

B 調 查 研 究

論 文

宮城県内のサルモネラ菌の浸淫状況調査

Prevalence of *Salmonella* in Miyagi

松島 桂子 中居 真代 宮崎 麻由*¹ 有田 富和*²
那須 務*³ 小林 妙子 渡邊 節 佐藤 俊郎

Keiko MATSUSHIMA, Masayo NAKAI, Mayu MIYAZAKI, Tomikazu ARITA,
Tsutomu NASU, Taeko KOBAYASHI, Setsu WATANABE, Toshiro SATO

2010年、県内に流通している鶏肉および食鳥処理場への搬入用ケージのサルモネラ汚染を調査したところ20株のサルモネラ属菌が検出された。血清型は *Salmonella* *Infantis* (以下SI) が18株(90%)を占めた。薬剤感受性試験の結果、薬剤別ではテトラサイクリンに耐性を示した株の検出率が高かった。また2012年、宮城県産牛50頭、豚50頭の盲腸内容物のサルモネラ汚染を調査したところ検出されなかった。2005年から2012年の8年間に宮城県内で分離された散発下痢症由来サルモネラ感染者株(以下散発下痢症株)307株を同定したところ、血清型は47種類に型別され、*S. Enteritidis* (以下SE) 52株、*S. Typhimurium* (以下ST) 36株、SIが24株であった。鶏由来株、2008~2012年分離された散発下痢症株および2012年食中毒由来株(以下食中毒株)のSI株のパルスフィールドゲル電気泳動(PFGE)法による遺伝子解析の結果、鶏由来株と散発下痢症株に同一パターンが認められた。

キーワード：サルモネラ；鶏肉；散発下痢症；薬剤感受性；PFGE

Key words : Chicken ; Sporadic Diarrhea ; Drug Susceptibility ; PFGE

1 はじめに

わが国におけるサルモネラ食中毒は1989年以降増加していたが、1999年の825件をピークにその後は減少傾向を示している。しかし、依然として食中毒原因細菌としてはカンピロバクターに次いで第2位を占める。近年の食品流通の広域化に伴ない食中毒事件は大規模化し、過去12年間の患者数500人以上の食中毒事例34件のうち10件がサルモネラ属菌による事例である¹⁾。さらに、統計上処理される食中毒による患者の他に、市中では散発下痢症患者としてサルモネラ感染者が存在している。また、検出される菌種も従来のパンデミック型であるSE以外に多くの血清型が分離され、薬剤耐性菌の増加も指摘されている。当所では食中毒やdiffuse outbreakを早期に探知する目的で2005年から散発下痢症株の分与を受け、菌の同定および薬剤感受性試験を行ってきた²⁾。本研究では、市販鶏肉、食鳥処理場への鶏搬入用ケージのふきとり³⁾、牛、豚の盲腸内容物の保菌調査および2012年に発生したサルモネラ食中毒株と比較したので報告する。

2 対象および検査方法

2.1 対象

2010年6月から11月まで宮城県内で購入した国産市販鶏肉50検体および鶏搬入用ケージのふきとり20検体のサルモネラ菌分離を実施した。

2012年、宮城県食肉衛生検査所で処理された県内産

の牛50、豚50の盲腸内容物100検体についてサルモネラ菌分離を試みた。

2005年から2012年までに宮城県医師会健康センターより分与された散発下痢症株307株を精査した。

2.2 方法

鶏肉はBPW培地(栄研化学)225mlに25gを無菌的に量り取り35±1℃、22±2時間前培養後、培養液0.1mlをRV培地(MERCK)10mlに接種し42±0.5℃、22±2時間培養し、MLCB寒天培地(日水製薬)、DHL寒天培地(栄研化学)およびX-SAL寒天培地(日水製薬)に塗抹した。疑わしい集落はTSI寒天培地(栄研化学)、LIM培地(栄研化学)、VP半流動培地(栄研化学)に接種して生化学性状を確認後、サルモネラ免疫血清(デンカ生研)を用いてスライド凝集法によりO抗原を試験管凝集法によりH抗原を決定した。

鶏搬入用ケージ20検体はふきふきチェックⅢ(栄研化学)でふきとり、付属のリン酸緩衝生理食塩水(以下PBS)10mlに希釈した。混和後BPWに1ml接種し、鶏肉同様に検査した。

盲腸内容物は、SS寒天培地(栄研化学)およびMLCB寒天培地に塗抹、RV培地10mlに接種、36±1℃、24±2時間培養後、さらにRV培地培養液をSS寒天培地およびMLCB寒天培地に塗抹した。

分与された散発下痢症株は、SS寒天培地で再分離し生化学性状を確認後、鶏肉と同様にO抗原とH抗原を決定し、菌を同定した。

*1 現 石巻保健所 *2 現 環境政策課 *3 現 仙南保健所

分離株の薬剤感受性試験は、NCCLS 法規格に準拠した一濃度ディスク拡散法 (KB ディスク「栄研」：栄研化学) を用いた。すなわち、菌株をトリプトソイブイオン (栄研化学) で 35℃ で培養し McFarland0.5 になるよう滅菌生理食塩水で調整したものを被検菌液とし、厚さ 4mm に作成したミュラーヒントン寒天培地 (OXOID) に滅菌綿棒で塗抹した。アンピシリン (ABP:10µg) , ホスホマイシン (FOM:50µg) , ノルフロキサシン (NFX:10µg) , トスフロキサシン (TFX:5µg) , レボフロキサシン (LVX:5µg) , セファロチン (CET:30µg) , セフォタキシム (CTX:30µg) , セフトジジム (CAZ:30µg) , セフェピム (CFP:30µg) , セフォキシチン (CFX:30µg) , カナマイシン (KM:30µg) , テトラサイクリン (TC:30µg) , イミペネム (IPM:10µg) の 13 剤のディスクを 35℃ で 16~18 時間培養し、添付文書記載の基準に従って判定を行った。

市中サルモネラ感染者由来株、鶏関連株および 2012 年に分離された食中毒株の SI 株について、PFGE 法による遺伝子解析を行った。分離 SI 株は、ハートインヒュージョンブイオン培地 (栄研化学) で 37℃ 一夜振盪培養し、Ribot ら⁴⁾の方法に準じてプラグを作成し、35U の Xba I で 37℃ 一晚処理した。泳動条件は電圧 6.0V/cm, パルスタイム 2.2~63.8sec, 泳動時間 19h で、CHFF Mapper (BIO RAD 社) を用いて行った。泳動後、エチジウムブロマイドで染色し、切断パターンを比較した。系統樹解析は Finger-Printing II, Dice 係数によった。

3 結果

3.1 サルモネラ汚染状況

国産市販鶏肉 15 検体 (30.0%) から 16 株のサルモネラ菌が、鶏搬入用ケージふきとり 4 検体 (20.0%) から 4 株のサルモネラ菌が分離された。分離株の血清型は SI が 18 株 (90.0%) , ST と S.Virchow が各 1 株 (5.0%) であった (表 1)。

牛および豚の盲腸内容物 100 検体から、サルモネラ菌は検出されなかった (表 2)。

3.2 散発下痢症株の血清型

分与を受けた散発下痢症株 307 株のうち血清型が判

明した 288 株は、47 菌種に型別された。SE が最も多く 52 株 (18.1%) , 次いで ST36 株 (12.5%) , SI24 株 (8.3%) でこの 3 菌種で全体の 38.9% を占めた。SE は概ね毎年高頻度に検出されたが、他は年によって検出された血清型に特徴があり、2007 年、2008 年は ST, 2010 年は S.Rissen が多かった (表 3)。

3.3 薬剤感受性試験

鶏肉および鶏搬入用ケージから分離された菌株ならびに 2005~2012 年散発下痢症株の薬剤耐性出現状況を表 4, 表 5 に示した。鶏肉および鶏搬入用ケージのふきとりから検出された 20 株のサルモネラ分離株のうち薬剤感受性菌は 14 株 (70%) で ABP, CET, CFX, KM, TC いずれかの薬剤に耐性を示した。鶏関連株で 1 剤耐性株は 5 株, 2 剤耐性株は 4 株, 4 剤耐性株は 5 株であった。薬剤別にみると TC に耐性がある株は 13 株, KM 耐性が 6 株, ABP 耐性と CET 耐性は各 5 株, CFX 耐性は 4 株であった。鶏搬入用ケージから分離した株はすべて ABP, CET, CFX, TC の 4 剤に耐性があった。散発下痢症株はいずれかの薬剤に耐性をもつものは 65 株であった。1 剤耐性が 43 株, 2 剤耐性が 20 株, 3 剤耐性および 4 剤耐性も 1 株あった。薬剤別には TC 耐性が 50 株, ABP 耐性が 19 株, FOM 耐性が 10 株, KM 耐性が 9 株であった。

表 1 市販鶏肉および鶏搬入ケージのサルモネラ汚染状況

検体	検体数		検出株数	
	検体数	検出数 (%)	血清型	検出数 (%)
市販鶏肉	50	15(30.0)	Infantis	14(87.4)
			Typhimurium	1(6.3)
			Virchow	1(6.3)
搬入用ケージ	20	4(20.0)	Infantis	4(100.0)
鶏肉合計	70	19(27.1)	Infantis	18(90.0)
			Typhimurium	1(5.0)
			Virchow	1(5.0)

表 2 牛・豚盲腸内容物のサルモネラ菌汚染状況

検体	検体数	
	検体数	検出数 (%)
牛盲腸内容物	50	0(0.0)
豚盲腸内容物	50	0(0.0)

表 3 市中サルモネラ感染者由来血清型別

合計	2005年		2006年		2007年		2008年		2009年		2010年		2011年		2012年		
Enteritidis	52	Enteritidis	12	Enteritidis	9	Typhimurium	8	Typhimurium	13	Enteritidis	14	Rissen	15	Rissen	3	Litchfield	3
Typhimurium	36	Istanbul	12	Typhimurium	5	Istanbul	7	Bareilly	7	Infantis	3	Enteritidis	8	Nagoya	3	Enteritidis	2
Infantis	24	Typhimurium	6	Infantis	4	Infantis	5	Braenderup	6	Typhimurium	2	Infantis	5	Enteritidis	3	その他	12
Istanbul	19	Saintpaul	5	Agona	3	Saintpaul	4	Infantis	4	Saintpaul	2	Nagoya	3	Typhimurium	2		
Rissen	19	London	3	Saintpaul	2	Hader	4	Virchow	2	その他	6	Agona	2	Thompson	2		
Saintpaul	16	Agona	3	Stanly	2	Bareilly	3	Carvallis	2			Thompson	2	その他	9		
Bareilly	11	Braenderup	3	Virchow	2	Montevideo	2	Kottbus	2			その他	10				
Nagoya	10	Montevideo	3	その他	14	Thompson	2	Nagoya	2								
Braenderup	13	その他	16			Enteritidis	2	Enteritidis	2								
Agona	9					その他	9	その他	6								
Thompson	9																
Virchow	7																
その他	82																
計	307		63		41		46		46		27		45		22		17

3.4 PFGE による遺伝子解析

制限酵素 Xba I で処理し、Dice 係数で解析した結果を示す(図1)。検出された菌株は、80%以上で散発下痢症株の1株(lane32:グループE)を除き相同性を示した。90%以上では5グループに分けられ、鶏搬入用ケージ由来4株(lane1・2・6・7)、2008年散発下痢症株2株(lane8・16)、2010年散発下痢症株3株(lane3・4・17)、2012年散発下痢症株2株(lane9・10)と鶏肉由来9株(lane5・11・12・13・14・15・18・19・20)がAグループに入り、鶏肉由来4株(lane21・22・23・24)がBグループになった。2012年8月発生の食中毒株(lane25・26)がCグループ、2009年散発下痢症株4株(lane27・28・29・30)と2010年散発下痢症株1株(lane31)がDグループになった。

表4 鶏由来株の薬剤耐性出現状況

血清型	耐性株 (%)	耐性パターン			耐性株数
		1剤	2剤	4剤	
Infantis	4(22.2)	TC			4
	1(5.5)	KM			1
	4(22.2)		KM,TC		4
	4(22.2)			ABP,CET,CFX,TC	4
Typhimurium	1(100.0)			ABP,CET,KM,TC	1
		5	4	5	14

表5 散発下痢症株の薬剤耐性出現状況(2005~2012年)

血清型	耐性株 (%)	耐性パターン				耐性株数
		1剤	2剤	3剤	4剤	
Enteritidis	1(1.9)	ABP				1
Typhimurium	6(16.7)	TC				6
	4(11.1)		ABP,TC			4
	1(2.8)		FOM,TC			1
	1(2.8)			ABP,KM,TC		1
Infantis	6(25.0)	TC				6
	1(4.2)	KM				1
	4(16.7)		KM,TC			4
	2(22.2)	FOM				2
Bareilly	7(63.6)	FOM				7
Baaenderup	1(7.7)	ABP				1
Hader	4(100.0)	TC				4
Heidelberg	1(50.0)		ABP,TC			1
Istanbul	7(36.8)	TC				7
Isangi	1(100.0)		KM,TC			1
Kottbus	1(50.0)	ABP				1
Neumuenster	1(100.0)	TC				1
Panama	1(100.0)		ABP,TC			1
Saintpaul	3(18.8)	TC				3
Schwarzengrund	1(33.3)	TC				1
	1(33.3)		KM,TC			1
Yovokome	1(100.0)	TC				1
O4:	1(100.0)				ABP,CET,TC,NA	1
O4:i,-	1(6.7)	ABP				1
	1(6.7)		ABP,KM			1
	6(40.0)		ABP,TC			6
		43	20	1	1	65

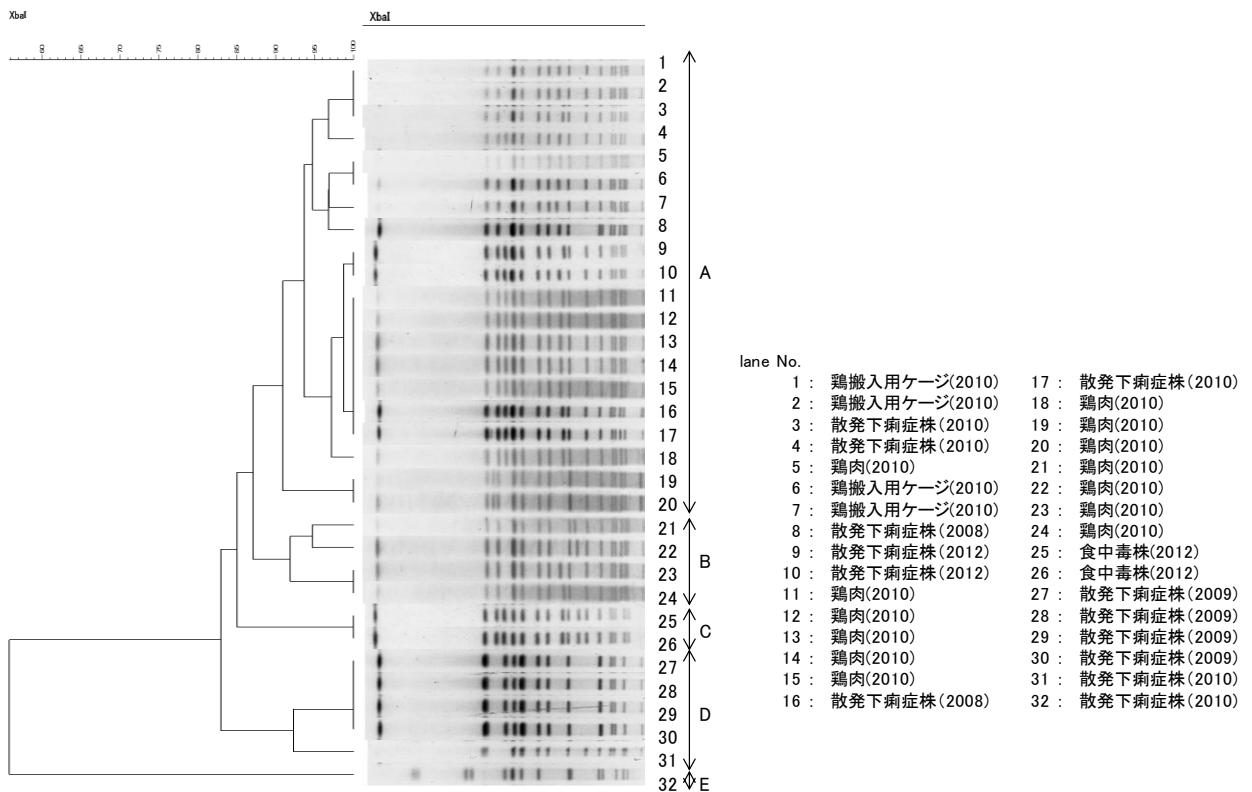


図1 Salmonella Infantis の PFGE パターン (Xba I 処理)

4 考 察

サルモネラ食中毒発生件数は減少傾向にはあるが、7～9月の夏季を中心に多発しており、本県のサルモネラ食中毒事例や散発下痢症感染者発生も同時期に集中している。今回県内で購入した国産鶏肉からは30%の高率でサルモネラが分離され、検出された菌種はほとんどがSIであった。これは他の各報告^{5)~8)}と同様であった。

牛および豚の盲腸内容物100検体から今回サルモネラが検出されなかったことは、他の報告^{9)~12)}と同様であった。

本県の過去8年間の散発下痢症株はSE, ST, SIで全体の36.5%を占めている。その内訳は、国立感染症研究所感染症情報センターの2005年から2012年までの全国集計(速報を含む)。では、SEは34.0%であるのに対し、本県は16.8%で、SEの全体に占める割合は少なかった。一方、STは全国のほぼ倍で11.7%、SIは全国とほぼ同じ7.8%であった。全国的なSEの検出率の低下に伴ってSE以外の血清型の分離率が高くなっている。本県でも、多くのサルモネラが鶏に関連すると推察されることから農場でのサルモネラ排除が重要な食品衛生対策となると思われる。

薬剤耐性の状況は、血清型によって特徴があった。散発下痢症株SEは1.9%、STは33.3%、SIは45.8%であった。これは竹田ら¹³⁾の報告60.3%、100%、83.3%とは大きく異なった。一方、鶏由来SI薬剤耐性株は72.2%であり、プロイラー腸管内容物からの分離SI株は100%耐性菌であったという竹田らの報告と同様の結果が得られた。特に本県の状況では、サルモネラの治療薬として臨床的に有効性があると認められているABP, FOMに耐性をもつものが、散発下痢症株29株、鶏由来株5株あり、農場での飼育中に疾病予防や発育促進の目的で投与された抗生剤の使用歴がそのまま反映されたものと考えた。今後の動向を注視することが必要である。ニューキノロン系薬剤NFX, TFX, LVXに耐性の株はなかった。

PFGEによる遺伝子解析の結果、2010年散発下痢症株の1株を除き制限酵素Xba Iで80%以上の相同性となった。90%以上では、大きくAからDの5グループに分けられた。Aグループ内には、鶏由来株と散発下痢症株が含まれた。AグループとDグループの散発下痢症株は年度が異なる検体が含まれた。分離の由来、散発下痢症の場合は採材された地域、時期が異なるにもかかわらず、類似のパターンを示す株による感染が確認された。以上のことから特定の菌株が広く環境を汚染し、食品を介したdiffuse outbreakがあると示唆された。

SIが鶏肉から高濃度に分離され、散発下痢症株とPFGEパターンが一致したことは、鶏肉の不適正な取扱

いによって下痢症や食中毒が発生していることを示唆した。SE対策では鶏卵、鶏卵加工品の取扱いや製品の規格基準、表示などを策定し、様々な分野で汚染の減少化に力を注いだことが食中毒防止に有効に働いている。SIやSTについても同様の鶏に特化した施策が必要で、農場の清浄化から流通、販売、家庭での取扱いを含めた対策が必要であろう。また、今回牛および豚のサルモネラ汚染は確認できなかったが、総合的な体系で衛生行政を推進していくことが重要と考える。

謝 辞

菌株を分与していただいた宮城県医師会健康センターならびに牛・豚の盲腸便を採取提供いただいた宮城県食肉衛生検査所の関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 厚生労働省 HP (食中毒統計資料)
<http://www.mhlw.go.jp/topics/syokuchu/04.html>
- 2) 小林妙子, 高橋恵美, 谷津壽郎, 齋藤紀行: 宮城県保健環境センター年報, **26**, 44-47 (2008)
- 3) 渡邊節, 中居真代, 宮崎麻由, 有田富和, 那須務, 沖村容子: 宮城県保健環境センター年報, **29**, 46-49 (2011)
- 4) Original Article: N Engl J Med, **341**, 1420-1425 (1999)
- 5) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長通知 “平成 22 年度食品の食中毒菌汚染実態調査について” 平成 23 年 3 月 30 日, 食安監発 0330 第 1 号 (2011)
- 6) 久高潤, 近藤海和, 嘉数浩, 中村正治, 平良勝也, 糸数清正, 安里龍二: 沖縄県衛生環境研究所年報, **40**, 65-70 (2006)
- 7) 中嶋洋, 狩屋英明, 大島律子, 国富泰二: 岡山県環境保健センター年報, **28**, 63-67 (2004)
- 8) 永田暁洋, 山崎史子, 石畠史, 大村勝彦: 福井県衛生環境研究センター年報, **10**, 128 (2011)
- 9) 大饗英章, 岡田和子, 芝美和, 田中博: 愛媛県食肉衛生検査センター平成調査研究報告(2002), 平成 14 年度日本獣医公衆衛生学会講演要旨集
- 10) 森田幸雄, 壁谷英則, 石岡大成, 阪脇廣美, 長井章, 鈴木宣夫他: 日本獣医師会雑誌 **57**, 393-397(2004)
- 11) 仁和岳史, 高馬洋之, 岡田峰幸, 武田憲生, 朝原幸穂, 小野寺功, 西阪めぐみ, 岡野肇: 千葉県東総食肉衛生検査所調査研究報告(2010)
- 12) 小野聡美, 吉岡幸信, 小野寺瑞穂, 齋藤直: 宮城県食肉衛生検査所調査研究報告(2008)
- 13) 竹田義弘, 東久保靖, 小川博美: 広島県保健環境センター研究報告, **10**, 19-27 (2002)

超臨界処理装置を用いた食品中有害金属分析法の検討

Study of element determination of toxic metals using supercritical water treatment

高橋 祐介 大倉 靖

Yusuke TAKAHASHI, Yasushi OKURA

重金属の多元素一斉分析に供する試料の前処理法として超臨界水処理装置による試料の分解について検討した。認証標準物質（タラ魚肉粉末）を試料とし、超臨界水処理の条件検討を実施した結果、300℃、5分間の処理で試料の分解が可能であり、無色透明な溶液を得ることができた。金属元素の一斉分析にはプラズマ誘導結合・質量分析装置（ICP-MS）を使用し、認証標準物質中の多元素一斉分析を実施した。一斉分析を行った10元素のうち、ヒ素、亜鉛、カドミウムの3元素で良好な真度と併行精度が得られた。水銀分析装置を用いた個別法による水銀測定については、「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」に記載の枝分かれ試験による評価を実施し、真度、併行精度、室内精度の目標値を満たした。この結果、測定対象であった8元素のうち、4元素で良好な分析が可能であることが分かった。

キーワード：有害重金属；水銀；ヒ素；カドミウム；超臨界水処理

Key words : harmful heavy metal ; mercury ; arsenic ; cadmium ; supercritical water

1 はじめに

有害重金属の摂取について、国際的な基準作りが進みつつある。現在、国内では、コメ中のカドミウム（Cd）、水産物中の水銀（Hg）について基準値又は暫定的規制値が設定されている¹⁾²⁾。国内における有害重金属の中毒事例として、カドミウム、水銀の他に、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ヒ素（As）、スズ（Sn）、クロム（Cr）、鉛（Pb）によるものが報告されている³⁾。

食品中金属元素分析において、試料中の有機物は分析を妨害するため、硫酸、硝酸等の酸を用いた加熱分解が行われてきた。加熱法としては、開放系の湿式加熱分解や、密閉系のマイクロウェーブ分解等の方法があるが、これらの方法は分解に長時間を要し、また、強い酸化力を持つ酸を使用することから、環境負荷や試験時の危険性を軽減する前処理法が望まれる。

物質は、通常固体、液体、気体のいずれかの状態にあるが、これらのいずれでもない「超臨界状態」と呼ばれる状態が存在する。超臨界状態の物質は、高い流動性と

溶解性、反応性を示すことが知られている。

水の場合は、1気圧において0℃を融点、100℃を沸点とするが、臨界点（374℃、22.1MPa）を超えると、超臨界状態となる（図1）。

超臨界及びその近傍条件下（亜臨界）において、超臨界（亜臨界）水は、強い反応性と酸化力を示す。超臨界（亜臨界）水処理は、食品中の有機物の分解に有効な手段であり、食品残渣の処理に利用されているほか、有機物中の金属元素分析の前処理法としての応用例が報告されている⁴⁾。

本研究では、食品中の有害重金属類の分析を実施するために、試料の前処理法として超臨界水処理について検討した。超臨界水処理による前処理法及びプラズマ誘導結合・質量分析装置（ICP-MS）による多元素一斉分析について、「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」⁵⁾（以下、「金属ガイドライン」という。）に従い選択性、真度及び併行精度を評価した。

水銀測定においては、超臨界条件の下でステンレス製分解容器との合金形成が予測されたため、個別試験を実施することとし、試料を直接測定する水銀測定装置を用いた測定法について検討した。水銀測定法は、市販鮮魚を試料とし、金属ガイドラインにおける枝分かれ試験により選択性、真度、併行精度及び室内精度を評価した。

2 方法

2.1 試料

As, Cd, Cr, Cu, Pb, Sn, Zn, 鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、モリブデン（Mo）を対象とした多元素一斉分析の試料は、独立行政法人産業技術総合研究所の認証標準物質（タラ魚肉粉末）を使用した。

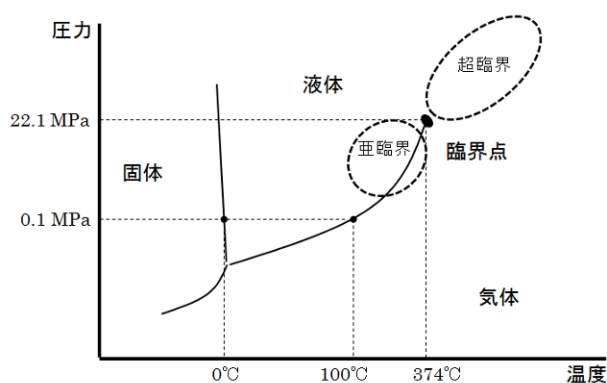


図1 水の三態図

水銀分析の試料は、宮城県沖で採取されたサバ（生鮮品）を用いた。水銀分析試料は、事前の試験により水銀含有量が暫定的規制値（0.4ppm）の1/2未満であることを確認した。

2.2 装置

亜臨界水処理装置：トーマス科学器械株式会社 ソルトバスセルシウス 600, ICP-MS：アジレント社 ICP-MS 7700, 水銀測定装置：日本インスツルメンツ社水銀測定装置マーキュリー-MA3000

2.3 器具、試薬

2.3.1 器具

実験に使用するガラス器具、プラスチック器具類は、過酸化水素-硝酸溶液により酸洗浄したものを使用した。亜臨界水処理を行う分解容器は、スウェーデン社製ステンレス容器を使用した。分解容器は、使用前に30%硝酸に1時間浸し、表面に酸化皮膜を形成し腐食に備えた。水銀測定に使用した試料ポートは、使用前に酸洗浄し、ブランク測定により、水銀の残留がないことを確認した。

2.3.2 試薬

試験には、硝酸（関東化学，超高純度），30%過酸化水素水（関東化学，有害金属分析用），システイン（和光純薬，特級）を使用した。多元素一斉分析の標準溶液は、ICP 混合標準溶液（Merck），ヒ素標準溶液（関東化学），スズ標準溶液（関東化学）を使用し、それぞれ1+100 硝酸溶液により希釈した。水銀標準溶液は、水銀標準液（関東化学）を100mg/L システイン含有硝酸溶液により希釈した。

2.4 試料液調製方法

2.4.1 多元素一斉分析

試料には、認証標準物質（タラ魚肉粉末）を用いた。試料を0.2g 精秤し、内容量約20ml のステンレス製容器（図2）に入れ、30%過酸化水素水を4g 加え、密封した。亜臨界水処理は、300℃、5分間と300℃、10分間の条件で実施した。処理後の試料は、容器ごと水冷し、室温となった後に-20度で冷却し、溶液を凍結させた。十分に冷却した後に容器を開封し、1+100 硝酸を用いて溶液を25ml に定容した。試料は定容後、0.45μm のフィルターにより濾過し、試験液とした。

認証標準物質による試験に併行して、0.2g の認証標準物質に各40ng（試料換算0.2ppm）の混合標準溶液を

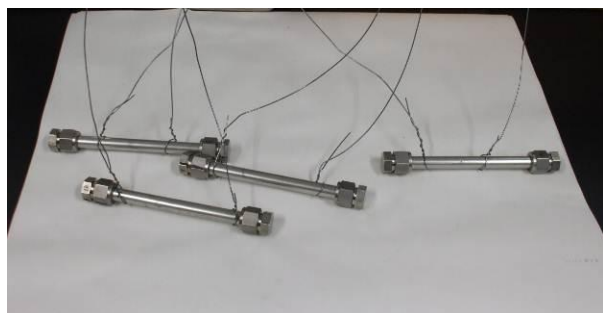


図2 ステンレス製分解容器

添加し、添加回収試験試料として同様の操作を行った。認証標準物質による試験、添加回収試験は、共に5併行で試験を実施した。試験結果は、金属ガイドラインに従い、真度及び併行精度について評価した。

2.4.2 水銀分析

試料は、宮城県沖で漁獲されたサバを試験品として用いた。試験品の頭部、内臓、骨を除去し、フードプロセッサにより均質化したものを試料とした。試料は、添加回収試験実施前にブランク試料として分析を行い、含有する総水銀濃度が0.12ppmであり、水産物中総水銀の暫定的基準値（0.4ppm）の1/2未満であることを確認した。0.1gの試料に20ng（試料換算0.2ppm相当）の水銀標準溶液を添加し、添加回収試験を実施した。添加回収試験は、試験者1名が1回5併行の試験を5日間実施する枝分かれ試験として実施した。試験結果は、金属ガイドラインに従い、真度、併行精度及び室内精度について評価した。

2.5 測定条件

認証標準物質の亜臨界分解物を試料とした多元素一斉分析は、As, Cd, Cr, Cu, Pb, Sn, Znを測定対象元素、イットリウム（Y）を内部標準とし、ICP-MSを用いて測定した。また、分解容器（ステンレス316）の素材であるFe, Ni, Moについて、参考として溶液中濃度を測定した。測定元素と測定質量数を表1に示す。鮮魚中の総水銀分析は、水銀分析装置を用いて測定した。

3 結果及び考察

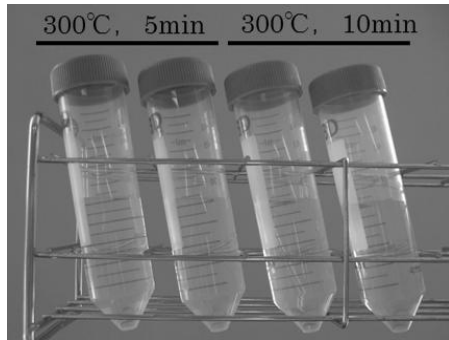
3.1 亜臨界水処理条件

試料の亜臨界水処理は、内容量約20mlのステンレス製分解容器を用いて実施した。亜臨界水処理に供する試料及び過酸化水素水の量は、分解容器の耐圧能力を超えず、かつカドミウムの基準値（0.4ppm）の測定が可能な量として、試料0.2g、過酸化水素水4gとした。試料の処理時間を5分間又は10分間とし、処理後の状態を確認したところ、5分間、10分間のいずれも未分解試料

表1 測定元素と測定質量数

元素	測定質量数 (amu)
As	75
Cd	111
Cr	52
Cu	63
Pb	208
Sn	118
Zn	66
Fe	56
Ni	60
Mo	95

図3 亜臨界水処理後試料溶液



の残存が認められず、また、無色透明な溶液が得られたため(図3)、亜臨界水処理の時間は5分間とした。

試料分解後、容器の蓋を開封する際、溶液の激しい発泡が認められ、溶液の回収が困難となる事態が生じた。これは、試料及び過酸化水素水の分解により生じた二酸化炭素と酸素により密閉容器中の気圧が高くなり、開封時の急激な気圧下降により発泡するものと考えられた。発泡による試料溶液のロスを防ぐため、亜臨界水処理後の試料溶液を容器ごと凍結させ、溶液が凍結したまま分解容器の蓋を開封する方法を試したところ、発泡による溶液のロスは見られず、試料溶液を全て回収することができた。このため、分解後に試料の凍結工程を加えることとした(図4)。

3.2 多元素一斉分析

回収した試料溶液を用いて、定容、濾過後にICP-MSによる多元素一斉分析を実施した(表2)。測定結果は、認証標準物質の認証(参考)値又は添加回収試験に対する回収率をもって真度とし、5併行試験の変動係数(CV%)をもって併行精度とした。また、試料を含まない試験液(ブランク)と試料を含む試験液のそれぞれにおいて標準を添加し、回収率を比較する事で選択性の評価を実施した。

測定を実施した10元素で、検量線(0~400mg/kg)の相関係数は、0.999以上の値を示し、測定範囲内にて良好な直線性を示すことが確認された。

表2 ICP-MS分析結果(10元素)

測定元素	定量下限 (mg/kg)	認証標準物質 認証(参考)値 (mg/kg)	対認証値比(n=5)		添加回収率(n=5)	
			真度 (%)	併行精度 (CV%)	真度 (%)	併行精度 (CV%)
As	0.560	33	108	5.1	100	9.1
Cd	0.450	(0.0081)				
Cu	0.924	1.1	136	12	66	120
Pb	0.283	(0.036)				
Sn	0.423	認証値無し			61	14
Zn	0.486	19	99	3.3		
Cr	0.623	0.65	>5000	27		
Fe	0.536	11.2	>10000	26		
Ni	0.074	0.38	>10000	34		
Mo	0.354	(0.01)	>100000	22		
目標値	-	-	80~110	10>	80~110	10>

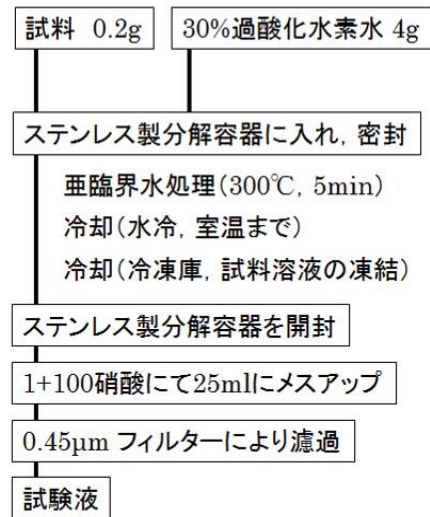


図4 操作フロー

測定結果が金属ガイドラインにおける真度の目標値(80~110%)、併行精度の目標値(<10%)を満たした元素は、As, Cd, Znの3元素であった。これらの元素のうち、Cdは、認証標準物質を含まない試験液と、認証標準物質を含む試験液との差が10%未満であり、良好な選択性を示した(表3)。測定した元素のうち、Crは、測定値が認証値の約50倍となっていた。分解容器として用いたステンレス管(SUS316)は、構成成分としてCr, Fe, Ni, Moを含むが、参考として測定したFe, Ni, Moも認証値を大きく超える値を示したため、分解容器構成成分の溶出によるものと考えられた。また、Pb, Snは、認証標準物質の認証値に対する分析値の値又は回収率が低値であり、操作上のロス又は容器材質との合金形成があると考えられた。その他、Cuは、認証値を36%上回る測定値となった。

分解容器に対し、硝酸により形成した酸化皮膜は、高温高压条件下においても安定であるが、試料中に塩素(Cl)が存在すると酸化皮膜を浸食する。認証標準物質は、天然の魚類筋肉組織に由来するため、試料由来の塩化物(NaCl等)により容器表面に形成した酸化皮膜を浸食し、金属元素の測定値が増加又は減少したものと考えられる。また、測定値が認証値(参考値)、添加量の80~110%の目標値を満たさなかった元素(Pb, Sn, Cu, Cr, Fe, Ni及びMo)は、試料中金属元素のロス、分解容器素材の溶出が分解容器ごとにはばらついたため併行精度(CV%)が10%を超える結果となった。

表3 カドミウム選択性の評価

元素名	試料量	ブランク	ブランク	認証標準物質	標準物質
		ブランク	+0.2ppm添加		+0.2ppm添加
Cd	(g)	0	0	0.2006	0.2003
標準添加量	(ng)	0	40	0	40
Cd濃度	(ng/ml)	N.D.	1.49	N.D.	1.63
Cd回収量	(ng)	N.D.	37	N.D.	41
回収率	(%)		93		102

表 4 水銀分析法の妥当性評価

	試料 (サバ)	ガイドライン目標値
暫定的規制値 (総水銀)	0.4ppm	-
試料量	0.1g	-
水銀含有量 (ブランク値)	0.13ppm	基準値の1/2以下
標準添加量	20ng (試料換算0.2ppm)	基準値の1/2
真度 (平均回収率%)	100	80~110
併行精度 (CV%) n=5	2.7	10>
室内精度 (CV%) n=5, 5日間	4.7	15>

3.3 水銀分析

ステンレス製分解容器による分解では、水銀が容器構成成分と合金を形成し、正確な測定が困難であると予想されたため、水銀の分析は個別試験として実施することとした。日本インスツルメンツ社の水銀測定装置は、前処理や添加剤が不要であり、均質化した試料を直接測定可能である。

分析者1名による1回5併行、5日間の日程による枝分かれ試験を実施し、真度、併行精度、室内精度について評価した(表4)。総水銀の測定は、真度100%、併行精度2.7%、室内精度4.7%であり、金属ガイドラインにおける目標値を満たした。また、水銀測定装置による分析では、ブランク+水銀溶液と、試料+水銀溶液との間でシグナル強度の変化は10%未満であり、水銀測定の選択性が保たれていることを確認した(表5)。

4 まとめ

金属元素測定のための前処理法として亜臨界水処理について検討を行い、試料の分解が短時間でできることを確認した。

亜臨界水処理、ICP-MSによる多元素一斉分析を行った元素では、測定した10元素のうちAs, Cd, Znの3元素について、真度、併行精度が金属ガイドラインの目標値を満たした。

水銀分析においては、水銀測定装置を用いることにより、

表 5 水銀選択性の評価

元素名:	Hg	ブランク	ブランク +添加	試料	試料 +添加
試料量 (g)		0	0	0.1	0.1
標準添加量 (ng)		0	20	0	20
Hg (ng/ml)	8.1	197	197	134	331
総Hg (ng)	0.8	19.7	19.7	13.4	33.1
回収量 (ng)		18.9	18.9		19.9
回収率 (%)		95	95		100

均質化した試料の分析が短時間で実施できた。枝分かれ試験による試験法の妥当性評価を実施したところ、選択性、真度、併行精度、室内精度は、金属ガイドラインの目標値を満たした。本研究では、As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn, Znの8元素を対象とした分析法の開発を目的としていたが、このうちAs, Cd, Hg, Znの4元素で良好な真度と精度が得られた。

謝辞

本研究を実施するにあたり、亜臨界水処理について、助言と指導をいただいた宮城県産業技術総合センター、今野政憲総括研究員に感謝いたします。また、ICP-MSの使用について、助言と指導をいただいた大気環境部、小泉俊一技術主査に感謝いたします。

参考文献

- 1) 食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について、食安発0408第2号、平成22年4月8日
- 2) 魚介類の水銀の暫定的規制値について、環乳第99号、昭和48年7月23日
- 3) HACCP 関連情報データベース、http://www.shokusan.or.jp/haccp/hazardous/2_8_ziyukin.html
- 4) 有機材料中の重金属分析技術の開発、宮城県産業技術総合センター研究報告No.3,2005
- 5) 食品中の金属試験法に関する妥当性評価ガイドラインについて、食安発第0926003号、平成20年9月26日

航空機騒音の評価指標 (L_{den}) による影響範囲の検討

About the Influence-extent of L_{den} by Aircraft Noise

菊地 英男 榎野 光永

Hideo KIKUCHI, Mitsunaga KAYANO

平成 19 年 12 月に改正された「航空機騒音に係る環境基準」は評価指標が WECPNL から L_{den} に変更になり、平成 25 年 4 月 1 日から施行されている。評価指標が変更に伴い、飛行場周辺に設定されている環境基準の類型あてはめ区域の見直しを行う必要が生じたことから、仙台空港を対象として飛行場周辺における航空機騒音の影響範囲を把握した。市街地側に離陸する定期便及び航空大学の訓練機について、航空機の位置情報等を用いて L_{den} 予測式を作成し、航空機騒音の影響範囲を把握したところ、環境基準Ⅱ類型 ($L_{den}62dB$) の地域はほぼ飛行場の敷地内であったが、当該飛行場の実態を加味したⅡ類型相当 ($L_{den}60dB$) の地域は飛行場に近接する住宅が立地している北側に 50m 程度拡大することが判明した。

キーワード：航空機騒音； L_{den} ；予測式；影響範囲

Key words : Aircraft Noise ; L_{den} ; Prediction Relation ; Influence Extent

1 はじめに

本県においては、仙台空港等の周辺地域について騒音の評価指標である WECPNL に基づく環境基準の類型あてはめ(昭和 49 年 12 月 27 日告示第 1317 号)を行い、監視・測定を実施している。「航空機騒音に係る環境基準」(昭和 48 年 12 月 27 日環境庁告示第 154 号)は騒音測定機器の技術的進歩や国際的な騒音評価の動向等から平成 19 年 12 月に評価指標が等価騒音レベルを基本とした時間帯補正等価騒音レベル (L_{den}) に改正され、平成 25 年 4 月 1 日から施行された。新環境基準の施行に伴い、航空機騒音に係る環境基準の類型あてはめ地域を見直すための基礎資料として、飛行場周辺における航空機騒音の影響範囲を把握したものである。

路は定期便や航空大学の訓練機が使用している。このうち B 滑走路を使用する定期便について、平成 2 年から平成 22 年までの 21 年間における離着陸方向別の運用実績を図 1 に示す。飛行回数の合計を見ると平成 2 年に 11,375 便だったのが平成 22 年には 31,418 便と約 3 倍に増加している。

また、飛行方向別の飛行回数をみると西側(陸側)から着陸し東側(海側)へ離陸する回数が減少している。一方、東側から着陸し西側に離陸する回数が年々増加し、平成 22 年には着陸が 94%、離陸が約 80% となり、東側から着陸し東側へ離陸する優先滑走路方式に代わり、旋回等により人家を避けた飛行経路である優先飛行経路方式に移行していることが判る。

2 仙台空港の概要

仙台空港は名取市、岩沼市にまたがって設置されており、国土交通省所管の第二種空港で運用時間は 7 時 30 分～21 時 30 分までの 14 時間である。滑走路は A 滑走路(1,200m)と B 滑走路(3,000m)が設置されており、A 滑走路は主に小型機やヘリコプターが使用し、B 滑走

3 検討結果

3.1 仙台空港周辺の風向頻度及び航空機の離着陸状況

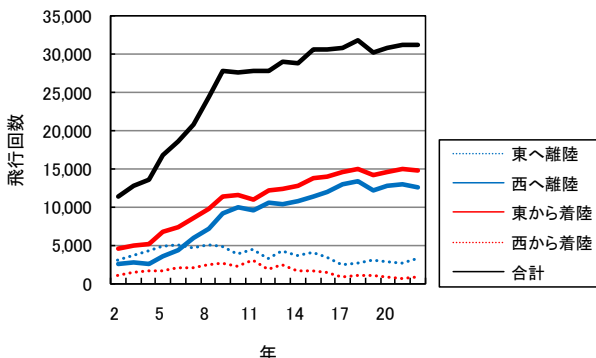


図1 飛行回数[定期便]の経年変化

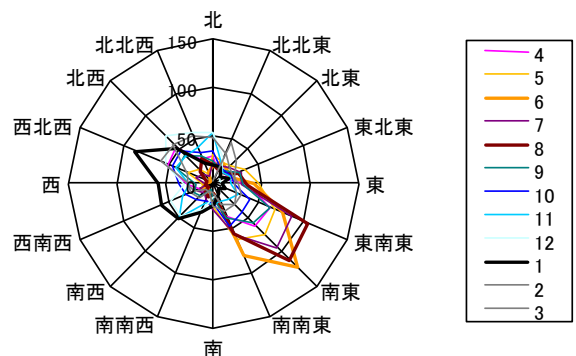


図2 滑走路供用時間内における風向頻度

仙台空港における平成 21 年度の 1 時間毎の風向（仙台管区気象台）について、滑走路供用時間内の風向頻度を月別に集計した結果を図 2 に示す。当該飛行場の風向頻度は夏季と冬季の 2 パターンに分かれており、6～8 月の夏季は南東の風、1 月などの冬季は西北西の風が卓越している。

しかし、離着陸については、風向頻度にかかわらず、飛行場の東側である海側からの着陸が 94%、西側の市街地方向への離陸が約 80%という状況であった。

なお、仙台空港における定期便の飛行回数については、年々増加しているが、平成 9 年度以降は微増で推移している。

3.2 航空機騒音の監視測定地点及び経年変化

仙台空港周辺地域における航空機騒音の監視・測定は、国土交通省、県、名取市及び岩沼市が 32 地点で実施しており、そのうち年間を通して測定している地点は図 3 に示す 17 地点である。

国土交通省及び県の通年測定 5 地点における WECPNL (W 値) の経年変化を図 4 に示す。S-1、S-2 は国土交通省で測定した暦年の測定結果である。空港西側の滑走路直下である S-1 は平成 7 年から平成 13 年までの測定結果が欠落しているが年々減少傾向が見られ、空港東側の滑走路直下付近に位置する S-2 では平成 13 年以降 W 値が急激に低下している。この測定結果から、航空機材が低騒音化してきていることや、東側への離陸が減少していることがうかがえる。

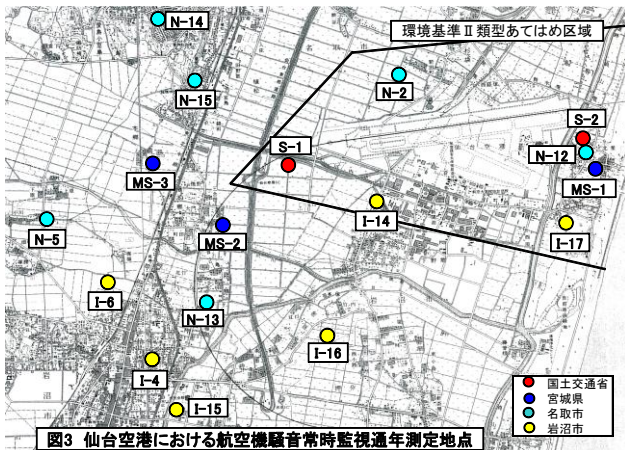


図3 仙台空港における航空機騒音常時監視通年測定地点

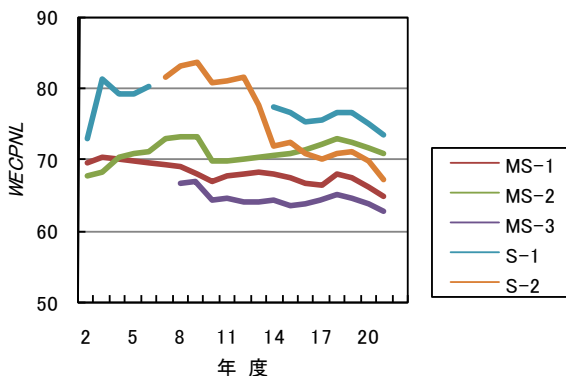


図4 仙台空港及び県の WECPNL 経年変化

一方、県の測定地点 MS-1、MS-3 は漸減傾向にあるが、MS-2 はほぼ横ばいであり平成 21 年度の W 値は 71 となっている。

3.3 WECPNL と L_{den} の関係

これまでの評価指標である W 値と新評価指標である L_{den} の関係について、騒音計の周波数重み特性を A、時間重み特性を Slow とし、0.1 秒間隔で約 7 日間連続測定した 4 地点のデータを用いて検討した。測定により得られたデータから、暗騒音のレベルより 10dB(A) 以上大きい航空機騒音の最大騒音レベル (L_{A,Smax}) と単発騒音暴露レベル (L_{AE}) を求め、さらに W 値及び L_{den} を算出して比較した結果を図 5 に示す。データ数は 21 個と少ないが、相関係数が R=0.722 と良い相関があり、(1)式が得られた。

$$L_{den} = 0.69 \times (WECPNL) + 6.8 \dots\dots\dots (1)$$

この式から、現在の環境基準値である W 値 70 及び 75 に対する L_{den} を算出すると、55dB 及び 59dB となりその関係は W 値 ÷ L_{den} + 15 となった。これは他の飛行場において検討した結果¹⁾と同じであった。

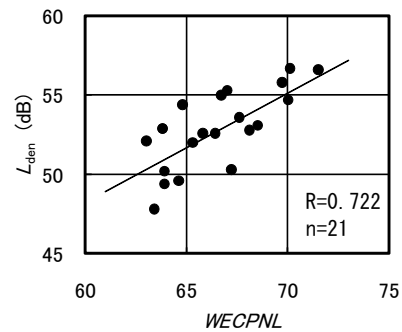


図5 WECPNL と L_{den} の関係

4 影響範囲の検討

4.1 解析対象データ

航空機騒音の影響範囲を把握するにあたり、航空機騒音レベル等と合わせて航空機からの電波を受信し識別番号や飛行高度も測定している名取市及び岩沼市の通年測定地点のうち、空港東側の 2 地点を除く 10 地点を用いて定期便、訓練機などに分類して解析対象とした。

解析対象とした地点では、航空機騒音が発生し判別基準 (閾値と超過時間) を満たした場合に L_{A,Smax}、閾値の超過時間、暗騒音、航空機識別番号、飛行高度を 1 組のデータとして記録している。

また、L_{AE} については算出していないため、我々のこれまでの研究による L_{A,Smax} と継続時間 (T_{dur}) を用いた (2) 式¹⁾から L_{AE} 換算値を算出した。ただし、L_{A,Smax} から 10dB 低い継続時間については L_{A,Smax} と判別レベル超過時間の関係から比例配分して算出した。

$$L_{AE} = L_{A,Smax} + 10 \log_{10}(T_{dur}) - 4.1 \dots\dots\dots (2)$$

なお、当該飛行場における年間の風向頻度の検討結果

から、夏季の41日間と冬季の44日間の計85日間の測定データを平均して年平均値を算出した。

4.2 定期便における影響範囲の検討

予測式の作成に当っては、目的変数を L_{AE} 、飛行回数及び飛行高度とし、説明変数としての航空機の位置情報を図6に示す。これらの変数を用いて回帰分析を行った結果、予測式として(3)~(5)式が得られた。これらの式から求めた L_{AE} の予測値と換算値の関係、飛行回数 (N) の予測値と換算値の関係、離陸距離と飛行高度の関係を図7~図9に示すが、いずれも相関係数が $R=0.88$ 以上と強い相関があった。

$$L_{AE} = -50.11 \log_{10}(SD) + 6.70 \log_{10}(TOL) + 0.0094(GL) + 200.7 \dots\dots\dots (3)$$

$$N = -29.94 \log_{10}(SD) + 4.06 \log_{10}(TOL) + 98.5 \dots\dots (4)$$

$$FH = 0.13(TOL) - 1.6 \dots\dots\dots (5)$$

L_{AE} : 単発騒音暴露レベル(dB)

N : 飛行回数(回)

FH : 飛行高度(m)

SD : 航空機と地点間の直線距離(m)

TOL : 離陸距離(m)

GL : 地点と離陸コースまでのグランド距離(m)

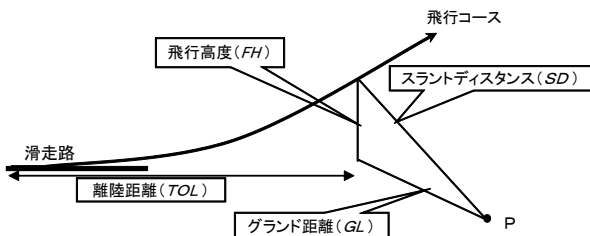


図6 航空機の位置情報

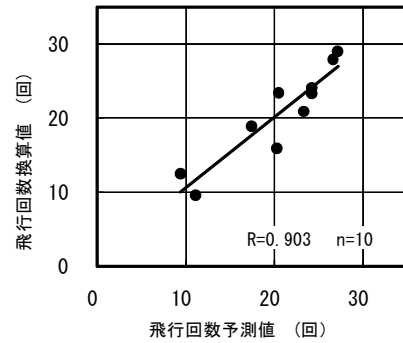


図8 飛行回数の予測値と換算値の関係

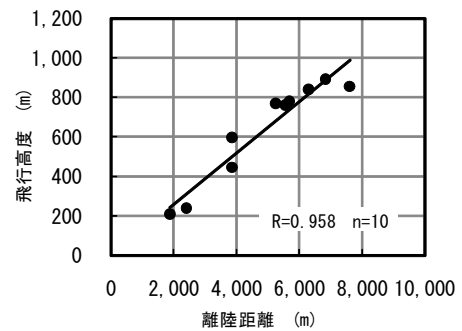


図9 離陸距離と飛行高度の関係

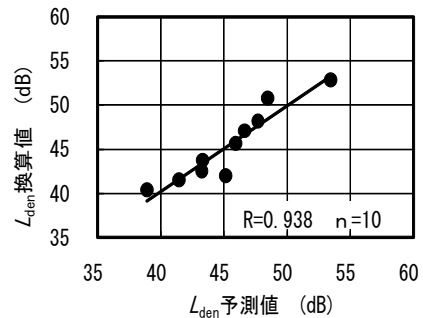


図10 L_{den} の予測値と換算値の関係

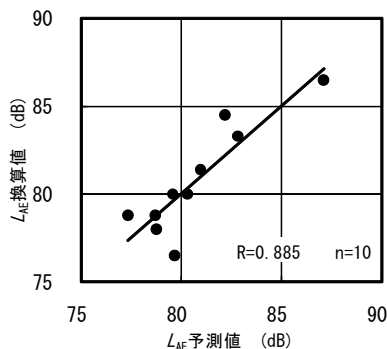
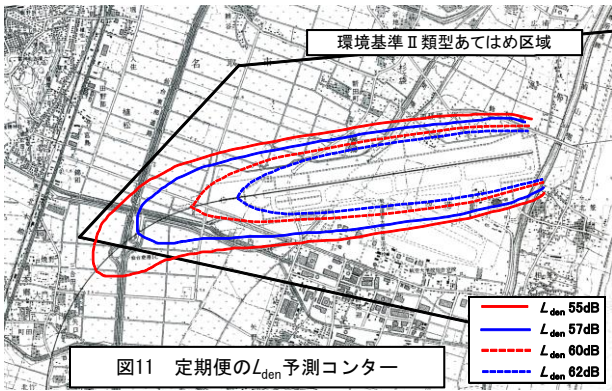


図7 L_{AE} の予測値と換算値の関係

これらの予測式を用いて算出した L_{den} の予測値と換算値の関係を図10に示す。相関係数は $R=0.938$ 、傾きはほぼ1対1対応しており、予測式の有効性が確認された。

次に、最も市街地に影響が大きい西側に離陸する場合の影響範囲について検討した。影響範囲の把握にあたり、飛行コースと平行に25m間隔、コースと直行する方向に100m間隔のメッシュを作成し、メッシュの各交点における L_{AE} 及び N を今回作成した予測式により算出し、 L_{den} を求めた。この結果を用いて、環境基準値である L_{den} 57dB、62dB及び当該飛行場における $WECPNL$ と L_{den} の差を加味した L_{den} 55dB、60dBの等しい地点を結んだ定期便予測コンターを図11に示す。その結果、新環境基準のII類型 (L_{den} 62dB) の影響範囲はほぼ飛行場敷地内であったが、飛行場の実情に合わせて算出した L_{den} 55dB及び60dBの区域は離陸方向に大きく拡大しており、飛行場北側の地域については新環境基準の類型指定範囲よりも約50m拡大している。



4.3 訓練機における影響範囲の検討

当該飛行場における訓練機の飛行コースは NORMAL TRAFIC (大回り) と MINIMUM CIRCLING (小回り) の 2 種類がある。今回は、定期便の飛行コースに近い NORMAL TRAFIC を使用した場合の L_{AE} 、 N 及び FH の予測式を検討し、(6)~(8)式が得られた。

$$L_{AE} = -7.27 \log_{10}(SD) - 8.09 \log_{10}(FH) + 119.8 \dots (6)$$

$$N = -18.50 \log_{10}(FH) - 1.11 \log_{10}(GL) + 13.06 \log_{10}(TOL) + 2.0 \dots (7)$$

$$FH = 0.05(TOL) + 37.5 \dots (8)$$

- L_{AE} : 単発騒音暴露レベル(dB)
- N : 飛行回数平均値(回)
- FH : 飛行高度(m)
- SD : スラントディスタンス (m)
- GL : 飛行コースと観測地点のグランド距離(m)
- TOL : 離陸距離(m)

これらの式による L_{AE} の予測値と換算値、 N の予測値と換算値及び離陸距離と飛行高度の関係を図 12~図 14 に示す。相関係数は $R=0.885 \sim 0.958$ とかなり強い相関があり、精度良く予測することができることが判明したことから、これらの予測式を用いて、 L_{den} の影響範囲を予測した結果を図 15 に示す。

定期便に比較して非常に小さな値であり、定期便の L_{den} 予測コンターに影響を及ぼさないことが判明した。

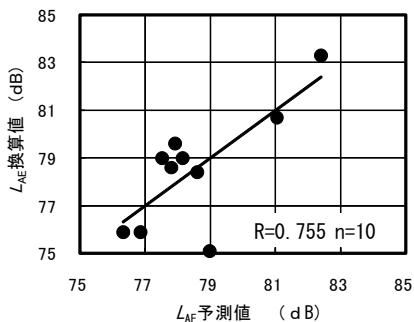


図12 L_{AE} の予測値と換算値の関係

訓練機の L_{den} が小さい値となった原因は、訓練飛行は日によるばらつきが大きいことや、暗騒音の影響を排除するために設定している閾値のレベルが大きいため、測定地点直近を飛行する場合以外は航空機騒音と判断されないことから 1 日あたりの飛行回数が非常に少なくなったためと思われる。

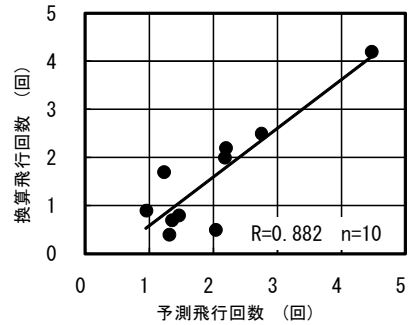


図13 飛行回数の予測値と換算値の関係

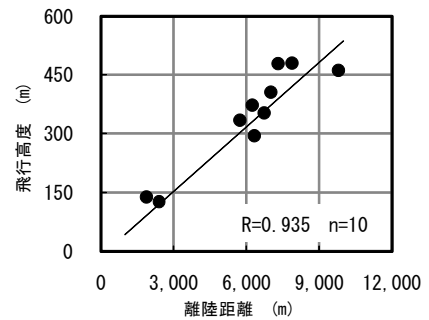
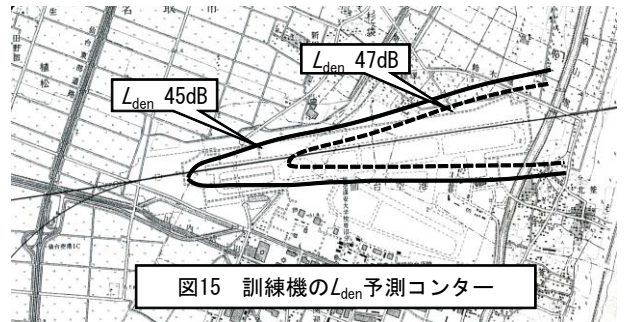


図14 離陸距離と飛行高度の関係



5 まとめ

仙台空港における環境基準の地域類型のあてはめ見直しのため、空港周辺の常時監視データを活用し、 L_{den} による騒音影響範囲の検討を行った。

市街地側に離陸する定期便及び航空大学の訓練機について、仙台空港における通年測定地点の航空機騒音データや飛行情報を用いて、空港西側に離陸する場合の L_{AE} 、飛行回数及び飛行高度の予測式を作成し、 L_{den} の予測コンターを算出して、航空機騒音の影響範囲を推計した。その結果、環境基準Ⅱ類型 ($L_{den}62dB$) の地域はほぼ飛行場の敷地内となり、飛行場周辺地域における航

空機騒音レベルの実態を加味したⅡ類型相当 ($L_{den60dB}$) 地域は、離陸方向(西側圃場地域)に大きく拡大し、住宅が近接している飛行場北側では、環境基準Ⅱ類型よりも50m程度拡大することが判明した。

また、今回の調査において把握された仙台空港における W 値の経年変化は、県の通年測定地点では漸減又は横ばいの傾向であるが、滑走路に最も近い国土交通省の測定結果によると、空港東側では平成13年以降に W 値が急激に減少し、空港西側においても減少傾向が見られることから、航空機の低騒音化や東側への離陸が減少していることが窺えた。

なお、本調査研究の結果を基に平成25年3月に仙台空港における環境基準の地位類型のあてはめ見直しが行われた。

参考文献

1) 菊地英男：航空機騒音に係る L_{AE} の算出方法と

$WECPNL$ と L_{den} の関係について、(社)日本騒音制御工学会平成21年秋季研究発表会講演集, 81~84(2009.9)

2) 菊地英男：飛行場周辺地域における $WECPNL$ から L_{den} への換算方法について、(社)日本騒音制御工学会平成22年秋季研究発表会講演集, 151~154(2010.9)

3) 菊地英男：飛行場周辺における航空機騒音の影響範囲の把握手法について、平成24年度全国環境研協議会騒音振動担当者会議, (2012.9)

4) 菊地英男, 星川大介, 木戸一博：航空機騒音の基礎評価量 L_{AE} の算出方法について、第35回環境保全・公害防止研究発表会, 22~23(2008.11)

5) 脇長真文：厚木基地における $WECPNL$ とエネルギーベースの評価指標との関係、(社)日本騒音制御工学会平成20年春季研究発表会講演集, 31~34(2008.4)

PRTR データに基づく大気中 VOCs 濃度の推定 (3)

Estimation of Atmospheric VOCs Concentration Based on PRTR Data (3)

菊池 恵介 小泉 俊一 小室 健一*1
佐久間 隆 榎野 光永

Keisuke KIKUCHI, Shun-ichi KOIZUMI, Ken-ichi KOMURO
Takashi SAKUMA, Mitsunaga KAYANO

本県では、平成 18 年度より PRTR（化学物質排出移動量届出制度）データを基に県内における VOCs（揮発性有機化合物）の環境濃度推定を試みてきた。今年度は、ジクロロメタンについて、県内で届出排出量が多い事業所を調査対象として実施した。事業所周辺のジクロロメタン環境濃度拡散予測は、METI-LIS（経済産業省一低煙源工場拡散モデル）を用いて行い、事業所の周辺環境でサンプリングした分析結果と比較検討した。その結果、工場の稼働状況を加味した METI-LIS による拡散予測結果は、実測した環境濃度に近似した良い結果が得られた。

キーワード: PRTR; VOCs; METI-LIS

Key words : PRTR ; VOCs ; METI-LIS

1 はじめに

大気汚染防止法では、有害大気汚染物質の中で健康リスクが高い 23 物質を優先取組物質としている。その中でジクロロメタンをはじめとする VOCs の環境モニタリング、発生源周辺の排出実態などについての体系的調査、事業者による排出抑制が求められている。

本県においては平成 9 年度より有害大気汚染物質のモニタリングを開始しており、一般環境や道路沿道における濃度分析や組成評価を行っている。しかし、現在のモニタリングは必ずしも発生源周辺ではなく、その他の環境濃度を把握していないため、局地的な汚染地域の存在が考えられる。

そこで PRTR を基にした METI-LIS による環境濃度拡散予測図が、実際の環境濃度分布の目安としての有効性について検討した。今回は PRTR の届出排出量が県内で 2 番目に多く、全排出物質の 2 割超を占めるジクロロメタンについて検討を行った。

2 方法

2.1 調査地点及び調査期間

測定対象物質にジクロロメタンを選び、発生源の測定対象として県内の木材・木製品製造業を行っている事業所を選定した。

また、発生源周辺環境は、発生源を中心に敷地境界、A 地点、B 地点、C 地点、D 地点の 5 地点でサンプリングを行った(図 1)。調査は事業所の敷地境界、周辺環境濃度測定を平成 25 年 5 月 8 日～9 日にかけて実施した。

2.2 試料採取方法

周辺環境の試料採取は「有害大気汚染物質測定方法マニュアル¹⁾」による容器採取法で行った。容積 6L のキャニスター容器を用い、約 24 時間試料を採取した。

2.3 測定方法

キャニスター容器に採取した試料は、大気試料濃縮導入装置に導入した後、GC/MS法により分析を行った。

2.4 拡散計算による環境濃度の推定

METI-LIS²⁾を用いて、環境濃度を推定しその適合性を検討した。事業所のジクロロメタン排出量を表 1 に示した。



図 1 調査地点

表 1 ジクロロメタン排出量

	PRTR届出排出量				
	H18年度	H19年度	H20年度	H21年度	H22年度
大気排出量	200,000	200,000	140,000	130,000	150,000

単位:kg/年

*1 元 保健環境センター

工場長によるヒアリングから煙突からのジクロロメタン排出量を200kg/hrと推定した。

発生源からの排出量の測定については事業者の理解を得られなかったため、PRTRの届出データと、事業所のなお、2基の煙突はそれぞれ高さが8.4m、11.2m、口径が共に0.25mであった。測定対象物質のジクロロメタンは木材へ薬剤を浸透する際に用いる溶媒として用いられている。木材浸透処理後、回収しきれないジクロロメタンがダクトを通じ煙突から排出されている。通常平日6時、18時の一泊2回約1時間排出するとみなしシミュレーションを行った。そして、当該事業所は県内のジクロロメタン年間大気排出量が150,000kgと一番多い。拡散計算の気象データは、事業所敷地境界で計測した風向風速と気温(10分値)、アメダスの日照時間を用いた。

3 結果と考察

敷地境界、周辺環境におけるキャニスター法を用いたVOCs測定結果を表2に示した。平成22年度の全国の発生源周辺の平均は1.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。ジクロロメタンの各サンプリング地点における濃度範囲は0.43~102.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、発生源から南東方面の測定地点で高濃度のジクロロメタンが検出された。

図2のグラフでは、有害大気汚染物質モニタリング事業の大崎合同庁舎で行った平成22年の平均値を記載し、ジクロロメタン以外の塩化メチル、クロロホルム、トルエンのVOCs濃度についても示した。総じてジクロロメタン以外のVOCsの環境濃度は大崎合同庁舎平均値と同レベル、もしくは低い値であった。

また、周辺環境濃度測定時の気象データについて風配図を図3に示した。敷地境界で計測した最多風向はWNW(35.9%)で平均風速は2.9m/sであった。アメダスの最多出現風向はNW(40.0%)で平均風速は4.9m/sで

表2 周辺環境濃度測定結果

(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

測定地点	採取時間	濃度	発生源周辺 全国平均 (最小-最大)
A	5/8 11:20-5/9 11:35	0.43	1.9 (0.34~16)
敷地境界	5/8 11:33-5/9 11:49	0.45	
B	5/8 11:10-5/9 11:12	102.6	
C	5/8 10:45-5/9 11:05	4.36	
D	5/8 10:55-5/9 11:00	0.88	

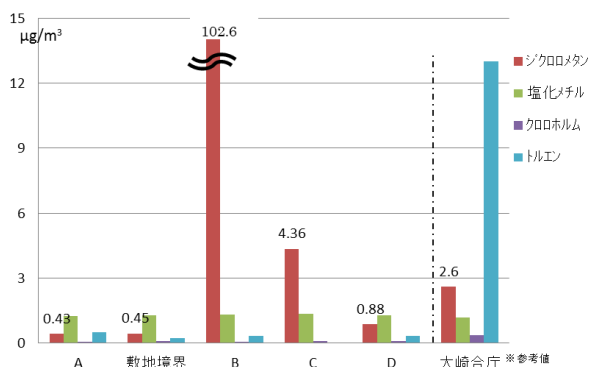


図2 発生源周辺環境でのVOCs濃度

あった。

サンプリング分析結果と気象データから、環境濃度測定を実施した5月8日から9日にかけて気象の影響を大きく受け、ジクロロメタンが拡散されたと推測できた。発生源から風下直下のB地点で102.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、発生源から700mほど離れた風下のC地点で4.36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ のジクロロメタンを検出した。その他の地点は大崎合同庁舎の年平均値2.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ よりも小さい値であり、発生源から南東のD地点で0.88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、風上の敷地境界、A地点が0.45、0.43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。ジクロロメタンを除くVOCsについて、いずれの地点も大崎合同庁舎の年平均より下回った。

現地のモニタリング調査では、工場の排出口の測定、及び平均排出量の集計を実施できなかった。そのため、PRTRの届出データと、工場長によるヒアリングから、発生源からのジクロロメタン排出量を200kg/hrの量を18~19時にかけて排出したと仮定し、METI-LISで計算した24時間推定拡散濃度は図4である。周辺環境の実測値に比べ高い濃度で拡散した計算結果となった。

このため工場稼働状況を加味し、排出強度を4分の1の50kg/hrに設定し拡散計算したところ、実測した環境濃度と一致する良い結果が得られた(図5)。

以上の結果から固定発生源由来のジクロロメタンについては、METI-LISを用いた環境濃度の拡散予測が有効であると考えられた。

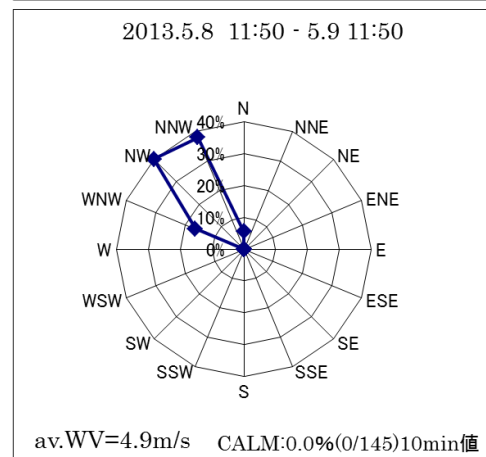
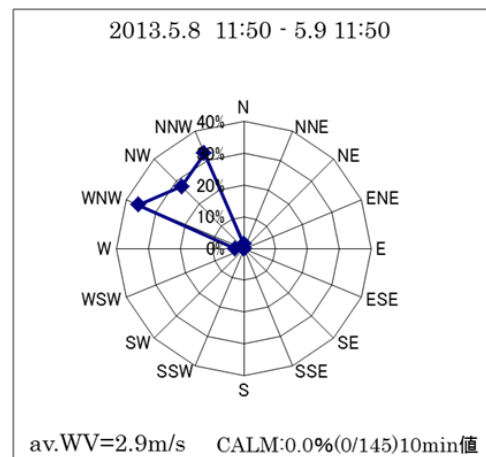


図3 調査期間の風配図(上:現地, 下:アメダス)

4 まとめ

PRTRの対象物質であるジクロロメタンについて届出排出量が多い事業所を対象として METI-LIS を用い拡散予測を行った。その結果、工場の稼働状況などの確認は必要であるがジクロロメタンの METI-LIS による発生源周辺の濃度拡散分布の推定は有効であると考えられた。本研究は 24 時間のサンプリングデータを基にした計算結果であったが、今後、より長い時間での拡散予測や、周辺環境濃度測定を継続的に行う必要が考えられた。これは VOCs の環境モニタリング調査、県内の代表的な 4 定点（大河原合同庁舎(隔年実施)、名取自排局、塩竈市役所、大崎合同庁舎(隔年実施)）以外の地域データとして利用できる。そして、定点観測地点以外の事業所に対

する排出抑制の指導資料とすることができる。

謝 辞

本調査研究を行うにあたり、協力いただいた事業所に感謝します。

参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課：「有害大気汚染物質測定方法マニュアル排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル」（平成 23 年 3 月）
- 2) 川内昭紀 他：低煙源工場拡散モデル(METI-LIS Model)の開発，環境管理 Vol.37,No.12,2001

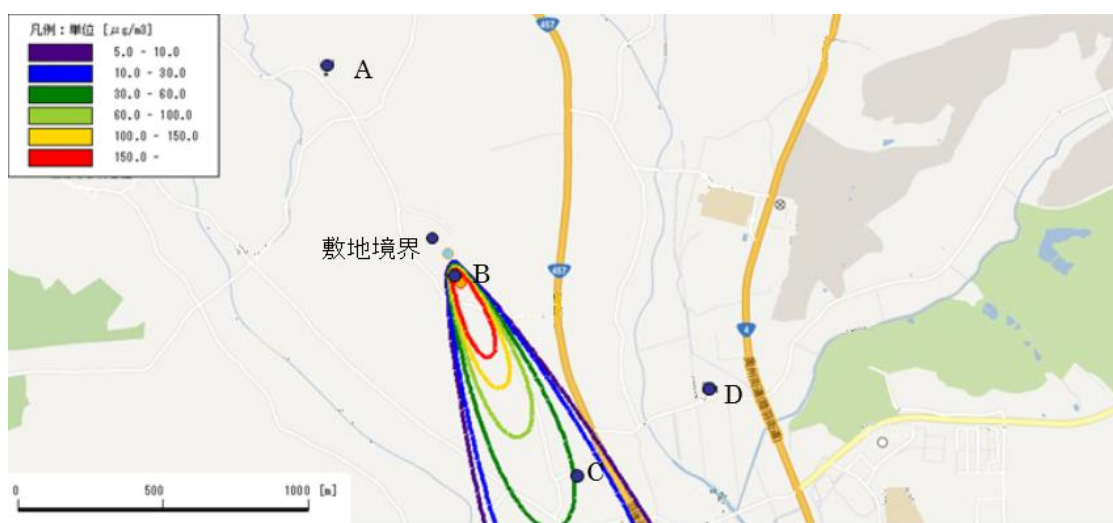


図 4 METI-LIS 拡散予測結果_排出量 200kg/hr



図 5 METI-LIS 拡散予測結果_排出量 50kg/hr

In vitro バイオアッセイによる 微量化学物質の包括的水環境診断

Comprehensive Water Environmental Diagnosis of the Microchemistry Substance by an *In Vitro* Bioassay

赤崎 千香子 郷右近 順子*1 阿部 郁子*2
福地 信一 渡部 正弘
Chikako AKASAKI, Junko GOUKON, Ikuko ABE,
Shinichi FUKUCHI, Masahiro WATANABE

従来から用いていた酵母ツーハイブリッド法による4種の組み替え酵母に加え、一般毒性の指標として利用される発光細菌毒性試験を導入して、河川及び事業所排水の試験を行った。また、フロリジルカラムによる粗分画の酵母アッセイを行った。

キーワード：酵母ツーハイブリッド法；発光細菌毒性試験
Key words : yeast two-hybrid method ; luminescence-bacteria toxicity test

1 はじめに

ダイオキシン類や種々の化学薬品などは、内分泌かく乱作用や遺伝毒性、細胞毒性などを有するものがあるといわれている。これら膨大な数の化学物質の個々の特性とその複合的作用の把握には莫大な時間と労力が必要である。また、化学的項目のみで構成されている従来の判定基準では、物理的、化学的又は生物的变化によって生ずる多種多様な成分や非意図的に生産される成分の評価は困難である。そこで、化学物質の影響を総合的に評価できる手法の開発が急務とされており、近年バイオアッセイ手法が注目されている。

当センターにおいても県内の環境水を対象にバイオアッセイを試み、酵母ツーハイブリッド法を適用したところ、特異的にエストロゲン活性の高い河川を発見し、その原因事業所並びに原因工程を特定するに至った¹⁾。この結果から、さらに機器分析法を主体とした化学分析を導入し、原因物質の特定まで実施した。

今回は、この手法に毒性試験を加え、熱処理、焼却工程を有する事業場へ適用し、周辺の水環境の総合的な評価を試みると共に、化学分析を組み合わせ、県内の調査を行った結果について報告する。

2 対象及び検査方法

2.1 対象

2.1.1 平成21年度河川調査

1) 久保橋、若柳大橋、神取橋、葦神橋、柴田大橋、江尻橋（独）国立環境研究所（以下、国環研とする。）との共同研究における調査地点）

2) 大郷大橋（4月から7月にかけて隔週）

3) 鳴瀬橋、共同排水溝、三本木大橋、感恩橋、伊豆沼出口、小山橋、念仏橋、境橋、二子屋橋

2.1.2 平成21年度事業所調査

半導体工場、合成ゴム工場、製紙工場の3事業所

2.1.3 平成22年度河川調査

久保橋、荒川橋、蔵王大橋

2.1.4 平成22年度事業所調査

工業製品リサイクル業、半導体工場、繊維製品製造業、合成樹脂製造業、プラスチック製品製造業 K、プラスチック製品製造業 A の6事業所

2.2 方法

今回用いた *in vitro* バイオアッセイはヒト・エストロゲン受容体 α 酵母アッセイ（以下、**hER Y.A** とする。）、メダカ・エストロゲン受容体 α 酵母アッセイ（以下、**medER Y.A** とする。）、レチノイン酸受容体（以下、**RAR Y.A** とする。）及びアрилハイドロカーボン体（以下、**AhR Y.A** とする。）の4種の受容体組み込み酵母を使用した。前処理は阿部ら¹⁾による。*in vitro* バイオアッセイは国環研より提示された方法¹⁾に従った。

従来から用いていた4種の組み替え酵母に加えて、一般毒性の指標として利用される発光細菌毒性試験（*Photobacterium Toxicity test*; 以下、**P.B.test** とする。）を導入した。凍結保存してある菌液は室温で解冻し、培地で希釈したのち30℃で2時間静置培養後使用する。黒色マイクロプレートに固相抽出試料を段階希釈して希釈後菌液を分注し、5分後に発光測定装置で発光値を測定する。

*1 現 中南部下水道事務所 *2 現 原子力センター

P.B.test は、海洋性の発光細菌の発光強度が化学物質の影響により弱まることを利用した毒性試験であり、試験は 96 ウェルプレートで行い、希釈等の操作は酵母ツナーハイブリッド法とほぼ同様の操作を行うものである。測定値は発光強度を 50%減少させる濃縮倍率 (IC50) の逆数 (1/IC50) で表す。

また、平成 22 年度にはフロリジルカラムによる粗分画の酵母アッセイを行った。試験方法は固相カートリッジから抽出・乾固した試料をヘキサソル/ジクロロメタン (3:1) 溶液 (以下、Hx/DCM 液とする。) で溶解後、フロリジルカラムに重層し、Hx/DCM 液で抽出 (FL1) する。次に 10%アセトン/ジクロロメタン (以下、A/DCM

液とする。) で抽出 (FL2) し、さらにメタノール (以下、MeOH 液とする。) で抽出 (FL3) する。各分画を窒素ガス吹き付け状態で 40℃にて蒸発乾固し、DMSO 100μL にて溶解した。この試料について酵母アッセイを行う。

3 結果及び考察

3.1 河川調査結果

平成 21 年度の県内河川 18 地点の各酵母アッセイの結果を表 1 に示す。表 1 から表 5 の全国河川水平均値は白石ら²⁾の H21 全国調査結果の平均値である。(以下、全国平均とする。)

表 1 河川のバイオアッセイ結果 (平成 21 年度)

河川名	橋名	hER Y.A (ppt as E2)(-S9)		medER Y.A (ppt as E2)(-S9)		RAR Y.A (ppt as at-RA)		AhR Y.A (ppt as b-NF)		発光細菌毒性試験	
		H21		H21		H21		H21		H21	
		n	平均	n	平均	n	平均	n	平均	n	平均
鉛川	久保橋	2	1.1	2	17.7	1	2.4	1	430	2	0.0445
迫川	若柳大橋	1	0.1	1	N.D.	1	N.D.	1	36	1	0.0025
北上川	神取橋	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	32	1	0.002
荒川	葦神橋	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	33	1	0.0025
	荒川橋上流	4	0.1	4	0.5	4	4.3	4	38	4	0.0023
	荒川橋下流	4	0.2	4	1	4	6.1	4	35	4	0.0027
白石川	柴田大橋	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	26	1	0.002
阿武隈川	江尻橋	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	53	1	0.002
鳴瀬川	鳴瀬橋	1	0.1	1	N.D.	1	5.6	1	18	1	0.002
	共同排水溝	1	0.2	1	0.8	1	N.D.	1	24	1	0.0025
	三本木橋	1	N.D.	1	N.D.	1	1.7	1	13	1	0.002
	感恩橋	1	0.1	1	N.D.	1	N.D.	1	16	1	0.002
吉田川	二子屋橋	2	0.2	2	0.4	2	4	2	31	2	0.0032
	大郷大橋	8	0.1	8	0.5	8	3.1	8	35	8	0.0023
奥田川	境橋	2	0.4	2	0.4	2	5.2	2	31	2	0.0032
砂押川	念仏橋	2	0.6	2	0.7	2	1.3	2	34	2	0.0025
増田川	小山橋	1	N.D.	1	N.D.	1	9.8	1	28	1	0.0025
伊豆沼	出口	1	0.1	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	0.002
県内河川水平均値		0.20		1.40		3.1		43		0.0048	
鉛川を除く県内河川水平均値		0.15		0.42		3.3		32		0.0024	
全国河川水平均値 ²⁾		0.22		0.75		1.4		28		0.0042	

hER Y.A.の平均は 0.20ppt as E2 (以下、単位は ppt とのみ表記。) であり、全国平均²⁾の 0.22ppt と同程度である。全国平均²⁾以上の活性が見られた河川は鉛川久保橋、奥田川境橋、砂押川念仏橋であった。

鉛川久保橋は活性が過去と同様にみられ、阿部らの報告¹⁾では燃焼、加熱工程を有する事業場排水に起因すると記述しているが、今回も同様であると推定される。砂押川念仏橋は市街地を経由した下流のため、人間活動による排水由来と推定される。奥田川境橋は田園地帯の河川であるが、上流域は事業場誘致のため開発中である。

medER Y.A.の県内河川の平均は 1.40ppt as E2 (以下、単位は ppt とのみ表記。) であり、全国平均²⁾の 0.75ppt に比較して高値である。特に鉛川久保橋で平均 17.7ppt と高値であった。鉛川を除いた平均は 0.42ppt と全国平均以下である。medER Y.A.は hER

Y.A.に比べて化学物質に対する活性が高く、鉛川久保橋において顕著に高い活性がみられた原因は前述のとおりである。

RAR Y.A.の県内河川の平均は 3.1ppt as at-RA (以下、単位は ppt とのみ表記。) であり、全国平均²⁾の 1.4ppt と比較しても高値である。

AhR Y.A.の県内河川の平均は 43ppt as b-NF (以下、単位は ppt とのみ表記。) であり、全国平均²⁾の 28ppt と比較しても高値である。特に鉛川で 430ppt と特異的に高値であった。鉛川を除いた平均は 32ppt と全国河川の平均値程度である。

4 種の酵母アッセイ全てが全国平均²⁾以下の地点は白石川柴田大橋、鳴瀬川感恩橋、伊豆沼出口の 3 地点であった。AhR Y.A.を除く 3 種の酵母アッセイで全国平均²⁾以下であった地点は上記 3 地点に加え迫川若柳大橋、北上川神取橋、荒川葦神橋、阿武隈川江尻橋

の4地点である。その他の11地点はいずれか二つ以上の酵母アッセイで全国平均²⁾値以上であった。

今回調査した地点の中で、鉛川久保橋を除き酵母アッセイで特徴的に高い活性を示す地点はなかった。

発光細菌試験については、試験した濃度範囲で毒性の認められない試料は500倍濃縮値をIC50とし0.002とした。弱い毒性が認められたものは400倍濃縮値をIC50とし0.0025とした。1/IC50における河川水の評価基準はないことから、国環研との共同研究における全国110河川の平均との比較を行った。

県内河川全調査地点における1/IC50の平均は0.0048、標準偏差は0.0137であった。平成22年度の県内6河川を含む1/IC50の全国平均²⁾は0.0042、標準偏差は0.0028である。県内河川18地点35件の平均は全国平均²⁾よりやや上回るが、鉛川久保橋を除くと平均は0.0024、標準偏差0.0007となり、全国110河川と比較しても県内河川の発光細菌毒性は低値

である。

また、全国110河川中において1/IC50の最大は0.016であった。全国河川調査と採水時期が異なったために共同研究の集計に含まれなかった鉛川久保橋の0.083は全国河川の最大値²⁾よりも5倍程度高活性であり、前述した酵母アッセイと同様に特徴的である。

平成22年度の3河川5地点の結果を表2に示す。鉛川久保橋は平成21年度と同様に高い活性を認めた。

また、他の2河川は平成21年の県内河川平均と同程度であった。

発光細菌試験の3河川5地点での調査による県内河川の平均は0.0051、鉛川久保橋を除くと平均は0.0028、標準偏差0.00091となった。鉛川久保橋は平成21年度と同様に高活性を示していた。

表2 河川のバイオアッセイ結果(平成22年度)

河川・事業場名	地点・採水名	hER Y.A (ppt as E2)(-S9)		medER Y.A (ppt as E2)(-S9)		RAR Y.A (ppt as at-RA)		AhR Y.A (ppt as b-NF)		発光細菌毒性試験	
		H22		H22		H22		H22		H22	
		n		n	平均	n		n		n	
鉛川	久保橋	1	0.38	1	5	1	0.92	1	610	1	0.032
荒川	荒川橋上流	5	N.D.	5	0.2	4	2.9	5	34	5	0.0027
	荒川橋下流	5	N.D.	5	N.D.	4	1.7	5	25	5	0.0028
松川	蔵王大橋上流	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	22	1	0.003
	蔵王大橋直下	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	0.0025
県内河川水平均値(H21)		0.20		1.40		3.1		43		0.0051	
鉛川を除く県内河川水平均値(H21)		0.15		0.42		3.3		32		0.0028	
全国河川水平均値(H21) ²⁾		0.22		0.75		1.4		28		0.0042	

3.2 事業場調査

平成21年度に調査した3業種の排水の結果を表3に示す。

表3 事業場のバイオアッセイ結果(平成21年度)

事業場調査	事業場名	hER Y.A (ppt as E2)(-S9)		medER Y.A (ppt as E2)(-S9)		RAR Y.A (ppt as at-RA)		AhR Y.A (ppt as b-NF)		発光細菌毒性試験	
		n	(-S9)	n	(-S9)	n		n		n	
事業場調査	半導体工場	1	0.4	1	2.3	1	N.D.	1	28	1	0.017
	合成ゴム工場	1	0.8	1	10.7	1	1.5	1	360	1	0.0099
	製紙工場	1	0.2	1	11.5	1	N.D.	1	1200	1	0.024
鉛川を除いた県内河川の平均値		0.15		0.42		3.3		32		0.0024	
全国河川水平均値(H21) ²⁾		0.22		0.75		1.4		28		0.0042	

事業場排水の1/IC50の平均は0.017、標準偏差0.0070であった。

酵母アッセイでの事業場排水の評価基準はないこと、また、製紙工場以外は排水を河川放流することから、国環研との共同研究における河川の全国平均²⁾の10倍値を評価基準とした。

hER Y.A.は河川の全国平均²⁾0.22pptと比較すると合成ゴム工場がやや高い活性を示した以外は全国河川平均とほぼ同じ程度であった。medER Y.A.は河川の全国平均²⁾0.75pptと比較して合成ゴム工場と製紙工場が10倍以上高い活性を示すが、半導体工場は全国平均²⁾の3倍程度であった。RAR Y.A.は合成ゴム工場以外はN.D.であり、全国平均²⁾の1.4pptと

比較しても同程度 (1.5ppt) でありほとんど活性が見られなかった。AhR Y.A.は河川の全国平均²⁾28pptに比較して半導体工場は全国平均²⁾と同じ28pptであったが、合成ゴム工場は13倍であった。

事業場の発光細菌毒性試験は河川の全国平均²⁾

0.0042と比較すると2倍から5倍の毒性を示した。1/IC50は合成ゴム工場で0.010、半導体工場は0.016、製紙工場0.024であった。

平成22年度は対象業種を4業種増やして5業種9地点について調査した。結果を表4に示す。

表4 事業場のバイオアッセイ結果 (平成22年度)

河川・事業場名	地点・採水名	hER Y.A (ppt as E2)(-S9)		medER Y.A (ppt as E2)(-S9)		RAR Y.A (ppt as at-RA)		AhR Y.A (ppt as b-NF)		発光細菌毒性試験	
		H22		H22		H22		H22		H22	
		n		n		n		n		n	
工業製品リサイクル業	放流水	1	1.7	1	26	1	1.9	1	2400	1	0.0099
半導体工場	工程水①	1	N.D.	1	0.7	1	N.D.	1	36	1	0.0025
	工程水②	1	N.D.	1	N.D.	1	2.9	1	53	1	0.002
繊維製品製造業	工程水	1	0.66	1	5.5	1	N.D.	1	26	1	0.0054
合成樹脂製造業	工程水①	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	0.0025
	工程水②	1	N.D.	1	5.3	1	N.D.	1	17	1	0.0066
プラスチック製造業K	工程水①	1	0.2	1	5.9	1	N.D.	1	32	1	0.0071
	放流水	1	0.2	1	6.4	1	N.D.	1	21	1	0.0025
プラスチック製造業A	工程水	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	38	1	0.0026
鉛川を除く県内河川水平平均値(H21)		0.15		0.42		3.3		32		0.0051	
全国河川水平平均値(H21) ²⁾		0.22		0.75		1.4		28		0.0028	

事業場排水の5業種6事業場9地点での1/IC50の平均は0.0046であった。

工業製品リサイクル業は特異的にエストロゲン活性が高い事業場であり、今回の調査では4種類の酵母アッセイ全てで全国平均²⁾より高い活性を示し、過去の調査で特異的な高いエストロゲン活性を示したmedER Y.A.とAhR Y.A.で高い活性を認めた。工業製品リサイクル業を除く4業種についてはmedER Y.A.で高い活性を示した以外は全国平均²⁾程度か活性が見られなかった。

半導体工場の工程水については排水基準項目のすべてを測定したが、工程水①の生物学的酸素要求量(以下BOD)以外は基準を満たしていた。工程水①のBODはDO5がDO1より高い現象によりBOD測定不能であった。

3.3 粗分画結果

フロリジルカラムによる粗分画の各画分の酵母アッセイ結果と分画しない(以下分画(-))酵母アッセイの結果を表5に示す。両者を比較したところ、合成樹脂製造業の工程水①では分画(-)で酵母アッセイ活性が認められなかったが、粗分画した2画分で活性を検出した。分画(-)で検出した活性より、粗分画の各画分で検出した活性を足し合わせた活性が高いものや、今回粗分画の酵母アッセイの導入が、分画(-)の酵母アッセイを実施した時より遅く、同時にアッセイ出来なかったため多少の活性が失われた可能性は否定できないが、粗分画の各画分で検出した活性を足し合わせた活性の方が小さく、分画することで活性が減少したり、失われたりしたと考えられる検体があった。

事業場排水にフロリジルカラムによる粗分画の酵母アッセイを適用することで、隠れていた活性を顕在化することや活性が低減化することが確認された。このことから、アゴニスト活性やアンタゴニスト活性を有する物質の存在が推定される。

4 まとめ

今回調査した河川調査地点の中で、鉛川久保橋を除きバイオアッセイで特徴的に高い活性を示す地点はなかった。

事業所調査については、酵母アッセイでの事業場排水の評価基準はないこと、また製紙工場以外は排水を河川放流することから、白石らとの共同研究における河川の全国平均²⁾の10倍値を評価基準としたが、これを超えるような事業所があり、詳細調査が必要と思われるような事業所もあった。

事業場排水にフロリジルカラムによる粗分画の酵母アッセイを適用することで、隠れていた活性を顕在化することや活性が低減化することが確認された。このことから、アゴニスト活性やアンタゴニスト活性を有する物質の存在が推定された。

参考文献

- 1) 阿部郁子, 大金仁一, 阿部公恵, 高橋紀世子, 栗野健, 佐々木久雄, 嵯峨京時: 宮城県保健環境センター年報, 25, 98-102(2007)
- 2) 白石不二雄, 私信

表5 粗分画による酵母アッセイ(−S9)結果(平成22年度)

河川・事業場名	分画	hER Y.A (ppt as E2)(−S9)		medER Y.A (ppt as E2)(−S9)		RAR Y.A (ppt as at−RA)		AhR Y.A (ppt as b−NF)	
		H22		H22		H22		H22	
		n	平均	n	平均	n	平均	n	平均
鉛川	分画(−)	1	0.38	1	14	1	0.92	1	610
久保橋	分画FL1	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.		−
	分画FL2	1	0.41	1	5.7	1	N.D.	1	560
	分画FL3	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.
工業製品リサイクル業 放流水	分画(−)	1	1.7	1	75	1	1.9	1	2400
	分画FL1	1	N.D.	1	3.5	1	N.D.	1	540
	分画FL2	1	1.7	1	29	1	N.D.	1	2300
半導体工場 工程水①	分画FL3	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.
	分画(−)	1	N.D.	1	0.7	1	N.D.	1	36
	分画FL1		−		−		−		−
半導体工場 工程水②	分画FL2		−		−		−		−
	分画FL3		−		−		−		−
	分画(−)	1	N.D.	1	N.D.	1	2.9	1	53
繊維製品製造業 工程水	分画FL1		−		−		−		−
	分画FL2		−		−		−		−
	分画FL3		−		−		−		−
合成樹脂製造業 工程水①	分画(−)	1	0.66	1	5.5	1	N.D.	1	26
	分画FL1	1	N.D.	1	N.D.		−	1	N.D.
	分画FL2	1	0.62	1	2.3		−	1	86
合成樹脂製造業 工程水②	分画FL3	1	0.36	1	0.66		−	1	N.D.
	分画(−)	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.
	分画FL1	1	N.D.	1	2		−	1	110
合成樹脂製造業 工程水②	分画FL2	1	N.D.	1	2.3		−	1	180
	分画FL3	1	N.D.	1	N.D.		−	1	N.D.
	分画(−)	1	N.D.	1	5.3	1	N.D.	1	17
プラスチック製造業K 工程水	分画FL1	1	N.D.	1	N.D.		−	1	N.D.
	分画FL2	1	0.17	1	3		−	1	25
	分画FL3	1	N.D.	1	N.D.		−	1	N.D.
プラスチック製造業K 放流水	分画(−)	1	0.2	1	5.9	1	N.D.	1	32
	分画FL1	1	N.D.	1	1.2		−	1	52
	分画FL2	1	0.3	1	4.9		−	1	76
プラスチック製造業A 工程水	分画FL3	1	N.D.	1	N.D.		−	1	24
	分画(−)	1	0.2	1	6.4	1	N.D.	1	21
	分画FL1	1	N.D.	1	N.D.		−	1	41
プラスチック製造業A 工程水	分画FL2	1	0.5	1	5.6		−	1	78
	分画FL3	1	N.D.	1	1.2		−	1	N.D.
	分画(−)	1	N.D.	1	N.D.	1	N.D.	1	38
県内河川水平均值(H21)	分画FL1	1	N.D.	1	N.D.		−	1	24
	分画FL2	1	N.D.	1	N.D.		−	1	76
	分画FL3	1	N.D.	1	N.D.		−	1	N.D.
鉛川を除く県内河川水平均值(H21)		0.20		1.40		1.4		3.1	
全国河川水平均值(H21) ²⁾		0.15		0.42		0.42		3.3	
		0.22		0.75		0.75		1.4	

気仙沼地域における休廃止鉱山の公共用水域に及ぼす

砒素等重金属類の影響調査（第1報）

The Investigation of Arsenic and Other Heavy Metals in the River Waters
from Inactive or Disuse Mines in Kesen-numa Area (I)

三浦 和樹*1 清野 茂*2 佐藤 千鶴子 郷右近 順子*3 福地 信一 渡部 正弘
Kazuki MIURA, Shigeru SEINO, Chizuko SATO, Junko GOUKON,
Shinichi FUKUCHI, Masahiro WATANABE

過去の気仙沼地域の公共用水域調査における一部の環境基準点において、環境基準値（0.01mg/L）よりも高い濃度の砒素が検出された。同地域には休廃止鉱山が多数存在し、その影響が考えられることから、公共用水域の砒素等重金属を調査した。

1 はじめに

平成 5～23 年度の気仙沼地域における公共用水域水質調査では、神山川及び面瀬川の環境基準点の神山橋、尾崎橋（図 1）において、0.005～0.012mg/L の砒素が検出されたことがある（図 2、図 3）¹⁾。また、鹿折川の環境基準点の浪板橋においても砒素の報告がある¹⁾。そこでこの 3 河川流域に存在する休廃止鉱山^{2)～6)}に着目し、これら由来による流出水が公共用水域に与える影響を把握するため、休廃止鉱山からの流出水及び公共用水域中の砒素等の重金属及びふっ素を測定した。平成 24 年度の調査結果を報告する。

2 調査方法

気仙沼地域に位置する休廃止鉱山である鹿折金山、松岩鉱山、羽田鉱山、金取鉱山及び新館鉱山の流出水及び河川水を採取し、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析装置）及びオートアナライザー（連続流れ分析装置）により重金属等を測定した。測定項目は水温、pH、カドミウム、鉛、砒素、セレン、全クロム、銅、亜鉛、全鉄、全マンガン、ふっ素である。

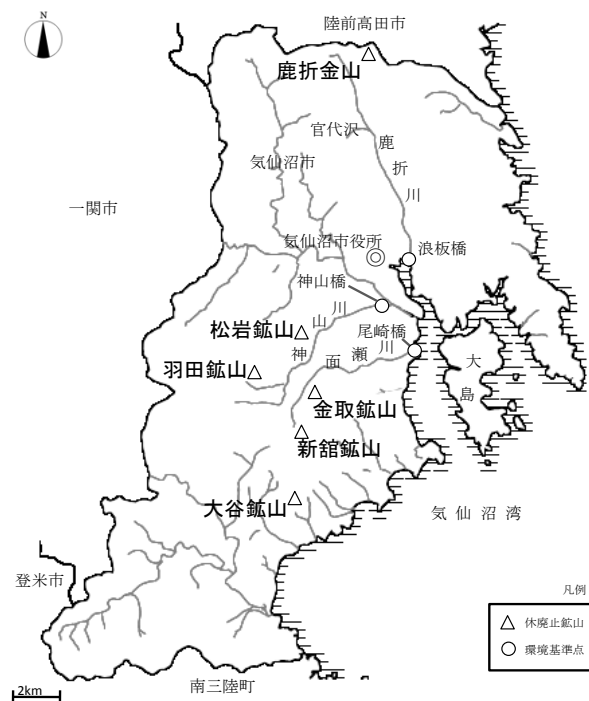


図 1 気仙沼市内の休廃止鉱山と環境基準点

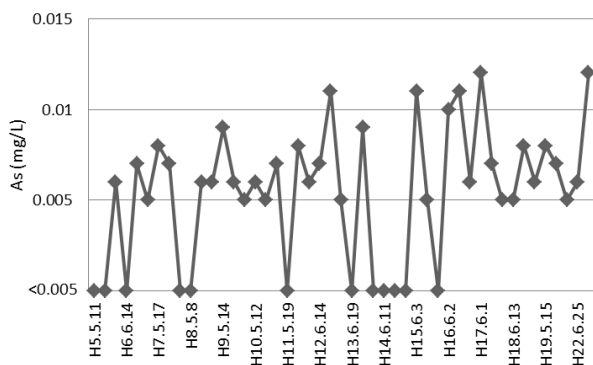


図 2 神山橋の公共用水域測定結果

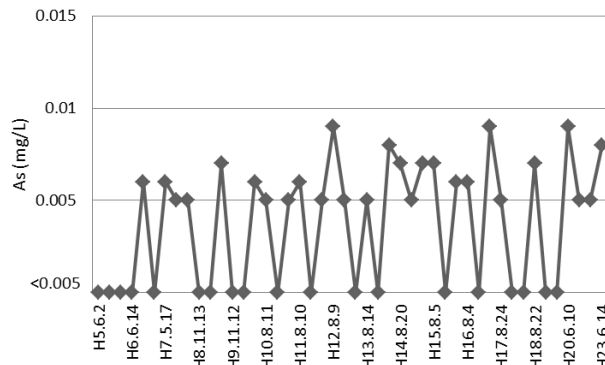


図 3 尾崎橋の公共用水域測定結果

*1 現 東部保健福祉事務所 *2 退職 *3 現 中南部下水道事務所

3 調査地点

調査対象の休廃止鉱山及び環境基準点を図1、採水地点(16地点)を図4～図6に示す。以下本文の①～⑬は図中及び表中の番号と対応する。

3.1 鹿折川流域(図4)

鹿折川上流域には鹿折金山が位置している。鹿折金山には、坑内水が流出している坑口として八千代坑及び四番坑がある。坑口からの流出水は周辺域の沢水と合流し鹿折川に流入しており、沢が鹿折川に流入する直前の地点が金山橋④である。坑内水流出水の八千代坑口①及び四番坑口②からの採水は平成24年6月に行い、金山橋④、金山橋上流③及び金山橋下流⑤においては、平成24年9月に採水した。この③～⑤の採水は公共用水域と与える影響を調査するためである。

3.2 神山川流域(図5, 6)

神山川上流域には羽田鉱山、中流域には松岩鉱山が位置している。羽田鉱山は文献からその位置を推定した。

羽田鉱山周辺域の河川では物見沢⑥及び羽田沢⑦において、採水を行った。

松岩鉱山周辺域では図6中の⑧～⑬を採水地点とした。

松岩鉱山の坑内水は坑口の一つである大切坑口⑧から採水し、さらに大切坑上流⑩と大切坑下流右岸⑪、大切坑下流流心⑫及び大切坑下流左岸⑬で採水した。

周辺調査において、松岩鉱山付近を通る県道65号線の道路側壁面に埋め込まれた塩ビ管から松岩鉱山周辺からの浸出水と考えられる水が側壁面を赤褐色に変色させている状況を認めた。さらに浸出水は県道側溝⑬を通じ、神山川に流入しているため、⑬においても採水を行った。

採水調査は⑥～⑬が平成24年11月14日、⑧は平成24年9月26日に実施した。

3.3 面瀬川流域(図5)

面瀬川の上流域には新館鉱山、中流域には金取鉱山が位置している。新館鉱山及び金取鉱山は文献から推定した位置周辺の公共用水域を調査地点とし、図5中の⑭～⑯を採水地点とした。

採水調査は金取鉱山の流出水が流入する下金取橋⑯が平成24年9月26日に、その上流の下金取橋上流⑮及び、新館鉱山下流の新館沢⑭は平成24年11月14日に実施した。

4 結果及び考察

測定結果を表1～3に示す。

4.1 鹿折川流域

砒素濃度は八千代坑口①0.073mg/L、四番坑口②0.11mg/Lであり、環境基準値(0.01mg/L)と比較して高いが、①と②が周辺の沢水と合流し流下する金山橋④は0.007mg/Lであり、環境基準値未満となっている。金山橋下流⑤が報告下限値未満(<0.005mg/L)の理由として、④が鹿折川本流と合流し希釈されるためと考えられる。

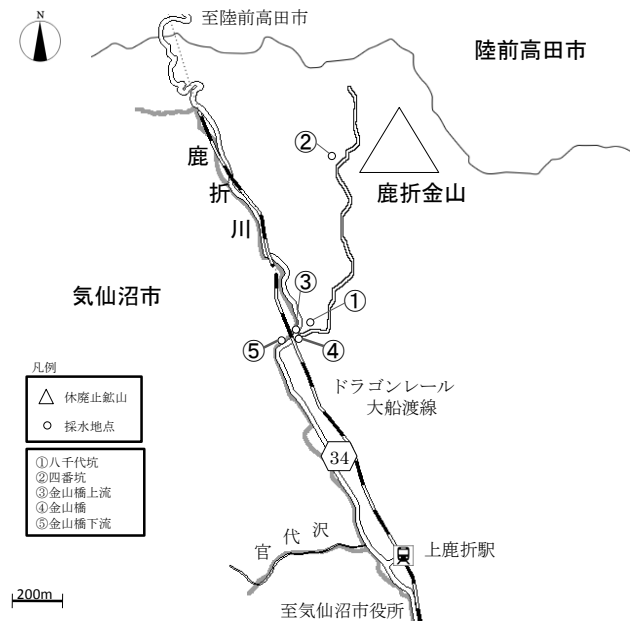


図4 鹿折川流域採水地点

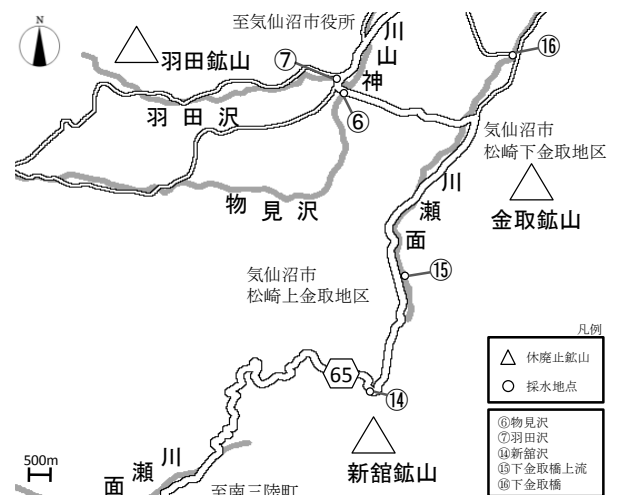


図5 神山川及び面瀬川流域採水地点

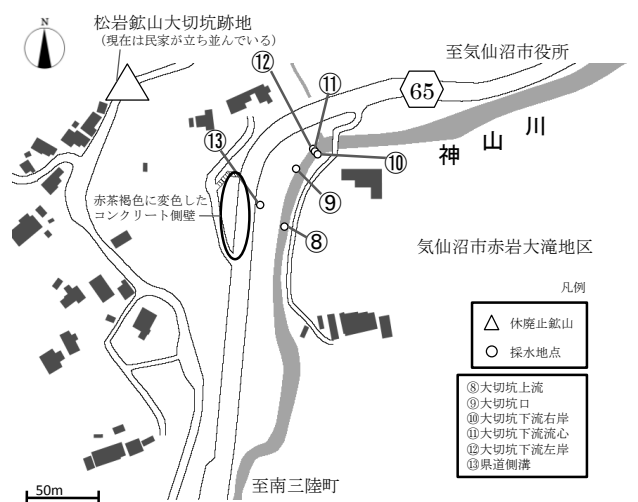


図6 松岩鉱山採水地点

なお、カドミウム、鉛、セレン、クロム、銅、亜鉛、ふっ素は全て報告下限値未満であった。

4.2 神山川流域

砒素濃度は大切坑口⑨0.16mg/Lであり、環境基準値を超過していた。大切坑下流右岸⑩及び大切坑下流流心⑪は報告下限値未満であるものの、大切坑下流左岸⑫は

0.021mg/Lであった。⑫は⑩及び⑪と比較して全鉄、全マンガン濃度も高いことから、⑨の流入水は河川中で十分混合されず、左岸沿いに流下していると推察された。

羽田沢⑦と物見沢⑥は報告下限値未満であり、羽田鉦山による影響は小さいと考えられる。

表1 鹿折川流域における採水地点の測定結果

(mg/L)

No.	①	②	③	④	⑤
関係鉦山	鹿折金山				
採水地点名	八千代坑口	四番坑口	金山橋上流	金山橋	金山橋下流
採水年月日	H24.6.25		H24.9.26		
水温(°C)	14.1	11.7	17.0	15.4	16.6
pH	(7.4)*1	(7.7)*1	7.9	8.0	7.9
カドミウム	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
鉛	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
砒素	0.073	0.11	<0.005	0.007	<0.005
セレン	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
クロム	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
銅	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
亜鉛	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
全鉄	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
全マンガン	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
ふっ素	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08

*1: (pH) は現場データ

表2 神山川流域における採水地点の測定結果

(mg/L)

No.	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬
関係鉦山	羽田鉦山		松岩鉦山					
採水地点名	物見沢	羽田沢	大切坑上流	大切坑口	大切坑下流右岸	大切坑下流流心	大切坑下流左岸	県道側溝
採水年月日	H24.11.14							H24.9.26
水温(°C)	10.5	11.0	11.3	13.3	11.3	11.3	11.4	19.3
pH	7.5	7.5	7.8	7.9	7.5	7.6	7.7	6.9
カドミウム	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
鉛	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
砒素	<0.005	<0.005	<0.005	0.16	<0.005	<0.005	0.021	<0.005
セレン	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
クロム	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
銅	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
亜鉛	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.11
全鉄	0.05	0.06	0.06	0.72	0.06	0.06	0.15	0.35
全マンガン	<0.05	<0.05	<0.05	0.36	<0.05	<0.05	0.05	0.62
ふっ素	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08

4.3 面瀬川流域

砒素濃度は下金取橋⑬0.006mg/Lであるが、下金取橋上流⑭及び、新館沢⑮は報告値未満であることから、新館鉦山の影響は少ないが、金取鉦山の流出水が流入している可能性は否定できない。

なお、カドミウム、鉛、セレン、クロム、銅、亜鉛、ふっ素は全て報告下限値未満であった。

5 まとめ

今回調査した地点では、カドミウム、鉛、セレン、クロム、銅、ふっ素は全て報告下限値未満であったが砒素濃度は環境基準値と比較して高い地点があった。

表3 面瀬川流域における採水地点の測定結果 (mg/L)

No.	⑭	⑮	⑯
関係鉦山	新館鉦山	金取鉦山	
採水地点名	新館沢	下金取橋上流	下金取橋
採水年月日	H24.11.14		H24.9.26
水温(°C)	10.2	10.8	17.6
pH	7.2	7.3	7.4
カドミウム	<0.001	<0.001	<0.001
鉛	<0.005	<0.005	<0.005
砒素	<0.005	<0.005	0.006
セレン	<0.002	<0.002	<0.002
クロム	<0.003	<0.003	<0.003
銅	<0.05	<0.05	<0.05
亜鉛	<0.03	<0.03	<0.03
全鉄	0.11	0.05	0.07
全マンガン	<0.05	<0.05	<0.05
ふっ素	<0.08	<0.08	<0.08

5.1 鹿折川流域

鹿折金山流出水からは環境基準値と比較して高い濃度の砒素が検出されたが鹿折川への影響は確認されなかった。しかし、過去の結果では最下流の環境基準点浪板橋において砒素が検出されていることから¹⁾、金山橋下流域にある、砒素精錬所跡地の官代沢も含めた調査が必要である。

5.2 神山川流域

今回の調査からは、羽田鉦山による神山川への影響は確認されなかったが、松岩鉦山大切坑口からは環境基準値と比較して高い砒素濃度の坑内水が流出していることがわかった。坑内水は神山川に流入するが、合流直後には混合・希釈が十分行われず、左岸沿いに流下しており、今後も詳細な調査が必要である。

5.3 面瀬川流域

新館鉦山による面瀬川への影響は小さいと考えられるが、金取橋では砒素が検出されていることから、金取橋周辺の再調査が必要と考える。

謝 辞

本研究は気仙沼市教育委員会生涯学習課文化振興係、

同市民生活部環境課環境衛生係、宮城県環境対策課水環境班、気仙沼保健所環境衛生部環境廃棄物班の協力を得て実施した。関係各位の協力を謝意を表します。

参考文献

- 1) 宮城県：公共用水域水質測定結果（平成5～23年度）
- 2) 谷正巳・高橋兵一：宮城県大谷鉦山北部の地質鉦床，地質調査所月報，第11巻，第9号，p596-602(1929)
- 3) 柴藤喜平・小谷良隆：宮城県松岩地区前田坑付近核原料資源の物理探鉦，地質調査所月報，第11巻，第6号，p357-368(1955)
- 4) 小泉久直・五十嵐俊雄・大町北一郎・奥海靖・岡部武雄：宮城県気仙沼市周辺の放射能探査，地質調査所月報，第11巻，第11号，p743-756(1956)
- 5) 気仙沼市史編纂委員会：気仙沼市史5産業編（上），p264-300(1997)
- 6) 石原舜三・佐々木昭：北上山地における花崗岩関連鉦床の硫黄同位体比，地質調査研究報告，第55巻，第1/2号，p19-30(2004)