

# 遠洋小型漁船搭載飲料水の化学的水質検査について

石 原 忠 ・ 保 田 正 人

藤 本 薫 喜\*・渡 辺 孟\*・辻 均\*

## Chemical Examination to Drinking Water of a Deep-Sea Fishing Boat (Small Type)

Tadashi ISHIHARA, Masato YASUDA, Shigeki FUJIMOTO,  
Tutomu WATANABE and Hitoshi TUJI

According to the examination of drinking water loaded in a deep sea fishing boat (small type), the water showed, in most cases, 10 or so in pH and had become a causative agent for mass diarrhea which crew suffered from. From the result of inspecting this cause by flame analysis etc., it was found that "removal of harshness" in water cement used in coating the inner side of water tank was insufficient, and that the drinking water loaded was mixed with sea water.

Therefore, we knew that a different consideration from that we make on land for the management in preserving health is necessary for the drinking water to be used in a fishing boat.

我々は昭和37, 38年度の2年間にわたり, 農林省水産庁の依頼をうけ, 以西底曳漁船(98吨型)の保健管理改善試験を実施したが, その際乗組員中にしばしば集団下痢症状の発生することを知った. その原因について検索を行ったところ, いずれも食餌細菌性のもではなかった. たまたま調査現場において, 飲料水中に汚物(布片)の混入を発見し, それを機会として15隻の漁船の飲料水の調査を行なったところ, 細菌の存在が予想外に少ないことから, 原因究明の目的で化学的検査を実施した. その結果含有成分的にみて飲料水としては, 著しく不適当なものが高率に見出されたので, その結果と原因を報告する.

### 検 査 方 法 と 成 績

#### 1. 試 水

漁船の飲料水タンクは鉄の腐蝕防止のため, 内面に水セメントが塗布されている. 年1回船体検査前に入渠時に塗装替えを行なっている. 水セメントはポर्टランドセメントを主成分とするもので, 塗装後「あく抜き」のため数回の換水が行なわれている.

検査に用いた飲料水は, 長崎港を基地とする以西底曳漁船が, 出港時水道水をタンクに満載し, 約3週間の航海を経て帰港した際に採水したものである.

#### 2. 細 菌 検 査

常法により, 10隻の漁船について飲料水中の細菌数を検査した. 結果を Table 1 に示

\* 長崎大学医学部衛生学教室

す。

細菌数は2隻を除いては異常に少なく、搭載時の水道水に比較しても、殆んど変化のない場合が多く、また飲料水基準から考えても細菌的に汚染されているとは考えられない。

### 3. 水素イオン濃度

飲料水タンクが衛生的にかなり不潔と思われる状況にありながら、航海中に細菌数が予想に反して増加しないことから、飲料水中に細菌の繁殖を阻害する因子が存在するのではないかと考え、先ず15隻の漁船について飲料水の pH をガラス電極法によって測定した。なお比較検討の試料として水道水、海水、水セメントの水飽和抽出液、井戸水(深さ100m)についても測定した。その結果は Table 2 に示す。

表は pH の高いものからならべたものであるが、pH 9 を超えるものが7例(約50%)、弱アルカリ性のものが3例(約20%)を占め、微酸性側のものはまったく存在せず。一般に異常に高い pH 値を示すものが多く、搭載時の水道水、井戸水、海水等と対照的であった。

この原因として考えられることは、タンクに内装された水セメントの「あく抜き」の不良により残存するアルカリ成分の溶出であり、高 pH を示した漁船が何れも出渠後の航海日数が比較的少なく、逆に pH の低いものでは定期修理期に近いものが多かったことで理解できる。「あく抜き」の操作は、陸上ではタンク内の水が長日時にわたり停滞することはなく、換水され得るため、現在程度の条件でも遊離するアルカリ分は常時稀釈されて問題にならないが、漁船のように搭載水を約3週間換水することなく、また常時船の動揺によって振盪抽出に似た状況下にあるため、「あく」の抽出溶解率が異常に高くなったものと考えられる。このことは当研究室において小鉄板に水セメントを塗布し、数回の「あく抜き」操作を行ったものを、ビーカー中の蒸溜水に浸し、静置状態で一定時間毎に換水した場合と、微かに流水状態にして同様の検水を行った場合を比較すると、前者の方が遙かに遊離アルカリ度が高くなることから裏付けられる(この結果については別途報告する)この結果と前記の細菌検査の結果を比較しても、pH の低い水に細菌数が多かった2例を除くと、いずれも pH 値からみても細菌の繁殖には不適当な水であり、陸上では酸川等各地に存在する強酸性水とは逆であるが、とうてい飲用に耐えないものと言

Table 1. 漁船飲料水の細菌検査  
(帰港時採水)。

船 名	細 菌 数	
	普通寒天培地	遠 藤 培 地
A	0	0
B	4	0
C	0	0
D	2	0
E	0	0
G	90	1
J	10	10
L	∞	3
M	2	0
N	∞	3
水道水	10	0

Table 2. 漁船飲料水の pH (帰港時採水)。

船名	pH	船名	pH	比 較 対 照 水	pH
A	10.8	I	8.1	水セメント抽出液	11.9
B	10.0	J	8.0	水 道 水	7.7
C	9.8	K	7.8	井 戸 水	7.6
D	9.7	L	7.6	海 水	7.3
E	9.7	M	7.4		
F	9.6	N	7.2		
G	9.1	O	7.1		
H	8.7				

い得る。

#### 4. 硬度ならびにカルシウム含量

飲料水中に水セメントの成分（あく）の溶出が pH 値の測定で充分考えられたことから、水セメントの主成分である Ca イオンおよびその他 Mg イオン等に由来する水の硬度測定を行なった。

硬度の測定は、DOTITE-BT (Eriochrom Black T) を指示薬とし Zn-EDTA, Mg-EDTA 混液を使用するキレート滴定法<sup>1)</sup> により、結果はドイツ硬度 (°DH) で示した。Ca イオンは Calcein を指示薬とする 2Na-EDTA 溶液を用いキレート滴定法によるカルシウム定量改良法<sup>2)</sup> によった。その結果は Table 3 に示す。

Table 3. 漁船飲料水の硬度と Ca イオン含有量

船名	硬度 (°DH)	Ca <sup>++</sup> (ppm)	煮沸非沈殿性 Ca <sup>++</sup> (ppm)	全 Ca <sup>++</sup> に対 する比 (%)	
A	3.1	34.0	28.8	85	
B	3.7	24.8	18.8	76	
C	3.3	20.0	17.2	86	
D	3.0	20.0	17.6	88	
E	2.9	27.6	19.8	72	
F	2.9	25.2	18.0	71	
G	4.8	18.4	17.6	96	
H	3.5	20.0	17.6	88	
I	5.3	42.4	34.4	81	
J	3.8	20.0	18.0	90	
K	4.4	21.4	19.6	91	
L	3.0	22.8	11.8	52	
M	25.8	51.4	47.2	92	
N	3.5	17.6	7.4	42	
O	2.7	13.6	3.5	45	
対照水	水セメント抽出液	200	1216	1152	95
	水道水	3.3	10.7	4.2	39
	井戸水	9.6	172.0	41.2	24
	海水	340	368.0	360.0	98

対照として測定した水セメントの水飽和抽出液および海水の硬度と Ca イオン量が著しく高いことは当然であるが、煮沸による非沈澱性 Ca イオン量の全 Ca イオンに対する比率では、水道水、井戸水に比較して 2～3 倍と高くなっている。また井戸水の Ca イオン量が異常に高いのは、採水した井戸の深度が 100m に達した長崎県西彼杵半島一帯にのびる石灰岩層の水脈に到達しているためで、炭酸カルシウムの溶解量が多く、石灰岩地帯の鐘乳洞中の流水に近似するものである。これ等の対照水に比較して、漁船の飲料水は、硬度では航海中に低下している例が 25% 認められるが、Ca イオン量はいずれも増加しており、煮沸非沈澱性 Ca イオン比が 3 例を除いて著しく高くなっていることと、前述の pH よりみて水セメントの「あく」の溶出と共に海水の混入も想像される。何れにしても pH 値の

高いことと共に、水質が高度の永久硬水になっていることは飲料水として問題である。

#### 5. 塩素イオンおよび硫酸イオン含量

前述の結果から、漁船の飲料水中には、常に水セメント成分の溶出のみならず、海水の混入する恐れもあると考えられたので、水セメント中には殆んど存在せず海水中に多量に存在する  $\text{Cl}^-$  イオンと、両者共に存在する  $\text{SO}_4^{--}$  イオン量の測定を行った。この場合  $\text{SO}_4^{--}$  イオン量は  $\text{Cl}^-$  イオン量との比較において、水セメントの抽出液では当然著しく高率となる。

$\text{Cl}^-$  イオンは硝酸銀による三宅変法<sup>3)</sup>、 $\text{SO}_4^{--}$  イオンは、一定過剰の  $\text{BaCl}_2$  添加による残存  $\text{Ba}^{++}$  イオンを定量する間接キレート滴定法<sup>1)</sup> によつて求めた。その結果は Table 4 に示す。

Table 4. 漁船飲料水の  $\text{Cl}^-$  イオンと  $\text{SO}_4^{--}$  イオン含有量

船名		Cl <sup>-</sup> (ppm)	SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> (ppm)	Cl <sup>-</sup> に対する SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> の比 (%)
	A	14.8	4.6	31
	B	19.8	6.0	30
	C	26.8	3.0	11
	D	18.1	3.9	16
	E	17.9	4.6	9
	F	18.1	3.8	21
	G	43.1	9.2	21
	H	11.7	1.5	13
	I	67.8	4.6	7
	J	15.1	2.4	16
	K	17.6	2.6	26
	L	17.6	1.6	26
	M	1105.5	209.2	19
	N	22.8	5.8	26
	O	14.9	1.5	10
対 照 水	水セメント抽出液	+	1315	100万以上
	水道水	14.7	1.7	12
	井戸水	26.2	30.1	115
	海水	18733	2854	15

水道水中に認められる塩素量は主として滅菌用に添加されたものであり、他からの侵入経路がなければ航海中にはかなり減少すべき性質のものである。したがって水道水よりも  $\text{Cl}^-$  イオン量が相当増加したものでは海水の混入が予想される。(塔載時の水道水について定量を行っておらず、また水道水中の  $\text{Cl}^-$  イオン量は常時変動がある故、若干の差では海水に原因すると断定出来ない) 特に著しく高くなったものが1例、約2倍以上に増加したものが4例(20%)となっているが、後者の場合は海水の混入がたとえあったとしても、混入の割合は極く軽微なものであり、環境からみてやむを得ないものと考えられる。

一方  $\text{SO}_4^{--}$  イオンは  $\text{Cl}^-$  イオンが増加した船では、例外なく増加しているが、その他の船

の中にも数倍の増加となっているものが5例(25%)認められ、その全部が高いpH値を示していることからみて、水セメントの「あく」の浸出が原因となっていると考えられる。逆にpH値の低い船では、海水の混入が非常に少ないと思われるものでは $\text{SO}_4$ イオンの量も水道水に近く、水セメントの「あく」の浸出が少ないことを示している。

#### 6. 焰光分析による金属イオンの定性的比較試験

以上数種の化学的成分試験の結果から、漁船の飲料水は次の4つの状態に分けられる。

- (1) 水セメントの「あく」の浸出が多いもの。
- (2) 海水混入の恐れのあるもの。
- (3) 上の(1)(2)がまざりあったもの。
- (4) 比較的正常なもの。

このような状態を知るため、焰光分析法によってすでに測定したカルシウム以外の金属イオンの含有状況について比較検討を行った。その結果はFig. 1に代表的な例と対照水とを比較してかかげた。

各金属の示す波長の位置は予め標準液について求めたもので、文献値<sup>4)</sup>と若干相違のみられるものもある。

分析に用いた試水は、海水および水セメントの水飽和抽出液は2倍に稀釈したが、他はすべて5倍に濃縮し、濃縮時沈澱を生じたものは濾過液として使用した。分析結果から見出された金属を列記すると次の如くである。

蒸溜水：Na. と不明金属2種

水道水：Ca, Na と微量のMg, Fe,

井戸水：Ca, Na と微量のMg, Sr, Mn, 不明金属3種

水セメント：Ca (多), Na, Mg, K と微量のSr, Mn, Ba, Pb, 不明金属4種

海水：Ca (多), Na (多), Mg (多), K と微量のFe, Sr, Mn, 不明金属4種

漁船I丸：Ca (多), Na (多), Mg, Fe, K と微量のSr, Mn, 不明金属3種

漁船H丸：Ca (多), Na と微量のMg, Fe, Sr, Mn, Ba, Pb, 不明金属2種

漁船O丸：Ca, Na と微量のMg, Fe, 不明金属3種

この結果では確認濃度限界に相当な巾があるため、定量的な比較はむずかしく、また判定出来なかった金属も若干存在する。

この表を比較すると漁船I丸等(C, M丸も同様)3例では海水の分析図と非常に類似しており、明らかに海水の混入が認められる。漁船H丸等(A, B, D, E, F, G丸)7例では水セメントから出た「あく」が相当量含まれている。C丸とG丸は、上記2つの型の混合されたものであった。これに対し漁船O丸等(J, K, L, N丸)5例は水道水に比較的良く類似し、飲料水としては正常に近いものと考えて良く、前記化学分析結果とも一致している。ただし細菌的にみた場合L丸, N丸の2隻は細菌数が多くpHが正常値に近い場合には汚染による危険性も考えられるが、その原因については判明していない。

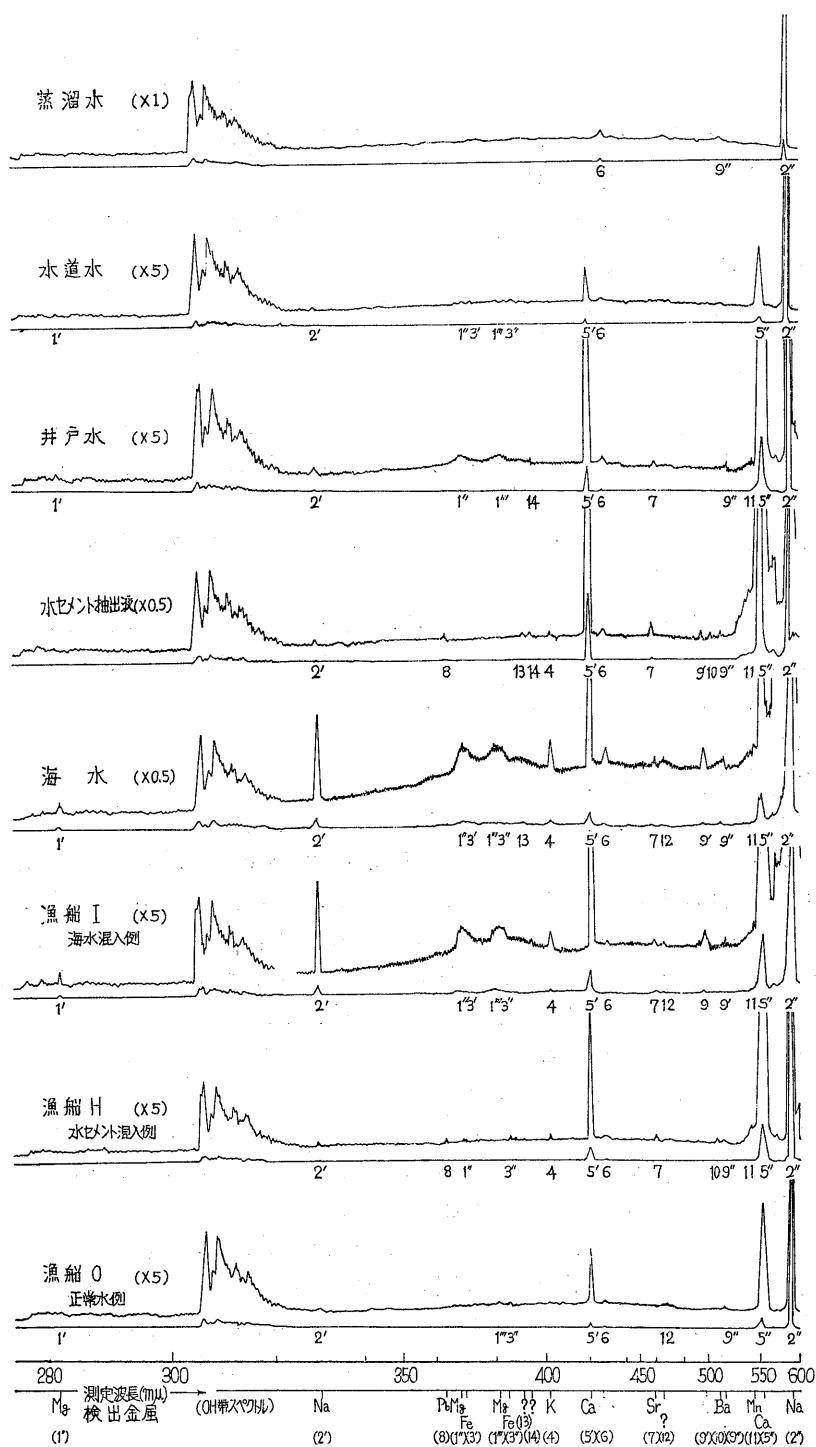


Fig. 1. 漁船飲料水及び対照試水の焰光分析

## 考 察 及 び 結 論

漁船の飲料水は、現状では海水からの純水採水装置が設備されていないため、飲料水タンクに出港時搭載されたもののみで、一航海期間中の使用をよぎなくされている。その量は必要とする基準量を下廻っており、食料と共に貴重な物資として量的確保については海員組合方面でも常に問題視している。しかしその水質については、細菌学的な若干の検討を除くと殆んど無視されている。たまたま集団下痢症状発生源の究明が動機となり、pHの測定から飲料水としては到底使用出来ない程アルカリ性の強いものが高頻度でもって見出され、漁船員の保健管理に対する一問題を提起することとなった。この原因を究明したところ、水タンクの腐蝕防止のため内装される水セメントの「あく」が主体であり、一部海水の浸入も認められた。水セメントに対しては、塗装後の「あく抜き」の方法が船の特殊性を考慮した合理的な方法で行なわれていないため、現状では定期検査後相当の航海日程を経るまではこのような状態が続くものと考えざるを得ない。しかしこの程度の pH では飲料水として使用した場合アルカリ味は比較的感じないことと、煮沸した場合 pH 値の低下にもかかわらず Ca イオン等の沈降量が少いため、船員自体その異常に気付くことが少い。このような飲料水の摂取が人体に対して長期間にどのような影響をあたえるかは速断出来ないが、塗料の改善「あく抜き」の方法等早急に改善の方策を講ずべきであろう。最近塗料の改善、新品種の出現が急速に行われており、水セメントにかわるものも一、二使用されてはいるが、この場合にも浸出される成分については船の特殊性を考えて予め充分検討を行う必要があり、特に有機性塗料の場合には水セメント以上に有害な有機性物質の浸出も充分考えられる。また少数ではあるが、海水の混入した飲料水も見出されている。混入原因については不明であるが、その中 1 例 M 丸については陸上での味覚試験では明かに塩から味を感じたが、漁場での乗組員は味覚的分別が不可能であった。このような状態のため幸か不幸か細菌の繁殖がおさえられているが、何等かの方法をもって水道水に近い清水に保ち得た場合には L 丸及び N 丸の如く汚染による細菌の繁殖も考慮に入れなければならない。

以上の結果を綜括して、関係漁業者は水に対する量的確保のみならず、その質についても関心をもって正常な飲料水の供給に努力を払う必要があると考える。尚水セメントによるこのような成分害の除去についての具体的方法の基本的研究成果については別に報告する。

終りに研究の動機をあたえていただいた農林省水産庁関係係官および、調査試験に御協力をいただいた以西底曳汽船組合並に被試験船の方々に深く感謝の意を表する。

## 文 献

- 1) 上野景平：キレート滴定法，南江堂（1956），p. 137, 140.
- 2) 石原 忠・保田正人：本誌，17, 110（1964）.
- 3) 三宅・北野：水質化学分析法，地人書館（1960）p. 79.
- 4) 日本分析化学会編：分析化学便覧，丸善（1961）p. 1346.