

青森県環境保健センター研究報告

Bulletin

of

Aomori Prefectural Institute of Public Health and Environment

No.3 1992

青森県環境保健センター

は　じ　め　に

寒さ厳しいみちのくにも頬伝う風にもう春の訪れを感じるようになりました。四季に彩られた自然豊かな青森の地から研究報告第3報を発行しましたのでお届けいたします。

当センターは、公衆衛生・公害及び環境放射線等に関する試験検査・指導及び研究さらに情報の提供等、県民のニーズに的確に対応する機関として平成2年に発足し、これを契機として、高性能の機器整備や環境整備などのハード面での整備を進めた結果、これまで対応できなかった調査研究が可能になったのは喜ばしい限りであります。

今後はこれに加えて、公衆衛生・公害及び環境放射線の分野を縦横に融合したような思考力を持つ人材をここで育成し、センターの設立の趣旨である多様化している行政需要や価値観の多様な時代に生じるであろう問題に対し、迅速的確に対応できるようソフト面からも充実すべく努力しております。

誕生してから3年、今後の環境保健センターの果たすべき役割についても、センター内外で将来構想に向けて活発な議論を展開し、センターの活性化をさらに計りたいと考えております。

研究報告は、職員の地道な努力が積み上げられ、成果も徐々に結実してくると確信しております。

本誌につきまして、忌憚の無いご意見・ご批判並びにご指導をいただければ幸いに存じます。

平成5年3月

青森県環境保健センター

所長　西　　舘　　篤

目 次

I 報 文

青森県野辺地町における <i>Yersinia pseudotuberculosis</i> 血清型 5 a 菌による集団感染症 豊川 安延 大友 良光 佐藤 允武 三上 稔之 木村 淳子 秋山 有 山本 郁子 三星 陽子 増田 和茂 葛西 幹雄 金子 誠二 丸山 務	1
分離ライム・ボレリアの抗原性と血清学的検査法 佐藤 允武 三上 稔之 木村 淳子	9
ホタテガイの脂肪酸組成について 村上 淳子 三上 浩二 高橋 政教	15
有機スズ化合物による陸奥湾底質の汚染調査 野村 眞美 古川 章子 高橋 政教	20
水質・底質化学物質調査におけるGC/MS分析の基礎的検討 石塚 伸一	25
GC/MSによるゴルフ場使用農薬分析方法の検討 石塚 伸一	37
青森県の湖沼 (I) 三上 一 石塚 伸一 佐藤真理子 今 俊夫 野呂 幸男 対馬 和浩 坂崎 俊璽 早狩 敏男 小山田久美子 高柳 和弘 澤山 修悦 奈良 忠明	50
八戸市内の降下ばいじん(3) — 溶解性成分について — 工藤 隆治 藤田 志保	61

八戸市内におけるメタン濃度	
藤田 志保 工藤 精一 野田 正志 斎藤輝夫 中道 敬 67
小川原湖湖心部における鉄, マンガンの挙動	
工藤 精一 澤山 修悦 柞木田むつみ 対馬 和浩 奈良 忠明 74
II ノー ト	
1991年青森県内で発生した2事例のE型ボツリヌス食中毒	
大友 良光 豊川 安延 西山 信司 木村 将人 前田 良博 79
青森県におけるエコーウイルス30型・9型による無菌性髄膜炎の流行について	
三上 稔之 木村 淳子 佐藤 允武 84
青森県における貝毒調査結果(平成3年)	
三上 浩二 村上 淳子 古川 章子 高橋 政教 91
スパイクタイヤによる道路粉じん等調査結果について(その4)	
澤田 譲 今 武純 早狩 進 97
色度の測定における試料の前処理について	
高柳 和弘 坂上 素一 小山田久美子 99
連続水素化合物発生原子吸光法によるヒ素定量法の検討	
澤山 修悦 工藤 精一 102
III 他誌投稿抄録 105
IV 学会等発表抄録 107

CONTENTS

I Review Articles

- Large Scale of *Yersinia pseudotuberculosis* Serotype 5a Infection
at Noheji-machi in Aomori Prefecture
Yasunobu TOYOKAWA, Yoshimitsu OHTOMO, Nobutake SATOH
Toshiyuki MIKAMI, Junko KIMURA, Tamotsu AKIYAMA
Ikuko YAMAMOTO, Yohko MITUBOSHI, Kazushige MASUDA
Mikio KASAI, Seiji KANEKO and Tsutomu MARUYAMA 1
- Antigenicity of the Isolated-*Borrelia burgdorferi*
and its Serological Inspection Method
Nobutake SATOH, Toshiyuki MIKAMI and Junko KIMURA 9
- Compositions of the Fatty Acid in Scallops
Atsuko MURAKAMI, Kohji MIKAMI and Masanori TAKAHASHI 15
- A Study on Pollution Caused by Organic Tin Compounds
from the Sediment in Mutsu Bay
Masami NOMURA, Akiko KOGAWA and Masanori TAKAHASHI 20
- A Fundamental Study of GC/MS Analysis in the Survey of Water Pollution
and Bottom Sediment pollution by Chemical Substances
Shin-ichi ISHIZUKA 25
- A Study Regarding Analysis of Pesticides Used
on a Golf Course by GC/MS
Shin-ichi ISHIZUKA 37
- Natural Lakes in Aomori Prefecture
Hajime MIKAMI, Shin-ichi ISHIZUKA, Mariko SATOH, Toshio KON
Yukio NORO, Kazuhiro TSUSHIMA, Syunji SAKAZAKI
Toshio HAYAKARI, Kumiko OYAMADA, Kazuhiro TAKAYANAGI
Syu-etsu SAWAYAMA and Tada-aki NARA 50
- Dust Fall in Hachinohe City (3)
— Soluble Component —
Ryuji KUDOH and Shiho FUJITA 61

Methane Concentration in Hachinohe City Shiho FUJITA, Sei-ichi KUDOH, Masashi NODA Teruo SAITOH and Satoshi NAKAMICHI	67
Behavior of Iron and Manganese in the Center Lake Ogawara Sei-ichi KUDOH, Syu-etsu SAWAYAMA, Mutsumi TARAKITA Kazuhiro TSUSHIMA and Tada-aki NARA	74
II Notes	
Two Outbreaks of Food Poisoning Incriminated with Clostridium botulinum Type E in Aomori Prefecture in 1991. Yoshimitsu OHTOMO, Yasunobu TOYOKAWA, Shinji NISHIYAMA Masato KIMURA and Yoshihiro MAEDA	79
An Epidemic of Aseptic Meningitis by Echo virus type 30·9 in Aomori Prefecture (1990~1991) Toshiyuki MIKAMI, Junko KIMURA and Nobutake SATOH ...	84
Finding on Shellfish Poison in Aomori Prefecture (1991) Kohji MIKAMI, Akiko KOGAWA and Masanori TAKAHASHI	91
Composition of Dust Around the Road by the Studded Tire (IV) Yuzuru SAWADA, Takezumi KON and Susumu HAYAKARI	97
Pretreatment Method for Determination of Chromatality Kazuhiro TAKAYANAGI, Motoichi SAKAGAMI and Kumiko OYAMADA	99
Determination of Arsenic by Continuous Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry Shu-etsu SAWAYAMA and Sei-ichi KUDOH	102
III Summaries of Papers Other Publications	105
IV Abstracts of Presentation in Society Meetings	107

I 報 文

青森県野辺地町における *Yersinia pseudotuberculosis* 血清型 5 a 菌による集団感染症

豊川 安延 大友 良光 佐藤 允武 三上 稔之
木村 淳子 秋山 有 山本 郁子¹ 三星 陽子¹
増田 和茂² 葛西 幹雄³ 金子 誠二⁴ 丸山 務⁵

1991年6月、青森県野辺地町の小・中学校5校で *Yersinia pseudotuberculosis* 血清型 5 a 菌による集団感染症が発生した。総患者数は732名（教職員7名を含む）にのぼり国内最大規模の発生であった。感染源は学校給食に限定されたが、原因食品は特定できなかった。潜伏期間は6.5日、暴露日は5月30日と推定された。臨床症状は発熱、発疹、腹痛、嘔吐、莓舌、回復期における手指の膜様落屑、関節痛等が特徴的であった。また、多くの患者に血清抗体価の有意な上昇が認められた。*Yersinia pseudotuberculosis* は患者便33検体中27検体、学校給食施設浄化槽汚水1検体及び調理従事者便17検体中2検体から分離された。分離菌の血清型及び病原性は、全株が血清型 5 a、カルシウム依存性、自己凝集性が陽性で、40~50メガダルトンの病原性プラスミドが確認され、その制限酵素切断パターンも同一であった。薬剤感受性はセフェム系、ペニシリン系、アミノグリコシド系等に感受性、マクロライド系、サルファ剤系に耐性を示した。

Key words: *Yersinia pseudotuberculosis*, serum antibody titer, virulence plasmid, drug susceptibility, Izumi fever

はじめに

Yersinia pseudotuberculosis (以下 *Y. pseudotuberculosis* と略す) による感染症は古くから人畜共通感染症として知られ、主にヨーロッパで多数報告されている¹⁾。わが国では、1913年Saisawa²⁾が敗血症死亡例から初めて本菌を分離し、次いで、1973年Tsubokuraら³⁾が摘出虫垂炎例から本菌を分離し、1976年篠塚ら⁴⁾は小児の下痢胃腸炎例からの菌分離に加え、本菌による感染症が発疹、発熱、紅斑、関節炎等の多彩な臨床像を呈することを報告した。以来、本菌は敗血症例⁵⁾、川崎病の診断基準を満たす症例や泉熱と診断された集団発生病例⁶⁾等からも分離され、その多彩な臨床像に関心がもたれている。一方、集団感染症は、1981年Inoueら⁷⁾の報告した倉敷市の小学校での事例以後、現在までに14事例あり⁸⁾、その多くは中国地方等の西日本を中心に発生し、このうち、1986年の千葉県での事例⁹⁾は患者が651名と最大であった。ところが、1991年6月青森県野辺地町において、東北地方では初発と思われる本菌 5 a 型による国内最大規模の集団感染症を経験した。

本稿では、その発生概要及び微生物学的検査結果について報告する。

発生概要

1. 発生の探知

野辺地町は下北半島と夏泊半島に挟まれた陸奥湾に沿う湾入域に位置し、第一次産業を主とする地域である。

1991年6月5日午後2時30分頃、公立野辺地病院の小児科から青森県環境保健センターに、野辺地町内の多数の児童、生徒が発熱、発疹、嘔吐、下痢等を呈して受診しており、その症状から、ウイルス性胃腸炎あるいは溶血レンサ球菌感染症等が疑われるとの連絡があった。また、同日午後3時、所轄の七戸保健所に、同町立W小学校の児童が、かぜ症状で多数欠席、早退（在籍数488名中欠席112名、早退56名）しているため、6日午後から10日まで休校するとの連絡があった。更に、同町内の町立M小学校（在籍数149名中欠席36名、早退16名）、町立N中学校（在籍数803名中欠席120名）、町立A小学校（在籍47名中欠席16名）及びK小学校（在籍数36名中8名）からも同様な届け出があり、同町での発生は小学校1校を除く小・中学校5校（在籍数1523名）にのぼった。一方、同町住民及び近隣市町村には発生が認められなかった。

1：七戸保健所

3：公立野辺地病院小児科

5：国立公衆衛生院獣医学部

2：青森県環境保健部

4：東京都立衛生研究所乳肉衛生研究科

2. 発生状況

総患者数は小・中学生725名(発生率47.6%)及び教職員7名の合計732名であった。小・中学生の男女別患者発生率は男50.6%(782名中396名)、女44.4%(741名中329名)であり、その比は1.1:1.0と男女間には顕著な差は認められなかった。患者の初発は6月1日以来、受診者は同月3日から同町内外の11医療機関に及び、患者は8日から10日にかけて約8割が集中し、以後暫時減少したが、7月中旬においても20~30名おり、症状の再燃や遷延する例も少数見られたが、7月末にはほぼ治癒した。

3. 感染源調査

非発生の1校が5月29日から31日までの3日間行事のため給食を受けておらず、感染源は同町学校給食共同調理施設で調理した給食であることが判明した。しかし、前述3日間の検食は既になく、しかも給食のマスタータブルを作成しての検定でも特定の食品を見いだすことは出来なかった。また、同施設では上・下水道を利用し、水系感染は否定された。一方、喫食状況と発病日の明らかな患者471名の統計処理により、平均潜伏期間は6.5日、暴露日は5月30日と推定された。

4. 臨床症状

児童・生徒725名(入院者134名、入院平均日数6.6±4.1)中478名の臨床症状を表1に示した。発熱、発疹、腹痛、嘔気、嘔吐等の頻度が高く、莓舌、咽頭発赤など溶血レンサ球菌感染症に類似した口腔内所見も見られ、回復期には手指の膜様落屑、関節痛等が見られた。発熱は2峰性、3峰性以上の多峰性発熱が28.9%に見られた。発疹は密集した斑丘疹や小紅斑が多く、浸潤傾向を示し、健常部位を残さないほど高度に密集しており、顔面や体幹よりも手足や肘膝等の関節周囲の四肢末端に多く見られ

表1 臨床症状の発現

		(例数478)	
症 状		発現例数 (%)	
発 熱		413 (86.4)	
2 峰 性		126 (26.4)	
3 峰 性 以 上		12 (2.5)	
発 疹		353 (73.8)	
落 屑		95 (19.9)	
結 節 性 紅 斑		1 (0.2)	
腹 痛		319 (66.7)	
嘔 気 , 嘔 吐		303 (63.4)	
食 欲 不 振		228 (47.7)	
下 痢		175 (41.0)	
咽 頭 発 赤		370 (77.4)	
莓 舌		188 (39.3)	
咽 頭 痛		73 (15.3)	
頭 痛		212 (44.4)	
全 身 倦 怠 感		128 (26.8)	
関 節 痛		29 (6.1)	
結 膜 充 血		21 (4.4)	
肝 機 能 障 害		69 (14.4)	
急 性 腎 不 全		10 (2.1)	

た。また、多くは強い掻痒感を伴った。疼痛部位の一定しない腹痛例が多く、3例に虫垂炎との鑑別が困難な強い回盲部痛の訴えがあり、1例は虫垂炎の疑いで開腹術を受けたが、虫垂の炎症は軽微で腸間膜リンパ節の腫脹が多く認められた。また、頻回の激しい嘔吐を呈した例が多く、下痢は軽度であった。上気道の炎症は少なく、頸部リンパ節の腫脹は殆ど認められなかった。結膜充血の頻度も低く、川崎病の診断基準を満たす例は、小学1年女児の1例だけであった。病初期及び2峰性発熱時の検査所見では、白血球増多、核左方移動、血小板数減少及びCRP強陽性が見られた。肝機能障害は69例にみられ、一部にはビリルビンやγ-GTPの高値、眼球結膜や皮膚の明瞭な黄染が見られた。急性腎不全合併症例は9例(7例は中学生年長児)に見られ、病初期及び2峰性発熱時に併発し、急性期の炎症所見が強い例に認められた。

7名の教職員罹患者(年齢は20代が5名、30代が2名)の症状では、上述同様の胃腸炎症状に加え、発熱、発疹、落屑、そして1名に莓舌が認められた。

症例の多くは、静注剤として ampicillin, ceftazidime, cefotaxime 等、経口剤として amoxicillin, cefixine, norfloxacin 等の抗菌薬で速やかに軽快したが、一部の症例に経過の遷延及び再燃がみられた。

材料及び方法

本症例は病初期にウイルス性疾患及び溶血レンサ球菌感染症が疑われたため、細菌とウイルスの両面から以下の検査を行った。

1. 糞 便

細菌検査用として病初期及び予防上の目的から患者糞便を計3回キャリア・ブリア培地(ニッスイ)に直接綿棒で57検体採取した。また、ウイルス検査用にHanks液5ml入り試験管に患者糞便10検体を採取した。調理従事者糞便も、上述同様の目的で3回、合計49検体を採取した。細菌検査では滅菌生理食塩水1mlに採便綿棒を浸し、その浸出液を試料とした。

2. 咽 頭 粘 液

患者から、溶血レンサ球菌検査用として、シリカゲル添加ビニール袋に滅菌綿棒で10検体を採取し、エルシニアとウイルス検査用として、抗生剤不含5ml Hanks液入りの試験管に滅菌綿棒で10検体を採取した。

3. 血 液

抗体価測定と菌検索のため、病初期と約3週間後、特に長期排菌者では約1ヶ月と2ヶ月後に合計76検体(ペア35例を含む)採血した。調理従事者からは発生当初、3週間後、更に2ヶ月後に合計35検体採血した。他に、公立野辺地病院で患者ペア血清36検体と単一血清37検体を採取した。

4. 食品, ふきとり, 上水, 排水等

原因施設の関連食品として, 6月3日~6日の検食等19検体を採取した。この検食に滅菌生理食塩水を等量加え, ストマッキングした濾過液を試料とした。調理器材及び冷蔵庫等のふきとりは給食施設, 給食関連の製麺所, そして食肉販売店等から滅菌綿棒で56検体を採取し, 滅菌生理食塩水に溶解して試料とした。上水は10ℓをポアサイズ0.45μmのメンブランフィルターで濾過し, その一部を直接平板培地に塗抹する一方, フィルターを滅菌生理食塩水10mlで洗ったものを試料とした。

調理場排水と浄化槽汚水は, それぞれ50, 500mlを軽く振盪混和後数分間放置し, 上清を3000rpmで30分間遠心し, 沈渣にpH7.6の1/15M PBS (以下PBSと略) 10mlを添加し, 再浮遊液を試料とした。

5. 病原菌等の分離同定

溶血レンサ球菌, 伝染病菌及び食中毒菌の検査を常法¹⁰⁾により行った。*Y.pseudotuberculosis* 検索は丸山ら¹¹⁾の方法に準じた。

低温増菌培養後, CIN, SSB培地等に塗抹し *Yersinia* 属菌が疑われた集落については, TSI, LIM培地に接種すると共に, 予備同定として, VP, 尿素, トレハロース, メリピオース, エスクリン等の性状を調べた。性状試験は25℃, 1~4日培養後に判定した。最終的な同定は坂崎¹²⁾が記載した生化学的性状試験を行い, *Bergey's Manual*¹³⁾ 記載の性状に従った。分離菌の運動性は, 寒天を0.3%に添加したハートインヒュージョン培地 (以下HI) に穿刺し, 20℃, 25℃及び37℃で24時間培養後観察した。一部の菌については, Api20Eまたは Auto SCAN-4 (Micro Scan) システムで同定した。

血清型は偽結核菌診断用群血清 (デンカ生研) で群別後, 自家作製した抗血清を用いて亜型を決定した。

Hanks液に採取した咽頭拭い液は3000rpmで30分間遠心後, 沈渣はエルシニア等の菌検索に, 上清は抗生物質処理後, インフルエンザ等の呼吸器系ウイルスを検索した。糞便については菌検索の他, エンテロ, アデノ, ロタ等の腸管系ウイルスの検索も行った。

6. 抗体価測定

抗原液は次のとおり作製した。HI寒天培地で25℃24時間培養した分離菌株を生理食塩水に濃厚に浮遊させ, 生理食塩水で3回洗浄後100℃30分間加熱して抗原原液とした。菌濃度は滅菌生理食塩水でマックファーランドNo. 1に調整した。抗体価の測定は血清を56℃30分間非動化後, 生理食塩水で10~1280倍まで2倍段階希釈し, 各系列の0.2mlに抗原液0.2mlを添加後, 50℃の恒温槽で一夜静置後判定した。

7. 分離菌株の病原性状試験

自己凝集性は Laird と Cavanaugh の方法¹⁴⁾, カルシ

ウム依存性は Higuchi and Smith の方法¹⁵⁾, 病原性プラスミド検出は Kaneko ら¹⁶⁾の方法で行った。

8. 薬剤感受性試験

一濃度デスク (昭和) 法と微量液体希釈法を併用した。前者では Kanamycin, Streptomycin, Erythromycin, Oleandomycin, Leucomycin, Josamycin, Midecamycin, Spiramycin, Cephalixin, Cephaloridine, Penicillin, Aminobenzylpenicillin, Chloramphenicol, Tetracyclin, Sulfadimethoxin, Sulfisoxazol, Sulfisomidine, Sulfisomezole, Bacitracin を用い, 後者では表7のMIC Type 1 J Worksheet を用い, Auto Scan-4 (Micro Scan) で自動測定した。

結 果

1. 病原微生物の分離

Y.pseudotuberculosis 血清型5aが患者便, 調理従事者便及び学校給食施設浄化槽汚水等から31株が分離された (表2)。便採取日別では, 病初期採取の患者便33検体中

表2 *Y.pseudotuberculosis*の検出成績

調査月日	検体の種類	検体数	陽性例 (%)
6.6~9	患者便	33	26(78.8)
7.3	" 再採便	22	2(9.1)
8.6	" 再々採便	2	0
6.6~9	" 血液	36	0
6.21~7.1	" 再採血液	38	0
8.6	" 再々採血液	2	0
6.6	" 咽頭粘液	10	0
6.7	調理従事者便	17	1(5.9)
7.3	" 再採便	17	1(5.9)
8.6~7	" 再々採便	15	0
6.7	" 血液	17	0
7.1	" 再採血液	17	0
8.6	" 再々採血液	1	0
6.6~15	検食	19	0
6.7	調理施設内上水	1	0
	" 排水	1	0
	" 浄化槽汚水	1	1(100)
6.7~15	ふきとり (調理施設, 製麺所, 食肉販売店)	56	0
	合 計	305	31(13.5)

26検体 (78.8%) から, その約1ヶ月後の再検査で22検体中2検体から分離された (後者は再度の陽性1例, 新たな陽性1例)。調理従事者便では17検体中1検体から, また, 約1ヶ月後の再検査で新たに1検体から分離された。患者便6例における菌数は 1×10^4 /mlが4例, 1×10^5 /mlが2例あった。増菌培養からの週別検出率は1週間培養で陽性全体の64%を占めた。また, 常法で菌不検出の患者便を生理食塩水で浸出後4℃で4週間保存した4例中3例から本菌が分離された (表3)。

食中毒菌, 溶血レンサ球菌及び病原ウイルスは検出されなかった。

表3 Y. pseudotuberculosis 1～4週の培養成績

検出数	31	直接培養 (25℃)		増菌培養 (4℃)				
		6	1/15M PBS				生理食塩水	
			1	2	3	4(週)		4(週)
			10	4	7	1		3

CIN基礎培地上の本菌集落は、25℃24時間の培養で直径0.5mm、中心部赤色、辺縁半透明、露滴状、48時間後には1.5～1.7mmに成長し微細顆粒状であった。一方、SSB培地上では25℃48時間で淡青色半透明、露滴状で、大きさはCIN培地よりも小さく0.5～1.0mmであった。5℃6日間の低温培養でCIN培地とHI寒天培地に集落の形成が観察された。

2. 分離株の生化学的性状と血清型

分離菌31株の性状は Bergey 記載の性状に一致した。運

表4 分離株の生化学的性状

試 験 項 目	Bergey 記 載	分離株
Catalase	+	+
Oxidase	-	-
Motility at:		
37℃	-	-
25℃	+	+
20℃	/	+
Voges-Proskauer (37℃)	-	-
Indol Production	-	-
Citrate (Simmons) (37℃)	-	-
Malonate utilization	-	-
Nitrate reduced to nitrate	+	+
Oxidation-fermentation test (Hugh-Leifson)	0/F	0/F
D-glucose gas production (TSI)	-	-
H ₂ S production (TSI)	-	-
Phenylalanine or tryptophan deaminase	-	-
Lysine decarboxylase (Møller)	-	-
Arginine dihydrolase (Møller)	-	-
Ornithine decarboxylase (Møller)	-	-
Gelatinase	-	-
Urease	+	+
β-Galactosidase	+	+
Deoxyribonuclease	d	-
Lipase (Tween80)	-	-
Lecithinase	-	-
Acid Production from:		
Glucose, Mannose, Rhamnose, Xylose, L-Arabinose, Trehalose, Maltose Mannitol, Glycerol, Esculin	+	+
Sucrose, Lactose, Cellobiose Inositol, Sorbitol, Dulcitol Amygdalin	-	-
Melibiose	+	+ ³
Raffinose	d	-
Salicin, Dextrin	d	+

動性は20℃24時間の培養で明瞭に認められたが、25℃では5日間の培養でも認められなかった。糖はメリビオースのみが25℃3日間の遅分解性であったが、他は24～48時間培養で反応が終了した(表4)。血清型は総て5a型であった。

3. 血清抗体価

血清抗体価は、患者ペア血清71例の初回採血時(急性期)の抗体価は、80倍以下が65例(91.5%)、160倍5例(7.0%)、640倍1例(1.4%)で、約3週経過後(回復期)には160倍以上59例(83.3%)、80倍以下が12例(16.9%)であった。抗体価の上昇比が2管以上のものが60例(84.5%)で、その過半数の42例が3～4管の上昇を示した。病日の明らかな71例中70例(1～32病日)の抗体価は病日の経過に伴って最高1280倍まで上昇した。抗体価の上昇は1週～2週間の病日のそれに比較して3週～4週に明らかであった。患者の単一血清43例では病日を示さないが160倍以上が16例(37.2%)認められた(表5)。調理従事者等のペア17例の抗体価は総て80倍以下で、このうち菌が検出された非発症者1例は初回に10倍以下、3週間後には80倍に上昇した。

表5 患者血清の Y. pseudotuberculosis 抗体価

急性期 抗体価	例数	回復期 抗体価						
		1: ≤20	1: 40	1: 80	1: 160	1: 320	1: 640	1: 1280
ペア血清								
1: ≤20	34	3	1	5	12	10	2	1
1: 40	15			1		3	7	4
1: 80	16			2	1	3	9	1
1: 160	5				1	1	3	
1: 320	0							
1: 640	1							1
合計	71	3	1	8	14	17	21	7
シングル								
血清	43	10	2	15	9	4	1	2

本菌の検出例及び不検出例のそれぞれについて抗体価上昇比(回復期/急性期)を検討した。菌検出24例中21

表6 Y. pseudotuberculosis の検出、不検出における抗体上昇比

検体	検体数	菌検出	検出数	抗体価上昇比 (回復期/急性期)							
				1	2	4	8	16	32	64	128
患者便	33	陽性	24	2	1		5	10	5		1
		陰性	4			1	2	1			
調理者等便	17	陽性	2				1				1
		陰性	15	15							

例(87.5%)に4倍以上の上昇が認められ、菌不検出4例でも4倍の上昇が認められた(表6)。

1ヶ月後の再検査で本菌が検出された患者2名(1名は2度目の検出、1名は新たな検出)と調理従事者1名

(新たな検出)の抗体価を調べた。前者では菌検出時にそれぞれ10倍, 640倍から1ヶ月後160倍, 1280倍に上昇し, 後者では, 菌検出時の10倍以下から, 1ヶ月後1280倍に上昇が認められた。

4. 分離菌株の病原性マーカー試験及び薬剤感受性

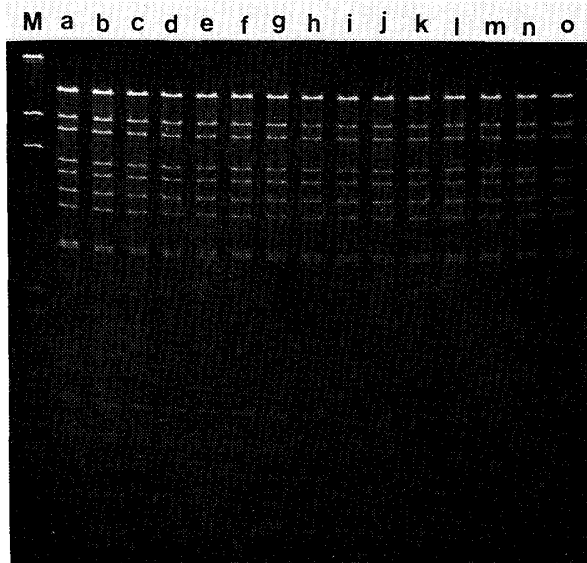


写真1 *Y. pseudotuberculosis*血清型5aのプラスミドのBam HI切断パターン

レーン: 菌株No (a~n: ヒト由来, 0: 排水由来)
M: 分子量マーカー (λ -DNA+HindIII)
a: 3, b: 7, c: 9, d: 107, e: 111, f: 112,
g: 113, h: 126, i: 127, j: 129, k: 140,
l: 142, m: 149, n: 149, o: 62

表7 分離31株の薬剤感受性

薬	剤	薬剂量 (μ g/ml)	MIC値(例数)
Ampicillin		0.25-16	\leq 0.25(31)
Piperacilin		8-128	\leq 8(31)
Carbenicillin		8-128	\leq 8(31)
Cefazolin		1-16	\leq 1(31)
Cefmetazole		1-16	\leq 1(30), 8(1)
Cefoperazone		2-32	\leq 1(31)
Cefotaxime		8, 32	\leq 8(31)
Cefotiam		8, 16	\leq 8(31)
Cefsulodin		1-16	\leq 1(4), 4(8), 8(17), 16(2)
Ceftazidime		1-16	\leq 1(31)
Ceftizoxime		2-32	\leq 2(31)
Latamoxef		2-16	\leq 2(31)
Gentamycin		1-4, 6, 8	\leq 1(31)
Amikacin		1-16	\leq 1(6), 4(24), 8(1)
Tobramycin		1-4, 6, 8	\leq 1(31)
Minocycline		1-8	\leq 1(31)
Ofloxacin		1-8	\leq 1(31)
Nalidixicacid		4, 16	\leq 4(31)
Trimeth/Sulfa		2/38, 8/152	\leq 2/38(31)
Fosfomycin		4, 16	\leq 4(31)
Aztreonam		1-16	\leq 1(31)
Imipenem		0.5-4	\leq 0.5(31)

MIC測定: Auto SCAN-4, MICパネル1J (MicroScan社)

分離菌は総て病原性マーカーである自己凝集性とカルシウム依存性が陽性であり, 40~50メガダルトンの病原性プラスミドが確認された。また, 写真1に示すように, 病原性プラスミドの制限酵素Bam HIによる切断パターンは患者由来株と排水由来株とが同一であった。

薬剤感受性は, 総て一濃度ディスク法と微量液体希釈法の両方法において, セフェム系, ペニシリン系, テトラサイクリン系及びアミノグリコシド系に感受性を示し, マクロライド系とスルファ剤には耐性を示した(表7)。

考 察

今回の集団感染症は, 菌分離, 抗体価上昇及び臨床症状等で *Y. pseudotuberculosis*血清型5a菌によるものと判明した。その臨床症状は, 程度や発現頻度に差はみられるが, これまでの我国での集団事例と同様に多彩であった。また, 日別患者発生数は対数正規分布型に近似するパターンを示し, 千葉県⁹⁾や長野県¹⁷⁾の集団例と同様に単一暴露の食中毒様の感染様式であることが推定された。検査開始から5日目に本菌1株が分離同定されたが, この間, 原因不明疾患とする大規模な集団発生に伴う住民の不安拡大を考慮し, 県では発生7日目に, その臨床症状から泉熱様疾患であるとの公式見解を示した。しかしながら, 従来の泉熱及び本菌感染症等の詳細な比較検討によって改めてその異同等について問われるものであり, 今後の課題とした。

*Y. pseudotuberculosis*血清型5a菌による集団例は我国ですでに3例⁹⁾の発生があり, 岡山県には散発例¹⁸⁾も報告されている。本血清型菌は動物等では島根県のイヌ, 野ネズミ, モグラ, 水から¹⁹⁾, そして岡山県の野ネズミ, タヌキ, サル, キツネ, イヌ, 山水から²⁰⁾, 家畜ではブタの扁桃から分離されている²¹⁾ことから我国の自然界には広く分布していると思われる。したがって, 他の血清型菌と同様に, 5a型菌の感染経路も, 保菌動物から山水, 井戸水, 食品への汚染, あるいは保菌家畜自体からの食肉等への汚染を経て経口感染することが推測される。今回の事例では, 給食を受けた者以外に発症者がおらず, また, 上水道利用施設であったことから一般の流通段階での食肉等の濃厚な汚染や水系による感染は否定され, 推定暴露日における給食メニューのうち八宝菜が疑われたが, 感染経路の究明には, 今後, 関係地域の野生動物, 山水, と畜場等での本菌の分布を調査する必要がある。

*Y. pseudotuberculosis*の分離は, KOH液処理によって, 狭雑菌のために極めて困難であった。また, PBS増菌培養で菌不検出であった試料のうち, 4℃で保存した生理食塩水浸出糞便試料4検体中3検体から本菌が分離され, 単に生理食塩水での増菌の有効性が示された。分離培地としては, CIN基礎培地が選択サプリメント添加に

拘らず、マッコンキー寒天培地やSSB寒天培地より比較的大きな集落を形成し有用であった。

発生1ヶ月後の再検査で、患者1名に持続排菌が認められ、患者と調理従事者各1名から新たに菌が検出された。新たな検出者の抗体価はその1ヶ月後に有意に上昇し、遅れた感染の様相を呈したが、感染成立の経緯については不明であった。

抗体価の測定は本症の診断的意義が高いとされ、本事例でも、患者と一部の調理従事者等の抗体価の著名な上昇が認められ、血清抗体価からも *Y. pseudotuberculosis* 血清型5aによる感染症であることが確認された。

分離菌株の生化学的性状と病原性状は総て同一であった。また、患者と給食施設浄化槽汚染由来株のプラスミドの制限酵素切断パターンが同一であったことは、今回の集団発生に給食施設が関与したことを示唆するものである。この病原性プラスミドの検出と解析は²²⁾、本症の感染源及び感染経路等の疫学的背景を追及していく上で極めて有用な方法であることが再確認された。一方、分離菌の薬剤感受性では、これまでの成績⁹⁾¹⁷⁾²³⁾と同様にマクロライド系以外の多くの薬剤に感受性を示した。

本県における *Y. pseudotuberculosis* 感染症は、極めて稀な存在であると思われてきたが、今回の発生を契機に、本菌感染症が疑われた関連疾病については、菌検索、抗体価の測定等を日常的に行う必要性があると考えられた。更に近年の低温流通食品の普及に伴い、低温で増殖する本菌の汚染には今後とも十分な注意が必要と思われる。また、本菌は人畜共通感染症の病原菌として位置付けられているが、食品衛生上の広い意味での食中毒起因菌としての行政的対応が望まれるところである。

ま と め

1991年6月上旬、青森県野辺地町の小・中学校5校の児童生徒725名及び教職員7名、合計732名が腹痛、嘔気・嘔吐、下痢等の胃腸炎に加え発熱、発疹、咽頭発赤、莓舌等の症状を呈した原因不明の集団発生は、調査の結果、感染源は学校給食が推定され、病原菌として、*Yersinia pseudotuberculosis* 血清型5a菌が確認された。

謝 辞

稿を終えるにあたり、本調査に有意義な御助言及び貴重な論文をいただいた鳥取大学農学部教授坪倉操博士、東京農工大学農学部教授金子賢一博士、岡山県環境保健センター井上正直博士、島根県衛生公害研究所福島博博士、静岡県衛生環境センター塩沢寛治博士並びに薬剤感受性試験に御協力していただいた青森県立中央病院検査部細菌室の方々と疫学調査に御協力願った青森県七戸保健所の関係各位に深謝します。

本論文の要旨は第66回日本感染症学会総会学術講演会において発表した。

文 献

- 1) 丸山 務：人畜共通伝染病としてのエルシニア症。日獣会誌, **35**, 2-8, 1982.
- 2) Saisawa, K.: Über die pseudotuberkulose beim Menschen. Zschr. Hyg. Inf. Krkh, **73**, 353-400, 1913.
- 3) Tsubokura, M., Otsuki, K., Itagaki, K.: Isolation of *Yersinia pseudotuberculosis* from an appendix in man, Jpn. J. Microbiol., **17**, 427-428, 1973.
- 4) 篠塚照治 河野陽一 今井トシエ 善養寺浩 丸山務：小児 *Yersinia* 感染症, 特にその臨床症状について。日本小児科学会雑誌, **80**, 342-348, 1976.
- 5) 佐藤幸一郎 村上元正 井上正直 坪倉 操：乳幼児 *Yersinia pseudotuberculosis* の敗血症の5例, **85**, 384-391, 1981.
- 6) 佐藤幸一郎： *Yersinia pseudotuberculosis* 感染症の臨床所見及び疫学像, 特に泉熱との関連について。感染症学雑誌, **61**, 746-762, 1987.
- 7) Inoue, M. Nakashima, M. Ueba, O. Ishida, T. Date, H. Kobashi, S. Takagi, K. Nishu, T. and Tsybijyra, M.: Community Outbreak of *Yersinia pseudotuberculosis*. Microbiol. Immunol., **28**, 883-891, 1984.
- 8) 福島 博 丸山 務 金子賢一 井上正直：エルシニア感染症およびエルシニアの生態。日獣会誌, **42**, 829-840, 1989.
- 9) 三瓶憲一 内村真佐子 小岩井譲二 矢崎廣久 七山悠三 太田原美作雄：小学校における *Yersinia pseudotuberculosis* 感染症の集団例。感染症学雑誌, **61**, 763-770, 1987.
- 10) 厚生省監修：微生物検査必携, 細菌・真菌検査, 第3版, 日本公衆衛生協会, 1987.
- 11) 丸山 務 坪倉 操：厚生省監修, 微生物検査必携, 細菌検査必携(第3版), D55, 日本公衆衛生, 1987.
- 12) 坂崎利一：新細菌培地学講座・上, 近代版, 1978.
- 13) Bercovier, H. and Mollaret, H. H.: Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, Krieg, N. R. and Holt, L. G., eds., **1**, 498-506, Williams & Wilkins, Baltimore, 1987.
- 14) Laird, W. J. and Cavanaugh, D. C.: Coreation of autoagglutination and virulence of *Yersinia*, J. Clin. Microbiol. **11**, 430-432, 1980.
- 15) Higuchi, K. and Smith, J. L.: Studies on the nutrition and physiology of *Pasteurella pestis*.

- J. Bacteriol., **81**, 605–608, 1961.
- 16) Kaneko, S. Maruyama, T. : Relationship between the presens of 44 megadalton plasmid and calcium dependency or autoagglutination to serotype 03 strains of *Yersinia enterocolitica*. Jpn, J. Vet. Sic, **48**, 205–210, 1986.
 - 17) 村松紘子 宮坂たつこ 久田俊和 林 恵美 丸山 務 : 水系感染が推測された *Yersinia pseudotuberculosis* の集団発生. 長野県衛公研報告, **14**, 1–6, 1991.
 - 18) 坪倉 操 大槻公一 佐藤幸一郎 尾内一信 田中 陸男 本郷俊治 福島 博 井上正直 : 日本における *Yersinia pseudotuberculosis* の分布とヒトの感染症の疫学. 感染症学雑誌, **61**, 737–745, 1987.
 - 19) 福島 博 : *Yersinia pseudotuberculosis* の動物保菌と感染源としての役割. モダンメディア, **33**, 363–370, 1987.
 - 20) 井上正直 中嶋 洋 森 正繁 田中睦夫 本郷俊治 佐藤幸一郎 坪倉 操 : 岡山県におけるエルシニアの生態. メディヤサークル. **36**, 18–22, 1991.
 - 21) Shinozawa, K. Hayashi, M. Akiyama, M. Nishina, T. Nakatsugawa, S. Fukushima, H. and Asakawa, Y. : Virulence of *Yersinia pseudotuberculosis* Isolated from Pork and from the throats of Swaine. Appl. Environ. Microbiol., **54**, 818–821, 1988.
 - 22) Kaneko, S. Maruyama, T. and Fukushima, H. : Comparison of plasmid DNA among different serogroup of *Yersinia pseudotuberculosis*. Contr Microbiol. Immunol., **12**, 75–79, 1991.
 - 23) Kanazawa, Y. Ikemura, K. and Kuramata, T. : Drug susceptibility of *Yersinia enterocolitica* and *Yersinia pseudotuberculosis*. Contr. Microbiol. Immunol., **9**, 127–135, 1987.

Abstract

Large Scale Outbreak of *Yersinia pseudotuberculosis* Serotype 5a Infection at Noheji-machi in Aomori Prefecture

Yasunobu TOYOKAWA, Yoshimitsu OHTOMO, Nobutake SATOH
Toshiyuki MIKAMI, Junko KIMURA, Tamotsu AKIYAMA
Ikuko YAMAMOTO¹, Yohko MITUBOSHI¹, Kazushige MASUDA²
Mikio KASAI³, Seiji KANEKO⁴ and Tsutomu MARUYAMA⁵

In June 1991, there were large scale outbreaks of Yersinia pseudotuberculosis at 4 primary schools and 1 junior high school of Noheji-machi in Aomori Prefecture. A total of 732 patients (725 pupils and school children, 7 teachers and staff), were affected and 134 were hospitalized. Sexratio of incidence was 1.1:1.0 without significant variation. Clinical symptoms (478 patients) were appearing frequently were pyrexia (86.4%), eruption (73.8%), abdominal pain (66.7%), vomiting nausea (63.4%), etc. and were characterized by a strawberry tongue, pharyngeal redness, fingers' membranous desquamation and arthralgia during convalescence, among others.

Yersinia pseudotuberculosis was isolated from 27 (81.8%) of 33 patients' stool specimens, 1 waste water specimen and 2 (11.7%) of 17 cooking employees' stool specimens.

The isolates were confirmed as serotype 5a, and tested positive for calcium-dependency and auto-agglutination, and harbored 40-50 megadalton virulent plasmid. Restrictive endonuclease digestive pattern of plasmid proved to be identical.

In Many cases, patients' serum antibody titer showed a significant increase ratio to the isolated strain.

In terms of drug susceptibility, all the strains were sensitive to cefem, penicillin and aminoglycoside series while being resistant to macrolide and sulfa series.

The source of infection was put down to the school food, but the food responsible remained unknown.

Mean latency and exposure day were presumed to be 6.5 days and May 30, respectively.

1 : Aomori Prefectural Shichinohe Public Health Center

2 : Department of Public Health and Environmental Sciences, The Aomori Prefectural Government

3 : Department of Pediatrics, Noheji General Hospital

4 : Department of Food Hygiene and Nutrition, The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health

5 : Department of Veterinary Public Health, The Institute of Public Health

分離ライム・ボレリアの抗原性と血清学的検査法

佐藤 允武 三上 稔之 木村 淳子

1990年に分離したヤマトマダニ由来2株、シュルツェマダニ由来2株と標準株のB31株、計5株の抗マウス腹水を作製し、IP法で抗原性を調べたところ、すべての分離株はB31株とは大きく異なるばかりでなく、分離株間でも抗原の多様性が示唆された。また、同抗体および抗原を用いたWB法によって、31~32kDa蛋白は株特異的、41kDa蛋白は群共通抗原であることが判明した。

青森県においては未だ1名の患者も確認されていないが、B.bの感染を受けている人がどの程度存在するか青森市住民の633の血清を対象にIP法で検討した。その結果、18血清が陽性(率2.8%)と判定された。これらが真のB.b抗体か否かをWB法で確認したところ、抗体陽性血清の陽性反応は無論としても、陰性対照として検査した乳幼児血清までもことごとく反応し、特異的反応とは考えにくい結果であった。

Key words: Lyme borrelia, ixodes persulcatus immunoperoxidase assay, western blot assay

はじめに

ライム病はライム・ボレリア *Borrelia burgdorferi* (以下 B.b) を病原とするマダニ媒介性の新しいスピロヘータ感染症である。県内に棲息するマダニ類を対象とした B.b 保菌調査において、B.b がすべての地域から分離されたことは前回報告¹⁾した。その種別の保菌率は地域によって差異がみられたものの平均でヤマトマダニ *Ixodes ovatus* (以下 I.o) 26%, シュルツェマダニ *Ixodes persulcatus* (I.p) 15% で、北海道²⁾・他県^{3),4)}における保菌調査とほぼ同様な結果であった。

県内におけるライム患者は未だ確認されていないが、全国的には北海道、長野県を中心として30例ほどが報告⁴⁾されている。このうち、我国に最も広く分布する I.o が媒体種と考えられる症例は現在のところ、まったく知られておらず⁴⁾、多くは I.p と推測されている。

人刺咬の主な起因種である I.o がライム病にどのように関わっているかは今のところ不明である。ただ、最近 I.o 由来のボレリアは弱病原性ではとの仮説⁴⁾が提唱されており、今後の研究の進展が注目される。

今回はマダニから分離した B.b の抗原性状と血清学的検査法について若干の検討を加えたので報告する。

材料と方法

1. 材料

(1) 抗原分析供試株

抗原の分析には B31 標準株のほか、分離した I.o 由来の AO 47, AO 72, I.p 由来の AP 18, AP 83 の 5 株を使用

した。

(2) 被検血清

a. 抗マウス腹水

一週間隔でマウスの腹腔へ3回免疫し、エールリッヒ腹水癌細胞を接種して得た腹水を検体とした。

b. 梅毒抗体陽性血清

TPHA 反応、ガラス板法ともに陽性の23の血清を検体とした。

c. 抗体保有調査血清

何らかの病気で病院を訪れた人の検査後血清を5つの年齢群に区別し、合計633の血清を検体とした。

d. ライム患者血清

bioMérieux 社製の Lyme-Spot IF キット添付の陽性コントロール血清を使用した。

2. 方法

(1) SDS-PAGE とブロッティング

適量の B.b を 2-ME, SDS を含む 2 倍濃度の sample buffer で処理後、市販の 4/20% SDS-ポリアクリルアミドゲル(アトー社 PAGEL)を用いて 20 mA で泳動した。ゲルからメンブラン(アトー社、クリアプロット P 膜)へのブロッティングはポライズプロット装置(アトー社)を用い、2 mA/cm²90分でおこなった。

(2) 血清反応

a. 免疫ペルオキシダーゼ (IP) 法

抗原の作製は予研から分与を受けた B31 株および分離株を BSK-II 培地で増殖後、菌体を回収し、PBS (-) で 3 回洗浄後、320 倍に拡大した顕微鏡の一視野あたりの

菌体数が50~100個程度になるように調整希釈し、分散させてリングマーク付スライド(MATUNAMI製)のリング内に塗布した。風乾後冷アセトンで固定し、使用時まで-70℃に保存した。

抗体の測定法は井口の方法⁵⁾に準拠しておこなった。すなわち、0.3% BSA 加 PBS (-) にて被検血清を目的によって適宜希釈し、それを抗原塗布スライドのリング上に10 μ l のせ、湿潤箱に入れて37℃で40分間静置した。反応後、PBS (-) で3回洗浄、抗ヒト IgG または抗マウス IgG ウサギ血清を0.3% BSA 加 PBS (-) で1:100に希釈し、上記同様に10 μ l のせ37℃で40分間静置。3回洗浄後 diaminobenzidine tetrahydrochloride(DAB) 法で10分間発色させ、水洗後乾燥し、鏡検した。判定は塗布抗原の半数以上が茶褐色に染色された標本を陽性とし、血清の最大希釈倍数の逆数を抗体価とした。スクリーニングは1:200でおこなった。

b. 間接蛍光抗体 (IF) 法

IP 法と同様の抗原塗布スライドを使用した。測定は久保らの方法⁶⁾に準じて実施した。

c. TPHA 検査

市販のキットを用いた。 $\geq 1:80$ を抗体陽性と判定した。

d. Treponema phagedenes Reiter (以下ライター) 株培養液による吸収試験

TP 抗体検出用 FTA-ABS テスト SG-KIT (KW) に添付されているライター株吸収剤を用い、マニュアルに従って IP, IF 法で B.b 抗体を測定した。

e. ウェスタンブロット (WB) 法

0.1%非働化ヤギ正常血清, 5%ドライミルク, 0.02% NaH₃加 TBS (0.02 M Tris-HCl, pH7.2, 0.5 M NaCl, 0.02% NaH₃) を希釈液として抗マウス腹水は1/100~1/800, 人血清は1/100あるいは1/200に希釈, これを転写膜上で37℃ 2hr 反応させた後, アビジン・ビオチン法のアルカリフォスファターゼ標識キット(ベクタステイン ABC キット, フナコシ薬品) で染色した。

結 果

1. 分離 B.b 株の蛋白構造と抗原構造

1990年に分離した株のうち、純培養ができた I.o 由来の2株, I.p 由来の2株, それに標準株の B 31の計5株を SDS-PAGE 法で泳動し、蛋白構造を比較した (図1)。その結果、いずれの株も大局的には類似のパターンを示したが、詳細には株間で分子量や泳動バンドに差異が認められるものもあった。そこで、この5株をマウス腹腔へ免疫して抗マウス腹水を作製、各抗原と IP 法により交差試験をおこなった。

結果は表1に示すごとく、すべての分離株は B 31株と

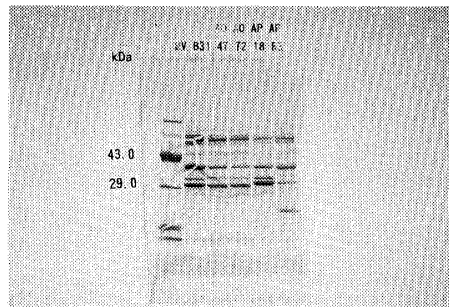


図1 分離B.bの蛋白構造

は抗原性が大きく異なるばかりではなく、分離株間でも抗原の多様性が示唆された。また、同抗原、抗体を用いた WB 法では図2に示すごとく、各抗体の多くはホモの株の31~32 kDa 蛋白とは強く反応するのに対し、ヘテロの株の31~32 kDa 蛋白とは反応は弱かった。すなわち、31~32 kDa 蛋白は株特異的抗原であることを示している。一方、41 kDa 蛋白に対してはホモ、ヘテロに関係なく、いずれの抗体とも同じ程度に反応した。これは41 kDa 蛋白が群共通抗原であることを示している。

2. 血清反応

(1) 梅毒抗体陽性血清の B 31株に対する IP 抗体価

B.b 抗体検査で交差が予想される梅毒抗体陽性血清の23例中、陽性を示したのが11例、陽性率は47.8%であった。その抗体価は3例が1:200, 7例が1:400, 1例が1:800であった。

(2) 抗体保有調査血清の抗 B 31株に対する IP 抗体価

検査に供した633検体中、IP 抗体の陽性 (%) は1~6才層は0 (0), 7~19才層, 3 (2.0), 20~39才層2 (1.6), 40~59才層6 (5.0), 60才以上7 (5.2), 合計

表1 免疫ペルオキシダーゼ (IP) 反応による交差性

抗原	抗体 (マウス腹水)				
	B31	AP18	AP83	AO47	AO72
B31	20480	20	640	320	1280
AP18	640	1280	1280	160	640
AP83	640	160	≥ 40960	320	640
AO47	1280	640	640	20480	10240
AO72	640	160	≥ 40960	640	2560

18例 (2.8%) で加齢とともに保有率の上昇傾向がみられた (図3)。陽性例の抗体価の内訳は7例が1:200, 同じく7例が1:400, 4例が1:800であった。このうち、TPHA 検査での陽性は1例で、抗体価は1:400であった。

(3) 非病原性ライター株培養液処理による抗マウス腹水, ライム患者血清の IP, IF 抗体価

(2)の抗 B 31抗体がはたして特異的抗体なのか否かを確認するために、抗マウス腹水およびライム患者血清を対象にライター株処理前後の抗体を測定した。表2にはマウス腹水, 表3にライム患者における結果を示した。前

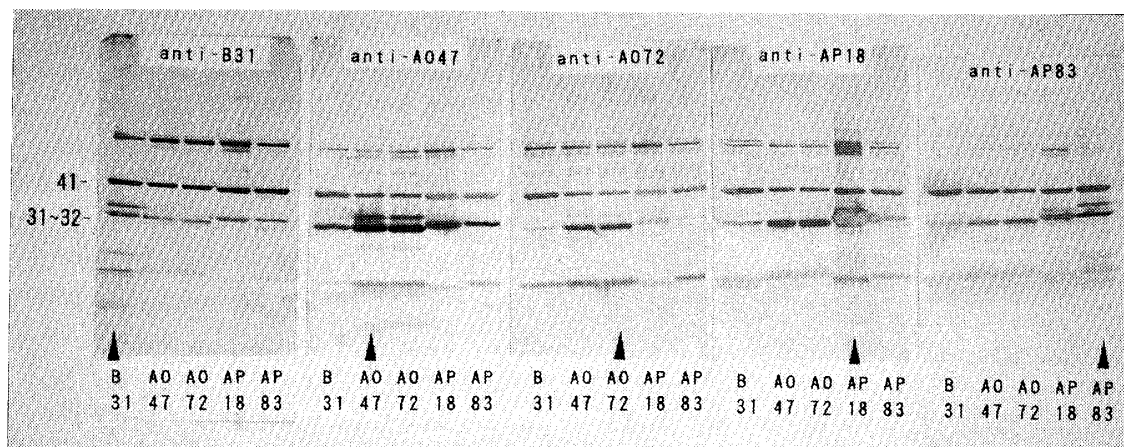
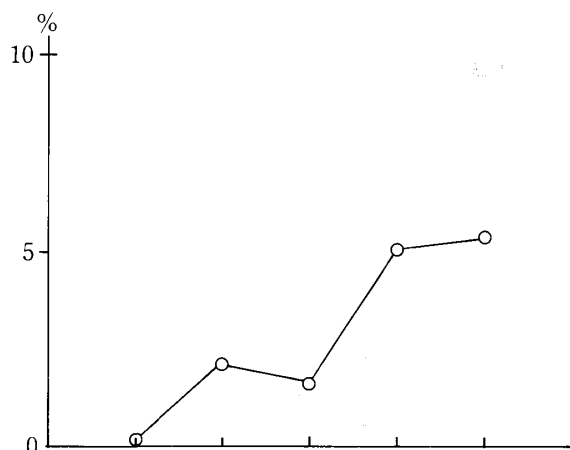


図2 抗マウス腹水におけるWB法

者のAO 72のホモ価は処理後で不変であったものの、他は1/4程に低下した。一方、ヘテロでは1/4から1/64に低下した。また、後者では抗原および検査法に違いがあるものの、処理後の抗体は前に比して1/5以下、1/16に低下し、特異抗体の吸収が観察された。

(4) 人血清におけるWB法

図4の左側にライム患者の1例とIP抗体陽性18例中12例の結果を示した。陽性対照のライム患者血清を除く12例のすべては反応のバンドに強弱がみられたものの、ライム患者の反応と同様に41 kDaを主体として2~4本のバンドがみられた。また、真ん中グループはツツガム



年齢層	1~6	7~19	20~39	40~59	60~	計
検体数	100	152	126	121	134	633
陽性数	0	3	2	5	7	18
陽性率	0.0	2.0	1.6	5.0	5.2	2.8

図3 年齢層別抗B31抗体保有率

シ病が否定された血清、右端グループは1才前後の乳幼児血清の反応を示したものであるが、いずれもが41 kDa蛋白を主体とした強弱のある何本かのバンドが観察された。

表2 FTA-ABSテスト用ライター株処理による抗マウス腹水のIP抗体価

抗原	処理前	抗マウス腹水			
		B31	AO72	AP18	AP83
B31	前	6400	400	400	1600
	後	1600	<100	100	400
AO72	前	400	6400	NT*	6400
	後	<100	6400	NT	100
AP18	前	400	400	6400	1600
	後	100	100	1600	100
AP83	前	400	400	NT	102400
	後	100	<100	NT	25600

*NT：実施せず

トレポネマ感染症とは比較的無縁と考えられる1才前後のすべての乳幼児が反応したことは本法の特異度に何らかの問題があるように思われる。

表3 FTA-ABSテスト用ライター株処理によるライム患者血清の抗体価

検査法	ライム患者血清	
	処理前	処理後
IP法*1	100	<20
IF法*2	80	5

*1：B31 *2：AO47

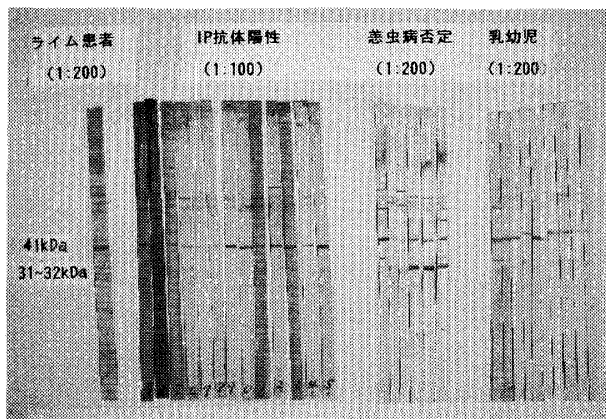


図4 人血清におけるWB法

考 察

ライム病の血清学的検査法には間接蛍光抗体(IF)法、免疫ペルオキシダーゼ(IP)法、酵素抗体法、マイクロカプセル凝集(MCAT)法、ゼラチン粒子凝集法およびウェスタンブロット(WB)法等が知られている。現在はキット化された外国製検査試薬の入手が可能となっているが、我国の検査可能な施設では独自に抗原等を作製し、また、検査法を開発して検査を実施しているところが多い。

したがって、施設間の結果の比較は困難な状況にあり、例えば、当調査では47.8%である梅毒との交差性についてみても3%程度から70、80%と実に幅広い数字で報告^{7,8)}されている。これは使用抗原や検査法の違いによるためと考えられる。事実、今回の調査の分離株の抗原性についてみても株によって大きく異なること、また、同一株においてさえ、抗原性が継代によって比較的容易に変異すること(B31株で確認済)等から考えると、少なくとも検査法が標準化されない限り、結果の比較は余り意味があるものとはいえない。同時に、このことは血清学的検査に限界があることをも示唆している。

我国では血清検査にIF法を用いることが多いが、感度、特異度が類似するIP法もスクリーニングとして利用されている。

この度の住民のIP抗体調査においては18検体が陽性を示した。TPHA法で陽性を示した1例を除いてはライム抗体もしくは非梅毒トレポネーマ、レプトスピラ等⁹⁾の他微生物による非特異的な交差抗体と推測される。スクリーニング法による検出B.b抗体の鑑別には一般にWB法が用いられることから抗体陽性18検体中の12検体、1歳前後の抗体陰性と考えられる乳幼児血清等を対象に同法による確認試験をおこなった。結果は予想に反し、乳幼児血清を含むほとんどすべてが41kDa蛋白を主体に複数のバンドに反応し、確認試験として有用視されている多くの報告例^{10,11)}と矛盾する結果を得た。

この結果が一体何を示唆するかについては現在のところ不明であるが、ただ、Dattwylerら¹²⁾のアメリカのニューヨーク市周辺の一般住民を対象にした調査では住民の半数が陽性で、他の調査例に比べてかなり高い保有率を示した。その理由についてはよく分からないとしながらも、一つには自分達の検査法の感度が高いこと、また、一つにはB.b汚染地域の血清であること等を挙げている。しかしながら、今回の調査の検体はライム病患者が一人も確認されていない青森市住民の血清であり、アメリカの報告例とは背景が異なること、また、乳幼児血清でもことごとく反応がみられたこと等から推察すると、これは特異的反応よりは、むしろ、非特異的と考えた方が妥当なように思える。すなわち、WB法の感度が余りにも高すぎるためにB.bに共通抗原をもつ体内に潜在する何らかの微生物の抗体を捕捉しているのではと考えたい。最近、同じく確認試験として、ライター株を吸収剤としたIF法による簡便な鑑別法が藤田ら⁴⁾によって報告された。そこで、同法の特異度がどの程度かについて抗マウス腹水、ライム患者血清を対象にIP法で検討した。

その結果、処理後に抗体の低下がまったくみられなかったのは抗マウス腹水の1例だけで、患者血清を含む他のすべては処理後低下し、特異抗体の吸収が認められた。特異抗体の吸収がB.b抗体の鑑別にどの程度まで許容されるかについて、今後多くのライム患者血清等を対象に詳細に検討する必要がある。

以上のように現在の諸検査法はスクリーニングとしては有用と考えるがWB法等の確認法は今一つすっきりとしない状況にあると言える。したがって、診断に際してはそれぞれの検査法の特性を考慮しつつ複数の検査法で、また、臨床的、疫学的背景をも加味して総合的に判断することが必要である。

ま と め

マダニから分離したB.bの抗原性についてIP法およびWB法で検討した。また、IP法で陽性と判定した検体についてWB法で検討した。

なお、本論文の要旨の一部は平成3年度希少感染症診断技術研修会および第45回日本細菌学会東北支部総会で発表した。

文 献

- 1) 佐藤允武 三上稔之 木村淳子：青森県におけるライム・ボレリア検索。青森県環境保健センター，2，1-3，1992
- 2) 平成元年度希少感染症診断技術研修会，東京，1990.
- 3) 平成2年度希少感染症診断技術研修会，東京，1991.
- 4) 平成3年度希少感染症診断技術研修会，東京，1992.

- 5) 井口和幸：免疫ペルオキシダーゼ法によるライム病血清診断とその応用による疫学調査, 日大医誌 **47** (10), 955-961, 1988.
- 6) 久保信彦ほか：ライムスポット IF を用いたボレリア血清抗体測定 of 検討, 新薬と臨床, **39** (3), 198-203, 1990.
- 7) 川端真人：ライム病, 臨床病理, XXXVIII(11), 1232-1237, 1990.
- 8) 久保信彦ほか：3MIgG / IgM FASTLYME test を用いた血清抗 *Borrelia burgdorferi* 抗体測定 of 検討, 臨床検査機器・試薬, **13** (3), 504-508, 1990
- 9) Magnarelli. L. A Anderson. J. F Jonson. R. C : Cross-reactivity in serological tests for lyme disease and other spirochetal infections. *J Infect Dis*, **156** (1), 183-188, 1987.
- 10) 久保信彦ほか：マダニ咬傷後に慢性遊走性紅斑を認めた我国における抗 *Borrelia burgdorferi* 抗体 of 検討, 医学のあゆみ, **153** (12), 701-702, 1990.
- 11) Grodzicki. R. L Steere. A. C : Comparison of immunoblotting and indirect enzyme-linked immunosorbent assay using different antigen preparation for diagnosing early lyme disease. *J Infect Dis* **157**, 790-797, 1988
- 12) Dattwyler. R. J et al : Specific immune responses in lyme borreliosis-Characterization of T cell and B cell responses to borrelia burgdorferi, Benach. J. L and Bosler. E.M : Lyme disease and related disorders, annals of new york academy of sciences. **539**, 99, The new york academy of sciences, New york, 1988.

Abstract

Antigenicity of the Isolated-*Borrelia burgdorferi* and its Serological Inspection Method

Nobutake SATOH, Toshiyuki MIKAMI and Junko KIMURA

We prepared a total of 5 stocks of anti-mouse ascites, of which 2 stocks were derived from ixodes ovatus, 2 stocks from ixodes persulcatus, and 1 stock was a standard B31. We examined their antigen with the IP (immunoperoxidase) assay, and found that not only all the stocks isolated in 1990 differed greatly from the stock B31, but also it was suggested that the antigen was common even among the isolated stocks. Moreover, based on the WB (western blot) assay using the said antibody and antigen, it was clearly ascertained that the 31 to 32 kDa protein was peculiar to each stock and 41 kDa was an antigen common to the group.

*Although no patient has yet been found in Aomori Prefecture, we examined the serums of 633 citizens in Aomori City using IP assay to estimate how many citizens would be infected with *Borrelia burgdorferi*. The results showed the serums of 18 citizens to be positive (a ratio of 2.8%). We then confirmed using the WB assay if these were true *Borrelia burgdorferi* antibodies. The antibody-positive serum, as a matter of fact, had a positive reaction, but even all the serums of babies, which were examined as a means of contrast, showed positive reactions. It was hard to consider this result a mere specific reaction.*

ホタテガイの脂肪酸組成について

村上 淳子 三上 浩二 高橋 政教

ホタテガイの生殖巣及び中腸腺は、粗脂肪の季節変化が顕著であることを先の報告で明かにした。そこで、粗脂肪中の脂肪酸組成にも、季節変化が認められるのか否かを調査した。

その結果、C:16 (パルミチン酸)は、生殖巣、中腸腺とも一年中ほぼ一定の割合を示したが、C:20-5 (EPA)や、C:22-6 (DHA)、C:18-3 (リノレン酸)、C:16-1 (パルミトレン酸)等は、生殖巣で季節変化が認められた。しかし、中腸腺ではほとんど、変化が認められなかった。

また、飽和脂肪酸に対する不飽和脂肪酸比 (U/S) や、多価不飽和脂肪酸比 (P/S) は高い値を示した。

Key words: scarap, fatty acid

はじめに

ホタテガイは本県の主要水産物の1つであるが、ホタテガイの栄養学的調査は、あまり行われていない。

著者らは、本県産ホタテガイの、部位別無機成分や栄養成分については、既に調査しその結果を報告した^{1,2)}。

今回は、先の栄養成分調査で明かとなった、中腸腺や生殖巣 (卵巣、精巣) の粗脂肪の季節変化に着目し、脂肪を構成する主成分である脂肪酸にも季節変化が認められるのか、また脂肪酸組成比がどのようになっているのか、調査したのでその結果を報告する。

調査方法

調査期間:平成3年4月~平成4年3月

試料:野辺地地区で採取されたホタテガイの卵巣、精巣及び中腸腺

調査項目:粗脂肪、脂肪酸量、脂肪酸組成比

分析方法:「加工食品の栄養成分分析法」に準じ、粗脂肪は酸分解した後、エーテル、石油エーテルで抽出し、溶媒を留去、乾燥して重量法により求めた。脂肪酸量は、KOH-EtOHでケン化後、三フッ化ホウ素メタノール試薬でメチル化し、ヘキササンに転溶した後FID-GCで測定した。

測定脂肪酸:ミリスチン酸 (C:14)、ミリストレン酸 (C:14-1)、パルミチン酸 (C:16)、パルミトレン酸 (C:16-1)、ステアリン酸 (C:18)、オレイン酸 (C:18-1)、リノール酸 (C:18-2)、リノレン酸 (C:18-3)、アラキドン酸 (C:20-4)、エイコサペンタエン酸 (EPA, C:20-5)、ドコサヘキサエン酸 (DHA, C:22-5)

結果と考察

1. 粗脂肪

図1に野辺地地区で採取された、地まき及び養殖ホタテガイの卵巣、精巣、中腸腺の粗脂肪の季節変化を示した。また、表1には、地まき、養殖を合わせた部位別の最大、最小、平均値も示した。

中腸腺は5~10月にかけて15~17%と、卵巣や精巣に比べて4~8倍も多いが、11~2月にかけては、急激に減少し、2月には卵巣と同程度となる。その後、5月にかけて増加し10月ころまでは変化が少なく、高い値で推移した。

卵巣は、12~4月にかけて、4%程度と多くなる外は、1.5~2%で推移した。

精巣は1~3月と8月に2%台になるものの、4~12月は1%前後で推移した。

卵巣、精巣の粗脂肪が冬~春 (12~4月) にかけて増加するのは、春先 (3~4月) の産卵に備えるためではないかと考えられる。

地まきと養殖では中腸腺において、地まきは高い値が続く期間が6~9月なのに対し、養殖では10月まで続くという外は、ほとんど差は認められなかった。

2. 脂肪酸量

図2に脂肪酸量の季節変化を示した。図1の粗脂肪の季節変化と同様、中腸腺は6~9月 (養殖は10月) まで高い値を示し、2月にかけて減少し、卵巣や精巣は12~3月にかけて増加するという変化を示した。粗脂肪と脂肪酸量の相関を求めたところ、中腸腺では0.94と非常に高い相関を示し、卵巣では0.76、精巣ではやや低く0.45の値が得られた。(N=34)

3. 脂肪酸組成比

地まき、養殖ではほとんど差がないので、図3~5に生産量の多い養殖ホタテガイの卵巣、精巣、中腸腺の脂肪酸組成比の季節変化を示した。

表1 部位別粗脂肪及び脂肪酸量の最大,最小,平均値(%)

	卵 巢		精 巢		中 腸 腺	
粗 脂 肪	4.38 0.60	1.70	2.39 0.55	1.23	16.79 2.35	11.26
脂 肪 酸	2.02 0.29	0.83	1.13 0.26	0.53	9.56 1.34	6.08

卵巢はC:16(パルミチン酸)が約20%で最も多く、季節変化も少なかった。次いで、C:20-5(EPA)やC:18-1(オレイン酸)が多い。EPAやC:22-6(DHA), C:20-4(アラキドン酸), C:18-3(リノレン酸), C:16-1(パルミトレン酸)は季節変化が認められ、EPAやパルミトレン酸は12~4月にかけて割合が多く、DHAやアラキドン酸は逆に5~10月に多くなった。

精巢では、6~10月を除いてEPAが最も多く、DHA、パルミチン酸が続いている。パルミチン酸は、卵巢同様季節変化は少なかったが、EPAやDHAは変化が大きかった。EPAやDHAの割合が多く、この2つで40~50%を占めていた。その分、卵巢と比較して、C:14(ミリスチン酸)や、パルミトレン酸が少なかった。

中腸腺は、粗脂肪や脂肪酸量の季節変化が大きかった割には組成比の変化が少なく、EPAやDHAでわずかに変化が認められた程度であった。組成割合の多いのがEPAで、次いでパルミチン酸、パルミトレン酸が多かった。DHAやアラキドン酸は、卵巢、精巢に比べて1/2~1/3と少なかったが逆にパルミトレン酸、C:18-2(リノール酸)は2倍程度多かった。

他の部位(貝柱、外套膜、鰓とむき身全体)の1月及び6月の組成比を図6に示した。

貝柱は、DHAやEPAが多く、次いでパルミチン酸が多い。外套膜や鰓は、DHAが最も多く、パルミチン酸、C:18(ステアリン酸)、EPAが続いて同程度の割合を占めた。貝柱、外套膜、鰓ではリノレン酸が6月に少ない外は、夏冬の差が少なかった。

むき身全体では、6月にはEPAが最も多く、パルミチ

ン酸、DHAが続いているが、1月はパルミチン酸、EPA、DHAがほぼ同割合を占め、差が認められた。

同じ時期の部位別組成比を比較すると(図7, 8), 6月では、貝柱、外套膜、鰓は、DHAが多く、中腸腺、全体はEPAが多く、卵巢、精巢はDHA、EPA、パルミチン酸が同程度の割合を占めている。また、1月では各部位とも組成比にバラツキが認められたが、パルミチン酸は差が少なく、いずれの部位も20%程度を占めていた。

リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸は必須脂肪酸と言われているが、リノール酸を除き、各部位に含まれていた。また、血栓症などの疾病を抑制する作用のあるEPAや、神経系の発達に必要とされるDHAは、昨今健康食品として注目を浴びるようになったが、これらはいずれの部位でも30%以上を占め、特に貝柱では、その割合が多く、約50%を占めていた。

さらに、栄養学的には、飽和脂肪酸量(S)に対する不飽和脂肪酸量(U)の比率(U/S)や、飽和脂肪酸量(S)に対する多価不飽和脂肪酸量(P)の比率(P/S)で論じられることが多い。そこで、図3~6の各組成比をS(飽和脂肪酸量)、M(一価不飽和脂肪酸量)、P(多価不飽和脂肪酸量)に分類し直し図9~12に示した。

卵巢のSは35~40%と変化は少ないが、Mは15~25%、Pが40~50%と季節により若干の変化が見られ、Mは夏に少なく、Pが逆に夏に多くなる傾向が認められた。

精巢では、Sが30%程度で変化が少なく、Mは、10~15%、Pが50~60%を占めた。

中腸腺は、S25%、M25%、P50%前後で一年を通じほとんど変化が認められなかった。

貝柱では、S35%、M10%、P55%程度で、夏冬の差はほとんどなかったが、外套膜は、Mは10%位で差はないが、Sは35~40%、Pは50~55%、鰓もMは10%と差はないが、Sが30~40%、Pが50~60%とS、Pに差が認められた。また、むき身全体では、S30~40%、M10~20%、P50%と、SとMに差が認められた。

U/S比は、卵巢で1.6~2.3(平均1.8)、精巢で1.6~2.5

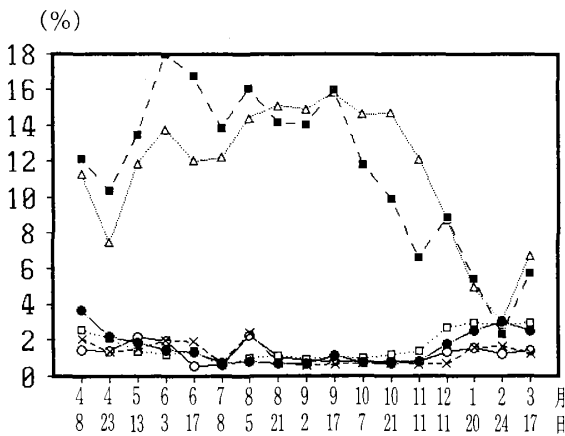


図1 粗脂肪の季節変化

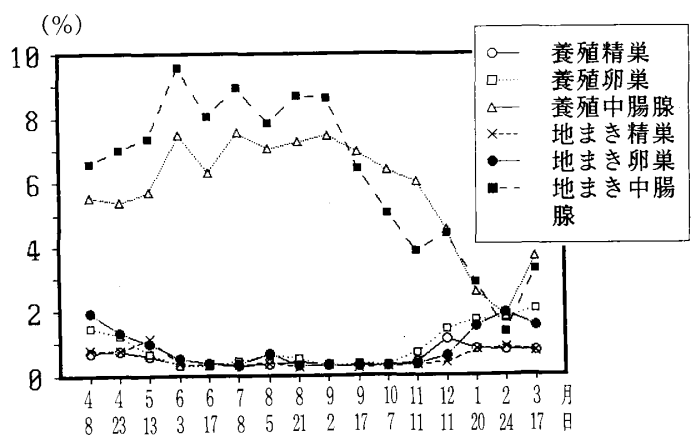


図2 脂肪酸量の季節変化

(平均2.1), 中腸腺で2.0~3.0 (平均2.4), 貝柱は1.8, 2.0, 外套膜は1.7, 2.0, 鰓は1.5, 2.1, むき身全体は1.7, 2.5の値が得られた。

また, P/S比は, 卵巣1.0~1.6 (平均1.2), 精巣1.1~2.1 (平均1.7), 中腸腺1.4~1.9 (平均1.6), 貝柱1.6, 1.7, 外套膜1.4, 1.7, 鰓1.3, 1.8, むき身全体は1.4, 1.7の値が得られた。

U/S比は, 2 が目標とされ, またP/S比は0.7以上が求められているが, P/S比はいずれの部位も目標値を大きく上回り, U/S比も目標値に近い値で, ホタテガイの脂肪は, 良好な脂肪酸組成比を示していることが認められた。

ま と め

1. 粗脂肪と脂肪酸量は卵巣, 精巣, 中腸腺とも同様の季節変化を示し, 高い相関が得られた。
2. どの部位も, C:16 (パルミチン酸) は20%程度を占め季節変化もほとんど認められなかった。
3. 卵巣, 精巣, むき身全体では, 粗組成比に季節変化が認められたが, 中腸腺や貝柱では変化が少なかった。
4. どの部位でも, EPAとDHAの割合が多く, 両者で40~50%を占めた。

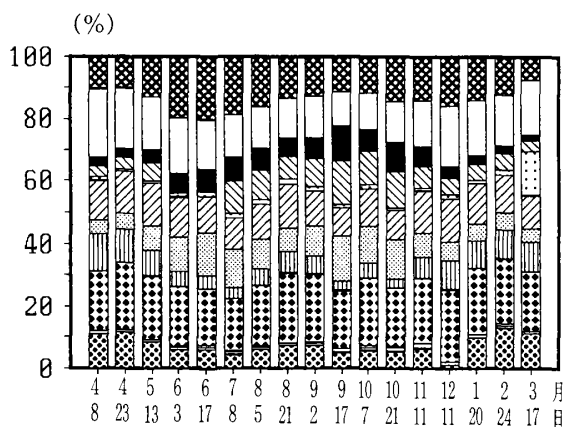


図3 卵巣の脂肪酸組成比の季節変化

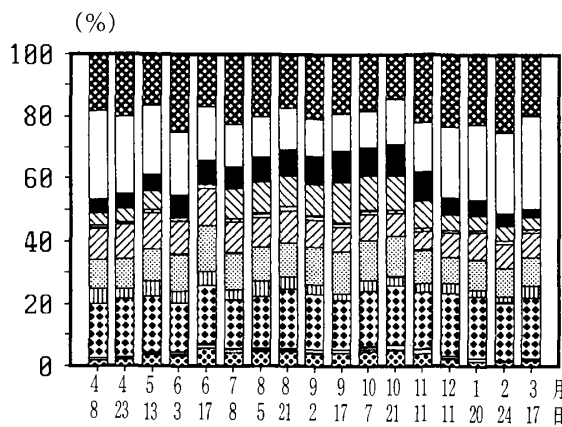


図4 精巣の脂肪酸組成比の季節変化

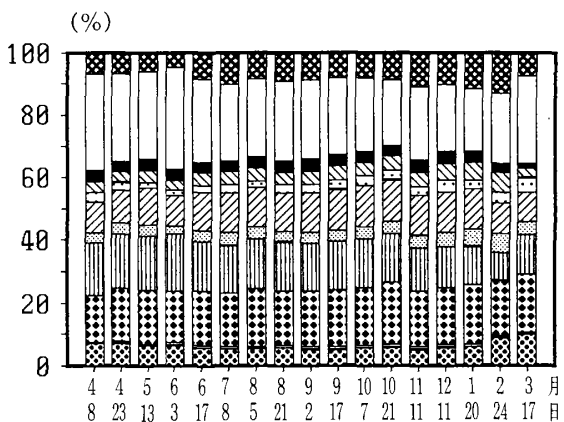


図5 中腸腺の脂肪酸組成比の季節変化

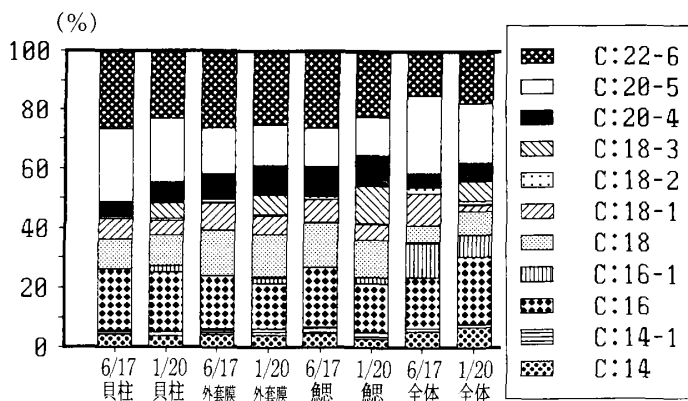


図6 各部位の脂肪酸組成比の季節変化

5. 飽和脂肪酸 (S) は30~40%, 一価不飽和脂肪酸 (M) は10~25%, 多価不飽和脂肪酸 (P) は50~60%で部位により, 差が認められた。

6. U/S, P/S比はいずれの部位も高い値を示した。

参 考 文 献

- 1) 村上淳子 小林英一: むつ湾産ホタテガイの部位別重金属含有量について, 青森県環境保健センター研究報告, 1, 36-43, 1990.
- 2) 村上淳子 高橋政教: ホタテガイの栄養成分について, 青森県環境保健センター研究報告, 2, 16-19, 1991.

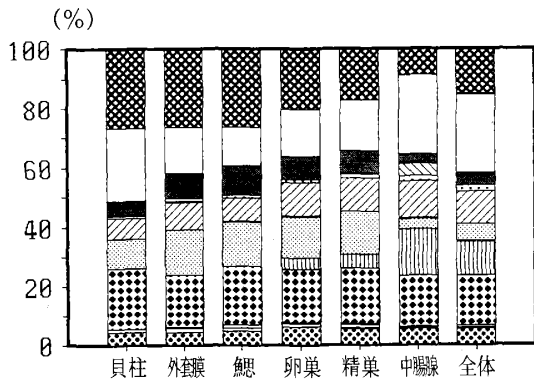


図7 6/17部位別脂肪酸組成比

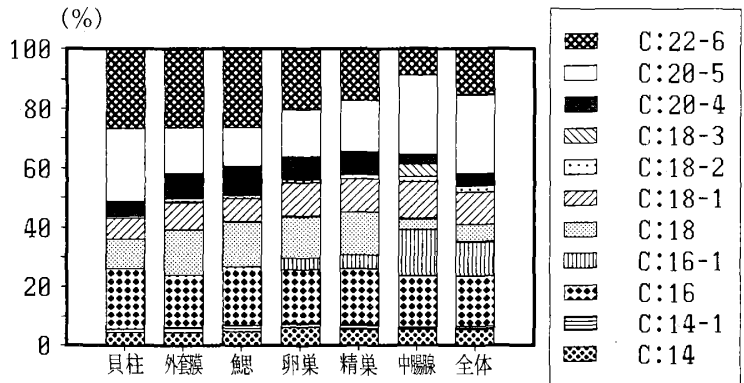


図8 1/20部位別脂肪酸組成比

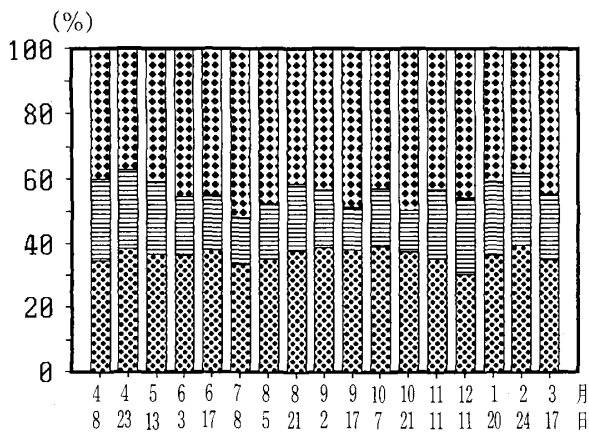


図9 卵巢のSMP比の季節変化

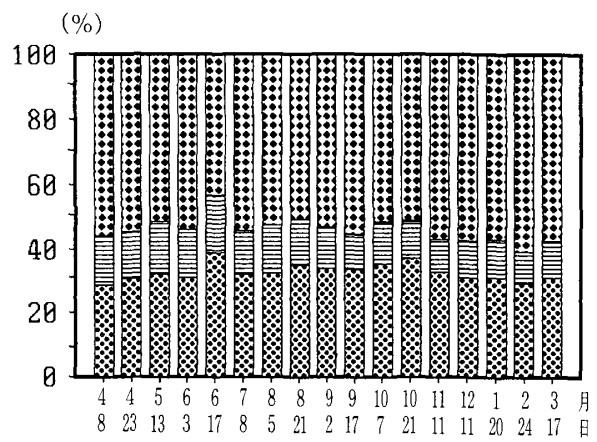


図10 精巢のSMP比の季節変化

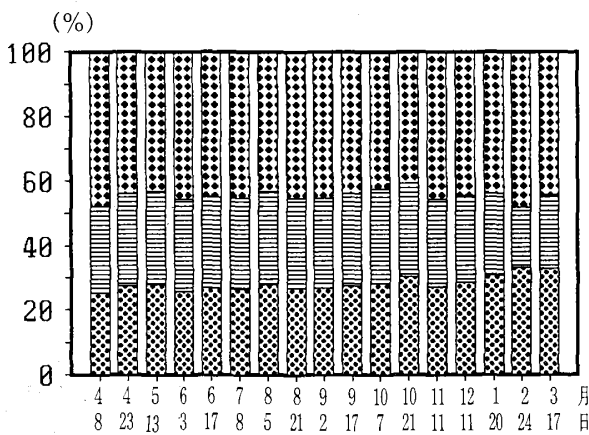


図11 中腸腺のSMP比の季節変化

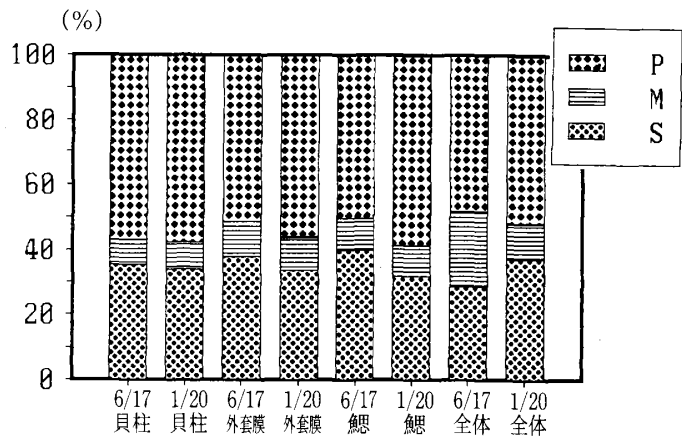


図12 各部位のSMP比

Abstract

Compositions of the Fatty Acid in Scallops

Atsuko MURAKAMI, Kohji MIKAMI and Masanori TAKAHASHI

We clarified in our previous report that lipid in the gonad and mid-gut gland of a scallop varies remarkably every season. Consequently, we examined whether the cause of this seasonal variation of fatty acid composition in the lipid could be determined.

Results showed that with C:16 (palmitic acid), the fatty acid composition indicated an almost constant ratio all the year round both in the gonad and mid-gut gland, while with C:20-5 (EPA), C:22-6 (DHA), C:18-3 (linolenic acid) and C:16-1 (palmitoleic acid), etc. the composition showed a certain seasonal variation in the gonad. However, the variation was very slight in the mid-gut gland.

In addition, the unsaturated fatty acid/saturated fatty acid ratio (U/S) and the polyhydric unsaturated fatty acid ratio (P/S) both showed high values.

有機スズ化合物による陸奥湾底質の汚染調査

野村 眞美 古川 章子 高橋 政教

陸奥湾の底質試料についてトリブチルスズ化合物およびトリフェニルスズ化合物の含有量の調査をした。その結果、西湾はトリブチルスズ化合物により汚染されていることが認められ、青森港に近い地点で最高値を示した。しかし直ちに問題となる濃度レベルではなかった。トリブチルスズ化合物の汚染は主に船舶に由来すると推察された。トリフェニルスズ化合物は全ての試料で不検出であり、トリフェニルスズ化合物による汚染は認められなかった。

Key words : pollution, tributyltin compounds, triphenyltin compounds, sediment, Mutsu bay

はじめに

近年、漁網防汚剤や船底塗料として使用されているトリブチルスズ化合物 (TBTs)、トリフェニルスズ化合物 (TPTs)等の有機スズ化合物による海洋環境や魚介類の汚染が問題となっている¹⁻²⁾。

このため、「化学物質の審査及び製造に関する法律」による特定化学物質としての指定、ならびに関係省庁の行政指導により漁網、船底塗料への使用量の低減化および制限等の措置が講じられている。しかし環境庁の報告では、依然として環境中(水、底質、魚介類)に広範囲に残留しており、その濃度はただちに影響が危惧される状況ではないが横ばいで推移しており、引き続き環境汚染の対策を推進するとともに、環境汚染状況を監視していく必要があるとしている²⁾。

本県でも昭和60年より本県産魚介類について食品としての安全性を確認するため、ビス(トリブチルスズ)オキシド(TBTO)について継続調査を行っている。また平成元年には環境汚染の生物指標として重要視されているムラサキガイを用いたモニタリング調査を行った。これらの調査によるとTBTOが微量ではあるが検出されている³⁻⁵⁾。

一方、陸奥湾は閉鎖性海域であり、ホタテ養殖が盛んに行われているため、有機スズ化合物による環境汚染が危惧されている。しかし、これらについては総合的な調査は行われていない。このため今回、陸奥湾全域の底質試料についてTBTs, TPTsによる汚染実態を把握するため調査をしたので、その結果を報告する。

調査方法

1. 調査地点及び試料

調査地点は陸奥湾内41地点(St. 4は採取不能により欠

測)で図1に示した。

調査試料は1991年8月17日~25日に採取し、直ちに冷凍保存し分析時に解凍して試料とした。

2. 調査項目

底質中の塩化トリブチルスズ(TBTC)、塩化トリフェニルスズ(TPTC)について調査を行った。

3. 分析法

分析法は図2に示したとおりである。

試料からのTBTs, TPTsの抽出は、「底質中のTPT化合物分析法⁶⁾」にしたがった。すなわち塩酸酸性下でTBTC, TPTCとし、ヘキサンで抽出後、抽出液をフロリジルカラムでクリーンアップしアセトンでカラムを洗浄する。つぎにヘキサン:ジエチルエーテル:酢酸(75:25:1)で溶出し、濃縮して抽出液とした。

次に抽出液に2.5%の水素化ホウ素ナトリウム溶液を加え水素化し⁷⁾、生成した水素化トリブチルスズおよび水素化トリフェニルスズに水を加えてヘキサンで逆抽出し、濃縮を行いFPD付キャピラリーGCにより定量を行った。

試料採取量は、水分率により乾泥に換算し数値化した。

4. 装置

島津 GC-14A

5. GC条件

分離カラム CBJ1 (0.25mm i.d×30m) 島津製

キャリアーガス He 1kg/cm²

メイクアップガス N₂ 30ml/min

検出器 FPD (有機スズ用フィルター付)

H₂ 0.6kg/cm² Air 0.5kg/cm²

試料注入量 3 μl スプリットレス注入

試料注入口温度 260°C

検出器温度 260°C

μg/gであったと報告している⁸⁾。これらと今回の調査結果とを比較すると、陸奥湾底質のTBTC濃度は全国的なレベルにおいて低濃度の汚染状況であると思われる。

TBTsの環境中の濃度に関与する最大の要因は、発生源(船舶、ドック、漁網)にどれだけ近いかであるとされている⁹⁾。このため西湾で東湾より検出例が多いのは、西湾は本州・北海道の物流ルートとして船舶の通行回数が多いことが原因と考えられる。また、St.30のTBTCが最高値を示したのは、港湾施設に最も近い地点であり船舶からの影響が大きいことが原因と考えられる。

しかし、底質中のTBTC濃度は底質粒子組成の影響が大きいと考えられる。すなわち西湾が東湾より底質の粒子組成が小さいため吸着能が大きくなり濃度が高くなった可能性がある。このため今後の調査に際して底質の粒度分布を考慮する必要があると思われる。

3. TPTCについて

TPTCはすべての試料から検出されなかった。

環境庁の報告では底質中のTPTsは、検出範囲0.0008～

0.13μg/g、検出頻度54/96となっており、TBTsの濃度よりかなり低い値を示している。このため陸奥湾の底質中のTBTCが低濃度であったことは、TPTCが検出されないことを裏付けていると考えられる。

4. ホタテ養殖施設に漁網防汚剤として有機スズ化合物を使用した可能性がある。しかし、その使用実態は不明である。ホタテ養殖は湾内全域で行われており、使用していたと仮定すると、湾全域の環境汚染が予想される。今回の調査で主に西湾の底質中にTBTCが偏在していたことから、現時点でのホタテ養殖施設からの有機スズ化合物による湾内環境への汚染の可能性は低いと考えられる。

ま と め

陸奥湾の底質41試料について有機スズ化合物の汚染調査を行った。調査項目は、塩化トリブチルスズ、塩化トリフェニルについて行った。

1. 調査を行った41検体中16検体より、TBTCが検出さ

表1 添加回収試験結果

	TBTC添加量 (μg)	回収率 (%)	平均回収率 (%)	CV (%)	TPTC添加量 (μg)	回収率 (%)	平均回収率 (%)	CV (%)
底質 (20g)	1 μg	90.0	88.2	1.9	3 μg	86.0	84.0	1.9
		86.0						
		88.7						

表2 底質中のTBTCおよびTPTC調査結果

(単位: μg/g)

試料	TBTC	TPTC	試料	TBTC	TPTC	試料	TBTC	TPTC
St.1	ND	ND	St.15	tr	ND	St.29	0.011	ND
St.2	ND	ND	St.16	tr	ND	St.30	0.039	ND
St.3	ND	ND	St.17	ND	ND	St.31	0.004	ND
St.4	欠測	欠測	St.18	tr	ND	St.32	0.006	ND
St.5	ND	ND	St.19	tr	ND	St.33	0.004	ND
St.6	ND	ND	St.20	tr	ND	St.34	0.006	ND
St.7	ND	ND	St.21	ND	ND	St.35	ND	ND
St.8	ND	ND	St.22	tr	ND	St.36	tr	ND
St.9	ND	ND	St.23	0.002	ND	St.37	tr	ND
St.10	ND	ND	St.24	0.013	ND	St.38	0.008	ND
St.11	ND	ND	St.25	0.011	ND	St.39	ND	ND
St.12	ND	ND	St.26	0.014	ND	St.40	0.004	ND
St.13	ND	ND	St.27	0.010	ND	St.41	0.015	ND
St.14	tr	ND	St.28	0.004	ND	St.42	0.009	ND

ND: TBTC 0.001 μg/g未満

TPTC 0.002 μg/g未満

tr: 検出限界未満で検出

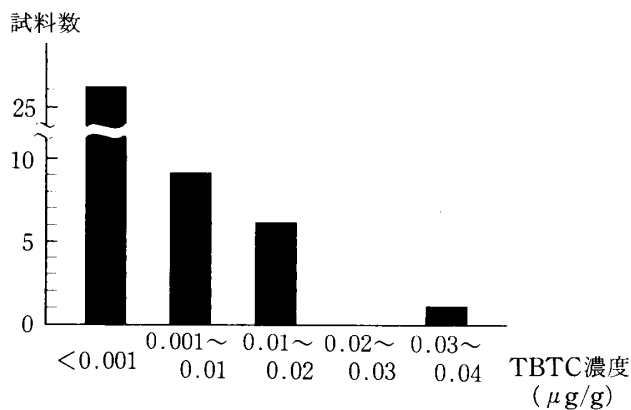


図2 TBTC濃度別分布図

れた。TPTCはすべての検体で不検出であった。

2. TBTCは0.004~0.039µg/gで検出され、St.30以外は0.02µg/g以下であり、低濃度ではあるが汚染されていることが認められた。
3. 東湾より西湾が検出頻度が高く、船舶の通行が多いことが原因と推察された。
4. St.30が0.039µg/gと高い値を示したのは港湾施設に最も近い地点であることが原因と推察された。

TBTsは水圏に意図的に放出される化合物の中では生態毒性が最強であるという指摘がある¹⁰⁾。底質中に吸着された有機スズ化合物の分解速度は非常に遅く、TBTsの半減期は4~5ヶ月(上層)、>500日(下層)とされており、極めて難分解性の物質である⁹⁾。

有機スズ化合物の生物濃縮はかなり高い濃縮性を有することが知られており、竹内ら¹¹⁾によると、魚介類中のTBTsは低レベルであるが横這いあるいは微増傾向であり、TPTsは減少傾向であるが蓄積レベルはTBTsより高いと報告している。

このため、有機スズ化合物は低濃度であっても長期間に環境中に残留することにより、生物に取り込まれ将来影響を及ぼす可能性がある。

有機スズ化合物の生態影響は貝類で顕著であり、巻貝の生殖不能や、フランス産カキの殻の異常及びへい死は有機スズ化合物による汚染が原因であるとされている⁹⁾。

佐藤¹²⁾によると、1988年の陸奥湾産ホタテガイの異常貝出現及びへい死は、養殖個体数が極端に多いことが主因である。しかし出現のメカニズムは不明であり特徴として雌の個体が特に多かったと報告している。このためホタテガイの異常貝及びへい死と有機スズ化合物との間には、何らかの因果関係がある可能性がある。

今後、陸奥湾の海水、底生生物および主要水産物のホタテガイ等を総合的に調査し、有機スズ化合物による汚染の監視を行う必要があると思われる。

文 献

- 1) 食品中のビストリブチルスズオキシドの安全性評価検討委員会報告、昭和60年4月26日。
- 2) 環境庁保健部保健調査室：有機スズ化合物による環境汚染状況について。官公庁公害専門資料、27(1)、16~23、1992。
- 3) 秋山由美子 野村真美 小林英一：魚介類中のビストリブチルスズオキシドの調査結果。青森県衛生研究所報、25、59、1988。
- 4) 高橋政教 村上淳子 小林英一：陸奥湾におけるムラサキガイを用いた環境化学物質調査。青森県環境保健センター研究報告、1、11~15、1990。
- 5) 秋山由美子 小林英一：ホタテガイ中のビストリブチルスズオキシドとクロルデン類の調査結果。青森県環境保健センター業務年報、平成2年度、37、1992。
- 6) 環水第239号(平成元年11月17日付)
- 7) 環境庁環境保健部保健調査室：昭和63年度化学物質分析法開発調査報告書。80~97、1989。
- 8) 千葉久子 広島紀以子 関敏彦 角田行：有機スズ化合物による仙台港地先海域の汚染調査(第2報)。仙台市衛生研究所報、19、390~398、1989。
- 9) 森田昌敏：有機スズによる環境汚染-汚染の現状と対策技術。1992年会環境科学シンポジウム講演要旨集、206、1992。
- 10) 荒井真一：公害と対策。24、1081、1988。
- 11) 竹内正博 水石和子 山野辺秀夫 中村弘：有機スズ化合物の衛生学的研究(第7報)、魚介類中のトリブチルスズおよびトリフェニルスズ化合物含有量(1988-1990年度)東京都衛生研究所年報、42、77~85、1991。
- 12) 佐藤恭成：1988年産ホタテガイの異常貝出現及びへい死について。青森県水産増殖センター事業報告、21、132、1992。

Abstract

**A Study on Pollution caused by Organic Tin Compounds
from the Sediment in Mutsu Bay**

Masami NOMURA, Akiko KOGAWA and Masanori TAKAHASHI

We examined some sediment samples from Mutsu Bay with a view to examining the contents of tributyltin compounds and triphenyltin compounds. As a result, it was determined that the western bay has been polluted by the tributyltin compounds, whose maximum value was found at a point near Aomori Port. However, the value has not yet reached any level of concentration requiring urgent action. We presumed that the pollution resulting from tributyltin compounds was mainly caused by shipping. No triphenyltin compounds were detected in all the samples, therefore pollution caused by triphenyltin compounds were not apparent.

水質・底質化学物質調査におけるGC/MS分析の基礎的検討

石塚 伸一

水質・底質化学物質調査におけるGC/MS分析の基礎的検討を行った結果、次のとおりであった。

1. DFTPPのマススペクトルパターンチェックを行ったところ、マススペクトルの分解能、感度、アイソトープ比は、良好であった。
2. 検討対象20物質は、5%フェニルメチルシリコン系キャピラリーカラム装着のGC/MS/SIMにより、分離定量が可能であった。
3. GC/MS注入量が10-1000pgにおける検量線の相関係数は、0.996以上であった。
4. 水質の検出限界値は、ほとんどの物質が、モニタリング調査の目標値である10ng/l未満であった。
水質の回収率は、BHT以外は70%以上と良好であった。また、分析精度は、TBP以外は、相対標準偏差が10%未満であった。
5. 底質の検出限界値は、ほとんどの物質が、モニタリング調査の目標値である1ng/g未満であった。
底質の分析精度は、DDT類、p-ジクロロベンゼン、TBP、B(a)p以外は相対標準偏差が10%未満であった。

Key words : GC/MS, fused silica capillary column, selected ion monitoring, chemical substance, water and bottom sediment

はじめに

化学物質の中にはその有益性の反面、人の健康や生態系に悪い影響を及ぼすものがある。

化学物質による環境汚染を未然に防止するため、化学物質の環境中濃度を調査することが重要となってきた。

環境庁は化学物質安全性総点検調査を実施しており、本県でも環境庁の委託を受け、平成3年度よりGC/MSを用いて水質・底質モニタリング調査を実施することとなった。

GC/MS分析法は、化学物質の検索、微量分析、多成分同時分析が可能であり、最近広く使われてきている¹⁾。一方、環境中の化学物質濃度は、非常に低レベルであることから、分析操作全体における精度管理が要求されている。

今回、水質・底質化学物質調査におけるGC/MS分析について、基礎的検討を行ったので結果を報告する。

検討方法

1. 検討に用いた試料：十三湖中央の水質・底質
2. 検討年月：平成3年11月-平成4年12月
3. 検討対象物質

検討対象物質は、環境中で残留性の高い有機塩素化合物など次の20物質である。このなかで*印は「化学物質

の審査及び製造等の規制に関する法律」に基づく第1種特定化学物質である。

HCB*,ディルドリン*,DDT類3種(p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT*),クロルデン類4種(trans-クロルデン*, cis-クロルデン*, trans-ノナクロル*, cis-ノナクロル*)HCH類2種(α -HCH, β -HCH),ジクロロベンゼン類3種(o-ジクロロベンゼン, m-ジクロロベンゼン, p-ジクロロベンゼン),ターフェニル類3種(o-ターフェニル, m-ターフェニル, p-ターフェニル),BHT,リン酸トリブチル及びベンゾ(a)ピレン。

4. 試薬

ヘキサン	和光純薬	残留農薬分析用	1000
アセトン	和光純薬	残留農薬分析用	1000
アセトニトリル	和光純薬	残留農薬分析用	1000
ベンゼン	和光純薬	残留農薬分析用	1000
シリカゲル	和光純薬	ワコーゲル	C-200
塩化ナトリウム	関東化学	残留農薬分析用	
	電気炉	600度 9時間加熱	
硫酸ナトリウム	関東化学	残留農薬分析用	
	電気炉	600度 9時間加熱	
精製水		蒸留イオン交換水をヘキサンで2回洗浄後煮沸	
精製活性炭	Atlas powder Co.:	和光純薬	
	グルコG活性炭	をアセトン、ベンゼンで洗浄	

標準物質	環境庁(日本環境衛生センター調製) より配布
内標準物質	環境庁(日本環境衛生センター調製) より配布
サロゲート物質	環境庁(日本環境衛生センター調製) より配布

5. 器具及び装置

分液ロート	共栓付きガラス製 2l, 300ml, 200ml等(コックもガラス製)
クロマト管	ガラス管(内径 10mm) (コックもガラス製)(アルミ箔で遮光)
遠心分離器	国産遠心器(株) H-107N
超音波洗浄器	BRANSONIC 220
GC/MS	島津 QP-1000EX(四重極型) (ただし検出器はQP-1100EXと同じLND型)

6. 試料の採取方法

水質試料はステンレスバケツ, 底質試料はエクマンバー
ジ採泥器によって採取した。

7. 試料の保存方法

採取した水質, 底質試料は, 褐色ガラスビン(容量3
l)に密栓して冷暗所(4度)に保存した。

保存容器は, 洗剤, 0.1N塩酸, 精製水, アセトンの順
に洗浄後, 乾燥させた褐色共栓付きガラスビンを用いた。

8. 試料の前処理

水質・底質モニタリング調査マニュアル(1991)²⁾に従っ
て試料の前処理を行った。

なお, ジクロロベンゼン類以外の底質抽出液について
は, カラムクリーンアップ後の各フラクションを混合し
ても妨害なく測定できるため, フラクション1, 2及び
活性炭カラム処理したフラクション3を混合して濃縮後,
内標準を加えてGC/MS測定用試料とした。

9. GC/MS測定条件

GC/MS測定条件は表1のとおりである。

結果及び考察

1. GC/MS性能チェック

(1) MS部

当初のMSは, 四重極型のものであり, この装置は, COM
のマススペクトルパターン補正により, 磁場型と同等の
マススペクトル相対強度が出力されるようになっている。

分析にあたり, DFTPPのパターンチェックにより, 分
解能, 感度, アイソトープ比に関する基準²⁾が規格内にあ
るかどうかがMSの性能試験を行った。

分析条件は表1のとおりである。

DFTPP (Decafluorotriphenylphosphine) のキーイ
オンの測定値は表2-(1)のとおりであった。

キーイオン強度比は3点において基準を若干はずれる
ものの, ほぼ基準に合致していた。

従って, 磁場型とほぼ同じマススペクトルパターンが
得られていると考えられる。

なお, MSの検出器がLNDに変更される前(EM管)の
DFTPPのパターンは表2-(2)のとおりである。

LND検出器よりも低質量側の強度が強く出ていた。

(2) キャピラリーカラムの性能³⁾

調査対象物質の保持時間, 分離度, 分離数などの適切
な条件を検討し, GC/MS分析条件を表1のとおり設定す
ることとした。

表2-(1) DFTPPのキーイオンの測定値(LND型)

m/z	測定強度比	強度比の基準	評価
51	20.0	20.8-36.4	×
68	0.9	0.5以下	×
69	24.9	20.8-36.4	○
70	0.0	5.0以下	○
127	23.1	18.2-31.2	○
197	0.0	0.5以下	○
198	52.0	50以上	○
199	3.4	2.1-4.7	○
275	24.9	10.4-23.4	×
441	16.3	20.3以下	○
442	100	100	-
443	20.3	14-24	○

注1) 注入量50ng。

注2) 強度比の基準値は磁場型の装置によるものである。
また, 強度比の基準値は, 相対強度(例えば, m/
z275の強度は, m/z198のピークの20~45%)であ
るが, ここでは, その計算値を示している。

表2-(2) DFTPPのキーイオンの測定値(EM管)

m/z	測定強度比	強度比の基準	評価
51	50.1	29-50.8	○
68	1.0	1.1以下	○
69	53.9	29-50.8	×
70	0.0	10.8以下	○
127	35.3	25.4-43.6	○
197	0.6	0.7以下	○
198	72.6	50以上	○
199	4.7	2.9-6.5	○
275	17.1	14.5-32.7	○
441	15.2	21.1以下	○
442	100	100	-
443	21.1	14-24	○

注1) 注入量50ng。

注2) 強度比の基準値は, 相対強度(例えば, m/z275の
強度は, m/z198のピークの20~45%)であるが, こ
こでは, その計算値を示している。

表1 GC/MS測定条件

使用GC部	島津GC14A	使用MS部	QP1000EX
カラム	CBJ5 (0.25mm φ, 30m)	イオン化法	EI
カラム温度 (°C)	50-80-280-290	イオン源温度 (°C)	250
注入口温度 (°C)	60- (30) -280	イオン源圧 (torr)	5 * 10 ⁻⁶
インレット温度 (°C)	280	イオン化電圧 (eV)	70
ヘリウム流量 (ml/min)	0.96	イオン化電流 (μA)	60
平均線速度 (cm/s)	32.5	イオンマルチ電圧 (kV)	2.1 (Gain3)
注入方法	OCI	検出モード	SIM
注入量 (μl)	1	分解能 (M/ΔM)	1.5M

注1) カラム温度 50°C (2 min) - (4°C/min) - 80°C - (8°C/min) - 280°C - (1°C/min) - 290°C (5min)

注2) OCI: オンカラム試料導入, 昇温

注3) 注入口温度 60°C (0.1min) - (30°C/min) - 280°C (20min)

注4) カラムヘッド圧 0.5kg/cm²

注5) 平均線速度 $u=L/T_R$ (L: カラムの長さ, T_R : メタンの保持時間)

なお, BHTはGC注入口の温度が高い場合には, 分解する可能性があるため, 注入口の温度は60°Cから昇温することとした。

使用するカラム及び分析条件等における調査対象物質, サロゲート化合物, 内標準物質の分離状況を確認するため, PTRI, テーリング度 (TF), 分離数 (TZ), 分離度 (R) を求めたところ表3, 4のとおりであった。

なお, PTRI等の計算式は, 次のとおりである。

表4 分離度

物	質	名	分離度
m-ジクロロベンゼン	p-ジクロロベンゼン		3.09
p-ジクロロベンゼン	o-ジクロロベンゼン		11.4
ベンゾ(a)ピレン	ベンゾ(e)ピレン		1.15

注) 同じm/zでモニターする異性体のうち, 分離に特に留意するものについて記載した。

表3 キャピラリーカラムの性能

物質名	注入量 (ng)	PTRI	テーリング度	分離数
HCB	2.9	1734	1.00	19.1
ディルドリン	2.9	2222	0.80	12.9
p,p'-DDE	2.9	2211	0.89	12.9
p,p'-DDD	2.9	2305	1.00	12.9
p,p'-DDT	2.9	2389	1.00	12.9
trans-クロルデン	2.9	2139	1.00	15.6
cis-クロルデン	2.3	2170	1.00	15.6
trans-ノナクロル	2.3	2181	0.97	15.6
cis-ノナクロル	2.6	2323	1.17	12.9
α-HCH	3.0	1717	0.75	19.1
β-HCH	2.9	1770	0.75	19.1
o-ジクロロベンゼン	3.0	1037	1.00	40.1
m-ジクロロベンゼン	3.0	1006	1.00	40.1
p-ジクロロベンゼン	2.9	1013	1.00	40.1
BHT	3.0	1519	1.00	15.8
o-ターフェニル	2.9	1908	1.00	14.3
m-ターフェニル	2.9	2171	0.88	15.6
p-ターフェニル	2.9	2220	1.00	12.9
リン酸トリブチル	18.0	1654	1.43	17.0
ベンゾ(a)ピレン	5.8	2890	1.00	31.4

注) キャピラリーカラム：島津 CBJ5 (0.25mm φ, 30m) (5%フェニルメチルシリコン)

$$PTRI = 100 * Z + 100 * n * (T_x - T_z) / (T_{z+n} - T_z)$$

Z : nアルカンの炭素数

T_x : 物質Xの保持時間

T_z : nアルカンC_zの保持時間

T_{z+n} : nアルカンC_{z+n}の保持時間

n : 調査対象物質の前後に溶出するnアルカン (C_z, C_{z+n}) の炭素数の差

t_R : 保持時間

z : nアルカンの炭素数

n : 調査対象物質の前後に溶出するnアルカン (C_z, C_{z+n}) の炭素数の差

$$\text{分離度 (R)} = 1.18 * (t_{R,1} - t_{R,2}) / (W_{h/2,1} + W_{h/2,2})$$

W_{h/2} : ピークの半値幅

t_R : 保持時間

1,2 : 隣合うピーク1,2

$$\text{分離数 (TZ)} = (t_{R,z+n} - t_{R,z}) / n / (W_{h/2,z} + W_{h/2,z+n}) - 1$$

W_{h/2} : ピークの半値幅

キャピラリーカラムには、CBJ5 (5%フェニルメチルシリコン) を用いた。テーリング度、分離数等ほぼ良好な分析条件が得られた。経時的にB(a)p等多環芳香族炭素水素がテーリングする傾向にあった。

GCで完全分離できなかったものでも、SIMにおけるモニターイオンを適切に設定することにより、互いに妨害とならない条件が得られた。

物質の保持時間は、装置、温度条件、液相保持量等が異なれば、変化するが、PRTIは、GCカラムの固定相液体が同じであれば、GC設定条件が異なっても物質毎には

ほぼ同じになるとされている³⁾。

他機関でのPTRI⁴⁾と比較すると図1のとおり良く一致していた。

(3) 検量線

検量線は、28物質混合標準溶液（測定対象物質20、サロゲート化合物5、内標準物質3）をGC/MSに注入して作成した。

相関係数は表5のとおり0.996以上であり、直線性は良好であった。

(4) 装置の検出限界値

測定対象物質をGC/MSへ10, 100, 200pg注入し、このうちS/N比が20程度の量のものをさらに3回注入した。

S/N比が20程度の量を4回注入して得られた標準偏差の3倍値から、装置の検出限界値を算出した。

装置の検出限界値＝注入量×内標との面積比の3σ/内標との面積比の平均

装置の検出限界値は表6のとおりであった。

なお、ジクロロベンゼン類について注入量を変えてみたところ、表7のとおり10pg注入の方が、100pg注入時の1/2から1/3程度になっていた。

(5) 水質の検出限界値、回収率、許容差用精度

検量線の直線回帰が成立する濃度範囲の3～5倍の濃度に相当する量の測定対象物質を試料水に添加し、7回の全分析を行い、水質の検出限界値を求めた⁵⁾。また、あわせて、回収率、許容差用精度を求めた。

検出限界値 (Dn) = t (n-1, 0.02) Sc

n = 7 のときの t (n-1, 0.02) : 3.143

Sc : 7 回の測定値の標準偏差

n = 7 のときの検出限界値の95%信頼区間は次式のとおりである。

$LCL_{DN} = 0.64Dn$

$UCL_{DN} = 2.20Dn$

水質の検出限界値、回収率、許容差用精度は表8に示すとおりであった。

水質の検出限界値は、ほとんどの物質が水質・底質モニタリング調査の目標値である10ng/l未満であった。

TBP, デイルドリン, BHTは変動が大きいため、10ng/lを超えた。

内標準による回収率をみると、BHTは特に損失しやすい物質であることが分かった。

BHT以外は回収率70%以上であり、回収率は良好であった。

サロゲート化合物による回収率をみると、BHTは101%と回収率補正されていた。

精度については、TBP以外は、相対標準偏差が10%未満と良好であった。

(6) 底質の検出限界値、回収率及び許容差用精度

底質試料に測定対象物質、サロゲート化合物を添加し、7回の添加回収試験を行い、底質の検出限界値を求めた。また、あわせて、回収率、及び許容差計算用精度を求めた。底質の検出限界値、検出限界値の95%信頼区間の計算式は水質のときと同じである。

底質の検出限界値、回収率及び許容差用精度を表9に示す。

ほとんどの物質の検出限界値が水質・底質モニタリング調査の目標値である1ng/g未満であった。

1ng/gを超えたのは、底質に検出限界目標値を超える量が含まれているp,p'-DDD, p,p'-DDT, p-ジクロロベンゼン, B(a)pと変動の大きいBHT, TBPであった。

内標準による回収率をみると、HCBとBHTの回収率が低かった。

精度については、DDT類, p-ジクロロベンゼン, TBP, B(a)p以外は、相対標準偏差が10%未満と良好であった。

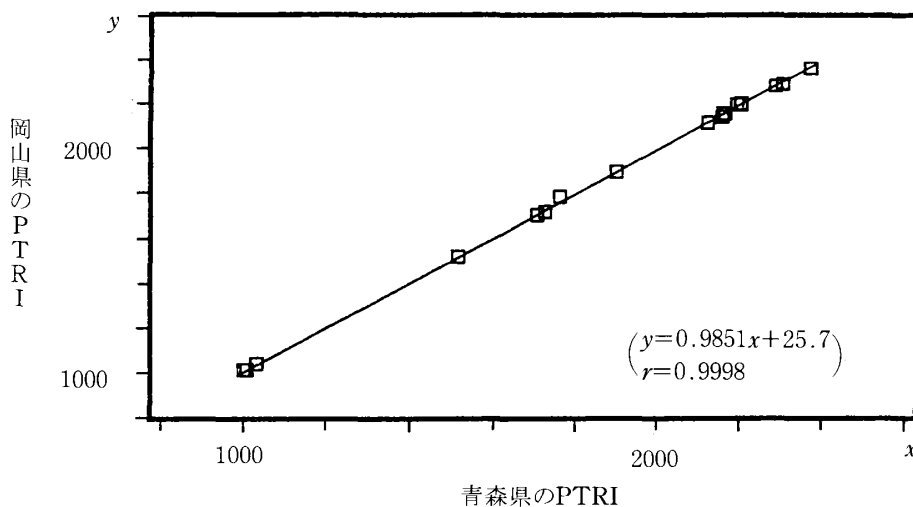


図1 青森県と岡山県測定のパトリ

表5 相 対 感 度 係 数

(測定年月日 H.4.1.17 ; H.4.2.20)

物 質 名	測 定 範 囲 (pg)	サロゲート による相対 感度係数	サロゲート による相対 標準偏差 (%)	内 標 準 に よる相対 感度係数	内標準によ る相対標 準偏差(%)	検量線の 相関係数
HCB	10 ⁻ 200	1.1886	7.49	0.4726	11.1	0.9997
ディルドリン	50 ⁻ 1000			0.06980	9.94	0.9993
p,p'-DDE	10 ⁻ 200			0.3670	7.09	0.9983
p,p'-DDD	10 ⁻ 1000			0.3330	9.84	0.9996
p,p'-DDT	25 ⁻ 1000			0.1518	9.82	0.9999
trans-クロルデン	10 ⁻ 200			0.2045	3.82	0.9986
cis-クロルデン	10 ⁻ 200			0.1818	2.85	0.9994
trans-ノナクロル	10 ⁻ 200			0.1580	7.33	0.9989
cis-ノナクロル	10 ⁻ 200			0.1310	11.0	0.9990
α -HCH	10 ⁻ 200			0.1661	9.50	0.9960
β -HCH	10 ⁻ 200			0.1247	7.89	0.9999
o-ジクロロベンゼン	10 ⁻ 200	0.8753	13.1	0.3286	7.42	0.9994
m-ジクロロベンゼン	10 ⁻ 200	0.9329	13.7	0.3501	8.13	0.9995
p-ジクロロベンゼン	10 ⁻ 200	0.9577	11.3	0.3646	8.78	0.9987
BHT	10 ⁻ 200	1.1298	3.24	0.5395	12.5	0.9981
o-ターフェニル	10 ⁻ 200	0.6838	9.42	0.8378	9.23	0.9995
m-ターフェニル	10 ⁻ 200	0.8261	4.83	1.012	3.38	0.9996
p-ターフェニル	10 ⁻ 200	1.0149	4.92	1.243	4.36	0.9994
リン酸トリブチル	50 ⁻ 1000			0.1730	12.6	0.9997
ベンゾ(a)ピレン	10 ⁻ 200	1.1303	8.87	1.227	7.79	0.9989

注) Dichlorobenzene類 : H.4.1.17測定のもの

Dichlorobenzene類以外 : H.4.2.20測定のもの

表6 装置の検出限界値

物質名	注 入 量 (pg)	内 標 と の 面 積 比 の 平 均	内 標 と の 面 積 比 の 3 σ	装 置 の 検 出 限 界 値 (pg)
HCB	100	1.7063	0.04321	2.5
ディルドリン	200	0.2651	0.01849	13.8
p,p'-DDE	100	0.6952	0.11181	15.9
p,p'-DDD	100	0.9533	0.03368	3.5
p,p'-DDT	100	0.7361	0.04923	6.6
trans-クロルデン	100	0.5588	0.05868	10.4
cis-クロルデン	100	0.5926	0.06458	10.8
trans-ノナクロル	100	0.5894	0.09583	16.1
cis-ノナクロル	100	0.4969	0.05061	10.1
α -HCH	100	0.8757	0.10579	12.0
β -HCH	100	0.5612	0.09693	17.1
o-ジクロロベンゼン	10	0.3172	0.02984	0.94
m-ジクロロベンゼン	10	0.3558	0.02582	0.73
p-ジクロロベンゼン	10	0.3678	0.02821	0.77
BHT	100	2.4956	0.06591	2.6
o-ターフェニル	100	2.4477	0.05833	2.4
m-ターフェニル	100	2.2109	0.13230	5.9
p-ターフェニル	100	2.2735	0.18464	8.0
リン酸トリブチル	200	0.6165	0.19942	64.0
ベンゾ(a)ピレン	100	1.2766	0.26925	21.1

表7 装置の検出限界値の注入量依存性

注 入 量	(単位: pg)	
	100pg	10pg
m-ジクロロベンゼン	1.46	0.73
p-ジクロロベンゼン	2.57	0.77
o-ジクロロベンゼン	3.17	0.94

表8 水質の検出限界値及び許容差計算用精度

物質名	検出限界推定値, 試料濃度(ng/l)	分析値(ng/l)	回収率(内標準ニヨル)	回収率(サロゲートニヨル)	標準偏差(Sc)	検出限界(Dn)(ng/l)	95%信頼区間UCL _{Dn}	95%信頼区間LCL _{Dn}	許容差用精度(σ)
HCB	3(25)	27.2	70.7	109	0.475	1.5	3.3	1.0	0.475
ディルドリン	30(150)	113	75.2		5.303	16.7	36.7	10.7	5.303
p,p'-DDE	3(25)	19.5	78.0		0.616	1.9	4.3	1.2	0.616
p,p'-DDD	5(25)	22.4	89.7		1.460	4.6	10.1	2.9	1.460
p,p'-DDT	5(25)	24.1	96.3		1.374	4.3	9.5	2.8	1.374
trans-クロルデン	5(25)	20.2	80.8		1.412	4.4	9.8	2.8	1.412
cis-クロルデン	5(25)	21.0	84.2		1.122	3.5	7.8	2.3	1.122
trans-ノナクロル	10(36)	30.3	84.2		1.640	5.2	11.3	3.2	1.640
cis-ノナクロル	10(25)	21.6	86.6		1.627	5.1	11.2	3.3	1.627
α-HCH	10(25)	27.0	108		3.132	9.8	21.7	6.3	3.132
β-HCH	10(25)	18.5	73.9		1.935	6.1	13.4	3.9	1.935
o-ジクロロベンゼン	5(50)	47.8	87.1	95.7	1.023	3.2	7.1	2.1	1.023
m-ジクロロベンゼン	5(50)	48.7	80.3	97.3	0.965	3.0	6.7	1.9	0.965
p-ジクロロベンゼン	5(50)	47.8	77.3	95.7	1.427	4.5	9.9	2.9	1.427
BHT	20(25)	23.9	41.8	95.6	4.136	13.0	28.6	8.3	4.136
o-ターフェニル	5(25)	19.4	77.6	77.5	1.472	4.6	10.2	3.0	1.474
m-ターフェニル	10(50.5)	63.1	99.3	125	1.532	4.8	10.6	3.1	1.532
p-ターフェニル	5(25)	25.6	94.4	102	1.467	4.6	10.1	3.0	1.467
リン酸トリブチル	50(156)	170	109		24.66	77.5	170.5	49.6	24.66
ベンゾ(a)ピレン	15(100)	101	101	117	2.607	8.2	18.0	5.2	2.607

注) () 内は試料濃度(添加濃度)である。

表9 底質の検出限界値及び許容差計算用精度

物質名	検出限界推定値, 試料濃度 (ng/g)	分析値 (ng/g)	回収率 (内標準ニヨル)	回収率 (サロゲートニヨル)	標準偏差 (Sc)	検出限界 (Dn) (ng/g)	95 % 信頼区間 UCL _{Dn}	95 % 信頼区間 LCL _{Dn}	許容差用精度 (σ)
HCB	0.5(2.02)	1.68	35.5	78.4	0.0327	0.10	0.23	0.066	0.0327
ディルドリン	1.0(6.00)	4.48	70.5		0.2101	0.71	1.56	0.45	0.2100
p,p'-DDE	1.0(2.42)	1.56	61.4		0.2327	0.73	1.61	0.47	0.2327
p,p'-DDD	2.0(6.00)	8.82	135		1.2667	3.98	8.76	2.55	1.2667
p,p'-DDT	2.0(6.06)	8.66	120		0.9418	2.96	6.51	1.89	0.9418
trans-クロルデン	0.4(2.40)	2.13	83.0		0.0991	0.31	0.69	0.20	0.0991
cis-クロルデン	0.4(2.40)	1.94	76.1		0.0845	0.27	0.58	0.17	0.0845
trans-ノナクロル	0.4(1.44)	1.45	94.9		0.0571	0.18	0.40	0.11	0.0571
cis-ノナクロル	0.4(1.63)	1.70	97.8		0.1109	0.35	0.77	0.22	0.1109
α-HCH	1.0(6.12)	5.20	79.9		0.1901	0.60	1.31	0.38	0.1901
β-HCH	1.0(6.00)	5.60	87.8		0.2236	0.75	1.66	0.48	0.2236
o-ジクロロベンゼン	0.5(4.12)	4.17	111	96.6	0.2337	0.73	1.62	0.47	0.2337
m-ジクロロベンゼン	0.5(4.12)	4.23	108	98.1	0.2296	0.72	1.59	0.46	0.2296
p-ジクロロベンゼン	1.0(4.04)	3.92	109	92.6	0.4203	1.32	2.91	0.85	0.4203
BHT	1.0(4.08)	5.89	38.1	136	0.5397	1.70	3.73	1.09	0.5397
o-ターフェニル	0.5(2.00)	2.19	59.2	103	0.0949	0.30	0.66	0.19	0.0949
m-ターフェニル	0.5(2.02)	2.67	70.7	124	0.0795	0.25	0.55	0.16	0.0795
p-ターフェニル	0.5(2.02)	2.35	62.6	109	0.0292	0.092	0.20	0.059	0.0292
リン酸トリブチル	2.0(6.24)	4.58	67.0		0.9184	3.09	6.80	1.98	0.9184
ベンゾ(a)ピレン	2.0(4.00)	3.66	86.4	86.1	0.7932	2.49	5.48	1.60	0.7932

注1) () 内は試料濃度 (添加濃度) である。

注2) (ng/g) は (ng/g-dry) のことである。

表10 測定物質の質量数 (m/z) 及び内標準物質の質量数 (m/z)

物質名	測定質量数 (m/z)	測定物質の 注入量 (pg)	内標準物質名	内標準 (m/z)	サロゲート 物質名	サロゲート (m/z)
HCB	283.8	10 ⁻ 200	F-d ₁₀	212.1	HCB- ¹³ C ₆	289.8
ディルドリン	262.9	50 ⁻ 1000	F-d ₁₀	212.1		
p,p'-DDE	246.0	10 ⁻ 200	F-d ₁₀	212.1		
p,p'-DDD	235.0	10 ⁻ 1000	F-d ₁₀	212.1		
p,p'-DDT	235.0	25 ⁻ 1000	F-d ₁₀	212.1		
trans-クロルデン	372.8	10 ⁻ 200	F-d ₁₀	212.1		
cis-クロルデン	372.8	10 ⁻ 200	F-d ₁₀	212.1		
trans-ノナクロル	408.8	10 ⁻ 200	F-d ₁₀	212.1		
cis-ノナクロル	408.8	10 ⁻ 200	F-d ₁₀	212.1		
α-HCH	180.9	10 ⁻ 200	F-d ₁₀	212.1		
β-HCH	180.9	10 ⁻ 200	F-d ₁₀	212.1		
o-ジクロロベンゼン	146.0	10 ⁻ 200	N-d ₈	136.0	o-D-d ₄	152.0
m-ジクロロベンゼン	146.0	10 ⁻ 200	N-d ₈	136.0	o-D-d ₄	152.0
p-ジクロロベンゼン	146.0	10 ⁻ 200	N-d ₈	136.0	o-D-d ₄	152.0
BHT	205.2	10 ⁻ 200	F-d ₁₀	212.1	BHT-d ₂₁ H ₃	222.3
o-ターフェニル	230.1	10 ⁻ 200	F-d ₁₀	212.1	p-T-d ₁₄	244.2
m-ターフェニル	230.1	10 ⁻ 200	F-d ₁₀	212.1	p-T-d ₁₄	244.2
p-ターフェニル	230.1	10 ⁻ 200	F-d ₁₀	212.1	p-T-d ₁₄	244.2
リン酸トリブチル	99.0	50 ⁻ 1000	F-d ₁₀	212.1		
ベンゾ(a)ピレン	252.1	10 ⁻ 200	P-d ₁₂	264.2	B(a)p-d ₁₂	264.2

注1) 内標準物質, サロゲート物質の注入量: 50pg

注2) BHT-d₂₁H₃のm/z: BHT-d₂₁H₃のマスペクトルを測定してみると, ベースピークはm/z222である。

これは, OD基のDがHに変わっているためと考えられる。

注3) F-d₁₀: フルオランテン-d₁₀, N-d₈: ナフタレン-d₈, P-d₁₂: ペリレン-d₁₂

o-D-d₄: o-ジクロロベンゼン-d₄, p-T-d₁₄: p-ターフェニル-d₁₄

(7) 相対感度係数

相対感度係数は、5段階以上の濃度の標準液をGC/MSに注入し、測定対象物質とサロゲート化合物（または、内標準物質）のピーク面積比から算出した。

得られた5以上の相対感度係数の相対変動係数を計算し、その値が20%未満であることを確認の上、平均相対感度係数を算出した。

ジクロロベンゼン類、BHT、HCB、ターフェニル類、ベンゾ(a)ピレンについては、サロゲート化合物による相対感度係数の他に、真の回収率を求めるため内標準物質による相対感度係数も算出した。

試料の定量に用いた代表的な相対感度係数を表5に示す。また、相対感度係数の算出に用いた測定対象物質、サロゲート化合物及び内標準物質の質量数を表10に示す。

ま と め

1. 水質・底質化学物質調査におけるGC/MS分析の基礎的検討を行った。

検討対象物質は、環境中で残留性の高い有機塩素化合物など次の20物質である。

HCB, デイルドリン, DDT類3種, クロルデン類4種, HCH類2種, ジクロロベンゼン類3種, ターフェニル類3種, BHT, リン酸トリブチル及びベンゾ(a)ピレン。

2. マススペクトルについては、DFTPPのパターンチェックによる分解能、感度、アイソトープ比がモニタリングマニュアルの基準にほぼ合致しており、良好であった。

3. 5%フェニルメチルシリコン系のキャピラリーカラムを用いたところ、検討対象物質の分離は良好であった。

PTRIは他機関測定のものとはほぼ一致していた。

4. GC/MS注入量が10-1000pgにおける検量線の相関係数は0.996以上であり、直線性は良好であった。

5. 水質の検出限界値、回収率、精度

水質の検出限界値は、ほとんどの物質が水質・底質モニタリング調査の目標値である10ng/l未満であった。

TBP, デイルドリン, BHTは変動が大きいいため、10ng/lを超えた。

BHT以外は回収率が70%以上であり、回収率は良好であった。

精度については、TBP以外は、相対標準偏差が10%未満と良好であった。

6. 底質の検出限界値、回収率、精度

ほとんどの物質の検出限界値が水質・底質モニタリング調査の目標値である1ng/g未満であった。

1ng/gを超えたのは、底質に検出限界目標値を超える

量が含まれているp,p'-DDD, p,p'-DDT, p-ジクロロベンゼン, B(a)pと、変動の大きいBHT, TBPであった。

HCBとBHTについては真の回収率が低かった。

精度については、DDT類, p-ジクロロベンゼン, TBP, B(a)p以外は、相対標準偏差が10%未満と良好であった。

文 献

- 1) 山本武：微量物質分析にみる最近のトレンドとGC/MS. 資源環境対策, 28(2), 7-13, 1992.
- 2) 環境庁環境保健部保健調査室：水質・底質モニタリング調査マニュアル(1991年版). 平成3年7月.
- 3) 環境庁環境保健部保健調査室：キャピラリーカラムGC(GC/MS)使用法指針. 昭和63年3月.
- 4) 岡本泰明 荻野泰夫 吉村広：水質・底質のGC/MSモニタリング調査結果について(II). 岡山県環境保健センター年報, 12, 153-154, 1988.
- 5) Environmental Science & Technology, 15, 1426-1435, 1981.

Abstract

A Fundamental Study of GC/MS Analysis in the Survey of Water Pollution and Bottom Sediment Pollution by Chemical Substances

Shin-ichi ISHIZUKA

The GC/MS analysis concerning the survey of Chemical substances in water and bottom sediment was examined. The results were as follows:

- (1) The mass spectral pattern of DFTPP was measured by GC/MS. The resolution, sensitivity, and isotope ratio of mass spectrum were fine.*
- (2) The 20 compounds were determined by GC/MS/SIM equipped with 5% phenylmethyl silicon fused silica capillary column, and found that they were all separable.*
- (3) The correlation coefficients of the calibration curve at 10 to 1000pg as injection amounts were 0.996 or more.*
- (4) The detection limits of almost all the compounds in water were less than 10 ng/l, which was a value considered satisfactory in the monitoring survey. The recoveries of 20 compounds in water were 70% or more, which was fine except for BHT. In addition, the relative standard deviations of analytical values with the exception of TBP were within 10%.*
- (5) The detection limits of almost all the compounds in bottom sediment were less than 1 ng/g-dry, which was considered satisfactory from the view point of observation monitoring. The relative standard deviations of analytical values excluding the DDT class, p-Dichlorobenzene, TBP and B(a)P were within 10%.*

GC/MSによるゴルフ場使用農薬分析方法の検討

石塚 伸一

ゴルフ場使用農薬26物質のGC/MS分析方法について検討した結果、次のとおりであった。

1. GC/MS (メチルシリコン系キャピラリーカラム装着) により, MCPPを除く25物質の多成分同時分析が可能であった。
2. MCPPについては, 溶媒抽出後ジアゾメタンによりメチル化し, GC/MS分析を行うこととした。
3. 試料の注入にOCI (昇温) を用いたところ, 注入口におけるDEP等の分解は認められなかった。
4. 定量にはSIMを用い, GC/MS注入量が100-1000pgで検量線の直線性は良好であった。
5. 抽出溶媒については, ヘキサンとジクロロメタンによる抽出率を検討し, ジクロロメタンを用いることにした。
6. 5%含水シリカゲルによるカラムクロマト溶出試験を行った結果, 26物質は, 全て, 第2フラクションに溶出した。
6. 本法により, ゴルフ場排水中の農薬は, 0.0001mg/lまで定量可能であった。

Key words : pesticide, golf course, GC/MS, selected ion monitoring, fused silica capillary column, multicomponent analysis

はじめに

ゴルフ場では, グリーン, フェアウェイの管理のため殺虫剤, 殺菌剤, 除草剤が使用されている。

近年, これらゴルフ場使用農薬による河川水, 地下水等の環境汚染が懸念され, 平成2年5月, 厚生省及び環境庁から, イソキサチオン等21物質についてそれぞれ「水道水の暫定水質目標¹⁾」及び「ゴルフ場排水中の暫定指針値²⁾」が示された。

また, 平成3年7月にはピリダフェンチオン等9物質が追加指定され³⁻⁴⁾, 更に平成4年12月にはMEPについて指針値が改正された⁵⁾。

県内にはゴルフ場が13箇所あり, 当所ではこれらゴルフ場排水の農薬調査を行うこととなったため, GC/MSによる分析方法について検討したので報告する。

調査方法

1. 試 薬

ヘキサン	和光純薬	残留農薬分析用	1000
アセトン	和光純薬	残留農薬分析用	1000
ジクロロメタン	和光純薬	残留農薬分析用	1000
エチルエーテル	和光純薬	残留農薬分析用	1000
シリカゲル	和光純薬	ワコーゲル C-200	
塩化ナトリウム	和光純薬	特級	
		600度9時間加熱後使用	
硫酸ナトリウム	和光純薬	残留農薬分析用	
		600度9時間加熱後使用	

精製水	蒸留イオン交換水をヘキサンで2回洗浄後煮沸し使用
水酸化ナトリウム	和光純薬 特級
塩酸	和光純薬 特級
N-メチル-N'-ニトロ-N-ニトロソグアニジン	和光純薬 特級

標準試薬 和光純薬製

標準品は, アセトンまたは, トルエンに溶かし, 1000または100µg/mlの溶液とした。これをヘキサンを用いて希釈し, 質量スペクトル用の5µg/mlの溶液, 定量分析用の1~0.05µg/mlの混合標準溶液を調製した。

ジアゾメタン-エーテル溶液:

N-メチル-N'-ニトロ-N-ニトロソグアニジン約500mgをエーテル50mlに加える。次に50%NaOH溶液約0.5mlを加えた後, 栓をし, エーテル層が黄色くなるまで室温に放置する。粒状NaOHを適量(約15~20粒)加え脱水し, 試薬とする。

(注意 この調製操作は, ドラフト内で行うこと。)

5% 含水ワコーゲル⁶⁾:

ワコーゲル C-200を130度で15時間加熱活性化した後, 95gを300mlの共栓付三角フラスコに計り取り, 密栓してデシケーター中で室温まで放冷する。

5mlのホールピペットを用いてシリカゲルを振り混ぜながら精製水を滴下し含水させる。ついで, 30分以上振とう機で振とうした後, シリカゲルデシケータに密栓し

て15時間以上保存したものを使用する。

2. 器具及び装置

分液ロート 共栓付きガラス製 2l
 クロマト管 ガラス管 (内径 10mm)
 KD濃縮装置 受器容量 2ml
 GC/MS 島津 QP-1000EX(LND)

結果及び考察

検討対象物質は、指針値の定められている物質のうち、HPLCで分析するオキシ銅、チウラム、アシュラム、ベンスリドを除く26物質とした。

分析方法には、指針値の定められている物質の高感度、一斉分析の可能なキャピラリーGC/MS/SIM法を用いることとした⁷⁻¹³⁾。

検討対象物質の指針値等を表1に示す。

表1 ゴルフ場使用農薬の指針値等¹⁴⁾

No	物質名	用途	指針値	目標値	魚毒性	農薬の系統	CAS. No	商品名等
1	Etridiazole	殺菌剤	0.04	0.004	A	チアジアゾール系	2593-15-9	エクロメゾール
2	DEP	殺虫剤	0.3	0.03	B	有機リン系	52-68-6	トリクロルホン
3	Chloroneb	殺菌剤	0.5	0.05	A		2675-77-6	ターサンSP
4	Pencycuron	殺菌剤	0.4	0.04	B	カルボキシアミド系	66063-05-6	モンセレン
5	Bethrodine	除草剤	0.8	0.08	B	ジニトロアニリン系	1861-40-1	ベンフルラリン
6	CAT	除草剤	0.03	0.003	A	トリアジン系	122-34-9	シマジン
7	TPN	殺菌剤	0.4	0.04	C	有機塩素系	1987-45-6	ダコニール, クロロタロニル
8	Propyzamide	除草剤	0.08	0.008	A	酸アミド系	23950-58-5	カーブ
9	Diazinon	殺虫剤	0.05	0.005	B-s	有機リン系	333-41-5	エキソジン
10	Tolclofosmethyl	殺菌剤	0.8	0.08	A	有機リン系	57018-04-9	グランサー
11	Terbucarb	除草剤	0.2	0.02	A	カーバメイト系	1918-11-2	MBPMC
12	MEP	殺虫剤	0.03	0.003	B	有機リン系	122-14-5	フェントロチオン, スミチオン
13	Chlorpyrifos	殺虫剤	0.04	0.004	C	有機リン系	2921-88-2	ダーズバン
14	Captan	殺菌剤	3	0.3	C		133-06-2	オーソサイド
15	Pendimethalin	除草剤	0.5	0.05	B	ジニトロアニリン系	40487-42-1	ゴーゴサン
16	Methyldymron	除草剤	0.3	0.03	A	尿素系	42609-73-4	スタッカー
17	Isofenphos	殺虫剤	0.01	0.001	B	有機リン系	25311-71-1	アミドチッド
18	Isoprothiolane	殺菌剤	0.4	0.04	B	ジチオラン系	50512-35-1	フジワン
19	Butamifos	除草剤	0.04	0.004	B	有機リン系	36335-67-8	タフラー
20	Napropamide	除草剤	0.3	0.03	A	酸アミド系	15299-99-7	クサレス
21	Flutolanil	殺菌剤	2	0.2	B	カルボキシアミド系	66332-96-5	モンカット
22	Isoxathion	殺虫剤	0.08	0.008	B	有機リン系	18854-01-8	カルホス
23	Mepronil	殺菌剤	1	0.1	B	カルボキシアミド系	55814-41-0	バシタック
24	Pyridaphenthion	殺虫剤	0.02	0.002	B	有機リン系	119-12-0	オフナック
25	Iprodione	殺菌剤	3	0.3	A	ジカルボキシイミド系	36734-19-7	ロブラール
26	MCP	除草剤	0.05	0.005	B	フェノキシ系	7085-15-0	メコプロップ

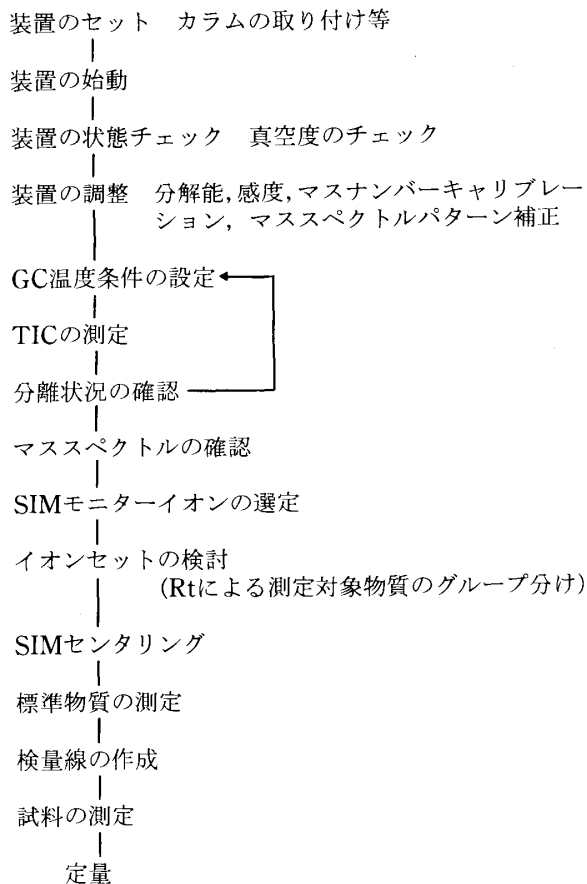
注1) 指針値：ゴルフ場排水中の暫定指針値 (平成4. 12現在)

目標値：水道水の暫定水質目標 (平成4. 12現在)

1. GC/MS分析条件の検討

(1) GC/MS操作概要

GC/MSの操作手順は次のとおりである。



(2) GC条件

GC条件を種々変えて、調査対象物質の分離状況を検討した。

その結果、表2の条件においてほぼ良好な分離がみら

表2 GC条件

キャピラリーカラム	CBJ-1 長さ30m 内径0.32mm 膜厚0.25 μ m(メチルシリコン系)
カラム温度	50 $^{\circ}$ C (1 min) -20 $^{\circ}$ C/min -100 $^{\circ}$ C -10 $^{\circ}$ C/min -170 $^{\circ}$ C -5 $^{\circ}$ C/min -250 $^{\circ}$ C
注入口温度	90 $^{\circ}$ C(1 min) -30 $^{\circ}$ C/min -250 $^{\circ}$ C
インターフェイス温度	260 $^{\circ}$ C
カラムヘッド圧	0.5atm
平均線速度	50.5cm/sec
He流量	2.4cm ³ /min
注入方法	OCI (オンカラム注入, 昇温)
注入量	1 μ l

れた。

なお、DEPとエトリジアゾール；ブタミホスとナプロパミド；ピリダフェンチオンとイプロジオンについては、TICでは分離不十分であったが、SIMにおいては分別定量が可能であった。

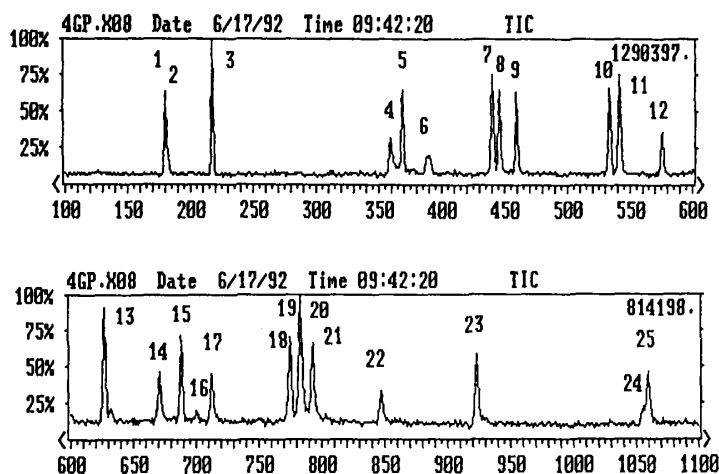
TIC及びマスキロマトグラムを図1、2に示す。

今回、注入方法に昇温OCIを用いたため、DEP、メチルダイムロン、イプロジオンについては注入口での分解は認められなかった。

なお、ペンシクロンについては、カラム内でペプチド結合を分解させて測定しているが、カラムによっては分解効率が悪く検出されないことがあるので注意を要する。

Rt及びPTRIを表3に示す。

当所測定のパTRIについては他機関測定のパTRIと良く一致している。



(注：図中の数字は表1のNo.に対応している。)

図1 ゴルフ場使用農薬のTIC (標準物質)

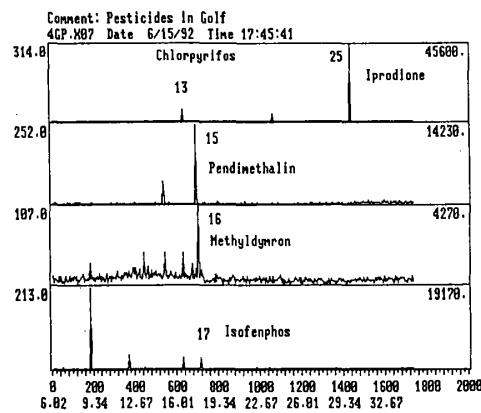
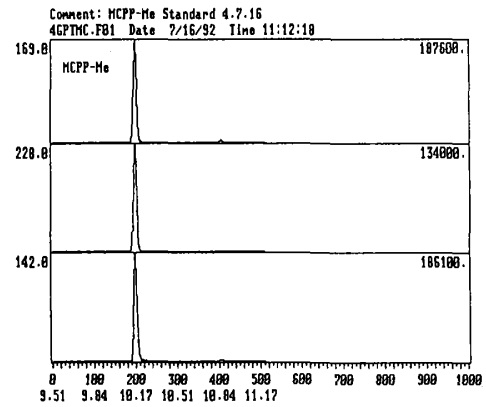
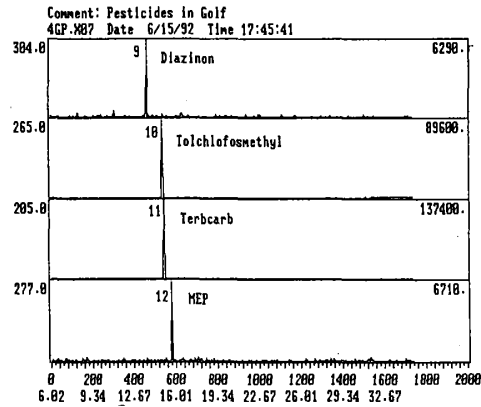
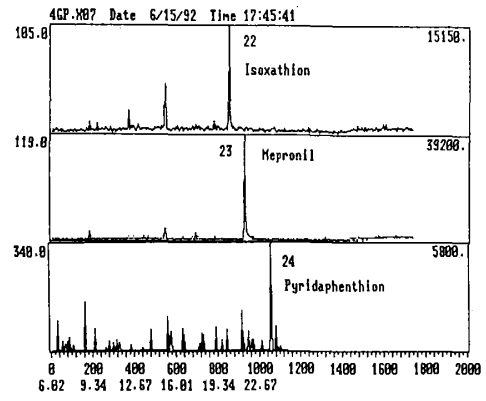
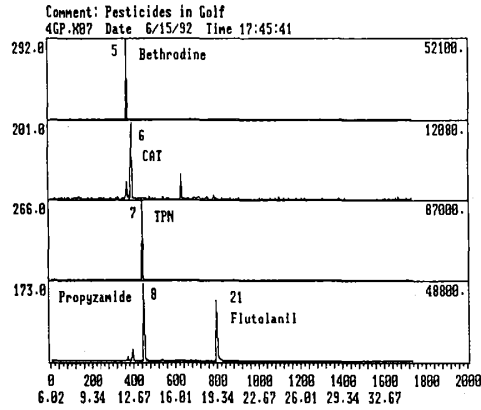
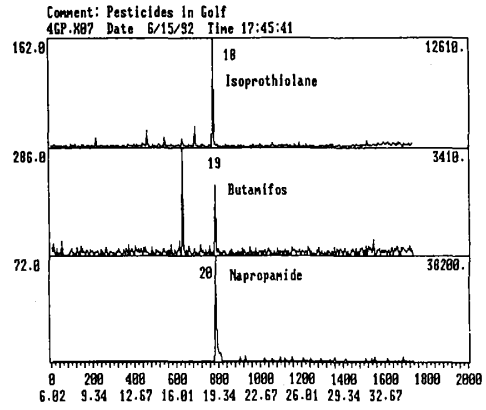
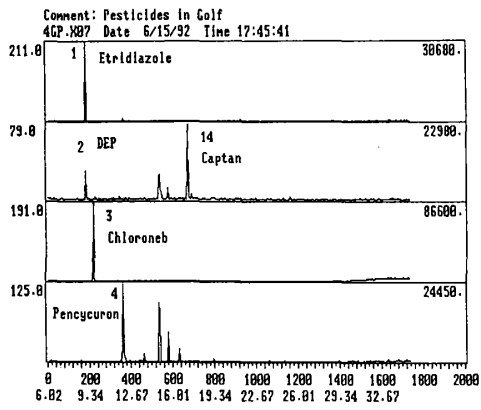


図2 ゴルフ場使用農薬のマスクロマトグラム (標準物質)

表3 農薬のPTRI, SIMモニターイオン等

物質名	Rt	当所の PTRI	岡山県の PTRI ¹⁵⁾	SIM モニターイオン	SIM 確認イオン	検量線の 相関係数
Etridiazole	8.96	1420	1416	211	183, 213	0.9999
DEP	8.97	1421	1410	79	109, 80, 185	0.9991
Chloroneb	9.58	1469	1467	191	206, 193	0.9997
Pencycuron	12.01	1656		125	180, 182	0.9988
Bethrodine	12.10	1662	1665	292	264, 276	0.9978
CAT	12.41	1685	1692	201	186, 173, 138	0.9970
TPN	13.30	1745	1743	266	264, 268, 109	0.9999
Propyzamide	13.38	1751	1749	173	175, 255, 145	0.9989
Diazinon	13.60	1765	1766	304	179, 137, 152	0.9964
Tolclofosmethyl	14.83	1844	1842	265	267, 125, 250	0.9999
Terbucarb	14.94	1851	1851	205	220, 57	0.9983
MEP	15.54	1889	1889	277	260, 109, 125	0.9923
Chlorpyrifos	16.39	1940	1940	314	199, 258, 97	0.9977
Captan	17.12	1984	1986	79	149, 119, 264	0.9999
Pendimethalin	17.41	2001	1999	252	162, 191, 253	0.9930
Methyldymron	17.59	2012	2014	107	119, 91	0.9985
Isofenphos	17.80	2024	2027	213	185, 121, 255	0.9973
Isoprothiolane	18.84	2087	2091	162	290, 118, 189	0.9969
Butamifos	18.97	2094	2098	286	200, 202, 232	0.9976
Napropamide	18.97	2094	2095	72	271, 100, 128	0.9985
Flutolanil	19.14	2104	2105	173	323, 145, 95	0.9949
Isoxathion	20.05	2159	2160	105	313, 177, 130	0.9998
Mepronil	21.32	2236	2235	119	269, 91	0.9949
Pyridaphenthion	23.52	2375	2375	340	199, 97	0.9985
Iprodione	23.59	2379	2380	314	316, 245, 187	0.9944
MCPP-methyl	10.17	1516		228	169, 142	0.9993

(3) MS条件

MS条件を表4に示す。

表4 MS条件

イオン化法	EI
イオン源温度	250℃
インターフェイス温度	260℃
イオン化源圧	2 * 10 ⁻⁵ torr
イオン化電圧	70eV
イオン化電流	60 μA
イオンマルチ電圧	2.1KV (SIM)
EM Gain	3 (SIM)
	2.5 (TIC)
分解能	1.5M (M/ΔM)
フィラメントoff	5.7min (TIC)
分析時間	6~30min
マスレンジ	35~500 (TIC)
走査間隔	1 sec
しきい値	100

(4) SIM条件¹⁶⁾

SIMモニターイオンの選択にあたっては、次のことを

考慮した。

- ① イオン強度の大きいものを用いる。
- ② m/z100以下はバックグラウンドが高いのでなるべくさける。
- ③ 測定物質に特徴的なイオンを用いる。
- ④ S/Nの良いものを用いる。
- ⑤ 実試料で妨害のないものを用いる。
- ⑥ メチルシリコンのバックグラウンド(281等)は用いない(フルトラニル、ペンディメタリンでは特に注意を要する)。

SIM分析にあたっては、まず、各農薬に対して1個のモニターイオンを設定して分析を行う。測定対象物質の保持時間にピークが検出された場合は、更に2~3個程度のモニターイオンを測定し、その強度比を標準物質の強度比と比較することにより測定対象物質であることを確認する。

また、可能であれば、試料液のマススペクトルを測定し確認する。

(5) イオンセット

MCPP以外の25成分については、保持時間によって5つのグループに分けることにより、1回の注入で同時分析が可能であった。

これら、測定条件例を表5に示す。

表5(1) SIMパラメータテーブル(1) (25物質)

イオンセット	1	2	3	4	5
Time	8.50	13.01	16.01	18.44	20.80
(min)	13.00	16.00	18.43	20.79	26.00
Rate	3	3	3	3	3
m/z	211	266	314	162	119
	79	173	79	286	340
	191	304	252	72	314
	125	265	107	173	
	292	205	213	105	
	201	277			

表5(2) SIMパラメータテーブル(2) (MCP-PP-Me)

イオンセット	1
Time	9.50
	11.20
Rate	3
m/z	169
	228
	142

GC/MS/SIMにより各物質は、GC/MS注入量が100pgまで十分定量可能であった。

すなわち、検水量 1l, 最終濃縮液量 1 ml, GC/MS注入量 1 μlとして0.0001mg/lまで定量可能であった。

更に、物質によってはGC/MS注入量が数pgまで定量可能のものもあった。

検量線の例を図3に示す。

各物質とも100~1000pgにおいて検量線の直線性は良好であった。

検量線の相関係数は、表3に示すとおり0.9923以上で

あった。

今回は、絶対検量線を用い、特に支障はなかったが、更に精度を上げるには、内標準物質を用いる方法が考えられる。

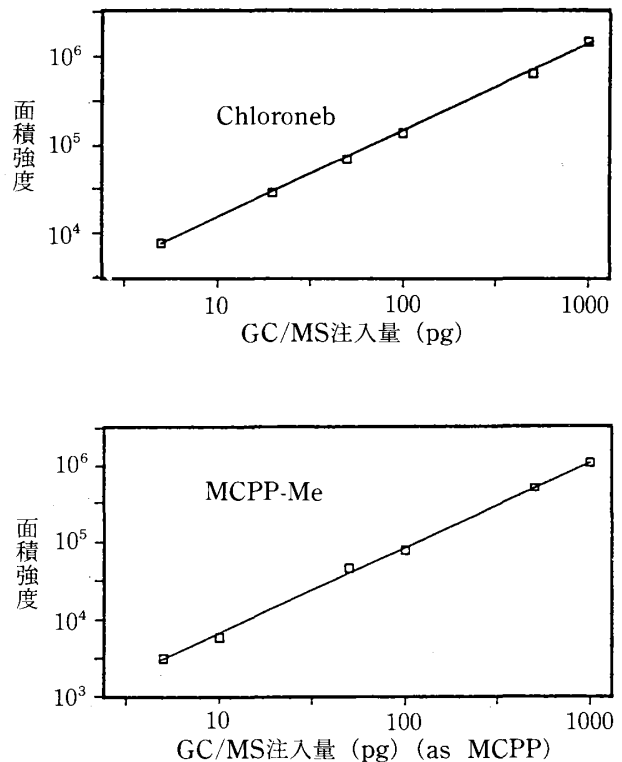


図3 検量線

なお、操作ブランクは認められなかった。

2. 抽出操作

抽出操作は、MCP-PPとそれ以外の物質の2系統とした。抽出フローシートを図4に示す。

MCP-PPについては抽出後、ジアゾメタンによりメチル化を行う。

測定対象物質を蒸留水に添加し、抽出溶媒としてヘキサン及びジクロロメタンを用いた時の回収率を求めたところ、表6に示すとおりであった。

ヘキサン抽出ではCATの抽出率が低いので、抽出溶媒にはジクロロメタンを用いることとした。

ジクロロメタン抽出の方がヘキサン抽出より回収率の低いものがあるが、これは濃縮時の乾固操作によるものと思われる。

懸濁物質や有機物を多量に含む試料では抽出操作時に、しばしばエマルジョンが生成するが、遠心分離により分離が可能であった。

また、冷凍分離も効果があり、この場合は凍結脱水も兼ねることができた。

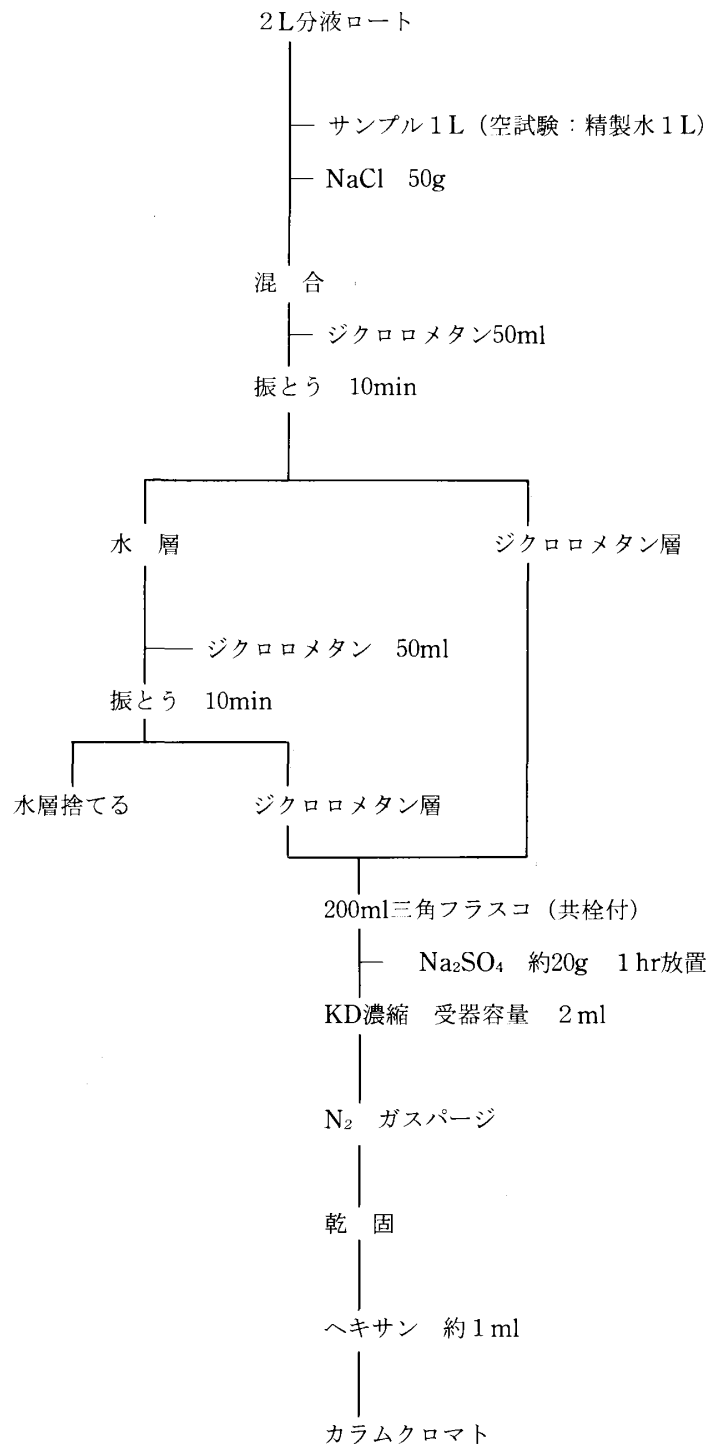


図4-1 分析フローシート

(ダイアジノン, トリクロロホン, フェニトロチオン, イソプロチオラン, イプロジオン, キヤブタン, クロロタロニル, トルクロホスメチル, フルトラニル, クロロネブ, エトリジアゾール, ペンシクロン, ベスロジン, シマジン, プロピザミド, テルブカルブ, クロルピリホス, ペンディメタリン, メチルダイムロン, イソフェンホス, ブタミホス, ナプロパミド, イソキサチオン, メプロニル, ピリダフェンチオン)

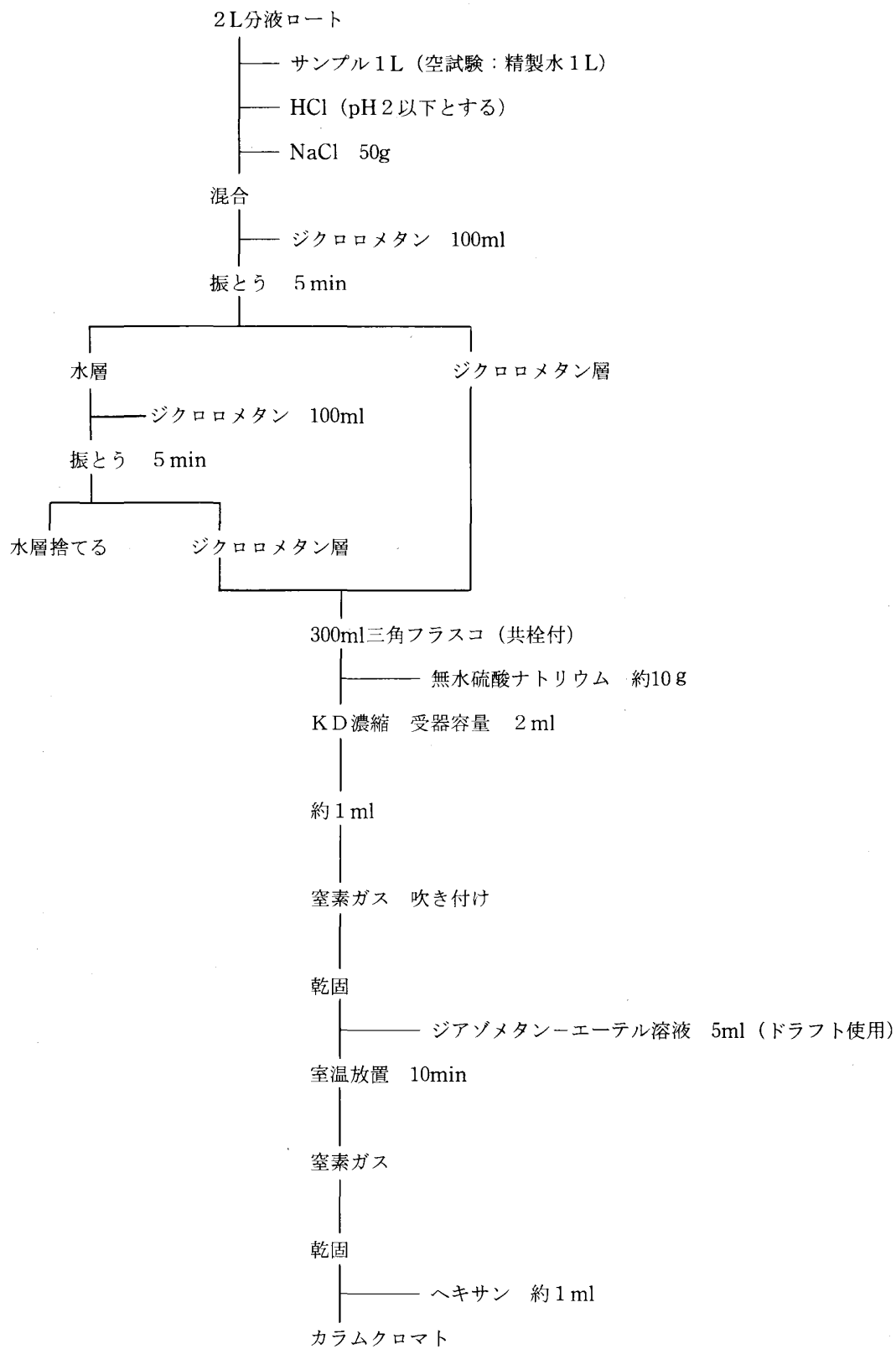


図4-2 分析フローシート (メコプロップ)

表6 回収率及びカラムクロマト溶出率

(単位：%)

物質名	抽出回収率		カラムクロマト溶出率				
	ヘキサン	ジクロロメタン	No1-①	No1-②	No2-①	No2-②	No2-③
Etridiazole	76	68			100		
DEP	72	70			100		
Chloroneb	88	70			100		
Pencycuron	100	74			100		
Bethrodine	100	75			100		
CAT	32	92			100		
TPN	100	89			100		
Propyzamide	100	100			100		
Diazinon	76	94			91	9	
Tolclofosmethyl	88	95			100		
Terbucarb	96	89			100		
MEP	72	103			100		
Chlorpyrifos	88	102			93	7	
Captan	88	84			100		
Pendimethalin	80	100			100		
Methyldymron	80	100			100		
Isofenphos	88	92			100		
Isoprothiolane	92	84			100		
Butamifos	76	95			100		
Napropamide	96	95			100		
Flutolanil	100	98			13	87	
Isoxathion	100	84			100		
Mepronil	100	88			97	3	
Pyridaphenthion	82	84			100		
Iprodione	100	72			85	15	
MCPP(methyl)	—	106			100		

注) カラムクロマト溶出試験 分画量 10ml

No1-①~No1-② ヘキサン No2-①~No2-③ 10%アセトン含有ヘキサン

3. クリーンアップ¹⁷⁾

ゴルフ場排水は、一般に水質が汚れていること、及び、キャピラリーカラムを劣化させないことを考え、クリーンアップを検討した。

5%含水シリカゲルを用いてカラムクロマト溶出試験を行った結果は表6のとおりであった。

測定対象物質は、全て第2フラクション(溶出率試験におけるNo2-①~2-②)に溶出した。

カラムクロマトフローシートを図5に示す。

4. 実試料測定例

以上の検討結果に基づき実試料を測定したところ、効率よく測定可能であった。ゴルフ場排水、河川水の測定例を示す。

(1) ゴルフ場排水

測定した実試料のTIC, SIMクロマト例を図6, 7に示す。

トルクロホスメチル, イソプロチオラン, フルトラニル, メコプロップがそれぞれ, 0.0002, 0.0003, 0.0004, 0.0033mg/l検出されている。

マススペクトル及びPTRIからそれぞれの物質であることが確認された。

なお, 溶媒に起因するDBPがしばしば検出され, そのPTRIは1916, 特徴的なm/zは149, 223, 205であった。

クロマト管 内径φ10mm

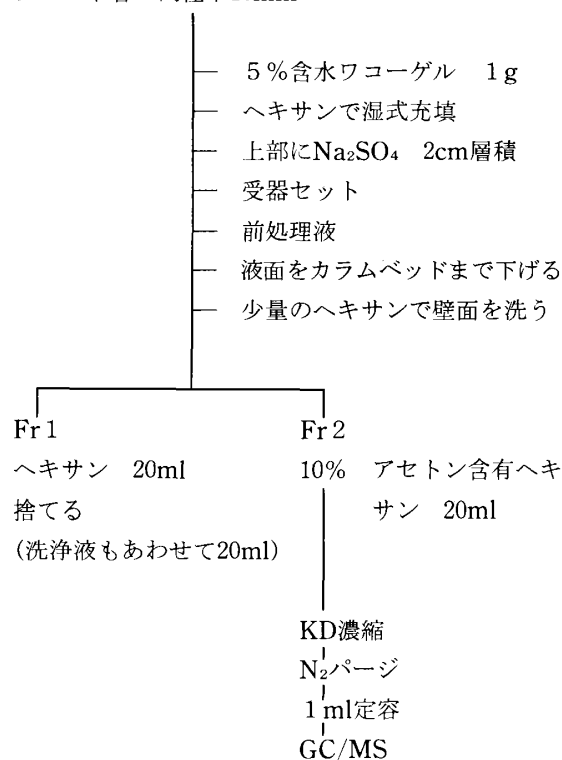


図5 カラムクロマトフローシート

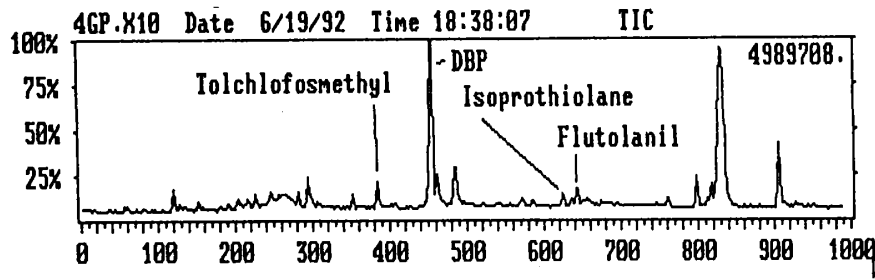


図6-1 ゴルフ場排水のTIC (Tゴルフ場)

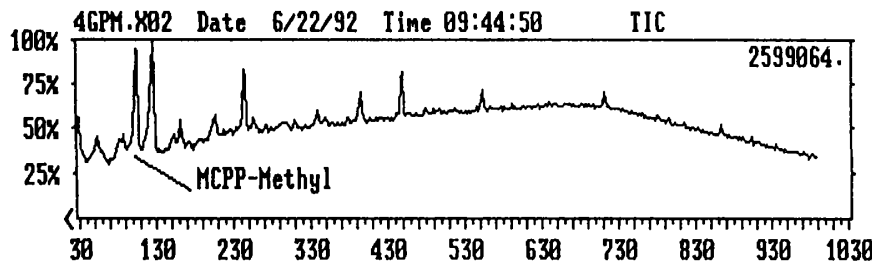


図6-2 ゴルフ場排水のTIC (Tゴルフ場, メチル化処理)

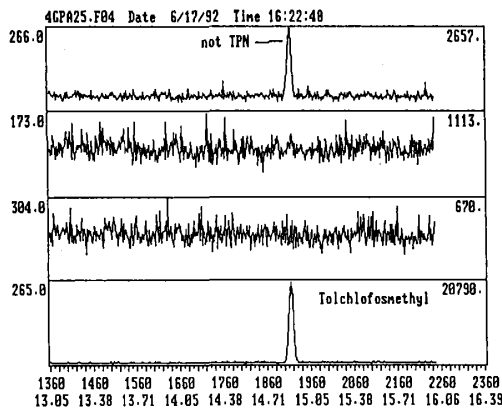
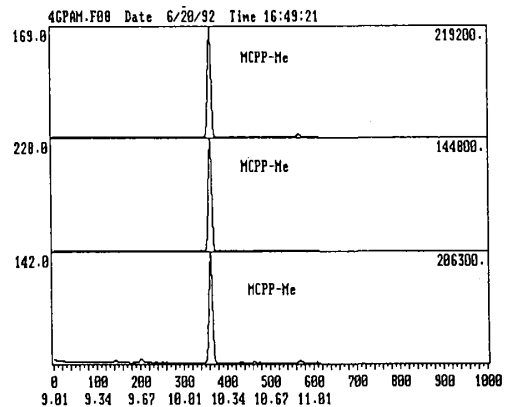
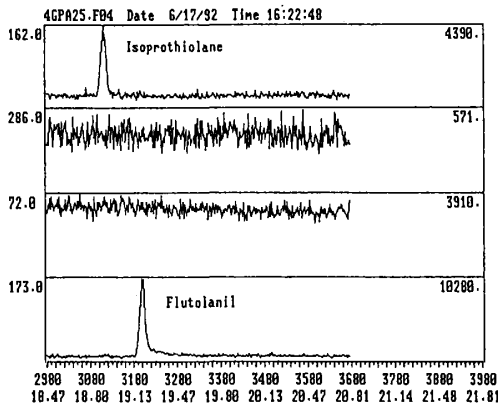


図7 ゴルフ場排水のSIM

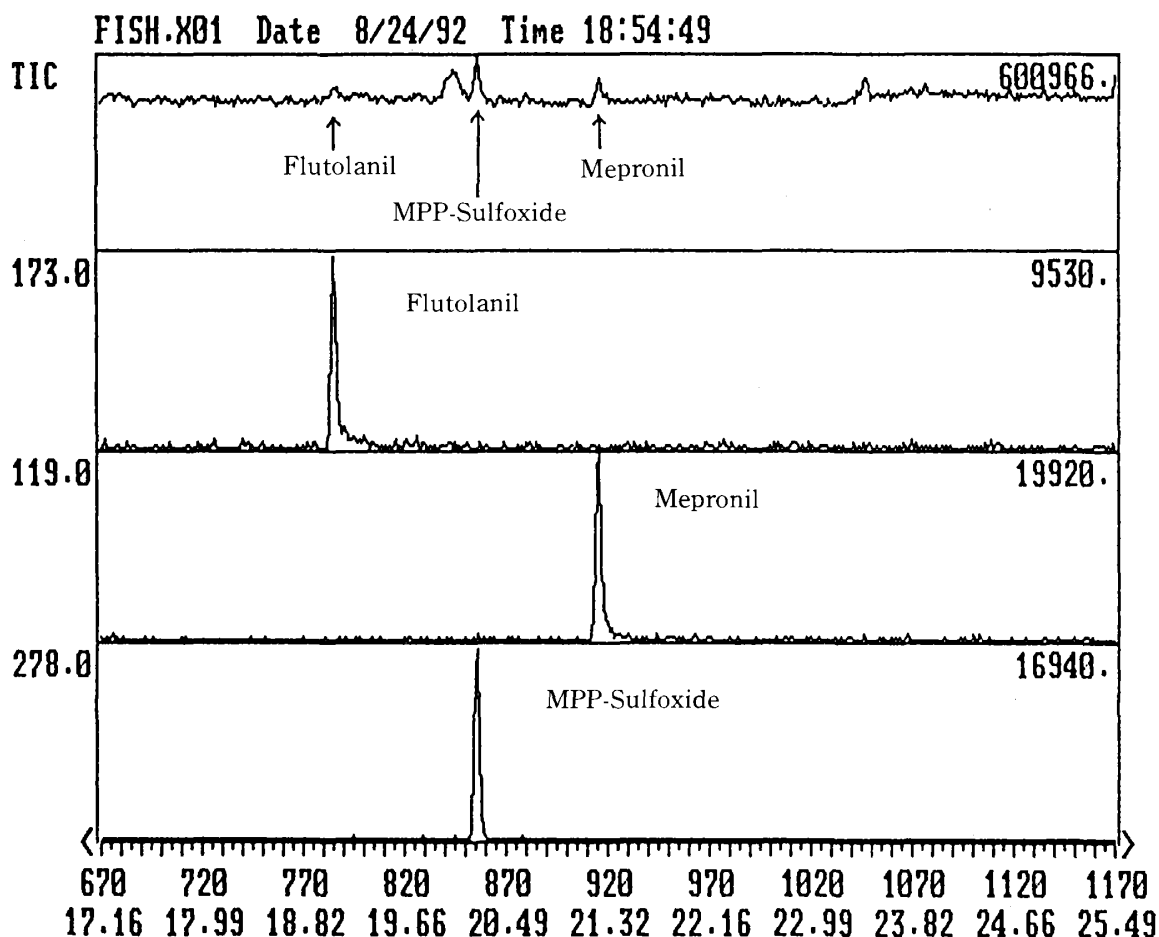
(2) 河川水

弘前市内を流れるT川 (pH9.2, 残留塩素0.1ppm) の TIC, マスクロマトを図8に示す。

フルトラニルが0.0006mg/l, メプロニルが0.0012mg/

l検出された。

また, マススペクトル及びPTRIから, これら2物質の他にMPP-Sulfoxideが確認された。



Format: Beg=1 End=1439 Norm=Page Zoom=1 Cond=1 Threshold=No

図8 河川水のTIC及びマスクロマトグラム (弘前市 T川)

ま と め

ゴルフ場使用農薬のGC/MS分析方法を検討した。

検討対象物質は指針値の定められているもののうち、HPLCで分析するオキシ銅、チウラム、アシュラム、ベンスリドを除く26物質である。

1. 抽出操作は、MCPDとそれ以外の25物質の2系統とした。

25物質については、メチルシリコン系のキャピラリーカラム(CBJ1 長さ30m 内径0.32mm 膜厚0.25 μ m)によりほぼ分離可能であり、TICで分離不十分でも、SIMにおいては分別定量が可能であった。すなわち、一斉分析が可能であった。

MCPDについては、溶媒抽出後ジアゾメタンによりメチル化し、GC/MS分析を行う。

2. 試料の注入に昇温OCIを用いたところ、注入口におけるDEP等の分解は認められなかった。
3. 定量にはSIMを用い、GC/MS注入量が100-1000pgで検量線の直線性は良好であった。物質によっては更

に低濃度のものでも検出できた。

4. 抽出溶媒について、ヘキサンとジクロロメタンによる抽出率を検討したところ、ジクロロメタンの方が抽出率が良好であった。
5. ゴルフ場排水は一般に水質が汚れているので、クリーンアップを行うこととし、5%含水シリカゲルによるカラムクロマト溶出試験を行った。その結果、全て、第2フラクションに溶出した。
6. 本法により、検水量11, 最終濃縮液量1ml, GC/MS注入量1 μ lとして、ゴルフ場排水中の農薬は、0.0001mg/lまで十分定量可能であった。

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局水道環境部長通知：ゴルフ場使用農薬に係る水道水の安全対策について、平成2年5月31日。
- 2) 環境庁水質保全局長通知：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、平成2年5月24日。

- 3) 厚生省生活衛生局水道環境部長通知：ゴルフ場使用農薬に係る水道水の安全対策について、平成2年7月30日。
- 4) 環境庁水質保全局長通知：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、平成3年7月30日。
- 5) 環境庁水質保全局長通知：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、平成4年12月21日。
- 6) 環境庁環境保健部保健調査室：水質・底質モニタリング調査マニュアル（1991年版）、平成3年7月。
- 7) 正田芳郎 小島次雄：高分解能ガスクロマトグラフィー、東京化学同人、1983。
- 8) 環境庁環境保健部保健調査室：キャピラリーカラムGC（GC/MS）使用法指針、昭和63年3月。
- 9) K. J. HYVER：P. SANDR共著。細川秀治訳：キャピラリーガスクロマトグラフィー（第3版）、横河電機（株）、1990年。
- 10) 環境庁環境保健部保健調査室：GC/MSを用いた環境中の化学物質検索マニュアルー水質・底質編ー（1991年版）、平成4年1月。
- 11) 梶野勝司：ゴルフ場使用農薬の検査方法の改訂と実際、公害と対策、**27**（15）、50-57、1991。
- 12) 辻正彦 中野武 奥野年秀：ゴルフ場で使用されている農薬のGC及びGC/MS分析法の検討、環境技術、**19**（7）、454-458、1990。
- 13) 安藤正典：厚生省におけるゴルフ場使用農薬の検査方法について、水質汚濁研究、**14**（8）、14-18、1991。
- 14) 農薬ハンドブック1989年版編集委員会編：農薬ハンドブック（1989年版）、（社）日本植物防疫協会、東京、1989。
- 15) 岡山県：平成3年度GC/MS環境中化学物質検索データベース検討調査結果報告書（平成4年3月）。
- 16) 主要農薬のマススペクトル：農業環境技術研究所資料（第14号）、（平成4年3月）。
- 17) 剣持堅志、鷹野洋、小原加奈江、萩野泰男：GC/MS化学物質検索指針による環境中微量物質分析の実際、資源環境対策、**28**（2）、20-31、1992。

Abstract

A Study regarding analysis of Pesticides Used on a Golf Course by GC/MS

Shin-ichi ISHIZUKA

GC/MS analytical methods for the 26 pesticides used on a golf course were examined. The results were as follows:

- (1) A simultaneous multicomponent analysis for the 25 materials excluding MCPP was made possible using the GC/MS equipped with methyl silicon fused silica capillary column. The MCPP was methylated with diazomethane after extracting with the solvent. Then MCPP-methyl was analyzed by GC/MS.*
- (2) OCI (increased temperature) was utilized for the sample injection, and as a result no degradation of DEP, etc. at the injecting port was found.*
- (3) By GC/MS/SIM, the calibration curves were linear in the range of 100 to 1000 pg as injection amounts.*
- (4) Regarding solvent extraction, the extraction rates of hexane and dichloromethane were examined, and dichloromethane was utilized for the extracting solvent.*
- (5) A column chromatography elution test with 5% hydrous silica gel were examined. As a result, all the 26 materials were eluded on the secondary fraction.*
- (6) This method allowed the pesticide in effluent water from golf course to be determined up to 0.0001 mg/l.*

青 森 県 の 湖 沼 (I)

三上 一 石塚 伸一 佐藤真理子 今 俊夫¹
 野呂 幸男² 対馬 和浩³ 阪崎 俊璽⁴ 早狩 敏男⁵
 小山田久美子⁴ 高柳 和弘⁴ 澤山 修悦⁵ 奈良 忠明⁶

青森県における湖面積が1ha(0.01km²)以上の天然45湖沼の水環境について調査を実施した。その結果、対象とした湖沼は湖面積が小さく、水深の浅い湖沼群が多かった。pHはアルカリ度の減少とともに低下する傾向にあり、山岳地帯の湖沼群ではアルカリ度が低かった。COD, 全窒素, 全燐の分布には地域差が認められ、平野部の湖沼群では高く、有機物汚濁の進行が著しかった。MTSIにより富栄養化度を総合的に判定すると多くの湖沼は中～富栄養湖に属していた。

Key words: lakes, Aomori Prefecture, water environment, acidification, eutrophication.

はじめに

全国で湖面積が1ha(0.01km²)以上の主要な天然湖沼は483湖沼あり、湖面積総計は2,380km²で国土の0.63%を占めている¹⁾。青森県では43湖沼が該当し、湖面積総計は163km²、県面積の1.7%ほどを占め、湖沼数では北海道に次いでいる^{2,3)}ことから、湖沼をめぐる水辺環境が豊かである。

湖沼は水道水源をはじめとする貴重な水資源として有用であるとともに、近年、良好な水辺環境を求める親水活動が盛んになり、自然景観の保全が求められている。

しかしながら、集水域から過剰流入する窒素・燐等の栄養塩類による藻類の異常増殖がもたらす富栄養化や北欧・北米を中心とする大気降下物による湖沼の酸性化がもたらす陸水生態系の破壊等湖沼を取り巻く環境は深刻化している。

ここでは、青森県における湖面積が1ha以上の天然湖沼の水環境の特性^{4,5,6,7)}について報告する。

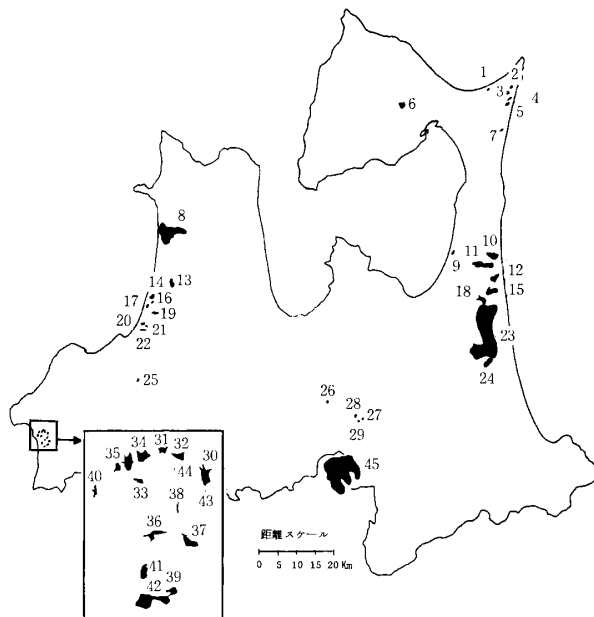
調査方法

1. 調査地点及び調査期間

今回、調査対象とした45湖沼中、十二湖湖沼群(No.30~44)に属す青池及び沸壺ノ池の2湖沼は湖面積が1ha以下であるほかは湖面積が1ha以上である(図1)。

調査期間は1991年6月~10月で、湖心及び湖心と湖岸の中間点において表層採水を行った。

1: 環境保全課 2: 七戸保健所 3: 新幹線・交通対策課
 4: 八戸公害事務所 5: 八戸市 6: 黒石保健所



- | | | |
|----------|-----------|-----------|
| 1) 野牛沼 | 2) 小沼 | 3) 妹沼 |
| 4) 長沼 | 5) 大沼 | 6) 宇曾利山湖 |
| 7) 左京沼 | 8) 十三湖 | 9) 巫子沼 |
| 10) 尾駸沼 | 11) 鷹架沼 | 12) 市柳沼 |
| 13) 田光沼 | 14) 平滝沼 | 15) 田面木沼 |
| 16) ベンセ沼 | 17) 大滝沼 | 18) 内沼 |
| 19) 雁沼 | 20) 冷水沼 | 21) 唸沼 |
| 22) 長沼 | 23) 小川原湖 | 24) 姉沼 |
| 25) 黒ん坊沼 | 26) 横沼 | 27) 鳶沼 |
| 28) 赤沼 | 29) 長沼 | 30) 鶏頭場ノ池 |
| 31) 中ノ池 | 32) 落口ノ池 | 33) 日暮ノ池 |
| 34) 越口ノ池 | 35) 王池 | 36) 糸畑ノ池 |
| 37) 金山ノ池 | 38) 長池 | 39) 濁池 |
| 40) 八景ノ池 | 41) 面子坂ノ池 | 42) 大池 |
| 43) 青池 | 44) 沸壺ノ池 | 45) 十和田湖 |

図1 調査対象湖沼の位置

水面高度の平均は165m(0~1,114m)で、最頻値は0~10mと200~300mの2山型を示す(図4)。

成因別に水面高度を平均値でみると

海跡湖<堰止湖<カルデラ湖

の順で、海跡湖は平野部(0~3m)、カルデラ湖は山岳部(209~400m)に位置するが、堰止湖は平野部(0~20m)と山岳部(155~1,114m)に位置する群に分類され、前2者とは異なる。

また、縦断図から各湖沼をみると山岳部、中間及び平野部に位置する3群に分類される(図2)。

(1) 山岳部(5湖沼)

水面高度が最も高いのが横沼(1,114m)で、これに赤沼(685m)、長沼(No.29:550m)、葛沼(525m)、黒ん坊沼(454m)、十和田湖(400m)の5湖沼が続いている。

(2) 中間(16湖沼)

十二湖沼群の15湖沼と宇曽利山湖の16湖沼である。十二湖沼群は水面高度が150~250m、面積が約20km²の狭い地域に点在する湖沼群である。

(3) 平野部(24湖沼)

長沼(No.22)をはじめ堰止湖と海跡湖の24湖沼が位置し、地域的には下北半島、西津軽及び県南地方の3地域に分類される。

3. 湖 面 積

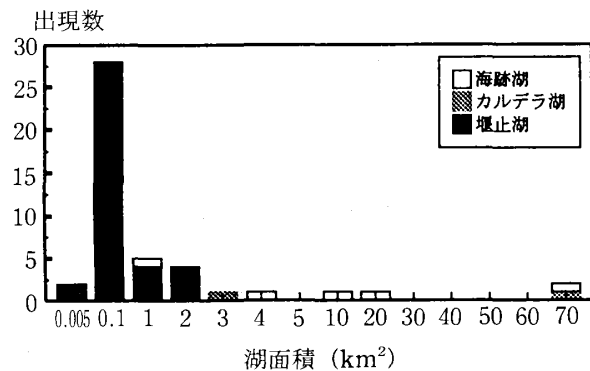


図5 湖面積の分布

湖面積の平均は3.63km²(0.00058~62.69km²)で、最頻値は0.005~0.1km²である(図5)。

表1 成因別による湖面積の概要

区 分	n	平均(km ²)	計(km ²)	面積率(%)
全 体	45	3.63	163.28	100.0
堰 止 湖	38	0.22	8.30	5.1
海 跡 湖	5	18.25	91.27	55.9
カルデラ湖	2	30.53	61.06	39.0

成因別にみると、平均値では

堰止湖<海跡湖<カルデラ湖

の順で、湖沼数の80%以上を占める堰止湖は平均湖面積が、海跡湖、カルデラ湖と比較すると著しく小さいのが特徴である(表1)。

湖沼毎にみると、湖面積が最も広い湖沼は小川原湖(62.69km²)で、これに十和田湖(61.06km²)、十三湖(18.09km²)が続いている。

小川原湖は我が国で11番目、十和田湖は13番目の広さを持ち、両者の合計は123.75km²で、十三湖を加えると141.84km²となり、対象45湖沼の全湖面積の86.9%を占めることから、3湖沼の湖面積が格段に大きいといえる。

4. 最大水深

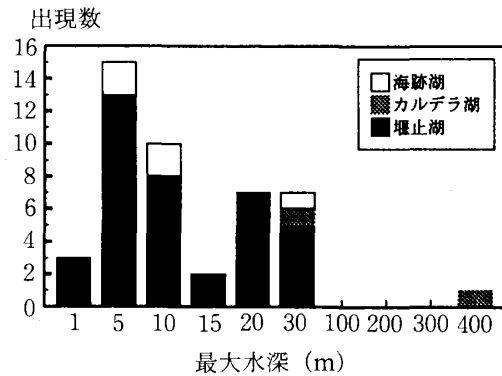


図6 最大水深の分布

最大水深の平均値は16.5m(0.5~327m)で、最頻値は1.0~5.0mである(図6)。

表2 成因別による水深の概要

区 分	n	最大水深 平均(m)	平均水深 平均(m)
全 体	45	16.5	6.3
堰止湖(全体)	38	9.3	4.4
堰止湖(平野部)	17	3.4	2.3
堰止湖(十二湖)	15	15.5	7.5
海跡湖	5	8.9	3.7
カルデラ湖	2	173.7	37.8

成因別にみると、最大水深は平均値で

海跡湖<堰止湖<カルデラ湖

の順になる(表2)。

水深の最も深い湖沼は十和田湖(327m)で、これは田沢湖(423m)、支笏湖(360m)に次ぐ我が国で3番目の水深である。

十和田湖を除く湖沼では、十二湖湖沼群の大池が最も水深が深く(27.3m)、平均最大水深は9.5m(0.5~27.3m)となることから十和田湖の最大水深が格段に大きいことがわかる。

一方、縦断面からみると、堰止湖は最大水深が比較的深い湖沼群と浅い湖沼群に分類される(図2)。

水面高度が150~250mに位置する十二湖湖沼群の平均最大水深は15.5m(3.1~27.3m)で、深い湖沼に属しているが、水面高度が0~20mの平野部に位置する長沼(No.22)をはじめとする湖沼群の平均最大水深は3.4mで、浅い湖沼群を形成している。

5. 平均水深

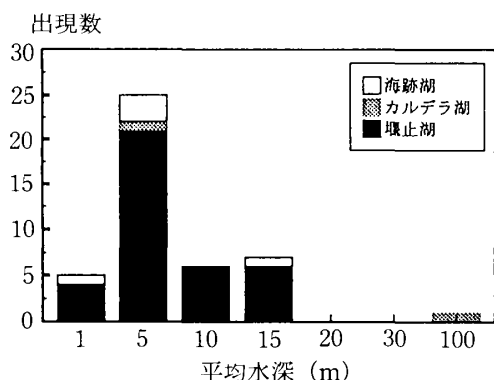


図7 平均水深の分布

平均水深は平均値は6.3mで、最頻値は1.0~5.0mである(図7)。

成因別にみると、平均水深は平均値で

海跡湖<堰止湖<カルデラ湖

の順になり、最大水深と同様な傾向であった(表2)。

平均水深が最も深い湖沼は十和田湖(71m)で、赤沼(14.4m:実測値)、越口ノ池(14.0m)をはじめとする7湖沼が平均水深10m以上の比較的深い湖沼で、残りは平均水深が10m以下の浅い湖沼であった。

今回、対象とした天然45湖沼は堰止湖が多く、小川原湖、十和田湖及び十三湖を除いては湖面積が小さく、水深が10m以下の比較的浅い湖沼である。

結果と考察

1. pH

pHは平均7.6(3.7~10.0)で、最頻値は7.0~8.0である(図8)。

pH5.6以下の雨水を酸性雨としていることから、ここではpH5.6以下の湖沼を酸性湖沼とし、更に、酸性湖沼をpH4.0以下の強酸性湖沼とpH4.0~5.6の弱酸性湖沼⁸⁾に分類し、各湖沼のpHについて検討した。

pHが最も低いのは宇曾利山湖の3.7で、これに赤沼の5.0が続いている。両者ともにpH5.6以下の酸性湖沼であり宇

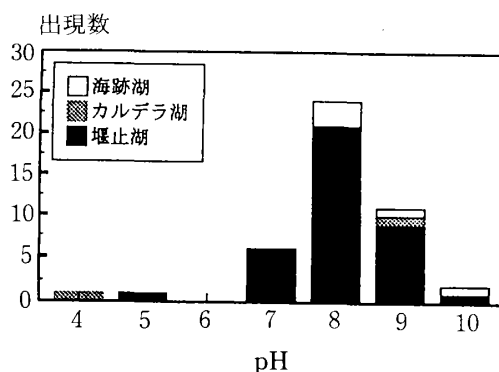


図8 pHの分布

曾利山湖は強酸性湖、赤沼は弱酸性湖に属している。

一方、日暮ノ池はpH10.0、十三湖はpH9.2で、アルカリ性を示していた。両者のDOは11.5mg/l、12.0mg/lで、DOが過飽和状態にあるから藻類の炭酸同化作用によるpH上昇によるものと思われる。残りの41湖沼のpHは6.6~8.9で、ほぼ中性域にあるといえる。

2. アルカリ度

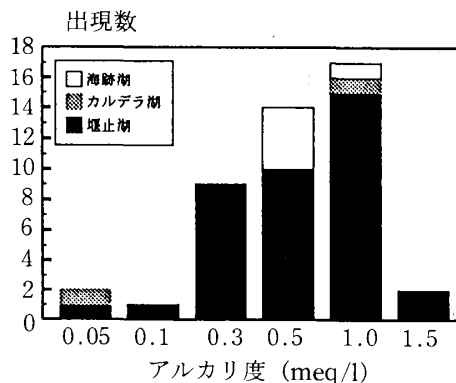


図9 アルカリ度の分布

アルカリ度は平均で0.51meq/l(0~1.2meq/l)で、最頻値は0.5~1.0meq/lである(図9)。

アルカリ度を成因別にみると、カルデラ湖は0.34meq/l、堰止湖は0.52meq/l、海跡湖は0.47meq/lで、

カルデラ湖<海跡湖<堰止湖

の順となるが、堰止湖は0~1.2meq/lと分布の幅が大きいのが特徴である。

アルカリ度の最も低いのは酸性湖沼である宇曾利山湖と赤沼の2湖沼が0meq/lであり、次いで、十二湖湖沼群の1つである面子坂ノ池が0.06meq/lと著しく低いほかは、アルカリ度は0.1meq/l以上であった。

アルカリ度が0.1meq/l以下の湖沼では化学的緩衝作用が乏しく酸性化されやすいといわれることから、面子坂ノ池のアルカリ度の挙動が注目される。

湖沼の酸性化の進行に伴い、アルカリ度が減少するといわれることからpHとアルカリ度の関係についてみた。

なお、アルカリ度の対数変化に際して、宇曾利山湖と

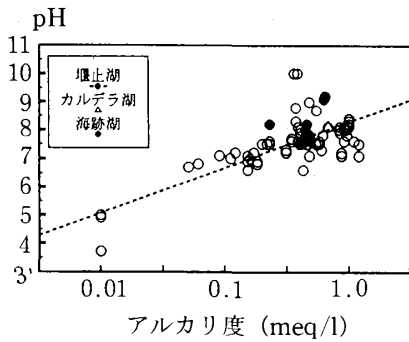


図10 pHとアルカリ度の関係

赤沼のアルカリ度が0 meq/lであることから、ここでは両者ともアルカリ度を0.01meq/lと見なし、ダミー化した値を用いた。

pHはアルカリ度の減少とともに低下する傾向にあり、両者の間では

$$pH = 1.60 * \log(ALK) + 8.29$$

$$(ALK : meq/l \quad n=86 \quad r=0.756)$$

なる良好な一次回帰直線が求められることから、アルカリ度は湖沼の酸性化の進行状況を把握するうえで有用な指標と考えられる(図10)。

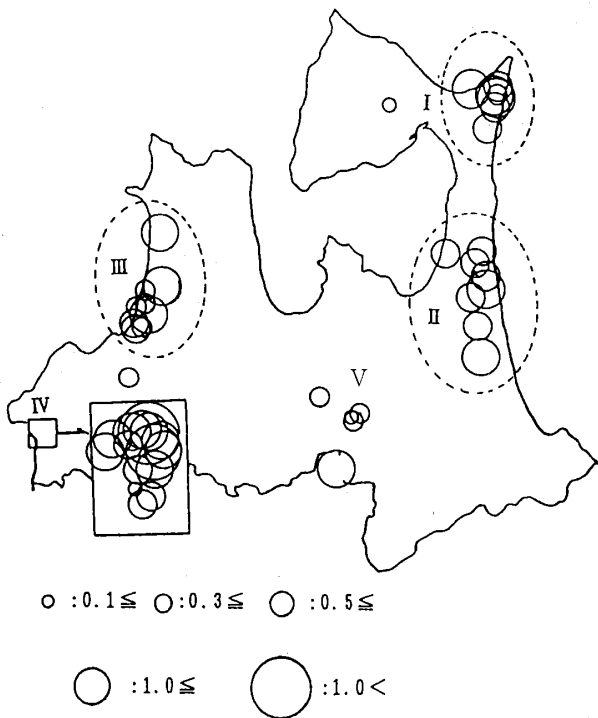


図11 アルカリ度マップ (meq/l)

各湖沼のアルカリ度マップを作成するとともに、湖沼が地域的に片寄っていることから、以下の5地域に分類し、アルカリ度の分布状況をみた。

I群：下北湖沼群 (6湖沼)

II群：県南湖沼群 (8湖沼)

III群：津軽湖沼群 (9湖沼)

IV群：十二湖湖沼群 (15湖沼)

V群：山岳湖沼群 (7湖沼)

アルカリ度は、IV群の十二湖湖沼群が最も高く、V群の山岳湖沼群が低い傾向にあり、地域的な差異が認められる(図11)。

地域別のアルカリ度(平均値)は、

山岳 < 津軽 < 県南 < 下北 < 十二湖

の順で、山岳湖沼群のアルカリ度が著しく低いのが特徴である(図12)。

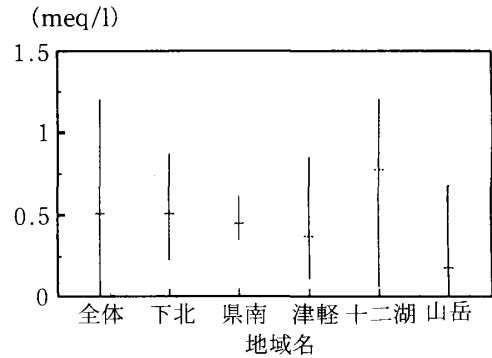


図12 地域別によるアルカリ度の分布

山岳湖沼群のうち、酸性湖沼である宇曾利山湖と赤沼を除く黒ん坊沼、横沼、長沼(No.29)及び蔦沼の4湖沼のアルカリ度は平均0.15meq/l(0.11~0.18meq/l)で、面子坂ノ池とともにアルカリ度の最も小さい湖沼群を形成しており、酸性化されやすい状況にあるといえる。

アルカリ度は地質に大きく影響され、酸性雨の関連イオンである Na^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等の無機成分と密接に関係することから、これら湖沼群と地質や無機成分との検討が必要である。(Schnoor and Stumm 1986⁹⁾。

3. COD

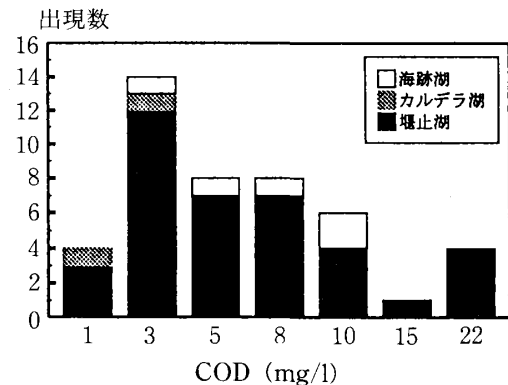


図13 CODの分布

CODは平均5.5mg/l(<0.5~22mg/l)、最頻値は3.0~5.0mg/lである。

CODを成因別にみると、カルデラ湖は0.9mg/l、堰止

湖は5.7mg/l, 海跡湖は6.0mg/lで,
カルデラ湖<堰止湖≦海跡湖

の順になる(図13)。

カルデラ湖が最も清澄で、堰止湖、海跡湖は有機物汚濁が著しい。特に、堰止湖である日暮ノ池、雁沼はCOD 20mg/l, 市柳沼, 小沼, 田面木及びベンセ沼がCOD10mg/l以上で、有機物汚濁が著しく大きかった。

CODマップにより、地域別のCODを平均値で見ると、
山岳<十二湖<下北<県南<津軽
の順となり、地域差が顕著である(図14)。

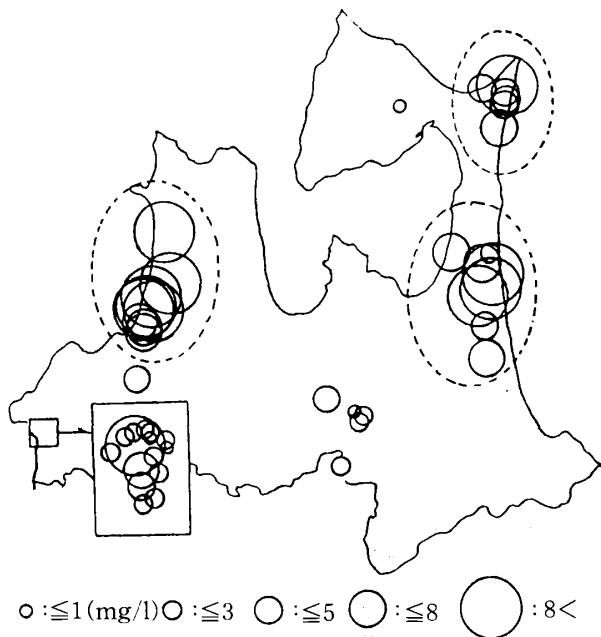


図14 CODマップ (mg/l)

湖沼水質は湖盆形態、流域特性や人間活動等に密接に関連¹⁰⁾し、地域差が顕著であることからこれら諸特性と湖沼水質の予測のための検討が必要と思われる。

CODを各湖沼毎にみた場合、清澄な湖沼群を形成して

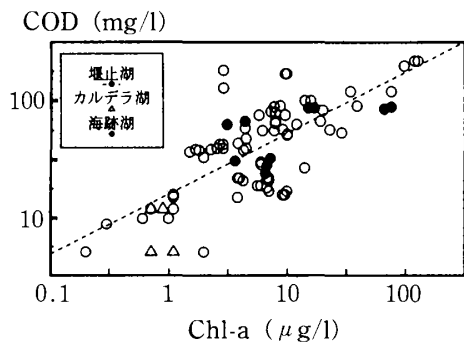


図15 CODとクロロフィル-aの関係

いる十二湖湖沼群の1つである日暮ノ池はCODが22.0mg/lと、最も高い値であることが注目される。

これは隣接する宿泊施設からの生活雑排水中の窒素・リン等の栄養塩類の過剰流入による藍藻類 *Anabena. sp* の異常繁殖によるものであり、早急な対策が望まれる。

CODは有機物汚濁の指標として繁用され、藻類の増殖に依存していることから藻類現存量の指標であるクロロフィル-aとの関係について検討した。

CODはクロロフィル-aの増加とともに高くなり、比較的良い正の相関が求められた(図15)。

$$\log(\text{COD}) = 0.529 * \log(\text{Chl-a}) + 0.18$$

$$(r = 0.759 \quad n = 86)$$

上式から藻類増殖による内部生産量のCODを見積ることができるが、腐植湖では藻類増殖によらないCODが含まれるとされる。小沼と市柳沼はクロロフィル-a量が低いにもかかわらず、CODは高い傾向にあることから腐植湖である可能性があり、内部生産量の把握には注意が必要である。

4. 窒素・リン

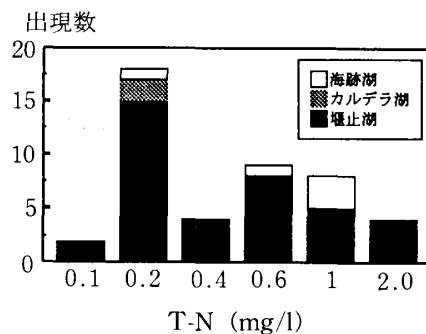


図16 全窒素の分布

全窒素の平均は0.46mg/l (0.008~2.0mg/l) で、最頻値は0.20~0.40mg/lである(図16)。

全窒素を成因別にみると、カルデラ湖0.15mg/l, 堰止湖0.45mg/l, 海跡湖0.61mg/lで

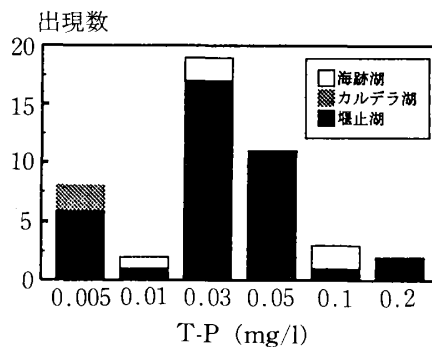
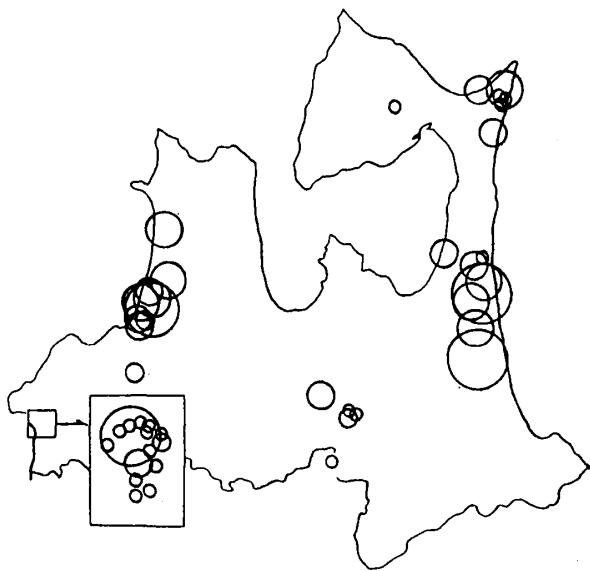
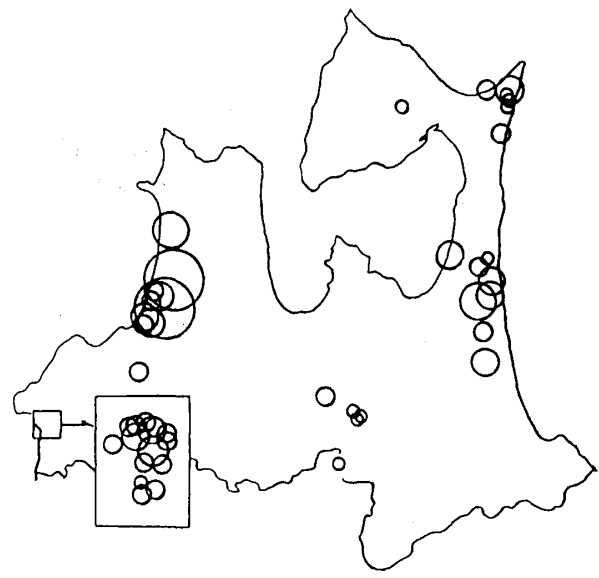


図17 全リンの分布



○ : 0.2 ≤ ○ : 0.4 ≤ ○ : 0.6 ≤
 ○ : 1.0 ≤ ○ : > 1.0

図18 全窒素マップ



○ : 0.01 ≤ ○ : 0.03 ≤ ○ : 0.05 ≤
 ○ : 0.1 ≤ ○ : > 0.1

図19 全燐マップ

カルデラ湖<堰止湖<海跡湖の順になる。

全燐の平均は0.028mg/l (<0.003~0.18mg/l)で、最頻値は0.030~0.050mg/lである(図17)。

全燐を成因別にみると、カルデラ湖0.004mg/l、堰止湖0.028mg/l、海跡湖0.037mg/lで全窒素と同様に

カルデラ湖<堰止湖<海跡湖の順になる。

一方、全窒素及び全燐マップにより、両者の分布状況を地域別にみると(図18, 19)、

全窒素は

山岳<十二湖<下北<県南、津軽

全燐は

山岳<下北<十二湖<県南<津軽

の順となり、成因別にみた場合とは異なる分布パターンになる。

特に、平野部に位置する県南湖沼群(Ⅱ群)と津軽湖沼群(Ⅲ群)では全窒素と全燐の分布状況は他の地域と比較して大きな差が認められる。

小川原湖をはじめとする県南地域の湖沼では全燐が低い傾向にあり、田面木沼、小川原湖、姉沼の3湖沼では顕著であった。一方、津軽地域では田光沼は全窒素と比較して全燐が高いレベルにあるほかは残りの湖沼群では全窒素と全燐はほぼ類似した分布状況を示していた。

ダム湖への流入河川の燐濃度が流域内の土壌中の形態別燐に関連すること¹²⁾、湖沼底泥中の燐の堆積状況は流域内の土地の利用形態や利用度等の流域特性の影響を強

く受けること¹³⁾が示唆されている。

両地域での燐の分布状況の差は土壌特性、土地利用度等の流域特性に由来すると考えられることからこれらの関係が検討されてよい。

十二湖湖沼群は一般的に全窒素・全燐ともに低いレベルにあるが、日暮ノ池では全窒素は2.0mg/lと調査対象湖沼中最大であり、全燐も0.042mg/lと比較的高く人為的影響が顕著に認められる。糸畑ノ池では全窒素が、長池、沸壺ノ池では全燐が高いほかは残りの湖沼はほぼ類似した分布パターンであった。

湖沼では窒素・燐による富栄養化が酸性化とともに重

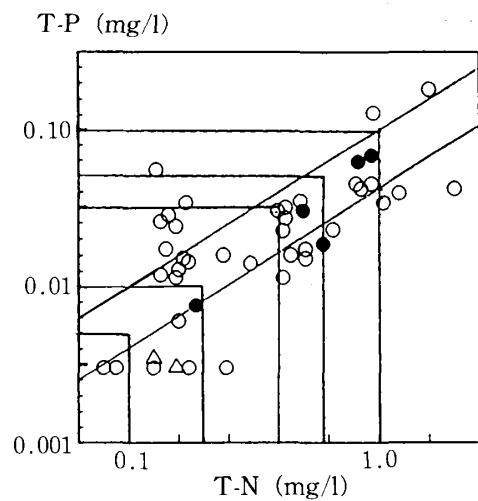


図20 全窒素と全燐の関係

要な課題であり、その防止、或は、改善のため窒素・磷に係る環境基準値が設定されている。ここでは、環境基準値をもとに各湖沼における窒素・磷の現状を検討した(図20)。

雁沼は全窒素・全磷ともに基準値を越え、両者による汚濁が最も進行していた。次いで田光沼、内沼、十三湖の3湖沼はアオコの発生が懸念されるV類型、もしくはこれを越えるレベルにあった。また、日暮ノ池、田面木沼、姉沼の3湖沼は全窒素が1.0mg/l以上であるほかは残り38湖沼はV類型の農業用水、環境保全の基準を満たしていた。

5. 透明度とクロロフィル-a

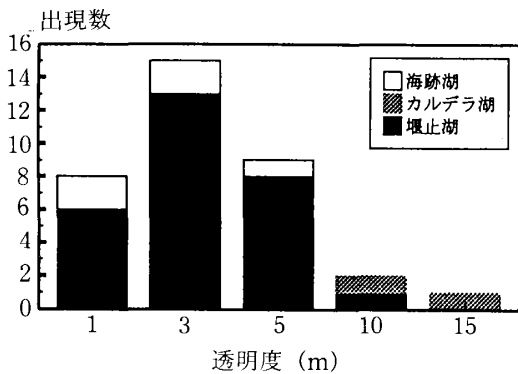


図21 透明度の分布

透明度の平均は2.8m(0.5~12.0m)で、最頻値は1.0~3.0mである。なお、ここでは透明度は横沼が欠測であり、野牛沼をはじめとする9湖沼が全透であったことから残り35湖沼について分布をまとめた(図21)。

成因別にみると、カルデラ湖が11m、堰止湖が2.5m、海跡湖が1.9mで、

海跡湖<堰止湖<カルデラ湖の順で、カルデラ湖が最も透明度が高く、海跡湖では透明度は低かった。

個別にみると、赤沼が平均透明度が14.4m、湖心では18.2m(全透)と最も高く、これに宇曽利山湖湖心で13.0m、

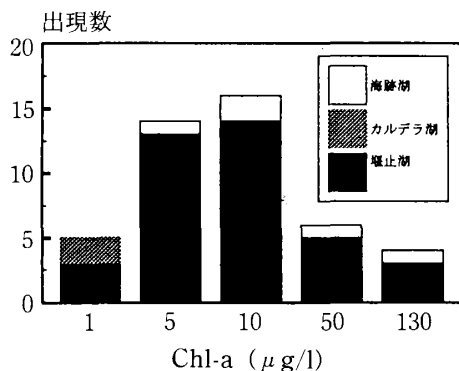


図22 クロロフィル-aの分布

十和田湖9.0m、青池8.8m(全透)、王池湖心で5.5m、鶏頭場ノ池5.0mと続いている。宇曽利山湖と赤沼はpH5.6以下の酸性湖であり、流域内に汚濁発生源が存在しないことから、生物活動が極めて乏しいためである。

特に、宇曽利山湖では1930年代から80年代なかばまで低下傾向にあった透明度の改善が著しく、他の湖沼とは異なった挙動を示すことから、今後の動向が注目される。残りの28湖沼では透明度は5m以下で、このうち8湖沼が透明度が1m以下で、透明度の低下が著しかった。

クロロフィル-aは平均14µg/l(<0.2~125µg/l)で、最頻値は5~10µg/lである(図22)。

成因別ではカルデラ湖が0.9µg/l、堰止湖が14µg/l、海跡湖は17µg/lで、

カルデラ湖<堰止湖<海跡湖

の順で、藻類の現存量に大きく依存しているCODと同じ傾向が認められた。

クロロフィル-a量の最大はCODと同様に十二湖湖沼群の1つである日暮ノ池が125µg/l、雁沼が98µg/lと著しく高かった。これに内沼が71µg/l、田面木沼が56µg/lと高い値で続いている。

一方、CODが10mg/l以上の小沼と市柳沼は腐植湖と思われるためか、CODに比べてクロロフィル-a量は少なく、特に、小沼ではクロロフィル-aは著しく少なかった。

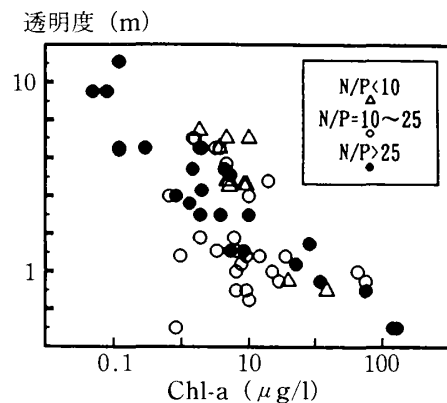


図23 透明度とクロロフィル-aの関係

透明度は藻類の増殖とともに低下することから透明度とクロロフィル-aとの関係を見た(図23)。

両者の間では

$$\log(\text{Tr}) = -0.913 * \log(\text{Chl-a}) + 1.15$$

$$(n=66 \quad r=0.657)$$

となり、比較的良好な関係が認められた。

N/P比が10~25:1では全窒素及び全磷とクロロフィル-aとの間では直線関係が成立することが知られている(Sakamoto 1966)。

ここでN/P比を区分してみると、

N/P比<10

$$\log(\text{Tr}) = -0.938 * \log(\text{Chl-a}) + 1.34$$

(n=12 r=0.891)

N/P比=10~25

$$\log(\text{Tr}) = -0.276 * \log(\text{Chl-a}) + 0.44$$

(n=30 r=0.343)

N/P比>25

$$\log(\text{Tr}) = -0.543 * \log(\text{Chl-a}) + 0.02$$

(n=24 r=0.923)

となり、良好な直線関係が最も期待されたN/P比が10~25:1の間でバラツキが大きく、明瞭な関係は見いだせ

なかった。

これは淡水湖と海跡湖が混在し、腐植湖と思われる湖沼が認められることから湖沼型の差に起因するとともに、水深が浅い湖沼が多いため底泥からの土壌の巻き上げ等のクロロフィル-a以外の要因が考えられる。

透明度は測定が比較的簡便であり、湖沼の清澄さや汚濁の進行度を視覚的に表現できるため有効な評価方法の1つであるが、藻類の現存量以外の要素に影響されやすいことから取扱には十分な注意を払う必要がある。

6. 多変数富栄養化指数 (MTSI)

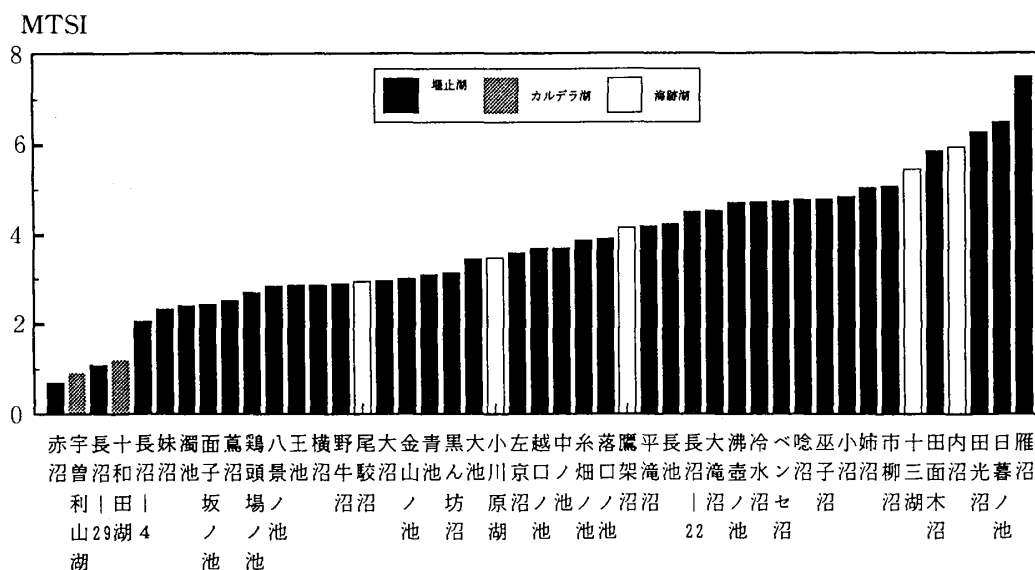


図25 各湖沼におけるMTSI

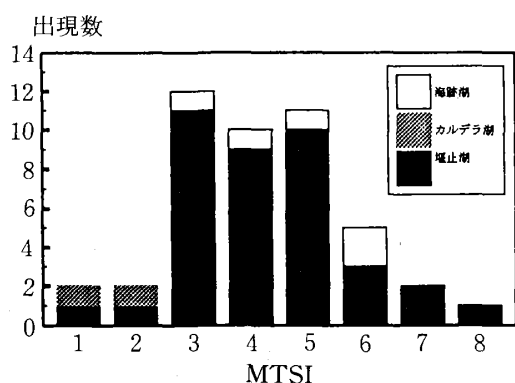


図24 MTSIの分布

MTSIは平均3.7 (0.7~7.5) で、最頻値は2.0~3.0である (図24)。なお、MTSIでは透明度、全磷及びクロロフィル-aの3者は同じ重み付けをしていることから、透明度が全透である場合、或は、全磷、クロロフィル-aが定量下限値である場合はこれを除いてMTSIを算出した。

成因別にみると、カルデラ湖が1.1、堰止湖が3.8、海跡湖が4.4で、

表3 MTSIによる湖沼の富栄養化度の区分

MTSI	富栄養化度の区分
1 ≤	極貧栄養湖
1 < ≤ 3	貧栄養湖
2 < ≤ 5	中栄養湖
4 < ≤ 7	富栄養湖
≤ 6	過栄養湖

カルデラ湖<堰止湖<海跡湖

の順になり、MTSIにより成因別による湖沼の富栄養化度を区分すると (表3)、カルデラ湖は貧栄養湖に、堰止湖と海跡湖は中~富栄養湖に属していた。

個別にみると (図25)、

(1) 酸性湖沼である赤沼と宇曾利山湖はMTSIは1.0以下の極貧栄養湖に、十和田湖と長沼 (No.29) はMTSIが

1台で、貧栄養湖に属し、最も清澄な湖沼群である。

(2) 長沼 (No. 4) から落口ノ池までの22湖沼はMTSIが2~3であり、貧~中栄養湖であった。

(3) 鷹架沼から内沼までの16湖沼はMTSIが4~5であり、中~富栄養湖であった。

(4) 残りの田光沼、日暮ノ池及び雁沼の3湖沼はMTSIが6以上の富~過栄養湖であることから、県内の天然湖沼の多くは中~富栄養湖であるといえる。

一方、地域別にみると、

山岳<下北<十二湖<県南<津軽

となり、県南及び津軽地域では富栄養化の進行が著しかった。

また、十二湖湖沼群の青池、沸壺ノ池及び長池の3湖沼はクロロフィル-a濃度が低いにもかかわらずMTSIが大きく、他の湖沼とは異なっていた。これは全燐濃度が高いためであり、燐の挙動に興味もたれる。

ま と め

青森県における湖面積が1ha以上の天然45湖沼の水環境の特性は、

1. 調査対象とした湖沼は湖面積が小さく、水深の浅いが堰止湖が多いのが特徴である。
2. pHはアルカリ度の減少とともに低下する傾向にあり、面子坂ノ池及び山岳地帯に位置する湖沼群ではアルカリ度は低かった。
3. CODの分布には地域差が認められ、県南及び津軽地域の平野部の湖沼群では汚濁が進行していた。
4. 全窒素と全燐では地域により分布に差がみられ、県南の湖沼群では全燐が低い傾向にあった。
5. MTSIにより富栄養化度を判定すると、多くは中~富栄養湖であった。

文 献

- 1) 環境庁編：日本の湖沼環境，1988。
- 2) 坂田康一 伊藤英司：北海道の湖沼の特質。第25回水質汚濁学会講演集，322-323，1991。
- 3) 北海道公害防止研究所編：北海道の湖沼，1990。
- 4) 三上 一 小林繁樹 田澤良基 高井秀子 奈良忠明：湖沼の富栄養化に関する調査研究 (I) - AGP 試験及び多変数富栄養化指数からみた青森県の湖沼。全国公害研究会誌，15，25-30，1990。
- 5) 今 武純 鹿原正志 関野正義 奈良忠明 小山田久美子 野田正志 田中 稔：富栄養に関する調査 (その3) - 主成分分析法と富栄養化状態指標の比較検討。青森県公害センター所報，5，35-39，1981。
- 6) 工藤精一 三上 一 中村 稔 工藤 健 高井秀子 角田智子 珍田雅隆 和泉四郎：津軽十二湖の

水質の現状。青森県公害調査事務所報，8，78-83，1986。

- 7) 庄司博光 奈良忠明 小山田久美子 野田正志 早狩敏男 野呂幸男 佐藤信博：十和田湖の水環境-鉛直構造-。青森県公害センター所報，7，90-94，1985。
- 8) 佐竹研一：湖沼学-酸性湖の特色。月間地球，6(8)，475-482，1984。
- 9) 佐竹研一：酸性雨の自然生態系への影響について。環境と測定技術，18(7)，68-86，1991。
- 10) 福島武彦 天野耕二 村岡弘爾：湖沼水質の簡易な予測モデル 1. 湖沼流域の諸特性と湖水栄養塩類濃度との関係。水質汚濁研究，9，586-595，1986。
- 11) 安斎文雄 伊藤孝一 伏谷 均 佐々木久雄 藤原秀一 鈴木弘一：ダム湖流域の土壌特性と流入河川水の関係について。宮城県保健環境センター年報，7，158-160，1989。
- 12) 三上 一 角田智子 奈良忠明：湖沼の富栄養化に関する調査研究-湖沼底泥中の栄養塩類と流域特性の関係，第26回日本水環境学会，344-345，1992。

Natural Lakes in Aomori Prefecture (I)

Hajime MIKAMI, Shin-ichi ISHIZUKA, Mariko SATOH

Toshio KON¹, Yukio NORO², Kazuhiro TSUSHIMA³

Syunji SAKAZAKI, Toshio HAYAKARI, Kumiko OYAMADA

Kazuhiro TAKAYANAGI, Syu-etsu SAWAYAMA⁴ and Tada-aki NARA⁵

We carried out an investigation of the water environment of 45 natural lakes in Aomori Prefecture, each of which is more than 1 hectars(0.01km²) in size. Results of the investigation showed that most of the target lakes were small in size and shallow in depth. Since the pH value tends to sink as the alkalinity decreases, the alkalinity was lower for the group of lakes in the mountainous region. The distribution of the COD, whole nitrogen, or whole phosphorus depended on the region. Therefore, in the group of lakes in the plains, these values were higher and the pollution from organic substances became substantially worse. According to an integrated definition of the eutrophication degree by MTSI, most lakes belonged to the category of 'middle or enriched eutrophic lakes'.

1 : Environmental Preservation Division of The Aomori Prefectural Government

2 : Aomori Prefectural Shichinohe Public Health Center

3 : Sinkansen and Traffic Policy Division of The Aomori Prefectural Government

4 : Pollution Affairs Section of Hachinohe City Office

5 : Aomori Prefectural Kuro-ishi Public Health Center

八戸市内の降下ばいじん(3) — 溶解性成分について —

工藤 隆治 藤田 志保

デポジットゲージ法による八戸市内の降下ばいじん中の溶解性成分降下量について解析した。その結果、 F^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} の発生源の方向が推定された。また、昭和61年度頃から F^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ の降下量が減少した測定地点と、昭和63年度以降 SO_4^{2-} , NH_4^+ の降下量が増加した測定地点があった。

Key words: deposit gauge method, soluble component

はじめに

デポジットゲージ法による降下ばいじんの測定は、大気汚染状況の経年変化、地域分布等を知る方法として古くから行われており、八戸市内においては、昭和40年6月から実施している。

今回、八戸市内における溶解性成分降下量の分布、風向との関係、成分間との関係、経年変化等について解析し、若干の知見が得られたので報告する。

解析方法

1. 対象期間

昭和40年6月から平成3年3月まで

2. 対象地点

八戸市内15地点(図1, 表1)

3. 対象項目

貯水量, 溶解性成分全量, pH, 溶解性成分(Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+})

4. 対象データ

青森県公害センター大気汚染測定結果等¹⁻¹¹⁾

5. 作図方法

(1) 等降下量分布図

各測定地点における昭和53~55年度, 昭和63~平成2年度¹¹⁾(以下, 53~55, 63~H2)のそれぞれ3年間の降下量の平均値を用い, スプライン法により作成した。

(2) 風向との関係

第二魚市場大気汚染測定局における風向出現率と各溶解性成分との相関係数により作成した。

相関係数の大きさは二重円の中心からの長さで表し, 内側の円は危険率5%で有意, 外側の円は危険率1%で有意を表す。また白抜きは負の相関を表す。

(3) 季節変化

3次元グラフで作成した。

(4) 経年変化

月ごとの降下量と12ヶ月の移動平均値により作成した。

表1 測定地点名

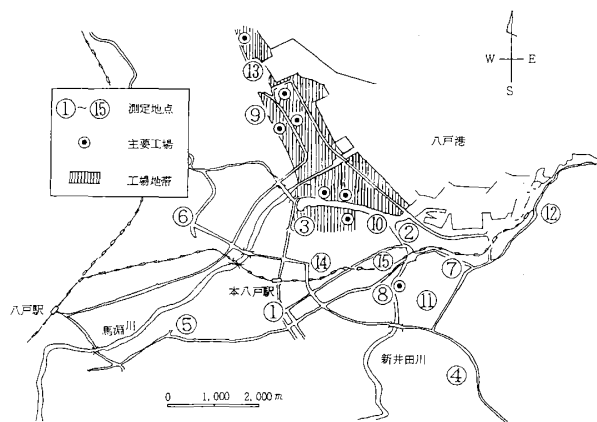


図1 測定地点

No.	測定地点名	略名(本文中)	用途地域
1	八戸市庁	市庁	商業
2	八戸測候所	測候所	住居
3	県機械金属試験所	機械金属試験所	工業専用
4	旭ヶ丘小学校	旭ヶ丘	第1種住居専用
5	司法センター	司法	近隣商業
6	下長農協	下長	指定なし
7	八戸工大一高	工大一	第2種住居専用
8	第一高等看護学院	看護学院	第2種住居専用
9	第二千葉幼稚園	第二千葉	指定なし
10	第二魚市場	魚市場	工業
11	青潮小学校	青潮小	第2種住居専用
12	鮫小学校	鮫小	住居
13	八戸公害事務所 ^{注2)}	公害事務所	工業専用
14	八戸工業高校	工業高校	住居
15	小中野小学校	小中野小	近隣商業

注1) 司法, 下長, 工大一, 青潮小は昭和63~平成元年度の2年間の平均降下量を用いた。

注2) 旧公害センター

結果および考察

1. 降下量の分布および風向との関係

(1) 貯水量

降下量が多かったのは53~55は鮫小の5525m³,次いで測候所,63~H2は市庁の6363m³,次いで測候所であり、魚市場を除き海に近い地点で貯水量が多く、内陸に入ると少ない傾向があった。

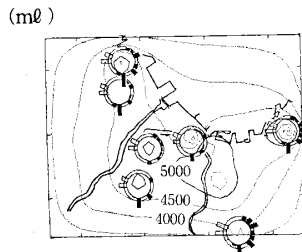


図2 53~55 貯水量

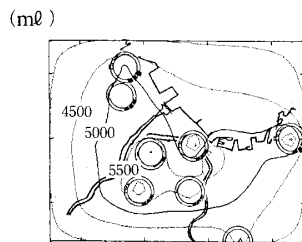


図3 63~H2 貯水量

(2) 溶解性成分全量

降下量が多かったのは53~55は鮫小の2.90 t /km²/月,63~H2は公害事務所の3.29 t /km²/月であり、海に近い測定地点で降下量が多かった。また工業専用地域にある公害事務所での降下量が増加していた。

降下ばいじん総量に対する溶解性成分全量の割合は、53~55は約30%、63~H2は約40%であった。

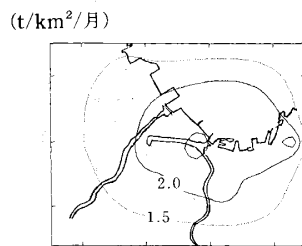


図4 53~55 溶解性成分全量

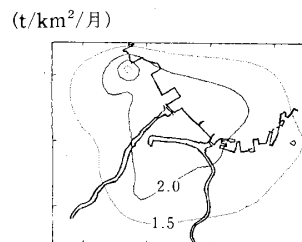


図5 63~H2 溶解性成分全量

(3) pH

pHが高かったのは、53~55は小中野小のpH6.8,63~H2は青潮小のpH6.8であり、いずれもその周辺の測定地点でpHが高かった。

また、測定地点間のpHの高低差は減少していた。

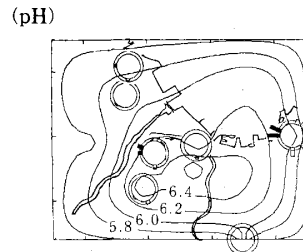


図6 53~55 pH

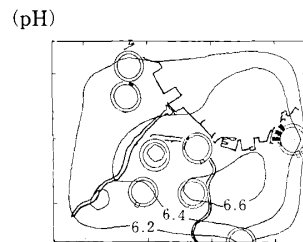


図7 63~H2 pH

(4) Cl⁻

降下量が多かったのは53~55は鮫小の829kg/km²/月,63~H2は公害事務所の725kg/km²/月であり、海に近い測定地点で降下量が多く内陸に入ると少ない傾向があった。

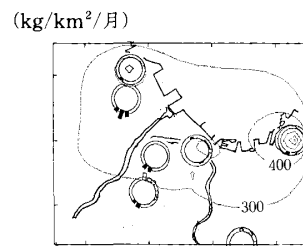


図8 53~55 Cl⁻

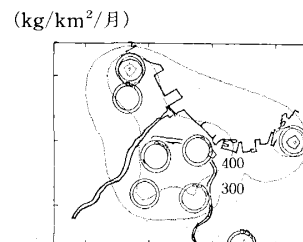


図9 63~H2 Cl⁻

(5) F⁻

降下量が多かったのは53~55は魚市場の22kg/km²/月、次いで機械金属試験所、63~H2は魚市場と公害事務所の8 kg/km²/月であった。魚市場での降下量の減少がみられた。

風向との関係より53~55は機械金属試験所のNNE~E方向に、63~H2は機械金属試験所のE方向に、また公害事務所のSE方向に発生源が推定された。

(kg/km²/月)

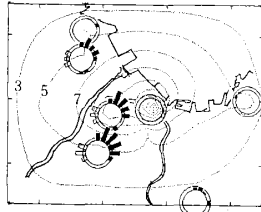


図10 53~55 F⁻

(kg/km²/月)

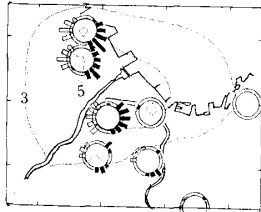


図11 63~H2 F⁻

(6) SO₄²⁻

降下量が多かったのは53~55は魚市場の1157kg/km²/月、次いで機械金属試験所、63~H2は公害事務所の887 kg/km²/月であった。魚市場での降下量の減少と、公害事務所で降下量の増加がみられた。

風向との関係より53~55は魚市場のNNW方向に、63~H2は公害事務所のSE方向に、また機械金属試験所と魚市場の間に発生源が推定された。

(kg/km²/月)

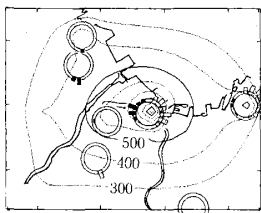


図12 53~55 SO₄²⁻

(kg/km²/月)

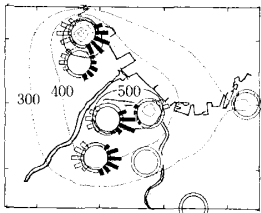


図13 63~H2 SO₄²⁻

(7) NO₃⁻

降下量が多かったのは53~55は鮫小の80kg/km²/月、63~H2は市庁と機械金属試験所の125kg/km²/月であった。

(kg/km²/月)

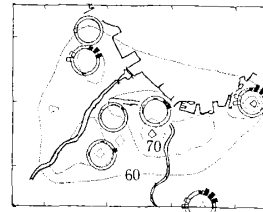


図14 53~55 NO₃⁻

(kg/km²/月)

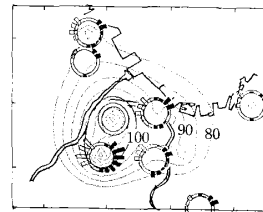


図15 63~H2 NO₃⁻

(8) NH₄⁺

降下量が多かったのは魚市場であり、53~55は298kg/km²/月、63~H2は187kg/km²/月であった。魚市場での降下量の減少と、公害事務所で降下量の増加がみられた。

風向との関係より53~55は魚市場のWNW方向に、63~H2は公害事務所のSE方向に発生源が推定された。

(kg/km²/月)

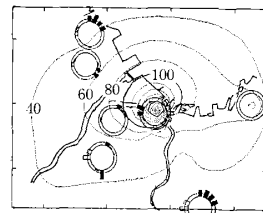


図16 53~55 NH₄⁺

(kg/km²/月)

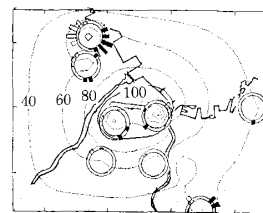


図17 63~H2 NH₄⁺

(9) Na⁺

降下量が多かったのは53~55は較小の436kg/km²/月、63~H2は公害事務所の369kg/km²/月であり、海に近い測定地点で降下量が多く内陸に入ると少ない傾向があった。

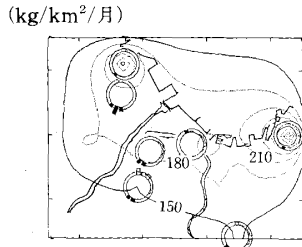


図18 53~55 Na⁺

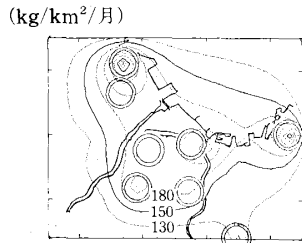


図19 63~H2 Na⁺

(10) Ca²⁺

降下量が多かったのは53~55は小中野小の375kg/km²/月、63~H2は青潮小の315kg/km²/月であり、いずれもその近辺の測定地点で降下量が多く、その地域に発生源が推定された。

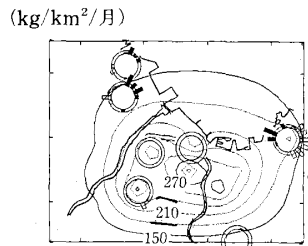


図20 53~55 Ca²⁺

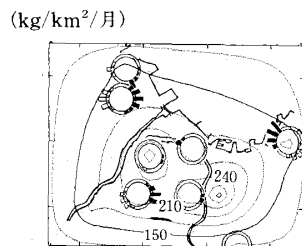


図21 63~H2 Ca²⁺

2. 季節変化および各成分間の相関

貯水量は夏期に多く、冬期に少ない傾向があり、各溶解性成分の降下量は貯水量との相関が比較的高かった。

またCa²⁺は貯水量との関係がみられた他に春先に降下量が多い傾向があった。

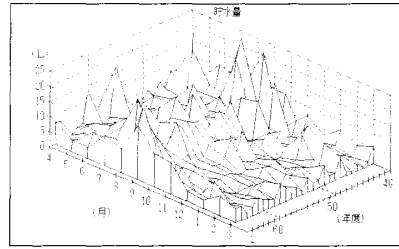


図22 貯水量 (市庁)

八戸市内におけるpHはCa²⁺降下量に大きく影響されると考えられた。

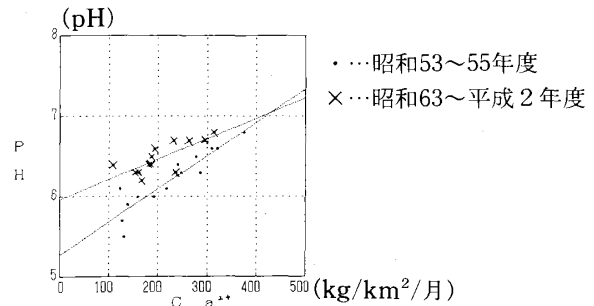


図23 測定地点別・平均pHとCa²⁺平均降下量

3. 経年変化

(1) 公害事務所におけるSO₄²⁻、NH₄⁺の経年変化

公害事務所において昭和63年度にSO₄²⁻とNH₄⁺の降下量は増加し、SO₄²⁻は約2倍、NH₄⁺は約3倍の降下量となり、以後その状況が続いていた。

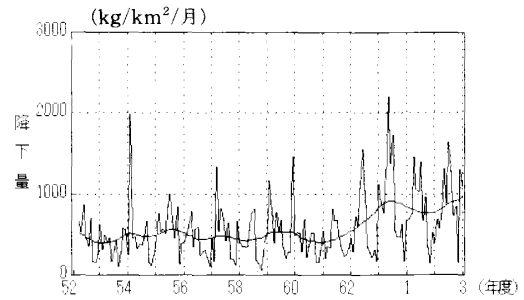


図24 SO₄²⁻公害事務所

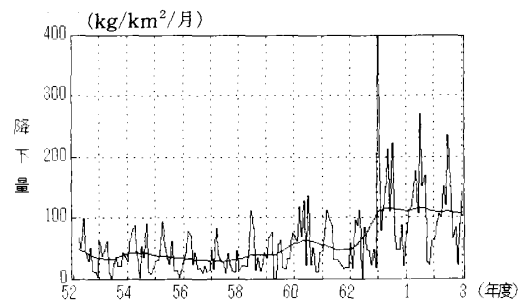


図25 NH₄⁺公害事務所

(2) 魚市場における F^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ の経年変化
魚市場において61年度頃から F^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ の降下量は減少し、以後 F^- は徐々に減少し続け SO_4^{2-} 、と NH_4^+ はほぼ横ばいの状況が続いていた。

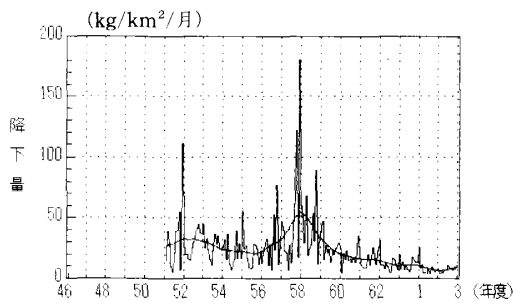


図26 F^- 魚市場

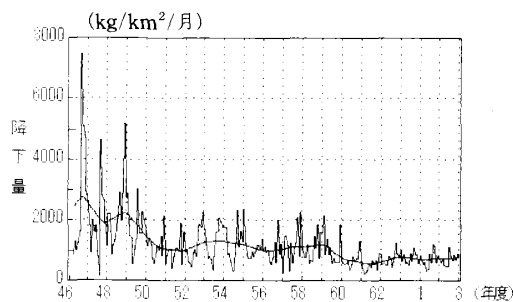


図27 SO_4^{2-} 魚市場

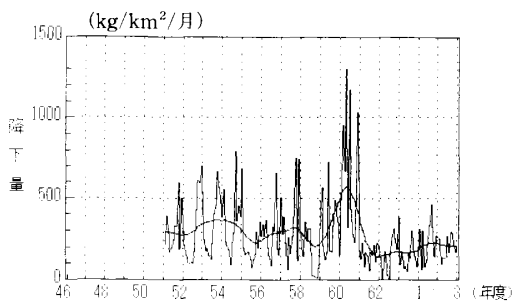


図28 NH_4^+ 魚市場

ま と め

デポジットゲージ法による八戸市内の降下ばいじん中の溶解性成分の降下量について測定結果を解析したところ、次のことがわかった。

1. 溶解性成分の降下量は貯水量との相関が高かった。
2. 海に近い測定地点で貯水量および Cl^- 、 Na^+ の降下量が多かった。
3. 臨海工業地帯で F^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ の降下量が多かった。
4. 青潮小学校・第一高等看護学院・八戸工大一高の地域でpHが高く、また Ca^{2+} の降下量が多かった。

八戸市内におけるpHは Ca^{2+} の降下量が大きく影響していると考えられた。

5. 第二魚市場で昭和61年度頃から F^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ の

降下量は減少し、八戸公害事務所（旧公害センター）で昭和63年度から SO_4^{2-} 、 NH_4^+ の降下量は増加していた。

お わ り に

前報¹²⁾および本報において平成2年度までのデポジットゲージ法による八戸市内の降下ばいじんについて報告した。

今回の解析により降下ばいじんの経年変化、地域分布等が把握されたので発生源対策の基礎資料として活用を図る。

文 献

- 1) 大気汚染測定結果資料（昭和40～45年度）、青森県衛生部。
- 2) 大気汚染測定結果 昭和46・47年度、青森県公害センター。
- 3) 大気汚染測定結果 昭和48・49年度、青森県公害センター。
- 4) 大気汚染測定結果 昭和50・51年度、青森県公害センター。
- 5) 大気汚染測定結果 昭和52・53年度、青森県公害センター。
- 6) 大気汚染・悪臭・騒音・振動等測定結果 昭和54・55年度、青森県公害センター。
- 7) 大気汚染・悪臭・騒音・振動等測定結果 昭和56・57年度、青森県公害センター。
- 8) 大気汚染・悪臭・騒音・振動等測定結果 昭和58・59年度、青森県公害センター。
- 9) 大気汚染・悪臭・騒音・振動等測定結果 昭和60・61年度、青森県公害センター。
- 10) 大気汚染・悪臭・騒音・振動等測定結果 昭和62・63年度、青森県公害センター。
- 11) 平成元年度・2年度は八戸公害事務所内資料。
- 12) 工藤隆治 藤田志保：八戸市内の降下ばいじん(2)―不溶性重金属について。青森県環境保健センター研究報告，2，105～110，1991。
- 13) 今武純 工藤真哉：八戸市内の降下ばいじんについて。青森県公害センター所報，8，83～94，1987。

Abstract

Dust Fall in Hachionhe City (3)
— Soluble Component —

Ryuji KUDOH and Shiho FUJITA

We analyzed the quantity of soluble components in dust fall in Hachinohe City using the deposit gauge method.

As a result, directions of F^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ and Ca^{2+} sources were estimated.

At some measured points, the quantities of the fallen F^- , SO_4^{2-} and NH_4^+ have been decreasing since 1986, while at other measured points, the quantities of the fallen SO_4^{2-} and NH_4^+ have been increasing since 1988.

八戸市内におけるメタン濃度

藤田 志保 工藤 精一 野田 正志
 斎藤 輝夫¹ 中道 敬

温室効果ガスの一つであるメタンについて、八戸市内における14年間のデータをもとに濃度変化の解析を行った。その結果、メタン濃度は年約1%の割合で上昇していた。また、夏期にはメタン濃度の変動が大きく、冬期には小さい傾向があった。さらに、夏期においては夜間から早朝にかけて濃度が高く、日中に低い日変化がみられた。

Key words : greenhouse effect gas, methane, global warming

はじめに

近年、地球温暖化が大きな環境問題となっており、二酸化炭素とともに温室効果ガスの一つであるメタンは¹⁾、二酸化炭素に次いで温暖化への寄与が大きいといわれていることから、その影響が懸念されている。

また、メタンは、湖沼、湿地、水田、ガス油田、炭田や化石燃料の燃焼、工業生産、廃棄物処分場、都市ガスの漏出等から発生し、年々濃度が増加していることが報告^{2),3)}されている。

著者らは、八戸市の大気汚染常時監視測定局における10数年のメタン濃度の推移等について解析し、若干の知見を得たので報告する。

調査方法

八戸市内4局におけるメタンの常時監視データを用いた。調査対象局、調査期間及び測定機器は、表1、図1のとおりである。

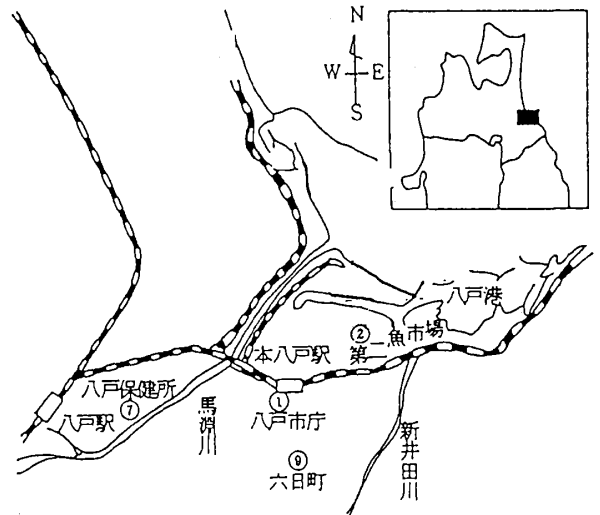
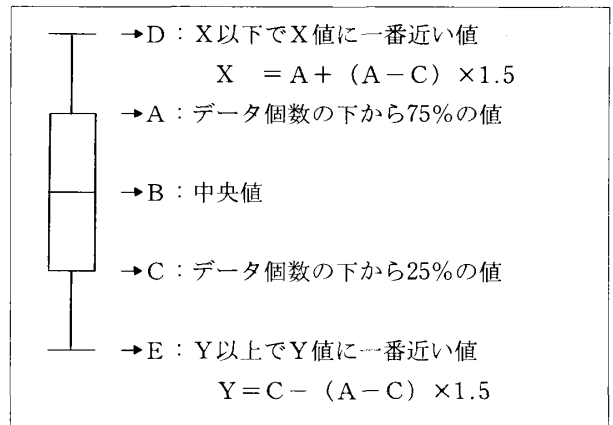
表1 調査地点、調査期間及び測定機器

No.	調査局名	測定局の種類	調査期間	測定機器
1	八戸市庁	一般環境大気	1978.4~ 1987.3	島津HCM-3AS
2	第二魚市場	"	1978.4~ 1992.3	島津HCM-3AS 堀場APHA-3000 (1990.4~)
7	八戸保健所	"	1978.4~ 1992.3	島津HCM-3AS 堀場APHA-3000 (1988.4~)
9	六日町自動車排出ガス	"	1978.4~ 1992.3	島津HCM-3AS 堀場APHA-3000 (1988.4~)

1 : むつ保健所

解析方法

メタン濃度の経月変化、日変化を箱ひげ図により解析した。



○……大気環境観測局

図1 調査地点

結果及び考察

1. 経年変化

八戸市内4局における年平均メタン濃度は、1978～1991年までの14年間に1.63ppmCから1.83ppmCに漸増していった。(図2、表2)

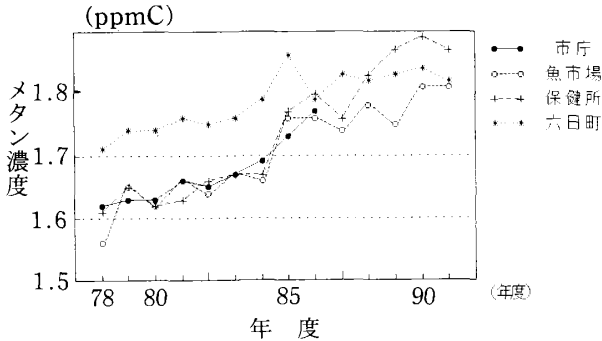


図2 メタン濃度の経年変化 (年平均値)

14年間連続測定している魚市場、保健所、六日町3局の平均値から回帰式を求めた。

$$Y = 0.01676X + 0.327 \quad Y: \text{メタン濃度}$$

$$(n: 14) \quad X: \text{年}$$

その結果、約0.0168ppmC/年の増加がみられ、メタン濃度は約1%/年の増加を示していた。(図3、表2)

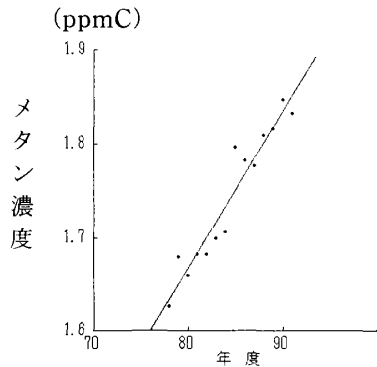


図3 年平均値の回帰曲線

表2 3局のメタン濃度年平均値

年度	平均値 (ppmC)
78	1.63
79	1.68
80	1.66
81	1.68
82	1.68
83	1.70
84	1.71
85	1.80
86	1.78
87	1.78
88	1.81
89	1.82
90	1.85
91	1.83

地球規模におけるメタン濃度は現在約1%/年程度で増加しているといわれており、八戸市内のメタンもこれとよく一致していた。

また、一般環境大気局の3局と自動車排出ガス局の六日町を比較すると、1980年代前半は自排局が一般環境局よりも約0.1ppmC高い傾向が見られたが、1980年代後半からはほぼ同レベルになっており、今後もその推移に注目したい。

2. 経月変化

八戸市内4局のメタン濃度の経月変化を図4～図7に示した。市庁については1986年度、魚市場、六日町については1990年度、保健所については1989年度のデータを用いた。

各局の平均値は1.8～1.9ppmCのレベルであり、保健所局が多少高い傾向を示した。

夏期の変動幅は4局とも大きく、冬期に小さい傾向がみられた。

保健所、六日町局においては、夏期(7月～9月)に濃度が高くなり、冬期(12月～2月)に低くなっていたが、市庁局においては、逆に冬期に高くなっていた。

また、魚市場局においては、9月頃に高い傾向が見られたが、一年を通して大きな変化は認められなかった。

夏期にメタン濃度が高いのは、水田土壌からの影響が大きいといわれているが、保健所局の夏期に濃度が高くなる要因は付近の水田の影響の可能性をうかがわせた。他の3局についても、夏期に変動幅が大きくなっており、人間活動の活発化に伴う局地的人為的影響と共に広域的な影響の可能性も考えられた。

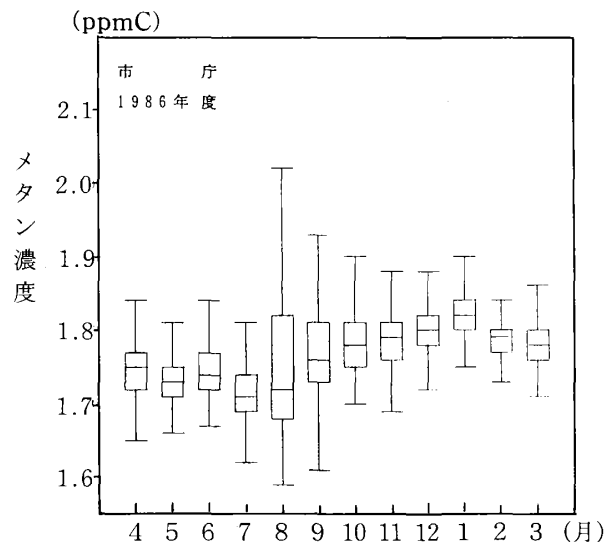


図4 市庁局における経月変化

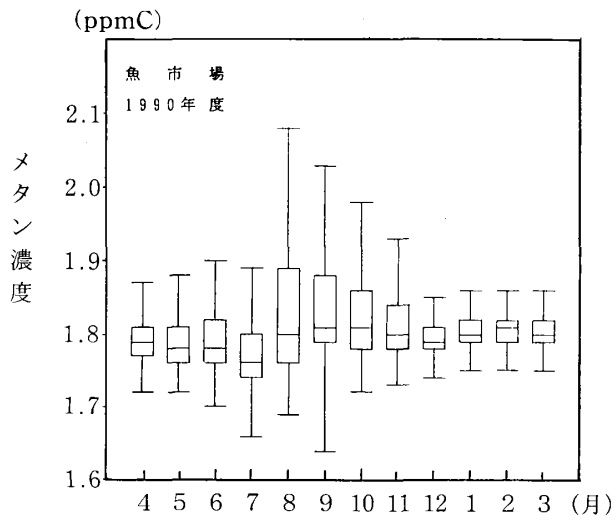


図5 魚市場局における経月変化

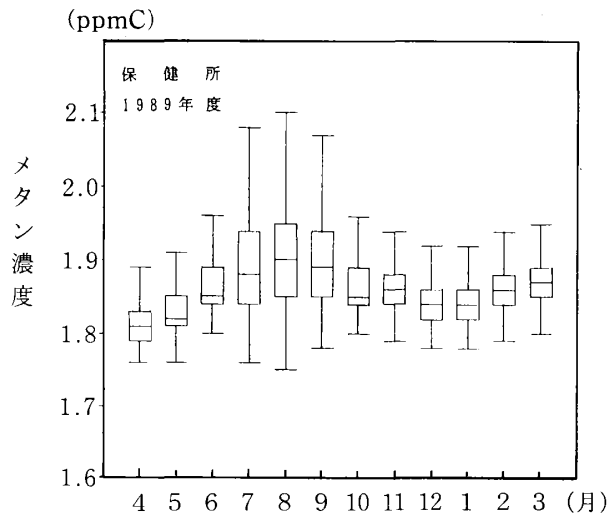


図6 保健所局における経月変化

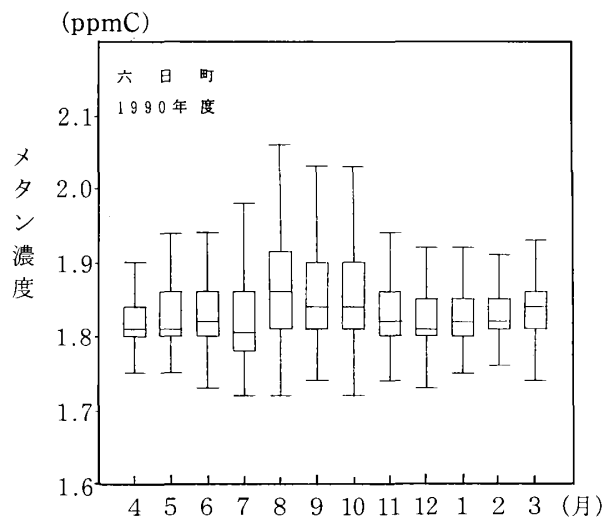


図7 六日町局における経月変化

3. メタン濃度と風速の日変化

各局のメタン濃度と風速の日変化を図8～図15に示した。風速については、市庁、魚市場、保健所局ではそれぞれメタン濃度と同時に測定している風速データを用いた。また、六日町局については市庁局の風速データを用いた。

(1) 夏 期

保健所局を除く3局は、夏期の夜間から早朝にかけて変

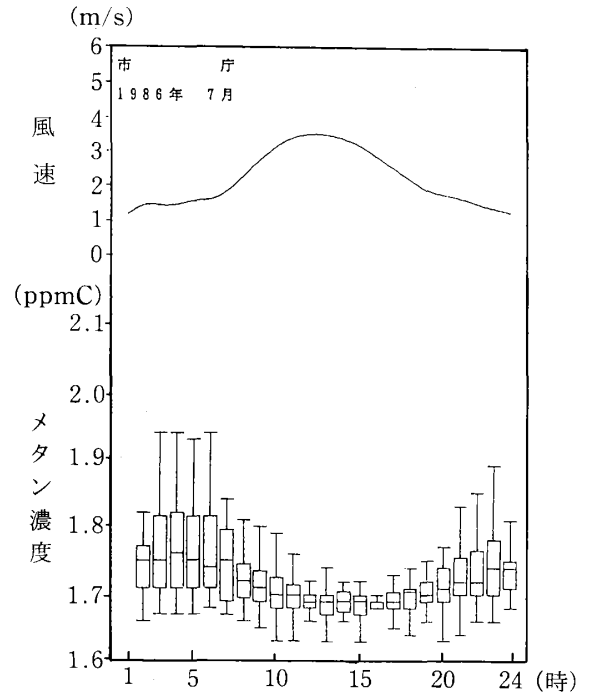


図8 市庁局における夏期のメタン濃度と風速の日変化

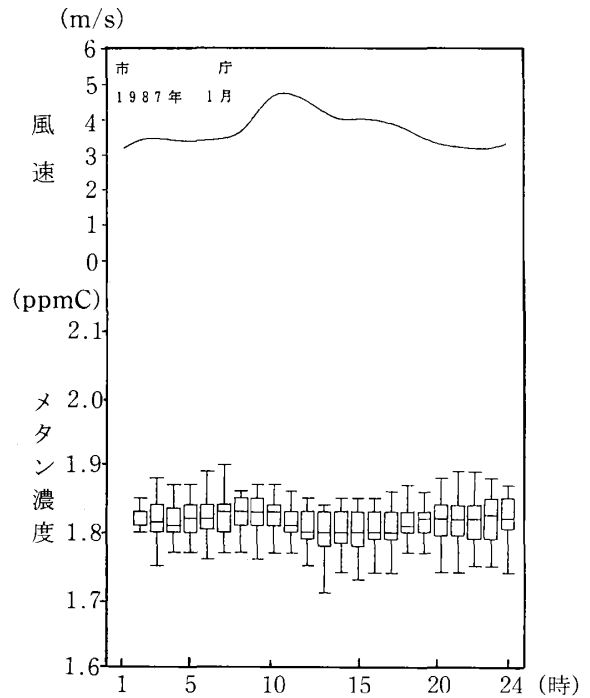


図9 市庁局における冬期のメタン濃度と風速の日変化

動幅が大きく、日中は変動幅が小さかった。変動幅の大きい時間の中央値は高く、変動幅の小さい時間の中央値は低い傾向が見られた。また、メタン濃度は風速と逆の傾向を示した。これは、夏期の日中は風の影響を強く受け拡散が進むため変動幅が小さくなると考えられた。

保健所局は、1日を通して変動幅が大きく、またメタン濃度は早朝に高くなる傾向が見られ、付近の水田から発生するメタンの影響が考えられた。また、日中の変動

幅も他局の日中の変動幅より大きく、廃棄物焼却炉や浄化槽等の人為的要因が考えられた。

(2) 冬 期

4局とも夏期に比べて変動幅が小さくなっているが、市庁局では、冬期の濃度は夏期の日中の濃度よりも高くなっている。これは、市庁局付近にはビルが林立していることから、人為的要因も考えられた。

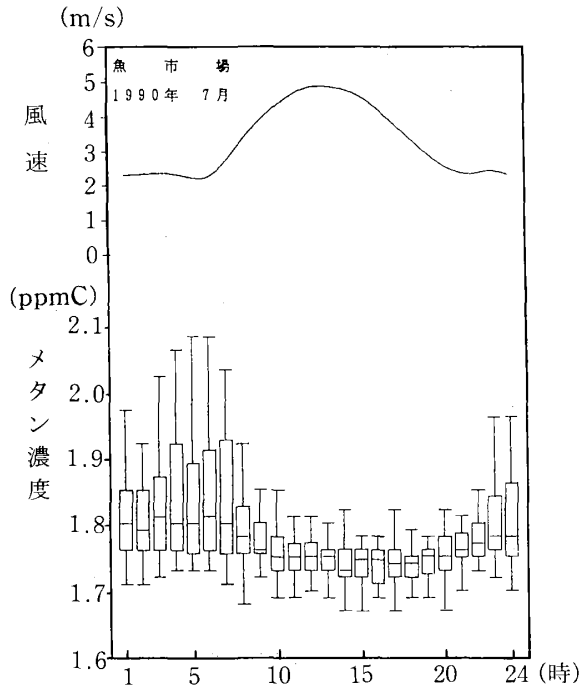


図10 魚市場局における夏期のメタン濃度と風速の日変化

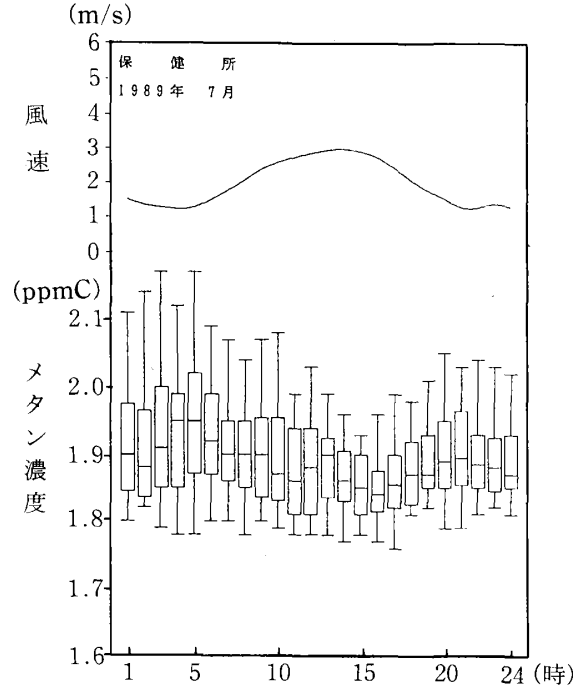


図12 保健所局における夏期のメタン濃度と風速の日変化

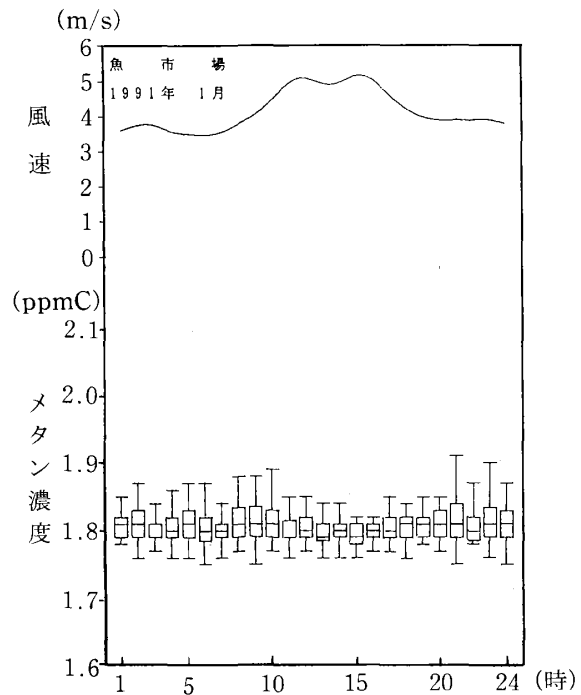


図11 魚市場局における冬期のメタン濃度と風速の日変化

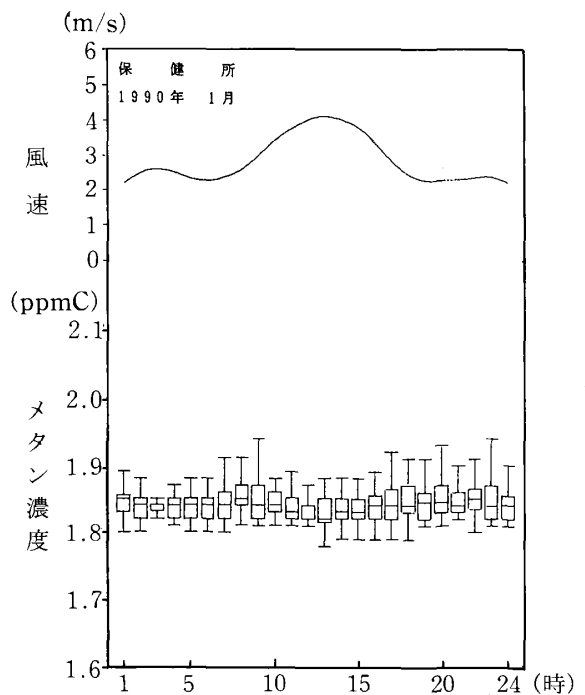


図13 保健所局における冬期のメタン濃度と風速の日変化

保健所局については、変動幅は小さかった。これは、冬期では水田からのメタンの発生がなくなり、夏期と比較し日中の風が強いいため拡散が進むことによると考えられた。

六日町局については、日中のほうが変動幅が大きく、夏期の日中と同程度の変動幅であり、日中の人為的要因が夏期とあまり変わらないためと考えられた。

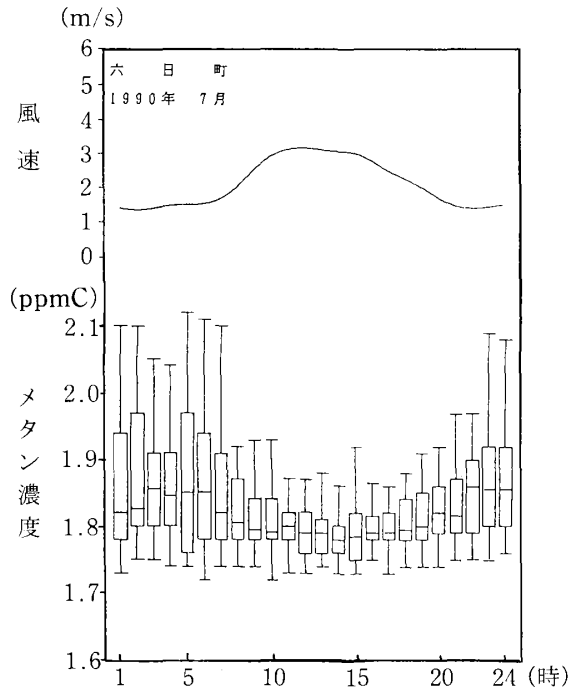


図14 六日町局における夏期のメタン濃度と風速の日変化

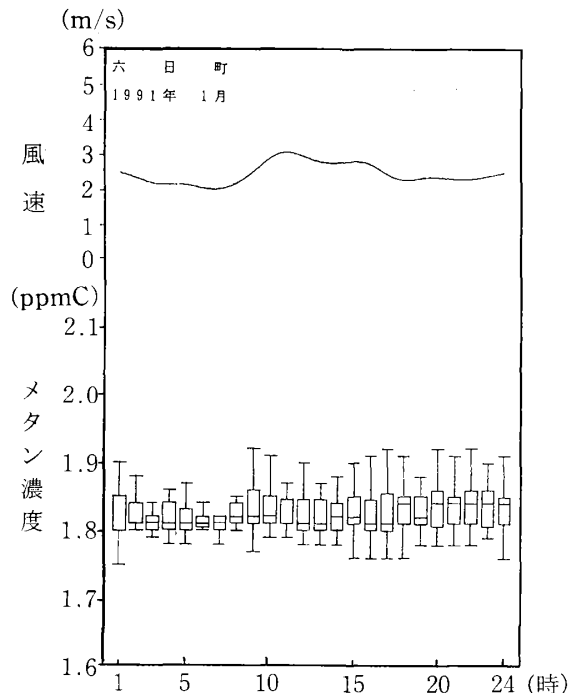


図15 六日町局における冬期のメタン濃度と風速の日変化

4. 風向とメタン濃度の関係

保健所局については1989年度、魚市場局については1990年度の7月と1月の風向別メタン濃度平均値を図16、図17に示した。

(1) 保健所局

7月は、北系統の風向 (NW~N~NE) のときに濃度が高い傾向がみられた。これは、局舎の北側に水田が広がっており、さらに夏期のみ濃度が高くなっていることから水田からの影響を裏付けていると考えられた。また、南の風のときにもやや高い傾向がみられた。

1月は、東北東 (ENE) と南南東 (SSE) の風向のときに高い傾向がみられた。

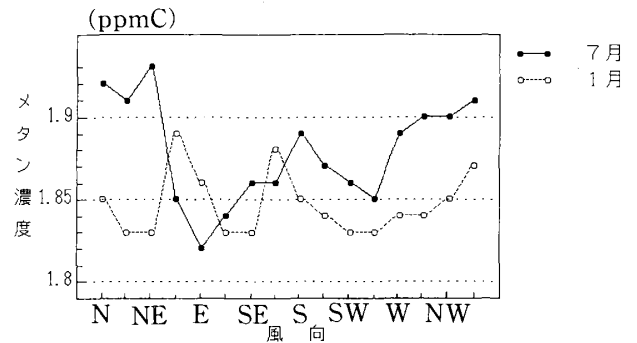


図16 保健所局における風向別メタン濃度平均値

(2) 魚市場局

7月は、南系統の風 (S~SW) のときに濃度が高い傾向がみられた。魚市場局の南から南西には市街地が広がっていることから、人為的発生源によるものと考えられるが、現在その原因は明らかではない。

1月は、風向にかかわらずほぼ一定の濃度であった。

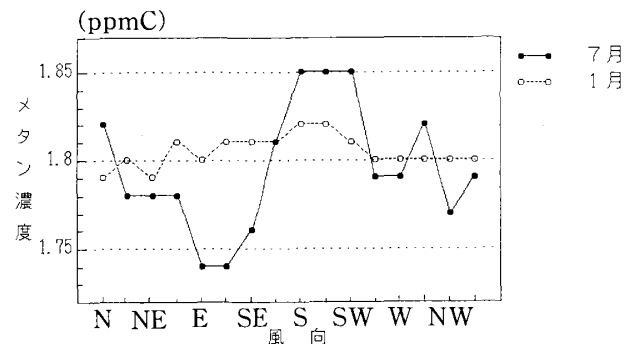


図17 魚市場局における風向別メタン濃度平均値

ま と め

1. 八戸市内4局におけるメタン濃度は、測定を開始した1978年では1.6ppmCのレベルであったが、約1%/年の増加がみられ、1991年では1.8ppmCのレベルに漸増していた。
2. 経月変化をみると、保健所局で7月～9月が高く、12月～1月が低い傾向がみられ、水田から発生するメタンの影響が考えられた。
3. 夏期の日変化濃度の推移をみると、保健所局以外の3局では、夜間から早朝にかけて変動幅が大きく、また濃度が高かったが、日中には風の影響により低い傾向がみられた。
4. 冬期の日変化濃度の推移は、全局とも夏期より変動幅は小さく、夜間と日中の濃度差も小さかった。
5. 保健所局の夏期の日変化は、特に早朝濃度が高くなる傾向がみられ付近の水田からの影響を示唆していると考えられ、日中の濃度の変動幅が大きいのは、廃棄物焼却炉等の人為的影響と考えられた。
6. 風向との関係からも保健所局においては水田からの影響が予測された。

今 後 の 課 題

1. 今回は風速との関係からメタン濃度の経月変化や日変化の濃度の状況をみたが、大気拡散が妨げられる逆転層生成時のメタン濃度についても解明していきたい。
2. メタンはOHラジカルにより酸化され消滅するという除去過程を経ると言われており、その増加は発生量の増加によるものなのか、CO濃度の増加によるOHラジカルの急速な消費のため除去過程が減少しているためなのかは明らかにされていない。今回、メタンの解析対象とした魚市場、保健所、六日町局では、CO濃度も併行して測定しておりメタン濃度との関係を今後の研究課題としたい。

文 献

- 1) 後藤博俊：炭酸ガス等大気中微量物質による地球の温暖化。公害と対策，**24**（8），35-40，1988.
- 2) 田中正之：温室効果気体と地球温暖化現象。公害と対策，**26**（1），7-11，1990.
- 3) 村野健太郎：温室効果ガス「メタン」の増加－水田からの発生量の推定－。公害と対策，**26**（3），17-23，1990.
- 4) 環境庁：平成2年度環境白書 総説，67-73（1990）.
- 5) 環境庁国立環境研究所：第7回全国環境・公害研究所交流シンポジウム予稿集，1-20，1992.
- 6) 加賀谷秀樹 百川和子 高橋誠幸 宮崎栄一郎：宮城県におけるメタン濃度の変動について。宮城県保健環境センター年報，**10**，82-86（1992）.

Abstract

Methane Concentration in Hachinohe City

Shiho FUJITA, Seiichi KUDOH, Masashi NODA
Teruo SAITOH¹ and Satoshi NAKAMICHI

We analyzed the variation in the concentration of methane gas, one of the 'greenhouse effect' gases, based on data from the past 14 years in Hachinohe City.

The results showed that the methane concentration had been increasing at a rate of about 1% per year. The methane concentration tended to fluctuate sharply in summer, but gently in winter. Furthermore, in summer we recognized a daily variation whereby the concentration was higher from the night until early morning but lower in the daytime.

1 : Aomori Prefectural Mutsu Public Health Center

小川原湖湖心部における鉄, マンガンの挙動

工藤 精一 澤山 修悦¹ 柞木田むつみ²
 対馬 和浩³ 奈良 忠明⁴

小川原湖湖心部における鉄, マンガンの夏期, 冬期における垂直分布の調査を行った結果, 鉄濃度は夏期の下層で高く溶存態鉄濃度も増加することから, 底泥からの溶出がうかがわれた。また, 懸濁態鉄濃度は貧酸素水塊直上部で高く, 河川等からの外来性由来の第二鉄化合物及び底泥から溶出した鉄イオンの酸化鉄生成によるものが考えられた。

一方, マンガン濃度の夏期, 冬期の垂直分布はあまり差異がなく, 下層で高く, 底泥からの溶出と考えられる溶存態がほとんどを占めていた。

なお, 溶存酸素が存在する表中層での鉄, マンガン濃度は夏期, 冬期とも低く, 下層からの影響はみられなかった。

Key words: dissolved iron, dissolved manganese, anoxic layer, vertical distribution

はじめに

小川原湖は, 湖の中心に窪地をもつ汽水湖であり, 最大水深24.0m, 面積62.6km²の青森県で最も湖面積が広い湖である¹⁾。

同湖については, 湖心部の下層に貧酸素水塊が存在し, 硫酸塩が硫酸塩還元細菌により硫化水素に還元され²⁾, アンモニア性窒素やリン酸性リンの栄養塩類濃度が高いことが報告されている³⁾。また, 植物プランクトンの制限因子としてリンが挙げられること等が知られている⁴⁾。

ここでは, 富栄養化の要因物質の一つであるリン酸と関わりの深い鉄及び水質環境の酸化還元境界領域で地球化学的物質循環に大きな役割をはたしているマンガンの垂直分布について調査したので報告する。

調査方法

1. 調査期間

1989年7月11日(夏期), 1989年12月12日(冬期)

2. 調査地点(図1)

小川原湖湖心部(水深0m, 6m, 12m, 14m, 16m, 17~23mは1m毎, 24m(夏期), 23.5m(冬期)の各地点)

3. 採水方法

北原式採水器により採水した。

4. 分析方法

表1のとおりである。

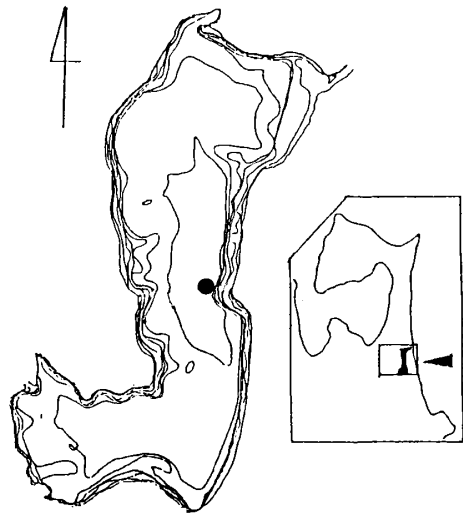


図1 調査地点

表1 分析方法

項目	分析方法
全鉄(T-Fe)	酸分解・溶媒抽出・原子吸光法
溶存態鉄(D-Fe)	GFP(孔径1μm)ろ液の酸分解・溶媒抽出・原子吸光法
全マンガン(T-Mn)	酸分解・溶媒抽出・原子吸光法
溶存態マンガン(D-Mn)	GFP(孔径1μm)ろ液の酸分解・溶媒抽出・原子吸光法

1: 八戸市公害対策課 2: 八戸保健所 3: 新幹線・交通政策課 4: 黒石保健所

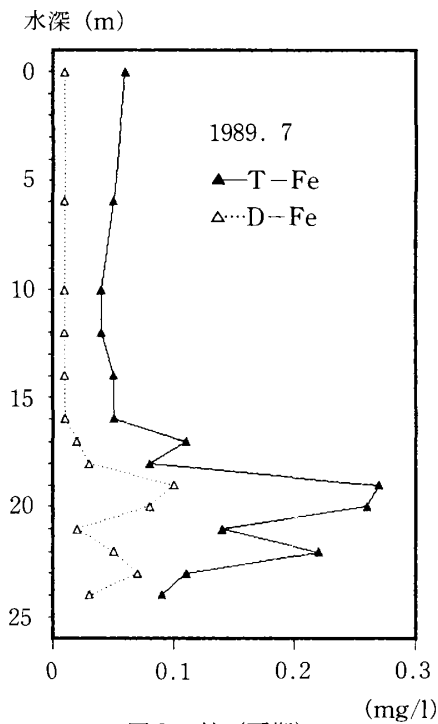


図2 鉄 (夏期)

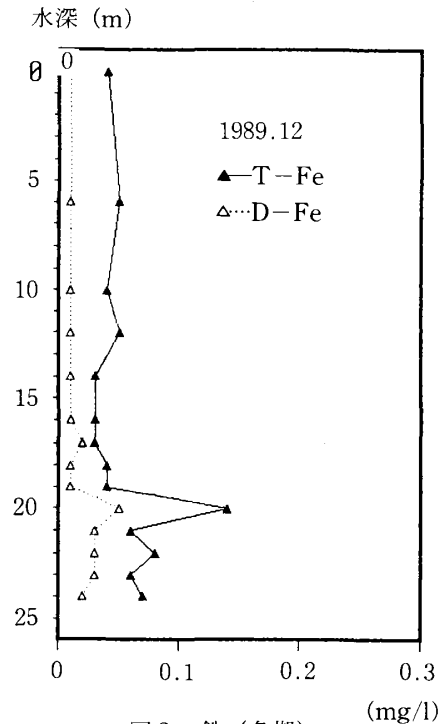


図3 鉄 (冬期)

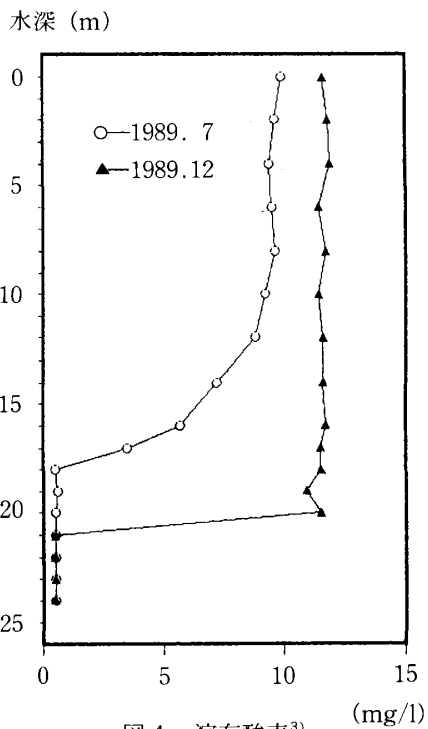


図4 溶存酸素³⁾

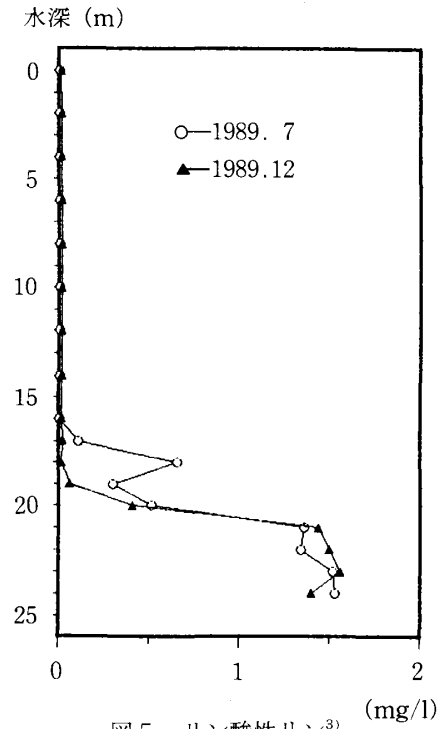


図5 リン酸性リン³⁾

結果と考察

1. 鉄

湖心部における鉄濃度の垂直分布をみると、夏期は16m層までT-Feが0.05mg/l, D-Feが0.01mg/l以下の値であった。また、冬期も19m層まで夏期同様、T-Feが0.04mg/l前後、D-Feが0.01mg/l前後の低い値であった。

しかし、貧酸素水塊直上部 (夏期19m層、冬期20m層)

にT-Fe及びD-Feの最大値が出現し、夏期の濃度はT-Fe 0.27mg/l, D-Fe 0.10mg/lであった。下層 (貧酸素水塊直上部以深) でのT-Fe, D-Fe濃度は夏期が冬期よりも高く、T-FeにD-Feの濃度は追従していた。さらに、深層部ではT-Fe, D-Feとも減少するという類似の傾向がみられた (図2~図4)。

以上のことから、深層部での還元環境の中では鉄、リンの挙動として、

- ① $\text{FePO}_4 \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$
底泥 溶出
- ② $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$
硫酸塩還元細菌
- ③ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS} \downarrow + 2\text{PO}_4^{3-}$
沈殿

の反応⁵⁾が考えられる。

図5にみられる下層での $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ の増加は、③の反応を示唆しているとみられ、図2、図3の深層部でのD-Feの減少は、③に示した底泥から溶出したD-Feと S^{2-} との反応の結果、不溶性のFeSを生成し沈降除去されるためと考えられる。

一方、懸濁態鉄 (P-Fe: (T-Fe) - (D-Fe)) の濃度は貧酸素水塊直上部で増加がみられ、深層部ではD-Fe同様の減少傾向がみられた。

貧酸素水塊上層部におけるP-Feの増加は、河川等から供給される外来性の Fe^{3+} 化合物等の沈降及び底泥からの溶出により供給される溶解性 Fe^{2+} が貧酸素水塊の境界面の酸素水塊で酸化されて不溶性の酸化鉄となった両者の共存によるもの⁶⁾と考えられる。

2. マンガン

湖心部におけるマンガン濃度は、夏期でT-Mnが0.01~3.4mg/l、D-Mnが<0.01~3.4mg/l、冬期でT-Mnが0.20~3.3mg/l、D-Mnが0.18~3.3mg/lであり、ほとんどが溶存態であった。

夏期及び冬期のT-Mn、D-Mnの最大値は3.3~3.4mg/lであり、急激な濃度の増加を示す層が夏期は17~20m、冬期が19~20m層で観測された以外は、T-Mn、D-Mnの垂直分布には大きな差異はみられなかった(図6、図7)。

また、貧酸素水塊の存在する下層でのマンガンの増加の要因は、T-MnのほとんどがD-Mnであるところから、貧酸素水塊のもとで底泥から $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ の反応により溶出する Mn^{2+} と考えられる。

ま と め

自然界に広く分布し、酸化還元過程が注目されている鉄及びマンガンの小川原湖湖心部での垂直分布を1989年夏期、冬期に調査し、次の知見を得た。

1. 鉄濃度は、全鉄、溶存態鉄とも下層で高くなり、夏期が冬期よりも高く、全鉄0.27mg/l、溶存態鉄0.10mg/lの最大値を示した。
2. 下層ではリン酸性リンの増加がみられ、鉄の $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の還元による底泥からの溶出と、硫酸塩還元細菌による $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$ の還元に伴う硫化鉄の生成がうかがわれた。
3. 貧酸素水塊直上部の懸濁態鉄の増加は、河川等からの外来性由来の第二鉄化合物のほか、底泥から溶出した鉄の $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ で生ずる酸化鉄の共存が考えられた。
4. マンガン濃度は下層で高く、夏期、冬期とも全マンガン、溶存態マンガンの最大値は、3.3~3.4mg/lであり、底泥からの溶出とみられる溶存態のマンガンがほ

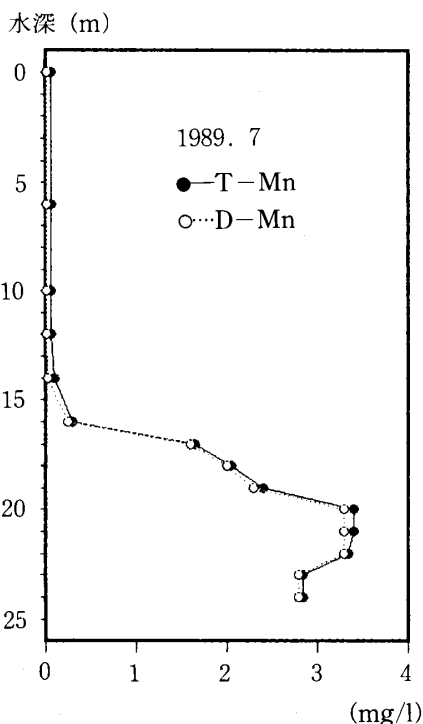


図6 マンガン (夏期)

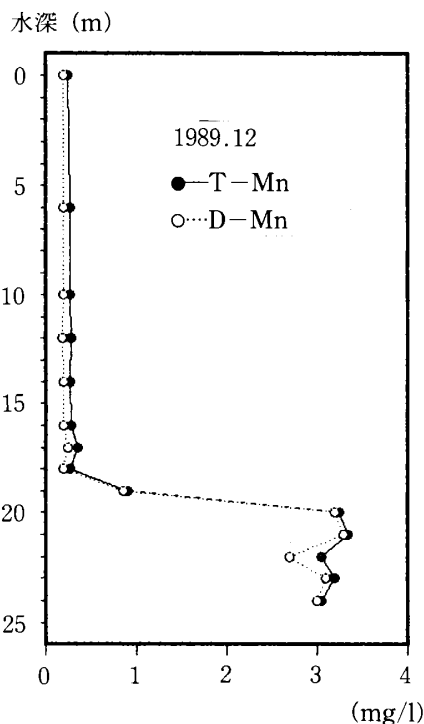


図7 マンガン (冬期)

とんどを占めていた。

5. 溶存酸素が存在する表中層では、鉄、マンガン濃度は夏期、冬期とも低く、下層からの影響はみられなかった。

文 献

- 1) 環境庁：日本の湖沼環境. 106-107, 1989.
- 2) 柞木田むつみ 工藤精一 対馬和浩 澤山修悦 手代森光仁 佐藤信博 奈良忠明：小川原湖における硫酸塩還元細菌. 青森県公害センター所報, **9**, 58-64, 1989.
- 3) 柞木田むつみ 工藤精一 奈良忠明 根岸勝信 澤山修悦 早狩敏男 対馬和浩：小川原湖湖心部栄養塩類の挙動. 青森県環境保健センター研究報告, **1**, 90-92, 1990.
- 4) 奈良忠明 小山田久美子 野田正志 庄司博光 野呂幸男 早狩敏男 田中稔 山崎喜三郎 佐藤信博：汽水小川原湖の水質環境と植物プランクトン. 青森県公害センター所報, **7**, 46-54, 1985.
- 5) 笠井和平 堤充紀 中島郁子 庄司元和 田中正三郎：富士五湖の水質と富栄養化. 用水と廃水, **18**(7), 51-66, 1976.
- 6) Yagi, A. and Shimodaira : Seasonal Change of Iron and Manganese in Lake Fukami-ike - Occurrence of Turbid Manganese Layer - . Jpn, J, Limnol, **47** (3), 279-289, 1986.
- 7) 青木啓子 磯松幸貞：三方五湖の富栄養化に関する研究 (第6報) - 水月湖, 日向湖の鉄, マンガンの挙動 - . 福井県公害センター年報, **12**, 191-195, 1982.
- 8) 小山忠四郎：底質と富栄養化について - 生物地球化学的知見 - . 公害と対策, **11** (5), 11-21, 1975.

Abstract

Behavior of Iron and Manganese in the Center of Lake Ogawara

Seiichi KUDOH, Syu-etsu SAWAYAMA¹, Mutsumi TARAKITA²

Kazuhiro TSUSHIMA³ and Tada-aki NARA⁴

We examined the vertical distribution of dissolved iron and manganese in the center of Lake Ogawara both in summer and winter. The results clarified that in summer the concentration of iron is higher in the lower layer than in winter and the concentration of dissolved iron also increases. Therefore, it appears that there is some release from the sediment in the lake. In addition, the concentration of suspended iron became higher just above the anoxia-water layer, so we concluded that this phenomenon resulted from the formation of a ferric compound derived exotically from rivers, etc. as well as from the iron oxide formation of iron ions released from the sediment.

On the other hand, the vertical distribution of manganese concentration does not vary much between summer and winter, although the concentration is higher in the lower layer. The dissolved matters considered as being released from the sediment accounted for almost all of this.

Incidentally, in the surface and middle layers where dissolved oxygen exists, the concentration of iron and manganese is lower in both summer and winter, so no effect from the lower layer was found.

1 : Pollution Affairs Section of Hachinohe City Office

2 : Aomori Prefectural Hachinohe Public Health Center

3 : Shinkansen and Traffic Policy Division of Aomori Prefectural Government

4 : Aomori Prefectural Kuro-ishi Public Health Center

ト 一 ノ Ⅱ

1991年青森県内で発生した2事例のE型ボツリヌス食中毒

大友 良光 豊川 安延 西山 信司¹
木村 将人¹ 前田 良博¹

Two Outbreaks of Food poisoning Incriminated with *Clostridium botulinum* Type E in Aomori Prefecture in 1991

1991年青森県内で2事例のボツリヌス食中毒が発生した。両事例とも原因菌はボツリヌスE型菌であった。1事例はウグイイらずしを原因食品とし、摂食者10名中1名が発症したが患者は抗毒素血清治療なしで治癒した。ウグイの漁獲地は以前の調査でボツリヌスE型菌が確認されている小川原湖であった。他の1事例はアユイらずしを原因食品とし、摂食者29名中1名が発症したが患者はボツリヌス抗毒素血清治療により治癒した。アユイらずしによる事例について起因菌の汚染源調査を行ったところ、アユの漁獲された河川の砂から高率にボツリヌスE型菌が分離された。

Key words: food poisoning, botulism, *Clostridium botulinum*, distribution of *Clostridium botulinum*

はじめに

青森県におけるボツリヌス食中毒は1955年に青森市で発生したサンマイイらずし中毒を最初の事例として1984年までに19件発生し(表1)、我国では北海道に次いで多い発

生数となっている(表2)。本稿では1991年本県で発生した2事例について、その発生概要と細菌学的検査成績を報告する。

表1 青森県におけるボツリヌス食中毒発生事例

No.	発生年月日	発生場所	原因食品	菌型	摂食者	患者	死者
1	1955 9.25	青森市	サンマイイらずし	E	12	7	3
2	1956 10. 7	下北郡脇野沢村	アジイらずし	E	6	4	3
3	1956 10. 7	青森市	カレイかゆずし	E	2	1	0
4	1956 10. 9	下北郡脇野沢村	アジイらずし	E	4	2	1
5	1959 11. 5	上北郡甲地村* ¹	ハタハタイらずし	E	4	1	0
6	1967 6.19	上北郡十和田町* ²	ヒメマスイらずし	E	4	3	1
7	1969 12.27	青森市	アジイらずし	E	3	1	0
8	1970 10.13	南津軽郡田舎館村	サバ水煮缶詰	E	4	3	2
9	1975 11.30	上北郡野辺地町	イワシイらずし	E* ³	3	1	0
10	1976 9.19	青森市	イワナイらずし	E	4	3	0
11	1977 12. 7	上北郡野辺地町	イワシイらずし	E	2	1	0
12	1978 9.25	青森市	シイライらずし	E* ³	4	1	0
13	1978 10. 7	東津軽郡平内町	カレイイらずし	E	12	2	0
14	1978 10.15	上北郡野辺地町	カレイイらずし	E	2	2	0
15	1978 12.13	上北郡野辺地町	イワシイらずし	E	1	1	0
16	1980 6.25	上北郡六ヶ所村	タナゴイらずし	E	2	1	0
17	1982 1. 3	青森市	イワシイらずし	E	2	2	0
18	1984 10. 4	青森市	イワシイらずし	E	3	1	0
19	1984 12.29	青森市	ハタハタ・サケイらずし	E	7	1	0
20	1991 5.30	上北郡東北町	ウグイイらずし	E	9	1	0
21	1991 9.21	西津軽郡深浦町	アユイらずし	E	29	1	0
合 計					119	40	10

*¹: 現 東北町, *²: 現 十和田湖町, *³: 臨床診断, 抗毒素血清治療

1: 鱒ヶ沢保健所

表2 我国のボツリヌス食中毒発生数
(1951-1991)

発 生 地	事例数	毒素型	備 考
北 海 道	56	E	
青 森	21	E	
秋 田	14	E	
岩 手	2	E	
山 形	1	E	
福 島	3	E	
栃 木	1	B	1984年, 原因食品不明
東 京	1	A	1976年, 原因食品不明
滋 賀	2	E	
岡 山	1	A	1988年, 原因食品不明
広 島	1	A	1991年, 原因食品不明
熊 本	1	A	1984年, 辛子蓮根
宮 崎	1	B	1969年, 輸入キャビア
合 計	105		

各事例の発生概要

1. 第一事例 (ウグイいずしの事例)

(1) 事件の概要

上北郡東北町字往來の下に住むT.O. (44才, 男性) は1991年5月30日の朝から霧視, 複視が生じ, 昼頃から吐き気と数回の嘔吐が加わり, 翌31日朝, 呼吸困難となり七戸病院で受診した。瞳孔散大, 対抗反射消失, 尿閉などボツリヌス中毒とみられる症状が認められたため6月3日10時青森県立中央病院に転院, 10日10時にボツリヌス中毒疑いとして同院より青森保健所に事件の届け出がなされ, 所轄の七戸保健所に通報された。患者は軽症であり抗毒素血清の治療なしで治癒し7月6日に退院した。原因食品は発症前日および前々日に摂食したウグイいずしで, 潜伏時間は44時間であった。いずしは4月中旬上北郡上北町向上のT.I.宅で5月の田植えの際に供する目的で自家製造された。他に9名の摂食者がいるが発病はしていない。

(2) 細菌学的検査

a. 検体の種類と数

検体は患者の血液 (12病日に採血) と便, 付き添い人の便, いずしの残品 (写真1) と使用樽 (写真2), 患者から再度採取した1gの便各1検体の合計6検体であった。

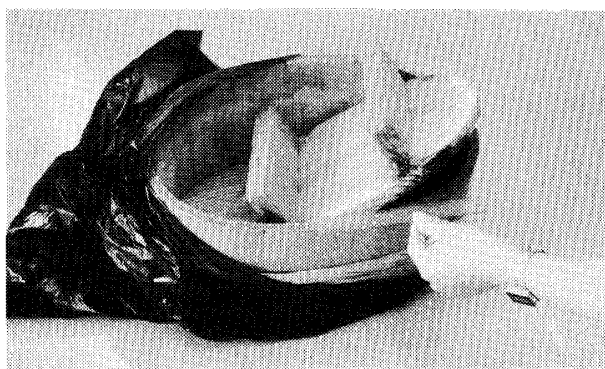
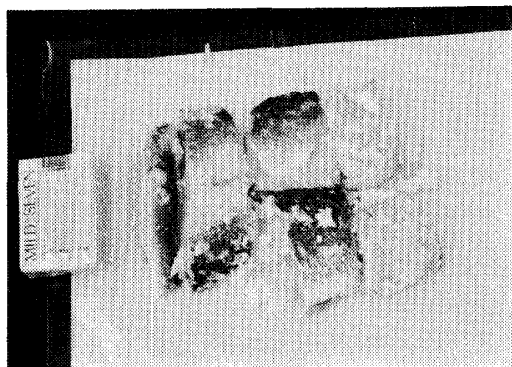


写真2 ウグイいずし製造用樽

b. 検査方法

i. 毒性試験

毒性試験は阪口の方法¹⁾に準じて行った。いずしは等量のゼラチン緩衝液 (リン酸-水素ナトリウム0.4%, ゼラチン0.2%, pH6.2) を添加しストマッカーで処理して乳剤とした後3000rpm30分遠心した上清に10分の1量の1%トリプシン (Difco, 1:250) 液を添加して37°C30分保温し毒素の活性化処理を行った。この活性化上清を各0.5ml宛2匹のマウス (♂, 約20gのddy-F白色マウス) の腹腔内に注射し, マウスの生死を3日間観察して毒性の有無を判定した。糞便はゼラチン緩衝液で5倍に希釈し, ストレプトマイシン (最終濃度750μg/ml) を加え室温で1時間処理後遠心し, 上清をマウス毒性試験に供した。血液は血清をトリプシン処理後マウス毒性試験を行った。

ii. 毒素の中和試験

マウスにボツリヌス中毒特有の症状 (腹壁の陥没, 呼吸困難) を呈して斃死させたいずしの乳剤および後述する各検体の増菌培養液について遠心上清をトリプシン処理後生理的食塩水1ml当たり1単位のA, B, E, F型各ボツリヌス抗毒素血清 (千葉県血清研究所製) を等量添加し37°C30分間中和処理後マウス毒性試験を行った。

iii. 患者血清中のボツリヌスE型毒素に対する抗体の検出試験

いずし残品の3日間培養液をトリプシン処理し, ゼラチン緩衝液で100MLD/mlに調整し, これと等量に患者血清を加え37°C30分保温後マウス毒性試験を行った。

iv. ボツリヌス菌分離試験

便, いずし残品の乳剤およびいずし製造用樽を洗浄した100mlの蒸留水を遠心し, 沈渣をアルコール処理²⁾後蒸留水で遠心洗浄し, 一部をハートインヒュージョン寒天培地 (日水) を基礎としたLV寒天平板培地³⁾に塗布してガスパック法 (BBL) で35°C48時間嫌気性培養を行った。また沈渣浮遊液の残り全量を10mlの肝片加肝臓ブイヨンに接種し60°C20分加熱処理後35°Cで増菌培養を行い, マウス毒性試験と菌分離試験を行った。分離したボツリヌス菌株についてはE型ボツリヌス菌に拮抗作用を示すバ

クテリオシンBoticin Eに対する感受性試験も試みた⁴⁾。

(3) 結 果

ボツリヌスE型毒素が患者の便、いづし残品、いづし製造用樽の洗浄液の各増菌培養液に証明されE型ボツリヌス菌も分離された(表3)。分離菌はBoticin Eに感受性で、リパーゼおよびレシチナーゼ産生性であった(写真3)。患者血清からはボツリヌスE型毒素に対する抗体は検出されなかった。

表3 上北郡東北町で発生したボツリヌス食中毒の検査成績

検 体	マウス毒性試験		毒素型	分離菌
	抽出液	培養液		
患者血液	-	/	/	
患者便(綿棒)	/	-	/	-
患者便(1g)	/	+ ³	-	E型菌
付添人の便	/	-	/	-
ウグイいづし残品	-	+ ²	E	E型菌
ウグイいづし樽	/	+ ²	E	E型菌

+², +³: 培養2日, 3日後に陽性

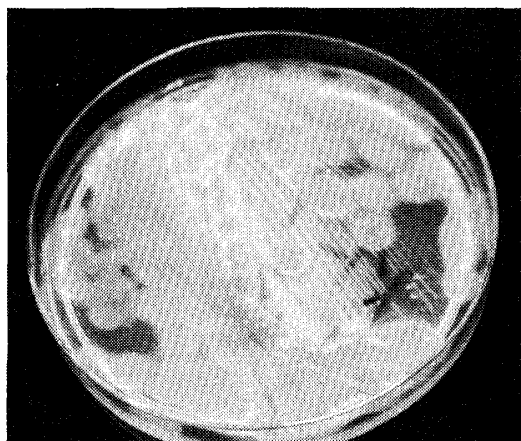


写真3 E型ボツリヌス菌 (*Cl. botulinum*, type E) ウグイいづし由来株

平成3年(1991)5月30日発生(野辺地町)
LV寒天培地で37°C72hrs.培養

2. 第二事例(アユいづしによる事例)

(1) 事件の概要

西津軽郡深浦町大字追良瀬字相野山のS.Y.(53才, 男性)は1991年9月21日14時頃, 目がかすみ体がだるくなり翌22日9時深浦町深浦医院で受診し, 同日12時30分五所川原市医療法人白生会胃腸病院に転院後入院した。9月24日9時ボツリヌス中毒の疑いで五所川原保健所に届け出があり, 10時30分に所轄の鯉ヶ沢保健所に連絡があった。症状はめまい, 複視, 眼瞼下垂, 握力低下, 吐き気, 嘔吐, 発熱(37.5°C), 言語不明瞭(舌が回らない), 口渇, 尿閉, 頭痛, 腹痛等であった。

患者は発症前日の夕食に原因食品であるアユいづし(写真4)を摂取しており, 潜伏期間は20時間と算定された。いづしは9月20日に深浦町追良瀬のK.H.宅から譲り受

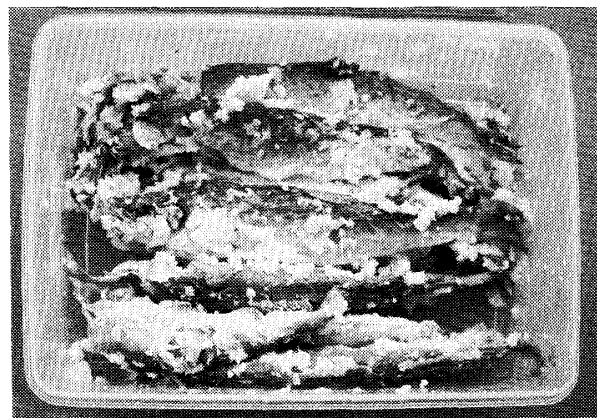


写真4 アユいづし

けたもので製造方法は次のとおりである。K.H.の妻K.R.は同町の吾妻川で8月中旬に漁獲されたアユ約50匹を知人から譲り受け内臓とエラを除去し井戸水で水洗後1日水にさらした。次に米飯に食塩, 日本酒, 調味料を混合したものを木製樽に敷き, その上に上記混合物を腹部に詰めたアユを並べアルミホイルで覆い, 木製の蓋をして重石を置き1カ月間発酵させた。いづしは患者宅の他4世帯に配布され合計29名が摂食したが患者は1名だけであった。なお, 患者はボツリヌス治療用抗毒素混合血清の治療等により全快し10月19日に退院した。

(2) 細菌学的検査の成績

検体は患者便と血液, 患者宅の流しのストレーナー残留物(患者吐物含有), 下水汚泥各1検体, 発症前日の昼食から発症時まで摂食した食品の残物6検体, いづし製造用樽2検体(アユいづし用木製樽, サケいづし用ポリ樽)の合計12検体であった。第一事例と同様の検査の結果, アユいづしをゼラチン緩衝液で2倍に希釈した液と患者便を35°Cで6日間増菌培養したのからE型ボツリヌス毒素を検出し, これら両検体からE型ボツリヌス菌も分離した(表4)。分離菌の性状は第一事例と同様であった。

(3) ボツリヌス菌の汚染源調査の成績

事件後の10月2日, いづしの原材料のアユを漁獲した河川の砂12検体(4地点で1辺1mの正三角形の頂点下10cmから500g宛採取), 魚類34検体(アユ23, ヤマメ9, ウグイ2)の合計46検体を採取し, 大友等⁵⁾の方法でボツリヌス菌検査を行った。その結果, 3地点の砂合計5検体の増菌培養液からE型ボツリヌス毒素を検出した。魚類からはボツリヌス毒素は検出されなかった(表5)。

表4 西津軽郡深浦町で発生したボツリヌス食中毒の検査成績

No.	検体名	マウス毒性試験		分離菌
		抽出液	培養液	
1	患者便	-	+ ⁴	E型菌
2	患者血液	-	/	/
3	流しの残留物(含吐物)	-	-	-
4	アユいずし(タッパ入り)	+	+ ⁴	E型菌
5	アユいずし(アルミホイル包装)	/	/	/
6	アユいずし樽(木製)	/	-	-
7	患者宅下水汚泥	/	-	-
8	サケいずし	-	-	-
9	サケいずし樽(ポリ容器)	/	-	-
10	イクラの醤油漬	-	-	-
11	ワサビ漬	-	-	-
12	ハム	-	-	-

+⁴: 培養4日後に陽性

表5 吾妻川におけるボツリヌス菌分布

地点No.	検体の種類	試料数	E型ボツリヌス菌陽性試料数
1	上流の川砂	3	2
2	上流の川砂	3	0
3	中流の川砂	3	2
4	下流の川砂	3	2
	地点No.4のアユ	20	0
	地点No.1の魚*	14	0

*: アユ3, ウグイ2, ヤマメ9

まとめ

青森県には古来、保存食品としてのいずしを製造する慣習がありたびたびボツリヌス食中毒による犠牲者が出ている。今回の事例を含め、これまでの本県におけるボツリヌス食中毒の原因食品は1970年のサバ水煮缶詰以外すべて自家製造のいずしであった。この食中毒のたびに安全ないずし製造方法が問題になる。我国で最もボツリヌス食中毒が多い北海道では北海道立衛生研究所の唐島田等⁶⁾、安藤等⁷⁻⁹⁾、神沢等¹⁰⁾によりいずし中におけるE型ボツリヌス菌の毒素産生阻止と毒素陽性いずしの早期発見に関する実験が行われたが、安全でしかも食品として食するに足る味を持ったいずしの製造方法およびマウスを用いない摂食前の簡易な毒素検出方法はいまだに実用化されていない。本県におけるこれまでの事例の解析では食塩や食酢の使用量が重要な役割を担っており、これらの使用量が単に味付け程度である場合には危険度が増すように思われている⁵⁾。これまで全くボツリヌス食中毒が報告されていなかった西海岸地域では食塩が多く用

いられているという。今回の第一事例については製造方法は不明であったが、第二事例の製造方法は野菜を使用しない変則的な製造方法であった。

青森県衛生研究所が1973年から1979年にかけて行ったボツリヌス菌分布調査では⁵⁾青森県内の水系、特に湖沼と河川、さらに内陸土壌には広範にE型ボツリヌス菌が分布していることが判明しており(表6)、これがいずし製造の習慣と相俟ってボツリヌス食中毒の発生につながっていると言える。今回の二つの事例に関係した魚類の漁獲場所は、第一事例は過去の調査でE型ボツリヌス菌が検出された小川原湖であり、第二事例は今回の調査で川砂から高頻度にE型ボツリヌス菌が検出された場所であった。

表6 青森県におけるボツリヌス菌分布⁵⁾

試料の種類	試料数	検出試料数と毒素型
土 壤		
湖沼・河川	873	140E
漁 港	269	13E
内 陸 部	318	13E
小 計	1460	166E
魚 介 類		
海 産	319	1F
淡 水 産	826	11(2A, 2E, 7F)
小 計	1145	12(2A, 2E, 8F)
沼 水	9	2E
節足動物	5	0
合 計	2619	180(2A, 170E, 8F)

本県では1970年の事例以来ボツリヌス食中毒による死者は出ていない。これは医師の的確な診断と常備されているボツリヌス抗毒素の利用に負うところが大きい。しかしながら、近年の食生活の多様化に伴い、いずしが保存食としてでなく風味のある発酵食品として珍重され、安易に製造される傾向があるとすればボツリヌス食中毒の危険性は少しも減少しないであろう。

稿を終えるに当たり、ウグイいずしの事例で患者の貴重な臨床経過についてご教示いただいた旭川医大 谷隆子医師(元青森県立中央病院)並びに七戸保健所の担当各位に深謝します。

文 献

- 1) 阪口玄二: ボツリヌス菌. 微生物検査必携細菌・真菌検査. 厚生省監修, 178-189, (財)日本公衆衛生協会, 東京都, 1987.
- 2) Johnston, R. Harmon, S. and Kauttcr, D. :

- Method of facilitate the isolation of *Clostridium botulinum* type E. *J. Bacteriol.*, **88**, 1521–1522, 1964.
- 3) Cowan, S. T. and Steel, K. J. : Manual for the identification of medical bacteria. 119, Cambridge University, England, 1965.
 - 4) Kautter, D. A. Harmon, S. M. Lynt. jr. R. K. and Lilly, jr., T. : Antagonistic effect on *Clostridium botulinum* type E organisms resembling it. *appl. Microbiol.* **14**, 615–622, 1966.
 - 5) 大友良光 豊川安延 : 青森県におけるボツリヌス中毒とボツリヌス菌の分布. 青森県衛生研究所編, 1–37, 青森県衛生研究所, 青森市, 1981.
 - 6) 唐島田隆 女鹿晃道 栗城篤治 柳瀬蓼 杉井孝雄 小笠原和夫 安藤和夫 : いずし中におけるボツリヌスE型菌の毒素産生阻止に関する実験的研究 (第1報). 北海道立衛生研究所報 (特報5), 17–23, 1956.
 - 7) 安藤芳明 唐島田隆 井上勝弘 : 「いずし」におけるボツリヌスE型中毒発生防止に関する研究第5報. 魚肉の水晒し期間におけるボツリヌスE型菌の発育と毒素産生について. 北海道立衛生研究所報, **12**, 44–47, 1961.
 - 8) 安藤芳明 唐島田隆 : 「いずし」におけるボツリヌスE型中毒発生防止に関する研究第6報. 毒素産生に及ぼす乳酸菌の拮抗作用. 北海道立衛生研究所報, **13**, 50–53, 1962.
 - 9) 安藤芳明 井上勝弘 : 「いずし」におけるボツリヌスE型中毒発生防止に関する研究第4報. 中毒「いずし」における酪酸臭について. 北海道立衛生研究所報, **11**, 22–24, 1960.
 - 10) 神沢謙三 飯田広夫 : 「いずし」中におけるボツリヌスE型菌の毒素産生阻止に関する実験研究 (第2報). 北海道立衛生研究所報, **8**, 33–38, 1957.

青森県におけるエコーウイルス30型・9型による 無菌性髄膜炎の流行について (1990~1991年)

三上 稔之 木村 淳子 佐藤 允武

An Epidemic of Aseptic Meningitis by Echo virus type 30・9 in Aomori Prefecture (1990~1991)

青森県における無菌性髄膜炎は1990年11月下旬から1991年2月中旬にかけ三沢市周辺で発生し、さらに、むつ市においても1991年の6月から12月に発生があった。両市の無菌性髄膜炎患者から採取した髄液と糞便を検査した結果、三沢市はエコー30型ウイルス、むつ市はエコー9型およびエコー30型ウイルスが流行の病原であることが判明した。

また、青森市で採取した血清を用いて両ウイルスについての抗体の保有調査を行った結果、エコー30型は1991年の2才を中心として、また、エコー9型は1991年の4才を中心に5才以下で侵淫があったことが確認された。

Key words: Aseptic Meningitis, Echo virus type 30, Echo virus type 9

はじめに

無菌性髄膜炎 (Aseptic Meningitis 以下 AM) は、発熱、頭痛、嘔吐、筋痛、項部硬直などの症状を主とする臨床症候群でけっして希な疾患でなく、病原的には多発である。エンテロウイルス、ムンプス、単純ヘルペス等が病原として知られるが、とりわけ、6~9月の夏季に地域的に流行するエンテロウイルスは大きな流行を引き起こすことや血清型が多いことから関心が持たれてきた。

本県の過去におけるAMの流行をみても発生はすべて夏季であり¹⁾、その病原はエコー4, 6, 9, 11, 24型, Cox B5型ウイルス等と多彩であった。ところが、1990年11月下旬から1991年2月中旬に三沢市周辺で発生したAMは季節はずれの全国的にも珍しい流行であった。その後、地域は違うもののむつ市周辺においても夏季の6月から12月にわたり長期の流行がみられた。これらの病原検索を行った結果、三沢市はエコー30型ウイルス(以下E-30)、むつ市はエコー9型ウイルス(以下E-9)、E-30が流行の病原であることが判明した。また、これらのウイルスの県内における侵淫状況を知るため青森市の抗体保有状況を調査した。

材料と方法

1. ウイルス分離材料

1990年11月~1991年2月に三沢市周辺で発生したAM患者21症例、1991年6月・8月・10月~12月にむつ市で発生したAM患者28症例、合計49症例より採取した髄液57件、糞便、34件を用いた。

2. ウイルス分離及び同定

ウイルスの分離は中試験管を用いた回転培養法で行っ

た。

細胞はRD, Hep#2, Vero, 一部GMK培養細胞を用いた。分離株の同定はエンテロウイルス・プール血清とシングル抗血清を用いマイクロプレート法により行った。

3. 被検血清

血清学的検査にはAM患者より得られた38名のペア血清を用いた。血清疫学的調査には1991年5月及び1992年5月に青森市で採取した血清を用いた。年齢区分は、1~6才まで各年齢10検体、7~8才、9~10才を各々10検体、11~15才の年齢層20検体、合計100検体を用いた⁴⁾。

4. 中和試験

中和抗体価の測定はRD培養細胞を用いマイクロプレート法により行った。

抗原にはE-30, E-9の標準株、および分離代表株(以Hep#2 35%, Vero 26%, GMK 10%の順であった。

結果及び考察

1. AM患者発生状況

本県におけるAM患者数は感染症サーベイランス情報から図1に示した。

1991年のAMの患者数は報告のなかった三沢市のAM患者を除いて、むつ市での報告数が多く、6月に51名、7月17名、8月15名、9月16名、10月23名、11月18名、12月3名であった。

また、他の地域では青森市が、9月8名、10月20名、八戸市が6月から12月まで月、1から3名の報告であった。1991年のAM患者総数は162名であった²⁾。

患者年齢分布は0才から4才が39%、5から9才が50%、10から14才が11%で全国とほぼ同様な傾向であった⁶⁾。

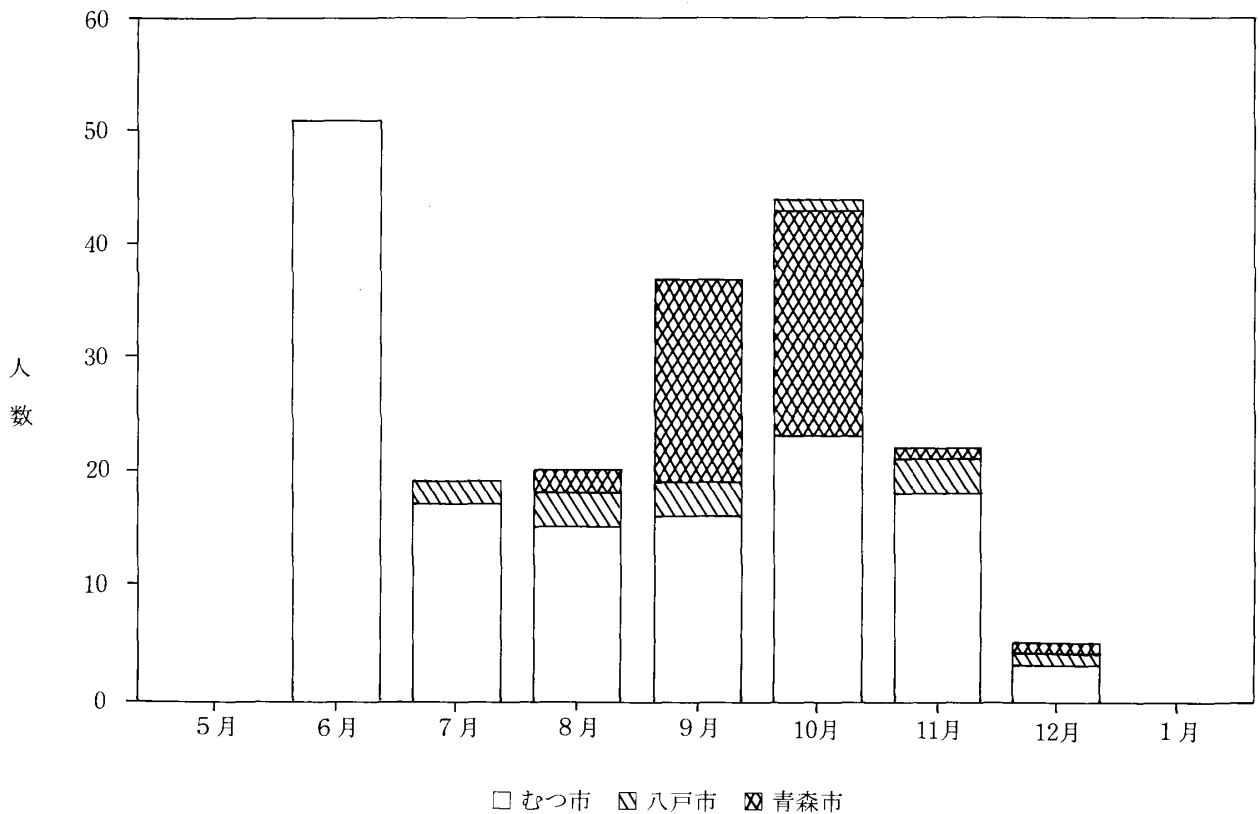


図1 青森県感染症サーベイランス情報による月別患者報告数

2. ウイルス分離・同定

表1に示すように三沢市のAM患者21症例中16症例から25株を分離した。同定した結果、すべてがE-30であった。

一方、むつ市の6月採取の検体からは10症例中9症例から14株を分離、14株ともすべてE-9であった(表2)。

8月の検体からは7症例中6症例から7株を分離した。うち6株がE-30、1株がE-9であった(表3)。更に、10月~12月の11症例の検体からは20株を分離、これらはすべてE-30であった(表4)。

3. 細胞別ウイルス分離率(表5)

4種類の細胞における分離率は細胞別ではRD 73%、Hep#2 35%、Vero 26%、GMK 10%の順であった。RD細胞の分離率が最も高かった。RD細胞での分離が陰性で他の細胞で陽性の例は1株もなかった。エンテロウイルスでは糞便からの分離率は高く他の検体、特に髄液では低いと言われる。ところが今回の事例では糞便の率には及ばなかったものの髄液からもかなり高率に分離された。これは髄液の採取時期が適切であったこととRD細胞がこれらのウイルスに感受性が高かったためと考えられる。

4. 患者血清の中和試験

(1) E-30による三沢市AMの流行

三沢市AM患者血清の成績は表1に示すように16ペア血

清中、感染を意味する抗体価4倍以上の有意上昇例はE-30代表株では15ペア、標準株では14ペアあった。その中には分離陰性の2症例が含まれ、うちNo.14の症例は代表株で有意上昇を示したのに対し、No.17の症例は抗体を保有していたものの有意上昇がみられなかった。また、むつ市でE-9が分離されたことからE-9標準株を用いて13ペアの抗体を測定した、成績は5ペアが過去の感染を示唆する抗体を保有していた。

(2) E-9、E-30によるむつ市AMの流行

むつ市での6月、8月、10~12月発生例の血清学的検査成績を表2・3・4に示した。表2の6月発生例ではペア血清が得られた6ペアのすべてがE-9代表株と標準株で抗体価4倍以上の有意上昇を示した。症例No.2ではウイルス分離は陰性であったが抗体の有意上昇がみられ、感染が示唆された。また、同市および三沢市のAMの病原がE-30によることが判明したことから、同ウイルスに対する抗体も測定した結果、No.6の症例は32倍の抗体を保有していたが、他の5症例は保有していなかった。

表3のE-30を主流とする8月の発生例では、抗体価4倍以上の有意上昇を示したのはE-30代表株では5ペア中3ペアで、標準株では4ペアであった。また、同市で6月にE-9のAMが流行したことや今回の7症例中の1症例(No.6)からE-9が分離されたことから、同ウイルス

表1 三沢市における無菌性髄膜炎患者材料からのウイルス分離および血清学的検査成績

No 氏名	年齢 (才)	発病年月日	検体 採取月日	検体	ウイルス分離	E-30 ※		中和抗体価E-9	
						急性期	回復期	急性期	回復期
No.1 Y.A	3	12-15-90	12/16	FC	(+) E-30	64倍	256倍	< 4倍	< 4倍
			12/16	SF	(-) E-30	4倍	128倍		
			12/28	SF	(-) E-30				
No.2 K.I	3	12-17-90	12/17	FC	(+) E-30	8倍	256倍	< 4倍	< 4倍
			12/17	SF	(+) E-30	< 4倍	128倍		
			12/30	SF	(-) E-30				
No.3 Y.S	8	12-16-90	12/17	FC	(+) E-30	8倍	128倍	128倍	128倍
			12/17	SF	(+) E-30	< 4倍	16倍		
			12/29	SF	(-) E-30				
No.4 H.T	4	12-11-90	12/12	FC	(+) E-30				
			12/12	SF	(+) E-30				
			12/22	SF	(-) E-30				
No.5 Y.K	3	11-24-90	11/29	SF	(-) E-30				
No.6 M.O	4	12-31-90	1/1	SF	(+) E-30				
			1/14	SF	(-) E-30				
No.7 K.O	1	12-24-90	12/24	FC	(+) E-30	16倍	≧512倍		
			12/24	SF	(+) E-30	< 4倍	128倍		
			1/4	SF	(-) E-30				
No.8 M.H	5	12-23-90	12/24	FC	(+) E-30	32倍	≧512倍		
			12/24	SF	(+) E-30	< 4倍	128倍		
			1/7	SF	(+) E-30				
No.9 M.Y	5	12-20-90	12/21	FC	(-) E-30	32倍	≧512倍		
			12/21	SF	(+) E-30	16倍	≧512倍		
			1/9	SF	(-) E-30				
No.10 S.K	5	1-2-91	1/3	FC	(+) E-30	64倍	256倍	64倍	128倍
			1/3	SF	(-) E-30	4倍	128倍		
			1/16	SF	(-) E-30				
No.11 R.U	6	1-4-91	1/5	FC	(+) E-30	16倍	128倍	< 4倍	< 4倍
			1/5	SF	(+) E-30	< 4倍	64倍		
No.12 S.K	8	1-7-91	1/7	FC	(+) E-30	64倍	≧512倍	< 4倍	< 4倍
			1/7	SF	(+) E-30	16倍	64倍		
No.13 S.K	2	1-7-91	1/8	FC	(+) E-30	32倍	≧512倍	256倍	256倍
			1/8	SF	(-) E-30	4倍	64倍		
No.14 S.K	5	1-25-91	1/26	FC	(-) E-30	64倍	≧512倍	64倍	64倍
			1/26	SF	(-) E-30	64倍	128倍		
No.15 S.Y	4	1-26-91	1/26	SF	(+) E-30	64倍	256倍	< 4倍	< 4倍
					< 4倍	64倍			
No.16 T.T	2	2-1-91	2/2	SF	(+) E-30	16倍	≧512倍	< 4倍	< 4倍
					< 4倍	128倍			
No.17 K.O	6	2-3-91	2/5	SF	(-) E-30	256倍	256倍	16倍	32倍
					32倍	32倍			
No.18 T.K	4	1-24-91	1/24	SF	(-) E-30				
No.19 K.K	6	2-7-91	2/8	SF	(+) E-30	32倍	128倍	< 4倍	< 4倍
					4倍	64倍			
No.20 S.H	5	2-11-91	2/12	FC	(+) E-30	16倍	≧512倍	< 4倍	< 4倍
			2/12	SF	(+) E-30	< 4倍	32倍		
No.21 Y.Y	5	1-29-91	1/30	SF	(-) E-30				

E-30 : エコーウイルス30型

SF : 髄液

E-9 : エコーウイルス9型

FC : 糞便

※中和抗体価 左上段 : E-30 : No.7髄液分離代表株

左下段 : E-30標準株

右下段 : E-9標準株

表2 むつ市6月の無菌性髄膜炎患者材料からのウイルス分離および血清学的検査成績

No 氏名	年齢 (才)	発病年月日	検体 採取月日	検体	ウイルス分離	E-30 ※		中和抗体価E-9	
						急性期	回復期	急性期	回復期
No.1 Z.K	5	6-10-91	6/12	SF	(+) E-9				
No.2 A.K	6	6-11-91	6/12	SF FC	(-) (-)	16倍 8倍	256倍 32倍	< 4倍	< 4倍
No.3 M.T	4	6-11-91	6/12	SF	(+) E-9	32倍 4倍	256倍 64倍	< 4倍	< 4倍
No.4 R.K	5	6-12-91	6/12	SF FC	(+) E-9 (+) E-9	< 4倍 < 4倍	≥512倍 16倍	< 4倍	< 4倍
No.5 Y.M	5	6-12-91	6/13	SF FC	(+) E-9 (+) E-9				
No.6 K.Y	10	6-10-91	6/13	SF FC	(+) E-9 (+) E-9	8倍 4倍	128倍 32倍	32倍	32倍
No.7 K.Y	2	6-13-91	6/13	SF FC	(+) E-9 (+) E-9	4倍 < 4倍	≥512倍 64倍	< 4倍	< 4倍
No.8 K.A	4	6-13-91	6/14	SF FC	(-) (+) E-9				
No.9 K.O	4	6-11-91	6/15	SF FC	(-) (+) E-9	< 4倍 < 4倍	128倍 64倍	< 4倍	< 4倍
No.10 A.K	4	6-13-91	6/15	SF FC	(+) E-9 (+) E-9				

E-9 : エコーウイルス9型

SF : 髄液

FC : 糞便

E-30 : エコーウイルス30型

※中和抗体価 左上段 : E-9 No.1髄液分離代表株

左下段 : E-9 標準株

右下段 : E-30 標準株

に対する抗体を測定した結果、有意の抗体価の上昇を示したのはウイルスが分離されたNo.6の症例だけで、他の4症例は過去の感染を示唆する成績であった。

表4に示した10月～12月発症例では、E-30標準株で11ペア全部が有意の抗体価の上昇を示した。一方、E-9標準株に体してはNo.11症例が有意上昇を示した。E-30と同様の上昇から考えて両ウイルスの同時期の混合感染が推察されたが、病原は髄液から分離されたE-30によるものと推定した。むつ市におけるAMは6月がE-9によるもので、それ以降の8月・10～12月のAMはE-30によるものであったが、血清学的検査成績から考えると6月のE-9の侵淫規模はかなり大きかったと推察された。また、今回の調査では同一人の2度のAM発症例はみられなかった。

5. 無菌性髄膜炎患者の年齢分布

AM患者の年齢分布を表6に示した。

患者49名の年齢は0才～13才で、5才が16名と多く次いで4才、6才、3才の順で全国とほぼ同様な傾向にあった。また、男女比では男児31名、女児18名と男児が女児の約2倍であった。その原因は不明であった。

6. 青森市におけるE-30、E-9の中和抗体保有状況

E-30は全国的には1989年から1991年にかけて3年連続して検出されており、また、E-9では1990年のE-30流

行の期間中に検出されている。本県においては、三沢市でE-30、むつ市でE-9、E-30を検出したが、他の地域での両ウイルスの侵淫状況を知るために青森市在住の1～15才の年齢層の抗体保有調査を実施した。

(1) 中和抗体保有率の推移

結果は表7に示した。

E-30、E-9の両ウイルスに対する、4倍スクリーニング検査では1991年5月の全年令の平均保有率はE-30が43%、E-9が34%、1992年5月は57%、42%と1991年5月の保有率よりそれぞれ若干の上昇がみられた。

(2) 年齢層別のE-30、E-9中和抗体保有状況

E-30、E-9に対する4倍スクリーニングによる年齢層別の抗体保有率の動向を図2、3に示した。同一年令の保有率の変動を知るために7才以上を除いて1991年の保有率をベースとして図のように1992年のそれぞれ1才以上の年齢の保有率と対比した。図の年齢は1991年で表示した。

a. E-30の抗体保有状況

E-30の抗体保有率は図1に示した。

1991年の4倍スクリーニングにおいて1才の保有率が60%、2才0%、3才30%、4才25%、5才30%、6才40%であったのが、1992年の対比の保有率はそれぞれ60% (1992年の2才)、40% (同3才)、50% (同4才)、60%

表3 むつ市8月の無菌性髄膜炎患者材料からのウイルス分離および血清学的検査成績

No 氏名	年齢 (才)	発病年月日	検体 採取月日	検体	ウイルス分離	E-30 ※		中和抗体価E-9	
						急性期	回復期	急性期	回復期
No.1 T.O	7	8-5-91	8/14	SF FC	(-) (+) E-30				
No.2 T.K	5	8-8-91	8/9	SF	(-)				
No.3 M.K	3	8-9-91	8/9	SF	(+) E-30	< 4倍 32倍	128倍 ≥512倍	128倍 256倍	128倍 256倍
No.4 M.D	5	8-13-91	8/13	SF FC	(+) E-30 (+) E-30	< 4倍 16倍	128倍 ≥512倍	64倍 128倍	64倍 128倍
No.5 T.Y	10	8-16-91	8/19	SF	(+) E-30	4倍 6倍4	128倍 ≥512倍	32倍 128倍	32倍 128倍
No.6 M.N	5	8-14-91	8/15	FC	(+) E-9	< 4倍 4倍	< 4倍 4倍	8倍 16倍	32倍 128倍
No.7 M.K	5	8-13-91	8/14	SF FC	(-) (+) E-30	8倍 128倍	32倍 256倍	128倍 128倍	128倍 128倍

E-30: エコーウイルス30型 SF: 髄液 FC: 糞便
 E-9: エコーウイルス9型
 ※中和抗体価 左上段: E-30標準株 右上段: E-9標準株
 左下段: E-30分離代表株 右下段: E-9分離代表株

(同5才), 70% (同6才) といずれも上昇, 1991年に低年齢層で大規模な侵淫があったことが判明した。以上の平均抗体保有率, 年齢別抗体保有率からみてE-30は三沢市, むつ市で流行した1991年に青森市にも侵淫があった

表4. むつ市における無菌性髄膜炎患者材料 (10月~12月) からのウイルス分離および血清学的検査成績

No 氏名	年齢 (才)	発病年月日	検体 採取月日	検体	ウイルス分離	E-30 ※		中和抗体価E-9	
						急性期	回復期	急性期	回復期
No.1 Y.N	11	12-1-91	12/1	SF	(+) E-30	8倍 64倍	32倍 128倍	16倍	16倍
No.2 A.M	4	12-3-91	12/?	FC SF	(+) E-30 (+) E-30	4倍 32倍	128倍 ≥512倍	< 4倍	< 4倍
No.3 T.M	5	11-?-91	11/6	FC SF	(+) E-30 (+) E-30	4倍 32倍	128倍 ≥512倍	32倍	32倍
No.4 Y.I	5	11-?-91	11/27	FC SF	(+) E-30 (+) E-30	4倍 16倍	256倍 ≥51倍	32倍	32倍
No.5 T.Y	2M	11-19-91	11/19	FC SF	(+) E-30 (+) E-30	8倍 128倍	256倍 ≥512倍	8倍	8倍
No.6 S.T	8	11-5-91	11/7	FC SF	(+) E-30 (+) E-30	< 4倍 16倍	128倍 ≥512倍	64倍	64倍
No.7 Y.T	5	11-4-91	11/5	FC SF	(+) E-30 (+) E-30	< 4倍 32倍	64倍 ≥512倍	256倍	256倍
No.8 K.M	6	?-?-91	?/?	FC SF	(+) E-30 (+) E-30	< 4倍 8倍	32倍 512倍	32倍	32倍
No.9 S.K	4	10-27-91	10/27	FC SF	(+) E-30 (+) E-30	< 4倍 32倍	128倍 ≥512倍	64倍	64倍
No.10 Y.T	13	11-26-91	11/27	SF	(+) E-30	< 4倍 16倍	256倍 512倍	< 4倍	< 4倍
No.11 M.K	7	11-16-91	11/16	FC SF	(+) E-30 (+) E-30	< 4倍 8倍	64倍 128倍	< 4倍	128倍

E-30: エコーウイルス30型 FC: 糞便
 E-9: エコーウイルス9型 SF: 髄液
 ※中和抗体価 左上段: E-30標準株
 左下段: E-30分離代表株
 右上段: E-9標準株

表5 細胞別ウイルス分離率

細胞名	RD	Vero	Hep ²	GMK
便	31/34(91%)	10/30(33%)	18/34(53%)	1/4(25%)
髄液(急性期)	34/48(71%)	11/42(26%)	14/48(29%)	0/6(0%)
〃(回復期)	1/9(11%)	0/9(0%)	0/9(0%)	
合計	66/91(73%)	21/81(26%)	32/91(35%)	1/10(10%)

表6 無菌性髄膜炎患者の年齢分布及び男女比

年齢	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	12	合計
男	1	1	2	2	3	5	10	4	2	0	1	1	0	1	31
女	0	0	1	1	5	6	1	2	1	0	1	0	0	0	18
合計	1	1	3	4	10	16	5	2	3	0	2	1	0	1	49

表7 E-30, E-9 ウイルスの中和抗体保有率の推移 (青森市)

抗原	保有率	血清採取年月	
		1991(5月)	1992(5月)
E-30	4倍以上	43% (43/100)	57% (57/100)
E-9	4倍以上	34% (34/100)	42% (42/100)

と考えられるが、1991年の1才の保有率から推測すれば前年度から侵淫していたと思われる。

b. E-9の抗体保有状況

E-9の抗体保有率は図3に示した。

4倍スクリーニングでは1991年の1才から4才まで10%、5、6才は30%の保有率であったが、1992年の1才上の年齢ではそれぞれ20% (1992年の2才)、30% (同4才)、70% (同5才)、10% (同6才)と1992年の6才を除いて他はすべて10~60%の上昇がみられた。特に1992年の5才の急上昇は1991年の4才の感染者が多かったことを示唆している。これらの保有率から青森市においてはE-30と同様なE-9の侵淫があったことを確認した。

今回の県内におけるE-30, E-9の流行はウイルス分離面からみるとE-30が大規模であったように思われるが、血清学的検査成績や血清疫学的調査から推測すれば両ウイルスの侵淫は同程度であったように思われる。この混合流行は全国的な傾向であった。

ま と め

1990年11月から1992年2月に季節はずれのAMが三沢市周辺を中心に流行し、又、むつ市では1992年6月から12月かけ流行した。それらの患者49症例について病原検索した結果、次の成績を得た。

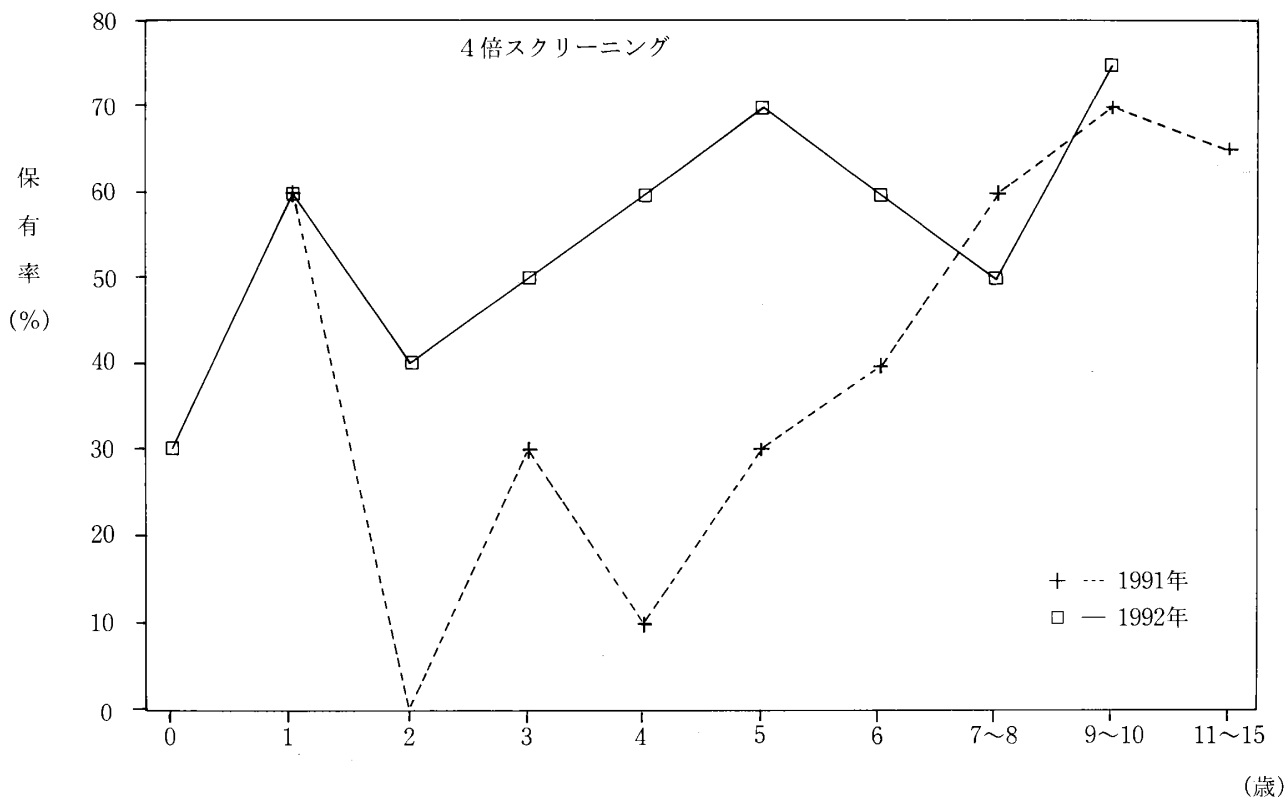


図2 E-30の中和抗体保有状況 (青森市)

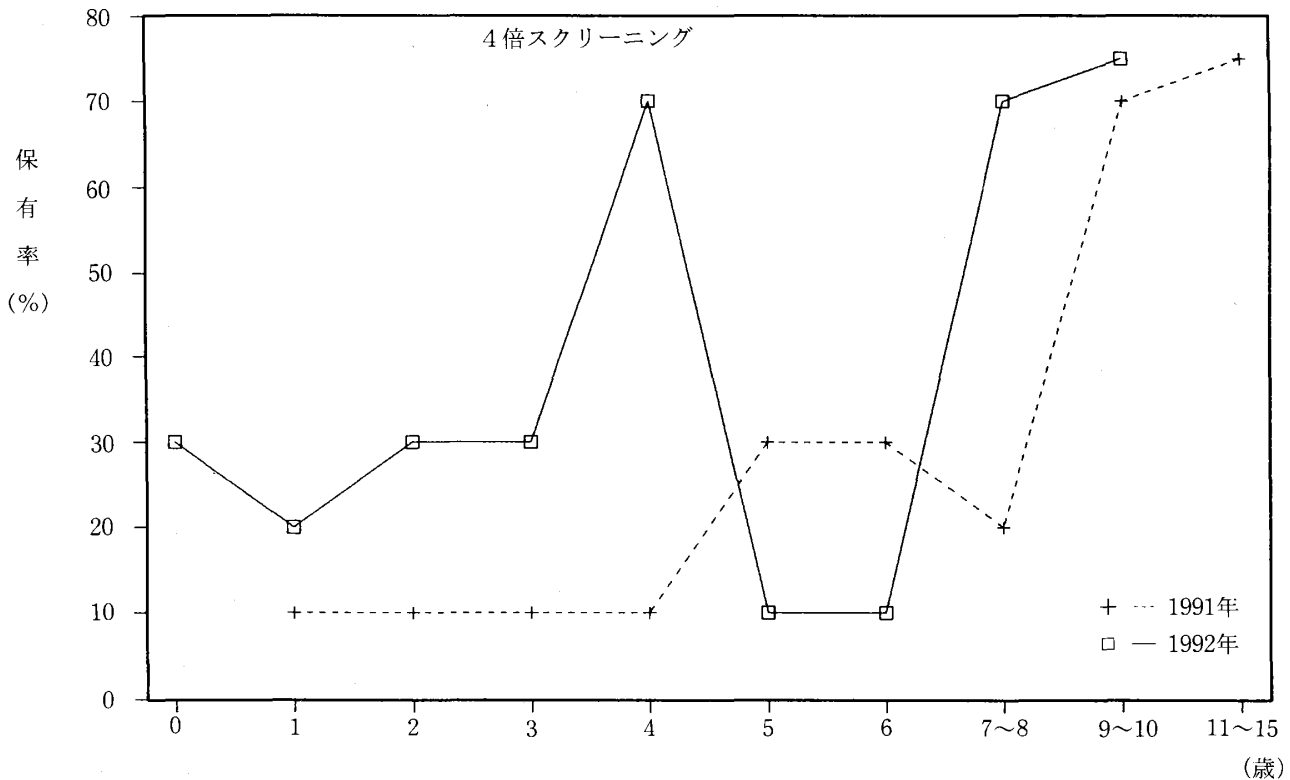


図3 E-9の中和抗体保有状況(青森市)

1. 三沢市およびむつ市8月, 10~12月のAMはE-30の感染によるもので, むつ市6月のAMはE-9によるものと推察した。
2. 細胞別の分離率ではRD細胞が最も高く, 糞便で91%, 髄液71%であった。
3. AMの年齢分布は5才が49名中16名で多く, 次いで4才, 6才, 3才の順であった。男女比は男児が女児の約2倍であったが, その原因は不明であった。
4. 青森市における両ウイルスの抗体保有調査により, 三沢市, むつ市以外での両ウイルスの侵淫を確認した。

最後に, 本調査にご協力いただいた三沢市立三沢病院, むつ総合病院ならびに三沢保健所, むつ保健所の方々に, 厚く謝意を表します。

文 献

- 1) 佐藤允武 佐藤宏康 三浦良一 池田茂: 1967年の青森市に発生したECHOウイルス9型による無菌性髄膜炎について血清疫学を中心として. 臨床小児医学, **17**, 1969.
- 2) 青森県感染症サーベイランス情報月報, 1991年4月-1992年1月.
- 3) 国立予防衛生研究所: 病原微生物検出情報, **13** (8), 1992.
- 4) 三上稔之 佐藤允武: 1989年青森県三沢市で流行したCoxsackie, B 5型ウイルスによる無菌性髄膜炎と青森市における侵襲状況. 青森県環境保健センター所報, **1**, 7-10, 1990.
- 5) 佐藤允武 三上稔之: 青森市におけるCoxsackie, A群ウイルスの血清疫学, 次期侵襲ウイルス型の検討. 臨床とウイルス, **115**, 2, 269-273, 1987.
- 6) 国立予防衛生研究所: 病原微生物検出情報月報, **12**, 2 (No.132), 1992.
- 7) 谷直人 井上凡己 市村國俊 西井保司 富田晋: 奈良県におけるエコーウイルス30型による無菌性髄膜炎の流行 (1989, 1991年). 臨床とウイルス, **20**, 4, 268-271, 1992.
- 8) 佐藤宏康 安倍真理子 森田盛大: 1988年秋田におけるエコー18型の流行について. 臨床とウイルス, **17**, 1, 84-88, 1989.
- 9) 本泉健 猪狩浩周 須釜久美子 馬庭良子 太神和廣 菊池辰夫: 福島県におけるECHO-7型およびECHO-30型による無菌性髄膜炎の流行について. 臨床とウイルス, **16**, 2, 215-220, 1988.
- 10) 国立予防衛生研究所学友会編: ウイルス実験学各論 (改訂二版), 127-155, 丸善, 東京, 1982.

青森県における貝毒調査結果（平成3年）

三上浩二 村上淳子 古川章子 高橋政教

Finding on Shellfish Poison in Aomori Prefecture (1991)

陸奥湾、津軽海峡西部及び東部3海域のホタテガイについて、下痢性及び麻痺性貝毒の毒力調査を行った。下痢性貝毒は、規制期間については前年と似ていたが、養殖ホタテガイの毒力最高値については低下した。麻痺性貝毒は規制値を超えなかった。流通貝については、27検体中6検体が規制値を超え、依然として、出荷自主規制期間中に中腸腺付きの生ホタテガイが出回っていた。

Key words: scallop, DSP, PSP

はじめに

本県では、ホタテガイの毒化状況の把握、毒化機構の解明等を目的として、昭和53年度から、国の委託事業として県水産部を中心に「赤潮防止対策事業」及び「貝毒安全対策事業」を実施している。当所でも、本事業の一環として、昭和53年度から継続して下痢性及び麻痺性貝毒の毒力調査を行ってきた。今回は、平成3年度の調査結果について報告する。

MU/g) を超えた。5月に入ると急激に上昇し、5/13には、陸奥湾で今年最高の1.5MU/gとなった。昨年の6.0MU/gに比べると³⁾1/4に減少した。7月以降低下し、8/5の0.75MU/gを最後に規制値以下となり、10月以降はNDとなった。

地まき貝は、4/15に毒力が検出され、5/20には最高値の0.75MU/gを示した。その後減少し、6/3以降は規制値以下の毒力となり、7/22以降はNDとなった。

調査方法

1. 試料

陸奥湾、津軽海峡西部及び津軽海峡東部3海域の定点から採取したホタテガイ及び流通貝を試料とした。

2. 調査期間

平成3年1月～平成3年12月

3. 検査方法

下痢性及び麻痺性貝毒検査は、厚生省の定めた公定法¹⁾²⁾に準じて行った。

結果

1. 陸奥湾定点毒化状況

(1) 下痢性貝毒

a. 青森定点

青森定点の毒化状況を、表1及び図2に示す。垂下養殖貝（以下、養殖貝とする）は、4月1日（4/1とする。以下同じ）に初めて毒力（0.4MU/g）が検出されるとともに、規制値（可食部あたり0.05

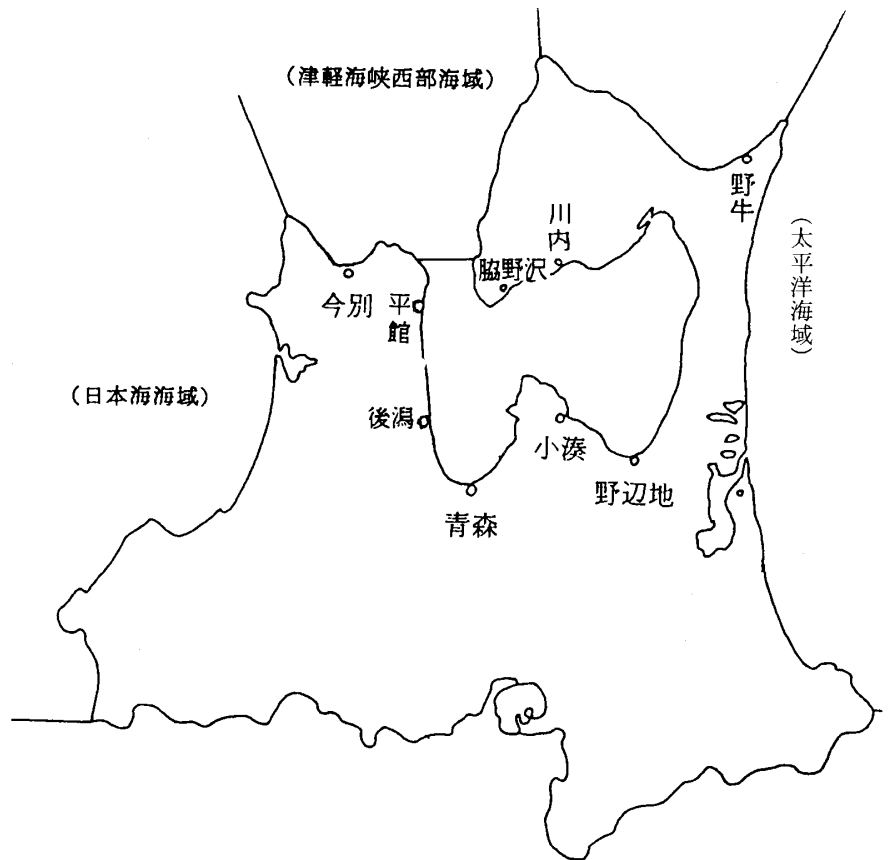


図1 調査定点

表1 陸奥湾定点における貝毒調査結果

(MU/g)

青森定点					野辺地定点				
調査年月日	垂下養殖貝		地まき貝		調査年月日	垂下養殖貝		地まき貝	
	下痢性貝毒	麻痺性貝毒	下痢性貝毒	麻痺性貝毒		下痢性貝毒	麻痺性貝毒	下痢性貝毒	麻痺性貝毒
平3. 1.21	ND(ND)	(ND)	ND(ND)	(ND)	平3. 1.21	ND(ND)	(ND)	ND(ND)	(ND)
2.12	ND(ND)	(ND)	ND(ND)	(ND)	2.11	ND(ND)	(ND)	ND(ND)	(ND)
3. 4	ND(ND)	(ND)	ND(ND)	(ND)	3. 4	ND(ND)	(ND)	ND(ND)	(ND)
3.11	ND(ND)		ND(ND)		3.11	ND(ND)		ND(ND)	
3.19	ND(ND)	(ND)	ND(ND)	(ND)	3.19	0.5 (0.05)	(ND)	ND(ND)	(ND)
3.25	ND(ND)		ND(ND)		3.25	0.75(0.08)		ND(ND)	
4. 1	0.4 (0.05)	ND(ND)			4. 1	0.75(0.09)	(ND)	0.3 (0.03)	(ND)
4. 3			ND(ND)	(ND)					
4. 9	ND(ND)		ND(ND)		4. 8	0.4 (0.05)		ND(ND)	
4.15	0.3 (0.03)	(ND)	0.3 (0.03)	(ND)	4.17	0.75(0.09)	(ND)	0.4 (0.04)	(ND)
4.22	ND(ND)		ND(ND)		4.23	0.6 (0.08)		0.4 (0.04)	
4.29			ND(ND)		4.29			ND(ND)	
5. 7	0.6 (0.06)	(ND)	0.3 (0.03)	(ND)	5. 7	0.6 (0.07)	(ND)	0.5 (0.06)	(ND)
5.13	1.5 (0.17)		0.5 (0.05)		5.13	0.75(0.08)		0.75(0.08)	
5.20	1.5 (0.17)	(ND)	0.75(0.07)	(ND)	5.20	0.75(0.08)	(ND)	0.75(0.07)	(ND)
5.27	0.6 (0.06)		0.6 (0.05)		5.28			0.6 (0.06)	
					5.29	0.4 (0.04)			
6. 3	1.5 (0.15)	(ND)	0.5 (0.05)	(ND)	6. 3	0.6 (0.06)	(ND)	1.0 (0.09)	(ND)
6.17	1.5 (0.15)	(ND)	0.3 (0.03)	(ND)	6.17	0.6 (0.05)	(ND)	0.6 (0.05)	(ND)
7. 8	1.5 (0.15)	(ND)	0.6 (0.05)	(ND)	7. 8	0.75(0.06)	(ND)	0.4 (0.03)	(ND)
7.22	0.75(0.07)	(ND)	ND(ND)	(ND)	7.22	1.0 (0.08)	(ND)	1.5 (0.13)	(ND)
8. 5	0.75(0.06)	(ND)	ND(ND)	(ND)	8. 5	0.5 (0.04)	(ND)	0.3 (0.02)	(ND)
8.19	0.3 (0.03)	(ND)	ND(ND)	(ND)	8.21	0.4 (0.02)	(ND)	0.3 (0.02)	(ND)
8.26	0.4 (0.03)		ND(ND)		8.26	0.3 (0.02)			
					8.29			ND(ND)	
9. 2	0.6 (0.04)		ND(ND)		9. 2	0.5 (0.04)			
					9. 4			ND(ND)	
9. 9	ND(ND)				9. 9	0.5 (0.04)			
9.17	0.3 (0.02)	(ND)	ND(ND)	(ND)	9.17	0.4 (0.03)	(ND)	ND(ND)	(ND)
10. 7	ND(ND)	(ND)	ND(ND)	(ND)	10. 7	0.3 (0.02)	(ND)	ND(ND)	(ND)
10.21	ND(ND)	(ND)	ND(ND)	(ND)	10.21	ND(ND)	(ND)	ND(ND)	(ND)
11.11	ND(ND)	(ND)	ND(ND)	(ND)	11.11	ND(ND)	(ND)	ND(ND)	(ND)
12.11	ND(ND)	(ND)	ND(ND)	(ND)	12.11	ND(ND)	(ND)	ND(ND)	(ND)

ND：下痢性貝毒は0.3MU/g未満(中腸腺)

麻痺性貝毒は0.875MU/g未満

()：可食部

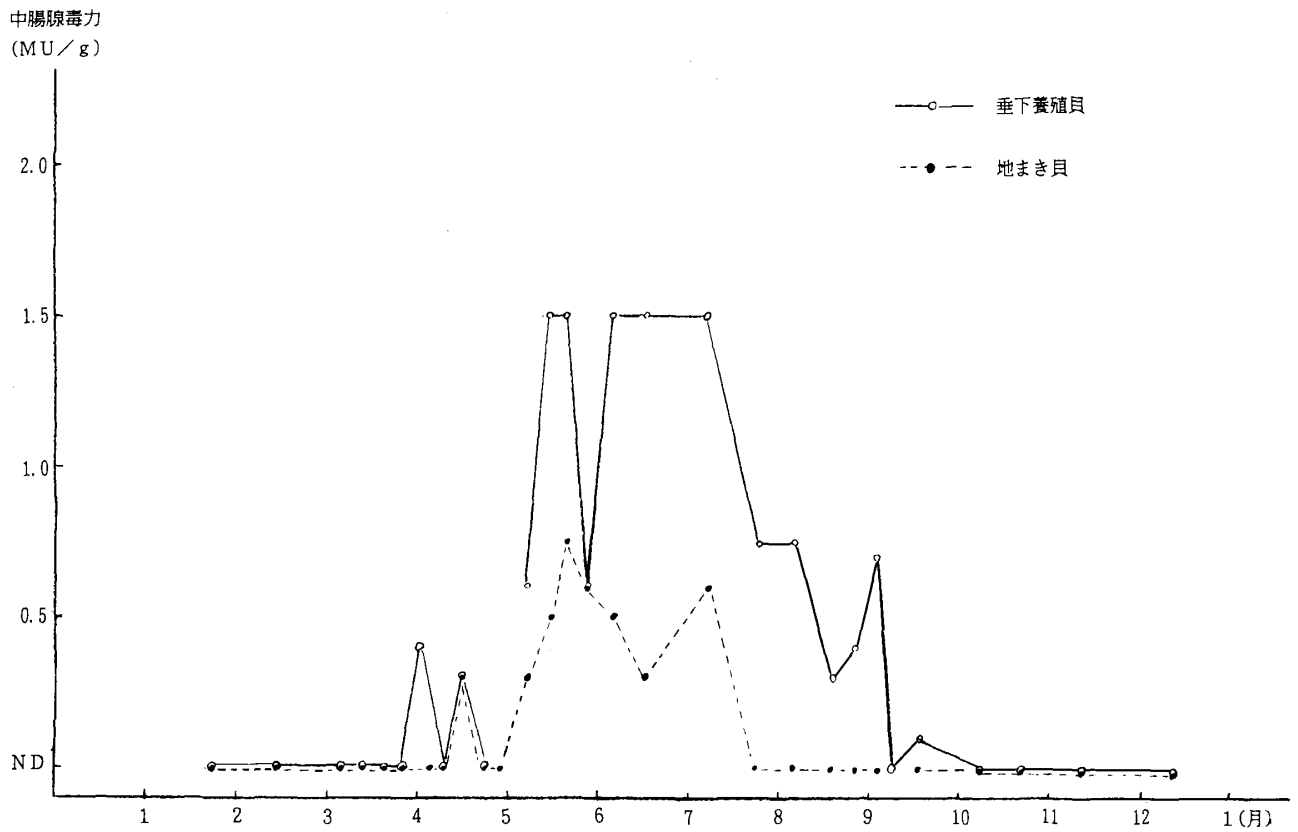


図2 青森定点における毒力の推移 (下痢性)

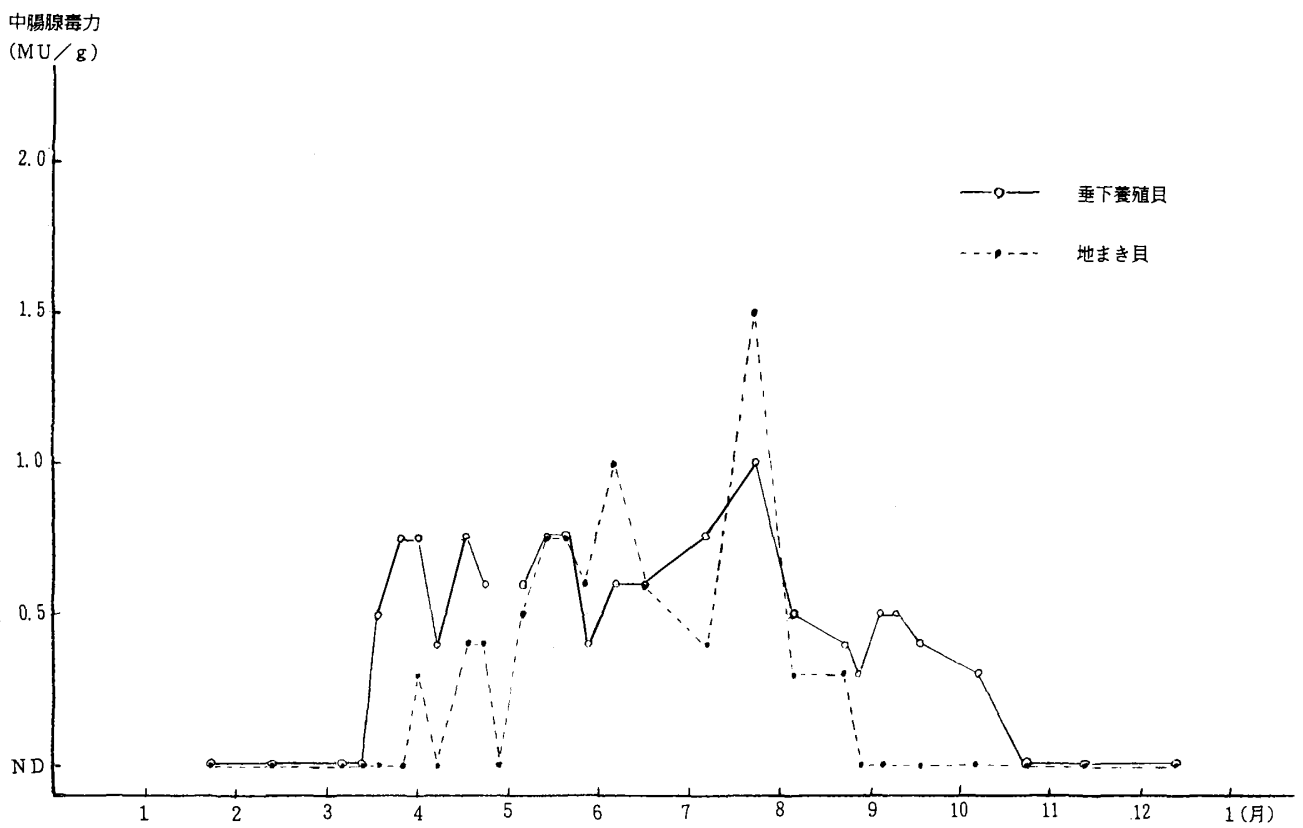


図3 野辺地定点における毒力の推移 (下痢性)

b. 野辺地定点

野辺地定点の毒化状況を、表1及び図3に示す。

養殖貝は、3/19に初めて毒力が検出される(0.5MU/g)とともに、規制値を超えた。3/25以降7月上旬まで0.4~0.75MU/gの範囲で増減し、7/22には今年最高値の1.0MU/gが検出された。その後急減し、8/5以降は規制値未満の毒力となり、10/21以降はNDとなった。

地まき貝は、4/1に初めて毒力が検出され、5/7には規制値を超えた。その後5月、6月は養殖貝と同じか超える毒力が認められ、7/22には、同時期の養殖貝より高い今年陸奥湾での最高値の1.5MU/gとなった。その後、毒力は急減し、8/5以降は規制値未満の毒力となり、9/4にはNDとなった。

(2) 麻酔性貝毒

陸奥湾2定点の養殖貝及び地まき貝については、表1のとおりすべてND(可食部あたり)であった。

2. 外海定点毒化状況

外海定点毒化状況を表2に示す。

(1) 下痢性貝毒

a. 津軽海峡西部

4月から8月まで7回の調査を行ったが、7/3に1.0MU/gと規制値を超えた。4, 5, 8月はすべてNDであった。

b. 津軽海峡東部

6月及び7月の2回調査を行い、いずれもNDであった。

(2) 麻痺性貝毒

a. 津軽海峡西部

7回調査を行い、7/22に1.98MU/gの毒力が検出された以外は、すべてNDであった。可食部ではすべてNDであった。

b. 津軽海峡東部

2回調査を行い、6/27はND、7/20に2.96MU/gの毒力が検出された。可食部ではすべてNDであった。

3. 出荷自主規制解除のための貝毒調査結果

陸奥湾海域のホタテガイ出荷自主規制解除のための下痢性貝毒調査結果を表3に示した。

陸奥湾における出荷自主規制解除は、養殖貝と地まき貝に区分し、「湾内5定点において3週連続規制値以下であること」と定められている⁴⁾。

平成3年は、養殖貝、地まき貝ともに、規制解除体制に入って3週目で解除できた。

4. ホタテガイの出荷自主規制期間

各海域でのホタテガイの出荷自主規制期間を表4に示した。

陸奥湾海域養殖貝の規制期間は、3月23日から9月21日までの182日間であった。これは、昨年と同じ日数であったが、規制開始及び解除が14日遅れた。

陸奥湾海域地まき貝の規制期間は、5月11日から9月6日までの119日間であり、昨年に比べて規制開始が13日早く41日間長かった。

津軽海峡西部海域ホタテガイは、7月12日から8月14日までの34日間であった。昨年は規制がなかった。

5. 流通貝の貝毒調査結果(県生活衛生課)

夏季一斉取締まり等に伴う流通貝の調査結果を表5に示す。

27検体について調査を行ったが、6検体が下痢性貝毒の規制値を超えており、その値は0.6~1.0MU/g(可食部あたり0.05~0.10MU/g)であった。また、6検体中5検体は生貝であった。

出荷自主規制期間中に、例年このような中腸腺付きの生貝が市場に出回っており、関係機関の強力な監視指導

表2 外海における貝毒調査結果

		(MU/g)			
海 域	調 査 定 点	調 査 年 月 日	下 痢 性 貝 毒	麻 痺 性 貝 毒	
津 軽 海 峡 西 部	今 別 (垂下養殖貝)	平 3. 4.17	ND(ND)	ND(ND)	
		5.15	ND(ND)	ND(ND)	
		6. 4	0.3 (0.04)	ND(ND)	
		7. 3	1.0 (0.10)	ND(ND)	
		7.22	ND(ND)	1.98(ND)	
		7.29	ND(ND)	ND(ND)	
		8. 8	ND(ND)	ND(ND)	
津 軽 海 峡 東 部	野 牛 (地まき貝)	平 3. 6.27	ND(ND)	ND(ND)	
		7.20	ND(ND)	2.96(ND)	

ND：下痢性貝毒は0.3MU/g未満(中腸腺)
麻痺性貝毒は0.875MU/g未満

表3 出荷自主規制解除のための下痢性貝毒調査結果

(1) 地まき貝 (MU/g)									
採取地点	採取 月 日								
	8.19	8.20	8.21	8.26	8.27	8.28	9. 2	9. 3	9. 4
青 森	ND(ND)			ND(ND)			ND(ND)		
野 辺 地			0.3(0.02)			ND(ND)			ND(ND)
後 潟	ND(ND)			ND(ND)			ND(ND)		
川 内		ND(ND)			ND(ND)			ND(ND)	
小 湊	ND(ND)		ND(ND)			ND(ND)			

(2) 垂下養殖貝 (MU/g)									
採取地点	採取 月 日								
	9. 2	9. 3	9. 9	9.11	9.17	9.18			
青 森	0.6(0.04)		ND(ND)		0.3(0.02)				
野 辺 地	0.5(0.04)		0.5(0.04)		0.4(0.03)				
平 館	ND(ND)			ND(ND)		ND(ND)			
小 湊	ND(ND)		ND(ND)		ND(ND)				
脇 野 沢		ND(ND)	0.3(0.02)			ND(ND)			

ND : 0.3MU/g未満 (中腸腺)
() : 可食部

が望まれる。

考 察

1. 下痢性貝毒について、平成3年は、陸奥湾海域において、3月中旬に毒化が始まり、前年より2ヶ月早く10月上旬に毒化が終了した。

このうち、養殖貝では前年より2週間遅く規制値を超えたが、解除も遅れたため、規制期間は同じ日数であった。

地まき貝では、前年より2週間早く規制値を超え、解除も1ヶ月遅れたため、規制期間が41日長かった。

津軽海峡西部海域は、昨年規制がかからなかったが、今年は、7月12日から約1ヶ月規制された。

2. 下痢性貝毒の毒力の最高値は、陸奥湾海域の養殖貝において、青森定点1.5MU/g、野辺地定点1.0MU/gであり、青森定点では前年の6.0MU/gに比べて1/4に低下した。

地まき貝は、青森定点0.75MU/g、野辺地定点1.5MU/gであった。

津軽海峡西部海域の毒力の最高値は、1.0MU/gであった。

3. 麻痺性貝毒、陸奥湾海域においてすべて不検出であった。

他の海域においても可食部で規制値を超える毒力は

検出されなかった。

4. 流通貝の調査では、27検体中6検体が下痢性貝毒の規制値を超え、依然として、出荷自主規制期間中に中腸腺付きの生貝が出回っていることから、関係機関の監視指導等の強化及び徹底が必要であると考えられる。

文 献

- 1) 厚生省環境衛生局乳肉衛生課：下痢性貝毒検査法，昭和56年5月
- 2) 厚生省環境衛生局乳肉衛生課：麻痺性貝毒検査法，昭和55年5月
- 3) 古川章子 村上淳子 高橋政教 小林英一：青森県における貝毒調査結果（平成2年）．青森県環境保健センター業務年報（平成2年度），32-36，1992.
- 4) 青森県漁業共同組合連合会及び青森県ほたて流通振興協会：ほたて貝の貝毒取扱方針，昭和61年4月1日．

表4 ホタテガイ出荷自主規制期間

海 域	貝の種別	貝毒の種類	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	(月)
陸 奥 湾	垂下養殖	下痢性			3/23	—————						9/21	(182日間)		
	地まき						5/11	—————						9/6	(119日間)
津軽海峡西部	垂下養殖	下痢性									7/12	—————		8/14	(34日間)

表5 流通貝の貝毒調査結果

No.	貝の種類	ボイル・生貝の別	採捕場所	採捕月日	貝毒の種類	毒 力		収 去 先
						中腸腺あたり	可食部あたり	
1	ホタテガイ	生 貝	県外	7.17	下痢性	0.6未満	0.05 未満	青 森 市
2	ホタテガイ	生 貝	津軽海峡東部	—	下痢性	0.6未満	0.05 未満	青 森 市
3	ホタテガイ	生 貝	津軽海峡東部	7.17	下痢性	0.6未満	0.05 未満	青 森 市
4	ホタテガイ	生 貝	津軽海峡東部	7.18	下痢性	0.6未満	0.05 未満	青 森 市
5	ホタテガイ	生 貝	陸奥湾	7.16	下痢性	1.0	0.07	青 森 市
6	ホタテガイ	生 貝	県外	7.19(入荷)	下痢性	0.5未満	0.05 未満	青 森 市
7	ホタテガイ	生 貝	津軽海峡東部	7.19(入荷)	下痢性	0.6未満	0.05 未満	青 森 市
8	ホタテガイ	生 貝	陸奥湾	7.19(入荷)	下痢性	1.0	0.09	青 森 市
9	ホタテガイ	ボ イ ル	—	7.19(包装)	下痢性	1.0	0.10	弘 前 市
10	ホタテガイ	生 貝	津軽海峡東部	—	下痢性	0.6未満	0.05 未満	八 戸 市
11	し ゅ り 貝	生 貝	八戸沖	7.15	下痢性	—	0.05 未満	八 戸 市
12	ホタテガイ	生 貝	—	—	下痢性	0.5未満	0.05 未満	黒 石 市
13	ホタテガイ	生 貝	陸奥湾	—	下痢性	0.6	0.05	五所川原市
14	ホタテガイ	生 貝	陸奥湾	—	下痢性	0.75	0.07	五所川原市
15	ホタテガイ	生 貝	津軽海峡東部	7.19	下痢性	0.6未満	0.05 未満	十 和 田 市
16	ホタテガイ	生 貝	県外	7.17	下痢性	0.5未満	0.05 未満	三 沢 市
17	ホタテガイ	生 貝	陸奥湾	7.17	下痢性	0.7	0.05	三 沢 市
18	ホタテガイ	生 貝	県外	7.17	下痢性	0.5未満	0.05 未満	野 辺 地 町
19	ホタテガイ	生 貝	陸奥湾	7.16	下痢性	0.7未満	0.05 未満	野 辺 地 町
20	ホタテガイ	生 貝	陸奥湾	7.16	下痢性	0.7未満	0.05 未満	野 辺 地 町
21	ホタテガイ	生 貝	陸奥湾	7.15	下痢性	0.7未満	0.05 未満	野 辺 地 町
22	ホタテガイ	生 貝	県外	7.17	麻痺性	—	0.875未満	青 森 市
23	ホタテガイ	生 貝	県外	7.19(入荷)	麻痺性	—	0.875未満	青 森 市
24	ホタテガイ	生 貝	県外	7.16	麻痺性	—	0.875未満	八 戸 市
25	し ゅ り 貝	生 貝	八戸沖	7.15	麻痺性	—	0.875未満	八 戸 市
26	ホタテガイ	生 貝	—	—	麻痺性	—	0.875未満	黒 石 市
27	ホタテガイ	生 貝	県外	7.17	麻痺性	—	0.875未満	む つ 市

スパイクタイヤによる道路粉じん等 調査結果について（その4）

澤田 讓 今 武純 早狩 進

Composition of Dust around the Road by the Studded tire (IV)

スパイクタイヤの使用禁止に伴う道路粉じんの影響について調査した。スパイクタイヤの装着率は20～30%減少し、降下ばいじん量は約40t/km²/月とこれまでで最も低かったがアスファルトの含有率に変化はみられなかった。

Key words : studded tire, dust fall, airborne particulate matter

はじめに

本県を含め積雪寒冷地では、冬期間はスパイクタイヤが使用されてきたがスパイクタイヤは圧雪やアイスバーンに効果がみとめられるものの、路面を削り大量の道路粉じんを発生させるなど大きな社会問題となってきた。このため「スパイクタイヤ粉じんの発生防止に関する法律」(以下スパイクタイヤ禁止法)が制定され、平成3年4月1日から一部の車両を除いてスパイクタイヤの使用が禁止になった。本県においても図1に示すとおり46市町村のうち25市町村でスパイクタイヤの使用が禁止となった。そのため、平成3年度はスパイクタイヤからスタッドレスタイヤへの移行期にあたり、道路粉じんにも変化が見られると思われる。

本県では、道路粉じんについて昭和57年度に予備調査、58年度から実態調査を継続して実施してきた^{1),2),3)}。今回、平成3年度に調査した結果とそれ以前の調査結果とを比較・検討したので報告する。



図1 スパイクタイヤ使用禁止区域

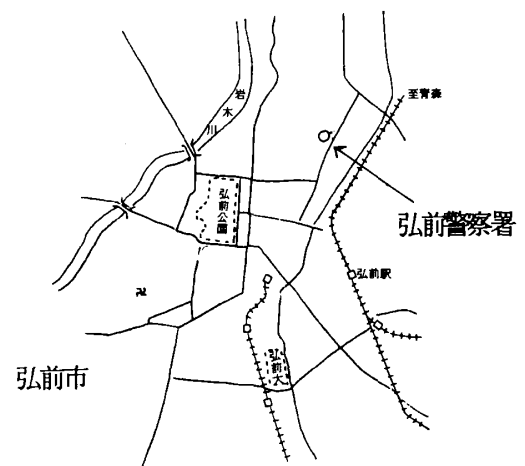
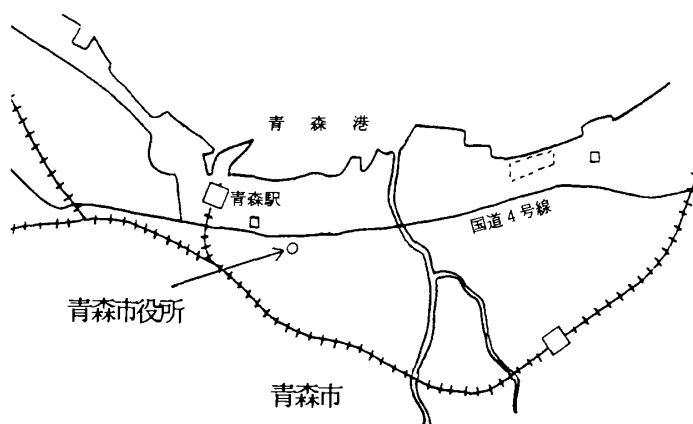


図2 調査地点

調査方法

1. 調査地点

交通量が多く、道路粉じんの影響が大きいと思われる、青森市役所前と弘前警察署前で調査を実施した。(図2)

2. 調査項目

・降下ばいじん

ダストジャーを用いて、1ヶ月毎に採集した。

・浮遊粉じん

ハイボリュームエアサンプラーで3日から5日間捕集した。

・浮遊粒子状物質

ローボリュームエアサンプラーで約1月間捕集した。

3. 分析項目

・降下ばいじん量

ダストジャーで採取した降下ばいじんをろ紙(桐山ろ紙No.5C)でろ過し、乾燥重量を計った。

・アスファルト分

降下ばいじん中、浮遊ふんじん中及び浮遊粒子状物質中のベンゼン抽出物として求めた。

結果及び考察

1. スパイクタイヤ装着率

各年度の青森市と弘前市におけるピーク時のスパイクタイヤ装着率は昭和63年あたりまではほぼ100%であったが、平成元年度あたりから徐々に減少し始めた。特に平成3年度のスパイクタイヤ装着率は、平成2年度に比べて20~30%程度減少しており、関係機関の努力の成果と言えよう。

2. 降下ばいじん

各年のスパイクタイヤ装着期における降下ばいじんの経年変化をみると(図4)、降下ばいじん量の多いときは、青森市で70t/km²/月あるが、弘前市では50t/km²/月前後の値を示している。またスパイクタイヤ禁止法によりスパイクタイヤ使用禁止となった平成4年には過去5年で最も低い値(青森市40t/km²/月、弘前市35t/km²/月)になっている。

3. アスファルト分

昭和61年度と平成3年度の浮遊粉じん等のアスファルト分を表1に示した。なお、昭和61年度の降下ばいじんは、デポジットケージで採取したものである。

いずれの試料も、アスファルト含有率は5~7%程度でスパイクタイヤ装着率が減少したとはいえ、青森、弘前両市とも粉じん中のアスファルト分には目立った変化がなかった。

4. まとめ

スパイクタイヤ禁止法の施行により平成3年度は青森市と弘前市のスパイクタイヤ装着率は約60%程度に減少

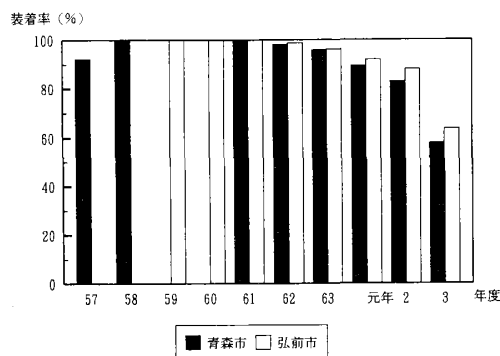


図3 スパイクタイヤピーク装着率経年変化

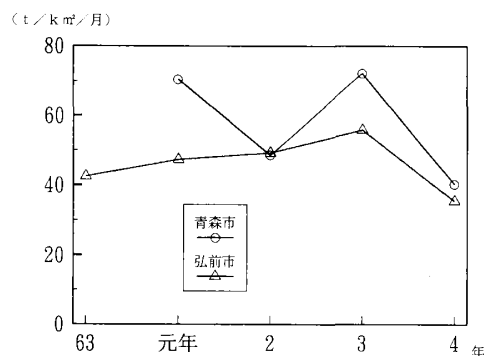


図4 降下ばいじん量ピーク値経年変化(不溶性成分)

表1 アスファルト分(ピーク値)

(単位: %)

	地点	降下ばいじん	Hi-VOL ^{*1}	Lo-VOL ^{*2}
昭和61年度	青森市役所	5.1 ^{*3}	6.5	6.9
	弘前警察署	5.5 ^{*3}	5.0	—
平成3年度	青森市役所	6.4	5.8	6.9
	弘前警察署	5.0	5.3	4.9

*1 ハイボリュームエアサンプラー

*2 ローボリュームエアサンプラー

*3 デポジットケージによる採取

し、青森市役所と弘前警察署前の降下ばいじん量は平成3年度は2年度に比較して大幅な減少を示し、過去5年間で最低値を示した。しかし、降下ばいじん、浮遊粉じん及び浮遊粒子状物質中のアスファルト分は、昭和61年度の測定値と比べても大きな変化は見られなかった。

スパイクタイヤ装着率の減少により、降下ばいじんの道路粉じんは、量的にはある程度の減少を見せたが、質的にはあまり変化していないと思われる。

参考文献

- 1) 今 武純 珍田雅隆 坂崎俊壘 嶋田雄介 村上淳子 三上 一: 青森県公害調査事務所報. 5, 57, 1983.
- 2) 今 武純 珍田雅隆 坂崎俊壘 嶋田雄介 村上淳子 三上 一: 青森県公害調査事務所報. 6, 45, 1984.
- 3) 今 直巳 庄司博光 今 武純: 青森県公害調査事務所報. 9, 44, 1988.

色度の測定における試料の前処理について

高柳 和弘 坂上 素一 小山田久美子

Pretreatment Method for Determination of Chromaticity

色度測定において、試料の前処理による影響を検討するため検水量、ろ紙の種類、ろ過の方法を変えて測定をおこなった。

その結果、検水量を多く取る程測定値は低くなり、ろ紙の種類、ろ過の方法等の違いによっても測定値は最大で約110度の差が見られた。

この結果より、前処理方法を定める必要があると考えられる。

Key words: pretreatment method. amount of test water. filter papers

はじめに

色度とは、水中に含まれる溶解性物質及びコロイド性物質が呈する類黄色ないし黄褐色の程度を示すものであり、精製水11に白金 (Pt) 1 mg, コバルト (Co) 0.5mg を含むときの呈色に相当するものを1度と決めている。

当所においては、JIS K0101 10.1色度の項の前処理方法(ろ紙5種C又は孔径1 μ m以下のろ過材でろ過するか、又は、約3000rpmで20分間遠心分離して濁りを除去する。)により得られた検水を吸光光度法(455nm)により測定しているが、ろ過材、検水量により測定値にばらつきがみられた。

今回、ろ過材(特に著者らがSSの測定に用いているGS-25とJIS K0102で利用されているGF-Bについて)及び検水量について検討を行ったので報告する。

実験方法

1. 試料

平成4年9月から10月にかけて3回製紙工場の最終排水口より1日3回から4回採水した。

表1 採水時の水質

回	時間	水温 ($^{\circ}$ C)	色相	透視度 (cm)
1	9:00	27	淡褐色	18
2	11:50	26	淡褐色	21
3	15:00	27	淡褐色	16
4	17:55	26	淡褐色	18

2. 装置

- (1) 日立ダブルビーム分光光度計 Model 200-20
50mmガラスセル
吸引ろ過器 (SS用の分離型)
遠心分離器
18cmガラスロート
- (2) ろ過材

表2 ろ紙の種類

ろ紙	材質	厚さ (mm)	孔径 (μ m)	粒子保持能 (μ m)
GS-25	ガラス繊維	0.35	約1	-
GF-B	ガラス繊維	0.68	-	1.0
メンブランF	セルロースナイトレート	0.14	1.2	-
5C	-	0.22	-	1

*メンブランF: メンブランフィルター

3. 分析操作

(1) 色度

検水を以下の方法で濁りを除去する。

- ① GS-25, GF-B, メンブランフィルター(各 ϕ 47mm), 又は、ろ紙5種C(以下5Cという)(ϕ 55mm)を用いて吸引ろ過しろ液を得る。
- ② 5C(ϕ 180mm)を用いて自然ろ過しろ液を得る。
- ③ 50ml分取し、3000rpmで20分間遠心分離し、上澄みを用いる。

以上の方法で得られた試料を50mmガラスセルに移し分光光度計により、蒸留水を対照として波長455nmの吸光度を測定する。色度標準液(1000度)から50, 100, 150, 200, 300度の標準液を作り、検量線を求め、その検量線から検水の色度を求める。

(2) SS (懸濁物質)

JIS K0102 14.1懸濁物質の方法

結果と考察

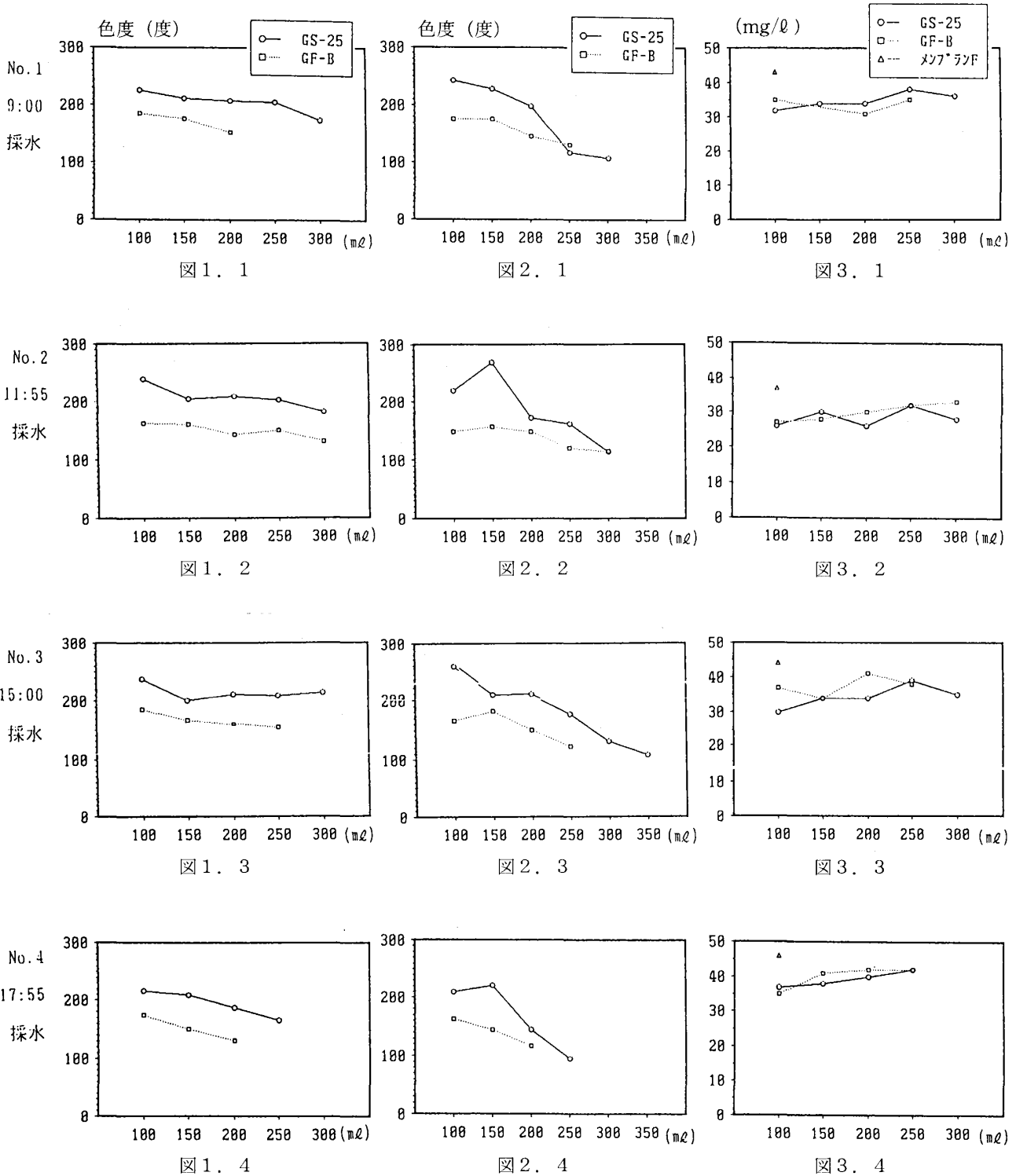


図1 採水量による色度の変化

図2 50mlずつ分取した時の色度の変化

図3 採水量によるSSの変化

図1, 図2, 図3はGS-25, GF-Bについての実験結果である。

1. 色度は検水量を多く取るほど低くなる。(図1)
2. GF-BはGS-25より色度が低く, 検水量による変化も小さい。(図1, 図2)
3. ろ液を50mlずつ連続して分取すると, 色度は最初高いが検水量の増加とともに低くなる。(図2)
4. GS-25は色度変化がGF-Bの約3倍である。(図2)
5. SSは検水量とともに増加傾向にある。(図3)

1, 2, 5は検水量の増加とともに捕集されたSSによりろ紙が目づまりを起こし, より微少な粒子を捕集するためにSSが増加し, 色度が低下すると考えられる。

また, 2, 4については, ろ紙GF-BがGS-25の2倍の厚さを持つのでろ過初期より微少な粒子を保持するためと考えられる。

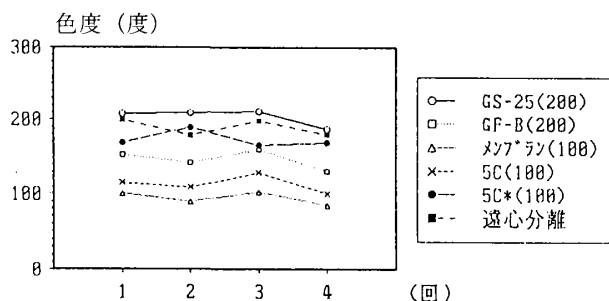


図4 ろ紙及び方法による色度の差

図4はろ紙, 方法を変えた時の色度の変化である。これより, ろ紙の種類, 濁りの除去の方法により測定値が異なることが分かる。

最高値のGS-25と最低値のメンブランフィルターでは約110度の差がある。両者のSSの差が5~10mg/lあることからSSが影響を与えていると考えられる。

又, 5Cの吸引ろ過したものと自然ろ過したものでは40~80度の差があり, 同じろ紙でもろ過速度やろ過方法によって影響を受けると考えられる。

ろ紙による吸着やろ紙の大きさによる影響も考慮に入れなければならないが, 今後の検討課題である。

遠心分離で得られた上澄みの色度はGS-25と5Cの自然ろ過したものの中間の値であった。この方法はろ過によらず濁りを除去できるが, 簡便性に欠け上澄み液の分取に注意を要する。

図5, 図6は各検水量(100ml~MAX(最大検水量))における色度の変化を示したものである。GS-25, GF-Bともに検水量100mlをろ過したものが色度は高く検水量

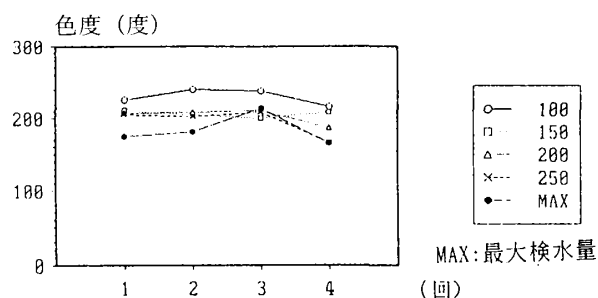


図5 各検水量による色度の変化 (GS-25)

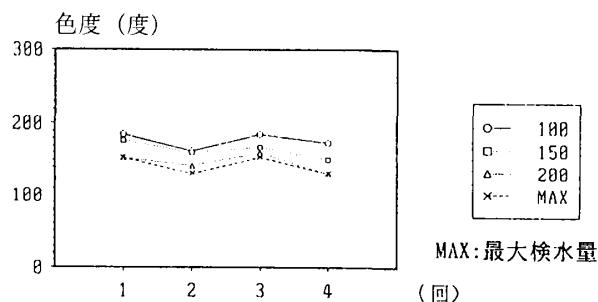


図6 各検水量による色度の変化 (GF-B)

の多い順に低くなる。このため色度を測定するには測定値の信頼性に欠けることになるので検水量を決めておかなければならない。

ま と め

以上のとおり, 試料の前処理の方法などにより色度が違った値を示すのでろ過材, 検水量等を決める必要がある。

今回の試料は製紙工場排水で, 主に晒工程の廃水により褐色に着色しており, この色相は木材成分のリグニンに起因している。更にもその排水は繊維質のSSを多く含んでいるという特徴があり, 検水量による影響が顕著であったが, 他の色度の高い染色等排水についても同様の傾向を示すものであるか, 更に検討する必要がある。

文 献

- 1) JIS K0101: 工業用水試験方法, 10(1) 色度, 1986.
- 2) JIS K0102: 工場排水試験方法, 14(1) 懸濁物質, 1986.
- 3) 日本分析化学会北海道支部: 水の分析第3版, 157-161, 化学同人, 1986.
- 4) 半谷高久: 水質調査法, 161-162, 丸善, 1970.

連続水素化物発生原子吸光法によるヒ素定量法の検討

澤山 修悦¹ 工藤 精一

Determination of Arsenic by Continuous Hydride Generation-Atomic Absorption Spectrometry

ヒ素の定量方法について連続水素化物発生原子吸光法（本法）とJIS-比色法との比較検討をおこなったところ、本法はAs(V)の予備還元をおこなえば感度もよく、検水量も少なく分析できる利点があることがわかった。

また、本法はJIS-比色法で用いるクロロホルム、酢酸鉛等有害な試薬を使用しないこと、前処理に多くの時間、操作を要せず試験操作が簡単なこと等の利点があり、ヒ素の微量分析に有効な定量法であると考えられる。

Key words: arsenic, reduction, flameless atomic absorption spectrometry

はじめに

ヒ素は地球上に広く分布し、鉱山、精練所付近や地下水の汚染による中毒など、古くから毒物として知られている元素である。本県においても、ヒ素に係わる事例では鉱山排水や火山地域における¹⁾土壌汚染などがあり、環境中に存在するヒ素の定量は重要である。

著者らは、JISのジエチルジチオカルバミン酸銀吸光度法（比色法）により定量しているが、これによる分析操作には多くの前処理時間及び検体量が必要であり経験も要する。

そこで今回、簡易に測定が可能な連続水素化物発生装置-水素化物加熱原子化装置を用いた原子吸光法による分析の基礎的条件と、JIS-比色法との比較検討を行ったので報告する。

方 法

1. 装 置

原子吸光炎光共用分光分析装置：日本ジャーレルアッシュ社製AA-855に、同社製水素化物発生装置(HYD-1)、水素化物加熱原子化装置(HYD-2)を接続し使用した。

2. 原子吸光分光装置の分析条件

ヒ素の原子吸光分光装置の分析条件を検討したところ、表1のとおりであった。

キャリアーガスは、アルゴンを使用した。

3. 水素化物発生装置の構成と分析操作

HYD-1で水素化ホウ素ナトリウム溶液(1%(0.5% NaOH))、塩酸(1+5)及び蒸留水を試験溶液とともにミキシングコイルに導き反応させ、水素化物を発生させる。余剰の水素、水蒸気をコンデンサ、分離管で分離後、水素化物、水素をキャリアーガス(Ar)により、原

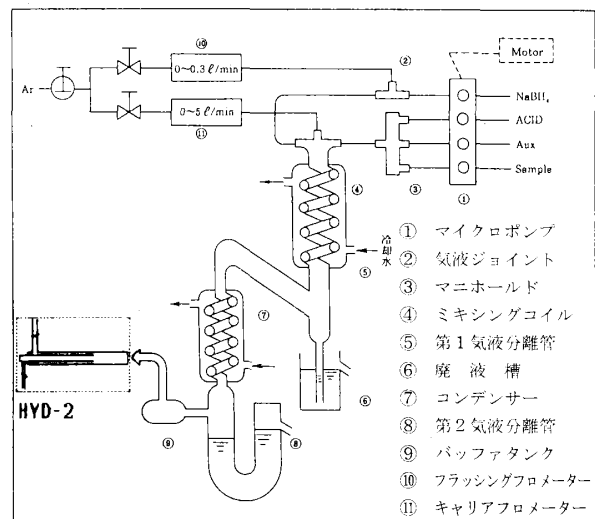


図1 連続水素化物発生装置(HYD-1)の構成図

表1 分析条件

As	
波 長	193.7nm
ランプ電流	12 mA
スリット	3
モード	HCL
キャリアーガス (Ar) 1	0.1 l/min
キャリアーガス (Ar) 2	1.5 l/min

1: 現八戸市公害対策課

子吸光分析装置にセットしたHYD-2内の石英ガラス製二重吸収セルに導く。約1000°Cに設定されたセル内で水素化物は原子化し、このとき得られる吸収ピークを測定し定量する(図1)。

4. 比較及び条件の検討

JIS-比色法との比較及び分析条件について公共用水域底質の前処理液及び標準溶液を用い、それぞれ分析操作をおこない検討する。

結 果

1. 分析条件の検討結果

環境水中のヒ素の多くはAs(V)として存在しており混在するAs(III)とAs(V)が同一感度で検出されなければならない。しかし、As(III)及びAs(V)の標準溶液を直接HYD-1に導入した場合検出感度が異なった。これはAs(III)とAs(V)の水素化ほう素ナトリウムによる水素化物収量に差があるためと考えられる。

そこでAs(III)とAs(V)を同一感度で検出するための予備還元操作として、試験溶液の調製時に塩酸およびヨウ化カリウムを添加しAs(V)をAs(III)に還元後、HYD-1のキャピラリーへ導き分析条件を検討した。

試験溶液の標準条件は4N-HCl, 1%KIで25°C60分の静置で十分な効果が得られた。このときヨウ化カリウム添加により感度が低下するため、標準溶液にも同様に添加することが必要である(表2, 図2)。

2. 原子吸光法と比色法の比較結果

同一検体について本原子吸光法とJIS-比色法を比較し

表2 各試験溶液濃度における感度

試験溶液濃度	As(III)	As(V)
4N-NCl+1%-KI	1	1.06
4N-HCl	1.06	0.70
0.6N-HCl	0.91	0.47

*感度は、吸収ピークの比

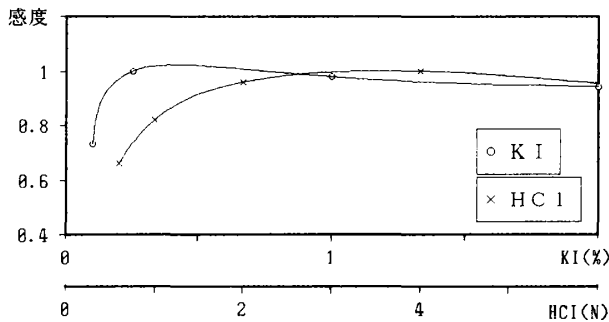


図2 KIおよびHCl濃度による感度影響

た結果、分析値はかなり良い一致をみた(図3)。JIS-比色法の検出限界は0.2µg/mlであるが本法の検出限界は0.001µg/mlと、200倍の感度であった。

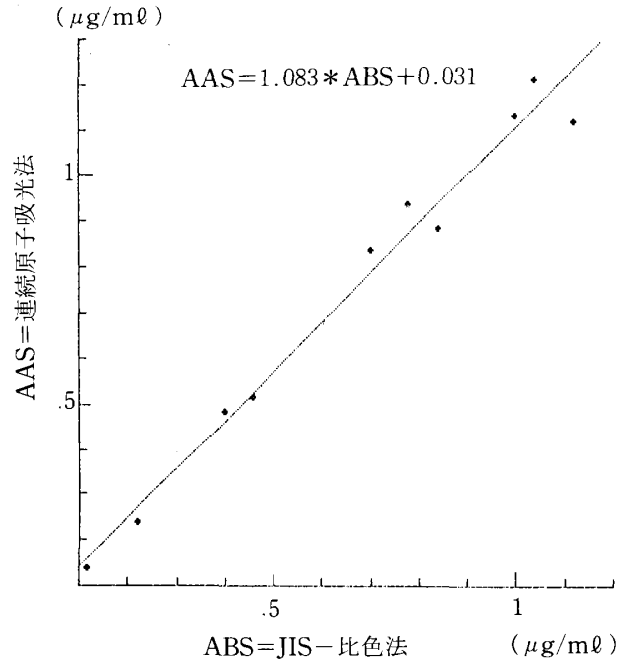


図3 原子吸光法と比色法の分析値の相関

考 察

本原子吸光法はヒ素として通常混在しているAs(III)とAs(V)のAs(V)を、4N-HCl, 1%KIで、25°C, 60分静置の条件で予備還元し、As(III)とともに水素化ほう素ナトリウムで水素化物を生成させ分析しなければならない。

しかし、本法とJIS-比色法とを比較すると、本法は連続して分析ができ多くの検体処理が可能であることと、検水量も比色法の1/10の量で感度もかなり良いという利点があることがわかった。また、クロロホルム、酢酸鉛等有害な試薬を使用せず、試験操作も簡単で前処理に多くの時間、操作を要しないため、精度のよい定量が可能とみられる(図4)。

さらに、JIS-フレーム原子吸光法と比較しても、水素ガスを使用しないため危険性が少ない利点があり、環境試料中のヒ素の微量分析に有効な定量法であると考えられる。

なお、今後は重金属等共存物質の影響について検討が必要である。

ヒ素分析操作

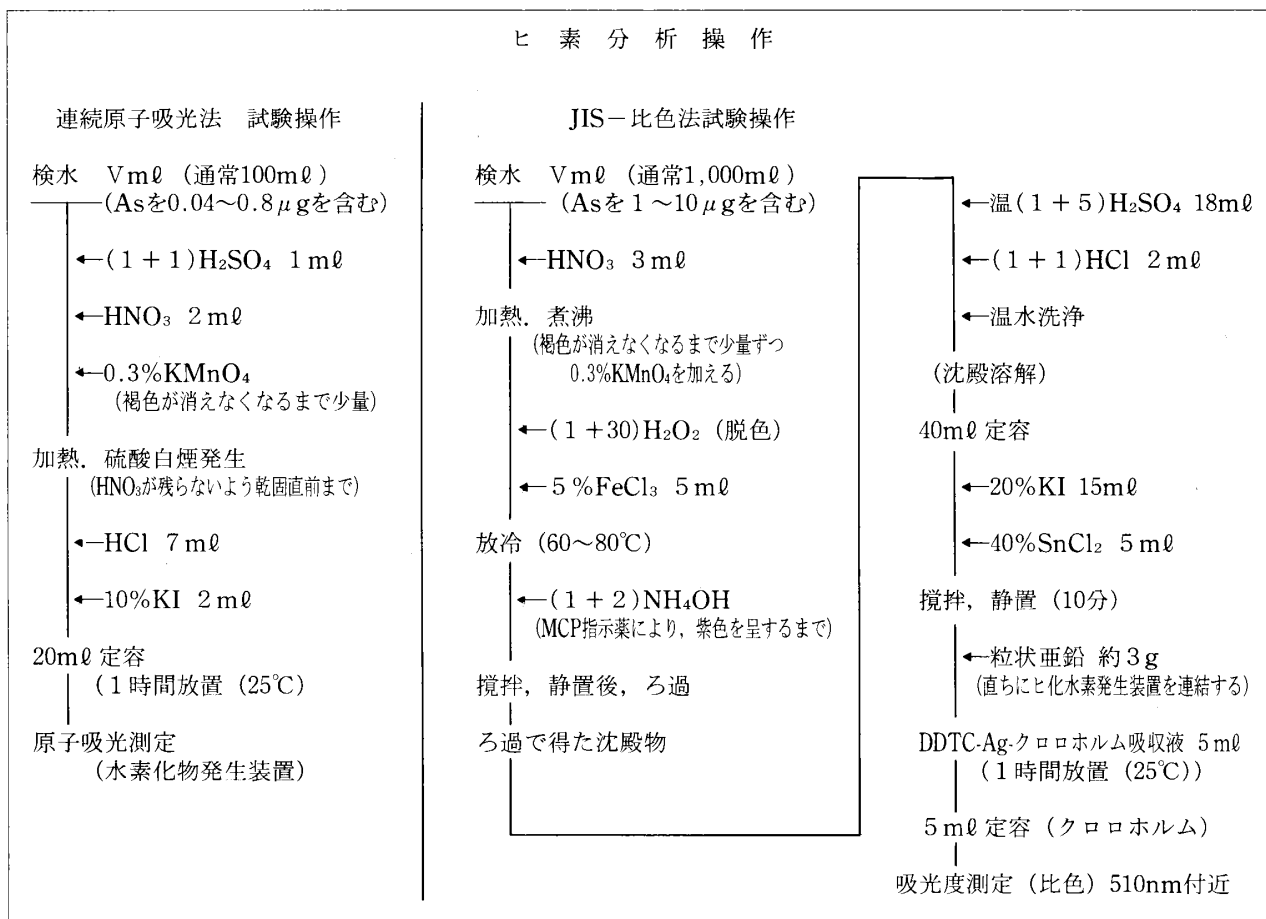


図4 連続水素化物発生原子吸光法およびJIS-比色法の試験操作方法

文 献

- 1) 原子 昭：恐山火山地域を中心とした自然環境における砒素の挙動(Ⅲ) - 土壌中の砒素 - . 弘前医学, **38**, 232-243, 1986.
- 2) 高橋洋子 小野明子 横山拓史 樽谷俊和：水素化物発生-原子吸光法による地熱熱水中のヒ素(Ⅲ, V)の分別定量. 地熱**24**(1), 69-74, 1987.
- 3) 岩本サカエ 堀江ゆき子 岡田 作 溝淵膺彦 市村國俊：ヒ素の連続水素化物発生-原子吸光法の基礎的条件の検討. 奈良県衛生研究所年報, **22**, 63-67, 1987.
- 4) 笠原芳正：水素化物発生法による原子吸光分光分析, プラズマ発光分光分析について. 環境と測定技術, **18**(4), 61-64, 1991.

Ⅲ 他誌投稿抄録

他誌投稿抄録

青森県弘前市における最近7年間の *Yersinia* の検出状況
斎藤雅明¹ 豊川安延 大友良光：病原微生物検出情報月報，12（6），6，1991

青森県弘前市およびその周辺地域の開業医を対象に，1984年1月から1990年12月までの7年間に扱った7,784検体の臨床材料からの *Yersinia* の検出状況について集計した。*Yersinia* は98株分離され，その菌種の内訳は，*Y. enterocolitica* 97株（便由来92株，虫垂内容物由来5株），*Y. pseudotuberculosis* 1株（静脈血由来）であった。このうち *Y. enterocolitica* の検出率は年によって多少の差はあるが年平均1.2%であり，月別では4月～11月に多発し12月～3月の冬季に減少の傾向にあった。患者の年齢層は15歳以下が83.5%を占め，中でも1歳以下が34.0%と多くを占めた。性別では男性が女性の約2倍多いことが判明した。また，*Y. enterocolitica* の血清型は O3が90株，O5が1株，O8が5株，O不明が1株であり，このうちO3型である40株の生物型が3Bが38株，4が2株であった。一方，*Y. pseudotuberculosis* の血清型は3型であった。

1：弘前市医師会成人病検診センター

青森県で発生した *Yersinia pseudotuberculosis* による集団感染症 豊川安延 大友良光 佐藤允武 三上稔之 木村淳子 秋山 有：病原微生物検出情報月報，12（8），3-46，1992

（要旨省略，平成3年度地研北海道・東北・新潟支部微生物研究部会総会発表参照）

IV 学会等発表抄録

学会等発表抄録

青森県のコレラについて 大友良光 豊川安延 小鹿晋¹ 伊賀征一²：第40回東北公衆衛生学会，青森市，1991. 7. 26

（東北公衆衛生学会誌 第40回東北公衆衛生学会講演集，36，1991.）

昭和59年（1984）野辺地，平成2年（1990）十和田市，平成3年（1991）八戸市で発生が確認された。

野辺地町の事例は海外感染の健康保菌者1名，十和田市は海外渡航歴の無い夫婦，八戸市は海外感染1名とその二次感染者1名であった。この3事例由来の菌は，ともにコレラ毒素を産生する定型的なエルトル型で，生物化学的性状も同一であった。血清型はそれぞれ小川型，稲葉型，小川型であった。また，テトラサイクリン，クロラムフェニコールに強い感受性を示し，オレアンドマイシンには耐性であった。一方，各種市販の分離培地で菌出現数を比較したところ，発育抑制力の強い培地があるので検査の現場では数種の培地の併用および増菌培養が必要であることを発表した。

- 1：県環境保全課
- 2：県健康推進課

青森県のコレラについて 大友良光 豊川安延 伊賀征一¹ 小鹿 晋²：第11回青森県感染症研究会，弘前市，1991. 8. 3

（要旨省略，第40回東北公衆衛生学会発表参照）

- 1：県健康推進課
- 2：県環境保全課

今年度上半期に青森県内で発生した食中毒4事例について 大友良光 豊川安延：東北食中毒研究会 第4回全体会議，福島市，1991. 9. 4

平成2年度上半期に青森県内で発生したウグイイずしによるE型ボツリヌス食中毒，市販調理パンによる黄色ブドウ球菌食中毒，原因食品を特定できた腸炎ビブリオ食中毒，そしてエルシニア・シュードツベルクローシスによる集団感染症の4事例について細菌学的検査成績を述べるとともに疫学的考察を加えた。

青森県におけるコレラについて 大友良光 豊川安延 伊賀征一¹ 小鹿 晋²：第5回東青地区臨床衛生検査技師学会，青森市，1991. 10. 25

（要旨省略，第40回東北公衆衛生学会発表参照）

- 1：県健康推進課
- 2：県環境保全課

青森県野辺地町で発生した *Yersinia pseudotuberculosis* による集団感染症について 豊川安延：平成3年度地研北海道・東北・新潟支部微生物研究部会総会，新潟市，1991. 11. 21～22

1991年6月，青森県野辺地町の小学校4校及び中学校1校で *Yersinia pseudotuberculosis* 5 a型による集団感染症が発生した。総患者数は732名（児童生徒725名，教職員7名），入院者は134名を数えた。男女の発病比率は6：5で顕著な差は認められなかった。臨床症状（478名）は発熱（86.4%），発疹（73.8%），腹痛（66.7%），嘔気・嘔吐（63.4%）等の頻度が高く，莓舌，咽頭発赤，回復期にみられた手指の膜様落屑，関節痛等が特徴的であった。また，多くの患者に血清抗体価の有意上昇が認められた。起因菌は患者便33検体中27検体（81.8%），学校給食センターの排水1検体及び調理従事者便17検体中2検体（11.7%）から分離された。本菌は生物化学的性状が同一でありカルシウム依存性，自己凝集性が陽性で，40～50Mdalの病原プラスミドが確認され，その制限酵素切断パターンも同一であった。また，本菌はセフェム系，ペニシリン系，アミノグリコシド系等に感受性，マクロライド系，スルファ剤系に耐性を示した。感染原は学校給食に限定されたが，原因食品は不明であった。平均潜伏期間は6.5日，暴露日は5月30日と推定された。

仮性結核菌（*Yersinia pseudotuberculosis*）による集団感染症の微生物学的検討 豊川安延 大友良光 菊池秀子 佐藤允武 三上稔之 木村淳子 秋山 有 葛西幹男¹ 金子誠二² 丸山 務³：第27回青森県環境保健部職員研究発表会，青森市，1992. 2. 18（要旨：あすをひらく，26，60-62，1992）

（要旨省略，平成3年度地研北海道・東北・新潟支部微生物研究部会総会発表参照）

- 1：弘前大学医学部付属病院小児科
- 2：東京都立衛生研究所
- 3：国立公衆衛生院

エルシニア・シュードツベルクローシス5 a/エンテロコリチカ08病原DNA解析 大友良光 豊川安延：第27回青森県環境保健部職員研究発表会，青森市，1992. 2. 18 (要旨：あすをひらく，26，64-65,1992)

1992年6月野辺地町の小・中学校で集団発生した感染症で分離された一部のエルシニア・シュードツベルクローシス (以下「シュード」と略) 14株，並びに弘前市内において患者から分離されたエルシニア・エンテロコリチカ (以下「エンテロ」と略) エントロ3株について，東京都立衛生研究所金子誠二先生のご指導のもとに実施した病原プラスミドDNAの検出とその制限酵素切断パターン，更にはPCR法による各種病原遺伝子の検出を行った。その結果，シュード14株中13株，およびエンテロ3株中2株に病原プラスミドを確認した。また，制限酵素Bam HIによる切断パターンはシュード13株，エンテロ2株ともそれぞれ同様であった。

青森県におけるライム病の検索—マダニからのボレリア分離— 佐藤允武 三上稔之：第40回東北公衆衛生学会，青森市，1991. 7. 26. 第11回青森県感染症研究会，弘前市，1991. 8. 3

青森県におけるライム病の実態を把握するため，青森市周辺に棲息するマダニ類を対象にボレリア検索を行った。マダニの捕獲は1990年の5月下旬から6月下旬に青森市近郊の標高20~100m地点における森林伐採跡地や林道の草地を対象にハタズリ法により行った。捕獲したマダニ119匹中，検査時まで生存していたシェルトツェマダニ14匹，ヤマトマダニ66匹，タネガタマダニ2匹，チマダニ23匹の計105匹の成ダニを検査対象とした。

培養検査の結果，ヤマトマダニ，シェルトツェマダニからそれぞれ10株 (分離率15%)，3株 (同21%)，合計13株のボレリア様ラセン菌体を分離した。分離株の抗原性を調べるため，分離の4株と標準株のB31株の計5株の，抗マウス腹水を作製，IP法によって交差試験を行った。

その結果，すべての分離株はB31株とは抗原性が大きく異なるばかりではなく，分離株間でも抗原性の多様性が示唆された。

青森県におけるライムボレリア検索—マダニからの分離と抗原性— 佐藤允武：平成3年度希少感染症診断技術研修会，東京都，1992. 1. 30

青森県内におけるライム病の実態を把握するため，県内5地域で採集したマダニ類240匹を対象にボレリア検索を行った。

検査の結果，分離率に地域差を認めたものの，すべて

の地域のダニからライムボレリア類似の株が分離された。その分離率は *Ixodes ovatus* ヤマトダニ188匹中48匹の26%，*I. persulcatus* シェルトツェマダニ20匹中3匹の15%であった。*I. nipponensis* タネガタマダニ，*Haemaphysalis* spp. チマダニ属からは分離されなかった。

分離株の抗原性を調べるため，分離代表株4株と標準株B31株の計5株の免疫血清を作製し，免疫ペルオキシダーゼ法で交差試験を行った。

結果，すべての分離株はB31株とは大きく異なるばかりではなく，分離株間でも抗原の多用性が示唆された。

また，同抗原，抗体を用いたW. B法によって，31~32 kDa蛋白は株特異的，41kDa蛋白は群共通抗原であることが判明した。

1991年青森県における無菌性髄膜炎について 三上稔之 木村淳子 佐藤允武：第27回青森県環境保健部職員研究発表会，青森市，1992. 2. 18

無菌性髄膜炎 (以下AM) は，発熱，頭痛，嘔吐，筋痛，項部硬直などの症状を主とする臨床症候群で決して希な疾患でなく，病原的には多元である。エンテロウイルス，ムンプス，単純ヘルペス等が病原として知られるが，とりわけ，6~9月の夏季に地域的に流行するエンテロウイルスは大きな流行を引き起こすことや血清型が多いことから関心が持たれてきた。

本県の過去におけるAMの流行をみても発生はすべて夏季であり，その病原はエコー4，6，9，11，24型Cox B5型ウイルス等と多彩であった。ところが，三沢市周辺で発生したAMのケースは1990年11月下旬から1991年2月にかけての季節外れの全国的にも珍しい流行であった。その後，地域は違うもののむつ市周辺においても夏季の6・8月更に11月を中心とした流行がみられた。これらの病原検索を行った結果，エンテロウイルスのエコー30型とエコー9型が病原であった。

湖沼の富栄養化に関する調査研究—湖沼底泥中の栄養塩類と湖沼特性の関係— 三上 一角田智子¹ 奈良忠明²：第26回日本水環境学会，344-345，東京都，1992年3月17日~19日

湖沼底泥中の窒素・リン等の栄養塩類の堆積状況と湖沼流域特性との関係について調査した。その結果，強熱減量と全窒素は良好な相関が認められた。リンを形態別にみると，無機態リンが全リンの半分近くを占め，溶出に関連するFe-Pが最も高く，Ca-Pが著しく低かった。更に，底泥中の成分と湖沼の特性との関係を知るため主成分分析を行った結果，底泥中の窒素・リンは流域特性の影響を反映

しており、湖沼の富栄養化を考えるうえで流域特性は重要である。

- 1：青森県立つくしが丘病院
- 2：黒石保健所

酸性湖の陸水学的調査研究(Ⅱ)－宇曾利山湖(恐山湖)の底質環境－ 三上 一 小林繁樹¹ 角田智子² 奈良忠明³：第18回環境保全・公害防止研究発表会，31，東京都，1991年12月12日～13日

pH3.4～3.8の強酸性湖である宇曾利山湖(恐山湖)湖内及び流出入河川の底質中の有機物及び重金属について調査した。その結果，湖内では生物活動が盛んであることが示唆された。また，酸性水域である湖内及び湖岸北東部の流入河川ではAs，Hgが高く，Fe，Mn，Alが低く，堆積状況に差が認められた。

- 1：青森県環境保全課
- 2：青森県立つくしが丘病院
- 3：黒石保健所

公共用水域の水質評価－七戸川水系－ 対馬和浩¹・工藤精一：第17回北海道・東北ブロック公害研究連絡会議，29，秋田市，1991年10月8日～9日

小川原湖に流入する七戸川水系(A類型：昭和59～63年度)の水質特性について主成分分析及びクラスター分析により評価した。その結果，水質は概ね清浄であり，環境基準に適合しているが，流量の少ない支川では一時的に有機物汚濁が顕著になる。また，坪川上流では鉱山の影響が認められた。

- 1：青森県新幹線・交通政策課

八戸市における雨水の実態－降水分取法による考察－ 野田正志 斎藤輝夫¹ 工藤隆治 中道 敬 藤田志保：平成3年度環境保健部職員研究発表会，青森市，平成4年2月18日

八戸市の臨海工業地帯において，雨水の一降水分取法による調査を行った。その結果，H⁺を除く各イオンは，初期降水の濃度が高く，各ステージの平均成分組成は，ほぼ一定であった。また，Cl⁻，Na⁺，Mg²⁺は，互いに高い相関があり，当量比からも海塩粒子由来と考えられる。SO₄²⁻は，その88%が非海塩粒子由来であり，NH₄⁺，Ca²⁺，K⁺との相関が高く，これらは，人為的汚染によるものと考えられる。次に，H⁺を除く8成分による主成分分析の結果，固有値1以上の第1，2主成分による累積寄与率は88%であった。因子負荷量からみると，第1主成

分は汚染度をあらわす因子，第2主成分は，人為汚染と海塩成分を分類する因子と考えられる。

- 1：むつ保健所

デボジットゲージ法による降下ばいじん中の不溶性重金属について 藤田志保 工藤隆治 野田正志 斎藤輝夫¹ 中道 敬 鈴木 実²：平成3年度環境保健部職員研究発表会，青森市，平成4年2月18日

八戸市内における昭和63年度から平成2年度のデボジットゲージ法による降下ばいじん中の不溶性重金属(ニッケル，鉄，鉛，亜鉛，カドミウム，マンガン)降下量について検討した。

その結果，臨海工業地帯にある測定地点では，いずれの不溶性重金属も降下量が多いことがわかった。

また，降下量の分布，および風向との関係から鉄以外の重金属について，発生源が推定された。

- 1：むつ保健所
- 2：八戸保健所

環境試料中のヒ素の定量法について－連続水素化物発生原子吸光法の基礎的条件とJIS－比色法との比較検討－ 澤山修悦¹ 工藤精一：平成3年度環境保健部職員研究発表会，青森市，平成4年2月18日

ヒ素の定量方法について連続水素化物発生原子吸光法(本法)とJIS－比色法との比較検討をおこなったところ，本法はAs(V)の予備還元をおこなえば感度も良く，検水量も少なく分析できる利点があることがわかった。またJIS－比色法で用いるクロロホルム，酢酸鉛等有害な試薬を使用しないこと，前処理に多くの時間，操作を要せず試験操作が簡単なこと等の利点があり，ヒ素の微量分析に有効な定量法であると考えられる。

- 1：八戸市公害対策課

編集委員長 佐藤 信博
編集委員 木村 淳子 三上 浩二
三上 一 阿部 征裕
工藤 精一

青森県環境保健センター研究報告

(平成四年度)

平成 5 年 3 月 発行

編集 〒030 青森市造道字磯野 108 の 2
TEL 0177-(36)-5411
発行 青森県環境保健センター
所長 西 舘 篤
印刷 所在地 青森市石江字三好 120 の 20
(有) こ が わ 印 刷
TEL 0177-(66)-2345(代)
