福岡県衛生研究所研究報告

第 1 集　　昭和37年3月28日

目　　次

真子憲治：発刊にあたって

中村幸男：パラオキシ安息香酸エステル類の比色定量法……1—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
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……5—8

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……9—12

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……13—16

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……17—21

松本久男：都市塵芥焼却処理場に関する調査研究
1．排煙の実態と循環水方式による洗煙効果について……22—33

松本久男：都市塵芥焼却処理場に関する調査研究
2．循環洗煙廃水の凝集沈澱処理法の検討……34—38

山本英穂：Nankor 乳剤の残留処理によるイエバエ駆除実験……39—46

福岡県衛生研究所

福岡市薬院堀端 7 番地

福岡衛研報

発刊にあたって

その年の業務並びに調査研究の概要をまとめ，衛生研究所報として毎年刊行してきたが，既に第8号に及んでいる．ところがこの間研究方面における業務も逐年増加して，従来の編集様式による所報ではこの方面の成果を充分に紹介することができないのみならず，これを発表するためには，個々の専門誌に別に投稿しなければならない欠点もあったので，昭和36年度よりは業務報告としての“研究所報”のほかに，新たに“研究所研究報告”を適宜刊行して，研究方面の業績を迅速に一括紹介してゆくことになった．このことは本所の発展過程の一時代を画するもので，所員一同とともに喜び，かつ重い責任を感ずるものである．

本号はその第1集である．編集委員諸君の努力によるものであるが，忙しい業務のあいまの編集でなお足りない点が多いと思う．御高覧のうえ御叱正を賜わらば幸甚である．

昭和37年3月1日

福岡県衛生研究所長

真子憲治

パラオキシ安息香酸エステル類の比色定量法

福岡県衛生研究所（所長：真子憲治博士）

中　村　幸　男

1　緒　　言

パラオキシ安息香酸がその異性体であるサルチル酸に比して防腐・殺菌力が極めて微弱であることは知られていたが，1924年，Sabalitschka がそのエステル類の防腐・殺菌力が優秀で，しかも毒性が比較的少ないことを発表してから各方面に防腐殺菌剤として使用されるようになり，現在，エチル・プロピル・ブチル各エステルが日本薬局方薬品及び食品添加物に指定されているが，特に食品については使用基準によってその使用し得る食品及び使用量が規定されている．従って食品中のパラオキシ安息香酸エステル類の定性定量法が必要になってくるが，現在定量法として汎用されているのは一定量のブロムを反応させてトリブロムフェノールを作り，過剰のブロムにヨードカリウムを作用させて遊離したヨードを滴定によって定量する方法[1]であって，抽出操作が2回必要であり，従って操作が繁雑な上に微量の場合は誤差が大きい欠点がある．そこでフェノールカルボン酸の定性法として知られている Millon-Lintner 反応[2)3)4)]を応用して比色定量法を考案し，好結果を得たので報告する．この反応の呈色機構はまだ不明のようであるが，極めて鋭敏であって，その確認限度はパラオキシ安息香酸（以下 P-OBA と略記する）の場合2μgと云われている．最近蛋白質の定量にも応用されている[5)6)]．

2　実験方法及び試薬

2・1　実験装置

2・1・1　吸光度の測定には，日立製 EPB-U型分光光電光度計を用いた．なお比色容器は1cmのガラスセルを用い，対照溶液として蒸溜水を用いた．

2・1・2　反応容器は内径16mm，長さ160mmの硬質ガラス試験管を用いた．

2・2　試薬

2・2・1　P-OBA 標準原液　食品添加物パラオキシ安息香酸エチルをアルカリで加水分解し，エーテルで抽出し，水で再結晶を2回くり返し，110℃で乾燥した P-OBA 138mgを水にとかし，全量100 ml にする．本液は 10^{-2}M P-OBA 液に相当し，室温で2ヶ月以上安定である．

2・2・2　P-OBA 標準液　標準原液を用時10ml とり100ml に稀釈する．本液は 10^{-3}M P-OBA に相当する．

2・2・3　10%硝酸第二水銀試液　特級硝酸第二水銀10g に水90ml を加え，殆んど沸騰するまで加熱し，20%硝酸7 ml を徐々に加え沈澱を溶解させ，冷却後100 ml にする．

本液は冷蔵庫中で約6ヶ月間安定である．

2・2・4　20%硫酸　日本薬局方の通り．

2・2・5　1%亜硝酸カリウム試液　用時調製する．

2・2・6　食品中より P-OBA の抽出に用いる試薬は日本薬学会協定の衛生試験法の通り．

2・3　定量操作

P-OBA 0.6mg 以下を含む水溶液を試験管にとり水を加え全量4 ml とし，硝酸第二水銀試液3 mlを加えよくふりまぜて沸騰水浴中で7分間加熱する（途中2～3回ふりまぜる）．とり出して流水で冷却後20%硫酸を 3 ml 加えよくふりまぜる．更に1%亜硝酸カリウム2 ml を静かに加えよくふりまぜて25℃の恒温槽中に17～18分間放置する．とり出してなるべく早く2～3分間内に 520 mμ における吸光度を測定する．P-OBA の含有量を予め作成した検量線あるいは最少自乗法で求めた回帰方程式より求める．

3　比色条件の検討

Millon-Lintner 反応による呈色は反応時間，反応温度，試薬量及び放置時間により変化するのでこれらの条件，関連性について検討した．

3・1　吸収曲線

Fig. 1 は 2・3 の操作によって呈色させた 10^{-2}M P-OBA 2 ml の吸収曲線である．これは反応条件によって吸光度の差はあるが，形状に殆んど差異はなく，可視部

Yukio NAKAMURA: Colorimetric method of parahydroxybenzoates. Fukuoka Prefectural Institute of Public Health (Director: Dr. Kenji MANAKO)

において 520mμ に吸収極大を示す.

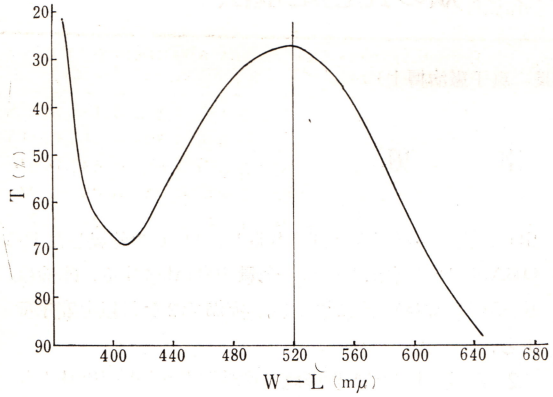


Fig. 1. Transmission curve of the P-OBA by Millon-Lintner reaction.

3・2 硝酸第二水銀試液の添加量

本試液の使用量 2ml 以下では 2・3 の操作法で行なう場合，P-OBA 約 0.5mg 以上の時は Beer の法則に従わない．3ml で P-OBA 約0.6mgまで充分である．

3・3 水浴中の加熱時間の影響

Fig. 2 は沸騰水浴中の加熱時間による反応の進行状態を吸光度の変化によって表わしたカーブである．操作は 2・3の通りで，ただ P-OBA 標準液 1 ml 及び 4 ml につき加熱時間を 2～11分の間で変化させたものである．加熱と同時に反応が起り，6 分でピークに達し，2 分後次第に減少する．反応成績体の分解が起ると考えられる．

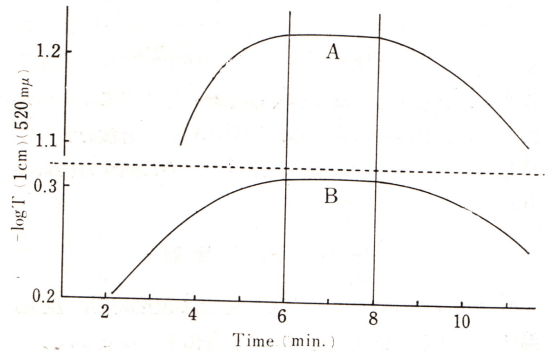


Fig. 2. Effects of the heating time on the development of color (in the boiling waterbath).
A: M/1000 P-OBA, B: M/4000 P-OBA

3・4 硫酸の濃度の影響

Fig. 3 は亜硝酸カリウム試液の濃度及び反応温度を一定にして硫酸濃度の反応に及ぼす影響を吸光度の時間的変化によって表わしたカーブであって，ピークに達するのにAで10分，Bで17分，Cで20分と温度が高い程早くピークに達し，又減少率も高い．濃度が低いとピークに達するのに時間がかかるが，ピークの直線部分は長くなる．なおピークの高さはBとCは殆んど一致するがAは低い．

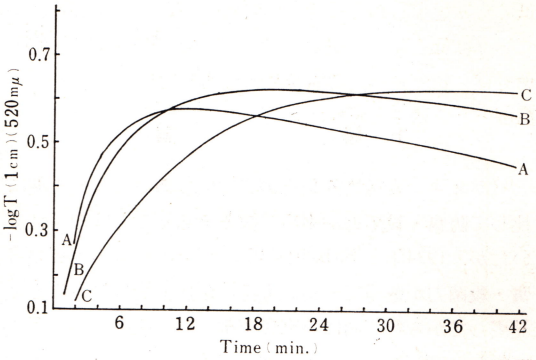


Fig. 3. Effects of the concentration of H_2SO_4 on the development of color (at 25℃, 1% KNO_2 2ml).
A: 26.6% H_2SO_4 3ml, B: 20.0% H_2SO_4 3ml, C: 13.3% H_2SO_4 3ml

3・5 亜硝酸カリウム濃度の影響

Fig. 4 は反応温度，硫酸濃度を一定にして亜硝酸カリウムの濃度を変化させた場合である．この場合も3・4と同様なことが云えるが，反対にそのピークはAとBは殆んど同一であるが，Cは低い．

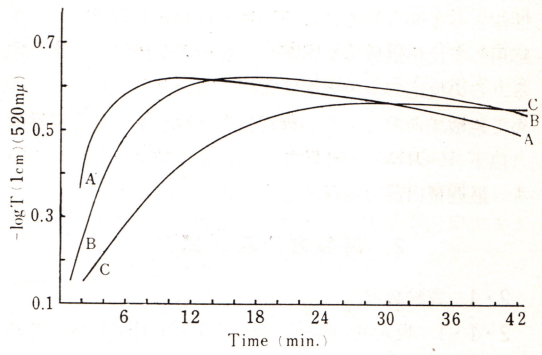


Fig. 4. Effects of the concentration on the development of color (at 25℃, 20% H_2SO_4 3ml).
A: 2% KNO_2 2ml, B: 1% KNO_2 2ml, C: 0.5% KNO_2 2ml

3・6 恒温槽中の反応温度の影響

上記の結果により反応条件は硝酸第二水銀試液 3ml，沸騰水浴中で 7 分間加熱，20%硫酸 3ml，1 %亜硝酸カリウム試液 2 ml で充分と考えられるが，呈色反応も恒

温槽の温度により異なる．Fig. 5 は温度の反応に及ぼす影響を表わしたカーブであって，ピークに達するのに33℃で8分，25℃で16分，20℃で27分，15℃で50分，10℃で60分以上を要する．ピークの直線部分は低温度程長い．又ピークの高さは25～20℃では同一であり，反応温度が低くなると少し高くなり，反応温度が高くなると反対にピークは低くなる．従ってピークに達するのに長時間を要せず，かつピークの直線部分も比較的長い25℃が反応温度として適当と思われる．

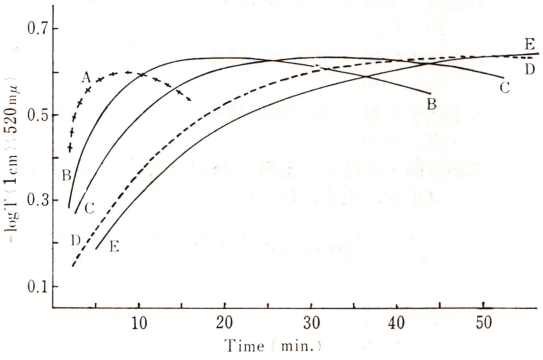


Fig. 5. Effects of the temperature on the development of color.
A: 35℃, B: 25℃, C: 20℃, D: 15℃, E: 10℃

3・7 共存物質の影響

フェノール性水酸基をもつ多くの芳香族化合物は，同様の反応を示すかあるいは妨害するので，予め除去する必要がある．塩化物，硫酸塩，アルコール類その他の物質も多量に存在する場合反応を妨害する．ただし，パラオキシ安息香酸エステル類の加水分解の際生ずる硝酸ナトリウムは前記の定量操作において，検液 4 ml 中10mgまでは影響がない．なお P-OBA のエステル類もそのままで呈色するが，エステルの種類により呈色が異なるので，予め P-OBA に分解する必要がある．

4 検量線の作成

P-OBA 標準液 0.5，1，2，3，4mlを試験管にとり水を加え全量 4 mlとし，硝酸第二水銀試液 3 ml を加えよくふりまぜて後沸騰水浴中で途中 2 ～ 3 回ふりまぜながら 7 分間加熱する．とり出して流水で冷却後20%硫酸を 3 ml加えよくふりまぜる．更に 1 %亜硝酸カリウム 2 ml を静かに加えた後一挙にふりまぜて 25℃ の恒温槽中に17～18分間放置する．とり出して2～3分間内に 520mμ における吸光度を測定し，P-OBA 量と吸光度の関係を求めたのが Table 1 である．

Table 1. Relation between light absorbency and concentration in the P-OBA standard solutions.

No.	Concentration (x) (mg in 4ml)	Light absorbency (y) (λ=520mμ, l=1cm)				
1	0.069	0.152	0.155	0.155	0.155	0.155
2	0.138	0.310	0.308	0.308	0.310	0.310
3	0.276	0.620	0.620	0.615	0.630	0.620
4	0.414	0.94	0.93	0.93	0.93	0.93
5	0.552	1.24	1.24	1.24	1.24	1.23

Table 1. の成績(n=25)を基とし，測定値 y=E から P-OBA の濃度 X（4ml中のmg数）を推定する回帰方程式を最少自乗法で求めると

$$y = 0.00023 + 2.24558x$$

又は $x = 0.44532y - 0.0001$

検量線として図示すれば Fig. 6 のようになる．

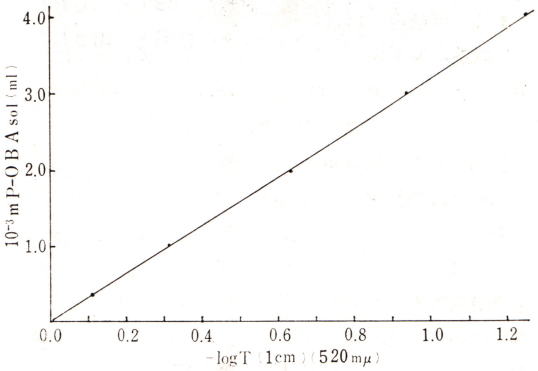


Fig. 6. Calibration curve of P-OBA.

5 食品中の P-OBA の定量法

日本薬学会協定の衛生試験法に準じて P-OBA 10～70 mgを含む検液を作製し，分液ロートにとり，稀硫酸 5 ml を加え，3 回エーテル・石油エーテルの等量混合液各100 ml でふりまぜて抽出し，抽出液を合し，初め水 50 ml で，次に 1 %炭酸水素ナトリウム液各 30ml で 2 回，次に水 20ml で各 2 回ふりまぜて洗う．以上の操作でズルチンの外サッカリン，サルチル酸，安息香酸等の酸性物質は除かれる．抽出液をフラスコに移し，溶媒を溜去し N-水酸化ナトリウム液 2ml，水 2ml 及び沸騰石 1 ～ 2 ケを加え還流冷却器をつけ，30分間煮沸しエステルを分解する．冷後分液ロートに移し，洗液とともに全量 17ml とする．N-硝酸 3ml を加え酸性とし，二硫化炭素10ml で各 4 回ふりまぜてワニリン，β-ナフトール等を除去する．水層を P-OBA の量に応じて 100～250ml のメスフラスコに流し込み，N-水酸化ナトリウムで中和し（指

示薬：メチルオレンヂ指示薬を5倍に稀釈しその1滴を使用する)，2～3分間煮沸して二硫化炭素を揮散させる．水を加え全量を100～250mlとし，適量を試験管にとり水を加え全量4mlとする．以下2・3の通り操作し，P-OBAの量を求める．なおエステルに換算するには次の係数を乗ずる．

Ethyl	p-Hydroxybenzoate	1.21
Propyl	p-Hydroxybenzoate	1.30
Butyl	p-Hydroxybenzoate	1.41

6　結　　論

以上の試験法で行なえばヨード法による滴定より操作が比較的簡単であり，かつ微量の場合の定量も可能であり誤差も少い．ただし3・7で述べたように多くの化合物が類似の反応を示すか又は妨害するので，共存物を出来得る限り除去する必要がある．一般的な食品についての除去法は日本薬学会協定衛生試験法の項で述べられた方法，及び5の操作で充分である．その結果とり出されたP-OBAについては前記の試験法の通り行なえばその誤差は1%以内に止めることが出来る．

附記：本論文の要旨は1961年第14回日本薬学会(札幌)で発表した．

文　　献

1) 日本薬学会編：衛生試験法註解，73p.，金原出版社，東京，1956.
2) 日本薬学会編：衛生試験法註解，63p.，金原出版社，東京，1956.
3) Weiss：Ztschr. Lebensmittel. 55, 24, 1928, 59, 472, 1930.
4) 日本化学会編：化学実験講座 16, 325p.，丸善，東京，1959.
5) 日本化学会編：化学実験講座 23, 141p.，丸善，東京，1959.
6) 赤堀四郎・水島三一郎編：蛋白質化学1，257p.，共立出版，東京，1953.

(受付 1961-12-10)

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（所長：真子憲治博士）

脇元作郎

1 緒言

各種の色素を使用したフツ素イオンの比色定量法は，現在まで数多くの報告が見受けられるが，これらの色素のうち，アントラキノン系色素による定量法の使用は，アリザリンSのみに留まっているようである．

著者はアントラキノン系色素のフツ素イオンの比色定量への応用を試み，脇元[1]はプルプリンSのジルコニウムレーキ，トリウムレーキのフツ素イオンによる退色を利用した方法を試みてきたが，今回はアリザリンSと構造式を異にするキニザリンを使用し，そのスルホネートのジルコニウムレーキがフツ素イオンにより退色する性質を利用した比色定量法の検討を行ない，良い結果が得られたので報告する．またこのキニザリン-2-スルホン酸ナトリウム（以下キニザリンSと略称する）は，ベリリウムの定量試薬としても使用されている[2]．

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，測定用セルは50㎜の長吸収セルを用いた．

2・2 試薬

2・2・1 フツ素標準溶液　フツ化ナトリウム（メルク製）0.2110gを再蒸溜水1Lに溶解し，適当に稀釈して使用する．

2・2・2 キニザリンS溶液（色素溶液）および，キニザリンのスルホン化　イーストマンコダツク社製の上記色素を熱再蒸溜水を用いて再結晶を行ない，硫酸デシケータ上で乾燥した後，0.5gを秤りとり，1Lの再蒸溜水に溶解して貯蔵液とする．測定する際には貯蔵液200mlを1Lに稀釈して使用する．保存は貯蔵液，使用液ともに冷暗所に置き，約3ケ月位は使用することができる．この色素を合成するため，東京化成の特級キニザリンをスルホン化し*，イーストマン社製の色素と吸収曲線の比較を行なってみたが，差異を認めることはできなかった．以下スルホン化の方法についての概略を述べる．

キニザリン	25g
亜硫酸ナトリウム（無水物）	50g
m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム	20g
水	750ml

以上の混合溶液を還流冷却器をつけた丸底フラスコに入れて，95～100℃に加熱しながらかくはんし，約10分後に5gの重炭酸ナトリウムを10分間の間隔をおいて2回加える．添加した後，同温度を保ちながら2～3時間のかくはんを継続して室温まで放置する．室温まで冷却したなら約1Lに稀釈し，稀硫酸で微酸性とする（この際，溶液は青色より赤褐色に変化し，この変色が完全と認められた所を酸性の終点とした）．酸性にした溶液は冷却した後，食塩100gを加えて塩析を行ない，濾別して10%の食塩水で沈澱物を洗滌する．析出物は上記と同じように熱水より再結晶を行ない精製する．

2・2・3 ジルコニウム溶液　メルク製硝酸ジルコニウム（約40% ZrO_2）1gを秤りとり，濃塩酸90mlを加えて溶解し，再蒸溜水を加えて1Lとする．使用に際しては，上記の貯蔵液110mlと濃塩酸100mlを混合して再び1Lに稀釈してから使用する．

2・2・4 再蒸溜水およびその他の試薬　再蒸溜水は前報[7]と同様な方法で再蒸溜を行ない，その他の試薬は

Sakuro WAKIMOTO: Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate. 1. Zirconium-quinizalin-2-sodium sulfonate 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.

すべて特級品をそのままあるいは精製して用いた．

2・3　操作

試料および稀釈した標準溶液を 50ml とり，キニザリンS溶液およびジルコニウム溶液をおのおの 5 ml ずつ加えて45分間放置した後，吸光度を測定する．

3　結　　果

3・1　吸収曲線

2・3に示した方法に従い，キニザリンS溶液およびジルコニウム-キニザリン Sレーキ溶液を作って吸光度を測定し，吸収曲線を作成した．その結果を図1に示す．

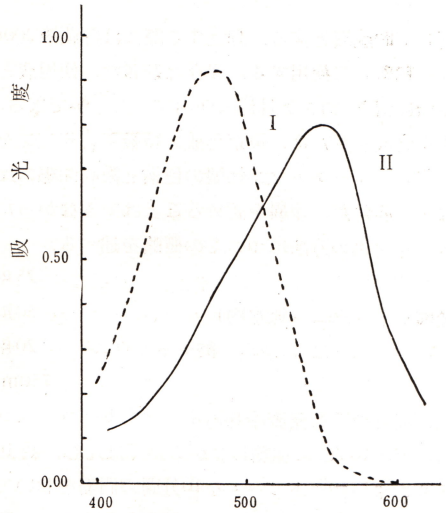


図 1　吸収曲線

Ⅰ：色素溶液の吸収曲線
Ⅱ：レーキ溶液の吸収曲線

キニザリンS溶液の吸収曲線は，曲線Ⅰに見られるようにアリザリンSとプルプリンSの中間の波長をもっており，吸収の極大点は 475mμ の附近にある．

また曲線Ⅱに示した ジルコニウム-キニザリン Sレーキ溶液の極大吸収は，ジルコニウム-プルプリンSレーキ溶液と極めて近い 540mμ の点にあり，赤紅色を呈している．

測定波長としては，ジルコニウム-キニザリンSレーキ溶液の極大吸収の540mμを採用した．

3・2　酸濃度と吸光度との関係

540mμを測定波長としたジルコニウム-キニザリンSレーキ溶液の塩酸濃度と吸光度との関係を図2に示した．

図2より見られるように，酸濃度が0.2N 附近で最大

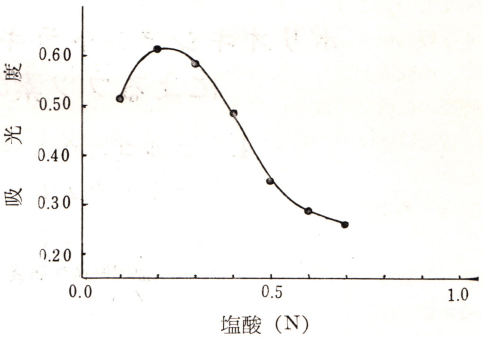


図 2　酸濃度の影響

の吸光度を示し，酸濃度の増減とともに減少してくる．酸の濃度が高くなると退色反応は迅速になるが，吸光度の減少を示し，酸の濃度が低くなると退色反応を充分行なわせるために，長時間を必要とする傾向を示してくる．これらのことを検討して放置時間を45分間とすると，0.2N の塩酸濃度で充分退色が行なわれるので，この酸濃度を本法の塩酸濃度として採用した．

3・3　時間経過と吸光度との関係

時間の経過と吸光度との関係を図3に示した．

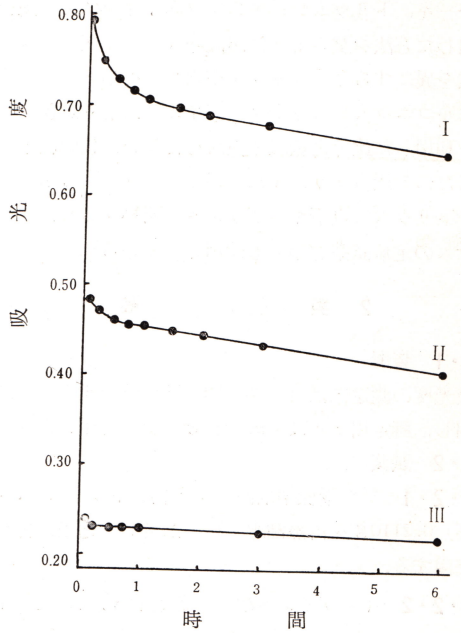


図 3　放置時間の影響

Ⅰ：0.00ppm，Ⅱ：0.60ppm，
Ⅲ：1.20ppm

曲線Ⅰは0.00 ppm，Ⅱは0.60 ppm，Ⅲは1.20 ppmのフッ素イオンを含む試料の時間経過と吸光度との関係を示した曲線である．

吸光度の安定はフツ素イオン濃度が減少する程時間を要する傾向があるが，45分後になると吸光度の減少は少なく，比較的安定した吸光度を示すようになる．従って長時間の放置は定量を迅速に行なうのに不利となるため，放置時間は45分間とし，30分以内に測定を終るようにした．

3・4　検量線

0.00～1.40 ppm までのフツ素イオンを含む標準液を作製し，検討した条件に従って検量線を作った．

検量線は図4に示すように，フツ素イオン0.00～1.00 ppm までの範囲で直線関係が成立し，測定は 1.20ppm まで可能である．

本法は測定範囲が小さく，感度も比較的高いので，一般地下水のようにフツ素の含有量が少なく，共存塩の含有量の低い試料には適していると思われる．

3・5　妨害イオンの種類および影響

本法によりフツ素イオンの比色定量を行なう場合において種々な他のイオンの妨害作用が考えられるので，それらのおのおのについて検討を行ない，その結果を表1，2に示した．

表より見られるように，他のイオンの妨害作用を陰イオンは正の誤差を，陽イオンは負の誤差を与え，陰イオンの中でもリン酸イオン，硫酸イオンなどの各イオンの

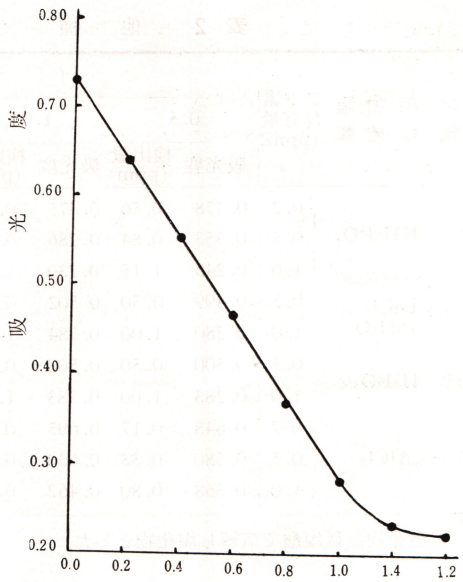


図 4　検　量　線

妨害作用は著しく，従来使用されているアリザリンS法，前報のプルプリンS法などに比較して許容量はすこし低下していて，硫酸イオンは 50.00ppm，リン酸イオンは 0.50 ppm より妨害作用を呈するようになる．

表 1　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 (ppm) 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)
Cl^-	NaCl	0.50	0.500	0.50	0.500	0.50	0.498	0.50	0.500	0.50	0.495	0.51
		1.00	0.283	1.00	0.283	1.00	0.284	1.00	0.282	1.00	0.270	1.04
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	0.20	0.350	0.85	0.276	1.02	0.226	1.20	0.215	1.30	0.193	
		0.50	0.296	0.97	0.245	0.15	0.205	1.40	0.195		0.185	
		1.00	0.220	1.60	0.205		0.187		0.185		0.180	
NO_3^-	$NaNO_3$	0.50	0.500	0.50	0.499	0.50	0.481	0.55	0.480	0.55	0.478	0.56
		1.00	0.283	1.00	0.284	1.00	0.282	1.00	0.279	1.01	0.275	1.02
HCO_3^-	$NaHCO_3$	0.20	0.640	0.20	0.641	0.20	0.640	0.20	0.645	0.20	0.605	0.27
		0.50	0.500	0.50	0.500	0.50	0.500	0.50	0.500	0.50	0.500	0.50
		1.00	0.283	1.00	0.284	1.00	0.282	1.00	0.283	1.00	0.276	1.03
*Ca^{2+}	$CaCl_2$	0.50	0.500	0.50	0.500	0.50	0.480	0.55	0.452	0.61	0.425	0.68
		1.00	0.281	1.00	0.280	1.01	0.260	1.07	0.245	1.15	0.230	1.30
*Mg^{2+}	$MgCl_2$	0.50	0.498	0.50	0.490	0.51	0.480	0.55	0.452	0.61	0.425	0.68
		1.00	0.282	1.00	0.280	1.01	0.260	1.07	0.245	1.15	0.230	1.30
*Zn^{2+}	$ZnCl_2$	0.50	0.499	0.50	0.499	0.50	0.499	0.50	0.495	0.52	0.485	0.54
		1.00	0.284	1.00	0.284	1.00	0.285	1.00	0.280	1.00	0.255	1.10

* 酸化物を稀塩酸で溶解し塩化物とした

表 2　他種イオンの影響

イオンの種類	添加塩類	フッ素含有量(ppm)	イオン添加量(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)	20.0 吸光度	20.0 検出量(ppm)
PO_4^{2-}	KH_2PO_4	0.2	0.478	0.56	0.375	0.79	0.264	1.07	0.185		0.176		0.176	
		0.5	0.353	0.84	0.286	0.99	0.231	1.30	0.175		0.172		0.173	
		1.0	0.246	1.15	0.230	1.30	0.198		0.182		0.165		0.165	
Fe^{2+}	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.5	0.499	0.50	0.502	0.50	0.510	0.49	0.515	0.47	0.540	0.42	0.580	0.33
		1.0	0.280	1.00	0.284	1.00	0.286	0.99	0.300	0.96	0.325	0.90	0.335	0.88
HBO_2^{2-}	H_3BO_3	0.5	0.500	0.50	0.500	0.50	0.498	0.50	0.495	0.52	0.495	0.52	0.496	0.52
		1.0	0.283	1.00	0.283	1.00	0.284	1.00	0.280	1.00	0.276	1.02	0.270	1.04
*Al^{3+}	$AlCl_3$	0.2	0.648	0.17	0.695	0.07	0.720	0.02	0.760		0.780			
		0.5	0.580	0.33	0.630	0.12	0.690	0.08	0.740		0.750			
		1.0	0.368	0.80	0.462	0.60	0.585	0.32	0.675	0.12	0.703	0.06		

* 酸化物を稀塩酸で溶解し塩化物とした

その他のイオンで，塩素イオン，硝酸イオン，ヒドロ炭酸イオン，メタホウ酸イオンなどは，硫酸イオン，リン酸イオンの各イオンに比べて，妨害作用は比較的少なく，塩素イオン，硝酸イオン，ヒドロ炭酸イオンは500.0 ppmまで，メタホウ酸イオンは 5.0ppm まで妨害作用を呈しない．

陽イオンについて妨害作用の検討を行なうと，陽イオンでは，アルミニウムイオン，鉄(Ⅲ)イオンなど各イオンの妨害作用が甚だしく，アルミニウムイオン 0.2ppm，鉄(Ⅲ)イオン 2.0ppm より妨害作用を示し，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 200.0ppm より妨害作用を呈する．

以上の結果で本法により，フッ素イオンの比色定量を行なう場合に，上記の妨害イオンが許容量以上に存在する場合は，試料を蒸溜法により処理し，妨害イオンを除去するか，標準溶液に添加して補正をする必要があることは今まで行なわれた方法と変りがない．

文　献

1) 脇元作郎：フッ素の比色定量法の研究．日本化学会雑誌 77，1489～1493，1956.

2) Cuccl, M.W., Neuman, W. F. & Mulryan, B. T.: Quantitative Study of Reaction between Beryllium and Quinizarin-2-Sulfonic Acid. Anal. Chem. 21, 1358～1360, 1949.

(受付　1961—12—11)

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（所長：真子憲治博士）

脇元作郎

1 緒言

前報においては，アリザリンと同じ分子式のキニザリンを用い，フツ素イオンの比色定量を試みたが，今回も同じ分子式で水酸基の結合位置が異なり，左右対称の位置にある1,8-ジオキシアントラキノン(クリサジン)を用い，クリサジンのスルホン化を行なって，水溶性の色素1,8-ジオキシアントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム（以下クリサジンSと略称する）を得ることができた．

本色素，前報に使用した他のアントラキノン系色素と同様に，ジルコニウム，トリウムなどの金属とレーキを作り，このレーキ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，この色素のトリウムレーキを用い，塩酸々性溶液を用いず，塩酸，グリココール緩衝液を用いてpHを調節し，フツ素イオンの比色定量への検討をしてきたが，本色素もまた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

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

pHの測定には，堀場製ガラス電極pHメータM型を使用した．

2・2 試薬

2・2・1 クリサジンのスルホン化および色素溶液の調製　クリサジンのスルホン化には，発煙硫酸による方法を用いた．スルホン化には，東京化成特級クリサジン50gに10%の発煙硫酸25gを加えて，140℃で2時間加熱し，その後揮発した発煙硫酸を補給する目的で30%の発煙硫酸10gを加え，120℃で更に2時間加熱し，それを室温近くまで放置して，まだ完全に冷めきれぬうちに，水500mlの中に投入し，約1Lに稀釈した後未反応物質を濾別，濾液に食塩100gを投入して塩析し，結晶を析出させる．

反応物の再結晶は熱水より行ない，数回くり返した後，精製物を硫酸デシケータ上で数日間乾燥させる．

測定に用いる場合には，この精製したクリサジンS 0.110gを秤り取り，再蒸溜水1Lに溶解する．保存するには褐色瓶に入れて冷暗所に置き，期間は2ケ月以内にするのが望ましい．

2・2・2 トリウム溶液　特級硝酸トリウム0.175gを秤り取り，再蒸溜水500mlに溶解して濃塩酸（35%）20mlを加え，更に再蒸溜水を加えて1Lとする．

2・2・3 緩衝液（グリココール溶液）　特級グリココール150gを再蒸溜水1Lに溶解し，2mol溶液として使用した．

2・2・4 p-ニトロフェノール指示薬　p-ニトロフェノール0.2%溶液を使用し，0.1Nの塩酸または水酸化ナトリウムで中和する．

2・2・5 フツ素標準溶液　メルク製フツ化ナトリウムを用い，0.2210gを再蒸溜水1Lに溶解して原液とする．本原液1mlはフツ素イオンとして，0.10mgを含む．検量線の作成にはこの原液を適当に稀釈して使用する．

2・2・6 再蒸溜水　蒸溜水に過マンガン酸カリウムと水酸化カリウムを加えて再蒸溜したものを使用した．

2・2・7 特級品を使用し，必要な場合は更に再結晶精製して用いた．

Sakuro WAKIMOTO: Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate. 2. Thorium-chrisazin-2-sodium sulfonate method. Fukuoka Prefectural Institute of Public Health (Director: Dr. Kenji MANAKO)

2・3　操作

試料 80ml を 100ml のメスフラスコにとり，p-ニトロフェノール液2滴を加えこの黄色が消失するか着色する寸前まで0.1N 塩酸か，水酸化ナトリウムを滴下し，100ml とする．この 100ml に稀釈した試料 50ml を200 ml のビーカにとり，緩衝液 5ml，トリウム溶液 5ml，クリサジンS溶液 5 ml をおのおの添加し，30分間放置した後，吸光度を測定する．

3　結　　果

3・1　吸収曲線

クリサジンS溶液とトリウム-クリサジンS レーキ溶液の吸収曲線を図1に示した．

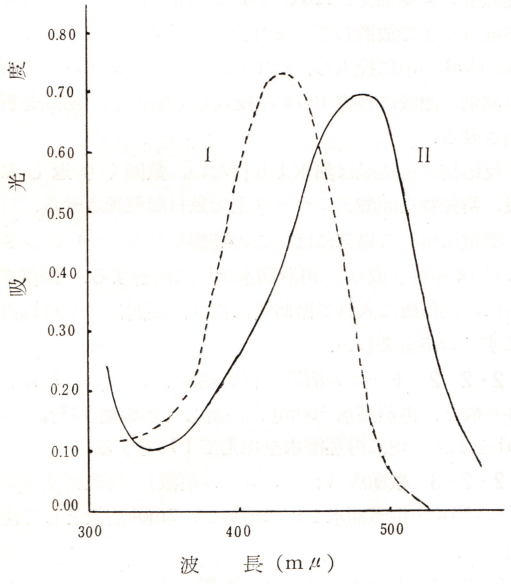


図 1　吸　収　曲　線

Ⅰ：クリサジンS溶液
Ⅱ：クリサジンSレーキ溶液

曲線Ⅰはクリサジン S 溶液の吸収曲線を示し，曲線Ⅱはトリウム-クリサジンSレーキ溶液の吸収曲線を示したものである．

曲線Ⅰに示されるクリサジンSの溶液は黄色を呈し，その吸収の極大は 450mμ に存在し，現在まで使用してきた他のアントラキノン系色素の極大吸収と比較して，最も短波長側に吸収の極大をもっている．

曲線Ⅱに示したクリサジンSのトリウムレーキ溶液の吸収曲線は，極大吸収が485～490mμの間にあり，黄褐色を呈している．測定波長としては，長波長側の 490mμを測定波長として採用し，今後の測定はこの 490mμによって行なった．

3・2　pH の影響

トリウム溶液に添加する塩酸の量を加減して，pH の変化による吸光度の増減を図2に示した．

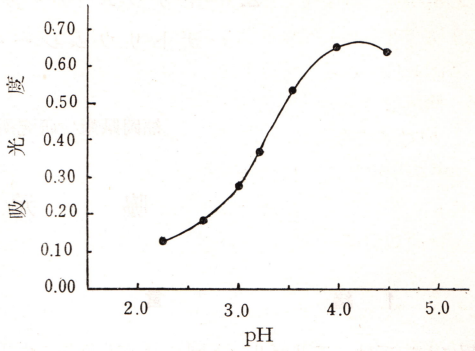


図 2　pH　の　影　響

吸光度は pH の低下とともに減少し，pH が4.0附近において最も大きな吸光度を示している．測定時における溶液の pH が高ければ吸光度は上昇するが，フッ素イオンによる退色作用は完全に行なわれず，放置時間が長くなる欠点があり，pH が低い溶液では退色に要する時間は短くてすむが，測定範囲が小さくなる傾向を示してくる．

図3においては，pH 3.70，3.35，3.20 の試料についての検量線を示したが，pH の低下は測定範囲が小さくなるとともに，感度の減少もみられる．このため，測定における pH は最高の吸光度を示した 4.0 よりもやや低い3.70を今後の pH として用いた．

3・3　放置時間および吸光度の安定度

フッ素イオンが，0.00，0.50，1.00ppm の標準溶液を用い，吸光度の安定度および測定までに要する放置時間の影響を検討した結果を表1に示した．

表 1　経過時間の影響と吸光度の安定度

放置時間（分）	フッ素含有量（ppm）		
	0.00	0.50	1.00
5	0.670	0.522	0.335
10	0.675	0.522	0.335
20	0.678	0.525	0.337
30	0.680	0.525	0.338
60	0.680	0.525	0.338
90	0.680	0.525	0.338
120	0.680	0.523	0.338
180	0.675	0.520	0.325
600	0.670	0.515	0.315

表内の数値は吸光度を示す

吸光度は試薬を加えた後急激に上昇し，30分間放置すると一定の吸光度を示すようになり，約2時間は安定した状態を示すが，3時間以上放置すると吸光度は徐々に低下する傾向を示す．

以上の結果で，測定までには30分間の放置で充分であり，約2時間安定した状態を示すので，この間に定量を行なう方法が良いと考えられる．

3・4　検量線

以上の検討の結果に基いて，フツ素イオンが0.00～1.40 ppm の標準液より検量線を作成した．その検量線は図3に示している．検量線は0.00ppm より 1.00ppm 附近までは直線関係を示し，それ以上の濃度になると多少屈曲してくる．

このため，測定は 0.00～1.00 ppm 間の試料で行なうのが適当であるが，検量線を延長することによって1.20 ppm までの測定が可能である．

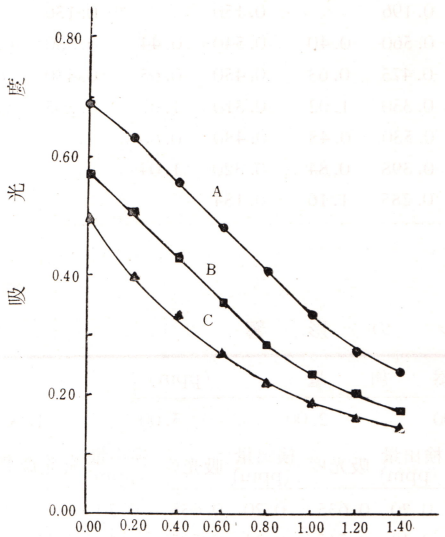


図 3　検　量　線

A：pH 3.70，B：pH 3.40，C：pH 3.20

3・5　温度の影響

トリウム-クリサジンSレーキを用いて，フツ素イオンの定量を行なう場合の温度の影響をみた．

フツ素イオン 0.00，0.50，1.00ppm の3本の標準液を用い，溶液の pH を3.70に調製して，種々の温度で発色させ，呈色におよぼす温度の影響を検討した．その結果が表2である．

本法において用いたトリウム-クリサジンSレーキは，他のアントラキノン系色素のレーキと同様，温度によって多少の影響を受けるが低い温度においては比較的影響が少なく，高い温度では，フツ素イオン含有量の高い試料程その影響は著しくなる傾向を示すが，実験室内の温度変化にはそれ程の影響をうけず，温度差は ± 5.0℃まで許容される．

表 2　温　度　の　影　響

温　度 (℃)	フツ素含有量 (ppm)		
	0.00	0.50	1.00
10.0	0.680	0.520	0.325
20.0	0.680	0.525	0.336
30.0	0.685	0.530	0.350
40.0	0.691	0.550	0.366
50.0	0.703	0.561	0.375

表内の数値は吸光度を示す

3・6　他種イオンの影響

トリウム-クリサジンSレーキを用い，フツ素の定量を行なう場合に陰，陽イオンの妨害作用が見られるが，0.20，0.50，1.00 ppm を含有する各試料に各種の塩類を加え，これらの妨害作用を調べ，それらの結果を表3，4に示す．

陰イオンの妨害作用は，硫酸イオン，亜硫酸イオン，リン酸イオンなどの各イオンが著しく，硫酸イオン，亜硫酸イオンは 50.0 ppm，リン酸イオンは 0.5ppm より始まり陽イオンの中では，アルミニウムイオン，鉄(Ⅲ)イオンなどが著しい作用を呈し，アルミニウムイオン 0.2 ppm，鉄(Ⅲ)イオン 10.0ppm より妨害作用を呈する．本レーキによる方法は他方法に比較して，全体的に許容濃度が低く，上記の妨害物質を含有する試料は，蒸溜法またはその他の方法によって除去する必要があり，直接定量を行なうのが困難である．

(受付　1961-12-11)

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 (ppm) 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)
Cl^-	NaCl	0.20	0.634	0.20	0.620	0.22	0.600	0.29	0.580	0.34	0.520	0.50
		0.50	0.527	0.50	0.510	0.53	0.500	0.56	0.450	0.70	0.410	0.80
		1.00	0.335	1.00	0.330	1.00	0.320	1.04	0.300	1.11	0.260	1.29
Ca^{2+}	$CaCl_2$	0.50	0.525	0.50	0.480	0.60	0.450	0.70	0.385	0.86	0.325	1.03
		1.00	0.334	1.00	0.315	1.06	0.290	1.14	0.245	1.40	0.200	
Mg^{2+}	$MgCl_2$	0.50	0.525	0.50	0.475	0.63	0.440	0.72	0.353	0.96	0.290	1.14
		1.00	0.335	1.00	0.150	1.06	0.275	1.20	0.244	1.40	0.200	
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	0.20	0.465	0.66	0.385	0.88	0.295	1.23	0.195		0.155	
		0.50	0.330	1.02	0.290	1.14	0.260	1.29	0.175		0.140	
		1.00	0.285	1.16	0.245	1.40	0.205		0.156		0.135	
SO_3^{2-}	Na_2SO_3	0.20	0.450	0.70	0.356	0.95	0.275	1.16	0.182		0.144	
		0.50	0.370	0.92	0.310	1.07	0.246	1.40	0.170		0.140	
		1.00	0.276	1.27	0.240	1.45	0.196		0.150		0.136	
HCO_3^-	$KHCO_3$	0.20	0.633	0.20	0.590	0.32	0.560	0.40	0.540	0.44	0.530	0.48
		0.50	0.524	0.50	0.485	0.60	0.475	0.63	0.450	0.65	0.430	0.75
		1.00	0.333	1.00	0.330	1.02	0.330	1.02	0.310	1.07	0.305	1.09
SiO_2^{2-}	Na_2SiO_3	0.20	0.634	0.20	0.580	0.34	0.530	0.48	0.480	0.60		
		0.50	0.523	0.50	0.451	0.70	0.398	0.84	0.320	1.04		
		1.00	0.330	1.00	0.306	1.09	0.285	1.16	0.184			

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 (ppm) 0.20 吸光度	0.20 検出量 (ppm)	0.50 吸光度	0.50 検出量 (ppm)	1.00 吸光度	1.00 検出量 (ppm)	2.00 吸光度	2.00 検出量 (ppm)	5.00 吸光度	5.00 検出量 (ppm)	1.000 吸光度	1.000 検出量 (ppm)
Fe^{3+}	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.20	0.634	0.20	0.635	0.20	0.635	0.20	0.635	0.20	0.635	0.20	0.640	0.19
		0.50	0.525	0.50	0.525	0.50	0.540	0.48	0.545	0.44	0.555	0.41	0.570	0.37
		1.00	0.335	1.00	0.335	1.00	0.362	0.93	0.392	0.84	0.411	0.80	0.458	0.66
*Al^{3+}	$AlCl_3$	0.20	0.635	0.20	0.648	0.13	0.665	0.07	0.675	0.03	0.680	0.00		
		0.50	0.570	0.37	0.603	0.18	0.630	0.21	0.660	0.15	0.670	0.05		
		1.00	0.410	0.80	0.480	0.62	0.555	0.41	0.630	0.21	0.658	0.09		
PO_4^{3-}	KH_2PO_4	0.20	0.633	0.20	0.590	0.32	0.533	0.46	0.401	0.83	0.345	0.98		
		0.50	0.523	0.50	0.470	0.64	0.418	0.66	0.290	1.14	0.233			
		1.00	0.335	1.00	0.310	1.08	0.236	1.45	0.195		0.130			
HBO_2^{2-}	H_3BO_3	0.20			0.635	0.20	0.633	0.20	0.640	0.19	0.635	0.20	0.635	0.20
		0.50			0.525	0.50	0.525	0.50	0.530	0.52	0.525	0.50	0.525	0.50
		1.00			0.335	1.00	0.340	1.02	0.335	1.00	0.335	1.00	0.335	1.00

* 酸化物を稀塩酸で溶解し塩化物とした

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（所長：真子憲治博士）

脇元作郎

1 緒言

微量フツ素の定量法として一般にトリウム滴定法，その他各種の比色法が採用されている．最近までにジルコニウム-アリザリン法[1)2)]，アルミニウム-ヘマトキシリン法[3)4)6)]，ジルコニウム-エリオクロームサイアニン法[5)]などの各種の色素を用いた比色定量法が報告され，とくにジルコニウム-アリザリン法が一般に賞用され，数多くの改良法が提出されている[6)7)]．

Willard Horton[8)]はトリウム滴定法の指示薬として，各種の色素の検討を行ない，プルプリンスルホネートがアリザリンSより優れていることを発表した．

プルプリンはホウ酸の定量試薬として知られているが，Kolthoff[9)]らはジルコニウム-プルプリンレーキのフツ素による退色作用を利用して，フツ素の検出定量を行なった．

しかし，プルプリンは水に不溶であるため，高濃度の鉱酸を使用しなくてはならない不便がある．

著者はプルプリンスルホン酸ナトリウム（以下プルプリンSと略称する）のジルコニウムレーキが，鉱酸酸性水中でフツ素イオンにより退色する性質を利用して，フツ素の比色定量法の検討を行なった．また水中フツ素イオン定量法として蒸溜法によらぬ直接比色法を併せて検討した．その結果について報告する．

2 装置および試薬

2・1 装置

分光光電光度計は日立製EPB-U型を使用し，吸収セルは10㎜のガラス製セルを用いた．

2・2 試薬

2・2・1 プルプリンS　プルプリンを5％発煙硫酸でスルホン化を行ない，炭酸カルシウムで大部分の硫酸を除去し，塩化ナトリウムを加え，ナトリウム塩としてとり出す．これを熱水より再結晶し精製して用いた．

2・2・2 溶液A（0.01％プルプリンS溶液）　精製したプルプリンS 0.13gを蒸溜水1Lに溶解し，褐色瓶に入れて保存する．

2・2・3 溶液B（0.01％ジルコニウム溶液）　硝酸ジルコニウム0.12gを蒸溜水100mlに加えて完全に溶解する．この溶液を約500mlに稀釈し，濃塩酸200mlを加え，冷却後更に蒸溜水を加えて1Lとする．

2・2・4 フツ素の標準溶液　メルク製フツ化ナトリウムを数時間110℃で乾燥し，室温まで放冷した後0.2210gを蒸溜水1Lに溶解し，原液として保存する．使用に際してこの溶液100mlを1Lに稀釈して使用する．この溶液1mlはF^-として0.01㎎を含む．原液および使用液ともポリエチレン瓶に保存する．

2・2・5 濃塩酸　鹿印，特級塩酸(比重1.18)をそのまま使用した．

2・2・6 再蒸溜水　普通の蒸溜水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溜を行ない，試薬の溶解，稀釈に用いた．

3 実験および考察

3・1 吸収曲線　プルプリンSおよびジルコニウム-プルプリンSレーキの吸収曲線を図1に示した．

曲線Iはプルプリン S水溶液でpH 6.4～6.6で測定した．最大吸収は490mμのところにあり，単純なカーブを示す．

ジルコニウム-プルプリンSレーキはプルプリンS溶

Sakuro WAKIMOTO: Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate. 3. Zirconium-purpurin sodium sulfonate method. Fukuoka Prefectural Institute of Public Health (Director: Dr. Kenji MANAKO)

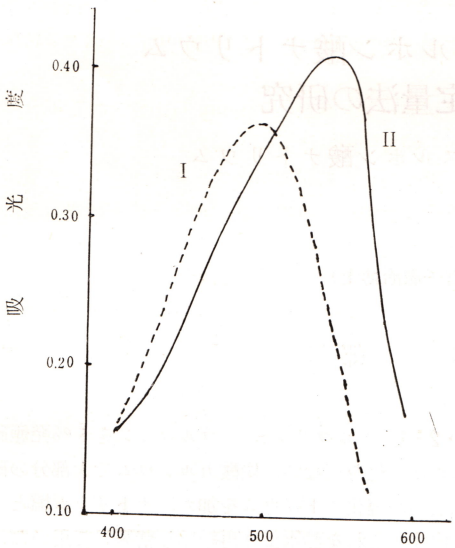


図 1　吸収曲線

I：プルプリンS溶液

II：ジルコニウム-プルプリンSレーキ溶液

液と同様に単純な吸収を示し，曲線IIに示したように520mμに吸収の極大をもっている．以後の測定波長にはこの520mμを使用した．

3・2　レーキ生成における酸濃度の影響

レーキの生成は溶液Bに加える酸の濃度により影響をうけ，酸の添加量が200ml(約2.4N)のところで最大の吸光度を示し，濃度の増減とともに吸光度は減少する．酸として塩酸を使用した場合の吸光度の変化を図2に示した．

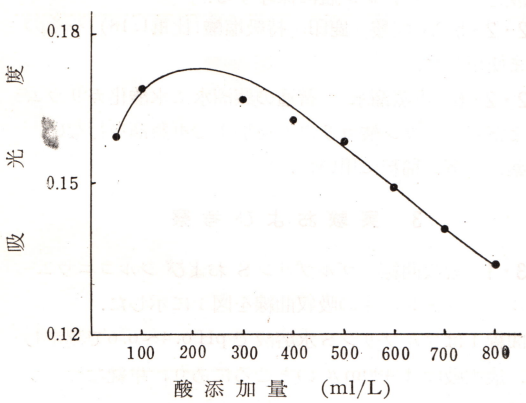


図 2　酸添加量の影響

3・3　検量線

0.0, 20.0, 40.0, 60.0, 80.0, 100.0, 120.0, 140.0 F^- μg/100mlの各標準溶液を作製し，ピペットで50 ml ずつビーカにとる．別に溶液Aに溶液Bをかきまぜながら徐々に同量を混合し，20分間放置し，レーキを生成させる．このレーキ溶液を10ml ずつ標準溶液に加え，かきまぜて30分間室温に放置し，520mμ の波長で吸光度を測定する．

図3はフッ素濃度と吸光度の関係を表わす曲線である．この曲線から0.0～120.0 μg/100ml の間で Lambert-Beer の法則にしたがうことがわかる．したがってフッ素含有量の高い試料はこの濃度範囲まで稀釈して，測定に供する．なお本法では2μg/100ml(0.02ppm)までは試料をそのまま用いて定量が可能である．

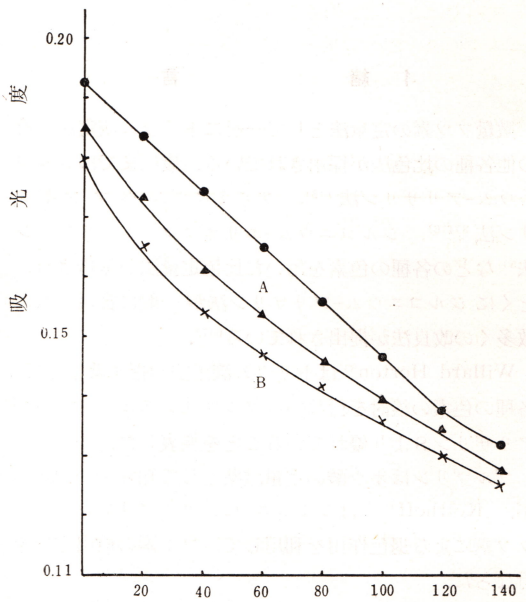


図 3　検量線および放置時間の影響

A：4時間後の検量線，B：6時間後の検量線

3・4　放置時間の影響

レーキ溶液添加後30分，1時間，2時間，4時間，6時間後のおのおのの試料の吸光度を測定し，検量線と比較した．その結果，レーキ溶液添加後30分～2時間は色調の変化が認められないが，4時間後になると検量線よりずれて，図3の曲線Aで示したような彎曲した線となる．6時間後になると更に著しく，曲線Bで示したような曲線となる．

以上のことよりレーキ溶液添加後1～2時間は色調が安定であり，比色測定はこの時間内で行なうべきであることがわかる．著者は30分間放置して測定を行なった．

4　他種イオンの影響

硫酸イオンおよびリン酸イオンは多くの自然水中に含

まれ，温泉水または一部の陸水中に多量に含まれることもあるので，特に妨害作用について調べた．

4・1　硫酸イオンの影響

硫酸イオンはジルコニウムレーキを使用してフツ素の比色定量を行なう場合，妨害作用を呈することはよく知られている．これは酸性溶液中でジルコニウムレーキが硫酸イオンと錯イオンを作成し，フツ素の退色作用と同じ現象を示すためといわれる．

表1はフツ素が 0.00～1.20ppm 存在する場合，硫酸イオンの100～2000ppmまでの妨害作用を示した．硫酸イオンは 100 ppm で妨害作用を呈し，1000 ppm 含有する試料ではフツ素が存在しなくても，フツ素が 0.5ppm 存在するのと同じ効果を示す．硫酸イオンによる妨害作用は，フツ素含有量が増加してもその妨害作用に著しく変化を示さない．

表 1　硫酸イオンの影響

フツ素添加量 (ppm)	硫酸イオン添加量 (ppm)						
	100	300	500	700	1000	1500	2000
0.00	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
0.20	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0.40	0.5	0.7	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1
0.60	0.7	0.9	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3
0.80	0.8	1.0	1.1	1.1	1.2	1.3	1.4
1.00	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4		
1.20	1.2	1.4					

表内の数値はその吸光度に相当するフツ素の量を示している

4・2　リン酸イオンの妨害

リン酸イオンの妨害作用は硫酸イオンの妨害作用と異なり不規則である．表2でみられるようにフツ素を0.20 ppm 含有する試料で，リン酸イオンが0.80ppm 存在すると 0.30ppm となり，0.10ppm だけ過大な結果を示す．

しかし，フツ素が 0.80ppm 以上含まれる場合にはリン酸の妨害作用はほとんど認められなくなる．すなわちリン酸イオンの妨害作用はフツ素イオンの含有量が少ない場合においてのみ現われ，含有量の多い場合はほとんど無視される．

表 2　リン酸イオンの影響

フツ素添加量 (ppm)	リン酸イオンの添加量 (ppm)						
	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0	8.0
0.00	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.4
0.20	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.5
0.40	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6
0.60	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.8
0.80	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
1.00	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
1.20	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

表内の数値はその吸光度に相当するフツ素の量を示してある

4・3　その他のイオンの影響

この比色定量法における上記2種以外の妨害イオンの最大許容濃度は表3に示した．この濃度以上の他種イオンを含む試料については，蒸溜法によって除去するか，あるいは標準溶液中に同量の他種イオンを添加する必要がある．

表 3　その他のイオンの影響

イオンの種類	フツ素添加量	妨害濃度
Cl^-	0.6	700
Fe^{3+}	0.5	2.0
Al^{3+}	0.5	1.0
ホウ酸	0.5	7.0
硬　度	0.5	200

表内の数値は ppm
硬度は $CaCO_3$ に換算して出した値

5　温泉水および井水の分析例

原鶴温泉および県下数ケ所の井水について分析を行なった結果を表4，5に示した．

表 4　リン酸イオンの影響

試料	直接法		蒸溜法	
	吸光度	フツ素含有量	吸光度	フツ素含有量
延命舘1号	0.145	10.3	0.144	10.5
〃　2号	0.145	10.3	0.148	9.8
久の屋	0.144	10.5	0.144	10.5
畑信行	0.145	10.3	0.147	10.0
福銀寮	0.150	9.2	0.150	9.2

フツ素含有量の数値は ppm

表 5　井水中のフツ素含有量

試料	吸光度	フツ素含有量
糸島郡志麻村芥屋	0.172	0.38
早良郡金武村四箇郡	0.184	0.10
筑紫郡山口村	0.175	0.30
柳川市簡易水道原水	0.174	0.32

原鶴温泉のように単純温泉で蒸発残留物も少なく，フッ素含有量の比較的高い試料については，単に稀釈するだけで妨害作用を除去することができる．表5は飲料用井戸水について妨害イオンを無視して直接比色を行なった例である．

文　　献

1) Sanchis, J. M.: Determination of Fluoride in natural waters. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 134～137, 1934.
2) Scott, R. D.: Modification of Fluoride Determination. J. Am. Water Works Assoc. 33, 2018～2022, 1941.
3) 奥野久輝：温泉の化学的研究．第9，報弗素の一新比色定量法．日本化学会誌 63, 23～26, 1941.
4) Price, M. J.: Determination of Fluoride in Water by the Aluminum-Hematoxylin Method. Anal. Chem. 24, 1953～1955, 1952.
5) Megregian, S.: Rapid spectrophotometric Determination of Fluoride with Zirconium-Erio-chrom Cyanin. Anal. Chem. 26, 1161～1166, 1954.
6) 不破啓一郎：弗素の蒸溜分離ならびに比色定量について．分析化学 3, 98～104, 1954.
7) Jaras, M. J., Cisco, H. D. & Garnell, M.: Interfering in Alizarin Method of Fluoride Determination. J. Am. Water Works Assoc. 42, 583～587, 1950.
8) Willard, H. H. & Horton, C. A.: Indicators for Titration of Fluoride with Thorium. Anal. Chem. 22, 1190～1194, 1950.
9) Kolthoff, I. M.: Determination and Estimation of Small Amounts of Fluoride. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 118～122, 1934.

(受付　1961-12-11)

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ッ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（所長: 真子憲治博士）

脇元作郎

1 緒言

フッ素の比色定量には，各種の色素のジルコニウムレーキによる方法とともに，トリウムレーキの退色を利用した方法も数多く発表されている．代表的な方法としてはトリウムアリザリンS法[1]，トリウムクロームアズロール法[2]，トリウムトロン法[3]，トリウムネオトロン法[4]などの報告が見られ，トリウムレーキによるフッ素イオンの比色定量法は，重要な方法として今日までに使用されている．

著者は前報[5]に引き続き，トリウム-プルプリンSレーキが，フッ素イオンにより退色する作用を利用して，フッ素イオンの比色定量の検討を行なってきたが，ジルコニウムレーキと同様，比色定量法に使用できることがわかった．更に鉱酸性の比色定量法を採用せず，モノクロール酢酸と水酸化ナトリウムによる緩衝液を使用し，ポリビニールアルコールを分散剤として加えて試薬の安定性を増加させ，それとともに簡便化への改良を試みたところ良好な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，吸収用セルはガラス製10㎜セルを用いた．pHの測定には島津製GV-I型ガラス電極pHメータを使用した．

2・2 試薬

2・2・1 プルプリンスルホン酸ナトリウム溶液(色素溶液) 前報にて使用したプルプリンSを用いた．この色素0.3gを秤りとり，再蒸溜水1Lに溶解し，褐色瓶で冷暗所に保存する．

2・2・2 トリウム溶液（0.001molモノクロール酢酸溶液） 特級硝酸トリウム1gを再蒸溜水500mlに溶解し，0.1molのモノクロール酢酸溶液10mlを加え，1Lとして貯蔵する．

2・2・3 緩衝溶液（モノクロール酢酸ナトリウム溶液） 市販の特級モノクロール酢酸を減圧蒸溜法により精製し，2molの溶液を作る．この2molの溶液500mlに1molの水酸化ナトリウム溶液40mlを加えて1Lとする．この溶液のpHは2.40である．

2・2・4 ポリビニールアルコール溶液 ポリビニールアルコール（重合度不明）50gを再蒸溜水500mlに溶解し，静置して上澄液を使用する．

2・2・5 フッ素の標準溶液 メルク製フッ化ナトリウム0.2110gを再蒸溜水1Lに溶解して原液とする．使用液は原液100mlを1Lに稀釈して検量線の作成に用いる．この使用液1mlはフッ素イオンとして0.01㎎を含む．

2・2・6 再蒸溜水 蒸溜水に水酸化カリウムと過マンガン酸カリウムを加え再蒸溜して使用する．

2・2・7 その他の試薬 市販の特級品はそのまま使用し，一級品は再結晶精製の上使用する．

2・3 レーキ溶液の調製

プルプリンS溶液250mlに，ポリビニールアルコール25mlを加えて約700mlに稀釈し，よく攪拌した後数時間放置して発泡を消去せしめる．この溶液に緩衝液100mlおよびトリウム溶液100mlを加えて1Lとし，再びよく攪拌した後冷暗所に保存する．測定の際は試料50mlを取り，レーキ溶液10mlを加えて45分間放置した後吸光度を測定する．レーキ溶液は調製後1～2ケ月間は使用することができるが，それ以後は多少沈澱を生ずることがあり，保存期間としては1ケ月以内に留める方が良

Sakuro WAKIMOTO : Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate. 4. Thorium-purpurin sodium sulfonate method. Fukuoka prefectural Institute of Public Health (Director: Dr. Kenji MANAKO)

いようである．

3　結　　果

3・1　吸収曲線

プルプリンS溶液，トリウム-プルプリンSレーキ溶液およびフツ素イオンを添加したレーキ溶液の吸収曲線を図1に示した．

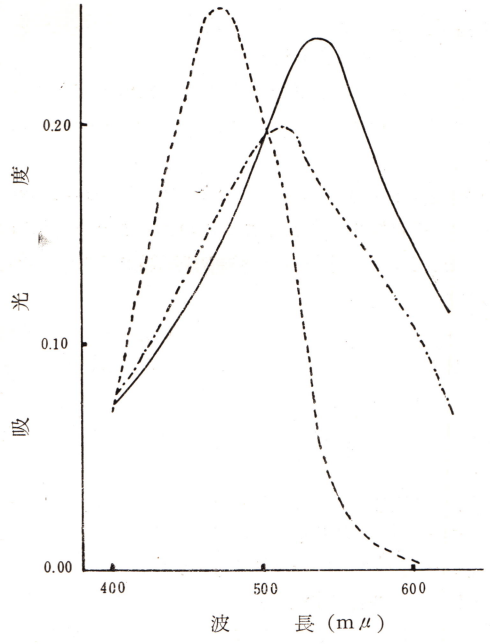


図1　吸収曲線

…… プルプリンS溶液
——— トリウム-プルプリンS溶液
—·—·— トリウム-プルプリンSレーキ溶液＋フツ素イオン（1.0ppm）

これらの吸収曲線はいずれも単純な曲線を示し，トリウム-プルプリンSレーキ溶液の最大吸収は535mμ，プルプリンS溶液の吸収は470mμの附近にあり，フツ素イオンの添加によって退色したレーキ溶液はその中間位を占めている．

今後の測定波長としては，レーキ溶液の示す535mμの波長を測定波長として使用した．

3・2　pHの影響

トリウム-プルプリンSレーキ溶液の吸光度はpHの変化とともに増減し，特定のpH値においては最高の吸光度を示さない．

これはトリウム-アリザリンS法においてもみられる現象であり，同系統の色素であるため，同様な現象と考えられる．

図2はpH 1.90～3.90までの間におけるpHの影響

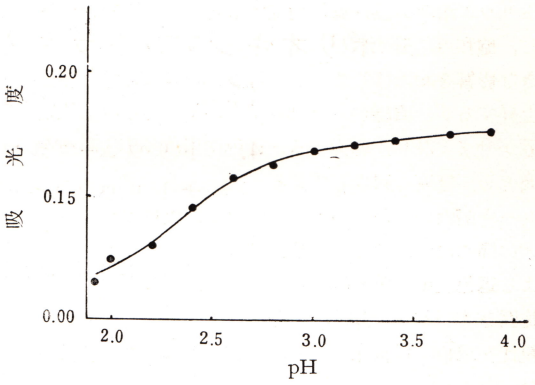


図2　pHの影響

を示したものである．これらのpHの変化にともなう吸光度の測定には以下に述べる方法に従った．

50mlのメスフラスコに2molのモノクロール酢酸25mlおよび1molの水酸化ナトリウム溶液を適当量添加し，トリウム溶液5mlを加えて50mlとする．別に再蒸溜水50mlをとり，プルプリンS溶液（10倍に稀釈した溶液）5mlおよび前記の溶液5mlをおのおの加え，3・5に示した条件に従い45分間放置した後吸光度を測定した．

図2より見られるようにpHの増加により吸光度は漸増し，微少なpHの変動も吸光度に影響を与えることを示している．

退色反応に最も適したpHは，2.00～3.00の間にあるが，pHがアルカリ性に傾くと退色に時間を要するようになり，測定の感度を減少させる傾向を示す（図5）．

著者はpH 2.40を使用し，比較的短時間で反応を終了させるように調製した．

3・3　トリウム添加量と吸光度

プルプリンS溶液とトリウム溶液の重量比を変化させて吸光度の増加を見た．その結果を図3に示す．

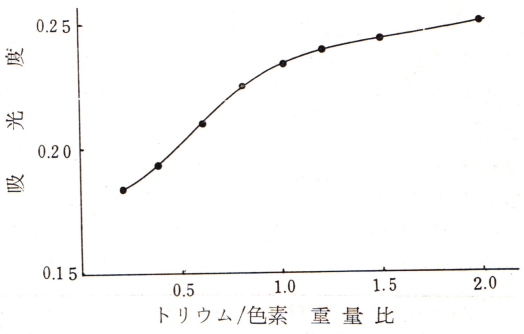


図3　試料添加量の変化

トリウム溶液の添加量が増加するとレーキの呈色は増大し，飽和点に達するが，トリウム添加量は退色反応に大きな影響をおよぼしている．重量比が少なければ感度が上昇するが，直線からそれる部分が多くなるため測定範囲がせまくなり，増大すると退色作用に多くの時間を必要とし，感度も減少してくる．

レーキ溶液の呈色は色素とトリウムの重量比が1.00～2.00の間において安定した状態を示すが，フッ素イオンによる退色反応は重量比の小さい程鋭敏になるため，測定範囲を 0.00～2.00ppm として色素とトリウムの最適重量比を求め，重量比が1.33になるように試薬の調製を行なった．

3・4 ポリビニールアルコールの添加量

トリウム-プルプリンSレーキ溶液は，数時間および数日間放置すると沈澱を生じて使用できなくなる欠点がある．この欠点を防ぐため分散剤を使用して良い結果を得ることができた．分散剤としてのポリビニールアルコールは各方面に使用されて良い結果が得られているが，多量に添加すると発泡して消去せず，操作上不便であるから一定量以上の添加は望ましくない．この場合の濃度は約0.1%でその目的を達したが長期間の保存，その他を考えて0.25%の溶液を用いた．

3・5 放置時間および色調の安定度

試料にレーキ溶液を添加した後の吸光度の変化を図4に示したが，退色はレーキ溶液の添加後5～10分間で急激に行なわれ，その後は徐々に退色を行ない30分～1時間後に安定してくる．

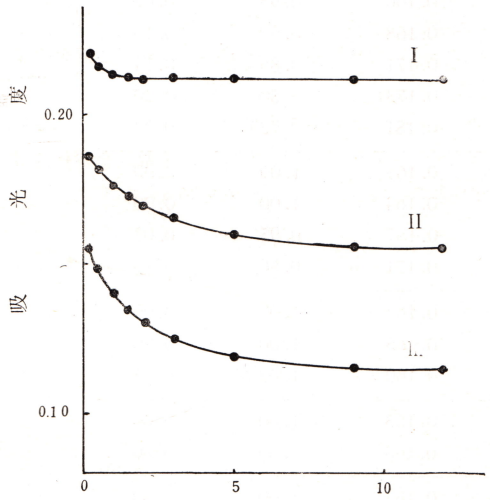


図 4 放置時間の影響

I：0.00ppm, II：0.80ppm, III：1.60ppm

色調は約5時間退色を継続し，24時間以後になるとその変化は認められない．

測定は30分～1時間後に行なうのが理想的であるので，45分間を放置時間とした．その間沈澱その他の妨害は認められなかった．

3・6 検量線

稀釈したフッ素イオン標準溶液より 0.00～2.00 ppm の範囲内で6本の標準溶液を作製し，この標準液 50 ml に調製したレーキ溶液 10ml を加えて45分放置した後 535mμ の波長で吸光度を測定する．

図5はフッ素イオン濃度と吸光度との関係を示す曲線で，0.00～1.60ppm の間で Lambert-Beer の法則が成立する．

本法によると0.20ppmから1.60ppmまでの測定が可能であり，これ以下，もしくは以上の含有量を示す試料について濃縮または稀釈して，この測定範囲に入れる必要がある．

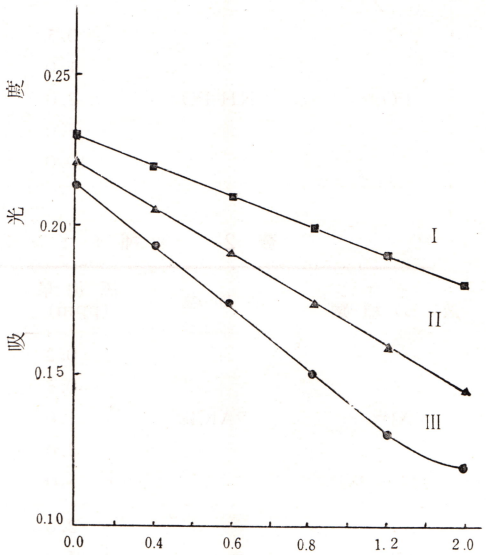


図 5 検量線

I：pH 5.20, II：pH 2.80, III：pH 2.40

3・7 他種イオンの影響

以上の方法でフッ素イオンの定量を行なう場合，種々な他のイオンによる妨害作用を受けるが，それらの影響について検討を行ない限界量を求めた．その結果を陰イオン，陽イオンのおのおのについて表1，2に示した．

表より見られるように，妨害作用の著しいイオンとしては硫酸イオン，リン酸イオン，アルミニウムイオン，鉄(III)イオンの各イオンがあり，硫酸イオンの妨害は50.0ppmから始まり，500.0ppmを含有する試料では，

表 1　他種イオンの影響（陰イオンの影響）

イオンの種類	添加塩	添加量 (ppm)	フッ素添加量 (ppm)	吸光度	検出量 (ppm)	誤差 (ppm)
Cl^-	NaCl	100.0	1.00	0.164	1.00	0.00
		200.0	1.00	0.163	1.00	0.00
		500.0	1.00	0.163	1.00	0.00
		1000.0	1.00	0.160	1.04	0.04
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	50.0	1.00	0.153	1.18	0.18
		100.0	1.00	0.143	1.36	0.36
		200.0	1.00	0.133	1.55	0.55
		500.0	1.00	0.117	1.74	0.74
NO_3^-	$NaNO_3$	100.0	1.00	0.164	1.00	0.00
		200.0	1.00	0.164	1.00	0.00
		500.0	1.00	0.164	1.00	0.00
HBO_2^{2-}	H_3BO_3	2.0	1.00	0.163	1.00	0.00
		5.0	1.00	0.163	1.00	0.00
		10.0	1.00	0.166	0.99	0.01
PO_4^{3-}	KH_2PO_4	0.5	1.00	0.164	1.00	0.00
		1.0	1.00	0.161	1.03	0.03
		2.0	1.00	0.147	1.30	0.30
		5.0	1.00	0.136	1.52	0.52
		10.0	1.00	0.122	1.70	0.70

表 2　他種イオンの影響（陽イオンの影響）

イオンの種類	添加塩	添加量 (ppm)	フッ素添加量 (ppm)	吸光度	検出量 (ppm)	誤差 (ppm)
Al^{3+}	*$AlCl_3$	0.2	1.00	0.166	0.95	0.05
		0.5	1.00	0.168	0.90	0.10
		1.0	1.00	0.171	0.86	0.14
		2.0	1.00	0.173	0.80	0.20
		5.0	1.00	0.181	0.72	0.28
Fe^{3+}	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	2.0	1.00	0.163	1.00	0.00
		5.0	1.00	0.164	1.00	0.00
		10.0	1.00	0.167	0.95	0.05
		20.0	1.00	0.171	0.86	0.14
Ca^{2+}	*$CaCl_2$	100.0	1.00	0.163	1.00	0.00
		200.0	1.00	0.163	1.00	0.00
		300.0	1.00	0.160	1.02	0.02
Mg^{2+}	*$MgCl_2$	100.0	1.00	0.163	1.00	0.00
		500.0	1.00	0.163	1.00	0.00
Zn^{2+}	$ZnCl_2$	2.0	1.00	0.163	1.00	0.00
		5.0	1.00	0.163	1.00	0.00
		10.0	1.00	0.165	0.92	0.04

* 酸化物を稀塩酸で溶解し塩化物とした

存在するフツ素イオンの1.7倍の高い値を示すようになる.

リン酸イオンは硫酸イオン程著しくないが, 濃度の低い試料程妨害作用が著しい. 陰イオンは大体正の誤差を与え, 陽イオンは負の誤差を与える傾向がある. その他, 塩素イオン, メタホウ酸イオン, カルシウムイオン, マグネシウムイオン, 亜鉛イオンなどはほとんど妨害作用が認められなかった.

これら妨害作用を呈するイオンを含有する試料については, これらの作用を除去するため, 蒸溜法により除去するかあるいは標準溶液に添加して補正する必要がある.

文　　献

1) Bennett, E. T. & Gould, C. W.: Systematic Qualitative Tests for Certain Acidic Elements in Organic Compounds. Anal. Chem. 19, 1035～1039, 1947.
2) Rovinson, D. & Harley, J. H.: Spectrophotometric Determination of Fluoride Ion. Anal. Chem. 25, 794～797, 1953.
3) Horton, A. D. & Thomason, P. F.: Spectrophotometric Determination of Inorganic Fluoride. Anal. Chem. 24, 548～550, 1952.
4) 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.
5) 脇元作郎 : フツ素の比色定量法の研究. 日本化学会誌 77, 1489～1493, 1956.

(受付　1961-12-11)

都市塵芥焼却処理場に関する調査研究

1. 排煙の実態と循環水方式による洗煙効果について

福岡県衛生研究所（所長: 真子憲治博士）

松　本　久　男

1 緒　言

ごみ処理はし尿処理とともに都市清掃事業における最も重要な問題であり，伝染病の予防，公衆衛生の向上は環境を清潔にして始めて可能であると云える．ごみ処理の大半は埋立によっている現状であるが，早急に行き詰まると云われ，最も合理的な処理法である焼却方式への転換と建設に迫られている．

ところで欧米諸国のごみ含水率は20%と云われるに反し，我が国では平均60%，降雨日では70%以上に達すると云われ，完全燃焼が非常に困難であり，従来の自然燃焼方式では燻焼状態となり，煤煙及び臭気による公害問題を起すことが多い．これに反し最近発達した高温焼却炉は焼却効率が高く無煙無臭焼却に近ずくことが可能と云われる．

一方更に煤煙を防止するためには排煙を一旦水洗した後排出する方法がとられている．

今回人口68万のF市にその一部36万人の住宅商業地帯を対象として150屯/日処理の強制通風式高温焼却炉を有する処理場が完成し，洗煙設備として全国で最初の洗煙廃水強制凝集沈澱濾過再循環方式を採用しているので，排煙成分の実態とともに，本設備の洗煙効果の測定を行ない，考察を加えて報告する．

2 調査測定結果及び考察

2・1 焼却炉及び燃焼状況

本処理場は27.5屯/日の連続炉（10火房）2基が1組となり1個の煙突に接続し，2組計4基（向って左から1～4号炉）よりなっている．各炉は更に縦に2つに分かれおのおの5個の投入口と燃焼室（火房）を有し，水平ロストルの下部にはおのおの2個の空気噴出口があり風道を経て送風機（計4基，おのおの風量300m³/分，風圧105mmHg，回転数1050r. p. m.，15H. p.）に接続している．燃焼ガスは傾斜ロストルを抜けて炉煙道に集り，各再燃室を経て2基共通の煙道及び煙突に達するようになっている．

高温焼却炉の特長としてごみ投入口の直下は階段型のロストル傾斜面となり，比較的重いごみ程この階段に止まり裏の炉煙道高温ガスによって加熱乾燥されるようになっている．乾燥したごみは下の水平ロストル上に落ちて燃焼し，一方風道から強制通風されて高温焼却が行なわれる．灰はドラックチェーン方式による機械灰出し装置によりホッパーに集められ埋立地に運ばれる(図1, 2)．

本焼却炉の公称焼却能力は150屯/日であるが，これは24時間焼却の場合で実際は主として民間業者の手で極めて早朝から収集されたごみ（週2回の割合で廻って行くから3～4日間家庭のごみ箱に貯蔵されている）を，午前8時30分の作業開始とともに無理して投入し，午前中に殆んど投入を終り，従って焼却も夕刻までにほぼ完了している．

A及びB調査日における炉温測定結果及び煙道静風圧を図3，4に示す．測定は北辰電機製M-51（6P）自記熱電対温度測定器を使用し，各再燃室及び煙突下部に熱電対（アルメル-クロメル）を挿入し，導線で記録計に接続して連続自記せしめた．

これから9時～14時の間における各温度段階ごとの発熱時間比率を求めると表1のようになり，A，Cにおいてはいずれも200℃以上には70～100%保っており，C4号炉はやや悪くその他は300℃以上を50%，400℃以上を18～32%保っている．一方燃焼状況の特によいD4号炉は300℃以上79%，400℃以上58%を保っているに反し，特に悪いE4号炉では300℃以上わずか7%で400℃以上にはなっていない．又600℃以上になったのはC3号5%，D4号8%に過ぎず，高温焼却の目的とする600℃以上に保つことには程遠い状況である．

少くとも300℃以上に50%，400℃以上に25%は保つよう炉管理を行なうべきであろう．

Hisao MATSUMOTO: Investigation on city refuse consumer. 1. Survey on smoking of consumer and efficiency of scrubber by circulating water. Fukuoka Prefectural Institute of Public Health (Director: Dr. Kenji MANAKO)

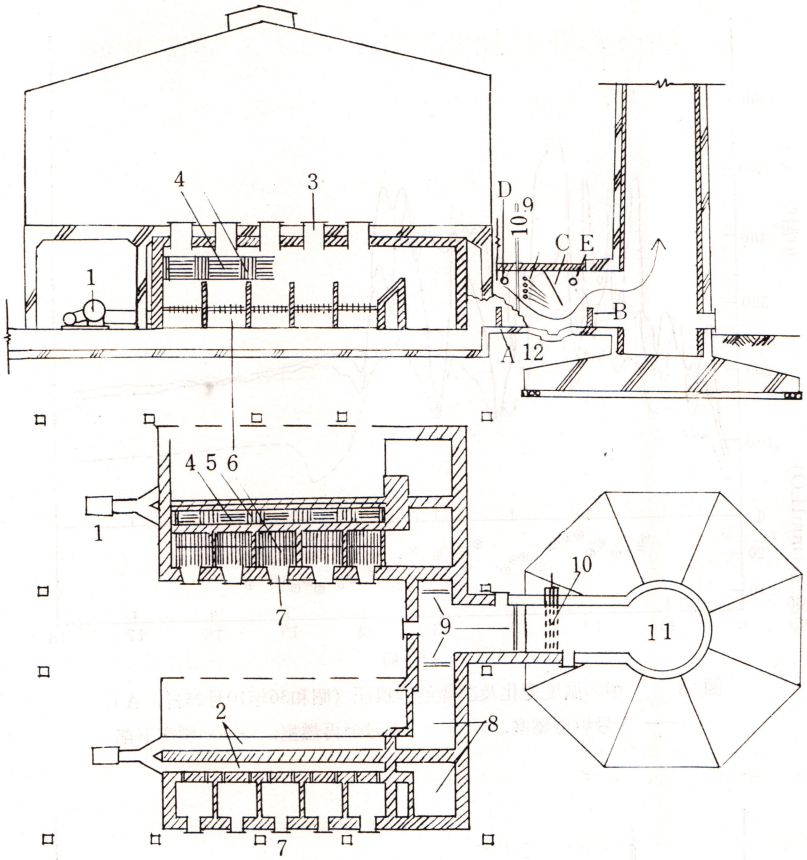


図 1 ごみ焼却炉縦断面図，平面図

1：送風機，2：風道，3：投入口，4：階段ロストル，5：傾斜ロストル，6：水平ロストル，7：焚口，8：再燃室，9：ダンパー，10：噴射スプレー，11：煙突，12：排水口，A，B：レンガ積，C：遮断板，B，E：試料採取口

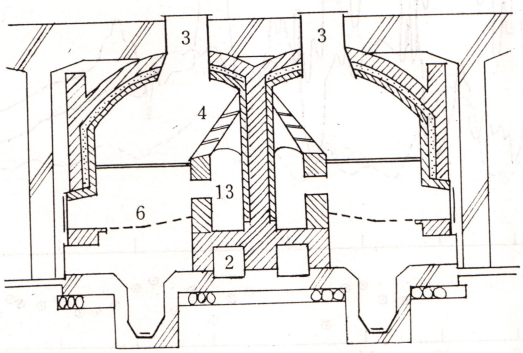


図 2 ごみ焼却炉横断面図

13: 炉煙道

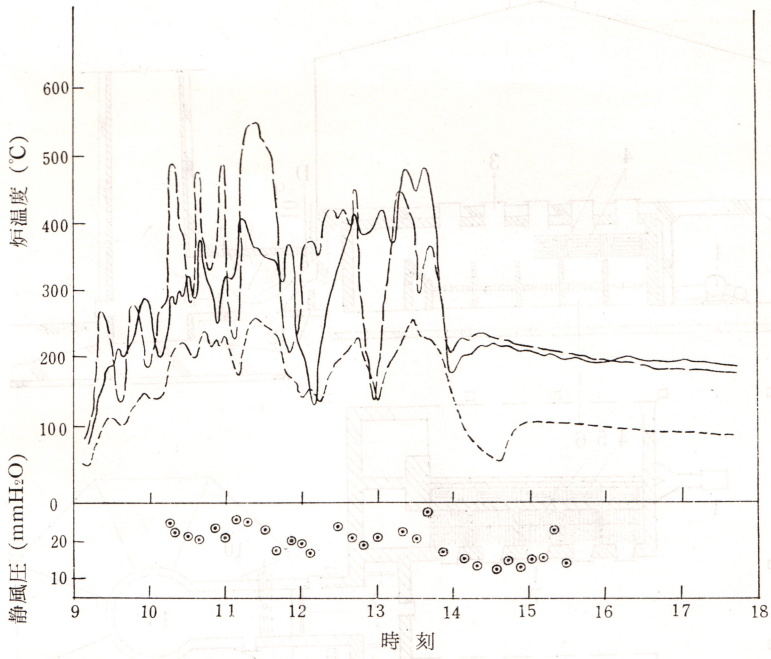


図 3　　炉の温度変化及び煙道静風圧（昭和36年10月25日，A）
—— 3号炉再燃室，－－－－4号炉再燃室，---- 煙突下部

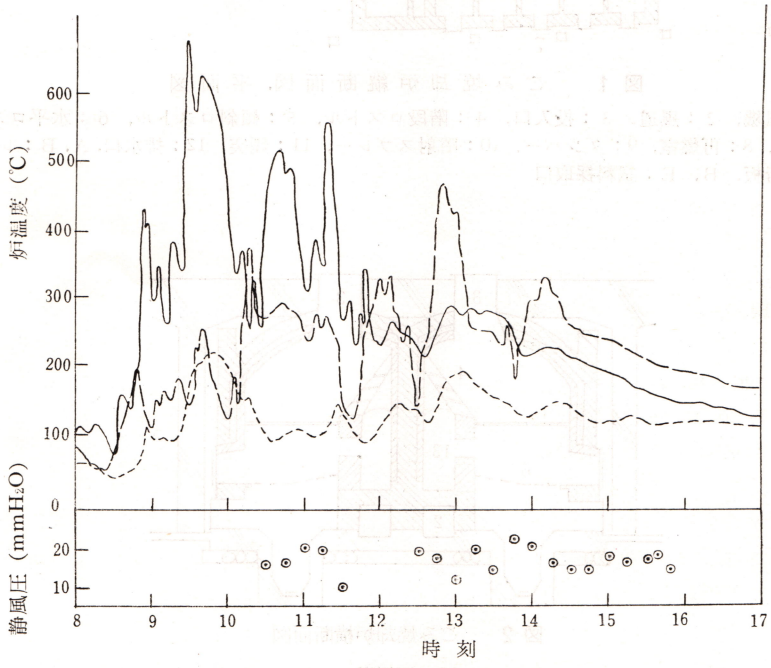


図 4　　炉の温度変化及び煙道静風圧（昭年36年11月14日，C）
—— 3号炉再燃室，－－－－4号炉再燃室，---- 煙突下部

表 1　炉温度時間（9～14時）比率

炉温度段階（℃）		3号炉 温度時間比率（%）	4号炉 温度時間比率（%）
10月25日(A)	600 以上	0	0
	500 〃	0	8
	400 〃	18	32
	300 〃	54	55
	200 〃	83	87
11月14日(C)	600 以上	5	0
	500 〃	16	0
	400 〃	26	7
	300 〃	45	16
	200 〃	100	71
10月24日(D)	600 以上	0	8
	500 〃	15	30
	400 〃	35	58
	300 〃	63	79
	200 〃	88	91
11月21日(E)	600 以上	0	0
	500 〃	2	0
	400 〃	5	0
	300 〃	28	7
	200 〃	61	30

なお煙道静風圧はE穴下部のF穴にU字管圧力計を連結して測定した．炉温が高い時は静風圧（煙突吸引力）も高いことがうかがわれる．

2・2　洗煙設備及び洗煙廃水処理装置

清掃施設を設置する場合最大の問題は用地の確保と云われるが，今回の焼却場の建設においても例外でなく，敷地選定に制約を受け結局丘陵地に建設されたが，洗煙用水の確保が困難となり，井戸からは40㌧/日しか得られないので，再循環方式による水洗を行なうことになった．

水はまず内容40㌧の貯水槽に貯えられ，送水ポンプ（Suction dia 50, Head 15.8m, Capacity 0.24m³/min, Motor TFO Form, Out put 2.2KW, Volts 200, Amp's 8.5）2台によって2煙道に圧送される．煙道には図1のような洗煙装置すなわち外径4㎝，長さ2mの鋼管に径3㎜の小穴を3～4㎝間隔に一列に穿ったものを縦に4本煙道上部に通し，これから斜め右下に水を噴出せしめ，一方煙道流体はレンガ積A，B及び遮断板Cによって図1の如く曲げられシャワー部に充分接触するよう作られている．

シャワーは下部の排水溝に集められ，自然沈澱槽（大型飛塵除去用のステンレス製パンチメタルを装置したスクリーン付き，径2.7m）を経て薬剤混合槽に送られ，硫酸アルミニウム100ppm，炭酸ソーダ50ppm，アルギン酸ソーダ3ppmを添加し，強制攪拌の後クラリフィヤー（径5m，高さ3m）を経て急速濾過され貯水槽に帰り貯留水と混合され再び水洗に送られる（図5）．

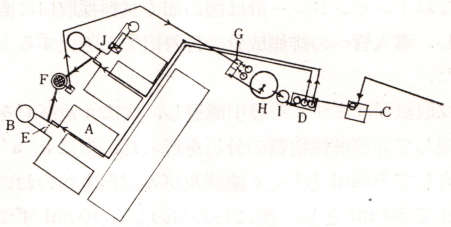


図 5　塵芥焼却処理場配置図

A：炉，B：煙突，C：高架水槽，D：貯水槽，E：噴射管，F：自然沈澱槽，G：薬剤混合槽，H：クラリファイヤー，I：急速濾過機，J：熱交換機

送水量は0.5㌧/分の設計であるが，排水溝に集まる洗煙廃水を三角堰で測定したところ0.2㌧/分（2基に付き）であった．

2・3　水洗効果と煤塵ガスの実態

2・3・1　測定方法

2・3・1・1　インピンジャー法による煙道煤塵ガスの測定　噴射洗煙装置の前後の位置すなわち3，4号共通煙道のD，E壁に穴を穿ち内径1㎝の硬質ガラス管を挿入して試料を採取した．Dでは煙道煤塵ガスの実際量を，Eでは水洗後の量すなわちガスに関しては煙突から排出される量を測定し，D，Eの差から除去率を算出することにした．

煤塵及びガスを同時に採取する必要から庄司等[1]の使用したインピンジャー法を採用し，図6のように吸収瓶4個(a，a′，c，d)連結して吸引する方法をとった．吸引速度は煤塵では高速（28～30L/分）に多量採取した方がよく，一方ガスでは低速（2～3L/分）で時間をかけた方が捕集が完全であるが，同時採取する必要から5L/分で1時間吸引することにしたので，煤塵に関しては流速不足，ガスに関しては速過ぎてともに捕集が不完全になる傾向があったが止むを得ない．

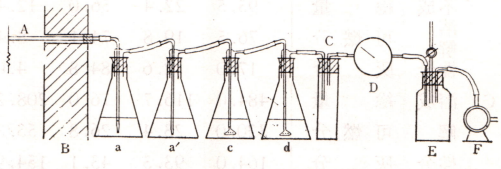


図 6　インピンジャー法による試料採取装置

A：導入管，B：煙道壁，C：安全瓶，D：ガスメーター，E：流量調節瓶，F：吸引ポンプ

吸収瓶には，a，a′は蒸溜水各200mlを入れ，煤塵ガス大部分の捕集を目的とした．庄司等[1]は市瀬式を用いたがこの流速では効率が変らなかったので，構造簡単な三角フラスコを用いた．cには0.1N硫酸250mlを入れ，dには0.1N苛性ソーダ250mlを入れ，それぞれアルカリ性物質及び酸性物質捕集の完全を期した．

なおインピンジャー群は図の如く試料採取口に直接接続し，導入管への排煙成分の付着損失を防止するよう努めた．

採取試料はまずcを吸引濾過し，次にa及びa′を吸引濾過して非溶解性物質の分析を行った．次にa，a′濾液を合して500mlとし，c濾液及びd試料もおのおの水を加えて500mlとし，次におのおのから100mlずつをとって混合試料300mlとして溶存物質の分析を行なった．又a，a′混液の残り200mlをとって溶解性物質（可燃分，灰分）の分析を行なった．

2・3・1・2　循環水分析による除去量の測定　噴射管から出た洗浄水は，煙道流体と接触した後排水溝に集まるが，その前後の水を貯水槽及び排水溝から殆んど同時に採取（インピンジャー法による採取の中心時間に採取）して分析し，その差から除去量を求めた．ポリエチレン瓶に採取した試料は試験室に運びよく混合してその一部を濾過し，濾水を溶解性成分及び溶存物質の分析に供した．

2・3・2　分析方法　pH（ガラス電極pHメーター），透視度，アンモニア性窒素，硝酸性窒素，硫酸イオン，塩素イオン，COD（過マンガン酸カリウム法，第一法）（薬学会下水試験法）[2]．亜硝酸性窒素（スルファミンヂアゾ化法）[3]．フェノール類（4-アミノアンチピリン法）[4]．ホルマリン（クロモトロプ酸比色法による半定量）．アルデヒド類（次亜ヨウ素酸塩法滴定）．

2・3・3　分析結果　インピンジャー法による測定結果を表2，3に，循環水の分析結果を表4，5に示す．なお試料採取はA（昭和36年10月25日）4回，B（同11月7日）3回，C（同11月14日）3回で，採取時刻は表6に示す通りである．

硝酸はインピンジャー法，循環水ともにいずれも検出せず，硫化水素はヨウ素消費量（下水試験法）なく検出しなかった．

表2　煙道煤塵量と水洗による除去率（インピンジャー法による測定）

煤塵成分			a			b			c			d		
			水洗前 (mg/m³)	水洗後 (mg/m²)	除去率 (%)	水洗前 (mg/m³)	水洗後 (mg/m³)	除去率 (%)	水洗前 (mg/m³)	水洗後 (mg/m³)	除去率 (%)	水洗前 (mg/m³)	水洗後 (mg/m³)	除去率 (%)
A	不溶解性分	総量	46.4	30.3	34.7	33.0	21.0	36.3	88.7	29.8	66.4	43.0	25.2	41.3
		可燃分	42.3	26.7	36.9	26.2	15.9	39.3	79.9	24.8	69.0	29.0	23.2	20.0
		灰分	4.1	3.6	12.2	6.8	5.1	25.0	8.8	5.0	43.2	14.0	2.0	85.7
	溶解性分	総量	458.2	218.2	52.3	426.0	191.5	55.1	1014.0	356.4	64.8	589.0	181.2	69.2
		可燃分	350.0	163.8	53.2	387.0	181.5	53.1	875.0	277.9	69.2	399.0	110.6	77.3
		灰分	108.2	54.4	49.7	39.0	10.0	74.4	139.0	78.5	43.5	190.0	70.6	62.8
	煤塵総量		503.6	248.5	50.6	459.0	212.5	53.7	1102.7	386.2	64.7	632.0	206.4	67.3
B	不溶解性分	総量	287.0	127.7	55.5	41.8	16.1	61.5	62.7	29.9	52.3			
		可燃分	272.5	122.7	65.0	30.0	13.0	56.7	48.3	25.0	56.7			
		灰分	14.5	5.0	65.5	11.8	3.1	73.7	14.4	4.9	66.0			
	溶解性分	総量	930.0	390.0	58.0	273.5	109.8	59.8	298.0	195.5	34.4			
		可燃分	732.0	260.0	64.4	159.8	32.3	79.8	148.0	88.5	40.2			
		灰分	198.0	130.0	34.3	113.7	77.5	31.8	150.0	107.0	28.7			
	煤塵総量		1217.0	517.7	57.4	315.3	125.9	60.0	358.5	125.4	65.0			
C	不溶解性分	総量	93.5	22.4	56.0	12.4	3.7	70.0	13.0	7.0	46.2			
		可燃分	76.5	19.8	74.1	8.4	1.2	85.7	5.0	4.0	20.0			
		灰分	17.0	2.6	84.8	4.0	2.5	37.5	8.0	3.0	62.5			
	溶解性分	総量	484.0	116.7	76.0	208.2	62.4	70.0	185.5	83.4	55.0			
		可燃分	320.0	23.4	26.8	53.3	29.4	45.0	80.7	48.4	40.0			
		灰分	164.0	93.3	43.1	154.9	33.0	53.0	104.8	35.0	66.6			
	煤塵総量		577.5	139.1	75.9	220.6	66.1	70.0	198.5	91.4	54.0			

表 3　煙道ガス量と水洗による除去率（インピンジャー法による測定）

	成分	a 水洗前 (mg/m³)	a 水洗後 (mg/m³)	a 除去率 (%)	b 水洗前 (mg/m³)	b 水洗後 (mg/m³)	b 除去率 (%)	c 水洗前 (mg/m³)	c 水洗後 (mg/m³)	c 除去率 (%)	d 水洗前 (mg/m³)	d 水洗後 (mg/m³)	d 除去率 (%)
A	アンモニア性窒素	380.9	175.5	53.9	257.9	147.5	42.8	487.0	213.6	55.2	349.9	119.6	65.8
	亜硝酸性窒酸	0.147	0.133	9.5	0.434	0.975	-124.5	2.618	1.947	25.5	0.703	0.827	-17.8
	フェノール類	50.6	29.0	42.7	27.6	22.4	18.8	71.7	32.8	54.2	36.6	18.9	48.3
	硫酸イオン	59.4	50.9	14.2	64.9	41.5	36.0	59.8	35.1	41.3	62.2	44.4	28.6
B	アンモニア性窒素	522.3	219.0	58.0	474.0	213.5	55.0	344.0	165.0	52.0			
	亜硝酸性窒素	0.230	0.224	2.6	0.223	0.312	-40.0	0.196	0.410	109.0			
	フェノール類	52.3	87.4	-47.9	86.2	31.8	63.1	61.3	21.0	64.4			
	COD	3103.0	1538.0	50.4	4120.0	2343.0	43.0	1755.0	782.0	55.5			
	ホルマリン(比色)	6.40	5.98	6.5	58.4	12.67	78.3	50.0	7.45	85.1			
	ホルマリン類(ヨウ素法)	756.0	412.0	45.5	1654.0	420.0	74.6	725.0	308.2	57.5			
C	アンモニア性窒素	208.0	93.0	55.3	33.4	33.4	0	46.7	12.7	72.8			
	亜硝酸性窒素	0.103	0.197	-91.2	0.077	0.317	-312.0	0.334	0.317	5.1			
	フェノール類	39.7	17.1	56.9	8.50	1.3	84.7	11.0	5.9	46.4			
	COD	1598.0	903.0	43.4	867.0	427.0	50.7	517.0	207.0	59.9			
	ホルマリン(比色)	24.47	17.62	27.9	12.37	11.68	94.5	12.24	3.34	72.7			
	ホルマリン類(ヨウ素法)	653.0	378.0	42.1	143.5	226.3	-58.0	154.0	95.0	38.3			

表 4　循環水（洗煙前後）の煤塵含有量と洗煙によるその除去量

	煤塵成分	a 洗煙前 (ppm)	a 洗煙後 (ppm)	a 除去量 (g/時間)	b 洗煙前 (ppm)	b 洗煙後 (ppm)	b 除去量 (g/時間)	c 洗煙前 (ppm)	c 洗煙後 (ppm)	c 除去量 (g/時間)	d 洗煙前 (ppm)	d 洗煙後 (ppm)	d 除去量 (g/時間)
A	溶解性物質	1328	2651	7940	1526	2304	4680	1939	2492	3320	1894	2367	2840
	不溶解性物質	94	512	2510	43	300	1540	22	430	2450	115	418	1820
	総量	1422	3163	10450	1569	2604	6220	1951	2922	5770	2009	2785	4660
	可燃分総量	679	1743	6390	789	1380	3540	1055	1644	3480	1005	1452	2680
	灰分総量	743	1420	4060	780	1224	2680	896	1278	2300	1004	1333	1980
B	溶解性物質	996	1898	5412	1492	2250	4548	1402	2110	4248			
	不溶解性物質	136	338	1212	150	710	3360	168	627	2754			
	総量	1132	2236	6624	1642	2960	7908	1570	2737	7002			
	可燃分総量	495	1202	4242	787	1337	3300	665	1187	3132			
	灰分総量	637	1034	2382	855	1623	4608	905	1550	3870			
C	溶解性物質	1407	2117	4260	1363	1946	3502	1159	1663	3030			
	不溶解性物質	71	1116	6270	213	816	3612	181	336	930			
	総量	1478	3233	10530	1576	2762	7120	1340	1996	3960			
	可燃分総量	673	1660	5922	787	1235	2690	920	941	126			
	灰分総量	805	1573	4608	789	1527	4430	420	1058	3830			

	水温(℃) 洗煙前	洗煙後
A_b	27.0	57.5
A_c	—	46.5
A_d	32.5	51.5
B_a	21.0	50.7
B_b	27.1	57.5
B_c	28.0	55.5
C_a	22.0	47.0
C_b	24.2	43.0
C_c	27.5	38.5

表 5　循環水（洗煙前後）の含有物質量と洗煙によるその除去量

	成分	a 洗煙前 (ppm)	a 洗煙後 (ppm)	a 除去量 g/時間	b 洗煙前 (ppm)	b 洗煙後 (ppm)	b 除去量 g/時間	c 洗煙前 (ppm)	c 洗煙後 (ppm)	c 除去量 g/時間	d 洗煙前 (ppm)	d 洗煙後 (ppm)	d 除去量 g/時間
A	アンモニア性窒素	130.0	265.5	813.0	145.6	236.0	542.4	195.5	252.0	339.0	183.0	243.5	363.0
	亜硝酸性窒素	3.59	8.53	296	3.37	4.87	90	5.43	6.02	3.54	4.10	6.57	14.8
	硫酸イオン	192.0	239.0	282	205.6	249.2	262	252.0	330.0	468	227.2	297.0	41.9
	塩素イオン	352.0	552.0	1362	439.0	546.0	642	424.0	459.0	210	400	575	1050
	フェノール類	28.6	41.0	74	23.4	37.1	82	28.4	41.0	76	28.1	36.2	49
	COD	704	1226	3130	816	1198	2290	762	1178	2500	948	1080	792
B	アンモニア性窒素	72.8	165.5	556	129.4	199.8	422.4	135.2	187.3	312.6			
	亜硝酸性窒素	0.06	3.22	19	1.42	0.86	-3.4	1.20	3.15	11.7			
	硫酸イオン	109.5	163.2	322	177.2	234.3	342	160.7	240.3	478			
	塩素イオン	229.8	404.0	1046	337.7	566.5	1372	320.2	537.7	1305			
	フェノール類	13.6	31.5	107	22.1	28.3	37	19.9	25.5	34			
	COD	420	814	2860	684	684	0	760	808	288			
C	アンモニア性窒素	155.0	256.0	606	135.3	185.0	298.2	154.0	176.9	137.4			
	亜硝酸性窒素	1.12	2.49	8	1.33	2.13	4.8	1.54	2.54	6.0			
	硫酸イオン	182.2	333.7	909	194.8	245.8	306	243.5	223.9	118			
	塩素イオン	319.0	531.5	1276	354.0	482.2	770	417.0	447.0	180			
	フェノール類	20.5	33.7	79	26.6	22.1	-27	21.8	25.2	20.4			
	COD	694.0	1038.0	2660	694	872.0	1070	852.0	786.0	-39.6			

	pH 前	pH 後	透視度 前	透視度 後
A_a	6.50	6.30	2.9	0.76
A_b	6.40	6.60	2.8	0.80
A_c	6.45	7.10	2.4	0.92
A_d	6.90	7.50	1.4	0.58
B_a	6.50	6.60	3.5	0.80
B_b	6.30	6.91	3.1	0.56
B_c	6.40	6.69	2.8	0.60
C_a	6.50	6.65	5.8	0.81
C_b	6.58	6.99	4.5	0.70
C_c	7.00	6.35	3.8	0.94

表 6　測定日及び順序と時刻の関係

測定日	測定代表時刻及び時間 1 (9.0～10.0)	2 (10.10～11.10)	3 (11.20～12.20)	4 (12.30～13.30)	5 (13.40～14.40)	6 (14.50～15.50)
A	a		b	c	d	
B		a	b	c		
C		a		b		c

2・4　考察

2・4・1　煙道煤塵ガス量について　インピンジャー法による水洗前の測定値は焼却炉からの排煙量を示すので庄司等[1]の報告するN処理場の値と比較してみた．N処理場は50屯/日処理で洗煙水量は0.1～0.19屯/分であるので，本処理場の半分すなわち測定を行った3，4号炉の処理量に相当するので，この間の比較を行なった．

表7に示すようにN処理場の方が全般的に多く，不溶解性成分は4.9倍，亜硝酸は1.3倍，硫酸は1.2倍であるがその他はほぼ等しい．

2・4・2　水洗による除去率及び量について　インピンジャー法により測定した各成分の除去率の平均(m)及び標準偏差(s)を表8に示す．不溶解性成分，溶解性成分各総量及びアンモニアの除去率平均では本処理場平均57.5%，N処理場55.3%で，本処理場では再循環水を使用しているにかかわらずN処理場に劣っていない．成分

表 7　排煙量平均値

成分	F市 水洗前量 平均 (mg/m³)	N場 水洗前量 平均 (mg/m³)	N/F
不溶解性成分	72.2	355	4.9
溶解性成分	486.6	495	1.0
アンモニア性窒素	310.4	317	1.0
亜硝酸性窒素	0.507	0.63	1.3
フェノール類	44.6	—	—
硫酸 (SO_3)	20.4	25.2	1.2
ホルマリン	16.4	—	—
アルデヒド類	408.6	—	—
COD	410.4	—	—

内容について見ると，アンモニア，フェノール類，ホルマリン及びアルデヒド類の平均が55.7%で，溶解性成分総量の除去率と符合するが，硫酸は30%とやや低く，

表 8　水洗による除去率平均

成分	F 市 除去率平均 (%)	F 市 標準偏差 (%)	F 市 削除例	N 場 除去率平均 (%)
不溶解性成分	56.1	14.7		65.2
溶解性成分	59.5	9.6		42.1
アンモニア性窒素	56.8	5.7	(C_b)	58.6
亜硝酸性窒素	−65.2	102		76.5
フェノール類	53.4	18.1	(B_n)	—
硫酸	30.0	11.7		62.9
ホルマリン	60.8	34 1		—
アルデヒド類	51.6	14.5	(C_b)	—

亜硝酸に関しては −65.2±102% とむしろ増加することを示し矛盾した結果となったが，これはD，E採取場所の温度差等に関係があるように思われる．

次に循環水の分析より求めた各除去量の平均及び標準偏差を表9に示す．N処理場と比較すると不溶解性成分除去量は1/5であるが，排煙も1/5で除去率がほぼ等しいのでうなずける．溶解性成分除去量は約1/2である．

2・4・3　排煙量の時間的変化　排煙量は同一測定日でも採取時刻により大きく変動するので量と時刻の関係を調べて見た．なおA測定結果はいずれも不規則変化を示したので削除し，相関係数(r)及び回帰直線を求めた結果は図7（1～6）に示す通りである．自由度 n−2=5における相関ありと認められる |r| の最小値を0.75とすると，いずれも有意限界に達しないが，溶解性成分及びアンモニアは |r| =0.5 以上を示し，不溶解性成分，フェノール類，アルデヒド類もかなりの相関を示し，いずれもr及び回帰係数は負で時刻とともに煤塵及びガスの発生量が減少することを意味し，午前のごみ投入時に多く，炉内の燃焼が進むに従い少くなることによるものと考えられる．一方亜硝酸のみは正の相関となり，時刻とともに多くなることになるが，煙道温度にも関係があ

表 9　水洗による除去量平均

成分	F 市 除去量平均	F 市 標準偏差	F 市 削除例	N 場 除去量平均	N/F
総量	7.0kg	2.2kg		23.20kg	3.3
不溶解性成分	2.7〃	1.6〃		13.58〃	5.0
溶解性成分	4.4〃	1.5〃		9.62〃	2.2
アンモニア性窒素	439 g	192 g		710 g	1.6
亜硝酸性窒素	18.6〃	26.7〃		62.7 〃	3.4
硫酸イオン	421 〃	200 〃	(C_e)	384 〃	0.9
塩素イオン	930 〃	470 〃		—	—
フェノール類	62 〃	24 〃	(C_b)	—	—
COD	1744ppm	1200ppm	(C_e)	—	—

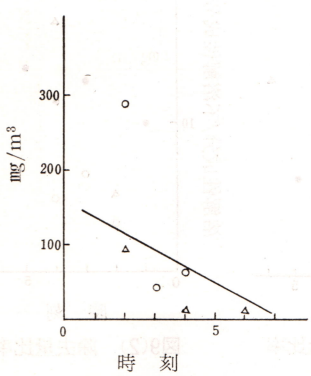


図7(1)　不溶解性成分の時間的変化
相関係数　r=−0.364
回帰直線　y=−22x+162
○: B 測定日，△: C 測定日

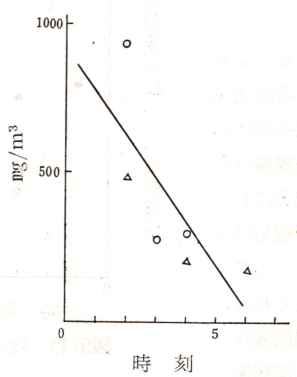


図7(2)　溶解性成分の時間的変化
相関係数　r=−0.747
回帰直線　y=−145x+907

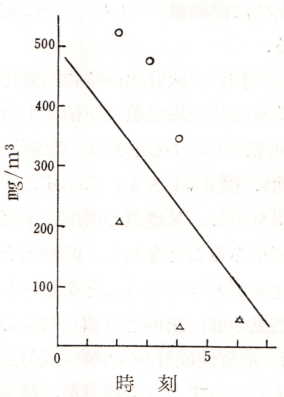


図7(3)　アンモニア(N)の時間的変化
相関係数　r=−0.558
回帰直線　y=−66x+500

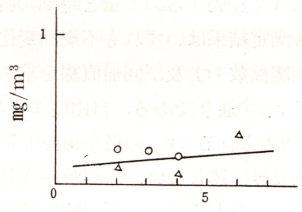


図7(4)　亜硝酸(N)の時間的変化

相関係数　r＝0.427
回帰直線　y＝0.023x＋0.11

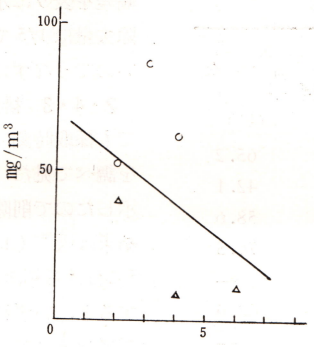


図7(5)　フェノール類の時間的変化

相関係数　r＝－0.451
回帰直線　y＝－7.65x＋69.8

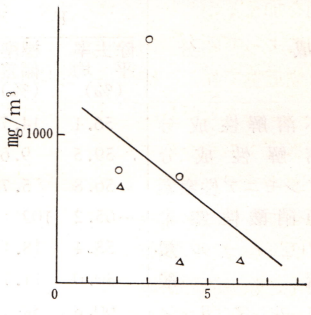


図7(6)　アルデヒド類の時間的変化

相関係数　r＝－0.438
回帰直線　y＝－138x＋116

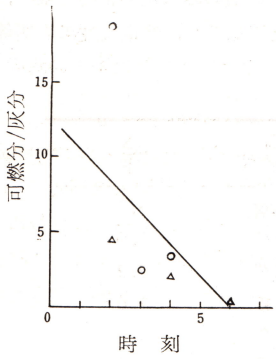


図8(1)　不溶解性成分(煙道量)比率

r＝－0.549
y＝－2.1x＋12.63

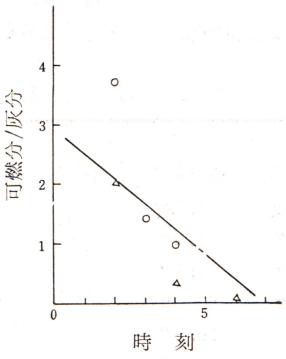


図8(2)　溶解性成分(煙道量)比率

r＝－0.670
y＝－0.426x＋2.99

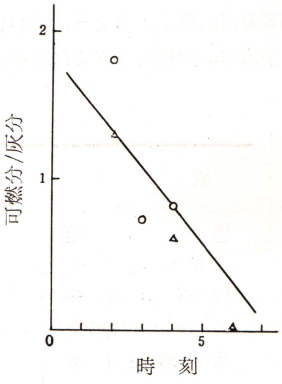


図8(3)　除去煤塵比率

r＝－0.780
y＝－0.25x＋1.82

ると推定される．

ゆえに水洗は排煙量の多い午前中に充分行なうことが必要である．

2・4・4　可燃分/灰分比の時間的変化　インピンジャー法による水洗前の測定値及び循環水分析による除去量について可燃分/灰分比を求め，時刻との関連を調べた（Aは削除）．図8（1～3）に示すように除去煤塵は明らかに相関を示し，又煙道の溶解，不溶解各成分においても又関連があることを示し，時刻とともに可燃分は減り灰分の比率が大きくなることを意味している．これも又炉内の燃焼の進行過程と合致したものと考えられる．

2・4・5　溶解性成分/不溶解性成分比の時間的変化　図9（1，2）に示すように煙道量，除去量ともに相関を示さない．

2・4・6　洗煙用水の溶解性成分総量と除去量/煙道量　循環方式による洗煙設備では一旦スプレーした水を

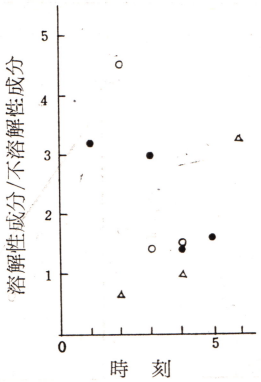


図9(1)　煙道量比率

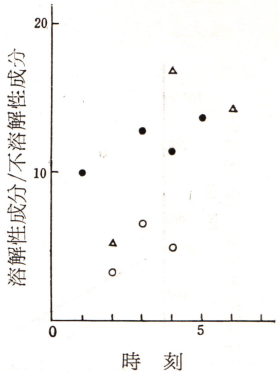


図9(2)　除去量比率

強制凝集沈澱濾過処理を行ない不溶解性成分を殆んど完全に除去して繰返し使用するが，処理によって溶解性成分は，蒸発水分及び濾過機の逆洗による減分に対し井水

を補給することによる稀釈の外は全く除去されず，凝集剤を加えるのでむしろ増加する．そこで溶解性物質の増加によって除去効率が低下するおそれがあるので除去量（煙道量で除し，排煙量の影響を消去）との相関を調べた．なおA及びB測定日は平常運転でCでは出来るだけ貯水槽の水を井水と交換して運転を始めたものである．

図10（1）に示すように溶解性成分除去量とは高い相関を示した．すなわち溶解性成分量が増加すると除去量は低下し，回帰直線から計算すると 2,440 ppm になると殆んど除去能力が無くなることになる．ゆえに洗煙用水の溶解性物質量は1,500～2,000 ppm 以上に上昇しないようにすべきであろう．

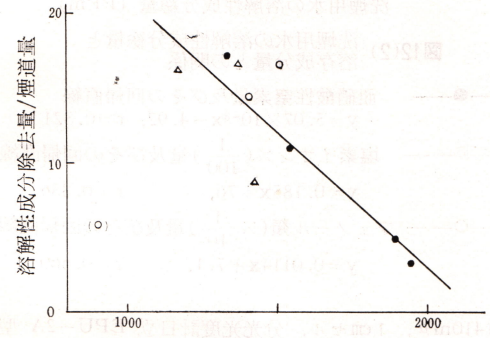


図10(1) 洗煙用水と溶解性成分除去量との関係

$r=-0.870$
$y=-0.018x+39.6$

又図10（2）に示すように不溶解性成分も相関を示すが大きな煤塵は溶解性成分量が増加しても機械的除去は可能と考えられる．一方排水口における廃水採取に際しては大きな木片，紙片等は採取せず，又ある程度重い砂粒等は採取前に沈澱しているので，不溶解性物質量の測定値は比較的軽いものに限定された結果であろう．

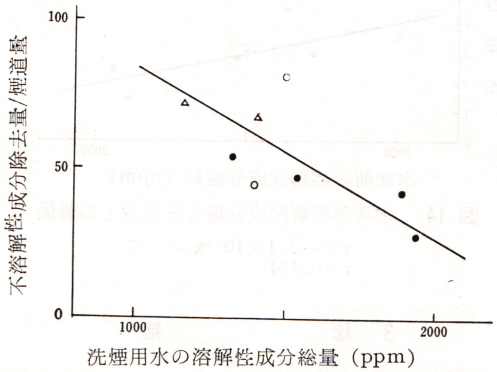


図10(2) 洗煙用水と不溶解性成分除去量との関係

$r=-0.783$
$y=-0.586x+143$

このことは図11に示すように除去煤塵の溶解性成分/不溶解性成分比をとると，洗煙用水の溶存物質量が増加するに従い除去量は溶解性物質が減り，不溶解性成分の比率が大きくなることからも結論出来る．

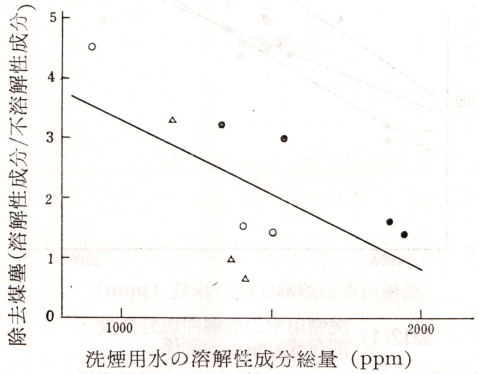


図 11　洗煙用水と除去煤塵比率との関係

$r=-0.584$
$y=-2.51\times10^{-3}x+5.84$

2・4・7　洗煙用水の溶解性成分量と溶存物質量　用水の溶解性物質量の増加とともに除去量が低下するのは，物質の溶解度には限界があり，特にガス物質の場合は著しく，ガス吸収理論に示されているように吸収速度は濃度差に比例することに主として起因すると考えられる．

すなわち

ガス境膜内　$w=A\cdot k_g(P_g-P_i)$

液境膜内　$w=A\cdot k_l(C_i-C_l)$

∴　$w=A\cdot K_l(C_g-C_l)$

なる関係が成立する．

ただし

w：吸収速度，　A：接触面積

k_g，k_l：ガス及び液境膜の物質移動係数

P_g，P_i：ガス本体及び接触面における分圧

C_i，C_l：接触面及び液本体における濃度

K_l：二重境膜の物質移動総括係数

(C_g-C_l)：平衡と実際との濃度差

そこで溶解性物質量と溶存物質各成分量の間の相関を調べた．図12（1，2）に示すようにいずれも高い相関を示し吸収理論に符合することを示した．特にアンモニアは $r=0.927$ で極めて相関高く，アンモニア量を測定することにより溶解性物質量を推定することが出来る．

2・4・8　循環水の溶解性成分量と吸光度及び透視度の関係　循環水の溶解性成分量が増加するに従い外観的にも色が濃くなることが観察されたのでまず濾液の吸光

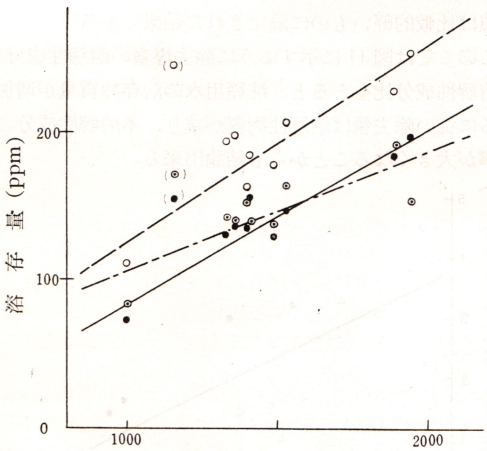


図12(1) 洗煙用水の溶解性成分総量と溶存成分量との関係

——●—— アンモニア量及びその回帰直線
y＝0.118x－35,　r＝0.929

——◎—— 硫酸イオン量及びその回帰直線
y＝0.131x－4,　r＝0.927

——○—— COD(×1/5)値及びその回帰直線
y＝0.404x＋122,　r＝0.822

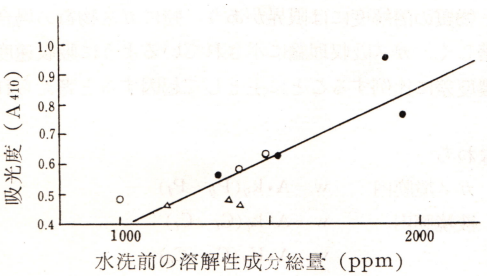


図13(1) 循環水の溶解性成分量と吸光度との関係（水洗前）

y＝0.446×10⁻³x－0.075
r＝0.820

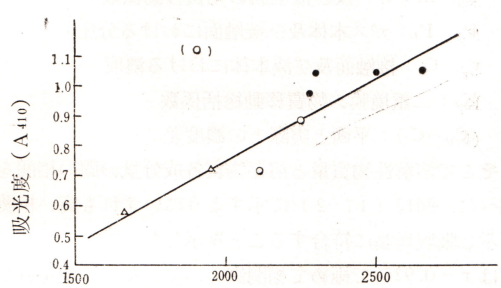


図13(2) 循環水の溶解性成分量と吸光度との関係（水洗後）

y＝0.544×10⁻³x－0.34
r＝0.936

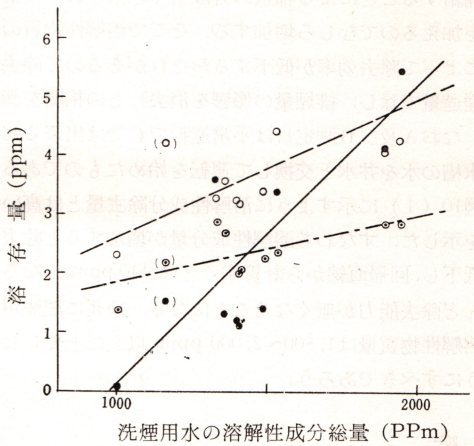


図12(2) 洗煙用水の溶解性成分総量と溶存成分量との関係

——●—— 亜硝酸性窒素量及びその回帰直線
y＝5.07×10⁻³x－4.92,　r＝0.821

——◎—— 塩素イオン×(1/100)量及びその回帰直線
y＝0.185x＋76,　r＝0.836

——○—— フェノール類(×1/10)量及びその回帰直線
y＝0.0114x＋7.1,　r＝0.660

度（410mμ，1cmセル，分光光度計日立 EPU－2A 型で測定）との相関を調べた．図13（1，2）に示すように水洗前，後ともに高い相関を示したが回帰直線は一致しなかった．

次に水洗前の循環水はいずれも浮遊物の含量が低いのでそのままの透視度と溶解性成分量との相関を調べたところ図14に示すように有意の相関を示した．

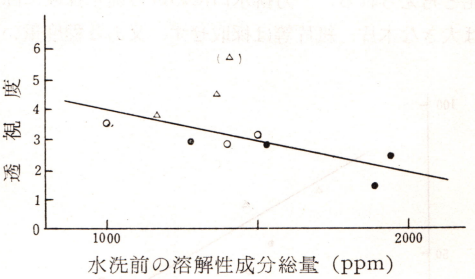


図 14　水洗前溶解性成分量と透視度との関係

y＝－2.1×10⁻³x＋6.07
r＝0.734

3　総　　括

ごみの焼却能率を上げ同時に排煙による公害を防止するためには高温焼却炉を築いて諸設備が完備した処理場を建設するとともに，その管理を科学的に研究して実行

することが肝要である.

すなわち炉温については600℃以上に保つことが理想であるが, 困難な現状にあるので9～14時においては300℃以上に50%, 400℃以上に25%は保つよう注意すべきであろう. 排煙は炉温によってどのように量的質的に変化するかに関しては今後の研究にゆずりたい.

煤塵ガスは午前に多く時刻とともに減少しているので, 洗煙は午前中に充分行なう必要がある.

循環方式でも充分洗煙効果を発揮していることが判明したが, 洗浄水量と除去効果の関係についても検討する必要があろう.

又洗煙用水の溶解性成分量が2500ppm以上になると溶解性成分の除去能力は殆んど無くなることが推定されるので, 1500～2000ppm以下に維持すべきである.

溶解性成分総量は溶存成分と高い相関を示し, 特にアンモニアは測定も比較的容易であるので, これを定量することにより総量を推定することが出来る. 又洗煙用水の透視度とも相関を示し, 透視度から総量を推定することも出来る.

附記: 本調査研究における測定の大部分は福岡市の委託により, 九州大学医学部衛生学教室と協力して行なった結果のうち, 分担部分をとりまとめたものである. 発表を快諾された福岡市当局及び御指導を賜わった九州大学倉恒匡徳教授に謹謝致します.

文　　献

1) 庄司光・本多淳裕・村山ヒサ子: じん芥焼却場排煙の水洗効果. 生活衛生 4(6), 27～35, 1960.
2) 日本薬学会: 衛生試験法註解, 435p., 金原出版, 東京, 1962.
3) 日本薬学会衛生化学調査委員会: 衛生試験法. 昭和35年度追加, 104p., 日本薬学会, 東京, 1960.
4) 松本久男: 石炭ガス工場排水による井水汚染. 衛生化学 7(1), 69～70, 1960.

(受付 1961-12-13)

都市塵芥焼却処理場に関する調査研究

2. 循環洗煙廃水の凝集沈澱処理法の検討

福岡県衛生研究所（所長：真子憲治博士）

松　本　久　男

1 緒　　言

ごみ焼却炉の排煙による公害を防止するため煙道部において水洗が行なわれるが，一旦洗煙に使用した水はいろいろの煤塵ガス成分を懸濁溶解し，黒褐色に強く着色して特異なコゲ臭を有するため，放流に際しては水処理を行なわなければならない．又今回F市焼却場で採用した再循環方式の洗煙設備では洗煙廃水は処理装置により懸濁物を除去し再使用しなければならないので，凝集沈澱が円滑に行なわれないと急速濾過機の閉塞を起し運転不能に陥いる．又再循環方式では処理場から放流される汚水はクラリファイヤー汚泥の分離液及び急速濾過機の逆洗水に限られるので，放流水には懸濁物は殆んどなく，水量も僅少であるが溶解性物質量は高いので，水処理を行なって放流することが望ましい．

洗煙廃水処理法としては懸濁物の凝集沈澱剤として硫酸アルミニウム，炭酸ソーダを主体とし，補助剤としてアルギン酸ソーダを加えるのが好結果を与えると報告されている[1]．

又脱色脱臭の目的には活性炭が有効であることは明らかであるが，経費の点で実用的でなく[2]，臨界点塩素注入法が実用的であると報告されている[1]．しかし例えコゲ臭は除去されても廃水中のフェノール類と結合してクロロフェノール生成の恐れがある．

そこで今回は再循環方式洗煙設備の廃水処理状況を調査するとともに，実験室内において種々の高分子凝集補助剤による処理法の検討を行なったので報告する．

2 循環水処理状況の調査

洗煙設備の概略については前報において既に述べたところであるが，洗煙廃水処理装置のフロシートを図1に示す．

又循環水各段階ごとに貯水槽→噴射装置→廃水処理装置の順に検水を採取し分析した結果を表1に示す．

採水時刻のずれによる誤差はまぬかれないが，出発点の貯水槽の水と帰着する濾過機出口の水を比較すると，不溶解性成分のみは最初の量にかえっているが，他の成分はすべて増加している．又不溶解性成分は濾過機入口（クラリファイヤー出口）においてすでに殆んど除去されているので，これまでの装置が順調であれば濾過は必ずしも必要でなく，直ちに循環して使用出来る．

3 凝集沈澱剤による廃水処理実験

3・1 実験方法

今回はジャーテスターは使用せず，100ml メスシリンダーに検水（沈澱槽出口の水を使用）100ml を入れ，凝集剤を種々の量加えてから栓を施し，急速で5回，緩速で5回転倒して混合した後垂直に静置し，一定時間後に

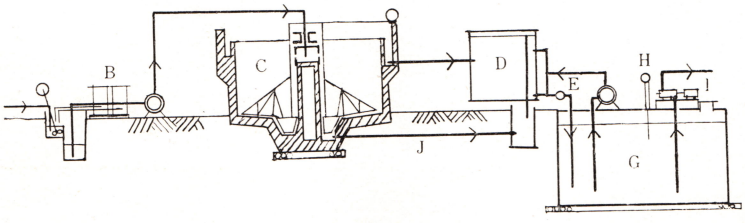


図1　循環水処理装置フロシート

A：凝集剤混合槽，B：薬剤注入装置，C：クラリファイヤー，D：重力式急速濾過機，E：流量積算計，F：逆洗ポンプ，G：貯水槽，H：水位計，I：送水ポンプ，J：汚泥排出管

Hisao MATSUMOTO: Investigation on city refuse consumer. 2. Treatment of circulating water for smoke scrubber. Fukuoka Prefectural Institute of Public Health (Director: Dr. Kenji MANAKO)

表 1 循環水の各段階に於ける水質分析結果

成分	貯水槽 (ppm)	水洗直後 (ppm)	除去量 (g/時間)	沈澱槽出口 (ppm)	処理量 (g/時間)	クラリファイヤー入口 (ppm)	処理量 (g/時間)	濾過機入口 (ppm)	処理量 (g/時間)	濾過機出口 (ppm)	処理量 (g/時間)
溶解性成分	1043	2209	7010	1477	4390	1980	−3018	1750	1380	1742	48
不溶解性成分	20	1943	11540	1910	196	413	8982	80	2598	32	−114
総量	1063	4152	18550	3387	4590	2593	4764	1763	4980	1774	− 66
可燃分	412	1357	5680	1267	540	1023	1464	639	2302	709	−420
灰分	651	2795	12880	2120	4050	1570	3300	1124	2676	1065	354
アンモニア	31.2	271.9	1444.2	120.8	906.6	84.5	217.8	165.0	483.0	97.5	405.0
亜硝酸	3.87	21.80	107.5	18.80	18.0	19.31	−3.0	9.03	61.8	8.47	3.6
硫酸イオン	193.8	291.2	584.4	279.7	69.0	324.2	−267.0	322.9	7.8	330.4	−45.0
塩素イオン	249	597	2088	574	138	531	258	271	1560	418	−882
フェノール類	8.1	16.6	51.0	17.2	− 3.6	17.4	−1.2	13.6	22.8	12.7	− 5.4
COD	800	1052	1512	1114	− 372	804	1860	764	240	906	−792
硬度	453	493	240	478	90	540	−372	406	804	594	−1128
透視度	3.12	0.66	2.46	0.76	0.10	0.78	0.02	3.54	2.76	3.02	−0.52
pH	6.43	6.60	—	6.69	—	7.50	—	7.00	—	6.90	—

液面から1㎝下の位置の検水を一定量とり出し処理効果の測定を行なった.

硫酸アルミニウム及び炭酸ソーダは試薬一級を用い, 5%水溶液をミクロピペットで添加した. 又高分子凝集補助剤としては, アルギン酸ソーダ, アクチロック J 55, J35, J 31, CMC Na(食品添加物用), セパラン No. 10 (Forth Chemical Co., Ltd.) をまず各1%水溶液を作り, 次にそれぞれ10倍稀釈して0.1%溶液としてミクロペピットで所定量添加した.

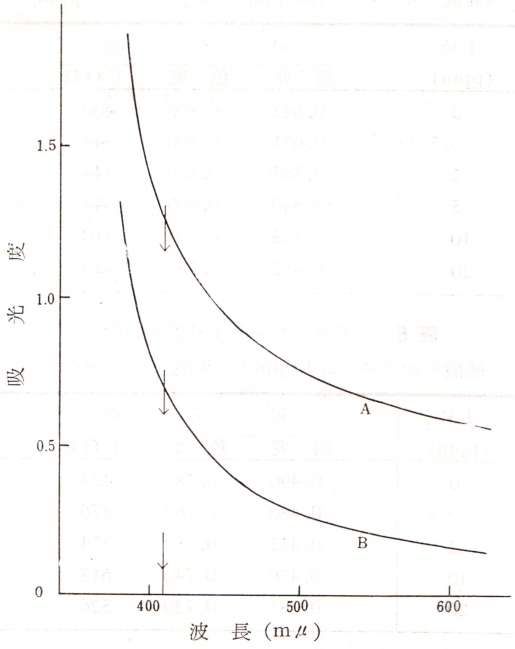


図 2 循環水の吸収スペクトル
A：自然沈降上澄液
B：濾液（東洋濾紙No. 2 で濾過）

濁度は検水の濾液を対照液として 410 mμにおける吸光度（分光光度計 日立 EPU-2A 型, 1㎝セル使用）をもって表わし, 又色度は検水濾液の 410mμにおける吸光度を水を対照として測定した. なお検水の上澄液及び濾液の吸収曲線を図2に示す.

COD は検水を50倍稀釈して下水試験法過マンガン酸カリウム消費量第一法で測定した.

3・2 実験結果及び考察

まず無機凝集沈澱剤として硫酸アルミニウムをとり上げ, pH 調節のために炭酸ソーダを使用した. 濁度に関しては60分後においても100ppm までは効果全くなく, むしろ無添加よりも沈降が悪い. しかし200ppm 以上では明らかに効果が表われる. ゆえに硫酸アルミニウムは200ppm以上使用する必要がある. 又120分後には効果は更に進み, 50ppm でも効果が認められるようになる(表2, 図2). 色度及び COD に関しては効果は殆んどない.

表 2 硫酸アルミニウム添加の効果

硫酸アルミ＼炭酸ソーダ 添加量 (ppm)	pH	60分後 濁度	60分後 色度	120分後 濁度	120分後 COD
0	6.90	0.480	0.690	0.505	822
50	6.95	0.503	0.700	0.465	762
100	7.10	0.491	0.691	0.441	892
200	7.30	0.367	0.680	0.265	950
300	6.60	0.188	0.625	0.106	876

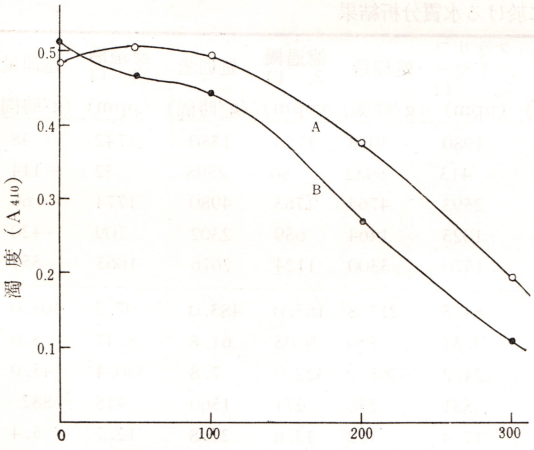


図 3　硫酸アルミニウムの効果
A：60分後，　B：120分後

表 3　アルギン酸ソーダ添加の効果
（硫酸アルミニウム，炭酸ソーダ各 100ppm）

アルギン酸ソーダ (ppm)	30分後 濁度	60分後 濁度	60分後 色度	60分後 COD
0	0.550	0.493	0.723	892
1	0.530	0.461	0.698	892
3	0.470	0.410	0.675	892
5	0.418	0.382	0.703	892
10	0.328	0.315	0.650	776

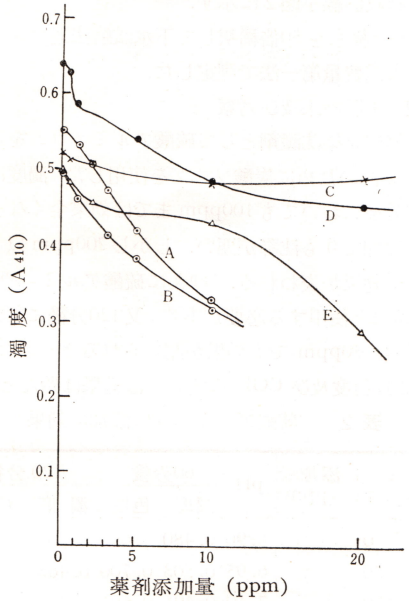


図 4　高分子凝集沈澱剤の効果(1)
A：アルギン酸ソーダ，30分後，　B：同60分後，　C：アクチロックJ 55，60分後，　D：同J 35，60分後，　E：同J 31，30分後

次にアルギン酸ソーダの効果を調べると，濁度では添加量の増加とともに明らかに効果が表われている．しかし 5～10ppm 以上になると効果の増加は緩慢となるので，2～3 ppm 程度の少量を加えて硫酸アルミニウムの補助として使用すべきであろう．又30分後と60分後をくらべるとアルギン酸ソーダによる効果の増加は殆んどない（表3，図4）．

アクチロックJ 55は元来上水道原水処理用であるが，この場合効果は殆んどない．J 35は一般の高濁度水処理用であるが，1ppm 以上でわずかに有効である．J 31は懸濁微細粒子の凝集沈澱分離用であるが，低濃度ではあまり効果がない（表4，5，6，図4）．

表 4　アクチロックJ 55添加の効果
（硫酸アルミニウム200ppm，炭酸ソーダ100ppm）

J 55 (ppm)	60分後 濁度	60分後 色度	60分後 COD
0	0.519	0.765	622
0.5	0.510	0.780	688
2	0.507	0.780	652
10	0.482	0.815	580
20	0.490	0.815	484

表 5　アクチロックJ 35添加の効果
（硫酸アルミニウム200ppm，炭酸ソーダ100ppm）

J 35 (ppm)	60分後 濁度	60分後 色度	60分後 COD
0	0.642	0.800	400
0.5	0.631	0.800	344
1	0.585	0.800	344
5	0.540	0.800	344
10	0.483	0.794	410
20	0.452	0.787	410

表 6　アクチロックJ 31添加の効果
（硫酸アルミニウム200ppm，炭酸ソーダ100ppm）

J 31 (ppm)	30分後 濁度	30分後 色度	30分後 COD
0	0.496	0.780	424
0.5	0.480	0.762	576
2	0.453	0.730	574
10	0.430	0.740	618
20	0.285	0.720	526

CMC Na は少量の添加では無添加よりもむしろ沈澱を妨害し，10 ppm 程度でわずかに効果が現われるが，安

全な処理剤とは云えない.

表 7　CMC Na 添加の効果

(硫酸アルミニウム，炭酸ソーダ各200ppm)

CMC Na (ppm)	30分後 濁度	60分後 濁度	60分後 色度	60分後 COD
0	0.440	0.389	0.674	908
1	0.510	0.455	0.651	874
3	0.555	0.480	0.660	978
5	0.502	0.438	0.664	736
10	0.410	0.360	0.636	872

最後にセパラン No. 10 を添加してみると表8，図5に示すように凝集沈澱除濁に関して，微量短時間で実に顕著な驚異的効果を示すことが判明した．又0.5～3ppmで最大の効果が現われ，それ以上増量するとむしろ効果が少し低下の傾向を示すことが判った.

表 8　セパラン No. 10 (Forth Chemical Co., Ltd.) 添加の効果

(硫酸アルミニウム，炭酸ソーダ 各200ppm)

セパラン No.10 (ppm)	5分後 濁度	10分後 濁度	60分後 濁度	60分後 色度	60分後 COD
0	0.780	0.700	0.545	0.622	970
0.5	0.579	0.340	0.106	0.645	722
2	0.145	0.135	0.130	0.671	—
5	0.135	0.130	0.118	0.665	684
10	0.125	0.117	0.116	0.665	720
20	0.158	0.150	0.143	0.665	716

添加量をある程度以上増量すると処理効果が落ちることは，高分子凝集剤一般について見られたところである．これは1個の球型粒子の沈降速度については Stokes の式がある.

$$v = \frac{2d^2(\rho - \rho_0)}{9\eta} \cdot g$$

v：沈降速度

d：粒子半径

g：重力の加速度

ρ，ρ_0：粒子及び分散媒の密度

η：分散媒の粘度

すなわち沈降速度は分散媒の粘度に反比例し，粒子及び分散媒の密度差と粒子半径の自乗に比例する．高分子凝集剤はいずれも相当大きな粘性を持っているので，あまり多量添加すると検水の粘性が大となり，かえって沈澱を妨げる結果になると考えられる.

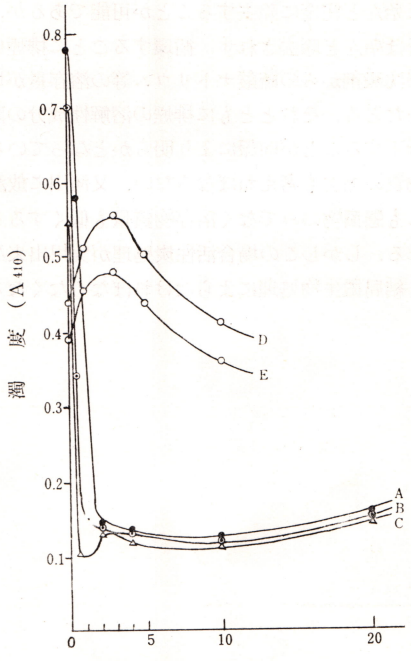


図 5　高分子凝集沈澱剤の効果(2)

A：セパラン No. 10，5分後，B：同15分後，C：同60分後，D：CMC Na，30分後，E：同60分後

4　総　　括

循環方式による洗煙設備では一旦洗煙に使用した水は不溶解性成分を殆んど完全に除去し，洗煙のために再循環しなければならない.

廃水処理の最も重要な問題は凝集沈澱剤の選択と注入量の決定で，これが適当でないと大容量のクラリファィヤーを要求し，しばしば濾過機の閉塞を起して良質な処理水を得ることが出来ない.

今回調査した処理装置では，硫酸アルミニウム，アルギン酸ソーダの併用で辛じて処理は進行しているが濾過機の負荷は少くない.

そこで種々の高分子凝集沈澱補助剤について実験したところ，アクチロック J 55，J 31は殆んど効果なく，J 35もアルギン酸ソーダの右を出ない．CMC Na は注入量の決定が困難で使用するのは危険である．しかるにセパラン No. 10 は洗煙廃水処理に画期的な効果を示し，0.5～3ppm の微量で，しかも極めて短時間で凝集沈澱効果を発揮することが明らかとなった．本剤を使用するとクラリファィヤーはより小型でよくなり，濾過機も殆んど不必要となろう．この種の廃水処理装置では不溶解性

成分は殆んど完全に除去することが可能であるが，溶解性成分は殆んど除去されず，循環するごとに排煙成分及び凝集沈澱剤からの硫酸ナトリウム等の溶存量が増加の一途をたどる．それとともに排煙の溶解性成分の除去効果が低下することが前報により明らかとなっているので，溶存物質の除去も考えねばならない．又河川に放流する場合にも懸濁物のみでなく溶存物質量も低くすることが望まれる．しかしこの場合活性炭処理が実用出来ないとすると結局微生物処理によらなければならなくなるであろう．

附記：アクチロックを提供して頂いた浄水工業社に謹謝します．

文　　献

1) 松本順一郎：じん芥焼却炉洗煙水の処理について．水処理技術 1(2)，67～70，1960.
2) 久保譲・左合正雄・三上安恵：塵芥焼却場洗煙廃水の処理に関する実験．第11回上下水道研究発表会講演概要集．191p.，水道協会，東京，1960.

(受付 1961-12-13)

Nankor 乳剤の残留処理によるイエバエ駆除実験

福岡県衛生研究所（所長：真子憲治博士）

山　本　英　穂

1　緒　　言

最近日本においても防疫用殺虫剤として使用許可になった米国の Dow Chemical 社製有機燐殺虫剤 Dow Et-14 (O, O-dimethyl O-2, 4, 5-trichlorophenyl phosphorothioate)，商品名 Nankor (Korlan, Ronnel) は米国，カナダでは早くから防疫用として使用され，Gahan et al.[1] は Florida, Nebraska における数種有機燐殺虫剤によるイエバエ駆除実験を行ない，本剤が優れた効果を示したことを報告している．本邦では，涌羅等[2] 及び武衛等[3] の本剤によるイエバエ駆除の野外実験の報告がある．これら二者の野外実験では，実験区に本剤を各種の方法で適用し，その総合的なイエバエ撲滅効果を見ているが，筆者は福岡市近郊の一準農村に，本乳剤の残留噴霧を主体とする残留処理だけによるイエバエ駆除実験を行なったので，その成績を報告する．

2　実　験　区　概　要

実験区として使用した福岡市多々羅町大橋部落の構成は Table 1 に示すような準農村であり，地形及び家屋の配置は Fig. 1 に示した．

Table 1. Constitution of the test section, Ohashi hamlet, Tatara-machi, Fukuoka city.

Farm house	Poultry farm	2
	with cattle shed	6
	without cattle shed	6
Nonfarm house	Grocery store	2
	Dwelling house	14
Total		30
Household		45
Inhabitant		210

実験区の北側は丘陵によって完全に隔離され，東方は水田によって約 600m 隔離されるが，西方は 200m 程の耕地を隔てて散在する民家によって次の部落の家屋群に続き，隔離状態は充分でない．南方は実験区直前を流れる多々羅川を隔てて，広大な水田によって約 700m 南方の部落と隔離されている．

対照区は実験区より約 1,000m 西方の松崎部落の農業協同組合購売店 (C_1) 及び有畜農家 (C_2，馬舎を有す) と，南方約 700m の浜田部落の養鶏場 (C_3) を使用した．

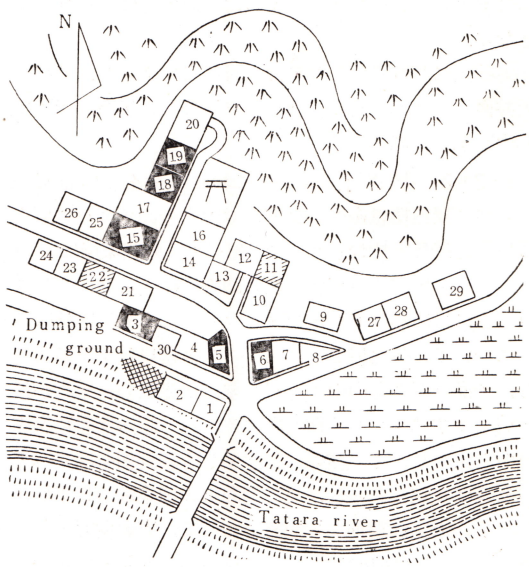


Fig. 1. A map showing the test section, Ohashi hamlet, Tatara-machi.
The solid squares show the farm houses with cattle shed.

調査は1960年9月5日から11日の間に行なった予備調査の結果に基き，9月12日から10月22日にわたって行なったが，途中10月12日から18日の間は調査を中止した．

3　供試薬剤及び実験方法

3・1　供試薬剤

日綿実業株式会社の提供による Nankor 乳剤 (Dow Korlan 12E，有効成分 12.88%含有) を使用した．

Hideho YAMAMOTO: Field experiment of house fly control with the residual treatments of Nankor emulsion. Fukuoka Prefectural Institute of Public Health (Director: Dr. Kenji MANAKO)

3・2　実験方法

3・2・1　薬剤処理　天井面残留噴霧を主体とし，技術的に残留噴霧が不可能な場合には補助的に浸液テープを処理した．残留噴霧は乳剤を0.5%になるように稀釈し，50ml/m² の割合で，実験区30戸のうち不在その他の理由で作業不能であった家屋を除き，25戸の日常使用する部屋（台所，食堂，居間，寝室）の天井面だけに噴霧した．噴霧は植木式肩掛噴霧器D-2型を使用，噴孔を天井面と直角に保ち，約30cmの距離から行なった．浸液テープ処理した場合は，該当場所に残留噴霧した場合に要する薬剤量（12.88%乳剤量）を算出し，5%稀釈液としてテープに吸着させ，1本/m² の割合で垂下した．使用したテープはキャラコ地，60cm×4cmのもので，このテープ1本は乳剤の5%稀釈液5 ml を吸着することになるから，テープ面に吸着した有効成分は1.04mg/cm² となる．

実験区に薬剤処理したのは9月22日であった．各戸の天井面残留噴霧，及び浸液テープ処理した場所の面積はTable 2に示す．

3・2・2　効果判定　実験区における薬剤処理前後のイエバエ屋内棲息密度の動態を対照家屋のイエバエ屋内棲息数の消長と比較した．実験区及び対照家屋におけるイエバエ屋内棲息密度は次の調査法によった．9月5日から11日にかけてリボン・トラップにより，実験区各戸について，各部屋ごとにイエバエ棲息数を予備調査し，予備調査期間中のイエバエ屋内棲息数の日平均が最高値を示す部屋を実験期間中のイエバエ屋内棲息数調査個所と定めた．その結果，各家屋とも調査個所はすべて台所又は食堂であった．又同期間中の捕集数の日平均が3以下の家屋は調査から除外したので，実験期間中の調査対象家屋はTable 2に示した18戸及び対照家屋3戸となった．

実験期間中の実験区各戸及び対照家屋における屋内イエバエ数の調査は，予備調査の結果定めた部屋の定位置に垂下したリボン・トラップ及び定位置に放置したペーパー・トラップに24時間に捕集されるイエバエの個体数を各戸のイエバエ屋内棲息密度とし，実験区の調査対象家屋全戸のイエバエ数の合計から求めた算術平均値をその日の実験区イエバエ棲息密度をあらわす指数（index to population density）とした．リボン・トラップは60cm×4cmのもので，末端が床上1.5mの高さになるよう垂下し，期間中は24時間ごとに毎日捕集数を調査した．ペーパー・トラップは18cm×26cmのものを使用，リボン・トラップを垂下した部屋の食卓又はテーブル等の上に設置し，24時間の捕集数を隔日に調査した．

Table 2.　Areas treated with the residual spray and the impregnated tapes, and dosage of 12.88% emulsion.

House No.	Area treated with residual spray	Area treated with impregnated tapes	Total (m²)	Dosage of emulsion (ml)
1	64.1	—	64.1	124.42
2	90.9	—	90.9	176.44
3	74.7	18.2	92.9	180.32
4	63.4	—	63.4	124.22
5	66.0	—	66.0	128.11
6	36.4	—	36.4	70.65
7	25.6	9.0	34.6	67.16
8	24.9	—	24.9	48.33
* 9	25.3	—	25.3	49.50
*10	7.8	—	7.8	15.14
11	28.5	20.5	49.0	95.11
12	14.5	6.9	21.4	41.54
*13	42.5	—	42.5	82.49
14	31.2	7.6	38.8	75.31
*15	43.8	20.3	64.1	124.42
*16	11.6	—	11.6	22.52
*17	23.6	—	23.6	45.81
18	22.6	23.4	46.0	89.29
19	25.6	14.4	40.0	77.64
20	60.8	15.9	76.7	148.87
21	60.2	—	60.2	116.85
22	—	—	—	—
*23	60.6	—	60.6	117.62
*24	56.1	—	56.1	108.89
*25	26.6	—	26.6	51.63
*26	—	—	—	—
*27	—	—	—	—
*28	—	—	—	—
*29	—	—	—	—
30	11.8	—	11.8	22.90
Total	999.1	136.2	1135.3	2205.18

An asterisk shows the house in which the number of flies had not been counted.

3・2・3　薬剤処理面の日数経過による残留効力の減退　天井残留面に対しては，15cm×15cm×0.4cm のベニヤ板15枚を実験家屋 No. 1 の天井面に設置し，天井とともに残留噴霧し，又浸液テープ残留面に対しては，実験家屋No. 14に浸液テープと同様の割合で処理した20cm×20cmのキャラコ布片15枚を浸液テープの他に用意し，この布片による駆除効果が大きくあらわれないよう，台所の側壁に沿い，床上1mの高さに横に一列に垂下し，これら両者と実験室内で培養したイエバエとの接触試験

を一定期間ごと（1日，5日，10日，15日，30日目）に行なって，日数経過による残留効力減退状況を見た．供試虫は近藤化学工業株式会社研究部で培養しているイエバエ *Musca domestica vicina* Macquart，高槻系統の雌のみを使用した．接触試験はベニヤ板，浸液布共に各回ごとにそれぞれ3区の実験区を設け，1シャーレ（径9cm）あたり20♀♀を入れ，試験実施家屋の室温下で継続接触させ，時間経過による落下仰転率を観察した．なお一度使用した残留面は以後の試験には使用せず，毎回別の残留面を使用した．

4 成　　績

4・1 実験区イエバエ棲息密度の動態

4・1・1 リボン・トラップによる調査成績　リボン・トラップによって観察した実験区のイエバエ棲息密度の毎日の消長及び同法による対照家屋（C_1, C_2 及び C_3）のイエバエ屋内棲息数の消長は Fig. 2 に示す通りで，薬剤適用により，実験区のイエバエ棲息密度は急激に低

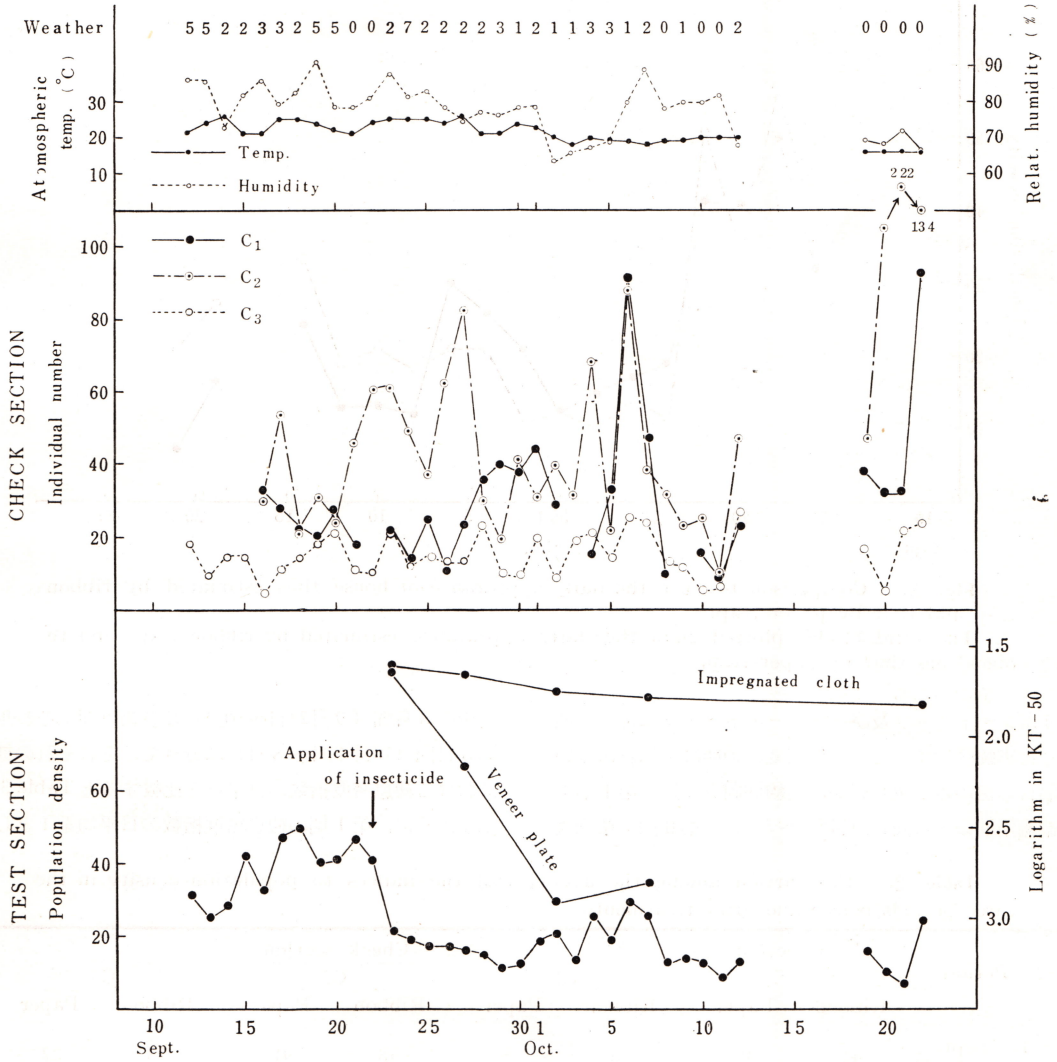


Fig. 2. Daily appearance of the house fly in the test section and in the check section, with the disappearance of the residues as spray and impregnated tape.

The population density of house fly in the test section is indicated by the average number of the flies captured by ribbon-trap, and the individual numbers in the check section, C1, C2 and C3, are indicated by the number of the flies captured by ribbon-trap in each of the three houses.

下し，その後9月30日に至るまでの間は極めて低い値を示しているが，10月上旬には再び増大している．対照3家屋はいずれも著しく異った条件であるため3家屋の平均を求めることは意味がないから，各戸のイエバエ屋内棲息数を別々に示したが，いずれにおいても，実験区でイエバエ棲息密度が顕著に低下した期間に特に著しい減少は見せていない．又実験区でイエバエ棲息密度の増加が見られた10月上旬には，対照家屋のうち C_1 及び C_2 ではやはりイエバエ屋内棲息数が著しく増加している．

4・1・2 ペーパー・トラップによる調査成績　ペーパー・トラップによって隔日に観察された実験区のイエバエ棲息密度の薬剤適用前後の消長は，前記のリボン・トラップによる成績の隔日の値をとって比較すると，Fig. 3 に示すように，おおよそ平行的に推移している．

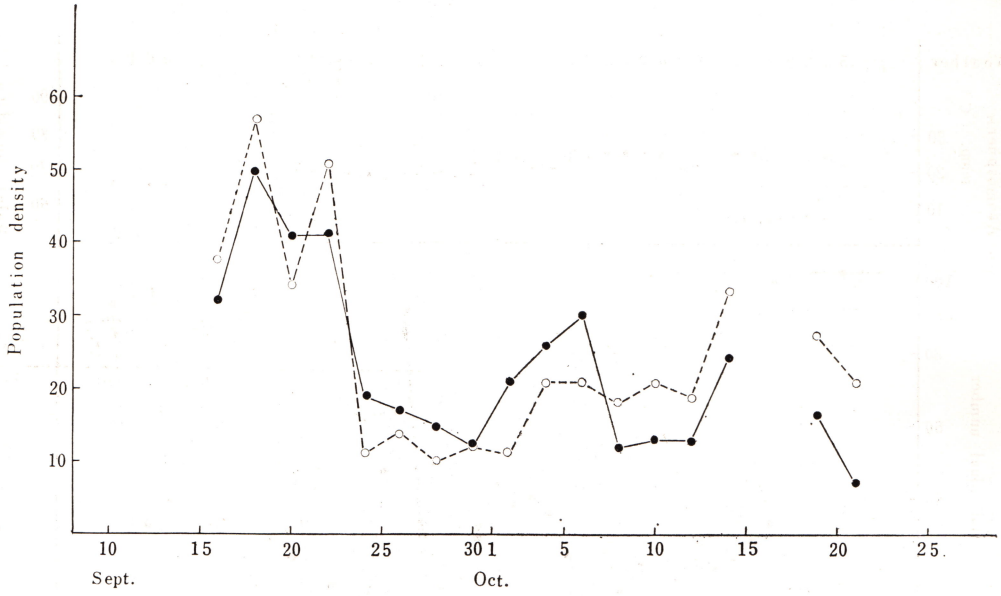


Fig. 3. Comparison between the daily appearance of house flies estimated by ribbon-trap and that by paper-trap.
The solid circles plotted show the daily appearance estimated by ribbon-trap, and the open ones that by paper-trap.

リボン・トラップ及びペーパー・トラップによって推定した実験区のイエバエ棲息密度の動態は，毎日あるいは隔日の値の差が著しいが，実験期間を3期―第Ⅰ期：薬剤適用前の8日間（9月15日～22日），第Ⅱ期：薬剤適用後の8日間（9月23日～30日）及び第Ⅲ期：それ以後の8日間（10月1日～8日）に分けて，それぞれの期間における棲息密度指数の日平均を比較すると Table 3 に示すように，第Ⅰ期の棲息密度指数の日平均を1とし，

Table 3. Comparison among the averages of the indices to population density in the three periods before and after treatment.

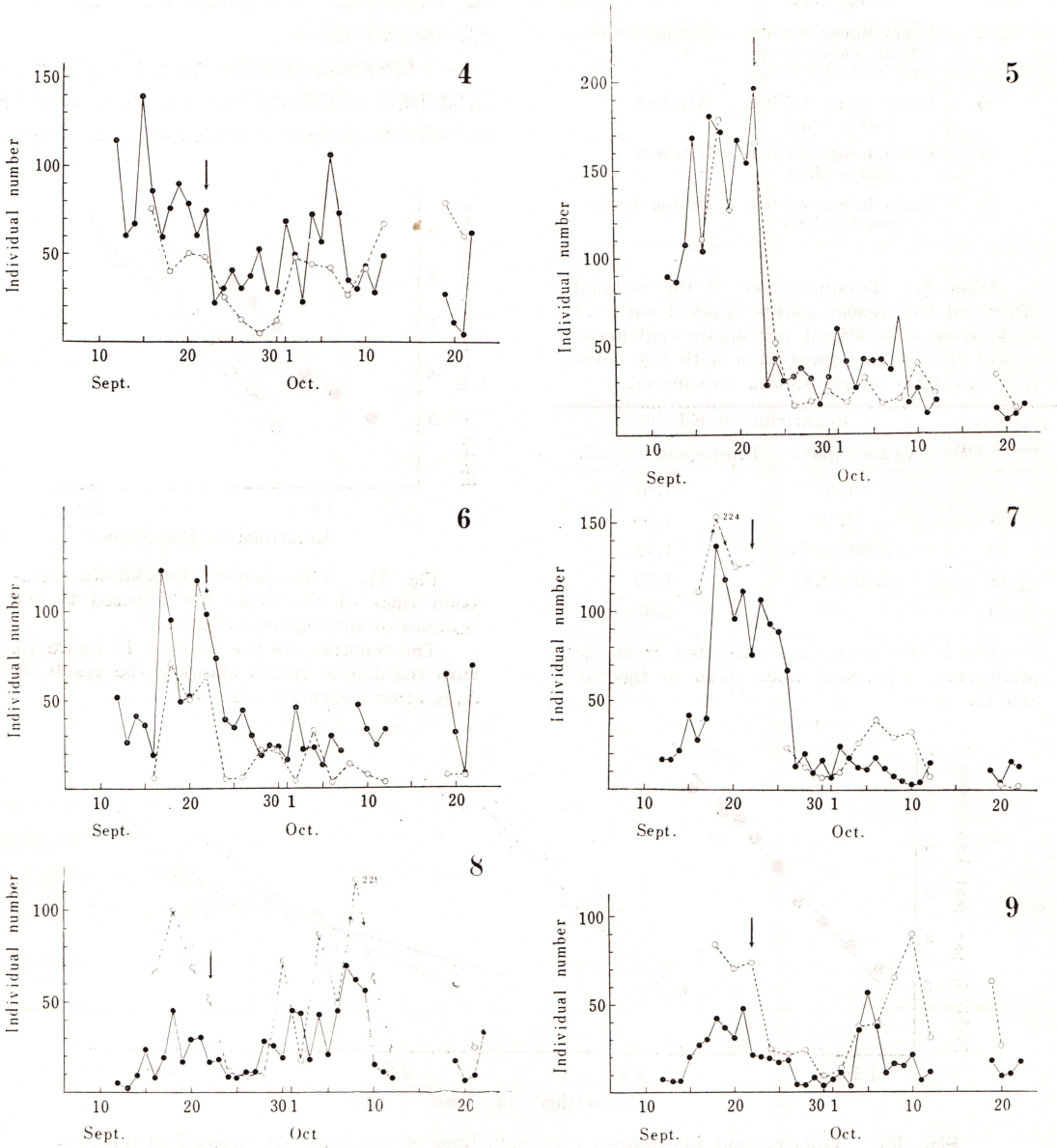
Period	Test section		Check section					
			C1		C2		C3	
	Ribbon	Paper	Ribbon	Paper	Ribbon	Paper	Ribbon	Paper
I. Sept. 15～22	42	46	25	5	38	91	13	22
II. Sept. 23～30	16 (37.7)	11 (23.9)	26 (104.0)	31 (602.0)	48 (126.3)	44 (48.4)	15 (115.4)	15 (68.2)
III. Oct. 1～8	21 (50.5)	22 (46.9)	34 (136.0)	59 (1180.0)	44 (115.8)	131 (144.0)	18 (138.5)	16 (72.7)

The numbers in parentheses show the values at per cent.

第Ⅱ・Ⅲ期のそれを百分率で示すと，第Ⅱ・Ⅲ期では第Ⅰ期に比し顕著に低い値を示している．一方対照3家屋では，上記3期間におけるイエバエ屋内棲息数の日平均は第Ⅱ・Ⅲ期に増大している．

4・2 実験区各戸のイエバエ屋内棲息数の消長

薬剤適用後の各戸ごとのイエバエ屋内棲息数の消長は家ごとにかなり差があるので，たがいに異る傾向を示す数戸について，それらのイエバエ屋内棲息数の消長をFigs. 4～9に示した．これらの家の生活様式及びイエバエ屋内棲息数調査を行った場所は Table 4 に示し，又各家屋に対する薬剤処理状態は Table 2 に示してある．



Figs. 4～9. Daily appearance of house fly in several houses of the test section before and after treatment.

The solid circles plotted show the numbers of the house flies captured by ribbon-trap, the open ones those by paper-trap, and the arrows in bold style the date of the treatments of insecticide. 4: No. 1, 5: No. 5, 6: No. 6, 7: No. 3, 8: No. 18, 9: No. 14.

Table 4. Living mode and the place for fly number counting in the houses reffered to figs. 4～9.

House	Living mode	Place for fly number counting
No. 1	Grocery store	Counter of store
3	Farm house with a cattle shed	Kitchen
5	Farm house with a cheap sweet-shop and a cattle shed	Dining room
6	Farm house with a cattle shed	Kitchen
14	Farm house with a cattle shed	Kitchen
18	Farm house with a cattle shed	Dining room

Table 5. Disappearance of the residual effects of the veneer plates sprayed with 0.5 % solution at 0.005 ml per square centimeter and of the cloths impregnated with 5 % solution at 0.0206 ml per square centimeter.

Day after treatment	Logarithm in KT-50	
	Veneer plate	Impregnated cloth
1	1.65	1.61
5	2.16	1.66
10	2.90～2.94	1.75
15	2.81～2.82	1.79
30	—	1.83

The values given are estimated from the preliminary regression lines given in figs. 10 and 11.

4・3 薬剤処理面の日数経過による残留効力の減退

天井及び浸液テープ残留面の日数経過による効力の減退を見るために行なったベニヤ板及び浸液布残留面との接触試験の成績は Figs. 10～11 に示した．両図から読みとった1日，5日，10日，15日，30日後のそれぞれの KT-50の対数値のおおよその値は Table 5に示した通りで，Fig. 2 に示したような日数経過による両残留面の効力下降の様子が知られる．

ベニヤ板残留面は日数経過と共に急速に効力を減じ，30日後残留面との接触試験では，24時間後においても極めて少数の死亡虫を見たに過ぎなかったので，殺虫効力

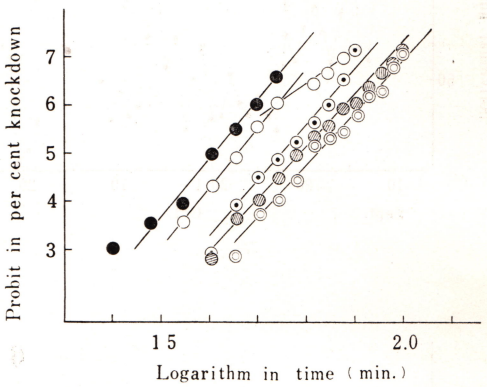


Fig. 11. Time-percent knockdown regression lines of the house fly exposed to the residues of impregnated cloths.

The remarks are the same as in figure 10, with the double circles showing the result 30 days after treatment (22～16℃).

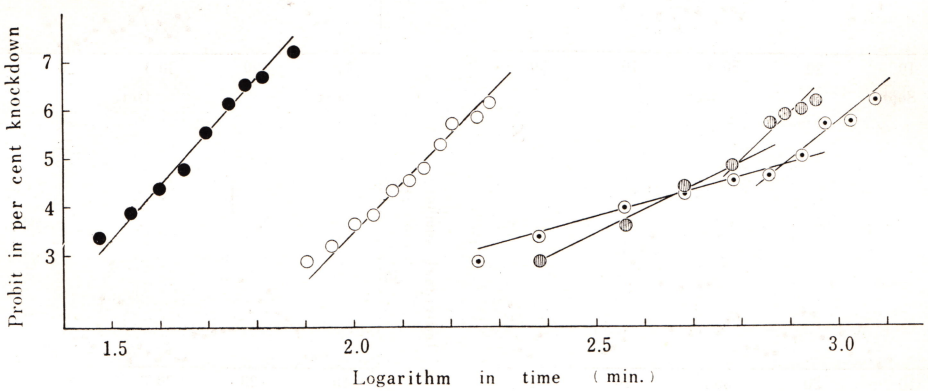


Fig. 10. Time-percent knockdown regression lines of the house fly exposed to the residues sprayed on the veneer plates.

The experiments were carried out under field conditions, and the regression lines were made without calculation. The results various days after the treatment are plotted with the following symbols, and the temperature at which the experiments were carried out is given in parentheses: Solid circle … 1 day after (28℃), open circle … 5 days after (30～25℃), eyed circle … 10 days after (28～24℃), striated circle … 15 days after (26～19℃)

を消失したものとして成績から除外した．又同10日後及び15日後残留面の KT-50 値は逆転を示すが，このような野外条件下での接触試験では，この程度の差が有意であるとは考えられず，10日後及び15日後残留面の効力はおおよそ同程度であったとみなされる．浸液布残留面の日数経過による効力の減退は極めて除々で，30日後残留面との接触試験においても充分な効力を示した．

5 考　　察

薬剤適用前後の実験区のイエバエ棲息密度の動態を知るために行なったリボン・トラップ及びペーパー・トラップによるイエバエ捕集数の関係は，実験区棲息密度指数(実験区平均値)で見ると，薬剤適用（9月22日）以後10月6日までの間はリボン・トラップ捕集数が上廻り，他の期間ではペーパー・トラップ捕集数が上廻る傾向を示し，又両者の消長は Fig. 3 に示したように，かなり平行的である．この関係を Figs. 4～9 に示した数戸の主要家屋についてそれぞれ検討すると，Nos. 1, 6 ではリボン・トラップ捕集数が上廻る傾向を示し，Nos. 3, 14, 18ではペーパー・トラップ捕集数が上廻り，No. 5 では差が著しくなく，家による又日による差異が見られるが，各家における両トラップ捕集数の消長はおおよそ平行的である．ただ No. 14では10月10日前後に両者間に著しい差が見られた．これら各家のトラップ設置場所は，Table 4 に示した通りで，両トラップ捕集数の差が設置場所の相違によるものでないことが解る．以上の検討により，実験区のイエバエ棲息密度の動態はリボン・トラップ又はペーパー・トラップのいずれによってもおおよそ同様の結果を示したといえる．

イエバエ群集に対する薬剤処理の影響は，実験区棲息密度指数（実験区平均値）で見ると，薬剤処理後24時間で急激に低下し，その後約1週間にわたり継続的に低い値を示し，10月6日前後に多少増加を見せたが，30日後の調査終了日に至るまでついに薬剤処理前の値には恢復しなかった．薬剤処理後の実験区のイエバエ棲息密度は Table 3 に示したように，処理後第1日～8日目間は20～40%に低下，9日～16日目間は45～50%に恢復している．実験区に薬剤処理を行なった日以後の対照家屋でのイエバエ屋内棲息数の消長は，少くとも実験区でイエバエ棲息密度の著しい低下が見られた時期に顕著な減少を示さず，かえって増大する傾向を示していることから，実験区における9月22日以後のイエバエ棲息密度の低下は明らかに薬剤処理の影響と考えられる．実験区で10月6日前後に，イエバエ棲息密度の多少の増大が見られるが，これは対照家屋 C_1 及び C_2 に見られる発生山とよく一致する．この時期の実験区天井残留面の効力は，天井面に設置したベニヤ板残留面との接触試験の成績から見てかなり低く(Table 5)，この程度の効力で実の駆除効力があるかどうかは疑わしく，この時期の発生山が実験区で極めて低く押えられていること，又それ以後の棲息密度が薬剤処理前の値に恢復していないことは，いわゆる“見かけの残留効果”と解され，天井残留面の事実上の効力が期待出来るのは処理後5～7日程度であろう．

本実験では天井面残留噴務を主体とし，補助的に浸液テープ処理をしたが，接触試験の結果では，浸液布30日後残留面はベニヤ板5日後残留面よりもやや高いか，又は同等程度の効力を示した．しかし Figs. 4～9 に示した家屋のうち，浸液テープ処理を併用した Nos. 14, 18 では天井面残留噴霧だけを行なった他の家屋，Nos. 1, 5, 6 に比し効果が著しかったとはいえず，むしろ薬剤処理後18日目前後に処理前と同等，あるいはそれ以上にイエバエの屋内棲息数が増加しており，浸液テープの効果はこの場合あらわれていないと思われる．No. 3 では薬剤処理後の屋内イエバエ棲息数の減少状況が他と非常に異り，薬剤処理1日後に，かえってイエバエ棲息数は増加し，5日後に至ってようやく極端な減少を示し，以後実験終了まで恢復しなかった．本家屋は，Table 2 によると残留噴霧面積が大きいが，残留噴霧が行なえたのは寝室・居間であり，台所・食堂は天井板がなく，すべて浸液テープ処理によった．このような緩慢なイエバエの減少状況は，平社等[1] 及び下釜[3] がともに指摘しているような浸液テープ処理による効果をあらわしているようである．

薬剤処理の影響は，各家屋ごとに見ると上述のような差異も見られるが，実験区全体のイエバエ群集に対する影響として見る場合は，浸液テープ処理の影響はほとんどあらわれてなく，天井面残留噴霧によるものと考えられる．

涌羅等[2] は本剤の 0.5 %油剤による残留噴霧（50cc/m²）ないし煙霧（3分/33m²）を行なった場合，4～6日後にもとのレベルに恢復するといい，又武衛等[3] は屋内に同剤の煙霧（0.5% 油剤，200cc/33m²）を，畜舎内に10%乳剤20倍液（100cc/m²）の撒布を併せ行ない，1週間前後の駆除効果があったと報じており，本実験の結果と大差ない．武衛等[3] の実験では発生源に対しても薬剤処理しているのに対し，本実験は住居内の残留処理だけであったにもかかわらず，ほぼ同等の効果が見られたのは，薬剤処理方法の差及び武衛等[3] の実験が純農村で行なわれたのに対し，本実験の実験区は準農村で，両実験区のイエバエ群集の優劣によるものであろう．又涌羅

等[2]の4～6日に比し，本実験の駆除効果はやや長いようであるが，涌羅等[2]の実験は夏季（8月）であったこと及び実験区が武衛等[3]と同様純農村であったことによると思われる．Gahan et al.[1]がFloridaで畜舎に各種有機燐剤の残留噴霧を行なった成績のうち，本剤(Dow ET-57)乳剤を50～200mg/sq. ft.の割で側壁及び天井面残留噴霧した実験例では，3～4週間イエバエ群集に対する駆除効果のあったことが示されているが，これは涌羅等[2]，武衛等[3]及び筆者の行なった実験に比し，高濃度で処理されているし，又効果判定法の詳細が記されていないので，環境条件の相違を別としても比較し難い．

6　総　　括

有畜農家がおよそ½を占める準農村，福岡市多々羅町大橋部落において，Nankor乳剤の0.5%稀釈液による天井面残留噴霧（50ml/m²）を主体とし，5%稀釈液の浸液テープ（60cm×4cm）処理（1本/m²）を補助として，残留処理によるイエバエ駆除実験を行ない次の結果を得た．

1．実験区のイエバエ棲息密度の動態は，実験区棲息密度指数（捕集数実験区平均）の消長によって見ると，リボン・トラップによっても，ペーパー・トラップによっても，おおよそ同様の推移を示した．

2．薬剤適用後，実験区イエバエ屋内棲息密度は24時間で急速に低下し，最初の8日間は20～40%に低下，9～16日目間は45～50%に恢復したが，30日後に至っても，ついにもとのレベルに恢復しなかった．

3．野外条件下で行なった実験区薬剤残留面との接触試験の結果では，天井残留面はおおよそ5日間程度，又浸液テープ残留面は30日後においても有効な殺虫効力を認めることが出来た．

4．本剤の天井面残留噴霧を主とする残留処理はおおむね1週間程度有効と考えられる．

附記：常々昆虫学上の御指導を賜わる九州大学安松京三教授，白水隆助教授，平島義宏助教授に深謝の意を表する．又本実験を行なうに際し，いろいろ御助言，御援助下さった久留米大学中尾舜一助教授，近藤化学工業株式会社研究部長大串晃治博士，実験区の便宜を計って下さった福岡県衛生部井上誉義技師，福岡市博多保健所坂本喜代太技師及び薬剤を提供された日綿実業株式会社に厚く御礼申し上げる．

なお本報告の要旨は第10回日本衛生動物学会南日本支部大会（1960）において発表した（第10回日本衛生動物学会南日本支部大会講演要旨：6）．

文　　献

1）Gahan, J. B., Wilson, H. G., Keller, J. C. & Smith, C. N.: Organic phosphorous insecticides as residual sprays for the control of house flies. Journ. Econ. Ent. 50 (6), 789～793, 1957.

2）涌羅彰夫・加藤勢一・奥田四郎・鈴木猛：Nankor撒布によるハエ成虫及び幼虫駆除実験．衛生動物 12(1), 95～100, 1961.

3）武衛和雄・福原佳春：Nankorによるハエ駆除実験．衛生動物 12(3), 183～186, 1961.

4）平社俊之助・白井允子・松永秀子・佐藤金作・田中英文・緒方一喜・鈴木猛：ダイアジノン浸液テープによる畜舎，住宅及び商店のイエバエ成虫駆除実験．衛生動物 10(1), 71～77, 1959.

5）下釜勝：1959年度に於ける残留噴霧及び薬剤浸液コードによるイエバエの集団撲滅実験．長崎大学風土病紀要 2(4), 287～295, 1960.

（受付　1962-1-10）

SUMMARY

The experiment was carried out in a semi-rural hamlet in the suburbs of Fukuoka city, Ohashi hamlet, Tatara-machi, during September 12th to October 22nd, 1960. In the test Section, the spray of 0.5 % solution of Nankor (O, O-dimethyl O-2, 4, 5-trichlorophenyl phosphorothioate) was applied to the ceilings of the kitchens, dining rooms and bed rooms of the dwellings at 50 ml per square meter, and, in cases that those rooms had no ceiling board, the cloth tapes impregnated with 5% solution of the same insecticide were hung at the rate of one tape per square meter. The effectiveness of the insecticide treatment for the house fly population was evaluated by daily appearance of the house flies of the test section before and after the treatment. Daily appearance of the house flies was indicated by the average number of house flies captured by the ribbon-traps set in the 18 houses and by that captured by the paper-traps in the same houses. The results were as follows:

1. In the test section, the two population densities estimated by ribbon-trap and paper-trap showed approximately a parallel vicissitude to each other during the whole period of experiment.

2. After the treatments of insecticide, the house fly population in the test section rapidly decreased within 24 hours, kept it 20 to 40% for 1 to 8 days, and recovered to 45-50% for 9 to 16 days. Since then the house fly population did not show the recovery at the level before the treatments.

3. The results of the contact tests under field condition showed that the residues on the ceiling boards were effective for 5 days, and that those of the impregnated tapes were sufficiently effective for 30 days or more.

4. It may be concluded that the insecticide as residual spray was satisfactorily effective for the control of house fly populations for about a week.

福岡県衛生研究所研究報告　第1集

昭和37年3月20日印刷
昭和37年3月28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. 1 Mar. 28. 1962

CONTENTS

MANAKO, K. : Preface to the first issue

NAKAMURA, Y. : Colorimetric method of parahydroxybenzoates ..... 1 — 4

WAKIMOTO, S. : Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate.
1. Zirconium-quinizalin-2-sodium sulfonate method ..... 5 — 8

WAKIMOTO, S. : Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate.
2. Thorium-chrisazin -2- sodium sulfonate method ..... 9 —12

WAKIMOTO, S. : Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate.
3. Zirconium-purpurin sodium sulfonate method .....13—16

WAKIMOTO, S. : Spectrophotometric determination of fluoride with polyhydroxyanthraquinone sodium sulfonate.
4. Thorium-purpurin sodium sulfonate method .....17—21

MATSUMOTO, H. : Investigation on city refuse consumer. 1. Survey on smoking of consumer and efficiency of scrubber by circulating water .....22—33

MATSUMOTO, H. : Investigation on city refuse consumer. 2. Treatment of circulating water for smoke scrubber .....34—38

YAMAMOTO, H. : Field experiment of house fly control with the residual treatments of Nankor emulsion .....39—46

THE FUKUOKA PREFECTURAL INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH

7, Yakuin-Horibata, Fukuoka, Japan

Rep. Fukuoka Pref.
Inst. Pub. Heal.