福岡県衛生研究所研究報告

第 2 集　　昭和37年12月20日

目　　次

脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究
5. ジルコニウム-キナリザリン-7(6)-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について……1—5

脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究
6. ジルコニウム-1,4,5,8-テトラオキシアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について……6—10

脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究
7. ジルコニウム-1,2,4,5,8-ペンタオキシアントラキノン-6(7)-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について……11—15

脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究
8. ジルコニウム-1,2,4,5,7,8-ヘキサオキシアントラキノン-3-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について……16—19

脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究
9. ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムのジルコニウムレーキ，トリウムレーキによる各方法の比較検討……20—23

森本昌宏・高橋克己・中西恭生：響灘および玄海灘におけるし尿の海洋投棄による海水，底質の汚染調査…24—46

坂本サツキ・武原雄平・西見保之：腸管内における赤痢菌の耐性獲得についての観察……47—55

福岡県衛生研究所
福岡市薬院堀端7番地

福岡衛研報

ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究

5．ジルコニウム-キナリザリン-7（6）-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について

福岡県衛生研究所（所長：真子憲治博士）

脇元作郎

1 緒言

筆者[1)-3)]はアントラキノン系色素によるフツ素イオンの比色定量法の検討を行なってきたが，本報では従来フツ素イオンの比色定量試薬として使用されているアリザリンSと前報[1)]のキニザリンSの水酸基を共有しているキナリザリンを採用し，フツ素イオンの比色定量法への検討を試みた．

本色素は，ガリウム，ベリリウム，ジルコニウムなどの金属の比色定量に使用され[5)]，またジルコニウムレーキによるフツ素イオンの定量法[6)]などの報告もみられるが，水に不溶のため，フツ素イオンの定量には優れた方法とは考えられない．

この点を改良し，本色素のスルホン化を行なって，水溶性の色素〔1,2,5,8-テトラオオキシアントラキノン7（または6）スルホン酸ナトリウム，以下キナリザリンSと略称する〕を得て，この色素のジルコニウムレーキによるフツ素イオンの退色を利用した比色定量法の検討を行なった．

その結果キナリザリンSはジルコニウムと赤紫色のレーキを生成し，フツ素イオンの比色定量試薬として優れた性質をもっていることがわかったので報告する．

2 実験

2・1 装置

吸光度の測定には日立製 EPB-U型分光光電光度計を，吸収セルは50㎜のガラス製長吸収セルを用いた．

2・2 試薬

2・2・1 キナリザリンのスルホン化および色素溶液の調製　東京化成GR級のキナリザリンを使用し，これのスルホン化を行なった*．スルホン化には

キナリザリン	10 g
亜硫酸ナトリウム（無水物）	20 g
水	300ml

の混合物を激しく攪拌しながら98～100℃に加熱し，同温度を保ちながらジニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム12 gを加える．この場合器内の混合物は暗赤色より徐々に青色に変色するから，完全に青色を帯びるまで加熱しながら攪拌を続ける．この間約30分から45分を必要とする．

完全に変色したならば，重炭酸ナトリウム3.0 gを約30分の間隔で2回加える（この場合激しく発泡するため注意する必要がある）．添加した後，約4～5時間同じ温度を保ちながら攪拌を継続し，冷却する．

室温まで冷却したならば，混合物に再蒸留水を加えて1 Lに希釈し，希硫酸を滴下して酸性とする（この際，溶液は青色より赤褐色となるから完全に変色するまで希硫酸を滴下する）．酸性とした溶液に食塩200 gを加えて塩析を行ない，沈殿物は10%の食塩水で洗滌した後，硫酸デシケータの中で数日間乾燥させる．

再結晶を行なうには，反応物の全量を500mlの再蒸留水に溶解し，アルコール50mlを加えて沈殿を生じさせ，沈殿物の沪別を行なって精製する．

色素溶液の調製には精製した色素0.1 gを再蒸留水1 Lに溶解し，冷暗所に保存する．保存期間は約2ヶ月で，その後になると検量線を新しく作成する必要がある．

2・2・2 ジルコニウム溶液の調製　市販の特級オキシ塩化ジルコニウムを塩酸およびアセトンにより，再結

Sakuro WAKIMOTO: Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate. 5. Zirconium-quinalizarin-7 (6)-sodium sulfonate lake method. Fukuoka Prefectural Institute of Public Health (Director: Dr. Kenji MANAKO)

* Bamberger, C. & Orelup, J. W.: Patent chemicals Inc. U.S. 2, 575, 155. Nov. 13, 1951.

晶精製して使用に供する[7].

ジルコニウム溶液は精製したオキシ塩化ジルコニウムを3.5328 g 秤りとり，濃塩酸 10ml を加えて溶解し，再蒸留水を加えて 1 L とする（本溶液はジルコニウムとして1ml当り 1 mgを含有する）.

使用する場合には本溶液 50mlをメスフラスコにとり，さらに濃塩酸100mlを加えて 1 L に希釈し，使用する.

2・2・3　フツ素標準溶液　前報[1)-4)]と同様にメルク製フツ化ナトリウムを使用して 0.10mg/ml の標準溶液を作製し，適当に希釈して使用する.

2・2・4　その他の試薬　市販の特級品は必要に応じて再結晶精製して用いた.

2・2・5　再蒸留水　前報と同じ方法で作った再蒸留水を使用した．保存はポリエチレン瓶で行なう.

2・3　操作

2・2に示したように調製した色素溶液およびジルコニウム溶液を，試料またはフツ素イオン標準溶液 50mlにおのおの 5mlずつ加えて60分間放置した後，吸光度を測定する.

3　結　　果

3・1　吸収曲線

キナリザリンS溶液およびジルコニウム-キナリザリンSレーキ溶液の吸収曲線を図 1 に示した.

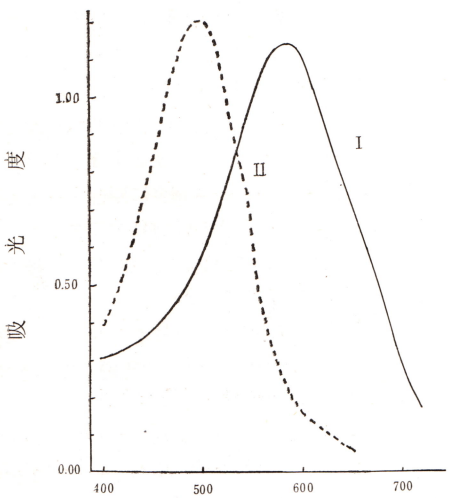


図 1　吸収曲線

Ⅰ：キナリザリンS溶液
Ⅱ：Zr-キナリザリンSレーキ溶液

図1よりみられるように，キナリザンS溶液の極大吸収は500mμの点にあり，赤黄色の溶液である.

ジルコニウム-キナリザリンSレーキは赤紫色の溶液で，このレーキ溶液の吸収は 595～600mμの間で最大の吸光度を示し，他のアントラキノン系色素のジルコニウムまたはトリウムレーキに比較して長波長側に移動している．測定波長としては長波長側の 600mμ を採用し，今後の測定にはこの波長を使用した.

3・2　吸光度の安定度と経過時間の影響

試料溶液に色素溶液およびジルコニウム溶液を加えてから測定までに必要な放置時間および経過時間による吸光度の変化を表 1 に示した.

吸光度は試薬溶液を加えた直後から急激に増加し，約30分後から徐々に安定し，吸光度の増加はゆるやかになるが，フツ素イオンの濃度が低い試料になると 5 時間以上放置しても吸光度の安定は得られない.

測定までに必要な放置時間は迅速性を考慮に入れるとあまり長い放置時間は望ましくないので60分を放置時間として採用した.

表　1　経過時間の吸光度の変化

経過時間	フツ素イオン (ppm)		
(分)	0.00	1.00	2.00
5	1.000	0.690	0.240
10	1.030	0.695	0.245
20	1.050	0.700	0.253
30	1.060	0.705	0.255
60	1.080	0.710	0.260
120	1.090	0.710	0.265
180	1.100	0.710	0.268
300	1.120	0.712	0.270

表内の数値は吸光度を示す

3・3　検量線

標準溶液を希釈して 0.00～2.80ppm の標準液 8 本を作り，検討された結果に基いて検量線を作成した．その結果は図 2 に示す.

検量線は 0.00～2.40ppm の範囲内で直線関係が成立し，それ以上の濃度になると多少直線からそれてくる．測定範囲は0.00～2.80ppmまで可能であるが，本法によってフツ素イオンを定量する場合には 1.00ppm より 2.00ppmまでの試料が適当と考えられるので，フツ素イオンの含有量の多い試料はこの濃度以内に希釈して測定するのが望ましい.

3・4　共存イオンの影響

フツ素イオンの退色作用を利用した比色定量法では各種のイオンによって妨害作用を受けることが報告されているが，本法によっても多くの他種イオンの共存により妨害作用を受ける.

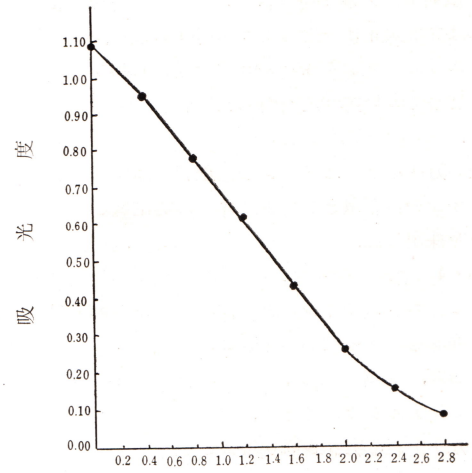


図　2　検　　量　　線

これらの他種イオンのうちで，天然水中に存在し，妨害作用が著しいと思われる数種のイオンについては補正曲線を作成した．それ以外のイオンの妨害作用については表2に示す．

3・4・1　硫酸イオン　硫酸イオンはフツ素イオンと同様レーキを退色させる作用をもっており，妨害作用は50.0ppmから始まり，200.0ppmになると吸光度の減少は急激になる．この減少の度合はフツ素イオンの濃度が低い試料程著しくなる傾向を示してくる．

図3はフツ素イオン0.00, 0.50, 1.00, 2.00ppmを含有する試料について，硫酸イオンの各濃度に対する吸光度の補正曲線を表わしたものである．

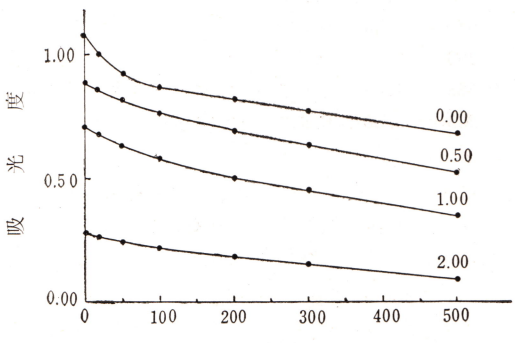


図　3　硫酸イオンの補正曲線
図内の数値はフツ素イオンのppmを示す

3・4・2　リン酸イオン　リン酸イオンも硫酸イオンと同様にレーキの退色作用をもっており，妨害作用を示すが，硫酸イオンの妨害作用とは異なり，フツ素イオンの濃度が高くなるに従い，妨害作用は減少する傾向を示している．すなわち，フツ素イオン含有量が0.00ppmの試料にリン酸イオンが1.00ppm含まれると，フツ素イオンを0.50ppm含有する試料と同じ吸光度を示しており，フツ素イオンを2.00ppm含有する試料では，リン酸イオンは10.0ppmまで妨害作用を呈しない．しかしリン酸イオンを20.0ppm含有する場合には0.34ppmの誤差を与える．この現象は酸性溶液中でリン酸イオンとフツ素イオンが結合し，単一の錯イオン $(PO_3F)^{2-}$ に変化したためと考えられる．

図4はリン酸イオンを1.0, 3.0, 5.0, 10.0, 20.0ppm含有する試料についてフツ素イオンの測定値に対する補正曲線を示したもので，表の縦軸はフツ素イオンの真の含有量を表わし，横軸は測定量を示しており，リン酸イオンの含有量に従い測定量より補正を行なう方法を採用している．

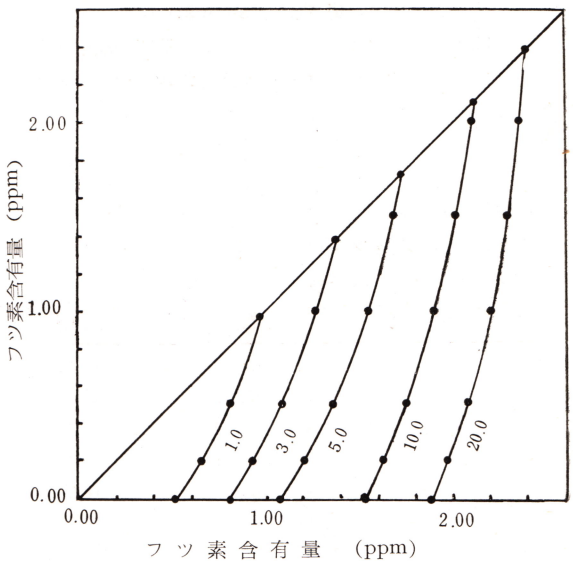


図　4　リン酸イオンの補正曲線
図内の数値はリン酸イオンの濃度を示す

3・4・3　アルミニウムイオン　リン酸イオンと同じようにアルミニウムイオンの補正曲線を作成した．

アルミニウムイオン0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0ppmを含有する試料のフツ素イオン含有量に対する測定値の補正曲線を図5に示した．

アルミニウムイオンは硫酸イオン，リン酸イオンの各イオンとは異なり，フツ素イオンの濃度による変化はあまり認められなく，アルミニウムイオンの増加によりフツ素イオンの測定値は減少する．この現象はフツ素イオンがジルコニウムと同様アルミニウムイオンに対しても錯イオン $(AlF_6)^{3-}$ を形成し，レーキの退色が完全に行なわれないために生ずると考えられ，フツ素イオンが1.0

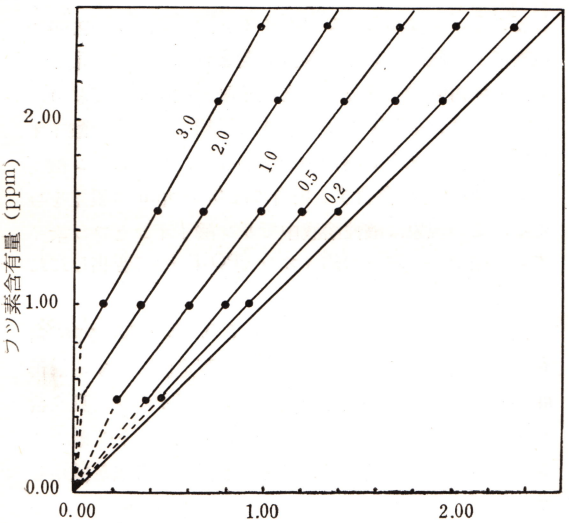


図　5　　アルミニウムイオンの補正曲線
図内の数値はアルミニウムの濃度を示す

ppmの試料で，アルミニウムイオンを0.2ppm含有する場合にはフッ素イオンとして0.92ppmの測定量を示し，アルミニウムイオンを3.0ppm含有する試料ではフッ素イオンとして0.15ppmを含有した場合よりも低い結果を与える．

補正の方法はリン酸イオンの補正表と同様にアルミニウムイオンの含有量とフッ素イオンの測定量から補正する方法を採用した．

3・4・4　その他のイオン　硫酸イオン，リン酸イオン，アルミニウムイオン以外の他のイオンの妨害作用について検討を行なった結果を表2，3に示す．

その結果，塩素イオン，ヒドロ炭酸イオンは500.0ppmまで，カルシウムイオン，マグネシウムイオンなどのアルカリ土類金属は300.0ppmまで，メタホウ酸イオンは10.0ppm，鉄（Ⅲ）イオンは6.0ppmまで妨害作用を呈しない．

表　2　　共　存　イ　オ　ン　の　影　響

イオンの種類	添加塩の種類	フッ素イオン含有量(ppm)	イオン添加量 100 吸光度	100 検出量(ppm)	300 吸光度	300 検出量(ppm)	500 吸光度	500 検出量(ppm)	700 吸光度	700 検出量(ppm)	1000 吸光度	1000 検出量(ppm)
Cl^-	NaCl	1.00	0.700	1.00	0.698	1.00	0.697	1.00	0.680	1.04	0.670	1.06
		2.00	0.265	2.00	0.265	2.00	0.263	2.01	0.255	2.02	0.250	2.04
HCO_3^-	$KHCO_3$	1.00	0.700	1.00	0.710	1.00	0.730	1.20	0.730	1.20	0.740	0.90
		2.00	0.264	2.00	0.263	2.00	0.275	1.98	0.295	1.93	0.305	1.90
Ca^{2+}	$CaCl_2$	1.00	0.697	1.00	0.695	1.00	0.680	1.04	0.680	1.04	0.665	1.06
		2.00	0.265	2.00	0.263	2.00	0.263	2.00	0.253	2.02		
Mg^{2+}	$MgCl_2$	1.00	0.700	1.00	0.695	1.00	0.685	1.03	0.675	1.05	0.665	1.06
		2.00	0.265	2.00	0.260	2.00	0.243	2.06	0.237	2.08		

表　3　　共　存　イ　オ　ン　の　影　響

イオンの種類	添加塩の種類	フッ素イオン含有量(ppm)	イオン添加量 2.0 吸光度	2.0 検出量(ppm)	4.0 吸光度	4.0 検出量(ppm)	6.0 吸光度	6.0 検出量(ppm)	8.0 吸光度	8.0 検出量(ppm)	10.0 吸光度	10.0 検出量(ppm)
HBO_2^{2-}	H_3BO_3	1.0	0.695	1.00	0.700	1.00	0.695	1.00	0.700	1.00	0.700	1.00
		2.0	0.275	2.00	0.277	2.00	0.276	2.00	0.277	2.00	0.276	2.00
Fe^{3+}	$FeCl_3$ $6H_2O$	1.0	0.695	1.00	0.700	1.00	0.695	1.00	0.705	0.98	0.710	0.96
		2.0	0.275	2.00	0.276	2.00	0.295	1.96	0.295	1.96	0.310	1.90

文　　献

1) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究　1. ジルコニウム-キニザリン-2-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告　1，5～8，1962.

2) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究　2. トリウム-クリサジン-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告　1，9～12，1962.

3) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究　3. ジルコニウム-プルプリンスルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告　1，13～16，1962.

4) 脇元作部：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究　4. トリウム-プルプリンスホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告　1，17～21，1962.

5) Sandell, E. B.: Colorimetric determination of trace of metals. 202–203p. Interscience Publishers, Inc., New York, 1950.

6) Smith, O. M. & Dutcher, H. A.: Colorimetric determination of fluoride. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 61-62, 1934.

7) Henderson, A. W. & Higbie, K. B.: An improved method for obtaining high purity zirconium and hafnium oxides. J. Am. Chem. Soc. 78, 5878-5879, 1954.

(受付　1962-9-8)

ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究

6. ジルコニウム-1,4,5,8-テトラオキシアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について

福岡県衛生研究所（所長：真子憲治博士）

脇　元　作　郎

1　緒　　言

さきにフツ素イオンの比色定量試薬として，テトラオキシアントラキノンのキナリザリン（1,2,5,8-テトラオキシアントラキノン）を用い，そのスルホネートのジルコニウムレーキによるフツ素イオンの比色定量法[1]を報告したが，今回はキナリザリンとは水酸基の結合位置が異なる1，4，5，8-テトラオキシアントラキノンを用いて定量法の検討を行なった．

本色素は暗赤色の粉末で，前報[1)-4)]と同様，亜硫酸ナトリウムおよびメタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムを使用してスルホン化を行ない，水溶性の色素〔1，4,5,8-テトラオキシアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム（以下色素とのみ略称する）〕を得ることができた．

この色素は現在まで検討してきたアントラキノン系色素と同様，ジルコニウム，トリウム，ベリリウム，アルミニウムなどの金属イオンと青紫色のレーキを生成し，このレーキ溶液はフツ素イオンによって退色する性質をもっている．本報では，この色素のジルコニウムレーキを使用し，塩酸酸性の溶液中でフツ素イオンによる退色を行なわせ，フツ素の比色定量に使用する方法の検討を行なったが，良い結果が得られたので報告する．

2　実　　験

2・1　装置

吸光度の測定には日立製EPB-U型分光光電光度計を使用し，吸収セルは50㎜のガラス製長吸収セルを用いた．

2・2　試薬

2・2・1　1,4,5,8-テトラオキシアントラキノンのスルホン化および色素溶液の調製　林純薬工業において製造された1,4,5,8-テトラオキシアントラキノンをスルホン化して水溶性の色素とした．

スルホン化の方法については以下に述べる方法に従った*．

1,4,5,8-テトラオキシアントラキノン	80 g
亜硫酸ナトリウム（無水物）	50 g
メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム	30 g
水	2000ml

以上の混合物を98～100℃に保ちながら約5～7時間攪拌を続け，その後室温まで放置して冷却する．冷却後，1：4の硫酸200mlを反応混合物の中に投入し，水浴上で約1時間加温し，1昼夜放置した後，沈殿を析出させて沪別すると，微少な茶褐色の反応生成物が得られる．生成物は乾燥後水およびアルコールにより再結晶をくりかえし行ない，硫酸デシケータの中で乾燥する．

色素溶液は精製した色素0.50 gを再蒸留水1 Lに溶解して貯蔵液とする．

使用する場合には，貯蔵液200mlを1 Lに希釈して0.10g/Lの溶液として使用する．冷暗所に保存すれば2ケ月位の期間は有効である．

2・2・2　ジルコニウム溶液　市販の特級オキシ塩化ジルコニウムを前報[1)-5)]と同様に，Henderson[6]の方法により再結晶精製して用いた．

ジルコニウム溶液は精製したオキシ塩化ジルコニウム1.7664 gを秤りとり，濃塩酸10mlを加え，再蒸留水を

Sakuro WAKIMOTO : Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate.　6. Zirconium-1,4,5,8-tetrahydroxyanthraquinone-2-sodium sulfonate lake method. Fukuoka Prefectural Institute of Public Health (Director : Dr. Kenji MANAKO)

*Bamberger, C. & Orelup, J.W.: Patent Chemicals Inc. U.S. 2, 575, 155. Nov. 13, 1951.

加えて1 Lに溶解する．本溶液は1ml当りジルコニウムとして0.50mgを含有する．

使用に際しては，上記の貯蔵液110mlをとり，濃塩酸100mlを加えて再蒸留水で1 Lに希釈する．

2・2・3　フツ素標準溶液　メルク製フツ化ナトリウムを使用して0.10mg/mlの標準液を作製し，この標準液100mlを再蒸留水で1 Lに希釈して使用する．

2・2・4　再蒸留水　水酸化カリウムと過マンガン酸カリウムを加えて，再蒸留した蒸留水を使用する．

2・2・5　その他の試薬　特級品を使用し，必要に応じて再結晶精製して用いた．

2・3　操作

試料50mlをとり，色素溶液5mlおよびジルコニウム溶液5mlをおのおの加えて，45分間放置後（液温が20℃の場合）吸光度を測定する．

3　結　　果

3・1　吸収曲線

色素溶液およびジルコニウムレーキ溶液の吸収曲線を図1に示した．

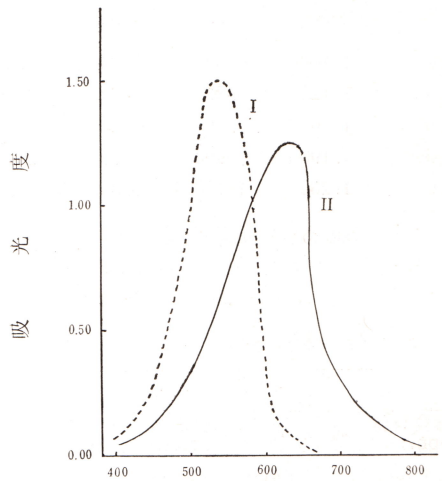


図1　吸収曲線

I：色素溶液，II：Zr-レーキ溶液

図中Iは色素溶液の曲線で，本色素の溶液は赤紅色を呈し，その極大吸収は530mμ附近にあって，現在までに使用してきた他のアントラキノン系色素の中で最も長波長側に極大吸収をもっている．

図中IIは色素とジルコニウムのレーキ溶液の吸収曲線を示しており，このレーキ溶液は現在まで使用してきた赤色または赤紫色のレーキ溶液と異なり，青色を呈し，レーキ溶液の吸収の極大は635mμ附近にあり，ジルコニウム-キナリザリンSレーキよりさらに長波長側に極大吸収をもっている．

測定波長としては，レーキ溶液の極大吸収よりもやや長波長側の640mμを採用したが，635mμよりも640mμを測定波長とした方がレーキ溶液の吸光度の減少より色素溶液の吸光度の減少が大きく，感度の上昇に良い影響を与えるため，今後の測定にはこの640mμを使用した．

3・2　レーキ溶液の酸濃度

アントラキノン系色素のジルコニウムレーキによりフツ素イオンの比色定量を行なう場合，レーキ溶液の酸濃度はフツ素イオンの退色作用及びレーキの生成に大きな影響を与える．

本法においても前報[1)-5)]までの結果に基いて，測定時における溶液の塩酸濃度が0.09Nになるようにし，ジルコニウム溶液に濃塩酸100mlを添加した．

3・3　経過時間の影響

試料に色素溶液およびジルコニウム溶液を添加後，経過時間と吸光度の関係をみるとともに最適な放置時間を求めたのが図2である．

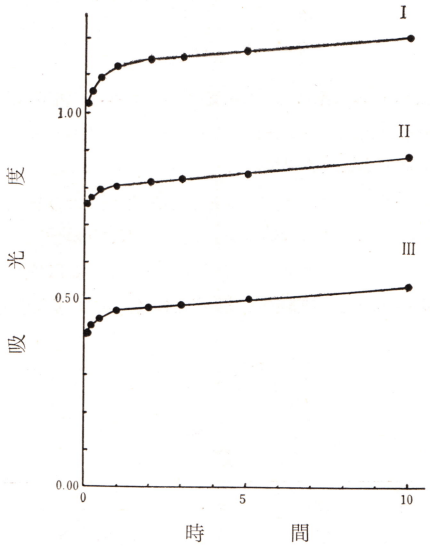


図2　放置時間の影響

I：0.00ppm，II：0.50ppm，III：1.00ppm

吸光度は色素溶液およびジルコニウム溶液を添加後，5分間放置してから測定を開始したが，吸光度は時間の経過とともに増加し，45分から60分までの間で一応安定した状態となり，その後は徐々に増加していく傾向をみせる．

測定までに必要な放置時間としては，一応安定するまでに要する45分を放置時間として採用したが，実際に測定を行なう場合には，放置後30～45分までに測定を完了

すべきである．

3・4　検量線

フツ素イオン0.00ppmから2.00ppmを含有するフツ素標準溶液11種類の試料を作製し，2・3の操作に従って検量線を作成した．その結果を図3に示す．

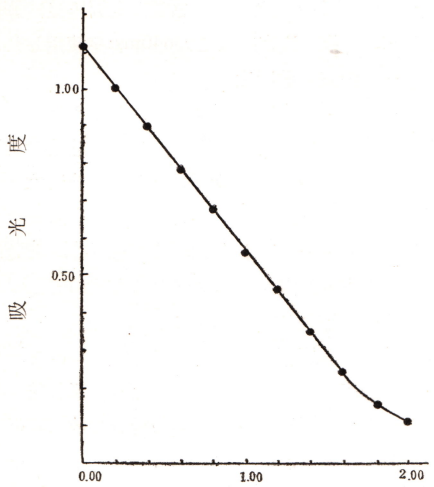


図　3　検　量　線

検量線は，フツ素イオン濃度が0.00～1.60ppmの間で直線関係が成立し，比較的良い感度でフツ素イオンの比色定量をすることができる．

本法によってフツ素イオンの比色定量を行なう場合の最適濃度は，0.50～1.50ppmの間で，この範囲内で測定を行なうのが良いと考えられる．なお検量線は気温その他の影響を考え，実験のたびごとに作成する方が良い．

3・5　温度の影響

本法によってフツ素イオンの比色定量を行なう場合，溶液の温度による吸光度の変化は無規できず，温度の増減による吸光度の変化を表1に示した．

温度の増減と吸光度の関係は，0.00, 0.50, 1.00, 1.50ppmのフツ素イオン濃度の4試料につき，実験室内で起り得る程度の温度変化について検討したが，表1よりみられるように，温度の上昇による吸光度の変化は著しく，温度の上昇とともにレーキ溶液の吸光度は大きくなり，20℃において0.50ppmを示す試料の吸光度は，30℃において0.47ppm，40℃において0.30ppmに相当する吸光度を示し，温度が低下して10℃の場合には，0.58ppmに相当する吸光度を示すようになる．

従って本法により定量を行なう場合には，20℃附近で±2.0℃の温度差で行なうか，温度による補正を行なう必要がある．

表　1　温　度　の　影　響

温度 (℃)	フツ素含有量 (ppm) 0.00	0.50	1.00	1.50
11.0	1.100	0.800	0.480	0.200
20.0	1.120	0.830	0.575	0.265
30.0	1.160	0.860	0.605	0.310
40.0	1.190	0.960	0.715	0.515
50.0	1.280	1.100	0.830	0.605

表内の数値は吸光度を示す

表　2　二　日　市　温　泉　水　の　分　析　例

温泉名	泉温 (℃)	本法 吸光度	本法 測定値 (ppm)	本法 フッ素含有量 (ppm)	アリザリンS法 吸光度	アリザリンS法 測定値 (ppm)	アリザリンS法 フッ素含有量 (ppm)
御前湯	41.0	0.471	1.09	5.40	0.720	1.11	5.55
松原屋	46.5	0.628	0.89	4.45	0.810	0.87	4.35
博多湯	44.5	0.592	0.94	4.60	0.790	0.93	4.65
小松屋	44.0	0.670	0.82	4.10	0.845	0.79	3.95
巴荘	42.0	0.630	0.88	4.40	0.805	0.85	4.25
清泉閣	46.5	0.630	0.48	4.40	0.806	0.85	4.25
堺屋	24.5	0.800	0.58	2.90	0.920	0.55	2.75

3・6　他種イオンの影響

フツ素イオン0.50, 1.00, 1.50ppmを含む標準溶液に各種の他種イオンを添加し，2・3の操作により吸光度を測定した結果を表3に示した．

本法によりフツ素イオンの定量を行なう場合，最も著しい妨害作用を呈するイオン類は，硫酸イオン，リン酸イオン，アルミニウムイオンの各イオンであり，現在まで使用してきた他のアントラキノン系色素と大差は認められなかった．

妨害イオンの最大許容範囲は硫酸イオン50.0ppm，リ

ン酸イオン0.2ppm，アルミニウムイオン0.2ppm，鉄(Ⅲ)イオン2.0ppm，カルシウムイオン700.0ppm，マグネシウムイオン600.0ppm，亜鉛イオン500.0ppm，塩素イオン100.0ppm，ヒドロ炭酸イオン500.0ppm，メタケイ酸イオン50.0ppm，メタホウ酸イオン5.0ppmであった．

3・7　分析応用例

上述の方法を用いて福岡県における二日市温泉の温泉水数種につき分析を行ない，ジルコニウム-アリザリンS法と比較した．

表3　他種イオンの影響

イオンの種類	添加塩の種類	イオン添加量(ppm)	フツ素含有量 0.50 吸光度	0.50 検出量(ppm)	1.00 吸光度	1.00 検出量(ppm)	1.50 吸光度	1.50 検出量(ppm)
Al^{3+}	$AlCl_3$	0.20	0.843	0.50	0.572	1.00	0.296	1.50
		0.50	0.920	0.36	0.680	0.80	0.370	1.43
		1.00	0.980	0.24	0.790	0.60	0.480	
Fe^{3+}	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.50	0.841	0.50	0.570	1.00	0.296	1.50
		1.00	0.840	0.50	0.560	1.02	0.298	1.50
		2.00	0.790	0.60	0.560	1.02	0.275	1.63
		5.00	0.710	0.64	0.495	1.13	0.270	
Mn^{2+}	$MnSO_4 \cdot 7H_2O$	1.00	0.840	0.50	0.570	1.00	0.295	1.50
		2.00	0.840	0.50	0.570	1.00	0.295	1.50
		5.00	0.770	0.62	0.540	1.05	0.280	1.60
Ca^{2+}	$CaCl_2$	500.0	0.840	0.50	0.570	1.00	0.294	1.50
		1000.0	0.840	0.50	0.565	1.00	0.290	1.45
Mg^{2+}	$MgCl_2$	500.0	0.840	0.50	0.570	1.00	0.295	1.50
		1000.0	0.780	0.63	0.550	1.04	0.265	1.53
Zn^{2+}	$ZnCl_2$	500.0	0.840	0.50	0.570	1.00	0.295	1.50
		1000.0	0.810	0.56	0.540	1.05	0.270	1.54
Cl^-	NaCl	200.0	0.845	0.50	0.573	1.00	0.300	1.50
		500.0	0.840	0.50	0.571	1.00	0.295	1.50
		1000.0	0.830	0.52	0.565	1.00	0.290	1.51
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	50.0	0.839	0.50	0.570	1.00	0.294	1.50
		100.0	0.685	0.79	0.445	1.23	0.225	1.63
		200.0	0.520	1.09	0.320	1.45	0.160	
		500.0	0.275	1.55	0.115	1.81	0.110	
		1000.0	0.145	1.85	0.110	2.20	0.095	
PO_4^{2-}	KH_2PO_4	0.20	0.850	0.50	0.575	1.00	0.294	1.50
		0.50	0.750	0.67	0.501	1.13	0.283	1.52
		1.00	0.565	1.13	0.401	1.31	0.240	
		2.00	0.460	1.26	0.285	1.53	0.165	
		5.00	0.154	1.80	0.125	1.95	0.105	
SiO_2^{2-}	Na_2SiO_3	20.0	0.850	0.50	0.570	1.00	0.300	1.50
		50.0	0.840	0.51	0.560	1.02	0.291	1.57
		100.0	0.830	0.56	0.550	1.60	0.283	1.63
HCO_3^{2-}	$KHCO_3$	200.0	0.845	0.50	0.571	1.00	0.301	1.50
		500.0	0.854	0.48	0.585	0.97	0.325	1.45
		1000.0	0.865	0.43	0.595	0.95	0.340	1.47
HBO_3^{2-}	H_3BO_3	2.0	0.850	0.50	0.570	1.00	0.300	1.50
		5.0	0.850	0.50	0.560	1.02	0.290	1.57
		10.0	0.840	0.51	0.571	1.00	0.280	1.63

以上の2法により，分析された定量値は良く一致して，本法によってもアリザリンS法と同様，フツ素の定量試薬として充分使用できることを見出し，その結果を表2に示した．

文　　献

1) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究．1. ジルコニウム-キニザリン-2-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告　1，5～8，1962.

2) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究．2. トリウム-クリサジン-2-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告　1，9～12，1962.

3) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究．3. ジルコニウム-プリプリンスルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告　1，13～16，1962.

4) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究．4. トリウム-プルプリンスルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告　1，17～21，1962.

5) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究．5. ジルコニウム-キナリザリン-7(6)-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告　2，1～5，1962.

6) Henderson, A. W. & Higbie, K. B.: An improved method for obtaining high-purity zirconium and hafnium oxides. J. Am. Chem. Soc. 76, 5878-5869, 1954.

(受付　1962-9-8)

ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究

7．ジルコニウム-1,2,4,5,8-ペンタオキシアントラキノン-6(7)-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について

福岡県衛生研究所（所長：真子憲治博士）

脇元作郎

1 緒言

フツ素イオンの比色定量試薬として，ポリオキシアントラキノンのスルホネートを用い，フツ素イオンの比色定量法の研究を行なってきたが，今回は前報[1]のテトラオキシアントラキノンにひき続き，1,2,4,5,8-ペンタオキシアントラキノンを使用して本色素のスルホン化を行ない，水溶性の色素〔1,2,4,5,8-ペンタオキシアントラキノン-6(または7)-スルホン酸ナトリウム（以下アリザリンシアニンRS[2]と略称）〕を得ることができた．

このアリザリンシアニンRSは前報までに使用してきた色素と同様ジルコニウム，トリウム，アルミニウム，ベリリウムなどの金属と赤紫色のレーキを生成し，フツ素イオンの比色定量に使用できる色素であることがわかったので，本色素を用いたフツ素イオンの比色定量法の検討を行ない，その結果について報告する．

2 実験

2・1 装置

吸光度の測定には日立製EPB-U型分光光電光度計を使用し，セルは50㎜のガラス製長吸収セルを用いた．

2・2 試薬

2・2・1 1,2,4,5,8-ペンタオキシアントラキノンのスルホン化および色素溶液の調製　キシダ化学製1,2,4,5,8-ペンタオキシアントラキノンを用い，メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム，亜硫酸ナトリウムを用いてスルホン化を行なった．スルホン化の方法については以下に述べる方法によった．すなわち

1,2,4,5,8-ペンタオキシアントラキノン	60 g
亜硫酸ナトリウム（無水物）	40 g
水	1000ml
m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム	30 g

以上の試薬を混合し，還流冷却器つきの三つ口フラスコに入れ，急激に攪拌を行ないながら加熱し，97～100℃の温度を保ちながら1時間放置する．この際，器内の混合物は赤色から徐々に青色を呈するようになる．

その後，重炭酸ナトリウム3 gを投入し，さらに1時間後に3 gを投入する．その後，約5時間同じ温度を保ちながら攪拌を続け室温まで冷却する．

冷却後1：1の硫酸を50ml添加して溶液を酸性とし（この場合反応物は青色より赤紅色に変色するから，この点をもつて終点とすることは前報[1]と変りない），約70℃に加熱してから未反応物質を沪別後，食塩100 gを投入して塩析し，一昼夜放置後，反応生成物の沈殿をまって沪別する．

反応生成物の精製には水，アルコールを使用し，くりかえし再結晶を行ない，硫酸デシケータ中で乾燥を行なう．使用する際には色素0.12 gを再蒸留水1 Lに溶解し，使用に供する．

2・2・2 ジルコニウム溶液　市販のオキシ塩化ジルコニウムを塩酸，アセトンにより再結晶精製して用いた．

貯蔵液は精製したオキシ塩化ジルコニウム100 gを再蒸留水700mlに溶解し，塩酸100mlを添加して完全に溶解した後1 Lに希釈する．

使用液は貯蔵液140mlを1 Lのメスフラスコにとり，再蒸留水で約500mlまで希釈し，濃塩酸120mlを加えてよく振りまぜて1 Lの標線まで再蒸留水を添加する．

2・2・3 フツ素標準溶液および再蒸留水　前報[1]までに使用してきたのと同じ方法で作製した．メルク製フツ化ナトリウム標準液(0.2110g/L)を作製し，検量線に

Sakuro WAKIMOTO : Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate. 7. Zirconium-1,2,4,5,8-pentahydroxyanthraquinone-6(7)-sodium sulfonate lake method. Fukuoka Prefectural Institute of Public Health (Director : Dr. Kenji MANAKO)

は10倍に希釈した標準液を使用した．

再蒸留水は水酸化カリウムおよび過マンガン酸カリウムを添加して再蒸留を行なった再蒸留水を使用した．

2・2・4　その他の試薬　特級品のみを使用し，必要に応じて再結晶精製して用いた．

2・3　操作

試料50mlを200mlのビーカーにとり，アリザリンシアニンRS溶液およびジルコニウム溶液をおのおの5mlずつ加え，45分間放置後95mμで吸光度の測定を行なう．

3　結　　果

3・1　吸収曲線

アリザリンシアニンRS溶液はジルコニウム，トリウムなどの金属により赤紫色のレーキを作るが，その吸収曲線は他のアントラキノン系色素の吸収曲線と同じような単純な曲線を示し，キナリザリンSとよく似た吸収曲線を示しているが，吸収の極大はやや長波長側に片寄っている．

曲線Ⅰはアリザリンシアニン RS水溶液の吸収曲線で，極大吸収は500mμ附近にあり，曲線Ⅱはジルコニウム-アリザリンシアニンRSレーキ溶液の吸収曲線を示し，595mμの点で極大吸収を有している．

吸光度測定において使用する波長は，この595mμの波長を採用した．

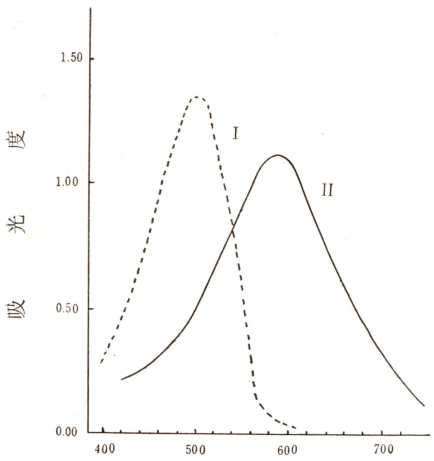


図　1　吸　収　曲　線

Ⅰ：Zr-アリザリンシアニンRSレーキ溶液

Ⅱ：アリザリンシアニンRS溶液

3・2　酸濃度の影響

レーキ溶液の生成における酸濃度の増減が吸光度に及ぼす影響を調べてみた．図2のように塩酸の添加量は測定時の酸濃度として0.12Nの附近で最大の吸光度を示している．この酸濃度はアントラキノン系色素では大体同じ程度の濃度であって，測定時における酸濃度が0.10Nの附近にある．

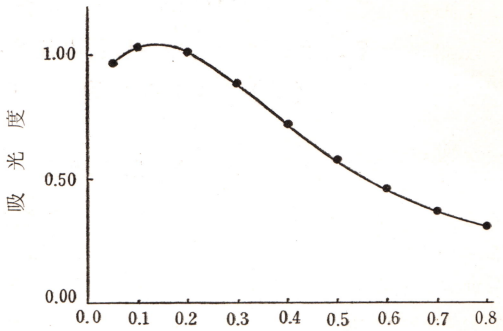


図　2　酸濃度の影響

ジルコニウムとアリザリンシアニンRSのレーキを用いた場合にジルコニウム溶液に加える塩酸の量は測定時の酸濃度として最大の吸光度を示した0.12Nにするため，140mlの濃塩酸（35%）を加える．

3・3　放置時間の影響

表　1　放置時間の影響

放置時間	フッ素含有量 (ppm)		
(分)	0.00	0.60	1.20
5	1.300	0.890	0.580
10	1.250	0.890	0.570
15	1.250	0.890	0.570
20	1.230	0.885	0.565
30	1.200	0.880	0.565
45	1.200	0.880	0.565
60	1.200	0.880	0.560
90	1.200	0.870	0.555
120	1.200	0.860	0.550
180	1.200	0.860	0.550
300	1.200	0.850	0.550
600	1.200	0.830	0.540

表内の数値は吸光度を示す

試料にアリザリンシアニンRS溶液とジルコニウム溶液を加えてレーキを生成させ，フッ素イオンによる退色を行なわせる場合，吸光度の安定に必要な放置時間の検討を行なった．

吸光度は放置後約30分で安定してくるが，安定した吸光度も90分後になると徐々に減少しはじめ，10時間以上放置すると沈殿を生ずるため急激に減少してくる．

放置時間は温度により多少の影響を受けるから，温

度による影響をさけるため，安定した吸光度を示してからさらに15分経過した45分を放置時間として採用した．

表1は試料の温度が20℃における放置時間の影響をみたもので，45分放置することにより，試料の温度が10℃まで低下しても変化を認めることはできなかった．

3・4 検量線

以上の検討した結果に従いアリザリンシアニン RS 溶液 (0.12g/L) およびオキシ塩化ジルコニウム溶液 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 0.14g/L, 塩酸添加量 140ml/L) を用いて検量線を作成した．

検量線は フッ素イオン濃度 0.00～1.80ppm の範囲で10種類の標準液を作り，2・3の操作に従い吸光度を測定した結果を図3に示した．

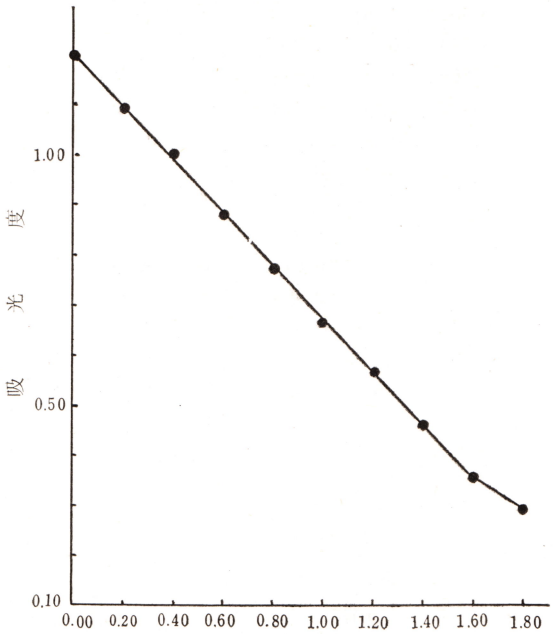


図 3 検 量 線

図3よりみられるように，本法によりフッ素イオンの比色定量を行なうと，フッ素イオン濃度が 0.00～1.60 ppm の間で直線関係が成立し，最大 1.80ppm までの測定が可能となった．

本法によってフッ素イオンの比色定量を行なう場合に，最も適した測定範囲としては 0.40～1.40ppm の範囲と考えられ，1.00ppm 前後のフッ素イオンを含有している試料について行なうのが望ましい．

3・5 温度の影響

表1に示したようにレーキを生成させた後の吸光度は30分後において安定し，その安定性はその後約1時間持続する．

しかし吸光度は放置時間のみでなく，温度によっても影響を受け，低温度の場合は大きな変化を示さないが，温度の上昇とともに吸光度も上昇する傾向をもっている．

表2は フッ素イオンが 0.00, 0.60, 1.20ppm を含有する3種類の標準液の各温度における吸光度を示したもので，温度の影響はフッ素イオンの含有量の少い試料程著しく現われる傾向を示している．

本法によってフッ素イオンの定量を行なう場合に，試料の温度が10～20℃の範囲内であれば大きな影響を受けないが，20℃以上の場合には温度変化を±2.0以内にとどめるべきである．

表 2 温 度 の 影 響

温度 (℃)	フッ素含有量 (ppm) 0.00	0.60	1.20
10	1.200	0.880	0.565
20	1.200	0.880	0.567
31	1.210	0.890	0.610
40	1.210	0.890	0.640
49	1.220	0.895	0.650

表内の数値は吸光度を示す

3・6 他種イオンの影響

フッ素イオン0.00, 0.50, 1.00ppmを含む標準試料に種々の塩類を添加し，フッ素イオンと共存する場合の他のイオンの影響を検討した結果は3・4に示した．

本法もいままで検討してきた方法と比較して，他種イオンの妨害作用も類似の傾向を示し，硫酸イオン，亜硫酸イオン，リン酸イオン，アルミニウムイオンなど各イオンの妨害作用が著しい．

これらのイオンの中で特に著しい妨害作用を示すイオンはアルミニウムイオンで，このイオンは 0.20ppm存在しても妨害作用を呈する．

硫酸イオン，亜硫酸イオンの妨害作用は 50.0ppm よりはじまり，SO_3^{2-}の妨害はSO_4^{2-}より大であり，リン酸イオンも0.50ppmより妨害作用を呈する．

その他のイオンの妨害作用はメタケイ酸イオン 50.0 ppm，鉄(Ⅲ)イオン5.0ppm，塩素イオン，ヒドロ炭酸イオン，硝酸イオン，カルシウムイオン，マグネシウムイオン，亜鉛イオンなどは 500.0ppmまで妨害作用を呈しない．

表 3　他種イオンの影響

イオンの種類	添加塩の種類	フッ素イオン含有量 (ppm)	イオン添加量 50 吸光度	50 検出量 (ppm)	100 吸光度	100 検出量 (ppm)	200 吸光度	200 検出量 (ppm)	500 吸光度	500 検出量 (ppm)	1000 吸光度	1000 検出量 (ppm)
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	0.50	0.910	0.55	0.860	0.64	0.750	0.85	0.640	1.05	0.480	1.35
		1.00	0.610	1.11	0.595	1.14	0.538	1.25	0.411	1.49	0.310	1.74
		1.50	0.380	1.55	0.352	1.56	0.325	1.68	0.264		0.225	
SO_3^{2-}	Na_2SO_3	0.50	0.861	0.64	0.840	0.68	0.750	0.80	0.590	1.15	0.420	1.47
		1.00	0.580	1.27	0.540	1.25	0.515	1.29	0.380	1.55	0.280	
		1.50	0.370	1.57	0.348	1.60	0.310	1.74	0.247		0.205	
HCO_3^-	$KHCO_3$	0.50					0.930	0.50	0.940	0.49	0.905	0.47
		1.00					0.665	1.00	0.670	1.00	0.685	0.98
		1.50					0.402	1.50	0.400	1.50	0.409	1.49
NO_3^-	$NaNO_3$	0.50					0.930	0.50	0.900	0.56		
		1.00					0.670	1.00	0.635	1.06		
		1.50					0.400	1.50	0.375	1.56		
Cl^-	NaCl	0.50					0.930	0.50	0.940	0.49	0.950	0.47
		1.00					0.665	1.00	0.670	1.00	0.675	1.00
		1.50					0.400	1.50	0.410	1.49	0.410	1.49
Ca^{2+}	CaCl	0.50							0.930	0.50	0.910	0.55
		1.00							0.670	1.00	0.655	1.03
		1.50							0.405	1.50	0.400	1.50
Mg^{2+}	$MgCl_2$	0.50							0.930	0.50	0.910	0.55
		1.00							0.670	1.00	0.640	1.05
		1.50							0.400	1.50	0.390	1.53
Zn^{2+}	$ZnCl_2$	0.50							0.93	50.50	0.930	0.50
		1.00							0.67	01.00	0.660	1.02
		1.50							0.40	01.50	0.388	1.53
SiO_2^-	Na_2SiO_3	0.50	0.93	50.50	0.840	0.68						
		1.00	0.66	51.00	0.510	1.30						
		1.50	0.40	01.50	0.375	1.56						

表 4　他種イオンの影響

イオンの種類	添加塩の種類	フッ素イオン含有量 (ppm)	イオン添加量 0.2 吸光度	0.2 検出量 (ppm)	0.5 吸光度	0.5 検出量 (ppm)	1.0 吸光度	1.0 検出量 (ppm)	2.0 吸光度	2.0 検出量 (ppm)	5.0 吸光度	5.0 検出量 (ppm)	10.0 吸光度	10.0 検出量 (ppm)
PO_4^{3-}	KH_2PO_4	0.50	0.930	0.50	0.890	0.58	0.850	0.66	0.800	0.76	0.655	1.03		
		1.00	0.655	1.00	0.625	1.08	0.605	1.12	0.575	1.18	0.515	1.29		
		1.50	0.398	1.50	0.360	1.58	0.355	1.60	0.345	1.62	0.310	1.74		
Al^{3+}	$AlCl_3$	0.50	0.990	0.40	1.100	0.19	1.180	0.02	1.400		1.500			
		1.00	0.750	0.85	0.820	0.72	0.970	0.43	1.210		1.450			
		1.50	0.480	1.36	0.580	1.17	0.720	0.91	1.000	0.38	1.400			
Fe^{3+}	$FeCl_3$ $6H_2O$	0.50			0.935	0.50	0.930	0.52	0.930	0.52	0.920	0.53		
		1.00			0.670	1.00	0.665	1.00	0.670	1.00	0.650	1.04		
		1.50			0.400	1.50	0.400	1.50	0.410	1.49	0.410	1.49		
HBO_2^{2-}	H_3BO_3	0.50									0.940	0.50	0.940	0.50
		1.00									0.665	1.00	0.665	1.00
		1.50									0.405	1.50	0.400	1.50

文　　献

1) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究．6. ジルコニウム-1,4,5,8-テトラオキシアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告 2，6～10，1962.

2) 小竹無二雄：有機化学　中巻，1052p.，理工社，東京，1952.

(受付　1962-9-8)

ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究

8．ジルコニウム-1,2,4,5,7,8-ヘキサオキシアントラキノン-3-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について

福岡県衛生研究所（所長：真子憲治博士）

脇　元　作　郎

1　緒　　言

フツ素イオンの比色定量試薬としての検討をアントラキノン系色素のジオキシアントラキノン[1)2)]，トリオキシアントラキノン[3)4)]，テトラオキシアントラキノン[5)6)]，ペンタオキシアントラキノン[7)]，の7種類の色素につき行なってきたが，今回は1,2,4,5,8-ヘキサオキシアントラキノンを採用し，この色素のスルホン化を行なって水溶性色素1,2,4,5,7,8-ヘキサオキシアントラキノン-3-スルホン酸ナトリウムを得た．

この色素は現在まで検討してきた他の色素と同様にジルコニウム，トリウムなどの金属と赤紫色のレーキ化合物を生成し，フツ素イオンにより退色する性質をもっていることには変りないが，他の色素と異なった性質をもっている．従って，本法ではジルコニウムレーキを用いフツ素イオンの比色定量の検討を試みたが，すでに報告してきた色素と同様フツ素イオンの比色定量に使用できたので報告する．

2　実　　験

2・1　装置

吸光度の測定は日立製分光光電光度計 EPB-U型を使用した．セルは吸収曲線の作成に10㎜の石英製セルを用い，その他の吸光度測定には50㎜のガラス製長吸収セルを用いた．

2・2　試薬

2・2・1　1,2,4,5,7,8-ヘキサオキシアントラキノンのスルホン化および色素溶液　キシダ化学製1,2,4,5,7,8-ヘキサオキシアントラキノンをm-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム，亜硫酸ナトリウムを用いてスルホン化を行なった．その方法については以下に述べる．

1,2,4,5,7,8-ヘキサオキシアントラキノン	8.0 g
亜硫酸ナトリウム（無水物）	65.0 g
水	2000ml
m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム	45.0 g

以上の混合物を攪拌器と還流冷却器をつけた3つ口フラスコに入れ攪拌しながら98～100℃に加熱し，同温度を8時間保ちながら攪拌を続ける．その後，反応の温度が室温近くなるまで放置し，1：1の希硫酸 5ml を加えて酸性とした後，再び70℃近くまで加熱してから，まだあたたかいうちに未反応物質の沪別を行なう．沪別したならば沪液を約1Lまで濃縮し，10℃以下の温度を2日間保って反応物を沈殿させると黒みがかった赤褐色の沈殿物を得る．

沈殿物は再び水に溶解しエチルアルコールを加えて沈殿を生じさせ再結晶を行なう．

色素溶液は精製した上記の色素0.20 g を再蒸留水1Lに溶解した．

2・2・2　ジルコニウム溶液

貯蔵液は再結晶精製したオキシ塩化ジルコニウム（$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$）3.5328 g を再蒸留水800mlに溶解し，塩酸20mlを加えて1Lとする（この溶液1mlにはZrとして1㎎を含む）．

使用液は上記の貯蔵液 50mlをとり，再蒸留水を加えて約500mlとしてから濃塩酸 160ml を加えて，さらに再蒸留水を加えて1Lまで希釈する．

2・2・3　フツ素標準溶液および再蒸留水　フツ化ナトリウム（0.5275 g）を用いて標準液を作製した．この標

Sakuro WAKIMOTO : Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate. 8. Zirconium-1,2,4,5,7,8-hexahydroxyanthraquinone-3-sodium sulfonate lake method. Fukuoka Prefectural Institute of Public Health (Director : Dr. Kenji MANAKO)

準液は 1ml に0.25mgを含む．使用する際には10倍に希釈して用いた．

再蒸留水はいままでと同じように水酸化カリウムおよび過マンガン酸カリウムを加えて再蒸留した再蒸留水を用いた．

2・3 操作

試料50mlをビーカーにとり，色素溶液およびジルコニウム溶液を5mlずつ添加し，30分間放置後580mμで吸光度を測定する．

また再蒸留水50mlに色素溶液5mlと希塩酸(160ml/L) 5mlを加えてブランクとする．

3 結　　果

3・1 吸収曲線

本色素もジルコニウム，トリウムなどの金属と赤紫色のレーキを生成し，フツ素イオンにより退色するが，本色素およびレーキ溶液はいままで検討してきた色素とは異なり，紫外部においてもかなり大きな吸収の極大と，可視部において小さな吸収の極大をもっている．

これらの吸収曲線は図1において示した．

本色素の紫外部における極大吸収は240mμ附近にあり，可視部吸収については510mμ附近で吸収の極大を示している．

レーキ溶液の極大吸収は紫外部，可視部ともやや長波長側にずれて270mμと575mμの2つの波長において極大吸収を示している．

これらの極大吸収で紫外部の吸収が特に大きな吸収を示すことは，色素自体の構造に起因するものと考えられる．

測定波長としては，紫外部における色素溶液の吸収曲線とレーキ溶液の極大吸収の極点が一致しているため，フツ素イオンの退色作用を利用した本法においては使用することができず，可視部の580mμを測定波長として採用した．

3・2 放置時間の影響

表1に示す3種の標準液を用いて，測定までに要する放置時間および放置することによる吸光度の影響をみた．吸光度は15～20分間放置することにより安定した吸光度が得られ，約1時間はその安定した状態を保っている．放置時間は30分間を採用し，それから1時間以内に測定を完了するようにした．

10時間以上放置するとレーキの沈殿を生ずるために吸光度は急激に減少する傾向を示してくるから長時間の放置は避けるべきである．

表　1　　放　置　時　間　の　影　響

時間	フツ素イオン添加量 (ppm)			時間	フツ素イオン添加量 (ppm)		
(分)	0.00	1.00	2.00	(分)	0.00	1.00	2.00
5	1.350	1.200	1.020	60	1.390	1.210	1.050
10	1.390	1.210	1.030	90	1.390	1.210	1.060
15	1.390	1.210	1.040	120	1.350	1.180	1.040
20	1.390	1.210	1.050	180	1.300	1.120	1.030
30	1.390	1.210	1.050	300	1.270	0.960	1.000
45	1.390	1.210	1.060	600	1.150	0.800	0.960

表内の数値は吸光度を示す

3・3 検量線

検討してきた条件に従いフツ素イオン0.00～3.00ppmの範囲内で7本の標準液を作り検量線を作成して図2に

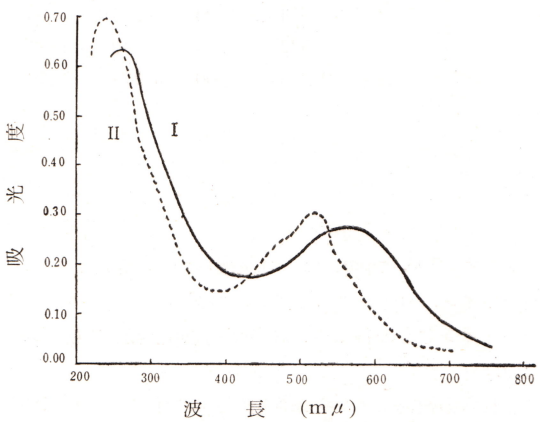


図　1　　吸　　収　　曲　　線

I：レーキ溶液，　II：色素溶液

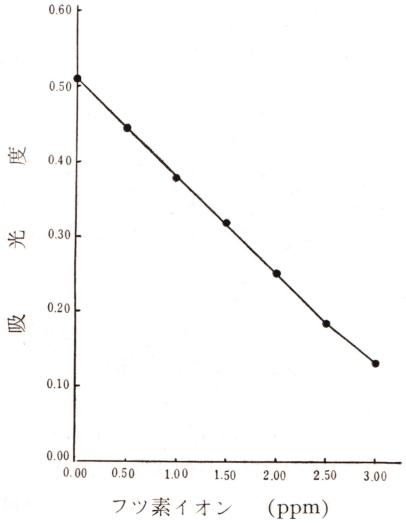


図　2　　検　　量　　線

示した.

検量線は0.00～2.50ppmの範囲内で直線となり，3.00ppmのフッ素イオン濃度となると直線より多少それてくる.

測定は0.00～2.50ppm(F^-)の範囲内でできるが，感度は他法に比較して低下している.

3・4　他種イオンの影響

フッ素イオン1.00, 1.50, 2.00ppmを含む試料に自然水または温泉水などに多量に含まれると考えられる他のイオン類の塩を選び出し，これらのイオンの妨害の程度を調べた結果を表2，3に示す.

表2　他種イオンの影響

イオンの種類	添加塩の種類	フッ素イオン含有量(ppm)	イオン添加量 50.0 吸光度	50.0 検出量(ppm)	100.0 吸光度	100.0 検出量(ppm)	200.0 吸光度	200.0 検出量(ppm)	500.0 吸光度	500.0 検出量(ppm)	1000.0 吸光度	1000.0 検出量(ppm)
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	1.00	0.375	1.00	0.375	1.00	0.358	1.18	0.330	1.38	0.290	1.70
		1.50	0.320	1.50	0.320	1.50	0.305	1.58	0.270	1.75	0.210	2.30
		2.00	0.247	2.00	0.250	2.00	0.230	2.15	0.175	2.60	0.145	2.85
SO_3^{2-}	Na_2SO_3	1.00	0.375	1.00	0.375	1.00	0.345	1.28	0.325	1.43	0.230	2.15
		1.50	0.320	1.50	0.320	1.50	0.290	1.70	0.265	1.85	0.200	2.47
		2.00	0.248	2.00	0.246	2.00	0.210	2.30	0.170	2.63	0.135	2.95
HCO_3^-	$KHCO_3$	1.00					0.380	1.00	0.435	0.58	0.435	0.58
		1.50					0.315	1.50	0.360	1.15	0.395	0.87
		2.00					0.250	2.00	0.280	1.77	0.315	1.50
Cl^-	NaCl	1.00					0.380	1.00	0.374	1.00	0.365	1.10
		1.50					0.320	1.50	0.324	1.43	0.318	1.49
		2.00					0.250	2.00	0.250	2.00	0.255	1.95
NO_3^-	$NaNO_3$	1.00					0.380	1.00	0.372	1.05		
		1.50					0.322	1.50	0.325	1.43		
		2.00					0.255	1.95	0.260	1.93		
Ca^{2+}	$CaCl_2$	1.00							0.372	1.05	0.331	1.38
		1.50							0.320	1.50	0.290	1.70
		2.00							0.247	2.00	0.245	2.05
Mg^{2+}	$MgCl_2$	1.00							0.377	1.00	0.360	1.15
		1.50							0.321	1.50	0.304	1.60
		2.00							0.255	2.00	0.245	2.05
Zn^{2+}	$ZnCl_2$	1.00							0.374	1.00	0.385	0.93
		1.50							0.322	1.50	0.340	1.37
		2.00							0.256	2.00	0.275	1.80
SiO_2^{2-}	Na_2SiO_3	1.00	0.381	1.00	0.373	1.05						
		1.50	0.322	1.50	0.345	1.27						
		2.00	0.255	2.00	0.302	1.62						

本色素のジルコニウムレーキを用いた比色定量法では，いままでに検討してきた方法と比較して大きな差異は認めがたく，硫酸イオン，アルミニウムイオンなどが妨害作用の著しいイオンであると考えられる.

これらの他種イオンの許容濃度範囲は硫酸イオン，亜硫酸イオンが200.0ppm, アルミニウムイオン0.1ppm, 鉄(Ⅲ)イオン0.5ppm，リン酸イオン0.5ppm，メタケイ酸イオン500.0ppm，ヒドロ炭酸イオン，塩素イオン，硝酸イオン，カルシウムイオン，マグネシウムイオン，亜鉛イオンなどの各イオンは500.0ppm前後まで妨害しない.

これらの妨害イオンを許容量以上に含有する試料については，水蒸気蒸留法，イオン交換法などにより事前に除去する必要がある.

表 3　他　種　イ　オ　ン　の　影　響

イオンの種類	添加塩の種類	フツ素イオン含有量(ppm)	イオン添加量 0.2 吸光度	0.2 検出量(ppm)	0.5 吸光度	0.5 検出量(ppm)	1.0 吸光度	1.0 検出量(ppm)	2.0 吸光度	2.0 検出量(ppm)	5.0 吸光度	5.0 検出量(ppm)	10.0 吸光度	10.0 検出量(ppm)
PO_4^{3-}	KH_2PO_4	1.00	0.375	1.00	0.375	1.00	0.370	1.07	0.360	1.15	0.350	1.23		
		1.50	0.315	1.49	0.320	1.50	0.318	1.50	0.322	1.50	0.300	1.61		
		2.00	0.250	2.00	0.250	2.00	0.250	2.00	0.250	2.00	0.245	2.05		
Al^{3+}	$AlCl_3$	1.00	0.420	0.70	0.465	0.35	0.550	—	0.590	—	0.650	—		
		1.50	0.380	1.00	0.400	0.85	0.470	0.30	0.560	—	0.635	—		
		2.00	0.320	1.50	0.350	1.23	0.410	0.65	0.520	—	0.595	—		
Fe^{3+}	$FeCl_3$ $6H_2O$	1.00			0.380	1.00	0.395	0.85	0.425	0.65	0.450	0.45		
		1.50			0.322	1.50	0.351	1.23	0.365	1.10	0.370	1.07		
		2.00			0.255	1.97	0.291	1.67	0.297	1.65	0.300	1.61		
HBO_2^{2-}	H_3BO_3	1.00									0.375	1.00	0.380	1.00
		1.50									0.321	1.50	0.330	1.40
		2.00									0.255	1.98	0.270	1.85

文　献

1) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究　1. ジルコニウム-キニザリン-2-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告　1，5～8，1962.

2) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究．2. トリウム-クリサジン-2-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告　1，9～12，1962.

3) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究．3. ジルコニウム-プルプリンスルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告　1，13～16，1962.

4) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによりフツ素の比色定量法の研究．4. トリウム-プルプリンスルホン酸ナトルウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告　1，17～21，1962.

5) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究．5. ジルコニウム-キナリザリン-7(6)-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告　2，1～5，1962.

6) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究．6. ジルコニウム-1,4,5,8-テトラオキシアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告 2，6～10，1962.

7) 脇元作郎：ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究．7. ジルコニウム-1,2,4,5,8-ペンタオキシアントラキノン-6(7)-スルホン酸ナトリウムレーキによる方法について．福岡県衛生研究所研究報告 2，11～15，1962.

(受付　1962-9-8)

ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムによるフツ素の比色定量法の研究

9．ポリオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムのジルコニウムレーキ，トリウムレーキによる各方法の比較検討

福岡県衛生研究所（所長：真子憲治博士）

脇　元　作　郎

1　緒　　言

微量フツ素イオンの比色定量法には各種の色素による方法が報告され，用いられた色素の種類も数多くあるが，化学構造から分類すると大体次の4種に分けられる．

1）アゾ・ジアゾ系色素[1)-4)]

2）アントラキノン系色素[5)-7)]

3）トリフェノールメタン系色素[8)-10)]

4）その他[11)-14)]

これらの色素の中で一般に使用されてきた色素はアントラキノン系色素のアリザリンSで，トリウム[15)-17)]，ジルコニウムレーキ[18)-20)]のフツ素イオンによる退色を利用した方法は種々の改良法が報告され，フツ素イオンの比色定量試薬として広く用いられているが，これ以外のアントラキノン系色素による比色定量法の研究はあまり報告されず，最近ではアゾ・ジアゾ系色素を使用した方法の研究が多い．筆者はアリザリンSの誘導体であるポリオキシアントラキノンを用い，スルホン化を行なって水溶性の色素とし，これらの色素を用いてフツ素イオンの比色定量法の検討を行なってきたが，現在までに報告した7種の色素を用いた各方法につき，測定範囲，レーキの安定度，感度，妨害イオンの許容濃度などを比較検討して総括的考察を行ない，フツ素イオンの比色定量試薬としての優劣の順位を求めた．

2　考察および総括

2・1　レーキ金属の種類　レーキの退色を利用したフツ素イオンの比色定量法でレーキの生成に使用する金属はジルコニウム，トリウムなどが多く，これ以外にベリリウム，アルミニウム，鉄などの金属もレーキを生成し，フツ素イオンによって退色する性質をもっているため，一部の方法では採用されている．しかしアントラキノン系色素を使用する比色定量法において，ベリリウム，アルミニウム，鉄などの金属レーキはフツ素イオンによる退色が鋭敏に行なわれず，妨害作用が強いため，本研究におけるフツ素イオンの比色定量法には，ジルコニウム，トリウムのみを使用した．

2・2　吸収曲線

レーキ溶液の極大吸収は，各色素に結合している水酸基の位置および結合数によって著しく変化する．極大吸収の極点は水酸基の結合数が少なくなる程紫外部側に寄り，結合数が増加すると赤外部側に移るが，水酸基がペンタ，ヘキサになると紫外部側に片寄る傾向を示す．この現象は水酸基の結合位置の差異による構造上の変化に基くものと推定される．測定波長はレーキ溶液の吸収の極大点もしくはそれよりやや長波長側の波長を採用し，各方法の測定波長は485～635mμの範囲に存在している．

2・3　pHまたは酸濃度

フツ素イオンによるレーキの退色を利用したフツ素イオンの比色定量法においては，pHまたは酸濃度の変化は吸光度に著しい影響をおよぼす．酸濃度の低下またはpHが高くなるとレーキ溶液の吸光度は上昇してくるが，フツ素イオンによる退色は不充分となり，感度の低下と測定範囲が小さくなる傾向を示してくる．

pHまたは酸濃度は各色素により異なるが，pHは2.0～4.0，酸濃度は0.1～0.15Nの範囲がフツ素イオンによる退色反応に最も適した条件と考えられる．

2・4　測定範囲および最適測定範囲

Sakuro WAKIMOTO : Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate. 9. Comparison of various methods with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate. Fukuoka Prefectural Institute of Public Health (Director : Dr. Kenji MANAKO)

測定範囲は0.00～3.00ppm(F^-)の濃度であり，誤差の最も小さいと考えられる0.20～0.50（吸光度）の濃度範囲を採用して，各方法の最適測定範囲とした．

2・5 感度

測定感度は分析方法によって変化するため，比較を行なうことは困難であるが，各方法による相互の比較を行なうと，ジルコニウム-キニザリンS法が最も良好な方法であるが，測定範囲 0.00～1.20ppm(F^-)は狭くなる．

測定範囲 0.00～2.80ppm (F^-) も比較的広く，感度も良好と考えられる方法にはジルコニウム-キナリザリンS法があり，それとともに，ジルコニウム-1, 4, 5, 8-テトラオキシアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム法もキナリザリンS法と同様，良い方法としてあげられ，トリウム-クリサジンS法は測定範囲，感度の点で最も劣っていた．

2・6 レーキの安定度

アントラキノン系色素によるフツ素イオンの比色定量法ではレーキ溶液を長時間放置するとレーキの沈澱が生じやすく，この傾向は水酸基の結合数の少ない色素程，強くなる傾向を示している．しかしテトラオキシアントラキノンのスルホネートのみは，2日前後ではレーキの沈澱を生ずることがなく，極めて安定した状態を保つので着目すべき色素として考えられる．

2・7 妨害イオン

妨害イオンの許容濃度は全方法を通じて大きな差異が認められず，硫酸イオン，アルミニウムイオン，リン酸イオンなど，一般水中に存在するイオンが著しい妨害作用を呈し，硫酸イオン30.0～200.0ppm，アルミニウムイオン0.1～1.0ppm，リン酸イオン0.2～0.5ppm，鉄(Ⅲ)イオン0.5～6.0ppmの範囲で妨害作用を呈する．その他，カルシウムイオン，マグネシウムイオンなどのアルカリ土類金属，塩素イオン，ヒドロ炭酸イオンなどの他種イオンの妨害作用は500.0ppm前後まで許容される．また妨害物質の許容濃度は塩酸性溶液で行なうよりも，緩衝液を使用してpHを調節した方法の方が低くなる傾向を示すが，感度その他に不利となる点が多い．

各方法を検討し，いままで報告した方法の中で最も妨害イオンの許容濃度が高いのは，トリウム-プルプリンS法で，最も劣っていたのがトリウム-クリサジンS法であった．

2・8 総括

以上の考察に従い，これらの色素を用いた定量法の総括一覧を作成し表1に示した．

表1は色素の水酸基の結合数により各色素を分類し，測定範囲，安定度，妨害イオン，感度などを比較検討した．その結果，水酸基の結合数の区分によってフツ素イオンの比色定量試薬としての優劣を比較すると

Tetra ＞Tri ＞Di ＞Penta ＞Hexa

の順と考えられ，テトラオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウムが最も良好な試薬といえる．

同じ要領で各色素につき比較検討を加えると

1）キナリザリンS
2）1, 4, 5, 8-テトラオキシアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム
3）プルプリンS
4）キニザリンS
5）アリザリンシアニンRS
6）クリサジンS
7）1, 2, 4, 5, 7, 8-ヘキサオキシアントラキノン-3-スルホン酸ナトリウム

の順にフツ素イオンの比色定量法に適当な試薬であると考えられる．

3 結　　語

ポリオキシアントラキノン系色素によるフツ素イオンの比色定量法において，色素の水酸基の結合数により分類すれば，テトラオキシアントラキノンスルホン酸ナトリウム法が，各色素を比較検討した結果では，ジルコニウム-キナリザリンS法がフツ素イオンの比色定量に最も適した方法として考えられる．

妨害イオンの許容濃度は，各方法を通じて大きな差異を示していないが，各方法とも硫酸イオン，リン酸イオン，アルミニウムイオンなどが著しいので，これら妨害イオンの許容濃度を高くするようさらに改良を続けたい．

文　　献

1) Horton, A. D., Thomason, P. F. & Miller, F. J.: Spectrophotometric determination of inorganic fluoride. Anal. Chem. 24, 548-550, 1952.
2) 江見浩一・速水謙: NeO Thorinによる微量フツ素の比色定量法．日本化学会誌 76, 91～93, 1955.
3) Bellack, E. & Schoubos, P. J.: Rapid photometric determination of fluoride with SPADNS-zirconium lake. Anal. Chem. 30, 2032-2035, 1958.
4) 鎌田政明・大西富雄：フツ素の新比色定量法．日本化学会誌 80, 275～280, 1959.

5) Sanchis, J. M.: Determination of fluorides in national waters. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 134-136, 1934.

6) Kolthoff, I. M.: Determination and estimation of small amounts of fluoride. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 1181-22, 1934.

7) Smith, O. M. & Dutcher, H. A.: Colorimetric determination of fluoride. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 61-62, 1934.

8) 東野利昌・武者宗一郎：フ化物添加クローム鍍金液中のフツ素の定量．分析化学　4, 3～8, 1955.

9) Megregian, S.: Rapid spectrophotometric determination of Fluoride with zirconium-eriochromcyanin R. lake. Anal. Chem. 26, 1161-1166, 1957.

10) Revinson, D. & Harly, J. H.: Spectrophotometric determination of fluoride ion. Anal. Chem. 25, 794-797, 1953.

11) Willard, H. H. & Horton, C. A.: Fluorometric determination of trace of fluoride. Anal. Chem. 24, 862-865, 1952.

12) Price, M. J. & Walker, O. J.: Determination of fluoride in water. Anal. Chem. 24, 1953-1959, 1952.

13) Hensley, A. L. & Baney, J. E.: Spectrophotometric determination of fluoride with thorium chloranilate. Anal. Chem. 32, 828-831, 1960.

14) Brownly, F. I. & Howele, C. W.: Spectrophotometric determination of fluoride in water. Anal. Chem. 32, 1330-1332, 1960.

15) Bennett, E. T. & Gould, C. W.: Systematic quantitative test for certain acidic elements in organic compounds. Anal. Chem. 19, 1035-1039, 1947.

16) Icken, J. M. & Blank, B. M.: Determination of fluoride. Anal. Chem. 25, 1741-1742, 1953.

17) Lothe, J. J.: Differential spectrophotometric determination of fluoride. Anal. Chem. 28, 949～953, 1956.

18) Megregian, S. & Maijer, F. J.: Modified zirconium-alizarin reagent for determination of fluoride in water. J. Am. Water Works Assoc. 44, 239-248, 1952.

19) Bumsted, H. E. & Wells, J. C.: Spectrophotometric method for determination of the fluoride ion. Anal. Chem. 24, 1595-1597, 1952.

20) Ashley, R. P.: Zirconyl alizarin chelate in spectrophotometric determination of trace amount of fluorine. Anal. Chem. 32, 834-836, 1960.

(受付　1962-9-8)

表 1　総　括　一　覧　表

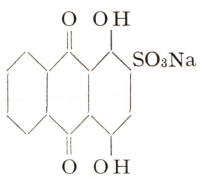
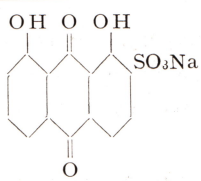
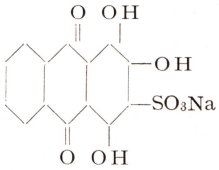
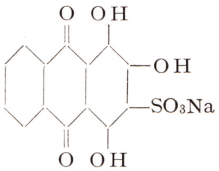
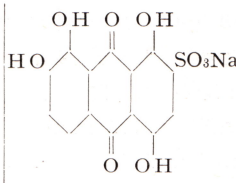
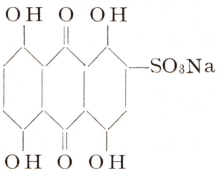
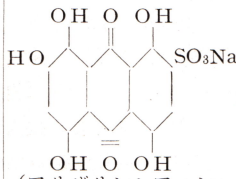
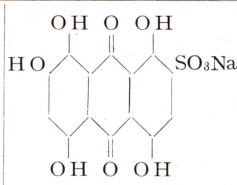
OH基の結合数	構造式（色素名）	レーキ金属	レーキ色調	極大吸収（mμ）色素	極大吸収（mμ）レーキ	測定範囲（ppm）	最適測定範囲（ppm）	pHまたは酸濃度	放置時間安定度	妨害イオン	（ppm）	感度
Di	 （キニザリンS）	Zr	赤紅色	475	540	0.00～1.20	0.20～1.00	0.10N（塩酸）	45分 不良 5時間以上放置すると沈殿を生ずる	SO_4^{2-}	50.0	良
										Al^{3+}	0.2	
										PO_4^{3-}	0.5	
										Fe^{3+}	2.0	
	 （クリサジンS）	Th	褐色	440	485	0.00～2.00	0.40～1.60	pH3.70（塩酸グリココール）	30分 良	SO_4^{2-}	30.0	
										Al^{3+}	0.2	不良
										PO_4^{3-}	0.2	
										Fe^{3+}	1.0	

表 1（続）　総　括　一　覧　表

OH基の結合数	構造式（色素名）	レーキ金属	レーキ色調	極大吸収(mμ) 色素	極大吸収(mμ) レーキ	測定範囲 (ppm)	最適測定範囲 (ppm)	pHまたは酸濃度	放置時間安定度	妨害イオン	(ppm)	感度
Tri	 (プルプリンS)	Zr	赤色	490	520	0.00 ～1.40	0.20 ～1.40	0.20N (塩酸)	30分 良 長時間の放置で沈殿を生ずる	SO_4^{2-}	100.0	良
										Al^{3+}	1.0	
										PO_4^{3-}	0.5	
										Fe^{3-}	2.0	
	 (プルプリンS)	Th	赤色	470	535	0.00 ～2.00	0.40 ～1.60	pH2.40 モノクロール酢酸苛性ソーダ	45分 良 長時間の放置で沈殿を生ずる	SO_4^{2-}	30.0	良
										Al^{3+}	0.2	
										PO_4^{3-}	0.5	
										Fe^{3+}	5.0	
Tetra	 (キナリザリンS)	Zr	赤紫色	495	590	0.00 ～2.80	1.00 ～2.00	0.09N (塩酸)	60分 良 沈殿を生せず	SO_4^{2-}	50.0	良
										Al^{3+}	0.2	
										PO_4^{3-}	0.5	
										Fe^{3+}	6.0	
		Zr	青紫色	535	635	0.00 ～2.00	0.80 ～1.80	0.09N (塩酸)	45分 良 沈殿を生せず	SO_4^{2-}	50.0	良
										Al^{3+}	0.2	
										PO_4^{3-}	0.2	
										Fe^{3+}	0.2	
Penta	 (アリザリンシアニンRS)	Zr	赤紫色	520	595	0.00 ～1.80	0.40 ～1.40	0.12N (塩酸)	45分 良	SO_4^{2-}	50.0	良
										Al^{3+}	0.2	
										PO_4^{3-}	0.5	
										Fe^{3+}	5.0	
Hexa		Zr	赤紫色	510	575	0.00 ～3.00	0.00 ～2.50	0.14N (塩酸)	30分 不良 長時間の放置で沈殿を生ずる	SO_4^{2-}	200.0	不良
										Al^{3+}	0.1	
										PO_4^{3-}	0.5	
										Fe^{3+}	0.5	

響灘および玄海灘におけるし尿の海洋投棄による海水，底質の汚染調査

福岡県衛生研究所（所長：真子憲治博士）

森本昌宏・高橋克己・中西恭生

1 緒言

玄海灘（山口県から福岡県に至る）へのし尿投棄は昭和25年から開始されたが，清掃法施行令第3条で投棄禁止海域として指定され，沿岸より10,000m以内での投棄を禁じられている．昭和35年10月1日の国勢調査によると，玄海灘を投棄海域とする北九州五市の人口は約99万人，福岡市は約66万人で，それぞれのし尿の収集日量は約1,000klおよび約650klと推算される，このうち北九州五市では約650kl/日を投棄船12隻（積載量624t）を使用して北緯34°03′，東経130°45′の附近へ，また福岡市では約300kl/日を投棄船2隻（積載量306t）を使用して北緯33°50′，東経130°10′の附近へ運び出し，処分を行なっている．

三浦[1]の調査によると，昭和31年当時は全国主要40余都市のくみとりし尿のほぼ30%が海洋投棄によって処分されており，北九州五市の投棄量は約320kl/日である．この量は当時の収集日量のほぼ40%と推算されるから，わずか5年たらずで玄海灘のし尿投棄量およびその割合は急激に増加しているわけである．このような現状から，玄海灘についてもあらためてし尿投棄の実態調査が望まれ，海水および海底底質の汚染状態を把握するため，昭和36年8月9日から11日まで北九州五市のし尿投棄海域（以下この海域を響灘とする）について，また8月24日から26日まで福岡市のし尿投棄海域（以下この海域を玄海灘とする）について福岡県水産試験場と海上保安庁の協力を得て，投棄し尿の拡散海水と海底底質の採取およびその他の諸調査を実施し，試水，試泥は理化，細菌，回虫卵の試験検査に供した．

なおこの調査は厚生省の指示，福岡県環境衛生課の依頼によるものである．このほか本調査の前後にわたって海上保安庁による両海域の潮流[2][3]，拡散調査[4]が行なわれた．

2 調査

2・1 し尿の投棄状況

響灘および玄海灘の両調査域におけるし尿投棄点，採泥点をFig. 1に示した．

2・1・1 響灘　8月11日の満潮時 9時35分から約1時間経過後，北緯34°03′25″，東経130°45′10″の位置に投棄船3隻によりし尿約200tを投棄した．投棄船3隻のうち2隻は指示どおりに，定められた標示点を中心として円形航行を行ないながら投棄したが，他の1隻は標示点から約50m離れた位置で停船したまま投棄を行なった．また投棄の時刻はあらかじめ定められてあったが，定刻以前に一部し尿の漏出がみられた．投棄に要した時間は約10分で，方法はポンプ圧入および自重投棄であった．投入されたし尿の一部は円形帯状（ドーナツ型）を形成し，一部は無定形のひろがりで，分離された二つのし尿圏は北北東へ移動をはじめた．

2・1・2 玄海灘　8月26日の満潮時 9時40分から約2時間20分経過後，北緯33°52′48″，東経130°10′22″の位置に投棄船2隻によりし尿約300tを投棄した．投棄船2隻のうち1隻は指示どおり，定められた標示点に近接して停船投棄を行なったが，他の1隻は標示点から約200m離れた位置で停船投棄を行なった．投棄に要した時間は約15分で，方法はポンプ圧入であった．投入されたし尿は二つに分離されたまま北北東へ移動をはじめた．

し尿圏の形成については，投棄後のし尿の拡散に人為的な不均一性を与えないようにするため，濃縮された形状を期待したが，投棄が指示どおりに行なわれず，両海域ともし尿圏の形成は不満足なものであった．

2・2 し尿拡散海水の採取

2・2・1 響灘　投棄点では海上保安庁調査船（あさしお）が停船してし尿投棄前の海水を採取し，投棄後は約

Masahiro MORIMOTO, Katsumi TAKAHASHI and Yasuo NAKANISHI : The survey on pollution of sea waters and muds at bottom as a result of dumping of night soil in the Sea of Hibiki-nada and the Sea of Genkai-nada. Fukuoka Prefectural Institute of Public Health (Director : Dr. Kenji MANAKO)

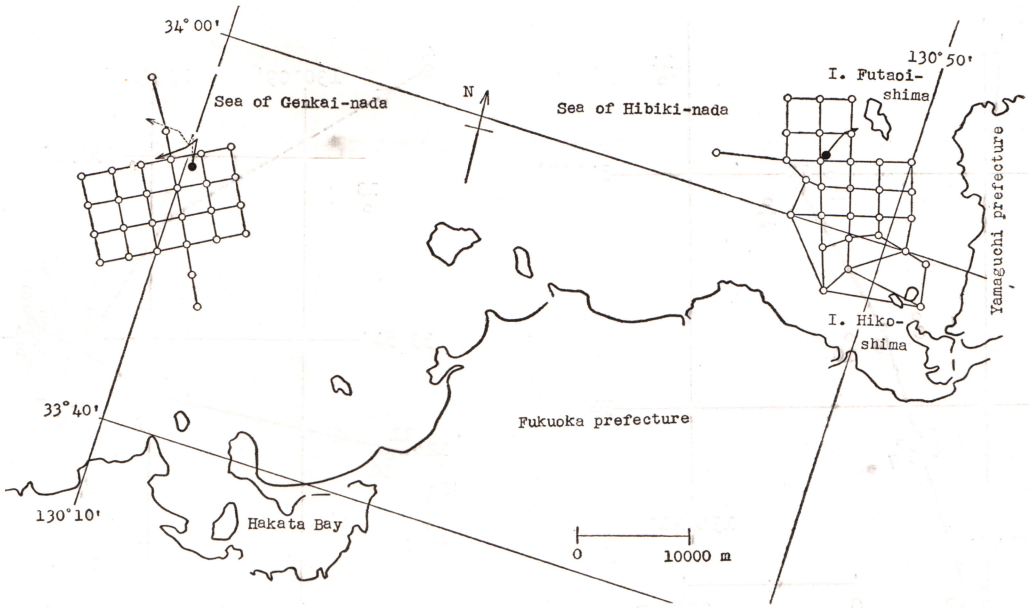


Fig. 1. Areas covered by the survey.
● Place of dumping night soil
—○— Place muds collected
·····→ Course of stream at depth of 1m
⟶ Course of stream at depth of 20m

30分，1時間，2時間，4時間経過ごとにおのおの深度1m，20m，底上1mの海水の採取を行なった．一方県調査船（福岡県水産試験場所属の玄海丸）は投棄後，し尿圏の中心部に深度20m層の流れを示す潮流板をつけた浮標を投入し，Fig. 2に示すようにその移動を追跡しながらし尿投棄後約30分，1時間30分，2時間30分，3時間30分ごとに浮標が指示する点2，6，9，12と，これらの点から投棄点に対して直角方向に100～200mの間隔をおいた1，3；4，5，7；8，10；11，13の各点についておのおの深度1m，20m，底上1mの海水を採取した．点14は浮標移動経路からはずれていたが，表層ににごりをみとめたので特に採水を行なった位置である．追跡した浮標の移動経路ははじめ北北東の方向を示したが，投棄点から約4㎞漂流後北東に変向した．この経路は深度20m層流のものであるが，海上保安庁の潮流観測結果[2]と大きな違いはないようである．なお採水器は北原式B号およびナンゼン型転倒採水器を使用した．

2・2・2 玄海灘　海上保安庁調査班（福岡県水産試験場の昭代丸を使用）は深度1m層の流れを指示する潮流板をつけた浮標をし尿圏の中心部に投入し，Fig. 3に示すようにその移動を追跡しながらし尿投棄後約30分，1時間30分，2時間30分，3時間30分ごとに浮標が指示する1，2，3，4の各点について深度1mと20mの海水を採取した．一方県調査班（玄海丸）は深度20m層の流れを指示する浮標の移動を追跡しながらし尿投棄後約30分，1時間30分，2時間30分，3時間30分ごとに浮標が指示する点2，4，8，11およびこれらの各点と投棄点を結ぶ直線上に各点を中心として100～200mの間隔をおいた1，3；4，6；7，9；10，12の諸点について深度1m，20m，底上1mの海水の採取を行なった．点13はいずれの経路からもはずれていたが，表層ににごりをみとめたので特に採水した位置である．追跡した浮標移動経路は両層流ともはじめ北北東の方向を示したが，投棄点から約2.5㎞漂流後，1m層流は屈曲しながら西北へ方向を変え，20m層流はさらに大きく西微南へ方向を転じた．しかしこれらの経路は海上保安庁の潮流観測結果[3]から推定してはなはだしい矛盾はないようである．なお採水器はRY型採水器およびナンゼン型転倒採水器を使用した．

2・3 採泥

2・3・1 響灘　採泥点設定区域はFig. 1に示したようにし尿投棄点から東へ約8㎞，西へ約9㎞，南へ約13㎞，北へ約5㎞，面積にしておおよそ200㎢の範囲にわたり，ほぼ3㎞の間隔で30の採泥点を設定した．この区域の東側は山口県沿岸から3～5㎞の距離を保ち，対岸沿

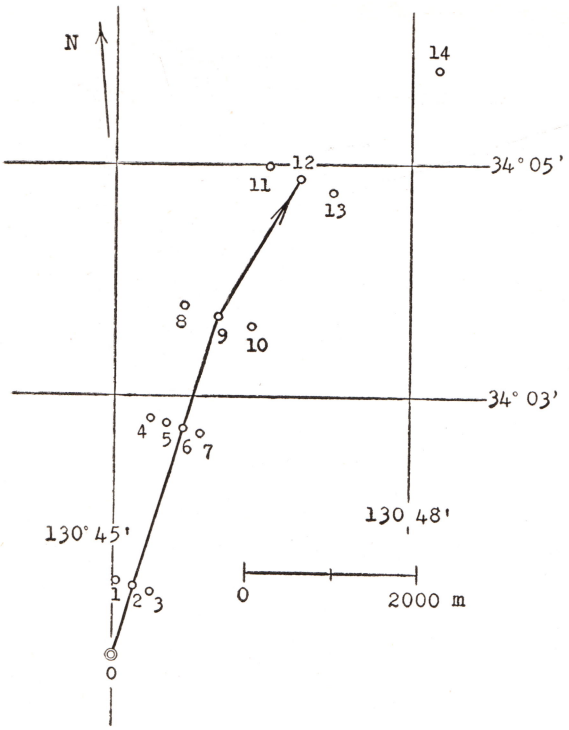


Fig. 2. Course of stream at depth of 20m and places waters collected in the Sea of Hibiki-nada.
◎ Place of dumping night soil
—○— Place waters collected
⟶ Course of stream

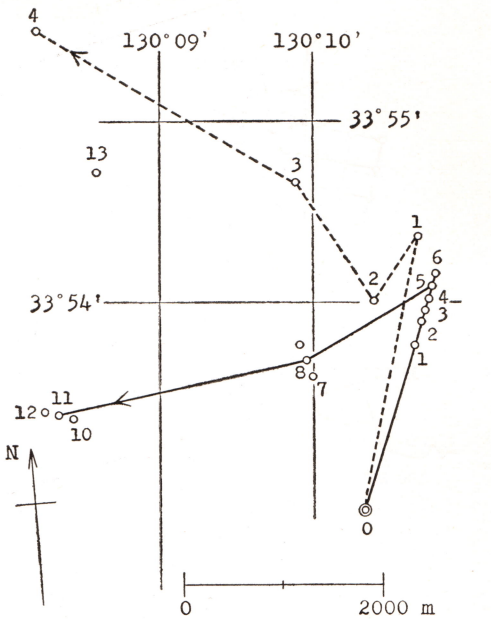


Fig. 3. Courses of streams at depth of 1m and 20m respectively, and places waters collected in the Sea of Genkai-nada.
◎ Place of dumping night soil
—○— Place waters collected
·····→ Course of stream at depth of 1 m
⟶ Course of stream at depth of 20m

Table 1. Meteorological and oceanographic phenomena in the Sea of Hibiki-nada.

Item	Aug. 9th	Aug. 10th	Aug. 11th				
			Time elapsed after dumping night soil (hour)				
			0	0.5	1.5	2.5	3.5
Weather	variable cloudiness	variable cloudiness	clear	clear	clear	clear	clear
Amount of cloud	6	5	2	2	2	2	2
Wind direction	SW	SW	SE	SE	SE	SE	SE
Wind force	3	2	3	3	3～4	4	4
Ocean waves	3	1	3	3	3	4	4
Swell	2	1	2	2	2	2	2
Air temperature (℃)	29.8	27.4	29.6				
Air pressure (mmHg)	755.5	757.0	758.0				
Tides			H. W. 09.35 , 22.20 ; L. W. 03.20 , 16.10				
Moon age			1				

Table 2. Meteorological and oceanographic phenomena in the Sea of Genkai-nada.

Item	Aug. 24th	Aug. 25th	Aug. 26th Time elapsed after dumping night soil (hour) 0	0.5	1.5	2.5	3.5
Weather	clear	clear occasionally thunder storm	clear	clear	clear	clear occasionally thunder storm	cloud
Amount of cloud	8	3	2	3	3	10	10
Wind direction	NE	SW	SE	SE	SE	NNW	NNW
Wind force	2	1	2	2	2	3	1
Ocean waves	2	1	1	1	1	3	2
Swell	1	1	1	1	2	2	2
Air temperature (℃)	30.2	31.6	28.7				
Air pressure (mmHg)	756.0	755.0	755.2				
Tides			H. W. 09.40 , 22.25 ; L. W. 03.30 , 16.10				
Moon age			16				

いに南北13kmにわたって6採泥点が接し，南側は彦島の北端および北九州対岸に2～4kmの距離で2採泥点が接したが，北および西側の採泥点はいずれも外洋に面した．

2・3・2 玄海灘　採泥点設定区域は Fig. 1 に示したようにし尿投棄点から東へ約4 km，西へ約10km，南へ約12km，北へ約8 km，面積にしておおよそ150km²の範囲にわたり，ほぼ3 kmの間隔で28の採泥点を設定した．この区域の採泥点も福岡県対岸方向へ広く設点したが，し尿投棄点の位置が岸から非常に遠いため響灘のように沿岸に近接した点とはならなかった．

2・4 調査時の気象と海象

調査時の気象と海象を Tables 1, 2に示した．響灘のし尿投棄海水の採取時は南東の風が吹き，風力は3～4で風速にして3.4～7.9m/secと推定される．また玄海灘のし尿投棄海水採取時は投棄後2時間30分頃から天候が急変して雷雨があり，風向は南東から北北西に変化し風力は2から3に増えた．風速にして3.4～5.4m/secと推定される．

2・5 海水および底質の試験法

2・5・1 海水

1）pH　採水直後比色法により測定した．

2）D.O.　ウインクラー法によった．

3）C.O.D.　水質汚濁調査指針[5]によった．

4）ヨウ素消費量　下水試験法[6]によった．

5）アンモニア性窒素　下水試験法[6]に準じて蒸留し，留分をネスラー氏試薬により比色定量した．

6）塩素イオン　モール法により定量した．

7）一般細菌数　衛生検査指針[7]によった．

8）大腸菌最確数　同じく衛生検査指針[7]によった．

2・5・2 底質

1）pH　採泥直後上澄液を比色法により測定した．

2）C.O.D.　試泥1.0 gにN/10 過マンガン酸カリウム規定溶液を正確に10mlと30% 水酸化ナトリウム溶液を2ml加え，沸騰水浴中で15分間加熱後 N/10 修酸標準溶液を正確に10mlと30% 硫酸を10ml加え，冷却後 N/10過マンガン酸カリウム規定溶液10ml を加えて数分間放置後10%ヨウ化カリウム溶液を5ml添加し，でん粉試液を指示薬として N/10チオ硫酸ナトリウム規定溶液で滴定した．

3）全窒素　下水試験法[6]により定量した．

4）硫化物　富山，神崎の法[8]により定量した．

5）熱灼減量　下水試験法[6]によった．

6）回虫卵　試泥50 gに水道水80mlを加え，ガーゼを用いて沪過し，沪液を放置後上層液を3,000 r. p. m. で5分間遠心沈殿させ，得られた沈殿に10% 塩酸10ml を加え，5～10分間放置後再び2,000 r. p. m. で2分間遠心沈殿させ，全沈殿を鏡検した．

3 試験結果と考察

採取した海水および底質の試験検査の結果をもととし，海上保安庁による響灘，玄海灘両調査海域の拡散実験報告[4]および潮流観測報告[2)3)]を一部参考として汚染状況を考察した．

3・1 海水

海水の理化学試験および細菌検査の結果を末尾の

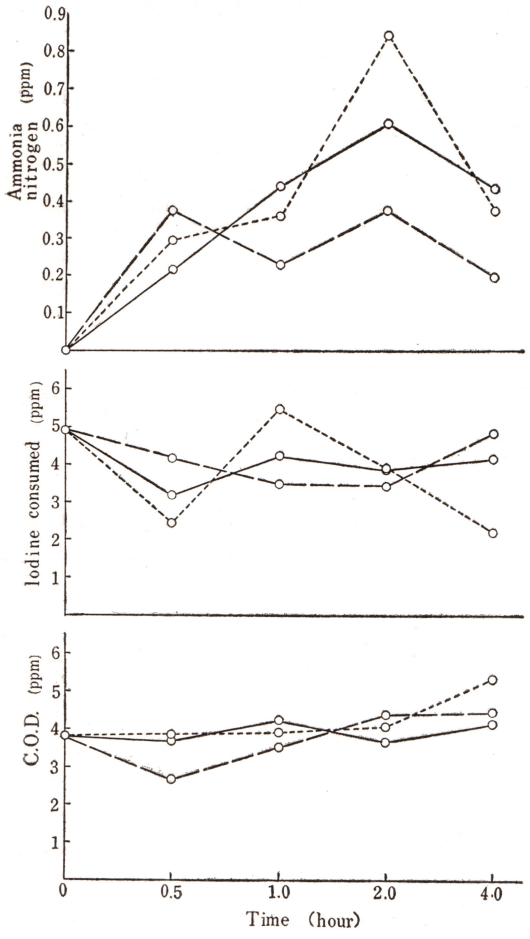


Fig. 4. Variation in findings of the survey conducted on sea waters according to the degree of diffusion of night soil dumped, at place of dumping night soil in the Sea of Hibiki-nada.

…○… Findings from sea waters at point 1m from surface

--○-- Findings from sea waters at point 20m from surface

—○— Findings from sea waters at point 1m from bottom

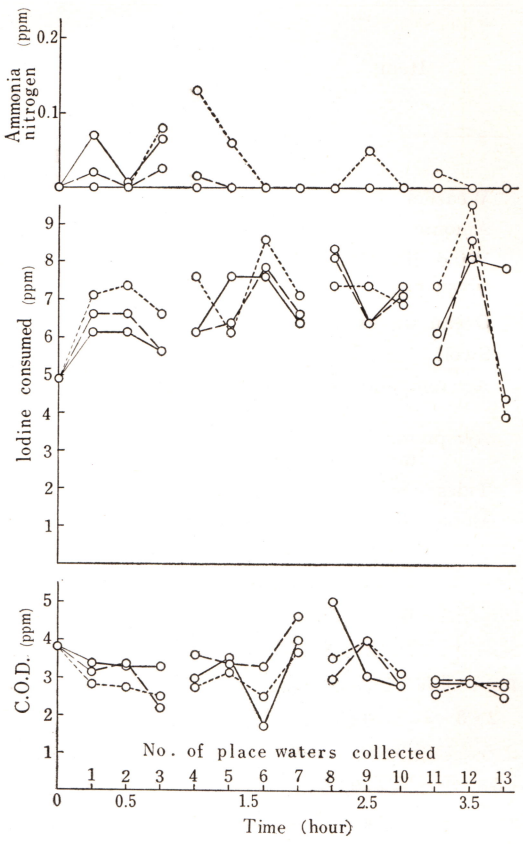


Fig. 5. Variation in findings of the survey conducted on sea waters according to the degree of diffusion of night soil dumped, in stream at depth of 20m in the Sea of Hibiki-nada.

…○… Findings from sea waters at point 1m from surface

--○-- Findings from sea waters at point 20m from surface

—○— Findings from sea waters at point 1m from bottom

Tables 5～8に示した．このうち響灘の海水の D. O. については試験操作に欠陥があったので省いた．

本報告では全試験項目のうち化学試験で特に有機物の指標と考えられる C. O. D.，ヨウ素消費量およびアンモニア性窒素につき，また細菌検査では大腸菌について考察を行なった．なおし尿含有海水に対する平常時海水としては，響灘ではし尿投棄直前に採取した海水に投棄船からの漏出によるし尿混入の形跡がみとめられたために，8月10日の採泥時に採泥点 Nos. 11, 14, 15 において採取した海水〔Table 6：Nos. (11), (14), (15)〕を平常時海水とし，玄海灘ではし尿投棄前に採取した海水 (Table 8：No. 0) を平常時海水とした．

C. O. D.，ヨウ素消費量，アンモニア性窒素のし尿投棄後の経時的な増減は Figs. 4～7に示した．

経過時間：0における値は平常時海水の値である．

3・1・1 響灘におけるし尿投棄点

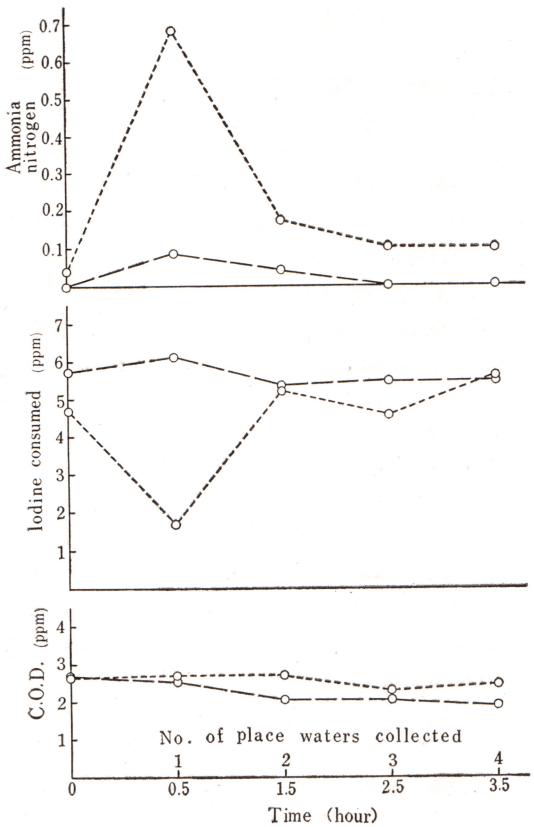


Fig. 6. Variation in findings of the survey conducted on sea waters according to the degree of diffusion of night soil dumped, in stream at depth of 1m in the Sea of Genkai-nada.

··· ○ ··· Findings from sea waters at point 1m from surface

--○-- Findings from sea waters at point 20m from surface

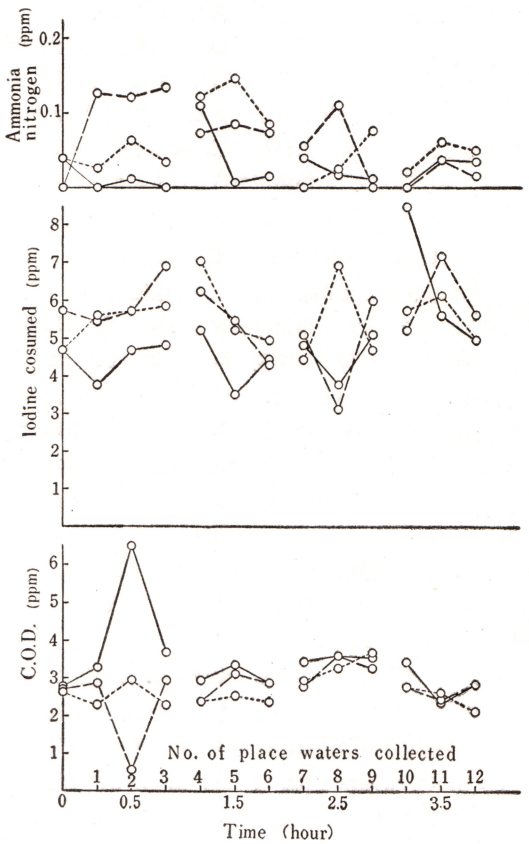


Fig. 7. Variation in findings of the survey conducted on sea waters according to the degree of diffusion of night soil dumped, in stream at depth of 20m in the Sea of Genkai-nada.

··· ○ ··· Findings from sea waters at point 1m from surface

--○-- Findings from sea waters at point 20m from surface

— ○ — Findings from sea waters at point 1m from bottom

1）C. O. D. 深度 1m，20m および底上 1m の各層の試水ともし尿投棄後，経時的な値の減少はみられず，むしろかなりの時間を経過した頃に比較的高い値が多くみられ，4時間後の深度1mの試水では最高値 5. 34ppmがみとめられた．しかし平常時海水値を基準とした各試水の値のちらばりの巾から観察して，比較的高い値を示した海水が必ずしも特定な原因，すなわちし尿の汚染を被ったものとは推定しがたい．

2）ヨウ素消費量　各試水の値はかなり大きなちらばりを示しているが，し尿投棄から 1 時間後の深度 1m の試水のほかには特に平常時海水値より高い値をみとめなかった．

3）アンモニア性窒素　深度 1m，底上1m の各試水の値は時間の経過に伴って増加し，し尿の投棄から 2 時間後の深度1mの試水に全試水中の最高値0. 841ppm，底上 1 mの試水に 0. 607ppmの高い値をみとめた．深度 20m の試水は30分後にこの深度の試水の最高値 0. 375ppm を示し，1 時間後はやや減少したが，2 時間後に再び 0. 375 ppmを示した．4 時間後は 3 層とも試水の値はやや減少したが，いずれも消失をみるにはいたらなかった．

4）大腸菌　全試水とも全く検出されなかった．

以上調査時における投棄点のし尿の希釈拡散は大腸菌の検出結果からみてすみやかに行なわれるように思われるが，化学試験の結果からはアンモニア性窒素の消失がみとめられないため，これがし尿によるものとすれば，し尿の部分的な成分の停滞があることも考えられる．

3・1・2　響灘における深度20m層の流れ

1）C. O. D.　し尿投棄後1時間，漂流距離にして約1.3kmに至る間では7採水点のうち浮標位置 No. 6までの試水の値はいずれも平常時海水値を越えず，No. 6から100m離れた点 No. 7の深度20mの試水にはじめて若干高い値4.63ppmをみとめた．2時間30分後，投棄点からの漂流距離約2.0kmの浮標位置 No. 9から200m離れた点 No. 10の底上1mの試水に全試水中の最高値5.02ppmがみられたが，3時間30分後，投棄点からの漂流距離約3.0kmの3点 Nos. 11, 12, 13では各深度の試水とも値は減少した．しかし全般に平常時海水値を基準とした試水の値のちらばりの巾からみて，試水の値の増減がし尿の影響によるものとは推定しがたい．

2）ヨウ素消費量　各深度における試水の値はいずれもし尿投棄後30分から平常時海水の値を越え，3時間30分後，投棄点からの漂流距離約3.0kmの浮標位置 No. 12では各深度の3試水ともかなり高い値を示し，深度1mの試水の値は全試水中の最高値9.56ppmであったが，この位置から200m離れた点Nos. 11, 13では深度1m, 20mの試水に低い値がみとめられた．しかし各浮標位置Nos. 2, 6, 9, 12の試水に，値の減少がみられず，ヨウ素消費量については経時的な減少を指摘することができない．

3）アンモニア性窒素　し尿投棄から30分後，漂流距離約400mの浮標位置No. 2の試水にはほとんど検出されず，この点から100m離れた点 No. 1およびNo. 3の試水に検出された．1時間30分後，投棄点からの漂流距離約1.3kmの浮標位置No. 6の試水でも検出されず，この位置から200m離れた点 No. 4の深度1mの試水に全試水中の最高値0.130ppmをみとめ，浮標位置No. 6から100m離れた点No. 5の深度1mの試水に0.059ppmをみとめた．さらに投棄から2時間30分，約2.0km漂流後では浮標位置No. 9の深度1mの試水に0.049ppmが検出され，3時間30分，約3.0km漂流後では，浮標位置No. 12から200m離れた点 No. 11における深度1mの試水に若干の値がみられたが，その後は時間の経過とともに消失した．

4）大腸菌　し尿投棄から30分，約400m漂流後の浮標位置 No. 2における底上1mの試水と，この位置から100m離れた点No. 3の深度1mの試水，および投棄から1時間30分，約1.3km漂流後の浮標位置 No. 6から100m離れた点 No. 7における深度20mの各3試水にそれぞれ検出されたが，その後はいずれの試水についてもみとめられなかった．

以上調査時における深度20m層流ではC. O. D.，アンモニア性窒素の測定値の大きさおよび大腸菌の検出状態から考えて，し尿の影響は投棄からおおよそ3時間30分，約3kmの拡散でほぼ消失し，平常に復するものと考えてよいと思われる．しかしヨウ素消費量に減少がみられなかったことは疑問である．

3・1・3　玄海灘における深度1m層の流れ

1）C. O. D.　いずれの試水の値も平常時海水値を越えず，し尿の影響とみなされるものはなかった．

2）ヨウ素消費量　し尿投棄から30分，漂流距離約2.8kmの点No. 1では深度20mの試水の値が平常時海水値よりやや高くなっているが，深度1mの試水は異常に低い値を示した．しかしその後は深度1mの各試水に多少起伏した値をみとめた程度で，特にし尿の影響と思われるような大きな値はみられなかった．

3）アンモニア性窒素　し尿投棄から30分，漂流距離約2.8kmの点 No. 1で深度1mの試水に最も多量に検出され，0.683ppmを示したが，以後次第に減少して，投棄から3時間30分，漂流距離約8km（直線距離約6km）の点No. 4の試水では0.098ppmを示した．しかし平常時海水値まで減少するにはいたらなかった．また深度20mの試水はいずれも深度1mの試水よりもかなり低い値を示したが，その増減の傾向は深度1mの試水とほとんど一致し，点No. 4では0.002ppmを示し，平常時海水の値に近似した．

4）大腸菌　全試水とも全く検出されなかった．

以上調査時における深度1m層流のし尿の影響は投棄からおおよそ3時間30分，漂流距離約8km（直線距離約6km）の拡散で消失したものと考えられる．

3・1・4　玄海灘における深度20m層の流れ

1）C. O. D.　し尿投棄から30分，漂流距離約2kmの浮標位置 No. 2における底上1mの試水に最高値6.48ppmをみとめたが，深度20mの試水は異常に低い値を示した．投棄から1時間30分経過時の試水では平常時海水値に近く減少し，2時間30分後の試水にやや増加がみられたが，大きな差はなく，また約3時間30分，約6.5km漂流後（直線距離約3.0km）では浮標位置 No. 10の底上1m試水がわずかに高い3.45ppmを示したほかはいずれも平常時海水値に近い値を示した．

2）ヨウ素消費量　平常時海水値5～6ppmを基準として各試水の値のちらばりはなはだ大きく，最低約3ppmから最高は点No. 10（投棄から3時間30分後，漂

流距離約6.6km，直線距離約3.2kmの位置）における底上1mの試水の8.46ppmで，経時的な増減の傾向は全く把握できなかった．

3）アンモニア性窒素　し尿投棄から30分後，漂流距離約2.0kmにおける各点 Nos. 1, 2, 3 では深度 20mの試水の値が高く，約 0.13ppm を示した．1時間30分後，漂流距離約2.3kmの各点ではおもに深度1mの試水の値が高く，2時間30分後，漂流距離約4.0km(直線距離約1.5km)の位置では浮標位置No. 8において深度20mの試水に0.110ppmをみとめ，点No. 9の深度1mの試水に平常時海水値よりやや高い0.076ppmをみとめたが，その他の試水の値は平常時海水値に近似した．また3時間30分後，漂流距離約6.6km（直線距離約3.2km）では各点 Nos. 10, 11, 12 の試水はいずれも平常時海水値と大差ない程度に減少した．

4）大腸菌　し尿投棄から1時間30分後，漂流距離約2.3kmまでは各点の試水から検出されたが，以後いずれの試水からも検出されなかった．

以上調査時における深度20m層流では，C. O. D.，アンモニア性窒素，大腸菌の検出状態からみて，し尿の影響は投棄からおおよそ3時間30分，漂流距離約6.6km，投棄点からの直線距離約3.2kmの拡散でほぼ消失し，平常に復するものと考えられるが，ヨウ素消費量についての経時的な増減傾向は全く把握できなかった．

3・1・5　し尿拡散状態の複雑性

各深度間におけるし尿成分（有機物，硫化物，アンモニア性窒素）の増減の移行性，すなわちし尿投棄後短い時間にまず上層に値のピークが現われ，以後経時的に減衰をたどり，一方時間のおくれをおいて中，下層に同様な現象を反復する単純な模式的拡散の傾向は玄海灘の深度 1m 層流の拡散が比較的類似した形を示したほかは全くみあたらなかった．したがって各成分相互間にも増減の同時性をみることができなかった．このような拡散形態の複雑性は次のような諸因によるものと考えられる．

1）し尿そのものに均一性がなく，固型物，液体の混合物であり，含有される各種有機質，無機質はそれぞれ沈降，溶出，拡散に異った形態をとるものと思われ，特に固型物に混入される成分は海水中に溶解浸出する状態がまちまちであろうと考えられる．

2）し尿拡散海域に対流，渦動流，乱流がある場合拡散形態は一層複雑化されるものと考えられる．

3）追跡した深度 1m, 20m層流の浮標の変位は潮流，波浪および風力による合変位であるため，浮標はし尿の主流を正確に指示し得ず，採水位置のずれのために，試水の濃度は期待されたものと多少異なることが考えられる．

4）投棄されたし尿は響灘，玄海灘とも分離された二つのし尿圏を形成した．海上保安庁の浮標による拡散調査[4]では，約3時間経過後の拡散面積は響灘で約60×10^3m^2，玄海灘で40×10^3m^{2}を観測しており，この拡散面積からみて分離された二つのし尿圏の間隔 50～200 m は次第に接近し接続されたものと考えられるが，それにしてもかなり大きな濃淡差が存続したものと思われる．

3・1・6　海水の汚染の程度

C. O. D.，ヨウ素消費量，アンモニア性窒素について響灘，玄海灘のし尿投棄海水の平均値および平常時海水値と，門司，東京港海水の値[9]を Table 3 に比較した．

響灘のヨウ素消費量，アンモニア性窒素を除いては平常時海水値とし尿投棄海水の平均値間に大きな差はなく，門司，東京港海水とくらべると，門司港海水のアンモニア性窒素を比較対象から除けばし尿投棄海水ははるかに低い値を示している．また水質汚濁調査指針[5]によ

Table 3. Comparison among the survey results of sea waters in the Sea of Hibiki-nada, the Sea of Genkai-nada and elsewhere.

Item (Average)	Sea of Hibiki-nada		Sea of Genkai-nada		Port	Port
	Sample	Control	Sample	Control	Moji	Tokyo
C. O. D. (ppm)	3.55	3.76	2.83	2.71	*39.76	*24.10
Iodine consumed (ppm)	6.08	4.91	5.29	5.04	—	—
Ammoina nitrogen (ppm)	0.11	0.00	0.07	0.03	*0.03	*0.59
M. P. N. of *E. coli.* /100ml	2	7	9	0	*2,600	*3,200

* Findings produced as a result of the survey by Sato[9]

ると，水質汚濁の標準として用水の基準，等級はまだわが国では決定されていないが，比較的明瞭な事項の区別として，特に人工的あるいは自然的な汚染の加わらぬ状態の水についてはC. O. D. 5以下，pH 7. 5～8. 5，また何らかの汚濁を被っているといえる状態の水については C. O. D. 20 以上，pH 6. 5以下もしくは 9. 5 以上であるとされている．したがって門司，東京港海水は何らかの汚染をうけたものとみなされるが，本調査では C. O. D. について 5 を越えた試水は響灘の全試水数59のうち 2 試水であり，また玄海灘では全試水数51のうちわずか 1 試水だけであるから，水質汚濁調査指針[5] の示す数値がばくぜんとした指標であるとしても，本調査において採取した海水の汚染度は極めて低いものであると考えられる．

3・2　海底底質

Fig. 1 に示した調査範囲において採取した底質の理化学試験および回虫卵の検出結果を末尾の Tables 9, 10 に示した．この全試験項目のうち有機物堆積の指標として C. O. D.，全窒素，硫化物の 3項目につき，またし尿汚染の最も直接的な指標である回虫卵について考察し，有機物堆積の分布状態および底質の汚染因などの推定を試みた．

3・2・1　有機物堆積の分布状態と両海域の漂流経路

響灘調査域における底質の C. O. D.，全窒素，硫化物はおのおのの間に相関関係が成立したので，このうち C. O. D. と全窒素について等量線を作図してみた．その結果は Plates 1, 2 のとおりである．

両図からみられるように調査時のし尿投棄点の東側，すなわち採泥点 Nos. 14, 15を中心とする一帯に C. O. D. 29. 0ppm，全窒素0. 78ppmを最高とする高濃度の分布がみられ，また山口県対岸よりに次第に濃度が高くなり，調査域内で最も山口県に近接した一帯では C. O. D. 37. 9 ppm, 全窒素0. 82ppmの最高値を示した．

玄海灘調査域においては C. O. D.，全窒素，硫化物のおのおのの間に相関関係が成立せず，このうち C. O. D. についてのみ等量線を作図し，Plate 3に示した．しかし全窒素の濃度分布は C. O. D. の濃度分布と局部的には相違がみられるが，おおまかな分布状態は視覚的にはかなり類似しているようである．C. O. D. の濃度分布の状態は調査時のし尿投棄点から西南方向，すなわち採泥点 No. 10 を頂点とした一帯に濃度の山を形成し，採泥点 No. 10では5. 8ppmを示した．また投棄点の北および南南東方向にも高濃度の一帯（採泥点 No. 28：5. 8ppm, No. 25：6. 9ppm）がみられ，響灘調査域にくらべて濃度分布の指向性がうすいようである．

海上保安庁の報告[2][3] によると，海流びんの放流実験，恒流および吹送流の調査による両海域の推定漂流経路は Figs. 8（響灘），9（玄海灘）に示すとおりで，響灘における漂流物は放流後24時間で山口県黒崎海岸の北西沖に達し，その後西に向きを変えながら漂流速度を減じ，51時間後に藍島の東方を通り，再び漂流速度を増して北上して72時間で吉母沖合に到着するものと報告されている．また海流びんはほとんど山口県下関市の西南海岸に漂着し，九州本土沿岸では拾得されなかったというから，投棄し尿が沈降途中海中の流れによって急激で広範囲な変動を受けていないとすれば，し尿は Fig. 8の推定漂流経路と大きく矛盾しない底域に沈積することになり，Plates 1, 2 に示した C. O. D.，全窒素の山口県対岸よりの高濃度分布はし尿が沈積した結果とも推定される．

一方玄海灘では恒流と調査時の吹送流との合成漂流経路は，はじめ西流し，小呂島を右回りに一周して再び放流点附近を通っており，海流びんの漂流経路とはかなりくい違っていると報告されている．いずれにしても Plate 3 に示した C. O. D. の西南方の高濃度分布につ

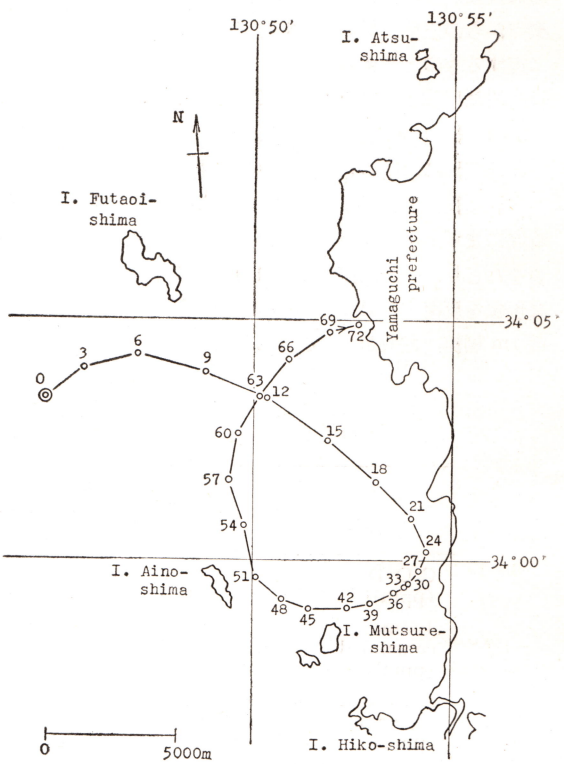


Fig. 8.　Drifting course estimated on the basis of drift bottles, residual current and drift current. Arabic numerals show time elapsed (hour).

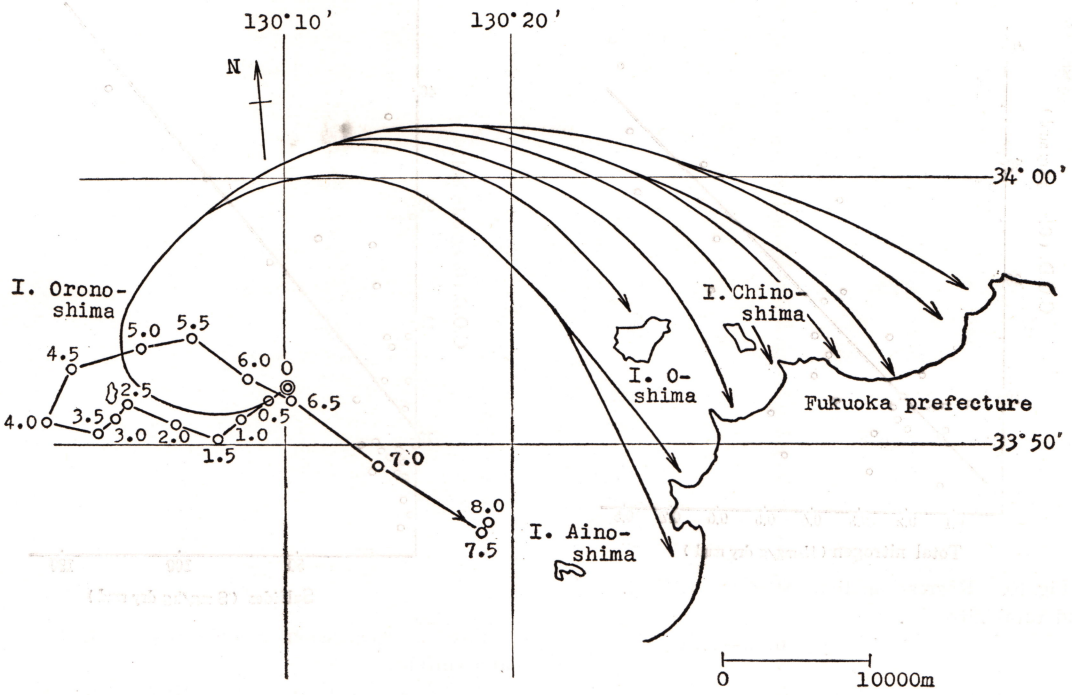


Fig. 9. Drifting courses estimated.
—○— Course estimated on the basis of residual current and drift current
⟶ Course estimated on the basis of drift bottles
Arabic numerals show time elapsed (day).

いては，投棄し尿が合成漂流経路に沿って西流し，途中沈積した結果であるという推定もなりたつが，投棄点の北および南南東方向にみられる高濃度分布については，漂流経路が一周して再びこの附近を通っているとしても，それまでにかなりの長時間を費しており，し尿の沈降速度から考えても漂流経路にのったし尿がこの高濃度分布域に沈積したと考えるには無理があると思われる．

しかし以上の漂流経路による有機物堆積とし尿沈積の関連性については漂流経路が不変的でなく，また海中の流れの状態が解明されてないため，推論の域をでることができない．

3・2・2 有機物堆積の原因の推定

響灘および玄海灘両調査域底質の有機物が，投棄されたし尿の沈積によるものかどうかについて，底質の試験結果の統計処理から推測を試みた．

1）回虫卵の検出底質群と非検出底質群との間に有機物濃度の差があるかどうかについて，C. O. D.，全窒素，硫化物の各平均値につき両群間の差の検定を行なった．響灘調査域底質についての検定結果は次のとおりである．

	F	危険率(5%)	t	危険率(5%)
C. O. D.	1.47	3.52	0.909	2.048
全窒素	1.49	3.52	1.545	2.048
硫化物	1.42	3.52	0.039	2.048

また玄海灘調査域底質については次の結果を得た．

	F	危険率(5%)	t	危険率(5%)
C. O. D.	1.56	3.87	1.572	2.056
全窒素	3.42	2.60	—	—
硫化物	2.03	3.87	1.329	2.056

もし両群の平均値の間に有意の差があれば，調査域の有機物堆積およびその分布はし尿によるものと推定されるわけであるが，玄海灘調査域底質の全窒素のFが危険率5%の値を越えたほかはいずれも有意の差がみとめられず，有機物の堆積および分布がし尿によるものかどうかは推定できなかった．しかしこのことはし尿の影響を被っていないということではない．

2）し尿が底質の有機物に大きな割合を占めているとすれば，C. O. D.，全窒素，硫化物の値の間に相関関係があるものと考えられる．次におのおのの間の相関係数の有意性の検定を行なってみた．

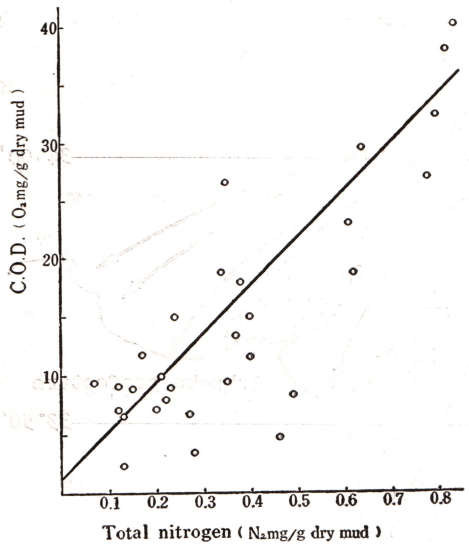


Fig. 10. Regression line between C. O. D. and total nitrogen.

r=0.84　　y=36.7x+1.31

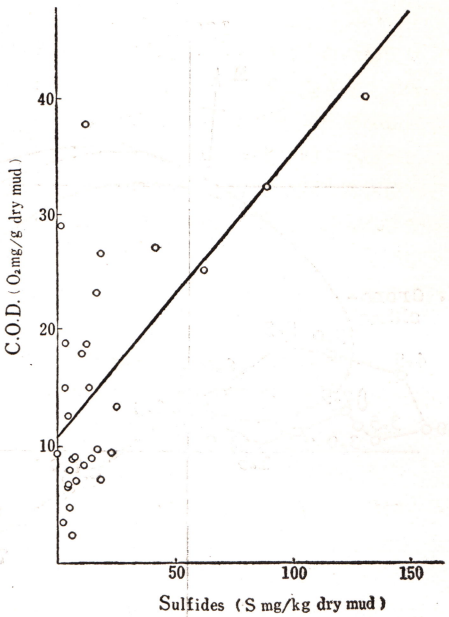


Fig. 11. Regression line between C. O. D. and sulfides.

r=0.63　　y=0.24x+10.86

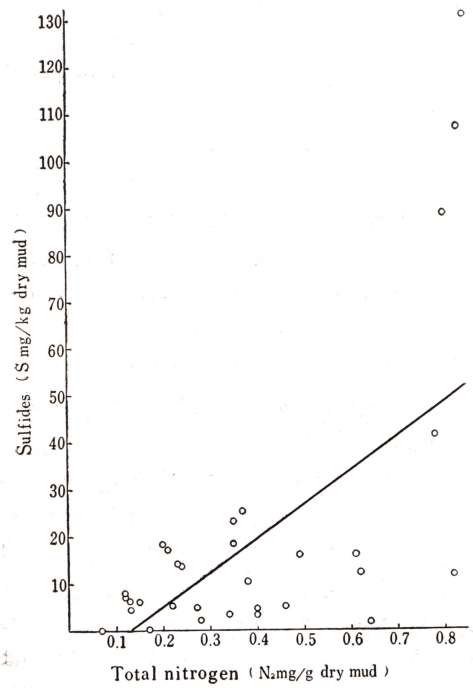


Fig. 12. Regression line between sulfides and total nitrogen.

r=0.61　　y=72.6x−9.26

	響灘調査域		玄海灘調査域	
	t	危険率(5%)	t	危険率(5%)
C. O. D. と全窒素	8.097	2.408	0.824	2.056
C. O. D. と硫化物	4.340	2.408	0.015	2.056
硫化物と全窒素	4.085	2.408	1.265	2.056

この結果響灘調査域の底質についてはいずれも有意性がみとめられたが，玄海灘調査域の底質については全くみとめられなかった．響灘調査域底質の各試験結果間の回帰直線を Figs. 10～12 に示す．

響灘調査域底質の3試験項目の間に相関関係がみとめられたことは，底質の有機物がし尿によるとする仮定に対しての一つの必要条件と考えられるが，充分条件とはなり得ない．

3）両調査域底質の有機物堆積量は3・2・3のTable 4にみられるように響灘調査域がはるかに多く，C. O. D.，全窒素，硫化物の平均値について両域間の差を検定した結果は次のとおりで

	F	危険率（5%）	t	危険率（5%）
C. O. D.	27.19	1.93	—	—
全窒素	1.40	1.93	2.858	2.704
硫化物	20.48	1.93	—	—

明らかに響灘調査域底質の有機物堆積量が大であること

が確かめられた．

4）3)で確かめられた両調査域底質の有機物堆積量の差がし尿によるものかどうかを検討するために両調査域底質の回虫卵検出率(検出底質数／全底質数)の差について調べたところ，回虫卵検出底質の百分率は響灘調査域40%，玄海灘調査域25%で明らかに響灘調査域が大きいが，χ^2検定の結果，$\chi^2=1.51$が得られ，危険率50%以下では有意性がみとめられなかった．したがって両調査域の有機物堆積量の差がし尿によるものかどうかは推定できない．

以上の統計処理の結果，2）から響灘調査域底質の有機物がし尿によるとする仮定の一必要条件として，C. O. D.，全窒素，硫化物の値の間に相関関係が得られ，3）から有機物堆積量は響灘調査域が明らかに多いという結論を得たが，1)，4)の回虫卵検出からのし尿起因の推定が不能におわったこと，また仮定に対して充分条件となるべきものが得られなかったことなどから，統計的考察による底質有機物堆積とその分布のし尿起因推定は極めて不充分なものとなった．

しかし響灘で投棄されるし尿量（650kl/日）は玄海灘の約2.2倍であること，また3・2・1で述べたように，響灘での漂流経路から想定されるし尿の漂流沈積が，有機物の堆積，分布とかなり一致すると推定されること，さらに2)，3)の統計処理結果などから，響灘調査域の底質についてはし尿による染汚の可能性が考えられる．

Table 4. Comparison among the survey rsults of muds at bottom in the Sea of Hibiki-nada, the Sea of Genkai-nada and elsewhere.

Item	Sea of Hibiki-nada	Sea of Genkai-nada	Hakata Bay	Ariake Bay	Osaka Bay
Average C. O. D. (O_2mg/g dry mud)	15.0	2.8			**12.9
Average Total nitrogen (N_2mg/g dry mud)	0.37	0.21		*0.74	**1.17
Average Sulfides (Smg/kg dry mud)	17.3	6.5	*245	*65	
***Mud containing *Ascaris* egg (%)	40.0	25.0			

* Findings produced as a result of the survey by Laboratory of Fisheries Chemistry, Kyushu University

** Findings produced as a result of the survey by Miura [1] (average of total nitrogen: 1.17 shows value in total of ammonia nitrogen and albuminoid nitrogen)

*** Percentage of muds containing *Ascaris* egg among all muds collected

3・2・3 底質の汚染の程度

響灘，玄海灘両調査域および各湾内の底質について C. O. D.，全窒素，硫化物，回虫卵の各試験結果を Table 4 に比較した．

各湾内の試験結果の例数が少ないため，充分比較できないが，響灘調査域底質の C. O. D. が大阪湾内の底質にくらべてわずかに高い値を示しているほかは，両調査域の底質とも各湾内底質より汚染度は低く，特に硫化物にかなりの差がみられる．また水質汚濁調査指針[5]によると，水質と同様一般的な底質汚染判定の指標として，C. O. D. 30 O_2mg/g dry mud 以下は普通泥，硫化物 1 Smg/g dry mud 以上は何らかの汚染を被った悪質泥とされており，したがって響灘調査域底質がし尿の影響を被っているとしても，玄海灘を含めて両調査域とも底質の汚染度はかなり低いものと考えられる．

4 総　　括

北九州五市のし尿投棄域響灘と，福岡市の投棄域玄海灘の両海域においてし尿投棄海水および底質を採取し，理化，細菌，回虫卵の試験検査を行ない，し尿による汚染状態を検討した結果次のようであった．

1）投棄し尿の希釈拡散は両調査域とも外洋であるためかなり速く，響灘の投棄点にし尿成分の一部停滞があるように思われたほかは，響灘の深度20m層流，玄海灘の深度1mおよび20m層流のいずれもし尿投棄後約3時間30分，漂流距離約3.5～8.0㎞の拡散でし尿の影響は消失し，平常に復するものとみなされる．

2）両調査域のし尿投棄海水は港内海水などにくらべてはるかに汚染度は低く，水質汚濁の一般的な指標から判断してかなり清浄であった．

3）海底底質の有機物堆積分布は響灘調査域ではし尿投棄点の東方および山口県対岸よりの一帯に堆積がみられ，玄海灘調査域ではし尿投棄点の西南，北，南南東方向にそれぞれ堆積がみられた．

4）海底底質の有機物堆積およびその分布状態がし尿の沈積によるとする仮定に対しては統計的考察からは必要条件のみで充分条件は得られなかったが，投棄し尿量および海底の有機物堆積量が玄海灘調査域に対して響灘調査域がかなり多いこと，また漂流物の移動経路から

想定されるし尿の漂流沈積が響灘調査域底質の有機物堆積，分布とかなり一致すると推定されることなどから，響灘調査域底質についてはし尿による汚染の可能性が考えられた．

5）しかし両調査域底質とも汚染度は各湾内底質にくらべてかなり低く，底質汚染の一般的な指標からみてもかなり清浄であった．

以上両調査域の海水，底質とも現在のところし尿投棄による汚染はそれ程著しくはないものと考えるが，浄化設備によるし尿処理が行なわれるようにならない限り海洋処分は続けられるものと思われるから，今後の汚染の蓄積状態に対する観察と投棄点附近における漁獲物，特に生で食卓に供せられるものについての疫学的な検討はやはり必要であろうと考える．

附記：本調査に際して，計画および現地調査に直接尽力された福岡県環境衛生課緒方得介前係長，野村稔技師，福岡県水産試験場野中進技師ほか関係各位，採水調査に協力頂いた第7管区海上保安本部水路部尾崎斉係長ほか各位，また援助を与えられた関係各市に深く感謝する．

なお調査内容の検討にあたって有益な助言と資料を賜わった九州大学水産化学教室石尾真弥助教授に厚く感謝の意を表する．

なお本報告の要旨は第18回日本公衆衛生学会（広島）において発表した．

文　　献

1) 三浦運一：河川海洋の汚染．公衆衛生　21(9)，44～49，1957.

2) 第七管区海上保安本部：響灘（若松沖）潮流観測報告　26p.，1962.

3) 第七管区海上保安本部：玄海灘（福岡沖）潮流観測報告，26p.，1962.

4) 第七管区海上保安本部：宇部・若松・福岡沖拡散実験報告，8p.，1962.

5) 松江吉行編：水質汚濁調査指針，384p.，恒星社厚生閣，東京，1961.

6) 水道協会：下水試験法，187p.，1953.

7) 厚生省編：衛生検査指針IV，205p.，協同医書出版社，1950.

8) 富山哲夫・神崎嘉瑞夫：底土に含まれる硫化物の少量定量法．日本水産学会誌　17(5)，115～121，1952.

9) 佐藤太郎：東京港海水の衛生学的研究．日本公衆衛生雑誌　6(9)，487，1959.

（受付　1962-10-1）

SUMMARY

For the purpose of making a survey on pollution of sea waters and muds at the bottom of the Sea of Hibiki-nada and the Sea of Genkai-nada, that resulted from the dumping of night soil, the collection of sea waters affected by the dumped night soil and muds were carried out in two areas in August, 1961, and the sea waters and the muds collected were examined in chemistry, bacteriology and parasitology. Then the following conclusions have been reached.

1) In both areas respectively, the dumped night soil diffuses along with several streams and almost disappears while drifting for about 3.5 hours and within less than 8.0 km, and it seems that these rapid diffusions and disappearences of the dumped night soil are attributable to the fact that the two areas are the open sea. However, it has been discovered in the Sea of Hibiki-nada that a part of components of night soil at the place of dumping stagnates for a long time.

2) The degree of pollution of the sea waters collected in the two areas is lower than that in Port Moji and Port Tokyo, and by the standards proposed by Matsue[5] it is slight.

3) In the area covered by the survey in the Sea of Hibiki-nada, some considerable amount of organic matter was found at the bottom to the east of the place where night soil was dumped and in the area in the proximity of the coast of Yamaguchi prefecture. In the area of the Sea of Genkai-nada, there was found a certain quantity of organic matter at the bottom of the areas southwestern, northern and south southeastern of the place where night soil was dumped.

4) With regard to the assumption that the accumulation and distribution of organic matter at the sea bottom in the two areas is attributable to the deposition of dumped night soil, what is found as a result of the statistical consideration based upon the findings from the examination is only a necessary condition to prove it in the area covered by the survey in the Sea of Hibiki-nada, but is not a sufficient condition in either area.

The quantity of dumped night soil and deposited organic matter in muds at the sea bottom is greater in the area covered by the survey in the Sea of Hibiki-nada than that in the area of the Sea of Genkai-nada, and in this area, the course of drifting as surveyed by the 7th Maritime Safety Regional Headquarters[2] turned out to correspond to the distribution of deposited organic matter at the sea bottom,

and therefore it is possible to consider that the muds collected at the sea bottom in this area is polluted with the dumped night soil.

5) However, the degree of pollution of the muds collected in the two areas is lower than elsewhere, and by the standards proposed by Matsue[5] it is slight.

In view of the fact mentioned above, it is considered that at present, the degree of pollution of the sea waters and the muds at the sea bottom in the two areas that has resulted from the dumped night soil is slight, but the dumping of night soil in these areas will have to continue, unless the night soil is artificially purified elsewhere.

Therefore, it is considered necessary to continue the observation of the degree of pollution of sea waters and muds, and to make further study on the bacteriological and parasitological infection of fish caught at the place where night soil is dumped.

Explanation of Plates

Plate 1. Line of equivalent C. O. D. in the area covered by the survey in the Sea of Hibiki-nada.

◎ Place of dumping night soil

O Place muds collected

Arabic numerals without parentheses show C. O. D. values, and those in parentheses Nos. of places muds collected.

Plate 2. Line of equivalence of total nitrogen in the area covered by the survey in the Sea of Hibiki-nada.

The signs are the same as those given in Plate 1.

Arabic numerals without parentheses show total nitrogen values, and those in parentheses Nos. of places muds collecled.

Plate 3. Line of equivalent C. O. D. in the area covered by the survey in the Sea of Genkai-nada.

The signs are the same as those given in Plate 1.

Arabic numerals without parentheses show C. O. D. values, and those in parentheses Nos. of places muds collected.

Plate 1

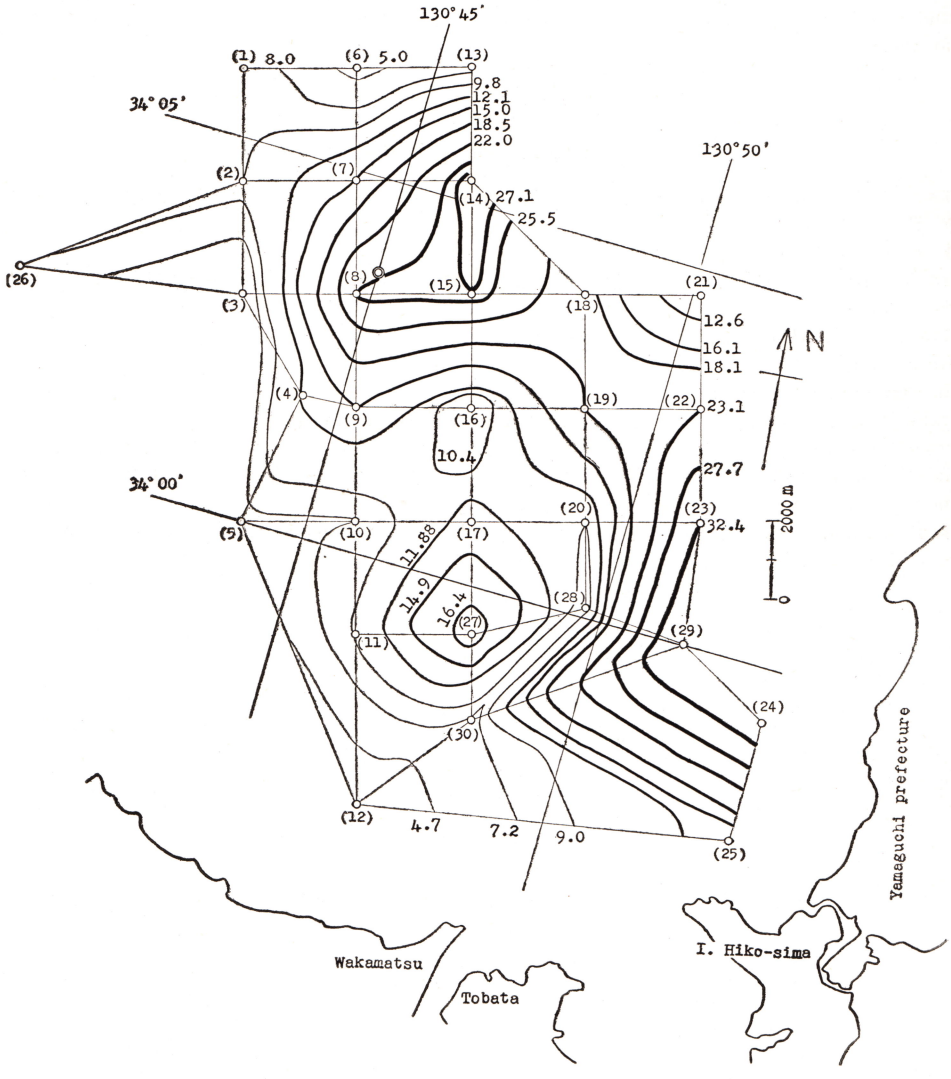

130°45'
130°50'
34°05'
34°00'
(1) 8.0
(6) 5.0
(13)
9.8
12.1
15.0
18.5
22.0
(2)
(7)
(14) 27.1
25.5
(26)
(8)
(15)
(21)
(3)
(18)
12.6
16.1
18.1
N
(4)
(9)
(16)
(19)
(22) 23.1
10.4
27.7
(5)
(10)
(17)
(20)
(23) 32.4
11.88
14.9
16.4
(27)
(28)
(11)
(29)
2000 m
0
(24)
(30)
(12)
4.7
7.2
9.0
(25)
Wakamatsu
Tobata
I. Hiko-sima
Yamaguchi prefecture

Plate 2

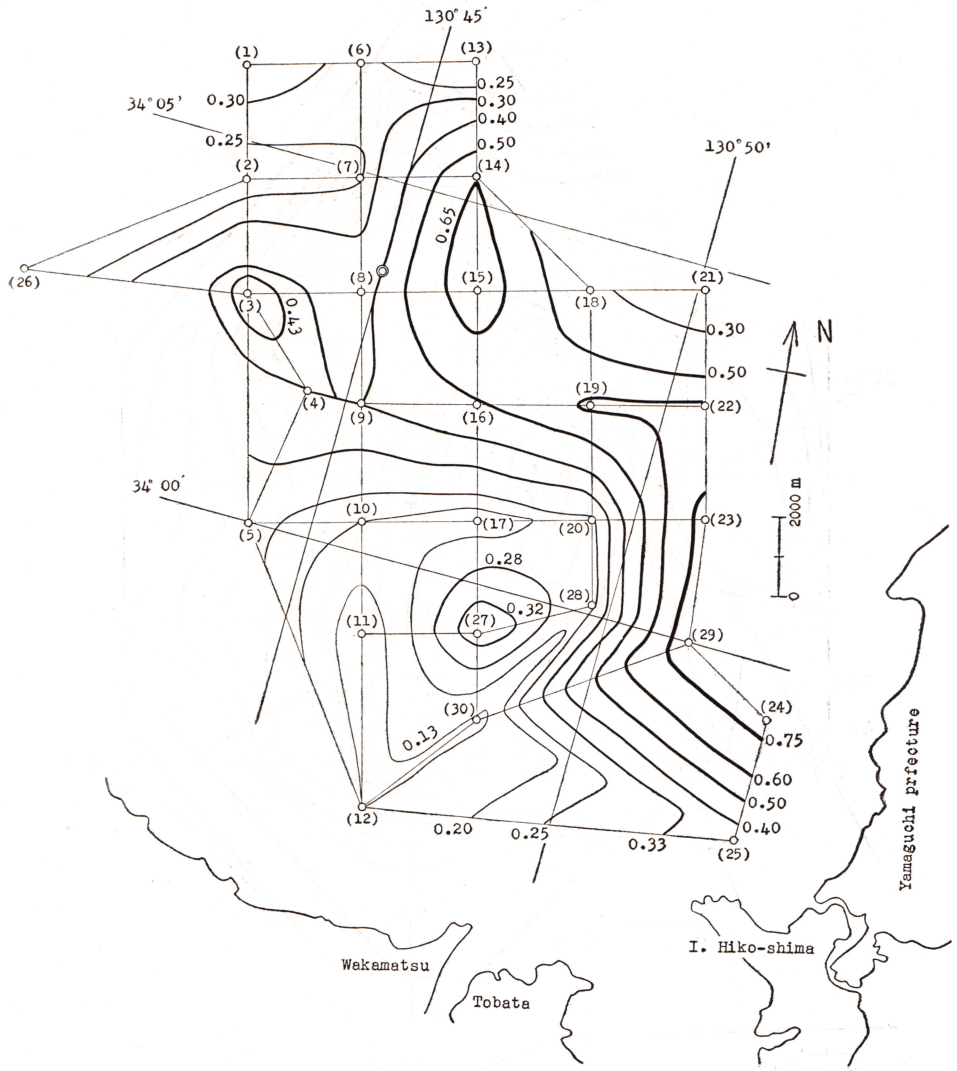

130° 45'
130° 50'
34° 05'
34° 00'
(1)
(2)
(3)
(4)
(5)
(6)
(7)
(8)
(9)
(10)
(11)
(12)
(13)
(14)
(15)
(16)
(17)
(18)
(19)
(20)
(21)
(22)
(23)
(24)
(25)
(26)
(27)
(28)
(29)
(30)
0.25
0.30
0.40
0.50
0.65
0.43
0.30
0.50
0.28
0.32
0.13
0.20
0.25
0.33
0.75
0.60
0.50
0.40
N
2000 m
Wakamatsu
Tobata
I. Hiko-shima
Yamaguchi prefecture

Plate 3

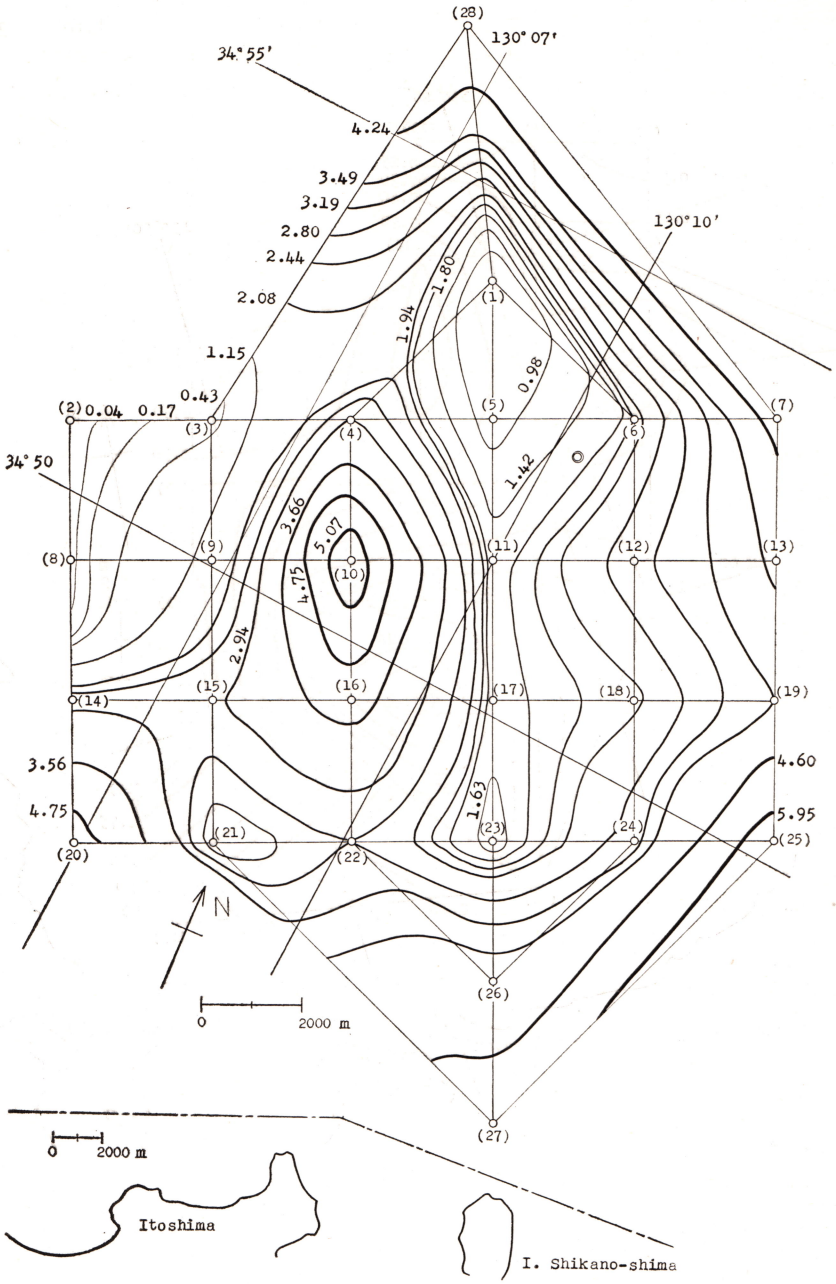

(28)
130° 07'
34° 55'
4.24
3.49
3.19
2.80
2.44
2.08
1.15
130° 10'
1.80
1.94
(1)
0.98
(2) 0.04 0.17
0.43
(3)
(4)
(5)
(6)
(7)
34° 50
1.42
3.66
5.07
4.75
2.94
(8)
(9)
(10)
(11)
(12)
(13)
(14)
(15)
(16)
(17)
(18)
(19)
3.56
4.75
1.63
4.60
5.95
(20)
(21)
(22)
(23)
(24)
(25)
N
0
2000 m
(26)
(27)
0
2000 m
Itoshima
I. Shikano-shima

Table 5. Results of the survey on sea waters with dumped night soil, at place of dumping in the Sea of Hibiki-nada.

	Depth at point waters collected (m)	Time of collection	Water temperature (°C)	pH	C. O. D. (ppm)	Iodine consumed (ppm)	Ammonia nitrogen (ppm)	Chloride (ppm)	Bacterial density/1ml	M. P. N. of *E. coli.*/100ml
**	1	9.50	27.1	8.4	3.61	3.68	—	18,300	20	0
**	20	〃	25.7	8.4	3.53	3.68	0.261	18,900	3	0
**	*- 1	10.30	25.7	8.4	3.22	2.45	0.212	18,900	520	0
	1	11.15	27.0	8.4	3.85	2.45	0.294	18,700	0	0
	20	〃	25.6	8.4	2.67	4.17	0.375	18,600	2,400	0
	*- 1	11.45	25.7	8.4	3.69	3.19	0.215	18,700	4	0
	1	12.00	27.4	8.4	3.92	5.48	0.359	18,900	60	0
	20	〃	25.9	8.4	3.53	3.49	0.228	18,200	3,700	0
	*- 1	12.40	22.5	8.4	4.24	4.23	0.440	18.700	265	0
	1	12.45	27.5	8.4	4.08	3.92	0.841	18,200	0	0
	20	〃	25.8	8.4	4.39	3.43	0.375	18,700	0	0
	*- 1	13.15	23.4	8.4	3.69	3.86	0.607	18,400	10	0
	1	14.35	27.6	8.4	5.34	2.21	0.375	18,700	100	0
	20	〃	25.5	8.4	4.47	4.85	0.196	18,400	15	0
	*- 1	15.00	23.2	8.4	4.16	4.17	0.434	18,900	338	0

* Point 1m from bottom

** Collcction of sea waters before dumping night soil

Table 6. Results of the survey on sea waters with dumped night soil, in stream at depth of 20m in the Sea of Hibiki-nada.

No. of place waters collected	Depth at point waters collected (m)	Time of collection	Water temperature (℃)	pH	C. O. D. (ppm)	Iodine consumed (ppm)	Ammonia nitrogen (ppm)	Chloride (ppm)	Bacterial density/1ml	M. P. N. of *E. coli.*/100ml
1	1	11.35	27.3	8.4	2.82	7.11	0.000	18,600	2,880	0
	20	11.37	26.1	8.4	3.14	6.62	0.020	18,700	5,100	0
	53	11.40	23.4	8.4	3.37	6.13	0.070	18,900	300	0
2	1	11.20	27.2	8.4	2.75	7.36	0.000	18,400	400	0
	20	11.25	26.2	8.4	3.37	6.62	0.000	18,700	900	0
	54	11.27	23.8	8.4	3.30	6.13	0.007	—	72,000	45
3	1	11.10	27.2	8.4	2.51	6.62	0.079	18,700	128,000	11
	20	11.12	26.2	8.4	2.20	5.64	0.026	18,600	1,100	0
	53	11.16	24.3	8.4	3.30	5.64	0.065	18,700	5,600	0
4	1	12.11	27.4	8.4	2.75	7.60	0,130	18,200	19,200	0
	20	12.14	26.1	8.4	3.61	6.13	0.016	18,700	200	0
	54	12.18	23.2	8.4	2.98	6.13	0.000	—	100	0
5	1	12.20	27.3	8.4	3.14	6.13	0.059	18,400	752	0
	20	12.23	26.0	8.4	3.37	6.38	0.000	18,700	656	0
	54	12.26	23.3	8.4	3.53	7.60	0.000	18,600	1,800	0
6	1	12.30	27.3	8.4	2.51	8.58	0.000	18, 200	768	0
	20	12.31	26.2	8.4	3.30	7.85	0.000	18,400	0	0
	54	12.35	23.6	8.4	1.73	7.60	0.000	18,900	1,440	0
7	1	12.42	27.3	8.4	3.69	7.11	0.000	18,400	0	0
	20	12.43	26.0	8.4	4.63	6.62	0.000	18,600	1,680	45
	55	12.46	23.2	8.4	4.00	6.38	0.000	18,900	1,840	0
8	1	13.31	27.4	8.4	3.53	7.36	0.000	18,600	6,300	0
	20	13.32	25.9	8.4	2.98	8.09	0.000	18,900	3,100	0
	56	13.36	23.2	8.4	5.02	8.34	0.000	18,700	7,650	0
9	1	13.22	27.4	8.4	4.00	7.36	0.049	18,600	0	0
	20	13.25	25.9	8.4	4.00	6.38	0.000	18,700	3,040	0
	56	13,29	23.2	8.4	3.06	6.38	0.000	—	1,290	0
10	1	13.10	27.5	8.4	3.14	6.87	0.000	18,400	9	0
	20	13.16	25.9	8.4	2.82	7.11	0.000	18,700	400	0
	55	13.19	23.7	8.4	2.82	7.36	0.000	18,900	1,270	0
11	1	14.10	27.6	8.4	2.59	7.36	0.020	18,400	2,900	0
	20	14.13	25.8	8.4	2.98	5.40	0.000	18,600	600	0
	54	14.15	23.3	8.4	2.90	6.13	0.000	18,700	500	0

Table 6. (continued)
Results of the survey on sea waters with dumped night soil, in stream at depth of 20m in the Sea of Hibiki-nada.

No. of place waters collected	Depth at point waters collected(m)	Time of collection	Water temperature(℃)	pH	C. O. D. (ppm)	Iodine consumed(ppm)	Ammonia nitrogen(ppm)	Chloride(ppm)	Bacterial density/1ml	M. P. N. of *E. coli.* /100ml
12	1	14.20	27.4	8.4	2.90	9.56	0.000	18,200	438	0
	20	14.21	25.8	8.4	2.98	8.58	0.000	18,900	170	0
	54	14.23	23.5	8.4	2.90	8.09	0.000	—	300	0
13	1	14.27	27.5	8.4	2.82	3.92	0.000	18,600	3	0
	20	14.29	25.8	8.4	2.51	4.41	0.000	18,600	1,920	0
	55	14.31	23.8	8.4	2.90	7.85	0.000	—	35	0
*14	1	12.55	27.4	8.4	3.37	7.60	0.000	18,400	2,000	33
	20	12.56	26.0	8.4	3.53	8.83	0.000	18,700	6,720	0
**(11)	18	9.01	—	8.4	3.61	4.17	0.000	18,200	0	0
**(14)	54	10.45	—	8.4	3.77	5.15	0.000	18,200	0	0
**(15)	49	11.03	—	8.4	4.00	5.40	0.000	18,900	500	20

* Especially collected upon finding turbidity on surface of sea
** Collection of sea waters free from night soil on August 10

Table 7. Results of the survey on sea waters with dumped night soil, in stream at depth of 1m in the Sea of Genkai-nada.

No. of place waters collected	Depth at point waters collected(m)	Time of collection	Water temperature(℃)	pH	D. O. (ppm)	C. O. D. (ppm)	Iodine consumed(ppm)	Ammonia nitrogen(ppm)	Chloride(ppm)	Bacterial density/1ml	M. P. N. of *E. coli.* /100ml
1	1	12.30	28.7	8.4	6.60	2.71	1.69	0.683	17,900	240	0
	20	12.45	28.8	8.4	6.07	2.54	6.12	0.085	17,600	0	0
2	1	13.30	30.5	8.4	6.11	2.71	5.21	0.171	17,700	18	0
	20	13.45	29.7	8.4	6.32	2.54	5.34	0.041	17,600	0	0
3	1	14.30	28.4	8.4	6.14	2.30	4.56	0.100	17,900	32	0
	20	14.40	28.3	8.4	6.50	2.05	5.47	0.000	17,600	0	0
4	1	15.30	31.0	8.4	6.55	2.46	5.60	0.098	17,400	36	0
	20	15.40	29.7	8.4	6.18	1.89	5.47	0.002	17,700	0	0

Table 8. Results of the survey on sea waters with dumped night soil, in stream at depth of 20m in the Sea of Genkai-nada.

No. of place waters collected	Depth at point waters collected (m)	Time of collection	Water temperature (℃)	pH	D.O. (ppm)	C.O.D. (ppm)	Iodine consumed (ppm)	Ammonia nitrogen (ppm)	Chloride (ppm)	Bacterial density/1ml	M.P.N. of *E. coli.*/100ml
0	1	11.25	29.4	8.4	6.32	2.63	4.69	0.039	18,100	12	0
	20	11.29	28.6	8.4	6.50	2.71	5.73	0.000	17,100	15	0
	49	11.33	23.8	8.4	6.28	2.79	4.69	0.039	—	3	0
1	1	12.46	29.7	8.4	6.49	2.30	5.60	0.027	17,400	0	0
	20	12.48	28.8	8.4	6.62	2.87	5.47	0.127	17,900	31	0
	48	12.50	24.4	8.4	6.64	3.28	3.77	0.000	18,400	110	45
2	1	12.54	29.8	8.4	6.35	2.95	5.73	0.063	17,200	11	0
	20	12.56	28.8	8.4	6.47	0.57	5.73	0.122	18,400	32	18
	48	12.58	24.1	8.4	6.29	6.48	4.69	0.012	18,400	5	0
3	1	12.36	29.7	8.4	6.11	2.30	5.86	0.034	17,200	3	0
	20	12.39	28.8	8.4	6.37	2.95	6.90	0.134	17,700	88	20
	48	12.42	24.2	8.4	6.65	3.69	4.82	0.000	—	7	20
4	1	13.42	29.9	8.4	6.36	2.38	7.03	0.122	17,900	30	20
	20	13.40	28.6	8.4	6.50	2.38	6.25	0.073	18,100	680	210
	47	13.38	24.9	8.4	6.84	2.95	5.21	0.110	18,600	2	0
5	1	13.51	29.8	8.4	6.03	2.54	5.21	0.146	17,600	42	78
	20	13.48	28.6	8.4	6.51	3.12	5.47	0.085	17,700	32	0
	47	13.46	24.4	8.4	6.55	3.36	3.51	0.007	18,700	44	0
6	1	13.35	29.8	8.4	6.37	2.38	4.95	0.085	18,100	18	0
	20	13.33	28.6	8.4	6.48	2.87	4.30	0.073	17,700	196	36
	47	13.30	24.4	8.4	6.36	2.87	4.43	0.015	—	116	0
7	1	14.29	29.7	8.4	6.55	2.95	4.43	0.000	17,900	2	0
	20	14.27	28.8	8.4	6.44	2.79	5.08	0.056	18,400	20	0
	47	14.25	24.2	8.4	6.12	3.45	4.82	0.039	18,600	1,040	0
8	1	14.38	29.6	8.4	6.55	3.28	6.90	0.024	17,700	6	0
	20	14.36	28.5	8.4	6.38	3.61	3.12	0.110	18,100	12	0
	47	14.34	24.8	8.4	6.35	3.61	3.77	0.017	18,600	20	0
9	1	14.46	29.6	8.4	6.41	3.69	4.69	0.076	18,200	27	0
	20	14.44	28.6	8.4	6.37	3.28	5.99	0.000	18,200	12	0
	48	14.42	24.4	8.4	6.28	3.53	5.08	0.012	18,700	4	0
10	1	15.32	29.4	8.4	6.33	2.79	5.73	0.020	18,100	1	0
	20	15.30	28.2	8.4	6.48	2.79	5.21	0.000	18,400	2	0
	51	15.28	24.6	8.4	6.27	3.45	8.46	0.000	—	0	0
11	1	15.38	29.4	8.4	6.30	2.63	6.12	0.061	18,100	2	0
	20	15.37	28.2	8.4	6.40	2.46	7.16	0.037	18,200	0	0
	53	15.34	24.6	8.4	6.30	2.38	5.60	0.037	18,900	3	0
12	1	15.46	29.4	8.4	6.33	2.14	4.95	0.049	17,200	5	0
	20	15.45	28.2	8.4	6.44	2.87	5.60	0.015	18,600	1	0
	55	15.43	24.2	8.4	6.22	2.87	4.95	0.034	18,400	3	0
*13	1	14.57	29.5	8.4	6.25	2.71	5.47	0.132	17,700	21	0
	10	14.56	29.2	8.4	6.29	1.97	5.60	0.134	17,600	37	0
	20	14.53	28.6	8.4	6.36	2.22	6.51	0.024	18,100	14	0
	49	14.51	24.4	8.4	6.13	3.12	4.17	0.000	18,700	5	0

* Especially collected upon finding turbidity on surface of sea

Table 9. The survey results of muds at bottom in the Sea of Hibiki-nada.

No. of place muds collected	Depth at point muds collected (m)	pH	C.O.D. (O_2mg/g dry mud)	Total nitrogen (N_2mg/g dry mud)	Sulfides (Smg/kg dry mud)	Residue on evaporation (%)	Ignition loss (%)	*Ascaris* egg
1	61	8.4	9.5	0.35	23.1	76.2	9.8	−
2	55	8.4	9.8	0.21	17.1	79.7	6.2	+
3	55	8.4	4.8	0.46	5.1	77.3	7.2	−
4	45	8.4	12.6	0.40	4.8	70.0	14.0	+
5	20	8.4	6.8	0.27	4.7	72.1	28.1	+
6	61	8.4	3.5	0.28	2.2	79.0	5.7	+
7	56	8.4	15.0	0.24	13.7	70.6	10.8	−
8	54	8.4	26.6	0.35	18.3	64.9	8.0	−
9	44	8.4	15.0	0.40	3.4	75.8	14.3	−
10	32	8.4	7.2	0.20	18.5	76.0	12.0	−
11	20	8.4	9.4	0.07	0.0	81.4	4.7	−
12	14	8.4	2.4	0.13	6.1	81.5	2.4	−
13	60	8.4	6.6	0.13	4.4	77.3	6.3	−
14	55	8.4	29.0	0.64	1.7	64.9	6.9	+
15	50	8.4	27.1	0.78	41.7	65.1	9.4	+
16	40	8.4	8.4	0.49	11.3	79.2	2.7	++
17	29	8.4	11.8	0.17	0.2	79.9	4.7	−
18	41	8.4	18.8	0.34	3.5	73.1	5.1	+
19	37	8.4	18.7	0.62	12.4	70.3	14.3	−
20	26	8.4	9.0	0.23	14.3	78.8	11.9	+
21	28	8.4	9.1	0.12	7.2	79.7	1.2	+
22	34	8.4	23.1	0.61	16.8	67.2	11.2	−
23	33	8.4	32.4	0.80	89.0	52.8	14.0	++
24	21	8.4	37.9	0.82	12.1	53.9	11.4	+
25	19	8.4	13.4	0.37	25.3	75.9	14.3	−
26	58	8.4	8.9	0.15	6.1	81.4	4.9	−
27	17	8.4	17.9	0.38	10.5	77.7	22.9	−
28	20	8.4	8.0	0.22	5.2	76.1	8.9	−
29	25	8.4	40.2	0.84	131.3	53.2	13.2	−
30	8	8.4	7.1	0.12	7.9	85.5	9.3	−

Tabla 10. The survey results of muds at bottom in the Sea of Genkai-nada.

No. of place muds collected	Depth at point muds collected(m)	pH	C.O.D. (O_2mg/g dry mud)	Total nitrogen (N_2mg/g dry mud)	Sulfides (S mg/kg dry mud)	Residue on evaporation(%)	Ignition loss(%)	*Ascaris* egg
1	52	8.4	0.2	0.14	6.6	84.0	3.3	−
2	48	8.4	0.0	0.10	6.4	84.1	5.7	−
3	50	8.4	0.3	0.09	9.9	79.5	3.3	−
4	53	8.4	2.9	0.10	19.2	83.8	2.6	−
5	50	8.4	0.8	0.11	15.5	81.4	2.3	−
6	58	8.4	1.9	0.34	8.7	85.1	3.6	−
7	63	8.4	4.5	0.86	13.5	78.4	6.2	+
8	46	8.4	0.0	0.19	0.0	79.0	3.2	−
9	52	8.4	1.3	0.75	2.6	80.3	2.8	−
10	53	8.4	5.8	0.45	2.2	63.7	0.0	+
11	50	8.4	1.6	0.14	18.9	75.7	4.2	−
12	55	8.4	2.7	0.15	7.9	83.3	1.2	−
13	60	8.4	3.6	0.23	19.2	74.5	8.0	−
14	50	8.4	2.6	0.13	6.8	79.7	2.3	−
15	46	8.4	2.8	0.09	2.5	86.6	4.0	+
16	45	8.4	4.1	0.27	5.2	80.8	37.4	−
17	46	8.4	1.7	0.06	1.3	83.0	2.9	−
18	54	8.4	2.0	0.13	0.4	81.5	5.3	−
19	55	8.4	3.2	0.26	8.7	70.8	0.0	−
20	54	8.4	5.4	0.20	7.2	73.0	12.0	+
21	45	8.4	1.8	0.10	0.0	81.0	4.5	+
22	44	8.4	2.4	0.16	0.0	75.7	4.9	+
23	45	8.4	1.5	0.07	0.0	81.0	2.6	−
24	50	8.4	2.6	0.24	0.2	70.3	10.0	−
25	25	8.4	6.9	0.13	7.5	77.6	3.4	−
26	46	8.4	3.6	0.12	2.5	74.6	8.8	+
27	45	8.4	5.4	0.20	5.6	68.4	11.6	−
28	76	8.4	5.8	0.00	3.0	77.6	2.5	−

腸管内における赤痢菌の耐性獲得についての観察

福岡県衛生研究所（所長：真子憲治博士）

坂本サツキ・武原雄平・西見保之

1 緒　　言

秋葉ら[1]，落合ら[2]が腸管系細菌の耐性誘導実験に成功して以来，この機序の細菌遺伝学的本態は多くの研究者によって追及されてきているが，一方腸管内における同菌族の耐性獲得機序に関する研究はわずかに鍵和田ら[3]の赤痢菌に関する報告がみられる程度である．著者らは昭和31年以来，耐性赤痢菌の推移について観察してきたが，今回，福岡市立荒津病院の協力を得て，赤痢菌の腸管内における耐性発現機序，特に大腸菌および投与薬剤との関連を中心に一般健康者および赤痢患者について観察することができたので，現在までにまとめた結果を報告する．

2 実験対象および実験方法

2・1 実験対象

当研究所で依頼検査を行なった一般住民167名，事業所従業者326名および市内の高等学校生徒4，581名，計5，074名を一般健康者とし，また福岡市立荒津病院に赤痢患者もしくは同疑似患者として収容されたもの200名を赤痢患者として調査した．

2・2 実験方法

2・2・1 菌株分離　分離に使用した培地は，一般健康者に対しては Chloramphenicol（以下 CM と略記）50μg/mlの割に含有させた BTB 乳糖寒天平板培地を使用，赤痢患者に対しては他に SS 寒天平板培地を併用し，入院当日より退院時まで週平均3回ずつ連続実施した．

表 1　健康者の耐性大腸菌保有率

検査対象	被検者総数	陽性者数 (%)	3剤耐性	2剤耐性			単剤耐性		
			SM・CM・TC	SM・CM	CM・TC	TC・SM	SM	CM	TC
一般住民	167	2(1.19)	2	0	0	0	0	0	0
事業所集団	326	10(3.07)	6	1	1	0	1	0	1
学校生徒	4,581	248(5.41)	216	17	1	2	5	2*	5
計	5,074	260(5.11)	224	18	2	2	6	2*	6

註 * の2株は CM: 100μg/ml，　SM: 50μg/ml である

2・2・2 菌株保存　分離された菌株は IMViC system により同定し，赤痢菌については，さらに血清学的に菌型を決定した後，半流動寒天高層培地に保存した．

2・2・3 耐性試験　分離株の耐性試験は厚生省通ちよう（1958年11月）に示された検査法に準じて，Dihydrostreptomycin sulfate（以下SMと略記），CMおよび Tetracycline（以下TCと略記）の3種類を使用した．なお著者らは便宜上 100μg/ml 以上に発育したものを耐性菌として取扱った．

3 実　験　成　績

3・1 健康者

健康者における耐性大腸菌の保有状況は表1に示すように5.11%であった．これを集団別にみると，一般住民集団では1.19%，事業所集団では3.07%および高校生集団では5.41%であった．

これを薬剤別にみると3剤耐性は224例（86.15%）で最も多く，2剤耐性は SM・CM 耐性の18例（6.92%），

Satsuki SAKAMOTO, Yuhei TAKEHARA and Yasuyuki NISHIMI : Development of antibiotic-resistance of *Shigella* in human intestines. Fukuoka Prefectural Institute of Public Health (Director: Dr. Kenji MANAKO)

CM・TC および TC・SM 耐性のおのおの2例（0.77%）が認められ，単剤耐性は SM 耐性の6例（2.31%），TC 耐性6例（2.31%）および CM 耐性2例（0.77%）であったが，CM耐性の2例は SM にも 50μg/ml まで発育がみられたので完全な CM 単剤耐性とはいえない．

なお高校生集団4,581検体から赤痢菌3株（*Sh. flex.* 1a 1株，*Sh. flex.* 3a 2株）が検出され，いずれも3剤耐性菌で，かつ3剤耐性大腸菌との共存が認められた．

3・2　赤痢患者

3・2・1　赤痢患者より分離した赤痢菌の菌型分布　200名の赤痢患者より分離した赤痢菌は107例(53.5%)であった．これを菌型別にみると，表2に示すように従来の菌型に比較して *Sh. sonnei* がやや増加の傾向にあり，また *Sh. flex.* var. X が多数分離されている．

3・2・2　分離赤痢菌の菌型と耐性との関係　107例について，入院当初から退院までの間における抗生物質に対する抵抗性を検討すると，終始感受性であったもの81例（75.5%），入院後最初の排菌から耐性菌であったもの23例（21.5%），入院当初は感受性菌で，治療中に耐性菌に変ったもの3例（2.8%）であった．これを菌型別にみると，従来の成績では *Sh. flex.* 3a において耐性菌の検出率が高かったが，今回の調査では *Sh. flex.* var. X で52.9%の高い検出率をみたのに対し，他の菌型では，いずれも30%以下の検出率であった．

表　2　　分離赤痢菌の菌型と耐性

菌　型	感受性	感→耐	耐性	計
Sh. flex. 1a	0	0	2	2
Sh. flex. 1b	8	0	0	8
Sh. flex. 2a	37	1	4	42
Sh. flex. 2b	1	0	0	1
Sh. flex. 3a	11	0	6	17
Sh. flex. 3b	0	0	1	1
Sh. flex. 4a	0	0	0	0
Sh. flex. 4b	0	0	0	0
Sh. flex. 4c	0	0	0	0
Sh. flex. 6	0	0	0	0
Sh. flex. var. X	7	2	8	17
Sh. flex. var. Y	0	0	0	0
Sh. sonnei	17	0	2	19
計	81	3	23	107

表　3　　患者より分離した赤痢菌の耐性域

菌　型	感受性	3剤耐性	2剤耐性			単剤耐性		
		(SM・CM・TC)	SM・CM	CM・TC	TC・SM	SM	CM	TC
Sh. flex. 1a	0	2	0	0	0	0	0	0
Sh. flex. 1b	8	0	0	0	0	0	0	0
Sh. flex. 2a	37	5	0	0	0	0	0	0
Sh. flex. 2b	1	0	0	0	0	0	0	0
Sh. flex. 3a	11	4	2	0	0	0	0	0
Sh. flex. 3b	0	1	0	0	0	0	0	0
Sh. flex. var. X	7	9	0	0	0	1	0	0
Sh. sonnei	17	1	0	0	1	0	0	0
計	81	22	2	0	1	1	0	0

3・2・3　分離赤痢菌の耐性域　分離赤痢菌の耐性域は3剤耐性が22例で耐性菌の大多数を占め，2剤耐性のものは3例，うち SM・CM 耐性2例，TC・SM耐性1例であった．また単剤耐性は SM耐性1例のみであった．

3・2・4　赤痢患者における大腸菌の耐性域および耐性赤痢菌との関係　200名の赤痢患者より分離した耐性大腸菌は97例(48.5%)であった．この97例の大腸菌の耐性域は，3剤耐性が92例で耐性菌の大多数を占め，2剤耐性菌は SM・TC 耐性3例であり，単剤耐性菌は SM耐性1例および TC耐性1例であった．これを耐性赤痢菌と比較すると表4に示すとおりで，両者の間にほとんど差は認められなかった．しかし同一患者より分離した耐性赤痢菌と耐性大腸菌との耐性域は表5に示すように両者は

表　4　　耐性大腸菌・耐性赤痢菌の耐性域

抗生物質	*E. coli*	*Shigella*
SM・CM・TC	92	22
SM　TC	3	1
SM・CM	0	2
SM	1	1
TC	1	0
計	97	26

必ずしも一致しない．この関係をさらに個々の患者について示したのが表6である．すなわち赤痢菌，大腸菌とも3剤耐性のもの15例であり，両者の耐性域が一致しないものでは，大腸菌は3剤耐性であるが赤痢菌は SM・CM 耐性であるもの3例，また大腸菌は SM・TC 耐性であるが赤痢菌は3剤耐性であるもの1例を認めている．

3・2・5 耐性赤痢菌と耐性大腸菌との共存　図1～2に示すように耐性赤痢菌と耐性大腸菌の共存例は23例（11.5%），感受性赤痢菌と感受性大腸菌の共存例は47例（32.5%）であった．これに対し，耐性赤痢菌と感受性大腸菌の共存例はわずかに2例（1.0%）に過ぎず，また感受性赤痢菌と耐性大腸菌の共存例は35例(17.5%)であったが，このうち大多数の例では入院後2～3日で赤痢菌の消失が認められている．

表　5　同一患者よりの大腸菌・赤痢菌の耐性域（入院時）

抗生物質	*E. coli*	*Shigella*
SM・CM・TC	18	16
SM　TC	1	0
SM・CM	0	3
計	19	19

表　6　同一患者よりの共存耐性菌の耐性域（入院時）

E. coli	*Shigella*	例数
SM・CM・TC	SM・CM・TC	15
SM・CM・TC	SM・CM	3
SM　TC	SM・CM・TC	1
計		19

表　7　薬剤投与と耐性菌出現との関係

薬剤投与別	菌種	耐性 3剤	耐性 2剤	耐性 単剤	感受性
多剤投与	*E. coli*	1	0	0	1
	Shigella	0	0	0	0
2剤投与	*E. coli*	1	1	0	8
	Shigella	0	0	0	0
単剤投与	*E. coli*	32	2	2	55
	Shigella	1	0	1	7
非投与	*E. coli*	58	0	0	39
	Shigella	21	3	0	74
計	*E. coli*	92	3	2	103
	Shigella	22	3	1	81

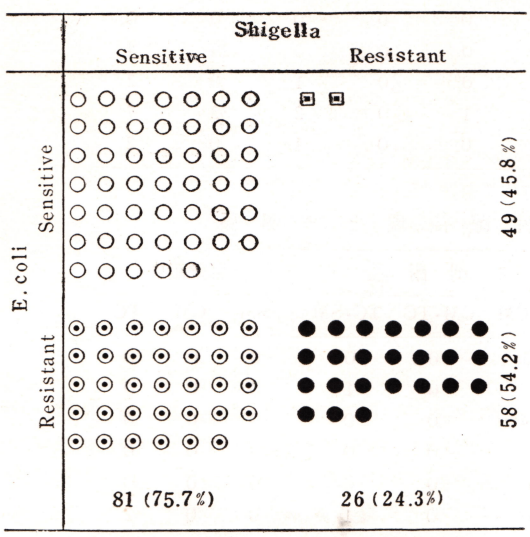


図　1　赤痢患者における赤痢菌と大腸菌との共存

3・2・6 薬剤投与と耐性菌出現との関係　ここで述べる薬剤投与とは入院中に投与された全薬剤を指すのではなく，感受性赤痢菌または感受性大腸菌を排菌している期間中に投与された薬剤をもって表わした．従って，入院当初から耐性菌が検出された場合，または治療中に耐性菌への移行が認められた場合，耐性菌を検出した以降の薬剤投与は耐性菌の出現には直接関係がないと考えられるので非投与として取扱った．

表7は薬剤投与と耐性菌出現との関係を表わしたもので，赤痢菌の場合には単剤投与を行なっても感受性菌のまま退院する患者が多かった．しかし大腸菌の場合には単剤投与で3剤耐性菌を検出した例が比較的多く，しか

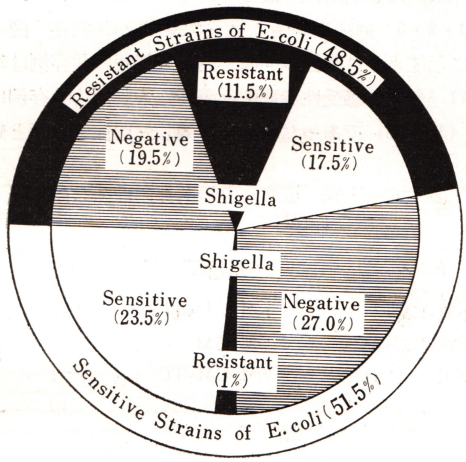


図　2　　赤痢患者における赤痢菌と大腸菌との関係

も TC 投与で3剤耐性菌を検出した例は CM投与の場合と同数の16例であった．

耐性菌の共存と薬剤投与との関係は表8に示した．すなわち，単剤投与群で耐性菌の共存が認められなかった例に3剤耐性菌が最も多く検出され，さらに総合計においても非共存32例に対し耐性菌の共存していた例は7例であった．

薬剤投与と耐性菌出現との関係を薬剤別に調査した成績は表9に示した．ここで注目すべきことは TC 投与によって SM 耐性の赤痢菌が検出されたことである．従来の実験ではこのような現象は全くみられなかったことであり，また TC 投与による3剤耐性菌の出現例と併せ考えると，これが果して TC 投与によるものであるかどうかは疑わしい．しかし少数の例では明らかに入院後の薬剤投与によって耐性化が起ったと考えられる例もあるので，著者らは赤痢患者個々の例について主なものを拾って考察した．

3・2・7　患者例　個々の患者についてみたものを図3に示した．患者例No. 1～4の4例は治療中に感受性赤痢菌が耐性菌に移行した例である．　このうち，　患者例No. 1 は入院後3日目に感受性赤痢菌および感受性大腸菌(SS寒天培地に発育したもの) を検出し，以後10日間は検出できなかったが，14日目に耐性化した両菌を同時に検出した．その間抗生物質の使用は行なわれていない．No. 2 例では入院当日耐性大腸菌と 感受性赤痢菌を検出し，入院当日から4日間に TC 3.75 g を使用して6日目

表　8　共存耐性菌および薬剤投与と耐性菌出現との関係

薬剤投与別	菌種	3剤耐性		2剤耐性		単剤耐性		計	
		非共存	共存	非共存	共存	非共存	共存	非共存	共存
多剤投与	*E. coli*	1	0	0	0	0	0	1	0
	Shigella	0	0	0	0	0	0	0	0
2剤投与	*E. coli*	1	0	1	1	0	2	2	3
	Shigella	0	0	0	0	0	0	0	0
単剤投与	*E. coli*	28	4	1	0	0	0	29	4
	Shigella	0	1	0	0	0	1	0	2
計	*E. coli*	30	4	2	1	0	2	32	7
	Shigellia	0	1	0	0	0	1	0	2

表　9　投与薬剤と耐性菌出現との関係

薬剤投与別	薬剤名	3剤耐性	2剤耐性			単剤耐性		
		(SM・CM・TC)	SM・CM	CM・TC	TC・SM	SM	CM	TC
多剤投与	SM・CM・TC	1	0	0	0	0	0	0
2剤投与	SM・CM	1	0	0	1	0	0	0
	CM・TC	0	0	0	0	0	0	0
	TC・SM	0	0	0	0	0	0	0
単剤投与	SM	0	0	0	0	0	0	0
	CM	17(1)	0	0	1	0	0	2
	TC	16	0	0	1	1(1)	0	0

No.	カルテ番号	菌種及び薬剤	経過日数 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22
1	1	Sh. flex. var. X E. coli 抗生物質	○ ● ● ● □ ■ ■ ■ TC 4.75g / KM 1.75g ; TC 1.0g / KM 0.75g
2	72	Sh. flex. var. X E. coli 抗生物質	○ ● ● ■ TC 3.75g ; TC 2g / KM 2g ; CM 2g / KM 2g ; CMS 23ml
3	117	Sh. flex. 2a E. coli 抗生物質	○ ● ● ● ■ ■ ■ CM 4g ; CMS 3ml ; CMS 3ml ; TC 4.75g
4	151	Sh. sonnei E. coli 抗生物質	◐ ● ◐ ◐ □ TC 2g
5	42	E. coli 抗生物質	□ ■ ■
6	47	Sh. flex. 1b E. coli 抗生物質	○ □ □ ■ ■ ■ ■
7	24	Sh. sonnei E. coli 抗生物質	○ ○ ○ □ ■ ■ TC 2g
8	121	Sh. flex. 2a E. coli 抗生物質	○ □ ■ ■ ■ CM 2g ; TC 2g ; SM CM 12ml
9	137	Sh. flex. 2a E. coli 抗生物質	○ □ □ ■ CM 0.45g
10	152	Sh. flex. var. X E. coli 抗生物質	○ ○ □ ■ ■ CM 0.7g
11	199	Sh. flex. 2a E. coli 抗生物質	○ ○ □ □ ■ CM 0.5g ; CM 3g
12	5	Sh. flex. var. X E. coli 抗生物質	● □ ■ ■

図 3　患　　者　　例

○感受性赤痢菌，◑単剤耐性赤痢菌，●3剤耐性赤痢菌，□感受性大腸菌，■3剤耐性大腸菌

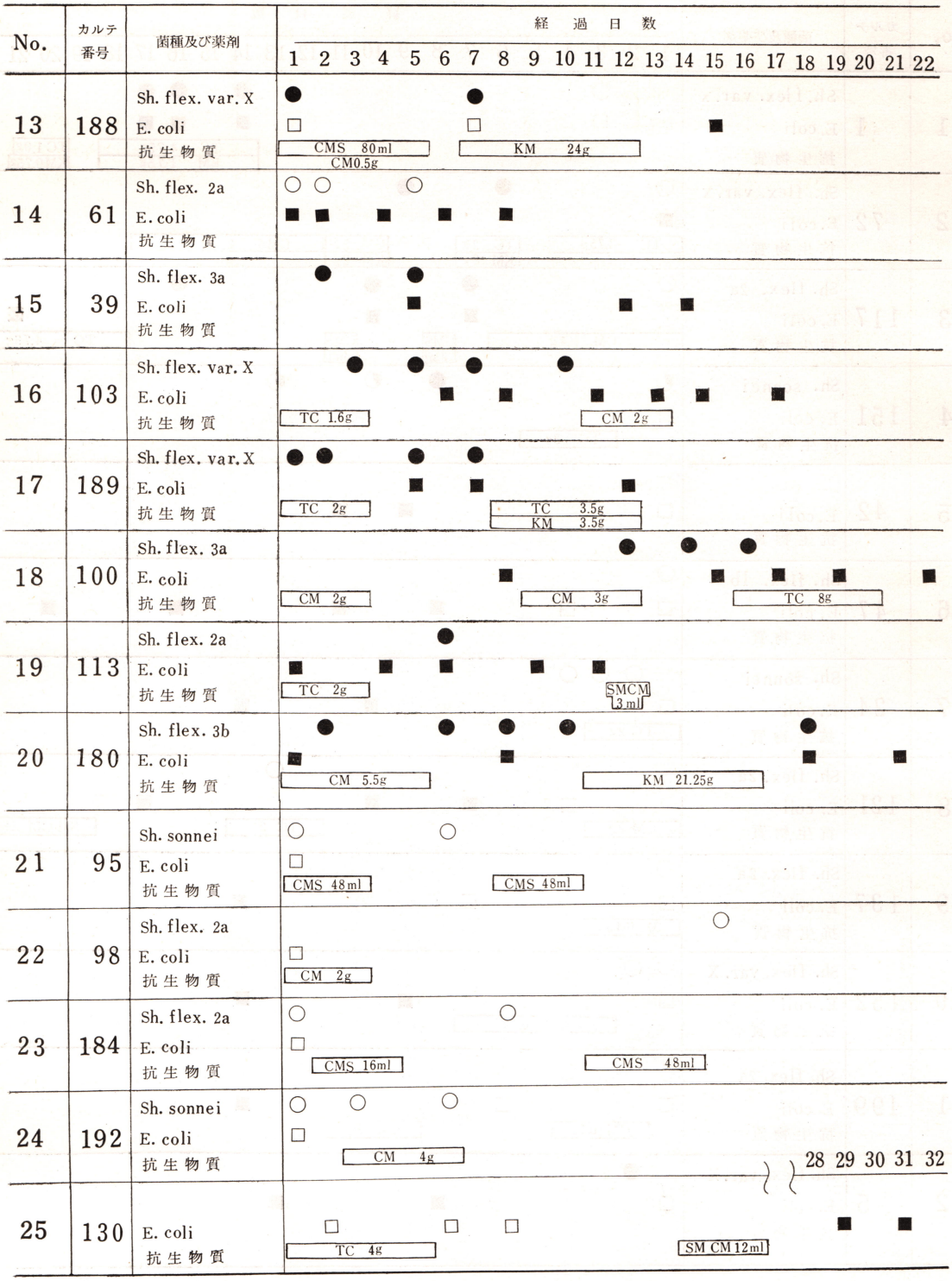


図　3（続）　　患　　者　　例

○感受性赤痢菌，◑単剤耐性赤痢菌，●3剤耐性赤痢菌，□感受性大腸菌，■3剤耐性大腸菌

および9日目に耐性赤痢菌を検出しているが，2日目以後には耐性大腸菌は検出されなかった．またNo. 3例では入院当日感受性赤痢菌を検出し，入院日から6日間にCM 4 gを使用して7日目に耐性赤痢菌と耐性大腸菌を同時に検出したが，7日目までは大腸菌の検出ができなかったので耐性菌であったかどうかわからない．No. 4例では入院当日TC耐性赤痢菌を検出したが，8日目には3剤耐性菌に移行し，さらに10日目および13日目に検出された菌はTC耐性菌に復帰していた．この間大腸菌は入院当日感受性菌を検出したのみであり，薬剤投与もTC 2 gを使用しているだけであった．

患者例No. 5～13およびNo. 25の10例では感受性大腸菌から耐性大腸菌への移行が認められた例である．No. 5例およびNo. 6例では入院当初に感受性大腸菌が検出されたが，耐性赤痢菌との共存はなく，薬剤投与も行なわれなかったが，8日目および9日目に突然耐性大腸菌が検出された．No. 7例では入院当初は感受性大腸菌と感受性赤痢菌とが共存していたが，入院当日から3日間にTC 2 gを投与し，4日目から赤痢菌は陰転したが10日目に3剤耐性大腸菌を検出するようになった例である．

患者例No. 8～11の4例およびNo. 25の場合は，入院当初感受性大腸菌と感受性赤痢菌との共存がみられ，CM投与によりその大多数の例で赤痢菌は2～3日で消失したが，大腸菌は一定期間経過後耐性菌が検出されるようになった例である．このうちNo. 8例では入院当日から3日間にCM 2 gを投与し，1週間後の検出菌は耐性大腸菌に移行していたが，一方耐性大腸菌検出後6日目に検出された *Sh. flex.* 2a株は感受性菌であった．No. 11例では入院後2日目から3日間にCM 3 gを投与して赤痢菌は消失したが，さらに9日目から3日間にCM 3 gを投与し，14日目に耐性大腸菌を検出するようになった．またNo. 25例では入院当初感受性大腸菌を検出したが，入院当日から5日間にTC 4 gを投与し，さらに14日目から3日間に“Chlorostrep” 12mlの投与によって入院後29日目に3剤耐性大腸菌が検出されるようになった．

患者例No. 12およびNo. 13の2例では耐性赤痢菌との共存による大腸菌耐性化が考えられる．No. 12例では入院後薬剤投与を行なわずに8日目に耐性大腸菌を検出しているから薬剤の影響は考えられない．No. 13例では入院当日から5日間にCM-シロップ80mlの投与およびCM 0.5 gを静注し，さらに7日目から6日間にKM(Kanamycine) 24 gを投与して15日目に3剤耐性大腸菌を検出するようになった．従ってこの例では共存耐性菌の影響と薬剤投与の影響が同時に考えられる．

患者例No. 15～17の3例では初めに耐性赤痢菌が検出され，数日遅れて耐性大腸菌を検出したが，耐性大腸菌を検出する以前に感受性大腸菌を検出することができなかったので腸管内での耐性化について検討できない．また患者例No. 18～20の3例では初めに耐性大腸菌が検出され，数日遅れて耐性赤痢菌を検出したが，前述の3例と同様，腸管内における耐性化の問題を論義する対象とはならない．

患者例No. 21～24の4例では入院後ただちに薬剤(CMを主体)投与を行ない4日目後まで赤痢菌を検出したが，ついに耐性赤痢菌および耐性大腸菌の検出をみなかった．

4 考　　察

4・1 耐性大腸菌の保有状況

一般健康者における耐性大腸菌の保有率は諸家[3)-8)]の成績とほとんど一致し，地域特異性は認められなかった．しかし集団別には相当の相違が認められ，抗生物質との接触ひん度が高いか，ないしは健康管理が整備されていると想定される集団ほど耐性大腸菌の保有率が高いようである．

入院患者については，諸家[3)-8)]の報告は20%前後の成績を示しているが，著者らの成績では約半数が耐性大腸菌を保有していた．その相違の原因は1）著者らの取扱った検査対象が赤痢患者であったこと，2）年ごとに抗生物質の入手が容易になったため，一般住民でも簡単に使用するようになったこと，の2点が考えられる．

なお，鍵和田ら[9)]は *Citrobacter*, *Proteus* をdonorとして用いても赤痢菌の耐性化が認められると述べているので，一般健康者のうちから15例 (0.29%) の3剤耐性 *Proteus* を検出し，いずれも3剤耐性大腸菌と共存していたことを附記する．

4・2 耐性菌または薬剤の感受性菌に及ぼす影響

4・2・1 耐性菌の感受性菌に及ぼす影響 腸管系細菌相互間で他種細菌の耐性発現に及ぼす影響については多数の報告[10)-14)]があるが，いずれもin vitroの実験であり in vivo の実験はわずかに鍵和田ら[9)]の報告がみられる程度である．

鍵和田ら[9)]は“腸管内においても耐性伝達が行なわれていることが推定できる”と述べているが，著者らの実験では，腸管内においては耐性発現に及ぼす種々の因子が複合している場合が多いので耐性伝達機構を推論することはできなかった．

4・2・2 薬剤投与と耐性発現との関係 薬剤投与に

よって耐性菌の検出を認めた例は極めて少なかった．しかしなかには患者例 No. 25 (130) にみられるように薬剤投与によって明らかに耐性大腸菌が出現したと推定される例も二，三認められた．

次に表9から知られるようにTC単剤投与の患者がCM単剤投与の患者におけると同様の3剤耐性菌を検出しているが，これは入院中に投与された薬剤の影響とは思われない．

4・2・3　菌型と耐性　従来著者らが接した菌型では *Sh. flex.* 3a において耐性菌の検出率が高いように考えられたが，これは同菌型が流行菌型であったことに関連したと考えられ，最近のように *Sh. sonnei* が多く検出されると，それに伴う耐性菌の検出も多くなる．従って菌型特異性はほとんど認められないが，なかには分離例の多少にかかわらず50%前後の耐性菌検出率を示す *Sh. flex.* var. X のような菌型もあるので，この点についてはさらに検討したいと考えている．

5　総　　括

1.　耐性大腸菌の保有状況を調査した結果，一般健康者5,074名のうち260例および赤痢患者200名のうち97例の薬剤耐性大腸菌を検出し，そのほとんどが3剤耐性菌であった．

2.　一般健康者5,074名のうちから3株の赤痢菌 (*Sh. flex.* 3a 2株，*Sh. flex.* 1a 1株) を検出し，いずれも3剤耐性菌であり，かつ3剤耐性大腸菌との共存を認めた．

なお同時に15例の *Proteus* も検出され，いずれも3剤耐性菌で3剤耐性大腸菌と共存していた．

3.　赤痢患者として入院した200名から107例の赤痢菌を検出し，そのうち26例（3剤耐性22例，2剤耐性2例および単剤耐性1例)の耐性赤痢菌を認めた．また26例のなかで入院当初は感受性赤痢菌を検出し，入院中に耐性菌に移行したものが3例あった．

4.　赤痢菌と大腸菌の関係についてみると，一般に耐性赤痢菌と耐性大腸菌もしくは感受性赤痢菌と感受性大腸菌との共存率は耐性菌と感受性菌の共存に比較して高かった．

5.　薬剤投与と耐性菌検出との関係については，薬剤を使用したために耐性化が起ったと考えられる例は少なかった．しかし数例の大腸菌において明らかに薬剤の投与によって耐性菌に移行したと推定される例も認められた．

6.　菌型と耐性化については，全般的には，菌型によって特異的に耐性化が起こるとは思われないが，ただ *Sh. flex.* var. X では比較的高い耐性菌検出率を示した．

7.　Enterobacteriaceae 各種間の耐性化に及ぼす影響を考える場合，いろいろの過程が考えられるが，その一つの方法として耐性化される菌が他の耐性菌と共存しているところに，ある種の薬剤を投与することによって耐性化が促進されるのではないかと思われる例も認められた．

附記：本実験の実施にあたり，終始変らない御協力を賜わった福岡市立荒津病院病院長山下敏則博士および末松英資技師に深謝する．なお本報告の要旨は第9回日本伝染病学会西日本地方会（1962）において発表した．

文　　献

1) 秋葉朝一郎・木村貞夫：多剤耐性赤痢菌の発生機序に関する研究．日本医事新報 1866，46～50，1960.

2) 落合国太郎・山中敏樹・木村勝直・田沢収：赤痢菌相互間及びこれと大腸菌との間における薬剤耐性の遺伝に関する研究．日本医事新報 1861，34～36，1959.

3) 三橋進・原田賢治・橋本一：腸内細菌の薬剤耐性について．医学と生物学 55(3)，87～90，1960.

4) 福島敏雄：薬剤耐性大腸菌の分布に関する研究．日本伝染病学会雑誌 34(9)，955～961，1960.

5) 木村三生夫・池田宏：最近分離せる病原大腸菌の抗生物質感受性について．日本伝染病学会雑誌 33(7)，726，1959.

6) 鍵和田滋・加藤貞治・六郷政寛・星野重二：大腸菌の共存が赤痢菌の耐性化に及ぼす影響について．日本伝染病学会雑誌 34(4)，406，1960.

7) 原田賢治・橋本一・亀田三男・鈴本ミツエ・松山達夫・三橋進：腸内細菌の薬剤耐性に関する研究．日本細菌学会雑誌 15(8)，819～820，1960.

8) 青山厳・島田源四郎・渡辺恒明・大橋久治：病原大腸菌の研究 第6報．日本伝染病学会雑誌 45(4)，442，1960.

9) 吉川昌之介・秋葉朝一郎：細菌の耐性伝達の機序と耐性の機構．医学と生物学 58 (4)，126～129，132～135，1961.

10) 渡辺力・深沢俊夫：腸内細菌のエピゾーム性耐性因子．医学と生物学 56(2)，56～59，57(5)，169～172，1960.

11) 山中敏樹：赤痢菌における薬剤耐性の遺伝に関する

研究．日本伝染病学会雑誌　34(8)，872～885，34(10)，1034～1041，1961.

12) 秋葉朝一郎・岩原繁雄：多剤耐性赤痢菌の発生機序に関する研究．日本医事新報　1886，3～5，1960.

13) 三橋進・橋本一・原田賢治・鈴木ミツエ・亀田三男・松山達夫・小見山茂人：腸内細菌の薬剤耐性に関する研究．日本細菌学会雑誌　15(8)，766～770，17(2)，112～114，1962.

14) 鍵和田滋・加藤貞治・六郷寛・星野重二・西山好三郎：腸管内における耐性赤痢菌の発生機序に関する研究．　日本医事新報　1886，5～9，1960.

15) 渡辺皎平：腸内細菌の薬剤耐性獲得機序に関する研究．日本伝染病学会雑誌　35(1)，9～19，1962.

（受付　1962-10-5）

福岡県衛生研究所研究報告　第2集

昭和37年12月15日印刷

昭和37年12月20日発行

印刷所：福岡印刷株式会社

発行所：福岡県衛生研究所
福岡市薬院堀端7番地

編集委員：真子憲治
武原雄平
森本昌宏
山本英穂

THE REPORT
OF
THE FUKUOKA PREFECTURAL INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH

No. 2 Dec. 20. 1962

CONTENTS

WAKIMOTO, S. : Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate.
5. Zirconium-quinalizarin-7(6)-sodium sulfonate lake method. ·····1—5

WAKIMOTO, S. : Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate.
6. Zirconium-1, 4, 5, 8-tetrahydroxyanthraquinone-2-sodium sulfonate lake method ·····6—10

WAKIMOTO, S. : Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate.
7. Zirconium-1, 2, 4, 5, 8-pentahydroxyanthraquinone-6(7)-sodium sulfonate lake method·····11—15

WAKIMOTO, S. : Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate.
8. Zirconium-1, 2, 4, 5, 7, 8-hexahydroxyanthraquinone-3-sodium sulfonate lake method·····16—19

WAKIMOTO, S. : Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate.
9. Comparison of various methods with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate ·····20—23

MORIMOTO, M., TAKAHASHI, K. & NAKANISHI, Y.: The survey on pollution of sea waters and muds at bottom as a result of dumping of night soil in the Sea of Hibiki-nada and the Sea of Genkai-nada ·····24—46

SAKAMOTO, S., TAKEHARA, Y. & NISHIMI, Y.: Development of antibiotic-resistance of *Shigella* in human intestines ·····47—55

THE FUKUOKA PREFECTURAL INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH

7, Yakuin-Horibata, Fukuoka, Japan

Rep. Fukuoka Pref.
Inst. Pub. Heal.