

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.11 2000

青森県環境保健センター

は じ め に

2001年いわゆる新世紀に入りました。今日の環境を観てみますと地球温暖化・オゾン層破壊の地球的環境問題や、ダイオキシン・環境ホルモン等の地域密着環境問題が発生しております。

さて、当センターは1990年4月に衛生研究所、公害センター及び公害調査事務所を統合し、当時の社会環境情勢の変化等に適切に対応するために発足して、10年を経過しました。この間、食品衛生分野においては残留農薬、環境ホルモン、飲食物への毒物混入に係る原因究明調査など食品の安全性に関する問題が多様化、複雑化し、それに伴い微量化学物質の分析が要求されるようになってきました。さらに、輸出入食品の増加など国際化の流れの中で食品検査におけるデータの信頼性確保が重要な問題となっています。

これらの状況をふまえ、当センターではEU輸出ホタテガイのモニタリング調査で着手した精度管理（GLP）体制の一層の推進を図ると共に、一向に減少しない食中毒の予防に関する研究にも着手しております。

また、感染症分野では、新興・再興感染症対策あるいは感染症のグローバル化等により、「感染症の予防及び感染症の患者に対する医療に関する法律」が1999年4月1日から施行され、これに伴い検査体制の一層の整備はもとより、科学的な感染症行政の主要な一翼を担う地方感染症情報センターの整備が急務となっております。

ここに、平成11年度の研究報告を所報として取りまとめました。

ご一読の上、ご意見、ご教示をいただければ幸いに存じます。

2001年3月

青森県環境保健センター

所長 福 彗 寛 二

目 次

I 報 文

- 青森県における腸炎ビブリオ散発患者発生動向（第2報）
大友 良光 杉山 猛 対馬 典子 1
- マウス癌の微小肺転移巣の定量的解析法
畑山 一郎 岡村 俊也 下平 義隆 獵山 一雄 9
- GC/MSを用いた食品中の残留農薬迅速一斉分析法の検討
清水 友敬 中谷 実 三浦 啓徳 古川 章子 13
- 十和田湖の負荷量調査（1999-2000）
三上 一 工藤 幾代 野澤 久志 神 毅統 前田 寿哉 21
- 粒度組成からみた陸奥湾底質中の栄養塩類の堆積状況
三上 一 早狩 進 37
- 八戸市内の降下ばいじん中の重金属：溶解性成分の分析法からCMB法の適用まで
花石 竜治 齊藤 輝夫 阪崎 俊璽 早狩 進 関野 正義 46

II ノ ー ト

- 平成11年度陸奥湾産ホタテガイの下痢性貝毒等成分調査
中谷 実 葛西恵里子 今井美代子 三浦 啓徳 古川 章子 53
- 温泉の飲用に関する成分調査
村上 淳子 高橋 政教 平出 博昭 高橋ひとみ
安田 徳彦 阪崎 俊璽 59
- 水道水質外部精度管理調査結果
木村 淳子 葛西恵里子 中谷 実 村上 淳子 64
- ミジンコDaphniaを用いた産業廃棄物処理施設放流水の評価
三上 一 神 毅統 70

III 他誌投稿抄録 73

IV 学会等発表抄録 75

CONTENTS

I Original Articles

Sporadic <i>Vibrio parahaemolyticus</i> outbreak conditions in Aomori Prefecture (II) Yoshimitsu Otomo, Takeshi Sugiyama and Noriko Tsushima	1
Quantitative analysis of minute lesions of pulmonary metastasis in mice Ichiro Hatayama, Toshiya Okamura, Yoshitaka Shimotai and Kazuo Ryoyama	9
Studies on analytical methods for residual pesticides in food using GC/MS Tomotaka Shimizu, Minoru Nakaya, Hironori Miura and Akiko Kogawa	13
Load surveys at Lake Towada (1999-2000) Hajime Mikami, Ikuyo Kudo, Hisashi Nozawa, Taketo Jin and Toshiya Maeda	21
Accumulation condition of nutrients in Mutsu Bay sediment from the viewpoint of mechanical composition Hajime Mikami and Susumu Hayakari	37
Water soluble heavy metal depositions in Hachinohe-city: From analytical method to application of CMB apportionment Ryuji Hanaishi, Teruo Saito, Shunji Sakazaki, Susumu Hayakari and Masayoshi Sekino	46
II Notes	
Toxin profiles of former diarrhetic shellfish poisons from scallops in Mutsu Bay Minoru Nakaya, Eriko Kasai, Miyoko Imai, Hironori Miura and Akiko Kogawa	53
Ingredient investigation on drinking of hot springs Atsuko Murakami, Masanori Takahashi, Hiroaki Hiraide, Hitomi Takahashi, Tokuhiko Yasuda and Shunji Sakazaki	59
Interlaboratory Comparison of Tap Water Analyses in Aomori Prefecture —External Quality Control— Junko Kimura, Eriko Kasai, Minoru Nakaya and Atsuko Murakami	64
Estimation of wastewater from disposal sites by <i>Daphnia</i> Hajime Mikami and Taketo Jin	70
III Summaries of Other Publication	73
IV Abstracts of Presentation in Society Meeting	75

I 報 文

青森県における腸炎ビブリオ散発患者発生動向（第2報）

大友 良光 杉山 猛¹ 対馬 典子

1999年における青森県内の9医療機関で発生した患者1人の散発腸炎ビブリオ患者数を把握し、患者由来菌の血清型別、耐熱性溶血毒（TDH:thermostable direct hemolysin）及び耐熱性溶血毒類似毒（TRH:TDH-related hemolysin）産生能を検査し、患者発生と環境要因（平均気温、海水温、降水量）との関係を追求めた。その結果、患者由来の513菌株は1菌株を除いて（TDHとTRH共に陰性）、他は全てTDH単独陽性であり、それらの血清型は、型不明の8菌株を除いて21種類が確認され、中でもO3:K6型菌が473菌株（92.2%）という高い数字を示し、次いでO4:K68型菌が6菌株であった。患者の発生は海水温17℃以上、気温23℃以上から散見され始め、海水温21℃、平均気温26度以上で急激に増加し、海水温20℃未満、気温20℃未満でほぼ終息することが観測され、今後における腸炎ビブリオ食中毒の「注意報」や「警報」の発信、更には散在的集団発生（diffuse outbreak）発見の参考になるものと考えられた。

Key words : *Vibrio parahaemolyticus*, serotype O3:K6, TDH, thermostable direct hemolysin, TRH, TDH-related hemolysin

1. はじめに

1950年わが国で初めて腸炎ビブリオ(*Vibrio parahaemolyticus*)が発見¹⁾されて以来、本菌による食中毒（厚生省食品保健課「食中毒発生状況」）は常にわが国の食中毒の首位を占めてきた。しかし、1980年代後半から*Salmonella* Enteritidisによる食中毒が急増し、1991年には患者数で、翌年には事件数でも、腸炎ビブリオ食中毒はサルモネラに追い抜かれた²⁾。ところが、腸炎ビブリオ食中毒は1994年頃から再び増加に転じ、1998年には件数、患者数とも首位の座に返り咲いた³⁾。ただし、この腸炎ビブリオ食中毒急増の背景には、一部自治体による患者数1人だけの散発事件の届出数増加が大きく寄与しており⁴⁾、この数値からだけでは真の増減については判断できない面がある。そこで、国内の近年の食中毒発生状況（厚生省生活衛生局食品保健課統計）を概観すると共に、国立感染症研究所及び厚生省保健医療局結核感染症課の事業（事務局 感染症情報センター）である「病原微生物検出情報 月報」を基に、病院等の医療機関で分離されている腸炎ビブリオ数（=患者数）を把握し、腸炎ビブリオ食中毒の実態把握を試みた。先にその一部を報告したが⁵⁾、1999年には県内の医療機関等から分離菌株を収集し、耐熱性溶血毒（TDH:thermostable direct hemolysin）及び耐熱性溶血毒類似毒（TRH:TDH-related hemolysin）産生能と血清型別を行うと共に、患者発生数と平均気温、海水温等の環境要因との関連性を追求し、腸炎ビブリオ食中毒の発生予測と予防対策構築の可能性について検討したので報告する。

1：青森保健所試験検査課

2. 方 法

2・1 腸炎ビブリオ食中毒患者発生状況

食品衛生法に基づく食中毒の発生届出をもとに、近年におけるわが国及び青森県の腸炎ビブリオ食中毒の発生状況と特徴について概観した。

2・2 医療機関における散発腸炎ビブリオ患者発生状況調査

「病原微生物検出情報 月報」から、医療機関における散発腸炎ビブリオ患者数を全国及び青森県別に集計した。この月報には従来から本県では5つの医療機関（青森県立中央病院、弘前市医師会成人病検診センター、八戸市立市民病院、むつ総合病院、五所川原市立西北中央病院）が定点として参加している。更に、これらの定点の他に、1999年には新たに4医療機関を追加し（青森市医師会立臨床検査センター、八戸市医師会臨床検査センター、十和田市立中央病院、公立野辺地病院）、腸炎ビブリオの分離月日、患者の性別、年齢情報を収集した。情報の解析は、分離日別患者発生数表を作成し、これに青森県内の1海域の海水温、青森市内の平均気温、同じく青森市内の降水量等の環境要因を付加し、患者発生と環境要因との関連性の有無を考察した。

2・3 収集菌の病原性及び血清型別

収集した513菌株を我妻カンテン培地⁶⁾（精製水1000ml当たり、酵母エキス(Difco)5g, Bacto-Peptone(Difco)10g, 塩化ナトリウム(和光)70g, マンニト(和光)5g, 寒天(Difco)15g, クリスタルバイオレット0.1%水溶液1ml, pH7.5, これに20%にヒトあるいはウマ洗浄血球を添加）に接種し、ヒト血球での溶血を見ると共に、市販プライマー（タカラ）を用いてポリメラ

ーゼ連鎖反応（PCR）法によりTDH遺伝子（*tdh*）及びTRH遺伝子（*trh*）の検出を行った。市販血清（デンカ生研）を用いてO：K型別を実施した。

3. 結 果

3・1 腸炎ビブリオ食中毒患者発生状況

(1) 全国の腸炎ビブリオ発生状況

近年、届出による腸炎ビブリオ食中毒が増加しているといわれているが、この背景には一部自治体から患者数1人の散発事件が多数報告されるようになったことが挙げられている（表1）。このことについては食品衛生調査会においても検討され、「これまでの統計の継続性を重視すると共に、散発事例の解析を進めるため、患者数1人の事例と患者数2人以上の事例を分けて食中毒統計に集計すること」と、厚生大臣への意見具申がなされ、1998年の統計分からは新たな統計の示し方となった⁴⁾。

前述の新たな統計によれば、1998年の患者数1人の散発事件で最も多い原因物質はカンピロバクターで、次いでサルモネラ属菌、腸炎ビブリオ、そしてその他の病原大腸菌となっている。ところが、患者2人以上の事件では様相が異なり、最も多いものが腸炎ビブリオで、以下サルモネラ属菌、カンピロバクター、そしてその他の大腸菌の順となっている（表2）。

表1 全国及び一部自治体の食中毒発生状況

地 域	1996年1月～9月		1997年1月～9月		1998年	
	件数	患者数	件数	患者数	件数	患者数
全 国	990	39,636	1,477	29,381	3,010	46,179
(患者1人)	234		784		1,612	
山 梨 県	20	840	252	431	543	929
広 島 県	21	718	159	1,242	1,088	2,815
東 京 都	100	1,386	86	1,536	112	1,884
青 森 県	36	435	38	494	33	739

表2 全国食中毒の発生規模別の主な病因物質別

・原因食品不明件数－1998－

主な原因物質	患者1人の事件			患者2人以上の事件		
	事件数	不明件数	不明率 (%)	事件数	不明件数	不明率 (%)
(総数)	1,612	1,599	99.2	1,398	345	24.7
腸炎ビブリオ	327	319	97.6	512	123	24.0
サルモネラ	443	435	98.2	314	111	35.4
その他の病原大腸菌	237	237	100.0	32	11	34.4
カンピロバクター	490	489	99.8	63	30	47.6

これら患者1人の散発事件では原因食品不明件数が多く、食中毒の続発を予防する観点からは大きな問題を残しているといえる。

(2) 青森県における腸炎ビブリオ食中毒発生状況

青森県における腸炎ビブリオ食中毒の発生件数は、

1996年に39件の食中毒中19件、1997年には41件中24件、そして1998年には32件中20件あり、その原因菌の血清型の多くはO3:K6（TDH陽性、ウレアーゼ陰性）である。この血清型菌は1994年に突然出現し、早くも1997年と1998年には、血清型が確認された事件の全てに関与していた（表3）。

表3 青森県の腸炎ビブリオ食中毒における原因菌の血清型

血清型	1993年	1994年	1995年	1996年	1997年	1998年	1999年
O1:K23	0	0	0	1	0	0	0
O1:K56	0	0	1	0	0	0	0
O1:K60	0	0	0	0	0	0	1
O2:K3	0	1	0	0	0	0	0
O3:K6	0	1	0	11	18	7	30
O3:K6,O1:K25,O4:K11	0	0	0	0	0	0	1
O3:K6,O4:K6	0	0	0	0	0	0	1
O3:K57	0	0	0	1	0	0	0
O4:K6	0	0	0	1	0	0	0
O4:K8	0	3	0	0	0	0	0
O4:K9	0	0	0	3	0	0	0
O4:K55	0	0	0	1	0	0	0
O4:K64	0	0	0	1	0	0	0
不明	0	0	3	0	6	13	0
合 計	0	5	4	19	24	20	33

3・2 患者1人の散発腸炎ビブリオ患者発生状況

「病原微生物検出情報 月報」は国内の検疫所、都道府県と政令都市の自治体、あるいは一部の自治体の定点医療機関で検出された病原体の情報が2ヵ月遅れながらも、全国的な集計がなされているもので、患者1人の散発数（届出がないため「食中毒患者」ではなく、単に「患者」である）の発生傾向を見ることができる。この月報の場合には限られた定点ではあるが、医療機関の検査室で一定の検出精度を保ちながら実施して得られたデータを集計しているため、外来の散発腸炎ビブリオ患者数をほぼ捉えることが可能である。そこで、この「月報」から近年における全国、そして参考までに青森県の腸炎ビブリオ散発患者の推移を見た（図1）。

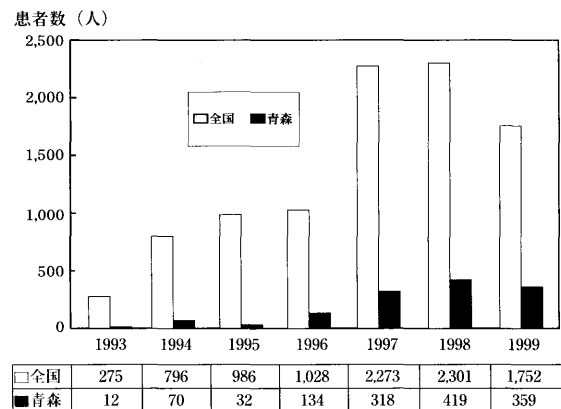


図1 全国及び青森県における医療機関の年別腸炎ビブリオ散発患者数

全国的には1994年から増加に転じ、1997年には前年の986人から2,273人へと2.3倍に急増し、1999年には若干減少した。一方、青森県での患者数は1996年から増加の一途をたどり、1999年には全国の20.5%を占める高い発生数となった。この統計で見る限り、わが国の腸炎ビブリオ食中毒は少なくとも1994年と1997年には増加し、現在も依然として予断を許さない状況にあるといえる。また、1993年から1999年までの全国及び青森県の月別腸炎ビブリオ患者数を見ると（図2）、発生のピークは全国も青森県も8月であるが、次のピークは全国が9月であり、青森県は7月であることがわかる。北国にもかかわらず、何故早い時期に発生が始まるのかは不明である。

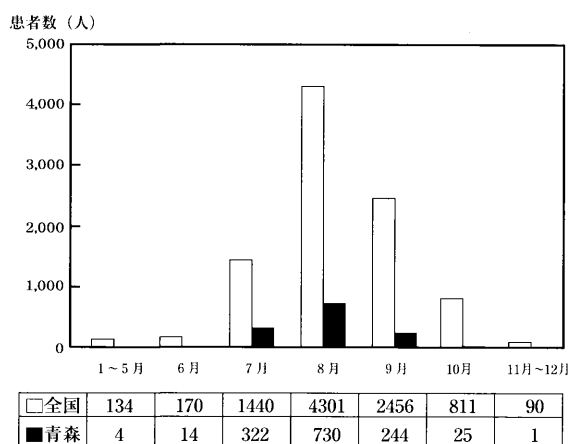


図2 全国及び青森県の医療機関における月別腸炎ビブリオ散発患者数

3・3 散発腸炎ビブリオ感染者発生状況と環境要因

各医療機関から入手した散発腸炎ビブリオ患者数を月別にまとめ、これに青森市の平均気温と降水量、そしてむつ湾東湾中央の海面から深さ1mの地点で午前9時に測定された海水温を記載した（表4）。この表から、患者一人の散発事件の発生が集団事件の発生に先行していること、また、散発患者の発生は海水温が17℃以上、平均気温が23℃以上から散見され始め、海水温が21℃、平均気温が26℃以上で急激に増加し、そして海水温が20℃未満、平均気温が20℃未満になってほぼ終息することが観察された。

週別患者発生数と環境要因との関係を視覚化するため、日別の表を参考に週別患者数、週平均気温、週平均海水温のグラフを作成した（図3）。このグラフは日別の表で観察された様子を良く反映しているように見られる。患者発生数と降水量との関係については単年の成績だけでは判断できなかった。

3・4 医療機関で分離された腸炎ビブリオの血清型

分与513菌株は1菌株（TDH及びTRH共に陰性）を除いて全てTDH陽性でありtdh遺伝子も検出された。血清型は、不明の8菌株を除いて21種類が確認され、その中でもO3:K6型菌が473菌株（92.2%）という高い数字を示し青森県内に定着したと考えられた（表5）。今後の動向が注目されるO4:K68型菌は6菌株であった。

表5 青森県の腸炎ビブリオ散発患者由来の血清型

血清型	数	血清型	数	血清型	数	血清型	数
O3:K6	473	O1:K38	1	O4:K13	1	O4:K13	1
O4:K68	6	O3:K59	1	O4:K34	1	O4:K34	1
O1:K25	4	O4:K4	1	O5:K15	1	O5:K15	1
O1:K60	3	O4:K10	1	O5:K19	1	不明	8
O1:K56	2	O4:K11	1	O5:K68	1		
合計	513	O4:K9	1	O4:K12	1	O8:K39	1

4. 考 察

腸炎ビブリオ食中毒の予防については、各方面で多彩な対策がとられているとは思いますが、それを評価するためには、まず患者発生の実体を正確に捉える必要がある。食品衛生法では医師の診断に基づき保健所に届出されることになっているが、現実的には全ての事件例が届出されているとは言い難い。しかし1996年から、患者1人の届出数の増加により、僅かではあるが食中毒患者数の状況が見えてきた。それによれば集団感染事件例が少ないと見られていたカンピロバクターの事件例が極めて多く、またサルモネラ属菌、その他の病原大腸菌、そして腸炎ビブリオによる事件例もこれまでの数をはるかに凌ぐことが示されている。この事実は第一線の医療の検査担当者には当然のことと思われるが、このような認識が一般の食品衛生関係者にも浸透する必要がある。腸管出血性大腸菌、特に血清型O157型菌については、健康被害の重大性から件数についても全数把握という対応がなされ、様々な予防措置の効果を、事件数の減少から読み取ることができる。それによれば、学校給食現場での事件例の減少は目を見張るものがある。また一方では、リアルタイムの情報収集・解析により、1998年のイクラによるO157型菌の散在的集団発生（diffuse outbreak）も早期に探知が可能であったことも考えられる⁷⁾。全数把握の情報があれば、1999年のイカ乾燥製品によるSalmonella Oranienburg及びS.Chesterの集団食中毒⁸⁾についても、もっと初期のうちに被害の拡大を防止できたかもしれない。したがって、今後は何等かの方法で患者数の実体把握、あるいはそれを推測する工夫が是非必要と思われる。

腸炎ビブリオは海域あるいは汽水域に生息し、水温・気温が高い時期に発育が旺盛になり、主に夏期に近海の

海産魚介類を汚染し、あるいは水揚げ後の汚染により、取り扱い不備の場合には急激に増殖しヒトに食中毒を引き起こす。このような腸炎ビブリオの温度依存性に着目し、いくつかの自治体では発生注意報あるいは発生警報を出している。青森県でも1997年からの腸炎ビブリオ件数と患者数の増加を警戒し、1998年から腸炎ビブリオ食中毒警報の発令を開始した。発令の条件として、海域の1定点の海水温の5日間の平均海水温が19.5℃を越えた時点を指標とした。更に1999年には、前年の散发患者の発生を考慮し海水温が17℃になった6月14日に警報が発令され（H11.6.14付け青生衛第257号）、この5日後の6月19日に散发事例が発生し、続いて7月9日以降には集団事件も発生し、前報⁵⁾で示唆されたように散发事例の発生が集団事例に先行することが示された。今回のわずか1年の成績からではあるが、腸炎ビブリオ食中毒発生の予測と予防対策の可能性が示唆された。

腸炎ビブリオ食中毒予防の難しさは、腸炎ビブリオの生物学的な性質と生態についていくつかの重要なことが未解決のままにあることに起因しているのかも知れない。例えば、①何故、TDH陽性菌は食品あるいは環境から分離し難いのか、②何故、特定の血清型が急速に流行するのか、③何故、腸炎ビブリオは低温で容易に死滅するのか、④何故、腸炎ビブリオ食中毒は日本では南方より北方に事件例が多いのか、あるいは、⑤何故、腸炎ビブリオは近海に多く分布し、外洋には比較的少ないのか。これらの「謎」が未だに解決していない。特に①については、近年になって、PCR（ポリメラーゼ連鎖反応）法によるTDH陽性菌存在の確認^{9, 10)}や、多数の集落を釣菌することにより分離する方法¹¹⁾も報告されているが、それでも、目的とする菌の分離は極めて困難であり、新たな菌分離法の開発が望まれる。

今回収集した腸炎ビブリオ菌株は1菌株を除いては全てTDH陽性であり、しかもその血清型の多くはO3:K6型であった。このO3:K6型菌（TDH陽性、TRH陰性、ウレアーゼ陰性）は1996年2月にインドのカルカッタ伝染病院で突如として検出され始め、その後の調査で1995年に東南アジアへの旅行者からも分離されていることが明らかとなった¹²⁾。その後、本血清型菌は米国でも¹³⁾確認されると共に、青森県においても1996年から本血清型菌による食中毒が急増している。このような急速な伝播が何によるのかは全く不明である。

腸炎ビブリオ食中毒では、ヒトに致死活性の少ない食中毒であるかのように思われがちであるが、50年前の1950年（昭和25年）10月¹⁾に、大阪市の南部地区、岸和田市、泉佐野市方面にかけて、世界で初めて腸炎ビブリオが発見された食中毒において、喫食した者272人が発病し、そのうち20人が死亡するという惨事であったことは忘れてはならない。また、その後も駅弁による食中

毒でも他の菌との混合感染で患者130人中3人の死者がいる¹³⁾ことをあらためて肝に命じる必要がある。このような理解の上で、本菌による感染者の全数を把握し、その効果的な予防方法の確立が急務と思われる。

5. 結 論

わが国の食中毒は近年、一部自治体から患者一人の届出が急増し、それに伴い腸炎ビブリオ食中毒発生件数も増加し、国内の腸炎ビブリオ発生実態の一端が見えてきた。しかし、そのほとんどが原因食品が不明で発生状況も把握されておらず、食中毒の続発防止の観点からは大いに問題のあることが明らかとなった。そこで今回、一部の医療機関から腸炎ビブリオ検出数（＝患者数）の情報を収集し、単に患者数の統計に止まらず、散发患者発生日における海水温、平均気温、降水量といった環境要因との関係の有無を検討し、腸炎ビブリオ食中毒発生の予測あるいは予防に向けた考察を試みた。その結果、散发患者は全体的に集団発生に先行して発生する傾向があること、また、散发患者は海水温17℃以上、気温23℃以上から出始め、海水温21℃、気温26度以上で急激に増加し、海水温20℃未満、気温20℃未満になってほぼ終息することが観測された。一方、患者発生と降雨量との関係は不明であった。これらの事実は、医療機関からの患者情報を迅速にしかも正確に把握し、各種環境要因を加味することにより今後における腸炎ビブリオ食中毒の「注意報」あるいは「警報」の発信、ひいては散在的集団発生（diffuse outbreak）発見の参考になるものと考えられた。一方、医療機関から分与を受けた513菌株は1菌株がTDH、TRH遺伝子とも陰性であった以外は全てTDH陽性であった。それらの血清型は、型不明の8菌株を除いて21種類の血清型が確認され、その中でも現在世界的に分離されているO3:K6型菌が473菌株（92.2%）という高い数字を示した。次いで、近年注目されているO4:K68型菌は6菌株検出された。腸炎ビブリオの動向については今後とも十分な監視が必要であると思われる。

本報告は平成11年度厚生科学研究費補助金（生活安全総合研究事業）の分担研究報告書の一部を再構成したものである。

文 献

- 1) 藤野恒三郎： *Pasteurella parahaemolyticus* から *Vibrio parahaemolyticus* へ。腸炎ビブリオ。藤野恒三郎・福見秀雄編，13-38，一成堂，東京，1963。
- 2) 国立感染症研究所： <特集>腸炎ビブリオ1994～1995，病原微生物検出情報月報，17，151-152，1996。
- 3) 国立感染症研究所： <特集>腸炎ビブリオ1996～1998，

- 病原微生物検出情報月報, 20, 159-160, 1999.
- 4) 厚生省生活衛生局食品保健課監視係：平成10年食中毒発生状況, 食品衛生研究, 49 (10), 90, 1999.
 - 5) 筒井理華, 対馬典子, 大友良光：青森県における腸炎ビブリオ感染症発生動向調査, 青森県環境保健センター研究報告, 9, 37-40, 1998.
 - 6) 坂崎利一：新培地学講座(下). 初版, 140-141, 近代出版, 東京, 1978.
 - 7) 北海道中標津保健所：北海道産イクラ醤油漬による腸管出血性大腸菌O157食中毒事件報告. 北海道中標津保健所編集, 1-84, 北海道中標津保健所, 北海道, 1963.
 - 8) 対馬典子, 杉山猛, 大友良光, 品川邦汎：イカ菓子食中毒事件に関するサルモネラ汚染実態の疫学的考察, 日食微誌(投稿準備中).
 - 9) Tada, J., et al. : Detection of the thermostable direct hemolysin gene(*tdh*) and the thermostable direct hemolysin-related hemolysin gene(*trh*) of *Vibrio parahaemolyticus* by polymerase chain reaction, *Molecular and Cellular Probes*, 6, 477-487, 1992.
 - 10) 樋脇弘, 椿本亮, 栗原淑子, 本田己喜子, 小田隆弘：PCR法による食品中の腸炎ビブリオ *tdh* 遺伝子の検出と食中毒検査への応用について, 福岡市衛試報, 19, 41-47, 1995.
 - 11) 小川博美, 福田伸治, 佐々木実己子, 門田達尚：腸炎ビブリオ食中毒における原因食品からの神奈川現象陽性株回収法の検討(10-3-100法), 食品と微生物, 8, 189-195, 1992.
 - 12) Okuda, J., et al. : Emergence of a unique O3:K6 clone of *Vibrio parahaemolyticus* in Calcutta, India, and isolation of strains from the same clonal group from Southeast Asian travelers arriving in Japan, *J. Clin. Microbiol.*, 35, 3150-3155, 1997.
 - 13) 山形県衛生部環境衛生課：酒田駅駅弁食中毒事件について, 食品衛生研究, 26, 110-120, 1976.
 - 14) 国立感染症研究所：<外国情報>生カキおよびハマグリによる腸炎ビブリオ食中毒の集団発生, 病原微生物検出情報月報, 20, 66, 1999.

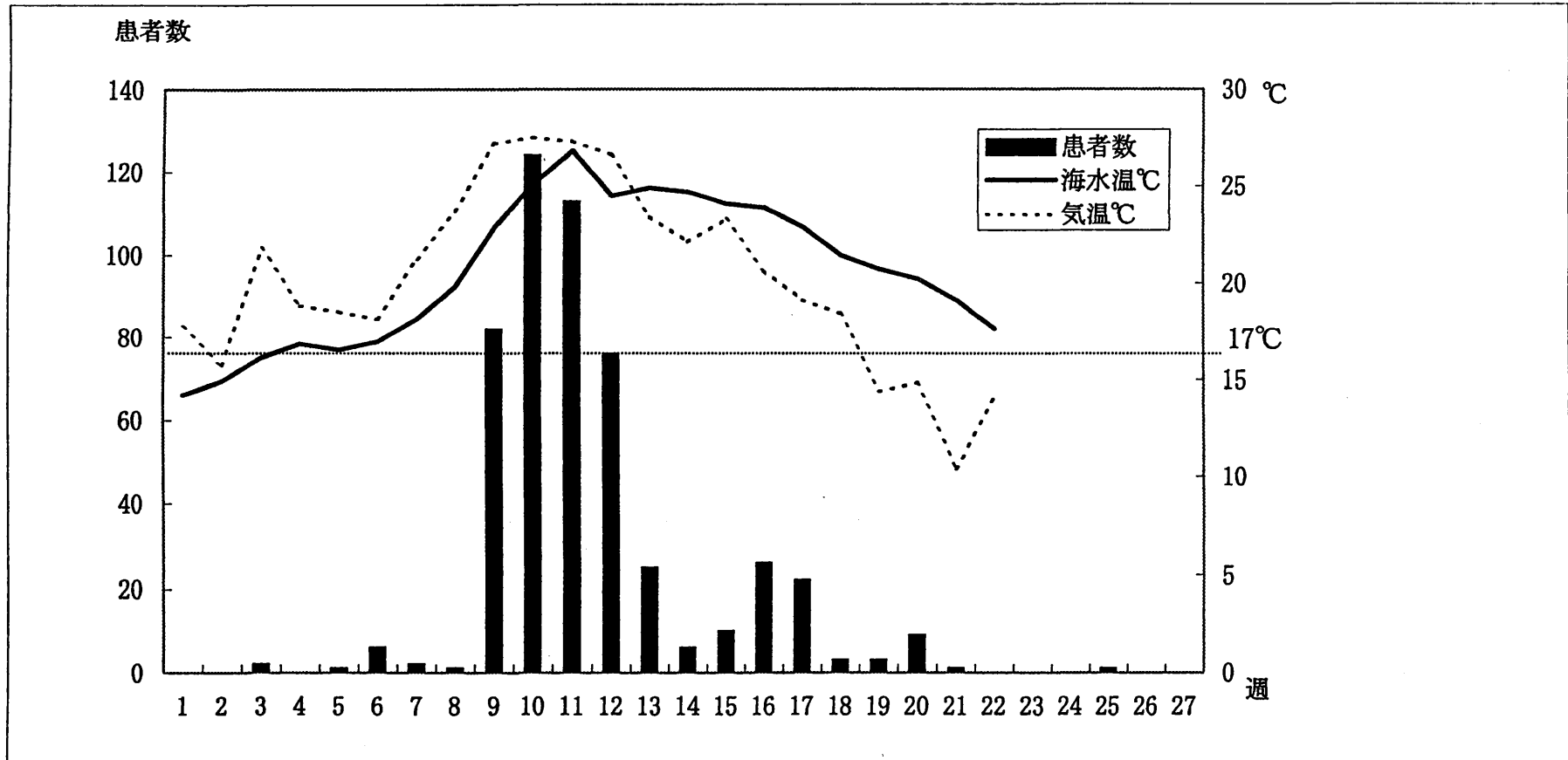
表4 青森県の医療機関における日別腸炎ビブリオ散発患者数と環境要因

月日	患者数	海水温	気温	月日	患者数	海水温	気温	月日	患者数	海水温	気温	月日	患者数	海水温	気温	月日	患者数	海水温	気温	月日	患者数	海水温	気温
6月1日		14.0	16.8	7月1日		16.1	17.2	8月1日		23.8	29.3	9月1日		24.7	22.2	10月1日	1	21.4	15.7	11月1日			
6月2日		13.7	17.3	7月2日		16.5	18.8	8月2日	17	24.2	28.2	9月2日		24.7	21.7	10月2日		21.2	16.6	11月2日			
6月3日		14.0	20.2	7月3日		16.6	17.2	8月3日	19	24.7	26.9	9月3日	1	24.7	21.7	10月3日		21.0	15.0	11月3日			
6月4日		14.0	16.4	7月4日		17.0	17.7	8月4日	20	25.0	27.2	9月4日		24.7	22.1	10月4日	2	20.8	14.2	11月4日			
6月5日		15.3	18.0	7月5日	1	16.7	17.7	8月5日	23	25.4	26.2	9月5日		24.0	22.4	10月5日		20.7	12.0	11月5日			
6月6日		13.7	15.7	7月6日		16.8	17.6	8月6日	25	26.0	27.1	9月6日		24.0	23.3	10月6日		20.7	15.2	11月6日			
6月7日		15.0	13.5	7月7日	1	16.7	17.5	8月7日	20	26.4	27.6	9月7日	5	24.1	23.3	10月7日		20.6	16.7	11月7日			
6月8日		14.6	14.5	7月8日		16.7	18.1	8月8日		26.8	27.3	9月8日		24.1	23.6	10月8日		20.5	15.4	11月8日			
6月9日		14.0	15.2	7月9日		17.1	18.5	8月9日	14	27.3	28.7	9月9日	1	24.1	24.5	10月9日	1	20.4	12.6	11月9日			
6月10日		14.5	16.2	7月10日	4	17.2	19.5	8月10日	25	27.4	27.6	9月10日	1	24.3	24.0	10月10日	3	20.3	13.2	11月10日			
6月11日		14.6	16.5	7月11日		17.3	20.6	8月11日	26	27.3	26.0	9月11日	3	24.2	22.0	10月11日	1	20.3	16.2	11月11日			
6月12日		15.3	18.6	7月12日		17.4	21.6	8月12日	26	27.1	28.0	9月12日		24.1	24.5	10月12日		20.3	17.9	11月12日			
6月13日		16.0	23.2	7月13日		17.6	20.2	8月13日	14	25.8	26.8	9月13日	2	24.1	22.0	10月13日		20.2	16.2	11月13日			
6月14日		16.6	25.0	7月14日		17.6	21.0	8月14日	8	25.8	26.8	9月14日	3	24.0	21.8	10月14日	5	20.2	15.3	11月14日			
6月15日		16.0	23.4	7月15日		18.4	20.6	8月15日	1	23.8	25.7	9月15日		24.0	20.3	10月15日		20.1	13.2	11月15日			
6月16日		17.1	21.9	7月16日	1	18.9	21.7	8月16日	24	25.1	26.6	9月16日	11	23.7	19.0	10月16日		19.9	11.5	11月16日			
6月17日		16.0	19.3	7月17日		19.2	22.6	8月17日	7	24.2	27.8	9月17日	7	24.0	17.9	10月17日		19.6	6.0	11月17日	1		
6月18日		15.2	20.9	7月18日		19.9	21.7	8月18日	25	24.0	26.7	9月18日	3	23.7	18.4	10月18日		19.3	7.7	11月18日			
6月19日	2	15.9	18.6	7月19日		18.2	20.3	8月19日	7	24.0	26.9	9月19日		23.5	18.2	10月19日		19.3	10.1	11月19日			
6月20日		16.2	17.8	7月20日		17.7	20.1	8月20日	9	25.3	26.2	9月20日	14	23.5	17.1	10月20日	1	19.0	12.2	11月20日			
6月21日		17.1	18.5	7月21日	1	19.5	24.1	8月21日	3	25.1	26.6	9月21日	7	23.5	17.2	10月21日		18.9	13.7	11月21日			
6月22日		17.7	18.3	7月22日		20.3	26.5	8月22日		25.8	26.6	9月22日		23.0	16.4	10月22日		18.8	13.4	11月22日			
6月23日		17.8	19.7	7月23日		21.4	26.7	8月23日	6	25.0	24.6	9月23日		22.6	19.5	10月23日		18.6	9.7	11月23日			
6月24日		17.5	20.2	7月24日		21.9	26.3	8月24日	6	24.2	22.0	9月24日		22.3	22.8	10月24日		18.3	19.3	11月24日			
6月25日		15.6	18.3	7月25日		22.4	26.6	8月25日	8	24.6	22.8	9月25日	1	22.1	22.2	10月25日		17.4	10.9	11月25日			
6月26日		16.0	18.7	7月26日	5	21.4	28.7	8月26日	3	24.5	22.7	9月26日		21.8	18.4	10月26日		17.5	13.0	11月26日			
6月27日		16.7	18.3	7月27日	10	22.5	27.4	8月27日	2	24.5	22.7	9月27日		21.4	18.2	10月27日		17.3	13.2	11月27日			
6月28日		17.3	20.0	7月28日	15	23.8	27.0	8月28日		24.7	22.6	9月28日	1	21.4	20.7	10月28日		17.6	14.2	11月28日			
6月29日	1	16.7	20.6	7月29日	20	23.4	25.8	8月29日		24.7	22.2	9月29日		21.4	19.8	10月29日		17.5	16.5	11月29日			
6月30日		15.9	17.5	7月30日	24	23.4	27.0	8月30日	2	24.7	23.1	9月30日	1	21.5	19.7	10月30日		17.4	11.0	11月30日			
				7月31日	8	23.1	28.2	8月31日	3	24.7	21.8					10月31日		17.4					
合計	3				91				343				61				14				1		
平均		15.7	18.6			19.1	22.1			25.3	25.8			23.44	20.8			19.4					

総計 513

海水温：むつ湾の東湾中央（-1m, 9:00am）, 気温：青森市（青森地方気象台）, 欠測のときは前日値を挿入
 ■■■■■：降雨10~30mm未満, ■■■■■：降雨30mm以上

図3 青森県の医療機関における週別腸炎ビブリオ散発患者数と環境要因



第1週:6.1-5	第7週:7.11-17	第13週:8.22-28	第19週:10.3-9	第25週:11.14-20
第2週:6.6-12	第8週:7.18-24	第14週:8.29-9.4	第20週:10.10-16	第26週:11.21-27
第3週:6.13-19	第9週:7.25-31	第15週:9.5-11	第21週:10.17-23	第27週:11.28-29
第4週:6.20-26	第10週:8.1-7	第16週:9.12-18	第22週:10.24-30	
第5週:6.27-7.3	第11週:8.8-14	第17週:9.19-25	第23週:10.31-11.6	
第6週:7.4-10	第12週:8.15-21	第18週:9.26-10.2	第24週:11.7-13	

太数字: 腸炎ビブリオ食中毒事件数

Abstract

Sporadic *Vibrio parahaemolyticus* outbreak conditions in Aomori Prefecture (II)

Yoshimitsu Otomo, Takeshi Sugiyama¹ and Noriko Tsushima

Strains of *Vibrio parahaemolyticus* isolated in 1999 from patients with sporadic *V. parahaemolyticus* food poisoning in nine medical institutions of Aomori Prefecture have been examined for serotypes and the ability to produce thermostable direct hemolysin (TDH) and TDH-related hemolysin (TRH) to identify the relationship between disease outbreaks and environmental factors (average atmospheric temperature, seawater temperature, and precipitation). As a result, 513 patient isolates showed positive reaction with respect only to TDH and one patient isolate showed negative reactions with respect to both TDH and TRH. Twenty-one serotypes were identified from these isolates excluding eight isolates of unknown types. A total of 473 isolates (92.2%) were identified as O3:K6, followed by six isolates of O4:K68. The disease appeared at seawater temperatures of at least 17°C and atmospheric temperatures of at least 23°C, rapidly spread at the seawater temperatures of at least 21°C and average atmospheric temperatures of at least 26°C, and almost terminated at the seawater temperatures below 20°C and atmospheric temperatures below 20°C. These findings may help give warning and alarms of food poisoning due to *Vibrio parahaemolyticus* and find out potential diffuse outbreaks.

Key words : *Vibrio parahaemolyticus*, serotype O3:K6, TDH,
thermostable direct hemolysin, TRH, TDH-related hemolysin

マウス癌の微小肺転移巣の定量的解析法

畑山 一郎 岡村 俊也¹ 下平 義隆¹ 獵山 一雄¹

ヒト*c-Ha-ras*と*myc*を遺伝子導入した高肺転移性マウス胎児細胞株*r/mSFME-HM-1*(*r/mHM-1*)を雌*balb/c*マウスのfoot padに皮下移植し、経時的に肺への転移を調べた。肺転移した癌細胞の量は、*r/mHM-1*に導入された*c-Ha-ras*をnon-RIのPCR-Southern hybridization法により測定した。標準曲線から算出した転移細胞の検出感度は、肺当たり1,000細胞でラジオアイソトープを用いた既知の報告より10倍の感度増加が認められた。また、*r/mHM-1*移植3週後には肺転移が確認されたことより、同法は肺転移の定量的早期検出モデルとして、かつ、転移抑制制或いは促進物質のスクリーニングに有用であることを示す。

Key words: metastasis, mouse lung, PCR, Southern hybridization

1. はじめに

癌の治療において最も効果的な方法は、原発巣を除去する外科的治療法である。癌が早期に発見された場合にはこの方法の効果は大きい、発見が遅れた場合、即ち癌が転移している或いは可能性の高い場合には、外科的治療法のみでの大きな効果は期待できない。このため、術後の患者には抗癌剤などの化学療法が施されているが、この治療法は患者への副作用が大きい理由から、患者が治療を拒絶するケースがしばしばみられている。

上記のように、原発巣に対する癌治療法には有効な手段はあるが、転移巣、特に組織化学的検出法の検出限界以下である微小転移巣に対して、安全で有効な治療法は現状では無い。このことから、転移癌に対して副作用が小さく効果の高い抗癌剤の開発や、生活習慣による転移の予防法の確立などが望まれている。このためには、実験動物において微小転移巣を早期かつ定量的に検出可能なシステムを確立することが重要である。しかし、これまでは、放射性同位元素を用いた定量的検出法か、放射性同位元素を用いない非定量的検出法が使用されてきた。

そこで、我々は、digoxigenin (DIG)標識したDNAプローブを用いて、マウス肺の微小転移巣の早期かつ定量的解析法について検討し、そのシステムを確立した。本論文では、微小転移巣検出システムおよびその活用法について述べる。

2. 材料と方法

2・1 試薬と動物

Fibronectin, DULBECCO'S MODIFIED EAGLE'S MEDIUM NUTRIENT MIXTURE F-12 HAM(F/D medium), insulin, transferinはSIGMA社から購入した。DIG Luminescent Detection KitとDIG DNA Labeling Kitは

ベーリンガー・マンハイムから、BioMarkerはフナコシから、制限酵素Hind IIIはTOYOBOから、TaKaRa LA Taq with GC bufferは宝酒造から、SepaGeneは三光純薬から各々購入した。Primerはグライナー・ジャパンで合成した。

雌*balb/c*マウスはチャールズリバーから購入した。

2・2 *r/mHM-1*の培養

実験には、SFME (Serum Free Mouse Embryo:マウス胎児細胞より無血清培養にて樹立した不死化正常細胞)にヒト癌遺伝子*c-Ha-ras*とマウス*myc*遺伝子を導入して形質転換した癌細胞*ras/myc SFME*から樹立した*r/mHM-1*を用いた^{1, 2)}。培養用dishを7 μ g/mlのfibronectinでコーティングし、10 μ g/mlのinsulinとtransferinを含むF/D medium (無血清)にて5%CO₂+95%air, 37°Cの条件で培養した。

2・3 *r/mHM-1*のマウスへの移植

2 x 10⁵個の対数期*r/mHM-1*を7週令雌*balb/c*マウスのfoot padに皮下移植し、経時的にマウスを屠殺した。すぐに肺を摘出し、使用するまで-80°Cに保存した。

2・4 肺転移*r/mHM-1*の検出

マウスの全肺を金属製メッシュに乗せ、生理食塩水を加えながらスパーテルで押しつぶして血管や繊維を除いた。メッシュで漉された転移細胞を含む肺細胞を3,000 rpmの遠心操作で沈殿に回収した。細胞からのDNA抽出はSepaGene DNA抽出キットによった。定量後、1 μ gのDNAをHind IIIで消化し、PCRの鋳型として用いた。ヒト*c-Ha-ras*増幅のためのprimerには、sense側(5' - ATGACGGAATATAAGCTGGT) とantisense側(5' - CGCCAGGCTCACCTCTATA)を用いた。PCRは94°C 30秒, 60°C 30秒, 72°C 1分の35サイクルで行い、123bpのDNA断片を得た。DNA電気泳動の終了後、常法によりナイロン膜へのキャピラリートランスファーを行った。DNA転写ナイロン膜上でのSouthern hybridizationには、

1: 青森大学工学部生物工学科

DIG標識PCR productを用いた。Southern hybridizationは、DIG Luminescent Detection Kitを用いて行われた。シグナルの強さは、NIH Image computer 解析ソフトで算出された。

2・5 ヘマトキシリン・エオシン染色

ヘマトキシリン・エオシン染色は常法によった。

3. 結 果

7週令雌balb/cマウスの右foot padへの 2×10^5 個のマウス胎児由来の癌細胞r/mHM-1移植後4週目には、図1のように腫瘍の増大が顕著であった。あるマウスでは、鼠頸部にまで達する腫瘍が認められた。そのような時期に



図1. r/mHM-1移植後4週目のBalb/cマウス。

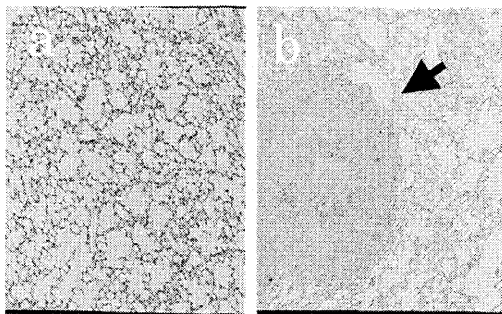


図2. a: 正常肺, b: 癌転移肺 (移植4週目), 矢印は転移巣を示す。

は、肉眼的に肺への癌転移が認められる場合もあったが、大半の場合は確認できなかった。肉眼的に癌転移が見られない場合でも、肺組織のヘマトキシリン・エオシン染色により、顕微鏡レベルでr/mHM-1の転移巣が確認された(図2) 一方、この方法には定量性がないことから、転移のレベルを正確に把握するためにはさらに異なる方法が必要とされた。

r/mHM-1にはヒト*c-Ha-ras*が導入されているので、この外来遺伝子を標的として転移のレベルを解析することが可能である。そこで、肺細胞のマウス*c-Ha-ras*が検出されず、特異的にヒト*c-Ha-ras*のみを検出できるシステ

ムが確立されれば、この方法は転移レベルの解析に有効である。

最初に、PCRで正常マウス肺細胞のDNAを鋳型にした場合にはマウス*c-Ha-ras*は増幅されず、r/mHM-1のみにヒト*c-Ha-ras*が特異的に増幅される条件を検討した。図3に示すように、sense側primerの結合部位にはマウス*c-Ha-ras*にのみHind IIIサイトがあることから、DNAのHind III消化を行ってからPCRに供した結果、特異的なヒト*c-Ha-ras*の123bp DNA断片の増幅が確認された。

次に、正常マウス肺に既知の数のr/mHM-1を添加してDNAを抽出した後、PCR-Southern hybridizationを行ってr/mHM-1数の標準曲線を作成した。電気泳動では 10^5 個r/mHM-1/肺でDNAのバンドが確認された(図4a) 一方、Southern hybridizationでは 10^3 個r/mHM-1/肺で検出可能で(図4b) 100倍の感度増加が認められた。肺から抽出されるDNAは約 $100 \mu\text{g}$ であり、PCRには $1 \mu\text{g}$ のDNAを使用することから、鋳型DNAに含まれるr/mHM-1由来のDNAは約10個分であることを示す。

以上の標準曲線を元に、7週令雌balb/cマウスのfoot padに 2×10^5 個のr/mHM-1を移植して経時的に肺転移巣のレベルを調べた。図5には、典型的なPCR-Southern hybridizationのパターンを示した。移植後3週目で明確なバンドが認められるようになり、4週目では標準曲線の最大値を越えるまでになった。これらのバンドから定量的解析を行った結果、表1のように3週目に有意な転移の値が得られ、移植4週目にはその値は激増した。この結果は、本システムにおいて、r/mHM-1移植後3.5週目で肺転移の定量的解析が可能であることを示す。

4. 考 察

転移は原発巣の癌細胞が血管内に侵入し、血流を介して漂着した臓器で増殖することで成立する。これまでの実験転移モデルは、癌細胞の直接的静脈注射によるもので、実際にヒトに生ずる転移の機構とは異なる。従って、転移抑制または促進の実験には固形癌形成を出発としなければならない。

本研究で、ヒト*c-Ha-ras*を導入したマウスr/mHM-1癌細胞をマウスfoot padに移植して、肺の微小転移巣の高感度定量的解析モデルを確立した。本法では、マウス全肺中 1×10^3 個のr/mHM-1が存在すれば検出可能であった。本法はDIGを用いたPCR-Southern hybridizationを使用しており、検出感度は、既報のラジオアイソトープを用いた検出法の10倍以上であった。従って、このシステムは、抗癌剤や生活習慣など様々な抗癌因子の研究に早期に結論を与える実験系として活用できるものと思われる。

しかし、本法にもいくつかの改良すべき点がある。正常肺DNAを鋳型にした時には若干の123bpの*c-Ha-ras*のバ

ヒト *c-Ha-ras* TgAggAgCga TgACggAATA TAAgCTggTg gTggTgggCg CCggCggTgT

マウス *c-Ha-ras* A C T T A C

gggCAAgAgT gCgCTgACCA TCCAgCTgAT CCAgAACCAT TTTgTggACg

A C C

AATACgACCC CACTATAgAg gTgAgCCTgg CgCCgCCgTC

G T T TCT CTAC T C

下線部 : primers

 : *Hind* III site

図3. ヒトおよびマウス *c-Ha-ras* 遺伝子配列の比較

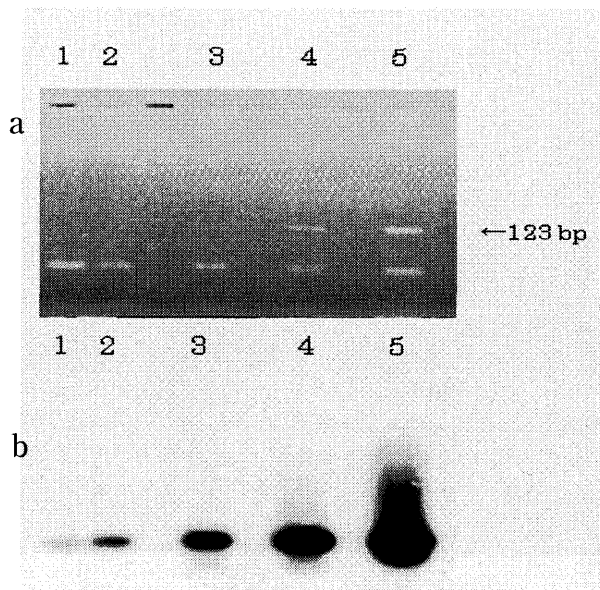


図4. スタンダードのPCR産物のエチジウムブロマイド染色とSouthern hybridizationによる検出の比較。

a;エチジウムブロマイド, b;Southern hybridization
1; 正常肺, 2; 10^3 r/mHM-1/肺, 3; 10^4 /肺, 4; 10^5 /肺, 5; 10^6 /肺.

表1 癌細胞移植後の平均肺転移細胞数/肺

移植日数	肺転移r/mHM-1数
1週	3.2×10^2
2週	1.2×10^2
3週	1.1×10^3
4週	2.7×10^5

ンドが認められる場合があったが、これは、マウス*c-Ha-ras*のメチル化に起因する*Hind* IIIの不完全な消化によるものと考えられる。我々は、長時間の*Hind* III処理とPCR時のannealing温度の高温設定を行って、出来るだけマウス*c-Ha-ras*の影響を除外した³⁾。また、r/mHM-1移植後同時期の肺には転移レベルの個体差が認められた。これは、r/mHM-1で発現するヒトHa-Ras蛋白質を標的としたマウス生体内における免疫的防御機構によるr/mHM-1の増殖速度の低下などに起因するものと思われる。この点を改良するために、免疫疾患をもつヌードマウス(nu/nu balb/c)を用いて検討したところ、同様に個体差が認められた。現在、この点の改善を進めているところである。

本法には幾つかの克服すべき問題があるが、現時点では微小転移巢の最良の定量的解析システムであり、多方面における今後の活用が期待される。

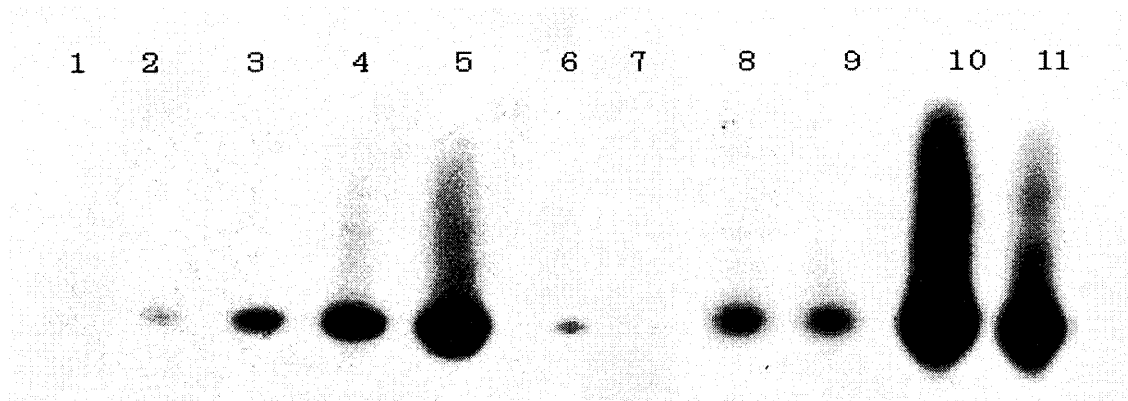


図5 r/mHM-1 移植後の肺転移巢のSouthern hybridization 解析. 1;正常肺, 2; 10^3 r/mHM-1/肺, 3; 10^4 /肺, 4; 10^5 /肺, 5; 10^6 /肺, 6&7;移植後2週, 8&9;移植後3週, 10&11;移植後4週.

文 献

- 1) Sanetaka Shirahata, et al.: Ras and Neu Oncogenes Reverse Serum Inhibition and Epidermal Growth Factor Dependence of Serum-free Mouse Embryo Cells, *J.Cell.Physiol.*, **144**, 69-76, 1990.
- 2) Sadaya Matano, et al.: Application of The Polymerase Chain Reaction (PCR) to Quantify Micro-metastasis in an Experimental Animal, *Cancer Lett.*, **91**, 93-99, 1995.
- 3) 畑山一郎, 他: マウス肺における癌の微小転移巣の検出モデル, 第59回日本癌学会総会記事, 527, 2000.

Abstract

Quantitative analysis of minute lesions of pulmonary metastasis in mice

Ichiro Hatayama, Toshiya Okamura, Yoshitaka Shimotai, and Kazuo Ryoyama

A highly lung-metastatic murine fetal cell line r/mSFME-HM-1 (r/mHM-1) transfected with human c-Ha-ras and myc genes was transplanted subcutaneously onto the foot pad of a female balb/c mouse, which was subsequently examined for metastasis to the lung. The number of cancer cells in the pulmonary metastases was determined by measuring c-Ha-ras genes by non-RI PCR-Southern hybridization. The detection sensitivity for metastatic cells calculated from the standard curve was 1,000 cells per lung and was ten times as sensitive as that reported from a study using radioisotopes. Metastasis to the lung was confirmed three weeks after the transplantation of r/mHM-1. These findings suggest that this method is useful as a quantitative early detection model of pulmonary metastasis and in screening agents for inhibiting or promoting metastasis.

Key words: metastasis, mouse lung, PCR, Southern hybridization

GC/MSを用いた食品中の残留農薬迅速一斉分析法の検討

清水 友敬 中谷 実 三浦 啓徳 古川 章子

食品衛生法改正に伴う規制対象農薬および農産物の増加に対応するため、窒素系・有機リン系・有機塩素系・ピレスロイド系の残留農薬分析について、抽出からクリーンアップまでの操作を一本化しGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）クリーンアップを用いることで、操作の簡略化を図ってきた。また、カーバメート系農薬についてもGPCが有用な精製手段であることが前報で認められた。

そこで、今回はこれら5系統の農薬分析について、カーバメート系農薬と他の4系統で異なっていた抽出法を同じにして、抽出からクリーンアップまでの操作を1本化し、さらにGCの代わりにGC/MS（ガスクロマトグラフ質量分析計）を用いることにより操作の簡略化と分析時間の大幅な短縮が可能となった。

Key words : simultaneous analysis, residual pesticides, gel permeation chromatography, GC/MS

1. はじめに

農薬の規格基準が平成4年以降順次改正され、平成12年4月現在では199種類の農薬について約8300の基準値が告示されている。この基準は今後もさらに増加する見込みである。

これらの農薬を、告示法を用いて個々に分析を行うには膨大な時間と労力が必要であり、限られた人員と分析機器では多数の農薬検査を行うことが非常に困難である。したがって、このような多くの農薬を検査するためには簡易で迅速な多成分一斉分析法が必要である。

窒素系・有機リン系・有機塩素系・ピレスロイド系農薬については、農薬の系統毎に異なっている抽出法を一本化しGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）クリーンアップを用いることで、すでに操作の簡略化をはかっている^{1)~5)}。また、カーバメート系農薬についても昨年GPCクリーンアップ法を試みた結果、精製法として有用であることが認められた⁶⁾。しかし、カーバメート系農薬の分析法は他の4系統の一斉分析法とは抽出方法が異なっていることから、別々に試験溶液の調製を行なう必要があった。

そこで、これら5系統の農薬について、抽出からクリーンアップまでの操作を1本化し、さらにGC/MS（ガスクロマトグラフ質量分析計）を用いることを前提として、多成分一斉分析法の検討を行った。その結果、若干の知見が得られたので報告する。

2. 方 法

2・1 試 料

りんご、長いもの2種類を用いた。

2・2 試 薬

(1) 農薬標準品

ア GC/MS測定 (57) : イソプロカルブ、ペンシクロン、ダイアジノン、メトリブジン、アラクロール、ピリミホスメチル、エスプロカルブ、アルドリン、クロルピリホス、フェンチオン、パラチオン、キャプタン、ブタミホス、プロチオホス、ディルドリン、イプロジオン、メプロニル、ピフェノックス、ベルメトリン、キザロホップエチル、モリネート、クロルプロファム、 α -、 β -、 γ -、 σ -BHC、パラチオンメチル、シメトリン、フェニトロチオン、ジクロフルアニド、マラチオン、チオベンカルブ、ジコホール、キノメチオネート、プレチラクロール、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -、 p,p' -DDT、CNP、エトフェンプロックス、エトプロホス、トリフルラリン、チオメトン、テルブホス、エトリムホス、トルクロホスメチル、ヘプタクロル、フサライド、ペンディメタリン、ヘプタクロルエポキシド、キナルホス、メバニピリム、エンドリオン、クロルベンジレート、EPN、ピリダベン

イ HPLC測定 (6) : アルジカルブ、オキサミル、カルバリル、フェノブカルブ、ベンダイオカルブ、メチオカルブ

ウ ECD測定 (9) : フルバリネート、シハロトリン、シベルメトリン、デルタメトリン、ピレトリン、シフルトリン、フルシトリネート、フェンバレレート、トラロメトリン

エ FTD測定 (9) : ジエトフェンカルブ、バクロプトラゾール、フルトラニル、ミクロブタニル、プロピコナゾール、トリシクラゾール、レナシル、フェナリモル、メフェナセット

これらの標準品は和光純薬（株）、林純薬（株）、ジーエルサイエンス（株）及びナノゲン社製を用いた。

(2) 農薬標準溶液

各農薬について、アルジカルブ、オキサミル、カルバリル、フェノブカルブ、ベンダイオカルブ、メチオカルブの6種類は1000ppmアセトニトリル溶液を、その他の農薬については1000ppmアセトン溶液を調製し、これらを標準原液とした。検量線用標準溶液は、系統ごとに原液を混合し、次のような濃度範囲にアセトン、アセトニトリル又はヘキサンで適宜希釈して調製した。

GC/MS測定

(0.05-2.0) ~ (0.5-20.0) ppm,

アセトン溶液

HPLC測定

0.05~1.0ppm, アセトニトリル溶液

ECD測定

(0.02-0.2) ~ (0.2-2.0) ppm,

ヘキサン溶液

FTD測定

(0.01-0.06) ~ (0.1-0.6) ppm,

アセトン溶液

- (3) 各種有機溶剤：和光純薬(株)の残留農薬試験用
- (4) 無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム：和光純薬(株)の残留農薬試験用
- (5) 水酸化ナトリウム、ホウ酸：和光純薬(株)のアミノ酸自動分析用
- (6) o-フタルアルデヒド (OPA)：和光純薬(株)の生化学用
- (7) β-メルカプトプロピオン酸：和光純薬(株)
- (8) ろ過助剤 (セライト545)：和光純薬(株)
- (9) フロリジルミニカラム：フロリジルセップパックプラス (ウォーターズ)

2・3 装置

- (1) ガスクロマトグラフ質量分析計
GC部：島津製作所(株)製 GC-17A
MS部：島津製作所(株)製 QP-5050A
カラム：J&W Scientific社製DB-5ms
- (2) 高速液体クロマトグラフ
島津製作所(株)製 LC-10A
検出器：蛍光検出器RF-10A
化学反応槽：CRB-6A
カラム：Shodex社製RS Pak CARB-413
- (3) ガスクロマトグラフ
島津製作所(株)製 GC-17A
検出器：ECD, FTD
カラム：J&W Scientific社製DB-5, DB-17
- (4) GPC装置
島津製作所(株)製 LC-10A
検出器：UV検出器SPD-10AV
カラム：Shodex社製CLN Pak EV-2000
- (5) バイオトロン
ヤマト製 ウルトラデスパーサーLK-21

(6) ロータリーエバポレーター

ヤマト製 RE-51

2・4 試験溶液の調製

図1に分析のフローを示した。

(1) 抽出法

均一化した試料20gをとりアセトン・酢酸エチル・n-ヘキサン (以下ヘキサン) (2:9:9) 混液を100mlに加え、バイオトロンで1分間ホモジナイズした後、無水硫酸ナトリウム80gを加え再び3分間ホモジナイズし、セライト4gを積層したロートで吸引ろ過した。残留物を同液60mlで洗浄し抽出液にあわせ、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、窒素気流下で乾固した。これにアセトン・シクロヘキサン (1:3) 混液を加え、4mlに定容した。次いで、遠心分離を行ない、上澄液を得た。

(2) GPCによるクリーンアップ操作

溶出溶媒はアセトン・シクロヘキサン (1:3) 混液を用い、流量は4ml/minとした。

上記上澄液2mlをGPCカラムに注入し、最初の溶出液60mlを廃棄し、次の溶出液90mlを分取した。

分取した溶液はロータリーエバポレーターで減圧濃縮し窒素気流下で乾固した後、アセトンを加え2mlとし、FTD測定に用いた。

また、検液の0.5mlを窒素気流下で乾固した後、アセトニトリル0.5mlに溶解して0.45μmメンブランフィルターでろ過し、HPLC測定に用いた。

(3) フロリジルミニカラムによるクリーンアップ操作

GC/MSで測定する農薬については、検液のアセトン溶液1mlを乾固させた後、15%酢酸エチル・ヘキサン混液1mlに溶解しフロリジルミニカラムに負荷した。次いで同溶媒による溶出液10mlを分取し、乾固後アセトン1mlに溶解してGC/MS測定を行った。また、アセトン溶液のうち0.5mlを乾固させ、ヘキサン0.5mlに溶解してECD測定を行なった。

2・5 測定条件

(1) GC/MS測定条件⁷⁾

カラム：DB-5ms

(内径0.25mm×30m, 膜厚0.25μm)

カラム温度：50℃ (2min) - 15℃/min - 110℃

- 3℃/min - 200℃ - 7℃/min - 270℃ (10min)

気化室温度：250℃

インターフェース温度：270℃

キャリアガス：ヘリウム

カラム圧：90kPa (2min) - 1kPa/min - 120kPa

(3min) - 2kPa/min - 150kPa (6min)

全流量：40ml

注入方式：スプリットレス方式

注入量：2μl

(2) HPLC測定条件⁸⁾

カラム温度：40℃
 検出器：蛍光（励起波長340nm，蛍光波長450nm）
 試料溶液注入量：20 μl
 移動相：アセトニトリル，水
 グラジエント条件：表1による
 移動相流量：0.8ml/min
 反応液：0.05M NaOH
 反応液：(NaOH 0.363 g + ほう酸6.676 g) / 水
 800ml + OPA / アセトニトリル100ml +
 β-メルカプトプロピオン酸22 μl
 反応液流量：各0.4ml/min
 反応槽温度：90℃

表1 HPLCのグラジエント条件

時間 (min)	アセトニトリル	水
5.0	20	80
10.0	40	60
35.0	40	60
35.5	20	80

(3) ECD測定条件^{2) 3)}

カラム：DB-5
 (内径0.25mm × 30m，膜厚0.25 μm)
 カラム温度：80℃ - 10℃/min - 290℃ (10min)
 気化室温度：250℃
 検出器温度：300℃
 キャリアガス：窒素
 カラム圧：150kPa
 全流量：41ml
 メーカーアップガス：窒素 80kPa
 注入方式：スプリット方式
 注入量：2 μl

(4) FTD測定条件^{2) 3)}

カラム：DB-17
 (内径0.25mm × 30m，膜厚0.25 μm)
 カラム温度：60℃ (2min) - 20℃/min - 180℃
 - 7℃/min - 290℃ (3min)
 気化室温度：270℃
 検出器温度：280℃
 キャリアガス：ヘリウム
 カラム圧：150kPa
 全流量：30ml
 メーカーアップガス：ヘリウム 80kPa
 水素ガス圧：75kPa
 空気圧：50kPa
 注入方式：スプリットレス方式
 注入量：2 μl

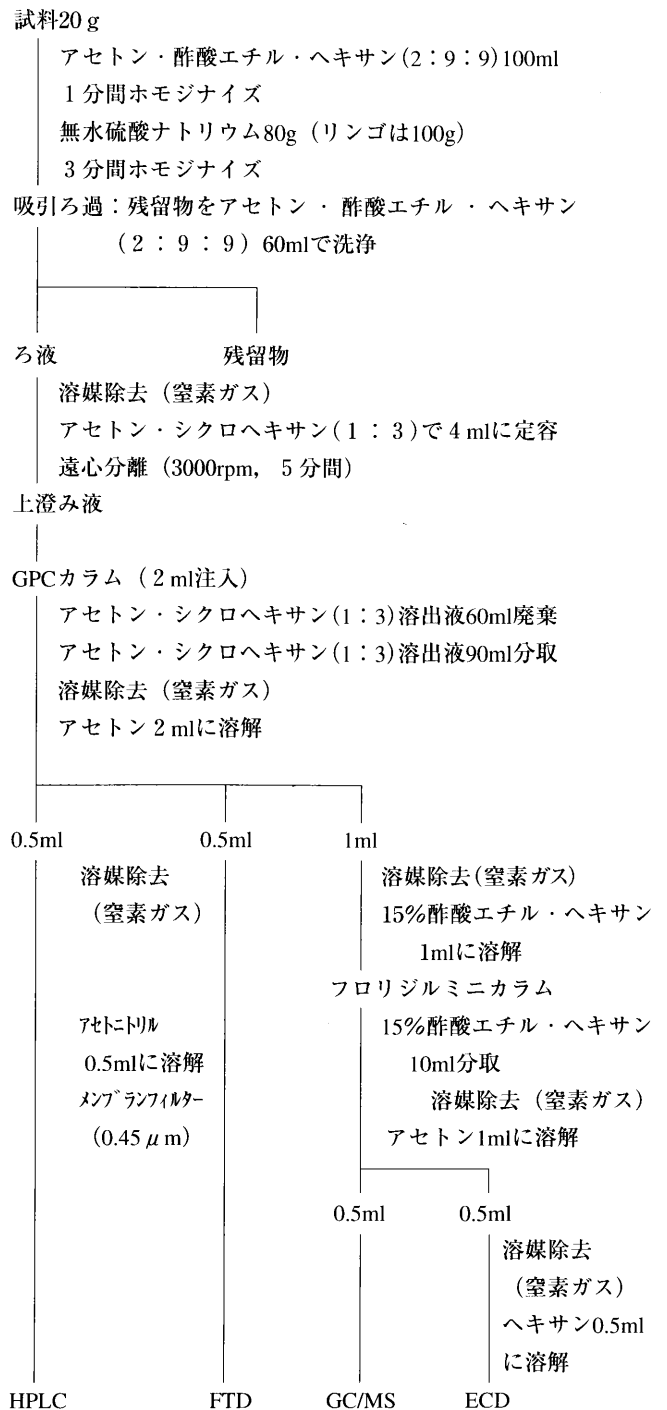


図1 食品中の残留農薬分析フロー

表2-(1) GC/MSでの各農薬標準溶液の保持時間, モニターイオン, GPC溶出範囲及び農産物における添加回収率

農薬名	保持時間 (min)	モニターイオン (m/Z)	GPC溶出範囲 (ml画分)	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)		定量下限 (ppm)
					りんご	長いも	
イソプロカルブ	19.13	121 , 136	70~90ml	0.1	105.6	113.8	0.02
ペンシクロン	24.11	125 , 180	70~90ml	0.2	64.9	103.2	0.04
ダイアジノン	27.97	137 , 179	60~80ml	0.1	132.1	120.4	0.02
メトリブジン	30.63	198 , 144	80~90ml	0.1	100.0	96.6	0.02
アラクロール	31.12	160 , 188	70~90ml	0.1	126.6	124.0	0.02
ピリミホスメチル	32.73	290 , 276	70~80ml	0.2	123.1	114.8	0.04
エスプロカルブ	33.21	91 , 222	70~80ml	0.1	129.5	126.3	0.02
アルドリン	33.37	263 , 265	70~90ml	0.1	86.3	96.7	0.04
クロルピリホス	33.71	97 , 197	70~90ml	0.1	120.6	113.9	0.04
フェンチオン	33.98	278 , 109	90~100ml	0.125	108.3	113.4	0.025
パラチオン	34.24	97 , 109	70~90ml	0.4	95.4	99.7	0.08
キャプタン	33.62	79 , 114	70~100ml	2.0	104.4	5.3	0.4
パクロブトラゾール	37.85	125 , 236	60~80ml	0.4	0.0	1.2	0.08
ブタミホス	38.46	96 , 286	70~80ml	0.1	106.9	103.4	0.02
プロチオホス	38.93	162 , 113	70~80ml	0.4	125.7	122.7	0.08
ディルドリン	39.24	79 , 263	70~100ml	0.2	92.3	83.1	0.04
イブロジオン	40.84	187 , 189	70~90ml	0.4	102.4	79.4	0.08
メプロニル	41.65	119 , 91	70~90ml	0.2	121.9	102.6	0.04
レナシル	42.27	153 , 154	70~90ml	0.2	0.0	0.0	0.04
ピフェノックス	44.61	75 , 173	80~100ml	0.2	117.7	109.5	0.04
メフェナセット	45.47	77 , 192	90~110ml	0.2	0.0	0.0	0.04
ベルメトリン	47.40	183 , 163	60~80ml	0.2	133.5	114.1	0.04
キザロホップエチル	49.31	299 , 163	80~90ml	0.2	135.0	104.2	0.04
モリネート	19.21	126 , 187	80~100ml	0.2	97.6	67.4	0.04
クロルプロファム	23.32	153 , 127	60~80ml	0.05	0.0	88.8	0.01
α -BHC	24.38	180 , 183	70~90ml	0.1	102.0	70.7	0.02
β -BHC	26.05	180 , 183	60~90ml	0.1	110.4	81.3	0.02
γ -BHC	26.54	180 , 183	70~100ml	0.1	102.5	74.6	0.02
σ -BHC	28.50	180 , 183	60~80ml	0.1	109.5	93.2	0.02
パラチオンメチル	30.95	109 , 125	80~100ml	0.2	103.9	86.3	0.04
シメトリン	31.41	213 , 170	70~90ml	0.1	9.6	55.6	0.02
フェニトロチオン	32.66	125 , 277	80~100ml	0.2	119.9	121.4	0.04
ジクロフルアニド	32.94	123 , 167	70~90ml	0.5	118.6	2.2	0.1

※回収率は5回の平均値

3. 結果及び考察

3・1 GC/MSによる農薬標準品の分析

今回は、昨年度までガスクロマトグラフで測定していた窒素系, 有機リン系, 有機塩素系, ピレスロイド系農

薬67種及びヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシドの他に, 誘導体化等個別操作を必要としない11農薬の計80農薬について検討を行なった。

表2-(2) GC/MSでの各農薬標準溶液の保持時間, モニターイオン, GPC溶出範囲及び農産物における添加回収率

農薬名	保持時間 (min)	モニターイオン (m/Z)	GPC溶出範囲 (ml画分)	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)		定量下限 (ppm)
					りんご	長いも	
マラチオン	33.52	127 , 99	70~90ml	0.4	122.6	112.3	0.08
チオベンカルブ	33.71	72 , 101	70~90ml	0.2	103.3	92.1	0.04
ジエトフェンカルブ	34.26	151 , 207	60~80ml	0.4	45.7	57.6	0.08
ジコホール	34.47	139 , 250	60~80ml	0.2	103.1	98.8	0.04
キノメチオネート	37.28	206 , 234	110~130ml	0.2	110.7	110.1	0.04
トリシクラゾール	38.61	189 , 162	130~140ml	0.5	0.0	0.0	0.1
プレチラクロール	39.07	162 , 176	70~80ml	0.2	133.3	121.6	0.04
p,p' -DDE	39.25	246 , 248	70~90ml	0.2	112.9	103.0	0.04
p,p' -DDD	40.97	235 ; 237	60~90ml	0.2	91.0	121.5	0.04
o,p' -DDT	41.03	235 , 237	80~90ml	0.2	126.9	128.3	0.04
CNP	41.86	236 , 173	80~90ml	0.1	128.5	122.4	0.02
p,p' -DDT	42.36	235 , 237	70~90ml	0.2	134.9	121.6	0.04
エトフェンプロックス	49.72	163 , 135	60~80ml	0.1	143.5	133.7	0.02
エトプロホス	22.48	158 , 139	70~80ml	0.1	99.2	94.6	0.02
トリフルラリン	23.80	306 , 264	50~70ml	0.1	101.9	94.7	0.02
チオメトン	25.07	88 , 125	80~90ml	0.05	59.9	69.2	0.01
テルブホス	27.21	57 , 231	60~80ml	0.1	125.4	127.4	0.02
エトリムホス	28.92	153 , 181	70~90ml	0.2	126.8	106.1	0.04
トルクロホスメチル	30.99	265 , 267	80~100ml	0.2	128.7	118.0	0.04
ヘプタクロル	31.17	100 , 271	70~90ml	0.2	121.7	112.3	0.04
フサライド	34.29	243 , 241	100~110ml	0.2	128.9	118.8	0.04
ベンディメタリン	35.77	252 , 119	70~90ml	0.2	100.9	105.7	0.04
ヘプタクロルエポキシド	35.93	81 , 353	70~90ml	0.2	94.5	84.6	0.04
キナルホス	36.78	146 , 157	70~90ml	0.1	140.4	126.9	0.02
メパニピリム	38.43	222 , 223	80~110ml	0.2	111.6	118.8	0.04
フルトラニル	38.92	173 , 145	70~80ml	0.1	47.5	55.0	0.02
ミクロプタニル	39.52	179 , 150	70~90ml	0.2	0.0	5.5	0.04
エンドリン	40.10	67 , 173	70~100ml	0.4	97.3	76.0	0.08
クロルベンジレート	40.71	139 , 251	70~100ml	0.2	88.3	117.8	0.04
プロピコナゾール	42.37	69 , 173	70~90ml	0.2	108.3	0.0	0.04
EPN	44.03	157 , 169	80~90ml	0.1	127.4	128.6	0.02
フェナリモル	45.93	107 , 139	70~100ml	0.2	0.4	9.9	0.04
ピリダベン	47.39	147 , 133	70~80ml	0.2	108.2	101.8	0.04

※回収率は5回の平均値

まず、10ppmの個々の農薬標準溶液を作成し、DB-5msカラムを用いて測定を行なった。その結果、全農薬の同時分析では1つのイオンセットに多数の質量数を設定する必要があり、十分な検出感度を得られない農薬が多数

見られた。そこで、今回は3グループに分けて分析を行なった。ただし、ピレスロイド系農薬のトラロメトリン、デルタメトリンは検出感度が低いためGC/MSによる測定の対象から除外し、ECDにより測定することとした。

表3 HPLCでの各農薬標準溶液の保持時間、GPC溶出範囲及び農産物における添加回収率

農薬名	保持時間 (min)	GPC溶出範囲 (ml画分)	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)		定量下限 (ppm)
				りんご	長いも	
オキサミル	6.47	80~100ml	0.05	92.0	88.6	0.01
アルジカルブ	17.91	70~90ml	0.05	77.7	79.0	0.01
ベンダイオカルブ	24.33	70~90ml	0.05	92.0	92.2	0.01
カルバリル	28.61	80~100ml	0.05	92.1	93.5	0.01
フェノブカルブ	31.64	70~80ml	0.05	90.7	76.5	0.01
メチオカルブ	36.31	80~90ml	0.05	90.9	90.3	0.01

※回収率は5回の平均値

表4 ECDでの各農薬標準溶液の保持時間、GPC溶出範囲及び農産物における添加回収率

農薬名	保持時間 (min)	GPC溶出範囲 (ml画分)	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)		定量下限 (ppm)
				りんご	長いも	
シハロトリン	20.96	50~70ml	0.05	81.5	66.3	0.01
シベルメトリン	23.06,23.19, 23.36	60~80ml	0.1	115.5	111.2	0.02
フルバリネート	24.96,25.05	50~70ml	0.025	59.7	45.7	0.005
デルタメトリン	26.13	60~80ml	0.025	122.9	107.1	0.005
ピレトリン	17.53,18.27, 18.53,20.55, 21.21	50~80ml	0.4	117.0	92.7	0.08
シフルトリン	22.60,22.71, 22.87	50~80ml	0.1	108.1	106.6	0.02
フルシトリネート	23.36,23.66	50~70ml	0.1	118.5	90.6	0.02
フェンバレレート	24.63,25.01	60~80ml	0.1	129.6	100.9	0.02
トラロメトリン	26.12	60~90ml	0.1	119.4	97.4	0.02

※回収率は5回の平均値

また、異性体の多いピレスロイド系農薬のフルバリネート、シハロトリン、シベルメトリン、ピレトリン、シフルトリン、フルシトリネート、フェンバレレートもECDにより測定することとした。なお、ECDで測定するピレスロイド系農薬は各々のピークが重ならないように2グループに分けている。

3・2 抽出方法

従来、窒素系、有機リン系、有機塩素系、ピレスロイド系農薬の4系統については、アセトンで抽出し液・液分配及び脱水にケイソウ土カラムを用いていた。しかし、昨年度行なったカーバメート系農薬の検討では、アルジカルブとメチオカルブがカラムに吸着され、ほとんど回収されなかった。そこで、今回は水との分離がよいアセトン・ヘキサン・酢酸エチル(2:9:9)混液で抽出し、無水硫酸ナトリウム⁹⁾を用いて脱水することとした。

3・3 GPC溶出試験

溶出溶媒はアセトン・シクロヘキサン(1:3)混液を

用い、その流量を4ml/minとして全農薬について溶出試験を行なった。その結果を表2~5に示す。

ほとんどすべての農薬は60~140ml画分に溶出したが、GC/MSで測定するトリフルラリン及びECDで測定するシハロトリン、フルバリネート、ピレトリン、シフルトリン、フルシトリネートは50ml画分でも溶出していた。特に、フルバリネートは50ml画分で大半が溶出していたが、50ml画分では妨害物質となる脂肪も溶出しているため、60~150mlの画分を分取することとした。

3・4 添加回収試験

りんご、長芋に一定濃度の農薬混合標準溶液を1ml添加して30分放置した後、図1に示した方法により操作して各農薬の添加回収率を求めた。その結果を表2~4に示す。

表5 FTDでの各農薬標準溶液の保持時間、GPC溶出範囲及び農産物における添加回収率

農薬名	保持時間 (min)	GPC溶出範囲 (ml画分)	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)		定量下限 (ppm)
				りんご	長いも	
ジエトフェンカルブ	13.92	60~80ml	0.3	117.1	100.5	0.06
バクロブトラゾール	15.65	60~80ml	0.2	107.3	94.7	0.04
フルトラニル	16.45	70~80ml	0.6	123.2	112.3	0.12
マイクロブタニル	17.23	70~90ml	0.1	108.0	105.0	0.02
プロピコナゾール	18.73	70~90ml	0.5	104.1	103.5	0.1
トリシクラゾール	19.16	130~140ml	0.2	108.3	125.6	0.04
レナシル	20.52	70~90ml	0.2	112.3	105.4	0.04
フェナリモル	22.70	70~100ml	0.2	107.8	95.7	0.04
メフェナセット	23.22	90~110ml	0.5	111.0	100.7	0.1

※回収率は5回の平均値

その結果、GC/MSで測定した農薬のうち、キャプタン、クロルプロファム、ジクロフルアニド、プロピコナゾールの4農薬が作物によって大きく回収率が異なっていた。このうち、キャプタン、クロルプロファム、ジクロフルアニドは同一作物ではばらつきが小さいため、農薬が作物成分によって抽出時に分解しているものと考えられる。一方、プロピコナゾールは同一作物でもデータのばらつきが大であったため、GC/MSによる測定から除外することとした。

また、バクロブトラゾール、レナシル、メフェナセット、シメトリン、ジエトフェンカルブ、フルトラニル、トリシクラゾール、マイクロブタニル、フェナリモル、チオメトンは作物の種類によらず低い回収率であった。よって、これらの農薬についてもGC/MSによる測定から除外することとした。

GC/MSによる測定から除外した農薬のうち、バクロブトラゾール、レナシル、メフェナセット、ジエトフェンカルブ、フルトラニル、トリシクラゾール、マイクロブタニル、プロピコナゾールの8農薬はセップバックフロリジルカラムによるクリーンアップ操作をしない従来の分析法では良好な回収率が得られている。そこで、これら9種の農薬についてはフロリジルカラム操作を除去しFTDで測定することとした。その結果を表5に示す。その結果、どの農薬についても良好な回収率を得ることができ、特にプロピコナゾールはりんご、長いも共に回収率のばらつきはほとんどなかった。

ECDで測定した農薬のうち、フルバリネートの回収率が低かったが、これはGPCで溶出する際に大半が50ml画分に溶出しているためであると考えられる。また、長いもについてのシハロトリンの回収率には大きなばらつきがあった。

以上の結果より、本法はりんごでは75種類の農薬について、長いもでは76種類の農薬について、日常分析に用いる多成分スクリーニング法として十分有用な方法であると考えられる。

今後は、りんご、長芋だけでなく、玄米など他の農産物についても本分析法が適用可能かどうか検討する予定である。

4. まとめ

- (1) 食品衛生法で残留基準が告示された農薬79種を含む81種類の農薬について、GC/MSを用いることを前提とした多成分スクリーニング法の検討を行った。
- (2) 今まで農薬の系統によって異なっていた抽出からクリーンアップまでの操作を1本化することで、操作の簡略化と時間の大幅な短縮を行うことができた。
- (3) りんご、長いもを用いて本法による添加回収試験を行った結果、りんごでは75種類の農薬について、長いもでは76種類の農薬について、日常分析に用いる多成分スクリーニング法として十分有用な方法であると考えられる。
- (4) 今後は、玄米など他の農産物についても本分析法が適用可能かどうか検討する予定である。

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局長通知：残留農薬分析法, 衛化第43号, 平成9年4月8日
- 2) 古川 章子, 他：GPCクリーンアップ法を用いた食品中の残留農薬分析法の検討, 青森県環境保健センター研究報告, 6,35-45,1995
- 3) 古川 章子, 他：GPCクリーンアップ法を用いた食品中の残留農薬分析法の検討 (2), 青森県環境保健

- センター研究報告, 7,14-20,1996.
- 4) 小川 正彦, 他: ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いた農産物中の残留農薬迅速一斉分析法, 三重衛研年報, 41,93-108,1995.
- 5) 残留農薬迅速分析法開発検討委員会: 残留農薬迅速一斉分析法の解説, 食品衛生研究,47,27-41,1997.
- 6) 清水 友敬, 他: GPCクリーンアップを用いたカーバメート系農薬の一斉分析法の検討, 青森県環境保健センター研究報告, 10,55-58,1999.
- 7) 島津製作所(株): 食品残留農薬データ集
- 8) 農薬残留分析法研究班: 農薬残留分析法
- 9) 小川 正彦, 他: GPC及びGC/MS-SIMを用いた残留農薬の迅速一斉分析, 食品衛生学雑誌, 38,48-61, 1997.

Abstract

Studies on analytical methods for residual pesticides in food using GC/MS

Tomotaka Shimizu, Minoru Nakaya, Hironori Miura and Akiko Kogawa

The methods of inspecting organonitrogen, organophosphorus, organochlorine and pyrethroid pesticides was developed by unifying the several steps from extraction to cleanup and using gel permeation chromatography (GPC) for the clean-up so as to take appropriate measures for increase in the pesticides and agricultural products due to the revision of the Food Sanitation Law. And a previous study demonstrated GPC to be a useful purifying means for carbamate pesticides.

In this study, procedures from extraction to cleanup about these five types of pesticides were integrated and gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) were employed instead of GC. As a result, required operations were simplified and the time needed for analysis was substantially reduced.

Key words : simultaneous analysis, residual pesticides, gel permeation chromatography, GC/MS

十和田湖の負荷量調査 (1999~2000年)

三上 一 工藤 幾代 野澤 久志 神 毅統 前田 寿哉

十和田湖において、1999年7月~2000年6月に水収支調査及び降水、晴天時における河川、漁獲による負荷量調査を行った。

その結果、降雨時及び融雪期を除いた水収支は流入総計 $151.04 \times 10^6 \text{ m}^3$ /年、流出総計 $219.6 \times 10^6 \text{ m}^3$ /年であった。降水及び河川からの流入負荷量はT-COD386.5トン/年、D-COD274.0トン/年、T-N88.9トン/年、T-P3.93トン/年、流出負荷量はT-COD230.9トン、D-COD197.9トン/年、T-N19.8トン/年、T-P0.66トン/年で、ヒメマス、ワカサギ漁獲によりT-N1.25トン/年、T-P0.28トン/年が湖外に除去されたと見積もられた。今後は、降雨時及び融雪期における水収支と負荷量の算定が必要である。

逆送水及び降雨時における河川からの負荷量が湖水に及ぼす影響は大きいと考えられることから、通年を通じた負荷量の把握とCODなどの削減に向けた水質管理が必要である。また、ヒメマス-Daphnia優占系が透明度の上昇を招くことから魚類管理も必要である。

Key words : lake, atmospheric precipitation, river, fish and load

1. はじめに

湖沼は、そこに、住みこれを利用する人々により、様々な価値をもつが、近年、

- ・栄養塩類や有機物の過剰流入による富栄養化
- ・水利用や降水量による水位変動
- ・土地侵食による土壌の流出
- ・外来種の移入による生態系の攪乱

など、人間活動に起因するストレスは水環境や生態系の劣化を招き、持続的な水利用に多大な影響を及ぼしている。

十和田湖では「神秘的な湖水とヒメマスを守る」と詠われている様に、清澄な湖水と安定したヒメマス漁獲量が望ましいと考えられる。

しかしながら、十和田湖では1986年以降、CODが環境基準値(AA類型:1mg/l以下)を超えて以来、透明度の低下とヒメマス漁獲量の落ち込みが問題となっている。

青森県ではこの要因を明らかにし、水質改善・保全に向けて、1995~2000年に国立環境研究所などと共同研究を行った。

これらの共同研究から、十和田湖の透明度をはじめとする水質や動・植物プランクトン群集の種と構造はヒメマス、ワカサギを頂点とする魚類の影響^{1, 2, 3, 4)}を強く受けていることから、ヒメマス-Daphnia優占系を回復・維持する魚類管理の重要性^{5, 6)}が明らかになった。

一方、CODは透明度の上昇やクロロフィル-aの減少にもかかわらず、依然として改善されない⁷⁾ままである。

これは、十和田湖におけるCODの改善は流入する有機物や栄養塩類の流入負荷量を削減する水質管理の必要性を示すものである。

ここではCOD削減対策に向けた水収支調査と降水、河川及び漁獲による負荷量調査について報告する。

2・集水域の概況

十和田湖の集水域は宇樽部川をはじめとする外輪山を取り巻く集水域と湖岸北東部に位置し、水力発電用取水が行われている青撫の集水域から成り立っている(図1)。

外輪山を取り巻く集水域は湖面積とほぼ同じ広さで、98%以上がブナ、ミズナラなどの落葉広葉樹から成る森林である。この地域は国立公園内にあることから、森林伐採をはじめとする開発行為は厳しく制限されている。

一方、青撫集水域は外輪山を取り巻く集水域を上回り、昭和40年代に森林伐採が行われ、杉を中心とした針葉樹の植林が行われたといわれている。また、牧場など開発行為が行われており、両集水域では植生、土地利用形態が異なると考えられる(表1)。

青撫では発電用取水が行われているが、過大な取水はヒメマス天然産卵床を干上がらせることから、十和田湖増殖漁業協同組合と(株)東北電力との間で、月毎の基準水位を定められており、これを満たすために主に、春季と秋季に渓流水を湖内に戻している。

これを逆送水と呼ぶが、湖水に与える影響は把握されていない。

青森・秋田両県では十和田湖の水質を守るために、1980(昭和55)年から、民宿、住宅など、およそ430戸を対象に十和田湖特定環境保全公共下水道事業(標準活性汚泥法;処理人口65,000人)を実施し、1991(平成3)年4月から一部共用を開始している。下水道の処理水は放流渠により焼山十和田橋に放流され、湖内に処理水は流入しない。

十和田湖にはおよそ70河川が流入しているといわれている。今回、踏破の結果、41河川が確認されたほかは、融雪期、降雨時に流れる乾河川であった。

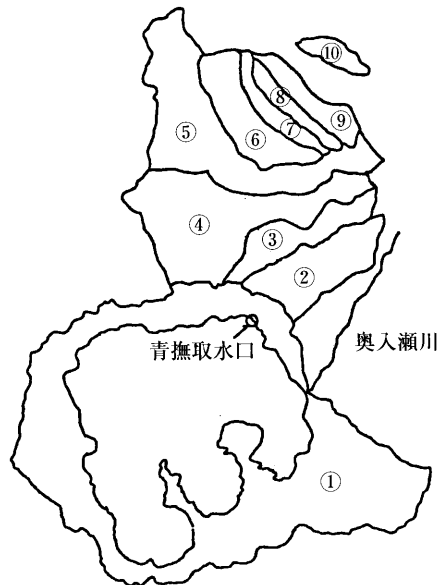


図1 十和田湖の集水域

表1 十和田湖集域の概要

No	河川名	流域面積 (km^2)	流路延長 (km)	取水量 (m^3/s)
1	宇樽部川など	67.54	-	-
2	ソスベ川	9.9	5.0	0.820
3	小幌内川	7.5	7.0	0.620
4	大幌内川	23.4	9.5	3.410
5	黄瀬川	40.3	5.0	3.360
6	樋ノ瀬川	5.7	5.0	0.710
7	二の沢川	2.8	3.0	0.390
8	鍋倉沢川	3.0	3.0	0.370
9	滝の沢川	4.8	3.0	0.480
10	葛沼沢川	-	-	0.310
11	葛沼川	2.4	2.0	0.300

注1) 葛沼沢川については流域面積, 流路延長とも不明。

注2) No.2~11は青撫集水域の河川である。

3・調査方法

3・1 降水調査

調査期間は1999年7月5日~2000年7月3日で, 毎週月曜日9時に回収した。

設置地点は湖岸南西部の和井内地区に位置する十和田湖ふ化場と湖岸南東部に位置する宇樽部地区の十和田湖浄化センター屋上の2ヶ所である。

十和田湖ふ化場は道路沿いで, 周辺は森林で覆われている。十和田湖浄化センターは国民宿舎が隣接するが, 道路から離れており, 道路粉塵などの影響が少ない地点である。

採取は春~秋季はデポジットゲージ採取装置(直径30cm), 冬季は雪採取装置(バケツ:直径28cm)により行った(図2)。

3・2 河川調査

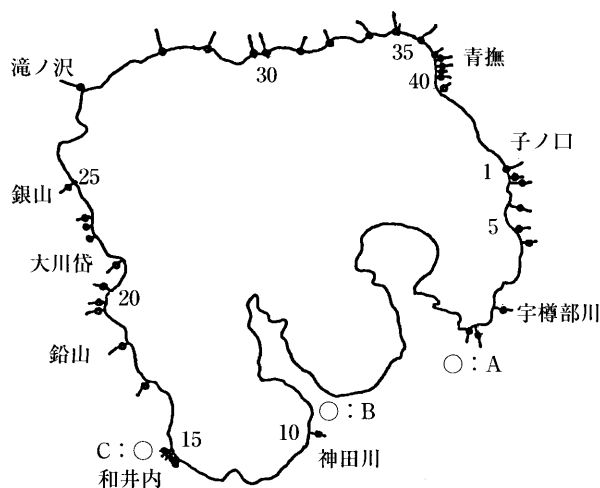
(1) 晴天時の負荷量調査

晴天時での負荷量調査は流出入41河川を対象に1999年4月27日~11月10日に行った。なお, 大川岱川(No.21)と滝ノ沢川(No.26)は調査当日に降雨があったため, 1998年9月9日の晴天時のデータを用いた。

(2) 降雨時における負荷量調査

降雨時における流出特性を把握するため, 宇樽部川を対象に, 2000年6月14日10:45, 12:07, 14:15に時間採水を行った(図2)。

調査当日の降雨状況は10:00~11:00; 5mm, 11:00~12:00; 1mm, 13:00~14:00; 1mm, 14:00~15:00; 3mm, 合計10mmであった(青森地方気象台休屋アメダス調べ)。



No.1: 流出河川(子ノ口橋) No.2~41: 流入河川

A: 十和田湖浄化センター B: 休屋(アメダス)

C: 十和田湖ふ化場

(十和田湖ふ化場協議会: 昭和48年度十和田湖資源対策事業調査報告書, p.24より転記, 一部加筆)

図2 十和田湖における負荷量調査地点
(1999年7月~2000年6月)

表2 降水及び河川の調査項目

対象	項目
降水	降水量
河川	流量
降水・河川	T-COD, D-COD, SS T-N, DTN, NH ₄ -N NO ₃ -N, T-P, DTP, PO ₄ -P

注) 溶解性成分はガラス繊維ろ紙whatmanGF/Fでろ過した溶液を分析

3・3 魚類調査

十和田湖に棲息する魚類はおよそ40種に上る⁷⁾といわれている。このうち、漁獲され、漁獲量が確認されている主な魚種はヒメマスとワカサギの2種であることから、この2魚種を負荷量調査の対象とした。

ヒメマスは1998年8月26日、ワカサギは2000年6月10日に地元猟師が捕獲したものをを用いた。

試料の調整は以下のとおりである。冷凍保存したサンプルを分析直前に解凍し、ヒメマスは1尾、ワカサギは15尾を各々1サンプルとし、計5サンプルの重量、体長及び体高を測定後、フードプロセッサにより丸ごと粉碎し、均一に混合したものを試料とした。

分析項目はC, N, Pの三項目で、Pは均一に粉碎した生試料を硝酸-過塩素酸分解後、モリブデン青法で、C, Nは真空凍結乾燥後、均一に粉碎し、CN計で測定した。

4・結果と考察

4・1 水収支

(1) 水収支経路

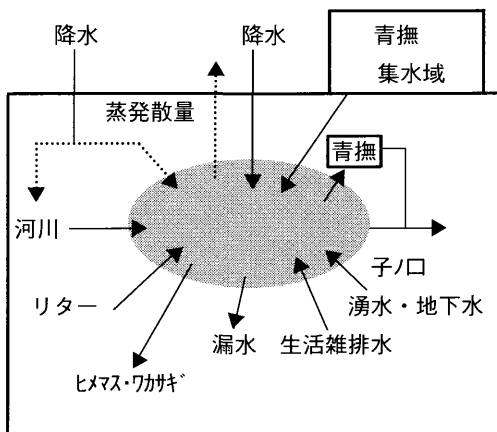


図3 十和田湖における負荷量収支の概念図

十和田湖における流入負荷量経路として、

- ① 降水に由来する大気降下物
- ② 河川水
- ③ 青撫からの逆送水
- ④ 生活雑排水
- ⑤ 降雨時及び融雪期における森林、裸地などからの面源負荷
- ⑥ 湧水・地下水
- ⑦ 流下物・水棲昆虫などのリターが考えられる。

一方、流出経路として、

- ⑧ 青撫での水力発電用取水
- ⑨ 子ノ口からの放流
- ⑩ 漏水
- ⑪ 蒸発散量
- ⑫ ヒメマス、ワカサギなどの漁獲

が考えられる。

このうち⑦と⑫を除いたものが水収支経路に関与している。

なお、水草や底生魚などの水生生物は栄養塩類の吸収、排泄により物質収支や浄化機能に関与しているが、刈り取りなど、人為的に湖外に除去されない限り一定と見なし、負荷量調査から除外した。

(2) 水収支に係るデータ

今回、水収支を検討するために用いたデータは以下のとおりである。

(ア) 青撫と子ノ口における流出入量と水位に係るデータ

(株)東北電力では青撫での発電用取水量と逆送水量及び子ノ口での水位と放流量を毎日観測し、「十和田湖水位その他に関する報告書」を刊行している。

十和田湖ふ化場及び十和田湖浄化センターにおける降水調査が1999年7月5日から2000年7月3日のほぼ一年間であったことから、青撫での取水量と逆送水量及び子ノ口での水位、放流量データは1999年7月から2000年6月の一年間とした。

なお、この報告書では流出経路の一つと見なされる湖面蒸散量が測定されていないため、湖面蒸発散量は不明である。

(イ) 降水量データ

1999年7月から2000年6月までの青森地方気象台編気象月報の休屋アメダスデータによった。

(ウ) 河川と逆送水の流量

晴天時における流入40河川流量は1999年4月28日～11月10日の実測データである。なお、大川岱川と滝ノ沢川の調査は降雨時に行われたことから、1998年9月9日に行った晴天時の実測値データを用いた。

(3) 青撫と子ノ口における水位と水収支

表3 十和田湖における月別の基準水面

月日	水位 (m)	月日	水位 (m)
6月1日	1.617	9月1日	0.987
7月1日	1.527	10月1日	1.247
8月1日	1.227	11月1日	1.337

十和田湖での水利用と水収支を考えるうえで留意する点は、過剰な取水がヒメマス天然産卵床を干上げることから、漁協と電力の間で基準水面を標高400mとし、1.66m (5尺5寸) を最高下限とする覚書が結ばれていることである。これにより十和田湖の水位と水収支は人為的に調節されている (表3)。

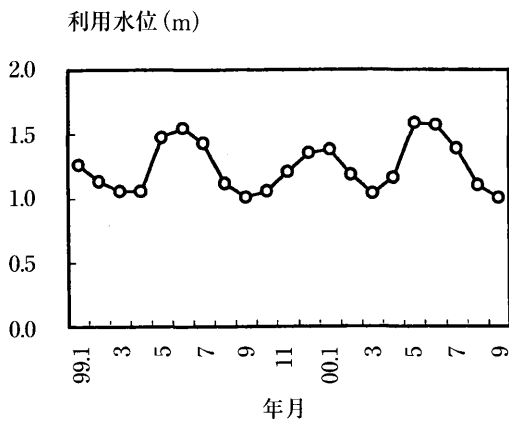


図4 十和田湖における利用水位変動 (1999年1月~2000年9月)

ここでは、1999年7月1日~2000年6月30日における利用水位変動と青撫及び子ノ口における流出入量について検討した。

平均の利用水位は1.257m (0.945~1.658m) で、5月下旬から6月上旬に水位が最も高くなるが、その後、下流域の農業用水の確保に向けて放流が行われ、夏季には水位は最も低くなる。秋季には水位が上昇するが、冬季には水位が下降するという季節変動パターンを示した (図4)。

沿岸帯は陸域と沖合帯を結ぶ移行帯で、複雑な構造と多様な機能を有し、生産性の高い場である。

十和田湖はカルデラ湖であるため、沿岸帯は休屋前面と宇樽部川前面に広がるほかに、あまり発達しておらず、役割も解明されていない。

水位上昇は沿岸帯の拡大をもたらすことから、沿岸帯を産卵の場とする魚類には産卵場の拡大に繋がるだけでなく、稚魚の棲息環境などにも好ましい影響を及ぼすと考えられた。

十和田湖での水位変動はワカサギ産卵期が最高水位を、ヒメマス産卵期が最低水位を示しているが、この水位変動がヒメマス、ワカサギをはじめとする生態系にどのような作用しているのか興味をもたれる。

十和田湖の水収支を考える上で特徴的なことは、流出経路は青撫での水力発電用取水と子ノ口での放流の2経路のみで、両地点では毎日の流出入量が観測されているため、流出量が正確に把握できることである。

協定により青撫での取水は最大20m³/s・Dで、子ノ口からの放流は子ノ口調節水門により最大5m³/s・Dに調整されていることから、十和田湖からの流出量は25m³/s・Dを超えることがない。

また、子ノ口における流量調整は大降雨により奥入瀬溪流の生態系が破壊されるのを防ぐための措置で、放流は観光期間である4月10日から11月10日の昼間のみ行われ、冬期間は放流がない。

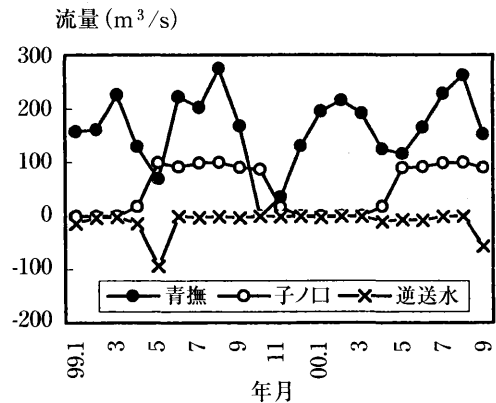


図5 青撫と子ノ口における流出入状況 (1999年1月~2000年9月)

青撫での水力発電用取水の状況をみると、取水日数は309日で、この間の平均取水量は6.35m³/s・D (0~17.37m³/s・D)、合計は169×10⁶m³/年であった。

子ノ口での放流日数は215日で、放流期間の平均放流量は2.74m³/s・D (0.77~3.21m³/s・D)、合計は50.9×10⁶m³/年であった。

青撫での取水と子ノ口放流の合計は219.9×10⁶m³/年で、子ノ口放流は青撫取水量のおよそ30%であった。

青撫において逆送水が湖内に流入する日数は34日で、平均流入量は1.12m³/s・D (0.01~m³/s・D)、合計は3.34×10⁶m³/年であった (図5)。

このことから、十和田湖の総流出量は発電用取水量と子ノ口放流量の合計量から青撫の逆送水量を差し引いた216.56×10⁶m³/年となる。

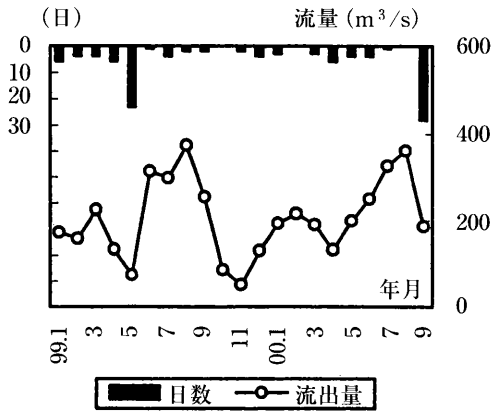


図6 十和田湖における逆送水の頻度と流出量の状況
(1999年1月～2000年9月)

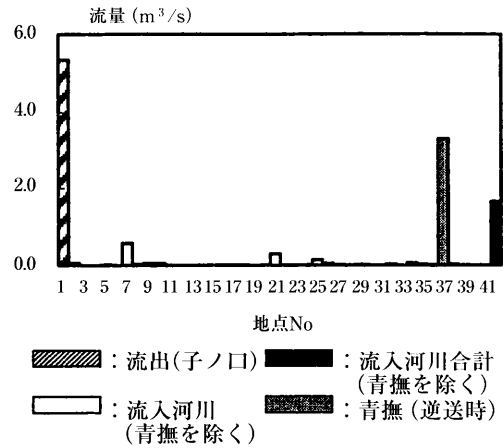


図7 晴天時における十和田湖流入河川の流量
(1999年4月～11月)

逆送水が青撫と子ノ口からの放流量に占める割合や日数は少ないが、融雪期の春季、或いは、秋季に集中しているのが特徴である(図6)。

なお、例年、春季と秋季に逆送水が湖内に流入するが、1999年の秋季は5年毎に行われる導水管の点検、修理の年に当たることから、1999年の秋季には逆送水の湖内への流入はなかった。

(4) 降水による水収支

1999年7月5日～2000年7月3日までの降水量は、1560mmであった(青森地方気象台調べ)。

1994～1998年度の平均降水量は1,586mm(1,182～1,973mm)であることから、調査期間における降水量はほぼ例年並といえる。

降水による水収支は直接、湖面に降下する量と湖面を除いた陸域の集水域に降下する量の2つの経路から成り立っている。

湖面に直接降下する水量は、湖面積が61.06km²で、95.3×10⁶m³/年と見積もられた。

一方、湖面積を除いた集水域面積は67.54km²で、105.4×10⁶m³/年と見積もられた。

- この陸域に降下した降水は蒸発しながら、
- ・表層流となり、直接、湖内に流入するもの
- ・積雪となり、融雪期に流入するもの
- ・土壌、森林などの植物体に貯留された後に、湖内に流入するもの

の3つの経路を経由して湖内に流入すると考えられる。

十和田湖の水収支・負荷量調査ではこの陸域経由のルートも考慮する必要があるが、蒸発散量が不明であることから対象から除外した。

(5) 河川の水収支

青撫の逆送水を除いた晴天時の流入39河川の平均流量は0.0426m³/s(0.001～0.578m³/s)、合計流量は1.663m³/sで、河川からの流入量は52.4×10⁶m³/年と見積もられた。

この河川からの流入量は陸域に降下した降水に由来するが、陸域に降下した降水量のおよそ50%を占めていた。残りは降雨時、融雪期の流入量となるが、集水域の98%以上がブナ、ミズナラなどの落葉広葉樹林で、森林からの蒸発散量⁸⁾を加味すると、降雨時、融雪期での流入量は求められた河川流入量をかなり下回るものと考えられた。

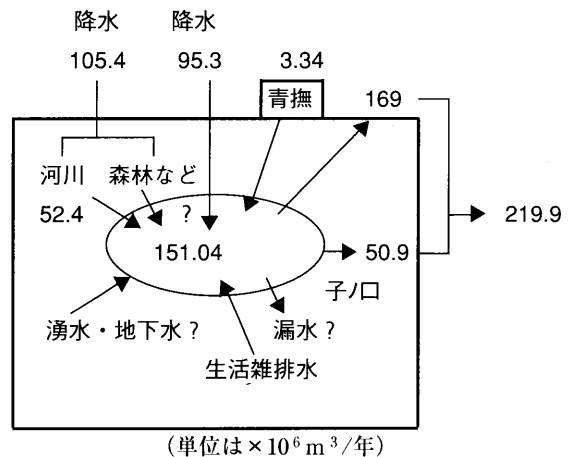


図8 十和田湖における晴天時での水収支

流入経路として、

- ・湖面に直接降下する経路
- ・河川
- ・青撫からの逆送水

流出経路として、

- ・青撫での水力発電用取水
- ・子ノ口からの放流

を対象に、水収支をまとめると、総流出量は219.9×10⁶m³/年、総流入量は151.04×10⁶m³/年であった。

流入量は流出量のおよそ70%を占め、残りは降雨時、融雪期における河川、面源からの流入、生活雑排水の流入、或いは湧水・地下水と考えられた。

直接、湖面に降下する降水量は総流入量のおよそ45%を占めており、湖面への降水による負荷量が無視できないものと考えられた(図8)。

一方、年間を通じての逆送水の総流入量に対する割合は小さいが、

- ・春季と秋季の短期間に集中していること
- ・春季の流入は融雪期に多いこと
- ・時には逆送水の流入量が全河川からの流入量を上回る可能性があること

から、通年の逆送水の評価も必要である(図5, 6, 7)。

4・2 降水による負荷量

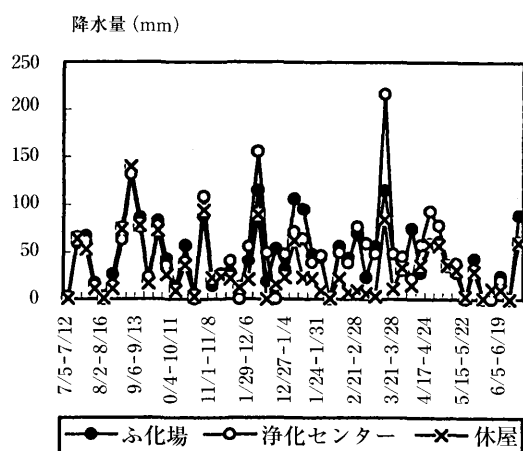


図9 十和田湖休屋、十和田湖ふ化場及び十和田湖浄化センターにおける週毎の降水状況(1999年7月5日～2000年7月3日)

1999年7月3日から2000年7月5日までの毎週月曜日に捕集した降水の合計は十和田湖ふ化場では2,282.4mm、十和田湖浄化センターでは2,342.5mmであった。

一方、休屋のアメダスにより降水量は1,560mmで、十和田湖ふ化場及び十和田湖浄化センターの降水量はおおよそ700mmほど多かった。

これはアメダスでは転倒式雨量計、十和田湖ふ化場、十和田湖浄化センターでは春～秋季はデポジットゲージ、冬季はバケツにより採取を行っているが、口径の違いにより捕集効率が異なることが考えられた。

特に、冬期間の降水量は十和田湖ふ化場、十和田湖浄化センターではほぼ同じ降水量であったが、休屋では降水量が少ないことから、採取装置による降雪の捕集効果について検討する必要⁹⁾がある(図9)。

表4 十和田湖ふ化場及び十和田湖浄化センターにおける降水毎の水質特性(最小-平均-最大)(1999年7月5日～2000年7月3日)

項目	ふ化場	浄化センター
降水量	1.4-49.6-139.1	2.8-55.8-216.2
T-COD	0.8-2.6-7.9	0.6-2.3-7.2
D-COD	0.6-1.7-5.1	0.3-1.6-4.3
SS	0.2-3.7-27	0.2-4.0-21
T-N	0.14-0.64-2.8	0.13-0.76-3.9
DTN	0.04-0.54-2.7	0.12-0.68-3.8
NH ₄ -N	0.01-0.24-1.3	0.01-0.31-2.3
NO ₃ -N	0.007-0.18-0.90	0.061-0.28-1.5
T-P	0.003-0.021-0.084	0.003-0.022-0.089
DTP	0.003-0.011-0.062	0.003-0.016-0.056
PO ₄ -P	0.003-0.011-0.032	0.003-0.015-0.049

単位：降水量はmm、その他はmg/lである。

表5 十和田湖湖心の水質(1998年4月～11月；最小-平均-最大)

COD (mg/l)	<1-1.4-2.1
SS (mg/l)	<1
T-N (mg/l)	0.08-0.10-0.12
T-P (mg/l)	<0.003-0.003-0.003

降水と湖水¹⁰⁾を比較すると、多くの場合、降水水中の成分濃度が湖水成分より高い傾向にあり、降水が汚濁源の一つとなることが示唆された(表4, 5)。

降水調査は宇樽部地区の十和田湖浄化センターと和井内地区の十和田湖ふ化場の二ヶ所において行われた。

採取期間や周辺環境の差により、両地点間では降水量をはじめとして各成分間の変動パターンが細部では異なるものの、概ね、類似した変動パターンを示したことから、十和田湖ふ化場の各成分の濃度及び負荷量について検討した。

形態別COD濃度はT-COD, D-CODともに十和田湖の環境基準値である1mg/lを超える場合が多かった。

T-CODの季節変動パターンをみると、雪の降り始める11月初旬と黄砂の時期である3～4月にSS成分、T-CODともに高く、積雪期である1～2月に最も低かった。積雪期では土壌や粉塵の巻き上げが抑制されるため、積雪期のCOD値が純然たる降水由来のCODと考えられた(図10, 11)。

形態別の窒素・リンの季節変動パターンをみると、全窒素・全リンはT-COD, SSと類似した変動パターンを示すようである。

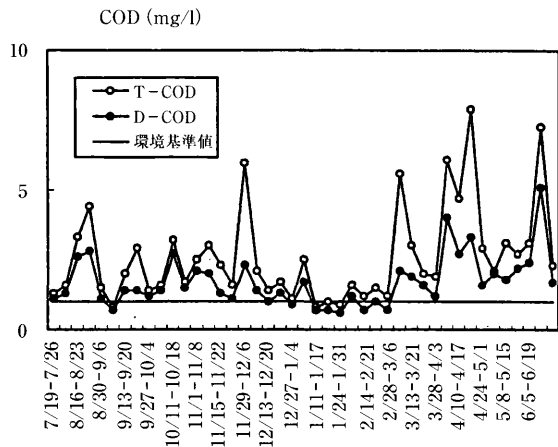


図10 十和田湖ふ化場における降水中の形態別
COD濃度の推移
(1999年7月12日～2000年7月3日)

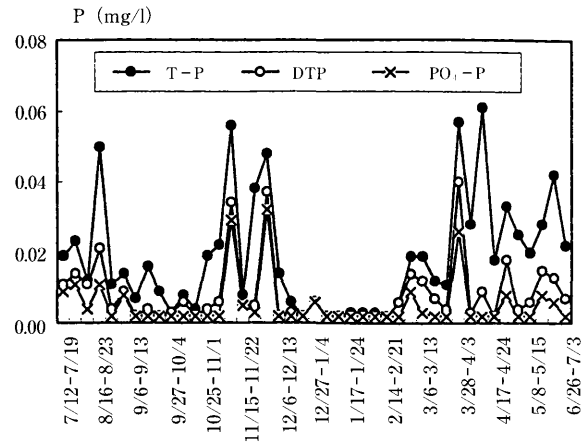


図13 十和田湖ふ化場における降水中の形態別
リン濃度の推移
(1999年7月12日～2000年7月3日)

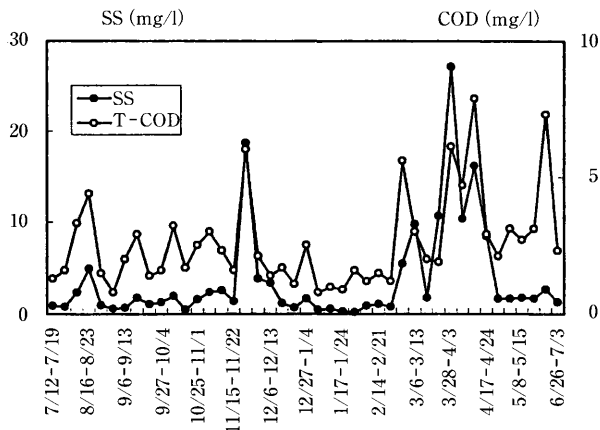


図11 十和田湖ふ化場における降水中のT-COD
とSSの推移
(1999年7月12日～2000年7月3日)

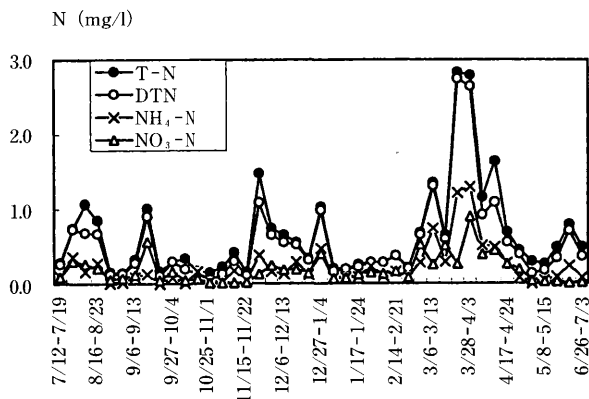


図12 十和田湖ふ化場における降水中の形態別窒素
濃度の推移
(1999年7月12日～2000年7月3日)

CODとともに、十和田湖の水質汚濁要因と考えられる植物プランクトンの栄養塩類であるアンモニア性窒素、硝酸性窒素をみると、両成分ともに湖水レベルに比べて高い傾向にあることから、降水はアンモニア性窒素、硝酸性窒素の供給源と見なすことができる。

一方、アンモニア性窒素、硝酸性窒素と同様に植物プランクトン増殖の栄養塩類であるリン酸態リンは、多くの場合、検出下限値以下か、それに近い低いレベルにあった。

このことから、降水の植物プランクトンに及ぼす影響は窒素が大きく、リンの関与は少ないものと考えられた(図12, 13)。

また、負荷量についてみると、T-COD、D-CODの負荷量は十和田湖ふ化場、十和田湖浄化センターともにほぼ同じであるが、残りの成分は浄化センターでの負荷量が高い傾向が認められたことから、降水からの負荷量の見積もりには設置場所や周辺環境に注意が必要である(表6)。

ここで十和田湖ふ化場における成分の濃度と負荷量の変動パターンを比較すると、概ね各成分ともに類似した変動パターンを示した(図14～17)。

表6 十和田湖ふ化場及び十和田湖浄化センター
における降水毎の負荷量特性
(1999年7月5日～2000年7月3日)

項目	負荷量 (合計；最小-平均-最大)
T-COD	4620 (27.9-107-315)
	4580 (0.9-112-766)
D-COD	3210 (21.3-74.6-184)
	3190 (0.05-77.8-648)
SS	6560 (8.8-153-822)
	9000 (11.5-220-1870)
T-N	1150 (3.1-26.7-122)
	1400 (3.06-35.1-170)
DTN	992 (1.7-23.1-118)
	1290 (2.45-31.5-167)
NH ₄ -N	413 (0.1-9.6-52.2)
	588 (0.20-14.3-99.0)
NO ₃ -N	358 (0.1-8.3-52.9)
	667 (0.007-16.3-298)
T-P	34.6 (0.09-0.80-1.99)
	37.1 (0.05-0.91-7.81)
DTP	15.5 (0.05-0.36-1.35)
	23.0 (0.03-0.56-7.16)
PO ₄ -P	10.0 (0.03-0.23-1.16)
	16.9 (0.02-0.41-7.16)

注1) 上段はふ化場，下段は浄化センターである。
注2) 単位：kg/km²である。

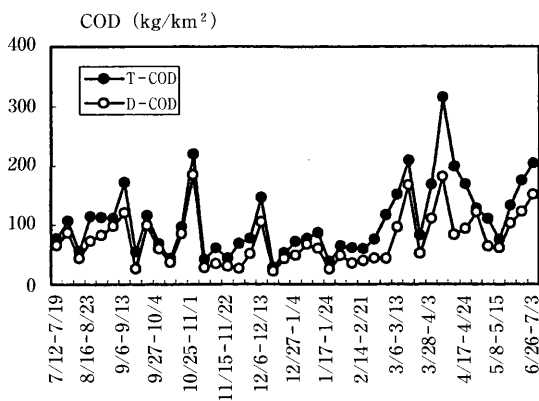


図14 十和田湖ふ化場における降水中の形態別COD
負荷量の推移
(1999年7月12日～2000年7月3日)

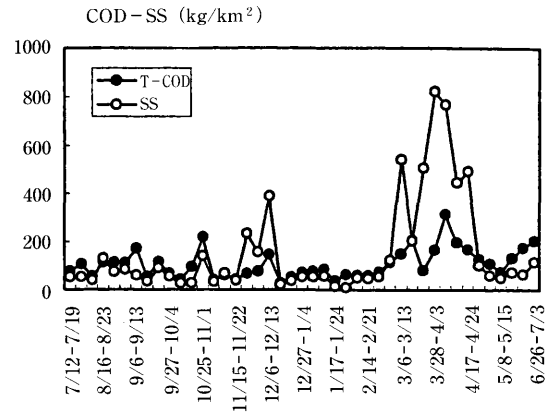


図15 十和田湖ふ化場における降水中のT-CODと
SSの負荷量の推移
(1999年7月12日～2000年7月3日)

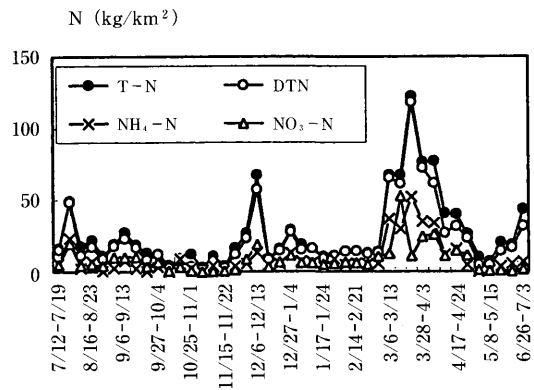


図16 十和田湖ふ化場における降水中の形態別窒素
負荷量の推移
(1999年7月12日～2000年7月3日)

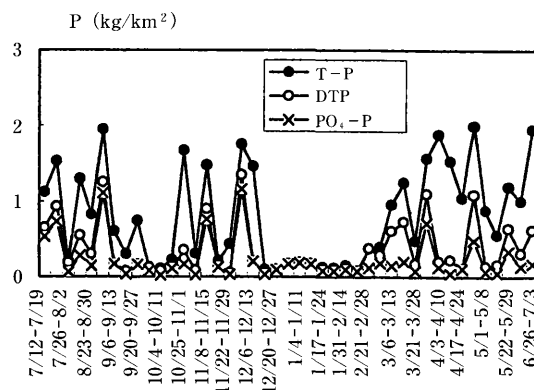


図17 十和田湖ふ化場における降水中の形態別
リン負荷量の推移
(1999年7月12日～2000年7月3日)

4・3 晴天時の河川負荷量

今回、晴天時の流出河川1 (No.1:子ノ口), 流入河川40, 計41河川を対象に調査を行った。

このうちNo.37の青撫では1999年4月28日に逆送水の流入が, 1999年8月4日に水力発電用取水が行われていた。

表7 十和田湖における河川の水質の概要
(1999年4月28日~11月10日)

項目	流入河川	青撫	子ノ口
流量	0.001-0.43-0.58	3.3	5.3
T-COD	0.7-2.5-10.4	1.8	1.1
D-COD	0.5-1.5-2.7	1.3	0.9
SS	0.2-4.4-36.5	8.6	0.7
T-N	0.08-0.24-0.53	0.25	0.09
DTN	0.05-0.16-0.36	0.19	0.08
NH ₄ -N	<0.001-0.001-0.20	0.01	<0.01
NO ₃ -N	<0.003-0.11-0.25	0.12	0.011
T-P	<0.003-0.033-0.091	0.013	0.003
DTP	<0.003-0.026-0.082	0.004	0.003
PO ₄ -P	<0.003-0.021-0.075	0.004	<0.003

注1) (最小-平均-最大)

注2) 単位: 流量はm³/s, 他はmg/lである。

注3) 青撫の流量は電力の報告書, 子ノ口の流量は実測値である。

注4) 青撫は1999年4月28日の逆送時のデータである。

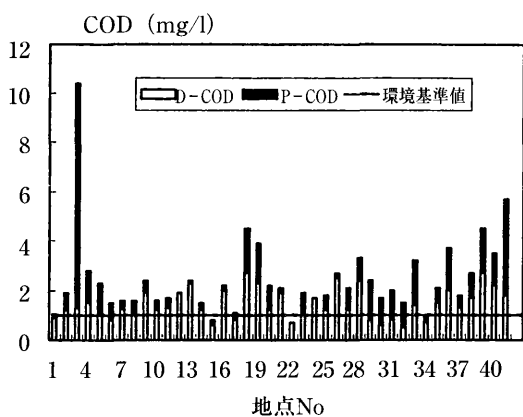


図18 十和田湖流入河川の形態別COD濃度の分布状況
(1999年4月28日~11月10日)

形態別COD濃度をみると, 降水と同様に, 十和田湖の環境基準値であるCOD 1 mg/lをT-COD, D-CODともに超えることが多かった(図18)。

SS濃度は一部の河川 (No.3, 39, 40) では, 高い濃度を示していた(図19)。

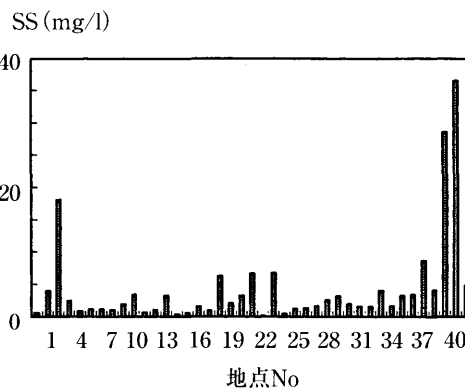


図19 十和田湖流入河川のSS濃度の分布状況
(1999年4月28日~11月10日)

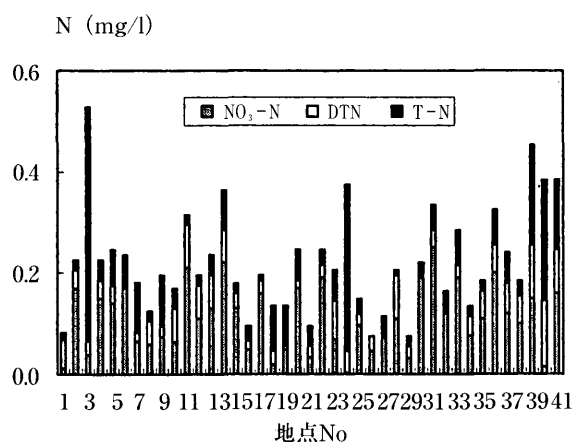


図20 十和田湖流入河川の形態別窒素濃度の分布状況
(1999年4月28日~11月10日)

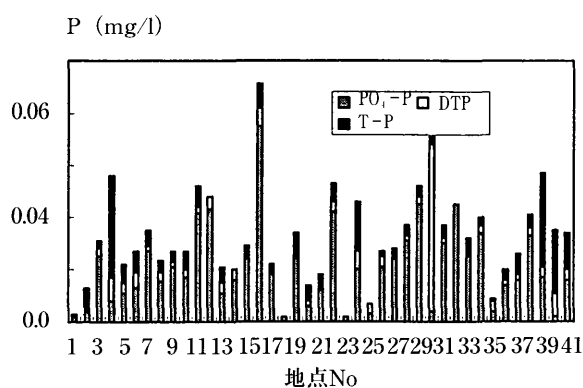


図21 十和田湖流入河川の形態別リン濃度の分布状況
(1999年4月28日~11月10日)

窒素を形態別にみると, 一部の河川 (No.3, 24, 39, 40) では不溶性窒素が高かったが, 残りの河川では溶解性窒素が高かった。特に, 硝酸性窒素濃度が湖水とほぼ同じ濃度レベルである子ノ口より高いことから, 河川が硝酸性窒素の供給源である。

一方、アンモニア性窒素はNo.15の和井内沢川では十和田湖ふ化場からの流入水の影響のため高いほかは、残りの河川では不検出か、下限値を僅かに上回る濃度であった。

降水、河川ともに窒素の主要な供給源であるが、降水では硝酸性窒素とアンモニア性窒素の二成分が、河川では硝酸性窒素が主成分となる傾向にあり、降水と河川では窒素の湖水に及ぼす影響が異なる(図20)。

なお、亜硝酸性窒素はいずれも検出下限値0.003mg/lを下回っていた。

リンを形態別にみると、窒素と同様に一部河川では不溶性リンが高かったが、多くは溶解性リンが高かった。

特に、植物プランクトンの栄養塩類の形態であるリン酸態リンは多くの場合、主要成分であり、河川がリンの主要な供給源であった(図21, 表7)。

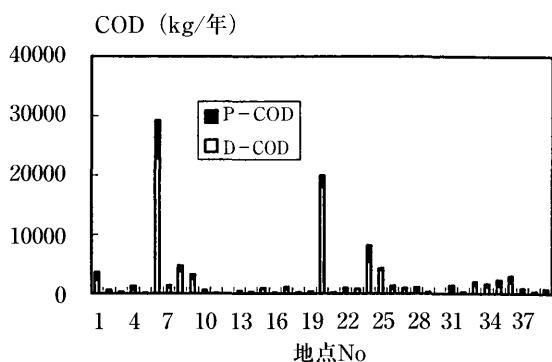


図22 十和田湖流入河川の形態別COD負荷量 (1999年4月28日～11月10日)

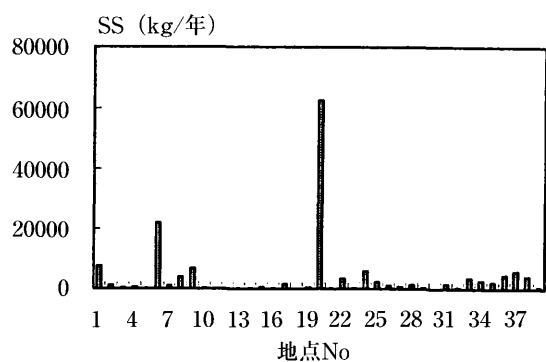


図23 十和田湖流入河川のSS負荷量 (1999年4月28日～11月10日)

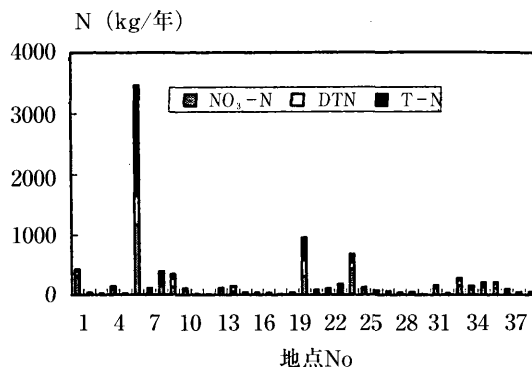


図24 十和田湖流出河川の形態別窒素負荷量 (1999年4月28日～11月10日)

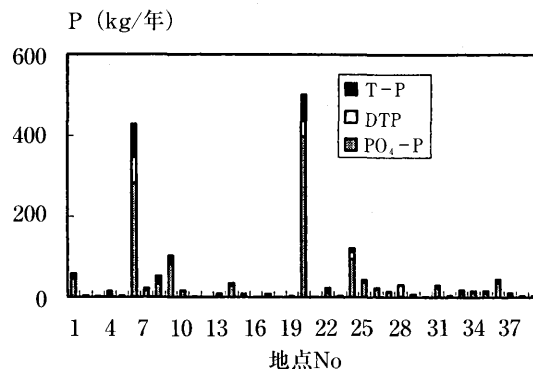


図25 十和田湖流出河川の形態別リン負荷量 (1999年4月28日～11月10日)

青撫における負荷量が高いことから、青撫を除いた流入39河川を対象にした負荷量について検討した。

形態別COD負荷量についてみると、多くの場合D-CODが主要成分であった。河川別にみると、宇樽部川(No.6)が最も高く、これに大川岱川(No.20)、銀山川(No.24)、滝ノ沢川(No.25)が続いていた。

近年、湖沼などの閉鎖性水域で問題となっている難分解性のDOC¹¹⁾との関連でみると、宇樽部川と大川岱川のD-COD負荷量が他の河川に比べて大きく、この2河川が主要な供給源と考えられたことから、この2河川と湖水を対象としたCODの構成成分と動態についての検討が必要であろう(図22)。

ここで、青撫からの逆送水が湖水に及ぼす影響を検討するため、1999年4月28日に行われた逆送水時のデータにより求められた負荷量と流入39河川の負荷量を比較すると、リンを除いた項目では青撫からの負荷量が上回っていた(表7)。

表7 晴天時における青撫と河川の負荷量 (年換算)

項目	青撫	河川
流量	104.1	52.4
T-COD	187	99.6
D-COD	135	74.4
SS	895	150
T-N	26.0	9.1
DTN	19.8	5.8
NO ₃ -N	12.5	3.91
T-P	1.35	1.70
DTP	0.42	1.43
PO ₄ -P	0.42	1.23

注1) 流量：単位×10⁶ m³/年，他はトン/年

このことから逆送水からの負荷量は瞬間値では全流入河川からの負荷量を上回る可能性が示唆された。

4・4 降雨時の流出特性

十和田湖に流出入する主な8河川を対象に行った晴天時と降雨時の水質調査¹²⁾では、

- ・CODは晴天時でも十和田湖の環境基準値である1 mg/lを超えていること
- ・降雨時には土壌由来のCOD，窒素・リンが著しく増加すること

から、降雨時での流入負荷量が大きく、これが水質汚濁要因の一つであることが示唆された。

ここでは、十和田湖に流入する最大の河川である宇樽部川を対象に降雨時における流出特性について検討した。

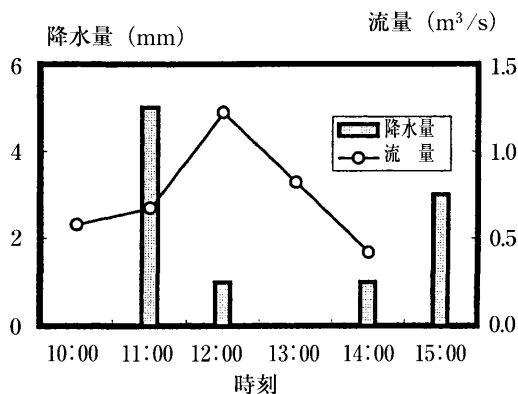


図26 降雨時における宇樽部川の流量の経時変化

流量の経時変化をみると、降雨直後から流量が増加しはじめ、短時間に最大ピークになることから、降雨の流量に及ぼす効果は早いようである。また、集水域が小さいためか、晴天時と比較して流量の増加もあまり大きくないようである (図26)。

なお、採水時には降雨であったことから、晴天時のデータとして、1999年6月8日、6月29日の平均値を用いた。

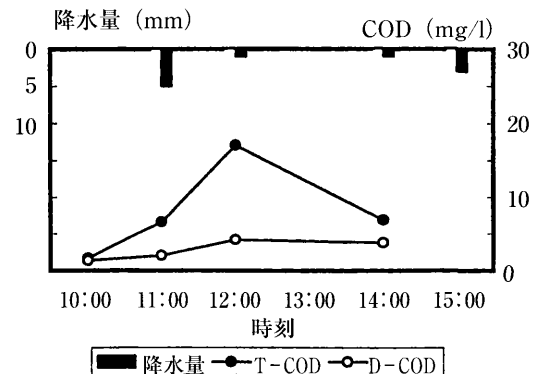


図27 降雨時の宇樽部川における形態別COD濃度の経時変化 (2000年6月14日)

形態別COD濃度の経時変化をみると、T-CODはほぼ流量の経時変化に連動していたが、D-CODは必ずしも連動していなかった。この経時変動パターンはSS，窒素，リンの濃度・負荷量ともほぼ同様であった (図27)。

表8 降雨時での宇樽部川からの流入負荷量の影響

項目	宇樽部川		
	晴天時	晴天時	降雨時
流量 (m ³ /s)	1.66	0.58	1.22
T-COD (g/s)	3.2	0.92	17.1
D-COD (g/s)	2.4	0.72	4.2
SS (g/s)	4.8	0.69	124
T-N (g/s)	0.29	0.11	1.68
DTN (g/s)	0.18	0.05	0.45
NO ₃ -N (g/s)	0.12	0.04	0.38
T-P (g/s)	0.054	0.014	0.155
DTP (g/s)	0.045	0.011	0.037
PO ₄ -P (g/s)	0.039	0.009	0.031

ここで、宇樽部川の最も高い負荷量を示した12時と晴天時調査から求めた流量，負荷量を比べると、瞬間値で、宇樽部川1河川のみで晴天時の全流入河川の負荷量を上回るケースも想定された。特に、SS負荷量が著しく増加していた。

一般的には、宇樽部川は河川改修工事があまり行われておらず、ブナ，ミズナラなどの自然森林が比較的良好に保全されていることから、降雨時には土壌の流出が抑制されると考えられる。

今回の降雨時調査では土壌流出によるSS成分由来のCOD、窒素・リンなどの増加が著しいことから森林も汚濁源の一つとなり得る¹³⁾と考えられた。

この要因として、未だ確認されていない小崩落による山崩れや裸地などの拡大による土壌の保持能力の低下が考えられた。これを確認するためには集水域全域を網羅する現地調査が必要不可欠であるが、集水域が自然林で占められていることから、多大な労力と時間を要することが予想される。このことから、土地利用形態、植生、標高、地質などの地理情報が得られる航空写真やGISを用いた手法¹⁴⁾が有効と考えられる。

一方、小崩落や裸地などが確認されたとしても、十和田湖は国立公園で、集水域の改変が厳しく制限されていることや景観の保全・育成が求められることから、従来の土木工学的な手法が採用されたい。

近年、生物機能を用いた環境修復法¹⁵⁾が注目されている。このうち、裸地などからの土壌流出防止対策として在来種による草地の育成や植林の有効性^{15, 16)}が検討されて良い。

4・5 漁獲による負荷量

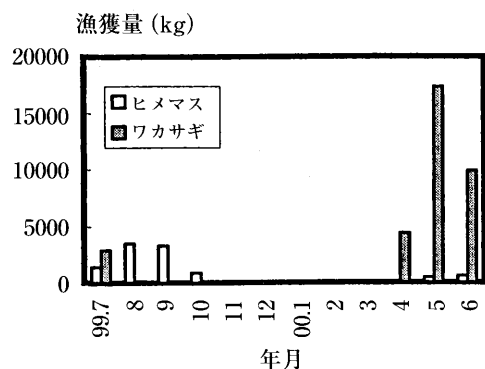


図28 十和田湖における月別のヒメマスとワカサギの漁獲量の推移 (1999年7月～2000年6月)

ヒメマスの漁期は4月から11月で、漁獲量はおよそ10トン、ワカサギの漁期は4月から7月で、漁獲量はおよそ34トンで、ヒメマスとワカサギの総漁獲量はおよそ44トンであった(図28)。

ここで、T-C、T-N及びT-P含有量の測定に用いたヒメマス、ワカサギの漁獲状況を見ると、1998年度のヒメマスの漁獲量は43トンで、近年としては最も高い漁獲量であった。一方、1999年度のワカサギの漁獲量は29.3トンで、比較的豊漁で、ヒメマス、ワカサギともに魚体は大型であった(表9)。

表9 十和田湖におけるヒメマスとワカサギのC, N, P含有量

採取年月日		1998年8月26日 (n=5)
ヒ	体長 (cm)	26.8 (26.5-27.5)*
メ	体高 (cm)	6.2 (6.0-6.5)
マ	体重 (g)	189.81 (178.90-197.80)
ス	C (%・生)	14.20 (12.32-16.74)
	N (%・生)	3.20 (2.56-3.62)
	P (%・生)	0.49 (0.46-0.52)
採取年月日		1999年6月10日 (n=75)
ワ	体長 (cm)	13.2 (11.1-15.1)
カ	体高 (cm)	1.7 (1.4-2.1)
サ	体重 (g)	9.20 (6.04-14.75)
ギ	C (%・生)	9.39 (8.75-10.32)
	N (%・生)	2.66 (2.47-2.95)
	P (%・生)	0.67 (0.60-0.71)

*: 平均 (最小-最大)

表10 十和田湖におけるヒメマスとワカサギ漁獲によるC, N及びPの乾燥重量換算の除去量 (1999年7月～2000年6月)

	ヒメマス	ワカサギ	合計
漁獲量 (kg)	10202.9	34440.0	44642.9
C (kg)	1448.8	3233.9	4682.7
N (kg)	326.5	916.1	1242.6
P (kg)	50.0	230.7	280.7

表11 ヒメマス・ワカサギ漁獲により除去されたT-N, T-Pの流出負荷量に占める割合 T-N (トン:%) T-P (トン:%)

項目	T-N (トン)	T-N (%)	T-P (トン)	T-P (%)
漁獲	1.25		0.28	
降水	79.0	(1.6)	2.19	(12.8)
河川	9.1	(13.7)	1.70	(16.4)
青撫	0.83	(150)	0.043	(651)
流入	88.9	(1.4)	3.93	(7.1)
流出	19.8	(6.3)	0.66	(42.4)

1999年7月～2000年6月にヒメマスとワカサギ漁獲により除去された窒素はおよそ1.25トン、リンはおよそ0.28トンであった(表10)。

ここで、ヒメマスとワカサギの漁獲により湖外へ除去されたT-N, T-P量と各経路の流出負荷量を比較すると、流入負荷量では降水水中のT-Nが高いため魚類に転換される窒素の割合は小さいが、魚類に転換されたT-Pの流出量は河川からの流出量の40%以上を占めていた(表11)。

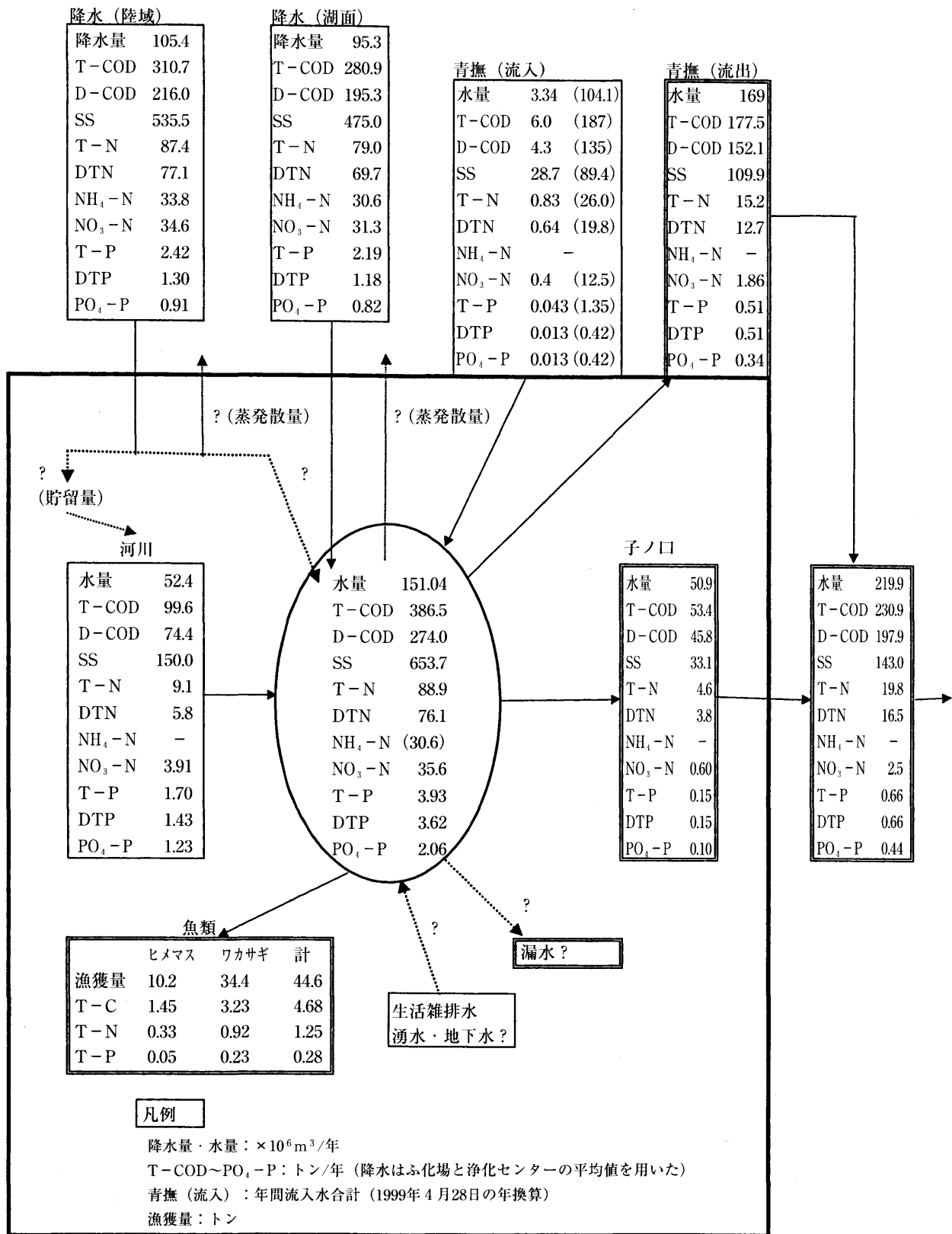


図29 十和田湖における降水，晴天時での河川及び漁獲による負荷量収支図
(1999年7月5日~2000年7月3日)

これは、十和田湖では植物プランクトンの増殖の制限因子がリンであることに関連しており、漁獲量が多いとリン欠乏に陥る可能性がある。

十和田湖ではヒメマスはワカサギと餌を競合するため、ヒメマス漁獲量は豊漁、不漁を繰り返し、漁獲量は極めて不安定である。一方、湖や河川では回帰したサケの枯死体からのリン溶出がリンの大きな供給源で、これが生物生産量を支えている¹⁸⁾とされている。十和田湖では、魚の遡上が銚子大滝によって妨げられ、湖内への魚の遡上によるリン供給がないことから豊漁年にはリンが欠乏し、植物プランクトン増殖の抑制→動物プランクトンの減少→餌不足による不漁を招くこともヒメマス漁獲量が不安定な要因の一つと考えられることから、リンからみた生物生産量と生物群集構造について検討して良いものと考えられた。

また、事業場からの発生量が最も多かった時期と考えられる1985～86年度に行った十和田湖周辺の休屋、宇樽部、子ノ口地区での排水調査では年間にT-Nは3.86トン、T-Pは0.564トンの発生量¹⁹⁾が見積もられている。

この排水調査で算出された窒素、リンの発生量とヒメマスとワカサギの漁獲により除去された窒素、リンの割合をみると、窒素はおよそ33%、リンはおよそ50%がヒメマスとワカサギ漁獲により湖外へ除去されたことになる。

これを換言すれば、ヒメマス、ワカサギの漁獲によって窒素・リン除去対策を行っていると思なすことが出来る。

十和田湖におけるヒメマス、ワカサギ漁獲は水産資源として経済的な価値のみでなく、浄化対策をはじめとする多面的な機能を加味して評価²⁰⁾する必要があるものと考えられる。

特に、十和田湖は「神秘的な湖水とヒメマス」が観光資源として価値をもつことから、良好な透明度を招くヒメマス-*Daphnia*優占系を回復・維持することが、排水対策などと比較した場合、どの程度の費用に相当するのか、対費用効果を検証して良い。

また、十和田湖では1980年代中葉から1990年代初頭にCODの悪化が認められているが、これは観光客増加による排水の湖内への流入とともに、漁獲不振により湖外への除去が行われなかったことによる湖内での有機物や栄養塩類の蓄積が考えられた。

4・6 十和田湖における晴天時の水・負量 収支と課題

今回、降水、河川及び漁獲による水及び負量収支図を作成した(図29)。

この収支図から、

- ・直接、湖面に降下する降水由来の水及び負荷量が多いこと
- ・降雨時、融雪期における河川、面源からの水及び負荷量が汚濁要因の一つと考えられること
- ・青撫からの逆送水は融雪期の春季、秋季の短時間に集中して湖内に流入することから湖水への影響が懸念されること
- ・漁獲によるリンの除去効果が大きいこと

が明らかになった。

今後、水収支調査では

- ・湖面や森林などの蒸発散量
- ・降雨時、融雪期における河川、面源からの流入量
- ・生活雑排水
- ・湧水・地下水の有無

に着目した調査と評価が必要である。

一方、負荷量調査では

- ・有機物汚濁の指標としてCOD_{Mn}法が採用されているが、COD_{Mn}法は酸化力が弱く、かつ、有機物により酸化率が異なることから、有機物量の絶対量が把握できない欠点を有している。このことから、有機物量の収支ではTOC、DOCで行うとともに、CODなどの有機物の存在形態とその起源を明らかにすること
- ・逆送水は融雪期の春季と秋季の短期間に大量に流入する可能性があることから、通年を通じた測定と評価が必要である
- ・宇樽部川など、数河川からの負荷量が多いことから、降雨時、融雪期において、これら河川を対象とした負荷量調査が必要である
- ・面源からの負荷量の把握と評価
- ・漁獲による浄化機能の評価
- ・過大な漁獲はリン欠乏を招き、生態系の攪乱を引き起こす恐れがあることから、リンの収支と環境収容力に見合う生物生産量の評価

などに考慮し、より精度の高い水・負荷量収支図を作成することが有効な削減対策のために必要である。

5・まとめ

湖の汚濁は、湖により様々な様相を呈するが、その要因として過剰な負荷量の流入と自浄作用の低下に起因する。

貧栄養湖である十和田湖は緩衝能に乏しいことから、僅かな生態系や集水域の変化にも鋭敏に反応すると考えられる。

十和田湖で起きた生態系の変化が自浄作用の低下を招いた例として、1980年代中葉までのヒメマス-*Daphnia*系が優占した時期に植物プランクトン→動物プランクトン→魚類を巡る植物連鎖網が効率良く機能し、良好な透明度と安定したヒメマス漁獲量が確保されていた。

一方、1980年代中葉以降、ワカサギ-*Bosmina*系が優占した時期には、ワカサギが小型の動物プランクトンをも捕食できるという僅かの食性の違いにより、ワカサギが大型の動物プランクトン、その幼生までを捕食した結果、捕食を免れ、優占した小型の動物プランクトンが食べ残した大型の植物プランクトンが増殖したため、透明度の低下とCODの上昇を招いたことが挙げられる。

1997年秋季～1999年にヒメマス-*Daphnia*系が優占し、透明度の上昇とクロロフィル-aの減少にもかかわらず、CODの改善が認められないことから、CODや窒素・リンなどの有機物や栄養塩類の過剰な流入が要因と考えられた。

これは、十和田湖において「良好な水質と安定したヒメマス漁獲量」の双方を満足するためには、ヒメマス-*Daphnia*系を回復・維持する漁獲管理によるトップダウン効果と負荷量削減に向けた水質管理によるボトムアップ効果の双方を有機的に機能させる対策が必要であることを示している。

共同研究から、魚類管理に向けた指針が提示されたことから、負荷量削減の水質管理に向けて、1999年7月～2000年6月に水収支調査及び降水、河川、漁獲による負荷量調査を行った。

その結果、

- (1) 水収支は流出量がおおよそ $220 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{年}$ 、流入量がおおよそ $150 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{年}$ で、残りは降雨時、融雪期の流入と考えられた。
- (2) 流入水量では直接、湖面に降下する降水がおおよそ60%を占め、河川がおおよそ35%、青撫からの逆送水はおおよそ2.2%であった。
- (3) 逆送水の流入は融雪期に集中していることから、通年を通じた評価と削減対策が必要であると考えられた。
- (4) 水位はワカサギ産卵期に最高、ヒメマス産卵期に最低であることから、この水位変動が魚類管理に及ぼす影響を検討する必要があるものと考えられた。
- (5) 降水及び晴天時での河川ではT-COD、D-CODともに1 mg/lを超える場合が多かった。
- (6) 窒素・リンを形態別にみると、降水ではアンモニア性窒素と硝酸性窒素が、河川では硝酸性窒素が高く、河川ではリン酸態リンが高かった。
- (7) 降水と晴天時での河川負荷量を比べると、降水からの負荷量が河川を上回っており、特に窒素成分が顕著であった。
- (8) 晴天時における河川からの負荷量は宇樽部川、大川岱川をはじめとする数河川からの負荷量が大部分であった。
- (9) 漁獲によるリンの除去効果が大きい、過大な漁獲量はリン欠乏をもたらす恐れがあることから、

十和田湖の環境収容力に見合う魚類管理が必要と考えられた。

- 一方、宇樽部川を対象とした降雨時の時間採水調査では、
- (10) 降雨時の負荷量は晴天時における全河川流入負荷量を上回る可能性がある。
 - (11) 景観の保全・育成に考慮した降雨時における土壌流出防止対策が必要と考えられた。

文 献

- 1) 高村 典子, 他: ワカサギの導入に伴う十和田湖の生態系の変化について, 国立環境研究所研究報告, 146 1-15, 1999.
- 2) 高村 典子, 他: ワカサギからヒメマスへ, 1980年代と逆の優占魚種の変化がプランクトン群集と水質に及ぼした影響について-1995-1997年の調査結果から, 国立環境研究所研究報告, 146, 16-26, 1999.
- 3) 三上 一, 他: 十和田湖における透明度と生物群集の変遷, 青森県環境保健センター研究報告, 8, 15-26, 1997.
- 4) 三上 一, 他: 十和田湖の透明度に及ぼす魚類の影響 (1995~97), 青森県環境保健センター研究報告, 10, 31-44, 1999.
- 5) 埴山 雅秀: 十和田湖のヒメマス資源管理, 国立環境研究所研究報告, 146, 27-35, 1999.
- 6) 鈴木 俊哉, 他: 十和田湖におけるヒメマスとワカサギの個体群変動, 国立環境研究所研究報告, 146, 17-26, 1999.
- 7) 東奥日報新聞 (2000) 十和田湖にまた脅威の親外来魚-ブラウントラウト確認, 11月23日付け.
- 8) 大手 信人: 森林の環境保全機能の評価: 水量と水質の視点から, 第40回日本水環境学会セミナー講演資料集 環境・生態系の評価-理論と事例 9-26, 2000.
- 9) 手代森 光仁, 他: 大気降水物の性状と湖沼の富栄養化, 青森県公害センター所報, 7, 101-104, 1985.
- 10) 青森県: 平成10年度公共用水及び地下水の水質測定結果, 181, 2000.
- 11) 今井 章雄, 他: 琵琶湖湖水及び流入河川中の溶存有機物の分画, 陸水学雑誌, 59, 53-68, 1998.
- 12) 三上 一, 他: 十和田湖の水位と流入河川の負荷量 (1998), 国立環境研究所研究報告, 146, 114-125, 1999.
- 13) 藤井 滋穂, 他: 琵琶湖集水域からの晴天時総負荷量における森林の影響, 第2回日本水環境学会シンポジウム講演集, 106-107, 2000.
- 14) 増田 貴則, 他: GISを用いた面源からの汚濁負荷量の推定に関する研究-琵琶湖流域を対象として-, 第2回日本水環境学会シンポジウム講演集, 86-87, 1999.

- 15) 須藤 隆一編：環境修復のための生体工学. 講談社サイエンティフィック, 東京, 2000.
- 16) Montgomery D.R : What's best on the banks?, *Nature*, 388, 328-329, 1997.
- 17) 神奈川県：自然にやさしい技術の100事例－人と自然との共生をめざして. 1994.
- 18) Moore P.D : Nutrient consequences of salmon spread, *Nature*, 396, 314-315, 1998.
- 19) 根岸 勝信, 他：十和田湖周辺事業場の排水調査, 青森県公害センター所報, 8, 98-104, 1987.
- 20) 山室 真澄：食物連鎖を利用した水質浄化機能の定量化, 水環境学会誌, 23, 710-715, 2000.
- 21) 福島 武彦, 他：湖沼の有機物指標, 水環境学会誌, 20, 238-245-, 1997.

Abstract

Load surveys at Lake Towada (1999-2000)

Hajime Mikami, Ikuyo Kudo, Hisashi Nozawa, Taketo Jin and Toshiya Maeda

Surveys of water balance and loads from precipitation, river water, on clear days, and fishery were conducted at Lake Towada during a period from July 1999 to June 2000.

For water balance during the period excluding rainy days and the snow-melting season, the total water inflow was 151.04×10^6 m³/year and the total water outflow 219.6×10^6 m³/year. The total load inflow from precipitation and river water was as follows: T-COD, 386.5 t/year; D-COD, 274.0 t/year; T-N, 88.9 t/year; and T-P, 3.93 t/year. The load outflow was 230.9 t, 197.9 t, 19.8 t, and 0.66 t, respectively. It was estimated that 1.25 t/year of T-N and 0.28 t/year of T-P were removed from the lake through capture of kokanees and pond smelts. Future studies are needed to determine water balance and load at rainfall and during the snow-melting season.

It is necessary to identify load throughout the year to monitor water quality for the reduction of COD and so forth, since load from river water at the time of backward flow and rainfalls may have a great impact on lake water. Fish management is also necessary since the dominant system of kokanee-Daphnia was found to improve transparency.

Key words : lake, atmospheric precipitation, river, fish and load

粒度組成からみた陸奥湾底質中の栄養塩類の堆積状況

三上 一 早狩 進

閉鎖性海域である陸奥湾41地点において底質の粒度組成がCODや栄養塩類であるT-N, T-Pなどの堆積状況に及ぼす影響について調査した。その結果, 湾中部及び青森市, むつ市の河口域ではシルト成分が, 沿岸部では粗砂～細砂が多いことから, 粒度分布は河口部では人為的な影響を, その他の海域では水深と海流の影響を受けていることが考えられた。リンを除いた強熱減量, COD, MBAS, クロロフィル分解物, T-C, T-Nは粒度組成が細かくなるとともに, 含有量が高く, 項目間でも良い相関が認められたことから, 粒度組成が堆積状況に大きな影響を与えていた。一方, リンは粒度組成や項目間では相関が認められないことから, リンとその他の項目では構成成分や起源に差があることが示唆された。

Key words : closed sea, sediment, particle size distribution & eutrophication

1. はじめに

底質が果たす機能と役割を「場」に注目してみると,

- (1) 貯蔵の場
- (2) 供給の場
- (3) 生物棲息の場
- (4) 浄化の場

など, 底質は多様な機能を発現する場である。

底質は陸域, 或いは, 大気降下物起源や内部生産された溶存・粒子状物質が海流などにより輸送され, 沈降, 堆積する貯蔵の場であることから, 集水域の汚濁の過程や歴史を知ること^{1, 2)}ができる。

一方, 堆積した底質中の窒素・燐などの栄養塩類をはじめとする物質はベントスや微生物により有機物が無機化されたり, 巻上げなどにより, 水中に回帰することから栄養塩類や汚濁物質の供給の場としての役割を担うものと考えられる。

また, ベントスや海草などが生息する場でもあることから, 生物種や生産量に直接的な影響を及ぼしている。

更に, 干潟や沿岸帯では, 生物による浄化機能発現の場でもあるばかりでなく, 水鳥などを育み, 生物多様性を保持する場でもあることなど, 底質環境は複雑な構造と多様な機能をもつ。

ここでは, 陸奥湾の底質を例に, 底質を貯蔵の場として考えた場合, 粒度組成が底質の中の栄養塩類など堆積状況に及ぼす影響について報告する。

2・陸奥湾の概況

陸奥湾は本州最北端に位置し, 津軽半島と下北半島に囲まれ, 最狭部約10.5kmの平館海峡を通じて津軽海峡に連絡している。陸奥湾は湾の南側の中央部に突出している夏泊半島の犬島と下北半島の牛首崎を結ぶ線により西

表1 陸奥湾の諸元

流域面積 (km ²)	2,492.03
水田 (km ² : %)	117.48 (4.71)
畑 (km ² : %)	134.59 (5.40)
山林 (km ² : %)	1,890.20 (75.8)
市街地 (km ² : %)	108.50 (4.35)
その他 (km ² : %)	241.06 (9.74)
流域人口 (人)	419,364
下水道普及率 (%)	34.9
湾面積 (km ²)	1,600
海岸延長 (km)	およそ250
最大水深 (m)	およそ 80
平均水深 (m)	およそ 38

出典：むつ湾アクアフレッシュ計画³⁾ 1997.

湾と東湾に分けられている。湾面積は西湾約640km², 東湾約1,020km², 全湾面積約1,660km²である。陸奥湾には2市6町4村(青森市, むつ市, 川内町, 横浜町, 野辺地町, 東北町, 平内町, 蟹田町, 脇野沢村, 東通村, 蓬田村, 平館村)が隣接し, 流域面積約2190km², 海岸線246kmで, 県全体のおよそ26%を, 流域人口およそ42万で, 県全体のおよそ28%を占めている。水質汚濁の主要な発生源である生活雑排水対策の下水道整備は青森市のみが共用されている(図1)。

流入河川は堤川をはじめとする中小の2級以下の河川で, 西湾では東湾の2倍以上の陸水が流入している。

湾口部では水深70mを超えるが, 湾内の平均水深は約38mで, 湾中央部の水深40～50mで, 平坦な地形になっている(図2)。

陸奥湾に流入する外海水は対馬暖流を起源とし, 津軽海峡から湾内に流入する海水は平館海峡西側を南下し,

蟹田沖で東に向きを変え、大島沖合から東湾に入り、東湾西岸沿いに南下して反時計回りに回った後、平館海峡東側から湾外に流出する。滞留時間は春季の豊水期では50~100日程度³⁾といわれ、ホタテ養殖業が盛んな閉鎖性度が強い湾である(図3)。

1973~74年にCODに係る環境基準が湾中央部ではA類型に、河口部・港湾部ではB, C類型に類型指定された。

1997年に湾内全域が窒素・リンに係る環境基準のI類型(全窒素:0.2mg/l以下, 全リン:0.02mg/l以下)に指定された。

陸奥湾の水環境は良好に推移しているが、閉鎖性海域で、水質汚濁が進行した場合、改善が困難であることから、青森県では「恵み豊かな青い海を次世代へ」を水質保全目標とした「むつ湾アクアフレッシュ計画」を1997年9月に策定し、水質保全に取り組んでいる⁴⁾。

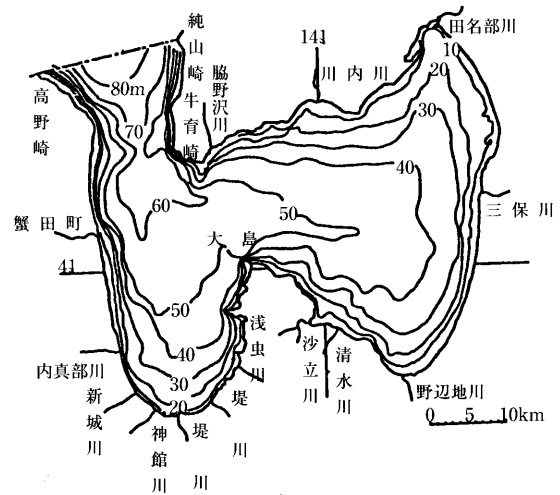


図2 陸奥湾の海底地形図

(出典: 陸奥湾水質環境予測調査報告書 1981 p.43)

3・調査方法

調査は1991年8月27日~28日で、41地点においてスミスマッキンタイヤ採泥器により採取した表層泥を採取し、分析に供するまで冷凍保存した(図4)。冷凍保存した底質を実験開始時に解凍し、2mmのフルイを通して、レキ、貝殻等を除いた後、遠心分離(3,000rpm; 30min)を行った。遠心分離後、試料を均一に混合し、粒度分布、COD、クロロフィル分解物は湿泥を、強熱減量、T-C, T-N, T-P, MBASは一夜50℃で乾燥器により乾燥し、メノウ粉碎器により粉碎したものを試料とした。CNの分析はCNコーダ計SUMIGRAPH NC-90Aによった。

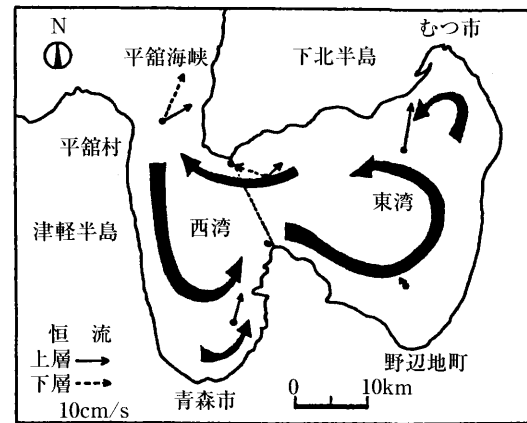


図3 陸奥湾の恒流概念図

(西田より転記⁴⁾)

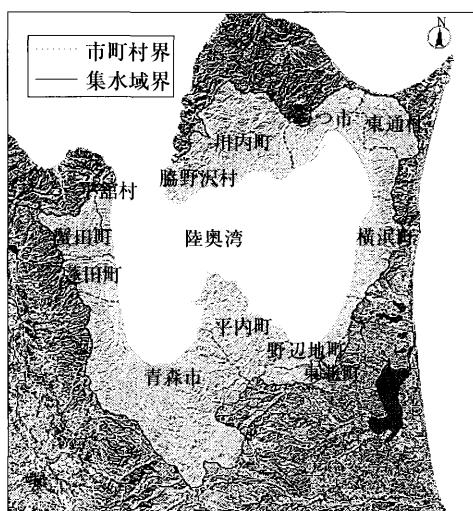


図1 陸奥湾の集水域

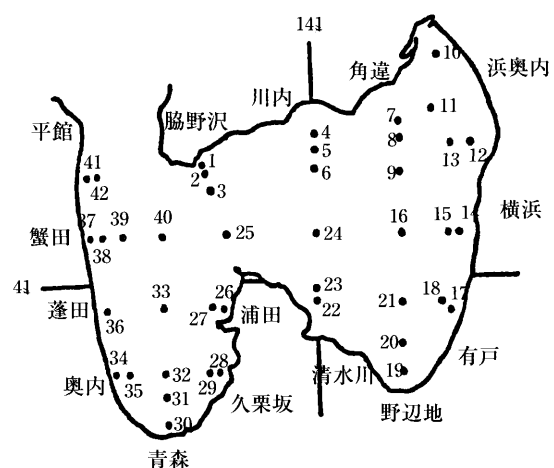


図4 調査地点図

フルイわけは湿泥をF(1): 2000-850 μ m, F(2): 850-425 μ m, F(3): 425-212 μ m, F(4): 212-106 μ m, F

(5) : 106-53 μm , F(6) : 53-38 μm , F(7) : 38 μm 以下の7分画とした。今回、粒度組成と含有される成分との関係を現場により近い状態でみるため、過酸化水素などによる有機物の分解は行わなかった。

4・結果と考察

4・1 水質の概要

陸奥湾では湾内15地点の水深0.5m層において、5～10月に1回/月の頻度で、公共用水測定が行われている(図5)。

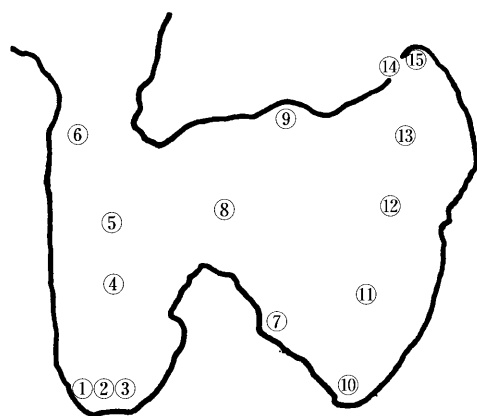
ここでは、1997年度の透明度、COD、T-N、T-Pの測定結果⁵⁾及び「むつ湾アクアフレッシュ計画」による水質目標値から水質の現況を概観した(表2)。

表2 水質目標値

項目	水質目標値
COD (75%値)	1.6mg/l以下
全窒素	0.11mg/l以下
全リン	0.011mg/l以下

注) 水質目標値は全測定地点の平均値である。

透明度は河口部・港湾部では低く、季節変動幅も少なかった。湾中央部では高く、夏季には透明度が20mを超えることが多く、変動幅も大きかった。



- 1) 青森港西(木材港:C) 2) 青森港東(本港:C)
- 3) 堤川河口1km沖(B) 4) 青森湾中央(A)
- 5) 蟹田1km沖(A) 6) 平館1km沖(A)
- 7) 小湊港中央(B) 8) 陸奥湾中央(A)
- 9) 川内港中央(B) 10) 野辺地港中央(B)
- 11) 横浜沖(A) 12) 大湊湾中央(A)
- 13) 大湊港(B) 14) 大湊港(芦崎:B)
- 15) 大湊港(田名部川河口:C)

()内はCODの類型指定

図5 陸奥湾における公共用水測定地点

表3 1997年度陸奥湾の水質の概要

項目	測定範囲	平均値	標準偏差
透明度 (m)	全体	8.6	(2.1-22.2)
	河口・港湾部	5.1	(2.1-9.5)
	湾中央部	12.5	(5.9-22.2)
COD (mg/l)	全体	1.7	(1.1-3.1)
	河口・港湾部	1.9	(1.1-3.1)
	湾中央部	1.4	(1.1-2.6)
T-N (mg/l)	全体	0.13	(0.06-0.40)
	河口・港湾部	0.16	(0.08-0.40)
	湾中央部	0.10	(0.06-0.15)
T-P (mg/l)	全体	0.012	(0.005-0.041)
	河口・港湾部	0.015	(0.007-0.041)
	湾中央部	0.008	(0.005-0.017)

COD、T-N、T-Pともに環境基準値を満たしており、特に、湾中央部では三項目ともに低いレベルで推移していることから、湾中央部は貧栄養的な海域といえる様である。

水質目標値でみると、河口部・港湾部では水質目標値を超える場合が多く、変動幅も大きいことから、河川からの人為的な汚濁の流入が考えられた。湾中央部ではCOD、T-Pともに目標値を下回ることが多いが、T-Nでは目標値を超える場合が多く見受けられた(図6～9;表2～3)。

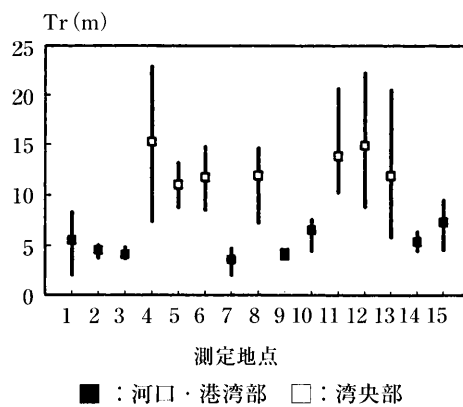


図6 1997年度陸奥湾の透明度

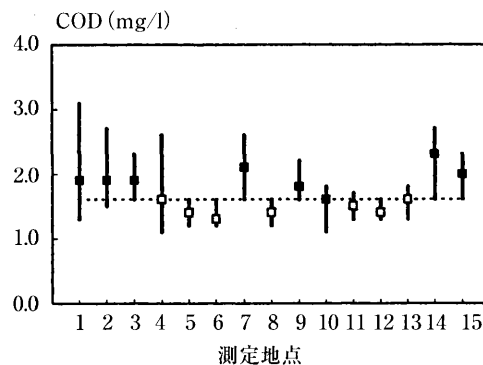


図7 1997年度陸奥湾のCOD

4・2 粒度組成と成分量の関係

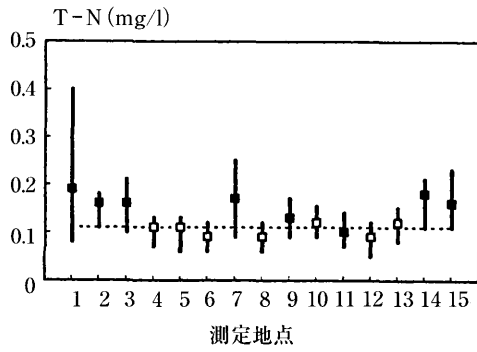


図8 1997年度陸奥湾のT-N

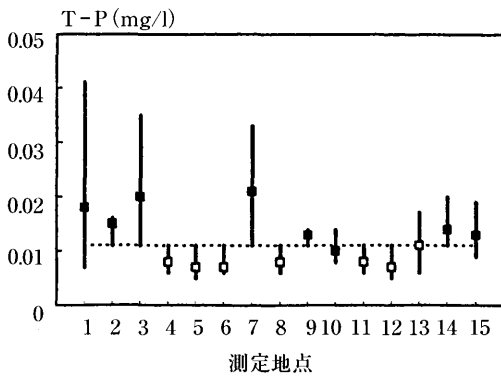


図9 1997年度陸奥湾のT-P

近年、湖沼や閉鎖性海域では排水処理が行われているにもかかわらず、難分解性の溶存有機物によるCODの漸増が問題^{6, 7)}となっている。水質目標値でみると、港湾部、河口部では目標値を超える恐れがあることから、今後の動向に注意が必要である。

表4 基礎統計量 (乾泥換算; n = 41)

項目	単位	平均	最小	最大	標準偏差
水深	(m)	34.0	13.8	58.0	12.9
IL	(%)	6.5	1.9	14.0	3.37
COD	(O ₂ mg/g)	16.5	2.2	52.6	11.9
Chl*		77.0	20.6	191	38.3
MBAS	(mg/kg)	15.0	0.4	46.3	11.2
T-C	(g/kg)	13.2	2.2	35.6	8.06
T-N	(g/kg)	1.14	0.10	2.50	0.717
T-P	(g/kg)	0.46	0.22	1.37	0.181

*) SCPP/100g:Sedimentary Chlorophyll Degradation Product Unit.

各フラクションに分画した粒度と各成分、成分間での相関をみると、T-Pを除いた項目ではF(1)~F(4)が負の相関、F(6)とF(7)が正の相関が認められた。

F(5)の粒径105-53μmを境にして相関が正と負に分かれることから、粒度組成が底質の質と量を規定する因子で、底質の評価には粒度組成が重要であることがわかる。

粒度毎の成分量を知ることは堆積機構を明らかにする上で有効であるといわれているが、分析には多大な労力と時間を要する。

一般的に、粒度が細くなると底質中の成分量が多くなることが知られている^{10, 11)}。

今回求めた相関図表では、T-Pを除いた成分と最も細かい粒度であるF(7)とは正の良い相関が認められた(表5)。

表5 陸奥湾底質の相関図表 (1992年; n = 41)

	水深	F(1)	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)	F(7)	IL	COD	Chl	MBAS	T-C	T-N	T-P
水深	1.00														
F(1)	-0.36	1.00													
F(2)	-0.42	0.63	1.00												
F(3)	-0.52	0.01	0.39	1.00											
F(4)	-0.37	-0.06	0.06	0.47	1.00										
F(5)	0.15	-0.31	-0.47	-0.52	0.13	1.00									
F(6)	0.56	-0.41	-0.62	-0.72	-0.68	0.43	1.00								
F(7)	0.64	-0.36	-0.55	-0.68	-0.78	0.07	0.85	1.00							
IL	0.57	0.35	-0.55	-0.72	-0.75	0.18	0.84	0.96	1.00						
COD	0.56	-0.38	-0.59	-0.69	-0.67	0.16	0.80	0.94	0.93	1.00					
Chl	0.53	-0.41	-0.57	-0.56	-0.65	0.12	0.80	0.87	0.83	0.87	1.00				
MBAS	0.52	-0.31	-0.45	-0.61	-0.63	0.11	0.70	0.83	0.80	0.84	0.76	1.00			
T-C	0.50	-0.32	-0.49	-0.67	-0.77	0.11	0.80	0.94	0.97	0.93	0.86	0.82	1.00		
T-N	0.63	-0.37	-0.55	-0.69	-0.78	0.12	0.86	0.99	0.97	0.95	0.88	0.84	0.96	1.00	
T-P	0.09	0.11	0.05	-0.20	-0.10	0.07	0.06	0.08	0.09	0.08	0.11	0.18	0.09	0.11	1.00

ここでは、粒度が $38\mu\text{m}$ 以下の部分に含有される割合を含泥率とし、各成分量との関係を検討した。

強熱減量、COD、クロロフィル分解物、T-C及びT-Nの5成分は含泥率が高くなるとともに、含有量も多くなるというほぼ同じパターンを示すことから、その起源、構成成分や堆積状況が類似していることが示唆された。MBASは強熱減量などと同様に、含泥率が高くなると含有量が多くなるが、バラツキが大きく、異なる挙動を示した。一方、T-Pは含泥率には依存せず、他の成分とは異なっていた(図10~16)。

4・3 粒度による底質の分布状況

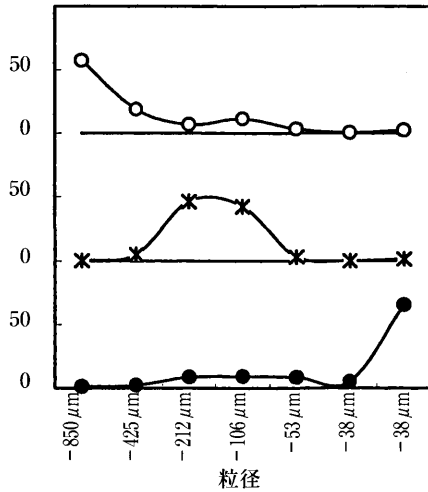


図17 粒度組成のパターン

F(1)~F(7)に分画した粒度組成をみると、粒度が小さい分画部にピークをもつもの(No.2)、粒径が大き分画部にピークをもつもの(No.17)、その中間型(No.3)の三タイプに区分された(図17)。

このことから、F(1)~F(7)に分画したものを粗砂($2000\sim 212\mu\text{m}$)、細砂($212\sim 38\mu\text{m}$)、シルト・粘土($38\mu\text{m}$ 以下)に区分し、スプライン法によりコンターマップ(8)を作成して、湾内全域の粒度分布状況を見ると、青森市、むつ市の一部、河口部・港湾部を除いた沿岸域では粗砂~細砂が主であったが、川内港沖(No.5~8)では粗砂が、平館海峡の西岸(No.41~42)では細砂が卓越していた。湾中部及び青森市・むつ市の一部河口部・港湾部ではシルト・粘土が主で、このシルト・粘土層は数mに及び、現在でも成長している⁹⁾といわれている。

湾内での粒度組成が沿岸帯と湾中部では顕著に異なることから例えば、底質を「ベントスの棲息する場」として考えた場合、この粒度組成の違いがベントスの棲息環境に及ぼす影響に興味をもたれる^{9, 10)}。

粗砂~細砂は沿岸域に、シルト・粘土は主に水深40~60mと深い湾中部に堆積しているとともに、湾中部におけるシルト・粘土は湾内の潮流方向にほぼ一致した地点に分布している様である。

これは陸域起源、内部生産された粒子状物質が潮流により移送される過程で、粒度が大きく比重が重い粒子は速やかに沿岸域に沈降し堆積するが、シルト・粘土は粒度が小さく比重も軽いため、潮流により湾中部に移送され凹地に堆積したためと考えられた。

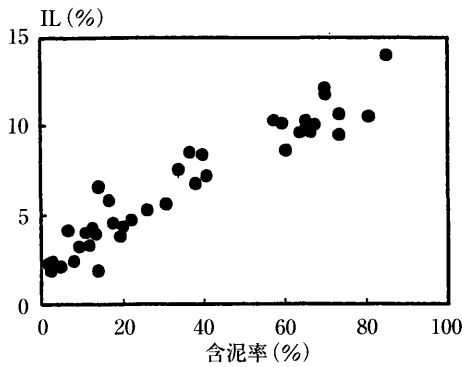


図10 陸奥湾底質中の強熱減量と含泥率の関係

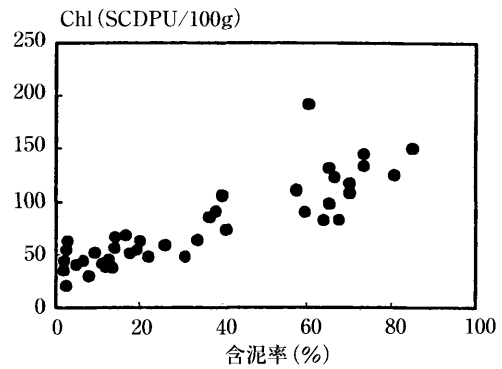


図12 陸奥湾底質中のクロロフィル分解物と含泥率の関係

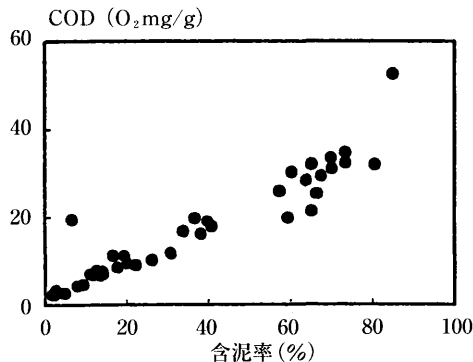


図11 陸奥湾底質中のCODと含泥率の関係

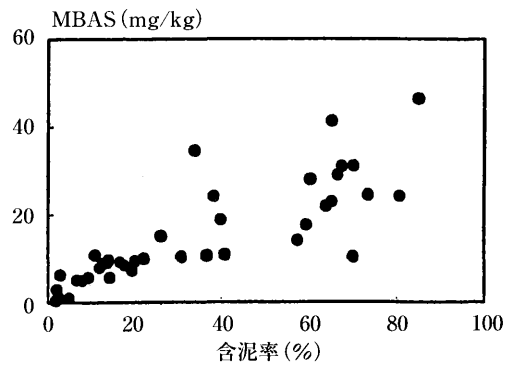


図13 陸奥湾底質中のMBASと含泥率の関係

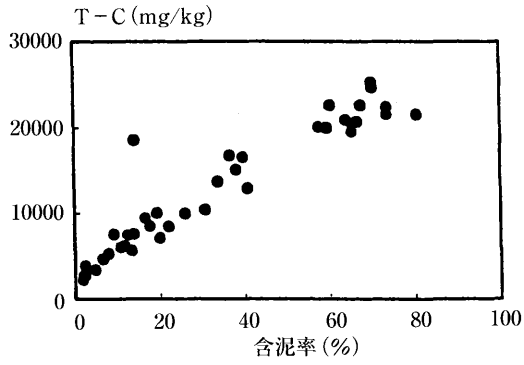


図14 陸奥湾底質中のT-Cと含泥率の関係

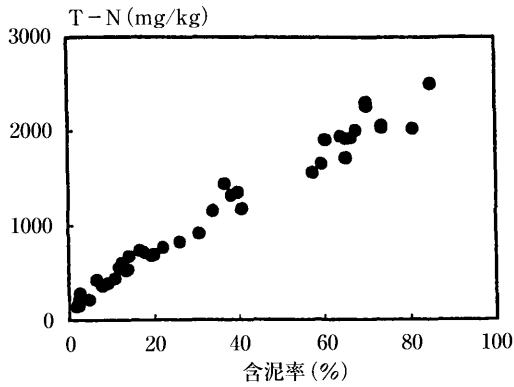


図15 陸奥湾底質中のT-Nと含泥率の関係

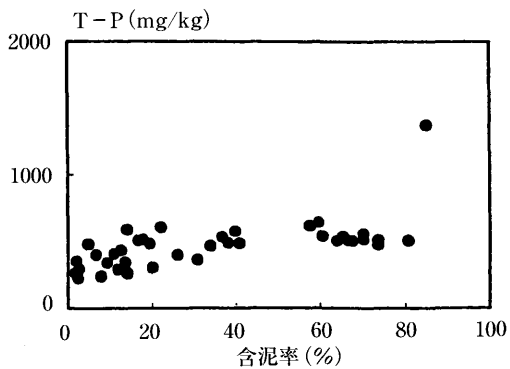
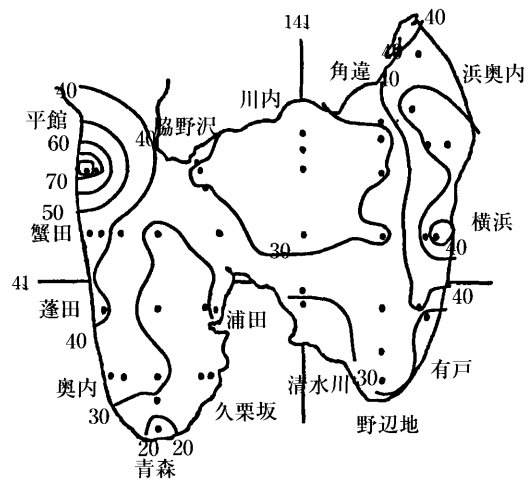
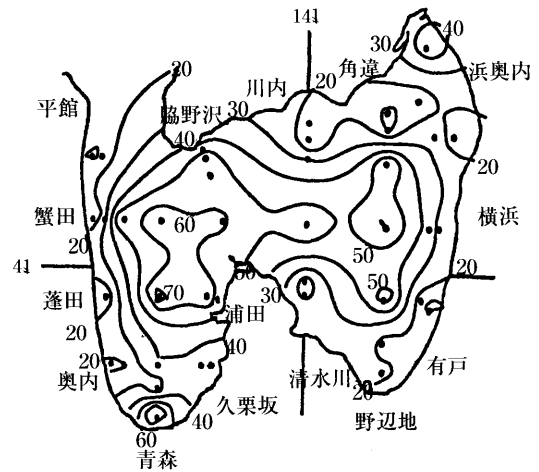


図16 陸奥湾底質中のT-Pと含泥率の関係



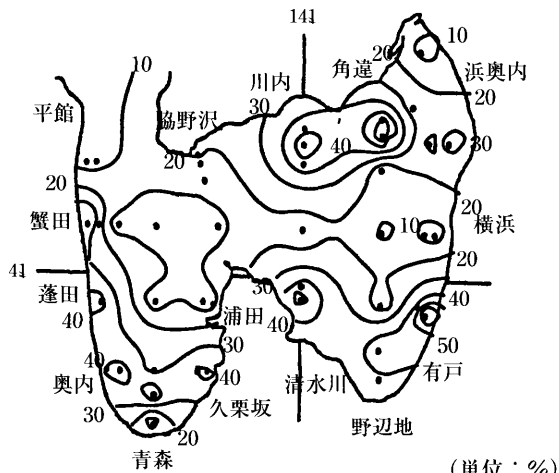
(単位：%)

図19 陸奥湾底質中の細砂の分布状況



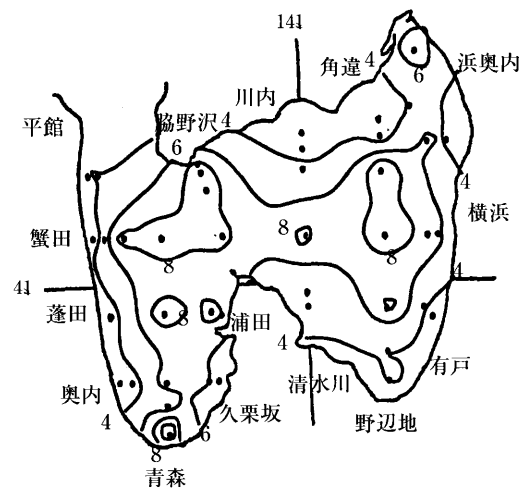
(単位：%)

図20 陸奥湾底質中のシルト・粘土の分布状況



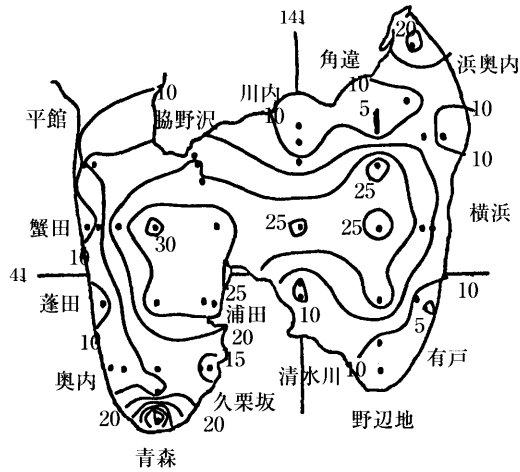
(単位：%)

図18 陸奥湾底質中の粗砂の分布状況



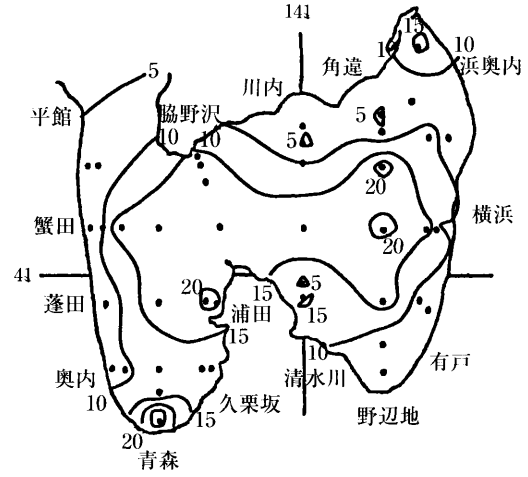
(単位：%)

図21 陸奥湾底質中の強熱減量の分布状況



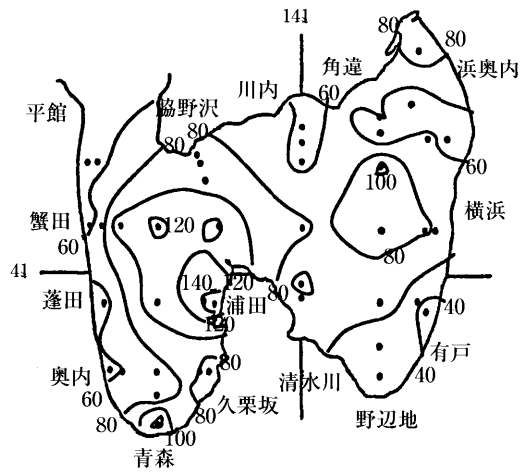
(単位：O2mg/g)

図22 陸奥湾底質中のCODの分布状況



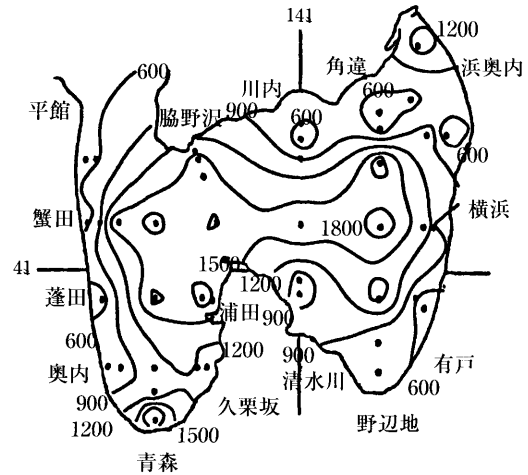
(単位：g/kg)

図25 陸奥湾底質中のT-Cの分布状況



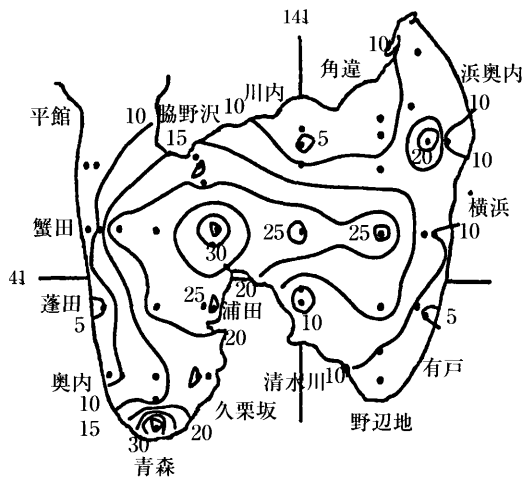
(単位：SCPP/100g)

図23 陸奥湾底質中のクロロフィル分解物の分布状況



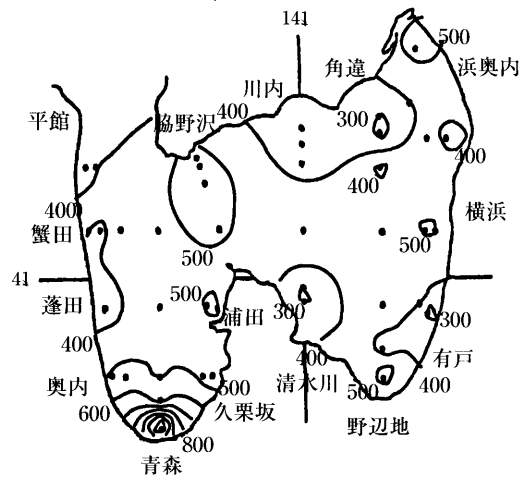
(単位：mg/kg)

図26 陸奥湾底質中のT-Nの分布状況



(単位：mg/kg)

図24 陸奥湾底質中のMBASの分布状況



(単位：mg/kg)

図27 陸奥湾底質中のT-Pの分布状況

一方、シルト・粘土層が堆積している水深10~20mと浅いNo.10とNo.30では、人口が多く、比較的大きい河川が流入する青森市、むつ市を後背地としていることから、河川の影響が考えられた(図18~20)。

ここで、湾内全域における各成分量の分布状況を見ると、T-Pを除いた6成分はほぼシルト・粘土と類似した分布状況を示していた。これは、これら6成分は含泥率と良い正の相関をもつことを反映していたためと考えられた。(図21~26)

これらの成分は有機物汚濁の指標でその起源や構成成分がほぼ同じと考えられるが、人間活動に起因する流入負荷量と内部生産量の比率を求めることが陸奥湾底質の堆積機構を把握する上で重要な課題になる。

その際、何を指標とするかが問題になる。例えば、陰イオン界面活性剤の指標であるMBASは典型的な人為的な汚濁源で、湾中央部でも高い濃度分布を示しているが、これが陰イオン界面活性剤であるのか、或いは、分解性がどの程度であるのかなど、検討すべき課題は多いようである。

一方、T-Pの堆積状況は異なっていた。特に青森市の河口部・港湾部に位置するNo.30ではT-Pが著しく高かった要因として、生活雑排水とともに堤川水系における高濃度リン排出源の影響^{13, 14)}が考えられた。(図27)

湾内におけるT-Pの分布状況が他の成分と著しく異なる要因として、底質中でリンがどのような存在形態であるのかが問題^{15, 16)}となる。底質中に堆積したリンは存在形態により、ある種の条件下で溶出することが知られている。このためリンの存在形態は水質の汚濁状況と密接に関連するとともに、栄養塩類であるリンの重要な供給源ともなることから、リンの存在形態の解明が課題である。

5・まとめ

閉鎖性海域である陸奥湾41地点において粒度組成が有機物汚濁の指標であるCOD、T-N、T-Pなどの堆積状況に及ぼす影響について検討した。

その結果、

- (1) 透明度は河口部・港湾部では低く、湾中央部では夏季に上昇し20mを超える場合もあった。
- (2) 水質の現況はCOD、T-N、T-Pともに環境基準地を満たしていたが、河口部・港湾部では水質目標値を超える恐れがあった。
- (3) 湾内における粒度分布をみると、沿岸帯は粗砂~細砂が、青森市、むつ市の地先及び湾中央部ではシルト・粘土が卓越しており、その分布は潮流方向に沿うことから潮流の影響が考えられた。
- (4) 粒度組成と成分間の相関をみると、T-Pを除いた成分では、53 μ m以下の含泥率と良い正の相関が認められ、底質中の堆積状況は粒度組成に大きく依存

していた。

- (5) 湾内の堆積状況の分布をみると、T-Pを除いた成分ではシルト・粘土の分布状況と類似した分布状況を示していた。
- (6) T-Pは粒度組成に依存せず、他の成分とも異なる分布状況を示すことから、存在形態の把握が課題となった。

文 献

- 1) 野村 真美, 他: 有機スズ化合物による陸奥湾底質の汚染調査, 青森県環境保健センター研究報告, 3, 20-24, 1992.
- 2) 石塚 伸一, 他: 陸奥湾における底質中化合物の水平分布特性, 青森県環境保健センター研究報告, 4, 47-59, 1993.
- 3) 青森県: むつ湾アクアフレッシュ計画-恵み豊かな青い海を次世代へ-, 平成9年5月, 青森県:
- 4) 奈良 忠明・西田 修三: 日本の水環境2-東北編- 184-189, 技報堂出版, 2000.
- 5) 平成10年度公共用水域及び地下水の水質測定結果, 203-217, 2000.
- 6) 平成12年度富山県環境科学センター年報: 業務報告, 28, 35-36, 1999.
- 7) 石橋 敏昌, 他: 広島湾および流入河川の溶存態有機物, 日本水環境学会年会講演集, 422, 1999.
- 8) 早狩 進:
<http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/index.html>
- 9) 小島 圭二, 他編集: 日本の自然地域編2-東北, 61-69, 岩波書店, 東京, 1997.
- 9) 中谷 肇, 他: 昭和62年度陸奥湾漁場保全対策基礎調査-水質・底質・底生生物から見た陸奥湾の漁場環境-, 青森県増殖センター.
- 10) 高橋 正征, 他 監訳: 生物海洋学4 ベントス, 東海大学出版会, 東京, 1996.
- 11) 奈良 忠明, 他: 粒度組成からみた湖沼底泥の重金属及び有機物の挙動, 青森県公害センター所報, 8, 47-54, 1987.
- 12) 小林 節子, 他: 東京湾底質の粒度分布, 用水と廃水, 19, 1398-1406, 1977.
- 13) 三上 一, 他: 堤川水系における泡の発生機構解析(I)-水質特性-, 青森県環境保健センター研究報告, 4, 72-80, 1993.
- 14) 三上 一, 他: 堤川水系における泡の発生機構解析(II)-泡の構成成分-, 青森県環境保健センター研究報告 9, 1-35, 1998.
- 15) 駒井 幸雄: 播磨灘の底質中におけるリンの形態と分布, 兵庫県立公害研究所研究報告, 20, 44-51, 1988.
- 16) 奈良 忠明, 他: 湖沼底泥における燐の形態別定量法の比較検討, 全公研会誌, 13, 79-83, 1988.

Abstract

**Accumulation condition of nutrients in Mutsu Bay sediment
from the viewpoint of particle size distribution**

Hajime Mikami and Susumu Hayakari

The effect of particle size distribution of sediment on the accumulation condition of COD and nutrients, T-N and T-P was studied at 41 points in Mutsu Bay, which is a closed sea area. Silt was contained in sediment in a large amount at the central part of the bay and near the river mouths in the cities of Aomori and Mutsu while coarse and fine sand was contained in a large amount in other coastal regions. Thus, human activities seemed to have great effects on the particle size distribution of sediment near river mouths and particle size distribution seemed to depend on the water depth and ocean currents in other sea areas. Loss on ignition, excluding phosphorus, COD, MBAS, chlorophyll decomposition products, T-C, and T-N increased in content as the particle size distribution became finer and there was high correlation between items. Thus, mechanical composition had a great effect on the sedimentation condition. On the other hand, phosphorus was not correlated with particle size distribution or other items so the differences in components and sources between phosphorus and other items were suggested.

key words : closed sea, sediment, particle size distribution & eutrophication

八戸市内の降下ばいじん中の重金属： 溶解性成分の分析法からCMB法の適用まで

花石 竜治 齊藤 輝夫 阪崎 俊璽 早狩 進 関野 正義

八戸市内の降下ばいじん観測地点のうち、工場周辺地域の2地点について、溶解性重金属降下量を把握した。まず、通常の塩酸・過酸化水素分解が溶解性重金属の分析に有用であることを見出した。この前処理法を用いると、既報のとおり、かなりの金属元素が溶解性重金属として観測されることが確認された。溶解性重金属類は、重金属の低酸化状態や硫化物などが、防腐剤として添加してある硫酸銅と反応して溶け出したものと考えられた。降下ばいじんにおける発生源の寄与を、発生源を工場ダストと仮定してCMB法で求めたところ、春から秋にかけて、新産都市会館に近い非鉄金属製錬工場の鉛の寄与が大きいと判明した。浮遊粉じんの粒径分布の調査結果からは、粗大粒子の寄与が大きいと結論された。以上から、八戸の非鉄金属周辺地域での大気中の重金属汚染は、鉛粉じんや鉛によって汚染された土壌の舞い上がりによるものが圧倒的であるという結論を得た。

Key words: dust fall, water soluble heavy metal deposition, CMB, Andersen air sampler

1. 緒言

八戸市内の降下ばいじんは青森県公害センター発足当初から監視が続けられている。調査・研究も数編、発表されている¹⁻⁵⁾が、非鉄金属製錬工場周辺地域で高濃度に観測されるPb, Zn, Cdなどの重金属については、風向との相関が調べられた^{2,5)}だけで、発生源が金属製錬工場内のどこかまで言及した報告はなかった。問題は、工場周辺地域で浮遊粉じん中の重金属濃度を測定しても、降下ばいじん中の重金属濃度に比例していないことであった。一方、従来のほとんどの降下ばいじん調査は、不溶性重金属に限った測定であり、溶解性重金属に焦点をあてた調査・研究は2報が報告されている²⁻³⁾のみであった。今回、われわれは、八戸市内の非鉄金属製錬工場周辺地域の降下ばいじん調査で、溶解性重金属に着目し、それが降下ばいじん重金属の把握に重要であることを改めて確認した。本報告では、溶解性重金属降下量を把握し、これによって完全な重金属降下量を求め、さらに各種のデータ解析を行った結果を述べる。

2. 調査方法

2.1 降下ばいじんの調査方法

八戸市内の6地点で硫酸銅水溶液を防腐剤として注入したデポジットゲージを設置し、約1ヶ月間放置して、降下ばいじんを採取した。この6地点のうち、Zn, PbおよびCdの降下量が高い2地点、すなわち、新産都市会館と第二千葉幼稚園(図1参照)で、本調査を行った。調査は平成11年3月から平成12年2月まで行った。溶解性重金属(Ni, Fe, Pb, Zn, Cd, MnおよびCu)は検液1Lを加熱、濃縮して、乾固し、残渣に塩酸・過酸化水素分解を

施して、溶液の重金属をフレイム原子吸光分析で定量した。不溶性成分はタール分を抽出後、不抽出物残渣をろ紙ごと灰化して、塩酸・過酸化水素分解を施し、抽出液のフレイム原子吸光分析を行い、不溶性重金属(Ni, Fe, Pb, Zn, Cd, MnおよびCu)を定量した。データ整理にあたっては、観測される溶解性Cuと SO_4^{2-} には、防腐剤として用いた硫酸銅の寄与が入っているのので、その分を差し引いた。また、この硫酸銅に不純物として含まれる重金属などの物質の影響が少ないことは、バックグラウンド地域である三沢市(三沢市役所)および十和田市(みちのく銀行十和田支店)の降下ばいじん成分の観測によって確認した。また、重金属量の標準偏差は、ブランクとして用いた1.3%硝酸の原子吸光分析の繰返し測定の標準偏差を用いた。

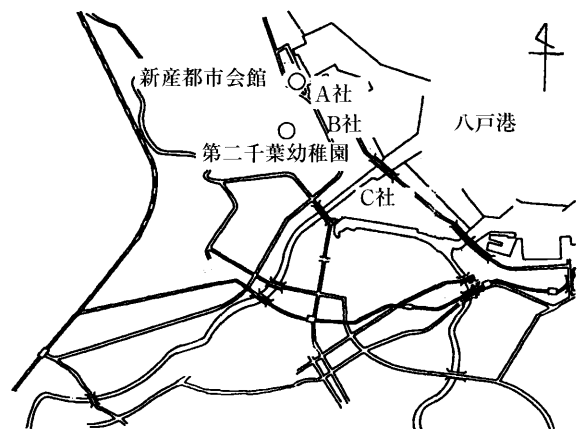


図1. 降下ばいじん採取地点○と工場との位置関係

2.2 工場ダストの分析

図1に示した非鉄金属製錬工場A社、鉄鋼業工場B社、非鉄金属製錬工場C社から、集塵機などのダスト、鉱石および中間原料を採取した。表1にこれらのダスト類について記した。これらは、風乾後、数10 mgないし100 mg程度を取り、塩酸・過酸化水素分解を施して、抽出液のフレイム原子吸光分析によって、重金属（Ni, Fe, Pb, Zn, Cd, MnおよびCu）を定量した。ただし、硫化鉛鉱（方鉛鉱、PbS）および酸化鉛（PbO）は、塩酸・過酸化水素分解で処理すると、多量の塩化鉛を生成し、この溶解度が比較的小さいため、標準的方法では、Pb抽出量を過小評価してしまう可能性があった。したがって、これらの鉱石類については、硝酸・過酸化水素分解を施し、その抽出量を測定した。なお、これら以外の集塵機ダストおよび鉱石粉末類が、塩酸・過酸化水素分解と硝酸・過酸化水素分解ではほぼ同一の分析値を与えることは確認した。

その上で、降下ばいじんのデータとの整合性を取るため、硫化鉛鉱および酸化鉛以外のダスト類については、塩酸・過酸化水素分解の抽出量のデータを採用した。また、重金属量の標準偏差は、ブランクとして用いた1.3%硝酸の原子吸光分析の繰返し測定の標準偏差を用いた。

2.3 アンダーセンエアサンプラーによる

浮遊粉じんの調査

調査は新産都市会館屋上で、平成11年4月20日から23日までの72時間、行った。天候は曇り時々霧で、風向は東の風であった。アンダーセンエアサンプラーは東京ダイレックAN-200を用い、28.3 l/minの流速で大気を吸引した。

各ステージには石英繊維ろ紙を敷き、粒径別に粉じんを捕集した。恒量後の石英繊維ろ紙は、塩酸・硝酸・ふっ化水素酸分解を施し、重金属を抽出した。Pb, CdおよびCrは電気加熱原子吸光分析で、FeおよびZnはフレイム原子吸光分析で定量した。

表1. 採取した工場ダスト類

名称	工場
A社1	A社 原料粉碎過程バグフィルター
A社2	A社 脱銅過程バグフィルター
A社3	A社 酸化鉱塊製造過程バグフィルター
A社4	A社 精製炉バグフィルター
A社5	A社 溶鉱炉バグフィルター
B社	B社 電気集塵機ダスト
C社	C社 ローターキルン前段階の鉱石ダスト
A社中間原料1	A社 酸化亜鉛 ZnO
A社鉱石1	A社 硫化亜鉛鉱（閃亜鉛鉱, ZnS）
A社中間原料2	A社 酸化鉛 PbO
A社鉱石2	A社 硫化鉛鉱（方鉛鉱, PbS）

3. 結果と考察

3.1 降下ばいじん中の溶解性重金属の分析にあたっての前処理方法の検討

当センターのこれまでの調査結果¹⁻⁵⁾から、八戸市内の非鉄金属製錬工場周辺地域の降下ばいじんには、Pbが多く含まれることが明らかになっていた。これがどのような化学形態で降下してくるのかはさておき、デポジットゲージには硫酸銅溶液を注入してあり、また、降下ばいじんとして降下してくるSO₄²⁻の濃度が比較的高い測定地点もある。水溶性のPbが存在する場合、SO₄²⁻と反応して、とくに濃縮時に難溶性の硫酸鉛として沈殿し、観測されない可能性があると考えた。Zn, Cdの塩化物、硫酸塩、硝酸塩は水に易溶である。

硫酸鉛は水には溶けにくい（20℃における溶解度：4.27 mg/100 ml）⁶⁾、気体の塩素が発生する過酷な条件下である塩酸・過酸化水素分解の条件下では、かなりの水溶性を持つ塩化鉛に変化する。このことは分析化学的にはあまり知られていないが、次のようにして検証した。

酢酸酸性として水酸化鉛の沈殿を防いだ酢酸鉛水溶液に希硫酸を滴下して得られた白色沈殿をろ紙でろ過し、水で洗浄した。残渣を風乾して、硫酸鉛の粉末を得た。これを100mg程度、蒸発皿に取り、10mlの濃塩酸および5mlの30%過酸化水素水を加えて、時計皿で覆い、1時間、200℃のホットプレートで加熱した。その結果、白色粉末は消失して、無色の針状結晶が析出してきた。室温まで放冷して、ろ過し、残渣を冷水で洗浄して結晶を取り出した。この結晶は、冷水には溶けにくく、温水には易溶であった。結晶を温水に溶かした溶液は、硝酸銀水溶液を滴下すると白色沈殿を生じ、白色沈殿は光で紫色に変化した。この白色沈殿は、塩化銀であると考えられる。このことはCl⁻が結晶に含まれていることを示す。また、その結晶の溶液による化カリウム水溶液を滴下すると黄色沈殿が生成した。この黄色沈殿は、熱水によく溶け、熱水から再結晶すると、黄色の片状結晶が析出した。この黄色沈殿はよう化鉛と考えられる。このことは、結晶にPb²⁺が含まれていることを示す。以上の定性分析から、塩酸・過酸化水素分解の条件下で硫酸鉛から生成した無色結晶は塩化鉛と結論された。

塩化鉛は降下ばいじんや浮遊粉じんの調査では問題とならない程度の水溶性を持つ。降下ばいじんの中に溶解性PbとSO₄²⁻が含まれ、その分析過程で濃縮、乾固され、硫酸鉛を析出しても、塩酸・過酸化水素分解を行えば、すべて溶け出してくることが判明した。

以上の結論から、われわれは、水溶性重金属の分析にあたっては、乾固時の残渣に塩酸・過酸化水素分解を適用することに決めた。

3.2 溶解性重金属と全重金属の相関関係

図2a(新産都市会館)および図2b(第二千葉幼稚園)に重金属の溶解性降下量と溶解性と不溶解性の重金属降下量の和(全重金属)の関係を示した。双方の地点で、Niの1割程度、Pbの5割程度、Znの7割程度、Cdの7割ないし9割程度、Mnの2割程度が溶解性重金属として観測されたことがわかる。このことは、重金属の実態を把握するには、不溶解性重金属だけの調査では不十分であることを示している。ことに重金属の発生源を推定するには元素組成が重要であり、不溶解性重金属のデータだけでは判断できないことに注意すべきである。また、ZnおよびCdは、溶解性量が不溶解性量に対して、非常に良い相関関係を示した。一方、Feは、溶解性の量と全量とが相関を持たず、溶解性成分の割合はわずかであった。

図3a(新産都市会館)および図3b(第二千葉幼稚園)に全重金属降下量を月ごとに示した。季節変化の傾向は、既報の不溶解性重金属の季節変化と一致している。これは、重金属が元素により異なるものの、一定の傾向で溶解性として検出され、残りが不溶解性として観測されるためである。問題は発生源が何であるかであるが、それは後述する。

3.3 溶解性銅と不溶解性銅の相関関係

前述したことは、降下ばいじんとして降ってくる重金属類は、一般的にかなりの割合が、溶解性重金属として存在することであった。問題は、果たして、溶解性重金属が降下してくる時にすでに溶解性であるのか、それとも、降下ばいじん重金属が、デポジットゲージの中で溶け出すのか、ということである。理由が後者であれば、デポジットゲージに防腐剤として加えている硫酸銅と降下ばいじんが反応して重金属が溶け出していると、容易に想像がつく。例えば、金属単体などの低酸化状態の金属が降ってくる場合は、酸化還元電位の差によって駆動される化学反応によって、イオン化傾向の大きな重金属が溶け出し、一方、硫酸銅からは金属Cuが析出してくると考えられる。また、イオン化傾向の大きな金属の硫化物が降下してきた場合、硫化銅の沈殿生成反応が起こり、イオン化傾向の大きな重金属が溶け出す可能性もある。

この問題を解決する方法は、硫酸銅を防腐剤として使った降下ばいじんの採取と平行して、ホルマリンやパラベンといった金属を含まない防腐剤を使った降下ばいじんの採取を行い、結果を比較するのが最良である。しかし、難点は、これらの有機化合物が揮発性を持つことから、降水がない場合は、防腐剤が揮発してしまうことである。

今回の調査では、前述のアプローチではなく、硫酸銅を防腐剤として用いた場合における、溶解性重金属量と

不溶解性Cuの量の相関および不溶解性重金属量と溶解性Cuの量の間の相関を検討した。その結果、溶解性Znと不溶解性Cuの間に、相関係数0.76(新産都市会館)および0.49(第二千葉幼稚園)の正の相関が認められた。また、溶解性Cuと不溶解性重金属の間には一般的に負の相関が認められた。これらを表2に示した。とくに、溶解性Cuと不溶解性Cuには、明確な負の相関(相関係数-0.94(新産都市会館)、-0.86(第二千葉幼稚園))が見出された。さらに、x軸に不溶解性Cuを、y軸に溶解性Cuをとり、 $y=ax+b$ で最小自乗解析を行うと、双方の地点で、傾きaは-1に近い数値を取った。これを図4に示す。

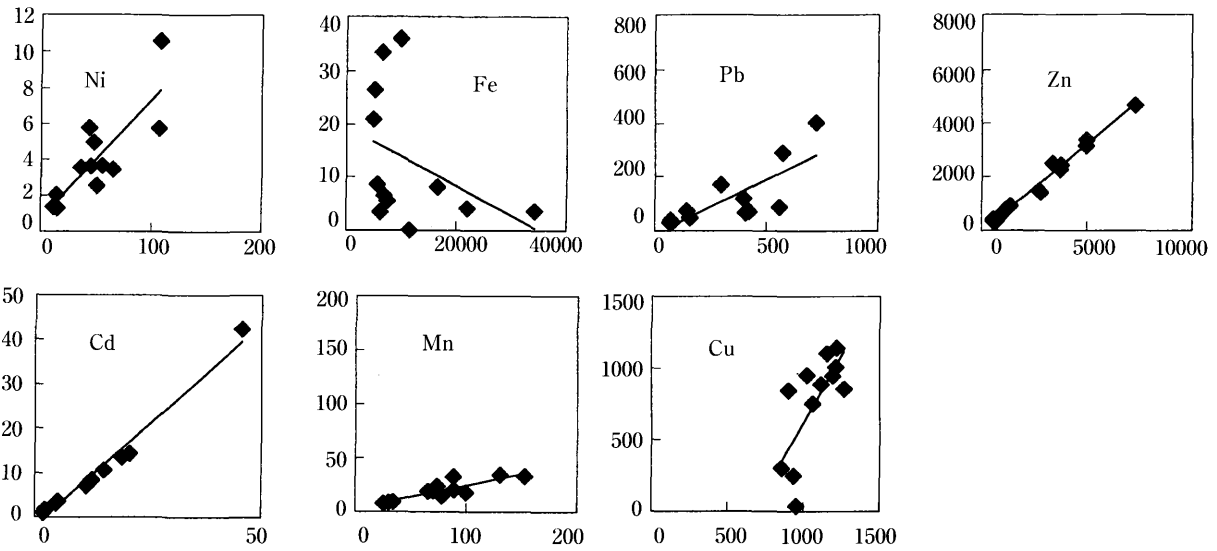
これらのことは、とくにZnなどを中心として、低酸化状態の金属や金属硫化物が硫酸銅と反応して溶け出すということを支持している。その過程で、硫酸銅が不溶解性Cuを析出することも示唆している。

3.4 発生源解明の試み

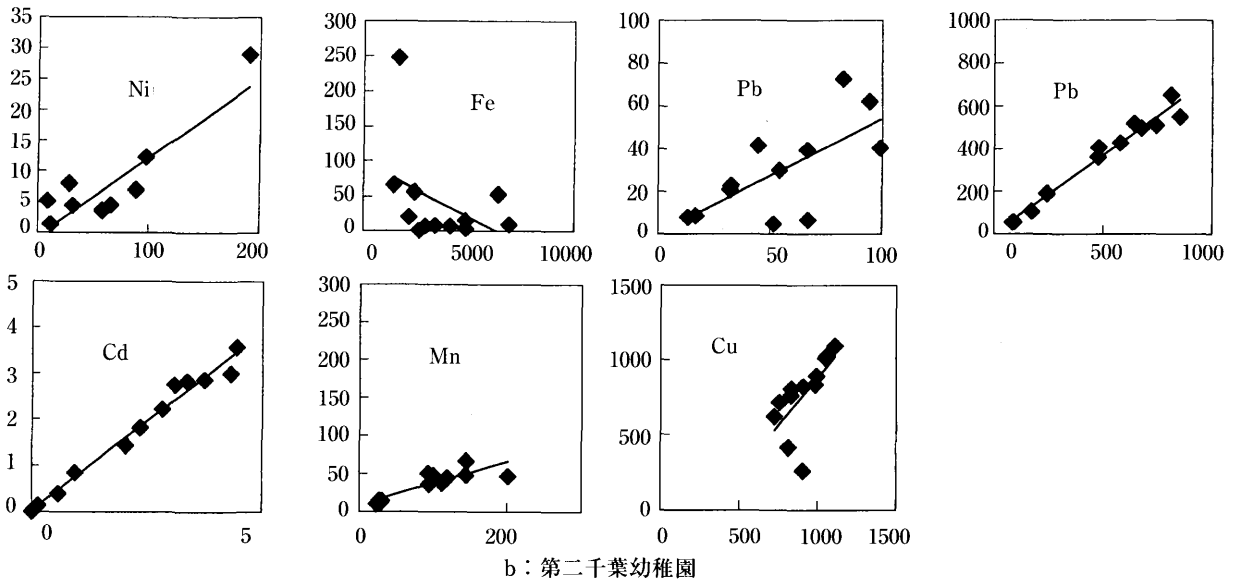
発生源ダストの重金属組成と環境側の試料である降下ばいじんの重金属組成とから、発生源の寄与を求めるには、CMB(Chemical Mass Balance)法が適当な方法である。ただし、一般的にCMB法では、工場ダストや鉱石だけを発生源として考えるのではなく、土壌や海塩なども発生源として計算を行う。今回のケースでは、まず、工場周辺地域では降下ばいじんとして重金属が降っているのであり、汚染されていない工場周辺地域の土壌の入手が困難であることと、考える化学種を重金属に限定していることから、土壌や海塩を発生源とはしなかった。その代わりに、新産都市会館や第二千葉幼稚園以外の八戸市内でも高濃度に観測される重金属元素(Fe、MnおよびCu)は、CMB法の計算対象から除外し、工場に由来すると考えられるNi、Pb、ZnおよびCdをCMB法での化学種として考えた。表3にダスト類の分析結果を示した。

CMB法では、発生源の数は化学種の数を超えてはならないので、発生源として考える工場ダストや鉱石粉末の種類は4種類に限定される。今回の場合、考えたい工場ダスト類は11種類あった。

そこで、まず、スクリーニング的に、11種類のうちから4種類を取り出す組み合わせ(${}_{11}C_4=330$ 通り)のすべてについてCMB計算を行い、得られた寄与率の平均を取って、11種類の工場ダスト類の発生源としての可能性を算出した。なお、降下ばいじんの重金属降下量は、単位が $\text{mol}/\text{km}^2/\text{月}$ であり、発生源として考えている工場ダスト類の重金属含有量の単位は mmol/kg であるので、次元解析を行うと、発生源寄与の単位は $1000\text{kgダスト}/(\text{km}^2 \cdot \text{月})$ となる。CMB計算は有効分散最小自乗法⁸⁾で、負の発生源寄与を除去する方法で行った⁷⁾。

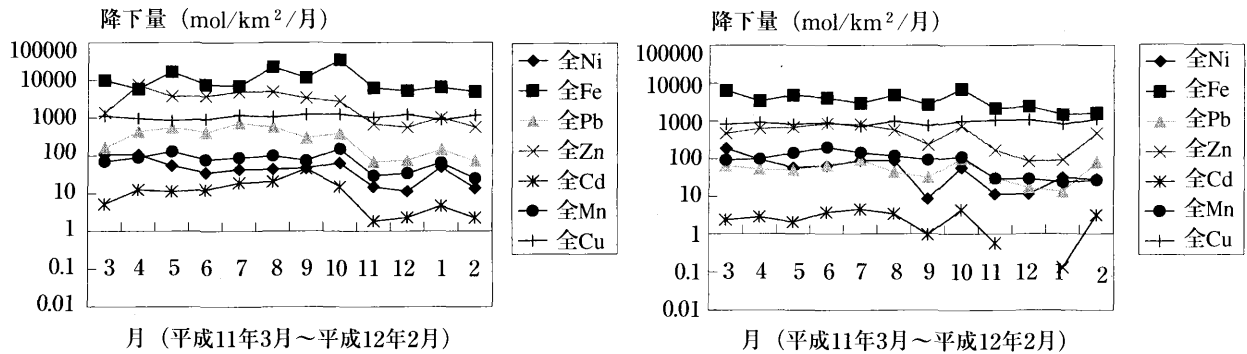


a : 新産都市会館



b : 第二千葉幼稚園

図2. 降下ばいじん中の全重金属降下量（横軸：mol/km²/月）とそのうちの溶解性重金属降下量（縦軸：mol/km²/月）との関係（a：新産都市会館，b：第二千葉幼稚園）



a : 新産都市会館

b : 第二千葉幼稚園

図3. 降下ばいじん中の全重金属の降下量

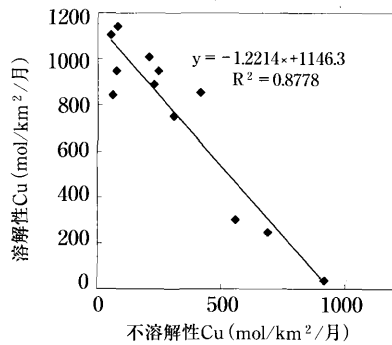
表2. 溶解性および不溶解性重金属降下量の相関

a: 新産都市会館

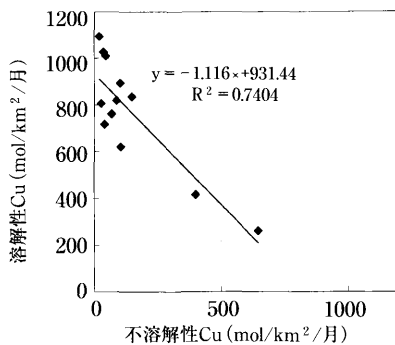
	不溶解性重金属							溶解性重金属						
	Ni	Fe	Pb	Zn	Cd	Mn	Cu	Ni	Fe	Pb	Zn	Cd	Mn	Cu
不溶解Ni		0.22	0.39	0.53	0.31	0.49	0.57	0.79	0.15	-0.01	0.48	0.08	0.46	-0.52
不溶解Fe			0.39	0.32	0.54	0.84	0.18	0.02	-0.39	0.25	0.11	0.22	0.57	-0.04
不溶解Pb				0.85	0.84	0.78	0.82	0.22	-0.52	0.39	0.76	0.14	0.70	-0.78
不溶解Zn					0.86	0.66	0.85	0.26	-0.56	0.47	0.94	0.25	0.53	-0.75
不溶解Cd						0.77	0.59	0.23	-0.64	0.74	0.82	0.42	0.68	-0.49
不溶解Mn							0.59	0.21	-0.42	0.30	0.48	0.21	0.80	-0.50
不溶解Cu								0.27	-0.41	0.00	0.76	0.07	0.37	-0.94
溶解Ni									0.22	0.21	0.35	0.20	0.38	-0.18
溶解Fe										-0.43	-0.55	-0.53	-0.33	0.29
溶解Pb											0.56	0.46	0.52	0.10
溶解Zn												0.44	0.48	-0.66
溶解Cd													0.37	0.07
溶解Mn														-0.28
溶解Cu														

b: 第二千葉幼稚園

	不溶解性重金属							溶解性重金属						
	Ni	Fe	Pb	Zn	Cd	Mn	Cu	Ni	Fe	Pb	Zn	Cd	Mn	Cu
不溶解Ni		0.67	0.31	0.40	0.48	0.41	0.14	0.84	-0.20	0.27	0.55	0.49	0.46	-0.29
不溶解Fe			0.63	0.64	0.72	0.57	0.34	0.42	-0.44	0.02	0.51	0.43	0.45	-0.34
不溶解Pb				0.88	0.84	0.80	0.76	0.00	-0.36	-0.12	0.67	0.50	0.48	-0.71
不溶解Zn					0.87	0.93	0.83	-0.01	-0.38	-0.01	0.79	0.71	0.59	-0.71
不溶解Cd						0.70	0.48	0.11	-0.29	0.31	0.86	0.83	0.60	-0.44
不溶解Mn							0.90	0.03	-0.50	-0.18	0.72	0.58	0.70	-0.87
不溶解Cu								-0.17	-0.33	-0.42	0.49	0.32	0.40	-0.86
溶解Ni									0.12	0.33	0.22	0.22	0.18	0.00
溶解Fe										-0.51	-0.15	0.04	-0.57	0.52
溶解Pb											0.45	0.67	0.18	0.40
溶解Zn												0.92	0.77	-0.52
溶解Cd													0.63	-0.28
溶解Mn														-0.65
溶解Cu														



a: 新産都市会館



b: 第二千葉幼稚園

図4. 不溶解性Cu降下量と溶解性Cu降下量との相関

表3. 工場ダスト類の分析結果

重金属含有量 (%)	Ni	Fe	Pb	Zn	Cd	Mn	Cu
A社1	0.007	6.1	27	29	0.90	0.12	0.61
A社2	0.29	5.3	33	15	0.0071	0.00070	15
A社3	0.015	2.1	22	42	0.088	0.11	0.33
A社4	<0.004	0.06	1.1	72	0.51	0.059	0.043
A社5	0.005	1.4	26	39	0.057	0.031	0.10
B社	0.011	13.6	2.8	37	0.057	1.17	0.23
C社	1.5	15	0.028	0.15	0.0059	0.28	0.0053
A社中間原料1	0.0037	1.9	0.42	74	0.0037	0.17	0.035
A社鉍石1	<0.004	8.9	3.1	49	0.18	0.033	0.23
A社中間原料2	<0.006	0.20	62	3.9	0.11	0.0066	0.084
A社鉍石2	<0.008	7.3	62	4.8	0.019	0.11	0.77

この計算プログラムはCMB計算用のマイクロソフト社 ExcelマクロCMB8J⁷⁾を改造して作成した。

図5 a)に新産都市会館屋上での降下ばいじんのCMB法の結果を、図5 b)に第二千葉幼稚園での降下ばいじんのCMB法の結果を示す。まず始めに留意すべき点は、調査期間の初めの平成11年3月に事故でC社工場から粉じんが飛散したことである⁹⁾。飛散した粉じんは図5でのC社というダストである。

新産都市会館では、大雑把に、A社ダスト類の寄与がとくに春から秋にかけて大きいことがわかる。これは、不溶性重金属降下量と風向との相関関係を調べた結果と一致している。また、C社ダストの寄与は月を追うごとに減っているが、これは、3月のC社の粉じん飛散事故から時間が経つにつれて、粉じんが拡散していったことを示すと考えられる。

前述したCMB計算は、あくまでもスクリーニングのためのものであり、得られた寄与が実際に環境汚染に寄与する発生源の寄与を直接的に示しているとは言いがたい。そこで、前述した多数の発生源を使ったCMB計算で、寄与の大きさが上位にある4個の発生源を抽出して、4つの成分で、4つの発生源を用いて、再度CMB計算を行うことで、重金属汚染における発生源の寄与を求めた。発生源の抽出の結果、新産都市会館でも、第二千葉幼稚園でも、A社-3、B社、C社およびA社鉱石1という発生源が選択された。A社ダスト類の寄与が、図5 a)で高かったにも関わらず、このようなスクリーニングを行うと、A社-3とA社鉱石1に収束したことは興味深い。これら4つの発生源を用いて、CMB計算を行った結果が図6である。

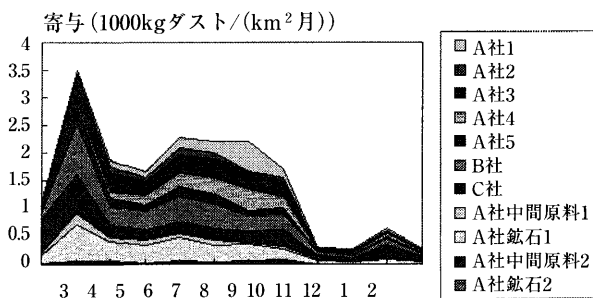
図6を見ると、図5で寄与が高く出たA社3やB社は、改めてCMB計算を行ってみると、寄与が小さいことがわかる。新産都市会館と第二千葉幼稚園の双方でC社というダストの寄与が出ており、特に後者では圧倒的であるが、その原因は、前に記したとおりである。

ここで注目すべきことは、このようにして発生源を絞り込むと、新産都市会館では、A社鉱石1の寄与が支配的であるということである。

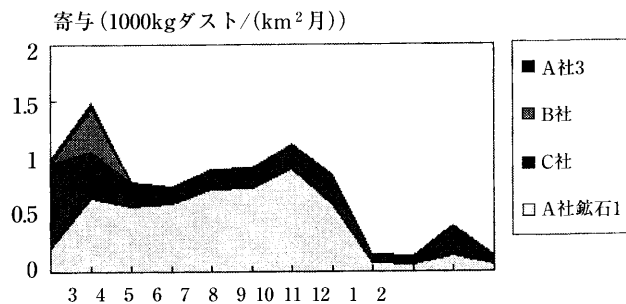
図7にアンダーセンエアサンプラーデータ用描画ソフトAndersenAnalyzer⁷⁾でスプライン補間によって描いた新産都市会館屋上での浮遊粉じんの粒径分布を示した。この調査結果からは、新産都市会館付近では、Pb、ZnおよびCdに関しては、燃焼などではなく、汚染土壌の舞い上がりや機械的粉砕によって生成する粗大粒子がほとんどを占めていることがわかる。本報告で述べたCMB法の結果はそのことの傍証でもある。すなわち、鉱石粉末の発生源としての寄与が圧倒的であった。これに対して、溶鉱炉や精製炉のダストは寄与が小さかった。新産都市会館付近の重金属問題の主要な発生源が、溶鉱炉や精製過程で排出されるばいじんではなく、汚染土壌の舞い上がりや、原料などの固形物の粉じんであることが結論される。

4. 結 論

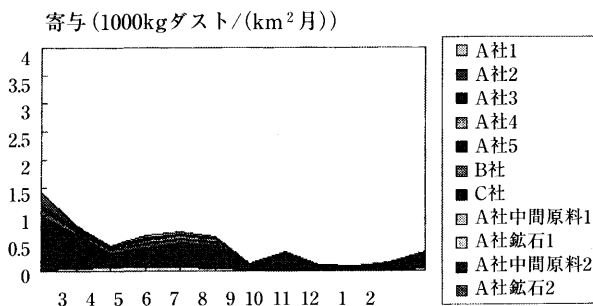
八戸市内の降下ばいじん観測地点のうち、工場周辺地域の2地点について、溶解性重金属を把握した。PbとSO₄²⁻が含まれる溶液の重金属の分析には、塩酸・過酸化水素分解が適当なことが判明した。溶解性重金属降下量の測定の結果、金属元素によっては、かなりの部分が溶解性重金属となって溶けだしていることが確認され、不溶性重金属量だけでは、重金属汚染の実態の把握は不十分であることが確認された。溶解性重金属類は、金属低酸化状態や硫化物などが、デポジットゲージに防腐剤として添加してある硫酸銅と反応して溶け出したものと考えられた。降下ばいじんにおける発生源の寄与をCMB法で求めたところ、春から秋にかけて、新産都市会館に近い非鉄金属製錬工場の寄与が大きいことがわかった。



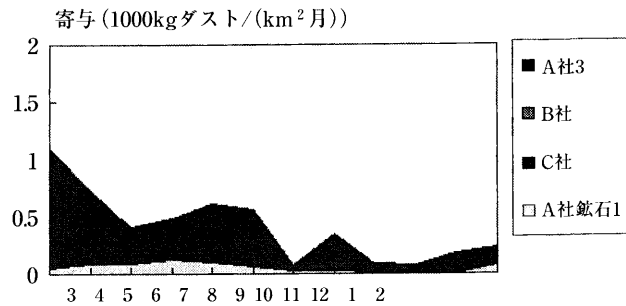
a：新産都市会館 月(平成11年3月～平成12年2月)



a：新産都市会館 月(平成11年3月～平成12年2月)



b：第二千葉幼稚園 月(平成11年3月～平成12年2月)



b：第二千葉幼稚園 月(平成11年3月～平成12年2月)

図5. 11個の発生源を用いたスクリーニング的なCMB計算

図6. 選択した4つの発生源を用いたCMB計算の結果

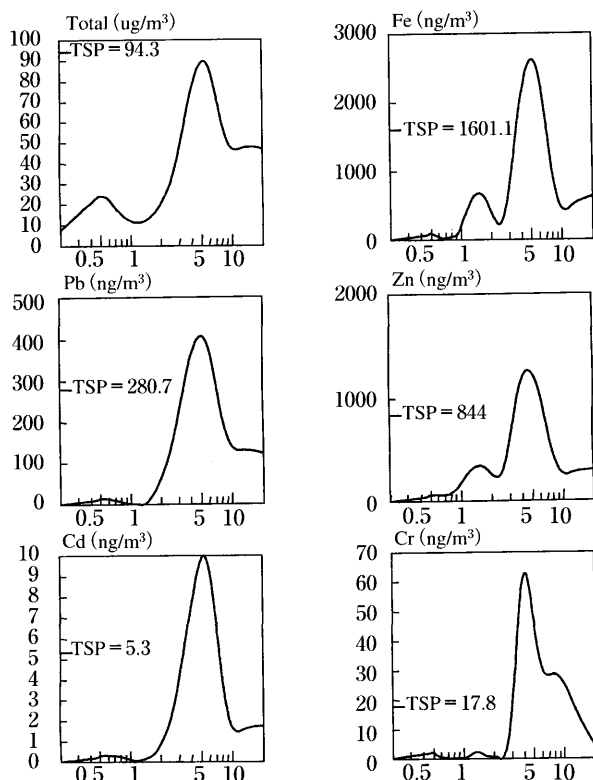


図7. 新産都市会館でのアンダーセンエアサンプラーによる浮遊粉じんの粒径分布の測定（平成11年4月20日から23日）。横軸は粒径 D_p (μm)、縦軸は $dC_p/d\log(D_p/\mu\text{m})$ 、ただし C_p は粉じんあるいは重金属濃度。

この工場のダスト類を見てみると、ばいじんではなく、鉱石の寄与が比較的大きいと判明した。浮遊粉じんの粒径分布の調査結果は、粗大粒子が圧倒的であるというもので、鉱石によって汚染された土壌の舞い上がりや鉱石粉じんの寄与が大きいと推測される。

Abstract

Water soluble heavy metal depositions in Hachinohe-city: from analytical method to application of CMB apportionment

Ryuji Hanaishi, Teruo Saito, Shunji Sakazaki, Susumu Hayakari and Masayoshi Sekino

Water soluble heavy metal depositions around a smelting factory district in Hachinohe-city were measured. The authors discovered that an ordinary wet decomposition method utilizing hydrochloric acid and hydrogen peroxide is applicable to analysis of water soluble heavy metals. Significant amounts of heavy metal depositions were observed to be water soluble metals and perfect understand of metal deposition cannot be obtained without measurement of soluble metals. Water soluble heavy metals were thought to come from metals lying in less oxidation states and/or metal sulfides by an action of copper sulfate that is added into deposit gauges as an anti-algae reagent. A CMB method was applied to estimate the sources in the depositions, and ore powders of a non-iron smelting factory turned out to contribute to the depositions from spring to fall. Mechanically produced dusts from ores seemed to contribute significantly. A result of investigation of diameter distribution of SPM around the smelting factory supported this CMB estimate.

Key words: dust fall, water soluble heavy metal deposition, CMB, Andersen air sampler

以上の知見は、溶解性重金属降下量の把握を第1段階として得られたものである。八戸市内の工場周辺地域での重金属汚染の把握には、降下ばいじん中の溶解性重金属の測定が不可欠であることが結論された。

文 献

- 1) 細川 可興他：八戸地区における降下ばいじんの解析，青森県公害センター所報，1，33-45，1975.
- 2) 細川 可興他：八戸地域における降下ばいじん中の重金属，青森県公害センター所報，2，75-83，1976.
- 3) 石塚 伸一他：降下ばいじん調査（その1）溶解性成分に関する考察，青森県公害センター所報，4，44-49，1979.
- 4) 今 武純他：八戸市内の降下ばいじんについて一年間降下量の経年変化一，青森県公害センター所報，8，83-88，1987.
- 5) 工藤 隆治他：八戸市内の降下ばいじん（2）—不溶解性重金属について—，青森県環境保健センター研究報告，2，105-110，1991.
- 6) 日本化学会：化学便覧基礎編，改訂2版，789，丸善，東京，1975.
- 7) CMB8Jおよびクラスター分析ソフト，AndersenAnalyzerの公開ウェブサイト：
<http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/index.html>
- 8) Watson J. G.：The effective variance weighting for least square calculations applied to the mass balance receptor model，*Atmospheric Environment*，18，1347-1355，1984.
- 9) 花石 竜治他：金属製錬工場周辺地域の粉じん苦情処理におけるCMB法の適用事例，青森県環境保健センター研究報告，10，45-48，1999.

平成11年度陸奥湾産ホタテガイの下痢性貝毒等成分調査

中谷 実 葛西 恵里子 今井 美代子¹⁾ 三浦 啓徳 古川 章子

Toxin profiles of former diarrhetic shellfish poisons from scallops in Mutsu Bay

陸奥湾産ホタテガイ中に含まれる下痢原性成分を酵素免疫測定法 (ELISA) により、同成分及び従来下痢性貝毒とされた成分を高速液体クロマトグラフ法 (HPLC) により測定した。両分析法の比較・検討を行ったところ、その結果は良い相関を示した。また、ELISAにより陸奥湾内6定点で採捕したホタテガイの下痢原性成分のモニタリング調査を行い、毒力の周年変動を明らかにした。

Key words : scallop, diarrhetic shellfish poisoning (DSP), ELISA (EIA), HPLC

1. はじめに

下痢性貝毒は、海洋中のプランクトンの一種である渦鞭毛藻中に含まれる原因物質を摂餌した二枚貝が体内、主に中腸腺に蓄積し、この貝を食べたヒトが下痢を主症状とする食中毒を起こすものである¹⁻³⁾。かねてより下痢性貝毒素として、オカダ酸 (OA) 群、ペクテノトキシン (PTX) 群、イエットトキシン (YTX) 群が報告されていたが²⁻⁴⁾、近年の研究により、各々ヒトの健康に与える影響が異なることが明らかとなってきた。特にYTX群には経口摂取での毒性が無いとされており⁵⁾、各成分を分離して評価する必要性が議論されているところである⁶⁾。

従来下痢性貝毒とされていた成分のうち、強い下痢原性を示すのはOA群であり、下痢性貝毒の主成分はOA群であると考えてよい³⁾。これら成分は*Dinophysis* 属などの渦鞭毛藻中に発生するが^{3, 4, 7)}、最近、YTX群の由来は他成分とは独立しており、別種のプランクトンである*Protoceratium reticulatum*により産生されていることが明らかとなっている⁸⁾。

青森県においてはかねてよりOA群含有量の調査が精力的に行われ、ELISA及びHPLCの検討がなされている⁹⁻¹¹⁾。近年、有機溶剤耐性モノクローナル抗体を用いたELISA¹²⁾や新たなHPLC分析法^{7, 13, 14)}が開発され、今回はこれらを用いた調査を行ったところ、若干の知見を得たので報告する。

2. 調査方法

2・1 試料

陸奥湾内6定点 (図1) で採捕したホタテガイの中腸腺を分離し、ホモジナイズ後、 -40°C で冷凍保存した。

2・2 試薬

(1) ELISA

分析キット：ヤトロン社製、OA Check

1) 青森県水産増殖センター

(2) HPLC

YTX, OA, DTX1, DTX3標準溶液：日本食品分析センター製、所定の溶媒にて溶解し、メタノールで希釈して用いた。

C18ミニカラム：Waters社製、Sep-pak plus C18

シリカゲルミニカラム：Waters社製、Sep-pak plus Silica、使用する直前にジクロロメタン 3 mlにより平衡化した。

ジクロロメタン：和光純薬工業製、特級

ADAM (蛍光化試薬)：フナコシ製、少量のアセトンにて溶解後メタノールで希釈し、0.1% (w/v) ADAMメタノール溶液として用いた。

DMEQ-TAD (蛍光化試薬)：和光純薬工業製、0.1% (w/v) DMEQ-TADジクロロメタン溶液として用いた。

2・3 装置

プレート洗浄機：ライフテック社製、ミニラボウォッシャー

プレートリーダー：コロナ電気製、MTP-120

高速液体クロマトグラフ：島津製作所製、LC-10A

検出器：蛍光検出器RF10AXL

2・4 測定条件

(1) ELISA

測定波長：450nm

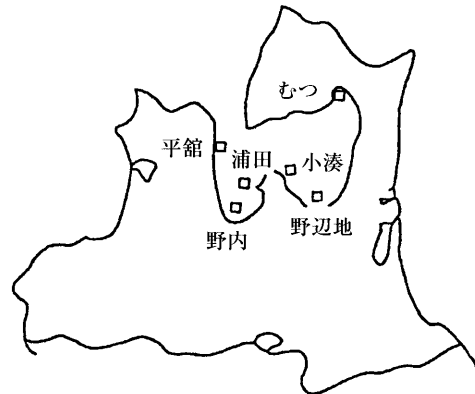


図1 陸奥湾内調査定点

混和した中腸腺 1 g

- 50%メタノール 19ml
- ホモジナイズ (超音波処理15min)
- 遠心分離3000rpm, 30分

上澄液 (2 ml)

- 減圧乾固
- 20mMリン酸ナトリウム緩衝液 (pH5.8)
- 20%メタノール 2ml

Sep-pak Plus C18

- (メタノール5ml, 水5ml, 20mMリン酸ナトリウム緩衝液 (pH5.8) 5 mlにて平衡化)
- 抽出液をのせる
- 20%メタノール 6 mlで洗浄
- 70%メタノール 6 mlで溶出

溶出液

- 減圧乾固
- 0.1%DMEQ-TADジクロロメタン 0.2ml
- 暗所で2h放置
- メタノール 0.2ml
- N₂ガスで乾固

Sep-pak Plus C18

- (メタノール5ml, 水5ml, 30%メタノール 5 mlで平衡化)
- 30%メタノール 6 mlで洗いこみ及び洗浄
- 70%メタノール 8 mlで溶出

溶出液

- 減圧乾固
- メタノール 0.2ml

試料溶液

混和した中腸腺 1 g

- 80%メタノール 19ml
- ホモジナイズ (超音波処理15min)
- 遠心分離3000rpm, 5分

上澄液 (5 ml)

- ヘキサン 5 mlで2回洗浄

メタノール層 (OA, DTX1分析時)

- 水 1 ml
- ジクロロメタン 5 mlで2回抽出

ジクロロメタン層

- 10mlに定容

抽出液 (0.5ml)

ヘキサン層 (DTX3分析時)

- N₂ガスで乾固
- 1 M NaOH-90%メタノール 0.4ml
- 1h放置
- 1 M塩酸 0.45ml
- ヘキサン 4 mlで2回洗浄
- 水 1 ml
- ジクロロメタン 3 mlで2回抽出

ジクロロメタン層

- 10mlに定容

抽出液 (5 ml)

抽出液

- N₂ガスで乾固
- 0.1%ADAMメタノール 0.2ml
- 超音波処理15min
- 暗所で1h放置
- N₂ガスで乾固

Sep-pak Plus Silica

- ジクロロメタン 5 mlで洗いこみ及び洗浄
- 5%アセトン-ジクロロメタン 5 mlで洗浄
- 5%メタノール-ジクロロメタン 5 mlで溶出

溶出液

- N₂ガスで乾固
- メタノール 0.2ml

試料溶液

図2 YTX分析用試料溶液調製

表1 添加回収試験 (n=5)

	回収率 (%)	SD (%)
YTX	100.8	10.6
OA	98.9	5.7
DTX1	100.9	9.0
DTX3	123.8	6.0

表2 毒力値及び毒力換算係数

	毒力値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) *1	毒力換算係数 ($\mu\text{g}/\text{MU}$) *2
YTX	100	2
OA	200	4
DTX1	160	3.2
DTX3	250	5

[*1] マウス腹腔内投与時 [*2] マウス体重20g相当

図3 OA群分析用試料溶液調製

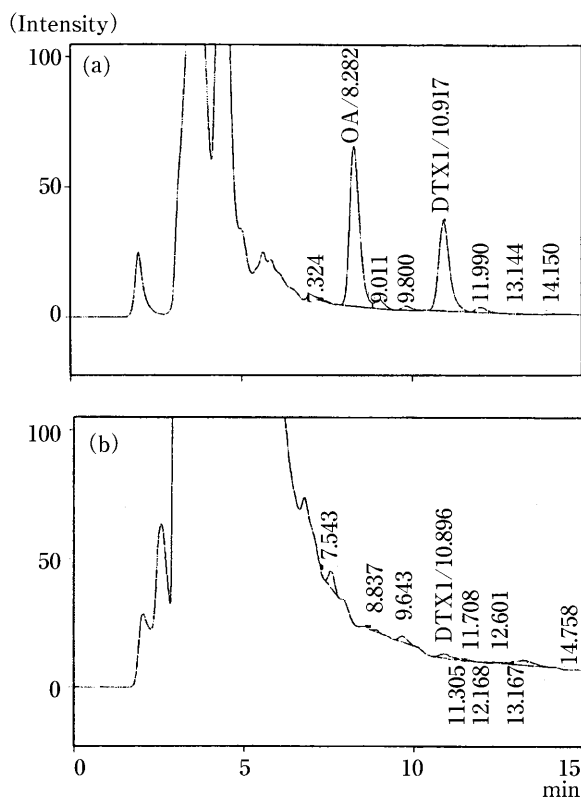


図4 OA及びDTX1のクロマトグラム
(a)標準品 (b)検体

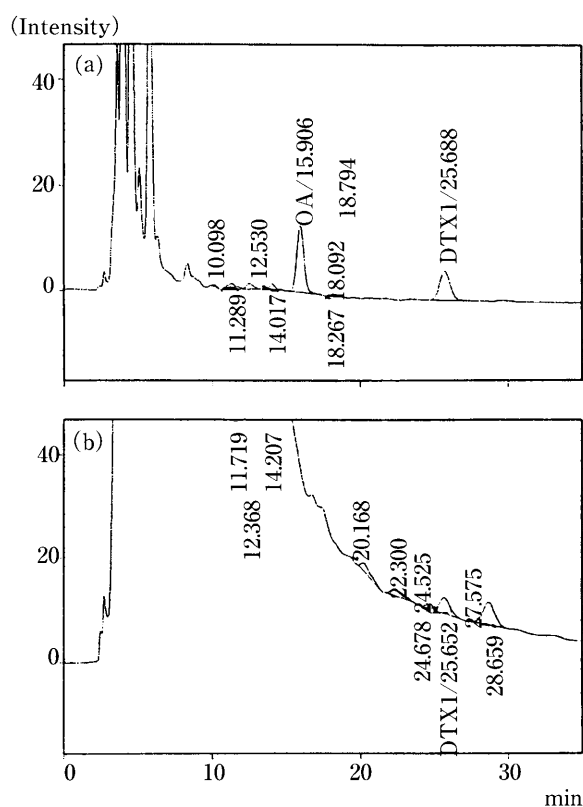


図5 アルカリ分解したDTX3 (DTX1)の
クロマトグラム (a)標準品 (b)検体

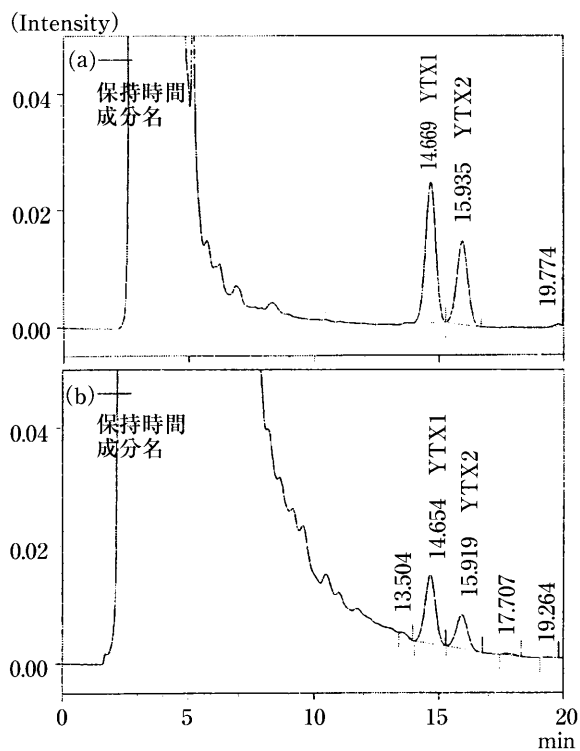


図6 YTXのクロマトグラム
(a)標準品 (b)検体

(2) HPLC

(ア) YTX

カラム：ナカライテスク社製，COSMOSIL 5C18-AR (4.6mm×250mm)

カラム温度：40℃ 流速：1 ml/min

励起波長：370nm 蛍光波長：440nm

移動相条件①：40mMリン酸ナトリウム緩衝液 (pH5.8) -メタノール (3 : 7)

移動相条件②：30mMテトラブチルアンモニウム-リン酸緩衝液 (pH6.3) -メタノール (1 : 3)

(イ) OA群

カラム：資生堂社製，CAPCELL PAK C18 UG120 (3.0mm×250mm)

流速：0.5ml/min

励起波長：365nm 蛍光波長：412nm

移動相条件① (OA, DTX1分析時)：アセトニトリル-メタノール-水 (8 : 1 : 1) カラム温度：35℃

移動相条件② (DTX3分析時)：80%アセトニトリル水溶液 カラム温度：40℃

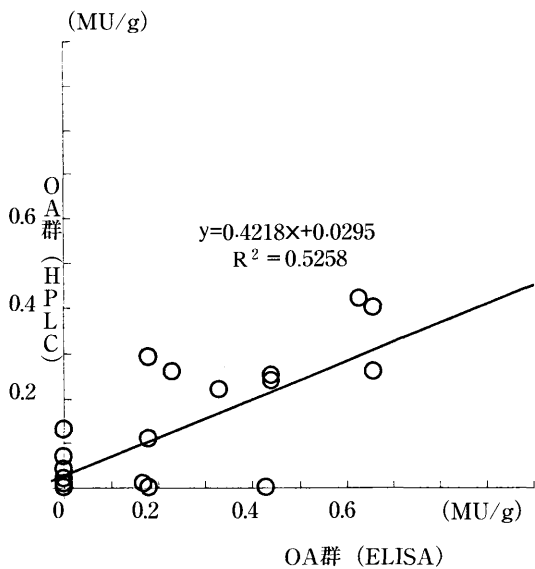


図7 ELISA及びHPLCによる結果の比較

2・5 試料溶液の調製

(1) ELISA

ヤトロン社製，OA Checkの使用法に基づき調製及び定量を行った。

(2) HPLC

(ア) YTX

調製方法を図2に示した。安元と瀧澤による方法¹³⁾を基とし，抽出溶媒組成に若干の変更を加えた。

(イ) OA群

OA，DTX1及びDTX3のための調製方法を図3に示した。Valeらによる方法¹⁴⁾を基とし，カラム溶出条件を一部変更して用いた。

3. 結果及び考察

3・1 添加回収試験

HPLCによるYTX及びOA群分析の回収率及びその標

表3 平成11年度下痢性貝毒等成分調査結果

調査点	採取日	公定法	ELISA	YTX	OA	DTX1	DTX3	YTX毒力	OA群毒力
		(MU/g)	(MU/g)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	($\mu\text{g/g}$)	(MU/g)	(MU/g)
野内	99,5,17	<0.71	<0.20	0.22	<0.26	0.42	<0.05	0.11	0.13
野内	99,6,7	0.56~1.1	0.66	0.21	<0.26	0.44	0.61	0.11	0.26
野内	99,6,14	0.71~1.4	0.66	0.96	<0.26	0.56	1.14	0.48	0.40
野内	99,6,21	0.71~1.4	0.44	0.68	<0.26	0.23	0.84	0.34	0.24
野内	99,6,28	0.67~1.3	<0.20	0.40	<0.26	0.68	0.38	0.20	0.29
野内	99,7,27	<0.69	<0.20	0.75	<0.26	0.28	0.11	0.38	0.11
野内	99,8,23	<0.67	<0.20	0.76	<0.26	<0.13	0.10	0.38	0.02
野内	99,9,20	<0.68	<0.20	0.82	<0.26	0.14	<0.05	0.41	0.04
野内	99,10,18	<0.76	<0.20	0.35	<0.26	<0.13	0.07	0.18	0.01
野内	99,11,15	<0.71	<0.20	0.53	<0.26	0.13	<0.05	0.27	0.04
野辺地	99,6,21	<0.72	<0.20	0.63	<0.26	0.22	<0.05	0.32	0.07
野辺地	99,6,28	0.95~1.9	0.33	0.81	<0.26	0.22	0.76	0.41	0.22
野辺地	99,7,5	1.3~2.6	0.63	0.62	<0.26	0.51	1.30	0.31	0.42
野辺地	99,7,12	<0.77	0.23	0.72	<0.26	0.54	0.46	0.36	0.26
野辺地	99,7,19	<0.75	0.44	1.36	<0.26	0.79	<0.05	0.68	0.25
野辺地	99,8,16	<0.72	0.21	1.45	<0.26	<0.13	<0.05	0.73	-*2
野辺地	99,9,21	<0.83	<0.20	2.00	<0.26	<0.13	<0.05	1.00	-*2
野辺地	99,10,19	<0.89	<0.20	1.32	<0.26	<0.13	<0.05	0.66	-*2
野辺地	99,11,15	<0.77	<0.20	0.67	<0.26	<0.13	<0.05	0.34	-*2
小湊	99,5,10	-*1	<0.20	1.28	<0.26	<0.13	<0.05	0.64	-*2
小湊	99,6,7	-*1	<0.20	0.68	<0.26	<0.13	<0.05	0.34	-*2
小湊	99,7,26	-*1	<0.20	0.76	<0.26	<0.13	<0.05	0.38	-*2
小湊	99,8,9	-*1	<0.20	0.42	<0.26	<0.13	0.05	0.21	0.01
小湊	99,8,23	-*1	<0.20	1.10	<0.26	<0.13	0.06	0.55	0.01
小湊	99,9,21	-*1	<0.20	0.41	<0.26	<0.13	0.10	0.21	0.02

[*1] 測定なし [*2] 不検出 (OA : <0.26 $\mu\text{g/g}$, DTX1 : <0.13 $\mu\text{g/g}$, DTX3 : <0.05 $\mu\text{g/g}$)

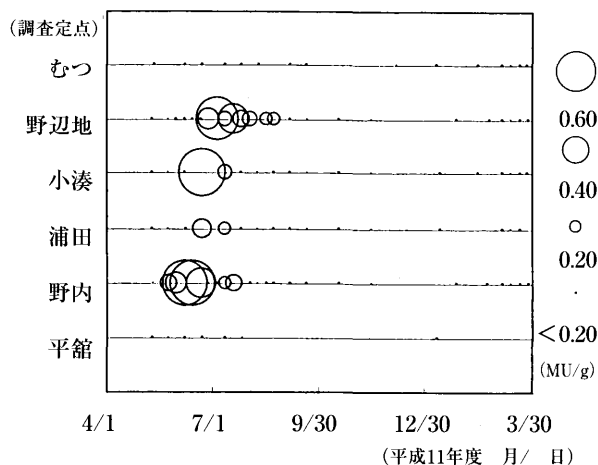


図8 平成11年定点別OA群毒力(ELISA)

準偏差を表1に示した。それぞれの調製方法での粗抽出液に、添加濃度が1.0ppmとなるように標準品を添加した。ばらつきは大きいものの、ほぼ良好な回収率が得られている。

HPLCによる検体及び標準品のクロマトグラムを図4～6に示した。用いた標準品の最小濃度から、ELISAでは0.20MU/g、HPLCではYTXは0.10 $\mu\text{g/g}$ 、OAは0.26 $\mu\text{g/g}$ 、DTX1は0.13 $\mu\text{g/g}$ 、DTX3は0.05 $\mu\text{g/g}$ を検出下限とした。ただし、全て中腸腺当りの含量・毒力である。

3・2 調査結果

陸奥湾内6定点から採捕したホタテガイ100検体についてELISAによる下痢原性成分の調査を行った。また、野内、野辺地、小湊で採捕されたホタテガイのうち25検体についてHPLCによる分析を行った。

HPLCの結果は、表2に示す安元らにより報告されている値²⁾からの換算係数を用いて毒力に換算し、ELISAの結果と公定法による下痢性貝毒検査結果と共に表3に示した。また、ELISAとHPLCの結果を比較し、図7に示した。

ELISAとHPLCの結果間のPearson相関係数は0.725であった。宇部興産製のELISAキット・DSP Checkを用いた、ELISAとHPLCの結果比較については既に報告されており^{10, 11)}、非常に良い相関関係が得られているところである。本調査は、ELISA定量値での0.66MU/gが最高値となる低毒化傾向の年次に行われており、低濃度で分析することによる定量誤差が影響した結果、相関係数は前回調査よりも若干低くなったものと考えられる。

YTXは分析した全ての検体で検出された。YTX含量は、野内、小湊、野辺地の順で、湾奥側に向かって高くなる傾向が見られる。また、YTXが毒力換算値として1.00MU/g含まれていても公定法で検出されないなど、従来下痢性

貝毒とされた成分の全てが現行の公定法によって定量可能となる訳ではないことが示唆される。このことは、公定法の試験液調製段階でのYTXの回収率が低いとする日本食品分析センターによる報告¹⁵⁾と一致している。

ELISAによるOA群毒力周年変化を図8に示した。

平館及びむつ定点では、他定点と異なり毒力が上昇しておらず、海域による差が観察されている。毒力の推移をみると、湾の西側の野内から毒化が始まり、東側に移行している。このように、毒化する海域の経時的推移が観察されており、OA群の消長を把握するためにELISAが有用であることが示唆される。

4. まとめ

- (1) 陸奥湾産ホタテガイ中に含まれる下痢原性成分を酵素免疫測定法(ELISA)により、同成分及び従来下痢性貝毒とされた成分を高速液体クロマトグラフ法(HPLC)により測定した。
- (2) 告示法(公定法)により下痢性貝毒が検出された検体では、HPLCによりオカゲ酸群の存在が確認された。また、ELISAとHPLCの結果は良い相関を示した。
- (3) ELISAにより陸奥湾内6定点で採捕したホタテガイの下痢原性成分のモニタリング調査を行い、毒力の周年変動を明らかにした。

5. 謝 辞

下痢原性成分及び従来下痢性貝毒とされた成分の分析については、日本食品分析センターの安元健博士、大阪府立公衆衛生研究所の濱野米一博士、東北大学農学部の佐竹真幸博士、東北区水産研究所の鈴木敏之博士から、有意義な研修や情報提供を受けることができました。厚くお礼申し上げます。

また、貝毒標準品の提供を戴きました日本水産資源保護協会及び日本食品分析センターの担当の方々に深謝いたします。

文 献

- 1) Yasumoto, T. et al.: Occurrence of a new type of shellfish poisoning in the Tohoku District, *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 44, 1249-1255, 1978.
- 2) Yasumoto, T. et al.: Determination of marine toxins in foods, *J. AOAC International*, 78, 574-582, 1995
- 3) 塩見一雄: 下痢性貝毒, *食品衛生学雑誌*, 39, 476, 1998.
- 4) Lee, J. S. et al.: Fluorometric determination of diarrhetic shellfish toxins by high-performance liquid chromatography, *Agric. Biol. Chem.*, 51,

- 877-881, 1987.
- 5) Ogino H. et al. : Toxicologic evaluation of yessotoxin, *Natural Toxins*, **5**, 255-259, 1997.
 - 6) The Intergovernmental Oceanographic Commission of UNESCO : Re-evaluating DSP, *Harmful Algae News*, **16**, 21, 1997.
 - 7) Stabell, O. B. et al. : Diarrhetic shellfish toxins: Improvement of sample clean-up for determination, *Toxicon*, **29**, 21-29, 1991.
 - 8) Satake M. et al. : Confirmation of yessotoxin and 45, 46, 47-trinoryessotoxin production by *Protoceratium reticulatum* collected in Japan, *Natural Toxins*, **7**, 147-150, 1999.
 - 9) 古川章子, 他 : 高速液体クロマトグラフ法によるホタテガイ下痢性貝毒測定法の検討, 青森県衛生研究所報, **26**, 39-44, 1989.
 - 10) 古川章子, 他 : ホタテガイ下痢性貝毒測定法及び毒力値の比較検討, 青森県衛生研究所報, **26**, 45-52, 1989.
 - 11) 古川章子, 他 : ホタテガイ下痢性貝毒測定法及び毒力値の比較検討 (第二報), 青森県環境保健センター研究報告, **1**, 21-30, 1990.
 - 12) Matsuura S. et al. : Preparation of mouse monoclonal antibodies to okadaic acid and their binding activity in organic solvents, *J. Biochem.*, **114**, 273-278, 1993.
 - 13) Yasumoto T. and Takizawa A. : Fluorometric determination of yessotoxins in shellfish by high-pressure liquid chromatography, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **61**, 1775-1777, 1997.
 - 14) Vale, P. et al. : Esters of okadaic acid and dinophysistoxin-2 in Portuguese bivalves related to human poisonings, *Toxicon*, **37**, 1109-1121, 1999.
 - 15) 日本食品分析センター : 平成11年度二枚貝等貝毒安全対策事業総合検討会資料. 2-6-1, 水産庁, 2000.

温泉の飲用に関する成分調査

村上 淳子 高橋 政教 平出 博昭 高橋 ひとみ¹⁾
 安田 徳彦²⁾ 阪崎 俊壘

Ingredient investigation on drinking of hot springs

温泉の飲用利用の基礎資料を得るため、県内34市町村で採取した温泉水100検体について、温泉の飲用利用基準項目、施設の衛生管理基準項目及び、その他汚染指標項目について調査を行った。その結果、ヒ素とフッ素については飲用量に注意する必要があること、施設の衛生管理基準に適合していないものが約1割あることから、飲用に供する場合は適切な管理を行う必要があること、またその他汚染指標項目は問題となる値ではないことが判明した。

Key words : drinking of hot springs, arsenic, fluorine, aerobic plate count, coliform bacteria

1. はじめに

日本では一般的に、温泉は浴用に利用されることが多いが、健康増進、あるいは医学的治療効果を期待して飲用利用されることもある。

しかし、温泉には種々の成分が含まれており、利用方法を誤ったり、施設の管理が適切でない場合、思わぬ被害を及ぼすことがある。そのため、温泉を公共の浴用あるいは飲用に供する場合、都道府県の許可を受けなければならないことになっている。

青森県は全国でも有数の温泉県であり、広く県民に利用されているが、県内で飲用の許可を受けた施設はない。

そこで今回は飲用利用の際の基礎的資料を得るために、県内34市町村の100源泉について、環境庁が定めた飲用利用基準ならびに施設管理基準項目及び汚染指標項目について調査を行ったので結果を報告する。

2. 調査方法

- 2・1 調査対象：県内34市町村100源泉
- 2・2 調査期間：平成2年～平成12年
- 2・3 検体採取場所：各温泉施設浴室内給湯口
- 2・4 調査項目：
 - (1) 飲用利用基準項目：ヒ素、鉛、銅、水銀、フッ素、遊離炭酸
 - (2) 施設管理基準項目：一般細菌、大腸菌群、過マンガン酸カリウム消費量
 - (3) その他汚染指標項目：pH、硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素、アンモニウムイオン、六価クロム
- 2・5 分析方法：鉱泉分析指針及び上水試験法に準じた。

3. 結果及び考察

温泉利用基準及び本調査の検査結果一覧を表1、表2に示した。また、地域別調査温泉数を表3に示した。

表1 温泉利用基準

飲用利用基準 (飲用許容量)		施設の管理基準	
項目	基準値	項目	基準値
ヒ素	0.3 mg/day	一般細菌	100/ml以下
鉛	0.2 mg/day	大腸菌群	検出されないこと
銅	2 mg/day	過マンガン酸カ	10 mg/l以下*
水銀	0.002 mg/day	リウム消費量	
フッ素	1.6 mg/day		
遊離炭酸	1000 mg/1回		*鉄、腐植質、硫黄を含む温泉では参考にならない

表3 地域別調査温泉数

地域	検体数	市町村名 (検体数)
青森市・東津軽郡	15	青森市 (13) 平館村 (1) 三厩村 (1)
弘前市・中津軽郡	9	弘前市 (9)
黒石市・南津軽郡	25	黒石市 (5) 碓ヶ関村 (6) 田舎館村 (2) 大鰐町 (2) 尾上町 (1) 常盤村 (1) 浪岡町 (3) 平賀町 (2) 藤崎町 (2)
五所川原市・北津軽郡	10	五所川原市 (3) 板柳町 (1) 金木町 (2) 鶴田町 (4)
西津軽郡	8	鯉ヶ沢町 (1) 稲垣村 (1) 岩崎村 (1) 木造町 (1) 深浦町 (1) 森田村 (1)
三沢市・上北郡	9	三沢市 (2) 上北町 (3) 東北町 (2) 野辺地町 (2)
八戸市・三戸郡	13	八戸市 (9) 下田町 (2) 五戸町 (2)
むつ市・下北郡	11	むつ市 (3) 大畑町 (2) 大間町 (1) 風間浦村 (4) 脇野沢村 (1)
計	100	

3・1 飲用利用基準項目

(1) ヒ素

ヒ素が温泉中に高濃度に含まれていることはよく知られており、天然水中の平均濃度は、温泉水で0.3mg/l、雨水では0.6 µg/l、河川水では1.3 µg/l、海水では2~3 µg/lと報告されている¹⁾。またヒ素は岩漿中の揮発性成分と考

えられ、塩素や硼酸の多い温泉、硫酸酸性温泉、アルカリ性熱水の温泉に多く含まれているとの報告もある^{2,3)}。

本県でも硫酸酸性の酸ヶ湯温泉やアルカリ性高温泉の大鱈、平賀地区の温泉に高濃度のヒ素が認められている⁴⁾。

今回の調査で、ヒ素は100検体中43検体に検出され、平均0.029mg/l、最高は風間浦村の温泉で0.658mg/l、ついで岩崎村の温泉で0.505mg/lの値が検出された。これを飲用利用基準から逆算すると、飲用として摂取できる量は1日あたりそれぞれ456ml、594mlとなり、許容量を超える可能性が高いと考えられる。本県ではさらに高濃度のヒ素が検出されている温泉が多数存在することから⁴⁾、飲用として利用する際には注意が必要である。

(2) 鉛、銅

鉛は0.01～0.03mg/lの範囲で3検体に検出され、銅は0.01～0.07mg/lの範囲で7検体に検出されたが飲用利用基準から考慮すると、摂取可能な量はそれぞれ6.6L、28.6Lとなり問題となる濃度ではなかった。

(3) 水銀

水銀はいずれも不検出であった。

(4) フッ素

フッ素は87検体に検出され、平均1.2mg/l、最高は碓ヶ関村の温泉で14.4mg/lが検出された。これを飲用利用基準から考慮すると、摂取可能な量は一日あたり111mlとなり、極めて少量である。

フッ素は強酸性や強アルカリ性、塩素イオンの多い食塩泉に多く含まれているという報告があり^{5,6)}本県では津軽地区の温泉で高濃度のフッ素が報告されている⁷⁾。

これらのことからフッ素も飲用利用の際には注意が必要である。

(5) 遊離炭酸

遊離炭酸は35検体に検出され、平均27.2mg/l、最高は411mg/lであった。これは飲用利用基準(1回あたり1000mg)から考慮すると特に問題となる値ではなかった。

3・2 施設の衛生管理基準項目

(1) 一般細菌

一般細菌は50検体に検出され、そのうち10検体が基準値を超え飲用不適であった。特に青森市では13検体中6検体が基準値を超え不適率が高かった。

不適の10検体中8検体は42℃以下で中性の温泉であった。

(2) 大腸菌群

大腸菌群は6検体に検出されたが、そのうち5検体は一般細菌も不適であった。このことから大腸菌群が細菌学的衛生管理の指標として重要であると考えられる。

温泉の飲用は消毒されずにそのまま利用されることから、感染症を引き起こす原因となりうる。そのため飲用に供する場合は施設の衛生管理を徹底する必要がある。

(3) 過マンガン酸カリウム消費量

過マンガン酸カリウム消費量は測定不能の6検体を含め21検体が基準値の10mg/lを越え、6検体が9～10mg/lであった。これら不適検体は硫黄泉で顕著であるが、その他の環境汚染指標項目の値は低いことから、環境汚染によるものではなくむしろ泉質に由来するものと推測される。

表4 鉱泉分類と衛生管理基準

項目	鉱泉分類		微生物学的衛生管理基準			
	区分	検体数	一般細菌不適率		大腸菌群不適率	
泉	冷鉱泉 (25℃以下)	8	2/8	(25.0%)	2/8	(25.0%)
	低温泉 (25～34℃)	10	2/10	(20.0%)	2/10	(20.0%)
	温泉 (34～42℃)	23	3/23	(13.0%)	1/23	(4.4%)
	高温泉 (42℃以上)	37	2/37	(5.4%)	1/37	(2.7%)
	不明	22	1/22	(4.5%)	0/22	(0.0%)
	計	100	10/100	(10.0%)	6/100	(6.0%)
pH値	酸性泉 (3以下)		0	0	0	
	弱酸性泉 (3～6)	3	0/3	(0.0%)	0/3	(0.0%)
	中性泉 (6～7.5)	28	3/28	(10.7%)	3/28	(10.7%)
	弱アルカリ性泉 (7.5～8.5)	55	7/55	(12.7%)	3/55	(5.4%)
	アルカリ性泉 (8.5以上)	14	0/14	(0.0%)	0/14	(0.0%)
	計	100	10/100	(10.0%)	6/100	(6.0%)
泉質	塩化物泉	50	4/50	(8.0%)	2/50	(4.0%)
	硫酸塩泉	3	2/3	(66.7%)	1/3	(33.3%)
	単純泉	34	3/34	(8.8%)	1/34	(2.9%)
	冷鉱泉	7	1/7	(14.3%)	2/7	(28.6%)
	硫黄泉	6	0/6	(0.0%)	0/6	(0.0%)
	計	100	10/100	(10.0%)	6/100	(6.0%)

表2 飲用利用基準項目等検査結果一覧

所在地	泉質名	泉温	As	Cu	F	Pb	Hg	CO ₂	KMnO ₄ 消費量	一般細菌数	大腸菌群	pH	Cr ⁶⁺	NH ⁴⁺	NO ₂ , NO ₃ -N
青森市	ナトリウム-塩化物・炭酸水素塩泉		<0.005	<0.01	1.40	<0.01	<0.0005	-	9.70	0	-	7.8	<0.02	<0.04	<0.02
	カルシウム・ナトリウム-塩化物泉		<0.005	<0.01	<0.15	<0.01	<0.0005	-	13.10	0	-	7.2	<0.02	<0.04	<0.02
	カルシウム・ナトリウム-硫酸塩泉	39.5	0.005	<0.01	0.20	<0.01	<0.0005	-	2.30	520	-	8.2	<0.02	0.12	<0.02
	単純温泉	33.4	0.006	<0.01	0.32	0.01	<0.0005	-	2.50	22	-	8.4	<0.02	0.09	0.02
	単純温泉	24.3	0.011	<0.01	0.31	<0.01	<0.0005	-	2.60	0	-	8.3	<0.02	<0.04	<0.02
	単純温泉	23.1	0.004	<0.01	0.91	<0.01	<0.0005	10.3	4.40	282	-	7.8	<0.02	0.11	0.05
	カルシウム・ナトリウム-硫酸塩泉	44.0	0.002	<0.01	0.20	0.02	<0.0005	10.3	1.40	341	+	7.8	<0.02	<0.04	<0.02
	冷鉱泉(メタケイ酸型)	12.5	<0.001	<0.01	<0.15	<0.01	<0.0005	22.0	1.30	222	+	6.8	<0.02	<0.04	0.13
	カルシウム-塩化物泉	27.1	<0.001	<0.01	<0.15	<0.01	<0.0005	17.6	2.50	530	+	7.3	<0.02	<0.04	<0.02
	ナトリウム-塩化物・硫酸塩泉	39.2	<0.001	<0.01	0.80	<0.01	<0.0005	-	0.50	0	-	8.3	<0.02	0.10	<0.02
	ナトリウム-塩化物強塩泉	49.2	<0.001	<0.01	0.90	<0.01	<0.0005	55.0	45.60	4	-	7.6	<0.02	1.30	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉	39.3	<0.001	<0.01	1.30	<0.01	<0.0005	-	1.90	175	-	8.0	<0.02	0.10	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉	35.5	0.005	<0.01	0.90	<0.01	<0.0005	-	7.70	31	-	7.6	<0.02	0.20	<0.02
平館村	ナトリウム・カルシウム・塩化物泉	30.0	0.020	<0.01	0.55	<0.01	<0.0005	-	1.40	2	-	8.6	<0.02	0.06	0.19
三厩村	温泉に該当しない	13.4	0.004	<0.01	0.29	<0.01	<0.0005	-	5.10	0	-	8.2	<0.02	0.06	0.09
弘前市	ナトリウム-塩化物泉	35.1	<0.005	<0.01	<0.15	<0.01	<0.0005	11.0	2.37	0	-	7.4	<0.02	1.6	<0.02
	単純温泉	35.4	<0.005	<0.01	<0.15	<0.01	<0.0005	9.9	2.84	39	-	7.6	<0.02	0.9	<0.02
	含硫黄-ナトリウム-塩化物泉	40.2	<0.005	0.02	0.61	<0.01	<0.0005	-	0.00	9	-	8.0	<0.02	6.2	<0.02
	単純温泉		0.027	<0.01	0.23	<0.01	<0.0005	-	0.63	3	-	8.0	<0.02	0.1	<0.02
	ナトリウム-塩化物・炭酸水素塩泉		<0.005	<0.01	1.00	<0.01	<0.0005	-	9.00	19	-	8.4	<0.02	2.4	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉	57.0	<0.001	<0.01	5.50	<0.01	<0.0005	22.0	9.40	0	-	7.8	<0.02	0.50	<0.02
	単純温泉	26.3	<0.001	<0.01	0.30	<0.01	<0.0005	-	0.60	8	-	7.6	<0.02	0.10	0.09
	ナトリウム-塩化物泉	34.7	<0.001	<0.01	0.22	<0.01	<0.0005	10.3	1.42	0	-	7.15	<0.02	0.92	<0.02
ナトリウム-塩化物泉	34.5	<0.001	<0.01	0.44	<0.01	<0.0005	4.4	10.42	0	-	8.17	<0.02	1.36	<0.02	
黒石市	単純温泉	48.2	0.291	<0.01	0.28	<0.01	<0.0005	7.7	0.3	0	-	7.4	<0.02	<0.04	<0.02
	単純温泉	45.1	<0.005	<0.01	1.42	<0.01	<0.0005	-	5.84	0	-	8.2	<0.02	0.1	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉	47.0	<0.005	<0.01	0.20	<0.01	<0.0005	-	5.37	8	-	7.6	<0.02	0.3	<0.02
	単純温泉	47.0	0.019	<0.01	0.86	<0.01	<0.0005	-	1.10	2	-	8.9	<0.02	<0.04	0.05
	単純温泉	75.0	0.274	0.01	0.58	<0.01	<0.0005	-	4.26	3	-	8.0	<0.02	0.2	<0.02
碓ヶ関村	ナトリウム・カルシウム-塩化物・炭酸水素塩・硫酸塩泉	42.3	<0.005	0.01	0.40	<0.01	<0.0005	-	7.0	0	-	6.6	<0.02	0.3	<0.02
	単純温泉	57.6	<0.005	<0.01	0.30	<0.01	<0.0005	-	2.4	4	-	7.4	<0.02	0.1	<0.02
	含硫黄-ナトリウム-塩化物泉	45.5	0.029	0.01	0.00	<0.01	<0.0005	-	420.3	0	-	6.2	<0.02	0.7	<0.02
	単純温泉	49.7	0.006	<0.01	14.40	<0.01	<0.0005	-	1.58	0	-	8.2	<0.02	0.20	<0.02
	ナトリウム・カルシウム-硫酸塩・塩化物・炭酸水素塩泉	44.6	0.006	<0.01	3.10	0.01	<0.0005	54.3	2.37	0	-	7.5	<0.02	0.10	<0.02
	アルカリ性単純温泉	37.1	<0.001	<0.01	3.90	<0.01	<0.0005	-	4.74	0	-	8.8	<0.02	0.10	<0.02
田舎館村	アルカリ性単純温泉	48.7	<0.005	<0.01	1.60	<0.01	<0.0005	-	9.0	1	-	8.7	<0.02	0.1	<0.02
	単純温泉	41.8	0.009	<0.01	2.20	<0.01	<0.0005	-	2.52	2040	+	8.4	<0.02	<0.04	<0.02
大鰐町	ナトリウム・カルシウム-塩化物泉		0.024	<0.01	1.00	<0.01	<0.0005	22.0	4.3	3	-	7.2	<0.02	0.3	<0.02
	ナトリウム・カルシウム-塩化物・硫酸塩泉		0.071	<0.01	1.20	<0.01	<0.0005	63.8	3.6	2	-	6.8	<0.02	1.2	<0.02
尾上町	アルカリ性単純温泉	42.0	<0.005	<0.01	2.10	<0.01	<0.0005	-	6.0	0	-	8.6	<0.02	0.1	0.03
	単純温泉	44.2	<0.005	0.05	1.80	<0.01	<0.0005	-	4.0	0	-	7.6	<0.02	0.1	<0.02
常盤村	アルカリ性単純温泉	45.5	<0.001	<0.01	5.70	<0.01	<0.0005	-	6.32	0	-	8.6	<0.02	0.10	<0.02
浪岡町	アルカリ性単純温泉	39.5	<0.005	<0.01	6.50	<0.01	<0.0005	-	151.6	19	-	8.6	<0.02	<0.04	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉	46.6	<0.005	<0.01	7.00	<0.01	<0.0005	-	23.7	2	-	8.0	<0.02	0.9	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉	47.3	<0.001	<0.01	8.27	<0.01	<0.0005	-	13.43	1	-	8.37	<0.02	0.79	<0.02
平賀町	ナトリウム-塩化物泉	46.2	0.012	0.02	3.10	<0.01	<0.0005	-	2.8	5	-	7.6	<0.02	0.1	0.11
	ナトリウム-塩化物泉	62.4	<0.001	<0.01	1.00	<0.01	<0.0005	-	1.26	0	-	7.1	<0.02	<0.04	1.1
藤崎町	単純温泉	39.2	<0.005	<0.01	2.10	<0.01	<0.0005	-	9.5	0	-	8.2	<0.02	0.1	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉	47.5	<0.001	<0.01	1.84	<0.01	<0.0005	-	15.32	0	-	8.10	<0.02	0.63	<0.02

所在地	泉質名	泉温	As	Cu	F	Pb	Hg	CO ₂	KMnO ₄ 消費量	一般細菌数	大腸菌群	pH	Cr ⁶⁺	NH ⁴⁺	NO ₂ , NO ₃ -N
五所川原市	ナトリウム-塩化物泉		<0.005	<0.01	0.40	<0.01	<0.0005	-	41.70	2	-	7.6	<0.02	<0.04	<0.02
	ナトリウム-塩化物・硫酸塩・炭酸水素塩泉		<0.005	<0.01	2.70	<0.01	<0.0005	-	2.20	0	-	8.4	<0.02	<0.04	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉	48.6	0.002	<0.01	4.80	<0.01	<0.0005	-	15.10	0	-	7.8	<0.02	1.20	0.04
板柳町	ナトリウム-塩化物泉		<0.0005	<0.01	0.30	<0.01	<0.0005	-	13.20	1	-	8.2	<0.02	<0.04	<0.02
金木町	ナトリウム-塩化物泉		<0.005	<0.01	0.30	<0.01	<0.0005	-	2.50	1	-	8.2	<0.02	<0.04	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉		<0.005	<0.01	0.80	<0.01	<0.0005	-	6.00	0	-	8.4	<0.02	<0.04	<0.02
鶴田町	ナトリウム-塩化物泉		<0.005	<0.01	0.50	<0.01	<0.0005	-	18.90	1	-	8.2	<0.02	4.50	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉		<0.005	<0.01	0.40	<0.01	<0.0005	-	25.20	0	-	8.2	<0.02	1.80	<0.02
	ナトリウム-塩化物・炭酸水素塩泉		<0.005	<0.01	0.20	<0.01	<0.0005	272.8	18.30	0	-	7.1	<0.02	0.30	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉	46.3	<0.001	<0.01	3.20	<0.01	<0.0005	-	20.20	0	-	7.9	<0.02	1.90	0.03
鱈ヶ沢町	ナトリウム・カルシウム-塩化物強塩泉	52.0	0.009	<0.01	0.30	<0.01	<0.0005	-	0.0	0	-	7.4	<0.02	9.0	<0.02
稲垣村	ナトリウム-塩化物泉	43.5	0.009	<0.01	0.70	<0.01	<0.0005	15.4	10.7	174	-	7.4	<0.02	0.2	<0.02
岩崎村	ナトリウム-塩化物・硫酸塩泉	36.4	0.505	0.07	1.10	<0.01	<0.0005	-	1.9	2	-	7.6	<0.02	0.3	<0.02
	単純冷鉱泉	23.0	0.008	<0.01	0.20	<0.01	<0.0005	11.0	1.1	0	-	7.2	<0.02	0.1	<0.02
木造町	ナトリウム-塩化物泉	59.2	0.018	0.03	1.30	<0.01	<0.0005	99.0	15.8	1	-	7.4	<0.02	1.7	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉	60.4	<0.005	0.02	1.30	<0.01	<0.0005	149.6	9.0	7	-	7.4	<0.02	5.1	<0.02
深浦町	ナトリウム-塩化物強塩泉	55.0	0.054	0.05	0.30	<0.01	<0.0005	82.3	0.0	4	-	7.2	<0.02	1.4	<0.02
森田村	ナトリウム-塩化物・炭酸水素塩泉	40.9	<0.005	<0.01	0.40	<0.01	<0.0005	411.5	8.5	1	-	6.6	<0.02	1.3	<0.02
三沢市	アルカリ性単純温泉	39.4	<0.001	<0.01	0.79	<0.01	<0.0005	-	7.42	0	-	9.14	<0.02	0.17	0.02
	アルカリ性単純温泉	44.8	0.003	<0.01	0.50	<0.01	<0.0005	-	1.26	-	-	8.45	<0.02	0.35	<0.02
上北町	単純温泉	44.0	<0.001	<0.01	1.90	<0.01	<0.0005	6.6	106.90	2	-	7.8	<0.02	0.10	<0.02
	アルカリ性単純温泉	44.4	<0.001	<0.01	0.42	<0.01	<0.0005	-	8.53	0	-	8.68	<0.02	0.11	<0.02
	アルカリ性単純温泉	42.9	<0.001	<0.01	0.36	<0.01	<0.0005	-	4.26	0	-	8.70	<0.02	0.13	0.07
東北町	単純温泉	36.8	<0.001	<0.01	0.22	<0.01	<0.0005	-	9.63	0	-	8.29	<0.02	0.53	<0.02
	単純温泉	44.1	<0.001	<0.01	0.27	<0.01	<0.0005	-	9.79	0	-	8.26	<0.02	<0.04	0.07
野辺地町	冷鉱泉	18.8	0.002	<0.01	0.20	<0.01	<0.0005	-	0.80	2	-	8.2	<0.02	<0.04	0.05
	ナトリウム-塩化物・炭酸水素塩泉	33.0	0.005	<0.01	0.80	<0.01	<0.0005	-	1.70	27	-	8.2	<0.02	0.10	<0.02
八戸市	ナトリウム-塩化物泉		0.008	<0.01	<0.15	<0.01	<0.0005	-	5.50	2	-	8.3	<0.02	0.16	<0.02
	単純温泉		<0.005	<0.01	0.31	<0.01	<0.0005	-	2.80	22	-	7.8	<0.02	<0.04	<0.02
	単純温泉		<0.005	<0.01	<0.15	<0.01	<0.0005	-	5.50	2100	-	7.8	<0.02	0.07	0.09
	アルカリ性単純温泉	27.5	<0.001	<0.01	0.26	<0.01	<0.0005	-	5.15	1	-	8.65	<0.02	<0.04	<0.02
	温泉に該当しない	19.4	0.001	<0.01	0.26	<0.01	<0.0005	-	2.46	0	-	9.08	<0.02	<0.04	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉	33.5	<0.001	<0.01	<0.15	<0.01	<0.0005	8.8	1.36	405	+	7.72	<0.02	<0.04	0.9
	アルカリ性単純温泉	31.4	0.002	<0.01	1.00	<0.01	<0.0005	-	3.10	0	-	8.57	<0.02	<0.04	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉	38.5	0.001	<0.01	0.93	<0.01	<0.0005	-	2.74	0	-	8.22	<0.02	<0.04	<0.02
温泉に該当しない	15.0	0.002	<0.01	0.18	<0.01	<0.0005	2.9	1.18	0	-	7.98	<0.02	<0.04	<0.02	
五戸町	ナトリウム-塩化物泉	44.6	<0.001	<0.01	0.42	<0.01	<0.0005	-	4.43	0	-	7.82	<0.02	<0.04	0.32
	単純冷鉱泉(メタケイ酸型)	13.4	<0.001	<0.01	0.24	<0.01	<0.0005	32.3	2.90	0	+	7.01	<0.02	<0.04	<0.02
下田町	ナトリウム-塩化物泉	40.6	<0.001	<0.01	0.33	<0.01	<0.0005	7.3	9.96	0	-	7.80	<0.02	<0.04	<0.02
	ナトリウム-塩化物泉	42.0	<0.001	<0.01	0.18	<0.01	<0.0005	11.7	5.81	0	-	8.08	<0.02	<0.04	<0.02
むつ市	ナトリウム-塩化物泉		0.068	0.03	<0.15	<0.01	<0.0005	22.0	53.70	6	-	7.4	<0.02	0.15	<0.02
	ナトリウム-塩化物・硫酸塩泉	38.5	<0.001	0.05	1.80	0.03	<0.0005	-	3.30	15	-	8.94	<0.02	<0.04	<0.02
	冷鉱泉(メタホウ酸型)	14.9	<0.005	<0.01	<0.15	<0.01	<0.0005	1.1	2.50	5	-	7.4	<0.02	<0.04	<0.02
大畑町	単純温泉		0.050	<0.01	<0.15	<0.01	<0.0005	8.8	1.90	4	-	7.0	<0.02	<0.04	<0.02
	単純温泉		0.072	0.02	<0.15	<0.01	<0.0005	-	2.50	3	-	8.2	<0.02	<0.04	<0.02
大間町	ナトリウム-塩化物泉	54.2	0.097	<0.01	1.14	<0.01	<0.0005	338.8	18.00	0	-	6.67	<0.02	2.86	<0.02
風間浦村	含硫黄ナトリウム-塩化物泉(硫化水素型)		0.124	<0.01	0.92	<0.01	<0.0005	132.0	0.00	0	-	7.0	<0.02	4.54	<0.02
	含硫黄ナトリウム・カルシウム-塩化物泉(硫化水素型)		0.127	<0.01	0.23	<0.01	<0.0005	-	0.00	0	-	3.2	<0.02	1.66	<0.02
	含硫黄ナトリウム-塩化物泉(硫化水素型)		0.093	<0.01	0.56	<0.01	<0.0005	337.3	0.00	0	-	5.8	<0.02	3.15	<0.02
	含硫黄-ナトリウム-塩化物泉	50.1	0.658	<0.01	1.85	<0.01	<0.0005	396.0	192.00	0	-	5.83	<0.02	3.42	<0.02
脇野沢村	ナトリウム-塩化物・硫酸塩泉	41.5	0.039	0.02	1.45	<0.01	<0.0005	57.2	11.70	0	-	7.48	<0.02	1.02	0.9

3・3 その他の項目

(1) pH

pHは3.2～9.14の範囲で検出されたが、6～7.5の中性泉が28検体、7.5～8.5の弱アルカリ性泉が55検体で、水道法による基準値pH5.8～8.6の範囲からはずれていたのは、9検体であった。

(2) 六価クロム

六価クロムはいずれも不検出であった。

(3) アンモニウムイオン

汚染の指標となるアンモニウムイオンは現在健康には影響を与えないとして、水道水質基準から削除されているが、67検体に検出され、平均0.7mg/l、最大9 mg/lであった。

塩素処理される水道水では消失されるので問題とならないが、一般細菌や大腸菌群も検出されている温泉水の場合は汚染が考えられるので、無処理のまま飲用するのは好ましくない。

今回の調査では、両者が高い値を示したものはないので、還元作用でアンモニウムイオンが高い値を示したものと考えられる。

(4) 硝酸・亜硝酸性窒素

硝酸・亜硝酸性窒素は22検体に検出され、平均は0.05mg/l、最大でも1.1mg/lと問題となるものではなかった。

(5) 泉温

泉温は一部不明のものがあるが12.2～75.0℃の範囲であった。表4の泉温区分で見ると25℃以下の冷鉱泉が8検体、25～34℃の低温泉が10検体、34～42℃の温泉が23検体、42℃以上の高温泉が37検体と比較的温度の高い温泉の割合が多かった。

地域別にみると、黒石市や南津軽郡の各町村で高温泉の割合が多く、青森市、東津軽郡や八戸市、三戸郡の温泉は冷鉱泉や低温泉の割合が多いという傾向が見られた。

3・4 鉱泉分類と衛生管理基準項目の関係

泉温、液性、泉質分類による一般細菌、大腸菌群の不適率を表4に示した。不適率は、泉温については低いほど、液性では中性から弱アルカリ性で、泉質では冷鉱泉や硫酸塩泉で高い傾向が認められた。これらの結果は、他の報告でも認められている^{8,9)}。

4. ま と め

温泉の飲用利用の基礎資料とするため、34市町村で採取した温泉水100検体について、温泉の飲用利用基準項目、施設の衛生管理基準項目及びその他の汚染指標項目について調査した結果、次のことが判明した。

- (1) ヒ素、フッ素は高濃度に含有されている場合があるので飲用量には注意する必要がある。
- (2) 衛生管理項目では、一般細菌で10%、大腸菌群で6%の不適があり、施設の衛生管理の徹底が必要である。
- (3) 一般細菌、大腸菌群は泉温の低いほど不適率が高い傾向にある。
- (4) その他の汚染指標項目では特に問題となるものはない。

終わりに、本調査にご協力いただいた自然保護課並びに各保健所の温泉担当者に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 酒井 幸子他：群馬県下の温泉中のヒ素含有量。温泉科学,26(1),13-25,1975.
- 2) 中谷 省三：鉱泉中に含まれる微量有害元素(第1報。北海道の鉱泉に含まれるヒ素及びフッ素)。北海道衛生研究所報,10,94-102,1953.
- 3) 野口 喜三雄他：宮城県鳴子温泉群及び鬼首温泉のヒ素含量。温泉科学,19(1),40-47,1968.
- 4) 桶田 幾代他：青森県における温泉水中の重金属含有量調査。青森県衛生研究所報,14,36-41,1976.
- 5) 野口 喜三雄他：イエローストン国立公園のフッ素含量。温泉,24(1),26-33,1972.
- 6) 松浦 新之助, 国分 信英：フッ素の研究。東京大学出版,1973.
- 7) 桶田 幾代他：青森県における温泉水中のフッ素濃度について。青森県における温泉の概況,37-40,1981.
- 8) 林道 明他：静岡県内の温泉の細菌学的調査。静岡県衛生環境センター報告,29,89-93,1986.
- 9) 湖裕 一他：飲用温泉水の衛生学的研究。大分県衛生環境研究センター年報,23,28-31,1995.

水道水質外部精度管理調査結果

木村 淳子 葛西 恵里子 中谷 実 村上 淳子

Interlaboratry Comparison of Tap Water Analyses in Aomori Prefecture
— External Quality Control —

県内7分析機関を対象に、測定値の信頼性確保及び分析技術の向上を目的として、鉛およびカドミウムについて水道水質外部精度管理調査を実施した。

\bar{X} -R管理図を基に各施設の評価を行った結果、カドミウムは \bar{X} 及びR管理図ともに上部管理限界(UCL)を超えた施設が1施設、 \bar{X} 管理図で下部管理限界(LCL)を下回った施設が1施設あった。また、鉛は \bar{X} 管理図ではすべての施設が管理限界内であったが、R管理図ではUCLを超えた施設が1施設あった。

管理限界をはずれた施設では、サンプリング方法、試験溶液の調製方法、定量方法等に問題があることから、分析手法の見直しが必要と考えられる。

Key words : external quality control, \bar{X} -R control chart, standard deviation, coefficient of variation

1. はじめに

水質検査の結果は水道水の安全性を保証する基礎となるため、その測定値は正確で信頼性の高いものでなければならない。上水試験方法には試料採取から分析操作段階、結果の集計に至るまでの内部及び外部精度管理の重要性について示されている。¹⁾

そこで、本県において水道水質検査を実施している7施設に対し、測定値の信頼性確保及び分析技術の向上を目的に、カドミウム、鉛について水道水質外部精度管理調査を実施した。その結果、若干の知見が得られたので報告する。

2. 方 法

2.1 参加施設

水質検査を行っている県内7施設

2.2 実施時期

平成12年1月22日～2月17日

2.3 調査項目

カドミウム、鉛

2.4 調査試料

(1) 試薬

添加用標準溶液：和光純薬製1000ppm標準溶液
硝酸・塩酸：和光純薬製有害金属用

表2 分析条件：カドミウム

施設No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
試料採取量	100ml	10ml	10ml	100ml
酸の種類・量	硝酸1.9ml	硝酸0.5ml	硝酸0.0374ml	硝酸1ml
最終定容量	50ml	50ml		20ml
測定法	ICP	フレイムレス原子吸光法	フレイムレス原子吸光法	ICP
定量計算法	内部標準法	検量線法	検量線法	検量線法
濃度の評価法	ピーク高さ	ピーク高さ	ピーク高さ	強度比
検量点数	5個	4個	3個	1個
濃度範囲	0～20 μ g/l	0～0.001mg/l	0～0.01mg/l	

施設No.	No. 5	No. 6	No. 7
試料採取量	2l	100ml	25ml
酸の種類・量	硝酸20ml	硝酸1ml	硝酸0.25ml
最終定容量		100ml	50ml
測定法	フレイムレス原子吸光法	ICP	フレイムレス原子吸光法
定量計算法	標準添加法	内部標準法	検量線法
濃度の評価法	ピーク高さ	強度比	ピーク高さ
検量点数	4個	5個	5個
濃度範囲	0～40ppb	0～0.02mg/l	0～0.05mg/l

(1) 試料作製及び送付方法

カドミウム及び鉛の標準溶液を2Lメスフラスコにそれぞれ100 μ l、1.0mlとり、硝酸200ml加え蒸留水でメスアップ後、20Lポリタンクに入れる。以後、同様のメスフラスコで蒸留水を18L入れ、20Lとした。すなわち、カドミウム、鉛の濃度をそれぞれ0.005mg/l、0.05mg/lとし、これを目標値とした。

作製試料は均一性の確認を行った後、各2Lを宅配便(0~5 $^{\circ}$ C)により送付した。

(3) 作製試料の均一性の確認

均一性の検定は分散分析(F検定)により実施した。即ち、送付容器に分けた試料5個を無作為に採取しn =

2で濃度を測定した。その結果、F値はカドミウム1.06、鉛2.88で5%水準(F4/5=5.19)より小さく、当試料が調査試料として十分に均一であることを確認した。

(4) 調査に用いる測定方法等

本調査に使用する測定方法は参加施設で通常用いている方法とし、その内容については分析条件記録用紙(表1)により測定結果と共に回収した。

(5) 統計処理の方法

各施設よりデータを回収後、 \bar{X} -R管理図を基に各施設の評価を行った。

表3 測定結果および解析結果：カドミウム

施設No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
測定値 1	0.00438	0.00490	0.00326	0.00440	0.00625	0.00490	0.00513
2	0.00439	0.00500	0.00326	0.00441	0.00666	0.00496	0.00516
3	0.00440	0.00520	0.00331	0.00459	0.00675	0.00498	0.00523
4	0.00447	0.00540	0.00341	0.00461	0.00707	0.00500	0.00528
5	0.00449	0.00560	0.00347	0.00462	0.00723	0.00509	0.00545
最大値	0.00449	0.00560	0.00347	0.00462	0.00723	0.00509	0.00545
最小値	0.00438	0.00490	0.00326	0.00440	0.00625	0.00490	0.00513
平均値(\bar{X})	0.00443	0.00522	0.00334	0.00453	0.00679	0.00499	0.00525
標準偏差(S.D)	0.00005	0.00029	0.00009	0.00011	0.00038	0.00007	0.00013

3. 結 果

3.1 カドミウム

(1) 測定結果

各施設の分析条件を表2、測定結果を表3、測定結果の散布図を図3に示した。

各施設の測定値の平均値は0.00334~0.00679mg/l、標準偏差は0.00005~0.00038、変動係数は1.14~5.62%であった。全データの最大値は0.00723mg/l、最小値は0.00326mg/l、平均値は0.00493mg/l、標準偏差は0.00100、変動係数は20.3%であった。

散布図をみると、施設No. 2, 5は分析値の最大値と最小値の範囲が大きく、95%信頼区間からはずれている測定値もあり、他の施設に比べて精度が低かった。

(2) 解析結果

\bar{X} 及びR管理図をそれぞれ図1、図2に示した。

\bar{X} 管理図では、目標値は0.005mg/l、中心線は各分析機関の平均値の平均値(0.0049mg/l)であり、上部管理限界(UCL)、下部管理限界(LCL)をそれぞれ目標値の120%(0.006mg/l)、70%(0.0035mg/l)とした。

LCLを下回った施設は施設No. 3で、回収率が目標値の66.8%であった。また、UCLを超えた施設は施設No. 5で、回収率が135.8%であった。

R管理図では、測定値の範囲の平均値は0.0003900mg/lであり、UCLは管理図用係数表をもとに0.000825mg/lとした。

施設No. 5は \bar{X} 管理図と同様UCLを越えており、測定値のバラツキがみられた。

施設No. 1, 2, 4, 6, 7は、 \bar{X} 及びR管理図においてはともに管理線の中にあり標準的な測定値及びバラツキであった。ただし、施設No. 2はR管理図でUCLを越えはしないものの、他の施設に比べてバラツキが大きかった。これら5施設の測定値の平均値は0.00443~0.00525mg/l、変動係数は1.1~5.5%、回収率は目標値に対して88.6~105%と概ね良好であった

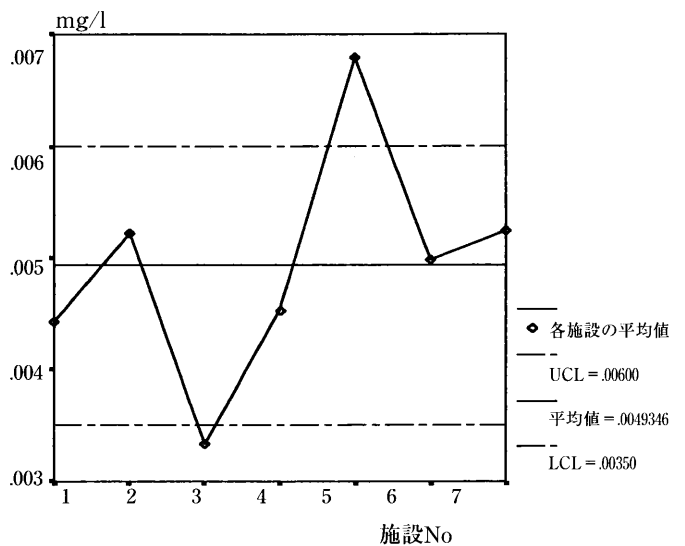


図1 X管理図：カドミウム

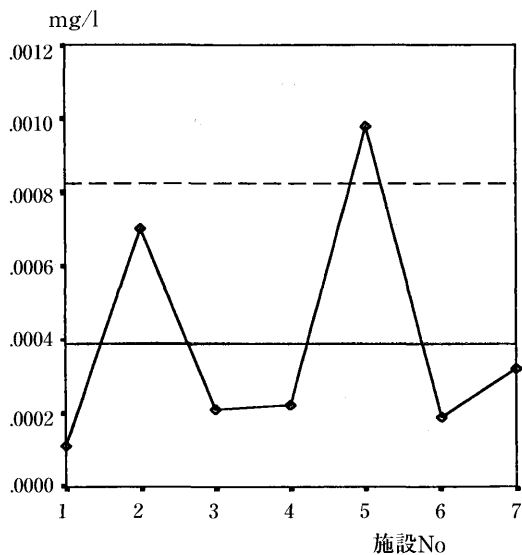


図2 R管理図：カドミウム

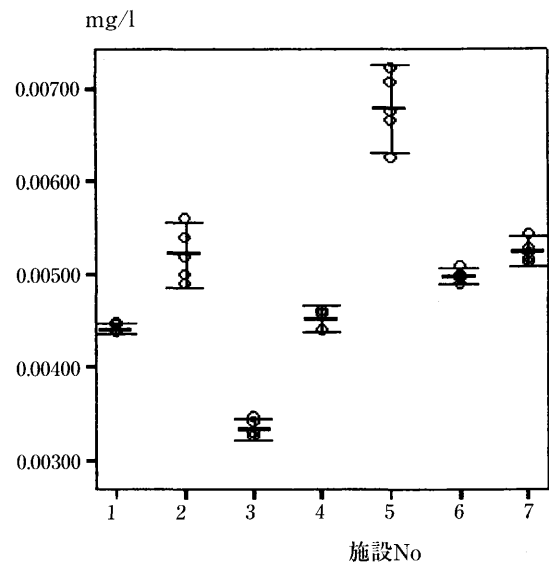


図3 散布図：カドミウム

変動係数 (RSD) % 1.14 5.49 2.82 2.45 5.62 1.39 2.41

表4 分析条件：鉛

施設No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
試料採取量	50ml	100ml	10ml	100ml
酸の種類・量	硝酸3.8ml	硝酸0.5ml	硝酸0.0748ml	硝酸 1 ml
最終定容量	100ml	100ml		100ml
測定法	ICP	フレイムレス原子吸光法	フレイムレス原子吸光法	フレイムレス原子吸光法
定量計算法	内部標準法	検量線法	検量線法	検量線法
濃度の評価法	ピーク高さ	ピーク高さ	ピーク高さ	ピーク高さ
検量点数	5個	7個	4個	4個
濃度範囲	0～50 μg/l	0～0.05mg/l	0～0.02mg/l	0～0.05mg/l

施設No.	No. 5	No. 6	No. 7
試料採取量	2 L	100ml	25ml
酸の種類・量	硝酸20ml	硝酸 1 ml	硝酸0.25ml
最終定容量		100ml	50ml
測定法	フレイムレス原子吸光法	ICP	フレイムレス原子吸光法
定量計算法	標準添加法	内部標準法	検量線法
濃度の評価法	ピーク高さ	強度比	ピーク高さ
検量点数	4個	5個	5個
濃度範囲	0～30ppb	0～0.1mg/l	0～0.05mg/l

表5 測定結果および解析結果：鉛

施設No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
測定値 1	0.0478	0.0496	0.0524	0.0507	0.0570	0.0501	0.0518
2	0.0484	0.0496	0.0530	0.0512	0.0573	0.0504	0.0558
3	0.0486	0.0528	0.0539	0.0512	0.0580	0.0506	0.0562
4	0.0487	0.0528	0.0543	0.0517	0.0582	0.0513	0.0567
5	0.0488	0.0529	0.0543	0.0517	0.0602	0.0514	0.0611
最大値	0.0488	0.0529	0.0543	0.0517	0.0602	0.0514	0.0611
最小値	0.0478	0.0496	0.0524	0.0507	0.0570	0.0501	0.0518
平均値 (X̄)	0.0485	0.0515	0.0536	0.0513	0.0581	0.0508	0.0563
標準偏差 (S.D)	0.000397	0.001771	0.000847	0.000418	0.001252	0.000568	0.003306

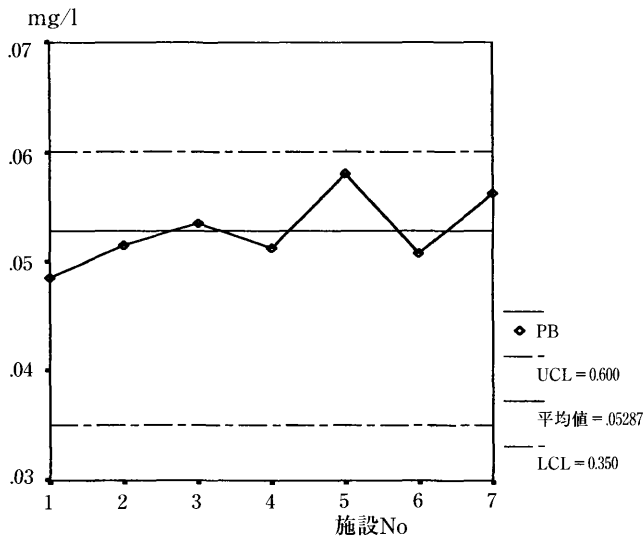


図4 \bar{X} 管理図：鉛

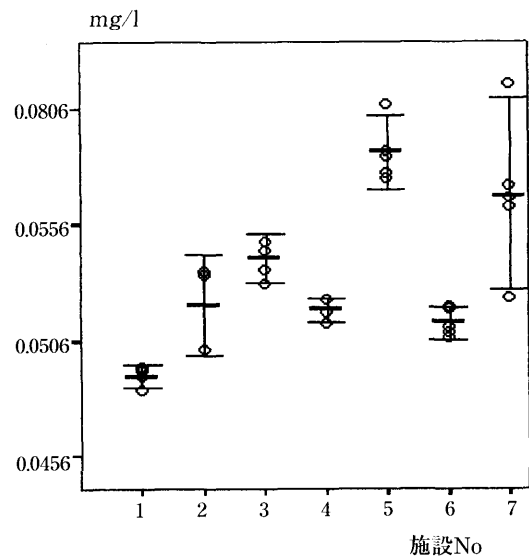


図6 散布図：鉛

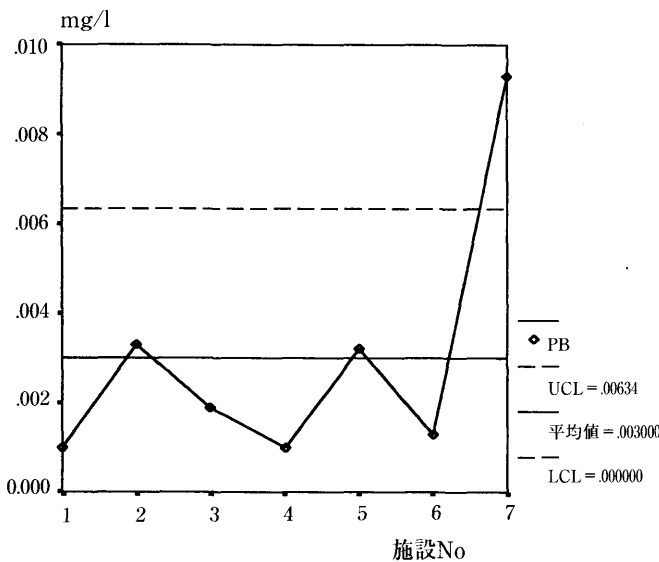


図5 R管理図：鉛

3.2 鉛

(1) 測定結果

各施設の分析条件を表4, 測定結果を表5, 測定結果の散布図を図6に示した。

各施設の測定値の平均値は0.0485~0.0563mg/l, 標準偏差は0.000397~0.00331, 変動係数は0.8~5.9%であった。

全データーの最大値は0.0611mg/l, 最小値は0.0478mg/l, 平均値は0.0529mg/l, 標準偏差は0.00347, 変動係数は6.6%であった。

散布図をみると, 施設No. 2, 5, 7が他の施設に比べ最大値, 最小値の範囲が大きく精度が低かった。

(2) 解析結果

\bar{X} 及びR管理図をそれぞれ図4, 図5に示した。

\bar{X} 管理図では, 目標値は0.05mg/lとし, 中心線は各分析機関の平均値の平均値(0.0529mg/l)であり, UCL, LCLを

それぞれ目標値の120% (0.06mg/l), 70% (0.035 mg/l) とした。すべての施設が管理限界内であった。

R管理図では, 測定値の範囲の平均値は0.00300 mg/lであり, UCLを0.006343mg/lとした。施設No. 7はUCLを越えており, 測定値のバラツキがみられた。

4. 考 察

4.1 カドミウム

施設No. 5は \bar{X} 及びR管理図でともにUCLを超えており, 検査結果が高くかつ, データにバラツキがあると考えられることから分析手法の見直しが必要である。

表2の分析条件からは, 施設No. 3, 5はいずれも試験溶液のメスアップ量を一定にしていないこと, No. 5はサンプリング方法が適切に行われていないこと, 検量線の濃度範囲内で試験溶液の測定を行っていないことがわかったが, これが測定誤差, 精度に影響を及ぼしている大きな要因と推察される。

また, 施設No. 4は1点検量線法を用いており今後の分析値の誤差要因になる可能性もあることから見直しする必要があると思われる。

4.2 鉛

施設No. 7は \bar{X} 管理図では管理線の中にあり検査結果は標準であるが, R管理図でUCLを越えていることから, 測定値がばらついているとみなされる。

表4の分析条件をみると, 施設No. 2, 3, 4, 5は検量線の濃度範囲以内での定量を行なっておらず, また施設No. 5は溶液のメスアップ量を一定にしていないため今後測定方法の改善等が必要と思われる。

施設No. 7は結果報告書からは精度に影響する要因が見られないため自己管理を行うことにより精度が向上するものと思われる。

5. ま と め

- (1) 青森県内7分析機関において鉛およびカドミウムについて水道水質外部精度管理調査を行い、分析結果の統計処理を行なった。
- (2) カドミウムは \bar{X} 及びR管理図ともにUCLを超えた施設が1施設、 \bar{X} 管理図でLCLを下回った施設が1施設あった。
- (3) 鉛は \bar{X} 管理図ではすべての施設が管理限界内であったが、R管理図ではUCLを超えた施設が1施設あった。
- (4) サンプルング方法、試験溶液の調製方法、定量方法等に問題の見られた施設が4ヶ所あり、分析手法の見直しが必要と思われる。
- (5) 水道水質外部精度管理調査を実施するにあたり検査

担当者に対して説明会を開催し、さらに測定結果報告書をもとに検討会を設け、問題点の個々の把握、解決に向けた取り組みを行なうことにより、各検査機関での分析に対する意識改革が見られた²⁾ という報告もなされていることから、本県においてもより信頼性の高い分析結果を得るため検討会を開催し、調査結果のフィードバックに努める必要がある。

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局水道環境部長監修：上水試験方法.1993年版,35-50,財団法人日本水道協会,1993
- 2) 第37回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 2000,144-145,2000

表1 分析条件記録用紙

分析結果表及びフローシート

分析機関名		電話番号	
分析担当者		経験年数	
分析開始月日	年 月 日	分析終了月日	年 月 日

分析結果 (単位:mg/l)

	カドニウム	鉛
1		
2		
3		
4		
5		
平均		
標準偏差		
変動係数		

以下にフローシートをお書きください

分析条件

(1) 前処理

	ICP/MS, ICP/AES の分析条件		原子吸光法の分析条件	
	Cd	Pb		
液性			ろ過の有無	有 無
ろ過の有無	有 無	有 無	濃縮の有無	有 無
濃縮の有無	有 無	有 無	酸の種類, 量	
試料の摂取量	ml	ml	抽出の有無	有 無
最終定容量	ml	ml	抽出溶媒, 量	
			抽出回数	回
			試料の摂取量	ml
			最終定容量	ml
			最終溶液の液性	

分析条件

(1) 前処理

	ICP/MS, ICP/AES の分析条件		原子吸光法の分析条件	
	Cd	Pb	Cd	Pb
分析機器メーカー, 型式			分析機器メーカー, 型式	
測定質量 (波長)			測定質量	nm
積分時間			バックグラウンド補正の有無	有 無
バックグラウンド補正の有無	有 無	有 無	バックグラウンド補正の方法 *1	
安定時間			フレーム, フレームレスの別	フレーム, フレームレス
キャリアガス流量			原子化法 (フレームの種類) *2	
ディテクタ電圧			乾燥温度, 時間	
反射波			灰化温度, 時間	
			原子化温度, 時間	

*1 重水素ランプ (同時補正), 重水素ランプ (別時補正), 偏光ゼーマン, その他の別を記入して下さい。
 *2 フレームの場合はアセチレン・空気, アセチレン・笑気ガス, 水素・アルゴン等フレームの種類を, フレームレスの場合は黒鉛製, 耐熱金属製等の種類を記入して下さい。

(3) 検量線の作成

	Cd	Pb
定量法	1. 検量線法 2. 標準添加法 3. 内標準法	1. 検量線法 2. 標準添加法 3. 内標準法
濃度の評価法	1. ピーク高さ 2. ピーク面積 3. 指示値 4. その他 ()	1. ピーク高さ 2. ピーク面積 3. 指示値 4. その他 ()
検量線作成点	個	個
濃度範囲	~	~
最高濃度の指示値		

ミジンコDaphniaを用いた産業廃棄物処理施設放流水の評価

三上 一 神 毅統

Estimation of wastewater from disposal sites by *Daphnia*

甲殻類ミジンコDaphniaを用いて産業廃棄物処理施設放流水が水生生物に及ぼす影響について検討した。その結果、1施設でpHが基準値を超えたほかは、重金属、農薬、揮発性有機塩素化合物は排水基準値内であった。一方、ミジンコの遊泳阻害試験では遊泳阻害率は0~100%で、重金属類などの検出状況とは対応していなかった。また、一部の施設では希釈によっても遊泳阻害が認められたことから、未知物質や複合汚染の影響の把握が可能であることから、生物試験法の有効性が示唆された。

Key words: bioassay, *Daphnia*, wastewater & disposal sites

1. はじめに

日常的に製造、使用されている化学物質は6万種を超え、その数は増加の一途を辿っているといわれている。

これらの化学物質はヒトの健康や食糧の増産など、多くの恩恵を与えてきたが、化学物質の曝露はヒトをはじめとする生物に様々な悪影響¹⁾を引き起こしている。

近年、環境中に放出、蓄積される化学物質によるヒトや野生動物の生殖機能の低下をはじめとする生態系影響²⁾が懸念されている。

このような化学物質によるヒトの健康や生態系へのリスクを低減するために、化学物質のリスク評価と管理が必要になる。

化学物質の管理は事業者が環境への排出量・移動量を登録させるPRTR (Pollutant Release and Transfer Register) 法³⁾により行われる。

一方、従来のリスク評価はヒトの健康に関する化学物質毎の規制で、生態系への配慮があまりなされていないのが実情である。

今回、対象とした化学物質の最終集積場である産業廃棄物処理施設は使用する化学物質が想定される特定施設とは異なり、

- ・あらゆる種類の化学物質が投棄される可能性があり、化学物質の種類が極めて多いこと
- ・処理や分解過程において非意図的な化学物質が生成される可能性があること
- ・これに伴い、未知物質や複合汚染物質が生成される可能性があること

など、環境中に放流された浸出水、処理水はかなり複雑な系をもつとともに、環境中に放出された浸出水や処理水が植物プランクトン→動物プランクトン→魚類を巡る食物連鎖網を通して水生生物に広域な汚染を引き起こすこと^{4, 5)}が考えられる。

現行の化学物質毎による濃度規制では、未知物質や複

合汚染を総合的に評価できない欠点を有している。

既知物質だけでなく、未知物質や複合汚染による直接的な毒性を評価する方法として、生物試料を用いたbioassay (生物試験法) の有用性が指摘されている^{6, 7, 8)}。

ここでは、一次生産者である植物プランクトンの捕食者であるとともに、高次の生産者である魚類の餌となることから、食物連鎖網上重要な役割を果たしている甲殻類ミジンコDaphniaを用いて産業廃棄物処理施設放流水の評価を行ったので報告する。

2. 調査方法

2.1 調査地点

調査年月は1999年7~10月で、11施設を対象とした(表1)。

表1 対象施設の概要

No	設種類	処理能力 (m ³ /日)	埋立地面積 (m ²)	埋立容量 (m ³)
1	管理型	-	3,343	10,120
2	管理型	-	25,082	87,785
3	管理型	-	8,000	24,000
4	管理型	-	10,297	11,930
5	管理型	-	19,024	165,000
6	管理型	-	48,874	244,327
7	管理型 (規模未満)	-	-	-
8	安定型	-	4,200	32,400
9	廃油・シアン分離施設	49	-	-
10	汚泥脱水	45.5	-	-
11	汚泥脱水	-	-	-

2.2 ミジンコ及び試料の調整

試験を簡便、迅速、高感度に行うために甲殻類Daphnia magnaとD.pulexの休眠状態の卵で供給される市販のキッ

トDaphtoxkit F™を用いた。

ミジンコのふ化は、調整した付属のメデイムをガラス製ペトリ皿に分注し休眠卵を培養した。

培養は20℃の恒温室にて、3～4日紫外線カットした白色蛍光灯を連続照射(4000Lux)し、24時間以内にふ化したものを試験に供した。

試料は300mlフランビンに採取し、実験室に持ち帰った後、250mlポリビンに移し変え冷凍保存した。試験前日に20℃の恒温室で解凍し、pH6.7～8.6, DO5.4mg/l以上に調整した。

2・3 試験

JIS K0229 (1992)「化学物質などによるミジンコ類の遊泳阻害試験方法」に準じた⁹⁾。

調整した処理水を20mlバイアルビン4連におよそ15mlを分注し、24時間以内にふ化したミジンコの幼生5個体を各々に入れ、20℃の恒温室にて白色蛍光灯連続照射(4000Lux)し、24時間後にミジンコの遊泳状況を観察した。

ここでミジンコが死亡したもの、或いは泳ぐことのできないものを計数し、これを遊泳阻害率(%)とした。

一方、24時間後遊泳阻害率が100%であったNo.4とNo.9については、24時間処理水暴露の半数遊泳阻害濃度を求めるため各々2～16倍希釈し、同様の試験を行った。

対照として、エビアン水3系列を用いた遊泳阻害試験ではミジンコ20匹中遊泳阻害を受けたのは0匹が2系列、1匹が1系列であった(図1)。

併せて、pH, CODなど排水基準値が適応される40項目について水質分析を行った。

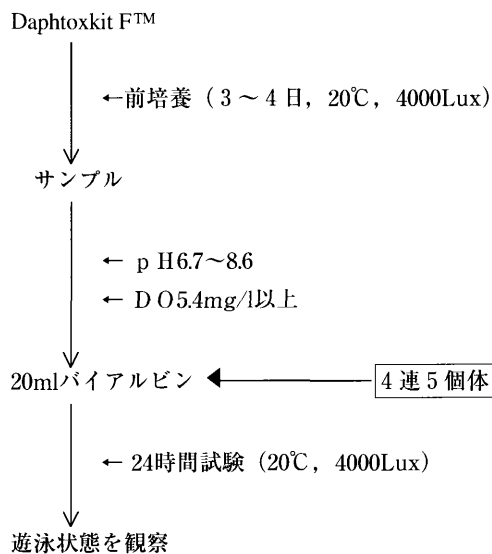


図1 調査法の概要

3・結果と考察

3・1 放流水質の概要

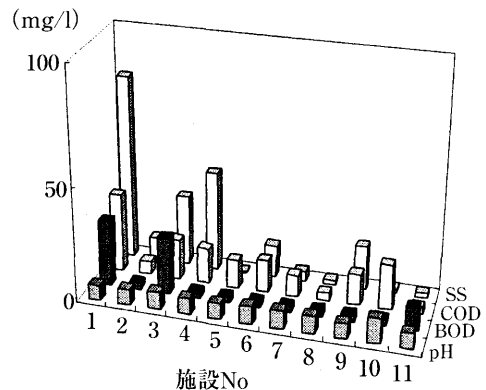


図2 放流水質の概要

生活環境項目でみると、No.10がpH10.8で排水基準値を超えたほかは、基準値内であった。施設毎にBOD, COD, SSをみると、No.1とNo.9では3成分ともに高かった。

BODとCODを比較すると、CODが高い施設が多いことから、これらの施設では難分解性の有機性成分に富むことが考えられた(図2)。

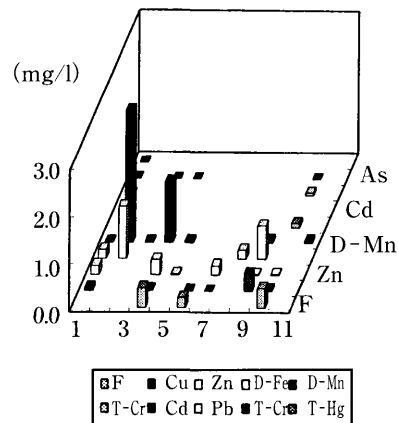


図3 重金属等の検出状況

重金属、揮発性有機化合物及び農薬の検出状況を見ると、検出されたのはフッ素と重金属のみで、農薬、揮発性有機化合物はいずれも不検出であった。

ここで施設別の重金属などの検出状況を見ると、最も多く検出された施設はNo.1で、健康項目の検出率が高いのが特徴であった。これにNo.10, No.4, No.9の施設が続く。残りの施設では1～2物質が検出された。項目別の検出状況を見ると、D-Mn, Cu, Znの三成分が半数以上の施設で検出された。As, D-Feがこれに続くとともに、D-Mn, D-Feは比較的高い濃度で検出された(図3)。

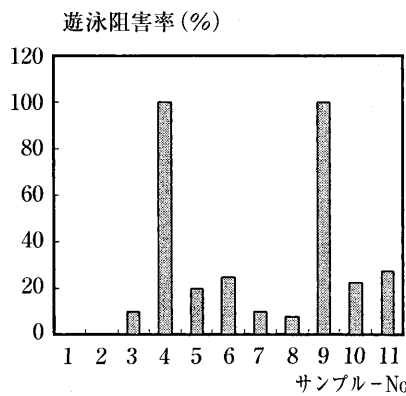


図4 廃棄物処理施設放流水がミジンコの遊泳阻害率に及ぼす影響

ミジンコの遊泳阻害率は平均29.3%で、分布幅は0～100%と大きかった(図4)。

ここで重金属等の検出状況と遊泳阻害率を比較すると、No.1ではBOD、COD濃度が高く、重金属類の検出率が最も高いにもかかわらず、ミジンコの遊泳阻害率が0%で最も低かった。一方No.1と比較して、BOD、COD濃度、重金属類の検出状況ともに低いNo.4、No.9は遊泳阻害率が100%で、放流水中のBOD、COD濃度や重金属類の検出状況と遊泳阻害率の間では明瞭な関係が認められなかった。

No.4(管理型)とNo.9(廃油・シアン分離施設)では遊泳阻害率が100%であることから、希釈により遊泳阻害がどの濃度レベルまで及ぼすのかを検討した。

No.4では2倍希釈でも放流水と同じ遊泳阻害率100%であるが、希釈とともに遊泳阻害率が低下した。一方No.9では2～16倍希釈した場合、横ばいか、上昇する傾向が認められ、両施設では異なる結果となった(図5)。

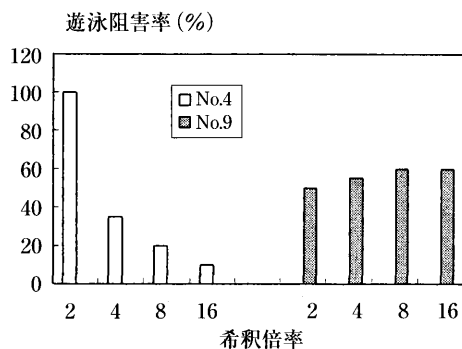


図5 希釈が及ぼす遊泳阻害率への影響

これは放流水に含まれる遊泳阻害物質が異なっていること、或いは複合汚染の程度に差があることに由来すると考えられた。

このことから、水生生物への総合的なリスク評価には従来の化学物質毎による規制だけでなく、生物試験の適応が有効であることがわかる。

近年、化学物質によるヒトへとともに、生態系へのリスクが問題となっている。

このリスクの低減はリスク管理とリスク評価によって行われる。

今回、産業廃棄物処理施設処理放流水中の化学物質が水生生物に及ぼすリスク評価を検討するために、ミジンコDaphniaを用いた生物試験を行った。

その結果、放流水は排水基準値に適合していたが、ミジンコの遊泳阻害率は0～100%で、BOD、COD、重金属類などの検出状況とは対応していなかった。

これは、放流水中の未知物質や複合汚染の強さを反映し、従来の化学物質毎の濃度規制によるリスク評価¹⁰⁾のみでは充分でなく、生物試験法との並行試験を適用し、総合的に評価することが必要と考えられた。

水界では栄養塩類→植物プランクトン→動物プランクトン→魚類の食物連鎖網を通した生態系が成り立っており、生物群集構造や物質代謝・移動が決められている。

健全な生態系の回復・維持は生物種の多様性の保護と同時に、生物による環境修復機能を担い、多面的な機能と価値を有すること^{11,12,13)}から、化学分析とともに生物試験法の適用が有効である考えられた。

文 献

- 1) R. カーソン, 青樹築一訳:沈黙の春, 新潮社, 1998.
- 2) S. コルボーン, 長尾 力訳:奪われし未来, 翔泳社, 2000.
- 3) 浦野 紘平:PRTR制度制定の経緯と意義, 水環境学会誌, 22, 10, 2-5, 1999.
- 4) 田辺 信介:化学物質開発の新たな視点, 日経サイエンス 12月号, 36-40 2000.
- 5) 畠山 成久, 他:河川の藻類生産に及ぼす草剤の影響評価, Jpn.J.Limnol.,53,327-340,1992.
- 6) 鈴木 基之・内海 英雄編:バイオアッセイ-水環境のリスク管理, 講談社サイエンティフィック, 1998.
- 7) 山田 正人, 他:浸出水および処理水も安全評価における今後の視点, 用水と廃水, 40 (8), 671-680, 1998.
- 8) 若林 明子:化学物質と生態毒性, 産業環境管理協会, 2000.
- 9) 菊地 幹夫, 他:ミジンコを用いた生態系リスク調査, 東京都環境科学研究所年報, 88-92, 1996.
- 10) 安原 昭夫:廃棄物処分場の浸出水に含まれる化学成分, 土木学会誌, 85, 77-80, 2000.
- 11) 須藤 隆一編:環境修復のための生態工学, 講談社サイエンティフィック, 東京, 2000.
- 12) 三上 一, 他:十和田湖の透明度に及ぼす魚類の影響, 青森県環境保健センター研究報告, 10, 31-44, 1999.
- 13) 三上 一, 他:十和田湖の負荷量調査(1999～2000), 青森県環境保健センター研究報告, 11, 20-35, 2000.

Ⅲ 他誌投稿抄録

他誌投稿抄録

Bacterial contamination of ready-to-eat foods and fish products in retail shops and food factories. K.Kaneko¹, H.Hayasidani, Y.Ohtomo, J.Kosuge, M.Kato, K.Takahashi, Y.Shiraki, M.Ogawa J.Food Prot, 62 (6), 644-649,1999.

東京都内の27小売店で購入したカット野菜, サラダ, 米飯, 茹でメン, 豆乳, 惣菜合計238検体, 並びに東京郊外の2カット野菜工場の原料野菜137検体とカット野菜159検体について一般生菌数, 大腸菌群数, 大腸菌, リステリア, 黄色ブドウ球菌, セレウス菌の汚染実態を明らかにした。

1: 東京農工大・農・獣・家畜衛生

高齢者におけるインフルエンザワクチン接種の効果に関する研究.

木村 三生夫¹, 鈴木 功², 可愛 喜章³, 小穴 勝磨⁴, 張 逸雄⁵, 安部井 徹⁶, 宮本 勉⁷, 大友 良光, 三上 稔之, 佐藤 孝, 下山 純子, 白石 廣行⁸, 秋山 和夫⁷, 後藤 郁男⁷, 沖村 容子⁷, 組橋 英明⁸: 臨床とウイルス, 27 (3), 138-153, 1999.

老人保健施設におけるインフルエンザ予防を目的に, 研究同意が得られた入所者430人, 職員211人を対照に, インフルエンザ予防接種の有無, 症状の有無, 抗体価の有無, インフルエンザウイルスの分離等について調査した。その結果, ワクチン接種による抗体価の上昇が認められた。しかし, 外部からのウイルス侵入により感染が起ころうるので, A型インフルエンザの診断後に予防薬アマンタジン投与の有効性が示された。

- 1: 東海大学
- 2: (財)シルバリーハビリテーション協会
- 3: (医)仁泉会 老健施設しんごう
- 4: (医)仁泉会 老健施設しもだ
- 5: (医)尚志仁泉会 老健施設しんごう
- 6: (財)シルバリーハビリテーション協会 シルバー病院
- 7: 宮城県保健環境センター
- 8: (財) 阪大微生物病研究会観音寺研究所

青森県における腸炎ビブリオ患者発生動向について. 大友 良光, 筒井 理華, 対馬 典子, 杉山 猛: 病原微生物検出情報月報, 20 (7), 4-5, 1999.

青森県では腸炎ビブリオ血清型O3:K6型菌による食

中毒事件が増加傾向にある。こうした中で, 1998年6月2日頃から青森県内のN町を中心に発生した腸炎ビブリオ食中毒事件において, 関連河川の汽水域の底泥から病原性の当該菌が分離され, 事件との関連性が示唆された。また, 食中毒として届け出の無い患者の一人の散発例把握の重要性が示された。

合成培地と複合培地における腸管出血性大腸菌O157の増殖に関する基礎的検討.

佐藤 征¹, 三浦 富智, 斎藤 芳彦², 佐藤 勲³, 大友 良光: 感染症学雑誌, 73(8), 722-727, 1999.

ヒト糞便から分離された腸管出血性大腸菌O157の10菌株を用いて増殖性について検討した。

- 1: 弘前大学医療技術短期大学
- 2: 弘前大学医学部付属病院検査部
- 3: 山形県村山保健所

Quantitative differences in the active-site hydrophobicity of five human glutathione transferase isozymes: Water-soluble carcinogen-selective properties of the neoplastic GST P1-1 species. K.Satoh¹, R.Sato¹, T.Takahata¹, S.Suzuki¹, M.Hayakari¹, S.Tsuchida¹ and I.Hatayama: Archives of Biochemistry and Biophysics, 361(2) 271-276, 1999.

ヒトのグルタチオンS-転移酵素 (GST) 5分子種の活性部位の疎水性について解析した。

GSTのうち, pi-クラスのGST P1-1は弱い求電子性で親水性の発癌物質に対して選択性のある性質を持つことが判明した。

- 1: 弘前大・医・二生化

A novel KIT gene missense mutation in Japanese family with piebaldism.

K.Nomura¹, T.Kaneko¹, M.Shiraishi¹, T.Narita² and I.Hatayama: 「Molecular Medicine: Novel findings of gene diagnosis, regulation of gene expression and gene therapy」(Elsevier Science) 1999.

Piebaldismの日本人家族における発癌遺伝子 KITの遺伝子変異について解析した。患者 KIT 遺伝子の8447の位置にAからCへの変換が認められた。このことは, codon847でのThrからProへの置換をもたらし, piebaldism

の原因となることを明かにした。

- 1：青森県立中央病院・皮膚科
- 2：むつ総合病院・病理

Pi-class glutathione transferase expression and function in mouse neoplasia: S.Tsuchida¹, H.Nakano¹, K.Ookawa¹, I.Kakizaki¹, I.Hatayama, M.Hayakari¹ and K.Satoh¹:
「Molecular Medicine : Novel findings of gene diagnosis, regulation of gene expression and gene therapy」(Elsevier Science) 1999.

グルタチオンS-転移酵素 (GST) はXenobioticsのグルタチオン抱合反応を触媒する酵素である。本論文では、マウスの肝化学発癌過程において早期に誘発される前癌病巣におけるGSTの発現機構について概説する。

- 1：弘前大・医・二生化

十和田湖の水位と流入河川の負荷量 (1998年)

三上 一, 工藤 精一, 松尾 章, 工藤 幾代, 野澤直史, 前田 寿哉: 国立環境研究所研究報告 146 117-125, 1999.

十和田湖では1986年以降, CODが環境基準値 (AA類型; 1 mg/l以下) を超えていることから, COD削減に向けて主な流入8河川について晴天時と降雨時における負荷量調査を実施した。その結果, CODは晴天時でも1 mg/lを超えていた。一方, 降雨時には土壌由来のSS, COD, 窒素・リンが著しく増加することから, 降雨時対策の重要性が示唆された。

2) 十和田湖と奥入瀬 三上 一: (社) 日本水環境学会編: 日本の水環境 (東北編) .技報堂出版, 49-53, 東京, 1999.

十和田湖と奥入瀬溪流は原生自然が良好に保全され, 年間300万人が訪れる青森県の代表的な観光地である。十和田湖では, CODの悪化と透明度の低下は動物プランクトン相が小型化し, ヒメマス漁獲量が落ち込んだ時期に起きていることから, 十和田湖の水質は食物連鎖の影響を受けていることが考えられた。また, 静的な湖水と躍動的な溪流美は自然環境保護のため, 十和田湖の水質保全と森林資源の保全をはじめとする管理が行われている。

IV 学会等発表抄録

学会等発表抄録

青森県におけるボツリヌス食中毒の発生状況

大友 良光：全国衛生微生物技術協議会研究会第20回総会，名古屋市，1999，7.8.

青森県におけるボツリヌス食中毒の発生状況及びボツリヌス菌の分布に関して発表した。

青森県内におけるレジオネラ属菌の汚染実態調査について 筒井 理華，大友 良光，対馬 典子：第19回青森感染症研究，青森市，1999，7.24.

レジオネラ感染症の予防を目的に，1997年8月から1998年10月にかけて，汚染実態調査を行った（計120検体）。その結果，特定建築物の冷却塔水の35.2%，病院または老人施設の冷却塔水の16.7%，温泉旅館または公衆浴場の温泉水などの25.0%からレジオネラが分離された。分離菌の血清型は，冷却塔水では *L.pneumophila* 1群，6群，*L.bozemanii*，*L.micdadei*，温泉水などでは *L.pneumophila* 1群，3群，4群，5群，6群，*L.spp.* が認められた。

急増している腸炎ビブリオ 大友 良光：第20回日本食品微生物学会，盛岡市，1999，10.7.

わが国における腸炎ビブリオ食中毒について，原因食品の血清型，原因菌の汚染源調査成績を概説した。

イカ菓子食中毒事件に係るサルモネラ汚染実態の疫学的考察 大友 良光：第20回日本食品微生物学会，盛岡市，1999，10.7.

1999年3月，青森県内の1工場で製造されたイカ菓子による集団食中毒事件に関し，細菌学的原因究明を行った内容について発表した。

腸炎ビブリオ血清型 O3:K6 による食中毒の感染源調査 筒井 理華，対馬 典子，大友 良光：第33回腸炎ビブリオシンポジウム，那覇市，1999，11.25-26. 日本食品微生物学会，盛岡市，1999，10.7.

1998年6月26日に青森県N町周辺で発生した腸炎ビブリオ血清型 O3:K6 型による集団食中毒に関し，N町の沿岸海域及び河川河口域における原因菌の感染源調査を行い，河川河口及びその上流の底泥から耐熱性溶血毒産生性の血清型 O3:K6 型菌株が分離された。

PCR法によるつつが虫リケッチア遺伝子の検出

三上 稔之，佐藤 孝，下山 純子：第19回青森感染症研究会，青森市，1999，7.24.

つつが虫の病因となるつつが虫リケッチア (*O.tsutsugamushi*) についてPCR法により遺伝子検出を試み，急性期の検体から *O.tsutsugamushi* の Karp 遺伝子が検出され，IP法では困難であった型別が可能であることが示唆された。

ウイルス性食中毒のSRSV遺伝子の分子疫学的検討

三上 稔之，佐藤 孝，筒井 理華，畑山 一郎：第3回青森県保健医療・福祉・環境研究発表会，青森市，2000，1.26-27.

1997年4月の1検体と3事例からのウイルス遺伝子解析を行った結果，全てのウイルス遺伝子がメキシコ株に類似していることを確認した。

ヘテロデュプレックス法によるp73の解析

武沼浩子，畑山一郎：第3回青森県保健医療・福祉・環境研究発表会，青森市，2000，1.26-27.

神経芽細胞腫の候補遺伝子p73のexon 2を含む領域についてヘテロデュプレックス法による変異解析を行った。

青森県における神経芽細胞腫発生状況

武沼 浩子，石川 和子：平成11年度地研全国協議会北海道・東北・新潟県支部公衆衛生情報研究部会総会，青森市，1999，10.14.

小児慢性特定疾患に認定された神経芽細胞腫について地域の集積性を調査，集計した。

Nrf2転写因子のPiクラスGST M II 発現への関与：

同因子KOマウスの発癌実験

佐藤 公彦¹，伊東 健²，山本 雅之²，池田 裕美³，酒井 正春³，早狩 誠¹，柿崎 育子¹，大川 恵三¹，土田 成紀¹，三浦 啓徳，畑山 一郎：第58回日本癌学会，広島市，1999，9.29.

肝化学発癌における転写因子Nrf2の関与についてノックアウトマウスを用いて検討した結果，発癌過程における前癌の発生に対してNrf2の強い関与は認められなかった。

1：弘前大・医・二生化

2：筑波大・基礎医学・分子発生

3：北大・医・分子生化

Piクラス グルタチオンS-トランスフェラーゼの基質スペクトルと誘導発現条件の検討

佐藤 公彦¹, 山田 智², 内田 浩二², 早狩 誠¹, 土田 成紀¹, 三浦 啓徳, 畑山 一郎: 第19回腫瘍マーカー研究会, 宇部市, 1999, 9. 27.

グルタチオン S-トランスフェラーゼ分子種の活性部位の疎水性について検討した結果, Piクラスは水溶性の発癌剤の選択的解毒代謝に関与していることが示唆された。

- 1: 弘前大・医・二生化
- 2: 名大・農

二枚貝中のマウス致死成分・イェソトキシンの分析; 調製条件とイオンペアクロマトグラフィー条件の検討

中谷 実, 今井 美代子, 三浦 啓徳, 高橋 政教: 日本分析化学会第48年会, 神戸市, 1999, 9. 8-10.

イェソトキシン分析における調製条件を検討し分析感度を高めた。また, 確認試験のためのイオンペアクロマトグラフィー条件について検討した。平成9年1月から平成10年3月にかけて陸奥湾内2定点(野内, 野辺地)で採捕したホタテガイ53検体及び県外産ホタテガイ3検体からイェソトキシンを検出した。含量は野辺地で高く, 夏季に上昇した。また, 2定点とも通年で含有されていることが明らかとなった。

青森県における疾病の地域集積性

中谷 実, 清水 友敬, 山本 明美, 高橋 政教: 平成11年度地研北海道・東北・新潟支部公衆衛生情報研究部会総会, 青森市, 1999, 10. 14-15.

1988年から1997年までを調査期間とし, 8区分の死因について, 青森県内67市町村の男女別標準化死亡比の経験的ベイズ推定値(EBSMR)を算出し, 疾病地図を作成した。EBSMRを用いることにより市町村などの少人口集団についても死亡動態の比較・評価が可能となる。また, Tangoの方法及びKulldorffの方法を用いて疾病の地域集積性の検定を行ったところ, 県の東部と西部で異なる死亡傾向が観察された。

青森県における疾病の地域集積性と環境因子

中谷 実, 葛西恵里子, 清水 友敬, 山本 明美, 高橋 政教: 第3回青森県保健医療・福祉・環境研究発表会, 青森市, 2000, 1. 26-27.

「青森県における疾病の地域集積性」に引き続いて,

算出した EBSMR といくつかの環境因子との相関分析・回帰分析について検討した。EBSMR はそのままでは, あるいは対数化することにより, 正規化されたデータとして十分に相関・回帰分析に活用できる指標であるとの認識が得られ, いくつかの説明因子が抽出された。

GPCクリーンアップを用いたカーバメート系農薬の迅速一斉分析法の検討

清水 友敬, 中谷 実, 三浦 啓徳, 高橋 政教: 第3回青森県保健医療・福祉・環境研究発表会, 青森市, 2000, 1. 26-27.

農薬の規格基準は平成4年度以降順次改正されており, 多数の農薬を検査するためには簡易で迅速な多成分一斉分析法が必要とされている。そこで, カーバメート系農薬についてジクロロメタン分配を用いないGPCクリーンアップによる前処理法が適用可能であるか検討を行った。その結果, オキサミル, アルジカルブ, ベンダイオカルブ, カルバリル, フェノブカルブ, メチオカルブの6種類について日常分析に用いる多成分一斉分析法として十分有用であることを確認した。

十和田湖湖心における水質の鉛直構造

—1995~97年度調査結果から—

三上 一, 工藤 幾代, 前田 寿哉, 石塚 伸一, 工藤 健, 野澤 直史, 大久保 英樹, 高村 典子¹, 中川 恵², 伯耆 晶子³

日本陸水学会第64回大会, 彦根市, 1999, 10. 9-11.

十和田湖湖心において1995~97年4~11月に1回/月の頻度で, バンドン採水器により層別採水を行い, 水質の鉛直構造について調査した。その結果, 水温は夏季には水深10~20mで, 安定した水温躍層が認められた。

DOは水深0~50mまでは飽和から過飽和状態であった。水深100mでは秋季になるにつれて, DOが低下するとともに, 硝酸性窒素, 全リンが高くなった。一方, CODは透明度の上昇とクロロフィル-aの減少にもかかわらず, 改善が認められないことから構成成分と由来を明らかにすることが必要である。

- 1: 国立環境研究所
- 2: 環境研究センター
- 3: 奈良女子大学

ユスリカのサナギが十和田湖の透明度に与える間接効果
牧野 渡¹, 水谷 寿², 高村 典子³, 中川 恵⁴, 片野 登⁵, 三上 一

日本陸水学会第64回大会, 彦根市, 1999, 10. 9-11

十和田湖において透明度に及ぼす魚類と動物プランクトンの影響について調査した。その結果、7月下旬から8月上旬に透明度の急激な上昇が認められた。この時期のヒメマス、ワカサギの胃内容物はユスリカのサナギが卓越していたことから、ヒメマス、ワカサギの捕食を免れた大型の動物プランクトンであるDaphniaが増加し、植物プランクトンを食べたためと考えられた。

- 1：北海道大学
- 2：秋田県水産振興センター
- 3：国立環境研究所
- 4：環境研究センター
- 5：秋田県立大学

中小都市河川の水質汚濁特性

一堤川水系における泡の生成機構一

三上 一, 野澤 直史, 福寿 寛二：第34回日本水環境学会, 京都市, 2000, 3. 16-18

青森市東部を流れる堤川水系中流域では春～夏季に泡が発生し、景観を損なうことから苦情が寄せられ、解決が求められている。ここでは、その生成機構を解明するため、住民モニターによる泡の発生状況の監視、河川・事業場の水質調査、泡の構成成分について調査した。その結果、泡は満潮時に多く発生する傾向にあることから、泡の発生には潮汐の関与が考えられた。堤川はpH 3～4の酸性河川であるが、泡の発生する地点ではpHが4～6で、不溶性のリン、アルミニウム、鉄が高かった。泡の構成成分を見ると、鉄結晶型、アルミニウム結晶型リンが多いことから、水産加工場から高濃度リンが排出されるとともに、満潮時に海水が遡上し、pHが4～6になると、河川、土壌由来の鉄、アルミニウムとリンが凝集沈殿反応を引き起こして、フロックを形成し、これが泡となるものと考えられた。

十和田湖水質保全対策への取り組みについて

三上 一, 今 俊夫, 工藤 幾代, 野澤 久志, 神毅統, 前田 寿哉, 石塚 伸一, 松尾 章, 工藤 健, 野澤 直史, 大久保 英樹, 片野 登¹, 加藤 潤², 長崎 勝康³, 水谷 寿⁴, 高村 典子⁵, 中川 恵⁶, 伯耆 晶子⁷

第3回青森県保健医療・福祉・環境研究発表会, 青森市, 2000, 1. 26-27.

十和田湖では、1986年以降CODが環境基準値（AA類型：1 mg/l以下）を超えて以来、透明度の低下とヒメマス漁獲量の落ち込みが問題となっている。このため、この要因を明らかにし、水質改善・保全に向けて、青森県では1995年から国立環境研究所などと共同研究を行っている。その結果、ヒメマス-Daphnia優占系が良好な透明度をもたらすことから、魚類管理の重要性が明らかになった。一方、CODは透明度の上昇とクロロフィル-a

の減少にもかかわらず、改善されないことから、COD削減に向けての水質管理の必要性が示唆された。

- 1：秋田県立大学
- 2：秋田県環境技術センター
- 3：青森県内水面水産試験場
- 4：秋田県水産振興センター
- 5：国立環境研究所
- 6：環境研究センター
- 7：奈良女子大学

工場周辺地域の粉じん苦情処理におけるCMB法の適用
花石 竜治, 早狩 進：第25回北海道・東北ブロック公害研究連絡会議, 1999, 10. 14-15.

八戸市内の金属製錬工場周辺地域で申し立てられた粉じん苦情の処理に当たって、2種類の最小自乗法を用いたCMB法を適用した。用いたCMB法は、測定値の誤差を考慮しない簡単な最小自乗法と、環境および発生源のデータの誤差を考慮できる有効分散最小自乗法である。実際の計算は、表計算ソフトExcelのVBAマクロをプログラミングして行った。CMB法は、どちらの方法を用いても、実際に発生源であった工場集塵機ダストの寄与率を、他のダストに比べ、抜きん出て高く評価した。

ダストの種類にまで言及して発生源を推定できたのはCMB法ならではのであった。

CMB法による発生源寄与推定を気象データと併せて業者に提示し、業者はダストの飛散を認め、粉じん飛散防止処置をして苦情は解決された。以上のことから、CMB法は工場周辺地域の粉じん苦情の処理に威力を発揮するものと結論された。

CMB計算を行うExcelマクロの紹介

花石 竜治, 早狩 進：第6回大気環境学会北海道・東北支部総会, 札幌市, 1999, 11. 5.

有効分散最小自乗法のCMB計算を行うフリーウェア「CMB8」を、表計算ソフトExcelのVBAマクロに移植することにより、表計算ソフト上で視覚的な操作によるCMB計算を可能にした。CMB8の欠点を克服すべく、数点について改良を試みた。作成したExcelマクロを使えば、ExcelからすぐにCMB計算が可能であり、処理がExcel上で完結する。また、計算の方法は、CMB8と同様に3つのモードを持たせた。さらにCMB8では、最適発生源選択モードで評価される4つの計算指標の大きさが不統一であったが、この4つの指標の大きさを規格化し、計算過程でのそれら指標への重み付けを簡素化した。これによって、より確実に、4つの指標を用いて総合的にCMB計算のフィッティングの適否を判断できるようになった。

CMB計算用Excelマクロの紹介

花石 竜治, 早狩 進: 第26回環境保全・公害防止研究発表会, 名古屋市, 1999, 11. 17-18.

有効分散最小自乗法のCMB計算を行うフリーウェア「CMB8」を, 表計算ソフトExcelのVBAマクロに移植して作成したCMB計算用Excelマクロの紹介・作成したマクロは, CMB8の欠点を克服すべく, 数点について改良が試みられている。すなわち, Excelからすぐに視覚的なCMB計算が可能で, 処理がExcel上で完結する。また, CMB8では最適発生源選択時の4つの計算指標の大きさが不統一であったが, これらの大きさを統一化した。これによって, この4つの指標に対する重み付けがより便利になった。作成したExcelマクロを用いて, 県内の工場周辺地域で飛散した粉じんのCMB計算を行ったところ, 相関係数が最大となる発生源の組み合わせを探すと, 実際の発生源だった工場のダストの寄与率を115%と計算した。

Concentrations of tritium in water vapor and precipitation on Mt.HAKKODA. H.Kimura, T.Kon and M.Sasaki¹: 環境における放射性核種の分布と存在形態に関する国際検討委員会, 六ヶ所村, 2000, 10, 11-13.

青森県における環境中トリチウムの挙動を把握するため, 1993年~1995年に, 八甲田山山頂において, 大気及び降水中のトリチウム調査を実施した。

大気及び降水中のトリチウム濃度は, 春から夏にかけて高くなる傾向を示した。また, 八甲田山山頂における大気中トリチウム濃度は, 青森市から六ヶ所村に至る広い範囲での大気中トリチウム濃度と同様の変化を示している。

大気及び降水中トリチウムの起源の一つとして, 成層圏からの流入が考えられるため, 八甲田山頂におけるオゾン測定結果との関連を調べたところ, トリチウムの大気中濃度, 降水中濃度ともオゾン濃度と正の相関が得られた。このことから, オゾン濃度は, 大気及び降水中心トリチウム濃度に関して, 一つの指標になりうるものと考えられる。

1: 青森県むつ小川原開発・エネルギー対策室

編 集 委 員

阪 崎 俊 璽	和 田 秀 夫	下 総 忠 夫
村 上 淳 子	清 水 友 敬	花 石 竜 治
高 橋 秀 昭	木 村 芳 伸	渡 辺 陽 一
工 藤 隆 治	斎 藤 和 臣	工 藤 精 一
鈴 木 実		

青森県環境保健センター研究報告

(平成11年度)

平成13年3月発行

編 集 〒030-8566 青森市東造道1-1-1
発 行 青 森 県 環 境 保 健 セ ン タ ー
所 長 福 彗 寛 二
電 話 (017) 736-5411 FAX (017) 736-5419
印 刷 〒030-0802 青森県青森市本町1-2-5
会 社 名 ワタナベサービス(株)
電 話 (017) 777-1388

(環境保護の為、再生紙を使用しています。)