

東京都におけるめっき廃水中の「シアン」試験検査結果及び各試験法の検証について (平成24年度～平成29年度)

稲葉 涼太^a, 塩田 寛子^a, 小峯 宏之^a, 鈴木 郁雄^a, 清水 雅子^a, 横山 敏郎^b, 鈴木 仁^a,
猪又 明子^c, 守安 貴子^c

東京都では昭和45年から、「毒物及び劇物取締法」に基づき、都内の電気めっき業者及び金属熱処理業者を対象としたシアン廃水指導取締事業を行っている。平成24年度から平成29年度の6年間で816試料の検査を実施した。その結果、シアンとして1 mg/L以上を検出した試料は8件であり、そのうち最も高い値は 69 mg/Lであった。

本期間における検査結果に関して、スクリーニング法として採用しているイオンクロマトグラフ法とキットを用いた簡易テスト法について、精度の確認を行った。イオンクロマトグラフ法の測定値と、公定法又は微量拡散法の結果を基にした検査結果値との相関性について、McNemar検定を行ったところ相関性が認められた。また、回帰分析においても、相関性が認められた。

現場で迅速に行える簡易テスト法の結果にカットオフ値を設定し検査結果との相関性についてMcNemar検定を行ったところ、相関性を認めた。特に低い検査結果値における信頼性が高く、良好な相関性を認めた一方、違反等となった試料のうち3試料については、簡易テスト法で0.2 mg/L以下と相違ある結果であったため、結果の解釈には注意が必要であることが確認された。

現在、事業者数は本事業開始時に比べて減少しており、違反率も大幅に改善しているが、依然として、ほぼ毎年基準違反が出ている。今後も監視部門と連携し、継続的な試験検査が必要である。

キーワード：毒物及び劇物取締法，めっき廃水，シアン化ナトリウム，シアン化カリウム

はじめに

東京都では昭和45年から、都内の電気めっき業者及び金属熱処理業者を対象とした「シアン廃水指導取締事業」を行っている。電気めっき及び金属熱処理の工程では、「毒物及び劇物取締法（以下「毒劇法」という。）¹⁾により毒物に指定されているシアン化ナトリウムやシアン化カリウムなどの無機シアン化物を多く使用する。

これらの事業者はシアン化合物を含有した廃水をpH 5において遊離するシアン化水素が1 L当たり1 mg以下となるよう、適切な方法で処理して排出することが「毒物及び劇物取締法施行令²⁾」で定められている。

廃水の検査方法については、「毒物又は劇物を含有する物の定量方法を定める省令³⁾（以下「公定法」という。）⁴⁾において詳細に定められているが、手作業による複雑な操作を必要とする。当センターでは、試験前情報として毒物劇物監視員（以下「監視員」という。）から提供される簡易テスト法の結果を活用し、既報⁴⁾の酢酸-酢酸塩緩衝液を用いた微量拡散法（以下「微量拡散法」という。）及び電気化学検出イオンクロマトグラフ法（以下「IC法」という。）をスクリーニング法として実施している。微量拡散法は、公定法との相関性が高く⁴⁾、本法の結果が0.8 mg/L

以下では、本結果を最終的な検査結果値（以下「検査結果値」という。）としているが、0.8 mg/Lを超えた場合は、公定法の値を検査結果値としている。

本報告では、平成24年度～平成29年度の東京都におけるめっき廃水中の「シアン」試験検査結果についてまとめるとともに、検査結果値と簡易テスト法（パックテスト[®]）及びIC法による結果との相関性について検証する。

実験方法

1. 試料

平成24年度から平成29年度に都内の電気めっき事業所及び電気熱処理事業所で採水されたシアン廃水、計816試料。

2. 試薬

1) 標準品

シアン標準液1000 ppm（林純薬工業）を用時、0.1 mol/L水酸化ナトリウム溶液で希釈し1 ppm（mg/L）とした。

2) 公定法及び微量拡散法

試薬類は特級品を用いた。

各種試液等は公定法及び既報⁴⁾に従い調製した。

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部医薬品研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^b 当時：東京都健康安全研究センター薬事環境科学部医薬品研究科

^c 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

3) IC法

平成24年4月から27年の10月までの期間における試薬は、既報⁵⁾に従い調製した。

装置の更新に伴い、平成27年11月から平成30年3月までの期間における試薬は、容量分析用試薬の0.1 mmol/L硫酸（和光純薬工業（現：富士フィルム和光純薬工業））、50%水酸化ナトリウム液（和光純薬工業（現：富士フィルム和光純薬工業））を用いた。0.1 mol/L水酸化ナトリウム溶液は、微量拡散法に準じ調製⁴⁾した。

4) 簡易テスト法

バックテスト[®] 遊離シアン（共立理化学研究所）を用いた。

3. 分析条件

1) 公定法及び微量拡散法

(1) 公定法³⁾ 操作：pH5.0±0.3, 40°C±2°C, 空気約48Lの通気処理を行い、遊離シアンを捕集した吸収液に対しピリジン・ピラゾロン法により発色を行った後、620 nmで吸光度測定を行った。

分光光度計：UVmini-1240（島津製作所）

(2) 微量拡散法⁴⁾ 操作：pH5.0±0.3, 室温, Conway微量拡散法を基にした微量拡散容器で8時間以上処理を行い、遊離シアンを捕集した吸収液に対し、公定法と同様の発色及び吸光度測定を行った。

2) IC法

(1) 条件①（平成24年4月から平成27年10月の期間）

操作：試料の前処理を行ったのち分析した。

装置：既報⁵⁾のとおり。

(2) 条件②（平成27年11月から平成30年3月の期間）

操作：試料を0.45 µm PTFEフィルターにより処理したものを試料溶液とし分析した。

イオンクロマトグラフ装置：DIONEX ISC-5000+（電気化学検出器付）、作用電極：Ag電極、サブレッサー：Dionex ACRS-ICE 500 (9 mm)、カラム：Dionex Ion PacTM ICE-AS1 (4.6 mm×250 mm)（以上Thermo Fisher Scientific）、カラム温度：30°C、コンパートメント温度：25°C、溶離液：10 mmol/L硫酸、流速：1.0 mL/min、注入量：25 µL

3) 簡易テスト法

操作：監視員が、事業者への立ち入りの際に、バックテ

スト[®]の操作法に従い測定した。

結果及び考察

1. シアンの検出状況

毒劇法では、無機シアン化合物たる毒物を含有する液体状の物は、1 mg/Lを超えないことが廃棄する際の基準となっている。今回の報告では、違反及び違反が疑われる試料（以下「違反等」という。）として平成24年度～平成29年度の6年間の、シアンの検出状況を表1に示す。合計816試料の検査を行い、違反等にあたるものは、8試料であった。年度別の内訳は、平成24年度に1試料、平成25年度に1試料、平成26年度に1試料、平成27年度に4試料、平成28年度に1試料であった。

本事業開始時に比べ事業者数が減少しており⁶⁾、また、違反率も大幅に改善している⁵⁾。しかし、違反とならないものを含め、0.5 mg/L以上の残留を認めた試料の検出状況を見ると、毎年数件ずつ検出しており、6年間の総計では22試料あることから、注視を必要とする状況である。

0.5 mg/L以上を検出した22試料について、検出濃度の内訳を図1に示す。また、図1の中で、違反等となったものについては黒色バーで示す。違反等の検出濃度については、8試料中7試料で10 mg/L以下であるが、平成28年度の1試料においては、69 mg/Lと、高濃度にシアンを含有していた。高濃度となった原因は、廃水のモニタリング装置の不具合であった。速やかな対応が行われ、一週間後に再び採水し、検査を行ったところ、シアンは検出せず改善が見られた。

2. IC法におけるスクリーニング状況

結果の解析は、装置の不良等により比較可能な検査値が得られなかったものを除き、798試料について行った。なお、外部標準法で定量を行った条件①及び条件②の結果については、同等に扱うこととする。

1) IC法の McNemar 検定

IC法で得られた値及び、微量拡散法又は公定法により決定した検査結果値に対し、基準となる1 mg/Lの半分の定量値に当たる「0.5 mg/L」にカットオフ値を設定し、4群に分類した（表2）。「IC法で得られる値と、検査結果値とは関係がない」という帰無仮説に対し、McNemar検定を行ったところ、P値は0.001未満となり、有意差（P<0.001）を認めた。つまり、帰無仮説が棄却され、IC法で「0.5

表 1. シアンの検出状況（件数）

年度 (平成)	24	25	26	27	28	29	総計
	年度	年度	年度	年度	年度	年度	
検出濃度							
0.5 mg/L 未満	143	143	137	126	127	118	794
0.5 mg/L 以上	1	4	3	8	4	2	22
内 違反等数	1	1	1	4	1	0	8
違反等率	0.7%	0.7%	0.7%	3.0%	0.8%	0.0%	1.0%
総試料数	144	147	140	134	131	120	816

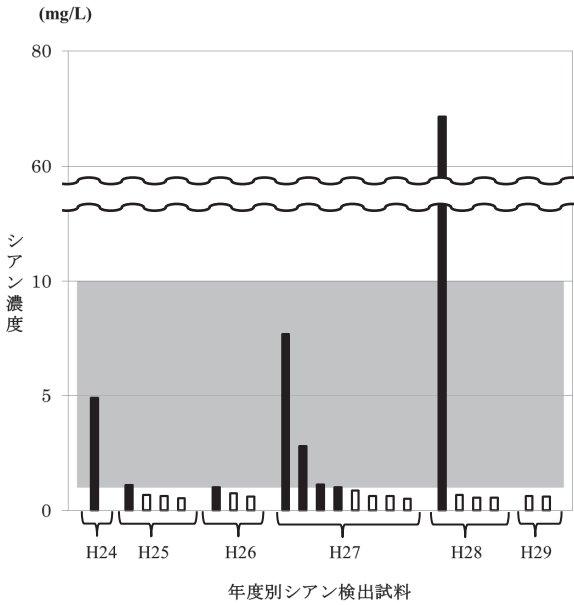


図 1. 0.5 mg/L 以上を検出した 22 試料の検出状況

□ : 0.5 mg 以上 , 1.0 mg/L 未満

■ : 1.0 mg/L 超過(違反等)

1 mg/L~10 mg/L の範囲を灰色地で示す。

mg/L以上」であったものは、検査結果値においても「0.5 mg/L以上」の値となり、IC法で「0.5 mg/L未満」であったものは、検査結果値においても「0.5 mg/L未満」の値となる関係性が認められた。また、違反等となった試料については、すべてIC法においても「0.5 mg/L以上」であった。

2) IC 法の回帰分析

前述798試料の結果について、検査結果値からIC法の値の差を求め、差について、Thompsonの棄却検定を行ったところ、2試料が外れ値となった。外れ値を棄却し、796試料の結果について、回帰分析を行った結果を図2に示した。

回帰統計は、重決定(R²)において0.8924と相関性を認めた(表3)。標準誤差については、0.07846と小数点以下1桁を求めるには良好な結果が得られている。

回帰線の傾きは0.7189となり、「回帰係数が0である」という帰無仮説を検定したところ、P値は0.001未満となり有意であった。これらのことから、IC法の値の方が、検査結果値よりも低く見積もる傾向にあるものの、1 mg/Lの基準と照らし合わせると、標準誤差は十分に小さく良好な相関性が得られていることが確認された。

誤差の要因として、錯体の形成による影響などが考えられる。シアン化合物は、形成する錯体の安定性に依存し、遊離するシアン化水素量が pH 条件によって異なることが知られている。本事業による規制は、pH 5 における遊離シアン化水素を対象としている。公定法では、規定の pH 5 でシアン化水素を発生させて捕集するが、IC 法においては、このようなシアンを遊離させる工程を行わない。一方で、微量拡散法で処理をした吸収液を IC 法で分析すると、微量拡散法の吸光度測定法と同等の定量値を得られる。こ

表 2. IC 法と検査結果値の相関

件数	検査結果値*	
	0.5mg/L 以上	0.5mg/L 未満
イオンクロマト	13	4
グラフ法	8	773

*検査結果値：微量拡散法で0.8 mg/L以下；本法による測定値を採用
微量拡散法で0.8 mg/Lを超過；公定法の測定値を採用

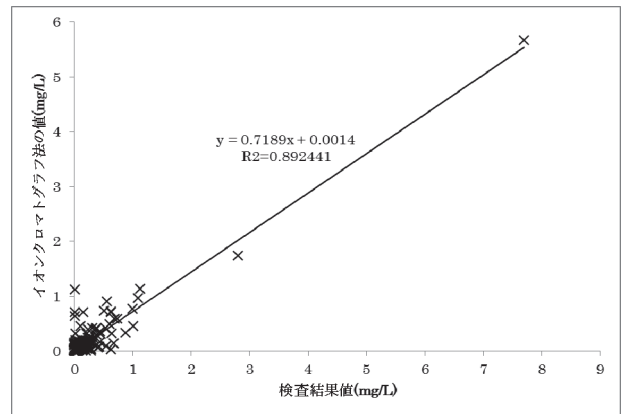


図 2. IC 法の結果と検査結果値の回帰線

表3. IC法の結果と検査結果値の回帰分析

評価指標	回帰統計
結果数	796
重決定 (R ²)	0.8924
標準誤差	0.07846
回帰係数	0.7189 (P値=0.0000)
切片	0.001434 (P値=0.5064)

のことから、錯体などのイオンでない状態で存在しているシアン化合物では、保持時間や酸化還元電位が異なっているため、誤差が生じると考えられる。

また、スクリーニング法として実施している微量拡散法は、公定法との相関性が高い一方で、結果を得るには捕集から測定にまで10時間以上を要する。一方IC法は、1分析30分で含有量の推定値が得られることから、通常のサンプリングで微量拡散法及び公定法を実施した際、発色が測定範囲を超えるものをあらかじめ把握することができる。試験開始前に希釈の必要性がわかり大変有用である。前段として迅速に傾向をつかみ、検査結果値を効率的に得るためのスクリーニング法として、IC法を平成9年から採用している。

また、IC 法は、吸光度測定のみでは、同波長の吸光度を有する物質や同様の発色反応を生じさせる物質を識別できないが、定性的な情報として、保持時間が得られること

から、実際に違反となる場合に確認試験として有用性が高い。

3. 簡易テスト法

簡易テスト法では、公定法や微量拡散法で用いるピリジンではなく、ピリジンの4位にカルボキシ基を有する類似化合物を用いており、JIS K 0102 38.3「4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法」⁷⁾と類似した測定方法である。公定法や微量拡散法と同様にシアンと反応し青色に発色を呈し、その発色の度合いを標準色と比較して判断する。発色が起こる最低濃度の読値は0.05 mg/Lである。そこで、結果について、パックテスト[®]での検出限界に当たる0.05 mg/Lにカットオフ値を設け、4群にグループ化して解析を行った。

全結果のうち、比較可能な809試料の結果について、グループ化し表4に相関を示す。簡易テスト法の結果と、検査結果値のどちらとも0.05 mg/L未満となる事例（表4④）が、全体の0.655を占めるため、全体としての見かけの正確性（表6、カットオフ値0.05 mg/Lの全体の正確性）は0.787であった。表4をもとにMcNemar検定を実施したところ、有意差($P < 0.001$)を認めた。つまり、簡易テスト法の結果には、IC法のMcNemar検定と同様に検査結果値との因果関係が認められた。また、カットオフ値を「0.5 mg/L」に設定したものを表5に示す。これをもとに計算すると、全体としての見かけの正確性（表6、カットオフ値0.5 mg/Lの全体の正確性）は、0.958となり、検査結果値が「0.5 mg/L未満」であった試料のうち、簡易テストでも「0.5 mg/L未満」であった試料の割合（表6、カットオフ値0.5 mg/Lの特異度）は、0.975であり、簡易テスト法において「0.5 mg/L未満」であったものが検査結果値としても「0.5 mg/L未満」であった割合（表6、カットオフ値0.5 mg/Lの陰性反応的中度）が0.982と、検査結果値が低い値についての信頼性が極めて高くなる。これは、カットオフ値を0.05 mg/Lとした場合に簡易テスト法で0.05 mg/L以上であったが、検査結果値が0.05 mg/Lを下回った群（表4中②）に、0.5 mg/L未満の発色で過誤を起こしている場合が多いことが最も大きな要因である。また、McNemar検定の水準としては、60.130となり有意差($P < 0.001$)を認めた。簡易テスト法で0.05 mg/L以上又は0.5 mg/L以上であったものが、実際に試験を行って同様の結果を得られた試料の割合（表6、陽性反応的中度）は、カットオフ値0.05 mg/Lは0.459、カットオフ値0.5 mg/Lは0.259と、半分を下回る。しかし、McNemar検定やP値から全体としての相関性がみられ、参考情報として有用であるといえる。

簡易テスト法の利点としては、特殊な分析装置や、前処理器具を要せずに、現場で迅速な判定を行えることである。一方で、現場で判定を行う際には、抽出やpHの至適化を行わないことや、目視判定者による誤差等などの様々な要因から、検査結果と相違が生じる。そのため、個別の試料を扱う上では、簡易テスト法における結果の解釈には注意

表4. 簡易テスト法と検査結果値の相関
(カットオフ値：0.05 mg/L)

件数	検査結果値			
	0.05 mg/L以上		0.05 mg/L未満	
簡易テスト法の値	0.05 mg/L	① 107	② 126	
	以上	(13.2%)	(15.6%)	
	0.05 mg/L	③ 46	④ 530	
	未満	(5.7%)	(65.5%)	

表5. 簡易テスト法と検査結果値の相関
(カットオフ値：0.5 mg/L)

件数	検査結果値			
	0.5 mg/L以上		0.5 mg/L未満	
簡易テスト法の値	0.5 mg/L	① 8	② 20	
	以上	(1.0%)	(2.5%)	
	0.5 mg/L	③ 14	④ 764	
	未満	(1.7%)	(94.4%)	

表6. 簡易テスト法の統計解析

	カットオフ値	
	0.05 mg/L	0.5 mg/L
McNemar(χ^2 値)	155.686	60.130
P値	<0.001	<0.001
全体の正確性	0.787	0.958
特異度	0.808	0.975
陽性反応的中度	0.459	0.259
陰性反応的中度	0.920	0.982

が必要であるといえる。

違反等となった8試料のうち、3試料は簡易テスト法においても1 mg/Lを上回っていた。しかし、3試料については、簡易テスト法では0.2 mg/L以下の検出であった。中には検査結果値として4.9 mg/L検出したものであっても簡易テスト法では0.05 mg/Lしか検出しない試料もあった。このことから、簡易テスト法の結果には相違があることに注意を払い、検出する可能性を推定するものとして用いることが必要である。

ま と め

東京都では昭和45年から、都内の電気めっき業者及び金属熱処理業者を対象とした「シアン廃水指導取締事業」を行っている。今回、平成24年度から平成29年度の6年間における東京都のシアン廃水に関する検査結果についてまとめ、検査法間での相関を確認した。

平成24年度から平成29年度における違反等は8件であり、内1件は69 mg/Lと高い値であった。また、違反等とならないもののシアンの残留を認めたものは、毎年確認されてい

るため、今後も注視が必要である。

スクリーニング法として採用しているIC法の結果は、違反等となったいずれの試料についてもシアンを検出している。IC法における測定値と検査結果値との相関性について解析を行ったところ、良好な結果であった。

簡易テスト法について6年間の結果を解析したところ、全体の傾向として有意性を認めたが、若干の相違を認めるため、結果の解釈には注意が必要である。

本事業開始時に比べ事業者数が減少しており⁴⁾、また、違反率も大幅に改善しているが⁵⁾、依然としてほぼ毎年基準違反が出ている。今後も監視部門と連携し、継続的な試験検査が必要である。

文 献

- 1) 毒物及び劇物取締法, 昭和25年12月28日, 法律第303号, 平成27年6月26日改正.
- 2) 毒物及び劇物取締法施行令, 昭和30年9月28日, 政令第261号, 平成29年10月25日改正.
- 3) 毒物又は劇物を含有する物の定量方法を定める省令, 昭和41年1月8日, 厚生省令第1号.
- 4) 奥本千代美, 高橋利恵子, 岩崎由美子, 他: 東京衛研年報, **40**, 90-95, 1989.
- 5) 奥本千代美, 上村 尚, 大西和夫, 他: 東京衛研年報, **51**, 57-62, 2000.
- 6) 全国鍍金工業組合連合会: 東京都鍍金工業組合, 事業者数, <https://zentoren.or.jp/zentoren/kumiai-8tokyo.html> (2018年7月17日現在. なお本URLは変更または末梢の可能性がある) .
- 7) 日本工業標準調査会: 工場排水試験方法 JIS K 0102, 2014, 日本規格協会, 東京.

**Correlation between Analytical Testing and Official Testing Method Results for Cyanide in Waste Water from Electroplating Processes in Tokyo
(April 2012 to March 2018)**

Ryota INABA^a, Hiroko SHIODA^a, Hiroyuki KOMINE^a, Ikuo SUZUKI^a, Masako SHIMIZU^a,
Toshiro YOKOYAMA^b, Jin SUZUKI^a, Akiko INOMATA^a, and Takako MORIYASU^a

Since 1970, the Tokyo Metropolitan Government has superintended electroplating dealers and metal heat treatment dealers who treat cyanide in waste water. Standards are based on the "Poisonous and Deleterious Substances Control Act." From fiscal year 2012 through 2017, we tested 816 samples. We found that 8 samples contained >1 mg/L cyan, and the highest sample contained 69 mg/L cyan.

The ion chromatograph results obtained from the screening and simple testing method using an inspection kit correlated with the final decision results determined by using the official testing method and micro-diffusion method. The McNemar's test and regression analysis were used to demonstrate that the ion chromatography results correlated with the final decision results.

The simple testing method has an advantage of being able to be performed outside the laboratory and immediately. The results of the simple testing method with cutoff value correlated with the final decision results by McNemar's testing with cutoff value. Especially, the lower values showed high reliability. However, care is needed when interpreting the results because we identified that 3 samples that contained >1 mg/L cyan by using the official method only contained <0.2 mg/L cyan by using the simple testing method.

Although the number of electroplating dealers and metal heat treatment dealers has been decreasing and the violation rate has been declining relative to the number in 1970, there are still violations nearly every year. Continual monitoring operations and contacts with inspectors are needed.

Keywords: Poisonous and Deleterious Substances Control Act, cyanide in waste water, sodium cyanide, potassium cyanide

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan

^b Tokyo Metropolitan Institute of Public Health, at the time when this work was carried out