

B. 調 查 研 究

I 論 文

1. 食品汚染物モニタリングデータについて (第1報)

— データ処理法と環境汚染物質に関するデータの分析 —

First Report on Food Contamination Monitoring in MIYAGI Prefecture — Data Processing Methods and Analysis of Environmental Contaminants —

加藤 玲子 三浦 正隆 小室 健一
山本 仁

Reiko KATO, Masataka MIURA, Ken-ichi KOMURO
Hitoshi YAMAMOTO

キーワード：食品汚染物、モニタリングデータ、パソコン

Key words : Food Contamination, Monitoring Data, Personal Computer

国立衛生試験所に毎年送付している食品汚染物モニタリングデータをFDにコピーしてもらいPCでデータ処理が出来るようにした。1971年より23年間の3万余件のデータのうち環境汚染物質についてデータの分析を試みた。

Monitoring data of food contamination examined in Miyagi Prefecture have been offered annually to National Institute of Hygienic Science (NIHS)

Accumulated data of Miyagi Prefecture were given back from NIHS in floppy disks, then about 30,000 data through 23 years (1971~1993) were analysed with personal computer.

1. はじめに

食品汚染物モニタリング調査は1974年に厚生省研究班の事業として国立衛生試験所を中心に開始された¹⁾。

この調査のひとつの柱は、各地方衛生研究所が分析した食品汚染物に関するデータを国立衛試にカードで送付しこれを同所が電算処理するというものであるが、地方衛研のほとんどはデータベースにアクセス出来ない。

当所は1971年のデータより送付しており平成6年迄の総データは3万件以上であるにもかかわらず活用されないうえ、そこで当所のデータをFDにコピーしてもらい、これをPCで簡単にデータ処理出来るようにした。データの内容は表2に示すように多岐に亘るが、このうち、今回は環境汚染物質(PCB・水銀・有機錫化合物)についてデータの処理を試みた。

2. 方法

2.1 PC処理の方法

使用した機器はNEC製PC-9821**で、検索集計にはジャストシステム社製のデータベースソフト「五郎」を、グラフ作成等にはマイクロソフト社製の表計算ソフト「EXCEL」を用いた。

データベースの作成にあたっては、複数の項目から新たな別項目を作成したり、数値変換を行うなどした後、

表1 データベース関係ファイル

区分	データ名	レコード数
原ファイル	食品中の汚染物質データ (厚生省国立衛生試験所提供)	31,604
参 照 フ ァ イ ル	① 試料名データ	1,448
	② 採取地域データ	368
	③ 分析部位名データ	310
	④ 生育条件名データ	110
	⑤ 汚染物質名データ	766
	⑥ 試料コード名データ	6
	⑦ 採取季節名データ	5
	⑧ 採取場所名データ	10
	⑨ 採取頻度区分名データ	4
	⑩ カビ検査名データ	5
	⑪ BASIS名データ	10
	⑫ 魚介類生育(重量)データ	12
	⑬ 魚介類生育(長さ)データ	12

表1に示す13個の参照ファイルと関連づけを行った。

2.2 データの処理法

環境汚染物質についてのデータは、1971~93年の23年間に5項目（PCB、PCT、T-Hg、TBTO、TPT）について1,389件あった。

この内データ数が多く、かつ、毎年の分析法が同一かもしくは分析精度が同等と思われる3項目（PCB、T-Hg、TBTO）についてデータを処理し、経年変化や食品別含有率等をまとめた。

3. 結果及び考察

3.1 PCB

1972~93年の22年間に66種の食品について518件のデータがあった。

データ数の多い72~74年の食品中PCB含有率を表3、図1に示した。表3は食品毎の平均値等を、図1は食品毎のデータをプロットしたものでありX軸の数字は表3の検体番号と同じである。ほとんど全ての検体からPCBは検出されている。なお、PCBの検出限界は乳、畜鶏肉及びスズキは0.001ppm、他は0.005ppmに統一した。又、脂肪中濃度は脂肪含有率を用いて全体中濃度に換算した。食衛法に基づき食品中に残留するPCBの暫定規制値が設定されたのは72年、また、PCBが化審法によ

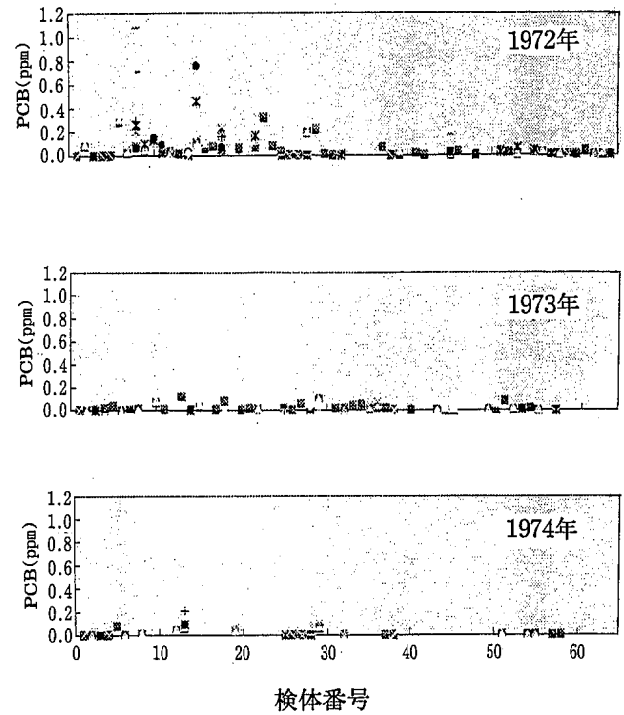


図1 食品のPCB含有率

表2 食品汚染物モニタリングデータの主な内容

残留農薬	29種	殺虫剤 BHC・DDT・ディルドリン・エンドリン・アルドリン・ クロルピリホス・ダイアジノン・フェントロチオン・ サリチオン・マラチオン・CVP・DDVP・ジメトエート・ ジスルホトン・EPN・フェントエート・メチルパラチオン・ カルバリル 除草剤 CNP・NIP・X-52・チオベンカーブ・モリネート
環境汚染物質	3種	PCB・T-Hg・TBTO
残留動物用医薬品等	7種	飼料添加物 クロピドール・ラサロシド・モネンシン・ナイカルバジン 動物用医薬品 ナリジクスサン・オキシリンサン・スルファノモノメトキシ
天然物 (自然毒)	5種	かび毒 アフラトキシンB1・ニバレノール・デオキンニバレノール・ フザレノン X・T-2 トキシ
食品添加物	3種	防かび剤 OPP・DP・TBZ

り第一種特定化学物質に指定されたのは74年である。スズキ以外の食品中PCB含有率は、図1によれば72年より年毎に低下したように見受けられる。

母乳中PCB含有率を表4、図2に示した。図2は年毎のデータを昇順にプロットしたものである。食品に比較し母乳のPCBは減衰率が小さい。

81年以降はスズキについてのみデータがある。

スズキのPCB含有率の経年変化を表5、図3に示した。78年は宮城県沖地震のためかデータがない。スズキのPCB含有率のデータは、スズキのサイズあるいは分析担当者の技術レベル等の影響を受けないとは言い切れない。しかし総体的に見ると74年は平均値で0.1ppmであったが、79年には0.2ppmと増加しその後減衰して90年には0.04ppm、その後更に減衰してはいるものの、90年代に入っても未だに微量検出される例がある。

PCBの暫定規制値を超えるデータは無かった。

なおPCTについては74~88年に魚介類、豚・牛・鶏肉及び母乳の合計18種について183にデータがあったが全てから検出されなかった。検出限界は食品の種類によって異なり0.001~0.02ppmである。

3.2 T-Hg

総水銀については71~93年に約50種の水産食品について578のデータがあった。スズキとカキについて経年変

表5 スズキのPCB含有率

単位：ppm

年	件数	av.	min.	max.
1972	1	0.016		
1973	1	0.12		
1974	6	0.103	0.06	0.21
1975	4	0.08	0.007	0.2
1976	1	0.29		
1977	2	0.3	0.27	0.33
1978				
1979	8	0.235	0.11	0.36
1980	5	0.065	0.04	0.09
1981	5	0.15	0.07	0.36
1982	5	0.05	0.03	0.06
1983	5	0.04	0.02	0.11
1984	5	0.33	0.01	0.84
1985	5	0.07	0.04	0.13
1986	5	0.04	0.02	0.11
1987	5	0.03	0.01	0.07
1988	5	0.11	0.03	0.35
1989	5	0.04	0.02	0.06
1990	5	0.04	0.02	0.03
1991	5	0.04	0.02	0.09
1992	5	nd	nd	0.01
1993	5	nd	nd	0.001

表4 母乳のPCB含有率

単位：ppm

年	1972	1973	1974
件数	16	15	15
a v.	0.036	0.023	0.018
min.	0.015	0.006	0.007
max.	0.065	0.064	0.04

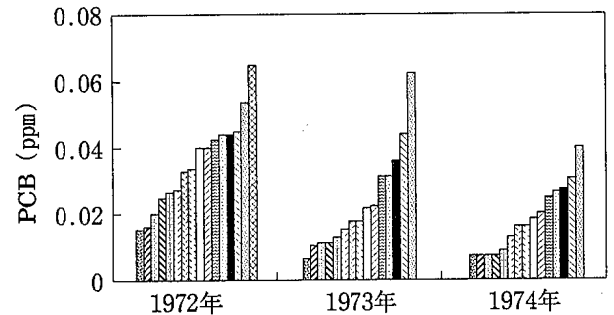


図2 母乳のPCB含有率

化を表6、図4及び表7、図5に示した。

その他の食品について平均値等を表8に示した。

水銀は全ての食品から検出されているものの天然レベルであると思われる。73年に魚介類の暫定規制値が0.4ppmと設定されたが、マグロ以外にそれを超えるものは無かった。

但し、カキについては71年に10件中1件より0.6ppm（他の9件の最高値は0.12ppm）、72年には10件中1件より0.4ppm（他の9件の最高値は0.05ppm）、80年には20件中1件より0.4ppm（他の19件の最高値は0.08ppm）と特異的に高いデータがあった。この3件は図5及び表6のデータには含めていない。これら3件のデータの評価は現在では困難である。T-Hgの検出限界は0.01ppmである。

3.3 TBTO

トリブチル錫オキサイトについては86~93年に90の

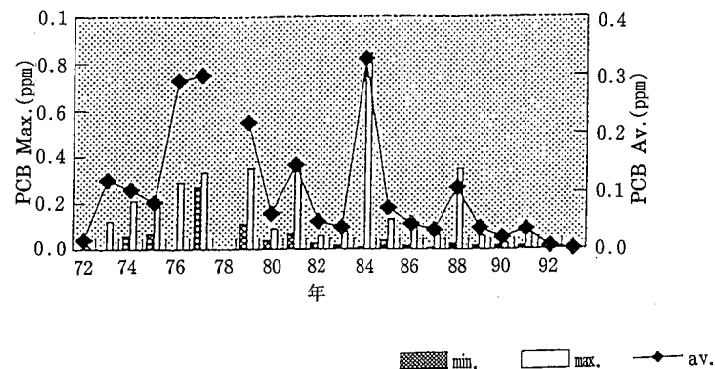


図3 スズキのPCB含有率の経年変化

データがあった。魚種毎の含有率を表9に示した。

ほとんどの魚種より検出されている。養殖ギンサケの経年変化を表10、図6に示した。T B T Oは90年に第一種特定化学物質に指定されている。93年に於いても10件中6件の魚介類から0.01~0.45ppm検出された。

なお、T P Tについては90~91年に分析した20のデータがあった。検出されなかったものは1件だけで15魚種より0.03~0.42ppm検出され、平均値は0.11ppmであった。T B T O、T P Tの検出限界は0.01ppmである。

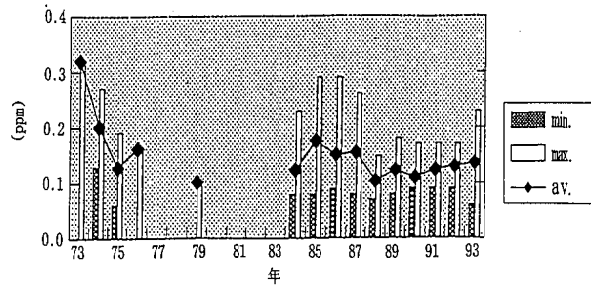


図4 スズキのT-Hg含有率の経年変化

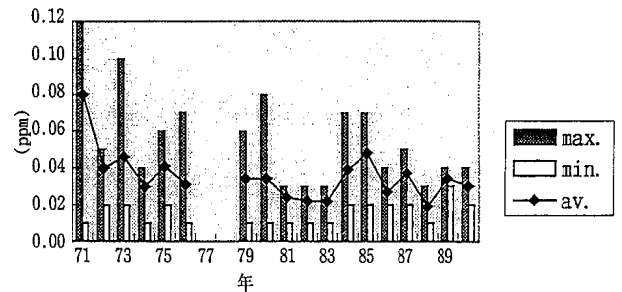


図5 かきのT-Hg含有率の経年変化

表6 スズキのT-Hg含有率

単位：ppm

年	件数	av.	min.	max.
1973	1	0.32		
1974	6	0.201	0.13	0.27
1975	4	0.127	0.06	0.19
1976	1	0.16		
1977				
1978				
1979	1	0.1		
1980				
1981				
1982				
1983				
1984	5	0.124	0.08	0.23
1985	5	0.176	0.08	0.29
1986	5	0.152	0.09	0.29
1987	5	0.156	0.08	0.26
1988	5	0.104	0.07	0.15
1989	5	0.124	0.08	0.18
1990	5	0.11	0.09	0.17
1991	5	0.124	0.09	0.17
1992	5	0.13	0.09	0.17
1993	5	0.136	0.06	0.23

表7 かきのT-Hg含有率

単位：ppm

年	件数	av.	min.	max.
1971	9	0.08	0.01	0.12
1972	9	0.04	0.02	0.05
1973	21	0.046	0.02	0.1
1974	11	0.03	0.01	0.04
1975	10	0.041	0.02	0.06
1976	15	0.031	0.01	0.07
1977				
1978				
1979	10	0.034	0.01	0.06
1980	19	0.034	0.01	0.08
1981	10	0.024	0.01	0.03
1982	10	0.022	0.01	0.03
1983	10	0.022	0.01	0.03
1984	10	0.039	0.02	0.07
1985	10	0.048	0.02	0.07
1986	10	0.027	0.02	0.04
1987	10	0.037	0.02	0.05
1988	10	0.019	0.01	0.03
1989	10	0.034	0.03	0.04
1990	5	0.03	0.02	0.04

表8 食品のT-Hg含有率

単位：ppm

No.	食品名	分析年	件数	av.	min.	max.
1	あいなめ	74-83	6	0.11	0.07	0.19
2	あさり	73-77	7	0.04	0.02	0.09
3	あじ	75-79	5	0.04	0.01	0.11
4	あゆ	76	1	0.05		
5	あわび	73	2	0.04	0.02	0.05
6	あんこう	74	2	0.1	0.08	0.12
7	いか	74-80	29	0.04	0.01	0.09
8	いとより	81	1	0.17		
9	いなだ	73	1	0.17		
10	いわし	73-74	4	0.05	0.04	0.06
11	うなぎ	73	2	0.13	0.1	0.16
12	うに	73	2	0.04	0.02	0.05
13	おおね	73	1	0.23		
14	かつお	73	1	0.23		
15	かに	74-79	28	0.07	0.02	0.19
16	かれい	73-83	19	0.04	0.01	0.19
17	きちじ	74-80	3	0.16	0.05	0.23
18	こい	76-80	2	0.02	0.01	0.03
19	このしろ(こはだ)	80	1	0.03		
20	こんぶ	74	7	0.03	nd	0.05
21	さけ	73	1	0.07		
22	さば	73-80	5	0.09	0.03	0.11
23	さめ	74	2	0.13	0.12	0.13
24	さわら	79	2	0.21	0.09	0.33
25	さんま	73-81	7	0.06	0.03	0.09
26	しじみ	74-77	9	0.03	0.01	0.06
27	たら	73-74	8	0.07	0.02	0.22
28	たこ	74	2	0.04	0.02	0.06
29	たなご	74	1	0.06		
30	どじょう	76-77	2	0.08	0.08	0.08
31	どんこ	74	2	0.07	0.04	0.1
32	にじます	74-76	13	0.03	0.01	0.04
33	にしん	73-83	2	0.05	0.04	0.05
34	のり	73-74	8	0.14	0.07	0.21
35	はぜ	73-80	5	0.09	0.05	0.13
36	はまち	74	8	0.04	0.04	0.05
37	はも	71-83	7	0.06	0.01	0.13
38	ひじき	74	7	0.04	nd	0.05
39	ひらめ	74-80	2	0.04	0.03	0.04
40	ふなり	76	1	0.14		
41	ぶり	74	1	0.1		
42	ほたて貝	73-74	3	0.03	0.03	0.04
43	ほっけ	74	1	0.05		
44	ほや	73-75	11	0.02	nd	0.06
45	まぐろ	71-76	15	0.59	0.09	1.08
46	めばる	73-76	5	0.11	0.03	0.14
47	わかめ	73-75	11	0.1	nd	0.6
48	鯨肉	74	2	0.07	0.07	0.07

4. ま と め

1971~93年の23年間にわたる31,605件の食品汚染モニタリングデータをパソコンで処理し、今回は環境汚染物質のPCB、T-HgおよびTBTOについてデータをまとめた。

PCBは分析対象食品のほとんど全てから検出されている。スズキ以外の食品全般をみると暫定規制値が設定された72年より73、74年は順次低レベルになっているが、母乳の減衰率は食品より低い。又、スズキの経年変化をみるとPCBが第一種特定化学物質に指定された74年の5年後の79年あたりをピークに次第に減衰しているが約20年後の93年でも微量検出されている。

T-Hgも分析対象食品全てから検出されているが、特異例を除きマグロ以外に暫定規制値を超えるデータは無かった。

TBTOについては多くの魚種が汚染されている。

これについては95年より詳細な実態調査を実施している。

参 考 文 献

- 1) 内山 充：衛生試験所報告、97、1 (1979)

表9 魚介類のTBTO含有率

単位：ppm

No.	食品名	分析年	件数	av.	min.	max.
1	あいなめ	90-93	4	0.01	nd	0.02
2	あじ	90	1	nd		
3	あなご	91	1	0.16		
4	いか	92	1	0.02		
5	いしもち	92	1	0.087		
6	いなだ	91	1	0.07		
7	かじか	91	1	0.03		
8	かます	90	1	0.08		
9	かれい	90-93	6	0.01	nd	0.03
10	かんばち	90	2	0.03	0.02	0.03
11	きちじ	91	1	0.01		
12	さば	93	1	0.045		
13	たら	92	1	nd		
14	すずき	91-93	3	0.1	0.015	0.174
15	そい	90-93	3	0.03	0.02	0.032
16	たなご	91	1	0.05		
17	どんこ	90-92	2	nd	nd	nd
18	はも	90	1	0.07		
19	ぼら	91	1	0.06		
20	めばる	91	1	0.13		

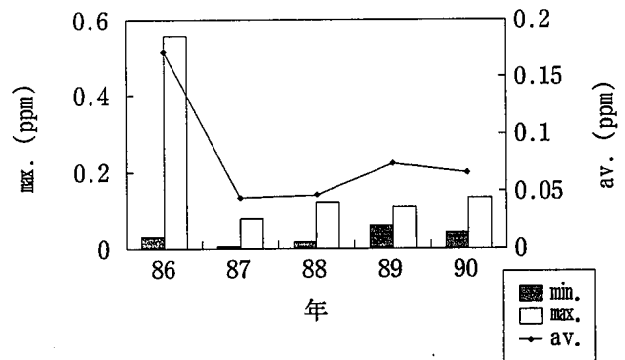


図6 養殖銀鮭のTBTO含有率の経年変化

表10 養殖銀鮭のTBTO含有率

単位：ppm

年	件数	av.	min.	max.
1986	10	0.175	0.028	0.559
1987	10	0.046	0.008	0.104
1988	10	0.049	0.019	0.125
1989	10	0.074	0.054	0.115
1990	10	0.067	0.034	0.106

2. 宮城県におけるウイルソン病パイロットスクリーニング

Wilson disease screening for infants in Miyagi prefecture

白石 廣行 菅原 優子 川野 みち
大浦 敏博*

Hiroyuki SHIRAIISHI, Yuko SUGAWARA, Michi KAWANO
Toshihiro OHURA*

キーワード：先天性代謝異常症、ウイルソン病、新生児マス・スクリーニング
セルロプラスミン

Key words : Metabolism error, Wilson disease, Newborn mass-screening,
Ceruloplasmin

Abstract : The pilot screenig of Wilson disease was performed using Guthrie cards for neonatal screenig programmes. Ceruloplasmin (Cp) level of 2,462 specimens was measured by EIA. Specimens from 8 infants were collected again, but patient was not found yet. It was confirmed that the EIA method to detect Cp was useful and reliable.

1. はじめに

先天性代謝異常症とは、遺伝子に先天的に異常があるため、知能障害、けいれん等のさまざまな症状を呈する病気です。これまで多くの異常症が発見されている¹⁾。昭和52年より全国的に先天性代謝異常マス・スクリーニングが開始され、宮城県においても昭和53年からフェニルケトン尿症、ガラクトース血症等の5疾患、昭和55年から先天性甲状腺機能低下症(クレチン症)また平成元年からは先天性副腎過形成症のマス・スクリーニングが実施されている。これらの疾患は既にその治療方法が確立さ

れていて、新生児期に発見することによって心身障害等の発生を未然に防ぐことが可能である。現在の受検率はほぼ100%で、スクリーニング開始以来約41万人の新生児が受検し県全体でおよそ116名の患者が発見された²⁾。

このような状況のもとで数年前から次のマス・スクリーニングの対象疾患としてウイルソン病が検討され始めてきた³⁾。常染色体劣性遺伝性の先天性銅代謝異常の一つであるウイルソン病は3~4万人に1人とフェニルケトン尿症などよりむしろ発生頻度が高く、約80%が小児期に発病し、幼児期に肝炎、肝硬変あるいは知能障害を引き

<p>保護者の皆様へ</p> <p>ウイルソン病は先天性代謝異常症の一つで、放置されると幼児期以降に肝炎や肝硬変、知能障害をきたす疾患です。しかし早期に発見し、治療が行われれば、心身障害等の発生を予防することができます。</p> <p>宮城県においては、赤ちゃんの血液をろ紙に滴下したもの(ろ紙血液)を使って6種類の先天性代謝異常症等の検査をすでに実施しています。東北大学をはじめ全国的にウイルソン病についての検討も進められ、ろ紙血液を使って赤ちゃんの時期に発見できる可能性が出てきました。</p> <p>そこで、申し込まれた先天性代謝異常症検査に加えて、ウイルソン病の検査のためにもろ紙血液を使用させていただきたく思います。この検査のために別に採血する必要はありませんし、余分な費用も必要ありません。</p> <p>検査の実施についてご承諾いただける場合は、<u>この同意書に記入のうえ、医療機関にご提出ください。</u></p> <p>なお、検査の結果、必要がある場合は、病院を通じてご連絡させていただくことがありますので、あらかじめご了承ください。</p> <p>厚生省心身障害者研究「ウイルソン病マス・スクリーニング」研究班 青木 織登(東邦大第二小児科) 多田 啓也(N T T東北病院)</p>	<p>ウイルソン病検査を実施することについて、同意いたします。</p> <p>保護者名 _____</p> <p>平成 年 月 日</p>
---	---

図1 ウイルソン病検査承諾書

* 東北大学医学部小児科

起こすが、早期に発見し発症予防や治療が行われれば心身障害等の発生を防ぐことが可能であると言われている。

更に、このウイルソン病患者の95%においては血中の銅キャリアーであるセルロプラスミン(Cp)が低値で、特に銅結合型Cp(ホロ型)がきわめて低いことが知られ、この病気のマーカーになることが指摘されてきた。このような状況の下で、最近開発された抗ヒトホロ型Cpモノクローナル抗体による特異性の高いELISA試薬を用いたウイルソン病パイロットスクリーニングを試みたので報告する。

1. 固相化プレートの洗浄
 - 1) 0.05% Tween20-PBSで1回洗浄
2. サンプル
 - 1) 患者ろ紙血、新生児ろ紙血をPBS 5mlで抽出
 - 2) 標準セルロプラスミンろ紙血をPBS 5mlで抽出し、検査線用標準サンプルとする
 - 3) 抽出液を各ウエルに100ul分注 (30℃、1時間30分インキュベート)
3. 洗浄
 - 1) 0.05% Tween20-PBSで3回洗浄
4. 2次抗体
 - 1) ID2抗体(ペルオキシダーゼ標識)を、PBSで100倍に希釈
 - 2) 希釈抗体を各ウエルに100ul分注 (30℃、1時間30分インキュベート)
5. 洗浄
 - 1) 0.05% Tween20-PBSで5回洗浄
6. 反応基質 (スミロンATBSキット)
 - 1) 発色剤と基質液を100:1で混和
 - 2) 基質液を各ウエルに100ul分注 (30℃、10分インキュベート)
7. 反応停止液
 - 1) 各ウエルに100ul分注
8. 吸光測定
 - 1) マイクロプレートリーダーで吸光度を測定 ($\lambda = 420\text{nm}$)

図2 セルロプラスミン検査法

2. 材料と方法

宮城県内の医療機関から送られる先天性代謝異常症マス・スクリーニング検査用血液濾紙で、下記の要領で親がウイルソン病検査を希望した検体のみを使用した。今回のパイロットスクリーニングについて宮城県医師会、仙台市医師会、日本母性保護産婦人科医会宮城県支部から了解を得て、インフォームドコンセントを得るため図1に示したウイルソン病検査をすることの意義を説明した「保護者の皆様へ」のビラと検査承諾書を関係医療機関に用意した。そして、先天性代謝異常検査の採血の際に、ウイルソン病検査を保護者が希望する場合承諾書に署名をもらった。

検査法を図2に示した。濾紙から3mmディスクを切り取りPBS(5ml)中で4℃、一夜放置する。翌日よく混和後、その100μlを抗Cpコーティング96穴マイクロプレート(Cp測定用ELISA、出光より提供)に加えた。30℃、90分インキュベート後、0.05% Tween20-PBSで3回洗浄し、二次抗体100μlを各ウエルに加える。同様にインキュベート、洗浄後、発色剤と基質液(スミロンATBS、住友ベークライトKK)を100:1で混和し、各ウエルに100μl加えた。30℃、10分インキュベート後、マイクロプレートリーダーで吸光度(420nm)を測定した。

3. 結果

(1) Cp測定試薬の再現性

同一検体(40件)を同じ日に異なるプレートで(実験1)、同一検体を2日目に検査(実験2)、新たに血液濾紙からパンチした検体を検査し実験1と比較(実験3)で得られた測定値の相関からプレートの信頼性を調査した。その結果を図3に示した、各々の相関係数は実験1

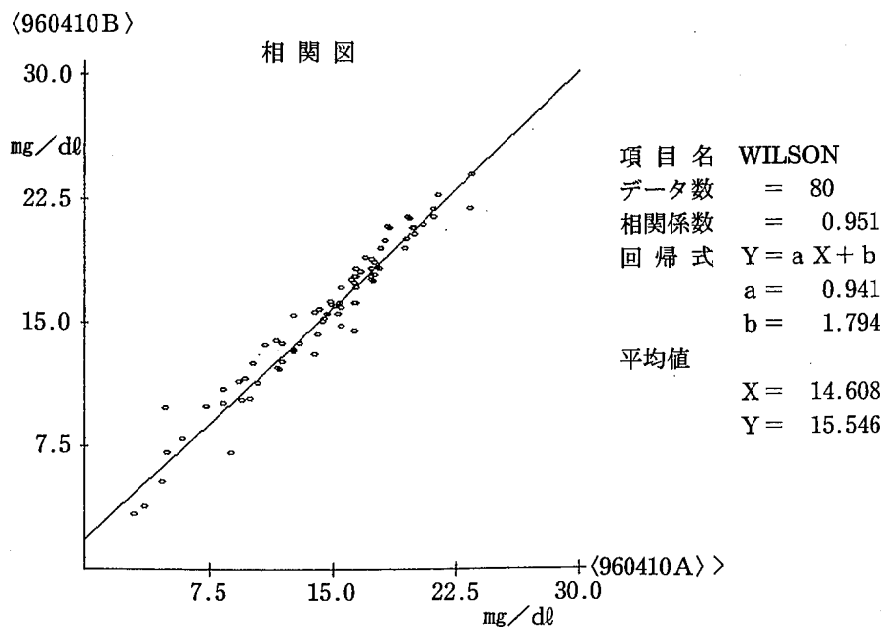


図3-1 Cp測定試薬の安定性(実験1)

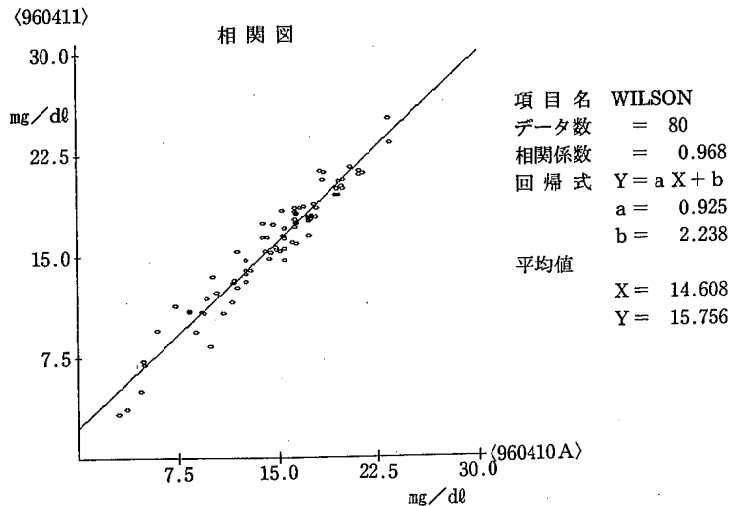


図3-2 Cp測定試薬の安定性(実験2)

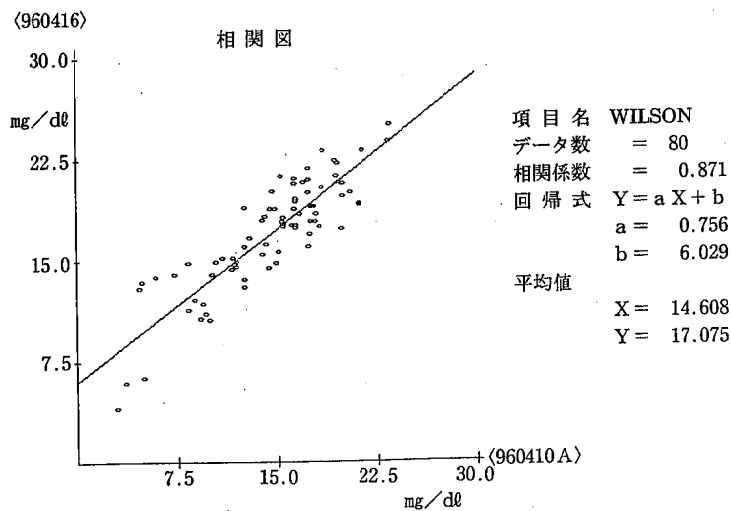


図3-3 Cp測定試薬の安定性(実験3)

では0.951、実験2では0.968、実験3では0.871という値が得られ再現性がある信頼できる試薬であることが確認された。

(2) PBS中のCpの安定性

溶液中のCpの安定性を調べるため4種濃度の標準血液濾紙から3mmディスクを切り取りPBS中4°Cにおける2日目、3日目、5日目のCp値の変化を測定した。その結果を表1に示したが、5日目でも著しい吸光度の低下は認められずPBS中において比較的Cpが安定であると確認された。

(3) 血液濾紙中のCp濃度

県内の医療機関から送付された血液濾紙2,462件の測定結果(ヒストグラム)を図4に、また毎日の測定結果例を図5に示した。最高値は25.9mg/dl、最低値は0で、95%は18.6~2.9mg/dlの範囲の値を示し、その平均値は9.12mg/dl(SD4.02であった。この一次検査の下位2.5パーセントの検体について同一濾紙から3mmデ

表1 Cpの安定性 (mg/dl)

検査日	1日目	2日目	3日目	5日目
4.4	5.9	5.9	5.9	6.8
11.4	11.7	11.7	11.7	12.2
22.5	21.6	21.5	21.3	21.6
26.4	26.4	26.4	26.4	26.4

ィスクを再び2枚切り取り同様に検査を実施した。

(4) 再採血検体の測定

二次検査で低値を示した(3回の検査で全て低値)8件について再採血を依頼した。その結果を表2に示したが再採血検体では全てCp値は正常であった。

(5) 初回検査と再検査における測定値の変動

測定値の変動を調べるため初回検査で高値、低値を示した各々検体40件を再度血液濾紙から3mmディスクを切

<< 検索条件 >> 検査項目 : WILSON
 測定日 : 951019 - 960118 KIT : STD : CNT :
 I D N o . : 0 - 0

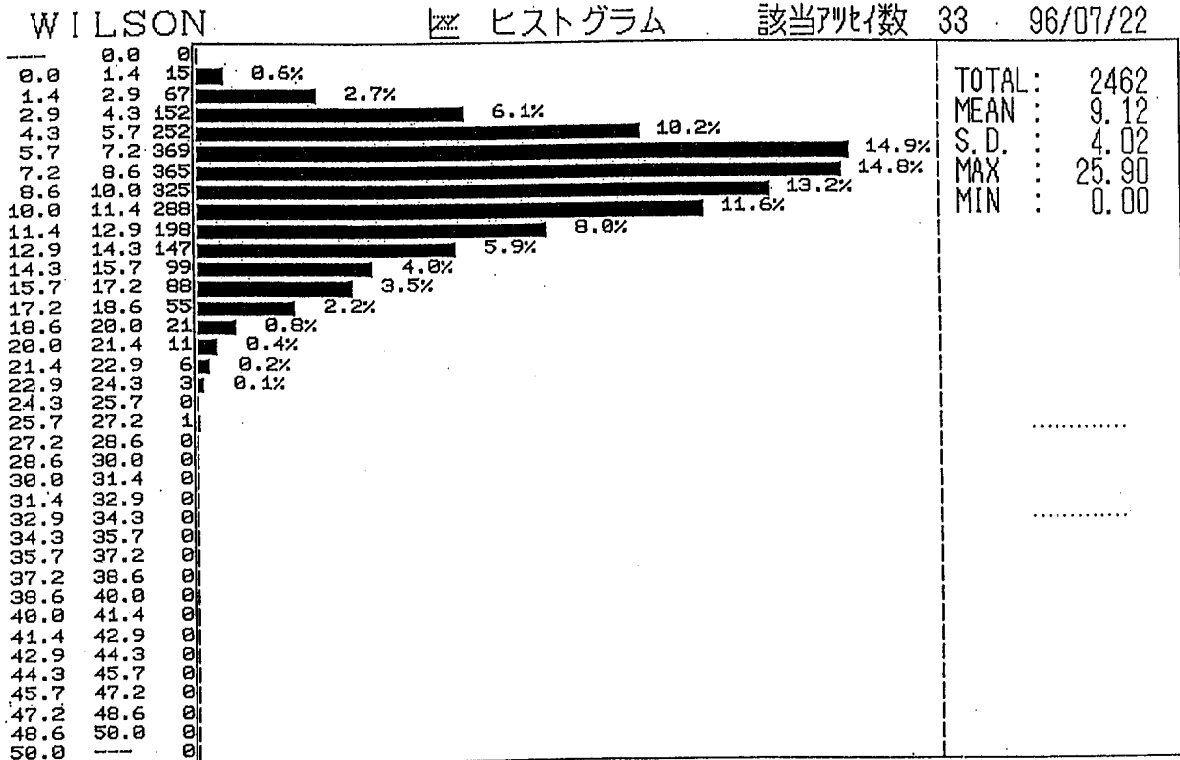


図4 血液濾紙中のCp濃度分布

測定日 951219 951219B PAGE 3

標準曲線グラフ

濃度	Abs1	Abs2	Abs3	Abs4	Abs5	Mean	B/Bmax	Conc	偏差	S. D.	C. V.
0.0	0.004	0.004	---	---	---	0.004	---	---	---	---	---
4.4	0.460	0.445	---	---	---	0.453	---	4.4	1.1	0.21	4.9
11.4	0.789	0.759	---	---	---	0.774	---	12.0	4.8	0.50	4.2
22.5	1.076	1.043	---	---	---	1.060	---	19.8	12.0	0.71	3.6
26.4	1.365	1.370	---	---	---	1.368	---	26.4	0.0	0.00	0.0

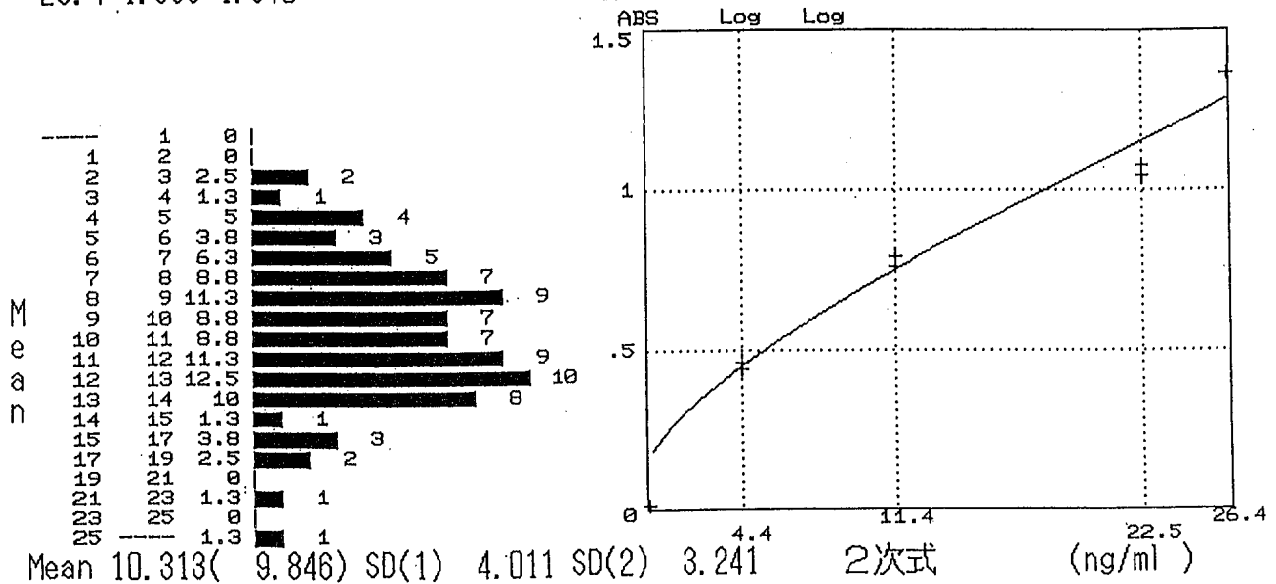


図5 測定結果

り出しCpを測定した。その結果、高値グループ、低値グループいずれも再検査において同様に高値、低値を示し測定試薬の再現性、信頼性が確かめられた。

4. 考 察

新生児の血液濾紙中のCpを測定した結果、初回の検査でCp低値であった8名の新生児について再採血した結果は正常であった。それ故、この初回Cp低値は一過性なものであったと考えられる。今回の調査では患者を発見するに至らなかったが、試薬の再現性、検体の安定性等は確かめられマス・スクリーニングへの利用が可能であることが明らかになった。測定における技術的な問題はほぼ解決されたと考えられる。今回実施している全国的なパイロットスクリーニングは全国で新生児10万人検査して患者発見を目標に進められている。今後はウイルソン病マス・スクリーニングに先天性代謝異常症検査用の血液濾紙が適しているかを確認すること、すなわち生後5日目の血液中にCp低値、銅低値という異常が現れることを確認する必要がある。

この検査時期の問題については一部で既に幼稚園前の幼児等の尿を用いてスクリーニングを試みられており今後の展開が注目されている。また血中銅を原子吸光法で直接測定する方法も検討されている。いずれにしても更にデータの積み重ねが求められるところである。

最後に、今回のウイルソン病パイロットスクリーニングにご協力いただいた関係各位に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) マス・スクリーニングの実際、小児内科 26 (12) (1994)
- 2) 大浦敏博、白石広行：先天性代謝異常症マス・スクリーニングとウイルソン病、公衆衛生情報みやぎ235、9-10、(1996)
- 3) 青木継稔：ウイルソン病のスクリーニング、特殊ミルク 28 (5)、45-48、(1994)

表2 再 採 血 検 査 結 果

No.	受 付 日	検 体 番 号	出 生 日	性	検 査 値 (mg/dl)			
					1 回 目	2 回 目	3 回 目	4 回 目
1	H 7. 9. 12	5572	H 7. 9. 4	女	1.1	2.1	0.8	16.4
2	H 7. 9. 20	5869	H 7. 9. 12	女	1.8	2.3	1.7	24.7
3	H 7. 9. 27	6113	H 7. 9. 19	男	5.8	3.0	1.7	21.4
4	H 7. 10. 4	6372	H 7. 9. 27	女	2.7	2.7	1.6	23.8
5	H 7. 10. 30	7097	H 7. 10. 21	女	2.1	2.2	2.0	13.1
6	H 7. 11. 7	7365	H 7. 10. 31	男	2.3	2.0	4.0	21.4
7	H 7. 11. 8	7411	H 7. 11. 1	女	0.9	2.0	3.8	10.1
8	H 7. 12. 11	8354	H 7. 12. 3	女	2.8	2.5	5.0	25.1

3. 宮城県におけるインフルエンザ流行状況

— 1991/92から1995/96シーズン —

An Outbreak of Influenza in Miyagi Prefectural

— from 1991/92 to 1995/96 season —

上村 弘 佐藤千鶴子 秋山 和夫
白石 廣行

Hiroshi UEMURA, Chizuko SATO, Kazuo AKIYAMA
Hiroyuki SHIRAIISHI

キーワード：インフルエンザウイルス、Aソ連型、A香港型

Key words : Influenza virus, Type A(H1N1), Type A(H3N2)

Summary : Patient numbers who infected to influenza virus for last five years (1991/92 to 1995-96) depends on the types of influenza virus, and two kinds of influenza in every year were isolated except 1993/94. There were a big outbreak in the winters that A Hong Kong (H3N2) were prevalent, and B type was isolated in the end of outbreak. In the winters of that A Russia (H1N1) was prevalent, A Hong Kong (H3N2) was isolated in the end of outbreak.

1. はじめに

インフルエンザはかぜ症候群の中でも感染性が強く、毎年12月から翌年の3月までの冬季に周期的な流行を起こしている呼吸器感染症であるが、最近では肝機能障害や脳症を引き起こす原因菌としても注目を集めている。我々は、サーベイランス事業の一環として、インフルエンザ様患者発生数調査やウイルス分離を実施し、流行状況の把握に努めている。今回は過去5年間の流行とウイルス分離の状況をまとめ報告する。

2. 材料および方法

2.1 インフルエンザ様患者発生調査

県内（仙台市を含む）の感染症サーベイランス患者定点から週報で報告されたインフルエンザ様患者数を解析した。

2.2 材料の採取

ウイルス分離にはインフルエンザ様患者の咽頭ぬぐい液を用いた。検体は9保健所管内の7協力医療機関、サーベイランス検査点検（1ヶ所）および集団発生のあった小学校より採取した。各シーズンの検体数は表1に示した。

表1 過去5年間の検体数およびウイルス分離数

シーズン	検体数	分離数	ウイルス型別		
			H1N1	H3N2	B
1991/92	65	33	31 (1992. 1. 29) *	2 (1992. 2. 13)	
1992/93	98	18		2 (1993. 1. 12)	16 (1993. 2. 18)
1993/94	44	17		17 (1994. 1. 26)	
1994/95	83	43		39 (1995. 1. 18)	4 (1995. 2. 2)
1995/96	106	69	64 (1996.12.14)	5 (1996. 2. 26)	

* () 内はシーズン最初に分離された検体の採取月日

2.3 検査方法

ウイルス分離はMDCK細胞を使用し、マイクロプレート法で実施した。CPEの確認できた検体は赤血球凝集反応によりHA価を測定し、赤血球凝集抑制試験(HI試験)で同定を行った。なお反応に用いた赤血球は1991/92シーズンから1994/95シーズンまでは0.5%ニワトリ赤血球、1995/96シーズンは0.5%モルモット赤血球を用いた。各シーズンに使用した同定用標準抗血清(フェレット感染血清)は表2から表6に示した。又、各シーズンに使用した抗原は同定用標準抗血清に対応した株である。尚、抗血清と抗原は国立予防衛生研究所より分与された。

3. 結果および考察

患者の発生状況およびウイルス分離状況は図1、図2および表1に示した。

3.1 1991/92シーズン

1992年の第4週より患者の報告が始まり、ピークは第8週の1,449名でそれ以降減少し、第14週で4名となった。流行期間中の報告総数は5,695名であった。ウイルスは1月29日(第5週)に採取した検体よりAソ連(H1N1)型を検出した。このシーズン中に33株のウイルスを分離し、31株がAソ連(H1N1)型、流行後期に2株のA香港(H3N2)型を分離した。この結果から、

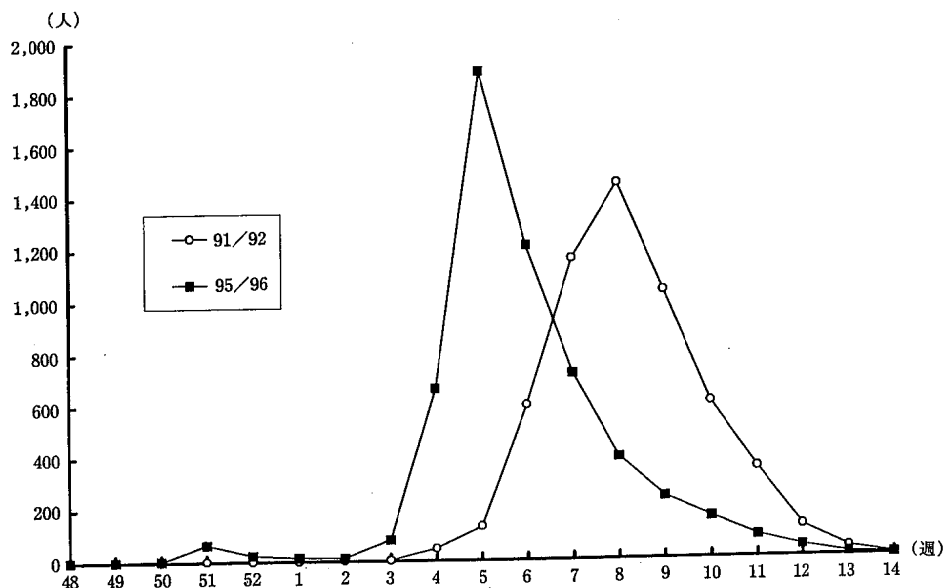


図1 患者報告数(Aソ連(H1N1)型主流行)

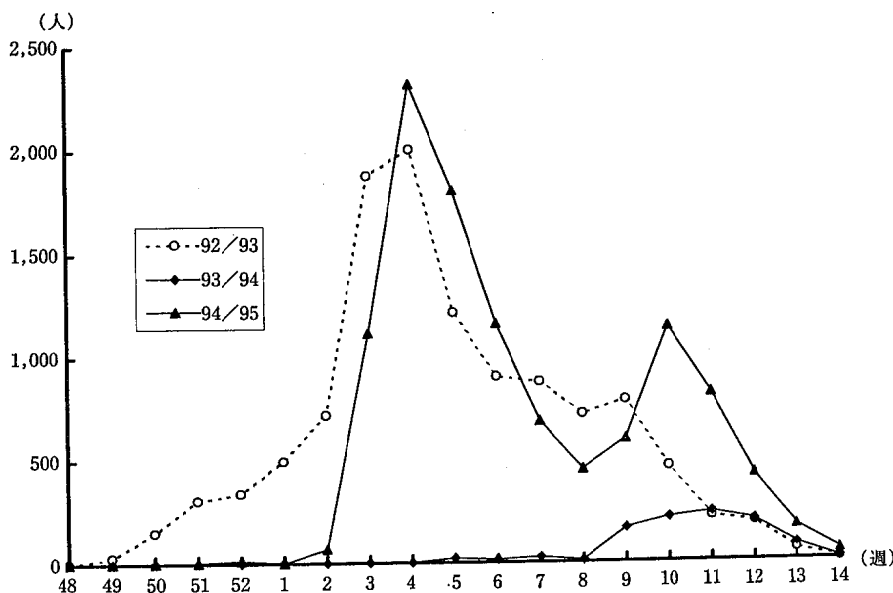


図2 患者報告数(A香港(H3N2)型主流行)

表2 1991/92シーズン分離ウイルスの同定結果

ウ イ ル ス		フェレット感染血清				
		A/山形/32/89 (H1N1)	A/北京/325/89 (H3N2)	A/滋賀/2/91 (H3N2)	B/バンコク/163/90	B/パナマ/45/90
参照株	A/山形/32/89	512	<32	<32	<32	<32
	A/北京/325/89	<32	1,024	1,024	<32	<32
	A/滋賀/2/91	<32	128	512	<32	<32
	B/バンコク/163/90	<32	<32	<32	2,048	128
	B/パナマ/45/90	<32	<32	<32	128	2,048
分離株	A/宮城/1/92	256	<32	<32	<32	<32
	A/宮城/2/92	128	<32	<32	<32	<32
	A/宮城/10/92	<32	64	128	<32	<32
	A/宮城/17/92	<32	128	128	<32	<32

表3 1992/93シーズン分離ウイルスの同定結果

ウ イ ル ス		フェレット感染血清				
		A/山形/32/89 (H1N1)	A/北京/325/89 (H3N2)	A/滋賀/2/91 (H3N2)	A/ブラジル/02/91 (H3N2)	B/バンコク/163/90
参照株	A/山形/32/89	8,192	<32	<32	<32	<32
	A/北京/325/89	<32	4,096	2,048	1,024	<32
	A/滋賀/2/91	<32	512	1,024	512	<32
	A/ブラジル/02/91	<32	128	1,024	512	<32
	B/バンコク/163/90	<32	<32	<32	<32	512
分離株	A/宮城/2/93	<32	<32	64	64	<32
	B/宮城/9/93	<32	<32	<32	<32	64
	B/宮城/16/93	<32	<32	<32	<32	128

表4 1993/94シーズン分離ウイルスの同定結果

ウ イ ル ス		フェレット感染血清			
		A/山形/32/89 (H1N1)	A/北九州/159/93 (H3N2)	B/バンコク/163/90	B/三重/1/93
参照株	A/山形/32/89	2,048	<32	<32	<32
	A/北九州/159/93	<32	1,024	<32	<32
	B/バンコク/163/90	<32	<32	512	64
	B/三重/1/93	<32	<32	64	1,024
分離株	A/宮城/1/94	<32	512	<32	<32
	A/宮城/2/94	<32	256	<32	<32

表5 1994/95シーズン分離ウイルスの同定結果

ウ イ ル ス		フェレット感染血清			
		A/山形/32/89 (H1N1)	A/北九州/159/93 (H3N2)	A/秋田/1/94 (H3N2)	B/三重/1/93
参照株	A/山形/32/89	512	<32	<32	<32
	A/北九州/159/93	<32	512	32	<32
	A/秋田/1/94	<32	64	512	<32
	B/三重/1/93	<32	<32	<32	1,024
分離株	A/宮城/3/95	<32	128	256	<32
	A/宮城/29/95	<32	64	128	<32
	B/宮城/1/95	<32	<32	<32	128
	B/宮城/4/95	<32	<32	<32	64

表6 1995/96シーズン分離ウイルスの同定結果

ウ イ ル ス		フェレット感染血清			
		A/山形/32/89 (H1N1)	A/北九州/159/93 (H3N2)	A/秋田/1/94 (H3N2)	B/三重/1/93
参照株	A/山形/32/89	4,096	<32	<32	<32
	A/北九州/159/93	<32	2,048	128	<32
	A/秋田/1/94	<32	128	2,048	<32
	B/三重/1/93	<32	<32	<32	1,024
分離株	A/宮城/26/95	1,024	<32	<32	<32
	A/宮城/42/95	1,024	<32	<32	<32
	A/宮城/53/96	<32	64	256	<32
	A/宮城/54/96	<32	128	256	<32

シーズンの流行はAソ連(H1N1)型が主流であったと確認された。

3.2 1992/93シーズン

5年間の調査中で最も早く患者報告例が認められたシーズンであった。即ち、1992年の第49週に29名の報告があった後、緩やかに報告数が増加し、1993年の第4週には2,001名に達し発生のピークとなった。その後減少し、500名以上の報告数が第10週まで続き、特に第9週は前週より報告数が多く明確なピークは認められないものの二峰性を示した。最終的に5年間の中では流行期間も長く患者の報告総数も11,335名と最大の流行であった。

ウイルスは1993年1月12日と同13日(第3週)の検体よりA香港(H3N2)型を検出した。その後、2月18日(第8週)の検体よりB型を検出し、流行がほぼ終息した第15週までに同型を16株分離した。従ってこのシーズンの流行は、初発から1993年の第6週までA香港(H3N2)型が主流で、第2ピーク以降の流行はB型であったと考えられた。全国的にも6シーズン振りの大流行で、A香港(H3N2)型とB型の混合流行であることが確認されている¹⁾。

3.3 1993/94シーズン

このシーズンは流行の開始時期が5年間で最も遅く、1994年第8週であった。しかも急激な報告数の増加は認められず、第11週の236名が最高で以後減少した。この期間中の報告総数は1,163名と、前シーズンに比較し約10分の1であり、最も規模の小さな流行であった。全国的な集計でもサーベイランス事業が開始されて以来、最低の報告数であった²⁾。ウイルスは1月26日(第5週)の検体よりA香港(H3N2)型を検出し、その後16株のウイルスを分離した。

3.4 1994/95シーズン

1992/93シーズンより明確な二峰性の流行パターンを示した。報告数は1994年の第3週より増加し、第4週に2,316名とピークに達した。第8週には451名に減少したが、第9週に入り再び増加し、第10週には1,138名と第2のピークとなった。

このシーズン中は43株のウイルスを分離した。このうち1月18日(第3週)に採取した検体より最初にA香港(H3N2)型を検出し、2月13日(第8週)までに同型を39株分離した。更に、2月2日(第5週)から3月13日(第12週)までに採取した28検体からB型を4株確認した。このウイルス分離状況から推測し、第1のピークはA香港(H3N2)型による流行であり、第2のピークはB型によるものと考えられた。

3.5 1995/96シーズン

インフルエンザ様患者がサーベイランスで報告される前の、1995年12月14日(第49週)に検査定点より採取した検体からAソ連(H1N1)型を分離した。患者報告数は1996年第4週に入り急激な増加が認められ、第5週に1,884名のピークに達した。以後減少傾向を示し第13

週には10名未満の報告数となった。この期間中の報告総数は5,631名であった。ウイルスはAソ連(H1N1)型が62株分離され流行の主流と考えられたが、2月26日(第10週)の検体よりA香港(H3N2)型を検出し、その後4株分離した。即ち、患者報告数から二峰性は認められないが、流行の末期にはA香港(H3N2)型が流行したと考えられた。

3.6 流行型の変遷と流行の規模

5年間の宮城県におけるインフルエンザ流行状況を分離ウイルスの型より見ると、1991/92、1995/96シーズンのようにAソ連(H1N1)型が主流で末期にA香港(H3N2)型が認められるシーズン、A香港(H3N2)型が主流でその後半にB型が流行するパターン、更にA香港(H3N2)型が単独で流行するシーズンに分けられた。しかし過去5年間でB型が単独で流行したシーズンは認められなかった。

Aソ連(H1N1)型の流行は1991/92と1995/96の2度のシーズンに確認された。両シーズンでは患者報告数のピークに3週間のずれはあったものの、流行状況はA香港(H3N2)型による流行よりも約2分の1の発生規模で終息し非常に類似していた。そこで、1991/92および1995/96シーズンに分離したA/宮城/1/92とA/宮城/26/95株を抗原として、A/山形/32/89フェレット感染血清のHI価を測定した。その結果、ホモ株に対するHI価は2から4倍低い価を示すが、大きな変動は見られなかった。即ち、流行が4年の間隔があるにもかかわらず、両ウイルス株間に抗原的な変化が少ないことも、流行が類似した要因と考えられた。(表2、6)

一方、A香港(H3N2)型が主流と考えられたシーズンは1992/93、1993/94、1994/95シーズンと3年継続した。このうち1992/93と1994/95のシーズンはB型の混合による流行で、シーズンの後半にB型が分離される二峰性のパターンを示した。

その流行規模は両シーズンとも報告数が10,000人以上の大流行であった。特に、1992/93のシーズンは大きな抗原変異が起り¹⁾、5年間で最も大きな流行になったと考えられた。この大流行があった次のシーズンは、同じ抗原性のウイルスが分離されたことから流行は小規模で終息したと推測された。

3.7 A香港(H3N2)型の抗原変異

A香港(H3N2)型は分離時期や分離数は異なるが、毎シーズン検出されており、インフルエンザ流行と密接な関連があることが示唆された。そこで、過去5年間に分離したA香港(H3N2)型ウイルスの抗原性について、分離株を抗原とし参照株フェレット感染血清のHI価を測定すると、1991/92シーズンの分離株(A/宮城/10/92)は抗A/北京/325/89よりも抗A/滋賀/2/91に対してやや高いHI価を示したが、大きな差は見られなかった(表2)。しかし、1992/93シーズンに

分離したA/宮城/2/93は抗A/北京/325/89に対して32倍未満と反応しなかったが抗A/滋賀/2/91に64倍のHI価を示し、抗原変異があった事が推測された(表3)。

次にA/宮城/1/94はそのシーズンのワクチン株であるA/北九州/159/93とほぼ一致していた(表4)。しかし1994/95シーズンに分離したA/宮城/29/95は抗A/北九州/159/93よりも抗A/秋田/1/94に近いHI価を示した。更に、1996年の3月11日(第13週)に採取された検体から分離したA/宮城/53/96は抗A/北九州/159/93よりも抗A/秋田/1/94に4倍高いHI価を示した。即ち、1994年に分離されたA/秋田/1/94に類似していることが確認された。

3.8 考 察

過去のインフルエンザ流行において特にA型は10年の周期でウイルス表面のHA抗原を大きく変異させ、世界的な流行を引き起こしてきた。香港(H3N2)型の登場から約30年、ソ連(H1N1)型の登場から約20年経過し、大変異株の出現が予想されている。このような背景の中で宮城県における毎シーズンのインフルエンザ流行型と変異、更に東北、全国の流行を把握することは極めて重要である。今回、過去5年間のインフルエンザ流行から、かつては認められたこともある単独流行型ではなく、2種の混合流行であることが明確になった。即ち、シーズンの前半に一つの型が全患者の70~90%を占め、後半から終息期にかけて更にもう一つの型が出現する流行である。しかし、1993/94シーズンのような小規模流行であった年は、一つの型しか分離されず、またB型の大きな流行は認められなかった。今後は特に、1994/95

シーズンにわずかに変異が認められたA香港(H3N2)型がどのような動向を示すのか注目する必要がある。更に、他の抗血清によるHI試験等、またインフルエンザ流行はそのシーズンの気象条件と大きく関わっているとも言われており、今後これらの点も併せて、更に詳しく調査したいと考えている。

4. ま と め

5年間の成績から見る限り、流行パターンはAソ連(H1N1)型による流行とA香港(H3N2)型による流行では発生規模が異なることが明らかとなった。この発生規模の違いはA香港(H3N2)型の抗原変異、B型の混合流行によることが要因として推測出来た。またA香港(H3N2)型は毎シーズン分離されており、県内のインフルエンザ流行に密接に関連していることが明らかとなった。

5. 謝 辞

検体採取にご協力いただいた下記の医療機関に感謝いたします。

仙南クリニック、桑島医院、ほそや小児科、塩釜市立病院、八木小児科医院、佐々木小児科医院、松浦小児科医院、畠山医院、松村クリニック

参 考 文 献

- 1) 厚生省保健医療局エイズ結核感染症課：病原微生物検出情報；14, 12 (1993)
- 2) 厚生省保健医療局エイズ結核感染症課：病原微生物検出情報；15, 12 (1994)

4. 平成7年度残留農薬実態調査

— 農産物中フサライド、アラクロール、アシュラムの定量 —

Determination and Survey of Pesticide Residues in Foods

— Determination of Fthalide, Alachlor and Asulam in Agricultural Products —

加藤 玲子 新目 眞弓 三浦 正隆

Reiko KATO, Mayumi ARATAME, Masataka MIURA

キーワード：フサライド、アラクロール、アシュラム、残留農薬

Key words : Fthalide, Alachlor, Asulam, Pesticide Residues

厚生省委託により、フサライド、アラクロール及びアシュラムの3種の未規制農薬について22種96件の国産及び輸入農産物を対象に残留量を測定した。

アシュラムは13種56件の農産物全てから検出されなかったが、フサライドは玄米4件中3件より微量検出され、アラクロールについては9種44件の農産物中輸入大豆1件より微量検出した。

1. はじめに

宮城県では厚生省委託食品残留実態調査を平成5年度より受託し実施している。本年度はフサライド、アラクロールおよびアシュラムについて22種96件の農産物について分析した。検査対象品の内、砂糖きび4件は沖縄県産品、綿実の種子及びホップ各4件は輸入品でいずれも送付されたがその他の84件は仙台市内の店舗より購入した。その内18種80件は国産品、1種4件は輸入品であった。詳細については表1に示した。

2. 方法

2.1 試薬

標準品：フサライド及びアシュラム 和光純薬工業(株) 残留農薬試験用

アラクロール 林純薬工業(株)

標準液：フサライド及びアラクロールはアセトンでアシュラムはメタノールで100ppm液を調製して原液とし、同溶媒で希釈して標準溶液とした。

アセトニトリル、アセトン、n-ヘキサン、酢酸エチル及びNa₂SO₄：和光製 残留農薬分析用

アセトニトリル及びメタノール：和光製 HPLC用

H₃PO₄、KH₂PO₄：和光製 試薬特級

Extrelut20 (Merck)

Sep-Pak Silica (Waters)

Sep-Pak Plus Florisil (Waters)

2.2 装置

2.2.1 HPLC

島津 LC-10

検出器 RF-10A Em.270 Ex.335

送液ポンプ LC-10AD 2台

表1 農薬の種類及び分析対象農産物

農産物	フサライド	アラクロール	アシュラム
玄米	4件	件	件
大豆		4	
輸入大豆		4	
小豆		4	
砂糖きび			4
ほうれん草		8	8
大根		4	
白菜		4	
キャベツ		4	
みかん			4
りんご			4
日本梨			4
洋梨			4
桃			4
梅			4
いちご		8	
ぶどう			4
柿			4
すいか			4
メロン			4
輸入綿実の種子		4	
輸入ホップ			4
合計	4件	44件	58件

カラム恒温槽 CTO-10A
 オートインジェクタ SIL-10A
 ワークステーション CLASS-LC10

C.T : 100° (2min)30°/min210° (16)

I.T : 250°

D.T : 280°

sample size : 2 μℓ

2.2.2 GC

HP5890seriesII ECD付

Integrator HP3396

2.4 試料溶液製整

フサライド、アラクロール及びアシュラムの試料溶液調製法を図1¹⁾、2¹⁾、3に示した。

2.3 運転条件

2.3.1 HPLC

column : GOLF PAK (Waters) 15×4.6mm

mobile phase : 50mM KH₂PO₄ (pH3)

: CH₃CN (48 : 52)

column Temp : 40°

sample size : 10 μℓ

2.3.2 GC

《フサライド》

GC条件1

column : DB-17 15m×0.53mm、1 μm

C.T : 180°

I.T : 250°

D.T : 280°

sample size : 2 μℓ

GC条件2

column : DB-1 30m×0.25mm、0.25 μm

C.T : 180° (5 min)20°/min240° (5)

I.T : 250°

D.T : 280°

sample size : 2 μℓ

《アラクロール》

GC条件1

column : DB-17 15m×0.53mm、1 μm

C.T : 100° (2min)30°/min190° (0) 5°/min
210° (5)

I.T : 250°

D.T : 280°

sample size : 2 μℓ

GC条件2

column : DB-17 30m×0.25mm、0.5 μm

表2 アラクロールの添加回収率

農産物	添加回収率 (%)
大豆	77
輸入大豆	95
小豆	93
ほうれん草	77
大根	79
白菜	87
キャベツ	83
いちご	91
輸入綿実の種子	74

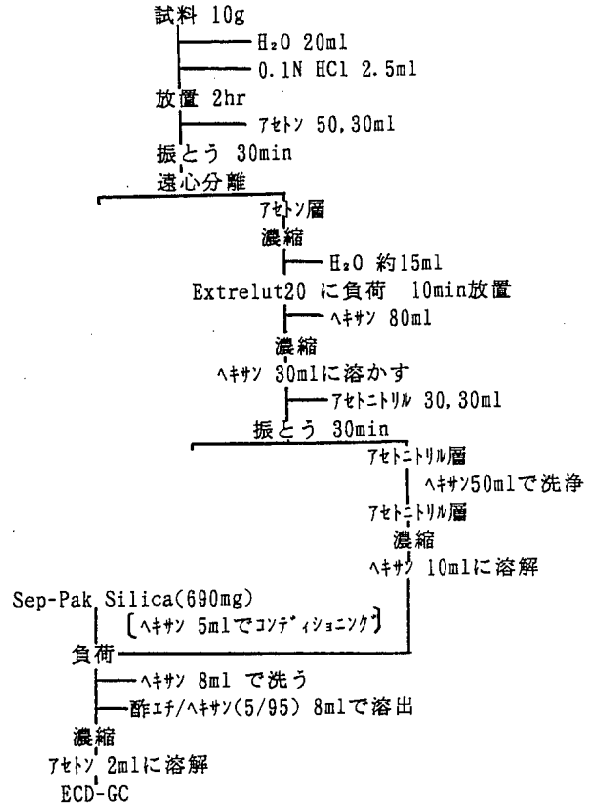


図1 フサライド分析法

表3 アシュラムの添加回収率

農産物	添加回収率 (%)
砂糖きび	20
ほうれん草	4
みかん	45
りんご	39
日本梨	62
洋梨	52
桃	51
梅	10
ぶどう	49
柿	44
すいか	30
メロン	36
輸入ホップ	25

3. 結果及び考察

3.1 フサライド

玄米10gに1 μg添加したフサライドの添加回収率はGC条件1では46%、条件2では78%であったが、条件2では試薬からのピークがフサライドのRtと重なるので測定は条件1によった。検量線を図4に示した。

国産玄米4件のうち1件は不検出、他の3件は0.001、0.003、0.008ppm検出した。検出限界は0.001ppmである。玄米と標準品のクロマトグラムを図5に示した。

3.2 アラクロール

測定はGC条件1によったが、大根は成分由来のピークとアラクロールのRtが重なるためGC条件2で測定した。試料10gに1 μg添加したアラクロールの添加回収率を表2に示した。74~95%と良好な回収率が得られた。検量線を図6に輸入大豆と標準品のクロマトグラムを図7に示した。輸入大豆1件より0.001ppm検出したが他の43件は検出しなかった。検出限界は0.001ppmである。

3.3 アシュラム

アシュラムは酢エチ抽出法²⁾では添加回収率が極めて低かったので図3の方法によった。

アシュラムは56件全てから検出しなかった。検出限界は0.005ppmである。検量線を図8に、すいかと標準品のクロマトグラムを図9に農産物毎の添加回収率を表3に

示した。アシュラムの添加量は試料10gに対し1 μgである。

回収率は4~51%と低かった。アシュラムのフロリジルカラムの回収は102%であったが、水10gにアシュラムを1 μg加えた場合の回収率は64%であったのでアシュラムの抽出率が低いことが原因であると思われる。抽出法を更に検討する必要がある。

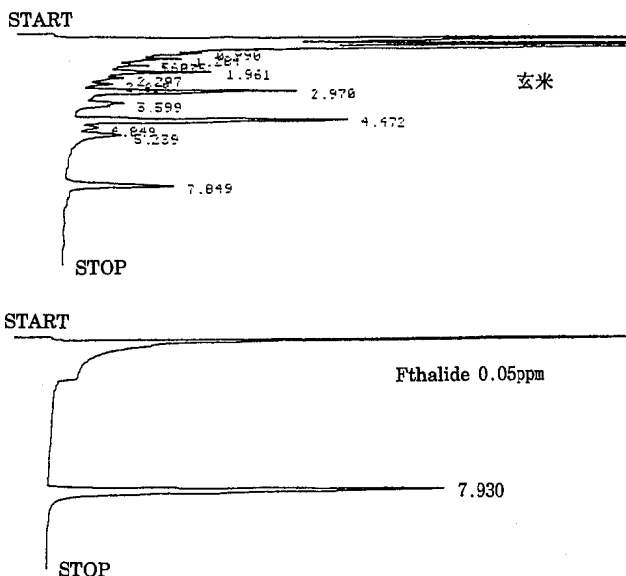


図5 玄米とフサライドのクロマトグラム

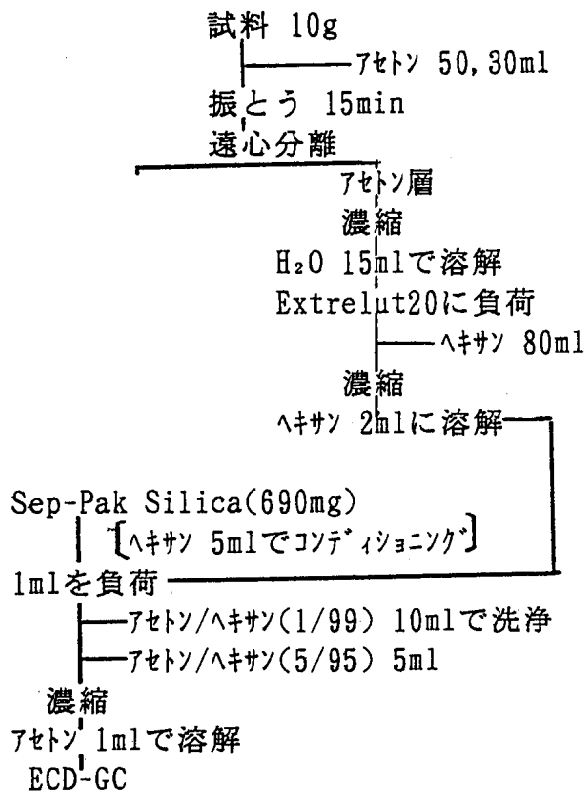


図2 アラクロール分析法

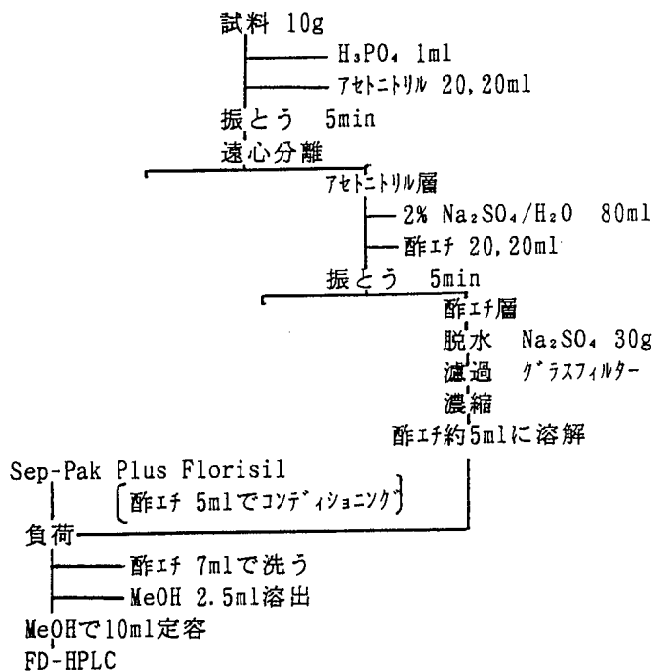


図3 アシュラム分析法

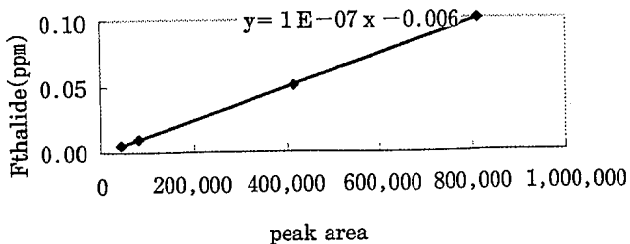


図4 フサライドの検量線

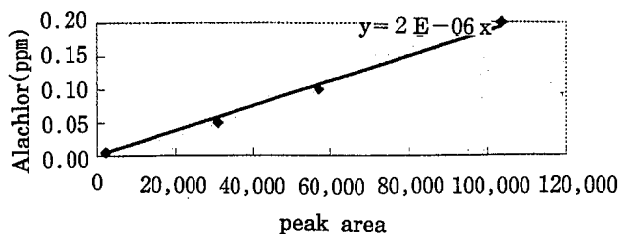


図6 アラクロールの検量線

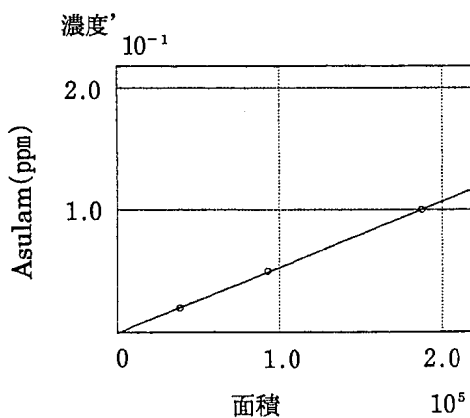


図8 アシュラムの検量線

4. ま と め

平成7年度厚生省委託残留農薬実態調査としてフサライド、アラクロール、アシュラムの3種の未規制農薬について22種96件の農産物の分析を実施した。

アラクロールについてはほぼ満足出来る添加回収率が得られたが、フサライド及びアシュラムについては回収率は低かった。フサライドは玄米4件中3件より微量検出された。アラクロールについては44件中1件(輸入大豆)より微量検出した。アシュラムは56件全てから検出されなかった。

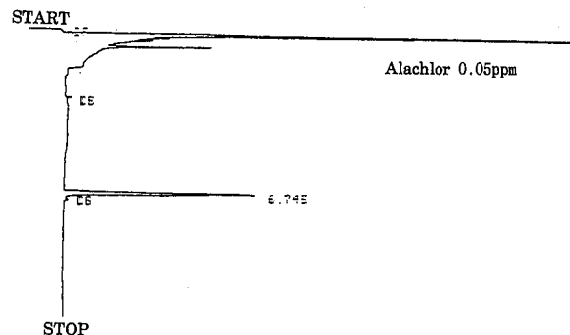
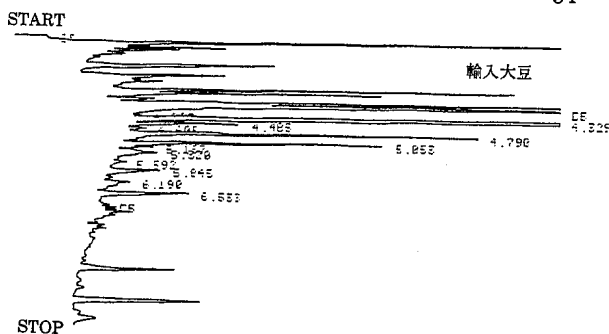


図7 輸入大豆とアラクロールのクロマトグラム

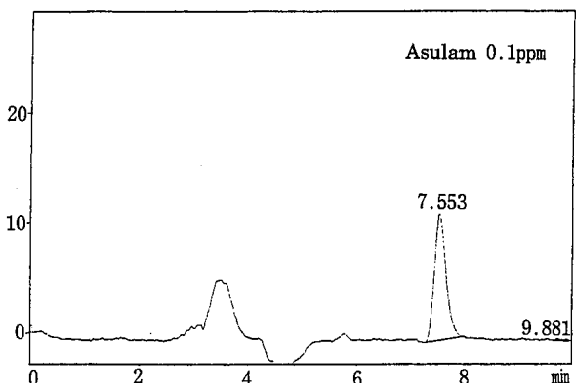
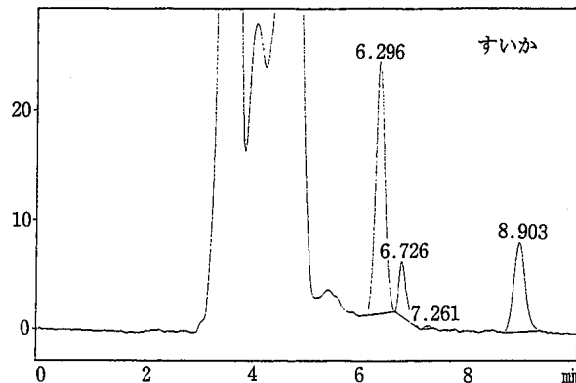


図9 すいかとアシュラムのクロマトグラム

参 考 文 献

- 1) 農薬の残留分析法：農薬残留分析研究班、29 and 334、中央法規出版(1995)
- 2) Analytical Methods for Residues of Pesticides 5th Ed. : MINISTRY OF WELFARE, HEALTH AND CULTURAL AFFAIRS, RIJSDWIJK, NETHERLANDS, 17 (1988)

5. 農産物中47種残留農薬の一斉分析法について

Simultaneous Determination of 47 Pesticide Residues in Agricultural Products

新目 眞弓 加藤 玲子 三浦 正隆

Mayumi ARATAME, Reiko KATO, Masataka MIURA

キーワード：農産物、残留農薬、一斉分析法、キャピラリーガスクロマトグラフィー

Key words: agricultural products, pesticide Residues, simultaneous determination, capillary gas chromatography

農産物中の残留有機リン系農薬、有機窒素系農薬、有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬の47種について、キャピラリーガスクロマトグラフィーを使った一斉分析法を検討した。農産物により分析農薬数は異なるが、最大で日本梨において残留基準設定農薬数は47種中39種あり、33種までスクリーニングできることを確認した。

1. はじめに

現在我が国では市場に流通する農産物の安全性を確保する為、食品衛生法に基づく食品の規格基準として、約130種の農産物に対し個別に108の農薬の残留基準が設定されている。これらの残留基準設定農薬の厚生省告示試験法は基本的に個別試験法であり、50数通りに及ぶ。これらの試験法を日常的に用いることは結果を得るために非常に多くの労力と時間を要する。一方、農薬取締法に基づき日本で登録されている農薬が約300あることと、今後の新規登録農薬の増加、輸入農産物の増大とに鑑み農薬残留基準の設定が一層進められることは必至であり、実際に厚生省では西暦2,000年までに200農薬程度まで残留基準設定を進める予定である。

残留農薬についての行政検査を効率よく実施する為には簡易な一斉分析法が求められ、当部では有機塩素系、有機リン系約20農薬について分析を行ってきたが、更に多くの残留基準設定農薬に対応する為47種農薬まで一斉分析法を検討した。

2. 方法

2.1 試料農産物

輸入かぼちゃ：8検体、レタス：10検体、きゅうり：10検体、トマト：8検体、馬鈴薯：8検体、輸入アスパラガス：4検体、日本梨：5検体、りんご：4検体、白菜：4検体、春菊：4検体

以上、10種農産物65検体を試料とした。

2.2 検査対象農薬および試薬

有機リン系農薬：EPN、アセフェート、クロルピリホス、クロルフェンピホス（ α -、 β -体）、ジクロルボス、ジメトエート、ダイアジノン、チオメトン、トリクロ

ルホン、パラチオン、パラチオンメチル、ピリミホスメチル、フェニトロチオン、フェントエート、マラチオン【和光純薬工業(株)製】、エトプロホス、フェンスルホチオン、キナルホス【Riedel-De Haën製】、エトリムホス【林純薬工業(株)製】、フェンチオン【西尾工業(株)製】

有機窒素系農薬：キノメチオネート、ジエトフェンカルブ、ピリダベン、フルトラニル、ペンディメタリン、マイクロブタニル、メプロニル、レナシル【和光純薬工業(株)製】、チオベンカルブ【ジーエルサイエンス(株)製】、クロルプロファム【Riedel-De Haën製】

有機塩素系農薬：BHC（ α -、 β -、 γ -、 δ -体）、pp'-DDD、pp'-DDE、キャプタン、ジクロフルアニド【和光純薬工業(株)製】、op'-DDT、pp'-DDT、エンドリン、ディルドリン、アルドリン【ジーエルサイエンス(株)製】

ピレスロイド系農薬：シハロトリン、シフルトリン、デルタメトリン、トラロメトリン、ピレトリン、フェンバレレート、フルシトリネート、フルバリネート【和光純薬工業(株)製】、シペルメトリン、ペルメトリン【ジーエルサイエンス(株)製】

2.3 装置

ガスクロマトグラフ：Hewlett-Packard社製
5890Series II ECD, FPD,
NPD検出器付

インテグレータ：Hewlett-Packard社製
3396Series II

水素発生器：ジーエルサイエンス(株)製 HG-2500

2.4 試験液調製法

図1にフローチャートを示した。

なお、ジメトエートはn-ヘキサンでは抽出されない

表1 GC 分析条件

分析項目	検出器	使用カラム	G C 条 件
有機リン系農薬	FPD-GC (P-mode)	ULTRA-II (25m×0.2mm ×0.33μm)	注入口温度: 250°C 検出器温度: 280°C カラム温度: 60°C(2min)→20°C/min→160°C(0min)→3°C/min→240°C(12min) キャリアーガス: ヘリウム カラムヘッド圧: 20psi 試料注入法: スプリットレス 試料注入量: 2μl
有機窒素系農薬	NPD-GC	DB-1 (30m×0.32mm ×0.25μm)	注入口温度: 250°C 検出器温度: 280°C カラム温度: 140°C(1min)→5°C/min→240°C(20min) キャリアーガス: ヘリウム カラムヘッド圧: 13psi 試料注入法: スプリットレス 試料注入量: 2μl
有機塩素系農薬	ECD-GC	DB-5 (30m×0.25mm ×1μm)	注入口温度: 150°C 検出器温度: 290°C カラム温度: 100°C(2min)→30°C/min→230°C(4min)→5°C/min→260°C(12min) キャリアーガス: 窒素またはヘリウム カラムヘッド圧: 15psi 試料注入法: スプリットレス 試料注入量: 2μl
ピレスロイド系農薬	ECD-GC	DB-5 (30m×0.25mm ×0.25μm)	注入口温度: 280°C 検出器温度: 300°C カラム温度: 60°C(2min)→30°C/min→200°C(1min)→5°C/min→260°C(20min) キャリアーガス: 窒素またはヘリウム カラムヘッド圧: 15psi 試料注入法: スプリットレス 試料注入量: 2μl

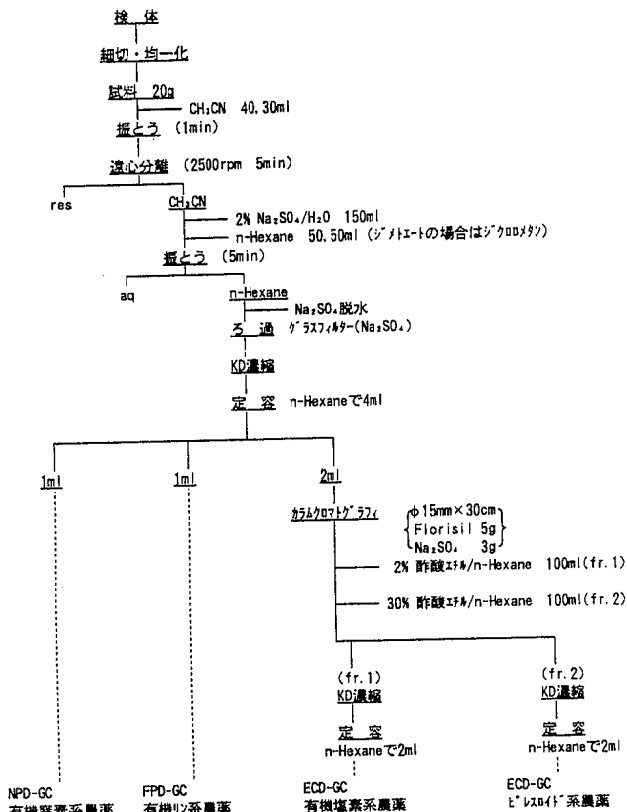


図1 試験液調製法

為、残留基準のあるトマトではジクロロメタンを抽出溶媒とした。

2.5 ガスクロマトグラフ分析条件

ガスクロマトグラフの分析条件を表1に示した。

3. 結果及び考察

3.1 ガスクロマトグラフ分析条件について

有機リン系農薬では、FPD-GCのPモードでULTRA-IIカラムを用い表1にある昇温プログラムで測定を行った。トマト分析時は有機リン系農薬17種を混合して標準混液とした。そのガスクロマトグラムを図2に示す。ピリミホスメチルとフェニトロチオン、またパラチオンと2本ピークの出るフェンスルホチオンのピーク1とクロルピリホスはリテンションタイムが非常に近く分離が困難なため、定量を必要とする場合に農産物ごとの残留基準設定農薬の組み合わせや農薬数によってはGC-MSを用いて同定、定量する必要がある。

有機窒素系農薬では、NPD-GC、DB-1カラムを用いて測定したところ、10種全て分離することができた。クロマトグラムは図3に示すとおり。

有機塩素系農薬については、ECD-GC、DB-5カラムで測定し、BHC4種およびDDT4種を含む合計12本のピークが分離できた。図4がそのクロマトグラムである。

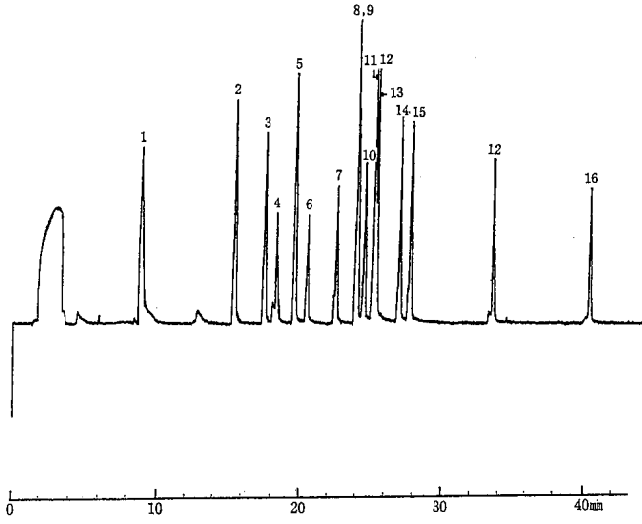
ピレスロイド系農薬では、ECD-GC、DB-5カラムを用い、表1にあるとおりの昇温条件により図5のクロマトグラムが得られた。ピレスロイド系農薬は異性体や同族体が存在するため複数のピークに分かれて検出されそのピーク高さを合計して定量する。また、トラロメトリンはGCに注入すると即座に定量的にデルタメトリンに変化しデルタメトリンのピークとして検出されることから^{1) 2)}、本法においては両者の合計量を定量することになる。

3.2 添加回収実験

添加回収実験は各農産物を実際に分析する際に、1サンプル20gに対し系列ごとに各農薬標準2μgを添加した。

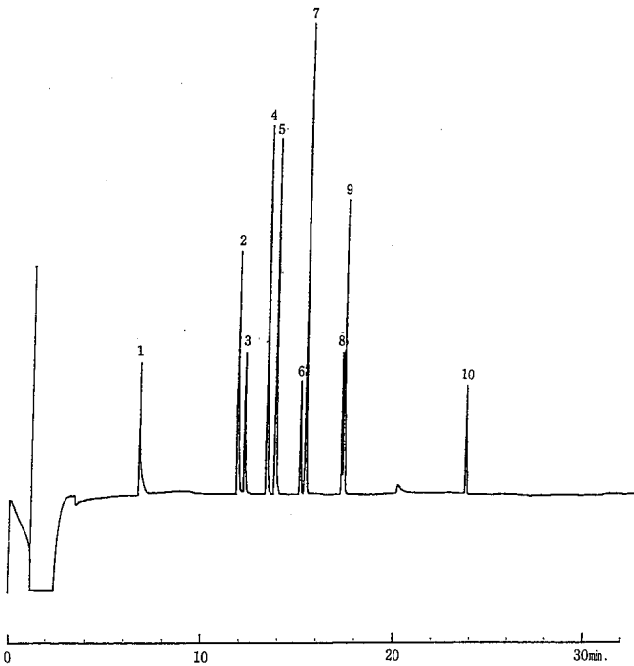
図6にトマトのサンプルとそれに有機リン系農薬標準混液を添加したもののクロマトグラムを示す。サンプル由来の妨害ピークはほとんどなかったが、チオメトンの回収が得られなかった。

また図7は日本梨のサンプルと有機窒素系農薬標準混液を添加したもののクロマトグラムである。サンプル



- 1.ジクロルボス 2.エトプロホス 3.チオメトン 4.ジメトエート
- 5.ダイアジノン 6.エトリムホス 7.パラチオンメチル
- 8.ピリミホスメチル 9.フェニトロチオン 10.マラチオン
- 11.パラチオン 12.フェンスルホチオン 13.クロルピリホス
- 14.クロルフェンビンホスE 15.クロルフェンビンホスZ 16.EPN

図2 有機リン系農薬標準溶液のガスクロマトグラム

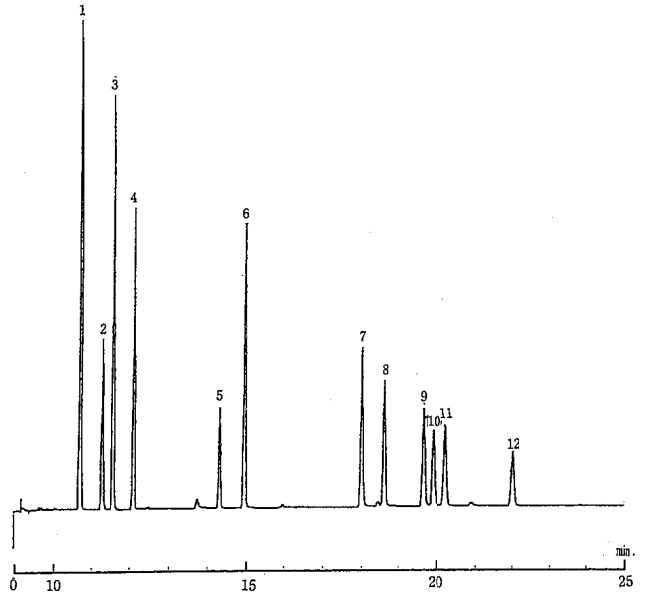


- 1.クロルプロファミン 2.チオベンカルブ 3.ジエトフェンカルブ
- 4.ペンディメタリン 5.キノメチオネート 6.フルトラニル
- 7.マイクロブタニル 8.メブロニル 9.レナシル 10.ピリダベン

図3 有機窒素系農薬標準溶液のガスクロマトグラム

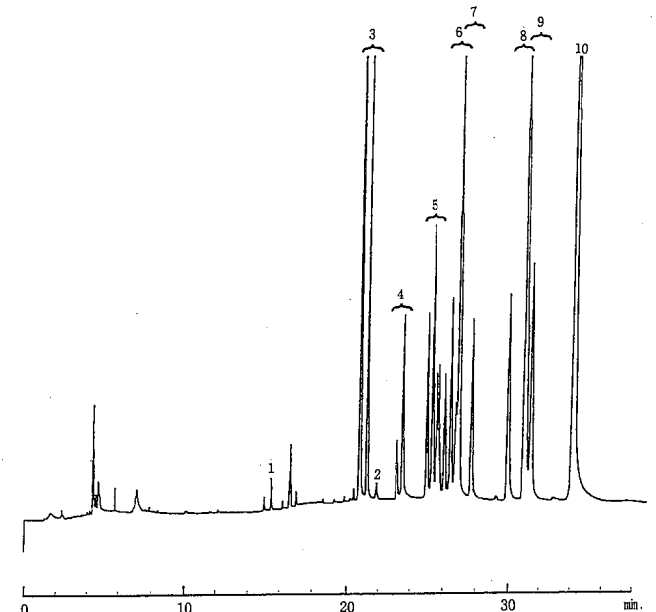
ベース上18分付近、20分付近のピークは影響がないものの15分付近と24分付近に妨害ピークが出て、STDのピークに重なってしまった。従って、日本梨においてフルトラニル、マイクロブタニル、ピリダベンはスクリーニングできなかった。

有機塩素系、ピレスロイド系の添加回収のクロマトグラムを図8、図9に示す。サンプルは、それぞれ白菜、



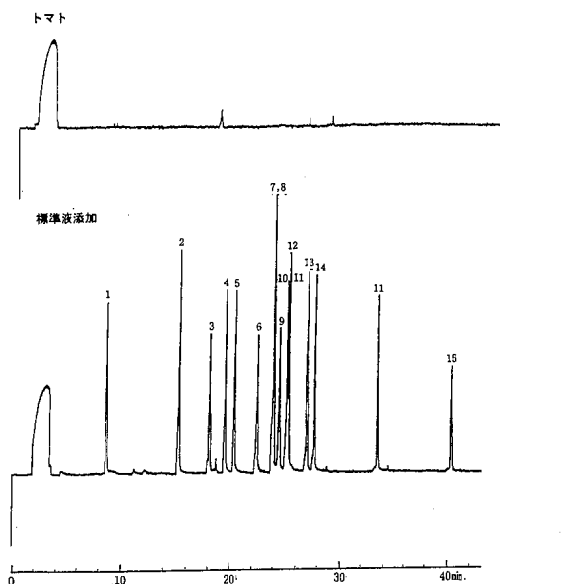
- 1.α-BHC 2.β-BHC 3.γ-BHC 4.δ-BHC
- 5.ジクロフルアニド 6.アルドリン 7.pp'-DDE 8.ディルドリン
- 9.エンドリン 10.pp'-DDD 11.op'-DDT 12.pp'-DDT

図4 有機塩素系農薬標準溶液のガスクロマトグラム



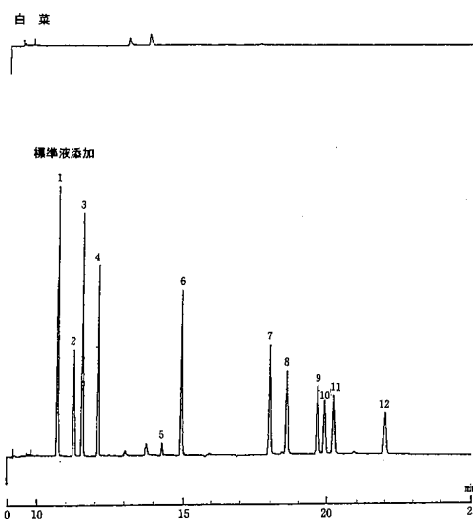
- 1.ピレトリンI 2.ピレトリンII 3.シハロトリン 4.ペルメトリン
- 5.シフルトリン 6.シペルメトリン 7.フルシトリネート
- 8.フェンバレート 9.フルバリネート
- 10.トラロメトリン・デルタメトリン

図5 ピレスロイド系農薬標準溶液のガスクロマトグラム



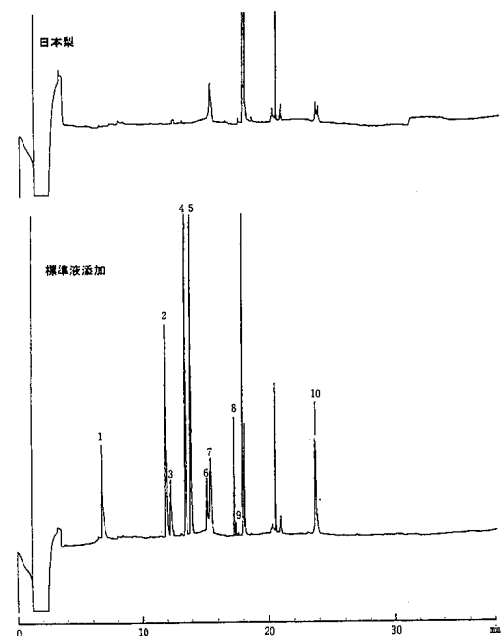
- 1.ジクロルボス 2.ネトプロホス 3.ジメトエート 4.ダイアジノン
- 5.エトリンホス 6.パラチオンメチル 7.ピリミホスメチル
- 8.フェントロチオン 9.マラチオン 10.パラチオン
- 11.フェンスルホチオン 12.クロルピリホス
- 13.クロルフェンピホスE 14.クロルフェンピホスZ 15.EPN

図6 有機リン系農薬添加回収のガスクロマトグラム



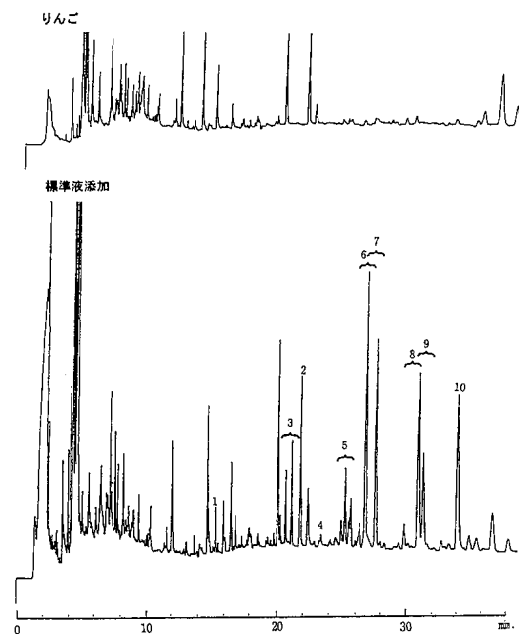
- 1.α-BHC 2.β-BHC 3.γ-BHC 4.δ-BHC
- 5.ジクロルアニド 6.アルドリノ 7.pp'-DDE 8.ディルドリン
- 9.エンドリン 10.pp'-DDD 11.op'-DDT 12.pp'-DDT

図8 有機塩素系農薬添加回収のガスクロマトグラム



- 1.クロルプロファム 2.チオベンカルブ 3.ジエトフェンカルブ
- 4.ペンディメタリン 5.キノメチオネート 6.フルトラニル
- 7.マイクロブタニル 8.メブロニル 9.レナシル 10.ピリダベン

図7 有機窒素系農薬添加回収のガスクロマトグラム



- 1.ピレトリンI 2.ピレトリンII 3.シハロトリン 4.ペルメトリン
- 5.シフルトリン 6.シベルメトリン 7.フルシトリネート
- 8.フェンバレレート 9.フルバリネート
- 10.トラロメトリン・デルタメトリン

図9 ピレスロイド系農薬添加回収のガスクロマトグラム

りんごである。

各試料の添加回収率をまとめた結果、表2のようになった。空欄は測定していない項目である。

まず、有機リン系農薬についてであるがアセフェート及びトリクロルホンは本分析法によりスクリーニングすることは困難であることが分かった。

有機窒素系農薬ではレナシルの回収率が何れの農産物でも低くなった。

作物成分によりホモジナイズ及び抽出操作時に分解すると言われている有機塩素系農薬であるキャプタンもやはり本操作によって回収することは困難であった。

ピレスロイド系農薬は全般的に作物間でばらつきが認められたが、その理由としてクリーンアップの際のプロリジルPRの活性のばらつきによるところが大きいこと、夾雑物の影響による測定誤差を生じやすいことなどが考えられる。

前述の農薬を除き添加回収率はおおむね良好であった。10農産物を分析した結果、きゅうりのBHC、DDT、デイルドリン以外は全て検出限界未満となった。(表3)

4. ま と め

今回、47種農薬で一斉分析法を検討した結果、農産物により分析農薬数は異なるが、最大で日本梨において残留基準設定農薬数は47種中39種あり33種までスクリーニングできることを確認した。今後は、更に多種の農薬の一

斉分析法と、カートリッジカラムを用いた有効かつ安定したクリーンアップの方法について検討が必要と思われる。

参 考 文 献

- 1) 後藤真康、加藤誠哉：増補残留農薬分析法、68、ソフサイエンス社(1987)
- 2) 農薬残留分析法研究班：最新農薬の残留分析法、638、中央法規出版(1995)

表2 添加回収率

(単位：%)

	輸入かぼちゃ	レタス	きゅうり	トマト	馬鈴薯	輸入アスパラ	日本梨	りんご	白菜	春菊
EPN		69	116	108	145	(105)	114	106	89	
アセフェート		0								
エトプロホス		62	92	54						
エトリムホス			95	140	75	106	102	108	84	106
キナルホス					(64)					
クロルピリホス	101	73	100	106	90	91	105	85	87	116*1
クロルフェンピホス(2)				104,137	89,104	(107,130)	97,79			
ジクロルボス	25	19	32	68		21	12	19	17	15
ジメトエート				111						
ダイアジノン	97	81	89	95	82	(87)	86	96	75	94
チオメトン	100	67	72	0	6	73	85	125	83	86
トリクロルホン		0								
パラチオン	94	72	93	77	84	120	92	100	91	116*1
パラチオンメチル	97	44	135	120	90	103	95	67	90	91
ピリミホスメチル	97	66	88		91	97	92		72	112
フェントロチオン	105	85	131	87		(123)	107	108		103
フェンスルホチオン				102	68					
フェンチオン					9					
フェントエート	105					(130)	100			
マラチオン	98	84	114	102	93	106	86	103	83	78
キノメチオネート						48	89	91	93	105
クロルプロファム					72	65	88	109	80	90
ジエトフェンカルブ					(71)	27	53	30	57	53
チオベンカルブ					87	51	(89)	(92)	99	106
ピリダベン					99		0	96		100
フルトラニル					76	0	0	55	62	64
ペンディメタリン					81	101	(87)	(93)	94	
ミクロブタニル						0	0	28	25	46
メプロニル					96	67	55	69	72	59
レナシル					0	5	3	0	0	0
BHC(4)	101~121	88~91	71~93	46~55	15~50	68~74	52~69	40~85	72~81	
DDT(4)	86~105	85~112	84~104	50~55	50~59	59~70	59~82	48~90	84~92	
アルドリン						138	69	65	75	
エンドリン		112	89	49	81	85	111	92	85	
キャプタン			0	0	(0)					
ジクロフルアニド	0	83	0	0	0	0	15	19	17	40
ディルドリン		100	96	51	70	76	86	116	84	
シハロトリン	89	44	86	76	2	7	97	7	4	7
シフルトリン	125	50	87	88	3	21	99	13	8	(8)
シベルメトリン	110	53	84	85	3	71	99	5	3	3
デルタメトリン						(6)				
トラロメトリン	110	67	103	81	8	6	116	13	11	8
ピレトリン	114	77	147	95	32	96	84	90	187	96
フェンバレレート	115	53	82	72	3	10	103	7	5	4
フルシトリネート	111	48	90	97	30	79	103	64	91	44
フルバリネート	108	51	86	86	6	(36)	98	21	22	(17)
ペルメトリン	93	48	88	3	1	13	97	3	3	6

- 1) 農薬標準各2μgを試料20gに添加(試料換算で0.1ppm)。
- 2) *1:重複ピークによるみかけの添加回収率。
- 3) 括弧付添加回収率または斜線欄:食品衛生法による残留基準値未設定の項目。
- 4) 空欄:食品衛生法による残留基準値はあるが分析していない項目。

表3 農薬一斉分析結果 (農薬検出件数)

(単位: 件)

	輸入かぼちゃ	レタス	きゅうり	トマト	馬鈴薯	輸入アスパラ	日本梨	りんご	白菜	春菊
EPN		0	0	0	0		0	0	0	
アセフェート										
エトプロホス		0	0	0	0					
エトリムホス			0	0	0	0	0	0	0	0
キナルホス										
クロルピリホス	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
クロルフェンピホス(2)				0	0		0			
ジクロルボス	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ジメトエート				0						
ダイアジノン	0	0	0	0	0		0	0	0	0
チオメトン	0	0	0			0	0	0	0	0
トリクロルホン										
パラチオン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
パラチオンメチル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ピリミホスメチル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
フェニトロチオン	0	0	0	0	0		0	0		0
フェンスルホチオン				0	0					
フェンチオン					0					
フェントエート	0						0			
マラチオン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
キノメチオネート						0	0	0	0	0
クロルプロファム					0	0	0	0	0	0
ジエトフェンカルブ						0	0	0	0	0
チオベンカルブ					0	0			0	0
ピリダベン					0			0		
フルトラニル					0			0	0	0
ベンディメタリン					0	0			0	0
マイクロブタニル								0	0	0
メプロニル					0	0	0	0	0	0
レナシル										
BHC(4)	0	0	1	0	0	0	0	0	0	
DDT(4)	0	0	2	0	0	0	0	0	0	
アルドリル		0	0	0	0	0	0	0	0	
エンドリン		0	0	0	0	0	0	0	0	
キャプタン										
ジクロフルアニド							0	0	0	0
ディルドリン		0	3	0	0	0	0	0	0	
シハロトリン	0	0	0	0	0		0			
シフルトリン	0	0	0	0	0	0	0	0		
シペルメトリン	0	0	0	0	0	0	0			
デルタメトリン	0	0	0	0	0		0	0	0	
トラロメトリン	0	0	0	0	0		0	0	0	
ピレトリン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
フェンバレレート	0	0	0	0	0		0			
フルシトリネート	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
フルバリネート	0	0	0	0	0		0	0	0	
ペルメトリン	0	0	0	0	0	0	0			

1) 空欄: 食品衛生法による残留基準値はあるが分析していない項目。

2) 斜線欄: 食品衛生法による残留基準値未設定の項目。

6. 食品残留合成抗菌性物質のHPLCによる一斉分析

Simultaneous Determination of Synthetic Antibiotics Residues in Foods by HPLC

大槻 良子*¹ 阿部 祐二*² 加藤 玲子
佐藤 勤 三浦 正隆

Ryoko OTSUKI, Yuji ABE, Reiko KATO
Tsutomu SATOH, Masataka MIURA

キーワード：残留合成抗菌性物質、HPLC、一斉分析

Key words : Synthetic Antibiotics Residues, HPLC, Simultaneous
Determination

サルファ剤等12種の合成抗菌性物質をPDA検出器付HPLCで分析する方法を検討し、養殖銀鮭・豚牛鶏肉及び鶏卵について定量した。

1. はじめに

疾病の治療・予防や肥育成長促進のため使用される動物用医薬品や飼料添加物の畜水産食品中への残留に食品衛生上関心が寄せられている。

食品衛生法に基づき「食品は抗生物質を含有してはならない」と基準が定められていたが、平成7年12月、6種の医薬品について食品に基準が設定された。

食品に残留する動物用医薬品・飼料添加物については多種の薬剤についてモニタリングしていく必要があると思われる。今回は合成抗菌性物質12種について養殖銀鮭・豚牛鶏肉及び鶏卵への残留を分析するための方法について検討した。

2. 方法

2.1 分析対象動物用医薬品及び食品

分析対象動物用医薬品及び食品は平成7年度厚生省の畜水産食品モニタリング調査内容より選択した。

サルファ剤（スルファメラジン・スルファジミジン・スルファモノメトキシシム・スルファジメトキシシム・スルファキノキサリン）は銀鮭・豚牛鶏肉及び鶏卵を分析対象とした。

オキシソリン酸は銀鮭及び豚牛肉、チアンフェニコールは豚及び牛肉、ジフラゾン・フラゾリドン・オルメトプリム・トリメトプリムは豚肉、ピリメタミンは豚肉及び鶏卵をそれぞれ分析対象とした。

食品は県内の店舗等より買い上げた主に県産品である。

2.2 試薬

合成抗菌性物質標準品：スルファメラジン・スルファジミジン・オキシソリン酸・トリメトプリム（SIGMA）スルファモノメトキシシム・スルファジメトキシシム・オルメトプリム（第一製薬）スルファキノキサリン（大日本製薬）ジフラゾン（ファイザー製薬）チアンフェニコール（エーザイ）フラゾリドン（上野製薬）ピリメタミン（副寿製薬）

同標準液：アセトニトリルで100ppm液を調整しこれを原液とし、同液で希釈して標準液を調整した。

アセトニトリル、蒸留水：片山化学工業（株）製 高速液体クロマトグラフ用

1-プロパノール、酢酸、燐酸二水素ナトリウム、塩化ナトリウム：和光純薬工業（株）製 試薬特級

n-ヘキサン、無水硫酸ナトリウム、メタノール：和光製 残留農薬分析用

2.3 装置及び器具

HPLC：島津LC-10

フォトダイオードアレイ検出器

SPD-M10AV

送液ポンプ LC-10AD

低圧グラジェントユニット FCV-10AL

カラム恒温槽 CTO-10A

オートインジェクタ SIL-10A

ワークステーション CLASS-LC10

カラム：TSK gel ODS 80TM

（15cm×4.6mm、東ソー製）

精製用カートリッジ：Sep-Pak Alumina N

（Waters製）

Sep-Pak C₁₈ （Waters製）

*1 現 宮城県塩釜保健所

*2 現 宮城県環境生活部廃棄物対策課

なお、硝子器具は遮光性のものを用い、操作は暗室でおこなった。

2.4 試料溶液の調整

試料液の調整法は概ねモニタリング調査法によった。フローチャートを図1に示した。

2.5 HPLC運転条件

移動相及び測定波長を表1に示した。

流速は1 ml/min、恒温槽温度は40°、注入量は10 μlである。

3. 結果及び考察

12種の合成抗菌性物質の5種の食品に対する添加回収率と定量下限を表2に示した。添加量は試料5gに対し1 μgである。添加回収率は一部を除き60%以上と概ね

良好であった。精製法はオキシリン酸はアルミナカラムでは回収されないのでODSカラムによったが他の11種についてはアルミナカラムの方が回収が良かったのでこれを用いた。図2～3に試料と標準品のクロマトグラムを示したが標準品のピークが完全分離しない場合は標準品を2～3グループに分けてクロマトグラムを得、又、試料からのピークのRtが標準品のRtと近い場合はUVスペクトルにより物質の確認をした。

銀蛙、豚牛鶏肉及び鶏卵各10件計50件の測定結果は全て定量下限未満であった。

4. まとめ

PDA検出器付HPLCにより銀蛙・豚牛鶏肉及び鶏卵に残留する12種の合成抗菌性物質の分析法を検討した。

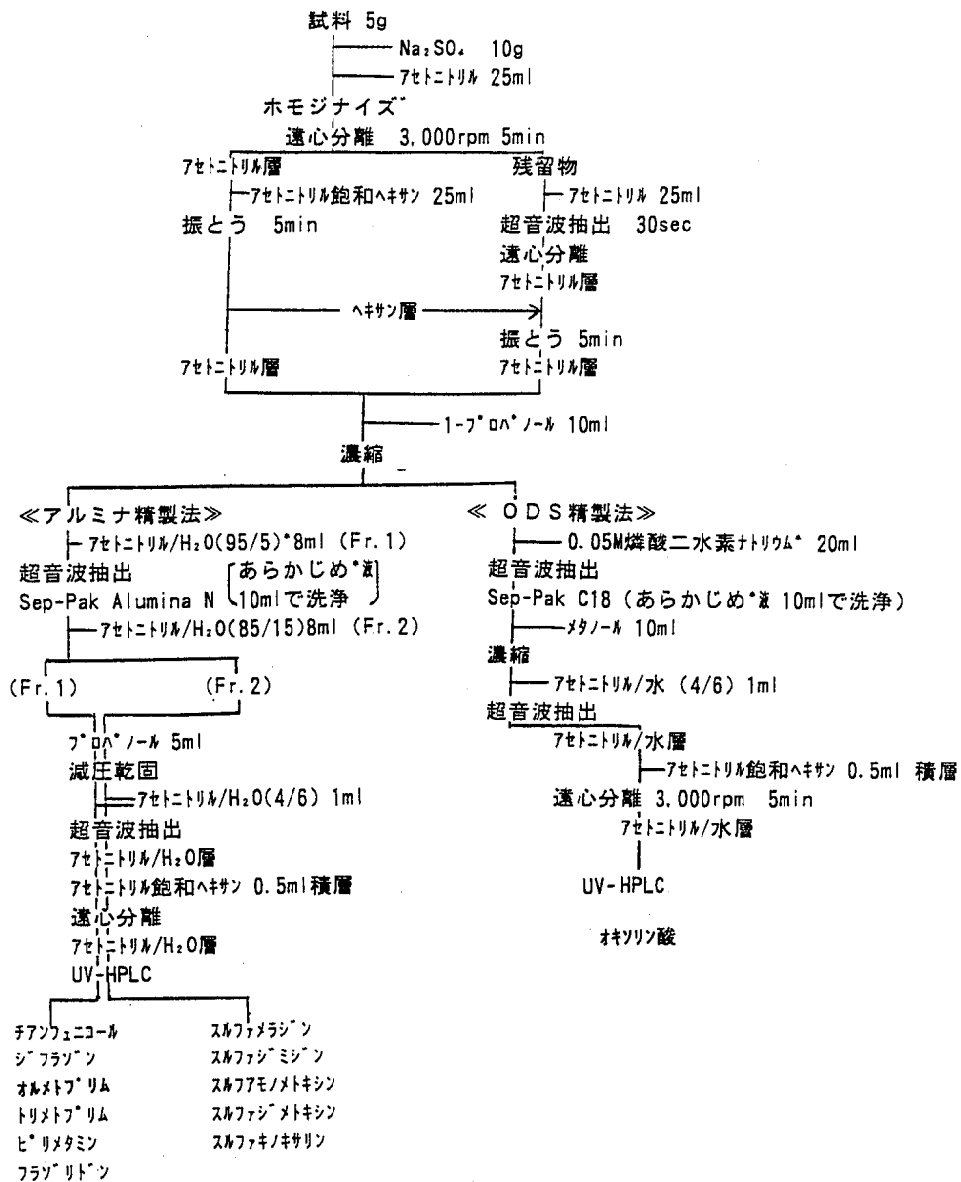


図1 試料溶液の調製法

チアンフェニコール・ジフラゾン・スルファメラジンについては試料由来のピーク等のため個別測定条件で測定したが、銀鮭・鶏肉・鶏卵についてはサルファ剤5種とオキシリン酸の計6種、豚牛肉についてはサルファ剤4

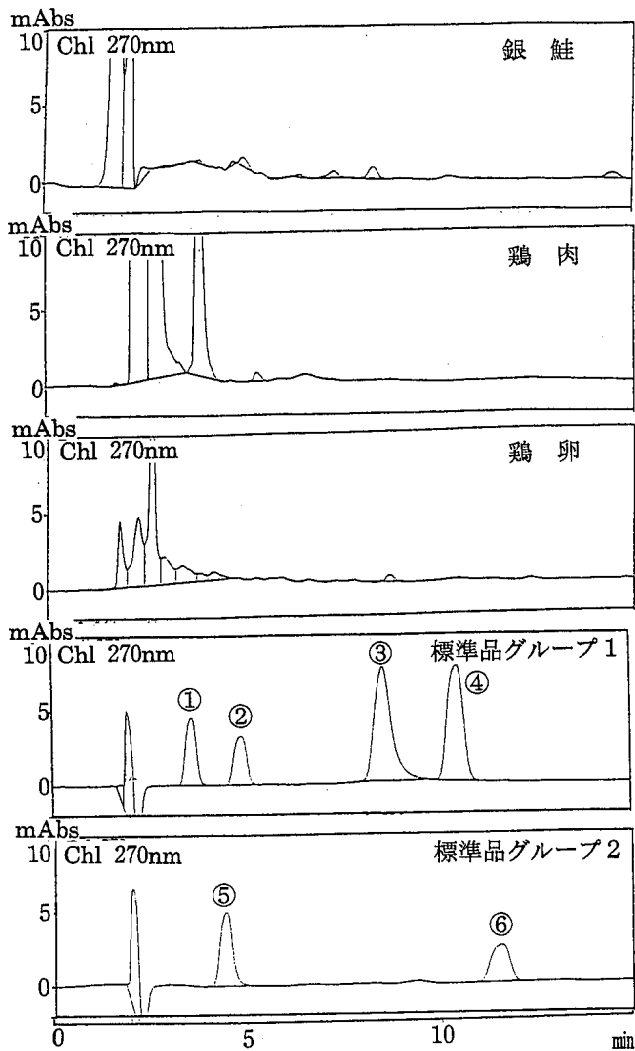
種とオキシリン酸・フラゾリドン・オルメトプリム・トリメトプリム・ピリメタミンの計9種の一斉分析によるスクリーニングテストが可能であった。各10件合計50件の食品よりいずれも検出されなかった。

表1 HPLC の 運 転 条 件

検 体	分 析 項 目	移 動 層	アセトニトリル：水：酢酸	分析波長
銀鮭・鶏肉・鶏卵	サルファ剤 5種 オキシリン酸	イソクラティック	25：75：0.3	270nm
	ピリメタミン	イソクラティック	60：40：0.3	271nm
	チアンフェニコール	イソクラティック	15：85：0	226nm
豚 肉 ・ 牛 肉	ジフラゾン	イソクラティック	60：40：0.3	360nm
	スルファメラジン	イソクラティック	20：80：0.3	270nm
	サルファ剤 4種 オキシリン酸 フラゾリドン オルメトプリム トリメトプリム ピリメタミン	グラジエント	A液 10：90：0.3 B液 60：40：0.3 A10%/10min B100% B100%hold 10min B100%/10min A100%	270nm

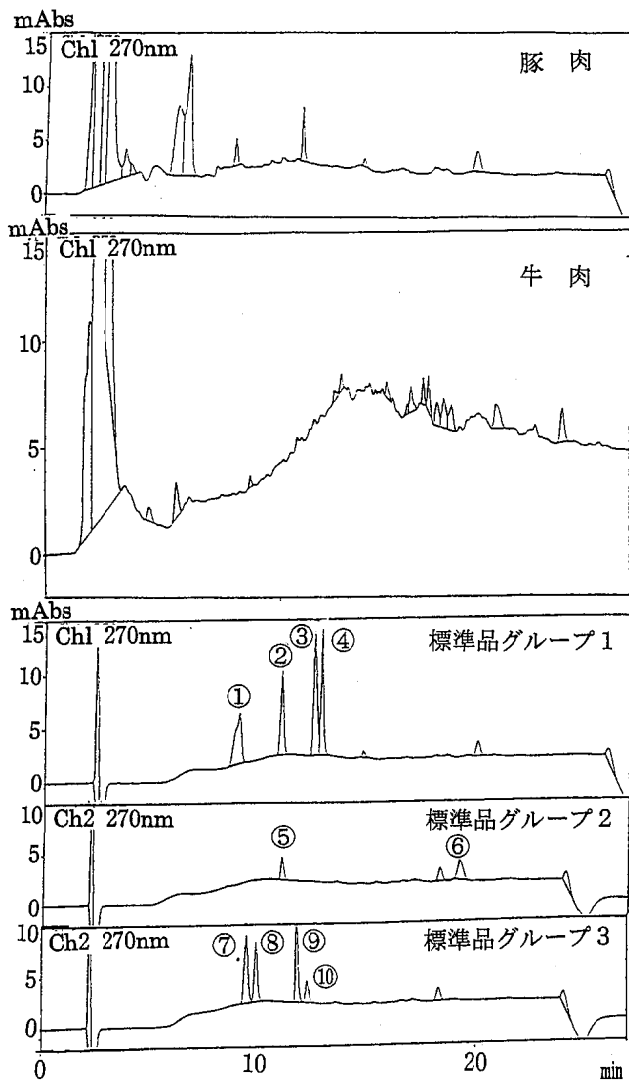
表2 添加回収率と定量下限

分 析 項 目	添 加 回 収 率 (%)					定量下限 (ppm)
	銀 鮭	豚 肉	牛 肉	鶏 肉	鶏 卵	
スルファメラジン	58.5	61.3	109.9	59.0	79.4	0.01
スルファモノメトキシシ	55.2	77.8	45.6	61.0	78.3	0.01
スルファジメトキシシ	49.1	41.3	66.3	69.8	71.4	0.03
スルファジミジン	63.2	51.9	31.4	60.6	61.7	0.02
スルファキノキサリン	42.3	87.5	31.2	67.8	75.6	0.03
オ キ ソ リ ン 酸	98.9	62.1	73.2			0.02
チアンフェニコール		36.3	116.9			0.10
ジ フ ラ ゾ ン		31.7				0.10
オ ル メ ト プ リ ム		76.2				0.05
ト リ メ ト プ リ ム		53.8				0.05
ピ リ メ タ ミ ン		56.3			74.9	0.05
フ ラ ゾ リ ド ン		67.1				0.03



- 1. スルファメラジン 2. スルファモノメトキシシ
- 3. オキサリン酸 4. スルファジメトキシシ
- 5. スルファジミジン 6. スルファキノキサリン

図2 銀鮭・鶏肉・鶏卵と標準品のクロマトグラム



- 1. スルファメラジン 2. スルファモノメトキシシ
- 3. オキサリン酸 4. スルファジメトキシシ
- 5. トリメトプリム 6. ピリメタミン
- 7. スルファジミジン 8. フラゾリドン
- 9. スルファキノキサリン 10. オルメトプリム

図3 豚牛肉と標準品のクロマトグラム

7. 黄砂現象に伴うSPM高濃度事例

— 1993年4月のデータから —

A Case Study of High Concentration SPM with the KOSA Aerosol Phenomenon
— from Monitoring Data in April 1993 —

佐藤 信俊 榎野 光永 吉田 徳行*¹
加賀谷秀樹*² 高橋 克壽*³ 宮崎栄一郎*⁴

Nobutoshi SATO, Mitsunaga KAYANO, Noriyuki YOSHIDA,
Hideki KAGAYA, Katsutoshi TAKAHASHI, Ei-ichiro MIYAZAKI

キーワード：SPM、浮遊粒子状物質、黄砂、大気汚染常時監視システム

Key words：SPM, suspended particulate matter, KOSA,
Monitoring System of Air Pollution

1993年4月1日15時頃から数時間にわたり、宮城県内の一般環境大気測定局及び自動車排ガス測定局で浮遊粒子状物質濃度が100~200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の高濃度値を示した。この時期、盛岡以南の全国各地で黄砂現象が観測されており、今回の広域的なSPMの高濃度の出現は、黄砂粉塵の影響によるものと考えられ、この黄砂時のSPM濃度変化の特徴についてまとめた。

1. はじめに

オキシダントと共に環境基準未達成汚染質の1つである浮遊粒子状物質（SPM）濃度は、一般にSO_xやNO_xなど他の汚染質と良い相関関係にある。また、変化のパターンは県内の複数の測定局で良く一致する類似パターンを示すことが多く、広域的な汚染気塊の存在が考えられる。

SPMの起源はボイラーや自動車等による化石燃料の燃焼による人為的要因、火山や海塩、黄砂等の自然現象によるものに大別できる¹⁾。その中で黄砂現象は、広範囲な汚染気塊によることが明らかなSPM高濃度事象である。

また、黄砂は春先にしばしば観測される気象現象の一つであり、気象学、地球科学などの分野での研究報告は多く、近年は黄砂と酸性雨との関連から研究される例も少なくない。しかし、突発的かつ広範囲に起こる黄砂現象を地域的な汚染との関連からまとめた例は少ない²⁾。

以上の観点から、今回我々は、1993年4月1~3日にかけて発生した黄砂時における県内および日本各地の大気汚染データについて気塊の移動を中心にまとめた。

2. データ及び方法

2.1 解析に使用したデータ

- ・全国16道県の一般環境大気測定局27局のSPM 1時間値。各地点1993年4月1日1時から同4日24時までの96個。
- ・県内36局の一般環境大気測定局及び自動車排ガス測定局の大気汚染各測定項目の1時間値データ。

2.2 相互相関係数の算出

各測定局への黄砂到達時刻の差異を評価するため、SPM濃度について各測定局間の相関係数を1時間ずつずらしながら求め、測定局間のタイムラグを算出する。

2.3 最高値出現時刻の補正

また、各測定局間のタイムラグ及び相互相関係数から以下の式(1)を繰り返し実行し、平均タイムラグ時間を求めた。

$$t_i = \sum_k^n \{ (t_i + \Delta t_{ik}) \cdot \gamma_{ik}^2 \} / \sum_k^n \gamma_{ik}^2 \dots (1)$$

t_i : 局iの最高値を示した時刻

Δt_{ik} : 局iと局kとのタイムラグ (時間)

γ_{ik}^2 : 局iと局kとの相関係数の2乗

3. 結果及び考察

3.1 黄砂の到達時刻

図1に各地点のSPM濃度の時系列図を示した。東北地方北部を除き、ほとんどが4月1日13時以降に最高値

*1 現 宮城県消防防災課

*2 現 宮城県原子力安全対策室

*3 現 宮城県環境対策課

*4 現 宮城県環境生活部

が認められたが、地域によりピーク時の濃度、時刻、継続時間及びピークの尖度等が異なる。

図2は、今回入手した27局のデータを基に、4月1日における各測定点の生の最高値出現時刻を地図上に示し同一時刻を曲線で結んだものである(以下「生到達時刻コンター」と呼ぶ。)

黄砂現象は一般に、肉眼で観測されるが、SPM程度(10 μ m以下)の微少な粒子の濃度にも影響を与えていることが知られている。従って、ピークの形状や継続時間等を考慮した評価が必要となる。

そこで今回は黄砂の影響があったと見られる4月1日から3日間の全時系列データを基に時間をずらした各測定局間の相互相関係数と最も相関係数の大きい時刻のずれ(タイムラグ)を求め(2.2参照)、さらにそれぞれの相関係数の2乗で重みづけをした各局間の相対的な平均タイムラグを求めた(2.3参照)。図3は、この平均タイムラグ(時間)を基に同一タイムラグ値を曲線で結んだもの(以下「平均タイムラグコンター」と呼ぶ。)である。なお、図

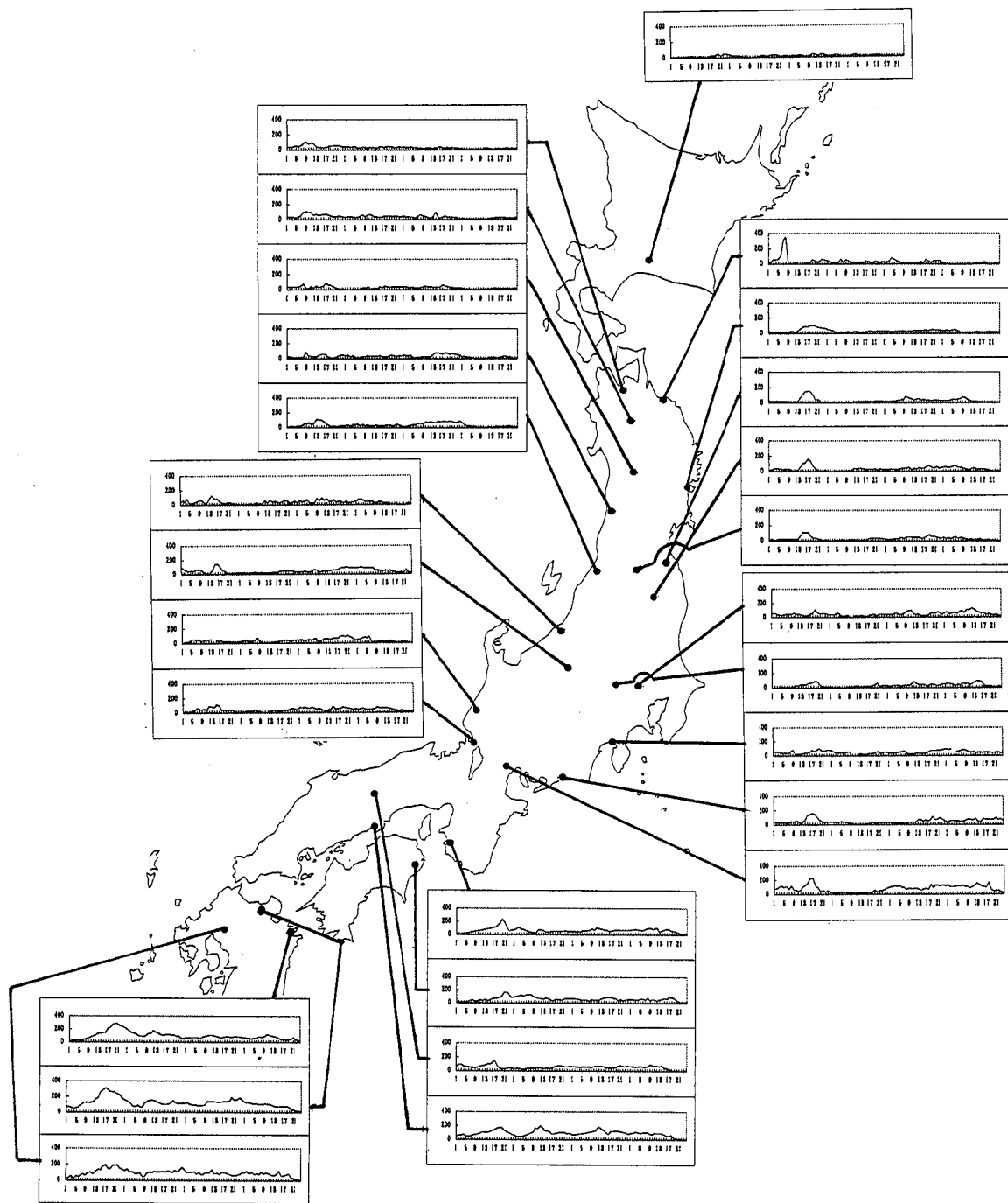


図1 SPM濃度の時系列図(1993.4.1~4)

3中の数値は平均タイムラグ値(単位:時間)を示した。

一方、図4には同時期の地上天気図を示したが、1日には東北北部にあった低気圧が東海上に去ると共に、黄砂現象をもたらした気塊を伴う高気圧が黄海から移動し、1日から2日にかけて西日本から日本上空にはりだし、3日には日本南岸から南東海上に移動した。

生到達時刻コンター(図2)では、明確なピークが見られなかった北陸を除き、1日に降雨があった東北北部で8~9時と最も早く最高値に達し、コンター曲線は本州を縦断する形で描かれ、日本海沿岸から太平洋岸に向かい約10時間の時間差で黄砂気塊が日本列島を横断したことが分かる。

また平均タイムラグから得た平均タイムラグコンター曲線(図3)では、東北北部の青森付近が最も早く、同

様に約10時間の時間差で移動した。

いずれも、高気圧が移動する気象状況を反映した結果となり、この期間雨となった北海道を除く全国の大気測定局で見られた今回のSPM高濃度事象は、黄砂現象によるものと考えられた。

3.2 最高濃度分布

図5に期間中の各地点のSPM最高濃度を地図上に示した。最高値濃度分布は最高値を観測した時刻との相関は見られず、西日本、東日本の内陸部及び東北北部太平洋岸で高い傾向が見られた。

3.3 県内測定局間の主成分分析

黄砂の影響が明らかな4月1日~3日の本県における県内36局のSPM時系列データを基に主成分分析を行い、他の期間との差異を検討した。

図6に①黄砂が確認された4月1日~3日及び②①以外の4月4日~30日の結果をまとめて表示した。

①の4月1日~3日のサンプル数は少ないが、②と異なり、図に示すように2つのグループに分類できた。第1主成分については、この期間の最高濃度が $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後の比較的低い局の因子負荷量が小さく、また第2主成分は、気仙沼、石巻地区の局で-0.4以下の負の値となり、仙台市郊外の局で0.5以上の値となっており、第2主成分は地域的に分類でき、SPM高濃度気団の到達時刻に起因する成分と考えられた。



図2 黄砂生到達時刻コンター図

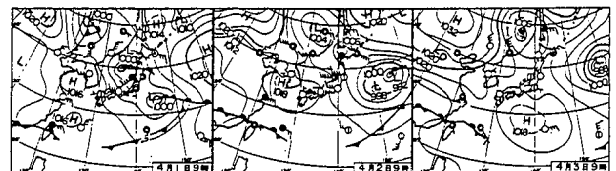


図4 黄砂時の地上天気図(1993.4.1~4)

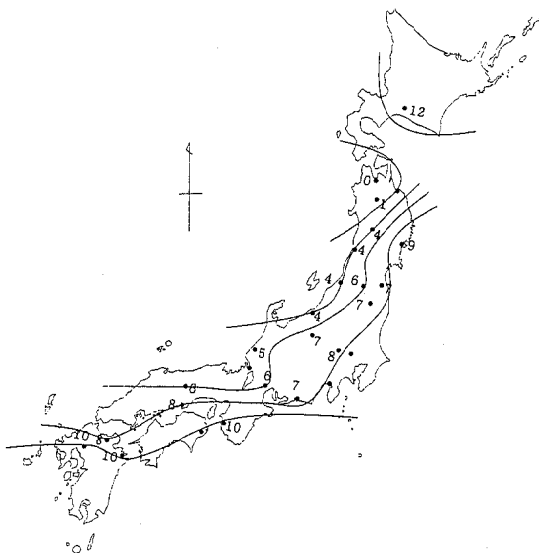


図3 平均タイムラグコンター図

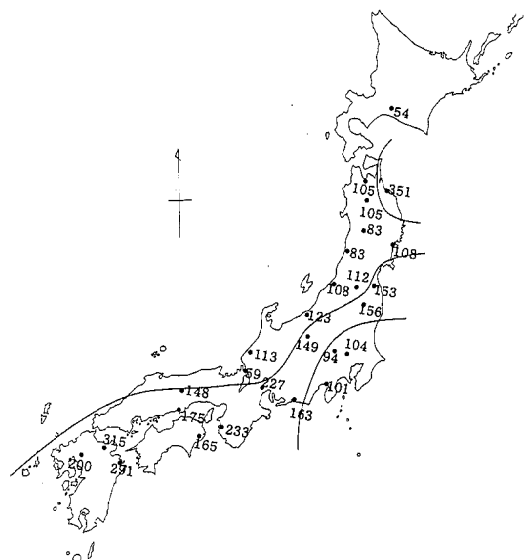


図5 SPM最高濃度分布図

3.4 各測定項目間の主成分分析

同一局（今回は国設仙台局）における各大気汚染質、すなわちSPM、SO₂、オキシダント（O_x）、NO、NO₂、メタン（CH₄）、非メタン炭化水素（NMHC）濃度7項目について、前項と同様に期間ごとに主成分分析を行った。

図7に①黄砂が確認された4月1日～3日、②①以外の4月及び③1994年3月25日から31日の結果をまとめて表示した。

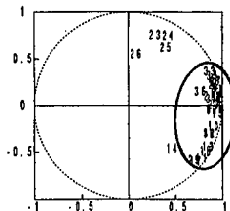
②では大まかにO_x及びCH₄とそれ以外の汚染質に分けられた。一方①及び③ではSPMとSO₂が他の汚染質から分離できた。この期間SPMは、明らかに黄砂によるものであり、SO₂は、他の汚染質と異なりSPMに近い結果となった。

以上のことから、黄砂時にはSPMと共にSO₂も大陸から移流している可能性を示唆した。

4. ま と め

①全国の主な測定局27局のデータから1993年4月1日～3日の高濃度SPM事象が黄砂の影響であったことが

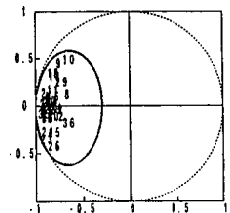
①1993.4.1~3



主成分番号	固有値	寄与率	累積寄与率
1	26.06	72.400	72.400
2	4.285	44.902	84.302
3	1.477	4.104	88.406
4	0.9981	2.773	91.179

有効サンプル数— 34

②1993.4.4~30



主成分番号	固有値	寄与率	累積寄与率
1	23.86	66.179	66.179
2	1.363	3.786	69.965
3	1.180	3.277	73.242
4	1.026	2.851	76.093

有効サンプル数— 296

分かった。

②黄砂時のSPM高濃度事象を基に主成分分析を行った結果、最高濃度による成分と高濃度気団の到達時刻に基づくと考えられる成分に分類された。

③同様に各大気汚染質間の主成分分析の結果から、黄砂と共に大陸から移流するSO₂の存在が示唆された。

5. 謝 辞

本調査にあたってSPM及び風向風速データを提供して頂いた各道県の担当者の方々に感謝します。また、天気図などのデータ提供をして頂いた仙台管区気象台大気汚染気象センターの方々に感謝します。

参 考 文 献

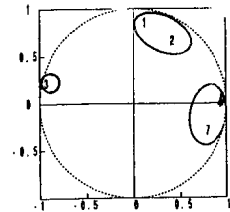
- 1) 近藤次郎編：大気汚染—現象の解析とモデル化—、コロナ社 1975
- 2) 西川雅高他：黄砂エアロゾルの降下量分布—一般環境大気測定局の利用—、大気汚染学会 38（4）1991

番号	局名	番号	局名
1	利府	19	鶯沢
2	塩釜	20	高砂
3	七ヶ浜	21	岩切岡
4	名取	22	榴岡
5	岩沼	23	長町
6	国説仙台	24	中山
7	多賀城2	25	中野
8	柴田	26	七郷
9	白石	27	山田
10	丸森	28	泉
11	石巻	29	石巻市分庁舎
12	古川	30	塩釜自排
13	矢本2	31	名取自排
14	松島	32	古川自排
15	大和	33	菅竹
16	国説寛岳	34	木町
17	気仙沼	35	五橋
18	石巻2	36	泉-2

横軸：第1主成分
縦軸：第2主成分

図6 県内局SPMの主成分分析結果

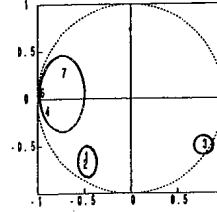
①1993.4.1~3



主成分番号	固有値	寄与率	累積寄与率
1	4.478	63.975	63.975
2	1.270	18.142	82.117
3	0.6836	9.766	91.883
4	0.3247	4.639	96.522

有効サンプル数— 49

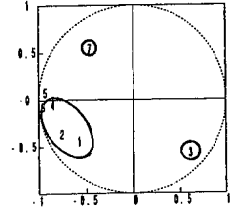
③1994.3.25~31



主成分番号	固有値	寄与率	累積寄与率
1	4.164	59.483	59.483
2	1.219	17.419	76.902
3	0.7617	10.881	87.783
4	0.4731	6.758	94.541

有効サンプル数— 123

②1993.4.4~30



主成分番号	固有値	寄与率	累積寄与率
1	3.86	55.276	55.276
2	0.9816	14.023	69.298
3	0.8307	11.867	81.165
4	0.7859	11.227	92.392

有効サンプル数— 538

横軸：第1主成分
縦軸：第2主成分

項目番号	項目名
1	SPM
2	SO ₂
3	O _x
4	NO
5	NO ₂
6	NMHC
7	CH ₄

図7 大気汚染質間の主成分分析結果

8. 有機溶剤使用事業場の悪臭実態調査

Odor Emission from Factories Using Organic Solvents

新垣 康秀 高橋 剛* 高橋 克壽*

Yasuhide ARAGAKI, Tsuyoshi TAKAHASHI, Katsutoshi TAKAHASHI

キーワード：有機溶剤、悪臭物質、官能試験、閾希釈倍数

Key words : Organic solvents, Offensive odor substances, Sensory test, Threshold dilution ratio

有機溶剤を使用している27事業場について臭気の排出状況を調査した。敷地境界で参考値（臭気強度1.8、臭気指数10、物質濃度は臭気強度2.5に相当する値）を超過していた割合は、臭気強度71%、臭気指数29%であり、悪臭物質では酢酸エチルの9.1%が最高で、その他の物質は5%以下の超過率であった。一方、換気口で参考値（臭気指数25）を超過していた割合は、14%あったが、排出口では参考値（臭気指数25、臭気強度2.5に相当する規制基準流量）を超過していたのはなかった。なお、悪臭6物質の測定結果から臭気強度及び臭気指数を推定する方法も併せて検討した。

1. はじめに

悪臭防止法施行令の一部が改正され、平成6年4月1日付けで有機溶剤臭または焦げ臭を有する10物質が新たに悪臭物質に追加指定された。

この改正に伴い本県では、悪臭10物質の追加指定及び指定地域の見直し等の資料とするため、平成6年度からこれらの物質を排出している事業場の実態調査を行っているが、今回、有機溶剤臭に係る調査結果がまとまり若干の知見を得たので報告する。

2. 方 法

2.1 調査対象事業場

トルエン、キシレン等の有機溶剤を使用している事業場の中から、協力が得られた27事業場についてサンプリング調査を実施した。その内訳は表1のとおりである。

なお、調査した事業場の中で、排出される臭気を脱臭処理していたのは2事業場（金属製品製造業1件、化学工業1件）のみであり、その他の事業場は全て無処理であった。

2.2 調査期間

平成6年10月～平成7年6月

2.3 試料の採取方法

事業場の敷地境界、排出口等において、臭気試料をハンディポンプ（近江オドエアサービス㈱製DC1-N型）またはフレックスポンプ（同社製AC型）を用いて、

試料採取用袋（アルミコーティングバッグ）に約20ℓ採取し、その袋から約5ℓの臭気試料をポリフッ化ビニル製バッグに分取した。試料採取用袋は臭気指数測定用、ポリフッ化ビニル製バッグは悪臭物質測定用とした。

また、同一地点で臭気試料を上記と同様な方法でポリエステル製バッグに約20ℓ採取し、臭気強度測定用とした。

なお、焦げ臭も発生する可能性がある事業場については、出来るだけ影響が少ない地点で採取した。

表1 調査対象事業場

産業区分 ¹⁾	調査した事業場数	検体数	備 考
自動車整備業	12	20	
金属製品製造業	5	9	オイル吸着処理 (1事業場)
木材・木製品製造業	3	6	
プラスチック製品製造業	2	4	
化学工業	2	3	活性炭処理 (1事業場)
他に分類されない事業サービス業	1	3	プロパンガス 充 填 所
輸送用機械器具製造業	1	1	造 船 所
他に分類されない製造業	1	1	看板・ネオン 製 作 所
合 計	27	47	

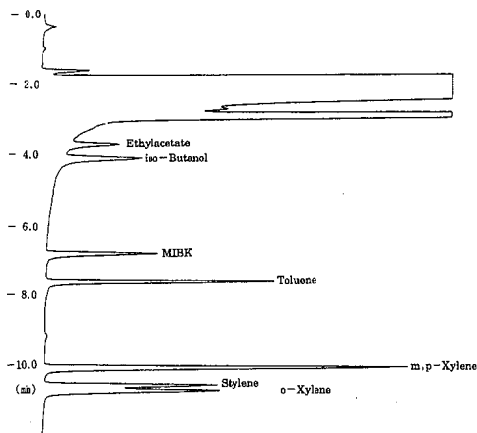
* 現 宮城県環境生活部環境対策課

1) 日本標準産業分類中分類による

表2 測定項目及び測定方法

調査地点	測定項目	測定方法
敷地境界	臭気強度	3点比較式臭気採点法（悪臭公害防止対策要綱）
	臭気指数	5点比較式臭袋法（公害防止条例）
	トルエン等 ¹⁾	低温濃縮法（環境庁告示第72号）に準拠
換気口	臭気強度	3点比較式臭気採点法（悪臭公害防止対策要綱）
	臭気指数	5点比較式臭袋法（公害防止条例）
	トルエン等 ¹⁾	低温濃縮法（環境庁告示第72号）に準拠
排出口	臭気強度	3点比較式臭気採点法（悪臭公害防止対策要綱）
	臭気指数	5点比較式臭袋法（公害防止条例）
	トルエン等 ¹⁾	低温濃縮法（環境庁告示第72号）に準拠

- 1) トルエン等とはトルエン、キシレン、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン（MIBK）、イソブタノール及びスチレンを示す。
- 2) 建屋の出入口、窓等の開放部及び補正された排出口の高さが5m未満は換気口に区分した。



【測定条件】
 Instrument: SHIMADZU GC-17A
 Column: DB-1 (0.53mm×30m, 5µm)
 Oven Temp: 50°C(4min) - 10°C/min - 100°C(3min)
 Injection Temp: 130°C
 Detector Temp: 200°C
 Detector: FID
 Carrier Gas: He20ml/min
 Injection Weights: 50ng

図1 トルエン等のガスクロマトグラム

2.4 測定項目及び測定方法

表2に測定項目及び測定方法を示すが、スチレンは既に悪臭物質に指定され、今回の追加物質に含まれていないが、参考のため分析した。

2.5 トルエン等の分析法

標準物質（異性体を含めて8物質）をn-ペンタンに溶解して適宜標準溶液を作成し、液体アルゴンで冷却した濃縮管に0.5µlづつ注入濃縮し、その後濃縮管を加熱してガスクロに導入し検量線を作成した。

一方、臭気試料（1l以下）は液体アルゴンで冷却した濃縮管に吸引濃縮し、上記と同様な方法で分析して検量線から物質濃度を求めた。

なお、図1に標準物質のガスクロマトグラム及び測定条件を示した。

3. 結果及び考察

3.1 調査地点の臭気測定結果

表3に調査地点の臭気測定結果を示す。

臭気強度及び臭気指数の平均値は敷地境界、換気口、排出口の順に大きくなっており、臭気強度の最大値は4.9（換気口及び排出口）、臭気指数の最大値は28（換気口）であった。

また、悪臭物質では敷地境界、換気口、排出口ともトルエンの濃度が一番高く、最大値は59.1ppm（換気口）であった。

3.2 参考値の超過割合

表4、5に参考値として示した規制基準等の超過割合の総括表及び個別表を示す。

敷地境界で参考値（臭気強度1.8、臭気指数10、物質濃度は臭気強度2.5に相当する値）を超過していた割合は、臭気強度71%、臭気指数29%、酢酸エチル9.1%、メチルイソブチルケトン（MIBK）4.5%、トルエン及びキシレン4.2%であり、イソブタノール及びスチレンは超過していなかった。

一方、換気口で参考値（臭気指数25）を超過していた割合は14%あったが、排出口では参考値（臭気指数）25*、臭気強度2.5に相当する規制基準流量）を超過していたものはなかった。

表3 調査地点の臭気測定結果

調査地点	臭気強度	臭気指数	トルエン (ppm)	キシレン (ppm)	酢酸エチル (ppm)	MIBK (ppm)	イソブタノール (ppm)	スチレン (ppm)
	最大～最小 (平均)	最大～最小 (平均)	最大～最小 (平均)	最大～最小 (平均)	最大～最小 (平均)	最大～最小 (平均)	最大～最小 (平均)	最大～最小 (平均)
敷地境界	4.1~0.5 (2.3)	18~10以下 (11)	29.6~ND (2.26)	1.67~ND (0.13)	3.37~ND (0.38)	1.54~ND (0.10)	0.21~ND (0.02)	0.28~ND (0.03)
換気口	4.9~0.9 (3.6)	28~10以下 (17)	59.1~ND (10.6)	39.7~ND (3.52)	35.5~ND (4.11)	30.5~ND (2.95)	11.1~ND (0.99)	6.21~ND (0.76)
排出口	4.9~0.9 (4.9)	25~10以下 (19)	29.6~ND (7.69)	1.67~ND (1.43)	1.14~ND (0.24)	4.46~ND (0.52)	4.81~ND (1.22)	6.86~ND (0.82)

ND: 0.01ppm未満

表4 参考値の超過割合（総括表）

測定項目 調査地点	臭気強度	臭気指数	トルエン	キシレン	酢酸エチル	M I B K	イソブタノール	スチレン
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
敷地境界	71	29	4.2	4.2	9.1	4.5	0	0
換気口	-	14	-	-	-	-	-	-
排出口	-	0	0	0	0	0	0	0

注1：敷地境界における臭気強度の超過割合は、悪臭公害防止対策要綱の判定基準（1.8）と比較した。
 注2：臭気指数の超過割合は、公害防止条例の悪臭に係る規制基準（排出口及び換気口25、敷地境界10）と比較した。
 注3：敷地境界におけるトルエン等の超過割合は、臭気強度2.5に対応する値と比較した。
 注4：排出口におけるトルエン等の超過割合は、規制基準流量（臭気強度2.5に対応）と比較した。

表5 参考値の超過割合（個別表）

調査地点	産業区分 測定項目	自動車整備業	金属製品製造業	木材・木製品製造業	プラスチック製品製造業	化学工業	他に分類されない事業サービス業	輸送用機械器具製造業	他に分類されない製造業
		敷地境界	臭気強度	9/11	3/5	0/2	2/2	0/1	1/1
	臭気指数	6/11	0/5	0/2	0/2	0/1	0/1	1/1	0/1
	トルエン	1/11	0/5	0/2	0/2	0/1	0/1	0/1	0/1
	キシレン	1/11	0/5	0/2	0/2	0/1	0/1	0/1	0/1
	酢酸エチル	2/10	0/5	0/1	0/2	0/1	0/1	0/1	0/1
	M I B K	1/10	0/5	0/1	0/2	0/1	0/1	0/1	0/1
	イソブタノール	0/10	0/5	0/1	0/2	0/1	0/1	0/1	0/1
	スチレン	0/10	0/5	0/2	0/2	0/1	0/1	0/1	0/1
換気口	臭気指数	2/7	0/2	0/3	0/1	-	0/1	-	-
排出口	臭気指数	0/2	0/2	0/1	0/1	0/2	0/1	-	-
	トルエン	0/2	0/2	0/1	0/1	0/2	0/1	-	-
	キシレン	0/2	0/2	0/1	0/1	0/2	0/1	-	-
	酢酸	0/2	0/2	0/1	0/1	0/2	0/1	-	-
	M I B K	0/2	0/2	0/1	0/1	0/2	0/1	-	-
	イソブタノール	0/2	0/2	0/1	0/1	0/2	0/1	-	-

注：分子/分母は、測定件数に対する超過件数

なお、業種別では、自動車整備業の一部が、敷地境界で悪臭物質の参考値を超過していたが、その他の業種は全て参考値を満足していた。

* 臭気を燃焼脱臭している事業場はなかったので、換気口と同じく臭気指数25の値を適用した。

3.3 官能試験と物質濃度との関係

図2、3に悪臭6物質の閾希釈倍数（成分濃度/検知閾値）の総和の対数と臭気強度及び臭気指数との関係を示す。

これらの図から分かるように、両者の間には相関（危険率1%）があったので、有機溶剤使用事業場においては、悪臭6物質の測定から臭気強度及び臭気指数の値を推定することが可能であった。

4. ま と め

有機溶剤を使用している27事業場について臭気の排出状況を調査したが、悪臭物質については、敷地境界で参考値を超過していた割合は約1割以下と少なかった。

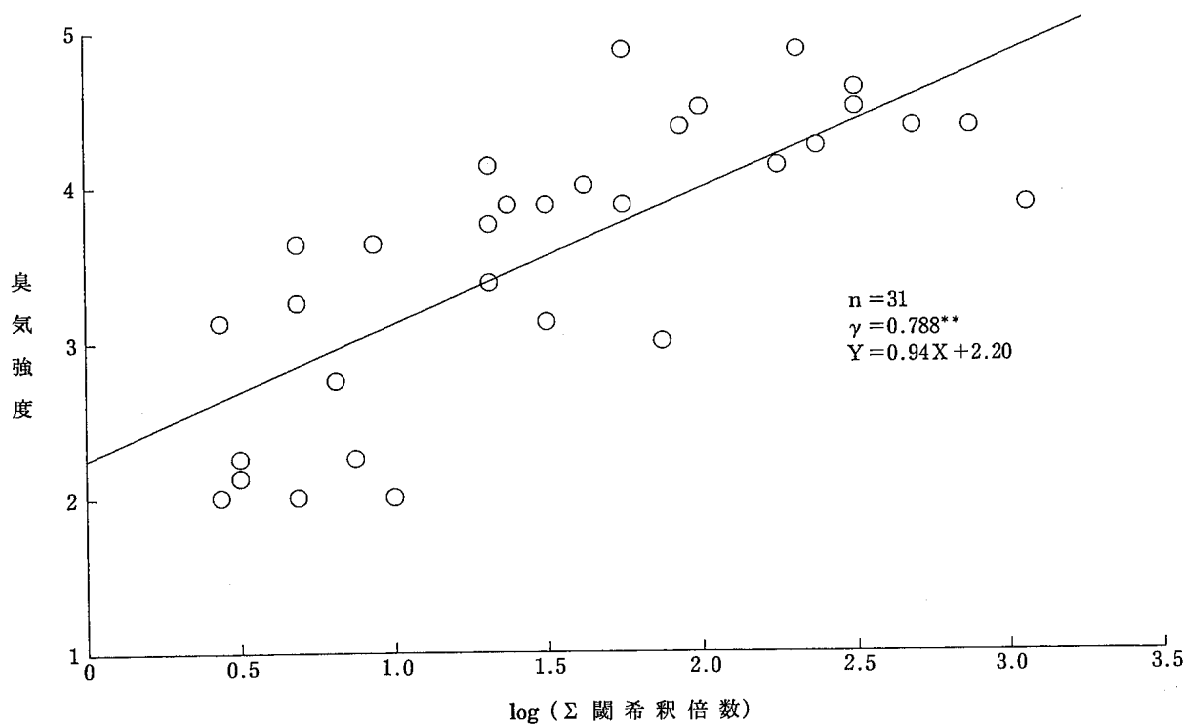


図2 閾希積倍数と臭気強度の関係

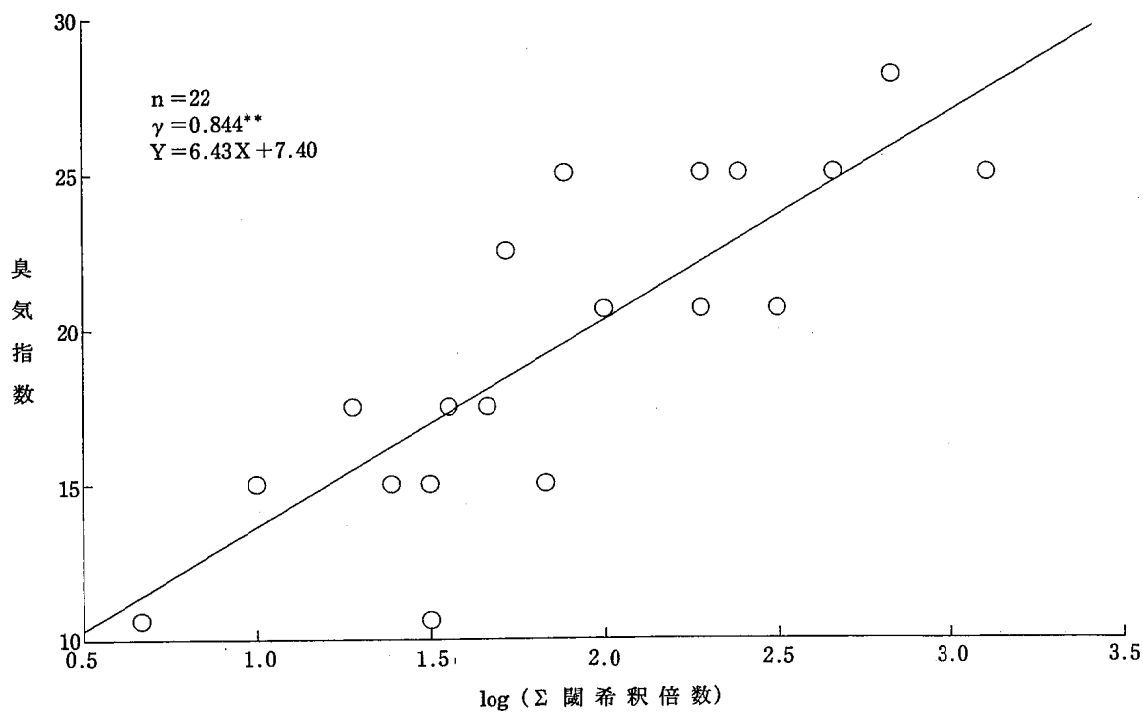


図3 閾希積倍数と臭気指数の関係

しかし、官能試験においては、敷地境界で臭気強度が約7割、臭気指数が約3割、換気口で臭気指数が約1割超過しており、また、排出される臭気を脱臭処理していた事業場は殆どないので、今後の都市化の進展等により悪臭苦情の起こる可能性を内在していると考えられる。

参考文献

- 1) 環境庁：悪臭物質測定マニュアル（1994年）
- 2) (財)日本環境衛生センター：平成4年度環境庁委託調査 悪臭規制基準強化対策調査
- 3) (社)臭気対策研究協会：塗装・印刷工場の防・脱臭マニュアル（1993年）

9. 畑地に散布された殺菌剤クロロタロニルと殺虫剤ダイアジノンの流出特性について

Runoff Characteristics of Chlorothalonil(Germicides) and Diazinon(Insecticides) manured over a Field

柳 茂 高橋 正弘*¹ 佐藤真貴子
中村 朋之 沢田 和夫 遠藤 哲男

Shigeru YANAGI, Masahiro TAKAHASHI, Makiko SATO
Tomoyuki NAKAMURA, Kazuo SAWADA, Tetsuo ENDOU

キーワード：農薬、流出特性

Key words : pesticides, runoff characteristics

傾斜地のキャベツ畑に散布された殺菌剤クロロタロニルと殺虫剤ダイアジノンの地表流出特性について人工降雨(30mm/h)によるモデル圃場調査を行った。調査は定植時(キャベツ被覆率5%)、生育時(キャベツ被覆率65%)、収穫後(キャベツ被覆率0%)の農薬散布直後に3回実施した。その結果、流出した表流水のろ紙による分画ではクロロタロニルは約60~90%がSS分に残り、ダイアジノンは約80~90%がろ液に分画された。表流水流出量は、土壌の保水性が大きい定植時に最大を示し、キャベツ被覆率の高かった生育時に最小を示した。このことから、表流水発生については作物の被覆率と土壌の水分が大きな要素となっていることが示唆された。また、農薬流出率は、表流水流出速度に比例していた。一方、高濃度の土壌残留があっても、散布時からかなりの日数が経つ場合には流出率は低くなることが示唆された。

1. はじめに

本報告は平成7年度環境庁委託事業で実施した残留農薬実態調査結果の一部をとりまとめたものである。傾斜地の畑にモデル圃場を設置し、農薬散布直後に散水して、その流出水について、農薬分析を行った。調査は定植時、生育時、収穫後の計3回実施した。また、使用農薬として要監視項目であるクロロタロニルとダイアジノンの2種を設定し、同時に散布してその挙動についても比較検討を行った。

2. 調査方法

2.1 調査畑の概要

(所在地) 桃生郡矢本町矢本上沢目地区
(傾斜角度) 3~6° (面積) 11.3a
(作目) キャベツ (品種) W913
(土壌の種類)
分類：中粗粒褐色低地土、斑紋なし 芝統
pH(H₂O) : 6.7
粘土：0~20% シルト：0~35% 砂：65~85%

(栽培概要)

播種 H7. 8/1~8/5
仮植 8/10 畑定植 9/7~9/10
収穫 11/25~ 栽植密度 75cm×36cm

表1 土 壌 の 性 質

	表 層 (0~20cm)	次 層 (20cm~)	備 考
土 性	壤 土	壤 土	
T-C	0.65%	0.50%	
T-N	0.09%	0.06%	
リン酸吸収係数	320	330	P ₂ O ₅ mg/100g±
陽イオン交換容量	11.2	11.0	me/100g±
Ex-CaO	149	148	mg/100g±
Ex-MgO	43.8	42.2	mg/100g±
Ex-K ₂ O	64.1	43.4	mg/100g±

*1 現 宮城県原子力センター

2.2 モデル圃場の構造

モデル圃場の構造を図1に示した。

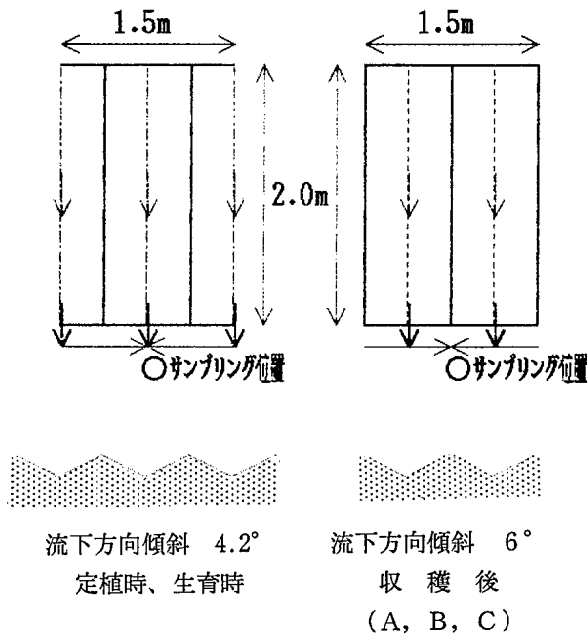


図1 モデル圃場の構造

畝にはそれぞれ5株のキャベツが栽培されている。

収穫後調査については、農薬散布後の流出率の変化をみるため、3日前散布(A)と前日散布(B)、また、残留農薬もあると考えられたのでブランク(C)の3圃場を設けた。なお、生育時調査の際に流出した溝が中央の1列溝のみであったので、収穫後調査時には2列流れるように畝を区画境界とした。また、収穫を終えたキャベツを根こそぎ取り除いた。

2.3 農薬

(1) 使用農薬

クロロタロニル (ダコニール1000)

剤型 フロアブル 成分含有率40%

ダイアジノン (日農ダイアジノン乳剤40)

剤型 乳剤 成分含有率40%

(2) 農薬の散布方法

1,000倍希釈液を動力噴霧器により、キャベツの上部から歩行しながら連続的に散布した。収穫後の圃場には手動式噴霧器を使用した。

(3) 農薬の散布日と量

(散布日)

- | | | | |
|-----|-----|--------|--------------|
| 1回目 | 定植時 | 9月18日 | 2種 |
| | | | (キャベツ被覆率5%) |
| 2回目 | 生育時 | 10月19日 | ダイアジノン |
| | | 10月30日 | クロロタロニル |
| | | | (キャベツ被覆率65%) |

3回目 収穫後 12月4日 A圃場のみ2種

12月6日 B圃場のみ2種

(キャベツ被覆率0%)

(散布量)

約135mg/3.0㎡ (モデル圃場当たり)

2.4 試料の採取方法

(1) 表流水

予め表層土に水が浮く程度に(約10ℓ)散水しておき、1時間後に農薬を散布、さらに1時間経過後に散水した。収穫後調査では、農薬の散布を3日前と前日に行ったので、散水飽和後、1時間後に散水を行った。散水方法はジョウロを4個用意し、2人が合に乗り対面し、同時に切れ目なく散水を行った。検体採取はビニール袋と5ℓ採水バケツに受けて採取し、10分間静置後に上澄部を分取して検体とした。

(2) 畑土壌

土壌残留量調査については4ヶ所の地点(畝と溝を均等に採取)から、直径5cmのスチール缶を用い、深さ0~10cmの土壌をビニール袋に採取し均一に混合したうえ、2mm目のふるいを通し混合したものを試料とした。また、収穫後には、土も固くなっていたので断面積0.7㎡の検土杖にて20ヶ所採取し、同様に前処理を行い試料とした。

(3) 試料採取時期

表流水 1回目9/18、2回目10/30、3回目12/7

土壌 9/18、9/28、10/19、12/7

3. 分析方法

3.1 クロロタロニル、ダイアジノンの分析法

(1) 分析操作

水質試料：水質汚濁に係わる要監視項目測定方法の固相抽出法に準拠した。

固相カラム (Sep Pak plus PS-2) 使用、アセトン抽出、GC (NPD) で定量

土壌試料：化学物質調査法 (環境庁環境保健部保健調査室) に準拠した。

アセトン抽出、ヘキサン転溶、無水硫酸ナトリウム脱水後、濃縮乾固直前にアセトンにて定容、GC (NPD) で定量

(2) 回収率

水質試料：0.2μg/ml 1mlを添加回収

クロロタロニル 107%(3)

ダイアジノン 104%(3)

土壌試料：2μg/ml 1mlを添加回収

クロロタロニル 106%(3)

ダイアジノン 103%(3)

3.2 その他の項目の分析法

水質試料のpH、SSについてはJISK0102に拠った。

土壌の種類、土性、含水率については、農耕地土壌の分類 (1983農水省農業技術研究所) 及び化学物質調査法 (環境庁環境保健部保健調査室) に準拠した。

3.3 表流水のろ紙分画法

搬入検体を軽く揺すり、50~100ml分取して1μmメンブランフィルターにより分画し、ろ液は水質試料分析法で分析した。一方、メンブランフィルター及び残さは三角フラスコに入れアセトン50mlを加えて10分間振とう抽出した後、1μmガラスフィルターでろ過を行い、ろ液は農薬分析に供し、土壌試料分析法で分析した。残さはSSの測定に用いた。

4. 調査結果及び考察

4.1 土壌残留性

表2に表層土壌中の分析結果を示す。クロロタロニル(TPN)については、散布当日は、0.33μg/g(dry)であったものが10日後には0.15μg/g(dry)に、31日後には0.19μg/g(dry)と分析値に変動があり、半減期を求めるためにはデータ不足であったが、10日後のデータのみで濃度を対数として半減期を求めると約9日となる。また、31日後のデータから求めると39日となる。

一方、ダイアジノン(DIA)については、散布当日0.41μg/g(dry)で、10日後に0.14μg/g(dry)、31日後に0.07μg/g(dry)になり、半減期は約9日と試算された。

収穫後のA、B、C区画の表層土壌の分析結果を表3に示す。Cのプランクではかなりの残留が認められた。

4.2 表流水流出水量

表流水の採取経過は表4のとおりであった。

表流水流出水量を比較するため、10分換算流出水量を算出し表5に示した。

流出量が最も多かったのは9月18日(定植時)であつた。

表2 表層土壌中の濃度変化

土 壌 採取日	区 分	含水率 %	TPN μg/g(dry)	DIA μg/g(dry)
9. 18	散布直前	17.7	<0.01	<0.01
9. 18	散布直後	16.8	0.33	0.41
9. 28	10 日 後	13.4	0.15	0.14
10. 19	1ヶ月後	13.1	0.19	0.07

TPN=クロロタロニル DIA=ダイアジノン

表3 表層土壌中の濃度(収穫後)

土 壌 採取日	圃 場 名	含水率 %	TPN μg/g(dry)	DIA μg/g(dry)
12. 7	A	12.9	0.83	0.83
	B	12.9	0.87	0.85
	C	13.0	0.39	0.32

た。団粒構造で保水力が大きいと、散水飽和作業の後、2時間乾燥しても散水開始後わずか1分少々で流出開始し、散水終了後約7分間も流出が続いた。前日に66mmの大雨があったことも関係しているかもしれないが、散水終了後も長時間流出が続いたのは、みず道ができ保留水が徐々に流れ出たためと推定される。また、最も流出水量が少なかったのは10月30日(生育時)であり、これはキャベツの被覆率が65%を占めたことによるものと考えられる。

表4 表流水流出状況(散水量:約30mm/h)

月 日	散水時間 (分)	試 料 採 取 時 間	散 水 量 (ℓ)	流 出 水 量 (ℓ)
9/18	10	散水開始後1分40秒から16分50秒まで	16.9	7.6
10/30	20	散水開始後5分35秒から20分27秒まで	37.6	1.2
12/7 (A)	10	散水開始後3分04秒から10分50秒まで	16.4	1.75
12/7 (B)	14	散水開始後3分03秒から14分53秒まで	24.0	2.7
12/7 (C)	10	散水開始後2分43秒から11分23秒まで	17.6	2.9

10/30は1列の溝しか流出しなかったため流出率等の算出の際には、基礎面積を1.5㎡、散水量18.8ℓとして算出した。従って、3㎡に換算すると流出量は2.4ℓとなる。

表5 10分換算流出水量

月 日	換 算 流 出 水 量 (ℓ/10min)
9/18	7.60
10/30	0.78 [(892 sec - 600 sec) × 2.4ℓ / 892 sec]
12/7 (B)	1.78 [(710 sec - 240 sec) × 2.7ℓ / 710 sec]

4.3 表流水水質

表流水の水質分析結果を表6、表7、表8に示す。

クロロタロニルは9月18日（定植時）では約90%が、10月30日（生育時）、12月7日（収穫時）でも60%が残

表6 表流水分析結果（定植時調査）
（農薬 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ ）

時期	項目	TPN	DIA	pH
9/18	ろ液	26.9	99.4	7.1
	残さ	223.0	18.9	
	合計	249.9	118.3	
	ろ液/合計 (%)	10.7	84.1	

TPN=クロロタロニル DIA=ダイアジノン

表7 表流水分析結果（生育時調査）
（農薬 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ ）

時期	項目	TPN	DIA	pH
10/30	ろ液	12.9	1.8	7.1
	残さ	19.7	0.1	
	合計	32.6	1.9	
	ろ液/合計 (%)	39.6	93.0	

表8 表流水分析結果（収穫後調査）
（農薬 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ ）

時期	項目	TPN	DIA	pH
12/7 (A)	ろ液	7.5	27.3	6.5
	残さ	11.7	1.9	
	合計	19.2	29.2	
	ろ液/合計 (%)	39.5	93.5	
12/7 (B)	ろ液	9.0	36.2	6.3
	残さ	17.3	3.0	
	合計	26.3	39.2	
	ろ液/合計 (%)	34.2	92.2	
12/7 (C)	ろ液	0.2	0.9	6.5
	残さ	1.0	0.2	
	合計	1.2	1.0	
	ろ液/合計 (%)	18.1	85.3	

さに止まっており、土壌吸着性が高いものと考えられる。一方、ダイアジノンは逆に80~94%がろ液に分画された。これは水溶解度が、クロロタロニル0.6ppm、ダイアジノン40ppmと大きく異なることによるものと考えられる。また、農薬の濃度は定植時に高い値を示した。

なお、日数経過とともにpHが低下していくのは、腐植酸等が生成されるためといわれ、土壌の農薬吸着力も影響されるものと推定される。

4.4 農薬流出率

表7、表8に示した10月30日のダイアジノンや、12月7日のCプランク値をみる限り、土壌に残留していても散布後10日以上経過するとあまり流出しないことから、9月18日、10月30日、12月7日（B）について、農薬散布前の土壌残留を無視して、散布量に対する10分換算農薬流出率を求め表9に示した。

表9 10分換算農薬流出率 (%)

月 日	TPN	DIA
9/18	14	6.7
10/30	0.18	(0.010)
12/7 (B)	0.34	0.51

10/30 () は10日前散布、12/7 (B) は前日散布

農薬の流出率は表5の時間当たり流出水量（以下「水流出速度」という。）と比例しており、水流出速度が速くなると、ある程度までは農薬濃度も高くなるのは昨年度の浸透水モデル試験結果と傾向が同じである。また、9月18日に農薬流出率が極端に高かったのは、水流出率が45%と非常に高かったことが主要因と考えられる。

なお、12月7日の収穫後調査の散布量に対する10分換算農薬流出率を算出し表10に示した。3日前散布のA圃

表10 10分換算農薬流出率（収穫後調査） (%)

圃場名	TPN	DIA
A (3日目散布)	0.24	0.37
B (前日散布)	0.34	0.51
C (プランク)	0.026	0.022

場は前日散布のB圃場と比較しクロロタロニル、ダイアジノン共に流出率が約3割低下していた。

また、農薬を散布しなかったC圃場（プランク）は土壌に高い濃度の農薬が残留していても、低い流出率を示した。これは、表層では農薬が蒸散等により減少したり、下層へ移動するため濃度が低下することによるものと考えられる。

5. ま と め

傾斜地のキャベツ畑に散布された殺菌剤クロタロニルと殺虫剤ダイアジノンの地表流出特性について人工降雨(30mm/h)によるモデル圃場調査を行った。

調査は定植時、生育時、収穫後の農薬散布直後に3回実施した。その結果の概要は次のとおりであった。

(1) 表層の土壤中での半減期はクロタロニルが9~39日、ダイアジノンが9日であった。

(2) 流出した表流水のろ紙による分画では、クロタロニルは土壌吸着性が高く約60~90%がSS分に残り、水溶解度の大きいダイアジノンは約80~90%がろ液に分画された。

(3) 表流水流出量は、土壌が団粒構造であった定植時に最大を示し、キャベツ被覆率の高かった生育時に最小を示した。土壌が団粒構造のように保水力が大きい場合には、事前の散水飽和作業を行った場合、多量の表流水が発生するものと考えられる。このことから、表流水発生については作物の被覆率と土壌の水分が大きな要素となっていることが示唆された。

(4) 10分間散水時の農薬流出率は、表流水流出速度に比例しており、最大であった定植時にはクロタロニル

14%、ダイアジノン6.7%であった。

また、高濃度の土壌残留があっても、散布時からかなりの日数が経つ場合には流出率は低くなることが示唆された。

なお、本報告内容は、環境庁として取りまとめたものでなく、執筆者の責任において取りまとめたものであることを付記する。

6. 謝 辞

土壌特性について、分析をお願いした宮城県農業センター土壌肥料部公害科の皆様に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 農薬ハンドブック、1994年版、(社)日本植物防疫協会
- 2) 残留農薬分析法、ソフトサイエンス社
- 3) 植村振作等、農薬毒性の事典、三省堂
- 4) 山本莊毅、陸水、共立出版
- 5) 金澤 純、農薬の環境科学、合同出版
- 6) 金子 良、農業水文学、共立出版

10. 栗駒ダムの水質特性

Water Quality of Kurikoma Dam

清野 茂 栗野 健 金野 由之
濱名 徹* 遠藤 哲男

Shigeru SEINO, Takashi AWANO, Yoshiyuki KONNO
Touru HAMANA, Tetsuo ENDOU

キーワード：栗駒ダム、湖水、流入河川、ながれダム、酸性河川

Key words : Kurikoma Dam, lake wataer, river water, runoff-Dam, acid river

県内の現在管理10ダム中、栗駒ダムは農業専用ダムで、ダム湖の規模は比較的小さなダムである。夏期には、滞留時間が短く、水深も浅い「ながれダム湖」となる。低水位は9月まで続き、下層での底泥の溶出による懸濁物質濃度が増加し、これらと共に富栄養化成分が湖外へ流出していることが考えられた。

また、今回の調査により、三迫川支川「御沢」が栗駒火山由来の酸性河川であることが確認された。

1. はじめに

宮城県内の環境基準AA類型の湖沼のうち、環境基準(COD 1 mg/ℓ)を達成しているのは、栗駒ダムのみである。

そこで、栗駒ダムと県内各ダムを諸データから比較検討し、併せて水質調査を行って、栗駒ダムの水質特性を把握することにより、湖沼水質保全対策の一助とするものである。

2. 方 法

2.1 ダム諸データ

ダム諸元データは、県内10ダム管理年報¹⁾及びダム事

業概要²⁾を用いた。

水質データは、宮城県公共用水域測定結果及び地下水水質測定結果報告書³⁾、宮城県環境管理計画進行管理データ集⁴⁾を使用した。

ダム上流域データは、土地利用・土壌については土地分類図⁵⁾、植生については宮城県植生図⁶⁾、地質については宮城県地質図⁷⁾の各20万の1地図上に、各ダムの集水域をマッチングさせて、占有割合(%)を算出した。栗駒発電所放水量は東北電力(株)宮城支店の資料⁸⁾を用いた。

表1 10ダムの諸元

ダム名	水系名	河川名	所在地	目的	管理	貯水池の規模						ダ ム					工期			
						集水面積 km ²	湛水面積 km ²	総貯水容量 千 m ³	有効貯水容量 千 m ³	堆砂容量 千 m ³	水深 m	湛水延長 km	型式	堤頂標高 EL. m	堤高 m	堤頂長 m	堤頂巾 m	堤体積 m ³	実働・建設	完成
1 栗駒ダム	北上川	三迫川	栗駒町	農業専用ダム	県(農政)	53.0	0.83	13,715	12,758	957	27	2.9	重力式コンクリート	207.0	57.0	182.0	4.0	119	S25	S37
2 花山ダム	北上川	追川	花山村	多目的(FNP)	県(土木)	126.9	2.4	36,600	30,000	3,600	47	4.7	重力式コンクリート	129.8	47.8	72.0	3.0	45	S27	S32
3 鳴子ダム	北上川	江合川	鳴子町	多目的(FNP)	東北地建	210.1	2.1	50,000	35,000	15,000	79	9.1	アーチ式コンクリート	259.5	94.5	215.0	5.0	180	S27	S32
4 漆沢ダム	鳴瀬川	鳴瀬川	小野町	多目的(FNP)	県(土木)	58.9	0.83	18,000	16,000	2,000	76	2.5	ゾーン型コンクリート	280.0	80.0	310.0	10.0	2,200	S43・S45	S55
5 南川ダム	鳴瀬川	南川	大和町	多目的(FNW)	県(土木)	22.5	0.90	10,000	9,200	800	17	2.5	重力式コンクリート	103.0	46.0	355.0	6.5	244.3	S48・S50	S62
6 七北田ダム	七北田川	七北川	仙台市	多目的(FNW)	県(土木)	20.0	0.50	9,200	8,500	700	25	2.3	ゾーン型コンクリート	253.0	74.0	420.0	10.0	2,682	S47・S49	S59
7 大倉ダム	名取川	大倉川	仙台市	多目的(FNWIP)	県(土木)	88.5	1.67	28,000	25,000	3,000	80	5.0	ダブルアーチ式コンクリート	272.0	82.0	323.0	5.0	226	S32・S33	S36
8 釜房ダム	名取川	碁石川	川崎町	多目的(FNWIP)	東北地建	195.3	3.9	45,300	39,300	6,000	43	4.7	ゾーン型ロックフィ	152.5	45.5	177.0	7.5	100	S39・S41	S45
9 樽水ダム	名取川	増田川	名取市	多目的(FNWIP)	県(土木)	9.7	0.41	4,700	4,200	500	40	2.2	ゾーン型ロックフィ	64.0	43.0	256.5	10.0	550.8	S40・S41	S51
10 七北田ダム	阿武隈川	白石川	七ヶ宿町	多目的(FNWIA)	東北地建	236.6	4.1	109,000	99,500	9,500	32	6.0	ゾーン型ロックフィ	308.0	90.0	565.5	12.0	5,100	S48・S50	H3

* 現 宮城県仙南保健所

2.2 水質調査

栗駒ダム湖及び流入河川等の水質調査は、平成7年5月30日・31日、8月4日、28日・29日、10月12日の年4回実施した。

調査項目は、現地で気温・水温・透明度・透視度・流量を測定し、水質分析項目は、pH・EC・Hd・ORP・ERの他に、汚濁成分としてSS・DO・BOD・COD、栄養塩としてT-N・T-P・NH₄-N・NO₃-N・NO₂-N・PO₄-P、無機塩類としてNa・K・Ca・Mg・Cl⁻・SO₄²⁻・SiO₂・CO₃²⁻、重金属としてFe・Mn・Al³⁺・Cu・Zn・As・Pb・Ni・CdそしてChl-aの33項目である。

分析方法は概むねJISK0102及び上水試験方法に準拠したが、Chl-aはLORENZENの方法によった。

なお、ダム湖内の垂直分布調査は、ダムサイト・中心部・流入口の3地点で、上・中・下層を測定した。

3. 結果及び考察

県内には、平成7年度現在22のダムがある。現在、管理が行われているダムは10ダムで、直轄管理3ダム（鳴子、釜房、七ヶ宿）、県管理7ダム（栗駒、花山、漆沢、

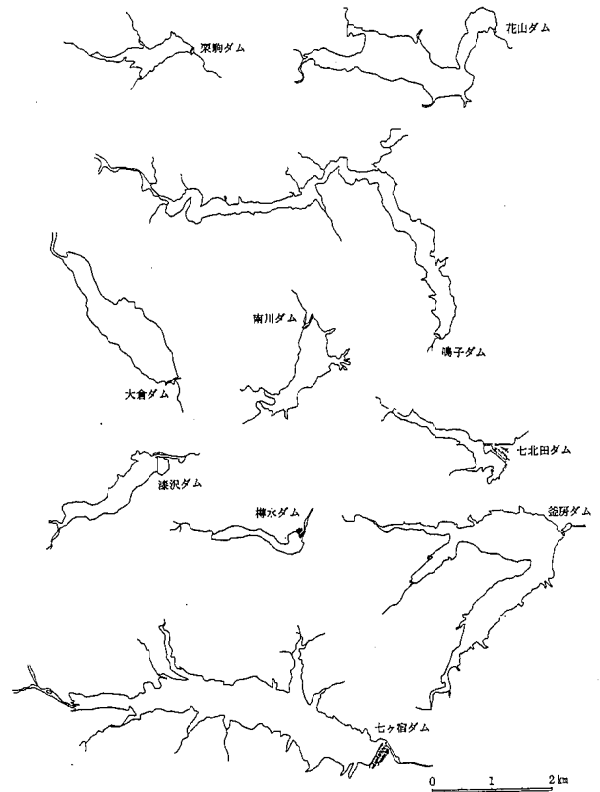


図2 10ダムの湖盆図

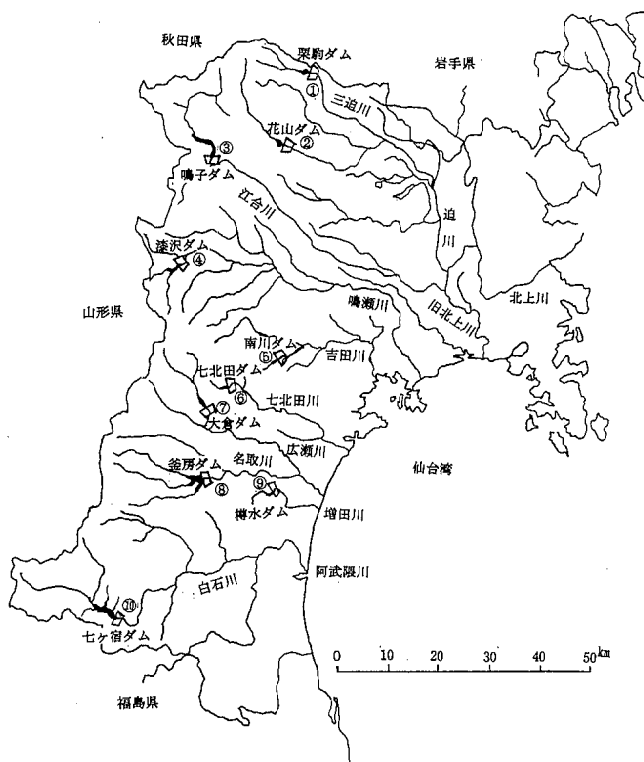


図1 10ダムの位置図

七北田、南川、大倉、樽水)である。

これら10ダムの位置図を図1、湖盆図を図2、ダム諸元を表1に示す。

3.1 栗駒ダム及びダム湖の概要

栗駒ダムは、北上川水系三迫川上流部に建設された農業専用ダムで、昭和37年に完成した。利水目的は、洪水

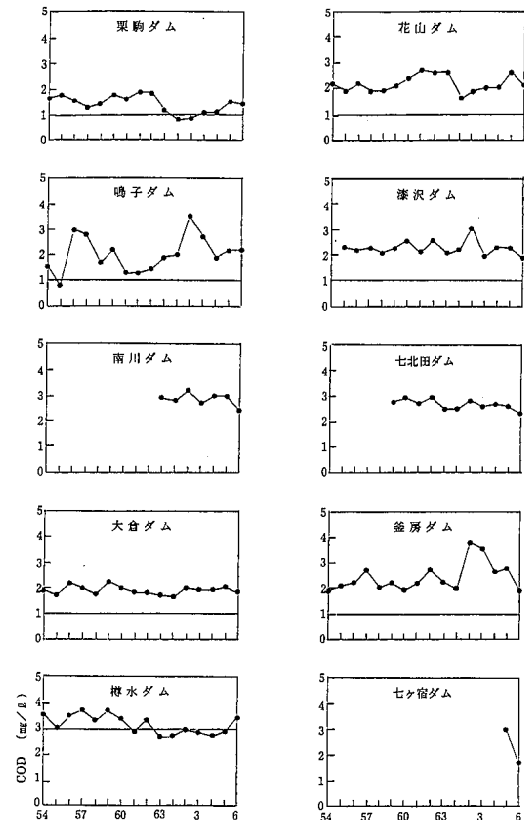


図3 10ダムのCOD経年変化 (S54~H6) (平年値)

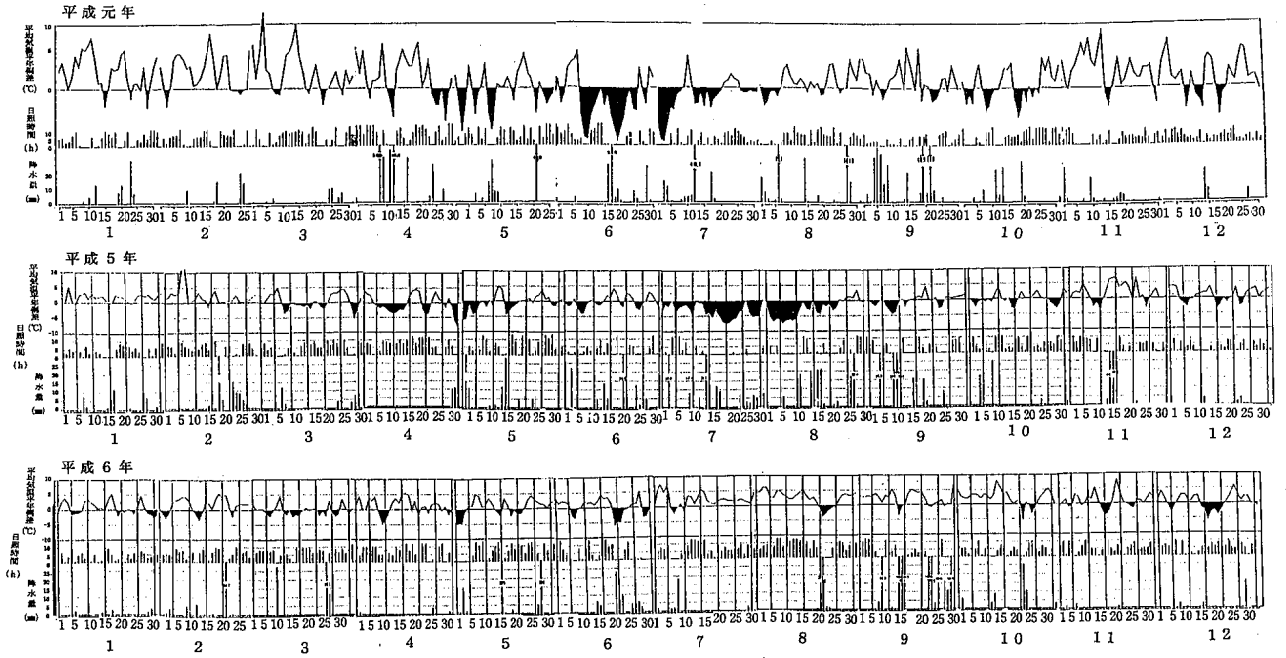


図4 仙台の気象経過図 (H1・5・6)

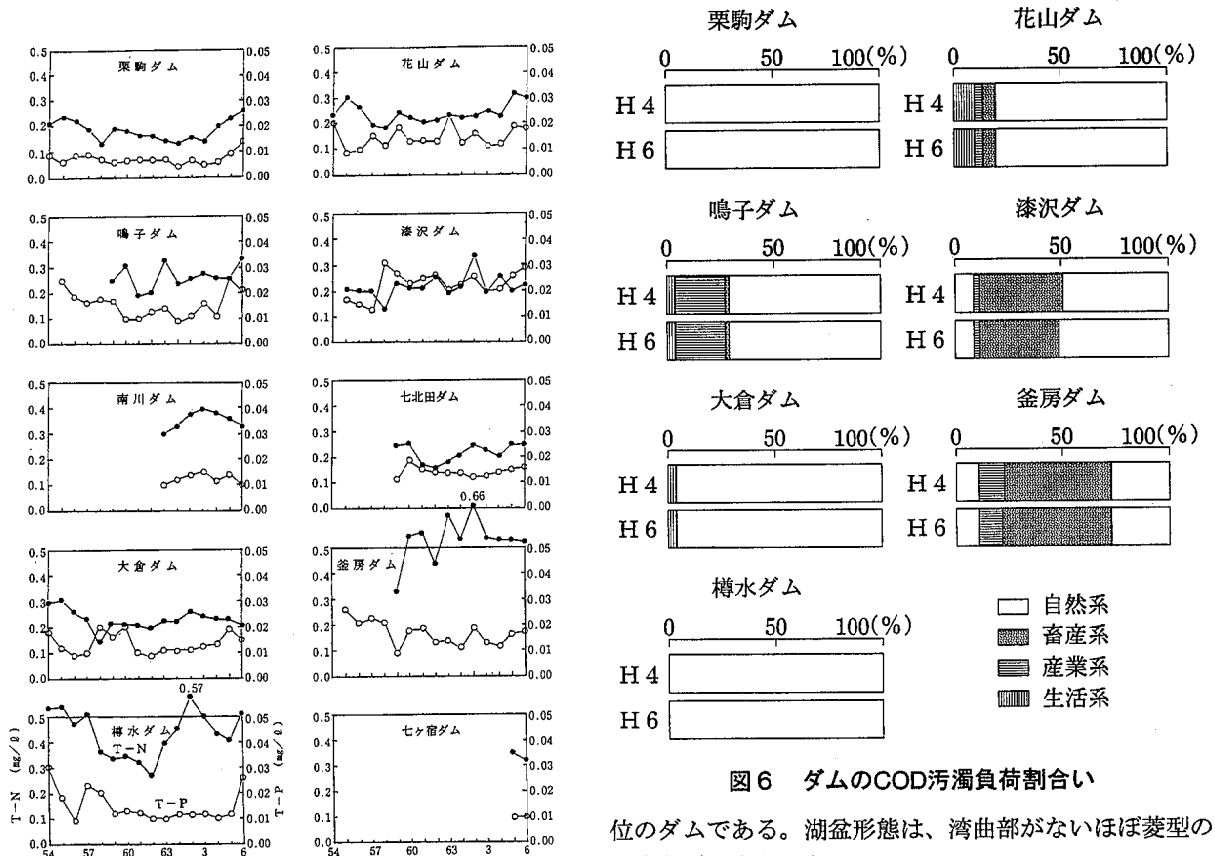


図5 10ダムのT-N・T-P経年変化 (S54~H6) (平年値)

調節、かんがい用水、鉍毒防止用水及び発電である。ダム標高207m、総貯水容量13,715千 m^3 (10ダム中6位、以下同じ)、集水面積53 km^2 (7位)、湛水面積0.83 km^2 (7位)、水深27m (8位)で、貯水効率93%は県内第1

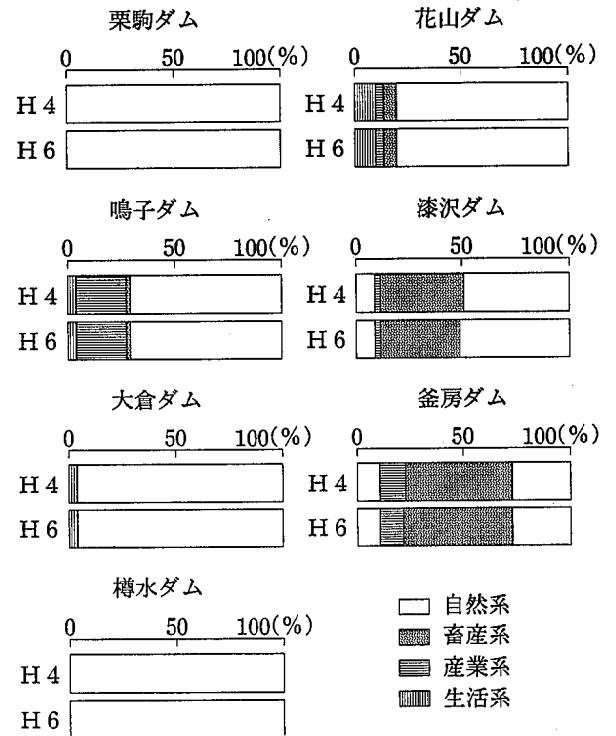


図6 ダムのCOD汚濁負荷割合

位のダムである。湖盆形態は、湾曲部がないほぼ菱型の小さなダム湖といえる。

3.2 水質の経年変化

10ダムのうち、水質類型が指定されているダムは7ダムである (栗駒、花山、鳴子、漆沢、釜房、樽水、大倉)。この中で、樽水ダムのみがA類型で、他はAA類型である。また、釜房・大倉ダムは全窒素・全りんⅡ

表2 10ダムの上流域状況

No.	項目	ダム											
		栗駒	花山	鳴子	漆沢	南川	七北田	大倉	釜房	樽水	七ヶ宿		
1	流域人口	人	150	1,300	1,800	0	200	500	600	9,200	40	2,200	
2	流入河川		3	3	7	2	2	3	1	3	1	8	
3	最高峰標高	m	1,627	1,627	984	1,500	854	1,172	1,500	1,490	295	1,825	
4	位置(標高)	m	198.0	124.6	244.5	270.5	97.6	243.0	270.6	149.8	55.7	293.5	
5	水深(ダムサイト)	m	27	47	79	76	17	25	80	43	40	32	
6	土地利用%	農地	10	3	5	-	4	12	1	11	10	10	
		草地	-	2	1	1	2	-	-	-	-	-	
		林地	90	95	81	92	94	86	99	82	90	85	
		他	-	-	3	-	2	-	-	7	-	5	
7	土壌%	岩石・岩屑土	10	10	30	10	20	5	10	10	5	5	
		ボドゾル土	25	10	20	40	10	45	15	15	-	30	
		黒ボク土	30	20	30	10	50	5	45	45	-	25	
		褐色森林土	35	55	20	40	20	45	30	30	85	35	
		他	-	5	-	-	-	-	-	-	10	5	
8	植生%	自然林	66	68	75	96	32	21	78	56	-	55	
		人工林	21	11	15	1	22	14	6	8	17	23	
		二次林	11	18	3	-	36	42	14	24	77	16	
		水田	-	-	1	-	-	-	-	5	-	2	
		畑	-	3	-	-	10	4	-	6	6	2	
他	2	-	6	3	-	19	2	1	-	2			
9	地質%	火成岩	新成火山噴出物	61	28	10	77	19	55	64	19	-	16
			安山岩(第三系)	9	5	4	-	12	-	3	-	-	-
			石英安山岩	-	-	1	-	-	-	-	-	-	12
			変巧安山岩	8	6	24	-	-	-	3	2	-	7
			花崗閃緑岩	-	-	9	-	-	-	-	3	-	24
		流紋岩	-	-	-	-	1	-	-	4	-	6	
堆積岩	碎屑岩類	-	-	-	-	-	-	-	-	10	9		
	火山碎屑岩類	22	60	52	23	68	45	30	64	90	26		
他	-	-	-	-	-	-	-	-	8	-			
10	滞留日数	年平均	44	36	54	48	49	103	98	158	16	128	
		累年	45	59	(29)	46	116	163	59	66	(57)	209	
			H1	H5	H6	H1	H5	H6	H1	H5	H6		
			H1	H5	H6	H1	H5	H6	H1	H5	H6		
			H1	H5	H6	H1	H5	H6	H1	H5	H6		
			H1	H5	H6	H1	H5	H6	H1	H5	H6		
			H1	H5	H6	H1	H5	H6	H1	H5	H6		
			H1	H5	H6	H1	H5	H6	H1	H5	H6		
			H1	H5	H6	H1	H5	H6	H1	H5	H6		
			H1	H5	H6	H1	H5	H6	H1	H5	H6		
			H1	H5	H6	H1	H5	H6	H1	H5	H6		
			H1	H5	H6	H1	H5	H6	H1	H5	H6		

類型指定である(ただし、全窒素は当分の間適用しない。釜房ダムについては全りんも当分の間適用しない。)

そこで、10ダムについてのCODの経年変化(図3)とT-N及びT-Pの経年変化(図5)をみることにする。

3.2.1 CODの経年変化

10ダムすべてが環境基準(COD 1mg/l、ただし樽水ダムは2mg/l)を超過している。平成5・6年度は仙台の気象経過図(図4)で分かるように、県内で異常気象であった。平成5年の夏は冷夏・長雨、平成6年の夏は酷暑・少雨であった。この異常気象を考慮しても、栗駒ダムのCOD値は他のダムよりも低く、平成1・2年度は10ダムの中で環境基準を達成していた唯一のダムであった。

3.2.2 T-M、T-Pの経年変化

T-N及びT-PはCODと同様に、平成5・6年度の異常気象の影響を受けている。その中において、栗駒ダムはT-Nが0.2mg/l以下、T-Pが0.01mg/l以下で、10ダム中最も低い濃度で推移している。

3.3 ダム上流域の状況

ダム湖は山間部に位置していることから、ダム流入河川の流域は自然由来の流出物が多い。したがって、これらの河川が流入するダム湖では、自然汚濁負荷割合が高くなる(図6)。

10ダムの上流域の状況を表2でみると、ダム個々の状況を示している。流域人口が少なく、人為的発生源がない上流域からの流入河川水質は、その流域の土壌・植生・地質等の特性を反映したものとなっている。さらに、土地利用形態の大部分が林地で、自然林が多い場合には、伐採による表土流出の影響が考えられる。その際には、土壌や地質の組成が大きく関与することとなる。したがって、ダム湖の水質保全対策を進める上では、ダム上流域の状況を常に掌握しておくことが必要である。

3.4 ダム湖の特性

3.4.1 滞留時間

ダム湖の特性をみる上で、滞留時間は重要な因子である。ダム特有の取水口から下の死水部分や夏期の停滞成層があっても、滞留時間が小さい場合には、その期間は短く、また流入河川水がそのままそこに滞留することなく、流下してしまう。

滞留時間が短いダム湖は「ながれダム湖」、滞留時間が長いダム湖は「とまりダム湖」に分類される⁹⁾。

栗駒ダムの滞留時間は約50日前後で、鳴子ダム(約30日前後)に次いで県内2番目に短い。また、ダムサイトの水深は27mで、南川ダム(17m)に次いで2番目に浅い。このことから、栗駒ダムは「ながれダム湖」といえる。

3.4.2 水位変動

ダム湖の水質は水位の操作により影響を受ける。10ダ

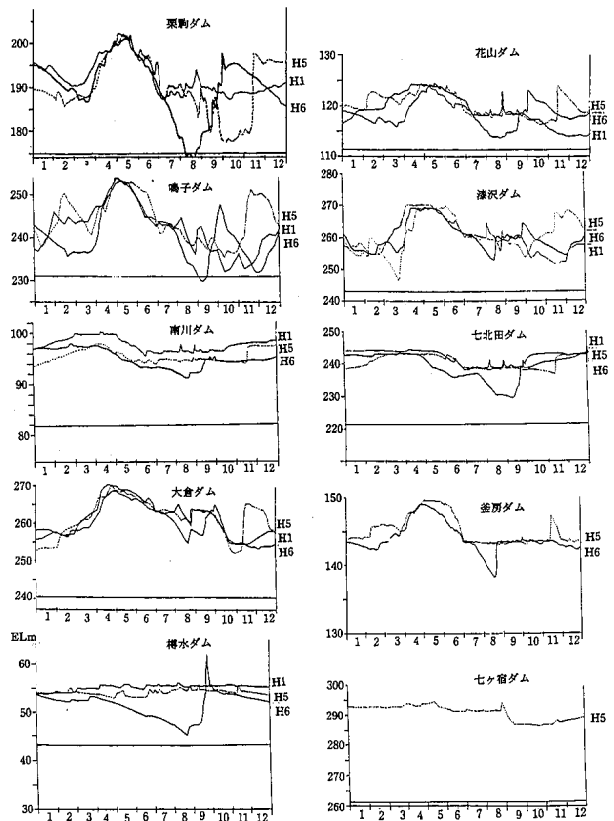


図7 10ダムの年間貯水位曲線図(H1, 5, 6)

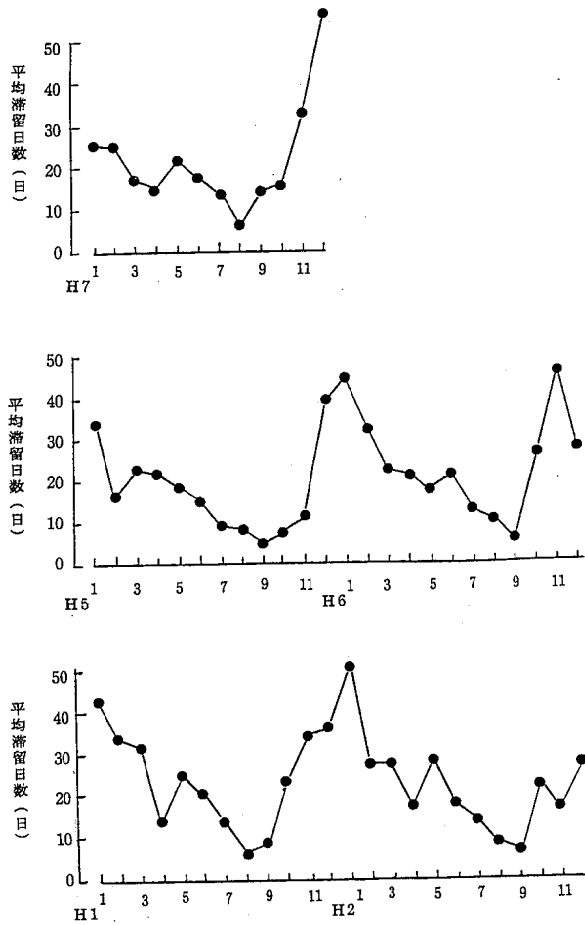


図8 栗駒ダムの月別滞留日数 (H1~2、5~7)

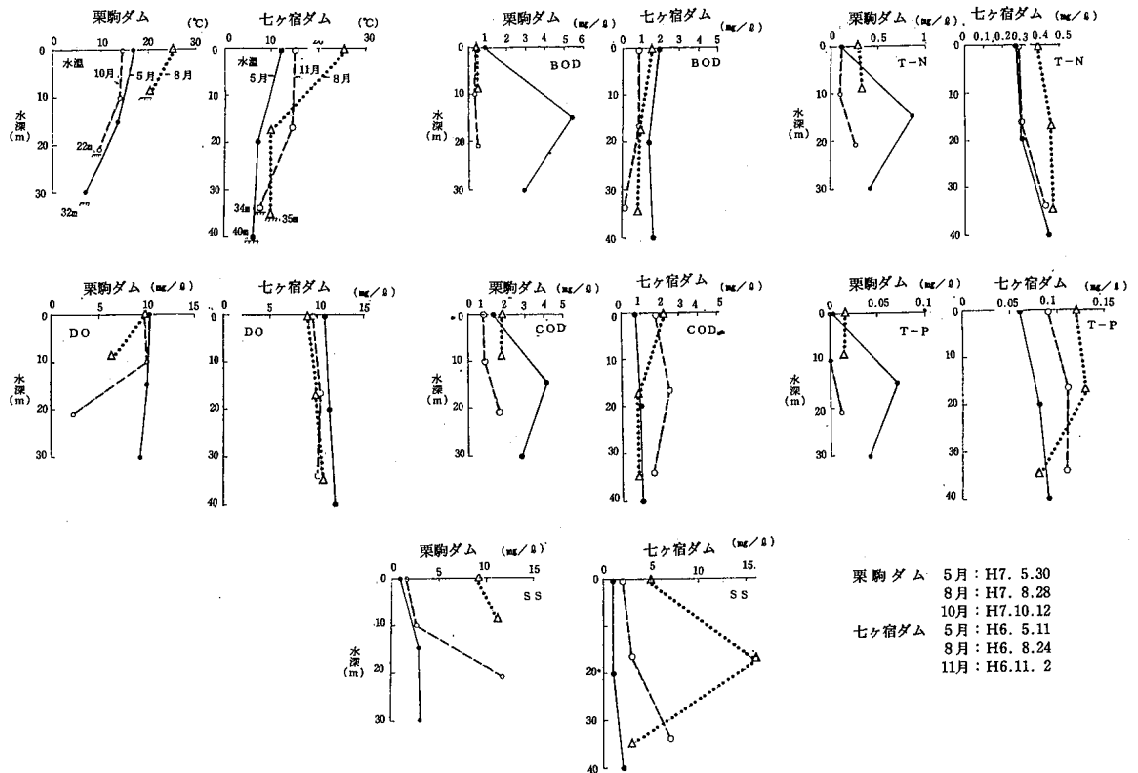


図9 季節別垂直分布調査課 (ダムサイト/上層・中層・下層)

ムの年間貯水位曲線図 (図7) をみると、利水目的が洪水調節、かんがい用水を主とするダムでの水位変動が大きい (栗駒、鳴子、花山等)。特に、栗駒ダムの水位変動は顕著である。

栗駒ダムは、洪水調節、かんがい用水を主目的とする農業専用ダムである。したがって、7月の洪水期に入る前に放流を行い、9月まで制限水位を確保する。さらに、4~8月のかんがい期には農業用水として放流するために、水位はさらに低下する。他のダムの水位変動が概ね10m前後であるのに対して、栗駒ダムでは20m前後となる。

ダム湖は、夏期に湖水が低下し、露出した湖壁が再び湛水すると、そこに沈積していた栄養塩類が溶出し、湖水が富栄養化すると考えられている。しかし、栗駒ダムの場合は、夏期 (7~9月) に低水位が続き、滞留日数が10日以下 (最低5日) (図8) となり、典型的な「ながれダム湖」を呈する。したがって、夏期中の日射量や湖水停滞等の要因によって、プランクトンに取り込まれる栄養塩量が多く、そのためプランクトンの大量発生という現象は生じないことになる。さらに、ダム湖水に濁り (懸濁物質) があると、その成分「シルト」は湖水が静止して沈降する際に、プランクトンを吸着する。「ながれダム湖」の場合、プランクトンを吸着した「シルト」が湖外へ流出する。栗駒ダムにおいては、プランクトンの大発生は報告されていない。

3.4.3 ダム湖水の水質

前述した水位変動は湖内水質変動となって反映されて

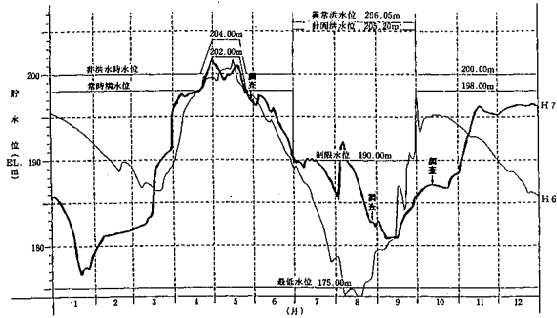


図10 栗駒ダム年間貯水位曲線図

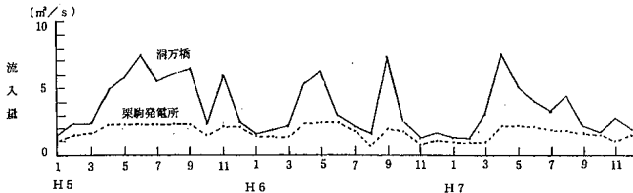


図11 栗駒ダムの流況 (H5~7)

いる。栗駒ダムのダムサイトにおける水質の季節別垂直分布調査結果をセヶ宿ダム（平成6年度）と比較して図9に示し、調査時の貯水位曲線図を図10に示した。

5月（満水期、水深32m）には、雪解けの流入河水が湖水中層への潜り込みがみられ、中層では汚濁成分及び栄養塩の濃度上昇がある。

8月（低水位期、水深10m）では、下層での底泥の溶出がみられ、DOの低下とSS濃度の増加がある。この際、汚濁成分及び栄養塩の濃度は成層分布となっている。

10月（再満水位期、水深22m）には、依然として、下層部での底泥の溶出、DOの低下とSS濃度の増加が継続しているが、汚濁成分及び栄養塩の濃度は8月よりも低

下している。

栗駒ダムの富栄養化の抑制因子は $T-N/T-P=40$ であることから、りんと考えられる。さらに、夏期には、底泥からの溶出によるSS（懸濁物質）により、プランクトンの増殖が抑制されている。

3.4.4 ダム流入河川及び上流域の水質

栗駒ダムの流況図を図11、流入河川及び上流域の調査地点図を図12、調査結果（8月4、28・29日）を表3に示す。

栗駒ダムへ流入する河川としては、3河川（三迫川、九渡沢、薄木沢）と東北電力（栗駒発電所）放流水がある。九渡沢及び薄木沢の流量は少なく、ダム湖水への影響は小さい。三迫川と発電所放流水の流量割合は、年間を通じた場合6：4であるが、調査時点では、5月（満水位期）5：5、8月（低水位期）2：8、10月（再満水位期）1：9となっていた。水質成分の流入負荷割合も流量割合に対応している。

上流域の調査によって、三迫川支流「御沢」が栗駒火山由来の酸性河川であることが今回はじめて確認された。渇水期には、pH3.4（8月29日、御沢入口図12中22）を観測した。御沢の源頭はお室と大日沢の2つであるが、前者は中性で、後者は酸性を呈している。なお、大日沢は、栗駒火山の南斜面の爆裂火口に源を発している¹⁰。

4. まとめ

栗駒ダムは、県内で類型指定されている湖沼のうちで環境基準を達成しているダム湖であることから、県内各ダムと比較し、さらにダム湖水及び流入河川として上流域の水質調査を実施した。その結果、以下の知見を得た。

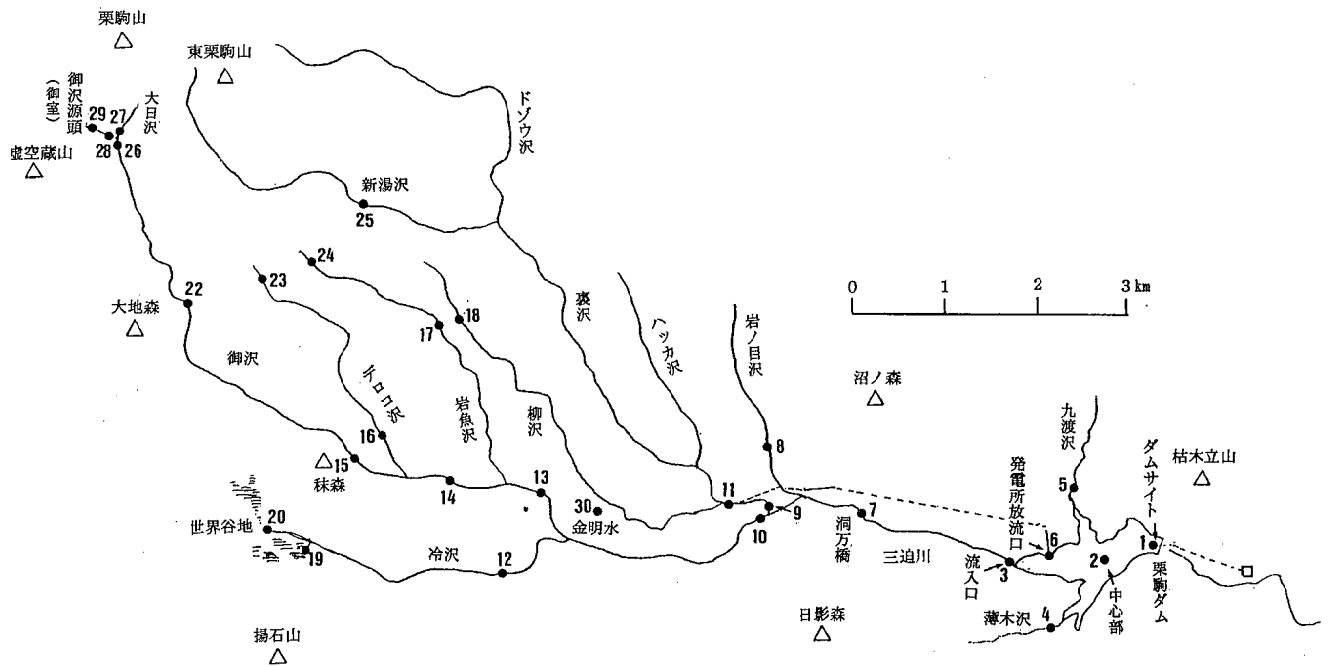


図12 調査地点

(1) 現在管理が行われている10ダムのうち、栗駒ダムは洪水調節・かんがい用水等を利水目的とする農業専用ダムである。ダム湖の規模は比較的小さく、小ダム湖といえる。

(2) 栗駒ダムは、夏期には、滞留日数が短く、水深も浅い典型的な「ながれダム湖」となり、低水位が9月まで続き、下層での底泥の溶出によるDOの低下とSS濃度の増加により、富栄養化が抑制されている。

(3) ダムに流入する三迫川と東北電力(株)栗駒発電所の流量割合は年間を通して6:4で、調査時では1:9~5:5であり、水質成分の流入負荷割合は対応している。

(4) 上流域の調査により、三迫川支川「御沢」が栗駒火山由来の酸性河川であることが今回初めて確認された、そのpHは3.4の強酸性を観測した。

以上のことから、栗駒ダムは県内ダムの中でも特異的なダム湖であることが分かった。

最後に、本調査を実施するにあたりご協力いただきました宮城県築館土地改良事務所栗駒ダム管理事務所及び栗原保健所環境公害課の方々そして資料を提供していただきました宮城県河川課及び東北電力(株)宮城支店に感謝いたします。

なお、本調査は平成7年度保健環境センター調査研究として実施された。

参 考 文 献

- 1) 各ダム管理事務所：各ダム管理年報（平成1・5・6年度）、栗駒ダム管理年報（平成7年度）
- 2) 宮城県土木部水資源開発課：宮城県のダム事業概要（1993）
- 3) 宮城県：公共用水域測定結果及び地下水質測定結果（昭和54～平成6年度）
- 4) 宮城県環境生活部：宮城県環境管理計画（進行管理計画データ集その3）（平成8年3月）
- 5) 経済企画庁総合開発局：土地分類図（宮城県）縮尺1:200,000（土壌図）（土地利用図）（昭和47年）
- 6) 宮城県商工労働部中小企業課：宮城県の地質（宮城県地質図）縮尺1:200,000（1967）
- 7) 宮城県教育委員会：宮城県植生図縮尺1:200,000（1981）
- 8) 東北電力(株)宮城支店：北上川水系三迫川栗駒発電所関係資料（1996）
- 9) 森下郁子：ダムの生態学、山海堂（1983）
- 10) 栗駒国定公園及び県立自然公園旭山学術調査委員会：栗駒国定公園及び県立自然公園旭山学術調査報告書（昭和58年3月）

11. 七ヶ宿ダム上流域の環境特性と水質特性 (第1報)

— 上流域の自然環境特性 —

Enviromental Characteristic and Water Quality of River in Shichikasyuku Dam (I) — Enviromental Characteristic —

清野 茂 金野 由之 濱名 徹*
粟野 健 遠藤 哲男

Shigeru SEINO, Yoshiyuki KONNO, Touru HAMANA
Takashi AWANO, Tetsuo ENDOU

キーワード：七ヶ宿ダム、集水域、地質、土壌、植生

Key words : Shichikasyuku Dam, river-head area, ground, soil,
regetation

ダム貯水池の水質保全対策を講じる場合、上流域の地形、地質、土壌、気候等の自然条件や伐採、開発等の人為的
条件の環境特性を把握し、各面源からの流出負荷と対応させることによって、より精度の高い排出負荷原単位等の算
出が可能となる。そこで、七ヶ宿ダム上流域の環境特性を明らかにした。

1. はじめに

七ヶ宿ダムは、阿武隈川水系白石川の上流部に位置する七ヶ宿町に阿武隈川総合開発の一環として建設された建設省直轄の多目的ダムである。利水面においては、仙台市を中心とする仙南・仙塩地域の広域水道用水としての水源となっているため、本県としては、早期に環境基準の類型をあてはめを行って、七ヶ宿ダム貯水池の水質保全を図る必要がある。このため、平成5年度から3ヵ年計画で、ダム上流域入水質調査を実施している^{1)~3)}。

ダム貯水池の水質保全対策を講じる場合、上流域の地形、地質、土壌、植生、気候等の自然的条件や伐採、開発等の人為的條件の環境特性を把握し、各面源からの流出負荷と対応させて、より精度の高い排出負荷原単位等の算出が可能となる。そのために、上流域の自然環境特性について、十分な現況調査が必要である。

そこで、本報では、七ヶ宿ダム上流域の自然環境特性について、種々の資料を用いて明らかにしたので報告する。

表1 七ヶ宿ダムの諸元

ダ		ム		貯 水 池	
水系名		阿武隈川		流域面積	km ² 236.6
河川名		白石川		湛水面積	km ² 4.1
総事業費	億円	約1,265		総貯水容量	千m ³ 109,000
型 式		ロックフィルダム		有効貯水容量	千m ³ 99,500
工 期	実調 (建設)	年	1973 (1976)	最大水深	m 86.5
	完成	年	1991	平均水深	m 75.5
				平均滞流時間	日 183
堤 体	堤 高	m	90.0	灌漑用水	ha 5,337
	堤頂長	m	565	上水道用水	千m ³ 595
	堤頂巾	m	12	工業用水	千m ³ 55
	堤体積	千m ³	5,100	発電最大出力	kw 3,600

* 現 宮城県仙南保健所

2. 資 料

ダムに関する資料は七ヶ宿ダム管理所⁴⁾、宮城県ダム事業概要⁵⁾、日本の水源⁶⁾を用い、流域の特性については町勢要覧⁷⁾、気象状況は農業気象10年報⁸⁾、土地利用状況、地質、土壌等は土地分類図付属資料⁹⁾、宮城の地質¹⁰⁾、蔵王国定公園・県立自然公園蔵王連峰学術調査報告書¹¹⁾、地質図・土壌図・植生図は宮城県水産林業部が作成した地図¹²⁾に手を入れた。森林に関する資料は林業白書¹³⁾等、横川の流量及び長老湖の資料は東北電力㈱の関係資料¹⁴⁾を用いた。

3. 結 果

3.1 七ヶ宿ダム及び貯水池の概況

七ヶ宿ダムは、平成元年10月から試験湛水し、平成3年4月に完成した。ダムは中央コア型ロックフィルダムで、提高90m、提体積5,100千³m、流域面積236.6km²の全国有数の大ダムである。

貯水池は湛水面積4.1km²、総貯水容量は109,000千³m、有効貯水容量99,500千³mで、洪水調節、流水の正常な機能維持、水道用水等を供給する多目的ダムである。ダム及び貯水池の諸元を表1に示す。

3.2 上流域の特性

3.2.1 上流域の概況と気象状況

七ヶ宿ダムが位置する七ヶ宿町は、県南西部にあり、奥羽山脈の東南斜面一帯、いわゆる南蔵王山麓を占め、標高220~1,760mの高原の町である(図1)。東部は南蔵王から南下する陵線、北西・西部は奥羽脊陵山脈の分水嶺、南縁は降起帯に囲まれ、中央部には東西に細長い盆地となっている。

盆地中央部の関は標高330m、最高峰の刈田岳が1,758mと標高差が大きく、東西・南北それぞれ約20kmに広がっていることから地域内の気候差は大きいと考えられる。関における年平均気温は10.6℃と冷涼、下流の白石市に比べ3~4℃低い。年平均降水量は1,345mm、特に夏季の降水量が多い。また、降雪は11月下旬から4月上旬まであり、積雪量は湯原で2mにも達する豪雪地帯である。

3.2.2 土地利用状況等

町の人口は約2,200人(平成7年国調)で、県内でも有数の過疎地域である。総面積の約92%は山地・火山で、傾斜度15°以上が約92%、町内一帯はかなりの傾斜地形である。

下水道の整備は平成2年から進められ、下水道普及率は6年度末現在で56.8%となっており、処理水は横川へ放流されている。

土地利用状況を見ると、森林が総面積の約92%を占め、そのうち国有林が64%で、耕地は田・畑・果樹園等はわずかに3%にすぎない。

3.3 河川の状況

山形県金山峠付近に源を発する白石川は、町のほぼ中

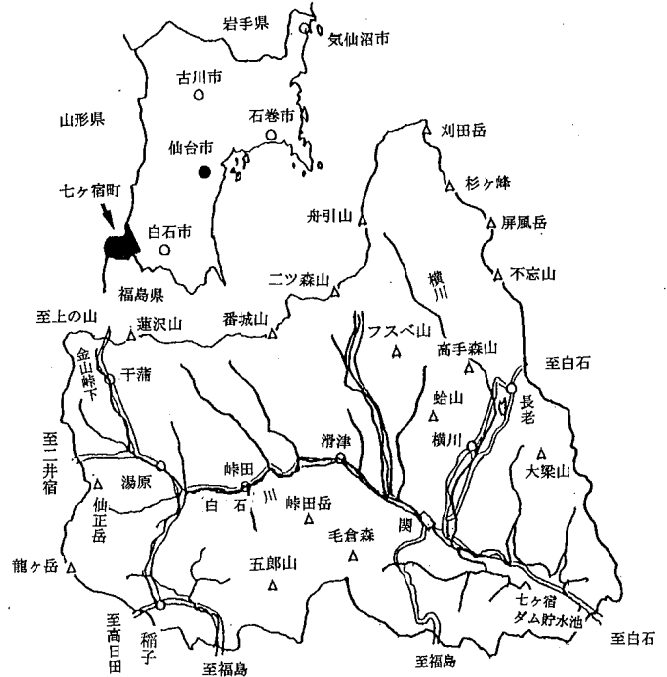


図1 七ヶ宿ダム及び貯水池の位置図

央部を西から東へ貫流し、刈田岳から南下する横川と合流してダム貯水池へ流入する。また、貯水池へ流入する河川もある。白石川水系には横川を含めて大小27河川や沢が存在する。これらの集水面積の割合は白石川水系：横川水系：直入=2.5：1：1となっている。

白石川水系の河川勾配は比較的ゆるやかで、標高約600mである。これに対して、横川水系は標高約1,800mまであり、河川勾配は急峻である。白石川水系、横川水系及び直入河川の集水域の標高別集水面積を図2に示す。白石川水系は標高800m以下に集水面積が大きく、横川水系では標高差による集水面積の増加は直線的で、標高800m以下のそれは白石川水系に比較して小さい。

横川水系には横川と関に発電所があり、長老湖(標高560m)に貯留された水は約250mの落差をもつ。湖水は

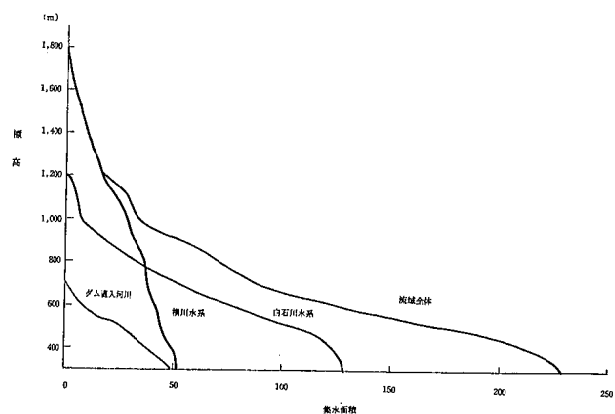


図2 標高別の集水面積図

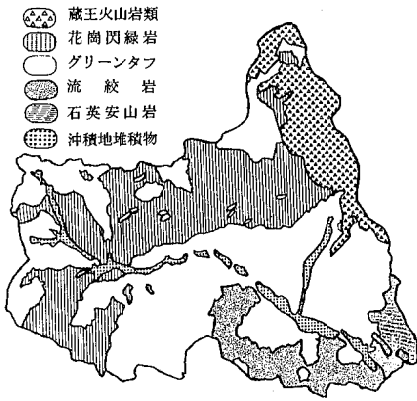


図3 地質図



図4 森林土壌図



図5 植生図

横川本川から導水路により長老湖へ流下する。長老湖は平均水深約7m、流入量2.09m³/s（最大）時の滞留日数は約3.2日である。

3.4 地質

ダム上流域は那須火山帯蔵王火山に属し、蔵王火山の南蔵王火山群に位置する。地質は背梁のグリーンタフ地域に属し、花崗閃緑岩の基盤上に、ソレーイト岩系安山岩の噴出岩があり、これを火山灰がおおっている。

白石川水系は主に花崗閃緑岩、グリーンタフ上を、横川水系は主に火山噴出物の蔵王火山岩類上を貫流している。また、直入河川流域は流紋岩・石英安山岩が分布している。上流域の地質を図3に示す。

3.5 森林土壌

森林土壌は土壌母材、高度、起伏量等の地形で異なる形態を示す。流域内の土壌の種類別に割合をみると、ポドゾル22%、褐色森林土39%、黒ボク土33%、高山岩屑・岩石地3%、その他3%となっている。

ポドゾルは湿性と乾性があり、後者が多い。前者は、1,100m以上の南蔵王の地域、後者は600~700m以上の高山に分布している。褐色森林土は600~700m以下の地域に多く、黒ボク土は火山灰を母材とした丘陵地帯に広く分布している。上流域の森林土壌図を図4に示す。

3.6 植生

流域内の植生を概観すると、高山帯及び亜高山帯にはハイマツ低木林及びアオモリトドマツが優占し、山地帯にはブナ林が比較的広く分布しているものの、伐採後はコナラ二次林が最も広い面積を占め、アカマツ、スギ、カラマツ人工林の占める割合も高い。上流域の植生図を図5に示す。

南蔵王一帯はうっそうとしたブナ林で有名であった。ブナ林伐採が本格的に行なわれたのは昭和10年代で、まずブナ平からはじまり、20年代には不忘山麓一帯が伐採され、薪炭・床材として使用され、伐採が容易な地域はほとんど伐採された。現在は急峻な山岳地帯での伐採が行なわれている¹⁵⁾。

林種別の森林面積の推移（図6）でみると、ブナ林等の天然林が減少し、アカマツ、スギ等の人工林が増加している。また、無立木で表わされる荒地地等が増加している。

	0 100 200 300 km ²		
昭和48年度 (1973)	天然林 55.3	人工林 40.0	255.2 4.7
昭和58年度 (1983)	53.3	46.5	0.2 231.6
平成5年度 (1993)	50.0	45.0	240.8 5.0

無立木

図6 林種別森林状況

4. 考 察

七ヶ宿ダム上流域の自然環境特性をまとめると、

- (1) 気象状況は年平均気温10.6℃、年平均降水量1,345mm、積雪量は2mにも達する豪雪地である。
- (2) 流域内総面積（236.6km²）の約92%が森林で占められている。
- (3) 上流域の白石川水系には横川を含め大小27河川や沢があり、集水面積割合は白石川：横川：直入=2.5：1：1である。白石川水系は標高800m以下に集水面積が大きく、横川水系は標高約1,800mまであり急峻で、集水面積は直線的に増加する。
- (4) 白石川水系は主に花崗閃緑岩・グリーンタフ上を、横川水系は蔵王火山岩上を貫流している。また、直入河川流域には流紋岩・石英安山岩が分布する。
- (5) 流域内の森林土壌割合は、ポドゾル22%、褐色森林土39%、黒ボク33%、高山岩屑・岩石地3%、その他3%である。
- (6) 植生はブナ林が広く分布しているものの、伐採後

は2次林が最も多く、人工林も多い。

(7) 林種別の森林面積割合はブナ林等の天然林が減少し、アカマツ・スギ等の人工林が増加し、また荒廃地等の無立木も増加している。

以上のことから、上流域内の森林伐採や植林が進むと、地表流出の機会が多くなり、地質や土壌中の各種成分が大小河川や沢へ流出し、上流域の河川水質へ影響を及ぼすことが考えられる。

本稿を終えるにあたり、資料を心よくご提供していただいた関係各位に心から感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 清野 茂他：宮城県保健環境センター年報、12、110 (1994)
- 2) 清野 茂他：宮城県保健環境センター年報、13、145 (1995)
- 3) 清野 茂他：宮城県保健環境センター年報、14、(1996)
- 4) 建設省東北地方建設局七ヶ宿ダム管理所：七ヶ宿ダムの概要
- 5) 宮城県土木部水資源開発課：宮城県のダム事業概要 平成4年4月
- 6) 国土庁長官官房水資源部：平成6年版日本の水資源 平成7年7月
- 7) 七ヶ宿町：町勢要覧
- 8) 農林省・気象庁：農業気象10年報（昭和40年～昭和49年）－宮城県－
- 9) 経済企画庁総合開発局：土地分類図（宮城県）昭和47年
- 10) 宮城県商工労働部中小企業課：宮城県の地質（1967）
- 11) 宮城県：蔵王国定公園・県立自然公園蔵王連峰学術調査報告書 昭和53年3月
- 12) 宮城県水産林業部：重要水源林維持造成調査報告書－七ヶ宿ダム上流域水源地域－ 昭和57年3月
- 13) 宮城県：'94みやぎ森林・林業白書（1994）
- 14) 東北電力㈱宮城支店：阿武隈川水系白石川支流発電所関係資料（1996）
- 15) 無明舎出版編：ブナが危ない！－東北各地からの報告、175、無明舎出版（1989）

12. 七ヶ宿ダム上流域の環境特性と水質特性 (第2報) — 上流域の水質特性 —

Enviromental Characteristic and Water Quality of River in Shichikasyuku Dam (Ⅱ) — Water Quality of River —

清野 茂 金野 由之 濱名 徹*
粟野 健 遠藤 哲男

Shigeru SEINO, Yoshiyuki KONNO, Touru HAMANA
Takashi AWANO, Tetsuo ENDOU

キーワード：七ヶ宿ダム、河川水質特性、基底流出水、水質成分濃度
流出量、土壌、植生

Key words : Shichikashuku Dam, riverwater quality, grououd state
water, concentration distribution, runoff quality

基底流出時における七ヶ宿ダム上流域の流入河川の水質特性を調査した。白石川水系と支川横川水系では、Mg濃度が東北・日本の河川水質値よりも高い。他の水質成分についてみると、両水系間では相違がみられ、岩石・土壌の地質や植生の違いによるものと考えられる。

1. はじめに

ダム貯水池の水質保全対策を講じる場合、上流域の地形、地質、土壌、気候等の自然条件や伐採、開発等の人為的条件の環境特性を十分に把握しておく必要がある。第1報では、七ヶ宿ダム上流域の環境特性を明らかにした。

本報においては、平成7年夏季の基底流出時における上流域の河川水質調査を実施し、ダム上流域の水質特性を明らかにするとともに、風送塩、岩石・土壌の地質、植生の3つの環境要因について水質特性との関係を検出したので報告する。

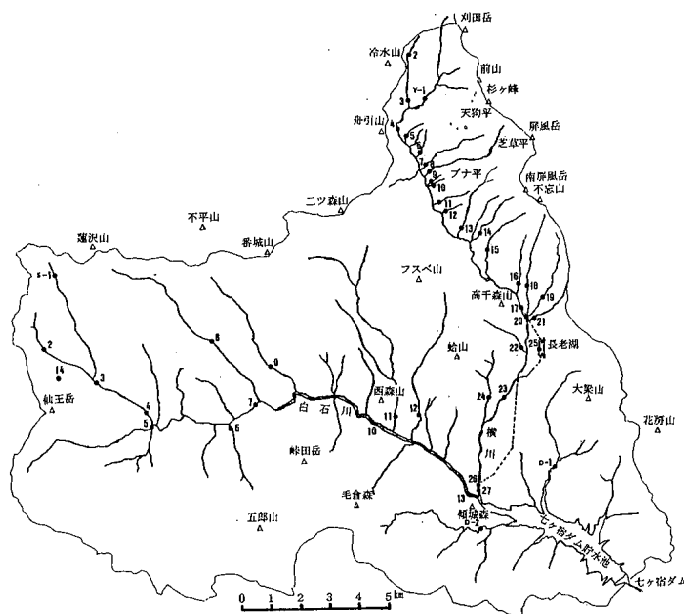


図1 調査地点図

* 現 宮城県仙南保健所

2. 方法

2.1 調査地点及び調査時期

調査地点は図1に示す43地点で、白石川水系14（图中S連番以下同じ、本流6、支川7、他1）、支川横川水系27（Y、本流4、支川19、他1）そしてダム直入河川2（D）である。

調査・採水は平成7年7月25日・26日の2日間で実施した。調査時期の降水量¹⁾を表1に示す。上流域の傾斜地形等を考慮すると、調査時は流域における基底流出時であると考えられる。なお、主な調査地点の標高図を図2に示す。

表1 降水量 (平成7年7月)

日	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
降水量	7	4	9	1	3	11			2	31	5	39		8	17	7	4	21		6	13	3	8		1	3						

単位 (mm)

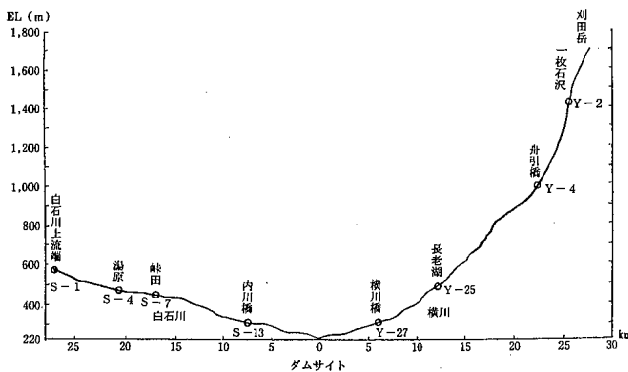


図2 主な調査地点の標高図

2.2 分析項目及び分析方法

調査項目は、現場にて気温、水温、透視度、流量を実測した。

分析項目は、pH値、電気伝導度 (EC)、酸化還元電位 (ORP)、総硬度 (Hd)、蒸発残留物 (ER) の他に、汚濁指標としてはSS、BOD、COD、栄養塩としてはT-N、T-P、NH₄-N、NO₃-N、NO₂-N、PO₄-P、無機塩としてはNa、K、Ca、Mg、Cl⁻、SO₄²⁻、SiO₂、CO₃²⁻、アルカリ度 (計算値より求めた)、重金属としてはFe、Mn、Al³⁺、Zn、As、Pb、Ni、Cd、Seである。

分析方法は、概ねJISK0102、上水試験方法に準拠した。

3. 結果と考察

3.1 上流域の水質成分濃度分布

ダム上流域の水質成分濃度分布を図3に示す。Pb、Ni、Cd、Seは検出されなかった。pH値は平均値7.2であるが、水芭蕉群生地 (S-14) 6.2、長老湖 (Y-25) 7.9は特異的な地点である。

主な水質成分について、上流域と東北・日本の河川と

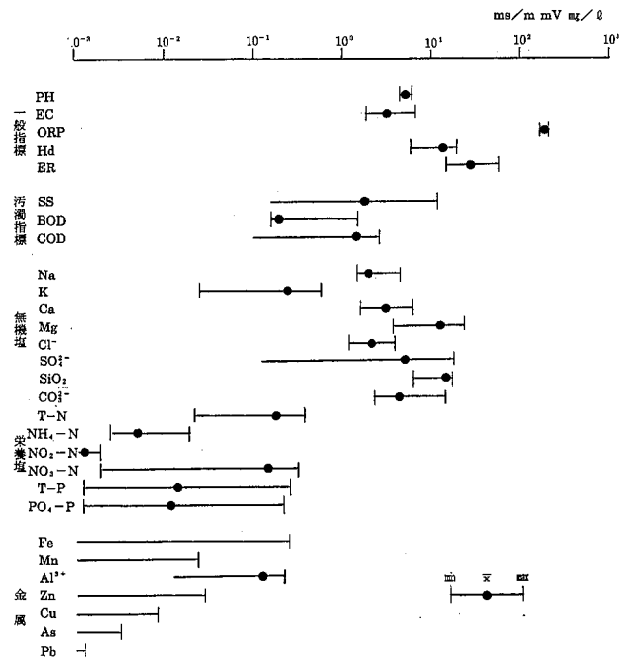


図3 水質成分の濃度分布 (全調査地点)

表2 上流域と東北・日本の河川水質平均値 (mg/L)

調査地域	河川数	SS	NH ₄ -N	NO ₃ -N	PO ₄ -P	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	ER
ダム上流域	43	2.3	0.007	0.157	0.011	3.0	0.39	4.9	10.8	2.9	6.9	14.7	43.0
白石川水系	13	4.1	0.011	0.226	0.008	6.9	0.23	3.5	6.9	4.0	5.7	11.1	39.7
横川水系	26	1.4	0.003	0.134	0.013	2.7	0.44	5.5	9.9	2.3	6.3	16.7	43.0
ダム直入河川	2	1.5	0.005	0.190	0.002	4.3	0.47	6.5	10.6	3.4	13.2	16.4	57.0
東北*	35	18.6	0.06	0.26	0.01	7.3	1.06	7.7	1.9	7.9	17.6	21.5	79.1
日本*	225	29.2	0.05	0.26	0.02	6.7	1.19	8.8	1.9	5.8	10.6	19.0	74.8

*: 菅原・半谷 (1964): 地球化学入門、151、丸善

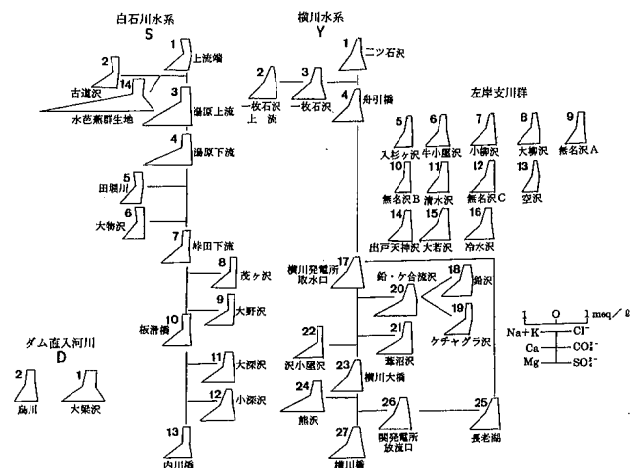


図4 ヘキサダイアグラム

を比較すると²⁾ Mg濃度が高く、他の成分は低い濃度と

なっている(表2)。この傾向は、白石川水系、横川水系及び直入河川について同様である。また、ヘキサダイヤグラフ(図4)をみると、白石川水系と横川水系では、pH、SS、COD、T-N、NH₄-N、NO₂-N、Na、K、Ca、Cl⁻、Fe、Mnの12成分で有意な差が認められ(t-検定、p=0.05)、pH、K、Caの3成分は横川水系の方が高い。

このように、上流域では白石川水系と横川水系の間では、その水質成分の濃度が異なっていることが分かる。

3.2 上流域の水質特性

河川水の成分は、気象学的要因(雨水、風送塩)・地質学的要因(岩石・土壌・温泉・火山)・人為的要因(都市・工場・田畑)等を起源として考えられる²⁾。七ヶ宿ダム上流域では、森林が総面積の約92%を占めていることから、植生や伐採状況等も付け加える必要がある。そこで、上流域の水質特性について、風送塩、岩石・土壌の地質、植生の3つの要因から検討する。

3.2.1 風送塩

風送塩は、海塩の飛沫及び降雨・降雪によって地表に降下し、河川・地下水に出現する²⁾。ダム上流域は、太平洋岸から約50km、日本海岸から約100kmの位置にある。そこで、風送塩の影響をみるために、Na、K、Ca、Mg、SO₄²⁻について、Cl⁻との等量比を海水のそれと比較した(図5)。

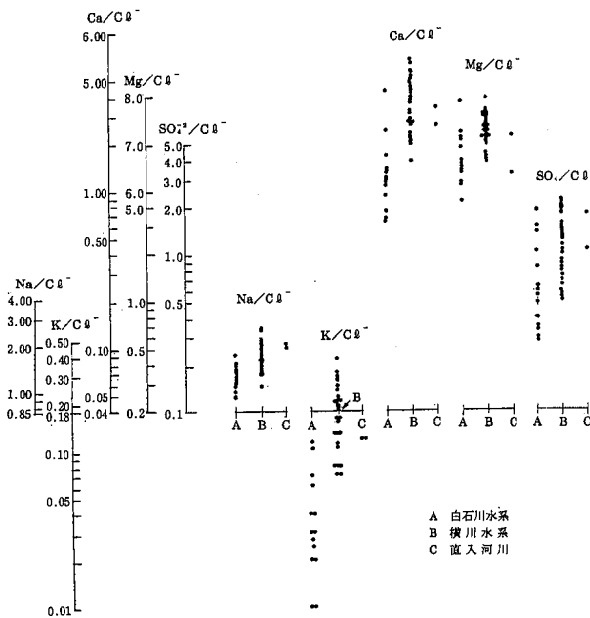


図5 無機塩のCl⁻に対する等量比

Ca、Mgの比は海水の比よりも1桁から2桁大きく、SO₄²⁻も1桁ほど大きい値を示し、これらの成分は風送塩以外に由来すると推定された。

Naは海水の比に近いが、Kは海水比0.18の直線の上方・下方に分布している(図6)。下方に分布する白石

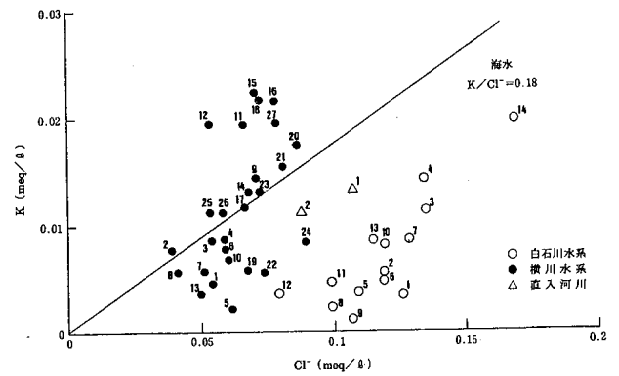


図6 Cl⁻とKの関係

川水系は、花崗閃緑岩の地帯を貫流していることから、これらの岩石・土壌がK成分を吸着的に作用しているものと考えられる。

3.2.2 岩石・土壌の地質

岩石及び地質と水質成分の関係を図7、8でみると、本流域が火山岩地域の特徴を示しており²⁾、白石川水系と横川水系(含む直入河川)の差が明らかである。

また、Ca+Mgとアルカリ度の間には正の相関関係(r=0.975)が認められ(図9)、本流域の場合、SO₄²⁻濃度がアルカリ度に比べて著しく低いことから、炭酸

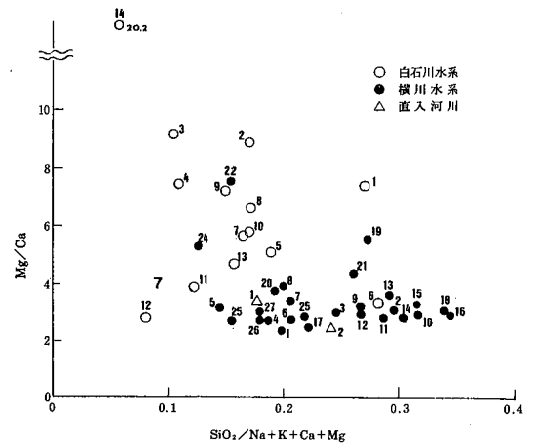


図7 岩石及び河川の成分の関係

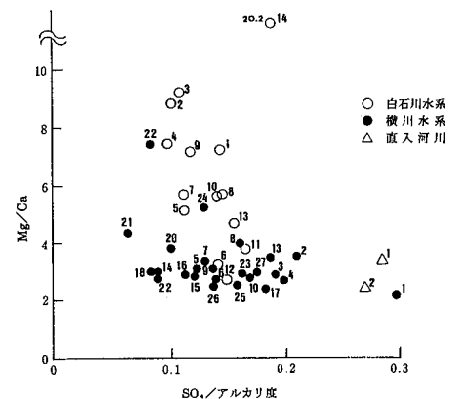


図8 地質と水質の関係

表3 地質別水質平均値

(mg/l)

調査地域	河川数	pH	ER	SS	BOD	COD	T-N	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	T-P	PO ₄ -P	Na	K	Ca	Mg	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	Fe	Mn	Al	Zn	Cu	As	
ダム上流域	43	7.2	43.0	2.3	0.3	1.6	0.238	0.007	0.157	0.001	0.015	0.011	3.0	0.39	4.9	10.8	2.9	6.9	14.7	<0.01	<0.001	0.10	<0.001	<0.001	<0.001	
地質	蔵王火山岩類	11	7.5	45.6	1.6	0.3	0.9	0.219	0.007	0.181	0.001	0.219	0.017	2.7	0.58	5.5	10.1	2.4	4.7	20.4	<0.01	0.002	0.03	<0.001	<0.001	<0.001
	花崗岩類	18	7.4	37.0	1.3	0.3	1.5	0.166	0.013	0.088	<0.001	0.009	0.007	2.7	0.21	4.6	8.7	2.6	6.3	11.8	0.02	0.005	0.17	<0.001	0.002	<0.001
	緑色凝灰岩類	5	7.1	37.4	4.3	0.4	2.9	0.315	0.012	0.188	0.001	0.014	0.006	3.6	0.20	2.9	10.3	3.7	5.2	12.5	0.18	0.018	0.25	0.002	0.001	<0.001
	流紋岩類	2	7.4	57.0	1.5	0.4	2.4	0.281	0.005	0.190	0.001	0.006	0.004	4.4	0.47	6.5	10.7	3.5	13.3	16.5	0.03	0.009	0.19	<0.001	0.002	0.003

Pb・Ni・Cd・Se : <0.001

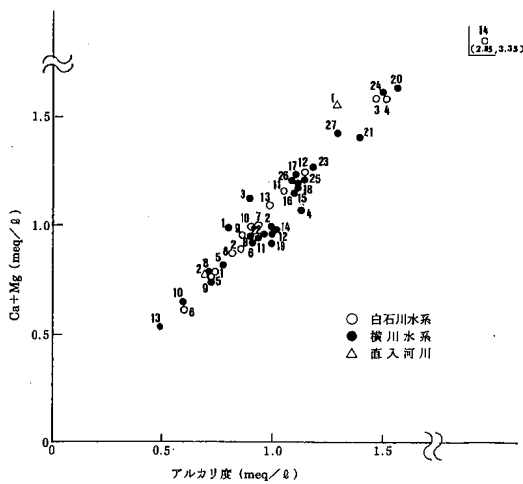


図9 アルカリ度とCa+Mg

を含む水によって、風化岩石からのCa、Mgの溶出が推定される。一般に、Caは斜長石、Mgは橄欖石の風化によって供給され³⁾、また、閃緑岩中のMg含有量が多いことから⁴⁾本流域のMg濃度の高いことが説明される。

地質別の水質平均値を表3に示す。重金属成分中Asがダム直入河川で0.003mg/l検出され、これは流紋岩由来と推定される。

3.2.3 植 生

今回の調査は、降雨の影響を受けていない基底流または地下水流出水の水質いわゆる渓流水質の調査といえる。この渓流水質値を植生別に示したのが表4である。ブナ林と人工林の間で有意に異なる成分は、SS、COD、K、Ca (t-検定、p=0.05) の4成分で、ブナ林内では汚濁指標成分が吸着され、一方土壌中のK、Caが溶出し

表4 植生別水質平均値

(mg/l)

調査地域	河川数	pH	ER	SS	BOD	COD	T-N	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	T-P	PO ₄ -P	Na	K	Ca	Mg	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	Fe	Mn	Al	Zn	Cu	As	
ダム上流域	43	7.2	43.0	2.3	0.3	1.6	0.238	0.007	0.157	0.001	0.015	0.011	3.0	0.39	4.9	10.8	2.9	6.9	14.7	<0.01	<0.001	0.10	<0.001	<0.001	<0.001	
植生	ブナ林	12	7.5	45.2	0.6	0.3	0.7	0.160	0.005	0.128	<0.001	0.014	0.014	2.7	0.52	5.7	9.8	2.4	5.7	17.8	<0.01	0.002	0.07	<0.001	0.001	<0.001
	人工林	14	7.3	33.5	2.7	0.4	1.9	0.233	0.008	0.142	0.001	0.011	0.007	3.0	0.21	3.9	9.2	2.9	5.5	12.3	0.05	0.008	0.16	0.004	0.002	0.003
	二次林	2	7.1	46.0	1.8	0.4	2.9	0.334	0.009	0.177	0.001	0.009	0.004	4.1	0.36	5.0	12.2	4.0	10.8	14.7	0.16	0.021	0.24	0.008	<0.001	<0.001
	アオモリトドマツ	1	7.5	45	0.4	0.4	1.6	0.144	0.004	0.068	<0.001	0.002	0.002	2.3	0.30	5.5	9.0	1.4	7.7	19.2	<0.01	0.001	0.10	<0.001	0.002	<0.001
	牧草地	1	7.4	53	3.6	0.4	2.0	0.384	0.031	0.296	0.008	0.044	0.032	3.0	0.60	5.7	14.0	2.9	4.4	24.2	<0.01	0.004	0.01	<0.001	<0.001	<0.001
疎菜畑	1	7.1	43	6.2	0.4	3.2	0.282	0.014	0.183	0.002	0.017	0.010	3.7	0.17	2.2	6.4	4.2	3.9	13.1	<0.01	0.002	0.10	<0.001	0.003	<0.001	

Pb・Ni・Cd・Se : <0.001

表5 土壌別水質平均値

(mg/l)

調査地域	河川数	pH	ER	SS	BOD	COD	T-N	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	T-P	PO ₄ -P	Na	K	Ca	Mg	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	Fe	Mn	Al	Zn	Cu	
ダム上流域	43	7.2	43.0	2.3	0.3	1.6	0.238	0.007	0.157	0.001	0.015	0.011	3.0	0.39	4.9	10.8	2.9	6.9	14.7	<0.01	<0.001	0.10	<0.001	<0.001	
土壌	岩石・岩屑土	4	7.5	43.0	0.8	0.3	1.1	0.092	0.005	0.058	<0.001	0.003	0.002	2.4	0.37	4.7	8.1	2.0	6.8	16.3	<0.01	0.003	0.12	<0.001	0.002
	ボドゾル土	10	7.4	36.0	0.5	0.3	0.9	0.162	0.005	0.118	<0.001	0.011	0.011	2.4	0.40	5.0	8.3	2.1	5.5	15.0	<0.01	0.011	0.07	<0.001	0.001
	黒ボク土	10	7.1	42.6	3.4	0.4	2.1	0.298	0.011	0.208	0.001	0.021	0.014	3.4	0.43	4.3	10.2	3.2	4.8	17.7	0.09	0.011	0.14	0.006	0.002
	褐色森林土	7	7.4	42.2	2.3	0.3	2.0	0.248	0.008	0.137	<0.001	0.010	0.007	3.5	0.19	5.0	11.5	3.5	8.1	11.6	0.03	0.008	0.21	<0.001	0.003

Pb・Ni・Cd・Se : <0.001

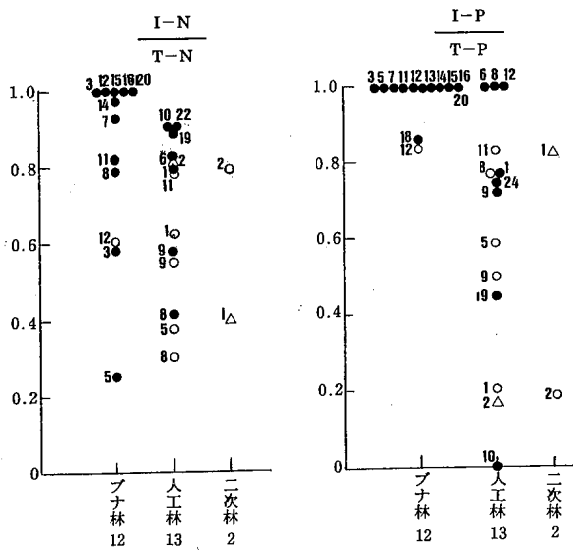


図10 植生別のI-N/T-N及びI-P/T-P

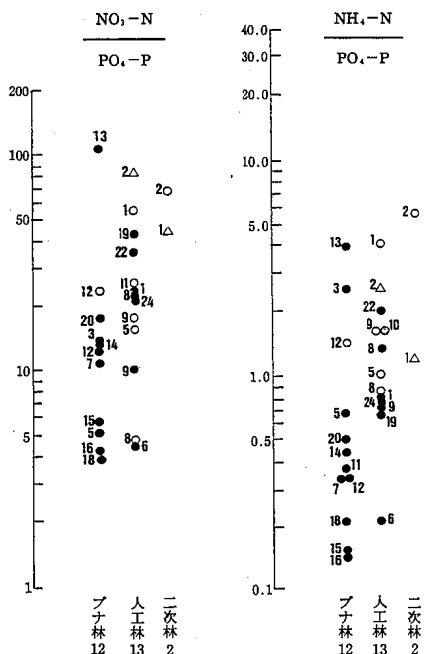


図11 植生別のNH₄-N/PO₄-P及びNO₃-N/PO₄-P

ていると推定される。

植生別のI-N/T-N及びI-P/T-Pの関係をみると(図10)、ブナ林の無機化が顕著で、林地内のリターフォールの影響が考えられる。このことは、NH₄-N/PO₄-P及びNO₃-N/PO₄-Pの関係(図11)からみても理解することができる。ブナ林では、有機物の分解に伴うNH₄-Nが硝化菌によりNO₃-Nとなり、吸着された部分が渓流水となっていると考えられる。

森林土壌別の水質平均値(表5)でみると、上流域で最も多く占める褐色森林土(総面積の約45%、以下同

じ)は黒ボク土(約21%)と同様に、全成分について高く、一方ポトゾル土(湿性+乾性、約23%)は全成分について低くて、また、岩屑土壌・岩石地では、栄養塩が最も低い。

3.3 流出量

3.3.1 上流域

ダム上流域について、主な水質成分の流出量を示したのが表6である。白石川水系と横川水系の集水面積比率7:3に対して、白石川水系の比率が高い成分は、T-N、T-P及びCl⁻、逆に横川水系のそれが高い成分は、K、Ca、SiO₂、SO₄²⁻である。これは、白石川水系が町内の総人口の約86%、総耕地面積の約61%を占める流域を貫流し、一方横川水系がその流域面積の約63%を人が住まない火山岩地域を流下していることによるものと推

表6 主な水質成分の流出量 (kg/日)

区分	白石川水系 内川橋 S-13	横川水系 横川橋 Y-27	上流域 計	比率 白石川 :横川	直入 河川 D-1.2	
流域面積	129.4km ²	51.5	180.9	72:28	30.5	
一般	ER	28,486	10,560	39,046	73:27	6,235
汚濁 指標	SS	4,205	926	5,131	72:28	173
	BOD	610	103	713	86:14	33.5
	COD	2,103	386	2,489	84:16	274
栄養 塩	T-N	285	46.9	331.9	86:14	31.3
	T-P	16.7	4.12	20.82	80:20	0.67
無機 塩	Na	2,510	845	3,355	75:25	481
	K	230.6	198	428.6	54:46	51.9
	Ca	2,849	2,060	4,909	56:44	70.7
	Mg	7,325	3,347	10,672	69:31	1,440
	Cl ⁻	2,781	721	3,502	79:21	380
	SO ₄ ²⁻	4,816	2,678	7,494	64:36	1,424
SiO ₂	7,732	4,480	12,212	63:37	1,806	

表7 主な水質成分の流出量と流達率(横川水系)

(kg/日)

区分	地点	流出量(kg/日)					流達率(%)			
		A 舟引橋 S-4	B 左岸支川 S-5~16 (7)	C 横川発電 所取水口 S-17	D 開発電所 放流口 S-26	E 横川橋 S-27	A C	B C	C D	D E
一般	ER	2,330	6,190	8,310	8,540	10,560	28.0	74.4	97.3	58.6
汚濁 指標	SS	21.4	73.0	72.3	427	926	29.5	100.9	16.9	7.8
	BOD	10.6	44.7	54.6	83.6	103	19.6	82.7	65.3	43.3
	COD	42.3	138	90.3	172	386	46.8	152.8	52.5	35.7
栄養 塩	T-N	7.8	28.2	26.8	46.9	7.8	36.2	131.1	57.1	60.1
	T-P	0.21	1.39	1.44	1.42	4.12	14.5	96.5	101.4	33.7
無機 塩	Na	142	390	487	444	845	29.1	80.0	109.6	46.1
	K	18.0	49.6	77.6	76.5	198	23.1	63.9	101.4	25.0
	Ca	333	753	1,430	1,310	2,060	23.2	52.6	109.1	36.5
	Mg	496	1,380	1,950	1,880	3,340	25.4	71.0	103.7	41.3
	Cl ⁻	111	339	433	373	721	25.6	78.2	116.0	47.0
	SO ₄ ²⁻	550	938	1,710	1,530	2,670	32.0	54.6	111.7	35.1
SiO ₂	677	2,370	3,080	2,170	4,480	21.9	76.9	141.9	52.9	

定される。流域内において、成分中最も流出量が多い成分はSiO₂12.2t/日、次いでMg10.6t/日、SO₄²⁻7.4t/日と無機塩が多く、COD2.5t/日及びBOD0.7t/日であった。

3.3.2 横川水系

横川水系の模式図と流量を図12、主な水質成分の流出量を表7に示す。

舟引橋（Y-4）から横川発電所取水口（Y-17）の約12km間の横川左岸には、南蔵王火山南西麓から流下する大小15余の支川がある。そのうち、流量が実測された7支川の流出量は、横川最下流の横川橋（Y-27）に対して、SSを除く他の成分の割合が高く、特に、T-N、SiO₂、Cl⁻、Na、BOD及びMgは約40%以上を占めている。

横川発電所取水口から長老湖（Y-25）を経て、関発電所放流口（Y-26）の間には水質成分の変動特性がみられる。長老湖の内部生産によるCOD、BODの増加である。一方、無機塩特にSiO₂の顕著な減少とSSの大幅な増加である。この現象は湖内において化学的な変化が生じていると考えられる。長老湖特有のものなのか、他の湖沼でも生ずる現象かを今後検討したい。

4. おわりに

七ヶ宿ダム上流の河川の水質特性は、白石川水系と支流横川水系とは異なることが分かった。今後、七ヶ宿ダム貯水池の環境基準の類型あてはめ、環境基準点を設定する場合、十分に考慮する必要がある。

また、湖沼の水質保全対策を講じる場合には、流域のほとんどを森林が占めている湖沼において、地形、地質、土壌、気候等の自然的条件や伐採、開発等の人為的条件の環境特性にも把握し、各面源からの流出負荷と対応さ

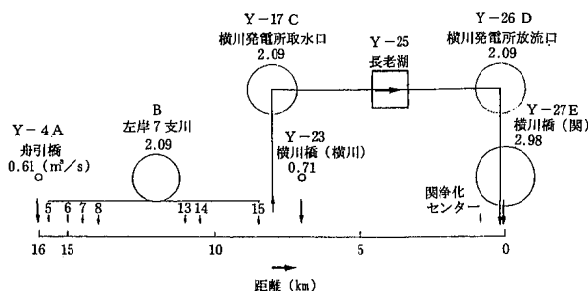


図12 横川水系の模式図と流量

せて、より精度の高い排出負荷原単位の算出が可能となる。そのために、上流域の自然環境特性について、汚濁物質や栄養塩と同時に、無機塩を調査することが必要であると考える。

本橋を終えるにあたり、本調査に御協力いただいた仙南保健所並びに重金属の分析にも御協力いただいた宮城県仙南仙塩広域水道事務所そして資料を提供していただきました東北電力関宮城支店に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) (財)日本気象協会東北支部：宮城県気象月報（平成7年7月）
- 2) 半谷高久、菅原 健：地球化学入門、丸善、1964
- 3) 村山 磐：東北学院大学東北文化研究紀要4、15、（1972）
- 4) 東北電力関宮城支店：阿武隈川水系白石川支流関発電所関係資料（1996）