

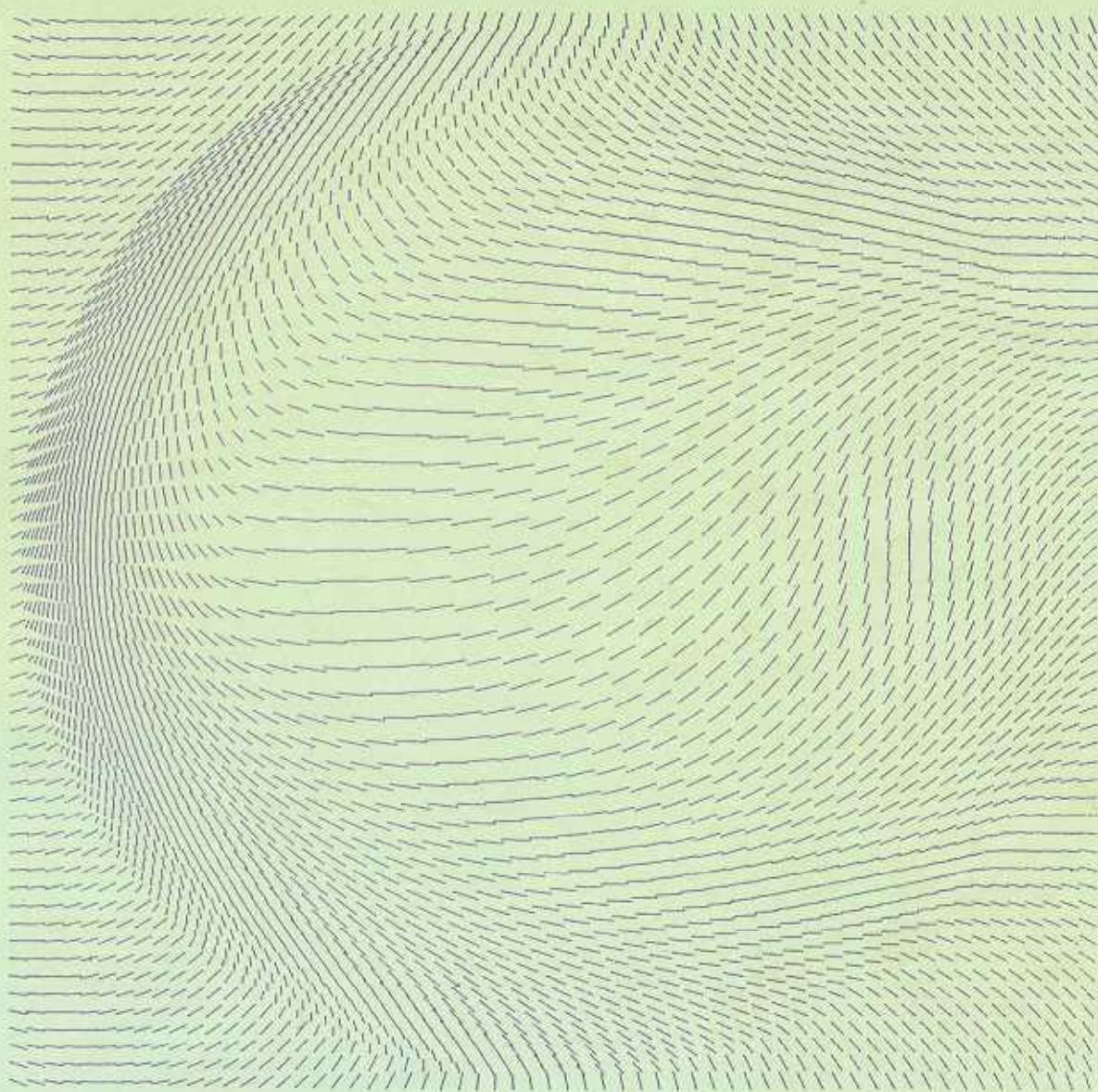
ISSN 0917-3331
CODEN:MEKNEH

宮崎県衛生環境研究所年報

第5号（平成5年度）

Annual Report of
the Miyazaki Prefectural Institute for
Public Health and Environment

No.5 (1993)



宮崎県衛生環境研究所

目 次

I 事業の概要

1 沿革	1
2 組織機構	2
(1) 組織と業務	2
(2) 庁舎の概要	3
3 職員の異動及び事務分掌	4
(1) 職員の異動	4
(2) 事務分掌	4
4 予算及び決算（平成5年度）	8
(1) 歳入予算及び決算額調	8
(2) 歳出決算額調	8
5 試験検査業務実績	9
6 各部事業概要	10
7 講師派遣及び研修指導	23
8 学会、研修、講習への参加	24
9 研究発表会	25
10 施設見学等	26
11 宮崎県衛生環境研究所職員名簿	27

II 誌上発表・学会発表

・ 誌上発表・学会発表	31
-------------	----

III 調査研究

1 1992-1993年の下痢原性大腸菌の分離成績	35
2 1993年に宮崎県で流行した急性出血性結膜炎について	38
3 高速液体クロマトグラフィーによる鶏卵中アンプロリウムと ハロフジノンの定量	45
4 固相抽出ミニカラムカートリッジを用いて行なった食肉中農薬の簡易試験法	51
5 家庭用品中の有機スズ化合物の定量法の検討	58
6 宮崎県における環境放射能調査（第6報）	62
7 宮崎県内温泉の化学成分の特徴と経年変化（VI）	65
8 大気中の低沸点有機塩素化合物の測定	68

9	宮崎県内における酸性雨調査	73
10	宮崎県における大気汚染の現状（平成5年度）	77
11	自動車排出ガスによる大気汚染実態調査	86
12	クロルピクリンによる水源井戸汚染の追跡調査	94
13	ゴルフ場使用農薬による水質汚濁（第4報）	105
14	底生動物による大淀川及び五ヶ瀬川の水質評価	111
15	トリクロロエチレン等に係わる水質調査結果	118
16	過去3年間の水質汚濁及び廃棄物に関する突発事故について	121

1992-1993年の下痢原性大腸菌の分離成績

河野 喜美子・城 信俊・藪 押利香^{*1}
八木 利喬

Isolation of *Escherichia coli* that caused diarrhea in 1992-1993

Kimiko KAWANO, Nobutoshi JŌ, Rika YABUOSHI, and Toshitaka YAGI

For the purpose of investigating the distribution of *Escherichia coli* that cause diarrhea in Miyazaki Prefecture, we attempted to isolate the *E. coli* from random samples of diarrhea sufferers, traveler's diarrhea patients and food poisoning patients in the prefecture in 1992-1993. And we also tried to detect the *E. coli* from cattle which might be the most important reservoir of verotoxin-producing *E. coli*.

As a result, one strain of enterotoxigenic *E. coli* (ETEC), one strain of verotoxin-producing *E. coli* (VTEC) and 13 strains of enteropathogenic *E. coli* (EPEC) were isolated from 133 feces of the random samples of diarrhea sufferers. Of 13 cases of food poisoning, 3 were caused by ETEC and we also isolated 3 cases of ETEC from 5 traveler's diarrhea patients. While, from 283 cattle, 4 strains of verotoxin (VT)-producing VTEC, 37 strains of stable toxin (ST)-producing ETEC and 4 strains of both of VT and ST-producing *E. coli* were isolated.

Consequently, we considered that enteropathogenic *E. coli* were distributed in Miyazaki Prefecture, and were important pathogen for diarrhea.

Key words : *Escherichia coli*, Enterotoxigenic *E. coli*,

Verotoxin-producing *E. coli*, Enteropathogenic *E. coli*

はじめに

近年、下痢症を引き起こす病原体として、大腸菌が注目されてきたことから、私達は1992年より下痢原性大腸菌の疫学調査を行っている。そこで1992-1993年の調査結果を報告する。またベロ毒素産生性大腸菌の感染源として最も重要と考えられている牛についての調査も行ったので併せて報告する。

材料と方法

1992-1993年に宮崎県内の小児科および内科で採取された散発下痢患者便133例、海外旅行者下痢患者便5例、および集団食中毒13事例での患者便を材料とし、下痢原性大腸菌の検索を行った。また、1993年5-10月に採取した牛（健康、病畜を問わず）の盲腸内容物

283検体についても下痢原性大腸菌の分離を行った。

方法は、材料をトリプトソイブイヨン(TSB)またはBGLB培地で37°C 1夜培養後PCR法¹⁾を実施し、ベロ毒素産生性大腸菌(VTEC)、毒素原性大腸菌(ETEC)、腸管侵入性大腸菌(EIEC)の検出を行った。PCR法陽性の検体については菌の分離・同定を行った。PCR法陰性の検体については、血清型別試験により腸管病原性大腸菌(EPEC)の検出を行った。ただし牛材料についてはEPEC検出は行わなかった。

なおベロ毒素(VT)の検出にはPCR法のほか、Vero細胞を用いる方法および市販の大腸菌ベロトキシン検出用キット（デンカ生研）を用いた。また、耐熱性毒素(ST)および易熱性毒素(LT)の検出にもPCR法のほか、市販のキット（デンカ生研）を用いた。

結果および考察

1. 1992-1993年の下痢原性大腸菌の検出状況

食中毒では13事例中3事例がETECによるものであり、また海外旅行者下痢患者5名中3名からETECが検出された。散発下痢患者133名からは、ETEC1株、VTEC1株、EPEC13株が検出された(Table 1)。

Table 1. Isolation of enteropathogenic *E.coli* (1992-1993)

Group food poisoning	Traveler's diarrhea	Sporadic diarrhea
13 events	5 Samples	133 Samples
ETEC	3	1
VTEC	0	1+(1)*
EIEC	0	0
EPEC	0	13

* Bacterial pathogen wasn't be isolated. VTEC infection was confirmed by serological test (Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health).

2. 牛からの下痢原性大腸菌の分離

牛については盲腸内容物283検体からベロ毒素(VT)産生*E.coli*4株、ST産生*E.coli*37株、VTとSTの両方を産生する*E.coli*が7株分離された(Table 2)。

Table 2. *E.coli* isolates from cattle

Number of cattle	283
Number of strains producing VT only	4
Number of strains producing VT and ST	7
Number of strains producing ST only	37

3. 人および牛から分離されたVTEC株の性状

人分離株はVTECの代表的な血清型である0157:H7であったが、今回牛からはこの血清型の菌は分離されなかった。牛分離菌のうち、人のVTEC症からよく分離される血清型は0157:H-のみで、人から検出されない血清型のものが多かった。また、牛からのVT産生菌の7/11の菌がVTと同時にSTpを産生していた(Table 3)。

Table 3. Characteristics of VTEC isolates from people with diarrhea and cattle

Origine	Serotype	No. of strains	Toxin
Human	O157:H7	1	VT2
Cattle	08:H10	1	VT1
	015:H-*	1	VT2
	0126:H4	1	VT2
	0126:H21	1	VT2
	0136:H12	1	VT1+STp
	0136:H16	2	VT1+STp
	0157:H-	1	VT1+STp
	0167:HUT**	3	VT1+STp

* : Non-motile, ** : Untypable

4. 人および牛から分離されたETEC株の性状

ETEC分離株の性状はTable 4に示した。人分離株では、O6:H16(ST+LT産生), O169:H41(ST産生)の菌が多く見られた。また、毒素とともに重要な病原因子である細胞への接着性を検討したところ、No.1のO6:H16の菌がColonization factor antigen(CFA)/IIを持つことが、HAパターンにより示された。しかし他の菌の接着因子は確認できなかった。

一方、牛分離株はすべてSTを産生し、血清型は多種類に分かれた。これらの牛分離株の中で人からよく分離されるETEC血清型と一致するのは、O15:H-とO159:H-だけで、他は人のETECとは異なる血清型のものであった。またこれまで牛や豚の下痢原因菌として報告された菌の血清型とも今回の分離株は一致せず、さらに牛や豚のETECの接着因子であるK99, K88, 987Pも全株陰性であった(市販抗血清使用)。従って今回分離した牛のETEC株は、確かに毒素を産生するが人や家畜に下痢を引き起こす菌かどうか不明である。

Table 4. Characteristics of ETEC isolates from people with diarrhea and cattle

1. Isolates from people

No.	Serotype	Origine	Toxin	CFA*
1	O6:H16	Food poisoning	ST+LT	CFA/II
2	O6:H16	Food poisoning	ST+LT	
3	O6:H16	Food poisoning	ST+LT	
4	O25:H42	Food poisoning	ST	
5	O115:H42	Food poisoning	ST	
6	O169:H41	Traveler's diarrhea	ST	
7	O169:H41	Food poisoning	ST	
8	O169:H41	Food poisoning	ST	
9	OUT:H10	Traveler's diarrhea	ST	
10	OUT:HUT	Food poisoning	LT	

* CFA was determined by HA patterns.

2. Isolates from cattle

Serotype	No. of strains	Serotype	No. of strains
[ST]		028ac or	
01:H27	1	0136:H-	1
01:HUT	1	OUT:H2	3
015:H16	5	OUT:H7	1
015:H-	1	OUT:H16	1
018:H2	1	OUT:H27	1
025:HUT	1	OUT:HUT	5
026:HUT	1		
0119:H28	1	[ST + VT]	
0136:H16	2	0136:H12	1
0142:HUT	3	0136:H16	2
0159:H28	1	0157:H-	1
0159:H-	1	0167:HUT	3
0112 or			
0144:H7	2		

5. 人散発下痢症患者から分離されたEPEC株について

人散発下痢症患者から分離されたEPEC株をTable 5に示した。血清型としては018, 086a, 0111, 0126, 0128などが検出されている。病原因子が確認できないため血清型試験のみで確認しているが、臨床症状、他の下痢原因菌の検出状況を併せ考えると下痢患者の直接の原因菌とは考えにくい例もあった。最終的には病原因子の検出が必要であろうと思われる。

以上のように、下痢原性大腸菌は、食中毒、散発下痢症、海外旅行者をはじめとし増加の傾向がある。また家畜からも比較的高率にVTEC, ETEC株が分離されるようである。それ故、家畜分離菌が人へ感染し下痢を起こすかどうかが最も興味あるところであるが、その際、毒素産生性と共に、人の組織や細胞へ接着し感染できるかが問題となろう。今回毒素の産生性だけで、接着性についてはほとんど検討できなかった。このことについては今後の課題であろう。

Table 5. Serotype of EPEC isolates from people with diarrhea

Serotype	No. of strains
018:H7	2
018:H12	1
018:H-	1
086a:H27	2
086a:H-	1
0111:H21	1
0126:H-	3
0128:H12	1
0128:H-	1

謝 辞

検査材料を提供してくださった永山小児科院長先生、貴島小児科院長先生、宮崎市郡医師会検査センター宮越征之氏、ならびに宮崎食肉衛生検査所の皆様に深謝いたします。また、VTECの血清学的診断をしていただいたほか、貴重な御助言をくださった東京都立衛生研究所甲斐明美博士、PCRについてご指導いただいた国立予防衛生研究所伊藤健一郎博士に深謝いたします。

文 献

- 厚生省生活衛生局食品保健課監修：腸管出血性大腸菌迅速検査法技術研修会マニュアル、国立予防衛生研究所細菌部、1991。

1993年に宮崎県で流行した急性出血性結膜炎について

吉野修司・山本正悟・大浦恭子^{*1}・三吉康七郎
萩押利香^{*2}・八木利喬・原田一道^{*3}・山中隆也^{*4}

An Epidemic of Acute Hemorrhagic Conjunctivitis(AHC) in Miyazaki Prefecture, in 1993.

Syuji YOSHINO, Seigo YAMAMOTO, Kyoko OHURA, Koushichirou MIYOSHI,
Rika YABUOSHI, Toshitaka YAGI, Kazumichi HARADA, and Tatsuya YAMANAKA

From September to December 1993, an epidemic of acute hemorrhagic conjunctivitis(AHC) caused by coxsackievirus A24 variant(CA24v)occurred in Miyazaki Prefecture. Four sentinel eye clinics notified the 468 cases to the Miyazaki Prefectural surveillance center in 1993. This report will present the results of virological and serological investigations of the epidemic.

Conjunctival swabs were collected from 37 AHC patients and paired sera were collected from 19 AHC patients at the Miyazaki Chuo Eye Clinic. Paired sera were examined by neutralizing tests on each representative strain of CA24v(EH24/70, Chiba/89, and Miyazaki/93) . In addition, pre-epidemic sera collected from 240 healthy residents of Miyazaki City were examined for neutralization antibodies to EH 24/70 and Miyazaki/93.

Of all the viruses isolated, 29 strains and 1 strain were identified as CA24v and Adenovirus type 3 respectively. CA24v were isolated most frequently in RD-18S cells, followed by HeLa and HEL cells. Of the 19 paired sera, 5 showed fourfold or greater rise in neutralizing antibody titers against the CA24v. Of the total pre-epidemic sera surveyed, 3 (1.2%)were positive to Miyazaki/93 and only 1(0.4%)was positive to EH24/70.

These results showed that this epidemic was caused by CA24v.

Key words : acute hemorrhagic conjunctivitis,AHC,coxsackievirus A24 variant,CA24v

はじめに

急性出血性結膜炎：Acute Hemorrhagic Conjunctivitis(AHC)はその名が示すように約1日という極めて短い潜伏期の後、急激に発症し、疼痛、眼脂等を伴って結膜下出血を起こす眼疾患である。この眼疾患は、主にエンテロウイルス70型(EV70)とコクサッキーウィルスA24型変異株(CA24v)の2つのウイルスによって起こることが知られており、本邦ではEV70が1971年に、CA24vが1985年にそれぞれ初めて分離されている。また、これらのウイルスに起因するAHCは、アデノウイルス等による出血を伴った流行性角結膜炎:Epidemic Keratoconjunctivitis(EKC)と臨床的に鑑別がつきにくいということもあり、プラ

イマリーケア、院内感染、予防啓蒙の観点から感染症サーベイランスによる患者情報の把握、病原体検出の重要性が指摘されている¹⁾²⁾。

1993年度の宮崎県感染症サーベイランス情報によると、県内4つの眼科定点から報告された患者数は468名にのぼり、年齢別では15～19才が全体の半分近くを占めている(Table. 1)。また、宮崎県では過去約10年の間に4～5回の流行が起こっているが(Fig. 1)、今回の流行は全国的にみてもほぼ宮崎県に限局された流行であった。

我々は、今回の流行でAHCの患者37人の眼瞼結膜ぬぐい液から、29株のCA24vを分離し、37名のうち19名から得られたペア血清を用いてCA24vの標準株であるEH24 / 70、千葉県で分離されたChiba/89、

今回の流行で分離したMiyazaki/93の各分離株に対する中和抗体価の比較を行った。さらに流行前の血清

240件を用いてCA24 vに対する中和抗体保有状況を調査したので報告する。

Table 1 Age distribution of acute hemorrhagic conjunctivitis patients reported by sentinel eye clinics in Miyazaki, 1993
(National epidemiological surveillance of infectious diseases)

Age group (years)	Number of cases (%)
0 ~ 4	12 (2.6)
5 ~ 9	15 (3.2)
10 ~ 14	45 (9.6)
15 ~ 19	223 (47.6)
20 ~ 29	36 (7.7)
30 ~ 39	26 (5.6)
40 ~ 49	76 (16.2)
50 ~ 59	20 (4.3)
60 ~	15 (3.2)
Total	468

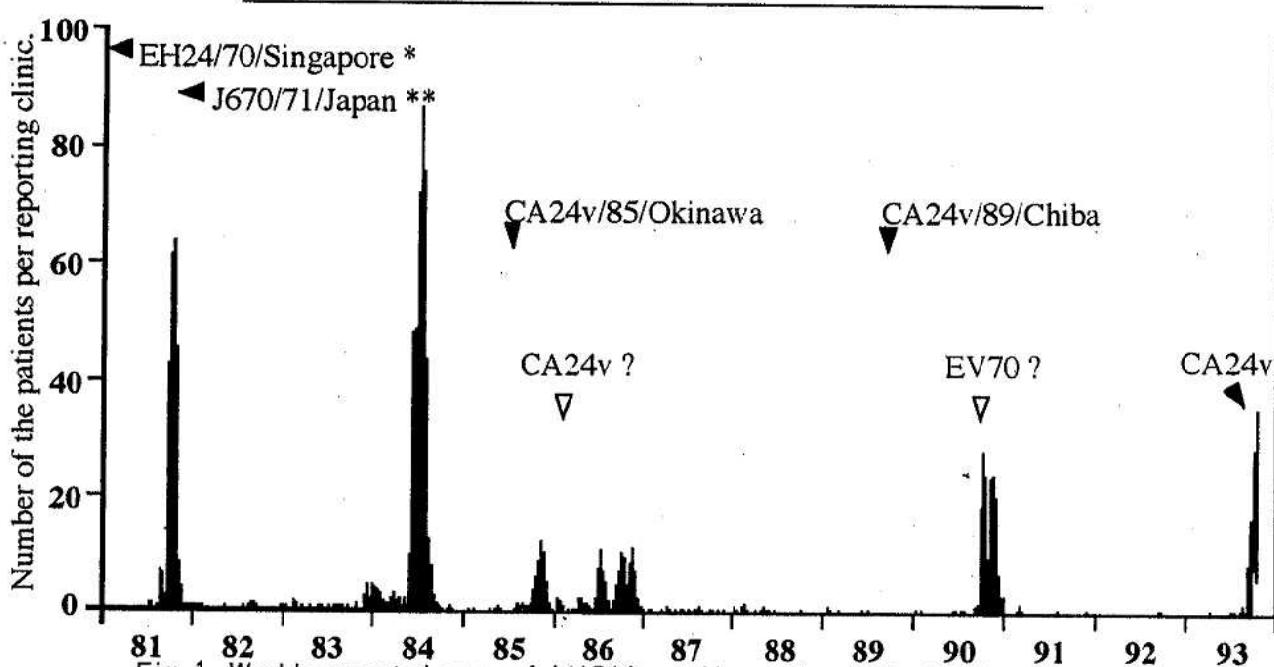


Fig. 1 Weekly reported cases of AHC (Acute Hemorrhagic Conjunctivitis) per reporting clinic, Miyazaki, 1981–1993

△: Susceptible virus type

◀: Major virus type isolated in each outbreak

*: Prototype strain: Coxsackie A virus 24 variant

**: Prototype strain: Enterovirus 70

材料と方法

1 ウィルス分離

1) 分離材料

眼瞼結膜ぬぐい液を分離材料とし、検体保存液には1%fetal calf serum加Eagle's MEM(日本製薬)にペニシリン、ストレプトマイシンをそれぞれ1000単位、1000U/mlの割合で加えたものを用いた。また、

各検体は分離まで-80°Cに保存し、細胞へはVortexで充分に攪拌して接種した。

2) 細胞

分離に使用した細胞は当初、ヒト系としてRD-18S, HEL, HeLa, Hep 2, サル系としてVero, GMK, BGM, MA 104の計8種類を用い、後半は、後述するように高い感受性を示したRD-18Sのみを用いた。

なお、細胞の増殖培地として、Eagle's MEM(日本

製薬)にペニシリン、ストレプトマイシンをそれぞれ100単位、 $100\gamma/ml$ 加えたものに10%あるいは5%の割合でfetal calf serumを加えたものを用い、維持培地として上記の培地に1%の割合でfetal calf serumを加えたものを用いた。

3) 分離方法

分離に際しては、96穴マイクロプレートで单層培養した各細胞に1 wellあたり $25\mu l$ ずつの検体を接種し、 $36^\circ C$ 40分間吸着後、維持培地を $100\mu l$ ずつ加えCO₂インキュベーターで1週間培養した。なお、培養温度を $33^\circ C$ と $36^\circ C$ の2種類に設定し、両温度で並行して分離を試みた。(Fig. 2)

Clinical specimens(conjunctival swabs)

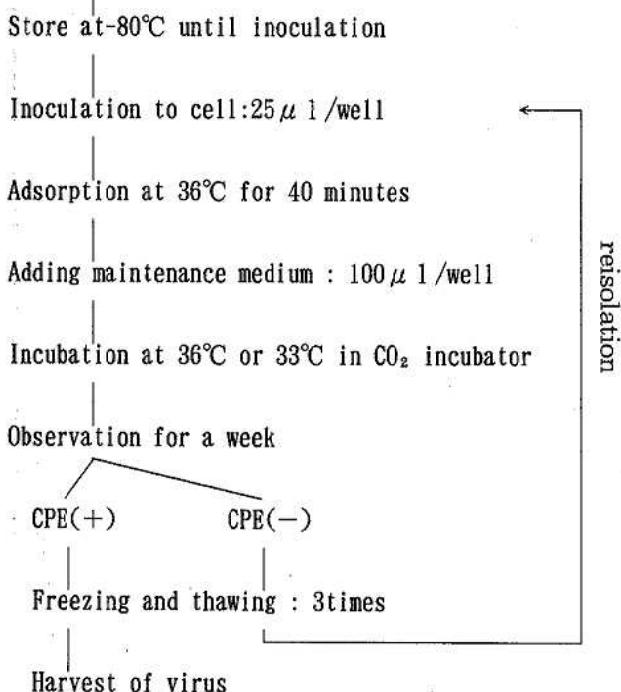


Fig. 2 Method for isolation of CA24 v

4) 同定方法

分離したウイルスの同定はマイクロ法による中和試験を行った。同定用の抗血清として国立予防衛生研究所の武田直和先生より分与いただいたEV70, CA24 vに対する抗血清を維持培地で20Uに希釀したものを使い、被検ウイルスは同様に $100\text{TCID}_{50}/25\mu l$ に希釀して用いた。

2 ペア血清の中和抗体価測定

患者の協力が得られた19名のペア血清の中和抗体価

を測定した。各血清は維持培地で4倍に希釀し、 $56^\circ C$ 30分間不活化後、維持培地で4096倍まで2倍階段希釀し、これに $100\text{TCID}_{50}/25\mu l$ に希釀した各攻撃ウイルスを加え、 $36^\circ C$ 1時間中和するマイクロ法で行った。なお、中和抗体価を測定する際に、今回の流行がEV70によるものでないことを証明するためにEV70の標準株であるJ 670 / 71に対する血清抗体価を測定した。また、1970年シンガポールで分離されたCA24 vの標準株であるEH24 / 70, 1989年千葉で分離されたChiba/89に対する血清抗体価が、Miyazaki/93に対する抗体価とどれくらい差があるかを見るために、この3株に対する中和抗体価をそれぞれ測定した。なお、宮崎株は、今後、免疫血清を作製し、交差中和試験等を行うことを考慮してメチルセルロースを用いたPlaque法による純化を3回行ってクローニングしたウイルスを用いた。

3 流行前血清の中和抗体価測定

1992年から1993年6月までの流行前に宮崎市内で採取された健常人の血清を用いた。血清は0才から60才まで10才ごとに各40本ずつ集め、計240本についてEH24 / 70, Miyazaki/93の各株に対する中和抗体価をそれぞれ測定した。実施に際し、まず各血清を維持培地で4倍希釀して中和抗体価を測定(スクリーニング)し、陽性を示した血清を維持培地で2倍階段希釀して定量した。なお、中和抗体陽性者は血清による非特異反応を考慮し、8倍以上をもって中和抗体陽性者とした。

結 果

1 分離及び同定結果

計30株が分離され、中和試験の結果、29株がCA24 vで、1株がAdeno 3型であった。CA24 v分離陽性例では早いものは3日目でエンテロウイルス特有のCPEが観察でき、ウイルスの力価は $10\text{TCID}_{50}/25\mu l$ で $10^{-5} \sim 10^{-7}$ であった。また、分離されたCA24 vのうち、1週間以内に明瞭なCPEを確認できることを指標として細胞感受性を比較するとRD-18 Sが最も感受性が良く、次いでHeLa, HELと続き、サル系の細胞には感受性が無かった。またCPEは $33^\circ C$ よりも $36^\circ C$ の方が早く観察された。なお、検体の採取時期に関しては、今回1～2病日のものがほとんどであったが、最高6病日の患者からも分離された。

(Table. 2)

Table 2 Isolation of viruses from patients with acute hemorrhagic conjunctivitis
in Miyazaki prefecture, 1993

Patient	(Age, sex)	The date of sample collection	Days after onset	Virus isolation	TCID ₅₀ (log)
1.	M. K (16y, M)	29/ 9/93	2	CA24v	-5.5
2.	T. A (16y, M)	29/ 9/93	2	CA24v	-5.5
3.	K. S (15y, F)	29/ 9/93	1	CA24v	-5.5
4.	D. T (17y, M)	30/ 9/93	UK	CA24v	-6
5.	S. A (16y, F)	1/10/93	1	CA24v	-6
6.	M. I (16y, M)	30/ 9/93	UK	CA24v	-5.5
7.	M. O (16y, F)	29/ 9/93	3	CA24v	-6
8.	M. M (15y, M)	30/ 9/93	UK	CA24v	-6
9.	T. O (15y, M)	30/ 9/93	UK	N. D.	-6
10.	S. I (17y, F)	30/ 9/93	UK	CA24v	-6
11.	T. N (18y, M)	1/10/93	UK	CA24v	-6
12.	T. A (17y, M)	1/10/93	2	CA24v	-5.5
13.	M. N (17y, F)	1/10/93	UK	N. D.	
14.	K. T (18y, M)	1/10/93	1	CA24v	-6
15.	T. M (12y, F)	30/ 9/93	1	N. D.	
16.	T. T (14y, M)	30/ 9/93	1	CA24v	-5
17.	M. M (17y, F)	30/ 9/93	2	CA24v	-6
18.	K. Y (17y, M)	1/10/93	1	CA24v	-6
19.	I. K (66y, F)	25/ 9/93	6	CA24v	-5
20.	T. I (16y, M)	30/ 9/93	UK	CA24v	-5.5
21.	Y. H (39y, F)	2/10/93	2	CA24v	-5.5
22.	S. H (16y, F)	2/10/93	1	CA24v	-5.5
23.	S. K (17y, M)	2/10/93	1	CA24v	-5.5
24.	K. S (39y, F)	2/10/93	UK	CA24v	-6.5
25.	K. S (17y, M)	2/10/93	1	CA24v	-5.5
26.	T. U (17y, M)	2/10/93	2	CA24v	-7
27.	N. K (18y, F)	1/10/93	-1	CA24v	-5.5
28.	A. H (19y, F)	2/10/93	2	CA24v	-5.5
29.	M. T (19y, F)	2/10/93	2	N. D.	
30.	N. H (58y, F)	2/11/93	2	N. D.	
31.	E. K (38y, M)	8/11/93	3	N. D.	
32.	K. S (20y, F)	8/11/93	2	CA24v	-5.5
33.	T. H (17y, F)	8/11/93	2	CA24v	-6
34.	T. H (19y, F)	10/11/93	1	CA24v	-6
35.	T. I (15y, M)	22/11/93	2	CA24v	-6
36.	J. I (45y, F)	24/11/93	2	N. D.	
37.	K. K (34y, M)	4/ 1/94	5	Adeno3	-3

UK : unknown N.D.: not detected

3 EV70に対する血清抗体価

19名のうち急性期及び回復期血清で抗体価の上昇を認めたものはいなかったが、3名の患者で両血清に4倍程度の抵抗抗体価を示すものがあった。(Table. 3)

Table 4 The number and rate of neutralizing antibody positives in healthy residents of Miyazaki City
(Pre-epidemic sera)

Age group (years)	Number of samples	Number of positives(%)against	
		EH24/70	Miyazaki/93
0～9	40	0(-)	0(-)
10～19	40	0(-)	0(-)
20～29	40	0(-)	1(0.4)
30～39	40	0(-)	0(-)
40～49	40	0(-)	0(-)
50～60	40	1(0.4)	2(0.8)
Total	240	1(0.4)	3(1.2)

考 察

1993年宮崎県でほぼ3年ぶりに流行したAHCの起因ウイルスはCA24 vであることが明らかとなり、流行前の血清で中和抗体保有率が低いことから、流行の下地がすでに出来上がっていたものと思われる。また、今回分離されたCA24 vはRD-18 S細胞に高い感受性を示し、EV70が1980年代半ば以後世界的にみても分離されていないのに比べ、比較的容易に分離することができた。また、ペア血清による抗体側からの検索でも今回の流行がEV70によるものではなかったことが証明され、EV70に対して低抗体価を示すものは過去のEV70によるAHC流行の残存抗体と推測される。なお、CA24 vに対するペア血清の著明な抗体上昇を認めたものはわずか5例にすぎず、CA24 vの場合、発病1年以内でも中和抗体の検出されないことがあることから³⁾、血液の採取時期を逸すれば原因不明のまま終わる可能性があり、回復後の患者血清入手が難しいことを考えると起因ウイルスの確定にはウイルス分離が必須であると思われた。

CA24 vは他のウイルスと同様、変異がかなり起こっていることが知られており^{4) 5) 6) 7) 8)}、約23年前のウイルスと、今回分離されたウイルスとの間でペア血清抗体価及び抗体保有率に差があったことは、現在のウイルスが変異している可能性を示唆しており、血清疫学等を行う際には、最近の分離株を使用する必要

4 流行前の血清中和抗体保有状況

EH24 / 70に対する抗体陽性者は1 / 240名(0.4%)、Miyazaki/93に対する抗体陽性者は3 / 240名(1.3%)であった。(Table. 4)

があるものと思われる。なお、今回臨床的にAHCと診断された中でアデノウイルス3型が1例分離されたが、アデノウイルスは分離が困難であるために重複感染を見逃す可能性もあり、注意が必要である。

文 献

- 1) 青木功喜：眼感染症サーベイランスの手引き。日本の眼科, 58, 11-22, 1987.
- 2) 青木功喜：ウイルス性結膜炎。Current Encyclopedia of Ophthalmology, 81-100, 中山書店, 1993.
- 3) 中園直樹・許明木、黃文龍、陳振武、林貴香：AHC患者の血中抗体の持続。日眼紀, 40, 187-191, 1989.
- 4) 宮村紀久子、山崎修道：エンテロウイルスの流行パターンと分子進化。遺伝, 46, 36-44, 1992.
- 5) 宮村紀久子：コクサッキーA24変異株による急性出血性結膜炎の流行。医学のあゆみ, 142, 644-646, 1987.
- 6) 武田直和、宮村紀久子：遺伝子診断と分子疫学。日本臨床, 50, 267-27, 1992.
- 7) J.A.M.Brandful, N.Takeda, T.yoshii, K. Miyamura, J.A.A.Mingle, E.T.Addy and S. Yamazaki : A study of the evolution of coxsackievirus A24 variant in Ghana by viral RNA

finger printing analysis. Res. Virol, 142, 57-65, 1991.

8) K.Hsiang Lin, N.Takeda, K.Miyamura, S. Yamazaki and C.Chen : The Nucleotide Sequence

of 3 C Proteinase Region of the Coxsackievirus A24 variant : Comparison of the Isolates in Taiwan in 1985-1988. Virus Genes 5, 2, 121-131, 1991.

高速液体クロマトグラフィーによる鶏卵中 アンプロリウムとハロフジノンの定量

山本 雄三・小野和則・小坂妙子
武田 攻

Determination of Amprolium and Halofuginone in Chicken Eggs by
High Performance Liquid Chromatography

Yuzo YAMAMOTO, Kazunori ONO, Taeko KOSAKA, and Osamu TAKEDA

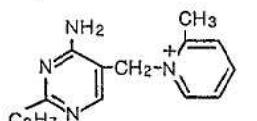
An analytical method was studied for the determination of amprolium (APL) and halofuginone (HFN) in chicken eggs using solid-phase extraction and high performance liquid chromatography.

APL and HFN were extracted with acetonitrile, followed by the pretreatment procedure using solid-phase extraction. J.T.Baker spe Column Alumina Neutral was suitable for the clean-up procedure of APL and HFN in chicken eggs, and enabled the separation of two drugs from interfering peaks. The chromatography was performed on an Inertsil ODS-2 column with a mobile phase consisting acetonitrile-McIlvaine buffer (pH 3.4) containing 0.01M sodium lauryl-sulfate (42:58). The recoveries of APL and HFN in chicken eggs at the level of 0.5 µg/g was $85.5 \pm 2.4\% (n=5)$ and $54.6 \pm 3.4\% (n=5)$.

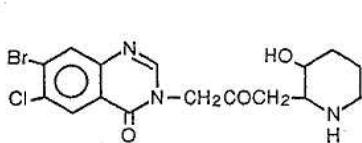
Key words : amprolium ; halofuginone ; solid-phase extraction ; high performance liquid chromatography

はじめに

畜水産食品中の合成抗菌剤の一斉試験法が近年多く報告され¹⁻⁴、多数の合成抗菌剤が迅速に分析されるようになってきている。しかし、残留が懸念されながらこれらの一斉分析法で分析できない薬物もあり、さらに広範な薬物について簡易で迅速に行える分析法の確立が望まれている。



Amprolium



Halofuginone

そこで、著者らは、前報⁵でこれらの薬物の中から従来の分析法^{6), 7)}が繁雑であった鶏肉中のアンプロリウム(APL)とハロフジノン(HFN)(Fig. 1)の高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による簡易な定量法を報告した。しかし、この方法で鶏卵にAPLとHFNを添加し定量すると、添加回収率が低く、ばらつきも大きくなり、適用することができなくなった⁸。本報では、HPLC条件をさらに詳細に調べるとともに、固相抽出カートリッジによるクリーンナップの方法を検討することにより、鶏卵中のAPL,HFNにも適用できる試験法の検討を行った。

方 法

1. 試料

平成5年10月から平成6年6月にかけて、宮崎県下で生産された鶏卵を用いた。

Fig. 1. Chemical structure of amprolium and halofuginone

2. 試薬・試液

アセトニトリル：関東化学㈱製，高速液体クロマトグラフィー用

ヘキサン：和光純薬工業㈱製，残留農薬試験用

1-プロパノール：和光純薬工業㈱製，特級

1-ラウリル硫酸ナトリウム(SDS)：ナカライトスク(㈱製)，イオンペアーコロマト用

マキルベン緩衝液(pH 3.4)：M/5 リン酸二ナトリウム 285ml と M/10 クエン酸 715ml を合わせ 1l とした。

アンプロリウム(APL)：マルピー・メルクシャープアンドドーム(㈱製)

ハロフジノン(HFN)臭化水素酸塩：日本ユクラフ(㈱製)

APL標準原液：APL 10.0mg をアセトニトリル水(1 : 1) に溶かして 100ml とした。

HFN標準原液：HFN臭化水素酸塩を酢酸緩衝液(pH 4.3) に溶かし，500 μg/ml の溶液とした。

SEP-PAK PLUS アルミナNカートリッジカラム(SEP-PAK アルミナN), Bond Elut LRC アルミナ中性(Bond Elut アルミナN), J.T.Baker spe カラム 中性アルミナ(Baker アルミナN)：ウォーターズ社製のSep-Pak アルミナN (1710mg), バリアン社製のBond Elut アルミナN (500mg, 10ml) およびJ.T. Baker 社製のBaker アルミナN (1000mg, 6ml) をアセトニトリル 5ml で前処理して用いた。

3. 装置

高速液体クロマトグラフ：(株) 島津製作所製，LC-10A型

検出器：(株) 島津製作所製，フォトダイオードアレイ検出器 SPD-M10A型

ホモジナイザー：Polytron, Kinematica, Switzerland

メンブレンフィルター：日本ミリポア製，サンプレップLCR13-LH (孔径0.5 μm)

4. 分析操作

1) 試料溶液の調製法

村山ら¹⁾ の方法により，次のとく行った。

試料 5.0g を 50ml 遠沈管にとり，アセトニトリル 25ml および無水硫酸ナトリウム 10g を加えてホモジナイズし，3000rpm, 5 分間遠心分離する。上清を 1000ml 分液ロートに移し，アセトニトリル飽和ヘキサン 25ml を加えて 5 分間振とうして，アセトニトリル層を 100ml ナスフラスコにとる。さきに遠心分離した残留物にアセトニトリル 25ml を加え，超音波洗浄器中で約 30 秒

間かき混ぜる。これを再び 3000rpm, 5 分間遠心分離後，さきに分離したアセトニトリル飽和ヘキサンの入った分液ロートに上清を移し，5 分間振とうする。このアセトニトリル層をさきのアセトニトリル層と合わせる。

2) 固相抽出カートリッジによるクリーンナップ法

前項で調製したアセトニトリル溶液を無水硫酸ナトリウムで脱水する。無水硫酸ナトリウムをろ取後，約 5ml に減圧濃縮(40°) する。これを Baker Alumina N にアプライし，アセトニトリル 1ml でこれを洗う。これらの溶出液はする。95% アセトニトリル 15ml で溶出させ，これを減圧乾固(40°) する。HPLC 移動相に溶解させ，0.5 μm のメンブレンフィルターでろ過し，HPLC 用の試料溶液とする。

3) HPLC 測定条件

カラム：TSK-GEL ODS-80T, 4.6mm i.d. × 250mm

カラム温度：40°

移動相：10 mM SDS 含有マキルベン緩衝液(pH 3.4) - アセトニトリル (58 : 42)

流速：1.0ml / min

検出器波長：UV; 265nm(APL), 242nm(HFN)

試料注入量：20 μl

結果および考察

1. HPLC 測定条件の検討

APLは，通常のHPLC条件では溶出時間が短かすぎ，鶏肉中等の分析の際には妨害物との分離が困難であるが，飼料中のAPLを対イオンを用いて測定した報告⁹⁾があることから，これを用いて，HFNとAPLを同時に，より高感度で精度よく，相互分離及び鶏肉，鶏卵中の妨害物との分離ができるのではないかと考え，HPLC条件の検討を行った。

1) 検出波長

前述の4. 分析操作 2) HPLC 測定条件のHPLC の移動相中で APL と HFN の紫外外部吸収スペクトルを測定した(Fig. 2)。この結果から，HFN は 242nm を用い，APL は 固相抽出カラムのクリーンナップなしで鶏肉中から抽出した際に出現する妨害ピークとの分離のため，242nm を用いず，265nm で測定することにした。

2) 対イオン試薬

ヘプタンスルホン酸ナトリウム，オクタンスルホン酸ナトリウムおよびラウリル硫酸ナトリウム (SDS)

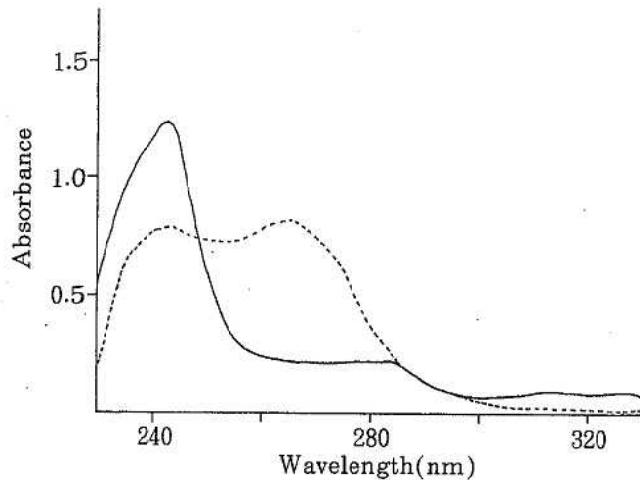


Fig. 2. Absorption spectra of amprolium and halofuginone
— amprolium ; — halofuginone
(each drug 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ mobile phase)

を対イオンとして用いて検討したところ、ヘプタンスルホン酸ナトリウム、オクタンスルホン酸ナトリウムでは、カラムとしてInertsil ODS-2、移動相としてアセトニトリル-マキルベン緩衝液を用いると、capacity factor(k')が小さくなりすぎ、試料由来の妨害ピークとの分離が困難であったが、SDSを用い

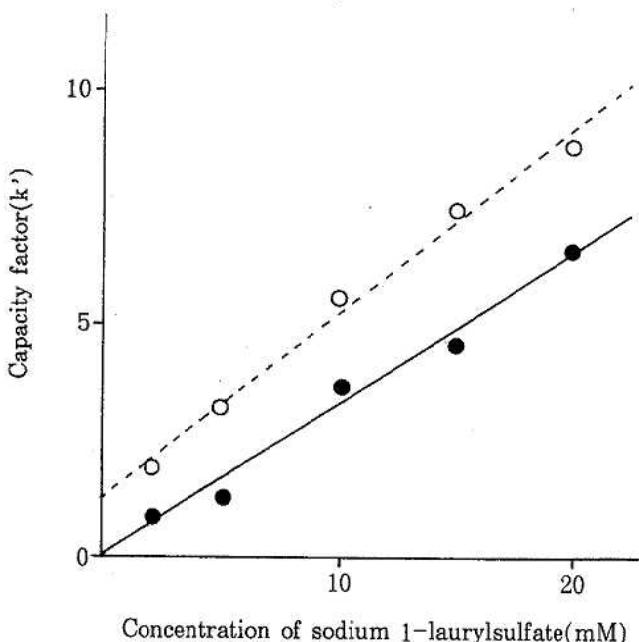


Fig. 3. Effect of concentration of sodium 1-laurylsulfate in McIlvaine buffer in the mobile phase on capacity factors(k') of amprolium and halofuginone
—●—; Amprolium, ---○---; Halofuginone.
Mobile phase ; acetonitrile-(pH 3.4)
McIlvaine buffer containing sodium 1-laurylsulfate (42 : 58), column ; Inertsil ODS-2 (4.6mm i.d. \times 250mm)

ると、十分な k' が得られ、妨害ピークの影響なく測定可能であることがわかった。

そこで、移動相に添加するSDSの濃度について検討した。移動相のマキルベン緩衝液(pH 3.4)のSDSの濃度を0.002~0.02Mの数段階となるようにSDSを添加した場合のAPL, HFNが示す k' について調べた(Fig. 3)。その結果、APL,HFNともSDSの濃度が高くなるに従って k' も大きくなり、0.01M程度で良好な分離が得られることもわかったので、マキルベン緩衝液のSDSの濃度は0.01Mとした。

3) 移動相の組成

移動相のアセトニトリルと10mM SDS含有マキルベン緩衝液(pH 3.4)の比率を変動させた場合のAPLとHFNの k' について、Fig. 4に示した。10mM SDS含有マキルベン緩衝液(pH 3.4)の比率が大きくなるとともに、 k' も大きくなり、すなわちアセトニトリルの比率が大きくなつても k' は小さくなり、SDSの濃度に大きく依存している。固相抽出カートリッジのクリーンナップをしない際の妨害ピークとの分離も良好でかつ15分以内の分析が可能な比率としてアセトニトリル:10mM SDS含有マキルベン緩衝液(pH 3.4) (42:58) を用いることにした。

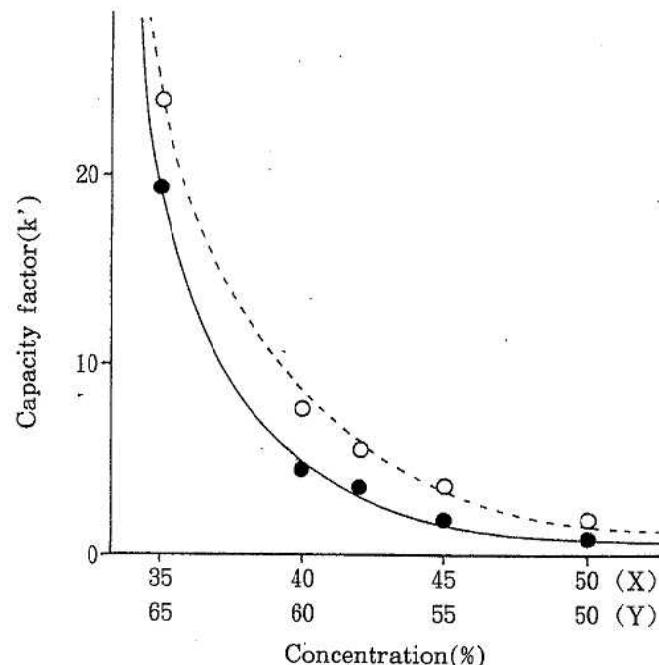


Fig. 4. Effect of concentration of acetonitrile McIlvaine buffer in the mobile phase on capacity factors(k') of amprolium and halofuginone
—●—; Amprolium, ---○---; Halofuginone.
Mobile phase ; acetonitrile-(pH 3.4)
McIlvaine buffer containing 0.01 M sodium 1-laurylsulfate(X:Y), column ; Inertsil ODS-2 (4.6mm i.d. \times 250mm)

Table 1. Comparison of Solid-Phase Extraction Cartridges for Amprolium and Halofuginone Applied with 90% Acetonitrile

Cartridge	Added(μg)	Recovery(%)			
		1st Fraction		2nd Fraction	
		Amprolium	Halofuginone	Amprolium	Halofuginone
Bond Elut Alumina N	2.5	97.0	70.0	0	0
Sep-Pak Alumina N	2.5	92.7	41.3	0	0
Baker Alumina N	2.5	98.5	84.0	0	0

1st Fraction:eluted with 90% acetonitrile 15 ml

2nd Fraction:eluted with 80% acetonitrile 10 ml

2. 固相抽出カートリッジによるクリーンナップの検討

1) 固相抽出カートリッジカラムの比較検討
鶏卵にAPL,HFNを添加し、定量すると、添加回収率が低く、ばらつきが大きくなるのは、妨害物の除去が不十分であるためではないかと考え、固相抽出カートリッジによるクリーンナップの検討を行った。腹巻ら³⁾は、畜産物中のサルファ剤等の合成抗菌剤を定量するにあたって、アルミナNカートリッジを用いることにより十分なクリーンナップが得られることを報告していることから、本報では、Bond Elut Alumina N, Sep-Pak Alumina N及びBaker Alumina Nの3種のアルミナNカートリッジを用い、比較検討した。

まず、これらのカートリッジカラムにAPL,HFNそれぞれ2.5 μg (90%アセトニトリル5 ml中) をアプライし、90%アセトニトリル10 ml、80%アセトニトリル10 mlで溶出した結果をTable 1に示す。Sep-Pak Alumina NではHFNを十分回収できなかった。ま

た、Bond Elut Alumina NとBaker Alumina Nに、APLの回収率において有意な差はみられなかったものの、Baker Alumina Nの方がHFNのよい回収率が得られた。

次に、ナスフラスコ中に減圧乾固させたAPLとHFNをアセトニトリルで溶解させ、同じく3種のアルミナNカートリッジにアプライさせその回収率を比較した(Table 2)。すなわち、ナスフラスコ中に減圧乾固させたAPLとHFNそれぞれ2.5 μg にアセトニトリル3 mlを加え溶解したものをアルミナNカートリッジにアプライし、再びこの操作を繰り返し、アプライする。これをアセトニトリル、95%アセトニトリル、90%アセトニトリルおよび80%アセトニトリルそれぞれ10 mlで溶出させた。Table 2の結果から、アセトニトリル溶液で、APLとHFNは、アルミナNカートリッジに保持され、95%アセトニトリルで溶出されることがわかった。しかし、Table 1の回収率より低いことから、いったん乾固させたAPL,HFNはアセトニトリルで溶解することは困難であると考えられる。

Table 2. Comparison of Solid-Phase Extraction Cartridges for Amprolium and Halofuginone Applied with Acetonitrile

Cartridge	Added(μg)	Recovery(%)					
		1st Fraction		2nd Fraction		3rd Fraction	
		Amprolium	Halofuginone	Amprolium	Halofuginone	Amprolium	Halofuginone
Bond Elut Alumina N	2.5	6.4	0	62.9	55.7	1.7	0
Sep-Pak Alumina N	2.5	0	0	46.2	31.0	0	2.0
Baker Alumina N	2.5	0	0	74.2	69.9	0	0

1st Fraction:eluted with acetonitrile 16 ml

2nd Fraction:eluted with 95% acetonitrile 10 ml

3rd Fraction:eluted with 90% acetonitrile 10 ml

Table 3. Comparison of Solvent for Dissolution and Application to Solid-Phase Cartridge for Amprolium and Halofuginone

Solvent	Added(μg)	Recovery(%)					
		1st Fraction		2nd Fraction		3rd Fraction	
		Amprolium	Halofuginone	Amprolium	Halofuginone	Amprolium	Halofuginone
Ethanol	2.5	54.3	83.1	6.6	3.9	0	0
Acetonitrile	2.5	0	0	73.2	71.1	0	0
Acetone	2.5	0	0	65.3	62.8	0	0
2-Propanol	2.5	0	3.9	26.9	62.9	0	0
Dichloromethane	2.5	0	0	12.4	6.6	0	0
Chloroform	2.5	0	0	3.4	3.5	0	0
Ethyl Acetate	2.5	0	0	0	1.3	0	0

1st Fraction: eluted with each solvent for dissolution and application 20 ml

2nd Fraction: eluted with 95% acetonitrile 10 ml

3rd Fraction: eluted with 90% acetonitrile 10 ml

また、この実験においても、Baker Alumina Nの方がよい回収率が得られる傾向がみられたので、以降、Baker Alumina Nを用いて精製操作の検討を行うことにした。

2) クリーンナップ操作法の検討

いったん減圧乾固させたAPL,HFNはアセトニトリルで溶解させるのは困難であるので、ナスコル中にいったん減圧乾固させた他の種々の有機溶媒5 ml × 4で溶解し、Baker Alumina Nにアプライすることに

より回収率を比較した(Table 3)。その結果、メタノール、エタノールでは保持されず、他のアセトニトリル、クロロホルム、ジクロルメタン等では、いったん乾固させたAPL,HFNを十分溶解させることはできなかった。

これらの結果から、アセトニトリル-ヘキサン分配で脱脂した試料溶液は、濃縮乾固せず約5 mlに減圧濃縮することにし、前述の4. 分析操作 2) 固相抽出カートリッジによるクリーンナップの方法により精製

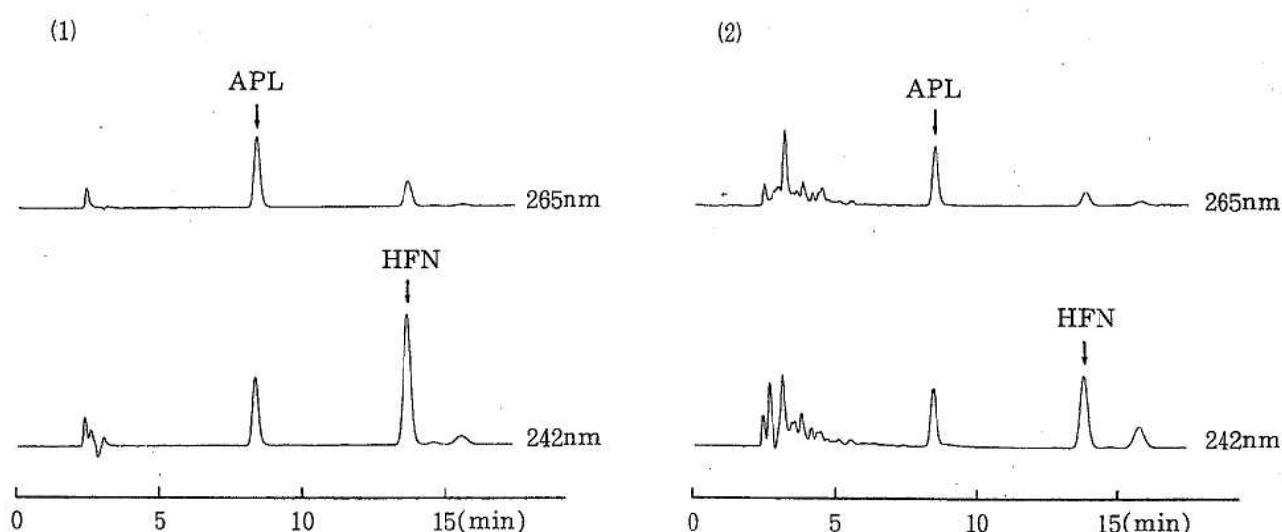


Fig. 5. High performance liquid chromatograms of amprolium and halofuginone standard and extract of chicken eggs

(1) : standards [50 ng each of amprolium (APL) and halofuginone (HFN)]

(2) : extracts of chicken eggs [spiked with 2.5 μg / 5 g of APL and HFN] after clean-up by J.T.Baker spe column Alumina Neutral

を行った。ただし、濃縮前の無水硫酸ナトリウムによる脱水は十分行わないと回収率が低下するので注意を要する。また、以上の固相抽出カートリッジによる精製により、固相抽出による精製を行わない方法^{5), 8)}よりもはるかに妨害ピークの少ない良好なクロマトグラムを得ることができた(Fig. 5)。

3. 検量線および検出限界

APLとHFNの標準原液をHPLC移動相で希釈して0.25~1.25 μg/ml溶液を調製し、ピーク面積により検量線を作成した結果、この範囲で直線性が得られた。また、本法による試料の定量下限は、APLとHFNいずれも0.05 μg/g(最小検出量5 ng, 試料採取量5 g, 最終液量1 ml)であった。

4. 添加回収実験

APLおよびHFNを含まない鶏卵5 gに、APLとHFN各2.5 μg(2.5 μg/ml溶液1 ml)を添加し、全過程における回収率を求めた。その結果は、APL85.0±2.4%(n=5), HFN54.6±3.4%(n=5)であった。

本報における固相抽出カートリッジによるクリーンナップをせず、アセトニトリル-ヘキサン分配後の試料溶液を濃縮乾固後、HPLC移動相に溶解し、同様に回収率を求める、APL72.7±7.8%(n=3), HFN30.2±4.8%(n=3)であった。このことから、本報における固相抽出カートリッジによるクリーンナップにより回収率をよくすることができ、ばらつきも小さくすることができた。

あわせて、鶏卵8検体について本法でAPLとHFNの検査を行ったところ、いずれの検体からも検出されなかった。

まとめ

鶏卵中のAPLとHFNの定量について、HPLC条件

を詳細に調べるとともに、固相抽出カートリッジによるクリーンナップ法の検討を行った。アセトニトリル-ヘキサン分配後の試料溶液を約5 mlに濃縮し、Baker Alumina Nで精製を行うことにより、APL 85%, HFN 55%の回収率が得られた。回収率のばらつきも小さくすることができ、また、妨害ピークの少ない良好なクロマトグラムにより定量することができた。

文 献

- 1) 村山三徳、内山貞夫、斉藤行生：食衛誌、32, 155~160 (1991)
- 2) 石井里枝、堀江正一、星野庸二、徳丸雅一、能勢憲英：食衛誌、35, 173~179 (1994)
- 3) 腹巻ゆかり、反町省三、堀江正一：食衛誌、35, 262~270 (1994)
- 4) 鯉口智、長谷川真住、鎌倉和政、平原嘉親、成田美加子、岡本浩一郎、宮田昌弘、山名孝善、外海泰秀、伊藤誉志男：衛生化学、40, 286~291 (1994)
- 5) 山本雄三、橋口玲子、小野和則、武田攻：宮崎県衛生環境研究所年報、2, 65~69 (1991)
- 6) Nagata,T., Saeki,M.,:J. Assoc. Off. Anal. Chem. 69, 941~943 (1986)
- 7) Anderson, A., Goodal, E., Bliss, G. W., Woodhouse, R. N.,:J. Chromatography 212, 347~355 (1981)
- 8) 山本雄三、園田恵里、小野和則、武田攻：高速液体クロマトグラフィーによる鶏肉中アンブロリウムとハロフジノンの定量法、九州衛生公害技術協議会、宮崎市、1992
- 9) 福本祐二、嶋田秀一：飼料研究報告、12, 53~64 (1987)

固相抽出ミニカラムカートリッジを用いて行なった 食肉中農薬の簡易試験法

小野和則・山本雄三・小坂妙子
武田攻

A Simple Method for Pesticide Residue Estimation in Beef,
Using a Solid-phase Extraction Minicolumn Cartridge

Kazunori ONO, Yuzo YAMAMOTO, Taeko KOSAKA, and Osamu TAKEDA

A simple method for simultaneous analysis of 8 items of organochlorine pesticides in the meat sample(beef) was presented. This is a method for screening. The investigated pesticides, which are controlled under hygiene regulations in Japan, were Heptachlor, Heptachlorepoxyde, Aldrin, Dieldrin, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT. In addition, chlorpyrifos was also selected for investigation. The samples were mixed and homogenized in acetonitrile with Sodium Sulfate (Anhydrous). The Pesticides were extracted with acetonitrile. Commercial solid-phase extraction cartridges, Bond Elute Certify IITM and Sep-Pak® Plus Cartridge Florisil purified acetonitrile extract of beef relatively effectively. Each test solution was separated on a DB-17 column (0.25 mm.D. × 30m) and detected with a gaschromatograph-electron capture detector. We used this approach to attain more rapid analysis-time, but the analysis still took 45 minutes. The recoveries from beef fortified with the 8 compounds at the level of 0.1 μg/g ranged from 74(Aldrin) to 88(Heptachlorepoxyde and *p,p'*-DDE)%.

key words : pesticide, solid-phase extraction minicolumn, beef, gaschromatograph-ECD

はじめに

方 法

食肉中の残留農薬検査の意義は1987年のオーストラリア産牛肉からDDT, ディルドリン等がFAO/WHOの基準値を超えて検出された事件から深く認識され、国内暫定基準値が設定されたと同時に分析法が示された¹⁾。当所でも毎年輸入食肉（牛肉, 豚肉, 鶏肉）の検査を計画的に実施している。その際分析法は昭和62年に示された方法¹⁾に従っているが、当所においては使用器材等の制約があるため抽出操作に手間取る。更に、日常検査を行なう他の食品についても、平成4年度より漸次増加しつつある新農薬基準にできるだけ多く対応していくためには、本検査の迅速簡易法採用の必要に迫られた。そこで、今回は試験溶液の調製を30分以内で実現できる抽出・精製方法を検討した。

1. 材料

宮崎県内で購入した輸入食肉（牛肉）

2. 試薬

アセトニトリル、無水硫酸ナトリウム, *n*-ヘキサン、メタノール：和光純薬工業^株製、残留農薬試験用
酢酸：和光純薬工業^株製、試薬特級
酢酸ナトリウム：石津製薬製、試薬特級
メタノール（5%）含有 0.11 M 酢酸ナトリウム緩衝液：酢酸ナトリウム（3水和物）13.6 g を 1 ℥ のメスフラスコ中で精製水 900ml により溶解し、pH 6.9～7.1 の範囲内であることを確認した後、精製水で 1 ℥ とした。これをよく混和させた後、50mlを除き、代わりに

メタノール50mlを加え混和させた。

農薬標準品：ヘプタクロル、アルドリン、クロルピリホス、ヘプタクロルエポキシド、*p,p'*-DDE、ディルドリン、*p,p'*-DDD、*p,p'*-DDD: 和光純薬工業(株)、ジーエルサイエンス(株)製

農薬標準溶液：上記標準品をn-ヘキサンに溶解、希釈し混合溶液を調製した。

Sep-Pak®プラスカートリッジ (フロリジル, tC₁₈: ミリポア(株)製

Analytichem Bond Elute Certify II™: アナリティケムインターナショナル社製

3. 装置

ガスクロマトグラフ:GC14A,ECD検出器付き、(株)

島津製作所製

ホモジナイザー: Polytron, Kinematica, Switzerland

4. 試験溶液の調製

抽出：細切後ミキサーで均一にした試料10gを50ml容遠沈管に採り、アセトニトリル20mlと無水硫酸ナトリウム20gを加え、1分間ホモジナイズした。遠心分離(3000rpm, 5分)後上清を200ml容ナス型フラスコに集め、残渣にアセトニトリル20mlを加え1分間超音波洗浄器中で攪拌後再び遠心分離(3000rpm, 5分)し、上清を先の200ml容ナス型フラスコに併せ、ロータリーエバポレーターでアセトニトリルを溜去した(Fig.1)。

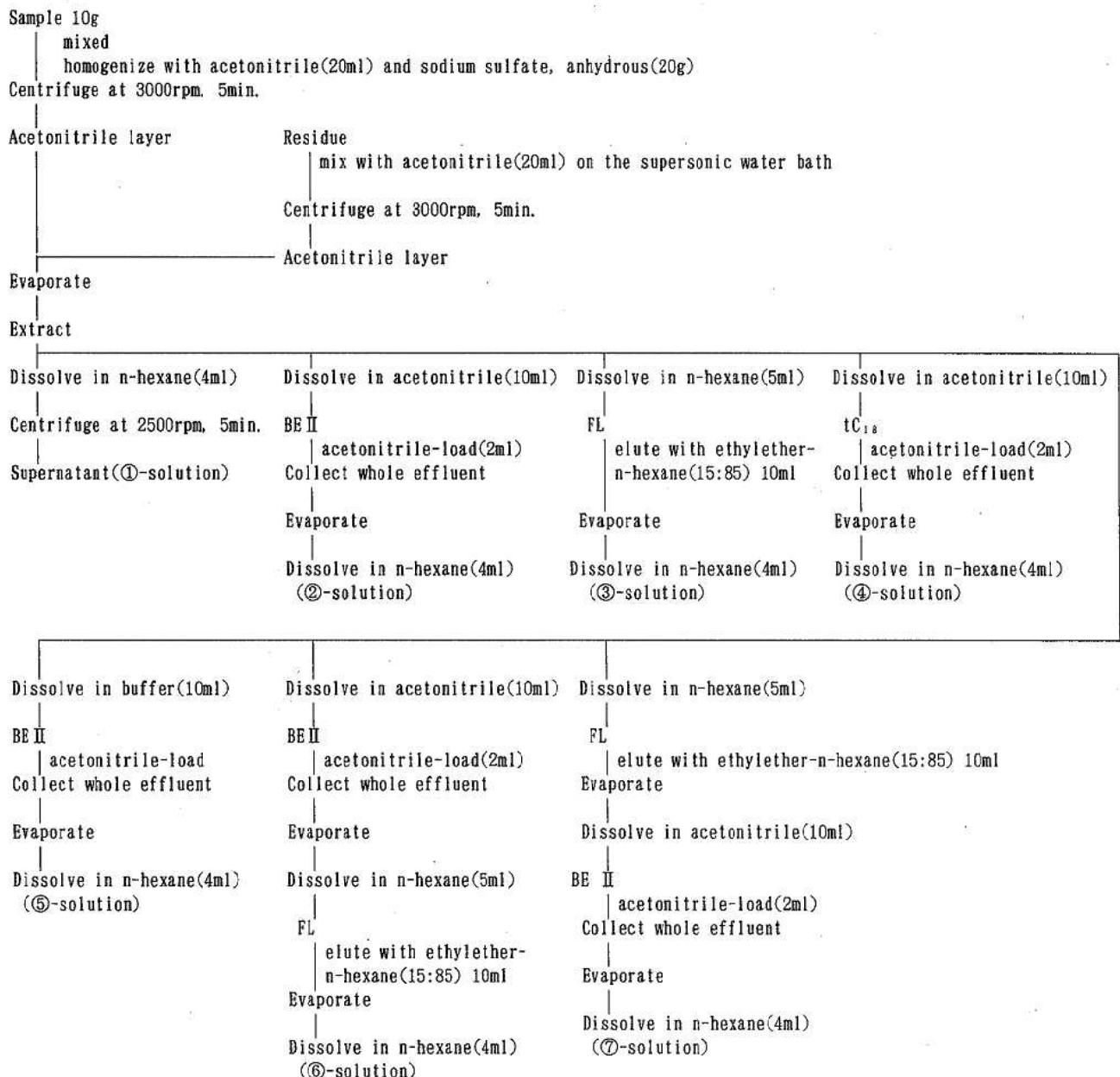


Fig.1 Schematic diagram for preparing of test solutions

試験溶液①の調製：抽出物をn-ヘキサン4mlに溶解し遠心分離(2500rpm, 5分)した上清をガスクロマトグラフ(以下GC)で分析した。

試験溶液②の調製：抽出物をアセトニトリル10mlに溶解し、Bond Elute Certify IITM(以下BE II)へ負荷した排出液とアセトニトリル2mlによる溶出液を100ml容ナス型フラスコに集めた。アセトニトリルを溜去後n-ヘキサン4mlに溶解し、GCで分析した。BE IIは予めアセトニトリル10mlでコンディショニングした。

試験溶液③の調製：抽出物をn-ヘキサン5mlに溶解し、Sep-Pak[®]プラスカートリッジ・フロリジル(以下FL)で溶出、溶媒溜去後n-ヘキサン4mlに溶解し、GCで分析した。FLは予めn-ヘキサン15mlでコンディショニングした。

試験溶液④の調製：抽出物をアセトニトリル10mlで溶解し、Sep-Pak[®]プラスカートリッジ・tC₁₈(以下tC₁₈)へ負荷した排出液とアセトニトリル2mlによる溶出液を100ml容ナス型フラスコに集めた。溶媒溜去後n-ヘキサン4mlに溶解し、GCで分析した。tC₁₈は予めアセトニトリル10mlでコンディショニングした。

試験溶液⑤の調製：抽出物をメタノール5%)含有0.1M酢酸ナトリウム緩衝液-酢酸(5:0.2)混液(pH 3.8)10mlに溶解し、BE IIへ負荷した排出液とア

セトニトリル溶出液を100ml容ナス型フラスコに集めた。溶媒溜去後n-ヘキサン5mlに溶解し、遠心分離した(2500prm, 5分)上清をGCで分析した。BE IIは予めメタノール3mlとメタノール(5%)含有0.1M酢酸ナトリウム緩衝液3mlでコンディショニングした。

試験溶液⑥の調製：抽出物をアセトニトリル10mlに溶解し、BE IIへ負荷した排出液とアセトニトリル2mlによる溶出液を100ml容ナス型フラスコに集めた。アセトニトリルを溜去後n-ヘキサン5mlに溶解し、FLで溶出、溶媒溜去後n-ヘキサン4mlに溶解し、GCで分析した。BE IIは予めアセトニトリル10mlでコンディショニングした。FLは予めn-ヘキサン15mlでコンディショニングした。

試験溶液⑦の調製：抽出物をn-ヘキサン5mlに溶解し、FLによる溶出液を100ml容ナス型フラスコに集め、溶媒溜去後アセトニトリル10mlに溶解し、BE IIに負荷した。負荷廃液とアセトニトリル2mlによる溶出液を100ml容ナス型フラスコに集め、溶媒溜去後n-ヘキサン4mlに溶解し、GCで分析した。FL,BE IIは試験溶液⑥の調製の場合と同様にコンディショニングして用いた。

5. GC測定条件

Table 1に示した。

Table 1. Operating Conditions of GC

Column	Fused silica capillary column DB-17(J&W Scientific) 0.25mm I.D. -30m Length - 0.25 μm Film thickness
Column temperature	50°C(2min)→(25°C/min)→200°C→(6°C/min)→270°C(10min)
Injection port temperature	260°C
Detector temperature	280°C
Carrier/Makeup	Helium(1.5kg/cm ²)/Nitrogen(0.5kg/cm ²)
Flow rate of split, purge, and ECD vent	43ml/min., 12ml/min., 59ml/min. Split mode
Instrument	Shimadzu Gas Chromatograph GC-14A(ECD)

結果および考察

食肉からの有機塩素系農薬抽出の手技としては厚生省通知による方法¹⁾が示されており、当所でもこれに従って検査を行なっている。この方法は脂肪の抽出操作から始められ、その後シリカゲルドライカラムによる脱脂操作を経てフロリジルミニカラムカートリッジ

による精製によって試験液を得ている。他の分析法としてAOACでは試料を加熱して融解させた脂肪を採取し、液状の脂肪を有機溶媒中に溶解した検液をGPC(Gel Permeation Chromatography)によって精製する方法が示されている²⁾。今回はこの脂肪抽出の過程を省略した。現在設けられている暫定基準値は脂肪中の含量であり筆者らの抽出法では検出値を示すこ

とはできないと考えられる。しかしながら今回の課題である迅速処理に加えて精製過程における脱脂操作の簡便化に効果があると思われたため採用した。厚生省通知の方法では抽出液の精製の行程として脱脂操作とフロリジルカラムクロマトグラフィーによる農薬分画の分取がある。脱脂操作では脂肪負荷量600mg以下においてアセトニトリル-ヘキサン分配よりもシリカゲルドライカラム法が有効であるとされている²⁾。筆者らもこの方法の有効性を高く評価しているが、筆者はアセトニトリル分配を期待して直接アセトニトリルによる抽出を行なったので、今回は脱脂を含めて更に簡便な方法で精製を試みた。脱脂手技としてはGPCによる方法が有効と思われる⁴⁾が、あいにく当所には設備がない。他にExtrelute脱脂カラム⁵⁾やC₁₈が利用されている⁶⁾。筆者らは市販されている3種類の固相抽出ミヨカラムを使用して方法の項目に示した7通りの試験溶液の調製を行なった。その結果抽出液をBE IIで前処理した後FLによって農薬の分画を得る方法が適当と考えた。3種のミニカラム各々の单一では精製が不充分であり、いずれもほぼ同一に見えるGCクロマトグラムを描いており(Fig. 3, 4, 5)、しかも未処理の抽出液を注入した場合(Fig. 2)と比較して、農薬の溶出する時間の範囲においては、特に顕著な精製効果が期待されないように見受けられたが、

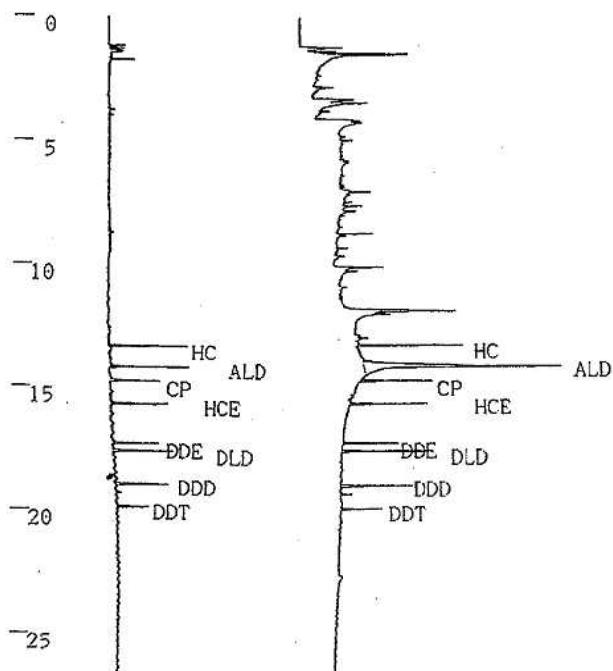


Fig.2 GC chromatograms of standard mixture and spiked sample

Left side : Standard mixture

Right side : Spiked and treated with the method of ①

tC₁₈→FLあるいはBE II→FL(Fig. 7)の順に処理することによって精製効果を得ることができるようであった。またFL→BE II(Fig. 8)の順に処理した場合は精製効果がなかった。tC₁₈とBE IIで処理された溶出液のGCクロマトグラムは類似しており両者は今

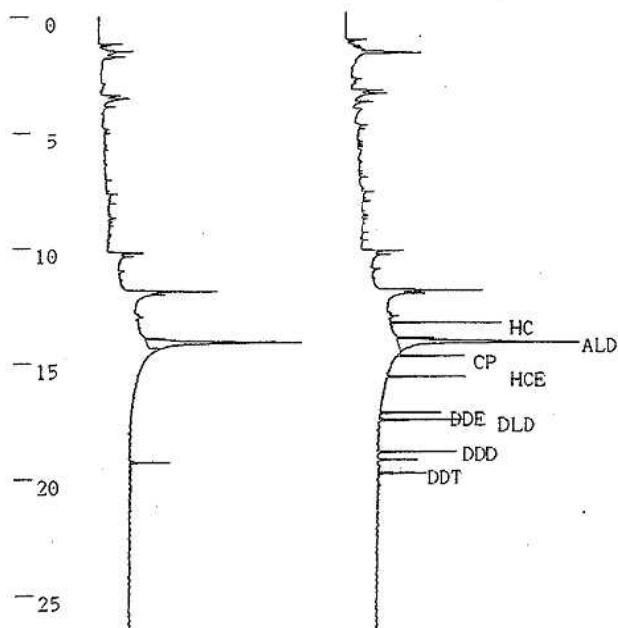


Fig.3 GC chromatograms of meat samples treated with the method of ②

- Left side : Rare sample
- Right side : Spiked sample

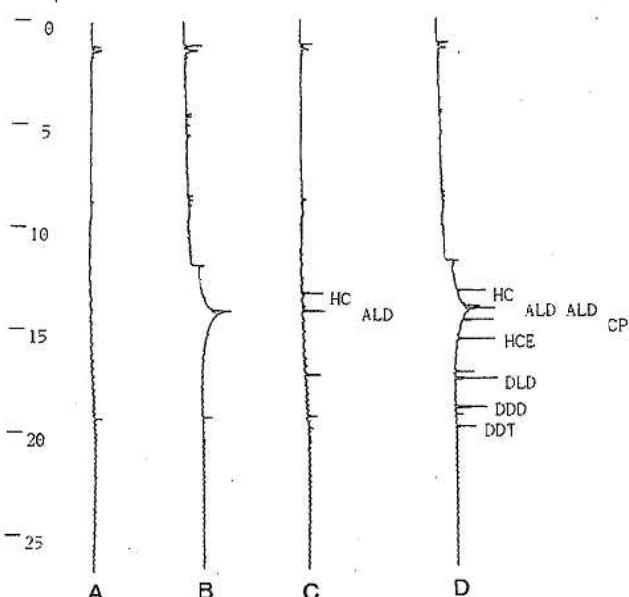


Fig.4 GC chromatograms of meat samples treated with the method of ③

A: Rare sample (drain of sample loaded)

B: Rare sample (prepped solution)

C: Spiked sample (drain of sample loaded)

D: Spiked sample (prepped solution)

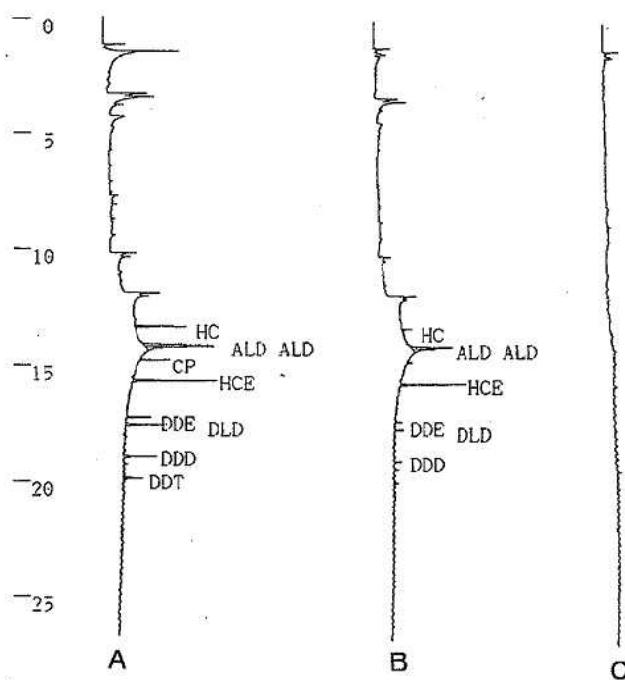


Fig.5 GC chromatograms of meat samples treated with the method of ④

A:Spiked sample(drain of sample loaded)
B:Spiked sample(1st fraction of eluted with MeCN)
C:Spiked sample(2nd fraction of eluted with MeCN)

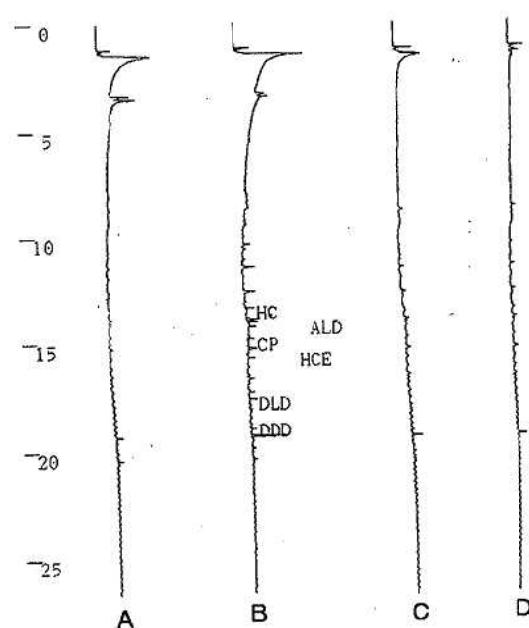


Fig.6 GC chromatograms of meat samples treated with the method of ⑤

A:Spiked sample(drain of sample loaded)
B:Spiked sample(1st fraction of eluted with MeCN)
C:Spiked sample(2nd fraction of eluted with MeCN)
D:Spiked sample(3rd fraction of eluted with MeCN)

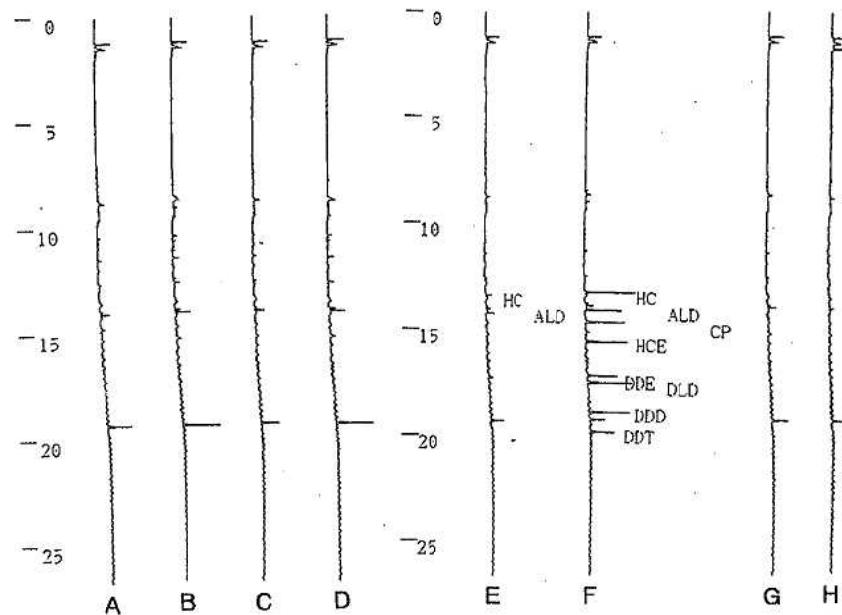


Fig.7 GC chromatograms of meat samples treated with the method of ⑥

A:Rare sample(drain of sample loaded)
B:Rare sample(1st fraction of eluted with Ethylether/Hexare, 10 ml)
C:Rare sample(2nd fraction of eluted with Ethylether/Hexare, 10 ml)
D:Rare sample(3rd fraction of eluted with Ethylether/Hexare, 10 ml)
E:Spiked sample(drain of sample loaded)
F:Spiked sample(1st fraction of eluted with Ethylether/Hexare, 10 ml)
G:Spiked sample(2nd fraction of eluted with Ethylether/Hexare, 10 ml)
H:Spiked sample(3rd fraction of eluted with Ethylether/Hexare, 10 ml)

回の処理過程においては同等の機能を発揮していたことになる。但し負荷液を自然落下させて液の通過に要する時間について両者を評価したとき、BE II は全て10分以内に終了したが、 t_{C_1} はばらつきが大きく30分以上を要したり中には途中で液流が止まつたものも見られたため BE II の方を採用した。また、脂肪酸等の生体由来物を BE II のイオン交換的効果によって分離しようと考えたが、こちらは未検討のままに終わった。今回の手技では負荷廃液にも殆ど出てこず、またアセトニトリルによって溶出されなかつた(Fig. 6)。その原因は酸に不安定な農薬⁷⁾が酢酸の影響を受けたのか、単に溶出条件の問題かは未検討である。FLを用いた精製手技は昭和62年通知の方法に従つたが、*p,p'*-DDTの回収が安定しなかつたため土佐林らの方法⁸⁾を参考にして、ジエチルエーテル/n-ヘキサン(15:85)混液を溶出液に用いた。そして標準溶液の1 μ g相当を100mL容ナス型フラスコに採り、溶媒溜去した後n-ヘキサン5mLに溶解したものを標準試験液とし、これをFLに負荷し溶出の確認を行なつた。その結果、負荷した漏出液中にヘプタクロルとアルドリンの一部が流出し、その後第1溶出液(10mL)中に負荷した全ての農薬が含まれ、それ以降は溶出されないことがわかつた(Fig. 9)。BE II に負荷した農薬標準液の溶出はFig. 10のようであり、一見素通りした溶液の残り

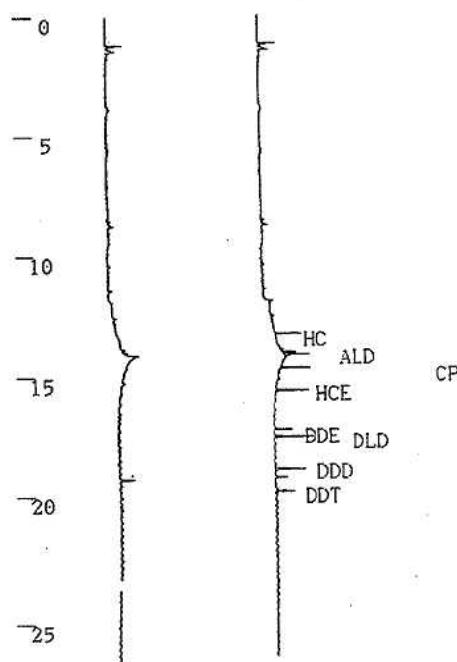


Fig.8 GC chromatograms of meat samples treated with the method of ⑦
Left side : Rare sample
Right side : Spiked sample

をアセトニトリル2mLで押し出してやるようであった。しかし前述したような現象から、これだけでも精製効果を担っているものと思われた。

牛肉10g当たり8農薬各1 μ gの割合で添加した試料を方法の試験溶液⑥の調製に従つて分析したとき、BE II 処理直後の回収率は計算上 109(*p,p'*-DDE)～414(アルドリン)%となり、更にFL処理後(試験溶

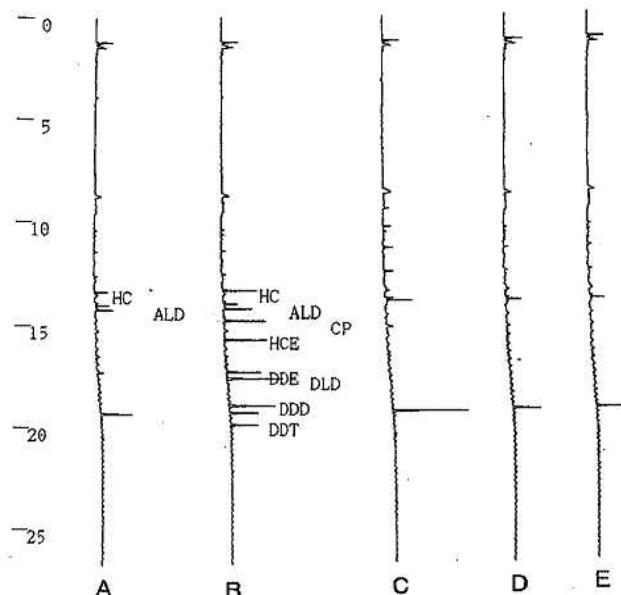


Fig.9 GC chromatograms of pesticide solutions eluted with FL
A: Drain of sample loaded
B: The 1st 10mL of eluate
C: The 2nd 10mL of eluate
D: The 3rd 2mL of eluate
E: The 4th 2mL of eluate

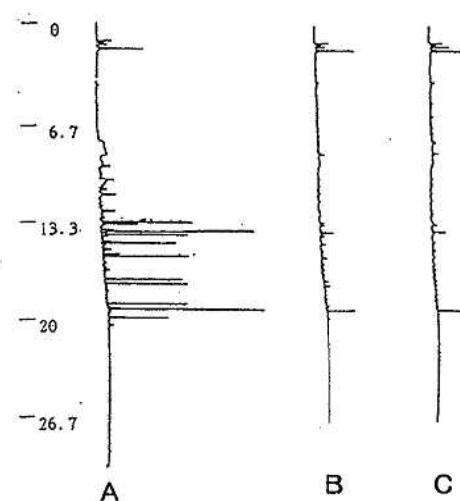


Fig.10 GC chromatograms of pesticide solutions eluted with BE II
A: Drain of sample loaded
B: The 1st 2mL of eluate
C: The 2nd 2mL of eluate

液⑥) では74(アルドリン) ~88(*p,p'*-DDE他) % であった(Table 2). これは実際に農薬を蓄積した試料の分析でないのでどの程度の実効があるかどうか

不明であるが、概予想通りの回収率であった。なお試験溶液⑥の調製におよそ45分を要した。

Table 2 Recovery of Pesticides by the Proposed Method(N=6)

Pesticide		Recovery (%)	±	S. D. (%)
Heptachlor	BE II fraction	120	±	7.4
	FL fraction	76	±	1.9
Aldrin	BE II fraction	414	±	61
	FL fraction	74	±	1.6
Chlorpyrifos	BE II fraction	115	±	5.9
	FL fraction	84	±	1.5
Heptachlorepoxyde	BE II fraction	119	±	7.7
	FL fraction	88	±	1.9
<i>p,p'</i> -DDE	BE II fraction	109	±	5.7
	FL fraction	88	±	4
Dieldrin	BE II fraction	117	±	6.3
	FL fraction	86	±	1.3
<i>p,p'</i> -DDD	BE II fraction	123	±	7.2
	FL fraction	85	±	1.6
<i>p,p'</i> -DDT	BE II fraction	119	±	8.4
	FL fraction	87	±	1.7

まとめ

食肉(牛肉)中の農薬の迅速スクリーニング試験法を検討した。試験対象農薬は有機塩素系のヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド、アルドリン、ディルドリン、*p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDTおよびクロルピリホスの8品目であった。試験方法は、まず均一にした試料をアセトニトリルと無水硫酸ナトリウム中でホモジナイズした抽出液をBond Elute Certify IITM, Sep-Pak[®]プラスカートリッジ・フロリジルの両固相抽出ミニカラムを用いて精製し、ガスクロマトグラフ-ECDで分析を行なうものであった。試験行程の迅速化を目的としていたが試験溶液の調製にはおよそ45分を要した。試料10g当たり各農薬1μgを添加した試験による回収率は74% (アルドリン) ~88% (ヘプタクロルエポキシド, *p,p'*-DDE)であった。今回の試験においてBond Elute Certify IITMはSep-Pak[®]プラスカートリッジ・tC₁₈ (以下tC₁₈)と同様の機能も有することを確認した。

文 献

- 厚生省生活衛生局乳肉衛生課長通知:衛乳第42号, 昭和62年8月27日
- Official Methods of Analysys of the AOAC, 15th edition, p 284, Association of Official Analytical Chemists, Inc., 1990

3) 鈴木隆, 石坂孝, 佐々木久美子, 斎藤行生, 福田裕:オーストラリア産輸入肉中の残留農薬について, 食衛誌, 30, 48~53, 1989

4) 平間祐志, 中野道晴: ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた畜水産食品に残留する有機塩素系農薬分析の前処理について, 北海道衛研年報, 42, 54~57, 1992

5) 斎藤勲, 大島晴美, 山田貞二, 川村典久, 早川順子:農薬分析におけるExtrelut脱脂カラムの応用, 愛知県衛研所報, 43, 17~21, 1993

6) Allesia M.Gillospie, Stephen M.Walters : Rapid clean-up of fat extracts for organophosphorus pesticide residue determination using solid-phase extraction cartridge, Analytica Chimica Acta, 245, 259~265, 1991

7) Parm Pal Singh, Ram Parkash Chawla: Comparison of sulphuric acid treatment and column chromatographic clean-up procedures for the gas chromatographic determination of organochlorine compounds in some food commodities, Journal of Chromatography, 457, 387~392, 1988

8) 土佐林誠一, 山本優, 佐藤稔, 大内裕之, 菊池由生子:セップパックカートリッジカラムを用いた農薬分析の前処理について, 札幌市衛研年報, 17, 105~109, 1990

家庭用品中の有機スズ化合物の定量法の検討

野崎祐司・平田泰久・前田武

Determination of Organotin Compounds in Household Products

Yuji NOZAKI, Yasuhisa HIRATA, and Takeshi MAEDA

Triphenyltin(TPT) and Tributyltin(TBT) compounds were used for the prevention of bacillus and mold. TPT and TBT regulated under the "Law for the Control of Household Products Containing Harmful Substances", because of their toxicity. For the purposes of this law, TPT and TBT compounds are determined by atomic absorption spectrophotometry and two dimensional thin-layer chromatography. But, in the method we used, all sorts of tin compounds in household products were analyzed quantitatively as total metallic tin by atomic absorption spectrophotometry, and the spots of TBT compounds on thin-layer plate were faded away gradually.

In this paper, we studied by gas chromatographic analysis of TPT and TBT compounds in household products. And we could analyze TPT and TBT compounds quantitatively simultaneously by this method. We also extracted TPT and TBT compounds with hexane in place of dichloromethane, and we obtained a good recovery rate.

Key words : tributyltin compounds(TBT), triphenyltin compounds(TPT), household products, gas chromatography(FPD-GC)

はじめに

トリフェニル錫化合物(TPT)及びトリブチル錫化合物(TBT)は、昭和54年頃まで塗料、接着剤等の防腐剤(水性塗料の場合0.025%程度)・繊維製品の防菌、防かび剤(繊維重量に対して0.025~0.05%)として家庭用品に広く使用されていたが、両物質とも劇物であり皮膚刺激性を有し経皮的にも吸収されやすいことから、TPTが昭和54年1月1日から、TBTが昭和55年4月1日から「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」により使用が規制された¹⁾。この法律ではTPT、TBTの分析はフレームレス原子吸光光度法で定量し二次元薄層クロマトグラフで確認することが定められている。しかし、フレームレス原子吸光光度法は、複数の錫化合物が含まれる場合トータルの金属錫として定量してしまい技術的にも測定値の変動が大きい。二次元薄層クロマトグラフもスポットの発色の判定の技術や発色がただちに消失するため確認の証拠が残らないなどの問題点がある。

そこで、今回抽出した試料溶液を水素化及びプロピル化し、炎光光度検出器錫フィルター付きガスクロマトグラフ(FPD-GC)での定量を検討したので報告する。また、抽出法の一部簡略化も検討したので報告する。

実験方法

1 材 料

繊維製品2種(下着:白色、綿100%,靴下:クリーム色、綿・アクリル・ナイロン・ポリウレタン)

水性塗料1種(黒、合成樹脂・顔料・水)

2 試 薬

水素化ホウ素ナトリウム:和光純薬工業(株)、化学用、粉末

プロピルマグネシウムプロマイド:東京化成工業(株),
2 mol/l, THF溶液

エタノール:和光純薬工業(株)、残留農薬試験用

メタノール:和光純薬工業(株)、残留農薬試験用

ヘキサン：和光純薬工業(株) 残留農薬試験用
 ジクロルメタン：和光純薬工業(株) 残留農薬試験用
 塩酸：片山化学工業(株) 試薬特級
 リン酸二ナトリウム（十二水塩）：和光純薬工業(株)
 試薬特級
 日本薬局方クエン酸：健栄製薬(株)
 塩化ナトリウム：和光純薬工業(株) 試薬特級
 硫酸ナトリウム（無水）：和光純薬工業(株) 残留農
 薬試験用
 カラムクロマトグラフ用酸化アルミニウム(中性)：
 MERCK
 塩化トリブチルスズ：和光純薬工業(株) 試薬一級
 塩化トリフェニルスズ：和光純薬工業(株) STREM
 CHEMICALS
 硫酸：関東化学(株) 試薬特級
 酢酸エチル：関東化学(株) 試薬特級

3 装 置

ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所製, GC-14A
 型
 検出器: FPD (スズフィルター)

4 測定条件

カラム: J&W DB-17 0.32mm i.d. 30m df=0.25
 μm

キャリアガス:N₂ (線速度 40cm / 秒)

温度条件 : 70°C (2分) → 25°C / 分 → 270°C (10分)

注入口温度 : 270°C

検出器温度 : 270°C

水素ガス流量 : 1.05kg / cm²

空気流量 : 1.0kg / cm²

5 試料の調整

1) 抽出及び精製

公定法に準じて抽出及び精製を行い試験溶液を調整した。繊維製品に関しては、身体と接触する部分 1.0 g を塩酸酸性メタノールで還流抽出し、これをジクロルメタンに移行しカラムクロマトで精製したものを試験溶液 1、カラムクロマトを省略したものを試験溶液 2、抽出溶媒を変更しカラムクロマトを省略したものと試験溶液 3とした (Fig. 1-1)。水性塗料に関しては、試料 1.0 g を塩酸酸性メタノールで抽出し、これをヘキサンに移行しカラムクロマトを省略したものを試験溶液 2 とした (Fig. 1-2)。

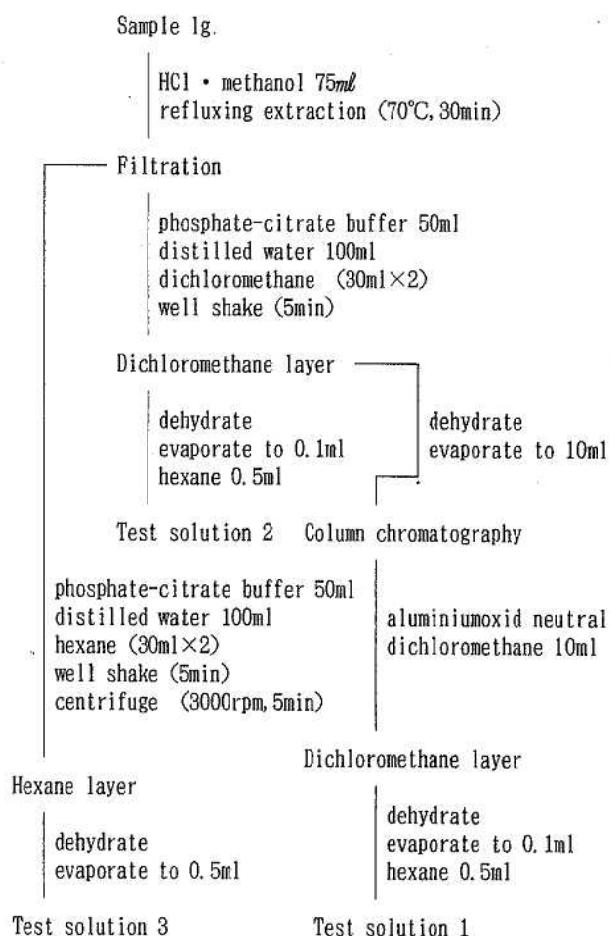


Fig.1-1 Extraction of TPT and TBT from clothing

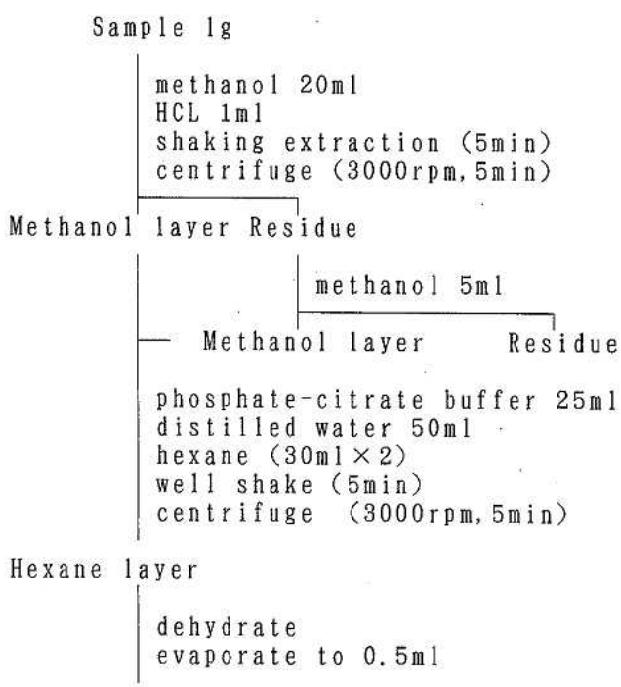


Fig.1-2 Extraction of TPT and TBT from water-paint

2) 定量^{2), 3)}

試験溶液を0.5ml程度に濃縮し、テトラヒドロボウ素ナトリウムのエタノール溶液で水素化、及びプロピルマグネシウムプロマイドのTHF溶液でプロピル化し、FPD-GC(錫フィルター)の測定用試料とした(Fig. 2~3)。

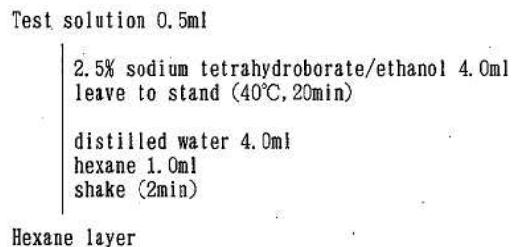


Fig.2 Hydrogenation of TPT and TBT

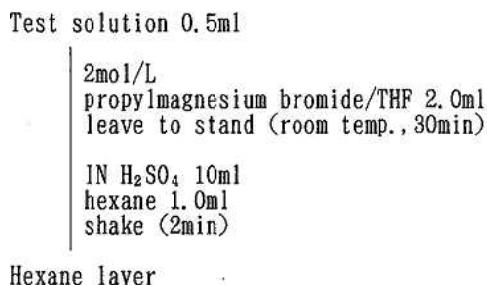


Fig.3 Propylation of TPT and TBT

6 標準溶液の調製

塩化トリフェニルスズ200mg、塩化トリブチルスズ20mgを精粹し酢酸エチル/メタノール(1:1)に溶かし100mlとした。この溶液を1N塩酸・メタノールで20倍希釈して標準混合液とした。この標準混合液25mlにリン酸・クエン酸緩衝液12.5ml、蒸留水25ml、ヘキサン15mlを加え5分間振り混ぜ抽出を行った。この操作を2回繰り返した。ヘキサン層を遠心分離により採取し、脱水後ロータリーエバポレーターを用いて40°Cで0.5ml程度に濃縮し標準溶液とした。

7 添加回収試験

繊維製品及び水性塗料1gに標準混合液1.0ml(TPT:100μg/ml, TBT:10μg/ml)を添加して、前述の試験溶液の調製法によって抽出・精製し、FPD-GSで定量を行った。

結果及び考察

1 検量線

水素化の場合、TPTは充分な感度が得られなかったが、TBTは0.66~5.25μg/mlの範囲で直線性が得られた。プロピル化の場合、TPTが0.83~6.64μg/ml、TBTが0.088~3.5μg/mlの範囲で直線性が得られた(Fig. 4)。

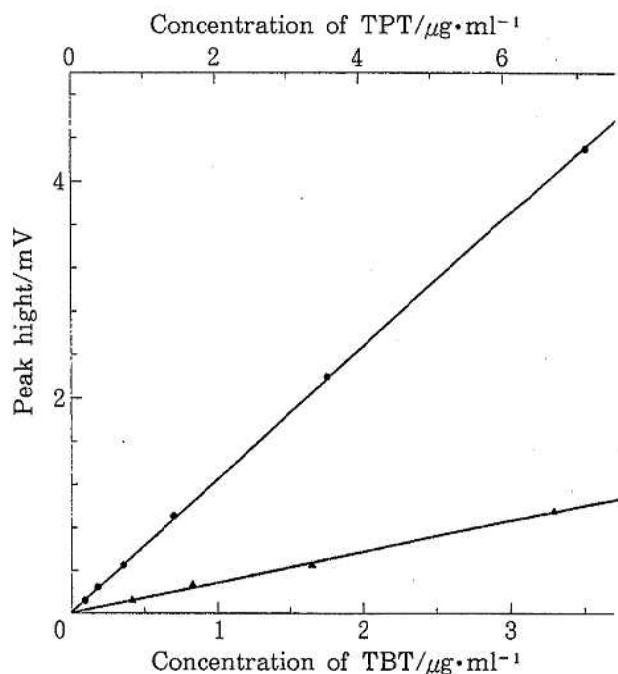


Fig.4 Calibration curves of TBT (●) and TPT (▲) by propylation method

2 定量下限

水素化の場合、TBTが0.99μg/g、プロピル化の場合TPTが1.2μg/g、TBTが0.13μg/gであった。

基準では、金属錫として1.0μg/g以下(TPT塩化物:3.25μg/g, TBT塩化物:2.74μg/g)である。

3 回収率

繊維製品の抽出過程において、カラムクロマトの有無による回収率を比較した結果、TBTに関しては差は見られなかった(Table 1)。繊維製品および水性塗料の抽出過程において、カラムクロマトを省略しヘキサン抽出をした場合と抽出溶媒にジクロルメタンを使用した場合の回収率を比較した結果、TPT・TBT共に差は見られなかった(Table 1)。

4 ガスクロマトグラムの比較

繊維製品および水性塗料のガスクロマトグラムには、いずれもTPTとTBTの定量を妨害するピークは現れず、良好に分離できた(Fig. 5)。

Table 1 Recovery of TPT and TBT

Compound	Amount added(μg)	Sample	Column	Solvent	Recovery(%)	n	C.V. (%)
TPT	100	cotton underclothing	—	dichloromethane	90.7	3	8.4
	100	cotton underclothing	—	n-hexane	85.4	3	5.3
	100	chemical fiber socks	—	dichloromethane	87.3	3	3.1
	100	chemical fiber socks	—	n-hexane	87.6	3	3.1
	100	water paint	—	n-hexane	86.2	3	3.9
TBT	2.7	cotton underclothing	+	dichloromethane	80.2	2	—
	2.7	cotton underclothing	—	dichloromethane	84.9	2	—
	2.7	chemical fiber socks	+	dichloromethane	81.7	2	—
	2.7	chemical fiber socks	—	dichloromethane	77.1	2	—
	10.4	cotton underclothing	—	dichloromethane	97.6	3	9.8
	10.4	cotton underclothing	—	n-hexane	91.3	3	6.5
	10.4	chemical fiber socks	—	dichloromethane	89.4	3	10.2
	10.4	chemical fiber socks	—	n-hexane	97.3	3	7.2
	10.4	water paint	—	n-hexane	96.1	3	4.4

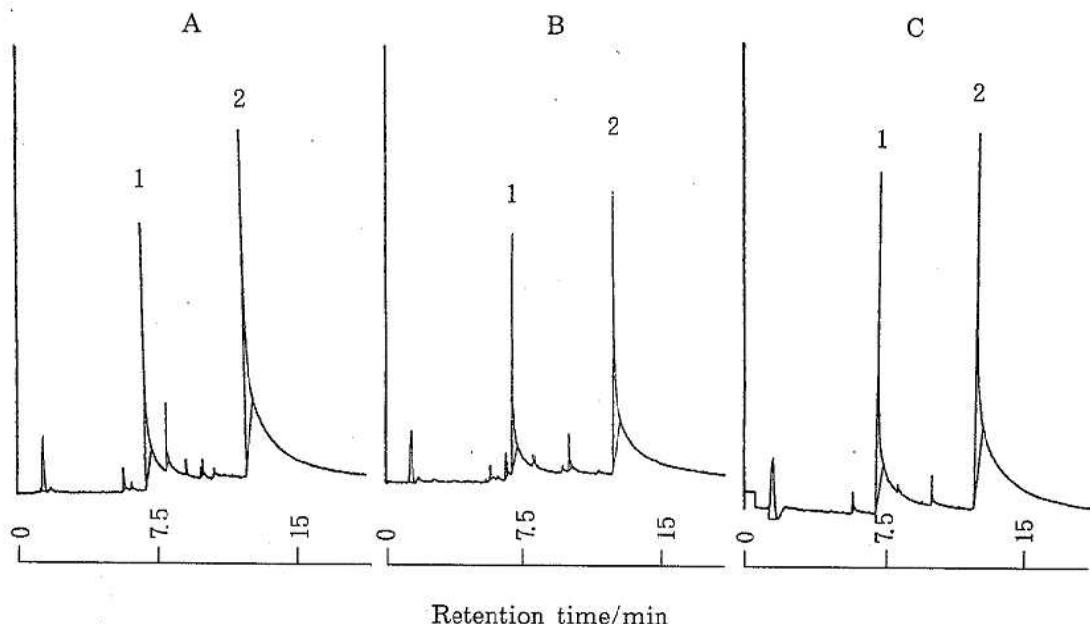


Fig.5 Typical gas chromatograms of TBT and TPT compounds A:cotton underclothing; B: water paint; C:standard 1:propyltributyltin; 2:propyltriphenyltin

ま と め

繊維製品および水性塗料中のTPT・TBTの分析において、プロピル化を行いFPD-GC（錫フィルター）を使用する方法は、錫化合物の分離定性が容易で低濃度まで定量が可能であった。また、公定法に規定されるカラムクロマトグラフィーを省略し、抽出溶媒としてより毒性の低いヘキサンを使用して簡略化した方法で定量を行い良好な結果を得た。この簡略法をスクリーニング的に行うことにより、より効率的な分析が可能になると思われる。

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局企画課家庭用品安全対策室編著：逐条解説有害物質含有家庭用品規制法改訂版,p.210~220, 株式会社ぎょうせい, 1986.
- 2) 環境庁環境保健部保健調査室：昭和63年度化学物質分析法開発調査報告書, p 80~100, 平成5年5月.
- 3) 竹本修明, 久下芳生, 服部幸和, 杉前昭好, 中本雅雄：環境試料中のトリプチルスズ化合物およびトリプロピルスズ化合物の分析, 大阪府公害監視センター所報調査研究編, 9, 41~46, 1986

宮崎県における環境放射能調査（第6報）

平田泰久・野崎祐司・前田武

Radioactivity Survey Data in Miyazaki Prefecture(VI)

Yasuhisa HIRATA, Yuji NOZAKI, and Takeshi MAEDA

Environmental and dietary radioactivity has been surveyed in Miyazaki Prefecture since July 1988. In this paper, we report the radioactivity survey data of 1993.

Gross β radioactivity in rain samples collected at Miyazaki Prefecture was at a usual level.

We detected Cesium-137 in dry fallout, soil, radish, green tea, milk and total diet by the result of gamma-ray spectrometry. But these concentrations were the same level as other prefectures and at were a usual level.

The range of environmental radiation dose rate in Miyazaki Prefecture was found to be 10.0–21.8 cps, using a monitoring post and 34–53 nGy/h, using a survey meter.

This data is a part of the radioactivity survey data consigned from the Science and Technology Agency.

Key words : radioactivity, gamma-ray spectrometry, gross β

はじめに

本県内の平常時における環境放射能レベルについては昭和63年度に当所に機器が配備されて以来、全国調査の一環として調査を続けてているが、このたび平成5年度の調査を終了し、結果を取りまとめたので、その概要を報告する。

調査の方法

1 調査対象

降水：降雨を毎日午前9時ごとに採取し、担体等(I^- , Ag^+ , HNO_3)を添加したのち、濃縮乾固し、全 β 放射能を測定した。

大気浮遊塵：ハイボリウムエアサンプラーにより浮遊塵を濾紙上に採取して、濾紙のまま γ 線を測定し、核種分析を実施した。

降下物：大型水盤に水を張り屋外に放置して、降下してくる放射性物質を捕集し、担体等を添加したのち、濃縮乾固し、 γ 線核種分析を実施した。

蛇口水：試験室内的蛇口から宮崎市水道局より供給

される上水を採取し、以後降下物と同様の方法で処理して γ 線を測定し、核種分析を行った。

土壤：圃場より採取した上層及び下層の土壤を乾燥後粉碎し縮分して、 γ 線核種分析を実施した。

精米、牛乳：生産地から採取した試料について、そのまま γ 線を測定し、核種分析を行った。

野菜、茶、日常食：生産地から直接採取した野菜(大根、ホウレン草)、煎茶、及び毎回10名のボランティアより集められた各自1日分の食事等を乾燥炭化後灰化し、 γ 線核種分析を実施した。

空間放射線量率:Na I(T 1)シンチレーション検出器を当所屋上(地上高20m)に設置し、常時連続して測定した。また、サーベイメータにより西諸県郡高原町での地表上1mにおける線量率を測定した。

2 測定装置

全 β 放射能:GM式 β 線測定装置(アロカJDC-163)
 γ 線核種分析:ゲルマニウム半導体核種分析装置(SEIKO EG&G MODEL7800)

空間放射線量率:モニタリングポスト(アロカMAR-11)及び、シンチレーション式サーベイメータ(アロカTCS-151)

Table 3 Environmental radiation dose rate in Miyazaki

測定年月	モニタリングポスト(cps)			サーベイメータ (nGy/h)
	最低値	最高値	平均値	
平成5年	4月	10.4	15.4	11.5
	5月	10.3	16.0	11.5
	6月	10.0	18.3	11.5
	7月	10.2	21.8	11.7
	8月	10.3	15.7	11.4
	9月	10.3	19.0	11.6
	10月	10.4	16.3	11.6
	11月	10.1	16.3	11.5
	12月	10.2	14.3	11.4
	平成6年 1月	10.3	16.8	11.5
	2月	10.3	19.8	11.5
	3月	10.2	15.2	11.4
年間値		10.0	21.8	11.5
前年度までの 過去3年間の値		10.0	20.5	11.6
				34～53
				34～44

ま と め

文 献

平成5年度における宮崎県内の降水、大気浮遊塵、降下物、蛇口水、土壤、精米、大根、ホウレン草、茶、牛乳、及び日常食中の放射能、並びに空間放射線量率は、いずれも例年と同程度であり特に異常値は認められなかった。

なおこれらのデータは、科学技術庁からの環境放射能水準調査の委託により得られた成果の一部である。

- 1) 科学技術庁：第33回環境放射能調査研究成果論文抄録集（平成2年度）
- 2) 科学技術庁：第34回環境放射能調査研究成果論文抄録集（平成3年度）
- 3) 科学技術庁：第35回環境放射能調査研究成果論文抄録集（平成4年度）

宮崎県内温泉の化学成分の特徴と経年変化 (VI)

—宮崎層群から湧出する温泉について—

平田泰久・桑山俊幸^{*1}・野崎祐司
前田武

Chemical Compositions and Secular Variations of Hot Springs in Miyazaki Prefecture(VI)
—Hot Springs from Miyazaki Group—

Yasuhisa HIRATA, Toshiyuki KUWAYAMA, Yuji NOZAKI, and Takeshi MAEDA

Water samples were collected from hot springs in Miyazaki City (Miyazaki Prefecture, Kyushu Japan) and its vicinity. Chemical compositions were determined in order to investigate the properties of the waters and to observe the secular variation of each source.

Hot spring waters from Miyazaki group are characterized by a Na-Cl type water and a Na-HCO₃ type water. The variation of the Br/Cl ratios and Li/Cl ratios in the Na-Cl type water were discussed in comparison with the ratio in sea water.

The variety of components was less marked in comparison to the analytical results from a previous examination.

Key words : hot spring, chemical composition, secular variation

はじめに

宮崎県内の温泉の特徴を総合的に把握するとともに、各温泉の経年的な変化を明らかにするため、昭和62年度から県内に湧出する温泉の一斉調査を実施している。すでに霧島火山周辺地域から湧出する温泉については調査が終了し、^{1), 4)} 現在、主に本県東部の宮崎平野一帯から湧出する温泉についての種々の調査を実施している。今回は、これらの温泉のうち、特に宮崎層群から湧出する塩化物泉について、調査状況を報告する。

調査区域及び調査温泉

宮崎層群は、本県中央東部において、四万十累層群上部及び尾鈴山酸性岩類を不整合に被覆して堆積している。これは、東に緩傾斜した砂岩泥岩互層を中心とする海成層で、その地質年代は中新世後期から更新世前期に及ぶ。⁵⁾

温泉はこの宮崎層群のうち、佐土原地区では都於郡、

佐土原の2部層から、宮崎周辺地区では田野、倉岡、大淀部層から天然ガスを伴って得られる。これらの温泉の多くは掘削深度が大きく、湧出量が多く、泉温も高いものが多い。

また、これとは別に宮崎平野一帯の比較的浅い深度から、重曹分に富んだ温泉が得られる。これらの泉温は低く、湧出量も少ない。

Table 1 List of hot springs

No.	温泉名	No.	温泉名
1.	青島観光ホテル	11.	学園都市タウンセンター
2.	ホテル青島	12.	野崎病院
3.	青島橋ホテル	13.	江南温泉
4.	創価学会宮崎研修所	14.	宮崎地熱開発
5.	ホテルアイランド	15.	愛和ゴルフ宮崎コース
6.	清武温泉	16.	国民宿舎石崎浜莊
7.	大久保温泉	17.	宮崎ラドン温泉
8.	百寿荘	18.	国際空港カントリークラブ
9.	酒泉の杜	19.	高屋温泉
10.	日高住男		

衛生化学部化学科・*1企画管理課

今回の調査では、Table 1に示す19泉（重曹分に富んだ温泉10泉 [No.1～10]、及び食塩分に富み天然ガスを伴って湧出する温泉9泉 [No.11～19]）について種々の検討を行った。

Fig. 1にこれらの温泉の湧出位置を示す。

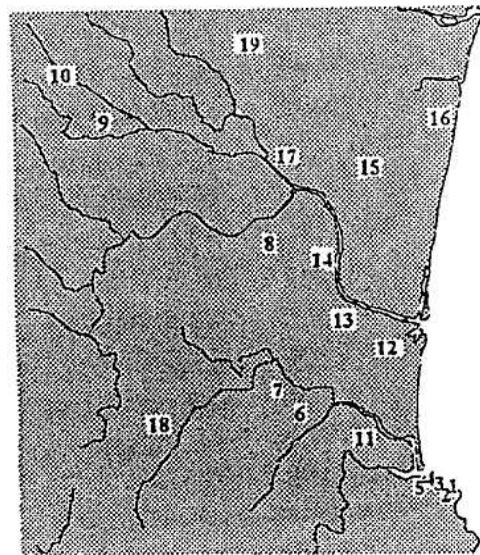


Fig. 1 The location of hot springs

泉質の特徴

Fig. 2に、この地区の温泉の特徴と考えられる塩化物イオン、炭酸水素イオン、ヨウ素イオン及びメタホウ酸の成分量を示す。図において塩化物イオンと炭酸水素イオンは右のY軸により、他は左のY軸により表示されている。

この地域の食塩泉にはヨウ素の含有が特に多い。温泉によっては70～80mg / kgに達するものもあり、多くは天然ガスを伴って湧出してくれる。ヨウ素及び天然ガスは佐土原町広瀬を中心とする地域で、昭和50年より伊勢化学工業㈱により鉱業的に採取されている。

また、この地域の温泉は泉質にかかわらずメタホウ酸の含量が多い。その量は多い温泉で、100mg / kgを越えるものもある。

各温泉の蒸発残留物に対する塩化物イオン及びナトリウムイオンの相関はFig. 3のとおりとなる。陰イオンでは、塩化物イオンがほぼ完全な相関関係を有するが、陽イオンでは、高濃度の温泉において、同時に含有するマグネシウム、カルシウム等他の陽イオンのために、ナトリウムイオンの相関が、やや失われる。

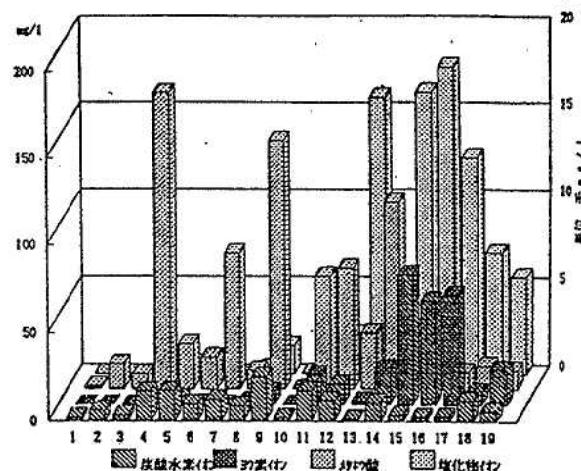


Fig. 2 Chemical composition of hot springs

臭素や塩素は溶液中に保存されやすい元素で、化学的性質が似ているため地球化学過程の中で分別がほとんどないと考えられている。⁶⁾ このためBr / Cl比は水（マグマ水、化石海水など）が生成したときの情報をある程度提供してくれる。今回調査した温泉のBr / Cl比はTable 2のとおり $2.6 \sim 5.8 \times 10^{-3}$ で、海水(3.4×10^{-3})に近い。したがって、これらの温泉は海水を起源としていると推定できる。このうちBr / Cl比が比較的高い温泉（No.19, 11）は、生物起源の有機物を多く含む天然ガス田からBrの供給を受け、Br / Cl比が比較的低い温泉（No.13, 18）は地中で保存されている間に、地層中にBrが取り込まれたためと考えられる。

なお、Table 2には今回調査地区に南接する日南地区の温泉（No.20日南温泉、No.21大藤温泉）の測定値もあわせて記載した。

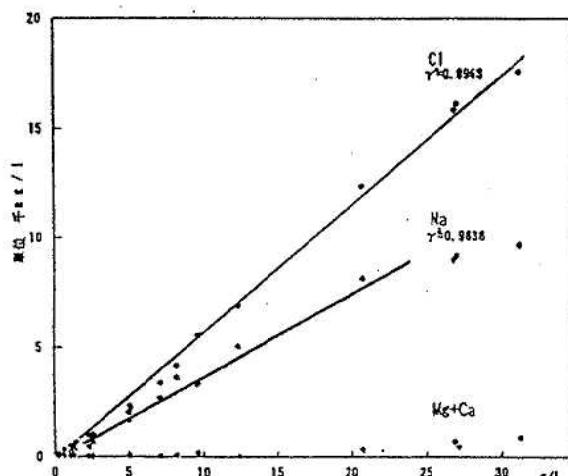


Fig. 3 Relation between evaporated residue and Cl⁻, Na⁺

一方、非火山性の食塩泉において、地層に取り込まれた海水と岩石との相互作用の程度の情報は、温泉水中のリチウムによって得られる。⁷⁾ Table 2 のとおり、今回調査した温泉の Li / Cl 比は、海水 (1.1×10^5) よりいずれも大きく、中にはその 100 倍を越すものもある。

Table 2 Variation of Br/Cl and Li/Cl

No.	Br/Cl	Li/Cl	No.	Br/Cl	Li/Cl
	$\times 10^3$	$\times 10^5$		$\times 10^3$	$\times 10^5$
11.	4.3	14.9	18.	2.7	69.8
12.	3.8	21.9	19.	5.8	52.4
13.	2.6	6.3	20.	3.3	113.3
14.	2.9	64.8	21.	3.7	133.5
		sea water.		3.4	1.1

これは、これらの温泉水と岩石間の相互作用が相当長かったことを想像させる。また、Li / Cl 比は地区によっても差があり、日南地区 (No.20, No.21) が高く、宮崎市北部 (No.14~19) がそれに続き、宮崎市南部 (No.11~13) が低い。調査温泉数を増やして、さらに細かく検討する必要がある。

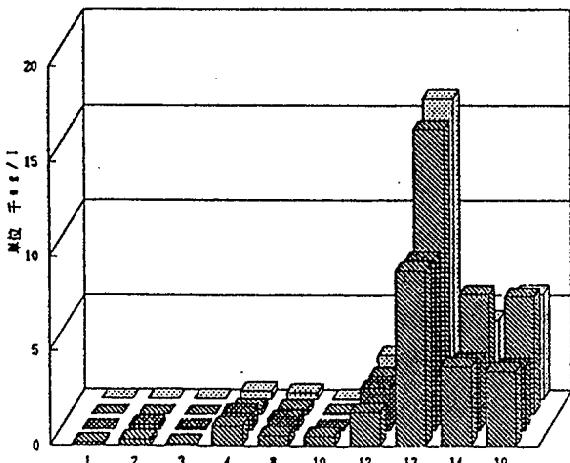


Fig. 4 Secular variations of hot springs

経年変化

Fig. 4 に過去に当所において行った温泉の分析値と今回の調査結果との比較を示す。図は手前から、前回測定したナトリウムイオン濃度、今回のナトリウムイオン濃度、前回の塩化物イオン濃度、今回の塩化物イオン濃度の順に表示されている。

これによると前回（約20年前）と今回との測定値に、大きな差は無い。化石海水の量は有限のはずであるが、現在、おびただしい量の温泉水が、日夜汲み上げられているのにもかかわらず、その泉質があまり変化していないということは、地下に保存されているこれらの温泉の総量は、相当大きいものであると想像できる。

文 献

- 1) 平田泰久, 野崎祐司, 前田 武: 宮崎県衛生研究所報, 29, 22-25, 1987
- 2) 平田泰久, 野崎祐司, 前田 武: 宮崎県衛生研究所報, 30, 55-56, 1988
- 3) 平田泰久, 野崎祐司, 前田 武: 宮崎県衛生環境研究所年報, 1, 87-89, 1989
- 4) 平田泰久, 野崎祐司, 前田 武: 宮崎県衛生環境研究所年報, 2, 74-77, 1990
- 5) 宮崎県: 宮崎県地質図説明書 (昭和56年3月)
- 6) 上村京子, 高松信樹, 今橋正征: 温泉科学, 38, 111-119, 1988
- 7) 高松信樹, 下平京子, 今橋正征, 神谷 宏: 温泉科学, 32, 146, 1982

大気中の低沸点有機塩素化合物の測定 — 吸着剤を利用した長時間捕集による工業都市、 一般地域及び山間地域における低沸点有機塩素化合物の測定 —

斎藤信弘・山田音由記・藤田芳和
迫田勝藏

Survey of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in the Atmosphere
—Survey of volatile chlorinated hydrocarbons in the air of industrial cities,
towns and mountain villages in the long term by the sampler of absorbent—

Nobuhiro SAITO, Otoyuki YAMADA, Yoshikazu FUJITA, and Katsuzo SAKODA

A survey of volatile chlorinated hydrocarbons in the air of industrial cities, towns and mountain villages were carried out. Trichloromethane, 1, 1, 1-trichloroethane, carbontetrachloride, trichloroethylene and tetrachloroethylene were measured. These substances were absorbed by Carbosieve G through a 24 hour sampling (approximately 150ml/min). They were extracted by toluene and examined by gas chromatography with ECD. The result of this survey showed that the level of these compounds was 0.13–1.36 μg/m³ in the air of industrial cities, nd–1.17 μg/m³ in the air of towns. Furthermore, we came to the conclusion that the level of these compounds was nd–0.64 μg/m³ in the air of mountain villages. Some of the results of the investigation of the air of industrial cities and towns showed levels of 1, 1, 1-trichloroethane and tetrachloroethylene, which are relatively high. It suggests that these compounds are derived from some factories which make use of them.

Key words : volatile chlorinated hydrocarbon, atmosphere, industrial cities, towns, mountain villages

はじめに

テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、四塩化炭素などの低沸点有機塩素化合物は、工業用の原料、溶剤、脱脂洗浄剤など多方面でかつ大量に使用されている。

これらの化合物の日本における生産量等はTable 1に示すようになっている。

Table 1 Productive quantities^{1) 2)}

List of items	quantities
Trichloromethane	35,000t/y (1985)
1, 1, 1-Trichloroethane	90,000t/y (1982)
Carbontetrachloride	46,000t/y (1986)
Trichloroethylene	71,000t/y (1986)
Tetrachloroethylene	70,000t/y (1986)

これらの低沸点有機塩素化合物は沸点が低いために大気中に揮散しやすく、大気中からも四塩化炭素、テトラクロロエチレン等が検出され、また、これらの物質の廃棄、投棄や排水等による環境中への放出のため地下水汚染として顕在化し、人体への影響の観点などから環境問題となっている。

このような状況の中、低沸点有機塩素化合物のうちトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素は人の健康を損なうおそれがある化学物質として、「化学物質の審査および製造等に関する法律」により、1989年に第二種特定化学物質に指定され、1993年には水質に関する環境基準が、また1994年には排水基準が定められた。さらに1993年にはテトラクロロエチレンおよびトリクロロエチレンについて大気環境指針（暫定値）が示されている³⁾。

これらの物質の人体摂取量は、飲料水よりむしろ大気からの呼吸によるほうが多いという報告があり、人体への影響を評価するには、これらの物質の発生源が多く、かつ広く分布しており、濃度変化も大きいということから、測定には長時間の平均的濃度を把握する必要性が報告されている⁴⁾。

そこで本県では、平成3年度から県内の大気中におけるこれらの物質による汚染状況を把握するために、長時間捕集による方法で実態調査を行ってきたので報告する。

方 法

1 調査地域

調査地域は、県内を工業地域、一般地域（住居、商業地域）及び山間地域に区分し、次に示す市町村を対象地域とした。

① 工業地域 調査地点 9地点

延岡市 5地点 日向市 3地点
門川町 1地点

② 一般地域（住居、商業地域）

調査地点 10地点
宮崎市 4地点

都城市 串間市 小林市 各2地点

③ 山間地域 調査地点 4地点

西米良村 須木村 各2地点

調査地点は、原則として大気汚染常時監視測定期とした。測定期のない地域は対象地域の中心部および周辺部とした。

調査地域等をFig. 1に示す。



Fig.1 Sampling point

2 調査時期

調査は、工業地域を3年間継続して行い、一般地域および山間地域は、各市町村ごとに1年間とした。

試料採取は、各調査地点について、夏期および冬期のそれぞれに24時間の連続捕集を1回実施した。

3 調査方法^{4) 5)}

吸着剤としてCarbosieve G 60mgを充填したガラス製捕集管に、常温で環境大気を150ml/min程度で通気し、捕集した。吸着剤を取り出し、トルエンで抽出し、ECD付ガスクロマトグラフ(GC-ECD)に導入した。GCの分析条件をTable 2に示す。

Table 2 Analytical Conditions of GC

Kinds of GC	Shimadzu GC-14A
Column	3 mm φ × 3 m glass
Packing	Chromosorb w (AW-DMCS) 60/80mesh, Squalane 25%
Detector Temp.	ECD 250°C
Column Temp.	90°C
Inj. Temp.	250°C
Carrier Gas	N ₂ (1 kg/cm ²)

結果と考察

Fig. 1に示した各調査地点における測定結果を取りまとめたものが、Table 3, 4, 5である。

1 トリクロロメタン

トリクロロメタンはフロン21、フロン22の原料、抽出溶媒として製造されるほか、トリハロメタンの一種として水処理施設において生成・放散すると言われている²⁾。

今回の調査結果では、工業地域の最高値が1.45 μg/m³で、平均値が0.26 μg/m³であった。一般地域の最高値が1.91 μg/m³で、平均値が0.27 μg/m³であった。山間地域の最高値が0.55 μg/m³で、平均値が0.20 μg/m³であった。平均値でみた場合、調査地域や時期による大きな差はないと考えられる。平成3年度に環境庁で実施した指定化学物質等環境残留調査結果⁶⁾の大気中の平均値（以下「全国調査平均値」という。）は0.32 μg/m³であり、同レベル程度と考えられる。一般地域で比較的高い値が検出されたが、付近にはこの物質を使用している事業場はなく、原因はわからなかった。

2 1,1,1-トリクロロエタン

1,1,1-トリクロロエタンは、金属、機械部品の洗浄やドライクリーニング洗浄剤などに使用されている。

今回の調査結果では、工業地域の最高値が $4.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、平均値が $1.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。一般地域の最高値が $4.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、平均値が $1.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。山間地域の最高値が $0.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、平均値 $0.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。平均値でみた場合、調査地域によって差がみられ、工業地域及び一般地域の平均値は、山間地域のそれの2倍近い値であった。また、工業地域や一般地域で高い値がみられたが、これは1,1,1-トリクロロエタンを使用または製造する事業場等の影響があったものと考えられる。試料採取時期の結果を比較すると、工業地域や一般地域で夏期においてやや高い傾向がみられた。

3 四塩化炭素

四塩化炭素はフロン11、フロン12の原料や溶剤などとして使用されている。また、四塩化炭素は地球上にほぼ均一に分布する化学物質であるとの報告もある⁷⁾。このことは今回の測定結果からもうかがえ、各調査地域の平均値はほぼ $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、地域による大きな差がみられなかった。また、全国調査平均値は $0.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、ほぼ同レベル程度と考えられた。

4 トリクロロエチレン

トリクロロエチレンは金属の脱脂洗浄剤として従来から広く用いられている。この化合物はこの調査対象物質の中では、最も大気中での反応性が高いという報告がある⁷⁾。

今回の調査では、工業地域において平均濃度として $0.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ という結果であったが、一般地域および山間地域では検出されなかった。工業地域で検出されたのは、この地域内もしくは近傍にこの化合物の発生源があることを示していると考えられる。また、全国調査平均値は $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、この値と比較すると今回の結果は低い値を示した。大気環境指針(暫定値)年平均値 $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と比較すると約2000分の1と極めて低い濃度であった。

5 テトラクロロエチレン

テトラクロロエチレンは金属洗浄剤やドライクリーニング洗浄剤などとして広く使用されている。またこの化合物は、エタン、エチレンの化合物の中では最も安定であるといわれている²⁾。

工業地域でのテトラクロロエチレンの平均濃度は

$0.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、季節による差はあまりみられなかった。一般地域および山間地域におけるこの化合物の平均濃度は、 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であった。全国調査平均値は $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、今回の調査結果は、これより低いレベルであった。大気環境指針(暫定値) $230 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と比較すると約500分の1程度と極めて低い濃度であった。しかし、調査地点によっては、比較的高い濃度が検出され、この化合物を使用している事業場や工場の影響が考えられる。

ま　と　め

低沸点有機塩素化合物について大気中の濃度を調査した結果、工業地域においてはそれらが $0.13 \sim 1.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の平均濃度で検出された。一般地域ではnd～ $1.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の平均濃度で検出された。山間地域ではnd～ $0.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の平均濃度で検出された。トリクロロエチレンを除いた4物質は全ての地域で検出された。

いくつかの測定地点では、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエチレンが比較的高い濃度で検出された。これは調査地域内、もしくは近傍にこれら化合物の発生源があることを示しているものと考えられる。

これらの化合物の中には今後も多く使われるものも予想され、大気環境への影響が懸念される。今回大気環境指針(暫定値)が示されており、今後も大気中における有機塩素化合物について実態調査を実施し、大気中の汚染の状況によっては、これら化合物を使用、または製造する工場、事業場等に対する指導などの対策をとっていくことが必要であると考えられる。

謝　　辞

この調査を行うに際し、試料採取装置の設置にご協力いただいた方々に感謝いたします。

文　　献

- 1) 環境庁環境化学物質研究会編：環境化学物質要覧、丸善、昭和63年
- 2) 川本克也、早川守彦：大気中の低沸点ハロゲン化合物の測定、名古屋市公害研究所報、14、17-20、1984

- 3) 環境庁大気保全局長：トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンによる大気汚染の防止について，平成5年4月9日環大企第193号等
- 4) 長谷川敦子，矢島巖：吸着剤捕集／溶媒抽出／ガスクロマトグラフィーによる大気中有機ハロゲン化合物の定量，分析化学，40，489－494，1991
- 5) 斎藤信弘，川井田哲郎，山田音由記，藤田芳和，

- 吉富堅一郎，迫田勝藏：宮崎県衛生環境研究所年報，3，80－83，1992
- 6) 環境庁環境保健部保健調査室編：化学物質と環境（平成5年版），平成5年12月
- 7) H.B.Singh et al:Environ.Sci.Technol., 16, 872, 1982

宮崎県内における酸性雨調査

－平成5年度観測結果－

山田 音由記・齋藤 信弘・藤田 芳和
迫田 勝藏

Investigation of Acid Rain in Miyazaki Prefecture
—Observation in the fiscal year 1993—

Otoyuki YAMADA, Nobuhiro SAITO, Yoshikazu FUJITA, and Katsuzo SAKODA

Acid rain in Miyazaki prefecture was investigated continuously during the fiscal year 1993 without changing observation methods and conditions.

The monthly mean value of pH of rain water samples varied between 4.06 and 5.73 with yearly average value of 4.84, which is somewhat higher than those of the previous two years.

The total amount of ion precipitation during the year was highest in the Nobeoka district and lowest in the Takachiho district. The monthly amount of ion precipitation was highest in August and lowest in December.

The ratio of $\text{NO}_3/\text{nss-SO}_4$, which is regarded as an index of the degree of city type acid rain varied from 18% to 38% with average value of 26%.

The frequency of detection of fluorides in rain water samples was less than in usual years, and this fact seems to be coincident with the meteorological observation results on the volcanic activities of Mt.Sakurajima, which is thought to be one of the factors that affect the chemical components contained in rain water.

Key words : acid rain, pH, anion, cation, ion precipitation

はじめに

年度当初に環境庁から提示のあった期間区分とし、また1試料の採取単位期間は従来どおり2週間とした。

3 分析方法

環境庁大気保全局から提示されている方法²⁾に準拠した。

4 調査地点

前年度と同一の8地点で実施した。

調査方法

1 試料採取方法

雨水試料の採取方法および装置については、いずれも既報¹⁾と同一の装置、方法を採用した。

2 試料採取期間

試料採取期間は、平成5年3月29日から平成6年3月28日までの一年間とし、各月単位の区分については

調査結果および考察

1 降雨量等について

Fig. 1-1に示すとおり県内の各地点の年間降雨量は地点別割合としては9.8%~14.6%の範囲内にあり、極端に多かったり少なかったりした地点は見られ

ない。また、梅雨期の降雨量については、今年度は梅雨明けがはっきりしなかったためこの期間の観測値は算出されていないがFig. 1-2 の月別割合にみられるとおり梅雨期間を含む7月の割合が突出している。なお、9月始めに上陸した強い台風13号により酸性雨捕集装置の転倒でこの期間の測定が不十分な結果に終わった地点もある。

各地点における年間の降雨割合

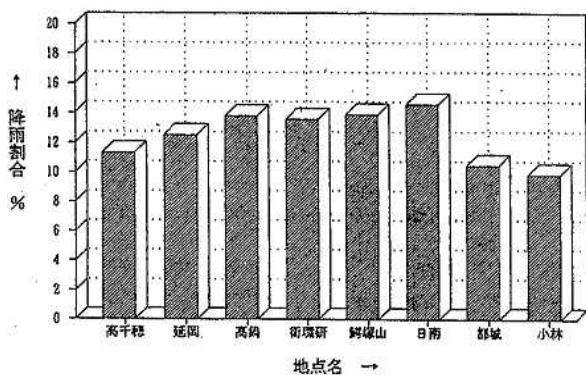


Fig.1-1 Percentage of rainfall amount at each sampling point

年間総降雨量割合の月変化

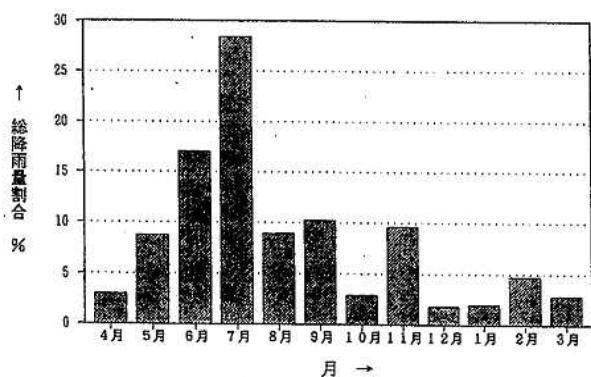
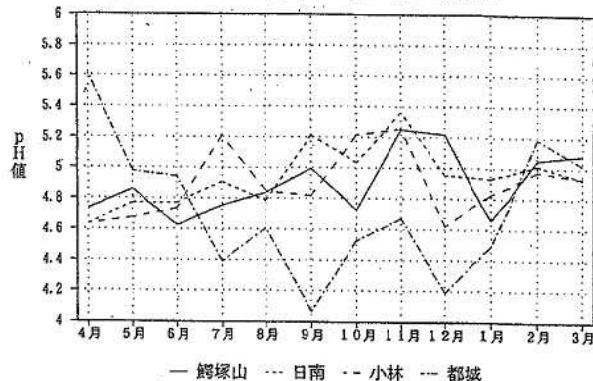


Fig.1-2 Monthly change in percentage of rainfall amount

2 pHについて

各観測地点の月平均値の推移状況はFig. 2 に示すとおりである。県内全体の年間平均値としては前々年の4.54、前年の4.72に比較してやや高めの4.84であった。また、1試料単位のpH値として低いものは、都城において9月後期および12月中旬にそれぞれ3.80および3.95などの4.0を下まわる値が観測されている。月平均値の低い値は同じく都城の9月期降雨において4.06が観測されている。

各地点における月平均pH値の変化



各地点における月平均pH値の変化

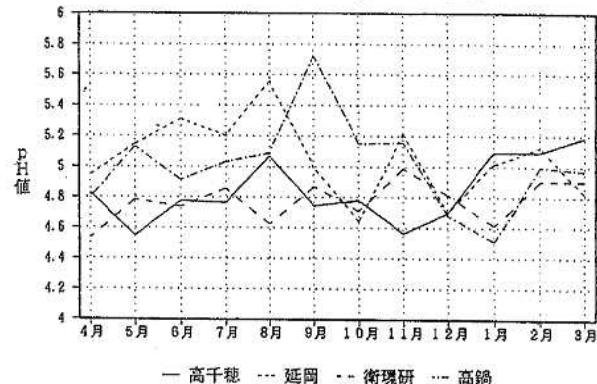


Fig.2 Monthly change in pH at each sampling point

3 イオン降下量について

各調査地点におけるイオン成分の降下量をFig. 3 に示す。図からもわかるとおり海岸部の延岡、高鍋、日南等で高い降下量を示しておりこの3地点で全体の約50%を占めている。また最も低かったのは前年に同じく高千穂であった。

各地点における年間のイオン降下量

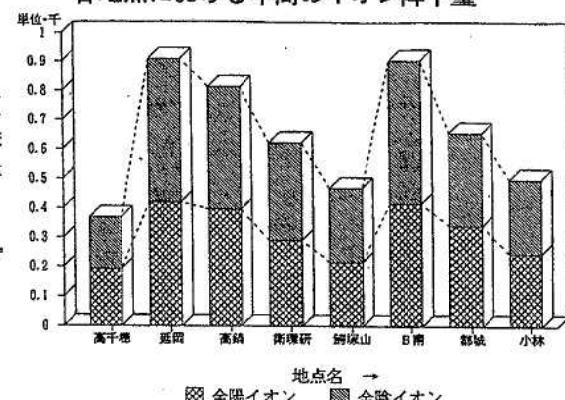


Fig.3 Total amount of precipitation of anion and cation at each sampling point

一方、月単位の変化ではFig. 4に示すとおり7月、8月、9月の降下量が多い。なかでも8月は最大で全体の20%近くを占めている。

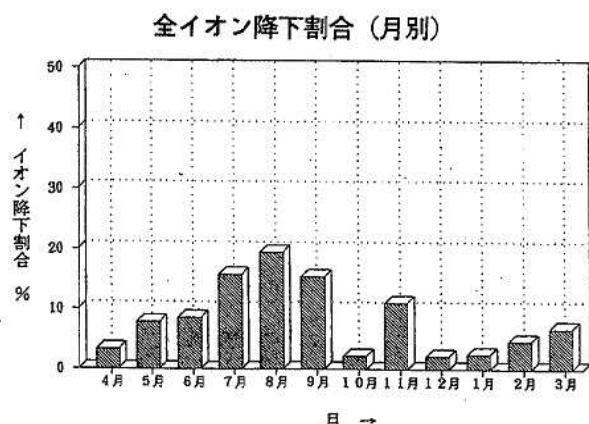


Fig.4 Monthly change in percentage of total amount of ion precipitation

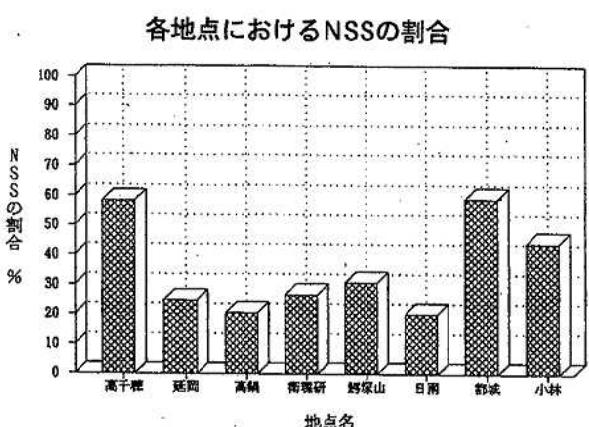


Fig.5 NSS ratio of ion precipitation at each sampling point

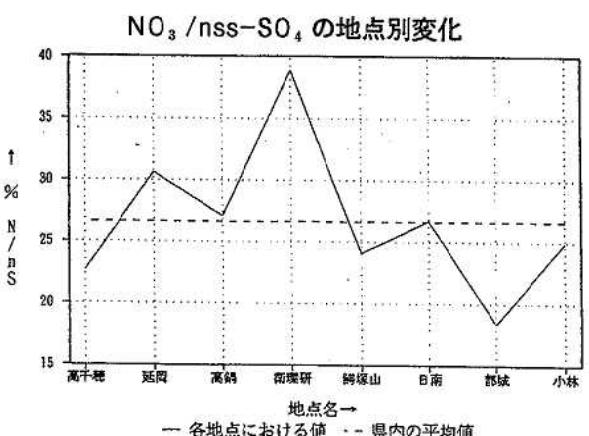


Fig.6 Ratio of $\text{NO}_3/\text{nss-SO}_4$ (%) at each sampling point

イオン降下の多くが海塩よりもたらされていることは既に指摘されているとおりであるがこのことは夏季期間（7月～9月）の海岸部で特に著しい。

非海塩(NSS)の降下量についてみるとFig. 5に見られるように高千穂、都城、小林の3地点で高くなってしまっておりこれらの地点におけるNSSの合計で全体の40%以上を占めている。さらに、都市型酸性雨の程度を評価する指標として示される $\text{NO}_3/\text{nss-SO}_4$ 当量濃度比(%)はFig. 6のとおり約18～39の間を変動し平均値として26.7であった。この数値は東京都の一部で83, 57などの高い数値を示すが全国平均値は約35程度³⁾とみられ、今年度これを上回ったのは衛環研の1地点のみであった。また、都城が約18で最低値を示したのは興味深いところである。この指標の3年間の推移状況をTable 1に示すが、都城は常に20未満で県内で最も低い値となっている。県内でも県北の延岡と並んで人口が多く（約13万人）それ相当の人的活動があるものと予想される割には NO_3 の降下量が低いことが理由としてあげられるが、それが雨水採取地点の局所的な相違によるものかなどはさらに観測を継続するとともに別の観点からの評価を試みることも必要と思われる。

Table 1 Yearly change in $\text{NO}_3/\text{nss-SO}_4$ ratio (%) at each sampling point

地 点	平成3年度	平成4年度	平成5年度
高千穂	21.8	25.1	22.6
延岡	21.4	26.3	30.6
高鍋	26.1	36.5	27.0
衛環研	28.5	32.4	38.9
鷲塚山	14.1	32.2	24.0
日南	17.5	22.8	26.7
都城	15.0	13.8	18.3
小林	20.0	24.0	24.9
平均値	20.6	26.7	26.7

4 その他

Table 2に示すとおり今年度は桜島火山の活動が例年より弱かったこともあり主として同火山に起因すると考えられているFイオンの検出回数が比較的少なかった。

Table 2 Number of eruption times of Mt.Sakurajima and that of F⁻ detection times

年 度	平成3年度	平成4年度	平成5年度
噴火回数	464	259	131
爆発回数	318	129	57
F ⁻ 検出数	98	66	13

文 献

- 1) 川井田哲郎, 斎藤信弘, 藤田芳和, 宮崎県における酸性雨調査, 宮崎県衛生環境研究所報, 2, 86-98, 1990.
- 2) 環境庁大気保全局, 酸性雨等調査マニュアル(改訂版), 1990
- 3) 玉置元則, 加藤拓紀, 他, 日本の酸性雨の化学, 日本化学会誌, 5, 667-674, 1991

謝 辞

この調査の実施に当たり, 今年度も試料の採取・搬入およびpHの測定等について関係保健所の担当者に御協力いただきました。記して感謝申し上げます。

宮崎県における大気汚染の現状（平成5年度）

藤田芳和・山田音由記・齋藤信弘
迫田勝藏

Present State of Air Pollution in Miyazaki Prefecture(1993)

Yoshikazu FUJITA, Otoyuki YAMADA, Nobuhiro SAITO, and Katsuzo SAKODA

In Miyazaki Prefecture, air pollution has been monitored by a telemeter system since 1981.

Air pollutants (for example, sulfur dioxide, nitrogen dioxide and photochemical oxidants) are monitored at 26 stations (17 air pollution monitoring stations, 4 automobile exhaust monitoring stations, 1 inversion zone monitoring station and 4 fixed sources observing stations).

The high concentration, exceeding 0.1 ppm, of sulfur dioxide observed in Miyakonojo City appeared to be caused by the volcanic activities of Mt.Sakurajima.

The annual 98% values of the daily average of nitrogen dioxide were within environmental quality standards (0.06ppm) at all monitoring stations, but at automobile exhaust monitoring stations the annual 98% value was nearly 0.04ppm.

Although some data exceeded the environmental quality standards, the majority of data shows that there is no concern for the present state of the air quality in Miyazaki Prefecture.

The new telemeter system of air pollution was constructed in March 1994.

ISDN(Integrated Services Digital Network) is used in this system and this date is also quickly accumulated at the Nobeoka Health Center and Environmental Control Section.

Key words : air pollution, sulfur dioxide, nitrogen dioxide, photochemical oxidants.

1 はじめに

宮崎県では、大気汚染防止法第22条に基づき、昭和56年4月に大気汚染常時監視テレメーターシステムを設置し、それ以後、大気汚染中央監視局（当研究所内）において、大気汚染の状況を常時監視している。

ここでは、平成5年度の測定結果をもとに、宮崎県における大気汚染の現状について報告する。

2 測定局と測定項目

平成5年4月現在、一般大気測定局17局・自動車排出ガス測定局4局・発生源監視局4局・逆転層観測局1局の合計26局で常時監視を行っている。

測定局配置図をFig. 1に、測定局と測定項目一覧表をTable 1に示す。

3 大気汚染の状況

大気汚染常時監視測定結果のうち、二酸化硫黄・二酸化窒素・一酸化炭素・光化学オキシダント及び浮遊粒子状物質の測定結果をTable 2、環境基準を超えた回数をTable 3に示す。

1) 二酸化硫黄

各測定局（18局）の年平均値は、0.002～0.007 ppmで前年度と比較して、全局とも横ばいの状況であった。各地区の二酸化硫黄の年平均値の経年変化をFig. 2に示す。

日平均値の2%除外値は、0.006～0.014 ppmの範囲で、全局とも環境基準（0.04 ppm）を満足していた。

1時間値では、都城高専（都城市）・都城自排局（都城市）の2局で、環境基準（0.1 ppm）を超過していた。

Table 2 Results at air pollution monitoring stations

市町名	測定局名	二酸化硫黄		二酸化窒素		一酸化炭素		光化学オキシダント		浮遊粒子状物質	
		年平均	年間の 値の2% 除外値	年平均	日平均 値の年 間98% 除外値	年平均	年間の 値の2% 除外値	最高1時 間値の年 平均値	時間値の 最高値	年平均	年間の 値の2% 除外値
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	mg/m ³	mg/m ³
延岡市	延岡商業高校	0.003	0.008	0.004	0.009	—	—	0.028	0.089	—	—
	アヅマヤ	0.005	0.010	0.009	0.016	—	—	0.014	0.059	—	—
	東小学校	0.003	0.007	0.016	0.027	—	—	0.019	0.079	—	—
	延岡保健所	0.004	0.012	0.007	0.015	—	—	0.012	0.060	0.029	0.069
	延岡植物園	0.003	0.007	0.003	0.007	—	—	—	—	—	—
	延岡第二高校	0.004	0.011	0.005	0.012	—	—	—	—	—	—
	新延岡自排局	—	—	0.015	0.027	0.8	1.5	—	—	—	—
門川町	門川福祉館	0.004	0.011	0.003	0.011	—	—	0.029	0.089	—	—
日向市	大王谷小学校	0.004	0.011	0.008	0.014	—	—	—	—	0.027	0.055
	日向保健所	0.005	0.013	0.011	0.023	—	—	0.011	0.065	—	—
	細島公民館	0.006	0.013	0.005	0.011	—	—	0.016	0.071	0.031	0.062
高鍋町	高鍋保健所	0.004	0.010	0.005	0.012	—	—	0.028	0.094	—	—
宮崎市	身障者センター	0.003	0.008	0.007	0.015	—	—	—	—	—	—
	自治学院	0.004	0.009	0.012	0.023	—	—	0.019	0.081	0.041	0.066
	衛生環境研究所	0.002	0.006	0.003	0.008	—	—	—	—	—	—
	高千穂通自排局	—	—	0.021	0.032	1.2	2.0	—	—	—	—
	南宮崎自排局	—	—	0.023	0.036	1.8	3.1	—	—	—	—
日南市	日南保健所	0.003	0.007	0.005	0.012	—	—	0.023	0.099	0.033	0.063
	油津小学校	0.002	0.008	0.007	0.016	—	—	0.007	0.047	—	—
都城市	都城高専	0.003	0.009	0.007	0.016	—	—	0.023	0.096	0.038	0.082
	都城自排局	0.007	0.014	0.023	0.038	1.7	2.7	—	—	—	—

Table 3 Compliance with environmental quality standards

市町名	測定局名	二酸化硫黄		二酸化窒素		一酸化炭素		光化学オキシダント		浮遊粒子状物質	
		1時間値 が0.1ppm を超えた 時間数	日平均値 が0.04 ppmを超 えた日数	日平均値 が0.04 ppm以上	日平均値 が0.06 ppmを超 えた日数	8時間値 が20ppm を超えた 回数	日平均値 が10ppm を超えた 日数	1時間値 が0.06 ppmを超 えた時間 数	1時間値 が0.12 ppmを超 えた時間 数	1時間値 が0.2mg/ m ³ を超 えた時間 数	日平均値 が0.1mg/ m ³ を超 えた日数
延岡市	延岡商業高校	0	0	0	0	—	—	195	0	—	—
	アツマヤ	0	0	0	0	—	—	0	0	—	—
	東小学校	0	0	0	0	—	—	42	0	—	—
	延岡保健所	0	0	0	0	—	—	0	0	8	2
	延岡植物園	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—
	延岡第二高校	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—
	新延岡自排局	—	—	0	0	0	0	—	—	—	—
日向市	大王谷小学校	0	0	0	0	—	—	182	0	—	—
	日向保健所	0	0	0	0	—	—	—	—	1	0
	細島公民館	0	0	0	0	—	—	3	0	—	—
門川町	門川福祉館	0	0	0	0	—	—	17	0	2	0
高鍋町	高鍋保健所	0	0	0	0	—	—	153	0	—	—
宮崎市	身障者センター	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—
	自治学院	0	0	0	0	—	—	65	0	2	1
	衛生環境研究所	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—
	高千穂通自排局	—	—	0	0	0	0	—	—	—	—
	南宮崎自排局	—	—	2	0	0	0	—	—	—	—
日南市	日南保健所	0	0	0	0	—	—	179	0	0	0
	油津小学校	0	0	0	0	—	—	0	0	—	—
都城市	都城高専	1	0	0	0	—	—	126	0	9	2
	都城自排局	1	0	5	0	0	0	—	—	—	—



Fig.1 Position of air pollution monitoring stations

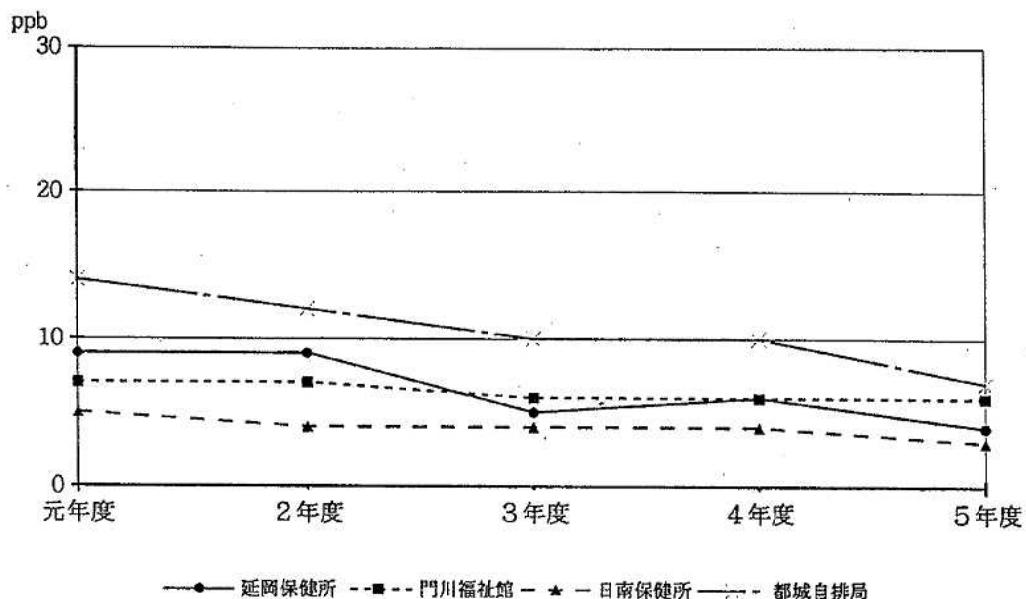


Fig.2 Changes in annual average concentration of sulfur dioxide

Fig. 3 に 9月26～27日の県内の二酸化硫黄の濃度図を示す。都城市において都城自排局と都城高専の2局が同時間帯に高濃度の二酸化硫黄が出現しており、

火山（桜島）の火山活動に起因する大気汚染と思われた。

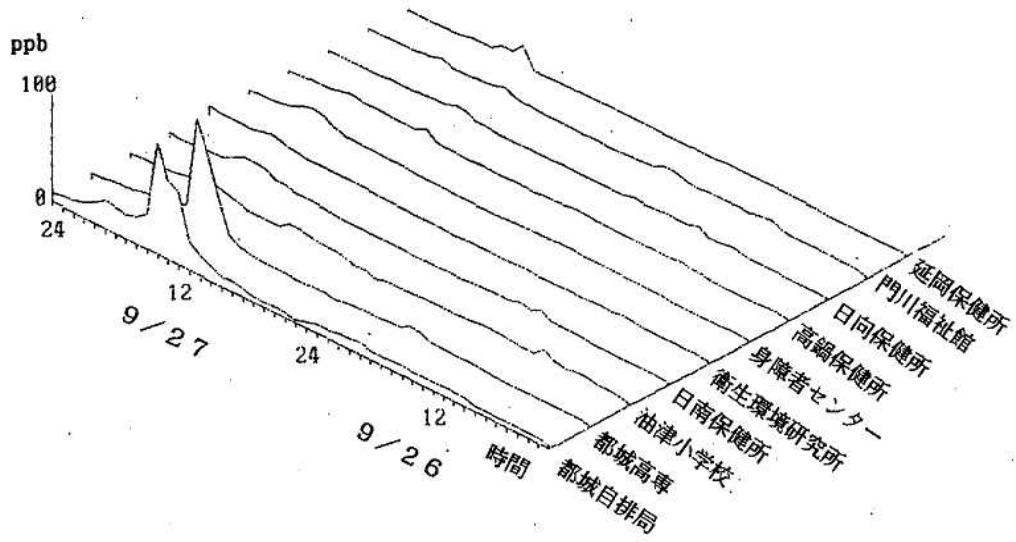


Fig.3 The concentration of sulfur dioxide in Miyazaki Prefecture on September 26 and 27 in 1993

2) 二酸化窒素

各測定局（21局）の年平均値は、0.003～0.023 ppmで前年度と比較すると、全局とも横ばいの状況であった。

日平均値の年間98%値でみると、都城自排局（都城市）が0.038 ppmで、県内では最も高濃度を示しているが、環境基準のゾーン下限値（0.04ppm）は満足していた。

自排局（4局）における二酸化窒素の年間98%値の

経年変化をFig. 4に示す。

高千穂通自排局・南宮崎自排局・都城自排局の3局では、環境基準のゾーン下限値（0.04ppm）に近い値を示していた。

3) 一酸化炭素

各測定局（4局）の年平均値は、0.8～1.8 ppmで前年度と比較すると、全局とも横ばいの状況であった。一酸化炭素の年平均値の経年変化をFig. 5に示す。

全局で環境基準を満足していた。

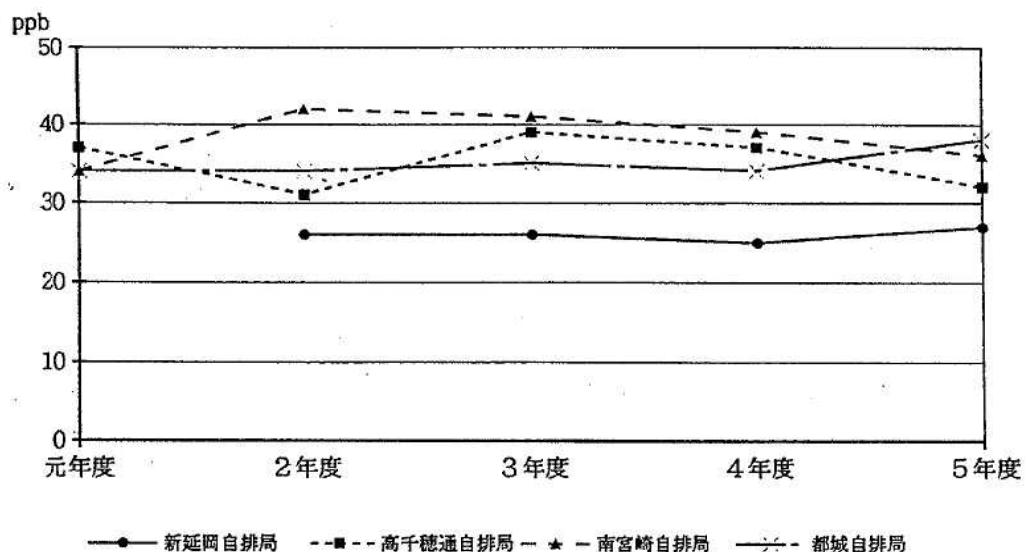


Fig.4 Changes in annual 98% value of daily average of nitrogen dioxide

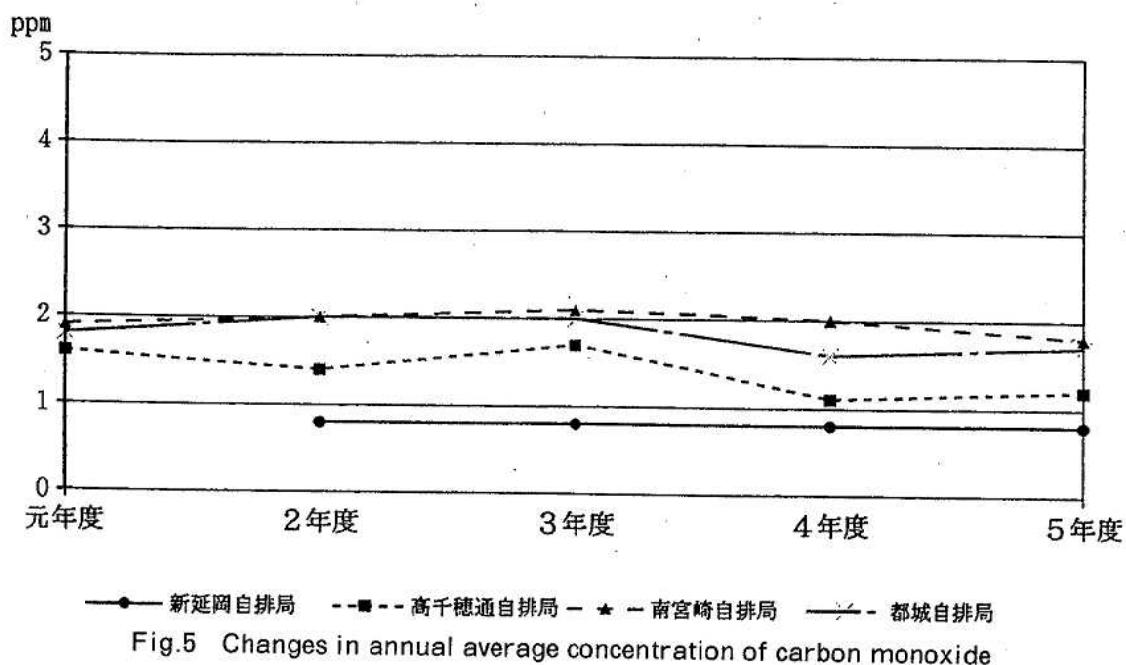


Fig.5 Changes in annual average concentration of carbon monoxide

4) 光化学オキシダント

各測定局（12局）のうち、9局で環境基準（0.06 ppm）を超過していたが、注意報発令基準（0.12 ppm）を超過した局はなかった。

光化学オキシダントの1時間値が、0.06 ppmを超えた時間数の経月変化をFig. 6に示す。

3月～5月に超過時間が多い傾向にあった。

5) 浮遊粒子状物質

各測定局（6局）の年平均値は、0.027～0.041 mg/m³

の範囲で、日平均値の2%除外値は、0.055～0.082 mg/m³であった。

延岡保健所（延岡市）・自治学院（宮崎市）・都城高専（都城市）の3局で、日平均値が0.1 mg/m³を超過した日があり、また、延岡保健所（延岡市）・門川福祉館（門川町）・日向保健所（日向市）・自治学院（宮崎市）・都城高専（都城市）の5局で、1時間値が0.2 mg/m³を超過していた。

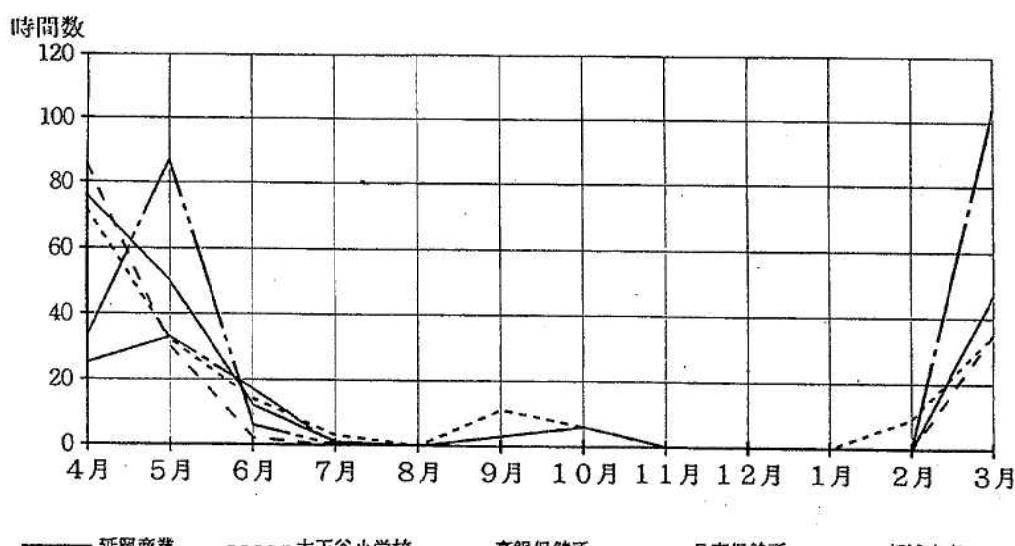


Fig.6 Number of times recording the photochemical oxidants concentrations over 0.06 ppm
-83-

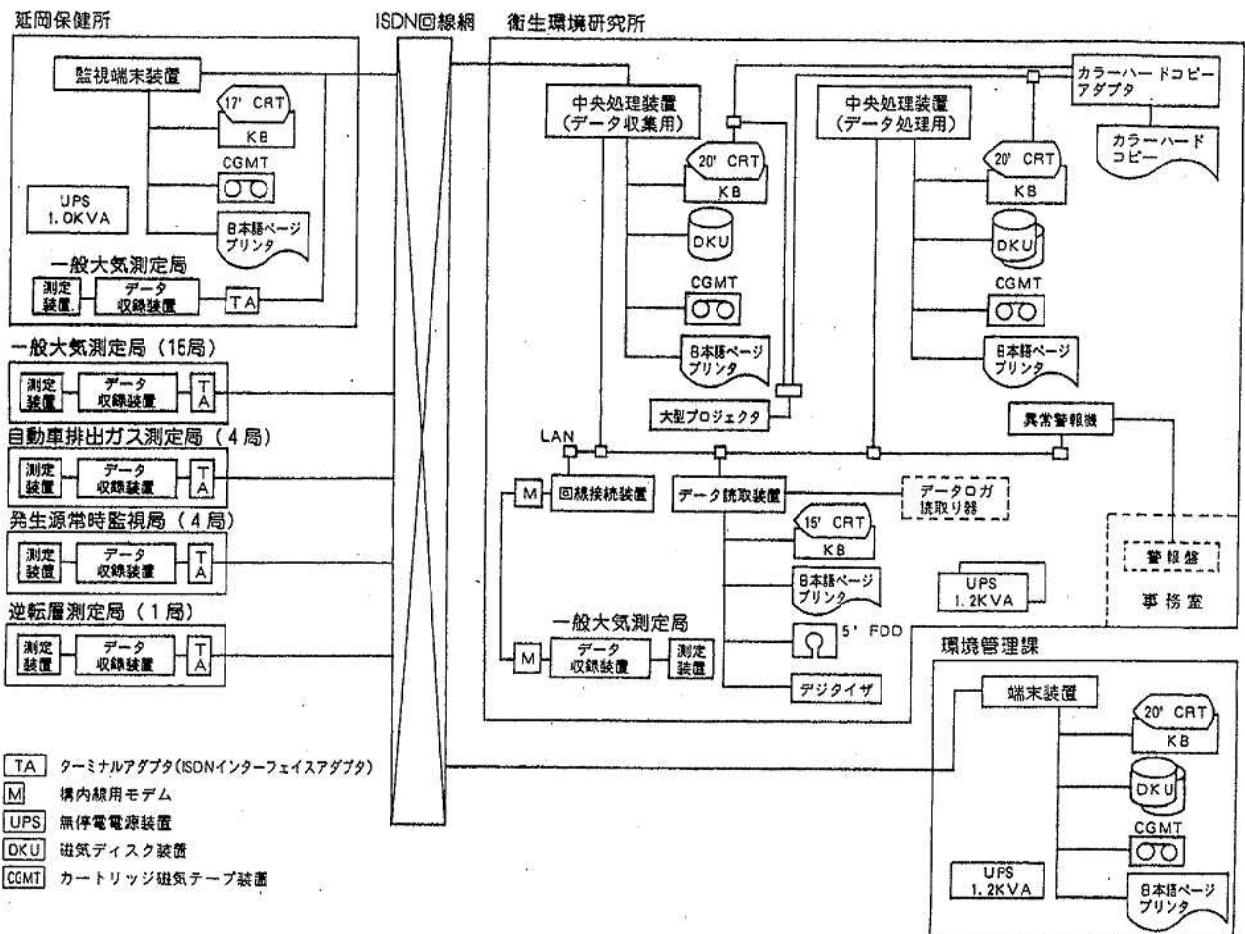


Fig.7 Figure of the new telemeter system

4まとめ

各項目とも、前年度と比べて、ほぼ横ばいの状況であり、全体的には、前年度と同様に、おおむね良好な状況であったと考えられる。

しかしながら、桜島の火山活動に起因すると思われる高濃度の二酸化硫黄が確認された。

また、自排局では、環境基準は満足しているものの、ゾーン下限値に近い値を示した結果もあり、今後とも注意深く監視していく必要がある。

なお、平成6年3月に大気汚染常時監視テレメーターシステムの更新事業を行った。

Fig. 7 に新システム構成図を示す。新システムでは、中央監視局の中央処理装置として、エンジニアリングワークステーション(EWS)を使用しており、また、通信方法にデジタル電話回線(ISDN)を利用して、データ収集の迅速化を図っている。

また、環境管理課・延岡保健所でもデータをモニターすることが可能となり、緊急時等において迅速かつ適正に対応を行う体制が整備された。

自動車排出ガスによる大気汚染実態調査

— 分子拡散を利用した測定器によるNO₂の長期間測定 —

齋藤信弘・山田音由記・藤田芳和
迫田勝藏

Survey of Nitrogen Dioxide in the Air along the Main Road

Survey of NO₂ in the long term by the Sampler of TEA on the basic of the Molecular Diffusion

Nobuhiro SAITO, Otoyuki YAMADA, Yoshikazu FUJITA, and Kastuzo SAKODA

In Miyazaki Prefecture, air pollution caused by automobile exhaust is monitored at 4 automobile exhaust monitoring stations. Results from monitoring showed that the amount of NO₂ did not exceed the environmental quality standards for NO₂ (0.04~0.06 ppm), but concentration of NO₂ tends to increase with traffic congestion. Regarding the survey of NO₂ by the TEA sampler carried out at 153 points along the main road, the results showed that the level of NO₂ did not exceed the environmental quality standards for NO₂, but some data showed near the lower limit of the environmental quality standards in Japan. The highest recorded level was 0.035 ppm at Totorocho and Nakatusecho in Nobeoka city, and the average level was 0.013 ppm. The concentration of NO₂ on the road correlated closely with the volume of traffic on the road over the 12 hours. The concentration of NO₂ found by monitoring points several meters away from the road was approximately 50% lower than that found by points along the road.

Key words : nitrogen dioxide, TEA sampler, road, traffic.

はじめに

近年、自動車台数の増加、特にディーゼル車の増加に伴い、窒素酸化物による大気汚染が深刻な問題にならってきているが、本県においては、自動車排出ガス測定局を4カ所設置し、道路沿線における窒素酸化物の汚染状況の常時監視を行っている。これまでの測定において、二酸化窒素の環境基準0.06ppmを超える結果はないが、自動車の増加に伴い、二酸化窒素の濃度が上昇の傾向にあるとの結果もみられる¹⁾。このような状況において、自動車排出ガス測定局が設置されている周辺をはじめ、交通量の多い国道や県道等の幹線道路、交通量の多くなったと予想される地方の市街地においても交通に伴う自動車排出ガス汚染がみられるのではないかと考えられる。

そこで、今回本県の主な幹線道路における二酸化窒

素の汚染状況を把握し、今後の自動車排出ガスに起因する大気汚染の未然防止に資するために調査を行ったので報告する。

方 法

1 調査時期

平成4年8月から平成6年2月までにおいて、約4週間の期間で6回行った。

2 調査地点

平成2年度に実施された交通センサス²⁾により交通量が把握されている主な幹線道路の地点及び自動車排出ガス測定局など延べ153地点で行った。

3 調査項目及び測定器具³⁾⁴⁾

二酸化窒素を調査項目とし、二酸化窒素の測定は、トリエタノールアミンを吸収剤に用い、分子拡散を利用する暴露型サンプラー（商品名 ガステック社製ガ

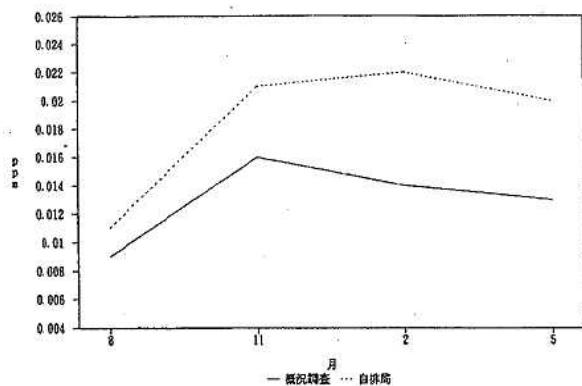


Fig. 1 概況調査と自動車排ガス測定局のNO₂濃度

2) 年間平均値における結果

年間を通した平均濃度について、測定地点で最も高い濃度を示したのは延岡市土々呂町および中の瀬町で0.035 ppmであり、全体の平均濃度は0.013 ppmであった。この結果と環境基準を比較すると、いずれの地点でも下回っていた。

各地点の年間の平均濃度の分布状況はFig. 2のとおりであり、環境基準の2分の1以下の測定値の地点が大部分を占めていた。

この測定結果と交通センサスによる交通量との関係はFig. 3に示すように、交通量との相関が見られた。このことから、道路沿線では自動車排出ガスの影響を強く受けていることがわかる。

年間平均値の高い地点は、Table 1に示したように交通量の多い市街地に集中していた。

しかし、山間部の高千穂町三田井やえびの市大字榎田などでは交通量が比較的少ないが、道路に勾配があるなど地形的な要素も加わり自動車排出ガスが多く排出されて、比較的に高い濃度を示した地点もあった。

県内の主要道路における二酸化窒素濃度の状況をFig. 4に示す。

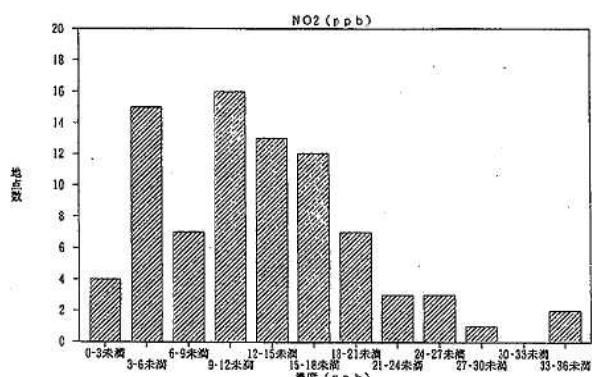


Fig. 2 年間平均値における濃度分布

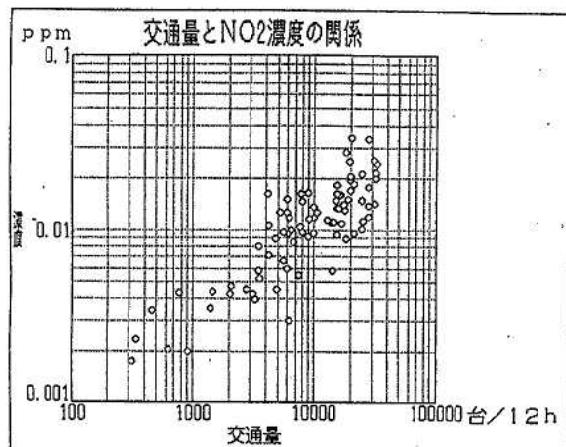


Fig. 3 二酸化窒素濃度と交通量

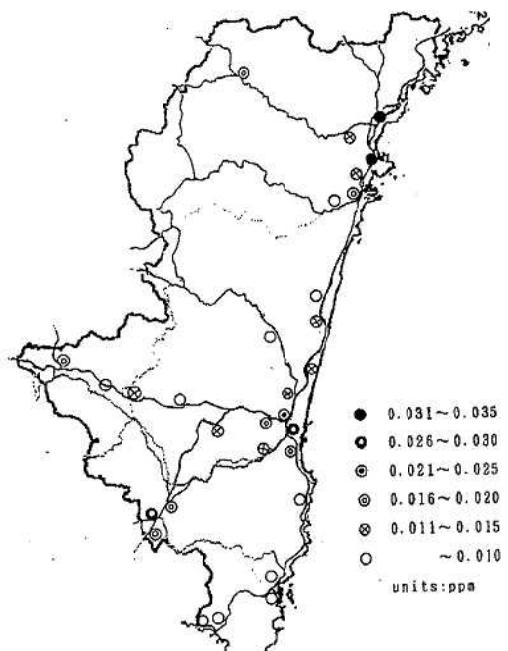


Fig. 4 県内主な道路の二酸化窒素の状況

2 継続調査

1) 高濃度が測定された地点の近辺の状況

高濃度の二酸化窒素が測定された地点の道路両側や交差点などの地点における測定結果をTable 2に示す。測定器の設置位置や道路の状況、建物の有無や高さなど、また気象の状況により、二酸化窒素の濃度に影響があると考えられ、同程度の濃度の地点より多少差がある地点が多くみられた。

Table 2 交差点等の状況

(ppm)

区分	測定地点	11月実施 NO ₂ 濃度	2月実施 NO ₂ 濃度	平均濃度
道路両側	延岡市別府町	0.014	0.014	0.014
	延岡市別府町	0.015	0.019	0.017
道路両側	延岡市土々呂町	0.049	0.043	0.046
	延岡市土々呂町	0.033	0.040	0.037
道路両側	日向市原町	0.017	0.023	0.020
	日向市原町	0.022	0.027	0.025
道路両側	日向市梶木町	0.018	0.022	0.020
	日向市大字日知屋	0.024	0.026	0.025
道路両側	宮崎市堀川町	0.027	0.031	0.029
	宮崎市堀川町	0.031	0.032	0.031
道路両側	宮崎市松山2丁目	0.038	0.030	0.034
	宮崎市松山1丁目	0.023	0.018	0.021
道路両側	宮崎市橋通西3丁目	0.022	0.026	0.024
	宮崎市橋通東3丁目	0.036	0.027	0.031
道路両側	宮崎市大字小松	0.025	0.023	0.024
	宮崎市大字小松	0.026	0.036	0.031
交差点	高千穂町三田井	0.022	0.017	0.020
	高千穂町三田井	0.022	0.016	0.019
	高千穂町三田井	0.020	0.022	0.021
	高千穂町三田井	0.023	0.034	0.028
交差点	宮崎市北高松町	0.025	0.019	0.022
	宮崎市清水3丁目	0.029	0.027	0.028
	宮崎市大橋1丁目	0.024	0.038	0.031
	宮崎市大工1丁目	0.025	0.031	0.028
交差点	宮崎市橋通東1丁目	0.031	0.033	0.032
	宮崎市橋通東1丁目	0.031	0.034	0.032
	宮崎市橋通西1丁目	0.037	0.025	0.031
交差点	宮崎市中村東3丁目	0.024	0.025	0.025
	宮崎市中村西2丁目	0.024	0.030	0.027
	宮崎市中村西3丁目	0.018	0.017	0.017
	宮崎市中村東2丁目	0.027	0.026	0.026

高濃度の二酸化窒素が測定された地点周辺において、道路から15~200 m離れた地点に測定器を設置し、周辺への影響について測定した。Table 3 に示すように道路から離れた地点では二酸化窒素濃度が大半の地点で約30%~70%の低減がみられたが、道路からの距離との関係については、この道路以外からの影響があったと考えられ、一定の関係はみられなかった。一例としてFig. 5 に宮崎市内における状況を示した。

また、非暖房期（11月）及び暖房期（2月）の測定

結果については、Table 4 に示すように濃度にほとんど差はなかった。

2) 同一測定地点の高さによる濃度の比較

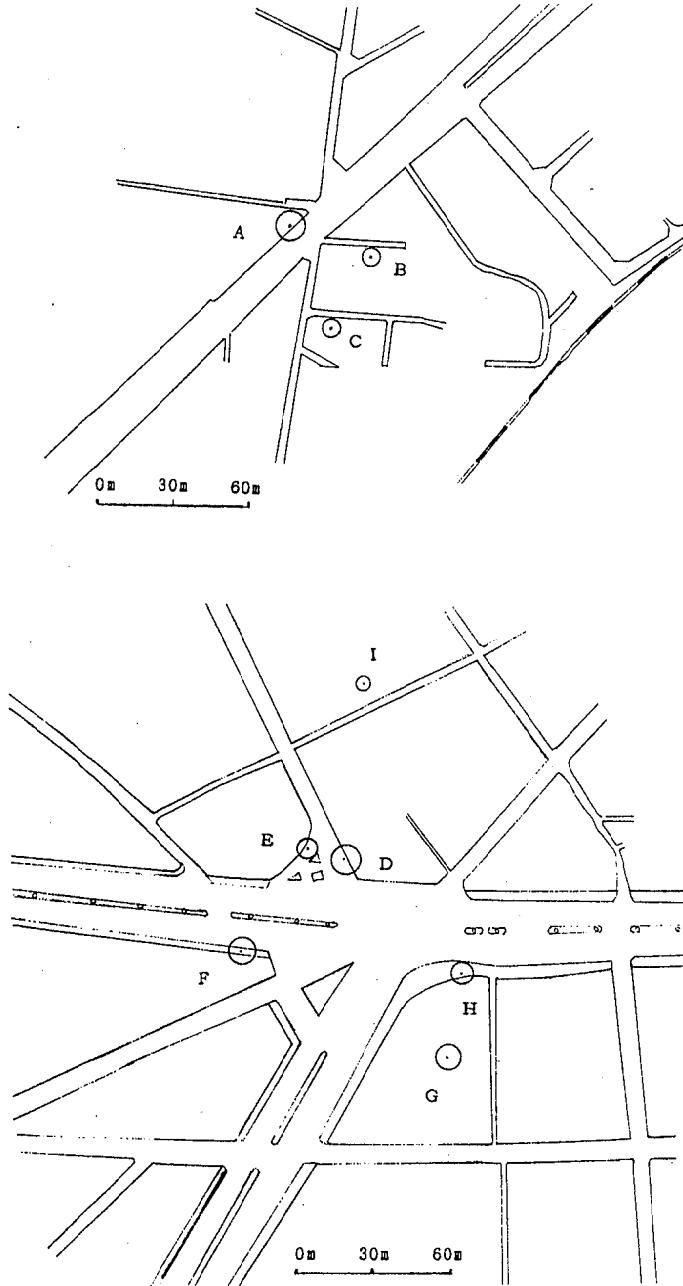
道路沿いのビルを利用して測定器を垂直方向に数カ所設置し、地上濃度の高さによる変化の程度を測定した。Table 5 に示すように地上濃度に比べ最上階の濃度が低くなる傾向はみられたが、この調査では高さによる変化の推移を明らかにはできなかった。

Table 3 周辺への影響

(ppm)

測定地点名	11月実施 NO ₂ 濃度	2月実施 NO ₂ 濃度	平均濃度	距離 m
延岡市中の瀬町	0.034	0.035	0.035	—
延岡市桜園町	0.013	0.016	0.015	15m
延岡市桜園町	0.011	0.013	0.012	70m
延岡市出北5丁目	0.018	0.016	0.017	—
延岡市出北3丁目	0.016	0.010	0.013	—
延岡市出北3丁目	0.012	0.014	0.013	160m
延岡市土々呂	0.049	0.043	0.046	—
延岡市土々呂	0.016	0.028	0.022	120m
延岡市伊達町	0.016	0.022	0.019	—
延岡市旭町7丁目	0.012	0.012	0.012	20m
延岡市伊達町	0.005	0.005	0.005	200m
日向市原町2丁目	0.017	0.023	0.020	—
日向市原町2丁目	0.014	0.016	0.015	50m
日向市梶木町	0.018	0.022	0.020	—
日向市梶木町	0.015	0.017	0.016	20m
宮崎市大字恒久 A	0.028	0.025	0.027	—
宮崎市大字恒久 B	0.019	0.014	0.017	20m
宮崎市大字恒久 C	0.016	0.017	0.017	30m
宮崎市中村西2 D	0.024	0.030	0.027	—
宮崎市中村西3 E	0.018	0.017	0.017	—
宮崎市中村東3 F	0.024	0.025	0.025	—
宮崎市中村東2 G	0.020	0.030	0.025	30m
宮崎市中村東2 H	0.027	0.026	0.026	—
宮崎市中村西2 I	0.014	0.013	0.013	90m
都城市上川東4丁目	0.020	0.022	0.021	—
都城市上川東4丁目	0.016	0.017	0.017	35m
都城市上川東4丁目	0.013	0.017	0.015	70m
都城市中町	0.026	0.036	0.031	—
都城市中町	0.019	0.014	0.017	35m

Table 4 非暖房期と暖房期との比較

Fig.5 宮崎市内におけるNO₂濃度の状況
(○の大きさは、濃度を表す)

周辺地域 (ppm)

測定地点所在地	非暖房期 NO ₂ 濃度	暖房期 NO ₂ 濃度	平均濃度
延岡市桜園町	0.013	0.016	0.015
延岡市桜園町	0.011	0.013	0.012
延岡市出北3丁目	0.016	0.010	0.013
延岡市出北3丁目	0.012	0.014	0.013
延岡市土々呂町	0.016	0.028	0.022
延岡市旭町7丁目	0.012	0.012	0.012
延岡市伊達町	0.005	0.005	0.005
日向市原町2丁目	0.014	0.016	0.015
日向市梶木町	0.015	0.017	0.016
宮崎市大字恒久B	0.019	0.014	0.017
宮崎市大字恒久C	0.016	0.017	0.017
宮崎市中村東2G	0.020	0.030	0.025
宮崎市中村西2I	0.014	0.013	0.013
都城市上川東4丁目	0.016	0.017	0.017
都城市上川東4丁目	0.013	0.017	0.015
都城市中町	0.019	0.014	0.017
平均 値	0.015	0.016	0.015

道路側 (ppm)

測定地点所在地	非暖房期 NO ₂ 濃度	暖房期 NO ₂ 濃度	平均濃度
延岡市中の瀬町	0.034	0.035	0.035
延岡市出北5丁目	0.018	0.016	0.017
延岡市土々呂町	0.049	0.043	0.046
延岡市伊達町	0.016	0.022	0.019
日向市原町2丁目	0.017	0.023	0.020
日向市梶木町	0.018	0.022	0.020
宮崎市大字恒久A	0.028	0.025	0.027
宮崎市中村西2D	0.024	0.030	0.027
宮崎市中村西3E	0.018	0.017	0.017
宮崎市中村東3F	0.024	0.025	0.025
宮崎市中村東2H	0.027	0.026	0.026
都城市上川東4丁目	0.020	0.022	0.021
都城市中町	0.026	0.036	0.031
平均 値	0.025	0.026	0.025

Table 5 高さとの関係

測定地點名	11月実施 NO ₂ 濃度	2月実施 NO ₂ 濃度	平均濃度
宮崎市橋通東Aビル1F	0.031	0.034	0.032
宮崎市橋通東Aビル3F	0.023		0.023
宮崎市橋通東Aビル5F	0.029	0.023	0.026
宮崎市中村西Bビル1F	0.024	0.030	0.027
宮崎市中村西Bビル3F	0.018	0.027	0.022
宮崎市中村西Bビル屋上	0.014	0.017	0.016
都城市姫城町C序舎横	0.024	0.018	0.021
都城市姫城町C序舎2F	0.016	0.018	0.017
都城市姫城町C序舎4F	0.015	0.022	0.019
都城市姫城町C序舎6F	0.019	0.020	0.019
都城市姫城町C序舎屋上	0.017	0.010	0.013

ま　と　め

道路沿いにおける二酸化窒素濃度は、その地点の交通量により影響を受けていた。特に交通量の多い都市の道路では二酸化窒素の環境基準のゾーン下限値もしくはそれに近い結果もあった。測定値の高かった地点では、この測定が約4週間の1時間平均値であることから、測定期間中には環境基準のゾーンに匹敵する高い濃度もあったものと推測される。

道路両側や交差点などは長い期間でみるとほぼ同一レベルの濃度と思われた。また、道路から離れた地点では交通に伴う自動車排出ガスの影響は小さいと考えられる。

この調査で本県における主な幹線道路の二酸化窒素による大気汚染の状況はほぼ把握できたものと考えられる。

今後は大気汚染常時監視の測定結果や交通量の推移などを考慮しながら、このような調査の実施について検討することが必要であると考えられる。

謝　　辞

この調査を行うにあたり、長い期間測定器の設置を引き受けていただいた方々に感謝いたします。

文　　献

- 1) 藤田芳和, 山田音由記, 斎藤信弘, 迫田勝藏: 宮崎県における大気汚染の現状(平成4年度), 宮崎県衛生環境研究所報, 4, 91~98, 1992
- 2) 建設省: 平成2年度道路交通センサス(交通量調査)
- 3) 青木一幸: 分子拡散を利用したサンプリング法(I), 大気汚染学会誌, 20, 394~400, 1985
- 4) 斎藤信弘, 山田音由記, 藤田芳和, 迫田勝藏: 一般家庭の室内空気中の二酸化窒素濃度, 宮崎県衛生環境研究所報, 4, 74~79, 1992
- 5) 宮崎県環境白書(平成5年版)
- 6) 平成5年度大気及び水質測定結果: 宮崎県, 平成6年7月1日

クロルピクリンによる水源井戸汚染の追跡調査

—回帰式によるクロルピクリンの消失時期の予測—

河野謙一・関屋幸一・岩切淳
富山典孝・安藤ゆかり・迫田勝藏

Investigation of Well Water Contaminated by Chloropicrin

-Prediction of the Days on which Concentration of Chloropicrin Decreases to below
Limit of Detection in the Well Water-

Ken'ichi KOHNO, Koichi SEKIYA, Jun IWAKIRI
Noritaka TOMIYAMA, Yukari ANDOU, and Katuzou SAKODA

The water quality of a well which is a source of water for the supply contaminated by chloropicrin was investigated from March 1994 through August 1994, in Kushima City.

The maximum concentration of chloropicrin in the water was found to be detected 3.6 mg/l. This was on the day following an accident which resulted in contamination of the well water.

The correlation coefficient and velocity constant from the regression formula which shows relation between the concentration of chloropicrin and the number of days which have passed were calculated. Also, the half-life of chloropicrin in some well water were calculated by velocity formula of the first order reaction.

We predicted by the regression formula the days on which concentration of chloropicrin would decrease to below limit of detection. The predicted days and the actual days on which chloropicrin in the well water disappeared, were a close match.

Key words : chloropicrin, well water, water pollution, half-life, velocity constant.

はじめに

平成6年3月、県南部の串間市郊外で簡易水道の水源井戸（給水人口365人）が、クロルピクリン（学名：トリクロロニトロメタン、土壤くん蒸剤）により汚染される事故が発生した。

保健所の依頼により、ただちに水源井戸の水質、水源井戸の近くを流れる河川水及び水源井戸に近い民家の井戸水等について水質検査を実施し、汚染地域の把握に努めると共に追跡調査を実施した。

なお、簡易水道の汚染の経過について、関係者から事情を聴取した結果は次のとおりである。

平成6年3月7日夜、地区の住民が水道水を風呂に使用したところ、目に激しい痛みを感じて目が開けら

れないとの苦情があり、又、水道水に異常があるという調査依頼が市水道課に数件あった。ただちに、市水道課では、消火栓より放水を行ったところ、数分後に目が痛くなったので、水源地（水源井戸）の取水を停止し、給水を始めた。

市水道課では翌日、水源井戸の水を排水したが、その排水及び集水パイプから採取した水からもクロルピクリン様の強い臭気を認めた。

当水源井戸の周囲は、A川流域の丘陵地に大規模なかんしょ畑（平成5年度までに造成終了、約100ha, Fig. 1）があり、クロルピクリンは、かんしょの植付け前の土壤くん蒸剤として春頃によく使用されている。

クロルピクリンによる地下水汚染調査の報

告^{1), 2), 3), 4)}によれば、当薬剤を検出しなくなるまでに約3か月⁴⁾から1.3年^{1), 2)}を要している。

著者らは、今回の調査データにより、1次回帰式及び半減期を求め、当薬剤が検出限界以下に減少するのに要する日数等を算出し、汚染事故の終息する日数(月数)を予測することを検討したので報告する。

調査方法

1 分析試料

現地の採水地点の略図、水源井戸の平面図及び断面図をそれぞれFig. 1, Fig. 2に示した。

簡易水道の水源井戸は、地下約6mの位置に集水パイプが井戸の周囲に8本配置しており、集水パイプからの流入水により集水する構造になっている。集水パイプからの流入水の採水は、ポンプにより滞留水を抜いて、集水パイプが露出したときに実施した。

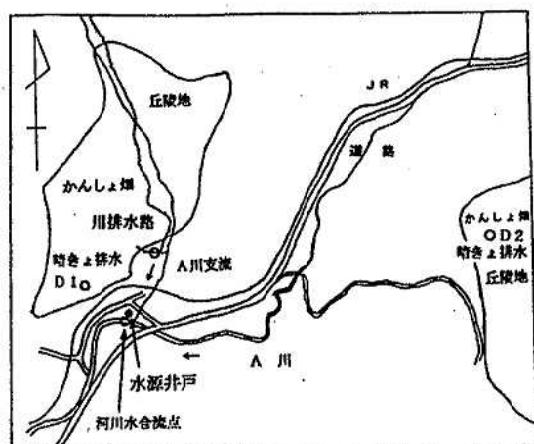


Fig. 1 Location of sampling points

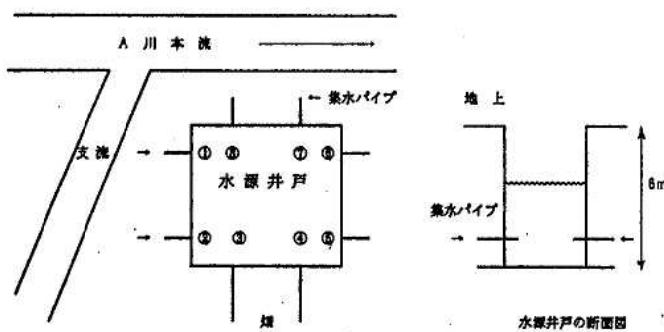


Fig. 2 A ground and sectional plan of the well

調査対象は簡易水道の水源井戸(主に集水パイプ)の井戸水、水源井戸の横を流れるA川合流点の河川水、

農業用排水路、かんしょ畠の暗きよ排水(地表下約1m)及び民家の井戸水について、平成6年3月8日から8月25日まで採取して調査した。

分析項目は、汚染物質のクロルピクリンのほか、水質一般項目(過マンガン酸カリウム消費量、硝酸性窒素、塩素イオン、蒸発残留物、電気伝導率)の5項目であった。

2 試薬

クロルピクリン:三井東圧化学(純度99.5%)

n-ヘキサン、無水硫酸ナトリウム:市販残留農薬試験用

塩化ナトリウム:市販特級

3 分析装置

ガスクロマトグラフの条件(機器の都合により、2種類を使用)

1) (株)島津製作所製, GC-14A(ECD付き)

カラム:DB-17 / 0.25mmI.D. × 30m, 膜厚0.25 μm
注入口:150 °C, 検出器:270 °C, オーブン:50°C(0.5分) → 10°C / 分 → 100 °C (10分), キャリアーガス:He 1mL / 分, メイクアップガス:50mL / 分, パージガス:1.0 kg / cm³, 分析モード:スプリット

2) 柳本製作所, G1880EC(ECD付き)

カラム:20%シリコンDC550 / chromosorb W(AW-DMCS)/60~80mesh / 3 m
注入口及び検出器:162°C, オーブン:92°C, キャリアーガス:N₂ 1.00kg/cm³, イオン化ガス:1.2kg / cm³

4 クロルピクリンの定量法

後藤⁵⁾らの分析方法を参考に、次のように実施した。100 mLの分液ロートに、5%食塩水80mL, n-ヘキサン10mLをとり、試料水10mLを加え、5分間振とう抽出する。n-ヘキサン層を共栓付き試験管にとり、適量の無水硫酸ナトリウムを加え、脱水する(ろ過はしない)。ただちに、GCに注入し、測定する。

5 クロルピクリンの確認試験

検出された物質の同定をGC/MSにより、マススペクトル、マスクロマトグラム及びTICの比較ならびに1部の検体はSIM法により定量を実施した。

使用した機種:日本電子(株)製JMS-AX505 W

カラム:DB-17 / 0.25mmI.D. × 25m, 膜厚0.25 μm

1) GCの条件

注入口:100 °C, トランスファーライン:260 °C, カラムヘッド圧:55kPa, トータルフロー:45mL / 分, オーブン:50°C (5分) → 30°C / 分, 200 °C (1分)

2) MSの条件

イオン源: 260 °C, イオンマルチ: 1, 2, イオン化電圧: 70eV, スキャンスロープ: 1 sec

6 水質一般項目の試験

過マンガン酸カリウム消費量は滴定法⁶⁾, 硝酸性窒素及び塩素イオンはイオンクロマトグラフ法⁶⁾, 蒸発残留物は重量法⁶⁾, 電気伝導率は電極法⁶⁾により実施した。

結果及び考察

1 GC/MS法による原因物質の同定

クロルピクリン標準液 ($10 \mu\text{g}/\text{mL}$) 及び検体のマススペクトルを各々 Fig. 3 及び Fig. 4 に示したが, よく一致する結果を示した。

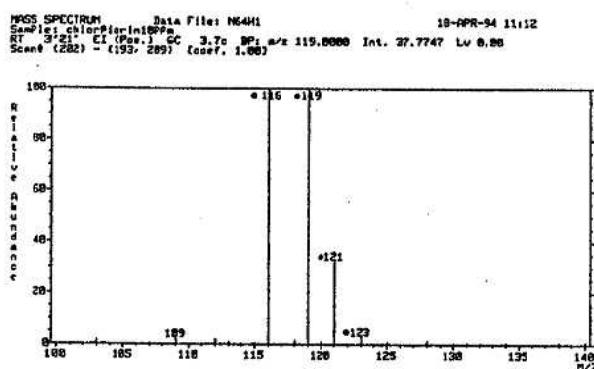


Fig.3 Mass spectrum of chloropicrin

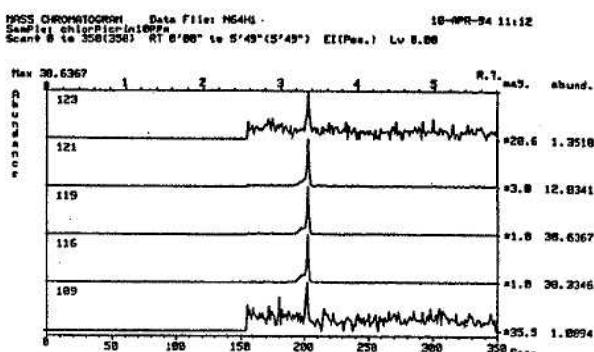


Fig.5 Mass chromatogram of chloropicrin

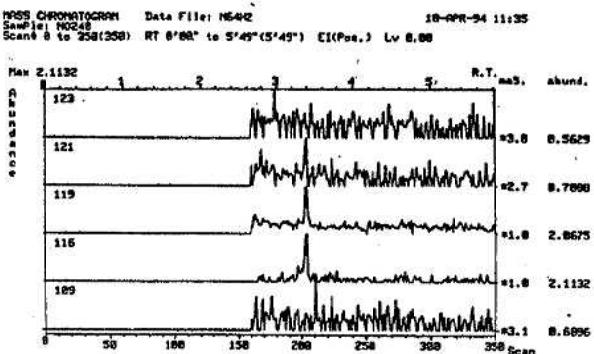


Fig.6 Mass chromatogram of the sample

クロルピクリン標準液 ($10 \mu\text{g}/\text{mL}$) 及び検体のマスクロマトグラムを各々, Fig. 5, Fig. 6 に示した。SIM法による定量試験の結果は, 定量下限値が $0.04\text{mg}/\text{L}$ であり, GC-ECD法に比較して, 感度が 2 枠ほど低かった。

2 クロルピクリンの調査結果

水源井戸等の水質についてクロルピクリンを調査した結果を Table 1 および Table 2 に示した。

水源井戸の横を流れる A 川合流点の河川水, A 川支流の上流部に注ぐ M 地区の用排水路の水及び水源井戸周辺の民家の井戸水からは, クロルピクリンをまったく検出しなかった。

かんしょ畑の排水を良くするために地下約 1 m に埋め込まれた暗きよ (塩ビ管) からは, 雨天時のみ, きわめて少量の排水が流れているため採水したが, 当薬剤の使用時期にクロルピクリンを微量検出した。なお, 暗きよの排水は, 排水量がきわめて少ないとから, 水源井戸の汚染原因とは考えられなかった。

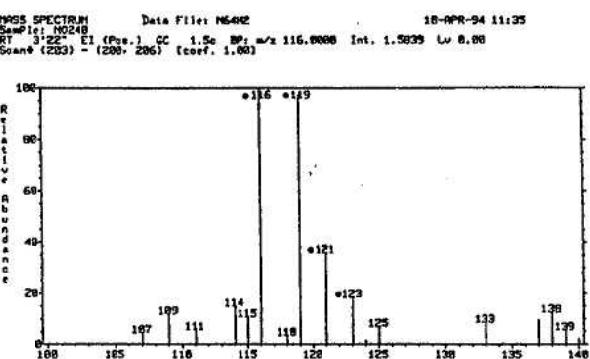


Fig.4 Mass spectrum of the sample

Table 1 Daily change of chloropicrin in the well water

単位 : mg / ℓ

採水月日	経過日数	水源井戸 の滞留水 (排水前)	水源井戸 排水後の 井戸水	水源井戸・集水パイプの水				
				No. 1	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
H. 6. 3. 8	1	3.5	2.5		0.48	3.6	1.2	1.5
H. 6. 3. 17	10			0.27	0.093	0.19		0.29
H. 6. 3. 30	23			0.38	0.010	0.090		0.28
H. 6. 4. 6	30			0.12				0.044
H. 6. 4. 18	42			0.059	0.0009	< 0.0005		0.0076
H. 6. 5. 17	71	0.0008	0.0028	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005		0.0023
H. 6. 6. 16	101	< 0.0005	0.0006	0.0015	< 0.0005	< 0.0005		< 0.0005
H. 6. 7. 25	140	0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005		< 0.0005
H. 6. 8. 25	171	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005

注 3/23, GCの条件変更

Table 2 Daily change of chloropicrin in the river water and the like

単位 : mg / ℓ

採水月日	経過日数	河川水 合流点	暗きよ排水 (かんしょ畠)	用排水路	民家の井戸水	備考
H. 6. 3. 17	10	< 0.005			①< 0.005 ②< 0.005	
H. 6. 3. 23	16	< 0.0005	D 1 0.0063			降雨日
H. 6. 3. 30	23	< 0.0005			③< 0.0005	
H. 6. 4. 6	30	< 0.0005	D 2 0.045	< 0.0005		降雨日
H. 6. 4. 18	42	< 0.0005	D 2 < 0.0005	< 0.0005	④< 0.0005	降雨日
H. 6. 5. 17	71	< 0.0005		< 0.0005		
H. 6. 6. 16	101	< 0.0005		< 0.0005		

注 1) 3/23, GCの条件変更

2) D 1, D 2 はFig. 1 の採水地点を示す

水源井戸の集水パイプの流入水について、クロルピクリンの経時変化のグラフをFig. 7に示した。

水源井戸の調査結果では、住民から苦情のあった翌日に採水した井戸の滞留水にクロルピクリンを3.5 mg / ℥、集水パイプのNo. 5 の流入水は3.6 mg / ℥の高濃度を示した。なお、官能試験として、三角フラスコにこの井戸水を入れ、ヘッドスペースに目を曝した結果、住民の訴えた症状と同様に、目に激しい痛みを感じた。

著者らは、クロルデン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンによる地下水汚染について、1次反応速度式等により速度定数、半減期等を算出した結果を報告^{7), 8)}しているが、クロルピクリンについても同様の方法で検討し、さらに、水源井戸から検出されなくなる日数を試算した。

1次反応速度式等による計算法の概要は次のとおりである。

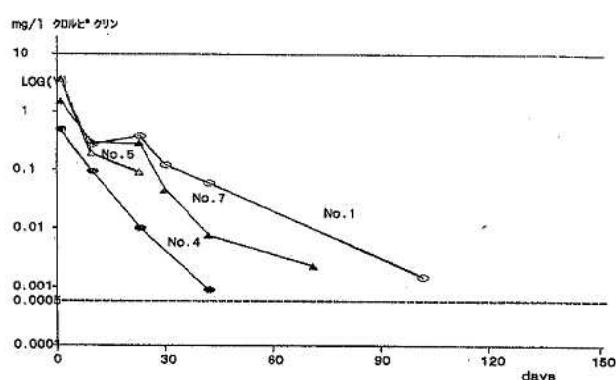


Fig.7 Daily change of chloropicrin at each sampling point in the well water

Table 3 Analysis of the data concerning disappearance of chloropicrin in the well water

項目	集水パイプの番号									
	No. 1		No. 4		No. 5	No. 7				
1) 回帰式の計算に使用したデータ数	3	4	5	3	4	3	3	4	5	6
2) 検出された最大濃度mg / ℥ (経過日数)	0.38 (23)	0.38 (23)	0.38 (23)	0.48 (1)	0.48 (1)	3.6 (1)	1.5 (1)	1.5 (1)	1.5 (1)	1.5 (1)
3) 回帰式	$\ln y = -0.03211x - 0.79140$	$\ln y = -0.05236x - 0.43233$	$\ln y = -0.06169x - 0.20412$	$\ln y = -0.17565x - 0.58073$	$\ln y = -0.15277x - 0.77916$	$\ln y = -0.15987x + 0.88260$	$\ln y = -0.07103x + 0.10377$	$\ln y = -0.10137x + 0.31475$	$\ln y = -0.11998x + 0.52198$	$\ln y = -0.09438x + 0.08654$
4) 1次回帰式の相関係数	-0.550	-0.838	-0.983	-1.000	-0.996	-0.907	-0.820	-0.913	-0.957	-0.959
5) 相関係数の評価	×	△	○	○	○	○	△	○	○	○
6) 消失する速度定数(day ⁻¹)	0.0321	0.0524	0.0617	0.1756	0.1528	0.1599	0.0711	0.1014	0.1200	0.0944
7) 半減期 (days)	21.6	13.2	11.2	3.9	4.5	4.3	9.8	6.8	5.8	7.3
8) 99.99 %消失に要する日数 (月数)	287 (9.6)	176 (5.9)	149 (5.0)	52 (1.7)	60 (2.0)	57 (1.9)	130 (4.3)	91 (3.0)	77 (2.6)	98 (3.3)
9) 99.99 %消失時の濃度 (mg / ℥)	ND (0.0000)	ND (0.0001)	ND (0.0001)	ND (0.0001)	ND (0.0000)	ND (0.0002)	ND (0.0001)	ND (0.0001)	ND (0.0002)	ND (0.0001)
10) NDの認められた経過日数(月数)、実測値	140 (4.7)			71 (2.4)		42 (1.4)		101 (3.4)		

注 1) 回帰式の計算に使用したデータ数：経過日数の浅い方から数えたデータ数である。NDのデータは計算ができないため含まない。

2) クロルピクリンの回収率(添加濃度 0.3 μg / ml) : 98 %

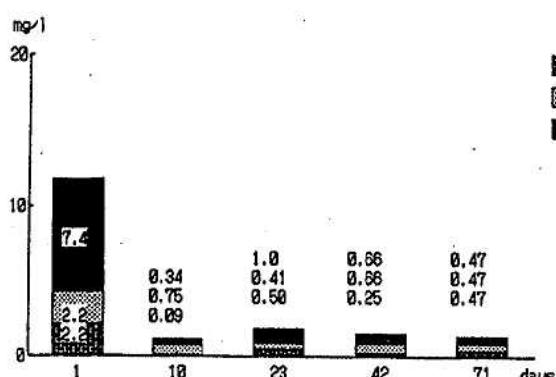
3) ND : 0.0005 mg / ℥未満

4 水質への影響

クロルピクリンの汚染を受けた井戸水について、水質への影響を検討するために、飲料水の一般項目を調

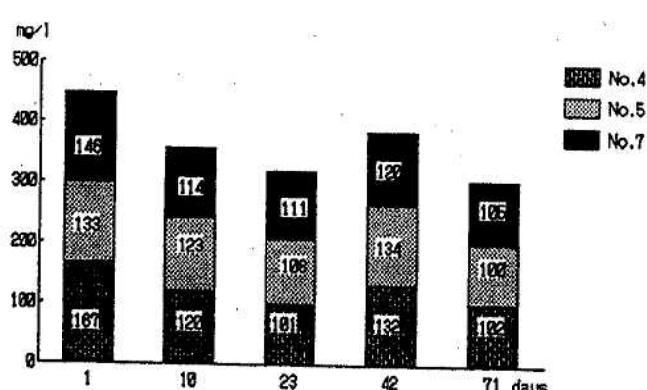
査した(Fig. 8)。

過マンガン酸カリウム消費量は、事故1日後に著しく高い傾向(2.2~7.4 mg/l)がみられ、有機物等

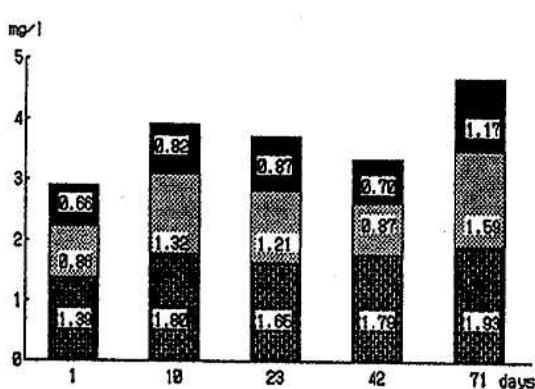


過マンガン酸カリウム消費量

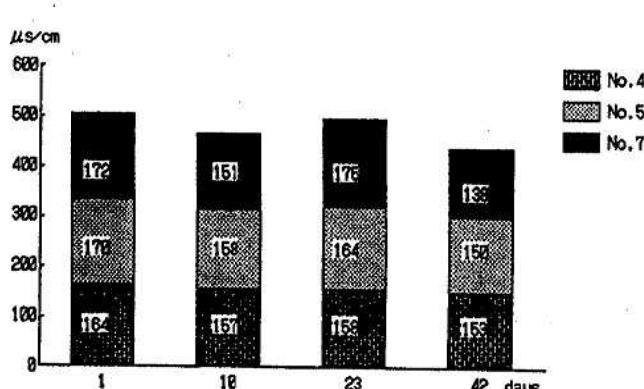
No. 4, 5, 7は集水パッケージの番号



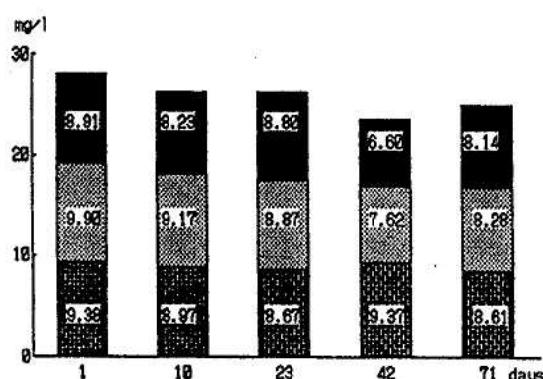
蒸発残留物



硝酸性窒素



電気伝導率 (EC)



塩素イオン

Fig.8 Daily change of water quality at each sampling point in the well water

の還元性物質の存在を示唆していた。

硝酸性窒素は71日後に1日後の1.4～1.8倍(1.17～1.93mg/l)に増加した。クロルピクリンの代謝物である亜硝酸性窒素が硝酸性窒素に変化していることが推察されるため、亜硝酸性窒素(事故直後に検出されている)も測定した方が意義があると考えられた。

塩素イオン、蒸発残留物及び電気伝導率は、事故1日後から緩やかに減少する傾向が見られた。なお、事故前のデータがないため、塩素イオン等のデータの解釈は困難な点がある。

いずれの項目も水質基準(電気伝導率は基準がない)の範囲内であったが、当事故により、水質に変動が認められた。

おわりに

住民から簡易水道の水道水に異常があるとの苦情により、水源井戸を調査した結果、最大3.6mg/lのクロルピクリンが水源の井戸水から検出された。

汚染事故の原因は未だ明らかでないが、調査結果から推定すると、「水源井戸にクロルピクリンを投入したものではない。また、ほとんどの集水パイプの流入水のクロルピクリンの濃度が事故発生時から減少していることから、水源井戸の近くで発生した局所的で一過性の地下水汚染」と考えられる。

水源井戸の汚染が消失する時期を科学的に予測するため、1次反応速度式から半減期、最小二乗法による回帰式から速度定数、相関係数、検出限界を下回る日数(99.99%消失に要する日数)を算出した。

水源井戸の集水パイプからの流入水のデータにより計算した99.99%消失に要する日数と実測値はきわめて良い一致を示した。

水質の一般項目の調査では、過マンガン酸カリウム消費量が1日目に高い値を示したが、その後、激減していた。

クロルピクリンによる井戸水汚染では、当剤を廃棄するため、土壤に埋設後、ブリキ缶が腐食して発生した事故例^{3) 4)}が知られている。飲料水の安全性を確保するため、関係者は、農薬の安全使用について、一層の啓蒙と徹底を図ることが必要である。

謝 辞

今回の調査にあたり、クロルピクリンの毒性情報を御提供いただいた、財日本中毒情報センター並びに国立衛生試験所環境衛生化学部の職員の方に厚くお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 原田博行、吉富堅一郎、本田喜善、串間奉文：自動車事故で漏出したクロルピクリンによる地下水の汚染について、宮崎県衛生研究所報、16, 18-23, 1974
- 2) 原田博行、串間奉文：自動車事故で漏出したクロルピクリンによる地下水の汚染について(第2報)，宮崎県衛研所報、17, 25-26, 1975
- 3) 志賀裕悦、斎藤和男、鈴木裕子、高橋美穂子、熊田甲喜：クロルピクリンによる井水の汚染について、福島衛公研所報、30, No.1, 2, 31-35, 1982
- 4) 原田博行、吉富堅一郎、前田 武、串間奉文：廃棄したクロルピクリンによる井水の汚染について、宮崎県衛研所報、20, 26-27, 1978
- 5) 後藤真康、加藤誠哉：残留農薬分析法、296, ソフトサイエンス社, 1980
- 6) 厚生省生活衛生局水道環境部監修：上水試験方法、1993年版、日本水道協会, 1993
- 7) 野口辰美、河野謙一、杉本美喜、閑屋幸一、岩切淳：クロルピクリンによる井戸水汚染の追跡調査、第18回九州衛生公害技術協議会資料、29-30, 1992
- 8) 河野謙一、閑屋幸一、岩切 淳、富山典孝、安藤ゆかり、迫田勝藏：低沸点有機塩素系溶剤による地下汚染の追跡調査、第19回九州衛生公害技術協議会資料、27-28, 1993
- 9) 富澤長次郎、上路雅子、腰岡政二編：1989年版最新農薬データブック、77, ソフトサイエンス社, 1989
- 10) 長澤正雄、石井義男：農薬の化学、124、大日本図書、1976
- 11) 農薬ハンドブック1992年版：526, 143, 240, (株)日本植物防疫協会, 1992
- 12) 斎藤直己、荻野泰夫、長尾万治：化学物質環境調査(分析法)に関する研究、岡山県環境保健センター年報、3, 17-174, 1979
- 13) 植村振作、河村 宏、辻万千子、富田重行、前田静夫：農薬毒性の辞典、42-44、三省堂、1990

資料1 ソフトウェア「半減期の計算」

```

10   ' ----- " HALF.L --(Ver.2) ---- BY 河野 謙一, ---- 1984, 5 / 15 -----
15   ' PC-9801 SERIES, N88 - 日本語 BASIC (86)
20   CLS:WIDTH 80, 20:CONSOLE 0, 25, 1, 1:COLOR 4
30   PRINT "***** HALF.L *****"
40   PRINT "** CALCULATION.OF HALF-LIFE 半減期の計算 **"
50   PRINT "*****"
60   FOR I=1 TO 150:I=I+1:NEXT I:COLOR 5
70   X1=0:X2=0:Y1=0:Y2=0:XY=0
80   PRINT:PRINT "タイトルは" ;:INPUT TITLE$:DEFDBL X,Y
90   PRINT:INPUT "データの数" ;N:DIM X(N),Y(N)
100  CLS
110  FOR I=1 TO N
120    PRINT "x (" ;I;"),y (" ;I;")=";:INPUT X(I),Y(I)
130  NEXT I
140  GOSUB 500: ' ----- Calculation -----
150  GOSUB 800: ' ----- Print Out -----
160  PRINT:INPUT "Theoretical Value (理論値) の計算をしますか(Y/)" ;P$
170  IF P$="Y" THEN GOSUB 660 ELSE 300
180  GOSUB 940
190  PRINT:INPUT "まだ, Theoretical Value (理論値) の計算をしますか(Y/)" ;R$
200  IF R$="Y" THEN 210 ELSE 300
210  PRINT:INPUT "データの数は" ;NA:DIM D2(NA)
220  '
230  FOR I=1 TO NA
240    PRINT "消失率 % (" ;I;")=";:INPUT D2(I)
250  NEXT I
260  GOSUB 740
270  GOSUB 1040
300  COLOR 3:PRINT "***** THE END *****":BEEP:BEEP:END
390  '
490  ' ======
495  '      SUB ROUTINE
500  ' ====== Calculation ======
510  FOR I=1 TO N
520    Y=LOG(Y(I))
530    X1=X1+X(I)
540    X2=X2+X(I)*X(I)
550    Y1=Y1+Y
560    Y2=Y2+Y*Y
570    XY=XY+X(I)*Y
580  NEXT I
590  MX=X1/N: ' -- X1 ノ Mean Value -----
600  MY=Y1/N: ' -- Y1 ノ Mean Value -----
610  S1=X2-X1*MX:S2=Y2-Y1*MY
620  S3=XY-X1*MY:S4=S1*S2
630  ' ** A=コウパイ, AA=Velocity Constant, HL=Half-life, B=セッペン, SR=ソウカン ケイスウ
640  A=S3/S1:AA=-A:HL=(LOG(2))/AA
650  B=MY-A*MX:SR=S3/SQR(S4) :SR2=INT(SR*1000+.5) /1000:RETURN
660  ' ====== Theoretical Value (No.1) ======
670  ' ** BB=Bヲ シンスウ ニ ヘンカン, D=消失率, R=残留率, YT=ザンリュウチ, YTL=YT / Log ヘンカン, XT=Days ****
680  '
690  FOR I=1 TO 9:BB=EXP(B)

```

```

700      D(I)=10*I:R(I)=100-D(I):R2(I)=R(I)/100
710      YT(I)=BB*R2(I):YTL(I)=LOG(YT(I))
720      XT(I)=(YTL(I)-B)/A
730  NEXT I:RETURN
740  ' ======Theoretical Value (No.2) ======
745  ' **R3=残留率(%),YT2=ザンリュウチ,YTL2=YT2 ノ LOG ヘンカン,XT2=DAYs **
747  DIM R3(NA), R4(NA),YT2(NA),YTL2(NA),XT2(NA)
750  FOR I=1 TO NA:BB=EXP(B)
760      R3(I)=100-D2(I):R4(I)=R3(I)/100:YT2(I)=BB*R4(I):YTL2(I)=LOG(YT2(I)):XT2(I)=(YTL2(I)-B)/A
770  NEXT I:RETURN
800  '===== Print Out =====
802  LPRINT "***** HALF.L *****"
803  LPRINT "**      CALCULATION OF HALF-LIFE 半減期の計算      **"
804  LPRINT "*****"
810  LPRINT: LPRINT TAB (5); "****タイトル***"; TITLE$; "***"
815  LPRINT TAB (5); "*** INPUT DATA ***"
820  LPRINT "-----"
830  LPRINT TAB (10); "No." ; TAB (25); "X(DAYS)" ; TAB (40); "Y(ppm)"
840  LPRINT "-----"
850  FOR I=1 TO N
860      LPRINT USING "# ##### # ##### # ##### . ##### # ##### # ##### . #####"; I; X(I); Y(I)
870  NEXT I
880  LPRINT "-----"
     : LPRINT:LPRINT
890  LPRINT TAB (10); "(1) Velocity Constant (k) ="; AA:LPRINT
900  LPRINT TAB (10); "(2) Half-life ="; HL:LPRINT
905  IF B<0 THEN 912 ELSE 910
910  LPRINT TAB (10); "(3) ln Y ="; A; "X +"; B:LPRINT:GOTO 915
912  LPRINT TAB (10); "(3) ln Y ="; A; "X"; " "; B:LPRINT
915  LPRINT TAB (10); "(4) Correlation Coeffcient (相関係数) ="; SR2:LPRINT
920  IF AA<0 THEN 930 ELSE RETURN
930  LPRINT TAB (5); "Velocity Constant (k)<=0, ***** データに問題があります! *****"
935  PRINT "Velocity Constant (k)<=0, ***** データに問題があります!! *****"; GOTO 300
940  ' ====== Theoretical Value (No.1) ======
950  LPRINT:LPRINT TAB (5); "----- Calculation of the Theoretical Value (No.1) -----"
960  LPRINT "-----"
970  LPRINT TAB (10); "消失率(%)" ; TAB (30); "残留率(%)" ; TAB (48); "残留値(ppm)" ; TAB (72); "DAYs"
980  LPRINT "-----"
990  FOR I=1 TO 9
1000    LPRINT USING "# ##### # ##### # ##### . # ##### # ##### . # ##### # ##### # ##### . # ##### # ##### # ##### . # ";
     D(I); R(I); YT(I); XT(I)
1010  NEXT I
1020  LPRINT "-----"
1030  LPRINT:LPRINT:RETURN
1040  ' ====== Theoretical Value (No.2) ======
1041  LPRINT TAB (5); "----- Calculation of the Theoretical Value (No.2) -----"
1042  LPRINT "-----"
1043  LPRINT TAB (10); "消失率(%)" ; TAB (30); "残留率(%)" ; TAB (48); "残留値(ppm)" ; TAB (72); "DAYs"
1044  LPRINT "-----"
1050  FOR I=1 TO NA
1060    LPRINT USING "# ##### # ##### # ##### . # ##### # ##### # ##### . # ##### # ##### # ##### . # ##### # ##### # ##### . # ";
     #"; D2(I); R3(I); YT2(I); XT2(I)
1070  NEXT I
1080  LPRINT "-----"
1090  LPRINT:LPRINT:RETURN

```

資料2 「半減期の計算」による演算結果の例

***** HALF.L *****
 ** CALCULATION OF HALF-LIFE 半減期の計算 **

**** タイトル *** 1 - 1 ***

*** INPUT DATA ***

No.	X (DAYS)	Y (ppm)
1	10.0000	0.2700
2	23.0000	0.3800
3	30.0000	0.1200
4	42.0000	0.0590
5	101.0000	0.0015

- (1) Velocity Constant(k) = .0616947
- (2) Half-Life = 11.2351
- (3) $\ell n Y = -.0616947 X - .204117$
- (4) Correlation Coefficient (相関係数) = -.983

-----Calculation of the Theoretical Value(No.1)-----

消失率(%)	残留率(%)	残留値(ppm)	DAYs
10.0	90.0	0.7338	1.7
20.0	80.0	0.6523	3.6
30.0	70.0	0.5708	5.8
40.0	60.0	0.4892	8.3
50.0	50.0	0.4077	11.2
60.0	40.0	0.3261	14.9
70.0	30.0	0.2446	19.5
80.0	20.0	0.1631	26.1
90.0	10.0	0.0815	37.3

-----Calculation of the Theoretical Value(No.2)-----

消失率(%)	残留率(%)	残留値(ppm)	DAYs
50.00	50.00	0.4077	11.2
95.00	5.00	0.0408	48.6
99.00	1.00	0.0082	74.6
99.90	0.10	0.0008	112.0
99.95	0.05	0.0004	123.2
99.99	0.01	0.0001	149.3

ゴルフ場使用農薬による水質汚濁(第4報)

－固相抽出法による農薬の定量－

富山典孝・河野謙一・関屋幸一
岩切淳・安藤ゆかり・迫田勝藏

Water Pollution caused by Pesticides Used at Golf Links(IV) -Determination of Pesticides by Solid-Phase Extraction-

Noritaka TOMIYAMA, Ken'ichi KOHNO, Koichi SEKIYA,
Jun IWAKIRI, Yukari ANDOU, and Katsuzo SAKODA

In recent years, we have been concerned with water pollution caused by pesticides used at golf links.

Pesticides in the drain off water from golf links and river water were analyzed by Solid-Phase Extraction and by capillary-gaschromatography/mass spectrometry-selected ion monitor (GC/MS-SIM) and high performance liquid chromatography (HPLC).

As a result, low level concentrations of simazin, terbucarb, pyridaphenthion, and thiram were found in some sample (cf. Table 4). Multi component analyses using GC/MS-SIM satisfied the detection level set by the Japanese Ministry of Health and Welfare (cf. Table 4).

Key words : posticides, golf links, solid-phase extraction, water pollution.

はじめに

宮崎県においては、平成5年10月現在、昨年度同時期より5カ所多い27カ所のゴルフ場が営業しており、主に宮崎市を含む中部地域に集中している。(Fig. 1)

当県では、「ゴルフ場の排出水及びその周辺公共水域における水質調査実施要領」を定め、平成元年度からゴルフ場による農薬の水質汚濁を監視している。

ゴルフ場農薬の分析には、前処理に溶媒抽出を行い、ガスクロマトグラフ質量分析計による一斉分析(CAP-GC/MS-SIM)及び高速液体クロマトグラフによる分析を採用し、前報¹⁾においてその結果について報告した。

今回、前処理に迅速で溶媒使用量が少なくてすむ固相抽出法を採用し、環境庁及び厚生省から暫定基準値の示されている30種類の農薬^{2), 3), 4), 5)}のうちCAP-GC/MS-SIM法で一斉分析可能な23種類と県内ゴルフ場で使用頻度の高い1種類の24種類、及び高速液

体クロマトグラ法で測定可能な4農薬を加えた合計28種類の農薬について、平成5年度の調査結果の概要を報告する。



Fig.1 Location of golf links

実験及び調査方法

1 試薬

メチルアルコール：高速液体クロマトグラフ用
ジクロロメタン：高速液体クロマトグラフ用
アセトニトリル：高速液体クロマトグラフ用
農薬標準品, n-ヘキサン, アセトン, 無水硫酸ナトリウム, 及びジエチレングリコールは前報¹⁾のとおり

2 分析装置及び測定条件

1) 固相抽出装置

Waters製 セッパック カートリッジラック
2) ガスクロマトグラフ質量分析計（以下、「GC/MS」と略す。）

装置及び測定条件は前報¹⁾のとおり

3) 高速液体クロマトグラフ（以下、「HPLC」と略す。）

a) 装置

本体：島津製作所製, LC-10A

検出器:SPD-10A

データ処理装置:C-R 7 A

b) 測定条件

カラム：和光純薬工業(株)製, Wakosil Cu (4.6 mm I.D. × 150 mm)

移動相：アセトニトリル / 50mMりん酸緩衝液 (49 / 51;pH3.3, 0.05%EDTA-2 Na添加)

流量：1 mL/min (0 ~ 7.3 分), 1.5 mL/min (7.3 ~ 30分)

測定波長：270 nm (0 ~ 3 分) / アシュラムを対象, 240 nm (3 ~ 4.2 分) / オキシン銅を対象, 230 nm (4.2 ~ 30分) / チラウム, イプロジオン, ベンスリドを対象

3 試験操作

1) 前処理

ジクロロメタン 5 mL, メチルアルコール 5 mL 及び純水 5 mL を流して、コンディショニングした Sep Pak PS-2 カートリッジ (Waters社) に pH 調整した検水 500 mL (1 μm の GFP でろ過後, 0.1M HNO₃ で pH 3.5 に調整) を流速約 10 mL / 分でアスピレーターで吸引しながら通水する（以下、「吸引法」と略す。）。

カートリッジを 20 分間通気して乾燥後、ジクロロメタン 5 mL で溶出する。

溶出液から 2 mL を分取し、0.1 % ジエチレングリコール / アセトン溶液 0.5 mL を加え、内部標準物質（各々 0.1 ppm, フェナンスレン-d₁₀, フルオランテ

ン-d₁₀, p-ターフェニル-d₁₄/n-ヘキサン溶液）1 mL を加え、濃縮装置（ロータリーエバボレータ）に移し、減圧濃縮する。

窒素ガスで溶媒留去後, n-ヘキサンに溶解し、1 mL の定容として GC/MS 用試験溶液とする。

残った 3 mL の溶出液は、濃縮装置（ロータリーエバボレータ）に移し、減圧濃縮し、窒素ガスで溶媒留去後、アセトニトリルに溶解し、1 mL の定容として HPLC 用試験溶液とする。

2) 分析及びデータ処理

前報と同様に、GC/MS-SIM 法では内部標準法を採用し 24 農薬を、HPLC 法では 4 農薬を分析した。

4 調査試料及び調査時期

水質の測定地点の選定条件と採取方法は前報と同様とし、調査時期は平成 5 年 7 月 22 日～7 月 29 日及び平成 5 年 10 月 21 日～10 月 26 日の 2 回、延べ 108 地点について調査を行った。

結果及び考察

1 前処理法の検討

GC/MS で分析する 24 農薬について、純水からの回収率を求めたところ、ベンフルラリン、クロルピリホス及びベンディメタリンが極端に低く、エトリジアゾール他 3 農薬以外ではおよそ 70 % 以上の回収率が得られた。（Table 1）

回収率の悪い農薬について検討するため、試料水の通水時にカートリッジの目詰まりを防止する目的に通水パイプの先端に取り付けているテフロン製のフィルターを装着した場合と装着しない場合とで同様に回収率を求め比較した。

回収率の極端に低いベンフルラリン、クロルピリホス、及びベンディメタリンについては、フィルターの装着によって約 80 % の回収率の低下を示した。その他の農薬についても若干の低下が見られ、フィルター部分への吸着と推察された。（Table 2）

しかしながら、実試料の通水においてはアスピレーター吸引による通水方法ではカートリッジの目詰まりが予想され、分析時間（通水時間）が大幅に長くなるなど分析に支障をきたすおそれがあったので、今回はフィルターを装着した通水方法で行った。

なお、後日、Sep-Pak コンセントレーター (Waters 社) が入手できたので、加圧による通水方法（以下、「加圧法」と略す。）により、フィルターを装着せず

行い、純水からの回収率を求めた結果、ベンフルラリン以外はおよそ70%以上の回収率が得られた。
(Table 1)

この加圧法では実試料によるカートリッジの目詰ま

りも吸引法に比べ少ないと予想され、フィルターの装着なしで適用できると考えられる。

なお、ベンフルラリンの回収率が低いという問題は解決できおらず、今後の検討課題である。

Table 1 Recovery of pesticides from pure water by solid-phase extraction

No.	農薬名	添加量 μg/l	吸引(n=3)			加圧(n=4)		
			回収率%	C V %	%	回収率%	C V %	%
1	dichlorvos	2.0	92.8	5.6	100.1	3.9		
2	etridiazole	2.0	59.0	3.9	72.9	3.6		
3	chloroneb	2.0	66.2	3.6	79.5	4.3		
4	benfluralin	2.0	9.6	5.9	35.9	23.8		
5	pencycuron	2.0	74.7	8.5	92.1	9.1		
6	simazin	2.0	107.2	3.4	106.1	4.8		
7	propyzamide	2.0	105.8	2.0	103.1	4.1		
8	diazinon	2.0	75.6	4.9	83.3	2.9		
9	chlorothalonil	2.0	89.3	2.6	94.1	6.4		
10	terbucarb(MBPMC)	2.0	102.6	1.7	101.3	6.5		
11	tolclophos-methyl	2.0	45.2	2.4	83.7	4.3		
12	fenitrothion	4.0	94.6	5.1	108.0	3.7		
13	chlorpyrifos	2.0	17.7	4.3	68.4	7.8		
14	pedimethalin	4.0	13.7	6.9	72.7	7.8		
15	captan	40.0	84.4	10.4	86.7	4.8		
16	isofenphos	2.0	74.9	10.4	77.4	4.4		
17	napropanamide	4.0	94.8	6.4	90.7	4.5		
18	butamifos	4.0	73.1	14.0	85.7	5.9		
19	flutoluanil	4.0	93.5	6.9	91.6	5.2		
20	isoprothiolane	2.0	92.5	6.9	90.5	7.4		
21	isoxathion	20.0	58.6	11.1	88.8	3.6		
22	mepronil	4.0	94.1	6.7	105.5	3.6		
23	iprodione	4.0	92.5	6.9	90.1	7.8		
24	pyridaphenthion	4.0	93.6	3.5	91.1	2.1		

Table 2 Recovery of pesticides from pure water by filter-extraction or non-filter extraction

No.	農薬名	添加量 μg/l	Aフィルター無し 回収率(n=2) %	Bフィルター有り 回収率(n=2) %	減少率 A/B × 100 %
			%	%	%
1	dichlorvos	2.0	103.6	100.6	2.9
2	etridiazole	2.0	82.3	73.6	10.6
3	chloroneb	2.0	77.2	70.8	8.2
4	benfluralin	2.0	54.4	9.4	82.7
5	pencycuron	2.0	66.7	45.3	32.0
6	simazin	2.0	104.0	102.8	1.1
7	propyzamide	2.0	103.8	101.4	2.3
8	diazinon	2.0	91.5	77.7	15.1
9	chlorothalonil	2.0	95.2	87.4	8.2
10	terbucarb(MBPMC)	2.0	108.3	94.7	12.6
11	tolclophos-methyl	2.0	85.4	49.2	42.4
12	fenitrothion	4.0	100.7	94.4	6.2
13	chlorpyrifos	2.0	76.4	17.2	77.5
14	pedimethalin	4.0	78.1	15.6	80.0
15	captan	40.0	97.6	101.4	-3.9
16	isofenphos	2.0	95.9	66.3	30.9
17	napropanamide	4.0	99.4	97.1	2.3
18	butamifos	4.0	89.5	61.3	31.5
19	flutoluanil	4.0	99.6	95.3	4.3
20	isoprothiolane	2.0	107.7	101.8	5.5
21	isoxathion	20.0	92.4	60.7	34.4
22	mepronil	4.0	103.7	98.0	5.5
23	iprodione	4.0	107.3	99.5	7.3
24	pyridaphenthion	4.0	100.3	93.3	7.0

注：当試験に使用したフィルターは、数回実試料に使用し超音波洗浄したものを使用した。

2 GC/MSによる農薬の分析

各農薬とも、前報¹⁾と同じく分離も良好であり、厚

生省の示した水質目標の1桁下までは十分測定できる感度が得られた(Table 3)。

Table 3 Retention time, relative retention time, measured ions, minimum detection quantity and principal fragment ions

No.	農 薬 名	グループNo.	保 持 時 間	相 対 保 持 時 間	モニターアイオン m/z	最 小 検 出 量 n g	主 要 フラグメントイオン m/z
1	dichlorvos	1	6 42	0.471	109	0.06	109, 185, 79
2	etridiazole	2	8 51	0.623	183	0.05	183, 213, 185
3	chloroneb	2	9 31	0.669	191	0.09	191, 206, 193
4	benfluralin	3	12 18	0.865	292	0.04	292, 264, 276
5	pencycuron	3	12 20	0.868	125	0.06	125, 180, 127
6	simazin	4	13 19	0.937	201	0.10	201, 186
IS-1	phenanthrene-d ₁₀	5	14 13	1.000	188	—	188
7	propyzamide	5	14 14	1.001	173	0.14	173, 175
8	diazinon	5	14 38	1.029	179	0.09	179, 137, 265
9	chlorothalonil	5	15 0	1.055	266	0.04	266, 264, 268
10	terbucarb (MBPMC)	6	16 30	1.161	205	0.04	205, 220
11	tolclophos-methyl	6	16 40	1.172	265	0.04	265, 267, 125
12	fenitrothion	7	17 39	1.242	277	0.08	277, 125, 109
13	chlorpyrifos	7	18 35	1.307	314	0.03	314, 199, 197
14	pedimethalin	8	20 0	1.407	252	0.12	252, 162, 281
IS-2	fluoranthene-d ₁₀	8	20 0	1.407	212	—	212
15	captan	8	20 15	1.424	79	0.76	79, 114, 149
16	isofenphos	8	20 25	1.436	213	0.05	213, 120, 121
17	napropamide	9	22 6	1.555	128	0.11	128, 271, 171
18	butamifos	9	22 8	1.557	286	0.08	286, 200, 232
19	flutoluani	9	22 17	1.567	173	0.07	173, 323, 145
20	isoprothiolane	9	22 24	1.576	118	0.11	118, 204, 290
IS-3	p-terphenyl-d ₁₄	9	22 4	1.552	244	—	244
21	isoxathion	10	23 35	1.659	105	0.54	105, 77, 313
22	mepronil	11	25 10	1.770	119	0.33	119, 269, 91
23	iprodione	12	28 6	1.977	314	0.08	314, 316, 187
24	pyridaphenthion	12	28 15	1.987	340	0.08	340, 199
25	asulam	—	2 4	—	—	1.4	—
26	oxine-copper	—	3 45	—	—	2.2	—
27	thiram	—	6 4	—	—	3.2	—
28	iprodione	—	13 17	—	—	3.4	—
	bensulide	—	23 16	—	—	14	—

注1：グループNo.は、GC/MS-SIM測定におけるグルーピングナンバーを示す。

注2：No.1～No.24は、GC/MSによる測定、No.26～No.27はHPLCによる測定である。

3 HPLCによる農薬の分析

送液ポンプのサクションフィルターが金属製の場合、オキシン銅による吸着があり、定量性に問題があったので、テフロン製のフィルターに交換して測定した。HPLCによる分析項目に、GC/MSでは同時定量が困難なベンスリドを加えたが、GC/MS法より短時間（約25分）に測定が可能であった。イプロジオンは、GC/MSによる測定成分と重複しているが、HPLCの

測定条件を検討するため入れてあり、調査試料の測定は、GC/MS法により実施した。アシュラムほか5農薬の分離及び感度は良好で、暫定水質目標の1桁下まで十分測定可能であった。(Table 3)

4 ゴルフ場排出水等の調査結果

ゴルフ場の排出水、場内池及びその下流の河川水から検出された農薬の最大値及び報告下限値をTable 4に示した。

Table 4 Maximum concentration of pesticides detected, water solubility, effluent standards and standards for tap water

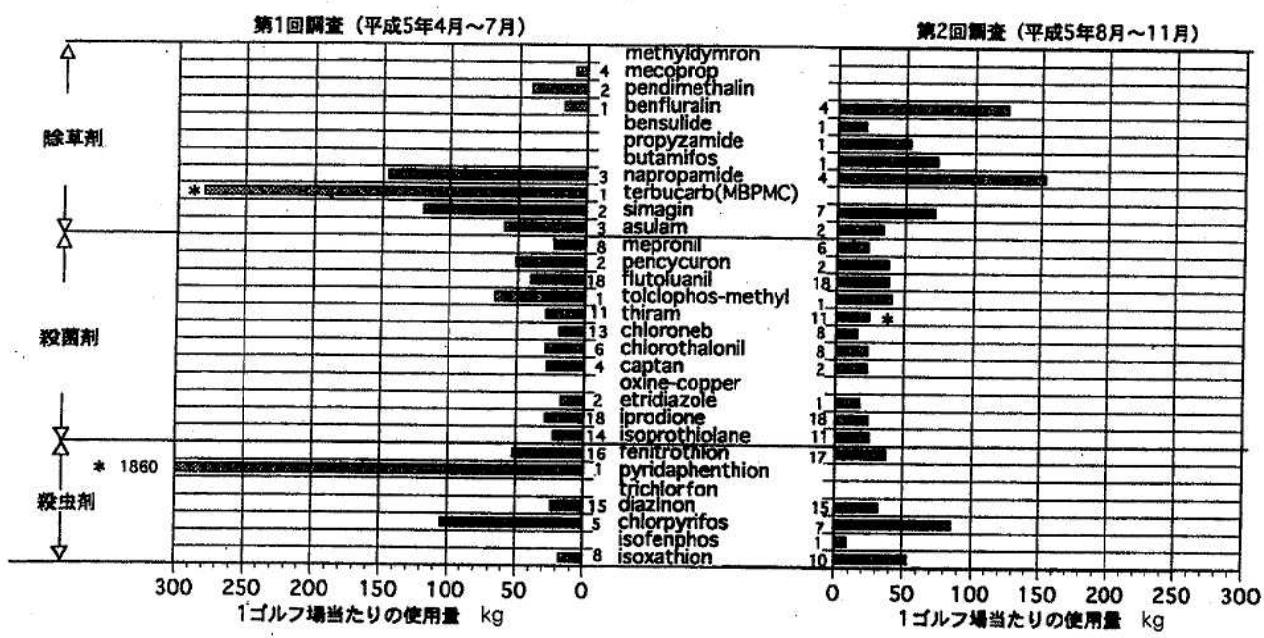
種類	No	農薬名	排出水 (検体数34)	場内池 (検体数10)	河川水 (検体数44)	水溶解度 ^{a)}	報告下限値	unit : mg/l	
								暫定指導指針値	水道水の暫定水質目標
殺虫剤	1	dichlorvos	ND	ND	ND	10000	0.0004	-	-
	21	isoxathion	ND	ND	ND	1.9	0.003	0.08	0.008
	16	isofenphos	ND	ND	ND	23.8	0.0002	0.01	0.001
殺虫剤	13	chlorpyrifos	ND	ND	ND	2	0.0004	0.04	0.004
	8	diazinon	ND	ND	ND	40	0.0005	0.05	0.005
	24	pyridaphenthion	0.0026(1)	ND	ND	微溶	0.0008	0.2	0.002
殺菌剤	12	fenitrothion	ND	ND	ND	14	0.001	0.1	0.01
	20	isoprothiolane	ND	ND	ND	50	0.004	0.4	0.04
	23	iprodione	ND	ND	ND	13	0.03	3	0.3
	2	etridiazole	ND	ND	ND	50	0.0004	0.04	0.004
	26	oxine-copper	ND	ND	ND	不溶	0.004	0.04	0.004
	15	captan	ND	ND	ND	3.3	0.03	3	0.3
	9	chlorothalonil	ND	ND	ND	0.6	0.004	0.4	0.004
	3	chloroneb	ND	ND	ND	8	0.005	0.5	0.05
	27	thiram	ND	0.0026(1)	ND	30	0.0006	0.06	0.006
	11	tolclophos-methyl	ND	ND	ND	0.3	0.008	0.8	0.08
除草剤	19	flutoluani	ND	ND	ND	9.6	0.02	2	0.2
	5	penycuron	ND	ND	ND	0.4	0.004	0.4	0.04
	22	mepronil	ND	ND	ND	12.7	0.01	1	0.1
	25	asulum	ND	ND	ND	4000	0.02	2	0.2
	6	simazin	0.0003(1)	ND	0.0003(1)	5	0.0003	0.03	0.003
	10	terbucarb (MBPMC)	ND	0.002(4)	ND	6~7	0.002	0.2	0.02
	17	napropamide	ND	ND	ND	73	0.003	0.3	0.03
	18	butamifos	ND	ND	ND	5.1	0.0004	0.04	0.004
除草剤	7	propyzamide	ND	ND	ND	15	0.0008	0.08	0.008
	4	benfluralin	ND	ND	ND	< 1	0.008	0.8	0.08
	14	pedimethalin	ND	ND	ND	0.05	0.005	0.5	0.05
	28	bensulfide	ND	ND	ND	25	0.01	1	0.1

注1: () は検出された調査地点数

排出水から検出された農薬はシマジン、ピリダフェンチオノンの2種類であったが、濃度は環境庁の暫定指導指針値^{2) 3)}をいずれも下まわった。場内池から検出された農薬は、テルブカルブの1種類であったが、濃度は当指針値をいずれも下まわった。河川水からはシマジンの1種類が検出されたが、濃度は水道水の暫定水質目標値(厚生省)を下まわった。

5 農薬使用経歴との関連

1回目の調査時(7月22日～7月29日)と2回目の調査時(10月21日～10月26日)の各調査前3カ月間に各ゴルフ場で使用された農薬を調査した結果(保健所の聞き取り調査による),指針値が設定されている30種類の農薬について1ゴルフ場当たりの平均使用量を集計すると、除草剤やその他、数種類の農薬を除くと両期間ともにほぼ同様な使用経歴を示している。(Fig. 2)



注1：農薬名の横の数字は、使用経験のあるゴルフ場の件数を示す。

注2：*は、検出された農薬が使用経験と一致したものと示す。

Fig.2 The conditions of the application of pesticides in 27 golf links

今回検出された農薬との関連を検討した結果、1回目に検出されたテルブカルブ、ビリダフェンチオンについて、調査前約1～2カ月前に当該成分を含有した農薬の使用経験があるが、シマジンについてはなかった。

2回目に検出されたチウラムについては、調査時期の3カ月前から延べ7回に渡りチウラムを含有する農薬を散布している使用経験があるが、テルブカルブ及びシマジンについてはなかった。なお、テルブカルブを検出したゴルフ場は1回目の調査でも当農薬が検出されており、その時の使用経験が関係していることが推察される。

おわりに

今回、前処理法として固相抽出法を採用して調査を実施したが、GC/MSで分析する農薬の一部に回収率が低いものが見られ、今後の検討を必要とする。

なお、調査結果は全地点において、暫定指導指針値を越えているものはなかった。しかしながら、ゴルフ場での農薬の使用実態や自然条件により農薬の流出状況は一定ではなく、農薬の与える環境影響を考慮すると、今後ともゴルフ場に対する指導とともに監視を継続していく必要があると考える。

文 献

- 1) 富山典孝、野口辰美、河野謙一、関屋幸一、岩切淳、杉本美喜、迫田勝藏：ゴルフ場使用農薬による水質汚濁（第3報）。宮崎県衛生環境研究所年報、4, 84-88, 1992
- 2) 環境庁水質保全局長：ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針について、環水土 第77号、平成2年5月24日
- 3) 環境庁水質保全局長：ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係わる暫定指導指針の一部改正について、環水土第109号、平成3年7月30日
- 4) 厚生省生活衛生局水道環境部長：ゴルフ場使用農薬に係る水道水の安全対策について、衛水第152号、平成2年5月31日
- 5) 厚生省生活衛生局水道環境部長：ゴルフ場使用農薬に係る水道水の安全対策について、衛水第192号、平成3年7月30日
- 6) 富沢長二郎、上路雅子、腰岡政二：1989年版最新農薬データブック、ソフトサイエンス社、1989

底生動物による大淀川及び五ヶ瀬川の水質評価

岩切 淳・関屋 幸一・富山 典孝
安藤 ゆかり・河野 謙一

General Method of Analyzing the Oyodo and Gokase Rivers for Zoobenthos.

Jun IWAKIRI, Koichi SEKIYA, Noritaka TOMIYAMA,
Yukari ANDO, and Ken'ichi KOHNO

In recent years, positive achievements have been made in the general methods for analyzing the qualitative constitution of rivers.

This Research Center, in an attempt understand the new achievements, ran empirical tests on rivers running through the Miyazaki Prefecture. We examined their biological conditions, at the Oyodo and the Gokase Rivers as representative cases.

As a result, from the standpoint of biological as well as chemical tests, the Gokase River, being generally devoid of waste and impurities, appears to be in a better natural condition. In fact, several species of zoobenthos were found in rivers connected with the Gokase River. And especially, many plecoptera were found to be present in these rivers, both at the upper and lower ends of the rivers.

On the other hand, perhaps due to the presence of biological dirts, several species of leech and chironomidae were confirmed to be present along the Shibita river connected to the Oyodo River. Thus, it can be said, that in order to achieve a process of self-purification at middle and lower-stream points, the waste management at the upper-stream must be improved by leaving it in a natural condition.

Key words : Oyodo River, Gokase River, zoobenthos, self purification, plecoptera.

はじめに

近年、河川水の総合評価の方法として、生物学的水質判定が盛んに行なわれるようになった。底生動物は、河川の汚濁の様々な条件のもとで一定期間生活し長期的にさらには総合的な水質環境の影響を反映していることがあげられる。そして、底生動物による水質評価は、理化学指標を補う意味からも重要と考えられる。¹⁾

また、底生動物調査は小中学生を対象とした、環境教育(環境を守ることの大切さを体験的に理解させる)としても取り上げられている。

当研究所では、県内の河川の状況を順次把握することとし、今回大淀川及び五ヶ瀬川の調査を行ったので報告する。

なお、この調査は、平成5年度県アイデア事業「いきいき河川健康チェック事業」及び全国公害研協議会依頼の「河川の生物学的水域環境評価基準の設定に関する共同研究」により行った。

調査方法

1 調査対象河川及び地点

大淀川は流路延長約107kmで、流域内人口は約509千人である。

流域内の主要産業は農業及び畜産であり、その他食品製造業等がある。²⁾

五ヶ瀬川は1次・2次支川数29、流路延長86kmの河川で、五ヶ瀬町、高千穂町、日之影町などの樹林地を

流れ、北方町、延岡市を貫流し、日向灘に流れている。

調査地点はFig. 1 に示した。また、大淀川および五ヶ瀬川の概況をTable 1 に示した。

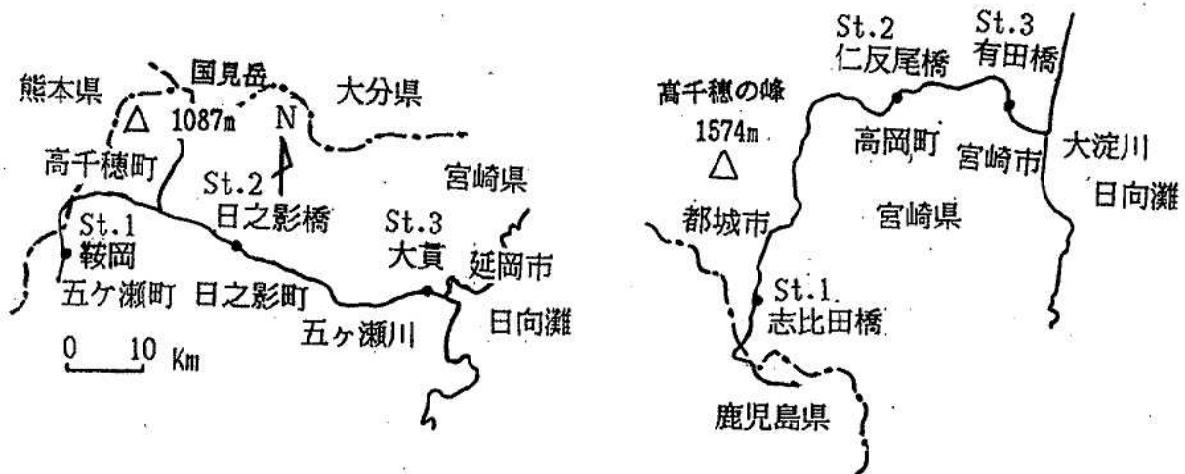


Fig. 1 Points of collecting samples

Table 1 Review of the Oyodo and the Gokase River.

河川名	地点名	標高 (m)	源流からの 距離(km)	川幅(m) () 内は流水部	水深 (cm)	流速 (cm/s)	河川形態 ³⁾	周辺環境
大淀川	St. 1 志比田橋	140	19	93 (57)	25	51	B b	住宅地
	St. 2 仁反尾橋	100	61	125 (45)	25	71	B b	樹林地
	St. 3 有田橋	5	76	350 (133)	100	33	B c	畑地 住宅地
五ヶ瀬川	St. 1 鞍岡	610	10	20 (14)	30	133	A a	樹林地
	St. 2 日之影橋	100	53	70 (14)	30	111	B b	住宅 樹林地
	St. 3 大貫	3.6	83	1000 (60)	50	111	B c	住宅 畑地

2 調査年月日

平成5年5月18日～25日

3 調査方法

採集は河川の瀬（右岸、中心、左岸）の部分でDフレームネットによる1分間キック・スイープ法⁴⁾により行い、1地点3サンプル採取した。

4 水質調査

底生動物採集時に、各採集地点で採水し、DO, pH, EC, BOD, SS, T-N, T-PをJIS法⁵⁾により測定し

た。

5 分類・同定

分類・同定は、すべて幼虫を対象とし、日本産水生昆虫検索図説等^{6) 7)}により行った。同定は原則として、科のレベルまで行った。また、科以下まで分類できるものは、属、種まで同定し、個体数も記録した。

6 生物による水域環境の評価法

評価には瀬の3サンプルをまとめたものを使った。また、大型底生動物による河川水域評価の調査マニュ

アル案（環境庁水質保全局）に従って、分類群を科で取りまとめ、各科に与えられたスコアを合計して総スコアを求め、総スコアを出現科数で割って評価値ASPT値(Average score per taxon)を出した。

評価値ASPT値は、1～10まであり、1に近い程、汚濁の程度が大きく、周辺開発が進むなど人為影響が大きい河川環境であり、逆に10に近い程、汚濁の程度が少なく、自然状態に近いなど人為影響も少ない河川環境である。

調査結果及び考察

大淀川及び五ヶ瀬川の水質調査結果をTable 2に、底生動物の採集結果をTable 3に、ASPT値とT-Nとの相関をFig. 2に示した。

Table 2 Analytical results of water quality of the Oyodo and the Gokase river.

河川名	大淀川			五ヶ瀬川		
地点名	St.1 志比田橋	St.2 仁田尾橋	St.3 有田橋	St.1 鞍岡	St.2 日之影橋	St.3 大貫
水温 °C	18.5	19.0	22.0	16.4	16.5	17.0
D O mg/ℓ	8.4	8.9	9.2	11.7	11.1	10.4
p H	7.0	7.8	7.1	7.6	7.8	7.9
E C $\mu S/cm$	159	120	138	60	82	85
B O D mg/ℓ	1.8	0.6	<0.5	0.8	0.5	1.2
S S mg/ℓ	10	3	6	0	1	2
T - N mg/ℓ	4.10	1.00	1.50	0.16	0.37	0.44
T - P mg/ℓ	0.196	0.041	0.071	0.027	0.025	0.028

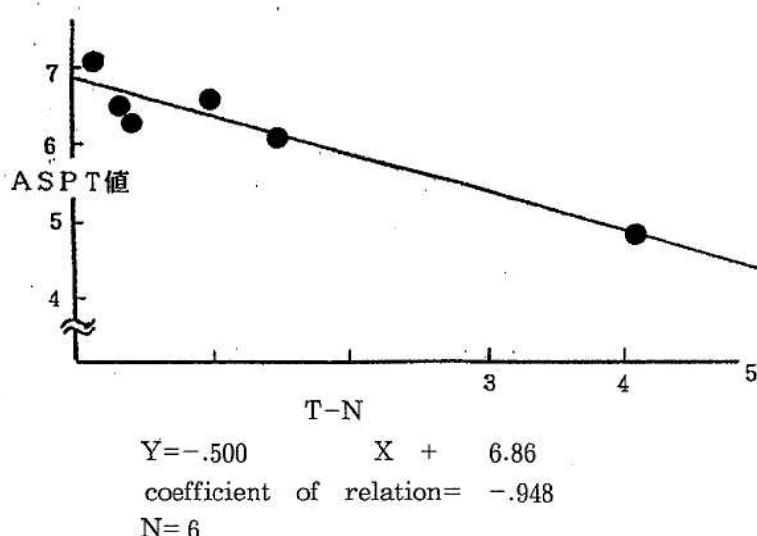


Fig.2 Relation of ASPT and T-N

Table 3 The species and the number of zoobenthos(1993)

河川名	大淀川			五ヶ瀬川		
地点名	志比田橋	仁反尾橋	有田橋	鞍岡	日之影橋	大貫
採集年月日	93.5.24	93.5.25	93.5.25	93.5.18	93.5.19	93.5.19
チラカゲロウ科					2	7
チラカゲロウ		4				
ヒラタカゲロウ科					1	
キブネタニガワカゲロウ	2					
ミヤマタニガワカゲロウ		1				
エルモンヒラタカゲロウ		2		22	22	40
シロタニガワカゲロウ			1			
ヒメヒラタカゲロウ				61	5	20
ミナズキヒメヒラタカゲロウ				1		
ウエノヒラタカゲロウ					1	
ユミモンヒラタカゲロウ				1		
コカゲロウ科	22			16	30	11
トビイロカゲロウ科						
トビイロカゲロウ属		8				1
ヒメトビイロカゲロウ		1	10			
マダラカゲロウ科						
エラブタマダラカゲロウ			1			
クシゲマダラカゲロウ					25	12
ヨシノマダラカゲロウ				129	11	14
ミツトゲマダラカゲロウ				10	1	
クロマダラカゲロウ				4		
アカマダラカゲロウ					12	3
コウノマダラカゲロウ				1		
ホソバマダラカゲロウ				1		
カワカゲロウ科						
キイロカワカゲロウ	7					
サナエトンボ科						
ダビドサナエトンボ				1		
アミメカワゲラ科						
ミドリカワゲラモドキ属					1	
ミドリカワゲラモドキ					1	
カワゲラ科						
カミムラカワゲラ属					2	
クラカケカワゲラ属				1	1	
フタツメカワゲラ属			1	3	1	
キベリオスエダカワゲラ				6	1	
オオヤマカワゲラ属				3	3	
ミドリカワゲラ科				2		
ヒロムネカワゲラ科				1		
ノギカワゲラ						
ヘビトンボ科						
ヘビトンボ		4			3	

河川名	大淀川			五ヶ瀬川		
地点名	志比田橋	仁反尾橋	有田橋	鞍岡	日之影橋	大貫
採集年月日	93.5.24	93.5.25	93.5.25	93.5.18	93.5.19	93.5.19
ヒゲナガカワトビケラ科		2			43	42
ヒゲナガカワトビケラ				1		
クダトビケラ科				2		
クダトビケラ					6	
シマトビケラ科					40	
ウルマーシマトビケラ	1	1	1			
オオシマトビケラ		36				
コガタシマトビケラ	1	4	11			
ナガレトビケラ科				11		
ナガレトビケラ属					1	
ヤマトビケラ科	2		6	6	1	4
カクスイトビケラ科						
マルツツトビケラ属				1		
マルツツトビケラ				31		
エグリトビケラ科					1	
ニンギョウトビケラ		1				
カクツツトビケラ科				2		
コカクツツトビケラ						
ヒラタドロムシ科		3	3			
ヒメドロムシ科			1	9	2	
ガガンボ科						
ウスバヒメガガンボ亜科	6	2		3	3	3
クロヒメガガンボ亜科				4		2
ブユ科	3			1	1	10
ユスリカ科(腹鰓あり)	24					
ユスリカ科(腹鰓なし)	10	2		4	4	4
ナガレアブ科		3				
カワニナ科		7	13			
シジミガイ科		3	2			
ミミズ網	4					
ヒル網	94		1		8	7
ヨコエビ科			1			
ミズムシ科	6					
総科数	12	15	11	17	17	12
総個体数	182	83	59	338	233	185
総スコア(TS)	58	99	67	123	111	75
A S P T 値	4.8	6.6	6.1	7.2	6.5	6.3

1 大淀川

St. 1 (志比田橋) : 総科数12, 総個体数182個体, 評価値ASPT値は4.8と低くなっているが、汚濁が進んでいる。ここは、環境基準の測定点になっており、過去数年のBOD75%値を見ても環境基準を達成していない（環境基準は3mg/l）。⁸⁾ T-NやT-P等も下流地点より高く、特にT-Nは4.1mg/lと高かった。また、生物的にみても、汚濁が進んだ水域で採集されるヒル網94個体（第一優占種）、ユスリカ科34個体（第二優占種）が多く観察され、生活排水等による有機汚濁が進行しているものと考えられる。第一優占種の好汚濁性のヒル網は総個体数の半数を占めた。また、ユスリカ科の中でも、汚濁水域の代表⁹⁾と言われている腹鰓のあるユスリカ科（24個体）が多かった。きれいな水質に生息するカワゲラ、トンボ目等は全く採集できなかった。

St. 2 (仁反尾橋) : 総科数15, 総個体数83個体, 評価値ASPT値は6.6と上流より高くなっているが、汚濁の程度が少なく、自然状態に近い。水質及び生物調査の結果、上流での生活排水等による有機性の汚濁は、この地点に至るまでに川の浄化作用が働いたため、水質が改善され、自然状態に近くもどっていると思われた。シマトビケラ科41個体は、ウルマーシマトビケラ1個体以外、全て体の大きいオオシマトビケラであった。好汚濁性のコガタシマトビケラ¹⁰⁾は採集されなかつた。他に、大きなヘビトンボ科三個体、カワニナ科7個体、マダラカゲロウ科6個体（アカマダラカゲロウ）が観察された。五ヶ瀬川で多かつたヒゲナガカワトビケラは、大淀川では2個体ここで観察されただけであった。

St. 3 (有田橋) : 総科数11, 総個体数59個体, 評価値ASPT値は6.1であり、中流より少し低かった。第一優占種は、トビイロカゲロウが18個体、第二優占種はカワニナ科であった。下流地点での採集場所を決めるため、有田橋の周辺を歩いて搜したが、生物採集に最適な場所がなかった。また、下流は生物も非常に少なかつた。これらの理由として①川幅が広くて水量が多く、中心部が深い。②海水が入ってくる。③川の流れが速過ぎる。（今回の流速はおそかったが）④泥や砂が多く、石がない等が考えられた。

2 五ヶ瀬川

St. 1 (鞍岡) : 鞍岡は、山間部の渓流で周囲は樹林地であり、水質調査結果から非常にきれいな水質であった。また、生物的に見ても多くの種（17科）と個

体（338）が採集できた。このことは、水域環境の総合的な評価であるASPT値にも反映され、7.2と高かった。第一優占種はマダラカゲロウ科であり、中でも大きいヨシノマダラカゲロウが数多く観察された。第二優占種はヒラタカゲロウ科であり、ヒメヒラタカゲロウが多かった。

St. 2 (日之影橋) : ここは、水質が良かったにもかかわらず、上流にはいなかった好汚濁性の種類のコガタシマトビケラ40個体、ヒル網8個体が観察された。部分的に生活排水の影響を受けているものと思われた。評価値ASPT値は6.5と上流より低かった。また、上流と同様、第一優占種はマダラカゲロウ科であった。コガタシマトビケラは、前胸小転節が突起し、その刺状突起が二叉して頭部前縁が切れ込みがあるのが特徴だが、今回の調査で、切れ込みがない珍しい種類が観察された。

St. 3 (大貫) : ここは、川の水量が多く流れも速かった。また、水質及び生物の調査結果から、汚濁はあまり進んでいないが、ASPT値も6.3で中流の日之影よりも低かった。第一優占種はヒラタカゲロウ科であり、エルモンヒラタカゲロウ40個体、ヒメヒラタカゲロウ20個体であった。

ま と め

底生動物による今回の水質評価法は、従来のPantle u. Buckによる汚濁指數法とBeck-Tsudaの生物指數法(BI)を採用せず、Dフレームネットによる1分間キック・スイープ法を採用した。そこで出した評価値ASPT値（水質環境の総合的な評価値）と水質との相関は高かった。このことから、キック・スイープ法のASPT値は、かなり河川の汚濁指標になっていると思われた。

今回は県内を代表する大淀川と五ヶ瀬川（五ヶ瀬川は他機関を含め初めての生物調査）の二河川を調査したが、五ヶ瀬川の方が好清水性の種が多く、全流域を通じてほぼ良好であった。しかし、五ヶ瀬川中流（日之影橋）では水質は良かったが、上流では出現しなかつた好汚濁性のヒル網、コガタシマトビケラが数多く観察されたので、部分的に生活排水等の影響を受けていることが考えられた。

大淀川では、中流及び下流地点の水質及びASPT値から、ほぼ良好な水質であった。しかし、上流（志比田）では、汚濁が進んだ水域で採集される腹鰓のある

ユスリカ科、ヒル綱が多数観察され、ASPT値も低かったことなどから、生活排水等による有機汚濁が進行しているものと考えられた。

謝 辞

この調査を実施するにあたり、御指導を頂いた福岡県保健環境研究所山崎正敏氏と緒方健氏に深く感謝します。

文 献

- 1) 岩切淳、関屋幸一、杉本美喜、野口辰美、河野謙一：底生動物による清武川の水質評価。宮崎県衛生環境研究所年報, 4, 115-120, 1992
- 2) 宮崎県：平成4年度指定化学物質等検討調査結果報告書, 1993

- 3) 可児藤吉：溪流性昆虫の生態、日本動物誌、研究社, 1944
- 4) 環境庁水質保全局：大型底生動物による河川水域評価の調査マニュアル（案）, 1992
- 5) 日本規格協会：工場排水試験法, JIS K 0102, 日本規格協会, 1993
- 6) 川合頃次編集：日本産水生昆虫検索図説、東海大学出版会, 1985
- 7) 津田松苗：水生昆虫学、北隆館, 1983
- 8) 宮崎県：環境白書, 41-42, 1994
- 9) 森下郁子：生物モニタリングの考え方, 218, 山海堂, 1985
- 10) 山崎正敏、緒方健、杉泰昭：福岡県下の河川における大型底生動物相 - 2, 彦山川、中元寺川-, 福岡県保健環境研究所年報, 20, 91-102, 1993

トリクロロエチレン等に係わる水質調査結果

安藤 ゆかり・岩切 淳・関屋 幸一
富山 典孝・河野 謙一

Investigation of Water Quality Concerning Trichloroethylene and the Like

Yukari ANDO, Jun IWAKIRI, Koichi SEKIYA,
Noritaka TOMIYAMA, and Ken'ichi KOHNO

A survey of water polluted by volatile chlorinated hydrocarbons such as trichloroethylene (TCEs) has been carried out in Miyazaki prefecture since 1984. In 1993, industrial waste water and drinking water were analyzed for trichloroethylene (TCE), tetrachloroethylene (PCE) and 1,1,1-trichloroethane (MC).

The results of the 1993 surveys showed that the detection rate of TCE, PCE and MC in waste water from laundries were 5.5%, 58% and 27% respectively. While that of TCE, PCE and MC in waste water from other factories were 28%, 10%, and 33% respectively. Three samples of waste water from laundries exceeded the standard for PCE.

Over the 5 investigations from 1989 to 1993, the rate of detection for PCE in waste water from laundries varied between 55% to 73% and that of MC in waste water from other factories varied between 20% to 50%. None of the three substances including trichloroethylene has been detected in drinking water for five years. We feel that pollution surveys of industrial waste water should be carried out under appropriate administrative guidance to maintain water quality.

Key words : trichloroethylene, industrial waste water, water pollution, drinking water, volatile organic compounds.

はじめに

宮崎県では、トリクロロエチレン等の低沸点有機塩素化合物（以下「トリクロロエチレン等」と略す。）による汚染状況を把握することを目的として、昭和59年度から調査を実施している。平成5年度も引き続き事業場排水、水道法で規制を受けない飲料水供給施設及び共同給水施設等（以下「飲料水供給施設等」と略す。）の飲料水について調査を実施したので、その概要及び過去5年間の汚染状況について報告する。

調査方法

場の事業場排水及び飲料水供給施設等の飲料水について無作為に選び調査した。

調査は平成5年6月から7月にかけて実施した。

2 調査項目

低沸点有機塩素化合物として、トリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)及び1,1,1-トリクロロエタン(MC)の3項目の分析を行った。

3 分析方法

試料の分析方法は、日本工業規格、用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法(JIS K 0125)による溶媒抽出法に従った。

調査結果

1 調査対象及び調査時期

本県内のトリクロロエチレン等を使用している事業

1 平成5年度の調査結果

クリーニング業55検体の排水を調査した結果をTable 1に、電気機械器具製造業や化学工業など、クリーニング業以外の事業場(以下「他の事業場」と略す。)40検体の排水を調査した結果をTable 2、飲料水供給施設等の飲料水55検体を調査した結果をTable 4に示した。

1) クリーニング業の排水

Table 1に示すように、クリーニング業の排水からトリクロロエチレン等が検出された割合は5~58%であった。PCEは検体の半数以上で検出されており、また排水基準(Table 3)を超過した検体が3検体あった。

2) 他の事業場の排水

Table 2に示すように、他の事業場の排水からトリクロロエチレン等が検出された割合は10~33%で、MCが最も高かった。しかし、排水基準又は管理目標(Table 3)を超過した検体は3物質ともなかった。

他の事業場：繊維製品、化学工業、石油石炭製品、ゴム製品、窯業製品、金属製品、電気機械器具、輸送用機械器具、精密機械器具、水道業、廃棄物処理業など

Table 1 Analytical results of waste water from laundries in fiscal 1993

項目	検体数	検出検体数 (検出率%)	排水基準超過検体数 (超過率%)
T C E	55	3 (5.5%)	0 (0.0 %)
P C E	55	32 (58%)	3 (5.5 %)
M C	55	15 (27%)	0 (0.0 %)

定量限界：T C E 0.002 mg/l
P C E 0.0005 mg/l
M C 0.0005 mg/l

Table 2 Analytical results of waste water from other factories and industrial processes in fiscal 1993

項目	検体数	検出検体数 (検出率%)	排水基準超過検体数 (超過率%)
T C E	40	11 (28%)	0 (0.0 %)
P C E	40	4 (10%)	0 (0.0 %)
M C	40	13 (33%)	0 (0.0 %)

定量限界：T C E 0.002 mg/l
P C E 0.0005 mg/l
M C 0.0005 mg/l

Table 3 Water emission standards of waste water into public sewerage

T C E	0.3 mg/l
P C E	0.1 mg/l
M C	3 mg/l

M Cについては管理目標

3) 飲料水供給施設等の飲料水

Table 4に示すように、飲料水供給施設等の飲料水からトリクロロエチレン等3物質はいずれも検出されず、水道水における暫定的な水質基準(Table 5)を超過した検体はなかった。

Table 4 Results of water analysis of drinking water supplies in fiscal 1993

項目	検体数	検出検体数
T C E	55	0
P C E	55	0
M C	55	0

定量限界：T C E 0.002 mg/l
P C E 0.0005 mg/l
M C 0.0005 mg/l

Table 5 Provisional standards of drinking water

T C E	0.03 mg/l
P C E	0.01 mg/l
M C	0.3 mg/l

2 過去5年間における調査結果

平成元年度から平成5年度までの5年間におけるトリクロロエチレン等について、クリーニング業と他の事業場についての排出状況及び飲料水供給施設等の汚染状況を比較検討した。

1) クリーニング業における排出状況

クリーニング業における排出状況をFig 1に示した。

PCEが、55~73%の割合で検出されているのが目立っており、排水基準の超過率も平成3年度以降5%を超えていた。これはドライクリーニングでPCEがよく使用されていることと一致する。調査対象とした事業場及び調査時期が同一でないため、5年間の比較は単純にはできないが、MCについては、検出率が平成2年度より横ばい、平成5年度は10%程度減少した。TCEについてはPCEやMCに比べて検出率は低く、また過去5年間、排水基準を超過した検体はなかった。

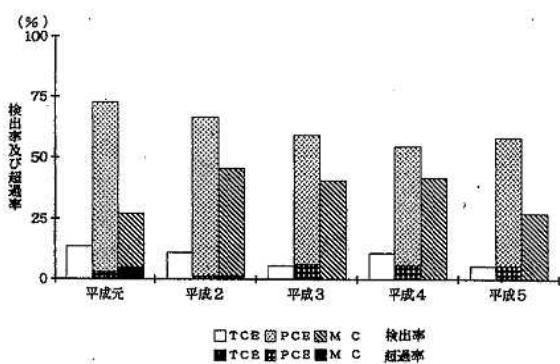


Fig.1 Survey of pollution with waste water from laundries

2) その他の事業場における排出状況

その他の事業場における排出状況をFig.2に示した。3物質の検出率を比較すると、MCが20~50%と高い値を示しているが、平成3年度より僅かに減少の傾向にあった。PCEは横ばいで、TCEは平成3年度よりやや増加の傾向にあった。

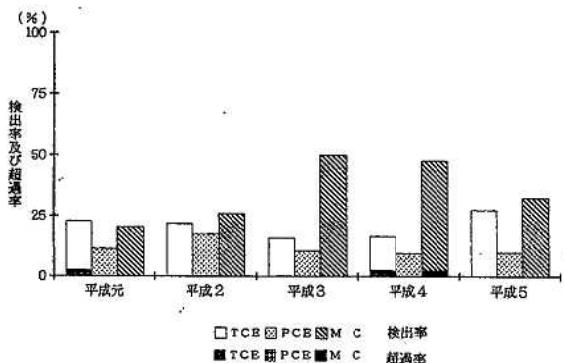


Fig.2 Survey of pollution with waste water from other factories and industrial processes

3) 飲料水供給施設等の汚染状況

平成元年度から平成5年度までの5年間、トリクロロエチレン等3物質は、調査した飲料水からいずれも検出されなかつた。

おわりに

平成元年度から平成5年度に調査した結果を見ると、トリクロロエチレン等の汚染状況は、クリーニング業では横ばいもしくは僅かに減少の傾向にあったが、その他の事業場では平成元年度に比べるとやや増加の傾向にあった。

平成6年2月に排水基準の一部が改正され、MCも管理目標から排水基準に追加された。また、水道水質基準についても平成5年12月に改正され、トリクロロエチレン等3物質は基準項目に追加された。

今後もトリクロロエチレン等による水質汚濁を防止するため、事業場排水の汚染状況調査ならびに適切な行政指導を実施することが必要である。

文 献

- 1) 高橋麻里子、杉本美喜、河野謙一、黒木裕一：トリクロロエチレン等に係わる調査結果、宮崎県衛生環境研究所年報、1, 111-112, 1989
- 2) 野口辰美、高橋麻里子、杉本美喜、岩切淳、河野謙一：トリクロロエチレン等に係わる調査結果、宮崎県衛生環境研究所年報、2, 115-116, 1990
- 3) 岩切淳、関屋幸一、杉本美喜、野口辰美、河野謙一：トリクロロエチレン等に係わる調査結果、宮崎県衛生環境研究所年報、3, 89-91, 1991
- 4) 安藤ゆかり、岩切淳、関屋幸一、杉本美喜、野口辰美、河野謙一：トリクロロエチレン等に係わる水質調査結果、宮崎県衛生環境研究所年報、4, 121-123, 1992

過去3年間の水質汚濁及び廃棄物に関する突発事故について

関屋幸一・河野謙一・岩切淳
富山典孝・安藤ゆかり

Investigation of Accidents Concerning Water Pollution and Waste during the Past Three Years

Koichi SEKIYA, Ken'ichi KOHNO, Jun IWAKIRI
Noritaka TOMIYAMA, and Yukari ANDO

We have completed the investigation into such accidents occurring between fiscal 1991 and 1993 in Miyazaki Prefecture.

The accidents over the past three years was 35 cases.

Of all the accidents which we surveyed, most(66%) involved the death of fish. 11% were cases of polluted water, and 9% were cases of polluted well water.

As the type of the accidents described here was thought to be caused from activities either of daily human life or of economy including agriculture, it is necessary to provide inhabitants more knowledges and pertinent guidances than before in order to let them understand how they should act in dealing with chemical compounds such as pesticides, which are thought to be a part of the polluting substances of environment.

Key words : death of fish, polluted water, polluted well water.

はじめに

突発事故により、水質汚濁等が発生することがあり、これは環境保全上、好ましいことでなく、又、魚類を始めとする生物にも被害を及ぼすことがある。快適で豊かな自然環境を保護するうえから、速やかな原因解明と調査結果が、住民及び行政関係者から期待されている。

業務で扱っている水質汚濁及び廃棄物に関する突発事故の内容は多種多様であり、原因の解明は困難な場合がある。しかし、その内容の把握や原因を解明することにより、適切な行政指導及び対策を行うことができるので、事故の再発防止等に役立つものと思われる。

県内における過去3年間(平成3年～5年度)の突発事故の動向を把握し、調査結果等をまとめたので報告する。

調査方法

1 水質の検査

調査項目及び測定方法をTable 1に示した。

Table 1 Testing methods for water

調査項目	測定方法
p H	ガラス電極法(工場排水試験方法)
S S	GFP法(")
溶存酸素	隔膜電極法(")
BOD	隔膜電極法(")
フェノール	4-アミノ安息香吸光光度法(")
シアン	ビリシ-ビロム吸光光度法(")
六価クロム	ジエニルカルバゼン吸光光度法(")
重金属(Cd, Pb, Fe)	原子吸光法(")
砒素	水素化物発生原子吸光法(")
PCB	GC-ECD法(工場排水中のPCBの試験方法)
E C	電極法(工場排水試験方法)

2 変死魚類の生物学的検査

変死魚類について、次の事項を観察し、事故原因の推定資料とした。¹⁾

- 1) 口の開閉状況
- 2) 眼球(色、光沢及びうっ血)
- 3) 体表(色、粘液の分泌、うっ血、損傷)
- 4) 鰓(色、粘液の分泌、形状、うっ血)

3 水質の農薬分析

水質汚濁事故の原因として、農薬の可能性が考えられる場合に実施した。¹⁾

測定法:GC法(検出器はECD, FPD, FTD)及びGC/MS法

調査結果及び考察

突発事故の内容と発生件数をTable 2に、又、個別の事故の概要と調査結果を末尾に資料として掲載した。

Table 2 The number of accidents from fiscal 1991 to fiscal 1993

事故の分類	事故の内容	H3 年度	H4 年度	H5 年度	小計
水質汚濁	魚類の変死事故	5	12	6	23件
	河川の水質汚濁	0	2	2	4件
	井戸水汚染	1	0	2	3件
	事業場排水の異常	0	1	1	2件
	池・湖沼の水質汚濁	0	0	1	1件
	湧水の水質汚濁	0	0	1	1件
産業廃棄物	不法保管	0	1	0	1件
発生件数 合計35件					

事故の内容別に分類し、とりまとめた結果は次のとおりである。

1 魚類の変死事故

突発事故の中では最も高い比率を占め、発生件数は合計23件(約66%)であった。特に、平成4年度はその半分に相当する12件を数え、異常な発生であった。その6月には、6件が集中的に発生(ほぼ5日に1件の割合)し、その後、翌年まで発生しなかった。

地区別では県央部(宮崎、西都、高鍋保健所管内)が20件と圧倒的に多く、全体の約87%を占めた。

検出された物質では農薬が多く、その50%以上を水質汚濁性農薬のベンゾエピンが占め、変死事故の原因と考えられた。次いでイソプロチオランが検出されたが、魚毒性が小さいことから、変死事故に結びつく可能性は低いと思われた。

平成4年5月、宮崎市水道局より、事故防止のための要請及び指導等を関係機関へ働きかける行政通達がなされた。農薬の適正使用の指導等がとられ、翌年は事故発生件数が半分の6件に減少した。

2 河川の水質汚濁

発生件数は合計4件と少なかった。平成6年3月、高岡町で産業廃棄物(廃酸)を積載したトラックが横転し、積荷の一部が大淀川へ落下、流失するという事故が発生した。下流には、約30万市民に供給している市の浄水場があり、一時は取水を停止するなど河川の水質汚濁や水道水源の汚染が懸念された。産業廃棄物及び河川水の有害物質について、即日、検査した結果、産業廃棄物からは、低濃度の有害物質が検出されたが、河川水からはまったく検出されなかった。

3 井戸水汚染

平成6年3月、串間市においてクロルピクリンによる簡易水道水源井戸の汚染事故が発生した。

第1回目の検査結果では、井戸の滞留水や集水パイプ等から高濃度のクロルピクリン(最大値3.6mg/l)が検出された。

当事故の調査結果については、当年報に詳細に報告されている。

おわりに

過去3カ年に県内で発生した突発事故は35件であった。突発事故における魚類の変死事故の占める割合は全体の66%、次に、河川の水質汚濁(11%)や井戸水汚染(9%)の順位であった。

井戸水汚染は、以前から時々、発生していた。しかし、平成6年3月に起きたクロルピクリンによる簡易水道の水源井戸の汚染事故は、多くの住民が使用していた飲料水の安全性が危惧される事故であった。

いずれも人の生活や経済活動等における不注意によって発生しており、日頃の適切な行政指導や啓蒙等により危被害を防止できるものと思われる。

文 献

1) 河野謙一, 野口辰美, 関屋幸一, 岩切淳, 杉本美喜: 魚類のへい死事故に関する調査, 宮崎県衛生環境

研究所年報, 3, 97-102, 1991

2) 公害等調整委員会: 公害苦情処理事例集(21),
公害等調整委員会事務局, 1993

資料

突発事故の概要(平成3~5年度)

1) 魚類の変死

単位: mg/l (pHを除く)

事 故 発生年月	発生地	事 故 の 概 要 等	分析 件数	分析 項目 数	分 析 結 果	備 考
平3. 6/1	都城市 年見川	フナ, ハヤ等の変死	1	23	pH: 8.3 フェノール: 0.15 銅, シアン, クロムはND. 農薬は18項目中から1項目検出された。 キャプタン: 0.0004	キャプタンの 魚毒性はC.
平3. 6/10	宮崎市 古城川	フナ, コイ, ハヤ等が數万匹変死 大きさ10~15cmのものが多くった。	1	3	イソプロチオラン: 0.038 ダイアジノン: ND MEP : ND 保健所で溶存酸素を測定しているが、 溶存酸素不足とはいえない結果となっている。	イソプロチオラン の魚毒性はB.
平3. 9/5	都城市 養魚場	養魚場でコイの稚魚が約4,000匹以上変死 8/30 水田で空中散布(XMC+ラブサイド剤)	1	1	コイの内臓を分析した。 XMC: ND	カーバメート系 殺虫剤のXMC は環境水中で分 解を受けやす い。
平3. 10/11	宮崎市 古城川	フナ, ハヤ, ナマズ等が1,000匹以上変死 排水路上流の畠にマリックスの空ビンが落ちていた。	2	1	項目 排水路水 河川水 ベンゾエピン 0.035 0.0084	ベンゾエピンは 水質汚濁性農薬 で、魚毒性は D.
平3. 11/29	新富町 横江川	フナ, ナマズ等の変死	2	2	項目 午前 午後 ベンゾエピン 0.0021 0.0015 クロロタロニルはどちらもND.	ベンゾエピン剤 が原因。
平4. 4/6	宮崎市 新別府川	コイ, ナマズ等が100匹以上変死	2	2	項目 鉄橋付近 鉄橋より100m下流 ベンゾエピン 0.0061 0.0075 クロロタロニル 0.0050 0.0066	"
平4. 4/29	宮崎市 天神川	コイ, フナ, ナマズ等の変死	2	5	項目 上流 下流 ベンゾエピン 0.030 0.018 他の農薬はND.	"
平4. 5/11	宮崎市 五十鈴川	コイ, フナ, ナマズ等の変死	3	5	項目 河川水 河川水 河川水 1 2 3 ベンゾエピン 0.0048 0.0052 0.0053 他の農薬はND.	"
平4. 5/11	宮崎市 加江田川	フナ, ナマズ, ウナギ等の変死 近くにハウス団地あり。	2	5	項目 用排水路1 用排水路2 ベンゾエピン 0.0004 0.0003 他の農薬はND.	"
平4. 5/19	西都市 桜川	フナ等の変死	1	5	ベンゾエピン: 0.0061 他の農薬はND.	"
平4. 5/31	高崎町 疊ダム (大淀川)	フナ, コイ等が約1,000匹変死。魚の変質状況からみて、事故後4~5日経過。	1	8	MEP: 0.0002 他の農薬はND.	原因物質は流出 している可能性 が大きい。

事 故 発生年月	発生地	事故の概要等	分析 件数	分析 項目 数	分 析 結 果	備 考
平4. 6/10	宮崎市 新名爪川	フナ、コイ、ナマズ、カニ、ウ ナギ等が多数変死	1	4	ベンゾエピン：0.0007 イソプロチオラン：0.017 他の農薬はN.D.	ベンゾエピン剤 が原因
平4. 6/11	宮崎市 久保川	コイ、フナ等の変死 (ジャンボタニシが観察された)	2	4	項目 河口水1 河口水2 ベンゾエピン 0.0015 0.0002 イソプロチオラン 0.0002 0.014 他の農薬はN.D.	"
平4. 6/16	宮崎市 前溝川	コイ、フナ等が50匹以上変死 (ジャンボタニシが観察された)	1	4	ベンゾエピン：0.0006 イソプロチオラン：0.0035 他の農薬はN.D.	"
平4. 6/20	宮崎市 新名爪川	フナ、コイ、ナマズ等が1,000 匹以上変死 (ジャンボタニシが観察された)	2	4	項目 河口水1 河口水2 ベンゾエピン 0.0013 0.0005 イソプロチオラン 0.036 0.056 他の農薬はN.D.	"
平4. 6/25	宮崎市 大谷川	フナ、コイ等が約50匹変死	1	4	ベンゾエピン：0.0034 イソプロチオラン：0.035 他の農薬はN.D.	"
平4. 6/30	川南町 灌漑池	フナ等が多数変死	2	17	項目 灌漑池 用 水 ベンゾエピン tr 0.0001 フルトラニル 0.014 0.017 I B P 0.0002 0.0002 イソプロチオラン 0.0024 0.0010 他の農薬はN.D.	ベンゾエピン剤 による可能性が 高い
平5. 4/27	宮崎市 前溝川	フナ等が約200匹変死	2	2	項目 上流 下流 ベンゾエピン ND 0.0020 イソプロチオラン 0.0037 0.0053	ベンゾエピン剤 が原因
平5. 5/6	宮崎市 江田川	コイ、フナ、ドジョウ等の変 死	1	2	ベンゾエピン：0.0008 イソプロチオラン：0.0006	"
平5. 5/31	宮崎市 新別府川	フナ6匹が変死	1	8	イソプロチオラン：0.0046 ベンゾエピンを含め、他の農薬はN D.	
平5. 8/18	宮崎市 八重川	フナ等が大量変死	1	13	pH : 7.2 溶存酸素 : 5.1 農薬等は全て検出されなかった。 また、魚(フナ)にベンゾエピンによ る症状を認めたが、水質からは検出さ れなかった。	
平5. 8/25	川南町 黒潮地区 農業用水 路	ハヤ等が約100匹変死 サギ(野鳥)1羽変死	2	8	項目 河口水1 河口水2 ベンゾエピン 0.00007 0.00010 他の農薬はN.D.	ベンゾエピン剤 が原因
平5. 10/10	高鍋町 鳴野川	フナ、コイ等が多数変死	1	3	ベンゾエピン：0.00092 他の農薬はN.D.	"

2) 河川の水質汚濁

単位: mg/l (pHを除く)

事 故 発生年月	発生地	事故の概要等	分析 件数	分析 項目 数	分析結果	備 考												
平4. 9/30	北川町 北川	有害物質(PCB)を河川へ流失させたとする虚偽申出事件が発生 事実確認のための分析依頼となった。	2	1	<table border="1"> <tr> <td>項目</td><td>ダム</td><td>S大橋</td></tr> <tr> <td>PCB</td><td>ND</td><td>ND</td></tr> </table> <p>ND : 0.0005mg/l以下</p>	項目	ダム	S大橋	PCB	ND	ND							
項目	ダム	S大橋																
PCB	ND	ND																
平4. 10/28 (採水)	川南町 平田川	砂利採取業者が泥水のような排水を放流したため、河川の汚濁。	2	1	<table border="1"> <tr> <td>項目</td><td>排水口</td><td>沈澱池の流入水</td></tr> <tr> <td>SS</td><td>140</td><td>22000</td></tr> </table>	項目	排水口	沈澱池の流入水	SS	140	22000							
項目	排水口	沈澱池の流入水																
SS	140	22000																
平5. 8/5 (採水)	高千穂町 日之影川	旧鉱山跡の汚濁水の流出に伴う河川の水質汚濁。	4	5	<table border="1"> <tr> <td>項目</td><td>M橋</td><td>S橋</td><td>H橋</td></tr> <tr> <td>砒素</td><td>0.007</td><td>0.006</td><td>ND</td></tr> <tr> <td>溶解性鉄</td><td>2.4</td><td>1.6</td><td>0.82</td></tr> </table> <p>カドミウムと鉛は検出されなかった。</p>	項目	M橋	S橋	H橋	砒素	0.007	0.006	ND	溶解性鉄	2.4	1.6	0.82	砒素は環境基準(0.05mg/l)以下であった。
項目	M橋	S橋	H橋															
砒素	0.007	0.006	ND															
溶解性鉄	2.4	1.6	0.82															
平6. 3/23	高岡町 大淀川	産業廃棄物(廃酸)を積んだトラックの交通事故により、積荷が大淀川に落下し、水質汚濁を発生。	6	4	<p>pH, 六価クロム, 砒素, 鉛について検査した。</p> <p>5ヵ所の地点で採水した河川水についてはpHは7.7~7.8であり、他は全て検出されなかった。</p> <p>産業廃棄物の検査結果。</p> <p>pH : 2.1</p> <p>六価クロム : 0.11</p> <p>砒素 : 0.015</p> <p>鉛 : 0.01</p> <p>(参考)</p> <p>EC : 3130 μs/cm</p>	産廃の有害物の濃度は希薄であった。												

3) 井戸水汚染

単位: mg/l (pHを除く)

事 故 発生年月	発生地	事故の概要等	分析 件数	分析 項目 数	分析結果	備 考									
平3. 6/10	日南市 民家の井戸	衛生害虫駆除のため、ジノンVP乳剤（ジクロロボス3%+ダイアジノン2%）を側溝に散布。近くに井戸があったために、井戸水の農薬汚染が発生。	2	2	<table border="1"> <tr><td>項目</td><td>6/10採水</td><td>6/11採水</td></tr> <tr><td>DDVP</td><td>0.0004</td><td>ND</td></tr> <tr><td>ダイアジノン</td><td>0.0063</td><td>ND</td></tr> </table>	項目	6/10採水	6/11採水	DDVP	0.0004	ND	ダイアジノン	0.0063	ND	
項目	6/10採水	6/11採水													
DDVP	0.0004	ND													
ダイアジノン	0.0063	ND													
平5. 4/8 (採水)	都農町	井戸水に異臭。	4	9	4検体について、塩素イオン、総硬度、過マンガン酸カリウム消費量、トリクロロ3物質等を検査したが、原因物質の特定までには至らなかった。 臭気としては薬品性の臭気と判定した。										
平6. 3/7	串間市 水源井戸	N地区住民より、水道水に異常があるので調査してほしいとの連絡が串間市にあり、現地調査を実施した結果、水源井戸の汚染を確認。			第1回目の分析において、井戸の滞留水や集水パイプ等から0.48~3.6 mg/lのクロルピクリンが検出された。	現在も調査継続中である。									

4) 事業場排水の異常

単位: mg/l (pHを除く)

事 故 発生年月	発生地	事故の概要等	分析 件数	分析 項目 数	分析結果	備 考									
平4. 5/19 (採水)	宮崎市	園芸業の排水を検査。	2	2	<table border="1"> <tr><td>項目</td><td>排水1</td><td>排水2</td></tr> <tr><td>BOD</td><td>20</td><td>27</td></tr> <tr><td>SS</td><td>5300</td><td>4600</td></tr> </table>	項目	排水1	排水2	BOD	20	27	SS	5300	4600	
項目	排水1	排水2													
BOD	20	27													
SS	5300	4600													
平5. 8/11 (採水)	宮崎市	パン製造業の排水を検査。	1	1	BOD: 82										

5) 産業廃棄物の不法保管

単位: mg/l (pHを除く)

事 故 発生年月	発生地	事故の概要等	分析 件数	分析 項目 数	分 析 結 果	備 考
平4. 4.	延岡市	産業廃棄物(廃酸)をドラム缶で不法保管。	1		pH 1(強酸) 酸の成分: フッ酸、塩酸、硝酸、硫酸 を含む。 有害物質: カドミウム、鉛、PCB、 トリクロロ物質、六価クロム、シアンについては検出 されなかった。	

6) 池・湖沼の水質汚濁

単位: mg/l (pHを除く)

事 故 発生年月	発生地	事故の概要等	分析 件数	分析 項目 数	分 析 結 果	備 考																					
平6. 3/9 (採水)	都城市	湧水を入れている池の水が白濁。畜産臭があり、鯉が死にかけている。付近に規模の大きい養豚場がある。	2	6	<table border="1"> <thead> <tr> <th>項目</th> <th>A77-L</th> <th>湧水</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ナトリウム</td> <td>1400</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td>カリウム</td> <td>5500</td> <td>22</td> </tr> <tr> <td>マグネシウム</td> <td>600</td> <td>6.3</td> </tr> <tr> <td>カルシウム</td> <td>2300</td> <td>27</td> </tr> <tr> <td>塩素イオン</td> <td>1200</td> <td>18</td> </tr> <tr> <td>硫酸イオン</td> <td>410</td> <td>1.4</td> </tr> </tbody> </table>	項目	A77-L	湧水	ナトリウム	1400	12	カリウム	5500	22	マグネシウム	600	6.3	カルシウム	2300	27	塩素イオン	1200	18	硫酸イオン	410	1.4	保健所により、 硝酸性窒素等を 検査。
項目	A77-L	湧水																									
ナトリウム	1400	12																									
カリウム	5500	22																									
マグネシウム	600	6.3																									
カルシウム	2300	27																									
塩素イオン	1200	18																									
硫酸イオン	410	1.4																									

7) 湧水の水質汚濁

単位: mg/l (pHを除く)

事 故 発生年月	発生地	事故の概要等	分析 件数	分析 項目 数	分 析 結 果	備 考
平5. 8/10 (採水)	宮崎市 民家の湧水	湧水が白濁しているため検査。	1	8	外観: 白濁 臭気: 無 亜鉛: 0.070 鉄: 1.4 マンガン: 0.011 銅、カドミウム、鉛は検出されなかつた。	判定としては、 外観は白濁しているため飲用不適。 大雨による土壤のまき上げが白濁の一因となっているものと推定される。



宮崎県衛生環境研究所年報(第5号)

平成6年9月

編集・発行 宮崎県衛生環境研究所

〒889-21

宮崎市学園木花台西2丁目3の2

TEL 宮崎 (0985) 58-1410

FAX 宮崎 (0985) 58-0930

印 刷 所 有限会社 大淀総合印刷

〒880

宮崎市祇園2丁目92番2

TEL 宮崎 (0985) 29-6655

FAX 宮崎 (0985) 29-6643