

8 宮城県のツツガムシ病発生状況とツツガムシ調査

菱沼早樹子 秋山 和夫 山本 仁
新妻 澤夫

宮城県におけるツツガムシ病は、昭和59年に最初の患者が確認されて以来、61年までに13名が確認、届出されている。これまでの患者発生状況を調査するとともに、媒介ツツガムシ種の解明のためにツツガムシの生息実態調査を行い、以下の成績を得た。

- 1) 推定感染地は県内全域に及んでいるが、特に県北地方に集中している。
- 2) 本調査で同定されたツツガムシ幼虫の種類は3属7種で、これらのうちヒトにリケッチアを媒介することが知られているのはフトゲツツガムシ一種であり、宮城県における媒介種と考えられた。
- 3) 県内全域にフトゲツツガムシが生息していると考えられるにもかかわらず、患者の推定感染地が鳴子町、岩出山町内に集中していることから、この地域には濃厚な有毒ツツガムシ生息地点 (Hot Spot) のあることが示唆された。

1. はじめに

近年増加傾向にあるツツガムシ病は、フトゲツツガムシやタテツツガムシ媒介性のいわゆる新型ツツガムシ病で、昭和61年の全国届出患者数は736例であった。

宮城県は昭和58年まで、東北では唯一のツツガムシ病未確認県であったが、59年に2名の患者¹⁾が確認されて以来、60年に6名、61年に5名計13名が確認、届出されている²⁾。

そこで、昭和61年度の患者発生状況と併せて、媒介ツツガムシ種の解明のために60年より実施しているツツガムシ生息実態調査について報告する。

2. 調査対象と方法

2.1 患者発生状況

臨床診断及び血清診断でツツガムシ病と確認、届出された症例について調査した。

2.2 野その捕獲とツツガムシの採取

ツツガムシ相調査のためにその寄生主である野その捕獲を行った。調査地点としては、60年に3地点を61年には2地点を調査した。すなわち、60年5月には59年11月に発病した患者の推定感染地と考えられる岩出山町池月を、10月には同年9月に発病した患者の推定感染地と考えられる若柳町迫川河川敷で、さらに蔵王町円田を、61年には10月に泉市堀田沢と宮城町折立で調査を行った。各地点約100個ずつ捕獲用カゴを設置し、翌日回収、これを2〜3日続けた。捕獲した野そのは、生きたまま実験室へ移送し、クロロホルム麻酔下心臓採血により屠殺後、水を張ったビーカー上に2〜3日懸垂し、それらから離脱した虫体を捕集した。虫体は70%アルコールで液浸したものを、同定するときにガムクロラル液でスライドグラス上に封入し、検鏡同定した。

2.3 血清学的調査

患者及び野そのツツガムシ病リケッチアに対する血清抗体価は、免疫ペルオキシダーゼ法³⁾(IP法)により測定した。対象はツツガムシ調査のために捕獲したアカネズミ、ヒメネズミ11匹の他に、ワイル病流行予測調査事業の感染源調査で60年11月に米山町と河南町で捕獲した野その血清、61年11〜12月に泉市、矢本町で捕獲した野その血清、合わせて21匹(ドブネズミ20匹、クマネズミ1匹)も対象とした。抗原はGilliam株、Karp株、Kato株を使用し、ペルオキシダーゼ標識抗ヒトIgG及びIgMはDAKO社製を、ペルオキシダーゼ標識抗マウスIgG及び抗ラットIgGはTAGO社製を用いた。

3. 結果と考察

3.1 患者の発生状況

表1に示したように、61年度の症例は38歳から63歳までの男2例、女3例の計5例で、うち1名が死亡しており宮城県では初めてのツツガムシ病による死亡例の確認であった。発生時期は4〜5月の春のみで秋の発生は認められず、過去2か年間の発生時期と異なっていた。また、第1例の発生は4月2日であり、これまで経験した症例中で最も早い発生であった。感染要因は農作業、山林作業などの他に、河川敷を散歩して感染した例もあった。

表1 昭和61年のツツガムシ病発生状況

患者住居地	性	年齢	発病年月日	推定感染地	感染要因
1. 宮城町	男	60	61. 4. 2	宮城町	草刈り
2. 仙台市	女	53	61. 4. 20	仙台市 (名取川)	散歩
3. 志津川町	女	63	61. 5. 7	志津川町	農作物
4. 小野田町	男	38	61. 5. 15	小野田町	山林作業
5. 栗駒町	女	54	61. 5. 27	不明	不明

次に、59年から61年までの13例全てについて発生状況

を考察してみると、推定感染地は県南1カ所、県中央2カ所、県北9カ所、不明1カ所と県北地方に集中しており、特に鳴子町、岩出山町内で約3分の1が感染し、発病したと考えられる(図1)。発生時期は、5月をピークとする4~7月8例と11月をピークとする9~11月に5例の2峰性であり、フトゲツツガムシ幼虫の活動時期と一致していた(図2)。



図1 患者の推定感染地と調査地点

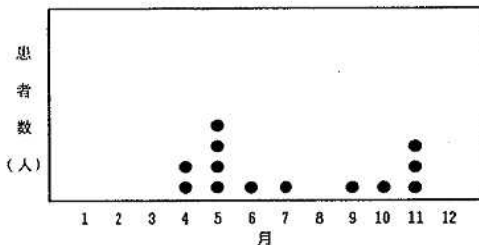


図2 宮城県における月別患者発生分布 (昭和59~61年)

3.2 野そに付着していたツツガムシの種類

捕獲した野そは、アカネズミ25匹、ハツカネズミ、ヒメネズミ各1匹計27匹であった。寄生していたツツガムシ幼虫の種類及び数を調査地点ごとに表2に示した。野そに寄生していたツツガムシ幼虫の種類は3属7種1,484匹であり、1個体あたりの寄生数は約55匹であった。従来、ツツガムシ病リケッチアを保有しヒトに寄生するツツガムシは数種類であるといわれており⁴⁾、今回の調査ではフトゲ、ヒゲツツガムシの2種類が同定された。この結果と、東北地方での新型ツツガムシ病がフトゲツツガムシ媒介性である⁵⁾という点から、宮城県におけるツツガムシ病の媒介種はフトゲツツガムシと考えられた。調査地点ごとのフトゲツツガムシの生息状況は、推定感染地である岩出山町155/324(47.8%)、若柳町174/233(74.7%)であり、寄生総ツツガムシの約50%がフトゲツツガムシであった。さらに、患者発生はまだ確認されていない蔵王町においても479/835(57.4%)と前2地点と同様な寄生数であった。また、泉市、宮城町の2地点では1個体あたりの寄生数も少なく(14.6, 6.9匹)、フトゲツツガムシも同定されなかった。特に患者発生地である宮城町においては、推定感染地からさほど遠い所でもなかったにもかかわらず、フトゲツツガムシが同定されなかった。このことから、ツツガムシ相が非常に狭い範囲で異なっていることが推測される。

表2 野ネズミに寄生していたツツガムシ幼虫

捕獲場所 捕獲日	野ネズミ 種類匹数	ツツガムシの種類							計
		フツ	フトゲ	アラト	キタサト	ヒゲ	ヤマト	サダスク ガーリエブ	
岩出山町 60.5	アカ 9	77	155	46	9	27		10	324
蔵王町 60.10	アカ 6	48	479	52			16	240	835
若柳町 60.10	アカ 3		174	17		4		38	233
泉市 61.10	アカ 2 ハツカ 1	18					25	1	44
宮城町 61.10	アカ 4 ヒメ 3	17					12	19	48

3.3 野その抗体保有状況

Gilliam, Karp, Kato 株抗原のいずれかに40倍以

上の抗体価を示したものをツツガムシ病リケッチア抗体陽性とした(表3)。陽性個体は、アカネズミのみに検

出され、他のハツカ、ヒメ、クマ、ドブネズミからは検出されなかった。

表3 種別抗体保有率

種別	例数	抗原		
		Gilliam	Karp	Kato
アカネズミ	9	6* (66.7%)	7 (77.8%)	5 (55.6%)
ヒメネズミ	2	0	0	0
ドブネズミ	20	0	0	0
クマネズミ	1	0	0	0

*:陽性個体数

また、捕獲地別にこれらアカネズミの抗体保有率をみると、アカネズミの血清を採取できなかった泉市を除く4調査地点全てに陽性個体が見つかった(表4)。このことから、この4地点ではツツガムシ病リケッチアを保有するツツガムシ幼虫が生息していることが推測された。また、宮城町で捕獲したアカネズミにはフトゲツツガムシの寄生は認められなかったがリケッチア抗体が検出された。このことはフトゲツツガムシ以外のツツガムシ病リケッチア陽性ツツガムシによる抗体獲得によるものか、あるいはたまたまフトゲツツガムシが同定されなかったのか、今後の調査にまたなければならぬ。陽性例の型別抗体価は、Karp株に高い値を示したものが7例中4例、Gilliam株に示したものが1例だった。このことは、東北地方におけるツツガムシ病患者の血清診断で、主にKarp型に高い抗体価がみられることと一致していた。

以上の調査結果より、患者の推定感染地である2地点はもとより、まだ感染報告のない蔵王町においてもフトゲツツガムシが生息しており、さらに野そにもリケッチア抗体が検出されたことから、この3地点は有毒ツツガムシの生息地であることが推測された。今後さらに、未吸着ツツガムシからのツツガムシ病リケッチアの分離を

実施し、確実な証拠を見つけなければならないが、患者発生状況からも、岩出山町近辺には濃厚な有毒ツツガムシ生息地点があると考えられる。

表4 アカネズミの捕獲地別抗体保有率

捕獲地	例数	陽性個体数
岩出山町	2	2 (100%)
蔵王町	2	2 (100%)
若柳町	1	1 (100%)
宮城町	4	2 (50%)

4. まとめ

宮城県におけるツツガムシ病の発生状況ならびに媒介動物であるツツガムシ幼虫の生息実態調査を行った。その結果、5地区中3地区にフトゲツツガムシが同定されたことから宮城県における媒介種はフトゲツツガムシと考えられた。これまでの患者発生状況から考察して、患者の推定感染地が鳴子町、岩出山町内に集中する傾向があることより、この地域には、濃厚な有毒ツツガムシ生息地点(Hot Spot)のあることが示唆された。今後さらに詳細な検討が必要であろう。

参考文献

- 1) 秋山和夫他:宮城県保健環境センター年報 3, 69 (1985)
- 2) 秋山和夫他:宮城県保健環境センター年報 4, 52 (1986)
- 3) 須藤恒久:CLINICAL LABORATORY 41, 21 (1985)
- 4) 浅沼 靖:臨床と細菌 10, 174 (1983)
- 5) 須藤恒久:臨床と細菌 10, 150 (1983)
- 6) Audy, J. R.: Studies in Disease Ecology, Ed. J. M. May. New. York: Hafner (1961)

9 塩素系殺ダニ剤CPCBS(クロルフェンゾン) の果物中残留

百川 和子 鈴木 滋 菊地 秀明
庄子 卓郎

我々は昭和61年に市販のイチゴについて有機リン系農薬の分析を行っていたが、その過程でイオウを含む未知化合物を検出した。この化合物は天然由来のものではなく、新たな環境汚染物質と考えられたため、この物質を精製し種々検討した結果、殺ダニ剤として使用されているCPCBS(クロルフェンゾン)であることが判明した。

さらに、このCPCBSについて食品中の分析法を検討し、種々の果物について残留調査を行った結果、イチゴの他日本ナシからも低レベルであるが検出された。

1. はじめに

我々は昭和61年に県内産のイチゴについて有機リン系農薬(パラチオン, マラチオン等)の分析を行っていたが、その過程でFPD-GLCのSモード上に大きな未知ピークが出現した。この物質はイチゴの常在成分ではなく環境汚染物質と考えられたので、この物質を精製し、種々検討した結果、殺ダニ剤として使用されているCPCBS(クロルフェンゾン)であることが判明した。

さらに、このCPCBSについて食品中の分析法を確立し、種々の果物について残留調査を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

イチゴ, メロン, 日本ナシ, リンゴ: 宮城県内の生産者から購入, 試料とした。

2.2 試薬及び標準品

アセトニトリル, n-ヘキサン, ベンゼン, 無水硫酸ナトリウム: 和光純薬工業製残留農薬分析用
活性炭(ダルコG-60): 和光純薬工業製
セルローズ(アビセル): 旭化成製

CPCBS: ダニマイト水和剤100gをベンゼン500mlに溶解し1時間攪拌後ろ過した。ろ液を濃縮し冷却後晶出したCPCBSをろ別し、ベンゼンで再結晶を行ったところ白色板状結晶が得られた。融点は86.0~86.5℃であり文献値¹⁾と一致した。またGC/MSによりCPCBSと確認した。

2.3 装置

ガスクロマトグラフ: 島津製作所製GC-4CMPFE(FPD-P, S検出器, ⁶³Ni電子捕獲型検出器付)

ガスクロマトグラフ, 質量分析計(GC/MS): 日本電子社製JGC-20K型GC, 同社製JMS-D300型質量分析装置

2.4 GC及びGC/MS操作条件

GC: カラム5%OV-210/Chromosorb W-HP, 80-100 mesh, 3mm ϕ ×2m, カラム温度230℃, 注入口温度270℃

GC: カラム5%OV-17/Chromosorb W-HP, 80~100 mesh, 3mm ϕ ×2m, カラム温度220℃, 注入口温度270℃

GC: カラム2%OV-17/Chromosorb W-HP, 3mm ϕ ×1m, カラム温度230℃, 注入口温度270℃, イオン化電圧30eV, イオン化電流200 μ A

3. 実験操作

3.1 イチゴから未知物質の抽出

イチゴのへたを除いた可食部をミキサーで均一化し、その100gを試料とした。この試料からアセトニトリルで抽出し、水及び無水硫酸ナトリウムを加えてn-ヘキサン層を濃縮した。濃縮液を活性炭-セルローズ(1:10)10gを充填したカラムに付し、ベンゼン150mlで溶出させ²⁾溶出液を濃縮しGC/MS用試料とした。

3.2 果物中の分析法

試料の可食部をミキサーで均一化し、その20gをアセトニトリル30, 15, 15mlで抽出し、抽出液を合わせる。これに水150ml, 無水硫酸ナトリウム3gを加えた後、n-ヘキサン50mlで2回再抽出し、n-ヘキサン層を濃縮し、FPD-GLC(Sモード)で定性、定量を行う。

4. 結果及び考察

4.1 未知物質の同定

イチゴの有機リン系農薬を分析している過程で、10検体中1検体からFPD-GLCのSモードに高感度な未知ピークが出現した(図1)。この物質はFPD-GLCのSモード及びECD-GLCに高感度であることから、イオウとハロゲンを有していることが予想された。

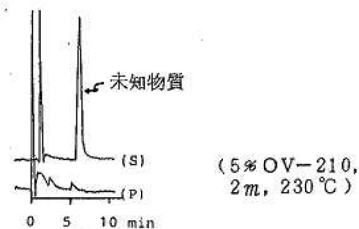


図1 イチゴ抽出物のFPD-GLC

表1にイソプロチオラン及びパラチオンを1とした時の各カラムでの相対保持時間を示したが、我々が所有している農業の標準のいずれもこのような保持時間を示すものはなかった。

表1 未知物質のGLCでの相対保持時間

カラム	標準	イソプロチオラン=1	パラチオン=1
5%OV-210		1.18	1.36
5%OV-17		0.78	1.95
5%DEGS		-	1.58

(FPD-S+, FPD-P-, ECD+)

また、他の検体から検出されないことからイチゴの常在成分ではなく、新たな環境汚染物質であると考えられた。そこで、この物質が検出された検体のイチゴ100gを用いてその精製を行い、GC/MSによる検討を行った。

あらかじめ同条件でイソプロチオランを測定し、表1の相対保持時間から未知物質のピークを確認し、その開裂パターンを測定した(図2)。

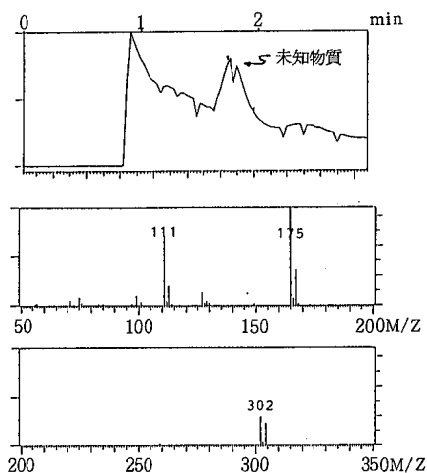


図2 イチゴ抽出物のGC-MS(低分解能)
(2%OV-17, 1m, 230°C, 30eV)

m/e 111, 175, 305に分子イオンピークが認められ、各々のピークに対するP+1, P+2のピーク強度比から表2に示すような組成式が推定された。その化合物として塩素系殺ダニ剤のCPCBS(クロルフェンソン)が考えられ図3のような開裂様式をとるものと推測された。標準品がないため、市販の農薬ダニマイト水和剤からCPCBSを精製してその物性を比較したところ、FPD-GLC, ECD-GLC, GC/MS等の挙動が全く一致したので、我々はこの物質をCPCBSと同定した。

4.2 果物中の残留

CPCBSはハダニ類の卵に著効を有し、果樹に使用されることから、果物中の残留について調査を行った。表3にその結果を示したが、イチゴの他日本ナシ10検体のうち2検体からCPCBSが検出された。

表2 各フラグメントイオンの同位体存在比

m/e	P+1 (%)		P+2 (%)	
	理論値	実測値	理論値	実測値
302 C ₁₂ H ₆ O ₃ Cl ₂ S	14.0	13.9	70.0	73.8
175 C ₈ H ₄ O ₂ ClS (-C ₆ H ₄ OCl)	7.4	7.7	37.3	38.3
111 C ₆ H ₄ Cl (-C ₆ H ₄ O ₃ ClS)	6.5	4.9	32.5	29.9

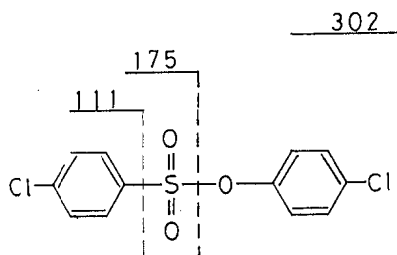


図3 CPCBSの開裂様式

表3 果物中のCPCBSの分析結果(昭和61年度)

試料	件数	検出件数	CPCBS(μm)
イチゴ	10	1	0.53
メロン	9	0	-
日本ナシ	10	2	0.90 0.56
リンゴ	10	0	-

食品衛生法にはCPCBSの残留基準値は設定されていないが、農業取締法による、いわゆる農業登録保留基準^{3)~5)}では、果実0.8μm、野菜0.5μm、茶が10μmをこえてはならないことになっている。また、1日許容摂取量(ADI)は日本では6.25μg/kg⁶⁾、FAO/WHOでは10μg/kg¹⁾と設定されている。今回の結果はADIに比較すると問題になるレベルではないが、残留性の点からも今後とも注意する必要があると思われる。

参考文献

- 1) 「最新農業データブック」富沢長次郎他編, ソフトサイエンス社, P 45 (1982)
- 2) Y. Kawamura et al., J. Food Hyg. Soc. 19 518 (1978)
- 3) 農林省告示第346号, 昭和46年
- 4) 環境庁告示第46号, 昭和48年
- 5) 環境庁告示第48号, 昭和60年
- 6) 「農薬ハンドブック」福永一夫編, 日本植物防疫協会, P 371 (1981)

10 ジフェニルエーテル系除草剤CNPの Maus 肝薬物代謝系に及ぼす影響とその作用様式

菊地 秀明 庄子 卓郎 福原 守雄*

Effect of diphenylether herbicides on mouse liver mixed function oxydase activities was examined.

CNP showed the most potent activity on MFO.

CNP at 100mg/kg level showed significant increase of cyt. P-450 content, aminopyrine demethylase and benz(a) pyrene 3-hydroxylase activities.

Long administration of CNP for 3 months showed significant increase of cyt P-450 content and aniline hydroxylase activity at 500 ppm level.

1. はじめに

CNPやChlomethoxynil等のジフェニルエーテル系除草剤は、水田用初期除草剤として5~6月の田植え期前後に多量に用いられており、この時期にはかなりの量が河川に流出している^{1)~3)}。

この結果、河川に生息する魚貝類はこれら除草剤を濃縮していることが知られており⁴⁾⁵⁾我々がこれら魚貝類を摂取することによる生体影響が懸念される。

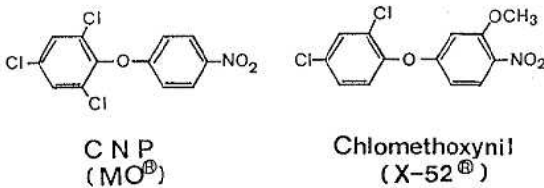


図1 Structure of CNP and Chlomethoxynil

ジフェニルエーテル系除草剤の急性毒性は極めて低い(CNP: LD₅₀ = 15 g/kg, po; 4.5 g/kg, i.p)ことが報告されているが⁶⁾⁷⁾、脂溶性の化合物であることから体内に残留しやすく、PCB同様薬物代謝系に対し影響を及ぼすことが考えられる。

そこで、これら除草剤の生体影響を評価する一環として、まず肝薬物代謝酵素系に及ぼす影響とその作用様式をマウスを用いて検討した。

2. 方 法

2.1 試 料

CNPとChlomethoxynilは市販粒剤から精製して得た。市販粒剤を粉末にした後ベンゼンで抽出し、抽出液

を濃縮液後シリカゲルカラムに付した。ヘキサンを流出後25%ベンゼン/ヘキサンで溶出した画分をとり濃縮した。得られた結晶をベンゼンから再結晶した。m.P. CNP °, Chlome thoxynil °。

NIPは和光純薬製標準品を用いた。

2.2 動物および投与方法

動物はddY系雌性マウス(体重22~34g; 静岡実験農場)を用いた。

短期投与の場合は、試料をコーン油に溶解し腹腔内投与した。

3ヶ月投与の場合は、粉末試料(船橋農場MF-1)に各濃度になるようにCNPのアセトン溶液を噴霧し混和した後乾燥固型化して調製した餌を自由に摂食させた。

2.3 肝薬物代謝活性の測定

肝9000g上清またはマイクロソーム画分を用い、cyt. P-450, アミノピリン脱メチル活性(AM), アニリン水酸化活性(AN)およびベンツ(a)ピレン-3-水酸化活性を測定した。

2.4 ベントバルビタール睡眠時間の測定

マウスにベントバルビタールNa(吉田製薬製)60mg/kgを腹腔内投与し、正向反射の消失から回復までの時間を測定した。

2.5 CNPの分析

肝および飼料中のCNPの分析は、アセトニトリル抽出しフロリジルカラムで精製後GC(2%OV-17, 240; ECDまたはFID)で分析した。

3. 結 果

3.1 ジフェニルエーテル系除草剤の肝重量および肝cyt. P-450量に及ぼす影響

NIP, Chlome thoxynil, CNPおよびCNPの代謝物であるCNP-acetoamideを100mg/kg3日間腹腔内投与した場合の肝重量と肝cyt. P-450量に及ぼす影響を調べると、表1に示すようにこれら化合物は両項目に

* 国立公衆衛生院衛生薬学部

対し増加させる傾向を示したが、肝重量に対してはCN P-acetoamideが、cyt. P-450量に対してはCNPが最も強い作用を示した。

表1 Effect of Diphenylether Herbicides on Relative Liver Weight and cyt P-450 contents in Liver

Treatment	Relative liver wt(%)	cyt P-450 (nmoles/g liver)
Control	4.5±0.4(100)	15.4±3.1(100)
NIP	5.1±0.3(113)	18.7±0.5(121)
Chlomethoxynil	5.5±0.4(122)	20.6±2.8(134)
CNP	5.1±0.3(113)	28.3±2.8(184)
CNP-acetoamide	6.4±0.6(142)	19.9±7.0(129)

Male mice were given herbicides at a daily i.p. dose of 100 mg/kg for 3 days. * p<0.05 **p<0.01

3.2 CNPの肝薬物代謝系に及ぼす影響

最も強い cyt. P-450 誘導作用を示した CNP について肝薬物代謝系に及ぼす影響を調べた。

まず、CNPの投与量と作用の関係を調べると、表2に示すように肝重量では250 mg/kg以上で、睡眠時間、cyt. P-450量、AMおよびAHHでは100 mg/kg以上で有意な変化が認められた。

投与量の増加にともない、肝重量や睡眠時間、cyt. P-450量は影響が増大したのに対し、AMでは逆に低下しており、誘導が起らないかまたは誘導されているが阻害されていることが考えられた。

次に、CNPの作用様式を調べるために、1回投与した場合の経時変化のパターンを調べた(図2、図3)。CNP 250mg/kg投与後、肝重量は徐々に増加し72hr後最大になった後、120hrでは元のレベルに戻った。一方 cyt. P-450, AMおよびAHHは2~12hrで低下した後、24hrで元のレベルに戻り、48~72hrでは増大するという二相性のパターンを示した。

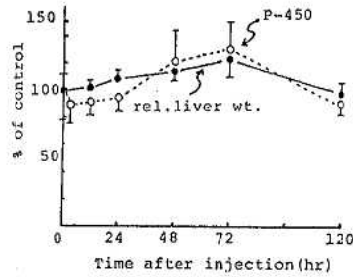


図2 Time course of relative liver weight and cyt. P-450 in liver microsomes after injection of CNP (250 mg/kg)

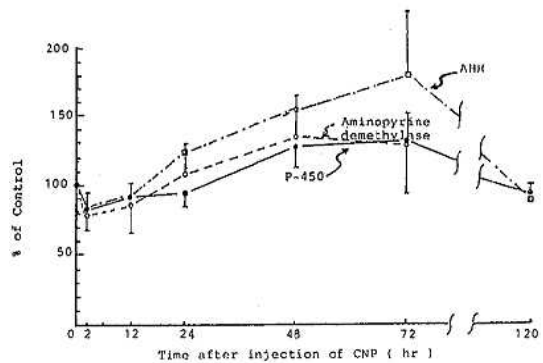


図3 Time course of mixed-function oxydase activities in mouse liver after injection of CNP (250mg/kg)

ペントバルビタールの睡眠時間の経時変化を見ると、図4に示すように12hrまでは睡眠時間の延長が、48~72hrでは短縮が見られ、AMと同様のパターンが認められた。

表2 Effect of CNP on Relative Liver Weight, Sleeping Time, cyt P-450 Content and Mixed Function Oxidase Activities in Mouse Liver

CNP (mg/kg)	Relative liver weight	Sleeping time	cyt P-450	AM	AN	AHH
0	100±4	100±43	100±8	100±18	100±36	100±14
50	106±13	55±21	129±30	—	—	—
100	113±6	40±9*	184±18*	188±27*	157±25	216±26*
250	141±7*	18±10*	202±26*	102±12	—	238±55*
500	163±15*	8±8*	418±49*	114±4	139±28	230±37*

Male mice were given ip CNP for 3 days at indicated doses.

The values were expressed as percentage vs control, and cyt P-450 levels and enzyme activities were expressed on the basis of the activity per g liver. Sleeping time was measured by ip injection of 60 mg/kg pentobarbital. * <0.01

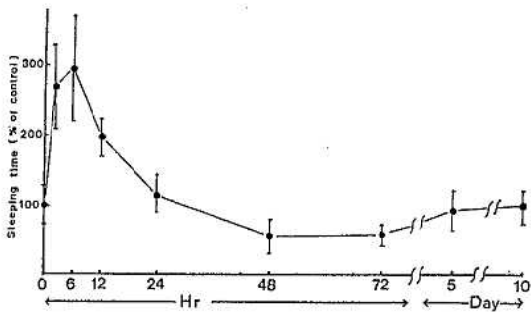


図4 Time course of pentobarbital-Sleeping time after injection of CNP (250mg/kg) into male mouse

3.3 in vitroでのCNPの肝薬物代謝酵素に及ぼす影響

CNP投与後短時間におけるAMの活性低下やペンタバルビタール睡眠時間の延長が、CNP自体によるこれら薬物の代謝酵素の阻害に基づく可能性を調べるため、CNPの肝での存在量と、in vitroでの薬物代謝酵素への阻害作用の有無について調べた。

CNPの肝中の存在量は、図5に示すように250 mg/kg投与6hr後で39ppm (10⁻⁴ M程度)存在していた。

in vitroでのマイクロソームの薬物代謝酵素に及ぼすCNPの影響は、表3に示すようにAM、P-ニトロアニソールO-脱メチル活性およびAHHは10⁻⁴ Mで50%近く阻害されていた。しかし、ANは10⁻⁴ Mで阻害が見られず、基質間の差異が認められた。

図4と図5の相似性がらみて、CNPの肝での存在がこれらの代謝酵素の阻害を引き起しているものと思われる。

更に、CNPのAMに対する阻害様式をLineweaver-Burk plotにより検討したところ、図6に示すように拮抗的阻害であることがわかった。

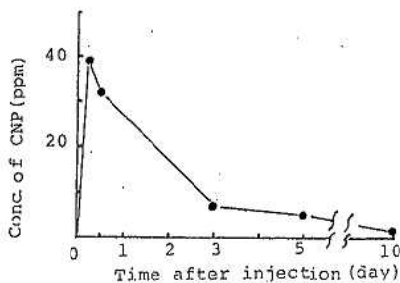


図5 Time course of concentration of CNP in mouse liver after injection of CNP (250 mg/kg)

表3 In vitro Effect of CNP on the Mixed Function Oxidase Activities in Mouse Liver:Microsomes

Concentration of CNP (M)	Aminopyrine N-demethylase	p-Nitroanisole O-demethylase	Aniline Hydroxylase	AHH
10 ⁻⁶	93.5	101.5	100.3	96.2
10 ⁻⁵	85.6	67.4	106.3	92.4
10 ⁻⁴	59.2	51.9	97.8	51.7

The values are expressed as % of control.

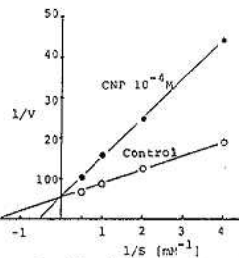


図6 Lineweaver-Burk plot of the effect of CNP in vitro on the aminopyrine N-demethylase activity

3.4 CNP長期投与による肝薬物代謝系への影響

CNPは實際上、魚貝類を通じ経口的に摂取される。そこで長期間にわたり経口的に摂取した場合、どの程度の濃度から肝薬物代謝系に影響を及ぼすのかを調べた。

CNPを4, 20, 100, 500, 2000 ppm含む飼料をマウスに3カ月飼食させた。この場合、CNPの平均一日摂取量は0.5, 2.7, 15, 68, 265mg/kgであった。

表4に3カ月後の肝中CNP濃度を示した。

図7に肝重量に及ぼす影響を示したが、CNP2000ppm以上で肝重量の有意な増加を示した。

肝薬物代謝系に対しては図7に示すように、cyt. P-450量とANに対しては500ppm上で有意な増加を示したが、AMでは活性の増大が少なかった。

表4 Concentration of CNP in Male Mouse Liver after Administration of CNP for 3 months

Level (ppm)	Concentration of CNP (ppm)
4	0.66
20	2.80
100	10.2
500	30.0
2000	58.5

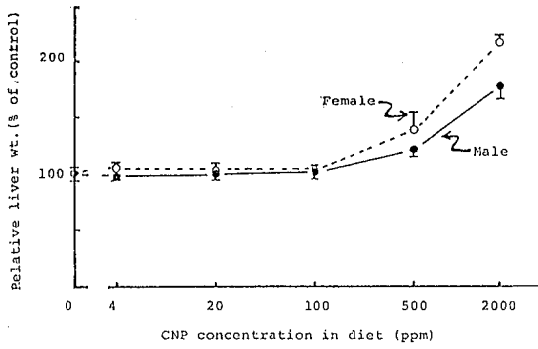


図7 Effect of administration of CNP to male mouse for 3 months on relative liver weight

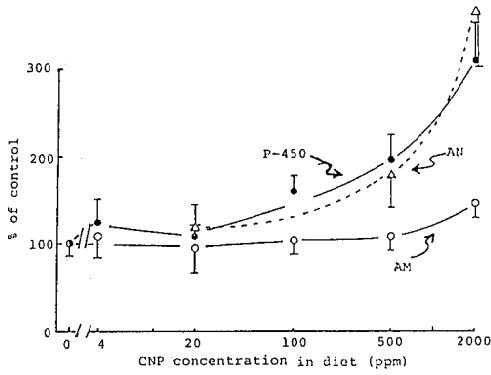


図8 Effect of administration of CNP to male mouse for 3 months on cyt P-450, aminopyrine demethylase and aniline hydroxylase in liver microsomes

参 考 文 献

- 1) 大崎靖彦ら：全国公害研究会誌 8, 91 (1983)
- 2) 渡辺英信ら：生態化学 6, 28 (1983)
- 3) 中南 元：生態化学 8, 3 (1985)
- 4) T. Yamagishi et al. : J. Environm. Sci. Health. B 13, 417 (1978)
- 5) 佐藤信俊ら：食衛誌 22, 50 (1981)
- 6) 遠山輝彦ら：農薬生産技術 No. 23, 1 (1971)
- 7) 中尾 昭：福岡医誌 66, 123 (1975)

11 マーガリン中の β -カロチンの定量

高槻 圭悟 庄子 卓郎

β -Carotene in margarine was determined by liquid chromatography with visible absorption detection. A sample margarine was melted on a boiling water bath, and 10g of melted margarine was precisely weighed into 100 mL centrifuge tube. Twenty mL of n-hexane was added to the centrifuge tube and well mixed with warming. The mixture was let stand at room temperature overnight and the separated upper n-hexane layer was transferred to a Erlenmeyer flask using a pipet. About 1 mg of BHT was added to the extract. Ten mL of n-hexane was added to the residue in the centrifuge tube, warmed and mixed thoroughly, and cooled to -20°C for 1 hr in a refrigerator. The mixture was centrifuged at 2000 rpm for 2min and the upper n-hexane solution was added to the extract in the Erlenmeyer flask. From this extract n-hexane was evaporated using rotary evaporator and the residue was dissolved in THF to a 25 mL solution. This THF solution was filtered through $0.5\mu\text{m}$ membrane filter and injected into a liquid chromatograph equipped with a C_{18} column and a visible detector. β -Carotene was analyzed at 497 nm wavelength. Commercially obtained margarin contained 3-6mg/kg concentration of β -carotene.

1. 序 文

近年天然物志向が強くなっていること並びに生鮮食品への使用が禁止されている以外に使用規制がないこと¹⁾等のために、天然添加物の使用量はかなり増大している²⁾。食品中の天然添加物の分析に関しては、定性分析を主として行なわれて来ているが、標準品自体が複雑な混合物であることが多く、入手が困難な場合もあり、定量分析の実施例はあまり多くはみられない。当部では日常食品からの天然添加物の摂取量算出のためにも、高速液体クロマトグラフを使用した天然添加物の定量分析を検討しており、³⁾今年度はその一環として、マーガリン中の β -カロチンの定量を行ったのでその方法並びに結果について報告する。

なお β -カロチンは天然物起原であるが、近年は化学合成により全く同一のものがつくられており、これは合成品とみなされ、添加物公定書にも規格基準が記載されている。⁴⁾

2. 方 法

2.1 試 薬

n-ヘキサン：残留農薬分析用（和光純素製）
テトラヒドロフラン（THF）、BHT：試薬特級（和光純素製）
 Al_2O_3 ：N, Akt 1（Woelm Pharma社製）
THF：使用直前に Al_2O_3 カラムを通して、過酸化物を除去する。
 β -カロチン：食品添加物分析用（和光純素）
 β -カロチン標準液： β -カロチン50 μg を精秤し、THF

F（ Al_2O_3 カラムで精製したもの）に溶かし、BHT約1 μg を加えた後、THFで50 mL 定容として、1000 μM 標準原液とする。これをTHFで希釈し、1, 2.5, 5, 7.5, 10 μM としたものを検量線作製のための標準溶液とする。

2.2 装 置

ロータリーエバポレーター：N-1型（東京理科学器）
メンブレンフィルター：ポアサイズ $0.5\mu\text{m}$ （FH型、径13 mm ）をSwinnexフィルターSX 001300にセットして使用（日本ミリポア社）
高速液体クロマトグラフ：M 600型ポンプ、U 6 Kユニバーサルインジェクター（以上日本ウォーターズ社）
SPD-6AV紫外可視分光検出器（島津製作所）、3066型レコーダー（横河電機）
高速液体クロマトグラフ用カラム：NOVA PAK C_{18} （8 mm ϕ \times 10 cm ）をM 600用加圧モジュールにセットして使用（以上日本ウォーターズ社）

2.3 抽 出

試料（マーガリン）約100 g をビーカーにとり、 100°C のウォーターバスにより加温して融かす。このうち10 g を100 mL 遠沈管に精秤し、n-ヘキサン20 mL を加え加温して溶解させる。室温で一夜放置した後、上澄のn-ヘキサン液をピペットで吸い取り、50 mL ナスフラスコに移す。残査にn-ヘキサン10 mL を加え、加温して一旦溶解させた後、 -20°C の冷凍庫に1時間放置する。更に2000 rpmで2分間遠心分離を行い、上澄のn-ヘキサン液を先の50 mL ナスフラスコに加える。n-ヘキサン抽出液にBHTを約1 μg 加え、ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を完全に溜去する。残留物を少量のTHF

(使用直前に Al_2O_3 カラムを通し、過酸化物を除去したものに) 溶かし、25mlの褐色メスフラスコに移す。ナスフラスコは更に2回THFで洗い、メスフラスコに加えた後、THFで25ml定容とし、これを試験液とする。試験液の一部を0.5 μ mメンブレンフィルターで口過し、口液を高速液体クロマトグラフに注入する。

2.4 定量

高速液体クロマトグラフを表1の条件にセットし、30分から1時間溶離液を流して装置を安定させる。検量線作製のための標準溶液を高速液体クロマトグラフに注入する。ピークの保持時間の比較から β -カロチンの定性を行い、ピーク高から検量線により β -カロチンの定量を行う。

表1 高速液体クロマトグラフの条件

カラム	NOVA PAK C_{18}
溶離液	$CH_3CN-THF$ (75:25)
溶離液流速	1.0 ml/min
可視部検出器波長	497 nm
“ 感度	0.04 AUFS
チャート速度	0.25 cm/min
試験液注入量	20 μ l

3. 結果と考察

抽出法は公定法⁵⁾を参考にし、若干変更を加えたが、2回の n -ヘキサン抽出により、残渣には着色物質は残らず、抽出はほぼ完全であると思われる。2回目の抽出は $-20^\circ C$ に冷却し、不溶物の沈澱を早めた。抽出液には直ちにBHT少量を加え、 β -カロチンの酸化を防ぎ、褐色容器で遮光し冷蔵保存した。特に溶液状態では β -カロチンはかなり分解を受け易いので、取扱いに注意する必要がある。

高速液体クロマトグラフの条件は表1のとおりであるが、 β -カロチンは10分かなり鋭い対称性の良いピークを示し(図1)分離は充分であった。又検出器は可視部波長を用いたため、共抽出物からの妨害もみられず、試験液についても β -カロチンのピークを明確に確認することができた。(図2)、検量線は20mgから200mgの範囲で良好な直線を示した($r = 0.9991$)。(図3)

先にも述べたように β -カロチンの共役不飽和結合は、特に溶液

状態ではかなり酸化され易く、 β -カロチンの分解が起り易いのでこれを防ぐため次のような注意が必要であった。

(1)使用する溶媒は純度の良いものを用いる。特にTHFは過酸化物を除去するため、使用直前にアルミナカラムを通し精製する。

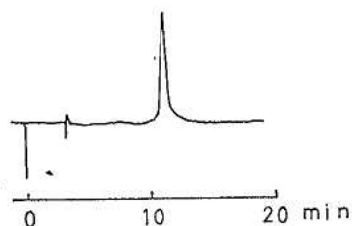


図2 液体クロマトグラム マーガリン抽出物

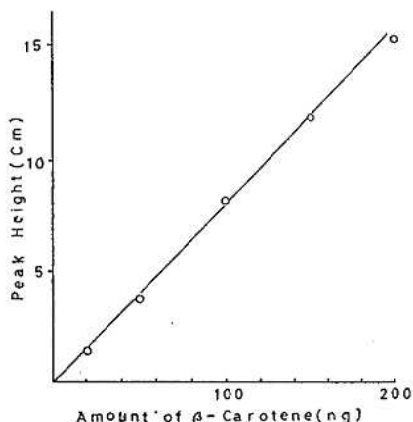


図3 検量線 β -カロチン

(2) β -カロチンを含む溶液には酸化防止剤BHTを少量加えておき、酸化を防ぐ。

(3)溶液は速やかに密栓して遮光し、冷蔵保存する。長時間空気に曝したり、光を当てたりしないようにする。

昭和61年度の行政検査マーガリン10件の結果は表2のとおりであった。全検体に3~6 mg/kgの濃度で β -カロチンが検出され、広範囲にこの着色料が用いられていると思われる。

表2 市販マーガリンの β -カロチン含有量

試料番号	β -カロチン含有量 mg/kg
1	5.27
2	5.78
3	3.90
4	4.96
5	6.06
6	3.01
7	3.79
8	3.12
9	2.72
10	3.13

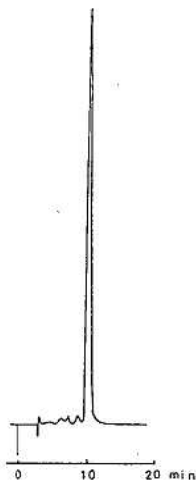


図1 液体クロマトグラム β -カロチン標準品

参 考 文 献

- 1) 厚生省告示第116号, 昭和56年6月10日
- 2) 厚生省食品化学レポートシリーズNo.1
「日本における天然食品添加物 -昭和52・53年度
実態調査結果から-」 厚生省環境衛生局食品化学
課(1979)
- 3) 高槻圭悟, 山田わか, 鈴木滋, 小野研一, 牛沢勇
宮城県保健環境センター年報, 1, 56(1983)
- 4) 厚生省 「第五版 食品添加物公定書」
P 187 (1986)
- 5) 厚生省環境衛生局食品化学課編「食品中の食品添加
物分析法」 P 473 講談社 (1982)

12 HPLCによる食鳥肉中の残留ナイカルバジンの分析法並びにECD-GLC, GC-MSによる確認法

高槻 圭悟 庄子卓郎

Residual nicarbazine in chicken tissues was determined by liquid chromatography with UV detection. The Japanese official method was used with slight modifications.

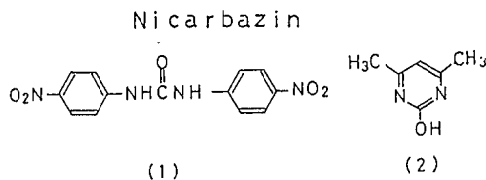
A sample was extracted with acetonitrile, the extract was washed with n-hexane and cleaned up with alumina column chromatography. After chloroform washing, nicarbazine was eluted with chloroform-methanol (85:15), and quantitated by liquid chromatography using UV detection at 340nm. All the procedures were done with light protection, and chloroform was column chromatographed on alumina just before use.

The sample extract, in which nicarbazine was detected by liquid chromatography, was acid hydrolyzed to obtain para-nitroaniline from nicarbazine. The hydrolyzate was cleaned up using partition between conc HCl and ether, and the HCl solution was made alkaline and para-nitroaniline was extracted with ether. The ether solution was dried, messed up to a constant volume, and the para-nitroaniline was determined by gas chromatography with ECD and by GC-MS, SIM. A 5% PEG-20M column was used and the detection ion of SIM were m/e 138, 108, and 92.

1. 序 文

狭い我国に於て食糧確保のためには、効率の良い畜水産業を営む必要がある。疾病に対処するための医薬品としてのみならず、生産性向上のため飼料添加物としても、多数の抗生物質、合成抗菌剤が畜水産業で用いられている。一方食品衛生法では、「食品は抗生物質を含有してはならない」、「食肉、食鳥卵及び魚介類は化学的合成品たる抗菌性物質を含有してはならない」と規定されている。従ってこれら抗菌性物質が食品に残留していないように、常時監視指導する必要があり、そのためには迅速精確な残留分析法を用いての検査が必要である。

ナイカルバジン(Nicarbazine)は、4,4'-dinitrocarbanilide(DNC)と2-hydroxy-4,6-dimethylpyrimidine(HDP)との1:1 complex構造を有する合成抗菌剤であり(図1)、コクシジウム防御に用いられる。



- (1) 4,4'-dinitrocarbanilide
- (2) 2-hydroxy-4,6-dimethylpyrimidine
- (1)-(2) 1:1 complex, mp ~ 260°C(dec)

図1 ナイカルバジンの構造

抗菌作用の本体はDNCであるが、HDPとのcomplexを生成することにより約10倍の抗菌力の増大がみられる。¹⁾ ナイカルバジンの残留分析法²⁾では、抗菌性の本体であり、かつ生体組織中の残留性も強い³⁾ DNCを高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いて分析する方法を用いている。この公定法に若干の改良を行うとともに、検出された検体については、加水分解によりDNCからパラニトロアニリンを得、これをECD付GLC並びにGC-MSによって確認する方法を確立した。

2. 方 法

2.1 試 薬

アセトニトリル, n-ヘキサン, エタノール, アセトン, エーテル, 硫酸ナトリウム: 残留農薬分析用(和光純薬)

n-ブタノール, クロロホルム, メタノール, 塩酸, 水酸化ナトリウム, パラニトロアニリン: 試薬特級(和光純薬)

カラム用アルミナ: Alumina Woelm B-Super I (Woelm Pharma)

クロロホルム: 使用直前にアルミナカラムを通して精製する。

ナイカルバジン: 食品衛生指定検査機関協議会より配布されたもの(大日本製薬社製)

ナイカルバジン標準原液: ナイカルバジン10mgを精秤してアセトニトリル50mlに加温して溶解させる。室温に冷却させた後、アセトニトリルで100ml定容として、100

ppm原液とする。褐色容器に入れ遮光して室温で保存する。アセトニトリルで希釈し、0.5, 1, 3, 5 ppm 溶液として、検量線作製の標準溶液とする。

パラニトロアニリン標準溶液：パラニトロアニリン10mgを精秤してエーテルに溶かし、100 ml定容としてこれを100 ppm原液とする。これをエーテルで希釈し、0.1, 0.5, 1 ppm標準溶液とする。褐色容器に窒素で置換し冷蔵庫に保存する。

2.2 装置

ホモジナイザー：パイオトロンBT 10 20 350 D (パイオトローナ社)

振とう器：Model 8-1-W (やよい社)

ロータリーエバポレーター：N-1型 (東京理科学器械)

クリーンアップ用ガラスカラム：内径15mm, 長さ30cm, グラスフィルター並びにテフロンコック付。

高速液体クロマトグラフ：M 600型ポンプ, U 6 Kユニバーサルインジェクター (以上日本ウォーターズ社)

SPD-6 AV紫外可視分光検出器 (島津製作所)

3066 レコーダー (横河電機)

ガスクロマトグラフ：GC-4 CM PEE (島津製作所)

ガスクロマトグラフ質量分析計：JGC-20K ガスクロマトグラフ, JMS-D 300 質量分析計, JMA-3100 データアナリシスシステム (以上 日本電子)

HPLC用カラム：NOVA PAK C18カラム (8 mm ϕ \times 10 cm) 2本を, 1本はM 600用加圧モジュール, もう1本はZ型加圧モジュールにセットし, 直列に連結して使用。(以上日本ウォーターズ社)

ECD-GLC用カラム：5% PEG-20M (Chromosorb WAW DMCS) (ガスクロ工業) を内径3 mm, 長さ1 mのガラスカラム (島津製作所) に充てんして使用。

GC-MS用カラム：上と同一の5% PEG-20Mを内径2 mm, 長さ1 mのガラスカラム (日本電子) に充てんして使用。

2.3 抽出

試料10 gを100 ml遠沈管に秤取し, アセトニトリル20 mlを加え, 充分ホモジナイズする。ホモジナイザーシャフトは100 ml ビーカーに入れた新しいアセトニトリル20 mlで洗浄し, この洗液は2回目の抽出に用いる。遠沈管中の混合物は2000 rpmで10分間遠心分離を行い, 上澄のアセトニトリル溶液は, ヒダ折口紙を通して100 ml分液ロートに移す。残渣に先のアセトニトリル洗液を加え, スパチュラでよく混合した後, 振とう器で10分間振とうする。再度遠心分離を行い, アセトニトリル層を口紙を通して分液ロートに加える。アセトニトリル抽出液をn-ヘキサン40 mlで洗浄後, 100 ml褐色ナスフラスコに移し, n-ブタノール10 mlを加え, ロータリーエバポレーターを用いて溶媒を溜去する (40-45°C), 残留物にクロロホルム5 mlを加えよく溶解させる。アルミナ10 gを

ガラスカラムに充てんし, 上に硫酸ナトリウム2 gを積層し, クロロホルム20 mlで洗浄する。カラムをアルミフオイルで巻いて遮光し, 先のクロロホルム溶液を添加, フラスコは更に5 mlのクロロホルムで洗浄し, これもカラムに添加する。クロロホルム100 mlで洗浄後, ナイカルバジン (DNC) をクロロホルム-メタノール (85:15) 100 mlで溶解させる。ロータリーエバポレーター, 褐色ナスフラスコを用いて溶離液を溜去し, 残留物をエタノール1 mlに溶解させてHPLC用試験液とする。

2.4 HPLCによる定量

HPLC装置を表1の条件にセットし, 約30分間溶離液を流して安定させた後, 検量線作製の標準溶液並びに試験液を注入しクロマトグラムを得る。保持時間によりナイカルバジンのピークを確認し, ピーク高からナイカルバジンを定量する。

表1 高速液体クロマトグラフの条件

カラム	NOVA PAK C ₁₈ 2本
溶離液組成	アセトニトリル-水 (7:3)
流 速	1.0 ml/min
紫外検出器波長	340 nm
感 度	0.04 AUFS
チャート速度	0.25 cm/min
注 入 量	25 μ l

2.5 酸加水分解

HPLCによりナイカルバジンが検出された試料については, 試験液500 μ lをねじ栓付10 ml試験管に分取する。ウォーターバス70°Cで加熱し, 窒素気流を通して溶媒を溜去し, 残留物をアセトン100 μ lに溶解させた後, 更に3 N塩酸500 μ lを加え, ねじ栓で密封する。135°Cのグリセリン浴中で30分間加熱し加水分解を行なわせ, 氷冷後, 濃塩酸500 μ lを反応液に加える。エーテル2, 1, 1 mlを用いて反応液を3回洗浄後, 再度氷冷しつつ30%水酸化ナトリウム溶液1.2~1.5 mlを加えアルカリ性とする。エーテル1 mlを用いて2回抽出し, 合せた抽出液を硫酸ナトリウムで脱水後, 50°Cウォーターバスで加温しつつ窒素気流によりエーテルを溜去して, 0.5 ml定容とする。これをECD-GLC並びにGC-MSによる確認用試験液とする。

2.6 ECD-GLCによる確認

GLCの条件を表2に設定し, 安定後, パラニトロアニリン標準溶液並びに試験液を5 μ l注入し, 得られたクロマトグラムの保持時間によりパラニトロアニリンを確認する。試験液1回測定毎にエーテルのみ5 μ l注入し, パラニトロアニリンのピークが出現しないことを確認のうえ次の試験液を注入する。ブランクにピークがみられるときは, 注入器温度を300°Cに上げて5分間保

った後、250℃に戻して再度ブランクエーテルの注入を行い、パラニトロアニリンのピークがないことを確認のうえ次の注入を行う。

表2 ガスクロマトグラフの条件

カラム	5%PEG-20M (1m)
カラム温度	210℃
注入・検出器温度	250℃
キャリアーガス	窒素, 50ml/min
ECD感度	10 ² -8

2.7 GC-MSによる確認

装置の条件を表3のように設定し安定させる。標準溶液並びに試験液を m/e 138, 108, 92 を用いた SIM の条件で測定し、パラニトロアニリンを確認する。1回の測定毎にエーテル5μlを3~4回注入して流路を洗浄し、更にエーテル5μlを注入してSIM測定を行い、パラニトロアニリンが検出されないことを確認のうえ次の測定を行う。

表3 GC-MSの条件

カラム	5%PEG-20M (1m)
カラム温度	215℃
注入部温度	250℃
セパレーター温度	255℃
イオン化室温度	250℃
イオン化電圧	EI 70ev
イオン化電流	300μA
検出イオン	m/e 138, 108, 92

3. 結果と考察

HPLCによる分析法はほぼ公定法²⁾に従ったが、次の点で若干の改良を行った。

ナイカルバジンが光により分解するという報告⁴⁾がみられるので、全操作は褐色容器を用いるか、アルミホイルで遮光して行った。標準品はアセトニトリルにもかなり溶け難く、100ppm標準原液作製の際には、一旦加温して溶解させてから室温に戻すか、又は室温で約3時間スターラーを用いて攪拌して溶解させる必要があった。これを冷蔵庫に保管すると結晶が析出してくるので、遮光して室温で保存することとした。抽出溶媒アセトニトリルの量は、公定法²⁾よりも少量で充分であり、次の減圧留去の操作の時間を短縮するためにも20ml2回とした。溶媒溜去の際に突沸が起り易く、回収率の低下を来すので、これを防ぐためにn-ブタノール10mlを加えること

とした。ナイカルバジンが希酸で急速に分解する³⁾という記載がみられるので、使用するクロロホルムは直前にアルミナカラムを通して精製し、クロロホルム分解によって生成するホスゲンや塩化水素を除去して使用し、回収率の低下を防いだ。HPLCカラムは公定法²⁾ではポラスポリマー系の充てん剤を用いているが、逆相系C₁₈カラムを用いて鋭い良好なピークを得ることができた。分離も充分であり、試料からの共抽出物による妨害もみられなかった。(図2)

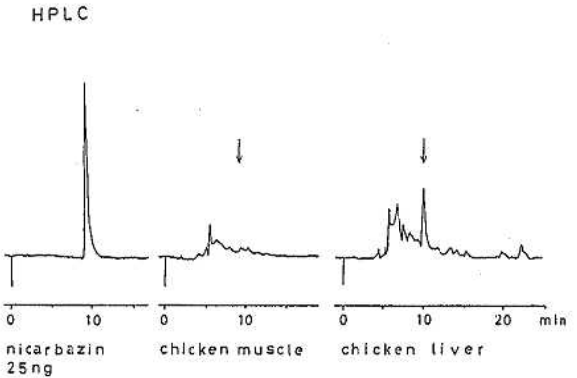


図2 液体クロマトグラム

定量下限は公定法²⁾では試料中濃度0.03μg/gであるが、0.01μg/gまで可能であった。回収率は1μg/g濃度の添加で93.6%と良好であった。

HPLCでナイカルバジンを検出した試料については、更に加水分解を行ってパラニトロアニリンを得、これをGLCにより確認することとした。GLCのカラム充てん剤については、シリコン樹脂系のOV-1, OV-17, OV-101, OV-210, XE-60等では、いずれもテーリングしたピークとなり良好な分離は得られず、PEG-20Mが対称性の良いピークを与えることが分かったので、これを用いることにした。(図3)酸加水分解の条件は文献⁶⁾に従った。加水分解後のクリーンアップ法については、シリカゲルカラムも検討したが、これはあまり効果がなく(図3)、操作も煩雑となった。そこでパラニトロアニリンの塩基性を利用し、加水分解を酸で行い、その酸水溶液を有機溶媒で洗浄することにより妨害物質を除去することとした。パラニトロアニリンは互にパラ位の電子吸引性(-NO₂)並びに供与性(-NH₂)置換基のため、分子内が分極し強い極性分子になっていると考えられる。アミノ基の電子対はベンゼン環に吸引されるため塩基性がかなり弱められていると考えられ、事実これは次のpka値にも反映されている。(アニリン pka = 4.596, パラニトロアニリン pka = 0.991) 0.1ppmの溶液を用いてパラニトロアニリンを有機溶媒から酸で抽出する実験を行ったところ、等容量の希塩酸で抽出し

た場合には、0.3 N, 0.5 N, 1 N HClでは殆んど抽出されず、パラニトロアニリンは有機層に残留した。3 N HClでも約60%が水層に抽出されたにすぎず、6 N HClを使用して90%以上抽出されることが分った。従って、3 N HClで加水分解後、等量の濃塩酸を加えて6 N以上としてから有機溶媒洗浄を行うこととした。簡便な操作であるが、妨害の除去効果は大きく、ECDを用いてのパラニトロアニリンの確認が充分可能であった。(図3)

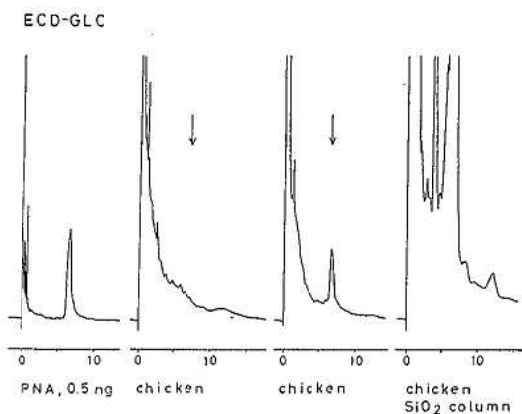


図3 ガスクロマトグラム

NP-FIDも試みたが、これはECDよりも感度は低く、又上述のクリーンアップ法では妨害ピークが大きく実用とはならなかった。文献⁶⁾では加水分解後のパラニトロアニリンの抽出に酢酸エチルを用いているが、パラニトロアニリンの酢酸エチル溶液を室温に放置するとアセチル化反応がすすみ、2ヶ月程度で98%はアセチル体に変換されることが分った。従って抽出にはエーテルを用いることとし、標準溶液もエーテルを用いて作製することとした。

先にも述べたパラニトロアニリンの強い極性のためと考えられるが、GLC測定の際に試料注入部に吸着されて残り、これが次の試料に重なって溶出してくるがみられた。装置の注入部の構造にも関連が深いと考えられるが、特に濃度の高い溶液を測定した後は注意する必要がある。我々の用いたGC-MS装置では特に顕著にみられたので、1回の測定後、溶媒のみを3~4回注入し、更にブランクを確認してから次の測定を行うこととした。

パラニトロアニリンのEIマスペクトルは図4に示した。m/e 138の分子イオンが強度も大きく、m/e 138, 108, 92のイオンを用いてSIMを行うこととした。標準品のSIMクロマトグラムでは良好なピークが得られ、ブランクの試料抽出物のクロマトグラムでは全く妨害は認められなかった。ナイカルバジンの残留が認められた試料については、パラニトロアニリンのピーク

を明確に確認することができた。(図5)SIMの検出限界は0.1 ppmであった。

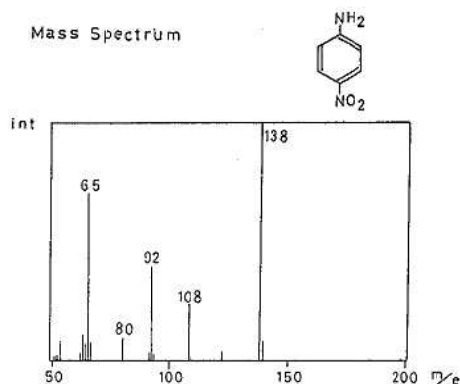


図4 マスペクトル(パラニトロアニリン)

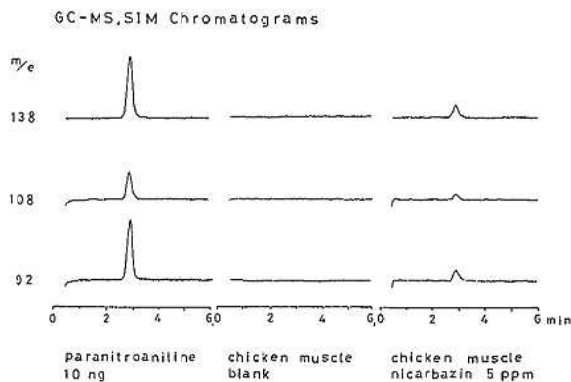


図5 GC-MS, SIM クロマトグラム

61年5月に行った検査結果は表4に示した。検出された試料の生産元に対しては、抗菌剤の使用法の改善等の指導が行われ、62年1月に再度10検体の検査が行われ、今回は全検体とも非検出であった。以上の結果は第25回日本薬学会東北支部大会(昭61.10.19 弘前)で発表された。

表4 食鳥肉ナイカルバジン検査結果

検体名	ナイカルバジン濃度 (μg/g)
むね・もも	0.044
むね	ND
むね	ND
肝	ND
むね	ND
肝	0.036
肝	0.016
むね	ND
肝	0.009
むね	ND

参 考 文 献

- 1) A. C. Cuckler, C. M. Malanga, A. J. Basso, R. C. O' Neill, Science, 122, 244 (1955)
- 2) 厚生省環境衛生局乳肉衛生課, 畜水産食品中の残留物質検査法 第2集の6, P10 (1983)
- 3) 神蔵美枝子, 食品衛生研究, 28, 105 (1978)
- 4) 高橋美保子, 吉田篤, 第24回日本薬学会東北支部大会講演要旨集, P 39 (1985)
- 5) 財畜産生物科学安全研究所編, 動物用医薬品・飼料添加物の畜・水産物への残留とその分析法, P 302 耕文社 (1985)
- 6) 能勢憲英, 星野庸二, 菊池好則, 山田文子, 河内佐十, 食衛誌, 22, 496 (1981)

13 食品汚染物摂取量調査 (Ⅲ)

- 1984 ~ 1986 -

鈴木 滋	菊地 秀明	山田 わか*
百川 和子	佐藤 信俊**	高槻 圭悟
佐藤真貴子	佐藤 明彦***	一色 徹****
中根ミワ子	庄司 晃子	菊池 格
庄子 卓郎	牛沢 勇*****	

マーケットバスケット方式により、重金属、有機塩素系化合物、有機リン系農薬等汚染物の日常食からの一日摂取量調査を行った。

その結果、ADIと比較すると、大部分がはるかに低レベルであったが、Hg及びディルドリンが $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{4}$ と比較的近い値を示した。また全国との比較ではCdとディルドリンがやや高い値を示し、Pbは逆にやや低い値であった。

1. はじめに

本調査は、我々が日常の食生活の中で種々の環境汚染物をどの位摂取しているのかを知る目的で行っているものである。

この為の手法としては1)各食品ごとの汚染物の含有量から算出する方法 2)陰膳方式 3)マーケット方式等が考えられ、それぞれ長所、短所があるため、目的に応じて使い分けられている。

一方、厚生省では国立衛生試験所が中心となり、地方衛研と協同で汚染物質研究班を作りマーケットバスケット方式による汚染物摂取量調査を開始した。これは1977年から始まり、宮城県も東北ブロックの代表として初年度から参加した。(1978年は宮城県沖地震の影響で不参加)本調査の1983年までの結果については第一報¹⁾第二報²⁾で詳細に報告したので、今回は1983年から1986年までの結果について以下、報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の調整

前報^{1) 2)}に準じ、表1に示した様に国民栄養調査における食品分類と同じく、すべての食品を14群に分類し、一日摂取量に応じ分取し調理後、均一化し試料とした。なお調理は当地方で行う一般的な方法に従った。

調査時期は1984年7月11~12日、1985年6月3~4日、1986年6月22~23日であった。

2.2 分析方法

重金属、有機塩素系化合物、有機リン系農薬とも第2報²⁾と同様に行った。

なお1985年から新たに実施したクロルデン類は塩素系農薬分析法に準じた。同様に1985年から実施したPCNB及びペンタクロロアニリン(PCA)は既法³⁾に準じた。

3. 結果及び考察

3.1 重金属

表2に1979~1986の8年間の重金属一日摂取量とその平均及び標準偏差を示した。

Hg, Pd, Cu, Mn, Znの5金属は、一日摂取量の経年変化が小さいのに対し、AsとCdは経年変化が大きかった。Asは1984年に69 μ gと最小値を示したが、これは10群からの摂取量が少ないためであった。一方、Cdは1986年に80 μ gと最高値を示したが、これは1群からの摂取量が64 μ gと多いためであった。

過去8年間の全国10ヶ所の平均と宮城県の平均とを比較すると、As, Cu, Mn, Znではほぼ同じであるのに対し、HgとCdでは宮城県が20数%高かった。Pbは宮城県が全国の32%とかなり低値を示していた。これは1群からの摂取量が少ないことが1つの理由であるが、分析方法に起因する可能性(例えば分解中のコンタミネーションレベルや検出限界)もあり、今後、検討を要する問題である。

各金属の摂取量に対する食品群別の寄与を見ると、これまで報告した結果とほとんど同じであった。Asは10群(64%)と海草類(21%)から、Hgは10群(79%)から、Cdは1群(58%)からの摂取が多いのに対し、Pb, Cu, Mn, Znは比較的多種類の食品群から摂取していた。このうちPbは1群(32%)と10群(26%)からの摂取が比較的多く、Cu, Mn, Znは1群からの摂取がそれぞれ30, 42, 32%と多かった。

* 現 宮城県塩釜保健所

** 現 宮城県原子力センター

*** 現 宮城県大崎保健所

**** 元 宮城県保健環境センター

***** 元 宮城県保健環境センター 理化学部長

表1 食品群分類と一日摂取量

食品群	食品種	1984年		1985年		1986年	
		食品名	一日摂取量	食品名	一日摂取量	食品名	一日摂取量
1	米	精白米, ビーフン	249	精白米, 上新粉	238	精白米, もち	240
2	穀いも類	押し麦, 一等薄力粉, 食パン, あんぱん, ゆでめん, かんめん, 即席めん, コーンフレーク, ゴマ, サツマイモ, ジャガイモ, ヤマイモ, コンニャク	152	麦こがし, 薄力粉, 食パン, クリームパン, ゆでそば, マカロニ, 即席めん, コーンスターチ, 落花生, サツマイモ, ジャガイモ, ヤマイモ, しらたき	152	押し麦, 薄力粉, 食パン, フランスパン, ジャムパン, 中華そば, そうめん, 即席めん, ポッポコーン, ゴマ, サツマイモ, ジャガイモ, サトイモ, こんにゃく	151
3	砂糖菓子類	砂糖, マーメイド, キャラメル, せんべい, ロジアクーキ, クラッカー, ドーナツ, あま納豆, チョコレート	37	砂糖, いちごジャム, あめだま, せんべい, カステラ, ビスケット, ドーナツ, ぐず秘, チョコレート	39	砂糖, いちごジャム, キャラメル, せんべい, ショートケーキ, ビスケット, カリントウ, どら焼き, チョコレート	34
4	油脂類	バター, マーガリン, サラダ油, 牛脂, マヨネーズ	17	バター, マーガリン, サラダ油, 牛脂, マヨネーズ	18	バター, マーガリン, 天ぷら油, ラード, ドレッシング	18
5	豆類	みそ, とうふ, あぶらげ, 納豆, そら豆	83	みそ, とうふ, あぶらげ, 納豆, あずき	85	みそ, とうふ, あぶらげ, 納豆, うずら豆	82
6	果実類	グレープフルーツ, リンゴ, パナナ, イチゴ, メロン, スイカ, サクラランボ, ミカンジュース	175	グレープフルーツ, リンゴ, パナナ, イチゴ, メロン, スイカ, ブドウ, トマトジュース	171	グレープフルーツ, リンゴ, パナナ, イチゴ, メロン, モモ, ブドウ, ミカンジュース	149
7	緑色野菜類	にんじん, ほうれん草, ビーマン, 春菊, アスパラガス, セロリー	62	にんじん, ほうれん草, ビーマン, 春菊, くらげ, セロリー	63	にんじん, ほうれん草, ビーマン, トマト, プロッコリー, チンゲン菜, サカイゲン	69
8	白色野菜類	大根, たまねぎ, トマト, キャベツ, キュウリ, ほういし, とうもろこし, さやいんげん, ほういし, ヒジキ	251	大根, たまねぎ, トマト, キャベツ, キュウリ, ほういし, とうもろこし, ねぎ, れんこん, 朝顔漬, たくあん, しめじ, のり, こんぶ	234	大根, たまねぎ, キャベツ, キュウリ, ほういし, もやし, ねぎ, ナス, タカナ漬, カブ漬, しいたけ, のり, ワカメ	235
9	嗜好飲料類	しょう油, トマトケチャップ, 食塩, 日本酒, ビール, 焼酎, ヤクルト, 緑茶	115	しょう油, トンカツソース, 食塩, 日本酒, ビール, 焼酎, コーラ, 緑茶	119	しょう油, ウスターソース, 食塩, 日本酒, ビール, ウイスキー, コーラ, コーヒー, 緑茶	101
10	魚介類	まぐろ, かつお, あじ, 鰯, ぶり, わかさぎ, きす, イカ, アサリ, 塩ます, まるぼし, シイワシ, まぐろ, こうなご佃煮, さかさまはこ, ソーセージ	111	まぐろ, かつお, まがれい, たら, にしん, さんま, 塩ます, はまち, ほっけ, うなぎ, いか, あさり, 塩さけ, めざし, かつお, えび佃煮, さかさまはこ, ソーセージ	112	まぐろ, かつお, メスケ, カレイ, アジ, イワシ, サケ, ハマチ, ブリ, トビウオ, いか, たこ, ホヤ, シジミ, 塩ます, たらこ, ホリアジ, マルボシ, サバ, コウナゴ, さかさまはこ, アゲカマ, ソーセージ	108
11	獣肉, 鳥類	牛肉, 豚肉, 鶏肉, くじら肉, マトン, ロースハム, 鶏卵	81	牛肉, 豚肉, 鶏肉, 鰹肉, マトン, プレスハム, 鶏卵	95	牛肉, 豚肉, 鶏肉, マトン, ウインナー, 鶏卵	92
12	乳類	市乳, プロセスチーズ, ヨーグルト	120	市乳, プロセスチーズ, クリープ	125	市乳, プロセスチーズ, アイスクリューム	119
13	加工食品類	ぎょうざ, しゅうまい, コロッケ, サラダ, 酢, カレールー	12	ぎょうざ, しゅうまい, コロッケ, サラダ, 酢, カレールー	13	ぎょうざ, しゅうまい, コロッケ, サラダ, 酢, カレールー	14
14	飲料水	水道水	600	水道水	600	水道水	600

表2 重金属の一日摂取量 (1979~1986)

金属	年									宮城県 平均±SD(CV)	全 国 平均±SD(CV)	宮城 全国
	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986				
As (μg)	103	289	120	93	210	69	266	201	169±84 (50%)	180±49 (27%)	0.94	
Hg (μg)	10.2	12.7	10.4	6.9	7.0	10.4	7.2	8.1	9.1±2.1 (23%)	7.5±2.9 (39%)	1.21	
Pb (μg)	7	30	18	24	23	12	21	17	18.9±7.2 (11%)	59.9±13.6 (23%)	0.32	
Cd (μg)	45	41	29	61	22	42	34	80	44.1±18.7 (42%)	35.3±5.8 (16%)	1.25	
Cu (mg)	1.4	1.5	1.2	1.4	1.2	1.4	1.6	1.4	1.4±0.14 (10%)	1.4±0.13 (9%)	1.00	
Mn (mg)	—	4.4	3.8	4.8	3.6	4.7	5.2	4.7	4.5±0.6 (13%)	4.1±0.3 (7%)	1.10	
Zn (mg)	—	9.2	9.4	9.0	8.5	8.0	10.0	9.5	9.1±0.7 (8%)	9.1±0.3 (3%)	1.00	

3.2 有機塩素系化合物

BHC類は1.5~1.8 $\mu g/day$, DDT類は0.9~2.2 $\mu g/day$ という摂取量となり, 10群, 11群, 12群からの摂取が大部分であった。

ディルドリンは1984年に3.6 $\mu g/day$ と高い値を示し, 特に6群の果実類が3.3 $\mu g/day$ とその大部分を占めていた。そこで6群の構成食品を分析したところ, メロンから0.12ppm (2.5 $\mu g/day$)と高濃度のディルドリンが検出され, その原因食品であることが判明した。

また1985年から実施したクロルテン類は10群からtrans, cis-ノナクロル及びtrans, cis-ククロル

テンが検出され, その汚染の広さを示していた。

PCAは殺菌剤PCNBの還元体であるが, 1985年, 1986年ともPCNBより高い濃度で検出されており, 今後とも監視する必要があると思われる。

3.3 有機リン系農薬

前報同様, 小麦粉を含む2, 3, 13群からマラチオンMEPが検出されており, 特に1984年マラチオンが4.0 $\mu g/day$ と比較的高い値を示した。

しかし, 今回は例年検出されている6~8群からは検出されなかった。

(單位: $\mu\text{g}/\text{day}$)

表3 食品群別汚染物摂取量 (1984~1986)

項目	食品群		(單位: $\mu\text{g}/\text{day}$)														計
	食品種	年	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
分別量	1984	1984	541.6	166.9	38.0	16.6	84.0	175.4	55.4	245.0	193.1	109.0	80.8	119.8	12.3	600	2438
	1985	1985	583.9	163.1	38.5	17.5	88.3	171.2	52.6	260.0	218.5	110.4	89.0	124.6	13.1	600	2531
	1986	1986	554.4	199.6	33.7	18.2	81.8	148.5	61.7	247.2	201.4	99.4	84.5	119.0	13.6	600	2463
As	1984	1984	22	0	0.4	0	0	0	0	20	0	27	0	0	0	0	69.4
	1985	1985	29	0	0.8	0	0.9	0	0	104	0	129	1.8	0	0.1	0	265.6
	1986	1986	26	0	0.3	0	0	0	0	4.9	0	167	2.5	0	0	0	200.7
Hg	1984	1984	0	0	0	0	0.67	0	0	0	0	9.1	0.65	0	0	0	10.4
	1985	1985	1.2	0	0	0	0	0	0	0	0	5.5	0.53	0	0	0	7.2
	1986	1986	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6.5	1.6	0	0	0	8.1
Pb	1984	1984	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.5	0	0	0	0	12.5
	1985	1985	5.8	0	1.9	0.35	2.6	3.4	0	2.6	0	3.3	0	0	0.65	0	20.6
	1986	1986	6.1	0	0	0	0.8	0	0	3.7	0	4.0	2.5	0	0.3	0	17.4
Cd	1984	1984	28.2	1.67	0.53	0	0.84	0.35	2.9	4.7	0.39	2.0	0.16	0	0.14	0	41.9
	1985	1985	14.6	2.61	0.96	0	0.44	0	1.79	5.98	0.44	7.1	0	0	0.24	0	34.2
	1986	1986	64.3	2.2	0.47	0	1.5	0.15	0.92	5.4	1.4	3.6	0.08	0	0.16	0	80.2
Cu	1984	1984	470	150	48	1.3	210	170	42	130	37	100	46	7.2	14	1.2	1427
	1985	1985	460	190	110	3.0	210	72	34	100	120	170	57	14	12	0	1552
	1986	1986	510	154	87	1.1	183	80	40	94	36	145	46	9.5	13	0.6	1399
Mn	1984	1984	2400	280	110	1.2	580	100	140	330	600	89	15	6.0	44	1.2	4696
	1985	1985	2200	520	91	2.5	510	74	210	670	830	46	26	12	45	1.8	5238
	1986	1986	2010	340	98	0.5	560	270	70	400	740	100	18	4.8	39	1.2	4652
Zn	1984	1984	2400	430	240	30	780	420	250	440	270	940	1300	400	57	48	8005
	1985	1985	3200	910	260	30	840	140	240	880	370	1200	1300	490	63	96	10019
	1986	1986	3380	580	210	7	750	130	190	810	290	1400	1080	510	57	72	9466
Total	1984	0	0.27	0.10	0.025	0.47	0	0.033	0.098	0	0.42	0.11	0.19	0.081	0	0	1.8
BHC	1985	0	0.13	0.092	0.035	0.18	0	0.032	0.16	0	0.61	0.20	0.17	0.13	0	0	1.7
(注1)	1986	0	0	0.047	0.013	0.065	0	0	0.20	0	0.40	0.39	0.37	0.049	0	0	1.5

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Total	1984	0	0.083	0.099	0.003	0	0	0.049	0	0.73	0.16	0.060	0.025	0	1.2
DDT	1985	0	0	0.038	0.007	0	0	0.078	0	0.58	0.11	0.062	0.020	0	0.90
(注2)	1986	0	0.060	0.054	0.011	0	0	0.074	0	1.69	0.25	0.071	0.016	0	2.2
Dieldrin	1984	0	0	0.015	0.003	3.3	0	0.12	0	0.076	0.048	0.024	0.002	0	3.6
	1985	0	0	0.007	0	0	0.021	0.10	0	0.13	0.027	0.062	0.001	0	0.35
	1986	0	0	0.0067	0.011	0	0.012	0.099	0	0.14	0.017	0.12	0.0027	0	0.42
PCB	1984	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0.16	0	0	0	1.7
	1985	0	0	0	0	0	0	0	0	1.4	0.089	0	0	0	1.5
	1986	0	0	0	0.091	0	0	0	0	2.58	0.25	0	0	0	2.9
Total	1984														
Chlordane	1985	0	0	0	0	0.051	0	0	0	0.30	0	0	0.001	0	0.3
(注3)	1986	0	0	0	0	0	0	0	0	1.18	0.0084	0	0	0	1.19
PCNB	1984														
	1985	0	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03
	1986	0	0	0	0	0	0	2.92	0	0	0	0	0	0	2.92
PCA	1984														
(注4)	1985	0	0.83	0	0	0.068	0	0.052	0	0	0	0	0	0	0.95
	1986	0	0	0	0	0.15	0	4.57	0	0	0	0	0	0	4.72
Malathion	1984	0	4.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.0
	1985	0	1.5	0.12	0	0	0	0	0	0	0	0	0.079	0	1.7
	1986	0	1.0	0.40	0	0	0	0	0	0	0	0	0.054	0	1.45
MEP	1984	0	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50
	1985	0	0.33	0	0	0	0.32	0	0	0	0	0	0.026	0	0.68
	1986	0	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.082	0	0.28

注1: α -, β -, γ -, δ -BHCの合計

注2: pp'-DDT, pp'-DDE, pp'-DDT, op'-DDTの合計

注3: trans-chlordane, cis-chlordane, trans-nonachlor, cis-nonachlor, oxychlordaneの合計

注4: pentachloroaniline

3.4 全国値及びADI値との比較

表4に各汚染物ごとの平均値とその範囲を示した。

全国値と比較するとCdとディルドリンがやや高い傾向を示しているが、Cdは1986年の米、ディルドリンは1984年のメロン由来であることが明らかになっている。

またPbは全国より低い値となっているが、その原因は不明である。

一方、ADIとの比較では殆どどの項目で、はるかに低レベルであり問題はないと考えられるが、Hg及びディルドリンがADIの1/2~1/4とやや近い傾向を示しており、今後も継続して調査をする必要があると思われる。

参 考 文 献

- 1) 佐藤信俊他：宮城衛研年度，56，64（1981）
- 2) 菊地秀明他：宮城県保健環境センター年報，2，93，（1984）
- 3) 鈴木 滋他：宮城県保健環境センター年報，4，69，（1986）

表4 一日摂取量の平均値（1984～1986）

	ADI*	一日摂取量（宮城） μg		全国平均
		平均	範囲	
As	2,500	179	69～265	170
Hg	33	8.6	7.2～10.4	9.7
Pb	330	16.8	12.5～20.6	51
Cd		77.5	34.2～80.2	36
γ -BHC	500	1.67**	1.5～1.8**	1.4
T-DDT	250	1.43	0.9～2.2	1.5
ディルドリン	*** 5	1.46	0.35～3.6	0.58
PCB	250	2.03	1.5～2.9	2.3
クロルデン	50	0.77	0.35～1.19	
PCNB	50	1.48	0.95～4.72	
マラチオン	1,000	2.38	1.7～4.0	1.36
MEP	250	0.49	0.28～0.5	0.47

* $\mu g/day/50kg$

** Total-BHC

*** ディルドリン+アルドリン

14 細菌の塩素抵抗性に関する基礎的検討

平 富貴 木戸一博
瀬戸輝武 *湯田和郎

水質の汚染指標菌、消毒効果の指標菌として用いられている大腸菌群は、それを構成する細菌によって塩素に対する抵抗性が異なる場合も考えられるので、大腸菌群をIMViC試験により分類し、その代表菌株について各々の塩素抵抗性を検討した結果、試料の由来別、大腸菌群の分類型をとわず完全に死滅する条件は塩素の初期濃度10ppmに1分の接触時間であった。

1. はじめに

下水やし尿処理施設等放流水は一般的には塩素による消毒が行なわれている。そして消毒効果を評価するための指標菌として大腸菌群が用いられている。ところで我々は比較的高濃度で塩素処理が行なわれ残留塩素が存在するにもかかわらず時折、大腸菌群が検出される場合があることを経験する。そこで大腸菌群を構成する細菌の中には塩素に対する抵抗性が異なる場合も考えられるので各試料から分離した菌株を用いて塩素抵抗性について基礎的検討を試みた。

2. 方法

2.1 供試水

供試水は放流水1件、浄化槽越流水・放流水各10件、し尿処理施設放流水4件、産廃埋立地浸出液1件、河川水(2河川)4件の5種類30件を用いた。

各放流水は採水時に残留塩素を測定するとともにチオ硫酸ナトリウムで脱塩素処理をした。

2.2 大腸菌群の分解

大腸菌群の検査は河川水は上水試験方法(LB培地-BGLB培地-EMB培地)に従った。そしてEMB平板培地上に形成された定型のコロニーを任意数釣菌し、BHI半流動培地に保存し、以後の試験に用いた。

他の4試料の検査方法は下水の水質検定方法に関する「大腸菌群の検定方法」に従い、テソキシコレート平板培地上に形成された0.5mm以上の赤色コロニーを任意数釣菌し、BHI半流動培地に保存し以後の試験に用いた。

2.3 大腸菌群のIMViC試験

大腸菌群のIMViC試験は、BHI半流動培地に保存した菌株の一白金耳量をBHIブイヨン培地-DHL寒天平板培地で培養し、平板上に形成されたコロニーを釣菌しIMViC試験を行った。

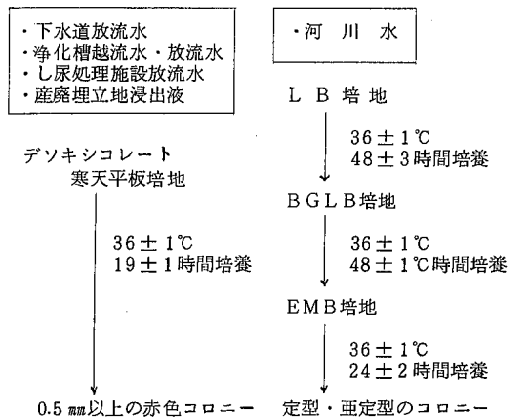


図1 大腸菌群の検出方法

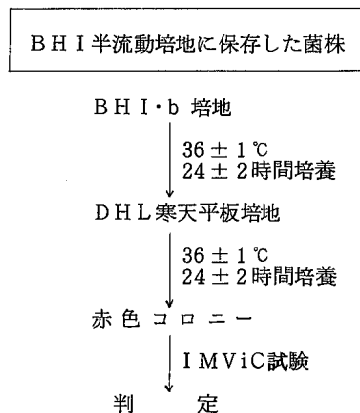


図2 IMViC試験の方法

* 宮城県原子力センター

2.4 塩素抵抗性の試験

2.4.1 菌液の調製

菌液の調製はBHI半流動培地に保存しておいた菌株から一白金耳量をBHIブイオン培地で培養し、その培養液(菌量既知)をPBSで希釈しておおよそ一定量(10⁶個/ml)とした。一方、培養液中の菌量はBHIブイオン培地-DHL寒天培地で培養し、平板上のコロニーを計測して求めた。

2.4.2 塩素溶液の調製

各種濃度の塩素溶液は塩素水をPH7.5の滅菌緩衝液を用いて調製した。

2.4.3 試験方法

各種濃度(0.05, 0.1, 10 ppm)の塩素溶液に供試菌量がおおよそ10⁴個/mlになるように添加し、20℃恒温水槽に浸漬し、1分から100分まで接触させた。そして経時ごとに接触溶液を0.1ml分取し、36±1℃, 24±2時間培養し、コロニーの検出されない塩素の濃度と接触時間を求めた。

2.4.4 塩素(遊離残留塩素)の経時変化

細菌の塩素抵抗性の実験を行うにあたり遊離残留塩素の経時変化を調べた。

方法は本試験と同じ条件のもとに、塩素溶液に供試菌溶液中に含まれてくる相当量のBHIブイオン培地を添加した場合と添加しない場合について経時ごとに遊離残留塩素を測定した。測定はオルトトリジン-吸光々度法(440nm)によった。

3. 結果

3.1 各試料から分離した大腸菌群の種類

①各施設の試料から分離した大腸菌群をIMViC試験により分類してみると++-型(E・Coli Iふん便由来)のものが最も多かった。すなわち放流水では下水40%, 浄化槽越流水・放流水55%, 屎尿処理施設39%, 産廃埋立地浸出液では70%, 河川水では65%であった。

②次に多いのが+-+型(E・Coli II ふん便由来)で前述++-型に加えるとふん便由来のものは下水では80%, 浄化槽越流水・放流水69%, 屎尿処理施設放流水59%, 産廃埋立地浸出液100%, 河川水71%となった。

③非ふん便性の大腸菌群は下水20%, 浄化槽越流水・放流水31%, 屎尿処理施設放流水41%, 産廃埋立地浸出液0%, 河川水29%であった。

3.2 塩素(遊離残留塩素)の経時変化

塩素溶液にBHIブイオン培地を添加した場合の遊離残留塩素の経時変化は塩素の初期濃度10ppmの場合1~30分で約6~14%, 1ppmでは約90~95%で, 0.1ppmでは約70~80%の減少がみられた。

特に低濃度溶液(0.1~1ppm)では短時間(1分)で

遊離残留塩素が急減した。

表1 各サンプルから分類した大腸菌群のIMViCによる分類結果

IMViC	下水道放流水		浄化槽越流水・放流水		屎尿処理施設放流水		産廃埋立地浸出液		河川水	
	n=15	%	n=200	%	n=46	%	n=10	%	n=100	%
++-	40		58 (55)		30		70		65	
+-+	40		11 (7)		20		30		6	
---			3 (5)		8				2	
+			1 (1)		7				1	
++			1 (2)		7				2	
+++			3 (1)						6	
----			14 (8)		13				2	
+++			7						1	
---			1 (10)		2				1	
+			4 (2)		2				2	
++			2 (3)		2				12	

〔 〕は放流水

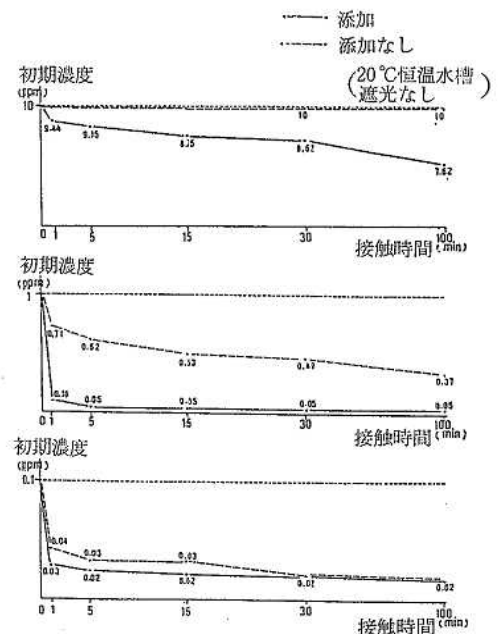


図3 遊離残留塩素の経時変化

3.3 大腸菌群の塩素抵抗性

①++--型 (E・Coli I), -+-- (E・Coli II) のいわゆるふん便由来の大腸菌群は塩素の初期濃度 1 ppm で 15 分間の接触により完全に死滅した。

②塩素の初期濃度 1 ppm では E・Coli I, E・Coli II 以外のいわゆる非ふん便由来大腸菌群は完全に死滅するのに 1~100 分を要した。

③同一型の菌株でも試料の由来により塩素の抵抗性に差がみられた。

++--型は下水由来では塩素の初期濃度 1 ppm に 5 分の接触, 河川水由来では 1 ppm に 15 分の接触で完全に死滅した。

-+--型では浄化槽, し尿処理施設由来のものは 1 ppm 1 分, 河川水由来のものは 1 ppm 5 分, 産廃埋立地由来のものは 1 ppm 15 分間の接触で完全に死滅した。

④今回の実験に用いた大腸菌群は由来別・菌型を問わず塩素の初期濃度 10 ppm に 1 分間の接触で完全に死滅した。

表 2 IMViC により分類した大腸菌群の塩素に対する抵抗性

試料別 IMViC	塩素の初期濃度 (ppm) - 接触時間 (min)				
	下水道 放流水	浄化槽越流 水 - 放流水	し尿処理施 設放流水	産廃埋立地 浸出液	河川水
① ++-- (Escherichia-coli-I)	1 ppm 5 min 10 - 1	1 ppm 5 min 10 - 1	1 ppm 15 min 10 - 1	—	1 ppm 15 min 10 - 1
② -+-- (Escherichia-coli-II)	—	1 - 1 10 - 1	1 - 1 10 - 1	1 ppm 15 min 10 - 1	1 - 5 10 - 1
③ --++ (Klebsiella -aerogenes I)	—	—	1 - 30 10 - 1	—	1 - 1 10 - 1
④ +++-	—	1 - 15 10 - 1	0.1 - 100 1 - 5 10 - 1	—	1 - 15 10 - 1
⑤ +-+- (Citrobacter -freundii-II)	—	1 - 30 10 - 1	—	—	10 - 1
⑥ -++- (Citrobacter -freundii-I)	—	1 - 5 10 - 1	1 - 15 10 - 1	—	10 - 1
⑦ ++++	—	1 - 1 10 - 1	—	—	1 - 100 10 - 1
⑧ --+-	—	—	0.1 - 100 1 - 1 10 - 1	—	1 - 1 10 - 1
⑨ -+ +-	—	1 - 1 10 - 1	1 - 1 10 - 1	—	1 - 5 10 - 1
⑩ ----	—	1 - 5 10 - 1	—	—	—

4. 考 察

(1)大腸菌群の IMViC 試験の結果, 各試料ともふん便由来の E・Coli I, II 型で 59~100% と主体性を占めていた。

上野¹⁾は「大腸菌群の周辺」の中で, Mishara によれば各試料中における大腸菌群の型別検出率の中で E・Coli I, II 型の占める割合は人のふん便で 83%, 下水 49%, 土壌 35%。

Mac Conkey によれば人のふん便で 90% 以上, 下水 83%, 水 27% であると報告していると述べている。また桑原²⁾は河川の大腸菌群の菌型分布は E・Coli が全体の 1/2 を占めていたと報告しており, 水中の大腸菌群の検出はふん便汚染の指標として意義をもっていることがわ

かる。

(2)本試験と同一条件における遊離残留塩素の経時変化は低濃度 (0.1~1 ppm) において急減した。これは光, 温度等による分解と特に供試菌液中の培地成分により塩素が消費された結果と考えられる。事実, 沢村³⁾は塩素の消毒力を評価するときには作用させる細菌の数, 細菌の培養液の成分に注意するよう指摘している。

(3)大腸菌群の塩素抵抗性は ++--型 (E・Coli I ふん便由来) のものは塩素の初期濃度 1 ppm で 5 分の接触で, -+--型 (E・Coli II ふん便由来) のものは塩素の初期濃度 1 ppm で 5 分から 15 分の接触で, -+ +-型 (E・Coli II, ふん便由来) のものは塩素の初期濃度 1 ppm で 1 分から 15 分の接触で完全に死滅した。--++型 (K・aerogenes I) は塩素の初期濃度 1 ppm で 1 分から

30分, ++型 (*C. freundii* II) は1 ppmで30分, 10 ppmで1分, -+-型 (*C. freundii* I) は1 ppmで5分から15分, 10 ppmでは1分の接触時間で完全に死滅した。このことから概してふん便由来の大腸菌群は非ふん便由来のものより塩素に対する抵抗性が弱いことが判明した。

羽布津⁴⁾らは大腸菌群(種レベルまで同定・ふん便性大腸菌群を含む)の塩素抵抗性はいずれも残留塩素0.1 ppm 1分の接触時間で検水10ml中不検出であったと報告し古畑⁵⁾もふん便からの分離菌株*E. Coli*の100%死滅条件は遊離残留塩素0.1 ppm 1分の接触時間であったと報告している。しかし、われわれの体験では施設の大腸菌群は0.1 ppm 1分で死滅するとは思われなかったので今回の実験を行った。その結果は、実験時の塩素の消費を考慮に入れても抵抗性の高いものであったといえる。

また、大腸菌群の塩素の抵抗性は試料由来によっても異なる結果が得られた。ちなみに*E. M. Aieta*⁶⁾は純粋培養大腸菌群は下水由来の大腸菌群よりも影響を受けやすく、同一菌であっても群体が異なると異なる抵抗力を示すことを報告している。

4) 今回の実験に供した大腸菌群分離株(IMViC試験による10種類の型)は試料別、種類別を問わず塩素の初期濃度10ppmに1分の接触時間で完全に死滅し有効な消毒効果がえられたことがわかった。

一方、安藤⁷⁾は下水中から分離した大腸菌群(種レベルまで同定)中*E. Coli*(運動性なし)の塩素の完全死滅条件は塩素の初期濃度5 ppmに30分, 10 ppmに1分,

Klebsiella pneumoniae は10 ppmに60分, *Klebsiella oxytoca* は5 ppmに5分, 10 ppmに1分, *Enterobacter cloacae* は10 ppmに10分の接触であったと報告しており、著者らの成績とほぼ附合する。

5) ReillyとKippin⁸⁾は残留塩素が存在する水道水から分離される大腸菌群に塩素耐性を示すものがあることを報告している。古畑⁵⁾は残留塩素が存在する飲料用タンク水からの大腸菌群分離株(*E. Coli*を含まず)はふん便より分離した*E. Coli*より死滅するのに長時間(0.1 ppm 3~5分)を要したと報告している。

われわれは今回の実験には耐塩素性を考慮していないが今後、有効な塩素消毒を考えていく上では耐塩素性についても検討する必要があると思われる。

参 考 文 献

- 1) 上野英世: 用水と廃水 Vol19, No.5 (1977)
- 2) 桑原麟児: 用水と廃水ハンドブック I
- 3) 沢村良二: ぶんせき 9 (1986)
- 4) 羽布津博明他: 水道協会雑誌 第56巻第6号 (1987)
- 5) 古畑勝則他: 東京衛生年報 37 (1986)
- 6) *E. M. Aieta*: WPCF Vol 52 No.4 (1980)
- 7) 安藤 茂他: 下水道協会雑誌 Vol 23 No.260 (1986)
- 8) Reilly J Kaud Kippin J F: Jour of the new England water works Association 94, 24, 1980

15 水酸化ジルコニウム共沈——有炎原子 吸光法による各種重金属測定時の干渉

千葉 規 瀬戸輝武

測定溶液中に共存するジルコニウム (Zr) にもとづく化学干渉はCb, Pd, Mn, Cuのいずれについても認められなかった。また、バックグランド干渉はCb, Pdで認められたが、重水素ランプによるバックグランド補正が可能であった。

1. はじめに

水溶液化された試料中の微量重金属を原子吸光法によって測定する場合の分離濃縮法の一つとして、水酸化ジルコニウム (Zr (OH)₄) を捕集剤とする共沈法を適用し、フレイムレス原子吸光法によって測定した報告は多い。^{1)~3)} これらの報告によれば、共沈分離後の測定溶液中に共存する比較的大量のジルコニウム (Zr) にもとづく化学干渉ならびにバックグランド干渉は認められていない。

しかし、この共沈法を有炎原子吸光法に適用した場合のZrにもとづく干渉についての検討はなされていない。そこで筆者らは有炎原子吸光法におけるZrにもとづく干渉について検討し、若干の知見が得られたので報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

ジルコニウム溶液：和光純薬特級オキシ塩化ジルコニウム (Zr OCl₂ · 8 H₂O) 3.53 g を水に溶かして100 ml とした (Zr として約10 mg / ml を含む)。

標準液：和光純薬製原子吸光用標準液 (Cd, Pb, Mn, Cu) 各1000 mg / l を1 N HCl で適宜希釈して用いた。

塩酸：和光純薬製有害金属測定用塩酸。

2.2 装 置

原子吸光装置：日立170-50 A型 (ワンスロットバーナ付)

光源：日立製HLA-3型のCb, Pd, Mn, Cu の単元素型ホローカソードランプならびにHLA-3型重水素ランプ

2.3 実 験

2.3.1 水酸化ジルコニウム共沈法の標準操作法

本実験を実施する場合の前提となる共沈操作法は図1のとおりである。⁴⁾ すなわち、捕集剤としてのZr (OH)₄ はその全量が測定溶液中に移行するため、Zrとして約200 mg / l が共存された状態で測定に供されることになる。

2.3.2 Zrによる化学干渉の検討

Cu, Pd, Mn, Cu をそれぞれ0.5 mg / l を含むこれらの混合標準液を数個作成し、そのそれぞれに、さらに

ジルコニウム溶液0, 0.5~5 ml (Zrとして0, 5~50 mg) を段階的に加え、1 N HCl で50 ml 定容とした測定溶液系列を調製した。

一方、これら4種の重金属を含まず、Zrのみを0, 5~50 mg含む測定溶液系列を対象として、Zr共存量の変化による4種の重金属測定時の化学干渉の程度を検討した。なお、いずれの系列も重水素ランプを用いたバックグランド補正法で測定した。

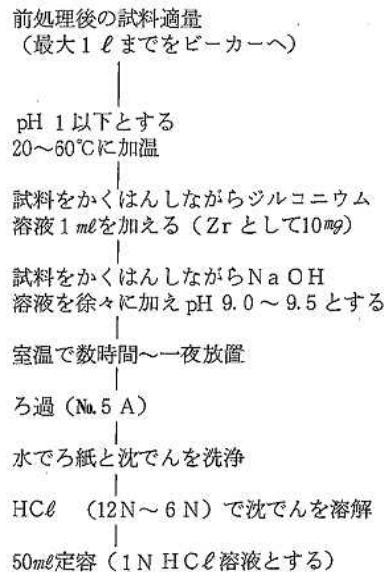


図1 水酸化ジルコニウム共沈法の標準操作法⁴⁾

2.3.3 Zrによるバックグランド干渉の検討

一般に、バックグランド干渉の程度は測定溶液中の目的金属濃度と、測定装置の感度設定条件とによって見かけ上変化するため、この実験においては測定溶液の定量限界をCu 0.01 mg / l, Pd 0.1 mg / l, Cu ならびにMn 0.02 mg / l が得られるように装置の感度を設定した場合の影響について検討した。

そして、まず2.3.2. で用いたZrのみを0, 5~50 mg含む測定溶液の系列を用いてバックグランド補正なしで

測定し、この吸収ピーク高をA（バックグラウンド吸収+ブランクピーク）とした。次に、直ちに全く同様の測定条件でバックグラウンド補正を適用した測定を行ない、この吸収ピーク高をB（ブランクピーク）とし、A-Bによって共存するZrの濃度変化にもとづく4種の重金属のバックグラウンド吸収の程度を検討した。

3. 結果と考察

3.1 化学干渉

測定溶液中に移行するZr共存量の変化にもとづく化学干渉の検討を表1に示す

表1 Zr共存量の変化による化学干渉

単位：nm（ピーク高）

Zr 共存量 (mg/50ml)	Cb	Pb	Mn	Cu
0	142	70	77	63
5	141	70	76	63
10	141	70	76	63
20	142	72	76	64
30	143	70	75	62
40	143	72	76	64
50	142	71	76	63

すなわち、測定溶液50ml中にZrとして5~50mgの範囲で共存する限り、これら4種の重金属に対する化学干渉は認められなかった。また、ジルコニウム溶液に含まれる試薬ブランク値は、この実験における測定感度ではいずれの重金属についても認められなかった。

3.2 バックグラウンド干渉

測定溶液中に移行するZr共存量の変化にもとづくバックグラウンド干渉の検討結果を図2に示す。

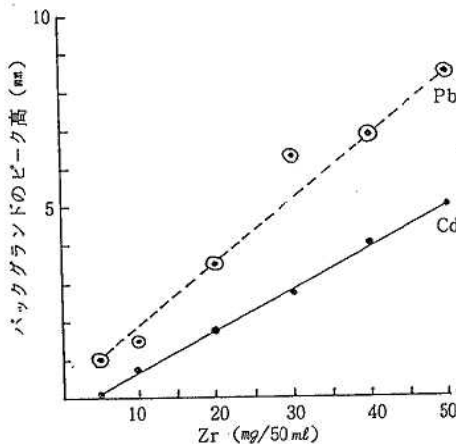


図2 Zrによるバックグラウンド

すなわち、CuならびにMnについてはこの実験における測定感度では認められなかったが、CdならびにPbについては共存するZrの量にはほぼ比例したバックグラウンド吸収が認められた。なお、バックグラウンド補正を適用したB（ブランクピーク）はいずれの重金属についても認められなかった。

3.3 バックグラウンド干渉による測定誤差

以上の結果から、CdならびにPbの測定では、図1の標準操作法によって共沈分離された測定溶液について、バックグラウンド補正なしで測定した場合の誤差は、計算上Cdではこの実験の定量限界である0.01mg/lにおいて約10%、Pdでは同じく0.1mg/lにおいて約14%の、それぞれの正の誤差を与えることになる（図3）。

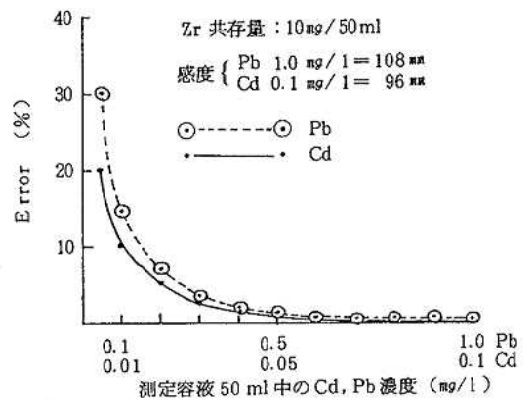


図3 Zrによるバックグラウンド誤差

したがって、CdならびにPbについて定量限界附近の測定を実施する場合や、あるいは種々の理由によってジルコニウム溶液の使用量を多くした場合には、バックグラウンド補正を適用した測定を行なうか、それとも標準溶液中の共存Zr濃度を測定溶液中のZr濃度にするだけ一致させて測定し、Zrにもとづくバックグラウンド吸収を空試験値として取扱うなどの方法を講ずることが望ましい。

3.4 共存するNaに基づくバックグラウンド

図1の標準操作法におけるpH調整用のNaOH溶液に由来するNaも、その一部が測定溶液中に移行するためその程度によってはバックグラウンド吸収の原因となる可能性も考えられる。そこで、ろ紙およびろ紙上の沈でんを水洗することにより、測定溶液中に移行するNa濃度がどの程度低下するかを検討した（図4）。

その結果、1回に水10mlを用い、ろ紙およびろ紙上の沈でんを5~6回水洗することにより、測定溶液中のNa濃度はほぼ50mg/l以下となるため、Naにもとづくバックグラウンド吸収はいずれの重金属測定においても問題ないことがわかった。

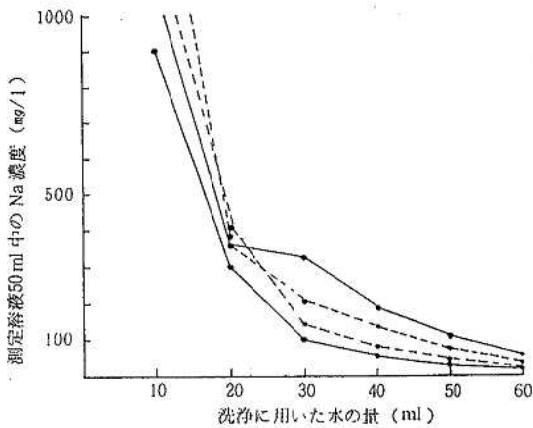


図4 測定溶液中へ移行するNa濃度

4. 結 論

測定溶液中に共存する Zr にもとづく化学干渉は、本実験に関する限り認められなかったが、バックグラウンド干渉は Cd ならびに Pb について認められた。しかし、これは重水素ランプによるバックグラウンド補正が可能であった。

なお、本研究は日本薬学会衛生調査委員会東北部のワーキンググループによる「衛生試験法注解」の飲料水の理化学試験改訂作業の一環として実施したものであり第25回日本薬学会東北支部大会（弘前市）において発表した。

参 考 文 献

- 1) 佐藤彰：温泉工学会誌，10-3，89（1975）
- 2) 佐藤彰，斎藤憲光：分化，25，663（1976）
- 3) 佐藤彰，斎藤憲光：ibid，26，747（1977）
- 4) 天川映子，他：ibid，27，81（1978）
- 5) 天川映子，他：東京都衛生研年報，32-1，199（1981）
- 6) 鈴木茂生，広島紀以子，千葉規，他：日本薬学会第107年会講演要旨集，2 Bh 10-4，737（1987，京都）

16 水道水源のかび臭発生状況調査

菅原 隆一 米山 達彦 木戸 一博
 伏谷 均 平 富貴 千葉 規
 瀬戸 輝武

昭和61年5～10月までの6カ月間、月2～3回、漆沢ダム及び阿武隈川（岩沼市玉崎浄水場）のかび臭発生状況を調査した。その結果、漆沢ダムでは8月初旬及び8月下旬～9月上旬に菊水堰（ダム放流水）でTO4～6のかび臭が確認され、監藻類のPhormidiumが8月下旬にダムサイト表層水で最高8,400個/ml出現したが、かび臭物質の2-Methylisoborneol（2-MIB）とGeosminの測定結果は10ng/l未満であった。阿武隈川では、かび臭は今回の期間中TOとして確認されず、かび臭物質の測定結果も全調査期間で10ng/l未満であった。

表1 調査地点及び採水地点

調査地点	採水地点
漆沢ダム	ダムサイト表層、菊水堰（ダム放流水）、門沢取水堰、着水井
阿武隈川	原水、粒状活性炭処理前の検水、（岩沼市玉崎浄水場）浄水

1. はじめに

近年、水道水源として利用されている湖沼、ダム貯水池等の富栄養化が進行し、それに伴って発生するかび臭等の異臭味障害が全国的に問題になっている。

本県においても水道水源のかび臭発生は、これまで釜房ダム、漆沢ダム及び阿武隈川（岩沼市玉崎浄水場）で報告¹⁾されているが、このかび臭の原因物質は、釜房ダムを除いて確認されていなかった。

そこで、我々は昭和60年8月～10月までの3カ月間にわたり月1回、県内の主要な水道水源である3ダム（釜房、大倉、漆沢）及び阿武隈川の4地点について、かび臭の発生状況を調査し、その結果を前報¹⁾で報告した。それによると、釜房ダム、大倉ダム及び阿武隈川では調査期間中にかび臭は発生しなかったが、漆沢ダムでは8月下旬に菊水堰（ダム放流水）で2-MIBが110ng/l検出され、原因生物は出現状況から監藻類のPhormidiumと推定された。

今回は、61年度の調査結果について報告するが、釜房ダムと大倉ダムの水質は仙台市水道局で常時検査されていることから本年度の調査地点から除外することとし、漆沢ダムと阿武隈川の2地点については、より詳細にかび臭発生時の状況を把握するために、昨年度に比べ調査期間と調査頻度を多くして本調査を実施することにした。

2. 調査方法

2.1 調査地点及び採水地点

調査地点は、漆沢ダムと阿武隈川の2地点である。各々の採水地点を表1に示す。漆沢ダムでは、昨年度調査した3地点の他、本年度は生物の出現状況を継続的に調査するために常時ダムサイト表層水を採水し、また阿武隈川では、浄水場で粒状活性炭を使用している場合には、その処理効果を調査するために活性炭処理前の検水と浄水を採水した。

2.2 調査期間及び調査項目

昭和61年5～10月までの6カ月間、月2～3回、採水した検水について臭気濃度（TO）、かび臭物質（2-MIB、Geosmin）、監藻類の種類と出現数、水温等を測定した。

なお、漆沢ダムに関するTO値は宮城県大崎広域水道麓山浄水場で測定した値であり、阿武隈川に関するTO値は岩沼市玉崎浄水場の測定値である。

2.3 かび臭物質の測定方法

かび臭物の測定は、前報¹⁾と同様中条²⁾の報告によるセップパックカートリッジーガスマトグラフ質量分析法によった。

使用した試薬、器具、試料の前処理方法及びガスマトグラフ質量分析計の測定条件は前報と同様である。

3. 結果及び考察

3.1 漆沢ダム

3.1.1 臭気濃度（TO）の測定

菊水堰（ダム放流水）のかび臭及びその他の異臭味（青草臭、藻臭、土臭等）のTO値の測定結果を図1に示す。

かび臭は8月初旬にTO4であったが、8月5日の台風による豪雨の直後には検出されなくなり、その後8月下旬に再びTO6を示したが、これも9月2日の降雨の後には低下している。

かび臭以外の異臭味のTO値は7月中旬より高くなり、8月初旬には青草臭としてTO35であったが、8月5日の豪雨により一時TO値は低下した。その後、8月中旬より再びTO値は上昇し、8月29日には青草

臭として本年度最高の TO50 を示したが、この青草臭もかび臭と同様 9 月 2 日の降雨の後は急激に TO 値が低下した。

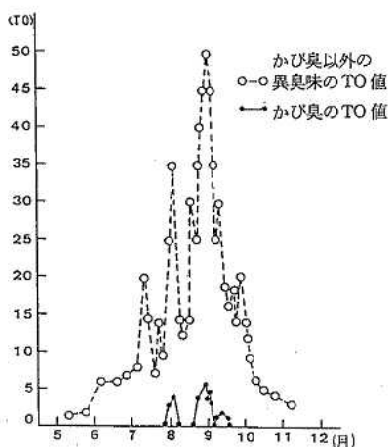


図1 菊水堰(ダム放流水)の臭気濃度
注 大崎広域水道麓山浄水場の測定値

以上の TO 値の測定結果より、本年度の菊水堰(ダム放流水)では青草臭の TO 値はかび臭の約 10 倍程度高い値を示していたことがわかる。また、昨年度の TO 値と比較しても青草臭は昨年度の最高値 TO 30 よりも約 1.7 倍高い TO 50 を示した。³⁾この青草臭等の異臭味は通常の浄水処理では除去できず、その処理にはかび臭の場合と同様に粉末活性炭を用いなければならない。このため麓山浄水場では、6 月下旬～10 月中旬まで 2～25mg/l の粉末活性炭を投入して対処した。

なお、本年度のダムの環境条件については、①昨年度よりも 7～10 月で 2～3℃低いダムサイト表層水の水温。②例年よりも早い潮水の循環期。③8 月 5 日の豪雨による濁水の流入。等の昨年度と違った要因があり、これらの相互の作用はよって生物の生育が影響を受けたものと考えられた。

3.1.2 かび臭物質の測定

表 2 に各採水地点におけるかび臭物質の 2-MIB 及び Geosmin の測定結果を示す。測定は 5～10 月まで、月 2～3 回行ったものであるが、かび臭は全調査期間で 10ng/l 未満であった。したがって、かび臭が TO 値として認められた 8 月初旬及び 8 月下旬～9 月上旬についてもかび臭物質は確認されなかった。

表 2 かび臭物質の測定結果

(ng/l)

採水地点	2-MIB	Geosmin
ダイサト表層	10 未満	10 未満
菊水堰(ダム放流水)	10 未満	10 未満
門沢取水堰	10 未満	10 未満
着水井	10 未満	10 未満

この原因としては、本法の定量限界、かび臭物質の存在形態、あるいは TO の測定上の問題等が考えられるが、これらについては、現在検討中である。

3.1.3 藍藻類の出現状況と培養実験

図 2 は 5～10 月までのダムサイト表層水中のかび臭原因生物といわれている藍藻類 3 種 (Anabaena, Oscillatoria, Phormidium) の出現状況である。

Anabaena は 7 月下旬から出現し、10 月まで 50 個/ml 程度検出されたが、Oscillatoria は調査期間中検出されていない。Phormidium は 6 月下旬から 10 月まで連続して出現し、8 月 26 日には最高 8,400 個/ml が検出された。

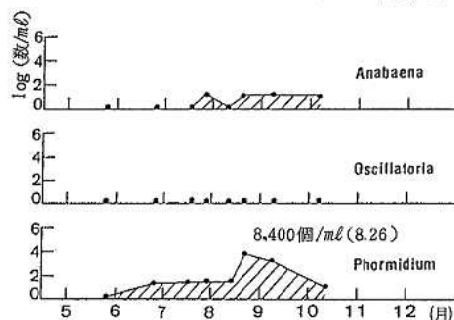


図 2 藍藻類の出現状況調査結果

この 8 月 26 日のダムサイト表層水(青草臭として TO 70、かび臭として TO 5)を用いて Bristol 改変培地による培養実験を図 3 の方法で行った。使用した表層水中には主な生物として Phormidium の他、Anabaenopsis 820 個/ml、Astorionella 220 個/ml 等が存在していた。

実験の結果、培養液は強いかび臭を発生したことから、かび臭物質を測定したところ、Geosmin は培養後も 10 ng/l 未満であったが、2-MIB は培養後には約 100 ng/l が検出された。

この実験により、この時期の生物は生育条件が良好であれば、かび臭を強く産生する能力を有していたことが確認された。

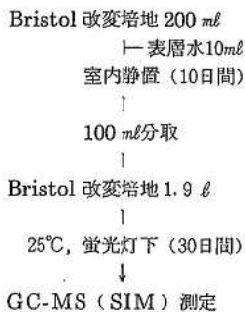


図 3 生物培養実験の方法

3.2 阿武隈川

阿武隈川(岩沼市玉崎浄水場)の採水地点は、表 1 に示す 3 地点である。本年度は、浄水場で粒状活性炭を使

用している場合には、その処理前の検水も採水することにしたが、本年度は原水の異臭味発生の程度が低かったこともあり、粒状活性炭処理を行った期間は6月16日～24日と短く、したがって処理前の検水の採水は6月17日の1回のみであった。この期間の原水のT O値は、玉崎浄水場の測定結果によれば泥臭として最高12であったが、かび臭はT O値として認められず、これ以後もかび臭は本年度確認されていない。また、かび臭物質の2-MIB及びGeosminも全調査期間を通して10ng/ℓ未満であった。

藍藻類の出現状況は、Phormidiumが全調査期間で検出されたが、最高は8月26日の440個/mlであり、他の調査日は50個/ml以下であった。Anabaenaは7月28日及び9月8日に、Osillatoriaは9月8日に検出されたが出現数はいずれも50個/ml以下であった。

以上の阿武隈川の本年度のT O値、かび臭物質の測定結果、あるいは藍藻類の出現状況等から考察する限りでは、阿武隈川のかび臭発生の可能性は極めて少ないものと考えられた。

最後に本調査を実施するにあたり御協力をいただいた仙台市茂庭浄水場、岩沼市玉崎浄水場、宮城県大崎広域水道事務所の皆様に、また、生物の鑑定に御指導いただいた水質部佐々木久雄研究員に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 菅原隆一他：宮城県保健環境センター年報 4, 89 (1986)
- 2) 中条幸次他：水道協会雑誌, 55, 5, 32 (1986)
- 3) 宮城県大崎広域水道事務所：昭和60年度水道事業統計年報, 第4報

17 し尿浄化槽指導指針策定に関する 調査研究（第3報）

—法定検査と水質検査について

木戸 一博 菅原 隆一 平 富貴
 千葉 規 瀬戸 輝武 米山 達彦
 伏谷 均 清野 茂* 湯田 和郎**

県内の同一浄化槽（n = 111）について、法定検査と水質検査を同時に実施し、両検査の関連性と整合性について調査した。

その結果、法定検査で適正と判定された放流水の水質は良好であるが、「おおむね適正」と判定された放流水の水質は良いとは云えず、浄化槽の機能上問題があると思われ改善を要することがわかった。この調査における「おおむね適正」と判定した理由を「使用者」「維持管理」「施行構造」の3要因に大別した。その結果「維持管理」の中でも長時間曝気の汚泥管理が約半分を占めていることがわかった。

1. はじめに

本県では、し尿浄化槽の指導体制を整備し、不適正浄化槽の低減化を目的とした「浄化槽指導指針」を策定するため調査研究を昭和58年度から実施し、その結果については既報¹⁾²⁾で報告した。

今回は、同一浄化槽について法定検査と水質検査を同時に実施し、両検査間の関連性と整合性を調査し、法定検査がねらいとする維持管理評価を放流水等の理化学的検査から検討した結果、若干の知見を得たので報告する。

2. 調査方法

2.1 調査対象

調査は昭和59年11月から60年6月までに、県内の4地区について行った。

図1に、今回対象とした浄化槽を構造基準及び処理方式別に分けて示した。又、宮城県内に設置されている浄化槽についても同様に分類し示した。対象とした浄化槽

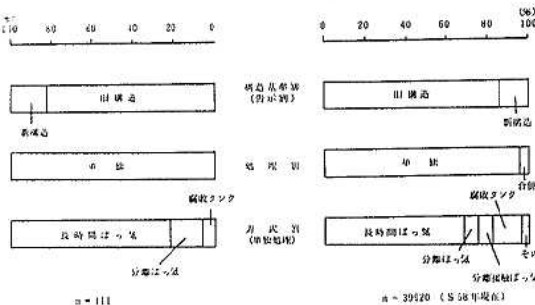


図1 構造基準及び型式別分類

は5～500人槽の単独浄化槽で111基（全曝気型84基、分離曝気型19基、腐敗タンク型8基）について調査を行った。

2.2 調査項目

調査は宮城県浄化槽法定検査委員会と共同で行った。すなわち、現場検査は法定検査に基づく所見の他、水素イオン濃度（pHメーター）、亜硝酸性窒素（GR法、定性）、透視度、塩素イオン（電極法）、溶存酸素（DOメーター）、汚泥沈殿率、残留塩素（オルトトリジン比色法）、水温の機能検査8項目である。又同時に曝気槽混液と放流水を採水し、MLSS、MLVSS、塩素イオン（硝酸銀滴定法）、濁度、SS、アンモニア性窒素、大腸菌群数、BOD、ATU-BOD（硝化抑制BOD）について調査した。

3. 結果と考察

3.1 法定検査結果

本調査対象111基の法定検査による判定状況は適正が34基（30.6%）、おおむね適正が75基（67.6%）、不適正が2基（1.8%）であった。

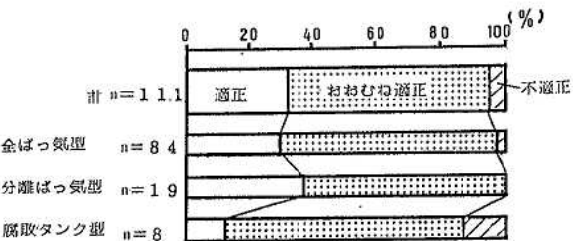


図2 型式別判定状況

* 現 宮城県環境管理課
 ** 現 宮城県原子力センター

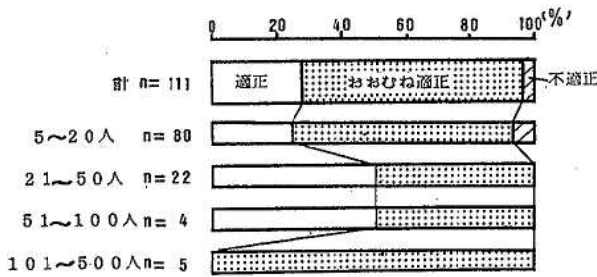


図3 人そう別判定状況

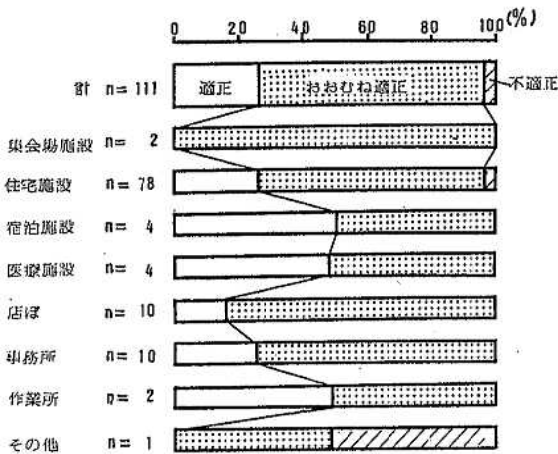


図4 建築用途別判定状況

図2~図4に法定検査結果を型式別、人槽別・建築用途別に分けて表わした。これを見ると全曝気方式と腐敗タンク方式におおむね適正の割合が高く、不適正も各々にみられた。人槽別でみると、小型浄化槽（5~20人）に不適正がみられ、おおむね適正の割合も高い。建築用途別では、住宅に不適性がみられ、おおむね適正の割合も高い。すなわち、個人住宅の小型浄化槽（5~20人）に不適正やおおむね適正の割合が高い。

3.2 機能検査結果

3.2.1 項目別

残留塩素、亜硝酸窒素を除く機能検査の項目別結果を図5に示した。

機能検査5項目について項目毎に望ましい範囲を越えた割合をみると、pH（3.6%）、溶存酸素（19%）、SV₃₀（61%）、透視度（15%）、Cl⁻（77%）となり、SV₃₀とCl⁻が望ましい範囲を越える割合が高く、Cl⁻では使用水量不足、SV₃₀で汚泥不足の傾向にあり、これらの傾向は既報¹⁾²⁾と同様である。

3.2.2 判定別

法定検査の判定別に機能検査項目の濃度分布を検討し

た。その結果、判定間で機能検査項目の濃度分布に有意の差のみられたものはSV₃₀、透視度、溶存酸素の3項目で、図6~8に示した。SV₃₀は適正で低く（平均13%）、おおむね適正で高い（平均50%）、溶存酸素は適正で低い（平均3.7 mg/l）、又、透視度は適正で高く（14度）、おおむね適正で低い（9度）。

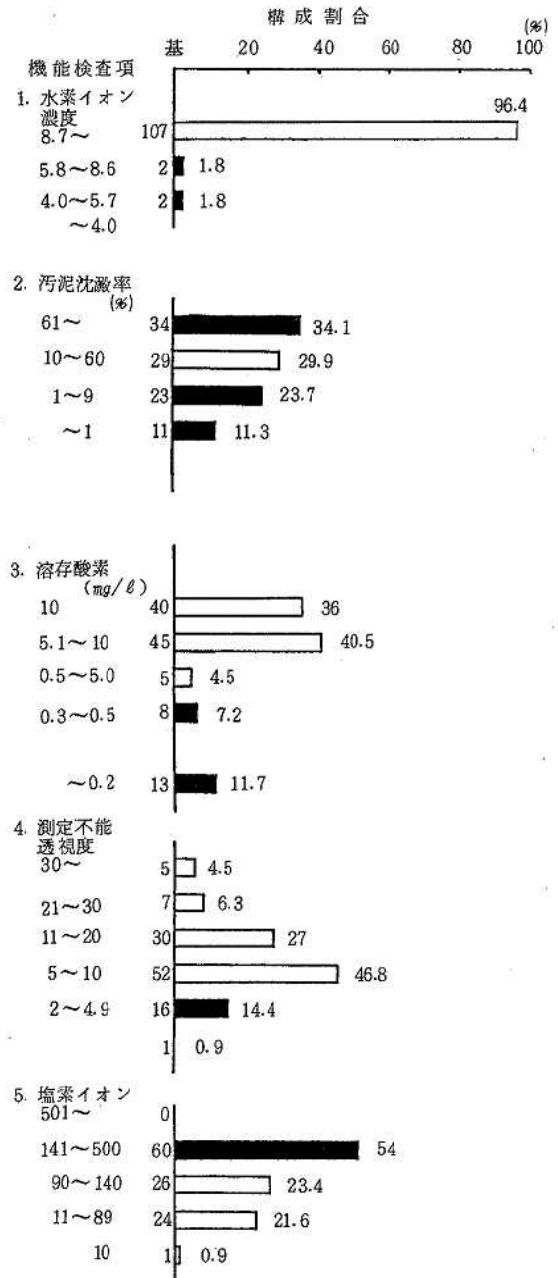


図5 項目別機能検査結果

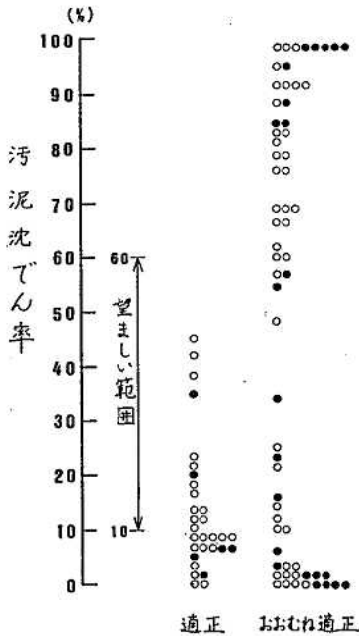


図6 判別別汚泥沈澱率

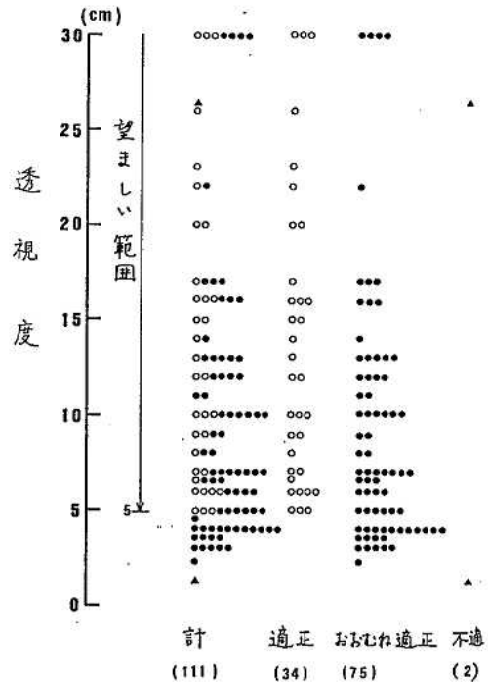


図8 判別別溶存酸素

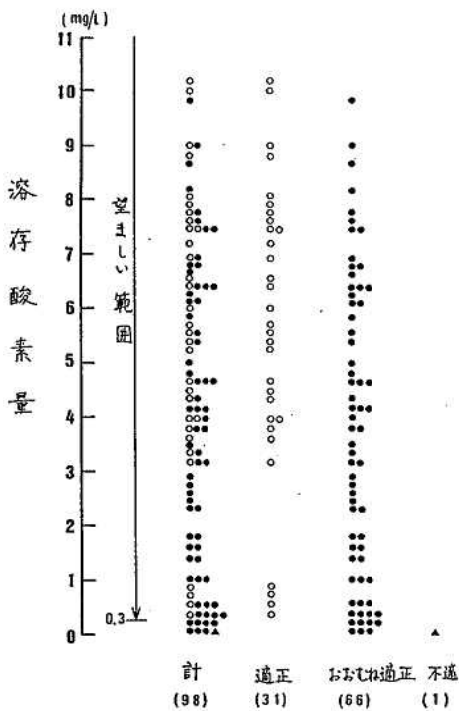


図7 判別別透視度

3.2.3 残留塩素と塩素イオンの測定法について
 残留塩素はオルトトリジン (OT法と略する) によって測定しているが、一般にOT法によってし尿処理水中の残留塩素を測定すると、し尿処理水中の亜硝酸性窒素や淡黄色～黄褐色の着色によって正の妨害を受けることが知られている。³⁾⁴⁾

これらの妨害を除くために中性ヨウ化カリウム法を現場で同時に実施した。この結果、OT法が検出(+)となった69基中39基 (57%) が残留塩素を含まないのに含むものとして測定されることがわかった。しかしながら、OT法とKI法は危険率1%で有意であることがわかった。(表1)

表1 残留塩素の測定 (OT法とKI法)

	OT		計
	+	-	
KI	+	4	34
	-	38	77
計	69	42	111

現場法としてはKI法は簡便であり、妨害の影響を受けにくいことからOT法とKI法の併用によって、残留塩素を測定することが望まれる。

又、 Cl^- の検査法は、硝酸銀滴定法又はイオン電極法の

いずれかによるものとなっている。

今回は採取した検体について、硝酸銀滴定法で分析し、現場検査のイオン電極法による測定値との比較を行った。両検査法には良い相関性が認められる。(図9)

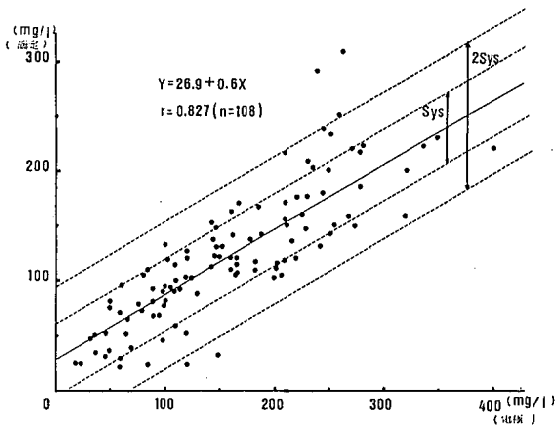


図9 イオン電極法と硝酸銀滴定法の比較

イオン電極法(平均値 160 mg/l)は硝酸銀滴定法(平均値 123 mg/l)に比べ約40mg/l高い。この差は統計的にみて危険率1%で有意である。この差の理由として、硫化物等の正の妨害⁵⁾が考えられ、酢酸亜鉛によるマスキング等の対策が必要と考えられ検討を要する。

3.3 放流水検査結果

3.3.1 判別別

今回、調査を行った放流水のBOD適合率は65% (n = 104)であった。

法定検査の判別別にBOD値及び適合率の差の検討を行った。解析は5~50人槽の小規模浄化槽(n=96)を対象とし、結果を表2、表3に示した。

表2 判別別BOD適合率 (%)

判定 型式	硝化抑制なし		硝化抑制	
	適正	おおむね適正	適正	おおむね適正
全+分+腐	n=30 80	n=66 59	n=29 100	n=66 66
全+分	n=30 80	n=64 61	n=29 100	n=63 69
全	n=22 77	n=54 65	n=21 100	n=54 77
分	n=8 88	n=9 44	n=8 100	n=9 44
腐		n=3 0		n=3 0

表3 判別別BOD濃度平均 (mg/l)

判定 型式	硝化抑制なし		硝化抑制	
	適正	おおむね適正	適正	おおむね適正
全+分+腐	60	110	40	78
全+分	60	120	40	75
全	65	98	n=21 44	n=53 72
分	44	120	31	93
腐		n=3 199		n=3 140

判定が適正のもの30基中BOD適合のものは24基(適合率80%)、おおむね適正67基中BOD適合のものは39基(58%)であった。

適正の方がおおむね適正に比べてBOD適合率が高い。しかしながら、両者間には統計的に有意な差は見られない。一方、適正、おおむね適正のBOD濃度を平均値と比較すると、適正では60mg/l、おおむね適正では110mg/lと適正の方がBOD値は低く、この平均値の差は危険率1%で有意であった。

3.3.2 硝化抑制BOD

硝化を抑制したBODと無抑制のBODとではBODの平均値、BOD適合率に差がみられる(表2・3)。BODの濃度平均値で、判定が適正なものは20mg/l、おおむね適正で約30mg/lの差がみられ硝化が起っていることを示唆している。一方、適合率では判定で適正の硝化抑制BODの適合率は100%、おおむね適正の適合率は65%となり、この適合率の差は危険率1%で有意である。このことは、硝化を抑制しないBODで、判定が適正とおおむね適正の間で適合率に有意差がみられない原因の一つとして、硝化が影響していることを意味しているものと思われ、浄化槽の機能の評価には、硝化の影響を考慮する必要があると思われる。

4. おおむね適正の所見からみた原因状況

今回の調査では、判定の中で「おおむね適正」の占める割合が約70%と最も高い。「おおむね適正」の所見184を図10に示した。

これを見ると、外観検査では長時間曝気の「汚泥沈殿室(槽)又は沈殿池におけるスカムの異常発生」が29件、機能検査では「汚泥の沈殿率の不適(SV₃₀: 70%以上、5%以下)」が43件と「塩素イオン(洗浄水量の不足)」が31件である。そこで、おおむね適正の所見を「使用者」「維持管理」「施工構造」の3要因に大別し、図11に示した。

これを見ると、「維持管理」の項目が所見の97%を

示しており、中でも長時間曝気に関する所見が全体の約8割を占めていることがわかった。又、「長時間曝気に関する所見」の中で、「長時間曝気の汚泥管理」(スカム

の異常発生・汚泥沈澱率の不適・透視度の低下)が約半分を占めていることがわかった。

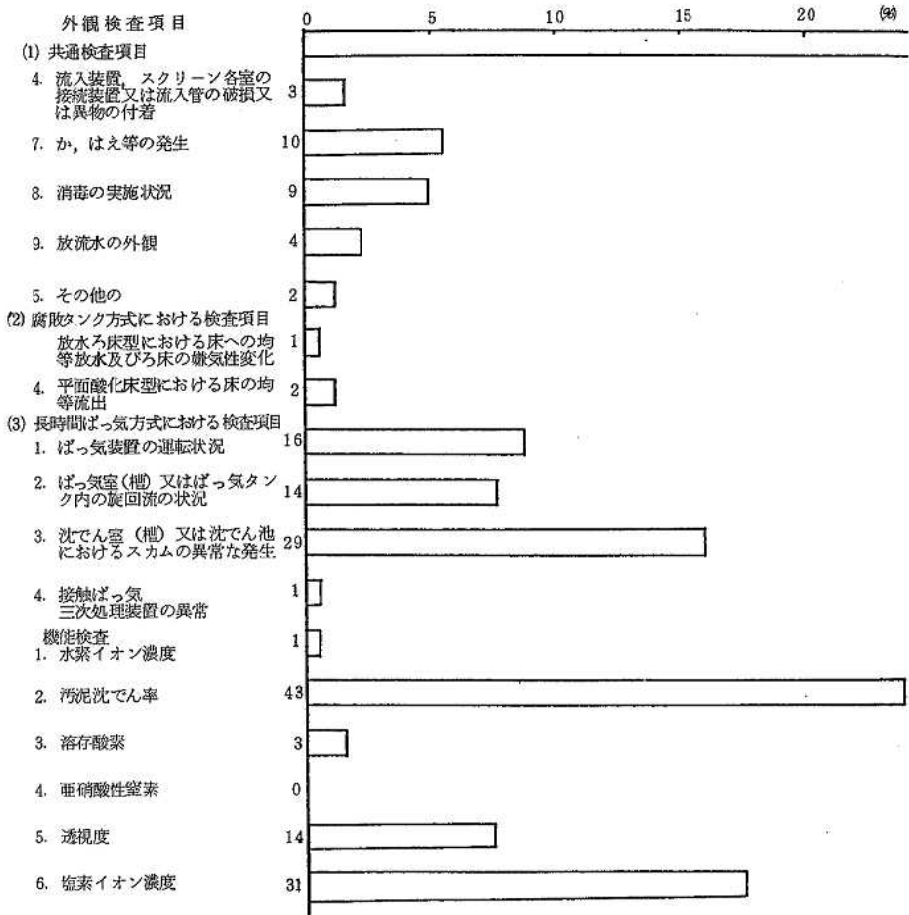


図10 おおむね適正の所見

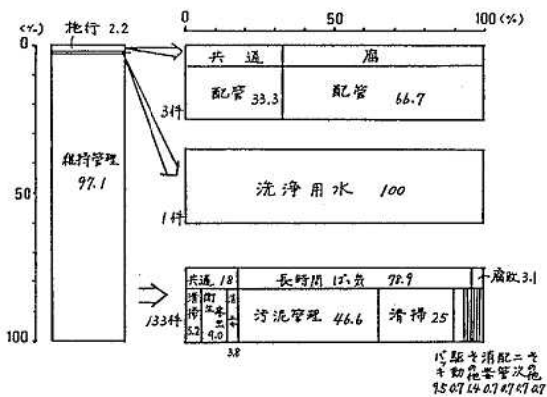


図11 おおむね適正の判定所見からみた原因状況

5. まとめ

今回の調査で、おおむね適正のBOD平均値は110mg/ℓ、BOD適合率は約60%と、おおむね適正の水質は良いとはいえない。おおむね適正と不適正の判断基準が表現上単に「著しい」か否かというあいまいな判定区分を改めて、判断基準の客観性の確立と明確化が必要であると思われる。

我々が、現在、法定検査の機能検査の項目と放流水の水質との関係及び、その他の水質項目を加えた場合の関係について検討中であり、これらから、おおむね適正の判定の客観性をより一層高め維持管理指標としての法定検査をより充実させることが出来るものと思われる。

なお、本論文の要旨は、第29回全国環境衛生大会で発表した(1985.熊本)。

本稿を終るにあたり、調査に協力をいただいた、宮城

県浄化槽法定検査委員会の関係者の方々に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 清野 茂他：宮城県保健環境センター日報，**2**，
118. (1984)
- 2) 清野 茂他：宮城県保健環境センター年報，**3**，
114. (1985)
- 3) 菊地秀明：宮城県衛生研究所年報，**55**. 126.
(1980)
- 4) 野中徹一他：下水し尿の分析，P 131～135，講談
社 (1973)
- 5) 工場排水試験法 JISKO 102，P 109，日本規格協
会 (1986)

18 BOD測定時における硝化の影響（第3報）

米山 達彦 木戸 一博 瀬戸 輝武

浄化槽放流水のBOD測定時における硝化がどの程度影響しているかを、50人槽以下の単独浄化槽64基について調査した。その結果、52基の浄化槽について硝化がみられ、その硝化率（T-BODに占めるN-BODの割合）は平均で23%であった。

1. はじめに

BODは概略二段階に分けて考えられる。第一段階では主に炭素系有機化合物（C-BOD）の酸化で7~14日要し、第二段階では主に窒素化合物の酸化、すなわち硝化（N-BOD）で10~100日程度要するといわれている。通常の5日間のBOD測定（T-BOD）においては、硝化はほとんど問題とはならないが、前報(1)でも報告したがし尿処理施設の放流水の様に硝化菌を多く含む試料水のBOD測定には硝化による酸素消費量が無視できない。今回我々が、50人槽以下の単独浄化槽について放流水のBOD測定時において硝化がどの程度影響しているかを調査したので報告する。

2. 調査方法

昭和59年10月~60年6月にかけて県内の50人槽以下の単独浄化槽64基（全曝気型54基、分離曝気型10基）について調査した。検査項目を以下に示す。

① 曝気室

PH, SV30, DO, 水温, MLSS, MLVSS

② 放流水（消毒前のもの）

BOD, ATU-BOD*, PH, 透視度, 亜硝酸性窒素, 水温, 塩素イオン, NH₄-N, SS, 濁度

3. 結果および考察

3.1 人槽および建築用途別割合

浄化槽の人槽別分布は図1に示すように10人槽以下が91%を占めている。また建築用途別では、住宅、アパートの割合が全曝気型で94%、分離曝気型で60%、全体では89%となっており、10人槽以下で住宅、アパート用が大部分を占めている。

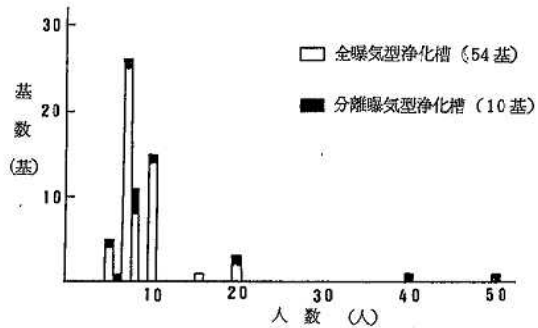


図1 人槽別分布

3.2 曝気室の状態

曝気槽の検査結果を表1に示す。全曝気型のMLSSの平均は3000mg/l, SV30の平均は47%であったが、分離曝気型のMLSS, SV30の平均はそれぞれ820mg/l, 5.8%と低値を示し汚泥の管理に問題があると思われた。

表1 測定結果（平均値）

	SV30 (%)	溶存酸素 (mg/l)	MLSS (mg/l)
全曝気型 (54基)	47	3.7	3,000
分離曝気型 (10基)	5.8	6.8	820
全施設 (64基)	40	4.2	2,700

3.3 放流水質の検査結果

放流水の水質検査結果を表2に示す。

① T-BOD, C-BOD

T-BODの平均は全曝気型で84mg/l, 分離曝気型は57mg/lであった。T-BODが90mg/l以下の施設は全曝気型で39基(72%), 分離曝気型は7基(70%)であった。C-BODの平均は全曝気型で61mg/l, 分離曝気型は43mg/lであった。C-BODが90mg/l以下の施設は全曝気型で45基(83%), 分離曝気型は8基(80%)であった。

② PH

PHは、全曝気型、分離曝気型ともに6.8で差はみられなかった。

③ 透視度

透視度は、全曝気型で9.8cm, 分離曝気型は14cmであ

* ATU-BOD: アリルチオウレアを2mg/l添加してBOD測定時の硝化を抑制したBOD

った。

④ SS

SSは、全曝気型で69mg/l、分離曝気型は35mg/lと差がみられた。

⑤ Cl⁻

Cl⁻は、全曝気型で120mg/l、分離曝気型は97mg/lと差はみられず、し尿の塩素イオン濃度を5500mg/lとすると希釈倍率はそれぞれ、46倍、57倍となりほぼ50倍程度の希釈が行われていると思われる。

表2 放流水水質検査結果(平均値)

	T-BOD (mg/l)	C-BOD (mg/l)	N-BOD (mg/l)	PH
全曝気型	84	61	25	6.8
分離曝気型	57	43	16	6.8
全施設	80	58	24	6.8

	Cl ⁻ (mg/l)	SS (mg/l)	透視度 (cm)	硝化率 (%)	除去率 (%)
全曝気型	120	69	9.8	23	68
分離曝気型	97	35	14	21	74
全施設	110	64	11	23	69

T-BOD: 硝化抑制しないときのBOD
 C-BOD: 硝化抑制したときのBOD (ATU 2mg/l 添加)
 N-BOD: 硝化作用によるBOD
 $N-BOD = T-BOD - C-BOD$
 硝化率: $N-BOD / T-BOD$
 除去率: $(13500 - BOD \times \text{推定希釈倍数} / 13500) \times 100$

3.4 硝化について

全曝気型のN-BODは、25mg/l、硝化率(T-BOD)に占めるN-BODの割合は23%、また分離曝気型のN-BODは16mg/l、硝化率は21%であった。なお、硝化がみられたのは52基(81%)で、全曝気型43基(80%)、分離曝気型9基(90%)であった。以上のように単独浄化槽においても80%の施設で硝化が起っており、これらのことより浄化槽の機能の診断にBODを用いる場合には、ATU-BODの測定を合わせて行う必要があると思われる。

3.5 各BOD項目間の関係

表3と表4に全曝気型および分離曝気型浄化槽のT-BOD、C-BOD、N-BODおよび硝化率の関係を示した。

表3 全曝気型 相関係数表

	C-BOD	N-BOD	硝化率
T-BOD	**0.806	**0.678	*0.303
C-BOD		0.12	0.178
N-BOD			**0.738

* : 5%有意, ** : 1%有意

表4 分離曝気型 相関係数表

	C-BOD	N-BOD	硝化率
T-BOD	**0.909	**0.872	0.527
C-BOD		0.607	0.243
N-BOD			**0.783

① T-BODとC-BOD, N-BOD, 硝化率の関係

全曝気型、分離曝気型の型別にT-BODとC-BOD、N-BODの関係を図2、3、4、5に示した。すなわち、C-BOD、N-BODともに危険率1%で正の相関がみられ、その1次回帰式は、全曝気型でC-BODの場合、 $Y = 1.01X + 22.7$ 、N-BODで $Y = 1.18X + 54$ であった。以上のことより今回調査した試料においては、T-BODに対してC-BODとN-BODともに大きな影響を与えているといえる。

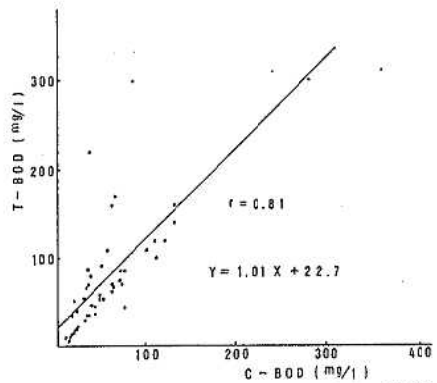


図2 全曝気型のT-BODとC-BODの関係

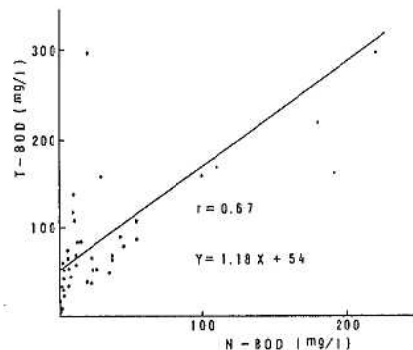


図3 全曝気型のT-BODとN-BODの関係

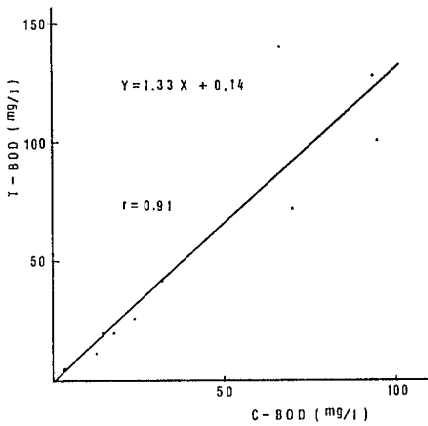


図4 分離曝気型のT-BODとC-BODの関係

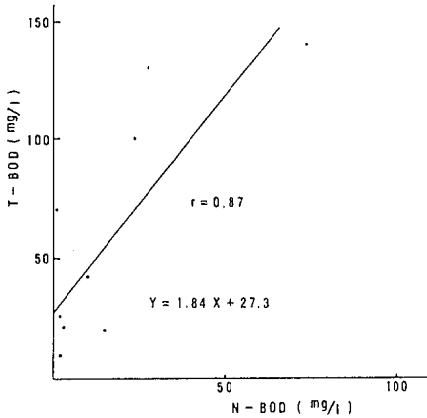


図5 分離曝気型のT-BODとN-BODの関係

T-BODと硝化率の関係は、全曝気型で危険率5%で正の相関がみられたが、分離曝気型では相関はみられなかった。

② C-BODとN-BOD, 硝化率の関係

C-BODとN-BODの相関係数は、全曝気型で+0.12, 分離曝気型は+0.607であった。また、C-BODと硝化率の相関係数は、全曝気型で-0.178, 分離曝気型では+0.243であり、いずれも統計的有意差はなかった。

前報で述べたが、一般的に炭素系有機物が多いと硝化作用は少なく、逆に炭素系有機物が少なくなると硝化作用が起こりやすくなるのと、今回の調査結果とは異なる傾向となった。なお、硝化に関して全曝気型と分離曝気型の間大きな差異はみられなかった。

浄化槽において硝化が起こる要因としては、過曝気、実使用人数が少ないことによる過少負荷からくる滞留時間の長期化等が考えられるため、硝化率と人槽、MLSS、推定希釈倍率および推定滞留時間の関係を調べたが、今回の調査では明らかな相関は見られなかった。

参 考 文 献

- 1) 木戸一博他：宮城県衛生研究所年報 56, 113 (1981)

19 濃度変化量によるOxデータの解析

仁平 明 加藤 憲治 四十物良一*
船木 宏 加藤 信男**

Ox 高濃度日の事例解析を濃度の時間変化量に着目して行った。この方法は1時間前との濃度差をとっているので時々刻々の濃度変化を直接表現できる。また、測定機の感度低下の影響を直接的には受けにくい利点がある。濃度変化量の分布図により、濃度の増減が気象条件の変化に対応して地域的に起きていること、濃度増加減は時間とともに風下方向へ移動していることなど、濃度分布図では分かりにくいことが検出できた。

1. はじめに

光化学大気汚染の常時監視に使用している中性リン酸塩緩衝2%ヨウ化カリウム溶液を用いた吸光光度法によるOx自動測定機は、向流吸収管の汚れや温度条件が誤差の要因になる¹⁾。向流吸収管の汚れに起因するものは負の誤差を与え、測定感度が経時的に低下して測定機の保守点検時に復帰する性質があるので、指示値への影響は保守点検の前後で不連続になる²⁾。各測定局の巡回点検は定期的に順次行っているため、保守点検周期に依存した感度低下を含む測定データでは、単純な測定局間の濃度比較はできない。そこで、1時間当たりの濃度変化量を算出し、前時刻からの濃度の増減および日間最大の濃度増加に着目して、事例解析を行ったので報告する。

2. 方法

2.1 測定機種

本県では、表1の21測定局でOxの自動測定を行っている。各測定局で使用している測定機種と、向流吸収管自動洗浄装置装備の有無を表1に併せて示した。ここで向流吸収管自動洗浄装置とは、1日1回40~50ml/分の純水で約4分間、向流吸収管を自動的に洗浄し³⁾、汚れによって生じる感度低下を防止するものである⁴⁾。

2.2 対象データ

昭和61年4月~9月までの大気汚染常時監視データを使用し、Ox濃度が高かった上位5日間について事例解析を行った。

この期間は、表1のとおり、向流吸収管自動洗浄局と無洗浄局が混在している。図1に昭和61年9月のOx濃度変化を示したが、下3段の無洗浄局のOxデータは、動的校正前の濃度レベルが校正後や上3段の洗浄局のものに比べてかなり低く、感度低下が起きている。このように、対象データには感度低下の影響を受けていたものが含まれる。

なお、図1で名取と塩釜局のものは、動的校正の数日前に濃度レベルが上っている。これは、感度低下の原因

調査のため向流吸収管から一般細菌を採取したが⁵⁾、その際の洗浄操作により感度が復帰したものである。

表1 Ox測定局と機種

(昭和61年9月30日現在)				
市町	測定局	設置主体	Ox計	向流吸収管自動洗浄
涌谷町	国設滝橋	国	DKK(GX-7)	
石巻市	石巻	県	DKK(GX-7)	○
矢本町	矢本Ⅱ	県	DKK(GXH-72M-1)	○
松島町	松島	県	DKK(GXH-72M-1)	○
利府町	利府	県	DKK(GX-7)	○
塩釜市	塩釜	県	DKK(GX-7)	
多賀城市	多賀城	県	DKK(GX-7)	
	多賀城Ⅱ	県	DKK(GX-7)	
泉市	泉	県	DKK(GX-7)	○
仙台市	国設仙台	国	DKK(GXH-72M-1)	
	高砂	仙台市	DKK(GXH-71M)	
	岩切	仙台市	DKK(GXH-71M)	
	鶴谷	仙台市	DKK(GX-7)	
	中山	仙台市	DKK(GX-7)	
	榴岡	仙台市	DKK(GX-7)	
	中野	仙台市	DKK(GX-7)	
	七郷	仙台市	DKK(GXH-71M)	
	長町	仙台市	DKK(GX-7)	
	山田	仙台市	DKK(GX-7)	
名取市	名取	県	DKK(GX-6)	
岩沼市	岩沼	県	DKK(GX-7)	

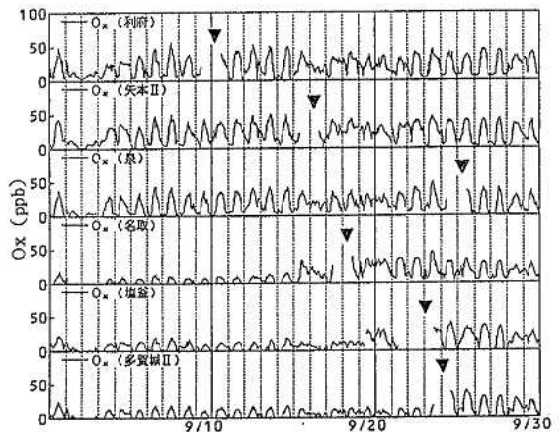


図1 Ox濃度変化図(昭和61年9月)

上3段は向流吸収管自動洗浄局、
下3段は無洗浄局、▼印は動的校正実施日

* 現宮城県気象保健所

** 現東北共同化学所

2.3 濃度変化量

毎時の1時間平均濃度をもとに、濃度変化量として $\Delta C(t) = C(t) - C(t-1)$ を求めた。ここに、 t は時刻、 $C(t)$ および $\Delta C(t)$ は、それぞれ時刻 t の濃度および1時間当たりの濃度変化量である。

次に、各測定局の濃度変化量を地図上におとし分布図を作成した。このとき、濃度変化量には感度低下の影響が残っているので数値的な比較はせず、濃度の増加と減少のみを区別した。また、各測定局ごとの感度低下量は、1日以内では経時的に変化がなく一定であると仮定し、濃度変化量の日最大値を日間最大の濃度増加出現として、地図上にマークした。したがって、分布図に表現されるものは、濃度の増加域と減少域を区別する零線と、日間最大の濃度増加出現域だけである。

3. 結果

3.1 5月8日の事例

矢本II局で13時にOx 0.102ppmを記録した。この日は、図2に示すように、仙台平野では西風が卓越し、フェーン現象により気温が上昇して夏日となった。石巻地域では日中海風が侵入した。当地域は、西方から奥羽山脈を越えてきた気流と海上からの流入気流により、2つの異なる空気覆れていたが、Ox濃度は図3の濃度変化のとおり、海風領域内の測定局で日中増加した。図3にはOx + NO₂の濃度も併せて示したが、山越え気流の影響下にあった仙台平野では、この濃度が終日はば一定で推移しており、この時のバックグラウンドO₃であったものと推察される。

さて、海風侵入域でOx濃度が増加したときのOx濃度変化量の分布を図4に示す。矢本II局で最高濃度が出現した13時は、西風の仙台平野部では濃度減少、海風が侵入した仙台市東部から石巻の地域は増加であった。そして、濃度増加域の中央に当たる石巻地域の海岸部に、この日の最大濃度増加が現われていた。この最大濃度増加域は次の14時には内陸に移り、濃度の増加域も全体的に北上して、石巻の海岸部は減少に転じていた。

以上のことから、生成または移流等により、13時に石巻地域の海岸部で日間最大の濃度増加を引き起こしたものは、海風により汚染気塊として内陸に輸送されたものと考えられる。

3.2 5月28日の事例

松島局で16時に0.089ppmのOx濃度を記録した。Ox濃度の変化を図5に示す。28日は早朝から濃度が増加し続け、日中にはば一定の濃度に落ち着いた後、16時前後に瞬間的な増加があり、最高濃度が出現した。

ところで、27日は日没後に数時間のOx濃度増加があった。この時の日間最大濃度増加域の出現時刻分布を図6に示す。Ox濃度が大きく増加したのは、19時が仙塩海岸部、20時が松島、石巻地域、21時は内陸の国設筈局

であり、時間とともに北上している。この時は濃度の増加が現われた地域で南西風が吹いており、増加域の移動方向と対応していた。日没後の出来事であり、光化学反応は起こらないので、これは汚染気塊が輸送されたものである。

28日は、図5によれば、16時前後にOx濃度が増加したときに、Dustも同時に高まっていた。Oxの日最高濃度出現時刻と、この時間帯のDust濃度の極大値出現

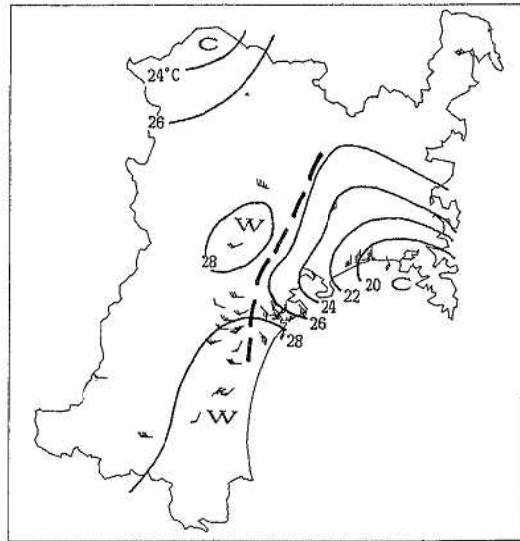


図2 日最高気温と13時の風分布 (昭和61年5月8日)

日最高気温はアメダスデータによる、破線は風の不連続線

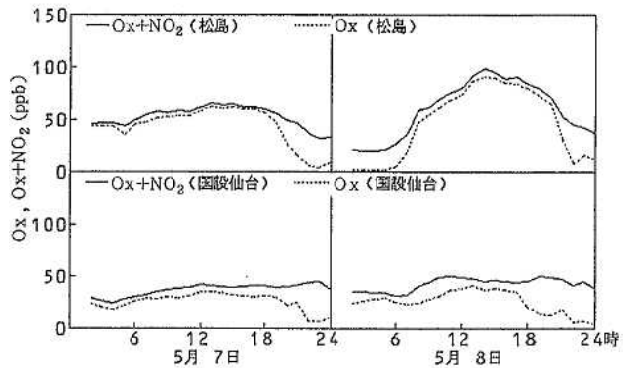


図3 Ox濃度変化図 (昭和61年5月7日~8日) 実線はOx + NO₂、破線はOx

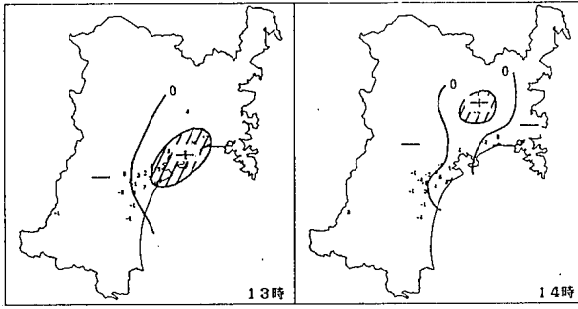


図4 Ox濃度変化量の分布
(昭和61年5月8日)
+は濃度増加域, -は濃度減少域,
斜線部は日間最大濃度増加出現域

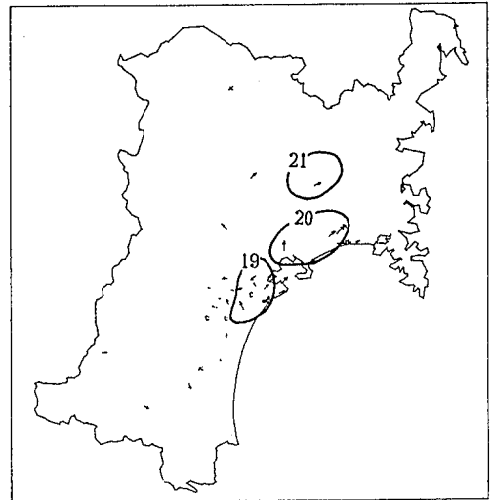


図6 Oxの日間最大濃度増加出現時刻
分布(昭和61年5月27日)
数字は出現時刻, 風は20時

時刻を図7に示す。15時と16時は両者の出現地域がほぼ同様であり、17時にはOx測定を行っていない内陸の大和、古川局でDustの極大値が現われている。この日は海陸風が発達し、日中は南東の海風が内陸まで侵入していた。図5の露点温度によれば、Ox濃度が増加したときは露点温度が急上昇しているときであり、その後は湿潤大気に入替っている。これらのことから、28日は日中海風が内陸まで侵入し、15時過ぎから海洋性の湿潤大気に入替ったが、その直前に比較的高濃度のOxとDustを含む汚染気塊が内陸部へ輸送されたために、一過性の濃度増加があったものと思われる。

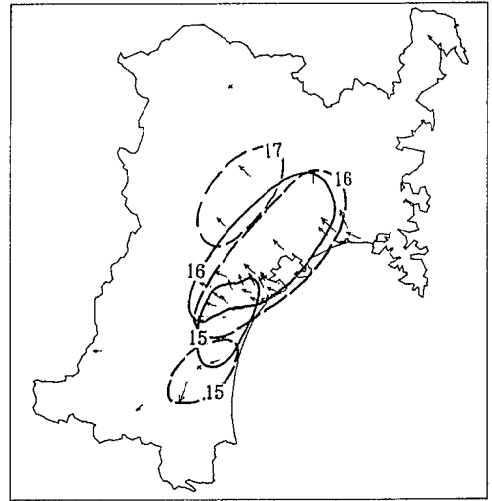


図7 Oxの日最高濃度出現時刻分布
(昭和61年5月28日)
実線がOx, 破線はDustの極大値
出現時刻分布, 数字は出現時刻, 風
は16時

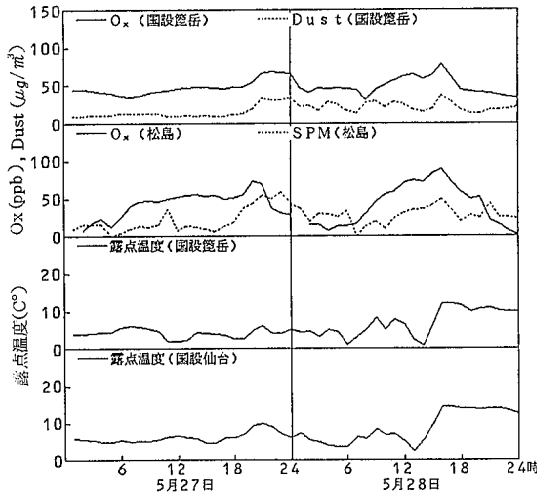


図5 大気汚染質濃度と露点温度の変化図
(昭和61年5月27日~28日)

3.3 7月29日～31日の事例

7月29日は中野局で19時に0.087ppm, 30日は松島局で17時に0.090ppm, 31日は山田局で12時に0.087ppmのOx濃度が出現した。

この期間は28日に梅雨明けした直後であり、勢力を強めた太平洋高気圧の圏内で、3日間とも真夏日であった。また、海陸風が発達した。各々の日の海風吹走時間およびOx濃度の変化状況を表2にまとめたが、30日と31日の場合、日間最大の濃度増加が時間的に早く午前中に出現している。Oxはその後も微増し、日最高濃度がこれより数時間後に現われたのが特徴的である。30日の日間最大濃度増加の出現時刻分布を図8に示す。日間最大濃度増加域は、仙台平野では9時～11時にかけて、石巻地域では12時～14時にかけて、それぞれ海岸部から内陸に移っている。石巻地域では出現時間が仙台平野より遅かったが、これは表2に示したように、石巻地域の海風侵入時間が遅かったことに対応している。

表2 Ox濃度の増減と海風吹走時間

日付	朝なぎ	海風侵入開始時刻	全減増加時間帯	日間最大濃度増加移動時間	日最高出現時間	夕なぎ	全減減少時間帯
7月29日	7～8h	仙台9h 石巻11h	7～10h (4h)	17～20h	17～20h 20	22h	21h以降
7月30日	9h	仙台10h 石巻11h	8～12h (5h)	仙台9～11h 石巻12～14h	16～18h	仙台23h 石巻24h	19h以降
7月31日	8～9h	仙台10h 石巻11h	7～11h (5h)	仙台10～12h 石巻12～14h	12～16h	—	17h以降

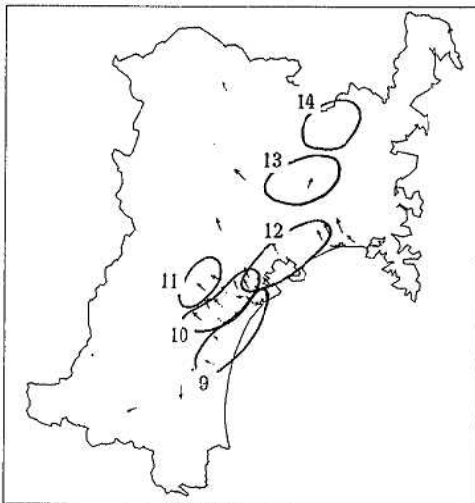


図8 Oxの日間最大濃度増加出現時刻分布(昭和61年7月30日)

数字は出現時刻, 風は14時

表2の3日間はいずれも、海風が吹き始める前のなぎの状態から、Ox濃度は全域的に増加を続けていた。そして、30日と31日の場合には、海風が海岸部に侵入し始めた直後にOx濃度の日間最大増加減が現われ、その後海風の成長とともに内陸部に移っている。この期間は天気良く、海陸風循環が発達した。また、NMHC, NOx濃度も高まっていた。これらのことから、30日と31日の濃度変化については、相模湾で調査されたような汚染質の吹戻し⁶⁾、即ち、前日海上に輸送された一次汚染質が、日出後光化学反応してOxに変質し、これが海風によって内陸に輸送されたことが推定される。早朝から地域内で生成されているOxに吹戻されたものが重畳したために、午前中に日間最大の濃度増加が現われたものと思われる。

4. 考 察

濃度変化量をもとにOxの事例解析を行った。濃度変化量は濃度値の差分であり、変化を良く表現できる。本報では日間で最も大きな濃度変化に着目し、その出現地域を分布図上で追跡した。これは、感度低下を含むOxデータの取扱上の問題の外に、高濃度が出現した日には、その日変化で最も急激に増加したところに高濃度化の原因が隠されていると考えたからである。

その結果、各測定局のOx濃度の増減傾向は地域的にまとまりをもっており、図4に示したように、中央で最も増加が大きい構造の濃度増加域が存在することを検出した。最大濃度増加域は、5月27日の夜に現われた移流性の汚染気塊や、梅雨明け後の7月30日、31日のような海上から吹戻された汚染気塊と推定された。

5月28日の例のように、瞬時的に濃度が増加して最高値が現われる濃度変化の場合には、日最高値の出現を追跡して解析できるが^{7),8)}、7月30日のように日間最大濃度増加が出現した後も微増を続ける場合には、急な濃度増加をもたらした原因と日最高値の出現に直接的な関連がなくなるので、日最高値出現の追跡では解析できない。このようなときに本報の手法は有用である。

また、ここで使用した濃度変化情報は日最高値出現の外に、濃度増加の日間最大値出現と、濃度変化の増加または減少であった。これらの情報は濃度の絶対値に依存しないので、感度低下量が1日程度は不変であることが仮定できれば、感度低下を含む測定機の測定データであっても、実際の濃度変化の状況が記述でき、測定局間の比較を可能とする利点がある。

ただし、濃度変化量の最大や増加減少の定性的な情報を用いたのは、表1に示したように、感度低下を含む測定機とこれを防止したものを混在して使用していたためにとった、現実対応の措置である。濃度変化量も本来は

定量的な情報である。感度低下を防止して正常な測定を行えば、これを量的に扱うことによってさらに多くの情報を導き出せることは言うまでもない。

事例解析により、組織的な日間最大濃度増加域を検出し、その追跡に成功したが、これらは南方からの移流や海上からの吹戻し気塊と推定されるなど、いくつかのパターンがあるようであった。さらに事例を増やして検証するとともに、具体的に最大濃度増加域が何を表わすのか、多面的な角度からの解析が今後必要である。

参 考 文 献

- 1) 常時監視物質測定等検討会：オキシダント自動測定機の指示値に対する温度影響等について（1986年7月）
- 2) 宮城県保健環境部：昭和59年度宮城県公害資料〔大気編〕， P P 108 - 115
- 3) 電気化学計器㈱：オキシダント計純水洗浄装置取扱説明書（1985）
- 4) 平野耕一郎：第24回大気汚染学会講演要旨集 P 465（1983）
- 5) 北村洋子他：宮城県保健環境センター年報 5， P 124（1987）
- 6) 鶴田治雄他：横浜市公害研究所報， 2， P P 47 - 63（1978）
- 7) 鶴田治雄他：第25回大気汚染学会講演要旨集， P 282（1984）
- 8) 樽井俊二他：福島県郡山公害対策センター年報（昭和59年度）， P P 62 - 64（1986）

20. スパイクタイヤによる道路粉じんの推移

氏家 愛子 阿部 勝彦* 加藤 謙一
北村 洋子** 船木 宏 加藤 信男***

昭和61年4月に「スパイクタイヤ対策条例」が施行され初めての冬を迎えたが、スパイクタイヤによる道路粉じんは、降下ばいじん（以下DFと略記）の12～3月の合計量をみると、前年度に比べ31市町のうち15市町で減少しただけであり、暫定目標値30トン/月を超過した市町は、重点地域で28市町あった。これらの市町をクラスター分析により分類すると6グループに分かれ、スパイクタイヤ交通量とDFとの間に比例関係（ $r = 0.78$ ）が認められた。また仙台市通町（定点）では、CEB法によるDFへの道路粉じんの寄与率をみると、年々、スパイクタイヤ装着率の低下とともに減少傾向が認められ、浮遊粒子状物質濃度の日平均値、環境基準超過率とも年々低下していた。

1. はじめに

昭和58年11月に「スパイクタイヤ対策推進要綱」が、さらに、昭和61年4月に「スパイクタイヤ対策条例」が施行され、冬季のスパイクタイヤの使用の自粛が推進されてきている状況下で、冬季のスパイクタイヤによる道路粉じんの実態の推移を、既報⁽¹⁾に引き続き昭和56年度から61年度までの6カ年の結果をとりまとめたので報告する。

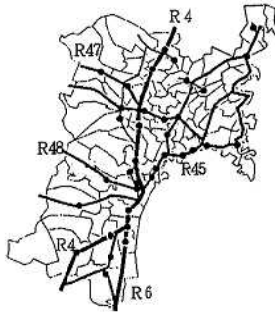


図1 調査地点

2. 調査地点及び考察

調査地点を図1に、調査項目を表1に示す。

表1 調査項目

調査地点	調査項目
仙台市通町	DF, 浮遊粒子状物質 (以下SPMと略記, β 線吸収法)
鶴ヶ谷	同上
岩沼市末広	DF, SPM (L, V法)
名取市増田	DFの水平分布
築館町伊豆	DFの垂直分布
35市町幹線 道路近傍	DF

* 現 宮城県原子力センター
** 現 宮城県宮黒保健所
*** 現 東北共同化学株式会社

3. 結果及び考察

3.2 降下ばいじん

3.2.1 定点

DFの経月変化を図2に示す。但し、岩沼市末広の地点（以下岩沼と略記）は、昭和58年12月以降、地上高を1.7m高くした。DF量の年度毎の月最高値は、主要幹線道路近傍に位置する仙台市通町の地点（以下通町と略記）においては、57年度から61年度にかけて減少傾向が認められるが、61年度は、61年9月から始まった県道仙台一泉線の共同溝の工事のため、交通量や走行速度が低下していると考えられ、61年度の減少傾向が冬季のスパイクタイヤ装着率が低下したことに起因するのかわかりかねない。また、住宅地域道路近傍に位置する仙台市鶴ヶ谷の地点（以下鶴ヶ谷と略記）においては、「スパイクタイヤ対策推進要綱」が施行された翌年の冬から60年度にかけて減少傾向が認められたが、「スパイクタイヤ対策条例」が施行された61年度の冬は横ばいの状況である。主要幹線道路近傍に位置する岩沼市においては、59, 60年度に横ばいの後、61年度に減少している。しかし、「スパイクタイヤ対策条例」の暫定目標値30ton/km²/30日（以下トン/月と略記）と比較すると、3地点とも超過の状況にある。

冬期間の道路粉じんの程度を評価するため、既報⁽¹⁾と同様に12～3月のDFの合計量の推移を図3に示す。冬季のスパイクタイヤ等による増加を、

$$\delta [DF] = [12 \sim 3 \text{月のDF量の合計}] - [(5 \sim 11 \text{月のDF量の平均}) \times 4]$$

とすると、 $\delta [DF]$ は、通町、鶴ヶ谷では、61年度にかけて年々減少しているが、仙台市中心部の一般環境を測定している本町の地点では、59～61年度は横ばいの状況にある。また、岩沼では、58～60年度に横ばいの後、61年度に減少している。この $\delta [DF]$ が12～3月のDFの合計量に占める割合は、通町で75～85%、鶴ヶ谷で68～85%、本町では46～68%、岩沼で73～82%であり、

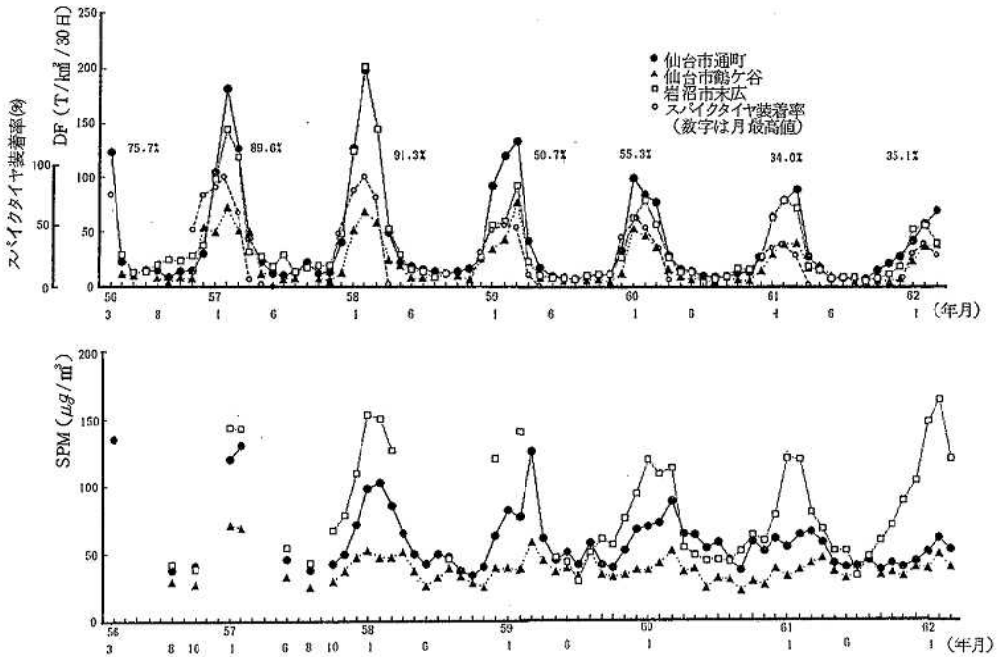


図2 定点におけるDFとSPMの推移

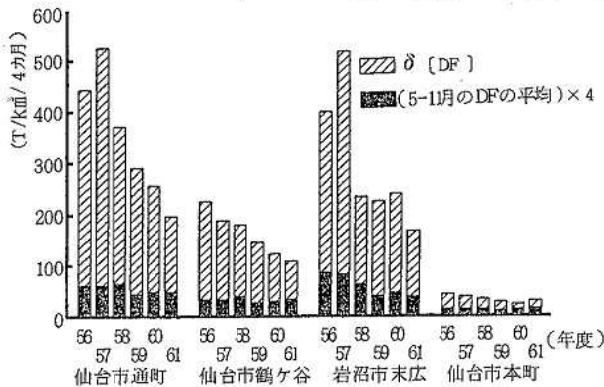


図3 定点における冬季DF合計量の推移

61年度は道路近傍の3地点で減少している。

次に、通町でのDFの発生源別寄与率をCEB法により求め、図4に示す。CEB法により発生源別寄与率を求める方法は、アスコン摩耗物と土壌のCa以外の元素組成が類似していることや、骨材中の石粉が難溶性であっても降雨、降雪によりCaが溶出し、濃度が低下すること等による問題があるものの、冬期間のうち降水量が最少であった60年1月、61年1月、62年1月を比較すると、DFの不溶性成分中のアスコン摩耗物由来のものは60年から62年にかけて減少傾向が認められる。しかし、62年の減少の原因が前述のように、共同溝工事のため交通量そのものの低下か、スパイクタイヤ装着率の低下か明らかでない。

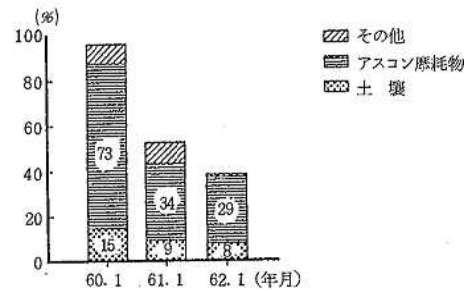


図4 CEB法による発生源別寄与率

3.2.1 県内35市町の降下ばいじん

61年度の県内35市町の冬季のDF量についてみると、暫定目標値30トン/月を超過した市町は、重点地域で28市町あり、なかでも気仙沼市、白石市、宮城町、築館町、迫町では100トン/月を超過した月がある。また、推進地域である若柳町は、最高値96トン/月を示し、他の5市町が暫定目標値を下回ったのとは傾向を異にしている。

定点と同様に、県内35市町の冬期間の道路粉じんの程度を評価するため、12～3月のDFの合計量の推移を図5に示す。前年度に比較して61年度に増加傾向が認められるのが4市町、横ばいの状況にあるのが12市町、減少傾向が認められるのが15市町、前年度欠測が4町であった。前年度に比較して61年度にスパイクタイヤ車交通量の増加傾向または横ばい傾向が認められる市町は、11市町であり、必ずしもDFの合計量の推移と一致していない。

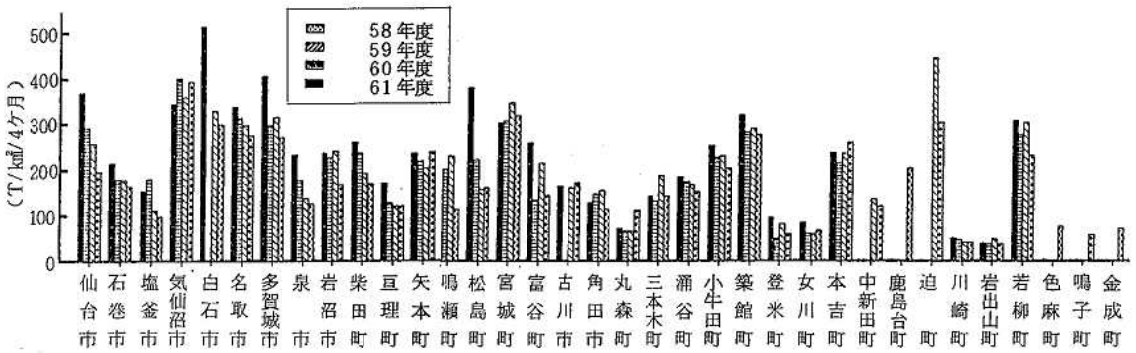


図5 冬季DF合計量の市町別推移

DFには、スパイクタイヤ車交通量以外の要因（道路の幅員，車線数，測定地点の開放度，大型車混入率，気象条件etc.）が影響することや，DFの評価については長期評価をすべきことから，58～61年度の4カ年について12～3月の〔スパイクタイヤ車交通量/DF〕を変数として，主成分分析を行った。各市町の第一主成分得点と〔スパイクタイヤ車交通量/DF〕の平均値のパターンが図6に示すように一致することから，第一主成分は，スパイクタイヤ車1台の通過に対するDFの増加率の程度を表わしていると考えられる。また，第一主成分が全体の変動の79%を占めるため，同サンプルをクラスター分析した場合，スパイクタイヤ車1台の通過に対するDFの増加率の程度で分類されると考えられる。この結果，図7に示すように，各市町は，〔宮城町他4町〕，〔仙台市他9市町〕，〔石巻市他6市町〕，〔塩釜市，岩沼市〕，〔川崎町〕，〔岩出山町〕の6グループに分類できる。この分類は，前述した測定地点の開放度，大型車混入率気象条件等，DFへの影響因子の相違の総和によるものと考えられる。

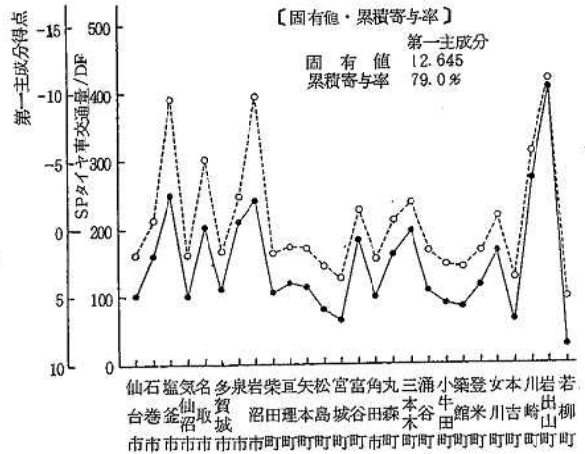


図6 各部町のスパイクタイヤ車交通量と第一主成分得点の関係

これらのグループにおいて，それぞれ，DF量とスパイクタイヤ車交通量との関係を見ると，図8に示すように，〔仙台市他〕，〔石巻市他〕，〔塩釜市他〕のグル

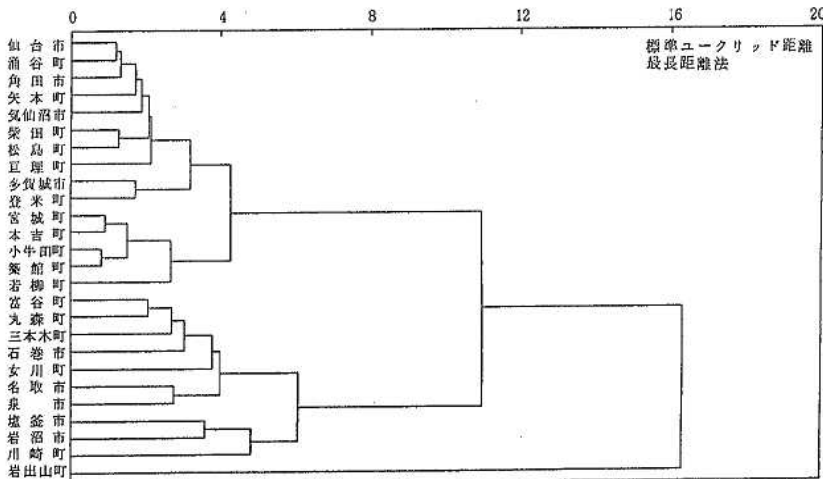


図7 クラスター分析によるデンドログラム

ープは、それぞれ、相関係数 $r = 0.78$ 以上の一次の関係式が成り立ち、スパイクタイヤ車1台に対するDFの増加率は、〔塩釜市他〕、〔石巻市他〕、〔仙台市他〕の順に高くなっている。また、これらの市町では、スパイクタイヤ車交通量がゼロになった時のDF量は、暫定目標値を下回ると考えられる。しかし、〔宮城町他〕では、スパイクタイヤ車交通量とDFとの一次の相関係数が低く、かつ、スパイクタイヤ車交通量がゼロになった時のDF量が暫定目標値を超える可能性があり、DF量に対するスパイクタイヤ車交通量以外の影響因子の解明が必要と考えられる。

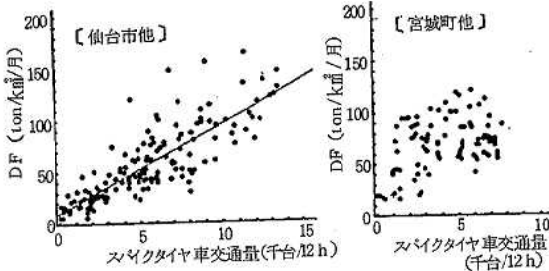


図8 DFとスパイクタイヤ車交通量との関係

3.2.3 降下ばいじんの水平・垂直分布

名取市増田のR4号線東側で行ったDFの水平分布調査結果を図9に示す。61年11月には、車道端から5mの地点を基準として、DF量は、車道端から55mで56%に減少しているが、62年1月には、55mで20%に減少しており、1月が11月より距離減衰が顕著であった。既報¹⁾では、仙台市上杉通りでのDF量の車道からの距離減衰調査結果を報告したが、ここでは、冬季には約36mの地点で車道端6mでのDF量の20%に減少した後、ほぼ一定の値になっており、名取市増田の地点より距離減衰が顕著であった。この差は、測定地点の周辺環境によるもので、仙台市上杉通りの地点は校庭であり、車道から約50m程建築物がなく、粉じんの拡散が良いことによるものと考えられる。

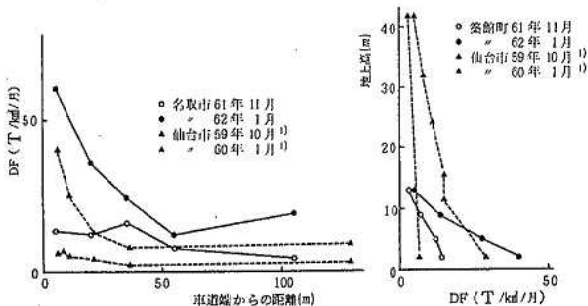


図9 DFの水平・垂直距離減衰

同様に、築館町伊豆のR4号線東側で行ったDFの垂直分布調査結果を図9に示す。61年11月には、地上2m

でのDF量の50%、約42mの16%に減少している。この差は、築館町伊豆の地点では、十数mという建造物が測定地点の周りにはなく、垂直方向に開けており、仙台市堤通兩宮町の地点では、道路両端に十〜数十mの建物が立ち並んでいるため、垂直方向の拡散が築館町伊豆の地点より悪いことによるものと考えられる。

3.3 浮遊粒子状物質

SPM濃度の経月変化を図2に示す。SPM濃度の月最高値は、岩沼では、仙台市の減少又は横ばい傾向にある2地点とは逆に、61年度に6カ年の最高を示している。

DFと同様に、冬期間のSPM濃度として、12〜3月の平均値を図10に示す。冬季にスパイクタイヤ等により増加するSPMを、

$$\delta \text{ [SPM]} = \text{[12〜3月の平均濃度]} - \text{[5〜11月の平均濃度]}$$

とすると、60、61年度の $\delta \text{ [SPM]}$ は、仙台市の2地点では6〜12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、横ばいの状況にあるが、岩沼では、49、76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で増加傾向を示し、冬季のSPM濃度に占める $\delta \text{ [SPM]}$ の割合も約50〜60%と、仙台市の2地点の約10〜20%と比較して高い。大気中に浮遊しているスパイクタイヤ車粉じんの粒径は、室内ラベリング試験結果²⁾から大きくても数百 μm と考えられるが、岩沼では、61年度には、これを捕集するDF量が減少しているのに反し、粒径10 μm 以下のSPM濃度が増加している。この原因は不明であるが、気象的要因や大型車混入率が22.5%³⁾と高いこと等も一因として考えられる。

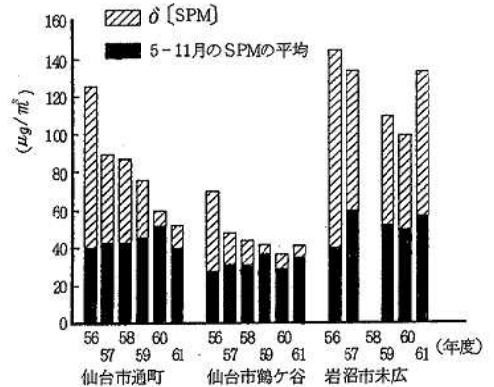


図10 定点における冬季SPM濃度の平均値の推移

次に、通町でのSPMの日平均値の時系列変化を図11に示す。12〜3月のSPM濃度の日平均値は、58年度から61年度にかけて減少しており、この期間の環境基準超過率にも減少傾向が認められる。SPM濃度の変動には、大気安定度、降水等の気象因子が大きく影響しているが、道路端では、これに加え、降水後、自動車の走行等により、路面の乾燥とともにスパイクタイヤ車粉じんが大気中に舞い上がり高濃度になることが影響している⁴⁾。58年度の冬は、59年度の冬とスパイクタイヤ装着率が同程

度にもかかわらず環境基準超過率が2倍であった原因は2~3月の大雪(104cm)の後、前述の理由によりSPM濃度が高濃度になったためと考えられる。

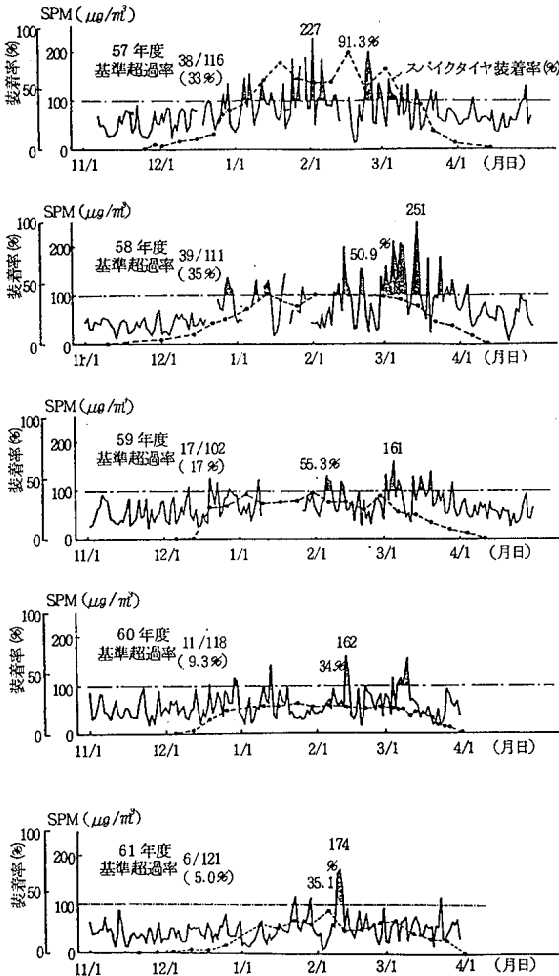


図11 SPM濃度の日平均値の時系列変化

4. まとめ

「スバイクタイヤ対策条例」が施行された61年度の冬は、県内31市町(前年度欠割4町)でのDF量をみると、前年度と比較して減少傾向にあるのが15市町、増加傾向にあるのが4町、横ばいが12市町であり、28市町で暫定目標値を超過している状況である。また、スバイクタイヤ装着率も11市町で依然横ばいの状況である。

スバイクタイヤ装着車1台の通過に対するDFの増加率は、測定地点の開放度、大型車混入率、気象因子等で異なるが、仙台市等26市町のうち19市町に、スバイクタイヤ装着車交通量とDF量の比例関係が認められた。しかし、宮城町、本吉町、小牛田町、築館町、若柳町ではスバイクタイヤ装着車1台の通過に対するDFの増加率が高く、バラツキも大きいため、スバイクタイヤ装着率がゼロになってもDFの暫定目標値を超過する可能性があり、DFに対する影響因子の解明が必要である。

道路端からのDF量の水平・垂直方向の距離減衰は、既報¹⁾で報告した仙台市上杉、堤通雨宮町と今回の調査地点である名取市増田、築館町伊豆では、減衰パターンが異なり、道路粉じんの拡散が周辺環境により異なることが確認された。

参考文献

- 1) 氏家愛子他：宮城県保健環境センター年報，P130 - 136，3(1985)
- 2) 飯島 尚他：道路事業報告，建設省土木研究所，P97(1983)
- 3) 昭和60年度交通量総括表，宮城県
- 4) 氏家愛子他：宮城県保健環境センター年報，P166，2(1984)

21 多賀城局周辺における窒素酸化物濃度 分布実態調査結果

北村 洋子* 阿部 勝彦** 四十物良一***
加藤 謙一 仁平 明 加藤 憲治
船木 宏 加藤 信男****

簡易測定法を用い、大気汚染常時測定局（多賀城局）周辺の窒素酸化物（NO、NO₂）濃度の分布調査を7月と11月に行った。その結果、約200mはなれた国道45号線周辺に高濃度地帯が存在していた。また、自動車から排出された一次汚染質であるNOが検出されたのは、7月は、道路端より50mぐらいままでであったが、11月は、200m以上離れていても検出されていた。道路上の自動車排ガスである窒素酸化物の拡散、酸化状況は、地形および気象により大きく影響されていることが、確認された。

1. はじめに

宮城県では18の大気汚染常時測定局で窒素酸化物を測定している。その中で、二酸化窒素濃度の高い測定局について、順次、測定局周辺のNO₂濃度の分布調査をして来た。^{1)~4)}本年度は、測定局での二酸化窒素の濃度は特に高くはないが、近くを国道が通っており、この周辺が地形的にみても窒素酸化物濃度の高い地域であることが予想されたため、多賀城局周辺での調査を実施した。この結果について報告する。

2. 調査方法及び調査期間

2.1 窒素酸化物濃度

“NO_x サンプラー”を用い、シェルター内に24時間放置し、NOおよびNO₂濃度の日平均値を求めた。このNO_x サンプラーは、重さ約10g、大きさは直径2cm、長さ3cmアクリル製の短円筒形であり、PT10（2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethyl-imidazo1ine-3-oxide-1-oxyl）をNO酸化剤として、PT10とTEA（Triethanolamine）の混合試薬をNO_x捕集剤とした、NO、NO₂同時測定用である。⁵⁾

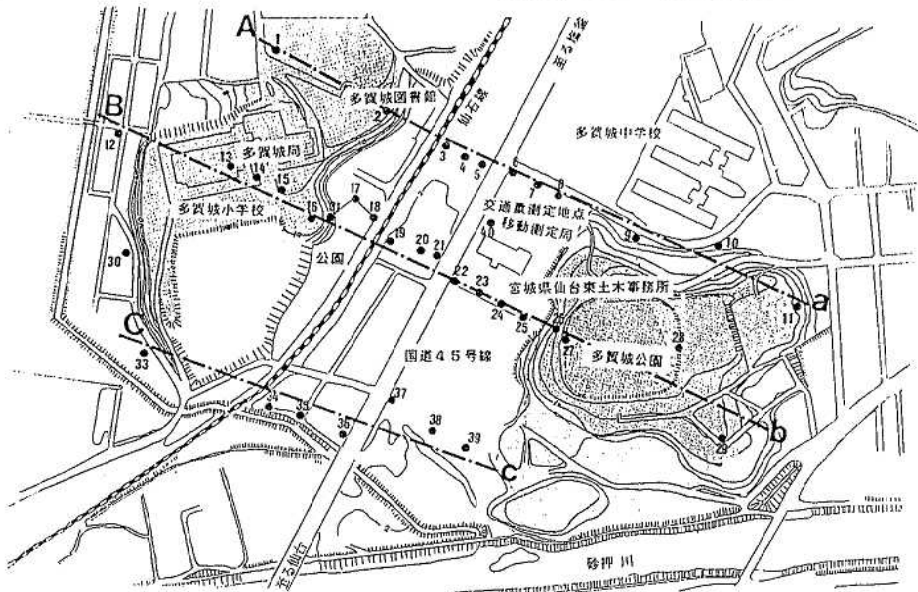


図1 NO_xサンプラーおよび移動測定局設置地点

* 現宮城県宮黒保健所
** 現宮城県原子力センター
*** 現宮城県気仙沼保健所
**** 現東北共同化学(株)

設置地点：39地点（図1）

測定期間：7月28日～7月31日，11月11日～11月14日の各々3日間

2.2 自動測定法

移動測定車を設置し，風向，風速，二酸化硫黄，浮遊ふんじん，オキシダント，一酸化窒素，二酸化窒素，窒素酸化物，一酸化炭素，非メタン炭化水素を測定し，1時間値を求めた。

測定地点：多賀城市鶴ヶ谷一丁目4番1号

仙台東土木事務所敷地内（図1）

測定期間：7月1日～7月31日，11月1日～11月30日

3. 結果及び考察

3.1 大気汚染測定局における多賀城局の窒素酸化物濃度

多賀城測定局は，多賀城小学校の屋上にある。南東側約200m離れた所を，日交通量約3万台前後の国道45号線が通っている。（図1）約3km南東に仙台湾周辺の大発生源がある。

昭和60年度の二酸化窒素の測定結果⁶⁾によると多賀城局の二酸化窒素の濃度は宮城県環境管理計画に基づく保全水準の年平均値である0.016ppm及び環境基準の0.060ppmを超えていない。

また，仙台市の自排局を除くと多賀城局の二酸化窒素濃度は7番目に高く，鶴ヶ谷，多賀城II，柴田局と同程度である。一酸化窒素濃度は笹岳，柴田簡易，七ヶ浜，矢本，気仙沼，中山に次いで低く，石巻IIと同程度である。窒素酸化物に占める二酸化窒素濃度の割合は，笹岳，中山について3番目に高く，73.3%である。さらに，7月は二酸化窒素及び一酸化窒素濃度とも年間を通じて一番低いが，窒素酸化物に占める二酸化窒素の割合は，11月と同程度であり，年間を通じて60%以上である。11月付近で50%以下になる名取局や柴田局などとは，異なる傾向を示しているが，国設仙台局とは同じ様な変動をしている。主風向は4月から8月にかけては，南東寄り9月から3月までは北西寄りである。

3.2 調査期間中の気象概況

宮城県気象月報より，7月は，6月に引き続き，オホーツク海高気圧が強くなり，北東気流が卓越し，強い低温にみまわれた。梅雨前線は，上旬は，日本の南岸に停滞し中旬には，北上してきたが，曇り雨天の日が多く時々まとまった降雨となった。月末になって太平洋高気圧の勢力が強まり，梅雨前線も消滅し，28日には梅雨明けとなり，以後連日，真夏日を記録し，本格的な夏の天気となった。仙台での月の平均気温は20.1℃，降水量は192mm/18日であった。NOxサンプラー測定期間中7/28快晴24.8℃，7/29快晴26.6℃，7/30薄曇り26.5℃，7/31快晴26.4℃でいずれも降水量は0であった。11月上旬は，寒気の流入もなく，前月からの低温傾向は一時ゆ

るんだ。しかし，中旬以降は，東谷傾向で北西流の場に変わり気温の低い日が続いた。この間，気圧の谷は周期的に通る，9～10日と，24～25日には，南岸低気圧の影響で天気は大きく崩れた。その他の日は時々雨や雪となったものの量は少なかった。又，気圧の谷の通過後は，冬型の気圧配置となり，特に11，16，26日は上空（500mb，約500m）に-35℃前後の真冬並の寒気が入った。このため，11月には，平年より1～2週間程早い初雪を観測した。仙台での月の平均気温は7.8℃，降水量35.5mm/6日，NOxサンプラー測定期間中11/11雨時々曇り一時みぞれ5.8℃，11/12晴時々曇り8.2℃，11/13曇り7.7℃，11/14晴14.3℃，いずれも降水量0。

3.3 調査期間中の交通量

宮城県交通管制センターより入手した国道45号線（多賀城中学校前）の交通量は，7月，11月とも休日には約5千台交通量が減少するが，平日は3万台前後の交通量がある。“NOxサンプラー”による測定期間中，4日間ともピーク時に約2千台7月の方の交通量が多い。

3.4 自動測定法と“NOxサンプラー”によるNOおよびNO₂濃度の関係

自動測定法と“NOxサンプラー”によるNOおよびNO₂濃度の相関を調べるために，多賀城局と移動局のサンプリング口付近での“NOxサンプラー”3個の平均値と同時間中の自動測定法（ザルツマン法）による1時間値の平均値との関係を調べた。結果を図2.1, 2.2に示す。これによると両者の関係は，

$$\text{NO} : Y = -8.24 + 1.53X, r = 0.9829$$

$$\text{NO}_2 : Y = -1.56 + 1.54X, r = 0.8814$$

(Y = 自動測定法, X : NOxサンプラー)

であった。

NO₂については，低濃度でのバラツキが大きい傾向があった。

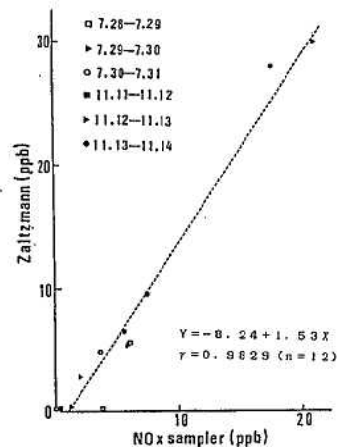


図2.1 自動測定法とNOxサンプラーによるNO濃度の関係

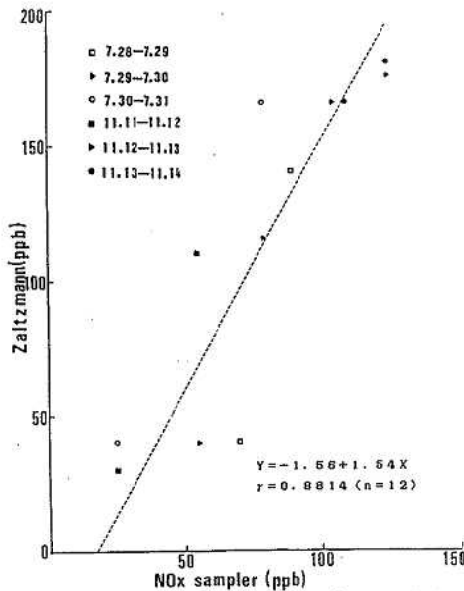


図 2.2 自動測定と NOx サンプラーによる NO₂ 濃度の関係

3.5 “NOx サンプラー” 測定期間中の風向，風速
NOx サンプラー 測定期間中の測定日ごとの多賀城局
および移動局の風配図を図 3.1, 3.2 に示す。

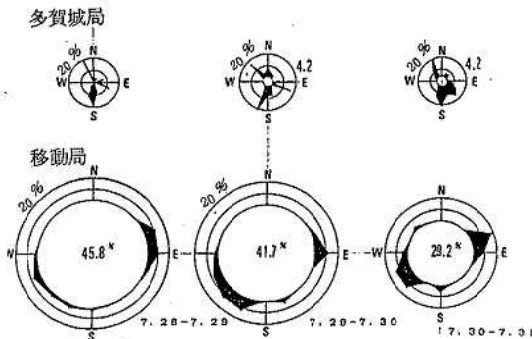


図 3.1 NOx サンプラーによる測定期間中の風配図 (7月)

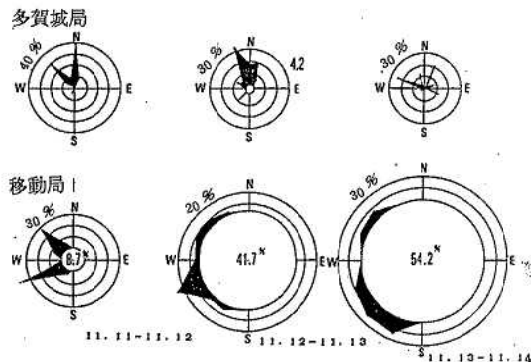


図 3.2 NOx サンプラーによる測定期間中の風配図 (11月)

7月の多賀城局では、南よりの風が卓越しており、平均風速1日目1.5m/s、2日目1.8m/s、3日目1.5m/s、であった。移動局では、東および南西の風が卓越しており、平均風速およびCALMの割合は、1日目0.3m/s、45.8%、2日目0.3m/s、41.7%、3日目0.4m/s、29.2%であった。

11月は、多賀城局では北および北西の風が卓越しており、平均風速は、1日目3.8m/s、2日目1.3m/s、3日目1.5m/s、移動局では、北西および南西の風が卓越しており、平均風速およびCALMの割合は、1日目2.1m/s、8.7%、2日目0.4m/s、41.7%、3日目0.3m/s、54.2%であった。

移動局では、多賀城局に比べて風速は小さく、さらにそれぞれの丘を回り込み道路にそって吹いてくる傾向があった。

3.6 NOx サンプラーによる測定結果

NOx サンプラー測定日の各々の日ごとに、NOおよびNO₂の回帰式を求め、ザルトマン法の値に換算した。

3.6.1 NO 濃度の測定結果

国道45号線からの距離減衰を図4に示す。

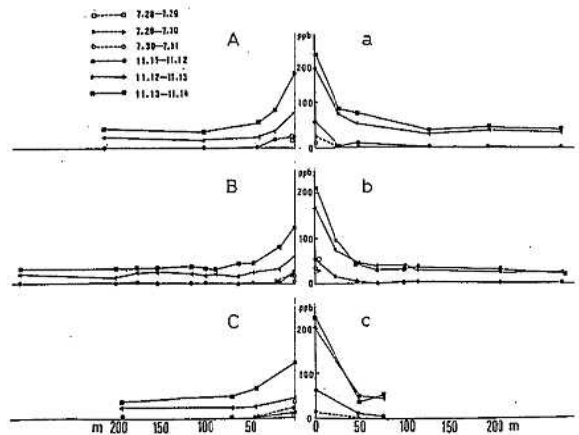


図 4 幹線道路からの距離減衰 (一酸化窒素)

7月の測定の結果、検出できたのは、国道45号線の両端50mぐらいまでであった。最高値は、1日目の道路端の東端で63 ppbであった。

11月は、道路端の風下にあたる東側が高濃度であり、中でもCALMの割合が高かった3日目が最高で224 ppbであった。道路端から50mまでの間に急激に濃度が減少し、それ以上離れると道路の両側ではほぼ同程度の30~40 ppbの濃度であった。

3.6.2 NO₂ 濃度の測定結果

国道45号線からの距離減衰を図5に示す。

7月、11月を通して、7月の風下にあたる道路端西側が最も高い濃度で50 ppb程度であった。7月は、道路端でのCALMの割合が一番小さかった3日目は道路の両端での濃度差が最も大きかった。これは、A-a、C-c

ラインで顕著であり、地形の影響がでているものと思われる。

11月は、CALMの割合の一番高い3日目が最も高い濃度で、この時は、道路の両端ではほぼ同じ30~40 ppb程度の濃度であり、さらに道路から離れても減衰していなかった。他の2日間は、道路端では風下にあたる東端が西端に比べ高濃度であり、さらに、50~200 mの濃度も東側の方の濃度が高かった。又、各々の丘の道路側と反対側の濃度に顕著な差は認められなかった。

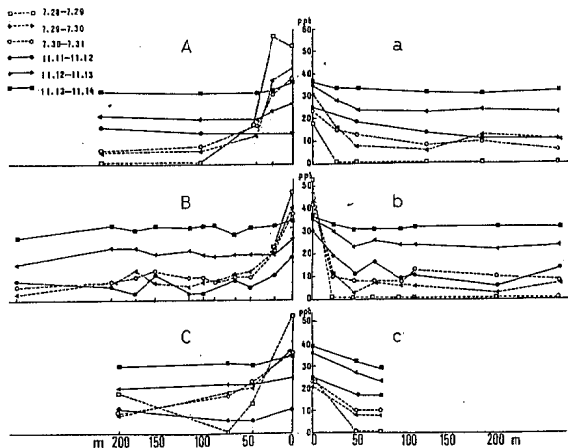


図5 幹線道路からの距離減衰(二酸化窒素)

3.6.3 窒素酸化合物に占める二酸化窒素の割合

NOxに占めるNO₂の割合の道路からの変化を図6に示す。7月はNOの距離減衰の結果からもわかるが、道路端から50 m以上離れると、検出していないことから、道路端から50 m以内でほとんどのNOがNO₂に酸化されていたものと推測される。

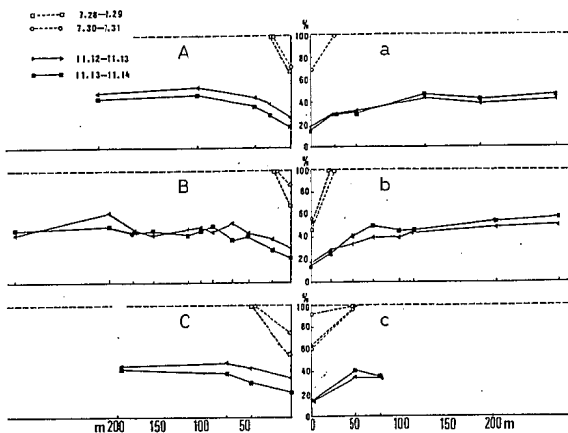


図6 幹線道路からの変化(NO₂/NOx×100)

11月は、2日目、3日目の風下にあたる道路の東側のNO₂の割合が最も低く20%以下であった。さらに、100 mぐらまでNO₂の割合が変化しているが、200 m以上離れてもNO₂の割合は60%以下であり、NO₂に酸化さ

れずにNOのまま存在している割合が40%以上であった。

3.7 自動測定法による測定結果

3.7.1 自動車排ガスの組成

自動車排ガスの主成分である一酸化炭素と他成分との関係を時間値について、プロットした結果を図7.1~7.4に示した。

7月は、COとNOxは、相関は良いが($r = 0.8457$), NOxに比べn-MHCとは比較的バラツキが大きかった。 $(r = 0.6761)$

11月は、COとNOxは相関係数0.9184、COとn-MHCとは相関係数0.8842でもともに良い相関を示している。

11月のCOとNOxの関係は、名取局周辺の調査時における、国道4号線バイパスでの比よりも塩釜局周辺における調査時の国道45号線での比に近い値であり、昨年度の報告⁽¹⁾を裏付けるものであった。

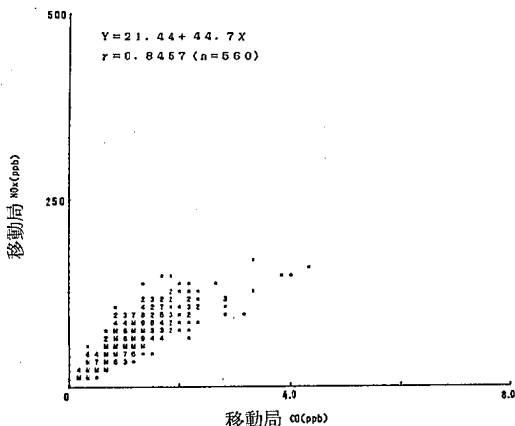


図7.1 移動局における一酸化炭素と窒素酸化合物濃度との関係(7月)

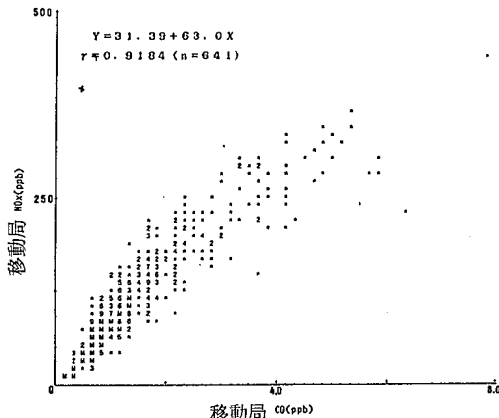


図7.2 移動局における一酸化炭素と窒素酸化合物濃度との関係(11月)

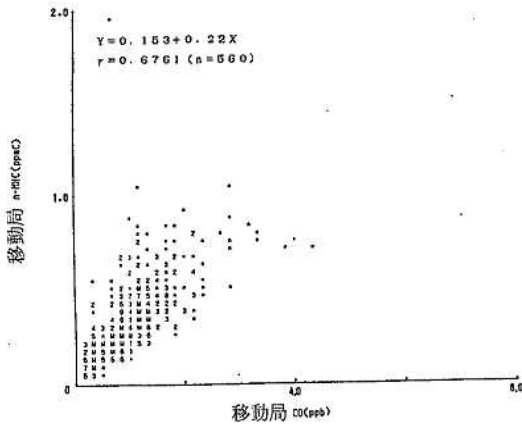


図 7.3 移動局における一酸化炭素とn-メタン炭化水素濃度との関係 (7月)

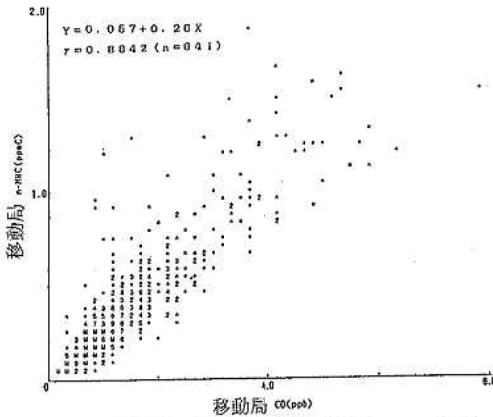


図 7.4 移動局における一酸化炭素とn-メタン炭化水素濃度との関係 (11月)

3.7.2 移動局と多賀城局の関係

日平均値では、SO₂、NO_x等移動局と多賀城局でほぼ同様の変動を示している。時間値では、7月のNOは移動局が多賀城局の約10倍高い濃度であった。

同じく、NO₂で約5倍、NO_xで約10倍、11月は、NOで約7倍、NO₂で約1.5倍、NO_xで約4倍移動局の方が高い濃度であった。

いずれも移動局の方が高濃度であるが、7月の方が多賀城局の濃度に対する移動局の濃度の割合が大きいが、道路端でのNO₂の濃度分布範囲は、7月と11月であまり差がなかった。

4. まとめ

(1) 多賀城大気汚染常時測定局は、標高約12mの小高い丘の上の小学校の屋上にある。測定局のNO₂濃度は、県内の他の測定局に比べ比較的低濃度である。しかし、約200m離れたところを日交通量3万台前後の国道45号線が通っており、この国道沿いに窒素酸化物の高濃度地域

が存在していた。

(2) NO_xサンプラーの使用によりNOとNO₂の同時測定が可能になった。自動車から排出された一次汚染質であるNOが、7月は道路端から50m離れるとほとんどNO₂に酸化されている。又、11月は気象条件などにもよるが、NO₂への酸化が進んでいるのは道路端から50m離れたところまでで、それ以上離れると、ほとんど酸化は進まない状態であった。

(3) NO_xサンプラーによるNO₂濃度は、国道45号線道路端での7月が最高であった。7月のこの地域の中でもひらけている地点では、道路端での風上、風下での濃度差が大きく、風下が高濃度であり、道路からの距離減衰の度合いも大きかった。11月は道路端の風下の方が高濃度であったが、風上とのきわだった差はなく、さらに距離減衰の度合いは7月程大きくなく、この地域全体の濃度が高くなっていた。

(4) 道路端で測定した自動車排ガスの組成は、過去の国道45号線端での調査結果とほぼ同じであった。

(5) 今後、このような簡易測定法を用い大気汚染常時測定網ではカバーできない地域について、自動車排ガス等による大気汚染の状況を監視していく必要がある。

謝 辞

本調査は、多賀城市役所、塩釜保健所の協力を得て、環境管理課及び保健環境センターで実施したものであるが、サンプリングにあたり多くの方々の協力を得られたことに深謝致します。又、交通量のデータは宮城県交通管制センターより提供していただきました。

参 考 文 献

- 1) 宮城県保健環境部, 昭和57年度宮城県公害資料 (大気編)
- 2) 宮城県保健環境部, 昭和58年度宮城県公害資料 (大気編)
- 3) 宮城県保健環境部, 昭和59年度宮城県公害資料 (大気編)
- 4) 宮城県保健環境部, 昭和60年度宮城県公害資料 (大気編)
- 5) 環境と測定技術 Vol.12 No.12 1985 平野耕一郎・前田裕行・石井哲夫・米山悦夫 NO, NO₂簡易測定法 分子拡散法によるNO, NO₂同時測定
- 6) 宮城県, 環境白書 昭和50年度

22 仙台港背後地における降下物調査 (第2報)

氏家 愛子 加藤 謙一 阿部 勝彦*
船木 宏 加藤 信男** 梅津 幸司***

前年度に引き続き、モータープールの新車上に強磁性の降下物が降ったため、この降下物についてX線回折法により、物質の同定を行なった結果、 Fe_3O_4 、 $CaFe_2O_5$ 、 FeO 、 $ZnFe_2O_4$ で構成されていることが明らかになった。製鋼工場の副産物であるスケールや集じんダストには含まれていない $CaFe_2O_5$ が含まれていることや、加熱炉の煙道調査の結果、ばいじん濃度が $0.15g/m^3$ 未満であり、加熱炉が発生源とは考えられないことから、降下物の発生源は、電気炉から除去されたものを処理する工程（例えば、鋳滓を炉から搬出、移送等）と推定された。

1. はじめに

昭和61年6月に、前年度に被害のあったA社より南南東へ1.5km離れたF社のモータープールの新車上に、前年度同様、SE～SSEの風が卓越した時に強磁性を有する降下物が数回降り（図1）、F社から宮城県に苦情の申し立てがあった。このため、前年度に確認できなかった降下物の組成をX線回折法により同定し、更に、発生源と考えられる製鋼工場の調査を行ない結果をまとめたので報告する。

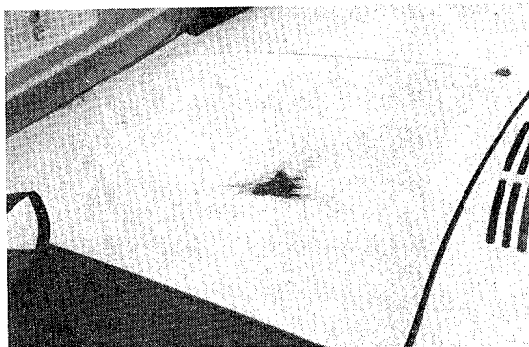


図1 車升降下物（はけで集めたところ）

2. 調査内容

車升降下物：金属類，強磁性体含有量，電子顕微鏡による形状，X線回折法による物質の同定

スケール：同上

集じんダスト：同上

発生源：煙道検査（ばいじん等）

2.4 分析方法

* 現 宮城県原子力センター

** 現 東北共同化学株式会社

*** 宮城県保健環境センター微生物部

- 1) 形状：前報¹⁾のとおり
- 2) 金属成分：前報¹⁾のとおり
- 3) 物質の同定：X線回折装置，理学電機RAD-rA / MDGにより回折角 2θ ，回折強度等を求め，ASTMカードにより同定する。線源：Cu。

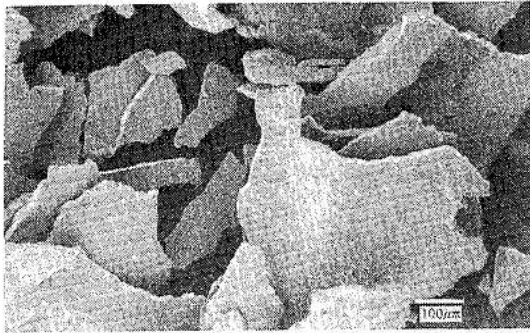
3. 調査結果及び考察

3.1 形状

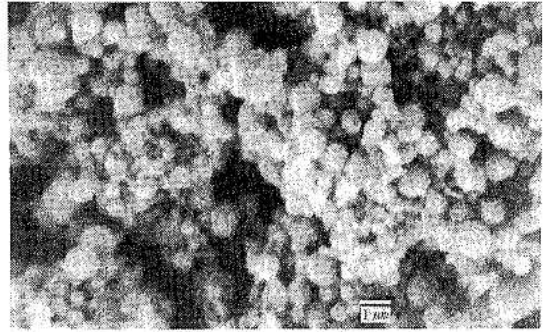
車升降下物，スケール，集じんダストの電子顕微鏡写真を図2に示す。前報¹⁾でも報告したように，製鋼工場B社，C社のスケールは， $10\mu m$ ～数百 μm 程度の多角形又は球形であり，集じんダストは，サブミクロン粒子が集集し数百 μm 程度の粒子を形成していた。今回，F社の車上に降下した物質から磁石で分離した強磁性体は，サブミクロン粒子が集集した数 μ ～数百 μm の多形態粒子と平滑な面を有する数百 μm 程度の粒子等から成っていた。前年度のA社の降下物には，高熱により中のガスがぬけた後急冷等によって生成したと考えられる多孔質のものが認められたが，今回，F社の車上に降下した物質は，これに加え，図中矢印で示した平滑な面を有する数百 μm 程度のものが認められ，スケールの形状に非常に良く似ていた。

3.2 金属成分

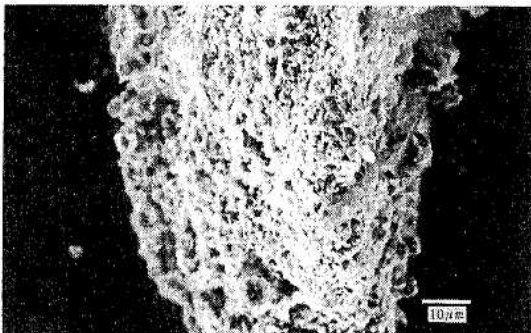
車升降下物，スケール，集じんダストの金属成分分析結果を表1に示す。B社，C社のスケールは，ほぼ100%強磁性体であり，スケールがFe，Mnを，集じんダストがFe，Zn，Mn，Pb，Caを主成分としていた。また，車升降下物中の強磁性体は，Fe，Ca，Mn，Alが主成分であり，スケール，集じんダストの主成分であるFeの濃度が27～32%と高く，Ca濃度は車升降下物中の強磁性体，非磁性体共に13～19%で，集じんダストの3～10倍を示した。製鋼工場では，原料のスクラップ等を電気炉で熔融する際に不純物除去のためCaO， CaF_2 を添加していることから，降下物は，電気炉から除去されたものを処理する工程（例えば，鋳滓を炉から搬出，移送等）で飛散するのではないかと考えられた。検



スケール×100



集じんダスト×7000



降下物中強磁性体×1000



同左×200

図2 降下物等の電子顕微鏡写真

体として採取出来なかったが、F社の車上（特にフロントガラス）には、乳白色の水滴様降下物もあり、このことも前述のことを示唆していると考えられた。

表1 金属成分分析結果

単位：ppm

項目		Fe	Mn	Pb	Ni	Cu	Zn	Al	Ca
B社	スケール	58	0.67	21	220	350	64	240	1.9
	集じんダスト	37	3.2	33000	140	1200	140000	2800	39000
C社	スケール	58	0.65	<5.8	310	1100	83	<58	23
	集じんダスト	26	2.2	19000	130	2100	280000	4600	20000
降下物強磁性体①		27	4.1	130	5.9	67	240	22000	190000
" 非磁性体①		5.3	1.2	390	30	67	210	49000	170000
" 強磁性体②		32	4.8	190	14	86	410	23000	140000
" " ③		32	4.8	180	<4.2	88	1000	25000	130000

注：Fe, Mnのみ単位%

3.3 X線回折法による物質の同定

車上降下物中の強磁性体、スケール、集じんダストのX線回折によるチャートを図3に示す。金属成分分析結果および回折角 2θ から、車上降下物中の強磁性体の主な組成は、 Fe_3O_4 、 CaFe_3O_5 、 FeO 、 ZnFe_2O_4 、ス

ケールは、 Fe_3O_4 、 FeO 、集じんダストは、 ZnFe_2O_4 、 ZnO 、 Fe_3O_4 であり、降下物の構成物質は、スケール集じんダストを構成する物質だけではないことが確認された。

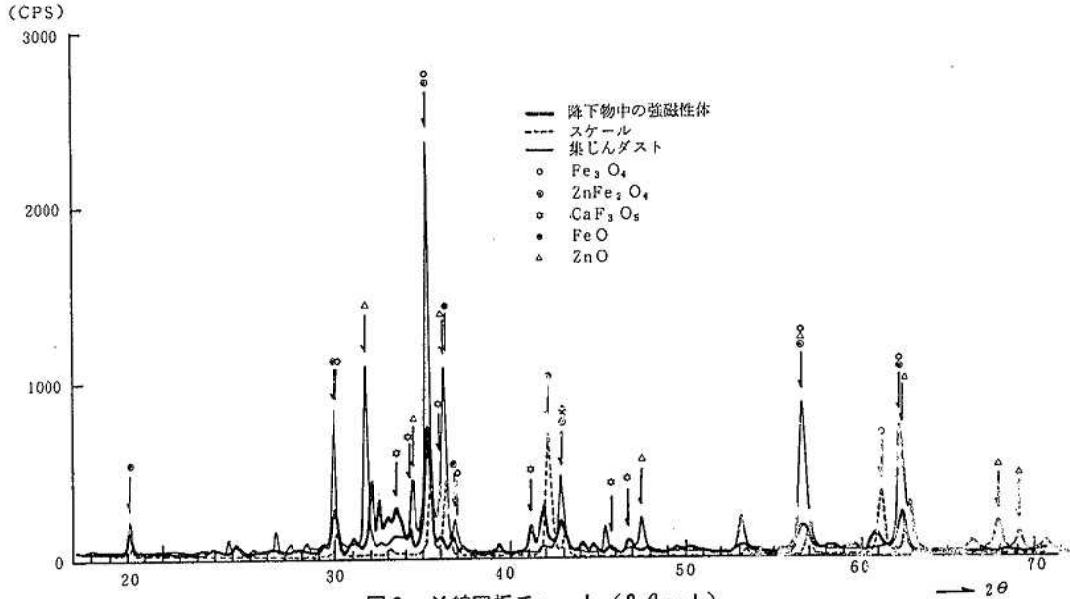


図3 X線回折チャート ($2\theta \sim 1$)

3.4 発生源

60, 61年度に車上降下物が製鋼工場から約0.5～2 km離れた地点に降下しているため、発生源が煙突等の高所であると考え、毎夕刻～夜半にかけて立ち上げている加熱炉について（排ガスは無処理で排出しており、炉内にはスケールが堆積し時々掻き出している。）、立ち上げ時にばいじんの測定を行なった。また、工場内電気炉脇、電気集じん機出口、加熱炉脇の各3ヶ所で、ハイボリュームエアースンプラーによる浮遊粉じんの捕集を行なった。結果を表2に示す。加熱炉の煙突から排出されるばいじん濃度は、B社、C社共、排出基準値 $0.15 \text{ g/m}^3\text{N}$ 未満であった。また、工場内の浮遊粉じん濃度は、B社、C社それぞれ、電気炉脇で $11000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $3000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、電気集じん機出口で $3600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $625 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、加熱炉脇で $330 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $780 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、電気炉脇、電気集じん機出口は高濃度であった。この電気炉脇の粉じんの一部をとり、X線回折線をとると、結晶面間隔 d （ターゲットにFeを使用したため、 2θ から d に換算）が、B社では2.54, 2.97にでており、 Fe_3O_4 、 ZnFe_2O_4 と一致するが、3.37に一番強度の強いピークがでており、全体的に回折強度が弱いため物質を同定できなかった。

表2 発生源調査結果

測定項目		B社	C社
ばいじん濃度 ($\text{g}/\text{m}^3\text{N}$)	1回目	0.043	0.083
	2回目	0.011	< 0.038
	3回目	—	< 0.053
浮遊粉じん濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	電気炉脇	11000	3000
	加熱炉脇	330	780
	集じん機出口	3600	625

以上のことから、加熱炉の煙突は、車上降下物の発生源とは考えられず、工場内に電気炉等から発生した粉じんも、何らかの原因で直接建屋から飛散したとは考えられなかった。

4. まとめ

以上をまとめると

- 1) 電子顕微鏡で見た車上降下物は、スケールの形状と似ていた。
- 2) 金属成分含有量およびX線回折法により、車上降下物中の強磁性体の主な組成は、 Fe_3O_4 、 CaFe_3O_5 、 FeO 、 ZnFe_2O_4 であることが明らかになった。

3) 発生源調査から、加熱炉の煙突は、車升降下物の発生源とは考えられず、工場内に発生した粉じんも何らかの原因により、直接建屋から飛散するとは考えられなかった。

4) 製鋼工場では、電気炉に不純物除去のため消石灰等を使用しており、車升降下物は Ca を 13~19% 含有していた。

等である。このことから、降下物の発生源は、電気炉から除去されたものを処理する工程（例えば、鉍滓を炉から搬出、移送等）と推定され、SE~SSEの風が吹くとF社の方向へ飛散するのではないかと考えられた。特

に、モータープールに駐車してある白い新車上に降下するため、降下現象が顕著にとらえられたものと考えられた。

62年度も引き続き製鋼工場内発生源の解明の調査を実施する計画である。

最後に、今回の調査にご協力を頂いた塩釜保健所の環境公害課の野村係長、福地技師に深謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 氏家愛子他：宮城県保健環境センター年報，4，P 98（1986）