

飲料水中の塩素の定量

—特に微量測定における誤差とその改良点について—

水中に含まれているCl量は水道法の基準として200 ppm以下と定められている。これは人間が250 ppm程度で鹹味を感じ始めるため、この値に定められたと言われている。

地下水や河川水などは、一般に2~30 ppmのClを含んでいるものが多く、地表からの人工的汚染などのためCl量が増加することがあっても、日本ではこの水質基準を越すことはまずない。勿論、海水の混入した地下水、特殊な温泉水、高塩分を含んだ廃水による汚染などの例もあるが、これらは極く限られた例と考えて良い。

それにも拘らずCl量が水質検査に於いて重要項目の一つとされているのは水中に含まれている種々の元素のうち、Clは『同じ水ならば、その含有量は長期にわたって変化しないで一定である』という性質のためである。この『変化しない』という意味は $Fe^{++} \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow$, $NO_3^- \rightarrow N_2 \uparrow$, $SO_4^{--} \rightarrow MeS$, $SO_4^{--} \rightarrow H_2S \uparrow$ などの化学変化により種々な元素が水系から除かれ、その含有量が変化する事が意外に多いが、しかしClの含有量は変化しないという意味である。また、この様な比較的短い期間だけでなく、地球化学的的年代において地下水中の Ca^{++} が地質中の Na^+ とイオン交換反応を起し、水中の Na^+ は増加し Ca^{++} は減少するという『地下水の進化』の様な長い年月でも、そのCl量は全く変化しない。例えば尾西保健所管内の地下水のうち、地下約120mの地下水はCl=2 ppmであるのに対して、地下約40mの地下水はCl=12 ppmである。これはこれら二つの地下水がはっきりと異なった水系の水であることを示す基礎データになっている。

この様にCl量は水の性質を示すのみでなく、水

の履歴、汚染の状態、海水の影響などを知るための重要な手がかりを提供してくれる。このため検査の立場からすれば、その分析は、より慎重な配慮がなされなければならない。しかし実際は、河川水、地下水に含まれている程度の微量のCl量を正確に測定することは必ずしも容易なことではない。

現在、水道法などではMohr法、チオシアン酸第二水銀法等が用いられている。しかし、後者は水銀等が用いられている為、公害の面から敬遠されているのでMohr法が最も多く用いられている。

Mohr法は古くから利用されているClの分析法であり、これは検水に少量の K_2CrO_4 溶液を加えて $AgNO_3$ 溶液で滴定する方法である。 K_2CrO_4 はこの場合滴定の終末点を示す指示薬として用いられ『……硝酸銀溶液を滴下し、検水がもはや消えない微類かつ色を呈するまで滴定し……』の操作でClを定量する。この微類かつ色の沈澱は Ag_2CrO_4 である。この方法はもともと数100 ppmから数10 ppmの測定に適した方法であるので愛知県下でも、木曾川、三河山間部地下水、濃尾平野地下水など多くのものが、数 ppmのCl量しかなく、これらの検体はこのままの方法では10%以下の測定誤差で定量することは出来ない。上記の木曾川や三河山間部の地下水などは、濃度が薄いため次の二つの点を改良して測定すれば、正確に測定する事が出来る様になる。尚、これら二つの改良点についての理論的根拠については本稿末尾の文献を参考にされたい。

改良する点の第一は、『添加法』の導入である。前にも述べたごとくMohr法は、もともと数100

ppm から数 10 ppm の範囲の Cl 量を定量する方法であるため、検体中の Cl 量を 10 ppm 以上にして滴定の方が良い。このためには、薄い検体は 10 倍以上に濃縮して測定することが必要になってくるが、多くの検体を一時に取扱う保健所では、すべての検体を濃縮することは、容易なことではなく、それに代わるものとして、上水試験方法 1970, P240 に記載されている『……あるいは検

水 50 ml を磁皿にとり 0.01 N NaCl 5 ml, K_2CrO_4 0.5 ml を加えたのち 0.01 N $AgNO_3$ で滴定し……』の方法が考えられる。これが『添加法』である。この 0.01 N NaCl 5 ml 添加するという簡単な操作により、どの程度の理論上の誤差が改良されるかコンピューターを使って試算した結果が表 1 である。

表 1

Cl 量 ppm		2000	1000	500	300	200	100	50	30	20
理論誤差 %	A	0.06	0.1	0.2	0.3	0.4	0.8	1.6	2.7	4.0
	B	0.3	0.3	0.4	0.5	0.6	1.0	1.8	2.9	4.2
	C	0.3	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8	1.1	1.4	1.6
Cl 量 ppm		15	10	8	6	5	4	3	2	1
理論誤差 %	A	5.3	7.9	9.9	13.2	15.8	19.7	26.3	39.5	78.9
	B	5.5	8.1	10.1	13.4	16.0	19.9	26.5	39.7	79.1
	C	1.8	2.0	2.0	2.1	2.2	2.2	2.3	2.3	2.4

A : 水道法に従って滴定。但し、 $1/10$ N $AgNO_3$ を滴定に用いた場合

B : 水道法に従って滴定

C : 水道法に従って滴定。但し、検体に予め $1/100$ N NaCl - 5 ml を添加した場合

表 1 の B) と C) とを比較した場合、10 ppm の検体では 8.1 % の誤差があったものが、添加法により 2.0 % となる。3 ppm では 26.5 % が 2.3 % となる。この様に添加法を用いることにより、Cl 濃度の薄い検体でも、精度よく測ることが出来る様になる。

第二の改良点は『Blank 値を差し引く』ことである。一般に Blank 値というのは本来 0 である筈の control が、試薬、溶媒、蒸溜水などに含まれているコンタミのためなにかの滴定値を示す場合があり、これを Blank として実測値より差し引くのが通常の手技となっている。しかし最近では試薬、溶媒などの品質が向上して上記の様な意味での Blank を引く操作はなくなった。ここでいう Blank とはその様な意味でなく、滴定の際の理論的な滴定量(当量)と実際の滴定量との差を指している。これは目視によって終末点を判定するので、実際の終末点より少し余分に Ag_2CrO_4 の沈澱を生ずるまで滴定を続けないと人間の目に感じない為であり、測定者によって異なってくる。Winkler, Kolthoff, 三宅等もこの点を考慮し、その補正の方法について研究している。

我々が実験した結果ではこれは 0.3~0.4 ml に相当している。故に各自が自分の Blank 値を測定しておき、それを差し引かねばならない。

この方法は 0.01 N NaCl 5 ml を 50 ml の蒸溜水に加え滴定し、この値を a ml とする。この値と当量点から計算した量との差が Blank 値である。しかし、我々は通常更に 0.01 N NaCl 5 ml を加えて滴定し、それに要した滴定値を b ml とする。そして $a \text{ ml} - b \text{ ml} = \text{Blank}$ としている。これにより、当量点と滴定値とのズレ、測定者間の個人誤差がほとんどなくなる。

参考文献

三宅泰雄・北野康；水質化学分析法，地人書館，1971。

H. Freiser・Q. Fernando；イオン平衡，化学同人，1967。

上野景平・今村寿明；基礎分析化学講座 8 容量分析，共立出版，1971。

分析化学研究会；分析化学の理論と計算，広川書店，1978。

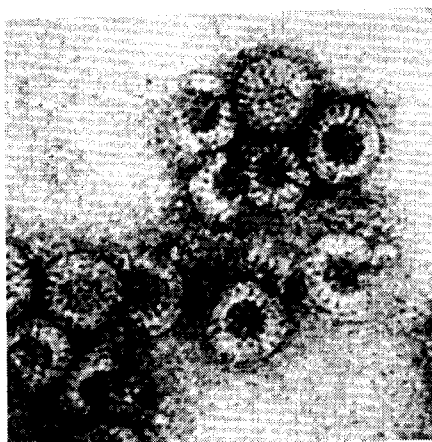
(生活環境部 浜村憲克・大沼章子)

嘔吐、下痢症(ロタウイルス感染症)

急性嘔吐・下痢症は晩秋から春期にかけて、乳幼児・学童が嘔吐、下痢および発熱などの症状を呈し、食中毒に似た集団発生を見るが、短期間で終熄する感染症である。

これまで、当研究所ウイルス部では、食中毒らしいが細菌検査陰性ということで、ウイルスの検査を依頼されることが、ままあった。このような検査材料については、エコー、コクサッキーA、B群の多くの腸内ウイルスのほかアデノウイルス等が下痢症を起すウイルスとして知られていることから、これらのウイルスの検査を進めたが、いずれもウイルスを検出できず、原因不明のままとなって来た。また、当部では昭和41年以来環境衛生課、西尾保健所の御協力の下に、西尾市民病院小児科に受診し、ウイルス性疾患と診断された小児からのウイルス分離につとめている。この11年間に検査を行った小児は3,658名、そのうち胃腸疾患421名(嘔吐症233名、胃腸炎142名、下痢症46名)で、22名(5.2%)からウイルスが分離された。分離されたウイルスはアデノ1、2および3型、エコー3、4、7、9および11型、コクサッキーB4型ウイルスと多種であったが、アデノウイルスの分離された者が9名と最も多かった。胃腸疾患からのウイルス分離率は5.2%であったが、無菌性髄膜炎の47.0%および熱性疾患の33.8%と比べ極めて低率であったことから、従来の検査方法では検出されないウイルスの存在が示唆されていた。

近年、電子顕微鏡技術の進歩により、培養の出来ないウイルスも形態学的に証明されるようになり、その最初のウイルスとして、肝炎ウイルスB型(当時はオーストラリア抗原)であることは周知のとおりである。そして、オーストラリアの女医 Bishopらは1973年に日本製の電子顕微鏡を用いて、乳児急性胃腸炎患者のふん便ならびに12指腸粘膜上皮細胞から新しいウイルスを発見した。引き続き、我国でも1974年に石田ら(東北大)によって仮性コレラ患児のふん便からBishopらの発見



ロタウイルス 180000倍(予防衛生研究所 原 稔提供)

したウイルスと類似のウイルスを見出したのを始めとして、その後、乳児嘔吐、下痢症、嘔吐下痢症、白痢、乳・幼児急性胃腸炎等の臨床診断名の患者のふん便からも同様なウイルスが見い出されたという報告が多くなされている。さらに、ウイルスが検出された患者の回復期血清で、このウイルスに対する抗体上昇が確認されるにいたった。これらのことから、秋冬期に乳児・学童に見られる嘔吐、下痢、発熱を主徴とする胃腸疾患の病原ウイルスとして、Bishopらの発見したウイルスが世界的に確立されるにいたった。

ウイルス名は研究者により、Orbivirus Rotavirus、Reovirus-like agent、Duovirus および Infantile gastroenteritis virusと種々に呼ばれて来たが、極く最近ではロタウイルス(Rotavirus)と多くの研究者によって呼ばれている。

1. ロタウイルス

ロタウイルスは2本鎖RNAウイルスであり、2重殻を形成しており、電子顕微鏡下で輪状を呈することから、ロタウイルスと呼ばれる。完全粒子の直径は約70nmで、ポリオウイルスの28nmより大きく、インフルエンザウイルスの110nmより小さい。

なお、乳幼児と学童から検出されたウイルスとの間には形態学的に類似の構造であるものの、血清学的に差異が認められたという報告も見られることから、今後2つ以上の血清型に分けられることが予測される。

2. 嘔吐・下痢症の疫学

嘔吐・下痢症の疫学的事項については、その症状が食中毒と似ていることから、嘔吐・下痢症と食中毒とを対比しつつ述べることにする。

(1) 好発時期

嘔吐・下痢症は晩秋期、冬期嘔吐下痢症とも呼ばれるように、10月から6月の間に患者発生が見られ、特に11月より2月に好発する。一方、食中毒は高温・多湿の6月から9月に多発する。

(2) 好発年齢

嘔吐・下痢症は生後4か月から小学生の間に好発し、中学生以上の年長者ではまれである。食中毒は年齢に無関係である。

(3) 患者発生状況

嘔吐・下痢症はある地区あるいは施設内で集団的に発生する。その際、注意深く調査すると小数ながら集団発生以前にも類似の患者発生が見られ、集団発生後も2次感染のため、新しい患者発生がある。食中毒の場合には、集団発生以前に類似の患者発生は見られないし、一般的に2次感染もない。

(4) 感染経路

嘔吐・下痢症は経口感染である。水、食品、食器類等が間接的あるいは直接的にロタウイルスを含んだふん便によって汚染され、その汚染物を介して吞み込まれ、胃を通過して、腸に達し、感染が成立するものである。さらに、咽頭ぬぐい液からウイルスが検出されたという報告もなされていることから、飛沫感染もありうるものと思われる。しかし、爆発的に発生する原因は明らかでない。食中毒の場合には共通の原因食あるいは水を摂取したもののみに患者発生が見られる。

(5) その他

嘔吐・下痢症の潜伏期間は1～4日であり、その罹患には、性別とは関係がない。

3. 嘔吐・下痢症の臨床症状

突然激しい嘔吐と下痢で発症する典型的な例から、軽い発熱、嘔吐あるいは下痢だけの軽症まで様々である。ここでは典型的な例について述べる

こととした。

(1) 嘔吐と下痢

嘔吐と下痢はほとんど同時に突然起るが、その初発症状としては半々の比率である。

(2) 下痢便

便は通常水様で量が多く、酸臭を呈し生ぐさい。しかし、粘液、膿および血液を含まない。

(3) その他

嘔吐・下痢症患者には鼻汁、咳および咽頭発赤などのかぜ症状を併うものも多く見られる。食中毒患者にはかぜ症状は見られない。また、発熱(38℃位)を併うものも多く、無熱の毒素型食中毒と鑑別することが出来る。さらに、嘔気、腹痛および頭痛も見られる。

(4) 経過ならびに予後

嘔吐は2日間、下痢は4日間続くものも多く、3～7日で殆んどのは者は全快する。しかしまれに重症となるものは脱水のためであり、一部肺炎あるいは脳炎症状を呈し、重症となることもある。

上記のように疫学事項、臨床症状を注意深く観察すれば、嘔吐・下痢症と食中毒の鑑別は難しくないようにも思われる。しかし、集団発生に直面した場合には、判断に困難を来すことが多いものと推察される。そのような場合には発病誘因に焦点を合せた調査を実施し、ウイルス学的検査と細菌学的検査を併行して行う必要がある。

表1 嘔吐・下痢症の集団発生状況

年	月	地域	施設
1975年	5	山梨	小学校
	5	群馬	小学校
	5	長野	小学校
	※6	千葉	小学校
	6	埼玉	小学校
	12	秋田	保育園
1976年	2-3	福岡	保育園
	※〃	〃	小学校
	〃	〃	中学校
	〃	山口	小学校(7)
	3	鹿児島	幼稚園
	〃	〃	小学校(3)
	〃	〃	中学校
	4	鳥取	保育園
	4	〃	小学校
	12	北海道	乳児院

() : 発生校数

※ : 表2に示した集団発生例

4. 嘔吐・下痢症の集団発生状況と発生病例

(1) 嘔吐・下痢症の集団発生病例

今までに報告された嘔吐・下痢症の集団発生病例のうち、ウイルス学的にロタウイルスによると明らかにされた例を表1に掲げた。

表1からあきらかのように、1975年から1976年の間に16例が報告されているが、北海道から九州にいたる各地で集団発生が起り、その多くは小学校であった。

(2) 嘔吐・下痢症の集団発生状況と臨床症状

集団発生病例は1975年6月の千葉県A小学校と1976年2~3月の福岡県B小学校について表2に示した。

千葉県A小学校では、集団発生の3日前に運動会が行われていた。集団発生状況は爆発的な発生で、その期間は極めて短く2~3日で終わっている。患者発生は各学年共に見られ、そのうち6名が入院している。

福岡県の例は一地域に患者発生が見られ、その地域の小・中学生5,828名中581名(10.0%)が罹患した。特にB小学校では21.7%の罹患率で、2月20日には罹患者の約50%近くが爆発的に発症しており、学校給食による食中毒と騒がれたが、それに見合う細菌は見い出されず、患者のふん便からロタウイルスが検出された例である。

表2 集団発生状況と臨床症状

地域	集団	在籍者数	発病率	流行月日	臨床症状 (%)						報告者
					下痢	嘔吐	嘔気	腹痛	発熱	頭痛	
千葉県	A小学校	1,606	24.7	1975年 6月3~10日	81	50	66	75	72	60	芦原ら
福岡県	B小学校	1,286	21.7	1976年 2月18~3月8日	42	32	—	75	18	16	布上ら

5. 検査方法

(1) ウイルス検査

現在のところ、組織培養法ではロタウイルスをよく増殖させる方法が見い出されていない。したがって、患者の病初期のふん便材料を超速心器で精製し、電子顕微鏡を用いて、ロタウイルスの存在の有無について検索を行うことが唯一の方法である。

なお、ウイルスがふん便から高率に検出されるのは第4病日までで、病初期のふん便が検査材料として要求される。さらに、ふん便中のウイルスを集めなければならないことから、より多くのふん便を採取することが必要である。

(2) 血清学的検査

検査材料として患者の急性期と回復期のペラ血

清が必要である。現在のところ、ふん便から精製して集められたロタウイルスを抗原として、患者のペラ血清について補体結合反応を行うか、あるいは電子顕微鏡下で凝集反応を行って、抗体の上昇を確認することである。

6. まとめ

秋から春にかけて乳幼児、学童に見られる嘔吐、下痢および発熱を主徴とする胃腸疾患の起因ウイルスとして、最近明らかにされたロタウイルスについて述べた。しかし、ロタウイルスに関しては、組織培養法でよく増殖させる方法が見い出されていないこともあって、血清型等を始め不明な点はまだ多く残されている。

(ウイルス部 西尾 治)

市販ネスラー試薬の低濃度アンモニア性窒素呈色不完全例について

アンモニア性窒素(以下NH₃-Nと示す)の定性・定量方法としてネスラー法がよく採用されており、かなりの試験検査機関が市販のネスラー試薬を使用しているものと思われる。

衛生試験法注解(1973年版)に従って調製したネスラー試薬は良好な呈色を示し、検量線は直線性を有していたが、市販のネスラー試薬では0.200 ppm NH₃-N溶液における呈色はほとんど

認められなかった。この原因を究明するために種類の検討をした結果、次のことがわかった。

衛生試験法注解に従って調製したネスラー試薬は室温に6カ月間放置後でも調製直後とはほぼ同様に良好な呈色を示した。

衛生試験法注解のネスラー試薬はHgI₂ 100 gに対してNaI 45 gを添加している。この条件ではHgI₂ は完全に溶解しないため上澄液を使用するように注記している。これに対してNaIを2倍量の90 g添加した場合はHgI₂ はすみやかに完全に

溶解した。この両者を比較した結果、前者は良好な呈色を示したが、後者は0.200 ppmNH₃-N溶液ではほとんど呈色が認められなかった。このことより、NaI添加量が多くなると低濃度NH₃-N溶液における呈色が不十分になるものと考えられる。

市販のネスラー試薬を使用する場合には低濃度NH₃-N溶液においても良好な呈色を示すことを予め確認したうえで使用する必要がある。

(生活環境部 富田伴一)

ネスラー試薬	呈色後の 放置時間 (分)	415 nm 吸光度 (水温 20℃)		
		0.20 ppmNH ₃ -N	0.50 ppmNH ₃ -N	1.00 ppmNH ₃ -N
市販ネスラー試薬 (A社製)	10	0.001	0.074	0.155
	40	0.000	0.080	0.161
市販ネスラー試薬 (B社製)	10	0.005	0.079	0.168
	40	0.011	0.090	0.175
衛生試験法注解に従って調製したネスラー試薬 (HgI ₂ :NaI=100:45)	調整直後	10	0.035	0.105
	40	0.038	0.108	0.205
6カ月間放置後	10	0.034	0.095	0.195
	40	0.034	0.095	0.198
NaI添加量を2倍量にしたネスラー試薬 (HgI ₂ :NaI=100:90)	10	0.001	0.075	0.165
	40	0.010	0.088	0.175

質疑応答

質問：今回水道法の改正によりNO₃-Nの分析にCd-Cuカラム還元法が採用される由ですが、Cdを用いているため、その排水に問題はありませんか。

又、その処理方法を教えて下さい。

答：この分析操作中、EDTAを用いた活性化液や洗浄液をカラムに流す時、数10ppmのCdが流出しますが、その使用量は少いので、他の雑排水に

薄められて実際には問題にならない濃度です。

しかし、保健所等では仕事の性質上、Cdを下水に流出させることはたとえ少量でも好ましくないもので、カラム流出水は貯留し処理をした後、排水するのが良いと考えられます。

処理方法は簡単で、カラム流出水に対して2～3%になる様にNa₂Sを加えます。一夜放置後生じた黄色沈澱(CdS)を濾別します。濾液中のCd濃度は検出限界以下になります。

尚、加えたNa₂Sの量と濾液中のCd濃度との関係は下表の通りです。

Na ₂ Sの濃度(%)		0	0.01	0.1	0.5	1.0	2.0	4.0
濾液中のCd	沈澱後1hr	78	78	78	0.40	0.22	0.02	0.02
濃度(ppm)	// 1夜放置	78	78	78	0.14	0.08	<0.01	<0.01

(生活環境部 荘加泰司)