

I S S N 0386－5878
土木研究所資料 第1749号

技術管理業務連絡会水質部会
議 事 録 (その2)

昭和56年10月

建設省土木研究所
下水道部水質研究室

ま え が き

本資料は、技術管理業務連絡会水質部会（部会長：河川局河川計画課環境対策官，事務局：土木研究所水質研究室）の昭和 53 年度～昭和 55 年度に実施された部会の議事録を，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たものである。

当部会は，本省河川局河川計画課の主催により昭和 49 年度より開催されていた「水質分析担当者会議」が，昭和 52 年度に技術管理業務連絡会の組織整備が行われたのを契機として同連絡会の水質部会として発展改組されたものであり，本資料にまとめた期間以前の経緯および会合の議事録は「土木研究所資料第 1465 号」（昭和 54 年 2 月）として既に印刷物の形にとりまとめている。

昭和 53 年～55 年度の水質部会の活動の主たるものは，水質試験における分析精度を調べ，また，誤差要因等を明らかにするための同一試料を用いた共同分析，および，河川水の標準的な試験方法を作成するための作業などである。標準的な試験方法を作成するための作業は現在も引続き実施されているが，当時の部会における討議内容には今後の調査研究に役立つ成果が多く含まれているので，資料として印刷することとした。

目 次

1. 53 年度技術管理業務連絡会	
1.1 第1回水質部会(昭53年5月25日～26日)	1
1.2 第2回水質部会(昭53年10月11～12日)	7
1.3 第3回水質部会(昭53年11月27日)	12
1.4 第4回水質部会(昭54年2月21～23日)	15
2. 54 年度技術管理業務連絡会	42
2.1 第1回水質部会(昭54年7月13日)	42
2.2 第2回水質部会(昭54年10月19日)	46
2.3 第3回水質部会(昭55年2月27～29日)	55
2.4 東ブロック会議(昭55年3月17～18日)	71
3. 55 年度技術管理業務連絡会	79
3.1 第1回水質部会(昭55年5月29～31日)	79
3.2 第2回水質部会(昭55年10月7～8日)	87
3.3 東北ブロック会議(昭56年1月28～30日)	117
3.4 西ブロック会議(昭56年2月2～3日)	122
3.5 第3回水質部会(昭56年2月26～27日)	125

1. 昭和53年度技術管理業務連絡会

1.1 第1回水質部会

1. 日 時 昭和53年6月25～26日

2. 場 所 東京・建設共済会館

3. 議 題

第1日目(5月25日)

1. 挨拶 本省河川計画課 荒井課長補佐
2. 53年度水質共同分析実施要領の提案 (近畿)
3. 上記の質疑討論
4. 52年度実施項目の再検討結果の報告, 提案
 - 4-1 $\text{NH}_4\text{-N}$ と Org-N について (中部)
 - 4-2 SS について (関東)

第2日目(5月26日)

- 4-3 T-P について (九州)
- 4-4 $\text{PO}_4\text{-P}$ について (中国)
- 4-5 $\text{NO}_3\text{-N}$ について (土研)
5. 再検討結果の質疑討論
6. 53年度実施要領及び日程の確認
7. 水質分析上の問題点について
8. 水質共同分析の今後の課題と長期計画

—会議に配布された資料—

- | | |
|---|-------|
| イ) 議事日程 | 土木研究所 |
| ロ) 53年度水質共同分析実施要領(案) | 近畿地建 |
| ハ) 水質分析上の問題点について | 土木研究所 |
| ニ) $\text{NH}_4\text{-N}$ 及び Org-N の分析精度向上に関する検討 | 中部地建 |
| ホ) SS の分析精度向上に関する検討 | 関東地建 |
| ヘ) T-P の誤差要因の検討 | 九州地建 |
| ト) $\text{PO}_4\text{-P}$ 分析法の検討結果 | 中国地建 |
| チ) $\text{NO}_3\text{-N}$ の分析精度向上に関する検討 | 土木研究所 |
| リ) 53年度水質共同分析実施要領(案) | 中部地建 |
| ヌ) 四国における危険手当の現状 | 四国地建 |
| ル) 水質年表様式の改定について | 本省 |

4. 議事概要

1) 昭和53年度水質共同分析実施要領の提案及び質疑討論

昭和53年度実施予定の水質共同分析について、近畿技術より別表のような提案と説明が行われた。また、52年度に実施した窒素、リンのうち、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 Org-N 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 T-P 、 SS について各地建が再度検討した結果が報告され、53年度には $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 Org-N 、 T-P および SS について共同分析することが決まった。なお、これらの追加項目の担当は中部地建である。

昭和53年度水質共同分析実施計画

	項 目	実施期間	担 当
第1回共同分析	合成試料 (As , Cr^{6+} , CN)	昭53年 6月26～28日	土木研究所
第2回共同分析	河川試料 (As , Cr^{6+} , CN)	10月13～16日	近 畿 技 術
第3回共同分析	河川試料 ($\text{NH}_4\text{-N}$, Org-N , T-P , SS)	11月29～30日	中 部 技 術

2) 52年度に実施した項目の再検討結果について

(1) $\text{NH}_4\text{-N}$ と Org-N について 中部技術

i) 保存期間の検討

昭和52年10月17日に採水し、各地建は10月19日以降に分析した。採水日～分析日までの期間を試料の保存期間と考えると、保存期間の違いによる分析データへの影響を検討してみた。

分布検定表 (異状値は除く)

項 目 試 料	$\text{NH}_4\text{-N}$				Org-N			
	A		B		A		B	
保存期間(日)	2	3	2	4	2	3	2	5
検 体 数(n)	40	5	30	5	25	15	20	5
平 均 値($\bar{x}$)	0.069	0.141	0.374	0.503	0.329	0.181	11.1	10.9
分 散(s^2)	0.00128	0.00012	0.03243	0.00856	0.00887	0.00214	2.90969	0.35700
自 由 度(ϕ)	43		33		38		23	
t 値	4.433		1.553		5.669		0.805	
$t_{0.05}$	2.021		2.042		2.021		2.069	
$t_{0.01}$	2.704		2.750		2.704		2.807	

この結果、アンモニア態窒素ではA試料が有意水準5%でも有意である($t > t_{0.05}$)ことから、保存期間の影響が認められた。有機態窒素についても試料Aが有意水準5%で有意であり、両項目とも低濃度側では保存期間の影響が大きいことがわかった。

ii) 順位相関の検討

試薬、測定機器、人の特性などにより、データが高めあるいは低めに測定される傾向があり、試料Aの測定値を大きい順番に並べる時、試料Bの相関を求めたところ、アンモニア態、有機態窒素とも順位相関は認められなかった。

iii) ブランク値の順位相関について

アンモニア態窒素の場合のみ順位相関($r(0.757) > r_{0.05}(0.564)$)が認められた。

すなわち、Blank用および希釈用に用いる蒸留水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ が高いところは、いつも高いので、蒸留水の作製方法を検討する必要がある。

IV) 各分析所の感度 ($\text{Abs}/\mu\text{g}$) は $\text{NH}_4\text{-N}$ で $5.40 \sim 9.80 \times 10^2$, Org-Nで $5.58 \sim 9.80 \times 10^2$ とかなりバラツキが見られるが、検量線の相関は $0.9936 \sim 0.9999$ とすべて良い結果である。感度と測定値との順位相関を調べると、アンモニア態窒素のA試料では $r = -0.643$, B試料では $r = -0.771$ とやや強い相感を示している。このことは感度の低いもの程、測定値が高いことを表わしている。

V) 分析精度向上のための留意点

- 保存のための温度及び容器の規格を統一する。なお、保存可能期間が明らかになれば好ましい。
- アンモニア態窒素の蒸留は、蒸留速度の違いによりその回収率は大きく影響するので $6 \sim 10 \text{ ml/min}$ の範囲で設定すべきである。
- $\text{NH}_4\text{-N}$ の発色に次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素濃度及びその量が大きく影響するので、有効塩素濃度 $0.05 \sim 0.10 \%$ となるようにし、 5 ml を正確に添加する必要がある。
- 有機態窒素の回収率を高めるため、充分な加熱分解が必要であり、無色又は淡黄色となるまで加熱分解は行うべきである。

(2) S S について 関東技術

分析精度を低下させる誤差要因としては次の諸点と考えられる

- 試料が均一に配布されないこと (分析所間)
- 配分された試料から繰返し分割して検水とするときのバラツキが大きいこと (分析所内)
- 試験結果そのもののバラツキ要因としては、吸湿、目の粗さ、目の均質さ、ろ過器への付着量とろ過操作、天秤の感度と読み取りの誤差

(3) T-P について 九州技術

総リンの分析精度を低下させる誤差要因とその対策は次の通りである。まず、次の様な誤差要因を考えた。

- 熱分解処理におけるリンの損失、すなわち回収率が悪くなれば、Org-P の検量線は使用できない。
- 分解液を中和する時の酸度が発色時間と青錯体の安定性に影響を与える。
- 試薬混合後、モリブデンのイソポリ青が経時的に生成する。

次に、これらについて若干の追試を行い検討した。

a については、三種類の加熱方法 (ホットプレート上でじっくり加熱 (2 h), ガス直火で煮沸 (30 分), 赤外線ランプで加熱 (1 h)) で回収実験を行なったが、損失はなかった。

b については、福教大の卒論集を参考に検討したが、本実施要領では試薬作成も規定してあるため直接影響を与えるとは思われない。

c については、文献によると錯体の安定性についてはかなり異なった結果を報告しており、表にその例を示す。

(4) P O-P について 中国技術

分析操作フローから誤差要因を押し出し、重要なものについて検討した。保存方法では共栓

表. 種々のリン酸塩定量法

定 量 法	C S K 法	J I S 法	W. S. Wooster らの方法	Marphy & Riley 法 - 1958	Marphy & Riley 法 - 1962
還 元 剤	SnCl_2	SnCl_2	SnCl_2	アスコルビン酸	アスコルビン酸 Sb
発 色 条 件	室温 15分	室温 10~25分	室温 10~25分	20°C-1日, 60°C-30分	室温 10分
測 定 波 長	700 m μ	700 m μ	700 m μ	827 m μ	882 m μ
錯体の安定性	3~15分	3~15分	15分	数日間	24時間

定 量 法	Durge & Paliwal の方法	菅原らのアス コルビン酸法	Burten & Riley の方法	L. C. P 試薬法	Zn-Mo(V-VI) 試薬法
還 元 剤	アスコルビン酸	アスコルビン酸, Sb	Metal	なし (Single Solution reagent)	
発 色 条 件	20分加熱	室温 15分	加熱 10分	加熱 15分	加熱 20分
測 定 波 長	675 m μ	885 m μ	820 m μ	820 m μ	825 m μ
錯体の安定性	72 時間	3 時間		数ヶ月	数ヶ月

付き硬質ガラスビンを使用し、 HgCl_2 を40ml/ℓ添加し冷却保存する。妨害物質としては主として塩素イオンが考えられ、検水中の Cl^- 濃度が低い場合(50mg/ℓ以下)は保存試薬 HgCl_2 が妨害(EPA)するので、検水にあらかじめ50mg- Cl^- /ℓとなるように食塩を添加する。発色時の酸濃度、モリブデン酸アンモン溶液濃度の違いにより、モリブデン青の発色は大きく影響するので、検水の中和及び試薬の添加量は正確に行なう必要がある。

(5) NO_3-N について 土木研究所

- 測定結果は前処理(HCl 10 ml/ℓ)したにもかかわらず、測定日が異なると結果も異なり、低濃度試料(約0.35mg/ℓ)では1日当り15~30%の増加、普通の濃度(約1.5 mg/ℓ)でも12%の増加が認められた。
- 各分析所の検量線から感度(Abs/ μg)を計算したところ、平均で 3.4×10^2 Abs/ μg であった。この感度によって読みとれる直線性の上限は概ね6~9 μg /10 mlである。感度と測定結果との相関を調べたが河川Aで $r = 0.1925$, 河川Bで $r = 0.3055$ となり、相関はない。
- 合成試料については測定日の違いによる試料変化は認められなかった。
- 試料の保存条件、反応条件、器具のバラツキなど誤差要因は考えられるが、資料不足のため十分な検討は出来なかった。
- 比色分析においては通常比色管を使用するが、比色管容量の正確さはもとより、加熱反応を行う際に影響する表面積、材質および肉厚等のバラツキも誤差に影響する。一般の分析所では同じ容量の比色管でも数社のものが混存して使用されており、こうした場合のバラツキを検討してみた。

土木研究所の分析室で使用している20ml比色管を無作意に抽出した場合と、同一社のものを取出して、その製品のバラツキを肉厚及び高さについて調べた。次表のように、同一社の場合、高さを決めて作ることから、差があるのは肉厚だけであるが、かなり均一性である。ところが各社とも、その寸法が異なるので高さで4%, 肉厚では約10%もバラツキが見られる。反応が温度によって左右されるとすれば、肉厚が同一である必要があり、

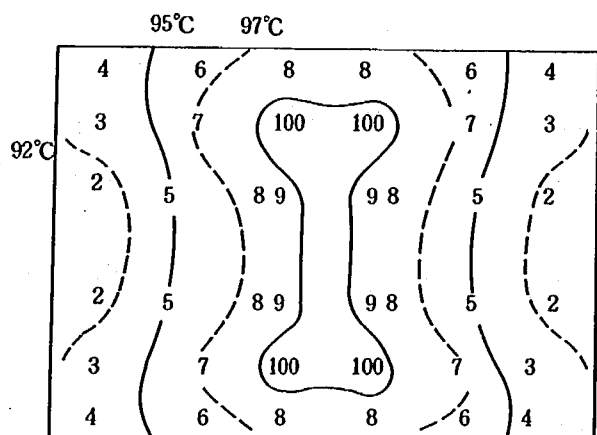
同一社製を選ぶべきである。

20 ml 比色管の均一性

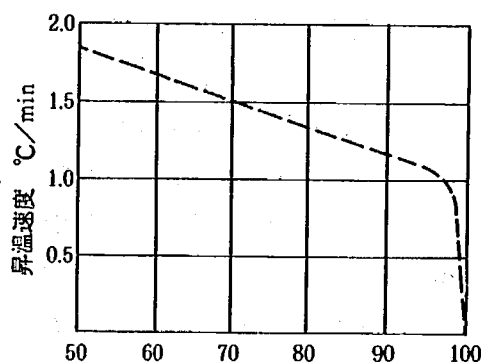
因 子	数社の製品をランダム使用	同一社の製品を使用
使用本数 (N)	12	11
肉厚 ΔX cm	0.171	0.202
ΔX の偏差比 $\sigma_i/\bar{x}$	9.6 %	1.8 %
首までの高さ H cm	7.485	7.905
H の偏差比 $\sigma_i/\bar{x}$	4.1 %	0.04 %

f. 加熱操作で使用するウォーターバスは高温になる程放熱効果が大きく、昇温速度は遅いので、一度期に試料を加熱するのでなく、小わ

けにして投入するのがよい。又、ウォーターバス中の温度分布はバーナー真上が最も高いので入れる際は中央部に入れ、ちくじ新しい試料を中央に、前に入れたのを囲わりに移動させるようにすると良い。あるいはウォーターバスの容量にもよるがバーナーを複数使用することを考えるべきである。



ウォーターバスの水温分布 (バーナーは一連式)
寸法 = $37^W \times 61^L \times 20^D$
水位 15cm



ウォーターバスの水温°C

3) 53年度実施要領及び日程の確認

- イ. 六価クロムの原子吸光法についての資料は共同分析実施日の二週間前には送付するようにする。
- ロ. 合成資料は6月21日迄に各技術事務所に着くようにする。
- ハ. 第2回共同分析の細部打合せ用実施要領は9月15日迄で近畿で作成する。

4) 水質分析上の問題点

- (1) モール法 (塩素イオン) でクロム酸以外の指示薬は有るか。

現在、モール法は四国技術が、硝酸第二水銀法は北陸、中国技術が、北海道、近畿、九州では濃度により使い分けをしている。クロム酸の代替品としては色素であるウラニンを用いると良い。溶液のpHが6~7.5の場合、黄色からピンク色になるところが終点で、感度も優れている (JIS K 8150参照) 03-279-1755 関東化学 学術部 柏木氏による

- (2) オルトリン酸態リンには溶存態と懸濁態とがあるが、通常の河川ではどちらを測定すれば

良いか。

オルトリン酸態リンは溶解性であるが一部浮遊物に吸着している可能性があるので、溶解性オルトリン(D-OP)と全オルトリン(T-OP)を計かり、浮遊物に吸着した量は(T-OP)-(D-OP)の差として求める。

溶解性OPはろ過液(0.45 μ)について測定する。SS分が少なければ直接OPを測定しても良い。

- (3) 水質試験で使用する試薬のうち、発売禁止の試薬があるが、これに代わる試薬及び使用方法等について

そのような項目及び試薬についてあれば土研で調査する。

- (4) 河川砂防技術基準(案)の中で底質の塩分試験方法が記載されていないが、どのような方法を用いたら良いか。

関東では ± 100 gに水500mlを加え土壌実験法に基づいて行っている。

中部では ± 1 に対し水10の割合で行なっている。

土研では ± 1 gに対して水50mlを加え、攪拌ろ過して分析している。NaClは溶解しやすいものだから、土から充分にCl⁻が溶解分離するように注意すればよいと考えられる。

- (5) 有機リンをガスクロ法で分析する場合、0.002 ppm程度以上のメチルジメトンの定量も可能である。通常はメチルジメトンをガスクロ法で行い、環境基準値(0.1 ppm)附近を検出したら、薄層クロマトモリブデナム青法で更に分析し、その結果を報告値としてはどうか。

メチルジメトンは抽出率が50~70%と悪い(近畿)、現実にはn-ヘキサン抽出となっているが混合溶媒を使用すると良い。(近畿)

- (6) 底質の水分含有率試験について

ヘドロの種類によっては十分乾燥しないが。

乾燥時間にこだわらず、完全に乾燥するまで続ける。試料の取りすぎにも問題があるろう。

次回の技術基準の改定の際には考慮する(土研)

- (7) 感潮区間における水質調査地点について

採水は干潮時に行うことになっているが、環境基準などを考えると干満の中間点位のような平均的なものを取るのが妥当であると思われるが。

会議出席者名簿

本	省	河川計画課	課長	補佐	荒井治
			係	長	佐藤定平
		建設機械課	係	長	橋元和男
土	研	水質研究室	室長		村上健
					小森行也
					向田隆史
北海道開発局		土木試験所	応用理化学研究室長		伊藤洋二
		河川管理課	洪水予報係長		山田信春
		土木試験所	研究員		玉川尊

東北地建	河川管理課	建設専門官	長 沢 英 雄
	"	統計係長	綱 田 政 芳
	東北技術事務所	水質試験課長	名久井 賢 二
	"	" 係長	佐々木 誠
関東地建	技術事務所	水質試験課長	田 島 正 八
	"	" 係長	吉 田 益 三
北陸地建	河川管理課	技 官	阿 部 辰 数
	"	統計係長	山 口 昭 良
	"	水質試験課長	関 享 三
	"	" 係長	内 藤 勝 男
中部地建	技術事務所	水質試験課長	川 上 源 三
	"	" 係長	小 島 守
	"	技 官	小 東 広 章
	"	"	平 井 文 章
近畿地建	技術事務所	水質試験課長	北 村 達 男
	"	" 係長	柳 川 富 雄
	"	技 官	谷 口 芳 樹
中国地建	技術事務所	水質試験課長	鎌 田 馨
	"	" 係長	藤 原 武 尚
四国地建	技術事務所	材料試験課第二係長	川 田 通
	"	技 官	阿 部 保
	"	"	田 中 金 春
九州地建	技術事務所	水質試験係長	大 山 利 章
	"	"	田 中 秀 子
	"	"	木 崎 弘 幸

1.2 第2回水質部会

1. 日 時 昭和53年10月11～12日

2. 場 所 近畿技術事務所 研修会館

3. 議 題

第一日目（10月11日）

1. 挨拶 本省河川計画課 佐藤水資源水質係長

近畿技術事務所 横田所長

2. 合成試料（6月実施）の分析結果について 土研

3. 質疑応答

第二日目（10月12日）

4. 実試料の共同分析について 近畿
5. 再検討項目について 中部と関東
6. 質疑応答
7. その他

—会議に配布された資料—

- | | |
|---|----|
| イ) Assay report on toxic materials analysis | 土研 |
| ロ) 河川水質分析の分析精度について | 土研 |
| ハ) 共同分析の実際 | 近畿 |
| ニ) 53年度水質共同分析(実試料 N, P, SS) | 中部 |
| ホ) SSの実施要領(案) | 関東 |
| ヘ) 水質分析担当者会議議事録作成要領 | 土研 |
| ト) 第2回水質分析担当者会議議事録 | 土研 |

4. 議事概要

1) 合成試料(6月分)の分析結果について

昭和53年6月に実施したひ素、六価クロム、シアンの共同分析の結果が資料イ)、ロ)に基づいて土研から報告がなされた。その中で、資料ロ)のP.7の図6—ひ素、図7—シアン、図8—六価クロムにおいて斜線を外れた部分、すなわちデータの管理限界を越えるものについては送られたデータについてなぜそうなったのか検討をしたい旨の発言があった。

質疑応答では、六価クロム測定において“吸収セルの温度差による水滴の付着”“原子吸光におけるスリットの数の適否”“光路位置の如何”“比色法におけるアルコールの添加量”などについての議論がされた。CN⁻の結果については高濃度においてバラツキが大きいこと。分析所においてデータが高め又は、低めにかたよる事がある事について論議したが、今のところハッキリとした原因はつかめない。けれども、この片寄りはバラツキよりも始末が悪い面もあるので、土研及び各地建ごとに「かたより」に心当りのあるところは土研と打合せながら検討を進めていくことになった。このとき土研から、この問題に限らず、各地建に依頼している共同分析関連の調査は成果として印刷していきたい旨の発言があった。

ひ素の分析については、原子吸光々度法がまだ完全に全ての技術事務所に技術として定着しておらず、亜鉛末を添加してひ素を発生させる操作に色々な問題があるようで、その実際の方法について九州より実態の問合せがなされた。各地建はこれに対して順番にその実態を説明した。要約すると次の通り

九 州 亜鉛末をサジで加えて蓋をする。As がもれる。

土 研 一度に亜鉛末を入れる。5回に1回位いはガス発生が悪い。

北海道 日立製の附属装置を使用、2口瓶に試料を入れて亜鉛末1gを穴あきプラスチック棒で投入

東 北 日立製、亜鉛末を一定量入れて攪拌

関 東 ジャーレルアッシュ製、錠剤を型成して投入、スターラーで攪拌、圧力でみる。

北 陸 原子吸光法は使わず

中 部 ジャーレルアッシュ製、^{*} 錠剤は規定より水を多めに入れている。圧力 0.5 で統一。

中 国 ジャーレルアッシュ製、発生装置の調子悪く、島津製の購入を計画

四 国 島津製、時間 90 秒、圧力は 0.4 ~ 0.7 kg、薄いビニールに入れて落とす。

近 畿 ジャーレルアッシュ製、錠剤、0.3 ~ 0.5 の圧力でピークが上り、下がった所を終了とする。アンチモンもこの方法でやっている。

これらの討議に関連して、圧力のバラツキ、ガス漏れ、バックグラウンド、ベースラインの変動などについて問題のある事が判ったが、原因の決め手となるものが判らず、分析機器の当りはずれ、整備状況、メーカーによる差などが影響していると云えそうである。これらの問題について全体の検討の中で何らかの結論を出して行きたい旨の土研の発言があった。バックグラウンドについての検討は特に近畿に対して要請があった。

このあと、近畿の水質現況について、近畿地建河川部の井上専門官の講話を予定していたが、来る 54 年 2 月の第 3 回水質部会まで延期する事となった。

2) 実試料の共同分析について

資料ハ「共同分析の実際」に基づいて主旨説明、その後の質疑応答を要約すると次の通り。

- ① 六価クロムの原子吸光光度法による分析は今回はやらない。
- ② 六価クロムの吸光光度法では CR-1 の試料についてセル巾 50 mm のものも参考のため実施する。一番低いのはどの辺まで測定できるかを検討するのがねらいである。
- ③ 分析結果は 10 月末までに土研に送付すること。土研で整理して近畿地建が統計解析を行う。
- ④ 六価クロムでセルに水滴がつく場合、拭いて測定する。
- ⑤ エチルアルコールの添加は 0.5 ml にこだわらず、発色が消えるまでの最少必要量とし、添加量を報告書に記入しておく。
- ⑥ シアン分析が当日中に困難な時は蒸留だけで止め、中和しないで、翌日に回す。
- ⑦ シアンのブランクは 3 回行う。
- ⑧ S T D, C N を用いた検量線は蒸留しないで発色サンプルの分析はこれを用いる。
S T D, F, C N⁻ は回収率を検討するため蒸留を含め全操作を行う。検量線は最上限が 0.1 ppm になるもの。回数は 3 回
- ⑨ As のろ過は自然ろ過、吸引ろ過があるが、方法は各地建のやり方に従う。
- ⑩ 濃度は前回打合せの範囲に調製してある。

3) 再検討項目について

- ① 資料ハに基づいて中部技術より説明
- ② 資料ニに基づいて中部技術より説明

この後、質疑応答があったが以下に結論を要約

- ① T-P については九州地建で検討した結果分析者の熟練によって精度が上がる事が判った。
リンの実施要領については 11 月下旬の実施までに中部地建に意見を寄せ、その結果によって変更があれば各地建に連絡する。
- ② N H₄-N についてはバラツキの大きい項目であったので、その面からの議論が多く、蒸留速度の違い、検量線の取り扱い方の差などが考えられるが、操作が複雑になる程バラツキの

原因が多くなるので、その点原因が把握にくい。土研での検討結果などを要領に反映して出来るだけ努力をして行くべきだと言う発言があった。特に、検量線は上端から6割位の所で測定するのが良いという意見もあった。検量線に直線性のない時はやり直す様土研より指示があった。

③ Org-Nについて

海水が入った試料は分解に時間がかかると言う発言があったが、前回の検討結果よりみて白煙が出てからなお40分間引き続き加熱する様土研から要請があった。感潮域の試料も増えている事であり、海水の分析も特に悪くないという土研の意見であったが、中部技術では今回の分は塩分の少ない所で採水する事を考えているとのことであった。

なお、突沸防止には沸騰石としてビーズよりガラス棒を練って作った沸騰棒(長さ1cm程度)を使用した方が良いとの指摘が土研よりあった。NH₄-N, T-P共に検量線のブランクは測定の都度実施する事になった。

④ SSについて

共同分析においてバラツキが大きかったのは放冷時間の差による影響が考えられるとの発言があり、又測定データは濃度レベルごとに要領案では8個となっているが、少なくとも5個はほしいとの事であった。

(以上関東技術)

その他に、ろ過前・後の放冷、ろ紙の秤量は2回行うこと。ろ紙は中部又は土研で一括購入して各地建に配布、放冷時間は各地建で個々に決めるなどの提案があり、乾燥のし方、デシケータの個数にまで立入った極めて細かな議論があったが、最終的には実施までに中部地建に意見を寄せてそれに基づいて中部地建が決めることになった。

⑤ 結果の報告、その他

i) 結果の報告は2月の会議に間に合うよう、12月15日頃までに土研に送るよう要請があった。

試料の量は5ℓポリビン 2本<N分析用>

1ℓポリビン 2本<P分析用>

3ℓポリビン 3本<SS分析用>

を目安として、バカンスクーラーは2個必要の予定である。その他、バカンスクーラーの水漏れに対する注意が近畿技術より指摘された。

ii) 昭和54年度実施の項目については2月の会議で討議することにした。

iii) 水質調査を実施する場合の予算費目を知らせてほしいと四国技術より発言があった。その回答を以下に要約する。

九州 ダムの水質調査 ダムの測試

業務委託 改修の測試

四国 改修の測試

機械{ 改修の船舶
改修の測試

中国 後刻報告

中部 河川水質、(生活、健康)調査費

河川水質(その他)	維持測試
管理業務	改修測試
ダム調査	測試
河川堰調査	測試
薬品	全項目にわたる
機械修理	・

北陸, 東北	不明	
関東	生活, 環境基準点	調査費
	その他	維持測試
	依 頼	調査費
	大型機械	改修, 船舶
	修理, 小型機械	維持, 船舶
	水質試験	改修測試
		調査費

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	研 究 員	長谷川 清
"	"	技 官	小 森 行 也
北海道士試	応用理化研究室	室 長	伊 藤 洋 二
東 北	水 質 試 験 課	主 任	三 浦 真 助
関 東	水 質 試 験 課	係 長	吉 田 益 三
"	"	専 門 職	嶋 田 幸 男
北 陸	水 質 試 験 課	技 官	吉 川 進
"	"	"	笹 倉 伸 男
中 部	水 質 試 験 課	係 長	小 島 守 子
"	"	技 官	石 橋 雅 子
	庶 務 課	技 官	木 野 実
中 国	水 質 試 験 課	技 官	中 尾 豊
"	"	"	奥 井 誠
四 国	材 料 試 験 課	専 門 職	門 瀬 論
"	"	技 官	田 中 金 春
九 州	水 質 試 験 課	係 長	大 山 利 章
"	"	技 官	田 中 秀 子
近 畿	技 術 事 務 所	所 長	横 田 寛
	河川管理課(本局)	専 門 官	井 上 隆 司
	水 質 試 験 課	課 長	北 村 達 男
		係 長	柳 川 富 雄

近 畿 水 質 試 験 課	係	長	長谷川 敏 郎
"	主	任	田 中 逸 三
"	技	官	谷 口 芳 樹
"	"	"	布 照 明
"	"	"	牧 田 茂

1.3 第3回水質部会

1 日 時 昭和53年11月27日(月)

2 場 所 中部技術事務所 会議室

3 議 題

1. あいさつ 本省, 中部技術
2. 昭和53年度水質共同分析の実施について 土 研
3. 水質共同分析(再試行)実施要領について
 - ① アンモニウム態窒素, 有機態窒素, 総リンについて 中 部 技 術
 - ② 浮遊物質について 関 東 技 術
4. その他
水質基準に関する省令の改正について

—会議に配布された資料—

1. 合成試料(As, Cr⁶⁺, CN)の共同分析結果
2. 水質共同分析(再試行)実施要領
3. 水質基準に関する省令の改正について(解説)

4 議 事

1. 昭和53年度水質共同分析の実施について

昭和53年度の6月および10月に実施した, 砒素, クロム(6価), シアンの合成試料, 実試料(河川水)の分析精度の調査結果の概要が土研から報告された。

今回の調査結果によれば, クロム(6価)は, 合成試料の低濃度(0.02mg/ℓ)ではCV=20%, 高濃度(0.2, 0.6mg/ℓ)では原子吸光がCV=12~23%, 吸光光度法がCV=5~7%となった。実試料においては低濃度, 高濃度(0.02, 0.2, 0.6mg/ℓ)ともCV=3~10.2%と, 非常良い結果となった。

シアンについては, 合成試料では0.03, 0.06mg/ℓ 附近の濃度では, いずれもCV=17%, 実試料においては, 0.02mg/ℓ 附近がCV=15%, 0.06mg/ℓ 附近では, CV=32%となっている。

砒素については, 合成試料では, 0.01mg/ℓ 濃度では, CV=20~23%, 0.04mg/ℓ 濃度では, 原子吸光がCV=4.7% 吸光光度法がCV=14.1%となっている。実試料においては, 0.02~0.04mg/ℓ 濃度で吸光光度法がCV=8~10%で原子吸光光度法ではCV=13~20

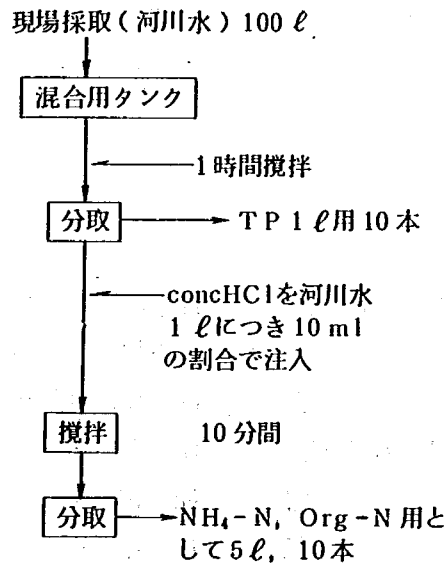
劣となっており、実試料と合成試料ではその精度が異っている。

尚、今回、実施するにあたって、分析試料の保存状態及び分析値の整理報告についての指導が行なわれた。

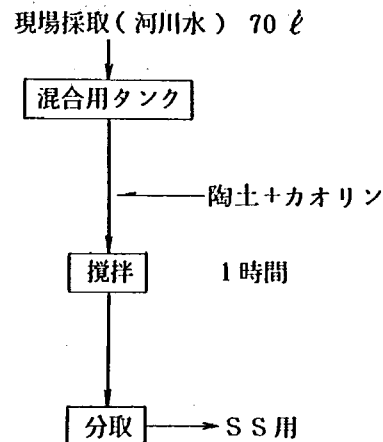
イ 試料の調整方法

N, P の低濃度試料 (A 試料) は木曽川起地点、また N, P の高濃度試料 (B 試料) は庄内川水分橋地点とし、これらの地点で採取した河川水 (100 ℓ) を均一に分取するため、100 又は 200 ℓ の混合用タンク (底部に採水口が 5 つ有り) に入れ、十分に攪拌して次のような手順で角型ポリビンに分取する。

N, P 試料調整フロー



SS 試料調整フロー



2. 水質共同分析 (再試行) 実施要領について

① アンモニウム態窒素、有機態窒素、総リンの実施細目について、

上記項目について、各分析所から提出された意見を取りまとめた実施細目について中部技術から説明された。その結果、次の事項を修正し、実施することで確認された。

② 試料調整法

イ. 分析ケース

- $\text{NH}_4\text{-N}$, Org-N は、10 mm セルで実施する。
- T-P は、10 mm 及び 50 mm セルの 2 ケースを行なう。

ロ. 分析方法

- T-P の B 試料の分析については、試料に濁りがあるので加熱分解し冷却後に「NO, 5 C のろ紙を HCl (1 + 10) で洗浄、水洗したものを使用しろ過を行ない、少量の蒸留水で洗浄をする」操作を加え操作フローに従って実施する。なお、対照液も同操作を加える。
- 試料が検量線の範囲を越えた場合は、希釈倍数を明記しておく、なお T-P の場合は、混合指示薬を入れる前で希釈を行なう。
- 検量線の濃度段階については次のとおりで実施する。

$\text{NH}_4\text{-N}$: 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2, 2.5, 3 mg/ℓ

Ong-N は、各分析所の実態に合った濃度段階で実施する。

T-P ; 0, 0.01 0.05, 0.1, 0.5 mg/ℓ

ハ. 結果の表示

定量限界が明確でないので、有効数字3桁で報告する。

③ SS の実施細目について

- ・空試験は、3回/日行なう、ただし補正值としてあつかわない。
- ・水洗乾燥ろ紙重量とSS + ろ紙の重量測定時には最初、中間、最後の時間を明記する。
- ・ろ過速度については、検水量が全量吸引されるまでの時間とし ml/min で表示する。
- ・送付された試料で器具の洗浄は行なわない。
- ・SS 重量は、1 回目に測定した数値で算定する。
- ・試験結果の表示は、有効桁数、3 桁、最小桁数は小数点以下1 桁とする。

3. その他

水質基準に関する省令の改正について(解説)

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	研 究 員	長谷川 清
		技 官	向 田 隆史
北海道開発局	土木研究所	応用理化学研究室長	伊 藤 洋二
東北地建	水質試験課	技 官	松 田 公策
北陸地建	水質試験課	主 任	田 中 秀雄
		技 官	吉 川 進
関東地建	水質試験課	課 長	田 島 正八
		主 任	飛 鳥 為二郎
近畿地建	水質試験課	係 長	柳 川 富雄
		主 任	田 中 逸三
中国地建	水質試験課	専 門 職	石 原 尚夫
		技 官	平 本 一郎
四国地建	材料試験課	技 官	田 中 金春
九州地建	水質試験課	水質試験係長	大 山 利章
		技 官	木 崎 弘幸
中部地建	河川管理課	技 官	園 田 顕彦
	技術事務所	所 長	長 田 忠良
	水質試験課	課 長	川 上 源三
		係 長	小 島 守
		技 官	平 井 文章
		技 官	石 橋 雅子
		技 官	遠 藤 正彦

1.4 第4回水質部会

1. 日 時 昭和54年2月21～23日

2. 場 所 電々公社鴨川荘（京都）

3. 議 題

1. 挨拶 本省（荒井補佐）

近畿（横田所長）

2. 昭和53年度水質共同分析の結果について

① As, Cr(6+), CN⁻の実河川試料 近畿

② N, P 分析精度の検討, 実河川試料 中部

③ SS 分析精度の検討, 実河川試料 関東

3. 環境基準の評価方法について 本省

4. 各地建水質研究成果について

① 有明海（矢部川）河口における水質汚濁実態調査 九州

② ヘドロの堆積調査について 中国

③ ゲルろ過法を用いた河川水質特性（その他） 近畿

④ 二次処理水の土壌による高度処理 土研

⑤ 蛍光×線分析方法による水中の金属類の定量 関東

⑥ 重金属等の河川水への影響（中間報告） 東北

⑦ GFP の比較試験 北海道

5. 昭和54年度水質部会の実施計画等について 土研

6. 提出議題の討論

① BOD について 九州

② 緊急時における水質分析の対処 九州

③ 富栄養化現象調査法について 中国

④ 水質試験業務の委託について

7. その他

① 水質分析者研修のあり方について 建大

② 水質分析方法の統一について 本省

— 会議に配布された資料 —

1. 昭和53年度水質共同分析, 実施要領と解析結果 近畿

有害物質（ヒ素, 六価クロム, シアン）

2. 河川水質分析精度に関する調査 中部

窒素, リン, 浮遊物質について

3. 昭和53年度河川水質分析精度の評価に関する調査 関東

浮遊物質共同試験結果

4. 有明海（矢部川）河口における水質汚濁実態調査 九州

5. ヘドロの堆積調査について	中国
6. 近畿技術事務所における検討課題	近畿
7. 二次処理水の土壌による高度処理（第一報）	土研
8. ケイ光分析方法による水中の金属類の定量	関東
9. 重金属等の河川水への影響調査（中間報告）	東北
10. GFP の比較試験	北海道
11. 昭和 54 年度水質共同分析実施要領（案）	土研
12. 提出議題（リスト一覧）	近畿
13. 水質試験における問題点等	北陸
14. 研修計画案ほか	建大
15. ダム貯水池水質調査要領（案） 主な改討内容	土研
（財）国土開発技術研究センター	
16. 水質分析法の統一化について	本省
17. 東北地方建設局河川水質汚濁対策要領	本省
18. 水質の環境基準の評価方法について	本省
19. 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	土研

1) 挨拶 本省河川計画課 荒井補佐

環境アセスメント法案提出の件、環境庁中心に作業が進められている。組織の件、河川計画課に河川環境対策官を置く。これは河川および海岸についての環境問題の窓口となる。

環境審査官を近畿、四国、北陸の各地建に置く。技術事務所の水質担当専門職を北陸、近畿の各地建に置く。

予算の件、調査で 54 年度は 5 名の伸びである。

制度の件、6 月より総量規制の適用に入るが、瀬戸内海で近畿、中国、四国、九州よりの流入が水系にのぼる。COD で汚濁負荷量をとるが、河川汚濁負荷量算定指針の作成を検討中。また、COD の水質自動監視計を全国に 12 ヶ所付け、具体的なテストを行う。

近畿技術事務所 横田所長

水質問題の重要性が叫ばれて 10 年、問題が広い方面にかかわりを持つため、努力がなされてやや改善されているとはいえ、まだ十分とはいえない。瀬戸内海環境保全臨時措置法および水質汚濁防止法の改正等、水質監視の新しい時代にあたり、二つの問題が考えられる。一つは、流域下水道を通じて流入する規制を受けない物質。もう一つは、種々の監視を含めた水情報のシステム化とそれにもとづく種々の監視管理の問題である。

2) 昭和 53 年度水質共同分析の結果について 近畿技術事務所

昭和 53 年 10 月 13～16 日に CN、Cr (6)、As の項目を実河川水添加試料について共同分析を行った。参加機関は北海道開発局土木試験所、各地建技術事務所および土木研究所の 10 機関である。測定結果をとりまとめ、異常値の検討、F 検定、室内精度、室間準精度、室間精度、

室内許容差，室間許容差，正確度などの算出作業を行い，異なる試験方法の精度およびカテゴリーの検討を行った。結果の要旨は次のとおりである。

① 試料の保存状態

梱包時に同じ条件で冷蔵したにもかかわらず，開封時の試料温度にかなりの差があった。pHの変化は各試料ともあまりなかった。温度管理の悪さはクーラーボックスの「もれ」が原因と考えられる。

② 検討結果

異常値の検討ではA-1（吸光光度法，ヒ素のNO, 1）A-2（原子吸光法，ヒ素のNO, 2）を除くと，範囲Rまたは平均値 $\bar{x}$ に異常値のある分析所がみられた。

F検定では，全試料について有意水準1%で有意であった。室内精度は室間精度に比べすべて小さい。正確さは，CNを除いて数%以下の範囲であり，合成試料の場合と大差はなかった。CNについては20%の誤差であるが，不検出および低濃度値である。L-2, L-8のデータを棄却すれば-7.5%，-2.8%となる。分析方法の違いによる検討では，A-2を除けば室内，室間，室間準精度及びカテゴリーについて有意な差は認められなかった。

六価クロム測定でのセル巾の違い（10と50mm）による有意な差は認められなかった。シアンの不検出であった分析所のブランク値，蒸留の回収率などを調べたが，明らかな原因はつきとめられなかった。

以上の報告のあと，次のような議論が行われた。

- i) バラツキは大体CNを除けば5%程度で，正確さも良い結果である。室間精度でみれば，ヒ素の21.9%，CNの44.9%を除くと大体10%程度である。Asは吸光光度法の方が原子吸光法より精度良く測定されている。
- ii) 環境庁が要望している六価クロムの0.02 mg/ℓ付近の精度はCV=10.7～7.1%で，おおむね使える。実河川試料の結果はかなり良く，合成試料の精度に近い。
- iii) 結果が悪いのはCNであるが，温度変化によって分解したのかということ，保存温度の高い方がむしろ検出値が高いことから，温度には直接関係はないことが判った。

本省：CNのバラツキが大きい，どんな形で添加されているのか。

土研：錯イオンの形であるフェロシアン化カリウムで添加し，回収率も問題はなかった。

本省：1人の人が1項目をやっているのか。

土研：1人が1項目を通してやっている。

さらに，最近の狩野川のシアン事故などに関連して，0.02 mg/ℓはN.D.なのか，シアンの精度はこの程度のものなのか，基準値の0.1 mg/ℓとのかねあいはどうなのかなどの質問が本省からなされた。これに対して，土研からチオシアン酸第二水銀法とピリジニピラゾロン法の定量下限値の関係と適用の実態が説明された。また，不検出となったり，測定値が不当にバラツいたと思われる分析所にあたっては，もう一度，原因を洗い直してほしい旨の発言が土研からなされた。

試料の温度		
0～5℃	280本	(90%)
5～10℃	20本	(6%)
10～20℃	10本	(3%)

試料のpH	
ヒ素	0.85～1.3
六価クロム	10.8～12.3
シアン	11.7～12.8

関東：シアン蒸留後のアルカリ中和の時、酸を入れ過ぎるとシアンが逃げることもある。これは経験したことがある。したがって、今度の場合も pH の影響で不検出となったのではないか。

本省：担当者の経験年数はどの位いか。

土研：むずかしい問題で、他項目を何年もやっている人、昔の一時期やっていた人など、いちがいにはいえない。何年やっていたというより、何回やったなど適当なものがほしい。

原子吸光法での重金属類の試験精度は合成試料の場合で 15 % 程度であった。実河川試料の場合はそれよりも悪くなると予想されたが、意外に結果は良くなった。これは、河川試料の分析前に何度か経験をつんでいるので、その「なれ」が要因となっていると考えられた。これらの結果で、クロスチェックの判断基準を決めるとすると、異常値を入れるか入れないかで大部問題が違ってくるので、我々の立場としては異常値を入れないで精度の把握をすべきであろう。

図 2 有害物質の分析精度

測定項目	分析試料	調整値 $\mu, \text{mg/l}$	分析法	推定値	変動係数 %	回収率 %
ヒ素 As	合成試料 As-1	0.0424	原子吸光	0.0408 $\pm$ 0.024	4.7	96.2
	As-1		比色法	0.0377 $\pm$ 0.066	14.1	88.9
	As-2	0.0108	原子吸光	0.0131 $\pm$ 0.0039	23.1	124.
	As-2		比色法	0.0099 $\pm$ 0.0025	20.2	91.7
	河川水試料 A-1		原子吸光	0.0172 $\pm$ 0.0043	20.2	
			比色法	0.0159 $\pm$ 0.0017	8.4	
	A-2		原子吸光	0.0428 $\pm$ 0.0071	13.3	
			比色法	0.0404 $\pm$ 0.0049	9.7	
六価クロム Cr ⁶	合成試料 Cr-1	0.0200	比色 - 10 mm	0.0193 $\pm$ 0.0046	19.2	96.5
			比色 - 50 mm	0.0202 $\pm$ 0.0037	14.9	101.0
			原子吸光	0.0196 $\pm$ 0.0052	21.4	98.0
	Cr-2	0.200	比色 - 10 mm	0.196 $\pm$ 0.012	5.4	98.0
			原子吸光	0.226 $\pm$ 0.062	22.2	87.0
	Cr-3	0.600	比色 - 10 mm	0.581 $\pm$ 0.051	7.0	96.8
			原子吸光	0.591 $\pm$ 0.081	13.6	99.2
	CR-1		比色 - 10 mm	0.0220 $\pm$ 0.0028	10.2	
			比色 - 50 mm	0.0231 $\pm$ 0.0021	7.4	
	CR-2		比色 - 10 mm	0.180 $\pm$ 0.008	3.4	
	CR-3		比色 - 10 mm	0.612 $\pm$ 0.025	3.3	
シアン CN	合成試料 CN-1	0.0320	比色法	0.0289 $\pm$ 0.0061	17.0	90.3
	CN-2	0.0600		0.0571 $\pm$ 0.012	17.2	95.2
	合成試料 C-1			0.0191 $\pm$ 0.0036	15.0	
	C-2			0.0537 $\pm$ 0.0210	31.7	

3) N, P の追加検討結果について 中部技術事務所

① アンモニアおよび有機態窒素

1) 保存期間の統一および実施要領の細部について確認し合った結果、分析精度は約倍に向上した。

ii) $\text{NH}_4\text{-N}$ と Org-N は表裏一体となっており、採水から分析までの期間が長いほど $\text{NH}_4\text{-N}$ は増加し、 Org-N は減少する。このことは現場での保存処理を行っても分析は早くすることが大事である。

iii) 試料の分取順位による測定値への影響は認められなかった。

iv) 留出速度による回収率を高めるため、上水試験方法では $6\sim 10\text{ ml/min}$ と規定しているが、今回の結果では、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の試料Aは速度が早いもの程高い値を示し、試料Bでは逆の傾向を示した。また、 Org-N については試料A、Bとも留出速度が早くなるほど高い測定値となった。いずれにしても $6\sim 10\text{ ml/分}$ の留出速度を規定したが、測定値への影響は明確にできなかった。

v) Org-N の加熱時間は白煙が出始めてから40分以上分解すると規定したが、今回の結果では、分解時間が長くなる程低い値となった。このため、分解効率と同時に分解によるロスを除ぐため分解可能最小時間を決めるべきであると考えられる。

vi) 空試験値については、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 測定においても比較的大きく、分析所間でのバラツキも大きいことから、使用する試薬の選択、実験室内の汚染に注意する必要がある。 Org-N の場合は $\text{NH}_4\text{-N}$ の空試験値の4倍近くにもなり、分析操作、試薬の選択が重要である。特に、試薬のうちでも NaOH 中の含窒素量が多く、使用量が多いことから、含窒素量の少ないものを選び、使用前は NaOH 溶液を完全な密封状態にしておく必要がある。

② 硝酸性窒素

i) 河川水は含まれている有機性窒素の分解による $\text{NH}_4\text{-N}$ の生成と、引き続き硝化菌の働き(硝酸作用)により酸化されて $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の生成が進み、硝酸態窒素の濃度は変化する。このため、試料の保存方法として HCl 処理を行ったが、保存期間(測定日の違いを利用)によって測定結果は異なり、増加傾向を示した。

ii) 試料A、Bの結果を順位相関により検定した結果、片側5%の有意水準で順位相関が認められた。このことは、試料とは関係なく、分析所においては、大きくまたは小さく測定する傾向がある。

③ 総リン

iii) T-Pの分析精度が前回と比較してかなり良い精度となった理由として、a)検量線は試料と同一操作で行ったものを使用したこと。b)検量線用標準原液を一ヶ所で調製して配布したこと。などが考えられる。

iv) 水温、配布順位による影響は認められない。

v) 加熱分解時間についての影響は認められない。

vi) 測定時のセル巾については、 10 mm セルの方が若干大きな値を示し、バラツキは 50 mm セルの方が小さい(10 mm セルは $\text{CV}=17\sim 18.6\%$ 、 50 mm セルは $\text{CV}=8.5\sim 10.5\%$)

④ オルトリン

昭和52年度の解析結果によれば、分析精度はかならずしも良くない。 $(\text{CV}=28\%)$ 、しかし、中国技術事務所の誤差要因を検討した結果を考慮して実施すれば、精度向上は期待できる。

以上の報告のあと、次のような質疑応答があった。

NH₄-NとOrg-Nは昨年に比べ良くなっているが、まだCV=10%には問題があり、この程度が限度であろうか。また、試薬に含まれる窒素についての議論もなされたが、資料に載せてある窒素の量は中部において使用している試薬のラベルに記載されている窒素含有量をもとにしている。これら試薬中の含窒素が空試験値を大きくしている。

土研：空試験値の補正方法はないか。今までのデータに基づいて空試験値と測定値の関係、その問題点を検討してほしい。また、クロスチェックの判断基準を定めるとき、この項目の検討結果は採用できない場合も考えられる。不可能な基準を設けても仕方がないので、空試験値が大きいものについては再検討の要がある。

4) SSの検討結果について 関東技術事務所

- i) SSの測定値は調整濃度に対し、回収率で96%(試料A)、97%(試料B)101%(試料C)となり、一応の成果を得た。
- ii) 分析精度は昭和52年度の20.8%(Av=8.7mg/ℓ)、22.6%(Av=74.7mg/ℓ)であったものが、19.0%(Av=13mg/ℓ)、14.0%(23mg/ℓ)、13.0%(53mg/ℓ)とすべての試料で向上している。
- iii) 今回の結果では空試験値の補正をしない方が妥当と考えられたので、低濃度試料を取扱う場合は、空試験値を考慮して検討する必要がある。
- iv) 今回の調査は沈降性の高い試料で行った。今後、SS成分の性質、試料の調整混合、配分などについて検討すれば、分析精度の向上が期待できる。

以上の報告のあと、次のような質疑応答があった。

バラツキの原因について

空試験値の補正は精度(CV)にではなく正確さ(PE)にきいてくる。また、空試験値大、測定値大といった傾向もみられる。空試験値を使用すると測定値が高くなり、低濃度程結果に影響する。SSの溶解性が高いと効いてくる。分配をうまくやれば16%位いに落ち着く。空試験の補正を行なうと測定結果は大きくなり、補正しなければ調整濃度に近くなる。補正についてはペンディングとし、大体納得のいくデータが得られたと思う。

このあと、クロスチェック判断基準の一覧表をまとめる時の問題について、再び議論され、話しは窒素の項目まで戻って行われた。

窒素の空試験値0.15は富栄養化の限界値といわれている0.1からして問題である。0.15は実測値である。加熱分解操作と関連する。分析方法の改良で軽減できるのか、絶体量に係るものなのかという論議がなされた。

クロスチェックの判断基準の一覧表作成にあたり、概ね判ったことは次の通りである。

金属関係 CVで10%程度

リン関係 CVで10%程度

窒素関係 Org-NとNH₄-Nとも25%程度

SS CVで15~20%程度

BOD 低濃度がやや問題

毒物関係 CNは少し問題、異常値を除けば10%程度

54年度の計画に再検討するものがあるかどうかということで

北海道：BODの希釈水の補正をするべきかどうか。特に空試験値が大きい時に関係する。

土 研：BODの高い希釈水を用いてはならないが、実際は高い。希釈水の作り方まで検討したが、いづれにしても空試験値の大きなものは使わないことになった様である。分析方法の問題か。JISに忠実であるならば、JISに満足する希釈水を使えということではないだろうか。必要なのは今の成果をクロスチェックにもし結びつけたい場合、問題が起りそうなもの、また多少問題が残るようなものを54年度の課題とするのか、あるいは、一応53年度の宿題はないということにしたがそれで良いか。

近 畿：CNについては特に、問題のある分析所が個々に検討するか、もう一度やり直すか？個々に検討することに決定した。

5) 環境基準の評価方法について 本省

要旨は略

主な質疑応答

- ・現在、流量は年、水質は年度となっているが、水質年表をどちらでまとめるのか——あまり変えなくともよい。
- ・総量規制の調査で、年と年度が衝突すると困るのでは——今後、方針を決めるべき問題であるが、当面は変えなくてよい。デメリットとしては区分の違いだけである。
- ・環境基準が守られているか、いないかで県との食い違いもある。また、現場ではデータ処理などで“年”が便利である。——この場では決めかねる問題である。
- ・さらに年処理、年度処理についての議論もあったが、結論はでなかった。

年界の問題 洪水量 9～9

雨気象計画 日界 0～20

- ・根拠がそれぞれ違うから仕方がないといえる。

6) 各地建水質研究成果について

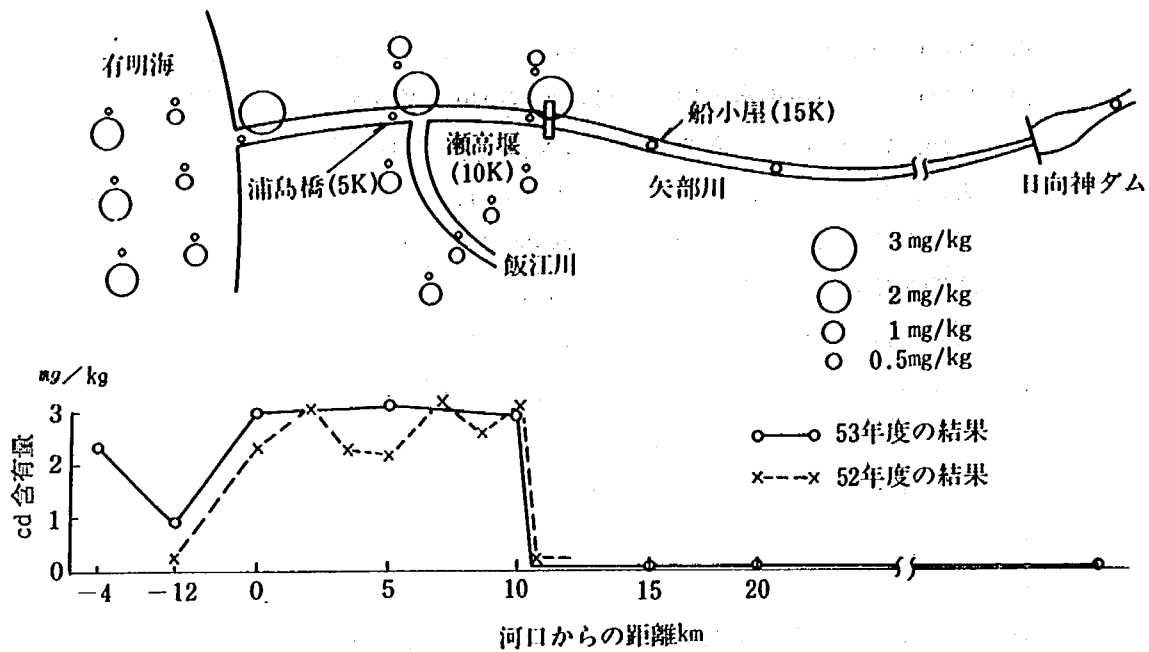
1. 有明海（矢部川）河口における水質汚濁実態調査 九州技術事務所

有明海は干満の差が大きく、河口部にはヘドロが堆積しているので、採水時にヘドロが混入し、しばしば重金属が検出されることになる。このため、矢部川河口部での水質汚濁実態を明らかにした。

この調査は昭和52年から実施しており、矢部川の流域について、大潮と小潮の時点に流量観測、流水調査（電導度、SS、T-Hg、Cd、Pb）および堰については自己流量の観測を行った。その結果、矢部川の水質は海水の遡上運動に影響され、特に、重金属はSS量が関係している。河川底質の重金属はクラーク数と比較すると、T-Hgは同程度、Pbは3倍、Cdは10倍となっている。昭和53年度は、これらの結果をふまえて、1) 海域、河床および水田でのCdの分布、2) 重金属の溶出試験、3) 底質の分画試験と鉍物組成の調査を行った。以下、主な成果を示す。

① 海域底質、河川底質および水田のCd分布

前年度（52年度）に高いCdが河川水から検出されたので、流域の底質を調査した。Cdは主として瀬高堰から河口沖まで約1～3 mg/kgの範囲で存在していることがわかった。また水田土壌では平均0.9（0.6～1.3）mg/kgを示した。瀬高堰より上流では、検出され



海域・河床及び水田のCdの分布

なかった。下流部に高いCdを示すのは、海域から持込まれるためか、上流からくるSS起源が濃縮により高くなるのかあるいは両者の効果によるものなのかは不明である。

② Cd, Pd および T-Hg の溶出試験

浦島橋の底質を用いた溶出試験を行った結果、Cd, Pb, T-Hgの溶出は認められなかった。すなわち、河川水への再溶出はほとんど無視できるものと考えられる。

③ SS中の重金属含有量

定質の沈降実験および河川水中のSSに含まれる重金属類を分析すると、Cdは2~20μの粒度分布に多く含まれ、PbとT-Hgは粒子の方に多く含まれていることが示唆される。

SS 1 kg 当りの重金属量 mg

		Cd	Pb	T-Hg
沈 降 時 間	6 時間後	3.6	56.2	0.78
	24	1.1	55.2	0.60
	48	1.1	62.2	0.81
	96	2.0	59.5	0.83
河川水中のSS(浦島橋)		3.4	49.6	0.57
矢部川底質(0~10 km)		2.63	31.4	0.26

④ 底質中の鉱物試験

底質試料をX線回折分析した結果、瀬高堰の上下流で検出された鉱物が異なり、下流側では主としてケイ灰石(CaSiO_3)であり、上流部では灰長石($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$)、曹長石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)および石英($\text{SiO}_2(\alpha\text{-Q})$)であった。また、SSの鉱物組成を調べた結果、灰長石が52年、53年の調査とも検出された。

以下主たる質疑応答を記す。

関東：矢部川の水質汚濁現象は河川の特徴か河口部の特徴にもとづくものか

九州：特性は河口部特有のものか

本省：潮流、流量、水量の調査データとの関係を検討してほしい。

九州：前年度に行ったが、上流からの流量は農業用水の利用によりほとんどなかった。

土研：Cdが高いが、他の有明の地点とくらべてどうか。

九州：同程度である。

土研：Cdが2mg/kgでSS 5000 kgがまき上ると0.01 ppm位になる。だいたいほかの河川でもそうなるのだろうか。

九州：まだ十分調査を行っていないが、そうした危険がある。六角川でもそうである。汚濁源は不明であるが大牟田方面の工場が一因とみられている。大牟田、水俣とHg、Cdの高い地域が広がり、大牟田1 ppm、矢部川、水俣ではHgが0.5 ppm、Cdが3 ppmで高い時はSSも5000 ppmと高い。潮が動いていない時に採水するようにしている。

2. ヘドロの堆積調査について 中国技術事務所

本調査はヘドロの性状に関する調査方法について検討するもので、調査地点は富栄養化の進んでいる斐伊川水系中海地区の湖底底質の鉛直方向における諸性状の調査および底生生物調査を行った。

(1) 調査概要

- a. 柱状サンプリング調査……長さ3 mのピストンコアサンプラーにより鉛直方向の堆積状況と各種試験用試料の採取を目的とする。
- b. レッド調査……ヘドロ厚簡易測定で、レッドB-24型（半径5 cm、鋼製円板、重量2.4 kg）でヘドロ上面の確認、レッドA-50型（重錘、重量5 kg）で静的貫入深度を測定し、両者の差からヘドロ相当厚を求める。
- c. 鉄棒貫入調査……ヘドロ厚簡易測定で、先端部を30°の鋭角にした直径19 mmの鉄棒（長さ1 = 0.25 ~ 4 m、一部2.5 kgのおもり付き）をヘドロ表層から3 mの高さより自由落下させ、その貫入深度よりヘドロ相当厚を求めるもの。
- d. 二重管式コーンテスターおよびポーターコーン貫入調査……土質力学的方法によりヘドロ相当厚を測定するもので、コーンテスターおよびポーターコーンの各先端に標準コーン（断面積6.46 cm²）および金属製円板（φ5 cm）を取り付け、鉛直方向の貫入抵抗値（qc）分布を測定する。
- e. 地層探査調査……1.1 ~ 9.2 kHzの周波数で地層探査を行った。
- f. 水質調査……10地点での上、中、下の三層について必要な水質調査を行った。
- g. 生物調査……1地点3回の採泥をエクマンバージ型採泥器（15 × 15 mm）で行い、試料は0.84 mmのフルイで除泥し、残留物について、肉眼および実体顕微鏡で類別、同定などを実施した。
- h. 土質試験……aで用いたピストンコアサンプラーの試料を用い、表面泥の比重、含水量、粒度分布、液性限界、塑性限界等をJIS Aに従って測定した。
- i. 底質分析……土質試験に用いた試料の一部を用い、pH、ORP、COD、硫化物、強熱減量（I.L.）、TOCの分析を底質調査方法（環境庁水質保全課編）に従って行った。

(2) 調査結果

- a. 調査地点（図1）における各種測定値の鉛直分布を図2に示す。さらに、貫入試験の結果を図3に示す。

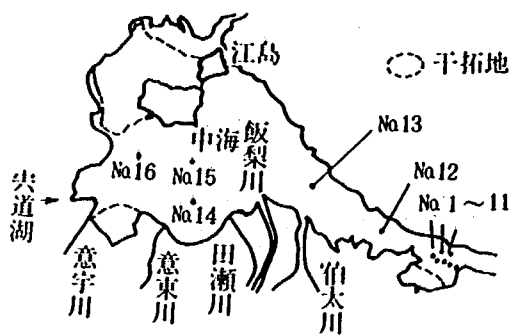
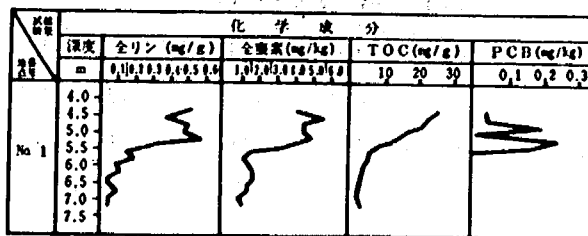


図-1 中海調査位置図

図-2 各種測定値の鉛直分布



b. 底質の特徴は、表層含水比は20%以上であり、液性限界よりも大きい。COD, I.L, TP および TN は底泥上層に多く含まれているが、硫化物(S)については同様の特徴がみられなかった。

c. ヘドロの定義、基準については 第 回建設省技術研究発表「海域の浄化に関する研究」で論じられており、これによると、物理的定義として (i)自然含水 $\geq$ 液性限界 (ii)一軸圧縮強度 $\leq 0.1 \text{ kg/cm}^2$ (iii)色相・臭気・流動性などを考慮する。また、ヘドロの除去基準として、COD 20 mg/g , 硫化物 0.3 mg/g , I.L 15%の数値を制限値として提案している。

d. 貫入試験の結果と上述したヘドロの定義及び基準を比較すると図4となる。ヘドロの定義・基準によりヘドロ推定厚は大きく異なる。貫入試験では、表面測定用レッドB-24の測定精度は1%と高く、貫入値については重量の軽いレッドA-50と鉄棒0.25mは10%以上と悪く、鉄棒2m以上では5%以下と良い結果となった。

(3) まとめ

a. ヘドロ厚の簡易測定としては、ヘドロ上面の確認方法としてレッドB-24、ヘドロ下面の確認としては1~3mの鉄棒貫入試験、ポーター試験などが有効であるが、柱状サンプリング調査の補足調査に利用は制限される。

b. ヘドロの堆積厚は用いる基準によって大きく変わる。今後、底生生物、水質に及ぼす

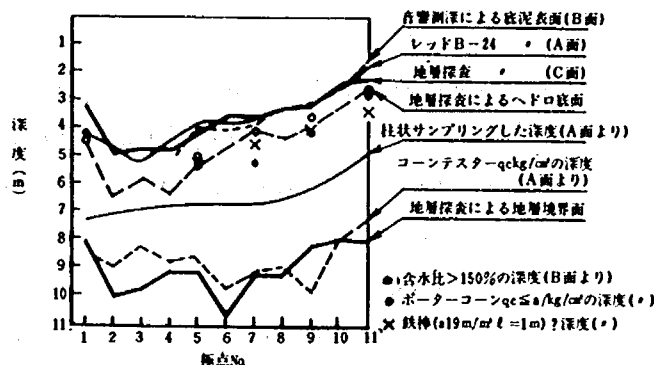


図-3 地層探査結果

図-4 貫入試験・土質試験・底質分析によるヘドロ厚測定結果

測定項目		測定結果					判定
		No.1	No.5	No.7	No.9	No.11	
貫入試験	レッドA-50型	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	各貫入測定値からレッドB-24をひいた値
	鉄棒1.0m	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	鉄棒2.0m	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	鉄棒3.0m	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	鉄棒4.0m	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
土質試験	ポーター試験(5cm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	一軸圧縮強度 $\leq 0.1 \text{ kg/cm}^2$
	ポーター試験(10cm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	ポーター試験(15cm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
底質分析	コーンテスター(5cm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	色相・臭気・流動性
	コーンテスター(10cm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	コーンテスター(15cm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	コーンテスター(20cm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	コーンテスター(25cm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
化学分析	比色	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	色相・臭気・流動性
	含水比	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	硫化物	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	COD	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	COD/1g	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	

因子を含んだ総合評価方法を検討する必要がある。

以下、次のような質疑応答があった。

近畿：調査地点の決め方はどのようにして決めたか

中国：調査範囲に堆積物が多い所と少ない所が含まれるように選んだ。米子市でそのポイントを決める検討を行った。沈積率は出雲工事の調査例にもとづき、多い所少ない所を見て決めた。

九州：この調査は水質への影響と対策に結びつけて行ったのか。

中国：今回はそこまで行うことができなかった。今後検討していく。

底生生物との関連で見ようとしたが、底生生物の移動性が少なく、むしろ水質との関連性が認められた。

土研：運輸省においては東京湾底生生物実態の調査を行っている。鉛の分布、植物の種子をみての植生の分布など。

3. ゲルろ過法を用いた河川水質特性 近畿技術事務所

— 溶解性有機物の都市水代謝における挙動 —

現在、河川および湖沼の水質分析のうち、有機物の分析は総括的な有機物指標であるBOD、CODであり、一部ABS、PCBなども行われているが、水中に含まれている多くの種類は不明のままである。分子量の違いによるふるい分けを利用して、有機物を分画し、水質特性を把握することを試みた。

(1) 調査方法

分析手法は北海道大学の丹保憲仁等の文献を参考にした。調査対象は大和川流域とし、都市水代謝の各段階にそって山間部溪流水、浄水取水口、生下水、下水処理水を調べた。試水は溶解性有機成分とし、SSの多い場合には、遠心分離後0.45μのメンブレンフィルターでろ過し、ロータリーエバポレーターを用い35℃以下で減圧濃縮した。

これらの手順を図1に示す。

(2) 結果と考察

結果を図にしてあり、図によって説明が行われた。以下、質疑応答の結果を記す。

土研：大和川と淀川での画群の位置が違うが、フラクショナンバーで分けるかパターンで分けるかどちらが良いのか

近畿：濃縮率、pHなどの関係でピークの出現のし方が異なるが、ピークの現われ方でみている。塩類補正で塩類が一定となれば良いがむずかしい。フラクショビは10mlずつであるが、単なる目盛りとして考えてほしい。

土研：紀の川と札幌市とのパターンが近いとの事であるが、むしろ生尿尿のものと近いとはいえないだろうか

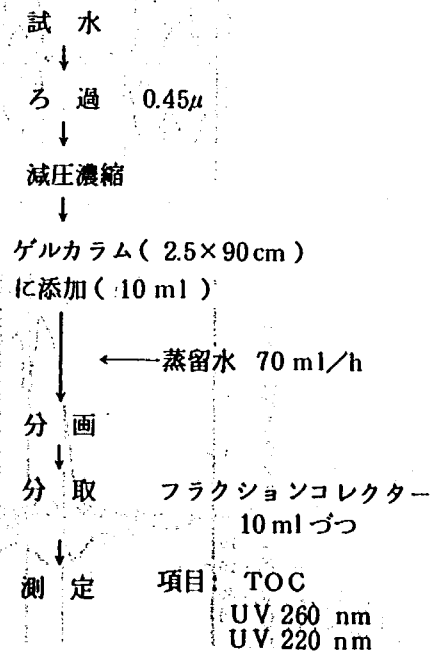
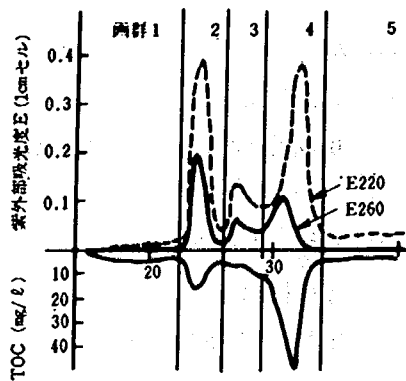
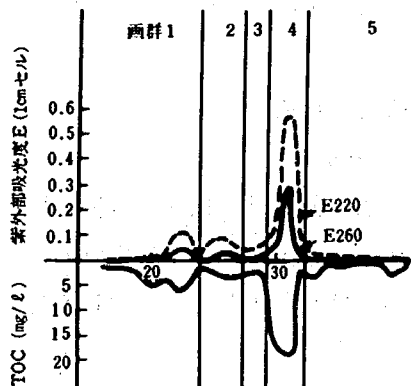


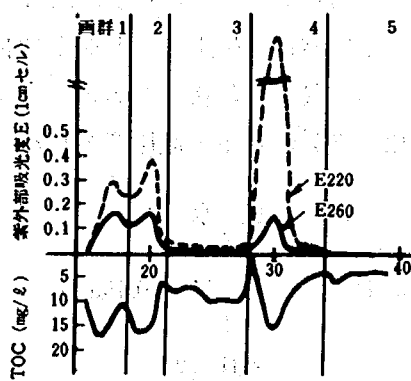
図1. ゲルろ過法の手順



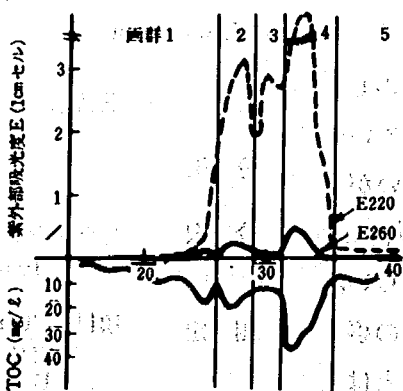
紀の川分水地点(原水)、G-15



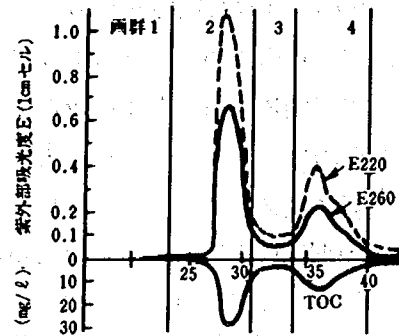
淀川(柴島)水、G-15



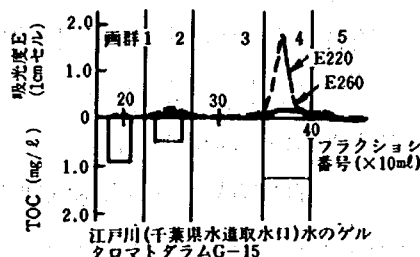
大和川(浅香新)水、G-15



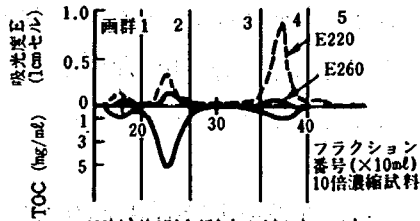
大和川(遠里小野橋)水、G-15



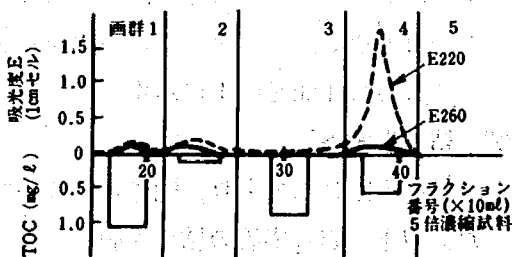
札幌市水道原水(小樽内川)
0.45 μ m過、200倍濃縮TOC185ppm
回収率97%



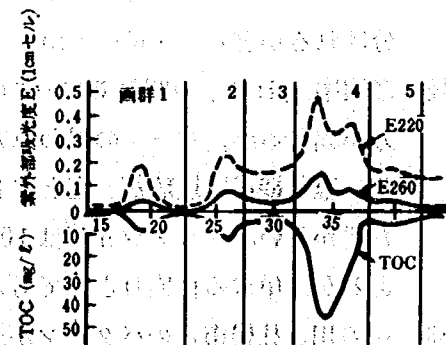
江戸川(千葉県水道取水口)水のゲル
タロマトグラムG-15



石狩川(江別大橋)水のゲルタロマト
グラム



多摩川(玉川浄水場取水地点)水のゲ
ルタロマトグラムG-15



生瀬? G-15ゲルタロマトグラム

近畿：生尿尿は画群2が高いとはいえない

土研：フミン酸は4ではないのか

近畿：丹保氏によると2であるといわれている。

土研：濃縮操作による回収率はどうか

近畿：90～110%の範囲であるが、TOCの関係で濃縮率を高くすると、Ca, Mgのフロックが生じ、ろ過するとTOCの除去や蛋白質の変質が起ると考えられるが、現在のところこの方法で行っている。

4. 二次処理水の土壌による高度処理 土研

下水の二次処理水を土壌に浸透させ、窒素、リンの除去効果を実験室での実験で検討を行った。Pの除去を単位体積当りの吸着量で評価した場合、土の種類との関係を明らかにする。同時に、Nの吸着能についても調べていくことにする。

5. けい光X線分析方法による水中の金属類の定量 関東技術

河川水等に含まれる金属類は比較的微量である場合が多く、かつ測定を妨害する共存物質を多く含む場合が多い。通常の方法では分析精度を向上させるために種々の前処理操作が必要であるが、逆にこれらの操作が大きな誤差を生じるので、けい光X線分析法の可能性と現在採用している原子吸光法との比較を行なっている。今回は測定値の再現性、検出限界、定量範囲、原子吸光法との比較についての中間的な報告とする。

(1) 試料および試験方法

試料は鉛、クロム、カドミウムの混合溶液とし、各々の元素の濃度が0.005～2.0mg/ℓの範囲で9段階となるように調整した。けい光X線装置の仕様は表1の通りである。

また、試料の調整等

試験方法は図1に示す様に、けい光X線の場合にはFe担体によって凝沈させるので分析項目を同時に処理できる利点がある。

表1. 装置の仕様

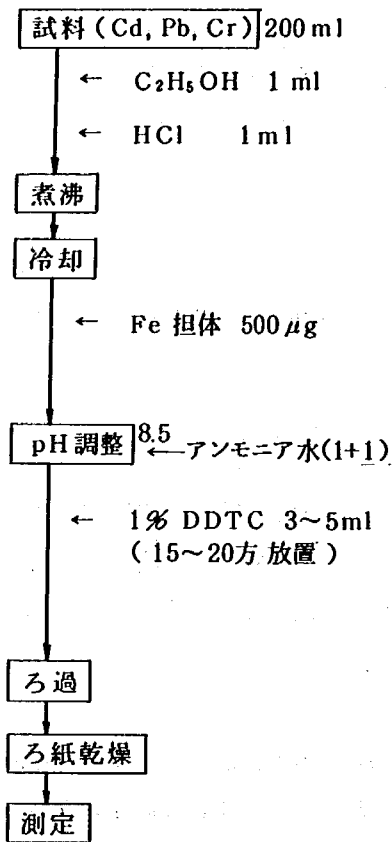
分析元素範囲	9 F～92 U
試料装填数	6個
試料回転	25 rpm (50 Hz)
X線管球	Mo, Cr, W
分光系	平行ビーム法, 並列方式
分光結晶	8結晶交換方式
検出器	重元素用シンチレーションカウター (SC) 軽元素用プロポーションカウター (F-PC)
駆動方式	パルスモーター方式
走査速度 (2θ)	遅送り 1/4°～4° 毎分 早送り 600° 毎分
走査角度範囲	SCで 0°～118.5° (2θ) F-PCで 7°～148.5° (2θ)
プリセット再現精度	0.001° 以内
角度読取	デジタル表示 5桁
真空ポンプ	油回転ポンプ 200/mm

(2) 試験結果

(i) 装置の再現性を調

べるために0.05～0.2 mg/ℓの鉛溶液を5時間にわたり経時的に測定を繰り返した結果、CV=0.29～0.46% 精度よく、しかも経時変化は認められなかった。

蛍光X線分析法



分光結晶 検出器

Cd: 74.56°(2θ) Ge P.C
 Pb: 33.93°(2θ) LiF S.C
 Cr: 69.38°(2θ) LiF S.C

管 球 ⊙ Mo 3 kW

モード F.T 40 sec

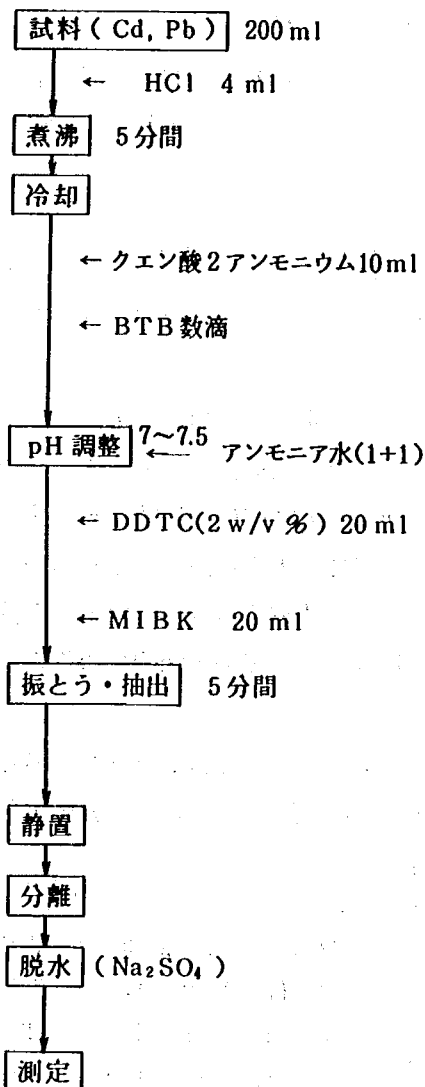
KV-mA 50-50

Path Vac

P.H.A BL 90/1000

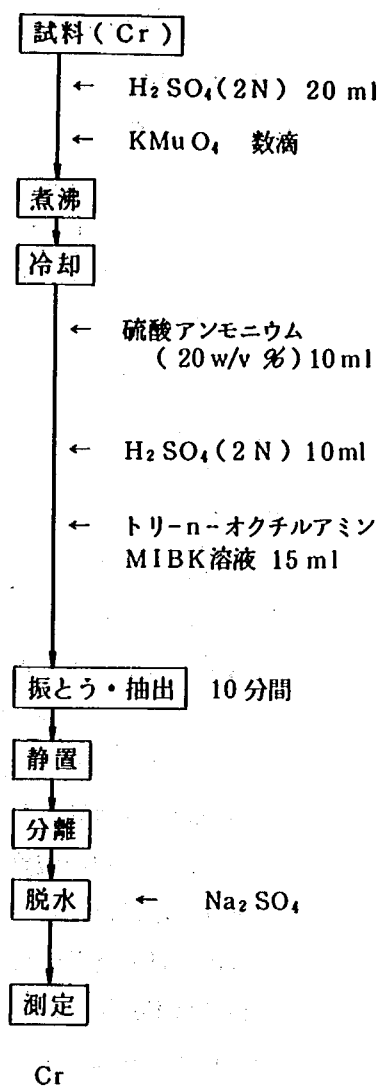
window 220/1000

原子吸光法



Cd:
 Pb:

原子吸光法



- (ii) 分析法の検出限界を濃度 $0 \text{ mg}/\ell$ の計数値の最大以上とすると Pb は $0.001 \text{ mg}/\ell$, Cr は $0.004 \text{ mg}/\ell$, Cd では $0.001 \text{ mg}/\ell$ が検出限界となった。
- (iii) 定量下限値は濃度 $0 \text{ mg}/\ell$ の計数値の標準偏差 (σ) の 2 倍で、かつ JIS K 0102 に規定される繰り返し標準偏差パーセント (CV) が 10% 以下であることを満足する値とした。この結果、Pb は $0.002 \text{ mg}/\ell$, Cr は $0.01 \text{ mg}/\ell$, Cd では $0.002 \text{ mg}/\ell$ である。
- (iv) 定量感度はけい光 X 線法では $\text{Pb} > \text{Cd} \simeq \text{Cr}$ であり、原子吸光法では $\text{Cd} > \text{Cr} > \text{Pb}$ となる。また、Pb と Cr は原子吸光法よりけい光 X 線の方が定量感度は優れている。
- (v) 操作を比較すると、けい光 X 線は Cd, Pb, Cr の前処理が同時にできるので原子吸光法より優れているが、X 線管球の交換に時間がかかるので、前処理から測定までの全分析時間は同程度である。

(3) あとがき

今後は次の事項について調査を継続する予定である。

- (i) 定量範囲を明らかにする。
- (ii) 日間変動を求め、装置の再現性を確認する。
- (iii) 河川水の測定により原子吸光法との相関性を確認する。

以上の発表についての質疑応答は次のとおりである。

北海道：濃縮には担体が使われているが、イオン交換法はどうか。

関 東：確かに有効ではあるが、濃縮倍率が決められてしまい、100 倍までしかできない。

北 陸：管の交換に時間がかかるとのことだが、時間がかかるのは管の取付であるのか、管の安定に要するためなのか。

関 東：安定時間でなく、交換・取付け時間である。

土 研：原子吸光法との相関で Pb と Cr が悪いが、どちらかの測定値がおかしいのか。

関 東：そういうこともあるが、金属のある項目によっては検出限界の高いものもある。

北 陸：Cd, Pb, Cr を DDTC で抽出しているが、Cr は処理できるのか。

関 東：問題なくできるようだ。

土 研：Cr は還元して 3 価にしているので DDTC でおとすということではないのでは？

6. 重金属等の河川水への影響調査（中間報告） 東北技術

東北地方の特徴ともなっている火山活動、旧廃鉱山からの重金属汚染の実態をふまえ、河川底質からの Cd, Pb, As などの溶出状況を調査した。本調査は 53～55 年度にわたって行なうもので、本年は 52 年度の予備調査に引続き、河川底質と水 (pH 調整) を用いて環境庁告示の底質調査法に準じて行った。

(1) 試料および実験条件

河川底質は図 1 に示す通り 52 年度が 4 地点、53 年度が 6 地点の計 10 ケ所である。実験は 10 ℓ のピーカーに脱塩した蒸留水 8 ℓ を入れ、酸およびアルカリを用いて所定の pH (1, 3, 7, 12) に調整した後、風乾土 100 g を入れ、約 330 回/分の速度で攪拌し、2, 4, 8 時間後の水を採取し、ろ紙 (GF/B) でろ過して溶出試料とした。底質試料の分析値を表 1 に、主な項目の 8 時間後の溶出濃度と溶出率の結果を表 2 に示す。

表1 底質試料の分析結果 mg/kg

	Cd	Pb	Cu	As	T-Cr	T-Hg	pH
A	0.065	3.1	4.6	3.6	52	0.04	6.5
B	0.060	7.1	7.6	2.5	42	0.07	6.8
C	6.9	955	1,600	38	76	0.22	4.8
D	0.17	300	32	705	28	0.63	2.0
E	0.21	57	35	13	23	0.11	6.4
F	3.4	145	380	45	135	0.23	6.0

表2 8時間後の溶出量と溶出率*

	pH	Cd	Pb	Cu	As	T-Cr
A	1	ND	ND	0.006(6.5)	ND	ND
	3	ND	ND	ND	ND	ND
	7	ND	ND	ND	ND	ND
	12	ND	ND	ND	0.007(9.7)	ND
B	1	ND	ND	0.027(17.8)	ND	ND
	3	ND	ND	0.005 (3.3)	ND	ND
	7	ND	ND	ND	ND	ND
	12	ND	ND	0.009 (5.9)	ND	ND
C	1	0.01 (7.2)	2.48(13.0)	2.8 (8.8)	0.10(13.2)	2.48(163.2)
	3	ND	0.43 (2.3)	0.53 (1.7)	0.007(0.9)	0.43 (28.3)
	7	ND	0.06 (0.3)	0.12 (0.4)	ND	0.06 (3.9)
	12	ND	0.08 (0.4)	0.36 (1.1)	0.011(1.4)	0.08 (5.3)
D	1	ND	0.23 (3.8)	0.096(15)	0.26 (1.8)	0.23 (41.1)
	3	ND	0.21 (3.5)	0.096(15)	0.21 (1.5)	0.21 (37.5)
	7	ND	ND	0.096(15)	0.16 (1.1)	ND
	12	ND	ND	0.009(1.4)	0.064(0.5)	ND
E	1	ND	ND	0.19 (27)	0.019(7.3)	ND
	3	ND	ND	0.036(5.1)	0.007(2.7)	ND
	7	ND	ND	0.018(2.6)	ND	ND
	12	ND	ND	0.034(4.9)	0.015(5.8)	ND
F	1	0.008(11.8)	0.084(2.9)	1.5 (19.7)	0.033(3.7)	0.084(3.1)
	3	0.003 (4.4)	ND	0.51 (6.7)	ND	ND
	7	ND	0.023(0.8)	0.11 (1.4)	ND	0.023(0.9)
	12	ND	0.020(0.7)	0.19 (2.5)	0.032(3.6)	0.020(0.7)

* T-Hg はすべて不検出 (ND) である

溶出率は $b/a \times 100$ で算出し、aは底泥中の元素量、bは溶出した元素量である。

(2) 結果のまとめ

今回の溶出試験からは、pHが1または反対に12でも、それ程溶出しないようであった。しかし、底質と水とが特殊な条件になれば溶出量は多くなる場合もあると思う。

以上の発表に対する質疑応答は次のとおりである。

土研：使用した土は乾泥とあるが、本来湿泥で行うべきではないか。

その比較はしているか。

東北：しているはずである。

関東：溶出実験は使用する水を蒸留水とするよりも現地の水を使用した方法でやったらどうか

土研：法律は法律、調査は調査。一番気になるのはpHであり、初めにpHを定めても、泥を入れた後のpHはわからない。法律では特に指定していないようだが、

実際上は、泥を加えたあとのpHを計った方が良いということであろう。

7. GHP の比較試験 北海道開発局土木試験所

環境基準が決められているうちの1つに浮遊物質（以下SSと略す）があり、測定方法はJIS K 0102の10.2.1によることとされている。この規定によれば、ろ材はろ紙NO. 6またはGFPのうちでWhatman製GF/B相当のものを使用することとなっている。また、排水基準では孔径1ミクロン（ μm ）のGFPと規定されている。一般にろ紙NO. 6よりも、吸湿特性に優れ、取扱いも容易なGFPの方が常用されている。

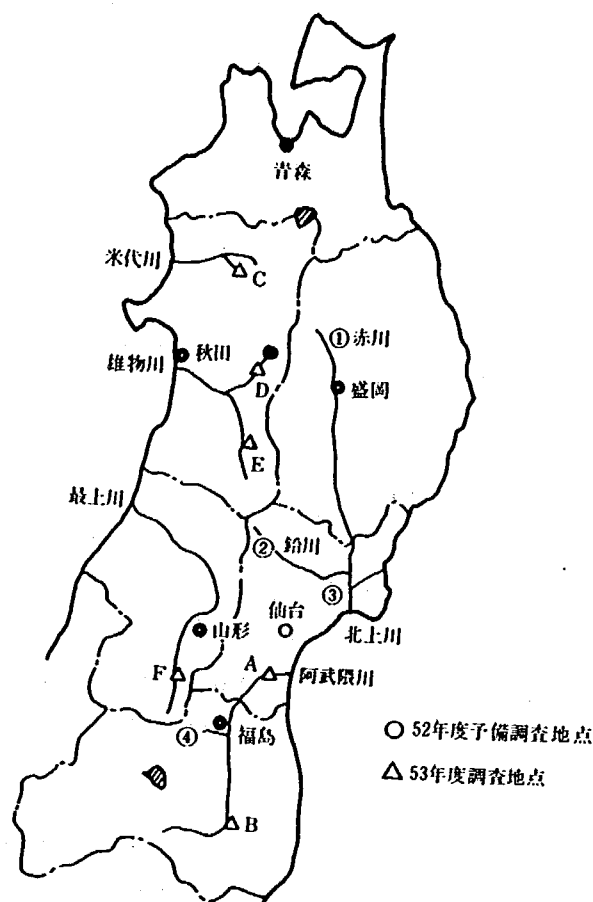
本試験は、各社の、GFPについて、分析操作過程で測定に与える影響を比較検討したものである。

表1. 検討したGFPの種類

① 試料および実験条件

比較検討したGFPは表1に示す4種類で、GF/B相当品として市販されているもので、平均孔径1 μm 程度と考えられる。しかし、各製品についての品質表示は統一されていない。

ろ過特性を比較するための試験液は、カオリン（関東化学、



記号	型 式	径(mm)	厚さ(mm)	価 格 [*] (円)
A	杉 山 元 SS-RP	47	0.7	1500
B	ミリポア AP-40	47	0.3	2600
C	東洋ろ紙 GA-200	45	0.6	1200
D	ワットマンGF/B	47	0.7	1200

* 価格は100枚当り

化学用) 20 g/l にポリリン酸ナトリウム 0.2 g を加えたものを調整し, 1 l メスシリンダーで振とう後, 30 分間静置した後の上澄水 (粒径約 0.015 mm 以下) を用い, その 250 ml を 10 l に希釈した。この濃度は, 沈降物を秤量して計算した結果, 計算濃度としては 436.9 mg/l となる。また, その 10 倍液 (43.69 mg/l) を作成し, この 2 段階の液を各 500 ml ずつ用いてろ過試験を行った。(これら懸濁液の調整はすべて重量法によって 20°C で作成した。)) 使用した天秤は, 懸濁液作成, 秤量にメトラー pL 1200 型 (秤量 1.2 kg, 感量 0.01 g), ろ紙の秤量にメトラー B 6 C 200 (秤量 200 g, 感量 0.05 mg, 読取限度 0.01 mg), ろ過器は東洋科学産業の KG-47 を 3 個用い, 三方管で連結してヤマト科学のハンディースピレータの吸引口 2 個を同一管につないで使用した。吸引圧は 40 ~ 65 mmHg 程度である。

② 測定結果

(1) ろ紙の重量と乾燥による減量

GFP の重量は約 120 mg から 380 mg まで種類によって大きな違いがみられた。また, 乾燥減量も 0.1 mg (0.1%) から 3 mg (0.9%) を超すものもみられた。時に, GFP-A では秤量の順序により差が認められ, 最初と最後のものとは 0.6 mg の差が生じた。これは, 他のメーカーにはほとんど認められなかったもので, デシケーターの開放時に室内の空気が流れこみ, 天秤量ろ紙に吸湿されたものと考えられる。

表 2. GFP の重量と乾燥減量 (mg)

	乾 燥 重 量			乾 燥 重 量			減少率
	n	$\bar{x}_1$	$\hat{\sigma}^*$	n	$\bar{x}_2$	$\hat{\sigma}$	$\bar{x}_1/\bar{x}_2$ (%)
A	11	376.93	12.85	6	3.23	0.23	0.86
B	11	119.94	0.98	6	0.13	0.02	0.11
C	11	266.08	2.32	6	1.18	0.05	0.44
D	11	256.30	1.82	6	0.42	0.03	0.16

* $\hat{\sigma}$ は不偏分散の平方根を表わす。

(2) 純水をろ過した時の減量

純水をろ過した時の減量はろ紙繊維のすき間を水が通過する際に繊維のはくり, 破損が生じることによる場合と, ろ過器に取付けたときに繊維の一部がろ過器に圧着し, 取外すときにはくりしてしまう場合が考えられ, いずれも機械的特性を示すものと考えられる。また, 前者はろ過量を増せば増加し, 後者は液量には関係なく, ろ過器への脱着回数に関係する。ろ過による減量は図 1 のごとく液量に比例して増加し $A > C > D \approx B$ となった。特に, A のような影響が大きく表われるものを使用する際は同一液量による空試験値の補正が必要である。ろ過を繰り返した時の減量の変化を図 2 に示す。

1 回目に 500 ml をろ過した場合, 2 回目以降の減量はほぼ一定値となる。いずれにしても A と C は試験前に 500 ml 程度のろ過が必要であり, B, D については 50 ~ 60 ml のろ過で十分であると考えられる

(3) 懸濁物質の保持能力

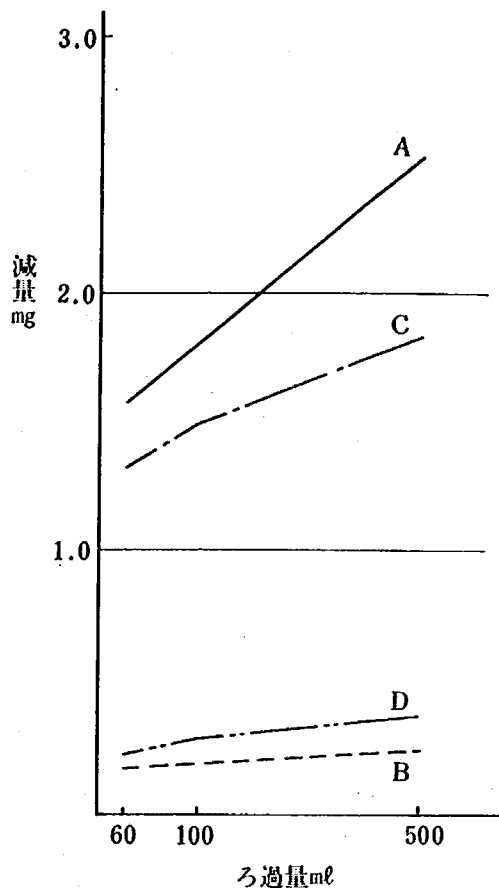


図1. GFPのろ過による減量

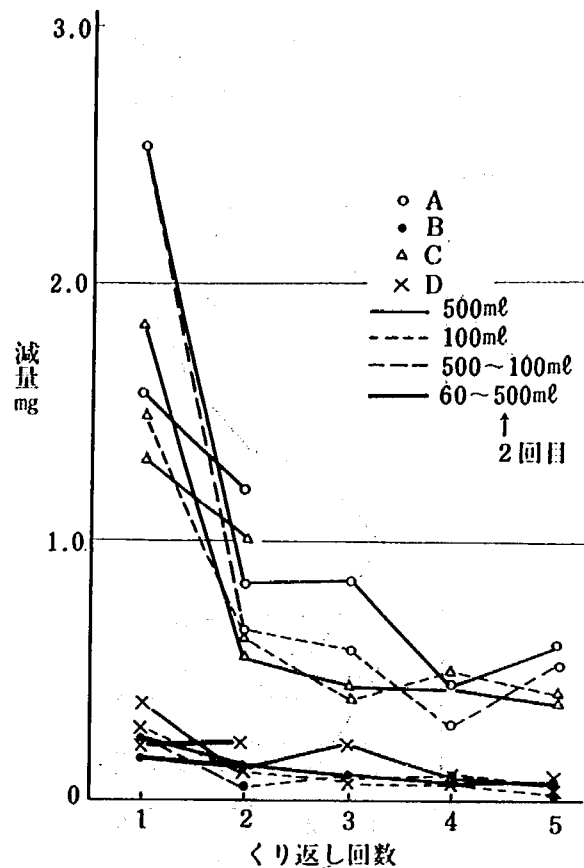


図2. GFPの繰返しろ過による減量の変化

表3. カオリン懸濁液によるろ過試験 (n=4)

試験液 (μ) 種類	平均値($\bar{x}$) mg/l	σ	CV(%)	濃度差 ($\mu - \bar{x}$) mg/l	流亡率(%)	流亡率比*
436.9 mg/l						
A	426.6	1.67	0.39	10.3	2.4	0.41
B	424.7	1.15	0.27	12.2	2.8	0.38
C	399.0	2.77	0.69	37.9	8.7	0.41
D	428.0	0.87	0.20	8.9	2.1	0.40
43.69 mg/l						
A	41.14	0.70	1.70	2.53	5.8	1.00
B	40.48	0.18	0.45	3.19	7.3	1.00
C	34.45	0.41	1.18	9.22	21.1	1.00
D	41.42	0.44	1.06	2.25	5.2	1.00

* 流亡率は低濃度液での流亡率と高濃度での流亡率との比である。

カオリン懸濁液のろ過試験結果を表3に示す。ろ紙は6枚を使用し、前後2枚を空試験用、中間の4枚を試験用とした。空試験として純水約500mlを用いた。なお液量は懸濁物の沈降による誤差を小さくするため、できるだけ迅速に採取する必要があり、正確に500mlに合せることはせず498~516mlの範囲となった。測定結果を表3に示す。分析精度は高濃度の方が良く、回収率も高い。これは、高濃度では目詰りによる微粒子の保持能力の増大が表3からも認められ、流亡率も低い(2~9%)。又低濃度の流亡率

(5~21%)に対する高濃度の流亡率の割合はほぼ同じ(0.38~0.41)である。GFPの選定に当っては、なるべく類似した孔径のものの中から決定する必要がある。

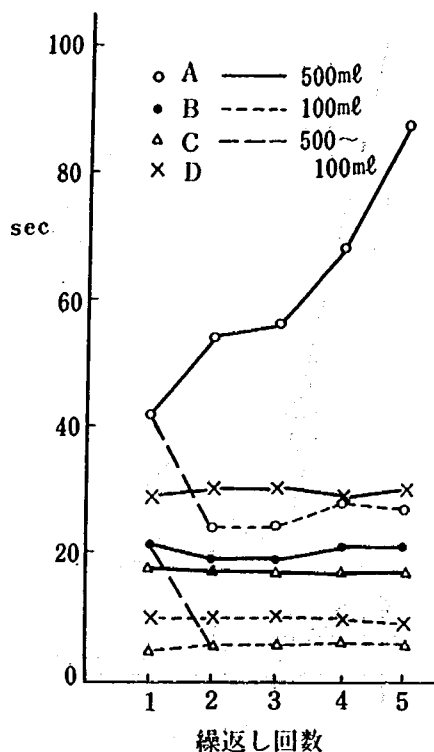


図3. 純水を繰返しろ過した時のろ過時間

(4) ろ過時間

ろ過時間は作業能率に関係すると共に、ろ過時間が長いと目詰りによる粒子の捕足能力の増大が考えられ、必要以上に細かい粒子まで捕足してしまうおそれがある。実験では吸引圧を一定に保つことができなかった

ので、およその比較値として検討を加えた。純水のみによるろ過時間の変化を図3に、SS濃度を約20mgと200mgに変えた時の結果を図4に示す。

これらの結果を整理すると

イ. ろ過時間はGFPの種類によって大きな差がある。

ロ. 繰返しろ過によるろ過時間は、変化しないものが多いが、増大していく種類もある。

ハ. SSの捕足率が高いもの程ろ過時間は長くなる傾向はあるが、GFP-Aはやや長すぎる。

ニ. ろ過時間の変動については、変動係数の平均でみると、繰返し試験で7.1~8.4%、SS試験で11~16%となり、GFPの種類による差は認められなかった。

(5) 強熱減量

有機物含有量を測定する際、ろ紙を風袋として利用する場合は、ろ紙の重量の変化を

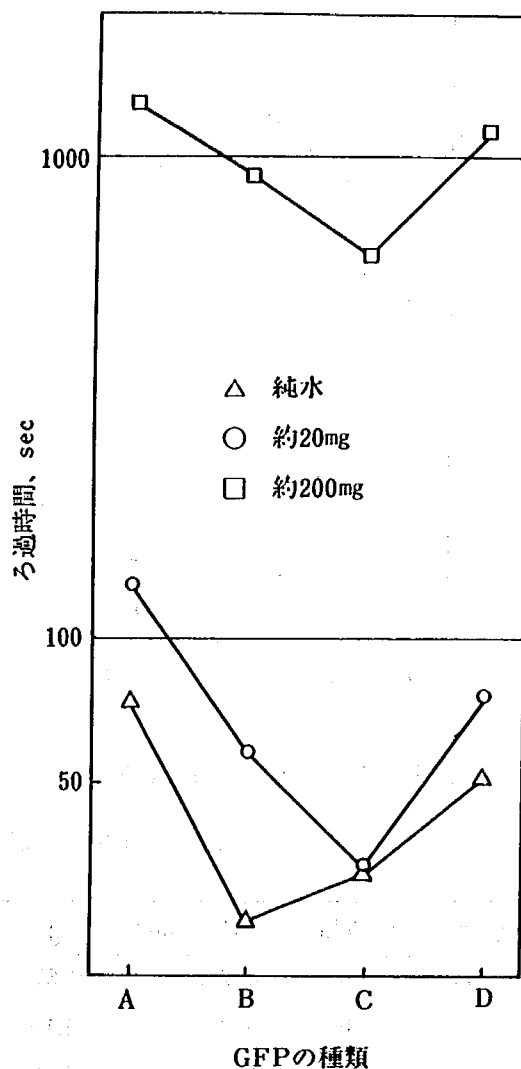


図4. 純水およびSSのろ過時間(500 ml 使用)

補正する必要がある。温度を約580～620℃で強熱した場合の結果を表4に示す。結果的にはGFP—A以外は減量及びバラツキが小さく、強熱減量の測定に使用することができる。

表4. GFPの強熱減量(mg)

	1回目			再強熱(2回目)		
	n	a	σ	n	a	σ
A	4	79.48	3.70	4	80.60	3.49
B	4	1.80	0.09			
C	4	4.03	0.10	2	4.15	0.22
D	4	2.56	0.11			

(6) その他

イ. 機械的強度、折れ曲げに対する

抵抗性はA、Dが大である。B、Cは柔らかく、試料を区別するための鉛筆書きが容易でない。

ロ. Aは外周の切口に断ちクズ様のものが付着しており、あらかじめ刷毛等で除去する必要がある。

ハ. B、Cは横からみても1枚1枚の区別がつきにくく、一枚一枚分けるのが面倒である。特にBは薄いので2枚同時に使用しないよう注意する必要がある。

ニ. 総合的にみると、取扱いの面からはDが最も良いといえる。

以下は主な質疑応答

結果として、どの銘柄を使ったらよいといえるか。

北海道：A、B、Dあたりから選ぶ方がいいのではないかと、その他は使い方の工夫の問題である。目の違うものを使えば合わない。使い易さには差があっても本質的には変わらない。

近 畿：共同分析にはどの銘柄を使ったか。

関 東：Aを使用した。

関 東：ろ過器に細かくなったものが付くようなことはなかったか。

北海道：GA-200が目立った。その他のものも、繰り返し使用すれば白い粉が付くようであった。

7) 昭和54年度水質共同分析実施計画について

事務局より、次の様な提案がなされた。54年度共同分析での実施項目は、

ABS : 陰イオン界面活性剤

フェノール：フェノール類

Fe : 溶解性鉄

以上の3項目とする。今まで実施前の検討が良くなされていたので、As、CN、Cr(6)は比較的上まういった。このため、フローの検討を十分にを行い、10、12月に共同分析を実施したらどうだろうか。また、幹事地建の九州としては、どの程度検討してもらえるのか論議してほしい。

53年度の項目では持越しは一応ないとしてよいが。

近 畿：CNおよび窒素の結果をみて、心当りのある所は今後も再検討を行い、その成果をこのような会議に反映してほしい。

土 研：CNのことについては個々に検討をたのみ、窒素については中部地建にたのむ。その他、共同の場には出さないが、自分のところで問題が有りそうなものを検討したら発

表してほしい。建設省の精度というものを来年度まとめるので、まとめの会議で検討結果として出してほしい。特にCNはお願いしたい。

中 国：なぜそうなったのか(変なデータを)個々に聞いてもらえたらよい。このままにしておくのもおかしいので。

土 研：今迄にも、個々に聞いたこともある、再検討は個々に聞いてもらうこととする。54年度は一応前に述べた3項目とする。

事務局より、54年度で終了するならばどうするか。どういう項目がよいか。TOC、有機リン、有機水銀、PCBなど地建によっては分析できないところもあるので、後廻しにするか。現況を聞きたい。

九 州：TOC一なし、有機リンーガスクロ有り、PCBはできるが、現在は行っていない。

四 国：全部実施している。

中 国：四国と同じ

近 畿：全部やっている。但し、TOCはアンプル法である。有機リンは実施しても意味がない。

中 部：TOC、有機リンは実施している。

北 陸：TOCは測定器を購入したところ、あとは全て実施している。

関 東：TOC、有機リンは可、アルキル水銀は不可

東 北：TOCの測定器はない。有機リンは可(ECD検出器はない)

北海道：TOCは実施、その他はやっていないが実施可。

土 研：55年度も続けるとしたらTOC、有機リンぐらいか。54年度で課題が切れるとするとTOCはやるべきかどうか、燃焼炉方式はあるのか、

中国、近畿一ある。

土 研：55年度も継続なら3項目、54年度で打切ることになるならTOCを増やして実施するかもしれない。

北 陸：排水基準にあげられている項目を実施したらどうか。

土 研：どのくらいの頻度で実施しているかにもよる。Mnは半分位い。

近 畿：FeをやればMnは必要ないのではないか。

関 東：フッ素は電極法でやっている。

土 研：以上をまとめると、54年度は課題が切れた場合

ABS、Fe、フェノール、TOC

また、55年度まで続くとしたら溶解性マンガン、ふっ素、そして54年度に入っているTOCをこちらに入れるということにしたらどうか。

近 畿：底質の重金属の共同分析を提案する。

土 研：これらの課題が終了してからでよいか。

近 畿：採取から分析まで長く保存できるので、平行して実施してもよいのではないか。

土 研：良い提案であるが、分析方法の統一などがあり、作業量が多いので、平行しての実施は無理と思われる。一応、終了後のこととしたい。F、Mnを重金属の実施量と比較

するとどうなるであろうか。

関 東：F、Mnの方が頻度は高い。

近 畿：事業に直接結びつくという意味で、河川の堀削など工事から派生する重金属の問題が多くなったのでこうした発言となった。

土 研：別途希望を取っていく。分析課題55年度分としては、その多いものから決めていく。55年度に予算なしとすれば、分析法の統一がありうる。いずれにしても予算と関わりを持つので、来年度の部会でやるかどうか決める。

8) 提出議題の討論

① BODについて 九州

脱塩素剤などが入った場合の植種の問題、ハイポ（チオ硫酸ナトリウム）の分もBODに入れるかどうかの問題

土 研：入れたものが要るのではないか。例えば、アンモニア酸化の問題で、夏はアンモニアはない。硝化が進むとBODは高くなる。硝化が進まないでBODが低いような処理場では、硝化を抑えるためにCl⁻を抑えている。アンモニア酸化を除いたBODは不可である。ハイポの分でもCODの場合には入れる。（BODではDOメーターで測定する）BODの定量限界は消費率40～70%のもので決まり、DOが少ないと正しくないというシバリである。

② 緊急時における水質分析の対処について 九州

土 研：調査担当者会議でこの体制をテーマにしている。技術事務所の具体例をいってほしい。

九 州：魚が死んだ例はない。pHの異常（pH 9～10）程度

中 国：簡易測定器を持ち込んで分析している。

四 国：特になし

近 畿：油汚染が多い。直割区間を外れているため、住民の通報窓口が市町、村、警察などルートはあっても遅れがちである。オイルキャッチャーなどを設置している。CNなどの毒物が出て、魚が浮いたら簡易分析計を活用して概要をつかみ、さらに技術事務所で分析している。

土 研：技術事務所の役割は簡易分析の検討および持込まれた試水の分析であろう。

中 部：年に数件の流出事故がある。現場の管理課が持込んで、項目を決めて試験をしており、近畿と同じである。

北 陸：あまり直轄では出ない。県の管理分で、多いメッキ工場のシアンなどが出て、警察等へ通報されている。直接技術事務所がかかわったものとしては、52年12月14日阿賀野川での水銀、信濃川でのCNなどである。

関 東：事故が起きた場合は、受け入れ態勢をしき、定常業務はストップして、場合によっては泊り込みで分析をする。追跡調査も行なっている。

東 北：ほとんど油である。

北海道：油、農薬など採水して取って来ても、測れない場合が多い。

③ ダム調査および富栄養化調査に関して新らしい調査項目はあるのか 中国

土 研：ダム貯水池水質調査要領（案）について説明された。

51年度に同改訂委員会を作ってオーソライズした。いきさつは、ダム濁水富栄養化長期計画からで、当初は手さぐりであったが、濁水は52年度終了、富栄養化の問題点も

- 38 -

九 州：大口になると値引きすることがあるが。

本 省：直営を活用してはどうか、統一步掛りを出してすぐ改訂というのもまずいので、段階的に解消して行きたい。近隣地建と相談し、弾力的に解消して行ってほしい。

北 陸：水質年表の記述に誤りがある場合もある。又、測定もしていないのにN.D表示になっている場合がある。資料は処分してしまい、年表しか残らないので事は重要である。

本 省：タイプして縮小しており、検討してもらうにしても版が大きくて現実性は薄い。

四 国：水質試験結果について現場ではコメントを付けろと言われるが、河川を見ていないので付けにくい。

関 東：うちでは事務所が行っている。例えば前年度に比べてどうかとか…。

9) その他

① 水質分析者研修のあり方について 建設大学校

初歩的な研修は終わったので、今後は分析者が1/3で、他は調査担当者などということが考えられる。そこで、54年度はやや高度なものを実施したいと考えており、今後どのようなやり方でやるか聞きたい。

イ. 中級分析研修を行い、初級も残す。初級は何年に1回という程度に。

ロ. データ整理、解析などを内容に盛り込む。

なお、内容や実習方法などの意見がほしいが、下水道事業団の設備、講師依頼の都合もあるので、3月末までに建大へ寄せてほしい。

② 水質分析方法の統一について 本省

過去の経過として、水質年表の用語、分析方法等の統一、電算化による整理などもあり、53年度の水質の実態を把握して分析方法統一検討会を設置したい。そのため、土研および技術事務所の水質分析担当者が協力して、データの比較検討、相関、精度を把握し、フローの作成を行ない仮称、河川水質試験方法を作成したい。これらのことについては来年度に検討会を開くことになった。

会議出席者名簿

本	省	河 川 計 画 課	課 長 補 佐	荒 井 治
		"	水質源水質係長	佐 藤 定 平
		建 設 機 械 課	調 査 第 一 係 長	大 場 正 二
土	研	水 質 研 究 室	室 長	村 上 健
		"	研 究 員	長谷川 清
		"	技 官	向 田 隆 史
建	大	建 設 科	教 官	林 明 男
		機 械 科	教 官	清水 昭 明
北 海 道 土 試		応 用 理 化 学 研 究 室	室 長	伊 藤 洋 二
東 北 地 建		河 川 管 理 課	統 計 係 長	綱 田 政 芳
		"	技 官	青 木 隆 夫
		水 質 試 験 課	課 長	佐 藤 良 治

東北地建	水質試験課	係	長	佐々木	誠
関東地建	河川調整課	水質監視係	長官	三浦	經仁
	水質試験課	技課	長官	小島	島加知良
		専門職	長官	田島	正八男
		水質試験係	長官	吉田	幸益三
		水質調査係	長官	山岸	重享三
北陸地建	水質試験課	課	長官	関内	藤勝男
		係	長官	吉川	進強彦
中部地建	河川管理課	統計係	長官	川口	顕源三
	水質試験課	技課	長官	蘭田	上島
		係	長官	小島	鈴木
		技	官	平井	江田
中国地建	河川管理課	統計係	長官	磯鎌	石村
	水質試験課	専門職	長官	川阿	田中
四国地建	河川管理課	洪水予報係	長官	滝渡	平山
	材料試験課	第二係	長官	大永	井白
		技	官	大藤	横北
九州地建	河川管理課	専門	官	柳	谷川
		統計係	長官		
	水質試験課	技課	長官		
		係	長官		
近畿地建	河川管理課	課	長官		
		専門	官		
		水質監視係	長官		
		技	官		
	江戸川工事	水質調査係	長官		
	姫路工事	水質調査係	主任		
	技術事務所	所	長		
	水質試験課	課	長		
		水質試験係	長		
		水質調査係	長		

近畿地建	水質試験課	主技	任官	田谷	中口	逸芳	三樹
	"			布	照	明	
	"	"		牧	田	茂	
	"	"		塩	見	多恵子	
	"	"		田	村	くに江	

2. 昭和54年度技術管理業務連絡会

2.1 第1回水質部会

1. 日 時 昭和54年7月13日

2. 場 所 建設共済会館（港区南青山）

3. 議 題

1. 昭和54年度水質共同分析実施要領の策定について

2. 水質分析方法の統一化のための作業計画について

3. 各地建における昭和54年度の実施計画について

各地建報告の主な課題は

1) 定常水質試験

各 地 建

2) 河川水質分析精度の共同試験

各 地 建

3) 河口付近におけるCODの試験方法の検討

関東技術

4) 重金属等の河川水への影響調査

東北技術

5) ヘドロが植物栽培用土壌として利用価値の有無調査

中国技術

4. その他

有害物取扱手当要求調書について

本 省

－会議に配布された資料－

イ) 議事日程

土木研究所

ロ) 水質共同分析実施要領（案）

九州技術

（フェノール類、溶解性鉄、陰イオン界面活性剤について）

ハ) 河川水質分析精度の評価に関する調査補助資料

中部技術

ニ) 水質試験方法の統一化について（案）

本 省

ホ) 資料「統一分析法への提言」

（社）日本分析化学会ぶんせき編集部提供

ヘ) 資料「文献調査資料一覧」

土 研

ト) 分析方法の種類と実態

土 研

チ) 55年度特殊勤務手当新設適用範囲の拡大要求調書

本 省

リ) 水質項目による人体への影響及び健康被害

本 省

4. 議事概要

1) 昭和54年度水質共同分析実施要領の提案及び質疑討論

昭和54年度実施予定の水質共同分析について、九州技術より別表のような提案と説明が行われた。

フェール類	実試料A	0.025 mg/ℓ程度	合成試料A	0.025 mg/ℓ程度
	〃 B	0.1	〃 B	0.1

	実試料C	0.2 mg/ℓ程度			
溶解性鉄	実試料A	0.1 mg/ℓ程度	合成資料A	0.1 mg/ℓ程度	
	" B	0.4 "	" B	0.4 "	
	" C	1.4 "			
M B A S	実試料A	0.1 mg/ℓ程度	合成資料A	0.1 mg/ℓ程度	
	" B	0.4 "	" B	0.4 "	
	" C	1.5 "			

尚、詳細については、土研と九枝で打合せて決める。又、フェノール類の低濃度についてはセル巾50mmを追加して検討する。作業としては、意見および注意点を各地建で検討し、8月15日までに九枝に報告し、これらの意見を考慮して、実施要領を土研と九枝が作成し、9月15日頃までに全国配布することになった。

2) 河川水質分析精度の評価に関する調査補助について

昭和53年度実施の窒素関係項目は、共同分析結果が各地建ごとに変動が大きいため、その原因となる問題点を中部技術が調査し、検討結果を報告した。

精度低下の原因としては以下のことが考えられる。

- イ) 試料の配布方法
- ロ) 試料自体の適応性
- ハ) 環境の違いによる窒素の変化
- ニ) 各分析所の環境の違い

3) 水質分析方法の統一化のための作業計画について

(1) 水質試験方法の統一化について (案) の説明 …… 本 省

(イ) 試験方法が異なると、次のようなことが特に問題となる。

- ① 河川等の水質を地建管内ないし全国的に一貫して評価する。
- ② 全国統一步掛りを使用して、水質試験経費を積算する。
- ③ 建設省の水質データとして外部に提供する(水質年表)など有効利用と問題点を解消するため統一した試験方法を確立する。

(ロ) 統一の条件

- ① 定量範囲が広く定量下限が低い
- ② 分析精度が高い
- ③ 操作が比較的容易で安全性が高い
- ④ 妨害物質による影響を比較的受けにくいなど

(2) 検討会の設置

試験方法について調査検討を行うため全地建の技術事務所等の担当官により、効果的に進めるため、東西ブロックを設立し、標準試験方法を策定する。

(イ) 調査検討期限

- ・昭和54年度から開始し、57年度を完了目標とする。
- ・昭和54年度は予備調査(文献、試験方法の分類整理)及び全体計画を策定する。
- ・昭和55、56年度は比較検討試験を行い、一部試験方法を策定する。

。昭和57年度は全水質試験方法のまとめ（編集，印刷）を行う。

＜問題点＞ 以上のような水質分析の試験方法が統一された場合，次のような問題点があると思われる。

他官公庁及び都道府県で指示された試験方法が異なった場合，行政的な問題，実施方法の問題がある。この件について問題があれば地建ごと本省へ8月中旬頃までに連絡する。

4) 各地建における昭和54年度の実施計画について

省 略

5) そ の 他

有害物取扱手当要求調書について 本 省

本省から，別紙のような有害物取扱手当を新設および適用範囲拡大のため，人事院へ7月10日付で書類を提出し，回答は7月28日までにされることになっていると報告があった。

別紙 昭和55年度特殊勤務手当新設，適用範囲の拡大要求調書

(手当の種類)	有害物取扱手当	(要求区分)	水質，底質分析作業
機関名		会計区分	
対象職員			
対象人員			
1人当年間従事日数			
対象業務			
要求理由			
過去における災害発生状況等			
要求単価			
要求単価の算出根拠等			
年間所要額			
(積算内訳)			

この調査には「水質項目に 人体への影響及び健康被害」という資料が添付されています。

昭和55年度特殊勤務手当新設，適用範囲の拡大要求調書

(手当の種類)	有害物取扱手当	(要求区分)	水質，底質分析作業
機 関 名	北海道開発局土木試験所 各地方建設局 土木研究所	会計区分	総理府一般会計北海道開発行 治水特別会計 一般会計
対 象 職 員	応用理化学研究室化学班研究職員 水質，底質試験担当，行政職(一)及び行政職(二) 水質，底質試験担当，研究職員		
対 象 人 員	56名(研究職3名，行政職(一)49名，行政職(二)4名であるが，土木研究所は除く。)		

1人当年間 従事日数	平均120日
対象業務	水質、底質分析作業（試験）
要求理由	河川水質、底質等については、河川管理者として一級河川を対象に常時監視してきたが、昭和45年の水質汚濁防止法の制定以来水質、底質等の分析作業が増大し、分析項目についても水質汚濁の環境基準が46年に設定され、人の健康に係る項目としてシアン、カドミウム等の分析作業が義務付けられてきた。 この分析作業には、多くの薬品類を使用するが、この薬品類には毒物及び劇物取締法（25. 12. 28 法律第303号）に基づく毒物及び劇物並びに労働安全衛生法施行令（47. 8. 19 政令第318号）に規定する危険物が含まれており、これらが発生する有害ガス等による外傷及び吸引によりたえず人体の機能障害等の健康被害を生じる危険性がある。 このため、安全対策上、従来から定期的に健康診断等を実施しているが、施設の整備だけでは完全に防御することは不可能である。 従って、水質、底質分析作業従事者には、危険作業手当を支給するよう要求する。
過去における災害発生状況等	1. 硬度試験のため、アルカリ溶液作成中にカセイソーダが眼球に飛び炎症し、通院など3週間を要した。 2. ドラフトチャンバー内でn-ヘキサン抽出物質を試験中ビーカーを転倒し、n-ヘキサンに引火、爆発を起こし、顔面、手に火傷し、入院治療した。 3. 濃硫酸入試薬びんが破損し、足に火傷した。 4. 硫硝酸、過塩素酸、フッ化水素酸等のガス吸入により呼吸器障害 5. 有機溶媒（n-ヘキサン、クロロフィルム、ピリジン、アルコール等）の蒸気吸入による中害 6. 強酸、強アルカリの付着による皮膚等の損傷
要求単価	平均210円/日
要求単価の算出根拠等	1. 算出根拠 人事院規則9-30第14条の1項～4項の単純平均 2. 参考 都道府県における公害防止業務従事職員および有害有毒物取扱作業従事職員に対する特殊勤務手当の全国平均値 アンプ率 (52.6) 200円/日 × 1.05 = 210円/日
年間所要額 (積算内訳)	1,411千円 56人 × 210円/日 × 120日/年 = 1,411,200円

54年度水質部会出席者名簿

本 省 河川計画課 清水昭邦 佐藤定平 浅野満里子
 出土研 水質研究室 村上健 長谷川清 向田隆史
 北海道 土木試験所 伊藤洋二
 東北 水質試験課 佐々木誠 佐藤良治
 北 陸 “ 内藤勝男 笹倉伸男
 関東 東 “ 田島正八 吉田益三 寺崎江二

中	部	河川計画課	成田良宏				
		水質試験課	川上源三	豊田幸平	平井文章		
近	畿	"	北村達男	柳川富雄	谷口芳樹		
中	国	"	鎌田馨	藤原武尚	平本一郎		
四	国	水質試験係	小松隆	阿部保			
九	州	水質試験課	平山正	大山利章	木崎弘幸		
			長野真理子				

2.2 第2回水質部会

1. 日時 昭和54年10月19日

2. 場所 久留米市 さわ荘

3. 議題

昭和54年度水質共同分析実施のための打合せ

4. 議事概要

54年度水質共同分析担当地建の九州技術より、最終の実施要領案が提案され、質疑討論を経て、確認された。以下、概要について報告する。

1) 昭和54年度水質共同分析実施要領についての説明と討議

＜資料＞昭和54年度水質共同分析実施要領（案）

2) 確認事項

① 昭和54年度水質共同分析実施要領についての説明

＜九技＞ ＜資料＞に従って実施要領の説明をします。対象試験所は、土木研究所、北海道開発局土木試験所それと、各地建技術事務所の10試験所です。

分析項目としまして、フェノール類（Phe）、溶解性鉄（D-Fe）、陰イオン界面活性剤（ABS）の合成及び実河川試料です。実施時期は、実試料は昭和54年10月25日（木）にフェノールの蒸留までと、溶解性鉄の吸光度法とABS、10月26日（金）にフェノールの測定と、溶解鉄の原子吸光法です。合成試料は昭和54年10月29日（月）と10月30日（火）で、実試料と同様にすすめます。

分析試料の濃度ですがPhe 実試料Aは0.025 mg/ℓ付近、Bは0.1 mg/ℓ付近、Cは0.2 mg/ℓ付近で、Phe 合成試料Aは0.025 mg/ℓ付近、Bは0.1 mg/ℓ付近です。D-Fe 実試料Aは0.1 mg/ℓ付近、Bは0.4 mg/ℓ付近、Cは1.0 mg/ℓ付近、合成試料Aは0.1 mg/ℓ付近、Bは0.4 mg/ℓ付近です。ABS 実試料Aは0.1 mg/ℓ付近、Bは0.4 mg/ℓ付近、Cは1.5 mg/ℓ付近、合成試料Aは0.1 mg/ℓ付近、Bは0.4 mg/ℓ付近です。そして各項目濃度ごとに5回繰返して下さい。試料調整は九州技術で行います。試料の数量はPhe、D-Feは2ℓ3本、ABSは1ℓ3本で空輪します。ポリ瓶の大きさは横、高さ、巾が2ℓで150×210×90 mm、1ℓで110×190×60 mmです。アイスボックス2個に分納します。

試料は分析開始までアイスボックス保管とし分析開始日からは、冷蔵庫保管とする。分

析結果は、(1)分析結果表、(2)測定条件、(3)意見にとりまとめ土研に報告するものとします。
標準液は九州技術で調整します。

合成試料は分析開始まで冷暗所で保管します。

合成試料は分析時に各試料とも50倍希釈するものとします。

なお、アイスボックス開封時のPHと温度を記入して下さい。次に結果の表示ですが、有効数字3桁にして下さい。

定量限界の1つ下まで。

様式1、2は関東技術のものを借用しました。

Blankのさしひきについては検討をお願い致します。これまでのことで検討することがありましたらお願い致します。

<関東> 有効数字3桁ということですが、最小桁数も決めていた方がいいのではないですか。

<土研> 統計する方にとっては3桁までほしい時は、4桁まで、というふうに多めにしてもらわないと処理できない。3桁出そうとする時に、2桁までしか出していない所があると横並べで比較できない。3桁目を切りあげているのか切り下げているのかわからない。桁数が多いと使いやすい所で切ってしまう。

有効数字は3桁、下限値の1つ下の桁までという2つのしぼりでいけばいいのではないか。

<関東> Phe は小数3位
Fe " 2位
ABS " 2位 } なので有効数字3桁では問題ですね。

<九枝> では小数5位を切りすて、小数第4位までとしてはどうでしょうか。

<関東> 濃度が小さいほど検量線から読めば小さい所まで読める。

<九枝> 検量線を計算式にして、データ代入すればいいのではないですか。

<土研> そうすると機械的に出てくるので、桁数になやまなくていいですね。
数字の丸め方は切り捨てがいい。

<九枝> では4桁までで、5桁は切り捨てです。

<土研> 合成試料の温度、PHは九枝が測定して下さい。

<九枝> では実試料は各分析所でPH、温度を計り、九枝は実試料合成資料とも温度、PHを測定します。

それから9時開始でよろしいですね。

結果の報告はいつまでにしますか。

<土研> 11月10日までというのはどうですか。

<九枝> では11月10日までに土研あてに投かんして下さい。

<土研> 土研で分析所の名前をふせて記号にし、統計処理は九枝ですることになってます。

<北陸> さっきからくり返しいわれますが、Blankはどうしましょうか。

<土研> 1つやったのではたまたま変な値が出た時に困りますので、いくつがやってもらわないといけません。いつも実験している人は、その蒸留水ならBlankは0.05とかだいたいわかっているんですがね。3つにすればいいでしょうね。

<北陸> フェノールの場合、蒸留装置のかけられる個数を考えないといけませんね。5コがけだと5回繰り返しだからBIのために4回蒸留になる。

<土研> そうですね。どちらにしてもBIはとらないといけませんから。

<北陸> 6連式だとちょうどいいんですけど。

<九枝> 5連式の北陸さんは、BIだけ別に蒸留して結局4回だけ蒸留ということになりますね。

<北陸> それから経験年数を書くようになっていますがこれは書かないといけませんか。何か役にたっているんですかね。

<土研> これは評判よくないですね。化学分析やっている人は新しい項目でも、ちょっとみればわかりますからね。

では、分析業務の経験年数を書いて下さい。

<北陸> 様式2の原子吸光法の所ですが、安定時間というのは本体スイッチを入れてからの時間ですか、それともランプ点灯時間ですか。

<九枝> うちは本体スイッチを入れる時にランプも点灯していますが、

<土研> まあこれはランプ点灯時間でしょうね。

<関東> セルの50mmのところですが、10mmがよくて50mmはよくなかった。10mmはフローセルで50mmは普通のセルだったせいかも知れません。だからフローセルかどうかを明記した方がよい。

<土研> 比色法ですと上の形式にフローセルかどうか、デジタルか直読かを書いた方がいいですね。原子吸光は問題はないですね。

<関東> 倍率が問題になりませんか。値が低い場合倍率をかけないとNDになるが、倍率をかけるとでてくる時がありますので、だから例えば0.01 μg が5mmになるように決めた方がいいのではないですか。

<九枝> noiseの2倍から検出されますが、倍率をかけるとnoiseも高くなるのでいいのではないですか。

<関東> noiseを消すことのできる機械があるので、やはり倍率の設定をしていた方がよいと思う。

<土研> 何 μg で何cmになるかを入れてもらえばいいのです。あとバーナーヘッドの種類ですね。

<関東> うちの積分形の吸光度計なんですけど、

<土研> あれは機械を100%信頼していることになるから、あうても使わない方がいいですね。

<関東> 積分形を使わないとできないですが、

<土研> では仕方ないですね。積分ということを明記して下さい。

<九枝> 今までの確認事項としまして結果の報告は小数4桁、5桁を切り捨て

9:00 開始

11月10日投かん

合成試料のPHは九枝のみ(補正用液等が)と記入して報告してください。また、空白3コ(空白のろう)ということです。

<九枝> 次に各項目についての検討事項にうつります。

まず、フェノールについて、金城技官をお願いします。

<九枝> 検討内容については、資料2-1に、フローについては資料2のP6を見て下さい。

<関東> 試料蒸留後の変化のところですが、この時の濃度は0.3 ppmですか。

<九枝> 0.3 ppmと0.5 ppmをしてみました。

<関東> それからPH調整に使ったリン酸の濃度は。

<九枝> (1+9)では強すぎますので、かなり薄めました。

<北陸> 逆にPHをあげるのは、何を使いましたか。

<九枝> N/100の水酸化ナトリウムです。

<中部> 正確にPH4ということは、どれ位の巾でしょうか。

<土研> まあ常識的には、 ± 0.1 でしょうね。PHの値がもろに出ているということですね。

<北陸> 蒸留後の変化のところですが、どのような方法で検討しましたか。

<九枝> 各濃度ごとの検量線で検討しました。

<土研> 室温保存の方が変化しないというのはおかしいですね。

<中国> 冷すと、密度の関係で高くなるのではないですか。

<近畿> どうですかね。室温の検水と冷した検水の蒸留速度が違ったりした関係じゃないですかね。

<九枝> うちの蒸留装置は電熱式で、いつも最高の温度で使っているから蒸留速度の関係ではないと思いますが。

<中部> PH調整に、どれ位の時間がかかりますか。だいぶかかるのではないですか。

<九枝> 1つつつではなくて、各濃度ごとに調整してもらえばいいです。

九枝でだいたいPH4にしていますので、調整時間はそんなにかかりませんと思います。

<北陸> 脱水の検討のところですが、乾燥したろ紙でろ過するだけになっていますが、やはり無水硫酸ナトリウムを入れた方がいいと思います。

<九枝> まあ、入れても入れなくてもいいと思います。九枝としましては、どちらかに決めないといけませんので、無水硫酸ナトリウムは使わないことに決めました。

<北陸> ブランクの件ですが、どうしたらいいのでしょうか。

<土研> 試料と一緒にブランクをしなくても、とにかくブランク3つということで、3つの平均値を差し引くということにしましょう。検量線は0をさしひいて作って、ブランク値を検量線から読んで、その値を書いてもらうといいです。

<中部> 回収率を求めるための蒸留装操はやらなくて、計算上で何%というのを見るんですね。

<九枝> ええ、そうです。

<九枝> では、フェノールについてはよろしいようです。

次に溶解性鉄について長野技官をお願いします。

<九枝> 溶解性鉄について行った検討は資料2-1に、フローについては資料2のP7をみて下さい。

<北陸> 検量線まで前処理しなくてもいいのじゃないですか。

<九枝> 比色法で前処理をすると回収率が80%程度になるので、検量線も前処理からするようにしました。回収率が悪いのは、沈殿を作る時に問題があると思います。

<北陸> では回収率は出さなくていいんですね。

<土研> 九州技術が 1 ppm を調整して送ったのに各分析所の結果が 0.8 ppm なら、回収率は 80% ということでわかるんじゃないですか。

<関東> 比色法の前処理で沈殿を作る時、PH 計で PH をあわせないと値が下るのですか。

<九枝> 九州技術の場合はうまくいかなかったものですから。

<関東> これは PH よりもブロックの大きさに関係しているのではないですか。

<土研> 鉄は両性金属ではないから、PH が少々あがっても再溶解するようなことはありませんね。やはりブロックの作り方でしょう。

ブロックを大きく作るためには、 NH_4OH を一度にまんべんなく入れて、ゆっくりとかきまわすといいですね。

<九枝> では PH 計で PH 9 というところを、ブロックの形式に気をつけるようにするというふうに変更します。

<関東> 沈殿生成後煮沸というのはどうですかね。

<土研> 煮沸というのはまずいですね。普通 80℃ 位じゃないですか。それから、沈殿を作る前の冷却というのは 50℃ 位がいいですね。

<北陸> 原子吸光法は D_2 補正をしなくちゃいけないのではないですか。

<土研> した方がいいですね。

<九枝> 今回の場合は採水予定地点も感潮区間外ですので、 D_2 補正はしなくてよいと思います。

<土研> D_2 補正はどこの分析所もできますか、河川水は何が入っているかわからないので D_2 ランプのある所は D_2 補正をしてもらった方がいいですね。

<九枝> 鉄のところで他に御意見がありませんでしたら、次に ABS に移りたいと思います。

<九枝> 検討内容については資料 2-1、フローについては資料 2 の P 8 を見て下さい。

次に分析フローについての検討ですが（標準操作）で JIS によれば、「クロロホルム 2 ～ 3 ml でゆるやかに振り混ぜ、クロロホルム層が無色になるまでくり返し洗う」となっていますが今回は「クロロホルム 10 ml で 3 回洗う」とします。なお検水は 100 ml とします。

<関東> 吸光度測定は 3 hr 以内とありますが、これはどの操作から 3 hr 以内なのでしょう。

<九枝> 定量だからだと思います。24 hr 後測定で 2 ～ 3 % 位しか減少しませんから。

<中国> 何回くり返し洗浄しても（6 回くり返しているが）クロロホルム層が無色にならないんですけど。

<九枝> 器具の洗浄は何でしていますか。

<中国> 酸につけて洗っています。

<九枝> 各分析所で何回洗浄していますでしょうか。

<中部> うちでは 2 回で、その後すぐにつづけて操作にはいります。

<九枝> 少しでも時間をおくとすぐまた着色します。中国技術ではクロロホルムを多く使っても支障がないということを検討されたそうですが。

<中国> “……”

<関東> 6 回もくり返すものすごく時間をとって 3 hr 以内に測定するのは大変と思うので、先

程の意見を出したのですが。

〈九技〉 先に検量線を測定し次にA試料、B試料を測定するというようにやっていますが。

〈関東〉 5検体で定量までにどの位かかりますか。

〈九技〉 5検体で2hrくらいです。

〈土研〉 準備操作までは並列してできますね。

〈九技〉 準備操作をしたらひきつづき測定までしてしまわないと又着色してしまいます。

〈土研〉 要するに休まず続けなといけないということですね。

〈中部〉 2回洗浄と3回洗浄を比べてもかわりがなかったので、2回洗浄にしています。

〈土研〉 まあ2回から3回でしょうね。

〈九技〉 では3回でよろしいですね。

〈九技〉 標準物質はn-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムをつかいます。

〈土研〉 河川の中には直鎖のLASが多いんですがABSも入っているのかなと思って日本石けん洗剤工業会でくわしく調べたのですが、自然界ではABSは存在しないということでLASの方らしいです。

ですからLASが分解しやすく不安定だからということとは考えないで、標準物質としてはLASにしました。

河川水中の有機物の量でも違ってきますが、ポリ瓶も満水にしてないとLASの分解が早いですね。

〈九技〉 ポリ瓶は満水にします。

〈九技〉 では他にございませんでしたら実試料運搬等について説明にうつります。

〈九技〉 実試料運搬等について資料-3のとおりですので参照して下さい。

〈土研〉 同一試料の分析ということからいえば、開封時に氷が全部とけていてはいけませんね。

〈九技〉 塩を1kgずつ入れようと思っていますが。

〈土研〉 23日発送して25日開始なら塩は入れなくてももてます。反対に凍ってしまっても困りますし。

〈近畿〉 アイスボックスを事前にひやしておかないと、アイスボックス内がひえるまでに時間がかかります。

〈土研〉 あらかじめ氷を入れておけばいいですね。そして塩は入れないことにしましょう。

〈資料〉 昭和54年度水質共同分析実施要領(案)

昭和54年10月19日

九州技術事務所

1. 対象試験所

土木研究所、北海道開発局土木試験所及び各地建技術事務所の計10試験所

2. 分析項目

フェノール類(phe) 溶解性鉄(D. Fe) 陰イオン界面活性剤(ABS)の合成及び実河川試料

3. 実施時期

実試料 昭和54年10月25日(木) フェノール類(蒸留まで)
溶解性鉄(吸光度法) ASB

10月26日(金) フェノール類
溶解性鉄(原子吸光法)

合成試料 昭和54年10月29日(月)

10月30日(火)

4. 分析試料の濃度

(1) フェノール類	実試料 A 0.025 mg/ℓ 附近濃度 50 mm		合成試料 A 0.025 mg/ℓ 附近濃度	
	B 0.1 mg/ℓ	"	B 0.1	"
	C 0.2 mg/ℓ	"		
(2) 溶解性鉄	実試料 A 0.1 mg/ℓ 附近濃度		合成試料 A 0.1 mg/ℓ 附近濃度	
	" B 0.4 mg/ℓ	"	" B 0.4 mg/ℓ	"
	" C 1.0 mg/ℓ	"		
(3) A B S	実試料 A 0.1 mg/ℓ 附近濃度		合成試料 A 0.1 mg/ℓ 附近濃度	
	" B 0.4 mg/ℓ	"	" B 0.4 mg/ℓ	"
	" C 1.5 mg/ℓ	"		

5. 繰り返し分析回数

各項目、濃度ごとに5回繰り返し分析を行う。

6. 試料の準備

試料調整は九州技術で行うものとし、あらかじめ河川水を採水、調整する。

7. 試料の配布及び試験所当りの数量

(1) 九州技術より空輸にて配布

(2) フェノール類	A - 2 ℓ (250 ml × 5 + α)	
	B - 2 ℓ (")	
	C - 2 ℓ (")	計 2 ℓ 3本

(3) 溶解性鉄	A - 2 ℓ (100 ml × 5 × 2 + α)	
	B - 2 ℓ (")	
	C - 2 ℓ (")	計 2 ℓ 3本

(4) A B S	A - 1 ℓ (100 ml × 5 + α)	
	B - 1 ℓ (")	
	C - 1 ℓ (")	計 1 ℓ 3本

(5) 角型ポリビンの大きさ

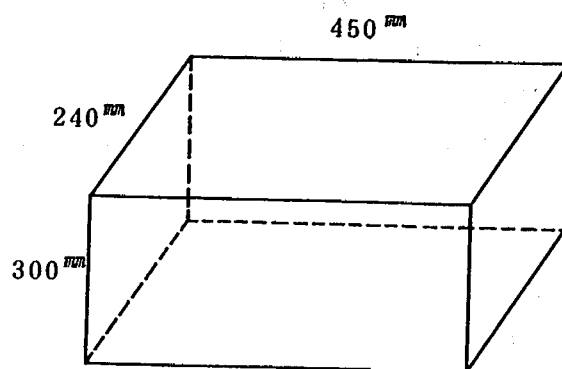
横 高 巾

φ(mm) φ(mm) φ(mm) 重量(g) 重量(g) 重量(g)

2 ℓ - 150 × 210 × 90

1 ℓ - 110 × 190 × 60

- (6) アイスボックスの大きさ (内径) …… 2 個に分納



8. 試料の保管

試料の保管は分析開始までアイスボックスの中に入った状態で保管しておく。また、分析開始日から終了日までは試料は4℃以下で保管する。

9. 結果の報告

分析結果は、次の様式に取りまとめ 年 月 日まで土木研究所水質研究室に報告する。

- (1) 分析結果表 (2) 測定条件 (3) 本試験に対する意見

10. 標準液

九州技術にて調整 (1,000 mg/ℓ) し配布する。……赤ラベル

11. 合成試料

合成試料は分析開始まで冷暗所で保管する。

合成試料 (サンプル管 100 mg/ℓ) は分析時に各試料とも 50 倍希釈するものとする。

……黄ラベル

12. 採用する水質試験方法

フェノール類……4 アミノアンチピリン法 (JIS K0102. 20.)

溶解性鉄……オーフェナントロリン法 (JIS K 0102. 47.1) および

原子吸光法 (JIS K 0102. 47.2)

陰イオン界面活性剤……メチレンブルー法 (JIS K 0102. 22.1.1)

但し、若干の修正はあるが省略する。

② 確認事項

(1) 分析開始

○ 10月25日 9時 分析開始

○ アイスボックス開封時実施料の PH と水温を測定する。

○ なお九枝では合成試料の PH, 水温も測定する。

○ アイスボックス開封後試料は冷蔵庫に保存とする。

(2) 結果の報告

○ 分析結果は小数 5 桁目を切りすてて、小数 4 位で表示する。

○ 吸光光度計で測定する時フローセル使用かどうか、デジタルかメーター直読かを明記するこ

と。

- ・原子吸光で測定する時バーナーヘッドの種類を明記のこと。又感度は $\text{cm}/\mu\text{g}$ で表示し最低ピークが 1 cm 以上になるようにセットする。
- ・ D_2 ランプがある所は D_2 補正をすること。
- ・ブランクは3検体とし平均をとって補正し蒸留水を対照とした時のブランク値 (μg) も記入こと。

(3) 各項目ごと

(3-1) フェノール類

- ・検水を $\text{PH } 4.0 \pm 0.1$ に調整
この時のリン酸溶液は (1 + 49) を使用のこと。
- ・フェノール標準液 $0.1\text{ mg}/\ell$ を 100 倍 $\rightarrow$ 50 倍に変更する。

(3-2) 溶解性鉄

- ・溶解性鉄は検量線もはじめからするので回収率を求めない。
- ・フローの変更 (添付のフローに赤で訂正)
比色法で鉄の沈殿を作る時 PH を厳密にすることによりフロックの作り方に気をつけた方がよい。 NH_4OH を一気にまんべんなく液面に入れゆっくりかきまぜると大きいフロックが形成される。フロック形成後煮沸しないで $60 \sim 80^\circ\text{C}$ で熟成する。

(3-3) 陰イオン界面活性剤

- ・注意事項の追加
7. 操作をはじめたら、吸光度測定まですみやかに行い、途中で中止しない。
8. メチレンブルーは少量ずつ溶かす。

54年度水質部会出席者名簿

本 省	河川計画課	清水昭邦	佐藤定平	浅野満里子
土 研	水質研究所	村上健	長谷川清	向田隆史
北海道	土木試験所	伊藤洋二		
東北	水質試験課	佐々木誠	佐藤良治	
北 陸	"	内藤勝男	笹倉伸男	
関東	"	田島正八	吉田益三	寺崎江二
中部	河川計画課	成田良宏		
"	水質試験課	川上源三	豊田幸平	平井文章
近 畿	"	北村達男	柳川富雄	谷口芳樹
中国	"	鎌田馨	藤原武尚	平本一郎
四 国	水質試験係	小松隆	阿部保	
九 州	水質試験課	平山正	大山利章	木崎弘幸
		長野真理子		

2.3 第3回水質部会

1. 日 時 昭和55年 2月27日～28日
2. 場 所 熊本勤労総合福祉センター「火の国ハイツ」
3. 議 題

第1日目（2月27日）

1. 挨拶 本 省（添田 水資源水質係長）
九州地建（林 河川調査官）
〃 （東原 九州技術事務所長）
2. 昭和54年度 水質共同分析の結果について 九州技研
3. 水質分析法の標準化について
4. 昭和55年度 水質部会の実施計画について
5. 各地建 水質研究成果について
 - 1) 道内における河川水質自動監視装置について 北海道
 - 2) 他機関（府県）とのクロスチェック（N, P, Cl）について 近 畿
 - 3) イオンクロマトグラフィーによる極低濃度イオンの定量について 近 畿
 - 4) ダム湖の富栄養化調査について 中 国
 - 5) ダム濁水調査について 九 州
 - 6) 水質データバンクのシステム概要について 関 東

第2日目（2月28日）

6. 水質分析上の問題点について
7. その他
8. 見学（上水道の水源地および処理水実用化試験田）

－会議に配布された資料－

- | | |
|------------------------------|-----------------|
| イ) 昭和54年度 水質共同分析結果について | 九州技術 |
| ロ) 〃 (所見) | 〃 |
| ハ) 共同分析にともなう実施要領の検討資料 | 〃 |
| ニ) 分析方法の比較検討一覧表（西日本） | 近畿技術 |
| ホ) 各種分析方法の比較検討 | 北陸技術 |
| ヘ) 原子吸光のための抽出条件及び測定条件一覧 | 土 研 |
| ト) 道内における河川水質自動監視装置について | 土木試験所（玉川、伊藤、斉藤） |
| チ) 水質部会試料 | 近畿技術 |
| リ) ダム湖富栄養化調査中間報告書 水質分析結果について | 中国技術 |
| ヌ) ダム濁水調査 | 九州技術 |
| ル) 水質データバンクシステムの概要 | 関東地建 |

4. 議事概要

1) 昭和54年度 水質共同分析の結果について

九州技術事務所

昭和54年度の水質共同分析は、フェノール類（Phe）、溶解性鉄（D. Fe）、陰イオン界面活性剤（MBAS）の三項目で、合成および実河川試料について行った。

実施時期は、昭和54年の10月25日～26の実試料と同じく10月29日～30日の合成試料とに分けて実施し、第1日目は、D. FeのO-フェナントロリン法、MBASおよびフェノール類の蒸留まで行った。第2日目はD. Feの原子吸光法、フェノール類の測定をそれぞれ行った。共同分析の参加機関は北海道開発局、各地建技術事務所および土木研究所の計10機関である。データは一旦、土木研究所に送られ、データの整理、分析機関のノンバリシングを行ったのち、九州技術事務所に送られ、異常値の検討を含め、データの統計的解析が行われ、建設省の分析精度、正確さなどが算出され、分析上の問題点等が検討された。以下、統計解析結果の要旨を報告する。

① フェノール類（Phenol）

フェノール類の分析における精度および許容差は表1に示すとおりで、異常値の判定をR-管理図で行うと、どの試料についても、1分析所程度は異常値となった。

Grubsの式による平均値 $\bar{x}$ の検定によれば、合成試料Aのみ1分析所が異常値と判定された。フェノール類測定用の検量線は、極めて高い直線性を有し、各試料、各濃度とも、室内平行測定精度は良好である。JISの繰返し精度は一般に10%以下を満足することになっているが、不安定な物質のため、精定の規定がなされていない。室内精度では、4～9%程であり、室間準精度では17.5%以下、異常値を除けば13%となった。正確度は、すべてマイナス側となっており、合成試料の回収率では、94～98%となっていることから、蒸留および抽出時におけるロスが原因となっている。

表1. フェノール類の分析精度

試料	調整値 mg/l	分析所数* ℓ	総平均 $\bar{x}$, mg/ℓ	回収率 %	室間精度 CV $\bar{x}$, %	室間準精度 CVb, %	室内精度 CVw, %	不偏分散比 Fo
河川A		10	0.0234		18.0	17.5	6.4	40.7
河川B		10	0.0918		5.1	4.7	4.8	5.76
		9	0.0914		5.2	4.9	4.1	7.89
河川C		10	0.1838		3.7	3.5	3.4	8.53
		9	0.1830		3.7	3.5	2.5	11.3
合成A	0.025	10	0.0245	98	18.0	17.6	5.3	60.7
		8	0.0233	93.2	12.9	12.9	3.0	99.5
合成B	0.10	10	0.0939	93.9	7.9	6.8	8.8	3.96
		8	0.0949	94.9	6.1	6.0	2.2	36.4

* 全分析所数ℓ=10、下段のあるものは棄却後の分析所数

② 溶解性鉄（D. Fe）

PH≒1 前後に処理した試料の溶解性鉄を吸光光度法（O-フェナントロリン法）およ

び原子吸光法とによって測定した。

両者の測定精度を比較するとCVbおよびCVwとも原子吸光法の方が良く、濃度が高くなるにつれて両者の精度に差がなくなる傾向がある。低濃度側で精度が悪くなる傾向は特に、比色法でいちじるし

表2. 分析方法の違いによるD, Feの回収率の比較

試料	調整値 mg/ℓ	分析方法	推定値 mg/ℓ	回収率 %
合成(A)	0.100	比色法	0.076 ± 0.007	76.0
		原子吸光法	0.093 ± 0.006	93.0
合成(B)	0.400	比色法	0.341 ± 0.015	85.3
		原子吸光法	0.377 ± 0.010	94.3

く、表2のように、合成試料を用いた回収率の低下が原因していると考えられる。すなわち、原子吸光法では試料を加熱濃縮して測定するのに対し、比色法では、PH調整後、沈殿濃縮するが、低濃度ではフロック形成がむずかしく、この操作において回収率の低下が起きいていると考えられる。一般河川水中に含まれる鉄の含有量は他の金属よりも1～2オーダー高いことから、最低限の濃縮操作にとどめ、必要以上の前処理は回収率および精度を低下させると考えられる。

③ 陰イオン界面活性剤 (MBAS)

MBASの分析で特徴的なのは有機溶媒 (クロロホルム) を用いた洗浄と抽出の操作が数多く繰り返されることである。MBASの分析結果を表3に示す。JISでは0.002～0.05mg (資料50 mlを用いれば、濃度としては0.04～1.0 mg/ℓ) の範囲で5～10%の精度としている。本共同分析の室内精度でも2～8%となっている。(河川水および合成試料の違いによって精度は変わらず、回収率も96%以上と良い結果となった。) しかし、低濃度 (0.1 mg/ℓ程度) での室間準精度では15～19%と悪くなっている。

表3. MBASの分析精度

試料	調整値 mg/ℓ	分析所数 ℓ	総平均 mg/ℓ	回収率 %	室間精度 CV $\bar{x}$, %	室間準精度 CVb, %	室内精度 CVw, %	不偏分散比 Fo
河川水(A)		10	0.0944		18.0	17.7	7.7	27.0
		9	0.0953		18.7	18.6	6.0	49.7
河川水(B)		10	0.3714		6.0	5.8	3.3	16.4
河川水(C)		10	1.359		2.7	2.6	1.8	10.6
合成(A)	0.100	10	0.0967	96.7	18.0	17.7	8.1	25.0
		9	0.0999	99.9	15.0	15.0	6.7	25.5
合成(B)	0.400	10	0.3845	96.1	5.5	5.3	2.9	17.4
		9	0.3871	96.8	5.3	5.2	2.2	28.5

2) 昭和54年度 水質共同分析の結果についての討議

<土研> P67の相対精度のところですが鉄以外は異常値を棄却してもあまり変わらないということですか。

<九技> はい、そうです。

<土研> フェノール, ABSは合成試料と河川水であまりかわらないですから誤差要因は河川水に含まれる妨害物質というより、分析上のものということになるんでしょうね。P.17

をみますと河川のA試料でもCVが6.4%ですから分析もまあうまくいっているということですかね。

<九 技> 解釈の仕方がわからなかったのですが、JISの場合、くり返しの精度のCV%が表示してあるでしょう。

<土 研> JISは室間でなく室内だと思いますが。

<九 技> JISは室内でしょうけど、この場合共同分析が平行測定ということになっていますので、ちょっと厳しい方の室内準精度でしたが。

<土 研> それはそれでいいですが、JISを1つの標準とみなして標準と我々の分析方法の精度を比べてみようということです。

フェノールの場合実際問題となりますと、フェノールは水道水の Cl_2 のにおいが消えないオーダーが0.0いくつかという低濃度ですので、誤差の大きいところで分析をしないでちゃいけないという問題がおこりますね。他にご質問は？

<熊本工事> まず初歩的なことから…。合成試料はどんなふうにして作られたか、又河川試料は、あまり汚濁されていないところですか。

<九 技> 最初に実施要領をつけていますのでそこを見て下さい。

河川試料は筑後川で九枝のすぐ近くの所を採水していますので、あまり汚濁されていないです。合成試料はある濃度を決めて蒸留水に標準物をとかしたものです。

<熊本工事> わかりました。分析値をみると分析所によってかなりバラついているようですが、例えばP27A, B, Cというのは濃度がちがうのでしょうか、同じ分析所で例えばL₅をみてみますとAではCV%が42.08, Bでは26.86で、L₅では20.75, 17.82というように同じ分析所で同じような悪い傾向がでている。この原因を分析所ごとに調べているのですか。

<九 技> 最後の順位相関でも述べましたように異常値を出している所ではCV%も高く、又 $\bar{x}$ とCVの相関があるのではないかと考えてみたのですが、あるとは言いきれないんですね。 $\bar{x}$ が極端に大きい小さいかで、異常値を出しているというのはわかりますが、原因についてはわかりません。

<土 研> 各分析所で異常値として棄却された所はもう一度データーを見直すなり、計算しなおすなりして、もし間違いがありましたら九枝まで連絡して下さい。そのデーターが集まりましたらもう一度フィードバックして九枝で計算しなおしてもらいたいと思います。

<熊本工事> L₅の分析所はD-Feの吸光度法、原子吸光法すべてにわたって異常値を出しているようですが、分析所によっていろいろあるようですが…。

<土 研> 統計処理をする上で色々苦労があったと思いますが、例えばP27の原子吸光法でも吸光度法でもそうですが、一度共沈させて濃縮過程があるんですが、どうもその操作がうまくいってなくて回収率がうまくいってないみたいですが、河川水でFeというのはたくさん入っている物質で、Feの場合は濃縮操作をしなくてもいいのではないかという気がします。この分析方法が悪いというのではなく、このまとめにも書いてありますように、操作工程を少なくするように水酸化鉄の沈殿を作るという所を省くようにもっていかないと、いってそれで精度がよければ、そちらにもって行った方がよいと思います。

P.11をみて下さい。例えばPhe L₂ L₃は4桁までが約束だったのですが守られていない。統計解析をやる上で困りますね。今後お願いしたことは桁の約束は守ってほしいですね。それから先程室長からもでしたが、異常値を出した所は直接九枝に送らないで、一度土研に送ってワンクッションおいてから九枝に送ってもいいですよ。

異常値を除くと正確度がむしろマイナスの方向に偏ってゆくというのは、統計の場合はサンプルは全部重みが1ですので、ある意味では多数決なんですね。ですから悪いものは悪いなりにいいものをキャンセルする場合があります。例えば土研で濃度1のサンプルを送った所各分析所がみんな0.5という答を出すとする、真値は1なのに統計的には0.5が正しいということになる。

そして土研の1が不正確ということになります。すなわち一番多いのが正確だろうということ。みかけ上マイナスの方にいっちゃうのは、みかけ上多数がそっちだからそっちにいつてしまう。5%、1%という確率でのぞいているのであってのぞかれたものの方が正しいかも知れない。

＜熊本工事＞ この分析所というのは民間分析所ですか、それとも技術事務所ですか。

＜土 研＞ 建設省サイドの分析所です。民間分析所のチェックは各地建内でやってもらうことにして全国規模では建設省だけです。

＜九 建＞ Pheの合成試料の方でL₇はずいぶん低いですね。

＜土 研＞ 原理上低くなることが考えられる場合と、単に分析誤差の場合があるが、Pheの場合蒸留操作がはいりますので、回収率が100%ゆかない場合があるし、Feの場合も一度水酸化鉄にして回収している間に少なくなる。ABSはそれがないですね。ですから分析法によって100%回収というのはなかなかで、低い方に出ておかしくないものもあるわけです。PheとかFeは特にそうです。

＜地 建＞ 測定値をみてその判断の仕方というのは。

＜土 研＞ この分析をやる時にそれぞれ目的があったのですが、BODでクロスチェックをやった値がどこから異常値といえるかどうかその基準をつくる必要があるだろう。その中ではどうしても避けられない誤差もあるでしょうから、取りえる誤差の範囲を共同分析でめやすを作ろうというのが目的です。

＜中 部＞ 全般的なことというとは異常値を除くとかあってCV%が良くなることなどがあるのでデータ1つ1つについて検討した方がよいのではないですか。

＜土 研＞ 色々な考え方がありますがそのデータだけがおかしいのか、全体のデータがおかしいのか、おかしいデータだけ棄却する仕方もあるでしょうが、今回は5個のデータを一まとめにして考えたいと思います。

＜土 研＞ P10の前ページに水質分析結果の統計学的解析方法というのがのっていますが中部でいわれたのは右の図のデータ整理の異常値の検討のところだと思います。例えば土研でPheの分析方法はどんなのがいいのか決める時、どれ位の精度をもって分析できるか例えば、このメンバーで検討し各分析所がデータを出して異常値の検討をする時、器具がよごれているのを使っている所は極端に高い値がでるし、あるいは試薬が古かったりきめられた期間に測定しなかったりして、全然もとのサンプルではなくなっていたりし

て異常値の発生原因はいろいろあると思います。異常値がでるような分析所のデータを使って、この分析法がいいか悪いかというのは判定できないのではないかという考え方で、そういう所のデータは全部除こうということが、分析所内の範囲Rの検討ということです。下限もあるんですが、まあこの場合上限ということで（情報管理区間）おかしい分析所のデータは全部除くことになっています。

それからこの範囲内であってもおかしいのは統計解析して落としていく、そして修正されたデータで分析精度をみようとするものです。

<土 研> 我々のところでもおこるような誤差なら民間の分析所の誤差も許そうという考え方と我々の中でも異常値を除いた時のを基準にするか、それは目的によって使いわけないといけない。

<本 省> 資料のP12で $\bar{x}$ の処理の仕方は各分析所5個の平均値を統計のデータにしたのですか。

<九 技> はい、個々を用いると値が少しちがってきます。

CVも $\bar{x}$ を用いています。

<本 省> P.11の生データをみてみますと5個のうち1個だけがおかしいという時には、例えば $\bar{x}$ はおかしい1個を除いて4個で $\bar{x}$ を出すと、もちろん数値がちがってきますね。いろいろ手法によって統計処理が違ってくるんですが、そういう処理はおかしいですか。

<土 研> 統計処理上はそれでもいい。平均値の問題でみてみますと、4個の平均のものと5個の平均のものを比べるというのはおかしいですね。個々のデータをみておかしい1個を除くというのは統計処理の問題というより異常値の出る原因を考えるというようなことになりますね。

<近 畿> 鉄の吸光度法は検量線も前処理からですけど、ばらつきはなかったのですか。

<九 技> 検量線はもらってないのですが…。P.12の感度でみてもらえばわかると思いますが、ここで r が0.999位になっていますので検量線はうまくいっていると思います。

<土 研> 原子吸光法でピーク高さできている所と吸光度できている所があってまとめようがなかったですね。

<九 技> 原子吸光の感度というのは機械によってちがいますので、比べることはできません。

<地 建> P.14を見て下さい。これはPheの合成試料のサンプルですが、 L_7 を見てみますと、他の分析所は0.25位なのに、ここは極端に低いし L_8 は極端に高いですが、 L_7 と L_8 をはずして検定をするという扱いをした方がいいのではないですか。

<土 研> P.10の前ページですが、UCLというのがありますが、範囲の平均にずいぶんとびはなれたところがでできます。上限の所を除くのは書いてあるんですが、LCLもあるはずなんですがね。それでいくと L_7 はひっかかってはずれるかも知れない。ところがJISを読んでみるとLCLはない。JISではぬけてますね。やはり下方限界の方もやるべきだと思うんですがね。ですから L_7 などはLCLがあればはずされたかもしれない。

<地 建> L_7 は何かミスがあるのではないですかね。

<土 研> ということは、分析では往々にしておこりますね。一般的に言いまして室内精度はいいのですが、室間精度はどうしても悪くなる。分析精度の問題は室内精度よりも室間精度をよくするように努力しないとイケないのですが…。瀬戸内海の環境汚染が問題に

なってCODを測定した時に各県ごとに分析所が違うので、各県ごとにCODの値に段差ができてしまったことがありました。それを出来るだけ小さくしてゆかなくてはいけないのですが……。分析方法をどんなに細かく規定しても出てくるのですが……。

＜本省＞ P11のPhe BのL₆で n_1 と n_5 が値が離れて n_2 , n_3 , n_4 はくっついていますが n_1 と n_5 を異常値としてとり扱うのはどうですか。

＜土研＞ 先程中部からでしたが、 n_1 から n_5 は1ブロックのデータとして取扱っています。

＜本省＞ P12のPheのRをみてみますとAもCもさほど変ってないですね。

＜土研＞ 統計では精度はRよりも標準偏差でゆきますから…。

＜北海道＞ 河川水には、はじめ各項目どの位はいていたのですか。

＜九技＞ Pheは殆んど0、Feは毎日測定し平均どの位はいているか調べて、それも含めての濃度です。Feは0.1位ですね。

＜土研＞ 鉄は定量範囲がいくらからいくらまでですか。

＜九技＞ JISによると吸光度法では0.05～5ppm、原子吸光法では0.8～3.5ppmで標準偏差率は10～20%。

＜土研＞ 鉄については原子吸光法の方が分析精度がいいようですね。

ただ原子吸光法のB試料で布積しなかった分についてはそうも言えませんが。

各分析所は鉄は何法でやっていますか。

＜各事務所＞ 中国、四国のみ吸光光度法。

＜土研＞ 手ちがいで、共同分析に対する意見を九技に送らなかったのも、ここで少し紹介したいと思います。関東の方からPheについて50mmセルを使う時、液量が少ないのでセルが洗えない。だから操作の上で検水量やクロロホルムの量を検討する必要があるのではないかということが1点。それからFeは検量線がまがる所があるのでまっすぐな所で測定しなければいけないのではないかという事。

それからFeのO-フェナントロリンでやる場合のA試料は10mmでしたが30mmあるいは50mmでやったらどうかということ、それから北海道の方からFeで回収の問題がありますので、直接測定したらどうかという事で例として実試料のAは0.1153、Bは0.4096、Cは1.0131というデータを添えてあります。それからやはり検量線が直線にならないという問題ですが、以前から指摘されていましたが $y = ax + b$ という一次式より二次式の方がいいのではないかということもきてます。土研からはFeは低濃度だと沈殿がみえないことがあげられてます。目で見えないものですから沈殿があるかどうか分からないで結果がでるまで分からないという問題。D₂ランプで補正するようになっていましたが補正すると精度が悪くなるし、今回の試料では補正する必要はなかったようだという意見がでておりました。

（3）水質分析法の標準化について（昭和57年4月20日、東京）

＜近畿＞ 西日本ブロックではNH₄-N、Org-Nは中部、O-PとT-Pは近畿、As、NO₃-Nは中国、Cr(VI)は四国、CNは九州という分担です。土研の作った様式に従って取りまとめました。

問題点がいくつか出されていますが、中国から分析法の操作について統一した考え方で調査しないとバラバラになるという事。

フローチャートの記載方法を統一した方が良い。安全性についてはどういうことを定義づけて考えるか、四国からは分析中の待ち時間はどうか、ということがでてきます。

＜土 研＞ 今の状況はフローチャートが出来あがって今から検討するということですね、では東日本の方をお願いします。

＜関 東＞ 東ブロックですが分担は Hg は土研、S S は北海道、Cd は東北、Pb は北陸、BOD、COD は関東です。

フローシートが出来上がった位で、まだ具体的な問題はこれからです。分析方法を何にするかというのが問題になるのですが、例えば $\text{NH}_4\text{-N}$ は 30 位の分析方法がありますが、河川、湖沼の場合ですけど、どこに基準をあわせるかというのが問題ですね。

＜土 研＞ この作業を始めた目的は、建設省ではこの分析方法でやっているというのをしぼりなかったのと共同分析の過程の中で精度をあげていくためには、いろいろな分析法を考えなければいけないということですが。

＜土 研＞ 近畿から出た $\text{NH}_4\text{-N}$ で分析法が 30 位あって、これをどうまとめるかということです。これは $\text{NH}_4\text{-N}$ を例にとって考え方の問題をとりあげると $\text{NH}_4\text{-N}$ は原子吸光でしなさい。しかし原子吸光を持たない所は比色でしなさいとか、この方法でないとダメということはないんですね。目的物質は 1 つだけど、方法はいっぱいある。しぼり方は原子吸光法、吸光度法、容量法とか測定原理からわけていかないといけないですね。原理的に考えて時代おくれなものは落としていって、整理していった方がいいと思う。当初経済性ということもあって、できれば安い方がいいので歩掛りの方も検討していって欲しいですね。共通の採点方法で採点しないといけませんが、この採点が妥当かどうか東西ブロックで検当して下さい。

土研で Hg を担当しているのですが空欄ができてしまいます。

JIS では CV は 10% だとわかっていますが、分析法によっては精度がぬけていたりして空欄がうまらないですね。前の佐藤さんは、建設省の河川の 80% は前処理しなくてもいいようなきれいな水だから JIS なんかで分析して残りの 20% の分について標準的分析方法の他にその 2 を定めれば良いという考え方をされてました。とにかく、1 つのしぼりがないとなかなかまとまらないですね。

4) 昭和 55 年度 水質部会の実施計画 (案) について

＜土 研＞ 検討が終って一応原案がまとまった所で、一度集った方がいいと思いますが、55 年度の共同分析は F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} の 3 項目で今まで担当していない北陸、東北、四国で分担してやって下さい。

実施要領 (案) や標準化等の打合せは 5 月 29 日～30 日頃土研で開催したいと思っております。

5) 各地建水質研究成果

(1) 道内における河川水質自動監視装置について………北海道

(2) 他機関（府県）とのクロスチェック，N，P，Clについて……近 畿

(3) イオンクロマトグラフィーによる極低濃度イオン定量について……近 畿

<土 研> なにか御質問はありませんか

PPb オーダーの測定をするわけですが，やれそうですか。

<近 畿> やれると思います。

<土 研> 濃縮はしなくていいですか。

<近 畿> この溶離カラムの他にもう1つカラムを連結させて吸着溶離しながらガスクロにもって行って検出です。

<土 研> もう1つのカラムというのが濃縮につかわれるのですか。

<近 畿> もう1つのカラムで吸着溶離をくり返して濃縮します。

<土 研> イオン交換樹脂に吸着させ溶離させるのですから分離が妨害なくうまくゆくかどうかですね。本当にNO₃-NのピークがNO₃-N だけなのかという問題ですが。

<近 畿> 複雑な構造の化学物質を出す工場排液に含まれるアニオンの場合複雑なピークを示すらしいのですが，こんなのは分析できないですね。しかし富栄養化関係に対処するには十分だと思います。

(4) ダム湖の富栄養化調査について……中 国

(5) ダム濁水調査について……九 州

(6) 水質データバンクシステムの概要……関 東

<北 陸> 55年度からうちの方でも電算を使ってやろうと思っているのですが，においか外観というのは主観が入りますので，それをまとめるのにととても手間がかかります。それを1番2番というふうに数値化していこうと思ってます。できれば統一したいので本省の考えを聞かして下さい。

<本 省> 水質管理を集中的に局が管理をしてゆこうとするのが，このやり方だと思うのです。電算を導入すればミスも少なくなるし，作業も早くなるということで取り入れてゆくのですが，このシステムの中で水質年表作成の部分の電算化と，数値の電算化を分業している。54年度のデータを使いながら55年度をしてみようとしています。関東の電算機にあわせて組んでいるものですからプログラムに汎用性があるかどうかやってみるわけです。次の年の年間にあわせるように55年のデータを電算にのせるのに56年6月にまにあうか，関東にやってもらいますが，年表だけ電算化するのではなくできればデータ処理をしておきたい。この辺のところまで電算化したいと思っています。関東の状況をみて部会でスケジュールを示すことが，できれば示したいと思いますが…。原則として所轄地域で，しかも水質汚濁防止法にもとづく測定計画に完全にリストアップしている地点を週1回定点観測地点のデータのみの処理を考えています。環境庁の電算化，また関連都府県でもすでに電算化しているところもあります。私達も他の関連を調べましたが，従来の公共用水域の測定計画のデータは建設省のスタイルでまとめているということで従来どおりに電算化しています。

<北 陸> P11のコード表ですが，地点のコードはすでに5桁で表わしているのではないですか。

<本 省> ここでは水質のデータということで，これは水質独自のコードを設定しようというこ

とでしています。

6) 水質分析上の問題点について

- (1) T-N, T-Pの同時処理について……………北海道

＜土 研＞ 土研では水銀のかわりにセレンを使っている。二酸化セレン20mgを過塩素酸10mlにとかして特級硫酸1ℓにとかし、水で倍にして分解剤とし、サンプル1ℓに対し5ml使用、これで分解してT-PとT-Nを測定。200℃で30分、350℃で1hr。あとテクニコンで分析です。

水銀が好ましくないとおっしゃいましたが、もちろんセレンが良いわけではありませんが……。しかし、硫酸だけでは完全に分解できないので、水銀かセレンを使わないといけないですが、廃液処理をきちんとすればいいのではないですか。

- (2) 水質分解結果の検収について……………東 北

各地建とも色々な形でクロスチェックを実施している。

- (3) 昭和55年度 水質分析委託価格について……………中 部

各地建それぞれ材料費を調査し本省に報告する。

- (4) 水質分析法の標準化以前にJIS改正に伴って、その方法に

移行して差支えないか……………中 部

基準項目で分析法が統一された項目はその分析法でやり、その他は新しい方法に移行して差しつかえないと思う。

- (5) 感潮域におけるCOD分析法について……………中 部

＜土 研＞ 塩素イオンに対応するだけの銀が十分にあるかどうかという問題と硫酸銀はかたまりなのでうまくかくはんされるかということですが、これは改正されて硝酸銀溶液になりましたので問題はなくなりましたが……。

＜中 国＞ サンプル50ml 取って蒸留水で100 ml にし、2 倍に希釈して分析していますが。

- (6) 資料に濁りがある場合に吸光度測定において濁りの補正方法……………中 部

＜土 研＞ ろ過して分析する場合は問題はないのですが、発色させないサンプルの吸光度を測定し、その値を後で差しひけばいいですね。

- (7) 富栄養化調査に係わるAGPの試験について……………九 州

詳細については次の文献がある。

- ① 富栄養化防止の為の指標の開発と実用化 1970年10月

日本下水事業団試験部試験報告書51-004

- ② 水環境指標 合田 健 編著 56.5.8節, 思考社

- 7) 道内における河川水質自動監視装置について……………土木試験所

道内の5河川、8地点に設置されている水質自動監視装置を有効利用するために、装置によるデータの信頼性、稼働率、その他問題点を整理、検討した。

イ) 採水は流心と決められているが、揚水地点での設置状況によっては、基準通りにはいかない。特に配水管の長さ(4～199 m)が水質変化に影響を与え、水温、溶存酸素が代表的であった。

ロ) 稼働率は、測定機器の構造、設置条件など多くの要因により影響されるが、全体的にみれ

ば水温、PH、導電率CNは55～87％、DO、濁度は40～80％である。

ハ) 装置の問題点としては、採水部の凍結や閉塞、検出器の汚染(汚濁河川ほど影響大)などの保守点検に時間がかかるなど、稼働率を低下させる。また、この保守管理の問題も、1ヶ所に設置されている分析計が各社バラバラに入っており、手がつけられない点もある。

ニ) 水質汚濁の被害を未然に防ぐ意味でも、情報が迅速に得られる自動計測はますます重要となるであろうが、通常、どのように利用しうるかの目的はまだ手探りの状態である。

8) 他機関とのクロスチェック問題について……………近畿技術事務所

近畿地建は、琵琶湖の定期観測地点51のうち、31地点を、滋賀県が11地点をそれぞれ分担して測定しており、双方の4地点が重複している。

両者の4月から9月までの測定結果を統計処理した結果、かなりの項目において、有意な差のあることが認められた。特に、窒素、リンが重視され、分析方法の中味にまで立入った論議がなされた。両者がそれぞれ採用している分析方法は次のとおりである。

重複地点名

- ① 安曇川沖
- ② 安曇川中央
- ③ 彦根港
- ④ 堅田中央

表-1. 両機関で採用している分析方法

	建設省(近畿技術事務所)	滋賀県(県衛生環境センター)
前 処 理	ろ過せず全量を使用	0.45μメンブレンフィルターで3過
塩化物イオン	滴定法(硝酸第2水銀法) JIS K 0102, 25.1	比色(チオシアン酸第2水銀法) JIS K 0101, 25.1
亜硝酸性窒素	GR法 上水試 19.3	スルファニルアミド・ナフチルエチレンジアミン法 上水試 19.2
硝酸性窒素	ブルゾン・スルファニル酸法 上水試 18.3	カドミウム・銅カラム法 上水試 18.2
リン酸イオン	n-ブチルアルコール抽出法 JIS K 0102, 27.1, (C)	直接比色法 JIS K 0101, 32.1

滋賀県はデータの違いを次のように理由付けて、県の方法に合せるよう申し入れてきた。

- ① イオン類は、ろ液で測るのが当然
- ② Cl⁻の滴定法は、個人差によりバラツキが大きい。
- ③ NO₂⁻, NO₃⁻は厚生省令で定められたのと同じ方法が良い。
- ④ リン酸イオンの抽出法は、測定値のバラツキが大きい。

近畿技術は、同一地点とはいえ、採水時期のズレ、前処理の有無など、一概に両者の採用している分析方法を比較することは妥当ではないとして、同一試料を等分して、正規のクロスチェックを55年1月10日に行った。結果を表2に掲げたが、これらの結果から次のことが判明した。

- ① 亜硝酸態窒素は低濃度の場合が多く、杉江港の試料ではにじりの影響が大きいほかは、ほとんど両者には差がない。

- ② 硝酸態窒素の結果は、亜硝酸態窒素と同じであった。
- ③ ろ過水を用いての分析値は低くなるが、公定法の定量下限値以下の論議であり、この程度の差では何ともいえない。
- ④ 塩化物イオンはほとんど差はないが、多少滴定法の値が高目となるようだ。
- ⑤ 全リンはほとんど差がないと考えられる。
- ⑥ 窒素関係には差がみられ、有機態窒素は前処理（ろ過）による差と考えられるが、アンモニア態窒素は不明である。

表2 近畿技術法（K法）と滋賀県法（C法）の比較

単位 mg/ℓ

採水地点 (番号)	NO ₂ -N				NO ₃ -N			
	原 水		3 過水		原 水		3 過水	
	K 法	C 法	K 法	C 法	K 法	C 法	K 法	C 法
ほうらい沖中央 (60408)	0.0010	0.0020	0.0010	0.0009	0.114	0.106	0.114	0.113
杉 江 港 沖 (60414)	0.0017	0.0310	0.0038	0.0039	0.212	0.111	0.143	0.127
柳 ケ 崎 沖 (60420)	0.0024	0.0045	0.0024	0.0027	0.129	0.112	0.120	0.120
山 田 港 沖 (60419)	0.0028	0.0045	0.0028	0.0030	0.137	0.124	0.131	0.130

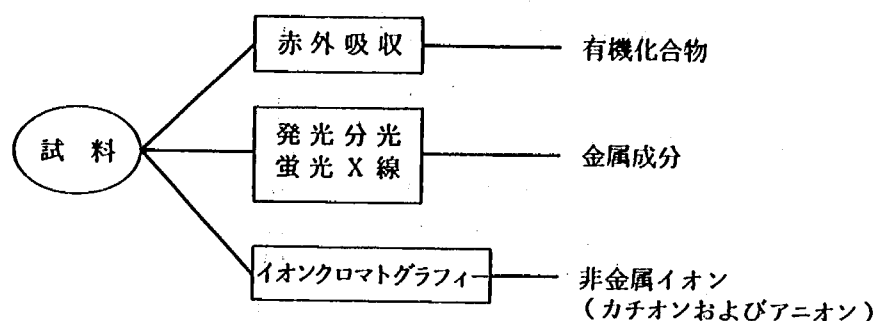
	PO ₄ -P				Cl ⁻			
	原 水		3 過水		原 水		3 過水	
	K 法	C 法	K 法	C 法	K 法	C 法	K 法	C 法
ほうらい沖中央	0.004	0.016	0.001	0.004	7.8	7.8	8.1	7.7
杉 江 港 沖	0.022	0.004	0.015	0.022	8.1	13.0	8.3	8.2
柳 ケ 崎 沖	0.010	0.022	0.001	0.006	8.1	8.3	8.1	8.2
山 田 港 沖	0.017	0.025	0.010	0.006	8.1	8.4	8.4	8.1

	TP		NH ₄ -N		Org-N	
			原 水	3 過水		
	K 法	C 法	K 法	C 法	K 法	C 法
ほうらい沖中央	0.011	0.007	0.009	0.012	0.151	0.12
杉 江 港 沖	0.045	0.038	0.057	0.074	0.322	0.27
柳 ケ 崎 沖	0.019	0.017	0.010	0.010	0.246	0.17
山 田 港 沖	0.019	0.018	0.012	0.012	0.273	0.20

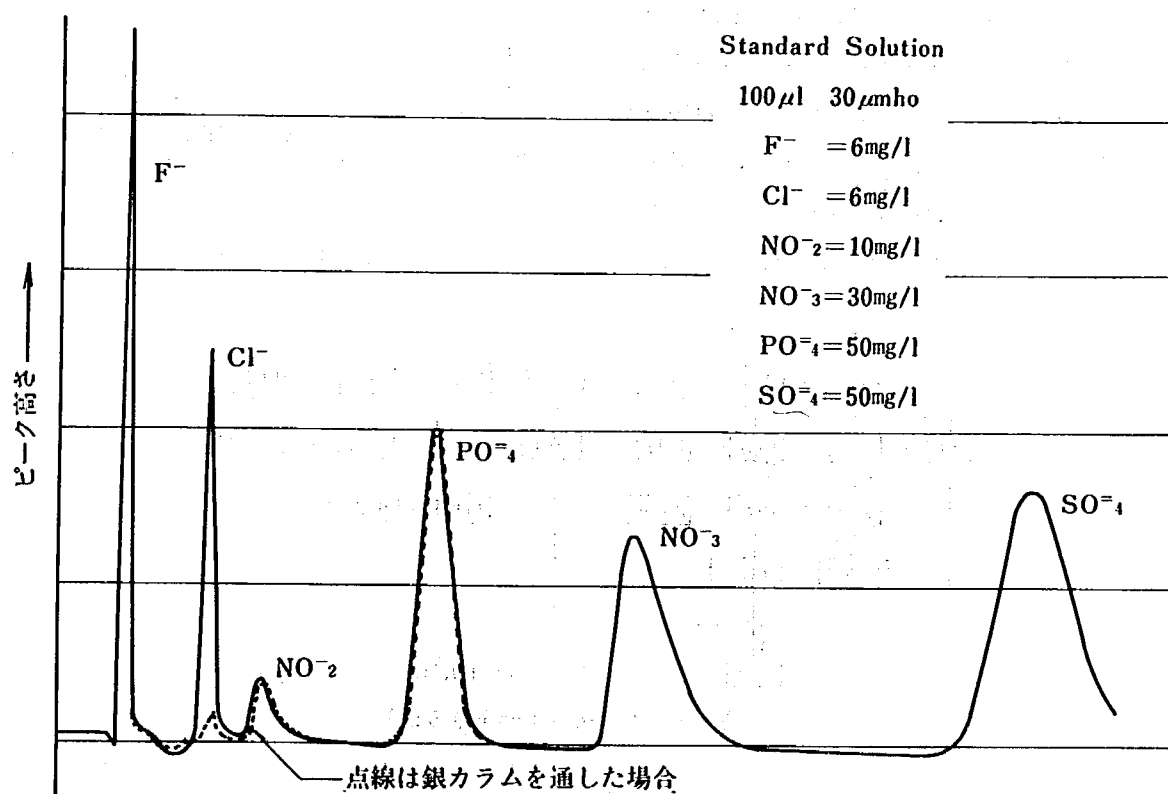
9) イオンクロマトグラフィーによる湖沼水中の極微量イオン分析……近畿技術事務所

イオンクロマトグラフィーの原理は液クロと同じで、金属イオンを別とすれば、全ての水溶性カチオンおよびアニオンを測定対象とすることができる。本装置の環境分析への応用の可能性は次の二点が考えられる。

(i) 迅速な成分分析が可能で、従来の分析方法を組合せれば、成分分析体系ができる。



(ii) イオン系の同時定量が可能で、標準物質を用いて求めた検量線を使用する。測定の結果の例を以下に示す。



10) 53年度ダム湖富栄養化調査中間報告書 水質分析結果について 中国技術事務所

八田原ダム工事事務所から芦田川水系三川ダムの富栄養化現象に関する一連の調査のうち、水質分析およびその結果の検討について依頼を受けたので、その中間報告をする。

(i) 調査方法

採水および分析は昭和53年4月から53年12月まで、29回（夏期は頻度多し）、底質調査も3回行った。採水深度は表面（水深0.5m）、水深5m、15mおよび底層（底泥上1m）である。水質分析項目は、SS、BOD、COD、窒素、リンおよびクロロフィルで、各項目の溶解性（D-）、粒子性（P-）の分別定量も行った。

(ii) 調査結果（要旨）

無機態窒素のうち、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は底層水の大部分を占めており、流入河川水およびダム表層水中では $\text{NO}_3\text{-N}$ が大部分を占める。なお $\text{NO}_2\text{-N}$ は全期間を通じ、 $0.08 \text{ mg}/\ell$ 以下であった。特にアンモニア態窒素の存在は水中のDOと密接に関係し、各地点で採水したデータをプロットすると、図5のような関係が得られた。

リン化合物は9月6日に最大濃度（表面）を示し、TPで $0.27 \text{ mg}/\ell$ 、その他の項目も高くなっている。また、時期によっては底層水中のリンが極めて高くなることもある。水中でのリンの移動を考えると、夏期、冬期、上層、下層でその挙動が変わるので、動・植物プランクトン、水温、DOなどに関連付けて説明で

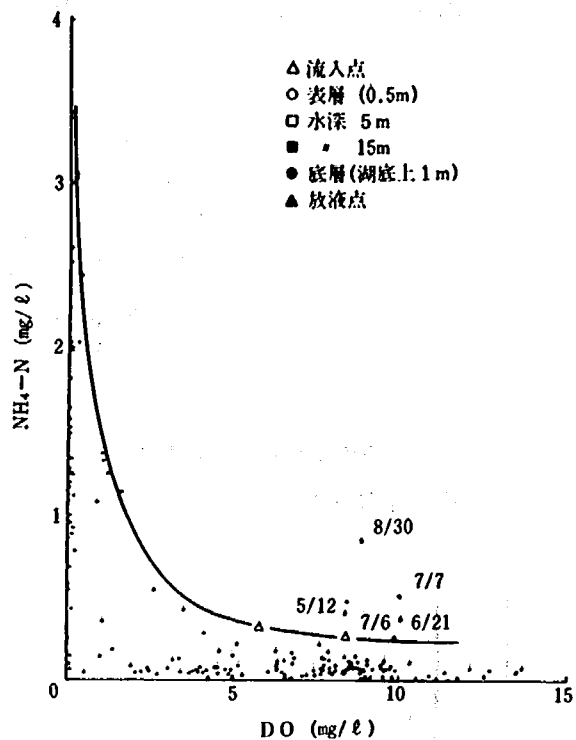


図-5 DOと $\text{NH}_4\text{-N}$

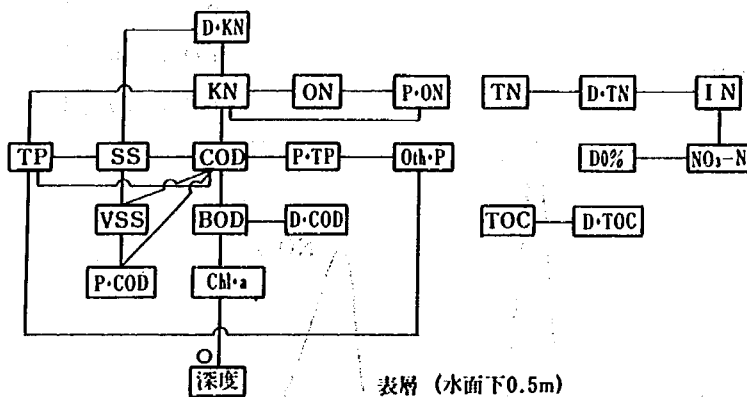


図-6 表層（水面下0.5m）

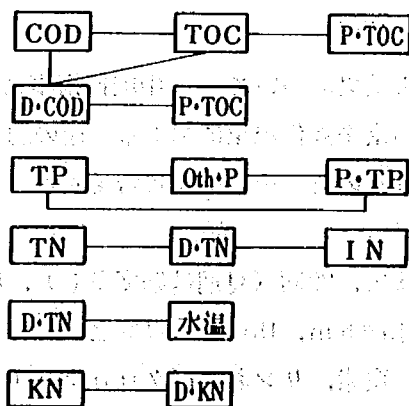


図-7 中間の層（水面上5m, 15m）

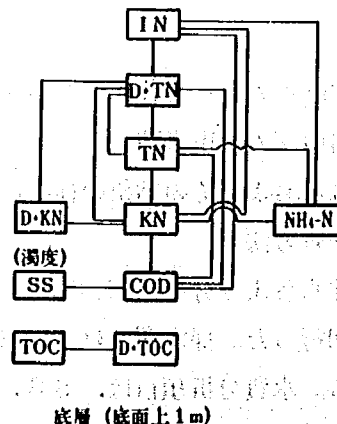


図-8 底層（底面上1m）

きる。

このほか、BODとCOD、TOCとCOD、BODとの関係を説明したあと、各項目ごとの相関係数が $|r| > 0.7$ となったものを表層、中間層、底層について求め、各項目間の関連図を次のように求めた。

11) ダム濁水調査

九州技術事務所

ダム湖の長期濁水化が問題となっており、多くの場合、懸濁している土粒子が沈降しにくいことに起因している。本調査は昭和52年度（7ダム）、53年度（5ダム）にダム流域での崩壊ヶ所から土砂を採取し、同ヶ所に近接したところの河川水を採水し、採土試料は粘土の鉱物組成、粒度分布、ゼータ電位などの測定を行った。採水試料については、PH、電気伝導度、濁度、SS、蒸発残留物および強熱減量を測定した。これらの結果をもとに、濁水の供給源での性状を明らかにした。昭和54年度は、16ダムでの洪水時における流入河川およびダムでの採水を行って、前年同様の分析を行い、洪水時の濁水の性状を明らかにしたので報告する。

(i) 結果の要旨

各ダムにおける濁水の原因鉱物を表に示す。一般に粒径が小さい程、沈殿しにくい、粒径の大小よりも、鉱物の種類によって沈降の難易が決まると思われる。例えば、 1μ の粒径であっても、英石よりモンモリロナイトの方が沈降はしにくい。モンモリロナイトは 10μ 位でも沈降しにくい。また、全体的にみて、ゼータ電位は -25mV を大きく越える例はなく、概ね沈降しやすい物質であることがわかった。結果として、濁水時の主たる粘土鉱物としては、モンモリロナイト、ハロイサイト、加水ハロイサイトであるといえる。

注) ゼータ電位；固液界面が接線方向の相對運動を行うとき、すべりの起る面の電位をいい、セルの中に懸濁物を入れて、セルの両端に電圧をかけて泳動させ、その移動速度とヘルムホルムの理論から求める。一般に絶対値で 25mV 以上を示すと分散傾向、 25mV 以下であれば凝集傾向にあるといわれている。

表 濁水時の主な粘土鉱物

ダム名*	粘 度 鉱 物
松原（既）	モンモリロナイト、加水ハロイサイト
下（既）	モンモリロナイト、加水ハロイサイト
緑川（既）	加水ハロイサイト
鶴田（既）	モンモリロナイト、加水ハロイサイト
竜門	モンモリロナイト、加水ハロイサイト

* その他のダムはすべて加水ハロイサイトである。

12) 水質データバンクシステムの概要

関東地建

関東地建から、本システムの目的、位置付けおよび概要などの説明が行われた。以下、簡単にその主旨を報告する。

- (i) 目的は測定データが増加し、かつ、社会的ニーズ、特に環境問題に迅速に対する。
- (ii) 「水質管理システム」は「河川情報システム（稼働中）」、「汚濁源情報システム（検討中）」および「異常水質管理システム」など全体的、有機的総合水質管理機構のサブシステムとして位置づけられるものである。
- (iii) 水質データバンクシステムの全体概念図および実作業概念図を以下に示す。

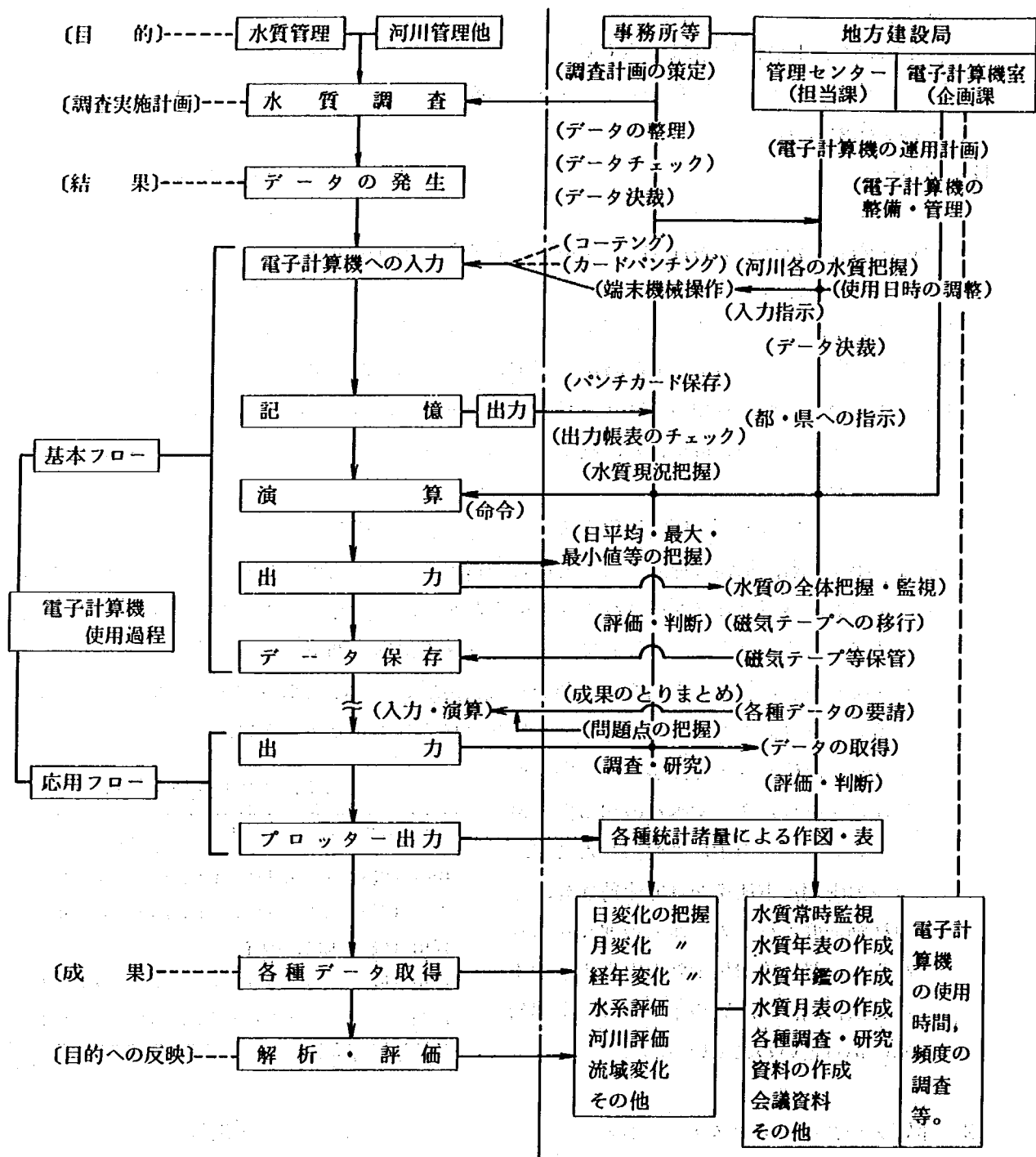


図-4. 水質データバンクシステム全体概念図

(時系列での表現例)

日時→	1月1日 2月1日 3月1日 4月1日 5月1日 6月1日 7月1日 8月1日 9月1日 10月1日 11月1日 12月1日	年まとめ	年度まとめ
事務所等 (端末機)	(1月分) データ入力 (2月分) データ入力	各種統計諸量	"
電子計算機	指示 入力 出力	(保守・管理)	(使用量等まとめ)
管理センター (河川調整課)	(計画) 出力	各種データ出力	都県資料との対比
都・県、本省		年表・年鑑の送付	

図-5. 水質データバンクシステム実作業概要図

54 年度 水質部会出席者名簿

[illegible]

2.4 東ブロック会議

1. 日 時 昭和 55 年 3 月 17 ~ 18 日

2. 場 所 関東技術事務所

出席者	土木研究所	水質研究室	研 究 員	長谷川 清
	東北地建	東北技術事務所	水質試験課長	佐 藤 良 治
	〃	〃	水質試験主任	三 浦 貞 助
	北陸地建	北陸技術事務所	水質試験課長	関 亨 三
	〃	〃	水質試験係長	内 藤 勝 男
	関東地建	関東技術事務所	水質試験課長	田 島 正 八
	〃	〃	専 門 職	吉 田 益 三

議題 「水質分析方法の標準化」について

1. 水質分析方法の標準化の目的・意義等についての意見

- ・環境庁は JIS K 0102 に準じているが、0102 は 0101 に影響されるようだ。
- ・環境庁は基本的には、いくつかの分析方法の中から一番良いものを選ぶようにとの考えだが、（「検出されないこと」の項目では、CN など使いにくいものもあるようだ）
- ・河川砂防技術基準は、県にも配布あるいは使用されているのだろうか？
又技術基準に反映しても、JIS みたいに公的なものとして評価されるのだろうか？
- ・各地建技術事務所での分析成果を積極的に生かす努力が必要ではないだろうか？
このことは水質部会の成果も含めての話で、分析学会や、各種雑誌への投稿、データ分析も含めた、地元での対応などに努力する。このことなしに、建設省内の分析技術者の地位向上も望めないのではないか。
- ・JIS K 0101 は工業用水用、JIS K 0102 は工場排水用で通産省型になっている。
一級河川を守る建設省として、河川水用の分析方法として、河川砂防技術基準を位置づけ本省は環境庁に対して努力すべきではないか。

2. 東ブロック検討会統一見解事項

2.1 標準的水質分析方法の適用範囲

- この分析方法は
- 1) 試料の保存処理（現場処理で、酸、アルカリ添加や冷却等について）
- 2) 試料の前処理（分析前に必要な妨害物の酸化分解や除去操作等について）
- 3) 標準的水質分析方法（全国河川水質の現況による線引きを行う）
- 4) 特別前処理（上記でカバーできない汚濁した河川水の前処理に適用する）
- 5) 緊急時（水質事故、異常渇水等）における水質分析と体制

の構成から成り、5)について含めるか否かは全国的な討議の中で決定する。

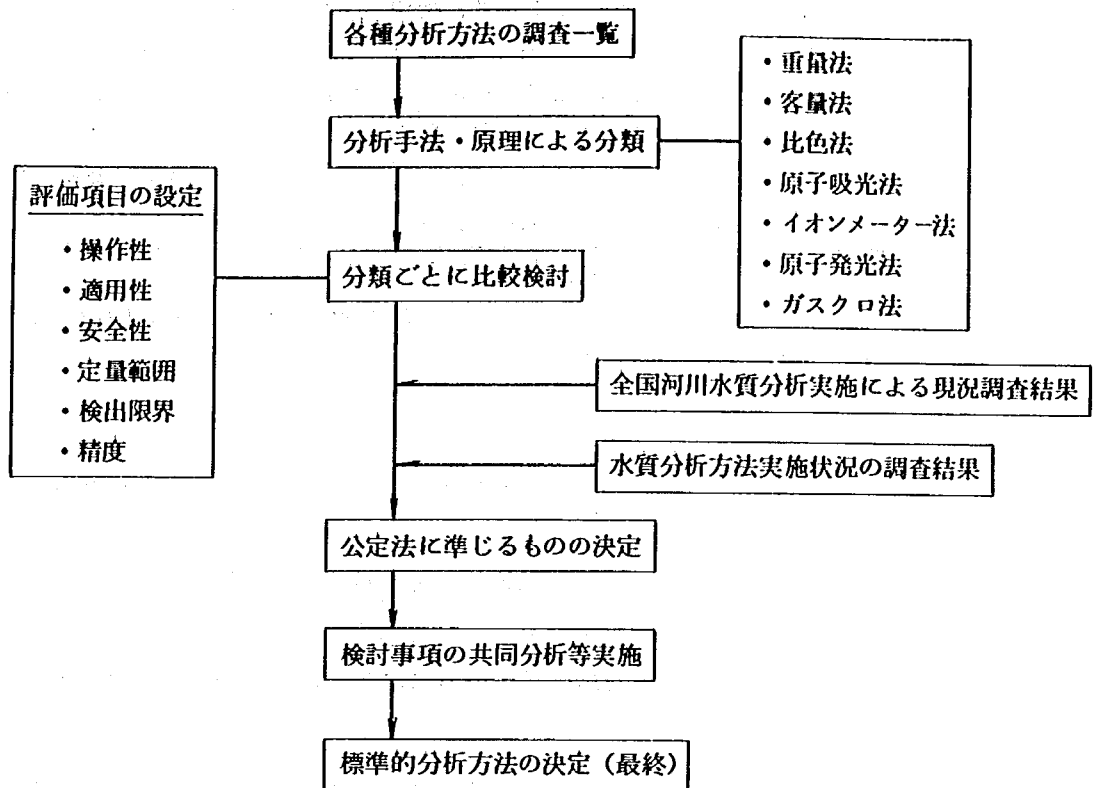
- ・標準的水質分析方法の作成が主であるがその適用範囲については、全国河川水質分析実施による現況調査の結果をもとにして決める。

但し、その際の線引きは、全国と（関東+近畿）では実態が違ふことに注意する必要がある。

2.2 分析方法の比較検討および選定方法について

- 1) 分析フローは前処理を含めて作成する。
- 2) 分析フローは検水から始めること。
- 3) 分析フローで機器分析を使用する場合の「測定」については、吸光法、原子吸光法などの方法、波長、セル巾など測定条件を付けること。
- 4) 移し換えの際は、誤解のないよう使用する器具の名称（ピーカー、三角フラスコ等）を入れる。
- 5) 分析操作単位に、一般準備、試薬調整、後始末は入れない。

標準的分析方法の決定手順（案）



6) 同時抽出のメリットをどのように評価するか？

・分析操作フローは、各項目ごとにつくり、歩掛りの際に同時抽出のメリットとしての係数をつける。

7) 分析操作の担当者は、分析経験年数を2～3年とする。

8) 操作単位ごとの重みが違うのではないかな？

時間については、10検体当りの消費時間とし、「日本環境測定分析協会」の資料を参考にし、標準的消費時間を作る。BODの培養時間、加熱・保温時間など長時間かかるものははずせるようにしておく。

9) 機械の安定時間はみない。

10) 評価項目間のウェイトの付け方は？

本来絶対値的なものはない。妥当性があるように、重金属を検討している地建での検討、論議が必要。

但し、一応のウェイト付けを決めたら、その尺度を同一分析項目すべての分析法に適用すべきである。

11) 定量下限を検出限界に改める。

12) 安定性の評価については、毒物関係の換算表（ポイント制）を作り、毒物、劇物、有機溶媒等を含める。

13) 分析操作フローに用いる用語は、別表1のように操作の毎に統一し、不足、不明などに

ついては、今後の各討議の中でつめる（用語の追加又は補足・説明）

表 1. 標準的水質分析方法のフロー作成に用いる用語一覧

前 処 関 係	加熱*, 加温*, 保温*, 冷却*, 煮沸, 乾固, 加熱分解**, 溶媒揮散
混 合 関 係	攪拌, 振り混ぜ, 混合, 振とう, 転倒混合** (BODの場合)
振とう抽出関係	振とう, 抽出, 振とう抽出**, 静置, 分離, 分取, 脱水, 有機層, 水層
測 定 関 係	測定, 滴定, 秤量, 計数, 同定
そ の 他	定容, 濃縮, 希釈, 洗浄, 還流(器), pH調整, ろ過, 発色, 蒸留, 留出液, 残留液, 対照液, ブランク

*印: (約何℃) というように明示すること。

**印: 加熱分解, 転倒混合, 振とう抽出等の合成語は操作フローの誤解をまねかない場合と, 簡明で理解しやすい場合のみ使用を認める。

表 1 の補足

① はくり (薄層クロマト), ガス発生 (ヒ素, 大腸菌など) など特殊な分析にかかわる用語の使用は認める。

② 不明な用語については後日の会議で検討することにする。

2.3 その他

1) 文献調査は, 各機関での有用な資料があれば全国的に配布し, 文献の要点を各機関の各検討項目について行う。

2) 5月下旬 (於:土研) の水質部会には, これまでの調査・検討結果についての討論を行うよう議題として取り上げる。

— 会議に配布された資料 —

1. 環境基準値と測定方法

2. 日本近海海洋汚染実態調査のための水質試験方法 (出所, 環境と測定技術)

3. 分析試料の保存方法及び前処理方法

厚生省令第 56 号 (昭和 53 年), S. M.¹⁹⁷⁵, EPA¹⁹⁷⁹

4. 試料の前処理方法及び溶媒抽出法 (金属項目)

JIS K, 0101, 0102, 上水, 下水, EPA, S.M, 環境庁, 神奈川, 公害分析指針, 衛生試, 地質調査法, 海洋観測指針

5. 金属元素の原子吸光法における測定条件

6. 原子吸光法の測定範囲 (EPA)

7. 金属錯体の溶媒抽出における pH 条件 (WHO)

8. その他

文献調査資料

JIS K 0101

JIS K 0102

JIS K 0102 解説

財団法人 日本規格協会発行

03 (583) 8001

海洋観測指針

日本海洋学会発行

03 (376) 1251 東京大学海洋研究所内

建設省河川砂防技術基準 (案)調査編・計画編	社団法人 日本河川協会編・発行	03 (581) 6005	
上水試験方法	日本水道協会	03 (264) 2281	¥ 2,000
下水試験方法 ^{・1974}	社団法人 日本下水道協会発行	03 (261) 5986	¥ 4,000
B. O. D試験法解説	續文堂出版株式会社	03 (260) 3475, 2431	
衛生試験法注解 (日本薬学会編)	金原出版株式会社	03 (811) 7161 ~ 5	¥ 11,000
分析化学便覧 (日本分析化学会編)	丸善株式会社		¥ 9,800
STANDARD METHODS	APHA・AWWA・WPCF		¥ 9,670
ぶんせき	日本分析化学会	03 (490) 3351	¥ 800 / 月
分析化学	"		
下水道協会誌	社団法人 日本下水道協会	03 (263) 4691	¥ 500 / 月
月刊下水道	環境公害新聞社発行	03 (359) 5371	¥ 850 / 月
公害と対策	公害対策技術同友会発行	03 (404) 5714	¥ 850 / 月
全国公害研究誌	全国公害研会誌事務局発行	03 (401) 4169	¥ 800
	公害対策技術同友会発売	03 (404) 5714	
季刊 環境研究	財団法人 環境調査センター発行	03 (212) 2747	
水処理技術	日本水処理技術研究会発行	06 (361) 0316 ~ 7	¥ 950 / 月
用水と廃水	産業用水調査会	03 (354) 0150 (代)	
分光研究	社団法人 日本分光学会	03 (362) 7881	¥ 1,000
Water Research	Printed in Great Britain by A. Wheaton & Co. Ltd, Exeter.		
Water Pollution Control	Printed in England by Edwards. The printers LTD, cowentry.		
J. Water Pollution Control	2626 Pennsylvania Ave, N. W., Washngton, D. C. 20037		
化学	化学同人	075 (592) 6649	
Chemistry			
環境技術	環境技術研究会	06 (443) 6445, 9027	¥ 750
環境と測定技術	社団法人 日本環境測定分析協会	03 (553) 7207	¥ 400
公 害	日本公害科研株式会社	03 (332) 8845 (代)	¥ 400

統一分析法への提言

(社) 日本分析化学会ぶんせき編集部 提供

各汚染物質に対し各種の公定分析法が順次定められつつある。しかし同一物質で対象試料が同じでありながら、その分析手法がJIS法、衛生試験法、各省庁の方法及び各都道府県の方法いずれも統一されているとは限らず、むしろ個々に別々の手法がとられている場合が多く、現場分析者を悩ませている。そのうえ、各種方法によって異なった分析値が得られることも多く、データの評価が困難となることもしばしばである。これらの実情から現場より分析方法の統一化を望む声が非常に多くなっている。本特集に会員の方から多くの意見が寄せられたが、その中から幾つかを紹介し、提言

をまとめてみたい。

東亜燃料中央研究所の梶川正雄氏は分析方法の統一化が過ぎると分析の進歩を阻害しかねない、そのために各種方法の中で最良な方法を標準方法として一つだけ選び他はすべて暫定法とするのがよい、と次のように述べている。

「JIS法、衛生試験法など各グループのうちで、精度と正確さの最良な方法を標準法として一つだけ選定し、他はすべて暫定法とする。そして測定値が規制値に近い場合以外は、測定者の責任でどの分析法を用いてもよいとする。この考え方は、分析法が異なれば精度も当然異なる。しかし、分析法の統一化が過ぎると、分析法の改良とか新方法の出現を抑制することとなり、分析法の進歩を阻害することになるためである。しかし、余り野放しでは種類が増す一方なので、絶えず分析法の利用度を調査し、実情にそぐわなくなったものは廃止することとする。」

また工業技術院地質調査所の安藤 厚氏は、土じょう標準試料についての長年の経験と研究結果より、分析値の誤差は試料の分解方法の違いによるところが多い、従って分解方法の統一をすることによってかなりの改善が期待できるであろうと次のように述べている。

「米国地質調査所で6種の土じょう標準試料を調製し、世界各国の85研究室で分析した結果の報告（Allott' Lakin, U.S. Geol. Surv. Open- file report, 1974）は統一分析法を考えるうえでの多くの示唆を与えてくれる。

まず、分析結果の不一致さに驚く。分析方法別の集計結果は下に示す一例のように、予想に反して最もばらつきの大きかったのは原子吸光分析法であった。

銅含有	No CXR-4	5 ~ 8800 ppm	$\bar{X}$ 6210 ppm	(原子吸光)
		5500 ~ 9470	7380	(けい光X線)
		2000 ~ 1000	6420	(発光分光)
		3200 ~ 6340	5030	(比色)
銅含有	No GXR-6	8 ~ 6500 ppm	$\bar{X}$ 138 ppm	(原子吸光)
		60 ~ 136	90	(けい光X線)
		30 ~ 250	73	(発光分光)
		43 ~ 73	60	(比色)

この理由を次のように推測している。原子吸光分析法の前段階である試料の分解方法が専門分野でかなりの差がある。農業関係者は冷塩酸の抽出液を、資源分析者は過塩素酸または混合強酸で加熱分解を、更に地球化学者は、フッ化水素酸を加えて完全にケイ酸塩を分解して測定溶液としている。原子吸光分析法そのものはかなり精度の高い分析方法で、現在最も広く普及している。上記のAllottらの報告は、現在での世界の一流レベルの研究所で出されている分析値の一面を示すものであり、謙虚に反省しなければならない問題を提起している。私は分解方法を統一すればかなりの改善が期待できると思う。」

化学分析におけるデータの正確さは分析者個人の熟練度に依存する場合が多い。東北大学金属材料研究所の大沼 明氏はこの点について、経験から次のような意見を述べておられる。

「鉄鋼界では、分析法の適否の判定に標準試料の標準値を基準にすることが多い。標準値は10箇所以上の実験所の分析値により決定されている。分析法の指定はないが、JIS法が普通である。JIS法は、多くの論議と共同実験を経て決定されており、信頼性は高いと思われるが、共同実験で一部

特異な分析値があるときは、棄却検定が行われている。それは一面当然であろうが、なぜ特異な値が出たかという追求は行われていないようである。異常値といわず、特異値というのは、その原因が明らかでない限り他の最大多数の分析値が、すなわち正常値と即断することはできないと思うからである。同一試料を同一方法で定量して特異な値が出ることは必ずそれだけの原因があり、あるいは、多数を占めた値のほうに原因があることも絶体にはないとはいえない。

特に化学分析法の場合、個人差は無視できない要素である。一般にこれを熟練度というが、私の考えでは、熟練とは「あいまい」な表現の解釈の正確さであると思っている。例えば、徐々に、直ちに、激しくといった表現を、正しく操作できるかどうかであり、また、単に煮沸といっても熱源の強さいかんで分析値に影響することを永年の体験で知っている人が熟練工である。しかし、機器分析全盛の今日、これをはだ身で知る機会は少ない。これからの化学分析法は、できるだけ操作を数量化し、だれでも間違いなくできるようにしてほしい。例えば、毎分何mlの速度でとか、何秒以内にとか、毎分何回転の速さでとかである。そうでないと、比較検討はできないと思う。分析法統一の機運に際し、現場の技術者としてあえて提言するものである。

山県 登氏（国立公衆衛生院）は、権威ある「日本分析化学会法」を作るか、または分析方法にとられることなく、分析結果の妥当性を判断する尺度としての「標準試料」を作り、活用システムを確立するのも一法であると次のように述べている。

「それぞれ明治 100 年と同じくらいの伝統をもつ工、農、薬の学問社会と、これに対応して作られてきた行政機構の縦割を反映して、それぞれ通産、農林、厚生が分析法を作れば、違った人間が参画するのだから違った分析法になるのは当然である。

日本分析化学会は、このような縦割社会を、個人的に横につなぐ機能をもつとの自覚のもとに発展してきたはずである。分析化学に関する最高の権威たる自負と、社会への奉仕の精神に徹することによって、いかなる省庁にせよ分析法を決める場合には、すべてこの学会に依存せざるを得なくなるような状況を作り上げてゆく。各省庁は「日本分析化学会法」により分析せよと規定すればよい。これが一つの方策である。

発想を全く転換すると、もう一つの方策が考えられる。それは、技術の進歩に追いつけない現行の公定分析法定システムを廃止することである。分析法は、手を取って教えてくれる先生ではない。従って、ある公定法をその文面どおりに実施しても満足すべき結果が得られるとは限らず、個人ならば経験、集団ならば管理がこれに伴わなければならない。また多くの場合、公定法を一言一句違わずに使っている現場はなく、自分でよりよいと思うバリエーションや改良が加えられている——あたかも法律の条文にも解釈が加えられるように。

法律の条文にこだわることより、法の精神にのっとることが大切なのと同様、分析は結果の妥当性が重要なのであるから、方法にとられる必要はない。その妥当性を判断する尺度として標準試料のようなものを作り出し、これを活用するシステムを確立することによって、個人の修練と集団の管理に役立たせ、分析の質を向上させる必要がある。」

上記の外に数人の方から、この標準試料の積極的活用とこれに関連し、クロスチェックシステムの確立をするほうが、分析方法を統一することによって分析化学の進歩のブレーキになることよりもより現実的で、分析化学の向上のためにもベターであるとの意見が寄せられている。

以上多数の提言を整理し、その意見を代表していると思われるものを紹介した。

最後に本提言のまとめの意味で編者としての考えを述べたい。

同一試料，同一物質の分析に対しては今後ある程度の整理への姿勢が必要と考える。特に前処理操作などにおいてはその要望が強いようである。しかし，多くの会員諸氏が述べておられるように，統一化に積極的に動くことは分析の進歩を阻害することになりかねない。それよりむしろ，山県登氏が提案している「標準試料の作製と，活用システムの確立」こそ分析化学にとって重要なことであると思う。

ここで分析化学会が一大事業の一つとして標準試料委員会を作り，各分野ごとに検討を重ね，早い機会に「日本分析化学会標準試料」が出来上がり，大いに活用できる日が来ることを望みたい。

3. 昭和55年度技術管理業務連絡会

3.1 第1回水質部会

1. 日 時 昭和55年5月29～31日
2. 場 所 土木研究所本館会議室（筑波）
3. 議 題
 - 1) 昭和55年度水質共同分析実施要領の決定
 - 2) 水質分析方法の標準化について

会議に配布された資料

- 1) 昭和55年度水質共同分析実施要領（案）＜フッ素イオン＞ 北陸技術
- 2) " " "＜硫酸イオン＞ 東北技術
- 3) " " "＜塩化物イオン＞ 四国技術
- 4) 河川等の水質試験方法の標準化について 本省河川計画課
- 5) 水質分析方法の標準化についての第1回東ブロック
検討会議議事録 関東技術

4. 議事概要

1. 昭和55年度水質共同分析実施のための実施要領の策定について

- (1) 昭和55年度水質共同分析実施要領（案）の説明

・分析試料の濃度

	実 試 料	合成試料
フッ素化合物 (北陸地建担当)	$\left\{ \begin{array}{l} A \quad 0.5 \text{ mg}/\ell \\ B \quad 2.0 \quad " \\ C \quad 10.0 \quad " \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right.$

硫酸イオン (東北地建担当)	$\left\{ \begin{array}{l} A \quad 10 \text{ mg}/\ell \\ B \quad 50 \quad " \\ C \quad 100 \quad " \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right.$
-------------------	--	---

塩素イオン (四国地建担当)	$\left\{ \begin{array}{l} A \quad 10 \text{ mg}/\ell \\ B \quad \quad " \\ C \quad 100 \quad " \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right.$
-------------------	---	---

分析試料は河川水を用いた実試料と蒸留水を用いた合成試料の二種類について各々濃度の違うものを測定する。試料の濃度調整に使用する試薬は、フッ素化合物にフッ化ナトリ

ウム (NaF), 硫酸イオンに硫酸カリウム (K_2SO_4), 塩素イオンに塩化ナトリウム (NaCl) をそれぞれ用いる。但し, 合成試料の濃度は実試料 A, B の濃度に相当するものとするが, 詳細については次回の会議で決定する。

・実施時期

10月上旬に第二回の部会を開き, 実施要領の細部を決める。10月下旬に水質共同分析を実施するので, 中旬に担当地建は, 試料の作成発送を行なう。なお, 第二回部会は北陸地建管内とする。

・決定事項と検討事項

項 目	フッ素化合物 (F)	硫酸イオン (SO_4^{2-})	塩素イオン (Cl^-)
試料の保存方法	検討する。	- 検討する。 - 有機物量の影響 - 温度の影響 (20°と 4°)	
採用する分析方法	JIS K 0101 の前処理 (蒸留法) と アルフッソン法 電極法 但し, 試料を直接測定する場合と, 蒸留したのち測定するものを行なう。 (イオンメーターの電極購入は各地建で検討する (別紙参照))	JIS K 0102 32.1 (吸光光度法) 但し, 検量線は $10 \sim 100 \text{ mg/l}$ まで作成し, 試料が 100 mg/l 程度のものは 2 倍希釈したものについても測定する。	JIS K 0101 32.2 (硝酸水銀(II) 滴定法) と 上水試験方法 35.2 (硝酸銀法)
分析方法の検討事項	- 既存の装置で蒸留 ($145 \pm 5^\circ$) が可能か? - Cl-用マスキング剤として添加する Ag_2SO_4 は必要か? - 二酸化ケイ素の添加は必要か? - 濃度の検討	- クロム酸バリウムの精製は必要か? - 振とうの強度は? - ろ過の時のろ紙の種類は? 特に寸法による影響	- 濃度, 必要量の検討 - 硝酸銀滴定法において 1% デンブロン溶液を加えた時の効果は?
分析回数と結果の表示	- 各項目・濃度ごとに 5 回の繰り返し分析を行う。但し, Blank 測定は 3 回の繰り返し分析とする。 - 分析結果の表示は有効数字 3 桁とし, 報告に当っては 4 桁まで行なう。なお, 報告に当っては生データおよび検量線なども提出する。低濃度試料についての報告値については 10 月の第 2 回部会において記載例を提案する。 - 経験年数の表示は, 分析経験年数と共同分析で実施した項目についての分析頻度の現状を記入する。		
担当地建 検 討 試料作成等	北 陸	東 北	四 国

2. 水質分析方法の標準化について

1) 標準化作業の経過について (略)

なお、試験方法の標準化についての意義、目的は、資料4を参照のこと。

2) 検討経過について (略)

3) 検討議題の項目と討議結果について (全国的な論議が必要な6課題について討議を整理した。)

(1) 標準的水質分析方法はどのように使われ、生かされるか?

全国の水質に関する測定計画と測定方法に関する現状を出し合う中で、環境基準項目 (Cd, Pb, As, Cr⁶⁺, CN, T-Hg, R-Hg, PCB, 有機リン, pH, BOD, COD, DO, SS, n-ヘキサン抽出物, 大腸菌群数) 以外の項目については、建設省が説得性のあるものを確立すれば各県などでも準用するようである。

北海道 リンについては河川砂防技術基準で良い。

NO₃はNO₂に還元する水道法

統一化され、根拠あれば道としても採用する。

東北 特に問題はない。

関東 年1回の関水協・技術小委員会で、測定計画に基づいて測定方法を確認している。環境庁の方法は立前で、細部においては、アレンジされているようだ。標準的分析方法の検討を全国で検討していることに対しては期待されている。

北陸 決められている項目以外は県はやっていない。N、Pなど建設省は2年前からやっている実績があり、建設省案は検討しており良いものは使うとのこと。

中部 局が中心に話しを進めている。公定法以外は独自、総窒素は有機態窒素+3態の窒素 (NH₄, NO₂, NO₃) とした。

近畿 NとPの測定が問題となっている。大阪府と大阪市、京都府と京都市の間でも一致していない。府と市間の歩み寄りが無い。京都府では55年4月よりテクニコンでやるとしている。実態調査が先決である。

中国 上下水関係の県や市および地建が入った太田川水質汚濁防止連絡協議会でも共同分析を実施している。データでの整合性には問題はなかった。

四国 問題になっていない。

九州 BOD, CODについては民間と共同分析

県はNについて、建設省案を参考にしたいようだ。

ただ、県内とあまり話しが進められていないようだが、それ程問題は起らないだろう。

(2) どのような試験方法を作ろうとしているのか?

建設省においては昭和41年6月1日付建設事務次官通達の「水文観測業務規程」において、水質測定を実施することが明示されている。又、各地建局長 (北海道は開発建設部長) は、業務計画並びに観測心得と観測員心得を作成し交付することとなっている。

一方「建設省河川砂防技術基準 (案)」は昭和33に制定され、昭和47年より改訂作業に入り、51年1月に最終稿を決定したが、当面 (案) を付し、試行期間を置くとしている。

測定項目	試験方法	選択性	標準化の方向
環境基準値が定められている。	公定法	・採用せざるを得ない。 但し、備考など選択可能な範囲もある。	米JISのSSでも、ろ紙の選択で余地があり、対象水質によって選択できないか？ 既存方法をベースにしながらも マニアル的なものを作る。
N,Pなど環境基準値が定められていない。	各省・県・市により採用している方法は違う。	・自由に決められる。 但し、公定法に準じられるような精度、検出限界を有するもの。	米SSなど定義がはっきりしているものははっきりさせPbなど前処理などの違いにより異なる不明確な項目は方法と測定値との関連に力を入れた解説に力を入れてほしい。 公定法（精度などで優れた）的なものを作る。マニアル的なものを作る。 分析方法の選び方（解説版）

この改訂の中には、調査編の水質・底質調査の内容を充実させ、生態環境調査の章も設けられており、長期にわたる検討・審議を経てきたことを考えると、水質部会での「標準的水質分析方法」が生かされるかどうか疑問である。（改定しにくいということ）

改定しにくいという点では、水質・底質の細則（マニアル的なもの）として全国版としたらどうだろうか、ということになったが、尚取扱いについては検討することにして、作業を進めることとする。

〔3〕試験方法は固定したものか、改定有りのものか？

やはり、必要に応じて改定できるようにすることが、必要との意見が強かった。改定期間については、項目や、分析技術の進歩によるので、毎年開かれる水質部会に改正しななければならない項目・方法を提起し、討議し、反映することにする。

〔4〕適用範囲をどこまでにするのか？

測定計画にのっている項目及び特殊項目程度とし、水質事故の際の簡易分析方法は参考程度とする。

〔5〕分析方法の評価基準をどうするか？

最も重要な評価項目は精度と検出限界となる。同じレベルの方法を選択する場合、安全性、分析時間などが評価されるのではないか。評価基準作りのうち、分析に要する時間は東ブロックで、安全性に用いる毒物換算表は西ブロックで作成することとした。

〔6〕日程および進め方をどうするのか？

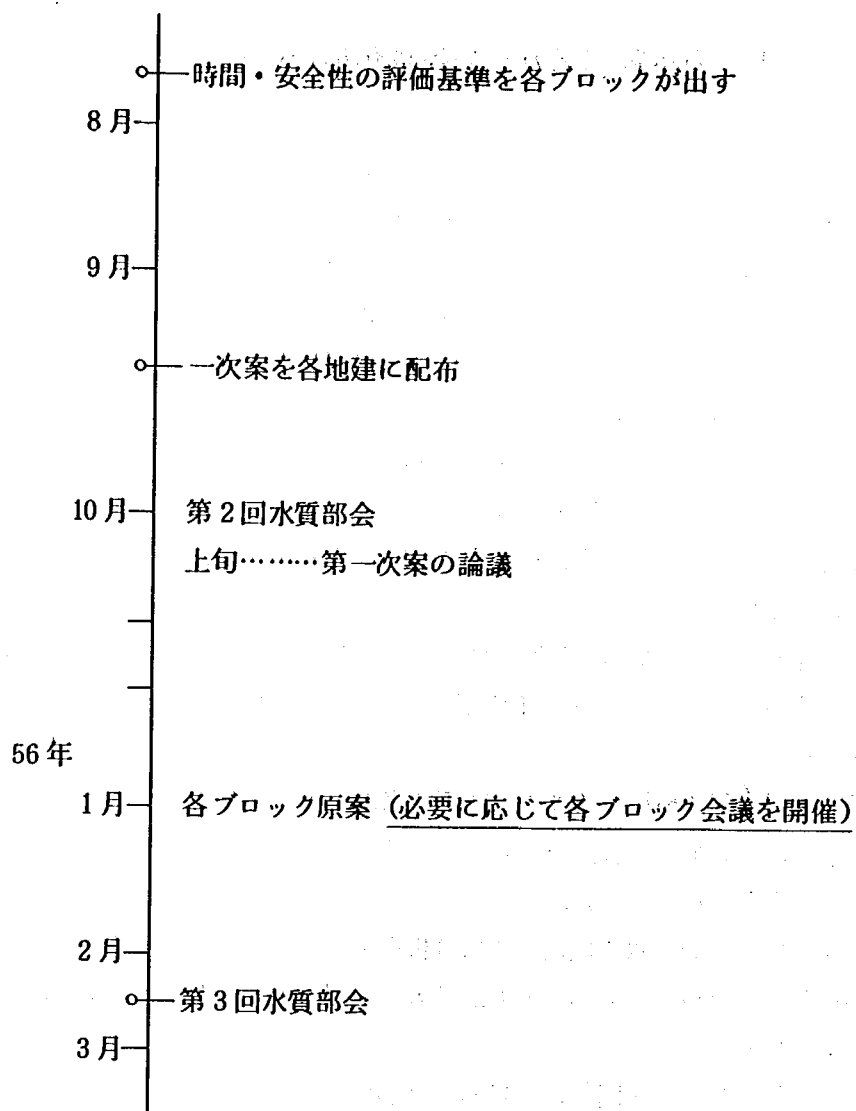
6月

○記述方法・まとめ方の案を土研が出す

地建の意見を土研に出す

7月

○書式の決定



各地建の担当項目は以下のように決まった。

北海道	SS
関東	BOD ₅ , COD
北陸	Pb, Cd, Cu, Zn
中部	Org-N, NH ₄ -N
近畿	T-P, ortho-P
中国	As, NO ₃ -N
四国	Cr ⁶⁺ , Cl ⁻
九州	CN, ABS, フェノール類
東北	Fe, SO ₄ ²⁻
土研	T-Hg

以上、55年度分として21項目を行うこととした。

〔参考〕

河川等の水質試験方法の標準化について

1. 目 的

建設省は国土の保全と国民生活の繁栄の上で重要な一級河川の総合管理を行っている。全国の一級河川の総数は昭和54年度現在 109 水系で、その流域面積は約23万 9 千平方キロメートルに及び国土面積の約65%を占めている。

建設省はこれら一級河川の流量、水質及び流域面積の雨量を継続的に調査しており、河川水質の汚濁状況も監視してきた。

一級河川の水質調査は昭和33年から継続して実施しているが、昭和45年の水質汚濁防止法の制定に伴う公共用水域の測定計画に基づき、建設省も一級河川の水質調査を行うことになり、昭和46年度以降は調査地点、測定回数、測定項目等が大巾に増加した。

因みに全国の水質試験の実施数は年間約40万検体にのぼっており、水質データを編集した水質年表が1,800頁以上の膨大なものとなっている。

また従来は個々の調査地点について水質状況を把握していたが公害対策基本法第9条の規定に基づく水質汚濁に係る環境基準の設定に伴い、河川全域及び全国的に水質環境基準の維持状況についての評価が必要となった。

さらに、建設省所管事業に係る環境影響評価に関する当面の措置方針が53年7月に建設事務次官通達として出され、水質についても調査、予測評価をすることとなり、水質データの活用が図られるとともに、その評価が重要となってきた。

しかし水質調査で採用されている水質試験方法は分析機関に委ねられていることが多いため、調査目的、対象試水の種類と水質が同様であっても試験方法が異なっていることがあり、このため次のような場合には問題となる。

- 1) 河川等の水質を地建管内ないし全国的に一貫して評価する。
- 2) 全国統一步掛りを使用して水質試験経費を積算する。
- 3) 建設省の水質データとして外部に提供する。(例 水質年表)
- 4) 異常水質等緊急時の水質調査で水質試験方法が異なっているとデータの取扱いに混乱を招く。

以上のような状況に鑑み、水質試験データの有効利用と問題点を解消するため各地建が採用している水質試験方法の実体調査等をふまえ、全国的に標準的な河川等の水質試験方法を確立するものである。

2. 基本方針

- (1) 原則として建設省で行っている全水質項目(水質年表項目)を対象に試験方法の標準化を図る。
- (2) 水質試験方法の適用範囲は次のとおりとする。

建設省が実施している河川等の水質調査の標準的な河川水質を対象としたものとする。

なお、標準的な河川水質は海水の影響による塩分量、有機性汚濁物質、金属類含有量等を指標として水質のランク付けを行い、その範囲を定める。

(3) 調査検討期限

昭和54年度から開始し、57年度を完了目標とする。

昭和54年度は、全体計画を策定するとともに、調査検討(文献、試験方法の分類整理等)を行

う。

昭和55、56年度は引続き調査検討（文献、試験方法の分類整理、比較検討等）を行い、標準的な水質試験方法を策定する。

昭和57年度は全水質試験方法のまとめ（編集、印刷等）を行う。

(4) 標準化の条件

次の事項を標準化の条件として考慮し、比較検討を行い試験方法を選定する。

- 1) 定量範囲が広く、定量下限が低い。
- 2) 分析精度が高い。
- 3) 操作が比較的容易で安全性が高い。
- 4) 妨害物質による影響が比較的受け難い。
- 5) 経済的なこと。

3. 検討会の設置

(1) 目的

本検討会は河川等の水質試験方法について調査検討を行い、河川等における標準的な水質試験方法（仮称）をとりまとめるものである。

効果的に調査検討を進めるため、各地方建設局等の技術事務所等の担当官により東・西ブロックの検討会を設立する。両ブロックはそれぞれ分担して作業を進め、検討会の結果に基づき河川等の水質試験方法（仮称）を策定する。

(2) 構成メンバー

東・西ブロック検討会の構成メンバーは次の技術事務所等の担当官とする。

- 1) 東ブロック；北海道，東北，●関東，北陸，土研
- 2) 西ブロック；中部，●近畿，中国，四国，九州

（注） ●印地建は東・西ブロックの幹事とする。

4. 調査検討方法

調査検討にあたっては、別紙「調査検討フローチャート」に基づき、次の項目を調査検討する。

- (1) 各試験方法の比較検討と総合評価
- (2) 文献調査
- (3) 検討試験
- (4) 河川等の水質試験方法の策定

比較検討の結果、同一水質項目の試験方法が複数となり、文献等の資料調査では、一つの試験方法に選定し難い場合は検討試験を実施し、その結果から決定する。

5. 調査検討結果

- (1) 水質試験方法の内容と構成としては、水質試験項目別に水質試験方法（本文）試験操作フローチャート、本文解説等とする。
- (2) 検討会の結果は編集し、河川砂防技術基準（案）に反映させるとともに、今後の水質試験の指針とするため印刷し、刊行する。

6. その他

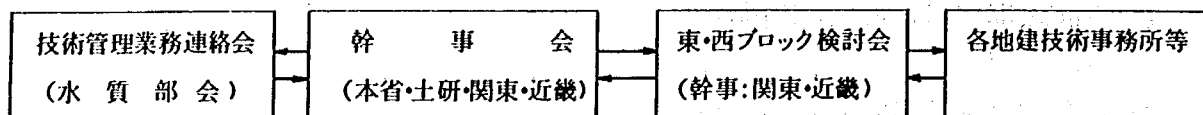
- (1) 本調査の所要経費については、直轄河川維持修繕費（測量及び試験費）、及び河川事業調査費

で充当する。

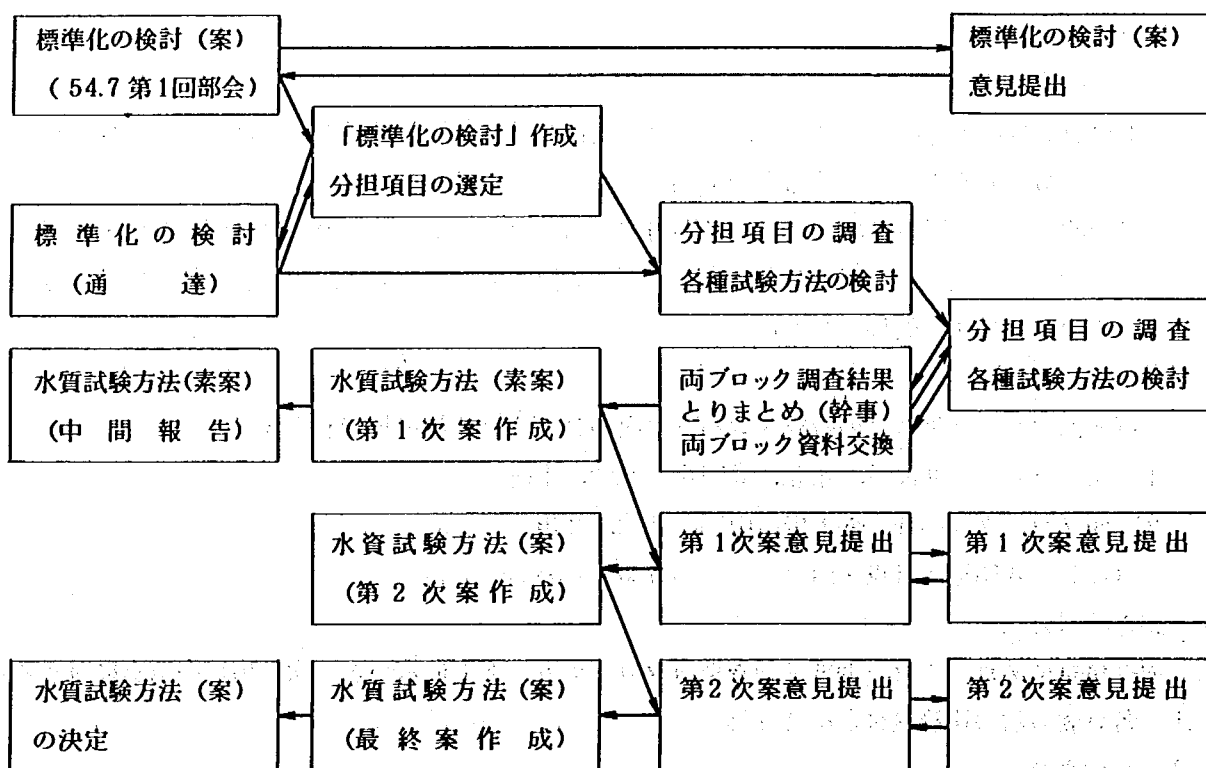
(別紙)

調査検討フローチャート

(組 織)



(検討内容)



昭和 55 年度第 1 回水質分析担当者会議 参加者名簿

55.5.29～31

地建名	氏 名	所 属
本 省	紀 陸 富 信	河川計画課 課長補佐
	添 田 耕 一	" 水資源水質係長
	辻 英 夫	建設機械課 調査第 2 係長
	伊 藤 洋 二	応用物理化学研究室 室長
	高 橋 京 子	河川管理課 統計係
	佐 藤 良 治	東北技術事務所 水質試験課長

地 建 名	氏 名	所 属
東 北	佐々木 誠	東北技術事務所 水質試験係長
	三 浦 貞 助	" 主任
関 東	田 島 正 八	関東技術事務所 水質試験課長
	吉 田 益 三	" 専門職
北 陸	寺 崎 江 二	" 水質試験係長
	今 井 義 鷹	北陸技術事務所 水質試験課長
	内 藤 勝 男	" " 係長
	吉 川 進	" "
中 部	川 上 源 三	中部技術事務所 水質試験課長
	豊 田 幸 平	" " 係長
	平 井 文 章	" "
近 畿	柳 川 富 雄	近畿技術事務所 水質試験係長
	谷 口 芳 樹	" "
中 国	鎌 田 馨	中国技術事務所 水質試験課長
	石 原 尚 夫	" 専門職
四 国	小 松 隆	四国技術事務所 水質試験係長
	阿 部 保	" "
	田 中 金 春	" "
九 州	滝 口 克 己	九州地建 河川部 建設専門官
	平 山 正	九州技術事務所 水質試験課長
	大 山 利 章	" " 係長
土 研	栗 林 宗 人	下水道部長
	村 上 健	水質研究室 室長
	長谷川 清	" 研究員
	小 森 行 也	"

3.2 第2回水質部会

1. 日 時 昭和55年10月7日～8日

2. 場 所 北陸地建管内

第1日目：共済組合宿泊施設「万代荘」

第2日目：北陸技術事務所「研修所」

3. 議 題

第1日目(10月7日)

1 あいさつ 本 省 河川環境対策官

北陸地建 河川部長

2 昭和55年度 水質共同分析実施要領について

1) フッ素の分析細則について (北陸担当)

2) 硫酸イオン分析細則について (東北担当)

3) 塩素イオン " (四国担当)

(昼 食)

4) 各分析項目の実施日の調整及び試料輸送について

3 水質分析法の標準化について

第2日目(10月8日)

水質分析法の標準化について(前日に引続き討議)

4 閉会あいさつ 北陸地建 北陸技術事務所長

◦ 施設見学(水質試験室)

(昼 食)

◦ 現場見学

4. 議事概要

1) あいさつ

1-1 本省河川計画課 矢野河川環境対策官

私、建設省の河川対策官をやっております矢野でございます。よろしくお願い致します。

本日はおいそがしい所、はるばるお集りいただきましてありがとうございます。日頃、水質の問題につきまして色々調査研究を続けていただきまして、非常にありがたく感謝する次第でございます。

現在、54年度の色々な水質データーを取りまとめている段階ですが、極端な河川汚濁がだいぶ減ってまいったように思われるわけですが、一方では、だんだん汚濁の範囲、汚染の範囲が逆に広がってきているように見受けられ、河川の水質問題というものが、これから増々色々検討しなければならないと思われる次第でございます。

一方、湖沼の問題につきましても、非常に富栄養化の問題が最近取り上げられておりまして、環境庁では法律を作って規制するという考え方も打ち出しているようでして、湖沼につきましても色々水質が問題になっている所であります。

本来、こうした水質の問題及び研究というのは地味なコースでございまして、皆さん方がいつもやっていることを長い間かかって積上げていってこそ立派な成果が出来るものでありまして、今日やったから明日結果が出るというふうな短兵急な話ではございません。そのため地味な努力を続けていかなければならないことになりまして、皆様方に色々お願いしている所でございます。

今日は一堂にお集りいただきまして、色々水質の問題、分析法の標準化及び共同分析などにつきまして色々御披露していただくようでございますが、私もまだ4月にこの職についたばかりでございまして、今日は皆様方と一緒に勉強させていただきたいと思う次第でございます。(佐田が退席)

それから、この会議を開催するに当りまして、色々北陸地建には御面倒をおかけしまして、まことにありがとうございました。どうかよろしくお願い致します。

1-2 北陸地建 河川部長（代理：市村河川管理課長）

河川管理課長の市村でございます。

北陸地建は、東日本というか、東の一番日本海側に位置しております。地陸地建の河川水質は両極端な問題をかかいておりまして、一方では豊かな水量ときれいな水質、これは明日御見学の中にも入っております信濃川及び阿賀野川等の水質は水質的にはきれいでございます。反面、神通川のイタイイタイ病でありますとか、それから阿賀野川の新潟ミナマタ病であるとか、関川、梯川の重金属汚染であるとか、このようなことを北陸地建も抱えているわけでございます。

この水質部会も51年から始められ、今年で5年目に入り、BOD等を始めとして、共同分析が多大な成果を得ているわけでございます。今日お集りの部会長始め、土木研究所、北海道開発局及び全地建の技術事務所の第一線の担当者にお集り願ひまして、今日明日と標準化等について御討議いただくわけでございますが、この成果は多大なものであり、かつ今後の水質分析等に指標を作られるものであると確信致しております。

最後に、会議の開催に当りまして私共、会場その他の設営を行っているわけでございますけれども、不届きな事も多々あるかと思いますが御容赦いただきまして、本会議が有意義に終了いたしますことを祈願してあいさつと致します。よろしくお願い致します。

2) 昭和55年度水質共同分析実施要領について

（司会） 土木研究所の村上でございます。この水質部会を本年度ふり返ってでございますが、格段皆様の御協力いただきまして、やっている仕事も非常に広い範囲の中をもってまいりました。特に水質試験の標準化という仕事を昨年からやっております。今年、来年とかけて完成させるということになっております。皆様方には色々御無理なお願いをしているわけですが、今後ともよろしくお願い致します。

さっそく議事に入らせていただきますが、その前に本年度第1回の水質部会の議事録が資料として渡っていると思いますが、お目通しをいただいて抜けていることがございましたら後でもけっこうですからお知らせ下さい。

（資料確認及び資料No添付の後、水質共同分析実施要領の討議に入った）

2-1 フッ素化合物の共同分析実施要領について（北陸技術事務所担当）

（北陸より次のような実施要領の説明がなされた）

Fの実施要領（案）が8月に送付済であるため、今回は変更した点のみ説明致します。

1) 実施時期

実施時期については、蒸留装置の関係で前会議で北海道開発局より要望のありました2連式で検討した結果、1日3回しか蒸留が出来ないため、実施日数が伸びた。他の項目との調整が必要。

○合成試料 10/22～10/24 （3日間）

○実試料 10/27～10/30 （4日間）

合成試料	10/22 (AM)	: 前処理
	10/22 (PM) ~ 10/24 (AM)	: 蒸留操作
	10/24 (PM)	: 測定
実試料	10/27 (AM)	: 前処理
	10/27 (PM) ~ 10/30 (AM)	: 蒸留操作
	10/30 (PM)	: 測定

2) 濃度段階

◦ 合成試料	A	0.5 mg/ℓ	附近の濃度
	B	2.0 mg/ℓ	"
◦ 実試料	A	0.5 mg/ℓ	"
	B	2.0 mg/ℓ	"
	C	10.0 mg/ℓ	"

試料調整はフッ化ナトリウムを適量添加し調整する。

3) 分析法

◦ 分析法は次の4種とし、各5個のくり返し分析とする。

直接法 (比色法, イオン電極法)

蒸留法 (" , ")

合成試料については、蒸留及び直接法とも50倍希釈する。

特に蒸留法のみ初日に50倍希釈し、直接法については測定日に50倍希釈して測定してほしい。

◦ 蒸留法については、分析フロー中のケルダール法及テトラクロルエタン法のどちらを採用されてもよい。突沸又は逆流が装置によっては考えられるため、充分注意をしていただきたい。蒸留速度については約3~5 ml/分、留出液量220 mlにおさえる。なお、うまく蒸留操作を行えばpH調整は必要ないが、時によりpHが下ることがある。この場合はNaOHでpH調整し最終液量を250 mlとする。

◦ 前会議で検討事項とされた、二酸化ゲイ素を加える件について、試験検討した結果、影響が無かったので本試験フローには入れないこととした。

◦ 蒸留に用いる酸は、過塩素酸及び硫酸のどちらを用いても差はなく問題ないが、操作上を考えると過塩素酸の方が良いため、本試験では過塩素酸で実施することとする。なお、使用する過塩素酸は、J I Sどおり充分白煙を出したものを冷却して使用していただきたい。

◦ 比色法については

◦ 検水適量分取し50 mlにメス up, (メスフラスコ, 比色管のどちらでもよい。)

◦ 5%アルフデッソン6 ml 添加

◦ アセトン15 ml 添加→放置 (1.5 時間) →メス up

◦ 波長 620 mmで測定, セルは10 m/mを使用すれば充分測定可能。

◦ スタンダードブラシクは蒸留水を対象液とする。検水については、スタンダ

- ードブランクを対象液として測定する。
- ・スタンダードは本来蒸留操作から実施すべきであるが、今回は時間の関係で発色段階から行うこととする。
- ・検量線濃度段階は、10, 20, 30, 40, 50 μg の5段階とする。ほとんど原点を通る直線になる。
- ・分取サンプル量は、参考例から各自決定し検量線に入るよう分取してほしい。
- ・イオン電極法について
 - ・イオン電極法については、検水、緩衝液とも各イオン電極メーカーの指示に従って測定してほしい。緩衝液を指定してもよいが、今回は各メーカー指示のものを採用することとする。
 - ・検量線濃度段階としては、0.1, 1.0, 10, 100 mg/ℓ の4段階とする。実試料の一番高い濃度が10 mg/ℓ であるため。
 - ・緩衝液の代表的なものを添付しておきましたが、これ以外のものを使用された場合は、それらを結果表に記入しておいていただきたい。

4) 試料準備と輸送

- ・試料調整
 - ・試料調整は、フッ化ナトリウムを適量添加し調整する。
 - ・合成試料は、A, Bとも100mlのポリ容器で送付、なお蒸留法及び直接法とも、それぞれ50倍希釈で実施出来るような濃度で送付する。
 - ・実試料は、各々4 ℓ のポリ容器で送付する。
 - ・Fの標準液については、北枝より1,000 mg/ℓ のものを配布する。
- ・試料輸送
 - ・試料の送付は、ダンボール詰とし、冷却等の処理は行わないが、配布された後は4℃程度で保管するものとする。

5) 結果の報告

結果の報告については、例年どうり土木研究所の方に提出するものとする。なお、期日等については他項目との関連で後で討議願いたい。

6) 分析結果の報告書様式の説明

・様式-1, 分析結果一覧表

本様式には結果のみを記入する。なお、比色法は有効数字4桁とし、5桁目を全て切捨とする。イオン電極法は有効数字3桁とし、4桁目を切捨るが、1 mg/ℓ 未満のものは有効数字2桁とし、3桁目を切捨るものとする。全て切捨で処理する。サンプルブランクは蒸留法のみとし、それぞれの濃度と平行に分析を行ったものを記入する。(平均のものは使用しない)

比色法は mg/ℓ に換算したものを記入、イオン電極法は電位をそのまま記入する。

・様式2-1データシート

データシートは数枚ずつお渡し致しますので、これに記入していただきたい。最終結果はスタンダードの最小二乗法で求めた計算式より算出していただきたい。

蒸留速度欄はあくまでも平均的なものを記入。(初留～200mℓ迄の平均値)

蒸留液の pH は出来たら測定していただきたい。全般的に低くなる傾向があるため。アルファッソン及びイオン電極法の緩衝液もかなり緩衝作用があるが、pH 1 位になると緩衝作用が無くなるため、確認の意味で pH を測定していただきたい。

・様式 2-2-1 イオン電極法分析データ表

イオン電極法については、イオンメーター、電極、比較電極のメーカー名、及び比較電極のシングルかダブルか等を記入していただきたい。

また、内部液の複合電極、採用緩衝液等を記入、特に参考例以外の緩衝液の場合、その調整法等についても記入する。

使用スターラーについても発熱等の関係もあるため、使用メーカー名を記入していただきたい。

検量線については、A 4 版片対数グラフで作成していただきたい。

・様式 2-3 分析者経験年数等

分析者の経験年数は、総年数、項目年数、分析頻度等を記入していただきたい。

蒸留装置はどのような装置を使ったか記入していただきたい。

・その他

前会議で検討事項とされた件については、参考資料に実験検討結果を添付しておきました。

二酸化ケイ素添加の問題については、検討した結果差は認められなかった。普通の河川ではあまり効果が認められないため今回は省略することとした。

蒸留上の問題点としては、温度管理を正しくやっていただきたい。管理が良ければ蒸留速度も指定通り実施出来ると考えられます。また、沸石はかならず入れていただきたい。ガラス管で自作した沸石の方が効果がある。

(司会) 一応検討事項の概略を説明してほしい。

(北陸) ①アルファッソンを使用する場合の測定条件

アルファッソン 50 mg/ℓ 濃度のものを 5 ml 添加、アセトン 10 ml、最終液量 50 ml として、90 分以上放置したものが最も測定しやすい。90 分～5 時間位安定しているため、90 分以上放置すれば良いと考えられる。

②塩素による妨害について

塩素の妨害については、アルファッソン法では約 1000 mg/ℓ、イオン電極法で 500 mg/ℓ 程度は影響しない。それ以上では影響するようだ。その場合は硫酸銀を添加して蒸留する方法もあるが、硫酸銀が高価なため、むしろ塩化ナトリウムを添加して標準液を作成した方が良いと考えられる。本共同分析では採用しないこととした。

③蒸留法について

ケルダール法及びテトラクロールエタンを使用した蒸留法についての検討した結果、両者ともあまり差は認められなかった。データについては資料を参照していただきたい。

④過塩素酸と硫酸の優位性について

両者について検討した結果、優位性についてはどちらも差が認められなかった。
ただ、硫酸の場合は無水硫酸状になるため、発熱が大きく、操作性を考えると過塩素酸の方が良いと思われる。

⑤二酸化ケイ素の効果

二酸化ケイ素の添加による差は、先程述べた様に差は認められなかった。

⑥試料保存の問題

輸送に関連した試料保存の問題については、4℃、25℃両者での差はほとんど認められなかった。経日変化図を見ると多少凹凸が見受けられるが、これはむしろ測定誤差内であろう。従って半月程度は変化しないと考えられる。

⑦回収率の検討

回収率については、一般にあまり良くない。分析操作のなれにもよるが、90～95%程度出れば良いのではないか。なれた人で95～97%出るようだがあまり良いとは考えられない。一般にテトラクロロエタン法の方が少し低めに出る可能性がある。今回の共同分析で判明するものと考えられる。

⑧比色法とイオン電極法の比較

両者について比較検討した結果、定量範囲、操作上の問題等から、イオン電極法の優位性が認められた。

(司会) 質問その他が有りましたら

(関東) 濃縮操作において30mlとするようになっているが、この辺はどんなふうにと考えたらいいか？

(北陸) 30ml程度まで濃縮された方が操作はやりやすい。あまり多いと酸濃度の関係、及び蒸留の温度の問題等も有るため、30mlにおさえ、洗液を含めて50ml位におさえた方がよい。

(関東) ブランクは何個か？

(北陸) 平行分析のため、それぞれ1個づつとする。A、B濃度それぞれ1個づつ、それで補正する。

直接法において、上水試験法ですと遠心分離を行うこととなっているが、今回使用する信濃川帝石橋の水ではそんなに影響ないため、今回はしなくても結構です。

(関東) 濃縮操作は1日目に全てやるのか、蒸留操作の前に行うのか？

(北陸) 全て1日目でやっていただきたい。

(東北) イオン電極法において、東北ではモル濃度標示であるためmg/lの検量線が書けない。また、緩衝液についても取扱説明書には、pH 4～8であればあらゆる濃度がカバー出来ることとなっているが、この場合緩衝液は必要ないのではないか。

(北陸) 緩衝液は妨害イオンのマスキング剤も入っているため、かならず入れてほしい。Al等はかなり影響するようです。

酢酸ナトリウム、または塩化ナトリウム等を加えただけの簡単な緩衝液もあるが、これはあまり効果が無い。出来たら1,2シクロヘキレンジニトロテトラ酢酸を加えたもの

か、最近あまり使われていないが、EDTAを加えたものを使われた方が良いと思われる。

モル濃度標示の問題についても、 mg/ℓ に換算してもらえば良い。もしむずかしい場合はpH計等を使用すればmV測定が出来る。検量線をmVで行う利点として、電極の劣化等のチェックが出来るため、出来るだけ濃度～mVの検量線を作っていただきたい。

(司会) イオンメーターで温度補償等の問題はないか？

(北陸) イオンメーターでは補償がきかないのが普通である。メーターには液温に合せるように指示されているが、これはあまりきかないと考えられる。従って、測定液温をかならず記入しておいてほしい。

(司会) 後日のデーター整理上、検量線作成時と温度が違った場合は？

(北陸) 出来るだけ、両者同一温度で実施するしか方法はない。1℃違うと4%程度結果が違ってくるため、出来るだけ正確に同一温度で実施してほしい。温度補償が入っていても液温を記入してほしい。

(九州) 蒸留法の温度管理の面で、テトラクロルエタン法と普通の水蒸気蒸留法ではどちらが良いか？

(北陸) 温度管理面からはテトラクロルエタン法が良いが、他の方法でもそんなにむずかしくはない。今回2連式のため温度管理もしやすいと考えられる。また、器具の洗浄等も考慮すれば普通の水蒸気蒸留装置も優位性がある。

メーカーによっては、テトラクロルエタン用装置で逆流しやすいタイプも有るため、そのような場合はかえて普通のものを使用した方が良く、むずかしい装置でないため自作する方法もある。今回は、装置については、どちらでも良いこととした。

蒸留時は温度、酸濃度ともデーターに影響するため、あまり、酸濃度をうすくしない方が良く、また、洗液もあまり多く使用しない方が良く、

(司会) 本来なら、2つの蒸留方法を比較するべきであろうが、この点はどのように考えられているか？

(北陸) 分析所によっては、今回だけしかやらない所も有るため、2つの装置を購入してもらってまでも比較をやるようには考えていない。出来ることなら比較してみたいと思う。各地建でどちらの装置を使用されるかお聞かせ願いたい。

①クロールエタン法) (ケルダール法)

土 研 ○

北海道 ○

東 北 ○

関 東 ①

中 部 ①

近 畿 ①

中 国 ○

四 国 ①

九 州 ①

以上、5ヶ所ずつで2方法について比較検討を行う。

(土研) 液量50mlとなっているのは、検水か最終液量か？

(北陸) アセトン15mlを入れた後、最終液量を50mlとすることとしている。

(九州) 検水量、pH調整は？

(北陸) 検水量は適量であり、逆算すればアセトン15ml、アルファッソン5mlを加えますから、検水量は30mlとなりますが、最大25mlとした方が良いと考えられます。メスアップは蒸留水を使用する。

pH調整はpH5～6に調整してほしい。蒸留するとかなり低めに出る。pH7位で留出される場合はほとんどないと考えられる。留出液がpH2.5～3位ですと緩衝液T I S A BⅢを使えば、pH約5位にいくと考えられる。これ以下の場合はやはりpH調整しないとむりようだ。緩衝作用については、参考資料にもあるとおり、pH3位では緩衝作用があってpH5近くになるようです。これ以下ですとpHが低くなるため、かならずpH調整が必要となります。

アルファッソンについても、あまり強い緩衝作用がないため、やはりpHが低くなった場合は調整をしないと、あまり良い結果は得られません。

(東北) 留出液はどうしてもpHが低くなるが？

(北陸) 蒸留時白煙等を出すと、どうしてもpHは低くなる。これらの点に気がつけた方が結果的に良いと思われる。また、逆流によっても低くなる。逆流した場合は、かならずpH測定を行ってほしい。なお、データー表にも記入していただきたい。水蒸気蒸留法の方は、装置上あまり逆流の問題はないようです。

(近畿) 過塩素酸は、SSG60%の物か、70%物もあるが？

(北陸) 当所では60%を使っていますが、70%でも白煙を出してもらえばどちらを使っても良い。

(司会) 比色法の場合、検量線を蒸留装作からやらないのか、ケルダール窒素の場合のように蒸留操作からとしないのか？

(北陸) 発色段階からの検量線としている。時間が有れば蒸留から行えば良いのですが、今回は無理と考えられる。蒸留のために1日つぶれる、また、その場合データーもかなりバラツクものと考えられる。

(九州) スタンダードブランクは水を対照としてと書いてあるが、ブランク自体0.5位有るため、水を対象としてスタンダードは測れないと思われるが？

(北陸) スタンダードブランクのみを水を対照として測定、ブランクのアルファッソンの調整が適正にされているかどうかのチェックのみとなる。それ以降は、スタンダードブランクを対照液として検量線及びSampleを測定していただきたい。

(九州) 今回の共同分析に使用する濃度段階の根拠は？

(北陸) 採用濃度0.5ppmは、水道基準が0.8ppmになっている。また、実際の河川水が0.1ppm位有る。0.5ppm以下で設定すると400～500mlとSample量を増さなければな

らないため0.5 ppmに設定した。10 ppm濃度は、排水基準値が15 ppmのため、この附近ということで10 ppmに設定した。特にAI製練等の排水では、かなり濃度が高い所もある。身体に対する影響濃度としては、18 ppm程度で飲料水として身体に対し有害。4 ppm程度で子供の歯の90%程度にハン点が生じる。2 ppm程度で歯の組織を弱めるハン点を与えるといわれている。

2-2 SO₄の共同分析実施要領について（東北技術事務所担当）

1) 実施要領及び実施日

実施時期としては、10月20日、PMから実施し検量線の作成、検量線はJIS K 0101を採用し、10~50 ppmまでとし、段階としては、5, 10, 20, 30, 50 ppmの濃度段階とした。使用する試薬類は、21日迄に調整し、22日AMに合成試料、PMに実試料の試験を実施してほしい。

100 ppm試料については、検量線が50 ppmのため2倍希釈して実施してほしい。

pHと水温については、測定開始時に測定、ブランクは蒸留水で行ってほしい。

クロム酸バリウムと紙については、検量線の問題も有るため、東北技術で準備したものを使用してほしい。

分析回数は5回とする。

2) 試料送付

試料については、10月16日航空便で発送する。アイスボックス等に入れて冷蔵して輸送する計画であるが、アイスボックスの温度状況を調査した結果あまり良くない。従って、どのようにしたらよいか検討をお願いする。到着した日に温度を測った後、冷蔵庫に入れてほしい。

3) 報告様式について

有効数字は3桁、経験年数は2段書とし、上段に全年数、下段に項目年数を書いてほしい。

4) 検討事項

①ふりまぜの問題

ふりまぜについて、ある程度統一して実施したいが、各分析所の振とう器の実態はどうか。統一できない場合は、振とう条件を明記していただければ良いと考えられるが。

②ろ過の問題

ろ過の問題でJIS K 0101では遠心分離となっているが、当所で遠心分離法とろ過法について検討した結果、ろ過法の方が良かったため、共同分析ではNo 5 G紙でろ過することとした。

なお、ろ紙の径18.5 cmでは多少結果が高くなる傾向がある。これはおそらくろ紙が大きくなれば、まわりに水分等が集まって、それだけ濃縮されたような形になるものと考えられる。これも当然、検量線作成から測定迄ろ紙を統一して行えば問

題ないものと考えられる。

③ Sampleの経日変化

経日変化の問題を当所で調査した結果、Sample 調整から本共同分析終了迄の期間についてはあまり変化は見られなかった。保存温度の関係についてもさして影響はなかった。

④妨害物質について

妨害物質については、リンが影響するといわれておりましたが、7 ppm迄は影響が有りませんでした。実際、調整する合成試料につきましては、リン濃度は多くても 0.2 ppm以下の濃度にあると思われる。

⑥クロム酸バリウムの精製

精製（JIS K 0101法）したものと市販のものを比較したが、大して差は認められなかった。ただし、これは検量線に影響する問題が有るため、今回は当所で一括購入し配布することとした。

⑥その他

最後に、試料保存と振とう器の2点の問題について本会議で討議願いたい。

（司会） 試料の冷却の問題は、他項目と共通の問題のため後にしていただいて、先に振とうの問題について各地建の実態を聞かせてほしい。

（土研） 振とう器は有りません。ただ吸着実験などで比色管を使ってやる場合が有る。その場合は、比色管立に入れて上に直定規をのせて振とう器にくくり付ける等アレンジしている。従って、実際不可能ではない。

（北海道） 25～30 ml 位の物がかかるものは無いが、共栓を使えば出来る。

（関東） 試験管そのものをやる物は有るが、横振り等については無い。

（中部） 無し

（北陸） 試験管用の物は無し、普通の振とう器は有るが。

（近畿） 試験管が付けられるものが有る。（ボルテックス）

（中国） 無し、分液ロート用の物は有る。

（四国） 無し、但し、購入計画は有る。

（九州） 無し、分液ロート用は有る。これはタテヨコ両用のためこれを利用すれば使えそうだ。

（司会） 実際にやっている方法とで議論しなければならないが、実際にやる場合は、おそらく手で振っていると思われる。この振り方により、精度に影響するのであれば別だが、実際どうであろうか？

（色々議論有り……略）

（司会） 振り混ぜについては、一応手で振り混ぜにしておいて、東北の方で両者比較検討をお願いしたい。

（東北） 両者について、早急に比較して結果がちがうようなら、注意点等について後日連絡する。

（司会） ろ紙の統一は、径及びメッシュを統一したのか、他の 5 B、5 C……等の検討は、また、JIS K 0101ではどうなっているか。

（東北） JIS K 0102では遠心分離が出来ない場合は、No 5 Cでろ過すると規定されている。従って、No 5 Cで行うこととした。なお、JIS K 0101では遠心分離しか採用されてい

ない。

(司会) 原理的には、クロム酸バリウムに硫酸が反応して、クロム酸が遊離してくるということとは色が変わるか?。残っている濁水みたいなものが、クロム酸としての吸光度が有るのか?。単に濁度として吸光度が有るのか?。また、遠心分離をしない理由は?。

(東北) 東北で遠心分離を1回行ったが、クロム酸バリウムの分離なかなか出来なかった。分離したとしても、その中から上澄液を取ることは、技術的にろ過法よりもむずかしい。遠心分離法では光の差はほとんど無いと思われるが、何かとヘイ害が出てくる。

従って、ろ過法の方が検量線に変化がないのでろ過法に決めた。

(九州) ろ紙については、もう少し小さいろ紙ではどうか、決定の根拠は、また20日PMの検量線作成の問題ですが、21日に一括して実施してはどうか。検量線と合成、実試料とも同一日に実施した方が良いと考えられる。

(東北) ろ液を一ぺんにろ過するためにφ 12.5 cmが必要。また、測定日の問題ですが、量的には1日で出来ないことはないが、検量線と合成、実試料と3つあり、これを単に検量線20日PM、合成21日AM、実試料21日PMと分けただけである。

ただ、検量線が20~30℃ということなんで、温度さえ守っておれば問題ないと思います。他のF、Cl等の日程も有りこれと合せて検討していただきたい。

(土研) Blankはそれぞれの濃度で行うのか。検量線濃度は特に規定しなくてよいのか。検量線を前日に作ってSampleを次の日に測定する意味はあるのか?

(東北) Blankについては、A、B、Cでの比較のため、それぞれについて行う。検量線濃度は5、10、20、30、40、50mgとしたい。検量線作成日は単に日程的な問題のみで決めた。

(関東) Sampleの方で、ある操作個所で止められるのであればそこで止めて、検量線と同一日に実施したらどうか。

(北陸) Sample量自体も少なく、かつ時間的にもあまりかからないと考えられる。通常Sampleと検量線は平行分析が原則である以上同一日に行うべきと考えられるが。

(司会) 日程的に調整するとしても、原則的には同一日に実施することとする。

(土研) もう一つの方法としては、21日に検量線と合成試料、22日に検量線と実試料を行うか、それとも1日で全部完施するか。また、あまり変化するものでもないで、むしろむしろしたくないということで、前の日に実試料、後の日に合成試料としたら、合成試料なら共存物質も少ないだろうから、実試料の先にやって検量線も一諸にやる方法もある。

(九州) 50 ppm以上になると検量線が曲るが、本共同分析では100 ppmのものを2倍希釈して50 ppmとして測定するのであれば、あまり意味が無いため、いっそ50 ppmでやったらいかがでしょうか。

(東北) 実際河川水濃度で100 ppm以上有る場合が有る。従って、そのような河川水を測定する場合、当然希釈して測定しなければならないため、これらの希釈操作も含めた共同分析とした。

(司会) 100 ppmの濃度は一応前会議で決められ、定量範囲についても5~50 ppmとされておられる。100 ppmは定量範囲を超えている。

むしろ、100 ppmを2倍希釈するよりも4倍希釈した方が、良い所に入るような気がするけれども、いずれも合成試料をきっちと一致した濃度にしなければならないものでもない気がする。

濃度段階としては、実試料はこのままにしておいて、(10, 50, 100 ppm) 合成試料は5, 10, 50 ppmという実施案に対して皆さんの討議をお願いする。

(関東) 実際の河川ですと50 ppmは少ないと思われる。関東の利根川あたりですと〇〇ppm位が普通である。

(司会) いわゆる定量限界とされている範囲において決定するとすれば、5, 10, 50 ppmの取り方とする低濃度側に重点を置く方法、また、10, 50, 100 ppmに設定すると高濃度の所に重点を置くという方法があるが。

なお、原理的にはいわゆる低濃度側の精度がだんだんあやしくなってくるので、その辺の変化のはげしい所に点が有った方が整理はしやすい。

結論的に、濃度段階としては、合成試料5, 10, 50, 実試料10, 50, 100 ppmの原案通りとする。なお、実試料C 100 ppmは2倍希釈で行うことに決定する。

(関東) 実試料の場合当然河川水を使用すると思われるが、ろ過操作を試験前に行うのか。

(東北) 東北でSample配布前にろ過したものを配布する。ろ過はワットマンGF-Bでろ過する。なお、日数がたつと析出してくる場合も有るが、2~3日程度又は共同分析期間位であれば問題ないものと思われる。

2-3 CIの共同分析実施要領について(四国技術事務所担当)

1) 実施要領

合成試料の濃度としては、5~10 ppmの範囲が海水の入っている所を想定して50 ppmとした。なお、5,000 ppmを試験するとなると希釈が必要となるが、実際、各分析所によって、希釈の仕方がバラバラの感じがする。これについては、各分析所にまかせて、希釈方法を記入してもらうこととした。

分析法は、JIS K 0101硝酸第二水銀法及び上水試験の硝酸銀法の二方法とする。JIS法では最終的pHで硝酸1ml多く加えることでpH 3.1としている。

硝酸銀法は、上水試験法ではクロム酸カリウム量が0.5mlであるが、1mlとした。また、九州技術の方から提案されたデンプン溶液1%のものを1ml加える。デンプン溶液の添加しないものは、そのまま滴定して行くと、一応赤褐色の色が付くが、しばらく放置しておくとも色がもどってしまう。そのままあと赤くなるまで滴下して行けば、デンプンを加えたものと同じような結果になってしまう。ただ、デンプン溶液を入れた方が、終点が見やすいということで入れることとした。

また、滴定する試薬のファクター、Blankを1回づつとしているが、これも最初1回だけでよいか討議願いたい。

2) 試料調整及び送付

試料保存については、冷却しでもしなくても変わらないということで、分析開始後もそのまま室温放置としたい。

合成試料については、試験前に50倍希釈して試験を実施。

試料送付は、航空便で輸送するが、北陸技術については配達外ということで空港まで取りにいったほしい。

(司会) CIの実施要領について御協議願います。

(関東) 硝酸第2水銀法でpH値がJIS K 0101ですとpH 2.5位なんですが、関東でJIS K 0102と比較すると滴定値がつまってくる。それで、ファクターを求める時、規定標準液はこの規定で送ってくれるのか。標定するのか。

また、ろ過操作はしなくてよいのか？

(四国) 要領に示してある500 mg/lのもので標定してほしい。また、ろ過操作はしなくてよい。

(北陸) 分析結果一覧表の中で、標準液はファクターという意味か？。また、Nが1～5まであるが、これはどうするのか。1回ずつの平行か？

(四国) 標準液とあるのはファクターという意味である。また、1回ずつの平行で考えているが、最初1回のみでよいか検討していただきたい。

(北陸) Blank, ファクター共、当初5回位測定し、その平均値を使ったらどうか。

(司会) 通常、職場で実際やるのはこんなにやらないと思う。今迄の共同分析では3回にしていた。個々に差引きするか、平均値で行うかであるが、他項目とも合せて検討したい。

結論として

CI : 合成試料、実試料という分け方でなく、試験法別として硝酸第2水銀法、硝酸銀法の分け方として、それぞれの方法において、Blank 標準液の各3個とする。

SO₄ : SO₄のBlankは合成、実試料とも各1個とする。

F : FのBlankは合成2個、実試料3個とする。

(北陸) CIの硝酸銀法は沈澱滴定のため、攪拌がかなり影響してくるが、手で行うのか、スターラーを使用するのか？

(四国) スターラーで考えている。

(司会) 特に攪拌を規定せず、各分析所の方法で実施し、報告書には攪拌方法を明記することとする。

(四国) 使用ビュレット容量と最小目盛を報告していただきたい。なお、データ表には、最小目盛間の感読みも記入してほしい。

2-4 各項目の共通的な問題

1) 有効数字と数値の丸め方

(司会) 今迄の共同分析では、定量下限の1つ下までという考え方を取って来た。従って、SO₄を他のF、CIに合せ、有効数字4桁とし、5桁目を切り捨てることとする。なお、CIの硝酸銀ファクターを小数点以下4桁とする。

(F) (SO₄) (CI)

有効数字 4桁 3桁→4桁 4桁

丸め方 5桁目切捨 4→5桁目切捨 5桁目切捨

2) 試料の希釈の問題

(司会) CI の試験に関連して希釈をどうするか。

(関東) 関東では、通常は何段階かに希釈を行っている。10,000ppm位ならば、4段階位で実施している。

(四国) 実施要領では、各分析所での実際やられている方法にまかせた。

(司会) 希釈方法は、希釈による精度をみるため、データーのまとめ方を考えて、バラバラにやらず希釈方法を2ブロックに分けて実施する。

1段希釈 ……………東ブロック(北海道、東北、北陸、関東、土研)

2段希釈(10倍×10倍) ……西ブロック(中部、近畿、中国、四国、九州)

3) 試料保存の問題

(司会) 試料保存について、担当地建で作られた実施要領では下記のように考えられている。

・Fは普通輸送し、分析開始後は冷却保存

・CIは “ “ もそのまま保存

・SO₄は冷却輸送, “ は冷却保存

今調査している分析方法を標準化する際の保存問題を解明するためには、冷却試料のデーターも取ることも良いと思うが、今回の共同分析項目中では、F、CIについては別に問題ないと考えられるが、SO₄についてはどうであろうか。

(東北) 冷却の問題について、当初でアイスノン(3個)を入れたアイスボックスで検討した結果、温度による影響は受けなかった。

(司会) 各討論の結果、SO₄の冷却保存については特に必要ない。やるとすれば、試料到着時の温度変化を調べる位であろう。従って、冷却処理はしないことに決定。

4) 実施日の調整

(司会) 各分析所とも、各項目平行分析が出来る姿勢に有るため、各項目とも1人で実施する。

F : 合成22~24日、実試料27~30日

SO₄: 合成、実試料とも22日

CI : 硝酸第2水銀法23日、硝酸銀法24日

(東北) Fについて、出来れば2連式でなく3~4連式で実施したらどうか。

(司会) 討議の結果、一応原案どうりとする。

(北陸) Fの前処理を22日(合成)、27日(実試料)に無理をしても出来るだけ実施してほしい。なお、測定日は24日、30日にしてほしい。

(司会) 出来るだけ、そのようにする。

5) 共同分析結果の報告

結果の報告は、55年11月17日(発送日)迄に土木研究所に提出すること。

6) その他

SO₄測定における攪拌の問題について、早急に東北で検討していただいて、違いが出るようなら各地建に連絡する。

3. 分析方法の標準化

(司会) 今年度行う項目を決めて、各地建に分担して検討していただいているが、今迄これらについて、細かい議論はしていなかったが、第1回会議(土研)において、おおよその

考え方並びに全般的にどのような考え方で作って行くかは議論した。これらを作って行く上で考え方がそれぞれの項目についてバラバラであってはおかしいわけで、今回の会議は、このような考え方を統一する良い機会であると思う。

なお、議論するときに、具体策又はある程度の作業を進めて、タタキ台的なものがないと、実質的な議論が出来ないだろうということで、御無理を願って、一応概略案みたいなものを作っていた。

最初の考え方はある程度統一したが、中味については統一的な考え方を、それほどまとめることが出来ずに進んでいるため、これからの議事の進め方として、各技術事務所で作られたものを、一回サラッと聞きまして、それで問題点をピックアップして、かなり変更になる所が何件かあるかもしれませんが、もう一度第一回部会のレベルまで下った所での統一すべき所の議論をしたい。

そういう問題点をピックアップするためにも、一度原案を作っていたものを紹介していただいた後で、各問題点について議論を行いたい。

3-1 Fe, SO₄ (東北技術事務所担当)

現在、まだこれらの項目の分析法が、どれが良いか結論には至っていない。各種試験法の抽出、そのうち代表的なものをピックアップして検討した。

1) Feについて

- 吸光々度法として三種類選定した。内 JIS K 0101 と 0102 の吸光々度法(1), (2) の2つの方法は原理的に大差はない。(ろ過課程が少し違う) 吸光々度法(3)は下水試験法を採用した。
- 原子吸光々度法については、JIS K 0102 を採用した。
- 滴定法は JIS K 0102 を採用。

2) SO₄について

今回の共同分析に採用した、JIS K 0101 のジフェニルカルバジッド法と、高濃度法として、クロム酸カリウム法 (JIS K 0101, 0102, 下水) 及び SO₄ のかなり濃い場合は吸光々度法を用いるよりも、重量法 (JIS K 0101, 0102, 下水) を採用することとした。又、参考法として比濁法 (JIS K 0101, 0102, 下水) を検討した。

3) まとめ

以上の Fe, SO₄ の分析法は、ほぼ各地建で採用されている方法にいずれかは該当するものと考えられる。なお、これ以外の通常使われていない分析法については、分析法の統一化を考えるとあまりすすめられないと考えた。

3-2 BOD, CODについて (関東技術事務所担当)

1) 操作性について

東プロシクの検討事項である操作性について、歩封り調査の実態調査表を横ならべして一部修正を加えてみた。

2) 用語の定義について

使用する用語の定義として、JIS の用語辞典を採用した。(但し、BOD, COD 分のみ) (なお、本用語辞典に無いものがあるため、これらの扱いをどうするか討議し

てほしい。

3) 精度管理の考え方

BOD, CODについて、希釈倍率、ブランク値、滴定値等のチェック項目について検討した。又、外注時のクロスチェックはどうするのか問題になり、一応関東で行っているものを使用した。

その1つは、受託業者とのクロス、及び複数の分析機関によるクロスを行う方法。但し、関東で行った例ではCV%がCOD24~25%位になっているので、どの程度を限界にするか問題となろう。

また、室内の精度管理方法については、趣旨がよくわからないため入れてない。

4) 測定範囲と検出限界

BOD, CODについての測定範囲及び検出限界は、JIS等では規定していない。

5) ガラス器具類の洗浄及び保管について

どの程度書くのか問題になろう。

6) 蒸留水、試薬等

蒸留水及び一般試薬の作り方と保存法等について検討した。

7) データの標示方法

有効数字3桁とし、小数桁2位をJISの数値の丸め方を採用した。(環境基準ではこの様になっている。)

不等号の付け方として、ある濃度以下ということの意味はわかるが、一方で、今後データの電算処理が進められている。これらの入力としては、不等号が入れにくい問題がある。従って、ある桁の所まで「0」標示としたらどうか。

8) 概要について

概要については、どの様な形式で書いたらよいのか。又、対象水質を考慮して分析法を決める等としてあるが、これらも非常にあいまいで、どの様にしたら良いか、出来ればスタイル等を決めてほしい。

9) 試験フロー等について

使用器具類の標示は、主なものだけにした。分析フローについても、フロー中には滴定のみになっているが、もう少し詳しく「淡黄色にし、デンプン液を加え、紫色、色が消えるまで滴定」等まで入れるか?

3-3 T-Hgについて(土木研究所担当)

1) 試験方法選定について

試験方法の選定に際し、環境庁告示49年9月30日でジチゾン吸光々度法から原子吸光々度法に変るなど、法的に決まっているため、標準法及び参考法をどのへんまで決められるか疑問が生じ、なかなか決めかねた。

還元気化循環法は、JISに決められているものを原理的なものをわかりやすく書いた。

環境庁方式では、有機物が多い場合、加熱気化吸引法を使えと規定されている。これをそのまま受けとれば還元気化循環用の装置と加熱気化の装置の二つが理屈上は必

要になる。それならいっそ加熱気化で全部やった方が良いのではないかと考えられた。但し、操作上を考えると両者ともメリット、デメリットが有る。

2) 問題点

- ・ 問題点としては、検水の保存処理、保存時間、試薬からのHgの混入等の諸問題が上げられた。たとえばKMnO₄等は、かなりのHgが入っているといわれており、これを使用する場合は、溶解したものを使用する等により、Hg混入の防止を図る等も考えられる。
- ・ 低濃度での試薬からのHg混入防止としては、有害物測定用等の高級試薬を使用することで、理論的にはかなり防止が図られるが、それにしても問題は大きい。
- ・ 参考資料の中に、検水の採水必要量を書いたらという件について、たしかに現場では使いやすいが、最終的に分析法が決った段階で検水量を出して入れて行きたい。

3-4 Cd, Pb, Cu, Znについて(北陸技術事務所担当)

1) 共通部分

共通部分については、各項目にわたって共通部分が多いため、別途検討することとし、ここでは項目に係るもののみとした。

2) 概要

概要については、対象水質に対する試験方法の選定等の条件に主点を置いて書いた。

3) 試験方法の選定の考え方

試験法選定に際しては、河川管理上どの程度必要なのか等、最低限の濃度を決め、それから試験法を選定することとし、担当4項目が同時測定可能な分析法であるDDTC-MIBK原子吸光光度法を標準法に採用した。

また、抽出に入る前の試料調整についても2方法を採用した。なお、溶解性については共通部分で述べた方がよいということで、ここでは除いている。前処理については、これら2つの方法で大部分の河川水はカバー出来ると思われる。

4) 試験方法

- ・ 試験フロー中には、(1), (2)……等の注意Noを付け、加える試薬の意味、理由、それに伴う防害物質の緩衝等を解説した。
- ・ 試験法選定としては、あくまでも標準法は一つにし、他は全て参考法とした。
- ・ 参考法は、簡単に出来る簡易法、標準法より更に低濃度を測定したい場合の高精度法の2つに分けた。

・ 簡易法は、単純濃縮した原子吸光光度法及びフレイムレス法を採用した。

・ 高精度法としては

①抽出倍率を上げた原子吸光光度法

②試料調整した後のフレイムレス法。(標準添加も含む)但し、標準添加については、共通部分に入れるべきと考えられ、本フロー中には入れてない。

③比色法(サンプル量等の関係で低濃度迄測定可能)

④抽出フレイムレス法

5) 問題点等

DDTC-MIBK抽出法で一つ問題は、DDTCを使うかAPDCを使うか問題がある。抽出した後フレイムレス法等を考えればAPDCが好ましいが、抽出フレイムレス法が今の所まだ一般化していないため、DDTCを採用することとした。

3-5 NH₄-N, ONについて(中部技術事務所担当)

1) NH₄-N

- NH₄-Nについては、前処理の比較、定量法の比較を行って標準法と参考法の検定を行った。
- 前処理比較としては、ろ過法、遠心分離法、凝集沈澱法、蒸留法を比較した結果、蒸留法が一番良いと判断した。
- 定量法については、吸光々度法、滴定法、イオン電極法があるが、吸光々度法のインドフェノール法を採用した。
- 結果として、標準法として一番最適と考えられるものは、上水試験法で、標準法(1)とし、(2)に JIS K 0102 を選定した。
- 参考法の高精度法として、スタンダードメソッド法を、簡易法として、海洋観測指針法を選定した。

2) ONについて

ONについては、各種分析法があるが、NH₄蒸留の残留液をON測定用に利用する方法として一番簡単なのが、上水試験法であるため、標準法(1)として上水試験法、(2)として、JIS K 0102 を選定した。

参考法としては、ONの簡易法が無いため高精度法のみとし、スタンダードメソッド法を採用した。

3-6 OP, TPについて(近畿技術事務所担当)

1) 試験法の選定条件として

- ①試験方法の組合せでは、なるべく特色の異なるものが良い。
- ②標準方法は、公定法を中心に広く用いられているもの。
- ③OPとTPの連絡が良い。
- ④その他、操作性、安全性、定量範囲、精度、適用性、等について比較検討を行った。

2) OPについて

- 標準法としてEPA(1979) アスコルビン酸単一試薬法が、適用範囲、広く使用され、かつ比較的簡便なため、標準法(1)とし、JIS K 0101モリブデン青(塩化スズ(II))法も応用範囲が広く、かつ広く使用されているため、標準法(2)に採用した。
- 参考法としては、富栄養化関連で操作性が不利でも微量測定可能な藤永法(分析化学)を採用した。

3) TPについて

- 標法としては、使用頻度、簡易性、適応性等で優れているEPA過硫酸アンモニウム分解法を標準法(1)とし、又、一般河川水等については、JIS K 0101硫酸法を標準法(2)に採用した。

。参考法としては、有機物を多く含む水に対して JIS K 0101 過塩素酸法を採用した。

4) 試験法の選定に際して

今回選定した試験方法は、あくまでもタキ台として考え、更に追試験等を実施し、変更もありうる。

5) 危険物換算表について

西ブロック担当の危険物換算表については、土研案に対して、西ブロックの改定提案として、

①安全性の評価項目として、日本防災委員会の分類を参考にする。また、危険物換算値の変更。

②危険物換算値に対して、薬品濃度を考慮する。

等について検討した結果、原案を防災指針に変更するにも色々な問題が有り、困難である。あえて、これを変更するとなると、かなりの労力が必要である。根本的に違うのであれば別であるが、あまりおかしい所も見受けられないため、原案通りで良いと考えられる。

3-7 As, NO₃-Nについて (中国技術事務所担当)

1) As について

As の分析法は、Ag-DDTC 吸光々度法 8 通り、原子吸光々度法 6 通りについて、また、これらの前処理方法として As を 5 価に酸化する方法を現在検討してみようということで、その分解手段を各種の方法で分解した溶液について、COD を重クロム酸カリウムで測定し、As の酸化分解の見安にし調査している。

なお、分解方法に問題が無ったならば、吸光々度法及び原子吸光々度法について、実際の河川水に標準物質を混入し、分析検討を行う予定である。また、原子吸光々度法で Zn カラム法 (梅崎) のカラムを試作して、実験する予定である。

2) NO₃-N について

NO₃-N の分析法は色々有り、NO₃-N として定量、NO₂-N として定量、アンモニウムイオンにまで還元して測定する方法、紫外線分光々度法、イオン電極法、自動分析法が有る。これらの分類の中から、NO₃-N の分析法として検討すべき分析法を次の通り選択した。

- ①ブルシンスルファニル酸法 (上水)、②フェノールジスルホン酸法 (下水、上水)、
- ③サリチル酸ナトリウム法 (上水)、④クロモトローブ酸法 (スタンダードメソッド)、
- ⑤Cd-Cu カラム還元法 (上水)、⑥デバルダ合金還元法 (上水、JIS K 0102)、
- ⑦紫外線吸光分析法 (スタンダードメソッド)

これについて、これから実験検討にうつる段階である。

3-8 Cr (VI), Cl について (四国技術事務所担当)

1) Cr (VI) について

Cr (VI) の分析法としては、共同分析で実施し、かつ一般的に用いられている方法を標準法 (1), (2) に選定した。参考法 (1), (2) は汚濁したり、着色している試料を吸光々

度法で測定する方法を選定した。

標準法 (1) JIS K 0102 51. 2. 1

〃 (2) 神奈川県法

参考法 (1) 分析化学……………工場排水用

〃 (2) 上水 46. 2. 2……………一般調査用

2) Cl^- について

Cl^- は一般的に用いられている方法を標準法(1), (2)とし, 参考法(1)には低濃度用, 参考法(2)は標準法(1)の硝酸銀法と指示薬が違う方法である。

標準法 (1) 上水法 35. 2

〃 (2) JIS K 0101 32. 2

参考法 (1) JIS K 0101 32. 1……………低濃度調査用

〃 (2) JIS K 0101 32. 3……………一般調査用

3-9 CN, フェノール, ABS について (九州技術事務所担当)

1) CN について

CN については, 環境基準に定まっており, 分析法についてもチオシアン酸第 2 水銀法となっている。しかし, 本法は Cl^- の妨害も多く, また, 情報も悪く, 河川の分析法としては問題を含んでいる。このため現在は, 情報, 妨害物等にも優れているピリジノーピラズロン法が多く採用されている。したがって, 標準法を決めるとなると, ピリジノーピラズロン法になると考えられる。

2) フェノールについて

フェノール類の試験法は 2~3 の方法が有るが, 分析原理及び分析法が JIS K 0102 (4-アミノアンチピリン法) とほぼ同じであるため, 本法を採用した。

3) ABS について

ABS について調査した結果, 原理及び分析法並びに検出範囲について, どの方法も大差はない。したがって, 汎用性を重視して, JIS K 0102, 22. 1. 1 (メチレンブルー活性法) を標準法として採用した。

3-10 SS について (北海道開発局担当)

SS は, 使用するろ材, SS の性質, ろ過量等によって測定値が変化する。そのため, 目的に応じた方法を採用する必要がある。

また, 環境基準項目であるため, 定められた方法の範囲で, その細部について取決めをする必要がある。この様な観点から次の点について, とりまとめたい。

①ろ材について

②ろ過器について

③比較的粒大な鉱物質粒子を含む試料の取扱いについて

④ろ材の予洗について

⑤ろ過方法について

⑥乾燥時間について

⑦他のろ材について

3-11 討議

(司会) 各技術事務所での様式について、構成がかなりバラバラの様に見受けられる。もう一度前回会議の取決め「記載項目と記述方法」を見ていただいて、今回作って行く課程において、御意見等があったらお聞かせ願いたい。

分析方法の構成

- 概要
- 試験方法選定の考え方
- 試験方法

①概要

標準的分析方法を採用した理由を明らかにし、根拠にした分析方法の出典、また、分析項目の意義等を記載する。いわゆる技術的なものと、各種試験方法の中から標準法及び参考法を選んだ理由を書くことが前回の主旨であった。

②試験方法選定の考え方

標準法及び参考法がいくつか有った場合、その中から実際使う場合に、たとえば普通の場合は標準法を、また、非常に精度が必要な場合は参考法を使いなさいと、このような使う場合の選択の考え方を述べることとしていた。

この記載方法について、もう一度見て御意見がありましたらお聞かせ願いたい。

なお、概要についてもう少し詳しく言うと、なぜこの標準方法を選んだかと言う書き方ですが、拝見したところ、選び方の位置付けに各地建、色々なやり方になっている。これについても前回の会議で議論して、例えば選定の一番の中心は測定精度とし、その他に時間及び危険性等を考慮することとされていた。

(関東) 前会の会議で、環境基準等で定まっている方法は優先することと決定済と考えている。従って、法令等で定められていない項目をどうするかが問題となる。又、各試験方法のフローについては前のブロック会議等に提出して検討済と考えている。

(司会) BOD等について、前に実施したATU添加の方法も参考法にあってもよいのではないか。

(関東) 水の種類にもよりますが、実際に使用比較してみたが、あまり効果がなかった。

(関東) 今後の水質部会での標準法の検討方針は。

(司会) 56年度以降は、一応共同分析は止めて標準化のみと考えている。但し、標準分析法を作る際に今までのデータだけでどうしても決定出来ない場合、補足調査又は標準法、参考法を決めた後の確認調査的なことをやるか、現在検討中である。

(司会) 試験法選定の際、今迄多く使用されている分析法も参考に選定すべきであろう。どこでも使用されていない分析法を選定することもどうかと考えられる。

(関東) 以前土研で全国的に使用されている分析法の実態調査をされているが、それらも参考となるのではないか。

(司会) 選定理由の資料としてではなく、あくまでも参考資料としては使えるだろう。

(北陸) 環境基準に定った方法は良いが、特に数値をどこまで出すように考えているのか。それによっても試料の濃縮等もかなり違ってくるため、特に定量下限数値を明確にしては

しい。

（司会） C N, N, P関係でどの程度の下限値を考えるのか。

（司会） ある程度の割切りが必要、測定計画にあるものはそれを目安とし、測定計画にないものについては、なかなか一概に対応出来ないで担当地建で原案を作してほしい。なお、担当地建で決めにくい場合は検討する。

（関東） 水質年表を見ても各地建、数値がバラバラのように見受けられる。従って下限値の統一が必要であろう。

（司会） 以前の部会で、環境庁との報告下限値の問題でCr(VI)等にくい違いが生じて議論を行った……。結果として、報告義務の所迄は必ず必要という共通認識であると考え、それ以下の問題をどうするか。基準の有るものはある程度対応出来るが、むしろ基準の無い項目をどうするか。

本省又は土研の方で、ここで良いという線が出せないであろう。従って、これは担当地建で検討し原案を作してほしい。

討議（C V%, 定量下限、概要の書き方等について）

（司会） 実際問題として、今やっている水質分析の方法がかなり変って、非常に複雑な方法になり、実際は使えなくなることも考えられる。ある程度は現在の方法が一つの選定の基準の中に入って来た方が良いと思われる。

そういう意味で、最初に機械的に、例えば報告下限値で $\pm 10\%$ の中に入るかどうか全部やってみて、問題有ればもう一度初めからやり直すことも考えられるが、それでは二度手間になる可能性が有る。従って、その辺は担当地建で原案を作るとき考慮しながらやってほしい。

C V $\pm 10\%$ の問題で、試験法の判断基準として、今迄の共同分析でやったものを、そのまま使用して建設省としては、これで行けるとは言えないであろう。従って、全てC V $\pm 10\%$ 以内におさめると言うことに多少疑問を持つ。

（司会） 標準方法を定める際に、精度上の問題はある程度考えていただけるものとして……基準で決った方法とか、現在使用している実態等を考え、現状を大巾に変えた場合の問題点の有るかどうか、歩掛り修正等も考慮しながら標準法を検討する。

（司会） なお、これで標準法を決めると、全地建ともこれでやっていただくということになるため、実験し決定した方が良いという考えも出てこよう。

（司会） まとめとして、大体は提案されていることが出来そうだとすることで一応担当地建におまかせして、先の判断基準で作っていただく。

（司会） 選定の考え方については、概要でいくつか選んだ方法を、実際使う場合は、こういう考え方で使いなさいということを記入する。

前の概要で多少ふれなければならないため、場合によっては二重書きになるかもしれないが……。

例えば、今迄の共同分析の結果では、こんなケースが有りますとかをここで書いてみるのも良いのではないかと。又、この分析法を使ったらこの位の精度がとれる等。その他、JIS、他文献等の資料で同じ分析法のものであれば、参考資料として使って良いと思わ

れる。

まとめとして、選定の考え方は、選んだ方法をどう使うかと合せて、その方法を使った場合の測定精度なり、そういったもののデーターがあれば付けておいたらどうか。

(関東) 試験方法の問題点として

- ① 名称等で、BOD、生物化学的酸素消費量、要求量、又は器具名でもフランビン、溶存酸素ビン等名称がまちまちである。
- ② 使用する試薬で他項目とダブル問題
- ③ 操作上の注意と妨害物除去法がこんがらがらないか。

(司会) 項目名称：水質年表の名称に従う。

分析法の名称：JISその他から引用した場合は、その元名称をそのまま使用する。

但し、多少変更して採用するならば〇〇変法等の名称とする。

器具：全部書くか常識的な程度で書くかであるが、一応JIS等を参考にし、その程度としたい。

分析手順：フローの形で、このフローを見れば文章を読まなくても出来る位迄のものにする。

操作上の注意、妨害物除去法の解説：

これは、こんがらがるといことなので、両者を含めて、操作上の注意としてその中にフローの流れの準に解説する。

(九州) 妨害物質除去がフロー中に標準的に入るものと、特殊な場合のみのものがあるが、これらをどの様にしたらよいか。

(司会) 標準的にやるものは、当然フローに入って、標準的にやらないものをどう取扱うか。

(北陸) 北陸では、フロー中に標準的なものは実線で入れ、そうでないものは点線で入れている。

(司会) 解説の所で、それらの説明をしておけばよいと思われる。

(北陸) フロー中でHCl、HNO₃、MIBK、DDTC等の一般的なものは略号等を用いる様にしたらどうか、但し、最初の試薬の所では両者を書く。

(司会) これは、体裁上だけの問題であるため、わかりやすい方がよい。一応、一般的な酸、アルカリ、非常に長ったらしくなる名称で、略号があれば、但し、略号も比較的一般的であるものにかぎるものとする。

(近畿) 体裁として見やすくするため、左ページに試薬を、右ページにフローを載せたら良いのではないか。

(司会) 薬品は作る時見るんで、試験する時は見ないのではないか。又、印刷上もむずかしい。

(司会) フローのまとめ方としては、主操作の所はかならず一枚にまとめる。出来たら全部が一枚にまとめることが望ましい。

今迄の会議で

①共通部分にもって行くもの。あるいは共通部分の書き方。

②昨年から一応これだけのタタキ台が出来ているため、標準法と参考法の並び方として、特にこんなのが入ったらむりだという御意見があれば、その辺をお聞かせ願いたい。

③今後の水質部会の運営に関係することですが、今迄のデータで書ききれぬか。

(10月8日)

(司会) 昨日に引き続き共通部分の問題を議論していただきたいと思いますが、共通部分として扱う項目として要領に a)~g) 迄有りますが、関東で作成された資料-8に、共通的なことを書いていただいておりますので、これを参考にして取扱いを議論していただきたい。

a) 試料採取必要量と保存処理

最終的には、土研で作成した資料18の様に一枚の表になるのではないかとと思われるが、この共通部分の作り方としては一括しどこかで作成する方法と、各項目毎に作成し後でまとめる方法の二つが……。

各担当分を各々作っていただいて、後でそれを取りまとめた方が良いものが出来ると思われる。

(関東) ① 関東の作成した様な様式でよいのか。

② EPA・JISの解説等で保存処理が、まちまちであるが、最終的にとりまとめるのか。

(司会) 関東の方式で書えてもらえば良いのではないか。保存処理、保存可能期間等も担当地建で原案を出してほしい。

b) 用語の定義

(司会) 関東のものはBOD、CODのみであるが、各項目ともこれを参考として作成してほしい。

それぞれの分析で特異的に出てくる用語を中心に作っていただいて、それをまた全部集約することにしたい。

(関東) 関東の用語の中に酸性とあるが、JISでは「酸の性質」となっている。これらも、もう少しやさしくpH〇〇位からを酸性等、やわらかく解説するか……。JISにはこのような用語がいくつかあるが、これらの扱いをどうするか。

(司会) 用語集は、JISの他にも2~3有ると思われるので、もし手元になれば有る範囲でやってもらって、問題の有りそうなものは、印を付けておいていただき、土研の方でも他の用語集を当り良いものが有れば、入れ換える様にしたい。

用語もどの程度書くか、いわゆる用語集的なものと、用語の解説的(化学大辞典等)なものにするか。色々範囲があろうかと思いますが、ここでは一応用語の意味がわかる程度のものとする。関東で指摘された「酸性」みたいなものは、もう少しくわしく書いた方が良く思われる。

(関東) 標準偏差、許容差等の用語についても入れるのか。

(司会) この試験方法に出てくるものは全て載せる。従って、標準偏差及び許容差等についても、分析精度ではどうしても出てくるため、載せるべきと考えられる。全体の用語集でないで、この試験に出でこないものは対象外とする。

(北陸) 分析法の中で、2~3の意味で使われているものは、両方の意味を併記しておくべきか。

(司会) それは当然併記せざるを得ないのではないか。

(司会) まとめとして、

関東のものを参考に、各担当項目について、担当項目に出てくる用語の全てについて、それぞれ作ってもらい、後で集約する。

参考文献としては、JISを中心に考え、無いものは他を参考とし、それでもおかしい意味のものは印を付けておき、最終的に検討を行う。又、一つの用語が複数の意味で使われている場合は、それらを併記すること。

c) 精度管理の考え方

(司会) 精度管理の書き方として、二つある。

①共通的に書けるもの(クロスチェック)………共通部分

②各項目によって違うもの(データチェック)………各項目部分

(東北) 各項目で両者を作ってもらって、最終的に共通及び各項目ごとに分け集約したらどうか。

(関東) クロスチェック等においてCV%等を入れるべきか。

(司会) 本来は入れるべきと考えられるが、簡単に決めるわけにいかないため、各地建の御意見はどうか。又、各地建の実態を調査して、それにより検討するか。

各地建管内でやっているものを提出していただき、共同分析資料と合せて検討したらどうか。又、各項目で実施しているものが有れば担当地建へ送ってほしい。これらの結果を見て、最終段階で入れるかどうか検討する。

各地建の実態はどうか。

関 東: BOD, COD, DOについて実施

北海道: BOD, COD, DO, 大腸菌, Cd, Cu, Pb, Zn, D・Fe, D・Mnを実施

九 州: BOD, COD, SS, Cd, Pb, FHg, Cl, SO₄について実施

近 畿: Cd, Pb以外全項目について、契約の5%を実施

中 国: N関係のみ2.5%位実施

中 部: BOD, CODを実施

北 陸: 直営のため、実施していない。

四 国: 実施していない。

東 北: 実施していない。来年度から実施したい。

(関東) BOD, CODのデータだけでも送ってほしい。特に九州地建が多くやられているため、よろしくお願いいたします。

(司会) まとめとして

・各項目ごとに原案を作る。

・全部集った段階で、共通及び各項目分を区分けする。

・クロスチェック結果の判断基準に関しては、各項目のクロスチェック結果を担当地建へ送る。共同分析結果と合せて検討し、最終的に入れるかどうか検討を行う。

d) 検量線の作成方法

(司会) 機械による分け方、分光々度計又は原子吸光々度計とかに分けるべきか。

(関東) ここでいう検量線というのは、何段階にするかということと、環境基準の濃度を出す。この辺のことだと思うが。

(司会) 検量線の作成の所に書く中味ですが、何点を作るか、検量線の濃度範囲をどこにとるかになると、これはそれぞれの項目の問題になり、試験項目ごとにそれぞれ書く方が良いか。

(北陸) 共通部分では、一般検量線法、標準添加法又はイオンメーター検量線等の共通的な作成法を入れ、濃度段階及び範囲等については、各項目に入れたらどうか。

(司会) 共通部分には、各種検量線の解説及び直線、曲り、ゼロ点等の問題を解説することとし、各項目では、濃度段階、濃度範囲等を入れる。

e) ガラス器具類の洗浄及び保管方法

(司会) 器具の洗浄法については、金属、リン等のように項目により洗浄法が違って来るであろう。

(北海道) 共通部分にイ、ロ、ハ……等に分け、色々な方法を載せ、各項目で該当する洗浄法を選択したらどうか。

(司会) 洗浄法のメニュー的なものをまずリストアップし、各項目の洗浄法がメニュー内から選べるか検討する。保管方法については、関東で書かれた程度しか書けないのではないか。

f) 試薬及び蒸留水

(司会) 各項目ごとに書いて、後でとりまとめ共通及び項目ごとに入れるものを分ける。上水試験法等で共通に入っているものを本法でも共通にもって行き、更に各項目で共通にもって行きたいものを追加する。

(北陸) 各項目で保存のきかない試薬(当日作成)は、各項目の所に入れたらどうか。

(関東) 作成手順として、担当地建は各項目において、必要試薬の全てを書いてもらい、編集時にそれらを共通及び各項目分を分けたらどうか。(蒸留水も含めて)又、保存法及び保存日数も問題となろう。

(司会) 保存等の問題は、それぞれの試薬の作り方の所で述べておいたらどうか。

(北陸) 特に薬品については、地震その他による火災、又は試験中の保安上の問題等を考慮出来ないものか。

(司会) 昨年、土研においてもそれらに関連したことで行政監察があった。今後は問題になってくるであろう。

(九州) 試薬で原試薬と調整試薬を分けたらどうか。

(司会) 個々の試薬の所で原試薬、調整試薬について、保管及び取扱い上の注意事項を付けてほしい。出来れば毒物劇物等の標示についても。

(東北) そとまで入れるととなると、他にまだ入れるものが多く有る。従って、保安上については別に作ってはどうか。

(司会) 過去に硫酸の取扱いで問題のある事例があった。従って、試験上必要なものは入れた方が良くと思われるが。とりあえず、試薬の取扱い、注意事項は書いてほしい。

(中国) ●、●を試薬名の前に入れたらどうか。

(司会) 原試薬、調整試薬の前に㊟、㊞を付けることとしたい。

(九州) 試験対象者を、どの程度に考えているか。それらによっても安全管理面が必要となるが。

(司会) 作成された本試験法を使用する対象者としては、建設省内部、各工事々務所（化学職以外の人も対象）及び外注分析機関が主であろう。

(九州) そこまで考えるのであれば、排液の処理迄入れた安全管理編等を別に作成したらどうか。

(司会) 標準試験方法の中で、排液処理迄対処することは、むずかしいと思われる。

g) データーの標示方法

(司会) 共通部分では一覧表にまとめるものとする。なお、一覧表には標示法のみとし、下限値等はそれぞれの項目で決めてほしい。

又、数値の丸め方は、JIS等のものを共通部分に載せる。

h) その他

(関東) 検量線、洗浄法のみをとりあえず共通に決めてゐて、他は全て各項目で作成しておいたらどうか。

(司会) 検量線と洗浄法については、土研で作成する。他のものについては、各担当地建で作成することとする。

(司会) DOの試験法の担当が決めてなかったが、BODとの関連で関東技術にお願いしたい。

3-12 各担当地建への意見及び要望等について

東北：SO₄に比濁法を入れてほしい。

Feについて、濃縮操作（約8倍位）を入れて0.001ppm迄出すようにしてほしい。

関東：DO項目について、新規に担当してほしい。また、その参考法としてDOメーターを入れてほしい。

COD参考法にJIS K 0101法、重クロム酸法、アルカリ法等を入れてほしい。

北陸：体制及び歩掛り等の問題もあるため、Cd、Pb、Cu、Znの各項目ごとに分けてほしい。Cdの項参照としてもよい。前処理はこれでよい。

土研：T-Hg参考法に金アマルガム法を入れてほしい。

中部：NH₄-N、ONにテクニコン（自動分析法）を入れてほしい。

近畿：TP、OPにテクニコンを入れてほしい。

中国：Asにプルシン-クロロホルム吸光々度法及び水素化ホウ素ナトリウム法による原子吸光々度法を入れてほしい。

NO₃-Nにテクニコンを入れてほしい。

四国：分析後の排水のことを考慮して、硝酸銀法を標準法としてほしい。選択の所に書いてもらえばよい。

九州：CNにテクニコンを入れてほしい。

3-13 今後の予定

第3回の水質部会には最終案としてとりまとめた。従って、その中間に必要有れば、

ブロック会議又は文書等により処理する。

第2次案作成日程

11月 : 第2次案作成作業

12月 : " 完成

1月 : ブロック会議(必要に応じて)

2月末: 第3次案(第3回水質部会迄に作成)

※ 幹事地建は、決定事項の打合せを行うこととする。

(議事終了)

4. 閉会あいさつ

北陸技術事務所長から、会議の無事終了のお礼並びに当事務所の分析体制について、新試験施設完成、自動化機器の採用、信濃川のSS汚濁の問題等について紹介された。

又、水質分析者の今後のあり方として、ppm議論でなく、もう少し一般の人にわかりやすい評価が必要であると同時に、最近では建設行政に反映する調査研究が要望されてきている。等のあいさつがあった。

昭和 55 年度 技術管理業務連絡会 水質部会 (第 2 回) 出席者名簿

地方建設局名	事務所名	役 職 名	氏 名	備 考
建設本省	河川計画課	河川環境対策官	矢野 勝太郎	
"	"	水資源水質係長	添田 耕一	
"	建設機械課	調査第二係長	辻 英夫	
土木研究所	水質研究室	水質研究室長	村上 健	
"	"	研究員	長谷川 清	
"	"	技 官	小森 行也	
北海道開発局	土木試験所	応用理化学研究室長	伊藤 洋二	
東北地方建設局	東北技術事務所	水質試験課長	佐藤 良治	
"	"	技 官	松田 公策	
関東地方建設局	関東技術事務所	建設専門官	高橋 典男	
"	"	専門職	吉田 益三	
"	"	水質試験係長	寺崎 江二	
中部地方建設局	中部技術事務所	技 官	平井 文章	
"	"	"	遠藤 正章	
近畿地方建設局	近畿技術事務所	水質試験係長	柳川 富雄	
"	"	技 官	田村 クニ江	
中国地方建設局	中国技術事務所	水質試験課長	鎌田 馨	
"	"	技 官	中尾 豊	
四国地方建設局	四国技術事務所	水質試験係長	小松 隆	
"	"	技 官	阿部 保	
"	"	"	田中金 春	
九州地方建設局	九州技術事務所	水質試験課長	平山 正	
"	"	技 官	木崎 弘幸	
"	"	"	長野 真理子	
北陸地方建設局	河 川 部	河 川 部 長	岸田 隆	
"	"	河川管理課長	市村 清	
"	企画部	技術管理課長	渡部 義信	
"	河 川 部	河川管理課長補佐	松原 義信	
"	"	河川管理課統計係長	北沢 睦夫	
"	北陸技術事務所	事務所長	岩松 幸雄	
"	"	副所長(技)	榎本 真	
"	"	水質試験課長	今井 義鷹	
"	"	専門職	柴田 定信	
"	"	水質試験課長	内藤 勝男	
"	"	主 任	田中 秀雄	
"	"	技 官	松川 正信	
"	"	"	吉川 進	

3.3 東北ブロック検討会議

日 時 昭和56年1月28日 14:00～30日 14:00

場 所 建設省関東技術事務所「研修棟」

出席者	土 木 研 究 所 水質研究室	研 究 員	長谷川清
		技 官	小森行也
	北海道開発局 土木試験所	応用理化学	
		研究室長	伊藤洋二
	東北技術事務所	水質試験課長	佐藤良治
		主 任	三浦貞助
	北陸技術事務所	水質試験係長	内藤勝男
		技 官	吉川 進
	関東技術事務所	水質試験課長	田島正八
		専 門 職	吉田益三
		水質試験係長	寺崎江二
		技 官	飯塚隆志
		"	小林克己
		"	江口公道

〔資 料〕

- 河川水質試験方法 総水銀 (土木研究所)
- 参考文献資料集 水銀 "
- 理化学的試験資料 "
- ガラス器具類の洗浄方法資料 "
- 水質測定方法の標準化資料 (SS) (北海道)
- GFPの比較試験資料 "
- 浮遊物質検定方法の検討資料 "
- 水質試験方法の標準化 (Fe, SO_4^{2-}) (東北技術)
- 水質試験方法の標準化 (Cd, Cu, Pb, Zn・第二次案) (北陸技術)
- 分析手法記載の約束資料 "
- 排水試験用標準物質及び標準液資料 "
- 水質試験方法の標準化 (DO, BOD, COD) (関東技術)
- 試薬通則 "
- 標準記載 "
- 化学分析通則 "
- 水質項目一覧表 "

議題 水質試験方法の標準化について

本会議は去る55年10月行なわれた第2回水質部会において、議題となった「水質試験方法の標準化」について、各地建担当項目の修正資料を基に、東ブロックの担当者による検討、調整を行ない東ブロック案を決定した。

I 検討及び意見

1. SSについて

説明 ①共通部分については触れていません。

(北海道) ②グーチルツボ法は現在あまり使われていないので省略した。

③ろ過方法で使用する材名を使った試験名に決めて良いか。

④ろ過法で出来ない試料については、遠心分離法（工業用水試験方法）を参考法とした。

⑤フローを主体にして解説を入れ、解説に書ききれない部分は別紙に記した。

意見

①文章については、試験方法の選び方等を肉付けして書き増しする。

②検出下限は検水量によって異なるが、採水量との関係があるので、検水量の最大を1ℓとしたらどうか。

③ろ材（ろ紙）の名称は入れたらどうか（例 GFP）

④既に行なっているSSについての実験データを用いて、分析精度を検討したらどうか。

⑤溶解性の定義とSSの試験方法との関係はどのように考えるか。

2. Fe, SO_4^{2-} について

説明 ①原子吸光法による前処理方法が数種類あり、一つの処理方法に決めることが出来なかった。

②試料の必要量は、前処理方法及び検出下限等を考えて、試料の必要量を決めたが同一試料を幾つ取るか等のことを考えると必要量の決め方が難しい。しかも採水量が検水量との関係で大きく変わるので採水が大変である。

意見

①前処理方法は一つか、二つに決めてほしい。

②前処理は鉄だけでなく、数項目の分析が出来るような処理方法にしたほうが良い。

③測定方法にフレイム法を参考法として入れてほしい。

④試料の必要量を検水量として考えて、検水量が〇〇mlとして表示したほうが良い。

⑤測定法を選定する場合、水質年表等に記入されている測定値まで測定出来る方法を採用した方が良い。

⑥採水時における前処理として塩酸による処理を採用しているが、他の金属類の処理を考えた場合は、硝酸処理に変えたほうが良い。

⑦標準方法が二つになっているが、標準方法を一つにして他は参考法の中に入れたほうが良いのではないか。

⑧測定方法の選び方等は概要に書き入れたほうが良い。

3. Cd, Cu, Pb, Znについて

- 説明 ①標準法の試料採水必要量は最小必要量で表示した。(500 ml)
- (北 陸) ②用語の中で意味が難しいものと、簡単なものは言葉のみ表示した。
- ③検量線の作成方法は“土研”が担当するので表示していない。
- ④標準法の報告下限値を表示した。
- ⑤概要は1～1ページ半位にして見易くするため表現を簡単にした。
- ⑥試験方法の選び方としては、水の種類によって使い分けるようにした。
- ⑦Znは10 ppb以下の測定が可能である。
- ⑧参考法としては直接測定が可能な測定法を選んだ。
- ⑨原子吸光光度計の設備のない場合も考えて参考法に吸光光度法を採用した。
- ⑩各項目別に試薬や測定操作等に分けたが、文章が重複するのでカドミウムについては、詳しく述べその他の項目については参照として省略した。

意見

- ①解説していない用語も用語集の中にアイウエオ順に並べて解説して入れる。
- ②試薬のところに書いてある横文字は消す。
- ③AA測定と書いてある部分を測定という表現にする。
- ④測定操作の注意事項、フロー中の番号は() 中に入れ全体の中で特に重要なところは() にしたらどうか、あるいは活字の大きさに分けたらどうか。
- ⑤概要をもう少し増して書いた方がよい。

4. Hgについて

- 説明 ①資料の名称を河川水質試験方法として書いた。
- (土 研) ②水銀の毒性及びその背景を入れた。
- ③どのような試験方法にするかと言うことと、参考文献をどこかの所に入れたらよいかな等の問題があった。
- ④標準法で使用する試薬類は参考法の方では省略した。
- ⑤㊦等の記号の付け方は前に付けた。溶液についてはどうするか。また全体の共通試薬はどのようにするか等の問題がある。
- ⑥器具類は書いていない。機器の会社名のあつかいはどのようにしたら良いか。
- ⑦器具の洗浄方法で使用する酸濃度が文献によって異っている。
- ⑧器具の洗浄方法は項目別に選んだ方がよい。

意見

- ①各問題点は共通部門で一括して整理すべきかどうか決めておいた方がよい。
- ②整理する場合、内容についても触れておくべきではない。
- ③2月の全国会議までに外枠は決めておくべきである。
- ④全般的に使う人が選択できるような書き方がなされていないので、もう少し内容を考えたかどうか。
- ⑤本のスタイルが決まっていない。最終的にどのようにするか。
- ⑥上水試験方法のようなスタイルにするか。
- ⑦目次の大枠を作ったら良いのではないかな。

- ⑧東ブロックで案のようなものを作成したらどうか。
- ⑨分析方法を書くときは委員会形式で各分担を決めている。どこでも現在我々がやっているような事を行っている。
- ⑩どこまで共通部門にするかが分けにくい。
- ⑪目次は2月の全国会議までに考えてみます。(土研)
- ⑫目次の中の範囲を決めたらどうか。
- ⑬用語の書き方は文章の中にでて来るものだけで良いのではないか。
- ⑭共通部門で扱う内容の判断はどのようにするか。
- ⑮通則の中に概略の機器の説明がなされていない。

5. DO, BOD, CODについて

- 説 明 ①DO測定法のうち、ミラー法は現在あまり使われておらず試験方法に入れていない。
- (関 東) ②BODの前処理の中にATVによる処理を入れた。
- ③環境基準に定められている方法を標準法としたので塩分の影響を除くため、硫酸銀を使用することとし、硝酸銀は使用していない。

意 見

- ①文献の出典が書かれてない。
- ②概要が項目の内容と項目の意義だけしか書かれていない。
- ③試験方法の選定の所で出典が書かれている。
- ④装置及び器具類を入れるべきか。
- ⑤一般的な器具類まで含めるか。
- ⑥蒸留水は試薬類の所に含める。
- ⑦標準物質の作り方が書かれていない。
- ⑧検出下限と報告下限値が異なっている。
- ⑨DO等の試料数は何個にするか。
- ⑩洗浄方法は担当項目のみの方法を書けば良い。
- ⑪水道基準や環境基準等の値を記載する。
- ⑫ミラー法も概要のところで触れておく。電極法の流速、圧力、回転数等の条件も入れる。
- ⑬反応式及び試薬の標定法が書かれていない。
- ⑭計算以降のフローを省略し、計算は項を改めて書く。
- ⑮澱粉は正式名称で書く。
- ⑯選定方法の考え方を書く。

II 決定事項

- ①通則を作成する。なお通則に入れる資料は各地建で集収しておく。
- ②共通事項に試料の前処理、採水容器、保存処理、運搬について入れる。
- ③機器分析の取扱い及び検量線の作成を入れる。
- ④通則に試薬の計量や天秤等のことについて記載する。
- ⑤通則に一般的な洗浄方法を入れる。
- ⑥蒸留水の作り方は項目ごとに入れる。

⑦廃液処理の方法は最低限書き入れる。

⑧各項目では検水量を中心に書く。

⑨標準法は原則として一つとし、分析法が異なる場合は二つにする。

⑩精度管理の範囲は次の三点とする。

1) データのチェック——→チェックポイントは北陸案

2) 室内（又は所内）の自己チェック }
3) 室間（又は所間）の相互チェック } チェック手法等を検討する。

チェックポイント (1) 試料量

(2) 濃縮

(3) ブランク

(4) 検量線（直線範囲 バラツキ）

(5) 補正

(6) 特記事項

(7) 使用機器測定条件

(8) 計算、報告値まで（転記、計算、読み取りミス等）

⑪分析機器の会社名は記載しない。

⑫試薬の頭に㊟㊠を付け通則でその扱いを決める。

⑬溶解性、粒子性などの定義は通則で扱う。

⑭見出しの付け方は以下による。分類は3桁まで（□. □. □）と技術管理業務連絡会による。

例

1

1.1

1.1.1

(1)

1)

イ

a.

⑮目次の形式

河川水質試験方法（河川水質標準試験方法——標準的水質分析方法）

はじめに

I （共通的なもの）

1. 通則

2. 用語の定義と数値の取扱い

3. 精度管理

4. 機器分析の方法

4.1 ※

5. 器具類の洗浄方法と保管方法

6. 採水時の操作

※ 共通項目の記載例

4.1 吸光光度法

4.2 原子吸光法

4.2.1 炎光法

4.2.2 フレーム法

4.2.3 フレームレス法

4.2.4 フレーナス法

6.1 採水器具と容器

6.2 採水量と保存処理

6.3 運搬方法

4.3 ガスクロマトグラフ法

4.4 自動分析法

II 試験方法

1. DO

2. BOD

まとめ方の例

3. COD

1. DD

⋮
⋮
⋮

1.1 概要

1.2 試験方法の選び方

1.3 前処理[※]

1.4 試験方法

1.4.1 標準法 1 (ウインクラーアジ化ナトリウム変法)

(1) 原理

(2) 試薬

(3) 器具及び装置

(4) 測定操作 (フローを含む)

注意事項 ①……

②……

(5) 計算

(6) 解説

1) ……

2) ……

1.4.2 標準法 (〇〇〇法)

(1) ……

(2) ……

1.4.3 参考法 (△△△法)

3.4 水質部会西ブロック会議

1. 日 時 昭和56年2月2～3日

2. 場 所 建設省共済「淀の寮」

3. 議 題 水質試験方法の標準化について

4. 参加者

土 木 研 究 所 水質研究室

研 究 員

長谷川 清 朗

中部技術事務所

水質試験課長

吉村 光 夫

技 官

平井 文 章

技 官

石橋 雅 子

中国技術事務所

水質試験課技官

中尾 銀 豊

	技 官	平本 一郎
四国技術事務所	水質試験係技官	阿部 保
九州技術事務所	水質試験係長	大山 利章
	技 官	長野真理子
近畿技術事務所	副 所 長	北村 醸司
	水質試験課長	星野 良蔵
	〃 係長	柳川 富雄
		谷口 芳樹
近 畿 地 建	河川管理課長	永未 博幸
	建設専門官	井上 茂樹
	水質監視係長	田村 輝男

5. 議事概要

東ブロック会議メモを参照しながら、共通項目および各地建担当の分析項目を修正、検討した。
以下、主な討論結果を報告する。

1. 新しい項目として次のものを検討し案を作る。

総窒素 (TN) 担当 中部技術

亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$) 担当 中国技術

2. 項目でグループにまとめたいものとしては次のものがある。

リン化合物 (オルトリン酸態リン, 総リンなど) 担当 近畿技術

窒素化合物 (アンモニウム態窒素, 有機態窒素など) 担当 中部, 中国技術

重金属類 (カドミウム, 銅, 鉛など) 担当 東ブロック

3. 毒物, 劇物の表示については, 濃度により扱いが異なるので, 後日, 土研より資料を配る。
4. 共通項目で取扱う範囲に, 「採水容器」は入れるが, 「採水器具」は加えないことにした。
(東ブロックの案とは異なる)。

5. 全体的な形式について

1) 「概要」には, 出典一覧表も入れ, 選定理由も記載する。

2) 測定操作の組立て方は

「検量線」の説明 (文章化) → フロー → 注意事項とする。

3) 「精度管理の考え方」での「手法」についての案があれば, 土研へ連絡する。

各項目の細部にわたる手直しは次のとおりである。

1. アンモニウム態窒素および有機態窒素について

・自動分析法を検討する。

・総窒素を付ける (参考 上水試)

・案について

米 p. 4 中段まで不要

米 p. 4 ~ 17 は内部資料というべきもので, まとめ直す。

米分析法の名称を入れる。

米フロー中心とし, 文章の少ない操作法とする。

米計算、注意事項、解説などで整理する。

2. オルトリン酸態リンおよび総リン

- 項目の番号は、リン化合物としてまとめた案を作る。
- 案について
 - 米概要では採用した理由、試験方法一覧表、リン化合物の系統図（溶解性～、粒子性～）をつける。
 - 米分析方法の名称で出典部は不要。TPでは比色法名も書く。
 - 米使用する「器具」の中にオートクレーブを追加する。
 - 米p. 16の計算は誤解のないよう計算式を入れる。
 - 米「備考」を「解説」とすること。
 - 米解説には分解能の比較データ等を入れる。

3. ヒ素

- 亜鉛カラム法は難しいので採用しなかった。（中国）
- 参考法の1と2は実際に行ったことがない。（中国）
- 案について
 - 米標準法2と参考法3はまとめて1本とする。
 - 米フローを見やすくし、文章はいらぬ。

4. 硝酸態窒素

- 亜硝酸を検討する（1-ナフチルアミン法にする）
- 精度のデータを解説に利用するなど使い方を検討する。
- 案について
 - 米概要の内容を再検討する。
 - 米p. 14の操作上の注意は、「注意事項」と「解説」になるものとに別ける。
 - 米Cd-Cu法のフローにろ過操作を加える。

5. 六価クロム

- Cr(6+)とCr(3+)が並記してあるところは別ける。
- 案について
 - 米原理中の妨害物質除去は「解説」へ入れる。
 - 米標準方法1のフローは平行にする。

6. 塩化物イオン

- 電極法を入れる（近畿技術がデータを提供する）。

7. シアン

- 案について
 - 米構成の順番を整理する。
 - 米試験方法の選定理由を入れる。
 - 米フローが複雑なので、計算、注意、解説などに整理しなおす。

8. 陰イオン界面活性剤

- 液クロ法はもっと検討すべきである。
- 記号はABSではなくてMBASとする。
- 自動分析の案を作る。

3.5 第3回水質部会

1. 日 時 昭和56年2月26日～27日
2. 場 所 地方職員共済組合道後保養所「えひめ」
3. 議 題
 1. 昭和55年度水質共同分析実施結果について
 2. 昭和55年度水質分析方法の標準化について
 3. 各地建の調査研究成果
 - 1) 下水二次処理水の再利用に関する調査 四国技術
 - 2) ダム濁水調査について 九州技術
 4. 昭和56年度の水質部会の年度計画について

— 会議に配布された資料 —

イ) フッ素イオンの分析結果について	北 陸
ロ) 硫酸イオンの分析結果について	東 北
ハ) 塩化物イオンの分析結果について	四 国
ニ) 東ブロック会議メモ、西ブロック会議メモ	土 研
ホ) 東ブロック標準化議事録	関 東
ヘ) 西ブロック標準化議事録	近 畿
ト) 浮遊物質 (SS)	北海道
チ) 鉄、硫酸イオン	東 北
リ) DO, BOD, COD	関 東
ヌ) カドミウム, 銅, 鉛, 亜鉛	北 陸
ル) 総水銀	土 研
ヲ) NH ₄ -N, Org-N, T-N	中 部
ワ) オルトリン酸態リン, 総リン	近 畿
カ) ヒ素, 参考資料 (硝酸態窒素)	中 国
ヨ) 硝酸態窒素, 参考資料 (硝酸態窒素)	〃
タ) 亜硝酸態窒素	〃
レ) クロム (6価), 塩化物イオン	四 国
ソ) シアン, フェノール類, 陰イオン界面活性剤	九 州
ツ) 昭和56年度 水質分析標準化の作業について	土 研
ネ) 昭和53年度 水質試験方法調査結果	〃
ナ) 下水2次処理水の再利用に関する調査	四 国
ラ) ダム濁水調査について	九 州

4. 議事概要

- 1) 昭和55年度 水質共同分析結果について

1. フッ素イオン

説明 ◦ フッ素イオンの室内、室間精度、直接法と蒸留法の検討、蒸留法の違いによる検討、比色法とイオン電極法の違いの検討。

- 直接イオン電極法は非常に良い分析結果となっている。
- 室内精度で5%，室間精度で10%であれば、満足できる精度であると規定した。
- 異常値の棄却について。
- 直接法が蒸留法に比べ平均で10%高い分析結果となっている。
- T C E法とケルダール法では差がみとめられない。
- 直接比色法は高い値がでている。
- イオン電極法の温度管理はどの分析所でもよくできている。
- 緩衝液は5種類を用いていた。緩衝液の違いによる差はあまりみられない。

討議 ◦ 結論では、イオン電極法がよいとなっているが。……そのとおりです。

◦ 蒸留法の比色法が悪いが。……初留が出るまでの温度管理が大きな要因であると思う。

◦ 蒸留法はバラツキが大きいこれは、蒸留する時の温度管理等の技術上の問題点であると思う。

T C Eは使用していると沸点が降下するのでその影響ではないのか。……
長期間使用しないのでその影響ではないと思う。

◦ イオン電極法について。……直接イオン電極法が良い。

2. 硫酸イオン

説明 ◦ 試料の水溫 pH; 保存状態等の作成方法。

- 分析結果、解析の仕方、解析結果。
- 変動要因としては、試薬添加量、混合方法、時間、温度、エタノール添加後の混合方法の違い。ろ紙の違い。分光光度計の安定時間等があると思われる。

討議 ◦ 異常値は黒丸で表わしている。

◦ 推定値が広がりすぎている。

◦ 棄却は平均値でみる場合もある。

◦ C Vでみると10mg/l, 100 mg/lでは10%内である。

◦ 全般的にはJ I Sの精度範囲内である。

3. 塩化物イオン

説明 ◦ 分析結果、解析方法、解析結果。

- 室内精度は2方法とも良好な値となっている。
- 室間精度はA試料で10%を超えている。B試料とC試料は5%以内である。
- 2方法の違いは、室内結果でみると差がある。室間結果では差がない。
- 正確度は、両方法ともプラス側である。
- 容量分析の場合、滴定値の平均値で精度等をみるのはどうかと思う。
- 変動要因はわからない。

討議 ◦ 分析精度は低濃度では変動が大きくなる。

低濃度では滴定量の値が大きな変動要因となると思う。

・理論値はどのように出したか。……試料を調整した濃度である。

2) 〔昭和55年度 水質分析方法の標準化について〕

東ブロックと西ブロックの打合せの説明

東ブロック標準化議事録の説明………関東

西ブロック標準化議事録の説明………近畿

1. 北海道

共通項目説明

S S

説明 ・東ブロックで決まったことをもとに手直しをした。

・定量下限値はJ I Sでは5 mgとなっているため1 ℓの検水量では5 mg/ℓ以下の河川水は表現できない、だからここでは定量下限値は/mgまで可能とする。

討議 ・注意事項はフローの説明である。

・解説は解説である。

・G F Pに決まるとこまる地建がありますか。……なし。

・解説の4番は注意事項にはいるのではないか。……そのとおり直します。

・解説の内でもまだ注意事項にはいるものがあるのではないか。……S Sだけでなく他の項目とのからみもあるので結論がでない。

・検水と同量の蒸留水でろ紙を洗浄するようにしたらいいのではないか。……検討します。

2. 東北

共通項目説明

鉄

説明 ・フレイムレス法は取りあげていない。

・概要は前回とあまりかわっていない。

討議 ・濃縮操作はフローの中に入れるかどうか。……酸濃度が異なり試薬量が異なるため入れたらよいと思う。検討する。

・原子吸光光度法を標準法、吸光光度法を参考法としているが、なぜこの様に決めたか。……東ブロック会議で決まった。

・溶解性鉄で、ろ過する際のろ紙No 6の決め方。……他の項目とのからみもあるので、後で検討する。溶解性の定義を調べる。共通項目で明確にする。

・概要を詳しく書いてほしい。

・フレイムレス法を参考法として取りあげてほしい。……精度が悪く取りあげていない、しかし検討します。北陸地建は東北地建へ資料を送付して下さい。

硫酸イオン

説明 ・概要、その他、前回とあまりかわっていない。

討議

3. 関東

共通項目説明

DO

- 説明
- ・参考文献を加えた。
 - ・原理の所に、化学式を加えた。
- 討議
- ・概要の所に、現場測定の場合、数多く測定する場合等には、この試験方法を使用すると明記してほしい。……わかりました。

BOD

- 説明
- ・概要を書きかえた。
 - ・解説も書きかえた。
- 討議
- ・定量下限値と報告下限値の関係。……他の項目も同様な問題があるので検討する。

COD

- 説明
- ・概要を書きかえた。
 - ・標準法の試薬の所で、硫酸銀を硝酸銀溶液に変更した。
- 討議
- ・試験方法間の相関性、同一試料をこの試験方法でするとこの値になるとかの資料はありますか。……このことは、今年の3月中に、関東技術と関東地建管内の分析所との間で、実験する予定です。資料は後ほど作成します。
 - ・重クロム酸カリウムによる試験方法でも新しいJISではCODと言うのか。……調べてみます。新しいJISは、COD(Cr)とかCOD(Mn)と表わしていると思います。

4. 北陸

共通項目説明

カドミウム、銅、鉛、亜鉛

- 説明
- ・各種の基準値を調べて概要の欄に記入した。
 - ・注意事項に当てはまらないのは備考とした。
備考は解説か注意事項のどちらかに、無理に入れるのかどうか検討してください。
- 討議
- ・注意事項はフローの中に入れるのですか。……そうです。
 - ・概要は短かくしたのですが、長い方がいいですか。……他の項目との関係もあるので横ならべしてから検討する。
 - ・フレームレス法の精度はよいのか。……備考の欄で記入しているように、D₂補正すると精度は良い。ただし、あまりに汚れている場合は前処理が必要である。
 - ・フレームレス法での、マイクロピペットの使い方は書かないのか。……各機種により異なるのでここではふれていない。

5. 土研

総水銀

- 説明
- ・基本的には変わっていない。

・標準法は、根拠さえあれば2方法でもよいと思うので、2方法とした。

・図の中に試薬名を記入した。

- 討議
- ・注意事項はないのか。……フローとか解説の所で書いているのでありません。
 - ・循環方式はないのか。……ポンプが水銀で汚染されるのであまり良い方法とは思わないので除いた。しかし検討して記入することにします。
 - ・塩化物イオンが多量に含まれている場合には、標準法1は使用できないのではないか。……標準法2を使用して下さい。

6. 中部

共通項目説明

アンモニウム態窒素、有機態窒素、総窒素

説明

- ・測定法は、吸光光度法のネスラー法、インドフェノール法と滴定法及びイオン電極法があるが吸光光度法のインドフェノール法とした。

- 討議
- ・総窒素の分析の際に、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素を除いてする分析方法はあるのか。……わからない。調査します。
 - ・自動分析方法でする総窒素の測定は、低濃度での精度が悪くだめだと思う。
 - ・北陸地建は、テクニコンの資料を提出して下さい。
 - ・標準法1と参考法1で定量範囲が違うが、検水量が違うのでこうなるのか。……そうです、それ以外に参考法1の場合はマンガンを加えて感度上昇させている。

7. 近畿

共通項目説明

オルトリン酸態リン、総リン

説明

- ・西ブロック会議で指摘された所を手直した。

- ・有機リンはここでは取り扱わない。

- ・フローを簡素化した。

- ・総リンでホットプレート、オートクレーブを入れてほしいとの意見があったので入れた。

討議

- ・オートアナライザーでは $0.001\text{mg}/\ell$ とあるが、 $0.01\text{mg}/\ell$ ではないのか。……表のとおり、 $0.001\text{mg}/\ell$ です。

- ・標準法が2方法あるが、1方法にならないのか。……どちらも捨てがたいので標準法は2方法としている。

- ・超低濃度が測定できる分析方法はないのか。……大学の先生が教えてくれた分析方法があるが、ルーチン分析にはむかない。

- ・テクニコンの会社から、 $0.0001\text{mg}/\ell$ から測定できる分析方法を書いた文献が送付されてきたが、あまりにも突飛すぎて利用は無理であると思われる。

- ・有機リンは別途するのか。……そうです。

- ・リン化合物とあるので有機リンもはまるのではないが。……有機リン（農業）はここではふれない。

8. 中国

共通項目説明

ヒ素

説明 ○標準法を2方法と参考法1方法の計3方法を記入した。

討議

硝酸態窒素

説明 ○標準法を2方法と参考法を3方法の計5方法を記入した。

討議

亜硝酸態窒素

説明 ○標準法1方法と参考法1方法の2方法を記入した。

討議 ○自動分析方法がはいっていないが。……取り入れます。

9. 四国

共通項目説明

塩化物イオン

説明 ○前回と基本的に同じである。

○西ブロック会議でイオン電極法を採用したらいいのではないかといわれたのでイオン電極法を新たに採用した。

討議

クロム（6価）

説明 ○前回と基本的に同じである。

討議 ○標準法が2方法あるが。……後で他の項目と並べてみて検討する。

標準法1は着色しているものは測定できない。測準法2は着色している試料でも測定できると規定しておけば、標準法が2方法であってもよいのではないか。

○15℃温度一定で全操作するようにフローの中に記入して下さい。

○共同分析では、硝酸添加後すばやく発色剤を添加しなければ、クロム（6価）が還元される恐れがあるので、硫酸添加後2分間以内に発色剤を添加すると規定したがこの事を生かしてほしい。

○定量範囲は、濃度範囲（mg/ℓ）で書いてほしい。……わかりました。

○低濃度で使用するとよいと思われる50mmセルのことを解説の所に書いてほしい。……わかりました。

10. 九州

シアン

説明 ○標準法を4-ピリジンカルボン酸ピラゾン法とした。参考法をチオシアン酸第2水銀法、イオン電極法、4-ピリジンカルボン酸ピラゾン法の自動分析法とした。

討議 ○標準法の原理の所に化学反応式がないが。……記入します。

○異常時の場合、現場試験法としての定性分析があるのではないか。この場合、水質分析標準法に入れるのか入れないのか。……水質分析標準法は室内用なの

で現場試験法として別に後で作成するとよいと思うが。

- テクニコンという名称は入れない方がよい。

フェノール類

- 説明 ◦ 分析方法があまりない為、4-アミノアンチピリン法と自動分析の4-アミノアンチピリン法及びヨシテストフェノール法を用いた。
- ヨシテストフェノール法は低濃度で使用出来るかどうか分からないが一応掲げた。

- 討議 ◦ ヨシテストフェノール法の様な簡易分析法を用いているのはフェノール類だけだが、他の項目でもあると思うが、他の項目には用いないのか、例えばシアン等に。
- 現場では使用されている例がある。シアン等で。
- 簡易分析は除くのがいいと思うが。……他の分析方法がないので一応掲げた。
- ヨシテストと名称を記入するのはいけないと思うが。
- ヨシテストより良い簡易分析法はあるか。……バックという現場測定用の試験法があるが。……あれば資料を下さい。
- ヨシテストフェノール法の様な簡易分析法は、他の項目の簡易分析法と共に、後の検討課題とする。

陰イオン界面活性剤

- 説明 ◦ 西ブロック会議で上水試験法による分析法を標準法にしたらいのではないかと意見がありましたが、この方法では準備操作が省略され低濃度の分析では誤差を生じる恐れがあると考えられる。よって準備操作の必要性を重視したJISによるメチレンブルー活性法を標準法として採用した。

- 討議 ◦ テクニコンという名称は入れない方がよい。

11. 全項目について

- 討議 ◦ 標準法が主になる。参考法は標準法で対応できない場合に用いる。
- 参考法は使えないのでなく使える。
- 標準法、参考法と言う書き方はJISの様な書き方にすればいいのではないか。
- 水質年表に書く場合、1つの試験方法が何かと便利ではないのか。
- 参考法は、使用した実績とか、検討の分析等がないのに、ただ文献を引用しただけという場合がたくさんあるのではないか。これを標準法と同じに横並べしたのでは、標準法の価値が下がるのではないか。……この問題は、土研、関東、近畿で検討する。
- 精度、測定範囲、定量下限値等は、試験方法の選び方の所に記入する。
- 注意事項は、フローの中の注意事項である。
- 注意事項、解説、備考の書き方、考え方は統一しなければいけないと思う。
- 概要、試験方法の選び方等の書き方は幹事地建が見本を作成して各地建へ送付して下さい。……送付しなくても統一の書き方を決めておけば出来るのではないか。……土研の総水銀の方法を、修正したモデルを送付します。

・土研の総水銀の修正版を4月中旬までに各地建へ送付しますので、これによって修正版を昭和56年度の第1回の部会までに作成して下さい。

(通則で扱う項目と担当地建)

項 目	担 当 地 建
用語の定義と数値の取扱い	中 部
精度管理	関 東
機器分析方法	
吸光光度法	中 国
原子吸光法	
炎 光 法	北 海 道
フ レ ー ム 法	北 陸
フ レ ー ム レ ス 法	"
フ ァ ー ナ ス 法	"
ガスクロマトグラフ法	近 畿
自動分析法	土 研
器具類の洗浄および保管方法	九 州
採水時の操作	
採水器具と容器の種類	四 国
採水量と保存処理	"
運搬方法	"
一般試薬	東 北

3) 各地建の調査研究成果

1. 下水2次処理水の再利用に関する調査 四国技術事務所

1) 調査目的

現在、河川海域等の公共用水域の汚染を進行させている原因のひとつとして、下水二次処理水の放流が挙げられる。この二次処理水の処理対策として、三次処理に関する研究が各方面で進められている。そこで、本調査は二次処理水を山林へ還元させ、二次処理では除去できない窒素、磷等の栄養塩類を土壌、植生等に吸収、吸着除去させる処理方法を検討するとともに、都市域での将来の水不足解消の一端を担うべく地下水涵養としての新しい水資源開発の可能性について検討し、水質保全計画及び水資源計画の基礎資料としようとするものである。なお、本調査は香川大学農学部へ委託して実施している。

2) 調査の経緯

調査は基礎調査と林地調査に分けられ、その全体フローは図-1に示すとおりである。

昭和49年度より基礎調査としてライシメータ及び框試験を実施し、その測定結果を得た。

一方、林地調査は基礎調査データを生して昭和50～51年度において散水施設、観測施設等の諸設備を完了同時に処理水散布常の現況調査を実施した。本格的な二次処理水の散布及び影響調査は昭和52年度より開始、本年度で3年目を迎えている。

3) 調査概要

昭和53年度までは、散水条件として週あたり散水頻度を変えて散水し調査した。しかし、大量処理の陸地還元を考える場合連続散水の期間は必然的に永くならざるを得ない。したがって本年度は、10日間の連続散水（35 t / 日、14～15 mm / h、散水時間約 2hr）約350 t、降水量換算約 300 mmを季節並びに植生の繁茂状況を考慮に入れて、地下水涵養率と地下水質両面から調査した。

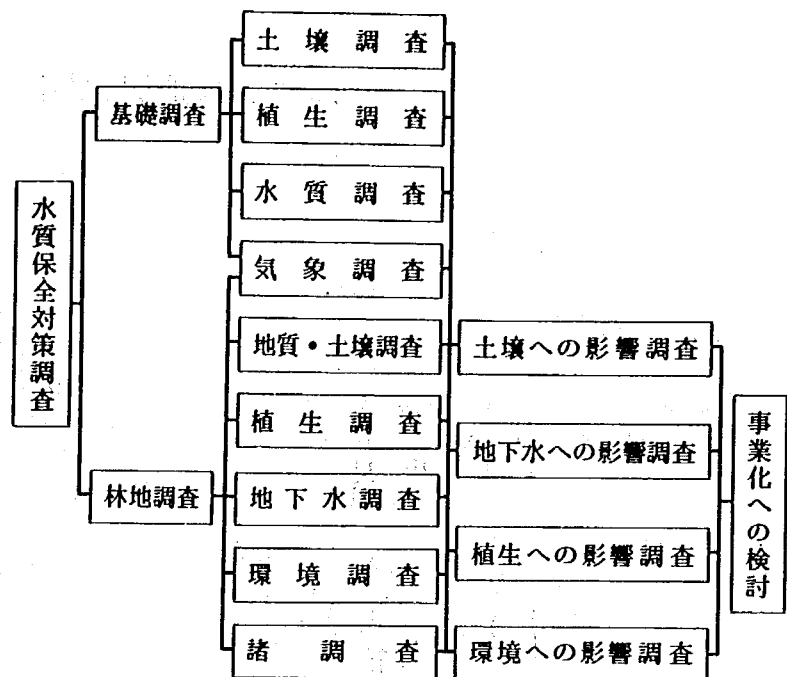
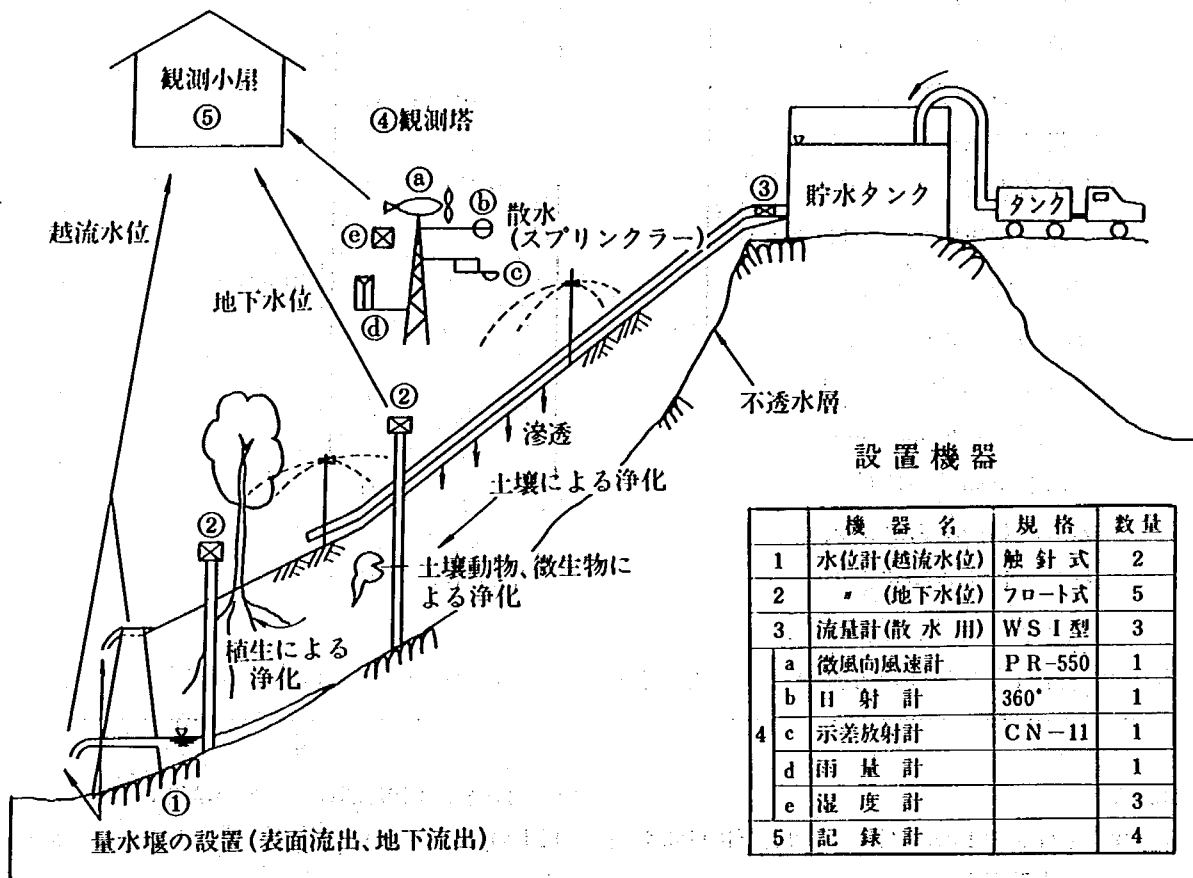


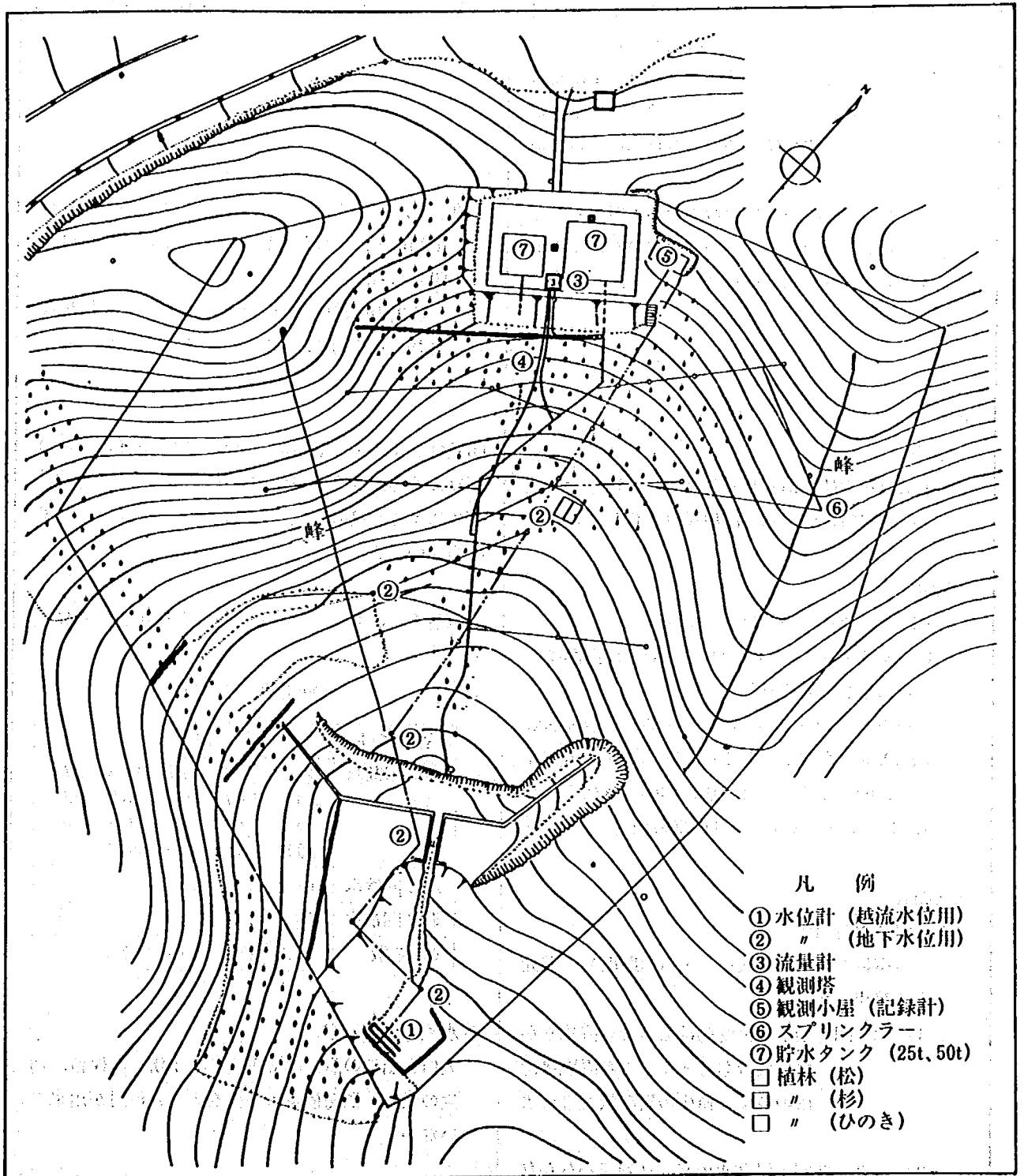
図-1 全体フロー

下水再利用調査（現在最終報告書のとりまとめを行っておりますので、今回は中間報告となります。）

成 果	問 題 点
水質調査 1. 散水条件を週1回、2回、3回及び10日間連続散水し水質調査 1) 散水条件を変えた為に関係して浸透水中で量を増した項目はNa（ナトリウム）、Ca（カルシウム）、NO₃-N（硝酸態窒素）、Cl⁻（塩化物イオン）、SO₄²⁻（硫酸態窒素） 2) 水域の富栄養化に関するNH₄-N（アンモニア態チツソ）、NO₂-N（亜硝酸態窒素）は態変化するか問題なし PO₄-P（オルトリン酸態リン）は非常によく土壌に吸着され浮化効果がある。 3) 水質常量成分中のDO、Mn（マンガン）、Fe（鉄）は散水条件の変更により増加等の変動はなかった。 2. 除去率～流出率の目安が出来た。（図-2）	1) 現段階では10日間連続までの結果であり、これ以上の長期的な連続散水で、水質がどこまで変化するか。 2) 散布量と流出量の関係で、除去機能（植生への吸収、土壌への吸着、微生物等による分解）が不明である。（サンプリング方法による。）

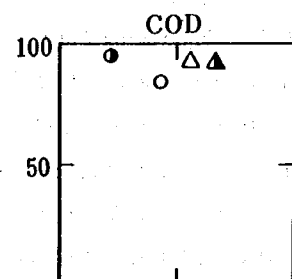
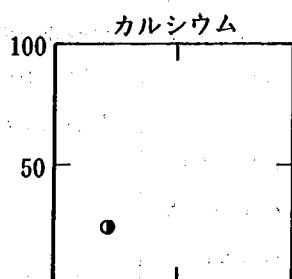
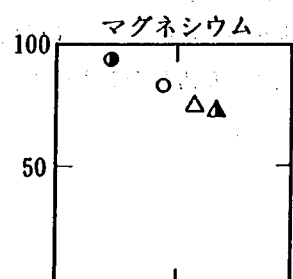
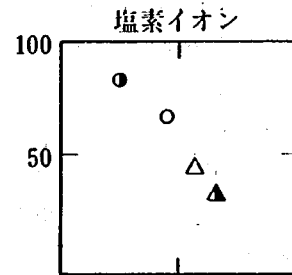
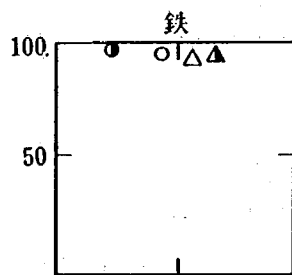
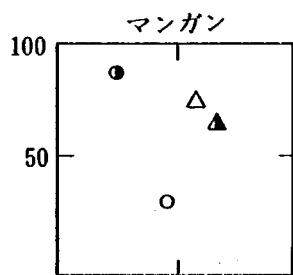
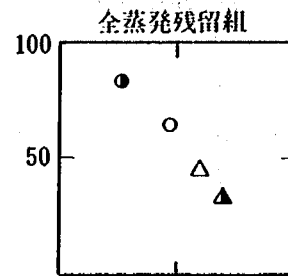
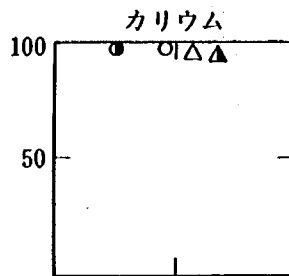
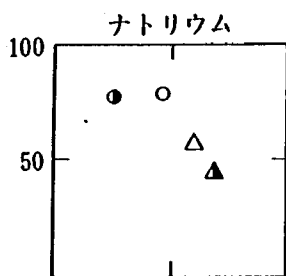
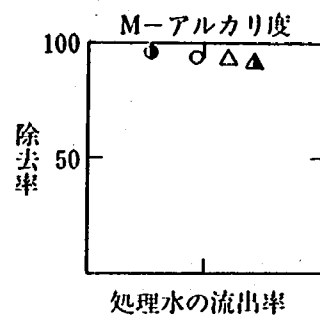
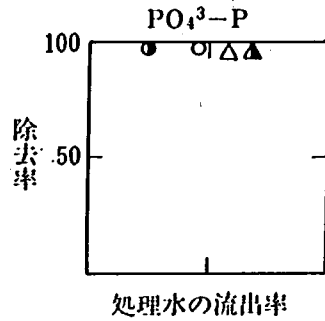
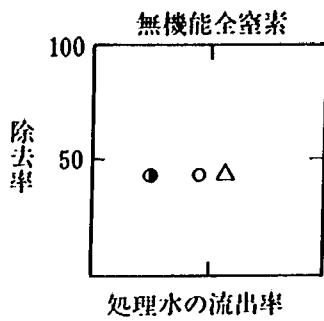
林地試験地概念図





成	果	問	題	点																																													
植生関係 1. 処理水の肥料効果、給水効果は良好で地区内の自然生木で1.5～2.0倍、植栽木で2.5～3.0倍の異常なまでの高成長が確認された。またこの地区が、黒松適地から、杉桧適地にまで用途が拡大した。又雑草類についても有効な影響が認められた。 2. 植生の体内成分、いずれの種類の植生も散水区域でCl⁻ (塩化物イオン)の含有量が高く Na (ナトリウム) も同様な傾向を示す。		1. 現在見られる生育状況がいつまで続くか。 2. 生産材の材質がどのようなものになるか。 3. Cl⁻(塩化物イオン) Na (ナトリウム)の増加が植物にどのような影響を与えるかについては不明である。 植生の体内成分のみの解析でなく、土壌地温、気温、水丈関係、微生物との関係を含めた結果																																															
土 壌 物理性 土壌の物理性にあまり変化は生じていない。 二次的な特性値である団粒量は変化している。 化学性 PH：一般に若干上昇する傾向 Cl⁻(塩素), Na (ナトリウム): 原水が高濃度の高い残留が認められた。 Ca (カルシウム), Mg (マグネシウム)：最表層のCa, Mgの含有量が多く Ca (カルシウム)がNa (ナトリウム)等よりは下層に溶脱されにくい、MgについてもCa とほぼ同様の傾向		団粒はフィルター効果にすぐれた結果を与えるものだけに追跡調査する必要がある。 植生による土壌の変化等とも合せてフィルター効果の寿命の調査。 N (窒素), P (リン) と土壌の関係が明確でない。																																															
水文調査 1. 浸透水流出量 散布量と流出量 (入口と出口の関係)の還元率を算出した。 1) 週1回：地下水位変動はあっても流出水がない場合もあった。この原因は降雨の多少、植生の繁茂状況等による。 2) 週2～3回：浸透水のピーク到達がなかなか一定にならず、水文平衡状態に到達し難い。 週2回は気象、植生の条件によっては週1回と大差ない。 週3回は10回連続よりも還元		散水条件と流出率 <table><tr><th>散水条件</th><th colspan="5">流 出 率 (%)</th></tr><tr><td rowspan="4">週1回散水</td><td>37.3</td><td>78.4</td><td>27.7</td><td>14.3</td><td>27.4</td></tr><tr><td>29.1</td><td>11.7</td><td>10.3</td><td>26.5</td><td>23.1</td></tr><tr><td>19.3</td><td>22.4</td><td>4.5</td><td>9.8</td><td>9.2</td></tr><tr><td>20.8</td><td>13.2</td><td>1.3</td><td>26.8</td><td></td></tr><tr><td>週2回散水</td><td>14.5</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>週3回散水</td><td>76.8</td><td>99.0</td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>連続散水</td><td>46.3</td><td>23.7</td><td>57.7</td><td>67.3</td><td></td></tr></table> 散水条件と還元率 入口と出口の還元率であって、土壌への保留、植生の吸収、蒸発散等の条件を入れた検討が出来ていない。			散水条件	流 出 率 (%)					週1回散水	37.3	78.4	27.7	14.3	27.4	29.1	11.7	10.3	26.5	23.1	19.3	22.4	4.5	9.8	9.2	20.8	13.2	1.3	26.8		週2回散水	14.5					週3回散水	76.8	99.0				連続散水	46.3	23.7	57.7	67.3	
散水条件	流 出 率 (%)																																																
週1回散水	37.3	78.4	27.7	14.3	27.4																																												
	29.1	11.7	10.3	26.5	23.1																																												
	19.3	22.4	4.5	9.8	9.2																																												
	20.8	13.2	1.3	26.8																																													
週2回散水	14.5																																																
週3回散水	76.8	99.0																																															
連続散水	46.3	23.7	57.7	67.3																																													

成 果	問 題 点
率は大きい。これは週3回は 土壌水分が高かったためと、 10日間連続散水は散水域を$\frac{2}{3}$ とした結果、かなり土壌水分 として保留したためと考へら れる。 2. 気象データ 各種気象観測を実施 1) 短波放射量とその変化状態 2) 放射収支 3) 要量の変化状態 4) 気温の変化状態 5) 湿度の " 6) 地温の " 7) 降雨量 " 8) 風速の " 9) 蒸発散量 環境調査 1. 土壌動物 散布開始後1年後実施の結果はクモ、アリ、 ダニ類が散水区域で数分の1から、数10分の1 に減少していることが注目される。 2. 土壌微生物 大腸菌の調査では、かなり数を検出した地点 もあるが、特定地点に集中する傾向は認められ ない。 3. 処理水中の微生物 本調査で使用した処理水は塩素滅菌前に採水 するため、大腸菌の混入が予想されるが、病原 性ぶどう球菌の存在は認められなかった。 4. 周辺環境（空中落下菌） 1) 散水による試験地内の汚染はいちじるしい が変動が激しく一定の結果が得られない。降 雨、風による影響が大きいと考へられる。 2) 試験地外の調査地点は調査全期間を追って 細菌数は少なく試験地内の汚染が外へ波及し ていないと考へられる。 3) 試験地内での微生物汚染の発生メカニズム を把握するため、散水日直後より日を追って 測定したが明確な結論は出ていない。 4) 土壌、植物の体内成分、動物、周辺環境細 菌による室中汚染などで、致命的なマイナス 要因は認められなかった。	観測データが他の部門に関連づけられていない。 下水処理場での水のとりかた。 下水処理場での2次処理水の採水は、できる限り微 生物の混入をおさえた採水方法がよいが、処理場の 沈殿池の溢流水の採水が出来ないため、沈殿槽より 直接吸引するため、沈殿した汚泥の混入をさけるこ とが出来ない。 今後調査概要 下水二次処理水を林地に還元することにより、二次 処理では除去出来ない、窒素リン等の除去機能、土 壌の団粒及びフィルター効果の寿命及び林地におけ る、諸影響調査（植生、土壌、微生物周辺環境）を 行うと共に、降雨蒸発散等を考慮した還元率の検討 と二次処理水の再利用（工業用水、農業用水維持用 水雑用水）の可能性について調査を実施する。



○ 54.7 ● 54.10 △ 54.11~12 ▲ 55.1

2. ダム濁水調査について 九州技術事務所

昭和52年度から実施しているダム濁水調査の55年度分成果について報告された。沈澱法による粒度測定および濁水のSS、導電率のデータとにごりの程度（濁水（56試料）を10日間放置した時のにごりの程度、4区分）との関係を次のように仮定した。

$$N = a \cdot b \cdot c^{-1} \cdot d^{-1}$$

a = 濁水のSS, mg/ℓ

b = 粒径が3.26 μ以下であるものの占める割合, %

c = 50%粒径 (μ)

d = 濁水の導電率 (μV/cm)

すなわち、N値は濁水現象の長期化を示し、a、bが大きい程、c、dは小さい程粒子は沈降しにくいことを利用したもので、数値は単なる度合を示すものである。これらの評価法により、濁水の長期化のしやすさを検討した結果を以下に示す。

にごりの区分	N 値	該当ダム*
①にごりがひどく残っている	> 60	矢田ダム
②にごりがはっきりしている		一ツ瀬ダム
		巖木ダム
		松原ダム
③にごりがややはっきりしている	17~50	緑川ダム
		川辺川ダム
		市房ダム
④にごりがわずかに認められる	1~15	その他

* この結果は、55年度の3洪水だけからのもので、小洪水しか起きなかったダムもあるので注意しておく必要がある。

4) (昭和56年度作業方針)

作業方針

・水質試験法の標準化は57年度に終了する予定でいます。57年度は整理、まとめの年とすると、大部分の水質項目の標準化作業は56年度中にしなければいけない。残りの水質項目は水質番号で表わすとB 1, B 6, B 7, C 3, C 8, C 9, D 5, D 6, D 7, E 5, E 6, E 7, E10, E11, E18, E19, F 1~F33 (この内F22, F23, F26, F27, F28, は標準化作業中) である。以上の残りの水質項目は各地建に振り分けますのでよろしくお願いします。但し自分の地建でこの水質項目は分析器機がないとか、その他の理由により出来ないという事であれば3月末までに土研まで連絡して下さい。考慮します。割り当ては56年度の第1回水質部会で発表します。

部会の予定

・予定では年2回とする。第1回は56年6月中旬に東京か筑波です。第2回は57年3月に合同部会に合わせてする。但し、作業状況によっては夏又は秋に部

会をするかもしれない。しかし基本的には2回とするので各ブロック会議を開催して対処してもらいたい。

-以 上-

昭和 55 年度 技術管理業務連絡会 水質部会 (第 3 回) 出席者名簿

地方建設局名等	事務所名等	職 名	氏 名
建設本省	河川計画課	課長補佐	紀 陸 富 信
"	"	技 官	三 浦 清 志
土木研究所	水質研究室	室 長	村 上 健
"	"	研 究 員	長谷川 清
"	"	技 官	小 森 行 也
北海道開発局	河川管理課	洪水予報係長	落 野 晃 一
"	応用理化学研究室	室 長	伊 藤 洋 二
東北地方建設局	河川管理課	統計係長	及 川 雄 司
"	東北技術事務所	副 所 長	湊 裕
"	"	水質試験課長	佐 藤 良 治
"	"	技 官	松 田 公 策
関東地方建設局	河川調整課	技 官	小 島 加 知 良
"	関東技術事務所	専 門 官	高 橋 典 男
"	"	水質試験課長	田 島 正 八
"	"	専 門 職	吉 田 益 三
"	"	水質試験係長	山 岸 重 雄
北陸地方建設局	北陸技術事務所	水質試験課長	今 井 義 鷹
"	"	水質試験係長	内 藤 勝 男
"	"	技 官	吉 川 進
中部地方建設局	中部技術事務所	水質試験係長	豊 田 幸 平
"	"	技 官	平 井 文 章
"	"	技 官	成 瀬 佳 明
近畿地方建設局	河川管理課	専 門 官	井 上 茂 樹
"	近畿技術事務所	水質試験課長	星 野 良 藏
"	"	水質試験係長	柳 川 富 雄
中国地方建設局	河川管理課	統計係長	田 中 達 明
"	中国技術事務所	専 門 職	石 原 尚 夫
"	"	水質試験係長	藤 原 武 尚
"	"	技 官	奥 井 誠 二
"	"	技 官	宮 尾 礼
九州地方建設局	九州技術事務所	水質試験係長	平 山 正 郎
"	"	専 門 職	永 山 次 郎
"	"	水質試験係長	大 山 利 章
四国地方建設局	河川管理課	河川管理課長	露 木 美 一
"	"	河川管理課長補佐	山 本 邦 一
"	"	洪水予報係長	高 橋 徹 馬
"	"	技 官	中 田 茂
"	松山工事事務所	河川調査係長	吉 川 弘
"	"	技 官	川 竹 俊 祥
"	"	技 官	栗 師 敏 宏

地方建設局名等	事務所名簿	職 名	氏 名	
四国地方建設局	四国技術事務所	材 料 試 験 課 長	多 田 義 金	
"	"	専 門 職	中 島 毅	
"	"	水 質 試 験 係 長	小 松 隆	
"	"	技 官	阿 部 保 春	
"	"	技 官	田 中 金 春	
			計 4 5 名	

技術管理業務連絡会水質部会
議事録（その2）

ISSN 0386-5878
土研資料第1749号
昭和56年10月
下水道部水質研究室

キーワード：水質分析，分析精度，

要旨

技術管理業務連絡会水質部会の昭和53年度～昭和55年
度に実施した部会の議事録をまとめたものである。



郵便はがき

40円切
手はつ
さい

305-□□

茨城県筑波郡豊里町大字旭一番地
建設省土木研究所
下水道部水質研究室 御中

No. _____

No. _____

配布先氏名

配布先住所



土木研究所資料第1749号 部

上記のとおり受領しました。

所 属（住所）

氏 名

印