

B. 調 查 研 究

I 論 文

1. パーソナルコンピュータによるリモートセンシングデータ表示プログラムの開発

白取 博志 小室 健一 高橋 富基

キーワード：食中毒、リモートセンシング、NOAA

「魚貝類による腸炎ビブリオ食中毒注意報発令要領」に基づく注意報発令の精度向上と腸炎ビブリオ食中毒発生メカニズム解析の一環として、宮城県主要海域の水温分布状況の解析を行うため、(財)日本気象協会が提供しているNOAA海面温度画像データをパーソナル・コンピュータ上に画像表示するプログラムを作成し、リモートセンシングデータの利用について若干の知見を得たので報告する。

1. はじめに

現在地球を観測している極軌道衛星NOAAは気象予報・警報、海洋・水理、宇宙観測などを行うことを主たる目的としている。ノア衛星の外観を図1に示す。極軌道気象衛星「NOAA」は打ち上げ時の重量約1,400kg、全長3.7m、直径1.9mという大型の人工衛星で高度約870km、周期102分で地球を周回している。NOAAは通常2個運用されている。1個は赤道を北から南地方時7時30分頃、もう1つは14時30分または13時30分頃に赤道を南から北に向かって通過し、それぞれ約12時間後に反対方向の赤道上を通過する。この衛星の搭載センサーはAVHRR (Advanced Very Resolution Radiometer改良型高分解能放射計)、TOVS (タイロス現業用垂直測定装置)、SEM (宇宙観測モニター) などがあり、観測データはAPT (自動送画装置) とHRPT (高分解能送画装置) により送信され、気象庁気象衛星センターが毎日受信している。AVHRRは可視・赤外5チャンネルの放射計で操作鏡の回転速度は360rpm、1回転のうち123度地表を観測している。チャンネル1では可視光の反射鏡度から雲・水・陸地等の識別を行い、チャンネル2は可視光帯のうち長波長側に感度を持たせ、陸上の植生・海水・雪等の識別を行う。チャンネル3は海面温度の測定を目的としているが、近赤外に近い領域にあるため、日

中のデータではハレーションの影響を受けやすい。チャンネル4は昼夜にかかわらず雲分布及び地表面温度を測定している。チャンネル5は地表絶対温度を算出するため水蒸気による吸収の影響を補正する目的を持っている。AVHRRの分光波長帯を表1に示す。気象協会はこの信号からAVHRR データを処理して海面画像データ等を提供している^{1) 2) 3)}。

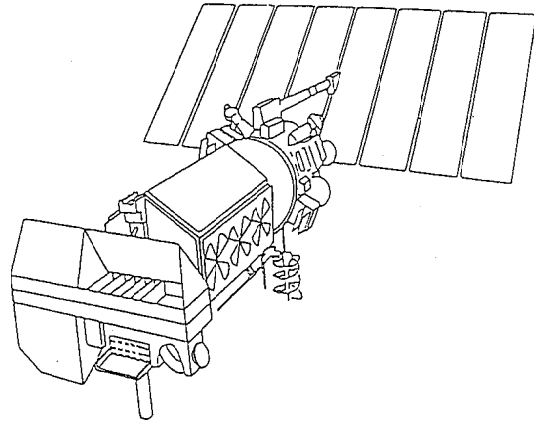


図1 TIROS-N/NOAAシリーズ衛星の外観

表1 AVHRRの分光波長帯

チャンネル番号	直下点分解能	検知器の型	波長 (μm)	用途
1	1.1km	silicon	0.58~0.68	昼間の雲分布と地表面画像
2	1.1km	silicon	0.725~1.10	海岸線、雪と氷
3	1.1km	InSb	3.55~3.93	海面温度
4	1.1km	HgCdTe	10.3~11.3	昼夜間の雲分布と海面温度
5	1.1km	HgCdTe	11.5~12.5	海面温度

宮城県では、海水温度上昇と腸炎ビブリオによる食中毒発生の関係に着目し、昭和49年から「魚貝類による腸炎ビブリオ食中毒中有違法発令要領」を定め、指定海域（宮城県石巻港）の旬平均海水温（10時水深1m）が19℃を予想される時点で注意報を発令し、19℃以下の温度限界から下降した時点で解除している。

今回、(財)日本気象協会が提供しているNOAA海面温度画像データを利用して、腸炎ビブリオ食中毒発生時期における宮城県主要海域の水温分布状況の解析を試みるため、パーソナルコンピュータ上で人工衛星画像データ表示プログラムを作成し、リモートセンシングデータの利用に関して若干の知見を得たので報告する。

表2 使用した海面温度データ

1991年	上旬	中旬	下旬
4月	3日	16日	27日
5月	7日	14日	24日
6月	8日	14日	
7月	6日		21日
8月	2日	16日	28日
9月	10日		24日
10月	3日	16日	23日

2. 方法

2.1 使用データ

画像表示プログラムの作成に当たって、(財)気象協会が提供する海図との対象が容易なように、メルカトル図法により投影変換され、512カラム×480ラインを1シーンとしてフロッピー・ディスクに格納した大気補正済み海面温度データを利用した(表2)。NOAA海面温度画像データファイルの内部構造はランダムアクセス方式で1ファイルは962レコード、1レコードは256バイト、1ピクセル(画素)は1バイト(256階調、-10℃~41℃を0.2℃刻み)となっており1レコードと2レコードがヘッダー、3レコードから962レコードが画像データとなっている。ヘッダーの内容を表3に示す。

2.2 使用機器の構成

パーソナルコンピュータ本体：NEC PC-9801 DA

ハードディスク：NEC PC-HD130U

外部フロッピーディスクドライブ：NEC PC-FD312

ディスプレイ：NEC PC-KD854N

2.3 利用ソフトウェア

オペレーティング・システムはMS-DOS Version5.

0A, プログラミング言語はBorland C++ Version 3.1を用いNOAA海面温度画像データをパーソナルコンピュータ上に表示するプログラムを作成した⁴⁾。基本ルーチンは、画像データがどのような温度の分布をしているかを調べる温度ヒストグラム表示ルーチンと任意の温度区分で16階調で海水温表示するルーチンから成る。

表3 ヘッダーの内容

文字の位置	文字数	内 容
1-4	4	ID NUMBER
5-12	8	RUN NUMBER
13	1	チャンネル総数
14-16	3	CHANNEL
17-20	4	カラム総数(512)
21-24	4	ライン総数(480)
25-44	20	衛星名・センサー
45-57	13	データ収集年月日
58-67	10	軌道番号
68-71	4	データフォーマット
72-76	5	START LINE NUMBER
77-81	5	END LINE NUMBER
82-84	3	LINE INTERVAL
85-89	5	START NUMBER COLUMN
90-94	5	END NUMBER COLUMN
95-97	3	COLUMN INTERVAL
98-105	8	フロッピー作成日
106-149	44	コメント1
150-256	107	コメント2

3. 結果および考察

今回作成したプログラムを利用し画像処理をすることにより、南の黒潮と北の親潮が入り組み合う複雑な構造、仙台湾と金華山沖との海水温度の創意などが把握できた。NOAA海面温度画像データは広い範囲の情報を収集し、広い地域を面的に観察するには有効である反面、天候などによって観測不能、観測時期が一定で機動性が無い等の短所があった。リモートセンシングデータを行政的に利用する場合、データ解析の精度、データ収集の時期や

頻度、データを安定かつ容易に収集出来るかを検討する事が必要と思われる。今後収集した大容量のリモートセンシングデータのデータベース化等について、さらに検討していきたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) 土屋 清：リモートセンシング概論，初版，朝倉書店（1990）
- 2) 日本リモートセンシング学会出版委員会：パソコンによるリモートセンシングデータ解析，啓学出版（1989）
- 3) 白沢あずみ・斎藤誠一：ノア衛星データ利用ハンドブック，初版（財）日本気象協会 気象情報本部（1992）
- 4) 安居院猛他：C言語による画像処理，初版，（株）昭晃堂（1990）

2. 宮城県における1歳6か月児神経芽細胞腫マス・スクリーニング（第2報）

清野 陽子 菊地奈穂子 菅原 直子*¹ 佐藤 由紀
加茂えり子*² 白石 廣行 山本 仁

キーワード：小児ガン，神経芽細胞腫，マス・スクリーニング，カテコールアミン，VMA，HVA

Summary: New official project of neuroblastoma (NB) mass screening for 18-month-old infants, who had not been picked 6-month-old, was conducted from May 1992 in Miyagi Prefecture excepting Sendai City. 17,556 of 18-month-old infants were screened until March 1994, and 2 NB patients were found.

1. 目的

小児がんの一種である神経芽細胞腫は、カテコールアミンを産生、分泌する。それ故、その代謝産物であるバニルマンデル酸（VMA）・バニル乳酸（VLA）・ホモバニリン酸（HVA）等を尿中に多量に排泄する 경우가多く、VMA等を指標とするマス・スクリーニングが可能である。

宮城県では、生後6か月の乳児を対象に、神経芽細胞腫マス・スクリーニングを1985年10月から開始した。更に1992年5月から仙台市を除く全県下において、1歳6か月児を対象にした2回目の神経芽細胞腫マス・スクリーニングを開始した。これは6か月受検時にVMA・HVA陰性で、その後にこれらが陽性となり発症する症例、6か月児マス・スクリーニングを受け忘れその後発症した症例等の早期発見を目的としたものである。

1992年度は7,912件の検査を実施したが、患児発見に至らなかった¹⁾。1993年度は9,644件の検査を実施し、2名の患児を発見したので、その概要について報告する。

2. 実施方法

神経芽細胞腫マス・スクリーニングシステムを図1に示した。

市町村における1歳6か月児健康診査時に、2回目の神経芽細胞腫マス・スクリーニングについて説明し採尿セットを保護者に配付した。6か月児マス・スクリーニングでは3か月健康診査時に採尿セットを配付し、6か月齢に達するのを待って採尿するよう指導した。これに対し、1歳6か月児マス・スクリーニングでは、採尿セット配付後できるだけ早い時期に採尿するよう指導した。

*1 現栗原保健所

*2 現岩沼保健所

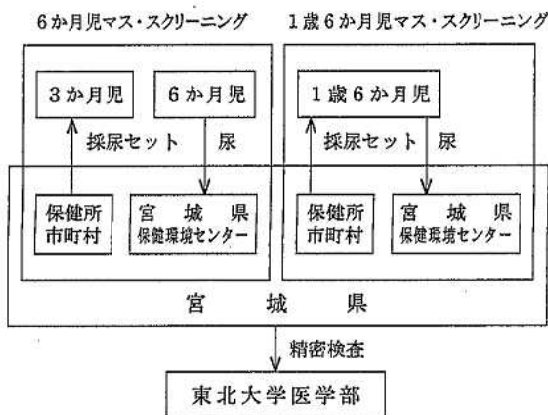


図1 神経芽細胞腫マス・スクリーニングシステム

3. 測定方法

測定方法は既報に準じた^{2) 3)}。

高速液体クロマトグラフィー（HPLC）の条件、装置を表1に示した。1993年7月からは従来のHPLCに加え、東ソー全自動VMA/HVA分析計による測定も開始した。

表1 HPLC条件装置

(1)		
カラム	島津CLC-VMA(6×150mm)	GL#101 ODS-2(4.6×150mm)
移動相	5ml酒石酸：CH ₃ CN =97：3 (NaOHを適宜添加)	5mlKH ₂ PO ₄ ：CH ₃ CN =94：6 (リン酸を適宜添加)
カラム温度	40℃	50℃
流量	1.0ml/min	1.2ml/min
注入量	5μl	5μl
ポンプ	島津LC-10AD, 日立L-6200	
検出器	ESAクーロケムII5200	
オートサンプラー	コントロール465, 日立SA-4000	
カラムオープン	島津CTO-6A, 10A	

(2) 東ソー全自動VMA/HVA分析計（HLC-726VMA）

4. 結果及び考察

4.1 受検率

1992年度、1993年度の受検率を表2に示した。

宮城県全体の1993年度の受検率は、1992年度に比べ、7.5ポイント上昇した。保健所毎では、殆ど全ての保健所で上昇し、仙南保健所白石支所・大崎保健所・石巻保健所のように10ポイント以上上昇した地域もあり、1歳6か月児マス・スクリーニングが確実に浸透しつつあることを示している。

表2 受検率(1992, 1993年度)

保健所 (支所)	受検率(%)	
	1992年度	1993年度
仙南	75.4	75.3
白石	68.6	83.3
角田	69.0	72.3
岩沼	70.1	75.9
黒川	76.4	77.7
塩釜	63.9	72.8
大崎	68.8	80.5
岩出山	70.7	75.3
栗原	72.9	75.2
登米	71.9	76.5
石巻	58.0	68.0
気仙沼	65.3	74.5
県全体	67.1	74.6

受検率(%) : 受検者数の届出出生数に対する割合

4.2 一次検査結果

一次検査結果を表3に示した。

不備数・疑陽性数の割合は、1992年度とほぼ同程度であった。また不備数、問合わせ数は合計すると908件(受付数の9.0%)となり、検査に支障をきたしている。

4.3 不備検体

保健所毎の不備理由内訳を表4に示した。

日数経過不備は保護者の不注意によるものが多いと思われるが、県北地方にその割合が多い傾向がみられた。

表4 1歳6か月児不備理由内訳(保健所別)

保健所 (支所)	日数経過 (%)*1	尿濃度 が薄い	細菌 汚染	その他	不備合計 (%)*2	受付数
仙南	7(1.1)	5	19	0	31(4.8)	643
白石	7(1.5)	3	10	0	20(4.2)	480
角田	4(1.1)	3	7	0	14(3.7)	374
岩沼	9(0.8)	11	20	1	41(3.7)	1,111
黒川	4(0.9)	5	11	0	20(4.4)	458
塩釜	11(0.8)	14	42	0	67(4.6)	1,453
大崎	21(1.6)	24	33	0	78(5.9)	1,323
岩出山	9(2.1)	3	9	0	21(4.9)	432
栗原	13(2.3)	4	12	0	29(5.1)	572
登米	16(2.2)	9	19	1	45(6.2)	727
石巻	11(0.7)	22	24	1	58(3.4)	1,690
気仙沼	7(0.8)	8	11	0	26(3.1)	831
合計	119(1.2)	111	217	3	450(4.5)	10,094

*1, *2 : 受付数に対する割合

表3 1歳6か月児一次検査結果(1993年度)

保健所 (支所)	受付数	不備数(%) ^{*1}	検査件数	疑陽性数(%) ^{*2}	陰性数	問合わせ数(%) ^{*3}
仙南	643	31(4.8)	612	29(4.7)	583	23(3.6)
白石	480	20(4.2)	460	36(7.8)	424	27(5.6)
角田	374	14(3.7)	360	19(5.2)	341	12(3.2)
岩沼	1,111	41(3.7)	1,070	41(3.8)	1,029	41(3.7)
黒川	458	20(4.4)	438	30(6.8)	408	20(4.4)
塩釜	1,453	67(4.6)	1,386	70(5.1)	1,316	53(3.6)
大崎	1,323	78(5.9)	1,245	73(5.9)	1,172	69(5.2)
岩出山	432	21(4.9)	411	23(5.6)	388	28(6.5)
栗原	572	29(5.1)	543	45(8.3)	498	47(8.2)
登米	727	45(6.2)	682	48(7.0)	634	39(5.4)
石巻	1,690	58(3.4)	1,632	101(6.2)	1,531	61(3.6)
気仙沼	831	26(3.1)	805	51(6.3)	754	38(4.6)
合計	10,094	450(4.5)	9,644	566(5.9)	9,078	458(4.5)
1992年度	8,327	415(5.0)	7,912	422(5.1)	7,490	

*1 : 不備数(%)受付数に対する割合

*2 : 疑陽性数(%)検査件数に対する割合

*3 : 問合わせ数(%)採尿日不明等のため保健所、保護者にする問合わせ数の受付数に対する割合

4.4 二次検査結果

1歳6か月児二次検査結果を表5、再々検依頼内訳を表6に示した。

再々検依頼の内訳をみると、HVAのみが高値を示した検体が43.0%とVMAのみ高い検体よりかなり上まわる頻度を示している。また、そのHVA値はカットオフ値をはるかに越える場合が多く、この理由として乳児が摂取する食物の影響が考えられる。個人差はあるが、HVA値に影響を与える食物としてバナナ等があげられている^{2) 4)}。食事制限を守ることにより、16.3%という高い再々検率を下げることが期待される。

4.5 患 児

1992年5月に開始した1歳6か月児神経芽細胞腫マス・スクリーニングであるが、今年度に初めて患児2名が発見された。これは現在札幌市・横浜市等、全国数か所で行われている1歳6か月児神経芽細胞腫マス・スクリーニングを通じ、初めて発見された症例である。

1歳6か月患者のVMA値・HVA値を表7に、臨床データを表8に示した。2名共6か月児マス・スクリーニング時には明らかに陰性であり、1歳6か月児マス・スクリーニングの意義が改めて確認された。

表5 1歳6か月児二次検査結果

年度	受付数	不備数	検査件数	再々検依頼率(%)*1	陰性数	精密検査数(患児)
1992	443	3	440	86(19.5)	350	4(0)
1993	658	3	655	107(16.3)	535	13(2)

*1: 受付数に対する割合

表6 1歳6か月児二次検査再々検依頼内訳

	VMA↑	HVA↑	VMA,HVA↑	その他	
1993年度	27.1%	43.0%	29.0%	0.9%	VMA↑:VMAのみ高い再々検依頼 HVA↑:HVAのみ高い再々検依頼 VMA,HVA↑:VMA,HVA両方高い再々検依頼

表7 1歳6か月患児のVMA値, HVA値

患児1(女) 1991.7.14生

	検査月日	出生後月数	VMA	HVA
6か月児マス・スクリーニング	1992.2.5	6か月	14.3	21.6
1歳6か月児マス・スクリーニング	1993.4.1	21か月	45.4	117.4
	4.6	21か月	53.4	147.2
精 密 検 査	1993.4.7	21か月	52.6	133.9

患児2(女) 1991.8.9生

	検査月日	出生後月数	VMA	HVA
6か月児マス・スクリーニング	1992.2.23	6か月	8.4	13.4
1歳6か月児マス・スクリーニング	1993.3.23	19か月	19.7	20.5
	4.5	19か月	28.3	29.9
	4.20	20か月	21.3	33.2
	5.17	21か月	27.5	31.4
精 密 検 査	1993.5.31	21か月	25.7	23.9

VMA, HVA: $\mu\text{g}/\text{mgCre}$

表8 1歳6か月患児の臨床データ

	患児1	患児2
原発部位	副腎	副腎
ステージ	III	II
NSE (ng/ml)	19	9.0
ドーパミン ($\mu\text{g}/\text{day}$)	455.6	-
ノルアドレナリン ($\mu\text{g}/\text{day}$)	30.6	-
アドレナリン ($\mu\text{g}/\text{day}$)	4.7	-
フェリチン ($\mu\text{g}/\text{dl}$)	6.4	-
N-myc amplification	Negative	Negative

参 考 文 献

- 1) 加茂えり子他：宮城県保健環境センター年報11, 45 (1993)
- 2) 清野陽子他：宮城県保健環境センター年報8, 49 (1990)
- 3) 白石廣行他：改定版神経芽細胞腫マス・スクリーニング, P86-93 (1989), 恩賜財団母子愛育会編
- 4) 加茂えり子他：宮城県保健環境センター年報9, 133 (1991)

3. *Campylobacter jejuni*の血清群別について

上村 弘 荒井 富雄 山本 仁

キーワード：C.jejuni, 食中毒, 血清群別, 感染症サーベイランス

食中毒や集団下痢症の原因菌のひとつである*Campylobacter jejuni*の血清群別を行い、年度別、月別、年齢別等の検討を行った。それぞれ相違は見られなかったが、食中毒原因菌としての疫学的調査には有効であると思われた。

1. はじめに

Campylobacter jejuni (以下C.jejuniと略)は、かつて牛や羊などの産産起因菌として知られていたものであるが、わが国では昭和54年東京都において本菌による最初の食中毒が報告され、その後、全国各地で学校給食施設等を原因施設とする集団食中毒が発生している。本県においても昭和60年3月学校給食を原因とした集団食中毒が発生した。このような状況から昭和57年3月、厚生省食品衛生通知により、行政的に食中毒起因菌として取り扱われることになった。

当センターでは感染症サーベイランス事業のなかで感染性胃腸炎の1検査項目としてC.jejuniの検索もっており、昭和60年4月以降検出した数は食中毒由来、食品由来と合わせて87株であった。

今回我々は東京都立衛生研究所の協力を戴き、血清群別を行い若干の検討を加えたので報告する。

2. 材料および方法

材料は昭和60年4月から平成4年3月までに、感染症サーベイランス事業の検体採取協力機関である2医療機関から採取した検体から分離、凍結保存していた菌株及び食品から分離した菌株、また平成3年本県でC.jejuniによる食中毒事件が発生したが、その際に分離、保存していた菌株あわせて87株のうち保存状態が良好な61株(サーベイランス由来51株、食中毒由来5株、食品由来5株)を用いた。使用した血清は易熱性抗原であるLiorのシステムを用いた。血清群を表1に示す。

3. 結果

- ・食中毒由来の5菌株はLiorの19で同一であった。
- ・食品由来株(鶏肉, 調味料)5株についてはLiorの9が4株, Liorの2が1株であった。
- ・サーベイランス由来株については分離した年度別、月別による検出数と血清群を表2及び表3に示す。

表1 *Campylobacter jejuni/coli* 血清群別システム*

混合 I	混合 II	混合 III	混合 IV	混合 V
LIO 1	LIO 2	LIO 5	LIO 9	LIO 17
" 4	" 11	" 6	" 26	" 27
" 10	" 15	" 7	" 28	" 54
" 18	" 33	" 19	" 36	TCK 12
" 30	" 39	" 22	" 53	" 13
TCK 1	" 49	" 50	" 60	" 26

*カンピロバクター血清群別レファレンス・サービス事業による試作システム

4. まとめ

カンピロバクターの感染源としてはニワトリが最も重視されており¹⁾、今回の調査でも例数は4例と少ないがヒト由来株と同一血清群がみられニワトリからヒトへの感染が示唆された。病原因子は①腸管内定着因子、②細胞内侵入因子、③腸管毒、④細胞毒の因子が指摘されているが、まだ全て解明された訳ではなく今後の研究がまたれる。また健康者保菌率もサルモネラに比べやや高く¹⁾、家族内ではヒトからヒトへの感染も無視は出来ない。齊藤らは食品中のC.jejuniの生存試験を行い、4℃保存で14日目で回収した菌量は接種した菌量10⁶/gから10³/gに減少²⁾したと報告している。C.jejuniの発症菌量は固体差はあるが10²個といわれ少量の菌でも腸炎を引き起こすことは知られており、冷蔵庫保存でも注意が必要である。

現在、疫学調査に用いられるマーカーとして生物の血清群別が行われているが、C.jejuniは摂食から発症までの時間(発熱約68時間, 下痢約88時間)が長く³⁾、原因と思われる食品が残っていないことが多く、1981~1993年の間に全国で14の食中毒事件で病原因物質がC.jejuniと判明したにも係わらず食品からは1件の検出も無く²⁾、患者から分離されたものについてしか疫学調査が出来な

い現状である。

*C. jejuni*の発生時期は5～6月にかけて多く7～8月でやや減少し10月前後に再度上昇するといわれている³⁾が我々の調査でも同様であった。血清群別による季節或いは月別による変動は全国的な集計が無く、比較することは出来なかったが変動は見られなかった(表2)。年度による血清群も大きな変動は無かった(表3)。もっとも多く検出されたのはLiorの4, 次いでLiorの2であった(表4)。また年齢による血清群の相違も見られなかった。

現在、血清群別を実施している機関は限られており、市販血清も無い状態であるが、疫学的に重要であることは今回の調査で明らかであり、今後当センターにおいても導入に向けて積極的に取り組んでいきたい。

表2 月別検出数と血清群

月	血清群	検出数
1	TCK 1 Lior 11, 9	5
2	Lior 4	2
3	Lior 1, 2, 4, 9, 11	8
4	Lior 2, 11	5
5	Lior 1/4, 4, 11	6
6	Lior 2, 4, 19, 26	5
7	Lior 2, 11, 19	6
8	Lior 2, 4, 50	4
9	Lior 1, 2	2
10	Lior 2, 4, 9	11
11		0
12	Lior 2/26	3
計		57*

*識別不能株4株除く

表3 年度別検出数と血清群

年度	血清群	検出数
昭和60年	Lior 9	4
61	Lior 2, 11, 4, 50, 9	7
62	Lior 4, 9, 11, 1, 1/4, 19, 26, 2, 36	21
63	Lior 11,	1
平成元年	TCK 1, Lior 11, 2, 4, 11	8
2	Lior 4	2
3	Lior 4, 2, 19	9
4	Lior 2, 4, 9, 2/26	5
計		57*

*識別不能株4株除く

表4 血清群別検出数

血清群	検出数
Lior 1	3
" 2	11
" 4	13
" 9	8
" 11	7
" 19	8
" 26	2
" 36	1
" 1/4	1
" 2/26	1
" 50	1
TCK 1	1
合計	57

謝 辞

本稿を終えるにあたり血清群別にご協力戴きました東京都立衛生研究所の斉藤香彦先生に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 伊藤 武他：感染症誌, 59: 86 (1985)
- 2) 斉藤志保子他：東北食中毒研究会資料 (1993)
- 3) 坂崎利一：食水系感染症と細菌性食中毒, 123中央法規出版, 東京 (1991)

4. 宮城県におけるツツガムシ病

- 1984~1993年までの発生状況 -

秋山 和夫 植木 洋 山本 仁

キーワード：年齢別・月別発生分布，推定感染他，臨床症状，Karp型

宮城県におけるツツガムシ病は1984年に最初の患者が確認されて以来，1993年までに55名が届出された。今回は10年間の発生状況を総括し以下の知見を得た。

- 1) 患者は毎年確認され，発生時期は春と秋の2峰性を示し，特に春の発生が70%を占めた。
- 2) 患者の推定感染地は県北内陸部で39名と多数を占め，この地域に濃厚な有毒ツツガムシの生息地点があることが示唆された。
- 3) 多くの患者は典型的なツツガムシ病の臨床症状を呈し，特徴的な刺し口が確認された。

1. はじめに

宮城県は1983年まで東北では唯一のツツガムシ病未確認県であった。ところが，1983年に実施した健康住民の *Rickettsia tsutsugamushi* 抗体保有状況調査から，過去に感染したと考えられる抗体が検出され，本県においても近い将来ツツガムシ病が発生する可能性を推測していた¹⁾。翌年の1984年6月10日に岩出山町住民が鳴子町鬼首付近へ山菜採りに出かけ感染し，6月18日に発病した症例が本県では最初のツツガムシ病患者として届出された^{2) 3)}。同年11月には第2例目が確認され，その後1993年までに把握できた患者は55名に達している。今回は，これらの発生状況・患者の臨床症状および血清診断結果を報告する。

2. 調査対象と方法

2.1 発生状況と臨床症状の調査

臨床診断および血清診断でツツガムシ病と確認された症例については，担当医に「ツツガムシ病様患者調査票」を送付し，疫学的調査事項・臨床症状等の調査を依頼した。一部の症例については届出後，保健所より担当職員が患者より聞き取り調査を実施した。

2.2 血清学的診断法

患者血清は原則的に急性期と回復期の2回採取し，抗体の上昇を確認した。しかし患者によっては1回のみ，または抗体の推移を確認するため3回以上の血清を採取し，抗体測定を実施した。*R. tsutsugamushi* に対する抗体は免疫ペルオキシダーゼ法⁴⁾ (Immuno Peroxydase法：以下IP法)により，IgGおよびIgM抗体を測定した。抗原は標準3株のGilliam株，Karp株，Kato株を使用し，ペルオキシターゼ標識抗ヒトIgGおよびIgM抗

体はDAKO社製を用いた。

3. 結果および考察

3.1 患者の発生状況

55名の発生状況を表1に示した。1984年に2名確認されて以来，毎年発生している。年毎の発生数は，少ない年で2名，多い年で11名と若干の差は認められているが，これは，その年の自然界におけるツツガムシ幼虫の活動状況に左右されることが大きいと考えられる。

男女別では男33名，女22名と男性の発生数がやや多かった。

次に，年齢別発生状況を図1に示した。患者の年齢は最年少が3歳，最年長が87歳で，10歳代を除く全年齢層に認められた。特に50~60歳代が全体の約60% (33/55)を占め，他の年齢群に比べ著しく発生頻度が高かつ

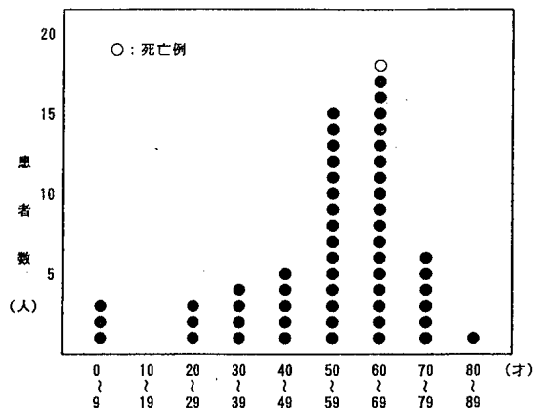


図1 年齢別患者発生分布 (1984~1993年)

表1 ツツガムシ病発生状況および臨床症状

症例No.	性	年齢	発病年月日	刺し口	最高体温 (°C)	発熱 期間	発疹	リンパ節腫脹	その他
1	男	66	1984. 6.18	右腋窩	40.0	9	全身	右腋窩	DIC*
2	男	61	11.15	左前腕部	40.0	6	顔面～前胸部	左腋窩	
3	女	43	1985. 5.22	右腋窩	39.5	7	顔面・軀幹	右腋窩	
4	女	55	7. 5	右背部	39.0	11	顔面・軀幹	無	
5	男	33	9. 1	右前胸部,下腹部	40.0	5	全身	右腋窩	
6	男	60	10.15	陰囊部	39.0	10	有:部位不明	不明	
7	男	52	11. 4	右頸部	39.0	8	全身	両腋窩・鼠蹊部	
8	男	42	11.16	左腹部	39.0	8	軀幹	無	
9	男	60	1986. 4. 2	左腰背部	39.0	12	顔面	無	DIC
10	女	53	4.20	右乳房部	38.1	4	顔面・軀幹・四肢	腋窩・頸部	
11	女	63	5. 7	左前胸部	38.5	9	顔面・軀幹・上肢	無	DIC死亡
12	男	38	5.15	右腰部	40.0	8	軀幹	無	
13	女	54	5.27	右膝関節	40.0	6	無	両頸部・鼠蹊	
14	男	22	1987. 4.11	左上腕部	39.7	4	両頸部・軀幹	無	
15	女	43	5.10	左腋窩	39.0	12	全身	無	
16	男	3	5.10	頭部	40.0	7	全身	右頸部	
17	男	26	5.27	左前胸部	39.4	5	前胸部	無	
18	女	57	6.18	右臀部	39.0	11	全身	右鼠蹊部	DIC
19	男	72	9.19	右側胸部	40.0	14	全身	右腋窩	
20	男	67	10.13	右下腹部	39.0	5	顔面・軀幹	無	
21	男	67	11. 2	左前腕部	39.0	9	全身	左腋窩	
22	女	42	1988. 5. 6	左腋窩	39.0	5	上半身	左腋窩	
23	女	53	5. 8	右鼠蹊部	39.0	3	軀幹	右鼠蹊部	
24	男	51	5.14	右臀部	40.0	10	軀幹	両鼠蹊部	
25	女	75	6.22	右大腿部	38.0	6	腹部～背部	無	
26	男	74	10.31	未調査	未調査		未調査	未調査	
27	男	58	1989. 4.13	右下肢部	39.0	4	胸部・背部	両頸部	
28	男	58	5. 3	左大腿部	38.4	4	全身	左鼠蹊部	
29	女	70	11. 9	右大腿部	39.0	4	胸部・背部	左腋窩	
30	女	58	11.10	右側胸部	38.0	5	軀幹	左頸部	
31	男	54	11.16	右側腹部	39.0	4	無	無	
32	男	26	1990. 5.13	左肘内側部	40.0	3	全身	無	
33	男	60	10.30	左上腕部	40.0	6	全身	左腋窩	
34	男	61	1991. 4.22	右腕部	39.8	11	全身	無	
35	女	69	4.24	右臀部	38.6	9	顔面・腹部・背部	無	DIC
36	男	40	4.27	無	38.9	16	全身	無	
37	女	70	5.11	背部	38.5	4	全身	無	
38	男	56	5.11	左足部	39.5	4	全身	無	
39	女	63	5.15	左頸部	39.2	4	顔面・背部	両頸部	
40	男	35	5.19	左背部	41.0	10	全身	左右頸下	
41	男	60	5.28	左大腿部	37.5	3	全身	左鼠蹊部	
42	女	65	6. 6	右背部	39.0	2	両上肢	無	
43	女	56	7. 1	左臀部	39.5	7	全身	無	
44	男	64	12.15	右前腕部	39.0	10	全身	右腋窩	
45	女	39	1992. 4.25	右足首	39.9	不明	無	右鼠蹊部	
46	女	5	5.22	両大腿部2か所	38.0	1	両手・両足	左右頸下	
47	男	56	5.23	無	37.7	2	全身	両頸下・鼠蹊部	
48	女	70	6.11	左臀部	39.0	9	腹部	左鼠蹊部	DIC
49	女	67	7.25	不明	39.8	8	顔面・両手	左腋窩	DIC
50	男	52	9.16	右下腹部	40.0	6	全身	右鼠蹊部	
51	男	61	10. 2	左前胸部	38.0	5	全身	右腋窩	DIC
52	男	68	1993. 5. 5	左鼠蹊部	42.0	6	全身	左右頸下	DIC
53	男	8	5.13	頭部	39.6	4	全身	右頸部・鼠蹊部	
54	女	66	5.28	左脇腹部	39.5	7	全身	無	
55	男	87	5.30	左足膝	38.0	7	全身	左鼠蹊部	

*播種性血管内凝固症候群

た。この理由としては、50～60歳代の年齢群が、ツツガムシに吸着される可能性が比較的高いと思われる農作業や山林作業に従事したり、山菜採りに出かける機会が多いためと考えられる。なお、1986年には63歳の女性がDIC（播種性血管内凝固症候群）を呈し、発病後9日目に死亡している。

3.2 月別発生分布

55名の発病月日から月別発生分布を図2に示した。最も多いのは5月の23名で全体の42%、次は4月に8名、11月に7名で、1～3月と8月には発生が認められなかった。即ち5月をピークとした春に71%（39/55）が発生し、11月をピークとした秋には29%（16/55）で、明確な2峰性を示した。この発生パターンは隣県の山形県におけるツツガムシ病の発生状況⁵⁾と同様であり、東北地方におけるツツガムシ病媒介種の優占種であるフトゲツツガムシ幼虫の活動時期と一致している。

春の最も早い発病者は4月2日、遅い発病者は7月25日であり、秋は同様に9月1日と12月15日であった。

2峰性の発生パターンは年によって異なり、1986年・1993年は春のみ発生し、この10年間で最も患者の多かった1991年は春10名、秋1名という発生状況であった。即

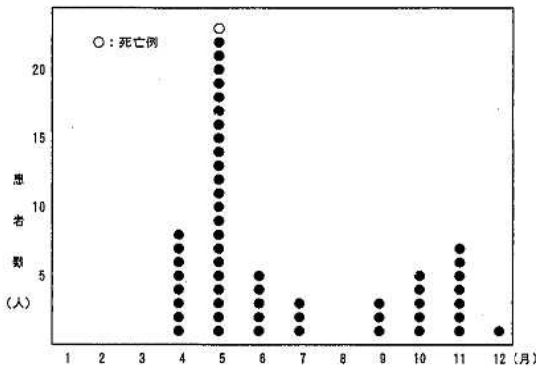


図2 月別患者発生分布（1984～1993年）

表2 ツツガムシ病患者55名の推定感染機会

推定感染機会	4	5	6	7	8	9	10	11	12(月)	計
農 作 業	3	9	1	3			1	1	1	19
山 菜 採 り	1	5	2				1	3		12
山 林 作 業	1	5	1			1	1	1		10
釣 り		1					1	1		3
散 歩	1		1			1				3
土 木 作 業						1	1			2
そ の 他	1	3								4
不 明	1							1		2

ち、年によってフトゲツツガムシ幼虫の活動が気象条件等の因子により左右され、患者発生時期に影響を与えていると考えられる。

3.3 患者の推定感染地

患者がツツガムシに吸着されたと考えられる推定感染地を図3に示した。55名の推定感染地は20市町に分布し、県北内陸部・県北沿岸部・仙台市周辺部および県南内陸部の4地域に分けられる。この中で特に県北内陸部で感染者が多く、鳴子町で12名、宮崎町と岩出山町で各々6名、両町の近隣10市町で16名と全発生数の約70%を占めていた。また、この地域においては毎年感染者が確認されており、有毒ツツガムシの汚染が濃厚であると推測できる。県北沿岸部では歌津町、志津川町、北上町の3町で4名と散発的な発生であった。仙台市周辺部では10名が感染しており、その地域は旧泉町、宮城町、秋保町が主であった。県南内陸部では七ヶ宿町で2名が感染しているだけであった。しかしながら、最近では鳴子町、岩出山町の特定地域のみならず、これまで患者が確認されなかった地域でも感染する症例があり、確実に県内の感染地は広がる傾向にある。

3.4 患者の推定感染機会

患者がどのような行動機会にツツガムシに吸着されたかを推定したのが表2である。自宅付近の平地や河川敷等の畑で農作業中に感染したと考えられる患者が約35%（19/55）であった。即ち、農作業に従事している機会にツツガムシ病に感染する危険性が最も高いと考えられ

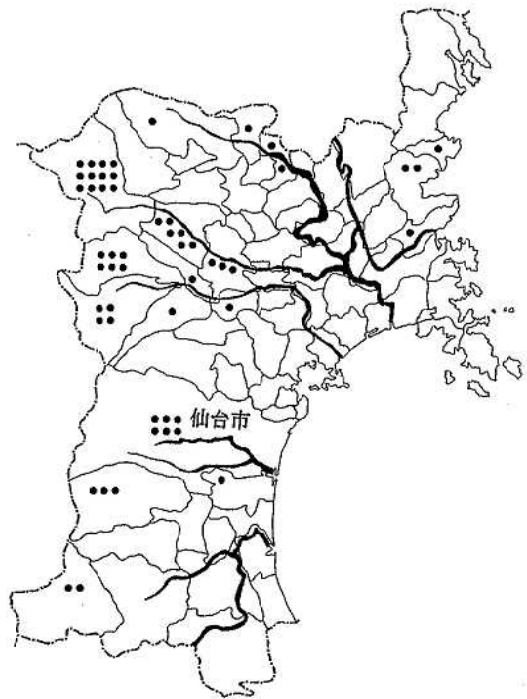


図3 患者の推定感染地

る。また、19名中17名が50歳代であり、この年齢群においてツツガムシ病が多発している理由の一つである。

次に山菜採り12名、山林作業11名と山地での感染も多く、河川敷での釣りや散歩中に感染する場合も認められた。希な感染機会として、3歳と5歳児が自宅内で砂遊び中に、またテニスなどのレジャー中に感染した場合もあり、推定感染機会は多様化している。このように、特定の山地のみでなく平地でも*R. tsutsugamushi*に感染する機会が多いことは、フトゲツツガムシが自然界の広い範囲に生息している事実を反映していると考えられる。

3.5 臨床症状

保健環境センターで把握できた54名の臨床症状等を表1に示した。(症例No.26は未調査)

ツツガムシ病の主な症状は、カゼ様症状から突然の発熱、それ以後に出現する発疹、リンパ節腫脹等であるが、著大な特徴は刺し口である⁶⁾。54名の大多数は典型的な臨床症状を呈しており、刺し口が確認できなかった患者は4名であった。このうち2名は20病日以上経過後、血清学的にツツガムシ病と確定診断され、その時点で刺し口の検索をお願いしたが、既に消退した可能性もあり見つからなかった。発病早期に診断された2名については、全身を何度も検索したが確認できなかった。

刺し口は手足を除く全身に見つけれ、その部位は軀幹部の胸部・腹部・背部・腋窩で22名、臀部・鼠蹊部・陰囊部・腰部に10名、上腕部・大腿部・下肢部に10名、頭部・頸部に4名であった。また、2名は刺し口が2個確認された。頭部に刺し口が確認された2名は砂遊びしていた子供であった。

発熱は全ての患者に認められ、最高体温は、37.5～42.0℃までと広範囲であったが、41名は39.0℃以上の高熱でツツガムシ病の特徴が顕著であった。発熱期間は発病後、有効な抗生物質が投与されるまで継続しており、1日で解熱した症例や、16日間継続した症例も認められ

た。

発疹は51名に認められ、部位は全身に発現した症例が25名と約半数を占めた。しかし、ツツガムシ病の発疹が主に軀幹・顔面のみで四肢に発現することが少ないという報告⁷⁾と同様な症例も多数認められた。

54名中ツツガムシに刺された機会が明確な26名の発病月日から潜伏期間を推測すると、約9.5日であり、須藤等⁷⁾が報告した数値とよく一致していた。最長潜伏期間は16日、最短潜伏期間は4日であった。

3.6 血清診断

54名はIP法においてIgG抗体またはIgM抗体の上昇が確認され、臨床症状に加えて血清学的にもツツガムシ病と診断された。4症例の結果について表3に示した。

No.1の患者は64病日後に血清診断で本県の第1例目として確認できた症例で、Gilliam株に対して他の2株よりも高い抗体価を示した。452病日後もGilliam株に対してIgM抗体は1,280倍と高い抗体価を持続していたが、約5年経過後ではIgM抗体は消失していた。

No.2の患者では、Karp株に対して他の2株よりも高い値を示し、807病日後にもKarp株に対するIgM抗体価は40倍であった。さらに、679病日後で80倍のIgM抗体が検出された症例も確認された。IgM抗体の持続期間について須藤等⁴⁾は数か月～1年以内に消失すると報告している。我々が追跡調査した結果、感染後1～2年以上経過した後もIgM抗体が検出され、長期間に亘り持続している症例もあることが判明した。

No.47の患者は刺し口を確認できなかったが、ペア血清によりIgGおよびIgM抗体とも上昇が認められ、血清診断でツツガムシ病と確定できた症例である。

No.51の患者では、IgG抗体が上昇しているにもかかわらず15病日経過後でもIgM抗体が検出されなかった特異的な症例であった。この理由としては、IgM抗体産生能がないのか、再感染によるものなのか明らかでなかった。

表3 I P抗体測定結果

症例No.	採血回数	病日	I P 抗体 価					
			Gilliam		Karp		Kato	
			IgG	IgM	IgG	IgM	IgG	IgM
1	I	64	10,240	1,280	2,560	80	2,560	80
	II	452	5,120	1,280	1,280	40	1,280	40
	III	1,351	2,560	< 10	1,280	< 10	1,280	< 10
2	I	5	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
	II	12	160	320	320	1,280	160	160
	III	807	320	20	640	40	80	40
47	I	4	20	< 10	80	20	40	20
	II	11	320	160	2,560	5,120	640	5,120
51	I	6	80	< 10	160	< 10	80	< 10
	II	11	2,560	< 10	5,120	< 10	1,280	< 10
	III	15	40,960	< 10	40,960	< 10	40,960	< 10

次に54名の3株に対する抗体価より、感染型について検討すると、40症例(72.2%)がKarp型、14症例(27.8%)がGilliam型であった。この発生頻度は東北各地で発生しているツツガムシ病の感染型と同様であった。

4. ま と め

1984~1993年までの宮城県におけるツツガムシ病の発生状況・臨床症状および血清診断成績について述べた。その結果、55名が届出され、推定感染地は20市町に及んでいる。特に県北内陸部での感染者が大多数を占めている。しかし、最近ではこれまでに全く患者が確認されていない地域においても感染が明らかとなり、発生地域が広がる傾向が認められた。また、感染機会は山地のみではなく、平地での行楽等によっても感染しており多様化している。

患者は典型的なツツガムシ病の臨床症状を呈しており、血清学的にはKarp型による感染が主であった。

謝 辞

本稿を執筆するにあたり、臨床医の先生方や保健所・市町村の防疫担当者の方々などから寄せられた多くの情報を参考にさせていただきました。厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 秋山和夫：宮城県公衆衛生学会会誌，17，2 (1984)
- 2) 秋山和夫：宮城県医師会報，467，656 (1984)
- 3) 秋山和夫：宮城県保健環境センター年報，3，69 (1985)
- 4) 須藤恒久：臨床とウイルス，11，1，23 (1983)
- 5) 溝口二郎他：環境管理技術，6，25 (1988)
- 6) 橘 宣洋：臨床と細菌，12，3，265 (1984)
- 7) 須藤恒久：皮膚病診療，14，2，180 (1992)

5. 食品中の天然着色料コチニール色素, ラック色素の分析

小林 孜 三浦 正隆

キーワード：天然着色料, コチニール色素, ラック色素, カルミン酸, ラッカイン酸

食品添加物として使用されている天然着色料コチニール色素, ラック色素の分析法について検討した。前処理にセップパックC₁₈カートリッジを使用したイオンペアー高速液体クロマトグラフ法とポリアミド薄層クロマトグラフ法を併用することによって良好な分析結果が得られた。

1. はじめに

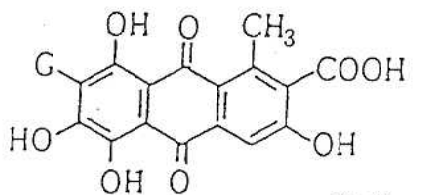
近年, 合成添加物の安全性に関する懸念から, 食品の着色料もタール系合成着色料に代わって天然着色料の使用が年々増加している。しかし, 天然着色料は合成着色料に比べて種類が多く, 性質もそれぞれ大きく異なるため, 一斉分析が難しく, また個々の天然着色料についても分析法が十分確立されていないものが多い。今後, 天然着色料の使用量の増加に伴って, 分析需要も増加することが予想され, 早急に分析法の確立が必要とされる。そこで今回は天然着色料のうちでも比較的使用量が多いと考えられるキノン系動物性天然着色料コチニール色素, ラック色素の分析法について検討した。コチニール色素

はカルミン酸を主成分とし, ラック色素はラッカイン酸を主成分としている。図1にその構造式を示す。用途は主に菓子類, 清涼飲料水, 漬物, ハムソーセージ類の赤色着色である。

両色素ともに虫から抽出される赤色天然着色料で, 色調, 性状, 構造は比較的類似している。

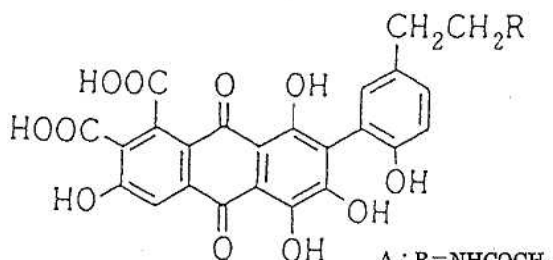
一般に性質の異なる多種の天然着色料は極性の異なる有機溶媒によって分類する方法¹⁾が知られている。表1にその方法を示す。表のとおり両色素とも水溶性の天然着色料である。

これらの色素の分析法としては薄層クロマトグラフ法による定性分析が従来多く行われており²⁾, 高速液体クロマトグラフ法による定性, 定量分析の検討例³⁾は少ない。そこで前処理に固相抽出法を用いたイオンペアー高速液体クロマトグラフ法による迅速かつ, 簡便な検査法



カルミン酸

G : Glucose

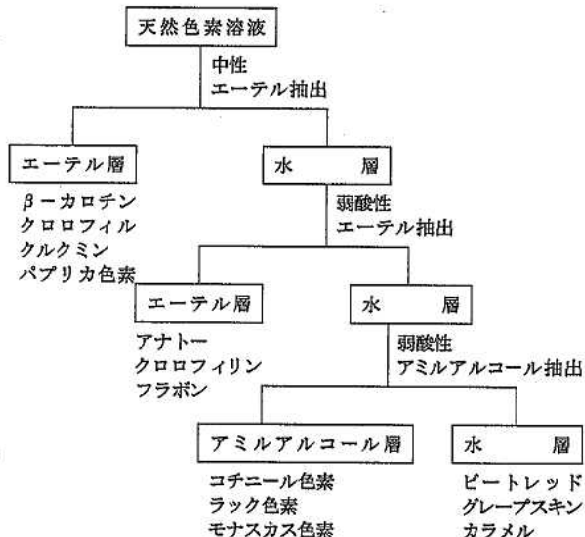


ラッカイン酸

A : R = NHCOCH₃
B : R = OH

図1 カルミン酸, ラッカイン酸の構造

表1 天然色素の溶媒による分画



について検討したところ、良好な結果が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬及び標準液等

1) 試薬, カルミン酸: 和光純薬工業製
ラッカイン酸: 東京化成工業製を精製して使用した。燐酸, 燐酸二水素ナトリウム, 塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTA): 和光純薬工業製 (試薬特級)

メタノール, エタノール, アセトニトリル: 和光純薬工業製 (残留農薬分析用)

2) セットパック C₁₈ カートリッジ: ウォーターズ社製

3) 高速液体クロマトグラフ移動相: アセトニトリル, メタノール, 0.05M 燐酸二水素ナトリウム (30:35:35) 溶液に最終濃度が 0.01M になるように CTA を添加し, 燐酸で pH3.0 に調整した。

2.2 装置

(1) 高速液体クロマトグラフ: ウォーターズ製 M 6000A ポンプ, U 6 K インジェクター, UVIDEC 100 II 紫外外部検出器, 横川電気 3066 レコーダー

(2) 遠心器: KUBOTA MODEL KC-30

2.3 分析条件

分離カラム: NOVA PAK C₁₈ カラム (径 8mm, 長さ 10cm)

移動相流量: 1.0ml/min

カラム温度: 室温

検出波長: 500nm

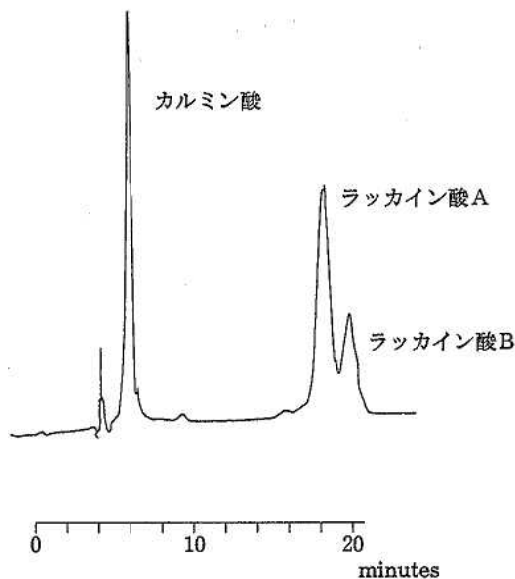


図2 カルミン酸, ラッカイン酸の高速液体クロマトグラム

試料注入量: 20 μl

2.4 測定方法

(1) 抽出操作: 検体 5g を採り, 80% エタノール 50ml を加え水浴上で加温抽出。ろ過後減圧濃縮, 水 20ml に溶解。油分を含むものは 30ml のヘキサンで抽出し油分を除去。水層を 5ml 採り, 0.05M 燐酸二水素ナトリウム: 0.01MCTA (1:1) (pH3.0) 5ml を加える。

(2) セットパック C₁₈ カラムによる前処理

抽出操作により得た溶液 10ml を予めエタノール 20ml, 水 20ml, 0.01MCTA 2ml で活性化させたセットパック C₁₈ カラムに流速 5ml/min で吸着させる。水 10ml で洗浄後, エタノール 10ml で溶出させ, 減圧して溶媒を除去後, 移動相 10ml に溶解し, 高速液体クロマトグラフで分析した。

3. 結果及び考察

3.1 カルミン酸, ラッカイン酸の標準液の高速液体クロマトグラム

上記分析条件により, 両色素を高速液体クロマトグラフで分析したところ図2のようなクロマトグラムが得られた。図のようにカルミン酸は約6分, ラッカイン酸は18

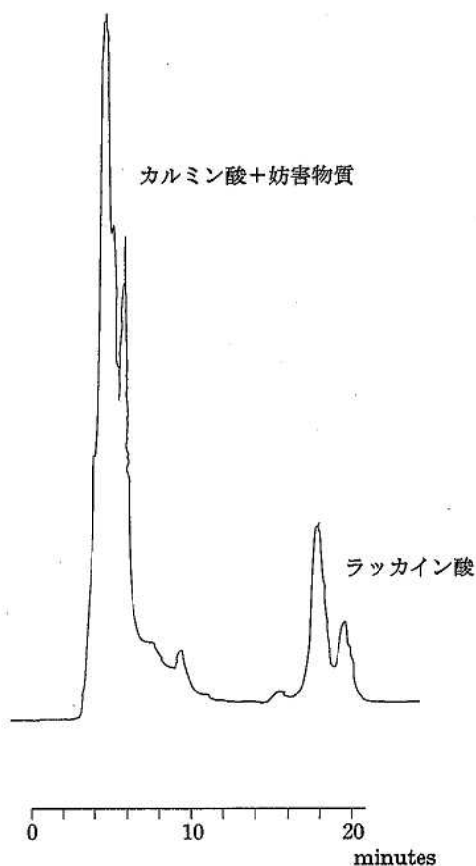


図3 カルミン酸, ラッカイン酸の黒鉛への添加回数クロマトグラム

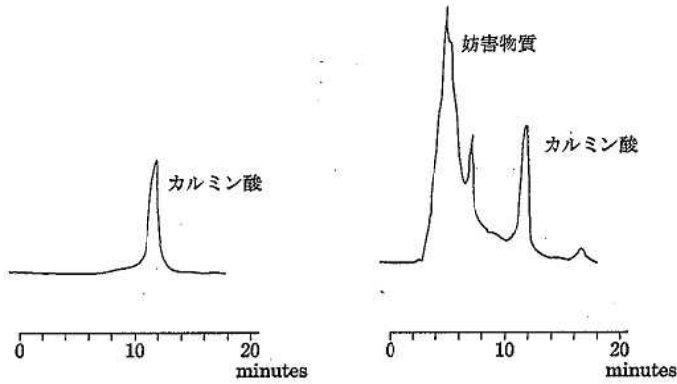


図4 移動相のpHの変化による妨害物質とカルミン酸の分離 (pH3.5)

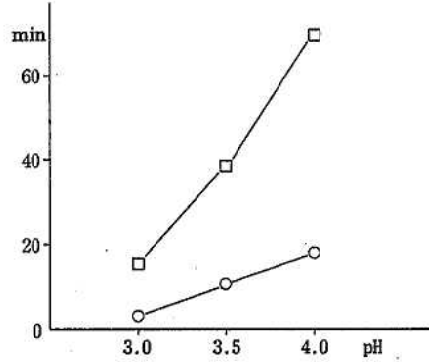


図5 移動相のpHの変化によるカルミン酸、ラッカイン酸のリテンションタイムの変化

～20分に検出された。天然のラッカイン酸は85%がラッカイン酸A、残りがラッカイン酸B及び不純物と言われている。クロマトグラムでは18分のピークがラッカイン酸A、20分のピークがラッカイン酸Bである。標準のクロマトグラムは両色素とも25ppm溶液を20 μ g注入したもので、検出限界は約5ppmである。

3.2 添加回収試験及び妨害物質の分離

試料としてドロップと黒飴を選んだ。本法により分析したところ、これらの試料からはカルミン酸、ラッカイン酸とも検出されなかった。そこでこれらに両色素を最終濃度として25ppm添加し、測定方法に従って操作し回収率を求めた。

ドロップについてはカルミン酸、ラッカイン酸とも妨害物質は殆どなく回収率も95%以上と良好な結果が得られた。一方黒飴についてはラッカイン酸の回収は良好で

あったが、カルミン酸のピーク付近に大きな妨害ピークがみられた。図3にそのクロマトグラムを示す。

このような傾向は菓子類で黒砂糖を使用しているものに共通にみられた。そこで、高速液体クロマトグラフの移動相のpHを変化させることにより両ピークの分離を試みたところ良好な結果が得られた。

移動相にアセトニトリル、メタノール、0.05M 燐酸二水素ナトリウム (30 : 35 : 35) 溶液に最終濃度が0.01M になるようにCTAを添加したイオンペアークロマトグラフでは、pH3.0でカルミン酸、妨害物質ともに約6分に検出され、図3のように両ピークは重なるが、pHを3.5に変化させると妨害物質のピークは6分のまま変わらず、カルミン酸のピークは12分に移動した。この結果、両ピークは完全に分離された。このクロマトグラムを図4に示す。移動相のpHを変化させた時のカルミン酸、ラッカイン酸のリテンションタイムの変化を図5に示した。

3.3 他の天然着色料、合成着色料の影響

次に他の天然着色料及び合成着色料をカルミン酸、ラッカイン酸分析時と同一な高速液体クロマトグラフの条件で分析した時、どのようなクロマトグラムを示すか検討した。

天然着色料はモナスカス、アナトー、ストローベリー、パプリカ、ビートレッド、コーン、グレープスキン、クチナシの9種類、合成着色料は赤色2号、3号、102号、104号、105号、106号の6種について検討した。各色素とも約50ppmの溶液を注入したところ、ビートレッド、グレープスキンは2～3分に検出され、合成タール系色素赤色106号が26分に検出されたが、30分以内にこの他の色素のピークは検出されなかった。このことは以上の天然、合成着色料はこの分析条件ではリテンションタイム6～20分に検出されるカルミン酸、ラッカイン酸分析の妨害物質にならないことを示している。

3.4 ポリアミド薄層クロマトグラフによる確認

カルミン酸、ラッカイン酸は本法高速液体クロマトグラフによる分析では、他の天然着色料、タール系合成着

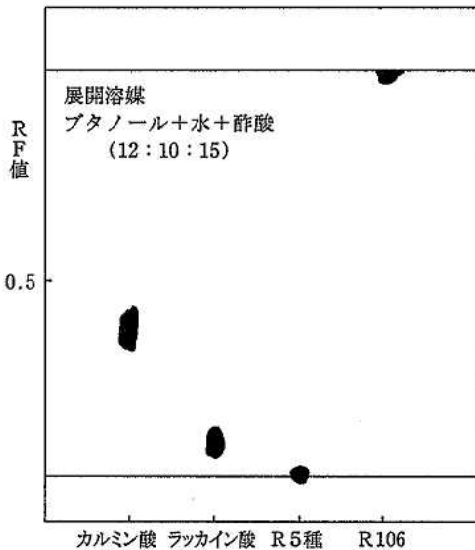


図6 カルミン酸、ラッカイン酸のポリアミド薄層クロマトグラム

色料による妨害を殆ど受けずに分析可能であるが、更に確認のためポリアミド薄層クロマトグラフによる定性試験を行った。

展開溶媒をブタノール+水+酢酸(12:10:15)で展開した時のクロマトグラムを図6に示す。図のようにカルミン酸はRF値0.4付近にラッカイン酸は0.1付近に橙赤色のスポットとして検出された。またカルミン酸は紫外線照射で淡赤色の蛍光が認められた。

同一条件で6種類の赤色タール系色素も展開したが、赤色106号のRF値が1、他の5種のRF値が0という興味ある結果が得られた。このことからポリアミド薄層クロマトグラフによりコチニール色素、ラック色素とタール系赤色色素の区別が可能である。この方法は高速液体クロマトグラフ法による分析で除去できない妨害物質がある場合にも有効でかつ、現場における簡易定性法としても使用できる。

4. ま と め

食品中の天然着色料コチニール色素、ラック色素をイオンペアー高速液体クロマトグラフにより分離定性、定量ができた。鮎に対する添加回収試験では95%以上の良好な回収率が得られた。黒鮎等に見られる黒砂糖由来と思われる妨害物質は高速液体クロマトグラフの移動相の組成比とpHを変化させることにより、除去が可能であった。この分析条件では他の着色料による妨害はなかった。更にポリアミド薄層クロマトグラフによる定性試験を実施することにより、結果の確認を行った。

参 考 文 献

- 1) 食品化学講習会テキスト。平成3年度
- 2) 天然色素ハンドブック 光琳
- 3) 西沢 信：道衛研所報 第35集(1985)

6. 平成5年度食品残留農薬実態調査

須藤由希子 大槻 良子 加藤 玲子
高槻 圭悟 三浦 正隆

キーワード：残留農薬，ジスルホトン，ジメトエート，チオジカルブ，メソミル

平成5年度食品残留農薬実態調査事業の委託を受け、4種の未規制農薬（ジスルホトン，ジメトエート，チオジカルブ，メソミル）について分析法を検討し、17種の農産物の残留実態を調査した。分析結果は、104件すべて検出限界未満であった。

今回用いた分析法は当所独自のものであるが、精度、回収率ともにルーチンワークに適応できるものであった。

1. はじめに

新しく開発された農薬の増加、農産物の輸入増加に伴い、食品中に残留する農薬の安全対策が重要な課題となっている。厚生省では、残留農薬基準設定のため、昭和60年度から計画的に農産物中の未規制農薬の残留実態調査を実施してきている。平成5年度は、27農薬の残留実態調査が行われたが、本県はそのうち4農薬を担当し、17種の農産物104件について残留農薬の分析を実施した。分析法は既存方法^{1) 2) 3)}等を参考に当所独自の方法を組み立て、精度、添加回収等を検討した。

2. 方 法

2.1 調査対象農薬及び農産物

ジスルホトン：〔輸入農産物〕小麦，大麦，小豆，マローファットピース，ブロッコリー，アスパラガス，レタス，たまねぎ，セロリ，ピーマン，かぼちゃ（各4件），にんじん（1件）〔国産農産物〕レタス（8件），にんじん（3件）

ジメトエート：〔輸入農産物〕ブロッコリー，レタス，セロリ，かぼちゃ，ぶどう（各4件），にんじん（1件）〔国産農産物〕にんじん（3件）

チオジカルブ，メソミル：〔輸入農産物〕小麦，ブロッコリー，セロリ，チェリー，バナナ（各4件），にんじん（1件），〔国産農産物〕にんじん（3件）

2.2 試薬及び標準品

ジスルホトン，ジスルホトンスルホキシド，ジスルホトンスルホン，メソミル，チオジカルブ：リーデル・デ・ヘーン社製残留農薬試験用農薬標準品

ジメトエート，メチルチオアセトヒドロキシマート：和光純薬工業(株)製残留農薬試験用農薬標準品

酢酸エチル，n-ヘキサン，アセトニトリル，アセトン，メタノール，無水硫酸ナトリウム：和光純薬工業(株)

製残留農薬試験用

りん酸，エチレングリコール，水酸化ナトリウム，塩酸：和光純薬工業(株)製特級

2.3 装 置

ガスクロマトグラフ：ヒューレットパッカード社製5890シリーズII

FPD(P)：ジスルホトン，ジメトエート

FPD(S)，NPD：メソミル，チオジカルブ

インテグレーター：ヒューレットパッカード社製3396

水素発生器：ジーエルサイエンス(株)製HG-2500

2.4 試料の調整

ジスルホトン，ジメトエートの調製法を図1～3に示した。ジスルホトンの分析については、ジスルホトンと同時に代謝物であるジスルホトンスルホキシド，ジスルホトンスルホンも測定した。

メソミル，チオジカルブの調製法を図4に示した。メソミル，チオジカルブともアルカリ分解後はメチルチオアセトヒドロキシマートになるので、これを標準品としてガスクロマトグラフで定量し、1.54を乗じてメソミル、1.69を乗じてチオジカルブの検出量とした。

2.5 ガスクロマトグラフ分析条件

2.5.1 ジスルホトン，ジメトエート

(1) カラム：DB-1701

(J&W社製，30m×0.25mm，0.25μm)

カラム温度：60℃（2min）-25℃/min-230℃（5min）-25℃/min-250℃（10min）

注入口温度：250℃，検出器温度250℃

キャリアガス（N₂）圧：20psi

スプリットレス注入

(2) カラム：DB-5（J&W社製，30m×0.25mm，1.0μm）

カラム温度：60℃（2min）-25℃/min-190℃（8min）-25℃/min-250℃（8min）

注入口温度：250℃，検出器温度270℃

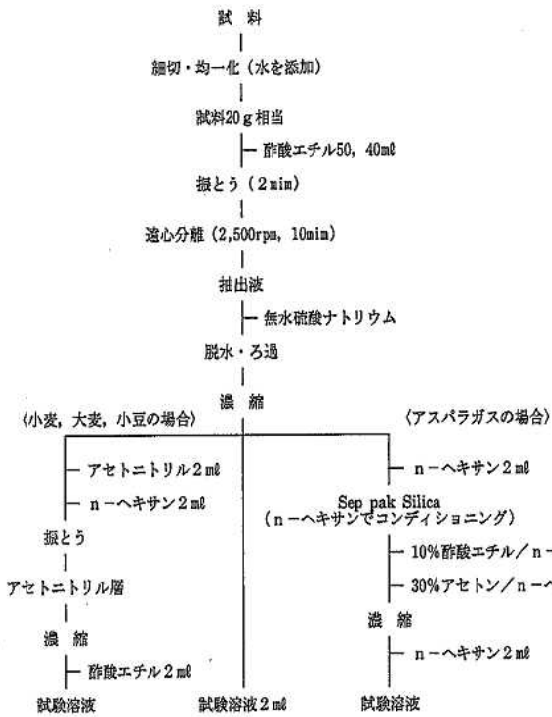


図1 ジスルホトン, ジメトエートの分析法
(小麦, 大麦, 小豆, アスパラガス, プロッコリー, レタス, にんじん, セロリ, ピーマン, かぼちゃ, ぶどうの場合)

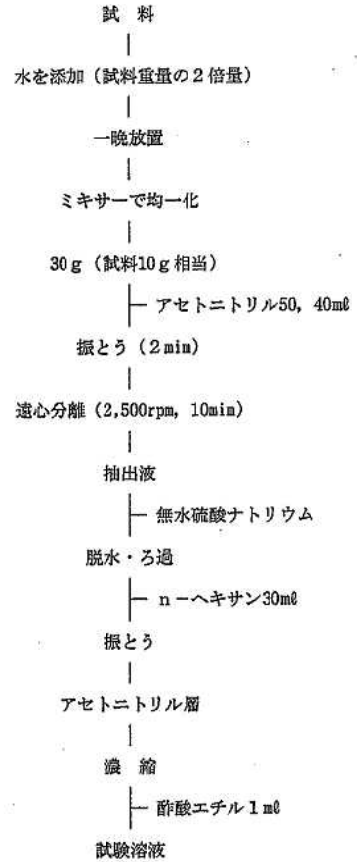


図2 ジスルホトン, ジメトエートの分析法
(マローファットピースの場合)

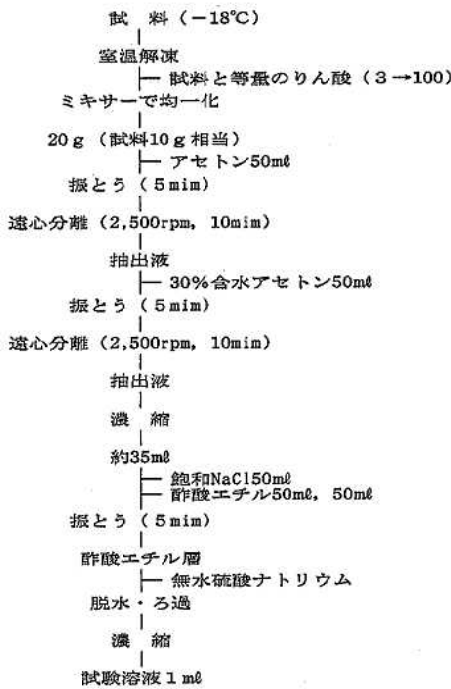


図3 ジスルホトン, ジメトエートの分析法
(たまねぎの場合)

- キャリアガス (He) 圧: 20psi
スプリットレス注入
- (3) カラム: DB-210 (J&W社製, 30m×0.25mm, 0.25μm)
カラム温度: 60°C (2min) -20°C/min-200°C (6.5min) -20°C/min-230°C (9min)
注入口温度: 240°C, 検出器温度240°C
キャリアガス (He) 圧: 20psi
スプリットレス注入
- 2.5.2 メソミル, チオジカルブ
- (1) カラム: DB-FFAP (J&W社製, 30m×0.25mm, 0.25μm)
カラム温度: 80°C (2min) -30°C/min-190°C (5min)
注入口温度: 220°C, 検出器 (FPD) 温度: 220°C
キャリアガス (He) 圧: 18psi
スプリットレス注入

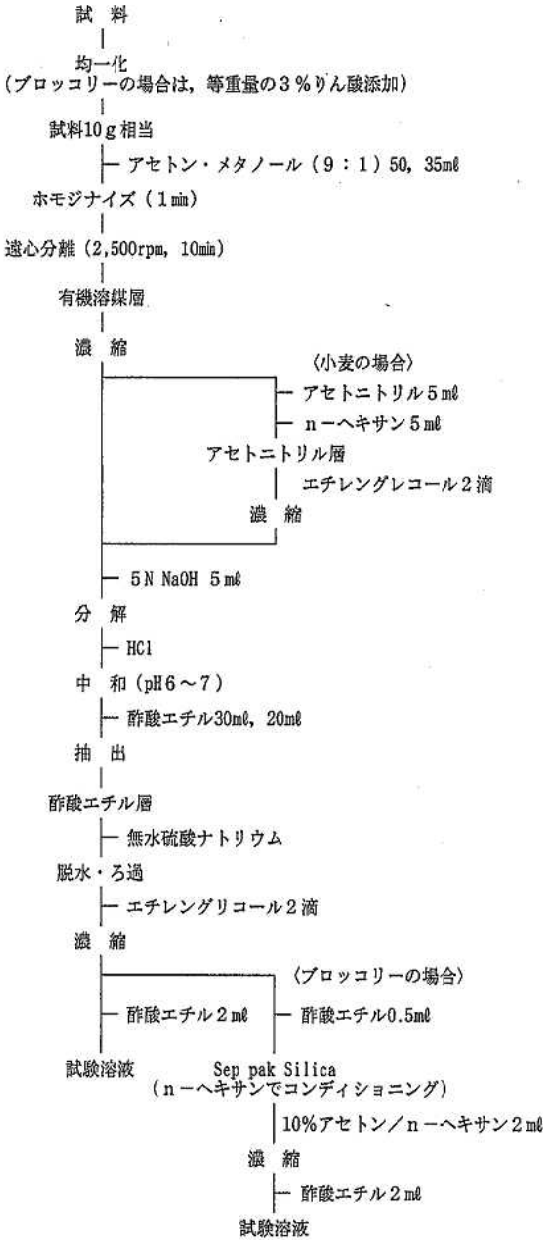


図4 メソミル・チオジカルブの分析法

3. 結果及び考察

分析法の細部について検討した内容は次のとおりである。まず、ジスルホトンの分析に際しては、酢酸エチル溶液中での減少がはやいため、分析操作をすみやかに行う必要があった。抽出には酢酸エチルを用いた¹⁾が、アスパラガスについては妨害ピークが大きく、定量不可能であったため、検討の結果SepPakSilicaで精製することにより、妨害が除去された。マローファットピースは、酢酸エチルで抽出すると抽出液の分離をうまく行うことができず、アセトン抽出後、酢酸エチルに転溶し、アセトニトリル・n-ヘキサン分配する方法を試みたが、ジスルホトンの回収率が20%と低かったため、アセトニトリル抽出を行ったところ良好な回収率が得られた。たまねぎについては、酢酸エチル抽出後アセトニトリル・n-ヘキサン分配することにより妨害ピークが減少し、ジスルホトンスルホキシド付近の妨害が残っていたため、凍結リン酸添加磨砕法²⁾を用いて分析を行った。

次に、メソミル、チオジカルブの分析については、ブロッコリーで、GC-FPD(S)では勿論のこと、GC-NPDでも妨害ピークが多数出て、分析精度が低下する恐れがあったのでクリーンアップ法について今後検討を要する。

また、メチルチオアセトヒドロキシマートをアセトン、酢酸エチル、メタノール、n-ヘキサンの各溶媒に溶かした時のガスクロマトグラフの感度と精度について検討を行った。このうち、n-ヘキサン溶液はガスクロマトグラフの感度が他の溶液の1/3程度まで低下してしまうことがわかった。また、アセトン溶液では、データに若干のばらつきがみられた。酢酸エチル溶液とメタノール溶液は、ほぼ同程度の感度が得られたので、アルカリ分解後の液一液抽出の点も考慮し酢酸エチルを検液用溶媒とした。さらに、メチルチオアセトヒドロキシマートは、溶媒除去の際、溶媒と一緒に揮発しやすいので、ジエチレングレコールをキーパーとして滴下した³⁾。また、濃縮の際の温度は、35~40℃と40~45℃での添加回収を行ったところ、どちらの条件でも回収率にほとんど差のないことがわかったので、45℃以下を採用した。

表1に添加回収試験の結果を示した。ジスルホトン、ジメトエートは、試料に対し、0.005ppm、メソミル、チオジカルブは、0.1ppmとなるように添加したものである。チェリーのメソミル、チオジカルブの回収が悪いが、他は、ほぼ良好な結果が得られた。

図5、図6、図7にジスルホトン、ジメトエートを分析したガスクロマトグラムを、図8、図9にメソミル、チオジカルブを分析したガスクロマトグラムを示した。各農薬の検出限界は、ジスルホトン、ジメトエートが0.005ppm、メソミル、チオジカルブが0.03ppmである。いずれのガスクロマトグラムも分析対象農薬の検出ピーク付近に妨害ピークは認められなかった。これらの分析法により4種の残留農薬を分析したが、104件すべて検

- (2) カラム：DB-FFAP (J&W社製, 30m×0.25 mm, 0.25µm)
 カラム温度：80℃ (2 min) -20℃/min-190℃ (8.5min)
 注入口温度：215℃, 検出器 (NPD) 温度：220℃
 キャリアガス (He) 圧：25psi
 スプリットレス注入

出限界未満であった。これらの分析法は精度、感度ともほぼ良好でルーチンワークに適応し得るものであった。

参 考 文 献

- 1) MINISTRY OF WELFARE, HEALTH AND CULTURAL AFFAIRS. RIJSWIJK-NETHERLANDS: Analytical Methods for Residues of Pesticides, 5th edition (1988)
- 2) 長南隆夫, 食衛誌, 33, 543 (1992)
- 3) PESTICIDE ANALYTICAL MANUAL, VOLUME II Pesticide Reg. Sec. 180. 407

表1 ジスルホトン, ジメトエート, メソミル, チオジカルブの添加回収率 (%)

	ジスルホトン	ジメトエート	メソミル	チオジカルブ
小麦	104		79	64
大麦	94			
小豆	94			
マローファットピース	75			
ブロッコリー	117	90		
アスパラガス	89			
レタス	91	107		
たまねぎ	110			
にんじん	116	126	84	86
セロリ	108	110	93	78
ピーマン	116			
かぼちゃ	84	107		
ぶどう		86		
バナナ			89	74
チェリー			89	45

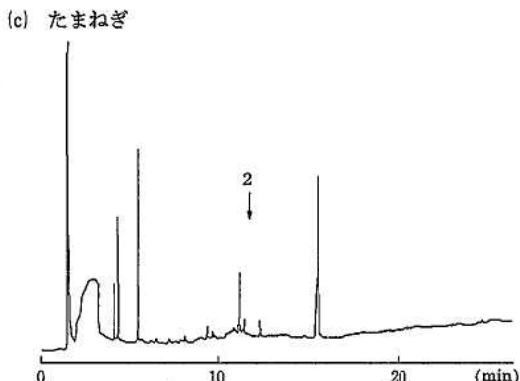
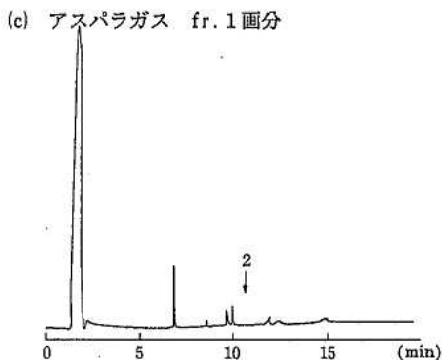
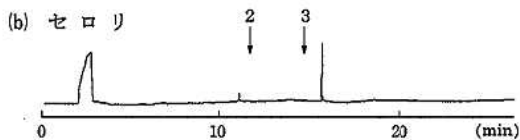
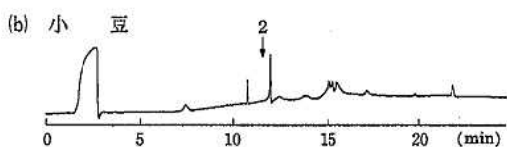
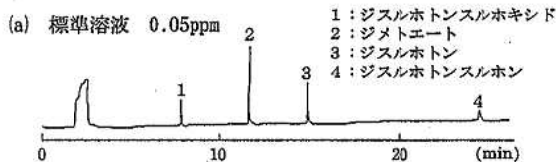
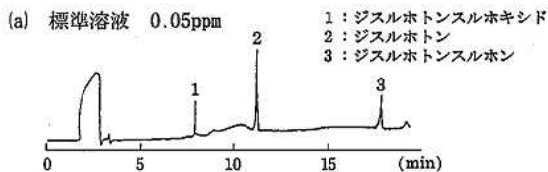
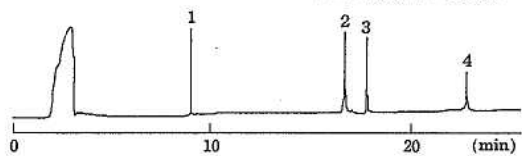


図5 ジスルホトンのガスクロマトグラム (DB-1701)

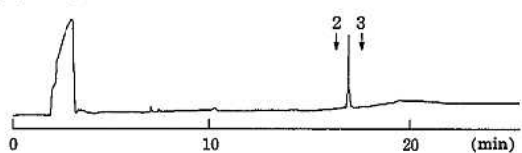
図6 ジスルホトン, ジメトエートのガスクロマトグラム (DB-211)

(a) 標準溶液 0.05ppm

- 1 : ジスルホトンスルホキシド
- 2 : ジメトエート
- 3 : ジスルホトン
- 4 : ジスルホトンスルホン



(b) レタス



(c) マローファットピース

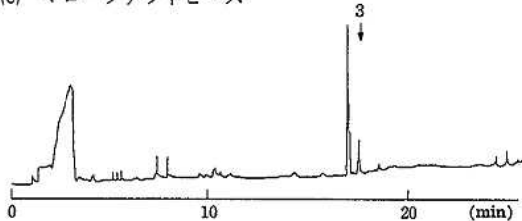
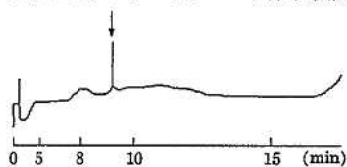


図7 ジスルホトン, ジメトエートのガスクロマトグラム (DB-5)

(a) メチルチオアセトヒドロキシマート標準溶液0.4ppm



(b) ブロッコリー

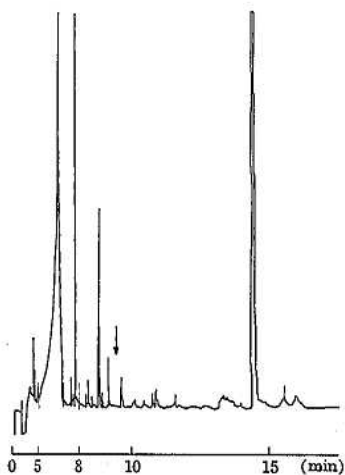
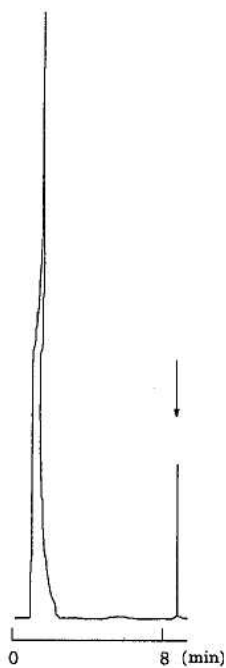
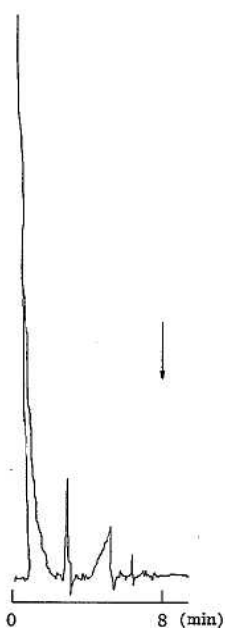


図8 メチルチオアセトヒドロキシマートのガスクロマトグラム (NPD)

(a) メチルチオアセトヒドロキシマート標準溶液 0.05ppm



(b) にんじん



(c) 小麦

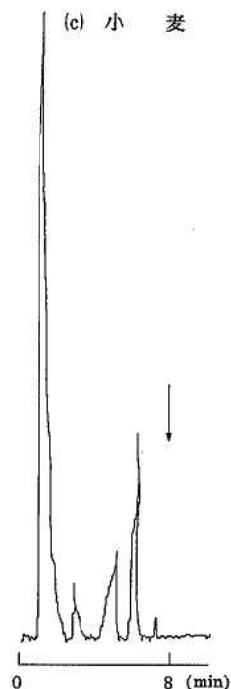


図9 メチルチオアセトヒドロキシマートのガスクロマトグラム (FPD)

7. 浄水処理工程における消毒副生成物について

鈴木 康民* 氏家 愛子 大金 仁一
高橋紀世子 阿部 時男 白地 良一

キーワード：浄水処理，緩速ろ過，急速ろ過，消毒副生成物

同じ河川を水源とし、しかも同一地点から取水している2つの浄水場は、それぞれ急速ろ過、緩速ろ過の異なるろ過方式を採用している。ろ過方式が異なる場合、消毒副生成物の生成にどのような影響を与えるかを、8月、11月、1月の3回調査した。その結果、それぞれの浄水場の浄水中のトリハロメタン、ハロアセトニトリル等消毒副生成物の量に大きな差が認められた。

1. はじめに

本来、水道の処理システムは、清浄な水源から原水を取水することを前提として成立つと言われている。しかしここ数年来、水源である河川や湖沼の水質汚濁により、従来から採用されている浄水処理システムを固定的に運用するのみでは、安全で質の高い水道水を得ることは困難となってきている。このため浄水場では既存の浄水処理システムに加え、高度処理等のプロセスを導入することにより、新しい処理システムを構成することが一般的になってきている。

塩素は、その消毒効果と残留効果に優れ、更に経済的に低コストであることから広く水道水の消毒剤として使用されており、上水道の普及とともに公衆衛生に果たした役割は大きい。しかしながら、塩素は原水に含まれるフミン質等の有機物と反応して、トリハロメタンに代表される消毒副生成物を生成する原因ともなっている。また、これらの中には発ガン性を有する物質もあることから、新たな安全対策が要求されており、画一的な塩素処理を再検討する時期にきているものと思われる。

従来、これら消毒副生成物に関しては、総トリハロメタンが制御目標として規制されていたが、平成4年12月に水道水質基準に関する省令が改正されたことに伴い、総トリハロメタンに加えて個々のクロロホルム、プロモジクロロメタン、ジプロモクロロメタン、プロモホルムについても基準値が定められた。また、将来にわたる水道水の安全を確保するため、監視項目としてホルムアルデヒド、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、泡水クロラール、ジクロロアセトニトリルについても指針値が設定された。このため、今後これらの消毒副生成物についても浄水処理工程における生成実態の把握と低減化対策が大きな課題となっている。

本調査は、水道水の安全確保を目的に平成2年度より6年度までの5ヶ年事業で、浄水場における消毒副生成物の生成機構とその低減化対策について基礎的な調査を行ってきた。本年度は、取水地点は同一であるが急速ろ過と緩速ろ過の異なる浄水システムで浄水処理を行っている2浄水場を対象とし、消毒副生成物の生成を中心に実態調査を行った。

2. 調査内容

2.1 調査項目

- (1) 県内における浄水処理施設のろ過方式および塩素処理方式
- (2) 浄水処理工程と塩素処理
- (3) 浄水処理工程および給水末端の消毒副生成物濃度

2.2 調査対象施設及び採水地点

- (1) 石巻地方広域水道企業団 須江山浄水場（急速ろ過方式）
 - ① 着水井
 - ② 沈澱池
 - ③ 急速ろ過池
 - ④ 浄水池
 - ⑤ 給水末端（矢本町赤井）
- (2) 石巻地方広域水道企業団 大街道浄水場（緩速ろ過方式）
 - ① 緩速ろ過池
 - ② 浄水池
 - ③ 給水末端（石巻市門脇）

* 同一原水であること、並びに後塩素処理であるので着水井、沈澱池を除いた。

2.3 調査月日

平成5年8月24日
平成5年11月8日
平成6年1月31日

* 現宮城県塩釜保健所

2.4 分析項目

水温、残留塩素、pH、色度、濁度、KMnO₄消費量、ジクロロアセトニトリル、トリクロロアセトニトリル、ジブロモアセトニトリル、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ホルムアルデヒド、泡水クロラール、クロルピクリン、総トリハロメタン、クロロホルム、プロモジクロロメタン、ジプロモクロロメタン、プロモホルム

以上19項目

2.5 分析方法

1993年版上水試験法により(表1)の測定器機および分析条件で行った。

3. 調査結果および考察

3.1 県内浄水処理施設のろ過方式および塩素処理方式

県内の上水道52施設のうち日平均浄水量10,000m³以上

のものは12施設、10,000m³未満のものは40施設ある。

規模の小さい日平均10,000m³未満の施設では急速ろ過方式が50%であるのに対し、規模の大きい日平均浄水量10,000m³以上では、急速ろ過方式が83%を占めている。一方、塩素処理の方法を見ると、塩素多消費型の前塩素処理+後塩素処理方式が83%を占めている。(図1)

3.2 浄水処理工程と塩素処理

河川水を原水とする両浄水場の処理工程は、取水口、沈砂池、着水井、凝集沈殿フロック形成池、沈殿池、ろ過池、浄水池、配水池の順となっている。(図2)

須江山浄水場は日平均16,000m³を処理し、着水井で前塩素処理(注入率1.7~2.9ppm)、沈殿池出口で中塩素処理(注入率0.4~0.8ppm)、急速ろ過の後に後塩素処理(0.3~0.8ppm)を行っている。全工程は24時間と大街道浄水場に比べて1/2であるが処理量は1.6倍となっている。

大街道浄水場は日平均9,600m³を処理し、緩速ろ過の

表1 測定機器および分析条件

	装置	前処理	G C 条件
ホルムアルデド	GC-ECD	PFBOA誘導体化	検出器:300℃ 注入方式:スプリットレス カラム:DB-5 注入口:200℃ 60℃(5min)-8℃/min-100℃(0)-40℃/min-250℃(2min)
ハロ酢酸類	GC-ECD	MTBE抽出 ジアゾメタン誘導体化	検出器:250℃ 注入方式:スプリットレス カラム:DB-1 注入口:200℃ 40℃(10)-20℃/min-150℃(2min)
ハロアセトニトリル類 泡水クロラール	GC-ECD	MTBE抽出	検出器:250℃ 注入方式:スプリットレス カラム:DB-624 注入口:200℃ 40℃(0)-5℃/min-75℃(6min)-20℃/min-140℃(3min)
トリハロメタン類	GC-ECD GC-MS	ヘキサン抽出	検出器:250℃ 注入方式:スプリットレスカラム:DB-624 注入口:150℃ 45℃(4min)-10℃/min-120℃(4min) 検出器:280℃ 注入方式:バジ&トラップ カラム:AQATIC 注入口:120℃ 40℃(0)-3℃/min-100℃(0)-5℃/min-220℃(3min)

日平均浄水量10,000m³以上(12施設)ろ過方法

急	急	緩
速	速	速
83%		17%

塩素処理方法

前塩素	中塩素	後塩素	前塩素	後塩素
17%			83%	

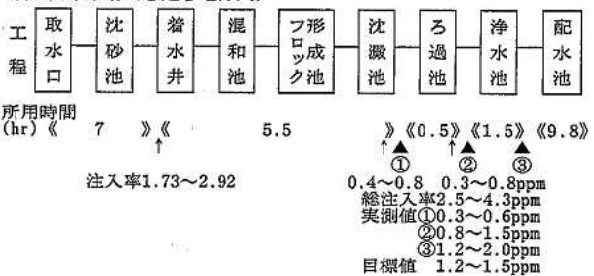
日平均浄水量10,000m³以下(40施設)ろ過方法

急	非	緩	急	緩
速	ろ	速	速	速
50%	過	速	速	速
	32%	13%	5%	

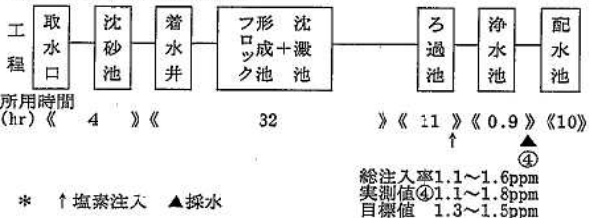
塩素処理方法

前塩素	後塩素	消	前塩素	その他
23%	23%	毒	15%	12%
		23%		

須江山浄水場(急速ろ過方式)



大街道浄水場(緩速ろ過方式)



* ↑塩素注入 ▲採水

図1 県内浄水場のろ過処理および塩素処理方法による分類(平成3年度水道統計:厚生省)

図2 浄水処理の時系列工程と塩素処理

表2 須江山浄水場の工程毎の月別消毒副生成物の生成

単位 $\mu\text{g}/\ell$

採水場所	着水井			沈澱池出口			急速ろ過			浄水池			給水末端		
	8月	11月	1月	8月	11月	1月	8月	11月	1月	8月	11月	1月	8月	11月	1月
採水月	8月	11月	1月	8月	11月	1月	8月	11月	1月	8月	11月	1月	8月	11月	1月
水温(°C)	21.0	11.7	3.0	22.9	11.8	2.0	22.9	11.8	2.0	22.6	11.9	2.3	19.8	16.8	7.0
残留塩素(ml/ℓ)	-	-	-	0.6	0.6	0.3	1.5	0.8	1.0	2.0	1.4	1.2	0.6	0.7	0.7
pH	6.6	7.0	7.3	6.7	6.8	7.3	7.0	6.9	7.3	7.0	7.3	7.3	7.3	7.5	7.6
色度	40	14	19	6	5	7	1	<1	1	<1	<1	1	1	<1	1
濁度	18	3	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
KMnO ₄ 消費量(mg/ℓ)	15	5.2	5.0	5.2	2.4	3.1	4.2	1.9	2.6	4.0	1.8	2.8	4.1	2.2	3.1
ジクロロアセトニトリル	<0.1	<0.1	<0.1	3.7	1.4	0.8	4.6	1.7	1.0	4.6	2.0	1.1	5.1	3.5	1.5
トリクロロアセトニトリル	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ジプロモアセトニトリル	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
ジクロロ酢酸	<0.1	<0.1	<0.1	17	8	4	17	7	5	18	9	5	32	19	8
トリクロロ酢酸	<0.1	<0.1	2	24	10	8	28	9	9	31	13	9	56	26	12
ホルムアルデヒド	1.8	1.0	2.1	9.7	3.3	3.8	7.9	4.3	4.9	9.3	2.9	4.3	13	4.9	6.8
抱水クロラール	<0.3	<0.3	<0.3	4.5	1.7	0.9	6.3	2.0	1.5	6.3	2.6	1.5	11	8.4	3.4
クロルピクリン	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.7	<0.5
総トリハロメタン	<0.1	<0.1	<0.1	29	15	9.7	36	17	11	37	20	11	71	63	27
クロロホルム	<0.1	<0.1	<0.1	23	11	4.1	28	12	4.7	29	14	4.8	57	50	12
プロモジクロロメタン	<0.1	<0.1	<0.1	4.7	3	3.6	5.8	3.7	4.1	6	4	4.1	10	10	10
ジプロモクロロメタン	<0.1	<0.1	<0.1	1.5	1.4	2	1.8	1.6	2.1	2	2	2.1	4	3	4.7
プロモホルム	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3

表3 大街道浄水場の工程毎の月別消毒副生成物の生成

単位 $\mu\text{g}/\ell$

採水場所	着水井			沈澱池出口			緩速ろ過			浄水池			給水末端		
	8月	11月	1月	8月	11月	1月	8月	11月	1月	8月	11月	1月	8月	11月	1月
採水月	8月	11月	1月	8月	11月	1月	8月	11月	1月	8月	11月	1月	8月	11月	1月
水温(°C)	22.5	11.7	2.8	22.5	12.6	4.0	22.8	11.9	3.0	23.1	12.7	1.5	21.3	15.3	5.6
残留塩素(ml/ℓ)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.8	1.8	1.1	0.8	1.4	0.8
pH	7.3	7.5	7.5	7.2	7.5	7.5	7.1	7.4	7.4	7.1	7.4	7.4	7.1	7.3	7.4
色度	35	16	17	7	5	3	4	1	1	3	<1	1	<1	1	<1
濁度	18	2	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
KMnO ₄ 消費量(mg/ℓ)	14	5.0	2.2	5.6	2.9	7.0	3.5	2.0	2.6	2.5	1.4	5.3	2.0	1.6	2.6
ジクロロアセトニトリル							<0.1	<0.1	<0.1	0.4	0.2	0.2	1.5	0.8	0.3
トリクロロアセトニトリル							<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ジプロモアセトニトリル							0.2	<0.1	<0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2
ジクロロ酢酸							<0.1	<0.1	<0.1	1	<0.1	<0.1	2	3.0	1
トリクロロ酢酸							<0.1	<0.1	<0.1	5	<0.1	1	7	6.0	2
ホルムアルデヒド							1.2	1.1	<0.1	3.7	1.4	3.4	7.9	2.2	3.4
抱水クロラール							<0.3	<0.3	<0.3	0.3	<0.3	<0.3	1.6	0.9	0.4
クロルピクリン							<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
総トリハロメタン							<0.1	<0.1	<0.1	8	2.6	1.8	20	13	7.5
クロロホルム							<0.1	<0.1	<0.1	4	0.5	0.4	13	6	2
プロモジクロロメタン							<0.1	<0.1	<0.1	2	1	0.5	5	4	1.7
ジプロモクロロメタン							<0.1	<0.1	<0.1	2	1	0.8	2	3	3.4
プロモホルム							<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	<0.1	0.1	0.4

原水は須江山浄水場と同一であるため、着水井・沈澱池出口の消毒副生成物の測定は省く

後に塩素処理（注入率1.1~1.6ppm）を行っている。全処理工程47時間のうち沈澱池に21時間、緩速ろ過に11時間を要している。

塩素注入量と残留塩素の実測値や管理目標値から通常の塩素消費量を推測すると須江山浄水場においては沈澱池で1.4~2.3ppm、ろ過池で0.4~0.8ppm、浄水池で0.4ppmとなり合計2~4ppm消費している。これに対して大街道浄水場では浄水池において0.2ppm程度消費されるのみである。

3.3 浄水処理工程および給水末端の消毒副生成物

3.3.1 消毒副生成物濃度（表2、表3）

須江山浄水場は大街道浄水場に比べてトリハロメタンの生成量が多い。

トリハロメタンとしてはクロロホルム、プロモジクロロメタン、ジプロモクロロメタンが検出されたがプロモホルムは極めて微量であった。（図3）

総トリハロメタン生成量を須江山浄水場の浄水池と比較すると、8月は大街道浄水場の4.6倍となっている。このことは、処理工程において浄水池までの前駆物質の除去方法（ろ過方式）および塩素処理方式の違い（大街道浄水場は後塩素処理）によるものと考えられる。

須江山浄水場は着水井、沈澱池出口、急速ろ過後にそれぞれ前塩素、中塩素、後塩素処理を行っているが、ク

ロホルムの生成量は前塩素処理後（沈澱池出口）から浄水池までの間、あまり増加していない。しかし配水池を経由して給水末端に至るまでには約2倍に増加している。給水末端である矢本町赤井までの到達日数は使用水量が少ないこともあり2週間程度かかる。また、この間には石綿セメント管が敷設されている箇所もあるため、平成3年度の調査結果と同様にpHもやや高く、時間の経過とともにトリハロメタン中間生成物の加水分解が促進されたものと考えられる。

また、季節によって生成量が異なり、8月は1月の約5倍となっている。これは着水井のKMnO₄消費量、色度の値から原水中のフミン質濃度の差によるものと考えられるが、水温差による反応速度の大小も大きく影響しているものと考えられる。

ハロ酢酸もトリハロメタンと同様に須江山浄水場での生成量が多い。（図4）

処理工程および季節変動による生成はクロロホルムの生成パターンと良く類似している。このことはハロ酢酸の生成が消毒副生成物の塩素反応経路に由来するものと考えられる。

ハロアセトニトリルもトリハロメタンと同様に須江山浄水場での生成量が多い。（図5）

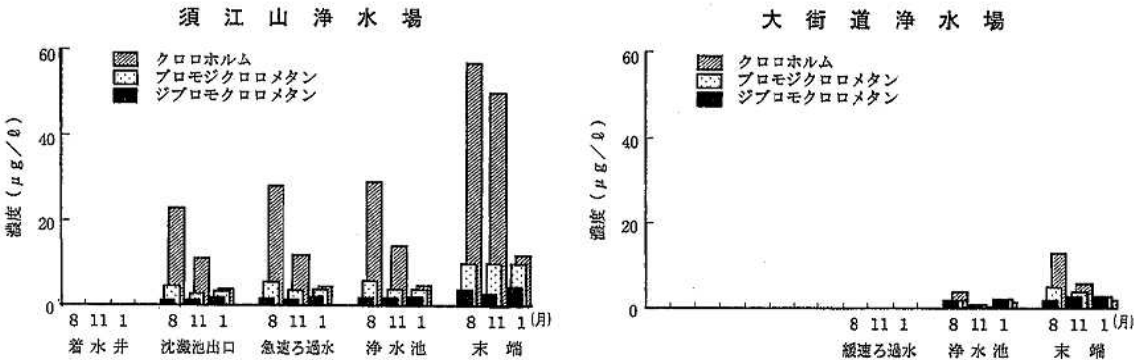


図3 浄水処理工程および給水末端の消毒副生成物(1)

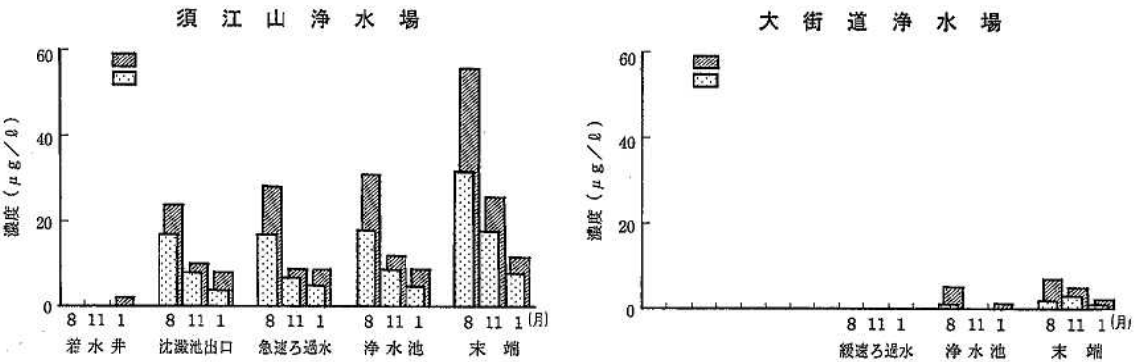


図4 浄水処理工程および給水末端の消毒副生成物(2)

ハロアセトニトリルはジクロロアセトニトリル、ジプロモアセトニトリルが検出されたがトリクロロアセトニトリルは検出されなかった。

ホルムアルデヒド、泡水クロラールもトリハロメタン類と同様に須江山浄水場での生成量が多い。(図6)

ホルムアルデヒドは、水中の有機炭素がオゾンによる酸化で生ずると言われており、季節にかかわらず着水井において1~2ppb検出された。給水末端では増加するものの水温の影響は認められなかった。一方、泡水クロラールはクロホルムの生成パターンと良く類似していた。

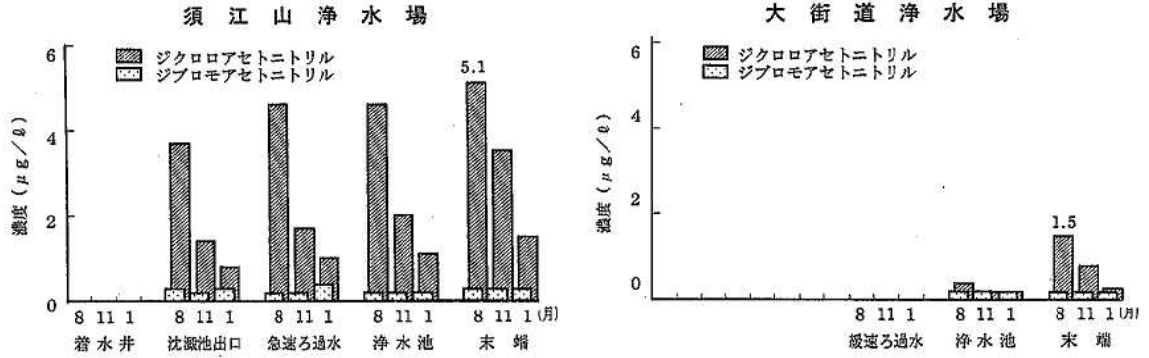


図5 浄水処理工程および給水末端の消毒副生成物(3)

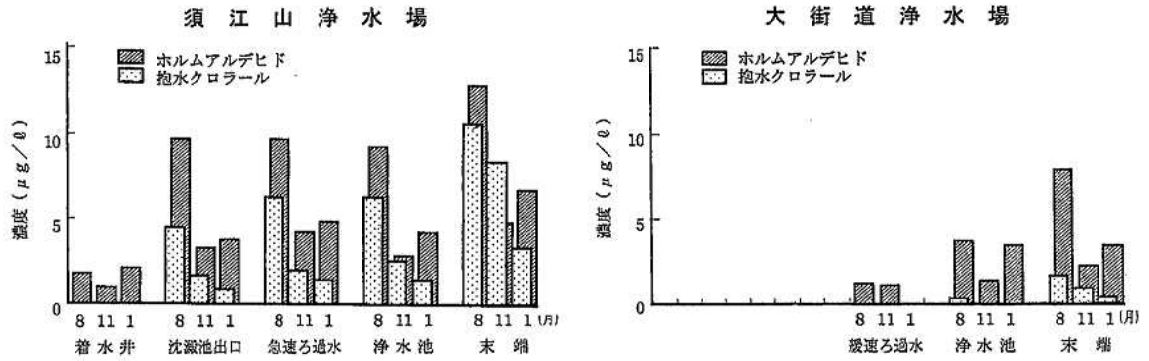


図6 浄水処理工程および給水末端の消毒副生成物(4)

3.3.2 消毒副生成物の季節変動

処理工程で生成する消毒副生成物の総量を両浄水場の浄水池と給水末端において比較すると、各月とも給水末端で1.8~2.4倍の増加を示している。ただし、大街道浄水場の11月は5.9倍となっている。これは浄水池においてハロ酢酸、泡水クロラールが検出されず給水末端で検出されたことによる。なお、大街道浄水場の浄水池で、1月の生成量が11月に比較して若干高いのは、1月は11月より水温が低く、緩速ろ過層中の生物活性が低下したために、消毒副生成物の前駆物質が減らなかったためと考えられる。(表4)

また、浄水場間において生成量を比較すると、11月を除いて須江山浄水場が大街道浄水場の約5倍となっている。

3.3.3 含塩素および含臭素消毒副生成物

両浄水場の浄水池において、消毒副生成物の構成割合(表5)を見てみると、両浄水場ともクロロホルム、ト

表4 消毒副生成物の季節変動

単位: $\mu\text{g}/\theta$

	須江山浄水場			大街道浄水場		
	8月	11月	1月	8月	11月	1月
採水時期	8月	11月	1月	8月	11月	1月
水温 $^{\circ}\text{C}$	23	12	2.3	23	13	1.5
a 浄水池	110	50	32	19	4.4	6.6
b 末端	190	130	59	40	26	15
b / a	1.7	2.6	1.8	2.2	5.9	2.2

リクロロ酢酸の構成割合が大きい。また、大街道浄水場ではこれら2物質に加えてホルムアルデヒド、プロモジクロロメタン、ジプロモクロロメタンの構成割合が大きく、須江山浄水場ではジクロロ酢酸の割合が大きいことがわかる。

これらの物質を含臭素消毒副生成物と含塩素消毒副生成物に分けて見てみると、臭素化反応は塩素化反応に比

表5 浄水池および給水端末の消毒副生成物構成割合

			ジクロロアセ トニトリル	ジプロモアセ トニトリル	ジクロ ロ酢酸	トリクロ ロ酢酸	ホルムア ルデヒド	抱水ク ロラール	クロロ ホルム	プロムジ クロメタン	ジプロモ クロメタン	プロモ ホルム
大 街 道 浄 水 場	8月	浄水池	2	1	6	27	20	2	22	10	10	<1
		末端	4	<1	5	18	20	4	32	12	5	<1
	11月	浄水池	5	5	<1	<1	31	<1	11	23	23	2
		末端	3	<1	11	22	9	4	24	16	11	<1
大 街 道 浄 水 場	1月	浄水池	2	2	<1	1	30	<1	14	20	20	2
		末端	2	1	6	13	20	3	14	19	19	3
	須 江 山 浄 水 場	8月	浄水池	4	<1	17	29	9	6	27	6	2
末端			3	<1	17	30	7	6	30	5	2	<1
11月		浄水池	4	<1	18	26	6	6	28	8	4	<1
	末端	3	<1	15	20	4	7	40	8	3	<1	
8月	浄水池	3	<1	16	28	13	5	15	13	7	<1	
	末端	3	<1	14	20	12	6	20	17	8	<1	

単位(%)

較して反応性が高く、また、塩素化反応とは異なる反応部位が存在していると言われている。また、一度臭素化されると塩素化されにくい特性がある。このため、含臭素消毒副生成物は一定の濃度以下にならないと言われている。両浄水場は含臭素消毒副生成物において比較してみると、前述のように、大街道浄水場は須江山浄水場に対して、プロモジクロロメタン、ジプロモクロロメタン、プロモホルム等含臭素消毒副生成物の構成割合が大きいことがわかる。これは、大街道浄水場が緩速ろ過方式による後塩素処理を実施しているため、塩素処理をする時点における前駆物質（フミン酸等）濃度が須江山浄水場と比較して低くなるため、臭素/フミン質の値は逆に高くなる。このため、消毒副生成物の総量は少なくなるが含臭素消毒副生成物の割合が大きくなるものと考えられる。

3.3.4 消毒副生成物の相互の相関

クロロホルム、ハロ酢酸（ジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸の合計）、ハロアセトニトリル（ジクロロアセトニトリル、トリクロロアセトニトリルとジプロモアセトニトリルの合計）、抱水クロラールの4項目について3度の調査結果を基に、それぞれ浄水場ごとに項目間の相関を図7、図8に示した。

両浄水場とも、クロロホルム～ハロ酢酸、クロロホルム～抱水クロラール、ハロ酢酸～抱水クロラールについて高い相関が認められた。クロロホルム～ハロアセトニトリルについては、須江山浄水場においてのみ相関が認められた。このことは消毒副生成物の生成反応の一つと言われている「Rookの提唱するレゾルシノールとフルボ酸の塩素化反応経路」を間接的に裏付けているものと考えられる。

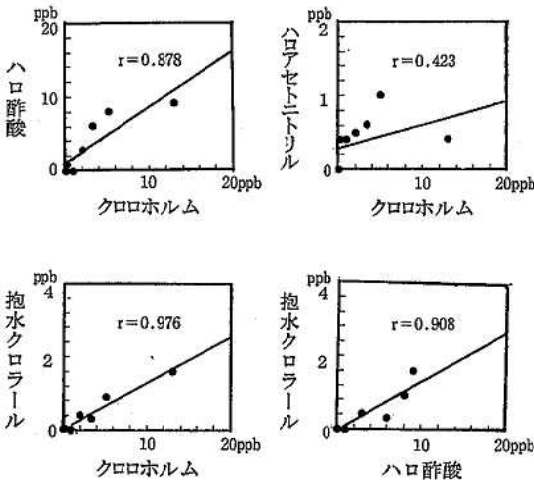


図7 大街道浄水場の各消毒副生成物間の相関

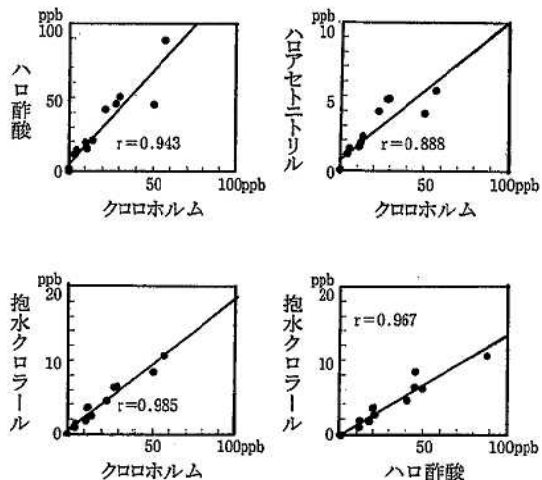


図8 須江山浄水場の各消毒副生成物間の相関

4. ま と め

同一河川を原水としながら、浄水処理方法の異なる須江山浄水場と大街道浄水場において、トリハロメタンをはじめ、監視項目に指定された消毒副生成物濃度およびその他の消毒副生成物濃度について実態調査を行った。

- (1) 各消毒副生成物の生成量の最も多い8月の浄水池においてその構成割合をみると、大街道浄水場ではトリクロロ酢酸、クロロホルム、ホルムアルデヒド、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタンの順に大きく、須江山浄水場ではトリクロロ酢酸、クロロホルム、ジクロロ酢酸の順に大きい。
- (2) 須江山浄水場の処理工程別季節別の消毒副生成物の生成状況を見ると、クロロホルム、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、抱水クロラールがほぼ同一の生成パターンを示していた。また、これらの消毒副生成物相互の相関性が高いことから、消毒副生成物の生成反応の一つと言われている「Rookの提唱するレゾルシノールとフルボ酸の塩素化反応経路」に由来するものと考えられた。
- (3) 大街道浄水場と須江山浄水場の消毒副生成物の生成量の差は、処理方法の違いによるものと考えられた。大街道浄水場では、着水井からフロック形成、沈澱、緩速ろ過までの浄水工程に約36時間を要しており、そのうち11時間は緩速ろ過処理を行っている。ここでは、ろ過膜による生物化学的酸化作用と吸着作用などによって、消毒副生成物前駆物質が効率よく除去されているものと考えられる。また、その後塩素処理が行われるため、塩素との接触時間も短く消毒副生成物および中間生成物の生成が少ないものと考えられる。一方、須江山浄水場では前塩素処理を実施しているため、フミン酸等の消毒副生成物前駆物質が除去されずに塩素処理されることになる。また中塩素、後塩素処理が行われているため塩素との接触時間も長く、このため消毒副生成物の生成量が多くなるものと考えられる。
- (4) 大街道浄水場の浄水池における含臭素消毒副生成物の構成比は、須江山浄水場に比べ大きい割合を示している。臭素イオンは通常の凝集沈殿やろ過処理では減少しないと言われており、両浄水場の原水水質が同一であるとするならば浄水処理に方式に関わらずほぼ一定濃度の臭素イオンが浄水中に存在している

はずである。このため塩素処理によって生成する含臭素消毒副生成物の比率もほぼ同程度の割合になるものと考えられる。しかしながら上記のように両浄水場に差が生じたのは、塩素処理がなされる時点での前駆物質の差によるものと推察される。前駆物質であるフミン酸等の除去が十分に行われていると推察される大街道浄水場においては、消毒副生成物の生成量は少なくなるが臭素イオン比（臭素イオン／フミン酸濃度）が高くなるため、含臭素消毒副生成物の割合が大きくなるものと考えられる。

- (5) 調査項目のうち水質基準値、指針値を越える項目はなかったがクロロホルム等は塩素との接触時間、pHおよび水温等によっては給水末端において高い濃度になりえることがわかる。このため消毒副生成物を抑制するためには高度浄水処理システムの導入もさることながら、水源の水質によっては緩速ろ過等の既存方式を再評価する必要がある。また前駆物質の除去方法並びに塩素処理の方法を再検討し消毒副生成物の浄水処理工程での生成を極力抑制する必要がある。

終わりに本調査を実施するにあたり、協力いただいた石巻広域水道企業団須江山浄水場、大街道浄水場及び関係機関の皆様へ感謝します。

参 考 文 献

- 1) 高橋紀世子：宮城県保健環境センター年報 10, 66-72 (1992)
- 2) 松原英隆ほか：水環境学会誌 17, 1 50-59 (1994)
- 3) 惣名史一ほか：第44回全国水道研究発表会 756-758 (1993)
- 4) 厚生省監修：水道施設設計指針 解説 日本水道協会 (1990)
- 5) 厚生省：平成3年度水道統計 水質編 74-2 (1992)
- 6) 丹保憲仁：水道水とトリハロメタン 技法堂出版 (1983)
- 7) 真柄泰基：飲料水とトリハロメタン制御 公害対策技術同友会 (1983)
- 8) 梶野勝司：水道における有機塩素化合物の生成過程とその制御に関する研究 (1981)

8. 水道水質基準および監視項目に係わる農薬13種の固相抽出法 溶出溶媒の検討

氏家 愛子 阿部 時男 白地 良一

キーワード：農薬，固相抽出，一斉分析

水中農薬分析の公定法（厚生省令）で固相抽出法の溶出溶媒に採用されているジクロロメタンは、同時に発癌性の疑いがある物質として水質基準項目に指定されている。このような物質を環境分析に使用することは望ましくないため、代替品として、農薬分析に汎用されている有機溶媒のうち、アセトン、n-ヘキサン/酢酸（1：1）、酢酸エチル、ジエチルエーテルについて検討を行った。この結果、ジエチルエーテルを使用することにより水質基準項目および監視項目13種の農薬について高い回収率が得られた。

また、GC-MSを揮発性有機炭素化合物分析（パージ&トラップ）と共用することによる煩雑さを解消するためにも、水道水中の農薬のスクリーニング法として、ECDおよびNPD検出器同時使用のGC分析が有効であった。

1. はじめに

近年、水田や畑等農耕地に散布される農薬や、ゴルフ場で散布される農薬等による環境汚染が社会問題化している。このような状況下で、平成2年5月に、環境庁および厚生省では、ゴルフ場で使用する農薬21物質について、暫定指導指針値および暫定水質目標値を設定し、翌年7月には、新たに9物質の追加を行った。また、平成4年12月には、水道水質基準に関する省令の改正により農薬4物質が水質基準項目に、更に、水道環境部長通知により11物質が監視項目に設定されて、水道水質監視の強化がなされることになった。また、平成5年3月に水質汚濁防止法に係わる環境基準の一部改正により上記物質が追加され、同年12月には同法施行令が一部改正されて、排水基準に4物質が追加指定された。しかし、2物質（1,3-ジクロロプロペン、チウラム）を除く13物質の公定分析法として採用された固相抽出法（厚生省令）では、同時に基準物質として指定されたジクロロメタンを使用する方法¹⁾になっており、クリーンルームのない分析室では、コンタミネーションの原因となることや、発癌性の疑いがあるジクロロメタンを環境分析に使用することは不適当と考えられた。ジクロロメタンによる抽出については、奥村ら²⁾が140種の農薬のうち137種について満足のいく回収率が得られたという報告をしており、多種類の農薬を一斉分析する際、固相抽出についても、ジクロロメタンを溶出溶媒とした検討^{3) 4) 5)}が多くなされているが、他の溶媒を使用する固相抽出の検討報告は少ない⁶⁾。筆者らは、固相抽出法による一斉分析について、ジクロロメタン以外の溶媒を使用する固相抽出について回収実験を行い、同時に、GC-MS分析を行う前のスクリーニング法として、ECD、NPD検出器同時使用のGC

分析⁷⁾を行ったので、合せて報告する。

2. 実験方法

2.1 装置等

- (1) 固相カートリッジ：日本ミリポアリミテッド社製，Sep Pak plus PS-2
- (2) 濃縮装置：ウォーターズ社製，Sep-Pak Concentrator System Controller
- (3) ガスクロマトグラフ：ヒューレッドパッカー社製，5890 SERIES II
- (4) 質量分析計：ヒューレッドパッカー社製，5971 SERIES
- (5) オートサンプラー：ヒューレッドパッカー社製，7673

2.2 試薬等

- (1) 標準原液：和光純薬工業製標準原末13種（ジクロロボス，フェノブカルブ，シマジン，クロロタロニル，プロパザミド，ダイアジノン，イプロベンホス，フェニトロチオン，ベンチオカーブ，イソプロチオラン，イソキサチオン，クロルニトロフェン，EPN）をそれぞれ、約50mgを正確に0.1mgまで秤取り、アセトン50mlに溶解。（ただし、シマジンは、10mgを100mlに溶解。）
- (2) 標準混合溶液：上記原液から各農薬の水質基準値および指針値の10倍（以下STD 1）、20倍（以下STD 2）、100倍（以下STD 3）の濃度にアセトンで希釈。
- (3) アセトン，n-ヘキサン，ジエチルエーテル，酢酸エチル，ジクロロメタン：残留農薬試験用1000，和光純薬工業製

(4) 硫酸ナトリウム(無水)：残留農薬試験用，和光純薬工業(株)，700°C，2 Hr加熱処理したもの。

2.3 固相抽出

検討にはアセトン，n-ヘキサン，酢酸エチル，ジエチルエーテルの4溶媒を用いた。カートリッジは，それぞれの溶媒5mlおよび精製水5mlで活性化してから使用した。添加回収実験は，Millipore Milli-RO15により精製した水または河川水200mlに標準混合溶液2mlを添加して行った。抽出フローを，図1に示した。

2.4 GC-MS(SIM)測定条件

スプリットレス注入法(パーズ開始時間1.5min)
 カラム：Ultra I (0.2mm×25m，膜厚0.11μm)
 カラム温度：50°C(2min)→140°C(2min)→210°C(0min)→270°C(3min)，昇温速度：1段目15°C/min，2段目10°C/min，3段目30°C/min
 注入口温度：200°C
 トランスファーライン温度：300°C
 カラムガス流量：He，1.0ml/min(40cm/min)
 イオン化エネルギー：70eV

3. 結果および考察

3.1 アセトンによる溶出

標準混合溶液(STD2，STD3)それぞれ2mlを精製水200mlに添加し，Sep-Pakに通水，脱水後，アセトンで溶出しGC-MS(SIM)分析による回収実験を行った。また，アセトン溶出後のカートリッジを再度，ジクロロメタンで溶出し，合せて結果を表1に示した。

アセトンのみによる回収率は，クロロニトロフェン(以下CNP)が31~34%で低い値であった。同じカートリッジを再度ジクロロメタンで溶出し，先のアセトンの回収率と合わせると，CNPの回収率は60~62%に上昇した。水質汚濁防止法による固相抽出法は，アセトンによる溶出⁹⁾となっているが，監視項目のCNPについては，回収率が不十分と考えられた。また，いずれの溶媒でも同様であるが，通水後の固相の脱水が不十分であると回収率のバラツキが大きくなる傾向があるが，アセトンの場合，水の溶解度が高いので通水後に十分に脱水する必要はある。

3.2 n-ヘキサン/酢酸エチル(1:1)による溶出

標準混合溶液STD3を2ml，精製水200mlに添加し，Sep-Pakに通水，脱水後，n-ヘキサン/酢酸エチル(1:1)により溶出した結果を表2に示した。

回収率は，ジクロロボスが29%で低かった他は，80~116%と高い値が得られた。

3.3 酢酸エチルによる溶出

標準混合溶液STD3を2ml，精製水200ml及び河川水200mlに添加し，Sep-Pakに通水，脱水後，酢酸エチルにより溶出した結果を表3に示した。

精製水での回収率は，CNPが57%，EPNが74%で若干低かったが，他の物質の回収率は85~102%と高い値

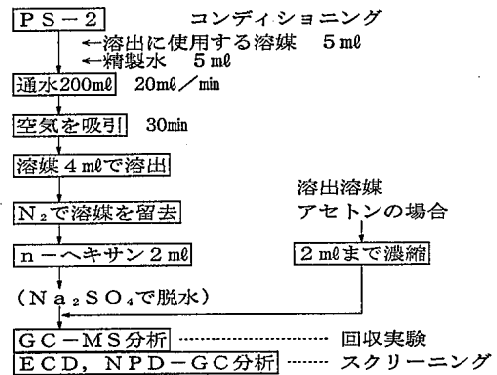


図1 固相抽出フローシート

表1 アセトン溶出による回収率 (%)

農薬名	精製水に添加 STD2, n=2		精製水に添加 STD3, n=2	
	平均	+ジクロロメタン抽出	平均	+ジクロロメタン抽出
ジクロロボス	64	64	77	77
フェノブカルブ	63	63	71	71
シマジン	67	67	70	70
クロロタロニル	89	89	84	85
プロピザミド	68	68	72	72
ダイアジノン	78	78	78	78
イプロベンホス	79	79	76	76
フェニトロチオン	75	75	79	79
ベンチオカーブ	78	78	77	82
イソプロチオラン	93	93	93	93
イソキサチオン	80	89	65	74
クロロニトロフェン	34	49	31	61
E P N	66	66	54	66

表2 n-ヘキサン/酢酸エチル(1:1)溶出による回収率 (%)

農薬名	精製水に添加 n=3	
	平均	C. V.
ジクロロボス	29	1.1
フェノブカルブ	91	2.5
シマジン	81	2.1
クロロタロニル	111	1.6
プロピザミド	116	1.4
ダイアジノン	107	1.7
イプロベンホス	111	2.2
フェニトロチオン	97	3.2
ベンチオカーブ	92	1.5
イソプロチオラン	95	2.1
イソキサチオン	101	6.4
クロロニトロフェン	87	4.9
E P N	80	2.7

表3 酢酸エチル溶出による回収率 (%)

農 薬 名	精製水に添加 n=6		河川水(a)に添加 n=3	
	平均	C.V.	平均	C.V.
ジクロロボス	87	5.3	75	7.0
フェノブカルブ	90	5.3	77	7.5
シマジン	75	18.6	65	7.7
クロタロニル	95	6.8	68	8.7
プロピザミド	96	7.3	78	7.1
ダイアジノン	82	11.1	66	6.8
イプロベンホス	92	7.1	78	7.1
フェニトロチオン	92	6.8	64	6.5
ベンチオカーブ	83	3.6	58	6.5
イソプロチオラン	89	4.7	71	7.5
イソキサチオン	89	11.2	39	4.7
クロルニトロフェン	57	3.1	14	0.9
E P N	73	4.9	25	3.2

が得られた。大橋ら⁶⁾は、PS-2と同じポリスチレン系の固相であるSep Pak plus PS-1を用い、酢酸エチルを溶出溶媒とした回収実験でCNP, EPNも含めてほぼ100%の高い回収率を報告している。

河川水(a)—主なSSが無機質—での添加回収実験は、GS-25でろ過後Sep-Pakに通水したものであり、ろ過操作によって、全体的に回収率が低下しており、フェニトロチオン、ベンチオカーブ、イソキサチオン、CNP, EPNで顕著であった。

3.4 ジエチルエーテルによる溶出

標準混合溶液STD3を2ml, 精製水200ml及び河川水200mlに添加し、Sep-Pakに通水、脱水後、ジエチルエーテルにより溶出した結果を表4に示した。

精製水での回収率は、前述の溶媒と比較して、86~114%と全体的に高い値が得られた。エーテル中の過酸化物質により酸化されやすい物質もあることから、一斉分析に

表4 ジエチルエーテル溶出による回収率 (%)

農 薬 名	精製水に添加 n=6		河川水(a)に添加 n=3		河川水(b)に添加 n=3		ろ紙からの回収	
	平均	C.V.	平均	C.V.	平均	C.V.	平均	C.V.
ジクロロボス	86	11.3	92	3.1	74	5.7	0	0.0
フェノブカルブ	95	10.2	100	3.1	80	3.6	2	1.8
シマジン	103	9.5	107	3.7	91	7.0	7	4.1
クロタロニル	105	4.4	86	5.2	80	2.8	12	0.6
プロピザミド	113	8.1	111	4.0	98	3.9	0	0.0
ダイアジノン	102	7.1	95	2.4	88	2.2	1	1.7
イプロベンホス	107	7.0	106	3.2	94	2.4	2	1.0
フェニトロチオン	114	7.2	98	5.8	82	2.3	12	0.7
ベンチオカーブ	96	7.0	81	2.8	68	1.1	14	1.8
イソプロチオラン	92	6.0	87	4.1	78	2.6	8	0.2
イソキサチオン	105	9.6	50	3.2	46	3.3	38	6.8
クロルニトロフェン	93	5.4	22	1.1	13	2.1	50	7.2
E P N	86	5.3	26	0.8	11	0.3	41	7.5

表5 河川水(b)をろ過したろ紙からの回収率 (%)

農 薬 名	アセトン n=3		ヘキサン n=3	
	平均	C.V.	平均	C.V.
ジクロロボス	0.0	0.0	0.0	0.0
フェノブカルブ	1.0	0.0	1.5	1.8
シマジン	0.0	0.0	6.6	4.1
クロタロニル	6.7	0.3	12.4	0.6
プロピザミド	0.6	0.7	0.0	0.0
ダイアジノン	2.8	1.6	1.5	1.7
イプロベンホス	0.0	0.0	1.6	1.0
フェニトロチオン	9.0	1.0	12.0	0.7
ベンチオカーブ	12.1	1.0	14.4	1.8
イソプロチオラン	4.0	0.1	7.5	0.2
イソキサチオン	38.4	8.6	38.3	6.8
クロルニトロフェン	58.3	9.9	50.3	7.2
E P N	49.1	8.7	41.4	7.5

エーテルを使用することの疑問を呈する報告²⁾もあるが、13種の回収実験では問題がなかった。

また、河川水(a)での添加回収実験では、酢酸エチルと同様、ろ過操作によるイソキサチオン、CNP, EPNの回収率の低下が顕著であった。

そこで、藻類等有機質の多い河川水(b)での添加回収実験では、アセトン及びn-ヘキサンでろ紙からの抽出操作を作った。抽出は、超音波抽出後、遠心分離により行った。表5でみるように、アセトン、n-ヘキサンの抽出率はわずかであり、ろ過操作でろ紙上に残留する割合の多いベンチオカーブ、イソプロチオラン、イソキサチオン、CNP, EPNは、ろ紙から抽出することによって、回収率の上昇が認められた。しかし、CNPおよびEPNは、ろ紙からの回収操作を加えても、50~60%程度に止まった。

4. NPD, ECD検出器同時使用のGCによるスクリーニング

水道水の基準項目や監視項目分析では、同時に何十種類もの物質を迅速に分析しなければならない状況にある。そこで、筆者らが既に報告⁷⁾したNPD, ECD同時使用のGC分析を水道水中の農薬分析に応用し、PS-2で固相抽出した試料をスクリーニングすることにより、GC-MSを、揮発性有機炭素化合物の分析(P&T)と共用する煩雑さを解消できると考えられた。農薬類の分析は、試料を100倍に濃縮するので、スクリーニング用標準混合液は、それぞれの物質の基準値または指針値の10倍(試料濃度として基準値の1/10)の濃度を使用した。

標準混合液のガスクロマトグラムを図2に、水道水をPS-2で固相抽出法により、100倍に濃縮した試料のガスクロマトグラムを図3に示した。NPD検出器は、NとPに選択的であるため、ECDとのクロマトグラムと対照して使用することによって、NPD/ECD感度比の違いから、標準物質との違いを見分けることも可能である。

5. まとめ

水中農薬の公定分析法(厚生省令)である固相抽出法で、溶出に用いられるジクロロメタンの代替品として、アセトン、n-ヘキサン/酢酸(1:1)、酢酸エチル、ジエチルエーテルの検討を行ったところ、ジエチルエーテルの使用により基準および監視項目13種の農薬について高い回収率が得られた。

また、水道水中の農薬のスクリーニング法として、GC-MSを揮発性有機炭素化合物の分析(P&T)と共用することによる煩雑さを解消するためにも、ECDおよびNPD検出器を同時使用のGC分析が有効であった。

参 考 文 献

- 1) 平成4年厚生省令69, 平成4年衛水第264号別表1, 平成5年衛水第104号別添2
- 2) 奥村為男, 今村清; 水質汚濁研究, 14, No.2, 109-122 (1991)
- 3) 高橋清, 我妻悟, 鈴木清一; 第43回全国水道研究発表会, P660-662 (平成4年5月)
- 4) 松井伸顕, 前田年宏, 増田義紀, 塩田祐徳, 杉本吉弘, 松本英俊; 第43回全国水道研究発表会, P663-665 (平成4年5月)
- 5) 森口泰男, 塩出貞光, 竹中勝信, 福島実, 藤田忠雄, 山口之彦; 水道協会雑誌, 63, No.2, 39-48 (1994)
- 6) 大橋則雄, 土屋悦輝, 笹野英雄, 濱田昭; 衛生化学, 40 (3), 292-297 (1994)
- 7) 氏家愛子, 高橋正弘; 宮城県保健環境センター年報, No.11, 133-137 (1993)
- 8) 平成5年環境庁告示16

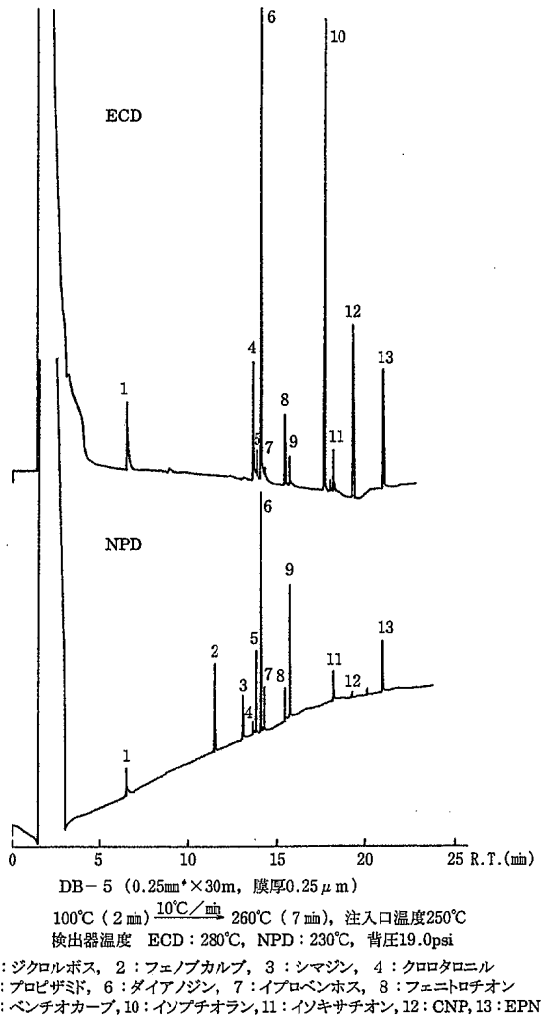


図2 標準クロマトグラム

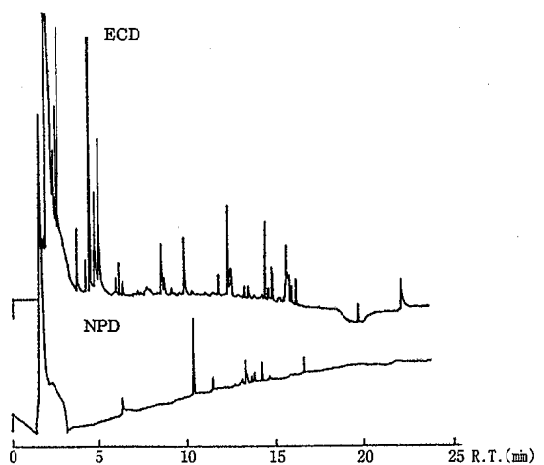


図3 水道水のクロマトグラム

9. 幹線道路近傍のNO_x濃度について

鈴木 寿雄 大倉 靖 佐藤 博明*¹
 斎藤 善則 宮崎栄一郎*²

キーワード：自動車排ガス，移動発生源，NO_x，拡散

県内の幹線道路近傍におけるNO_x濃度は、朝夕のラッシュ時や、秋から冬の暖房期に高くなるが、指針値が示されているNO₂については、何れの地点でも環境基準値（1時間値の日平均値：40～60ppb）を下回っており、近年は横ばいで推移している。

1. はじめに

窒素酸化物（以下、NO_x）の人工発生源は、ばい煙発生施設や民生部門などの固定源と、自動車、船舶、航空機、オートバイなどの移動源があるが、現在、最も関心を集めているのが主たる移動発生源とされる自動車排ガスであり、幹線道路近傍のNO_x濃度については各方面で調査されているところである。

本県においても、昭和56年度に「宮城県内における窒素酸化物濃度に関する一考察」というテーマで、仙台市を含む18の大気汚染常時測定局（以下、測定局）のデータを解析し、測定局の立地条件（地上局と屋上局の差）や固定発生源、移動発生源からの距離の差等による測定値の評価を行って以来、毎年、交通量が多く人口が密集している都市市街部の幹線道路において自動車排ガス実態調査（以下、NO_x調査）を実施してきた。

既にこれまでの調査で、自動車排ガスによるNO_x濃度（NO及びNO₂）を支配する因子は、交通量（車両総数及び大型車の混入率）、発生源からの距離（水平及び垂直方向）や風向、風速及び風の局地循環系などによる拡散であるとの知見が得られている。

今回、これらのことを踏まえ近年における測定局の自動測定及びNO_x調査のデータを取りまとめたので報告する。

2. 調査方法

2.1 調査対象

- 1) 測定局：自動車排出ガス測定局（以下、自排局）及び一般環境大気測定局（以下、環境局）の昭和63年度～平成4年度までの5ケ年のデータ¹⁾
- 2) NO_x調査：平成3年度～平成5年度までの3ケ年

のデータ^{2) 3)}

2.2 調査地点

2.2.1 測定局

1) 自排局

- ① 古川自排局（準工業地域）：農村婦人センター前
古川市季埜前田15-1（国道108号線）
- ② 名取自排局（商業地域）：名取消防署前
名取市増田5-18-32（国道4号線バイパス）
- ③ 塩釜自排局（商業地域）：中の島公園西
塩釜市中の島1-9（国道45号線）

2) 環境局

- ① 松島局（住居地域）：松島高校校庭
松島町高城字迎山3-5
- ② 矢本Ⅱ局（住居地域）：下町文化会館敷地内
矢本町字町浦154
- ③ 国設箕岳局（未指定地域）：箕岳牧場会館近傍
涌谷町小塚桜清水2-1-5

2.2.2 NO_x調査

1) 幹線道路

- ① 平成3年度：松島町（国道45号線）
- ② 平成4年度：富谷町（国道4号線バイパス）
- ③ 平成5年度：矢本町（国道45号線）
各幹線道路端の電柱や商店街の街路灯に約40m間隔（地上高約2m）で、20ヶ所前後に設置

2) 対象地域

幹線道路端から約80～650m離れた地点

3) 大気汚染移動観測車（以下、移動観測車）

- ① 平成3年度：松島町立第一小学校校庭
- ② 平成4年度：富谷町ひより台二丁目36の空地
- ③ 平成5年度：ヨークベニマル矢本店駐車場
各幹線道路端から5～10m離れた地点

2.3 測定方法

- 1) 測定局および移動観測車
NO_x計：GPH-74M-1

*1 現宮城県岩沼保健所

*2 現宮城県環境生活部原子力安全対策室

ザルツマン法：ザルツマン係数を0.84酸化率を70%として算出

- 2) NO_x調査における幹線道路及び対象地域分子拡散型簡易NO_xサンプラー（以下、NO_xサンプラー）を用い、ザルツマン法に換算

2.4 調査期間

- 1) 測定局
周年24時間連続測定
測定率：98%以上

- 2) NO_x 調査
5月上旬から6月上旬までの「5月期」と、11月の「11月期」の2回で、移動観測車は両期とも1ヶ月間自動測定し、NO_xサンプラーはこの期間内の1週間

3. 調査結果及び考察

3.1 経年変化

測定局におけるNO_x濃度の経年変化を、図1-1及び図1-2に示した。

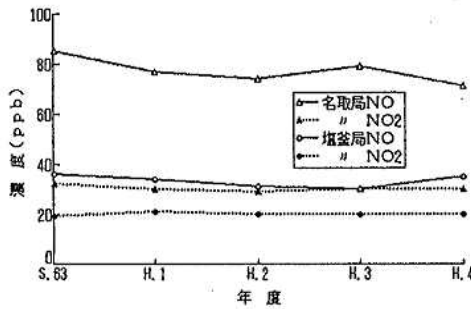


図1-1 自排局におけるNO_x経年変化

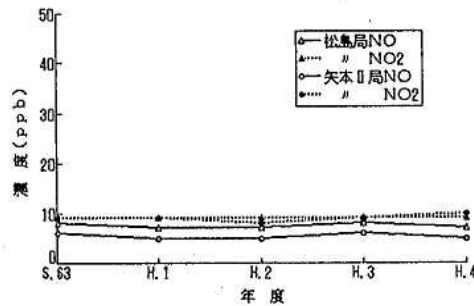


図1-2 環境局におけるNO_x経年変化

自排局、環境局とも多少の変動はあるものの、近年は横ばい状況にある。

平成4年度の自排局（3局）及び環境局（19局）におけるNO_x（NO及びNO₂）の年平均値を、表1に示した。

表1 測定局における平成4年度のNO_x年平均値

局	項目	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)	NO ₂ /NO
自排局	NO	57.3	24.7	0.30
	NO ₂			
環境局	NO	6.5	10.4	0.62
	NO ₂			

自動車から排出されるNO_xの90%以上はNOであり⁴⁾、その指標としてNO₂/NO_x値が小さいほど自動車排ガスの影響が大きいとされている。

これから判断すると、自排局が置かれている幹線道路近傍は、自動車排ガスの影響でかなり汚染されていることが判る。

NO₂は、環境局の2倍以上の濃度であるが、環境基準値の1/2～1/3のレベルである。

3.2 季節変化

3.2.1 測定局

平成4年度のNO_x濃度の季節変化を、図2-1及び図2-2に示した。

図2-1は、測定局22局における典型的な季節変化のパターンを示した。

測定局の殆どが、秋から冬の暖房期に高い濃度を示す一山型である。

特にNOは、春から夏の濃度の2～4倍の高い濃度を

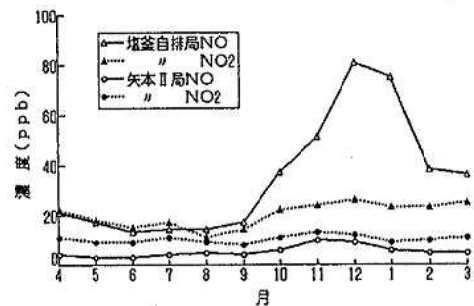


図2-1 大気汚染測定局におけるNO_x季節変化

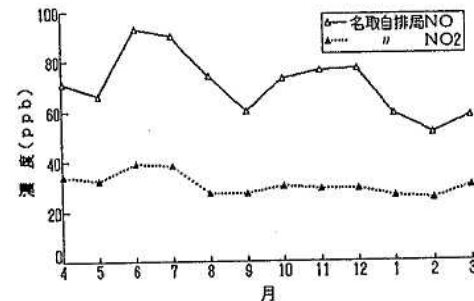


図2-2 大気汚染測定局におけるNO_x季節変化

示している。

その原因としては、暖房等の燃料使用量が増えること、冬期における接地逆転層の影響などが挙げられる。⁵⁾

また、この期間は、オゾン（以下、O₃）の発生量が減少し、NOからNO₂への酸化率が低下する⁶⁾と言われており、この酸化率の低下もNO濃度を高くする一因と考えられる。

図2-2は、特異なパターンを示す名取自排局の季節変化である。

NOは、6、7月（いわゆる梅雨期）と10～12月が高い二山型である。

NO₂は、梅雨期が高い一山型である。

この名取自排局は、本県を南北に縦貫する国道4号線バイパスの要所に位置し、自動車交通量が多く、寄与率が高いとされる大型車両の混入率⁷⁾も高い所である。

また、走行パターンでは朝夕のみならず常に渋滞しており、そこに局所的な拡散パラメータ（建造物や気象条件など）が加わり、特異なパターンを示しているものと推測される。

3.2.2 NO_x 調査

本調査は、5月期、11月期と比較的大気安定している期間を選んで実施している。

1) 移動観測車

移動観測車による測定結果を、表2に示した。

NO_x及びNO₂/NO_x値、最多出現風向、平均風速の他、自動車排ガスに深く関与する非メタン炭化水素（以下、NMHC）、一酸化炭素（以下、CO）並びにO₃のデータを載せた。

松島町および矢本町の最多出現風向は、5月期はSSE、11月期はNWで、風の局地循環系としては海陸風に属する。

これに対し、富谷町の場合は谷間を国道が走るという地形のためか、両期ともS寄りの風が主で、国道がいわゆる風道になっている山谷風に属する。

松島町と矢本町は同じ国道45号線が走り、しかも地理的に類似していることもあり、両期ともNO_x濃度もNO₂/NO_x値もほぼ同レベルにあった。

一方、富谷町の場合は5月期に比べ11月期のNOが2倍以上の高濃度を示しているのが特徴的である。

NO₂/NO_x値も0.2台と、自排局レベルに達している。

これは、前述したように国道が風道になる接地気層のため拡散条件が悪いことと、幹線道路が国道4号線ということで1日の交通量が多く、しかも大型車の混入率が高いということが主な要因として挙げられる。

全体の傾向として、O₃量は5月期の方が約2倍程度多く、CO及びNMHCは11月期の方が高い。

そして、何れの地域も測定局同様、秋から冬のNO濃度が高く、NO₂/NO_x値が小さい。

表2 移動観測車による測定結果（期平均）

町名・期	測定項目	最多出現風向	風速 (m/s)	NO _x (ppb)	NO ₂ (ppb)	NO (ppb)	NO ₂ /NO _x	O ₃ (ppb)	CO (ppb)	NMHC (ppb)
	11月期	NW	1.4	38	15	23	0.39	21	500	240
富谷町	5月期	SSE	1.5	45	21	24	0.47	24	400	270
	11月期	S	1.3	70	18	52	0.26	12	620	340
矢本町	5月期	SSE	2.1	33	19	15	0.58	30	240	210
	11月期	NW	1.7	42	17	25	0.40	17	480	270

表3 簡易NO_xサンプラーによる測定結果（期平均）

町名・期	測定項目	NO _x (ppb)	NO ₂ (ppb)	NO (ppb)	NO ₂ /NO _x	交通量調査		
						(台/10min)	大型車混入率(%)	24時間交通量(台)
松島町	5月期	71	33	38	0.46	240	30	24,000
	11月期	73	28	45	0.38	-	-	
富谷町	5月期	100	28	72	0.28	260	21	26,000 ~29,000
	11月期	105	24	81	0.23	270	32	
矢本町	5月期	80	29	51	0.36	210	16	21,000
	11月期	86	31	55	0.36	210	18	

2) NO_xサンプラー

NO_xサンプラーによる測定結果を、表3に示した。移動観測車が点であるのに対し、こちらは線で捉えており、より広範囲に平均化されたデータと言える。

但し、簡易測定法であるため移動観測車との絶対値に開きはあるものの、相関は良好なので傾向を見るのは問題ないところである。

併せて、概算の自動車交通量調査結果も載せた。

結論としては、移動観測車同様、秋から冬のNO濃度が高く、NO₂/NO_x値は小さいが、約20ヶ所の平均化された値のため、移動観測車ほど期別の差がない。

地点別では、信号機のある交差点近くは一段とNO_x濃度が高く、空地など拡散条件の良い地点では平均値を下回っている。

また、本調査の目的の一つでもあるNO_x濃度の距離減衰について、矢本町市街部を例に、図3に示した。

本地域は、表2のとおり5月期はSSE、11月期はNWの典型的な海陸風が吹き、幹線道路である国道45号線を直交して流れる。

道路端のNO_x濃度は、5月期の方が若干高目ではあるが、両期ともNOが50~60ppb、NO₂がその半分の30ppb前後であった。

それが、幹線道路から約80m程内陸側に入った地点(矢本II局)では、NOが約1/7、NO₂が約1/3に減少し、NOよりNO₂の方が高くなっている。

幹線道路から約650m程離れた地点でも、これと全く同様の濃度にあった。

このことから、自動車排ガスによるNO_x濃度は、幹線道路から離れると急激に低下することが判る。

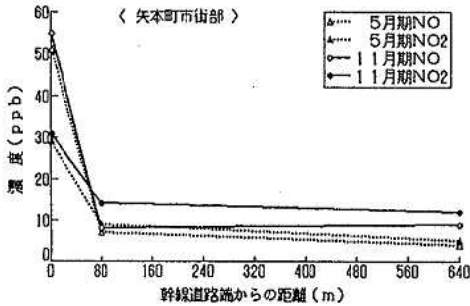


図3 簡易NO_xサンプラーによる期別NO_x距離減衰

3.3 時刻変化

図4-1は、平成4年11月の測定局でのNO_x濃度の代表的な時刻変化のパターンを示したものである。

測定局の殆どが、朝と夕方が高い濃度を示す二山型である。

これは、朝夕のラッシュ時の渋滞によるものと思われる。

図4-2は、季節変化同様、特異なパターンを示す名

取自排局の時刻変化である。

高レベルで、比較的緩やかなカーブを描く二山型と言える。

これも前述のように、交通量が多く、朝夕のみならず常に渋滞みであるという事が原因と思われる。

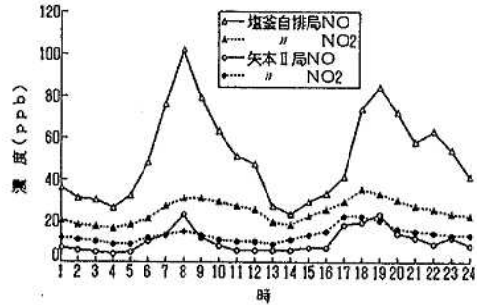


図4-1 大気汚染測定局におけるNO_x時刻変化

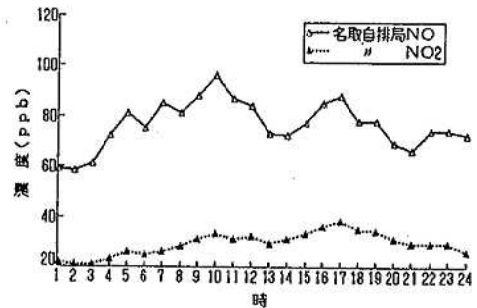


図4-2 大気汚染測定局におけるNO_x時刻変化

4. まとめ

本県の測定局における近年のNO_x濃度は、自排局及び環境局とも横ばい状況にある。ちなみに、例年最も高濃度を記録する自排局の平成4年度のNO_x年平均値は55~100ppbであった。また、人の健康への影響が大きいとされるNO₂は、20~30ppbで、何れの地点においても環境基準値を下回っていた。

NOについては、季節的には殆どの測定局が秋から冬の暖房期が高い一山型だった。

時刻変化では、やはり朝夕のラッシュ時が高い二山型が一般的だった。

例外的な傾向を示す測定局については、自動車交通量や走行パターン、接地気層などの特異性が起因しているものと考えられる。

また、NO_x濃度は幹線道路から離れると急激に低下することが確認された。

参 考 文 献

- 1) 環境庁大気保全局：一般環境大気測定局測定結果報告，平成4年度版，環境庁大気保全局大気規制課，(1993)
- 2) 宮城県保健環境部：宮城県公害資料〔大気編〕，平成3年度版，P87～106，宮城県保健環境部環境管理課，(1992)
- 3) 宮城県環境生活部：宮城県公害資料〔大気編〕，平成4年度版，P82～103，宮城県環境生活部環境対策課，(1993)
- 4) 通商産業省産業構造審議会：今後のNO_x汚染防止対策，IV。固定源対策分科会報告，P1，(社)産業公害防止協会(1977)
- 5) 通商産業省産業構造審議会：今後のNO_x汚染防止対策，I。今後の窒素酸化物汚染防止対策のあり方について，P14，(社)産業公害防止協会(1977)
- 6) 大気汚染研究全国協議会第三小委員会：大気汚染ハンドブック(3)，気象編(大気汚染気象ハンドブック改題)，P166，(株)コロナ社(1970)
- 7) 通商産業省産業構造審議会：今後のNO_x汚染防止対策，V。移動源対策分科会報告，P16，(社)産業公害防止協会(1977)