

B. 調 查 研 究

I 論 文

1. 市民アンケートに基づく快適環境指標について

鍵谷真男 中村栄一 高橋富基 米山達彦*

キーワード：アメニティ、快適環境、環境指標、環境観察、主観評価

1. はじめに

近年、環境行政は、従来からの公害の防止という観点からだけでなく、「アメニティ」あるいは「快適環境」と言われるような環境の質にまでその範囲を広げていくことが必要とされるようになってきている。そういった中で、快適な環境に対する妥当な指標を作成することが課題となっている。しかし、環境の快適さの評価は多分に主観的なものであり、測定機器による計測といった手法で十分に評価することは難しい。

川崎市環境保全局¹⁾は、川崎市内の小学校5年生の児童の保護者約3800人に対して、環境の快適さの観察と評価について調査を行い、環境観察指標を開発している。そこで、今回の調査では、仙台市内の16地区480世帯について、川崎市と同様の項目についてアンケート調査を行い、川崎市の結果と比較した。また、今回のアンケート結果について、統計的解析を行った。

2. 方法

2.1 アンケート調査

一般市民を対象に、身近な環境についてのアンケート調査を行った。

(1) 調査地域

仙台市内16地区(図1)

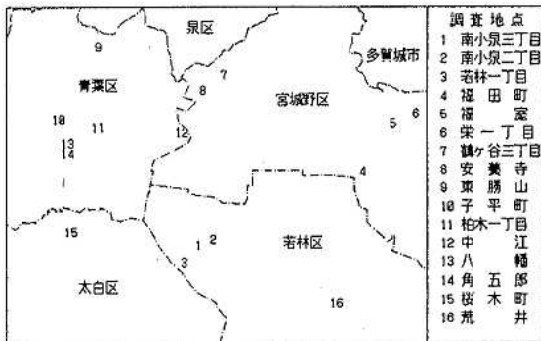


図1 調査位置

(2) 調査時期

平成2年12月

(3) 調査対象世帯数

1地区あたり30世帯 計480世帯

(4) 調査項目

環境の快適さを表す要素として、川崎市に倣い、「きれいな空気」、「親しみのある水辺」、「まちなみの静けさ」、「ゆたかな緑」、「良好なまちなみ」の5環境要素を設定した。そして、身近な環境に関する各観察項目の評価度及び各環境要素とそれらを総合した「環境の快適さ」についての満足度をそれぞれ4~5のカテゴリーに区分し、該当するものを選択してもらった。各観察項目の設問については、「親しみのある水辺」に関するものを除き、川崎市の実施したアンケートと同じである。「親しみのある水辺」に関しては、川崎市は川だけを対象にしているが、今回の調査では全ての水辺を対象にした。また、「土手で子供達が遊んでいるのを見かけるか。」「土手を散歩する人を見かけるか。」という観察項目を新たに設けた。

(5) 調査方法

調査対象世帯に、あらかじめ調査票を配布しておき、指定日に調査員が訪問、回収する方法を採った。

2.2 統計解析

各環境要素の満足度を被説明変数、その環境要素の状況を観察するために設定された観察項目の回答を説明変数として、数量化理論I類モデルにより、各観察項目のカテゴリーの得点を求め、その得点の和を各環境要素の評価点とした。総合的な環境の快適さの評価点は、同様に「環境の快適さ」の満足度を被説明変数、各環境要素の満足度を説明変数として、数量化理論I類モデルにより、各環境要素の評価点のウェイトを求め、評価点とウェイトの積の和として求めた。

3. 結果

3.1 アンケート調査結果

回答者の構成は、性別では男が71%、年齢では50代以上が74%、居住年数では10年以上が76%を占めている。(図2)有効回答数は、300件(62.5%)であった。

各地区の各環境要素及び環境の快適さの満足度の平均値を百分率で表示したものを表1に示す。また、その分布を図3に示す。同じ図上に、国土地理院平成2年1月1日発行の1:25,000地形図から読図した土地利用状況を、緯度経度ともに15秒毎のメッシュで示した。加えて、「空気のきれいさ」及び「まちなみの静けさ」については、関連が深いと思われる主要道路の分布を、また、「親しみのある水辺」については、主要河川の分布を合わせて示し

* 現・仙南・仙塩広域水道事業所

である。「親しみのある水辺」を除く4環境要素及び「環境の快適さ」については、互いにほぼ同様の傾向にあり、建物密集地及び工場地域で低く、郊外の丘陵地及び田園地域で高くなっている。「親しみのある水辺」については、郊外の地域でも必ずしも満足度は高くなく、広瀬川沿いの角五郎及び若林一丁目で高い値を示した。

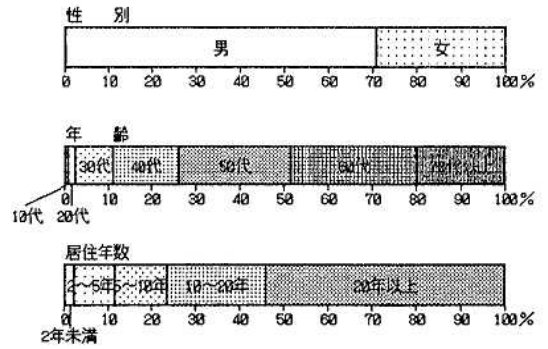


図2 回答者の構成

表1 地区別の満足度の平均値

調査地区	空気	水辺	静けさ	緑	街並	快適環境
南小泉三丁目	60.75%	36.25%	60.75%	51.00%	47.75%	50.00%
南小泉二丁目	64.00	32.00	50.00	43.50	61.75	58.00
若林一丁目	65.25	68.00	61.00	48.50	58.25	64.00
福田町	57.50	34.25	45.00	50.00	41.25	42.50
福室	50.00	52.00	48.00	46.25	50.00	46.25
栄一丁目	50.00	33.25	29.25	27.00	39.50	41.75
鶴ヶ谷三丁目	72.25	47.25	73.50	75.00	70.75	72.25
安養寺	87.50	56.50	83.75	90.00	76.25	80.00
東勝山	83.00	41.75	81.75	63.75	80.75	79.50
子平町	56.25	34.75	58.75	52.50	63.75	63.75
柏木一丁目	55.50	35.75	64.00	47.25	50.00	55.50
中江	40.00	28.25	38.25	36.75	36.75	40.00
八幡	60.50	48.50	64.50	52.75	55.25	60.50
角五郎	84.50	87.00	89.25	81.00	75.00	78.50
桜木町	78.50	40.25	62.00	58.25	59.50	65.50
荒井	85.75	52.50	71.50	83.25	63.00	72.50

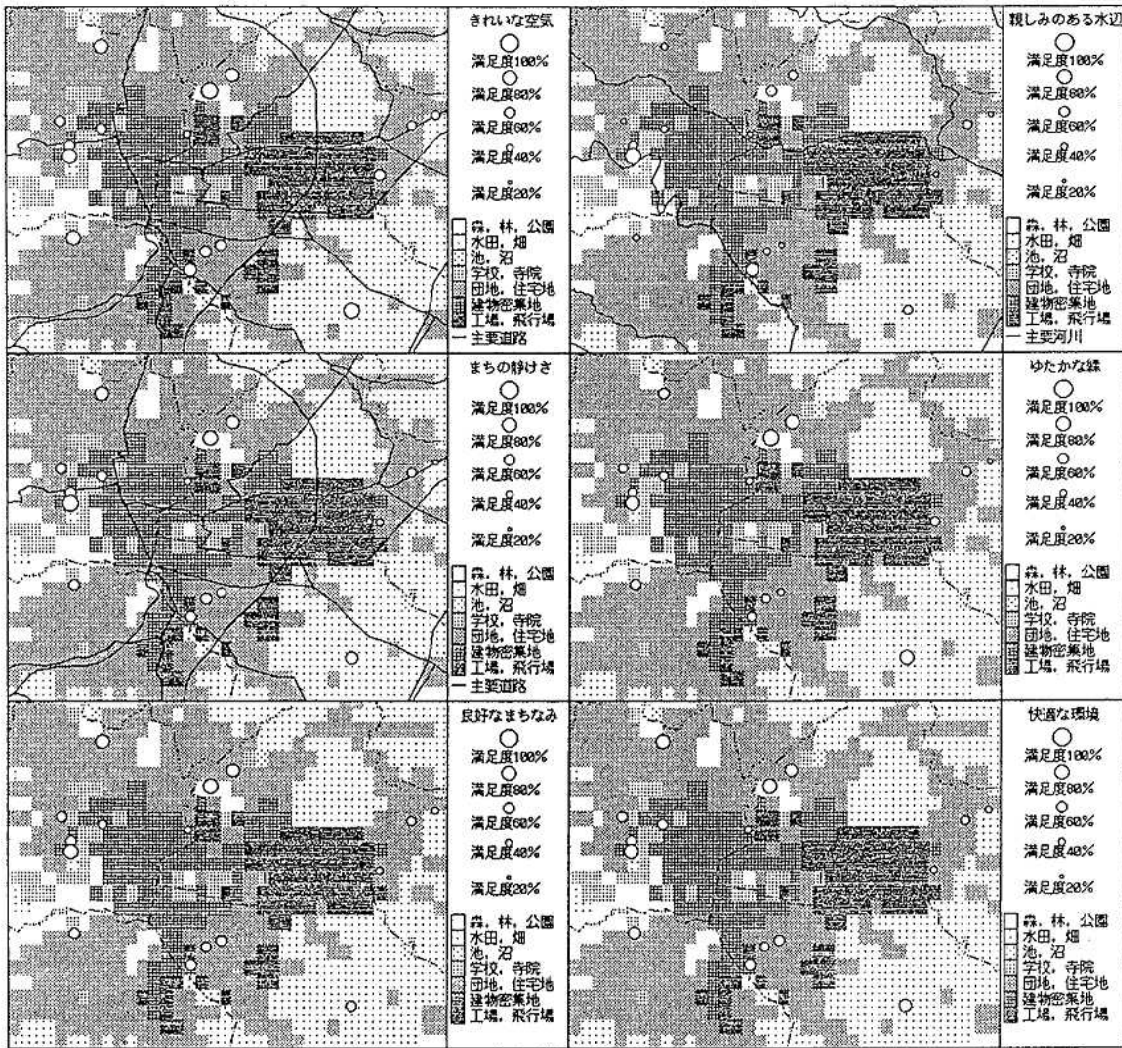


図3 各環境要素及び快適環境に対する満足度の分布

3.2 統計解析結果

川崎市の調査結果に基づく環境指標によって、各観察項目のアンケート結果から予測される満足度と、実際の回答による満足度とについて、各地域で平均値を取ったものの散布図を示す。(図4) 同じ図上に、今回の調査結果に基づいて、数理化理論I類モデルにより求めた環境指標によって予測される満足度と実際の回答による満足度とについて、各地域で平均値を取ったものの散布図を合わせて示した。

「親しみのある水辺」を除いて、予測値と実際の回答とは、若干予測値が低くでもものの、かなり良く一致している。「親しみのある水辺」では、予測値が実際の回答より高くでており、相関も他のものより悪くなっている。これは、川崎市の調査でも、同様の結果が得られている。今回の調査で新たに加えた2項目も考慮にいれて

作成した今回の指標によって予測した結果でも、予測の精度はあまり上がっていない。

4. 考 察

アンケートの結果から、市街地に比べて郊外のほうが環境の快適さに対する満足度が高いことが明らかとなった。これは、「親しみのある水辺」を除く全ての環境要素で満足度が高かったためである。「親しみのある水辺」については、丘陵地などでは近くに水辺がない場合も多く、全体的に満足度が低くなっている。広瀬川の近くで満足度が高いのは、広瀬川が、市民の憩いの場として、公園、遊歩道等が整備されていることによると思われる。郊外であっても、近くに整備のされた水辺がない場合には満足度の評価は低い。

川崎市の調査が、地域的に片寄りなく、小学校5年生

の児童の保護者という均質なサンプルを用いており、また、あらかじめ1ヶ月にわたって身近な環境を観察してもらってから行われているのに対し、今回の調査では、アンケート調査だけを行い、また、サンプルも無作為抽出したものであるが、川崎市の開発した観察指標をそのまま今回のアンケート調査に適用した結果を見ると、かなり良い一致を示した。これは、川崎市の開発した指標が、仙台市のような都市地域では、かなりの精度で適用できることを示していると考えられる。しかし、「親しみのある水辺」については、川崎市の調査と同様に今回

の調査でも環境観察指標が満足度を必ずしも完全に説明していない。

参考文献

- 1) 川崎市環境保全局：環境指標開発作成調査報告書 平成元年1月
- 2) 原科幸彦他：環境情報科学 18-4, 50-57(1989)
- 3) 原科幸彦他：環境科学会誌 3, (2)85-98(1990)

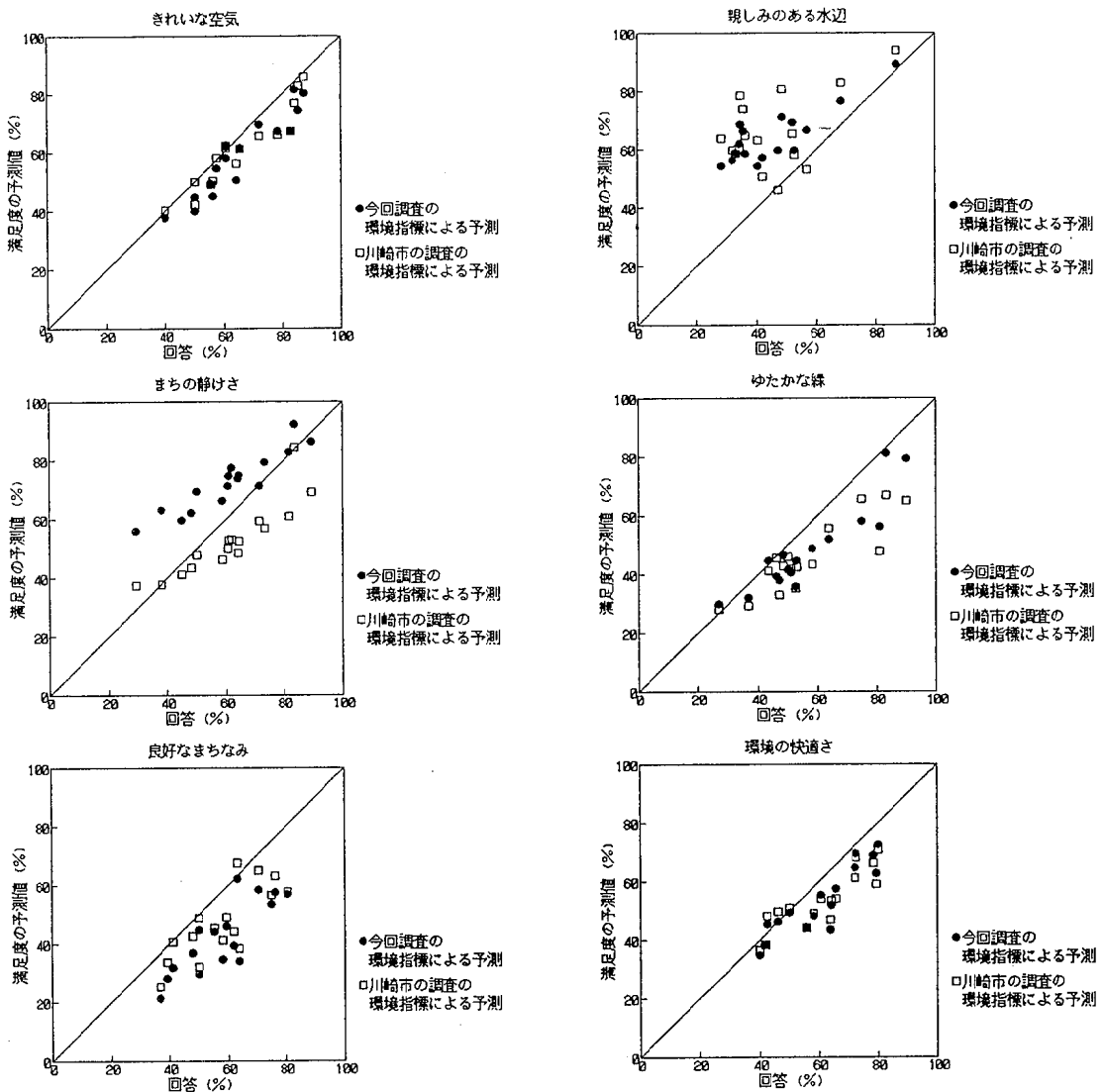


図4 環境指標による満足度の予測値と回答値との関係

2. 平成3年度日本脳炎疫学調査

— 宮城県におけるコガタアカイエカの 発生消長・と殺豚H I抗体の動向お よび住民の中和抗体保有状況 —

植木 洋 秋山 和夫 山本 仁 玉手 美幸*

キーワード：日本脳炎，疫学

1. 序 文

日本脳炎は、蚊によって媒介されるフラビウイルス群のウイルスが原因で発生する感染症である。幸い感染者の発症率が極めて低い（感染者数千人に1人）ことが明らかになっている。それでも一旦発症してしまえば、その後の経過は非常に重篤となることが多い。日本脳炎は数あるウイルス性脳炎のなかでも、最も警戒を要するものの1つであることに変わりはない。

日本国内の日本脳炎患者発生状況を見ると、日本脳炎患者監視事業が発足し、患者個人票の集計解析による確認患者数が報告される様になったのは1965年からである。患者数はその頃から急激に減少しはじめ、最近の10年では年間30人～40人程度の患者が、西日本（特に九州地方）を中心に発生する状態が続いている。

宮城県では、1963年に日本脳炎の疫学調査を開始している。1964年に確認患者58人（全国では2,683人）という大流行を経験したが、1967年10名の患者を確認したのを最後に、その後今日まで県内で患者は発生していない。

以上述べてきたごとく日本国内の日本脳炎流行は抑制されており、患者発生は小康状態を維持しているものと考えられる。しかし全国の都道府県で実施されている、日本脳炎流行予測事業・感染源調査（と殺豚集団での日本脳炎ウイルスの増幅）の成績からも明かな様に、自然界において日本脳炎ウイルスは現在でも毎年流行シーズンに入れば活動を続けている事実を忘れてはならない。

2. コガタアカイエカの発生消長

2.1 調査方法

国内の日本脳炎ウイルスの主要な媒介種は、水田を発生源とするコガタアカイエカである。1991年の調査でも従来と同様に、名取市下余田地区の専業農家であるH氏宅を、コガタアカイエカ発生消長調査地点とした。ただし、これまでトラップを設置していた母屋に隣接する繁殖用の豚舎は、東側の市道が拡幅されたことにより大型車両の通行量が急増したため、ほぼ使用不能となってしまった。そこで、母屋より東方に約1km離れた肥育用の

豚舎に、トラップを設置することとした。肥育用豚舎は水田の真中に位置し、調査期間を通して出荷前の若豚が100頭～150頭飼育されていた。

蚊採取用のライトトラップ（ノザワ式NH-5型捕虫器、NEC社製BL-6Wブラックライト1灯使用）を1基、肥育用豚舎の屋内ほぼ中央部、地上約2mの位置に設置した。ライトトラップは原則として毎週火曜日と木曜日の2回、18時から翌朝6時まで運転した。

2.2 調査結果

2.2.1：ライトトラップによる蚊の採取は、7月16日に開始し、9月26日に終了した。

2.2.2：この調査期間中に7月5回・8月8回・9月4回の合計17回、蚊の採取を実施した。

2.2.3：各回の調査で採取された蚊の個体数を、種類別にまとめて、表1に示した。また、全調査期間中に採取された雌蚊の種類別個体数を表2に示した。

2.2.4：1991年名取市下余田地区の水田で、ライトトラップ法により観察したコガタアカイエカの発生消長を、週毎の推移（各週2回採取の平均値）として図1に示した。

3. と殺豚におけるH I抗体の動向

3.1 調査方法

日本国内で豚は自然界で最も有力な日本脳炎ウイルスの増幅動物である。更に飼育されている頭数が多く、日本脳炎ウイルスの感染に極めて鋭敏であることから、ウイルスの活動を監視する歩哨動物（sentinel animal）として利用されている。即ち、日本脳炎の流行シーズンを過去に経験していない肥育豚（通常は6ヶ月令前後で出荷される）の集団を、経時的に調査することにより、自然界での日本脳炎ウイルスの活動状況を把握できる。

従来と同様に岩沼市営食肉処理場を調査地点とし、岩沼市近隣の市町で飼育され、処理場に搬入された生後6ヶ月程度の肥育豚から、と殺時に頸動脈血を採取し、無菌的な自然分離で得られた血清を検体とした。

日本脳炎H I抗体は、予研法に準拠してマイクロタイター法により測定した。非特異的凝集素は、冷アセトンによる前処理と、新鮮ガチョウ赤血球による吸収で除去した。また40倍以上のH I抗体が検出された血清につい

* 成人病センター

ては、術式に従って2-ME (メルカプトエタノール) 処理を行い、抗体価が3管(8倍)以上低下したものを、2-ME感受性抗体と判定した。抗原は市販品を使用した。

3.2 調査結果

3.2.1: と殺豚の血中HI抗体調査は、7月22日に開始し、10月28日に終了した。

3.2.2: この調査期間中に7月2回・8月4回・9月5回・10月2回の合計13回検体採取を行い、延べ392件の血清を入手した。

3.2.3: と殺豚血中の日本脳炎HI抗体と2-ME感受性抗体の動向を、調査日毎にまとめて図2に示した。図中のヒストグラムは、HI抗体陽性例に占める2-ME感受性抗体の割合を示す。

表1 Number of Mosquitoes Captured in Natori,1991

採取月日(気候)	種			C. tritaen			C. pipiens			An. sinensis			Other Spp			総計		
	♀	♂	Σ	♀	♂	Σ	♀	♂	Σ	♀	♂	Σ	♀	♂	Σ	♀	♂	Σ
1991																		
7月16~17日(曇り~小雨)	561	0	561	328	22	350	172	2	174	3	0	3	1,064	24	1,064			
18~19(曇り~時々雨)	146	0	146	178	3	181	30	0	30	1	0	1	355	3	355			
24~25(曇り~時々雨)	2,138	0	2,138	148	9	157	889	0	889	6	0	6	3,181	9	3,181			
25~26(曇り)	1,715	0	1,715	135	11	146	496	2	498	5	0	5	2,350	13	2,350			
30~31(晴)	1,622	0	1,622	26	2	28	309	3	312	1	0	1	1,958	5	1,958			
(7月小計: 5回)	6,182	0	6,182	815	47	862	1,895	7	1,902	16	0	16	8,908	54	8,908			
8月1~2日(雨~晴)	1,323	0	1,323	92	8	100	381	0	381	14	0	14	1,810	8	1,810			
6~7(曇り~雨)	998	0	998	61	0	61	169	2	171	4	0	4	1,232	2	1,232			
8~9(晴)	2,437	7	2,444	77	10	87	430	4	434	4	0	4	2,948	21	2,948			
13~14(晴)	3,833	2	3,835	316	5	321	402	2	404	2	0	2	4,553	9	4,553			
15~16(晴)	4,505	4	4,509	535	8	543	181	0	181	3	0	3	5,224	12	5,224			
20~21(晴)	4,663	2	4,665	663	3	666	629	3	632	12	0	12	5,967	8	5,967			
22~23(晴)	4,287	2	4,289	571	6	577	406	5	411	26	0	26	5,290	13	5,290			
27~28(晴)	1,613	0	1,613	128	3	131	125	1	126	2	0	2	1,868	4	1,868			
(8月小計: 8回)	23,659	17	23,676	2,443	43	2,486	2,723	17	2,740	67	0	67	28,892	77	28,892			
9月2~3日(晴)	3,123	0	3,123	173	3	176	159	2	161	3	0	3	3,458	5	3,458			
10~11(曇り~小雨)	1,821	0	1,821	89	4	93	31	1	32	3	0	3	1,944	5	1,944			
17~18(曇り~時々雨)	661	0	661	31	3	34	11	0	11	2	0	2	705	3	705			
25~26(晴~曇り)	268	0	268	12	0	12	2	0	2	0	0	0	282	0	282			
(9月小計: 4回)	5,873	0	5,873	305	10	305	203	3	206	8	0	8	6,389	13	6,389			
全計(17回)	35,714	17	35,731	3,563	100	3,663	4,821	27	4,848	91	0	91	44,189	144	44,189			

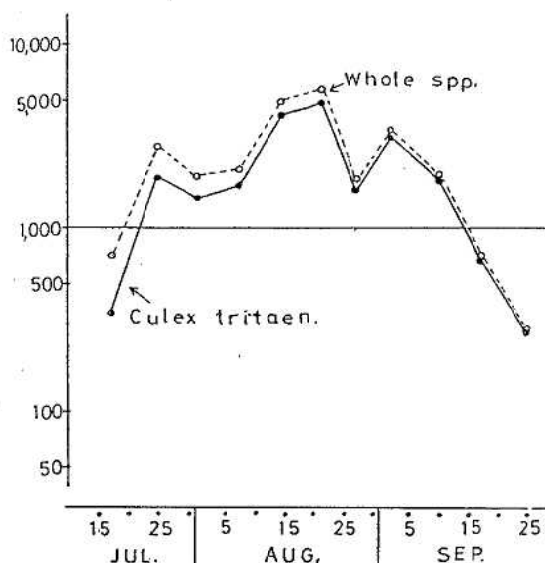


図1 Female Mosquitoes NATORI;1991

表2 Number of Female Mosquitoes (Natori: 1991)

Species	Jul.(5)	Aug.(8)	Sept.(4)	Total(17)
Culex tritaen	6,182	23,659	5,873	35,714
C.pipiens	815	2,443	305	3,563
An.sinensis	1,895	2,723	203	4,821
Other spp	16	67	8	91
Total	8,908	28,892	6,389	44,189

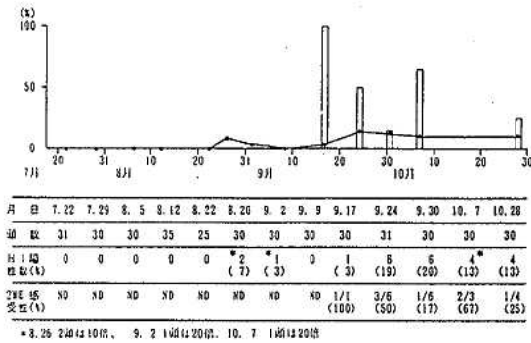


図2 と殺豚血中JE-HI抗体の動向(1991年 岩沼と場)

3.2.4: 1991年の流行シーズンを通して、と殺豚集団で最も抗体保有率が高かったのは、9月30日の20% (6/30)であった。しかし、新鮮感染の指標となる2-ME感受性抗体は、9月中旬から10月下旬までの期間で検出されている。

4. 健康住民の中和抗体保有状況

4.1 調査方法

1991年は、仙台市の東北部に隣接する利府町(人口約12,000人)を調査対象地区とし、県内に継続して5年以上居住している健康住民から採血し、自然分離で得られた血清を検体とした。

日本脳炎中和抗体の測定は、予研法に準拠して実施し

た。即ち直径70mmのシャーレに10日令ニワトリ胎児初代細胞の単層培養を作成し、被検血清(抗体)と混合中和されたウイルスが、その培養細胞上何個のブラックを形成するか、コントロールのブラックと比較してどの程度抑制されるかを、いわゆるチャート法を用いて50%抑制血清希釈濃度を算出する方式で行った。

全ての中和抗体測定を通して、抗原は日本脳炎ウイルスJaGAr#01株を4日令の哺乳マウスに脳内接種し、発症マウス脳10%乳剤を遠心(3,000rpm, 10min)後、その上清を-80℃にストックしたものを用いた。

4.2 調査結果

4.2.1: 1991年10月、表3に示した様に9年令群213名から採血し、検体とした。

4.2.2: 同じく表3に、各年令階級別に中和抗体価の分布状況を示した。

4.2.3: 中和抗体価12倍以上を中和抗体保有者と判定し、各年令階級別の中和抗体保有率をみると、5~9才と50才以上の年令層に抗体保有率の山が認められる。しかし、それらの山でも抗体保有率は64%と低い。

4.2.4: 中和抗体保有状況調査の対象として採血した利府町住民のうちワクチン接種を受けていたものは、わずか14名にすぎず、6名は5~9才の年令群であった。

4.2.5: ワクチン接種者14名のうち、12倍以上の中和抗体価が検出されたのは12名であった。全調査対象者213名のうち321倍以上の高い中和抗体価を示したものが8名存在したが、そのうちの7名は日本脳炎ワクチンを受けていた。

表3 健康住民のJE-N-T抗体保有状況

(1991年、10月、利府町)

年令	件数	日本脳炎中和抗体価								陽性率(%)
		<12	12~20	21~40	41~80	81~160	161~320	321~640	641以上	
総数	213	134	23	20	20	4	4	3	5	79/213 37.1
0~4	7	5						1(1)	1(1)	2/7 28.6
5~9	25	9	3	2	3	1(1)	2	1(1)	4(4)	16/25 64.0
10~14	24	20		1	2(1)		1			4/24 16.7
15~19	30	24(1)	4(2)	1(1)	1					6/30 20.0
20~29	30	21	6	2	1					9/30 30.0
30~39	37	24	4	6	2	1				13/18 35.1
40~49	18	16(1)	1	1						2/18 11.1
50~59	8	3	2		1	2				5/8 62.5
60以上	34	12	3	7	10		1	1		22/34 64.7

()はワクチン接種者で再掲

5. まとめと考察

1991年の日本脳炎流行シーズン（7月～9月）に、名取市下余田の水田地帯で採取されたコガタアカイエカ（雌）は、35,714匹であった。これは前年同時期の5.7倍に達しているが、蚊採取の条件が全く異なっているため、1991年名取地区のコガタアカイエカ発生個体数が、例年に比較して多かったか少なかったか判断を下すことはできない。表1、図1から明かなのは、8月中旬から下旬にかけてコガタアカイエカ発生のなだらかな山があり、9月中旬以降は急速に発生が終息に向かったということである。

図3に仙台地区の半旬気温偏差を、図4・図5にはそれぞれ旬累計の降水量と日照時間を平年値との偏差として表示した。これらの気象因子は、1991年夏の気候が低温・多雨・日照不良であったことを示している。

過去に我々が名取地区を主なフィールドとして実施してきた調査の結果は、宮城県内の日本脳炎ウイルスの活動状況が、コガタアカイエカ発生個体数によって大きく左右され、コガタアカイエカの発生個体数は、その年の4月から9月（特に重要なのは7月から9月）の気象因子に強く影響されることを示している。1991年には、岩沼と場で観察した豚血中H I抗体保有率も、最高値が20

%でシーズンを経過した。宮城県内の日本脳炎ウイルスの活動が小規模であった年と考えられる。

仙台市に隣接している利府町は、このところ急速に開発が進んでいるが、それでもまだ多くの水田が残っている地帯である。然るにその住民を対象とした日本脳炎中和抗体保有状況調査では、調査対象者の約37%のみが中和抗体を保有していたにすぎない。60才以上の年齢群でも3人に1人は感受性者であった。また、ワクチン接種を受けていたものは、5～9才の年齢群で24%（6/25）、全調査対象者では6.6%（14/213）であった。

日本脳炎は国内の患者発生が減少し、公衆衛生の分野でも注目されることがほとんど無くなってきた。しかし、日本脳炎は極東から東アジア・東南アジア・南アジアの地域に広く分布しており、時に大流行の発生が報告されている。

宮城県の住民に関しては、県内で自然感染を受ける機会が減少していること、ワクチンの接種率が低下し人工免疫を獲得する割合が非常に少ないこと等々の理由で、中高年齢層に属する人達であっても、3人に1人は感受性者と考えなければならない。海外旅行者に対するワクチンの奨励と併せて、自然界でのウイルスの活動状況監視が重要と考えられる。

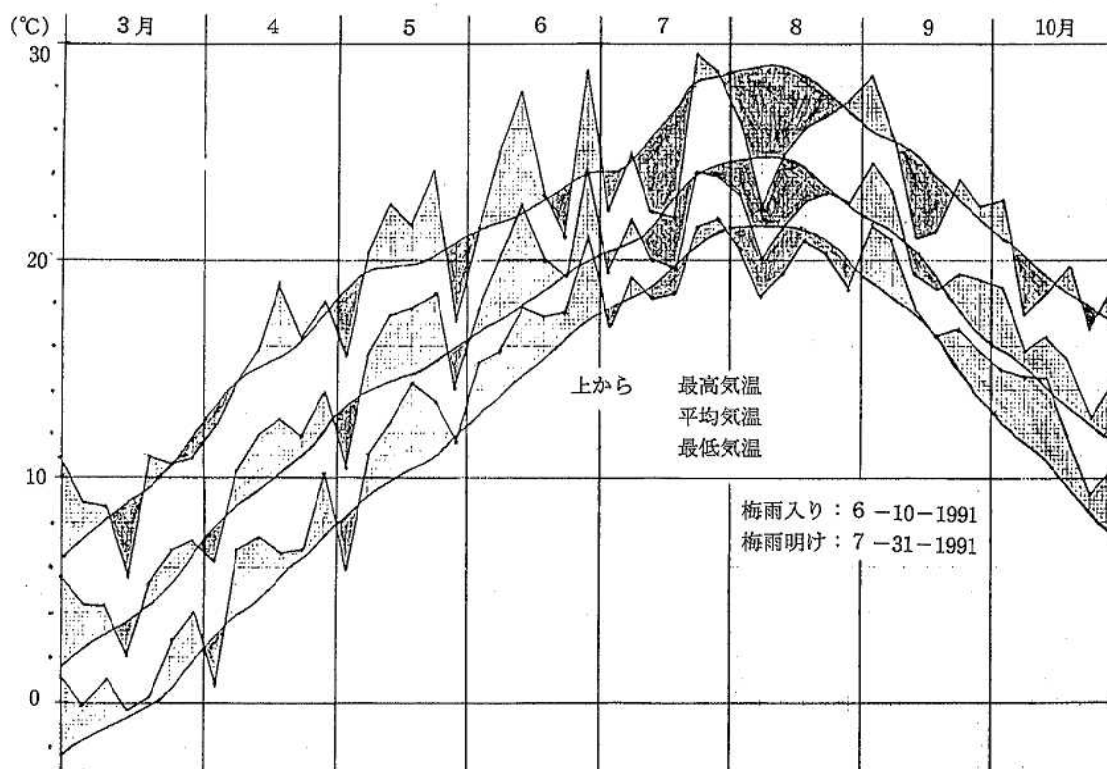


図3 1991年 半旬 気温 偏差

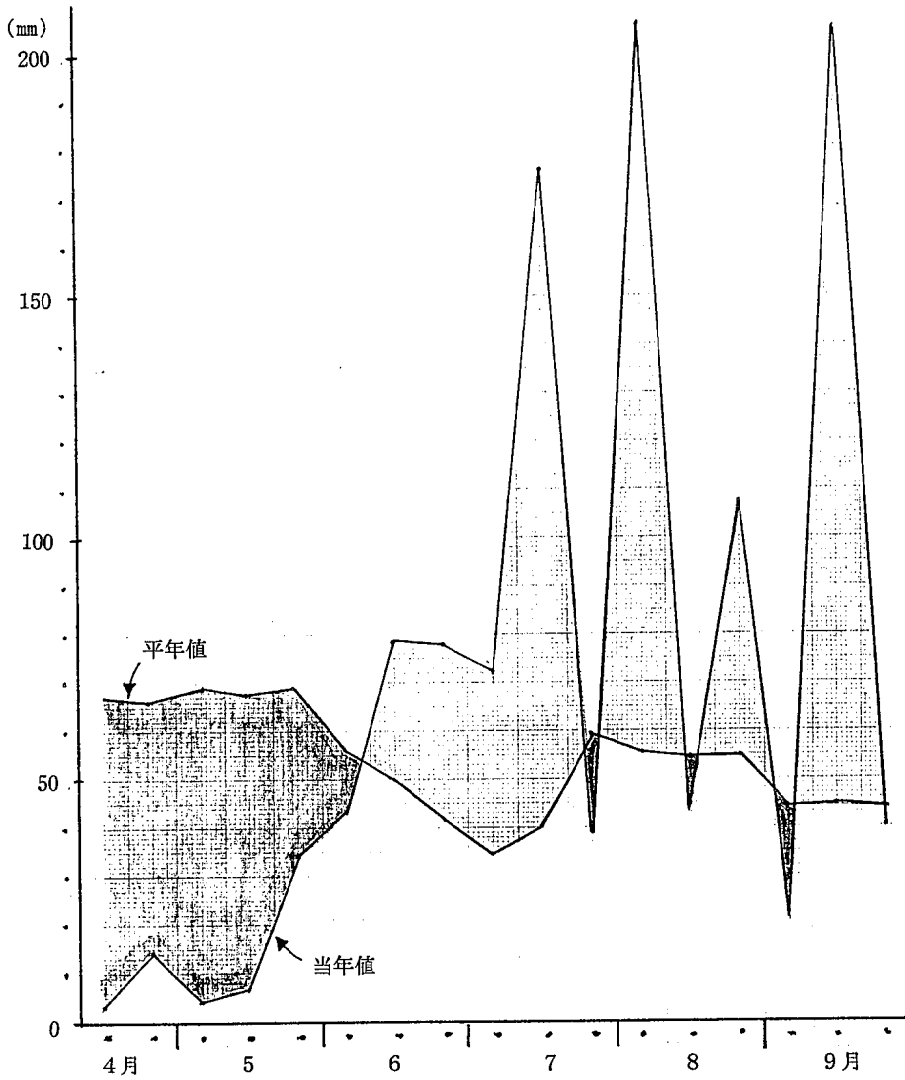


図4 1991年降水量の旬累計

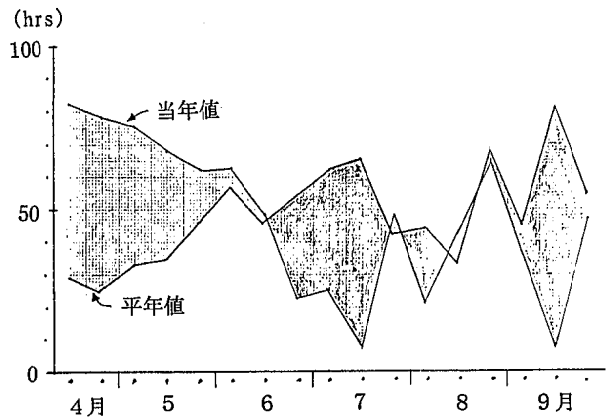


図5 1991年日照の旬累計

3. 青葉山におけるツツガムシの生息調査

植木 洋 秋山和夫 山本 仁 玉手美幸*1 菅野信一*2

キーワード：青葉山，ツツガムシ

1. はじめに

ツツガムシ病は、リケッチアを保有するツツガムシ幼虫によって媒介される届出伝染病であるが、宮城県においても1984年～1991年までに44人の患者が発症している。これまでに国内からは約100種類のツツガムシ幼虫の生息が報告されている¹⁾。宮城県内では、高田等²⁾、大竹等³⁾、そして秋山等⁴⁾が3属12種類のツツガムシ幼虫の生息を確認している(表1)。即ちアカツツガムシ属は、タテツツガムシ(以下ツツガムシは略す)、フトゲ、キタサト、カワムラ、ヒゲ、アラト、テラムラ、フジの8種類。アキダニ属は、ヤマト、ナガヨタミヤの3種類。ガーリエップツツガムシ属は、サダスクガーリエップの1種類である。このなかでツツガムシ病リケッチアを保有していることが明らかにされているのは、タテ、フトゲ、キタサト、カワムラ、ヒゲ、ヤマト、サダスクガーリエップの7種類である。さらにこの中でヒト嗜好性があり、ツツガムシ病の媒介種とされているのは、全国の山野に生息するフトゲと東北中部より南の山野に生息するタテである^{1) 5)}。

今回我々は、ツツガムシ病患者が発生している地域と比較するため、仙台市内の青葉山でツツガムシ幼虫の生息調査を実施したので、その結果について報告する。

表1 宮城県で生息が確認されているツツガムシ幼虫

○アカツツガムシ属
タテ ⁵⁾ 、フトゲ ⁵⁾ 、キタサト、カワムラ、ヒゲ、アラト、テラムラ、フジ
○アキダニ属
ヤマト、ナガヨ、タミヤ
○ガーリエップツツガムシ属
サダスクガーリエップ
下線：ツツガムシ病リケッチア保有種
※：ヒト嗜好性のツツガムシ

2. 調査方法

ツツガムシ幼虫の宿主である小哺乳類の捕獲は、仙台市青葉山の東北大学理学部附属植物園(以下植物園と略す)で行った。捕獲は1991年10月30日から11月8日まで

の10日間実施した。植物園内にA、Bの2ブロックを決め、各ブロックに5地点の捕獲場所を設け、1地点につき18個のトラップを仕掛けた(図1)。Aブロックの①、③、⑤は順路ぞいの平坦地。②、④は北向きの斜面。Bブロックの⑥、⑦、⑧、⑩は山際の斜面。⑨は北向きの斜面とした(図2)。

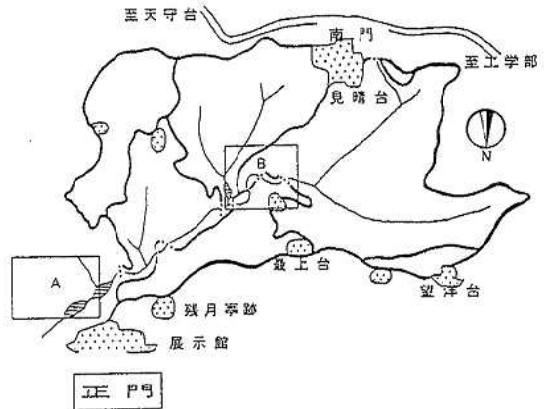


図1 植物園略図

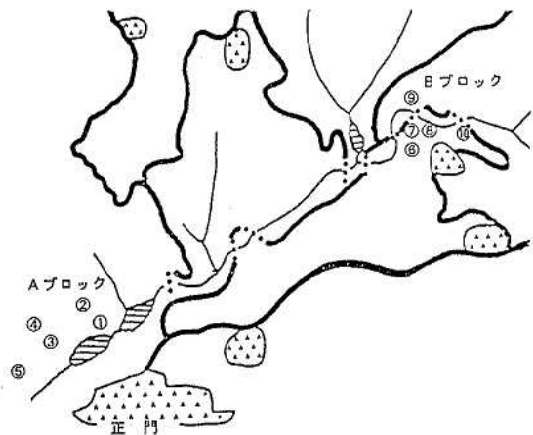


図2 小哺乳類の捕獲地点

毎日すべてのトラップを見回り、捕獲された小哺乳類は直ちに実験室に持ち帰り心血を採取後1日～2日間、ライトをあてながら水を張ったビーカー上に懸垂した。

*1 成人病センター

*2 石巻保健所

落下した虫体は捕集後70%アルコールで液浸標本として保存し、次いでガムクロール液でスライドガラスに封入して200~400倍の顕微鏡にて同定した。

アカネズミ血清中の抗体測定は免疫ペルオキシダーゼ法により行った⁶⁾。抗原としてツツガムシ病リケッチアの標準株であるGilliam, Karp, Katoの3株を用いた。2次抗体にはペルオキシダーゼ標識抗マウスIgGを使用し、抗体価40倍以上を陽性と判定した。

3. 結 果

3.1 捕 獲 数

表2は今回の調査で捕獲した小哺乳類を捕獲地点別にまとめたものである。実施期間中、小哺乳類は10地点のうちいずれかの地点で、毎日少なくとも1匹から多い日で5匹捕獲された。捕獲地点⑧以外のすべての地点で合計23匹の小哺乳類が捕獲できた。その内訳はアカネズミ20匹とモグラ3匹であった。No.15, 16のモグラ2匹と、No.2, 23のアカネズミ2匹は回収の時点で死んでいたが、それ以外はすべて生きた状態で捕獲できた。捕獲された小哺乳類の体重は最小で11g, 最大で50gであった。

表2 小哺乳類の地点別捕獲数

No.	地点	数	個体No.	月日	種 類	体 重	性別
A	①	1	1-1	11- 8	ア カ※	40gr	♂
			2-1	11- 2	ア カ	13	♂
	②	2	2-2	11- 4	ア カ	20	♂
			3-1	11- 6	ア カ	18	♀
	④	3	4-1	10-31	ア カ	40	♂
			4-2	11- 4	ア カ	20	♂
			4-3	11- 7	ア カ	20	♀
	⑤	1	5-1	11- 6	ア カ	20	♂
⑥			6	6-1	10-31	ア カ	40
	6-2	10-31		ア カ	28	♀	
	6-3	11- 1		ア カ	42	♂	
	6-4	11- 2		ア カ	36	♀	
	6-5	11- 4		ア カ	50	♂	
	6-6	11- 6		ア カ	43	♀	
⑦	2	7-1	11- 2	モグラ	14	?	
		7-2	11- 3	モグラ	14	?	
⑨	6	9-1	10-31	ア カ	21	♀	
		9-2	11- 2	ア カ	20	♀	
		9-3	11- 5	モグラ	13	?	
		9-4	11- 8	ア カ	11	♀	
		9-5	11- 8	ア カ	12	♂	
		9-6	11- 8	ア カ	12	♀	
⑩	1	10-1	11- 2	ア カ	12	♀	

※アカ：アカネズミ ※体重：g

3.2 ツツガムシ幼虫寄生数

表3は捕獲したアカネズミの体重別ツツガムシ幼虫寄生数である。体重19g以下のアカネズミは7匹捕獲され合計100個体のツツガムシ幼虫が寄生していた。1匹当りの寄生数は14.3個体であった。20~29gは6匹捕獲、

129個体（1匹当たり21.5個体）寄生。30~39gは1匹捕獲、42個体寄生。40g以上は6匹捕獲、756個体（1匹当たり126個体）寄生していた。また、モグラ3匹とNo.18, 23のアカネズミにツツガムシ幼虫は寄生していなかった。

表3 体重別ツツガムシ寄生数

体 重	捕 獲 数	ツツガムシ数	数 / 匹
19以下	7	100	14.3
20~29	6	129	21.5
30~39	1	42	42.0
40以上	6	756	126.0

※体重：g

図3はアカネズミ1匹毎に、体重とツツガムシ幼虫寄生数の関連を表わしたものである。表3, 図3で示した様にアカネズミの体重増加に伴い、ツツガムシ幼虫の寄生数も多くなる傾向が見られた。

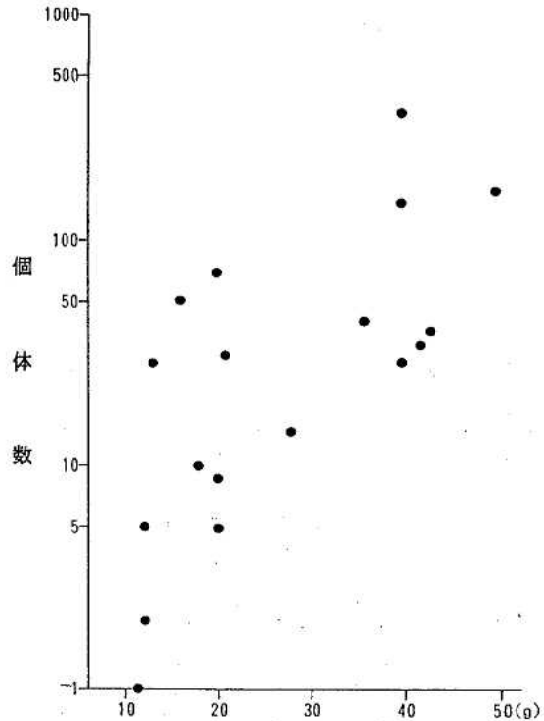


図3 アカネズミの体重とツツガムシ寄生数

3.3 ツツガムシ幼虫の種類

今回の調査で捕獲したアカネズミ18匹から1,027個体のツツガムシ幼虫が捕集できた。その内訳は3属5種であった。即ちフジが全体の半分以上の696個体と最も多く、次いでヤマト, アラト, サダスクガーリエップ, キ

タサトという順であった(表4)。ブロック別に見ると、Aブロックで5種類562個体が捕集され、その種類別捕集数は多い順にフジ、ヤマト、アラト、キタサト、サダスクガーリエップであった。Bブロックでは4種類465個体が捕集され、その捕集数順はフジ、ヤマト、アラト、サダスクガーリエップであった。AブロックとBブロックを比較してみると、Aブロックではフジが286個体、ヤマト256個体と差がないのに対し、Bブロックではフジが410個体、ヤマト47個体と大きな差がみられた。またAブロックではキタサトが6匹捕集されたが、Bブロックでは全く捕集されなかった。

表4 ツツガムシ相調査結果

No.	捕獲地点	フジ※	アラト	キタサト	ヤマト	キタ' スク ガーリエップ	判定 不能	計
総数		696	12	6	303	8	2	1,027
計	A	286	8	6	256	5	1	562
1	①	142	7	2	201	5	1	358
2	②	27			1			28
3	②	5						5
4	③				10			10
5	④	24			3			27
6	④	48		1	5			54
7	④	7			2			9
8	⑤	33	1	3	34			71
計	B	410	4	0	47	3	1	465
9	⑥	115			27	2		44
10	⑥	13				1		14
11	⑥	29			4			33
12	⑥	42						42
13	⑥	143	4		9			56
14	⑥	37					1	38
17	⑨	25			5			30
20	⑨	1						1
21	⑨	5						5
22	⑨				2			2

※いずれの種もツツガムシを省略

表5 アカネズミの型別抗体価

No.	体 重 (gr)	抗 体 価 (×)		
		Gilliam	Karp	Kato
1	40	160	320	40
4	18	<40	<40	<40
5	40	<40	<40	<40
7	20	<40	<40	<40
8	20	<40	<40	<40
9	40	<40	<40	<40
10	28	<40	<40	<40
11	42	<40	<40	<40
12	36	<40	<40	<40
13	50	160	320	40
14	43	<40	<40	<40
17	21	<40	<40	<40
18	20	<40	<40	<40
20	11	<40	<40	<40
21	12	<40	<40	<40

3.4 抗体保有状況

今回ツツガムシ病リケッチアを保有していると報告されている⁴⁾キタサト、ヤマト並びにサダスクガーリエップを同定したので、捕獲したアカネズミがツツガムシ病リケッチアに感染しているか検査した。表5にその結果を示す。アカネズミ15匹中2匹で、3種類の抗原に対し40倍以上のIgG抗体が認められた。抗体陽性個体の抗原別抗体価をみると、2例ともKarp株抗原に対して高い抗体価を示しており、従来の宮城県におけるツツガムシ病患者の抗体測定結果と一致していた。

4. 考 察

これまで我々は、ツツガムシ病患者の感染地と推定された県内の各地(岩出山町池月, 岩出山町下野目, 古川市江合川河川敷)でツツガムシ幼虫の生息調査を行ってきた。その結果、これらの地域で捕獲されたアカネズミに寄生していたツツガムシ幼虫はその捕集数順にフトゲ、アラト、フジ、ヤマト、サダスクガーリエップ、ヒゲとなっており、フトゲが全体の39%を占めていた。今回の青葉山地区では3属5種のツツガムシ幼虫が同定された。これらの種はすでに県内のツツガムシ相調査で生息が確認されているものであるが、ツツガムシ病リケッチアの主要な媒介種であるフトゲは1匹も確認されず、フジが全体の70%を占めていた。しかし、A・B両ブロックで捕集されたツツガムシ幼虫の種構成に差がみられたことは、極めて近接した地域に生息するツツガムシ幼虫の種類に違いのあることを示唆している。また、アカネズミのツツガムシ病リケッチアに対する抗体保有率は県内の推定感染地域で約70%⁴⁾、今回の青葉山地区では13%であった。即ち抗体保有率は推定感染地に比較すると低率であるものの、ツツガムシ病リケッチアを保有している幼虫が、植物園内に生息しているものと考えられる。今後時期を考慮してA地点およびB地点以外の地点で調査を行う必要がある。

謝 辞

終わりに今回の調査に協力していただきました東北大学理学部附属植物園々長の大橋広好先生はじめ植物園の方々へ感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 浅沼靖: 臨床と細菌: 42, 10, 2 (1983)
- 2) 高田伸弘: 衛生動物, 3, 309(1983)
- 3) 大竹秀男他: 大原総合病院年報29, 21(1986)
- 4) 秋山和夫他: 宮城県保健環境センター年報, 7, 74 (1989)
- 5) 川村明義: 医学のあゆみ: 924, 131, 13 (1984)
- 6) 須藤恒久他: 臨床とウイルス: 8, 4, 49-55 (1980)

4. FPD-GLCによる食品中有機スズ化合物の分析法 (第2報)

佐藤 郁子* 鈴木 滋** 石川 潔
高槻 圭悟 菊池 格

トリブチルスズ (TBT) 化合物, トリフェニルスズ化合物 (TPT) 化合物について, 還元化合物, アルキル化合物として FPD-GLC (Sn フィルター) で分析する方法により, 魚介類の分析を行った。濃度範囲は TBT が 0.01~0.16ppm, TPT が 0.04~0.44ppm であった。

また, キャピラリーカラムによる TBT, TPT 及びジブチルスズ (DBT) 化合物, ジフェニルスズ (DPT) 化合物の一斉分析法についても検討した。

1. はじめに

トリブチルスズ (TBT) 化合物, トリフェニルスズ (TPT) 化合物は貝類や藻類, 微生物への毒性が強いことから, 養殖用魚網や船底の藻類付着防止塗料として使用され, 海洋汚染が問題となっている。

当センターでは, これらの化合物を従来は塩化物にした後 ECD-GLC で分析を行っていたが¹⁾, 今回は還元化合物, アルキル化合物として FPD-GLC で分析する方法を検討し²⁾, 近海魚の分析を行った。

また, 有機スズ化合物は環境中でトリ体からジ体, モノ体へと分解することが知られている。今回, TBT, TPT 及びジブチルスズ (DBT) 化合物, ジフェニルスズ (DPT) 化合物の分析条件として, キャピラリーカラムを使用した FPD-GLC による分析法も検討したので, 併せて報告する。

2. 方法

2.1 試薬及び標準品

DBT, TBT, DPT, TPT 塩素化合物: 東京化成工業(株)製。

塩酸: 和光純薬工業(株)製精密分析用。

フロリジル: 和光純薬工業(株)製 60~100mesh。

無水硫酸ナトリウム: 和光純薬工業(株)製残留農薬分析用。

n-ヘキサン, ベンゼン, ジクロロメタン, ジエチルエーテル, アセトニトリル: 和光純薬工業(株)製残留農薬分析用。

ジエチルエーテルはあらかじめ無水硫酸ナトリウムで脱水したものを用いた。

エチルマグネシウムプロミド (3mol/l, エーテル溶液): 東京化成工業(株)製。

2.2 装置

ガスクロマトグラフ: (株)島津製作所製 GC-4 CMPFE, 炎光光度検出器 (FPD) 付。

ヒューレット-パッカード社製 HP 5890 II, 炎光光度検出器 (FPD) 付。

2.3 ガスクロマトグラフ条件

(1) GC-4 CMPFE

カラム 10% V-1.3mm φ × 1m, 注入口温度 280°C, カラム温度 150°C (DBT E t₂, TBT E t), 200°C (DPT E t₂), 240°C (TPT E t)。

(2) HP 5890 II

カラム Ultra-1 (ヒューレット-パッカード社製, 0.32mm φ × 25m, 膜厚 0.33μm), 注入口温度 250°C, 検出器温度 250°C。カラム温度 80°C, 2min → (20°C/min) → 250°C, 10min。キャリアガス (N₂) 圧 22psi (流量 1.3min/min) Air 2.6kg/min (流量 100min/min), H₂ 2.0kg/min (流量 170min/min)。

2.4 試料の調整

前報²⁾に準じた。

2.5 還元化法

前報²⁾に準じた。

2.6 エチル化法

Ishizaka³⁾らの方法に準じて行った。試料のエーテル溶液 2ml にエチルマグネシウムプロミド (3mol/l エーテル溶液) 2ml を加え, 時々攪拌しながら室温で 30 分間反応させる。終了後 2ml のエーテルを加えた後氷冷下, 1N 塩酸 10ml を滴下する。発泡終了後激しく攪拌した後, TBT E t, TPT E t の抽出は n-ヘキサン, DBT E t₂, DPT E t₂ も抽出する場合にはベンゼン 5ml で 2 回抽出する。有機溶媒層をエバポレーターで濃縮後定容した後 GLC に注入する。

3. 結果及び考察

3.1 エチル化法による定量

TBT, TPT のエチル化合物を濃度 0.2~1.0ppm の範囲で注入した検量線を図 1 に示した。

また, DBT, TBT 化合物のクロマトグラムを図 2 に, TPT 化合物のクロマトグラムを図 3 に示した。試料では, ほとんどの検体で DBT 化合物が検出された。

* 現・宮城県塩釜保健所

** 現・宮城県立名取病院

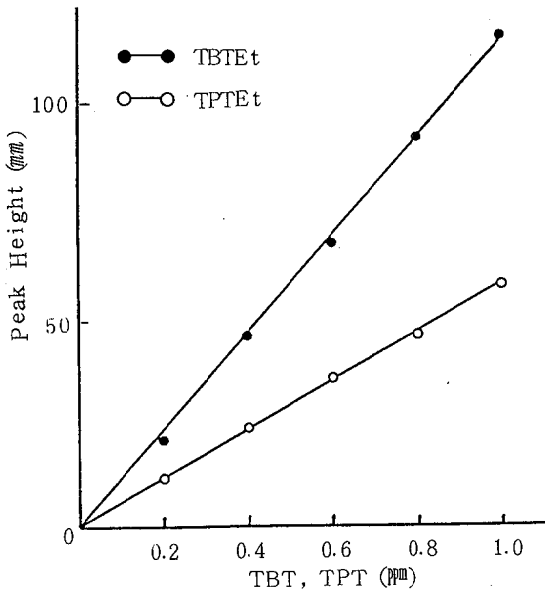


図1 TBT, TPT化合物(エチル化物)の検量線

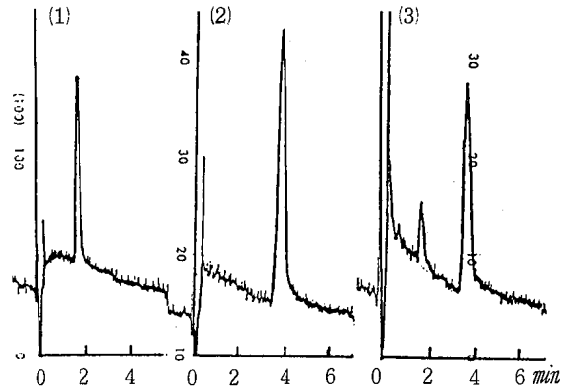


図2 DBT, TBT化合物のクロマトグラム
10%OV-1, 1m, 150°C
(1)DBTEt² (2)TBTEt (3)Sample

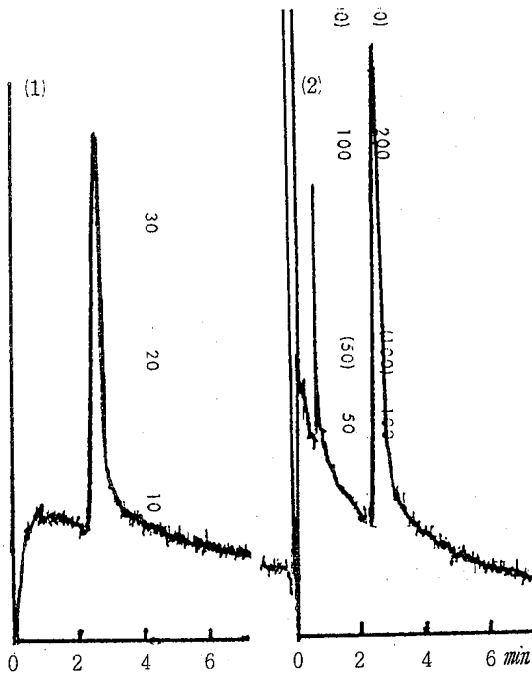


図3 TPT化合物(エチル化物)のクロマトグラム
10%OV-1, 1m, 150°C
(1)TBTEt (2)Sample

3.2 魚介類の調査結果

以上の方法により、宮城県近海産の魚介類について平成2年度、3年度に各10検体、計20検体の分析を行った。1検体が数尾よりなるものは、可食部を合わせて1検体とした。分析は2年度は還元法、3年度はエチル化法により行った。定量値からピストリプチルスズオキシド(TBTO)、TPTを計算により求めた。

検査結果を表1、2に示した。20検体の内TBTOは16検体、TPTは19検体より検出され、濃度範囲はTBTOが0.01~0.16ppm、TPTは0.04~0.44ppmであった。堀らは、魚介類ではTPTの方が検出率、濃度においてTBTOを上回ることを方向している⁴⁾が、今回の調査でも同じ傾向が見られた。

厚生省では昭和60年4月、TBTOの一日許容摂取量(ADI)を暫定的に1.6ug/kg、体重/日としている。また、FAO/WHOは1971年、TPTの一日許容摂取量を0.5ug/kg体重/日としている。今回の調査結果の濃度と比較すると、TBTOはADIを上回る検体はなかったものの、TPTは2年度に1検体上回った。

表1 魚介類の有機スズ化合物の検査結果(平成2年度)

No.	試料	体長(cm)	体重(g)	TBTO(ppm)	TPT(ppm)
1	どんこ	平均18	690/5尾	nd	0.03
2	かんばち	27	590	0.03	0.10
3	まがれい	27	605	nd	0.04
4	くろそい	28	670	0.02	0.12
5	はも	67	575	0.07	0.16
6	あじ	平均15	590/8尾	nd	0.05
7	かんばち	26	470	0.02	0.21
8	かれい	7	528/5尾	0.02	0.05
9	ねろ	24(2尾)	410,370	nd	0.10
10	かます	32(2尾)	605(2尾)	0.08	0.44

nd: 0.01ppm未満

表2 魚介類中の有機スズ化合物の検査結果(平成3年度)

No.	試料	体長(cm)	体重(g)	TBT0(ppm)	TPT(ppm)
1	いなだ	35	770	0.07	0.08
2	まがれい	平均21	900/4尾	0.03	0.07
3	けむしかじか	" 24	1,170/2尾	0.03	0.04
4	あいなめ	" 21	840/4尾	0.02	0.06
5	きちじら	"	960/8尾	0.01	nd
6	ぼら	32	540	0.06	0.07
7	すずき	35	600	0.16	0.22
8	すずき	平均21	510/3尾	0.12	0.09
9	たなご	"	520/4尾	0.05	0.09
10	めばる	" 22	660	0.13	0.24

nd : 0.01ppm未満

3.3 キャピラリーカラムによる分析条件の検討

TBT, TPTなどの有機スズ化合物のトリ体は環境中で分解してジ体, モノ体となることが知られている。今回の調査でもDBT化合物のピークが見られた(図2)。しかしながら, 従来の分析条件では化合物ごとにカラムの温度を変えて同じ検体を分析していることにより時間がかかっていること, 検出限界が0.01ppmと高いことから試料中の濃度は低いDBT, DPT化合物の分析には不十分である。

そこで, キャピラリーカラムによる一斉分析の条件を検討した⁵⁾。図4に濃度0.025~0.2ppmの範囲での検量線を示す。また, 図5にDBT, TBT, DPT, TPT化合物のクロマトグラムを示した。この条件での検出限界はDBT, TBT, DPT化合物が0.001ppm, TPT化合物が0.002ppmであった。

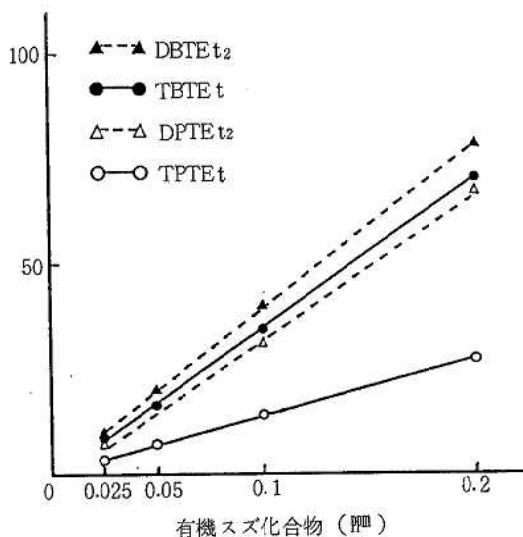


図4 有機スズ化合物樹匹m物質の検量線

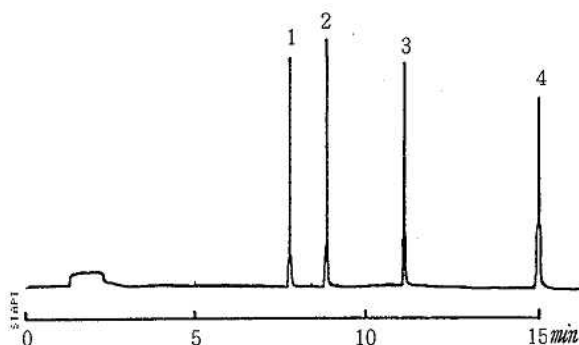


図5 有機スズ化合物標準物質のクロマトグラム

1 : DBTEt₂ 2 : DPTEt₂
3 : TBTEt 4 : TPTEt

3.4 実試料への応用

以上の条件により, 魚介類の20検体の内, 濃度の高かった9検体についてキャピラリーカラムを使用したFPG-LCによる分析を行った。抽出は水を10%塩化ナトリウム溶液に変えて分離が良くなるようにして行い, エチル化法での反応後の抽出溶媒をn-ヘキサンから極性の高いベンゼンに変えて定容した。試料のクロマトグラムを図6に示す。DBT化合物は9検体全てから検出され, 濃度範囲は0.005~0.028ppm, DPT化合物は3検体から検出され, 濃度範囲は0.022~0.028ppmであった。

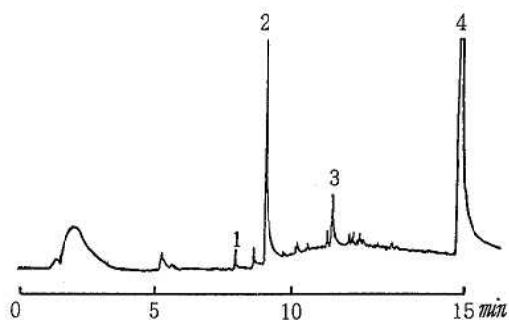


図6 試料のクロマトグラム

1 : DBTEt₂ 2 : DPTEt₂
3 : TBTEt 4 : TPTEt

TBT, TPT化合物だけでなくDBT, DPT化合物も分析する場合には, 試料中での濃度が低いため, GLCの感度が高いエチル化法と, キャピラリーカラムによる分析が有効であろうと思われる。しかしながら, エチル化物は酸性条件下で徐々に分解されること, 試薬の分解物によるGC/MS分析の妨害⁶⁾などの問題もあり, 今後検討が必要である。

4. ま と め

宮城県近海産魚介類についてTBT, TPT化合物の分析を行った。濃度範囲はTBTが0.01~0.16ppm, TPTが0.04~0.44ppmであった。

また、キャピラリーカラムによるDBT, TBT, DPT, TPT化合物の一斉分析条件を検討し、試料の分析を行ったところ、DBT, DPT化合物が検出された。

参 考 文 献

- 1) 佐藤真貴子他：宮城県保健環境センター年報, 7, 84 (1989)
- 2) 鈴木 滋：宮城県保健環境センター年報, 9, 64 (1991)
- 3) Takeshi Ishizawa et al. : J.Agric.Food Chem.37, 1523 (1989)
- 4) 堀 孝美他：第60回食品衛生学会講演要旨集, P30 (1990)
- 5) Shuji Ohhira et al. : Bull.Envirion.Contam. Toxicol.44, 294 (1990)
- 6) 環境庁環境保健部保健調査室編：昭和63年度分析法開発調査報告書, P80 (1988)

5. 食品中有機リン系農薬とその分解生成物の分析法について

石川 潔 白取 博志 佐藤 郁子
高槻 圭悟 菊池 裕

キーワード：有機リン系農薬，フェノキシ化合物，分析法，リン酸エステル化反応

1. はじめに

現在、有機リン系農薬は40数種類登録されているが、食品衛生法では有機リン系農薬の残留基準として12種類を指定しているにすぎない。また、ポストハーベスト等の社会問題から食品衛生法の残留農薬基準値の改訂が急がれており、今後多くの農薬が指定されていくと考えられ、分析技術の向上及び分析法の開発が急務と成っている。そこで残留基準値の指定の無い有機リン系農薬特にフェノキシ基を有する農薬を対象として食品中の分析法を検討した。また、フェノキシ基を有する有機リン系農薬分解生成物¹⁾のリン酸エステル化反応²⁾を利用した分析法についても多少の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 分析対象農薬

フェノキシ基を有する有機リン系農薬8種類（和光純薬製）

ダイアジノン，フェニトロチオン，クロルピリホス，トルクロホスメチル，フェンチオン，EPN，イソキサチオン，ブタミホス

2.2 試薬

有機溶媒については残留農薬用，その他の試薬については特級を使用した。

リン酸エステル化剤：ジエチルクロロチオホスフェイトをアセトニトリルに溶解して500ppmとしたもの。

2.3 分解生成物（フェノール類）の調整

分析対象農薬の製剤（市販されている農薬）からベンゼン：n-ヘキサン系で抽出し，再結晶を繰り返し分析対象農薬を得た。この分析対象農薬5gをエチルアルコール50mlに溶解し，10%NaOH10mlを加え，60°Cで6hr還流し加水分解した。反応後，精製水200mlを加えてからn-ヘキサンで抽出して原料である分析対象農薬を除去した。水層を10%H₂SO₄で酸性としてからベンゼンで抽出し，再結晶を繰り返して分解生成物を得た。分解生成物はそれぞれ500ppmのアセトニトリル溶液としてFID-GCまたはリン酸エステル化反応に供した。

2.4 装置

島津4BM-GC (FPD) カラム5% OV-210 4mm×2m

島津4BM-GC (FID) カラムFAP-S 4mm×1m

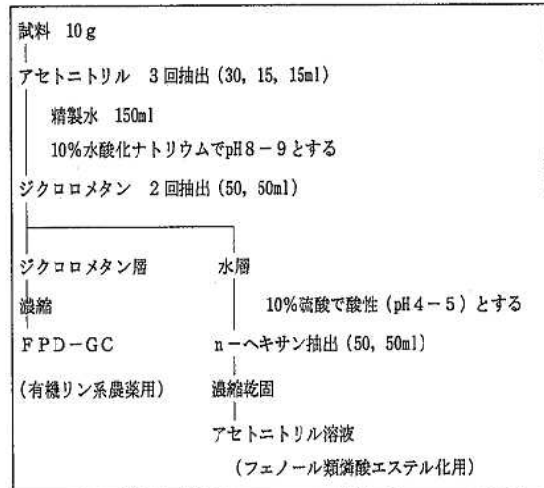
日本電子社製JMS-D300型質量分析装置

2.5 分析方法

2.5.1 有機リン系農薬の分析

表1に分析法の概要を示した。アセトニトリル抽出後，アルカリ下で農薬原体をジクロロメタンで抽出しFPD-GCで分析する。

表1 有機リン系農薬とフェノール類の抽出



2.5.2 フェノール類の分析

上記水層を酸性とし，ベンゼンによって分解生成物（フェノール類）を抽出する。フェノール類はアセトニトリル溶液とし，炭酸カリウムの存在下でリン酸エステル化剤（500ppmジエチルクロロチオホスフェイト アセトニトリル溶液）と70°Cの水浴上で1時間反応させる。反応終了後精製水を加えてからn-ヘキサンで抽出してFPD-GCに供する。

3. 結果

3.1 野菜，魚介類への添加回収結果を表2に示した。アセトニトリル，ジクロロメタン抽出法によって野菜，魚介類共良好な回収率が得られ，食品中残留分析に適用できることが確認された。

表2 有機リン系農薬の添加回収率(%)

農薬名	レタス	シジミ	水道水
A Diazinon	98	92	98
B Fenitrothion	98	96	98
C Chlorpyrifos	95	98	96
D Tolclophos	95	95	98
E MPP	92	85	94
F EPN	95	85	90
G Isoxathion	94	85	96
H Butamifos	90	88	92

3.2 分解生成物の調製

農薬原体の加水分解はアルカリ性で進行したが、ダイアジノンにはアルカリに安定であるため硫酸酸性下でおこなった。得られたフェノール類はFID-GC (FAP-S 1mカラム)でそれぞれ単一のピークを示したが、EPN, フェニトロチオン, クロルピリホス, イソキサチオンから得たフェノール類はFAP-Sの最高使用温度180°Cで2時間後も出現しなかった。

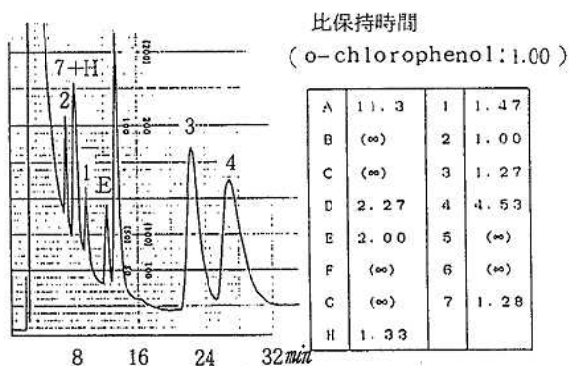


図1 FAP-S 1mカラムによるフェノール類のFIDガスクロマトグラム

高津製GC-7AG FAP-S 1m
 恒温槽 温度 180°C
 窒素 50ml/min

分解生成物(フェノール類)と化学工業原料となるフェノール類の化学構造式を表3.4に示した。また、それらのFAP-S 1mカラムによるガスクロマトグラムを図1に示した。

表3 化学工業原料となるフェノール類

フェノール名	構造
1 phenol	<chem>Oc1ccccc1</chem>
2 o-chlorophenol	<chem>Oc1ccccc1Cl</chem>
3 2,4-dichlorophenol	<chem>Oc1cc(Cl)ccc1Cl</chem>
4 2,4,6-trichlorophenol	<chem>Oc1c(Cl)cc(Cl)cc1Cl</chem>
5 2,3,4,5-tetrachlorophenol	<chem>Oc1c(Cl)cc(Cl)c(Cl)c1Cl</chem>
6 2,3,4,6-tetrachlorophenol	<chem>Oc1c(Cl)cc(Cl)c(Cl)c1Cl</chem>
7 4-methyl-2-nitrophenol	<chem>Oc1cc(C)ccc1[N+](=O)[O-]</chem>

表4 有機リン系農薬とその分解生成フェノール類

農薬名	県内使用量 (t)	分解物の構造
A Diazinon	10.6	<chem>Cc1ncnc(CN(C)C)c1O</chem>
B Fenitrothion	9.0	<chem>Cc1ccc(O)cc1[N+](=O)[O-]</chem>
C Chlorpyrifos	1.0	<chem>Oc1c(Cl)c(Cl)nc(Cl)c1Cl</chem>
D Tolclophos-methyl		<chem>Cc1ccc(O)c(Cl)c1</chem>
E MPP(Fenthion)	9.8	<chem>Cc1ccc(O)c(S(=O)(=O)C)c1</chem>
F EPN	1.4	<chem>Oc1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem>
G Isoxathion	2.0	<chem>Oc1cc(O)nc1-c2ccccc2</chem>
H Butamifos		<chem>Cc1ccc(O)c([N+](=O)[O-])c1</chem>

3.3 フェノール類のリン酸エステル化の条件

3.3.1 反応溶媒について

アセトニトリル, アセトン, トリエチルアミン, DMFの溶媒について反応性について検討したが, アセトニトリルが最も反応が進行したので以下の反応はアセトニトリル溶媒下で行うこととした。

3.3.2 反応温度について

反応温度は室温, 50°C, 75°Cについて検討したが, 75°Cが最適であった。75°Cはアセトニトリルの沸点(81.6°C)以下の温度である。

3.3.3 反応時間について

(図2, 図3)

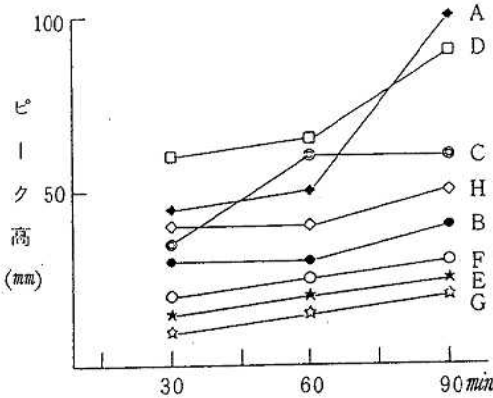


図2 リン酸エステル化反応時間の影響 (1) (75°C)
リン酸エステル化剤 500 μg/ml
フェノール類 3~40 μg/ml

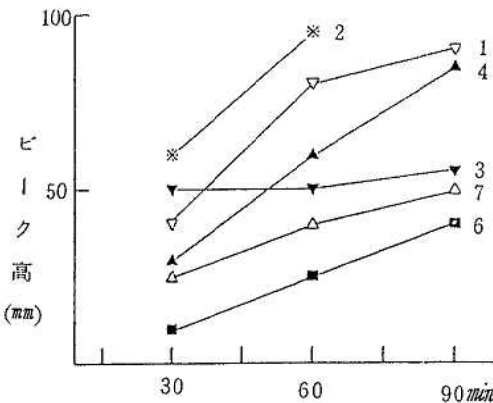


図3 リン酸エステル化反応時間の影響 (2) (75°C)
リン酸エステル化剤 500 μg/ml
フェノール類 3~40 μg/ml

ダイアジノン, トルクロホスメチルは90分の反応でも完了しなかったが, 分析時間の関係から反応時間は90分とした。化学工業原料フェノール類も反応率に幅はあるが, この条件下で反応することが分かった。

以上の結果から, フェノール類のリン酸エステル化反応の条件を表5のように定めた。

表5 燐酸化反応条件

試料抽出液と標準品	アセトニトリル溶液として0.5ml
炭酸カリウム	0.1g
ジエチルクロロチオホスフェイト	
500ppmアセトニトリル溶液	1ml
75°C水浴上で90min反応	
精製水	20ml
n-ヘキサン	5mlで抽出
FPD-GC	

3.3.4 フェノールリン酸エステル化物のGC-MSによる確認

以上の条件下で反応させたフェノール類のリン酸エステル化物をGC-MSで確認した。(図4)

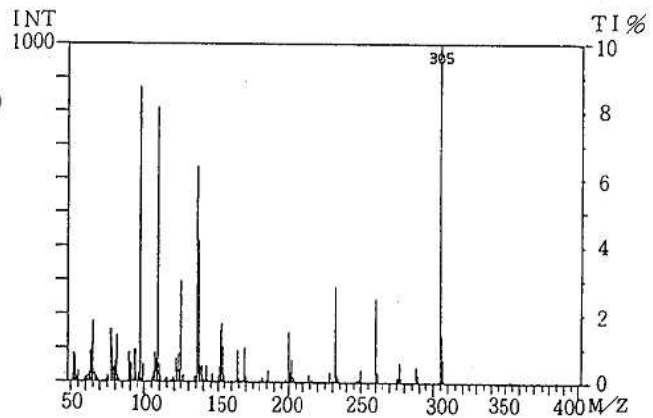


図4 フェニトロチオンから得たフェノールの燐酸エステル化物のマススペクトログラム

8種類のフェノール類は炭酸カリウムの存在下, アセトニトリル溶媒中でリン酸エステル化合物を生成することが確認された。しかし, 反応率については決定できていない。

3.4 食品へのフェノール類の添加回収について

食品(レタス, シジミ) 10gに対し8種類のフェノール類を0.7から4.0ppmのレベルで添加してフローに従って分析し回収率を検討した。図5にフェノール類燐酸エステル化物のFPD-ガスクロマトグラフを示した。ま

た、表6にフェノール類の添加回収率を示した。レタスの場合はダイアジノン、クロルピリフォス、E P N、イソキサチオンからのフェノール類の回収率は良好であったが、フェニトロチオンとトリクロフォスメチルからのフェノール類は不良、フェンチオンとブタミフォスからのフェノール類は全く回収できなかった。シジミはダイアジノン、クロルピリフォス、E P Nからのフェノール類は良好、フェンチオンからのフェノール類は、その他はほとんど回収されなかった。食品から回収されなかったフェノール類は食品から抽出される他の成分によってリン酸エステル化反応が妨害されていると考えられる。レタス、シジミからダイアジノン由来のフェノールの位置にピークが検出されたので、ダイアジノンの分解物が存在する可能性が示されたので今後検討する必要がある。

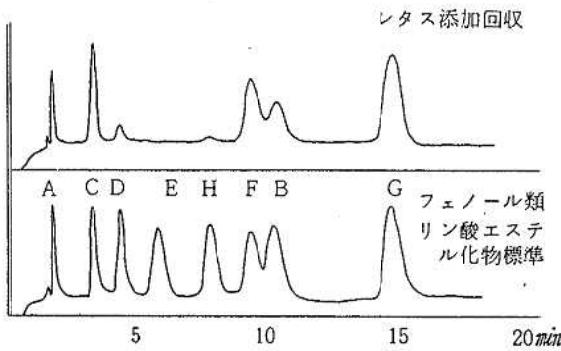


図5 フェノール類のリン酸エステル化物のFPD-ガスクロマトグラム

島津製 GC-4CM 5%OV-210 2m
 恒温槽 190°C 窒素 40ml/min

A : 7.2ng E : 40.0ng
 B : 7.5ng F : 4.0ng
 C : 3.3ng G : 20.0ng
 D : 16.0ng H : 11.0ng

表6 有機リン系農薬分解生成フェノール類の添加回収率(%)

フェノール類	レタス	シジミ	水道水
A	95	50	85
B	65	40	80
C	85	60	83
D	7	5	60
E	0	5	80
F	85	75	87
G	90	10	95
H	0	5	80

4. ま と め

(1) 未規制有機リン系農薬8種類の食品中の残留分析法を開発した。簡便で精度のより分析法であり今後の残留分析に活用できる。

(2) フェノキシ基を有する有機リン系農薬はフェノール類として残留する可能性があるため、フェノール類の分析法を開発した。

(3) 農薬の残留実態を評価する場合、農薬原体とその分解物の残留も考慮する必要があるため本研修の成果を活用していきたい。

参 考 文 献

- 菅原隆一, 木戸一博 他
 宮城県保健環境センター年報, 1, 76, (1983)
- 「有機リン化合物」有機合成化学協会編 (1971)

6. 高速液体クロマトグラフィーによる食品中のグリチルリチン、サッカリンの分析法の検討

理化学部 小林 孜 菊池 格

キーワード：高速液体クロマトグラフィー，天然添加物，グリチルリチン，サッカリン，ペアードイオンクロマトグラフ

1. 緒言

平成3年7月から食品添加物の表示方法¹⁾が改正され、合成添加物に加えて天然添加物についても表示が義務づけられた。これに伴い1,051品目の天然添加物のリスト告示された。天然添加物の分析は合成添加物に比べて分析が困難な場合が多く、分析法の確立されているものは少ない。天然甘味料グリチルリチンは甘草の根から抽出される天然物で古くから良く知られている化学物質²⁾であるが、分析は今までガスクロマトグラフィーによる方法³⁾により行われてきた。しかし、この方法はメチル化等複雑な操作を伴い、かつ危険な試薬を使用するため、ルーチン分析法としては問題が多い。最近高速液体クロマトグラフィーによる分析例^{4) 5)}も報告されているが、在来型の高価なステンレスカラムを使用したものが多い。本研究においては廉価で長寿命な加圧型カラムを使用し、ペアードイオンクロマトグラフ法によるアイソクラチックな条件での分析法を検討した。併せてサッカリンの同時分析も可能であったのでその結果を報告する。(表-1)にサッカリン、グリチルリチンの構造、食品に対する使用基準について示す。

2. 実験方法

2.1 試薬及び標準液等

(1) 試薬，グリチルリチン：生薬試験用グリチルリチンの標準品，和光純薬工業製，サッカリンナトリウム，燐酸，燐酸二水素ナトリウム，エタノール，アンモニア，

塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTA) はいずれも和光純薬工業製特級品を使用した。

(2) グリチルリチン及びサッカリンの標準液，グリチルリチン標準品10mgを精秤し，50%エタノールに溶解10mlとした。サッカリンナトリウム100mgを精秤し，水で100mlとした。これを各々の化合物の標準原液 (100 μg/ml) とし，適宜希釈して標準溶液とした。

(3) セツパックC₁₈カートリッジ：ウォーターズ製，カートリッジを水，エタノール各20mlで洗浄後0.005M CTA 2mlで洗浄，活性化して使用した。

(4) セツパックC₁₈カートリッジ溶出液：エタノール，0.05M燐酸二水素ナトリウム (1:1) を燐酸でpH3.0にしたものを使用した。

(5) HPLC移動相：エタノール，0.05M燐酸二水素ナトリウム (1:1) 溶液に最終濃度が0.02MになるようにCTAを添加し，pHを燐酸で3.8に調製した。

2.2 装置

(1) 高速液体クロマトグラフ：ウォーターズ製M600ポンプ，U6Kインジェクター，UV IDEC 100II，紫外検出器，横河電気3066レコーダー

(2) ホモジナイザー：バイオトロンBT Type (スイス バイオトロナー製)

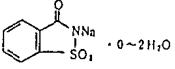
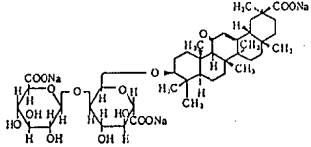
(3) 遠心器：KUBOTA Model KC-30

2.3 HPLCの分析条件

分離カラム：NOVA PAK C₁₈カラム(径8mm，長さ10cm)

移動相流量：1.0ml/min

表1 サッカリン，グリチルリチンの使用基準

品名	構造式	対象食品	使用基準 (g/kg)
サッカリンナトリウム		こうじ漬，たくあん漬	2
		魚介加工品	1.2
		醤油，佃煮	0.5
		魚肉練り製品，清涼飲料水	0.3
		菓子	0.1
グリチルリチン酸2ナトリウム		醤油 味噌	

カラム温度：室温
 検出波長：245nm
 試料注入量：50 μ l

2.4 測定方法

(1) 抽出操作：試料 5 g を採り、5%アンモニア、水20mlを加えてホモジナイズし、水で50mlとした。混合後1時間放置し、3,000rpmで10分間遠心分離した後、上澄25mlを採取し、0.1M CTA溶液2.5mlを加え水で50mlとした。

(2) セツパックC₁₈カートリッジによる前処理：上処理液10mlをとり、活性化したセツパックC₁₈カートリッジに毎分2mlの流速で吸着させた後、カラム溶出液8mlで溶出させ、0.1M CTA溶液で10mlとした。この溶液50 μ lをHPLCに注入した。分析法の概略を図1に示す。

試料 5 g + 5%アンモニア 20ml

ホモジナイズ

H₂Oで50ml 混合後一時間放置

遠心分離(3,000rpm, 10min)

上澄25ml採取

0.1M CTA溶液 2.5ml
 1M H₃PO₄でpH(3~6)

H₂Oで50ml

10mlをセツパックC₁₈カートリッジに注入

8mlのエタノール：0.05Mリン酸二水素ナトリウム(1:1)
 (PH3)で溶出

0.1M CTA溶液で10mlに定容

50 μ lをHPLC注入 検出波長 UV245nm

図1 サッカリン・グリチルリチンの分析法

3. 結果及び考察

3.1 HPLCの移動相の検討

HPLCの分析法としてペアーダイオンクロマトグラフ法を採用した。これは移動相にカウンターイオンを添加し、分析対象化合物との間にイオンペアーを形成させ、化合物の極性を変化させることによりクロマトグラフの保持時間を調節する方法である。この方法により極性の異なる化合物をグラジエント法を用いずアイソクラチックな条件下で分析することが可能である。カウンターイオ

ンには種々のものがあるが検討の結果CTA（塩化セチルトリメチルアンモニウム）が適切であったのでこれを使用した。HPLC移動相はエタノール、0.05M 磷酸二水素ナトリウム（1：1）溶液に最終濃度が0.02MになるようにCTAを添加し、pHを2.5~4.5の間に变化させた。この結果サッカリンの保持時間はpHの変化による影響はほとんどなく、いずれのpHでも約10分であったが、グリチルリチンの保持時間はpHが2.5~4.5に変化したことに伴い5分から50分と大きく变化した。

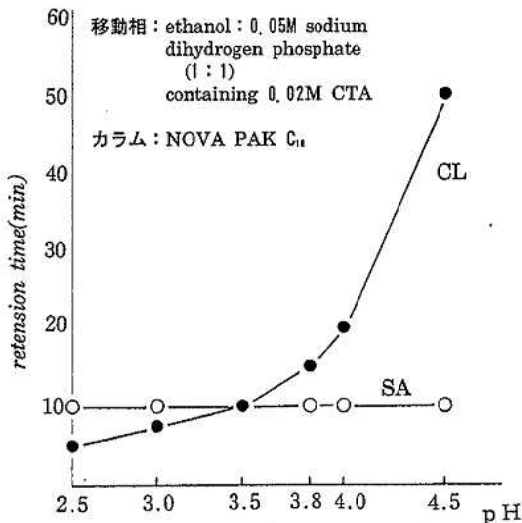


図2 移動相のpHの変化によるサッカリン、グリチルリチンのリテンションタイムの変化

両化合物のピークはpH3.5付近で重なり、3.8で十分分離しピークの形もシャープ（図3）であったので移動相のpHは3.8とした。又、ソルビン酸、安息香酸、安息香酸エステル等の保存料はこの条件ではグリチルリチン、サッカリンより前に溶出し、両化合物のピークの妨害とはならなかった。

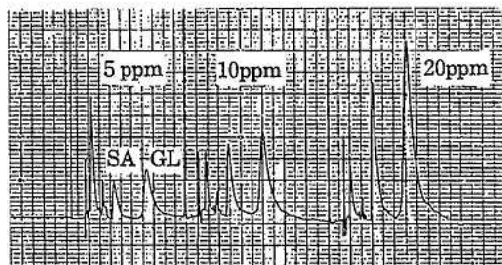


図3 サッカリン、グリチルリチンの高速液体クロマトグラム

3.2 検量線

グリチルリチン、サッカリンの標準原液をそれぞれ0.05, 0.1, 0.2mlを0.5mlのマイクロシリンジで採り、

移動相溶液で希釈し10mlとした。これらは、5, 10, 20 ppmのグリチルリチン, サッカリンを含む。この溶液50 μ lをHPLCに注入し検量線を作成した。グリチルリチン, サッカリンとも0~20ppmの範囲で原点を通る良好な直線を示した。(図4)

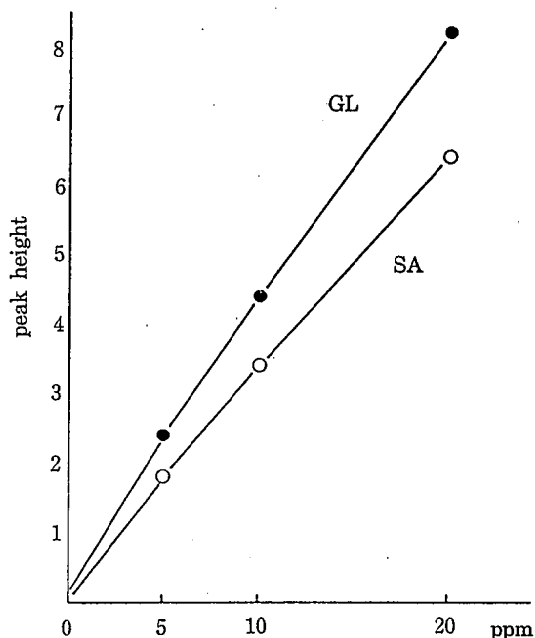


図4 サッカリン, グリチルリチンの検量線

3.3 添加回収試験

市販のさつまあげと味噌にグリチルリチンとサッカリンを添加し回収率を求めた。(表2) さつまあげと味噌にそれぞれグリチルリチンは100~300 μ g/5g, サッカリンは65~195 μ g/5gを添加し, 試料分析と同様の方法で操作し, 回収率を求めた結果グリチルリチンはさつまあげで63.8~75.1%, 味噌で70.6~85.3%と良好な回収率が得られた。サッカリンについてもさつまあげで85.0~95.8%, 味噌で96.0~97.6%と高回収率であった。又, グリチルリチン, サッカリンともに添加量が多い程回収率が良くなるという傾向がみられた。

表2 Recoveries of Glycyrrhizin and Saccharin

sample	added, μ g/5g		Recovery(%)	
	Gly	Sac	Gly	Sac
fried fish paste (Satsuma aga)	100	65	63.8	85.0
	200	130	70.2	90.0
	300	195	75.1	95.8
soypaste (miso)	100	65	70.6	96.0
	200	130	85.2	95.1
	300	195	85.3	97.6

3.4 市販品の分析結果

市販の魚肉練り製品, 水産漬物(たらこ, いかの塩辛, 魚粕漬, 松前漬), 味噌, 菓子類についてグリチルリチンとサッカリンの使用状況を調査したところ次のような結果であった。魚肉練り製品10検体中5検体から15.2~27.7ppm, たらこ6検体中3検体から11.0~15.0ppm, いかの塩辛8検体中5検体から12.0~42.5ppm, 魚粕漬3検体中2検体から11.3~42.5ppm, 松前漬2検体中1検体から35.5ppmのグリチルリチンが検出された。味噌10検体, 菓子類17検体からはグリチルリチンは検出されなかった。また同時に分析したサッカリンは今回検査したいずれの検体からも検出されなかった。

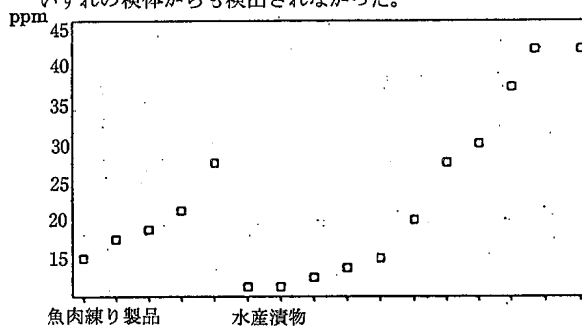


図5 水産加工食品中のグリチルリチン使用量の分析結果

3.5 まとめ

グリチルリチン, サッカリンの分析を, 高速液体クロマトグラフィーのペアードイオンクロマトグラフ法によるアイソクラチックな条件で検討したところ, 移動相にカウンターイオンとしてCTAを加え, エタノール, 0.05 M燐酸二水素ナトリウム(1:1), pH3.8という条件で良好な結果が得られた。

前処理にはセップパックC₁₈カートリッジを使用した。回収率はグリチルリチン, サッカリンともに良好であり, 保存料等による妨害も見られなかった。本法の検出限界は現在のサッカリンの使用基準に十分対応でき, 今後のグリチルリチン, サッカリンのルーチン分析法としても有効と考えられる。

なお, 本研究は平成3年度宮城県公衆衛生研究振興基金研究助成金により実施したもので, 平成4年度宮城県公衆衛生学会に於て発表した。

参考文献

- 1) 食品衛生法施行規則等の一部改正等について, 平成元年11月28日, 衛化第66号
- 2) 石館守三, 谷村顕雄: 食品添加物公定書解説書, P268 (1987) 広川書店
- 3) 厚生省生活衛生局監修: 食品衛生検査指針, 食品中の添加物分析法, P185~189 (1989)
- 4) 松永明信, 大戸幹也他: 食衛誌, 27, 408
- 5) 藤沼賢治, 齋藤和夫他: 食衛誌, 29, 201

7. 浸出水の水質の経年変化からみた最終処分場の安定化

大槻 良子 阿部 時男 白地 良一

キーワード：一般廃棄物最終処分場、安定化、浸出水

1. はじめに

社会活動により排出される大量の廃棄物は、収集、中間処理を経て、最終的に埋立処分される。

本県では、平成2年の一般廃棄物排出量が70万トンに達した。焼却など、中間処理を行っても、最終処分場に持ち込まれるものは年間約18万トンにもなる。処分場の寿命が短縮される一方で、最終処分場跡地をいつまで管理するのか、また、跡地利用はいつから可能なのかなど、廃棄物の安定化に係る指標が求められている。

そこで、県内の一般廃棄物最終処分場の稼働状況について、その実態を把握するとともに、埋立終了後約8年を経過した処分場をモデル的に調査し、環境汚染リスクが低減し、安定化に至るまでの浸出水の水質の経年変化を調べ、安定化指標について考察した。

2. 一般廃棄物最終処分場の概要

宮城県内には、平成2年3月現在、41か所の一般廃棄物最終処分場がある。

各処分場の残余年数を白柱で示し、埋立開始から現在までを黒柱で表した。(図1) 残余年数が1年から5年

以内の処分場(No.1からNo.26)は、全体の63%にも達し、新たな処分場用地の確保が必要になるとともに、跡地管理や利用も検討する時期にきている。

3. 処分場埋立地の調査の概要

「廃棄物最終処分場安定化監視マニュアル」(環境庁)¹⁾によると、安定化把握の指標として、①埋立廃棄物の組成等の分析 ②有機物分解の進行を判断するための浸出水の分析 ③発生ガス中のメタンや二酸化炭素の測定 ④廃棄物層の分解の活発さや変化を判断するための埋立地内部温度の調査 ⑤地盤沈下や植生の状況を知るための埋立地表層の調査の5項目をあげている。ここに紹介するN処分場では、継続的に浸出水の水質を監視しており、今回は、その数項目に限って解析した。

3.1 調査対象処分場の概略と埋立経過

調査対象のN処分場は、山間部の沢地につくられた、埋立地面積39,000㎡、埋立容量300,000m³の県内では中規模の一般廃棄物最終処理場である。

昭和52年6月から58年6月まで6年間にわたり、家庭系一般廃棄物をサンドウィッチ方式で埋め立てた。

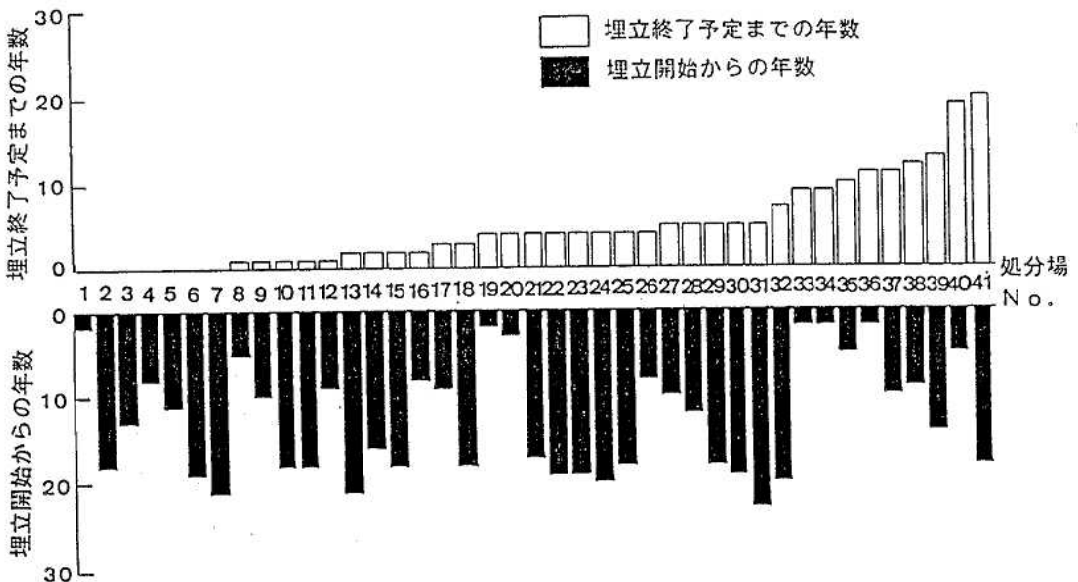


図1 県内の一般廃棄物処理場の稼働年数

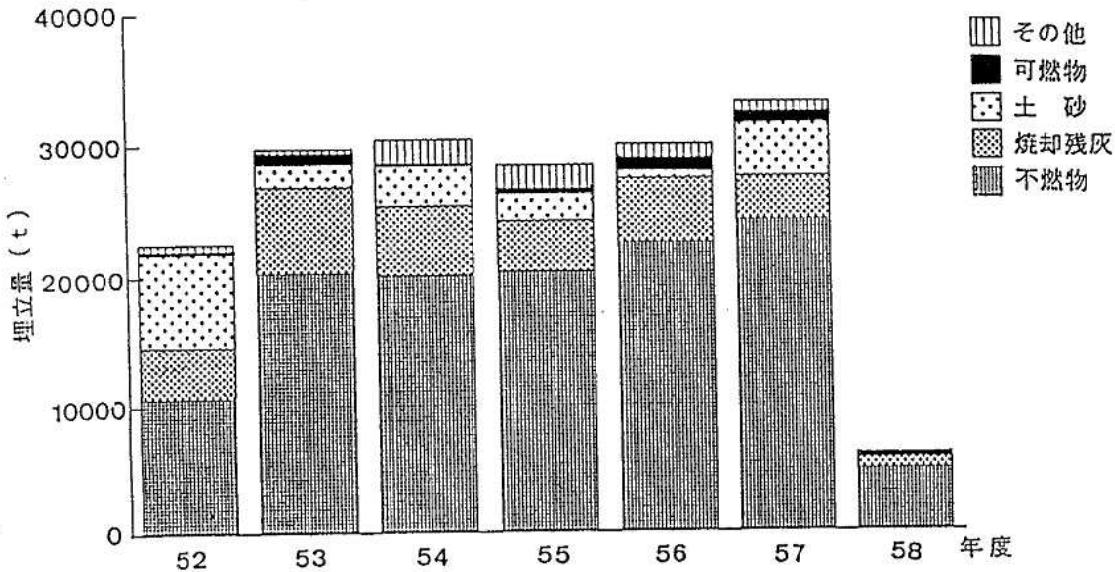


図2 年度別埋立量

図2は、年度別の埋立量と廃棄物内容を示したものである。

6年間の埋立総量は、約18万トンで、毎年約3万トンの割合で埋め立てている。このうち不燃物と焼却残灰が約15万トンで、埋立量全体の84%を占めている。また、可燃物が3,640トンほど埋め立てられているが、その大部分は、年末年始などに家庭から一斉に出される大量のごみのうち、焼却場で処理しきれなかったものが、そのまま埋め立てられたものである。

浸出水は、埋立物層下の蛇カゴ中に埋設されたビニール製の集水パイプを経て、1日平均70トンの流入量で地下の貯留マスに集水される。これがさらに地上の貯留槽へポンプアップされて処理施設に入る。

3.2 調査項目

N処分場で、毎月1回以上、実施している浸出水の自主検査の成績と、今回の採水検査成績から、浸出水のpH、BOD、COD、T-Nの4項目について解析した。

なお、検査のための採水は、地上の貯留槽から行った。

4. 調査結果

4.1 浸出水のpHの変化

図3は浸出水のpHの経年変化を示したものである。埋立終了直前(57年度)のpHは、最大値8.2、最小値6.7、平均値8.0となっているが、埋立終了後(59年度)になると、最大値7.7、最小値6.6、平均値6.9にまで低下している。

昭和60年度から62年度にかけては、最大値7.9、最小値6.9、平均値6.9まで上がるが、63年度には急激に低下して、pH6.5から6.7になった。その後はわずかに上昇し、平均6.8前後で推移している。

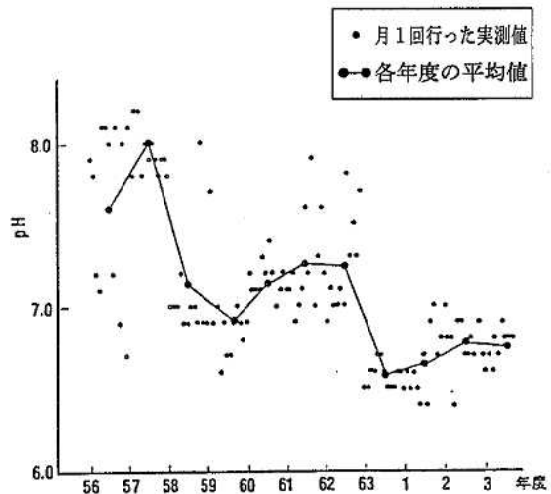


図3 浸出水のpHの経年変化

4.2 浸出水のBODの変化

埋立経過年数とBODの関係を見ると(図4)、埋立途中の昭和56年度から、終了年度の58年度までの3年間は、BOD値は最大値230mg/lから最小値4.8mg/lまでかなり変動しているが、その後昭和60年度以降は、あまり変動することなく、安定した値で推移している。

平成元年度から3年度まで34回測定した中で、BODが20mg/l以上になったのは3回で、それ以外は平均7.0mg/lで経過している。

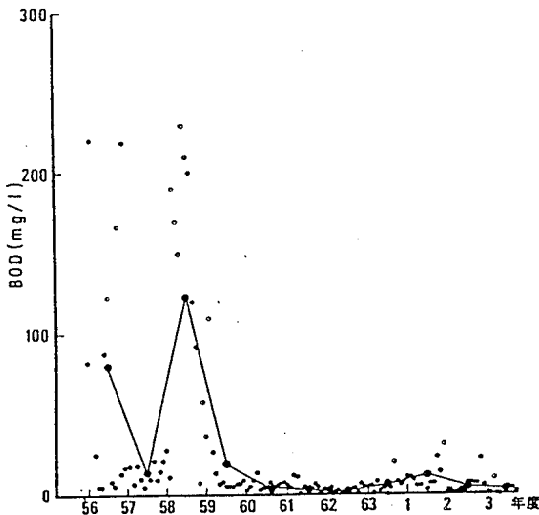


図4 浸出水のBODの経年変化

4.3 浸出水のCODの変化

図5は、浸出水のCODの経年変化を示したものである。CODは、埋立終了時の昭和58年度からゆるやかな減少傾向を示している。昭和58年度のCODは最大値58mg/lから最小値19mg/l、平均値10mg/lであったものが、毎年減少し、平成2年度には最大値17mg/l、最小値9mg/l、平均値10mg/lまで低下した。平成2年度以降は、めだった減少は認められない。

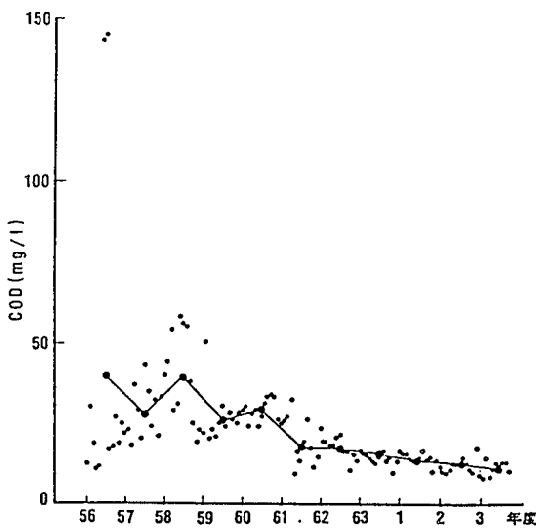


図5 浸出水のCODの経年変化

4.4 浸出水の全窒素量(T-N)の経年変化

昭和60年度以降のT-Nの変化を示した(図6)。測定成績は、埋立終了2年後(昭和60年度)からに限定されているが、昭和60年度から62年度までのT-N値は、平均値で25.7mg/lから14.3mg/lまで低下し、比較的変動が大きい。しかし、63年度以降になると、変動幅が小さくなり、平均値8.7mg/l近辺に収束している。

なお、数値として表示しなかったが、平成3年度の分析結果では、T-N中の80%以上がアンモニア性窒素(NH₄-N)であった。

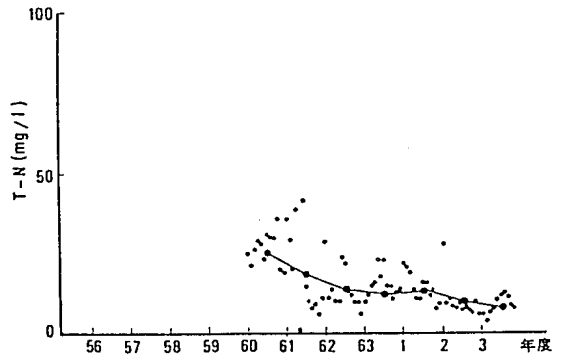


図6 浸出水のT-Nの経年変化

5. 考察

N処分場浸出水のpHは図2に示したとおり、二峰性を示している。これをBODの年次変化の図(図4)と合わせて解析すると、BODが高値を示した昭和58年度に、pHは平均値7.1まで低下し、さらに翌年度6.9まで低下しており、これは有機物の嫌気分解により生じる有機酸の増加によるものがpHを8.0から6.9まで下げたものと思われる。

また、昭和60年度から62年度にかけて再びpHが高くなった時期は、BODの低い時期と一致しているので、有機物の嫌気分解がさらに進行して、メタンや二酸化炭素を生産している状態と考えられる。²⁾

BOD、CODは埋立終了後短期間で低下安定するという調査報告^{3) 4)}は多く、本調査も同じ傾向を示した。

BODとCODの比をとって、年次的に考察すると、昭和56年度から59年度までの浸出水は、BOD/COD比が1.0から3.0と高値を示している。(図7)これは、生物易分解性の成分がほぼこの期間に分解したものと思われる。その後は、ほとんどCODに対応するものが残っているものと考えられる。

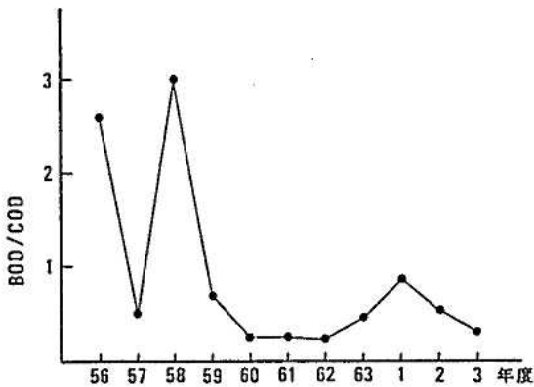


図7 浸出水のBOD/CODの経年変化

全窒素量は、経年とともに減少して、埋立終了後8年目では、 4mg/l から 13mg/l とぼらつきも少なくなっているが、T-N中のアンモニア性窒素が80%を占めている。窒素濃度が最終的に埋立地の安定の目安になるという報告⁵⁾もあり、今後この $\text{NH}_4\text{-N}$ の溶出がどのように変化するか、継続して監視する必要がある。

6. ま と め

環境庁が示した安定化指標のうち、浸出水の測定成績だけからN処分場の安定化を考察してみたが、T-Nが低値ながら今後の監視課題となるものの、pH、BOD、COD、いずれも安定化してきているものと考えられる。

こうした継続的な調査は、安定化把握には有効な判断基準となり得るものと思われるが、焼却灰専用の処分場や、産業廃棄物最終処分場など、そのケースに応じて重金属等の有害物質や浮遊物質、無機塩類等のモニタリングも重要な監視項目となろう。

最後に、今回の調査を実施するにあたり、ご協力をいただいた処分場の関係の方々に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 環境庁水質保全局企画課 海洋汚染・廃棄物対策室；廃棄物最終処分場安定化監視マニュアル(1988)
- 2) 細見正明他；第1回廃棄物学会研究発表会講演論文集5-7(1990)
- 3) 勝村陽子他；第11回全国都市清掃研究発表会講演論文集149-154(1990)
- 4) 山田浩一他；用水と排水20 No.1113-21(1978)
- 5) 長野修治他；第8回全国都市清掃研究発表会講演論文集155-157(1987)

8. エムポアディスクによる水道水源の農薬の分析法

阿部 時男 白地 良一

キーワード：固相抽出，農薬

1. はじめに

近年農薬等の化学物質が日常的に環境中に検出されるようになった。

特に、県内においては、水田等に特定の時期に集中して散布される農薬の水道水源への汚染が問題となっている。

これらの分析に従来の溶媒抽出にかえて、前年はカートリッジタイプによる固相抽出による分析法を検討した。今年からは紙状に加工された多孔性の化学結合シリカゲル型C-18タイプのエムポアディスクを用いて、県内の水田に広く使用されている農薬5種類について、分析法を検討し、その性能の評価を試みた。

2. 実験方法

主に稲のいもち病防除に用いられるフサライド、イソプロチオラン、フルトラニル、トリシクラゾール、メブロニルの5種類の農薬を分析対象とした。

2.1 分析条件

- | | |
|---------------|--------------------------|
| (1) ガスクロマトグラフ | 日立163 |
| 検出器 | ECD |
| 分析農薬 | フサライド、イソプロチオラン、フルトラニル |
| カラム | DC-210 2m×3φ |
| カラム温度 | 200°C |
| キャリアガス(流量) | 窒素(60ml/min) |
| (2) ガスクロマトグラフ | HP-5890 |
| 検出器 | NPD |
| 分析農薬 | トリシクラゾール、メブロニル |
| カラム | HP-1 メガポア
5m, オンカラム注入 |
| カラム温度 | 230°C |
| キャリアガス(流量) | ヘリウム(6ml/min) |

2.2 装置

図1のように径47mmの吸引ろ過装置に、下からエムポアディスク、メンブランフィルター、グラスファイバーフィルターの順に重ね合わせ試料のろ過を行った。

2.3 分析操作

- (1) 図1のろ過器にエムポアディスクを取り付け酢酸エチル、メタノール、蒸留水の順にそれぞれ20ml流し活性化を行う。
- (2) この上にメンブランフィルター、グラスフィルターを重ね合わせる。
- (3) エムポアディスクが乾燥しない内に、メタノール

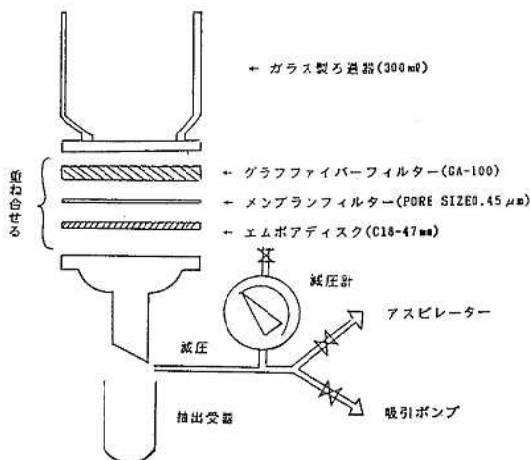


図1 エムポアディスク濃縮装置

5mlを含む試料11を25ml/minの割合で流す。

(4) 吸引ポンプに切り替え、高真空にて10分間吸引しエムポアディスクを乾燥する。

(5) 吸引ロートに受器を取り付け、酢酸エチル5mlを数回に分け、抽出する。

(6) 抽出液をガスクロマトグラフに注入し分析。

3. 結果

農薬を添加した蒸留水11をろ過する時間と回収率の変化をみると30分で100%近い回収率が得られるため、以後の試験は40分とした。固相に吸着した農薬の酢酸エチルによる抽出については、最初の2mlにほぼ全量が抽出されるため以後の溶出には5mlの酢酸エチルを用いた。

表1に蒸留水11に3種の農薬を添加し、回収率試験を3回繰り返した結果を示した。

表1 蒸留水による回収率の試験結果

農薬	添加量 μg	回収率 %	
		平均	範囲
フサライド	0.1	100	97~106
イソプロチオラン	0.5	91	80~104
フルトラニル	1.0	85	75~98

これにより農薬の種類により、回収率が若干異なるのが認められた。

県内の主要3河川の下流域の水道水源11を用いた回収率試験を表2に示す。

表2 実試料による回収率試験

農 薬	添加量	農薬を添加した水道水源の河川水		
		名取川	阿武隈川	鳴瀬川
フサライド	0.1 μ g	70%	73%	—%
イソプロチオラン	0.5	83	96	97
フルトラニル	1.0	85	63	85
トリシクラゾール	1.0	65	45	95
メソプロニル	1.0	80	55	95

表1と比較すると、フサライドは実試料で回収率が低くなる傾向にあるもののイソプロチオラン、フルトラニルは蒸留水と同程度の回収率が得られている。トリシクラゾール、メソプロニルについては河川の種類により大きく異なる傾向にある。

4. まとめ

メッシュの異なるフィルターを2重に重ね合わせるとにより、河川水を直接吸引濃縮することが出来たが、水流アスピレーターによる減圧ではろ過しきれない懸濁試料については、途中より高真空吸引ポンプに切り替える過した。

ろ過にさいしては初め上澄液よりろ過するなどの配慮が必要である。

試料を吸着したエムポアディスクは十分に乾燥させないと、溶媒による抽出のさい大きなバラツキの原因となるため高真空吸引ポンプを使用すること、水分がなくなると圧力が低下し一定となり乾燥の目安となるため減圧計を使用するのが望ましい。河川等の実試料においては、農薬以外の妨害ピークが生じるが、フサライドについては妨害ピークが認められないものの、イソプロチオラン、フルトラニルについては河川により認められた。したがってこれらについてはキャピラリーカラムによる条件の検討やガスマスによる検討が必要となる。

今後多成分の同時分析を固相抽出に応用する場合は、農薬成分のみを吸着するより選択性の高い固相の開発が望まれる。

参 考 文 献

- 1) 小林 孜 白地良一：保健環境センター年報 9, 73 (1991)
- 2) 高木 博夫 第41回全国水道研究発表会 41, 623 (1991)

9. 浄水処理工程におけるトリハロメタン生成特性

高橋紀世子 木戸 一博* 大槻 良子 白地 良一

キーワード：トリハロメタン，トリハロメタン生成能，浄水処理，塩素消毒

トリハロメタンの生成反応は，pH，温度，反応時間により支配されており，凝集沈殿での各浄水処理でトリハロメタン生成能は，4～6割削減されている。浄水後の浄水池から給水栓までの給水時間，また，石綿管によるpH値の上昇が給水のTHM濃度に影響を及ぼしていることが，実験により再現された。

1. はじめに

飲料水の消毒の目的で使用されている塩素と，水中の有機物が反応して生成するトリハロメタン（以下THM）の発癌性が問題となり，厚生省では制御目標値0.10mg/Lを定め，水道事業体にTHMの低減化を指導している。

また，世界的に飲料水の水質管理体制は一層強化される傾向にあり，わが国においても平成4年度には，微量化学物質を中心に「基準項目」の追加や「基準値」の改正が実施される予定であり，この中でTHMの規制強化も検討されている。これらのことから「安全でおいしい水」を考えるにあたり，浄水処理過程で生成するTHMの低減化対策が必要とされる。

我々は，平成2年度より，県内の水道事業所を対象として，THM低減化対策の基礎的検討を実施しているが，平成3年度は，夏場にTHM生成能（以下THMFP）と給水栓末端のTHM濃度が高かった石巻地方広域水道企業団須江山浄水場を対象として

- 1) 原水のTHMFPに与える温度，時間，塩素濃度の影響
- 2) 浄水処理工程でのTHM生成特性とTHM除去効果
- 3) 浄水値から給水末端までのTHM生成に与える影響について，検討をおこなった。

2. 調査方法

2.1 調査対象

石巻地方広域水道企業団須江山浄水場系

2.2 調査時期および採水場所

- 1回目：平成3年5月14日（着水井）
- 2回目：平成3年7月22日（着水井，フロック形成池，沈殿池，急速ろ過池，浄水池）
- 3回目：平成3年10月7日（着水井，矢本町給水井末端阿部宅）

2.3 分析項目

水温，pH，残留塩素，THM，THM生成能（THMFP），セファデックスG25による分子分画

2.4 分析方法

THM：厚生省通知の総トリハロメタンの測定法¹⁾（溶

媒抽出法）に従って測定した。ガスクロマトグラフィーの条件は次の通りである。ガスクロマトグラフ：日立GC163型ECD（Ni⁶³付），カラム充填剤：20%DC-550ChrosorWAW-DMC S60～80メッシュ，カラム：3mmφ×3m，温度：カラム90℃，検出器150℃，キャリアガス（N₂）：60ml/分

THMFP：原水のTHM生成能試験は，日本水道協会の示す方法²⁾に準じた。すなわち，予め原水の塩素要求量をもとめておき，それをもとに原水に塩素水を20℃，24時間経過後に遊離残留塩素として約1ppm以上残留するように添加し直ちにpH値を7に調整する。その後，20℃，24時間暗所に放置し，生成したTHMを測定する。（温度，塩素濃度，pH，時間については，実験内容により一部設定条件を変化させた。）

セファデックスG25による分子分画：試料500mlを0.45μmのメンブレンフィルターで濾過した後，20℃でロータリーエバポレーターを10mlまで減圧濃縮し，そのうちの3mlをセファデックスG-25（ファイン）を用いてゲル濾過した。

カラムは内径2.6cm，長さ100cm（ベット容積480ml）で，展開液は蒸留水を用い，溶出速度は約60ml/時で，溶出液は5mlずつフラクションコレクターで採取し，各フラクションについて260nmの紫外吸光度（UV-E₂₆₀）を測定し，ゲルクロマトグラムを作成した。

3. 調査結果及び考察

3.1 原水のトリハロメタン生成能

3.1.1 トリハロメタンの生成能

表1に着水井の原水（5月14日採水）に塩素濃度を各5，20，50μg/Lと変化させて添加し中和後，反応温度を6，15，20，25℃，反応時間を1，2，7，14日として，各条件毎のTHMFPを測定した結果を示した。各温度，各塩素濃度における総トリハロメタン濃度（以下TTHM）1日目の値と比較し2日後は1.1～1.3倍，7日後は1.3～2.0倍，14日後は1.9～2.5倍となり，反応時間が長くなるにつれてTTHMが増加している。また，反応温度や塩素濃度が高い程TTHM濃度が増加している。TTHMの中でクロロホルムが全体の70～90%を占めている。

* 現・仙塩流域下水道事務所

表1 石巻広域水道原水のTHMFP (5月)

($\mu\text{g/L}$)

反応時間		1 日				2 日				7 日				14 日			
トリハロメタン		CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	TTHM	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	TTHM	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	TTHM	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	TTHM
反応温度	塩素濃度																
6 °C	5 $\mu\text{g/ml}$	13	7.2	1.8	22	18	8.0	1.9	28	27	10	2.3	39	31	11	2.2	44
	20 $\mu\text{g/ml}$	16	6.2	1.2	23	20	7.2	1.3	28	36	10	1.7	48	45	11	1.7	58
	50 $\mu\text{g/ml}$	23	6.5	1.1	31	28	7.2	1.2	36	41	9.0	1.4	51	56	11	1.4	68
15 °C	5 $\mu\text{g/ml}$	28	10	2.3	40	30	10	2.3	42	46	13	2.8	62	60	15	2.8	78
	20 $\mu\text{g/ml}$	32	8.8	1.5	42	38	10	1.5	50	63	13	1.8	78	88	14	1.9	104
	50 $\mu\text{g/ml}$	42	9.2	1.3	52	52	10	1.4	63	78	12	1.6	81	110	14	1.5	126
20 °C	5 $\mu\text{g/ml}$	32	12	2.3	46	37	12	2.5	52	45	14	3.0	62	71	16	3.0	90
	20 $\mu\text{g/ml}$	41	10	1.6	53	48	12	1.8	62	91	13	2.0	106	96	15	2.1	113
	50 $\mu\text{g/ml}$	48	9.5	1.4	59	61	11	1.5	74	100	12	1.6	114	120	14	1.8	136
25 °C	5 $\mu\text{g/ml}$	37	12	2.6	52	50	14	3.2	67	68	16	3.5	88	94	18	3.5	116
	20 $\mu\text{g/ml}$	44	11	1.5	56	58	12	2.0	72	97	16	2.2	115	104	15	1.9	121
	50 $\mu\text{g/ml}$	59	11	1.3	71	65	11	1.5	78	128	16	1.8	146	128	16	1.8	146

3.1.2 クロロホルムの生成能

図1に各温度におけるクロロホルム(CHCl₃)のTHMFPを示した。

同一温度内ではTTHMと同様に、塩素濃度が高い程、また、反応時間が長い程クロロホルムの生成量が高くなっている。一方、25°C、塩素濃度50 $\mu\text{g/ml}$ の反応において、7日と14日のクロロホルム生成量は128 $\mu\text{g/L}$ で平行になっている。各反応時間後において残留塩素が十分に検出されていることを考慮すると、25°Cの7日と14日のクロロホルム128 $\mu\text{g/L}$ は、クロロホルムとなる前駆物質の全量に変化した量、最大量と考えられ、WHOのガイドラインの約4倍強の値である。同様に、表1での25°C、塩素濃度50 $\mu\text{g/ml}$ での7日と14日TTHM量が146 $\mu\text{g/L}$ で平行になっておりこの原水の最大TTHMFPと考えられる。

3.1.3 含臭素トリハロメタンの生成能

図2にはブromoジクロロメタン(CHBrCl₂)とジブromoクロロメタン(CHBr₂Cl)の20°CにおけるTHMFPを示した。図1のクロロホルム生成の場合と比較し、これら含臭素トリハロメタンの生成量は少ない。

自然水中の臭素量が数十~数百ppbと少なく、これが塩素により酸化を受け、相応する含臭素トリハロメタンが生成されるためと考えられる。

また、クロロホルム生成の場合と異なり、塩素濃度が高くなるにつれて含臭素トリハロメタンの生成量が減少している。梶野等によると、河川等に含まれる自然界から由来するフミン酸には臭素が反応する部位と、臭素と塩素の両方が反応する部位があり、後者が塩素と臭素の

競合反応と考えると理解されるとしている。従って、臭素イオンが一定であると、反応系に存在する塩素が増加すれば含臭素トリハロメタンが減少することになる。

3.2 浄水処理工程におけるトリハロメタン生成特性

3.2.1 各処理水のTHMFP

3.1により水道原水のTHMFPがかなり高いことが明らかとなったが、浄水処理によりTHMおよびTHMFPがどのように変化、あるいは除去されるのか夏場の7月に調査を実施した。

図3に須江山浄水場の処理工程図を示した。施設の処理量と規模から換算すると、着水井から浄水池まで約7時間を要しており、各工程毎の採水は流達時間を考慮して実施した。

表2及び図4に浄水処理工程毎の瞬時THMとTHMFP(塩素濃度50 $\mu\text{g/ml}$, pH7.0, 反応温度20°C, 反応時間1日, 14日)を示した。瞬時TTHMは、23から35 $\mu\text{g/L}$ と、処理時間の経過と共にわずかずつ上昇している。また、THMFPは着水井ではTTHMとして1日目が82 $\mu\text{g/L}$ 、14日目が180 $\mu\text{g/L}$ と、表1の5月の原水での同一反応条件(20°C、塩素濃度50 $\mu\text{g/ml}$)での値、各々、59 $\mu\text{g/L}$ 、136 $\mu\text{g/L}$ と比較して30%高い値である。

一方、フロック形成池から浄水池までは1日目が36~49 $\mu\text{g/L}$ 、14日目が86~100 $\mu\text{g/L}$ であり、処理工程でわずかに上昇はしているが、着水井における値の40~60%であり、凝集沈殿等の処理でトリハロメタン生成能が4~6割削減されたことになる。

3.2.2 処理工程別の水の分子分画

各処理工程毎の水の分子特性を把握するため、ゲルろ

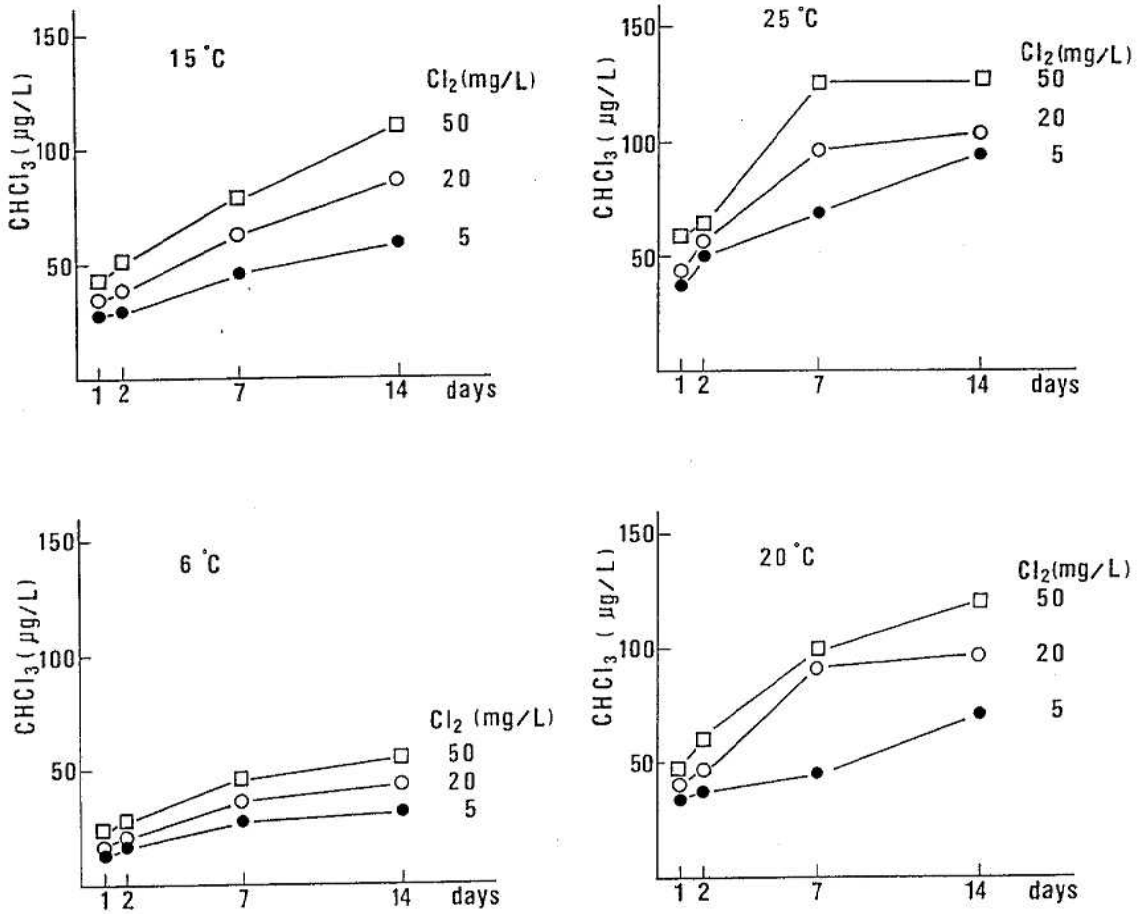


図1 THMFP (クロロホルム) と経過日数の関係

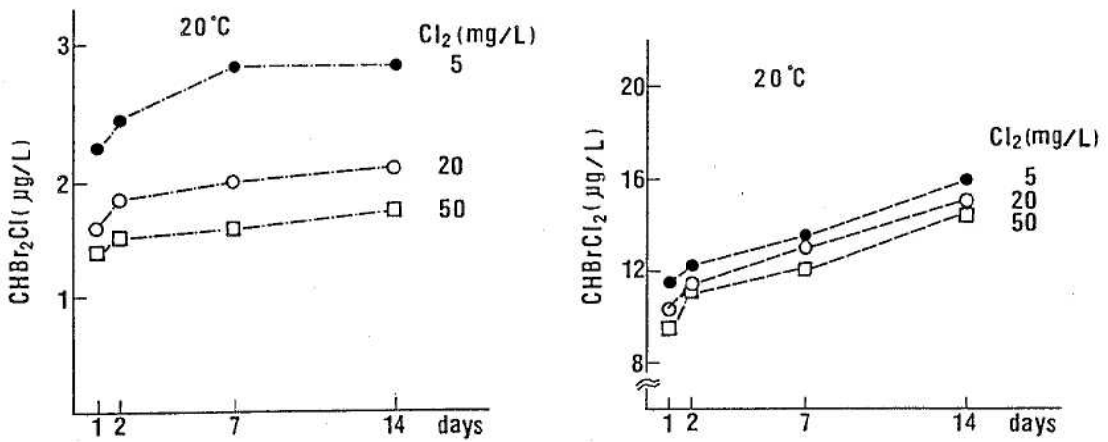


図2 THMFP (含臭素トリハロメタン) と経過日数の関係

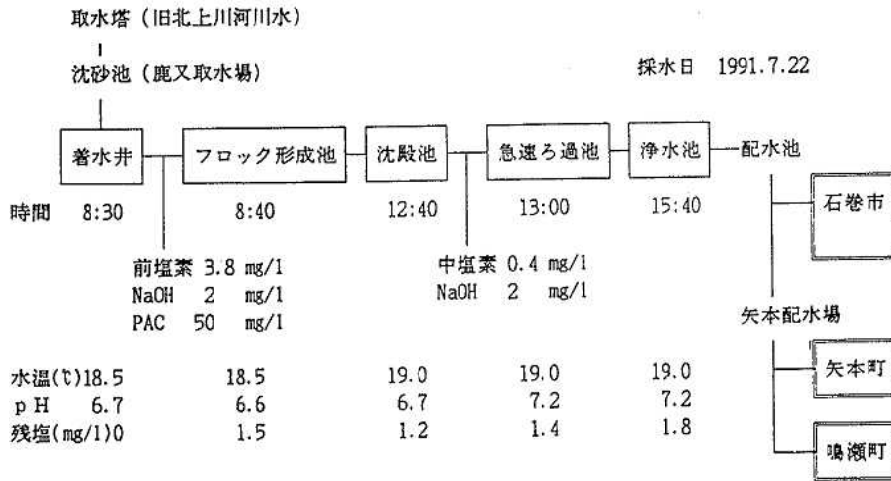


図3 須江山浄水場系統図 (処理能力: 25,000m³/日)

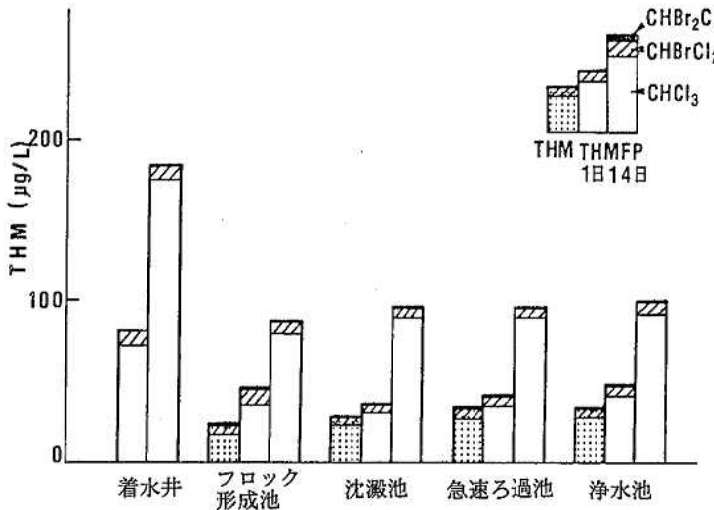


図4 浄水処理工程とTHM, THMFPの関係

表2 浄水工程毎の瞬時THMおよびTHMFP (7月)

(µg/L)

トリハロメタン	瞬時のTHM				1日後のTHMFP				14日後のTHMFP			
	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	TTHM	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	TTHM	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	TTHM
着水井	0	0	0	0	73	8.6	0.4	82	175	8.5	0.5	184
フロック形成池	18	4.0	0.7	23	36	9.4	0.9	46	80	5.8	0.9	86
横流式沈殿池	23	4.5	0.8	28	30	4.9	0.8	36	90	5.8	0.8	97
急速ろ過池	28	5.5	0.9	34	36	5.4	0.8	42	90	5.8	0.8	97
浄水池	28	6.0	1.0	35	42	6.4	1.0	49	92	6.5	0.9	100

Cl₂: 50 µg/ml 温度: 20℃ pH: 7.0 (THMFPの条件)

過を行い得られたゲルクロマトグラムを図5に示した。ゲルクロマトグラムのピークのおおよその分子量を知るために、既知標準物質の溶出位置を求めた。その結果、分子量200万のブルーデキストランはフラクションNo.41、分子量1350のビタミンB₁₂はフラクションNo.73になることがわかった。セファデックスG-25は分子量5000以下の分画用であるのでフラクションNo.41はポイドボリューム(排除体積)であり分子量5000以上と考える。

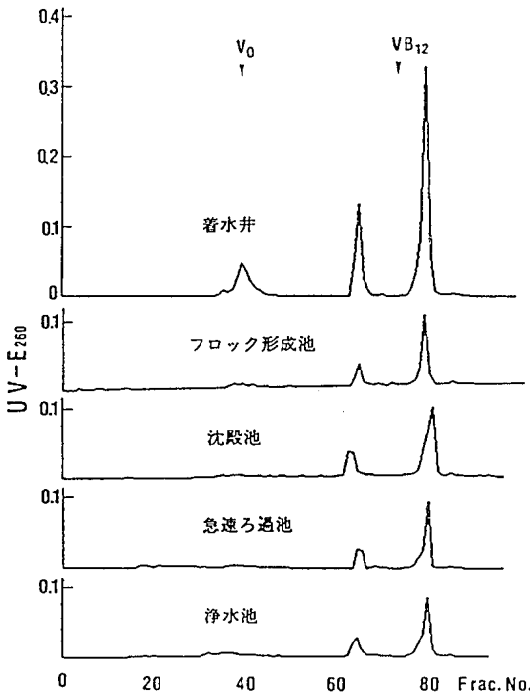


図5 浄水処理工程とゲルクロマトグラム

図5より、着水井の3本のピークのうち高分子側のピークが凝集沈殿処理により、フロック形成池以降はほとんど無くなっており、低分子側の2本もピーク高が減少している。高分子側のピークは自然水に含まれるフミン質の中のフミン酸、低分子側はフルボ酸と考えられ、高分子側はPAC等の凝集沈殿処理により除去され易い成分といえる。UV-E₂₆₀の吸収はTHM生成能と良い相関があるといわれており、図4の浄水処理工程におけるTHMF Pの減少の傾向を、図5のゲルクロマトグラムがあらわしているといえる。

また、ゲルクロマトグラフィーを行う場合、濃縮率の相違がゲルクロマトグラムに影響を与えることが認められた。図6に着水井の原水を50倍と、10倍に濃縮してゲルクロマトグラフィーを実施した結果を示した。

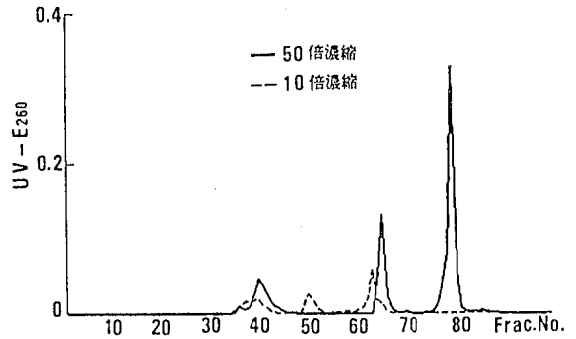


図6 試料濃縮率のゲルクロマトグラムに与える影響

ポイドボリュームの高分子側には変化はないが、低分子側のピークは濃縮率の高い試料の方が後に溶出している。この現象は濃縮による塩類等のイオン強度の差と考えられる。つまり、塩濃度が増加するにつれてイオン排除効果が抑制されてゲルの粒子内部まで侵入することができるようになり、押し出しに対する遅れが生じ見掛けの低分子側にシフトすると考えられる。

3.3 浄水から給水栓末端までのTHM生成に与える影響

上記のように、浄水処理によりTHMF Pは、着水井に比較し浄水池で4割近く削減されているのに対し、昨年度の調査においては、浄水場のTHM濃度に比べ、給水栓末端でのTHM濃度の方が高いことが明らかとなった。

そこで、浄水場から給水栓末端までのTHM生成に与える影響について検討を行った。

平成3年10月に採水した浄水池と矢本町赤井の給水栓末端の水の性状を表3に示した。pHは浄水池で7.1、給水栓末端では8.6と高く、瞬時のTHMは浄水池の24 μg/Lに対し、給水栓末端では65 μg/Lと浄水池の3倍弱である。

表3 浄水池と給水栓末端(矢本町赤井)の瞬時のTHM濃度

採水箇所	水温 (°C)	pH	残留塩素 μg/ml	瞬時のTHM(μg/L)			
				CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	TTHM
浄水池	18.3	7.1	1.8	15	7.0	2.3	24
給水栓末端	20.6	8.6	0.6	50	12	3.0	65

浄水池から矢本町赤井の給水栓末端までは水使用量にもよるが、2週間程度かかるといわれている。

図4で浄水処理によりTHMF Pは削減されてはいるが、1日目に比較して2週間目のTHMF Pは2倍強になっており、浄水以降の給水されるまでの日数が長ければTHM生成の可能性が高くなり、2週間後のTHMF Pは、浄水処理前の着水井の1日目のTHMF Pより高い状況にある。

10月の浄水のpHと保存日数を変え、また、塩素添加濃度を変えて、THM生成の影響を検討し、表4、図7、図8に示した。

水温は給水末端と同じ20℃にて実施したが、1日後のクロロホルム生成は、浄水も浄水に塩素を添加したものも、pHの増加と共に同じ量で濃度が増加している。14日後のクロロホルム量も、pHの増加と共に増加しているが、塩素を添加した方が10μg/L高い生成量を示している。

一方、含臭素トリハロメタンはpHと共にわずかに増加してはいるが、塩素を添加した方の含臭素トリハロメ

タンは少なく、図2と同様に塩素と臭素の競合反応が見られる。

浄水のpH8.5における14日目のクロロホルム及びTTHM量は、各々、54、66μg/Lであり、給水末端の瞬時のクロロホルム及びTTHM量の50、60μg/Lとほとんど同じ値である。浄水池の水が長期の給水までの時間と、石綿管による高pHにより、給水直後の3倍近い値までTTHM値が上昇したことが立証出来たことになる。今回の実験は10月と水温が20℃と余り高くないが、夏場ではさらに水温が高くなり、生成するTTHM量も増加すると予想される。

表4 浄水のTHMに与えるpHと経過日数の影響

塩素濃度 (μg/ml)	pH	1日後のTHM				14日後のTHM			
		CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	TTHM	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	TTHM
浄水 (1.8)	7.0	21	12	2.6	36	33	12	3.2	48
	7.5	26	12	3.0	41	39	13	3.2	55
	8.0	28	12	3.1	43	42	14	3.5	60
	8.5	36	14	3.5	54	48	15	3.8	66
浄水+3.2 (5.0)	7.0	21	9.2	2.6	33	42	11	3.2	56
	7.5	26	9.8	2.6	38	48	13	3.2	64
	8.0	30	11	2.8	44	52	14	3.5	69
	8.5	36	12	3.5	52	58	14	3.7	76

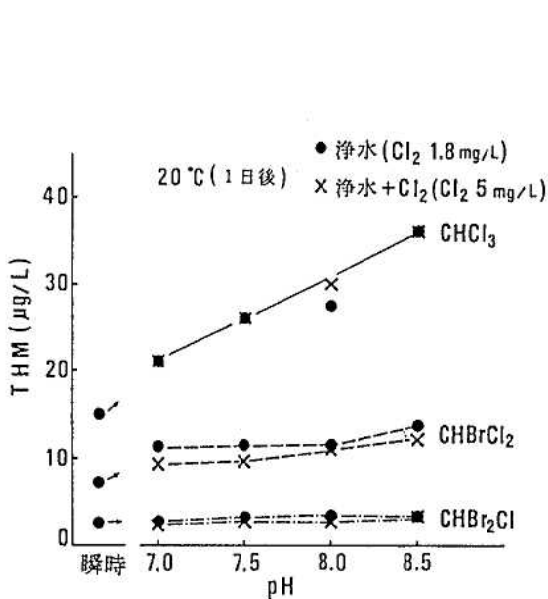


図7 浄水におけるpHとTHMの関係(1日後)

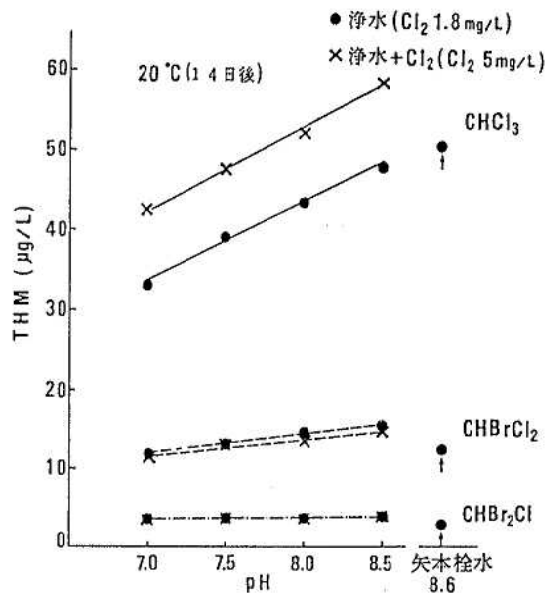


図8 浄水におけるpHとTHMの関係(14日後)

6. まとめ

THM前駆物質に塩素が作用した時、まず、前駆物質の塩素化が起こり塩素化中間体を生成し、この塩素化中間体から加水分解等によりTHMが生成される。これらの反応は、pH、温度、反応時間により支配されており、浄水処理によりある程度までのTHM生成量が削減されるが、浄水後の給水までの条件によっては、浄水処理前のTHMF PまでTHM生成が促されることが明らかとなった。

(1) 原水のTHMF Pは、温度、pH、時間に支配され、各条件値が大きくなる程生成するTHM量は大きくなる。5月の原水の最大THMF Pは146 $\mu\text{g/L}$ で最大クロホルム量は128 $\mu\text{g/L}$ とWHOガイドラインの約4倍強である。また含臭素トリハロメタンは塩素濃度が増加するにつれて減少し、塩素と臭素の前駆物質への競合反応と考えられた。

(2) 凝集沈殿での浄水処理により、THMF Pの4～6割が削減されていることがわかった。また、各工程水のゲルクロマトグラフィーにより、凝集沈殿で分子量5000以上の高分子側のピークが殆どなくなり、低分子側

のピークもやや減少しており、THMF Pの削減の傾向を確認できた。

(3) 浄水池から給水栓までの給水時間、また、石綿管によるpHの上昇が給水のTHM濃度に影響を及ぼしていることが、実験により再現できた。

浄水工程での塩素添加は後であればある程望ましく、中塩素処理や配水池での消毒等が考えられるが、処理場の維持管理の問題もあり、今後の課題である。

終わりに本調査を実施するにあたり、多大な協力をいただきました石巻地方広域企業団須江山浄水場の皆様に深謝します。

文 献

- 1) 昭和56年3月25日付け 環水46号 厚生省水道環境部長通知「水道水におけるトリハロメタン対策について」
- 2) 丹保 憲仁：水道水とトリハロメタン、技法堂(1983)
- 3) 真柄 泰基：飲料水とトリハロメタン制御、公害対策技術堂友会(1985)
- 4) 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)