

# 和歌山県衛生公害研究センター年報

No. 37

(平成2年度)

和歌山県衛生公害研究センター

**Annual Report**  
**of**  
**Wakayama Prefectural Research Center**  
**of Environment and Public Health**

**No. 37**

**1 9 9 1**

**Wakayama Prefectural Research Center**  
**of Environment and Public Health**  
**3 - 3 - 45, Sunayama - Minami, Wakayama, 640**

## 序

このたび平成2年度における和歌山県衛生公害研究センターの研究並びに業績をとりまとめ、年報第37号としてここに刊行することになりました。より広く関係する皆様方に御高覧を頂き、御批評など賜りますれば幸いです。

国内の公衆衛生問題を取り巻く情勢は高齢化と共に健康志向への関心がより高まり、国外に目を向ければ国際的な規模での酸性雨、地球の温暖化、オゾン層の破壊等々、複雑多岐にわたっています。これらの諸問題に対して試験検査、調査研究による高度なデータを行政側に提供し、的確な処置が求められています。

さらに私たちの和歌山県には豊かな自然がまだまだ開発されずに残っています。このきれいな自然を、子孫に汚さずそのまま残すのも私達に与えられた尊い使命と思っています。しかしながら開発化とともに都会化の波は急速に私たちの足下に及んで参りました。ゴルフ場からの農薬汚染、家庭からの雑排水による河川の汚染等取り組むべき問題も種々ございます。当センターにも遅まきながらGC-MSも導入しましたが、これらをもとに、より充実することを目標に努力を傾注してまいります。どうか関係各位には今後共なお一層の御指導、御支援を賜りますようお願い申し上げます。

平成3年11月

和歌山県衛生公害研究センター

所 長 埴 功

# 目 次

## ( 業 務 編 )

### I 衛生公害研究センターの概要

1. 沿 革 .....	1
2. 組 織 .....	2
3. 事業費・施設 .....	4

### II 事業概要

1. 測定検査等事業 .....	7
(1) 保健情報部 .....	7
(2) 微生物部 .....	10
(3) 生活理化学部 .....	14
(4) 大気環境部 .....	17
(5) 水質環境部 .....	18
2. 保健所等の指導・研修 .....	21

## ( 調 査 研 究 編 )

### III 調 査 研 究

#### 【調査研究】

1. モルモット回腸におけるブドウ糖および麦芽糖の吸収におよぼすペクチンとアルギン酸の影響 (英文) 埴 功・山東英幸 .....	23
2. 和歌山県における先天性副腎皮質過形成症のマス・スクリーニング検査結果について 畠中哲也・寺杣文男・角田町代・有本光良・内田勝三 宮本邦彦 .....	30
3. ECD-GCによる野菜・果実中のピレスロイド系農薬の試験法について 得津勝治・辻澤 廣・山東英幸・上田幸右・橋爪 崇 久野恵子 .....	37
4. 県内温泉の経年変化 (第8報) —勝浦温泉とその周辺温泉の経年変化— 辻澤 廣・上田幸右・久野恵子・橋爪 崇・山東英幸 得津勝治・石垣彰一 .....	42
5. 清涼飲料, アルコール飲料及び調味料中のアルコール類含有量調査 山東英幸・上田幸右・橋爪 崇・得津勝治 .....	49
6. 低級脂肪酸の調査結果について 坂本明弘・蓬臺和紀・二階 健・大谷一夫・守吉通浩 .....	54

【資料】

1. 黄色ブドウ球菌のコアグラゼ試験のための培養温度について 井藤典彦・楠山和弘・大谷 寛	61
2. 上水道の原水及び浄水の真菌について 井藤典彦・楠山和弘・大谷 寛	65
3. 浴用剤中の硫酸ナトリウムの定量法について 久野恵子・得津勝治	68
4. 酸性雨調査結果について（第2報） 二階 健・大谷一夫・坂本明弘	73
5. 酸性雨採取法の検討 —ろ過式法とデポジットゲージ法の比較— 二階 健・大谷一夫・坂本明弘	79
6. 北部臨海工業地域における窒素酸化物の排出量と環境濃度について 坂田 進・井上雅佳・吉岡 守・杉岡 諭・坂本明弘	85
7. 和歌山県のアサガオ被害調査について 蓬臺和紀・大谷一夫・勝山 健・坂本義継・坂本明弘	99
8. 二川ダムの水質調査結果について（1981年—1990年） 田中 正・山本康司・島田美昭・上平修司・森 喜博 小山武信・坂本 正・大谷 寛・勝山 健	108
9. 紀の川水域における難燃剤デカブロモビフェニルの存在量について 山本康司・森 喜博・上平修司・田中 正・小山武信 勝山 健・谷口嘉弘・坂本 正	116
IV 発表業績	123

## CONTENTS

## 【Originals】

1. Effects of Pectin and Arginate on Glucose Absorption Rates and Mucosal Maltase Activities in the Guinea-Pig Ileum *in vitro*  
Isao Hanawa and Hideyuki Sando ..... 23
2. A Survey report on the Mass-Screening for Congenital Adrenal Hyperplasia in Wakayama Prefecture  
Tetsuya Hatanaka, Humio Terasoma,  
Machiyo Sumita, Mitsuyosi Arimoto,  
Shozo Uchida and Kunihiko Miyamoto ..... 30
3. Determination of Pyrethroids in Vegetables and Fruits by ECD—GC  
Shoji Tokutsu, Hiroshi Tsujisawa, Hideyuki Sando,  
Kousuke Ueda, Takashi Hashizume and Keiko Kuno ..... 37
4. Studies on the Time Course of Hot Springs in Wakayama Prefecture (VIII)  
— Secular Change in Hot Springs of Katsuura and their Neighborhood —  
Hiroshi Tsujisawa, Kousuke Ueda, Keiko Kuno,  
Takashi Hashizume, Hideyuki Sando, Shoji Tokutsu  
and Shoichi Ishigaki ..... 42
5. Alcohol Contents in Soft Drinks, Alcoholic Beverages and Seasonings  
Hideyuki Sando, Kousuke Ueda, Takashi Hashizume  
and Shoji Tokutsu ..... 49
6. Survey of Lower Fatty Acid  
Akihiro Sakamoto, Kazuki Houdai, Takeshi Nikai,  
Kazuo Ohtani and Michihiro Moriyoshi ..... 54

【Note】

1. Incubation Temperature for Coagulase Test of *Staphylococcus aureus*  
Norihiko Itoh, Kazuhiro Kusuyama  
and Hiroshi Ohtani ..... 61
2. Detection of Fungi from Water Samples in Water Supply Systems  
Norihiko Itoh, Kazuhiro Kusuyama  
and Hiroshi Ohtani ..... 65
3. Comparative Studies on Three Methods for Determination of Sodium Sulfate  
in Bath Additive  
Keiko Kuno and Shoji Tokutsu ..... 68
4. Survey of Acid Rain (II)  
Takeshi Nikai, Kazuo Ohtani and Akihiro Sakamoto ..... 73
5. Examination of Acid Rain Samplers  
— Comparison between Filter Type Method and Deposit Gauge Method—  
Takeshi Nikai, Kazuo Ohtani and Akihiro Sakamoto ..... 79
6. The Exhaust Level and the Environmental Quantity of Nitrogen Oxide in the  
Northern Coast Industrial Area of Wakayama Prefecture  
Susumu Sakata, Masayoshi Inoue, Mamoru Yoshioka,  
Satoshi Sugioka and Akihiro Sakamoto ..... 85
7. Studies on the influence of photochemical Air Pollutant on Morning Glory  
Kazuki Houdai, Kazuo Ohtani, Ken Katuyama  
Yoshitugu Sakamoto and Akihiro Sakamoto ..... 99
8. Studies on Water Quality in the Futagawa Dam (1981-1990)  
Tadashi Tanaka, Kohji Yamamoto, Yoshiaki Simada  
Shuji Uehira, Yoshihiro Mori, Takenobu Koyama,  
Tadashi Sakamoto, Hiroshi Ohtani and  
Ken Katuyama ..... 108
9. Content of the Presence of the Flame Retardant Decabromobiphenyl Ether  
in Kino River Basin  
Kohji Yamamoto, Yoshihiro Mori, Syuji Uehira,  
Tadashi Tanaka, Takenobu Koyama, Ken Katuyama,  
Yoshihiro Taniguchi and Tadashi Sakamoto ..... 116

(業 務 編)

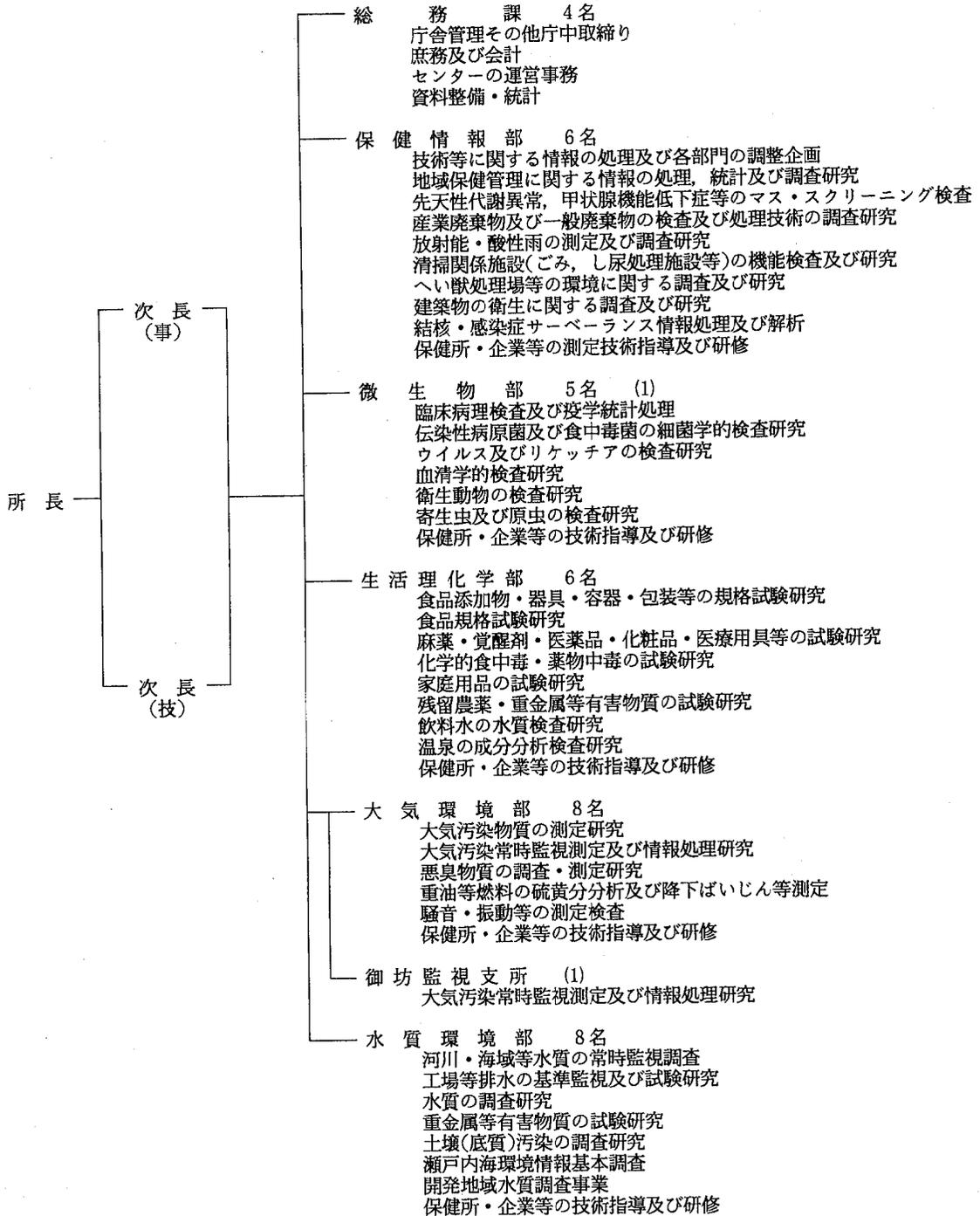
# I 衛生公害研究センターの概要

# 1 沿 革

- 明治13年 4月 県警察本部に衛生課が設置され、和歌山市西汀丁の県庁内に化学を主とする衛生試験所を設置、業務開始。
- 明治36年 1月 衛生試験所(木造平家建12坪)を建築。
- 明治36年 3月 細菌検査室(木造平家建36坪)動物飼育室(木造平家建 8坪)を建築。
- 昭和13年 8月 和歌山市小松原通1丁目1番地(現県庁)に、衛生試験所(木造平家建135坪)を新築西汀丁より移転。
- 昭和14年 1月 動物舎(木造平家建 9坪)を併設。
- 昭和17年11月 官制改正により内政部に移管。
- 昭和20年 7月 戦災による施設全焼のため化学試験室は県工業指導所に、細菌検査室は住友病院内において急場の業務をとる。
- 昭和21年 2月 教育民生部に移管。
- 昭和22年10月 県庁構内に衛生試験所(木造平家建162坪)を建築。
- 昭和23年 1月 衛生部創設により細菌検査室は予防課に、化学試験室は業務課に、乳肉栄養検査室は公衆衛生課にそれぞれ所管。
- 昭和23年 7月 動物舎(木造平家建 9坪)竣工。
- 昭和24年 5月 衛生試験所(木造平家建70坪)増築。
- 昭和25年 9月 県衛生研究所設置規則により全施設を総合して、県衛生研究所として発足。
- 昭和40年 6月 和歌山市美園町 5丁目25番地へ一時移転。
- 昭和41年10月 東和歌山駅拡大建設に伴い和歌山市徒町 1番地に総務課及び化学部、細菌部の内、ウイルス室は市内友田町 3丁目21番地の和歌山市医師会成人病センターに、細菌室は友田町 3丁目 1番地の和歌山市中央保健所に、それぞれ移転。
- 昭和41年12月 和歌山県衛生研究所設置規則を改正し、総務課を庶務係、経理係に、細菌部を微生物部として、細菌室、ウイルス室、疫学室に、化学部を理化学部として化学室、食品室、薬品室に分け、公害部を新設し、水質室、大気室、環境室を設置。
- 昭和42年 8月 和歌山県立高等看護学院の庁舎新築移転により、和歌山市医師会成人病センターの微生物部ウイルス室及び和歌山市中央保健所の微生物部細菌室をそれぞれ和歌山市徒町 1番地旧県立高等看護学院に移転。
- 昭和44年 2月 和歌山市湊東の坪271の 2番地に県衛生研究所(鉄筋 3階建延1,198.55㎡)が竣工し移転。
- 昭和45年12月 衛生研究所公害部が独立して、公害研究所を設置。
- 昭和46年 2月 公害研究所に県公害対策室直轄の大気汚染常時監視設備を設置。
- 昭和46年 4月 県衛生研究所設置規則を改正して、理化学部を食品薬化学部とし、食品室、薬品化学室を、又生活環境部を新設して環境室、病理室を設置。
- 昭和47年 1月 大気汚染常時監視設備が県企画部生活環境局公害対策室の直轄となる。
- 昭和47年11月 公害研究所を廃止して、県公害技術センターを設置、庶務課、大気部、水質部及び騒音振動部に、併せて公害対策室から大気汚染常時監視設備とその業務を引継ぎ、和歌山市湊東の坪271の3番地に竣工した新庁舎に移転。
- 昭和50年 7月 公害技術センターの大気部の一部と騒音振動部を監視騒音部に改組。
- 昭和51年 1月 住居表示変更により、衛生研究所は、和歌山市砂山南 3丁目 3番47号。公害技術センターは、和歌山市砂山南 3丁目 3番45号となる。
- 昭和53年 7月 公害行政の一元化に伴い産業廃棄物関連の調査研究業務は、公害技術センター水質部の業務となる。
- 昭和57年 6月 公害技術センターは、県民局から衛生部移管。
- 昭和58年 4月 御坊市藪字円津 255-4 に御坊監視支所を開設。
- 昭和58年 6月 機構改革により衛生研究所と公害技術センターを統合、衛生公害研究センターとなり、総務課、保健情報部、微生物部、生活理化学部、大気環境部、水質環境部及び御坊監視支所を置く。
- 平成 2年 1月 御坊監視支所を無人化とする。

## 2 組 織

### (1) 機構と事務分掌



※ ( )内は兼務職員を示す。

## (2) 職員構成

H.3.4.1現在

区分	事務系	技 術 系					計
		医学	薬学	理工学	農学	商学	
所 長		1					1
次 長	1		1				2
総 務 課	4						4
保 健 情 報 部			3	2	1		6
微 生 物 部		(1)	2	1	2		5 (1)
生 活 理 化 学 部			3	2	1		6
大 気 環 境 部				7		1	8
(御坊監視支所)				(1)			(1)
水 質 環 境 部			1	6	1		8
計	5	1(1)	10	18(1)	5	1	40(2)

注 ( )内は、兼務職員

## (3) 職員名簿

H.3.4.1現在

職 名	氏 名	備 考	職 名	氏 名	備 考
所 長	塙 功		主査研究員	山東 英幸	
次長(事務)	有木 正		主査研究員	上田 幸右	
次長(技術)	小坂 和生		研 究 員	橋爪 崇	
総 務 課			研 究 員	久野 恵子	
課 長	西浦 清隆		大気環境部		
主 査	鈴木 当哉		部 長	坂本 明弘	
主 事	北田 貞子		主任研究員	井上 雅佳	
用 務 員	山西キヨ子		主査研究員	坂田 進	
保健情報部			主査研究員	蓬壺 和紀	
部 長	宮本 邦彦		主査研究員	吉岡 守	
主査研究員	内田 勝三		研 究 員	二階 健	
主査研究員	有本 光良		研 究 員	杉岡 論	
研 究 員	畠中 哲也		研 究 員	大谷 一夫	
研 究 員	角田 町代		(御坊監視支所)		
研 究 員	寺杣 文男	3.4.1新採	支 所 長	坂本 明弘	(大気環境部長)
微生物部			水質環境部		
部 長	宮本 博行	(医科大学教授)	部 長	坂本 正	
主査研究員	井藤 典彦		主任研究員	小山 武信	
主査研究員	加藤 正己		主任研究員	田中 正	
主査研究員	今井 健二		主査研究員	森 喜博	
研 究 員	楠山 和弘		主査研究員	上平 修司	
研 究 員	大谷 寛		主査研究員	島田 美昭	
生活理化学部			研 究 員	山本 康司	
部 長	得津 勝治		研 究 員	谷口 泰崇	3.4.1岩出保健所より
主任研究員	辻沢 広				

#### (4) 転出者等名簿

職 名	氏 名	転 出 先 等
主 査 研 究 員	勝 山 健	3. 4. 1 新宮保健所

### 3 事業費・施設

#### (1) 事業費等

(千円)

事 業 名	決 算 額
衛生公害研究センター運営事業	25,483
試験検査事業	1,744
公衆衛生に関する調査研究事業	1,142
庁舎修繕	4,616
公害測定機器整備事業	16,898
公害測定技術研修指導事業	1,705
大気汚染常時監視テレメーター運営事業	36,275
御坊監視支所運営事業	20,386
公害防止技術調査研究事業	822
地域開発水質調査事業	2,917
放射能測定調査事業	3,558
光化学大気汚染物質等による複合影響調査事業	307
化学物質環境汚染実態調査事業	658
行政依頼分	33,384
計	149,895

#### (2) 依頼検査収入

項 目	件 数 (件)	金 額 (円)
薬 品 試 験	2	17,920
水 質 試 験	205	2,855,920
温 泉 試 験	13	82,940
食品添加物・容器及び包装試験	876	1,851,380
保健所受付分(温泉試験)	13	539,500
そ の 他 (再発行)	2	600
計	1,111	5,348,260

(3) 施 設

東 館

所在地 和歌山市砂山南3丁目3番45号  
敷地面積 1,042.60㎡  
建物  
○本館  
構造 鉄筋コンクリート造 3階建 屋上一部4階  
建築面積 440.48㎡  
延面積 1,352.53㎡  
附帯設備 電気, 都市ガス, 給排水, 空調, 高圧ガス, 衛生浄化  
竣工 昭和47年10月  
総工費 91,782千円

○実験排水処理棟

構造 コンクリートブロック建 平屋建 地下水槽  
建築面積 31.40㎡  
水槽容量 40㎥, 10㎥ 各1  
附帯設備 電気, 給排水  
竣工 昭和50年11月  
総工費 19,900千円

○車庫

構造 鉄骨造 平屋削  
建築面積 45.0㎡  
竣工 昭和53年7月  
総工費 1,859千円

○試料調整棟・図書室

構造 コンクリートブロック建 2階  
建築面積 27.05㎡  
竣工 昭和56年3月  
総工費 3,622千円

西 館

所在地 和歌山市砂山南3丁目3番47号  
敷地面積 950.51㎡  
建物  
構造 鉄筋コンクリート造 3階建  
面積 建築面積 438㎡  
動物舎(屋上) 48㎡  
延面積 1,236㎡  
附帯設備 電気, 都市ガス, 給排水, 空調, 高圧ガス, 衛生浄化  
竣工 昭和44年2月  
総工費 57,600千円

御坊監視支所

所在地 御坊市蘭字円津 255-4  
敷地面積 632.77㎡  
建物  
構造 鉄筋コンクリート造 平屋建  
建築面積 243.95㎡  
附帯設備 電気, LPガス, 給排水, 空調, 衛生浄化  
竣工 昭和58年3月  
総工費 44,488千円



## Ⅱ 事 業 概 要

# 1. 測定検査等事業

## (1) 保健情報部

### (1) 行政検査

平成2年度において実施した行政検査の種別検査件数は表1-1のとおりであった。

前年度と比べると延検査数で3,316件の増加であった。

表1-1 行政検査

要請先	内 容	検体数	延検査数
生活衛生課	し尿処理施設機能検査(脱離水, 放流水)	46	230
環境調整課	産業廃棄物検査	7	84
健康対策課	(1) 神経芽細胞腫検査 (2) 先天性代謝異常等検査 内 訳 1) 先天性代謝異常検査 (a) アミノ酸代謝異常 (b) 糖質代謝異常 2) 甲状腺機能低下症 3) 副腎皮質過形成症 (3) 感染症サーベランス事業	9,245 11,442 —	27,735 90,012 44,826 22,470 11,414 11,302 —
科学技術庁	環境放射能測定調査	491	579
合 計		21,231	118,640

#### 1) し尿処理施設機能検査

高野口(1施設), 岩出(1施設), 御坊(1施設), 田辺(1施設), 古座(1施設), 新宮(2施設)のし尿処理施設について, し尿処理施設機能検査の結果を表1-2に示した。本年度放流水の排出基準を上回ったものはなかった。

表1-2 し尿処理施設機能検査実施状況

検査項目	検査件数		
	脱離水	放流水	計
BOD(生物学的酸素要求量)	23	23	46
COD(化学的酸素要求量)	23	23	46
C1(塩素イオン)	23	23	46
色度	—	23	23
Total-P(総リン)	—	23	23
Total-N(全窒素)	—	23	23
S.S(浮遊物質)	—	23	23
	69	161	230

#### 2) 産業廃棄物検査

県下の工場と事業所から排出される産業廃棄物について実施した定量試験の項目と検体数を表1-3に示した。昨年度に比べて項目数, 検体数はほぼ同程度であった。

表1-3 産業廃棄物検査実施状況

測定項目	件数
カドミウム(Cd)	7
シアン(CN)	7
有機リン	7
鉛(Pb)	7
六価クロム(Cr <sup>6+</sup> )	7
ヒ素(AS)	7
総水銀	7
銅(Cu)	7
亜鉛(Zn)	7
マンガン(Mn)	7
クロム(Cr)	7
フェノール	7
合計(延件数)	84

### 3) 先天性代謝異常等の検査

検査実績は、表1-4に示した。アミノ酸及び糖質代謝異常の総検査件数67,296件でこのうち再検査数は43件、精密検査依頼件数8件であった。

クレチン症検査の総検査件数は11,414件、再検査数は223件であった。副腎皮質過形成症検査の総検査件数11,302件、再検査件数は111件、精密検査依頼件数は5件であった。この内確定患者数

は代謝異常6件、クレチン2件、副腎皮質過形成症1件であった。なお観察中は代謝異常1件、クレチン3件、副腎皮質過形成症0件であった。

### 4) 神経芽細胞腫検査

検査実績は表1-4に示した。総検査件数は9,245件でこのうち再検査数は608件、精密検査依頼件数は17件、内患者数2名であった。

表1-4 先天性代謝異常症等検査及び神経芽細胞腫検査実施状況

事業名	検査方法	検査項目	検査件数
先天性代謝異常症検査	BIA法	His (ヒスチジン血症)	11,211 (10)
	"	Met (ホモシスチン尿症)	11,204 (3)
	"	Phe (フェニールケトン尿症)	11,203 (2)
	"	Leu (メーブルシロップ尿症)	11,208 (7)
	ポイトラー法	G-B (ガラクトース血症)	11,235 (34)
	ペイゲン法	G-P (ガラクトース血症)	11,235 (34)
先天性甲状腺機能低下症	ELISA法	TSH (クレチン症)	11,414 (223)
副腎皮質過形成症	ELISA法	17-OHP	11,302 (111)
神経芽細胞腫検査	高速液体クロマトグラフ法	VMA (バニールマンデニール酸)	9,245 (608)
		HVA (ホモバニリン酸)	9,245 (608)
		クレアチニン	9,245 (608)
総合計			117,747 (1,032)

注) 検査件数のうち( )については、再検査の件数である。

### 5) 環境放射能測定調査

科学技術庁委託事業に基づき実施した測定対象と測定件数は表1-5のとおりであった。全ベータ放射能、核種分析放射能、空間線量率の測定結果は何れも平常値であった。

表1-5 環境放射能測定調査実施状況

測定項目	測定対象	測定件数	延項目数
全ベータ放射能	降 水	56	56
	降 下 物	12	36
放射能核種分析	大気浮遊塵	12	36
	土 壌	2	6
	日 常 食	4	24
	陸水(蛇口水)	2	6
	農畜産物	5	15
	海産生物	1	3
空間線量率	和歌山市	12*	12*
	県下(12カ所)	24*	24*
	和歌山市	361**	361**
合 計		491	579

\* シンチレーションサーベイメーターによる年間回数

\*\* モニタリングポストによる実測日数

### 6) 結核・感染症サーベランス情報処理

当年度の感染症の疾病別保健所別報告数を表1-6、表1-7に示した。当年度の感染症の報告数は、週報は17,217、月報は604名であった。

当年度は前年度に比べて百日せき様疾患、手足口病、ヘルパンギーナ、インフルエンザ様疾患、咽頭結膜熱(小児科、眼科)が増加し、水痘、流行性耳下腺炎、異型肺炎、感染性胃腸炎が減少した。なお結核情報については毎月1回、年1回報告を行った。

表1-6 疾病別保健所別集計表(週報)

(平成2年)

疾病名・保健所名	和歌山市中央	和歌山市西	海南	岩出	高野口	湯浅	御坊	田辺	古座	新宮	合計
麻疹様疾患	255	55	27	15	40	19	6	41	0	5	463
風疹	137	17	42	11	87	4	23	59	5	517	902
水痘	589	172	189	63	229	209	264	536	63	261	2,575
流行性耳下腺炎	478	295	123	44	219	156	233	431	53	101	2,133
百日せき様疾患	58	0	7	0	59	3	0	19	3	16	165
溶連菌感染症	123	17	28	27	175	14	9	173	3	261	830
異型肺炎	69	0	1	2	16	10	27	13	1	9	148
感染性胃腸炎	655	158	112	69	134	2	0	235	97	272	1,734
乳児嘔吐下痢症	279	5	95	6	101	22	61	166	73	23	831
手足口病	209	37	76	37	122	57	71	130	9	98	846
伝染性紅斑	10	1	0	0	2	0	15	9	0	1	38
突発性発しん	392	112	87	27	170	42	115	55	29	122	1,151
ヘルパンギーナ	715	164	304	49	149	74	71	94	38	323	1,981
M C L S	8	0	2	0	8	2	0	4	0	4	28
咽頭結膜熱・小児科	19	4	9	5	111	0	2	17	0	4	171
インフルエンザ様疾患	939	224	283	101	191	175	62	366	159	221	2,721
咽頭結膜熱・眼科	10			27				35			72
流行性角結膜炎	300			40				82			422
急性出血性結膜炎	4			1				1			6
合計	5,249	1,261	1,385	524	1,813	789	959	2,466	533	2,233	17,217

(空欄は定点なし)

表1-7 疾病別保健所別集計表(月報)

(平成2年)

疾病名・保健所名	和歌山市中央	和歌山市西	海南	岩出	高野口	湯浅	御坊	田辺	古座	新宮	合計
M C L S	34				0			6		0	40
ウイルス肝炎 小計	7				2			7		6	22
A型肝炎	1				2			7		6	16
B型肝炎	0				0			0		0	0
その他ウイルス肝炎	6				0			0		0	6
感染性髄膜炎	22				0			9		2	33
細菌性髄膜炎	0				0			1		0	1
無菌性髄膜炎	22				0			8		2	32
脳・脊髄炎 小計	6				0			0		0	6
脳炎	2				0			0		0	2
脳症	2				0			0		0	2
ライ症候群	1				0			0		0	1
脊髄炎	1				0			0		0	1
淋病様疾患	88		65		26		9	34		3	225
陰部クラミジア症	3		72		5		0	2		0	82
陰部ヘルペス	38		12		3		1	25		1	80
尖圭コンジローム	35		5		9		1	8		2	60
トリコモナス症	56		0		0		0	0		0	56
合計	289		154		45		11	91		14	604

(空欄は定点なし)

## (2) 微生物部

### 1) 行政検査

平成2年度に実施した行政検査の内容及び検査数は表2-1に示すとおりであった。

表2-1 行政検査

依頼者	内 容	検体数	延検査数	
健康対策課	(1) 日本脳炎流行予測事業 プタ抗体検査(HI試験, 2ME試験)	160	259	
	(2) 日本脳炎患者抗体検査	8	16	
	(3) インフルエンザ流行予測事業	1) ウイルスの分離・同定	43	86
		2) 抗体検査	22	88
	(4) 感染症サーベイランス	1) 病原体検出	408	408
		2) 抗体検査(風疹, 麻疹, 日本脳炎, インフルエンザ)	1,017	1,377
(5) エイズ抗体検査	2	2		
(6) 法定伝染病の病原菌の同定	1	1		
生活衛生課	(1) 食中毒発生に伴う原因菌の検索・同定	73	128	
	(2) 畜産物中の抗菌性物質の検出	12	12	
	(3) 上水道水の細菌検査	10	20	
	(4) し尿処理施設放流水の大腸菌群数	24	24	
業 務 課	(1) 保存血液等の無菌試験(細菌, 真菌)	21	42	
計		1,801	2,463	

日本脳炎流行予測事業では、7月上旬から9月中旬まで、プタ血清の日本脳炎HI抗体を毎旬20検体ずつ検査した。抗体陽性率は、7月上旬10%、7月下旬50%そして8月中旬には100%となり、最終の9月中旬まで持続した。

日本脳炎患者のHI抗体検査は3名8検体について行い、2名の患者の陽性が確認された。

インフルエンザ流行予測事業では、和歌山市中

央保健所、岩出保健所、海南保健所、高野口保健所及び新宮保健所から検体が搬入された。A香港型インフルエンザウイルス5株、B型インフルエンザウイルス8株を分離・同定した。

感染症サーベイランスの病原体検査結果は表2-2に示した。また、風疹、麻疹、日本脳炎及びインフルエンザの抗体調査結果は表2-3～表2-6に示した。

表2-2 感染症サーベイランス病原体検出状況  
(平成2年度受付分)

臨床診断名 検出病原体	検体採取月												平成 3年 1月	2	3	合計
	平成 2年 1月	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12				
感染性胃腸炎 Adenovirus 2				5 (1)	1			2 (1)	2		1		3	5		19 (2)
乳児おう吐下痢症 Rotavirus														1 (1)		1 (1)
手足口病 Enterovirus 71 Coxsackievirus B5					2 (2)	1 (1)	6 (1) (1)	1	1							11 (4) (1)
ヘルパンギーナ					1		6						3			10
インフルエンザ様疾患 Influenza virus A H3N2 Influenza virus B Adenovirus 1 Adenovirus 5	1	1								1		7	7 (1)	17 (2) (2) (1)	10 (1) (3)	44 (3) (5) (1) (1)
咽頭結膜熱 Adenovirus 1			1	3 (2)				6		4						14 (2)
感染性髄膜炎 Coxsackievirus A9 Coxsackievirus B5 Adenovirus 6						12	36 (1) (4) (1)	8	1		1					58 (1) (4) (1)
脳・脊髄炎 Poliovirus 2 Herpes simplex virus 1 Adenovirus 2				6		3	2					2 (2)	7 (1)	4 (1)		24 (2) (1) (1)
陰部クラミジア感染症					1											1
その他 Coxsackievirus B2 Coxsackievirus B3 Herpes simplex virus NT Poliovirus 3 Adenovirus 1			16	13	11	12	8	7	5	11 (1) (2)	7 (1)	25 (1) (1)	24 (1) (1)	9	5	153 (1) (2) (1) (2) (1)
不明 Adenovirus 2 Coxsackievirus A9 Coxsackievirus B3 Coxsackievirus B5 Echovirus 9			1	4	6	14	13 (1) (1)	8	5	5	4	4	5	4		73 (1) (1) (2) (2) (2)
検体数	1	1	18	31	22	42	71	32	14	21	13	38	49	40	15	408
合計 検出病原体数				(3)	(2)	(1)	(10)	(1)	(4)	(3)	(2)	(4)	(2)	(9)	(4)	(45)

表 2-3 感染症サーベイランス風疹抗体調査結果

年 齢	検体数	抗 体 価								抗 体 保有率 %	GM値	log <sub>2</sub> (GM)
		<1:8	8	16	32	64	128	256	≥ 512			
9 ~ 12 女子	90	60	0	0	1	4	10	13	2	33.3	168.9	7.4
16 ~ 18 女子	90	1	1	2	14	32	24	10	6	98.9	90.5	6.5
19 ~ 30 女子	87	5	0	6	20	22	17	11	6	94.3	78.8	6.3
計	267	66	1	8	35	58	51	34	14	75.3	90.5	6.5

検 体：平成 2 年 7 月～9 月に採血した血清，和歌山市，田辺市，新宮市

抗 原：デンカ生研製

検査法：厚生省伝染病流行予測調査術式（昭和60年）による。

抗体保有率は，HI価 8 以上の百分率を示す。

GM値は，HI価 8 以上の幾何平均値を示す。

表 2-4 感染症サーベイランス麻疹抗体調査結果

年 齢	検体数	抗 体 価								抗 体 保有率 %	GM値	log <sub>2</sub> (GM)
		<1:8	8	16	32	64	128	256	≥ 512			
0 ~ 2	90	65	6	11	3	4	0	1	0	27.8	21.1	4.4
3 ~ 5	90	26	32	21	9	2	0	0	0	71.1	13.0	3.7
6 ~ 15	90	25	35	15	11	4	0	0	0	72.2	13.9	3.8
計	270	116	73	47	23	10	0	1	0	57.0	13.9	3.8

検 体：平成 2 年 7 月～9 月に採血した血清，和歌山市，田辺市，新宮市

検査法：厚生省伝染病流行予測調査術式（昭和60年）による。

抗体保有率は，HI価 8 以上の百分率を示す。

GM値は，HI価 8 以上の幾何平均値を示す。

表 2-5 感染症サーベイランス日本脳炎抗体調査結果

年 齢	検体数	抗 体 価							抗 体 保有率 %	平均 値	
		<1:10	10 10×2 <sup>0</sup>	20 10×2 <sup>1</sup>	40 10×2 <sup>2</sup>	80 10×2 <sup>3</sup>	160 10×2 <sup>4</sup>	≥ 320 10×2 <sup>5</sup>		GM値	10×2 <sup>a</sup>
0 ~ 5	90	69	4	9	5	2	0	1	23.3	26.9	1.43
6 ~ 15	90	19	11	23	17	18	1	1	78.9	32.3	1.69
30 ~ 39	90	69	9	5	5	1	1	0	23.3	20.7	1.05
50 ~ 60	90	48	12	14	13	3	0	0	46.7	22.5	1.17
計	360	205	36	51	40	24	2	2	43.1	26.9	1.43

検 体：平成 2 年 9 月～10 月に採血した血清，和歌山市，田辺市，新宮市

抗 原：JaGAr#01（デンカ生研製）

検査法：厚生省伝染病流行予測調査術式（昭和60年）による。

抗体保有率は，HI価10以上の百分率を示す。

GM値は，HI価10以上の幾何平均値を示す。

n=log<sub>2</sub> (GM/10)

表 2 - 6 感染症サーベイランスインフルエンザ抗体調査結果

(1) A / 山形 / 32 / 89 (H 1 N 1)

年 齢	検体数	抗 体 価							抗 体 保 有 率			
		< 32	32	64	128	256	512	≥1024	≥ 32	%	≥128	%
0 ~ 5	30	22	0	2	3	2	1	0	8	26.7	6	20.0
6 ~ 15	30	6	4	8	11	1	0	0	24	80.0	12	40.0
30 ~ 39	30	19	8	3	0	0	0	0	11	36.7	0	0.0
50 ~ 59	30	13	11	5	1	0	0	0	17	56.7	1	3.3
計	120	60	23	18	15	3	1	0	60	50.0	19	15.8
%		50.0	19.2	15.0	12.5	2.5	0.8	0.0				

(2) A / 貴州 / 54 / 89 (H 3 N 2)

年 齢	検体数	抗 体 価							抗 体 保 有 率			
		< 32	32	64	128	256	512	≥1024	≥ 32	%	≥128	%
0 ~ 5	30	18	1	3	8	0	0	0	12	40.0	8	26.7
6 ~ 15	30	2	4	8	10	5	1	0	28	93.3	16	53.3
30 ~ 39	30	16	9	4	1	0	0	0	14	46.7	1	3.3
50 ~ 59	30	13	11	5	0	1	0	0	17	56.7	1	3.3
計	120	49	25	20	19	6	1	0	71	59.2	26	21.7
%		40.8	20.8	16.7	15.8	5.0	0.8	0.0				

(3) B / 愛知 / 5 / 88

年 齢	検体数	抗 体 価							抗 体 保 有 率			
		< 32	32	64	128	256	512	≥1024	≥ 32	%	≥128	%
0 ~ 5	30	29	1	0	0	0	0	0	1	3.3	0	0.0
6 ~ 15	30	9	7	4	5	5	0	0	21	70.0	10	33.3
30 ~ 39	30	25	4	1	0	0	0	0	5	16.7	0	0.0
50 ~ 59	30	23	4	2	1	0	0	0	7	23.3	1	3.3
計	114	86	16	7	6	5	0	0	34	28.3	11	9.2
%		71.7	13.3	5.8	5.0	4.2	0.0	0.0				

(4) B / 香港 / 22 / 89

年 齢	検体数	抗 体 価							抗 体 保 有 率			
		< 32	32	64	128	256	512	≥1024	≥ 32	%	≥128	%
0 ~ 5	30	29	0	1	0	0	0	0	1	3.3	0	0.0
6 ~ 15	30	21	1	8	0	0	0	0	9	30.0	0	0.0
30 ~ 39	30	30	0	0	0	0	0	0	0	0.0	0	0.0
50 ~ 59	30	29	1	0	0	0	0	0	1	3.3	0	0.0
計	120	109	2	9	0	0	0	0	11	9.2	0	0.0
%		90.8	1.7	7.5	0.0	0.0	0.0	0.0				

検 体：平成 2 年 9 月～10 月に採血した血清，和歌山市，120 件

抗 原：デンカ生研製

検査法：予研法に従い，HI法で実施

食中毒発生に伴う病原菌検索では、4件について検査を行った。うち3件は腸炎ビブリオによるもので03:K29, 01:K60, 04:K12等の血清型の菌株を分離した。他の1件は黄色ブドウ球菌によるもので、コアグララーゼⅢ型、毒素型A、Dの菌株を分離した。

### 2) 依頼検査

平成2年度に実施した依頼検査は表2-7に示した。

表2-7 依頼検査

種別	検査項目	検査数
食肉製品	一般生菌数	116
	大腸菌群	116
その他の食品	一般生菌数	39
	大腸菌群	26
	芽胞菌数	25
	真菌数	25
	サルモネラ	3
上水道浄水	一般細菌数	44
	大腸菌群	44
上水道原水	一般細菌数	49
	大腸菌群	51
井戸水等	一般細菌数	12
	大腸菌群	12
その他	一般生菌数	121
	大腸菌群	113
	サルモネラ	111
	抗菌性試験	2
計		909

### (3) 生活理化学部

#### 1) 行政検査

平成2年度に行った食品添加物等の行政検査は421件1,802項目で、内容については表3-1のとおりであった。

表3-1 行政検査

要請先	内容	件数	項目数
生活衛生課	食品添加物検査(シラス中の過酸化水素)	10	10
"	"(しょう油中のパラオキシ安息香酸エステル類)	10	60
"	容器包装検査(合成樹脂製食器、塗料の材質試験および溶出試験)	33	119
"	家庭用品検査(乳幼児用衣類中のホルマリン)	9	9
"	有害物質検査(酒類飲料、果実飲料、玄米酢、みりん、ソース、ドレッシング中のメタノール)	30	30
"	化学性食中毒検査(かじまぐる中のヒスタミン)	2	2
"	有害残留物質検査(鶏肉中の抗菌性物質)	12	36
"	国内登録農薬分析等調査	50	250
"	水道水全項目検査(大腸菌群と一般細菌数は除く)	10	241
"	水道水項目検査(ゴルフ場使用農薬)	9	135
業務課	医薬品等検査(医薬部外品;入浴剤)	7	7
"	"(化粧品)	10	50
"	鉱泉分析試験(鉱泉中分析)	9	268
環境調整課	マリーナシティ建設に係る環境監視調査	20	185
"	地下水の農業汚染実態調査	200	400
計		421	1,802

#### i) 食品添加物検査

##### a) 過酸化水素の定量試験

シラス10検体について、食品監視の目的で過酸化水素(殺菌料)の定量試験を行った。その結果、全検体より最低0.2mg/kgから最高0.7mg/kg検出

した。

##### b) パラオキシ安息香酸エステル類の定量試験

しょう油10検体について、食品監視の目的でパラオキシ安息香酸エステル類(エチル、イソプロ

ピル, プロピル, , イソブチル, ブチル; 保存料)の定量試験を行った。その結果, 7検体よりパラオキシ安息香酸として最低30.6mg/ℓから最高104.5mg/ℓ検出したが, 不適品はなかった。なお, 検出したエステルはイソプロピル, イソブチル, ブチルでそれぞれ5, 4, 7検体であった。

#### ii) 容器包装検査

食品衛生法第10条にかかる違反品として通知のあった検査で, ABS樹脂製どんぶり14検体とその塗料6検体について, 材質試験(カドミウムと鉛の定量)を行ったところ, どんぶり7検体よりカドミウムを7.6~640ppm, どんぶり9検体より鉛を6.4~21ppm検出した。その結果, カドミウムが規格基準値の100ppmを越えた5検体は違反品であった。さらに, 違反品のうち2検体についてカドミウムと鉛の溶出試験を行ったところ, いずれも定量限界(5ppm)未満であった。

また, 食品監視の目的でABS樹脂製食器3検体, フェノール樹脂製食器9検体, ユリア樹脂製食器1検体について, 材質試験(カドミウムと鉛の定量)および重金属, 過マンガン酸カリウム消費量(ABS樹脂製のみ), フェノール(ABS樹脂製を除く), ホルムアルデヒド(ABS樹脂製を除く), 蒸発残留物(浸出溶液: 4%酢酸)の溶出試験を行った。その結果, すべて適合品であった。

#### iii) 家庭用品検査

乳幼児用衣類9検体について, 防縮, 防しわの樹脂加工により, 残留遊離するホルムアルデヒドの検査を行った。その結果, すべて適合品であった。

#### iv) 有害物質検査

酒精飲料, 果実飲料, 玄米酢, みりん, ソース, ドレッシング30検体について, 食品監視の目的でメタノールの定量試験を行った。その結果, 10検体より最低13.0mg/ℓから最高61.5mg/ℓ検出したが, 不適品はなかった。

#### v) 化学性食中毒検査

平成2年5月新宮保健所管内で発生した食中毒

が疑われる事件の原因を調査するために, かじきまぐろの照焼きと生の2検体についてヒスタミンの定量試験を行った。

#### vi) 有害残留物質検査

鶏肉12検体について, 食品監視の目的でスルファモノメトキシ, スルファジメトキシ, オキソリン酸の3種の抗菌性物質の定量試験を行った。その結果, いずれも定量限界(0.01mg/kg)未満であった。

#### vii) 国内登録農薬分析等調査

国内登録農薬分析等調査は, 昭和60年度より実施された国内農産物残留農薬実態調査に引き続き, 平成2年度より全国8道県で実施された厚生省委託による新事業である。その目的は, 食品衛生法に基づき国内登録農薬に対する食品の残留基準を定めるための資料, 試験法の検討及び国内農産物における残留農薬の実態を把握することである。

本県は, もも, キュウリ, ナス, トマト, みかん, かき, いちご, ピーマン, キャベツ, ほうれん草, 各5検体の計50検体について, シベルメトリン, トラロメトリン, フルシトリネート, フルバリネート, ペルメトリンの5種のピレスロイド系農薬(殺虫剤)の定量試験を行った。

#### viii) 水道水全項目検査(大腸菌群と一般細菌数を除く)

平成2年6月の水道週間に実施された水道施設一斉立入検査に伴い, 県下の10水道施設の浄水9件, 原水1件について, 全項目検査を行った。その結果, 理化学試験では, 浄水はすべて水質基準に適合していた。

#### ix) 水道水項目検査

水源の上流にゴルフ場を有する簡易水道の浄水5検体, 同じく上水道の浄水4検体の計9検体について, 水道水の暫定的水質目標値が設定されたゴルフ場使用農薬のうち, イソキサチオン, イソフェンホス, クロルピリホス, ダイアジノン, フェニトロチオン(MEP)(以上殺虫剤), イソプロチオラン, イプロジオン, キャプタン, クロロタロ

ニル(TPN), トルクロホスメチル, フルトラニル(以上殺菌剤), シマジン(CAT), ナプロバミド, ブタミホス, ペンディメタリン(以上除草剤)の15成分の定量を行った。その結果, いずれも検出しなかった。

**x) 医薬品等検査**

a) 医薬部外品(入浴剤)

医薬品等一斉取締りによる検査で, 入浴剤7検体について, 硫酸ナトリウムの定量試験を医薬部外品製造承認書により行った。その結果, いずれも不適品はなかった。

b) 化粧品

医薬品等一斉取締りによる検査で, クリーム乳液6検体, 化粧水2検体, 頭髪用化粧品2検体について, 高速液体クロマトグラフ法によりパラオキシ安息香酸エステル類(メチル, エチル, プロピル, ブチル)の定量試験を行った。その結果, 4種のパラオキシ安息香酸エステルの合計値は最低80mg/100gから最高298mg/100gであった。

**xi) 鉱泉分析試験**

温泉保護対策事業の一環として, 毎年実施している経年変化調査を平成2年度は, 勝浦温泉・湯川温泉及びその周辺地域の9源泉について行った。前回の昭和61年度調査結果と比べて, 泉質名は1源泉が単純温泉から単純硫黄泉に変わっていた。また, 平均値でみると, 泉温は0.7℃の上昇, 湧出量は22.6ℓ/minの減少, 蒸発残留物は54mg/ℓの

減少であった。なお, 詳細は「調査研究編」に記載した。

**xii) マリーナシティ建設に係る環境監視調査**

マリーナシティ建設に係る環境監視は平成元年度より実施している調査で, マリーナシティ建設工事による海域への影響を把握することが目的である, 和歌山市毛見沖及び海南地先海域の5地点において, 一般項目7項目(pH, COD, DO, n-ヘキサン抽出物質, SS, 濁度, 透明度)の調査を年4回(5月, 8月, 11月及び2月), 健康項目9項目(Cd, CN, 有機リン, Pb, Cr<sup>6+</sup>, As, 総水銀, アルキル水銀, PCB)の調査を年1回(8月)行った。

**xiii) 地下水の農業汚染実態調査**

県下全域を2kmメッシュで区分し, 人口の多い600地点を選び, その内平成2年度は200地点の飲用井戸等のDMTP(メチダチオン)とMPP(フェンチオン)の検査を実施した。その結果, いずれも不検出であった。

**2) 依頼検査**

平成元年度に実施した食品添加物, 水質等の依頼検査は360件3,535項目で, 内容については表3-2のとおりであった。

**i) 食品添加物関係**

a) ソルビン酸の定量試験

魚肉ハム・ソーセージ, 食肉製品72検体について

表3-2 依頼検査

検 体	検 査 目 的	件 数	項 目 数
食品添加物関係			
魚肉ハム・ソーセージ, 食肉製品	ソルビン酸の定量試験	72	72
魚肉ハム・ソーセージ, 食肉製品	亜硝酸塩の定量試験	106	106
重金属関係			
折詰弁当	水銀の定量試験	3	3
飲料水関係			
	上水道試験(全項目検査)	97	2,378
	項目試験	54	396
鉱泉関係			
	鉱泉中分析	15	450
	鉱泉小分析	13	130
計		360	3,535

て、ソルビン酸の定量試験を行ったところ、71検体より最低760mg/kg、最高1,590mg/kg検出した。

b) 亜硝酸塩の定量試験

魚肉ハム・ソーセージ、食肉製品106検体について、亜硝酸塩の定量試験を行ったところ、100検体より亜硝酸根として最低1mg/kg、最高57mg/kg検出した。

ii) 重金属関係

折詰弁当3検体について、水銀の含有量を定量した。

iii) 飲料水関係

a) 上水道試験(全項目検査)

上水道試験の全項目検査(大腸菌群と一般細菌数を除く)は、1市8町1村より91件(2,234項目)、その他6件(144項目)の依頼があった。その内訳は、上水道42件、簡易水道48件、飲料水供給施設2件、専用水道1件、井戸水4件であった。ま

た、そのうち原水が50件、浄水が43件、井戸水が4件であった。

b) 項目試験

飲料水試験が9件(81項目)、低沸点有機ハロゲン化合物の検査が39件(273項目)、ゴルフ場使用農薬の検査が2件(30項目)、その他4件(12項目)であった。

iv) 鉱泉関係

a) 鉱泉中分析

鉱泉中分析は、15件(450項目)の依頼があり、その内訳は新規分析13件、再分析2件であった。その結果、療養泉が13件、温泉法による温泉が2件であった。また、成績書の再発行が1件あった。

b) 鉱泉小分析

鉱泉小分析は、13件(130項目)の依頼があり、そのうち常水と区別する限界値を満足したものは7件であった。

(4) 大気環境部

大気環境部の業務は、主として手分析による大気環境及び発生源の大気分析業務と、自動測定機を主とした大気汚染常時監視測定業務及び騒音・

振動測定業務に大別される。

1) 大気分析業務

平成2年度の分析業務実績は、表4-1のとおりであった。

表4-1 分析業務実績

事業名	地点・試料数	測定延項目数
硫黄酸化物(二酸化鉛法)測定	228	228
降下ばいじん(デポジットゲージ法)測定	84	1,344
悪臭物質測定	55	124
悪臭新規追加物質実態調査	49	195
有害物質測定	39	61
煙道排ガス中の窒素酸化物測定	350	700
煙道排ガス中のばいじん測定	13	65
重油等燃料中の硫黄分測定	80	80
測定技術研修指導事業(酸性雨)	75	825
浮遊粒子状物質の測定	48	48
計	1,021	3,670

(注) 測定項目内訳

硫黄酸化物：硫黄酸化物（1項目）

降下ばいじん：総量，不溶性量，溶解性量，貯水量，水素イオン濃度，鉄，硝酸イオン，硫酸イオン，マンガ  
ン，亜鉛，鉛，クロム，銅，アルミニウム，バナジウム，ニッケル（16項目）

悪臭物質：アンモニア，メチルメルカプタン，硫化水素，硫化メチル，二硫化メチル（5項目）

悪臭新規追加物質：プロピオン酸，n-酪酸，n-吉草酸，iso-吉草酸（4項目）

有害物質測定：ホルムアルデヒド，塩化水素，酢酸エチル，酢酸n-ブチル，粉じん，鉄，アルミニウム，  
カルシウム，マグネシウム，ナトリウム，カリウム，マンガ  
ン，亜鉛，銅，ニッケル，鉛，  
クロム，バナジウム（18項目）

煙道排ガス中の窒素酸化物：窒素酸化物，残存酸素（2項目）

煙道排ガス中のばいじん：ばいじん総量，炭酸ガス，酸素，一酸化炭素，水分（5項目）

重油等燃料中の硫黄分：硫黄（1項目）

測定技術研修指導事業（酸性雨）：降水量，水素イオン濃度，導電率，硫酸イオン，硝酸イオン，塩素イ  
オン，アンモニウムイオン，カルシウムイオン，マグネシウムイオン，カリウムイオン，ナ  
トリウムイオン（11項目）

浮遊粒子状物質：粒子状物質（1項目）

このほか、環境庁委託の光化学大気汚染物質等  
による複合影響調査（朝顔の光化学被害調査）及  
び環境測定分析統一精度管理調査への参加を行っ  
た。

2) 大気汚染常時監視測定業務

テレメーターシステムによる大気汚染常時監視  
を紀北地域の和歌山市，海南市，有田市，下津町  
及び野上町の17カ所と御坊周辺地域の御坊市，湯  
浅町，美浜町，川辺町，印南町及び南部町の6

カ所の計23カ所で、また、発生源監視を和歌山市、  
海南市、有田市、御坊市及び大阪府岬町の9事業  
所で例年と同様に実施した。また、移動測定車に  
よる測定は、橋本市において一般環境を、田辺市  
において自動車排出ガス調査を実施した。

3) 騒音・振動測定業務

平成2年度測定業務実績は、表4-2のとおり  
であった。

表4-2 騒音・振動測定に関する業務実績

事業名	測定地点数
近畿自動車道和歌山線騒音調査	和歌山市 5地点
南紀白浜空港航空機騒音調査	白浜町 3地点
自動車騒音振動実態調査	和歌山市 3地点、田辺市 6地点、新宮市 8地点
環境騒音実態調査	湯浅町 36地点、高野口町 38地点
移動測定車による環境影響調査	田辺市 1地点
平成2年度特定施設届出に伴う現地調査	騒音：14工場・事業場、振動：11工場・事業場

(5) 水質環境部

水質環境部では平成2年度において“水質汚濁  
防止法（水濁法）”及び“県公害防止条例”等に  
基づき公共用水域，特定事業場の排水水等の行政  
依頼検査，化学物質環境汚染実態調査，ゴルフ場  
等農薬調査，開発地域水質調査及び淡水湖沼富栄  
養化調査等の調査・研究事業を実施した。その項

目数等は表5-1のとおりであった。

1) 行政検査

i) 公共用水域監視測定

平成元年度に引き続いて紀の川（恋野橋，岸上  
橋，三谷橋，藤崎井堰，高島橋，船戸，新六ヶ井  
堰，紀の川大橋），紀伊丹生川（大柳橋，河合橋），  
新宮川（宮井橋，三和大橋，熊野大橋，貯木橋，

新宮川河口)計15測定点の現地調査及び水質分析を年12回実施した。

なお、1日の時間変動を調査するために、紀の川(藤崎井堰、船戸)で3時間間隔の通日調査を実施した。

分析項目は水質汚濁に係る環境基準としての“生活環境の保全に関する項目”及び“人の健康保護に係る項目”に加えて塩素イオン、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、磷酸性磷、COD、n-ヘキサン抽出物質、銅、亜鉛、溶解性鉄、溶解性マンガン、弗素イオン、総硬度、濁度、1,1,1-トリクロロエタン及び四塩化炭素である。

#### ii) 河川・海域底質調査

公共用水域における底質の実態把握のために河川(紀の川、有田川、日高川)、海域(海南、下津・初島、由良、田辺、串本、勝浦、三輪崎)の10水域21地点について分析した。

分析項目は全水銀、カドミウム、鉛、6価クロム、砒素、銅、亜鉛、クロム及び含水率である。

#### iii) 休廃止鉱山調査

本年度は竜神系(日高川上流、岩戸)と本宮町の小栗及び妙法系(芦谷、杉谷、平谷)の7休廃止鉱山の“湧出水”、“ずり浸透水”及び“これら流出水により汚染の恐れのある公共用水域”の計16試料について、汚染状況把握のため水質分析を行った。

分析項目はpH、砒素、カドミウム、鉛、亜鉛及び銅である。

#### iv) 工場・事業場排水等立入調査

水濁法及び県公害防止条例の排水基準監視として本年度は延225排水口、延1770項目の立入検査及び水質分析を行った。

分析項目は水濁法施行令の“カドミウム等の物質(PCB及び有機水銀を除く)”及び“水素イオン濃度等の物質(大腸菌群を除く)”と県公害防止条例施行規則の特殊項目に係る排出基準(硫化物、ニッケル)である。

なお瀬戸内海環境保全特別措置法に基づく負荷

量削減調査として全磷、全窒素及びCODについて延270試料760項目の水質分析を行った。

#### v) 湖沼に係る全磷・全窒素の調査

水濁法の対象となる湖沼の磷・窒素の状況調査を夏期と冬期に行っている。調査湖沼は桜池、山田ダム、一の枝貯水池、二川ダム、広川ダム、椿山ダム、殿山ダム、七川ダム、小匠防災貯水池、小森ダム及び七色ダムの11湖沼である。

分析項目はpH、COD、全磷、磷酸性磷、全窒素及びアンモニア性窒素である。

#### vi) 分析委託業者間のクロスチェック

県下公共用水域等の試料の分析を民間業者に一部委託しているため、これら民間業者間との分析値の統一及び分析精度の向上を目的として行っている。

本年度は淡水、湖沼水、汽水及び海水の18試料のpH、COD、磷酸性磷、亜硝酸性窒素及び硝酸性窒素について行った。

#### vii) 化学物質環境汚染実態調査

環境庁の委託を受けて、化学物質環境調査(水質、底質、生物)を5項目について行った。なお、有害化学物質汚染実態追跡調査(水質、底質、生物)の試料採取も行った。

#### viii) ゴルフ場農薬調査

ゴルフ場周辺の水域に対する水質汚濁を未然に防止するため、ゴルフ場からの排水等に含まれる農薬の残留実態を調査した。本年度は20ゴルフ場40検体について環境庁の指導指針に示された21項目のうち、殺虫剤のMEP他3項目、殺菌剤のTPN他5項目、除草剤のシマジン他4項目の15項目を行った。

#### ix) 開発地域水質調査

関西新国際空港の埋め立て用土砂を供給するため加太地区での土取りに関する事業が始まり、これに伴う環境保全の一つとして水質調査を行った。

分析項目は“生活環境項目”のpH、DO、BOD、COD、SS、大腸菌群数、全磷、全窒素及びn-ヘキサン抽出物質、“人の健康保護に係る項目”

のカドミウム、シアン、有機磷、鉛、6価クロム、砒素、全水銀、アルキル水銀及びPCBである。

2) 調査・研究事業

i) 淡水湖沼富栄養化調査

平成元年度に引き続いて有田川中流部の二川ダムにおいて実施した。本年度は湖内1地点、流入水、放流水の水質調査で、水温、透明度、pH、COD、BOD、SS、DO、濁度、全磷、全窒素、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウ

ムイオン、カルシウムイオン及び電気伝導率の項目について行った。

3) その他の事業

i) 排水処理施設の管理

センターにおける実験室の排水処理施設の運転及び原水、処理水及び放流水の水質分析を行った。

分析項目は、原水と処理水がpH、放流水が水質汚濁防止法に基づく“人の健康保護に関する項目”及び“生活環境の保全に関する項目”である。

表5-1 業務実績表

事業名	試料数	測定項目数					
		一般項目	健康項目	特殊項目	油分	計	
行政検査	公共用水域監視測定	196	1,080	556	860	30	2,526
	河川・海城底質調査	21	—	105	63	—	168
	休廃止鉱山調査	16	16	48	32	—	96
	特定施設排水調査	495	1,051	506	893	80	2,530
	湖沼水質調査	22	44	—	88	—	132
	クロスチェック等精度管理調査	18	18	—	72	—	90
	化学物質環境汚染実態調査	12	—	—	52	—	52
	ゴルフ場農業調査	40	—	—	540	—	540
	開発地域水質調査	84	324	192	96	72	684
調査研究	淡水湖沼富栄養化調査	120	384	—	1,080	—	1,464
その他	排水処理施設の管理	420	420	72	72	—	564
計		1,444	3,337	1,479	3,848	182	8,846

(注) 一般項目：pH、BOD、DO、SS、大腸菌群数、全磷、全窒素

健康項目：全水銀、カドミウム、鉛、6価クロム、砒素、PCB、有機磷、シアン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン

特殊項目：塩素イオン、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素、電気伝導度、磷酸性磷、フェノール類、濁度、銅、弗素イオン、溶解性鉄、溶解性マンガン、溶解性全磷、溶解性全窒素、ニッケル、亜鉛、硫化物、強熱減量、全有機炭素、クロム、COD、含水率、アルキル水銀、マンガン、鉄、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、その他

油分：n-ヘキサン抽出物質

## 2. 保健所等の指導・研修

本年度における保健所職員等を対象とした技術 以内の見学会及び研修会については表2に示した。  
研修会については、表1に示した。その他、一日

表1 平成2年度保健所職員技術研修会

期 日	対 象 者	テ ー マ ・ 内 容 等	担 当 者
平成2年4/26日 ～5/19日	新規採用者 保健婦 1名	保健衛生情報について 情報処理一般	保健情報部
11/27日 ～28日	各保健所 衛生課長 8名	健康講話 骨粗鬆症 当センター活性化討論会 科学技術情報の検索 コンピュータ化に伴う情報活動	埴所長 部課長全員 小坂技術次長 宮本保健情報部長
平成3年2/14日 ～2/15日	各保健所 保健指導課 8名	保健婦業務に係るパソコンソフトの作成 1) 特定疾患グループ 2) 人口動態グループ 3) 精神事例台帳グループ	保健情報部 角田研究員

表2 見学会及び研究会等

期 日	対 象 者	テ ー マ ・ 内 容 等	担 当 者
平成2年7/20日 他4日	消費生活 センター 1名	水質試験項目中のトリハロメタン検出の技術 研修	生活理化学部 上田主査研究員
平成2年10/30日	和歌山労災看 護専門学校生 32名	センター事業概要研修	各 部
平成3年3/14日	民間委託検査 機関 5機関 15名	クロスチェック検討会	水質環境部 上平主査研究員 島田主査研究員

(調査研究編)

# Ⅲ 調 査 研 究

## Effects of Pectin and Arginate on Glucose Absorption Rates and Mucosal Maltase Activities in the Guinea-Pig Ileum *in vitro*

Isao Hanawa and Hideyuki Sando

**Abstract.** Using the guinea-pig everted ileum, the effects of pectin and arginate on the glucose absorption and mucosal maltase activity were investigated *in vitro* by the measurements of trans-intestinal potential difference. The glucose absorption markedly depressed by the presence of 0.5% pectin, whereas 0.5% arginate showed no such effect. Considering the viscosity of test solutions, the effect of pectin could be explained by an impairment of mucosal membrane function, especially active transport sites of glucose. The mucosal maltase activity was depressed by 0.5% pectin and that was enhanced by 0.5% arginate.

**Key words :** guinea-pig ileum, dietary fiber, pectin, arginate, glucose absorption, maltase activity

It has been known that the delayed effect of soluble dietary fibers on sugar absorption rates in the small intestine is attributed to an increase in viscosity.<sup>1)</sup> Using rat intestinal segments, Elsenhaus et al. (1980)<sup>2)</sup> and Johnson and Gee (1981)<sup>3)</sup> have suggested the uptake of sugars or amino acids is inversely related to the viscosity of the incubating solution. On carbohydrate absorption, another important aspect of dietary fiber is that fibers can modify the rates of enzymatic digestion of disaccharides at the mucosal surface, but their effect have not been consistent. Pectin-containing diets have been reported to decrease the activities of lactase and invertase (Thomsen and Tasmén-Jones, 1983)<sup>4)</sup> or to increase the activities of villus enzymes (Schwartz et al., 1983)<sup>5)</sup>.

Using guinea-pig everted ileums, we have studied that effects of pectin and arginate on the activities of glucose absorption and mucosal maltase by measuring trans-intestinal

potential differences. It was suggested in this study that pectin-containing solution decreased in both glucose absorption rates and maltase activities, whereas arginate enhanced maltase activities.

### METHODS and MATERIALS

Throughout this study twenty five guinea-pigs, 200-300g body weight, were used. The methods for preparation of the everted ileum and recordings of the trans-intestinal potential were similar to those described by Hosi (1976)<sup>6)</sup>.

The animals were anesthetized with urethan (1g/kg, i. m.) and chloroform. After a midline incision of the abdominal wall, the terminal ileum was excised. The excised ileum segment, about 3cm in length, was rinsed with the control solution. After that, it was everted and fixed over a multiply fenestrated polyethylene tube (5mm in outer diameter), which was closed just below the lower margin of the fenestrated area.

The everted ileum which was tied over the fenestrated area was immersed in 80ml control solution bubbled with pure oxygen, and a small quantity of control solution was put into the tube (Figure 1). The experiments were conducted at a temperature at 37°C.

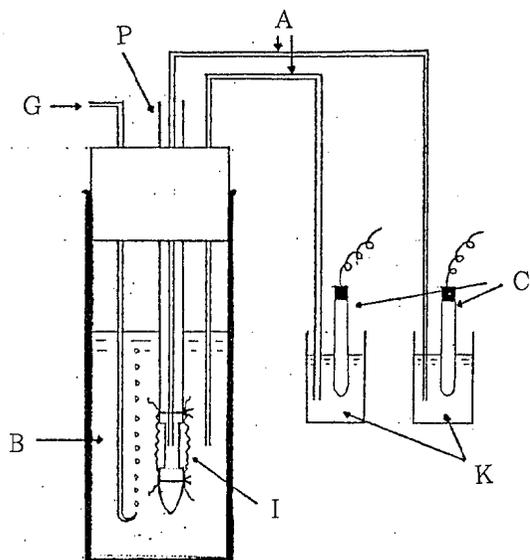


Figure 1. Diagram of an apparatus for measuring the trans-intestinal potential difference. A, agar bridge; B, bathing solution; C, calomel electrode; G, oxygen inlet; I, everted ileum segment; K, 1M KCl solution; P, fenestrated polyethylene tube.

The trans-intestinal potential was monitored by two narrow agar bridges, that were made by 4% agar containing 1M KCl, through calomel half-cells to a direct-writing d. c. amplifier (Toa Denpa, EPR-10E). Changes in the trans-intestinal potential ( $\Delta$ PD) induced by the addition of glucose or maltose to a mucosal-side solution of the ileum were measured from the original baseline. Glucose or maltose concentrations in the mucosal-side bathing solution were changed successively from 1 to 10 mM in the addition of glucose or from 0.5 to 5 mM in

that of maltose. Reciprocal values of  $\Delta$ PDs measured in each concentration were proportional to the concentration of glucose or maltose as described by Hosi et al. (1976)<sup>6</sup>. The values of maximum PD change ( $\Delta$ PDmax) and half saturation concentration ( $K_m$ ) were calculated from the regression line. The values of  $\Delta$ PD in each experiment were expressed as the relative values of  $\Delta$ PDmax in the control solution. In addition, it was measured times attained to half amplitude of  $\Delta$ PDmax from onset of glucose or maltose addition and expressed as  $T_{1/2}$ .

The compositions of bathing solutions are shown in Table 1. Pectin as lemon powder and sodium arginate were obtained from Wako Co. Japan. Both the Na ion concentration and pH of bathing solutions containing 0.5% dietary fiber were equalized with that of the control solution by adding NaOH or by reducing  $Na_2SO_4$ .

Table 1. Composition and viscosity of test solutions

	Control solution	Pectin solution	Arginate solution
$Na_2SO_4$ (mM)	25.0	23.75	19.0
Mannitol (mM)	220.0	220.0	220.0
$CaSO_4$ (mM)	1.5	1.5	1.5
$MgSO_4$ (mM)	1.0	1.0	1.0
$KH_2PO_4$ (mM)	0.5	0.5	0.5
$K_2HPO_4$ (mM)	2.0	2.0	2.0
NaOH (mM)	—	0.64	—
Pectin (g/dl)	—	0.5	—
Na arginate(g/dl)	—	—	0.5
Viscosity(cPs)	1.07	3.34	20.00

The viscosity of test solutions was measured by the viscometer (Tokyo keiki, B-type) and the results are shown in Table 1.

## RESULTS

### 1. Effects of pectin on the glucose absorption

Figure 2 shows the relationship between  $\Delta$ PD amplitude and glucose concentration on the mucosal-side bathing solution. In both the control and 0.5% pectin solutions, increas-

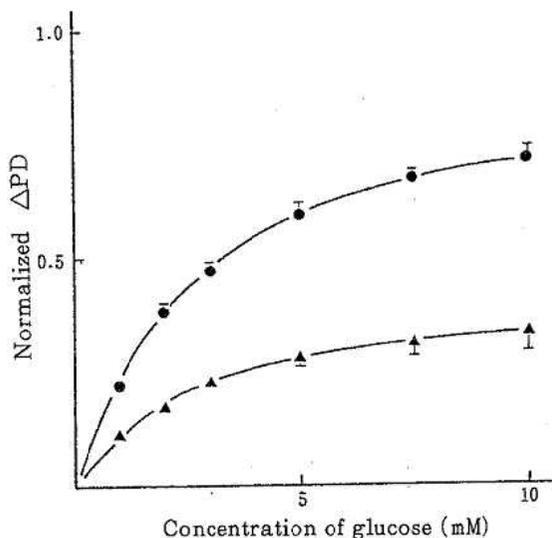


Figure 2. The  $\Delta$ PD amplitude as a function of glucose concentration. The values of  $\Delta$ PD were expressed as the relative values of  $\Delta$ PD<sub>max</sub> in the control solution. Solid circles show  $\Delta$ PDs in the control solution. Solid triangles show  $\Delta$ PDs in the 0.5% pectin solution. Data points are mean  $\pm$  S.D. of 3 experiments.

ing the glucose concentration produced an increase in the amplitude of  $\Delta$ PD, but changes in the amplitude of  $\Delta$ PD in the pectin solution were smaller than that in the control solution. As shown in Table 2A, the values of  $\Delta$ PD<sub>max</sub>

Table 2. Effect of pectin on the glucose absorption

A. $\Delta$ PD <sub>max</sub> (mV)			
No	Control (A)	Pectin (B)	B/A
I	8.40	4.00	0.48
II	5.43	2.26	0.42
III	3.27	1.20	0.37

### B. $K_m$

No	Control	Pectin
I	0.27	0.31
II	0.31	0.35
III	0.28	0.50

### C. $T_{1/2}$ (min)

No	Control	Pectin
I	0.3	0.3
II	0.5	0.3
III	0.5	0.3

in the pectin solution decreased in 37~48% of that in the control solution. On the other hand, the  $K_m$  in the pectin solution had a tendency to increase in values from that in the control solution, but pectin had no noticeable effect on the  $T_{1/2}$  values (Table 2B and C).

### 2. Effects of pectin on the maltase activity

Figure 3 shows the relationship between  $\Delta$ PD

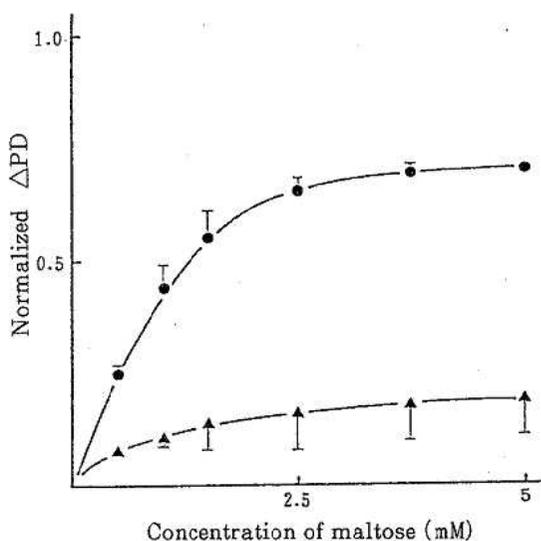


Figure 3. The  $\Delta$ PD amplitude as a function of maltose concentration. The values of  $\Delta$ PD were expressed as the relative values of  $\Delta$ PD<sub>max</sub> in the control solution. Solid circles show  $\Delta$ PDs in the control solution. Solid triangles show  $\Delta$ PDs in the 0.5% pectin solution. Data points are mean  $\pm$  S.D. of 3 experiments.

amplitude and maltose concentration in the mucosal-side bathing solution. In the control solution, changes in  $\Delta$ PD amplitude showed a similar behavior to that observed in a previous section. In a presence of 0.5% pectin in the solution, however, changes in  $\Delta$ PD were remarkably reduced in amplitude. Table 3A shows  $\Delta$ PDmax values in the control and pectin solutions. Comparing these results with those in Table 2,  $\Delta$ PDmax values in the control

Table 3. Effect of pectin on the maltase activity

A.  $\Delta$ PDmax (mV)

No	Control (A)	Pectin (B)	B/A
I	6.94	2.66	0.38
II	5.35	0.53	0.10
III	3.38	0.80	0.24

B. Km

No	Control	Pectin
I	0.30	0.29
II	0.38	1.17
III	0.36	0.93

C. T<sub>1/2</sub> (min)

No	Control	Pectin
I	0.2	0.4
II	0.4	0.8
III	0.5	0.5

solution had no noticeable difference, but  $\Delta$ PDmax of maltose experiments greatly decreased to about half of that of glucose experiments. This clearly indicates that pectin has an effect to decrease the activities of the mucosal maltase. Pectin had no significant effect on Km and T<sub>1/2</sub> values (Table 3B and C).

### 3. Effects of arginate on the glucose absorption

Figure 4 shows the relationship between  $\Delta$ PD amplitude and glucose concentration in the mucosal-side solution. Each test sample

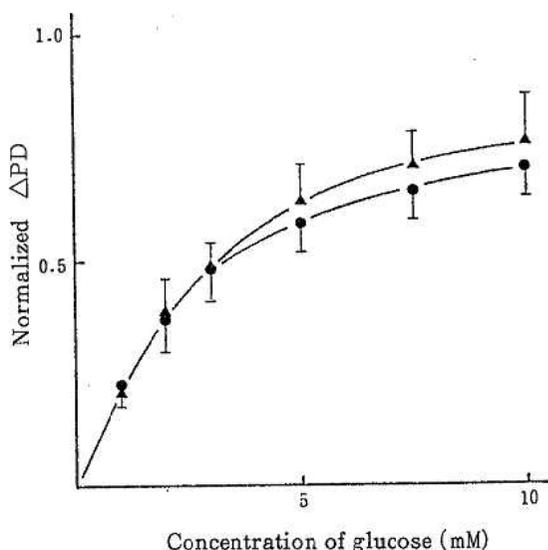


Figure 4. The  $\Delta$ PD amplitude as a function of glucose concentration. The values of  $\Delta$ PD were expressed as the relative values of  $\Delta$ PDmax in the control solution. Solid circles show  $\Delta$ PDs in the control solution. Solid triangles show  $\Delta$ PDs in the 0.5% arginate solution. Data points are mean  $\pm$  S.D. of 3 experiments.

had a tendency to increase slightly by the addition of arginate and the averaged value of  $\Delta$ PDmax in the arginate solution was 1.2 fold of that in the control solution (Table 4A), whereas the Km value slightly decreased in the arginate solution (Table 4B). By the presence

Table 4. Effect of arginate on the glucose absorption

A.  $\Delta$ PDmax (mV)

No	Control (A)	Arginate (B)	B/A
I	2.53	3.07	1.21
II	5.38	6.85	1.27
III	15.63	17.54	1.12

### B. $K_m$

No	Control	Arginate
I	0.37	0.26
II	0.27	0.19
III	0.22	0.20

### C. $T_{1/2}$ (min)

No	Control	Arginate
I	0.4	2.5
II	0.3	4.5
III	0.4	7.2

of arginate in the mucosal-side solution, the time course of glucose response greatly retarded, and so that the  $T_{1/2}$  value in the arginate solution remarkably increased in all samples tested (Table 4C). This result is explained by an increase of viscosity (Table 1).

### 4. Effects of arginate on the maltase activity

Figure 5 shows the relationship between  $\Delta PD$

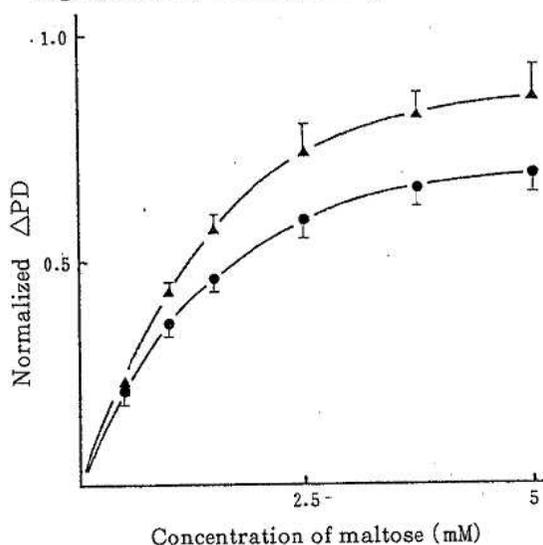


Figure 5. The  $\Delta PD$  amplitude as a function of maltose concentration. The values of  $\Delta PD$  were expressed as the relative values of  $\Delta PD_{max}$  in the control solution. Solid circles show  $\Delta PD$ s in the control solution. Solid triangles show  $\Delta PD$ s in the 0.5% arginate solution. Data points are mean  $\pm$  S.D. of 3 experiments.

amplitude and maltose concentration in the mucosal-side solution. In each step of maltose concentration,  $\Delta PD$  amplitude in the arginate solution became larger than that in the control. The  $\Delta PD_{max}$  value of arginate experiment was about 1.5 fold of the control value (Table 5A). This result clearly indicates that the

Table 5. Effect of arginate on the maltase activity

### A. $\Delta PD_{max}$ (mV)

No	Control (A)	Arginate (B)	B/A
I	5.08	9.09	1.79
II	4.17	5.05	1.21
III	4.57	7.52	1.65

### B. $K_m$

No	Control	Arginate
I	0.30	0.15
II	0.24	0.25
III	0.27	0.16

### C. $T_{1/2}$ (min)

No	Control	Arginate
I	0.5	2.1
II	0.6	2.3
III	0.5	1.5

maltase activities are enhanced by arginate. The  $K_m$  and  $T_{1/2}$  values in the arginate showed similar behavior to that described in the preceding section (Table 5B and C).

## DISCUSSION

Exposing the mucosal surface of everted guinea-pig ileum to the 0.5% pectin solution, we have demonstrated that both the glucose absorption rates and the mucosal maltase activities were markedly decreased. In contrast, the presence of 0.5% arginate in the bathing solution led to an increase in the maltase activi-

ties.

Pectin consists of long straight chains of D-galacturonic acid units linked by  $\alpha$ -bonds.

Flourie et al. (1984)<sup>7)</sup>, Elaenhans et al. (1984)<sup>8)</sup> and Hosoda and Fuse (1989)<sup>9)</sup> have reported that the glucose absorption rate of rat or human jejunum decreased by the addition of pectin in the perfusing fluid, and they have suggested that the effect of pectin is attributed to an increase of unstirred water layer thickness, since the reduction of glucose absorption was correlated with the viscosity of solution. On the other hand, Schwartz et al. (1982)<sup>10)</sup> have found that short-term pectin supplementation in rats impairs glucose absorption using a standard Ussing chamber technique and they have suggested that pectin ingestion alters the intestinal membrane, specifically sites of active transport of glucose. As shown in our experiment, an increase of viscosity by the addition of 0.5 % pectin is very small compared to that of arginate solution (Table 1). Moreover, the  $Tl/2$  values measured in the pectin solution was almost similar to that in the control solution. These results suggest the reduction of glucose absorption by pectin is not due to an increase of unstirred water layer thickness, but to an impairment of mucosal membrane function as suggested by Schwartz et al. (1982)<sup>10)</sup>.

It has been proposed that at least one acute effect of viscous fiber preparations is due to an increase resistance or thickness of the unstirred water layer barrier. The arginate induced increases of both the latency and  $Tl/2$  value of glucose or maltose response. These results would be caused by an increased viscosity, since the arginate solution used in this ex-

periment showed in viscosity about 30-fold of the control solution (Table 1).

It is known that the activities mucosal disaccharidase (sucrase, maltase and lactase) increased in pectin-fed rats (Koruda, 1988<sup>11)</sup>; Chun et al., 1989<sup>12)</sup>). Little is known, however, about the acute direct action of dietary fiber on mucosal maltase activity. Experiments which measured maltose-dependent potential difference showed that the maltase activity was depressed by pectin, while enhanced by arginate. The exact mechanisms of these effects will have to await further study.

Acknowledgement — This investigation was supported in part by a research grant from the Welfare Ministry of Japan.

## REFERENCES

- 1) Vahouny, G.W. and Cassidy, M.M. : Dietary fibers and absorption of nutrients. Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 180, 432-446, 1985.
- 2) Elsenhans, B., Sufuke, U., Blume, R. and Caspary, W.F. : The influence of carbohydrate gelling agents on rat intestinal transport of monosaccharide and neutral amino acids *in vitro*. Clin. Sci., 59, 373-380, 1980.
- 3) Johnson, I. T. and Gee, J.M. : Effect of gel-forming gums on the intestinal unstirred layer and sugar transport *in vitro*. Gut 22, 398-403, 1981.
- 4) Thomsen, L.L. and Tasmén-Jones, C. : Disaccharidase levels of rat jejunum are altered by dietary fiber. Digestion 23, 253-258, 1982.
- 5) Schwartz, S.E., Starr, C., Bachmann, S. and Holtzapfel, P.G. : Dietary fiber decreases cholesterol and phospholipid synthesis in rat

- intestine. *J. Lipid Res.* 24, 746-752, 1983.
- 6) Hosi, T., Suzuki, Y., Kusachi, T. and Igarashi, Y. : Interrelationship between sugar-evoked increases in transmural potential difference and sugar influxes across the mucosal border in the small intestine. *Tohoku J. exp. Med.*, 119, 201-209, 1976.
- 7) Flourie, B., Vindon, N., Florent, C.H. and Bernier, J.J. : Effect of pectin on jejunal glucose absorption and unstirred layer. *Gut* 25, 936-941, 1984.
- 8) Elsenhans, B., Zenker, D. and Caspary, W. F. : Guarana effect on rat intestinal absorption. A perfusion study. *Gastroenterology* 86, 645-653, 1984.
- 9) Hosoda, S. and Fuse, K. : Dietary fiber - effect of pectin on digestive and absorption functions (in Japanese). *Igaku no ayumi* 149, 363-366, 1989.
- 10) Schwartz, S.E., Levine, G.D. and Starr, C.M. : Effects of dietary fiber on intestinal ion fluxes in rats. *Am. J. Clin. Nutr.* 36, 1102-1105, 1982.
- 11) Koruda, M.J. : Small bowel disaccharidase activity in the rat as affected by intestinal resection and pectin feeding. *Am. J. Clin. Nutr.* 47, 448-453, 1988.
- 12) Chun, W., Bamba, T. and Hosoda, S. : Effect of pectin, a soluble dietary fiber, on functional and morphological parameters of the small intestine in rats. *Digestion* 42, 22-29, 1989.

## 和歌山県における先天性副腎皮質過形成症の マス・スクリーニング検査結果について

畠中哲也・寺杣文男・角田町代  
有本光良・内田勝三・宮本邦彦

### A Survey report on the Mass-Screening For Congenital Adrenal Hyperplasia in Wakayama Prefecture

Tetsuya Hatanaka, Humio Terasoma,  
Machiyo Sumita, Mitsuyosi Arimoto,  
Shozo Uchida and Kunihiro Miyamoto

Since 1989, we have carried on a mass-screening of congenital adrenal hyperplasia by the enzyme linked immuno-solvent assay (ELISA) in Wakayama prefecture. The following results were obtained.

1. From June 1989 to June 1991, the total number of test samples was 23, 177. Among the all cases tested, 177 babies were reexamined, 9 babies were consulted a medical doctor and two babies were diagnosed as the congenital adrenal hyperplasia.
2. On the  $17\alpha$ -hydroxy progesteron (17-OHP) concentration, the average per month was 2.17ng/ml and the minimum, maximum and coefficient of variation of that were 1.36ng/ml, 2.77ng/ml and 17.4%, respectively. A seasonal fluctuation was not found especially on the average of each month.
3. In the first examination, the under weight baby had a tendency to show a higher concentration of 17-OHP than the regular baby. Therefore, the numbers of baby reexamined increased more in the under weight baby than the regular weight baby.

Key words : congenital adrenal hyperplasia, enzyme linked immuno-solvent assay, mass-screening, under weight baby

#### はじめに

和歌山県では、先天性代謝異常の新生児を早期発見するためにマス・スクリーニングを県衛生公害研究センターで実施してきた。

1989年からは先天性副腎皮質過形成症 (Congenital Adrenal Hyperplasia : 以下CAHという) の検査が全国的に行われることになり、当センターにおいても平成元年6月から開始されることになった。

CAHは、Figure 1. に示したように副腎皮質に

おいて、コレステロールを原料として、ステロイドホルモンが生合成される時、必要な酵素が欠損しているために起こる疾患で、酵素欠損の種類によって6種類の病型に分類される。この内、21-水酸化酵素欠損症は、CAH発症の約90%を占めている。検査の効果を上げるため、CAHの新生児マス・スクリーニングでは最も発症頻度の高い21-水酸化酵素欠損症をとりあげ21-水酸化酵素欠損で増加する副腎皮質ホルモン ( $17\alpha$ -Hydroxy

progesteron : 以下17-OHPと略す) を測定することによって行なわれる。

本症は、大きくわけて単純男性化型と塩類喪失型があり、新生児早期より色素沈着、女児での外生殖器異常、塩類喪失症状、副腎機能不全等の症状を示し、塩類喪失型では、治療が遅れると死亡する場合があります他の症状も治療開始が遅れると身体的な障害ものこるため早期発見が必要である。

我々は、これまでもマス・スクリーニング法の検討を行い、精度向上を図ってきた。

今回は、平成元年6月から平成3年6月まで行った検査結果について報告する。

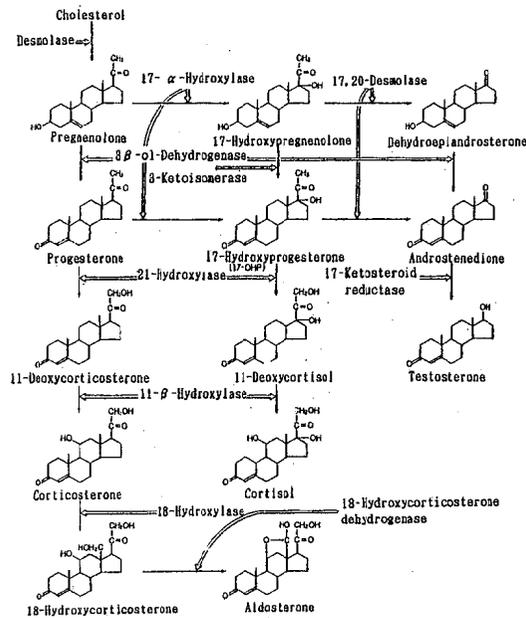


Figure 1. Steroid metabolism of the adrenal cortex

## 実験方法

### 1. 試料

各医療機関より送られてくる先天性代謝異常マス・スクリーニング用の血液濾紙を用いた。

### 2. 試薬

17-OHP D-ELISA栄研を用いた。

### 3. 操作法

操作法をFigure 2. に示した。測定方法は、競

合法に基づく二抗体固相法のEnzyme linked immunosorbent assay (ELISA) である。

第二抗体固相化プレートに標準17-OHP血液濾紙または検体血液濾紙をとり、酵素標識17-OHPおよび17-OHP抗血清を加え反応させる。反応後、洗浄し基質液を加えて酵素反応させ、マイクロプレート用分光光度計を用いて吸光度を測定する。標準曲線を作成し検体中の17-OHP濃度を求める(以下これを直接法と呼ぶ)なお、試料中に含まれる妨害物質を除去する場合は、エーテルにより抽出操作を行う(以下これを抽出法と呼ぶ)。一次検査は直接法で、二次検査は直接法と抽出法を併用して行った。反応時間は、直接法・抽出法ともに3時間法、2日法の2種類があるが、2日法では検量線の作成時、標準値がばらつき、うまく検量線カーブが得られなかったり、検体のOD値が0以下になることがあるため3時間法を採用した。

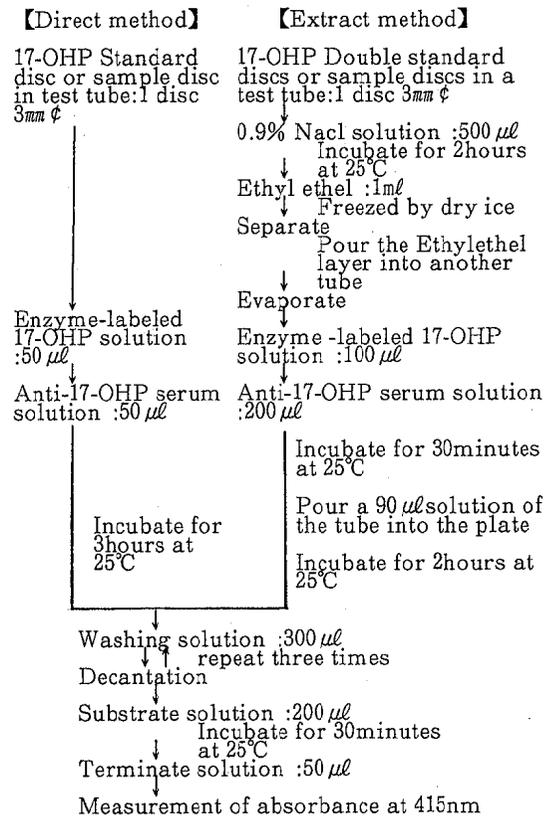


Figure 2. Summary of assay procedure

Table 1. Results of the Mass-screening for Congenital Adrenal Hyperplasia

Year Month	1989							1990						
	JUN.	JUL.	AUG.	SEP.	OCT.	NOV.	DEC.	JAN.	FEB.	MAR.	APR.	MAY	JUN.	
No. of screened	900	897	1018	937	894	911	843	1025	848	956	833	1038	880	
No. of recall (%)	1 0.1	2 0.2	1 0.1	6 0.6	7 0.8	6 0.7	8 1	7 0.7	8 0.9	4 0.4	7 0.8	6 0.6	10 1.1	
No. of Medical Examination	1	0	0	0	2	0	0	0	0	0	1	0	0	
CAH	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Year Month	1990							1991						TOTAL
	JUL.	AUG.	SEP.	OCT.	NOV.	DEC.	JAN.	FEB.	MAR.	APR.	MAY	JUN.		
No. of screened	999	976	891	942	918	844	1152	870	960	816	1001	828	23177	
No. of recall (%)	5 0.5	5 0.5	11 1.2	11 1.2	6 0.7	11 1.3	19 1.6	10 1.1	10 1	9 1.1	4 0.4	3 0.4	177	
No. of Medical Examination	0	1	1	0	0	2	0	1	0	0	0	0	9	
CAH	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	2	

## 結果と考察

### 1. 副腎皮質過形成症の検査実施状況

平成元年6月～平成3年6月までの月ごとの検査実施状況をTable 1. に示した。

総受付検体数と総検査件数は23,177件、再検査数は177件であった。月ごとの再検査数率は、0.1%～1.6%で平均0.8%、また、精密検査件数は9件で、そのうち患者2件、正常3件、経過観察3件、未熟児・染色体異常1件であった。

### 2. 低体重児について

CAHマス・スクリーニングでは、低体重児に17-OHP値が高くなるといわれている。実際に我々の検査結果においても、正常体重児と低体重児における再採血依頼の割合は、低体重児のほうが高くなる傾向がみられる。一次検査の結果17-OHP測定値が高値を示した検体（高値検体と呼ぶ）の一次検査、二次検査の体重別分類を、Table 2., Table 3. に示した。

一次検査の再採血依頼検体151件において、低体重児は62件41.1%、正常体重児は89件58.9%であり、1000 $\mu$ 未満の低体重児は平均34.8ng/mlと

高い値を示した。

二次検査の高値検体139件において低体重児は、54件38.8%、正常体重児は85件61.2%であり、1000 $\mu$ 未満の低体重児は平均75.2ng/mlと高い値を示した。

高値検体の一次検査、二次検査の17-OHP平均値を比較すると、二次検査の値の一次検査の値に対する割合は全体では39%、低体重児では57%、正常体重児では25%であった。

また、一次検査、二次検査とも低体重児において出生体重が低いほど17-OHP平均値が高くなる傾向が見られた。

Table 2. Classification of the first examination by weight  
(high value samples)

Birth weight (g)		mean±S.D. (ng/ml)	
Under weight baby	≤ 1000	34.8±27.6	n=5
	1001~1500	19.7±14.4	n=8
	1501~2000	11.3± 3.9	n=4
	2001~2500	10.3± 2.8	n=21
	unknown	31.9±59	n=24
Regular weight baby	≥ 2501	9.8± 2.7	n=57
	unknown	28.4±67.2	n=32
Total		18.7	n=151

Table 3. Classification of the second examination by weight  
(high value samples)

Birth weight (g)		mean±S.D. (ng/ml)	
Under weight baby	≤ 1000	75.2±61.4	n=3
	1001~1500	20.8±35.3	n=7
	1501~2000	3.5± 1.9	n=4
	2001~2500	5.4± 2.6	n=21
	unknown	9.4±10.3	n=19
Regular weight baby	≥ 2501	4.1± 2.1	n=53
	unknown	4.4± 2.2	n=32
Total		7.3	n=139

### 3. カットオフ値について

Figure 3. にCAHマス・スクリーニングフローチャートを示した。

マス・スクリーニングを導入するための予備期間中は、1プレートごとに17-OHP値分布で上位5パーセントタイル値以上を要再採血検体としていたが、マス・スクリーニング開始から3ヵ月経た時点で、1550検体の分析結果が得られたので<sup>1)</sup>、その結果をもとにしてカットオフ値を試算するとカットオフ値を10ng/mlとした場合の再採血率は34/1550で2.19%、7ng/mlとした場合は、80/1550で5.16%になると見込まれた。

そこで、マス・スクリーニング技術部会や他府県のカットオフ値とパーセントタイル値を参考にし、カットオフ値を7ng/mlと設定した。

また、一次検査で30ng/ml以上を示した場合、ただちに精密検査を要請し、超低体重児で異常高値を示す場合は、電話連絡により未熟児集中治療室(NICU)などでの十分な医師の管理下にあることを確認した上で、精査と経過観察依頼をしている。

低体重児については、低体重児用のカットオフ値を設けると、見逃しの危険を伴うため、当所では、普通体重児と同様に扱っている。

一次検査で低体重児が高値を示す場合には二次検査で、低値になることが多かった。

これは、医療機関の方で、十分な体重の増加をみたうえで再採血をするためと思われる。

しかし、低体重児であるからという理由で採血を必要以上にのばすことは、他の代謝異常との兼

ね合いや、万が一の陽性者であることを考えると避けなければならない。

1000g以下の児では、高17-OHP値を示す場合が多いが、理由として、外部環境の変化に対する抵抗力が弱く、敏感なためストレスがかかり、ステロイド系ホルモンが分泌されるためと考えられる。<sup>2)3)</sup>

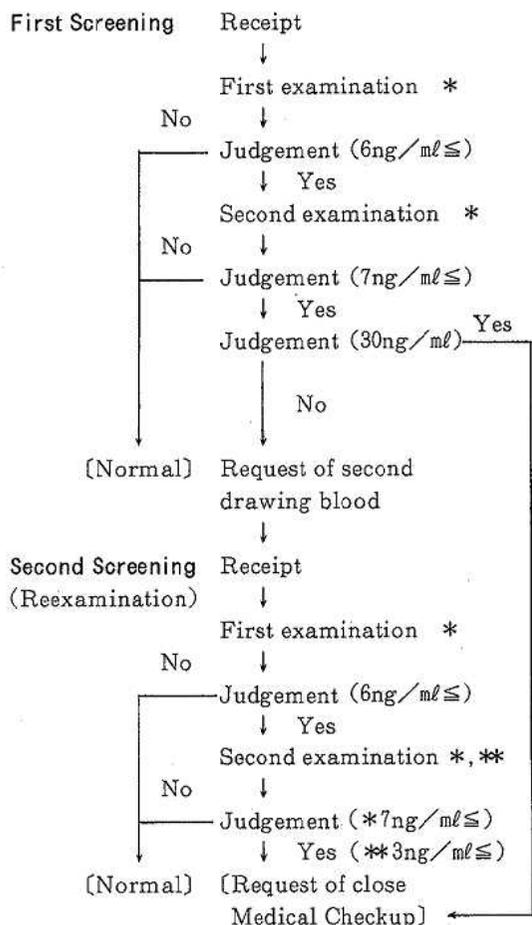


Figure 3. Flow chart of mass screening in Wakayama prefecture  
 \* Direct short time method  
 \*\* Extract short time method

#### 4. CAHの一次スクリーニング検査について

平成2年4月から平成3年3月までの一次検査の直接法による分析結果の月別ヒストグラムをFigure 4.に示した。

各月の検体の平均濃度を比較すると、最低値は1.36ng/ml、最高値は2.77ng/ml、平均値は2.13ng/ml、変動係数は17.4%であった。

月別に見ると平成2年4月から7月、平成3年1月から2月にかけて、17-OHP値が0~1.0ng/mlを示す検体の割合が少なかった。

また、月ごとの平均濃度の季節変動は見られず、月ごとの平均値の変動はあるものの再検査率への影響は小さいため、年間を通じて、カットオフ値7.0ng/mlを維持していくこととした。

#### 5. 医療機関と再検査率について

平成元年6月から平成3年3月までの再検査率の高い8医療機関について、再検査率とNICUの有無をTable 4.に示した。

各医療機関ごとの再検査率の平均値(NICUを備えた所は省く)は0.3%であったが、NICUを備えた医療機関では、それ以外の医療機関に比べて、未熟児をより多く収容しているために、再検査率は4.7%と高かった。

しかし、NICUを備えていない医療機関で再検査率が高いのは、未熟児が特に多いということもないので、他の理由を考えねばならないであろう。

いくつかの医療機関で17-OHP高値検体が集中することについて、その原因と対処方法を今後も考えて行く必要がある。

#### まとめ

平成元年6月から平成3年6月までに県下の新生児を対象に、CAHのマス・スクリーニングを実施した。

1. 県下の医療機関より送付された総検体数23,177件について検査を実施した。再検査数177件、精密検査数9件で、このうち患者2名であった。
2. 低体重児は、普通体重児に比べ、高い17-OHP値を示し、再検査になった低体重児でも、再採血までの期間を少しおいた場合、ほとんどの場合17-OHP値が正常になる傾向が見られた。

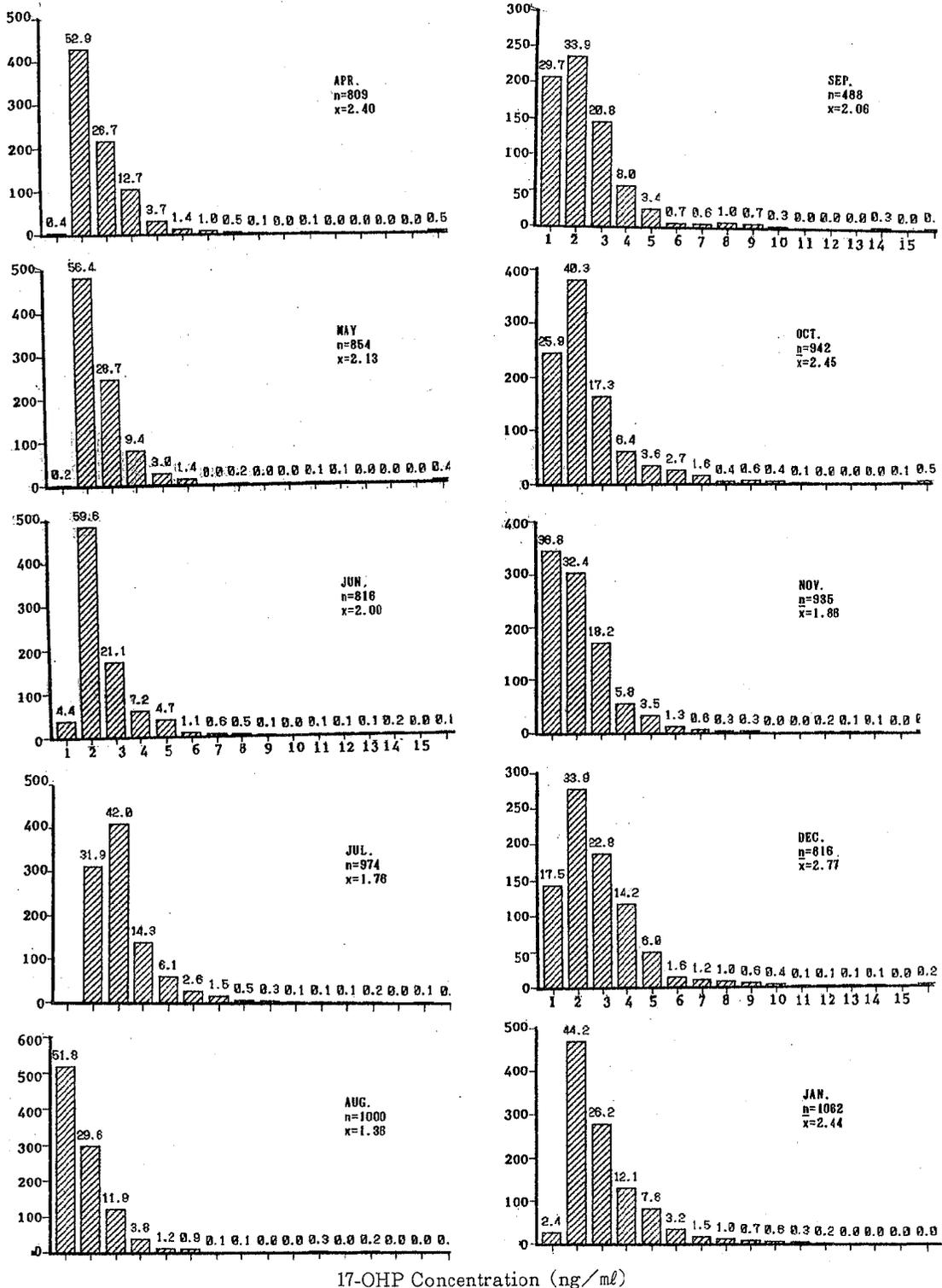


Figure 4. Histogram of each month's examination in first screening (1990 APR.~1991 MAR.)

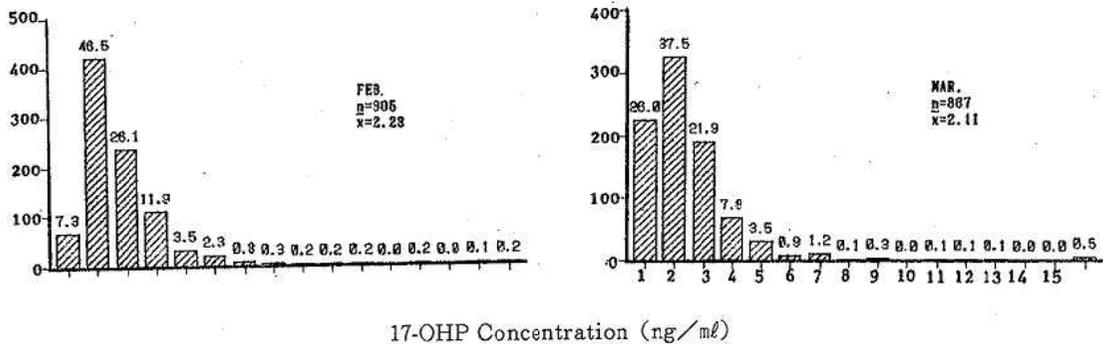


Figure 4. Histogram of each month's examination in first screening (1990 APR.~1991 MAR.)

Table 4. The reexamination rates of some medical institutions

	Medical institution	Reexamination rate (%)
NICU nothing	A	2.1
	B	2.0
	C	1.6
	D	1.0
	E	1.0
NICU possession	F	11.6
	G	1.2
	H	1.4

アミノ酸代謝異常等の疑陽性、陽性の検体を見逃さないためにも低体重児も普通体重児と同じカットオフ値でスクリーニング検査を行うことが望ましいと考える。

## 文 献

- 1) 内田勝三, 他: 酵素標識分析法の先天性副腎皮質過形成症検査のマス・スクリーニングへの応用について, 和衛公研年報, 35, 23-28, 1989
- 2) 税所純敬, 他: 東京都における先天性副腎皮質過形成症マス・スクリーニングにおける偽陽性者に関する検討, 第18回日本マス・スクリーニング学会第13回技術者部会, 38, 1990
- 3) 諏訪城三, 他: 先天性副腎過形成症マススクリーニング, 103-109, 社会福祉法人恩賜財団母子愛育会, 1990.9

## ECD-GCによる野菜・果実中のピレスロイド系 農薬の試験法について

得津勝治・辻澤 廣・山東英幸  
上田幸右・橋爪 崇・久野恵子

### Determination of Pyrethroids in Vegetables and Fruits by ECD-GC

Shoji Tokutsu, Hiroshi Tsujisawa, Hideyuki Sando  
Kousuke Ueda, Takashi Hashizume and Keiko Kuno

A method for quantitative analysis of five pyrethroids (permethrin, cypermethrin, flucytrinate, fluvalinate and tralomethrin) in vegetables and fruits was studied with ECD-GC. Pyrethroids were extracted with acetone from cabbage, cucumber, tomato, eggplant, piniento, spinach, strawberry, kaki, tangerine and peach. The extracted solution was concentrated to ca. 50ml under reduced pressure. The concentrated solution was stand for 30min after additions of coagulating reagent and Celite 545 and then filtrated. The filtrate was extracted with hexane after addition of 10% NaCl solution. The extracted solution was evaporated to dryness and the residue was dissolved in hexane. The solution was purified through a SEP-PAK Florisil cartridge column and then subjected to the ECD-GC analysis using capillary column DB-5. Pyrethroids were determined by the calibration curve method with flucytrinate as an internal standard. The recoveries of pyrethroids added to vegetables and fruits at the level of 5-20  $\mu\text{g}/20\text{g}$  were 55.7 to 167%.

Key words : pesticide, pyrethroids, capillary ECD-GC, SEP-PAK Florisil cartridge column chromatography

#### はじめに

当センターにおいては、昭和60年度～平成元年度の5年間、厚生省の委託を受けて国内農産物残留農薬調査を実施してきたが、引き続き平成2年度より同省の委託事業である野菜果実等中の国内登録農薬分析調査を実施することとなった。

本調査は農薬取締法で登録されている農薬のうち、昭和59年以降に登録され、使用頻度の高い農薬についての農産物への残留調査及び試験法の検討を目的としたものであり、平成2年度はピレスロイド系農薬であるペルメトリン、シペルメトリン、フルシトリネート、フルバリネート及びトラ

ロメトリンについて実施することとなった。

本調査に際しての試験法は中村ら<sup>1)</sup>によるキャピラリーカラムによるECD-GC試験法に基づいて行ったが、クリーンナップとしてSEP-PAKフロリジルカートリッジ (SEP-PAK F) を用いて10種類の野菜果実について試験法を検討したので報告する。

#### 実験方法

##### 1. 試料

野菜果実は、残留農薬分析法・Draft<sup>2)</sup>の果菜類に従って、ミキサーにより磨砕均一化し、冷凍

して保存後、試験時に解凍して試料とした。

## 2. 試 薬

標準品：ペルメトリン (91.6% 住友化学)，シペルメトリン (95.4% 住友化学)，フルシトリネート (93.0% 日本サイアナミド)，トラロメトリン (98.7% ROUSSEL UCLAF)，フルバリネート (91.0% 三菱化成) であり、これらの標準品は厚生省生活衛生局食品化学課より配布を受けた。

標準溶液：トラロメトリンはヘキサンに、その他の標準品はアセトンに溶解し、各  $1\text{ mg/ml}$  の濃度に調製して標準原液とし、適宜ヘキサンで希釈し標準溶液 (内標準物質としてフルシトリネートを  $3\text{ }\mu\text{g/ml}$  含む) とした。

凝固液：塩化アンモニウム  $5\text{ g}$  及びリン酸  $10\text{ ml}$  に水を加え  $100\text{ ml}$  とした。

セライト 545：セライト 545  $250\text{ g}$  に  $6\text{ N}$  塩酸  $1\text{ l}$  を加えて時々攪拌しながら  $3$  時間加熱し、冷後上澄液を捨て水  $500\text{ ml}$  で  $3$  回洗浄した。さらに、沈殿物を吸引る過によりろ液が中性になるまで水洗した後、アセトン  $1\text{ l}$  でゆるやかに吸引しながら洗浄し、風乾後  $105^\circ$  で一夜乾燥した。

SEP・PAK F (Waters製)：SEP・PAK F をヘキサン  $2\text{ ml}$  で湿潤後、 $70\%$  酢酸含有ヘキサン  $10\text{ ml}$  で洗浄し、さらにヘキサン  $10\text{ ml}$  で洗浄した。

その他の試薬：ヘキサン、アセトン、酢酸エチル、無水硫酸ナトリウムは残留農薬用を、その他は特級試薬を用いた。

## 3. 装 置

GC：Yanaco G-6800 (柳本製作所製)

Column：DB-5 (J&W SCIENTIFIC製)， $i. d. 0.32\text{ mm} \times 30\text{ m}$  (膜厚  $0.25\text{ }\mu\text{m}$ )

温度：Column  $230^\circ$ ，Injector  $250^\circ$ ，Detector  $260^\circ$

Carrier gas：N<sub>2</sub>  $1.0\text{ ml/min}$

## 4. 操 作 法

試料約  $20\text{ g}$  を精密に量り、少量の水で  $100\text{ ml}$  分液ロートに移し、アセトン  $100\text{ ml}$  を加え、 $5$  分間振とう後、 $5$  分間遠心分離 ( $2800\text{ rpm}$ ) し上澄液

を分取した。残留物については同様の操作を  $1$  回繰り返した。

得られたアセトン抽出液をロータリーエバポレーターで約  $50\text{ ml}$  まで濃縮し、凝固液  $50\text{ ml}$  及びセライト 545 を  $5\text{ g}$  加え、時々振り混ぜながら  $30$  分間放置した後、No. 5 Cろ紙を用いて吸引る過した。さらに残留物をアセトン：凝固液 ( $1:1\text{ v/v}$ ) 混液  $50\text{ ml}$  で洗浄し、ろ液を合わせて、 $300\text{ ml}$  分液ロートに移した後、 $10\%$  塩化ナトリウム水溶液  $100\text{ ml}$  及びヘキサン  $100\text{ ml}$  を加え  $5$  分間振とうし、ヘキサン層を分取した。さらに水層にヘキサン  $100\text{ ml}$  を加え同様の操作を  $1$  回繰り返した。

ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮後、窒素気流中で乾固し、ヘキサンを加えて  $2\text{ ml}$  とした。この液  $1\text{ ml}$  を正確に量り、SEP・PAK F に負荷し、ヘキサン  $20\text{ ml}$  でカラムを洗浄後、 $5\%$  酢酸エチル含有ヘキサン  $10\text{ ml}$  で溶出した。溶出液をロータリーエバポレーターで濃縮後、窒素気流中で乾固し、内標準物質としてフルシトリネート ( $3\text{ }\mu\text{g/ml}$ ) を  $1\text{ ml}$  加え試験溶液とした。

試験溶液  $1\text{ }\mu\text{l}$  を GC に注入し得られたピーク面積より検量線法により定量した。定量は、各成分の異性体ごとに行った。

## 結果及び考察

### 1. 標準溶液のガスクロマトグラム及び異性体ピーク面積比

ピレスロイド系農薬 5 成分 (ペルメトリン  $10\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、シペルメトリン及びトラロメトリン  $5\text{ }\mu\text{g/ml}$ 、フルシトリネート及びフルバリネート  $2.5\text{ }\mu\text{g/ml}$ ) についてのガスクロマトグラムを Figure 1. に示したが、ペルメトリンについてはピーク I, II, シペルメトリンはピーク I, II, III, IV, フルシトリネートはピーク I, II, フルバリネートはピーク I, II の cis-及び trans-各異性体と思われるピークが分離された。しかしシペルメトリンのピーク IV とフルシトリネートのピーク I が、本 G

C条件では分離できなかった。

また、本試験法は異性体の混合物を標準品として用いているため各異性体ピークごとに定量するには、その農薬成分の異性体ピークの構成比を算出しなければならない。そこで、各標準溶液(0.05~10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ )をGCに注入( $n=10\sim 14$ )して得られたクロマトグラムより求めた各農薬成分の異性体ピーク面積での構成比をTable 1.に示した。これらの構成比(平均値)を各標準溶液の濃度に乗じたものを、その標準溶液の異性体の濃度として、異性体ごとの検量線を作成し、定量に用いた。

## 2. SEP・PAK Fによるクリーンアップの検討について

試料を試験法に従って操作し、10%塩化ナトリウム-ヘキサン抽出後の試験液をGCに注入したところ、なすを除いた9種の野菜果実試料からベルメトリンピーク( $R_t=26\text{min}$ )付近に妨害ピーク

クが検出されたためクリーンアップが必要となった。中村ら<sup>13)</sup>による試験法でのクリーンアップはフロリジルカラムクリーンアップであるが、溶媒の使用量及び濃縮時間を含めた操作時間の短縮のため本試験法ではSEP・PAK Fを採用しクリーンアップ条件を検討した。

Table 1. Rate of peak area among stereoisomers of each pyrethroid by ECD-GC

Pyrethroid	Concentration ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	Rate of peak area	
		n	mean
Permethrin	0.5~10	13	0.242 $\pm$ 0.033
		13	0.758 $\pm$ 0.033
Cypermethrin	0.25~5	10	0.235 $\pm$ 0.017
		10	0.368 $\pm$ 0.008
		10	0.137 $\pm$ 0.009
		10	0.261 $\pm$ 0.010
Flucytrinate	0.05~2.5	14	0.542 $\pm$ 0.003
		14	0.458 $\pm$ 0.003
Fluvalinate	0.125~2.5	10	0.515 $\pm$ 0.041
		10	0.485 $\pm$ 0.041

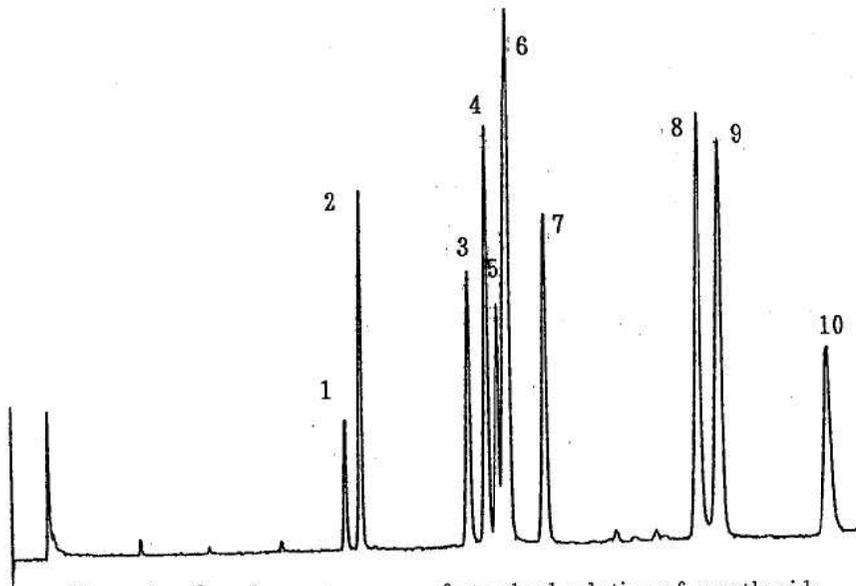


Figure 1. Gas chromatograms of standard solution of pyrethroids

Conditions of ECD-GC were as follows. apparatus: Yanaco G6800, column: DB-5 (0.32mm $\times$ 30m, film thickness 0.25  $\mu\text{m}$ ), temperature: column 230 $^{\circ}$ , injector 250 $^{\circ}$ , detector 260 $^{\circ}$ , carrier gas flow:  $\text{N}_2$  1.0ml/min

peaks: Permethrin 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  [1peak I] Cypermethrin 5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  [3peak I 5peak III  
2peak II] [4peak II 6peak IV]

Flucytrinate 2.5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  [6peak I] Fluvalinate 2.5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  [8peak I] Tralomethrin 5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  (10peak  
7peak II) [9peak II]

調製したSEP・PAK Fにペルメトリン20  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、シベルメトリン、トラロメトリン各10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、フルシトリネート、フルバリネート各5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ のヘキサン溶液1 mlを負荷し、ヘキサン20mlで洗浄、次いで5, 10, 30%酢酸エチル含有ヘキサンで各々溶出した結果をTable 2. に回収率で示した。

ヘキサン20ml洗浄において農薬成分の溶出がなく、また5, 10, 30%酢酸エチル含有ヘキサン溶出液10mlでいずれも100%近く溶出したが、試料中の妨害物質の除去には、農薬成分の溶出する最も酢酸エチル含量の低い溶出液が適していると考えられるため、5%酢酸エチル含有ヘキサン10mlで溶出する試験法とした。

また、野菜果実試料でのSEP・PAK Fクリーンナップ回収試験では、5%酢酸エチル含有ヘキサン溶出液10ml以上のフラクションには農薬成分は検出されず、SEP・PAK Fクリーンナップ操作により試料中の妨害ピークは除去された。

### 3. 内標準及び検量線について

本法のGC法はスプリットで行っており、注入量のバラツキが生じるため内標準法を採用した。

内標準物質については、あらかじめ全試料をスクリーニングし、検出されなかったフルシトリネートピークIIを内標準ピークとした。従って試験法はフルシトリネートを3  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 濃度となるように添加し、標準溶液及び試験溶液を調製した。

検量線についてはペルメトリン0.5~10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  (ピークI  $r=0.9696$ , ピークII  $r=0.9684$ ),

シベルメトリン0.25~5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  (ピークI  $r=0.9998$ , ピークII  $r=0.9992$ , ピークIII  $r=0.9977$ , ピークIV  $r=0.9971$ ), フルシトリネート0.1~5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  (ピークI  $r=0.9987$ , ピークII  $r=0.9994$ ), フルバリネート0.5~10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  (ピークI  $r=0.9800$ , ピークII  $r=0.9986$ ), トラロメトリン0.2~10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  ( $r=0.9647$ ) でほぼ原点を通る良好な直線が得られた。

### 4. 試料への標準添加回収率について

キャベツ, キュウリ, トマト, なす, ピーマン, ほうれん草, いちご, かき, みかん及びももの10種類の野菜果実について、ペルメトリン20  $\mu\text{g}$ , シベルメトリン, トラロメトリン各10  $\mu\text{g}$ , フルシトリネート, フルバリネート各5  $\mu\text{g}$ を添加し、試験法に従って操作して農薬成分の異性体ピークごとに回収率を求め、Table 3. に示した。

ほうれん草の回収率は、最低55.7%, 最高77.8%, 平均66.2%とあまり良くなかったが、他の野菜果実ではトラロメトリンを除き、最低71.4%, 最高112%, 平均90.0%とほぼ良好な結果を得た。また、キュウリ, かき, ピーマン, キャベツ及びももでのトラロメトリンの回収率が高かったのは、GC分析の際、標準溶液ではGC内でのトラロメトリンの熱分解により検出量が減少するのに対して、キュウリ等の試料では試験溶液中の共存物質によりGC内でのトラロメトリンの熱分解が抑制されたためと考えられる。

Table 2. Elution pattern of pyrethroids from SEP・PAK F

Ethyl acetate/ Hexane Fraction (v/v)	Recovery (%)	Recovery (%)											
		Permethrin		Cypermethrin				Flucytrinate		Fluvalinata		Tralomethrin	
		peak I	peak II	peak I	peak II	peak III	peak IV	peak I	peak II	peak I	peak II	peak I	peak II
0/100 0~20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
30/70 0~10	103	99.2	99.8	98.6	99.7	98.5	98.5	100	100	100	100	99.1	
10/90 0~10	98.5	99.2	97.8	98.0	97.8	97.6	97.8	97.6	98.8	95.0	99.4		
5/95	0~5	99.2	99.6	99.8	95.9	95.3	96.2	69.8	46.4	56.2	75.2	85.2	
	5~10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	29.2	51.8	37.4	17.2	15.8	
	10~20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

These experiments were carried out with 20  $\mu\text{g}$ , 10  $\mu\text{g}$ , 5  $\mu\text{g}$ , 5  $\mu\text{g}$  and 10  $\mu\text{g}$  of Permethrin, Cypermethrin, Flucytrinate, Fluvalinate and Tralomethrin, respectively.

Table 3. Recovery of pyrethroids from fruits and vegetables

Pyrethroid	Added ( $\mu\text{g}$ )	Recovery (%)									
		Cabbage	Cucumber	Tomato	Eggplant	Piniento	Spinach	Strawberry	Kaki	Tangerine	Peach
Permethrin	20										
peak I		79.7	98.5	79.5	112	95.9	55.7	71.4	106	92.3	87.5
peak II		83.6	92.6	87.9	104	92.7	63.9	80.3	91.2	93.5	90.5
Cypermethrin	10										
peak I		85.1	84.2	87.4	89.0	96.2	67.7	85.5	101	93.3	90.9
peak II		86.2	86.8	91.7	88.6	94.2	69.7	87.9	99.0	91.9	93.8
peak III		81.2	85.5	88.7	84.6	95.8	68.6	86.4	104	95.5	90.0
peak IV		(86.1)	(85.1)	(95.8)	(88.0)	(93.4)	(77.8)	(91.2)	(101)	(90.4)	(93.2)
Flucytrinate	5										
peak I		(86.1)	(85.1)	(95.8)	(88.0)	(93.4)	(77.8)	(91.2)	(101)	(90.4)	(93.2)
peak II		81.5	80.7	83.3	85.2	94.9	76.7	90.5	102	86.7	91.3
Fluvalinate	5										
peak I		88.3	84.1	79.5	83.8	91.0	57.5	76.3	104	91.1	89.6
peak II		86.7	84.1	80.6	83.5	91.4	58.3	75.2	104	92.1	90.2
Tralomethrin	10	144	151	105	104	167	—	78.5	128	—	129

In parentheses, total recovery of cypermethrin peak IV and flucytrinate peak I was shown, because the two peaks were overlapped each other.

## 文 献

- 1) 中村優美子, 他: キャピラリーECD-GCによる農産物中の7種ピレスロイド系農薬の一斉分析法, 衛生化学, 36 (6), 525-537, 1990
- 2) 厚生省生活衛生局食品化学課編: 残留農薬分析法・Draft そのI, 1981

## 県内温泉の経年変化 (第8報) —— 勝浦温泉とその周辺温泉の経年変化 ——

辻澤 廣・上田幸右・久野恵子  
橋爪 崇・山東英幸・得津勝治  
石垣彰一\*<sup>1</sup>

### Studies on the Time Course of Hot Springs in Wakayama Prefecture (VIII) —— Secular Change in Hot Springs of Katsuura and their Neighborhood ——

Hiroshi Tsujisawa, Kousuke Ueda, Keiko Kuno  
Takashi Hashizume, Hideyuki Sando,  
Shoji Tokutsu and Shoichi Ishigaki\*<sup>1</sup>

#### Abstract

The Katsuura spa is located on the south-eastern coast of the Kii Peninsula. Most of the springs in the Katsuura spa are sodium chloride springs or sulfur springs.

The temperature of several springs is higher than 42°C. There are many springs which belong the thermal spring near the Katsuura spa.

Using ten samples of thermal water collected from the Katsuura and their surrounding springs, we have studied on the temperature, flow amount, evaporated residue and major chemical component of the samples.

The temperature showed almost no change, but the flow amount had a tendency to decrease in several springs. On the other hand, the evaporated residue had a tendency to increase in the springs containing a large quantity of evaporated residue. There was a decreased tendency for sulfur in the special component.

Key words : Katsuura spa, thermal water, time course

#### はじめに

和歌山県は県下の温泉資源保護対策の一環として、勝浦温泉・湯川温泉及びその周辺地域の温泉学術調査を1974年と1975年に行い、この調査結果をもとに温泉保護対策実施要綱<sup>1)</sup>をまとめた。以後当センターでは、県業務課の依頼により4年間隔で温泉の経年変化調査を実施してきた<sup>2)</sup>。また勝浦、湯川温泉地域の調査は、高橋らによっても行われている<sup>3)</sup>。

勝浦温泉は、紀伊半島の南東部海岸にあり、全国でも屈指の温泉町として知られている。勝浦温泉地域の熱源は、熊野酸性火成岩類で、勝浦湾の外側に北東から南西方向に背斜・鉱化帯があり、この付近が最も高温地帯と考えられており、泉温は50°C以上の高温泉もある<sup>3)</sup>。成分的にはNa<sup>+</sup>及びCl<sup>-</sup>を主要成分とし、硫黄を含有する温泉が主流である。地質的には、新生代新第三紀の熊野層群が主体を占め、熊野酸性火成岩類から成ってい

る<sup>3)</sup>。

勝浦温泉およびその周辺地域の温泉の利用状況は、1991年3月現在で県業務課調査によると、未利用源泉は那智勝浦町で99本（源泉総数174本）56.9%、太地町で8本（源泉総数14本）57.1%であり、半数以上が使用されていない状態であった。

今回、勝浦温泉とその周辺温泉の10源泉について、掘削時と1979年から1991年まで4年間隔で4回、合計5回の調査を行い、その結果を比較し、経年変化について検討したので報告する。

## 調査方法

### 1. 対象源泉と調査時期

調査は、勝浦温泉6源泉（No.1～6）、湯川温泉2源泉（No.7, 8）、太地町2源泉（No.9, 10）の10源泉について行った。しかし、今回の源泉No.9は使用されていないため調査はできなかった。これらの源泉地はFigure 1.に示した。

温泉の調査は1956年から1972年の掘削時と1979年から1991年の間に4年間隔で4回の合計5回行った。

### 2. 分析方法

分析は鉱泉分析法指針<sup>4)</sup>に基づき次の方法で行った。

pH: ガラス電極法

蒸発残留物: 重量法

Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup>: 原子吸光法

Cl<sup>-</sup>: モール法

SO<sub>4</sub><sup>-</sup>: 硫酸バリウムによる比濁法

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>: 塩酸消費量による滴定法

F<sup>-</sup>: ランタン・アリザリンコンプレクソン法

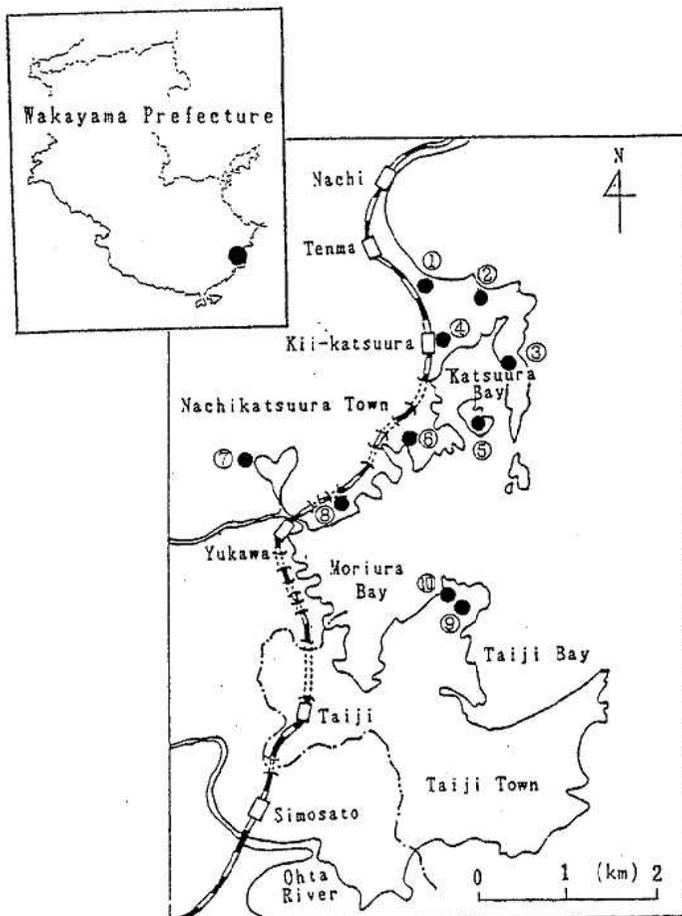


Figure 1. Distribution of thermal springs in the Katsuura and its surrounding springs

HSiO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>: モリブデン黄法<sup>5)</sup>

S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>: メチレンブルーによる比色法

HS<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>S: 酢酸カドミウム法による滴定法

## 結果と考察

各源泉における5回の分析結果をTable 1.に示した。1991年（今回）の調査結果の泉温は32.4～56.3°Cで、成分的には陽イオンでNa<sup>+</sup>、陰イオンでCl<sup>-</sup>を主成分とする源泉であった。

Table 1. Analytical values of components of hot spring waters

Spa No.	Date of Analysis	Temp. °C	Amount of flow $\frac{\text{g}}{\text{min}}$	Evaporated residue $\frac{\text{g}}{\text{g}}$	pH	Na <sup>+</sup> mg/kg	K <sup>+</sup> mg/kg	Ca <sup>++</sup> mg/kg	Mg <sup>++</sup> mg/kg	Mn <sup>++</sup> mg/kg	Fe <sup>++</sup> mg/kg	F <sup>-</sup> mg/kg	Cl <sup>-</sup> mg/kg	HS <sup>-</sup> mg/kg	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> mg/kg	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/kg	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> mg/kg	HSiO <sub>4</sub> mg/kg	CO <sub>2</sub> mg/kg	H <sub>2</sub> S mg/kg	Chemical characteristics	
1	Dec., 1950	30.0	136	0.320	7.6	87.8	4.9	22.1	2.0	0.0	0.0	0.0	122.3	0.8	36.7	54.7	0.0	15.6	20.1	5.1	S Thermal water	
	Mar., 1979	30.0	80	0.340	8.0	80.5	3.1	17.3	2.6	0.0	0.0	0.0	113.8	0.8	8.3	85.8	0.0	0.0	0.0	0.0	"	
	Mar., 1983	34.0	240	0.244	8.5	67.2	1.4	11.0	0.4	0.0	0.0	4.4	108.3	0.5	5.1	25.6	8.4	0.0	0.0	0.0	"	
	Mar., 1987	33.5	233	0.245	9.0	77.7	1.2	9.7	0.1	0.0	0.0	4.5	106.9	0.0	0.0	5.3	20.1	6.0	0.0	0.0	"	
	Mar., 1991	34.1	127	0.264	8.8	72.4	1.6	16.8	0.5	0.0	0.0	3.9	106.4	0.0	0.3	8.1	33.5	9.0	0.0	0.0	"	
2	Mar., 1966	41.0	135	0.427	8.9	91.7	6.1	29.8	5.3	0.0	0.1	0.0	150.4	0.7	20.3	88.1	0.0	20.8	6.2	5.7	S	
	Mar., 1979	41.3	109	0.786	7.3	212.0	3.3	47.8	1.5	0.0	0.0	4.5	418.3	0.7	22.8	25.7	0.0	23.6	0.0	0.9	"	
	Mar., 1983	41.5	156	0.864	6.7	214.0	3.5	53.4	0.5	0.0	0.0	4.2	454.4	1.3	3.0	33.6	14.6	1.8	0.0	0.0	"	
	Mar., 1987	41.0	83	0.987	7.0	246.1	3.7	58.1	0.6	0.0	0.0	4.2	477.5	0.5	1.9	34.6	24.3	0.3	1.5	23.0	0.2	"
	Mar., 1991	41.7	140	1.027	6.8	235.2	4.0	88.7	0.5	0.0	0.0	3.9	535.5	2.6	20.5	49.0	3.0	0.7	39.6	1.7	0.5	S-Na-Cl (H <sub>2</sub> S)
3	Dec., 1960	68.7	100	2.846	8.2	790.4	10.7	270.4	8.0	0.2	0.1	0.0	1555.0	6.4	33.1	199.5	0.5	28.6	1.8	37.0	S-Na-Cl (H <sub>2</sub> S)	
	Mar., 1979	58.5	200	0.190	8.3	2650.0	50.7	557.1	154.2	0.3	5.5	3.0	4751.0	6.4	436.6	75.2	10.2	0.0	80.6	0.9	0.7	"
	Mar., 1983	58.0	240	8.740	8.2	2240.0	54.0	482.8	144.2	0.3	3.0	2.9	4324.0	4.2	26.2	547.1	53.7	3.0	36.7	0.5	0.5	"
	Mar., 1987	55.0	171	8.502	8.0	2348.0	56.1	451.5	167.4	0.4	0.3	2.3	4488.0	2.6	42.0	429.0	3.0	0.0	36.7	0.5	0.5	"
	Mar., 1991	56.3	189	8.248	8.3	2090.0	45.1	509.1	135.1	0.3	0.3	0.3	4019.0	0.0	0.2	536.2	34.7	0.1	1.3	0.0	0.0	"
4	Nov., 1979	35.0	52	1.152	7.8	294.4	7.0	103.2	18.5	0.2	0.0	0.0	655.7	0.4	38.8	56.0	0.0	26.0	9.7	0.5	1.0	Na-Cl
	Mar., 1979	36.0	32	6.940	7.8	1605.0	20.7	603.1	146.3	0.2	0.0	0.0	3828.0	0.4	371.2	59.7	0.0	33.8	0.5	0.1	"	
	Mar., 1983	37.0	40	6.944	7.3	1350.0	21.4	577.6	130.2	0.3	0.0	0.0	3713.0	0.4	489.9	29.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	"
	Mar., 1987	36.2	71	7.966	7.5	1712.0	18.1	645.2	148.8	0.3	0.0	0.3	4207.0	0.3	0.1	501.1	28.7	0.0	28.2	2.8	0.1	"
	Mar., 1991	36.9	64	7.415	7.5	1478.0	21.0	846.6	155.8	0.3	0.0	0.3	4019.0	0.0	0.2	536.2	34.7	0.1	1.3	0.0	0.0	"
5	Mar., 1963	55.2	114	0.875	9.0	273.1	5.4	39.3	2.2	0.0	0.0	0.0	428.2	0.0	20.6	68.5	0.4	26.0	1.5	6.2	S (H <sub>2</sub> S)	
	Mar., 1979	54.5	114	1.748	8.4	467.1	7.9	121.1	12.1	0.0	0.0	6.6	1163.0	13.6	8.3	24.4	51.3	1.8	0.0	0.0	0.0	S-Na-Ca-Cl (H <sub>2</sub> S)
	Mar., 1983	54.0	86	2.050	7.9	476.0	11.2	163.8	3.8	0.0	0.0	5.5	1193.0	9.9	4.0	30.1	32.3	3.6	0.0	0.4	"	
	Mar., 1987	54.5	100	2.217	8.0	573.1	10.3	183.9	4.5	0.0	0.0	3.7	1302.0	8.5	5.2	56.1	45.8	3.0	2.0	50.2	0.7	"
	Mar., 1991	53.8	71	2.514	8.2	581.0	12.9	249.9	4.5	0.0	0.0	0.0	1302.0	0.0	0.2	536.2	34.7	0.1	1.3	0.0	0.0	"
6	Dec., 1963	51.0	240	0.326	8.4	85.7	1.5	5.0	0.1	0.1	0.0	0.0	79.8	2.2	24.7	59.1	0.2	20.8	1.0	8.2	S	
	Mar., 1979	34.5	92	0.704	9.1	191.0	2.5	90.7	5.6	0.1	0.0	0.0	322.6	0.4	61.2	41.0	0.2	39.0	0.0	0.6	Thermal water	
	Mar., 1983	42.0	150	0.354	9.5	100.0	1.4	17.1	0.4	0.0	0.0	7.5	184.6	2.2	0.0	18.4	6.7	16.8	0.0	0.1	S	
	Mar., 1987	40.0	56	0.354	9.0	121.1	1.4	14.5	0.7	0.0	0.0	6.6	170.7	0.9	0.1	23.9	14.0	7.2	0.0	0.0	Thermal water	
	Mar., 1991	44.5	-	0.397	9.1	104.5	1.6	23.9	0.8	0.0	0.0	6.9	144.8	18.7	0.3	17.3	11.0	13.2	25.7	0.0	0.0	S
7	Jun., 1972	38.5	126	0.176	9.7	32.0	1.0	10.6	3.4	0.0	0.0	0.0	23.1	1.3	19.4	58.4	0.3	23.6	1.5	12.2	S (H <sub>2</sub> S)	
	Mar., 1979	38.5	70	0.184	9.5	43.2	0.4	0.4	1.9	0.0	0.0	7.8	20.9	0.0	7.3	61.1	0.3	44.2	0.0	0.0	Thermal water	
	Mar., 1983	39.0	70	0.172	9.9	37.0	0.5	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	22.2	0.0	8.9	3.1	27.6	0.0	0.0	0.0	"	
	Mar., 1987	37.5	-	0.154	9.8	52.9	0.4	0.8	0.0	0.0	0.0	7.7	16.3	0.6	0.1	7.9	4.3	22.8	47.8	0.0	0.0	"
	Mar., 1991	37.4	-	0.146	9.7	37.7	0.5	3.3	0.0	0.0	0.0	6.1	15.7	0.4	0.2	10.4	3.7	18.1	10.6	0.0	0.0	"
8	Jun., 1969	40.5	120	0.310	8.8	52.5	2.6	2.0	0.8	0.0	0.0	0.0	36.2	0.4	17.8	58.0	0.3	36.4	1.5	12.5	S (H <sub>2</sub> S)	
	Mar., 1979	40.0	218	0.228	9.8	56.3	0.5	1.0	2.1	0.0	0.0	0.0	40.8	2.4	5.7	61.1	0.3	44.2	0.0	2.6	"	
	Mar., 1983	40.0	218	0.202	9.6	50.0	0.7	1.2	0.0	0.0	0.0	8.3	37.6	0.8	0.0	9.8	3.7	25.8	0.0	0.1	"	
	Mar., 1987	40.0	185	0.160	9.7	58.5	0.7	1.5	0.0	0.0	0.0	8.0	41.9	0.8	0.0	11.5	6.1	22.2	0.0	0.0	0.0	Thermal water
	Mar., 1991	40.2	198	0.187	9.5	51.3	0.8	5.3	0.0	0.0	0.0	6.0	44.1	1.4	0.2	12.7	3.0	22.9	5.5	0.0	0.0	"
9	Mar., 1969	27.0	61	0.780	7.9	235.1	31.7	14.5	6.9	0.0	1.4	0.0	300.4	0.4	74.6	86.5	0.0	15.6	21.3	17.9	S (H <sub>2</sub> S)	
	Mar., 1979	26.0	133	0.685	8.7	212.2	3.7	10.4	1.3	0.0	0.0	8.0	295.7	0.4	27.0	88.7	0.0	28.6	1.7	0.1	Thermal water	
	Mar., 1983	22.0	39	0.794	7.7	248.0	6.7	8.7	3.6	0.0	2.8	8.0	390.5	0.3	34.0	101.3	0.0	44.2	0.0	0.0	established by the law of the spring	
	Mar., 1987	25.0	21	0.560	8.0	201.9	3.3	5.0	1.7	0.0	0.2	9.6	243.1	0.3	30.4	82.4	0.0	23.0	1.7	0.1	Thermal water	
	Mar., 1991	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	"
10	Jun., 1969	33.5	75	1.482	8.1	490.4	12.9	11.2	6.9	0.0	0.7	6.9	695.0	0.5	34.0	185.7	0.1	7.8	34.7	23.0	S-Na-Cl	
	Mar., 1979	33.5	375	1.378	8.6	424.1	9.7	8.5	4.8	0.0	0.0	0.0	611.9	0.5	36.9	144.3	0.1	39.0	0.0	0.1	"	
	Mar., 1983	29.0	200	1.186	8.3	380.0	10.5	9.7	6.3	0.0	0.3	6.9	656.8	0.3	38.4	128.8	7.8	0.0	2.2	0.1	"	
	Mar., 1987	33.0	44	1.175	8.5	403.8	6.6	5.2	4.7	0.0	0.2	7.0	569.0	0.3	30.1	107.4	10.2	0.0	2.1	0.1	"	
	Mar., 1991	32.4	30	1.072	8.5	377.4	11.8	15.9	6.0	0.0	0.2	0.2	554.5	0.0	33.9	124.7	9.0	0.0	0.0	0.0	"	

\* : Leak out (bowling)  
- : unmeasurable

## 1. 泉 温

今回調査の泉温分布図をFigure 2. に示した。泉温は、勝浦湾の東側が50~60℃で最も高く、この高温部から遠ざかるに従って泉温は低下していた。この経年変化調査の源泉は、勝浦温泉及びその周辺温泉の代表的源泉と考えられ、泉温分布が顕著に表われていると思われる。

泉温の経年変化をFigure 3. に示した。今回調査の9源泉の泉温は32.4~56.3℃であり、泉温による分類は低温泉(25℃以上34℃未満)が1源泉(No.10)、温泉(34℃以上42℃未満)が5源泉(No.1, 2, 4, 7, 8)、高温泉(42℃以上)が3源泉(No.3, 5, 6)であった。

泉温の経年変化は掘削時と今回の調査で1℃以上の上昇傾向が2源泉(No.1, 4)、1℃以上の低下傾向が5源泉(No.3, 5, 6, 7, 10)でみられ、1℃以内の変化である現状維持は2源泉(No.2, 8)で共に自家用の温泉であった。泉温の変化が大きかった源泉を個別にみると、No.3は掘削時の1960年から1979年の間に68.7℃から58.5℃と10.2℃の低下がみられ、その後も低下傾向を示した。No.6は1963年から1979年の間に51.0℃から34.5℃と16.5℃の低下がみられたが、温泉保護対策が実施されてからの1979年からは上昇傾向を示した。

北部のNo.1, 2, 4, の泉温は上昇傾向又は横ばいの源泉で、中部のNo.3, 5, 6は高い温度を有しているが低下傾向の状態であり、南部のNo.7, 8, 10は横ばいか低下傾向を示した。

今回調査の9源泉の泉温は、中部で低下傾向がみられるものの、平均的には泉温の変化傾向はみられなかった。前回の1987年と今回調査を比較すると、少しでも上昇していたのが6源泉(No.1~4, 6, 8)、低下していたのが3源泉(No.5,

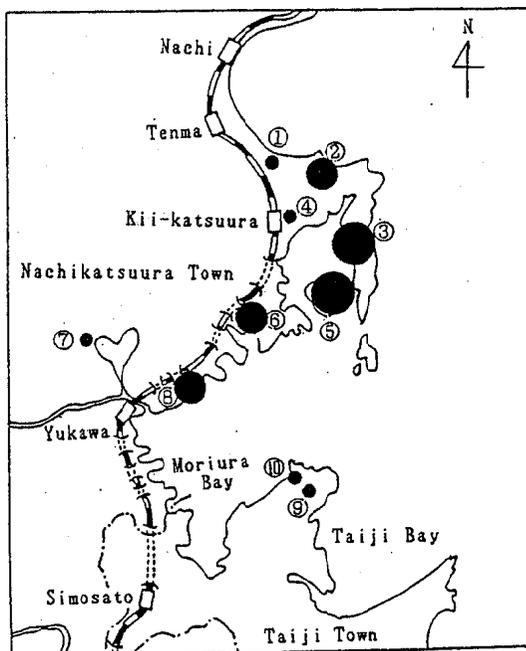


Figure 2. Distribution of temperature of spring waters in the Katsuura and its surrounding springs

● : 30~40℃ ● : 40~50℃ ● : 50~60℃

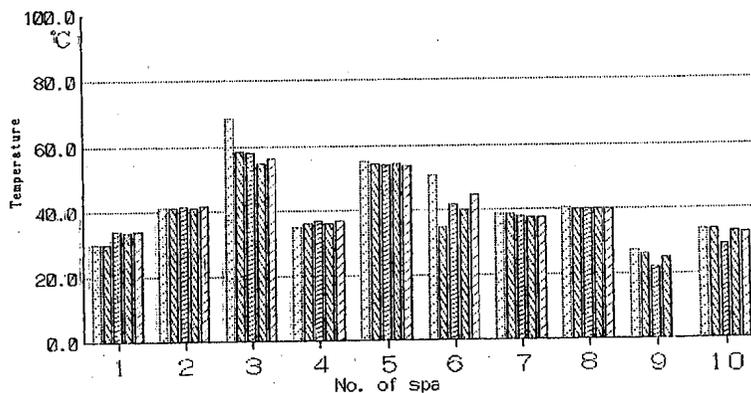


Figure 3. Secular change of temperature of spring waters

Note : 1956~1972 1979 1983  
 1987 1991

7, 10) であり、平均値では0.7℃の上昇であった。

## 2. 湧 出 量

湧出量の経年変化をFigure 4. に示した。調査9源泉のうち掘削自噴は1源泉(No.10)で、他の源泉は1~3馬力の動力揚湯であった。各源泉の

湧出量が掘削時より増加したのは3源泉 (No. 3, 4, 8), 減少したのは2源泉 (No. 5, 10), 横ばいは2源泉 (No. 1, 2), 浴場使用中等のため測定不能が3源泉 (No. 6, 7, 9) であった。

前回の1987年と今回調査を比較すると、測定できた7源泉の湧出量は、増加したのが2源泉 (No. 2, 8) で共に自家用の源泉であり、減少したのが5源泉 (No. 1, 3~5, 10) であった。これらの湧出総量は1987年で947 l/min, 今回調査

で789 l/minであり158 l/minの減少で、全体的には減少傾向であった。

源泉別にみると、源泉No.10は掘削自噴しているが、1979, 1983年の調査は動力揚湯のデーターを使用したため375, 200 l/minと急増したものである。しかし、1987年と今回調査は自噴によるデーターであり、掘削当時より減少傾向がみられた。

### 3. 蒸発残留物

蒸発残留物の経年変化をFigure 5. に示した。蒸発残留物が今回の調査で1g/kg未満の源泉は4源泉 (No. 1, 6, 7, 8), 1g/kg以上10g/kg未満の源泉は5源泉 (No. 2, 3, 4, 5, 10) であり、その主成分はNa<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>であった。

蒸発残留物の経年変化は掘削時と今回の調査を比べて、増加した源泉が5源泉 (No. 2~6), 減少した源泉が4源泉 (No. 1, 7, 8, 10) であったが、蒸発残留物が増加した源泉は勝浦温泉の中心部にあり、減少した源泉は増加した源泉の周辺部にあった。

蒸発残留物が、掘削時より大きく増加している源泉はNo. 3, 4, 5であり、No. 3は1960年の掘削時

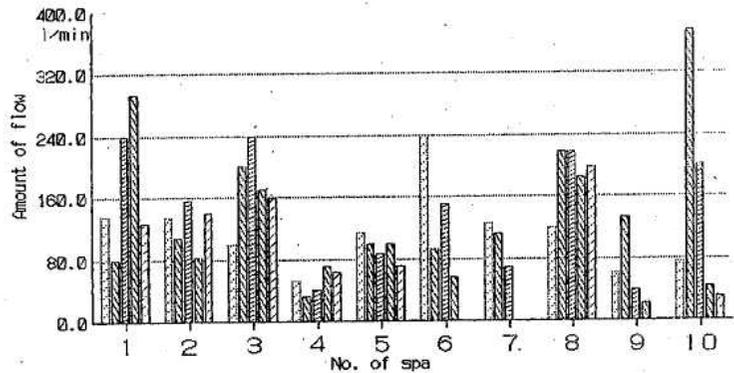


Figure 4. Secular change of flow amount of spring waters  
Note: 1956~1972, 1979, 1983, 1987, 1991

には2.846 g/kgであったものが、1979年には3.5倍の10.190 g/kgに増加し、以後減少傾向であった。源泉No. 4は1964年に1.152 g/kgであったものが1979年には6倍の6.940 g/kgに増加し、1987年には7.966 g/kgと増加していた。源泉No. 5は1963年の0.875 g/kgから今回の2.514 g/kgまで段階的に増加していた。源泉No. 3, 4, 5は勝浦湾の周辺部にあり、蒸発残留物の最も多い源泉であった。

蒸発残留物の経年変化は、含有量の多い源泉で増加傾向を示し、含有量の少ない源泉で変化がなかった。

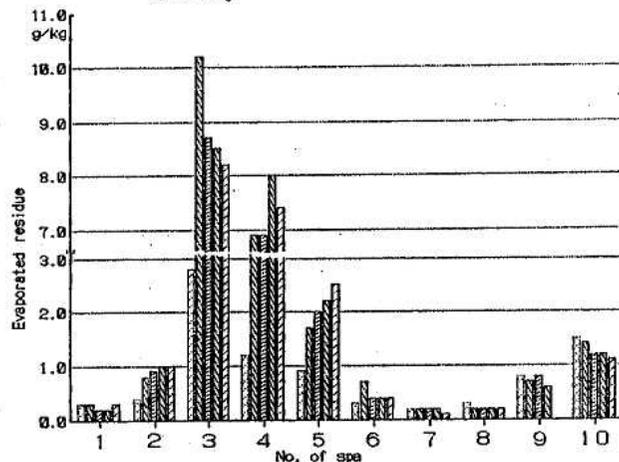


Figure 5. Secular change of evaporated residue of spring waters  
Note: 1956~1972, 1979, 1983, 1987, 1991

#### 4. 化学成分

陽イオン、陰イオンの主成分は $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ であった。今回調査の $\text{Na}^+$ 含有量が掘削時より増加していた源泉が6源泉(No.2~7)で、減少していた源泉が2源泉(No.1, 10)、現状維持が1源泉(No.8)であった。

陰イオンではCl型を示し、 $\text{Cl}^-$ 含有量が掘削時より増加している源泉は6源泉(No.2~6, 8)で、減少した源泉は3源泉(No.1, 7, 10)であった。

Figure 6. に今回調査(No.9は1987年)のデータによる陰イオンの主要3成分〔 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 〕の組成の三角座標を示した。三角座標の組成から $\text{Cl}^-$ が80%以上のNa-Cl泉タイプと80%以下のその他のタイプに分けることができる。Na-Cl泉タイプの5源泉(No.2~6)は、勝浦湾の周辺に位置し、高温泉が多く、硫黄分を含む源泉が多かった。その他のタイプの5源泉(No.1, 7~10)はNa-Cl泉タイプの外周部に位置し、比較的低温泉が多く、成分含量が少ない単純温泉が多かった。また勝浦温泉は、硫黄とフッ素の含有量が多いのが特長であり、経年変化的には硫黄分は減少傾向がみられた。

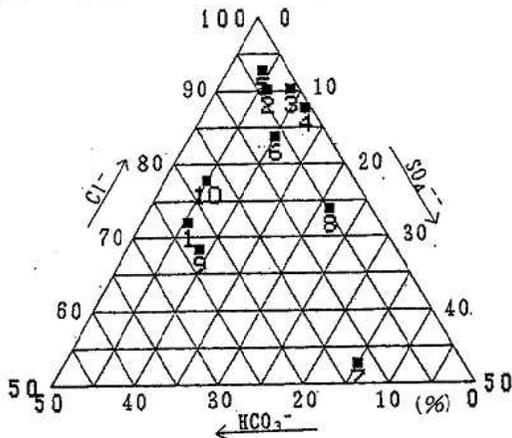


Figure 6. Triangular diagram of anion's composition:

No.9 is the data in 1978, and others are in 1991. The percentage of concentration (mg/kg) of each ion against total concentration of three ions is represented as a unit.

#### 5. 泉質名の変化

調査した10源泉の泉質は大きく分類すると単純温泉3源泉(No.1, 7, 8)、硫黄泉4源泉(No.2, 3, 5, 6)、食塩泉2源泉(No.4, 10)であった。泉質名の変化は温泉水の主成分と副成分(20%以上)の変化によるものと特殊成分の含有量の変化によるものがあり、その変化は、Table 1. に示した。前回調査と比べ源泉No.6は泉質名が変化していた。これは単純温泉から硫黄泉に変化したものであり、井戸をしゅんせつしたため元に戻ったものと思われる。又掘削当時からの変化をみると、全く変化のないのが1源泉(No.2)で他は全て何らかの変化があり、硫黄分の減少傾向による変化が主で、硫黄泉から単純温泉に変化した源泉が多かった。

#### ま と め

勝浦温泉とその周辺温泉の10源泉について、1956年から1972年の掘削時と1979, 1983, 1987, 1991年の合計5回の調査を行い、その経年変化を比較検討し、次の結果を得た。

1. 泉温は、調査年による変化があるものの、平均的にはほとんど変化がなかった。
2. 湧出量は、増加した源泉もあるが全体的には減少傾向を示した。
3. 蒸発残留物は、含有量の多い源泉が増加傾向を示し、含有量の少ない源泉では変化がなかった。
4. 化学成分的にはNa-Cl泉タイプは成分が高濃度で、勝浦湾の周辺に位置し、その他のタイプは比較的低濃度でNa-Cl泉タイプの周辺部に位置し、硫黄分の減少傾向がみられた。
5. 泉質名変化は、硫黄分の減少による変化で、硫黄泉から単純温泉に変化した源泉が多かった。

以上の結果から、勝浦温泉とその周辺温泉は、湧出量が減少傾向を示しているが、温泉保護対策実施以後は温泉の衰退現象はあまりみられない。しかし、一部で硫黄分の減少がみられ、今後の動向に注意する必要があると思われる。

## 文 献

- 1) 和歌山県：勝浦温泉・湯川温泉及びその周辺地域における温泉保護対策実施要綱, 1979
- 2) 辻沢 広, 他：県内温泉の経年変化(第2報), 和衛県年報 25, 61-66, 1979
- 3) 高橋 保, 他：温泉の地球化学的研究(第15報)和歌山県勝浦, 湯川温泉, 温泉科学, 28, 165-177, 1977
- 4) 環境庁自然保護局：鉱泉分析法指針(改訂), 温泉工学会(東京), 1978
- 5) 厚生省生活衛生局水道環境部監修：上水試験方法・1985年版, 361-362, 日本水道協会(東京), 1985

## 清涼飲料, アルコール飲料および調味料中の アルコール類含有量調査

山東英幸・上田幸右・橋爪 崇・得津勝治

### Alcohol Contents in Soft Drinks, Alcoholic Beverages and Seasonings

Hideyuki Sando, Kousuke Ueda,  
Takashi Hashizume, Shoji Tokutsu

The contents of methyl alcohol (MeOH), ethyl alcohol (EtOH), n-butyl alcohol (NBA), isobutyl alcohol (IBA), n-propyl alcohol (NPA), isopropyl alcohol (IPA), n-amyl alcohol (IPA), n-amyl alcohol (NAA) and isoamyl alcohol (IAA) in several kinds of soft drinks, seasonings, fermented alcoholic beverages (wine, Sake) and compounded alcoholic beverages (liqueur, sweet wine) were determined by GC after diluted samples with water.

The following results were obtained:

1. The soft drinks contained ND (not detected)~62mg/l of MeOH, 0.4~25 g/l of EtOH, ND~48mg/l of IBA, ND~930mg/l of NAA and ND~42mg/l of IAA, but NBA, NPA, and IPA were not detected in these drinks.
2. The fermented alcoholic beverages (Sake) contained 110~130 g/l of EtOH, 15~78mg/l of IBA, 12~33mg/l of NPA, N.D. ~20mg/l of NAA and 89~410mg/l of IAA, but MeOH, NBA and IPA were not detected.
3. The fermented alcoholic beverages (wine) and compounded alcoholic beverages (liqueur and sweet wine) contained ND~180mg/l of MeOH, 55~110 g/l of EtOH, ND~120mg/l of IBA, ND~260mg/l of IAA, but NBA, NPA, IPA and NAA were not detected. The MeOH content in red wine was much higher than that in white wine.
4. The seasonings contained ND~28mg/l of MeOH, 0.4~100 g/l of EtOH, ND~54mg/l of NAA and ND~270mg/l of IAA, but NBA, IBA, NPA and IPA were not detected. The EtOH content in Mirin showed a high value of 100 g/l, though the others contained below 17 g/l of EtOH.

Key words : gas chromatography methyl alcohol, ethyl alcohol, alcohol, soft drink, alcoholic beverage, seasoning

#### はじめに

清酒やワイン等の発酵食品やペクチン質を含む清涼飲料等の中には劇物として指定されているメチルアルコール (MeOH) が天然物として微量に存在することが知られており, 原材料の種類や違いによって高濃度のMeOHが検出したという報告<sup>1)</sup>や外国での中毒事例も報告されている。また, 清酒やワインの主成分でもあるエチルアルコール

(EtOH) はアルコール含有食品以外にも食品加工工程で殺菌や保存効果を期待して利用される例も多くみうけられ, 嗜好飲料の場合には含有量が1% (v/v) 以上のものはアルコール飲料となり清涼飲料水と区別されて販売されている。これら以外にも飲食物に含有しているアルコール類<sup>2)</sup>として, 発酵により生成するn-ブチルアルコール (NBA), n-プロピルアルコール (NPA),

n-アミルアルコール (NAA) や吸入毒性があるイソアミルアルコール (IAA), イソブチルアルコール (IBA) が知られている。

今回日常食品中の主として飲食物中のアルコール類の実態調査を目的としてアルコール類MeOH, EtOH, NBA, IBA, NPA, NAA, IAAとイソプロピルアルコール (IPA) の含有量を測定したので報告する。

## 実験方法

### 1. 試料

和歌山県下で市販されている果汁入り清涼飲料10件, 果肉飲料2件, 清酒9件, ワイシ7件, スイートワイン1件, リキュール2件, 酢3件, ドレッシング3件, ソース2件, みりん1件を購入し試料とした。

### 2. 試薬

試薬および標準溶液についてはすべて試薬特級を使用し, また標準溶液については使用前にガスクロマトグラム上に妨害ピークが現れないことを確認した。

### 3. 装置

ガスクロマトグラフ (GC): GC-14A型 FID  
検出器付き (株)島津製作所製

データ処理器: クロマトパック C-R5A  
(株)島津製作所製

### 4. GC測定条件

1) MeOH, EtOHの測定

カラム: PORAPAC SQ 3mm i.d.×1.5m(glass)

カラム温度: 100°

注入口および検出器温度: 130°

キャリアー: 窒素ガス30ml/min

注入量: 2 μl

検出器: FID

2) NPA, IPA, NBA, NAA, IAAの測定

カラム: Chromosorb 101 3mm i.d.×2m(glass)

カラム温度: 180°

注入口および検出器温度: 200°

キャリアー: 窒素ガス30ml/min

注入量: 2 μl

検出器: FID

### 5. 操作

試料を均一に混合した後, 水で各アルコール濃度が5~300mg/lになるように希釈しNo.5 AあるいはNo.5 Cでろ過し, ろ液を試験溶液とした。試験溶液2 μlをGCに注入し各アルコールの定量を行った。

## 結果および考察

### 1. 清涼飲料類について

果汁入り清涼飲料10件および果肉飲料2件の測定結果をTable 1. に示した。

Table 1. Contents of alcohols in soft drinks

	MeOH	EtOH	NBA	IBA	NPA	IPA	NAA	IAA
Fruit juice (orange)	ND	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
" " ( " )	ND	1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
" " ( " )	ND	1.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
" " ( " )	ND	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
" " ( " )	62	0.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
" " ( " )	ND	1.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
" " (lemon)	ND	0.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND
" " (apple)	ND	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
" " (ume)	32	6	ND	ND	ND	ND	620	ND
" " (ume)	29	25	ND	48	ND	ND	120	42
Nectar (mix)	ND	0.4	ND	ND	ND	ND	930	ND
" (peach)	22	0.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND

unit:mg/l (EtOH g/l) ND:below 5.0mg/l

MeOHはジュース（オレンジ）1件、ジュース（ウメ）2件、ネクター（モモ）1件の計4件に22~62mg/lの範囲で含有していた。これらの原因としてジュース（オレンジ）は果粒入り、ネクター（モモ）は果肉入り、ジュース（ウメ）は搾り液入りであることから、食品製造工程で果肉等に含まれるペクチン質の加水分解によってMeOHが生成したものと推察される。

EtOHは全試料に含有しており、ジュース（オレンジ）等の果汁入り清涼飲料では0.6~1.7g/l 平均値0.98g/l含有していた。また、ジュース（ウメ）については平均値16g/lと他の試料よりも高い値を示した。これは製造工程で原料として加える砂糖等が発酵して生じた天然由来と考えられる。

IBAはジュース（ウメ）1件に48mg/l、NAAはジュース（ウメ）2件に120,620mg/l、ネクター（ミックス）1件に930mg/l、IAAはジュース（ウメ）1件に42mg/l含有していた。

NBA, NPA, IBA, は全ての定量限界以下であった。

## 2. 清酒について

清酒9件の測定結果をTable 2. に示した。MeOHは全ての定量限界以下であった。大戸らは<sup>3)</sup>微量ながら平均値3.2mg/l程度含有していると報告しているが当センターの定量限界が5mg/lのため検出されなかったと考えられる。

EtOHについては当然清酒には含有されており、

またアルコール度数が表示されているので改めて測定する必要もないが、110~130g/l平均値120g/lの範囲で含有されていた。これを度数に換算すると13~16度となり表示されているアルコール度数とほぼ一致した。

清酒の香気成分でもあるIBA, NPA, IAAは全清酒に含有しており、それぞれ15~78mg/l 平均値34mg/l, 12~33mg/l 平均値20mg/l, 89~410mg/l 平均値150mg/lであった。また各々の間には有意な相関関係は認められなかった。NAAは3件に17~20mg/lの範囲で含有していた。NBA, IPAは全て定量限界以下であった。

## 3. ワイン類について

ワイン7件、リキュール（ウメ）2件、スイートワイン（イチゴ）1件の測定結果をTable 3. に示した。

MeOHは基準値（1000mg/l）<sup>4)</sup>を越えるものはなかったが、全てのワインに39~180mg/l 平均値は98mg/l含有していた。赤ワインの方が白ワインよりも高い値を示したが、この理由として原材料の違いよりも、果皮や種子を取り除く工程がない赤ワインは、ペクチン質を多量に含む果皮がそのまま材料として用いられるため、ペクチン質由来のMeOHが増加したと考えられる。そのほかりキュール1件から20mg/l検出され、スイートワインは定量限界以下であった。

EtOHは清酒と同じ理由で改めて測定する必要もないが、ワインに68~87g/l平均値78g/l, リ

Table 2. Contents of alcohols in fermented alcoholic beverages (Sake)

	MeOH	EtOH	NBA	IBA	NPA	IPA	NAA	IAA
Sake	ND	110	ND	20	18	ND	ND	120
"	ND	110	ND	52	12	ND	ND	89
"	ND	120	ND	48	33	ND	17	110
"	ND	120	ND	15	16	ND	14	120
"	ND	120	ND	78	20	ND	ND	140
"	ND	120	ND	58	17	ND	20	130
"	ND	120	ND	33	18	ND	ND	92
"	ND	130	ND	20	26	ND	ND	120
"	ND	130	ND	53	25	ND	ND	410

unit:mg/l (EtOH g/l)

ND:below 5.0mg/l

キュールに55, 110 g/l 平均値82 g/l, スイートワインに66 g/l 含有していた。

IBA, IAAはリキュールを除く全てのワインとスイートワインに含有しており, それぞれ24~120 mg/l 平均値57 mg/l, 66~260 mg/l 平均値140 mg/l であった。

NBA, NPA, IPA, NAAは全て定量限界以下であった。

また, 清酒とワインの成分の違いを比較してみると, 清酒はMeOHが全て定量限界以下で, NPAが全てに含有していたが, 反対にワインにはMeOHが全てに含有しており, NPAは全て定量限界以下であった。

#### 4. 調味料について

酢3件, ドレッシング3件, ソース2件, みり

ん1件の測定結果をTable 4. に示した。

MeOHは酢, みりんは定量限界以下であったが, ドレッシングに13~18 mg/l 平均値16 mg/l 含有していた。ソースは他の調味料と比べて若干高く25, 28 mg/l 平均値26 mg/l 含有していた。

EtOHは全ての試料に含有しており, 酢に0.6~1.3 g/l 平均値0.9 g/l, ドレッシングに0.4~5.6 g/l 平均値2.2 g/l, ソースに9.2, 17 g/l 平均値13 g/l, みりに当然ながら100 g/l 含有していた。その他, 酢にNAAが1件54 mg/l, IAAが2件70, 270 mg/l 含有していた。NBA, IBA, NPA, IPAは全て定量限界以下であった。

#### ま と め

今回, 清涼飲料類, アルコール飲料, 調味料中

Table 3. Contents of alcohols in fermented alcoholic beverages (Wine) and compounded alcoholic beverages (Liqueur, sweet wine)

	MeOH	EtOH	NBA	IBA	NPA	IPA	NAA	IAA
Wine (white)	39	84	ND	24	ND	ND	ND	230
" ( " )	80	68	ND	78	ND	ND	ND	86
" ( " )	80	74	ND	120	ND	ND	ND	160
" (red)	180	87	ND	44	ND	ND	ND	240
" ( " )	180	79	ND	53	ND	ND	ND	260
" (rose)	85	76	ND	24	ND	ND	ND	170
" ( " )	42	81	ND	68	ND	ND	ND	210
Liqueur (ume)	ND	55	ND	ND	ND	ND	ND	ND
" ( " )	20	110	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sweet wine (strawberry)	ND	66	ND	48	ND	ND	ND	66

unit: mg/l (EtOH g/l) ND: below 5.0 mg/l

Table 4. Contents of alcohols in seasonings

	MeOH	EtOH	NBA	IBA	NPA	IPA	NAA	IAA
Vinegar	ND	1.3	ND	ND	ND	ND	54	270
"	ND	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
"	ND	0.6	ND	ND	ND	ND	ND	70
Salad dressing	13	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
"	16	5.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND
"	18	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Worcester sauce	25	17	ND	ND	ND	ND	ND	ND
"	28	9.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mirin	ND	100	ND	ND	ND	ND	ND	ND

unit: mg/l (EtOH g/l) ND: below 5.0 mg/l

のEtOH, MeOH, NBA, IBA, NPA, IPA, NAA, IAAの含有量調査を行った。

1. 果汁入り清涼飲料および果肉飲料中のMeOHは果汁入り清涼飲料3件および果肉飲料1件に22~62mg/l含有していた。EtOHは全試料に含有しており、ウメを除く果汁入り清涼飲料に1.0mg/l前後含有されていた。その他のアルコール類についてはほとんど定量限界以下であった。

2. 清酒中のMeOH, NBAおよびIPAは全て定量限界以下であった。香気成分でもあるIBA, NPAおよびIAAはそれぞれ15~78mg/l, 12~33mg/l, 89~410mg/l含有していた。

3. ワインの中のMeOHは39~180mg/lで赤ワインに多く含有していた。IBAおよびIAAは清酒と同様に全試料に24~120mg/l, 86~260mg/l含有していたがNPAは定量限界以下であった。

4. ドレッシングおよびソースにMeOHは13~28mg/l含有しており、特にソースに多く含有していた。酢は検出限界以下であった。EtOHはみりんを除く試料に0.4~17g/l含有され、MeOH同様ソースに多く含有していた。他のアルコール類についてはほとんど検出限界以下であった。

## 文 献

- 1) 渡辺芳則, 他: 輸入酒精飲料中のメチルアルコール含量の実態調査について, 食品衛生研究, 36, 34-49, 1986.
- 2) 清酒製造技術: (財)日本酒造協会, 277,
- 3) 大戸幹, 他: 発酵食品(日本酒, ワイン, 食酢)中のメチル及びエチルアルコール含有量, 富山衛研年報, 10, 147-152, 1987.
- 4) 厚生省通達: 衛食第182号, 1954.

## 低級脂肪酸の調査結果について

坂本明弘・蓬臺和紀・二階 健  
大谷一夫・守吉通浩\*

### Survey of Lower Fatty Acid

Akihiro Sakamoto, Kazuki Houdai, Takeshi Nikai,  
Kazuo Ohtani and Michihiro Moriyoshi\*

In 1989, four odorants of lower fatty acids were added as the offensive substance in the Offensive Odor Control Law.

In order to investigate the actual state of lower fatty acids, we have measured in July-September, 1990, at the border line of various facilities emitting offensive odors.

The results of this investigation are summarized as follows.

1) In the piggery, all four offensive odor substances which are propionic, n-butyric, iso-valeric and n-valeric acid were exceeded the concentration corresponding with 2.5 odor intensity (border line value).

2) In the plant treating animal bone, three acids which are n-butyric, iso-valeric and n-valeric acid were exceeded the border line value.

3) In the feather plant, two acids which are n-butyric and iso-valeric acid were exceeded the border line value.

4) In two factories of formula fertilizer and starch processing, only n-butyric acid were exceeded the border line value.

5) In all facilities excluding that described above, odor intensities of all fore acids were less than the border line value.

Key words : lower fatty acid, propionic acid, n-butyric acid, iso-valeric acid, n-valeric acid, odor intensity

### はじめに

平成元年9月27日付けで悪臭防止法施行令及び同法施行規則の一部改正が公布され、プロピオン酸等の低級脂肪酸4物質が悪臭物質として追加指定された。

今回、これらの追加4物質の実態を把握するため、畜産農業、飼料・肥料製造工場、食料品製造工場及び化学工場において調査を行ったのでその結果について報告する。

調査対象事業所は、Table 1. の12事業所とした。調査は、平成2年7月から9月の悪臭が最も発生しやすい期間に行った。

### 2. 調査地点

調査地点は、発生源付近、事業所敷地境界あるいは施設の境界、風下等を選定した。

### 3. 採取方法及び分析方法

平成元年10月13日付け環境庁告示第47号別表第6に掲げる方法により行った。

### 調査方法

#### 1. 調査対象事業所及び調査期間

大気環境部 \*環境調整課

## 結果及び考察

追加4物質の測定結果は、Table 2-1. から Table 2-4. に示した。

境界等の各調査地点のデータに変動が見受けられるが、畜産農業では、飼料の種類や糞尿の処理条件等、飼料・肥料製造工場、食料品製造工場及び化学工場では、原料の種類や処理量等の違い、更には採取時の風向・風速等の条件に影響された

ものと思われる。

中央公害対策審議会では、事業場敷地境界線における追加4物質の規制基準の範囲について、昭和47年の第一次答申及び昭和51年の第二次答申に示された方針に基づき、それぞれの物質について6段階臭気強度表示法の臭気強度2.5に対応する濃度から3.5に対応する濃度<sup>1)</sup>までとすることが適当であるとしている。

Table 1. Investigated various industries and their numbers

various industry		number
livestock industry	piggery	2
	dairy	1
manufacturing industry of feed and fertilizer	plant treating feather etcetera	1
	plant treating animal bone	1
	manufactory of formula fertilizer	1
	manufactory of combined fertilizer	1
manufacturing industry of foodstuff	manufactory of livestock foodstuff	1
	factory of starch processing	1
chemical industry	manufactory of medicinal drug and agricultural chemicals	2
	manufactory of oil and fats processing	1

Table 2-1. Livestock industry

various facilities	sampling site	n	propionic acid (ppm)			n-butyric acid (ppm)			iso-valeric acid (ppm)			n-valeric acid (ppm)			odor intensity		
			mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.
piggery	boundary (lee ward)	4	0.017	0.048	ND	0.023	0.069	0.0011	0.0014	0.0040	ND	0.0023	0.0068	0.00023	2.4	3	2
	10~30 m (lee ward)	3	0.0065	0.010	ND	0.0077	0.012	0.0012	0.0006	0.0012	ND	0.0009	0.0015	0.00024	2.3	3	1.5
	30~100m (lee ward)	3	0.0026	0.0028	ND	0.0028	0.0036	0.0023	0.00021	0.00032	ND	0.00031	0.00037	0.00020	1.8	2	1.5
	wind ward	2	ND			ND			ND			ND			0		
dairy	in the dairy	3	ND			ND			ND			ND			1.3	1.5	1
	boundary (wind ward)	3	ND			0.0002	0.0005	ND	ND			ND			1.5	1.5	1.5

Table 2 - 2. Manufacturing industry of feed and fertilizer

various facilities	sampling site	n	propionic acid (ppm)			n-butyric acid (ppm)			iso-valeric acid (ppm)			n-valeric acid (ppm)			odor intensity		
			mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.
plant treating feather ectoparasites	boundary (lee ward)	1	0.0065			0.0022			0.0014			0.00083			2.5		
	30~100m (lee ward)	2	0.0041	0.0046	0.0035	0.0011	0.0016	0.00055	0.00075	0.0010	0.0005	0.00020	0.00025	0.00016	1.5	2	1
	wind ward	2	0.0026	0.0027	0.0026	0.00024	0.00025	0.00023	ND			ND			0.5	1	0
plant treating animal bone	in the plant boundary (lee ward)	1	0.048			0.076			0.0059			0.0062			3.5		
	boundary (lee ward)	1	0.014			0.015			0.0024			0.0012			3		
	boundary (wind ward)	1	ND			ND			ND			ND			1.5		
manufactory of formula fertilizer	boundary (lee ward)	1	ND			0.0015			0.00043			0.00014			2		
	20~30m (lee ward)	2	ND			0.0005	0.00051	0.00049	0.00012	0.00015	ND	ND			2	2.5	1.5
	wind ward	1	ND			ND			ND			ND			0		
manufactory of combined fertilizer	in the factory boundary (lee ward)	2	ND			0.0010	0.0015	0.00057	0.00021	0.00033	ND	0.00022	0.00034	ND	2.8	3	2.5
	boundary (lee ward)	1	ND			0.00067			ND			0.00033			1		
	wind ward	2	ND			ND			ND			ND			1	1.5	0.5

Table 2 - 3. Manufacturing industry of foodstuff

various facilities	sampling site	n	propionic acid (ppm)			n-butyric acid (ppm)			iso-valeric acid (ppm)			n-valeric acid (ppm)			odor intensity		
			mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.
manufactory of livestock foodstuff	in the factory boundary (lee ward)	1	0.0048			0.0011			ND			0.00034			4		
	boundary (lee ward)	1	0.0057			0.00049			ND			0.00012			3		
	boundary (wind ward)	1	ND			0.00016			ND			ND			0		
factory of starch processing	boundary	2	ND			0.011	0.0022	ND	ND			ND			0.8	1	0.5

Table 2-4. Chemical industry

various facilities	sampling site	n	propionic acid (ppm)			n-butyric acid (ppm)			iso-valeric acid (ppm)			n-valeric acid (ppm)			odor intensity		
			mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.	mean	max.	min.
manufactory of medicinal drug and agricultural chemicals	in the works	6	ND			ND			ND			ND			1.8	3	0
manufactory of oils and fats processing	boundary 20~30m (lee ward) wind ward	3 1 1	0.0027	0.0029	ND	0.00019	0.00028	ND	0.00011	0.00014	ND	0.00012	0.00017	ND	2.7	3	2
			ND			ND			ND			ND			1.5		
			ND			ND			ND			ND			1		

ND: propionic acid < 0.0025ppm  
n-butyric acid < 0.0001ppm  
iso-valeric acid < 0.0001ppm  
n-valeric acid < 0.0001ppm

ここでは、Table 3. に示した追加4物質の2.5に対応する濃度に対比して評価してみる。

Table 3. Concentrations of offensive odor substances by odor intensity

odor intensity* offensive odor substance	2.5	3.0	3.5
propionic acid	0.03 ppm	0.07 ppm	0.2 ppm
n-butyric acid	0.001	0.002	0.006
iso-valeric acid	0.001	0.004	0.01
n-valeric acid	0.0009	0.002	0.004

\* odor intensity

- 0 no smell
- 1 faint smell
- 2 weakly perceptible quality
- 3 easily perceptible quality
- 4 strong
- 5 extremely strong

### 1. 畜産農業

Table 2-1. の畜産農業については、養豚業は、境界線のn-酪酸の平均濃度及び最大濃度が臭気強度2.5対応濃度のそれぞれ23倍、69倍と高く、次いで、n-吉草酸が同じく2.6倍、7.6倍、

iso-吉草酸が同じく1.4倍、4倍、プロピオン酸が同じく0.6倍、1.6倍であった。風下30~100m地点については、n-酪酸の平均濃度及び最大濃度が臭気強度2.5対応濃度を超過しており、それぞれ2.8倍、3.6倍を示し、風下における悪臭の主因となっているものと思われる。養牛業は、追加4物質が殆ど検出されなかったが、6段階臭気強度表示法の1~1.5程度の臭気を感じられた。

### 2. 飼料・肥料製造工場

Table 2-2. の飼料・肥料製造工場については、フェザー等処理場は、工場内境界線付近のn-酪酸の濃度が臭気強度2.5対応濃度の2.2倍、iso-吉草酸が同じく1.4倍であった。風下30~100m地点については、n-酪酸が臭気強度2.5対応濃度の1.6倍を示したが、臭質が若干異なり、他にも悪臭物質が混在しているように思われた。

獣骨処理場は、工場内のn-酪酸の濃度が臭気強度2.5対応濃度の76倍と高く、次いで、n-吉草酸が同じく6.9倍、iso-吉草酸が同じく5.9倍、プロピオン酸が同じく1.6倍であった。境界線は、n-酪酸の濃度が臭気強度2.5対応濃度の15倍、iso-吉草酸が同じく2.4倍、n-吉草酸が同じく

1.3倍を示し、これらが当工場の悪臭主因になっているものと思われた。

配合肥料製造工場は、境界線のn-酪酸の濃度が臭気強度2.5対応濃度の1.5倍であった。風下20~30m地点では、追加4物質共に臭気強度2.5対応濃度の1/2以下であったが、独特臭が感じられ、他にも、悪臭原因物質が混在しているように思われた。

複合肥料製造工場は、工場内でn-酪酸の濃度が臭気強度2.5対応濃度の1.5倍であった。境界線では、追加4物質共に臭気強度2.5対応濃度以下であったが、配合肥料製造工場と同じく独特臭が感じられた。

### 3. 食料品製造工場

Table 2-3.の食料品製造工場については、畜産食料品製造工場は、工場内でn-酪酸の濃度が臭気強度2.5対応濃度を僅かに超えたにすぎな

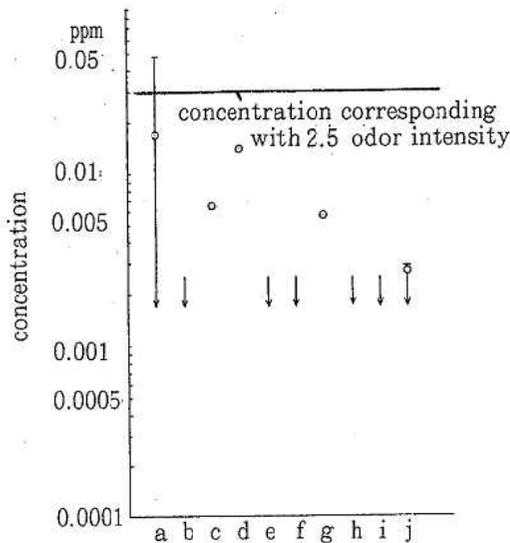


Figure 1-1. Maximum, mean and minimum concentrations of propionic acid at the boundary.

- a : piggery.
- b : dairy.
- c : plant treating feather etcetera.
- d : plant treating animal bone.
- e : manufactory of formula fertilizer.
- f : manufactory of combined fertilizer.
- g : manufactory of livestock foodstuff.
- h : factory of starch processing.
- i : manufactory of medicinal drug and agricultural chemicals.
- j : manufactory of oil and fats processing.

かったが、工場内、境界線の臭気強度は、3~4を示し、他の悪臭物質が原因しているものと思われた。

でんぶん加工工場は、n-酪酸だけが検出され、境界線の平均濃度及び最大濃度が臭気強度2.5対応濃度のそれぞれ1.1倍、2.2倍であった。

### 4. 化学工場

Table 2-4.の化学工場については、医薬品農業製造工場は、追加4物質のすべてが、不検出であったが、0~3の臭気強度が感じられ、他の悪臭物質が関係していたものと思われる。

油脂加工製品製造業は、施設境界線において、追加4物質のすべてが臭気強度2.5対応濃度以下であったが、2~3の臭気強度が感じられ、ここでも、他の悪臭物質が関係していたものと思われる。

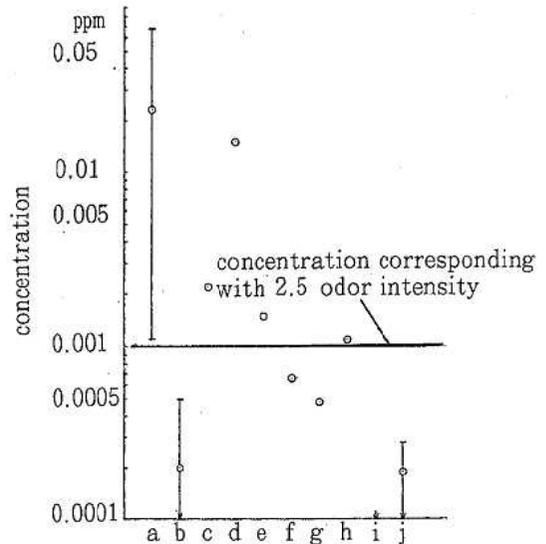


Figure 1-2. Maximum, mean and minimum concentrations of n-butyric acid at the boundary.

- a : piggery.
- b : dairy.
- c : plant treating feather etcetera.
- d : plant treating animal bone.
- e : manufactory of formula fertilizer.
- f : manufactory of combined fertilizer.
- g : manufactory of livestock foodstuff.
- h : factory of starch processing.
- i : manufactory of medicinal drug and agricultural chemicals.
- j : manufactory of oil and fats processing.

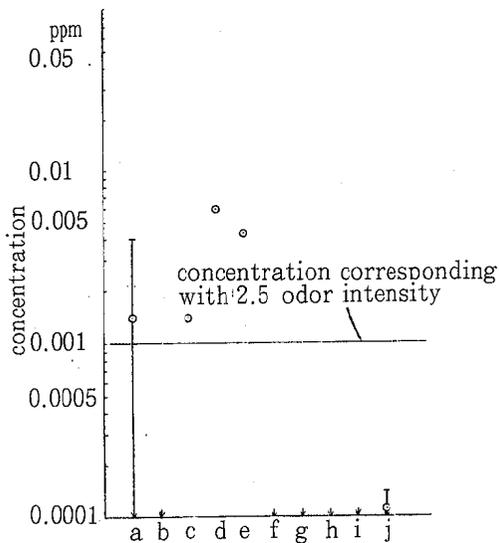


Figure 1-3. Maximum, mean and minimum concentrations of iso-valeric acid at the boundary.

- a : piggery.
- b : dairy.
- c : plant treating feather etcetera.
- d : plant treating animal bone.
- e : manufactory of formula fertilizer.
- f : manufactory of combined fertilizer.
- g : manufactory of livestock foodstuff.
- h : factory of starch processing.
- i : manufactory of medicinal drug and agricultural chemicals.
- j : manufactory of oil and fats processing.

### 5. 境界線における各脂肪酸の比較

プロピオン酸, n-酪酸, iso-吉草酸及びn-吉草酸の境界線における業種別濃度比較は, Figure 1-1. からFigure 1-4. のとおりである。

プロピオン酸については, 養豚場の最大濃度が臭気強度2.5対応濃度を超えていたが, 他の業種はすべてこれ以下であった。

n-酪酸については, 養豚場の最小濃度が臭気強度2.5対応濃度を超えており, 顕著であった。他はフェザー等処理場, 獣骨処理場, 配合肥料製造工場及びでんぷん加工工場の濃度が臭気強度2.5対応濃度を超えていた。

iso-吉草酸については, 養豚業の最大濃度と平均濃度及びフェザー等処理場, 獣骨処理場, 配合肥料製造工場の濃度が臭気強度2.5対応濃度を超えていた。

n-吉草酸については, 養豚業の最大濃度と平

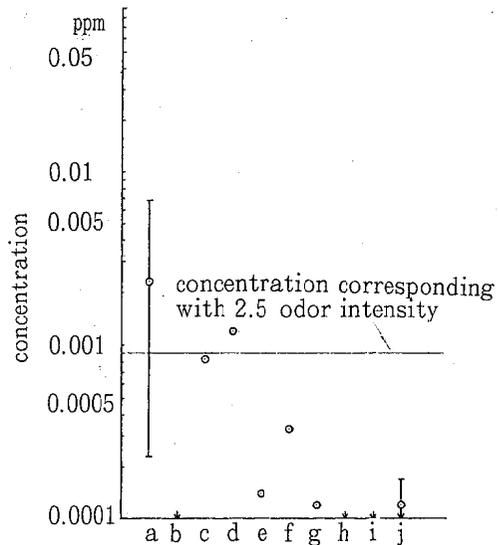


Figure 1-4. Maximum, mean and minimum concentrations of n-valeric acid at the boundary.

- a : piggery.
- b : dairy.
- c : plant treating feather etcetera.
- d : plant treating animal bone.
- e : manufactory of formula fertilizer.
- f : manufactory of combined fertilizer.
- g : manufactory of livestock foodstuff.
- h : factory of starch processing.
- i : manufactory of medicinal drug and agricultural chemicals.
- j : manufactory of oil and fats processing.

均濃度及びフェザー等処理場の濃度が臭気強度2.5対応濃度を超えていた。

以上, プロピオン酸, n-酪酸, iso-吉草酸及びn-吉草酸が共に臭気強度2.5対応濃度を超えた事業所は養豚業だけであった。同じくn-酪酸, iso-吉草酸及びn-吉草酸が共に超えた事業所は獣骨処理場であった。同じくn-酪酸とiso-吉草酸が共に超えた事業所はフェザー等処理場であった。同じくn-酪酸だけが超えた事業所は配合肥料製造工場とでんぷん加工工場であった。

### まとめ

平成元年9月27日付けでプロピオン酸等の低級脂肪酸4物質が悪臭防止法の悪臭物質として追加指定された。これら4物質の実態を把握するため, 畜産農業, 飼料・肥料製造工場, 食料品製造工場及び化学工場において, 悪臭の最も発生しやすい

7月から9月にかけて調査を行った。

1. 畜産農業では、養豚業は、境界線の n-酪酸の平均濃度及び最大濃度が規制基準範囲の下限臭気強度 2.5 対応濃度のそれぞれ 23倍、69倍と高く、次いで、n-吉草酸が同じく 2.6倍、7.6倍、iso-吉草酸が同じく 1.4倍、4倍、プロピオン酸が同じく 0.6倍、1.6倍であった。

養牛業は、追加 4 物質が殆ど検出されなかった。

2. 飼料・肥料製造工場では、フェザー等処理場は、境界線付近の n-酪酸の濃度が臭気強度 2.5 対応濃度の 2.2倍、iso-吉草酸が同じく 1.4倍であった。

獣骨処理場は、境界線の n-酪酸の濃度が臭気強度 2.5 対応濃度の 15倍、iso-吉草酸が同じく 2.4倍、n-吉草酸が同じく 1.3倍であった。

配合肥料製造工場は、境界線の n-酪酸の濃度が臭気強度 2.5 対応濃度の 1.5倍であった。

複合肥料製造工場は、追加 4 物質共に境界線で臭気強度 2.5 対応濃度以下であった。

3. 食料品製造工場では、畜産食料品製造工場は、追加 4 物質共に境界線で臭気強度 2.5 対応濃度以

下であったが、臭気強度は、3～4を示した。

でんぶん加工工場は、境界線の n-酪酸の平均濃度及び最大濃度が臭気強度 2.5 対応濃度のそれぞれ 1.1倍、2.2倍であった。

4. 化学工場では、医薬品農業製造工場及び油脂加工製品製造業は、追加 4 物質のすべてが施設等の境界で臭気強度 2.5 対応濃度以下であった。

5. 境界線において、プロピオン酸、n-酪酸、iso-吉草酸及び n-吉草酸が臭気強度 2.5 対応濃度を超えた事業所は養豚業だけであった。同じく n-酪酸、iso-吉草酸及び n-吉草酸が共に超えた事業所は獣骨処理場であった。同じく n-酪酸と iso-吉草酸が共に超えた事業所はフェザー等処理場であった。同じく n-酪酸だけが超えた事業所は配合肥料製造工場とでんぶん加工工場であった。

## 文 献

- 1) 悪臭物質の指定及び規制基準の範囲の設定に関する中央公害対策審議会の答申について、平成元年 9 月 4 日

## 黄色ブドウ球菌のコアグラーゼ試験の ための培養温度について

井藤典彦・楠山和弘・大谷 寛

### Incubation Temperature for Coagulase Test of *Staphylococcus aureus*

Norihiko Itoh, Kazuhiro Kusuyama,  
and Hiroshi Ohtani

Key words : coagulase, *Staphylococcus aureus*

#### はじめに

黄色ブドウ球菌の同定においてコアグラーゼは重要な性状とされ、また、食中毒の発生時には原因究明のためコアグラーゼ型別試験は重要な手段となっている。

コアグラーゼ試験には供試菌を37°Cで培養し<sup>1-3)</sup>、コアグラーゼ産生が弱い場合には37°Cで振とう培養することがすすめられている<sup>3)</sup>。

我々は食中毒発生時の検査において、黄色ブドウ球菌のコアグラーゼ試験を行う際、コアグラーゼ産生が弱く、その型別試験に困窮し、室温(25~27°C)の培養でようやく目的を達することを経験した。

そこで、コアグラーゼ試験のための培養温度について若干の検討を行ったので報告する。

#### 実験材料及び方法

##### 1. 供試菌

新鮮分離株として、A(食品由来)、1A(ヒト由来)及び3B(ヒト由来)、保存株としてB117、B118、B133及びB136を用いた。なお、新鮮分離株は3株ともコアグラーゼⅢ型で毒素はA、D型で

ある。また、保存株のコアグラーゼ型はそれぞれⅢ、Ⅶ、Ⅱ、Ⅵである。新鮮分離株は分離時からのコアグラーゼ弱産生株で、分離後実験1を行うまでに3週間、実験2を行うまでに3ヶ月を経過した。

##### 2. 試薬等

ブレインハートインフュージョンブロス(以下BHIブロスと略記)は日水製薬製を用いた。ウサギ血漿及び正常ウサギ血清はデンカ生研製を用いた。希釈液は自製した。

##### 3. 実験方法

###### 1) 実験1

新鮮分離株を用いて、あらかじめ作製滅菌したBHIブロス10ml入りの100ml三角フラスコに菌を接種し、①室温(25~27°C)で4日間静置培養 ②37°Cで4日間静置培養 ③37°Cで18時間振とう培養の3条件で培養し、その上清原液を用いてコアグラーゼ試験を常法<sup>1-3)</sup>により実施した。なお、反応は37°Cと室温(25~27°C)で行った。

###### 2) 実験2

新鮮分離株2及び保存株4を供試した。あらかじめ作製滅菌したBHIブロス4ml入り小

試験管に各菌株を接種し、菌株ごとに4本ずつ25℃、30℃及び37℃で静置培養した。それぞれの1日、2日、3日及び5日培養後の培養上清についてコアグララーゼ試験を行った。

コアグララーゼ試験は、培養上清原液を2倍連続希釈し、原液から8倍希釈について行った。血漿凝固の判定は経時的に観察した。

### 結果及び考察

実験1の結果をTable 1に示した。新鮮分離菌

Table 1. Effect of incubation condition and reaction temperature on clotting of plasma after reaction for 24hrs.

Incubation condition	Strain	Reaction temperature	
		Between 25°C and 27°C	37°C
Incubation between 25°C and 27°C for 4 days	A	++	++
	1A	++	++
	3B	++	++
Incubation at 37°C for 4 days	A	+++	+++
	1A	—	—
	3B	—	—
Shaking incubation at 37°C for 18hrs.	A	++	—
	1A	—	—
	3B	++	—

3株の3種類の培養条件でのコアグララーゼは、室温(25~27℃)で4日間の静置培養では、3株とも24時間後の判定には十分な産生量であったが、37℃4日間の静置培養及び18時間の振とう培養では産生が確認できない菌株があった。また、コアグララーゼ活性は、室温と37℃静置培養では、室温と37℃の反応温度で同程度ないし37℃の方が高い活性を示す傾向であった。しかし、37℃振とう培養では、室温で活性を示した2株は、37℃で活性を示さなかった。このような、培養条件と反応温度によるコアグララーゼ活性の差についての意義は明らかでない。

Table 2に実験2における培養温度と培養日数がコアグララーゼ産生におよぼす影響について示した。1日培養では培養温度によるコアグララーゼ産生に差はみられなかったが、2日以後の培養では、37℃培養が25℃及び30℃培養に比べてやや劣る傾向がみられた。そして、全体的には、培養日数が3日以後、コアグララーゼ量がやや低下する傾向がみられ、その傾向は37℃培養で強く、すでに2日培養でも低下傾向が現れた。

Table 3に2日培養における血漿の凝固の経時的観察結果を示した。3B株は、いずれの培養温度

Table 2 Effect of incubation temperature and period on clotting of plasma after reaction for 24hrs.

Incubation temperature	Strain	Incubation period												
		one day			2 days			3 days			5 days			
		1*	2*	4*	1*	2*	4*	1*	2*	4*	1*	2*	4*	
25°C	A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B117	+++	—	—	+++	++	—	+++	—	—	+++	—	—	—
	B118	++	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B133	+++	++	—	+++	++	—	+++	—	—	—	—	—	—
	B136	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30°C	A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B117	+++	—	—	+++	++	—	+++	+++	—	+++	—	—	—
	B118	++	—	—	+	—	—	++	—	—	++	++	—	—
	B133	+++	+++	+++	+++	++	—	—	—	—	—	—	—	—
	B136	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—
37°C	A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B117	+++	+++	—	+++	—	—	+++	++	—	+++	—	—	—
	B118	+++	—	—	++	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B133	+++	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B136	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\*:Dilution of Culture supernatant

Table 3. Effect of reaction time on clotting of plasma with 2-day cultures under varied temperature

Incubation temperature	Strain	Reaction time											
		19 hrs.			24 hrs.			45 hrs.			93 hrs.		
		1*	2*	4*	1*	2*	4*	1*	2*	4*	1*	2*	4*
25°C	A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B117	+++	—	—	+++	++	—	+++	+++	—	+++	+++	+++
	B118	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B133	+++	++	—	+++	++	—	+++	+++	—	+++	+++	+++
	B136	—	—	—	—	—	—	++	—	—	+++	—	—
30°C	A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B117	+++	++	—	+++	++	—	+++	+++	++	+++	+++	+++
	B118	—	—	—	+	—	—	++	—	—	++	+++	—
	B133	+++	+	—	+++	++	—	+++	+++	—	++	+++	+++
	B136	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37°C	A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B117	++	—	—	+++	—	—	+++	+++	—	+++	+++	—
	B118	—	—	—	++	—	—	+++	—	—	+++	—	—
	B133	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B136	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\*:Dilution of Culture supernatant

においても、観察時間内には血漿凝固は起らなかった。A株は、25°C及び30°C培養で93時間後に血漿凝固を認めたが、37°C培養では、凝固は認められなかった。また、B136株は、25°C培養でのみ45時間後に凝固を認めた。37°C培養で血漿凝固を認めたのはB117株とB118株の2株であり、そのうちB118株は25°C培養では凝固は認められなかった。このように菌株は異なるものの25°Cと30°C培養では4株に血漿凝固を認め、37°C培養では2株でしか凝固を認めなかった。

黄色ブドウ球菌のコアグララーゼ試験は、37°Cで培養し、コアグララーゼ産生が弱い菌株では、37°Cで振とう培養等を行うことがすすめられている。また、潮田ら<sup>4)</sup>は5%ウサギ血漿加BHIプロスで37°C1夜培養で型別を行うために十分なコアグララーゼの産生があることを報告している。

我々は、食中毒発生に際してコアグララーゼ試験を行うにあたり、まず、5%ウサギ血漿加BHIプロスで37°C1夜培養をした。しかし、コアグララーゼ産生は認められなかった。そのまま翌日まで室温に放置しておいた試験管に偶然血漿凝固を認めたのである。しかし、菌塊がからんで型別に必要

な抗原液はえられなかった。これは、おそらく、これらの菌株のクランピング因子が特に強かったことによるものと思われる。そのため、BHIプロスで37°C4日間培養及び振とう培養を実施したが、十分なコアグララーゼ産生はえられなかった。37°C1夜培養でコアグララーゼ産生をみなかった5%ウサギ血漿加BHIプロスが室温放置後凝固したことにヒントを得て、BHIプロスで室温培養を試みた結果、型別を行うために十分なコアグララーゼ産生が認められた。

本実験の結果は、培養温度においては、一般に行われている37°Cが必ずしもコアグララーゼ産生に最適な条件ではないことを示唆している。また、培養時間においても長い方が必ずしも良い結果をもたらしておらず、産生されたコアグララーゼが失活する可能性を示唆している。それは、37°Cの培養でこの傾向が強く現れたことによってうかがえる。

しかし、以上のような傾向は、すべての菌株で一定しているわけではないため、さらに検討の余地を残すが、それは、コアグララーゼ産生の弱い菌株であるためコアグララーゼを失活させる要素が働

いている可能性も考えられる。

以上のことから、黄色ブドウ球菌のコアグラージェ試験を行うにあたって、37°C培養で十分なコアグラージェ産生が得られない場合、25~30°Cで培養すれば良好な結果をもたらすと思われる。

## 文 献

1) 善養寺 浩, 寺山 武: ブドウ球菌コアグラージェ

ゼ型別法 — 術式編 —, モダンメディア, 12, 500~508, 1966

2) 厚生省(監): 食品衛生検査指針 微生物編, 160~167, 食品衛生協会(東京), 1990

3) デンカ生研: 添付文書集, 25~26, 1988

4) 潮田 弘, 他: 黄色ブドウ球菌のコアグラージェ型別簡易法とその応用, 東京都衛研年報, 26(1), 1~6, 1975

# 上水道の原水及び浄水の真菌について

井藤典彦・楠山和弘・大谷 寛

## Detection of Fungi from Water Samples in Water Supply Systems

Norihiko Itoh, Kazuhiro Kusuyama,  
and Hiroshi Ohtani

Key words : fungi, water, water supply system

### はじめに

真菌のヒトへの影響は、生活様式の変化による建物の被害<sup>1)</sup>をはじめ、アレルギーとしての健康障害<sup>2)</sup>、マイコトキシンによる健康障害<sup>3)</sup>、さらには感染症の増加<sup>4)</sup>など、近年、とくに注目を集めるようになった。

しかしながら、真菌は、形態の多様性、培養法の不確立、変異が速いことなどから、その生態は不明な点が非常に多い<sup>5)</sup>。

この度、真菌の生態学的、衛生学的見地から上水道に混入する真菌はどのようなものがあるか把握する目的で、当センターに搬入された上水道の原水及び浄水から簡易な方法により真菌の分離・同定を試みた。

### 材料及び方法

1988年6月から1989年5月までの間に当センターで依頼検査として受付けた上水道の原水50検体及び浄水49検体を供試した。

検体は、クロラムフェニコール 50mg/ℓ、ジクロラン 5 mg/ℓを加えたPDA平板培地に0.5mlずつ1検体2枚に塗抹し、37℃で1夜乾燥後、25℃7日間培養した。コロニーを計数後、できるだけ多くのコロニーから釣菌し、成書<sup>6-8)</sup>を参考にして同定した。

### 結果及び考察

Table 1に、供試した検体数と真菌を分離した検体数を検査月別に示した。真菌を分離したのは、

Table 1. Number of samples tested and fungi-isolated

		Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Jan.	Feb.	May.	Total
Raw water	No. of samples tested	9	6	8	10	5	7	5	50
	No. of samples fungi-isolated	5	5	6	5	4	5	3	33
Chlorinated water	No. of samples tested	13	8	9	5	6	3	5	49
	No. of samples fungi-isolated	1	2	2	0	2	1	1	9
Total	No. of samples tested	22	14	17	15	11	10	10	99
	No. of samples fungi-isolated	6	7	8	5	6	6	4	42

原水33, 浄水9で, 分離率はそれぞれ66.0%, 18.4%であった。これらのうち真菌数が10/ml以上の検体は原水では17, 浄水では1であった。

Table 2 に同定結果を示した。酵母については

Table 2. Identification of fungi

Genus	No. of isolates		No. of samples fungi-isolated	
	Raw water	Chlorinated water	Raw water	Chlorinated water
<i>Penicillium</i>	29	6	7	6
<i>Phialophora</i>	15	—	11	—
<i>Trichoderma</i>	4	6	3	2
<i>Phoma</i>	7	—	7	—
<i>Geotrichum</i>	7	—	5	—
<i>Periconia</i>	7	—	1	—
<i>Acremonium</i>	3	2	2	1
<i>Paecilomyces</i>	3	—	3	—
<i>Aspergillus</i>	3	—	3	—
Others	20	—	15	—
Non-conidial	99	1	29	1
Yeast	125	—	14	—

属の同定は行わず一括して示した。また, PDA, PCA等の平板培地で30日余り培養しても分生子の形成を見ることができなかった菌株については, 分生子非形成菌として一括して示した。

原水で最も多くの検体から分離されたのは, *Phialophora*, 次いで*Penicillium*と*Phoma*, さらに*Geotrichum*と続いた。また, 最も多く分離した菌株数としては, *Penicillium*次いで*Phialophora*であった。しかしながら, 酵母と分生子非形成菌が, 分離検体数においても, 分離菌株数においても圧倒的多数を占めた。

浄水では, 最も多くの検体から分離されたのは, *Penicillium*次いで*Trichoderma*であった。

その他として一括したのものの中には *Stachybotrys*, *Cladosporium*, *Pestalotiopsis*, *Aureobasidium*, *Ochroconis*などが含まれたが, いずれも原水から分離されたものであった。

分離・同定されたものは, 有性生殖器官が認められない不完全菌ばかりで, 土壌由来<sup>9)</sup>と考えら

れるものがほとんどであった。原水と浄水は, 必ずしも同一の浄水場から搬入されたものではないため, 単純に論じることは当を得てはいないが, 殺菌過程を経た浄水で分離された, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Acremonium*は塩素殺菌に対して比較的強いものと考えられる。また, 酵母は, かなり多くの原水で分離されたにもかかわらず, 浄水では全く分離されず, 塩素殺菌に弱いものと考えられる。さらに, 分生子非形成菌も原水の多くから分離されたにもかかわらず, 浄水からは1検体から分離されたにすぎなかった。分生子非形成菌は, 人工培地で30日余りの培養で分生子の形成をみなかったものであり, 自然環境下でも分生子を形成しないとは限らない。しかし, これらの菌の多くが栄養菌糸で混入していたとすれば, これらが塩素殺菌に弱いためと考えられる。

今回の真菌の検出は検体1mlから行ったもので, メンブランフィルター法等により多量の検体を用いて検出を行えば, より多くの検体から, より多量の真菌が分離できると思われる。しかし, 本法で分離されたものは, 水道水中の真菌相の中で優勢菌の位置を占めていることにはかわりはないであろう。

真菌の同定にあたり, 神戸市環境保健研究所の戸矢崎紀紘氏に御指導いただいた。深謝の意を表す。

## 文 献

- 1) 井上真由美: 建物のカビ, 日本建築士会連合会(東京), 1979
- 2) Al-Doory, Y., Domson, J.F.: Mould Allergy, Leo&Febiger, 1984: 田中健二, 鳥居新平: かびアレルギー, 学会出版センター(東京), 1988
- 3) 宇田川俊一, 鶴田 理: かびと食物, 医歯薬出版(東京), 1975
- 4) 宮治 誠: カビと病気, 自然の友社(東京), 1986

- 5) 土居祥兌：キノコ・カビの生態と観察 増補改訂版, 106~126, 築地書館(東京), 1989
- 6) Ainsworth, G.C. *et al*: The Fungi — An Advanced Treatise — Vol. IVA, Academic Press, (New York and London), 1973
- 7) Malloch, D.: Moulds — Their Isolation, Cultivation and Identification —, University of Toronto Press, (Toronto), 1981: 宇田川俊一, 室井哲夫: カビの分離・培養と同定, 医歯薬出版(東京), 1983
- 8) 宇田川俊一, 他: 菌類図鑑(上),(下), 講談社(東京), 1978
- 9) 宇田川俊一: 土壤真菌, 防菌防黴, 15, 261~267, 1987

## 浴用剤中の硫酸ナトリウムの定量法について

久野恵子・得津勝治

### Comparative Studies on Three Methods for Determination of Sodium Sulfate in Bath Additive

Keiko Kuno and Syoji Tokutsu

Key words : sodium sulfate, bath additive, gravimetric method, turbidimetric method  
ion-chromatography

#### はじめに

浴用剤には、温浴効果の増強の目的で、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムが配合されており、共に浴用剤の主流になっている。

今回、薬務課一斉取締りで、浴用剤中の硫酸ナトリウムが対象になり、当センターでこれらの含量規格検査を実施した。硫酸イオンの定量には、ほとんどの対象メーカーの承認書では重量法が用いられているが、この方法は操作が煩雑で、誤差も生じやすい。そこで、より簡便な方法として、比濁法とイオンクロマトグラフ（IC）法を検討し、重量法と比較したので報告する。

#### 実験方法

##### 1. 試料

試料は、No.1～No.7の浴用剤で、それぞれの承認書による硫酸ナトリウム含量およびその配合成分をTable 1. に示した。

##### 2. 試験方法

###### 1) 重量法

各承認書により、若干試験法が異なるため、次のとおり行った。

試料約0.5～2.0g ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ として450～670mg)を精密に量り、水200mlを加えて溶かしたのち、塩酸1mlを加えて煮沸し、熱塩化バリウム試液10

Table 1. Sodium sulfate content and the other mixed component in bath additives described in approval for manufacturing quasi-drugs

Sample No.	Content of $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (g/100g)	Other mixed component
1	61.85	$\text{NaHCO}_3$ , Perfume, Colorant
2	49.0	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Lanoline (Liquide), Perfume, Colorant
3	67.0	$\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Perfume, Colorant
4	90.0	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , Perfume, Colorant
5	65.8	$\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sodium fluorescein, Perfume
6	90.0	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , Sodium fluorescein, Perfume
7	23.2	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{NaHCO}_3$ , Succinic acid, Perfume, Colorant

mlを徐々に加える。この液を水浴上で1時間加熱したのち、冷後、沈殿をろ過する。残留物を洗液に硝酸銀溶液を加えても混濁を生じなくなるまで水で洗い、乾燥後、恒量になるまで強熱した後、重量を量って、硫酸バリウム ( $\text{BaSO}_4$ : 233.40) の量とする。

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{mg}) = \text{BaSO}_4 (\text{mg}) \times 0.6086$$

## 2) 比濁法

上水試験方法 (1985年版)<sup>1)</sup>を準用し、次のとおり行った。

試料約0.5~2.0 g ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ として450~670mg) を精密に量り、水で10,000倍に希釈した後、40mlを試験管にとり、これに塩化ナトリウム・酸溶液10mlを加えてよく混和する。次に塩化バリウム約0.5gを加え、直ちにマグネットスターラーを用いて1分かき混ぜ、生じた硫酸バリウムの濁りを水を対照として、波長430nmで吸光度を測定し、検量線法により硫酸イオンを定量する。

## 3) I C 法

### 装 置

イオンクロマトグラフ: DIONEX社製QIC

データ処理装置: 島津製作所製C-R1A

### 分析条件

分析カラム: DIONEX社製

溶離液: 1mM  $\text{NaHCO}_3$  - 3mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1:1)

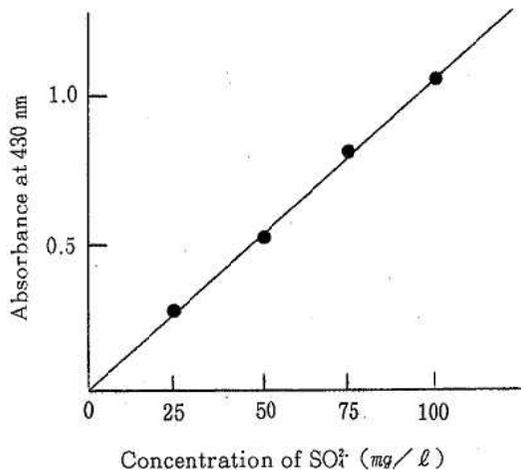


Figure 1. Calibration curve of standard  $\text{SO}_4^{2-}$  obtained by turbidimetric method

流量: 2ml/min

I C 感度: 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$

サブレッサー: DIONEX社製

再生液: 0.025N  $\text{H}_2\text{SO}_4$

## 定 量

試料約0.5~2.0 g ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ として450~670mg) を精密に量り、水で希釈した後、50  $\mu\text{l}$ について0.45mmのカラムガードを通して注入し、イオンクロマトグラフィーを行い、ピーク面積を求め、検量線法により硫酸イオンを定量する。

## 実験結果及び考察

### 1. 試験法の検討

#### 1) 対照液 (比濁法), 検量線及び検出限界

比濁法は、吸光度分析法であるため、着色試料からの妨害が考えられる。そこで、試料希釈溶液の吸光度を430nmで測定したところ、0.0028~0.0283と定量に際してはほとんど影響のない値であったため、対照液には水を用いた。

また、比濁法、I C法についての検量線をFigure 1, 2に示したが、硫酸イオン0~100mg/lの範囲でほぼ原点を通る良好な直線が得られた。(比濁法:  $Y = 0.0107X - 0.007$ ,  $r = 0.9993$ , I C法:  $Y = 0.016 \times 10^4 X$ ,  $r = 0.9998$ )

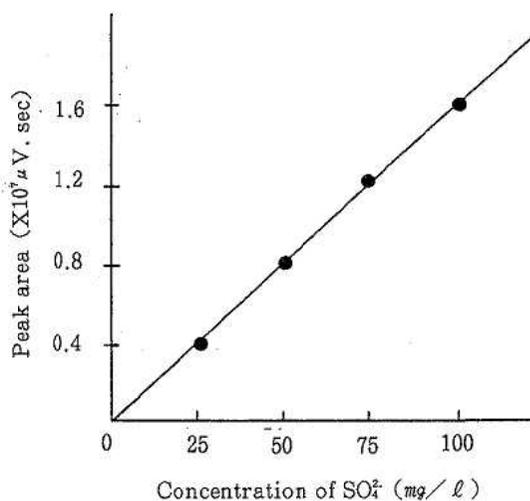


Figure 2. Calibration curve of standard  $\text{SO}_4^{2-}$  obtained by Ion-chromatography

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>としての検出限界については、重量法で0.6mg、比濁法で0.3mg/l、IC法で0.7mg/lとなり、3法とも検出限界は1mg/l以下であった。

### 2) 硫酸イオン添加回収率

試料No.1~7について、各試験法に従い溶解した後硫酸イオン100mgを添加し、重量法、比濁法、IC法におけるそれぞれの回収率をTable 2. に示した。重量法では95.3~101.0%、平均98.3%、比濁法では89.8~99.5%、平均95.0%、IC法では97.9~104.9%、平均101.2%と、いずれの平均回収率も95%を上回り、回収率では3法とも良好な結果であった。

### 3) 各試験法の再現性について

各試験法の再現性を検討するために、No.1の試料を用いて各試験法により10回の繰り返し試験を行い、その結果をTable 3. に示した。重量法では平均値62.75±1.03、変動率1.64%、比濁法では平均値64.13±0.94、変動率1.47%、IC法では平均値65.09±0.23、変動率0.35%と平均値ではIC法が最も高く、続いて比濁法、重量法の順であり、また、変動率では、IC法、比濁法、重量法の順で優れていた。いずれの方法も厚生省の変動率指導値3%以下を満たしており、良好な結果であった。

Table 2. Recovery of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> from bath additive by each method

Sample No	Added (mg)	Recovery of SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)		
		Gravimetric method	Turbidimetric method	Ion-chromatography
1	100	101.0	95.7	102.2
2	100	95.3	98.2	97.9
3	100	97.3	89.8	99.3
4	100	99.1	95.7	104.9
5	100	97.9	93.2	99.1
6	100	99.3	92.9	103.7
7	100	98.5	99.5	101.5
mean		98.3	95.0	101.2

Table 3. Reproducibilities by each method

Test No	Content of Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/100g)		
	Gravimetric method	Turbidimetric method	Ion-chromatography
1st	64.27	64.41	64.91
2nd	61.80	65.21	65.02
3rd	61.21	64.85	65.01
4th	62.99	62.85	64.91
5th	63.71	63.34	64.95
6th	62.49	62.64	64.77
7th	62.21	64.52	65.48
8th	62.43	64.19	65.23
9th	62.14	65.36	65.36
10th	64.22	63.88	65.26
mean	62.75	64.13	65.09
S D	1.03	0.94	0.23
CV%	1.64	1.47	0.35

## 2. 各試験法による定量結果および相関性について

試料No. 1～No. 7についての各試験法による硫酸ナトリウムの定量結果及び承認書の表示量に対する百分率をTable 4. に示した。それぞれの試験法において、結果はすべて硫酸ナトリウム含量規格に適合していた。

また、各試験法の定量値の相関については、Figure 3. 4. に示したが、重量法と比濁法の回帰直線は $Y=0.9828X+1.7286$ 、相関係数は $r=0.9991$ であり、重量法とIC法では、 $Y=0.9109X+6.3522$ 、 $r=0.9960$ となり、比濁法、IC法における定量値は、重量法に比べてやや高値とな

る傾向が見られた。また、重量法と比濁法、IC法の相関はおおむね良好な結果が得られた。

### ま と め

浴用剤中の硫酸ナトリウムの定量法において、メーカーの承認書による重量法と比濁法、IC法について検討したところ、回収率、再現性、相関関係など満足すべき結果が得られた。従って製造上の管理における分析では、従来の重量法では操作が煩雑で誤差を生じやすいが、分光光度計による比濁法では、簡単に精度よく分析できる。一方、当センターのようにイオンクロマトグラフを備えているところでは、IC法を用いると、定性・定

Table 4. Sodium sulfate content in bath additive by each method

Sample No.	Approval for manufacturing quasi-drugs		Gravimetric method		Turbidimetric method		Ion-chromatography	
	A		B	B/A×100	C	C/A×100	D	D/A×100
	(g/100g)	(%)	(g/100g)	(%)	(g/100g)	(%)	(g/100g)	(%)
1	61.85	90~110	62.75	101.5	64.13	103.7	65.09	105.2
2	49.0	90~110	48.09	98.1	49.53	101.1	50.92	103.9
3	67.0	90~110	66.59	99.4	65.23	97.4	66.67	99.5
4	90.0	90~110	90.62	100.7	90.45	100.5	85.28	94.8
5	65.8	95.44~104.56	68.43	104.0	68.76	104.5	68.67	104.4
6	90.0	96.67~103.33	90.44	100.5	91.70	101.9	91.18	101.3
7	23.2	90~110	21.90	94.4	23.42	101.0	25.49	109.9

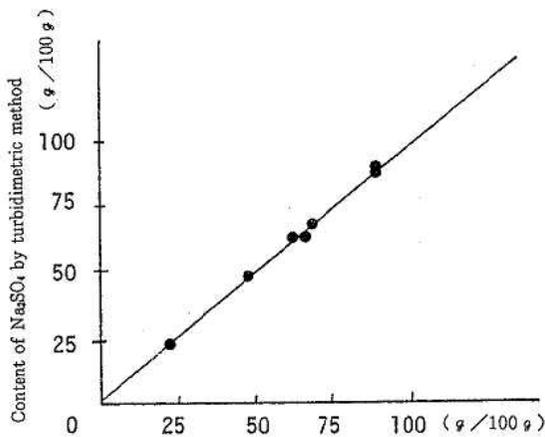


Figure 3. Correlation between content of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  by gravimetric method and turbidimetric method

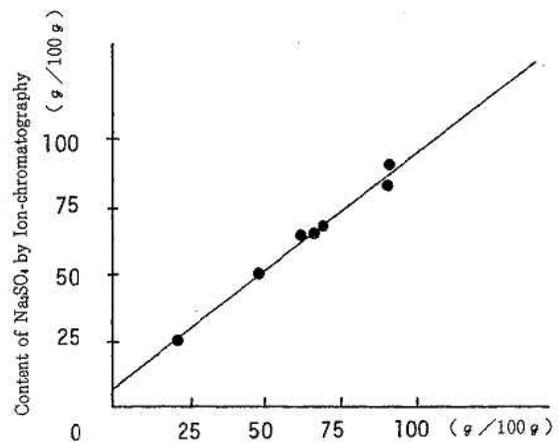


Figure 4. Correlation between content of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  by gravimetric method and ion-chromatography

量が短時間で同時にでき、1回の測定に用いる試料量が1 ml以下ですみ、分析者による個人差がなく、再現性も優れている。また分析試料の前処理が、水希釈・フィルターろ過など比較的簡単な操作ですむため、製造・管理等での試験法としては、IC法が最も優れていると考えられる。

## 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局水道環境部監修：上水試験方法 1985年版，日本水道協会，349～350，1985

## 酸性雨調査結果について（第2報）

二階 健・大谷一夫・坂本明弘

### Survey of Acid Rain (II)

Takeshi Nikai, Kazuo Ohtani and Akihiro Sakamoto

Key words : acid rain, deposition, ratio, wind direction

#### はじめに

今日、酸性雨による生態系への影響が懸念されており、各自治体で積極的に調査が行われている。森林の多い和歌山県にとっても酸性雨の実態を把握する事は被害の未然防止の上からも不可欠であり、当センターにおいて、平成元年6月より1地点で実態調査を開始した。引き続き今年度も同様の調査を実施したのでその結果を報告する。

#### 調査方法

##### 1. 調査期間

調査は、平成2年4月9日～3年4月1日にかけて実施した。

##### 2. 調査地点

調査地点は、和歌山県衛生公害研究センターで、その位置図をFigure 1. に示した。

##### 3. 試料採取方法

試料採取は環境庁型ろ過式採取装置を1週間単位で使用することを基本とした。

##### 4. 分析項目及び方法

- |                       |                    |
|-----------------------|--------------------|
| 1) 降水量                | 貯水量を採取ロート口径面積で割る方法 |
| 2) pH                 | ガラス電極法             |
| 3) 導電率                | 導電率計による方法          |
| 4) $\text{SO}_4^{2-}$ | イオンクロマト法           |
| 5) $\text{NO}_3^-$    | 〃                  |

- |                     |           |
|---------------------|-----------|
| 6) $\text{Cl}^-$    | イオンクロマト法  |
| 7) $\text{NH}_4^+$  | インドフェノール法 |
| 8) $\text{Ca}^{2+}$ | 原子吸光法     |
| 9) $\text{Mg}^{2+}$ | 〃         |
| 10) $\text{K}^+$    | 〃         |
| 11) $\text{Na}^+$   | 〃         |

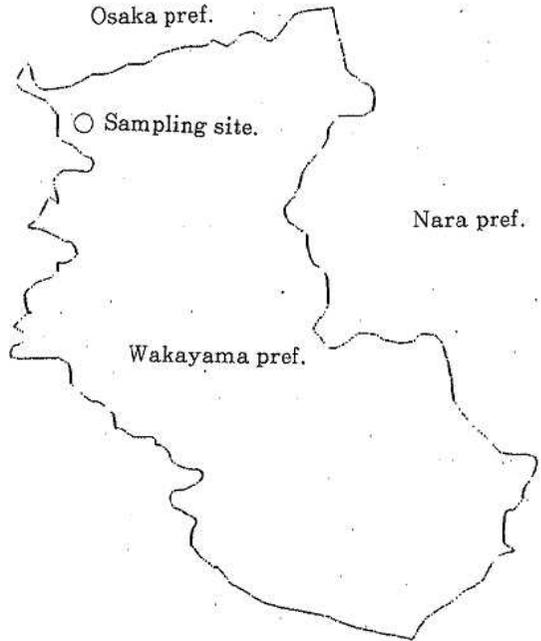


Figure 1. Sampling site of rainwater

# 結果

雨水の調査結果をTable 1. に示した。

Table 1. Analytical results of rainwater

Sampling No.	sampling period 4/9~	number of rain	rainfall (mm)	volume of rainwater (ml)	pH	conductivity (μS/cm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μg/ml)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μg/ml)	Cl <sup>-</sup> (μg/ml)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (μg/ml)	Ca <sup>2+</sup> (μg/ml)	Mg <sup>2+</sup> (μg/ml)	K <sup>+</sup> (μg/ml)	Na <sup>+</sup> (μg/ml)
1	~4/16	1	5.73	130	5.89	67.20	7.70	3.39	9.83	1.54	2.63	0.36	0.65	5.30
2	~4/23	2	5.75	130	6.28	68.00	11.21	6.61	4.24	1.74	4.83	0.27	0.36	2.00
3	~5/7	2	5.60	127	6.20	23.50	4.40	1.34	1.47	1.06	1.92	0.16	0.15	0.92
4	~5/16	2	50.25	1140	4.78	14.60	2.15	1.09	0.32	0.45	0.39	0.06	0.02	0.20
5	~5/21	2	44.52	1010	5.67	23.80	2.43	1.14	3.09	0.37	1.18	0.18	0.06	2.02
6	~6/4	2	28.65	650	6.00	25.30	2.70	2.20	2.11	0.49	1.88	0.17	0.07	1.03
7	~6/11	2	29.97	680	4.57	28.00	2.88	2.62	2.02	0.79	0.50	0.13	0.05	1.05
8	~6/18	2	67.00	1520	4.93	13.00	1.88	0.78	1.34	0.17	0.22	0.11	0.02	0.05
9	~7/7	2	65.68	1490	4.67	23.00	3.53	1.93	1.07	0.69	0.61	0.06	0.02	0.28
10	~7/9	1	41.88	950	4.90	8.00	1.20	0.37	0.37	0.34	1.46	0.06	0.13	2.20
11	~7/16	2	11.46	280	4.05	58.00	6.54	3.23	4.49	0.82	1.46	0.23	0.15	0.41
12	~8/14	4	70.97	1610	5.90	22.50	2.98	2.58	1.48	0.23	1.91	0.17	0.07	0.83
13	~8/20	1	13.66	310	5.47	17.30	1.97	0.67	2.20	0.41	1.34	0.15	0.06	0.83
14	~9/17	8	87.28	1980	5.03	17.80	2.64	1.28	1.48	0.18	1.34	0.15	0.11	0.54
15	~9/27	1	25.13	570	4.50	17.00	1.92	1.30	1.24	0.32	0.34	0.11	0.06	0.81
16	~9/28	2	5.29	120	5.30	31.50	4.19	3.47	2.15	1.25	0.95	0.17	0.26	0.81
17	~10/9	4	26.98	612	6.55	8.00	1.19	0.60	0.84	0.32	0.50	0.08	0.00	0.33
18	~10/15	4	29.97	680	6.65	21.60	2.52	1.60	1.92	0.45	1.88	0.16	0.20	0.67
19	~10/29	3	35.97	816	4.94	26.00	3.52	1.72	2.10	0.84	0.84	0.17	0.09	1.02
20	~11/5	2	41.43	940	6.00	11.80	1.30	0.67	1.29	0.36	0.16	0.11	0.00	0.71
21	~11/13	2	12.34	280	6.16	49.60	5.80	1.65	7.14	0.67	1.65	0.34	0.45	2.93
22	~11/26	2	15.87	390	6.47	52.80	6.91	3.61	6.05	0.82	0.48	0.12	0.20	0.36
23	~11/30	2	23.80	540	5.47	16.10	2.14	0.98	1.19	0.83	1.53	0.15	0.30	0.79
24	~12/17	5	7.05	160	6.59	32.50	4.60	1.85	2.42	0.65	2.86	0.81	0.80	7.89
25	~3/17	7	37.91	860	6.86	55.60	6.96	1.77	16.45	1.20	7.81	0.66	1.53	5.91
26	~1/21	2	10.58	240	6.85	135.00	17.35	2.57	17.06	1.84	4.51	0.17	1.35	4.65
27	~2/4	2	7.05	160	6.59	49.00	12.34	2.67	4.80	1.05	4.65	0.35	0.21	1.16
28	~2/12	3	13.22	300	6.76	49.00	7.28	1.43	4.80	1.72	5.74	0.62	0.50	5.90
29	~2/25	2	13.22	300	6.11	102.00	10.93	5.31	17.80	0.85	2.72	0.34	0.27	0.83
30	~3/10	3	53.34	1210	6.03	37.00	6.93	2.27	3.12	0.95	1.44	0.16	0.27	0.36
31	~3/25	4	35.70	810	5.80	22.20	4.10	1.40	1.42	0.90	1.44	0.16	0.27	0.36
32	~4/1	2	27.33	620	6.61	27.00	3.78	2.02	1.03	0.84	2.00	0.14	0.22	0.27
mean	~4/1	2.7	29.71	673.91	5.98	28.13	3.75	1.68	2.32	0.57	1.41	0.20	0.17	1.24

## 1. イオンバランス

降水中の主なイオン成分はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>である。これらのイオンは電気的中性の原則によって、当量的に正負それぞれの和が釣りあわねばならない<sup>1)</sup>。

Table 1. の結果を基にイオンバランスの検定をした結果をFigure 2. に示した。

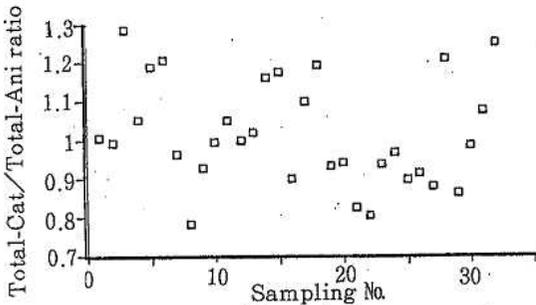


Figure 2. Balance of ion equivalent concentration

この結果によると±20%を越えているものが5回あった。内、殆どが+側に越えており、この時のpHは高く、高pH試料では、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)を含むという報告<sup>2)</sup>もあり、その補正が行われてい

ないことにも基づいているものと思われる。

## 2. 導電率の実測値と理論計算値の比較

次式により理論計算値を算出した。

$$EC_{cal} = \sum \lambda_i \cdot C_i \cdot |Z_i|$$

EC<sub>cal</sub> ECの理論計算値

Σλ<sub>i</sub> 各イオンの極限当量イオン伝導率 (25℃)

C<sub>i</sub> 各イオンの当量濃度

Z<sub>i</sub> 各イオンの電荷の絶対値

導電率の実測値と理論計算値をFigure 3. に示した。

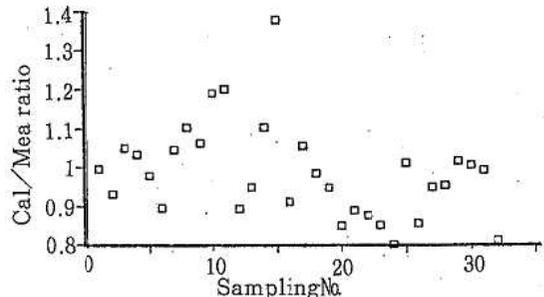


Figure 3. Ratio of calculated value to measured value on conductivity

この結果によると、±20%を越える値は殆どなく、良好な結果であった。

### 3. 降水状況

#### 1) 春期(3月～5月)

3, 5月は平年並みの降水量で、4月は平年よりかなり少なかった。

#### 2) 夏期(6月～8月)

6月は平年並みの降水量、7, 8月は平年よりやや少なかった。なお、7月18日から無降水が続き8月8日まで、連続22日間の無降水を記録した。

#### 3) 秋期(9月～11月)

9, 10月は平年の降水量よりやや多く、11月は多かった。

#### 4) 冬期(12月～2月)

12月は平年の降水量よりやや少なく、1, 2月は平年よりかなり少なかった。

### 4. pH

調査回数32回の平均 ( $-\log(\Sigma\{1\text{週間の貯水}$

量) $\times(H^+\text{濃度})/\Sigma(1\text{週間の貯水量})$ )は5.08であり、昨年度の5.20より低いpHであった。pH 4台は8回記録し、最低pHは4.05で7月9日～7月16日に記録した。pH 4台を示した回数を季節別にみると春期1回、夏期5回、秋期2回、冬期0回であり、夏期に低pHの出現が多く見られた。

### 5. 導電率と各成分濃度

1月7日～1月21日、1月21日～2月4日、2月12日～2月25日の期間において、導電率と各成分濃度が高く、降水量が比較的少なかった。また、逆に7月2日～7月9日、9月29日～10月9日の期間において、導電率と各成分濃度が低かった。

## 解析及び考察

### 1. 季節別濃度等平均値

春期、夏期、秋期、冬期の季節別に平均濃度等を算出した結果をTable 2. に示した。

Table 2. Mean of analytical results on each season

season	number of rain	rainfall (mm)	pH	conductivity ( $\mu\text{g}/\text{cm}$ )	SO ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	NO ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	Cl ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	NH ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	Ca ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	Mg ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	K ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	Na ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )
Spring	20	256.8	5.37	26.94	4.37	4.45	2.43	0.84	1.57	0.26	0.35	0.95
Summer	17	300.6	4.81	20.15	2.69	1.67	1.41	0.42	0.82	0.13	0.06	0.54
Autumn	29	304.1	5.14	20.55	2.73	1.37	1.95	0.43	0.97	0.15	0.12	0.90
Winter	21	89.0	6.59	84.44	9.93	2.42	13.59	0.90	4.17	0.59	0.76	5.54

降水回数は秋期が最も多く夏期に少なかった。pHは夏期が低く、冬期が高い値を示し、差が1.78と明らかな相違が見られた。導電率、各イオン成分濃度はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>を除いて夏期が低く、冬期に極端に高かった。降水量は夏期、秋期が多く、冬期が極端に少なく、降水量が多くなると導電率、各イオン成分濃度は低くなり、降水量が少なくなる

と導電率、各イオン成分濃度は高くなることを示している。これらの事はWash Outによる影響すなわち地域的な汚染による濃度への影響が示唆される。

### 2. 降水量

季節別及び調査期間全体の降水量をTable 3. に示した。

Table 3. Deposition of each components on each and all seasons

season	SO	NO	Cl	NH	Ca	Mg	K	Na	H	Total
Spring	1046	460	548	184	431	48	42	245	1	3004
Summer	808	501	423	127	246	38	17	164	5	2328
Autumn	830	417	593	132	296	47	37	274	2	2629
Winter	884	215	5114	94	371	53	68	493	0	7292
all seasons	3568	1593	6678	537	1344	186	164	1176	8	15253

Unit:  $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{period}$

降水量を季節別に見ると全体の降水量は冬期が最も多かった。特にCl<sup>-</sup>は他の季節の約10倍であった。H<sup>+</sup>の降水量は夏期が最も多かった。

### 3. pHを左右する要因

1. で夏期と冬期の間に着しくpHに差があり、夏期が低く、冬期が高いことが判明した。この事

を踏まえ、夏期と冬期のデータを基にpHを左右する要因を検討した。

#### 1) イオン当量濃度構成比からの解析

夏期と冬期のイオン当量濃度構成比の円グラフをFigure 4, 5に示した。

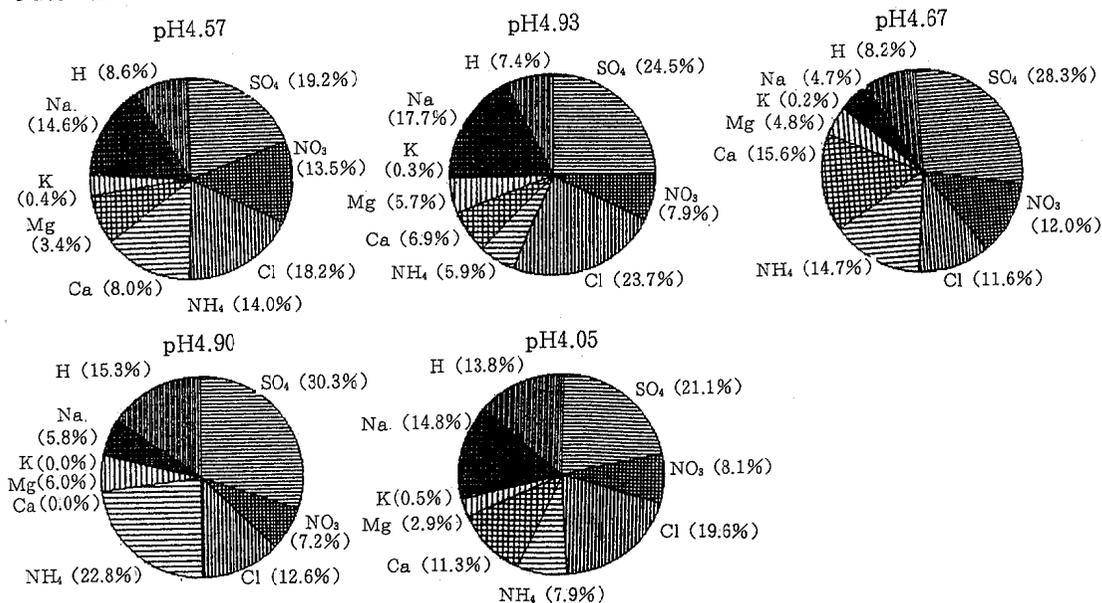


Figure 4. Composite ratio of each components in Summer

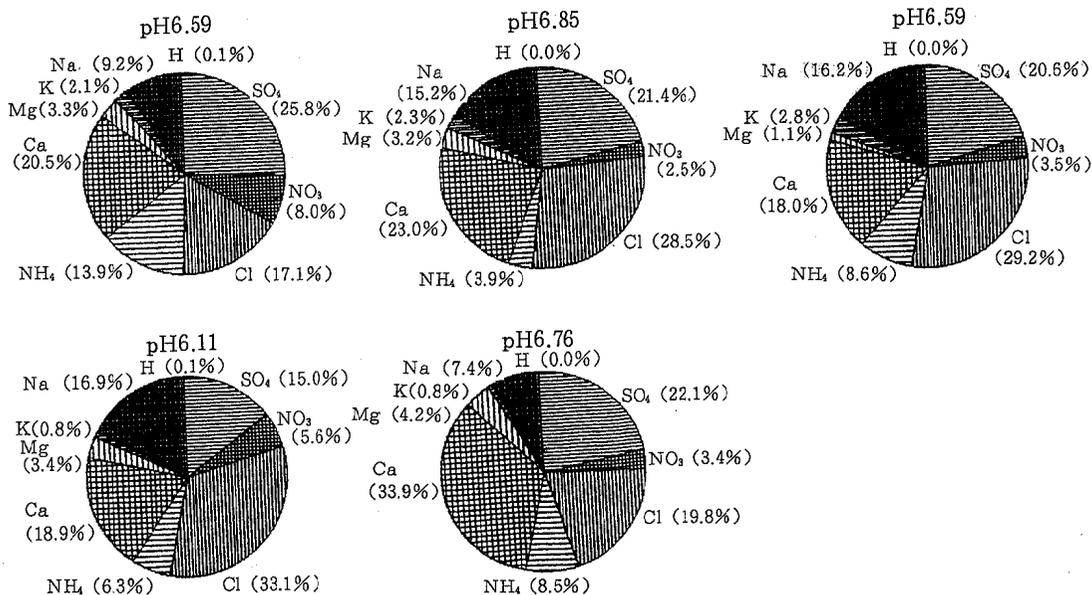


Figure 5. composite ratio of each components in Winter

このグラフから主なイオンの夏期,冬期の平均当量濃度構成比を算出すると夏期は $\text{SO}_4^{2-}$ 24.7%,  $\text{NO}_3^-$ 12.0%,  $\text{Cl}^-$ 17.1%,  $\text{NH}_4^+$ 13.1%,  $\text{Ca}^{2+}$ 8.4%,  $\text{Na}^+$ 11.5%であり, 冬期は $\text{SO}_4^{2-}$ 21.0%,  $\text{NO}_3^-$ 4.6%,  $\text{Cl}^-$ 25.5%,  $\text{NH}_4^+$ 8.2%,  $\text{Ca}^{2+}$ 22.9%,  $\text{Na}^+$ 13.0%であった。pHを低める成分として寄与しているイオン<sup>3)</sup>である $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ の構成比は夏期の方が高い。pHを高める成分として寄与しているイオン<sup>3)</sup>である $\text{Ca}^{2+}$ の構成比は冬期の方が約3倍高くなっている。 $\text{Na}^+$ の構成比は同程度であり, 海塩粒子の影響はほぼ等しいと考えられる。

## 2) pHと当量濃度の関係

1) でpHの低い試料は $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ の当量構成比が大きく,  $\text{Ca}^{2+}$ が特に小さい事が分かった。また, pHと各イオン単独の間には有意な相関がみられない事を前報<sup>3)</sup>で報告した。この事を踏まえ, pHと $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$ の関係を調べた。その結果をFigure 6. に示した。

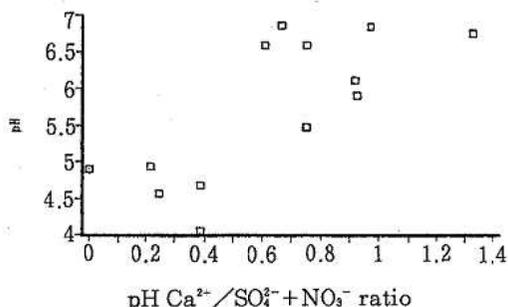


Figure 6. Relation between  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$  ratio and pH

この図から $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$ が0.4より小さい時, 低いpHが出現している。また, 0.6以上になると高pHが出現している。もう一つのpHを高める成分として寄与しているといわれているイオンである $\text{NH}_4^+$ について, pHと $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$ の関係をFigure 7. に示した。

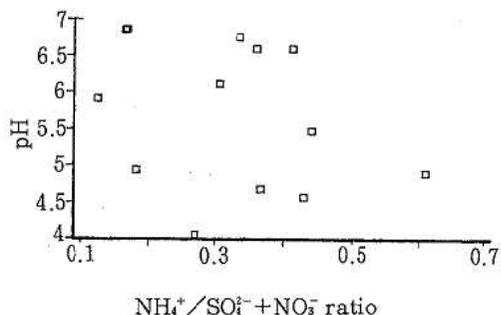


Figure 7. Relation between  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$  ratio and pH

この結果によるとpHと $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$ の明らかな関係は見出せなかった。また, 他のイオン成分についても明らかな関係は見出せなかった。

## 3) 風向との関係

1), 2) からpHを左右するイオンとして $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ が関与していることが分かった。また, 特に $\text{Ca}^{2+}$ が夏期と冬期により当量構成比が大きく差があり, その事がpHを左右する大きな一因となっている。では, その $\text{Ca}^{2+}$ が大きくなる気象要因は何かという事で夏期と冬期の風向を検討した。結果をTable 4. に示した。

Table 4. Wind directions of summer and winter

		Wind direction										
Summer	NNE	89	NE	98	ENE	158	E	222	ES	104	SE	52
	SSE	64	S	109	SSW	302	SW	210	WSW	295	W	149
	WNW	126	NW	82	NNW	69	N	75				
Winter	NNE	203	NE	81	ENE	212	E	309	ES	82	SE	15
	SSE	23	S	14	SSW	31	SW	26	WSW	45	W	45
	WNW	142	NW	448	NNW	306	N	178				

この結果から夏期と冬期の風向の大きな違いは夏期は冬期に比べSE, SSE, S, SSW, SW, WSW, Wの風が多く, 冬期は夏期に比べNW, NNW, Nの風が多くなっている。この事から風向がNW~Nの時,  $\text{Ca}^{2+}$ の当量構成比が大きくなることが考えられる。

## 4. pHと降水量

pHと降水量の関係をFigure 8. に示した。

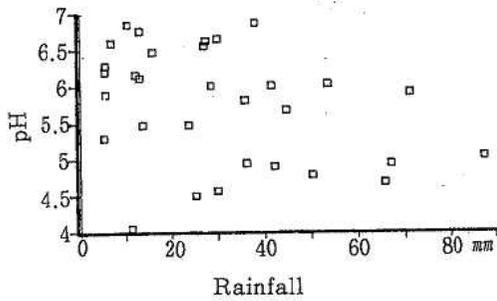


Figure 8. Relation between pH and rainfall

この結果からpHと降水量の明らかな関係が見られないが、降水量が多くなるとpHが5.5前後に収束する傾向がみられた。

### ま と め

前報<sup>9)</sup>では全般的な概要について記述したが、今年度は季節的なpHの差が顕著に見られたので、その差を基にpHを左右する要因の検討を中心にまとめた。

pHを左右する要因については前報<sup>9)</sup>でも報告し

たが、今回も同様の結果が得られ、当センターのpHは $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ のバランスによって左右され、そのうち、 $\text{Ca}^{2+}$ はNW～Nの風向により当量構成比が大きくなる事が明らかになった。

酸性雨対策上、大きな問題は $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等の濃度が広域的汚染によるものか、地域的な汚染によるものかを明らかにする事だが、この事については次報以降で考察を試みたい。

### 文 献

- 1) 原 宏, 他: 陽イオンと陰イオンのバランスの指標とその問題点, 大気汚染学会, 26, 323, 1985
- 2) 玉置元則, 他: 雨水成分のイオンバランス, 大気汚染学会, 25, 323, 1984
- 3) 二階 健, 他: 和歌山県衛生公害研究センター年報, 36, 73-84, 1990

# 酸性雨採取法の検討 —ろ過式法とデポジットゲージ法の比較—

二階 健・大谷一夫・坂本明弘

## Examination of Acid Rain Samplers — Comparison between Filter Type Method and Deposit Gauge Method —

Takeshi Nikai, Kazuo Ohtani,  
and Akihiro Sakamoto

Key words : filter, deposit, pH, rainfall, conductivity

### はじめに

酸性雨の簡易的な採取法としてろ過式による酸性雨の調査は全国的に行われている。当県ではこのろ過式による酸性雨調査は1地点でしか行っていない。

一方、同じバルク採取法であるデポジットゲージによる降水の採取は現在、7地点で行っている。そこで、酸性雨の一般的な採取法であるろ過式と降下ばいじんの測定を目的として降水を採取しているデポジットゲージのpH等を比較検討し、デポジットゲージによる降水のpH等の測定値が酸性雨の評価の目安として使用できるか検討したので報告する。

### 調査方法

#### 1. 調査期間

調査は、平成2年8月14日～平成3年4月1日にかけて実施した。

#### 2. 調査場所

調査場所は県衛生公害研究センターとした。

#### 3. 試料採取方法

試料採取は環境庁型ろ過式採取装置2台、英国式デポジットゲージ2台をFigure 1.のとおり配置し、そのうち、ろ過式1台とデポジット1台を短期採取用として、原則として1週間単位で使用し、残る2台を長期採取用として、1週間、1ヵ月単位で使用することで行った。採取装置をFigure 2.に示した。

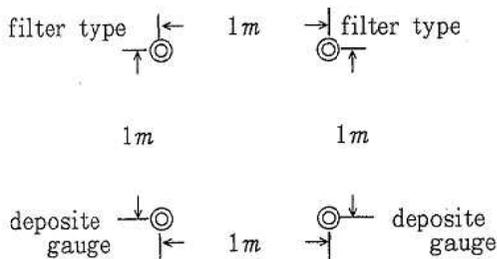
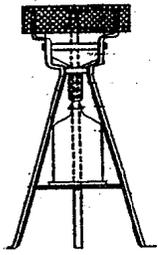
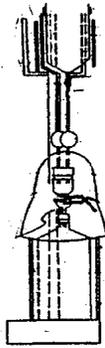


Figure 1. Arrangement of samplers



Deposit gauge



Filter Type

Figure 2. Sampler

#### 4. 分析項目及び方法

- 1) 降水量 貯水量を採取ロート口径面積で割る方法
- 2) pH ガラス電極法
- 3) 導電率 導電率計による方法

#### 結果と考察

ろ過式間, デポジットゲージ間, ろ過式とデポジットゲージ間の降水量, pH, 導電率について調査した結果をTable 1. に示した。

Table 1. Analytical results of rainwater

No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
period		8/9 - 8/14	8/14 - 8/20	8/20 - 9/17	9/20 - 9/27	10/1 - 10/9	10/15 - 10/29	10/29 - 11/5	11/5 - 11/13	11/13 - 11/26	11/26 - 11/30	12/3 - 12/17
filter	rainfall (mm)		13.6	87.2	25.1	27.3	36.1	41.4	12.3	15.8	23.8	7.0
	pH		5.47	5.03	4.50	6.55	4.94	6.00	6.16	6.47	5.47	6.59
	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )		17.5	17.8	17.0	21.7	26.0	11.9	49.0	52.9	16.1	32.5
	rainfall (mm)				27.8	28.5	30.5	47.4	15.2	18.5	27.8	10.5
	pH				4.30	6.59	4.67	6.01	6.15	6.45	5.12	6.73
	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )				18.0	22.0	27.0	14.5	47.6	57.0	13.1	33.9
deposite	rainfall (mm)	51.8	9.2	90.8	27.2	30.3	34.8	45.2	10.5	15.7	26.1	6.1
	pH	4.31	5.62	5.37	4.69	6.59	5.09	5.62	6.31	6.45	5.16	6.99
	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	14.1	24.0	18.1	17.8	24.1	27.0	15.0	68.0	63.8	14.0	87.0
	rainfall (mm)	53.5			28.9	31.1	36.3	44.0	10.5	15.8	28.6	6.5
	pH	4.21			4.52	6.54	4.76	6.07	5.85	6.15	4.91	6.80
	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	12.0			19.9	22.9	28.5	10.5	62	63.3	15.1	91.7
No.		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
period		12/17 - 1/7	1/7 - 1/22	12/17 - 1/21	1/21 - 2/4	2/4 - 2/12	2/12 - 2/25	1/22 - 2/25	2/25 - 3/12	3/12 - 3/25	2/25 - 3/25	3/25 - 4/1
filter	rainfall (mm)	37.9	10.5		7.0	13.2	13.2		53.3	35.7		27.3
	pH	6.86	6.85		6.59	6.76	6.11		6.03	5.80		6.61
	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	85.0	135.0		91.0	49.0	102.0		37.0	22.2		27.0
	rainfall (mm)			54.7				35.4			82.2	
	pH			6.82				5.93			5.65	
	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )			117.0				73.0			30.5	
deposite	rainfall (mm)	33.0	11.5		2.8	15.3	9.8		48.9	33.4		28.6
	pH	6.86	6.84		5.09	6.84	6.27		5.12	5.12		6.15
	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	125.0	174.0		149.0	49.7	189.0		41.5	24.3		24.0
	rainfall (mm)			39.8				24.2			83.4	
	pH			6.70				5.97			4.76	
	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )			186.0				149.0			37.0	

## 1. ろ過式間の関係

### 1) 降水量

降水量のろ過式間の関係をFigure 3. に示した。

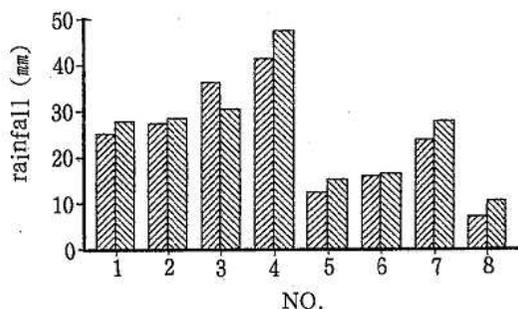


Figure 3. Comparison between filter type and another filter type on rainfall

最大降水量差は6.0mmであった。誤差率（ろ過式間の降水量の差/ろ過式の降水量の平均値）×100）は4.3%~40%に分布し、平均誤差率は13.4%であった。

### 2) pH

pHのろ過式間の関係をFigure 4. に示した。

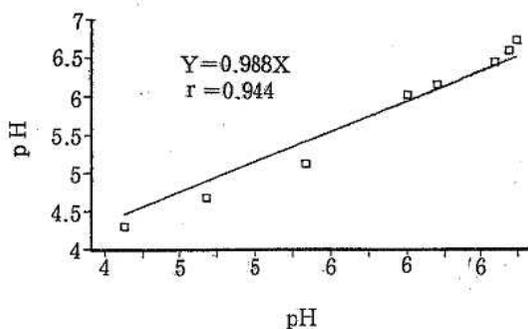


Figure 4. Correlation between filter type and another filter type

ろ過式間の相関係数は  $r = 0.994$  と強い正の相関があり、回帰式のXの係数はほぼ1に近かった。差の最大は0.35であり平均差は0.13であった。誤差率は0.2%~6.6%に分布しており、平均誤差率は2.2%であった。

### 3) 導電率

導電率のろ過式間の関係をFigure 5. に示した。

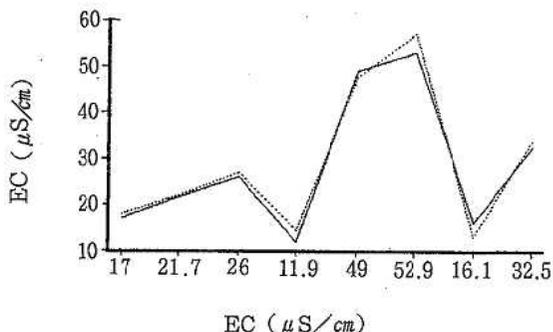


Figure 5. Comparison between filter type and another filter type on electric conductivity

最大の導電率差は  $4.1 \mu S/cm$  であった。誤差率は1.4%~20.5%に分布しており、平均誤差率は6.4%であった。

## 2. デポジットゲージ間の関係

### 1) 降水量

降水量のデポジットゲージ間の関係をFigure 6. に示した。

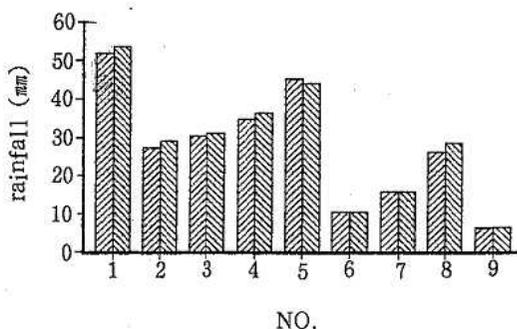


Figure 6. Comparison between deposit gauge and another deposit gauge on rainfall

最大降水量差は2.5mmであった。誤差率は0%~9.1%に分布し、平均誤差率は3.9%であった。

### 2) pH

pHのデポジットゲージ間の関係をFigure 7. に

示した。

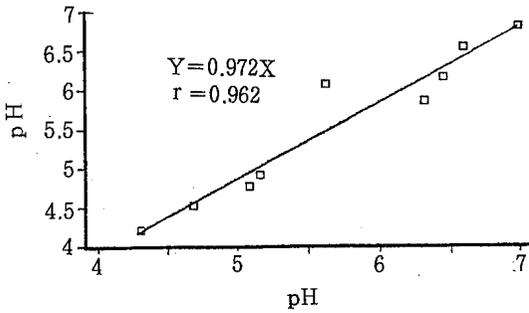


Figure 7. Correlation between deposit gauge and another deposit gauge

デポジットゲージ間の相関係数は  $r=0.962$  と強い正の相関があり、回帰式の  $x$  の係数はほぼ 1 に近かった。差の最大は 0.46 であり、平均差は 0.25 であった。誤差率は 0.8%~7.7% に分布しており、平均誤差は 4.5% であった。

### 3) 導電率

導電率のデポジットゲージ間の関係を Figure 8. に示した。

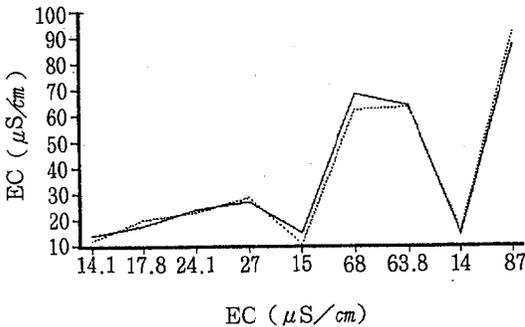


Figure 8. Comparison between deposit gauge and another deposit gauge on electric conductivity

最大の導電率差は  $6.0 \mu\text{S}/\text{cm}$  であった。誤差率は 0.8%~35.5% に分布しており、平均誤差率は 7.1% であった。

## 3. ろ過式とデポジットゲージ間の関係

### 1) 降水量

降水量のろ過式とデポジットゲージ間の関係を Figure 9. に示した。

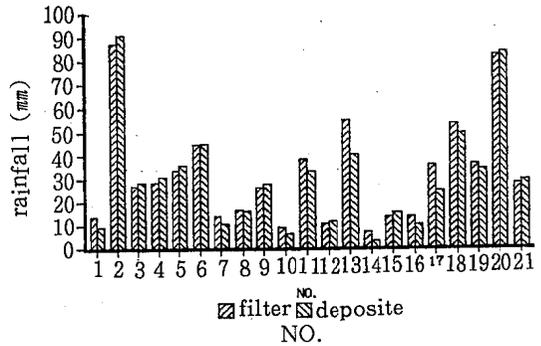


Figure 9. Comparison between filter type and deposit gauge on rainfall

最大降水量差は  $14.9 \text{mm}$  であった。誤差率は 0.4%~85.7% に分布し、平均誤差率は 11.4% であった。平均誤差率はろ過式間より小さく、デポジットゲージ間より大きかった。

なお、誤差率 85.7% は他の試料に比べて誤差率が極端に大きく、この時の降水量は各試料のうち、最も少なかった。全般的に降水量が少ないと誤差率が大きくなる。

### 2) pH

pH のろ過式とデポジットゲージ間の関係を Figure 10. に示した。

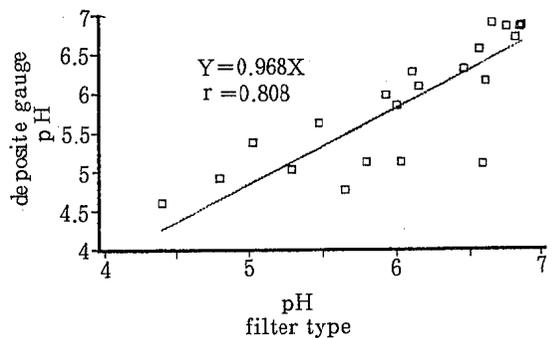


Figure 10. Correlation between filter type and deposit gauge

ろ過式とデポジットゲージ間の相関係数はろ過式間、デポジットゲージ間の相関係数より小さい

ものの  $r=0.809$  と強い正の相関があり、ろ過式間、デポジットゲージ間と同様、回帰式の X の係数はほぼ 1 に近かった。差の最大は 1.50 であり、差の平均は 0.31 であった。差の平均はろ過式間とデポジットゲージ間より大きかったが比較的小さいものであった。なお、21 個の試料のうち 4 個の差が 1.50, 0.91, 0.89, 0.67 と大きかった。この時の pH はいずれもデポジットゲージの方が低かった。また、pH の差が 1.50 の時の試料の降水量は最も少なく、降水量の誤差率が 85.7% の時の試料であった。誤差率は 0%~25.7% に分布しており、平均誤差率は 5.2% であった。

### 3) 導電率

導電率のろ過式間の関係を Figure 11. に示した。

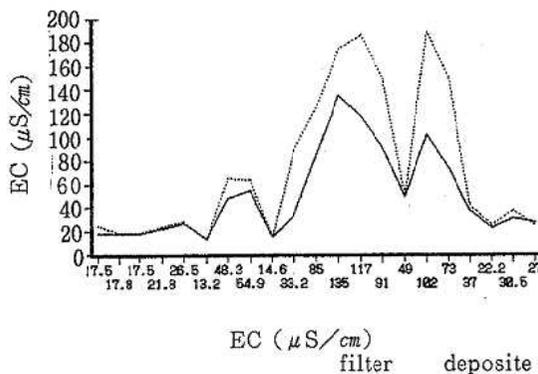


Figure 11. Comparison between filter type and deposit gauge on electric conductivity

最大の導電率差は  $87.0 \mu\text{S}/\text{cm}$  であり、差の大きい試料が多い。誤差率は 0.1%~91.6% に分布しており、平均誤差率は 37.7% であった。いずれもろ過式間、デポジットゲージ間より大きく、平均誤差率は約 5 倍であった。全般的にデポジットゲージの方が高い。

### 4) 平均値の差の検定

降水量の  $t_0=1.962$  の時の確率は  $P>0.05$  となり、pH の  $t_0=2.068$  の時の確率も  $P>0.05$  となり、いずれもろ過式とデポジットゲージ間には差が見られない結果となった。導電率の  $t_0=3.466$

の時の確率は  $0.001 < P < 0.01$  となり、ろ過式とデポジットゲージ間には著しく差がある結果となった。

### 4. 導電率が pH に及ぼす影響

3. 4) の検定で導電率がろ過式とデポジットゲージ間に著しく差があるが、pH については差がない結果となった。

そこで今回の調査結果から導電率が pH に及ぼす影響を検討した。各試料のろ過式とデポジットゲージ間の pH の差と導電率の差を比較したものを Figure 12. に示した。

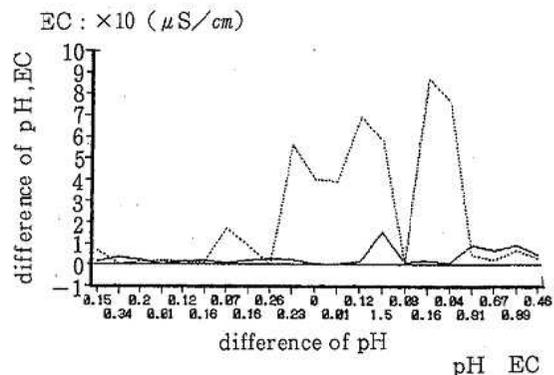


Figure 12. Comparison between filter type and deposit gauge on pH and electric conductivity

この図から導電率の差が大きくなれば pH の差が大きくなるという結果にならなかった。

### 5. 採取期間の差による pH への影響の検討

現在、ろ過式による採取は試料の変質等を考えて 1 週間が適当と考えられている。しかしながらデポジットゲージは一般的に 1 ヶ月採取されている。

そこで、試料の採取期間が pH にどの程度影響を及ぼしているか検討した。方法は 1 つのろ過式、デポジットゲージを短期間採取用として 1 週間用い、もう 1 つのろ過式、デポジットゲージを長期採取用として平行して 1 ヶ月用いることで行った。

結果をTable 2, 3 に示した。

Table 2. The pH difference on sampling period in filter type

NO.	1	2	3	AV <sub>e</sub>
weighting mean	6.85	5.96	5.12	5.97
month value	6.70	5.97	4.76	5.81
defference	0.15	0.01	0.36	0.17
ratio of error	2.19	0.17	7.03	2.8

Table 3. The pH difference on sampling period in deposite gauge

NO.	1	2	3	AV <sub>e</sub>
weighting mean	6.85	6.36	5.92	6.38
month value	6.82	5.93	5.65	6.13
defference	0.03	0.43	0.27	0.24
ratio of error	0.44	6.76	4.56	3.76

比較は1ヵ月分の各1週間値の水素イオン濃度を加重平均することで1ヵ月に換算した値と1ヵ月採取の値を使用することで行った。いずれも1ヵ月採取の値の方がわずかに低かったが平均差がろ過式で0.24, デポジットゲージ法で0.17と特に大きな影響は見られなかった。

## ま と め

1. 降水量は平均誤差率等からみるとデポジットゲージ間が最も差が小さく、続いてろ過式とデポジットゲージ間、ろ過式間の順であった。ろ過式とデポジットゲージ間において、平均値の差の検

定を試みた結果、両者の間に差がないことが分かった。

2. pHは平均差等からみるとろ過式間が最も差が小さく、続いてデポジットゲージ間、ろ過式とデポジットゲージ間の順であった。いずれも差が小さく、相関係数が高く、回帰式のxの係数が1に近かった。また、ろ過式とデポジットゲージ間において、平均値の差の検定を試みた結果、両者の間に差がない結果となった。

3. 導電率についてはろ過式とデポジットゲージ間で差が大きく、平均値の差の検定を試みた結果、両者の間に著しく差がある結果となった。また、ろ過式とデポジットゲージ間の導電率の差の大小が必ずしもpHに影響を及ぼすとはいえないことが分かった。

4. 採取期間が1ヵ月でも試料の変質等によるpHに及ぼす影響は小さいことが分かった。

今回の結果から、pHと降水量について、ろ過式とデポジットゲージ間には個々にみた場合、若干差の大きい試料が2、3みられたが平均誤差は極くわずかであり、酸性雨を長期的見地にたって考える採取法としてはデポジットゲージ法は充分その役目を果たすものとする。

## 文 献

- 1) 山岡 茂夫, 他: 都市における酸性雨第1報、大阪市立環境科学研究所所内発表資料, 17-18, 1990

## 北部臨海工業地域における窒素酸化物の 排出量と環境濃度について

坂田 進・井上雅佳・吉岡 守  
杉岡 諭・坂本明弘

### The Exhaust Level and The Environmental Quantity of Nitrogen Oxide in the Northern Coast Industrial Area of Wakayama Prefecture

Susumu Sakata, Masayoshi Inoue, Mamoru Yoshioka  
Satoshi Sugioka, and Akihiro Sakamoto

#### 1. はじめに

近年、窒素酸化物濃度は、全国的に横ばいまたは、微増の傾向を示し、特に東京や大阪の周辺地域では、環境基準の設定されているNO<sub>x</sub>でみると濃度が高く基準を満足することは困難な状態である。その一番の原因として、自動車交通量の増加が考えられている。

和歌山県においては、幸いに環境基準はすべての測定局で満足しているが、ここでは、北部臨海工業地域における窒素酸化物濃度の推移と自動車による排出量について、検討したので報告する。

#### 2. 調査方法

##### 1) 窒素酸化物濃度

和歌山市、海南市、下津町及び有田市に設置している大気汚染常時監視局のデータをまとめた。

##### 2) 自動車交通量

和歌山市自動車騒音振動調査、阪和自動車道騒音調査及び移動測定車による自動車騒音振動調査のデータをまとめた。

##### 3) 窒素酸化物排出量

###### (1) 対象年度

1988年度

###### (2) 対象道路

和歌山市及び海南市に位置する自動車専用道、国道及び県道

###### (3) 交通量

近畿地方建設局による昭和63年度全国道路交通情勢調査<sup>1)</sup>による

###### (4) 排出係数の算定

排出係数は車種、速度、年式などにより異なるため正確な値を算出することは、困難である。ここでは以下の方法でもとめた。

まず、和歌山陸運事務所の初度登録年度別自動車保有台数 (Table 1.) より、1977年以前を1982年度の調査<sup>2)</sup>を参考に、1972以前～1977年度に振り分けた (Table 2.)。つぎにそれを車種別に年度構成比を求めた (Table 3.)。ここで軽自動車は1982年の調査<sup>2)</sup>を参考にして求めた。次に規制適合台数はその年度の半数として補正を行い年度別自動車保有台数構成比を求めた (Table 4.)。

Table 1. The number of new registered automobiles in a calendar year

type \ year	before 1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989
normal-sized trucks	3435	835	1185	1084	1020	884	980	927	945	950	1054	1396	537
small-sized trucks	5532	2417	3417	4085	4229	4291	4190	4112	4114	3869	4087	4435	1500
buses	299	89	99	106	107	130	104	137	124	169	148	164	33
passenger cars	7449	6257	11823	15438	19072	21548	22548	22422	22323	22187	22740	25889	6249
specialty-used cars	2748	423	575	622	554	570	650	570	597	648	677	732	275

(as of MAR. 31. 1989)

Table 2. The estimated numbers of automobile before 1977

type \ year	before 1972	1973	1974	1975	1976	1977
passenger cars	899	915	909	1556	1473	1697
buses	96	57	43	33	37	32
small-sized trucks	1016	673	613	920	1093	1217
normal-sized trucks	856	594	432	451	568	535
specialty-used cars	1196	351	286	275	317	322

Table 3. The calculated rate of automobiles (%)

type \ year	before 1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
passenger cars	0.40	0.41	0.41	0.70	0.67	0.77	2.84	5.38	7.02	8.68	9.76	10.26	10.20	10.16	10.10	10.35	11.78
buses	5.73	3.40	2.56	1.97	2.20	1.91	5.31	5.91	6.32	6.38	7.76	6.20	8.17	7.40	10.08	8.83	9.79
small-sized trucks	2.08	1.37	1.25	1.88	2.24	2.49	4.95	7.00	8.37	8.66	8.79	8.58	8.43	8.43	7.93	8.37	9.09
normal-sized trucks	5.84	4.05	2.94	3.07	3.87	3.65	5.69	8.08	7.39	6.96	6.03	6.68	6.32	6.45	6.17	7.19	9.52
specialty-used cars	12.83	3.76	3.06	2.95	3.40	3.45	4.53	6.16	6.67	5.94	6.11	6.49	6.11	6.40	6.95	7.26	7.85
mini-cars	0.14	0.20	0.27	0.34	0.48	0.66	3.00	4.00	5.00	7.00	9.70	9.40	10.00	11.50	12.30	12.80	13.20

Table 4. The corrected rate of automobiles (%)

type \ year	before 1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
passenger cars	0.61	0.41	0.56	0.68	0.72	1.81	4.11	6.20	7.85	9.23	10.02	10.23	10.18	10.13	10.22	11.07	5.89
buses	7.43	2.98	2.26	2.08	2.05	3.61	5.61	6.11	6.35	7.07	6.98	7.19	7.79	8.74	9.46	9.31	4.89
small-sized trucks	2.77	1.31	1.57	2.06	2.36	3.72	5.98	7.68	8.52	8.73	8.69	8.50	8.43	8.18	8.15	8.73	4.54
normal-sized trucks	7.86	3.50	3.01	3.47	3.76	4.67	6.89	7.74	7.18	6.49	6.36	6.50	6.38	6.31	6.68	8.36	4.76
specialty-used cars	14.71	3.41	3.00	3.17	3.42	3.99	5.35	6.42	6.30	6.03	6.30	6.30	6.26	6.67	7.10	7.55	3.92
mini-cars	0.24	0.23	0.30	0.41	0.57	1.83	3.50	4.50	6.00	8.35	9.55	9.70	10.75	11.90	12.55	13.00	6.60

つぎに、和歌山陸運事務所資料の燃料別自動車保有台数よりガソリン車とディーゼル車に分け、規制年度別、車種別に混入率を求めた (Table 5.)。

Table 5. The rate automobiles classified by fuel and by regulate year

(%)

type	year	before 1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	total
passenger cars	gasoline	0.57	0.91		0.63	2.34		88.78						93.23
	light oil	0.07		0.13			0.40		6.13					6.73
buses	gasoline	0.24	0.30				0.30		0.63			1.75		3.22
	light oil	10.08		6.21			8.92		18.92			52.63		96.77
small-sized trucks	gasoline	1.45	1.52		7.42				8.50		33.57			52.46
	light oil	1.94		2.85			4.61		11.86			26.26		47.52
normal-sized trucks	gasoline	0.10	0.17				0.15		0.27			0.57		1.26
	light oil	11.23		10.12			11.42		27.43				38.52	98.73
specially-used cars	gasoline	2.64	2.34				1.68		3.37			7.93		17.97
	light oil	14.87		7.88			7.66		20.55				31.03	82.01
mini cars	gasoline	0.24	0.54		49.81	1.20		48.20						99.99
mini trucks	gasoline	0.24	50.14		3.15				5.25		41.20			99.99

つぎに、建設省資料の車種別速度別規制年度別燃料別車種別速度別排出係数を求めた (Table 7.)。NO<sub>x</sub>排出係数 (Table 6.) を混入率に掛け合わせ

Table 6. The exhaust coefficient of nitrogen oxide by automobile (the Ministry of Construction)

(g/km · number)

type	speed (km/h)	before 1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983
passenger cars mini cars (gasoline)	20	2.5400	2.1600		1.1300	0.7300		0.2500					
	30	2.8200	2.1200		1.0800	0.7200		0.2500					
	40	3.1500	2.1300		1.0600	0.7300		0.2500					
	50	3.4800	2.1100		1.0200	0.7300		0.2500					
	80	4.6500	2.6100		1.2900	1.2800		0.4400					
small-sized trucks mini trucks (gasoline)	20	5.5900	3.4500		2.4600				1.3700		0.8200		
	30	5.2600	3.3400		2.3900				1.3300		0.8000		
	40	5.0400	3.2900		2.3700				1.3200		0.7900		
	50	4.7400	3.2000		2.3200				1.2900		0.7700		
	80	4.9800	4.6100		3.4800				1.6400		1.1600		
light vans, pic-ups (gasoline)	20	4.0700	2.8100		1.8000				0.8100		0.5400		
	30	4.0400	2.7300		1.7400				0.7900		0.5300		
	40	4.1000	2.7100		1.7200				0.7900		0.5200		
	50	4.1100	2.6600		1.6700				0.7700		0.5100		
	80	4.8200	3.6100		2.3900				1.1900		0.8000		
buses	20	6.0400	4.6700				3.9400		2.8000			1.9100	
normal-sized trucks	30	5.9200	4.5800				3.8600		2.7400			1.8700	
specially-used cars (gasoline)	40	5.9200	4.5800				3.8600		2.7400			1.8700	
	50	5.8400	4.5200				3.8100		2.7100			1.8400	
	80	7.5400	5.8300				4.9100		3.4900			2.3800	
normal-sized trucks specially-used cars (light oil)	20	10.502		8.6534			7.3075		6.0753				5.2792
	30	9.838		8.3122			7.0137		5.8289				5.0612
	40	9.383		8.1510			6.8810		5.7152				4.9759
	50	8.767		7.8762			6.6440		5.5256				4.8053
	80	7.355		6.2554			5.2792		4.3883				3.8101
buses (light oil)	20	5.2743		4.5208			3.8144		3.4141			2.9079	
	30	5.3213		4.5561			3.8497		3.4494			2.9314	
	40	5.4744		4.6856			3.9557		3.5436			3.0138	
	50	5.5686		4.7680			4.0263		3.6025			3.0727	
	80	7.7230		6.6046			5.5686		4.9799			4.2500	
passenger cars small-sized trucks light vans, pic-ups (light oil)	20	1.7570		1.6983			1.4364		1.2882			1.0944	
	30	1.8012		1.7323			1.4592		1.3110			1.1172	
	40	1.8910		1.8012			1.5162		1.3566			1.1628	
	50	1.9380		1.8582			1.5732		1.4136			1.1970	
	80	2.6220		2.5080			2.1204		1.8924			1.6188	

Table 7. The exhaust coefficient of nitrogen oxide by each type of automobile

(g/km · number)

type	speed (km/h)	20	30	40	50	80
		passenger cars	gasoline light oil	0.2807 0.0790	0.2814 0.0805	0.2835 0.0837
mini cars	gasoline	0.7098	0.6853	0.6763	0.6570	0.8952
mini trucks	gasoline	2.2307	2.1622	2.1314	2.0741	3.0132
light vans, pic-ups	gasoline	0.4855	0.4743	0.4701	0.4607	0.6719
	light oil	0.5892	0.6006	0.6241	0.6452	0.8698
small-sized trucks	gasoline	0.7079	0.6861	0.6765	0.6578	0.9549
	light oil	0.5891	0.6005	0.6240	0.6451	0.8698
normal-sized trucks	gasoline	0.0383	0.0375	0.0375	0.0370	0.0477
	light oil	6.5910	6.2968	6.1501	5.9083	4.7342
specially-used cars	gasoline	0.5815	0.5696	0.5696	0.5619	0.7252
	light oil	5.6921	5.4256	5.2852	5.0618	4.0766
buses	gasoline	0.0913	0.0894	0.0894	0.0882	0.1139
	light oil	3.3296	3.3588	3.4529	3.5160	4.8653

最後に、ガソリン車とディーゼル車の排出係数を加えて、車種別、速度別排出係数を求めた (Table 8.)。

Table 8. The exhaust coefficient of nitrogen oxide by automobile

(g/km · number)

type	speed(km/h)	20	30	40	50	80
		passenger cars	0.3597	0.3619	0.3672	0.3715
mini cars	0.2365	0.2284	0.2254	0.2189	0.2983	
mini trucks	0.7435	0.7206	0.7103	0.6912	1.0042	
light vans, pic-ups	1.0747	1.0749	1.0942	1.1059	1.5417	
small-sized trucks	1.2970	1.2866	1.3005	1.3029	1.8247	
normal sized trucks	6.6293	6.3343	6.1876	5.9453	4.7819	
specially-used cars	6.2736	5.9952	5.8548	5.6237	4.8018	
buses	3.4209	3.4482	3.5423	3.6042	4.9792	

## (5) 排出量の算定

交通量調査に排出係数を掛け路線別排出量を算出した (Table 9.)。なお速度の不明な路線は30 km/hとして計算した。

Table 9. The traffic volume and exhaust quantity of nitrogen oxide by automobile

No	road	place	distance (km)	mini cars *	passenger cars *	buses *	mini trucks *	small-sized trucks *	light van, pick-up *	normal-sized trucks *	special-use cars *	speed (km/h)	exhaust quantity in day **	all day/day	exhaust quantity in all day **
1	72	border-Win	11.4	59	4300	164	655	748	1801	2165	483	75.9	237914	1.33	316427
2	72	Wint-Khint	9.9	58	3482	105	644	528	1099	1350	387	77.8	140931	1.36	191666
3	72	Khint-Khint	3.1	39	2819	94	478	440	930	1153	357	71.1	37527	1.38	51787
4	24	W-kamishin	8.6	415	6346	218	2802	1197	1426	2182	505	49.1	207432	1.37	284182
5	24	W-tainose	0.6	414	8538	240	4316	1767	2118	1813	659	13.8	16782	1.39	23225
6	24	W-ariwoto	2.8	494	7756	169	3777	1428	1605	1464	570	19.7	64822	1.34	86682
7	24	W-nakanosi	0.9	579	9822	196	4587	1536	1779	1529	602	25.6	22366	1.34	29970
8	24	W-honmachi	1.0	537	9751	882	4376	1774	1347	1324	464	15.9	26342	1.34	33368
9	24	W-jusanba	0.8	572	14487	297	4857	1254	1254	579	338	18.6	16072	1.34	21536
10	24	W-saikayac	0.4	684	18478	876	5968	2347	2347	1330	476	15.6	12332	1.34	16525
11	24	W-taya	1.1	59	1766	0	1174	268	229	149	79	31.7	3844	1.39	5342
12	24	W-kurusu	2.1	423	9537	136	3636	1477	2489	2018	409	55.7	53871	1.39	74881
13	26	W-kishi	2.6	206	4489	38	1627	991	1199	1707	439	37.0	49968	1.42	69103
14	26	W-nobutoki	1.6	645	9672	123	3996	1119	1872	2573	556	44.9	47440	1.36	64518
15	26	W-nakasu	2.5	1108	18630	139	8190	2268	3208	2518	1089	23.0	108572	1.29	140068
16	26	W-kobitoch	0.7	773	16674	211	5253	2348	2729	1737	489	16.3	21962	1.29	28357
17	42	W-komatsuba	2.2	948	18014	811	6791	1727	2815	1477	530	19.7	72400	1.28	92872
18	42	W-kiarider	3.4	589	10628	477	4948	1567	2111	1347	549	30.0	86520	1.33	114407
19	42	W-kemi	4.1	775	12827	384	3015	2469	4954	1686	677	22.8	132459	1.33	176171
20	42	W-bujisiro	2.1	464	8242	129	3978	1274	1795	1412	595	36.3	46738	1.33	62161
21	42	K-shimizu	4.7	478	7857	119	4186	1484	1747	1749	631	43.5	116305	1.37	159337
22	42	Kint-Sint	2.4	120	3337	100	560	535	969	481	115	69.9	16329	1.30	21228
23	424	K-tugisaya	8.6	198	278	1	314	121	159	8	8	29.2	6887	1.35	9297
24	424	K-harano	5.5	636	1432	9	673	535	450	492	41	25.8	31426	1.35	42425
25	46	W-nishi	8.0	1347	3656	52	762	324	863	410	142	24.0	60758	1.31	79693
26	46	W-	3.8	690	1878	32	599	500	691	135	75	17.8	15770	1.43	22552
27	47	K-ono	7.2	347	4081	90	3147	904	595	664	178	12.6	82069	1.43	117359
28	411	W-yamaguchi	3.9	182	2456	50	1671	468	422	442	37	32.5	24899	1.31	32817
29	411	W-sonobe	6.1	365	5096	78	915	1167	2869	407	120	18.8	88406	1.42	152237
30	411	W-ki-tuneji	8.0	205	8411	56	1065	745	3681	755	377	15.2	99476	1.43	142253
31	411	W-motokaki	5.8	1554	3464	92	727	570	1684	179	710	36.6	60669	1.31	79346
32	417	W-ki-tanosh	2.0	3196	13843	730	1151	896	1864	367	179	19.0	31693	1.43	45178
33	422	W-miyama	6.3	73	726	44	190	59	168	91	24.1	31037	1.43	14739	
34	602	W-akizuki	3.2	2721	7711	124	1215	1162	1032	717	127	30.0	41160	1.39	57212
35	602	W-terachii	3.4	224	2763	65	1969	490	425	186	59	30.0	19065	1.39	26110
36	602	W-minaaha	7.1	75	45	0	106	22	0	1	2	30.0	1111	1.26	1399
37	603	W-	4.6	1601	3652	141	777	648	5	386	62	30.0	23931	1.26	37032
38	607	W-hukiya	1.9	1703	4117	6	1165	675	706	353	72	30.0	13840	1.39	19238
39	607	W-kozaika	4.3	749	14679	244	6004	3223	2029	1156	285	30.0	111843	1.39	156462
40	607	K-kuroe	7.7	272	3311	33	4206	562	643	167	76	30.0	55674	1.39	77804
41	607	K-	0.7	347	4081	90	3147	804	595	664	178	30.0	7167	1.39	10782
42	608	K-tazuhara	11.7	302	569	3	274	108	221	29	7	30.0	12893	1.27	16120
43	614	W-funatouch	3.3	3023	7839	191	1932	1780	2083	1077	396	30.0	63741	1.39	86600
44	614	W-ooara	3.7	132	1622	60	541	542	305	94	47	30.0	11530	1.26	16277
45	634	W-kawabe	4.2	222	3078	40	1946	684	578	819	111	30.0	23038	1.26	30598
46	634	W-	5.3	29	591	152	118	153	188	319	15	30.0	34416	1.27	43709
47	637	W-nakasu	2.9	178	3068	21	2097	640	691	78	66	30.0	14557	1.26	18354
48	638	W-wakura	4.6	396	3326	196	1209	932	667	604	198	30.0	44832	1.27	57064
49	640	W-	0.2	853	1907	12	511	475	487	290	61	30.0	926	1.34	1241
50	648	W-chikkou	2.2	1928	6565	136	1864	1051	1055	1807	807	30.0	53160	1.39	73992
51	649	W-mineto	2.8	401	1291	78	278	276	173	84	37	30.0	6505	1.39	9041
52	650	W-kandori	1.2	1432	4934	94	768	502	1109	545	249	30.0	12851	1.39	17168
53	657	W-	1.2	1928	6565	136	1864	1051	1055	1807	807	30.0	26936	1.39	40305
54	658	W-	0.1	863	1907	12	511	475	487	290	61	30.0	463	1.34	624
55	679	W-	0.1	1564	3464	92	727	570	1684	179	710	30.0	1051	1.26	1325
56	680	K-	0.1	272	3311	33	4206	562	643	167	76	30.0	727	1.39	1010
57	683	K-	0.1	2721	7711	124	1215	1162	1032	717	167	30.0	1286	1.26	1788
58	686	W-	0.1	75	45	0	106	22	0	1	2	30.0	16	1.26	20
59	687	W-	0.7	123	2408	9	1841	362	403	51	44	30.0	2620	1.26	3301
60	688	W-	0.6	1452	4934	94	768	502	1109	545	249	30.0	6175	1.39	8554
61	6103	W-fukushima	3.4	262	4794	65	761	779	2470	386	159	30.0	32718	1.39	45478
62	6104	W-akizuki	9.6	1511	5064	64	939	920	1390	787	219	30.0	115551	1.26	145594
63	6105	W-ariwoto	2.8	514	8039	40	2908	1126	2248	364	207	30.0	35304	1.39	49073
64	6106	W-hanzaki	5.8	123	2408	9	1841	362	403	51	44	30.0	21709	1.26	27354
65	6106	W-hoshiya	3.9	130	153	0	59	25	17	8	1	30.0	1083	1.26	1301
66	6106	K-	1.7	123	2408	9	1841	362	403	51	44	30.0	6363	1.34	8527
67	6106	W-	11.5	272	3311	33	4206	562	643	167	76	30.0	83598	1.26	105333
68	6107	W-yoshihar	5.2	630	1878	32	599	500	691	135	75	30.0	21164	1.26	26367
69	6108	W-ido	8.9	690	1679	25	777	685	672	108	143	30.0	38888	1.26	48998
70	6109	K-asso	2.5	1006	2225	19	615	556	654	195	42	30.0	11483	1.26	14468
71	6109	W-	3.0	690	1878	32	599	500	691	135	75	30.0	12210	1.26	15385
72	6110	W-tajiri	1.7	853	1907	12	511	475	487	290	61	30.0	7974	1.26	9921
73	6140	W-tajiri	4.5	1655	4193	14	787	930	514	503	146	30.0	37446	1.26	47182
74	6159	W-iwashashi	1.4	1655	4193	14	787	930	514	503	146	30.0	11550	1.34	15611
75	6160	W-	2.2	2721	7711	124	1215	1162	1032	717	167	30.0	28297	1.39	39333
76	6165	W-nagaho	4.0	265	542	13	177	57	0	4	1	30.0	3140	1.34	4208
77	6165	W-	5.0	1601	3652	141	777	648	5	386	62	30.0	25527	1.26	32202
78	6169	W-uehara	3.3	1263	2620	110	935	631	610	407	161	30.0	23774	1.39	33324
79	6180	W-	1.8	178	3068	21	2097	640	591	78	66	30.0	9041	1.26	11392
80	6184	W-ki-tajima	2.3	178	11038	25	2972	2488	1142	2624	307	30.0	76233	1.31	99343
81	6199	W-	1.6	1265	2620	110	935	631	610	407	161	30.0	11824	1.27	14762

(unit: \* number, \*\* g/day)

### 3. 結果及び考察

#### 1) 窒素酸化物の推移

Figure 1., Figure 2. にNO, NO<sub>2</sub>の局別年平均  
値の経年変化を, Figure 3. にNO<sub>2</sub>の局別年98%

値の経年変化を示した。これらによるとNOはや  
や減少傾向を示す局もあるが, NO<sub>2</sub>は横ばい傾向  
である。

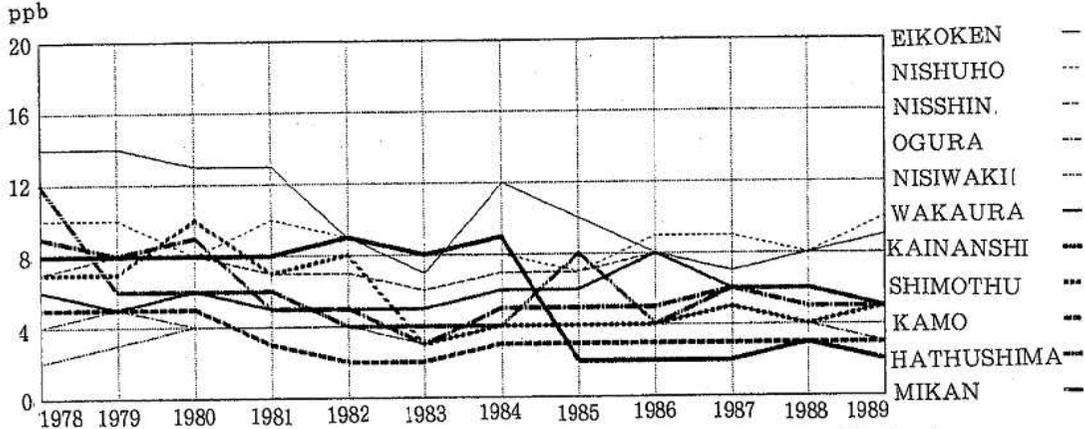


Figure 1. The time course of the mean value of nitrogen monoxide density

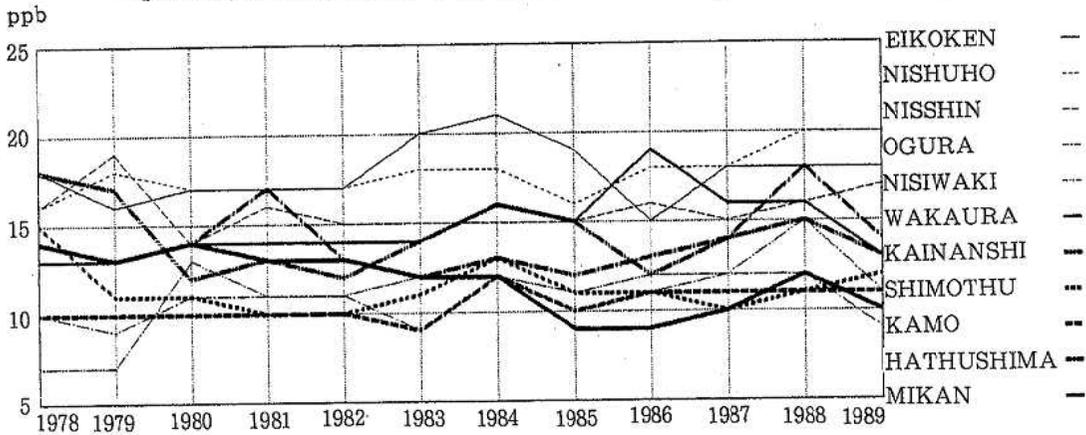


Figure 2. The time course of the mean value of nitrogen dioxide density

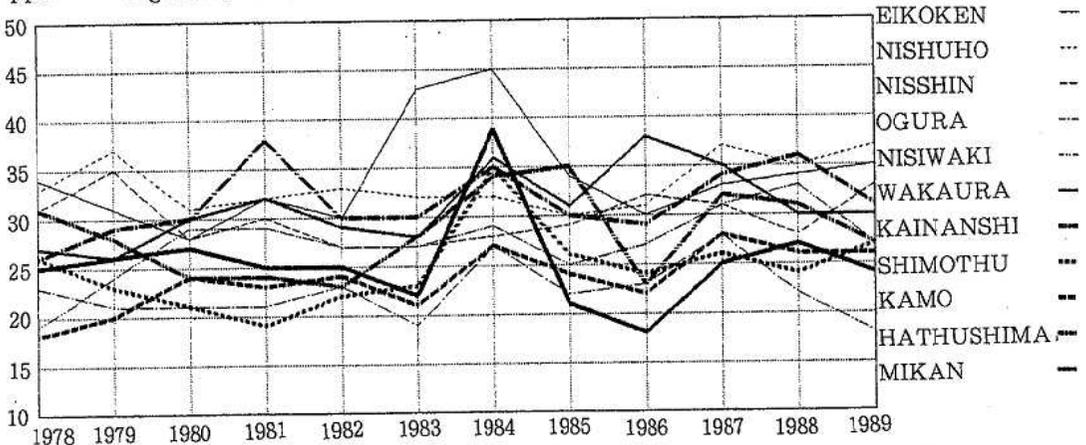


Figure 3. The time course of the 98%-value of nitrogen dioxide density

これをさらに詳しく検討するために、それらの局の2箇月毎の平均値の経年変化をFigure 4. ~ Figure 6. に示した。これよりNOは12月-1月

を除きやや減少傾向, NO<sub>2</sub>はどの月も横ばい傾向を示している。

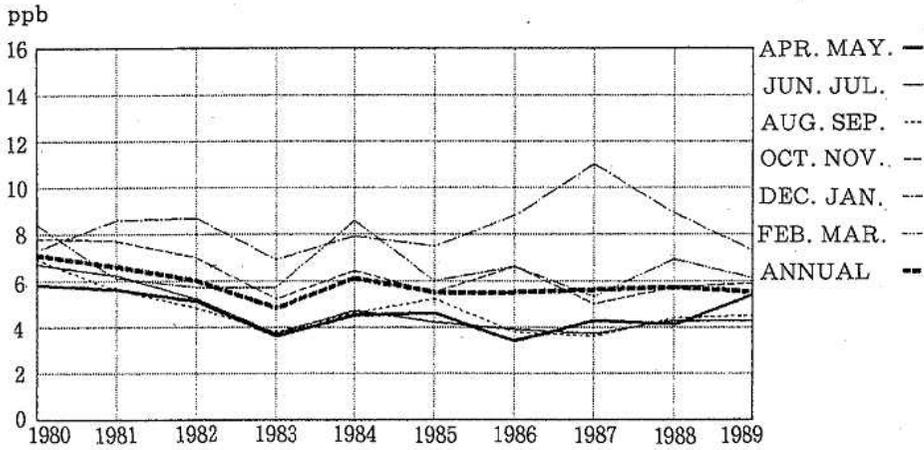


Figure 4. The time course of the mean density of nitrogen monoxide at two months interval

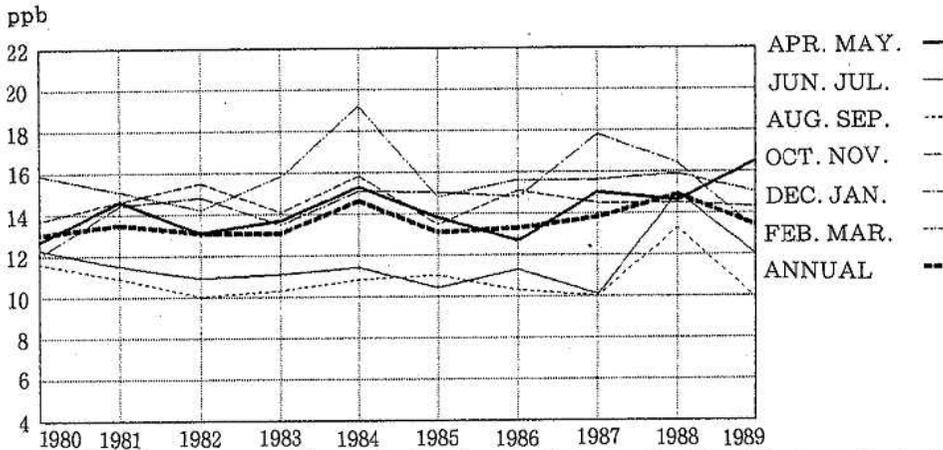


Figure 5. The time course of the mean density of nitrogen dioxide at two months interval

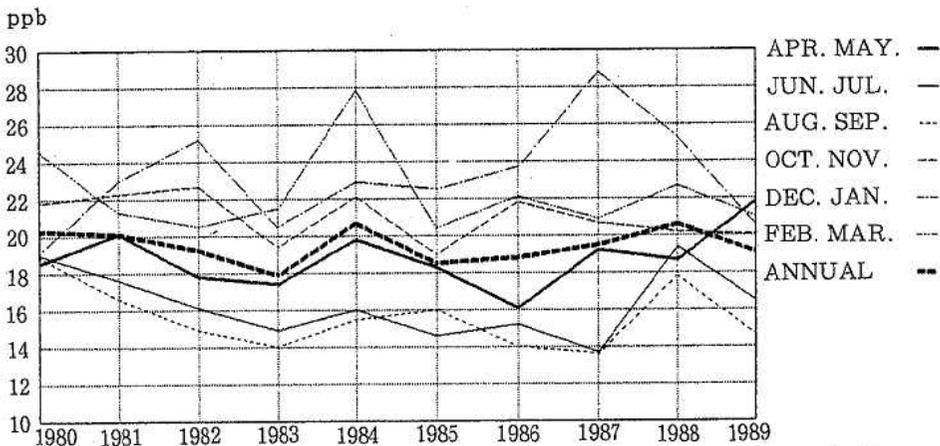


Figure 6. The time course of the mean density of nitrogen oxide at two months interval

次に局平均値の経月変化を年度別にFigure 7. ~Figure 9. に示した。これを見るとNOとNO<sub>2</sub>で傾向がやや異なる事がわかる。NOは冬期に高くなり、春、夏、秋とあまり変化がないが、NO<sub>2</sub>は

夏期が一番低く冬期が高いという傾向があることである。これは、夏期はNO<sub>x</sub>が光化学反応に強く関与するためと考えられる。

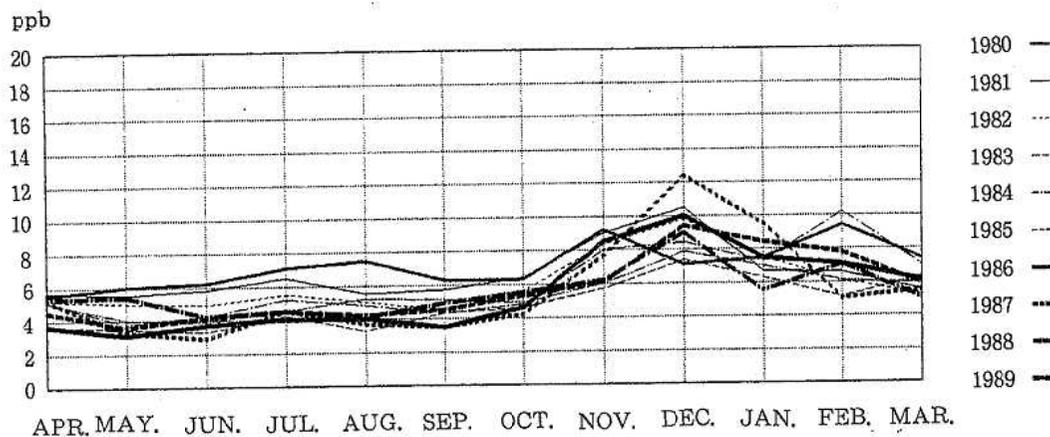


Figure 7. The density of nitrogen monoxide at each month

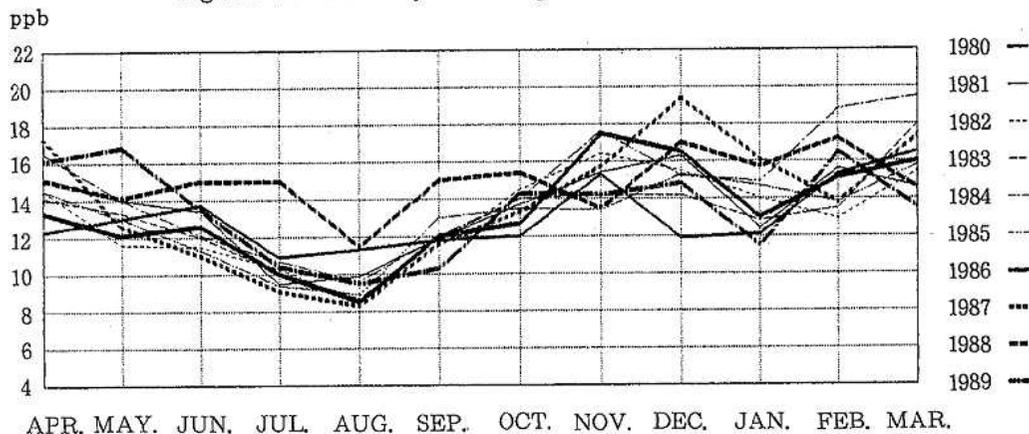


Figure 8. The density of nitrogen dioxide at each month

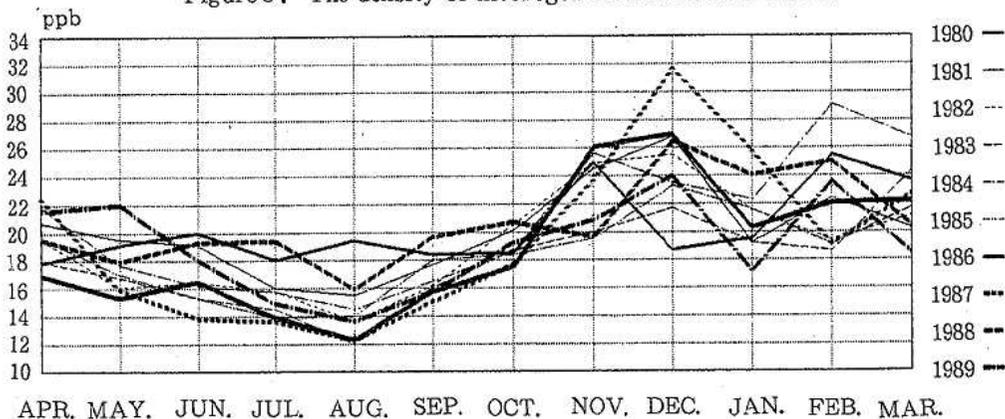


Figure 9. The density of nitrogen oxide at each month

つぎに1989年度の曜日別濃度をFigure10. に示した。これは日曜日が一番低く金曜日が一番高く

なっているが、その要因は産業活動と自動車の両方によるものと推察される。

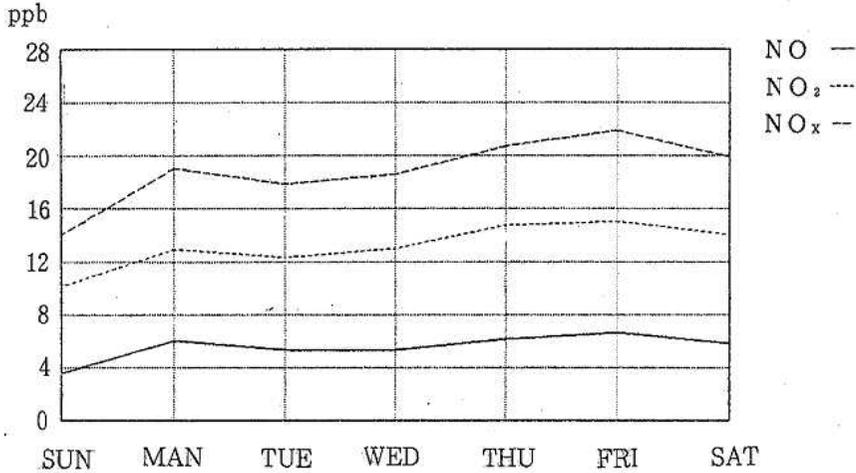


Figure10. The density of nitorogen oxide at week day (1989)

つぎに1989年度の風向風速別濃度をFigure11. ~Figure14. に示した。これより、各地点とも幹

線道路からの風の吹く時に濃度が高くなっており、自動車の影響が強いことがうかがわれる。

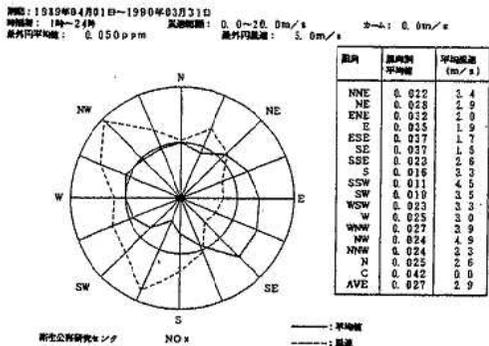
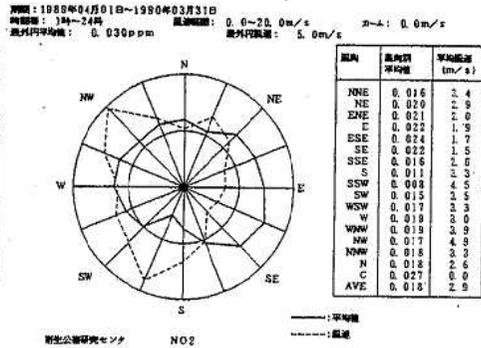
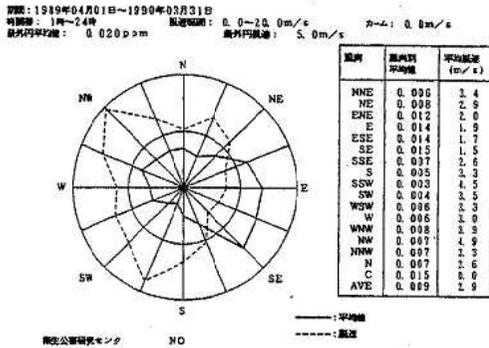


Figure11. The density of Nitrogen Oxide due to wind direction (Eikoken)

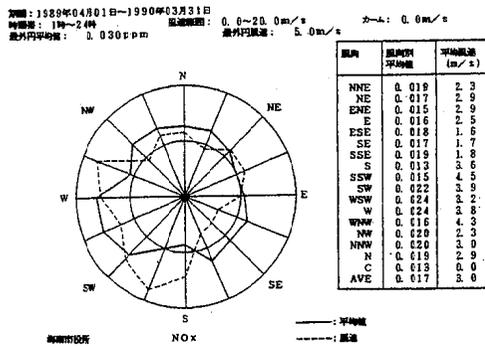
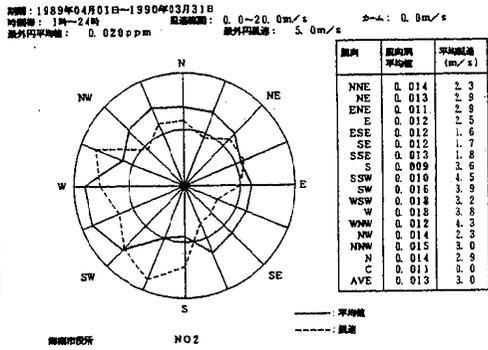
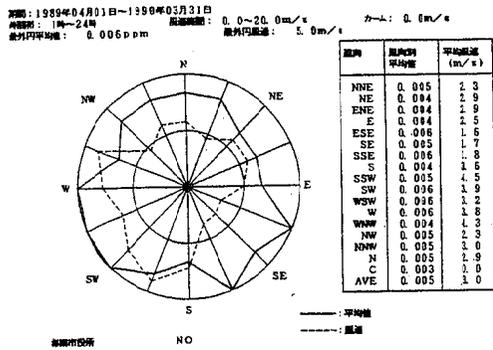


Figure12. The density of Nitrogen Oxide due to wind deirection (Kainanshi)

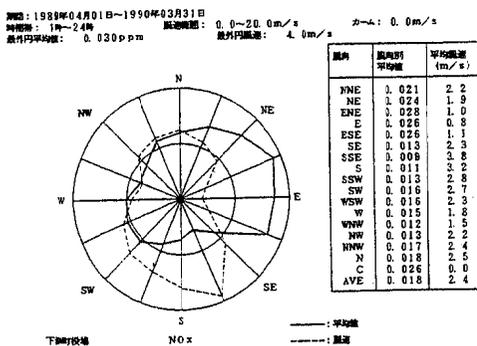
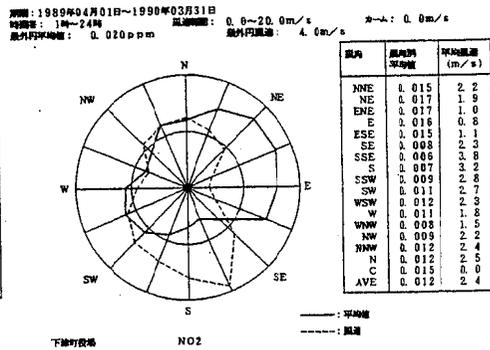
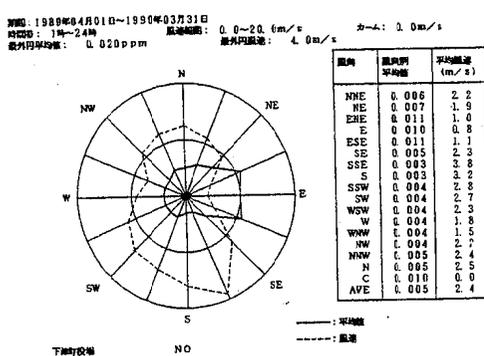


Figure13. The density of Nitrogen Oxide due to wind deirection (Shimothucho)

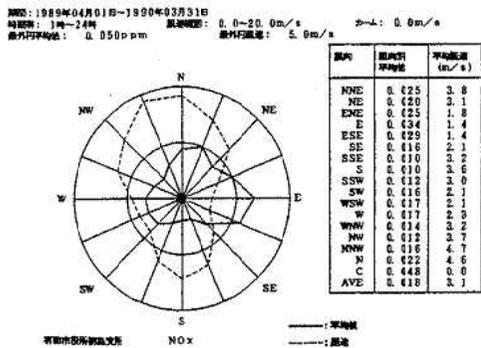
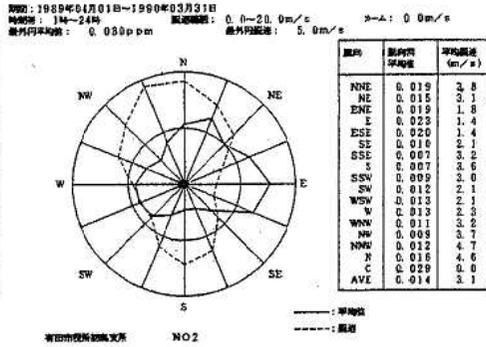
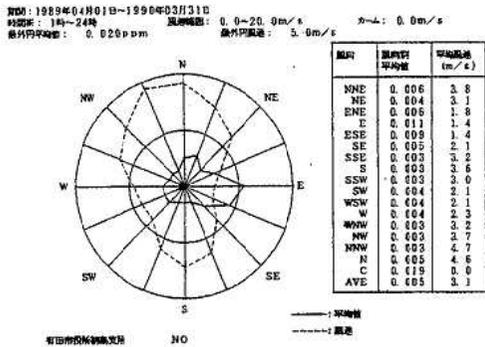


Figure14. The density of Nitrogen Oxide due to wind direction (Hatusima)

以上のようにNO<sub>x</sub>濃度は産業活動, 特に自動車による影響が大きいものと思われる。

2) 自動車交通量の推移

交通量の経年変化をFigure15. に, 交通量の曜

日変化をFigure16. に示した。これらにより経年変化は微増, 曜日は土曜に多く日曜に少ない傾向があり, NO<sub>x</sub>濃度と交通量はやや傾向の異なる変化を示している。

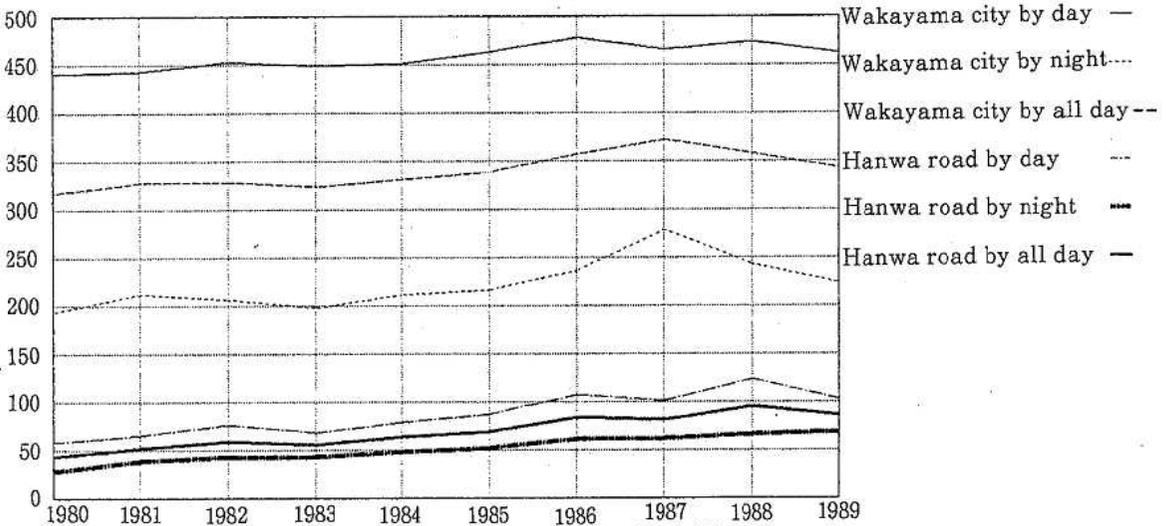


Figure15. The time course of traffic volume

Number/10min.

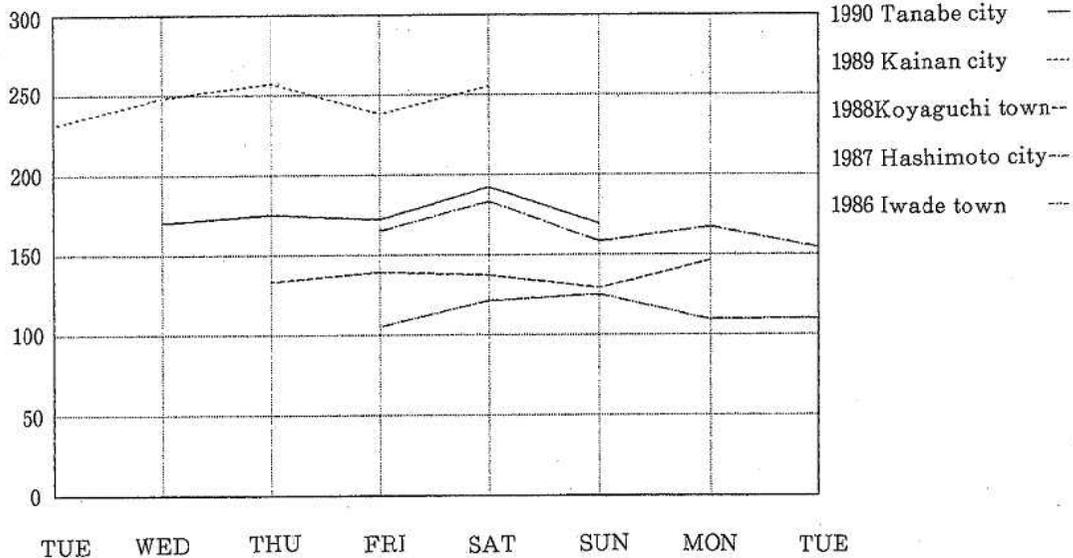


Figure16. The traffic volume at each week day

### 3) 自動車による窒素酸化物排出量

Figure17. のように排出量を算定した和歌山・海南地区をメッシュ化するとメッシュごとの排出量はFigure18. に示すとおりである。これを

Figure19. の1980年度のデータと比較すると、地点により増加しているところもあるが、減少している地点が多くなっている。

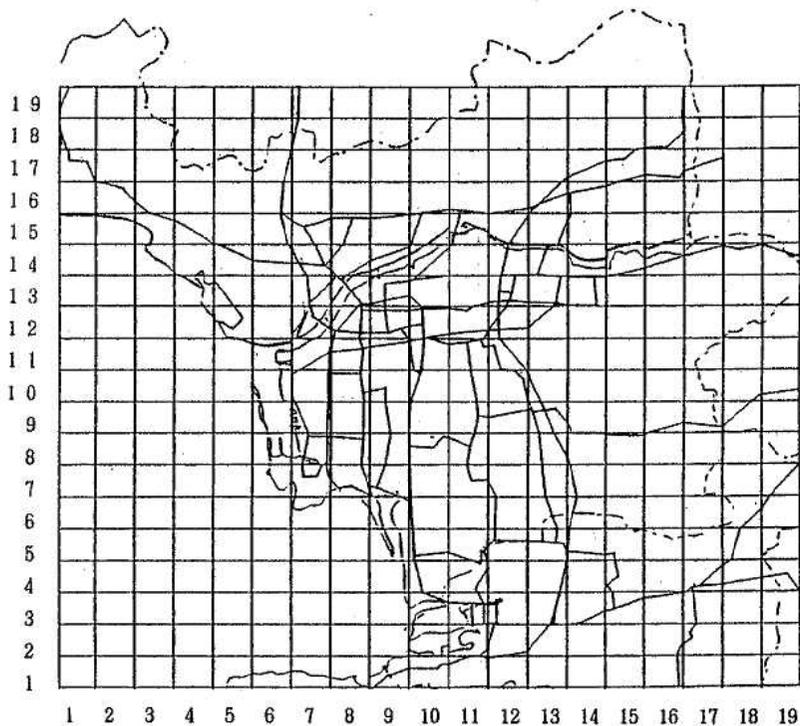


Figure17. The mesh map of Wakayama-city and Kainan-city

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
19	137	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1352	442	0	0
18	125	0	0	0	0	0	777	0	0	0	0	0	0	0	0	2298	442	0	0
17	1064	0	0	270	0	1294	0	0	0	0	0	0	405	1622	1988	930	589	0	0
16	0	866	333	646	639	1737	0	0	0	906	1076	906	2528	704	122	725	369	0	0
15	0	0	600	1845	0	2548	2187	627	906	1084	1409	1957	507	532	510	712	0	0	0
14	0	0	0	0	1501	1663	4207	1395	783	1168	85	1487	730	43	2131	2474	2113	2412	1862
13	0	0	0	0	0	0	2932	2760	2865	2083	1964	5045	2860	1931	763	310	299	0	0
12	0	0	0	0	0	204	2728	5838	2662	1311	1218	3444	776	562	244	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	2943	3948	958	1549	1556	1469	0	0	446	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	1635	2109	318	2345	739	468	943	0	446	0	0	97	533
9	0	0	0	0	0	0	430	1721	1761	58	1102	554	1909	97	447	533	533	436	0
8	0	0	0	0	0	0	211	2380	1761	313	420	886	1143	1021	533	10	0	0	0
7	0	0	0	0	0	731	878	1768	1820	1791	250	150	980	2183	80	14	0	0	451
6	0	0	0	0	0	0	604	0	164	1677	0	250	917	1389	349	0	12	199	113
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2966	693	970	1409	1281	518	0	0	387	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2092	933	268	1903	0	519	107	857	819	238
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1674	3785	1244	2511	907	967	847	53	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	944	2582	813	0	74	16	42	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	1651	1981	1794	129	0	0	74	53	0	0	0

[10<sup>-2</sup> Nm<sup>3</sup>/day]

Figure18. The exhaust quantity of nitrogen oxide at each mesh (1988)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
19	197	0	0	0	0	0	3062	0	0	0	0	0	0	0	0	950	0	0	0
18	180	0	0	0	0	0	3219	0	0	0	0	0	0	0	225	1800	0	0	0
17	351	18	0	0	0	3062	0	0	0	0	0	200	1250	1904	1531	1389	0	0	0
16	0	299	152	594	781	3578	0	0	0	666	1436	1645	2572	2082	482	0	0	0	0
15	0	0	158	542	18	1957	690	397	321	537	584	1000	1080	244	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	285	604	2699	737	590	780	73	3047	2038	0	1551	2041	1919	1919	1959
13	0	0	0	0	0	0	4033	4551	4338	2871	2954	4107	2222	2215	327	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	332	4341	9499	5416	5563	3371	2349	881	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	4129	5571	1589	3043	2939	1568	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	2113	2637	3726	937	1785	1798	961	406	0	0	0	0	215	809
9	0	0	0	0	0	0	3934	1833	2024	531	1635	1524	1851	528	0	726	809	792	0
8	0	0	0	0	0	0	3349	4222	1041	2428	1261	0	840	467	756	99	0	0	0
7	0	0	0	0	0	674	2762	3822	4223	1573	410	296	578	309	0	0	0	0	292
6	0	0	0	0	0	0	892	0	862	2853	0	410	609	301	0	0	0	181	111
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3349	1054	1193	1842	744	203	0	0	222	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2064	780	1031	447	0	497	0	1097	762	695
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2083	4650	663	1444	1160	1715	1731	228	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1058	2379	356	0	0	70	144	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	2296	2248	1446	125	0	0	0	166	0	0	0

[10<sup>-2</sup> Nm<sup>3</sup>/day]

Figure19. The exhaust quantity of nitrogen oxide at each mesh (1980)

これらの幹線道路の総排出量は4.39t/日となり、これに1980年度の調査<sup>2)</sup>を参考にして細街路の交通量の割合を全体の2割とすると自動車による窒素酸化物の排出量は、2,003t/年、11.34Nm<sup>3</sup>/hとなる。

#### 4. ま と め

和歌山県における窒素酸化物濃度は環境基準を満足し、経年変化は横ばい傾向である。

1988年度の自動車による和歌山・海南地域の窒素酸化物の排出量は、約2000t/年と推定され、1980年度と比べるとかなり減少している。固定発

生源を含む推定総排出量<sup>3)4)</sup>は、Table10. のとおりであり、やはり減少している。

Table10. The exhaust quantity of Nitrogen Oxide  
(Nm<sup>3</sup>/h)

	1978	1982	1988	*1992	*1999
factory and office	1070	669	506	849	850
automobile	276	194	111	54	65
total	1346	863	617	903	915

\*: estimate<sup>5)</sup>

自動車による環境濃度への寄与は、かなりなものと予想されるが、排出量が減少しているにもかかわらず、環境濃度が横ばい状態であることの原因追求と、排出量より濃度予測を行うことを今後の検討課題とする。

## 文 献

- 1) 近畿地方建設局道路計画第二課：昭和63年全国道路交通情勢調査
- 2) 和歌山県：和歌山県下における大気汚染現況調査報告書 昭和59年3月
- 3) 和歌山県：和歌山地方公害防止計画 昭和56年3月
- 4) 和歌山県：公害防止計画実施状況等調査報告書〔和歌山地域〕 昭和60年1月
- 5) 和歌山県：和歌山県における汚染・汚濁物質の将来排出量算定調査報告書 昭和60年3月

## 和歌山県のアサガオ被害調査について

蓬臺和紀・大谷一夫・勝山 健\*  
坂本義継\*\*・坂本明弘

### Studies on the Influence of Photochemical Air Pollutant on Morning Glory

Kazuki Houdai, Kazuo Ohtani,  
Ken Katuyama, Yoshitugu Sakamoto  
and Akihiro Sakamoto

#### はじめに

環境庁委託調査として、光化学オキシダントによる植物被害実態調査が昭和61年度から平成2年度まで近畿瀬戸内地域（滋賀県，京都府，大阪府，兵庫県，岡山県，和歌山県，奈良県，徳島県，香川県）において実施された。

この調査はアサガオの被害実態及び被害程度の年次的な変化を把握し，光化学大気汚染対策に資することを目的とした。

今回，当センターで実施した調査結果についてまとめたので報告する。

#### 調査の概要

##### 1. 調査対象植物

調査対象植物はアサガオとし，品種はスカーレットオハラを用いた。

##### 2. 調査時期

アサガオの播種は5月下旬に行い，6月下旬に各調査地点に移植し，7月1日～7月31日の間の被害状況を調査した。

##### 3. 調査方法

調査方法及び調査記載要領は環境庁委託業務結果報告書<sup>2)-6)</sup>（昭和61年度～平成2年度）のとおり。

#### 4. 調査地点

アサガオ被害調査地点及び対象オキシダント測定地点を図1に示した。

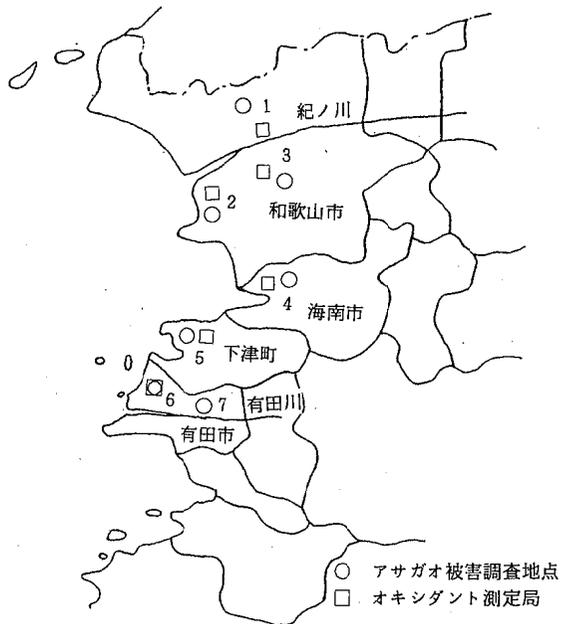


図1. 調査地点及び測定局

## 結 果 と 考 察

表1 アサガオ被害調査結果及びオキシダント濃度集計表

年 度	地 点 番 号	草 丈 (cm)	全 葉 数 (枚)	現 存 葉 数 (枚)	被 害 葉 数 (枚)	被 害 葉 率 (%)	累 計 被 害 率 (%)	平 均 被 害 率 (%)	被 害 面 積 率 (%)	最 大 被 害 率 (%)	葉 の 面 積 率 (%)	オ キ シ ダ ン ド ー ス (ppb·hr)	オ キ シ ダ ン 最 高 値 (ppb)	調 査 日 (7月)
昭和 61 年度	1	363	32.3	32.0	12.3	38	435	35	14	100	5330	5330	50	30
	2	330	25.7	25.7	16.0	62	1172	73	46	100	7720	7720	60	30
	3	499	40.7	40.7	13.3	33	147	11	4	30	5490	5490	50	30
	4	300	36.0	36.0	0.0	0	0	0	0	0	10140	10140	90	30
	5	270	28.3	28.3	16.0	57	517	32	18	100	9690	9690	80	30
	6	300	33.0	33.0	0.0	0	0	0	0	0	9690	9690	80	30
	7	372	38.0	38.0	0.0	0	0	0	0	0	9690	9690	80	30
平 均		348	33.4	33.4	8.2	27	324	22	12	47	8250	8250	70	
昭和 62 年度	1	286	26.0	26.0	2.0	8	27	14	1	20	6123	6123	58	30
	2	113	15.0	15.0	3.0	20	125	42	8	90	14359	14359	129	30
	3	343	32.0	32.0	6.0	19	48	8	2	20	15998	15998	105	30
	4	270	25.0	25.0	0.0	0	0	0	0	0	17109	17109	130	30
	5	208	22.0	22.0	2.0	9	13	7	1	20	18697	18697	143	30
	6	192	25.0	24.0	5.0	21	80	16	3	40	13937	13937	131	30
	7	147	24.0	24.0	0.0	0	0	0	0	0	13937	13937	131	30
平 均		223	24.1	24.0	2.6	11	42	12	2	27	14309	14309	118	
昭和 63 年度	1	125	17.0	17.0	0.3	2	7	23	0	20	9806	9806	85	29
	2	142	20.3	20.3	2.7	13	62	23	3	70	8120	8120	73	29
	3	303	27.7	27.7	2.7	10	50	19	2	60	7407	7407	73	29
	4	213	27.3	27.3	0.3	1	7	23	0	20	9953	9953	80	29
	5	126	15.7	15.7	4.3	27	247	57	16	90	11444	11444	94	29
	6	103	19.7	19.7	3.0	15	158	53	8	80	10704	10704	83	29
	7	93	17.0	17.0	0.0	0	0	0	0	0	10704	10704	83	29
平 均		158	20.7	20.7	1.9	10	76	28	4	49	9734	9734	82	
平成 元 年 度	1	7	3.0	3.0	0.0	0	0	0	0	0	5726	5726	78	31
	2	51	8.7	8.7	0.0	0	0	0	0	0	9014	9014	107	31
	3	50	9.3	9.3	0.3	3	20	67	2	60	5745	5745	62	31
	4	21	7.7	7.7	0.0	0	0	0	0	0	10881	10881	102	31
	5	67	10.0	10.0	0.0	0	0	0	0	0	9857	9857	91	31
	6	15	7.0	7.0	0.0	0	0	0	0	0	8398	8398	79	31
	7	61	10.0	10.0	0.0	0	0	0	0	0	8398	8398	79	31
平 均		39	8.0	8.0	0.0	0	3	10	0	9	8288	8288	85	
平成 2 年 度	1	260	26.3	26.3	3.0	11	51	17	2	70	10107	10107	103	31
	2	407	41.3	40.7	22.7	56	1423	63	35	100	7573	7573	71	31
	3	122	19.0	19.0	6.3	33	382	61	20	90	7937	7937	90	31
	4	220	27.7	27.7	0.0	0	0	0	0	0	8940	8940	102	31
	5	271	31.0	30.3	2.7	9	160	59	5	90	11178	11178	94	31
	6	186	23.0	22.0	0.0	0	0	0	0	0	11399	11399	102	31
	7	239	31.0	29.7	1.3	4	15	12	1	20	11399	11399	102	31
平 均		244	28.5	28.0	5.1	16	290	30	9	53	9790	9790	95	

平均被害面積率：累計被害面積／被害葉数

被害面積率：累計被害面積／現存葉数

アサガオ被害調査結果及びオキシダント濃度を表1に示した。数値は1地点につき3株を調査し、それらの平均値で示した。(オキシダントドース、オキシダント最高値、調査日を除く)

草丈の経年変化を図2に示した。平均値で、61年度が最も高く348cm、元年度が最も低く39cmであった。元年度の生長が悪かった理由としては発芽率が低く、また、発芽後の苗も弱々しく、さら

に7月の降水量が平年に比べ非常に少なかったこと等が考えられる。特に№1, 4, 6の地点は砂地、若しくはそれに類似した地質のため、水分が

相当不足したことも一因であろうと思われる。地点別の経年変化についても、平均値のそれと概ね同様の傾向が見られた。

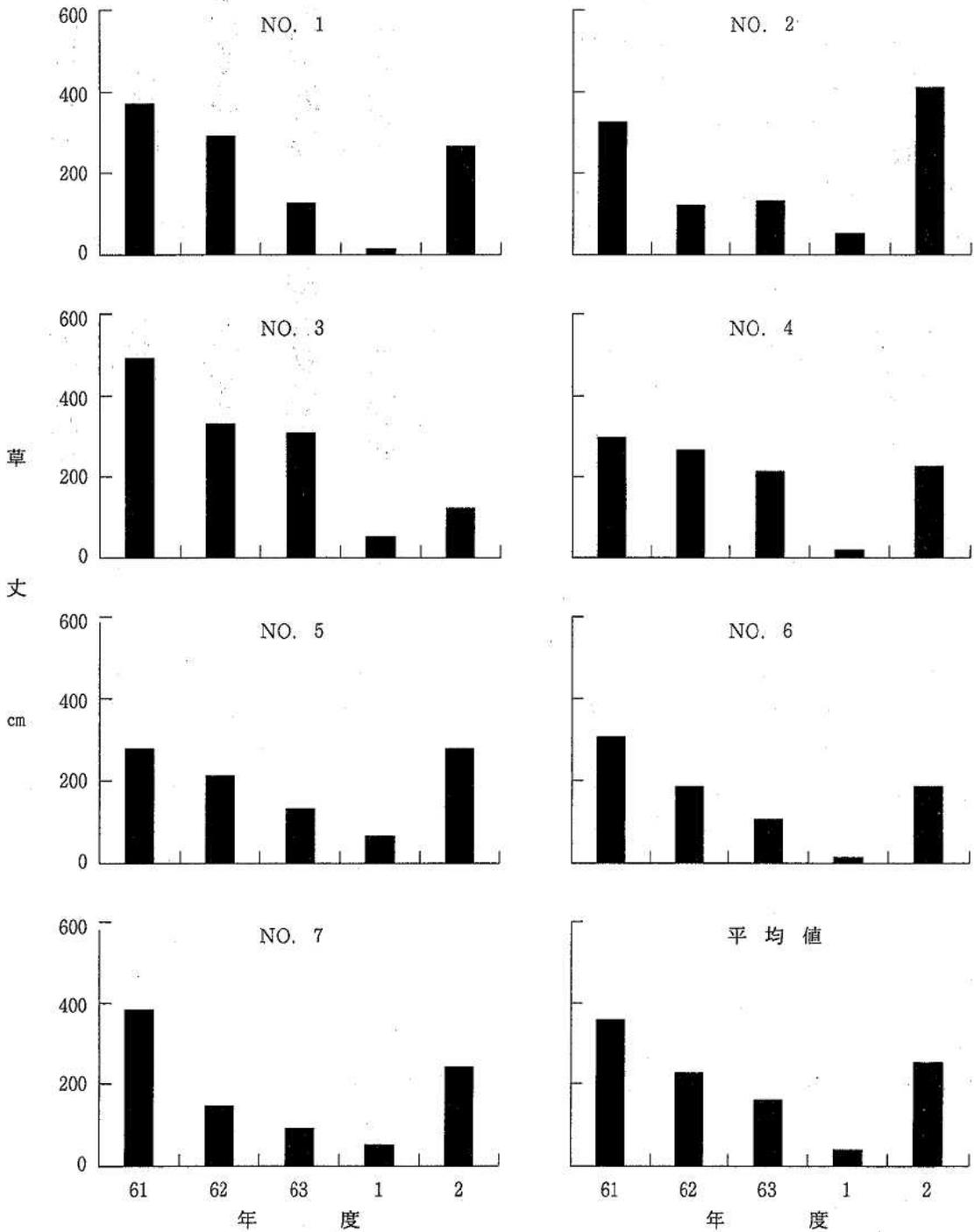


図2 草丈の経年変化

各年度の地点別被害発生状況を表2に示した。地点別ではNo.1, 2, 5の地点は元年度を除き全年度で被害が認められた。No.4は63年度, No.7は2年度, No.6は, 62, 63年度に, また, No.3の地点では全年度とも被害が認められた。年度別について見ると61年度が4地点, 62年度, 2年度が5地点, 63年度は6地点で被害が見られた。元年度は1地点のみ被害が見られただけであったが, これは全地点とも草丈が100cm以下と非常に生長が悪かったため, 被害が出にくかったと思われる。

表2 被害発生状況

年度	アサガオ被害調査地点						
	1	2	3	4	5	6	7
61	○	○	○		○		
62	○	○	○		○	○	
63	○	○	○	○	○	○	
元			○				
2	○	○	○		○		○

○は被害有り

オキシダントドースは, 7月のオキシダント濃度の合計値(9時~18時)を示し, オキシダント最高値については7月のオキシダント濃度の最高値を示した。また, それらの平均値の経年変化を図3に示した。オキシダントドースは62年度が最も多く14,309ppb・hr, 61年度が最も少なく8,250ppb・hrであり, オキシダント最高値についても62年度が最も高く118ppb, 61年度が最も低く70ppbであった。また, 62年度を除く他の年度は全て, オキシダントドースは10,000ppb・hr以下, オキシダント最高値は100ppb以下であった。

年度別による平均被害面積率, 被害面積率の分布状況を図4, 図5に, オキシダントドース, オキシダント最高値分布図を図6, 図7に示した。

平均被害面積率は, 昭和61年度, 平成元年度, 平成2年度に和歌山市で61~80%の高い地域がみられた。平成元年度は1地点(No.3)のみ高い所があったものの全体的には被害の少ない年度であ

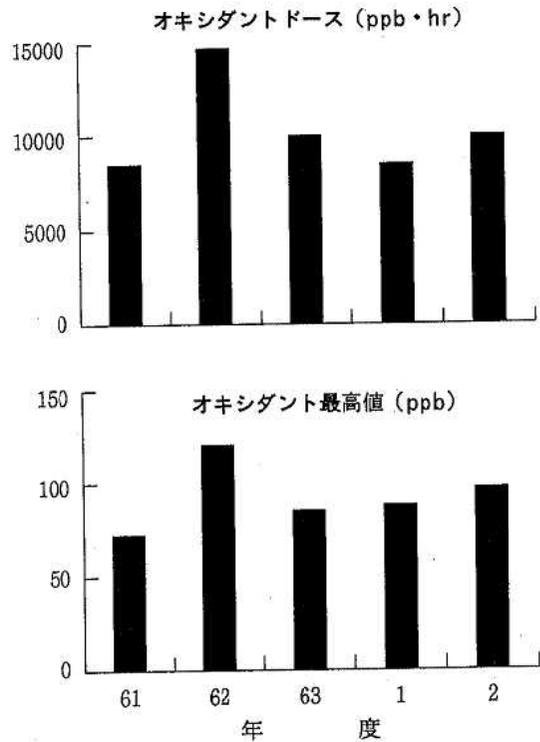


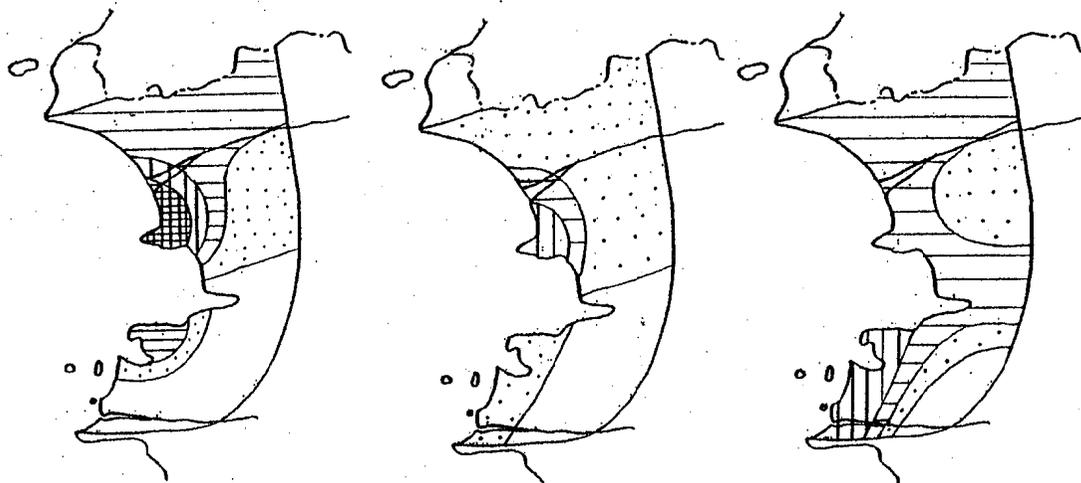
図3 オキシダント経年変化

た。しかしこのことについては, 先に述べたように, 草丈の生長が悪かったことが原因と思われる。昭和61, 62年度, 平成元年度は和歌山市の一部で, 昭和63年度は下津町, 有田市の一部で, 平成2年度は和歌山市, 下津町の一部で41~60%の地域がみられた。

被害面積率は, 昭和61年度, 平成2年度に和歌山市南西部で30%を超える高い地域がみられた。昭和62年度から平成元年度の間は, 昭和63年度に下津町の一部で11~20%の地域があったものの, その他は10%以下であった。

次に, オキシダントドースは, 昭和62年度に和歌山市中央部から南部にかけて及び海南市, 下津町の全域に14,000ppb・hr以上の高い地域がみられた。10,000~13,999ppb・hrの地域は, 全年度とも一部の地域でみられた。また, 昭和61年度と平成元年度は全く同じ分布パターンであった。

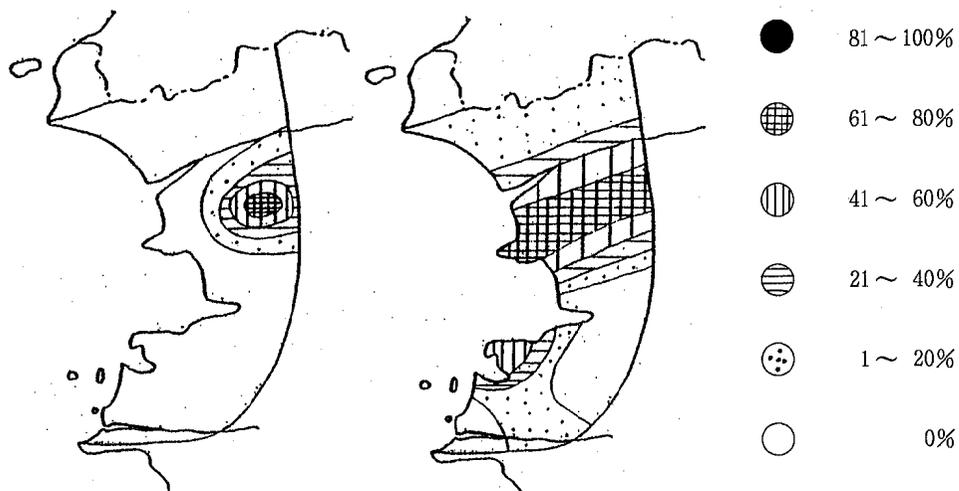
オキシダント最高値は, 昭和62年度に和歌山市



昭和 61年度

昭和 62年度

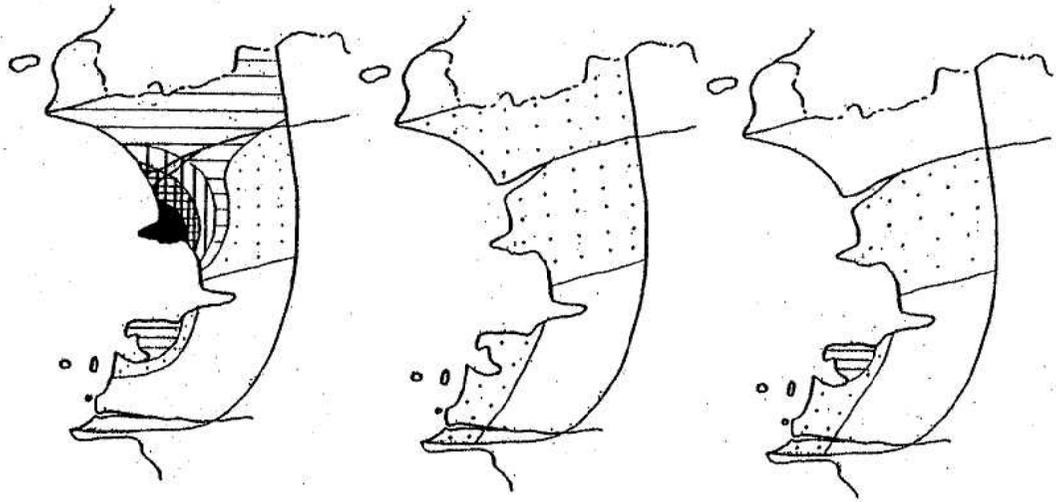
昭和 63年度



平成元年度

平成 2 年度

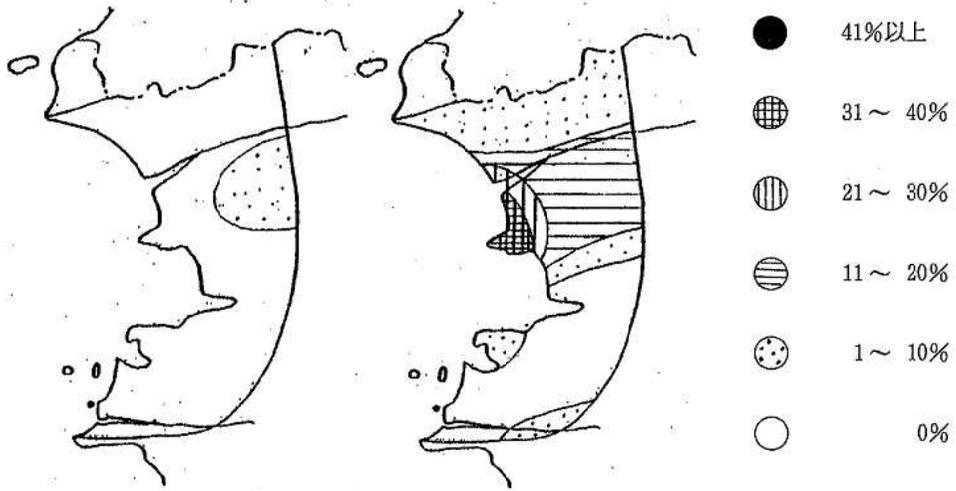
图4 平均被害面積率分布图



昭和 61年度

昭和 62年度

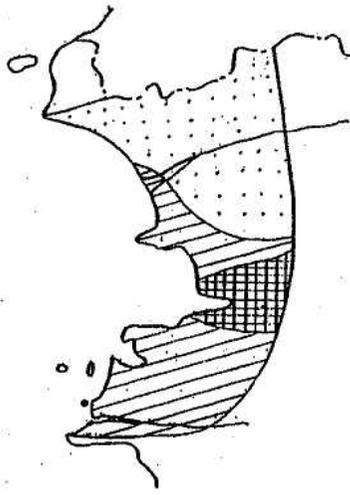
昭和 63年度



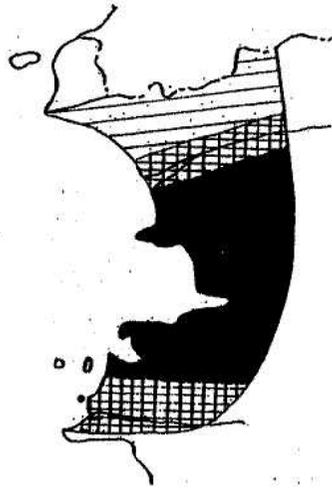
平成元年度

平成 2 年度

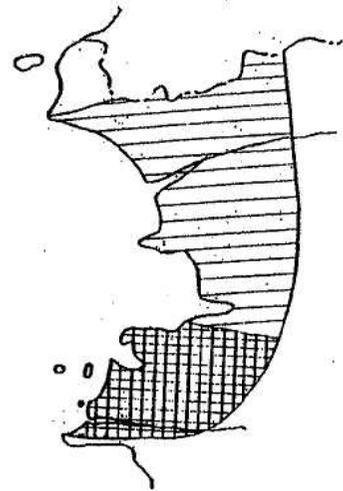
图5 被害面積率分布图



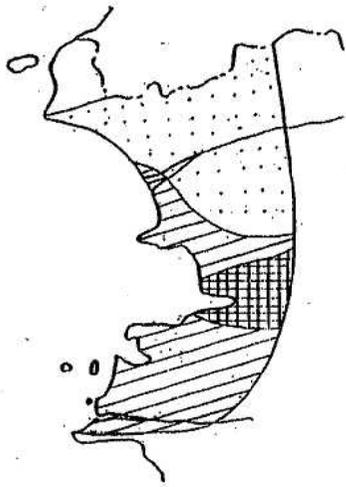
昭和 61年度



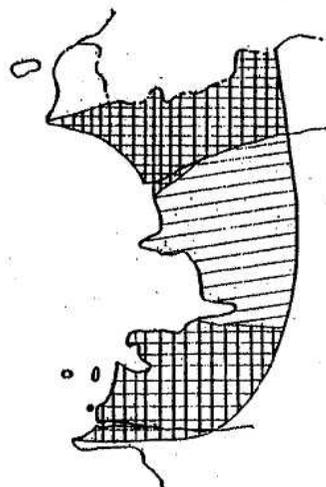
昭和 62年度



昭和 63年度



平成元年度



平成 2 年度

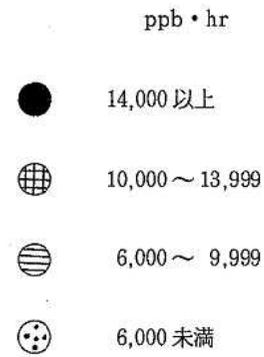
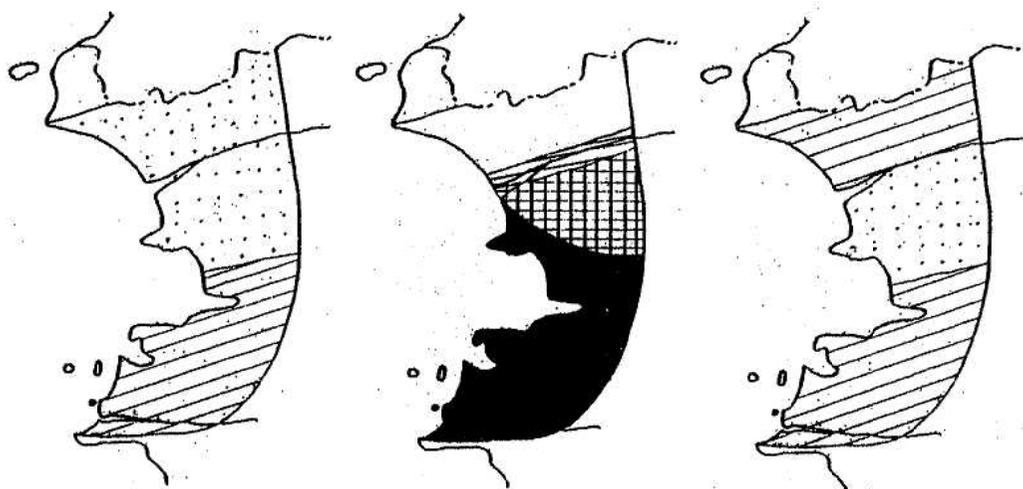


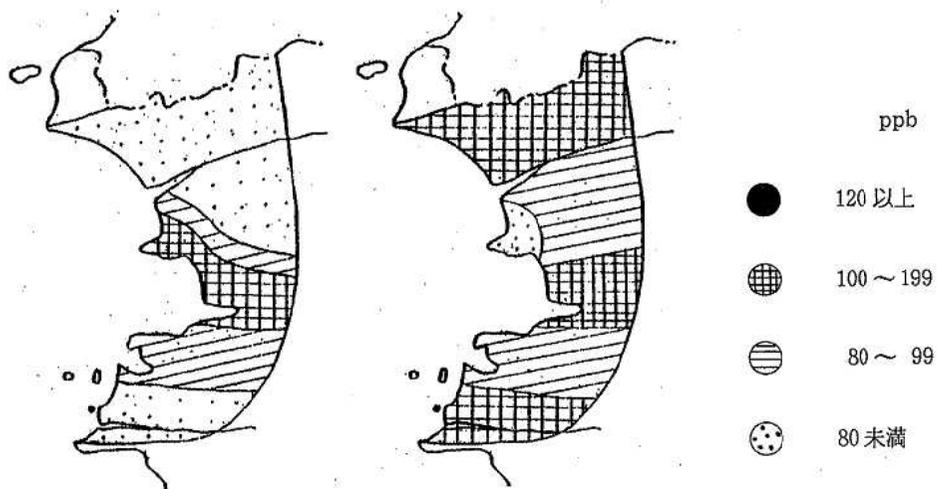
図 6 オキシダントドース分布図



昭和 61年度

昭和 62年度

昭和 63年度



平成元年度

平成 2 年度

図 7 オキシダント最高値分布図

の一部及び海南市，下津町，有田市の全域で120 ppb以上の高濃度の分布がみられた。100～119ppbの地域は，昭和62年度に和歌山市の一部で，平成元年度に和歌山市，海南市の一部で，平成2年度に和歌山市の一部，海南市，有田市の全域でみられた。また，昭和61年度，63年度は全地域とも100ppb未満であった。

次に，アサガオ被害（平均被害面積率・被害面積率）分布図とオキシダント値（オキシダントドース・オキシダント最高値）分布図とを比較したが，各年度ともあまり良い一致はみられなかった。また，アサガオ被害とオキシダント値の関係をみるため，各項目間の相関係数を求めたものの（表3に示す），いずれの関係においても有意な相関は認められなかった。

しかし，関東地域，近畿瀬戸内地域の調査結果等からは，相関が認められている<sup>1)6)</sup>事から，試料数が多くなれば相関係数は高くなるものと思われる。

表3 アサガオ被害とオキシダント値の関係

オキシダント値	アサガオ被害	
	平均被害面積率	被害面積率
オキシダントドース	0.228	0.224
オキシダント最高値	0.300	0.308

数値は相関係数，試料数は35

## 文 献

- 1) 関東地方公害対策推進本部大気汚染部会，一都三県公害防止協議会：関東地方における光化学オキシダント汚染と植物被害に関する研究，1984
- 2) 財団法人 日本公衆衛生協会：環境庁委託業務結果報告書，昭和61年度
- 3) 財団法人 日本公衆衛生協会：環境庁委託業務結果報告書，昭和62年度
- 4) 財団法人 日本公衆衛生協会：環境庁委託業務結果報告書，昭和63年度
- 5) 財団法人 日本公衆衛生協会：環境庁委託業務結果報告書，平成元年度
- 6) 財団法人 日本公衆衛生協会：環境庁委託業務結果報告書，平成2年度

## 二川ダムの水質調査結果について (1981年-1990年)

田中 正・山本康司・島田美昭・上平修司・森 喜博  
小山武信・坂本 正・大谷 寛\*・勝山健\*\*

## Studies on Watre Quality in the Futagawa Dam (1981-1990)

Tadashi Tanaka, Kohji Yamamoto, Yoshiaki Shimada,  
Shuji Uehira, Yoshihiro Mori, Takenobu Koyama,  
Tadashi Sakamoto, Hiroshi Ohtani\* and  
Ken Katuyama\*\*

Key words : Manmade-Dam, quality of water, red tide

### はじめに

淡水湖における赤潮，アオコ等の異常発生による被害が社会問題化し，これらの防止対策として「環境基準の設定」(昭和46年)，窒素・隣に係る環境基準の設定」(昭和57年)，更に「湖沼水質保全特別措置法」の公布(昭和59年)等の湖沼に関する施策が進められている。

山間部にある二川ダムにおいても，人間活動による影響は小さいが自然現象(大雨・土砂くずれ等)およびダムの老齢化により，富栄養化の進行が懸念される。

私たちは，富栄養化に伴う水質保全上の実態を把握するために，水質およびプランクトン類について1981年から調査を開始し，若干の知見を得たので報告する。

### 調査方法

#### 1. 調査地点

調査地点は，Figure 1. に示す流入水 (Infl  
水質環境部 \* 微生物 \*\* 新宮保健所

ow-water)，湖内測定地点 (No. 2)，放流水 (Outflow-Water) の計3測定地点である。

なお，二川ダムは，有田川中流の山間部にある，発電，洪水調節等の機能を有する多目的ダムで，流域面積228.8km<sup>2</sup>，有効貯水量19,200m<sup>3</sup>，流域人口8,800人，流域の工場・事業場数26で，1967年に湛水開始している。

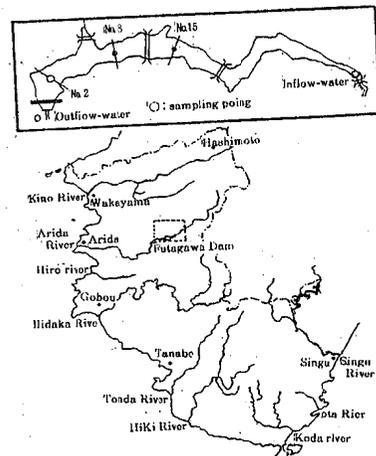


Figure 1. The map of sampling point

## 2. 調査方法

### 1) 検体採取および調査時期

検体採取は、ダム貯水池水質調査要領<sup>1)</sup>に基づき、水面下0.3mの表層をRIGOSHA製バント式採水器を用いた。

また、プランクトンの材料採取は、RIGOSHA製の北原式定量プランクトンネット、網目日本規格NXX25バケツ25mlにより水深10mまで縦引きを行い試料とした。

調査時期は、1981年～1990年の間で、調査回数は、原則として水温、DO、T-N、T-Pを、毎月一回、PH、COD、BODを、年4回実施した。

プランクトン調査は、1981年に年4回実施した。

### 2) 分析方法

分析方法は、湖沼環境調査指針<sup>2)</sup>に基づく方法を用いた。

水温およびDOは、セントラル科学DOX-5:UC-2型を用い現場で測定した。

プランクトン種の分類は、「日本淡水プランクトン図鑑」<sup>3)</sup>、「珪藻の生物学」<sup>4)</sup>、「海洋湖沼プランクトン実検法」<sup>5)</sup>等により分類した。

## 結果と考察

### 1. 水質調査結果

1981年～1990年の水質調査結果は、Table 1. およびFigure 2.～8. に示した。

#### 1) 水温

流入水、No. 2、放流水の水温は、最大値、最小値、平均値ともに10年間大きな変化はなかった。

アユ魚等の生育阻害に関わる冷水放流に付いて考えると、流入水温(平均値)と放流水温(平均値)の差は、1981～1990年の間に順次、 $\pm 0^{\circ}\text{C}$ 、 $-0.4^{\circ}\text{C}$ 、 $-0.4^{\circ}\text{C}$ 、 $\pm 0^{\circ}\text{C}$ 、 $+0.6^{\circ}\text{C}$ 、 $-0.3^{\circ}\text{C}$ 、 $+2.7^{\circ}\text{C}$ 、 $-0.2^{\circ}\text{C}$ 、 $-0.2^{\circ}\text{C}$ 、

であった。

(+)の年もあるが全体の傾向として概ね(-)と推測できる。

また、上平<sup>6)</sup>らにより、4月～6月には、流入水と放流水の間には $3^{\circ}\text{C}$ 以上の水温差が認められていることと一致している。

#### 2) PH

PH(中央値)の範囲は、流入水が8.02～7.36、No. 2が8.09～7.41、放流水が7.86～7.42であった。

No. 2が流入水、放流水と比較して高い値を示しているのは、湖内での生物活動等による $\text{CO}_2$ の生産によるものと推測される。

経年変化については、No. 2が1984年、1985年に若干高い値を示したが大きな変化はなかった。

#### 3) DO

流入水のDO量は、ほぼ飽和状態でダムに供給する良好水質であると思われる。

水温と同様に水産漁業に影響を与えるDO量について、流入水と放流水の差(平均値)を見ると、1981年より順次、 $-1.3\text{mg}/\ell$ 、 $0\text{mg}/\ell$ 、 $-0.1\text{mg}/\ell$ 、 $-0.5\text{mg}/\ell$ 、 $-0.4\text{mg}/\ell$ 、 $-0.3\text{mg}/\ell$ 、 $-0.2\text{mg}/\ell$ 、 $-0.9\text{mg}/\ell$ 、 $-0.8\text{mg}/\ell$ 、 $-1.0\text{mg}/\ell$ であり、放流水が(-)であると判明した。

これは、湖内での生物活動等によるDOの消耗が考えられる。

今はこの差が小さく漁業等に問題はないが、富栄養化の進行があれば湖内でのDOの消耗の増加が懸念される。

#### 4) COD・BOD

流入水は、COD、BODともにほぼ $1\text{mg}/\ell$ の良好な水質であった。

No. 2は、平均値でCOD $2.5\text{mg}/\ell$ (1982年)、BOD $1.8\text{mg}/\ell$ (1983年)と1982年、1983年に高い値を示したが大きな変化はなかった。

放流水は、平均値でBOD $1.5\text{mg}/\ell$ (1987年)、

Table 1. The quality of water in Futagawa Dam

sampling point	Water Temp (°C)			PH			DO (mg/ℓ)			COD (mg/ℓ)			BOD (mg/ℓ)			T-N (mg/ℓ)			T-P (mg/ℓ)			
	max.	min.	ave.	max.	min.	median	max.	min.	ave.	max.	min.	ave.	max.	min.	ave.	max.	min.	ave.	max.	min.	ave.	
Inflow - Water	1981	24.6	7.1	14.8	7.78	7.10	7.36	14	9.3	11	1.2	< 0.5	0.8	1.5	< 0.5	1.0	1.9	0.32	0.74	0.050	0.010	0.023
	1982	25.0	2.3	14.7	8.41	7.70	7.85	13	9.3	10	2.6	1.0	1.5	3.0	< 0.5	1.2	0.47	0.20	0.40	0.020	0.010	0.015
	1983	27.8	4.9	15.2	8.97	7.44	7.73	11	8.4	9.6	1.3	< 0.5	1.0	1.2	0.6	0.9	1.0	0.08	0.29	0.030	< 0.001	0.015
	1984	24.3	4.1	14.5	8.51	7.56	7.89	13	8.5	10	0.8	< 0.5	0.6	1.2	< 0.5	0.8	0.64	0.24	0.41	0.004	< 0.001	0.003
	1985	28.0	2.5	14.8	8.34	7.50	7.77	13	7.7	10	1.4	< 0.5	0.7	1.7	0.8	1.2	0.68	0.26	0.44	0.033	< 0.001	0.014
	1986	25.5	2.8	14.4	7.74	7.26	7.54	13	8.1	10	2.9	< 0.5	1.1	1.7	0.7	1.2	0.65	0.28	0.46	0.076	0.002	0.013
	1987	26.5	7.4	16.0	8.26	7.86	7.95	12	8.1	9.9	1.6	< 0.5	0.9	2.1	0.5	1.5	0.49	0.28	0.36	0.040	0.003	0.011
	1988	24.0	5.1	13.9	7.85	7.47	7.61	12	7.6	9.9	1.3	< 0.5	0.7	1.7	0.6	1.3	0.47	0.21	0.34	0.010	0.005	0.007
	1989	24.9	4.4	15.6	8.52	7.54	8.02	14	8.4	9.9	1.6	0.6	1.0	1.3	0.9	1.1	0.44	0.15	0.36	0.090	0.006	0.022
	1990	27.2	4.2	16.6	7.92	7.44	7.74	13	7.9	9.5	1.2	0.6	0.8	1.0	0.6	0.9	0.49	0.25	0.35	0.012	0.001	0.008
No. 2	1981	25.5	7.2	17.1	7.52	7.30	7.41	11	9.5	10	2.3	0.8	1.5	2.6	0.5	1.2	1.3	0.23	0.65	0.040	< 0.001	0.020
	1982	25.1	4.5	15.8	8.78	7.50	8.01	12	6.8	9.7	3.3	2.0	2.5	2.4	0.7	1.5	0.63	0.20	0.44	0.040	0.010	0.023
	1983	28.3	5.3	17.1	9.26	7.22	7.79	12	8.0	10	2.9	0.6	2.2	2.5	0.7	1.8	1.1	0.19	0.53	0.040	< 0.001	0.018
	1984	26.7	4.7	15.7	8.98	7.20	8.12	11	8.9	9.9	2.1	0.8	1.5	2.3	0.9	1.4	0.57	0.30	0.41	0.007	< 0.001	0.004
	1985	28.3	4.8	16.7	9.06	7.26	8.09	11	5.7	9.6	2.4	< 0.5	1.4	1.9	1.4	1.7	0.60	0.17	0.41	0.037	< 0.001	0.017
	1986	27.8	3.9	15.8	7.86	7.21	7.44	11	7.3	9.5	2.3	0.7	1.4	1.7	0.9	1.3	0.56	0.22	0.40	0.046	0.006	0.013
	1987	26.9	6.5	17.1	8.59	7.57	7.94	12	8.0	9.8	2.3	< 0.5	1.4	1.5	0.9	1.2	0.53	0.27	0.39	0.013	0.001	0.007
	1988	28.1	7.0	15.6	8.79	7.33	7.83	11	8.6	9.7	4.2	0.8	1.7	2.3	1.1	1.6	0.56	0.26	0.39	0.046	0.013	0.021
	1989	23.7	5.3	16.3	8.78	7.29	7.81	12	8.7	9.8	2.1	1.0	1.5	2.2	1.0	1.4	0.58	0.19	0.41	0.029	0.008	0.014
	1990	29.5	6.5	18.3	8.12	7.32	7.67	10	7.6	9.1	2.6	1.0	1.5	1.3	0.8	1.0	0.54	0.22	0.37	0.014	0.010	0.012
Outflow - Water	1981	24.0	7.1	14.8	7.64	7.30	7.42	11	8.4	9.7	1.6	0.7	1.0	2.2	< 0.5	1.1	0.59	0.18	0.47	0.030	0.020	0.025
	1982	22.0	3.0	14.3	8.05	7.52	7.86	14	8.5	10	1.6	1.2	1.4	0.8	< 0.5	0.7	0.54	0.37	0.46	0.020	0.010	0.018
	1983	26.0	5.2	14.8	7.97	7.35	7.59	13	7.8	9.5	1.7	6.0	1.1	1.3	0.7	0.9	0.90	0.20	0.45	0.060	< 0.001	0.025
	1984	24.0	4.8	15.9	8.37	7.37	7.62	11	7.3	9.5	1.7	7.0	1.3	1.4	1.0	1.2	0.53	0.35	0.43	0.010	0.003	0.006
	1985	27.0	5.1	14.8	7.68	7.25	7.59	13	7.2	9.6	1.5	5.0	1.0	1.5	0.6	1.1	0.70	0.29	0.47	0.039	< 0.001	0.016
	1986	25.0	3.2	15.0	7.95	7.26	7.60	13	7.1	9.7	3.7	< 0.5	1.4	1.9	0.7	1.3	0.60	0.29	0.41	0.035	0.004	0.011
	1987	26.0	6.8	15.7	8.09	7.65	7.71	12	8.2	9.7	1.6	< 0.5	0.9	2.2	1.5	1.7	0.52	0.23	0.37	0.015	0.002	0.008
	1988	23.0	8.4	16.6	7.85	7.50	7.65	10	7.7	9.0	4.2	0.6	1.7	2.6	0.7	1.5	0.51	0.29	0.40	0.021	0.011	0.015
	1989	23.0	6.0	15.4	7.96	7.70	7.79	10	8.0	9.1	2.5	1.0	1.5	1.5	0.9	1.1	0.62	0.22	0.41	0.060	0.012	0.027
	1990	26.0	6.2	16.4	7.78	7.36	7.55	11	6.7	8.5	3.0	0.8	1.4	1.5	0.7	1.1	0.55	0.23	0.38	0.029	0.008	0.014

COD1.7mg/l(1988,年)で、大きな経年変化をみられなかった。

5) T-N

T-Nの濃度範囲(平均値)は、流入水が0.35mg/l(1990年)~0.74mg/l(1981年), No.2が0.37mg/l(1990年)~0.65mg/l(1981年), 放流水が, 0.37mg/l(1987年)~0.47mg/l(1981年, 1985年)であった。

経年変化については, 流入水, No.2, 放流水がともに1981年より1990年にかけて徐々に減少の傾向が見られた。

これは、上流域の高野町に下水処理場が完

成し稼働の年(1981年)に一致していることから下水処理場による水質浄化によるものと推測される。

6) T-P

T-Pの濃度範囲(平均値)は、流入水が0.03mg/l(1990年)~0.023mg/l(1981年), No.2が0.004mg/l(1984年)~0.023mg/l(1981年), 放流水が, 0.006mg/l(1984年)~0.027mg/l(1989年)であった。

経年変化については, 流入水, No.2, 放流水がともに1984年に低い値を示したが全体には大きな変化はなかった。

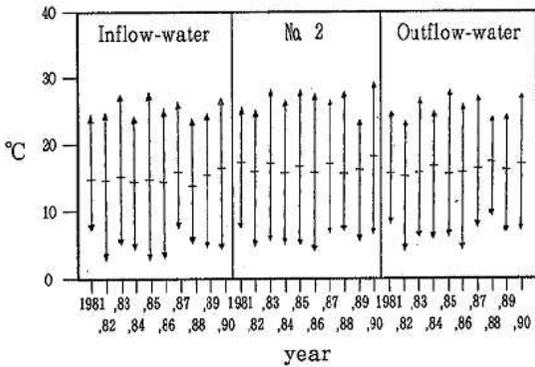


Figure 2. Water temperatur  
Note. max(↑), min(↓), ave(-).

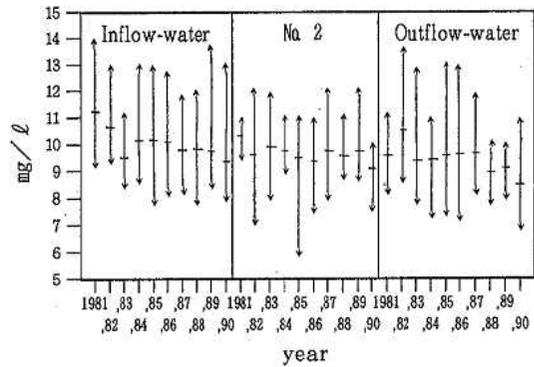


Figure 4. DO  
Note. max(↑), min(↓), ave(-).

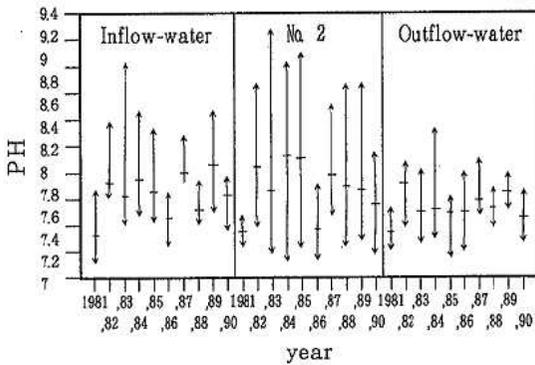


Figure 3. PH  
Note. max(↑), min(↓), ave(-).

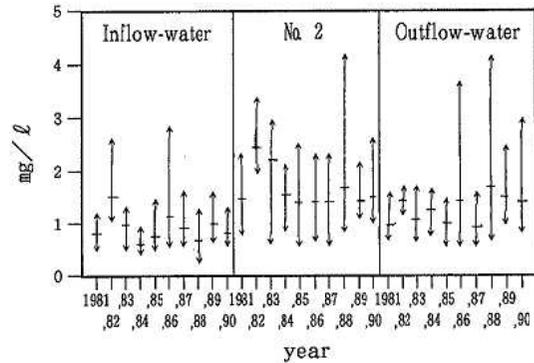


Figure 5. COD  
Note. max(↑), min(↓), ave(-).

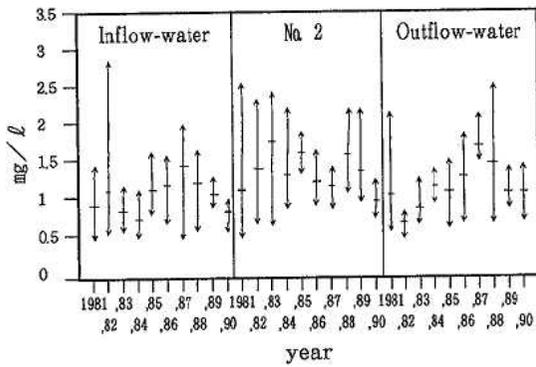


Figure 6. BOD

Note. max (↑), min (↓), ave (-).

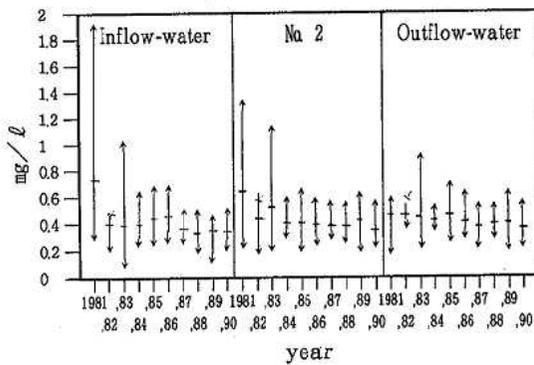


Figure 7. T-N

Note. max (↑), min (↓), ave (-).

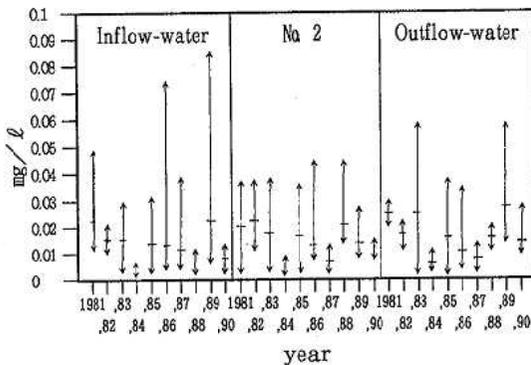


Figure 8. T-P

Note. max (↑), min (↓), ave (-).

### 1. プランクトン種調査結果

プランクトン種の調査結果は、出現頻度の高い順に主なものを記載し、Table 2. に示した。

調査結果より、3月には *Asterionella sp.* および *Arcella sp.*、5月には *Asplancha priodonta* および *Bosmina longirostris*、8月には *Melosira italica* および *Nitzschia sp.*、11月には *Synchaeta stylata* および *Trichocerca sp.* 等が多く検出された。

なお、二川ダムではアオコの発生はないが、赤潮の発生は確認されている。

1981年8月11日に、No.2 地点より上流で発生した赤潮について、同定した結果 *Peridinium sp.* であつた。

この赤潮発生時の水質調査結果をTable 3. に示した。

水質調査結果から二川ダムの *Peridinium sp.* 増殖時の水質は、水温25℃~12℃、PH 8.38~7.80、DO 11mg/l、COD 13mg/l~5.6mg/l、BOD 16mg/l~7.5mg/l、T-P 0.11mg/l~0.13mg/l、T-N 1.9mg/l であつた。

湖水 (No.2) の10年間の水質結果から *Peridinium sp.* 増殖の水質環境を満たすのは、水温、PH、DOである。

T-Nは、最大値で1.3mg/l (1981年)、1.1 mg/l (1983年)と、赤潮発生時に近い値を示しているが、COD、BOD、T-Pははるかに低い値である。

プランクトンの増殖要因は複雑なため、更に研究する必要がある。

### 3. 水質の将来予測

富栄養化に最も関連の深いBOD、T-P、T-Nについて、10年間の調査結果の平均値を用い最小2乗法により、流入水、No.2、放流水それぞれの水質予測を試みた。

最小2乗法による解析結果は、Table 4. およびFigure 9~11に示した。

BOD、T-Pについては、相関が悪く良い結

Table 2. Prankton species (No. 2)

Y.M.D	1981. 3. 16	1981. 5. 21	1981. 8. 25	1981. 11. 26
Prankton species	<i>Asterionella</i> sp.	<i>Asplanchna priodonta</i>	<i>Melosira italica</i>	<i>Synchaeta stylata</i>
	<i>Arcella</i> sp.	<i>Bosmina longirostris</i>	<i>Nitzschia</i> sp.	<i>Trichocerca</i> sp.
	<i>Synedra ulna</i>	<i>Alona guttata</i>	<i>Pediastrum duplex</i>	<i>Trachelomonas crebea</i>
	<i>Navicula bacillum</i>	<i>Nitzschia</i> sp.	Copepoda	<i>Melosira italica</i>
	<i>Desmidium</i> sp.	<i>Asterianella formosa</i>	<i>Asplanchna priodonta</i>	<i>Synedraulna</i>
	<i>Keratella cochlearis</i> var <i>tecta</i>	<i>Synedra ulna</i>	<i>Bosmina longirostris</i>	<i>Pediastrum Simplex</i>
		<i>Peridinium</i> sp.	<i>Fragilaria crotonensis</i>	<i>Pediastrum duplex</i>
		<i>Aphanizomenon</i> sp.	<i>Diatoma elongatum</i>	<i>Diatoma elengatum</i>
		<i>Cymbella graciles</i>	<i>Peridinium</i> sp.	
		<i>Eudorina</i> sp.	<i>Eudorina elegans</i>	
		<i>Synedra ulna</i>		

Table 3. The quality of water observed in a outbreak of red-tide

Item Year	W.Temp. (°C)	PH	DO (mg/l)	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	T-P (mg/l)	T-N (mg/l)
1981. 8. 25	25.0	8.38	11	13	16	0.11	1.9
1981. 11. 26	12.0	7.80	11	5.6	7.5	0.13	1.9

果は得られなかった。

T-Nの回帰式および相関係数は、

$$\text{流入水 } Y = -0.0254X + 51.02$$

$$r = 0.6598$$

$$\text{No. 2 } Y = -0.0218X + 43.85$$

$$r = 0.7595$$

$$\text{放流水 } Y = -0.01001X + 20.31$$

$$r = 0.8532$$

で示され、危険率5%で有意と検定された。

この回帰式により、流入水、No. 2、流入水について、10年後(2000年)のT-N濃度を予測すると

	(1990年)	(2000年)
流入水	0.35mg/l	0.22mg/l
No. 2	0.37mg/l	0.35mg/l
放流水	0.38mg/l	0.29mg/l

と予測される。

水質を予測するためには多くの要因が必要で、水質濃度だけのこの予測は信頼性が低い、二

川ダムにおける水質予測指標の一つと思われる。

## ま と め

### 1. 水質調査結果

水温は、流入水に比べ放流水の方が僅かに低い傾向が見られた。

DOは、湖内の生物活動等が原因と思われるDOの減少が見られ、これに伴いNo. 2のPH値が流入水に比べ若干高い値を示していた。

COD, BODを平均値で見ると、流入水は、1 mg/l前後の良好な水質で、No. 2は、最高値がBOD1.8mg/l (1983年), COD 2.5mg/l (1982年)であった。

T-Nについては、流入水、No. 2、放流水の全てが1981年より1990年にかけて減少の傾向が見られた。

T-Pについては、1984に低い値を示したが全体的には大きな変化は見られなかった。

Table 4. Regression Formula

Sampling point	Item	n	B O D	T - P	T - N
Inflow - water		10	$Y = 0.0171X - 32.91$ $r = 0.2359$	$Y = -0.0005X + 1.157$ $r = 0.2736$	$Y = -0.0254X + 51.02$ $r = 0.6598$ *
No. 2		10	$Y = -0.0207X + 42.601$ $r = 0.2515$	$Y = -0.0007X + 1.4109$ $r = 0.3424$	$Y = -0.0218X - 43.85$ $r = 0.7594$ *
Outflow - water		10	$Y = 0.0468X - 91.78$ $r = 0.4936$ **	$Y = -0.0004X + 0.9469$ $r = 0.1923$	$Y = -0.01001X + 20.31$ $r = 0.8532$ *

Note. \* Significance level 5%  
\*\* Significance level 10%

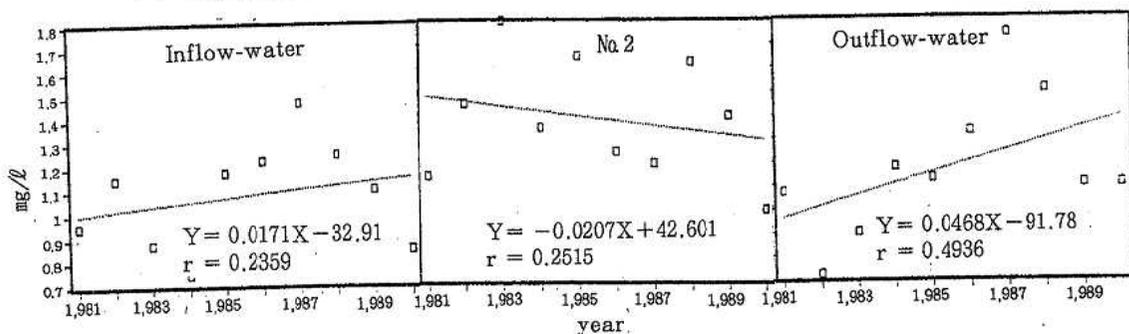


Figure 9. Regression formula of BOD

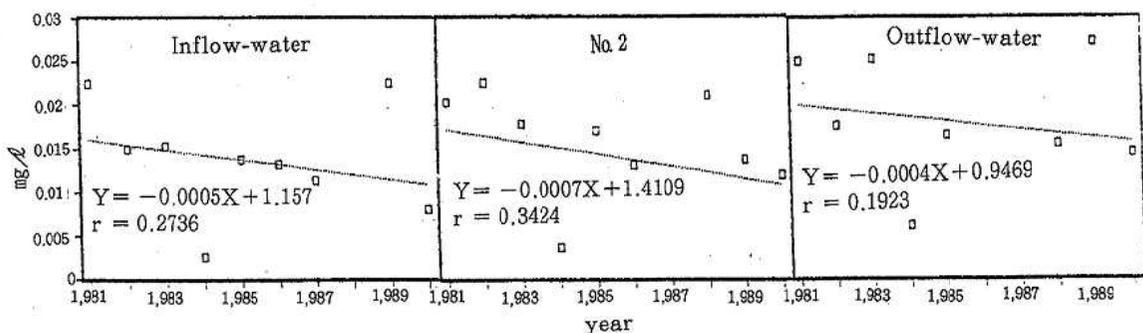


Figure 10. Regression formula of T-P

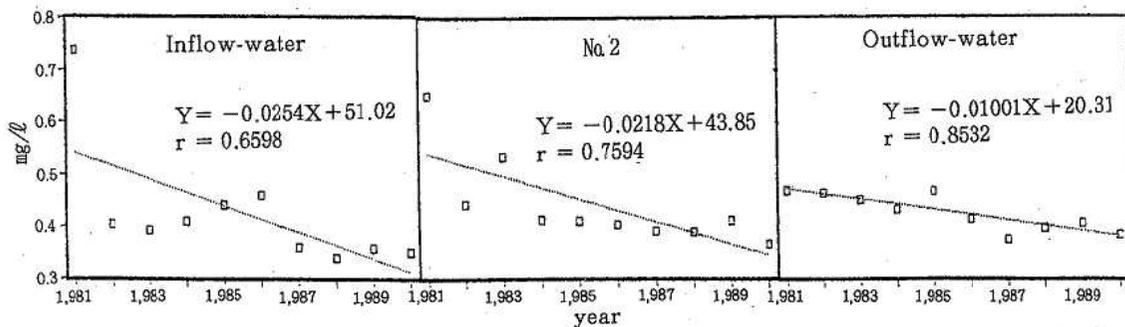


Figure 11. Regression formula of T-N

## 文 献

### 2. プランクトン種

No.2 地点 (1981年) では, *Asterionella* sp., *Arcella* sp., *Asplancha priodonta*, *Bosmina longirostris*, *Melosira italica*, *Nitzschia* sp, *Synchaeta stylata*, *Trichocerca* sp.等が多く検出された。また, 1981年8月と11月に発生した赤潮プランクトンは, *Peridinium* sp. で発生時の水質は, 水温 $25^{\circ}\text{C}\sim 12^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{PH}8.38\sim 7.80$ ,  $\text{DO}11\text{mg}/\ell$ ,  $\text{COD}13\text{mg}/\ell\sim 5.6\text{mg}/\ell$ ,  $\text{BOD}16\text{mg}/\ell\sim 7.5\text{mg}/\ell$ ,  $\text{T-P}0.11\text{mg}/\ell\sim 0.13\text{mg}/\ell$ ,  $\text{T-N}1.9\text{mg}/\ell$ であった。

### 3. 水質の将来予測

BODおよびT-Pは, 良い結果を得られなかったが, T-Nの回帰式は,

$$\text{流入水} \quad Y = -0.0254X + 51.02$$

$$\text{No.2} \quad Y = -0.0218X + 43.85$$

$$\text{放流水} \quad Y = -0.01001X + 20.31$$

で示され, 危険率5%で有意であった。

流入水, No.2, 放流水の, T-N濃度は今後減少するであろうと予測される。

- 1) 建設省河川局開発課監修: ダム貯水池 (湖) 水質調査要領
- 2) 日本水質汚濁研究協会編: 湖沼環境調査指針, 公害対策技術同友会 (東京) 114~145, 1982
- 3) 水野壽彦著: 日本淡水プランクトン図鑑, 保育社 (大阪), 1977
- 4) 巖佐耕三著: 珪藻の生物学, 東京大学出版会 (東京), 1977
- 5) 小久保清治著: 海洋湖沼プランクトン実検法, 恒星社恒星閣 (東京), 1978
- 6) 上平 修司, 他: 二川ダム貯水池における水温と溶存酸素について, 和衛公研年報, 29, 222, 1982

## 紀の川水域における難燃剤 デカブロモビフェニルエーテル の存在量について

山本康司・森 喜博・上平修司・田中 正  
小山武信・勝山 健\*・谷口嘉弘\*\*・坂本 正

### Content of Presence of the Flame Retardant Decabromobiphenyl Ether in Kino River Basin.

Kohji Yamamoto, Yoshihiro Mori, Syuji Uehira,  
Tadashi Tanaka, Takenobu Koyama, Ken Katuyama,  
Yoshihiro Taniguchi and Tadashi Sakamoto

キーワード：難燃剤，デカブロモビフェニルエーテル，環境汚染，紀の川

Key words : flame retardant, decabromobiphenyl ether, environmental pollution,  
Kino river

#### はじめに

有機ブロム系化合物は、繊維及びプラスチック等の樹脂等に難燃剤として広く使用され<sup>1)</sup>、その需要も年々増加する傾向にある<sup>2)</sup>。有機ブロム系難燃剤の化学構造は、ヘキサクロロベンゼン (HCB) やポリ塩化ビフェニル (PCB) などの環境汚染物質のそれに非常によく類似していることから、これらの化合物による環境汚染が懸念されてきた<sup>2)</sup>。その実例としては、大阪市内河川の底質及び大阪湾で採取された魚介類 (ボラ<sup>6,6)</sup>、イガイ<sup>7)</sup>) から検出された数種のポリブロモジフェニルエーテル (PBBE) 等の報告がある。また環境庁においても、化学物質環境汚染実態調査事業で有機ブロム系難燃剤の調査を、主に昭和61年度以後、全国的規模で実施している。その結果、底質からテトラブロモビスフェニルA (TBBP-A)、デカー、オクター、ヘキサブロモジフェニルエーテル (DBBE, OBBE, HBBE)、ヘキサプロモベ

ンゼン (HBB) 等8種の難燃剤を検出、魚類からはHBBE、ヘキサプロモシクロドデカン (HBCD) の2種を、水質からもTBBP-A、2,2-ビス [4-(2ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジプロモフェニル] プロパン (BHEDBPP) の2種を低いレベルで検出している。<sup>8),9),10)</sup> 本県でも、昭和63年度の調査に参加し、紀の川河口において、水質、底質及び魚類のTBBP-A, DBBE, OBBE及びHBBEを分析した結果、底質のDBBEのみが最高6.0mg/kg・dryという他の地域と比べ極めて高い値を検出した。そこで、今回の調査では、和歌山県下の紀の川水域における水質及び底質に存在するDBBE量について、追跡調査を実施したので、その結果を報告する。

#### 調査方法

##### 1. 調査期間及び地点

平成元年4月から平成2年3月にかけて、紀の

川水域の水質12検体及び底質20検体を採取した。  
調査地点は、Figure 1. に示したように、本川14

地点 (No.1~No.14) 3支川5地点 (No.15~No.19)  
及び和歌山港2地点 (No.20, 21) である。

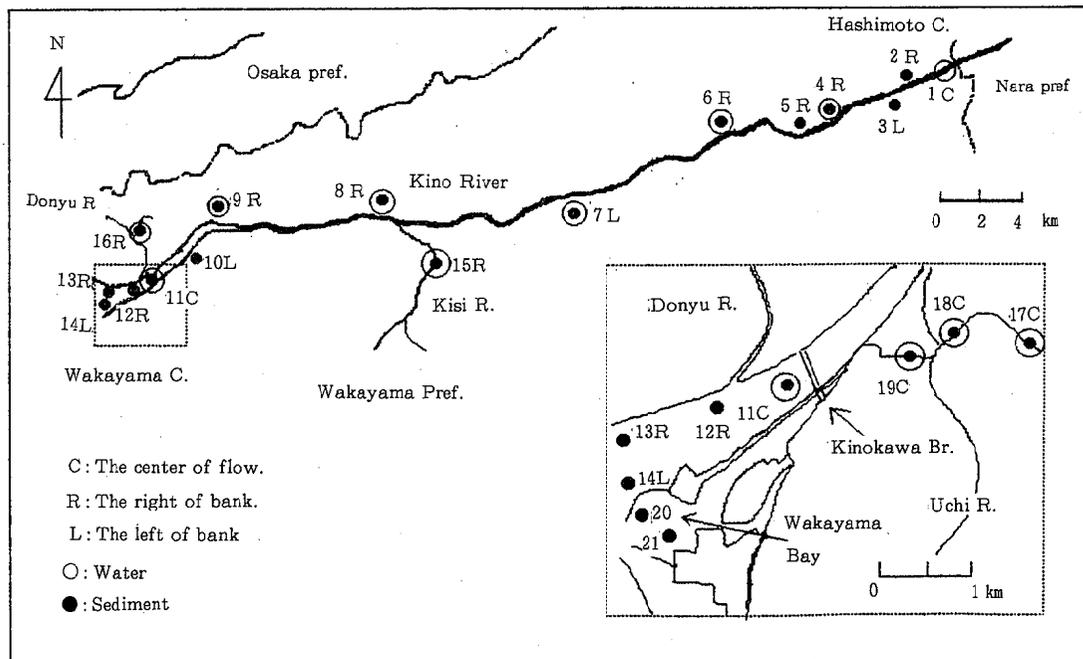


Figure 1. Map of the sampling locations.

1. Koino Br. 2. Kawase 3. Hashimoto Br. 4. Kishigami Br.  
5. Kudoyama Br. 6. Mitani Br. 7. Hujisaki Dam 8. Hunato  
9. Shinroku Dam 10. Seseragi Park 11. Kinokawa Br.  
12-14. The estuary 15. Takashima Br. 16. Shima Br.  
17. Narukami Br. 18. Ise Br. 19. Horizume Br.  
20,21. Wakayama Bay

## 2. 試薬

標準品：DBBE（東京化成工業製規格一級）

n-ヘキサン，アセトン，アセトニトリル，無水硫酸ナトリウム：残留農薬分析用，硫酸：精密分析用，銅粉：試薬一級，フロリジルPR：Floridin社製60-100メッシュ

## 3. 装置及び測定条件

### 1) ガスクロマトグラフ

モデル：島津製GC-9A型

検出器：ECD ( $^{63}\text{Ni}$ )

カラム：3mmX50cm，ガラスカラム

充填剤：2%OV-1，クロモソルブW (AW-D MCS)，80-100メッシュ

カラム温度：270℃

注入口温度：300℃

キャリアガス：N<sub>2</sub> (99.9995%)，60ml/min

データー処理：島津製C-R3A

### 2) GC-MS

昭和63年度環境庁化学物質環境汚染実態調査時に大阪府公害監視センターにDBBEの同定を依頼した。使用された機器を参考のため掲載する。

ガスクロマトグラフ (GC)：Hewlett Packard社製，5790

質量分析計 (MS)：日本電子製JEOL

JMS-DX303

データー処理：DA-5000

#### 4. 分析方法

分析方法の概略を、水質試料はFigure 2. に、底質試料はFigure 3. に示した。これらの方法は概ね環境庁の化学物質汚染実態調査で用いられた方法に準拠している<sup>11),12)</sup>。採取された底質試料は、孔径 1 mmメッシュのふるいでふるった後、分析に供した。Figure 3. 中の 5%含水フロリジルカラムは、130°C一夜活性化したフロリジルに 5%V/Wになるように精製水を加え、密栓し混合したもの 3 gを 1.0 φ X 30 cmのガラスカラムに n-ヘキサンで湿式充填し、この上層に無水硫酸ナトリウムを約 1 cmの高さに層積して調製した。なお、夾雑物の多い試料液では、濃縮された溶出液を濃硫酸洗浄、水洗、脱水した後、GC-ECD測定用試料液とした。

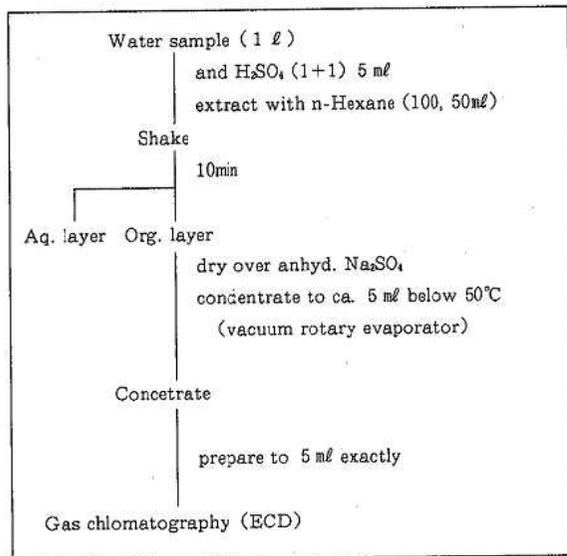


Figure 2. Determination procedure for DBBE in water sample.

#### 結果及び考察

##### 1. GC-ECDのクロマトグラム

Figure 4. にDBBEのA:底質試料, B:標準

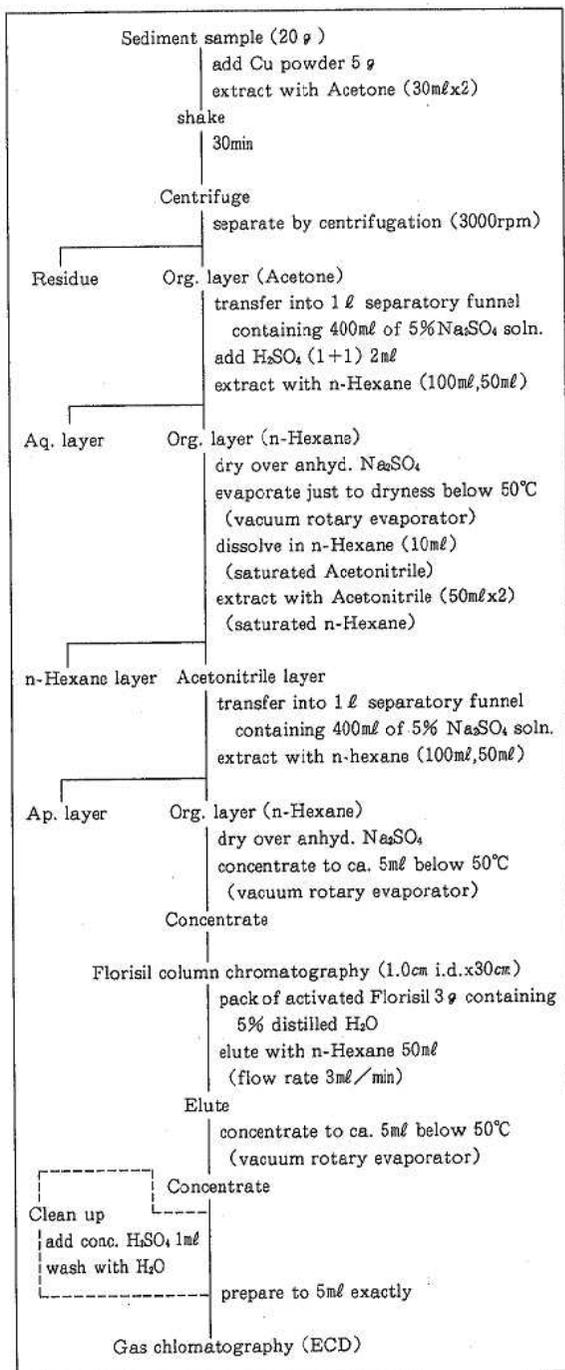


Figure 3. Determination procedure for DBBE in sediment sample

物質のGC-ECDクロマトグラムを示した。今回は、DBBE (Br10) よりも臭素数の少ないHBBE (Br6)、OBBE (Br8)、等を対象とはせず、特に高沸点の

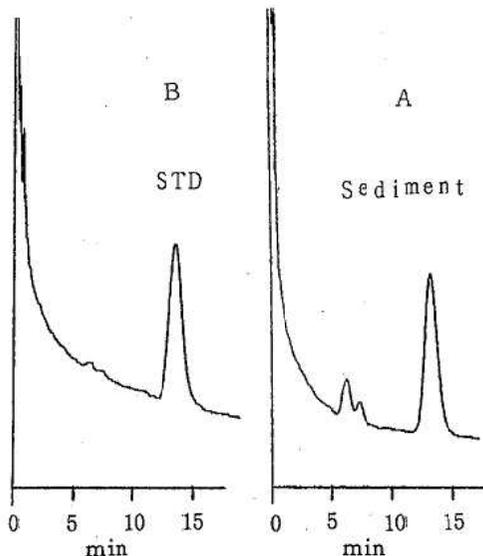


Figure 4. Gas chromatograms of an extract of sediment collected at Kino river (A) and the DBBE standard (B).  
 Conditions : Column ; 3mm x 50cm, glass 2% OV-1, chromosorb w (AW-DMCS), 80-100mesh  
 Temperature ; column 270°C injection 300°C  
 Carrier gas ; N<sub>2</sub> (60ml/min)

DBBEのみを対象としているため、50cmの短いカラムを使用し、カラム温度も270°Cと高温に設定したところ、比較的短い保持時間で、感度よく分析できた<sup>13)</sup>。

## 2. GC-MSのマススペクトル

Figure 5. にDBBEの標準物質と底質試料から得られたピークのマススペクトルを示した。Fig. より底質試料からのマススペクトルは、標準物質の場合と、ほとんど異なることから、かなりの精度で底質試料中に存在している物質がDBBEであることが確かめられた。

## 3. DBBEの分布

各測定地点におけるDBBEの濃度をTable1. に示した。また、底質試料については濃度分布もFigure 6. に示した。

水質試料については、12地点とも定量限界値(0.0001mg/l)以下であった。底質試料については、上流のNo.1~No.4地点までは定量限界値(0.003mg/kg·dry)以下であったが、No.5九度山

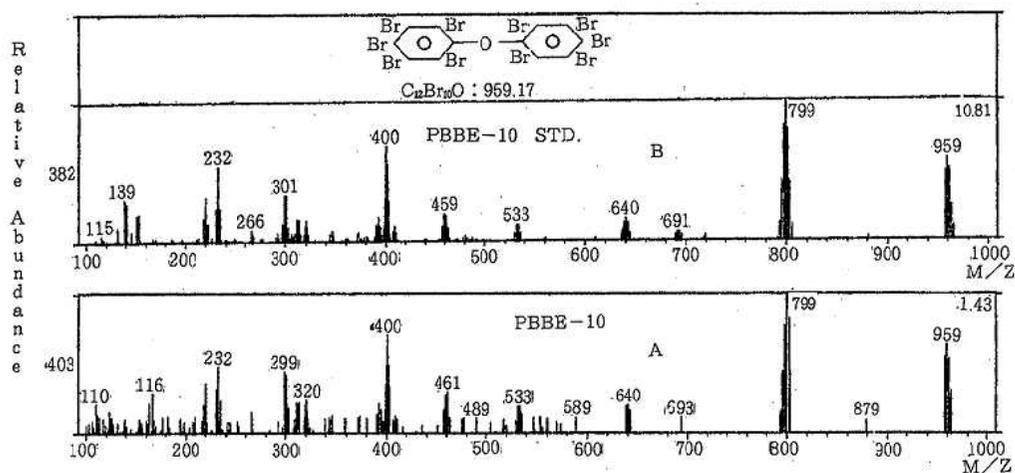


Figure 5. Mass spectra of the corresponding to peak in the river sediment extract (A) and the DBBE standard (B). this data were detected by Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefecture.

Conditions : Column ; DB-1 (5m x 0.53mm x 1.5 μm)  
 Temperature ; column 280°C, injection 250°C  
 Carrier gas ; He (20ml/min)  
 Ionization voltage ; 70eV  
 Accelerate voltage ; 3kv  
 Scan range ; m/z 100-1000  
 Scan rate ; 1 scan/sec

橋で $0.003\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{dry}$ を検出し、下流の河口まで全地点 (No.6~No.14) にわたり高値で検出された。特にNo.7 藤崎井堰で $11.6\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{dry}$ 、No.8 船戸で $3.72\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{dry}$ と顕著であった。支川の貴志川のNo.15高島橋では検出されなかったが、土入川のNo.16島橋、内川のNo.18伊勢橋、No.19堀詰橋及び和歌山港No.20、No.21ではいずれも検出された。これは土入川の測定地点が感潮域であること、内川では紀の川の通水を行っていること、和歌山港の測定地点がその内川が流入する地点であることなどから、どの地点も紀の川の水質の影響を多分に受けていることが検出の原因ではないかと考えられる。

DBBEは、高いオクタノール/水分配係数 ( $\log \text{Pow} : 6.05^{11,12}) 9.97^{13}$ ), 低い水溶解度 ( $\text{Sw} : 0.012^{11,12}$  ppm), 高い土壌吸着係数 ( $\log \text{Kd} : 4.90^{13}$ )

Table 1. DBBE concentrations of water and sediment samples at Kino river basin

No.	Water (mg/l)	Sediment (mg/kg·dry)
1	<	0.003
2	<	0.003
3	<	0.003
4	<	0.003
5	<	0.003
6	<	0.126
7	<	11.6
8	<	3.72
9	<	1.73
10	<	0.498
11	<	1.26
12	<	0.940
13	<	0.644
14	<	0.403
15	<	0.003
16	<	0.034
17	<	0.003
18	<	0.033
19	<	0.084
20	<	0.133
21	<	0.166

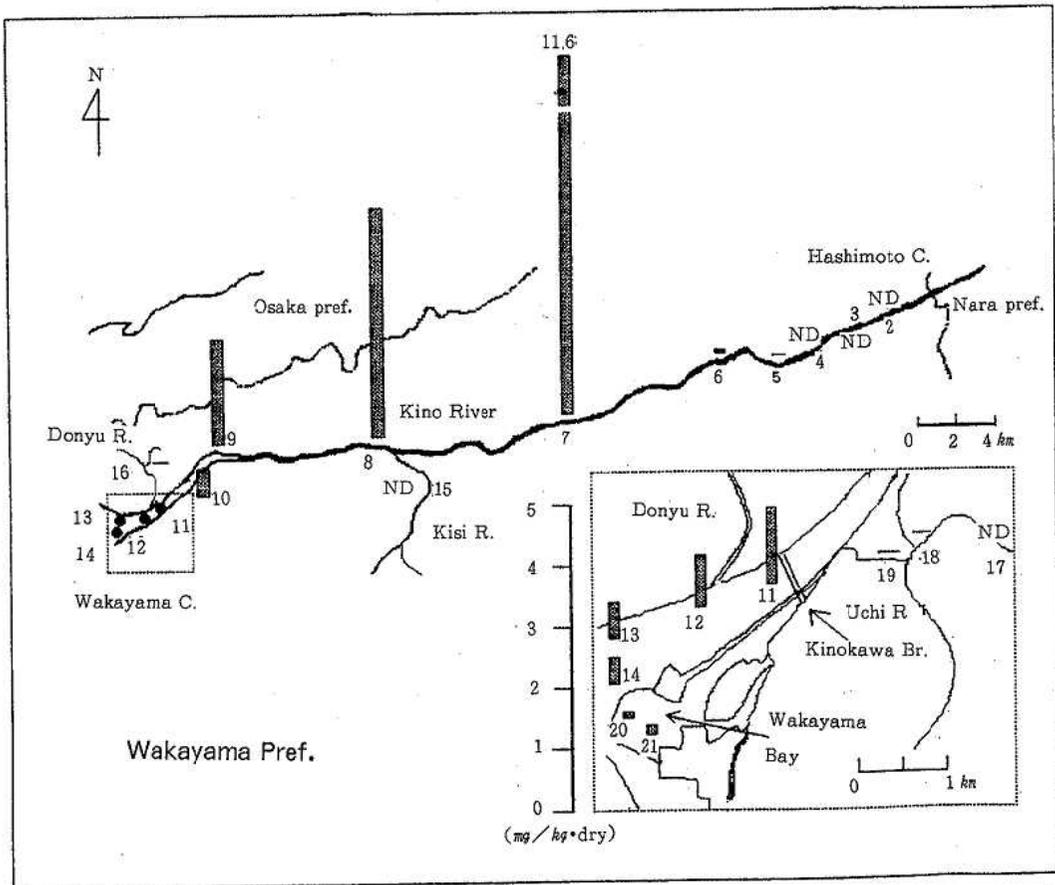


Figure 6. Distribution of DBBE concentrations of sediment samples at Kino river basin.

といった特徴的な物性を有する。そのため、環境中に放出されると、その大半が水に溶解した形ではなく水層中の微細な底質粒子やSSに吸着された形で存在する。一度吸着されると水層への再溶出はほとんどないため、水に溶解しての移動はほとんどない難移動性物質であり、発生源から河川に流入すると発生源近くの底質に蓄積され、偏在する汚染形態を示すと言われている<sup>13)</sup>。しかし、紀の川の場合は、不特定な発生源から放出されたDBBEが排出水中に含まれるSSや発生源周辺底質の中で小河川の水量でも移動できる程度の微細な底質により、支川を経由してあるいは直接本川に流入し、その豊富な水量 (No.6 三谷 $59.52\text{m}^3/\text{sec}$ , No.8 船戸 $81.19\text{m}^3/\text{sec}$  (平成元年<sup>14)</sup>)) により、底質やSSに伴って河口にまで移送されたのではないかと考えられる。No.7 藤崎堰で特に高値を検出したのは、その上流に発生源の存在が推測されることとこの地点が堰となっており、その構造上、上流からの底質やSSが堆積しやすいためと考えられる。No.8 船戸, No.9 新六ヶ井堰についても、下流にあるため順次、値が低下しているが、No.7と同様の構造により高値が検出されたものと思われる。環境庁の調査でDBBEが検出されたのは、昭和62年度で全国20調査地区中7地区、63年度で43地区中15地区、そのうち $0.1\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{dry}$ を超えたのは、紀の川河口を除けば、1地区 ( $0.84\sim 1.37\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{dry}$  (62年度<sup>9)</sup>),  $0.21\sim 0.28\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{dry}$  (63年度<sup>10)</sup>) だけであり、紀の川の汚染レベルが高い状態にあることがうかがえる。

DBBEの生体影響については、その魚の生息環境中から検出されたとしても、魚体中からは検出されないため、生体に取り込まれにくいと考えられている<sup>9)</sup>。しかし、DBBEの太陽光線下での分解は、極めて速く、半減期は30~40分とされているためDBBEが環境中へ放出された場合は、その脱臭素化による、低臭素化ジフェニルエーテルへ移行し生体へ蓄積されることが懸念されている<sup>9)</sup>。有機ブロム系難燃剤の使用は年々増大する傾向に

あるため環境中の濃度推移については、発生源調査を含め、今後も観察していくつもりである。

## ま と め

昭和63年4月から平成元年3月にかけて、紀の川水域において、難燃剤デカブロモジフェニルエーテルの濃度分布調査を行った。水質試料からはいずれも検出されなかったが、底質試料では上流より河口にわたって $0.003\sim 11.6\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{dry}$ の範囲で検出され、高い濃度レベルでの環境汚染が確認された。

物質の同定をして下さった大阪府公害監視センター、奥村為男氏に深く謝致します。

## 文 献

- 1) 益田 恭: これからの防災加工, 加工技術, 13, 274-280, 1978
- 2) 立川 涼, 渡辺 功: 有機臭素系難燃剤の環境問題, 公害と対策, 26, 658-668, 1990
- 3) Watanabe, I. et al: Confirmation of the Presence of the Flame retardant Decabromobiphenyl Ether in River Sediment from Osaka, Japan., bull, Environm. Contam. Toxicol., 36, 839-842, 1986
- 4) 渡辺 功, 他: 有機ブロム系難燃剤による底質汚染, 第44回日本公衆衛生学会総会講演集, 729, (富山), 1985
- 5) 福島 実, 他: 環境化学分析へのキャピラリーGC/MSの適用, I. 環境試料中の化合物検索, 大阪市立環科研所報, 48, 6-14, 1986
- 6) 奥村為男: 臭素化ジフェニルエーテル系難燃剤の環境における存在と太陽光による光分解での臭素化ジベンゾフランの生成について, 第17回環境保全・公害防止研究発表会講演集, 88-90, 環境庁, (東京), 1991
- 7) 渡辺 功: 大阪湾で採取したムラサキイガイ中の有機ブロム化合物の検索, 大阪府公衛研所報, 公衆衛生編, 24, 65-72, 1986

- 8) 環境庁保健調査室編：昭和62年度版化学物質と環境, (東京), 1987
- 9) 環境庁保健調査室編：昭和63年度版化学物質と環境, (東京), 1988
- 10) 環境庁保健調査室編：平成元年度版化学物質と環境, (東京), 1989
- 11) 荻野泰夫, 他：化学物質環境調査（分析法）に関する研究 第26報 有機ブロム系化合物の分析法, 岡山県環境保健センター年報, 11, 83-88, 1987
- 12) 環境庁保健調査室編：昭和61年度版化学物質分析法開発調査報告書, 73-84, 192, (東京), 1987
- 13) 渡辺 功：有機臭素化合物の底質環境中での挙動 土壌吸着係数, 大阪府立公衛研所報, 公衆衛生編, 26, 129-133, 1988
- 14) 建設省河川局監修, 日本河川協会編：平成元年流量年報, 420-421, 1990

## IV 發 表 業 績

# 1 誌 上 発 表

## 1. A NEW CORNER-POSITIVE COMPONENT TO THE ERG OF THE ASPARTATE-TREATED FROG RETINA?

Mitsutoshi Nakamura<sup>1)</sup>, Isao Hanawa  
and Hiroshi Ando<sup>1)</sup>

*Vision Res.* Vol. 31, No. 10,  
pp. 1669-1676, 1991

Using isolated bullfrog retinas treated with aspartate, we have found a new cornea-positive photo-response (positive response). The positive response could be detected only when the retina was stimulated by a dim flash. The peak amplitude and the rate of initial rise of the positive response were intensity dependent. The spectral sensitivity of the positive response peaked at 500nm. The general characteristics of the response were different from those of the PIII response. The positive response was closely related to the extracellular Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> concentration and completely abolished by 50 μM La<sup>3+</sup>. On the basis of the present findings, it was suggested that some types of calcium channels or transporters are involved in the generation of the positive response.

1) Department of Physiology, Kobe  
University School of Medicine

## 2. 加熱羊肉中の直接作用性の変異原及び亜硝酸処理を必要とする前変異原物質の検索

橋爪 崇・辻澤 広・横山 剛<sup>1)</sup>  
小澤敬弘<sup>2)</sup>・斎藤 優<sup>2)</sup>・木苗直秀<sup>2)</sup>  
富田 勲<sup>2)</sup>  
食衛誌, 31(6), 513~521 (1990)

マーケット・バスケット方式で13群に分類した食品群のうち、直接変異原性を示し、かつ酸性条件下で亜硝酸処理した場合に最も高い変異活性の上昇を示したXI群(肉・卵類)では、その活性の上昇が主として肉類に依存していた。特に、羊肉は亜硝酸処理により変異活性が3.9倍に上昇し、その前変異活性物質は加熱操作時に生成することが明らかになった。

加熱羊肉抽出物について、ガスクロマトグラフ法、高速液体クロマトグラフ法、ガスクロマトグラフィ・質量分析法を用いて変異原物質を検索したところ、直接変異原物質として、3種のα-ジカルボニル化合物を、また亜硝酸処理により変異活性を発現する前変異原物質として、4種のトリプトファン関連化合物と2種のβ-カルボリン誘導体を同定した。

- 1) 兵庫県薬剤師会検査センター
- 2) 静岡県立大学薬学部
- 3) 静岡県立大学食品栄養科学部

# 2 学 会 ・ 研 究 会 等 の 発 表

1. 高速液体クロマトグラフィーによる神経芽細胞腫検査の主要マーカー(VMA, HVA)およびクレアチニンの同時分析について(第3報), 第60回日本衛生学会, 福岡, 1990, 4月

宮本邦彦, 田中敬子, 畠中哲也, 山東英幸,  
森岡郁晴, 松本健治, 武田真太郎

2. クレチン症マススクリーニング検査における

- EIAとELISAの検査結果の比較, 第29回日本公衆衛生学会近畿地方会, 1990, 5月  
有本光良, 内田勝三, 田中敬子, 畠中哲也, 角田町代, 宮本邦彦
3. シンポジウム: 和歌山県下の神経芽細胞腫, 測定方法の問題点, 第97回日本小児科学会和歌山地方会, 1990, 6月  
宮本邦彦
4. 和歌山県における年齢訂正死亡率からみた部位別癌死亡の動向, 第3回和歌山悪性腫瘍研究会, 1990, 7月  
森岡郁晴, 宮本邦彦, 吉田義昭, 黒田基嗣, 栗山佳朗, 松本政信, 松本健治
5. 日常食品の亜硝酸処理による変異活性の変化とそのリスク評価の試み, 平成2年度日本薬学会東海支部大会, 静岡市, 1990, 7月  
丸山哲司, 中村好志, 実森公枝, 橋爪 崇, 富田 勲
6. 高速液体クロマトグラフィーによる神経芽細胞腫検査の主マーカーおよびクレアチニンの同時分析について, 第18回日本マススクリーニング学会, 名古屋, 1990, 10月  
畠中哲也, 内田勝三, 有本光良, 角田町代, 宮本邦彦
7. 変動する低周波音の急性暴露が脳下垂体副腎質系の機能に及ぼす影響, 第49回日本公衆衛生学会, 徳島, 1990, 11月  
山角泰清, 白石龍生, 黒田基嗣, 栗山佳朗, 宮本邦彦, 小西博喜, 西村 弘, 松本健治, 宮下和久, 武田真太郎
8. ビタミン類摂取量の実測値と計算値の比較, 第49回日本公衆衛生学会, 徳島市, 1990, 11月  
山東英幸, 橋爪 崇, 久野恵子, 得津勝治, 吉田 穰, 堺みどり, 大塚量子, 森岡郁晴, 小西博喜, 松本健治, 武田真太郎
9. 食塩摂取に対する調理形態の関わり, 第49回日本公衆衛生学会, 徳島市, 1990, 11月  
吉田 穰, 堺みどり, 大塚量子, 山東英幸, 黒田基嗣, 松本健治, 武田真太郎
10. 食塩摂取量の実測値と計算値の比較, 第2報, 第49回日本公衆衛生学会, 徳島市, 1990, 11月  
堺みどり, 吉田 穰, 大塚量子, 山東英幸, 松本政信, 山角泰清, 宮下和久, 武田真太郎
11. 食品摂取量の地域差と臨床検査結果について, 第49回日本公衆衛生学会, 徳島市, 1990, 11月  
黒田基嗣, 山東英幸, 宮本邦彦, 松本政信, 栗山佳朗, 森岡郁晴, 吉田義昭, 松本健治, 宮下和久, 武田真太郎, 大塚量子
12. 上水道システムにおける一般細菌を構成する従属栄養細菌, 第17回地方衛生研究所近畿支部細菌部会, 奈良市, 1990, 11月  
楠山和弘, 大谷 寛, 井藤典彦
13. 基準人口の変化に伴う和歌山県における主要死因訂正死亡率の動き, 第12回和歌山県公衆衛生学会, 1990, 11月  
宮本邦彦, 森岡郁晴, 吉田義昭, 黒田基嗣, 松本健治, 宮下和久, 武田真太郎
14. 新分析法(ELISA法)によるクレチン症マス・スクリーニング結果について, 第12回和歌山県公衆衛生学会, 1990, 11月  
内田勝三, 角田町代, 畠中哲也, 有本光良, 宮本邦彦, 小池通夫
15. 感染症サーベランス情報による過去3年間の

- インフルエンザ様疾患について, 第12回和歌山県公衆衛生学会, 1990, 11月  
有本光良, 畠中哲也, 角田町代, 内田勝三, 宮本邦彦, 丸岩敏和, 雑賀圭司
16. 健常者における日本脳炎HI抗体の長期的観察, 第12回和歌山県公衆衛生学会, 和歌山市, 1990, 11月  
加藤正己, 今井健二
17. 白浜温泉の経年変化について, 第12回和歌山県公衆衛生学会, 和歌山市, 1990, 11月  
辻澤 広, 上田幸右, 久野恵子, 橋爪 崇, 山東英幸, 得津勝治, 小坂和生, 西山臣謹
18. 陰膳方式による栄養摂取量調査 —金属類の1日摂取量—, 第12回和歌山県公衆衛生学会, 和歌山市, 1990, 11月  
山東英幸, 辻澤 広, 上田幸右, 橋爪 崇, 久野恵子, 得津勝治, 吉田 穰, 堺みどり, 大塚量子, 谷口せつ子, 松本健治, 武田真太郎
19. 酸性雨調査結果について, 第12回和歌山県公衆衛生学会, 1990, 11月  
二階 健, 大谷一夫, 坂本明弘, 坂本義継
20. 簡易測定法による一酸化窒素, 二酸化窒素の調査 —沿道環境及び居住環境について—, 第12回和歌山県公衆衛生学会, 1990, 11月  
坂本明弘, 蓬臺和紀, 二階 健, 大谷一夫, 坂本義継
21. 河川水中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)の調査結果について, 第12回和歌山県公衆衛生学会, 1990, 11月  
森 喜博, 山本康司, 谷口嘉弘, 上平修司, 勝山 健, 小山武信, 田中 正, 坂本 正
22. 和歌山県における日本脳炎患者の発生状況(1990年)および健常者のHI抗体の長期的観察, 近畿地区ウイルス疾患協議会第27回研究会, 大阪市, 1991, 2月  
加藤正己, 今井健二

## 年 報 編 集 委 員

委員長	宮	本	邦	彦
委員	井	藤	典	彦
〃	坂	本	明	弘
〃	坂	本		正
〃	得	津	勝	治
〃	西	浦	清	隆

(五十音順)

---

発行年月 平成 3 年 12 月

編集・発行 和歌山県衛生公害研究センター

〒640 和歌山市砂山南 3 - 3 - 45

☎ (0734) 23-9570

FAX (0734) 23-8798

---

(本報は再生紙を使用しています。)