる結果となった。

ニ. BOD負荷量の実測流出量と推定発生負荷量の比較

各流域における流出率 (実測BOB負荷量 / 発生負荷量) を計算する時、比流量が年平均

の比流量と比較して非常に差がある場合もあったので、比流量／年平均の比流量で補正した。
これを補正流出率とした（年平均の流出率とも言える）場合の結果は次のとおり。

徳 富 川	1.3 ～ 1.5 %
小 樽 内 川	1.5 %
サ ン ル 川	1.6 ～ 2.0 %
常 呂 川	2.0 ～ 2.5 %
留 萌 川	3.4 ～ 4.2 %
牛 朱 別 川	3.6 ～ 4.8 %
篠 津 運 河	3.7 %
音 更 川	3.4 ～ 5.6 %
十 勝 川	4.4 ～ 8.0 %

すなわち、河川毎に上流と下流との差がないような似た流出率を示すということは、土地利用状況の似た流域相互、すなわち、汚濁の流出率が土地の利用形態からくる汚濁成分の内容よりも、むしろ、表層地質あるいは、土壌構成といった流出過程を支配する要因に左右されているかもしれない。

2. SSと透視度の相関について 東北技術事務所

河川水質監視計画により現地巡視員がpH、DO等の測定を行なっている。砂利採取の排水についてはSSとして規制されているが、設備器具等の整備が大変なので、SSと透視度の関係を利用した簡易法について検討した。

1) 調査地点

山形県最上川中流部（寒河江市と西村山郡河北町）

2) 調査方法

砂利採取現場で採水した試水（砂分は除く）を蒸留水で希釈し、透視度（JIS K 0102, 6）、SS（JIS K 0102, 10.2）、土の粒度（JIS A 1204）の項目を測定した。

3) 結果とまとめ

- イ. SS－透視度の相関性は認められるが、現場ごとにその傾向は異なる。
- ロ. 調査地点では砂質系とローム系であったが、ローム系の方がバラツキの大きい傾向であった。
- ハ. 沈澱出口の水質に注目した場合、SSの濃度が100 ppm 以下であれば、透視度による測定は精度が良く、±5 mmの誤差でもSSで±8 ppm 程度におさまる。しかし、最大排出基準値が300 ppm であるとした場合、透視度の誤差±5 mmでも±50 ppm のSSに相当し、SSの高濃度程その影響は大きい。
- ニ. 着色性のSS成分、粒径効果などの問題、サンプリングの均一性保持の問題など、簡易的測定管理法における検討をさらに進める必要がある。

3. 簡易水質測定体制の紹介 関東技術事務所

河川等の異常水質に対処するには、緊急時の迅速な水質判断資料が必要である。このため、JIS等の公定法では時間的にも不適であり、簡易水質試験方法の確立が急務とされる現状である。

① 水質試験の実施方法

異常水質対策のための水質試験として簡易水質試験方法を採用し、定性的に把握する（同時に異常水質の発見時から正常水質に復帰するまで、試水を採取し、精密分析を行ない記録する）。

② 分析項目

分析項目は過去における水質事故の事例流域に存在する有害物質の取扱い産業、漏水時における水質汚濁などを考慮して次の項目を異常水質の必須分析項目とする。

分析項目	理 由
シ ア ン	急性毒性物質、流域の背景、事故が多い
六 価 ク ロ ム	” ”
pH	全般的な水質の判断資料
D O	水生生物への影響大、事故が多い。
C O D	有機性汚濁の指標
フェノール類	上水道等利水に影響大

③ 測定方法

簡易測定器具等を用いて測定し、水質の定性的判断資料とする。

なお、簡易測定器具の精度、測定時間、器具の扱い易さ等を考慮して製品を決定した。また、常時測定できる体制を保つ上で、試薬類は少なくとも年2回の割で交換することと、納入がスムーズに行なわれるルールを確立しておくことも必要である。

4. 水質簡易分析計について 近畿技術事務所

近畿技術事務所から簡易分析計とその利用範囲などが説明され、簡易化の基本として次のような条件が満たされる必要があると報告された。

- ① 薬品類の秤量、調合は使用者が行なわなくても良い。（前もって出来ていること）
- ② 素人でも取扱えるよう、むずかしい操作がなく、危険性もないこと。
- ③ 持ち運びが簡易で場所を選ばず、どこでも使用可能。
- ④ 公定法による結果と相関々係のあるデータが得られること。
- ⑤ 再現性が良い。
- ⑥ 規制値前後の判定が容易に行なえること。
- ⑦ コストが安いこと。

又、簡易分析法の使用に当たっての注意点としては次の点があげられる。

- ① 公定法との関連性を理解しておく。
- ② 個人差による測定への影響もあり、使用者のチェックもしておく。

- ③ 光源のちがいによる色調変化など、測定環境の差異
- ④ 希望する測定限度に対応しているか（目的にかなった感度）
- ⑤ 測定値は絶対的なものでないので、ゆとりのある判断を。
- ⑥ 工程や検体の性質を理解すれば、効果的な活用ができる。
- ⑦ 定められた操作法は良く守る。

本課題の今後の検討としては、ハック以外の光電光度計方式のものを除外した比較の簡単なキット類については、出来る限りそのすべてについての実用性の検討を行ないたい。

ただ、機種、銘柄による特色もいろいろあるので、我々の目的にむくものを見きわめることが大事であると考えられる。

5. 簡易水質測定について 中国技術事務所

いくつかの簡易測定器を用い、繰り返し精度、個人誤差、公定法との比較、試水の種類による違いなどを調査し、現地での適応性について調べた。

① 調査方法

センサー式簡易測定器（電導度、水温、pH、濁度、DO）

比色計式 " （銅、カドミウム、鉛、六価クロム、シアン）

検知管式 " （銅、カドミウム、鉛、六価クロム、シアン、水銀）

の3つの測定方式のものをを選び、次の様な試料の測定を実施する。

i) 5段階の濃度レベルの標準溶液を試水とする。（センサー式を除く）

ii) 上記の測定結果で精度と感度の良好な1濃度を選び、原水（河川水、下水処理水、海水）に標準物質を添加して作成した試料。

iii) センサー式については、原水をそのまま試料とする。

② 使用した原水の水質は次のとおりである。なお、測定回数は5回、測定者は2者による。

表-1 試料原水の水質分析結果

項 目	原 水			備 考
	河川水	下水	海水	
水素イオン濃度指数 pH	6.8	7.1	7.6	HM-30B（デジタル）、東亜電波
電導度 Cond 又 λ m Ω /cm	0.06	3.69	25.4	CM-15A（デジタル）、"
溶存酸素 DO ppm	8.0	4.1	5.9	JIS法、ウィンクラーアジ化ナトリウム変法
濁 度 Turb ppm	13.3	4.5	14.4	JIS法、SEP-PT-501、日本精密工学
COD ppm	2.5	13.0	3.5	JIS法、100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量

原 水		河川水	下水	海水	備 考
項 目					
塩素イオン	Cl^- ppm	3.9	470	10,000	硝酸第二水銀法, モール法
硫酸イオン	SO_4^{2-} ppm	5.1	170	640	JIS法, クロム酸バリウム懸濁法
ナトリウムイオン	Na^+ ppm	4.9	488	6,500	蛍光分析, ジャーレルアッシュ, AA 8510
カリウムイオン	K^+ ppm	0.1	2.8	20	"
総 硬 度	($CaCO_3$ ppm)	16.8	364	4,500	JIS法, EDTA法
カルシウム	(")	12.2	123	254	"
マグネシウム	(")	4.6	241	4,298	"
アンモニア性窒素	NH_4-N ppm	0.07	4.8	0.09	ネスラー法
亜硝酸性窒素	NO_2-N ppm	0.01	0.5	0.00	"
硝酸性窒素	NO_3-N ppm	0.33	0.55	0.03	"
カドミウム	Cd ppm	0.000	0.007	0.000	原子吸光法, ジャーレルアッシュ AA 8500
鉛	Pb ppm	0.00	0.00	0.00	"
銅	Cu ppm	0.00	0.10	0.01	"
クロム (6 価)	Cr(6) ppm	0.00	0.00	0.00	JIS法, ジフェニルカルバジド法
総 水 銀	T-Hg ppm	0.0000	0.0000	0.0000	原子吸光法, ジャーレルアッシュ AA 8500
シ ア ン	CN ppm	0.00	000	0.00	JIS法, ピリジン・ピラゾロン法

③ 調査結果

イ. センサー式簡易測定器について

公定法による測定値と比較した場合, pHとDOは良い相関が得られ個人差も小さい。電導度と濁度についてはかなりの相対誤差があった。

ロ. 比色計式簡易測定器について

標準溶液の測定で直線性が得られるのは範囲はおおよそ $Cd < 1.0$ ppm, $CN < 1.0$ ppm, $Pb < 2.0$ ppm, $Cu < 3.0$ ppm, $CN < 2.0$ ppm である。しかしCNについては濃度の約半分しか回収されない結果となった。原水に標準物質を添加した場合, 河川水ではCu, Cd, Cr^{6+} , Pbの測定はほとんど問題なく, 海水では, Cdの回収率が56%と低いことと, Pbが試薬添加の際の沈殿で測定不可能であった。CNについては前記同様, 添加濃度の約半分しか回収されなかった。

ハ、検知管式簡易測定器について

測定高さ（発色範囲，mm）と標準濃度表による発色高さとを比較すると，Cu，Cd，Pb，CNは低濃度で良く一致するが，高濃度では両者の差が大きくなる。Hgは0.05～0.1 ppmの低濃度で相対誤差の大きな結果となった。パラツキについては，Pb，Cd，CNの発色の境界がはっきりしないことが影響しており，充てん剤の練密性，内径と粒子の均一性，吸引速度などの要因が考えられる。

原水に標準物質を添加した試料水測定した場合，Cuについては河川水，海水で回収率85～90%，Pbは海水においては色相が拡散して薄くなり，境界が不鮮明で読み取り不可能であった。CNは河川水で約60%の回収率であり，海水においてはPb同様の状態となり測定ができなかった。しかし，下水の場合には逆に約30%程度高く検出された。Hgは河川水，海水が30%程度高く検出され，下水はやや低く測定された。

6. 河川自浄作用調査の中間報告 中国技術事務所

河川の自浄作用調査の中で脱酸素係数（ k_1 ）を求める際の各種算出方法について，実測値を基に検討を行なった。調査は芦田川本川（3地点）と支川（6地点）の計9地点で，昭和51年8月24～9月5日の夏期に実施した。

① 結 果

7日間の測定では第一段階の反応曲線が求められないのがほとんどで，14日間までの測定が必要であり，14日間まで測定した結果の数は少ないが，7日間と14日間から求めた k_1 を比較すると，Thomasのグラフ法で算出した結果では相関（ $r = 0.924$ ）のあることが認められた。

このことから汚濁解析に用いるBOD減少係数の求め方は次の三通りとした。

- イ、7日間で第1段BOD曲線が求められるものは，その結果を使用する（七社，新市）。但し，七社については能率法，新市については対数差法を採用する。
- ロ、14日間までのBODを測定できなかった地点（砂川，角田，下小市江，汐首）についてはThomasのグラフ法を採用する。
- ハ、初期のBOD値が高く遅れの処理が必要な地点（六地藏，神谷川）はlogを考慮した能率法を採用する。

これらの方法から求めたBOD減少係数をStreeter - Phelps式を用いて汚濁解析を行なった結果，実測値と同様の変化を示した。

6) 水質分析上の問題点について

1. 技術事務所水質業務のあり方

一 地建一；同じ職場にいる期間が長くなるが，他の職場との交流は？ 現場と直結した業務だけにしほる。関東・中部はクロスチェックの要領を作っている。

本 省；原則として直営分析は維持しなければならない。しかし，これからは土木屋が水質を

やるように、化学屋も河川管理などやらねばならない。

2. 水質試験技術について

○アンモニアの分析法について

土研；土研ではアンモニアの分析にインドフェノール法を採用しているが、温度（恒温水槽使用）、発色時間に注意が必要である。

○試料の保存時間について

関東；ドライアイスを入れた茶箱で輸送すれば変化は少ない。

土研；問題となるのは大腸菌である。BODは低温にしておけば1日位は大丈夫。

○感潮河川水のPb測定における前処理の選択について

土研；湿式分解水溶液噴霧より、溶媒抽出法の方が良い。

○総クロムが六価クロムの検出限界値以下の測定値であれば、六価クロムの測定を省略してよい

か。

関東； Cr^{6+} を先に測定して、 T-Cr をあとに測定している。これは、場所により T-Cr が3～5ppmあって、 Cr^{6+} が変化する懸念もあり、 Cr^{6+} を先に行なうことにしている。

中部；河川水中に還元物質が存在していてもアルカリ性になっているので変化はないと考えているが。

土研；たしかに酸化は遅いようだ。

○河川砂防技術基準での一般項目の分析方法および表示方法を多くしてもらいたい。このことは、他の機関との分析方法の横並びのところで問題となっている。

土研；一つづつデータの定量限界を出して、改定時にとり入れていく方法もある。河川砂防技術基準の中に検出限界を入れることも可能であるが、データが有ればの話である。

本省；項目が90以上あり、多過ぎる。河川ごとの特性があると思うがもっと整理できないだろうか。

土研；年1回は多いかもしれないが、検討することは必要であろう。ただ利用する面で一律にしぼるのは問題であろう。というのは、今まで必要であったから実施してきたという経過もあるし、昔は行なわなかったN、Pの項を今はしいという問題もある。次期の河川砂防技術基準の委員会で討議したい。

○T-Nの分析で、JISでは水蒸気蒸留、上・下水試験法では直接蒸留となっている。直接蒸留の場合の注意はどこか。

土研；直接より間接蒸留（水蒸気蒸留のこと）の方が100℃以下で確実に行なえるが、実際上大差はない。直接蒸留での注意点としては、突沸を起さないようにすることと、できるだけ流出速度を一定に保つことであろう。

○ECD検出器の汚染対策について

近畿；汚染防止の有効な対策はなにもないのが現状である。色の付かないものを打込めば良い

のだが、実際上むずかしい。線源がダメなら取り換える。

土研；3ヶ月間使用後クリーニングしても回復（50%程度）しないので、やはり取換えている。

土研では、二つ付けて、交互に使用するようにしている。

- Zn 分析において、ブランク中の Zn が高い値を示す。対処のし方はどうすればよいか。

近畿；蒸留水→イオン交換でブランクは検出されない。

中国；蒸留水→イオン交換→メンブレンフィルターで蒸留水を使用し、試料と同じ濃縮を行ない、 $(\text{試薬ブランク}) - (\text{蒸留水ブランク}) = (\text{検出値に対するブランク})$ として補正しているが、うまくいかない場合がある。

土研；モニター関連で検討している。前処理してイオン化する時、蒸留水中の Zn の方が高い場合があった。新品のイオン交換樹脂でかなり交換されていたので、イオン交換能力の問題もあるのではないか。蒸留水中の Zn についてであるが、上水関係ではカドミウム（Cd）を主として対象物としており、Cd は主に Zn と結びついていると言われている。Cd は Zn の 15%程度とも言われ、水道管の材料の影響が考えられる。また、Zn は陽イオンの形ばかりでなく、一部は錯体となっているので、陰イオン交換樹脂も併用した方が良いことも考えられる。

北海道；外注したところでも問題になっている。（直接測定で 0.001 ppm 検出されることもある）

土研；イオン交換→蒸留の順序の方が金属用蒸留水にはいいと聞く。

中国；イオン交換樹脂の劣化しないように蒸留を先に行なっている。

九州；イオン交換→蒸留を行なっているが Zn は高い、一概には言えないようだ。

- 底質試料中の六価クロム測定において、 H_2S などの還元物質が多量に存在していると、溶出操作中六価クロムが三価に還元されてしまうのではないか。良い方法はないか。

土研；底質の方が還元状態で、水でとくとむしろ酸化されるような状態となるのでむしろ酸化されることの方が心配となる。しかし、酸化速度は遅いので問題はない。

- 底質調査法による試料の調整は小石、貝殻、動植物片などの異物を除いたのちに、試料調整を行なうとしているが、砂利の多いところはどうすべきか。

関東；環境庁はヘドロを対象にしているので、関東では、上流部等の砂利が主なところは採取しない。下流部の砂分が主でも、間隙水が汚濁しているところは取っている。

- 底質の除去は水質改善にどの程度の効果があるのか。

土研；底質の影響には2通り考えられる。①汚濁物質（有機物、重金属、N、P等）の溶出、②DOの消費、③は毒物の食物連鎖の関係が大きい。Nの溶出はほぼ一定でPは水中のDO濃度により影響され、DOが低い程溶出速度は早い。そして、水質が汚濁しているとヘドロが蓄積するので、基本的には水質を良くすることである。ただ、湖沼のようなところは、ヘドロの浚せつ効果はあると思うが、ヘドロ生成の要因である水質悪化を改善することが前提であろう。

○底質試料の保存方法と保存期間は

土研；保存方法は冷暗所に置くしか有効な方法はない。しかし、泥中の有機物の分解速度は水質に比べ格段に遅いので1ヶ月位は充分保存できると考えられる。

3. 分析技術の向上

○PCB, BHC, フタル酸エステル等の基本的な技術向上, 規格化について

土研；フタル酸エステルの分析方法は環境庁から出ている。BHCの分析方法は委託で調べているところ。

○分析方法に係る重要文献の入手方法について

本省；瀬戸内海水質汚濁調査方法など環境庁関係の文献は土研又は本省で入手しやすいが、学会誌関係は難かしい。

○分析の機械化, 省力化の現状と, 過去のデータとの比較は

関東；フェノール類については、セル巾50mmのものを付けたテクニコンで行なっている。手分析との関連は調べている。

土研；窒素(NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+)とリン($\text{PO}_4\text{-P}$)はテクニコンを利用して行っており、TNとTPはダイジェスションを用いた前処理が必要なのでメリットは余りない。

○依頼分析の増加等と, 技術向上のための処置について

土研；外注に出すものは、少なくとも直営で出来るだけレベルを持ってから行なうべきである。又、技術向上の為に調査的なものに力を注ぐことも必要であろう。

○現在の環境基準では河川がBOD, 海域がCODとなっている。両者の接合点である感潮部に適した有機物指標はないか。

土研；中央公害対策審議会水質部会の中に特殊問題専門委員会があり、昭和48～49年頃BOD, COD以外の指標を検討したが、結論は出ていない。環境庁はCODに統一したいという考えもあったが、現在、委員会も開かれていないし、現行通りであろう。

○感潮河川でのBOD試験について

土研；NaClでの希釈水では、阻害を受けるが、海水での希釈などでは阻害のないことが知られている。又、海水の方が淡水より硝化が起きやすいので注意が必要だ。

○採水の体制について

地建；採水業者が変更した時などは、事務所と業者が打合せを初めにちゃんと行なっている。ただし、直接の指導、監督はできないのが実状である。このため、採水実施要領を配布しているところもある。

○異常値の措置について

北海道；生活環境項目は平常値の約倍になった時は再試験を行なっている。

関東、北海道、中部；2本採水し、1本で検出されれば、もう1本を再度測定し、同じに検出されれば本局に報告している。

北陸、中国；基準値の80%出れば再度測定している。

本省；直ちにデータを報告してほしい。対策等に反映したい。

九州；SSが1,000 ppm以上になると、T-Hgが検出される。（土研…ヘドロ中のT-Hgと量的に合うかどうか併せて検討してほしい。）

○健康管理について

土研；ガスクロによる放射線の管理区域がなくなった。線量測定の必要がないと科学技術庁は通達を出した。したがって測定はしなくとも良いと思うが、人事院規則は前のままである。土研では分析作業者の尿の検査を実施している。

このほか、人員と組織、河川水質自動監視網の整備状況、環境庁の定量限界、52年度の共同分析実施要領（案）等について報告と討議が行なわれた。

— 第4回水質分析担当者会議 出席者名簿 —

（第1回技術管理業務連絡会 水質部会）

本	省	河川計画課	課長補佐	稲葉誠一
"	"	"	水資源水質係長	佐藤定平
土	木	水質研究所	室長	村上健
"	"	"	研究員	渡部春樹
"	"	"	技官	長谷川清
北	海	土木試験所	室長	伊藤洋二
東	北	応用理化学研究室	水質試験係長	佐々木誠
北	陸	東北技術事務所	材料試験課長	跡地幸進
"	"	"	材料試験係長	内藤勝男
"	"	"	技官	笹倉伸男
"	"	富山工事事務所	水質調査係長	荒木真一
関	東	関東技術事務所	水質試験課長	田島正八
"	"	"	水質試験係長	吉田益三
中	部	中部技術事務所	水質試験係長	高橋仁平
"	"	"	技官	平井文章
近	畿	近畿技術事務所	水質試験課長	北村達男
"	"	"	水質試験係長	柳川富雄
"	"	"	技官	谷口芳樹
"	"	"	技官	牧田茂
九	州	九州技術事務所	水質試験課長	平山正
"	"	"	水質試験係長	大山利章
"	"	"	技官	木崎弘幸

九	州	九州技術事務所	技	官	森永真理子
四	国	四国技術事務所	水質試験係長		川田通
	"	"	技	官	阿部保
	"	"	技	官	田中金春
中	国	本局河川部	河川部長		小山要之介
	"	"	河川管理課長		馬場紘一
	"	"	河川管理課長補佐		小谷正雄
	"	"	河川管理統計係長		磯江恵之輔
	"	中国技術事務所	所	長	福永典次
	"	"	副所長	技	河野規
	"	"	水質試験課長		鎌田馨
	"	"	水質試験係長		兼好考
	"	"	水質試験専門職		石原尚夫
	"	"	技	官	奥井誠
	"	"	"		向田隆史
	"	岡山河川工事事務所	調査係長		剣持正義
	"	出雲工事事務所	水質係主任		横野吉夫

第2回技術管理業務連絡会水質部会議事録

1) 日 時 昭和53年2月20日(月)～21日(火)

2) 場 所 建設省共済組合 富士塚荘

3) 日 程

第1日目(2月20日)

1. 挨拶 本 省

” 中部地建

2. 昭和52年度水質共同分析の結果について

(1) 窒素・リンの分析精度(合成試料)

土 研

(2) 窒素・リン及び浮遊物質の分析精度(実試料)

中 部

(3) BODの分析精度(実試料)

関 東

(4) 共同分析結果の討論

3. 昭和53年度水質共同分析実施計画について

土 研

4. 建設大学校への要望

第2日目(2月21日)

5. 水質調査試験の概要について

(1) 水中有機物の生物分解過程

土 研

— BOD及びCOD指標による変化 —

(2) SS, N, P除去に関する海水混入効果の検討について

東 北

(3) TOCによる汚濁負荷量の試算について

関 東

(4) PCB, BHC, フタル酸エステル試験方法について

近 畿

(5) 民間共同分析中間報告

近 畿

(6) 河川自浄作用調査

中 国

6. 水質分析上の問題点について

(技術事務所の水質業務のあり方)

試験技術及び管理(試験室, 薬品等)について

7. 水質年表について

8. その他(53年度各技術事務所の管理業務概要)

— 会議に配布された資料 —

- | | |
|--------------------------------------|-----|
| 1. 昭和52年度水質共同分析実施要領と分析データの解析結果 | 中 部 |
| 2. 河川水質分析精度の評価に関する調査 | 関 東 |
| 3. 昭和53年度調査試験研究予算実施計画総括表 | 土 研 |

4. 水中有機物の生物分解過程	土 研
5. SS, N, P除去に関する海水混入効果の検討について	東 北
6. TOCによる負荷量の試算	関 東
7. 昭和52年度水質分析担当者会議資料	近 畿
8. 河川自浄作用調査について	中 国
9. 太田川水系水質共同分析実施要領(案)	中 国
10. 水質分析上の問題点及び建大への要望事項	各技術事務所
11. 水質年表改訂(案)	関 東

4) 議 事 概 要

1. 昭和52年度水質共同分析の結果について

昭和52年度に実施した窒素、リン、浮遊物、BODに関する分析精度の調査結果の報告が土研、中部地建、関東地建よりそれぞれあった(報告要旨はP.38参照)。今年度の調査結果によれば窒素、リン、浮遊物のいずれの項目についても大きなバラツキがあるので、ブランク値など誤差要因について再検討を加えることとし、53年度も引続き試験を行なうことを前提として、次回の部会(4～5月頃)までに下記の分担によって問題点を整理し、実施要領も作成しておくこととした。

中 部 : $\text{NH}_4\text{-N}$, Org-N

関 東 : SS

九 州 : T-P

四 国 : orth-P

土 研 : $\text{NO}_3\text{-N}$

2. 昭和53年度水質共同分析実施計画について

昭和53年度に新規に実施する項目はシアノ、砒素及び六価クロムとし、53年度の担当地建は、近畿とすることが決った。尚、長期計画(共同研究としてやるべき項目、内容等)に対する意見を次回部会までにまとめておくこととした。

3. 建設大学校への要望

建設大学校における水質分析研修に関して、地建からの要望事項の説明があり、これらの点を参考にしながら今後の研修計画を検討していくこととされた。尚、環境計量士等の資格を得るための研修は、現状では実施しがたいとの説明があった。

4. 水質調査試験の概要について

技術事務所等で昭和52年度に実施した調査試験業務のうち、代表的な成果の報告をそれぞれ行なった(各報告の要旨はP.40参照)。また、昭和53年度の調査試験業務の概要説明(課題についてはP.44参照)をそれぞれ行ない、相互理解を深めた。

5. 水質分析上の問題点について

各技術事務所より提出された水質試験業務のあり方、水質分析手法上の問題点等について、活発な討議を行なった（主要討議内容についてはP. 42 参照）。

6. 水質年表について

水質年表作成様式改訂案の説明を関東技術が行ない、これに関する意見を2月25日までに関東技術へ提出することとした。

2. 昭和52年度水質共同分析結果について（要旨）

(1) 窒素、リンの分析精度（合成試料） 土木研究所

解析結果の報告についてはすでに52年10月18日の水質共同分析打合せ会議において報告済みであるので省略させてもらう。結果の要点を述べれば、窒素関係の精度は良くなく、リン関係は非常に良い。精度を向上させる方策としては試薬、器具類の洗浄、精製など、Blank値を下げる努力が必要である。又、アンモニア性窒素に比べ、ケルダール性窒素の精度が低下するのは、分析操作過程がより複雑となっている為で、それだけ誤差が入り易いことによる。

(2) 窒素、リン及び浮遊物の分析精度（実試料） 中部技術事務所

イ. 分析した試料水について

10月17日の分析結果（採水）

試料A：木曽川、起 (pH=7.1, $\text{NO}_2\text{-N}=0.02\text{mg}/\ell$, $\text{NO}_3\text{-N}=0.470\text{mg}/\ell$, $\text{SS}=0.6\text{mg}/\ell$,
 $\text{DO}=9.7\text{mg}/\ell$, $\text{BOD}=0.5\text{mg}/\ell$, $\text{COD}=1.5\text{mg}/\ell$)

試料B：中川運河、中川橋 (pH=7.8, $\text{DO}=3.4\text{ppm}$, $\text{BOD}=1.3\text{mg}/\ell$, $\text{COD}=1.3\text{mg}/\ell$,
 $\text{NO}_2\text{-N}=0.46\text{mg}/\ell$, $\text{NO}_3\text{-N}=0.679\text{mg}/\ell$, $\text{SS}=26\text{mg}/\ell$)

試料水の設定値に近づけるために、塩化アンモニウム、硝酸ナトリウム、塩酸ベンジルイソチオ尿素、リン酸ニカルcium、ピロリン酸ナトリウム、精製カオリン、陶土等を若干添加した。

なお、保存処理として、窒素系については試料水1ℓ当り塩酸10mlを添加し、リン、SS関係については無処理とし、各分析所が用意した容量のほぼ等しいアイスボックスに入れ、塩化ナトリウムをふりかけたダイヤアイス詰めとして移送し、翌日から試験を開始した。

ロ. 分析精度について

精度の良い項目の順に整理すると（CV比較）

試料A： SS 24.2 < $\text{NO}_3\text{-N}$ 28.7 < orth-P 33.7 < Org-N 37.3 < T-P 55.8 < $\text{NH}_4\text{-N}$ 83.7

試料B： T-P 18.0 < $\text{NO}_3\text{-N}$ 18.8 < SS 22.1 < Org-N 25.2 < orth-P 27.8 < $\text{NH}_4\text{-N}$ 65.8

○分析項目の解析は異常値を含めて行なったものである。

○濃度が高くなるにつれ、相対精度 $D_2(0.95)CV\%$ は低くなる傾向にあると思えるが、中間濃度を行っていないのではっきりとした傾向はつかめなかった。

- 52年度の合成試料に比べると精度は低下した。
- $\text{NO}_3\text{-N}$ は日変化を示しており、 $\text{NO}_2\text{-N}$ の影響、事前の経日変化等を調査すべきだと考えられる。

ハ、その他

その他、分析条件、意見欄等の集約について報告があった。

(3) BODの分析精度(実試料) 関東技術事務所

イ、試料水について

試料水A；江戸川，葛飾橋左岸 予備調査では 1.9 mg/ℓ

試料水B；綾瀬川，手代橋 予備調査では 19 mg/ℓ

試水A 10ℓ，試水B 5ℓをポリエチレン製タンクに詰め，アイスボックスに入れ，NaClℓをふりかけたダイヤアイス詰めとして移送し，翌日から分析を開始した。

ロ、分析精度の解析について

試水AについてはCVは10%以内におさまリ，異常値も認められない。試水BについてもCVは最大で6.8%と低く，全分析所間でても7.8%であり，精度よく試験されている。希釈倍率について6.25倍希釈(60.4%)と8倍希釈(47.5%)を比較すると，両方ともJIS 0102で規定している希釈範囲(40～70%)に入っているが，精度で見ると希釈倍率の小さいものを採用するのが望ましい。

ハ、ATU添加実験について

硝化菌の働きを阻止して炭素系の第一段BODのみを測定するためにAllylthiourea(ATU)を0.5 mg/ℓとなるように試水に添加した。この結果を平均値を用いて，添加しない場合との差を比較し，検定を行なった。差の検定には次式を用いた。

$$t_0 = \frac{(x_1 - x_2)}{\sqrt{N_1 S_1^2 + N_2 S_2^2}} \sqrt{\frac{N_1 N_2 (N_1 + N_2 - 2)}{N_1 + N_2}} \quad (\text{母分散が等しいと仮定して})$$

$$\text{棄却域} \quad |t| > t_{\alpha/2} (N_1 + N_2 - 2)$$

x_1, x_2 : 平均値	ATUなし	ATU添加
S_1^2, S_2^2 : 分散	N 50	43
N_1, N_2 : 試験繰り返し数	$\bar{x}$ 2.54	2.37
	S^2 0.2265	0.2239
	$t_0 = 1.734$	
	$t(91; 0.05) = 2.00$	
	$t(91; 0.01) = 2.66$	

この解析結果では，両者に差のあることは認められなかった。

ハ、分析精度の向上の検討

BOD試験過程で誤差要因になると思われるものについてピックアップし，検討を試みた。

なお、前処理によるものは共同分析として統一して行なったので、削除し、次の項目について行なった。

- i) 移送中の水温（実験前の水温を比較検討する）
- ii) 分析所のカタヨリ（ DO_1 に影響されないで、 DO_5 を検水ごとに比較検討する）
- iii) 希釈水の影響（Blank 値で比較検討）

二. まとめ

全体に言える事は、比較的精度の良い結果になったと言える。ATUの効果は試水の経時変化を考慮すればさらに明らかとなり、低濃度の試水について検討すれば、BODの精度の限界もわかるであろう。

5. 水質調査試験の概要について

(1) 水中有機物の生物分解過程 — BOD及びCOD指標による変化 — 土木研究所

— 要 旨 —

各種の水（河川水、湖沼水、二次処理水）を50ℓガラスビンに封入し、空気曝気をして50日間の水質変動を調べた。その結果、BOD、COD、TOCについて次のことが言える。

- ① BOD testは硝化過程の影響が大きく、 BOD_{ATU} の方が分解過程がつかめる。
- ② COD_{Mn} の測定には、硝化反応で作られる亜硝酸 NO_2^- が100%含まれるため、亜硝酸の寄与分 $[\text{NO}_2^- - \text{N} \times \text{O}/\text{N}(1.14)]$ を除いた値でみると、CODによる分解過程がつかめる。
- ③ TOCはBOD、CODの測定方法と異なり、比較的他の物質に影響されない。
- ④ 修正又は改良したBOD、CODとTOCの分解過程はほぼ一致し、7～10日目までの比較的大きな分解速度の後は非常に小さな値を示す。

有機物の分解過程を明らかにするためには、個々の物質の固定と定量が必要であり、概応の研究成果でも40%近くは未確認物質である。

(2) SS, N, P除去に関する海水混入効果の検討について 東北技術事務所

北上大堰が昭和51年11月に完成し、従来ある飯野川可動堰の撤去及び低水路の掘削(1,600,000 m^3)が必要となった。浚渫後、排砂池における水と排砂の分離が悪く、単なる沈澱分離は期待できないので、「SS管理のための基礎的調査」「対策計画のための基礎調査」「赤潮発生原因追求」を目的として検討してきた結果の一部を報告する。

- ① 現地の濁水を分析した結果有害金属は検出されなかった。
- ② 排砂による濁水のため本川がかなり広範囲に赤色化し、採水後、加熱すると緑色となり、有機物の可能性があった。顕鏡の結果ペン毛虫類のシオヒゲムシ（別名ミドリムシ）と判明した。
- ③ 赤潮の発生原因としては、濁水中に多量のN、Pが含まれていたことが考えられる（ $\text{T-N} = 2.7 \text{ mg/g}$ 乾泥、 $\text{T-P} = 0.27 \text{ mg/g}$ 乾泥）。
- ④ 濁水に海水を混合すると、SS成分は急速に沈降することがわかったので、1ℓのメスシリ

ンダーを用いた沈降実験を行なった。その結果、濁水に対して海水が5%以上あれば1日の静置時間でSSが90%以上沈降することがわかった。

- ⑤ 現場でのSS成分を監視するために、濁度計、透視度計による測定方法も検討しており、SSとの相関図など資料を作成している。

(3) TOCによる汚濁負荷量の試算について 関東技術事務所

河川負荷量の計算にBOD、CODを用いるのが一般的ではあるが、データを出すのに時間がかかりすぎたり、精度での問題があったりする。これらの項目に代るものとして、TOCをとりあげ、52年度からこの有意性について試験を開始した。ここではその一部を紹介する。

- 1) 調査地点は荒川上流部の本川と、支川の越辺川、入間川の5地点であり、地点は、荒川上流工事事務所が毎月水質調査を実施し、同時に流量観測を行なっているところである。

- 2) TOC測定は3回の平均値(精度 $\pm 0.5 \text{ mg/l}$)を採用し、装置は次の通りである。

Beckman-Toshiba TOC-102 D型

TC = 950 °C, コバルト酸化触媒使用

IC = 150 °C, 85%リン酸使用

TOC = TC - IC

- 3) 各地点での負荷量から、下流側の地点濃度を完全混合したものとして計算した結果、観測値と計算値の相関はTOC > COD > BODの順であった。すなわち、TOCの相関性が最も強いと言える。



	入間大橋	治水橋	(数値は相関係数 r)
BOD	0.469	0.077	
COD	0.858	0.777	
TOC	0.944	0.919	

- 4) TOCを指標とすることは、測定の迅速性だけでなく負荷量計算に用いることも有効と思われる。今後、さらにBOD、CODなど汚濁との関連を追明していく。

(4) PCB, BHC, フタル酸エステル試験方法について 近畿技術事務所

技術事務所における上記項目の測定結果から、次の諸点が明らかとなった。データの信頼性は他機関の比較をとおしてみると、ほぼ同じオーダーとなった。回収率の実験によれば、DBP = 95%, PCB = 85%および、DOPと α , β , γ , δ -BHCは55~75%の範囲であった。

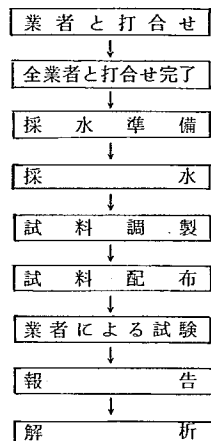
フタル酸エステルの抽出操作で、2回目の抽出液には検出されなかったが、回収率の向上、分析値に差の出るDBP、 β -BHCなどさらに検討を要する。

(5) 民間共同分析中間報告 近畿技術事務所

計量証明事務所（大阪府・京都府）の5事業所を選び、同一水質8検体をBOD、COD、Cd、Pb、Cu、T-Hgについて試験させた。なお業者には8検体が全く同一であること、共同分析、クロスチェックのためであることなどは知らせていない。実施の過程は右の通りである。

データ解析の結果、Pb、Cd、Cuはバラツキが少なく各社ともよく一致している。CV>10%を超えるものとして、BOD、COD、T-Hgがある。又、室内精度 σ_w はほとんどの項目が小さい結果となり、 $\sigma_w/\bar{x}$ で10%を超えたのはT-Hgのみである。

2回目の実施ではBOD、CODの他にSS、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、Org-N、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、orth-P、T-Pの8項目について行ない、すべての項目とも室間精度が極めて高い結果となった。



(6) 河川自浄作用調査について 中国技術事務所

芦田川における自浄作用の調査を行ない、調査方法上の問題点について検討した。結果を要約すると、

- ① k_1 を求める算出方法は能率法が最も良く、次いでThomasのグラフ法、二点法であった。（全てのデータについて算出可能であったのはThomasのグラフ法と最小二乗法であったが、最小二乗法の場合、 k_1 が非常に小さく算出されるものが多い。又上流部にし尿処理場があってBODは高いが、指数に従うようなBOD曲線の傾向が認められなかった。）
- ② 芦田川の k_1 を求める場合は、 BOD_5 を汚濁の総量と仮定し、直接一次反応式から算出した方が誤まりは少ないようである。
- ③ BOD以外にTOC、COD、T-N、T-P等のデータによる減少係数の算出を試みた。
- ④ 生物調査の結果からは明らかな相関は得られなかった。付着藻類とクロロフィルとの関係を求めて現存量を知る事や、呼吸速度と光合成速度を測定して生物による分解能力を把握する予定である。なお、堰などによる沈澱効果、再曝気効果についても明確にしていく必要がある。

6. 水質分析上の問題点について

① 水質分析の自動化

土研…ガスクロにクロマトパックを使用。ベースラインが安定しないとうまくいかない。

関東…原子吸光にデジタルプリンターを使用。オートサンプラー（アタッチメント）の併用で、
分光関係のオートサンプラーは時間変化が有るので気を付けること。

② 分析方法の改訂等の動き

JIS 0101 ……現在原稿は出来ており、印刷するのみ

JIS 0102 ……昭和 53 年末までには完了する

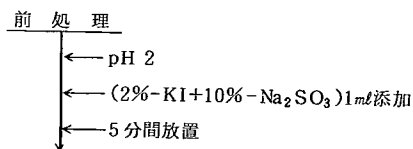
環境基準の報告下限値…… Cr^{6+} 以外はいける。本省側で 0.05 mg/l でどうか議論してもらう。

③ S S 成分が多い場合の P 分析法で良い方法はあるのか。

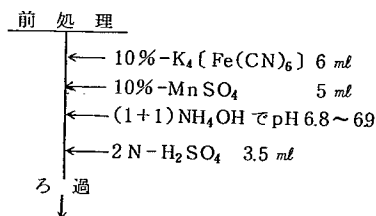
土研…EPA の混合試薬法（アスコルビン酸法）で用いている過硫酸アンモニウムは、S S 成分の多い場合、ヘドロ、汚泥などに使用した場合、十分に酸化分解されるかどうか問題がある。分解のための前処理は酸化分解の強い $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 法が良いのではないか。底質などには鉄分が多く、特に Fe^{3+} が還元剤（ SnCl_2 又はアスコルビン酸）を消費してしまうので、あらかじめ Na_2SO_3 溶液などで還元（ Fe^{2+} ）しておく必要がある。土壌関係の分野では、鉄分をあらかじめ除去する操作をしており、回収率も悪くない結果を得ている。（尚、過硫酸アンモンと過硫酸カリとはほぼ同程度の酸化力である）

（参考）

鉄の還元法（JIS K 0102, 27.1 備考 4）



鉄の除去（土壌養分分析法）



④ 窒素関係に用いる蒸留水の製造方法はどのようにしているのか。

52 年度の共同分析（BOD、合成試料）で議論済み。

⑤ ガラス器具の洗浄方法はどのようにしているのか。

ほとんどの事務所がクロム硫酸は使用していない。中部技術の場合のクロム硫酸廃液の処理は次のとおりである。廃液→還元→活性炭→陽イオン-陰イオン交換樹脂→S S 通過。ほとんどのところが分析項目ごとに洗浄方法を決め、重金属関係は酸洗い（ HCl 、 HNO_3 etc）、N、P 関係は洗剤洗い（超音波を併用しているところも多い）をしているようである。

⑥ pH メーターの安定の目安はどこか。

通常 1 分間位で指示は安定するが、振れる場合、安定しない場合の原因は主に次のようなケースに多い。

1) 内部液である KCl 溶液が悪い → 液の交換

2) アースをとらないと不安定な時 → アースの取り付け

3) 電極の洗浄（ふきとりはやわらかい紙で軽くたたく）、内部液の水面を試料水面より高くす

るなど細かい事が注意事項として多く取り扱い説明書をよく読む。

- ⑦ $\text{NH}_4\text{-N}$ 測定で、高濃度の Cl が存在すると白濁する。除去方法はないか。

蒸留操作をすれば白濁の現象はない。東京湾の調査では、50%ロッシェル塩 2 ml を加えることでうまくいった。EDTA も効果はあるが、正確に加える必要がある。

- ⑧ 汚泥の処理について

四国を除いては、汚泥量は少量で、処理するまでにはいたっていない。尚、国の機関であるので、資格のある業者等により、適切に処理する必要がある。

- ⑨ その他の項目について

- 地下水汲み上げ（浅井戸）は、汲み上げ後、沈降したのち採取する。
- 分析を行なうまでの最大許容時間は河川砂防技術基準（案）に準じて実施すべきである。
- 抽出した試料の保存を長期に保つ方法はない。溶媒抽出したものは当日中に測定し、測定できない場合は抽出前の段階でとどめておく。検体数の多いところでは、酸処理と抽出測定の作業をサイクル化しているところもある。
- 底質の重金属を有機溶媒で抽出すると 2 回抽出でも液は黒色を呈しており、十分に抽出しているのか疑問である。中部で検討して頂きたい。参考までに
高濃度の場合……M 1 B K で抽出すると検量線は直線になる。
低濃度の場合……酢酸 n - ブチルで抽出すれば検量線は直線性がある。
抽出回数は、色がなくなるまで行なうのが良いが（回収率の点で）、回数が多くなれば誤差も入りやすいので、振とう時間、抽出回数などを決めて行なう場合もある。
- 「実験台上的排気装置について（タイプ、構造、規模 etc X 中国）」「薬品等の管理について（中国）」は個別に土研と相談することとした。
- 「感潮区域における水質調査地点について（九州）」「工事による井戸水の “ にごり ” の成分試験について（九州）」は次回の議題とする。
- 「分析担当者会議は、事前に各地建で問題点を整理し、研究しておいて、会議の時に提案し、方向付けをすべきである。現在のように、年 1 回の会議を、言い放し、聞き放しではまずいのではないか（近畿）」は次回の議題とする。

8. 昭和 53 年度各技術事務所の管理業務

- | | |
|-----|---|
| 北海道 | 1. 自然汚濁に関する調査（BOD, N, P, 重金属）
2. 汚濁負荷量に関する調査（原単位の見直し）
3. クロスチェックに関する調査
4. 自動監視データの有効利用
5. 富栄養化に関する調査（網走川、荻戸湖） |
| 東 北 | 1. 水質汚濁システムに関する調査
2. 底質（重金属等）の河川水に及ぼす影響の調査 |

3. 耐酸コンクリート、ゴム入りアスファルト試験
 4. 依頼調査は個々に対処する（北上下流のSS，N，P処理方針，釜房ダムの富栄養化調査，酸性河川の調査）
- 関 東
1. 民間とのクロスチェックの調査
 2. モニターと手分析の相関
 3. 鉱滓利用（道路の分離帯等）の安全性
- 北 陸
1. モニターと手分析の相関（阿賀野川，信濃川）
 2. 凍結防止剤の農業への影響調査
- 中 部
1. 横山ダムの富栄養化調査
 2. 河川堤防の除草剤の影響
 3. 水文観測機器の改良
 4. モニターと手分析の相関（庄内川）
- 近 畿
1. 水質試験方法の検討（TOC，TOD，UV，BOD，COD）
 2. 河川汚濁程度の調査
- 中 国
1. 濁水調査
 2. 富栄養化の調査（八田原ダム）
 3. 自浄作用の調査（芦田川）
 4. 中海の底質調査
- 四 国
1. 土壌による二次処理水の再利用調査
 2. ダム湖水の濁水と冷水害調査
 3. 洪水時の水質調査（リモートセンシングの濁度，SS，クロロフィルへの利用）
 4. 潮止め堰の環境影響調査（河川水，地下水）
- 九 州
1. 下水処理水の土壌による再利用（筑後川工事との共同研究）
 2. 有明湾の汚濁実態調査
 3. ダム湖の汚濁対策（粒度分析，AGPテストの実施）

第2回技術管理業務連絡会水質部会会議 出席者名簿

本	省	河 川 計 画 課	水 資 源 水 質 係 長	佐 藤 定 平
土	研	水 質 研 究 室	室 長	村 上 健
	"	"	研 究 員	長谷川 清
	"	"	技 官	向 田 隆 央
建	大	建 設 科	教 官	林 明 男
	"	機 械 科	教 官	清 水 昭 明
北 海 道		土 木 試 験 所	応用理化学研究室長	伊 藤 洋 二
東	北	水 質 試 験 課	課 長	名久井 賢 二

東	北	水	質	試	驗	課	係	長	佐々木	誠
関	東	水	質	試	驗	課	課	長	田島	八
	"			"			係	長	吉田	三
	"			"			技	官	阿部	数
北	陸	水	質	監	視	係	技	官	小島	加良
	"			"			課	長	内藤	三
	"			"			主	任	田中	男
	"	富	山	工	事		水	係	荒木	秀
近	畿	水	質	試	驗	課	質	長	柳川	真
	"			"			技	官	谷口	富
	"			"			技	官	布	芳
中	国	河	川	管	理	課	統	計	磯江	照
	"	水	質	試	驗	課	課	係	鎌田	惠
	"			"			係	長	兼好	之
	"	出	雲	工	事		水	係	中村	正
	"	岡	山	河	川	工	主	任	大橋	敏
四	国	材	料	試	驗	課	專	門	間川	夫
	"			"			係	長	川田	諭
	"			"			技	官	田中	通
九	州	水	質	試	驗	課	課	長	平山	春
	"			"			係	長	大山	正
中	部	水	質	試	驗	課	課	長	大川	章
	"			"			係	長	小島	三
	"			"			技	官	東	守
	"			"			技	官	平井	広
	"			"						文
	"			"						章