

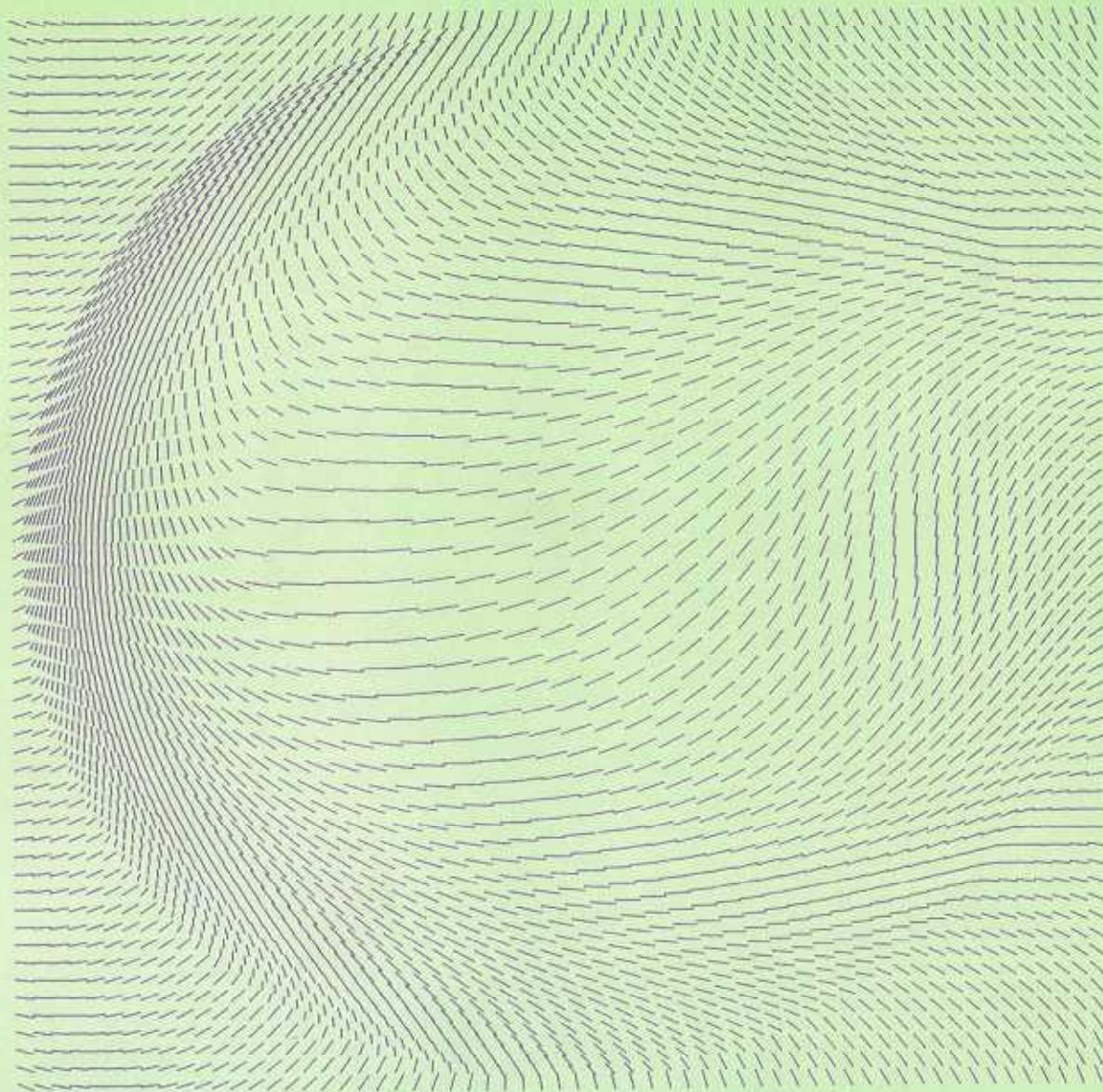
ISSN 0917-3331
CODEN: MEKNEH

宮崎県衛生環境研究所年報

第6号（平成6年度）

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

No. 6 (1994)



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6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	28
8 学会、研修、講習への参加	29
9 研究発表会	30
10 施設見学等	31
11 宮崎県衛生環境研究所職員名簿	32

II 誌上発表・学会発表

・ 誌上発表・学会発表	35
-------------	----

III 調査研究

1 1994年に宮崎県で発生したVero毒素產生性大腸菌による散発下痢症について	41
2 赤痢アメーバ症例について	46
3 宮崎県におけるインフルエンザの流行およびA(H3)型インフルエンザウイルスによる脳症例について(1994年度)	51
4 宮崎県における1990-1994年の感染症サーベイランス事業、病原体検出報告	58
5 輸入白桃缶詰中の石油臭の分析	64
6 高速液体クロマトグラフィーによる鶏肉中グリカルピラミドの定量	69
7 市販ミニカラムカートリッジによる糞便中遊離胆汁酸の簡易精製法	74
8 文具類中に含有される有害性金属の分析(1)	81

9	宮崎県における環境放射能調査（第7報）	86
10	宮崎県内温泉の化学成分の特徴と経年変化（VII）	89
11	宮崎県における大気汚染常時監視測定結果（平成6年度）	93
12	宮崎県内における酸性雨調査	101
13	悪臭物質（追加10物質）実態調査	105
14	ヘッドスペース-G C／M S 法による揮発性有機化合物の測定	109
15	低沸点有機塩素系溶剤による地下水汚染の追跡調査	115
16	底生動物による耳川、酒谷川及び広渡川の水質評価	121
17	ゴルフ場使用農薬による水質汚濁（第5報）	129
18	揮発性有機塩素化合物に係る水質調査結果	136

1994年に宮崎県で発生したVero毒素産生性大腸菌による 散発下痢症について

河野 喜美子・城 信俊*・藪押利香
八木利喬

Sporadic Cases of Diarrhea with and without HUS Caused by Verotoxin-producing
Escherichia coli in Miyazaki Prefecture in 1994.

Kimiko KAWANO, Nobutoshi JO, Rika YABUOSI, and Toshitaka YAGI

Abstract

From the feces of 346 sporadic cases of diarrhea with and without hemolytic uremic syndrome (HUS) in Miyazaki prefecture in 1994, we attempted to isolate verotoxin-producing *Escherichia coli* (VTEC). Eight strains of VTEC were isolated from 7 samples of 343 diarrhea patients without HUS. On the other hand, no VTEC strain was detected from the feces of 3 patients with HUS. Subsequently, 9 sera were collected from a total of 4 patients with HUS (the above-stated 3 patients and another patient) to see if any antibody against VTEC could be detected. Results showed these cases were diagnosed as VTEC infections due to the presence of positive antibody titers against *Escherichia coli* sero-type 0157.

Sero-type of the isolates were 0157:H7(5 strains), 026:H11(1), 0114:H19(1) and 091:H14(1). Four of 0157:H7 strains produced both verotoxin 1(VT1) and verotoxin 2(VT2), and one produced VT2. 026:H11, 0114:H19 and 091:H14 strain produced VT1, VT2 and VT1, respectively. We also attempted to detect eae gene which is one of the pathogens of *E.coli*. Eae gene was detected from all of the strains except for 091 strain.

Although only one strain of VTEC was isolated in 1992-1993, a total of 11 diarrhea cases with and without HUS were confirmed to associate with VTEC in 1994. It was thus shown that infections with VTEC were not so unusual in Miyazaki.

Key words : *Escherichia coli*, verotoxin-producing *E.coli*, hemolytic uremic syndrome

はじめに

Vero毒素産生性大腸菌 (VTEC) は、急性胃腸炎の原因菌であり、出血性大腸炎や溶血性尿毒症症候群 (HUS) を引き起こす。1982年アメリカで発生した食中毒事件を契機として注目されるようになったが、本邦でも1990年埼玉県浦和市の幼稚園での集団発生以後非常に関心が高まってきた。現在までに、多数の集団例や散発例が報告されている。

また、検査においてもPCR法の導入で迅速かつ感

度の高い検査ができるようになってきた。そこで当所では宮崎県で1994年に発生した散発下痢症患者 (HUSを併発した患者を含む) について、菌分離および血中の抗VTEC抗体価測定 (東京都衛研に依頼) を行った。その結果VTECが原因と診断された症例が得られたので報告する。また分離されたVTEC株の血清型、毒素型、プラスミドプロファイル、eae gene の検出等も行ったので併せて報告する。

微生物部細菌科・*現 延岡保健所

材料と方法

1. 対照菌株

VTEC対照株として、東京都立衛生研究所より分与されたEDL 932株(0157:H7)および1992年に宮崎県において3歳の小児より分離された宮崎株(0157:H7)を用いた。

2. 材料

1994年1月より12月に宮崎県内の小児科および内科を受診した下痢症患者(HUSは起こしていない)343例の下痢便およびHUSを併発した出血性下痢患者4名からの便3検体、血清9検体を検査材料とした。

3. Vero毒素産生性大腸菌の分離方法

患者便をDHL培地に塗抹接種後37°C 1夜培養し、発育した菌についてVero毒素(VT)遺伝子を目的としたPCRを行った(スクリーニングPCR)。ただしHUSを起こした患者の検体のように病日が経ち菌数が少ないことが予想される検体については患者便をトリプトソイブイヨンで増菌した菌液についても同時にPCRを行った。PCRでVT陽性を示した検体について、VTを産生するコロニーを分離・純培養した。なおVTの検出は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を用いて行った。

4. PCR法

VT産生遺伝子を検出するためのPCR法¹⁾は、Karch and Meyerのプライマー、Taq polymerase(プロメガ)を用い、前熱変性94°C 5分間の後、熱変性94°C30秒、アニーリング45°C60秒、伸長反応72°C90秒を20サイクル行い、最終伸長72°C10分間行った。またeae遺伝子を検出するためのPCR法は伊藤ら²⁾のプライマーを用い、VTと同様の方法で行った。

5. Vero細胞変性試験

甲斐らの方法³⁾により行った。Vero細胞の単層を96穴のマイクロプレートに準備し、各穴にEagle-MEM 100 μlを添加した。被検菌はトリプトソイブイヨン2 mlで37°C24時間振とう培養後、ポリミキシンB(40,000IU/ml)を0.1ml加え、37°C 3時間反応させた。菌液を12,000rpm、5分間遠心分離し、上清を試料とした。試料をPBSで10倍希釈から適宜段階希釈した後その10 μlずつをマイクロプレートの各穴のVero細胞に接種し、37°C、5%CO₂存在下で培養し、1, 2, 3, 4日目に細胞の形態変化を観察した。

6. 大腸菌ベロトキシン検出用キット

デンカ生研のものを用い、その術式に従って使用した。

7. プラスミドDNAの検出法

Kado-Leuの変法^{4) 5)}に準じて行った。Lブロスで37°C、1夜振とう培養した菌液を約1.5mlエッペンドルフチューブにとり、15,000rpm、5min遠心した。上清を捨て、菌を100 μlのTris acetate buffer (TA E)に浮遊させ、200 μlのlysing solutionを加えて混和した。55°C、60分加熱後、フェノールクロロホルム混液600 μlを加え、100回転倒混和した。15,000 rpm、15分遠心後、水層を静かに吸い取り、別のチューブに移した。この液を試料とし、0.7%アガロースゲルを用いて泳動した。泳動後、エチジウムプロマイド液で染色し、365nmの紫外線下で写真撮影した。なお試験毎に対照VTEC菌株、NR 1, V 517, R40 aを同時に試験した。

8. 血清型別試験

O血清型は、普通寒天培地で37°C 1夜培養後121°C 15分加熱した菌を抗原とし、市販の病原性大腸菌診断用血清(デンカ生研)を用い、スライド凝集試験により決定した。H血清型はクレーギ管を入れた半流動培地で運動性を強化した後、トリプトソイブイヨンで37°C約6時間培養しホルマリンで固定した菌を抗原とし、市販の病原性大腸菌診断用血清(デンカ生研)を用いて試験管内凝集反応を行い決定した。

なお一部の菌株は国立予防衛生研究所に依頼し型別していただいた。

9. 薬剤感受性試験

薬剤感受性試験は、BBL、センシ・ディスクを用いたディスク法で行った。使用した薬剤は、クロラムフェニコール30 μg(CP)、テトラサイクリン30 μg(TC)、ストレプトマイシン10 μg(SM)、アンピシリン10 μg(ABPC)、カナマイシン30 μg(KM)、ナリジクス酸30 μg(NA)、 fosfomycin50 μg(FOM)、セフメタゾール30 μg(CMZ)、セファゾリン30 μg(CEZ)、スルファメトキサゾール23.75 μg・トリメトプリム1.25 μg合剤(ST)およびセフオチアム30 μg(CTM)の合計11種類である。

成績

1. 散発下痢患者(HUSを伴わない)からのVTEC分離状況および分離陽性患者の臨床症状

散発下痢患者便343検体中7検体からVTECが分離

された（表1）。そのうちの2例は水様性下痢のみの下痢であったが、他の5例が出血性下痢を伴っていた。また腹痛の強い例が多く、発熱はないか、あっても軽度であった。年齢は7例中6例が11歳以下の小児で

あったが、55歳という例が1例あった。検体採取についてはすべて4病日以内に行われており良い材料で検査を行うことができた。

Table 1 Clinical symptoms and some other informations of patients associated with VTEC infection

Case No.	Age	Sex	Date of specimen collection	Date of onset	Days after onset	Specimen	Isolation of VTEC	Symptoms
1	55	M	1994.1.24	1994.1.22	3	Feces	+	Watery diarrhea, Stomachache, Nausea
2	9	M	1994.3.11	1994.3.9	3	Feces	+	Watery diarrhea, 37.2°C, Stomachache
3	5	M	1994.6.30	1994.6.29	2	Feces	+	Bloody diarrhea, Stomachache
4	6	M	1994.7.24	1994.7.23	2	Feces	+	Bloody diarrhea, 37.1°C, Stomachache
5	7	F	1994.7.24	1994.7.21	4	Feces	+	Bloody diarrhea, 37.5°C, Stomachache
6	11	M	1994.8.21	1994.8.19	3	Feces	+	Bloody diarrhea, 37.2°C, Severe Stomachache
7	11	M	1994.8.27	1994.8.25	3	Feces	+	Bloody diarrhea, 37.2°C, Severe Stomachache
8	1	M	1994.4.21	1994.4.16	6	Feces, Sera	-	Bloody diarrhea, 37.0°C, HUS, Spasm
9	1	M	1994.5.2	?		Feces, Sera	-	Bloody diarrhea, 37.8°C, HUS
10	10	F	1994.5.1	?		Sera	-	Bloody diarrhea, HUS
11	4	F	1994.7.31	1994.7.26	6	Feces, Sera	-	Bloody diarrhea, HUS, Jaundice

* : Two VTEC strains were isolated from the patients.

2. HUSを併発した出血性下痢患者におけるVTEC分離およびVTECに対する血中抗体価の測定

これらの症例はすべてHUS症状を起こした後に依頼があったもので、4例中2例は発症後6日を経ており、他の2例は発症月日が明確でなかった。また症例No.10については検体採取時すでに普通便になっており便は出なくて採取できなかった。便が得られた3例についてでは菌分離はすべて陰性であった。そのためVTEC血清型0157に対する血中抗体価測定（受身血球凝集反応）を東京都立衛生研究所甲斐明美博士に依頼した。結果は表2のとおりである。大腸菌血清型0157に対する血中抗体価が9血清ともすべて100倍以上の陽性を示したことよりこれらのHUSを併発した患者は大腸菌0157の感染であることが証明された。

3. 分離VTEC株の性状

表3に示すように下痢患者（HUSを伴わない）7例より8株のVTEC株が分離された。血清型は0157:H7が5株、026:H11が1株、0114:H19が1株および091:H14が1株で、それぞれVT1, VT2あるいはその両方の毒素を産生した。また大腸菌の病原因子の一つであるeae遺伝子は分離株A（091:H14）以外の7株で認められた。またこれらの株の薬剤感受性を調べると8株中4株で耐性が見られた。A株（091:H14）はTCとSM, C株（0157:H7）はABPC, D株（0157:H7）はTCとSMとABPC, F株（0157:H7）はTCとSMとABPCに耐性を示した。これらの性状を考え併せると、8株のうちD株とF株は非常に似ていた。

Table. 2 Antibody titers to E.coli 0157 in the sera of patients with HUS*

Case No.	Date of onset	Date of serum collection	Days after onset	Antibody titers** to E.coli 0157	Result
8	1994.4.16	1994.4.21	6	100x	+
		1994.4.28	13	600x	+
9	?	1994.5.9	?	100x	+
		1994.5.16	?	100x	+
		1994.5.16	?	100x	+
		1994.5.24	?	100x	+
		1994.5.1	?	2700x	+
10	?	1994.5.6	?	2700x	+
		1994.7.26	6	300x	+
11	1994.7.26	1994.7.31	14	300x	+
		1994.8.8	14	300x	+

* The tests were done by Dr.Kai at Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health.

** Positive : 100x ≤

Table. 3 Characteristics of VTEC isolates

Case No.	Isolate	Sero-type	Toxin	eae gene (PCR)	Antimicrobial susceptibility										
					CP	TC	SM	ABPC	KM	NA	FOM	CMZ	CEZ	ST	CTM
1	A	091:H14	VT1	-	S	R	R	S	S	S	S	S	S	S	S
2	B	026:H11	VT1	+	S	S	I	S	S	S	S	S	S	S	S
3	C	0157:H7	VT1+VT2	+	S	S	S	R	S	S	S	S	S	S	S
4	D	0157:H7	VT1+VT2	+	S	R	R	R	S	S	S	S	S	S	S
5	E	0157:H7	VT2	+	S	S	I	S	S	S	S	S	S	S	S
6	F	0157:H7	VT1+VT2	+	S	R	R	R	S	S	S	S	S	S	S
7	G	0114:H19	VT2	+	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
8	H	0157:H7	VT1+VT2	+	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S

S : Sensitive, R : Resistant, I : Intermediate

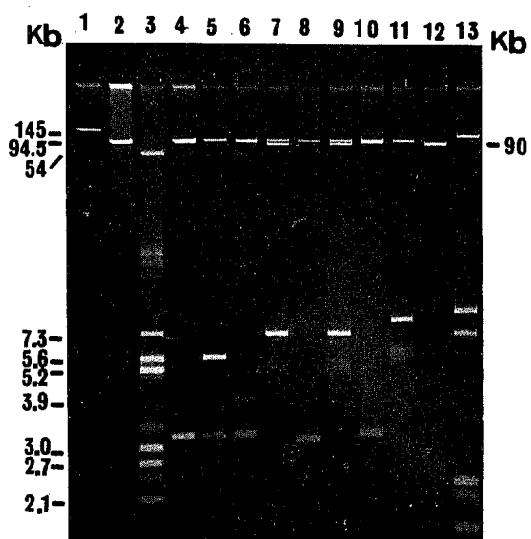


Fig. 1 Plasmid profile of VTEC isolates
 1.R40a,2.NR1,3.V517 ,4.VTEC EDL932
 (0157:H7),5.VTEC Miyazaki strain(0157:H7)
 6.VTEC isolate C,7.VTEC isolate D,
 8.VTEC isolate E,9.VTEC isolate F,
 10.VTEC isolate G,11.VTEC isolate B,
 12.VTEC isolate H,13.VTEC isolate A

考　　察

1990年に埼玉県浦和市の出血性大腸菌事件が起こったのをきっかけに、VTECへの関心が高まると同時に検査体制も急速に充実してきた。宮崎県でも1992年より、感染症サーベイランス事業の検査定点、医師会検査センターとの協力、またその他の緊急の依頼によりVero毒素産生性大腸菌の検査を行ってきた。

しかし昨年までは1992年に1例のVTECの分離があっただけでそれほど問題となるものではなかった。ところが1994年はVTECが散発下痢症患者7例より8株検出され、またHUSを起こした患者からの緊急の依頼も4例に昇り、Vero毒素産生性大腸菌症が宮崎県でも決してまれな病気ではないことが示された。

今回VTEC感染例は明らかに2つのタイプに分かれた。1つは病院で細菌感染症を疑われ（必ずしも大腸菌性下痢症が疑われたわけではないが）検査も治療も2-3日以内になされているグループで、これらの症例はすべてHUS症状を起こさず重症化していない。またこれらの症例からは原因菌が分離できた。他の1つは発病後かなり病日をへ、HUSを起こした後に検査治療が始まったグループで、これらは重症で、菌も分離できなかった。この臨床症状の差は菌の持つ病原性にもよるのかもしれないが、早期発見できればもう少し症状を軽減できたのではないかと思われる。

分離株の解析は今後は毒素だけでなく、もう一つの大変な病原因子である付着に関する因子に注目したいと思っている。今回その第一段階としてeae geneの検出を行い分離株A(091:H14)を除くすべての分離株で陽性の結果を得た。分離株Aについては他の株とかなり異なっているので今後さらに検討していく予定である。

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、徳田内科小児科院長・副院長先生、県立宮崎病院小児科の先生方ならびに宮崎市郡医師会検査センター宮越征之氏に深謝いたします。また大腸菌O157等の血清診断をしていただいたほか、貴重なご助言をくださった東京都立衛生研究所の甲斐明美博士、一部のVTEC分離株の血清型検査をしていただいた国立予防衛生研究所の田村和満博士、PCRに関してご指導・ご助言をくださった国立予防衛生研究所の伊藤健一郎博士に深謝いたします。

文　　献

- 1) 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
- 2) 伊藤健一郎ら:PCR及び酵素標識DNAプローブ法による病原性大腸菌eae遺伝子の検出と“cold”SSCPによる型別。感染症学雑誌、68、139、1994
- 3) 甲斐明美、工藤泰雄：腸管出血性大腸菌(Vero細胞毒素産生性大腸菌)とその診断について。モダンメディア、35、240-243、1989
- 4) C.I.Kado and S.T.Liu : Rapid procedure for detection and isolation of large and small plasmids. J.Bacteriol, 145, 1365-1373, 1981
- 5) 日本細菌学会教育委員会編:Rプラスミドの分子遺伝学的実験法。60, 1983

赤痢アメーバ症例について

城 信俊^{*1}・山本 正悟・河野 喜美子
三吉 康七郎・吉野 修司・薮押 利香
八木 利喬・川畑 紀彦・谷口 康郎^{*2}
中原 藤正^{*3}

Cases with Diseases Caused by *Entamoeba histolytica*

Nobutoshi JO, Seigo YAMAMOTO, Kimiko KAWANO, Koshichiro MIYOSI, Syuji YOSINO,
Rika YABUOSI, Toshitaka YAGI, Norihiko KAWABATA, Yasuro TANIGUCHI,
and Fujimasa NAKAHARA

Abstract

Although no research on diseases caused by *Entamoeba histolytica* had been done for the past twenty years, samples from 2 cases were brought to this laboratory for diagnosis of amebic dysentery in January and June 1994. One case with liver abscess was diagnosed as amebic liver abscess, because a high level of antibody titer(20480x) against *Entamoeba histolytica* was shown in the serum. No trophozoite or cyst of *Entamoeba histolytica* were detected from this patient. He had gone to Panama, Peru, Chile and Solomon Islands, etc. before, and contracted this disease on the ship for Peru. In another case, Trophozoite of *Entamoeba histolytica* was detected in the culture of the feces, and antibody titer against *Entamoeba histolytica* was positive with 640x. As this patient had never gone to foreign countries, the source of the infection was unknown.

Diseases caused by *Entamoeba histolytica* will increase in Japan with the increase in foreign travel and consequent cases of diarrhea. There is a need for an examination system.

Key words : amebic dysentery, amebic liver abscess, *Entamoeba histolytica*

はじめに

赤痢アメーバ (*Entamoeba histolytica*) は, histo (組織) lytica (溶かす) の名が示すごとく組織侵入性を有する原虫である。本虫による感染はヒトが囊子を経口的に摂取することによって起こる。経口摂取された囊子は、胃・小腸などの消化液の作用を受けて脱囊・発育分裂して8匹の小さな脱囊後栄養型となり、大腸に下って腸粘膜に侵入・増殖する。また、本原虫を原因とする赤痢アメーバ症はアメーバ赤痢（腸管アメーバ症）と腸管外アメーバ症に分けられ、アメーバ赤痢は潰瘍性大腸炎と莓ゼリー状の粘血便を特徴とし、腸管外アメーバ症では大腸組織内から血行性に移行した栄養型による肝膿瘍が多く、軽い下痢として見過ご

されていた腸管アメーバ症から腸管外アメーバ症になるケースも多い。

わが国における寄生虫感染症の様相は変化の一途にあり、特に致死的経過をとる疾患は減少している。赤痢アメーバ症もコレラや赤痢と同様に、栄養状態の向上・食生活の変化および医学の進歩などによって激減したが、交通の利便化に伴って輸入感染症といった形で定着してきた。また、法定・指定伝染病として届け出られた平成5年の赤痢患者は全国で1,120人で伝染病疾患のうち最も多いが、このうちアメーバ赤痢が152人を占めて近年増加傾向にある。このアメーバ赤痢の発生を年齢別に見ると20~24歳が全体の約3分の1を占め、何故か男性に多く見られる（図1, 2）。また、アメーバ赤痢の人口10万当たりの罹患率は全国

微生物部細菌科・ウイルス科

*1現 延岡保健所

*2 日南保健所

*3 宮崎保健所

平均で 0.1 であり、東京都で 0.3 (32名)・大阪府で 0.5 (25名) と高く、届出数の大半を関東 (62名)・関西 (35名) 地区で占めている(図3)。

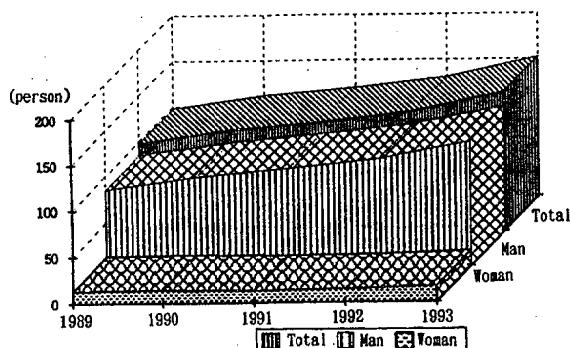


Fig. 1 The change of amoebic dysentery patients

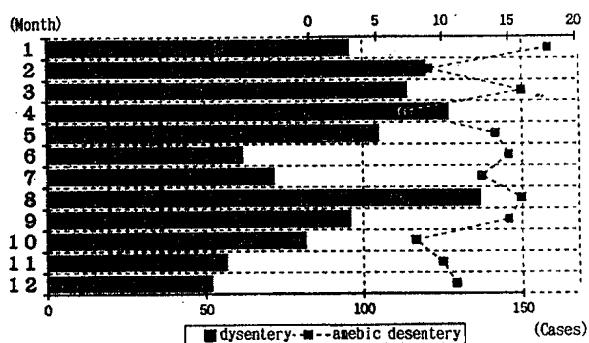


Fig. 2 No. of patients of dysentery and amoebic dysentery (1993)

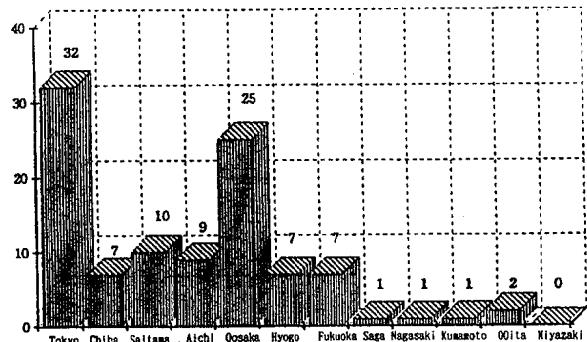


Fig. 3 No. of amoebic dysentery patients in some prefectures (1993)

一方宮崎県では、この20数年来届出がないために経験不足であることに加えて、患者発生の可能性が増大していることから、検査体制を確立する必要があった。今回、2例の赤痢アメバ症例を検査する機会があつたのでその概要を報告する。

材料と方法^{1) 2) 3) 4)}

1 患者の便および血清

平成5年12月にペルー沖漁場へ行く途中で発症し、平成6年1月に届け出られた患者(症例1)および平成6年6月に県内で発症し、7月に届け出られた患者(症例2)からそれぞれ4日間と5日間にわたって採取された便および急性期と回復期の血清を検査対象とした。また、症例1については5日間にわたって採取された肝臓癌からの膿を、症例2については家族4名の便および血清も用いた。また、便は採取直後に搬入して検査に供した。

2 寄生虫学的検査

虫体の検出と同定に際しては、神奈川県衛生研究所から分与された赤痢アメバの囊子および栄養型の染色標本を対照とした。

1) 直接塗抹法およびヨード染色法

運動性を示す栄養型の検出および囊子の検出を目的として実施した。スライドグラス上に生理食塩水を1滴とり、これに爪楊枝でとった糞便を少量溶かした後、光学顕微鏡で観察した。また、囊子の検出感度を上げるために生理食塩水のかわりにヨード液を用いたヨード染色法も併せて実施した(図4)。

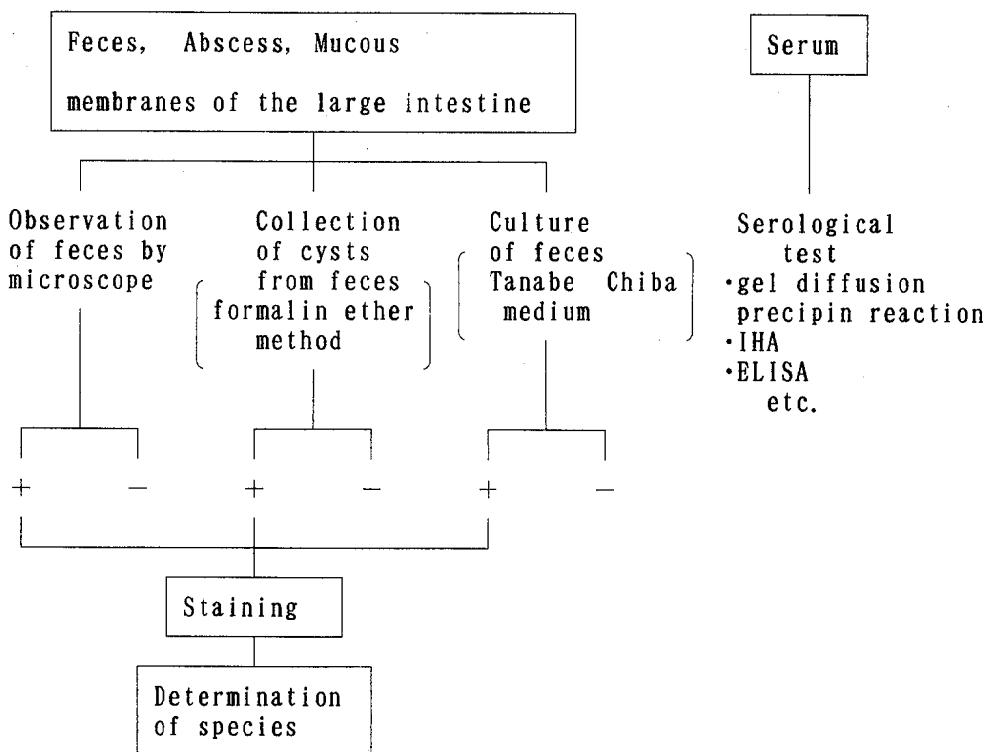


Fig. 4 Protocol of examination for *Entamoeba histolytica*

2) 集囊子法

糞便約0.5gを試験管にとり、約5mlの生理食塩水に懸濁してガーゼで濾過した後、2000回転で約2分間遠心して得られた沈渣に10%ホルマリンを加えて強く振り、2500回転で遠心し、沈渣にヨード液を加えて染色した後、光学顕微鏡で観察した。なお、本法にはホルマリン固定によって安全性を確保できるほか、検体の保存もできる長所がある。

3) 培養法

栄養型の検出を目的にして田辺・千葉培地を用いて実施した。中試験管に作製した培地の液体部に小指頭大の便あるいは膿を接種し、約5日間毎日栄養型の有無を観察した。栄養型が検出された場合には運動性を観察するとともにコーン染色を実施し、形態学的特徴により同定を行った。また、3代継代を行っても検出されない場合、陰性とした。

3 血清学的検査

市販のキット（赤痢アメーバHA, Japan Lyophilization Laboratory）を用いて抗体価を測定した。なお、本キットは赤痢アメーバの虫体成分を吸着させたニワトリ赤血球により被検血清中の抗赤痢アメーバ抗体を検出する方法を採用している。また、使用説明書に従って実施し、間接赤血球凝集価80倍以上を陽性と判定した。

結果

1 症例 1

1) 患者の状況および検体搬入までの経過

患者は漁業を営む41歳の男性で、マグロ漁のためにパナマ、ペルー、チリ、ソロモン等に行った経験がある。平成5年12月末、神奈川県三浦崎港からペルー沖漁場に出航し、平成6年1月4日に船上にて発症（発熱（40度）と下腹部全体の異和感）した。1月7日ハワイの病院に収容され、血清学的検査により赤痢アメーバ性肝臓瘍と診断された。1月30日にハワイの病院を退院し飛行機で大阪経由宮崎に帰国し、そのまま病院に入院した。アメーバ赤痢は法定伝染病であるため原虫の有無の検査が保健所に依頼され、当所に検体が搬入された。この時点でも、かなり大きな肝臓瘍が観察されて排膿が見られた。

2) 寄生虫学的検査

平成6年2月7日から15日の間に採取された糞便4検体および肝臓瘍内容物5検体について検査したが、いずれの方法においてもアメーバ様の原虫、囊子は検出されなかった（表1）。

Table 1 Detection of *Entamoeba histolytica* (Case No. 1)

Sample	Date of collection	Observation of feces by microscope	Iode staining	Collection of cysts from feces	Culture of feces
pus	1994. 2. 7	—	—	—	—
feces	1994. 2. 8	—	—	—	—
pus	1994. 2. 8	—	—	—	—
feces	1994. 2. 9	—	—	—	—
pus	1994. 2. 9	—	—	—	—
pus	1994. 2. 10	—	—	—	—
feces	1994. 2. 14	—	—	—	—
pus	1994. 2. 14	—	—	—	—
feces	1994. 2. 15	—	—	—	—

* The serum from case No.1 showed the high antibody titer of 20,480x to *Entamoeba histolytica*.

3) 血清学的検査

平成6年2月7日に採取された血清の間接赤血球凝集価(IHA価)を測定した結果、20,480倍と高い抗体価を示した。

2 症例2

1) 患者の状況および検体搬入までの経過

患者は農業を営む61歳の男性で、平成6年6月初めから腹痛が続き、6月27日に胃腸外科を受診した。大腸潰瘍部の生検材料(内視鏡)から赤痢アメーバ様の原虫が検出されたために、法定伝染病の疑いで7月14日に保健所に届出があり同日に隔離され、確定診断のために検体が当所に搬入された。

2) 寄生虫学的検査

平成6年7月14日から19日の間に採取された糞便5検体中1検体から培養により活発なアメーバ運動を示す原虫(栄養型)が検出された。この原虫は生標本、コーン染色で以下の性状を示し赤痢アメーバと同定された。

- a) 外肉(偽足)と内肉は明瞭に区別される。
- b) 外肉には顆粒が見られない。
- c) 活発な運動性を示す。
- d) 核小体が核の中心にある(コーン染色)。
- e) 核膜内面にクロマチン顆粒が均一に並んでいる(コーン染色)

直接塗抹および集囊子法では原虫・囊子は検出されなかった(表2)。

Table 2 Detection of *Entamoeba histolytica* (Case No. 2)

Sample	Date of collection	Observation of feces by microscope	Iode staining	Collection of cysts from feces	Culture of feces
feces	1994. 7. 14	—	—	—	+
feces	1994. 7. 15	—	—	—	—
feces	1994. 7. 17	—	—	—	—
feces	1994. 7. 18	—	—	—	—
feces	1994. 7. 19	—	—	—	—

* The serum from case No.2 showed the antibody titer of 640x to *Entamoeba histolytica*.

3) 血清学的検査

7月14日に採取された患者の血清について、赤痢アメーバに対する抗体価を測定した結果、640倍を示し陽性であった。

4) 家族の寄生虫学的・血清学的検査

患者の孫、いとこの寄生虫学的検査結果、妻と息子の血清学的検査結果はいずれも陰性であった(表3, 4)。

Table 3 Detection of *Entamoeba histolytica* in feces from members of the patient's family

Origin	Date of collection	Observation of feces by microscope	Iode staining	Collection of cysts from feces	Culture of feces
grand child	1994. 7. 14	—	—	—	—
cousin	1994. 7. 15	—	—	—	—

Table 4 Serum antibody titers to *Entamoeba histolytica* (Case No. 2)

Origin	IHA antibody titer
patient	640
wife	<40
son	<40
positive control	640

考 察

近年、症例の減少により寄生虫検査の機会は少なくなってきている。また、寄生虫検査は「命に別状ない」「汚い」「臭い」などで無視されたり敬遠されている検査のひとつである。しかし少數の寄生虫による単独寄生例はともかく、他の疾病を併発した場合には不慮の転機をまねくこともあり、寄生虫検査体制の維持・確立は当所にとって重要な課題である。

症例 1 の患者には肝臓瘍が見られ、さらに赤痢アメーバに対する抗体価が高値を示しており腸管外アメーバ症と考えられる（腸炎症状がなくかつ便から原虫が検出されなかつたことより腸管アメーバ症は否定）が、原虫の栄養型、囊子は検出されなかつた。この理由としては「すでに治療を受けていたこと」、「赤痢アメーバは肝臓瘍壁に見られ排糞液からは殆ど検出されないこと」などが考えられる。またこの患者が漁業に従事していることを考えると、遠洋漁業関係者は諸外国で感染する可能性を充分に持つてゐると思われる。

症例 2 は、開業医による大腸生検で直腸粘膜下組織内に侵入増殖して組織細胞を破壊した赤痢アメーバ様の虫体が確認された事例で、大腸潰瘍を伴つてゐた。糞便の培養によつて検出された栄養型虫体が赤痢アメーバと同定された時点で治療が開始され、また保健所や市町村の防疫担当者によって感染の拡大防止のための対策が早急に実施された。しかし、患者には海外

渡航歴はなく、この事例での感染源や感染経路は今だに不明である。従つて、この事例に関しても、今後疫学的な背景の確認が必要であろう。

全国的な赤痢アメーバ症の増加傾向を背景にして検査体制確立の必要性が高まつてゐるが、今回の事例を通して、当所においても赤痢アメーバに対する検査体制をある程度確立できた。しかし、血清学的診断法として用いた間接赤血球凝集反応では IgM 抗体を検出できないため、得られた抗体価の診断的価値は低い。近年 IgM 抗体の検出可能な検査法が開発されており、今後このような方法の導入を図つていただきたい。

謝 辞

貴重な標本等を提供していただきました神奈川県衛生研究所の黒木俊郎博士に深謝いたします。

文 献

- 1) 小山 力、黒木俊郎、山井志郎：アメーバ性赤痢検査マニュアル、1989.
- 2) 吉田幸雄：医動物学, p10-15, 南山堂, 1985.
- 3) 鈴木了司：人体寄生虫卵原虫図説, p82-85, 菊屋書房, 1983.
- 4) 大友弘士：アメーバ症の動向とその診断法について, 1991.

宮崎県におけるインフルエンザの流行およびA (H3) 型 インフルエンザウイルスによる脳症例について（1994年度）

山 本 正 悟・三 吉 康七郎・吉 野 修 司
小 牧 宏 文*

Epidemic of Influenza in Miyazaki Prefecture in Fiscal Year 1994
and Acute Encephalopathy Caused by Influenza Virus Type A(H3)

Seigo YAMAMOTO, Koshichiro MIYOSI, Syuji YOSHINO, and Hirofumi KOMAKI*

Abstract

Influenza caused by influenza virus type A (H3) broke out in January 1995 in Miyazaki Prefecture. About twenty-one thousand cases of patients with influenza-like symptoms were reported from institutions including primary and junior high schools. Thirty-four of the 47 patients examined were serologically diagnosed as influenza caused by influenza virus type A (H3) and 7 strains of influenza virus type A (H3) were isolated from these patients. Five strains identified as influenza virus type B were isolated from only the endemic cases. During this epidemic period, 2 strains of influenza virus type A (H3) were isolated from 2 nasopharyngeal specimens collected from 2 patients clinically diagnosed as having encephalopathy. As the same type of influenza virus was isolated from the sister of one encephalopathy case and the epidemic with same type virus was confirmed in the area, influenza virus type A (H3) was considered to be the causative agent of these cases.

The RT-PCR technique was evaluated for the diagnosis of influenza virus type A (H3) infection. The results found with this technique correlated with those by the isolation method using MDCK cells. Thus, this technique was confirmed to be useful for rapid diagnosis of influenza.

Key words : epidemiology of influenza, encephalopathy, influenza virus type A (H3)

はじめに

インフルエンザは1～3日の潜伏期を経て突然発症し、発熱・悪寒・頭痛・全身の筋肉痛・腰痛・関節痛を伴う重症感の強い疾患であるが、一般的には予後良好で、ほぼ1週間以内には正常に戻る¹⁾。しかし、ハイリスク群（慢性の呼吸器疾患や心疾患、糖尿病などの消耗性基礎疾患を持つ患者や乳幼児、高齢者）では注意を要し、細菌性の二次感染による肺炎を併発したり、重症化する傾向がある^{1) 2)}。また、冬季に脳症あるいは脳炎と記載される疾患がことに小児において増

加する傾向があり、これらの神経系疾患とインフルエンザとの間の因果関係についても報告されている³⁾。一方、1995年1月から2月にかけて宮崎県でもインフルエンザの大規模な流行が起きたとともに、脳症を併発して死亡に至った症例からA (H3) 型インフルエンザウイルスが分離され、本疾患の重要性が再確認された。

本稿では宮崎県における1994年度のインフルエンザ流行の概要とA (H3) 型インフルエンザウイルスによる脳症例について報告する。また、迅速診断法として有用と思われるRT-PCRによるA (H3) 型イン

フルエンザウイルスに特異的なHA1遺伝子部位の検出も試みたのであわせて報告する。

材料と方法

1. 患者数の集計

患者数は、感染症サーベイランスシステムの一般定点からの情報と小中学校・その他の施設からの施設別発生状況調査報告をもとに集計した。

2. 患者、血清およびウイルス分離用材料

1995年1月、インフルエンザ様疾患の集団発生に際して各保健所管内で検体を採取された小中学生48名（都城・串間保健所各10名、小林・日南・国富保健所各5名、宮崎・日向・高千穂保健所各3名、高鍋保健所4名）および1995年1月から3月にかけてサーベイランスシステムの検査定点で検体を採取された脳症例2例・脳炎2例を含む患者15名を調査対象とした。集団発生例では血清診断用の対血清とウイルス分離用のうがい液を、散発例からはウイルス分離用の咽頭ぬぐい液をそれぞれ常法によって採取した。また、血清と分離用検体は実験に供するまでそれぞれ-20°Cおよび-80°Cに保存した。

3. 血清診断

対血清を用いた患者の血清診断はHemagglutination inhibition (HI) testにより行った。また、HI testは国立予防衛生研究所日本インフルエンザセンターより配布された抗原[A/Yamagata/32/89 (H1N1), A/Kitakyusyu/159/93 (H3N2), A/Akita/1/94 (H3N2), B/Mie/1/93]を用い、伝染病流行予測調査検査術式（厚生省保健医療局結核難病感染症課、感染症対策室作製、1986年）に従って実施した。なお、分離株がニワトリ赤血球に凝集性を示さなかったため、血球にはヒトO型赤血球を用いた。

4. ウィルス分離

分離は、96穴平底マイクロプレートに単層培養したMDCK細胞に検体を接種する微量法によって実施した。各検体を3000回転30分間遠心して得られた上清を抗生物質（ペニシリン1000u/ml、ストレプトマイシン1000γ/ml）で処理した後、1件あたり4穴の細胞にそれぞれ25μlづつ接種し、30分間吸着させた後トリプシン加Eagle's MEM¹⁾を100μlずつ加えて36°Cの5%炭酸ガス孵卵器内で培養した。1週間観察してもCPEを認めないものは継代を行い、3代継代し

てもCPEが出現しない場合には分離陰性と判定した。

5. 分離株の同定

国立予防衛生研究所から配布されたフェレット抗血清とヒトO型血球を用い、伝染病流行予測調査検査術式により実施した。

6. 分離株の抗原解析

分離株の型ごとに、2株ずつを国立予防衛生研究所日本インフルエンザセンターに送付して、抗原解析を依頼した。

7. RT-PCR

HA1遺伝子にあるA(H3)型インフルエンザウイルスに特異的な配列部位から設計されたプライマー対:#840 (5'-TTGTTAACCGCAGCAAAGCT-3') および#842 (5'-TCACGGTTTACTATTGTCC-3') を用い、北橋ら⁵⁾の方法に準じて実施した。なお、これらのプライマーは国立公衆衛生院中島節子博士から分与を受けた。

結果

1. 患者発生状況

感染症サーベイランス情報によると、1995年第1週から15週までの患者数は20241名で、昨年同期の患者数243名に比べて約10倍であった。また、患者は1995年第2週から増加し第3週にピークに達した(Fig. 1)。一方、同時期に、小中学校・その他の施設における集団発生が報告され、1月末までの流行期間中におけるこれらの施設での総患者数は21668名に、総欠席者数は8967名に達した(Table 1)。また、学校・学年・学級閉鎖はそれぞれ0件・6件・10件で、今期の流行は1990年以来の大規模な流行であった(Table 1)。

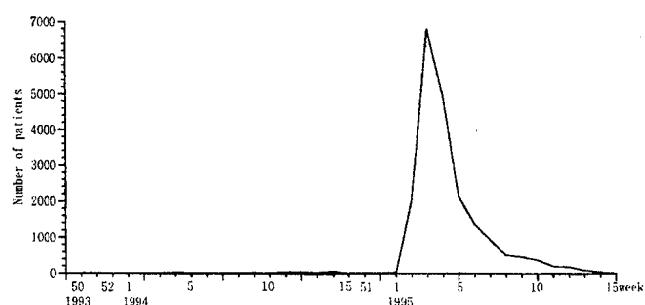


Fig. 1 Weekly reported number of influenza-like disease in Miyazaki Prefecture

Table 1 Incidence of epidemic influenza-like disease in facilities

Institution	No. of institutions	No. of registrants	No. of patients	No. of absentees	No. of schools	No. of grades	No. of closed classes
Primary school	12	35870	12997	5454	0	2	10
Junior high school	4	18423	7855	3165	0	4	
Others		1602	816	348			
Total		55895	21668	8967	0	6	10

2. 集団発生例の血清学的、ウイルス学的調査および症状

9保健所管内で対血清を採取された47名の患者中34名が分離株:A/Miyazaki/1/95に対してHI抗体価の有意な上昇を示した。また、これら34名の患者中33名がA/Kitakyusyu/159/93に対して、31名がA/

Akita/159/93に対してそれぞれ有意な抗体上昇を示した(Table 2)。また、48名の患者から採取された咽頭ぬぐい液48件中7件からウイルスが分離され(Table 2),これら7株はA(H3)型インフルエンザウイルスと同定された(Table 3)。

Table 2 Serological diagnosis by hemagglutination inhibition test with paired sera and isolation of influenza virus in epidemic cases

Epidemic area	No. of patients	Hemagglutination inhibition test					Isolation of influenza Virus	Type of isolate
		A/Yamagata/32/89 (AH1)	A/Kitakyusyu/159/93 (AH3)	A/Akita/1/94 (AH3)	B/Mie/1/93 (B)	A/Miyazaki/1/95 (AH3)		
Miyakonojyo	10	0/10*	6/10	6/10	0/10	6/10	2/10**	AH3
Kobayashi	5	0/5	4/5	5/5	0/5	5/5	3/5	AH3
Miyazaki	3	0/3	3/3	3/3	0/3	3/3	0/3	
Hyuga	3	0/3	3/3	3/3	0/3	3/3	0/3	
Nichinan	5	0/4	4/4	4/4	0/4	4/4	1/5	AH3
Takanabe	4	0/4	4/4	4/4	0/4	4/4	0/4	
Kunitomi	5	0/5	5/5	3/5	0/5	5/5	0/5	
Kushima	10	0/10	2/10	2/10	0/10	2/10	0/10	
Takahashi	3	0/3	2/3	1/3	0/3	2/3	1/3	AH3
Total	48	0/47	33/47	31/47	0/47	33/47	7/48	

*: Number of cases showed more than fourfold increase in HI titer between paired sera/ Total number of patients

**: Number of cases from which influenza virus was isolated/Total number of patients

Table 3 Identification of isolates by hemagglutination inhibition test (epidemic case)

Antigen	Hemagglutination inhibition antibody titers of ferret antisera				Epidemic area
	A/Yamagata/32/89 (AH1)	A/Kitakyusyu/159/93 (AH3)	A/Akita/1/94 (AH3)	B/Mie/1/93 (B)	
Reference strains					
A/Yamagata/32/89	2048	<32	<32	<32	
A/Kitakyusyu/159/93	<32	1024	32	<32	
A/Akita/1/94	<32	32	1024	<32	
B/Mie/1/93	<32	<32	<32	2048	
Isolates					
A/Miyazaki/2/95	<32	256	512	<32	Kobayashi
A/Miyazaki/3/95	<32	256	512	<32	Kobayashi
A/Miyazaki/4/95	<32	256	512	<32	Kobayashi
A/Miyazaki/5/95	<32	128	512	<32	Miyakonojyo
A/Miyazaki/6/95	<32	128	512	<32	Miyakonojyo
A/Miyazaki/14/95	<32	64	128	<32	Nichinan
A/Miyazaki/15/95	<32	64	256	<32	Takahashi

3. 散発例のウイルス学的検査

脳症と診断された2例および脳炎と診断された2例を含む15名の患者の咽頭ぬぐい液15例から10株のインフルエンザウイルスが分離され、5株がA(H3)型インフルエンザウイルス、残りの5株がB型インフルエンザウイルスと同定された(Table 4, 5). なお、

脳症例2例(95009, 95011)から2株のウイルスが分離されたが、いずれもA(H3)型インフルエンザウイルスであった(Table 4, 5). また、脳炎例2例(95022, 95038)からのウイルス分離は陰性であった(Table 4).

Table 4 Virus isolation from nasopharyngeal specimens in sporadic cases

Sample No.	Sampling	Age	Sex	Days after onset	Isolate	Symptom	Sporadic area
95001	20/Jan./95'	13	Male	10	A/Miyazaki/1/95	Fever, Joint pain, Myalgia, Nausea, Upper respiratory inflammation	Miyazaki
95008	20/Jan./95'	1	Female	3	A/Miyazaki/7/95	Fever	Nobeoka
95009	20/Jan./95'	1	Female	3	A/Miyazaki/8/95	Fever, Cardiac failure, Convulsion, Encephalopathy, Vomiting, Diarrhea	Nobeoka
95011	20/Jan./95'	3	Female	3	A/Miyazaki/9/95	Fever, Cardiac failure, Upper respiratory inflammation, Encephalopathy, Vomiting, Diarrhea	Nobeoka
95015	15/Jan./95'	15	Male	2	A/Miyazaki/11/95	Fever, Upper respiratory inflammation	Nobeoka
95013	11/Jan./95'	5	Male	2	B/Miyazaki/10/95	Fever, Upper respiratory inflammation, Headache	Nobeoka
95034	21/Feb./95'	57	Female	3	B/Miyazaki/16/95	Fever	Ebino
95036	24/Feb./95'	22	Male	2	B/Miyazaki/17/95	Fever, Myalgia, Upper respiratory inflammation	Ebino
95037	3/Mar./95'	5	Male	unknown	B/Miyazaki/18/95	Fever, Gastrocnemial muscular pain	Miyazaki
95041	16/Mar./95'	6	Female	1	B/Miyazaki/19/95	Fever	Miyazaki
95014	10/Jan./95'	7	Male	2	—	Fever, Pneumonia, Headache	Miyazaki
95022	31/Jan./95'	14	Male	7	—	Encephalomyelitis, Uncommon behavior after defervescence	Miyazaki
95035	22/Feb./95'	17	Male	unknown	—	Fever, Upper respiratory inflammation	Ebino
95038	10/Mar./95'	14	Female	10	—	Fever, Encephalitis	Nobeoka
95040	16/Mar./95'	6	Male	2	—	Fever, Headache	Nobeoka

Table 5 Identification of isolates by hemagglutination inhibition test (Sporadic case)

Strain	Hemagglutination inhibition antibody titers of ferret antisera				Sporadic area
	A/Yamagata/32/89 (AH1)	A/Kitakyusyu/159/93 (AH3)	A/Akita/1/94 (AH3)	B/Mie/1/93 (B)	
Reference strains					
A/Yamagata/32/89	2048	<32	<32	<32	
A/Kitakyusyu/159/93	<32	1024	32	<32	
A/Akita/1/94	<32	32	1024	<32	
B/Mie/1/93	<32	<32	<32	2048	
Isolates					
A/Miyazaki/1/95	<32	128	512	<32	Miyazaki
A/Miyazaki/7/95	<32	128	1024	<32	Nobeoka
A/Miyazaki/8/95	<32	128	512	<32	Nobeoka
A/Miyazaki/9/95	<32	128	512	<32	Nobeoka
A/Miyazaki/11/95	<32	128	1024	<32	Nobeoka
B/Miyazaki/10/95	<32	<32	<32	1024	Nobeoka
B/Miyazaki/16/95	<32	<32	<32	512	Ebino
B/Miyazaki/17/95	<32	<32	<32	512	Ebino
B/Miyazaki/18/95	<32	<32	<32	512	Miyazaki
B/Miyazaki/19/95	<32	<32	<32	512	Miyazaki

4. 分離ウイルスの抗原解析

A (H3)型については、脳症例から分離されたA/Miyazaki/8/95およびA/Miyazaki/9/95の抗原解析を依頼した。その結果これらの株はA/Fukuoka/C29/85, A/Kitakyusyu/159/93, A/Beijing/352/89, A/Shiga/2/91, A/Brazil/2/91, A/Akita/1/94の6株のうちA/Kitakyusyu/159/93に最も近い抗原性を示した。また、これら2株とA/

Kitakyusyu/159/93の間には各抗血清に対する反応性に違いが認められた (Table 6)。

散発例から分離されたB/Miyazaki/10/95およびB/Miyazaki/19/95はB/Yamagata/16/88, B/Aichi/5/88, B/HK/22/89, B/BK/163/90, B/Panama/45/90, B/Mie/1/93のうちB/Mie/1/93に最も近い抗原性を示した (Table 7)。

Table 6 Antigenic analysis of influenza A(H3) virus isolated in 1994/1995 season*

Strain	Hemagglutination inhibition antibody titers of ferret antisera					
	A/Fukuoka/C29/85	A/Beijing/352/89	A/Shiga/2/91	A/Brazil/2/91	A/Kitakyushu/159/93	A/Akita/1/94
Reference strains						
A/Fukuoka/C29/85	1024	128	256	256	128	32
A/Beijing/352/89	128	2048	512	256	32	64
A/Shiga/2/91	<32	128	1024	512	32	256
A/Brazil/2/91	<32	64	256	1024	128	256
A/Kitakyushu/159/93	<32	<32	64	512	1024	256
A/Akita/1/94	<32	32	64	512	256	2048
Isolates						
A/Miyazaki/8/95	<32	32	32	128	1024	512
A/Miyazaki/9/95	<32	<32	32	64	1024	1024

*: Analysis was performed by hemagglutination inhibition test in Japanese influenza center

Table 7 Antigenic analysis of influenza B virus isolated in 1994/1995 season*

Strain	Hemagglutination inhibition antibody titers of ferret antisera					
	B/Yamagata/16/88	B/Aichi/5/88	B/HK/22/89	B/BK/163/90	B/Panama/45/90	B/Mie/1/93
Reference strains						
B/Yamagata/16/88	2048	32	256	256	256	64
B/Aichi/5/88	<32	256	<32	<32	<32	<32
B/HK/22/89	128	32	256	256	512	32
B/BK/163/90	128	<32	128	512	128	32
B/Panama/45/90	256	32	256	256	512	128
B/Mie/1/93	128	32	64	128	64	512
Isolates						
B/Miyazaki/10/95	256	<32	128	256	256	512
B/Miyazaki/19/95	512	<32	64	128	128	512

*: Analysis was performed by hemagglutination inhibition test in Japanese influenza center

5. A (H3)型インフルエンザウイルスが分離された脳症例

脳症を併発した2症例の経過・症状・臨床検査成績は以下のとおりであった。

《症例1：1歳、女（双生児）》

経過：

1月18日 咳、鼻汁、発熱（夜間）

1月19日

6:00a.m. 嘔吐、近医受診、発熱39.4°C

11:00a.m. 意識障害、呼吸不全、消化管出血、挿管状態で県立延岡病院に搬送、搬送時には心停止、

呼吸停止状態、蘇生にて心拍再開、自発呼吸なし

1月25日 植物状態のまま永眠す

検査所見：

WBC8600, CRP 7.7mg/dl, BS 286mg/dl, NH₃ 65 μg/dl, GOT 246IU/ℓ, GPT 85IU/ℓ, BUN 43.7mg/dl, Cr 1.3mg/dl, Na 143mEq/ℓ, K 6.5mEq/ℓ, Cl 106mEq/ℓ, Spinal fluid (cell: 4 / 3, prot: 510 mg/dl, sug: 70mg/dl)

頭部CTで軽度の脳浮腫が見られた。髄液所見や他の検査が正常であること、咽頭ぬぐい液からA (H3)型インフルエンザウイルスが分離されたこと

から、インフルエンザウイルスによる脳症と診断された。発症から呼吸停止の状態に至るまで約1日という急性の経過であった。なお、この患者の妹（双生児）も同時期にA(H3)型インフルエンザウイルスに罹患したが、6日間の高熱のみで脳症は起こさなかった。

《症例2：3歳、女》

経過：

1月19日

3:00a.m. 発熱

9:30p.m. 嘔吐、全身状態不良

1月20日

1:40a.m. 来院、顔色不良、意識やや不鮮明

6:00a.m. 呼吸不全、意識障害

2月2日 植物状態のまま永眠す

検査所見：

WBC6400, CRP(-), BS249mg/dl, NH₃105μg/dl, GOT 111IU/l, GPT 44IU/l, BUN 29.4mg/dl,

Cr 0.9mg/dl, Na 140mEq/l, K 3.5mEq/l, Cl 110 mEq/l, Spinal fluid (cell: 7 / 3, prot: 518mg/dl, sug: 45mg/dl)

頭部CTで著名な脳浮腫が見られた。経過は症例1と類似しており、咽頭ぬぐい液からA(H3)型インフルエンザウイルスが分離されたことから、インフルエンザウイルスによる脳症と診断された。

6. RT-PCR

MDCK細胞でA(H3)型インフルエンザウイルスが分離された5例中4例から、RT-PCRによっても目的とする特異的なバンドが検出された。ウイルス分離陰性の3例からは特異的なバンドは検出されなかつた。またMDCK細胞による分離法およびRT-PCR法とともに、陰性例と陽性例の間で検体採取時の病日、最高体温、症状および対血清の抗体価の上昇率に差は見られなかつた(Table 8)。

Table 8 Evaluation of RT-PCR

Patient's no.	HI titer* of AS**	Days after on set of illness****	Isolation by MDCK cells	Detection by RT-PCR
	CS***			
1	16	512	2	+
2	32	512	2	+
3	32	512	2	+
4	128	4096	2	-
5	32	2048	1	+
6	16	1024	2	-
7	16	256	2	-
8	128	2048	1	-

* : Hemagglutination inhibition test was performed with influenza virus type A(H3) antigen (A/Miyazaki/1/95)

** : Acute phase serum

*** : Convalescence phase serum

**** : Sampling of nasopharyngeal specimen was done at each days after on set of illness

考 察

保健予防課の統計によると、小中学校その他の施設からのインフルエンザ様疾患の届け出患者数は1989, 1990, 1991, 1992, 1993年度でそれぞれ10995名[A(H3)型感染], 5055名(B型), 15111名[A(H1), A(H3)型], 13238名[B, A(H3)型], 0名である。一方、各年度のワクチン接種率はそれぞれ1989年度: 34.8%, 1990年度: 31.8%, 1991年度: 33.6%, 1992年度: 23.0%, 1993年度: 20.2%と報告されており、ワクチンの症状の程度に与える影響は別にして、流行規模とワクチン接種率との間には明らかな相関は見られず、流行の規模は「A型は大規模でB型は小規模」

というセオリーにはほぼ沿っていると思われた。従って、流行を引き起こした株が主としてA(H3)型であったことと、前年度に流行がなかったために有効な抗体の維持に必要なブースター効果を得られなかつたことが、本年度大規模流行の原因と思われる。

インフルエンザ脳症の多くは発病後数日経過した後に発症することが多く、一般に予後が良好とされている⁵⁾。しかし、B型ときにA型インフルエンザウイルスとの因果関係があり、脂肪肝と脳浮腫を特徴とするReye's症候群の予後はきわめて不良とされている⁶⁾。また、前田ら⁷⁾も脳症例8例についての調査を行い、A(H3)型分離例3例中2例およびB型分離例5例中2例がそれぞれ短期間で死亡に至ったと報告してい

る。今回、我々は前田らの報告例と同様に極めて電撃的な経過をとつて死に至った2症例の咽頭拭い液からそれぞれA(H3)型インフルエンザウイルスを分離した。これらの症例中1例の妹からも同時期に同型のインフルエンザウイルスが分離されたこと、同時にA(H3)型インフルエンザウイルスによる大規模な流行が発生していたことから、A(H3)型インフルエンザウイルスの感染がこれらの脳症の原因と思われる。また、Reye's症候群の重要な特徴として、「インフルエンザの様なかぜ症状か水痘後、突然予期しない嘔吐が起こる」ことが上げられている⁸⁾。今回経験した2症例がReye's症候群であるか否かは別にして、2症例の初期症状がやはり意識障害よりも嘔吐であったことから、インフルエンザ流行時の脳症例の診断に際してはこの点に注意すべきであろう。

また、この様な重症例の存在することに加えて、ワクチン接種率も低下しており、今後、乳幼児を含めたハイリスク群の迅速確定診断の必要性が増すと思われる。今回、A(H3)型に関してのみではあるが、RT-PCR法がMDCK細胞による分離法と比較しても遜色のない検出感度を示すことが確認された。今後、緊急な確定診断を必要とする依頼についてはB型やA(H1)型も含め、本法による検査の導入を検討していきたい。

謝 辞

RT-PCRのためのプライマーを分与いただきました国立公衆衛生院の中島節子博士、終始ご助言をいただきました宮崎県立延岡病院小児科の四元茂博士に深謝いたします。

文 献

- 1) 加地正郎：かぜの臨床。臨床と微生物，14(6)，5-11，1987.
- 2) 加地正郎：日常診療のなかのかぜ・臨床と研究，71(12)，1-3，1994.
- 3) 杉浦昭、飛田清?、根路銘国昭 訳：インフルエンザ，121-123，講談社，1978.
- 4) 古山宗成、緒方正名、上羽修、石田立夫：MDCK細胞によるインフルエンザウイルスの分離-発育鶏卵との比較-。臨床とウイルス，4(3)，314-318，1976.
- 5) 北橋智子、田中俊光、山中隆也、篠崎邦子、小川知子、時枝政吉、中島節子：A型インフルエンザウイルス(H3N2)のMDCK細胞による分離とPCRの比較。臨床とウイルス，23(3)，165-169，1995.
- 6) 井方昭弘：インフルエンザの神経合併症。臨床とウイルス，3(4)，352-358，1975.
- 7) 倉繁隆信、森田英雄：乳幼児・小児のかぜ。臨床と研究，71(12)，35-38，1994.
- 8) 前田章子、加瀬哲男、峯川好一：1989-1991年大阪府下でのインフルエンザ流行-脳症の多発-。臨床とウイルス，20(1)，13-18，1992.
- 9) 山本文雄、Reye(ライ)症候群のRisk Factorとしてのウイルス感染とサリチレート。日本薬剤師会雑誌，35(1)，17-32，1983.

宮崎県における1990～1994年の感染症サーベイランス事業 病原体検出報告

吉野修司・山本正悟・三吉康七郎
大浦恭子^{*1}

Reports on the Finding of Infectious Agents under the Surveillance System
in Miyazaki Prefecture, 1990～1994.

Syiji YOSHINO, Seigo YAMAMOTO, Koshichiro MIYOSHI, Kyoko OHURA

Since 1981, a system for the Surveillance of Infectious Disease has been administered in collaboration with various institutions such as prefectural and municipal public health institutes in Japan.

In line with this system, isolations of infectious agents have been carried out in our laboratory, too.

Of the total of 862 samples collected from hospitals, clinics and public health centers, 350 viruses were isolated during the five-year period between 1990 and 1994, and we now have assembled data on various virus types.

(C.trachomatis are included for statistical reasons.)

In this report, the results of the analyses of these isolated viruses are presented.

Key words : surveillance system, virus isolation, infectious agent

はじめに

全国で実施されている結核・感染症サーベイランス事業が発足してから14年目となる。そのうち感染症サーベイランスは、患者発生状況、病原体検索を2つの大きな柱とし、これら情報を収集、解析、還元することで種々の感染症に対する有効かつ的確な予防対策を確立することを目的としている。

本研究所においても、昨年度より情報の解析業務が新たに加わったが、それに先行して病原体検索が行われている。検体は検査定点及びそれ以外の協力医療機関より搬入され、その数はFig. 1に示すように1990年から毎年増加し、それに伴いウイルス分離数も増加している。

今回、1990年から1994年までの5年間に得られた材料862件から分離されたウイルス350件について解析

を行ったので報告する。なお、クラミジア感染症の検索は直接蛍光抗体法によって行っているが、統計の便宜上、ウイルス分離の範疇に含めてある。

材料と方法

1 分離材料

分離材料はFig. 2に示すように咽頭うがい液、咽頭ぬぐい液、眼瞼結膜ぬぐい液、髄液、水疱、便、尿道分泌物など多岐にわたっている。このうち、髄液は検体をそのまま用い、咽頭ぬぐい液、眼瞼結膜ぬぐい液、水疱は、検体保存液〔1%fetal calf serum 加Eagle'sMEM（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/ml, 100γ/mlの割合で加えたもの〕に浮遊させたものを用い、咽頭うがい液は3000回転15分遠心した後、遠心上清にペニシリン、ストレプトマイシンをそれぞれ1000単位/ml,

1000 γ / ml になるように加え、37°C 30分あるいは-80 °C一夜放置したものを用いた。便は直接細胞に接種することができないため、Eagle's MEM で10~20% 乳

剤とした後3000回転15分粗遠心し、遠心上清に等量のダイフロンを加えて10000回転30分遠心処理した上清を用いた。

Fig.1 Yearly changes of the number of samples and isolates in Miyazaki Prefecture, 1990–1994.

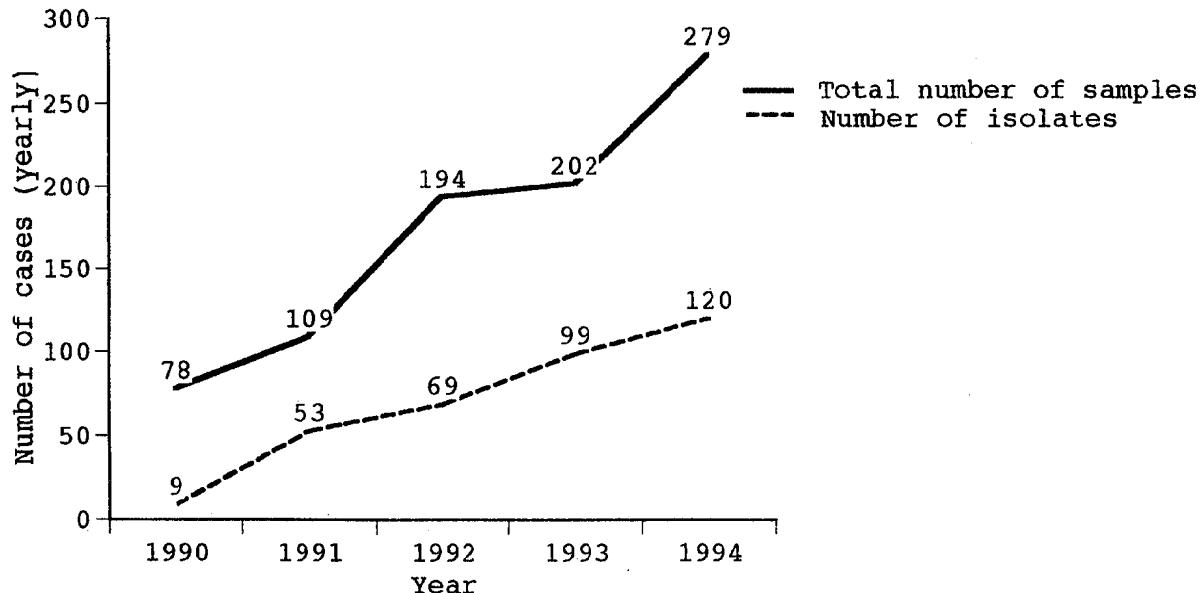
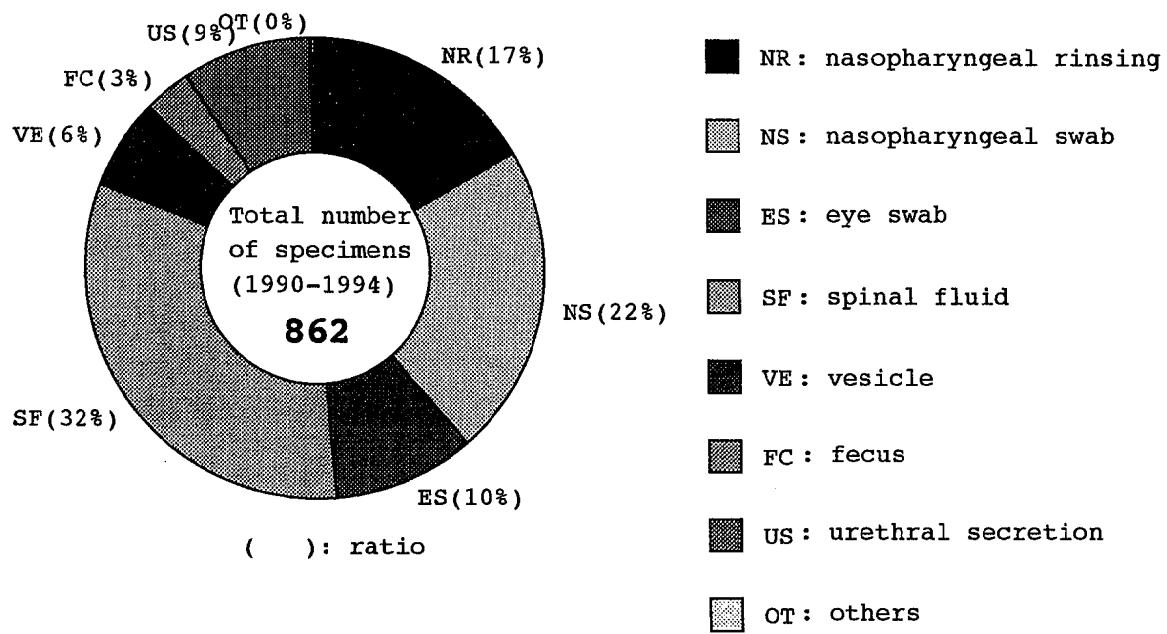


Fig.2 Source of specimens examined between 1990 and 1994, Miyazaki Prefecture.



2 細胞

分離に使用した細胞はヒト系としてRD-18S, Hep 2, サル系としてVero, BGM の計4種類を用い、インフルエンザが疑われる場合はMDCK細胞、コクサッキーA群が疑われる場合は乳のみマウス、麻疹ウイルスが疑われる場合はB95a細胞¹⁾をそれぞれ追加

して分離を試みた。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 / ml, 100 γ / 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。

また、B95a細胞の増殖、維持にはEagle'sMEMの代わりにRPMI1640(日本製薬)を用いて培養した。

3 分離方法

分離は、96穴マイクロプレートを用い、単層培養した各細胞に1wellあたり $25\mu l$ ずつ検体を接種し、36°C30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週間培養して行った。1週間観察してもCPEの出現しなかったものについては3回凍結融解を行い、新しい細胞に継代した。3代継代してもCPEが出現しなかったものはウイルス分離陰性とした。

4 同定方法

推定されるウイルスごとに次の方法で同定した。細胞で分離され、エンテロウイルスが疑われる場合にはマイクロ法による中和試験を実施した。乳のみマウス

で分離され、コクサッキーA群が疑われる場合にはマイクロ法による補体結合試験を実施した。また、インフルエンザウイルスが疑われる場合には赤血球凝集抑制試験を、アデノウイルスが疑われる場合にはラテックス凝集試験と中和試験を、ヘルペスウイルスが疑われる場合には直接蛍光抗体法を、さらに、下痢症関連ウイルスが疑われる場合にはラテックス凝集試験と電子顕微鏡法をそれぞれ実施した。

結果

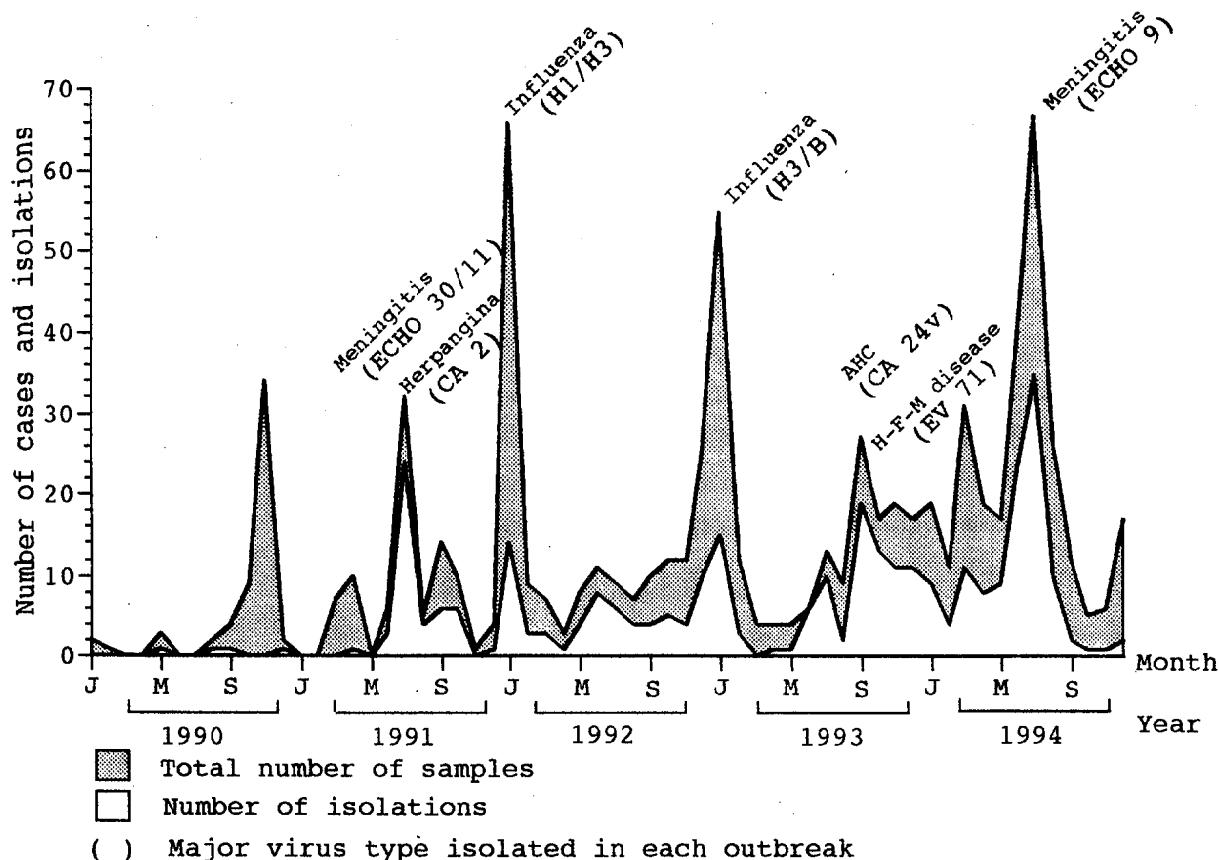
Table 1に示すように過去5年間に集められた862検体から未同定のものも含め31種類・350株のウイルスが分離・検出された。この中で特に分離数が多く臨床診断と密接に関連したものをFig. 3に示した。

Table 1. Identification of isolates in Miyazaki Prefecture, 1990-1994.

Virus	1990	1991	1992	1993	1994	Total
Adeno 3	-	3	-	1	1	5
Adeno 6	-	-	1	-	-	1
Adeno 11	1	-	-	-	-	1
Adeno NT	-	-	-	1	-	1
Coxsackie A 2	-	11	-	-	-	11
Coxsackie A 4	-	-	6	-	-	6
Coxsackie A 5	-	-	2	-	-	2
Coxsackie A 9	-	-	3	-	1	4
Coxsackie A 10	-	1	3	-	-	4
Coxsackie A 16	1	-	2	18	1	22
Coxsackie A 24v	-	-	-	29	-	29
Coxsackie B 1	-	4	-	-	-	4
Coxsackie B 4	-	-	1	-	-	1
ECHO 6	-	-	1	-	1	2
ECHO 9	-	-	-	-	65	65
ECHO 11	-	5	5	2	5	17
ECHO 16	-	-	2	-	-	2
ECHO 18	-	-	-	-	1	1
ECHO 22	-	-	-	1	-	1
ECHO 30	-	21	-	3	-	24
Enterovirus 71	2	-	-	18	27	47
HSV-1	-	-	2	-	3	5
Influenza H1	-	-	7	-	-	7
Influenza H3	-	1	10	8	9	28
Influenza B	-	-	9	9	-	18
Influenza NT	-	-	-	1	-	1
Measles	-	-	9	-	-	9
Mumps	-	-	1	-	1	2
Rota	-	-	-	1	-	1
NT	-	-	3	-	-	3
<i>C. trachomatis</i>	5	7	2	7	5	26
Total	9	53	69	99	120	350

NT:Not typed

Fig.3 Yearly incidences of major virus infection in Miyazaki Prefecture, 1990–1994

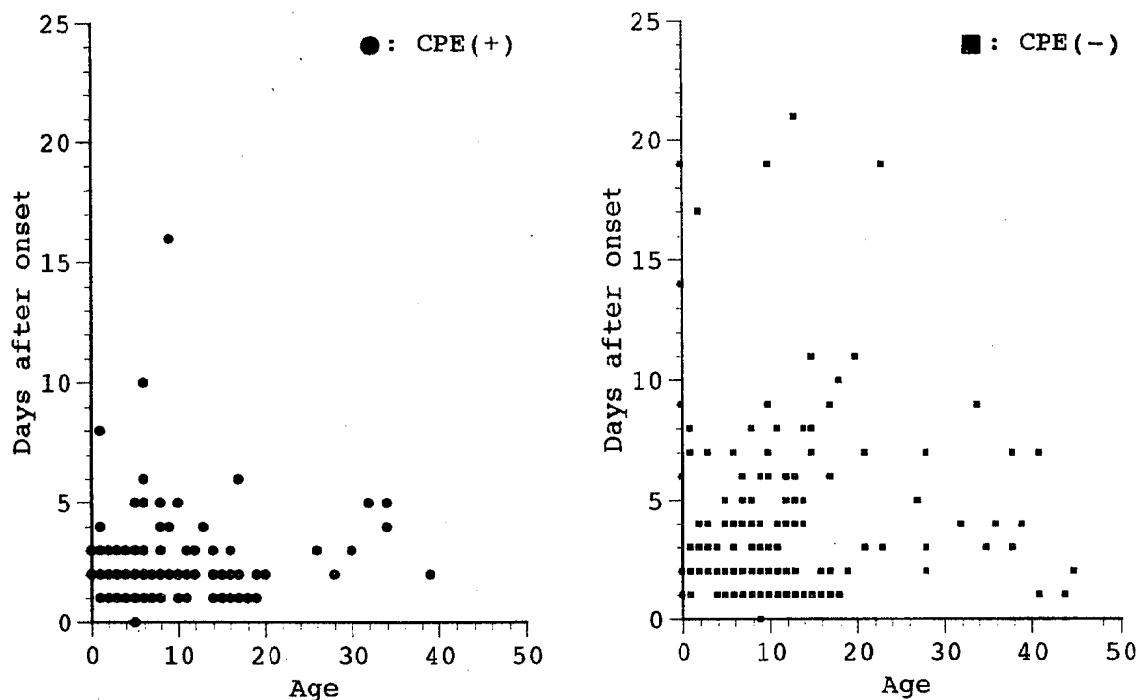


1991年は全国的にエコー30による無菌性髄膜炎が多発し、その主な原因ウイルスとしてエコー30が報告されている。本県においてもエコー30及びエコー11による無菌性髄膜炎が流行し、21株のエコー30、5株のエコー11が得られた。なお、この流行で分離されたエコー30は市販の標準株に対する抗血清では中和されにくく、ウイルスの変異が示唆された。また、同年発生したヘルパンギーナは主にコクサッキーA 2によるものと思われた。

1992年は冬期にインフルエンザウイルスAソ連型(H1)とA香港型(H3)によるインフルエンザが流行し、夏期にコクサッキーA群による手足口病、ヘルパンギーナが発生している。また、無菌性髄膜炎の発生は散発的であったが、この中で弛緩性の麻痺をおこした患児の髄液からエコー6、便からコクサッキーA 5が同時に検出された。重複感染は感受性細胞が全く異なるれば検出される可能性が高いが、感受性細胞が同じ場合、難中和性株と誤認されやすく同定に困難を生じる。この例は症状が重篤なため組織培養に加え乳のみマウスを併用することで検出できた例である。

1993年は当初より全国的にインフルエンザが猛威を振るい、かつてない流行となった。この流行は検索の結果、インフルエンザA香港型(H3)とBの2つのタイプのウイルスが混在しており、臨床的に鑑別が困難なことから、病原診断にはウイルス分離か血清診断による型別が必要であった。無菌性髄膜炎は流行の閑期にあたるのか、検体数も少なく、また分離されたウイルスもエコー11、22、30の3種類であった。但しエコー22は無菌性髄膜炎患者の便からの分離であり、これが起因ウイルスであるかどうかは不明である。なお、同年、同一患者から2、6、9病日のリコールが搬入され、2病日に採取されたリコールからのみウイルスが分離されたことから、ウイルスの動態には病日が密接に関係しているものと思われた。そこで、採取された検体のうち病日と年齢が記載されたものだけを集計し、病日と年齢からCPEの有無を比較した散布図をFig. 4に示した。この図から、年齢が低くかつ病日の短いものではウイルスが検出されやすいが、病日が長いもの、あるいは年齢が高くなるとウイルスは検出されにくい傾向にあることがわかる。

Fig.4 Relationship between cytopathic effect and age or days after onset of illness.



急性出血性結膜炎 (AHC), いわゆるアポロ病の起因ウイルスは検索の結果、コクサッキーA24variantと判明し、もう一つの起因ウイルスであるエンテロ70は否定された²⁾。手足口病は、エンテロ71が分離されたが、このウイルスはサル系の細胞で容易にCPEが出現するが中和試験において難中和性を示し、種々の検索の結果、エンテロ71標準株の抗血清に対してbreak throughが起こることが明らかとなった³⁾。

1994年冬期のインフルエンザは全国的に小規模な流行であったが、散発的に流行があったことが報告されており、本県においても病原体検索により、A香港型(H3)が散発的に発生していたことが明らかとなった。なお、データには示していないが1995年冬期のインフルエンザは患者に重篤な症状を呈するものがみられ⁴⁾今後の流行が懸念される。なお、1994年は無菌性髄膜炎の流行が大きな特徴で、特に主な起因ウイルスとなったエコー9は過去にも全国的に流行した経緯があり、髄膜炎を起こすウイルスの代表的な型の一つとなっている。また、エコー9はエコー16とともに発疹症を起こすことが知られており、臨床的に他の疾患と紛らわしい症状を呈する可能性がある。

考 察

過去5年間にわたる病原体検索事業で様々な問題に

直面してきた。

1992年に流行した麻疹では9株の麻疹ウイルスが分離され、そのうち3株はワクチン既接種者からであった。これには2つの考え方がある。すなわち、ワクチンを接種したにもかかわらず抗体が陽転せず麻疹ウイルスに罹患した場合 (PVF: primary vaccine failure) と、ワクチンを接種して抗体が陽転したにもかかわらず麻疹ウイルスに罹患した場合 (SVF: secondary vaccine failure) である。前者の場合、ワクチン接種者の個体差、接種時の条件等により起こり得るが、後者の場合、ワクチン接種の回数及び抗体の持続期間の問題に加え、ウイルスの変異により、現行のワクチン株に対する抗体では麻疹ウイルスを抑えられないということも考えられる。麻疹ウイルスは、それまで分離が困難とされてきたが、小船らの開発したB95a細胞⁵⁾の登場により分離が容易となり様々な野性株が解析されてきた。その結果、遺伝的に極めて安定していると考えられてきた麻疹ウイルスは、現行のワクチンによって抑えられるものの、かなり変異していることが明らかとなっている⁶⁾。今後、変異がさらに進めば現行のワクチン株を見直さなければならぬということも考えられ、予防防疫上大変重要な問題である。このことから、本県においても文字通りウイルスのサーベイランス(監視)を行っていく必要があると思われた。

1993年の急性出血性結膜炎（AHC）, いわゆるアポロ病は宮崎県において約3年ぶりの流行となり、全国のサーベイランス情報をみても宮崎県にはほぼ限局された流行という特異的なものとなった。この流行では、ウイルス分離と同時にペア血清による抗体側からの検索も行ったが、抗体の上昇は全身性の感染を起こすウイルスに比べ比較的緩やかであり、7病日程度の血清では中和抗体価は上昇せず、14病日以上でなければ著名な上昇が認められなかった。このことから、患者の回復期血清入手が難しいことを考えると血清診断のみによる起因ウイルス決定は困難な状況であり、ウイルス分離が必須であるものと思われた。

このように、様々な問題点を浮き彫りにしながら病原体検索の結果を患者情報と照らし合わせることで正確に感染症の流行動態を把握し、分離したウイルスを詳細に解析することでワクチン開発等の礎ともなっている。しかしながら、ウイルス分離は検体搬入から型別判定までかなりの期間を必要とするため、患者情報の時期と必ずしも一致せず、また、ウイルス分離が検体の保存状態・患者の病日・ウイルスの細胞に対する感受性等に左右されやすいうことなどから、100%検出することは不可能である。また、1991年のECHO30による無菌性髄膜炎、1993年～1994年のエンテロ71による手足口病にもみられたように過去の標準株と比べウイルスの変異が著しく起こっている場合、分離しても同定できない等の問題も生じてきている⁷⁾。これらの問題を考慮するとPCR法に代表されるような遺伝子診断法を導入し、ウイルス分離の迅速性、確実性を補う方法もルーチン業務に組み込んでいく必要があると思われる。

謝　　辞

過去5年間に検査材料を提供していただいた各協力医療機関ならびに各協力保健所に深謝いたします。

協力医療機関

貴島小児科、串間市立病院、県立日南病院、県立延岡

病院、県立宮崎病院、古賀総合病院、国立都城病院、こののはな生協クリニック、小林市民病院、市郡医師会病院、社会保険宮崎江南病院、田崎皮膚科医院、都農町立病院、徳田内科小児科、永山小児科医院、浜田眼科、日高クリニック、平塚医院、フタバ皮膚科形成外科医院、宮崎医科大学医学部附属病院、宮崎生協病院、宮崎中央眼科病院、森山内科医院、竜内内科クリニック協力保健所
串間保健所、国富保健所、小林保健所、高千穂保健所、高鍋保健所、日南保健所、延岡保健所、日向保健所、都城保健所、宮崎保健所

文　　献

- 1) 国立予防衛生研究所：感染症サーベイランスにおける麻疹ウイルスの分離。病原微生物検出情報、13(8), 1992.
- 2) 国立予防衛生研究所：CA24vによるAHCの流行。病原微生物検出情報、15(1), 1994.
- 3) 国立予防衛生研究所：手足口病からのエンテロウイルス71型難中和性株の分離。病原微生物検出情報、15(8), 1994.
- 4) 国立予防衛生研究所：インフルエンザウイルスAH3型による脳症と思われる2症例について。病原微生物検出情報、16(5), 1995.
- 5) F.Kobune, H.Sakata, A.Sugiura : Marmoset Lymphoblastoid Cells as a Sensitive Host for Isolation of Measles Virus. J of Virology, 64(2), 700-705, 1990.
- 6) 小船富美夫：麻疹ウイルス研究の最近の進歩-B95a細胞による野外麻疹ウイルスの性状研究-臨床とウイルス、22(4), 233-245, 1994.
- 7) 石古博昭、成沢忠、北村明子、栄賢司、石原佑式、飯塚節子、甲木和子、松本一郎、武田直和、宮村紀久子、井上栄、山崎修道：PCR増幅ストリンジメント・リバース固相ハイブリダイゼーションによるエンテロウイルスの型鑑別。臨床とウイルス、22(3), 199-207, 1994.

輸入白桃缶詰中の石油臭の分析

小坂妙子・小野和則・山本雄三
武田攻

Analysis of Oily-smelling Substances in an Imported Canned Peach

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

Oily-smelling substances in an imported canned peach, which was reported by a dissatisfied consumer, were analyzed by ion-trap gaschromatography-mass spectrometry (GC-MS). Certain paraffin hydrocarbons like light oil were detected and confirmed by GC-MS. Fragment ion m/z71 was used for the determination, and the determination limit was 0.2ppm for light oil, and mass spectra of paraffin hydrocarbons could be measured simultaneously at this level in the full scan mode of GC-MS.

This method by ion-trap GC-MS was sensitive, simple, and usefull for an analysis of unusual-smelling substances in foods.

Key words : consumer-dissatisfied foods ; imported canned peach ; oily-smelling substances ; paraffin hydrocarbons ; ion-trap GC-MS

はじめに

石油臭に関する苦情については、井戸水および飲料水供給施設への汚染や食品保管中での混入などの事例がある。平成7年3月、県内の消費者から輸入の白桃缶詰に石油臭がするとの苦情があった。消費生活センター苦情処理データを検索したところ、同様の輸入白桃缶詰の石油臭事例が全国で年間数件あり、今回の原因物質を明らかにすることが必要と思われた。

そこで、今回、イオントラップ型ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を用いて、その原因物質分析を行った結果、軽油に似た組成のパラフィン系炭化水素が検出された。石油臭については、FIDガスクロマトグラフにより分析される例が多いが、イオントラップ型GC-MSはフルスキャンモードでの高感度測定が可能であり、石油臭の原因物質を比較的簡単に、また、迅速に定量および確認することができたので、その分析方法及び結果について報告する。

方 法

1. 試料

石油臭苦情の届け出があった中国製輸入白桃缶詰1缶のシラップ（消費者が開封し、分析時も異臭が認められた）および同一製品の同一製造年月日（1994年8月3日）の4缶のシラップ（異臭は認められなかった）を用いた。

2. 試薬

ガソリン、灯油、軽油（ディーゼル油）：日本石油製（市販）

パラフィン系炭化水素（鎖状C₈～C₂₀）、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、1,2,4-トリメチルベンゼン：和光純薬工業(株)製、試薬特級

n-ヘキサン、無水硫酸ナトリウム：和光純薬工業(株)製、残留農薬試験用

標準溶液：軽油、灯油、ガソリンはn-ヘキサンで希釈して各々0.2～1 ppmとした。パラフィン系炭化水素（鎖状C₈～C₂₀）はn-ヘキサンで希釈して1 ppmの混合溶液とした。

3. 装置

ガスクロマトグラフ：(株)日立製作所製, G-5000M
質量分析計：(株)日立製作所製, M-7200 3DQMS
オートインジェクター：(株)日立製作所製, AI-1000

4. GC測定条件

カラム:HP社製キャビラリーUltra 1 (0.20mm i.d. × 25m, 膜厚0.11 μm)

カラム昇温条件 : 50°C (1 min) → (10°C/min)
→ 250°C (10min)

注入口：スプリットレス 250°C (サンプリング時間 1 min)

キャリアーガス : He (80kpa)

5. GC-MS測定条件

イオン化法 : EI

イオン源温度 : 140°C

フィラメント電流 : 15 μA

マルチ電圧 : 1400V

FNF Gain : 0

イオン化時間: ASC (Automatic Sensitivity Control) による自動調節

測定時間 : 25分

走査質量範囲 : m/z40~400

6. 試験溶液の調整

ヘッドスペース法及びヘキサン抽出法の2方法で分析した。

ヘッドスペース法 : 試料20gを100mℓ容のバイアル瓶に採り, 密栓後, 40°Cで10分間以上放置し, 気相20 μℓをGC-MSに注入した。また軽油, 灯油, ガソリン, トルエン等の芳香族炭化水素については, 石油臭の認められなかった試料20gに各々2 μℓ添加し, 同様の操作を行った。

ヘキサン抽出法 : 石油臭の認められた缶詰は1g, 石油臭の認められなかった試料は10gを採り, n-ヘキサン10mℓで5分間振とう抽出後, 無水硫酸ナトリウムで脱水したものを試験溶液とし, その1 μℓをGC-MSに注入した。

結果および考察

1. GC-MS条件

苦情のあった白桃缶詰の異臭は明らかに石油臭と認められたのでガソリン, 灯油および軽油について分析することとし, その主成分であるパラフィン系炭化水素についてGC-MSの測定条件を検討した。

イオン源の温度を140°Cとし, パラフィン ($C_8 \sim C_{20}$) の各々のマススペクトルを比較した結果, 炭素数による違いがあまりなく, スペクトルが極めて近似していた。そこでイオン源140°Cと100°Cにおける $C_{14}H_{30}$, $C_{16}H_{32}$, $C_{18}H_{38}$ のスペクトルの違いを検討した。 $C_{14}H_{30}$ と $C_{18}H_{38}$ の例をFig. 1に示す。100°Cの方が大きいm/zのフラグメントイオンもでき, C_{14} , C_{16} , C_{18} のマススペクトルに違いがあった。しかし, C_{14} , C_{16} , C_{18} のリテンションタイムは異なり定性に支障がないことと, 実サンプルでイオン源の汚染も考慮して, 今回は140°Cとした。

イオン化時間については, Automatic Sensitivity Controlを用いて, 自動調節とした。

カラムはUltra 1 (0.20mm i.d. × 25m, 膜厚0.11 μm) を使用したが, Fig. 2, 3に示すように昇温での液相の影響がかなりあった。m/z選択のデータ処理等により, 分析上の支障はなくなるが, イオントラップ型GC-MSには超低ブリードカラムの使用が必要と思われた。

2. トータルイオンクロマトグラムによる比較

異臭は明らかに石油臭と認められたので, ガソリン, 灯油および軽油と白桃缶詰のトータルイオンクロマトグラム(TIC)による比較を行った。

ヘッドスペース法によるガソリン, 灯油, 軽油及び白桃缶詰のTICをFig. 2に示す。ヘキサン抽出法によるTICをFig. 3に示す。いずれも石油臭苦情届け出缶詰のクロマトグラムは軽油に近いものであり, C_nH_{2n+2} のパラフィン系炭化水素の $C_{13} \sim C_{20}$ のリテンションタイムに一致した。今回の標準物質として使用した軽油に比較して, 低沸点の部分が検出されていないが, 一般地域用軽油の組成は C_{13} 及び $C_{19 \sim 20}$ が4~7%, $C_{14 \sim 18}$ が10~20%とされ¹⁾, その組成によく一致しており, 石油臭の原因は軽油に似た組成の物質と推定された。

抽出法はn-ヘキサンを使用したため, 溶媒カット時間を4分間としたが, ヘッドスペース法はその必要なく, ガソリン等の沸点の低い物質の測定や臭気そのものの分析には, ヘッドスペース法の方が適していた。また, 抽出法に比較して食品由来のピークによる妨害が少なく, イオン源への影響も少ないものと思われる。しかし, 高沸点の成分を含めて定性する必要のある場合は, 抽出法も併せて行う方が有効である。

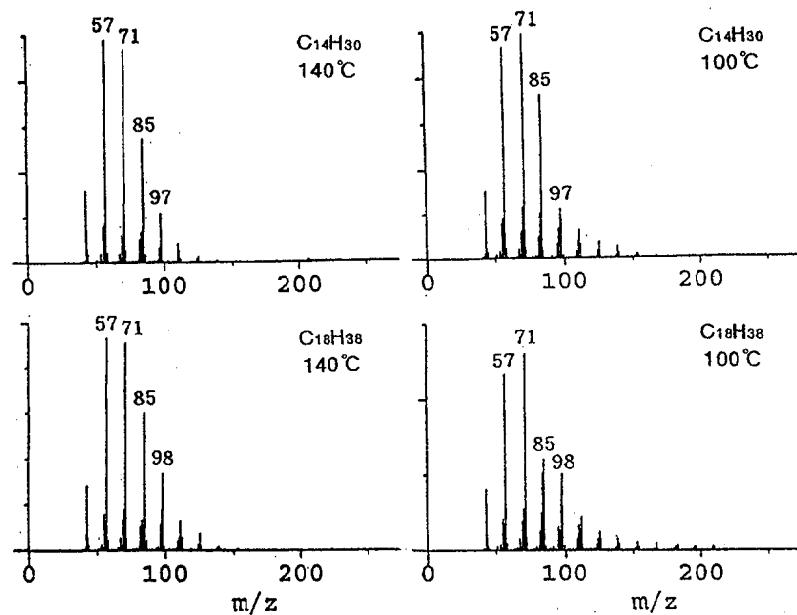


Fig.1 Effect of the ion source temprature on mass spectra of paraffin hydrocarbons

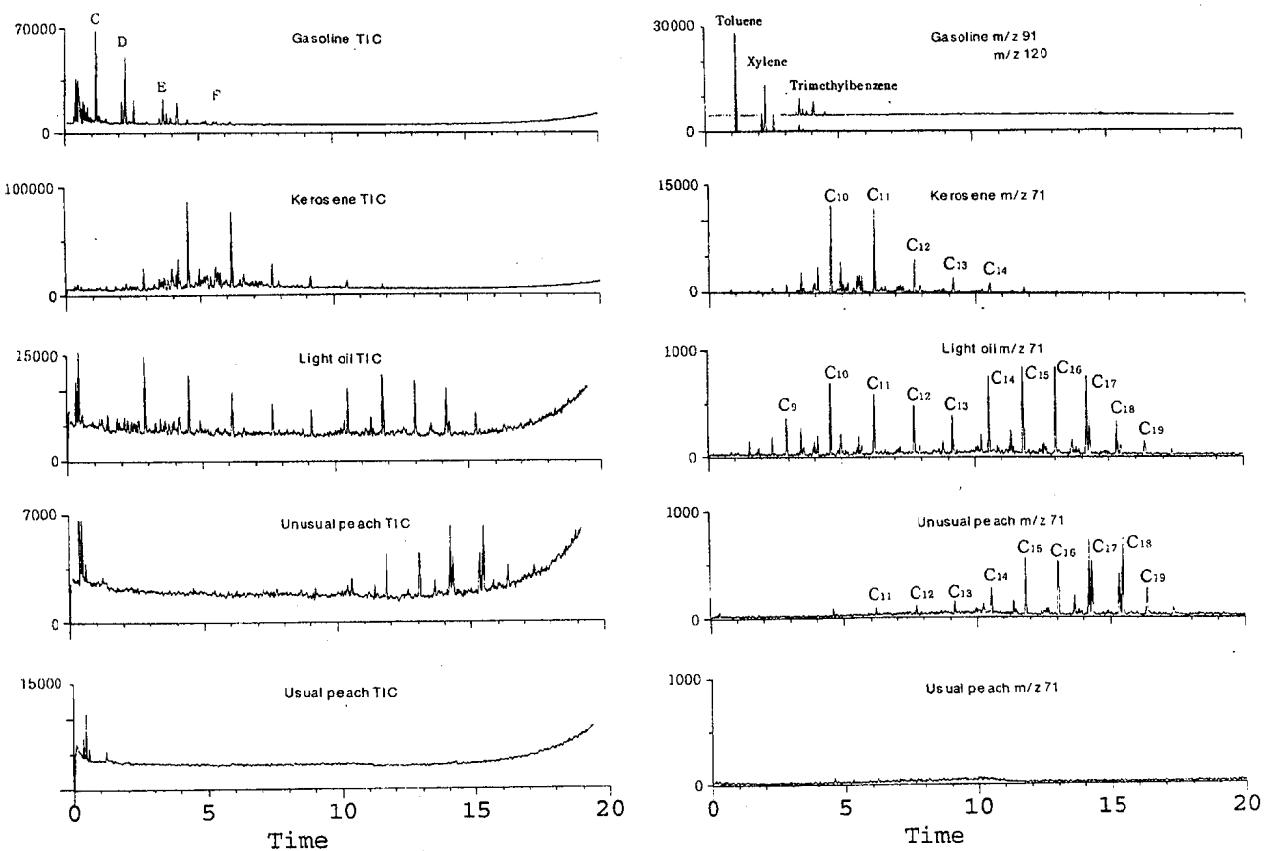


Fig.2 GC-MS chromatograms of head-space vapor of gasoline, kerosene, light oil, the unusual canned peach, and usual canned peaches

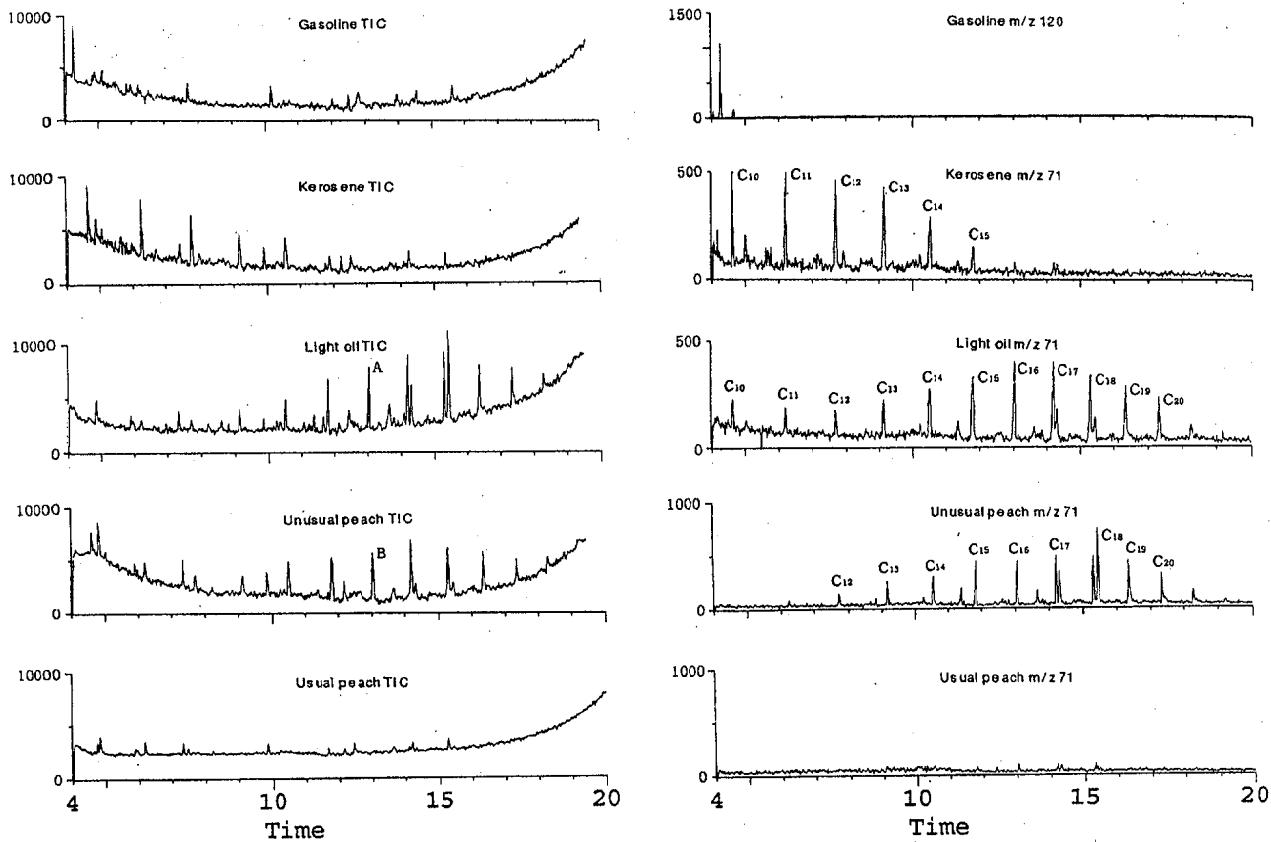


Fig.3 GC-MS chromatograms of gasoline, kerosene, light oil, extracts of the unusual canned peach and usual canned peaches with n-hexane

3. マススペクトルによる同定

石油臭缶詰、軽油およびパラフィン系炭化水素混合標準溶液のTICにおけるリテンションタイム13.0分のピークのマススペクトルをFig. 4に示す。パラフィン系炭化水素の主なフラグメントイオン^{2), 3)}であるm/z57 [C₄H₉]⁺, m/z71 [C₅H₁₁]⁺, m/z85 [C₆H₁₃]⁺のピークが強く現われ、石油臭缶詰および軽油のマススペクトルは、C₁₆H₃₄に一致した。TIC上の他のピークもC_nH_{2n+2}のパラフィン系炭化水素のマススペクトルと一致した。

フルスキャンモードのままでm/z71を選択し、得られたクロマトグラムをFig. 2, 3に示す。白桃缶詰中の食品由来と思われるピークが除外され、主成分であるC_nH_{2n+2}のクロマトグラムが得られた。

一方、灯油についてはC₁₀～C₁₄パラフィン系炭化水素が主成分であった。ガソリンについてはC₄～C₁₀のパラフィン系炭化水素および芳香族炭化水素が主成分とされるが、今回の測定条件ではトルエン、キレン類、トリメチルベンゼン類の測定が可能であった。ガソリンのTICクロマトグラムにおけるこれらのピークのマススペクトルをFig. 5に示す。

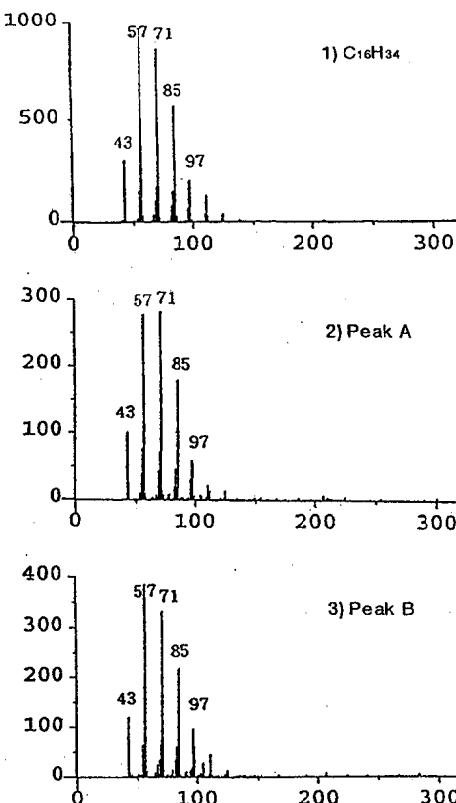


Fig.4 Mass spectra of C₁₆H₃₄, the peak A and B in GC-MS chromatograms in Fig.3

1) : Standard of C₁₆H₃₄

2) : Peak A of light oil

3) : Peak B of the unusual canned peach

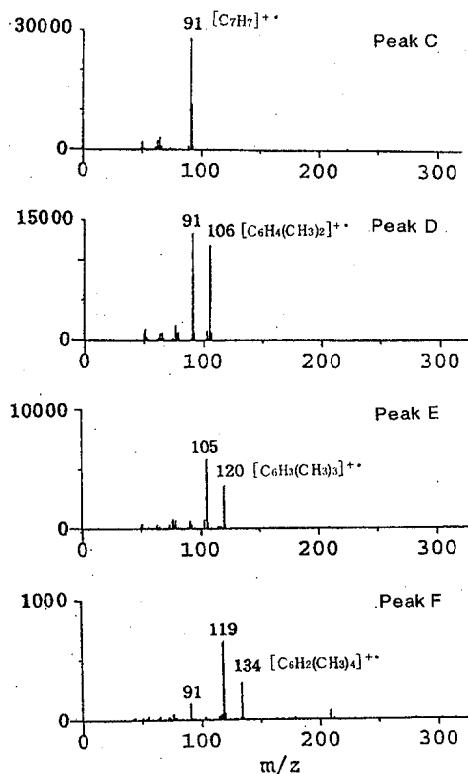


Fig.5 Mass spectra of the peak C,D,E, and F in the GC-MS chromatogram of gasoline in Fig.2

これらの測定結果より、石油臭白桃缶詰は軽油に近い組成のパラフィン系炭化水素成分を含むことが確認された。また、石油臭の分析では軽油および灯油は C_nH_{2n+2} の組成の違いにより、ガソリンはトルエン、キシレン類、トリメチルベンゼン類により確認できることがわかった。

4. 定量および添加回収試験

パラフィン系炭化水素の主なフラグメントイオンである m/z 57, 71, 85 のうち、 m/z 71 がイオン強度が大きく、妨害物質の影響も少なかったため、定量には m/z 71 を用いた。今回の石油臭白桃缶詰は軽油成分に近い組成のものだったので、軽油として定量を行うこととし、 C_nH_{2n+2} の $C_{11} \sim C_{20}$ の m/z 71 のピーク面積の和により定量した。検量線は 0.25 ~ 1 ppm の軽油の n -ヘキサン標準溶液を用いて作成し、相関係数は 0.9994 であった。ヘキサン抽出法による定量分析の結果、石油臭白桃缶詰は軽油として 11.6 ppm であった。また、定量下限値は 0.2 ppm であり、当然マススペクトルも可能な値であった。

官能試験によると、石油類が水道水に混入していた場合は 0.5 ppm 程度、食品中に混入していた場合は数

ppm が感知できる限界であり⁴⁾、この濃度は今回の方法で充分に測定可能であった。また、フルスキャンモードでの測定であり、定量とスペクトルによる定性が同時にできる点で、迅速で簡便な方法であった。

次にヘキサン抽出法による灯油および軽油の添加回収試験を行った。石油臭の認められなかった白桃缶詰シラップ 10 g に 1 ppm になるように灯油および軽油を各々添加し、試料溶液の調整方法に従い分析した。その結果、回収率は灯油で 64.0%、軽油で 87.7% であった。

まとめ

消費者から苦情のあった輸入桃缶詰の石油臭の原因物質についてイオントラップ型ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて分析を行い、軽油に近い組成のパラフィン系炭化水素を含むことが確認された。定量には m/z 71 を用い、定量下限値は 0.2 ppm であり、この濃度で同時にマススペクトルも可能であった。これは食品中に混入していた場合に感知できる限界の濃度を充分に測定可能な方法であった。また、この分析方法は、未知物質を分析する場合、フルスペクトルモードで高感度で定性定量できる点で簡便かつ有用な方法であった。

以上のように石油臭の原因物質は軽油に近い組成のパラフィン系炭化水素成分であることが確認されたが、缶詰の製造過程で使用される軽油に近い組成の石油製品としては、軽質潤滑油、絶縁油、工作油等がある¹⁾。この輸入桃缶詰の石油臭事例は、今回の事例ばかりではなく年間に数例報告されており、缶詰の製造過程でいずれかの油が混入するものと推定された。

文 献

- 1) 日本化学会編：環境汚染シリーズ、炭化水素、丸善、5-14 119-124, 1978.
- 2) 中田尚男：有機マススペクトロメトリー入門、講談社サイエンティフィク、42-68 1981.
- 3) 泉 美治、小川雅弥、加藤俊二、塩川二朗、芝 哲夫：機器分析のてびき、データ集、53-71、化学同人、1994.
- 4) 桐ヶ谷忠司、菊地聰子、宝井辰紀、渡部健二郎、木川 寛：苦情食品対応手段の確立、第31回全国衛生化学技術協議会年会講演集、32~33、1994.

高速液体クロマトグラフィーによる鶏肉中グリカルピラミドの定量

山本 雄三・小野和則・小坂妙子
武田 攻

Determination of Glycarbylamine in Chicken Tissue by High Performance Liquid Chromatography

Yuzo YAMAMOTO, Kazunori ONO, Taeko KOSAKA and Osamu TAKEDA

A high performance liquid chromatographic(HPLC) method for the determination of glycarbylamine(GB) in chicken tissue was developed. GB was extracted with acetonitrile, followed by the pretreatment procedure using solid-phase extraction. Bond Elut Cartridge Column Alumina Neutral was suitable for the clean-up procedure of GB. After evaporating to dryness, the residue was dissolved in 1.0ml of 0.1 N sodium hydroxide solution and then added with 1.0ml of 0.1 M potassium dihydrogenphosphate solution. The HPLC separation was carried out on a TSK-GEL ODS 80T_M 4.6 mm i.d.×250 mm using 0.05 M dihydrogenphosphate solution as the mobile phase. Ultraviolet detection was operated at the wavelength of 260 nm. The recovery of GB from chicken muscle spiked at the level of 0.8 μg/g was 89.6% and the lower limit of determination was 0.05 μg/g in chicken muscle.

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

はじめに

厚生省は、畜水産食品中の抗菌性物質等の残留状況を継続的に監視するため、都道府県等を通じ、検査対象食品・物質を設定し、残留有害物質モニタリング検査¹⁾を実施している。しかし、畜水産食品の生産の過程では多種多様な薬物が用いられ、その薬物の中には公定試験法の確立されていないものも数多い。さらに、近年、GATTの合意を受け、一部の薬物については食品規格としての残留基準を設定する準備も整えられつつあり、現在用いられている抗菌性物質、駆虫薬、成長促進薬についてさらに広範な残留分析法の確立が望まれている。

グリカルピラミド(Glycarbylamine; GB)(Fig. 1)は、抗コクシジウム作用をもち^{2)~5)}、宮崎県内でもブロイラーの飼養の過程で用いられているが、その生体内動態等について放射性同位元素を用いた方法⁶⁾で検討されているにすぎない。GBは、水酸化ナトリウム溶液には溶けるものの、各種溶媒に溶け難く、水

にも1/10万程度しか溶けない⁷⁾という特異な性質をもち、ガスクロマトグラフィーあるいは高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による日常的な残留検査に適する定量法の報告はない。また、定量法がないことから、市販の鶏肉についてGBの残留検査が行われた報告もない。

そこで、溶媒の選択をはじめとする基本的な検討を行うとともに、固相抽出カートリッジによるクリーンナップの方法の検討を行ったところ、高速液体クロマトグラフィーによりGBの残留検査が可能となったので報告する。

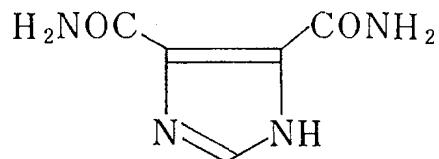


Fig. 1. Chemical structure of glycarbylamine

方 法

1. 試料

平成6年4月から平成6年12月にかけて、宮崎県下で生産された鶏肉を用いた。

2. 試薬・試液

アセトニトリル：関東化学(株)製、高速液体クロマトグラフ用

ヘキサン：和光純薬工業(株)製、残留農薬試験用
グリカルピラミド(GB)：(株)養日化学研究所からの分与品を用いた。

GB標準溶液：適量のGBを水に溶解し、 $4.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ の標準溶液とした。

Sep-Pak PLUSアルミニナNカートリッジカラム(Sep-PakアルミニナN), Sep-Pak PLUSシリカカートリッジカラム(Sep-Pakシリカ), Sep-Pak PLUSジオールカートリッジカラム(Sep-Pakジオール), Bond Elut LRCアルミニナ中性(Bond ElutアルミニナN), Bond Elut LRCシリカ(Bond Elutシリカ), J.T.Baker speカラム中性アルミニナ(BakerアルミニナN)：ウォーターズ社製のSep-PakアルミニナN(1710mg), Sep-Pakシリカ(690mg), Sep-Pakジオール(360mg), バリアン社製のBond ElutアルミニナN(500mg), Bond Elutシリカ(500mg)およびJ.T.Baker社製のBakerアルミニナN(1000mg, 6ml)をアセトニトリル10ml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、サンプルレップLCR13-LH(孔径 $0.5 \mu\text{m}$)

4. 分析操作

1) 試料溶液の調製

試料5.0gを50ml遠沈管にとり、アセトニトリル40mlを加えて、ホモジナイズし、遠心分離(3000rpm, 5min)した。上澄液をとり、残さに、再びアセトニトリル40mlを加え、再度同様の抽出操作を繰り返し、先の上澄液と合わせた。これを200ml分液ロートに移し、アセトニトリル飽和ヘキサン50mlを加え、5分間振とう後、アセトニトリル層をとった(Scheme 1)。

2) 固相抽出カートリッジによるクリーンナップ

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した。無水硫酸ナトリウムをろ取後、約10mlに減圧濃縮(40°)し、これを固相抽出カートリッジにアプライし、アセトニトリル5mlでこれを洗う。これらの溶出液はする。90%アセトニトリル10mlで溶出させ、減圧乾固(50°)した。

残留物に0.1N水酸化ナトリウム溶液1mlを加えて溶解させた後、0.1Mりん酸二水素カリウム溶液1mlを加えた。これを $0.5 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過し、そのうち $20 \mu\text{l}$ をHPLC用試料溶液とした(Scheme 1)。

3) 高速液体クロマトグラフ条件

カラム：TSK-GEL ODS-80TM ($5 \mu\text{m}$)

4.6mm i.d. × 250mm

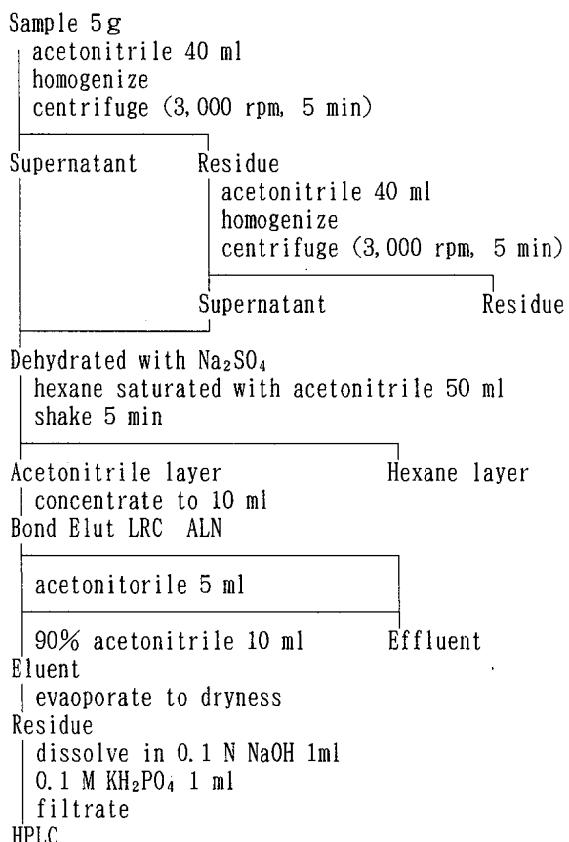
カラム温度： 40°

移動相：0.01M KH₂PO₄

流速：1.0 ml/min

検出器：260 nm

試料注入量：20 μl



Scheme 1. Analytical procedure for ghycarbonyl amide in chicken tissue

結果および考察

1. 抽出溶媒の検討

GB標準液 ($4.0 \mu\text{g}/\text{ml}$) 1ml 加えた10% 塩化ナトリウム溶液 25ml と、酢酸エチル、ジエチルエーテル、ベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルムおよび四塩化炭素各々 50ml とを分液ロートにとり、GBの各有機溶媒への分配率を比較した。その結果、GBの分配率は、酢酸エチル42.4%，その他の有機溶媒0%であった(Table 1)。そこでアセトニトリル-ヘキサン分配でGBの分配率を検討したところ、アセトニトリルへ100%分配した。

このことから、抽出溶媒としては、アセトニトリルを用い、アセトニトリル-ヘキサン分配で脱脂することにした。

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

腹巻ら⁸⁾は、畜水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 アルミナN、Baker アルミナNおよびSep-Pak アルミナNの3種のアルミナNカートリッジを用い、さらに合わせて、Bond Elut シリカ、Sep-Pak シリカおよびSep-Pak ジオールの固相抽出カートリッジについて比較検討を行った。これらのカートリッジカラムにGB $4.0 \mu\text{g}$ (90%アセトニトリル 5ml 中) をアプライし、90%アセトニトリル 10ml 、80%アセトニトリル 10ml で溶出した結果をTable 2に示す。

Table 1. Comparison of Partition Rates of Organic Solvent for Glycarbylamine from 10% Sodium Chloride Solution

Solvent	Partition Rate (%)
Ethyl Acetate	42.4
Diethyl Ether	0
Benzene	0
Dichloromethane	0
Chloroform	0
Carbon Tetrachloride	0

その結果、GBは、Bond Elut アルミナ N、Baker アルミナ Nで良好な回収率が得られた。しかし、Bond Elut アルミナ NがBaker アルミナ Nよりも通塔が速いことから、本報においては、Bond Elut アルミナ 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

グリカルピラミドは各種溶媒に溶けにくい薬物であることから、ナスフラスコ中にいったん減圧乾固したグリカルピラミドを種々の溶媒 $5\text{ml} \times 3$ で溶解し、Bond Elut アルミナ Nにアプライし、回収率を比較した(Table 3)。

各種溶媒で溶解し通塔させた第1分画においては、90%アセトニトリル以外の溶媒ではGBは溶出されず、保持された。90%アセトニトリルで溶出させる第2分画においては、エタノール、メタノールで溶解させたもので十分な回収がえられたが、アセトニトリルで溶解させたものでは49%しか回収されず、その他の溶媒

Table 2. Comparison of Solid-Phase Extraction Cartridges for Glycarbylamine

Cartridge	Added (μg)	Recovery (%)	
		1st Fraction	2nd Fraction
Bond Elut Alumina N	4.0	97.0	0
Baker Alumina N	4.0	99.0	0
Sep-Pak Alumina N	4.0	71.0	0
Bond Elut Silica	4.0	91.0	0
Sep-Pak Silica	4.0	62.7	0
Sep-Pak Diol	4.0	12.0	0

1st Fraction : eluted with 90% acetonitrile 15ml

2nd Fraction : eluted with 80% acetonitrile 10ml

Table 3. Comparison of Solvent for Dissolution and Application to Bond Elut Cartridge Column
Alumina Neutral for Glycarbylamine

Solvent	Added (μg)	Recovery (%)		
		1st Fraction	2nd Fraction	3rd Fraction
Ethyl Acetate	4.0	0	8.2	0
Chloroform	4.0	0	19.6	0
Dichloromethane	4.0	0	trace	0
Acetonitrile	4.0	0	49.1	0
Ethanol	4.0	0	94.7	0
Methanol	4.0	0	94.0	0
90% Acetonitrile	4.0	96.0	0	0

1st Fraction : eluted with each solvent for dissolution and application 5 ml \times 3

2nd Fraction : eluted with 90% acetonitrile 10 ml

3rd Fraction : eluted with 80% acetonitrile 10 ml

ではほとんど回収されなかった。

このことから、GBは、いったん減圧乾固するとエタノール、メタノール以外の有機溶媒で溶解するのは困難である。そこでアセトニトリル-ヘキサン分配後減圧乾固せず約10mlに濃縮してアプライし、90%アセトニトリルで溶出することにした。

3. HPLC測定条件の検討

HPLCのための最終試料溶液の調製にあたっては、メタノール-水混液、アセトニトリル-水混液あるいは水では減圧乾固させたGBを溶解させることができなかつたので、0.1N水酸化ナトリウム溶液1mlで溶解させた後、0.1Mりん酸二水素カリウム溶液1mlを加え、pHをもどした。

Fig. 2にGBの紫外外部における吸収スペクトルを示す。この結果から、HPLCの検出には、UV 260nmで測定することにした。また、GBはODSカラムへの保持がきわめてよわいことから、市販のカラムの中でも保持力のつよいTSK-GEL ODS-80TM (5 μm) 4.6mm i.d. \times 250mmを用い、移動相に0.05Mりん酸二水素カリウム溶液を用いることにした。各種イオン対による効果も調べたが、ラウリル硫酸ナトリウム、臭化テトラブチルアンモニウムいずれの添加も効果がなかつた。

4. 検量線および検出限界

GBの標準原液をHPLC移動相で希釈して0.16~3.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 溶液を調整し、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GBの鶏肉からの定量下限は0.05 $\mu\text{g}/\text{g}$ (最小検出量 2.5ng, 試料採取量 5 g, 最終液量 2 ml)

であった。

5. 添加回収実験

GBを含まない鶏肉5 gにGB 4.0 μg を添加し、全過程における回収率(平均±標準偏差)を求めたところ、89.6±2.4% (n=3) であった (Fig. 3)。

あわせて、宮崎県下で生産された鶏肉10検体について本法でGB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つた。

近年、畜水産食品中の数多くの合成抗菌剤を定量するための一斉分析法が多く報告されている。しかし、

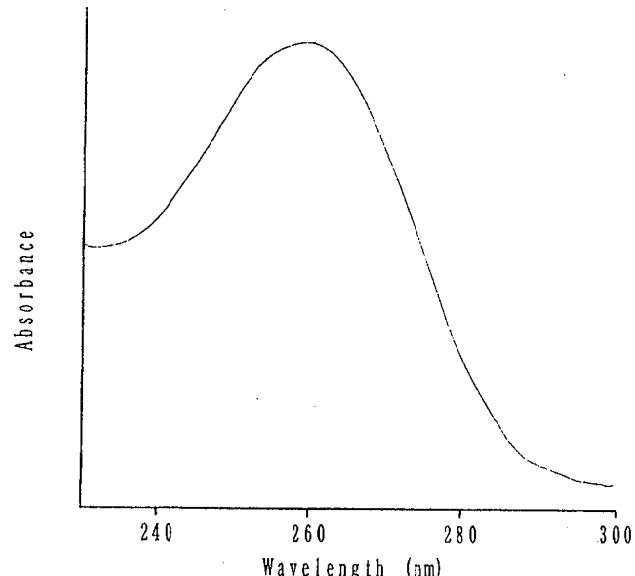


Fig. 2. Absorption spectrum of glycarbylamine (spectrum of a 80 ng standard peak in mobile phase)

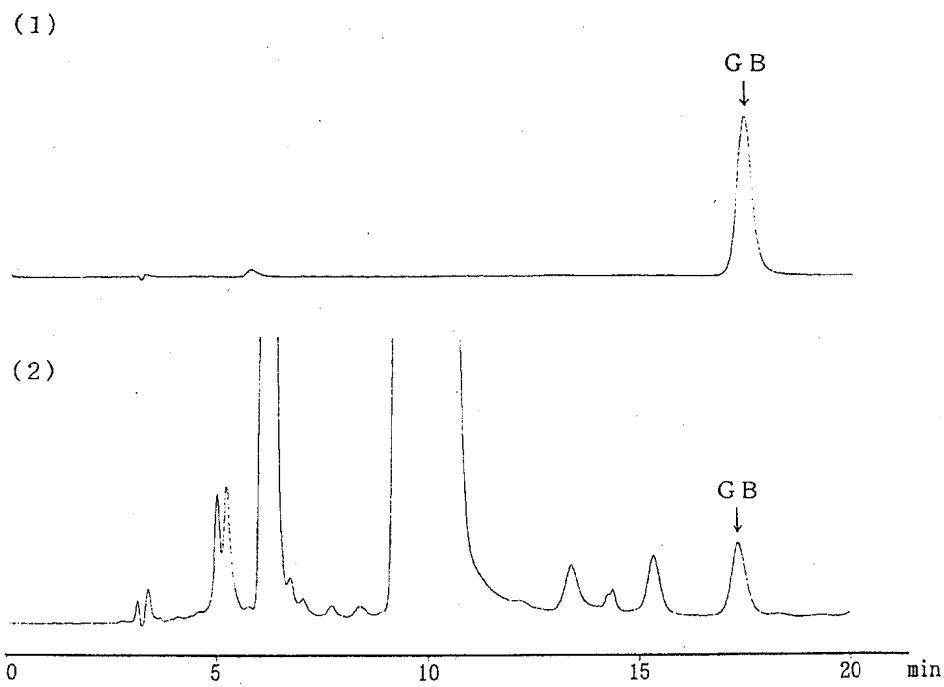


Fig.3. High performance liquid chromatograms of glycabylamide standard and extract of chicken tissue

(1) : standard(80 ng)

(2) : extract of chicken tissue [spiked with 4 μ g/5g of glycabylamide] after clean-up by Bond Elut Cartridge Column Alumina Neutral

GBの定量においては、HPLCに注入するための最終試料液を作製する際、水酸化ナトリウム溶液を用いざるをえないため、他の多くの合成抗菌剤と一緒に分析するためにはさらに分析法の検討が必要と思われた。

まとめ

- HPLCによる鶏肉中のGBの定量法を開発した。
- (1) GBは、抽出溶媒について検討したところアセトニトリルで良好な抽出を行うことができ、固相抽出カートリッジについて検討したところ、Bond Elut アルミナNにより精製を行うことができた。
- (2) GBは、各種溶媒に溶けにくいが、①適切な溶解のための溶媒を選択する、②減圧乾燥せず約10mlに濃縮する、および③最後は0.1N水酸化ナトリウム溶液1mlで溶解後、0.1Mりん酸二水素カリウム溶液1mlを加える、などの操作法により定量可能となった。
- (3) HPLC条件としては、カラムにTSK-GEL ODS-80TM (5 μ m) 4.6mm i.d. \times 250mm、移動相に0.05Mりん酸二水素カリウム溶液、検出にUV 260 nmを設定した。
- (4) 本法による回収率は、鶏肉に0.8 μ g/g添加で90%、

定量下限は、0.05 μ g/gであった。

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局乳肉衛生課長：“平成5年度畜水産食品の残留有害物質モニタリング検査の実施について”，平成5年度4月1日，衛乳79号
- 2) Ricketts, A.P. Pfleffekorn, E.R.: Antimicrob. Agents Chemother., 37, 2358~2363 (1993)
- 3) Chapman, H.D. : Vet Parasitol, 15, 11~27 (1984)
- 4) Weppelman, R.M. Olson, G, Smith, D.A. Tamas, T. Van Iderstine, A. : Poultry Science, 56, 1550~1559 (1977)
- 5) 角田清：畜産の研究. 17, 171~176 (1963)
- 6) 角田清：畜産技術. 43, 8~11 (1958)
- 7) Polin, D. Porter, C.C. Cobb, W. : Poultry Science, 40, 734~739 (1961)
- 8) 腹巻ゆかり, 反町省三, 堀江正一：食品衛生学雑誌, 35, 262~270 (1994)

市販ミニカラムカートリッジによる糞便中遊離胆汁酸の簡易精製法

小野和則・山本雄三・小坂妙子
武田攻

A Simple Method for Purification of Free Bile Acids in Fecal Samples Treated with a Commercial SPE-Minicolumn Cartridge

Kazunori ONO, Yuzo YAMAMOTO, Taeko KOSAKA, Osamu TAKEDA

A simple and rapid method for analysing free bile acids in fecal samples was presented. A commercial solid phase extraction(SPE) mini column was utilized to purify the crude extract. Samples were freezed and dried, then extracted with ethanol on the water bath at 90°C. The extract was concentrated to 20ml volume, and 0.5ml of the extract was evaporated and dissolved with ethanol-sodium acetate buffer, and then purified with Bond Elut Certify IITM. Eluate was derivatized with 1, 1, 1, 3, 3, 3-hexafluoropropanol and trifluoroacetic acid anhydrous, after the solvent was removed. Derivatized residue was purified with an SPE dry silicagel mini column, and injected into capillary gas chromatograph(FID). There was no significant deviation between Assays of bile acids ; deoxycholic acid(DCA), cholic acid(CA), chenodeoxycholic acid(CDCA) and lithocholic acid(LCA), by the presented method and by the method of PHP GEL(N=3, P<0.01). On a capillary gas chromatograph, test solutions were developed by Capillary column(BPX35), and at least 500pg level of each free bile acids was detectable. The limits of determination of each bile acids were 30ppm for freeze-dried fecal samples.

Key words : free bile acids, solid phase extraction, Bond Elut Certify IITM, gas chromatography

はじめに

結腸癌や肝障害時において遊離胆汁酸の測定意義は大きいと思われる^{2) 3) 4) 7)}。筆者らは、大阪府公衆衛生研究所小町喜男所長を主任研究者とする地方衛生研究所全国協議会の共同研究「水溶性食物繊維と不溶性食物繊維の生理作用に関する研究」に参加し、今年度は糞便中の遊離胆汁酸の分析を行っている。遊離胆汁酸の測定には、ガスクロマトグラフ³⁾あるいは高速液体クロマトグラフ^{1) 5) 6) 7)}が用いられているようであるが、前述の共同研究ではガスクロマトグラフを用いた方法を採用している。これは、加熱還流させてエタノール抽出した凍結乾燥試料(糞便)をPiperidino Hydroxy Prophy Dextran Gel (PHPゲル)を充填調製したカラムクロマトグラフィーによって分離精製し、これを誘導体化した後シリカゲルドライカラム

クロマトグラフィーで精製した試験液をガスクロマトグラフ(GC-FID)によって分析する手順で行われる。抽出液の精製に使用されるPHPゲルは特別な手法を要せず、胆汁酸を遊離型、タウリン抱合型、グリシン抱合型の各々の区分に分画可能であり非常に有効な精製用剤である。今回筆者等が分析対象としているのは遊離型の胆汁酸であるが、PHPゲルの他にこれらを簡便な方法によって精製可能な固相抽出ミニカラムを検討したところ、Bond Elut Certify IITMによって良好な結果が得られたので報告する。

方 法

1. 材 料

ボランティアから得たヒト糞便を凍結乾燥したもの

2. 試 薬

エタノール、酢酸エチル、n-ヘキサン、アセトニトリルおよびジエチルエーテル：和光純薬工業(株)製、残留農薬試験用

メタノール：片山化学工業(株)製、残留農薬分析用

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0.1M酢酸ナトリウム緩衝液：酢酸ナトリウム(3水和物)13.6gを1ℓのメスフラスコ中で蒸留水900mLにより溶解し、pH6.9～7.1の範囲内であることを確認した後、蒸留水を追加して1ℓ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を加えて混和させた。

エタノール(5%)含有0.1M酢酸ナトリウム緩衝液：上述のメタノール(5%)含有0.1M酢酸ナトリウム緩衝液のメタノールをエタノールに置き換えて調製した。

無水エタノール：エタノールにMolecular sieveを加えて乾燥させたものを使用した。

Piperidino Hydroxy Propyl Dextran Gel (PHP GEL)：(株)島津製作所製

Bond Elut Certify IITMおよびBond Elut(フロリジル、シリカ)：Varian Sample Preparation Products製

Accu Bond Silica(500mg)：J&W Scientific製

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

ボイルストーン[®]：フナコシ(株)製

Molecular sieve 0.3nm：E.Merck製

Chenodeoxycholic Acid, Cholic Acid, Deoxycholic Acid および Lithocholic Asid：Sigma Chemical社製

5β-Cholanic Acid-7α, 12α-Diol：STERALOIDS社製

1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンノールおよびトリフルオロ酢酸無水物：和光純薬工業(株)製、和光特級

フルオランテン：和光純薬工業(株)製、和光一級

n-オクタコサン：東京化成工業(株)製、東京化成特級

3. 装 置

TOYO THERMO SHAKER TS-30G：ADVA NTEC東洋(株)製

吹き付け式試験管濃縮装置MGS-2000：東京理化器械(株)製

ガスクロマトグラフGC14A：FID：(株)島津製作所製

ガスクロマトグラフG5000M/M7200-3 Dimensional Quadrupole：(株)日立製作所製

4. 試験溶液の調製

1) 試料抽出液の調製

1000ppm 5β-cholanic Acid-7α, 12α-Diol(内部標準: IS) 溶液1mLを30mL容遠沈管に秤容、乾固後、凍結乾燥糞便試料1gをこれに秤量し、無水エタノールを加え超音波洗浄器中で浸潤させ、ボイルストーンを入れた。これを攪拌し、ジムロート冷却器を付けて90℃で60分間抽出した。室温に放冷後遠沈し、上澄液はろ紙(5B)で濾過して集め残渣は無水エタノール15mLを加えて新たなボイルストーンを入れて前述と同様に加熱抽出する操作を更に2回繰り返した。全抽出液を200mL容ナスフラスコに合わせ20mL以下に減圧濃縮し、20mL定容として2mLを分取し、減圧下溶媒を除去した。これを90%エタノール4mLで溶解したものを試料抽出液とし、各々1mLを後述の精製過程に供し、その精製効果の比較を行った。(Fig. 1)。

2 PHPゲルの調製

充填剤を除去、洗浄したBond Elut LRCリザーバーの底部に20μmのポリエチレン製フリットを詰め、均一に攪拌させたPHPゲルを高さ18mmとなるように充填し、上部を20μmのポリエチレン製フリットで塞いだ後90%エタノール2mLで洗浄した。この時液の滴下速度は7～10秒/滴であった。更に90%エタノール2mLで洗浄した。

3) PHPゲルによる試料抽出液の精製

試料抽出液1mLを上述のPHPゲルカラムに注ぎ、これに保持させた。0.1M酢酸/90%エタノール4mLによって遊離胆汁酸を溶出させ10mL容共栓試験管に集めた。減圧下乾固させた。

4) Bond Elut Certify IITMによる試料

抽出液の精製

試料抽出液の負荷に先立ってカラムにエタノール(5%)含有0.1M酢酸ナトリウム緩衝液3mLを通じさせた。試料抽出液1mLをカラムに注ぎ、これに保持させた。蒸留水5mLで洗浄した。0.1M酢酸/90%エタノール5mLによって遊離型胆汁酸を溶出させ10mL容共栓試験管に集めた。減圧下乾固させた。

5) 誘導体化

上述の精製した乾固物に1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンノール(HFP)200μLを添

加し浸潤させた後、トリフルオロ酢酸無水物 $400\mu l$ を添加し攪拌した。栓をしてこれをシールした後40°Cのブロックヒーター中で30分間反応させた。窒素気流によって溶媒を除去し、これにn-ヘキサン $700\mu l$ を加えて超音波洗浄器中で溶解させた。

6)シリカゲルドライカラムによる精製

上述のn-ヘキサン溶液をパスツールピペットを用いてシリカカラムカートリッジに注ぎ、更にn-ヘキサン $700\mu l$ で2回洗い込んだ。30%エチルエーテル/

n-ヘキサン $10ml$ によって溶出した。溶出液を窒素気流によって濃縮乾固させた。

7)試験液の調製

フルオランテンおよびn-オクタコサンの各20%n-ヘキサン溶液を調製しこれを溶解液として前述の濃縮乾固試料に加え、超音波洗浄器中で10秒間軽く振盪、溶解させこれをGCに供した。

5. GC測定条件

Table 1 および 2 に示した。

Table 1. GC-FID Conditions for Free Bile Acids Derivatives Analysis

Instruments	Shimadzu GC-14A Gaschromatograph FID detector	
Column	Fused silica and Bonded phase : BPX35	
Oven temperature	0.32mmI.D. - 25mLength - 0.25 μm Film thickness 50°C(2min) → (30°C/min) → 130°C → (6°C/min) → 220°C (2min) → (1.5°C/min) → 250 → (30°C/min) → 290(7min)	
Injection port	250°C	
Detector	300°C	
Carrier gas	Herium(99.995%)	Linear velocity : 41cm/sec
Make up gas	Nitrogen(99.99%)	Flow rate : 50ml/min
Split and Purge vent	40ml/min, 20ml/min	Splitless mode(1min)

Table 2. GC-3DQ Conditions for Free Bile Acids Derivatives Analysis

Instruments	Hitachi G5000 Gaschromatograph 3DQ detector	
Column	Fused silica and Bonded phase : BPX35	
Oven temperature	0.22mmI.D. - 30mLength - 0.25 μm Film thickness 50°C(2min) → (30°C/min) → 130°C → (6°C/min) → 220°C (2min) → (1.5°C/min) → 280 → (10min)	
Injection port	250°C	
Interface	250°C	
Ion source	150°C	
Carrier gas	Herium(99.995%)	Linear velocity : 41cm/sec
Split and Purge vent	40ml/min, 20ml/min	Splitless mode(1min)

結果および考察

遊離胆汁酸の分離・精製手段としては薄層クロマトグラフィー¹⁾, C₁₈, C₁₈とイオン交換樹脂等との組み合わせなどによるもの^{5) 7)}がある。前述の共同研究ではPHPゲルによる方法が示され、これを用いて分離された遊離胆汁酸を誘導体化後更にシリカゲルドライカラムにまクリーンアップを行い、GC分析に供し

ているが、PHPゲル法は臨床で活用され非常に有用であると思われる⁷⁾。

胆汁酸はステロイドの構造の炭素原子17位にカルボキシル基を含む側鎖をもつ。筆者らは、カルボン酸に対して選択的な固相抽出カラムとしてBE-IIを利用した微量分析を行ったことがあった^{8) 9)}が、今回は糞便試料を対象とした遊離胆汁酸の分離にBE-IIを利用しようと試みた。

共同研究で示された方法に従って定容された抽出液から適量を分取し溶媒を溜去した後適當な溶媒で乾固体を再溶解しBE-IIに負荷する。その際の溶媒としてPHPゲルのときと同様に90%エタノールを選択したが負荷液のカラム排出液中に胆汁酸の溶出も認められ不適であった。また、同様の結果は、比較検討のために用いたSep-Pak® tC₁₈においても認められた。よって他の適當な溶媒を検討しなければならなかった。胆汁酸は水に難溶性の弱酸性物であり、予備試験では60%メタノールあるいは80%アセトニトリル溶液には溶解されず、各々溶媒中でひとつの塊となって沈下していた。BE-IIによって分離可能なものはカラム負荷液中で解離している酸性物質で特にカルボン酸に対する選択性が高いとされる。筆者等は過去の経験から今回の遊離胆汁酸の分析にも5%メタノール含有の酢酸ナトリウム緩衝液のpHを酢酸で調整した溶解液を採用しようと考えた。ところが、本溶液はpH7から3まで調整したところでは胆汁酸は溶解されず沈殿を生じ、カラム負荷溶液としては不適であった。そこで上記緩衝液のメタノールを遊離胆汁酸が比較的よく溶けるエタノールに置き換えたものを使用したところ、沈殿は生じなくなったが白色の浮遊物が生じ、これを軽く振盪すると懸濁糊状となった。この溶解液の組成は酢酸/5%エタノール含有酢酸ナトリウム緩衝液(50μl/100ml)であり、このときのpHは5.4~5.6であった。解離しているように思われなかつたが、適當な溶解、溶出液の選択によって再現性のある精製効果を得ることができれば一応の目的は達成されるので、このエタノール含有緩衝液をBE-IIカラム負荷液の溶媒に採用しPHPゲルの場合と対比させながら溶出条件を探った。PHPゲルで遊離胆汁酸の分画を行うとき、当初は試料液負荷後90%エタノール0.5~1mlで洗浄していたが、この洗浄液中にIS, Deoxycholic acid(DCA), Cholic acid(CA), Chenodeoxycholic acid(CDCA)およびLithocholic acid(LCA)の溶出が認められ、このロスを解消するために洗浄操作は省略するようになった。BE-IIの洗浄には蒸留水を用いた。初め50~80%メタノールおよびエタノール、あるいは80~90%アセトニトリルによる洗浄を検討したが、いずれも前述胆汁酸の溶出を認めた。試料を保持させたBE-IIに水を通筒させるとき15mlを流しても胆汁酸の排出は認められなかった。また、水4mlによって酢酸ナトリウムの大部分は排除されることがわかった。よって蒸留水4mlによる洗浄を採用した。更

に低濃度のアルコール等を用いて他の妨害物の除去を組み合わせれば一層精製効果が期待されたが、今回は検討に至らず蒸留水のみによる洗浄に留めた。溶出液の選択にはそれほど時間を要しなかつた。pHを3~4に調整した胆汁酸可溶性の溶媒を使用すればよいことがほぼ推定できたが、PHPゲルの場合と共に試薬類を使用したいと考えたので、まず0.1M酢酸/90%エタノール(pH3.6~3.8)を検討したところ初めの4mlまでにつづれの胆汁酸も全部溶出され、それ以降の分画には溶出されないことがわかった。PHP精製とBE-II精製に関して同一の糞便抽出試料の分析結果の比較をDCA, CA, CDCA, LCAおよびISの各胆汁酸について行ったところ、いずれの胆汁酸でもPHP法とBE-II法各々の平均値に差はなかった(N=3, P<0.01)。また、両GCクロマトグラムは形状が殆ど一致しており、フルオランテンが溶出を始める前までのピークはあまり除去されていないように見えるが、この対策はシリカゲルドライカラムによる精製の条件をシビアにすることによって補うことができる思われた。現段階では特に妨害ピークは認められず、分析上支障はない。おな、フロリジルカラムではシリカゲルの場合と同様の操作を行うとき、カラム負荷液(ヘキサン溶液)の廃液中にIS, DCA, CDCAの一部とLCAの大部分が認められ、フロリジルは適用不可であることがわかった。ところで、BE-IIによる精製と同様の操作手順をSep-Pak® tC₁₈に適用したところ、胆汁酸の回収率は12%~20%に留まった。この事実から本法におけるBE-IIは偶然に懸濁試料のフィルター的役割を演じたのではなく、イオン交換的役割によって糞便中の遊離胆汁酸を分別する働きの可能性の大きいことが示唆された。BE-II法による試験液をGC(FID)分析したとき、予め添加していたISの回収率は80~90%であった。また、PHPゲル法では80~90%であった。TFA化遊離胆汁酸のGC(FID)クロマトグラムおよびマススペクトルをFig. 1および2に示した。検出下限値は乾燥試料25mgを分析したとき、30ppmとした。

Extract(equal to 100mgs of freeze-dried feces)
 |
 Evaporate
 |
 Dissolve with 4ml of Acetic acid / (5% Ethanol/sodium acetate buffer)(1/100) on the
 Supersonic water bath
 | 1ml aliquot
 BE-II mini coulumn *
 |
 Wash with 4ml of Purified water
 |
 Elute with 4ml of 0.1M Acetic acid/90% Ethanol
 |
 Collect Effluent, and Evaporate
 | 200 μ l of 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro propanol
 | 400 μ l of Trifluoro acetic acid anhydrous
 Seal test tubes, and React on the Dry thermo bricks for a half an hour
 |
 Remove Solvent with blowing the stream of Nitrogen
 |
 Dissolve with 700 μ l of n-Hexane on the Supersonic water bath for 10seconds
 |
 Mini colum cartridge(Silicagel;500mg)
 | Wash the test tube with 700 μ l of n-Hexane, and charge into the colum;twice
 Elute with 10ml of 30% Ethylether/n-hexane
 |
 Remove Solvent with blowing the stream of Nitrogen
 |
 Dissolve with 1500 μ l of 20%:fluoranthene, octacosane each/n-hexane
 |
 Inject into GC

Fig. 1 Schematic diagram for the purification of extract

*1 BE-II column is pre-washed with 4 ml of 5% Methanol / sodium acetate buffer

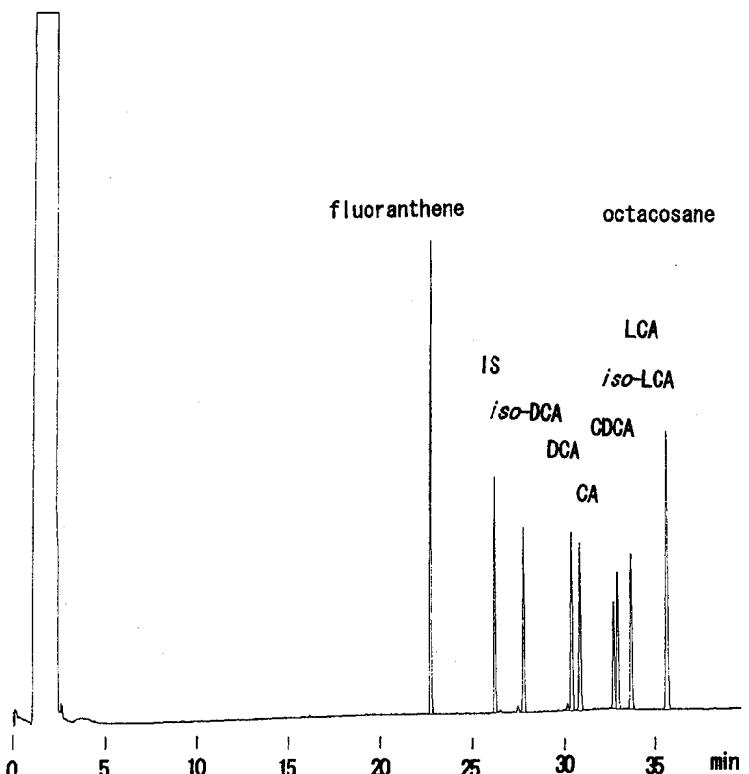


Fig. 2 GC(FID) chromatograms of free bile acid standards derivative

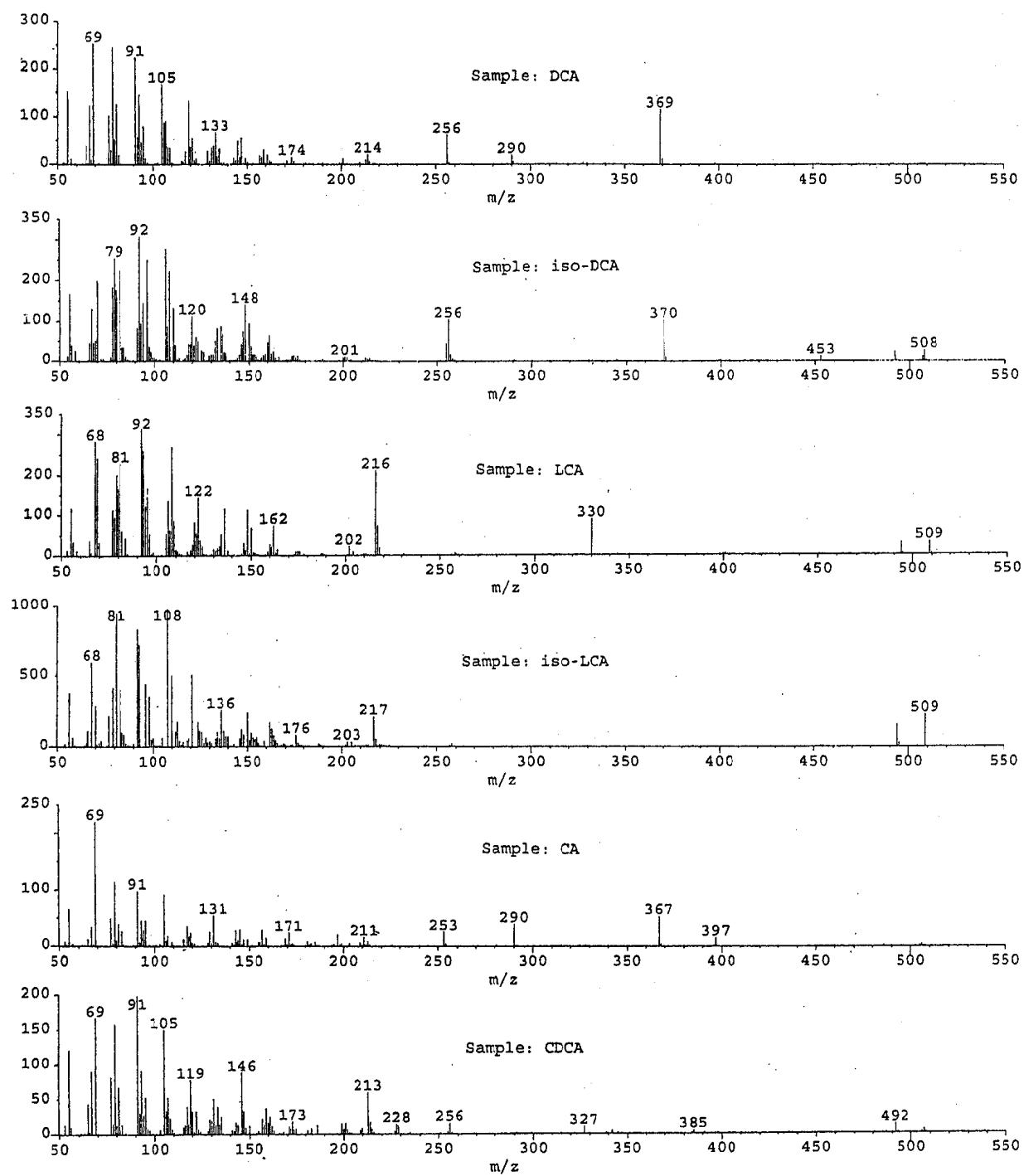


Fig. 3 3 -DQ mass spectra of free bile acid standards derivative

ま と め

糞便中の遊離胆汁酸の分析に関して、市販の固相抽出ミニカラムによる迅速、簡易な方法を検討した。凍結乾燥試料のエタノール抽出液から一定量を取り、酸性のエタノール-酢酸ナトリウム緩衝溶液をカラム負荷液として予めエタノール-酢酸ナトリウム緩衝液でコンディショニングしたBond Elut Certify IITMにトラップし、水で洗浄した後酢酸-90%エタノール溶離液で溶出させ、TFA誘導体化後更にシリカゲルミニカラムで精製した試験液をGC(FID)で分析する方法である。Deoxycholic acid(DCA), Cholic acid(CA), Chenodeoxycholic acid(CDCA), Lithocholic acid(LCA)に対しては、現在胆汁酸分画剤として市販されているPiperidino Hydroxy Propyl Dextran Gel(PHP GEL)による分析値と比較して差はなかった(N=3, P<0.01)。キャピラリーカラム(BPX35)を用いたGC(FID)分析では各々500pg以下の検出が可能であり、乾燥試料25mgの分析において検出下限値を30ppmとした。

文 献

- 1) Midori MASUDA and Kazuyoshi HORISAKA : Effect of taurine and homotaurine on bile acid metabolism in dietary hyperlipidemic rats. J. Pharmacobio-Dyn., 9, 934-940, 1986
- 2) 瀬戸良文, 中嶋俊彰, 中島年和, 島俊英, 奥野忠雄, 瀧野辰郎 : 単離肝細胞における非抱合型および

- Taurine抱合型胆汁酸の過酸化脂質生成促進作用. 含硫アミノ酸, 9, 245-250, 1986
- 3) Bandaru S.Reddy, Althea Engle, Barbara Simi, and Madeleine Goldman : Effect of Dietary Fiber on Colonic Bacterial Enzymes and Bile Acids in Relation to Colon Cancer. Gastroenterology, 102, 1475-1482, 1992
 - 4) Jukka T.Korpela, Riitta Korpela, and Herman Adlercreutz : Fecal Bile Acid Metabolic Pattern After Administration of Different Types of Bread. Gastroenterology, 103, 1246-1253, 1992
 - 5) V.Cavrini, R.Gatti, A.Roda, C.Cerre, and P.Roveri : HPLC-fluorescence determination of bile acids in pharmaceuticals and bile after derivatization with 2-bromoacetyl-6-methoxynaphthalene. Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis, 11, 761-770, 1993
 - 6) 日水裕子, 能村修, 松原良充 : 動物胆中の胆汁酸のHPLC定量法. 家庭薬研究, 5, 69-73, 1986
 - 7) 内山和久, 小澤和恵, 谷村弘 : 術後重傷肝障害時における遊離胆汁酸測定の意義. Arch Jpn Chir, 57, 293-301, 1988
 - 8) 小野和則, 山本雄三, 園田恵里, 武田攻 : 鶏肉中に残留するオキソリン酸検出のための簡易なミニカラム抽出法. 宮崎県衛生環境研究所年報, 3, 44-49, 1991
 - 9) 小野和則, 山本雄三, 園田恵里, 武田攻 : 野菜の菌剤(オキソリン酸)の使用実態調査. 宮崎県衛生環境研究所年報, 4, 46-49, 1992

文具類中に含有される有害性金属の分析（I）

—クレヨン中の鉛及びカドミウム—

野崎祐司・平田泰久・前田武

Analysis of Toxic Metals in Stationery Equipment
—Lead and Cadmium in Crayons—

Yuji NOZAKI, Yasuhisa HIRATA, Takeshi MAEDA

It has been recognized that lead poisoning in children is mainly caused by lead containing substances.

The U.S.CPSC (Consumer Product Safety Commission) announced the recall of certain crayons imported from China because of a lead poisoning hazard, March 22, 1994.

In order to clarify whether children in Miyazaki City are safe from lead poisoning or not, we investigated lead contents in crayons by the modified Standard Methods of Analysis for Hygienic Chemists, and we investigated cadmium contents in crayons simultaneously.

In this study, we investigated the lead and cadmium contents in 90 crayons.

Consequently, 9 of 90 samples of crayons were found to contain lead in the range of 4.0–9.3 ppm, which is less than the regulatory limit in EN – 7 part 3.

Cadmium was not detected in any crayons.

It is important to obtain more exact information regarding lead and cadmium contents in other samples of crayons.

Key words : stationery, crayons, lead, cadmium, atomic absorption spectrophotometry

はじめに

1994年3月米国でCPSC(消費者製品安全委員会: Consumer Product Safety Commission)が、鉛を含有していたクレヨン11商品を回収するように輸入業者に命令を出した。これは1ドルショップで買った中国製のクレヨンを1歳未満児が誤食して、鉛中毒症状を呈したと言う報告を受けての事であった。また、同5月には、香港で日本製クレヨンから基準を超えるバリウムを検出したとして回収命令が出た。

日本では、1981年～1984年に国立衛生試験所¹⁾、東京都消費生活センター²⁾、大阪市立環境科学研究所^{3・4)}で文房具中の鉛の分析調査が実施されたが、この時は特に問題になるような量は検出されなかった。しかし、昨年、埼玉県大宮消費生活センター⁵⁾がクレ

ヨン14銘柄の試買テストの結果、中国製1銘柄から鉛を検出した。国際化・輸入自由化の進んできている現在、外国から安い文房具・玩具が輸入されてディスカウントショップ等で販売されている。米国やヨーロッパ等の有害金属に関する安全基準のしっかりした国で生産された製品と、そうでない国で生産された製品の両方が販売されている現状では、これらの製品中の有害金属含有量を監視する必要がある。

実験方法

1 材 料

平成7年7月に宮崎市内のディスカウント店で購入したクレヨン8銘柄を選択した。そのリストをTable 1に示した。

Table 1 List of crayons

Group No.	Colors	Country of origin	Price(yen)
1	16	Japan	585
2	12	Japan	360
3	8	China	270
4	6	China	298
5	12	Malaysia	100
6	12	Japan	160
7	12	Taiwan	100
8	12	Japan	100

2 試薬

硝酸：和光純薬工業(株)，有害金属測定用

硫酸：和光純薬工業(株)，有害金属測定用

塩酸：和光純薬工業(株)，有害金属測定用

過塩素酸：和光純薬工業(株)，有害金属測定用

過酸化水素：和光純薬工業(株)，原子吸光分析用

クエン酸アンモニウム：和光純薬工業(株)，試薬特級

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(以下EDTAと略す)：同仁化学研究所(株)

アンモニア水：和光純薬工業(株)，有害金属測定用

硫酸アンモニウム：和光純薬工業(株)，原子吸光分析用

ジエチルジチオカルバミン酸二ナトリウム(以下DDTCと略す)：和光純薬工業(株)，原子吸光分析用

メチルイソブチルケトン(以下MIBKと略す)：和光純薬工業(株)，原子吸光分析用

鉛標準液：和光純薬工業(株)，原子吸光分析用

カドミウム標準液：和光純薬工業(株)，原子吸光分析用

3 装置

原子吸光分光光度計：セイコー製，SAS 760型

4 測定条件

鉛及びカドミウムのフレーム原子吸光分析の分析条件をTable 2に示した。

Table 2 Operating conditions of flame atomic absorption spectrophotometry

	Pb	Cd
Wavelength (nm)	217.3	228.8
Lamp current (mA)	10	10
Fuel gas	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂
Flow rate of fuel gas (L/min.)	4.0	3.5
Support gas	Air	Air
Flow rate of support gas (L/min.)	17.0	17.0
Burner height (mm)	5	5
Band width slit (nm)	0.54	0.54

5 試料の調製

200mlのトールビーカーに試料0.5gをとり硝酸20mlを加えた。これに時計皿をかぶせホットプレート上で徐々に加熱し発泡がおさまった後過塩素酸10mlを加え加熱した。分解液の色が褐色のうちは硝酸を追加して加熱を続け、無色になったら時計皿をとり過塩素酸を蒸発し白煙が出なくなるまで乾固した。

これを0.5N塩酸溶液10mlに溶解し原子吸光分析用の試験溶液とした。

また、この方法で分解液の色が無色にならない試料及び標準試料を添加した結果回収率が低かった試料に関しては以下に示す別法にて再試験を行った。200mlのトールビーカーに試料0.5gをとり硫酸10mlを加えた。これに時計皿をかぶせホットプレート上で徐々に加熱し試料を炭化し、冷後過酸化水素水(30%)10mlを徐々に加えて再び加熱し、硫酸の白煙が生じるまで濃縮した。分解液の色が無色になるまでこの操作を繰り返した。これを放冷後抽出ビンに移し、25%クエン酸アンモニウム10ml、10%EDTA溶液30mlを加え、氷冷しながらBTBを指示薬としてアンモニア水で中和した(色調が不明な場合はpHメーターで確認した)。40%硫酸アンモニウム10ml及び10%DDTC10mlを中和液に加え、10分放置後MIBK50mlを加えて5分間振とう抽出した。水層を棄てた後MIBK層に濃塩酸2mlを加えて5分間振とうし、さらに蒸留水8mlを加えて振とうし逆抽出した。この塩酸溶液10mlを原子吸光分析用の試験溶液とした。

別に試料を除いて全操作を行い、これを空試験溶液とした。

6 標準溶液の調製

鉛標準溶液は、原子吸光分析用鉛標準液を0.1N硝酸で0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 20.0 μg/mlに、カドミウム標準液は、原子吸光分析用カドミウム標準液を0.1N硝酸で、0.05, 0.10, 0.25, 0.50, 1.0, 2.0 μg/mlに希釈して標準混合液を調製した。

7 添加回収試験

試料0.5gに標準混合液1.0ml(鉛:20 μg/ml, カドミウム:2.0 μg/ml)を添加して、前述の試験溶液の調整法によって前処理し、原子吸光分光光度計で定量を行った。

結果及び考察

1 検量線と定量限界

試料溶液の濃度として、鉛で $0.2\sim 5.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、カドミウムで $0.05\sim 1.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲で溶液の濃度と吸光度の間で直線関係が成立し、定量域は試料量 0.5g 、試料溶液量 10ml とすると、試料中の鉛が $4.0\sim 100 \mu\text{g}/\text{g}$ 、カドミウムが $1.0\sim 20.0 \mu\text{g}/\text{g}$ であった。

2 添加回収率

硝酸-過塩素酸により試料を分解してフレーム原子吸光分析を行った場合の回収率をTable 3-1に、また、別法の硫酸-過酸化水素により試料を分解してフレーム原子吸光分析を行った場合の回収率をTable 3-2に示した。

Table 3-1 Recovery of lead and cadmium from crayons by $\text{HNO}_3-\text{HClO}_4$ method

Group No.	n	Pb(%)		Cd(%)	
		Mean ± S.D.		Mean ± S.D.	
1	16	97.3 ± 10.4		87.9 ± 10.9	
2	12	96.8 ± 7.9		84.4 ± 9.9	
3	8	85.8 ± 12.6		97.3 ± 4.2	
4	6	96.2 ± 0.7		95.5 ± 1.1	
5	12	94.3 ± 2.6		91.9 ± 5.3	
6	12	90.1 ± 10.2		84.5 ± 5.9	
7	12	86.7 ± 8.3		87.1 ± 4.6	
8	12	92.7 ± 8.7		91.8 ± 6.8	

Table 3-2 Recovery of lead and cadmium from crayons by $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}_2$ method

Group No.	n	Pb(%)		Cd(%)	
		Mean ± S.D.		Mean ± S.D.	
1~8	28	84.2 ± 6.8		91.4 ± 5.5	

8メーカー合計90本の試料の内62本については、硝酸-過塩素酸により試料を分解してフレーム原子吸光分析を行った。その結果、鉛・カドミウム共に平均値で84%以上の回収率を得た。一方、硝酸-過塩素酸による分解では完全な灰化を確認しにくい試料及び回収率が50%以下の試料については、硫酸-過酸化水素により試料を分解してフレーム原子吸光分析を行った。

その結果、鉛・カドミウム共に平均値で84%以上の回収率を得た。

3 市販クレヨンの分析結果

クレヨン中の鉛及びカドミウムの分析結果をTable 4-1及びTable 4-2に示した。

Table 4-1 Analytical data of lead and cadmium in crayons

No.	Color	Pb (ppm)	Cd (ppm)
1-1	Red	-	-
1-2	Yellow	-	-
1-3	Yellow Green	-	-
1-4	Green	-	-
1-5	Light Blue	6.5	-
1-6	Blue	-	-
1-7	Pink	-	-
1-8	Orange Yellow	-	-
1-9	Brown	-	-
1-10	Black	-	-
1-11	Gray	4.6	-
1-12	White	6.0	-
1-13	Gold	-	-
1-14	Silver	-	-
1-15	Neon Lemon	-	-
1-16	Neon Pink	-	-
2-1	White	9.3	-
2-2	Orange Yellow	-	-
2-3	Yellow	-	-
2-4	Orange	-	-
2-5	Pink	4.3	-
2-6	Red	-	-
2-7	Yellow Green	-	-
2-8	Green	-	-
2-9	Light Blue	-	-
2-10	Blue	-	-
2-11	Brown	-	-
2-12	Black	-	-
3-1	Red	-	-
3-2	Pink	-	-
3-3	Orange	-	-
3-4	Yellow	-	-
3-5	Yellow Green	-	-
3-6	Green	-	-
3-7	Light Blue	-	-
3-8	Purple	-	-
4-1	Yellow	-	-
4-2	Black	-	-
4-3	Green	-	-
4-4	Blue	5.8	-
4-5	Red	-	-
4-6	Brown	-	-

lead(-: < 4.0 ppm), cadmium(-: < 1.0 ppm)

Table 4-2 Analytical data of lead and cadmium in crayons

No.	Color	Pb (ppm)	Cd (ppm)
5-1	White	-	-
5-2	Yellow	-	-
5-3	Orange Yellow	4.0	-
5-4	Orange	-	-
5-5	Red	-	-
5-6	Brown	-	-
5-7	Yellow Green	-	-
5-8	Green	-	-
5-9	Light Blue	-	-
5-10	Blue	-	-
5-11	Gray	-	-
5-12	Black	-	-
6-1	Red	-	-
6-2	Orange	-	-
6-3	Yellow	-	-
6-4	Yellow Green	-	-
6-5	Green	-	-
6-6	Light Blue	-	-
6-7	Blue	-	-
6-8	Pink	-	-
6-9	Orange Yellow	-	-
6-10	Blown	-	-
6-11	Black	-	-
6-12	White	-	-
7-1	White	-	-
7-2	Yellow	-	-
7-3	Orange Yellow	-	-
7-4	Orange	-	-
7-5	Red	-	-
7-6	Blown	-	-
7-7	Yellow Green	-	-
7-8	Green	-	-
7-9	Light Blue	-	-
7-10	Blue	-	-
7-11	Gray	-	-
7-12	Black	-	-
8-1	Black	-	-
8-2	Blue	-	-
8-3	Light Blue	-	-
8-4	Purple	5.8	-
8-5	Green	-	-
8-6	Yellow Green	-	-
8-7	Brown	-	-
8-8	Red	-	-
8-9	Orange	-	-
8-10	Orange Yellow	-	-
8-11	Yellow	-	-
8-12	White	5.7	-

lead(-: < 4.0 ppm), cadmium(-: < 1.0 ppm)

今回試験したクレヨンでは90試料中9試料から鉛を検出した。検出した試料中の鉛濃度は4.0~9.3ppmであった。その他の試料については4.0ppm未満であった。

カドミウムについては、すべて1ppm未満であった。

日本では、クレヨン及びクレパスは日本工業規格(JIS) S-6028でその品質基準を定めている。その中で、有害物質としての鉛、カドミウムは各々200ppm以下である。アメリカでは、アメリカ国家規格(ANSI) Z-66.1で6つの重金属の含有量が規制され製品の乾燥表面における各重金属の含有量を規制している⁶⁾。

現在、世界的には玩具の安全性を規定するものとしてヨーロッパ規則EN-71 part 3がクレヨン及びクレパスにも準用されている⁶⁾。その中では、重金属として鉛が90ppm、カドミウムが75ppm以下であると規定している。

今回検出された試料中の鉛濃度は4.0~9.3ppmであり、これはヨーロッパ規則で定めてある基準90ppmと比較した場合でも十分低い濃度であった。又、カドミウムについてはすべて1ppm未満であり、カドミウム系の含量は使用されていなかった。

まとめ

クレヨン及びクレパスは、顔料をパラフィン、カルナバロウ、硬化油、ステアリン酸等の展色剤で練合し、さらに粘着性を持たせるため、植物油、鉱物油を添加して作られている。その着色には無機顔料として鉛、カドミウム、クロム、ヒ素、鉄、マンガン、亜鉛等種々の金属が含まれる可能性があると考えて、今回はこれらの顔料由来の有害金属の中から鉛とカドミウムについて分析を行った。

一方、クレヨンは文房具として子供達の身边にあり、手に付いたり口に触れたりする機会も多々あり過去においても幼児が誤飲する例があった。

今回の分析結果では検出された試料中の鉛濃度は低い値であり、カドミウム濃度は1ppm未満であった。このことより、検出された鉛は原料中の不純物であり、カドミウム系の含量は使用されていないことが確認された。

今回分析した試料はディスカウントショップを中心にして玩具感覚で販売されているものを選んでおこ

なったが、特に問題となるような濃度の鉛、カドミウムは検出されなかった。しかし、今後も国外で製造輸入された低価格の文房具、玩具類の有害金属含有量の調査を引き続き実施していく必要があると考える。

文 献

- 1) 鹿庭正昭、小嶋茂雄、中村晃忠：塗料、建物から収集した塗膜、および数種の子供用文具類中の鉛の分析、衛生化学、27、391-398、1981。
- 2) 東京都消費生活センター：試買テストシリーズNo. 61-6、おもちゃ・文具、3月、1987年。

- 3) 斎藤穣、大宮季宏、細川守、福井弥生、山田明男：文具類中に含有される有害金属－鉛及びカドミウム－、大阪市環境科学研究所年報、46、89-93、1983。
- 4) 斎藤穣、大宮季宏、細川守、福井弥生、山田明男：文具類中に含有される有害金属－色鉛筆中の鉛、カドミウム及びクロム－、大阪市環境科学研究所年報、47、89-93、1984。
- 5) 埼玉県大宮消費生活センター：クレヨンの試買テスト、1994年
- 6) 工業製品中の重金属に対する規制の現況：塩ビ食品衛生協議会年報 No.106、27-31、3月、1994年。

宮崎県における環境放射能調査（第7報）

平田泰久・野崎祐司・前田武

Radioactivity Survey Data in Miyazaki Prefecture(VII)

Yasuhisa HIRATA, Yuji NOZAKI, 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 1994.

Gross β radioactivity in rain samples collected at Miyazaki Prefecture was at a usual level. We detected Cesium-137 in soil, radish, green tea and total diet by the result of gamma-ray spectrometry. But these concentrations were at the same level as other prefectures and as an ordinary year.

The range of environmental radiation dose rate in Miyazaki Prefecture was 10.1–18.0 cps, using a monitoring post, and 38–47 nGy/h, using a survey meter.

This data is part of the radioactivity survey data consigned by 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いるが、このたび平成6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、降下していく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：試験室内の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：Nal(Tl)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 MODEL 7800)

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

調査結果

降水中の全 β 放射能調査結果をTable 1に示す。平成6年度は合計80回、総降雨量1973mmの降雨があり、台風のため採取を中止した3回を除いて77回の降水中の全 β 放射能を測定した。測定結果のほとんどは検出限界未満（計数値がその計数誤差の3倍未満）であった。僅かに検出限界以上となった8回分の降水試料について、残試料中の γ 線を測定し核種分析を実施したところ、検出された人工放射性核種はなかった。

大気浮遊塵、降下物等の環境試料及び、野菜、牛乳等食品試料中の γ 線を測定し、核種分析を実施した結

果をTable 2に示す。人工放射性核種としては、検出限界値（同上）以上の ^{137}Cs が31試料中9試料から検出された。検出された試料は、土壤2試料中全試料、野菜2試料中1試料、茶2試料中全試料及び日常食4試料中全試料であった。しかし、その量はいつも僅かで、前年度までの過去3年間の本県及び他県の調査結果^{1) 2) 3)}とほぼ同程度であった。その他の人工放射性核種は検出されなかった。

モニタリングポスト及びサーベイメータによる空間放射線量率調査結果をTable 3に示す。年度間平均はモニタリングポストによる測定結果が11.5cps、サーベイメータによる測定結果が42.4nGy/hであり、降雨日にやや高くなる傾向にあるが、全体として前年度までの過去3年間の本県及び他県の調査結果^{1) 2) 3)}とほぼ同程度のレベルであった。

Table 1 Gross β radioactivity concentrations in rain samples collected at Miyazaki

採 年	取 月	降 水 (mm)	降水の定時採取(定時降水)				
			放射能濃度(Bq/l)	測定数	最低値	最高値	月間降水量(MBq/Km ²)
平成6年	4月	381	16	N.D	1.7	13.2	
	5月	166	8	N.D	N.D	N.D	
	6月	487	11	N.D	N.D	N.D	
	7月	77	2	N.D	N.D	N.D	
	8月	116	9	N.D	N.D	N.D	
	9月	83	3	N.D	3.3	37.0	
	10月	172	3	N.D	2.1	15.7	
	11月	131	8	N.D	6.6	236.4	
	12月	66	5	N.D	N.D	N.D	
	平成7年 1月	51	2	N.D	N.D	N.D	
平成7年	2月	59	3	N.D	N.D	N.D	
	3月	184	7	N.D	N.D	N.D	
	年間値	1973	77	N.D	N.D~6.6	N.D~236.4	
前年度までの過去3年間の値		--	327	N.D	N.D~5.4	N.D~187.6	

(N.D:計数値がその計数誤差の3倍未満)

Table 2 Analytical results of gamma-ray spectrometry for environmental and dietary samples collected at Miyazaki

試 料 名	採取場所	採取年月日	検体数	¹³⁷ Cs		前年度までの 過去3年間の値		その他検出 された人工 放射性核種	単位
				平成6年度の 最低値	最高値	最低値	最高値		
大気浮遊塵	宮崎市	H6.4～H7.3	4	N.D	N.D	N.D	N.D		mBq/m ³
降下物	"	H6.4～H7.3	12	N.D	N.D	N.D	0.13		MBq/Km ²
陸水 蛇口水	"	H6.6, H6.12	2	N.D	N.D	N.D	N.D		mBq/l
土 0-5cm	佐土原町	H6.7	1		7.8	8.0	9.2	Bq/kg乾土	
					490	420	680		MBq/Km ²
壤 5-20cm	"	"	1		7.4	5.3	8.8	Bq/kg乾土	
					1300	680	1600		MBq/Km ²
米	"	H6.9	1	N.D	N.D	N.D		Bq/kg精米	
野 大 根 高鍋町		H6.11	1		0.076	N.D	0.053	Bq/kg生	
菜 ホウレン草	"	"	1	N.D	N.D	0.18		Bq/kg生	
茶	川南町, 都城市	H6.5	2	2.3	2.9	0.983	3.3	Bq/kg乾物	
牛 乳 高原町	H6.8, H7.2	2	N.D	N.D	N.D	0.20		Bq/l	
日 常 食 宮崎市, 高原町	H6.6, H6.12	4	0.063	0.15	0.042	0.18		Bq/人・日	

(N.D:計数値がその計数誤差の3倍未満)

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6年	4月	10.1	16.6	11.6
	5月	10.1	15.6	11.3
	6月	10.1	16.2	11.5
	7月	10.4	13.2	11.5
	8月	10.1	12.5	11.2
	9月	10.4	14.7	11.6
	10月	10.3	16.1	11.5
	11月	10.5	18.0	11.7
	12月	10.3	15.1	11.6
	平成7年 1月	10.3	15.8	11.3
	2月	10.6	14.8	11.5
	3月	10.4	17.6	11.5
年間値	10.1	18.0	11.5	38～47
前年度までの 過去3年間の値	10.0	21.8	11.5	34～53

ま と め

平成6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、科学技術庁から受託した環境放射能水準調査により得られた成果の一部である。

- 1) 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）
- 2) 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）
- 3) 科学技術庁：第36回環境放射能調査研究成果論文抄録集（平成5年度）

文 献

宮崎県内温泉の化学成分の特徴と経年変化 (VII)

—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(VII)
—Hot Springs from Miyazaki Group—

Yasuhisa HIRATA, Toshiyuki KUWAYAMA, Yuji NOZAKI, 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, Li/Cl and Sr/Ca ratios in the hot spring waters 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、種々の調査を実施している。^{5)~6)} 今回は昨年に引き続き、宮崎層群から湧出する温泉について、調査温泉数を増やし、調査精度の向上を図ると同時に、温泉水中の特殊成分（ヨウ素、臭素、リチウム、ストロンチウム等）について更に詳しく調査したので、その概要を報告する。

在浴用等として一般に利用されている全温泉を対象としたが、小規模の温泉、工業用の温泉は、調査対象から除外した。Table 1 に調査温泉数、Fig. 1 に調査温泉の湧出位置を示す。

調査方法としては、各温泉湧出現場においてpH値の測定等現地試験を行い、その後に一定量の温泉水を採取し試験室に持ち帰り、種々の化学分析を実施した。

分析法は、概ね鉱泉分析法指針によったが、ストロンチウムの分析については、同イオンと共に沈させるのに必要なカルシウムイオン濃度の低い温泉が予想されたので、あらかじめ一定量の塩化カルシウム溶液を添加した後、分析を行った。

調査区域及び調査方法

宮崎層群は、本県中央東部において、四万十累層群及び尾鈴山酸性岩類を不整合に被覆して堆積している。

調査は、この宮崎層群から湧出する温泉のうち、現

Table 1 The number of surveyed hot springs

温泉湧出地	調査温泉数
宮崎北部中部・佐土原	7
宮崎南部（青島・木花）	9
田野・清武	4
綾・高岡	5
西都・高鍋・新富	5
合 計	30

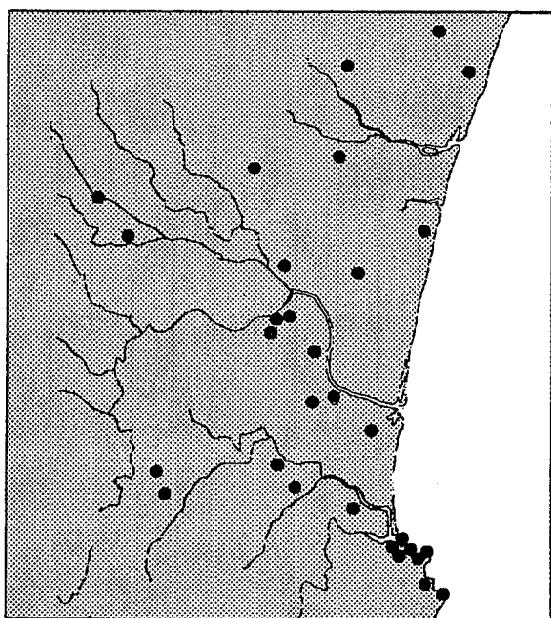


Fig. 1 The location of surveyed hot springs

温泉水中の炭酸イオン

調査対象温泉水の成分分析を実施したところ、各温泉の泉質は、食塩泉11、含食塩重曹泉7、含重曹食塩泉4、純重曹泉7、単純硫黄泉1であった。また、これらの全ての温泉で、陽イオンの主成分はナトリウムイオン、陰イオンは塩化物イオン又は炭酸水素イオンであった。

各温泉水を、塩化物イオン濃度の順に並べ、炭酸水素イオン濃度とともに表示することFig. 2に示すとおりとなった。図の右端には、比較のため海水の各成分の濃度を示した。

図によると、各温泉の塩化物イオン濃度は、いずれも海水以下であり、地熱による温泉水の濃縮はなされていないと考えられた。また、この地区の温泉には多く含まれている炭酸水素イオンは、塩化物イオン濃度

の高い温泉においては、例外なく減少していた。これは、後述するとおり、地中において、炭酸カルシウムの沈殿等、何らかの化学変化が生じている可能性を示している。

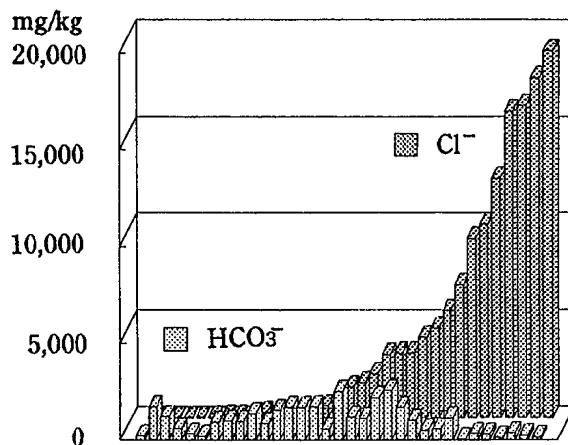


Fig. 2 HCO_3^- and Cl^- in the hot springs

温泉水中のヨウ素イオン、臭素イオン

調査対象温泉中のヨウ素イオン、及び臭素イオンについて、前図と同様に塩化物イオン濃度の順に表示すると、Fig. 3のとおりとなった。ここでも比較のため、図の右端に、海水の各成分の濃度を示した。

これによると、先の炭酸水素イオンの場合と異なり、温泉水中のヨウ素イオン濃度、臭素イオン濃度とも、塩化物イオン濃度との相関が高く、両イオンとも塩化物イオン濃度の高い多くの温泉において、高い濃度を示した。

ヨウ素イオン濃度は、泉源の地理的位置によって、はっきりとした差が見られた。高濃度の中心は、宮崎市の北部、及び佐土原町付近にあり、その濃度は70～80mg / kgに達するものもあった。ヨウ素イオンの濃度は、泉源位置が中心から遠くなるにしたがって、漸次減少し、周辺地域での濃度は1～2mg / kgであった。

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、両者は分別はほとんどなされないと考えられている。¹⁷⁾このためBr/Cl比は温泉水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、温泉水中のBr/Cl比の平均はTable 2示すとおり海水のBr/Cl比 3.4×10^3 に近い。これは、これらの温泉水が、海水を起源としていることを示している。

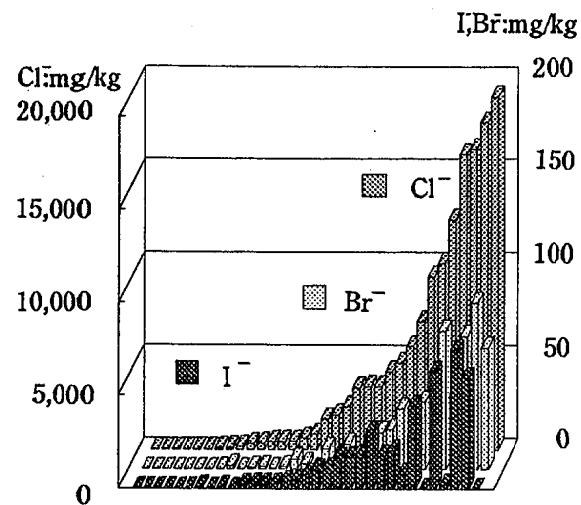


Fig. 3 I^- , Br^- and Cl^- in the hot springs

Table 2 Variation of Br/Cl ratios in the waters

温泉湧出地	測定温泉数	$Br/Cl \times 10^3$
宮崎北部中部・佐土原	8	4.3
宮崎南部（青島・木花）	3	4.5
田野・清武	2	3.0
西都・高鍋・新富	3	4.8
海 水	-	3.4

温泉水中のリチウムイオン

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は、温泉水中のリチウムによって得られる。⁸⁾

Table 3.に示すとおり、今回調査した温泉水中のLi/Cl比の平均は、海水のLi/Cl比 1.1×10^5 よりいずれも大きい。

これは、これらの温泉水と、温泉水が貯蔵された岩石との相互作用が、相当大きかったことを示している。なお、表には今回の調査地域に南に接する日南・北郷地区の温泉水のLi/Cl比の平均も併せて示した。

Table 3 Variation of Li/Cl ratios in the waters

温泉湧出地	測定温泉数	$Li/Cl \times 10^5$
宮崎北部中部・佐土原	4	42.5
宮崎南部（青島・木花）	2	20.6
田野・清武	1	69.8
西都・高鍋・新富	3	35.2
日南・北郷	2	125.0
海 水	-	1.1

温泉水中のストロンチウムイオン

ストロンチウムは同じアルカリ土類金属元素のカルシウムと似た挙動をとるため、Sr/Ca比は、温泉水の分類に利用されている。⁹⁾

今回、調査温泉水中のストロンチウム濃度を測定し、Sr/Ca比を求めたところ、Table 4 のとおりとなった。表によると、この調査地域の温泉水中のSr/Ca比は、海水のSr/Ca比 1.8×10^2 に比べて、いずれも高い値となり、最高で 99.1×10^2 を示すものもあった。

Sr/Ca比が高い理由として、この地域の温泉水中の炭酸イオン、及び炭酸水素イオン濃度が比較的高いことがまず考えられる。

地下において、温泉水中のカルシウムイオンが、炭酸カルシウムとして沈殿することによって失われ、その残液が温泉として湧出しているとすると、温泉水のSr/Ca比の増加は、容易に説明できる。

Sr/Ca比が高い理由としてその他に、湧出母岩からの影響が考えられる。これらの温泉が地中において保存されている間、まわりの岩石から種々の化学的影响を受けるはずであるが、この岩石がストロンチウムに富む花崗岩等の岩石であった場合、当然湧出する温泉水中のストロンチウムイオン濃度は増加し、Sr/Ca比も高くなる。

Table 4 Variation of Sr/Ca ratios in the waters

温泉湧出地	測定温泉数	Sr/Ca × 10 ²
宮崎北部中部・佐土原	4	27.1
宮崎南部（青島・木花）	2	34.4
田野・清武	1	99.1
西都・高鍋・新富	4	5.7
日南・北郷	2	13.2
海 水	-	1.8

温泉水成分の経年変化

Table 5 に、過去に当所において行った温泉分析値を 100としたときの、今回の分析値を示す。分析値は、湧出地区ごとの単純平均値を使用した。

これによると、各地区、各イオンとも 100に近く、今回の分析値と、前回（約20年前）の分析値とに、大きな差はないと考えられた。

Table 5 Secular variations of the hot springs

温泉湧出地	比較温泉数	Na ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻
宮崎・佐土原	3	101.9	94.6	82.3
青島・木花	3	93.9	112.5	83.0
高岡・綾	2	115.0	100.8	102.2
西都・新富	3	88.5	140.3	98.1

文 獻

- 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) 平田 泰久, 野崎 祐司, 前田 武: 宮崎県衛生環境研究所年報, 3, 54-56, 1991
- 6) 平田 泰久, 野崎 祐司, 前田 武: 宮崎県衛生環境研究所年報, 5, 65-67, 1993
- 7) 上村 京子, 高松 信樹, 今橋 正征: 温泉科学, 38, 111-119, 1988
- 8) 高松 信樹, 上村 京子, 今橋 正征, 神谷 宏: 温泉科学, 32, 146, 1982
- 9) 三好 登和子, 今橋 正征, 高松 信樹, 上村 京子: 温泉科学, 37, 1-13, 1986

宮崎県における大気汚染常時監視測定結果（平成6年度）

山田和史・藤田芳和*・山田音由記
齋藤信弘・迫田勝藏

Annual Report of Monitoring Air Pollution in Miyazaki Prefecture(FY 1994)

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

Since 1981 in Miyazaki Prefecture, continuous surveillance and monitoring of air pollution has been conducted with a telemetry system by the prefectural government in accordance with the Air Pollution Control Law.

The system is run by 17 general air pollution monitoring stations, 4 automobile exhaust gas monitoring stations, 1 inversion layer monitoring station and 4 stationary source monitoring stations.

The hourly concentration of sulfur dioxide at 5 general air pollution monitoring stations exceeded 0.1ppm on account of the volcanic activities of Mt.Sakurajima.

The daily average values of nitrogen dioxide reading at the 98% mark from the lowest value throughout the year(hereinafter referred to as "annual 98% value of the daily average")didn't exceed 0.04ppm at any general air pollution monitoring stations.

From one of the automobile exhaust gas monitoring stations, annual 98% value of the daily average was within the range of 0.04ppm and 0.06ppm.

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6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6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。

このうち、大気汚染測定局と測定項目一覧をTable 1に、測定局の位置をFig. 1に示す。

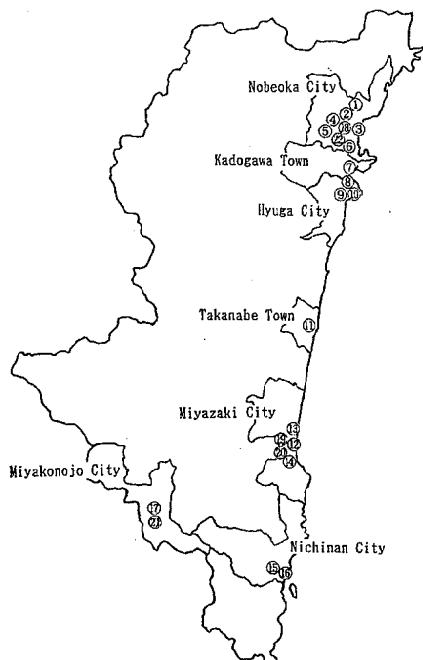


Fig. 1 Location of monitoring stations

Table 1 Characteristics of Monitoring Stations

Type	No. of Fig.1	Monitoring stations	Address	Monitoring Substances							
				SO ₂	SPM	NO _x	OX	CO	HC	W	TS
General Air Pollution Monitoring Stations	1	Nobeoka Commercial High School	Sakuragaoka Nobeoka City	○		○	○			○	
	2	Asahi Junior High School	Tomiyamacho Nobeoka City	○		○	○			○	
	3	Higashi Elementary School	Idekitacho Nobeoka City	○		○	○			○	
	4	Nobeoka Health Office	Ohnukicho Nobeoka City	○	○	○	○		○	○	○
	5	Nobeoka Botanical Garden	Amoricho Nobeoka City	○		○				○	
	6	Nobeoka Daini High School	Hirabarucho Nobeoka City	○		○				○	
	7	Kadogawa Welfare Facilities	Hirajohigashi Kadogawa Town	○	○	○	○			○	
	8	Daiodani Elementary School	Daiodani Hyuga City	○		C	○		○	○	
	9	Hyuga Health Office	Haruharacho Hyuga City	○	○	C				○	○
	10	Hososhima Public Hall	Hososhima Hyuga City	○		○	○			○	
	11	Takanabe Health Office	Kitatakanabe Takanabe Town	○		○	○			○	
	12	Training Institute	Asahimachi Miyazaki City	○	○	C	○			○	
	13	Physically Disabled Welfare Center	Ohshimacho Miyazaki City	○		○				○	
	14	Prefectural Institute for Public Health and Environment	Gakukenkibanadai Miyazaki City	○		C				○	
	15	Nichinan Health Office	Todaka Nichinan City	○	○	○	○			○	
	16	Aburatsu Elementary School	Sonodacho Nichinan City	○		○	○			○	
	17	Miyakonojo National College of Technology	Himegi Miyakonojo City	○	○	○	○			○	
Automobile Exhaust Gas Monitoring Stations	18	Shin-nobeoka Automobile Exhaust Gas Monitoring Station	Idekitacho Nobeoka City			○		○	○		
	19	Takachiho St. Automobile Exhaust Gas Monitoring Station	Kitatakamatsugo Miyazaki City			○		○	○		
	20	Minamimiyazaki Automobile Exhaust Gas Monitoring Station	Nakamuracho Miyazaki City			○		○	○		
	21	Miyakonojo Automobile Exhaust Gas Monitoring	Yoshiocho Miyakonojo City	○		○		○	○	○	
Inversion Layer Moni-toring Sta.	22	Mt. Atago Inversion Layer Monitoring Station	Mt. Atago Nobeoka City								Only T

Remarks

SO₂:Sulfur Dioxide

SPM:Suspended particulate Matter

NO_x:Nitrogen Oxides

OX :Photochemical Oxidants

CO :Carbon Monoxide

HC :Hydrocarbons

W :Wind Direction and Wind Speed

TS :Temperature and Sunshine

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に、環境基準を超えた回数をTable 3に示す。

Table 2 Concentrations of air pollutant at monitoring stations(1994.4~1995.3)

Monitoring stations	Air pollutant		Sulfur Dioxide		Nitrogen Dioxide		Carbon Monoxide		Photochemical Oxidants		Suspended Particulate Matter	
	Annual average value (ppm)	Annual value excluded highest 2% range (ppm)*1	Annual average value (ppm)	Annual 98% value of the daily average (ppm)**2	Annual average value (ppm)	Annual value excluded highest 2% range (ppm)*1	Annual average of Maximum hourly value in the daytime(ppm)*3	Maximum hourly value in the daytime (ppm)	Annual average value (mg/m ³)	Annual value excluded highest 2% range (mg/m ³)*1		
Nobeoka City	Nobeoka Commercial High School	0.003	0.010	0.003	0.007	—	—	0.052	0.088	—	—	—
	Asahi Junior High School	0.006	0.015	0.005	0.009	—	—	0.048	0.090	—	—	—
	Higashi Elementary School	0.003	0.007	0.011	0.023	—	—	0.046	0.115	—	—	—
	Nobeoka Health Office	0.005	0.011	0.007	0.014	—	—	0.039	0.083	0.028	0.086	—
	Nobeoka Botanical Garden	0.003	0.006	0.003	0.007	—	—	—	—	—	—	—
	Nobeoka Daini High School	0.004	0.009	0.005	0.010	—	—	—	—	—	—	—
	Shin-nobeoka Automobile Exhaust Gas Monitoring Station	—	—	0.018	0.029	0.7	1.4	—	—	—	—	—
Hyuga City	Daiohdani Elementary School	0.005	0.011	0.006	0.013	—	—	0.091	0.110	—	—	—
	Hyuga Health Office	0.004	0.008	0.007	0.014	—	—	—	—	0.031	0.079	—
	Hososhima Public Hall	0.005	0.010	0.011	0.021	—	—	0.039	0.093	—	—	—
Kadogawa Town	Kadogawa Welfare Facilities	0.006	0.012	0.005	0.010	—	—	0.043	0.090	0.031	0.063	—
Takanabe Town	Takanabe Health Office	0.004	0.009	0.006	0.013	—	—	0.051	0.111	—	—	—
Miyazaki City	Physically Disabled Welfare Center	0.003	0.007	0.007	0.017	—	—	—	—	—	—	—
	Training Institute	0.004	0.009	0.013	0.025	--	—	0.043	0.112	0.027	0.061	—
	Prefectural Institute for Public Health and Environment	0.003	0.009	0.003	0.008	—	—	—	—	—	—	—
	Takachiho St. Automobile Exhaust Gas Monitoring Station	—	—	0.022	0.039	1.7	3.0	—	—	—	—	—
	Minamimiyazaki Automobile Monitoring Station	—	—	0.024	0.042	1.3	2.3	—	—	—	—	—
Nichinan City	Nichinan Health Office	0.004	0.013	0.005	0.012	—	—	0.050	0.102	0.033	0.016	—
	Aburatsu Elementary School	0.003	0.010	0.007	0.013	—	—	0.041	0.102	—	—	—
Miyakonojo City	Miyakonojo National College of Technology	0.008	0.010	0.008	0.018	—	—	0.046	0.100	0.039	0.078	—
	Miyakonojo Automobile Exhaust Gas Monitoring Station	0.006	0.019	0.023	0.038	1.8	3.4	—	—	—	—	—

*1 The daily average value throughout the year excluding those which come within a range of 2% from the measured highest value

*2 The daily average value reading at the 98% mark from the lowest value throughout the year

*3 The annual average of maximum hourly concentration in the daytime

Table 3 Comparison with environmental quality standards

Item		Sulfur Dioxide		Nitrogen Dioxide		Carbon Monoxide		Photochemical Oxidants		Suspended Particulate Matter	
		Number of Hourly concentration exceeding 0.1 ppm	Number of days when the daily average exceeding 0.04 ppm	Number of days when the daily average within a range of 0.04 to 0.06 ppm	Number of days when the daily average exceeding 0.06 ppm	Number of 8 hours' average exceeding 20ppm	Number of days when the daily average exceeding 10ppm	Number of Hourly concentrations exceeding 0.06 ppm	Number of Hourly concentrations exceeding 0.12 ppm	Number of Hourly concentrations exceeding 0.2 mg/m³	Number of days when the daily average exceeding 0.1 mg/m³
Monitoring stations											
Nobeoka City	Nobeoka Commercial High School	0	0	0	0	—	—	109	0	—	—
	Asahi Junior High School	0	0	0	0	—	—	60	0	—	—
	Higashi Elementary School	0	0	0	0	—	—	82	0	—	—
	Nobeoka Health Office	0	0	0	0	—	—	37	0	7	4
	Nobeoka Botanical Garden	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—
	Nobeoka Daini High School	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—
	Shin-nobeoka Automobile Exhaust Gas Monitoring Station	—	—	0	0	0	0	—	—	—	—
Hyuga City	Daiohdani Elementary School	0	0	0	0	—	—	35	0	—	—
	Hyuga Health Office	0	0	0	0	—	—	—	—	0	0
	Hososhima Public Hall	0	0	0	0	—	—	56	0	—	—
Kadogawa Town	Kadogawa Welfare Facilities	0	0	0	0	—	—	69	0	2	0
Takanabe Town	Takanabe Health Office	0	0	0	0	—	—	96	0	—	—
Miyazaki City	Physically Disabled Welfare Center	0	0	0	0	—	—	—	—	—	—
	Training Institute	0	0	0	0	—	—	52	0	3	0
	Prefectural Institute for Public Health and Environment	2	0	0	0	—	—	—	—	—	—
	Takachiho St. Automobile Exhaust Gas Monitoring Station	—	—	4	0	0	0	—	—	—	—
	Minamimiyazaki Automobile Monitoring Station	—	—	12	0	0	0	—	—	—	—
Nichinan City	Nichinan Health Office	4	0	0	0	—	—	81	0	2	0
	Aburatsu Elementary School	2	0	0	0	—	—	41	0	—	—
Miyakonojo City	Miyakonojo National College of Technology	1	0	0	0	—	—	82	0	18	2
	Miyakonojo Automobile Exhaust Gas Monitoring Station	2	0	3	0	0	0	—	—	—	—

1) 二酸化硫黄

各測定局(18局)の年平均値は、0.003～0.006ppmで前年と比較して、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、0.006～0.019 ppmで、全局とも環境基準(0.04ppm)を満足していた。

1時間値では、衛生環境研究所、日南保健所、油津小学校、都城高専、都城自排局の5局で、環境基準(0.1 ppm)を超過していた。

これは、測定局及び鹿児島市上空1500mの風向が西ないし西南の風が多いことや桜島の火山活動状況から桜島の噴煙の影響のためと推定される。

2) 二酸化窒素

各推定局(21局)の年平均値は、0.003～0.024ppm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%値で見ると、0.007～0.042 ppmで、南宮崎自排局のみが0.04～0.06 ppmのゾーン内にはいっているが、環境基準は、満足している。

自動車排出ガス測定局における二酸化窒素の年間98%値の経年変化をFig. 3に示す。

3) 一酸化炭素

各測定局(4局)の年間平均値は、0.7～1.8 ppm

で前年度と比較すると、横ばいの状況で、環境基準を全局とも満足していた。

一酸化炭素の年平均値の経年変化をFig. 4に示す。

4) 光化学オキシダント

全測定局で、1時間値が0.06 ppmを超えていたが、注意報発令基準(0.12 ppm)を超過した測定局はなかった。

光化学オキシダントの昼間の日最高1時間値の年平均値の経年変化をFig. 5に示す。

平成6年度は、平成5年度に比べて光化学オキシダントの値が高い傾向にあった。気象庁では、札幌、つくば、鹿児島、那覇、南極昭和基地の5地点で、オゾン分光光度計による全量観測とオゾンゾンデによる垂直分布の観測を行っている。その観測結果¹⁾によると、鹿児島においては、平成6年度の地上附近のオゾン分圧が全体的に平年にくらべて高い傾向にあり、宮崎県でも同様の傾向にあったことが推測される。

5) 浮遊粒子状物質

各測定局の年間平均値は、0.027～0.039 mg/m³で、日平均値の2%除外値は、0.061～0.086 mg/m³であった。

延岡保健所と都城高専の2つの測定局で、日平均値が0.1 mg/m³を超過した日があり、延岡保健所、門川福祉館、自治学院、日南保健所、都城高専の5測定局

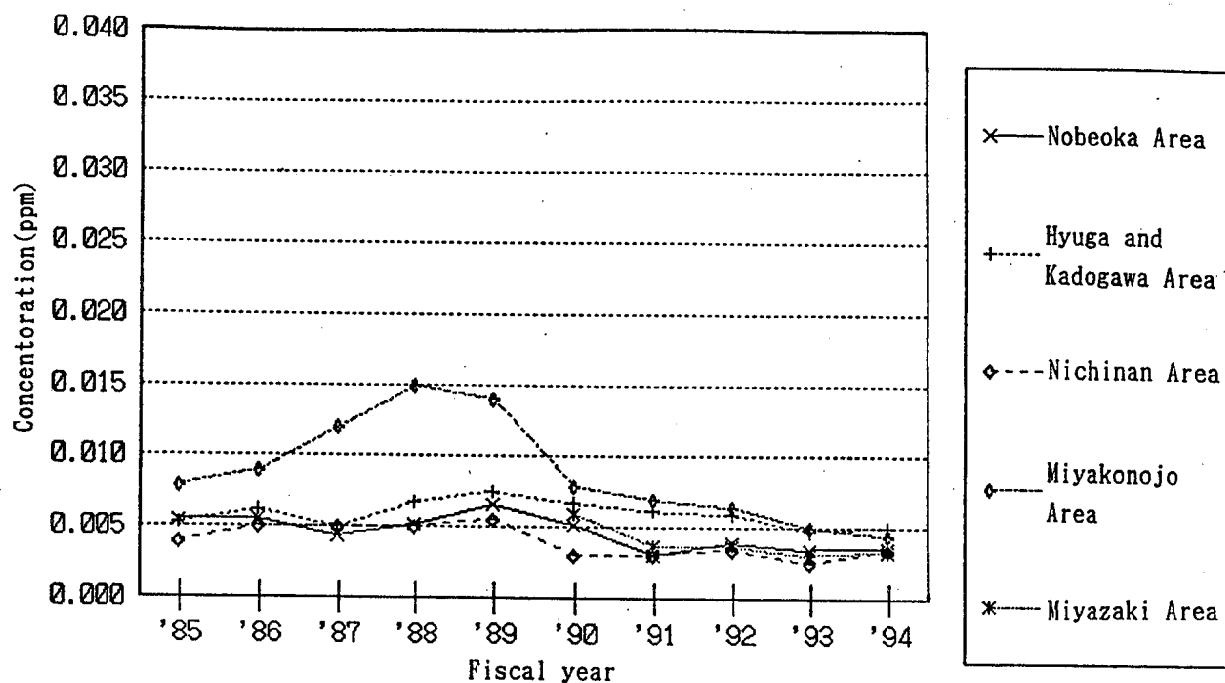


Fig. 2 Changes in annual average concentrations of sulfur dioxide
Each concentration is average of all monitoring station in the area

で1時間値が $0.2\text{ mg} / \text{m}^3$ を超える時間が観測された。
また、平成6年3月12日に、全測定局で黄砂による

高濃度の浮遊粒子状物質が観測された。(Fig. 6)

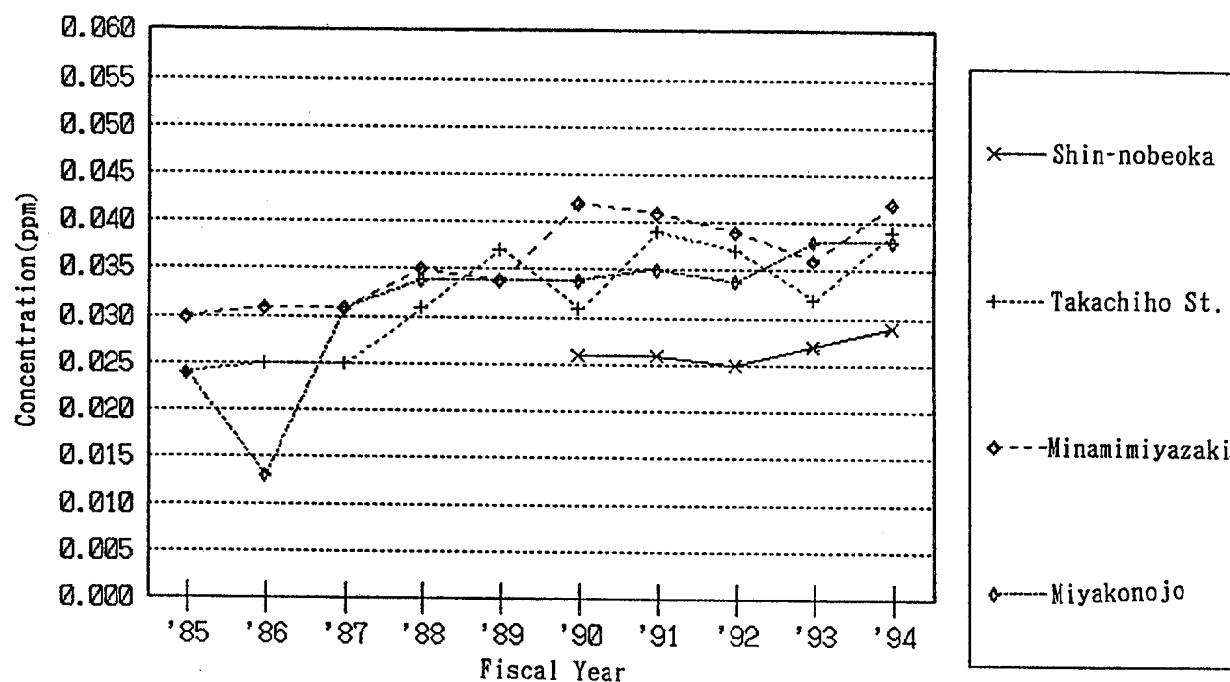


Fig. 3 Changes in annual 98% value of daily average of nitrogen dioxide at automobile exhaust gas monitoring stations

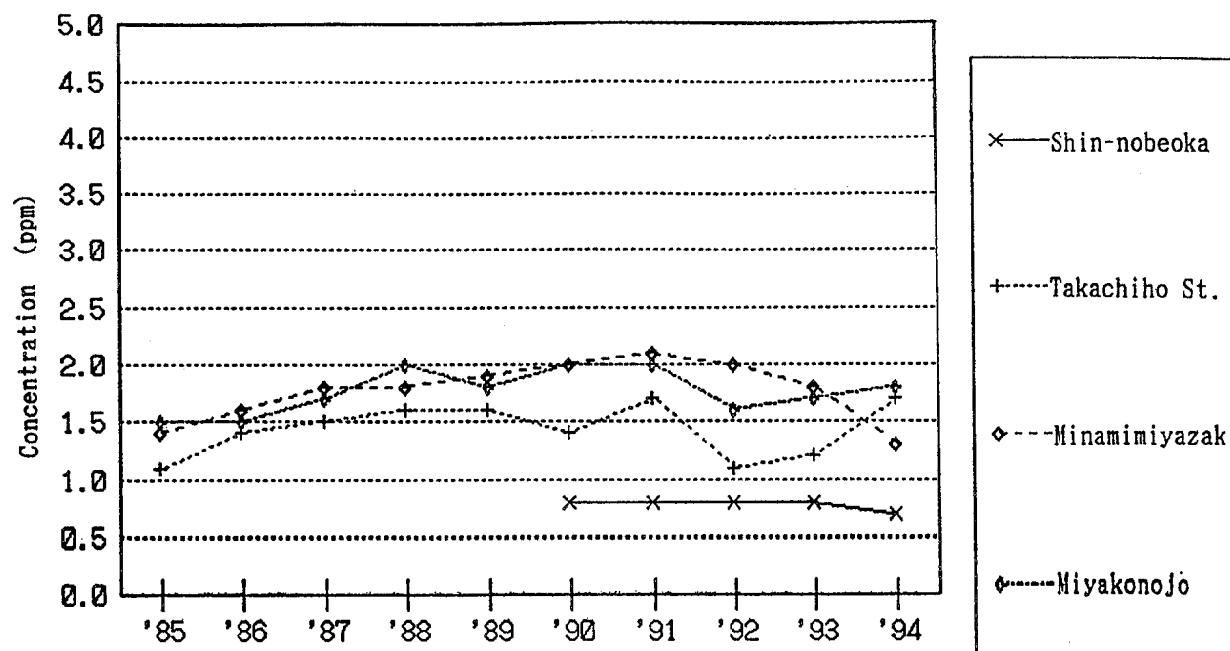


Fig. 4 Changes in annual average concentration of carbon monoxide at automobile exhaust gas monitoring stations

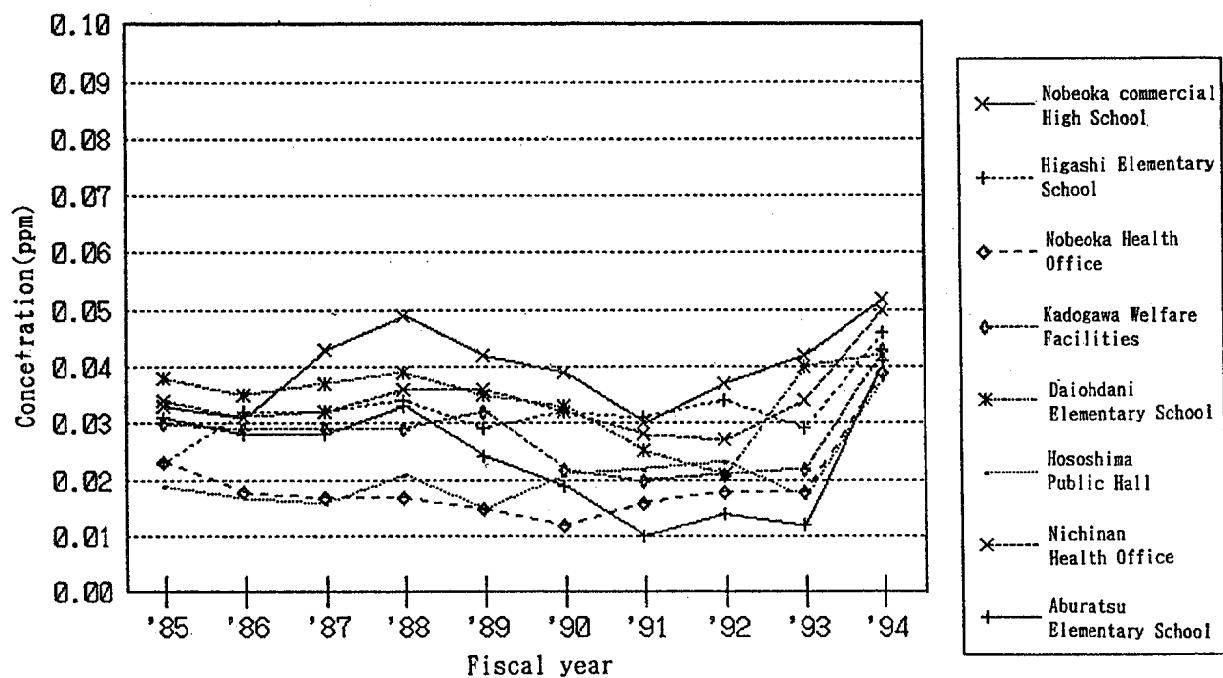


Fig. 5 Changes in annual average of maximum hourly concentration of photochemical oxidants in the daytime

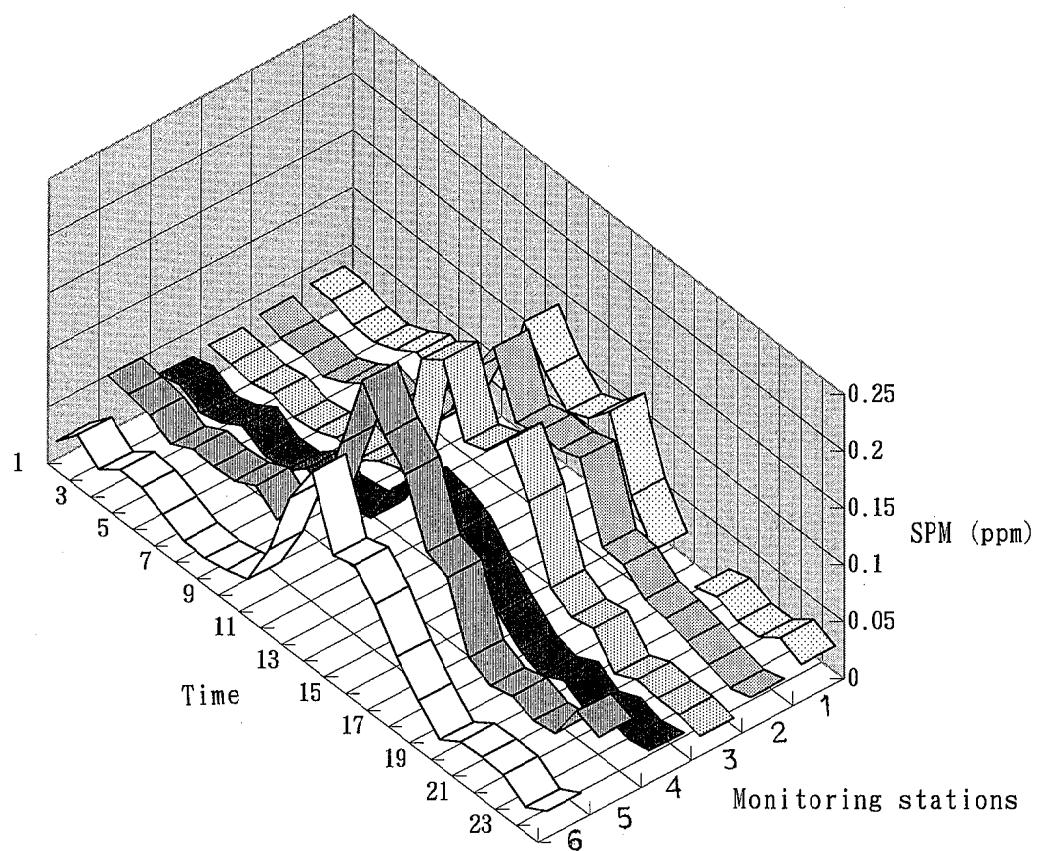


Fig. 6 The concentration of suspended particulate matter (SPM)
The high concentration because of the yellow sand on March 12th.

- | | |
|---|---------------------------|
| 1 : Miyakonojo National College of Technology | 3 : Traning Institute |
| 2 : Nichinan Health Office | 4 : Hyuga Health Office |
| 5 : Kadogawa Welfare Facilities | 6 : Nobeoka Health Office |

4 まとめ

宮崎県の大気の状況は、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。

しかしながら、県南部の測定局において数時間にわたり桜島の火山活動に起因すると考えられる高濃度の二酸化硫黄が観測された。

また、自動車排出ガス測定局のうち、二酸化窒素濃

度の日平均値の年間98%値が、環境基準は満足しているものの、0.04~0.06ppmのゾーン内にはいったものが1局あり、今後とも注意深く監視していく必要がある。

文 献

- 1) 気象庁オゾン層解析室：オゾン層観測速報，1994年4月～1995年3月

宮崎県内における酸性雨調査

－平成6年度観測結果－

山田 音由記・齋藤 信弘・藤田 芳和^{*1}
迫田 勝藏

Investigation of Acid Rain in Miyazaki Prefecture
—Observation in the fiscal year 1994—

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

Investigation of acid rain in Miyazaki Prefecture was performed throughout the fiscal year 1994 under the same conditions as usual years.

The total rainfall amount of the year was less than the previous four years, especially in summer.

The monthly mean value of pH ranged from 3.54 to 6.13 with the average value of 4.74, which seems to be within the usual levels of the previous years. The lowest value of 3.54 was observed on September in Miyakonojo district.

The total amount of ion precipitation of the year was also low due to the low amount of rainfall. The content of NSS (non sea salt) varied from 24% to 42% with an average of 33%.

The ratio of $(\text{NH}_4^+ + \text{nss} - \text{Ca}^{2+}) / (\text{NO}_3^- + \text{nss} - \text{SO}_4^{2-})$ indicating the neutralized extent of acid rain ranged from 0.44 to 1.23 with the average of 0.74, and that of $\text{NO}_3^- / \text{nss} - \text{SO}_4^{2-}$ was approximately 0.30 on average.

The detection frequency of fluoride in rain water samples was somewhat higher than in the preceding year in accordance with the volcanic activities of Mt. Sakurajima.

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

はじめに

昨年度に引き続き今年度も県内の8地点において酸性雨の観測調査を実施したので、その現況等について結果を報告する。

月27日までの1年間とし、各月単位の区分については年度当初に環境庁から提示のあった期間区分とした。

1 試料の採取単位期間は従来どおり2週間を標準とした。

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。

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、いずれも従来と同一の装置、方法¹⁾を採用した。

2 試料採取期間

試料採取期間は、平成6年3月28日から平成7年3

調査結果および考察

1 降雨量等について

今年度はFig. 1 - 1に示すとおり観測を開始してからの4年間で最も降雨量が少なく、特に通常十分な雨量が観測される夏季期間（7月～9月）においても2週間単位での降雨がまったくみられなかったケースが全地点で1回以上延べ14回あった。前年度と比較すると、降雨割合において高千穂、小林が減少した。また、月単位ではFig. 1 - 2のとおり7月と9月の減

少が著しかった。そして年間を通じての降雨量も前年度のはば50%程度にとどまっている。なお、台風については上陸はなかったが7月～9月の間に4回の接近があり降水への影響が若干みられた。

2 pHについて

各観測地点における月平均pH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は4.74でありほぼ過去3年間の値と同等レベルにあるといつてよいであろう。1試料単位のpHでは都城で9月に3.54の値が観測されている。

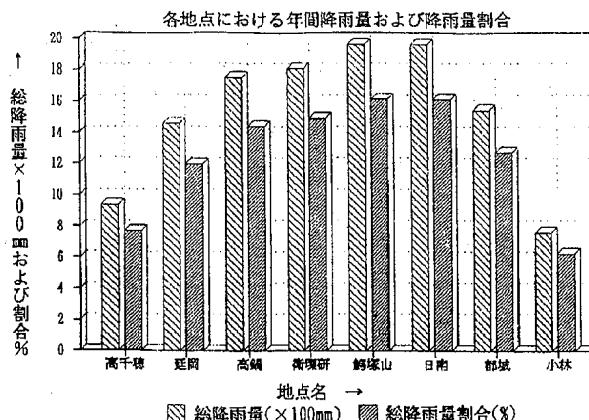


Fig. 1 - 1 Total rainfall amount and the percentage at each sampling point

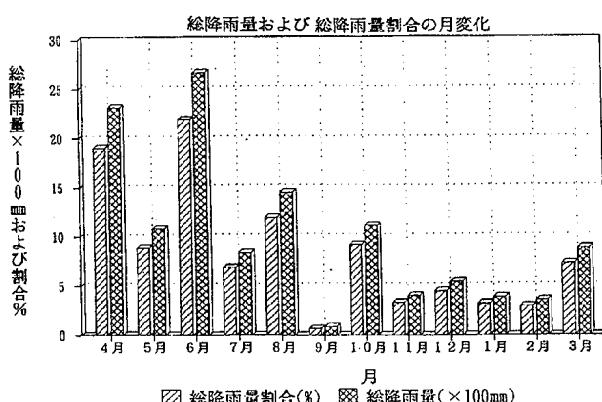


Fig. 1 - 2 Total rainfall amount and monthly change in percentage

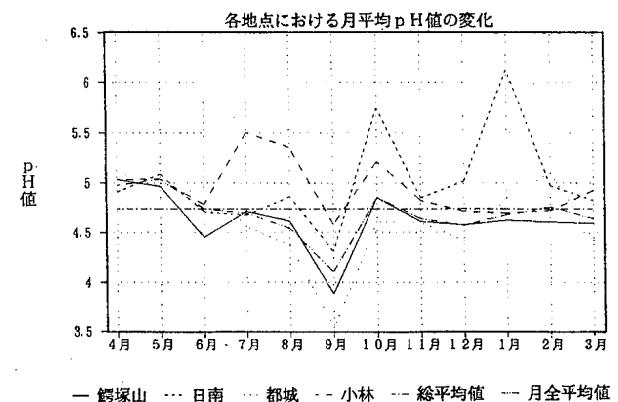
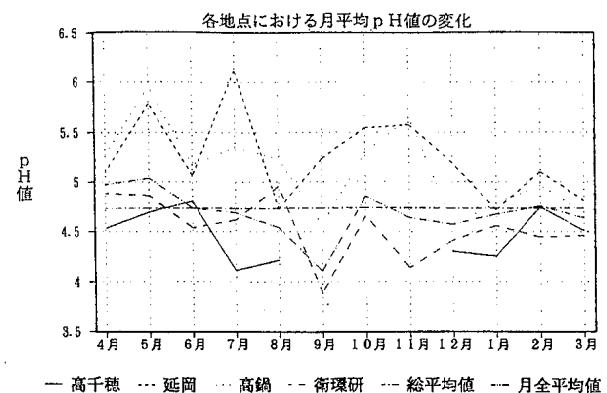


Fig. 2 Monthly change in pH at each sampling point

3 イオン降下量等について

全イオン降下量中のイオン種別の割合をFig. 3-1に示す。観測地点毎のイオン降下量についてはFig. 3-2のとおりで高千穂、小林で低い値となっている。また、降下割合の月変化状況はFig. 4に示すとおりであり低降雨量とともに9月は低い降下量割合となっている。

一方、イオン降下量中のNSSについてみると、Fig. 5のとおり24%（衛環研）から42%（都城）の範囲内で変化しており平均値では33%程度である。酸性雨の都市型の度合いを示す指標としての $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 比はFig. 6およびTable 1のとおり0.19（都城）～0.48（衛環研）の範囲で変動し平均値は0.30であり、今年度も都城がもっとも低い値を示している。

雨水を酸性化させる主な成分である NO_3^- および nss-SO_4^{2-} の合計当量濃度と中和する方向に作用する成分としての NH_4^+ および nss-Ca^{2+} の合計当量濃度比³⁾について見てみるとFig. 7に示すとおり総量としては小林がもっとも高く鶴塚山がもっとも低かった。成分内容別に見ると $\text{NH}_4^+ / (\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$ の平均値として0.45、 nss-Ca^{2+} のそれは $\text{nss-Ca}^{2+} / (\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-})$ で0.32であった。九州・沖縄の平均的な値として前者は0.32（暖候期）～0.37（寒候期）、後者は0.43（暖候期）～0.56（寒候期）等が報告されており⁵⁾、 nss-Ca^{2+} の比率が高いが、本県においては逆の傾向にあるとみられ、特に小林、延岡、高鍋に関しては NH_3 の寄与が大きい。南部九州が関東平野とともに NH_3 排出量の多いことはすでに指

イオン種別降下割合

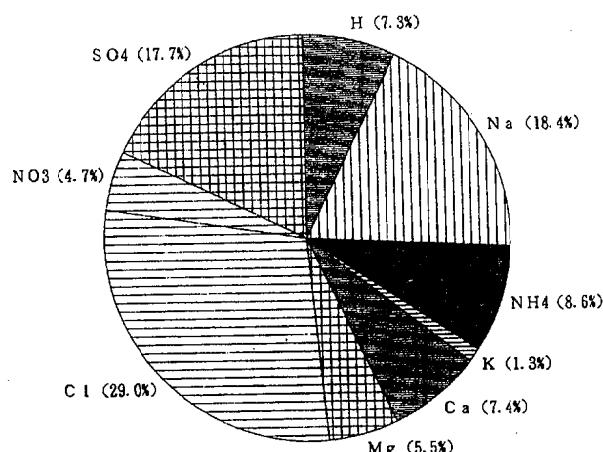


Fig. 3-1 Contents of ionic components of the whole sample

全イオン降下割合（月別）

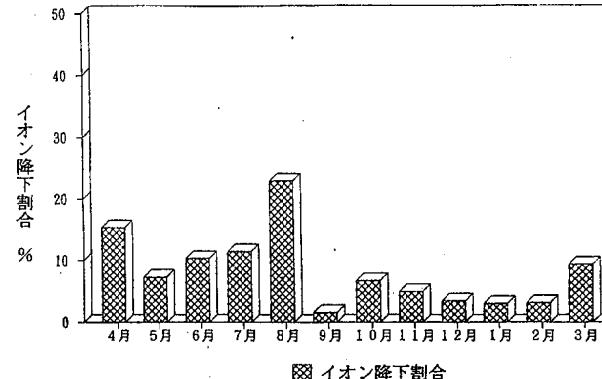


Fig. 4 Monthly change in percentage of total amount of ion precipitation

各地点における年間のイオン降下量

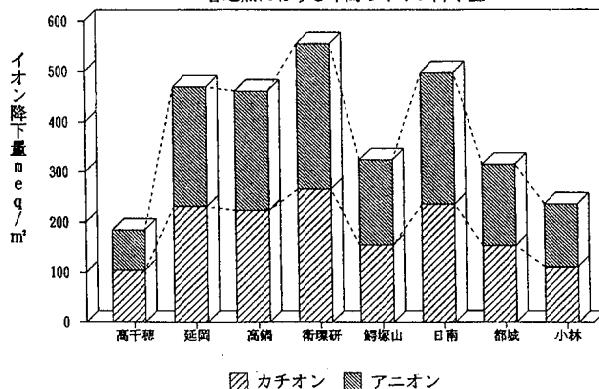


Fig. 3-2 Total amount of precipitation of anion and cation at each sampling point

各観測地点におけるNSSの占める割合

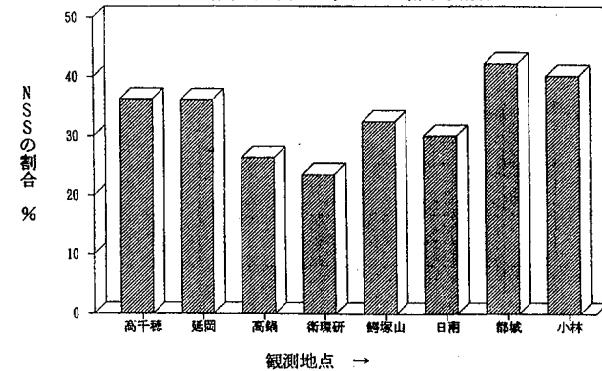


Fig. 5 NSS ratio of ion precipitation at each sampling point

摘⁴⁾されているところであるが、県内でも畜産農業の盛んな地域でこの傾向が雨水中の NH_4^+ に反映しているものと考えられる。しかし、延岡については NH_3 排出量の割合は不明であるが工場からの排出の寄与があるものと考えられる。

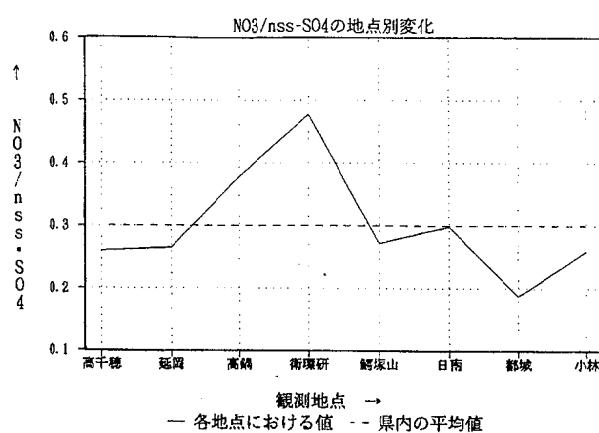


Fig. 6 Ratio of $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ at each sampling point

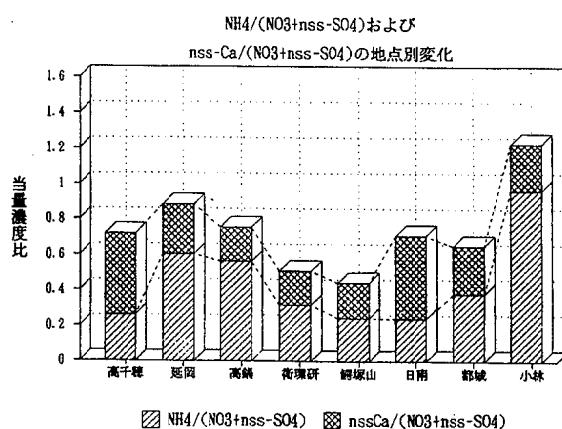


Fig. 7 Ratio of $\text{NH}_4^+/\text{(NO}_3^-+\text{nss-SO}_4^{2-})$ and $\text{nss-Ca}^{2+}/\text{(NO}_3^-+\text{nss-SO}_4^{2-})$ at each sampling point

4 その他

Table 2 に示すとおり昨年度よりは桜島火山の活動が活発であり、同火山に起因すると考えられているFイオンの検出回数もやや増加している。

Table 1 Annual change in $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ ratio at each sampling point(1991~1994)

地点	3年度	4年度	5年度	6年度
高千穂	0.22	0.25	0.23	0.26
延岡	0.21	0.26	0.31	0.26
高鍋	0.26	0.37	0.27	0.38
衛環研	0.29	0.32	0.39	0.48
鰐塚山	0.14	0.32	0.24	0.27
日南	0.18	0.23	0.27	0.30
都城	0.15	0.14	0.18	0.19
小林	0.20	0.24	0.25	0.26
平均値	0.21	0.27	0.27	0.30

Table 2 Frequencies of eruption of Mt.Sakurajima and those of detection of F⁻ in rain water samples

年 度	3年度	4年度	5年度	6年度
噴火回数	464	259	131	347
爆発回数	318	129	57	209
F ⁻ 検出数	98	66	13	40

謝 辞

調査の実施に当たり、今年も試料の採取・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ことを感謝申し上げます。

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, 正賀 充, 平木隆年, 1降水毎に採取した神戸の降水の化学, 日本化学会誌, 6, 930~935, 1991
- 4) 村野健太郎, 畠山史郎, 溝口次夫他: 第34回大気汚染学会講演要旨集, p574 (1993)
- 5) 九州衛生公害技術協議会大気分科会: 平成4年度九州・沖縄地方酸性雨共同調査報告書, p31 (1994)

悪臭物質（追加10物質）実態調査

—工場敷地境界等における低級脂肪族アルデヒド5物質（焦げ臭）及びトルエン、酢酸エチル等5物質（シンナー臭）の濃度測定—

齋藤信弘・山田音由記・藤田芳和^{*}
迫田勝藏

Survey of burning odor such as lower fatty aldehyde and solvent odor such as toluene on the boundaries of factory sites.

Nobuhiro SAITO, Otoyuki YAMADA, Yoshikazu FUJITA and Katsuzo SAKODA

The Cabinet Order for Offensive Odor Control Law and the Ordinance of the Prime Ministers Office No.39, 1972 were revised in 1993. The burning odor such as 5 lower fatty aldehydes ($C_2 \sim C_4$ CHO) and solvent odor such as iso-butanol, ethyl acetate, methyl isobutyl ketone, toluene and xylene were added to the list of the offensive odors.

Therefore a survey of these substances in 5 factories was carried out.

The result of this survey showed that the level of burning odors was nd~0.0020ppm and the level of the solvent odors was nd~0.13ppm on the boundaries of sites. These showed that the former were <1.0~2.5 and the latter were <1.0 in the 6-step evaluation of the intensity of odors. In addition the former was <1.0~2.5 and the latter was <1.0~3.5 at the emission source.

Key words : offensive odor, burning odor, solvent odor

はじめに

悪臭防止法施行令等が悪臭防止の充実を図るため改正され、平成6年4月1日から施行された。これまで悪臭物質として指定されていたアンモニア、硫化水素など12物質に加え、プロピオンアルデヒド等低級脂肪族アルデヒド5物質（以下「焦げ臭」という。）及びトルエン等有機溶剤5物質（以下「シンナー臭」という。）が追加指定された。

これに伴い、工場、事業場の敷地境界線における規制基準の範囲が定められたので、これら焦げ臭、シンナー臭の主たる発生源となっている業種のうち、金属製品製造業、印刷業、魚腸骨処理業など5業種5事業場について、その実態を把握するために、発生源及び敷地境界などで測定を行った。

方 法

- 1 調査年月日
平成6年8月17日～9月16日
- 2 調査対象物質
 - 1) 焦げ臭
プロピオンアルデヒド
ノルマルブチルアルデヒド
イソブチルアルデヒド
ノルマルバレルアルデヒド
イソバレルアルデヒド
 - 2) シンナー臭
イソブタノール
酢酸エチル
メチルイソブチルケトン
トルエン

キシレン

3 調査対象業種及び調査対象物質

業種	物質
金属製品製造業	焦げ臭、シンナー臭
印刷業	焦げ臭、シンナー臭
魚腸骨処理業	焦げ臭
自動車板金塗装業	シンナー臭
プラスチック製品製造業	シンナー臭

4 調査方法

1) 試料採取地点

調査対象事業場において、焦げ臭またはシンナー臭の主たる発生源と思われる場所1地点、及び同事業場の敷地境界において、原則として、風下及び風向に対して直交する両側の3地点で試料採取を行った。

2) 試料採取方法

各試料採取地点において、吸引ポンプにより焦げ臭については50ℓ試料採取袋(PVFフィルム製：商品名テドラー・バッグ)に、またシンナー臭については、10ℓ試料採取袋(PVFフィルム製：商品名テドラー・バッグ)に採取し、分析に供した。

3) 測定方法

a) 焦げ臭

- イ) 悪臭物質の測定の方法¹⁾ 別表第4に掲げる方法
- ロ) 分析機器及び条件

使用機器	(株)島津製作所製 GC-9A
検出器	FID
カラム温度	50°C(1min)→50°C~200°C(20°C/min) →200°C~250°C(3°C/min)
キャビリーカラム	DB-1, 0.1 μm, 30m×0.25mm
キャリアガス	He 2.0kg/cm ³
注入口温度	250°C
注入量	1 μl
水素ガス流量	0.5 kg/cm ³
空気流量	0.55kg/cm ³

b) シンナー臭

イ) イソブタノール

ロ) 酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン

悪臭物質の測定の方法¹⁾ 別表第6の第2に掲げる方

法

ハ) トルエン及びキシレン

悪臭物質の測定の方法¹⁾ 別表第7の第2に掲げる方 法

二) 分析機器及び条件

	イソブタノール	酢酸エチル メチルイソブチルケトン	トルエン キシレン
使用機器	(株)島津製作所製 GC-9A		
検出器	FID		
濃縮方法	低温濃縮(液体酸素)	常温吸着	常温吸着
注入口温度	200°C	150°C	150°C
カラム充填剤	Gaskuropack 54	1-コソイル50LB 550×25%	SP-1200 5% ペント ³⁴ 1.75%
カラム温度	150°C(0.5min) ~(5°C/min)~	90°C 200°C(10min)	40°C(5°C/min)~ 100°C
キャリアガス	N ₂ 1.0kg/cm ³	同左	同左
水素ガス流量	0.7 kg/cm ³	同左	同左
空気流量	1.0 kg/cm ³	同左	同左

4) 試料前処理

- a) 焦げ臭については、試料採取袋から毎分1ℓの速度で30ℓ、試料捕集管(商品名:Waters Sep-Pak® DNPH-Silica)を通過させ、捕集を行った。
- b) シンナー臭については、試料採取袋から毎分0.3~0.4 ℓ/min程度で1ℓ、試料濃縮管(イソブタノール)にあっては、試料濃縮管を液体酸素で冷却しながら、また、他の4物質については、常温で行った。)に通過させ、試料の濃縮を行った。なお、濃度の濃い試料については注射筒等で適宜試料の量を調整した。

結果及び考察

1 焦げ臭

焦げ臭については、金属製品製造業、印刷業及び魚腸骨処理業の3事業場を調査対象として、各事業場の焦げ臭の主たる発生源1カ所及び敷地境界等3カ所で試料採取を行い分析に供した。

分析結果は、Fig. 1に示す。発生源では、臭気を感じるところもあったが、敷地境界では、大半の箇所で臭気を感じない程度であった。

これを6段階臭気強度にあてはめた採取場所毎の臭気強度の分布状況は、Fig. 2およびFig. 3のとおりである。また、環境庁の排出実態調査²⁾の結果による採取場所ごとに臭気強度を区分し比較した結果も併せて示した。業種対象数、時期等が異なるので、一概には排出実態調査の結果と比較できないが、本県の調査

結果の場合、高濃度の事例は少なく、臭気強度で2.5程度までであった。

2 シンナー臭

シンナー臭については、金属製品製造業、自動車板金塗装業、プラスチック製品製造業及び印刷業の4事業場を対象として、各事業場のシンナー臭の主たる発生源1カ所及び敷地境界3カ所で試料採取を行い、分析に供した。

分析結果は、Fig. 4に示す。発生源では臭気を強く感じるところもあったが、敷地境界では臭気を感じるところはほとんどなかった。この結果を6段階臭気強度に当てはめた場合の臭気強度分布状況は、Fig. 5に示すとおりであり、全国排出実態調査と比較して、本県の調査結果においては、低い臭気強度に分布していた。

substances	emission source	boundaries of sites
Propionaldehyde	0.0013~0.0076	0.0009 ~0.0020
n-Butyraldehyde	0.0010~0.0194	0.0006 ~0.0012
iso-Butyraldehyde	nd~0.0026	nd ~nd
n-Valeraldehyde	nd~0.0018	nd ~nd
iso-Valeraldehyde	nd~0.0011	nd ~0.0015

units:ppm
 nd:Propionaldehyde <0.0003ppm n-Butyraldehyde <0.0004ppm
 iso-Butyraldehyde <0.0008ppm n-Valeraldehyde <0.0007ppm
 iso-Valeraldehyde <0.0007ppm

Fig. 1 The concentration of 5 lower fatty aldehydes

odor intensity	Miyazaki				The whole country			
	<1.0	1.0~2.5	2.5~3.5	3.5 ≤	<1.0	1.0~2.5	2.5~3.5	3.5 ≤
Propionaldehyde	1	2			21	64	89	73
n-Butyraldehyde		3			55	33	57	102
iso-Butyraldehyde	2	1			103	41	60	43
n-Valeraldehyde	1	2			94	25	46	82
iso-Valeraldehyde	2	1			173	8	15	51

Fig. 2 The distribution of 5 lower fatty aldehydes in the 6-step evaluation of the intensity of odors(emission source)

odor intensity	Miyazaki				The whole country			
	<1.0	1.0~2.5	2.5~3.5	3.5 ≤	<1.0	1.0~2.5	2.5~3.5	3.5 ≤
Propionaldehyde	8	1			46	66	2	0
n-Butyraldehyde		9			50	55	7	2
iso-Butyraldehyde	9				96	17	1	0
n-Valeraldehyde	9				61	41	7	5
iso-Valeraldehyde	7	2			94	11	4	5

Fig. 3 The distribution of 5 lower fatty aldehydes in the 6-step evaluation of the intensity of odors(boundaries of sites)

substances	emission source	boundaries of sites
iso-Butanol	nd~4.15	nd~0.01
Ethyl Acetate	nd~3.63	nd~0.05
Methyl Isobutyl Ketone	nd~7.45	nd~0.13
Toluene	0.14~15.56	nd~0.13
Xylene	0.09~20.64	nd~0.06

units: ppm
nd:<0.01 ppm

Fig. 4 The concentration of 5 solvent odors

odor intensity	Miyazaki				The whole country			
	<1.0	1.0~2.5	2.5~3.5	3.5 ≤	<1.0	1.0~2.5	2.5~3.5	3.5 ≤
iso-Butanol	1	2	1		223	21	40	35
Ethyl Acetate	1	2	1		249	39	13	18
Methyl Isobutyl ketone	2		1	1	210	22	33	54
Toluene	3		1		100	112	67	40
Xylene	1	1	1	1	29	54	85	151

Fig. 5 The distribution of 5 solvent odors in the 6-step evaluation of the intensity of odors (emission source)

まとめ

今回、焦げ臭及びシンナー臭の主たる発生源である業種の5事業場について、その発生源及び敷地境界について、その実態を調査した。その結果では、発生源においてかなり高い濃度のシンナー臭（臭気強度3.5以上）が発生していた。また、焦げ臭については、臭気強度2.5程度の発生源が見られた。しかし、敷地境界になるとその濃度は低下し、焦げ臭、シンナー臭ともに大半が無臭もしくはやっと感知できるにおい（検知閾値濃度）であった。

悪臭防止法の第一の目的は悪臭のない快適な生活環境を保つことである。臭気対策については、「モトから断つ」か「フタをする」²⁾しかないので、このいずれかを選択しなければならない。

事業場の作業の方法、溶剤の種類、使用方法などを考慮し、最善の臭気対策を検討することが必要である。以前悪臭に関する苦情があり、臭気を含んだ排ガス用

排出口を高くするなどの改善を行い解決した事例も聞いている。

平成5年度における公害苦情の内訳をみると悪臭に関する苦情が全体の約5分の1にあたる215件と大きい割合を占めており³⁾、問題の解決には、事業場の努力が必要であり、大いに望まれるところである。

さて、今般これまでの物質ごとの機器分析による濃度規制を補完する意味で、臭気官能試験法が悪臭防止法の中に取り入れられることになっており、より一層の生活環境の改善が期待できると思われる。

参考文献

- 1) 環境庁告示第9号 昭和47年5月30日
- 2) 藤倉まなみ；印刷・塗装関係臭気物質の規制と悪臭防止対策の行方、資源環境対策, vol. 29 (No. 9), 851-857, 1993
- 3) 宮崎県環境白書（平成6年版）

ヘッドスペース-GC/MS法による揮発性 有機化合物の測定

富山典孝・河野謙一・関屋幸一
岩切淳^{*}・安藤ゆかり・迫田勝藏

Analysis of Volatile Organic Compounds by Headspace-GC/MS

Noritaka TOMIYAMA, Ken'ichi KOHNO, Kouichi SEKIYA, Jun IWAKIRI, Yukari ANDOU
and Katsuzou SAKODA

A few different conditions of analysis were experimented with Headspace-GC/MS (HS-GC/MS) for Volatile Organic Compounds (VOCs) in water samples.

VOCs in river water and waste water were analyzed by HS-GC/MS.

The following results were obtained.

- 1) The range for determining VOCs is quite large ($0.2 - 200 \mu\text{g/l}$) and the detection limit could pass one-tenth of Environmental quality standard.
- 2) The recoveries of VOCs were more than 96% when the studies were performed under the condition that the concentration of VOCs that we added in river water were $0.2 \mu\text{g/l}$, $2 \mu\text{g/l}$, $20 \mu\text{g/l}$.
- 3) The sensitivity of HS-GC/MS was increased by addition of NaCl as a salting-out agent.
- 4) As a result of the analysis of VOCs in river water by HS-GC/MS method, concentration of dichloromethane, 1, 2-dichloromethane, 1, 1-dichloroethylene, 1, 1, 2-trichloroethane 1, 3-dichloropropene and chloroform were found to be more than one-tenth of these ruled as Environmental quality standards, but the value of data didn't exceed the standard.

Key words : volatile organic compounds(VOCs), headspace-GC/MS, water pollution

はじめに

平成4年12月に水道水質に関する基準の大幅な改正が行われ¹⁾、四塩化炭素など20項目が追加されるとともに、快適水質項目13項目及び監視項目26項目が設定された。

また、平成5年3月には水質汚濁に係る環境基準の大幅な見直しが行われ²⁾、ジクロロメタンなど15項目が追加されるとともに、クロロホルムなどの25物質が要監視項目として設定された。

さらに、平成6年1月には排水基準についても大幅な見直しがあり³⁾、同様にジクロロメタンなど13項目が追加された。

これらのうち揮発性有機化合物（以下、「VOCs」と略す）と呼ばれるものは20物質（異性体を含めて23物質）あり、極めて低濃度の分析まで要求されることとなった。

そこで、厚生省及び環境庁の定める公定法としては、バージ&トラップ法、溶媒抽出法及び、ヘッドスペース法等が採用されている。

当所においては、平成6年11月に、バージ&トラップ装置とオートサンプラーを装着したヘッドスペースGC/MS（以下、「HS-GC/MS」と略す。）を導入した。当所での使用範囲が、比較的きれいな水道水や環境水等から汚染度の高い排出水まで測定することを考慮して、HS-GC/MSを使い水質試料のVOCsの測

定における基礎的な条件等の検討を行い、河川水等の実試料の測定業務に応用した。

これらの分析条件の検討結果並びに河川水及び排出水の分析結果について、その概要を報告する。

実験方法

1 試薬

VOCs標準液：関東化学(株)製VOC混合標準原液Ⅱ(23物質、各々 $1\text{ mg}/\text{ml}$ 、メタノール溶液)をメタノールで希釈し、 $10\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ 及び $2.5\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ とした。

内部標準液：関東化学(株)製の4-ブロモフルオロベンゼン標準原液をメタノールで希釈して、 $50\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ 溶液とし使用した。

ブランク水：ミネラルウォーター（サントリー(株)製「南アルプスの天然水」）

塩化ナトリウム：和光純薬工業(株)製試薬特級をそのまま使用した。

メタノール：和光純薬工業(株)製残留農薬試験用

2 前処理操作

塩化ナトリウム 3.0 g を入れた 22 ml のバイアルビンに試料 10 ml を入れ、内部標準液 $2\text{ }\mu\text{l}$ を加えたのち、

Table 1 Condition specification

Headspace sampler	
Sample Temperature	60°C
Needle Temperature	100°C
Transfer Tube Temperature	150°C
Thermostating Time	30min
Pressurization Time	3.0min
Injection Time	0.2min
Withdrawal Time	0.5min
Gas chromatograph	
Column	DB-624(J&W Inc) $60\text{ m} \times 0.32\text{ mmID}/1.8\text{ }\mu\text{m}$
Column Temperature	$35^\circ\text{C}(4\text{ min}) \rightarrow 10^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 100^\circ\text{C}(0\text{ min})$ $\rightarrow 15^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 200^\circ\text{C}(5\text{ min})$
Carrier Gas	He
Injection Temperature	250°C
Mass spectrometer	
Ionization Method	E I
Ionization Energy	70eV
Ionization Current	$60\text{ }\mu\text{A}$
Interface Temperature (SCAN)	230°C
Scan Range	$m/z=35-250$
Scan Speed (SIM)	$0.5\text{ sec}/\text{scan}$
Monitor Ion	(Table 2)
Sampling Rate	0.25 sec

テフロンシート張りブチルゴム栓及びアルミキャップで密栓し、塩化ナトリウムが溶けるまでバイアルビンを振り混ぜたのち、ヘッドスペースオートサンプラーにセットした。

3 装置

ヘッドスペースオートサンプラー：パーキンエルマー社製 HS40

ガスクロマトグラフ質量分析計：(株)島津製作所製 QP-5000

これらの装置の使用条件をTable 1に示した。

Table 2 Monitor ions of VOCs

No.	Compound	Monitor ion(m/z)
1	1,1-Dichloroethylene	96 61 98
2	Dichloromethane	84 49 86
3	trans-1,2-Dichloroethylene	96 61 98
4	cis-1,2-Dichloroethylene	96 61 98
5	Chloroform	83 85
6	1,1,1-Trichloroethane	97 99 61
7	Carbon tetrachloride	117 119
8	Benzene	78 51
9	1,2-Dichloroethane	62 64 98
10	Trichloroethylene	130 95
11	1,2-Dichloropropane	63 62 76
12	Bromodichloromethane	83 85
13	cis-1,3-Dichloropropene	75 110
14	Toluene	92 91
15	trans-1,3-Dichloropropene	75 110
16	1,1,2-Trichloroethane	97 83 85
17	Tetrachloroethylene	166 129
18	Dibromochloromethane	129 127
19	m-Xylene	106 91
20	p-Xylene	106 91
21	o-Xylene	106 91
22	Bromoform	173 171
23(IS)	4-Bromofluorobenzene	174
24	1,4-Dichlorobenzene	146 148

結果と考察

1 VOCs の分離とSIM測定

VOCsの $10\text{ }\mu\text{g}/\text{l}$ 標準水溶液をHS-GC/MS法で測定したときのTICクロマトグラムをFig. 1に示した。内部標準液を含めた24種類のVOCsのうち、ベンゼンと1, 2-ジクロロエタン (No. 8とNo. 9), m-キシリレンとp-キシリレン (No. 19とNo. 20) の分離がそれぞれ困難であった。しかしながら、Table 2に示すモニ

ターキオンを使ったSIM測定では、ベンゼンと1,2-ジクロロエタン（No.8とNo.9）の各モニターアイオンがそれぞれm/z=78とm/z=62と異なっており、定量に支障はなかった。また、m-キシレンとp-キシレン

（No.19とNo.20）は、厚生省及び環境庁が定める指針値の設定上、o-キシレンと合計しキシレンとして表示すればよく、別々に定量する必要がないので支障はなかった。

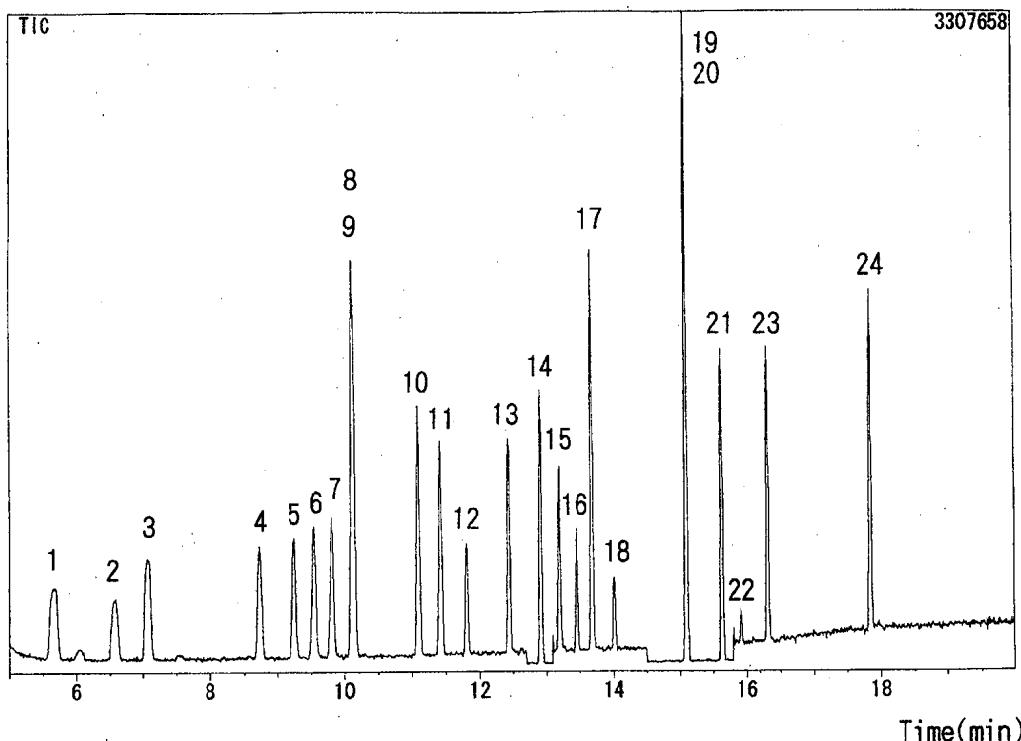


Fig. 1 TIC Chromatogram of VOCs

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 1: 1,1-Dichloroethylene | 13: cis-1,3-Dichloropropene |
| 2: Dichloromethane | 14: Toluene |
| 3: trans-1,2-Dichloroethylene | 15: trans-1,3-Dichloropropene |
| 4: cis-1,2-Dichloroethylene | 16: 1,1,2-Trichloroethane |
| 5: Chloroform | 17: Tetrachloroethylene |
| 6: 1,1,1-Trichloroethane | 18: Dibromochloromethane |
| 7: Carbon tetrachloride | 19: m-Xylene |
| 8: Benzene | 20: p-Xylene |
| 9: 1,2-Dichloroethane | 21: o-Xylene |
| 10: Trichloroethylene | 22: Bromoform |
| 11: 1,2-Dichloropropane | 23 (IS): 4-Bromofluorobenzene |
| 12: Bromodichloromethane | 24: 1,4-Dichlorobenzene |

2 ブランク水の分析

ブランク水の分析には、市販のミネラルウォーターを使用したが、空気からの汚染と考えられるジクロロメタン、トルエン等が微量に検出された。しかしながら、濃度は数+pptレベルであり、定量には支障なかった。

3 定量範囲

GC/MSのダイナミックレンジを測定するため、VOCs標準液0.5 μg/l～400 μg/lまでの濃度範囲で測定し、検量線を作成したところ、Fig. 2 に主な成分

の検量線を示すように、200 μg/lまで良好な直線関係を示した。但し、トルエン及びキシレンは、各々のリテンションタイムの前後でGC/MSの感度を落とすタイムプログラムを使用した。なお、200 μg/l以上の設定標準液（400 μg/l）では、GC/MSの検出器保護のため、装置自体のリミッターが働き分析を中断し、測定不能であった。

また、定量下限値については、すべてのVOCsで基準値及び指針値の1/10を満たしており、定量に支障はなかった。

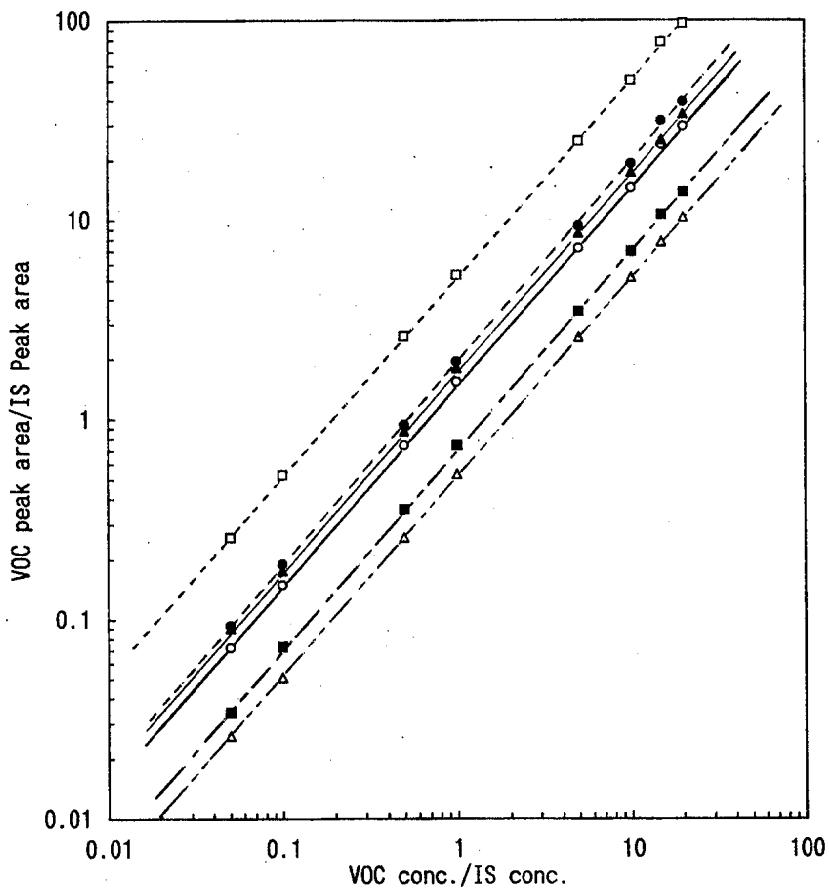


Fig. 2 Calibration curves for VOCs
 ○ 1,1-Dichloroethylene ● Carbon tetrachloride
 □ Benzene ■ 1,2-Dichloroethane
 △ 1,1,2-Trichloroethane ▲ Bromoform

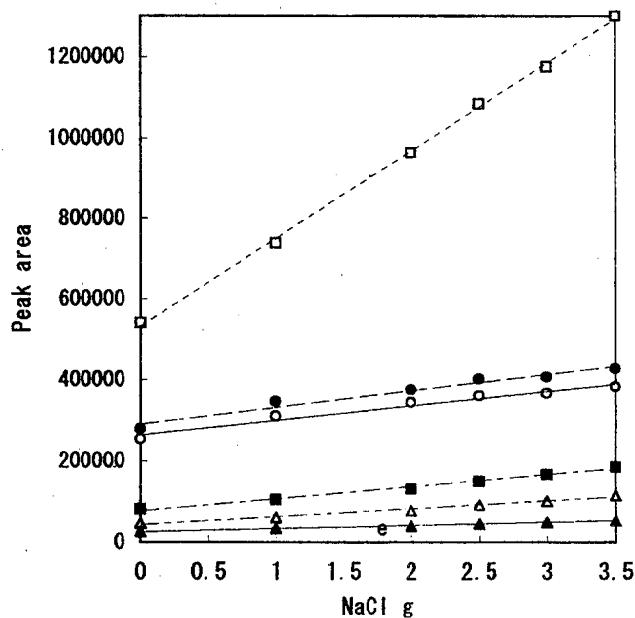


Fig. 3 Relation between Peak area and the amount of NaCl added.
 ○ 1,1-Dichloroethylene ● Carbon tetrachloride
 □ Benzene ■ 1,2-Dichloroethane
 △ 1,1,2-Trichloroethane ▲ Bromoform

4 塩析効果

Fig. 3 に主なVOCs標準液 $10 \mu\text{g}/\text{l}$ へのNaCl添加量を変えたときのレスポンスの変化を示した。添加量が多くなるに従いレスポンスもよくなる傾向にあり、最大で2倍程度の感度上昇が見られた。

5 回収試験と再現性

河川水にVOCs標準液の $0.2 \mu\text{g}/\text{l}$, $2 \mu\text{g}/\text{l}$ 及び、 $20 \mu\text{g}/\text{l}$ を添加した試料を7回、HS-GC/MSで測定し、その平均値と回収率及び変動係数を算出した結果を

Table 3 に示した。

回収率は、23種のVOCsすべて96%以上を示し良好であった。また、変動係数では $0.2 \mu\text{g}/\text{l}$ のトルエンを除きすべて5%以下であったが、トルエンをはじめとして低濃度の方が変動係数が大きくなる傾向にあった。これは、測定環境中のVOCsによるコンタミネーションやバイアルビンへの試料の封入作業による誤差の影響が、低濃度の場合ほどその割合が大きくなるためと考えられる。

Table 3 Recovery and coefficient of variation

No.	Compound	River water + 0.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ (n=7)				River water + 2 $\mu\text{g}/\text{l}$ (n=7)				River water + 20 $\mu\text{g}/\text{l}$ (n=6)			
		Average $\mu\text{g}/\text{l}$	Recovery %	SD $\mu\text{g}/\text{l}$	CV %	Average $\mu\text{g}/\text{l}$	Recovery %	SD $\mu\text{g}/\text{l}$	CV %	Average $\mu\text{g}/\text{l}$	Recovery %	SD $\mu\text{g}/\text{l}$	CV %
1	1,1-Dichloroethylene	0.197	98.6	0.007	3.6	1.97	98.3	0.065	3.3	19.3	96.7	0.276	1.4
2	Dichloromethane	0.199	99.7	0.012	5.9	2.06	102.8	0.047	2.3	19.9	99.4	0.308	1.6
3	trans-1,2-Dichloroethylene	0.203	101.5	0.007	3.3	2.02	101.2	0.055	2.7	19.9	99.6	0.266	1.3
4	cis-1,2-Dichloroethylene	0.201	100.7	0.008	3.9	2.01	100.4	0.067	3.3	20.1	100.6	0.233	1.2
5	Chloroform	0.202	101.1	0.008	4.0	2.00	99.9	0.052	2.6	19.9	99.4	0.263	1.3
6	1,1,1-Trichloroethane	0.202	100.9	0.008	4.2	1.95	97.7	0.061	3.1	19.3	96.7	0.343	1.8
7	Carbon tetrachloride	0.199	99.6	0.006	3.0	1.92	95.9	0.061	3.2	19.2	96.0	0.482	2.5
8	Benzene	0.215	107.7	0.009	4.1	2.05	102.5	0.065	3.2	20.5	102.5	0.296	1.4
9	1,2-Dichloroethane	0.208	104.2	0.007	3.2	2.07	103.5	0.065	3.1	20.2	101.2	0.342	1.7
10	Trichloroethylene	0.207	103.5	0.007	3.2	1.98	99.2	0.055	2.8	19.8	99.2	0.228	1.1
11	1,2-Dichloropropane	0.212	105.8	0.005	2.4	2.04	102.1	0.068	3.3	21.0	105.1	0.556	2.6
12	Bromodichloromethane	0.207	103.7	0.005	2.6	1.99	99.4	0.060	3.0	20.2	100.9	0.306	1.5
13	cis-1,3-Dichloropropene	0.224	111.9	0.006	2.5	2.10	105.1	0.058	2.8	21.2	105.8	0.494	2.3
14	Toluene	0.236	118.1	0.025	10.7	2.05	102.6	0.070	3.4	20.9	104.6	0.362	1.7
15	trans-1,3-Dichloropropene	0.228	113.9	0.004	1.6	2.14	107.0	0.068	3.2	21.1	105.7	0.523	2.5
16	1,1,2-Trichloroethane	0.200	100.0	0.006	2.8	2.02	101.0	0.072	3.6	20.7	103.7	0.444	2.1
17	Tetrachloroethylene	0.214	107.1	0.007	3.1	2.03	101.5	0.046	2.3	20.3	101.4	0.245	1.2
18	Dibromochloromethane	0.195	97.3	0.002	1.3	1.93	96.7	0.044	2.3	20.1	100.3	0.327	1.6
19, 20	m-, p-Xylene	0.206	102.8	0.005	2.6	1.99	99.6	0.027	1.4	19.9	99.3	0.491	2.5
21	o-Xylene	0.202	101.1	0.007	3.6	1.97	98.6	0.029	1.5	19.8	99.2	0.530	2.7
22	Bromoform	0.248	124.1	0.011	4.3	1.97	98.4	0.031	1.6	19.3	96.4	0.298	1.5
24	1,4-Dichlorobenzene	0.206	103.0	0.004	1.9	2.04	102.0	0.053	2.6	19.9	99.7	0.433	2.2

Table 4 Analytical results of VOCs in river water

No.	Compound	Number of stations	Number of measurements	Number of detected	Environmental quality standard point(mg/l)	Environmental quality standard (mg/l)
2	Dichloromethane	34	46	1	0.02	0.02
7	Carbon tetrachloride	34	46	0	0.002	0.002
9	1,2-Dichloroethane	34	46	3	0.004	0.004
1	1,1-Dichloroethylene	34	46	2	0.02	0.02
4	cis-1,2-Dichloroethylene	34	46	0	0.04	0.04
6	1,1,2-Trichloroethane	34	46	0	1	1
16	1,1,2-Trichloroethane	34	46	3	0.006	0.006
10	Trichloroethylene	34	46	0	0.03	0.03
17	Tetrachloroethylene	34	46	0	0.01	0.01
15	1,3-Dichloropropene	34	46	1	0.002	0.002
8	Benzene	34	46	0	0.1	0.1
3	trans-1,2-Dichloroethylene	34	46	0	0.04	0.04
5	Chloroform	34	46	1	0.06	0.06
11	1,2-Dichloropropane	34	46	0	0.06	0.06
14	Toluene	34	46	0	0.6	0.6
19, 20, 21	Xylene	34	46	0	0.4	0.4
24	1,4-Dichlorobenzene	34	46	0	0.3	0.3

注) 検出された地点の測定値は、いずれも環境基準又は指針値以下であった。

6 実試料の測定

a) 河川水の分析

県内の主要な河川の環境基準点（34地点の測定ポイント）を平成6年11月から平成7年3月までに、環境基準及び要監視項目に設定されている17項目のVOCsについて、1回又は2回測定した。（Table 4）環境基準項目であるジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1-ジクロロエチレン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 3-ジクロロプロペン及び、要監視項目であるクロロホルムが基準値の1/10又は指針値の1/10の報告下限値に近い微量を検出した。

b) 排出水の分析

排出水の測定において、ガソリン等が混入している試料でベンゼンが高濃度に検出された場合、ベンゼンのピークと重なる1, 2-ジクロロエタンのモニターアイオンm/z=62, 64も検出され、1, 2-ジクロロエタンの定量が困難であるという問題点があった。また、アセトン及びアセトニトリル等の共存物質により各物質のクロマトグラフに影響があるとの報告⁵⁾もあり、これらを含めて共存物質の影響については、今後の検討課題である。

また、m-, p-キシレンが検出された場合、多くの場合、これらの少し前のリテンションタイムにキシレンの異性体であるエチルベンゼンが検出され、各モニターアイオンのm/z=106, 91の比も同様であるため自動データ処理において、m-, p-キシレンとまぎらわしい現象があった。しかしながら、ピーク検出の許容時間幅の設定を正確に行うことで区別することができた。

ま と め

HS-GC/MSを用いたVOCs23成分の測定の基礎的な条件について検討した結果、

1) 定量範囲も0.2 ppb～200 ppbと広く、定量下限値も基準値又は、指針値の1/10を満足し、水道水から排出水まで、測定可能であった。

2) 河川水からの回収率は、すべて96%以上で良好であり、変動係数もほとんどが5%以下であった。ただし、トルエンなど測定環境中からのコンタミネーションを極力抑えることに注意を払うことが必要である。

3) 県内の主要な河川のVOCsの測定結果、環境基準項目であるジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1-ジクロロエチレン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 3-ジクロロプロペン及び、要監視項目であるクロロホルムが基準値の1/10又は指針値の1/10の報告下限値に近い微量を検出した。しかしながら、いずれも基準値又は指針値を下回っており現状で問題となるものではないと考えられた。

文 献

- 1) 厚生省：水質基準に関する省令。平成4年12月21日、厚生省令第69号
- 2) 環境庁：水質汚濁に係る環境基準について。平成5年3月8日、環境庁告示第16号
- 3) 環境庁：排水基準を定める総理府令の規定に基づく環境庁長官が定める排水基準に係る検定方法。平成6年1月10日、環境庁告示第2号
- 4) 環境庁：水質汚濁防止法施行規則第6条の2の規定に基づく環境庁長官が定める排水基準に係る検定方法。平成6年1月10日、環境庁告示第3号
- 5) 村山 等、土田 由里子、田辺 顯子、谷川 義夫：ヘッドスペース-GC/MS法による排水中揮発性有機化合物の測定、新潟県衛生公害研究所年報、9, 94-98, 1993

低沸点有機塩素系溶剤による地下水汚染の追跡調査

—PCE及びTCEの化学反応速度論による考察—

河野謙一・関屋幸一・岩切淳^{*1}
富山典孝・安藤ゆかり・迫田勝藏

Investigation of Underground Water Polluted by Volatile Chlorinated Hydrocarbons
—Studies on Chemical Kinetics of Tetrachloroethylene and Trichloroethylene—

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

Underground water polluted by tetrachloroethylene (PCE) and trichloroethylene (TCE) was investigated from December 1989 through February 1995, in Miyazaki City.

We studied on disappearance (possibly partially due to decomposition) of the compounds in the water by chemical kinetics.

The disappearance of PCE followed the first-order reaction equation.

The half life and the rate constant of PCE were calculated by the rate equation.

The mean value were 344 ± 34 days and $(2.39 \pm 0.26) \times 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$, respectively.

However, a tendency which did not follow the first-order reaction equation appeared after five years of the first investigation.

It is necessary to investigate the daily change and the chemical kinetics of the compounds and dichloroethylenes in the water from now on.

Key words : water pollution, tetrachloroethylene, trichloroethylene, rate constant, half life

はじめに

心に考察した結果、いくつかの知見を得たので、その概要を報告する。

本県ではテトラクロロエチレン、トリクロロエチレン及び1, 1, 1-トリクロロエタン（以下、各々PCE, TCE, MCと略す）の低沸点有機塩素系溶剤による地下水の汚染状況を把握することを目的として、1984年（昭和59年）から調査を実施してきた。

1989年（平成元年）12月に、宮崎市の市街地の地下水について調査した結果、PCE及びTCEによる汚染が判明した。県ではただちに、周辺井戸（39箇所）の調査を行い、汚染地域の把握に努め、また、飲用する際は必ず煮沸^{1), 2)}することを指導し、並びに上水道への切替えを推進した。

地下水汚染の確認された地点について約6年間、追跡調査を実施した結果について、化学反応速度論を中心

調査方法

1 調査地

Fig. 1に、PCE及びTCEの高い濃度が検出され、また、調査回数の多い6地点を示した。

調査地は、丘陵地の麓にあり、東側は河川に隣接している。

2 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/GC-ECD法に従った。GCのカラムは20%DC-550 / 3.0mを使用した。

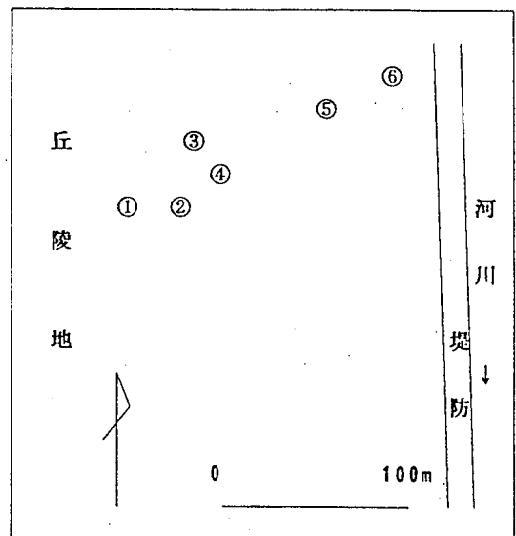


Fig. 1 Location of the stations

結果及び考察

1 1次回帰式の相関係数

著者らは、クロルデン、TCE及びPCE、並びにクロルピクリンによる地下水汚染について1次反応速度式により、速度定数及び半減期等を算出した結果を報告^{3, 4, 5)}している。

当報文は、1991年の報告⁴⁾と同一の調査地であり、2カ年のデータを追加した上で、さらに詳しい考察を試みた。

Fig. 1に示した6定点のうち、PCEの濃度の高い上位3地点(①, ②, ④)を選び、反応速度論等の考察の対象とした。

地下水中のTCE、PCE及びMCのデータを研究資料として末尾(Data 1)に示した。この表では、PCEの濃度が一番高く、また、PCE及びTCEの濃度が次第に減少していること、並びにTCE/PCEの濃度比が上昇している傾向を示した。

この表からPCE及びTCEの経時変化を示すグラフを作成し、各々、Fig. 2及びFig. 3に示した。

1次反応速度式による計算は、前報⁵⁾で詳細に記述されている方法に従った。結果は、Table 1に示した。なお、Table 1の調査回数6回目に当たる定点No.1のPCEの場合、Data 1の調査回数1回から6回までの全データ(経過日数及びPCEの濃度)を使用して回帰式、回帰式の相関係数、速度定数及び半減期を算出した。ほかのデータもまったく同様である。

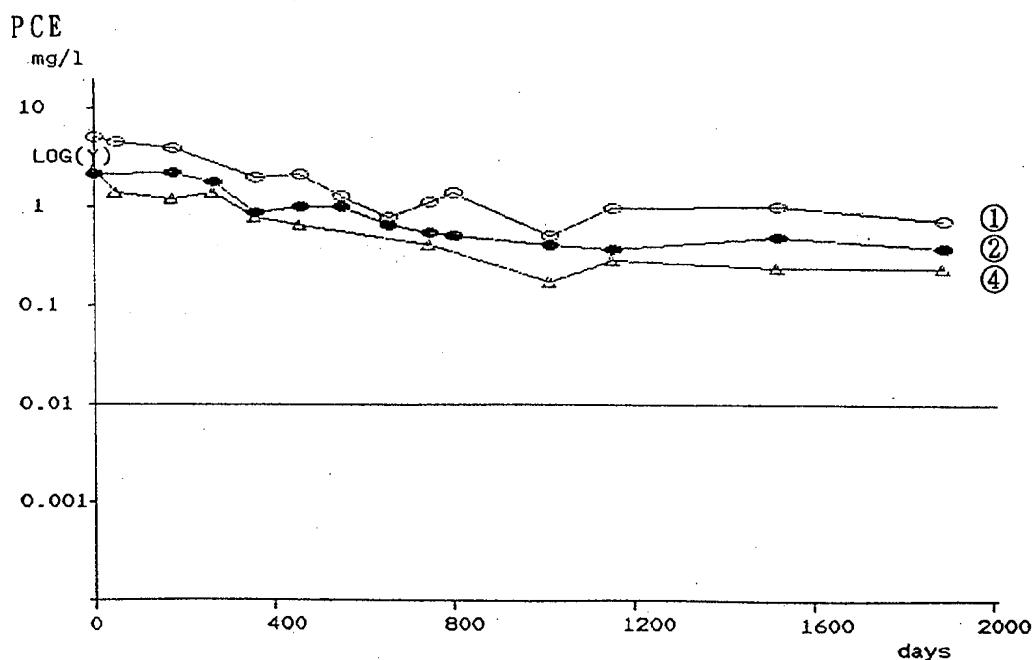


Fig. 2 Daily change of PCE at the stations

TCE

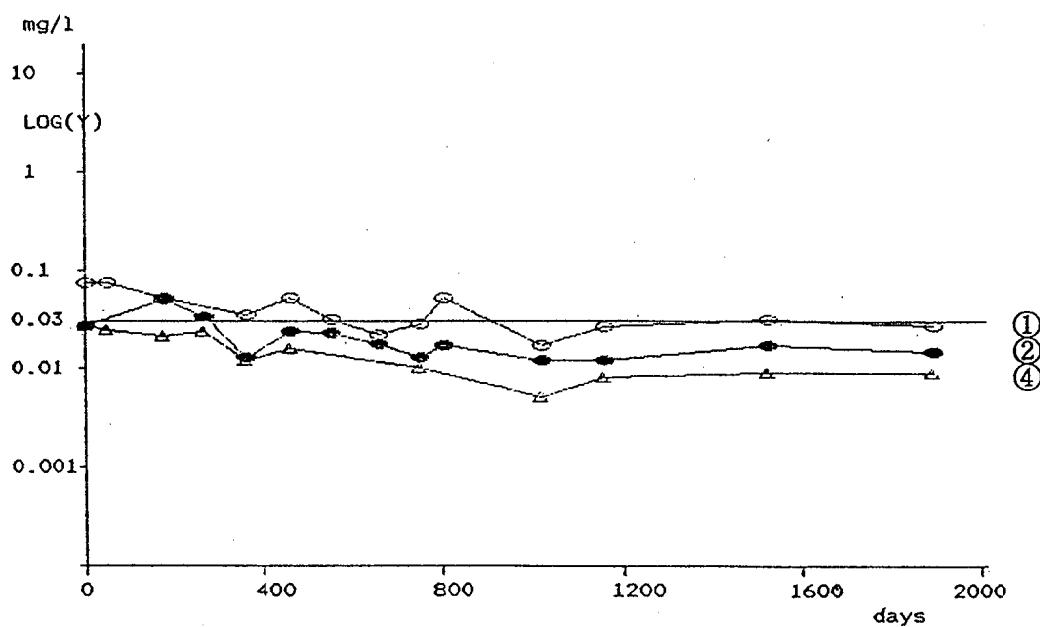


Fig. 3 Daily change of TCE at the stations

Table 1 Daily change of rate constant and half life of PCE, and TCE

Investigated items		Frequency	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Com-pounds	Date	'91. 3/26	'91. 6/24	'91. 10/8	'92. 1/8	'92. 2/27	'92. 9/29	'93. 2/15	'94. 2/15	'95. 2/14	
	Days	460	550	656	748	798	1013	1152	1517	1881	
PCE	Correlation coefficient of regression formula	St. No. 1 2 4	-0.968 -0.831 -0.909	-0.977 -0.842 -	-0.976 -0.899 -	-0.966 -0.930 -0.950	-0.931 -0.945 -	-0.953 -0.956 -0.977	-0.912 -0.957 -0.955	-0.830 -0.879 -0.926	-0.806 -0.851 -0.890
	Mean value		-0.903	-0.910	-0.938	-0.949	-0.938	-0.962	-0.941	-0.878	-0.849
	Rate constant (sec ⁻¹)	St. No. 1 2 4	2.5×10^{-8} 2.4×10^{-8} 2.7×10^{-8}	2.7×10^{-8} 2.1×10^{-8} -	3.1×10^{-8} 2.2×10^{-8} -	2.8×10^{-8} 2.3×10^{-8} 2.5×10^{-8}	2.4×10^{-8} 2.3×10^{-8} -	2.5×10^{-8} 2.2×10^{-8} 2.7×10^{-8}	2.1×10^{-8} 2.0×10^{-8} 2.3×10^{-8}	1.5×10^{-8} 1.5×10^{-8} 1.8×10^{-8}	1.2×10^{-8} 1.2×10^{-8} 1.4×10^{-8}
	Mean value		2.53×10^{-8}	2.40×10^{-8}	2.65×10^{-8}	2.53×10^{-8}	2.35×10^{-8}	2.47×10^{-8}	2.13×10^{-8}	1.60×10^{-8}	1.27×10^{-8}
TCE	Half life (days)	St. No. 1 2 4	320 340 290	290 390 -	260 360 -	290 350 320	330 350 -	320 370 300	380 400 350	520 540 430	660 680 550
	Mean value		317	340	310	320	340	330	377	497	630
	Correlation coefficient of regression formula	St. No. 1 2 4	-0.777 -0.422 -0.800	-0.863 -0.420 -	-0.910 -0.515 -	-0.911 -0.648 -0.897	-0.707 -0.661 -	-0.802 -0.733 -0.953	-0.792 -0.767 -0.926	-0.686 -0.655 -0.850	-0.649 -0.606 -0.787
	Rate constant (sec ⁻¹)	St. No. 1 2 4	1.4×10^{-8} 1.4×10^{-8} 1.6×10^{-8}	1.6×10^{-8} 1.1×10^{-8} -	1.9×10^{-8} 1.1×10^{-8} -	1.7×10^{-8} 1.4×10^{-8} 1.6×10^{-8}	1.2×10^{-8} 1.2×10^{-8} -	1.4×10^{-8} 1.2×10^{-8} 1.8×10^{-8}	1.2×10^{-8} 1.2×10^{-8} 1.5×10^{-8}	8.2×10^{-9} 7.8×10^{-9} 1.1×10^{-8}	6.2×10^{-9} 5.6×10^{-9} 8.1×10^{-9}
	Mean value		1.47×10^{-8}	1.35×10^{-8}	1.50×10^{-8}	1.53×10^{-8}	1.20×10^{-8}	1.47×10^{-8}	1.30×10^{-8}	9.00×10^{-9}	6.60×10^{-9}
	Half life (days)	St. No. 1 2 4	560 580 500	450 740 -	420 700 -	470 580 510	670 640 -	580 640 440	670 680 530	970 1030 730	1290 1420 990
	Mean value		547	595	560	520	655	553	627	910	1230

Table 1 から、1次回帰式の相関係数（3定点の平均値）は、PCEが $-0.849 \sim -0.962$ 、TCEが $-0.642 \sim -0.829$ であり、PCEの方が高い相関係数を示した。

PCEは、実験室的な嫌気的条件下で、微生物により分解した場合、Fig. 4 に示したように、TCEを生成し、TCEはさらに、cis-1, 2-ジクロロエチレン、trans-1, 2-ジクロロエチレン、1, 1-ジクロロエチレン等のいずれか、または複数の代謝物を生成したという報告^{6)~10)}がある。二宮ら¹¹⁾は、都市部の50本の井戸について調査した結果、前述の3種類のジクロロエチレン類及び1, 2-ジクロロエタンを検出し、特に、溶剤として使用されていない、cis-1, 2-ジクロロエチレンの検出率は実際に70%に及ぶことを報告している。

当調査地の地下水中のPCEが微生物分解によりTCEを生成し、さらにジクロロエチレン類に分解していると仮定すれば、反応速度論では、連続1次反応に分類される。この場合、親化合物のPCEは1次反応速度式に従い、TCEを生成しながら、時間の経過とともに指数関数的に減少する。PCEの分解により生成したTCEは時間の経過とともに増加するが、TCEの分解も同時に進行するので、極大値を持つ山型の濃度変化に従うことになり、1次反応速度式にはまったく従わない（相関係数は「0」に近い値を示す）。

Table 1 のTCEの場合、1次回帰式の相関係数（3定点の平均値： $-0.642 \sim -0.829$ ）が比較的大きいことから、極大値付近から、当調査を開始した可能性が推定され、地下水汚染の発生した時期は、かなり前ではないかと考察される。

当報文では、TCEの場合、1次回帰式の相関係数が比較的大きいため、PCEと同様に1次回帰式により速度定数等を算出し、今後の参考資料とした。

2 速度定数

速度定数は化学物質の分解（消失）の速さを測る尺度として重要な意味を持っている。

当調査の場合、Table 1 から、PCEの速度定数（3定点の平均値）は、1991年3月から1993年2月の間、

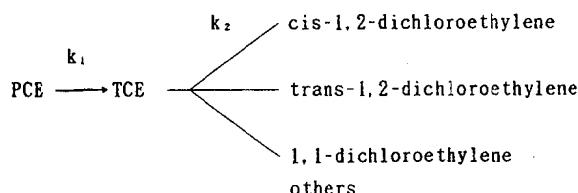


Fig. 4 Decomposition of PCE and TCE

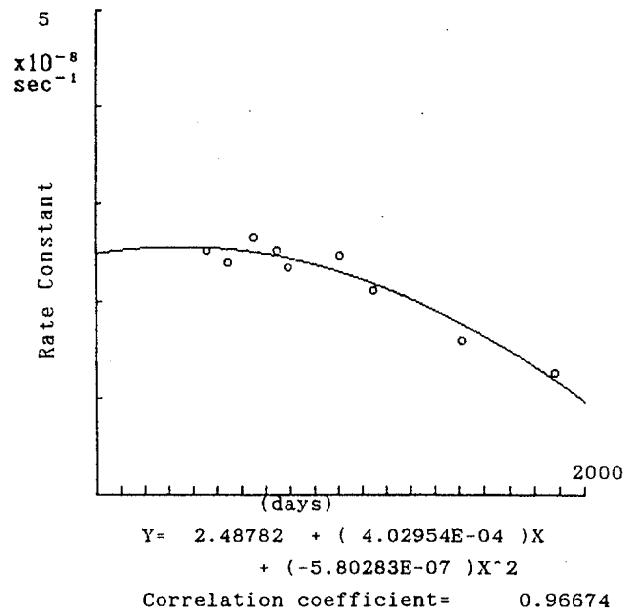


Fig. 5 Daily change of the rate constant of PCE

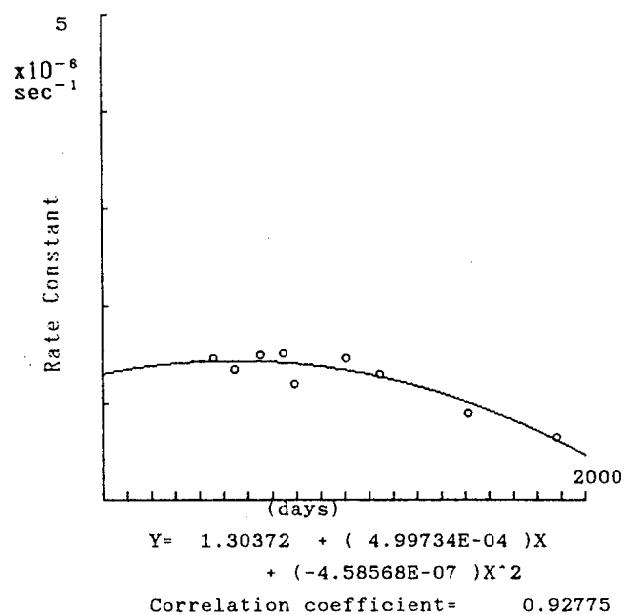


Fig. 6 Daily change of the rate constant of TCE

$(2.39 \pm 0.26) \times 10^{-8} / \text{秒}$ 、1994年2月以降、 $(1.44 \pm 0.16) \times 10^{-8} / \text{秒}$ に低下している結果が得られた。Fig. 5 に速度定数の経時変化を示した。

同様に、TCEの速度定数（3定点の平均値）は1991年3月から1993年2月の間、 $(1.42 \pm 0.11) \times 10^{-8} / \text{秒}$ 、1994年2月以降、 $(0.78 \pm 0.12) \times 10^{-8} / \text{秒}$ であり、PCEと同じ傾向が得られた（Fig. 6 に経時変化）。

1994年以降に、PCE及びTCEの速度定数が低下した原因是、全く不明である。推測として、PCE等が低濃度の場合、このような現象が見られる可能性があり、または地下水の移動速度を大きく左右する揚水量が減

少した可能性や、その他の理由が考えられるが、今後の継続調査により解明したい。

1994年（調査を開始して5年目）以降のPCE及びTCEの速度定数が小さくなっていることから、1次反応速度式に従わない傾向が明らかに出現したと考えられる。

なお、PCE及びTCEの速度定数について調査したDillingら⁶⁾は、実験室的に遮光した精製水で調査した結果、PCEは 3.1×10^{-8} /秒、TCE 2.5×10^{-8} /秒であり、当調査の方がやや小さい結果が得られている。

なお、容器内におけるモデル試験でなく、地下水のようなフィールドにおけるPCE等の動態について解析した報告例は、極めて少ない現状にある。

TCEとPCEの濃度比（Data 1）の経時変化をFig.

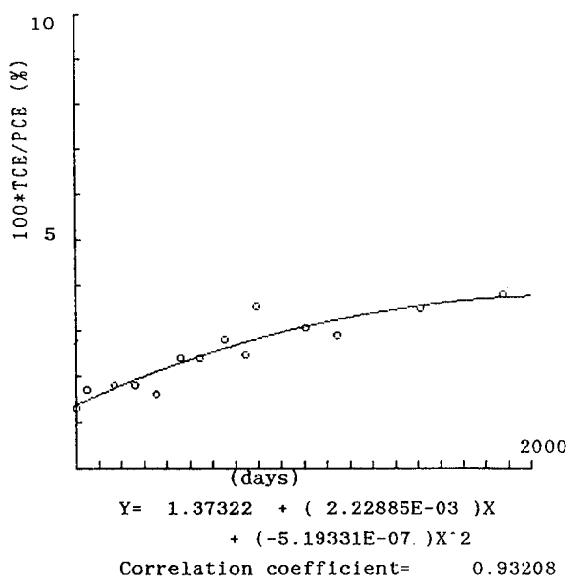


Fig. 7 Daily change of the ratio of TCE to PCE

7に示した。調査期間中（約6年）に、TCEとPCEの比が次第に増加する傾向が明らかである。TCEの消失がPCEより遅いことを示すものと考察され、速度定数の結果（Table 1）とよく一致した。

3 半減期

化学物質の消失（分解を含む）が1次反応速度式に従う場合、半減期は速度定数に反比例（ $\tau = 1 / n - 2 / k$ ）するが、PCE及びTCEについて速度定数から計算した結果をTable 1に示した。

PCEの半減期（平均値）は、1991年3月から1993年2月の間、 344 ± 34 日、1994年2月以降、 564 ± 67 日、TCEの半減期（平均値）は、1991年3月から1993年2月の間、 588 ± 68 日、1994年2月以降、 1070 ± 160 日で示される。Fig. 8にPCEの半減期（3定点の平均値）の経時変化を示した。1994年（調査開始5年目）以降は、半減期が大きくなる傾向が明らかに認められ、1次反応速度式に従わない傾向が出現したと考えられる。

おわりに

市街地で発生したPCE等による地下水汚染の実態を1989年から約6か年にわたり、追跡調査した結果について、化学反応速度論により考察した。PCEは嫌気的条件下の微生物分解を受けた場合、TCEを経て、ジクロロエチレン類に分解するというモデル実験の報告⁶⁾⁻¹⁰⁾から、連続1次反応に従って、消失するものと推察された。PCEの経時変化は、1次反応速度式に良く従い、速度定数及び半減期を算出した。しかし、調査を開始して5年目以降に、速度定数が明らかに減少する傾向が出現し、原因については今後の調査が必要である。TCEについては、1次反応速度式を適用した結果、PCEより速度式の相関係数はやや劣るが、当速度式により速度定数及び半減期の算出が可能であった。TCEの消失が1次式に従う理由として、TCEの濃度の極大値を示す時期から調査を開始した可能性が推察された。

今後は、地下水中的ジクロロエチレン類の種類及び濃度の確認、並びにPCE及びTCE等の経時変化について、さらに追跡調査が必要である。

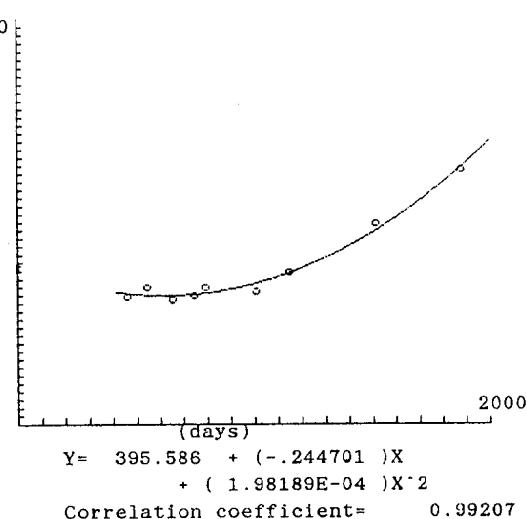


Fig. 8 Daily change of the half life of PCE

文 献

- 1) 野崎祐司, 前田 武, 斎藤和洋: 煮沸による水中のテトラクロロエチレンの除去効果について, 宮崎県衛研所報, 28, 41-42, 1987
- 2) 江崎光洋, 松原秀隆: 煮沸による地下水中の低分子有機塩素化合物の除去とその動力学的解析, 福岡市衛試報, 14, 75-81, 1989
- 3) 野口辰美, 河野謙一, 杉本美喜, 関屋幸一, 岩切淳: クロルデ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
- 4) 河野謙一, 関屋幸一, 岩切淳, 富山典孝, 安藤ゆかり, 追田勝藏: 低沸点有機塩素系溶剤による地下水汚染の追跡調査, 第19回九州衛生公害技術協議会資料, 27-28, 1993
- 5) 河野謙一, 関屋幸一, 岩切淳, 富山典孝, 安藤ゆかり, 追田勝藏: クロルピクリンによる水源井戸汚染の追跡調査, 宮崎県衛環研年報, 5, 93-103, 1993
- 6) Dilling, L.W., Tefertiller, B.N., Kallos, J.G.: Evaporation rates and reactivities of methylene chloride, chloroform, 1, 1, 1-trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene, and other chlorinated compounds in dilute aqueous solution, Environ.Sci.Technol, 9 (9), 833-838, 1975
- 7) 矢口久美子, 渡辺学, 平田一郎, 伊藤武, 濱田昭: 嫌気性土壤細菌によるテトラクロロエチレン

- の生分解に関する研究, 水質汚濁研究, 14 (7), 479-486, 1991
- 8) 朝日孝宏, 成瀬洋児, 渡辺正敏, 山守英朋, 松井義雄, 伊藤英一, 伊藤雅師, 久松裕二: テトラクロロエチレンの微生物分解について, 名古屋市環境科学研究所報, 23, 65-67, 1993
 - 9) 徳永 隆, 長淵義隆, 田上四郎, 世良暢治, 北森成治: テトラクロロエチレン分解菌について, 第19回九州衛生公害技術協議会資料, 21-22, 1993
 - 10) 浦野絢平, 宮本健一: 地下水中での有機塩素化合物の反応, 用水と排水, 35, 3, 5-19, 1993
 - 11) 二宮勝幸, 酒井 学: 挥発性有機塩素化合物による地下水汚染(第2報) 横浜市公害研究所報, 15, 151-156, 1991
 - 12) 二宮勝幸, 大場栄治, 酒井 学, 山口敬義: 挥発性有機塩素化合物による地下水汚染(第1報) 横浜市公害研究所報, 15, 143-149, 1991
 - 13) 市橋啓子, 辻 英高, 義村公郎, 寺西 清: 兵庫県下飲用井戸水中のトリクロロエチレン等による汚染状況, 用水と廃水, 35, 6, 10-16, 1993
 - 14) 津留靖尚: 有機塩素化合物による土壤・地下水汚染の浄化対策について, 第19回九州衛生公害技術協議会資料, 23-24, 1993
 - 15) 白山 肇, 安念 清, 坂森重治: 有機塩素化合物の分解に関する研究(第1報)-紫外線照射によるテトラクロロエチレン等の光分解-, 富山県公害センター年報, 19, 141-150, 1991

Data 1 Daily change of TCE, PCE, and MC in the underground water

Station No.	Frequency	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Date	'89 12/21	'90 2/7	'90 6/12	'90 9/13	'90 12/14	'91 3/26	'91 6/24	'91 10/8	'92 1/8	'92 2/27	'92 9/29	'93 2/15	'94 2/15	'95 2/14
	Days	0	48	173	266	358	460	550	656	748	798	1013	1152	1517	1881
1	TCE (mg/l)	0.076	0.074	0.052	-	0.035	0.052	0.032	0.022	0.028	0.053	0.017	0.026	0.032	0.027
	PCE (mg/l)	5.0	4.6	3.9	-	2.0	2.1	1.3	0.79	1.1	1.4	0.51	0.96	1.0	0.73
	MC (mg/l)	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	100*TCE/PCE (%)	1.5	1.6	1.3	-	1.8	2.5	2.5	2.8	2.6	3.8	3.3	2.7	3.2	3.7
2	TCE (mg/l)	0.027	-	0.050	0.034	0.013	0.024	0.023	0.018	0.013	0.017	0.012	0.012	0.017	0.015
	PCE (mg/l)	2.1	-	2.2	1.8	0.87	1.0	1.0	0.64	0.54	0.51	0.40	0.37	0.49	0.38
	MC (mg/l)	ND	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	100*TCE/PCE (%)	1.3	-	2.3	1.9	1.5	2.4	2.3	2.8	2.4	3.3	3.0	3.2	3.5	3.9
4	TCE (mg/l)	0.027	0.025	0.021	0.024	0.012	0.016	-	-	0.010	-	0.005	0.008	0.009	0.009
	PCE (mg/l)	2.4	1.4	2.1	1.4	0.77	0.66	-	-	0.41	-	0.17	0.28	0.24	0.24
	MC (mg/l)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-	ND	-	ND	ND	ND	ND
	100*TCE/PCE (%)	1.1	1.8	1.8	1.7	1.6	2.4	-	-	2.4	-	2.9	2.9	3.8	3.8
Mean value of 100*TCE/PCE		1.30	1.70	1.80	1.80	1.63	2.43	2.40	2.80	2.47	3.55	3.07	2.93	3.50	3.80

Notes; ND of TCE: less than 0.002 mg/l, ND of PCE and MC: less than 0.0005 mg/l

底生動物による耳川、酒谷川及び広渡川の水質評価

関屋 幸一・岩切 淳^{*1}・富山 典孝
安藤 ゆかり・河野 謙一・迫田 勝藏

Estimation of Water Quality by Zoobenthos at the Mimi, Sakatani and Hiroto Rivers

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

Positive achievements have been made in the general methods for analysing the qualitative constitution of rivers.

This Research Center, in an attempt understand the new achievements, ran empirical tests on rivers running through Miyazaki Prefecture. We examined the biological conditions of the Mimi, Sakatani and Hiroto rivers as representative cases.

As a result, from the standpoint of biological as well as chemical tests, from the upper to the lower reaches of the Mimi and Sakatani rivers, ASPT (average score per taxon) values were good. Therefore they appear to be in good natural condition. But, river water quality (in particular BOD) in the Sakatani River was bad, and at mid and low stream points in this river many species of Chironomidae were collected, so that we were concerned that the water may be polluted by domestic waste waters in particular.

On the other hand, from the upper to the lower reaches of the Hiroto River, ASPT values were 6.8~7.0 throughout. It may safely be said that the biological condition has been kept in optimum condition over all reaches.

Key words : zoobenthos, ASPT, water pollution

はじめに

河川の水質評価の方法の一つとして、底生動物による生物学的水質判定がよく行われている。標準的な評価方法は、まだ十分には確立されていないが、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、長期的には総合的な水質環境の影響を反映しているので、その評価方法は、理化学的指標を補う点からも重要と考えられる¹⁾。また、簡易な底生動物調査（水生生物調査）は、環境を守ることの大切さを体験的に理解させるため、小中学生を対象とした環境教育としても取り上げられている。

当所では、県内の河川の状況を順次、把握することとし、前年度²⁾にひき続き、今回、県北部の耳川、県南部の酒谷川及び広渡川の調査を行ったので、その概

要を報告する。

なお、この調査は、平成6年度県アイデア事業「いきいき河川健康チェック事業」により行った。

調査方法

1 調査対象河川及び調査地点

調査対象河川及び調査地点をFig.1に示した。

耳川は、十根川など一次・二次支川数28、流路延長102kmの河川で、椎葉村、西郷村などの山間地を流れ、東郷町、日向市を貫流し、日向灘に至っている。

酒谷川は、流路延長30kmの河川で、日南市を貫流し、広渡川に合流している。

広渡川は、鰐塚山に源を発し、酒谷川など一次支川数14、流路延長39kmの河川で、北郷町、日南市を貫流

し、日向灘に至っている。

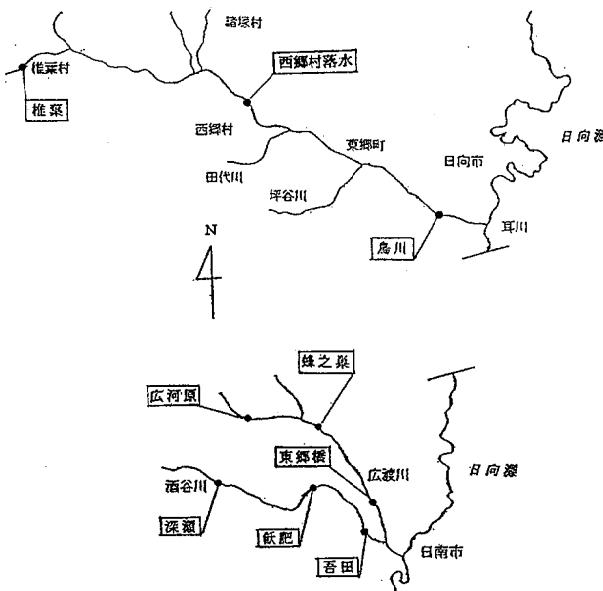


Fig. 1 Points of collecting samples

2 調査年月日

平成6年4月26日～27日、5月10日及び5月18日～

19日

3 調査方法

採集は、河川の瀬（右岸、中心、左岸）の部分で、DFフレームネットによる1分間キック・スイープ法³⁾により行い、1調査地点につき3サンプルを採取した。

4 理化学的検査

底生動物採集時に各採集地点で採水し、DO, pH, EC, BOD, SS, T-N及びT-PをJIS法⁴⁾により測定した。

5 分類及び同定

底生動物の分類及び同定は、すべて幼虫を対象とし、日本産水生昆虫検索図説等^{5) 6)}により行った。同定は原則として科のレベルまで行い、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。環境庁水質保全局の「大型底生動物による河川水域評価の調査マニュアル（案）」に従って、分類群を科でとりまとめ、各科に与えられたスコアを合計して総スコアを求め、それを出現科数で割って評価値のASPT値（Average score per taxon）を算出した。

ASPT値は、1～10まであり、1に近いほど汚濁の程度が大きく、周辺の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に近いほど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ことを示している。

調査結果及び考察

耳川、酒谷川及び廣渡川の理化学的検査結果をTable 1に、底生動物の採集結果をTable 2に、底生動物の優占種及び占有率をTable 3に、ASPT値とT-Nとの相関をFig. 2に、底生動物の各地点における出現率をFig. 3にそれぞれ示した。

Table 1 Analytical results of water quality of the Mimi and the Sakatani river

河川名	耳川			酒谷川		
地点名	椎葉	西郷村落水	鳥川	深瀬	飫肥	吾田
採水年月日	94. 5. 19	94. 5. 18	94. 5. 18	94. 5. 10	94. 5. 10	94. 5. 10
水温 °C	15.8	23.0	18.3	19.0	24.1	21.9
水深 cm	22	30	37	48	30	30
流速 cm / s	83	86	160	33	100	100
DO mg / l	10.6	10.6	9.9	9.4	11.1	10.1
pH	6.6	7.8	6.8	6.2	6.7	6.6
EC μ s / cm	58	70	55	75	93	99
BOD mg / l	1.0	1.2	1.1	2.5	2.7	6.6
SS mg / l	1	1	<0.5	<0.5	2	2
T-N mg / l	0.19	0.22	0.23	0.14	1.04	1.03
T-P mg / l	0.014	0.008	0.013	0.007	0.044	0.038

注) 广渡川については、理化学的検査は実施しなかった。

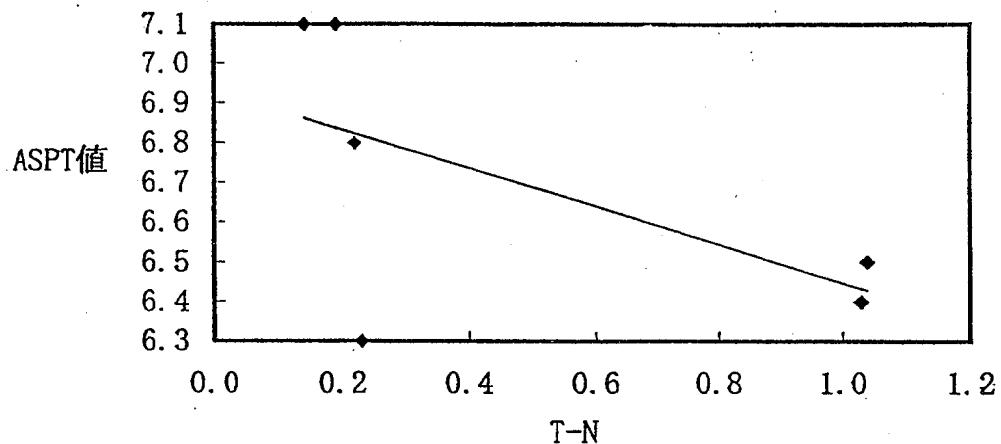


Fig. 2 Relation of ASPT and T-N

Table 2 The species and the number of zoobenthos(1994)

河 川 名			耳 川		
地 点 名	採 集 年 月 日	スコア	椎 葉	西郷村落水	鳥 川
		94. 5. 19	94. 5. 18	94. 5. 18	
カゲロウ目	チラカゲロウ科	7	1		2
	ヒラタカゲロウ科	7	87	9	26
	コカゲロウ科	6	25	18	16
	マダラカゲロウ科	7	22	26	41
カワグラ目	アミメカワグラ科	9	1		
	カワグラ科	7	2		5
トビケラ目	ヒゲナガカワトビケラ科	8	13	41	
	シマトビケラ科	6	11	96	8
	ナガレトビケラ科	8	3	5	
	ヤマトビケラ科	7		2	
	ケトビケラ科	7	2		5
コウチュウ目	ドロムシ科	7		1	
ハエ目	ガガンボ科	7	1		1
	ブユ科	6		6	1
	ユスリカ科(腹鰓なし)	3			1
ウズムシ目	ドゲッシア科	6	6	2	
ヨコエビ目	ヨコエビ科	7	1		
総 科 数			13	10	10
総 個 体 数			175	206	106
総 ス コ ア (T S)			92	68	63
A S P T 値			7.1	6.8	6.3

河 川 名			酒 谷 川			広 渡 川		
地 点 名			深瀬	飫肥	吾田	広河原	蜂之巣	東郷橋
採 集 年 月 日			94. 5. 10	94. 5. 10	94. 5. 10	94. 4. 27	94. 4. 26	94. 4. 27
目 名	科 名	スコア	個 体 数			個 体 数		
カゲロウ目	チラカゲロウ科	7		1	1		1	
	ヒラタカゲロウ科	7	24	29	35	18	47	22
	コカゲロウ科	6		26	22	2	6	
	トビイロカゲロウ科	7		3	35			
	マダラカゲロウ科	7	10	25	6	2	17	3
	カワカゲロウ科	7		2				
	モンカゲロウ科	7		1				
トンボ目	サナエトンボ科	7		3				
カワゲラ目	ヒロムネカワゲラ科	9				1		
	オナシカワゲラ科	8		1	1			
	カワゲラ科	7	8	9	5	4	11	2
ヘビトンボ目	ヘビトンボ科	7	1			2		
トビケラ目	ヒゲナガカワトビケラ科	8	3	1				
	シマトビケラ科	6	11	8	2	8	1	
	ナガレトビケラ科	8	6	1			3	1
	エグリトビケラ科	7	4					
コウチュウ目	ガムシ科	7		1				
	ヒラタドロムシ科	6		2			1	1
	ヒメドロムシ科	6			1			
ハエ目	ガガンボ科	7		9	7		1	1
	ユスリカ科(腹鰓なし)	3		30	13			
ウズムシ目	ドゲッシア科	6		3	1	1		
ミミズ綱	イトミミズ	2		3				
総 科 数			8	19	12	8	9	6
総 個 体 数			67	158	129	38	88	30
総 スコア (T S)			57	123	77	55	61	42
A S P T 値			7.1	6.5	6.4	6.9	6.8	7.0

Table 3 The priority species and occupation percentage of zoobenthos(%)

採集地点		第一優占種	占有率	第二優占種	占有率	第三優占種	占有率
耳川	椎葉	ヒラタカゲロウ科	49.7	コカゲロウ科	14.2	マダラカゲロウ科	12.5
	西郷村落水	シマトビケラ科	46.6	ヒゲナガカワトビケラ科	19.9	マダラカゲロウ科	12.6
	鳥川	マダラカゲロウ科	38.6	ヒラタカゲロウ科	24.5	コカゲロウ科	15.0
酒谷川	深瀬	ヒラタカゲロウ科	35.8	シマトビケラ科	16.4	マダラカゲロウ科	14.9
	飫肥	ユスリカ科	18.9	ヒラタカゲロウ科	18.3	コカゲロウ科	16.4
	吾田	ヒラタカゲロウ科	27.1	トビイロカゲロウ科	27.1	コカゲロウ科	17.0
広渡川	広河原	ヒラタカゲロウ科	47.3	シマトビケラ科	21.0	カワゲラ科	10.5
	蜂之巣	ヒラタカゲロウ科	53.4	マダラカゲロウ科	19.3	カワゲラ科	12.5
	東郷橋	ヒラタカゲロウ科	73.3	マダラカゲロウ科	10.0	カワゲラ科	6.6

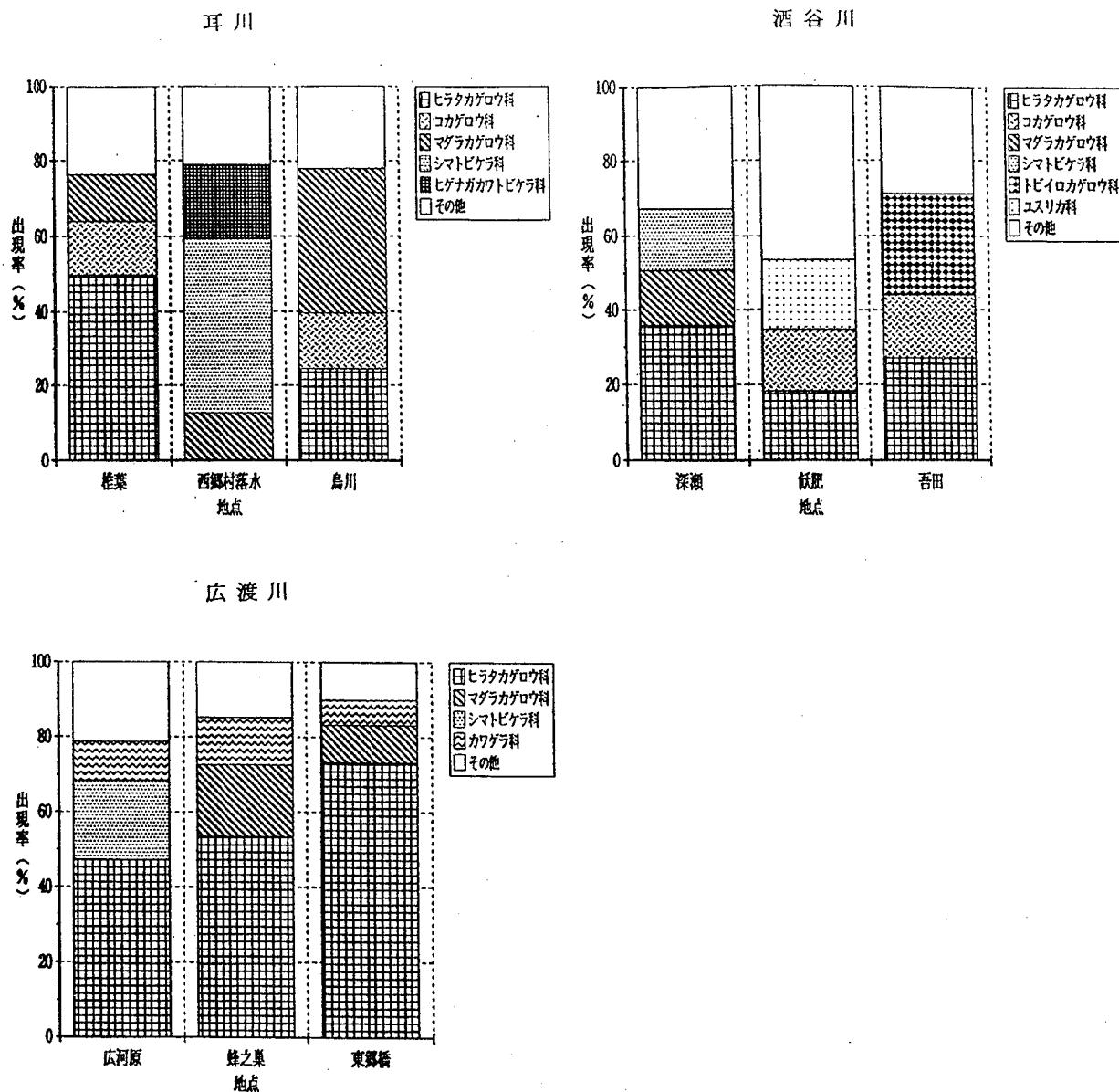


Fig. 3 The rate of appearances at each sampling point

1 耳川

椎葉：総科数13科、総個体数175個体、ASPT値は7.1であった。この採集地点は、上流に上椎葉ダムがあり、急斜面を擁する山間部に囲まれた渓流域となっている。第一優占種はヒラタカゲロウ科(49.7%)、第二優占種はコカゲロウ科(14.2%)、第三優占種はマダラカゲロウ科(12.5%)とカゲロウ目が上位を占めた。カゲロウ目の中では、コカゲロウ科はやや好汚濁性であるが、他の生物種のスコア等を比較してみると、全体的に好清水性の生物種が多く、理化学的検査結果からも清水性の水質であった。また、カワゲラ目は3個体と少なかったが、スコアが高く設定されてい

るアミメカワゲラ科が1個体観察・採集されたので、汚濁の程度が少なく、より自然状態に近いことがうかがえた。

西郷村落水：総科数10科、総個体数206個体、ASPT値は6.8であった。この採集地点は、やや緩やかな流れの流水域にあり、周囲には草地がみられた。造網型のシマトビケラ科が96個体(第一優占種)と数多く採集され、占有率46.6%とやや高率であった。他にもヒゲナガカワトビケラ科が第二優占種(19.9%)としてあげられ、上流域で数多く採集されたカゲロウ目は、マダラカゲロウ科が第三優占種(12.6%)としてあげられたが、結果的にはトビケラ目が上位を占めた。

上流域では3個体が観察・採集された好清水性のカワゲラ目は全く採集できなかった。やや好汚濁性のシマトビケラ科が多かったので、部分的に生活排水等による影響が懸念されるが、生物的及び理化学的検査結果から、全体として清水性の水質であった。

鳥川：総科数10科、総個体数106個体、ASPT値は6.3であった。この採集地点は、川の水量が多く、流れの速い流水域となっている。石のくぼみや割れ目等の間に生息するマダラカゲロウ科が第一優占種(38.6%)としてあげられ、上流・中流域に比較して数多く採集できた。他にスコアが低く設定されている好汚濁性のユスリカ科が1個体観察・採集されたが、理化学的検査結果からも全体的にはやや清水性の水質であった。

2 酒谷川

深瀬：総科数8科、総個体数67個体、ASPT値は7.1であった。この採集地点は、緩やかな流れの流水域にあり、周囲は山林となっている。第一優占種はヒラタカゲロウ科(35.8%)、第二優占種はシマトビケラ科(16.4%)、第三優占種はマダラカゲロウ科(14.9%)であった。ASPT値は7.1と良好であったにも係わらず、理化学的検査におけるBODは2.5mg/lとやや高い値を示した。酒谷川上流域の楠原井堰(深瀬より下流域)において、近年では、平成5年度にBOD75%値がAA類型の環境基準(1.0mg/l)を超過したことからも、部分的に生活排水等による有機汚濁が若干懸念されるが、好汚濁性のヒル綱、ユスリカ科、ミミズ綱等は観察・採集されなかったことと、三つの優占種の割合等から生物的には清水性の水質であった。

飫肥：総科数19科、総個体数158個体、ASPT値は6.5であった。この採集地点は、やや流れの速い流水域にあり、河川の流域は住宅地となっている。好汚濁性のユスリカ科が30個体と数多く採集され、第一優占種(18.9%)であった。有機汚濁の指標となるBODは2.7mg/lと上流域と同じくらいの高い値を示した。住宅地周辺及び生活排水の流入水路ではユスリカ科が優占し、個体数も多いことが知られている⁸⁾ことから、BODとユスリカ科の相関性を示唆していると考えられる。しかし、総科数19科のうちスコアが低く設定されているのは、ユスリカ科とイトミミズの2科にとどまっているので、生物的には、全体としてやや清水性の水質であった。

生物による水質評価を試みる時、ほとんどの河川で上流域から下流域に行くに従って水質が悪くなっている

ことから、生物の本来の生息に必要な水質とは異なっていても、上流域に生息している種は好清水性の種で、下流域に生息している種は好汚濁性の種であると判定しがちである⁹⁾。しかし、実際にはそれらが混在していることが多い、ここでは、総科数19科のうちスコア7以上の生物種は13科(合計出現率81.1%)と好清水性を示すにも係わらず、スコア3のユスリカ科が第一優占種(18.9%)であり、結果的には、ASPT値6.5を示したので、全体としてやや清水性の水質と判断した。

吾田：総科数12科、総個体数129個体、ASPT値は6.4であった。この採集地点は、やや流れの速い流水域にあり、河川の両側は住宅地となっている。カゲロウ目が上位3種を占め、合計占有率は71.2%であった。他に中流と同様にユスリカ科が13個体採集されたが、生物的には、全体としてやや清水性の水質であった。しかし、BODが上流・中流域に比較して、6.6mg/lと極めて高い値を示したので、部分的に有機汚濁の進行が懸念される。なお、近年では、平成4年度に東光寺橋(吾田より下流域)において、A類型の環境基準(2.0mg/l)を超過した⁷⁾。

3 広渡川

広河原：総科数8科、総個体数38個体、ASPT値は6.9であった。この採集地点は、山間部の流水域にあり、周囲は山林となっている。総個体数は少なかったが、第一優占種はヒラタカゲロウ科(47.3%)、第二優占種はシマトビケラ科(21.0%)、第三優占種はカワゲラ科(10.5%)と全体的には好清水性の生物種が占め、また、スコアが高く設定されているヒロムネカワゲラ科が1個体観察・採集されているので、汚濁の程度が少なく、より自然状態に近いことがうかがえた。

蜂之巣：総科数9科、総個体数88個体、ASPT値は6.8であった。この採集地点は、山林に囲まれた流水域にあり、やや下方にはキャンプ場がある。第一優占種はヒラタカゲロウ科(53.4%)、第二優占種はマダラカゲロウ科(19.3%)、第三優占種はカワゲラ科(12.5%)であった。カゲロウ目が全体の73%近くを占め、ASPT値も上流域と同じくらいの6.8と清水性の水質を示した。他のトビケラ目等は個体数が少なかった。

東郷橋：総科数6科、総個体数30個体、ASPT値は7.0であった。この採集地点は、周囲が農地の流水域となっている。総個体数は30個体と少なかったが、中流域と同様に第一優占種はヒラタカゲロウ科(73.3%)、

第二優占種はマダラカゲロウ科(10.0%)、第三優占種はカワゲラ科(6.6%)であった。カゲロウ目が全体の84%近くを占め、他の採集した生物種をみても中流域と似たような構成であった。従って、生物的には清水性の水質であった。また、ASPT値については、上流域(6.9)及び中流域(6.8)に比較して、この下流域の方が7.0とわずかながら良かった。

ま　と　め

底生動物による水質評価は、前年度にひき続き、今回もDフレームネットによる1分間キック・スイープ法で底生動物を採集し、スコア法から評価値のASPT値(水質環境の総合的な指標値)を算出することにより行った。その指標と理化学的指標(T-N)の間にやや相関がみられた。

今回は、県北部の耳川と県南部の酒谷川及び広渡川の3河川を調査した。

耳川：全体的に好清水性の生物種が多く、水質は良好であったが、中流域(西郷村落水)では、やや好汚濁性のシマトビケラ科が数多く採集されたので、部分的に生活排水等による影響を受けていると考えられた。

酒谷川：ASPT値が耳川とほぼ同じ値を示し、清水性の水質であったにも係わらず、全域ともBODが高い値を示し、しかも好汚濁性のユスリカ科が中流域(飫肥)で特に数多く採集されたので、部分的に生活排水等による有機汚濁の影響が考えられた。

広渡川：耳川や酒谷川のように、上流から下流になるに従ってASPT値が低くなっていくのではなく、全域ともASPT値が6.8～7.0の範囲内にあり、清水性の水質を示した。上流域(広河原)の人為影響が少ない清冽な水質を下流域(東郷橋)まで維持しているものと推察された。

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) 岩切 淳、関屋幸一、富山典孝、安藤ゆかり、河野謙一：底生動物による大淀川及び五ヶ瀬川の水質評価、宮崎県衛生環境研究所年報、5, 110-116, 1993
- 3) 環境庁水質保全局：大型底生動物による河川水域環境評価のための調査マニュアル(案), 1992
- 4) JIS K 0102：工場排水試験法、日本規格協会, 1993
- 5) 河合禎次編集：日本産水生昆虫検索図説、東海大学出版会, 1985
- 6) 津田松苗：水生昆虫学、北隆館, 1983
- 7) 宮崎県：環境白書、47, 61, 1995
- 8) 林義雄、茅洪新、馬場和彦：多摩地区中小河川源流の底生動物群集について、日本水環境学会年会講演集、広島、26, 1995
- 9) 緒方健、山崎正敏、杉泰昭：底生生物による河川環境評価値の季節的変動、全国公害研会誌、20, 1, 17-20, 1995

ゴルフ場使用農薬による水質汚濁（第5報）

安藤 ゆかり・富山 典孝・河野 謙一
関屋 幸一・岩切 淳^{*1}・迫田 勝藏

Water Pollution by Pesticides Used at Golf Links(V)

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

A survey of water pollution by pesticides used at golf links has been carried out in Miyazaki prefecture since 1989.

In 1994, pesticides in the effluent from golf links and river water were analyzed by capillary-gas chromatography/mass spectrometry-selected ion monitor (GC/MS-SIM) and high performance liquid chromatography (HPLC).

The results of the 1994 surveys showed that the trace of chlorpyrifos, diazinon, fenitrothion, simazin and terbucarb were detected in the effluent from the golf links. And dichlorvos, pyridaphenthion and simazin were detected in river water.

Over the 3 investigations during from 1992 to 1994, six kinds of pesticides were detected in the effluent from golf links. And four kinds were also detected in the water of both the pools of golf links and river. But these concentration levels were much lower than the guidelines for water pollution by pesticides chemicals used at golf links.

key words : pesticide, golf links, water pollution

はじめに

宮崎県では、平成6年11月現在、28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用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、従来から前処理におこなっていた溶媒抽出法に代わり、迅速で溶媒使用量が少なくてすむ固相抽出法を採用して分析を行い、それらの測定方法の検討と分析結果については、前報で報告した。平成6年度は、前報で報告した加圧法による固相抽出法を用い、トリクロルファン等の4農薬を加えた33農薬について、ゴルフ場の排出水及び周辺の河川水について年2回の調査を実施したので、それらの調査結果の概要及び過去3年間の状況について報告する。

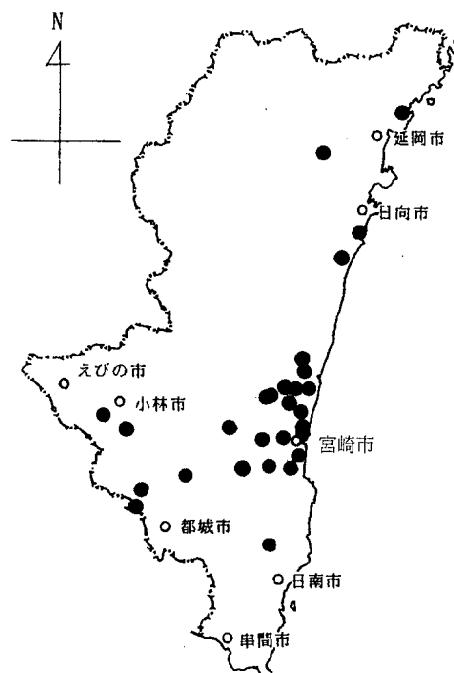


Fig. 1 Location of golf links

実験及び調査方法

1 試 薬

前報²⁾ 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 コンセントレーター及びセッパップ 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

前報²⁾ のとおり

b) 測定条件

カラム：和光純薬工業(株)製、Wakosil Agri-9 (4.6×150mm)

移動相：アセトニトリル / 50mM リン酸緩衝液 (41 / 59, pH 3.7, 0.01%EDTA-2 Naを添加)

流量：1 ml/min

測定波長：270nm (0～3分) / アシュラムを対象, 240nm (3～3.8分) / オキシン銅を対象, 230nm (3.8～5.2分) / メコプロップを対象, 272nm (5.2～7分) / チラウムを対象, 230nm (7～30分) / イプロジオノン, ペンシクリン, 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, 純水 5 mlで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 500ml (1 μmのGFPでろ過後, 0.1N HClでpH3.5 に調整) を流速約15ml / 分で加圧しながら通水する。

以下、前報と同様に操作する。

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26農薬を、HPLC法では7農薬を分析した。

4 調査試料及び調査時期

水質の測定地点は、ゴルフ場から排出される排水口付近及びその排水口が公共用水域へ流入する地点から500m下流の地点（以下、河川水と略す。）の2ポイントを原則とした。例外として、沿海地帯等のゴルフ場で排水水のない場合は、ゴルフ場の場内池を測定地点とし、また河川敷のゴルフ場については、隣接して

いる河川2ポイントを測定地点とし、延べ111地点について調査を行った。

調査時期は平成6年7月26日～8月4日及び11月10日～11月17日の2回である。

5 調査対象農薬

環境庁から暫定基準値の示されている30種類の農薬^{3) 4)} と環境基準項目のチオベンカルブ並びに要監視項目のジクロルボス及びクロルニトロフェンを加えた33種類の農薬について分析を行った。

調査結果及び考察

1 平成6年度の調査結果

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 1に示した。評価基準値は排出水については環境庁の暫定指導指針値とした。公共用水域については環境基準値、要監視指針値又は水質評価指針値の定められている項目についてはこれらを評価基準値とし、定められていない項目については暫定指導指針値の1/10値を評価基準値とした。報告下限値は原則として公共用水域の評価基準値の1/10値とした。ただし、イソキサチオン、チウラム、メコプロップ、クロルニトロフェンについては検出器の能力（定量下限値）により報告下限値とした。

排出水39検体、場内池20検体及び河川水52検体を調査した結果、農薬が検出されたのは、排出水9検体、場内池8検体、河川水3検体、総計20検体であった。しかし、評価基準値を超過した検体はなかった。

農薬の種類別では、殺虫剤が5種類、除草剤が2種類検出された。殺菌剤は検出されなかった。

検出された農薬のうち、最も濃度が高かったのは、場内池から検出されたクロルピリホスの0.019mg / lであった。また、検出された検体数が最も多かったのは除草剤のテルブカルブで、検出された総検体数の50%を占めたが、いずれも評価指針値を下回った。

2 農薬の使用状況

各ゴルフ場で平成6年4月から第1回目の調査時（7月26日～8月4日）までと8月から第2回目の調査時（11月10日～11月17日）までに使用した農薬のうち、指針値が設定されている30農薬について調査した結果、県内のゴルフ場で使用された農薬は27種類、使用されなかった農薬はイソフェンホス、オキシン銅、メチルダイムロンの3種類であった。使用量が多かっ

たのは殺虫剤のダイアジノン、フェニトロチオン、クロルピリホス、殺菌剤のフルトラニルであった。

今回、検出された農薬との関連を検討した結果、1回目の調査で場内池から検出されたテルブカルブ、第2回目の調査で検出されたクロルピリホス、フェニトロチオンについては、使用経歴と一致した。河川水から検出されたトリクロルフォンについては、上流に位置するゴルフ場で使用経歴があるが、ジクロルボス、

シマジンについてはなかった。河川水中のジクロルボスは、トリクロルホンの分解により生成したものと考察された。

2 過去3年間における調査結果

平成4年度から平成6年度までの3年間における、ゴルフ場使用農薬による汚染状況について比較検討した。

Table 1 Maximum concentration of pesticides detected, water solubility and guidelines for effluent and waters for public use

種類	農薬名	排出水 (検体数39)	場内池 (検体数20)	河川水 (検体数52)	水溶解度 ^{a)}	報告下限値	unit : mg/l	
							評価基準値	排出水
殺虫剤	dichlorvos	ND	ND	0.0080(1)	10000	0.001	—	0.01
	isoxathion	ND	ND	ND	1.9	0.001	0.08	0.008
	isofenphos	ND	ND	ND	23.8	0.0001	0.01	0.001
	chlorpyrifos	ND	0.019(1)	ND	2	0.003	0.04	0.03
	diazinon	0.0008(1)	ND	ND	40	0.0005	0.05	0.005
	trichlorfon	ND	ND	0.0060(1)	154000	0.003	0.04	0.03
	pyridaphenthion	ND	ND	ND	微溶	0.0002	0.02	0.002
殺菌剤	fenitrothion	0.0007(1)	ND	ND	14	0.0003	0.03	0.003
	isoprothiolane	ND	ND	ND	50	0.004	0.4	0.04
	iprodione	ND	ND	ND	13	0.03	3	0.3
	etridiazole	ND	ND	ND	50	0.0004	0.04	0.004
	oxine-copper	ND	ND	ND	不溶	0.004	0.4	0.04
	captan	ND	ND	ND	3.3	0.03	3	0.3
	chlorothalonil	ND	ND	ND	0.6	0.004	0.4	0.004
	chloroneb	ND	ND	ND	8	0.005	0.5	0.05
	thiram	ND	ND	ND	30	0.0006	0.06	0.006
	tolclophos-methyl	ND	ND	ND	0.3	0.02	0.8	0.2
	flutolanil	ND	ND	ND	9.6	0.02	2	0.2
	penencycuron	ND	ND	ND	0.4	0.004	0.4	0.04
	mepronil	ND	ND	ND	12.7	0.01	1	0.1
除草剤	asulam	ND	ND	ND	4000	0.02	2	0.2
	simazin	0.0040(3)	0.0086(1)	0.0003(1)	5	0.0003	0.03	0.003
	terbucarb(MBPMC)	0.0155(4)	0.0173(6)	ND	6~7	0.002	0.2	0.02
	napropamide	ND	ND	ND	73	0.003	0.3	0.03
	butamifos	ND	ND	ND	5.1	0.0004	0.04	0.004
	propyzamide	ND	ND	ND	15	0.0008	0.08	0.008
	benfluralin	ND	ND	ND	<1	0.008	0.8	0.08
	pendimethalin	ND	ND	ND	0.05	0.01	0.5	0.1
	bensulide	ND	ND	ND	25	0.01	1	0.1
	mecoprop	ND	ND	ND	620	0.0008	0.05	0.005
	methyl dymron	ND	ND	ND	120	0.003	0.3	0.03
	thiobencarb	ND	ND	ND	30	0.002	—	0.02
	chlornitrofen	ND	ND	ND	0.25	0.0002 ^{b2)}	—	0.0001

注1：（ ）は検出された調査地点数

注2：濃縮率を上げることで、定量下限値を0.0001mg/l以下にすることが可能だが、一斉分析の便宜上、この値を定量下限値とした。

Table 2 Maximum concentration of pesticides detected in the effluent from golf links.

種類	農 菜 名	unit : mg / ℓ		
		平成 4 年度 (検体数34)	平成 5 年度 (検体数40)	平成 6 年度 (検体数39)
殺虫剤	dichlorvos	ND	ND	ND
	isoxathion	ND	ND	ND
	isofenphos	ND	ND	ND
	chlorpyrifos	ND	ND	ND
	diazinon	ND	ND	0.0008(1)
	trichlorfon	—	—	ND
	pyridaphenthion	ND	0.0026(1)	ND
殺菌剤	fenitrothion	ND	ND	0.0007(1)
	isoprothiolane	0.006 (1)	ND	ND
	iprodione	ND	ND	ND
	etridiazole	ND	ND	ND
	oxine-copper	ND*	ND	ND
	captan	ND	ND	ND
	chlorothalonil	ND	ND	ND
	chloroneb	ND	ND	ND
	thiram	ND*	ND	ND
	toclophos-methyl	ND	ND	ND
除草剤	flutoluanil	ND	ND	ND
	pencycuron	ND	ND	ND
	mepronil	ND	ND	ND
	asulam	ND*	ND	ND
	simazin	0.0015(1)	0.0003(1)	0.0040(3)
	terbucarb (MBPMC)	0.009 (4)	ND	0.0155(4)
	napropamide	ND	ND	ND
	butamifos	ND	ND	ND
	propyzamide	ND	ND	ND
	benfluralin	ND	ND	ND
	pendimethalin	ND	ND	ND
	bensulide	—	ND	ND
	mecoprop	—	—	ND
	methyl dymron	—	—	ND
	thiobencarb	—	—	ND
	chlornitrofen	—	—	ND

注1：（ ）は検出された調査地点数

注2：*は調査検体数10検体

1) 排出水

ゴルフ場の排出水から検出された農薬の最大値及び検出された地点数をTable 2に示した。3年間で検出された農薬は殺虫剤3種類、殺菌剤1種類、除草剤2種類の計6種類であった。検出された検体数は延べ17検体であったが、評価指針値を超過した検体はなかった。

検出された農薬のうちで濃度が最も高かったのは平成6年度の除草剤テルブカルブ0.0155mg/lであった。またテルブカルブは3年間で検出された検体数は延べ8検体と多かった。

2) 場内池

ゴルフ場の場内池から検出された農薬の最大値及び検出された地点数をTable 3に示した。

3年間で検出された農薬は殺虫剤1種類、殺菌剤1種類、除草剤2種類の計4種類、検出された検体数は延べ17検体であったが、評価指針値を超過した検体はなかった。検出された農薬のうちで最も濃度が高かったのは平成6年度の殺虫剤クロルピリホス0.019mg/lであったが、評価指針値を下回っていた。

また検出された検体数が最も多い農薬は、除草剤のテルブカルブで、14検体と全検出数の約3/4を占めているが、これは同一池において毎回検出されているためである。

Table 3 Maximum concentration of pesticides detected in pool water of golf links.

種類	農薬名	unit : mg/l		
		平成4年度 (検体数10)	平成5年度 (検体数18)	平成6年度 (検体数20)
殺虫剤	dichlorvos	ND	ND	ND
	isoxathion	ND	ND	ND
	isofenphos	ND	ND	ND
	chlorpyrifos	ND	ND	0.019 (1)
	diazinon	ND	ND	ND
	trichlorfon	—	—	ND
	pyridaphenthion	ND	ND	ND
	fenitrothion	ND	ND	ND
殺菌剤	isoprothiolane	ND	ND	ND
	iprodione	ND	ND	ND
	etridiazole	ND	ND	ND
	oxine-copper	ND*	ND	ND
	captan	ND	ND	ND
	chlorothalonil	ND	ND	ND
	chloroneb	ND	ND	ND
	thiram	ND*	0.0026(1)	ND
	tolclophos-methyl	ND	ND	ND
	flutoluani	ND	ND	ND
	penycuron	ND	ND	ND
	mepronil	ND	ND	ND
除草剤	asulam	ND*	ND	ND
	simazin	ND	ND	0.0086(1)
	terbucarb (MBPMC)	0.007 (4)	0.002 (4)	0.0173(6)
	napropamide	ND	ND	ND
	butamifos	ND	ND	ND
	propyzamide	ND	ND	ND
	benfluralin	ND	ND	ND
	pendimethalin	ND	ND	ND
	bensulide	—	ND	ND
	mecoprop	—	—	ND
	methyl dymron	—	—	ND
	thiobencarb	—	—	ND
	chlornitrofen	—	—	ND

注1：（ ）は検出された調査地点数

注2：*は調査検体数3検体

Table 4 Maximum concentration of pesticides detected in river water.

種類	農 薬 名	unit : mg / l		
		平成 4 年度 (検体数44)	平成 5 年度 (検体数50)	平成 6 年度 (検体数52)
殺虫剤	dichlorvos	ND	ND	0.0080(1)
	isoxathion	ND	ND	ND
	isofenphos	ND	ND	ND
	chlorpyrifos	ND	ND	ND
	diazinon	ND	ND	ND
	trichlorfon	—	—	0.0060(1)
	pyridaphenthion	ND	ND	ND
殺菌剤	fenitrothion	ND	ND	ND
	isoprothiolane	ND	ND	ND
	iprodione	ND	ND	ND
	etridiazole	ND	ND	ND
	oxine-copper	ND*	ND	ND
	captan	ND	ND	ND
	chlorothalonil	ND	ND	ND
	chloroneb	ND	ND	ND
	thiram	ND*	ND	ND
	tolclophos-methyl	ND	ND	ND
	flutoluani I	ND	ND	ND
	pencycuron	ND	ND	ND
	mepronil	ND	ND	ND
除草剤	asulam	ND*	ND	ND
	simazin	0.0008(1)	0.0003(1)	0.0003(1)
	terbucarb (MBPMC)	0.003(3)	ND	ND
	napropamide	ND	ND	ND
	butamifos	ND	ND	ND
	propyzamide	ND	ND	ND
	benfluralin	ND	ND	ND
	pendimethalin	ND	ND	ND
	bensulide	—	ND	ND
	mecoprop	—	—	ND
	methyl dymron	—	—	ND
	thiobencarb	—	—	ND
	chloronitrofen	—	—	ND

注 1 : () は検出された調査地点数

注 2 : * は調査検体数19検体

3) 河川水

河川水から検出された農薬の最大値及び検出された地点数をTable 4 に示した。

3年間で検出された農薬は殺虫剤2種類、除草剤2種類の計4種類、検出された検体数は延べ8検体であったが、濃度は評価基準値をいずれも下まわった。平成6年度に、同一調査地点において、トリクロルホン0.0060mg / l 及びジクロルボス0.0080mg / l が検出された。トリクロルホンは速やかに加水分解を受け、ジクロルボスに分解することが知られている。この地点の場合、上流のゴルフ場でトリクロルホン剤を使用

した経歴があり、トリクロルホン及びジクロルボスが微量、検出されたものと考察された。

おわりに

平成4年度から平成6年度に調査した結果、評価基準値を超えている調査地点はまったくなく、検出頻度及びその濃度は各々低頻度、低レベルであった。

今後もゴルフ場使用農薬による水質汚濁を防止するため、ゴルフ場の排出水及び周辺公共用水域について、継続して監視していくことが必要である。

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, 107-111, 1992.
- 2) 富山典孝, 河野謙一, 関屋幸一, 岩切淳, 安藤ゆかり, 迫田勝藏: ゴルフ場使用農薬による水質汚濁(第4報). 宮崎県衛生環境研究所年報, 5, 104-109, 1993.
- 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
- 4) 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の一部改正について, 環水土第109号, 平成3年7月30日
- 5) 富澤長次郎, 上路雅子, 腹岡政二: 1989年版最新農薬データブック, ソフトサイエンス社, 1989
- 6) 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
- 7) 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

揮発性有機塩素化合物に係る水質調査結果

杉本貴之・関屋幸一・富山典孝・安藤ゆかり
河野謙一・迫田勝藏・岩切淳*

Investigation of Water Quality Concerning Volatile Chlorinated Hydrocarbons

Takayuki SUGIMOTO, Koichi SEKIYA, Noritaka TOMIYAMA, Yukari ANDOU
Ken'ichi KOHNO, Katsuzou SAKODA, Jun IWAKIRI

A survey of water pollution with TCEs has been carried out every year in Miyazaki prefecture since 1984 and surveys of 1,2-dichloroethane, 1,1-dichloroethylene, cis-1,2-dichloroethylene and 1,1,2-trichloroethane (for short DCAs) were also started in 1994.

The results of the 1994 survey showed that the detection ratio of DCAs in industrial effluent was between 5% and 8%.

By investigations of TCEs from 1990 to 1994, we found that the detection ratio for trichloroethylene (TCE) in effluent from laundries and 1,1,1-trichloroethane (MC) in effluent from other industries had decreased since 1992.

Measures for the prevention of water pollution due to VCHs have been strengthened every year.

Regarding VCHs, we should continue surveillance to prevent the water pollution of major rivers used as a source of water supply.

Key Words : trichloroethylene, 1,2-dichloroethane, water pollution' volatile chlorinated hydrocarbons

はじめに

トリクロロエチレンを含む揮発性有機塩素化合物に関する調査は、地下水の汚染防止と公共用水域への排出の抑制を図るために、環境庁による暫定基準が昭和59年8月に通知されて以来、全国的に調査及び監視指導が行われている。

本県ではトリクロロエチレン(TCE)等3物質の調査を昭和59年以来継続して実施しており、その後も平成4年12月の大規模な水道水質基準の改訂及び平成6年2月の排水基準の改訂等の変更に沿った調査を実施している。

平成6年度は前年に引き続き、県内の事業場排出水、水道法の規制対象外である飲料水供給施設及び共同給水施設(以下、飲供等と略す)の水質について調査を実施した。

事業場排出水については従来のTCE等3物質のほ

かに、新たに規制項目となった1,2-ジクロロエタン等の低沸点有機塩素化合物の調査を実施したので、過去5年間の調査結果を含めて、その概要を報告する。

調査方法

1 調査対象

クリーニング場及びその他の事業場排出水と飲供等の飲料水について、前年に引き続き調査対象とした。

2 調査項目

揮発性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), 1,1,1-トリクロロエタン(MC)の3物質に加え(以下「TCE等」と略す), 1,2-ジクロロエタン(1,2-DCA), 1,1-ジクロロエチレン(1,1-DCE), シス-1,2-ジクロロエチレン(cis-DCE), 1,1,2-トリクロロエタン(1,1,2-TCA)の4物質(以下「DCA

等」と略す)の計7物質について調査を行った。

3 分析方法

PCE, TCE及びMCの分析法については、JIS K 0125による溶媒抽出法を行い、GC-ECDにより測定

した。1, 2-DCA, 1, 1-DCE, cis-DCE及び1, 1, 2-TCAについては、H.S-GC/MSを使用し、SIM法により定量した。

Table 1, 2にGC及びH.S-GC/MSの条件を示した。

Table 1 Conditions of gas chromatograph(Detecter:ECD)

カラム	20% Silicone DC-550/chromosorb W(AW-DMCS) 3.0 m
カラム温度	104°C
キャリヤーガス	高純度窒素 1.2 kg/cm ²
注入口及び検出器温度	156°C
機種	YANACO G1880 EC

Table 2 Conditions of gas chromatograph, mass spectrometer, and headspace sampler

Gas chromatograph

カラム	DB-624 60m × 0.32mm ID/1.8 μm
カラム分離温度	35°C(4min)→10°C/min→100°C(0min)→15°C/min→200°C(5min)
キャリヤーガス	高純度ヘリウム
注入口温度	250°C

Mass spectrometer

イオン化法	E I
イオン化エネルギー	70 eV
インターフェース温度	230°C
モニターイオン(m/z)	1, 2-DCA 62 64 98 1, 1-DCE 96 61 98 cis-DCE 96 61 98 1, 1, 2-TCA 97 83 85

Headspace sampler

試料加熱温度	60°C
加熱時間	30min
ニードル温度	100°C
トランスマッピング温度	150°C
加圧時間	3.0min

機種	GC&Mass spectrometer : QP-5000 Headspace sampler : HS-40
----	---

調査結果

1 平成6年度調査結果

1) クリーニング業の排出水

TCE等の検出率(Table 3)は2~62%で、特にPCEは検体の6割以上から検出され、排水基準値を超過した検体が4検体あった。

2) その他の事業場の排出水

TCE等の検出率(Table 4)は年間2回の調査において0~14%の検出率を示したが、MCについては、全く検出されなかった。PCE, TCEについても排水基準値の超過は認められなかった。

Table 5にTCE等の排水基準を示した。

Table 3 Analytical results of effluent from laundries in fiscal 1994

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%)
TCE	53	1 (2%)	0 (0%)
PCE	53	33 (62%)	4 (8%)
MC	53	17 (32%)	0 (0%)

定量限界: TCE 0.002mg/l PCE 0.0005mg/l
MC 0.0005mg/l

Table 4 Analytical results of effluent from other industries in fiscal 1994

調査実施月	項目	事業場数	検出検体数 (検出率%)	排水基準超過 検体数(超過率%)
10月	TCE	59	8 (14%)	0 (0%)
	PCE	59	7 (12%)	0 (0%)
	MC	59	0 (0%)	0 (0%)

定量限界: TCE 0.002mg/l PCE 0.0005mg/l
MC 0.0005mg/l

Table 5 Effluent standards of volatile chlorinated hydrocarbons

TCE : 0.3mg/l	PCE : 0.1mg/l	MC : 3.0mg/l
1, 2-DCA : 0.04mg/l	cis-DCE : 0.4mg/l	
1, 1-DCE : 0.2mg/l	1, 1, 2-TCA : 0.06mg/l	

3) 飲供等の飲料水

TCE等の検出状況は、飲料水55検体、全て検出されなかった。

4) その他の事業場排出水のDCA等の検出状況

その他の事業場におけるDCA等の検出率(Table 6)は、5~8%であり、低い検出率を示した。排水中のDCA等は、電気機械製造業等の製造過程において使用した溶剤に起因するものであった。

DCA等の排水基準をTable 5に示した。

その他の事業場：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

2 過去5年間における調査結果

平成2年度から平成6年度までのクリーニング業排出水及びその他の事業場排出水中のTCE等について比較検討を行った。

Table 6 Analytical results of DCAs of effluent from other industries in fiscal 1994

項目	検体数	検出検体数 (検出率%)
1, 2-dichloroethane	59	5 (8%)
1, 1-dichloroethylene	59	3 (5%)
cis-1, 2-dichloroethylene	59	5 (8%)
1, 1, 2-trichloroethane	59	4 (7%)

定量限界: 1, 2-DCA : 0.0004mg/l 1, 1-DCE : 0.002mg/l
cis-DCE : 0.004mg/l 1, 1, 2-TCA : 0.0006mg/l

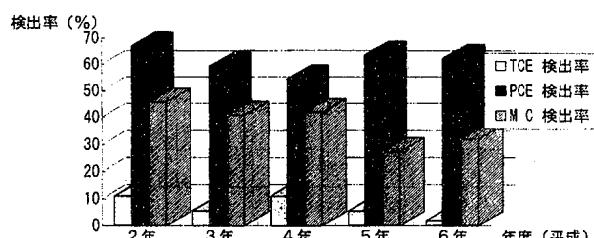


Fig. 1 Survey of pollution with effluent from laundries

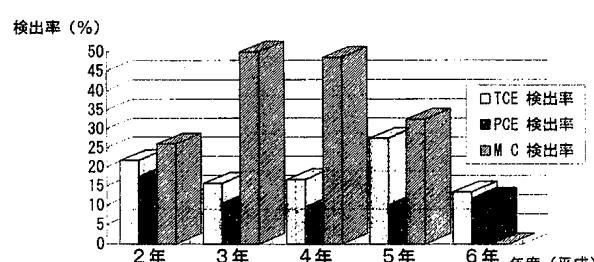


Fig. 2 Survey of pollution with effluent from other industries

1) クリーニング業排出水における検出状況

平成 6 年度までの検出状況は、Fig. 1 に示すとおり、PCE の検出率が 50 % 以上で推移しており、PCE がドライクリーニング等で多用されていることと一致する。TCE については、平成 4 年度の 10 % を境に年々減少しており、MC についても平均 30 ~ 40 % で推移し、特に大きな変動は見られなかった。

2) その他の事業場排出水における検出状況

平成 6 年度までの検出状況は、Fig. 2 に示すとおり、PCE, TCE について共に年 10 ~ 20 % で推移しており、MC については、平成 3 年度の 50 % をピークに減少し、平成 6 年度には検出されなかった。MC の場合、1995 年で生産中止となるため、代替溶剤への切換が進んでいるためと推察される。排水基準との比較については、PCE が平成 4 年度に 1 検体超過した以外は基準以下であった。

おわりに

過去 5 年間に調査したクリーニング業の排出水における検出状況は、PCE 及び MC が横ばいの傾向、TCE は減少傾向を示した。

その他の事業場排出水については、TCE 及び PCE が横ばいの傾向であったが、MC は、平成 5 年度以降、急減し、平成 6 年度は全く検出されなかった。

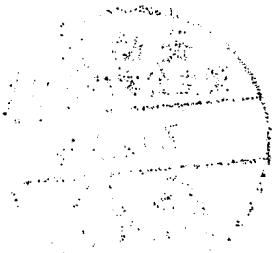
又、その他の事業場排出水からは、DCA が微量検出された。

今後、これらの項目についても十分な調査を継続し

て実施し、水質汚濁の防止に努める必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 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
- 2) 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
- 3) 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調査結果、宮崎県衛生環境研究所年報、4, 121 ~ 123, 1992
5 - 116, 1990
- 4) 安藤ゆかり、岩切淳、関屋幸一、富山典孝、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、5, 117 - 121, 1993
- 5) 二宮勝幸、大場栄次、酒井学、山口敬義：揮発性有機塩素化合物による地下水汚染（第 1 報），横浜市公害研究所報、15, 143 - 149, 1991
- 6) 二宮勝幸、酒井学：揮発性有機塩素化合物による地下水汚染（第 2 報），横浜市公害研究所報、15, 151 - 156, 1991
- 7) 環境庁水質保全局水質管理課・水質規制課：トリクロロエチレン等の排出状況及び地下水等の汚染状況について、公害と対策、24, 269 - 274, 1988



宮崎県衛生環境研究所年報（第6号）

平成7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

