

第3章 調查研究報告

第1節 論 文

生駒山頂と奈良市内における揮発性有機化合物濃度の比較

井上ゆみ子・植田直隆・溝渕脩彦

A Comparison of Volatile Organic Compound Concentrations of Ambient Air
between Mt.Ikoma and Nara City

Yumiko INOUE・Naotaka UEDA and Munehiko MIZOBUCHI

過去の調査から、生駒山頂では奈良市内に比べ夏期にオキシダント濃度が高い結果が得られている。今回、40種の揮発性有機化合物濃度について生駒山頂と奈良市内に調査地点を定め、季節変動および経時的变化を詳細に調査した。結果、7月に生駒山頂ではトルエン、エチルベンゼンおよび α -キシレンが奈良市内と比べ2倍以上の高値で検出され、経時的变化では11時に突出したピークが観察された。同様に、1月にも生駒山頂で高い測定値を得たが、測定開始時を最高として以降減少する傾向であった。9月および11月の測定では両地点間の顕著な濃度差および経時的变化は観察されなかった。以上の結果から、生駒山頂ではトルエン、エチルベンゼンおよび α -キシレンが奈良市内と比較して7月および1月に高濃度であり、特に7月で顕著な経時の変動を伴うことが明らかとなった。

緒言

従来の大気汚染防止法は、健康被害者の保護を主な目的とするものであったが、平成8年の大幅な改正により、科学的知見の充実をはかり、国民の健康被害を未然に防ぐ積極的監視調査が新たな目的として明記された。それにより環境庁は、「有害大気汚染物質モニタリング指針」を示し、本県でも平成9年度から一般環境、沿道、発生源周辺の3地点で揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds: VOCs)のモニタリングを継続的に実施してきた。これらの調査はいずれも奈良盆地内で行われ、試料採取は地上約1.5 m~2 m付近のみであった。

生駒山は、奈良県と大阪府の県境に位置し、標高約640 mの山頂までドライブウェイおよびケーブルカーが整備され、近府県住民が憩う行楽地となっている。したがって、生駒山頂の揮発性有機化合物の濃度調査は県民への健康被害の防止を考える上で非常に重要であると考えられる。

そこで本報では生駒山頂と奈良市内の2地点を調査地点に選び、揮発性有機化合物濃度の季節および経時的变化の把握を目的として、平成13年7月から平成14年1月にかけて4回の調査を実施し、興味ある知見を得たのでその概要を報告する。

方法

1. 調査地点および調査実施日

生駒山頂付近(標高約620 m)に設置した約1.5 mの脚立上と当保健環境研究センター屋上(標高約80 m)西端の2地点を、各々生駒山頂と奈良市内の調査地点とした。2地点間の距離は約13 kmである。調査実施日は、平成13年7月31日、9月26日、11月27日および平成14年1月31日の計4回である。

2. 調査日の気象条件

生駒山頂の気象データはアメダスから、奈良市内については当研究センター設置の常時監視装置から得た。

3. 測定方法

環境庁が示した「有害大気汚染物質測定マニュアル」の「容器採取-GC/MS法」に従って実施した²⁾。

(1) 試料採取

10時から16時までの毎正時から5分間、6 L容キャニスターのコックを全開して採取した(7試料/日×4日=28試料)。

(2) 標準試薬

VOC標準ガスは住友精化株式会社製HAPs-44J(100 ppb)を、内標準ガスはCambridge Isotope Laboratories製Toluene-d8を気化し調整して使用した。ゼロガスは大阪酸素工業社製N₂ガス(99.9999%)を用いた。

(3) 分析装置および測定条件

GC/MS分析装置はHewlett-Packard社製HP5890/HP5972を、試料濃縮装置はEntech社製Entech7000を使用した。測定条件は表1に示した。

(4) 調査対象物質と評価方法

表1 GC/MSの測定条件

カラム	HP-1 (60m×0.32mm i.d., 1.0 μm thickness)
キャリアガス	He 1.0ml/min (>99.995%)
昇温条件	40℃(4min)~5℃/min~140℃~ 15℃/min~240℃(1min)
MS	HP5972
イオン化電圧	70eV
測定モード	SIM

調査対象物質を表2に示した。9種の芳香族炭化水素、5種の芳香族ハロゲン化物、2種の脂肪族化合物、20種の脂肪族ハロゲン化物および4種のフロン類の合計40物質である。なお、m-キシレンとp-キシレンは今回の測定条件では分離不可能であったので、m,p-キシレンと表示し、1物質として扱った。

測定値の評価は、「有害大気汚染物質測定マニュアル」に従って算出した検出下限値を基準とし、検出下限値よりも高濃度を示した試料の数により次の3種類に分類した。

- A. 28試料すべて検出下限値を超えた物質
- B. 検出下限値を超えた試料が14から27の物質
- C. 検出下限値を超えた試料が13以下の物質

結 果

1. 揮発性有機化合物の検出状況

生駒山頂および奈良市内で測定された揮発性有機化合物の検出状況を表3に要約した。両地点でAに分類された物質は、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、o-キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、フロン11、フロン12、フロン113およびフロン114の12物質であった。同様にBに分類されたのは11物質、Cに分類されたのは13物質であった。以下、Aに分類された12物質について、その季節変動と経時的変化について記載する。

2. 季節変動

両地点で常に検出された12物質の調査月毎の平均測定値を表4に示した。生駒山頂では、奈良市内と比較して7月に芳香族炭化水素であるトルエン、エチルベンゼン、o-キシレンおよび脂肪族ハロゲン化物のジクロロメタンが30%以上の高濃度で検出された。それらのうち芳香族炭化水素のトルエン、エチルベンゼンおよびo-キシレン濃度は、生駒山頂では各々21 μg/m³、3.1 μg/m³および0.62 μg/m³で、奈良市内では各々8.8 μg/m³、1.2 μg/m³および0.24 μg/m³という測定値で、生駒山頂の方が2倍以上の高値を示した。同様に、1月でもトルエン、エチルベンゼンおよびジク

ロロメタン濃度が、生駒山頂で各々5.8 μg/m³、0.85 μg/m³および2.3 μg/m³あったものが、奈良市内で3.4 μg/m³、0.35 μg/m³および0.46 μg/m³で、生駒山頂の方が奈良市内よりも30%以上の高値で観察された。

4種のフロン類物質は、いずれの調査日でも両地点間に濃度差がみられず、また、全調査期間を通じて標準偏差が4物質ともに30%未満であり、大きな変動は観察されなかった。

3. 経時的変化

全調査を通じて高濃度で検出されたトルエンについて、経時的変化を図1に要約した。また、各調査日の気象条件を表5に示した。7月の調査では、生駒山頂で10時に22 μg/m³、11時に46 μg/m³および12時に21 μg/m³という測定結果で、11時をピークとする激しい変動が短期間に観察された。奈良市内でも11時に

表2 測定対象物質

分 類	物 質 名
芳香族炭化水素	ベンゼン
	トルエン
	エチルベンゼン
	m,p-キシレン
	o-キシレン
	スチレン
	1,3,5-トリメチルベンゼン
	1,2,4-トリメチルベンゼン
	4-エチルトルエン
	芳香族ハロゲン化物
o-ジクロロベンゼン	
m-ジクロロベンゼン	
p-ジクロロベンゼン	
1,2,4-トリクロロベンゼン	
脂肪族化合物	アクリロニトリル
	1,3-ブタジエン
フロン類	フロン11
	フロン12
	フロン113
	フロン114
脂肪族ハロゲン化物	ジクロロメタン
	クロロホルム
	四塩化炭素
	臭化メチル
	塩化エチル
	塩化ビニルモノマー
	1,1-ジクロロエタン
	1,2-ジクロロエタン
	1,1-ジクロロエテン
	cis1,2-ジクロロエテン
	1,1,1-トリクロロエタン
	1,1,2-トリクロロエタン
	トリクロロエチレン
	テトラクロロエチレン
	1,1,2,2-テトラクロロエタン
	1,2-ジプロモエタン
	1,2-ジクロロプロパン
cis1,3-ジクロロプロペン	
trans1,3-ジクロロプロペン	
ヘキサクロロブタジエン	

表3 生駒山頂及び奈良市内におけるVOCs検出状況

分類	生駒山頂			奈良市内		
	A	B	C	A	B	C
芳香族 炭化水素	ベンゼン トルエン エチルベンゼン o-キシレン	m,p-キシレン スチレン 1,3,5-トリメチルベンゼン 1,2,4-トリメチルベンゼン 4-エチルトルエン		ベンゼン トルエン エチルベンゼン m,p-キシレン o-キシレン 4-エチルトルエン	スチレン 1,3,5-トリメチルベンゼン 1,2,4-トリメチルベンゼン	
芳香族 ハロゲン化物		クロロベンゼン p-ジクロロベンゼン	o-ジクロロベンゼン m-ジクロロベンゼン 1,2,4-トリクロロベンゼン		クロロベンゼン p-ジクロロベンゼン	o-ジクロロベンゼン m-ジクロロベンゼン 1,2,4-トリクロロベンゼン
脂肪族		アクリロニトリル 1,3-ブタジエン		アクリロニトリル 1,3-ブタジエン		
脂肪族 ハロゲン化物	ジクロロメタン クロロホルム 四塩化炭素 1,1,1-トリクロロエタン	臭化メチル 1,2-ジクロロエタン トリクロロエタン テトラクロロエタン 1,2-ジブフロメタン 1,2-ジクロロプロパン	塩化エチル 塩化ビニルモノマー 1,1-ジクロロエタン 1,1-ジクロロエテン cis1,2-ジクロロエタン 1,1,2-トリクロロエタン 1,1,2,2-テトラクロロエタン 1,2-ジブフロメタン cis1,3-ジクロロプロパン trans1,3-ジクロロプロパン ヘキサクロロブタジエン	ジクロロメタン クロロホルム 四塩化炭素 1,2-ジクロロエタン 1,1,1-トリクロロエタン	臭化メチル 塩化ビニルモノマー トリクロロエタン テトラクロロエタン 1,2-ジブフロメタン 1,2-ジクロロプロパン	塩化エチル 1,1-ジクロロエタン 1,1-ジクロロエテン cis1,2-ジクロロエタン 1,1,2-トリクロロエタン 1,1,2,2-テトラクロロエタン 1,2-ジブフロメタン cis1,3-ジクロロプロパン trans1,3-ジクロロプロパン ヘキサクロロブタジエン
フロン類	フロン11 フロン12 フロン113 フロン114			フロン11 フロン12 フロン113 フロン114		

分類A : 28 試料すべて検出下限値を超えた物質
 分類B : 検出下限値を超えた物質が14 から 27 の物質
 分類C : 検出下限値を超えた物質が13 以下の物質

表4 揮発性有機化合物濃度の季節変動

分類	物質名	平均濃度 (μg/m³)							
		生駒山頂				奈良市内			
		7月	9月	11月	1月	7月	9月	11月	1月
芳香族 炭化水素	ベンゼン	0.97	0.42	0.75	1.0	0.77	0.56	0.88	1.1
	トルエン	21*	2.7	9.9	5.8*	8.8	3.4	10	3.4
	エチルベンゼン	3.1*	0.31	1.2	0.85*	1.2	0.32	1.1	0.35
	o-キシレン	0.62*	0.059	0.27	0.19	0.24	0.10	0.26	0.14
脂肪族 ハロゲン化物	ジクロロメタン	6.4*	0.69	3.6	2.3*	4.5	1.2	3.0	0.46
	クロロホルム	0.17	0.10	0.23	0.11	0.15	0.10	0.23	0.11
	四塩化炭素	0.71	0.78	0.99	1.1	0.73	0.72	0.90	0.97
	1,1,1-トリクロロエタン	0.26	0.27	0.31	0.30	0.26	0.25	0.28	0.26
フロン類	フロン11	1.8	1.9	2.3	2.4	1.8	1.7	2.1	2.2
	フロン12	3.5	3.4	4.2	4.8	3.5	3.2	3.9	4.1
	フロン113	0.66	0.73	0.89	0.92	0.74	0.68	0.81	0.88
	フロン114	0.11	0.13	0.15	0.19	0.15	0.11	0.14	0.16

* 奈良市と比較して30%以上の高値を示したもの

7.6 μg/m³, 12時に16 μg/m³, 13時に15 μg/m³ および14時に6.4 μg/m³という生駒山頂と同様の変動パターンが観察されたが、ピーク時の濃度は生駒山頂と比べ低値で、ピークの出現時刻に1~2時間の差がみられた。この調査時の気象条件は、生駒山頂では風速約3 m/secの西および北風、気温は28から31℃で、奈良市内では風速約2 m/secの西および南西風、気温は32から37℃であった。

1月の調査における生駒山頂でのトルエン濃度は、10時に17 μg/m³, 11時に9.7 μg/m³, 12時に2.9 μg/m³および13時に1.6 μg/m³で、測定開始時に最高値を示し、その後ゆるやかに低下する傾向が観察された。奈良市内では10時に5.5 μg/m³, 11時に3.9 μg/m³, 12時に3.9 μg/m³および13時に1.7 μg/m³という結果が得られ、変動幅は小さいが生駒山頂と同様な傾向を認めた。この調査時の気象条件は、奈良市

内で高気温であったが、風向および風速は両地点で同程度であった。

9月および11月には、7月および1月のような明らかな経時的变化は観察されなかった。

考 察

今回の調査で得られた、生駒山頂および奈良市内での揮発性有機化合物濃度の季節および経時的变化について検討した結果、以下の事実が明らかとなった。①生駒山頂では7月および1月にトルエン、エチルベンゼンおよびo-キシレン濃度が奈良市と比べ2倍以上高濃度で検出された。②生駒山頂での経時的变化は7月が最も顕著で、測定値は11時をピークとする急激な変動が観察された。奈良市内でも同様な経時的变化が観察されたが、変動幅は生駒山頂と比べ小さく、ピークの出現には1～2時間の差がみられた。③1月には測定開始時に最も高濃度を示し、その後ゆるやかに減少する傾向が両地点でみられた。④9月および11月には両地点間に明らかな濃度差および経時的变化は観察されなかった。また、フロン類は全調査を通じて明らかな濃度変動を示さなかった。

過去の調査から、オキシダント濃度が夏に生駒山頂で比較的高濃度であることが明らかとなっている¹⁾。揮発性有機化合物を対象とした今回の調査においても、ト

ルエン、エチルベンゼンおよびo-キシレンが7月に生駒山頂で高濃度で検出され、1～2時間の差でその影響が奈良市内へ及んでいることが明らかとなった。炭化水素類の濃度は高度約600 mで地表の約1/3に減少することが報告されている³⁾が、本調査では7月に生駒山頂で奈良市内より高濃度であった。これは、西側で排出された揮発性有機化合物が海風（西風）と地表が日光により熱せられて生じる上昇気流によって吹き上げられたためと我々は推測している。経時的な測定結果から、生駒山頂で11時に濃度ピークが出現したのち1～2時間遅れて奈良市内でピークが認められた。溝渕らは、生駒山頂と奈良盆地内でオキシダント濃度の急激な変化を観察し、海風前線の奈良盆地内への侵入がその要因となった可能性を指摘している⁴⁾。しかし、今回観察された濃度変動からは、生駒山頂へ吹き上げられた揮発性有機化合物が自然に拡散しながら微弱な西風（2～3 m/sec）によって奈良市内へ流入したものと考えている。一方、1月の調査ではトルエン、エチルベンゼンおよびジクロロメタンが奈良市内と比較して生駒山頂で高濃度で検出された。7月とは異なり、測定開始時（10時）に最も高値を示し、その後ゆるやかに低下し13時には奈良市内と同程度となった。測定開始時に最も高濃度であった原因は明らかでないが、その後の変化は両地点ともに比較的強い西風（4～6 m/

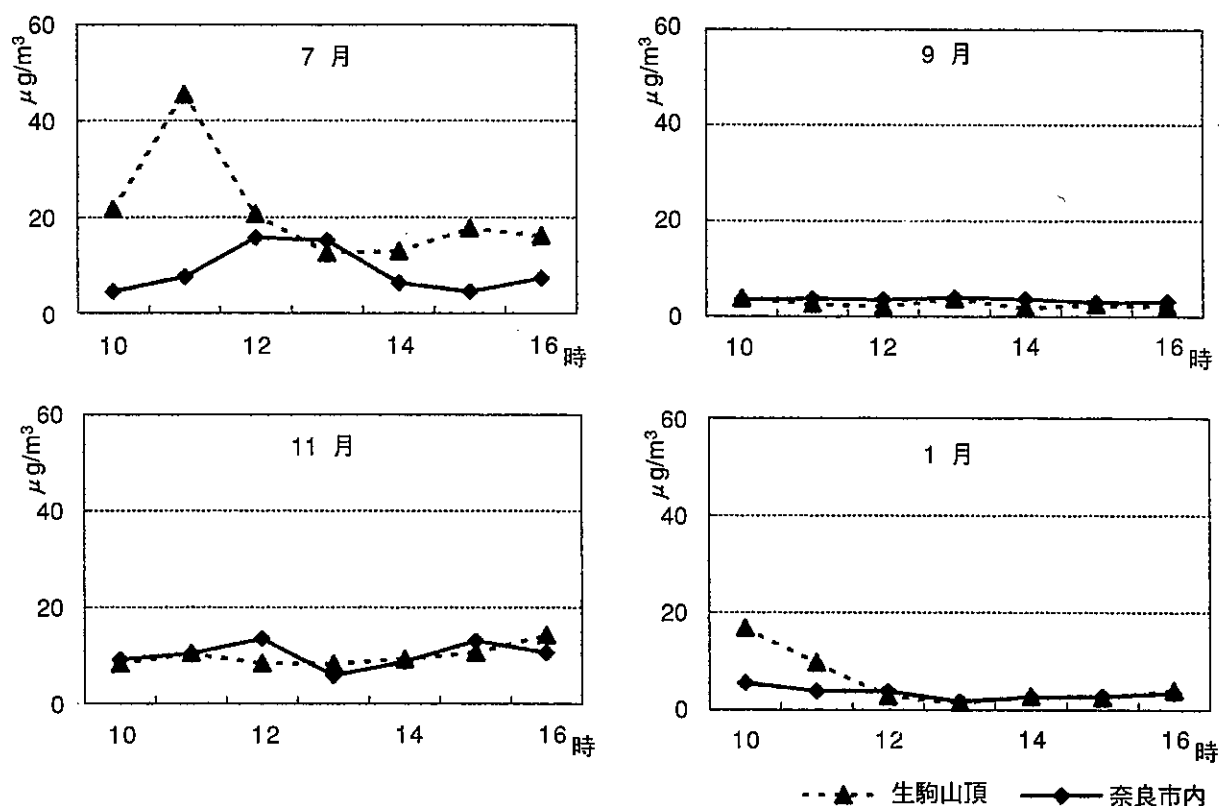


図1 各調査日におけるトルエン濃度の経時的变化

表5 調査時の気象条件

時刻(時)		10	11	12	13	14	15	16
7月	生駒山頂	風向 W	WNW	W	W	W	WSW	WSW
	風速 (m/sec)	3	3	3	3	3	3	4
	気温 (°C)	28	30	29	30	31	31	29
9月	生駒山頂	風向 W	WNW	N	WNW	NNE	NE	E
	風速 (m/sec)	1	2	1	2	2	1	1
	気温 (°C)	23	22	22	26	22	22	21
11月	生駒山頂	風向 W	W	W	W	W	W	WNW
	風速 (m/sec)	7	6	6	5	5	3	4
	気温 (°C)	5	6	6	5	5	4	4
1月	生駒山頂	風向 WNW	WNW	WNW	WNW	NW	WNW	WNW
	風速 (m/sec)	6	5	5	5	4	5	5
	気温 (°C)	1	1	3	3	4	3	3
1月	奈良市内	風向 NNW	WNW	NW	NNW	NW	NNW	NW
	風速 (m/s)	3	5	6	6	6	6	6
	気温 (°C)	5	6	6	6	7	6	7

sec)によって揮発性有機化合物がすみやかに拡散したためと理解している。

フロン類の濃度変化がみられなかったことは、先進国ですでに全廃された特定フロン類が地上約12 kmまではほぼ均一に拡散しているという環境省の報告と一致した⁵⁾。

揮発性有機化合物は、ヒトの健康への影響が懸念される物質で、目やのどの痛み、頭痛など様々な症状を引き起こす。本調査で常時検出された物質のうち、ベンゼン、ジクロロメタンおよびクロロホルムは優先取組物質に位置づけられ、IARC(International Agency for Research on Cancer)の発がん性評価で各々1(人に対して発がん性を示す物質)、2B(人に対して発がん性を示す可能性が低い物質)および2Bに分類されている。本調査で得られた環境大気中の濃度はいずれも基準値等を下回るもので、すぐさまヒトへの健康被害を与える危険性は低いと考えられる。

本報告を終えるにあたり、今回明らかとなった事実

から、我々は揮発性有機化合物のより広域的かつ詳細な監視・調査の必要性が示唆されたものと考えており、今後この様な調査結果がさらに蓄積され、将来的に行政対応への良き指針となることを期待するものである。

文 献

- 1) “奈良県環境調査報告書大気編”奈良県生活環境部監修, (1990～2000)
- 2) “有害大気汚染物質 測定の実際 第2版”環境庁大気保全局大気規制課監修, 66-99 (2000), (財)日本環境衛生センター
- 3) M.Tanaka, T.Kamiura, M.Warashina, et al.: *Environ. Sci.*, 8(4), 387-396 (1995)
- 4) 溝渕脩彦, 西田怡弘: 第18回大気汚染全国協議会大会講演要旨集, 福岡市 179 (1977)
- 5) “オゾン層等の監視結果に関する年次報告書”, 環境省地球環境局監修, 58 (2000)

奈良県内の大気中揮発性有機化合物について

植田直隆・井上ゆみ子・溝渕脩彦

Measurements of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Atmosphere of Nara Prefecture

Naotaka UEDA・Yumiko INOUE and Munehiko MIZOBUCHI

奈良県内6地点で大気中の揮発性有機化合物9物質の測定を行った。沿道の測定点では自動車排ガス由来の物質が高く、工業団地内の測定点ではクロロホルム、アクリロニトリルおよびジクロロメタンの濃度が高かった。一方、一般環境の3ヶ所では概ね同レベルの値を示したが、ジクロロメタンやクロロホルムは他地点よりも高く検出された地点もあった。後背地に該当する測定点では概ね一般環境での値よりも低濃度であったが、中には他地点と同レベルの濃度を示す物質もあった。

緒言

当センターでは優先取組物質22物質のうち揮発性有機化合物(VOCs)9物質については平成9年10月からモニタリングを行っている。これら9物質はその発生源や用途が自動車排ガス、工業用原料、溶剤等と様々で、中には双方から排出されていたりしているため、その挙動も異なる。今回、毎月測定している6ヶ所(その中、4ヶ所は大気常時監視局)のVOCsと大気汚染常時監視局での窒素酸化物およびSPMの濃度変化を検討したので報告する。

方法

1. 測定場所

天理市立丹波市小学校：天理市丹波市町180(天理局)

奈良県保健環境研究センター：奈良市大森町57-6
(奈良局)

奈良県健康づくりセンター：田原本町宮古404-7
(田原本局)

橿原市役所：橿原市八木町1丁目1-18(自排橿原局)

大和郡山市昭和浄水場：大和郡山市額田部北町

奈良県茶業振興センター：奈良市矢田原町乙470-1

なお、奈良県保健環境研究センター、天理市立丹波市小学校および奈良県健康づくりセンターは一般環境、橿原市役所は沿道、大和郡山市昭和浄水場は昭和工業団地の中にあることから、区分として発生源とした。奈良県茶業振興センターはこれら測定場所の後背地に当たる。

また天理市立丹波市小学校、奈良県保健環境研究センター、奈良県健康づくりセンターおよび橿原市役所には大気常時監視局が設置しており、そこでVOCsの

測定を実施した。なお簡略化のため、以後各々の測定点を天理局、奈良局、田原本局、自排橿原局、郡山測定点および矢田原測定点と呼ぶことにする。

2. 調査期間

平成13年4月～14年3月、毎月1回24時間。

3. 測定方法

(1) VOCs

平成9年2月に環境省が示した「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」¹⁾中の容器採取-GC/MS法を用いた。(単位は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。)

i) 試料採取

6リットルのシリコカンキャニスター(Entech製)を用いて減圧採取法により採取した。

ii) 試薬

標準ガス：住友精化株式会社製 100ppb

ゼロガス： N_2 (99.99999%, 大阪酸素工業社製)

内標準ガス：Toluene-d8 (Cambridge Isotope Laboratories 製)を気化させて使用

iii) 試料濃縮条件

試料濃縮装置：Entech 7000

Trap1：Glass Beads Trap -150°C , Desorb 20°C

Trap2：Tenax Trap -10°C , Desorb 180°C

Focuser：Trap -160°C , Desorb 100°C

iv) ガスクロマトグラフ条件

ガスクロマトグラフ：Hewlett Packard社製 HP5890

カラム：HP-1(60m length, 0.32 mm i.d.,

1.0 μm thickness)

カラム温度： 40°C (4min) \rightarrow $(5^\circ\text{C}/\text{min}) \rightarrow 140^\circ\text{C} \rightarrow$
 $(15^\circ\text{C}/\text{min}) \rightarrow 240^\circ\text{C}$ (1min)

カラム圧力： 15psi (0.3min) \rightarrow $(-11\text{psi}/\text{min}) \rightarrow 4\text{psi}$

注入口温度：220℃

出口温度：260℃

キャリアガス：He 1ml/min スプリットレス法

v) マススペクトロメーター条件

マススペクトロメーター：HP5972

マス温度：160℃

イオン化電圧：70eV

エミッション電流：300 μ A

測定モード：SIM

イオン化モード：EI

(2) 窒素酸化物およびSPM

窒素酸化物およびSPMについてはVOCs測定時の常時監視局の24時間平均値を用いた。

結果および考察

測定地点の概要は次のとおりである。なお各測定地点の位置関係を図1に示す。

天理局は天理市立丹波市小学校校庭に隣接しており、周囲は住宅と田園が混在し、幹線道路からは100 m以上離れている。このため周辺では主だったVOCsの発生源は見当たらない。

奈良局のある奈良県保健環境研究センターは奈良市内の市街地にある。西側は田園と住宅地が混在するが、他は事業所が多く、また付近は県道奈良生駒線や木津横田線がとおる。

田原本局のある奈良県健康づくりセンターも周囲は住宅と田園が混在するが、測定地点は病院の駐車場が近くにあるため、自動車排ガスの影響を受けやすいように思われる。

自排櫃原局のある櫃原市役所はオフィス街にある。測定地点は駐車場の一角にあり、またすぐ西側を国道24号線をまた近くを国道165号線がとおる。

郡山測定点のある大和郡山市昭和浄水場は昭和工業団地の中にあり、近くを大和郡山環状線がとおるが、事業所からの排出物の影響の方が多い。

以上5つの測定点はいずれも奈良盆地内にある。一方、矢田原測定点のある奈良県茶業振興センターは標高約420 mの大和高原にあり、奈良盆地よりも標高で約三百数十メートル高く、奈良盆地北部の東方に位置し、他の測定地点の後背地になる。測定地点は茶畑内にあり、南側約100 mを県道奈良名張線がとおる。このことから周辺には主だった発生源は見当たらない。

図2から図12にはアクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,3-ブタジエン、ベンゼン、窒素酸化物およびSPMの

経月変化を示す。また、表1および表2には各地点の年平均値および天理局の年平均値を1とした場合の各地点の濃度比を示す。

アクリロニトリルは矢田原測定点では他地点と比べてかなり低い値を示したが奈良局、自排櫃原局および郡山測定点は高い値を示した。また顕著な季節変動もなかった。

塩化ビニルモノマーは郡山測定点および田原本局で他地点よりもやや高い値を示した。奈良局は天理局の0.64倍で最も低かった。他地点は大差なく、経月変化の形も類似していた。

クロロホルムは郡山測定点でかなり高く、奈良局と田原本局でも高かった。他は差が認められなかった。このことから郡山測定点では測定地点の近くからの排出が予想される。また、いずれの地点でも季節変動は認められなかった。

1,2-ジクロロエタンは6地点とも差は少なく、また季節変動も認められなかった。

ジクロロメタンは郡山測定点と奈良局で高く、矢田原測定点で低かった。またいずれの地点でも季節変動は認められなかった。

テトラクロロエチレンは奈良局で高く、矢田原測定点で低かった。またいずれの地点でも季節変動は認められなかった。

トリクロロエチレンは郡山測定点で高く、矢田原測定点で低かったが、他の4地点は余り差は認められなかった。また、いずれの地点でも季節変動は認められなかった。

1,3-ブタジエンは沿道の自排櫃原局では他地点よりも高い値を示した。後背地の矢田原測定点ではかなり低かった。他の4地点はほぼ同程度で経月変化のパターンも類似していた。また、どの地点も晩秋から冬季にかけて高い傾向がみられた。これらのことから奈良県内の1,3-ブタジエンの主たる発生源は自動車からの排ガスと思われる。

ベンゼンも1,3-ブタジエンと同様に、沿道の自排櫃原局では他地点よりも高く、後背地の矢田原測定点では低かった。一方、他の4地点はほぼ同程度で経月変化のパターンも類似していた。また、どの地点も晩秋から冬季にかけて高い傾向がみられた。なお今回の調査では環境基準値 $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた地点はなかった。

窒素酸化物は沿道の自排櫃原局で最も高く、天理局、奈良局および田原本局は差がなかった。また、晩秋から冬季にかけて高い傾向がみられた。

SPMは自排櫃原局、天理局、奈良局および田原本局とも大差はなく、また顕著な季節変動は認められなかつ

た。

次に、一般環境で周辺に際だった発生源が見当たらず、比較的清浄な地点と思われる天理局を基準として、各地点の特徴を述べる。

奈良局はクロロホルム、ジクロロメタンおよびテトラクロロエチレンが高い値を示し、特にジクロロメタンは天理と比べて3倍であった。これは測定点の近くにジクロロメタンの排出源の存在が疑われる。

田原本局はクロロホルムが天理局の2倍強の濃度であったが、他の物質は天理局と同程度であった。

自排櫃原局は自排局のため、1,3-ブタジエン、ベンゼンおよび窒素酸化物が天理局と比べていずれも1.7から1.8倍であった。また、アクリロニトリルも1.5倍程度の濃度であった。

郡山測定点は工業団地内にあるため、クロロホルムは天理局と比べて6倍、アクリロニトリルとジクロロメタンも2倍以上の値であった。このことから、この地域内事業所でのこれら物質の使用が示唆される。また、トリクロロエチレンもやや高い値を示した。一方、1,2-ジクロロエタンは他の測定点と同程度もしくはそれより低かった。

後背地の矢田原測定点はいずれの物質も天理より低く、特にアクリロニトリルおよび1,3-ブタジエンは天理局の半分以下であった。塩化ビニルモノマー、クロロホルムおよび1,2-ジクロロエタンについては天理局のレベルに近かった。

以上のように、奈良盆地内に位置する一般環境の天理局、奈良局および田原本局は、奈良局でクロロホルム、ジクロロメタンおよびテトラクロロメタン、また田原本局ではクロロホルムを除いて同程度の濃度レベルであった。一方、沿道の自排櫃原局ではアクリロニトリルおよび自動車排ガスが主たる発生源と思われる1,3-ブタジエン、ベンゼン、窒素酸化物の濃度が高いが、その他の物質は天理局と同程度もしくはそれより少し低かった。

結 論

奈良県内6ヶ所でVOCsの測定を実施した。測定地点の内訳は奈良盆地内5ヶ所で一般環境が3ヶ所と沿道および工業団地内が各々1ヶ所、それらの後背地が1ヶ所である。

沿道の自排櫃原局では自動車排ガス由来の物質が高く、工業団地内の測定点ではクロロホルム、アクリロニトリルおよびジクロロメタンの濃度が高く、この地域内事業所でのこれら物質の使用が示唆される。

一方、一般環境の3ヶ所では概ね同レベルの値を示し

たが、ジクロロメタンやクロロホルムが他地点よりも高く検出された地点もあり、周辺でこれら物質の使用事業所の存在の可能性がある。

後背地に該当する測定点では概ね一般環境での値よりも低濃度であったが、中には他地点と同レベルの濃度を示す物質もあった。

文 献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課:有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成9年2月)

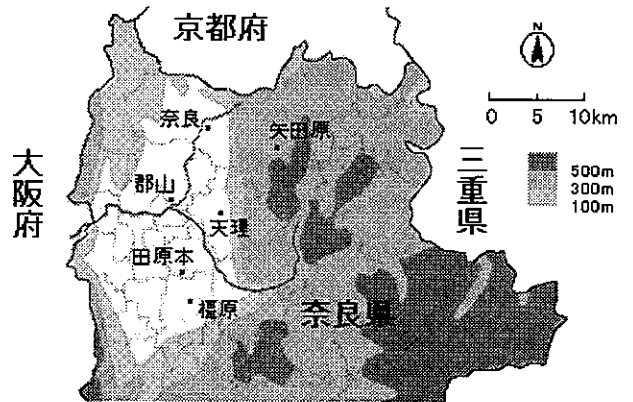


図1 各測定点の位置関係

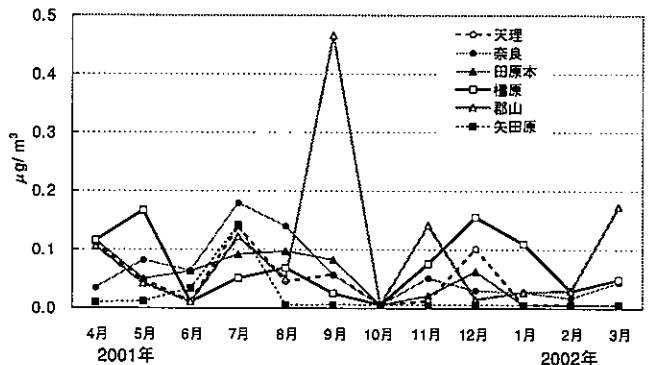


図2 アクリロニトリルの経月変化

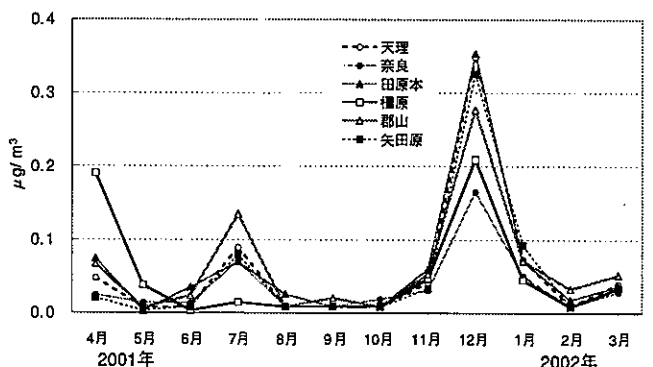


図3 塩化ビニルモノマーの経月変化

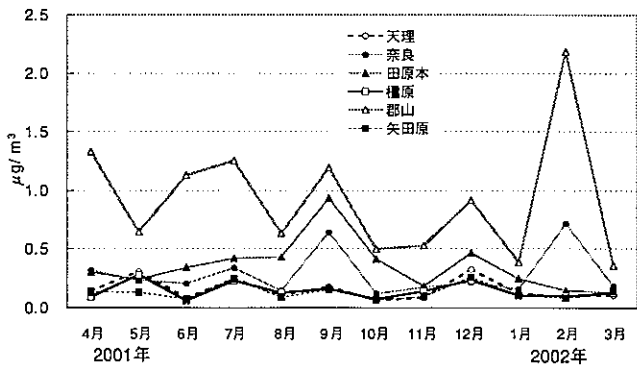


図4 クロロホルムの経月変化

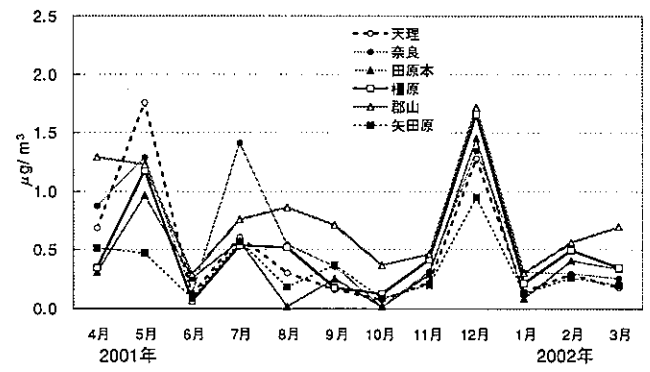


図8 トリクロロエチレンの経月変化

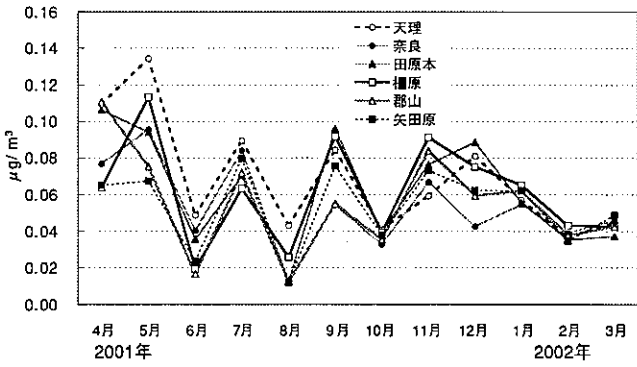


図5 1,2-ジクロロエタンの経月変化

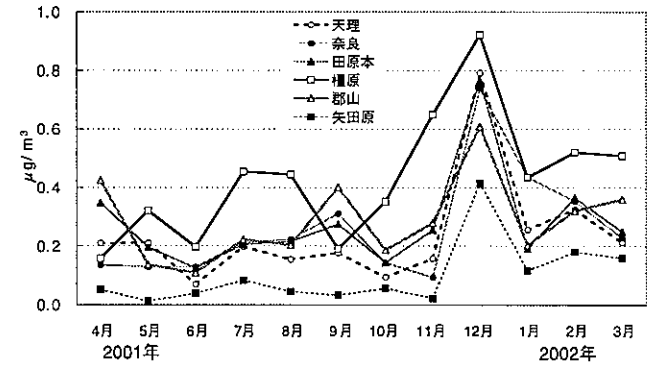


図9 1,3-ブタジエンの経月変化

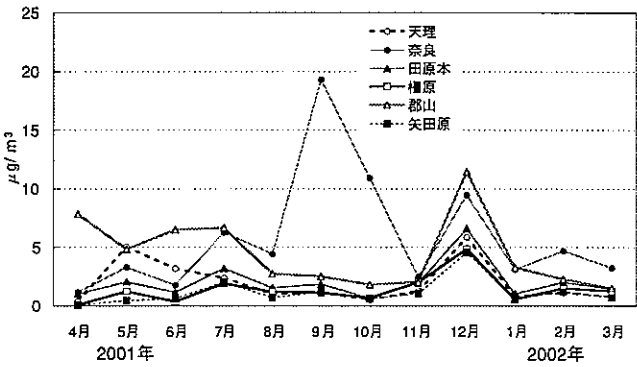


図6 ジクロロメタンの経月変化

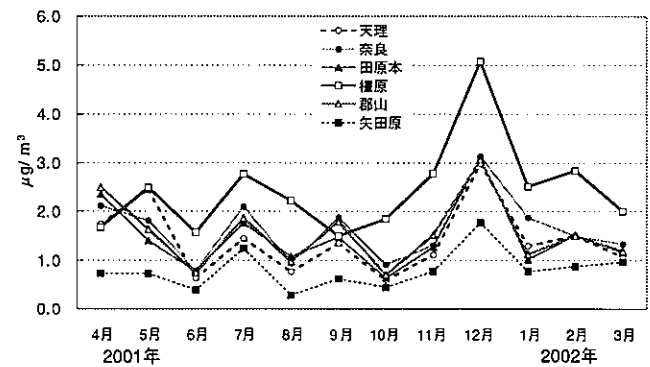


図10 ベンゼンの経月変化

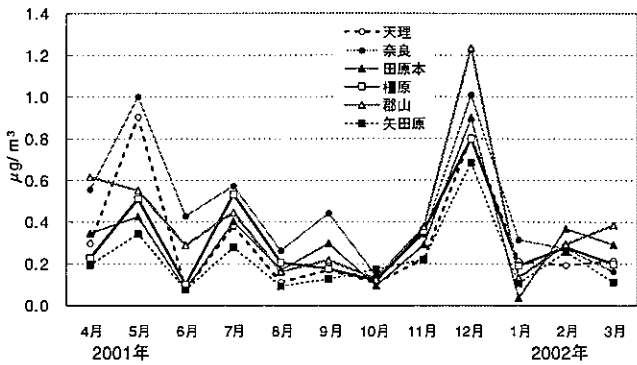


図7 テトラクロロエチレンの経月変化

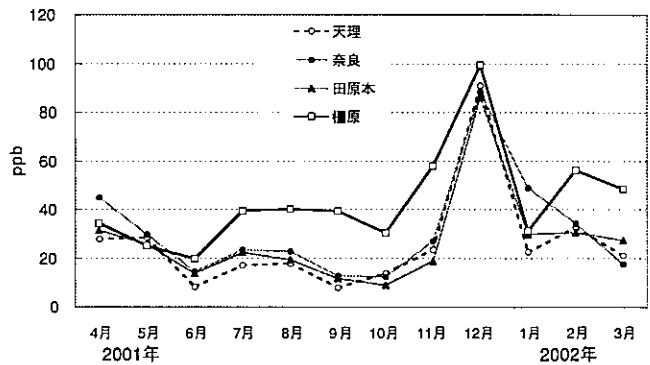


図11 窒素酸化物の経月変化

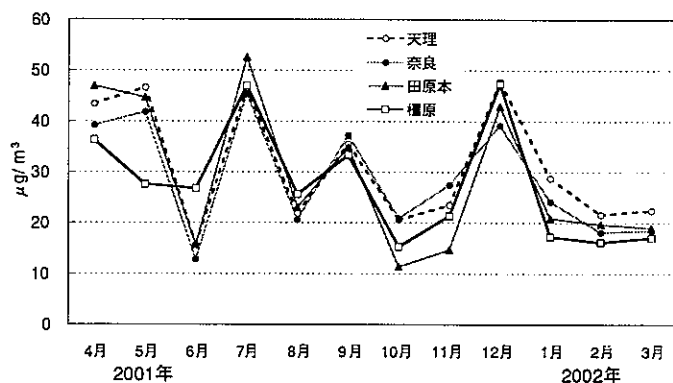


図12 SPMの経月変化

表1 各地点の年平均値（単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，但し窒素酸化物はppb）

	天理	奈良	田原本	橿原	郡山	矢田原
アクリロニトリル	0.046	0.061	0.051	0.073	0.099	0.020
塩化ビニルモノマー	0.058	0.037	0.063	0.051	0.063	0.053
クロロホルム	0.15	0.29	0.35	0.14	0.92	0.13
1,2-ジクロロエタン	0.069	0.054	0.062	0.061	0.055	0.054
ジクロロメタン	2.0	5.8	2.0	1.4	4.4	1.1
テトラクロロエチレン	0.31	0.46	0.31	0.31	0.40	0.22
トリクロロエチレン	0.49	0.60	0.41	0.51	0.77	0.33
1,3-ブタジエン	0.24	0.26	0.28	0.43	0.29	0.10
ベンゼン	1.4	1.6	1.5	2.4	1.6	0.80
窒素酸化物	26	31	27	44	***	***
SPM	31	29	29	28	***	***

注：窒素酸化物およびSPMは大気汚染常時監視局でのVOCs測定時の平均値

表2 天理局の年平均値を1とした場合の各地点の濃度比

	天理	奈良	田原本	橿原	郡山	矢田原
アクリロニトリル	1.00	1.33	1.10	1.57	2.16	0.44
塩化ビニルモノマー	1.00	0.64	1.10	0.89	1.09	0.91
クロロホルム	1.00	1.86	2.29	0.93	5.97	0.85
1,2-ジクロロエタン	1.00	0.78	0.90	0.88	0.80	0.77
ジクロロメタン	1.00	2.99	1.04	0.71	2.28	0.58
テトラクロロエチレン	1.00	1.49	1.10	1.00	1.31	0.72
トリクロロエチレン	1.00	1.23	0.85	1.04	1.59	0.69
1,3-ブタジエン	1.00	1.10	1.17	1.80	1.21	0.42
ベンゼン	1.00	1.16	1.03	1.73	1.10	0.56
窒素酸化物	1.00	1.21	1.04	1.67	***	***
SPM	1.00	0.92	0.92	0.88	***	***

奈良県における酸性雨実態調査（平成13年度）

下村恵勇・吉岡浩二・溝淵磨彦

Actual Condition of Acid Rain in Nara Prefecture(The Business Year of 2001)

Shigeo SHIMOMURA・Kouzi YOSHIOKA and Munehiko MIZOBUCHI

奈良県における平成13年度の酸性雨実態調査結果は、年間降雨量が奈良市1,110 mm、大台ヶ原3,051 mmと大台ヶ原が奈良市の約3倍であった。pHの年平均値は奈良市4.65、大台ヶ原4.93であった。イオン成分濃度はすべて奈良市が大台ヶ原よりも高く、都市部である奈良市の汚染度が高かった。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} の降下量は奈良市の方が多く、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ は大台ヶ原の方が多かった。また、奈良市、大台ヶ原共に三宅島の噴火以後、 SO_4^{2-} 濃度及び降下量が増加した。さらに $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比が奈良市、大台ヶ原共に大きくなり、これらは三宅島の噴火の影響によるものと考えられる。

緒言

酸性雨は北米、北欧の多くの地域で観測され森林や土壌、生物群集に多くの被害を与えている。我が国では昭和48年～51年の梅雨期に関東地方で住民が目や皮膚の痛みを訴えるという事件が発生し、酸性雨が被害の原因であると考えられた。奈良県においても昭和58年～59年にpH 3.7～6.9、平均4.7と他府県と同レベルの酸性雨の降っていることが確認されたが、北米、北欧において認められるような酸性雨による生態系への影響は認められていない。しかしながら、最近、杉等の先枯れ現象が都市部周辺の神社林（鎮守の森）の一部において見られ、酸性雨の影響ではないかと懸念されている。また、文化財等への影響も懸念されている。本報告ではこのような現象を明らかにするため、また、酸性雨の実態を把握するために平成13年度に奈良市と大台ヶ原の2地点で酸性雨実態調査を行った結果を報告する。

方法

1. 調査期間および調査地点

調査期間は平成13年4月より平成14年3月までで、奈良市（保健環境研究センター）と大台ヶ原の2地点で調査した。

2. 採取方法

奈良市の雨水採取は衛生研究所の屋上（地上15 m）で口径20 cmの降雨時開放型自動採水装置（小笠原計器社製、MODEL US-410）を用い1週間分の雨水を採取した。大台ヶ原（測定地点の標高は約1400 m）については同じ型式の装置で1ヶ月分の雨水を採取した。

3. 雨水試料の成分分析

雨水試料の成分分析は酸性雨等調査マニュアルに基づいた。測定項目は降雨量、pH、導電率（以下E.C.と略）、イオン成分（ SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）であった。測定は、pHはガラス電極法、E.C.はE.C.計、イオン成分濃度はイオンクロマトグラフ法で行った。

結果と考察

奈良市、大台ヶ原の調査期間中の降雨量、pH、E.C.、イオン成分濃度及びイオン成分の降下量をそれぞれ表1～表5に示した。

1. 降雨量

奈良市の1週間毎の降雨量は0～104.6 mm、月別降雨量は46.5～195.5 mm、年間降雨量は1,110 mmで、6月の梅雨期が多かった。

大台ヶ原の年間降雨量は奈良市の約3倍の3,051 mmで、月別降雨量は2月が43.5 mmと一番少なく、8月が971.5 mmと一番多くなり、冬から春にかけて少なかった。

2. pH

奈良市の1週間毎のpHは3.74～5.36、月平均値は4.18～5.51、年平均値は4.65となり平成12年度よりも少し低くなった。8月の第5週は3.82、10月の第1週は3.74と関東地方と同様非常に低い結果となった。8月は三宅島の噴煙の影響、10月は降雨量の低いことに加え、三宅島の噴煙の影響で SO_4^{2-} の濃度が上昇したためと思われる。月平均値でみると8月は4.18と一番低く、これも南～東の風が多く三宅島の影響を大きく受けてい

表1 奈良市の降雨量, pH, E.C., イオン成分濃度の週平均値 (平成13年度)

月	項目	採取期間	降雨量 (mm)	pH	E. C. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	イオン成分濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)							
						SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
4		4/2 ~ 4/9	3.3	4.16	97.4	16.5	9.09	3.16	4.15	2.99	0.54	0.69	1.38
		4/9 ~ 4/16	2.5	4.53	98.5	16.5	12.42	4.18	4.31	4.85	0.73	0.77	1.87
		4/16 ~ 4/23	11.9	5.36	31.1	5.16	3.72	1.37	1.37	1.76	0.23	0.18	0.41
		4/23 ~ 5/1	19.1	4.74	29.5	2.78	3.51	1.14	0.95	0.75	0.15	0.06	0.44
		5/1 ~ 5/7	11.5	4.30	30.6	3.23	0.78	0.78	0.05	0.22	0.08	nd	0.30
5		5/7 ~ 5/14	7.8	5.21	15.1	1.50	1.71	0.82	0.58	0.45	0.09	0.03	0.31
		5/14 ~ 5/21	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		5/21 ~ 5/28	76.3	4.60	17.5	2.12	1.17	0.15	0.36	0.21	0.03	0.01	nd
		5/28 ~ 6/4	9.7	4.04	56.8	6.21	4.14	0.72	1.21	0.43	0.09	0.07	0.15
6		6/4 ~ 6/11	34.4	4.91	6.7	0.62	0.62	0.25	0.11	0.07	0.02	nd	0.03
		6/11 ~ 6/18	104.6	4.46	12.8	1.62	0.59	0.27	0.00	0.03	0.02	nd	0.01
		6/18 ~ 6/25	56.5	4.84	7.3	0.77	0.67	0.44	0.17	0.06	0.02	nd	0.02
		6/25 ~ 7/2	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7		7/2 ~ 7/9	6.8	4.60	29.2	3.39	2.64	0.67	0.94	0.46	0.08	0.14	0.23
		7/9 ~ 7/16	18.8	5.20	10.8	1.73	1.13	0.53	0.51	0.17	0.04	0.02	0.14
		7/16 ~ 7/23	23.9	4.75	13.5	1.56	0.74	0.40	0.12	0.14	0.03	0.01	0.12
		7/23 ~ 7/30	10.8	4.32	32.0	2.56	2.18	0.34	0.49	0.13	0.03	0.04	0.05
8		7/30 ~ 8/6	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		8/6 ~ 8/13	31.8	4.10	48.9	4.16	4.26	0.60	0.77	0.43	0.06	0.03	0.18
		8/13 ~ 8/20	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		8/20 ~ 8/27	71.7	4.85	10.3	1.37	0.73	0.23	0.13	0.18	0.04	0.03	0.12
		8/27 ~ 9/3	35.0	3.79	80.0	7.94	2.87	0.71	0.53	0.13	0.04	0.04	0.18
9		9/3 ~ 9/10	40.1	5.06	7.1	0.48	0.35	0.20	0.09	0.06	0.02	0.02	0.08
		9/10 ~ 9/17	56.7	4.79	12.5	0.96	0.56	0.22	0.18	0.07	0.02	0.02	0.07
		9/17 ~ 9/25	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		9/25 ~ 10/1	46.2	4.97	6.5	0.53	0.32	0.21	0.00	0.06	0.03	nd	0.08
10		10/1 ~ 10/9	4.5	3.74	109.8	9.17	3.62	3.97	0.53	0.19	0.18	0.11	1.42
		10/9 ~ 10/15	32.3	4.65	16.6	1.44	0.29	0.15	nd	0.05	0.02	nd	0.07
		10/15 ~ 10/22	38.5	4.81	11.0	0.87	0.58	0.28	0.05	0.08	0.03	nd	0.08
		10/22 ~ 10/29	42.4	4.72	12.9	0.85	0.47	0.28	0.00	0.05	0.03	nd	0.10
11		10/29 ~ 11/5	29.3	4.40	20.3	1.65	1.30	0.26	0.23	0.07	0.02	nd	0.04
		11/5 ~ 11/12	23.7	4.65	22.4	1.85	1.96	1.60	0.45	0.25	0.10	0.03	0.68
		11/12 ~ 11/19	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		11/19 ~ 11/26	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12		11/26 ~ 12/3	13.7	4.80	23.5	2.53	2.61	1.03	0.81	0.50	0.09	0.08	0.48
		12/3 ~ 12/10	16.9	4.34	34.6	3.11	1.92	0.66	0.65	0.26	0.06	0.06	0.23
		12/10 ~ 12/17	19.9	4.92	14.2	1.16	0.88	0.66	0.44	0.10	0.05	0.02	0.27
		12/17 ~ 12/25	6.2	4.37	49.6	4.07	5.80	2.50	1.54	1.03	0.19	0.12	0.97
1		12/25 ~ 1/7	9.1	4.19	104.8	10.9	8.25	9.81	3.41	1.36	0.80	0.78	5.32
		1/7 ~ 1/15	6.2	4.30	97.5	8.80	6.63	10.3	2.48	1.67	0.78	0.51	5.39
		1/15 ~ 1/21	26.9	4.84	15.6	1.66	1.09	0.59	0.56	0.18	0.05	0.06	0.23
		1/21 ~ 1/28	23.6	4.40	44.2	3.52	3.32	3.72	1.03	0.47	0.29	0.12	1.66
2		1/28 ~ 2/4	10.8	4.57	26.9	1.50	3.43	0.85	0.52	0.45	0.09	0.04	0.41
		2/4 ~ 2/12	10.8	4.77	35.4	3.65	3.50	2.02	1.12	1.01	0.15	0.08	0.96
		2/12 ~ 2/18	5.4	4.99	60.8	7.78	7.90	3.64	2.57	2.88	0.35	0.25	1.62
		2/18 ~ 2/25	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3		2/25 ~ 3/4	19.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		3/4 ~ 4/1	90.8	5.51	20.1	2.22	1.90	1.21	0.58	1.02	0.14	0.20	0.59

註1 : 2月の第5週は雨水採取装置が故障のため雨水の採取は出来なかった。

註2 : 3月分については雨水採取装置が故障のため1ヶ月かけて採取した降下煤塵用の試料で測定した。

表2 奈良市の降雨量, pH, E.C., イオン成分濃度の月平均値 (平成13年度)

月	項目	降雨量 (mm/月)	pH	E. C. ($\mu\text{S/cm}$)	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$
4		48.4	4.58	38.4	5.14	3.76	1.41	1.23	1.24	0.21	0.15	0.54	1.37
5		93.8	4.52	21.4	2.49	1.52	0.26	0.47	0.25	0.04	0.02	0.04	1.64
6		195.5	4.60	10.1	1.20	0.62	0.32	0.07	0.05	0.02	nd	0.02	1.93
7		60.4	4.69	17.8	2.00	1.34	0.46	0.40	0.18	0.04	0.03	0.12	1.50
8		138.5	4.18	36.8	3.67	2.08	0.44	0.38	0.22	0.04	0.03	0.15	1.76
9		143.0	4.91	9.0	0.69	0.42	0.21	0.10	0.06	0.02	0.01	0.08	1.61
10		117.7	4.60	17.0	1.33	0.58	0.38	0.04	0.06	0.03	0.00	0.13	2.31
11		53.0	4.49	21.2	1.74	1.59	0.86	0.33	0.15	0.06	0.01	0.33	1.09
12		56.7	4.58	26.4	2.39	2.15	0.95	0.72	0.35	0.08	0.06	0.39	1.11
1		65.8	4.47	45.9	4.27	3.40	3.90	1.31	0.59	0.31	0.22	1.93	1.26
2		46.5	4.71	37.1	3.62	4.35	1.88	1.17	1.16	0.16	0.10	0.87	0.83
3		90.8	5.51	20.1	2.22	1.90	1.21	0.58	1.02	0.14	0.20	0.59	0.90
年平均値		1110	4.65	25.1	2.56	1.98	1.02	0.57	0.44	0.10	0.07	0.43	1.30

注：3月分については雨水採取装置が故障のため1ヶ月かけて採取した降下煤塵用の試料で測定した。

るものと思われる。4月の第3週は5.36, 3月の月平均値は5.51と比較的高くなっているが, これは毎年春先に多い黄砂の影響によるものと思われる。

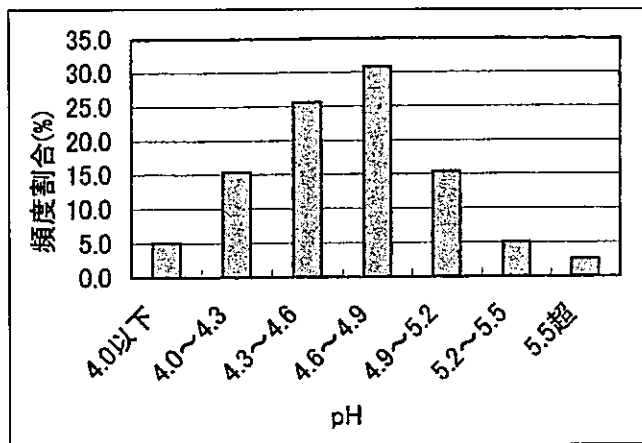


図1 pHのヒストグラム (奈良市)

図1に奈良市の1週間毎のpHのヒストグラムを示したが, 4.3~4.6が26%, 4.6~4.9が31%となり, 4.3~5.2の範囲に全体の87%が入った。

大台ヶ原のpHの月平均値は4.62~5.11, 年平均値は4.93となり年間をとおして大きな変化はなく都市部の奈良市よりも少し高い結果となった。なお, 4月のデータについては積雪のためサンプリングに行けなかったので平成13年1月から4月までの雨水を混合した試料のデータである。

3. E.C.

奈良市の1週間毎のE.C.は6.5~109.8 $\mu\text{S/cm}$, 月

平均値は9.0~45.9 $\mu\text{S/cm}$, 年平均値は25.1 $\mu\text{S/cm}$ であった。月平均値で見ると, 降雨量の少なかった4月が38.4 $\mu\text{S/cm}$, 1月が45.9 $\mu\text{S/cm}$, 2月が37.1 $\mu\text{S/cm}$ と高く, 比較的降雨量の多かった8月も36.8 $\mu\text{S/cm}$ と高かった。8月については三宅島の噴煙の影響で SO_4^{2-} が高くなったことと, オゾン酸化により NO_3^- が高くなったためと思われる。降雨量の多かった6月, 9月は低くそれぞれ10.1 $\mu\text{S/cm}$, 9.0 $\mu\text{S/cm}$ であった。また, 降雨量とE.C.の関係については図2に示したように平成12年度と同様降雨量の少ないときはE.C.が高くなるという相関係数 $R=0.725$ の相関があった。

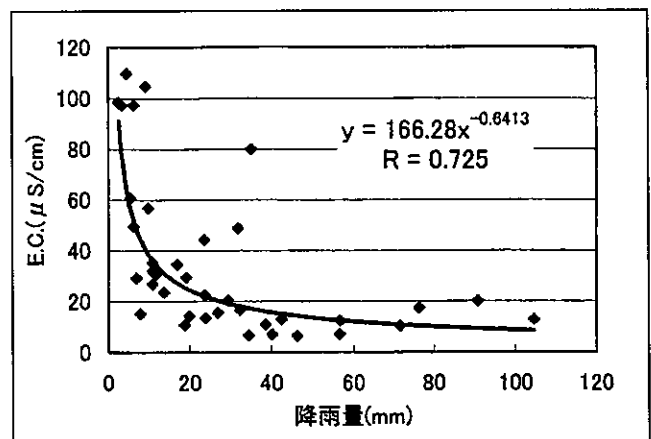


図2 降雨量 E.C. との相関図 (奈良市)

大台ヶ原のE.C.の年平均値は奈良市の約3分の1の8.7 $\mu\text{S/cm}$ で, 月平均値は4.1~17.0 $\mu\text{S/cm}$ であり梅雨期の6月が4.1 $\mu\text{S/cm}$ と一番低く, 4月が17.0 μ

表3 大台が原の降雨量, pH, E.C., イオン成分濃度の月平均値 (平成13年度)

項目 月	降雨量 (mm/月)	pH	E.C. (μ S/cm)	イオン成分濃度 (μ g/ml)								SO_4^{2-}/NO_3^-
				SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	
4	81.0	4.62	17.0	2.08	0.59	0.76	0.03	0.24	0.07	0.03	0.27	3.54
5	141.7	4.80	6.1	1.00	0.24	0.15	nd	0.05	0.02	0.02	0.05	4.27
6	401.0	5.05	4.1	0.40	0.13	0.11	nd	0.01	0.01	0.01	0.02	3.05
7	192.0	4.88	8.9	0.66	0.43	0.14	0.04	0.04	0.02	0.02	0.04	1.53
8	971.5	5.11	6.5	0.43	0.15	0.34	nd	0.11	0.03	0.02	0.16	2.91
9	540.5	5.01	7.5	0.60	0.16	0.33	nd	0.06	0.04	0.03	0.15	3.74
10	240.5	4.80	10.2	1.03	0.25	0.53	nd	0.04	0.04	nd	0.28	4.15
11	78.5	4.85	9.3	0.68	0.26	0.29	nd	0.03	0.03	0.01	0.14	2.65
12	57.0	5.00	8.6	0.79	0.44	0.36	0.11	0.15	0.04	0.05	0.20	1.79
1	173.0											
2	43.5											
3	131.0											
年平均値	3051	4.93	8.7	0.84	0.33	0.34	0.04	0.10	0.03	0.03	0.16	2.53

註1: 4月のpH, E.C., イオン成分濃度は1~4月の雨水を混合した試料のデータである。

註2: 12~3月のpH, E.C., イオン成分濃度は12~3月の雨水を混合した試料のデータである。

S/cmと一番高くなった。また、降雨量とE.C.の相関は奈良市ほど顕著には表れなかった。

4. イオン成分濃度

奈良市の陰イオンは年平均値で SO_4^{2-} が $2.56 \mu\text{g/ml}$ と一番高く、続いて NO_3^- が $1.98 \mu\text{g/ml}$, Cl^- が $1.02 \mu\text{g/ml}$ であった。 SO_4^{2-} の月平均値は $0.69 \sim 5.14 \mu\text{g/ml}$ であり台風の通過により一時的に大量の降雨のあった9月が $0.69 \mu\text{g/ml}$, 梅雨期の6月が $1.20 \mu\text{g/ml}$ と低くなり、降雨量の少なかった4月が $5.14 \mu\text{g/ml}$ と一番高くなった。週平均値でみると、4月の第1週と第2週は降雨量が非常に少なく SO_4^{2-} はそれぞれ $16.5 \mu\text{g/ml}$ と極端に高くなっており、また他のほとんどのイオンについても年間を通して一番高くなった。pHが極端に低かった8月の第5週は SO_4^{2-} が $7.94 \mu\text{g/ml}$ と高いが、他のイオン成分濃度は高くなっておらず三宅島の噴煙の影響を大きく受け SO_4^{2-} が高くなったと思われる。また、10月の第1週はpHが3.74と年間を通して一番低くなっているが、 SO_4^{2-} が9.17と非常に高くなっており、これも三宅島の噴煙の影響を大きく受けていると思われるが、 Na^+ , Cl^- が高いことから海塩の影響も受けていると思われる。

図3に奈良市の年度別の SO_4^{2-}/NO_3^- (濃度比)の月変化を示したが、平成9年度と平成11年度は年間を通して大きな変動はなかったが、三宅島の噴火後の平成12年9月から後 SO_4^{2-}/NO_3^- (濃度比)が高くなっている。とくに、平成13年度においては4月から10月

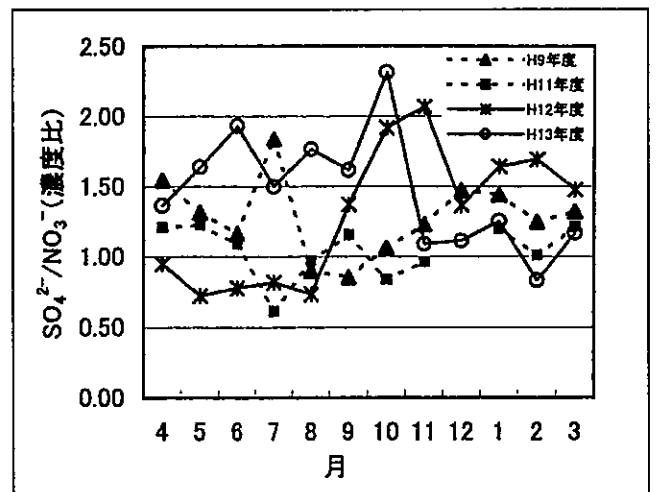


図3 SO_4^{2-}/NO_3^- (濃度比)の月変化 (奈良市)

の間はその比率が平均で1.73となり、11月から3月の平均1.09と比べて比率が大きくなり、風向も考慮に入れると三宅島の噴煙の影響により SO_4^{2-}/NO_3^- (濃度比)が高くなったと思われる。

奈良市の陽イオンは年平均値で NH_4^+ が $0.57 \mu\text{g/ml}$ と一番高く、続いて Ca^{2+} が $0.44 \mu\text{g/ml}$, Na^+ が $0.43 \mu\text{g/ml}$ とほぼ同濃度で、 Mg^{2+} , K^+ は低かった。 NH_4^+ の月平均値は $0.04 \sim 1.31 \mu\text{g/ml}$ であり降雨量の少なかった4月が $1.23 \mu\text{g/ml}$, 1月が $1.31 \mu\text{g/ml}$, 2月が $1.17 \mu\text{g/ml}$ と高くなった。 Ca^{2+} の月平均値は $0.05 \sim 1.24 \mu\text{g/ml}$ であり、降雨量の少なかった4月が $1.24 \mu\text{g/ml}$, 2月が $1.16 \mu\text{g/ml}$, 3月が $1.02 \mu\text{g/ml}$ と高

くなり、降雨量の一番多い梅雨期の6月が $0.05 \mu\text{g/ml}$ と一番低かった。 Na^+ は1月から4月にかけてかけて高く、とくに1月は海塩の影響を大きく受けて $1.93 \mu\text{g/ml}$ と高くなった。1月中でもとくに第1週と第2週が海塩の影響が大きく Na^+ がそれぞれ $5.32 \mu\text{g/ml}$, $5.39 \mu\text{g/ml}$, Cl^- が $9.81 \mu\text{g/ml}$, $10.3 \mu\text{g/ml}$ と高くなった。

大台ヶ原の陰イオンは年平均値で SO_4^{2-} が $0.84 \mu\text{g/ml}$ と一番高く、 NO_3^- は $0.33 \mu\text{g/ml}$, Cl^- は $0.34 \mu\text{g/ml}$ でほぼ同濃度であった。 SO_4^{2-} の月平均値は $0.40 \sim 2.08 \mu\text{g/ml}$ であり、4月が $2.08 \mu\text{g/ml}$ と一番高く、降雨量の多い梅雨期の6月が $0.40 \mu\text{g/ml}$ と一番低かった。

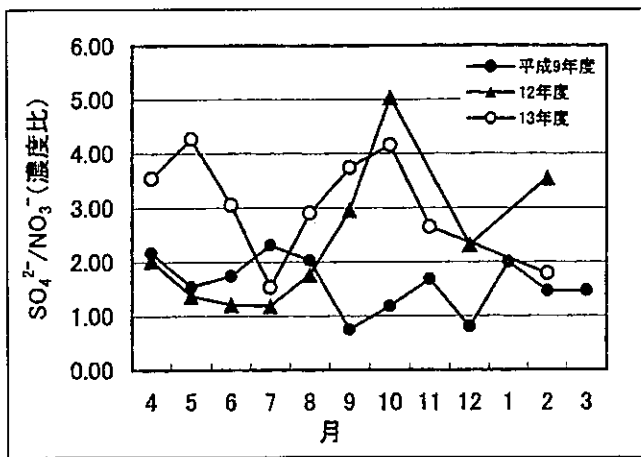


図4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ (濃度比) の月変化 (大台ヶ原)

図4に大台ヶ原の年度別の $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ (濃度比) の月変化を示したが、奈良市と同様、三宅島の噴火後の平成12年9月から後 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ (濃度比) が高くなっている。平成9年度において $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ (濃度比) が年平均で1.53であったものが平成12年度は2.80, 平成13年度が2.53と大きくなっている。また、平成13年度においてはほとんどの月において平成9年度よりも高く、三宅島の噴煙の影響のない平成12年度の4月から8月を比較してもすべての月において高くなっており、風向も考慮にいれると明らかに三宅島の噴煙の影響と考えられる。

大台ヶ原の陽イオンは年平均値で Na^+ が $0.16 \mu\text{g/ml}$ と一番高く、続いて Ca^{2+} が $0.10 \mu\text{g/ml}$ であり、 NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ は $0.03 \sim 0.04 \mu\text{g/ml}$ と低かった。

図5に奈良市と大台ヶ原の $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ (濃度比) の経年変化を示したが、平成9年度は奈良市が1.19, 大台ヶ原が1.53となり大きな差はなかったが、平成12年度以後は奈良市より大台ヶ原のほうが大きくなった。平成12年度以後は奈良市, 大台ヶ原共に三宅島の噴煙の影響を受けているが、奈良市の SO_4^{2-} のベースが高い

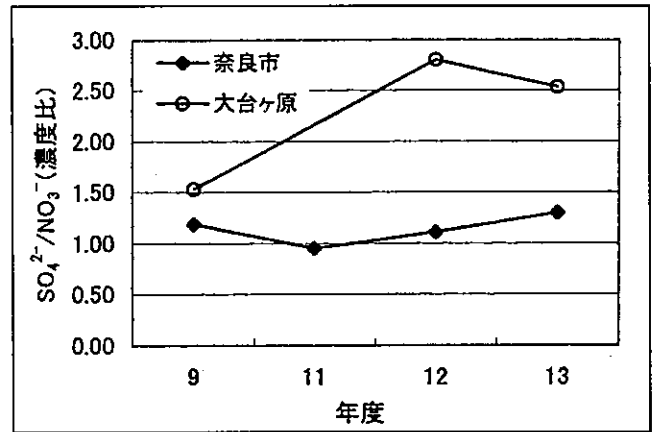


図5 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ (濃度比) の経年変化

ためにその影響が小さく、大台ヶ原はベースが低いためにその影響を大きく受けたと考えられる。

5. イオン成分の降下量

生態系等への影響を考えれば、雨水中のイオン成分濃度と同様にイオン成分の降下量も重要である。

奈良市の年間の陰イオン成分の降下量については、 SO_4^{2-} が $2479 \text{mg/m}^2/\text{年}$ と一番多く、続いて NO_3^- が $1748 \text{mg/m}^2/\text{年}$, Cl^- が $871 \text{mg/m}^2/\text{年}$ の順であった。月別でみると SO_4^{2-} の降下量は降雨量も多く濃度も高かった8月が一番多く $508.4 \text{mg/m}^2/\text{月}$ であった。他のイオン成分の降下量からみて NO_3^- を除いて SO_4^{2-} が極端に多く三宅島の噴煙の影響を大きく受けているものと思われる。降雨量の少なかった11月が一番少なく $92.2 \text{mg/m}^2/\text{月}$ であった。また、台風で降雨量の多かったにもかかわらず9月が $98.1 \text{mg/m}^2/\text{月}$ と少なかったが、これは台風の影響で濃度が極端に低くなったためと思われる。 NO_3^- についてはオゾン濃度の高い8月が一番多く $288.3 \text{mg/m}^2/\text{月}$ であった。 Cl^- については海塩の影響の大きかった1月が一番多く $256.3 \text{mg/m}^2/\text{月}$ であった。 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ (降下量比) をみると、濃度比と同様4月から10月までは高く、11月から3月までは低くこれも三宅島の噴煙の影響と思われる。

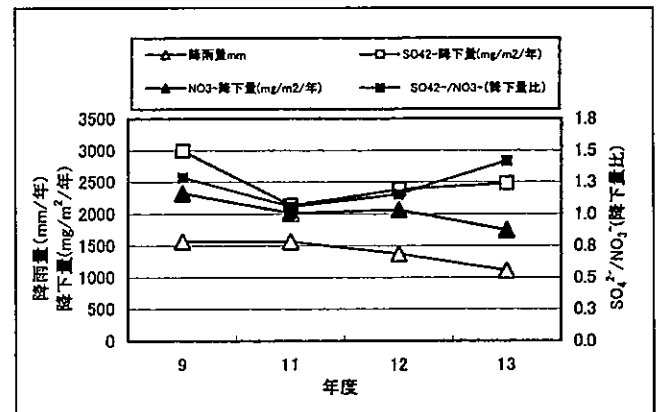


図6 降雨量, イオン成分降下量の経年変化 (奈良市)

表4 奈良市の雨水のイオン成分降下量 (平成13年度)

(mg/m²/月)

月	項目	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻
4		1.3	248.6	182.1	68.1	59.7	60.1	10.1	7.5	26.1	1.37
5		2.8	233.9	142.8	24.7	43.6	23.5	3.9	1.8	4.2	1.64
6		4.9	234.3	121.2	61.6	13.3	9.4	3.4	0.0	3.3	1.93
7		1.2	120.7	80.7	27.8	24.3	11.0	2.3	2.0	7.5	1.50
8		9.2	508.4	288.3	60.7	52.1	30.9	5.6	4.7	20.7	1.76
9		1.8	98.1	60.8	30.4	13.8	9.2	3.5	1.7	11.0	1.61
10		2.9	156.8	67.8	45.0	4.6	7.6	3.8	0.5	15.8	2.31
11		1.7	92.2	84.4	45.6	17.4	8.0	3.0	0.7	17.5	1.09
12		1.5	135.5	121.7	53.9	40.6	19.6	4.4	3.1	22.0	1.11
1		2.2	280.9	223.7	256.3	85.8	38.5	20.3	14.5	127.1	1.26
2		0.9	168.1	202.3	87.3	54.4	54.0	7.6	4.6	40.5	0.83
3		0.3	201.5	172.0	109.8	52.7	92.2	12.9	17.9	53.5	1.17
合計		30.8	2479	1748	871	462	364	80.7	59.0	349	1.42

図6にイオン成分の降下量の経年変化を示したが、平成13年度は降雨量が減少しNO₃⁻の降下量は減少しているがSO₄²⁻の降下量及びSO₄²⁻/NO₃⁻(降下量比)は増加しており、これも三宅島の噴煙の影響と思われる。

奈良市の年間の陽イオン成分の降下量についてはNH₄⁺が462 mg/m²/年と一番多く、続いてCa²⁺が364 mg/m²/年、Na⁺が349 mg/m²/年で、Mg²⁺、K⁺、H⁺は少なかった。Na⁺の降下量がこのように多

くなったのは1月に海塩の影響を受け127.1 mg/m²/月と多くなったためである。

大台ヶ原の年間の陰イオン成分の降下量については、SO₄²⁻が1961 mg/m²/年と一番多く、続いてCl⁻が960 mg/m²/年、NO₃⁻が706 mg/m²/年の順であった。SO₄²⁻/NO₃⁻(降下量比)をみると、濃度比と同様4月から10月までは大きく、11月から3月までは小さく、また、年平均値でも平成9年度が1.46であったものが平成13年度は2.78と大きく上がっている。また、SO₄

表5 大台ヶ原の雨水のイオン成分降下量 (平成13年度)

(mg/m²/月)

月	項目	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻
4		1.9	168.5	47.5	61.6	2.4	19.2	5.7	2.0	21.6	3.54
5		2.2	142.3	33.3	20.5	0.0	6.8	3.0	2.1	6.5	4.27
6		3.6	160.4	52.5	44.1	0.0	4.4	4.4	4.8	6.0	3.05
7		2.5	126.3	82.6	27.3	7.1	7.7	3.5	4.2	6.7	1.53
8		7.5	420.7	144.8	333.2	0.0	103.0	29.1	23.3	152.5	2.91
9		5.3	321.6	85.9	177.3	0.0	30.8	18.9	13.5	79.5	3.74
10		3.8	248.7	59.9	128.2	0.0	10.3	10.3	0.2	66.4	4.15
11		1.1	53.6	20.3	22.8	0.0	2.7	2.4	0.7	11.2	2.65
12~3		4.0	319.2	178.8	145.2	44.9	59.1	16.2	20.2	78.9	1.79
合計		32.1	1961	706	960	54.4	244	93.5	71.2	429	2.78

結 論

$^{2-}$ の降下量は平成9年度が787 mg/m²/年であったものが平成13年度は1961 mg/m²/年となり、降雨量が2倍になっているが降下量は2.5倍に増えていることから三宅島の噴煙の影響があると推察できる。

大台ヶ原の陽イオンの降下量についてはNa⁺が429 mg/m²/年と一番多く、続いてCa²⁺が244 mg/m²/年、Mg²⁺が93.5 mg/m²/年、K⁺が71.2 mg/m²/年、NH₄⁺が54.4 mg/m²/年、H⁺が32.1 mg/m²/年であり、NH₄⁺だけが奈良市と比べて極端に少なくなっており、山間部である大台ヶ原が人為汚染されていないといえる。また、各イオン成分の中で、Na⁺及びCl⁻の比率が奈良市よりも大台ヶ原の方が大きいということは大台ヶ原の方が海塩の影響を多く受けているといえる。

平成13年度に奈良市と大台ヶ原で行った酸性雨の調査結果は、降雨量は奈良市が1,110 mm、大台ヶ原が3,051 mmで、大台ヶ原が奈良市の約3倍であった。E.C.とイオン成分濃度は都市部の奈良市で高く、山間部の大台ヶ原で低くなり、都市部の奈良市で汚染度が高いという結果となった。pHについては奈良市が4.65、大台ヶ原が4.93であり、奈良市の方が少し低い結果となった。また、三宅島の噴火以後、SO₄²⁻濃度、SO₄²⁻降下量、SO₄²⁻/NO₃⁻が奈良市、大台ヶ原共に増えており、三宅島の噴煙の影響が奈良県にも現れており、三宅島の噴煙の放出が止まらない限り今後もその影響により酸性雨の進行がより一層進むことが懸念される。

飛鳥川の水質調査 —アルキルフェノールとビスフェノールAについて—

中山義博・兎本文昭・伊吹幸代・荒堀康史・桐山秀樹・北田善三

Water Quality in Asuka River — Alkylphenols and Bisphenol-A —

Yoshihiro NAKAYAMA・Fumiaki UMOTO・Sachiyo IBUKI・Yasushi ARAHORI・Hideki KIRIYAMA
and Yoshimi KITADA

大和川の支川である飛鳥川について、その源流部近くから大和川合流点までの10地点において4-t-オクチルフェノール(以下4-t-Octyl), 4-n-オクチルフェノール(以下4-n-Octyl), ノニルフェノール(以下NP)及びビスフェノールA(以下BPA)の濃度を1年間にわたって定期的に調査した。その結果、4-t-Octyl, NP及びBPAが検出され、これらの濃度については人口密集地域との関連性が大きいことがわかった。また、一部の二次河川から検出されたNPとBPAが、飛鳥川に影響していることも確認された。

緒言

県の代表的河川である大和川に流入する支川の一つに飛鳥川がある。飛鳥川は古代文化の発祥地を潤し、流域での人間活動と昔から密接な関係にあったといわれている。流域は山間部、農業地域、都市部の地域区分が比較的明確で、河川の汚濁負荷の状況がわかりやすくなっている。

そこで今回、水質の現況と人間活動等との関係を把握することを目的として、飛鳥川の源流部近くから大和川合流点までの水質を1年間にわたって定期的に調査した。対象とした項目は生態系等への影響という観点からアルキルフェノール等を取り上げ、流域との関係を考察したので報告する。

方法

1. 調査期間及び調査地点

調査期間は、平成13年4月から平成14年3月までとし、この間毎月1回調査を実施した。

調査地点は、飛鳥川上流部から大和川合流部までの計6地点及びこれらを補足する4地点とした。図1及び図2に地点を示した。No.1は山間部、No.3は市街部入口付近、No.4は市街部出口付近、No.2, No.5, No.6は農用地であった。

大和川合流点からの各調査地点までの距離は、No.1が約22km, No.2が約16km, No.3が約13km, No.4が約8km, No.5が約4km, No.6が約300mであった。

2. 測定項目

調査項目は、4-t-Octyl, 4-n-Octyl, NP及びBPAの4成分とした。



図1 飛鳥川位置図

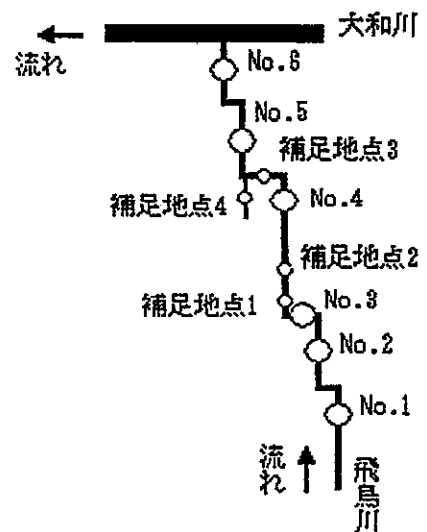


図2 調査地点概略図

3. 測定方法

(1) 試薬

標準品として、4-t-Octyl, 4-n-Octyl及びBPAは和光純薬工業(株)製, NPは東京化成工業(株)製を用いた。

内部標準物質として、4-t-Octylにはアセナフテン-d10, 4-n-OctylとNPにはフェナンスレン-d10, BPAにはフルオランテン-d10を用いた。

固相吸着には、GL-Pak PLS-2を使用した。

(2) 器具

採水には、あらかじめアセトンとn-ヘキサンで洗浄し、L-アスコルビン酸を添加した2 Lガラスビンを用いた。採水器はステンレス製のものを使用した。

(3) 装置

固相抽出装置：Zymark社製オートトレース。

GC-MS：Varian社製GC3410+ Finnigan MAGNUM。

(4) GC-MS測定条件

カラム：DB-5MS (30m × 0.25 mm, 0.25 μm), キャリアーガス：He 15psi, カラム温度：60°C(2min) - 10°C/min - 280°C - 6.7°C/min - 300°C, 注入口温度：250°C, 注入方式：スプリットレス, 注入量：2 μL, インターフェース温度：260°C, イオン源温度：220°C, イオン化モード：EI

(5) 分析

4-t-Octyl, 4-n-Octyl, NP及びBPAの測定にはエチル誘導体化法を用い、その分析フローシートを図3に示した。試料は、持ち帰った後すぐにガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C φ47mm)でろ過し、ろ紙上に残ったものを懸濁態とした。これをアセトンで2回超音波抽出し、その抽出液をろ液(溶存態)に合わせ、固相抽出操作を行った。

この他にNo.4の試料については、懸濁態と溶存態そ

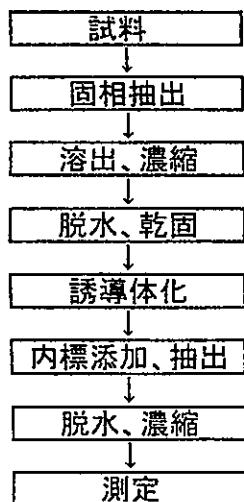


図3 分析フローシート

れぞれに分けて抽出操作を行い、個別に測定した。

結 果

1. 分析条件の検討

エチル誘導体化法はアルキルフェノール等の一括分析が可能であり、夾雑物を除去しやすく、誘導体化物も比較的安定であり、また回収率が良いという利点がある。ただし、操作がやや複雑で工程数が多いので、測定誤差の増加と器具や試薬による汚染に注意を払う必要があった。なお、NPのGC-MSによる定量では、5本のピーク面積の合計値を用いた。

検出限界は、検量線最下点濃度の標準試料を5回測定しその標準偏差から算出したところ、4-t-Octyl, 4-n-Octyl及びBPAは0.01 μg/L, NPは0.1 μg/Lであった。

また、超純水1Lに4種類の標準物質0.1 μgを添加して回収率を求めたところ、4-t-Octyl, 4-n-Octyl, NP及びBPAの平均回収率は、それぞれ94.3%, 80.5%, 97.2%及び109.3%であった。

2. アルキルフェノール等の濃度

4-t-Octyl, 4-n-Octyl, NP及びBPAの各地点での年間平均濃度を表1に示した。大和川合流付近のNo.6ではNo.4, No.5に比べ濃度が低下していた。

表1 調査地点別の年平均濃度

単位：μg/L

地点	4-t-Octyl	4-n-Octyl	NP	BPA
No.1	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01
No.2	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01
No.3	<0.01	<0.01	<0.1	0.03
No.4	0.08	<0.01	0.4	0.13
No.5	0.04	<0.01	0.3	0.21
No.6	0.03	<0.01	0.3	0.15

全試料72個のうちアルキルフェノール等が検出限界値以上あった試料の割合を求めたところ、4-t-Octyl, NP及びBPAはそれぞれ45.8%, 45.8%及び75.0%であった。4-n-Octylはいずれの地点でも検出されなかった。

図4にNPの出現頻度割合を示したが、検出限界付近から漸減傾向にあり、これは4-t-Octylも同じような傾向であった。

3. 溶存態と懸濁態

図5にNo.4でのNPの懸濁態と溶存態の存在割合を示したところ、8.4~31.3%が懸濁態に存在していた。同様に4-t-Octyl, BPAは懸濁態にそれぞれ1.2~24.6%, 0~23.3%存在していた。4-t-OctylとNPの懸濁態

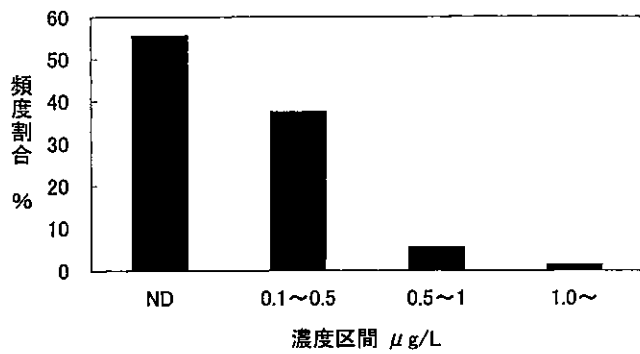


図4 NP出現頻度割合

と溶存態の存在割合の年間傾向は類似していた。

4. 各地点の濃度変化

図6に月別に上流から下流にかけての4-t-Octyl, NP及びBPAの各濃度変化を示した。No.1でアルキルフェノール類とBPAは検出されず、上流部分から市街地の手前付近までの間でも検出数は少なかった。しかし、人口が密集した橿原市の市街地を過ぎたNo.4から下流では検出されることが多く、濃度上昇が著しかった。これらの地点では段差のある部分での表面水に泡の発生が確認された。各物質の濃度の最高値は、4-t-Octyl, NPでは5月にNo.4で、BPAでは3月にNo.5で観測された。4-t-Octylの濃度変化の傾向はNPに類似しており、

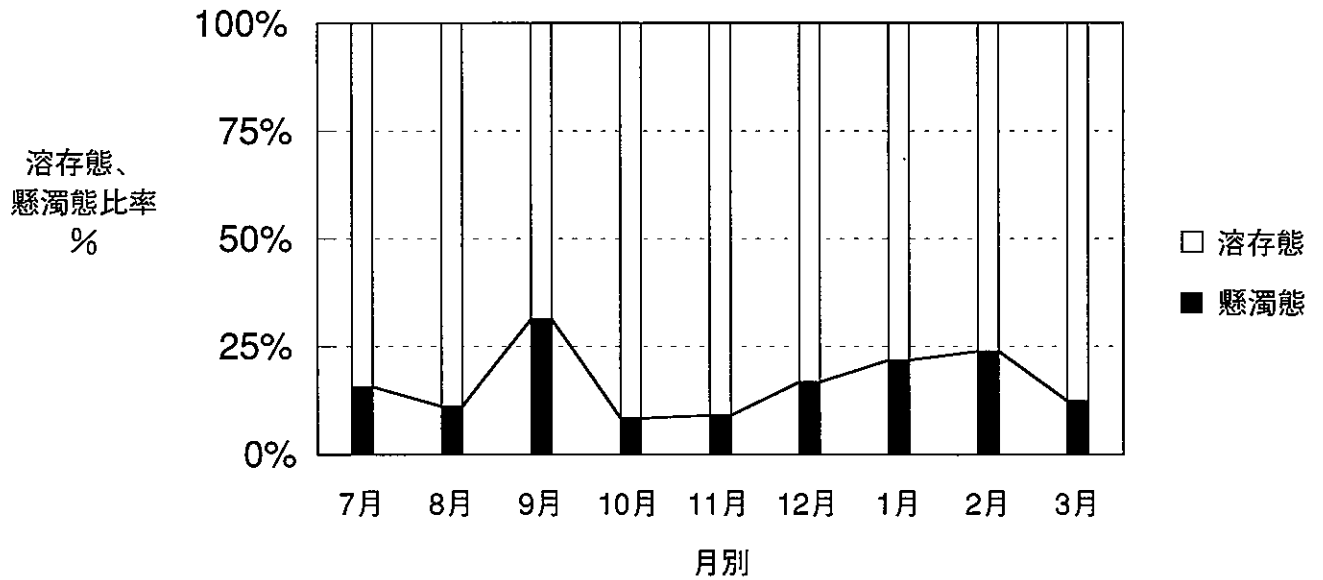


図5 No.4地点におけるNP溶存態と懸濁態比率

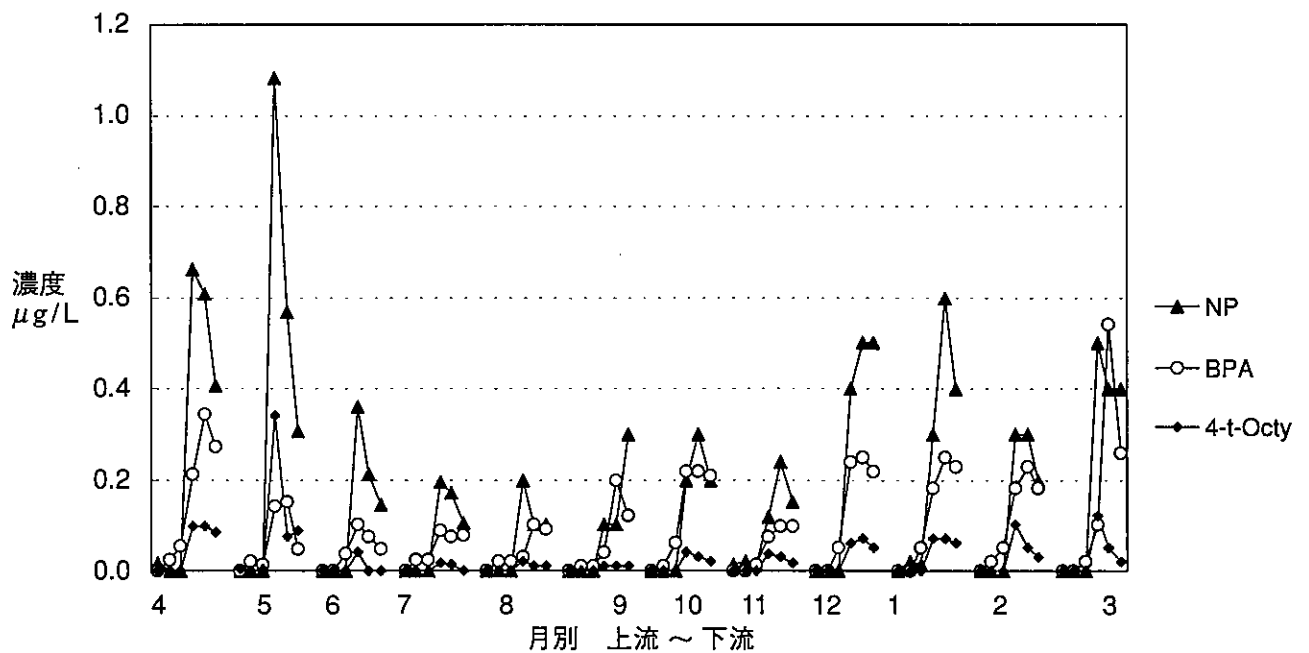


図6 4-t-Octyl, NP及びBPAの濃度変化

両者の相関係数は0.83(n=72)であった。

No.3とNo.4の間で濃度の急な立ち上がりが起こることがあったので、この間に補足地点を設けて測定した。補足地点では漸増傾向を示したが、特定の発生源を示すものではなかった。

No.4からNo.6の1年間の濃度変化を物質ごとに図7～図9に示した。アルキルフェノール等は春から初夏にかけて濃度が高くなり、夏から秋にかけて低下し、冬にはまた高くなった。

図10にNo.5での4-t-Octyl, NP及びBPA濃度の割合の変化を示したが、9月と3月にBPAが主要な成分となった。

5. 流入負荷

流入負荷の原因が主に流域住民の生活活動によるものとして、流域人口と濃度及び流入負荷量の関係を検討した。大和川合流点付近のアルキルフェノール等の年平均濃度と平均流量77,400m³/日²⁾から求めた飛鳥川の大和川本川への流入負荷量は、4-t-Octylが2.3g/日、NPが23.2g/日、BPAが11.6g/日となった。BPAについては、流域人口とBPA流入量負荷の間に次の直線関係のあることが報告³⁾されている。

$$Y=0.1306X + 0.0364$$

[Y:BPA流入負荷量(g/日), X:流域人口(千人)]

この回帰式より算出したBPA負荷量は11.5g/日となり、ほぼ同じような値になった。

6. 二次支川影響

No.4とNo.5の間で二次支川からの流入があり、流入前後の濃度比較を行った。その結果、4-t-Octylでは二次支川の影響は見られなかったが、図11、12に示したようにNPとBPAでは測定した二次支川の濃度が飛鳥川より高く、この二次支川との合流後に飛鳥川での濃度上昇が見られた。

7. 地点間人口の影響

各調査地点間の流域人口を1km²単位で算出し、各物質毎に各地点での年平均濃度とともに図13～図15に示した。No.1からNo.4まで地点間流域人口は急増傾向を見せたが、No.5及びNo.6では、周辺が農用地であることからかなり低下した。これと各物質濃度の傾向を比較すると、4-t-Octyl濃度の変動は地点間流域人口の変動とよく似た傾向を示し、No.4で最大となり、No.5、No.6で濃度の低下が見られた。これはNPについても同じような傾向であった。一方、BPA濃度の変動はNo.5で最大となり、No.6で濃度が低下するという異なった挙動を示した。

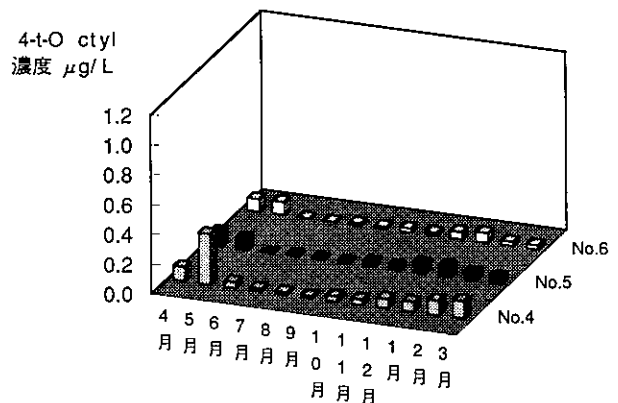


図7 No.4～No.6地点における4-t-Octyl濃度

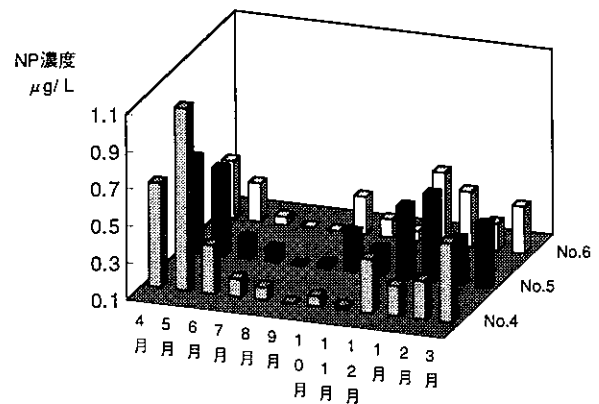


図8 No.4～No.6地点におけるNP濃度

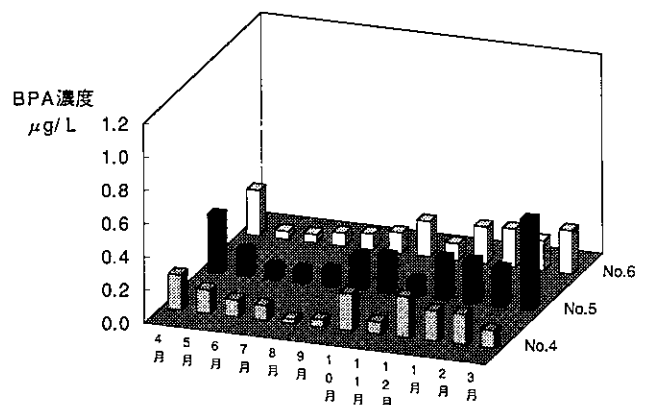


図9 No.4～No.6地点におけるBPA濃度

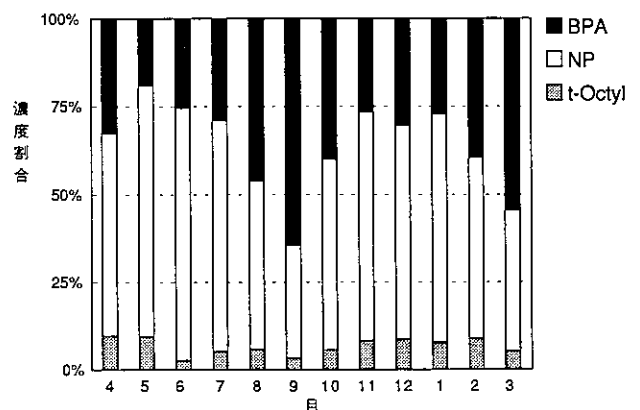


図10 No.5地点における4-t-Octyl, NP, BPA濃度割合の変化

考 察

本報で調査対象とした4-t-Octyl, 4-n-Octyl, NP及びBPAは内分泌攪乱作用が疑われている物質で、既にNPについては平成13年8月、4-オクチルフェノールについては平成14年6月に環境省によって作用が確認されたのは周知のとおりである。

4-オクチルフェノールは工業用及び業務用洗剤の原料として、NPはこれらに加えて石油系製品の酸化防止剤やフェノール樹脂、殺虫剤にも使われている。また、BPAはポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂の原料である。このほか塩化ビニル樹脂の安定剤、酸化防止剤や感熱紙の顕色剤にも使用されている。このようにこれらの物質は、我々の身の回りに生活資材として広範囲に存在している。

著者らは生態系等への影響という観点から、万葉の昔から人間活動と密接な関係にあったといわれている飛鳥川において、これら4物質を1年間調査した。

調査の結果、NPについては環境省の発表のようにオ

スのメダカをメス化させる最小濃度(11.6 $\mu\text{g/L}$)を超えた例はなく、また各測定地点の年平均濃度は、影響がないとされる0.608 $\mu\text{g/L}$ を下回っていた。4-t-OctylについてはNPと類似した挙動を示したが、濃度は1桁低かった。また、BPAについては一般河川水に見られる程度であった。4-t-Octyl及びNPは、非イオン界面活性剤アルキルフェノールエトキシレートの間生成物であり、全国のアルキルフェノールエトキシレートの生産量のうち、ノニルフェノールエトキシレートが約80%を占め、残りの大半がオクチルフェノールエトキシレートである⁴⁾。今回の測定で4-t-Octyl及びNP両方とも検出した場合の4-t-Octyl濃度のNP濃度に対する比率は平均で約16% (3%~33%) となり、この生産量の違いを反映しているものと考えられる。

アルキルフェノール等の季節的な変化では、春から初夏にかけて濃度が高くなり、夏から秋にかけて低下し、冬にはまた高くなる傾向が見られた。これには水量の増減による希釈効果の有無や、水温変化に伴う生

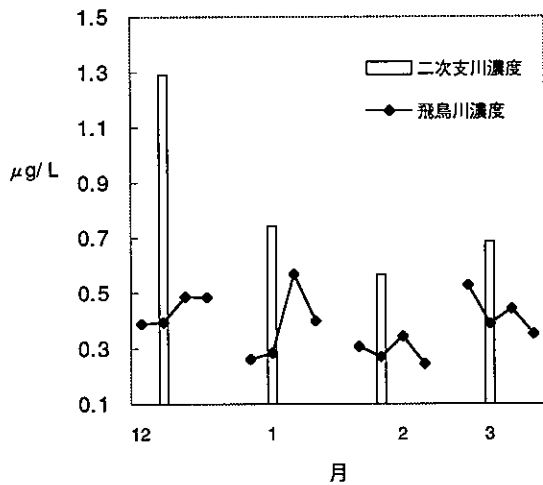


図11 NP濃度に及ぼす飛鳥川と二次支川の影響(12月~3月)

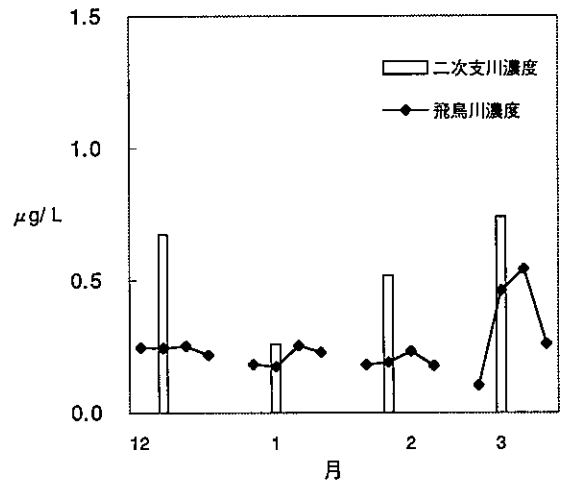


図12 BPA濃度に及ぼす飛鳥川と二次支川の影響(12月~3月)

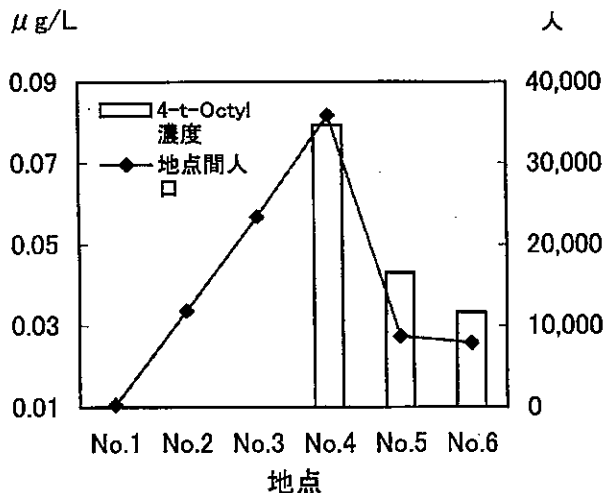


図13 4-t-Octylの年平均濃度と地点間流域人口

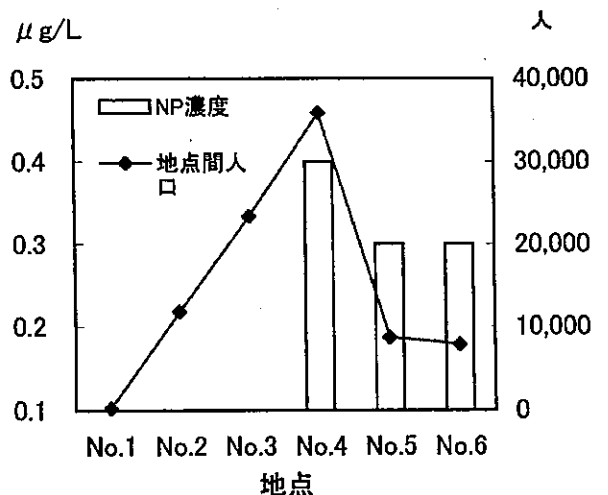


図14 NPの年平均濃度と地点間流域人口

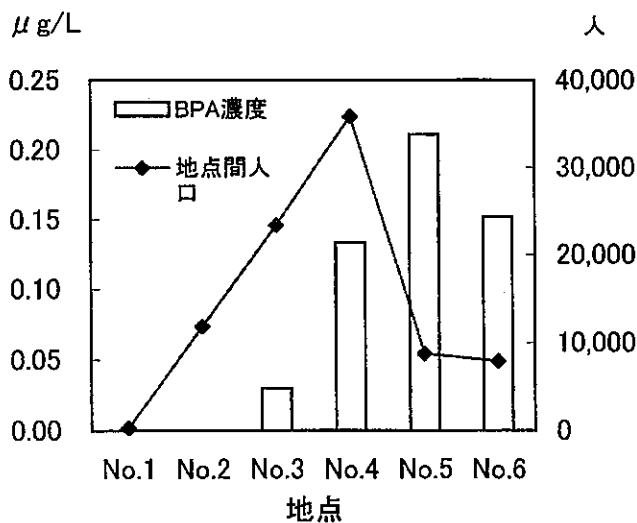


図15 BPAの年平均濃度と地点間流域人口

物分解が関与していると考えられる。水量は天候の影響に加えて、季節的に飛鳥川では各所に堰が設けられており、流量の減少や取水の影響も受けていたようである。

検出されたアルキルフェノール等は、環境中での分解等を考慮すれば、検出された量以上が環境中に放出されていることになり、特定の発生源の存在あるいは、広範囲に使用されている関連製品からの溶出や分解が考えられる。

二次支川からの影響では、図11、12に示したようにNPとBPA濃度が合流後に高くなっており、水量の測定を行っていないので断定はできないが、この二次支川流入水の影響を受けていたと思われる。この二次支川は、やや市街地をはずれたところを流れているので、流域人口の影響よりも特定の発生源の存在による可能性も考えられる。

流域人口との関係では、図13～図15に示すように各調査地点間の流域人口のピークと4-t-Octyl及びNPの年間平均濃度のピークが一致することから、市街地の流域人口の影響が大きいことが明らかになった。図14のNo.5及びNo.6でNP濃度は低下傾向を示したが、図13の4-t-Octylほどではなく、No.4以降の流入水の影響も受けていたと考えられる。図15のBPAでは、No.5で最大となっており、No.4以降の流入水の影響が

大きいと思われる。ただし、NPとBPAの間には分解時間に差があり、BPAは分解が遅いこと⁵⁾も考慮する必要がある。

BPAについて、流域人口と流入量負荷の間の回帰式と、平均流量と年平均濃度から求めた負荷量が同じような値であったことから、飛鳥川の場合も流域住民の生活活動が負荷の大きな原因の一つと裏付けられる。飛鳥川以外の支川についても、この方法によれば流域住民の生活活動を主とした年平均BPA濃度の予測が可能となる。なお、今回は検討しなかったが、個々の人為的活動による負荷量から積み上げたデータと、この回帰式との関連を調べることも必要かと思われる。

まとめ

- (1) 生態系等への影響という観点から飛鳥川において4-t-Octyl, 4-n-Octyl, NP及びBPAを調査した。
- (2) 4-t-OctylとNPの濃度は季節の変動、懸濁態と溶存態の存在割合などよく似た傾向を示し、BPA濃度は一般河川水に見られる程度であった。4-n-Octylは検出されなかった。
- (3) 4-t-Octyl, NP及びBPA濃度の季節的な変動が見られ、水量の増減、生物分解作用等の影響が考えられた。
- (4) アルキルフェノール類及びBPAの河川水中濃度は、流域人口の影響を受けており、特に人口密集地域の影響が大きく、また一部の二次支川からの影響も受けていた。

文 献

- 1) 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(1998), 環境庁水質保全局水質管理課
- 2) 大和川水系流量調査業務報告書(1998), (株)ユニチカ環境技術センター
- 3) 橋田哲郎, 他: 石川県保健環境センター年報, 38, 97-104(2001)
- 4) 磯部友彦, 他: 水環境学会誌, 21, 13-18(1998)
- 5) 第9回環境化学討論会講演要旨集, 316-317(2000), 日本環境化学会

飛鳥川の水質調査 ―イオン成分等の変動について―

兔本文昭・桐山秀樹・荒堀康史・伊吹幸代・中山義博・北田善三

Water Quality in Asuka River - Variation of Ions and other Items -

Fumiaki UEMOTO・Hideki KIRIYAMA・Yasushi ARAHORI・Sachiyo IBUKI・
Yoshihiro NAKAYAMA and Yoshimi KITADA

平成13年度の飛鳥川の水質について汚濁とイオン成分の関係を調べるために調査を行ったところ次のような結果であった。①水質項目間の相関係数からは $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{NO}_2^- - \text{COD}$ グループ内での強い正の相関関係、 NO_3^- と他の水質項目との負の相関傾向、pHとDO%の強い正の相関関係が見られた。②飛鳥川の上流部は清浄な水質であったが、都市部からは急激な汚濁が見られた。③利水等のための堰によって水が滞留し、水質が悪化する傾向が見られた。

緒言

古代へのロマンを秘めた奈良県明日香村では、飛鳥京の発掘によって都を取り巻く水路、排水機能を持つと推定される苑池、亀型石像物等の発見に見られるように水の都としての姿が徐々に浮かび上がってきており、先人達の英知と努力が偲ばれる。こういった中で古代から現在までの歴史を脈々と流れを絶やすことなく見守ってきたのが飛鳥川であり、万葉集にも数多く詠われ、日本人の心の源流となっている。

飛鳥川は明日香村を流下し、都市部や田園地帯等を経て大和川に合流する全長約二十数kmの小河川で、上流部は清浄な水質であるが、都市部を流下するにつれて汚れていくことは否めない。そこで平成6年11月に、飛鳥川をモデル地区に選定し、県及び流域関係市町村(橿原市・川西町・三宅町・田原本町・明日香村)が一体となって、生活排水対策に取り組むため飛鳥川流域生活排水対策推進会議が設立され、地域住民の水質保全意識の高揚を図るとともに、各種対策を実施することにより「水遊びのできる川づくり」を目指して活動が行われている¹⁾。

著者らは水の都、飛鳥の清浄な印象を維持することは財産になるという観点に立って、水質改善に向けた方策を見いだすため、平成13年度に飛鳥川の水質の現況調査を行った。本報ではイオン成分を取り上げ、水質汚濁等との関係を考察したので報告する。

方法

1. 調査期間及び調査地点

平成13年4月から平成14年3月まで、図1に示し

た8地点を対象に、No1～No6は4月から毎月1回、補足1と補足2は9月から毎月1回調査を行った。

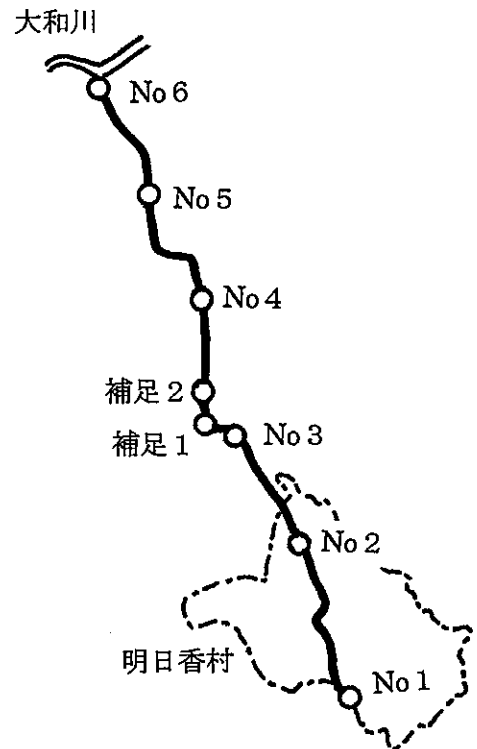


図1 調査地点

2. 水質項目

イオン成分として Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} (いずれも孔径 $1.2\mu\text{m}$ のミル[®]フィルターでろ過後、イオンクロマトグラフ法で測定)を、汚濁指標としてCOD、pH、DO(いずれもJIS K0102に準じて測定)を取り上げた。なお、DOはDO%[純水の飽和

表1 水質項目間の相関係数

pH	pH																		
DO	0.695	DO																	
DO%	0.904	0.626	DO%																
COD	0.081	-0.121	0.202	COD															
Cl ⁻	-0.033	-0.093	0.089	0.862	Cl ⁻														
NO ₂ ⁻	-0.090	-0.138	0.070	0.828	0.861	NO ₂ ⁻													
NO ₃ ⁻	-0.298	0.027	-0.367	-0.431	-0.296	-0.312	NO ₃ ⁻												
NH ₄ ⁺	-0.279	-0.074	-0.223	0.567	0.638	0.569	-0.095	NH ₄ ⁺											
SO ₄ ²⁻	0.008	0.072	0.176	0.440	0.614	0.608	0.011	0.414	SO ₄ ²⁻										
Na ⁺	-0.043	-0.073	0.057	0.834	0.982	0.849	-0.274	0.649	0.620	Na ⁺									
K ⁺	-0.144	-0.248	0.007	0.890	0.930	0.880	-0.322	0.654	0.660	0.918	K ⁺								
Mg ²⁺	0.127	0.321	0.160	0.178	0.380	0.329	0.086	0.287	0.740	0.434	0.378	Mg ²⁺							
Ca ²⁺	0.133	0.207	0.230	0.401	0.554	0.530	-0.124	0.390	0.847	0.588	0.591	0.935	Ca ²⁺						

全データ数 N=86

相関係数が0.8以上のもの

DOに対する河川水のDOの百分率（採水時の水温補正のみ）]でも表した。

結果

1. 水質項目間の相関

表1に算出した水質項目間の相関係数を示した。この結果よりNa⁺-K⁺-Cl⁻-NO₂⁻-CODのグループ内で0.8以上、Ca²⁺-Mg²⁺-SO₄²⁻のグループ内で0.7以上のいずれも強い正の相関が見られた。NO₃⁻は他の項目との相関係数がほとんど負であった。pHはDO%と0.9の強い正の相関を示した。

2. 水質項目の地点別経月変化

(1) Na⁺-Cl⁻-CODの変化

Na⁺-Cl⁻-CODの地点別経月変化を図2に示した。No1からNo6の各地点のプロットは平成13年4月から平成14年3月までを、補足1と補足2のプロットは平成13年9月から平成14年3月を表している。以下のその他の水質項目の地点別経月変化も同様に表した。

CODの月別では地点No4からNo6での5月、7月の濃度上昇が顕著で、冬季では2月に高い傾向が見られた。地点別ではNo1から補足1まで漸増傾向であったのが、補足2、No4で顕著に濃度が上昇していた。No3からNo4（補足地点を含めて）の9月から3月までの変動パターンを比較すると、補足1と補足2に差異が見られた。

Na⁺とCl⁻はよく一致した変動を示し、さらにCODともよく似た挙動であったが、月別の濃度変動幅は大きくなっていった。

(2) Ca²⁺-SO₄²⁻-CODの変化

Ca²⁺-SO₄²⁻-CODの地点別経月変化を図3に示した。Ca²⁺とSO₄²⁻はよく似た変動を示したが、Ca²⁺-

SO₄²⁻とCODはNa⁺-Cl⁻がCODと関連したような変動パターンであったのに比べると不明瞭であった。月別では、No1から補足2でNa⁺-Cl⁻と同様な濃度の変動パターンであったが、No4~No6では濃度の変動幅が小さくなっていた。地点別では、Na⁺-Cl⁻で見られた地点による明確な差異は、No1を除いては見られなかった。

(3) NO₃⁻-NO₂⁻-NH₄⁺の変化

NO₃⁻-NO₂⁻-NH₄⁺の地点別経月変化を図4に示した。NO₃⁻については5月、7月に濃度低下が顕著であったが、地点による明確な差異は見られなかった。NO₂⁻とNH₄⁺については補足2からの濃度上昇が見られ、2月のNH₄⁺が際立っていた。

(4) pH-DO%の変化

pH-DO%の地点別経月変化を図5に示した。pHとDO%の変動パターンはよく一致し、強い正の相関が見られた。月別では5月と7月に際立った上昇が見られた。地点別では9月から3月までを比較した場合、補足1が他の地点に比べて高い傾向にあった。

3. 河川距離を考慮した水質変化

飛鳥川上流部のNo1を起点として各調査地点までの河川距離を考慮した各水質項目の変化を図6に示した。なお、河川距離は地図上から求め、地点ごとの各水質項目はすべての地点のデータが揃っていた9月から3月までの算術平均値で表した。

Na⁺-Cl⁻-CODの変化からは、補足1とNo4の間で濃度の急上昇が見られ、これに対応してNO₃⁻-NO₂⁻-NH₄⁺の変化ではNO₂⁻-NH₄⁺の急増、NO₃⁻の減少となって現れた。Ca²⁺-SO₄²⁻の変化では、No1からNo4の間で濃度の急上昇が見られた。pH-DO%の変化では、DO%を10分の1スケールで表示しpHと

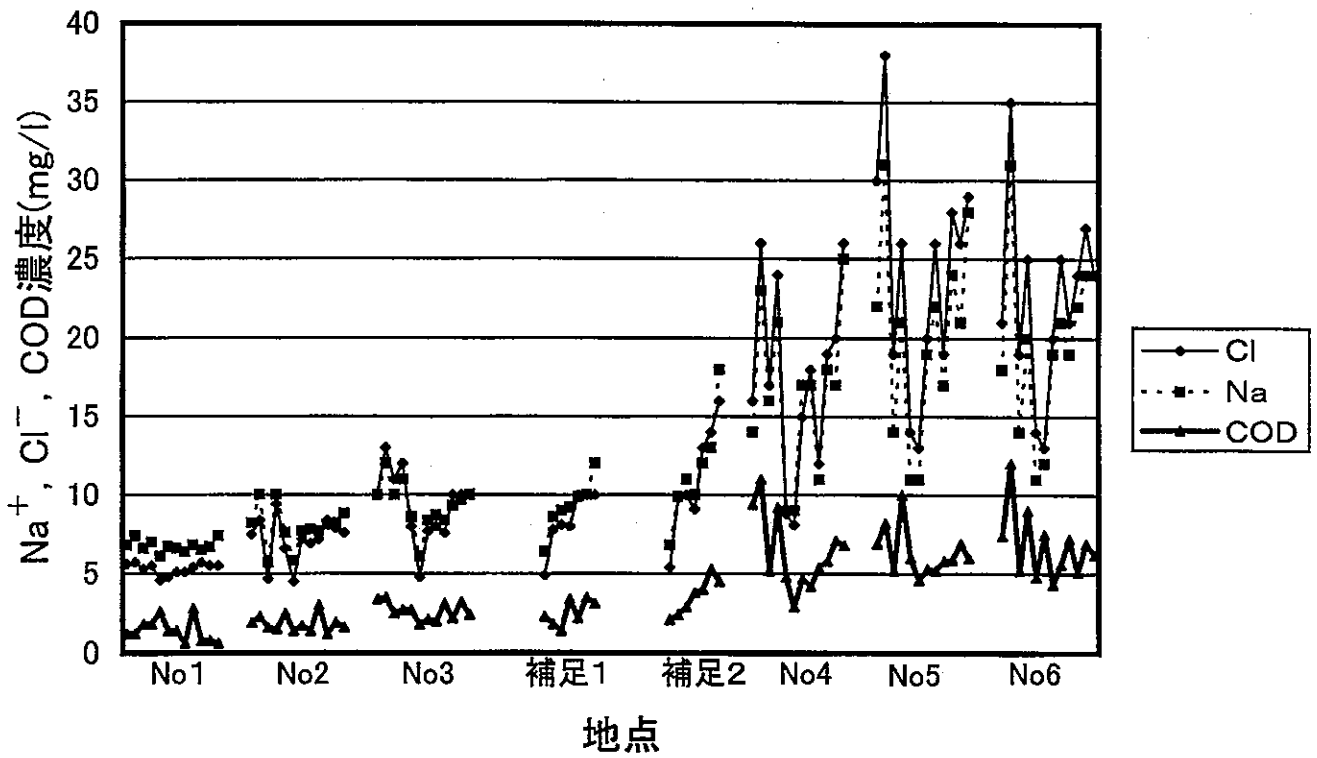


図2 Na^+ , Cl^- , CODの地点別経月変化

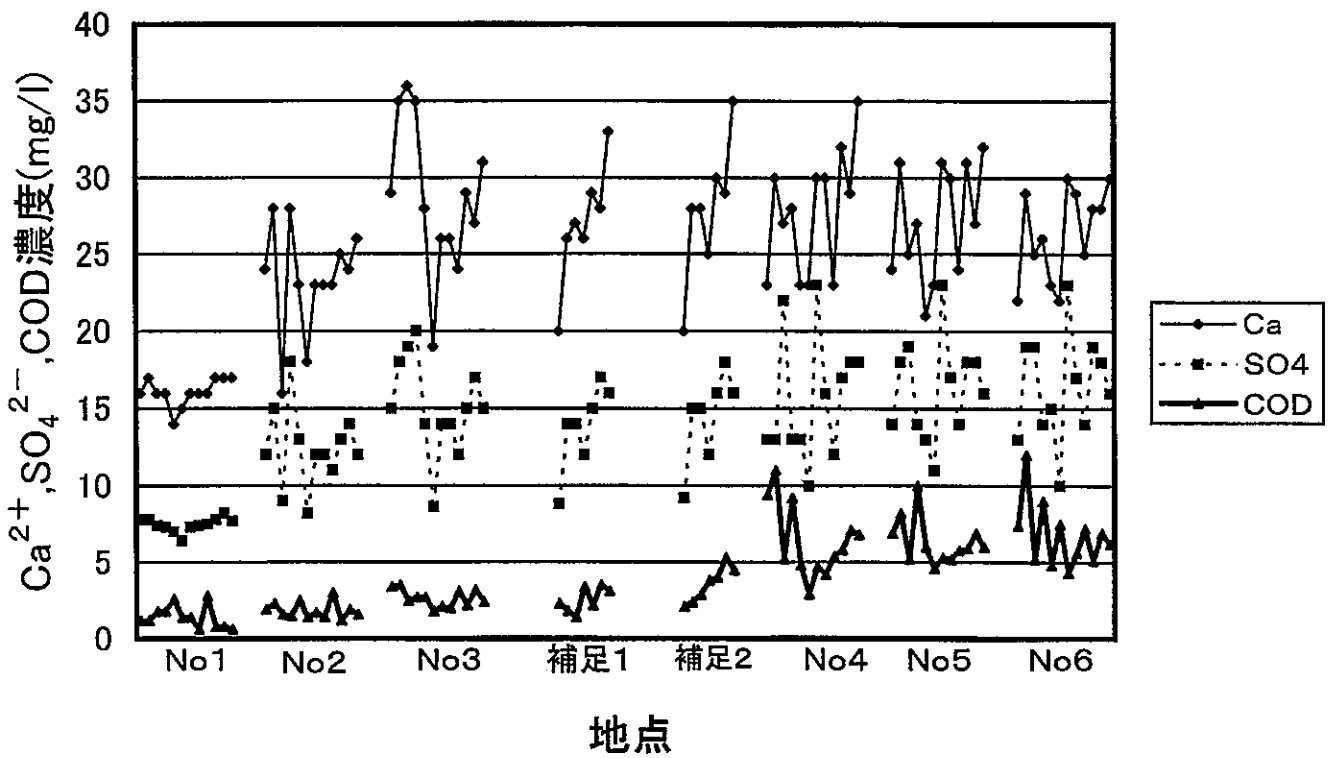


図3 Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CODの地点別経月変化

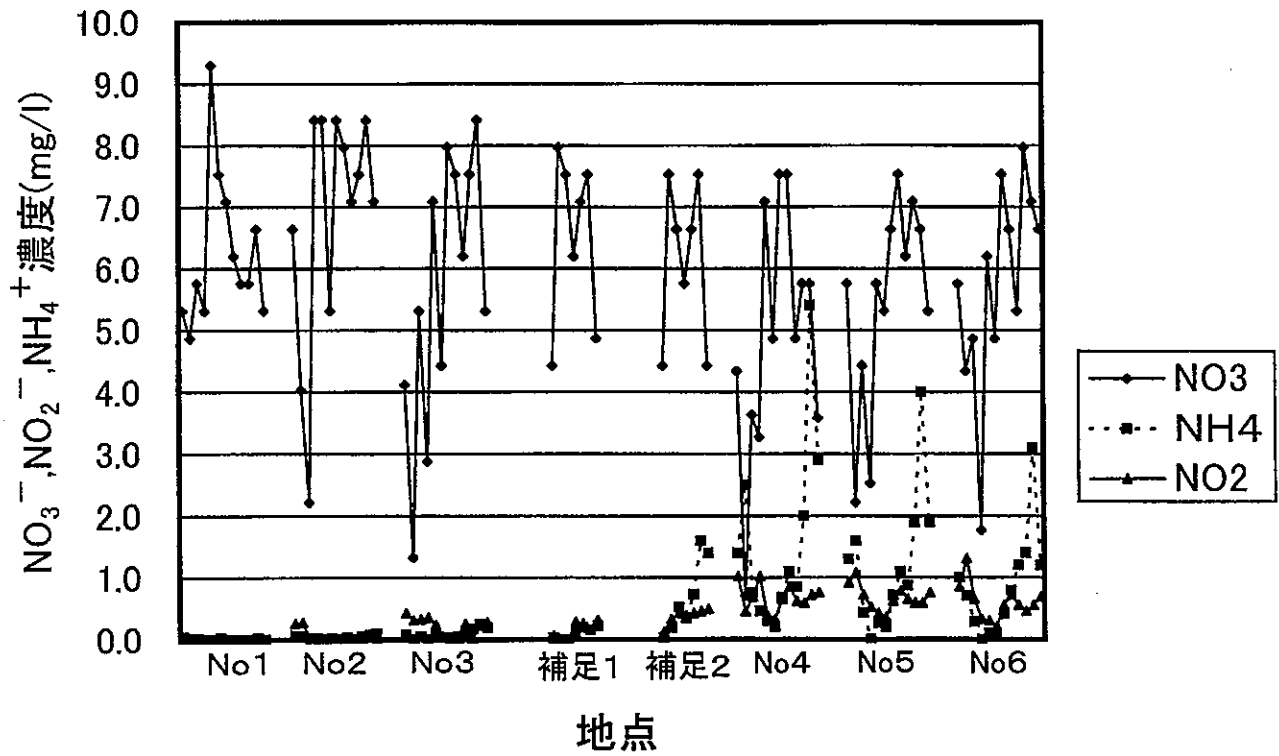


図4 NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ の地点別経月変化

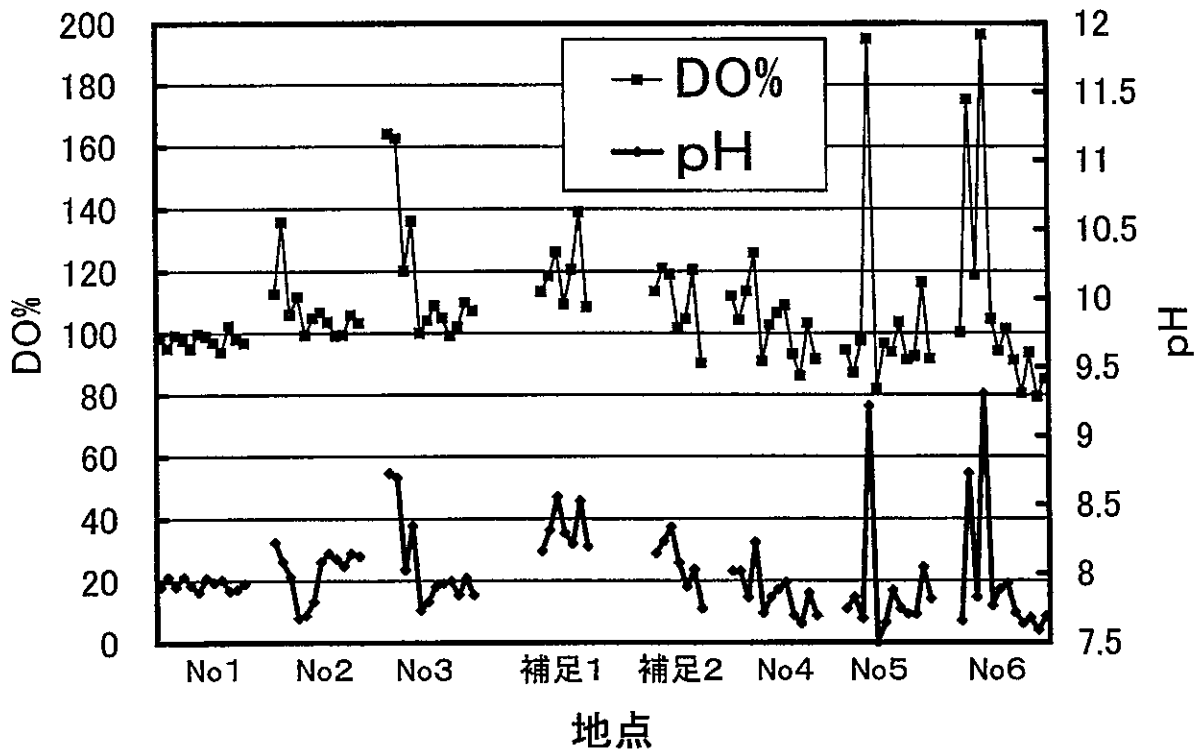


図5 pH と DO% の地点別経月変化

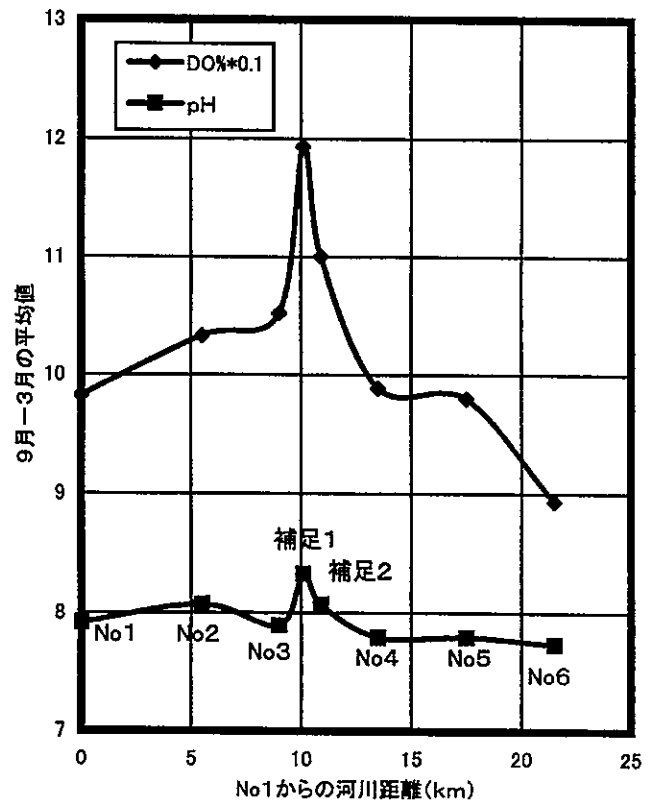
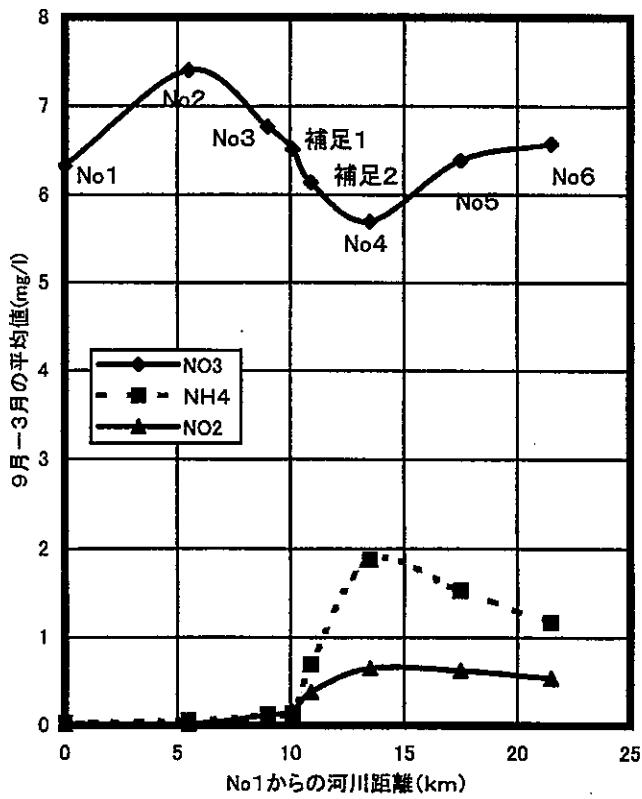
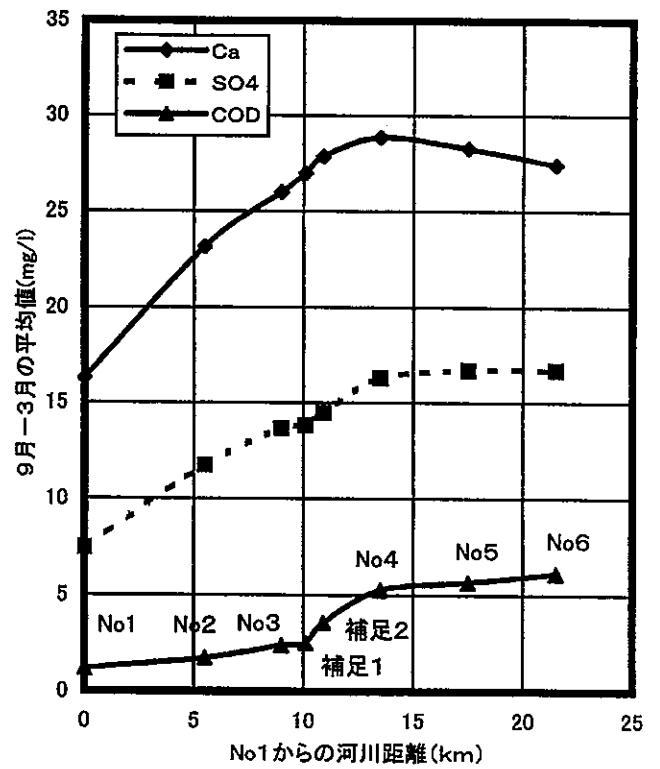
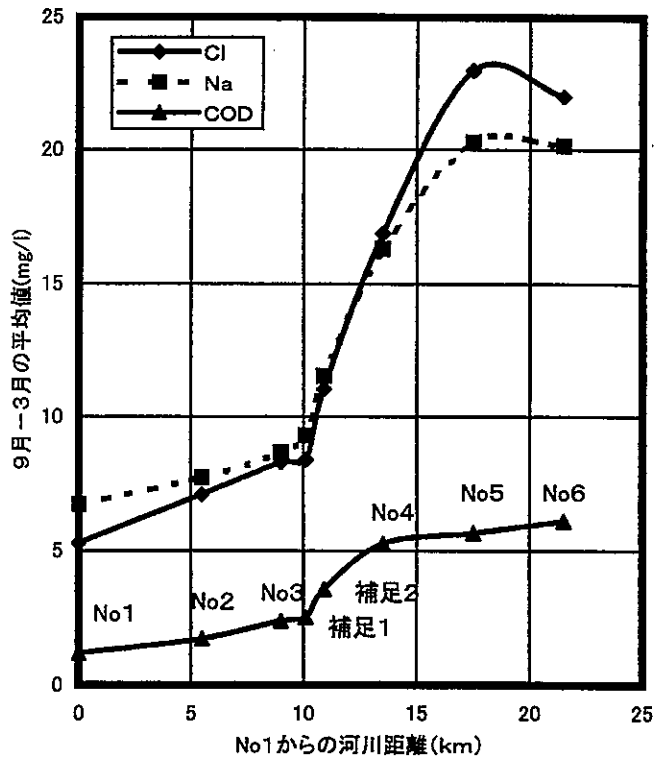


図6 No.1を起点とした河川距離による水質項目の変化

比較したところ、補足1でpHとDO%が突出していた。

考 察

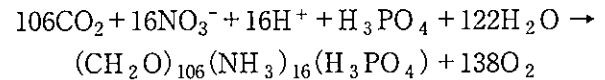
飛鳥川の上流部は万葉集のイメージのように清浄な水質であるが、都市部を流下するにつれて水質が悪化しているのは確かである。そこで飛鳥川を万葉集のイメージのような清浄な河川に変えることは子孫への義務であり、またそれが財産になると考え、水質改善に向けた方策を見いだすために平成13年度に飛鳥川の水質調査を実施した。

本報で取り上げた水質項目は、イオン成分とCOD、pH、DOで、これは湖沼等での評価を意識したものである。すなわち本河川では利水等のために各所に堰が設けられ、川の流れが滞り気味で溜池状態²⁾がたびたび見られたからである。

水質項目間の相関係数を表1に示したところ、CODと強い正の相関を持つ水質項目は $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{NO}_2^-$ であり、これらのイオン成分間でも強い正の相関を示し、水質汚濁に関与した項目と考えられる。これに対し $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ は、このグループ間では強い正の相関関係であったが、CODとは正の相関傾向を示すに留まった。 NH_4^+ は $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{NO}_2^- - \text{COD}$ グループと相関係数0.6前後の正の相関傾向を示したのに対して、 NO_3^- は他の水質項目との相関係数が負を示す場合が多く、特にCODとは-0.4の相関係数であった。pHとDOが相関係数0.69であったのに対して、DO%は0.90の強い正の相関を示した。これは既報³⁾の通り、DO%が水温による影響を補正している結果による。よって本報では図からの評価を明確にするためにDO%を用いた。

地点による水質変化を見るために、No1を起点として各調査地点までの河川距離と水質項目との関係を調べたところ、図6より補足1とNo4の間で $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{COD}$ の濃度の急上昇が見られた。さらに詳細な変化を図2のCODの変化で見ると、9月～3月のデータの変動パターンから、No3と補足1はよく似た変化をしていたが、補足2はパターンが崩れて濃度が上昇し、それがNo4に影響しているように思われる。この付近の地点間距離は、No3～補足1が1.1km、補足1～補足2が0.8km、補足2～No4が2.6kmで、補足1～補足2の短い距離の中でCODの負荷が見られた。これは汚水の流入による負荷と考えられる。これに対応するように図6の $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2^- - \text{NH}_4^+$ でも補足1とNo4の間での NO_2^- と NH_4^+ の急上昇が見られ、図4の2月の補足2とNo4の間では NH_4^+ 負荷が顕著であった。しかしまだ、これらの原因を特定するには至っていない。

月別による水質変化で特徴的だったのは、No4～No6で5月と7月にCOD濃度が高くなることであった。利水等による堰止めで水が滞留気味だったことが影響していると考えられ、これには藻類等のプランクトンによる光合成の関与も推定される⁴⁾。すなわち光合成は次式で表され、



左辺では NO_3^- が減少し、水がアルカリ性に傾き、右辺では有機物と酸素が生成される⁵⁾。この理論式のとおりではないが、図2ではCOD(有機物)の増加、図4では NO_3^- の著しい減少、図5ではpHとDO%が突出しており、これらは光合成の影響を裏付けるものと考えられる。pHとDO%に関して補足1が他の地点よりも高く、光合成の影響が考えられたが、上述したような関係があまり見られず、他の要因を考慮した調査も必要かと考える。

以上のとおり、飛鳥川では最上流部のNo1は清浄な水質であるが、流下するにつれて徐々に汚濁が進行する傾向が見られ、都市部の数kmの範囲から汚濁が顕著になっていた。流入汚水による影響や、利水等のための堰止めによる水の滞留がもたらす水質悪化の傾向を把握することが今後の検討課題と考える。

結 論

1. 水質項目間の相関を調べたところ、次のような結果であった。
 - (1) $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{NO}_2^-$ はグループ内で強い正の相関を示し、CODとの相関が強かった。
 - (2) $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ はグループ内で強い正の相関を示したが、CODとの相関はそれほど強くなかった。
 - (3) NO_3^- は他の水質項目との相関係数が負を示す傾向にあり、特にCODと顕著であった。
 - (4) pHとDO%は強い正の相関を示した。
2. 飛鳥川の上流部は清浄な水質であったが、都市部からの急激な汚濁が見られた。
3. 利水等の目的のための堰によって水が滞留し、光合成によって有機物が生成されたりして水質が悪化する傾向が見られた。

なお、本報の概要は第16回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部「支部研究会」(2002年、大阪府)にて報告した。

文 献

- 1) 檀原市：環境の概要（平成13年度版），12-29
- 2) ため池の自然談話会編：“身近な水辺 ため池の自然学入門”，（1994），合同出版
- 3) 兎本文昭：奈良県衛生研究所年報，35，77-81（2001）
- 4) 村上和仁 他：全国公害研究会誌，23（4），47-55（1998）
- 5) 環境庁企画調整局環境研究技術課編：“平成9年度環境保全研究成果集（Ⅲ）”，p.12-p.21

高速液体クロマトグラフィーによるゴルフ場使用農薬の一斉分析について

伊吹幸代・兎本文昭・北田善三

Simultaneous Determination of the Agricultural Chemicals from Golf Course
by High Performance Liquid Chromatography

Sachiyo IBUKI · Fumiaki UMOTO and Yoshimi KITADA

平成13年12月に新たに指針値が設定された4農薬を含むゴルフ場使用農薬10項目について、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による同時分析法を検討した。カラムとしてポリマー系のRS-Pak DE-413を、移動相としてリン酸でpH3.3に調整した30mMリン酸水素カリウム溶液540mlにアセトニトリル460mlを加えたものを用いたとき、10項目は良好に分離した。ゴルフ場排水に対する10 μ g/L添加時の平均回収率及び変動係数は、72.7-107.0%及び4.3-10.6%と良好な結果が得られた。

緒言

平成13年12月に「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」の改定が行われ、新たにアゾキシストロビン等10農薬について指針値が設定され、同時に分析法も修正された¹⁾。この中で、HPLCによる同時分析項目が、従来の5項目に新たに4項目が追加され9項目となった。しかし、告示法¹⁾ではアシュラムがカラムに十分に保持されず共存物質の妨害を受けやすく、しかも1分析に約1時間を要するなどの問題点がある。また、この9項目には含まれていないチオジカルブは、告示法では加水分解誘導体化GC/MS法が採用されているが、活性炭を用いた固相抽出HPLC法も報告²⁾されていることから、今回、この9項目にチオジカルブを加えた10項目についてHPLCによる同時分析法の検討を行ったので報告する。

方法

1. 試薬等

(1) 試薬

アシュラム、アゾキシストロビン、オキシシン銅、シデュロン、チウラム、チオジカルブ、トリクロピル、ハロスルフロンメチル、フラザスルフロン、メコプロップは和光純薬工業社製残留農薬試験用を、アセトニトリルは和光純薬工業社製HPLC用を、その他の試薬は市販特級品を用いた。

(2) 標準液

農薬標準液は、各標準品をアセトニトリルに溶解し、1000mg/L標準原液(ただし、ハロスルフロンメチルに

ついては500mg/L標準原液、オキシシン銅についてはメタノールに溶解し100mg/L標準原液)を調製し、それらを適宜混合希釈して用いた。

(3) HPLC 移動相

30mMリン酸二水素一カリウム溶液にリン酸を加えpH3.3に調整した緩衝液(30mM KH₂PO₄ pH3.3)540mlにアセトニトリル460mlを加えたものを用いた。

(4) 固相抽出カートリッジ

GL-Pak PLS-2(6cc 270mg, GL Science社製)をあらかじめアセトニトリル6ml、次いで水6mlでコンディショニングしたものを用いた。

2. HPLC 条件

(1) 装置

HPLC: Waters社製 LC Module 1, 検出器: Waters社製 996 Photodiode Array(PDA)

表1 各農薬の定量波長

	波長 (nm)
Asulam	270
Thiodicarb	235
Oxin-Cu	240
Triclopyr	295
Mecoprop	230
Flazasulfuron	240
Thiram	270
Siduron	240
Halosulfuronmethyl	245
Azoxystrobin	235

(2) 測定条件

ガードカラム：Waters Golf-Pak HR, 分析カラム：Shodex RS-Pak DE-413(4.6 × 150mm), カラム温度：40℃, 流速：0.8ml/min, 注入量：40 μl, 検出：表1に示す波長を用いた。

3. 試験溶液の調製

試料500mlに10w/v%EDTA・2Na水溶液10mlを加え、硝酸でpH3.5に調整した後、固相抽出カートリッジに負荷した。このカートリッジを遠心分離(2,000 rpm, 15min)にて脱水後、アセトニトリル3mlで溶出し、溶出液を窒素吹きつけにより0.5mlまで濃縮した後、緩衝液(30mM KH₂PO₄ pH3.3)を加えて1mlに定容し、メンブランフィルター(0.2 μm)でろ過したものを試験溶液とした。

結果および考察

1. HPLC 分析条件の検討

(1) 移動相に関する検討

カラムとして、ODS系のInertsil ODS-3V(5 μm, 4.6 × 150mm)とポリマー系のRS-Pak DE-413を用い、各成分の分離条件を検討した。ODS系カラムでは、アシュラムの実保持容量が0.9ml(無保持容量の算出には硝酸ナトリウムを用いた³⁾)と十分に保持されず、実試料中の共存物質ピークとの分離が困難であったため、ポリマー系カラムで分離条件の検討を行った。なお、RS-Pak DE-413がグラジエント溶出に不向きなため、以下の条件検討にはDE-413と性質を同じくするDE-613(6.0 × 150mm)を用いた。

まず、移動相緩衝液のpHと各ピークの分離について検討した。その結果、pH4以上ではオキシシン銅のピーク形状がブロードになり、図1に示したようにpH3~4では、pHをあげることによりチウラムとフラザスルフロンとの分離はよくなるが、ハロスルフロンメチル、オキシシン銅がそれぞれ他のピークと重なってきた。そのため、移動相のpHは3.3とした。

また、緩衝液の塩濃度と各ピークの分離について検討した結果、塩濃度を上げることによりオキシシン銅のピーク形状がシャープになり、図2に示したようにメコプロップとトリクロピル、フラザスルフロンとチウラム、ハロスルフロンメチルとアゾキストロビンの分離も良好となった。30mM以上に上げて大きな差異が認められないことから、塩濃度を30mMとした。

次に、アセトニトリルの濃度を検討した。緩衝液とアセトニトリルの混合比と保持容量との関係を図3に示したが、アセトニトリル含量を増すと、フラザスルフロンとチウラムの分離が良くなるが、逆にシデュロ

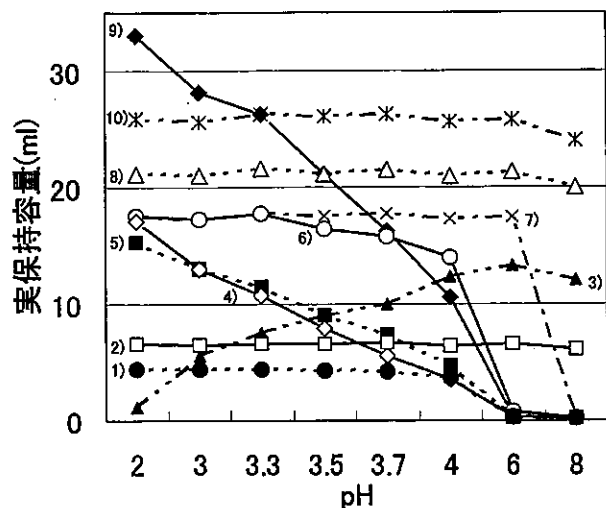


図1 緩衝液のpHによる保持容量の変化

- 1) Asulam 2) Thiodicarb 3) Oxin-Cu 4) Triclopyr
5) Mecoprop 6) Flazasulfuron 7) Thiram 8) Siduron
9) Halosulfuronmethyl 10) Azoxystrobin

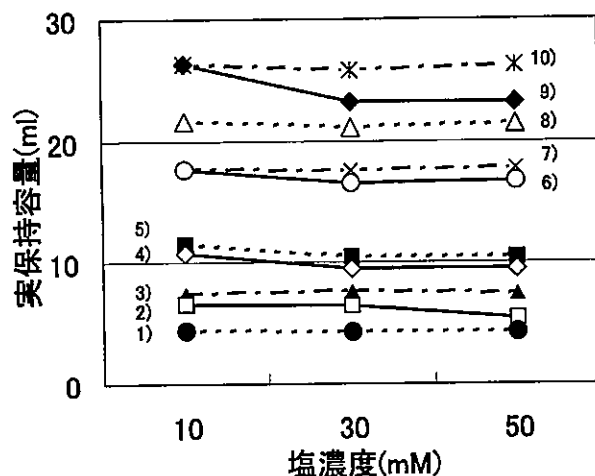


図2 緩衝液の塩濃度による保持容量の変化

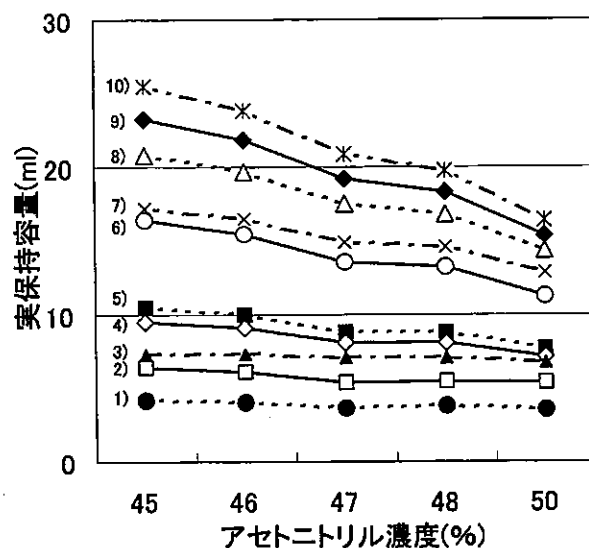


図3 アセトニトリル濃度による保持容量の変化

ン、ハロスルフロンメチル、アゾキシストロビンのピークが重なってくるため、緩衝液とアセトニトリルとの容量混合比を54:46とした。

(2) 妨害ピークの検討

上記条件でゴルフ場排水を分析したところ、最初に溶出するアシュラムのピークが、共存物質のピークの裾と大きく重なった。そこで、共存物質とアシュラムの分離を目的に移動相へのEDTA・イオンペア試薬の添加、カラムスイッチング及びグラジエント溶出を検討した。

まず、EDTAの添加では、オキシシン銅の保持は高まったがアシュラムについては変化が認められなかった。次に、アシュラムの保持を目的としてイオンペア試薬の添加を試みた。イオンペア試薬としては、アシュラムが塩基性基を有することからそのカウンターイオンとなるペンタンスルホン酸、オクタンスルホン酸及びドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を用いた。その結果、いずれのイオンペア試薬もアシュラムの保持には影響しなかった。

次に、カラムスイッチングによるアシュラムと実試料中の共存物質ピークの見分け条件を検討した。プレカラムとしてガードカラムを用い、移動相流速を0.1ml/minとし、アシュラム溶出の直前にカラムスイッチングを行い、妨害の除去を試みた。しかし、カラムスイッチングによる妨害ピークの除去効果は認められなかった。

また、グラジエント溶出についても検討したが、アセトニトリル含量の低い条件から分析を開始すると、オキシシン銅のピークがブロードになり、同時分析には適さなかった。

これらのことから、アシュラムと共存物質とのこれ以上の分離については今後の課題とし、アイソクラティック分析とすることにした。なお、カラムはアイソクラティックに対応したDE-413を用いた。

(3) 試料へのEDTA添加の影響

EDTAはチウラムと金属との錯体形成を妨げるマスク剤としての効果が期待されることから⁴⁾、蒸留水に農薬混合標準液を添加した溶液(10 µg/L)についてEDTAの添加による影響を調べた結果を表2に示した。無添加の場合回収率が25.3-96.1%(n=5、変動係数3.0-12.5%)であったが、10w/v%EDTA・2Na水溶液10mlを添加することにより60.3-101.2%(2.2-7.1%)となり、回収率、変動係数とも改善された。

図4に標準液及びゴルフ場排水に標準液を添加した試料のクロマトグラムを示したが、10項目を25分以内で分析することが可能であった。また、図5に各農薬

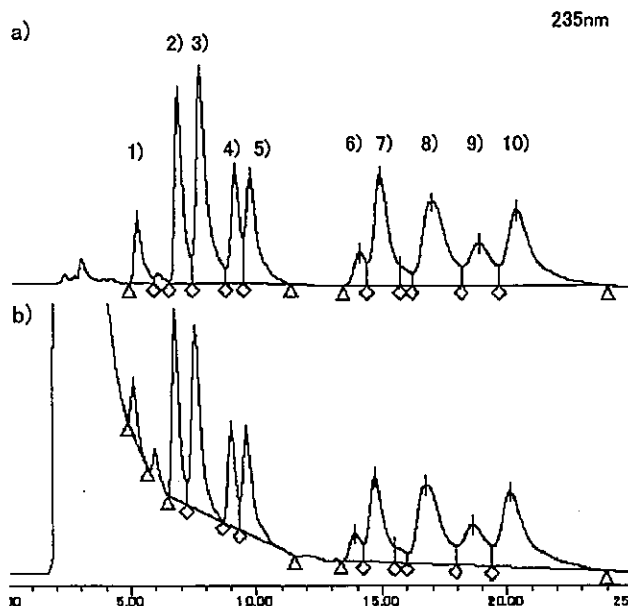


図4 標準液および標準添加ゴルフ場排水のクロマトグラム

a) 2mg/L 標準液

b) 10 µg/Lゴルフ場排水からの回収試料

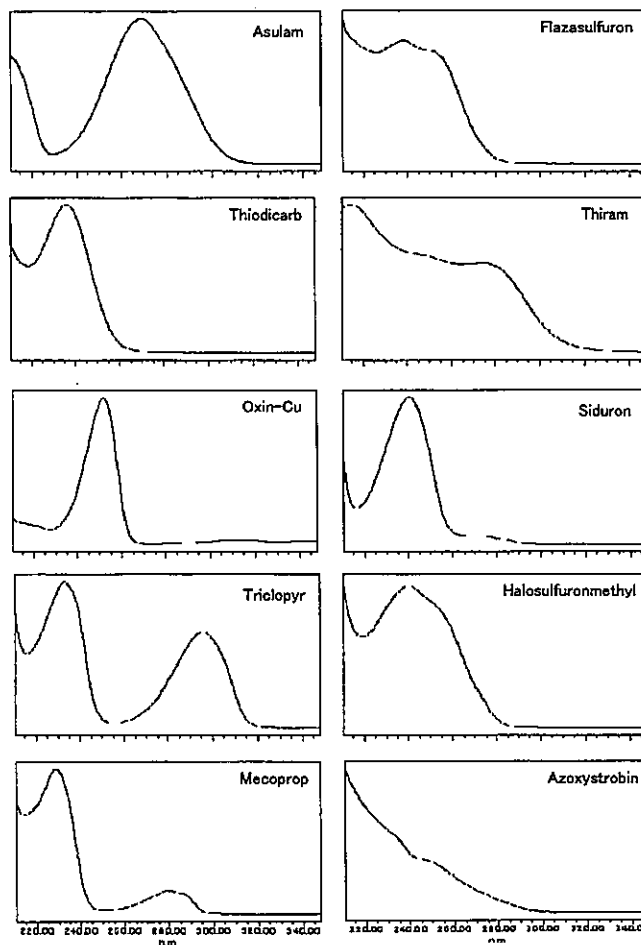


図5 各農薬標準液のスペクトル

表2 各農薬の蒸留水への添加回収試験

(n=5)

	EDTA 無添加		EDTA 添加	
	回収率(%)	変動係数(%)	回収率(%)	変動係数(%)
Asulam	73.6	3.1	86.0	4.1
Thiodicarb	96.1	3.8	99.6	2.2
Oxin-Cu	25.3	3.7	66.8	7.1
Triclopyr	95.6	3.1	98.9	2.4
Mecoprop	97.7	4.5	97.3	5.8
Flazasulfuron	53.6	12.5	60.3	8.9
Thiram	77.1	3.0	88.3	2.4
Siduron	95.6	3.4	97.3	2.2
Halosulfuronmethyl	94.3	4.2	98.6	2.8
Azoxystrobin	94.7	5.3	101.2	2.3

表3 各農薬のゴルフ場排水への添加回収試験

(n=5)

	2 µg/L		10 µg/L	
	回収率(%)	変動係数(%)	回収率(%)	変動係数(%)
Asulam	67.2	2.7	73.9	4.3
Thiodicarb	77.8	2.9	92.2	5.5
Oxin-Cu	104.4	4.6	106.6	7.6
Triclopyr	89.3	3.2	100.5	5.3
Mecoprop	72.4	5.4	100.1	5.4
Flazasulfuron	74.8	5.2	72.7	10.6
Thiram	74.3	10.2	88.7	6.1
Siduron	95.8	7.1	103.9	4.9
Halosulfuronmethyl	92.9	9.1	93.6	5.6
Azoxystrobin	113.6	9.8	107.0	7.2

標準液の吸収スペクトルを示した。

2. 添加回収試験

ゴルフ場排水500mlに農薬混合標準液(1mg/L, 5mg/L)1mlを添加した試料(2 µg/L, 10 µg/L)からの添加回収試験の結果を表3に示した。2 µg/L溶液では回収率67.2-113.6%(n=5, 変動係数2.7-10.2%), 10 µg/L溶液では72.7-107.0%(4.3-10.6%)であった。

今回、同時分析に加えたチオジカルブは加水分解を受けやすく⁵⁾、告示法では、加水分解しチオアセトヒドキサム酸メチル(メソミルオキシム)としGCで測定する方法が採用されている。今回チオジカルブを含む10成分の一斉分析法を開発したが、チオジカルブの実試料における分析は今後の検討課題である。

結 論

ゴルフ場使用農薬10項目についてHPLCによる同時分析条件を検討した。その結果、カラムとしてポリマー系のRS-Pak DE-413を、移動相としてリン酸でpH3.3に調整した30mMリン酸水素カリウム溶液540mlにア

セトニトリル460mlを加えたものを用いたとき、10項目は25分以内で良好に分離した。また、試料へのEDTAの添加により、回収率、変動係数とも改善した。ゴルフ場排水に対する10 µg/L添加時の平均回収率は72.7-107.0%と良好な結果が得られた。

文 献

- 1) 環境庁水質保全局長通知:「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」の改定について、平成13年12月28日 環水土第234号
- 2) CHEN Yan-jun, LU Ying-hua, LIU Jun, et al.: *J. Environ. Sci.*, 12, 98-102(2000)
- 3) M. J. M. Wells, C. R. Clark: *Anal. Chem.*, 53, 1341-1345(1981)
- 4) 上水試験方法 2001年版, 418-420(2001), 日本水道協会
- 5) 上路雅子, 小林裕子, 中村幸二:2002年版 残留農薬分析法, 487-489(2001), ソフトサイエンス社

エトフェンプロックスの固相抽出による分析法の検討

伊吹幸代・兎本文昭・北田善三

Analysis of Etofenprox by Using Solid Phase Extraction

Sachiyo IBUKI・Fumiaki UMOTO and Yoshimi KITADA

エトフェンプロックス(EP)の固相抽出について検討した。添加回収試験においてEPの非常に強い疎水性による採水容器への吸着が回収率の低下に影響していた。固相抽出カートリッジの種類の違いによる差がほとんど認められなかったことから、固相抽出カートリッジとしてGL-Pak PLS-2を、固相からの溶出にアセトニトリル10mlを用いたところ、ゴルフ場排水に添加した10 µg/L溶液で回収率40%、変動係数5.7%であった。

緒言

平成13年12月に「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」の改定が行われ、新たに10農薬について指針値が設定され、分析法の修正も行われた¹⁾。追加された10農薬のうち、5農薬については同時分析法ではなく、個別分析法が示された。この中で、EPについてはヘキサンによる液-液抽出、GC/MSまたはHPLC/UV(225nm)法が示されたが、選択性の高いHPLC/蛍光法も報告されている²⁾。

また、抽出段階においてEPのようにオクタノール水分配係数の大きい(7.05³⁾)物質に対しては、固相抽出時、試料にメタノールを添加することにより固相からの溶出を容易にする場合もある^{4),5)}。実際、Nakamuraら²⁾はEPの固相抽出時に試料水に40v/v%のメタノールを添加することにより、固相からの完全な溶離が可能であったと報告している。しかし、この方法は有機溶媒を大量に使用するため、クリーンアナリシスとはいえず、さらに分析者の健康上も好ましくない。

そこで、著者らは使用溶媒量を減らし、かつ他の農薬成分との同時抽出が可能な方法について検討したので報告する。

方法

1. 試薬等

(1) 試薬

EP標準品は和光純薬工業社製残留農薬試験用を、アセトニトリルはHPLC用を、その他の試薬は残留農薬試験用または特級品をそれぞれ用いた。

(2) EP標準液

標準品をアセトニトリルに溶解し、1000mg/L標準原液を調製し、適宜希釈して用いた。

(3) 固相抽出カートリッジ

Bond Elut C1, C8, C18 (3cc 500mg, Varian社製)、GL-Pak PLS-2 (6cc 270mg, GL Science社製)の4種類を、あらかじめアセトニトリル6ml、次いで水6mlでコンディショニングしたものを用いた。

2. HPLC条件

(1) 装置

HPLC; Waters社製510型Pump, Column Heater Module, Temperature Control Module, インジェクター; WISP 712, 検出器; 470 Scanning Fluorescence Detector

(2) 測定条件

ガードカラム; Waters Golf-Pak HR, 分析カラム; ShodexRS-Pak DE-613, カラム温度; 40℃, 移動相; アセトニトリル:水(8:2), 流速; 1.0ml/min, 注入量; 40 µl, 励起波長; 277nm, 測定波長; 298nm

3. 試験溶液の調製

(1) 固相抽出

試料を固相抽出カートリッジに負荷し、遠心分離(2,000rpm, 15min)にて脱水し、アセトニトリル10mlで溶出した。これを40℃水浴上ロータリーエバポレーターで濃縮した後アセトニトリルで1mlに定容、必要に応じてメンブランフィルター(0.2 µm)でろ過したものを試験溶液とした。

(2) ヘキサン抽出

試料200mlを分液ロートに採取し、塩化ナトリウム10gを添加、n-ヘキサン100mlで2回抽出した。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウム20gで30分間脱水後、40℃水浴上ロータリーエバポレーターで濃縮、アセトニトリル2mlに溶解したものを試験溶液とした。

結果および考察

1. 固相の種類に関する検討

C1, C8, C18, PLS-2の4種類の固相抽出カートリッジに10mg/L EP溶液0.1mlを直接負荷し、3. 試験溶液の調製に従い試験溶液を調製した。さらに、ジクロロメタン5mlで溶出し、同様に試験溶液を調製した。二つの試験溶液中のEP濃度を測定した結果を図1に示したが、C1, C8カートリッジではジクロロメタンを用いることによりほぼ100%の溶出が可能であった。

次に同じ4種類のカートリッジを用い、1mg/L EP溶液1mlと蒸留水100mlをガラス製ビーカー中で混合した溶液全量をカートリッジに負荷し、試験溶液を調製した。さらに、ジクロロメタン5mlで溶出し同様に試験溶液を調製した。結果を図2に示したが、図1の結果とは異なり、どのカートリッジにおいても回収率の低下がみられた。

カートリッジへの直接の添加では回収されたが、ガラス容器で調製した水溶液からは十分回収されなかったことから、実験に用いた器具等への吸着の可能性が考えられた。そこで、次にガラス、ポリエチレンテレフタレート(PET)ボトル、紙パックの3種類の容器について器壁への吸着を検討した。

2. 器壁への吸着に関する検討

3種類の容器に蒸留水200mlを入れ、10mg/L EP溶液0.2mlを添加し、一晚放置した試料を3. 試料溶液の調製に従いヘキサン抽出し、試験溶液を調製した。さらに器壁をアセトニトリル10mlで洗浄し、ロータリーエバポレーターで濃縮、アセトニトリルで1mlに定容し、器壁吸着分の試験溶液とした。結果を図3に示したが、ガラス容器で8%、PETボトルでは61%が器壁から回収され、ヘキサン抽出分と合わせるとそれぞれ91%、95%が回収され、器壁等への吸着が固相抽出時の添加回収率の低下の原因であることが明らかになった。また、紙パックでは器壁分11%、水相分16%とほとんど回収されず、今回用いたアセトニトリルによる器壁洗浄法では回収できなかった。

Nakamuraら²⁾は、試料水に40v/v%のメタノールを添加することにより、固相からのEPの完全な溶離が可能と報告しているが、今回の結果からメタノールを加えることによって固相への吸着力を弱める効果とともに器壁への吸着を抑える相乗効果のあることが示唆された。

3. 添加回収試験

固相の種類に関する検討の結果、カートリッジ間に顕著な違いがなかったことから、使用するカートリッジとしては、EPだけでなく、他の農業成分との同時抽

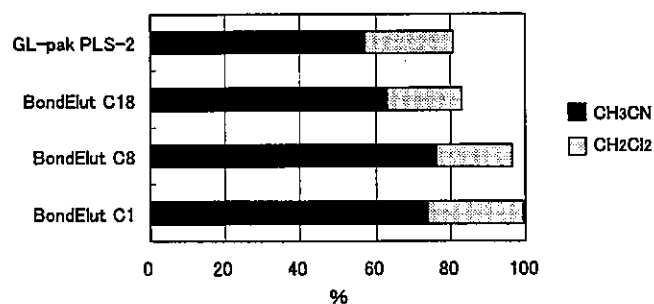


図1 固相別の溶出量

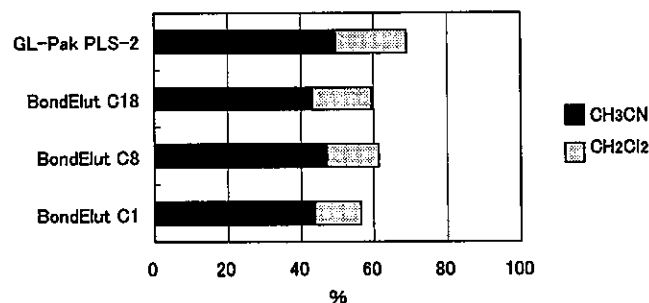


図2 固相別添加回収率

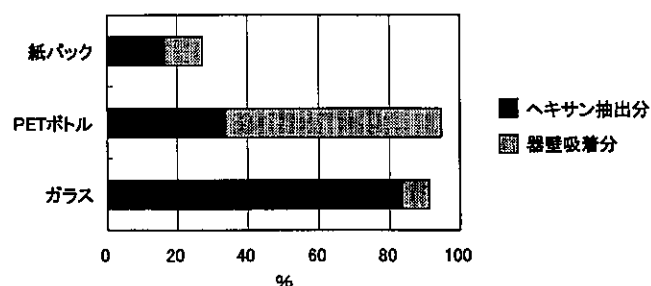


図3 容器の材質による器壁等への吸着

表1 添加回収試験

(n=5)

	ヘキサン抽出		固相抽出	
	回収率(%)	変動係数(%)	回収率(%)	変動係数(%)
蒸留水	97.3	2.3	44.5	2.6
ゴルフ場排水	90.0	2.8	40.4	5.7

出を目指すこととし、ゴルフ場使用農薬の一斉分析法に準拠し、PLS-2を用いて添加回収試験を行った。なお、対照としてヘキサン抽出も行った。すなわち、10 $\mu\text{g/L}$ になるようEP溶液を蒸留水またはゴルフ場排水に添加したものを試料とし、固相抽出には試料500ml、ヘキサン抽出には試料200mlを用いた。

その結果、表1に示したようにヘキサン抽出の回収率が90.0-97.3%に対し、固相抽出では40.4-44.5%と低い。変動係数がゴルフ場排水で5.7%と比較的安定しており、定量限界を上げることによりスクリーニングとしての使用が可能であると考えられる。

結 論

EPの固相抽出について検討したところ、EPの強い疎水性により採水容器への吸着が回収率低下の原因であることが明らかになった。しかし、固相抽出カートリッジとしてGL-Pak PLS-2を、溶出溶媒としてアセトニトリル10mlを用いることにより、回収率40%、変

動係数5.7%という結果を得られたことから、今回開発した方法がスクリーニング法として使用可能であると考えられる。

文 献

- 1) 環境庁水質保全局長通知:「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」の改定について、平成13年12月28日 環水土第234号
- 2) M. Nakamura, T. Igarashi, S. Yamada, et al.: *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367, 658-660(2000)
- 3) 金澤 純編, 農薬の環境特性と毒性データ集, 150(1996), 合同出版
- 4) M. J. M. Wells, D. D. Riemer and M. C. Wells-Knecht: *J. Chromatogr. A.*, 659, 337-348(1994)
- 5) M. Nakamura, M. Nakamura and S. Yamada: *Analyt.* 121, 469-475(1996)

奈良県におけるダム湖の酸性化調査

松本光弘・浅野勝佳・氏家英司・北田善三

Investigation of Acidification of Dam Lakes in Nara Prefecture

Mitsuhiro MATSUMOTO・Katsuyoshi ASANO・Eiji UJIKE and Yoshimi KITADA

平成8年度から平成12年度までの5年間にわたり、奈良県内のダム湖4ヶ所（津風呂ダム湖、大迫ダム湖、池原ダム湖、坂本ダム湖）で酸性化のモニタリング調査を行った。その結果、ダム湖の酸性化は見られなかったが、各ダム湖の導電率と緩衝能を示すアルカリ度より判断して、池原ダム湖と坂本ダム湖について酸性化の影響を受けやすいと考えられる。

緒言

近年、北米、北欧において酸性雨により湖沼水等が酸性化し、生態系に影響を及ぼし、国際的な社会問題となっている。スウェーデンでは85,000ある湖の内4分の1は酸性化しており、4,500の湖では魚が消滅し、1,800の湖では生物が生存できないほど酸性化が進んでいる。カナダでは4,000の湖が酸性化し、鮭の姿が見られなくなった河川もある^{1)・2)}。また、アメリカでもニューヨーク州のアジロンダック山脈周辺で約2,000の湖沼が酸性化している³⁾。このような湖沼のアルカリ度、導電率（以下、E.C.と略）は小さく、これらは酸性雨の影響を受けやすい（感受性が高い）陸水と考えられる。

一方、わが国においても、北米、北欧と同程度の酸性雨が観測されているが、現在のところ湖沼等陸水への影響は現れていないとされている。奈良県においても昭和58年～59年にpH3.7～6.9、平均4.7と他府県と同様に酸性雨が降っていることが確認され⁴⁾、このまま酸性雨が降り続いた場合、陸水への影響が危惧されている。このため、平成2年9月に奈良県酸性雨問題検討会が設置され、酸性雨による県内の湖沼等陸水への影響の有無について、平成3年度から平成7年度の5年間にわたり第1次酸性雨総合モニタリング調査が実施された⁵⁾。更に、平成8年度から平成12年度の5年間にわたり第2次酸性雨総合モニタリング調査が実施され、その結果をとりまとめたので報告する。

調査方法

1. 調査地点の概要

調査は次の4地点で行った。

(1) 津風呂ダム湖：有効貯水量（以下、有効貯水量

を略）24,600千・m³

(2) 大迫ダム湖：26,700千・m³

(3) 池原ダム湖：220,000千・m³

(4) 坂本ダム湖：68,000千・m³

なお、調査地点を図-1に示す。

2. 調査期間

(1) 平成8、9年度

津風呂ダム湖、大迫ダム湖、池原ダム湖、坂本ダム湖 について年4回（5月、8月、11月、2月）

(2) 平成10～12年度

津風呂ダム湖、大迫ダム湖について年4回（5月、8月、11月、2月）、池原ダム湖、坂本ダム湖について年2回（5月、11月）

3. 調査項目と分析方法

pH：ガラス電極法、E.C.：導電率計法、アルカリ度：滴定法、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻：イオンクロマトグラフ法、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺：原子吸光法、NH₄⁺：蒸留-インドフェノール法、Al：ICP発光法、気温、水温

結果および考察

1. ダム湖の水質

表-1から表-4に各ダム湖の水質測定結果を示すと共に、表-5に各ダム湖の水質測定結果の年平均値を示した。また、図-2～図-4に各ダム湖のpH、導電率およびアルカリ度の年平均値の経年変化を、図-5～図-7に各ダム湖の主要なイオン成分であるSO₄²⁻濃度およびCa²⁺濃度とSO₄²⁻/Ca²⁺濃度比の経年変化を示した。

pHは津風呂ダム湖で7.0～9.0（平均値7.8）、大迫ダム湖で7.1～8.9（7.9）、池原ダム湖で6.9～7.8（7.3）、

坂本ダム湖で6.6～7.7 (7.1) であり、平均値を見れば坂本ダム湖が最も低く、池原ダム湖、津風呂ダム湖、大迫ダム湖の順に高くなっていたが、酸性化は認められなかった。pHの年平均値の5年間の経年変化では、4つのダム湖ともほぼ同じであった。

E.C.は津風呂ダム湖で9.3～13.6mS/m (平均値11.9 m S/m)、大迫ダム湖で5.8～13.0 (8.2)、池原ダム湖で2.2～4.2 (3.3)、坂本ダム湖で1.8～3.0 (2.5) であり、平均値を見れば坂本ダム湖が最も小さく、池原ダム湖、大迫ダム湖、津風呂ダム湖の順に高くなっている。酸性化の影響を受けやすい目安としてE.C.が5.0mS/m以下とされているが、この基準では池原ダム湖と坂本ダム湖は影響を受けやすいと考えられる。E.C.の年平均値の5年間の経年変化では、津風呂ダム湖がやや低下しているが、その他のダム湖ではほぼ同じであった。

アルカリ度は津風呂ダム湖で0.56～0.78meq/L (平均値0.68meq/L)、大迫ダム湖で0.38～0.86 (0.57)、池原ダム湖で0.11～0.27 (0.20)、坂本ダム湖で0.08～0.15 (0.12) であり、平均値を見ればE.C.と同様に坂本ダム

湖が最も小さく、池原ダム湖、大迫ダム湖、津風呂ダム湖の順に高くなっている。津風呂ダム湖と大迫ダム湖は酸性化に対して緩衝能を充分保持しており酸性化する可能性は少ないと思われるが、池原ダム湖、坂本ダム湖についてはアルカリ度が小さいため、酸性雨の影響を受けやすいと思われ、今後、継続して注視する必要がある。アルカリ度の年平均値の5年間の経年変化では、津風呂ダム湖がやや低下しているが、その他のダム湖ではほぼ同じであった。なお、図-8、図-9にアルカリ度とE.C.との関係、アルカリ度とpHとの関係を示した。この結果アルカリ度とE.C.には明らかな相関関係が認められるが、アルカリ度とpHには相関関係が認められなかった。

SO₄²⁻濃度は津風呂ダム湖で13.2～18.7mg/L (平均値15.3mg/L)、大迫ダム湖で3.7～6.3 (5.3)、池原ダム湖で2.2～3.8 (3.0)、坂本ダム湖で1.7～3.6 (2.7) であり、平均値を見れば坂本ダム湖が最も小さく、池原ダム湖、大迫ダム湖、津風呂ダム湖の順に高くなっており、SO₄²⁻濃度の年平均値の5年間の経年変化では、大迫ダム湖がほぼ同じであったが、その他のダム湖で

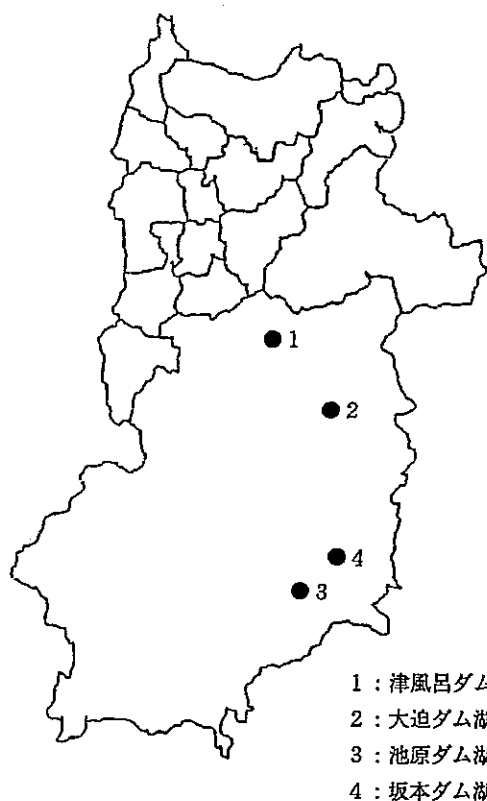


図-1 調査地点



は低下していた。

Ca²⁺濃度は津風呂ダム湖で10.9～16.1mg/L(平均値13.3mg/L),大迫ダム湖で5.7～15.0(10.3),池原ダム湖で1.6～4.5(3.3),坂本ダム湖で1.1～2.5(1.9)であり,平均値を見れば坂本ダム湖が最も小さく,池原ダム湖,大迫ダム湖,津風呂ダム湖の順に高くなっており, Ca²⁺濃度の年平均値の5年間の経年変化では,すべてのダム湖でわずかではあるが低下していた。

SO₄²⁻/Ca²⁺濃度比は津風呂ダム湖で0.97～1.37(平均値1.16),大迫ダム湖で0.39～0.66(0.52),池原ダム湖で0.68～1.48(0.96),坂本ダム湖で1.09～2.00(1.45)であり,平均値を見れば坂本ダム湖が最も大きく,津

風呂ダム湖,池原ダム湖,大迫ダム湖の順に小さくなっていた。また,SO₄²⁻/Ca²⁺当量濃度比は津風呂ダム湖で0.40～0.57(平均値0.48),大迫ダム湖で0.16～0.28(0.22),池原ダム湖で0.28～0.62(0.40),坂本ダム湖で0.45～0.83(0.60)であることより,当量濃度でCa²⁺の方がSO₄²⁻よりも多かった。SO₄²⁻/Ca²⁺濃度比の年平均値の5年間の経年変化は,津風呂ダム湖ではわずかに増加,大迫ダム湖では同じ,池原ダム湖,坂本ダム湖では減少していた。

2. アルカリ度に影響を与える因子

ダム湖のアルカリ度に影響を与える因子を明らかにするために,4つのダム湖で測定した項目(ただし,

表-1 津風呂ダム湖のイオン成分等の経年変化

年度	季節	pH	E.C	アルカリ度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	ΣA/ΣC	Eo/Ec	気温	水温
			mS/m	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	°C
平成8年	春	7.5	13.6	0.78	16.7	1.1	-	5.7	<0.1	-	6.4	<0.1	1.3	16.1	2.9	<0.1	0.96	0.89	27	23
	夏	8.7	13.3	0.71	18.7	0.5	-	5.5	<0.1	-	5.4	<0.1	1.4	13.8	3.1	<0.1	1.04	0.92	29	28
	秋	7.6	13.1	0.73	15.8	1.2	-	5.1	<0.1	-	5.6	<0.1	1.6	14.7	3.3	<0.1	0.95	0.91	15	15
	冬	7.3	12.0	0.76	17.0	1.1	-	6.2	<0.1	-	6.7	<0.1	1.7	15.0	3.3	<0.1	0.96	0.78	8	8
平成9年	春	7.7	12.0	0.66	17.2	1.2	-	5.5	<0.1	-	5.4	<0.1	1.2	13.3	3.1	<0.1	1.01	0.87	25	21
	夏	9.0	10.0	0.56	14.0	0.4	-	5.5	<0.1	-	5.4	<0.1	1.2	11.7	2.6	<0.1	0.95	0.83	36	29
	秋	7.6	10.0	0.75	13.2	0.8	-	4.5	<0.1	-	5.8	<0.1	1.1	13.6	3.3	<0.1	0.95	0.74	18	13
	冬	7.2	11.9	0.75	16.3	1.4	-	5.4	<0.1	-	6.5	<0.1	1.1	15.3	3.7	<0.1	0.92	0.79	5	16
平成10年	春	8.0	9.3	0.62	15.4	0.7	-	4.8	<0.1	-	5.5	<0.1	1.2	12.3	3.0	<0.1	0.96	0.72	20	21
	夏	8.3	11.8	0.61	14.9	0.7	-	4.6	<0.1	-	5.1	<0.1	0.9	11.6	2.8	<0.1	1.01	0.96	33	29
	秋	7.5	11.6	0.59	14.9	1.5	-	4.3	<0.1	-	5.2	<0.1	1.0	10.9	2.6	<0.1	1.03	0.98	24	19
	冬	7.5	12.9	0.72	14.6	1.4	-	5.2	<0.1	-	5.4	<0.1	1.0	12.7	2.8	<0.1	1.06	0.97	10	8
平成11年	春	7.7	13.2	0.71	15.7	0.6	-	5.7	<0.1	-	6.4	<0.1	1.2	13.4	2.8	<0.1	1.00	0.95	28	22
	夏	8.8	11.2	0.57	13.5	0.3	-	4.3	<0.1	-	5.0	<0.1	1.0	12.0	2.6	<0.1	0.92	0.96	29	28
	秋	7.5	12.4	0.69	13.9	1.0	-	4.6	<0.1	-	5.7	<0.1	1.0	13.4	2.9	<0.1	0.95	0.94	19	14
	冬	7.0	13.4	0.74	14.6	1.0	-	5.1	<0.1	-	5.4	<0.1	1.0	14.3	3.2	<0.1	0.97	0.96	17	7
平成12年	春	7.9	12.2	0.76	15.4	0.7	<0.1	5.6	<0.1	<0.1	6.4	<0.1	1.0	13.0	3.1	<0.1	1.03	0.87	29	21
	夏	8.4	12.9	0.69	17.4	0.3	<0.1	5.4	<0.1	<0.1	5.2	<0.1	1.1	13.7	3.1	<0.1	1.01	0.93	31	28
	秋	7.3	11.1	0.63	13.4	1.6	<0.1	4.4	<0.1	<0.1	5.2	<0.1	1.0	12.3	2.8	<0.1	0.96	0.90	11	13
	冬	7.4	10.4	0.69	14.1	1.2	<0.1	5.1	<0.1	<0.1	5.6	<0.1	1.0	12.3	3.0	<0.1	1.02	0.79	9	5
平均値	7.8	11.9	0.68	15.3	0.9	<0.1	5.1	<0.1	<0.1	5.7	<0.1	1.2	13.3	3.0	<0.1	0.98	0.88	21	18	
最大値	9.0	13.6	0.78	18.7	1.6	<0.1	6.2	<0.1	<0.1	6.7	<0.1	1.7	16.1	3.7	<0.1	1.06	0.98	36	29	
最小値	7.0	9.3	0.56	13.2	0.3	<0.1	4.3	<0.1	<0.1	5.0	<0.1	0.9	10.9	2.6	<0.1	0.92	0.72	5	5	
標準偏差	0.6	1.2	0.07	1.5	0.4		0.5			0.5		0.2	1.3	0.3		0.04	0.06	9	8	

ΣA/ΣC:イオンバランス比 ΣA:陰イオン当量濃度の合計 ΣC:陽イオン当量濃度の合計
Eo/Ec:導電率比 Eo:導電率の測定値 Ec:導電率の計算値

表-2 大迫ダム湖のイオン成分等の経年変化

年度	季節	pH	E.C	アルカリ度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	ΣA/ΣC	Eo/Ec	気温	水温
			mS/m	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	°C
平成8年	春	7.7	8.6	0.56	6.3	0.5	-	4.2	<0.1	-	5.1	<0.1	0.8	9.7	0.9	<0.1	1.02	0.95	24	20
	夏	8.7	7.6	0.52	5.6	0.6	-	3.4	<0.1	-	3.9	<0.1	0.7	9.0	0.8	<0.1	1.06	0.94	29	23
	秋	7.3	9.8	0.68	6.2	0.6	-	4.8	<0.1	-	5.9	<0.1	1.1	12.7	1.1	<0.1	0.95	0.90	18	11
	冬	7.6	9.5	0.67	5.9	0.7	-	5.8	<0.1	-	5.4	<0.1	0.9	13.0	1.1	<0.1	0.97	0.87	9	5
平成9年	春	7.9	7.9	0.51	6.0	0.9	-	3.2	<0.1	-	3.4	<0.1	0.5	10.2	0.8	<0.1	1.01	0.95	29	17
	夏	8.5	5.9	0.39	4.3	<0.1	-	3.4	<0.1	-	3.5	<0.1	0.6	6.6	0.7	<0.1	1.04	0.93	32	28
	秋	7.2	8.1	0.64	5.1	<0.1	-	3.8	<0.1	-	4.8	<0.1	0.7	11.8	1.1	<0.1	0.94	0.84	17	12
	冬	7.4	6.9	0.49	4.9	1.3	-	3.2	<0.1	-	4.2	<0.1	0.5	10.5	1.0	<0.1	0.88	0.82	5	18
平成10年	春	8.5	5.9	0.50	4.8	0.5	-	2.7	<0.1	-	3.6	<0.1	0.6	9.5	0.8	<0.1	0.96	0.76	17	17
	夏	8.8	7.2	0.47	3.9	<0.1	-	2.5	<0.1	-	3.1	<0.1	0.4	8.2	0.7	<0.1	1.02	1.07	34	26
	秋	7.5	5.8	0.38	3.7	0.7	-	2.4	<0.1	-	3.1	<0.1	0.5	8.7	0.6	<0.1	1.12	1.04	23	18
	冬	7.7	10.8	0.77	6.0	1.0	-	4.8	<0.1	-	5.3	<0.1	0.6	13.2	1.1	<0.1	1.05	0.96	13	5
平成11年	春	7.6	7.3	0.48	5.0	0.4	-	3.0	<0.1	-	3.9	<0.1	0.6	8.7	0.8	<0.1	0.99	0.97	28	19
	夏	8.9	6.9	0.43	4.2	0.2	-	2.5	<0.1	-	3.3	<0.1	0.4	8.7	0.8	<0.1	0.91	1.01	29	24
	秋	7.4	9.2	0.63	4.8	0.6	-	4.0	<0.1	-	5.1	<0.1	0.6	11.7	1.0	<0.1	0.94	0.86	16	12
	冬	7.1	13.0	0.86	5.9	0.6	-	7.3	<0.1	-	7.5	<0.1	1.0	15.0	1.4	<0.1	0.98	0.98	13	6
平成12年	春	8.0	8.5	0.59	6.0	0.4	<0.1	3.9	<0.1	<0.1	4.7	<0.1	0.7	10.0	1.0	<0.1	1.03	0.94	26	17
	夏	8.9	8.5	0.58	5.5	0.5	<0.1	4.1	<0.1	<0.1	4.9	<0.1	0.6	10.2	0.9	<0.1	1.01	0.95	34	25
	秋	7.3	7.8	0.55	5.2	0.9	<0.1	2.9	<0.1	<0.1	3.6	<0.1	0.4	10.7	0.9	<0.1	0.97	0.91	11	12
	冬	7.4	8.8	0.63	5.9	1.0	<0.1	4.9	<0.1	<0.1	5.1	<0.1	0.6	11.3	1.1	<0.1	1.02	0.88	11	4
平均値	7.9	8.2	0.57	5.3	0.7	<0.1	3.8	<0.1	<0.1	4.5	<0.1	0.6	10.3	0.9	<0.1	0.99	0.93	21	16	
最大値	8.9	13.0	0.86	6.3	1.3	<0.1	7.3	<0.1	<0.1	7.5	<0.1	1.1	15.0	1.4	<0.1	1.12	1.07	34	28	
最小値	7.1	5.8	0.38	3.7	0.2	<0.1	2.4	<0.1	<0.1	3.1	<0.1	0.4	5.7	0.6	<0.1	0.88	0.76	5	4	
標準偏差	0.6	1.7	0.12	0.8	0.3		1.2			1.1		0.2	2.2	0.2		0.05	0.07	9	7	

ΣA/ΣC:イオンバランス比 ΣA:陰イオン当量濃度の合計 ΣC:陽イオン当量濃度の合計
Eo/Ec:導電率比 Eo:導電率の測定値 Ec:導電率の計算値

表-3 池原ダム湖のイオン成分等の経年変化

年度	季節	pH	E.C.	アルカリ度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ²⁻	F ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	ΣA/ΣC	Eo/Ec	気温	水温
			mS/m	meq/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	°C				
平成8年	春	7.6	3.5	0.19	3.8	0.5	-	1.8	<0.1	-	2.4	<0.1	0.5	3.5	0.4	<0.1	1.01	0.92	24	20
	夏	7.7	3.7	0.27	3.7	0.2	-	1.9	<0.1	-	2.6	<0.1	0.4	3.8	0.4	<0.1	1.17	0.88	26	26
	秋	7.1	4.1	0.27	3.7	0.5	-	1.8	<0.1	-	3.4	<0.1	0.9	4.5	0.5	<0.1	0.92	0.86	18	16
	冬	7.0	4.2	0.26	3.4	0.5	-	2.1	<0.1	-	2.7	<0.1	0.5	4.4	0.5	<0.1	1.02	0.95	14	11
平成9年	春	7.7	3.6	0.18	3.6	0.6	-	2.0	<0.1	-	2.3	<0.1	0.3	3.3	0.4	<0.1	1.05	1.00	25	21
	夏	7.5	2.2	0.11	2.5	<0.1	-	1.6	<0.1	-	2.0	<0.1	0.4	1.8	0.2	<0.1	1.02	0.92	32	30
	秋	7.1	3.3	0.21	2.5	<0.1	-	1.5	<0.1	-	2.2	<0.1	0.4	3.5	0.4	<0.1	0.97	0.96	13	19
	冬	7.2	3.5	0.21	3.1	0.9	-	1.8	<0.1	-	2.8	<0.1	0.4	4.1	0.5	<0.1	0.90	0.87	11	18
平成10年	春	7.8	2.7	0.17	2.8	<0.1	-	1.6	<0.1	-	2.7	<0.1	0.5	2.7	0.4	<0.1	0.94	0.83	17	19
	夏	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	秋	6.9	2.7	0.15	2.4	0.5	-	1.6	<0.1	-	2.1	<0.1	0.3	1.6	0.3	<0.1	1.22	1.03	23	20
	冬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
平成11年	春	7.4	3.3	0.19	2.8	<0.1	-	1.7	<0.1	-	2.5	<0.1	0.4	2.9	0.4	<0.1	0.99	1.00	25	22
	夏	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	秋	7.3	3.3	0.20	2.2	0.9	-	1.4	<0.1	-	2.7	<0.1	0.3	3.1	0.4	<0.1	0.94	0.98	19	18
	冬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
平成12年	春	7.5	3.3	0.21	2.9	<0.1	<0.1	1.8	<0.1	<0.1	2.7	<0.1	0.4	3.1	0.5	<0.1	1.00	0.91	20	24
	夏	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	秋	6.97	3.3	0.23	2.4	0.5	<0.1	1.3	<0.1	<0.1	2.5	<0.1	0.3	3.6	0.4	<0.1	0.99	0.91	11	17
	冬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
平均値	7.3	3.3	0.20	3.0	0.5	<0.1	1.7	<0.1	<0.1	2.5	<0.1	0.4	3.3	0.4	<0.1	1.01	0.93	20	20	
最大値	7.8	4.2	0.27	3.8	0.9	<0.1	2.1	<0.1	<0.1	3.4	<0.1	0.9	4.5	0.5	<0.1	1.22	1.03	32	30	
最小値	6.9	2.2	0.11	2.2	0.2	<0.1	1.3	<0.1	<0.1	2.0	<0.1	0.3	1.6	0.2	<0.1	0.90	0.83	11	11	
標準偏差	0.3	0.5	0.04	0.5	0.2	-	0.2	-	-	0.3	-	0.1	0.8	0.1	-	0.09	0.06	6	4	

ΣA/ΣC:イオンバランス比 ΣA:陰イオン当量濃度の合計 ΣC:陽イオン当量濃度の合計
 Eo/Ec:導電率比 Eo:導電率の測定値 Ec:導電率の計算値

表-4 坂本ダム湖のイオン成分等の経年変化

年度	季節	pH	E.C.	アルカリ度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ²⁻	F ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	ΣA/ΣC	Eo/Ec	気温	水温
			mS/m	meq/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L				
平成8年	春	7.7	2.9	0.13	3.6	1.0	-	1.9	<0.1	-	2.3	<0.1	0.5	2.5	0.3	<0.1	1.05	0.91	22	22
	夏	7.5	2.7	0.15	3.3	0.4	-	1.9	<0.1	-	2.2	<0.1	0.3	2.0	0.2	<0.1	1.27	0.93	23	24
	秋	6.7	2.9	0.15	3.3	0.7	-	2.1	<0.1	-	2.8	<0.1	0.8	2.4	0.3	<0.1	1.01	0.85	15	15
	冬	6.7	2.8	0.13	2.9	0.6	-	2.3	<0.1	-	2.5	<0.1	0.4	2.1	0.3	<0.1	1.07	0.93	15	10
平成9年	春	7.4	2.8	0.11	3.4	0.7	-	2.2	<0.1	-	2.4	<0.1	0.3	2.0	0.2	<0.1	1.11	0.97	22	19
	夏	7.2	1.8	0.08	2.2	<0.1	-	1.7	<0.1	-	1.9	<0.1	0.3	1.2	0.1	<0.1	1.10	0.92	33	25
	秋	6.6	2.1	0.09	2.1	0.6	-	1.6	<0.1	-	1.6	<0.1	0.2	1.6	0.2	<0.1	1.10	0.99	13	20
	冬	6.8	2.9	0.10	2.7	0.9	-	1.9	<0.1	-	2.7	<0.1	0.4	2.2	0.3	<0.1	0.86	1.00	11	16
平成10年	春	7.4	2.1	0.11	2.6	0.3	-	1.8	<0.1	-	3.1	<0.1	0.6	1.7	0.3	<0.1	0.86	0.77	15	18
	夏	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	秋	6.9	2.1	0.11	2.2	0.3	-	1.6	<0.1	-	1.8	<0.1	0.3	1.1	0.2	<0.1	1.26	1.01	25	18
	冬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
平成11年	春	7.1	2.5	0.11	2.4	0.3	-	1.7	<0.1	-	2.4	<0.1	0.4	1.7	0.3	<0.1	0.95	1.00	26	26
	夏	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	秋	7.0	2.3	0.11	1.7	0.4	-	1.4	<0.1	-	2.0	<0.1	0.3	1.6	0.3	<0.1	0.96	1.03	21	17
	冬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
平成12年	春	7.2	3.0	0.15	2.9	0.8	<0.1	1.9	<0.1	<0.1	2.5	<0.1	0.4	2.3	0.4	<0.1	1.04	0.97	22	18
	夏	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	秋	7.1	2.2	0.11	2.0	0.6	<0.1	1.3	<0.1	<0.1	2.0	<0.1	0.2	1.6	0.2	<0.1	1.05	1.00	12	15
	冬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
平均値	7.1	2.5	0.12	2.7	0.6	-	1.8	<0.1	<0.1	2.3	<0.1	0.4	1.9	0.2	<0.1	1.05	0.95	19	19	
最大値	7.7	3.0	0.15	3.6	1.0	-	2.3	<0.1	<0.1	3.1	<0.1	0.8	2.5	0.4	<0.1	1.27	1.03	33	26	
最小値	6.6	1.8	0.08	1.7	0.3	-	1.3	<0.1	<0.1	1.6	<0.1	0.2	1.1	0.1	<0.1	0.86	0.77	11	10	
標準偏差	0.3	0.4	0.02	0.6	0.2	-	0.3	-	-	0.4	-	0.2	0.4	0.1	-	0.12	0.07	6	4	

ΣA/ΣC:イオンバランス比 ΣA:陰イオン当量濃度の合計 ΣC:陽イオン当量濃度の合計
 Eo/Ec:導電率比 Eo:導電率の測定値 Ec:導電率の計算値

NO₂⁻, PO₄²⁻, F⁻, NH₄⁺, Alは検出限界以下であるために省いた)についてアルカリ度を目的変数, その他の項目を説明変数として5年間の計56個のデータを用いて重回帰分析を行った. この結果, 標準偏回帰式は
 アルカリ度 = 0.02pH + 0.25E.C. - 0.11SO₄²⁻ - 0.03NO₃⁻ - 0.051Cl⁻ + 0.14Na⁺ - 0.03K⁺ + 0.74Ca²⁺ + 0.04Mg²⁺ + 0.04気温 - 0.08水温 (重相関係数r=1.00) (単位:アルカリ度:meq/L, E.C.:mS/m, イオン成分:mg/L, 気温・水温:°C)
 となり, Ca²⁺がプラスに, SO₄²⁻がマイナスにそれぞれ最も大きく寄与していることから, 酸性雨によるSO₄²⁻の増加によりアルカリ度が減少するものと考えられ, 今

後, 降水のSO₄²⁻/Ca²⁺を注視する必要がある. ちなみに奈良市におけるSO₄²⁻/Ca²⁺は3前後であることから, アルカリ度の減少が進むものと考えられる.

3. ダム湖におけるイオン組成

各ダム湖における5年間平均値のイオン成分の組成を図-10に示した. イオン総量では津風呂ダム湖が最も多く2.35meq/L, 次いで大迫ダム湖1.61, 池原ダム湖0.64, 坂本ダム湖0.45の順であった. また, 各ダム湖のイオン組成比を見れば, 津風呂ダム湖ではアルカリ度が最も高く0.68meq/L(組成比:29%), 次いでCa²⁺0.66(28%), SO₄²⁻0.32(14%), Na⁺, Mg²⁺0.25(11%), Cl⁻0.14(6%), K⁺0.03(1%), NO₃⁻0.01meq/L(組

表-5 各ダム湖のイオン成分等の経年変化 (平均値)

1) 津風呂ダム湖

年度	pH	E.C.	アルカリ度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ²⁻	F ⁻	mg/L					ΣA/ΣC	Eo/Ec	気温	水温	
		mS/m	meq/L											°C					
平成8年	7.8	130	0.74	17.1	1.0	-	5.6	<0.1	-	6.0	<0.1	1.5	14.9	3.2	<0.1	0.98	0.88	20	18
平成9年	7.9	11.0	0.68	15.2	1.0	-	5.2	<0.1	-	5.8	<0.1	1.2	13.5	3.2	<0.1	0.95	0.81	21	20
平成10年	7.8	11.4	0.63	15.0	1.0	-	4.7	<0.1	-	5.3	<0.1	1.0	11.8	2.8	<0.1	1.01	0.91	22	19
平成11年	7.7	12.5	0.67	14.4	0.7	-	4.9	<0.1	-	5.6	<0.1	1.1	13.3	2.9	<0.1	0.96	0.95	23	17
平成12年	7.7	11.6	0.69	15.1	0.9	<0.1	5.1	<0.1	<0.1	5.6	<0.1	1.0	12.8	3.0	<0.1	1.01	0.87	20	17

2) 大迫ダム湖

年度	pH	E.C.	アルカリ度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ²⁻	F ⁻	mg/L					ΣA/ΣC	Eo/Ec	気温	水温	
		mS/m	meq/L											°C					
平成8年	7.8	8.9	0.61	6.0	0.6	-	4.6	<0.1	-	5.1	<0.1	0.9	11.1	1.0	<0.1	1.00	0.91	20	15
平成9年	7.8	7.2	0.51	5.1	1.1	-	3.4	<0.1	-	4.0	<0.1	0.6	9.8	0.9	<0.1	0.97	0.89	21	19
平成10年	8.1	7.4	0.53	4.6	0.7	-	3.1	<0.1	-	3.8	<0.1	0.5	9.1	0.8	<0.1	1.03	0.96	22	16
平成11年	7.7	9.1	0.60	5.0	0.4	-	4.2	<0.1	-	4.9	<0.1	0.6	11.0	1.0	<0.1	0.95	0.98	21	15
平成12年	7.9	8.4	0.59	5.7	0.7	<0.1	3.9	<0.1	<0.1	4.6	<0.1	0.6	10.6	1.0	<0.1	1.01	0.92	21	15

3) 池原ダム湖

年度	pH	E.C.	アルカリ度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ²⁻	F ⁻	mg/L					ΣA/ΣC	Eo/Ec	気温	水温	
		mS/m	meq/L											°C					
平成8年	7.4	3.9	0.25	3.7	0.4	-	1.9	<0.1	-	2.8	<0.1	0.6	4.1	0.5	<0.1	1.03	0.90	20	18
平成9年	7.4	3.2	0.18	2.9	0.8	-	1.7	<0.1	-	2.3	<0.1	0.4	3.2	0.4	<0.1	0.98	0.94	20	22
平成10年	7.4	2.7	0.16	2.6	0.5	-	1.6	<0.1	-	2.4	<0.1	0.4	2.2	0.3	<0.1	1.08	0.93	20	19
平成11年	7.4	3.3	0.19	2.5	0.3	-	1.5	<0.1	-	2.5	<0.1	0.3	3.0	0.4	<0.1	0.96	0.99	22	20
平成12年	7.2	3.3	0.22	2.7	0.5	<0.1	1.6	<0.1	<0.1	2.6	<0.1	0.4	3.4	0.5	<0.1	0.99	0.91	16	20

4) 坂本ダム湖

年度	pH	E.C.	アルカリ度	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	PO ₄ ²⁻	F ⁻	mg/L					ΣA/ΣC	Eo/Ec	気温	水温	
		mS/m	meq/L											°C					
平成8年	7.2	2.8	0.14	3.3	0.7	-	2.1	<0.1	-	2.5	<0.1	0.5	2.3	0.3	<0.1	1.10	0.90	19	18
平成9年	7.0	2.4	0.10	2.6	0.7	-	1.9	<0.1	-	2.2	<0.1	0.3	1.8	0.2	<0.1	1.04	0.97	19	20
平成10年	7.2	2.1	0.11	2.4	0.3	-	1.7	<0.1	-	2.4	<0.1	0.5	1.4	0.2	<0.1	1.06	0.89	20	18
平成11年	7.1	2.4	0.11	2.1	0.4	-	1.5	<0.1	-	2.2	<0.1	0.3	1.7	0.3	<0.1	0.96	1.01	24	21
平成12年	7.1	2.6	0.13	2.4	0.7	<0.1	1.6	<0.1	<0.1	2.3	<0.1	0.3	2.0	0.3	<0.1	1.04	0.98	17	17

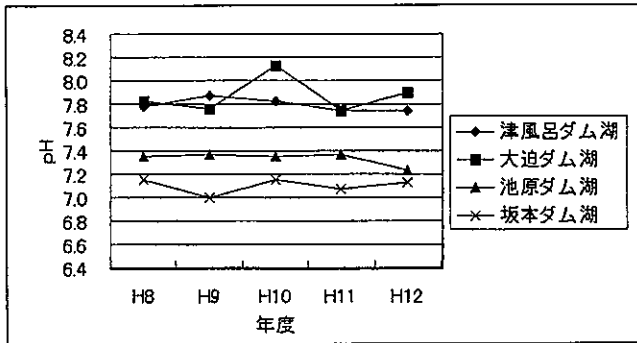


図-2 各ダム湖のpHの経年変化(平均値)

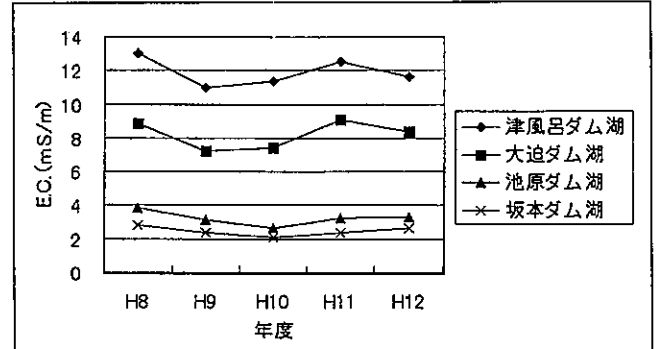


図-3 各ダム湖のE.C.の経年変化(平均値)

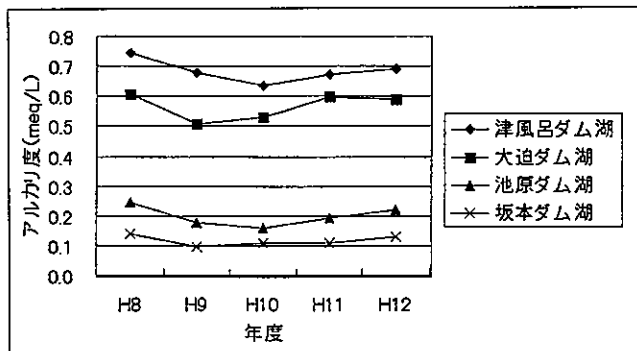


図-4 各ダム湖のアルカリ度の経年変化(平均値)

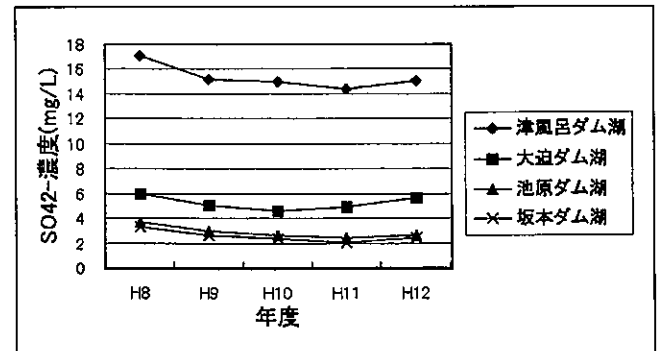


図-5 各ダム湖のSO₄²⁻濃度の経年変化(平均値)

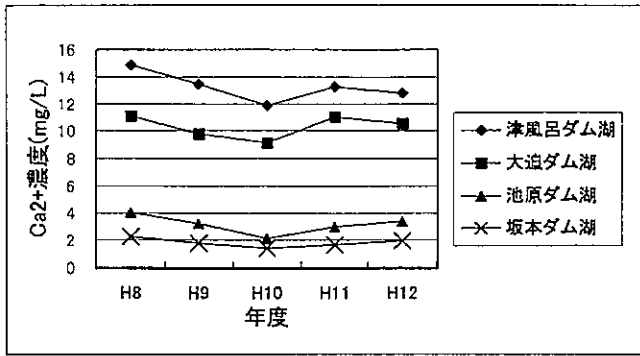


図-6 各ダム湖のCa²⁺濃度の経年変化(平均値)

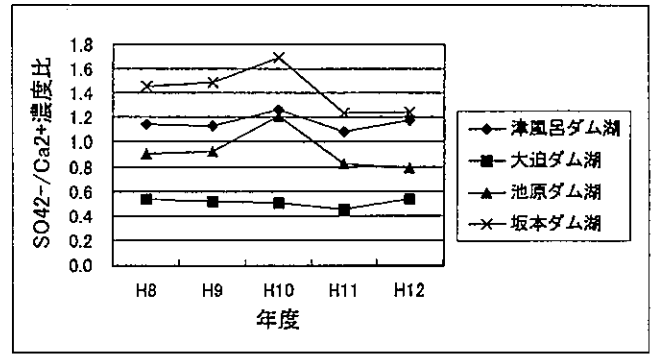


図-7 各ダム湖のSO₄²⁻/Ca²⁺濃度比の経年変化(平均値)

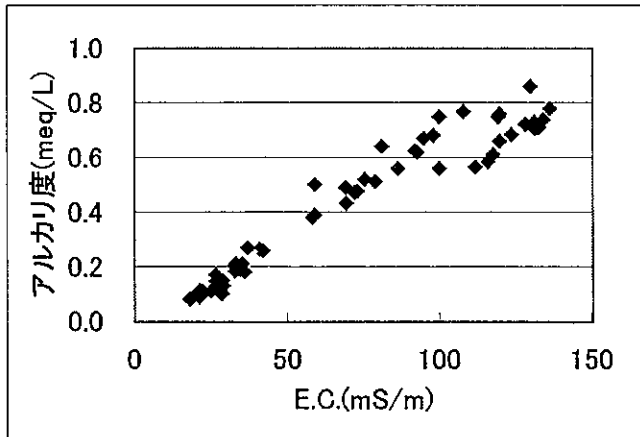


図-8 アルカリ度とE.C.との関係

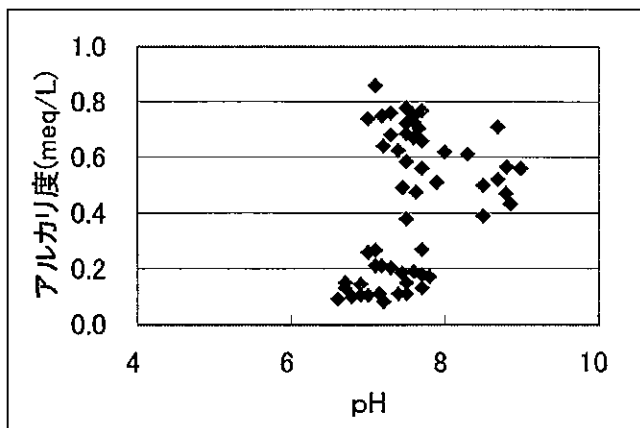


図-9 アルカリ度とpHとの関係

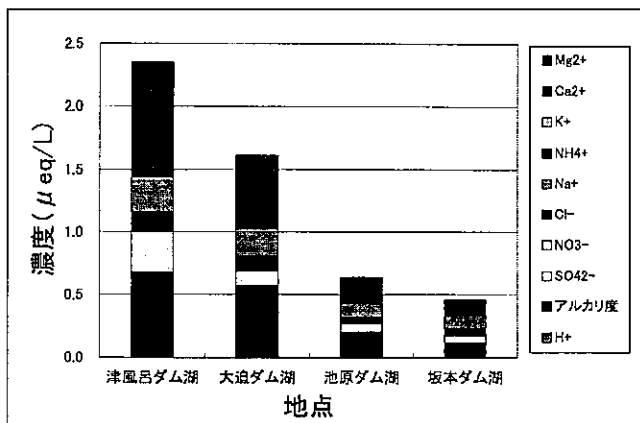


図-10 各ダム湖の主要なイオン成分の組成

成比:1%)であった。大迫ダム湖ではアルカリ度が最も高く0.57meq/L(組成比:35%),次いでCa²⁺ 0.51(32%),Na⁺ 0.19(12%),SO₄²⁻ 0.12(8%),Cl⁻ 0.11(7%),Mg²⁺ 0.08(5%),K⁺ 0.02(1%),NO₃⁻ 0.01(1%)であった。池原ダム湖ではアルカリ度が最も高く0.20meq/L(組成比:32%),次いでCa²⁺ 0.16(26%),Na⁺ 0.11(17%),SO₄²⁻ 0.06(10%),Cl⁻ 0.05(8%),Mg²⁺ 0.03(5%),K⁺ 0.01(2%),NO₃⁻ 0.01(1%)であった。坂本ダム湖ではアルカリ度が最も高く0.12meq/L(組成比:26%),次いでNa⁺ 0.10(22%),Ca²⁺ 0.09(20%),SO₄²⁻ 0.06(12%),Cl⁻ 0.05(11%),Mg²⁺ 0.02(5%),K⁺ 0.01(2%),NO₃⁻ 0.01(2%)であった。4つのダム湖に共通していることはアルカリ度が最も高く、次いでCa²⁺,Na⁺,SO₄²⁻濃度が高く、H⁺,NH₄⁺濃度は非常に低かったことである。しかし、坂本ダム湖のアルカリ度は津風呂ダム湖の0.17倍しかなかった。

4. ダム湖におけるアルミニウム濃度

湖沼が酸性化すればアルミニウムイオンが溶出し、生態系に影響を与えるといわれている。今回調査したダム湖において、アルミニウム濃度は全て0.1mg/L以下であり、アルミニウムによる生態系に対する影響は認められなかった。今後、酸性雨等によりダム湖のアルカリ度あるいはpHが低下することによりアルミニウムイオンの溶出が考えられることから、引き続き監視が必要である。

5. ダム湖の水質測定データの精度管理

ダム湖水のpH,E.C.およびイオン成分濃度の測定値の精度を確保するために、イオンバランス(ΣA/ΣC)および導電率比(Eo/Ec)により測定値の検定を行った。

イオンバランスは陽イオン当量濃度の合計

(ΣC=[H⁺]+[Na⁺]+[NH₄⁺]+[K⁺]+[Ca²⁺]+[Mg²⁺])と陰イオン当量濃度の合計(ΣA=[アルカリ度]+[SO₄²⁻]+[NO₃⁻]+[Cl⁻])の比(ΣA/ΣC)より算出した。

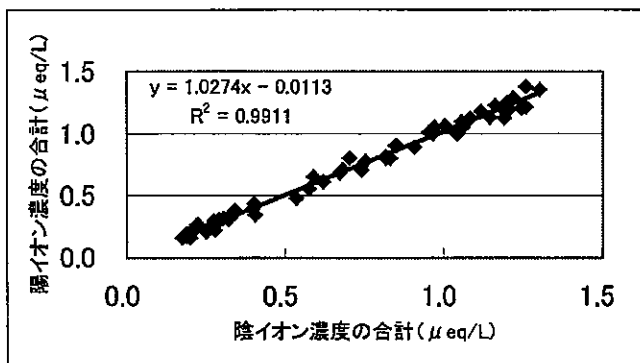


図-11 陰イオンと陽イオンのイオンバランス

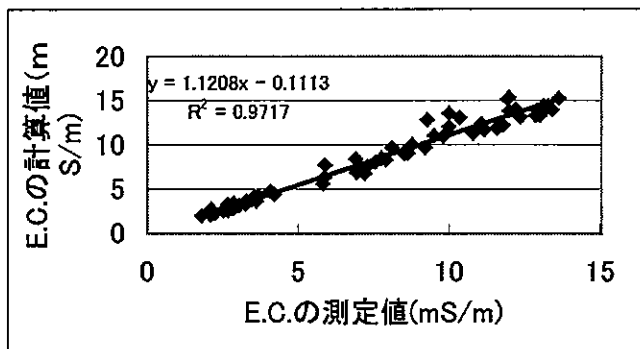


図-12 E.C.の測定値と計算値のバランス

導電率比は各イオン成分濃度と当量導電率を用いて求めた計算値のE.C.の合計(Ec)と測定値(Eo)との比(Eo/Ec)とし、イオンバランス及び導電率比が0.8~1.2の範囲になるように管理目標を設定している。各ダム湖のイオンバランス比及び導電率比を表-1から表-4に示した。

調査期間中の全測定データ組68個の内、イオンバランス比は0.86~1.27の範囲にあり、分析評価に達しているとされる0.8~1.2の範囲にあるのは64個(94%)であった。導電率比は0.72~1.07の範囲にあり、分析評価の目安0.8~1.2の範囲にあるのは62個(91%)であった。次にイオンバランス比のΣAとΣCの関係及び導電率比の計算値と測定値との関係を図-11と図-12に示した。イオンバランス比の傾き及び切片は1.03と-0.01と良好な相関関係であった。導電率比の傾き及び切片は1.12と-0.11と実測値がやや小さかった。

結 論

奈良県が平成8年度~平成12年度の5年間に実施した第2次酸性雨総合モニタリング調査の中の湖沼モニタリング調査の結果は、以下の通りである。

1. 各ダム湖のpHの平均値は津風呂ダム湖で7.8、大迫ダム湖で7.9、池原ダム湖で7.3、坂本ダム湖で7.1で

あり、上記4つのダム湖の酸性化はみられなかった。
2. E.C.の平均値は津風呂ダム湖で11.9mS/m、大迫ダム湖で8.2、池原ダム湖で3.3、坂本ダム湖で2.5であり、酸性化の影響を受けやすい目安としてE.C.が5.0mS/m以下とされているが、この基準では池原ダム湖と坂本ダム湖は影響を受けやすいと考えられる。

3. 湖沼水等の緩衝能を示すアルカリ度の平均値は、津風呂ダム湖で0.68meq/L、大迫ダム湖で0.57、池原ダム湖で0.20、坂本ダム湖で0.12であり、酸性化の影響を受けやすい目安としてアルカリ度が0.2meq/L以下とされているが、この基準では池原ダム湖と坂本ダム湖は影響を受けやすいと考えられる。

4. アルカリ度に影響を与える因子として重回帰分析を行った結果、Ca²⁺がプラスに、SO₄²⁻がマイナスにそれぞれ最も大きく寄与していることより、今後、降水のSO₄²⁻/Ca²⁺比を注視する必要がある。

5. 調査地点により主要なイオン成分濃度は異なっていたが、どの地点においてもそのイオン構成はほぼ類似しており、アルカリ度(HCO₃⁻)、Ca²⁺、Na⁺、SO₄²⁻が主要成分であり、全体の80%以上を占めていた。

6. ダム湖におけるアルミニウム濃度はすべて0.1mg/L以下であり、生態系に対する影響は見られなかった。

7. ダム湖の水質測定データの精度管理にイオンバランス比と導電率比を用いた。調査期間中の全測定データ組68個の内、イオンバランス比は0.86~1.27の範囲にあり、導電率比は0.72~1.07であり、分析評価に達しているとされる0.8~1.2の範囲に90%以上が入っていた。

文 献

- 1) C. L. Schofield : Acid precipitation-effects on fish Ambio, 5, 228-230 (1976)
- 2) H. Leivestad and I. P. Muniz : Fish kill at low pH in a Norwegian river, Nature, 259, 391-392 (1976)
- 3) R. J. Beamish : Long-term acidification of a lake and resulting effects on fishes, Ambio, 4, 98-102 (1975)
- 4) 松本光弘, 板野龍光: 都市部の後背地にあたる田園地域における雨水の性状, 大気汚染学会誌, 20, 12-22 (1985)
- 5) 奈良県酸性雨問題検討会: 第1次酸性雨総合モニタリング調査報告書(平成3~7年度・5ヵ年調査), 平成8年12月

奈良県における河川の酸性化調査

松本光弘・浅野勝佳・氏家英司・北田善三

Investigation of Acidification of Rivers in Nara Prefecture

Mitsuhiro MATSUMOTO・Katsuyoshi ASANO・Eiji UJIKE and Yoshimi KITADA

平成13年4月から1年間にわたり、奈良県内の4水系（大和川水系、淀川水系、紀の川水系、新宮川水系）で年4回、河川の酸性化調査を行った。この結果、pHについて4水系では酸性化は見られなかったが、導電率と緩衝能を示すアルカリ度より、淀川水系と新宮川水系において酸性雨の影響を受けやすい地点が見られた。

緒言

河川や湖沼には魚類をはじめ様々な生物が生息し陸水域の生態系を形成している。北ヨーロッパ^{1), 2)}や北米地域³⁾では酸性雨によって、魚類の死滅など陸水域の生態系に重大な影響があったことが報告されている。一方、わが国^{4), 5)}においては欧米と同程度の酸性雨が観測されているものの生態系への影響は顕在化していないとされ、これはわが国の土壌の緩衝能が高いためであると考えられている。しかし、酸性雨による陸水、土壌および植生への長期的な影響は不明な点も多く、現状程度の酸性雨が今後とも降り続くとすれば、将来、酸性雨による影響が現れる可能性があることが懸念されている。長野県の花崗岩・流紋岩地帯を流れる河川のpHは経年的に低下しつつあるとの報告⁶⁾もある。また、長崎県五島列島においても河川の低pHが報告⁷⁾されている。

降水は森林や土壌を通り表面流出水、地下水となり、湖や河川に流入する。その過程で降水中の酸性成分は、化学的、生物学的な緩衝作用を受け、湖水や河川水のpHは上昇するが、これらの緩衝作用に限界を生じたとき湖沼や河川水の酸性化が起こることが考えられる。緩衝作用の大きさにはアルカリ度が良い指標となるとされている。

今回、奈良県内における河川の酸性化調査として県内の4水系の河川を調査したので報告する。

調査方法

1. 調査期間および調査地点

調査期間は平成13年4月から平成14年3月までの1年間とし、春季、夏季、秋季、冬季の4回行った。調査は図-1と図-2に示した大和川水系35地点、淀川水系29地点、紀の川水系14地点、新宮川水系13地

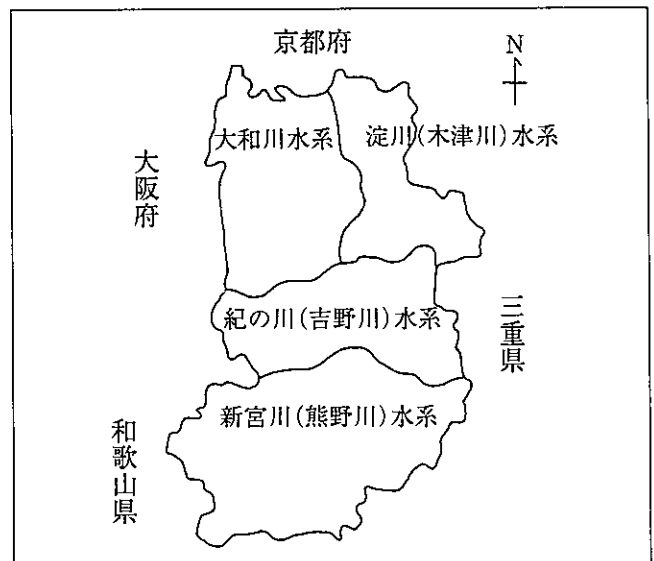


図-1 奈良県の水系

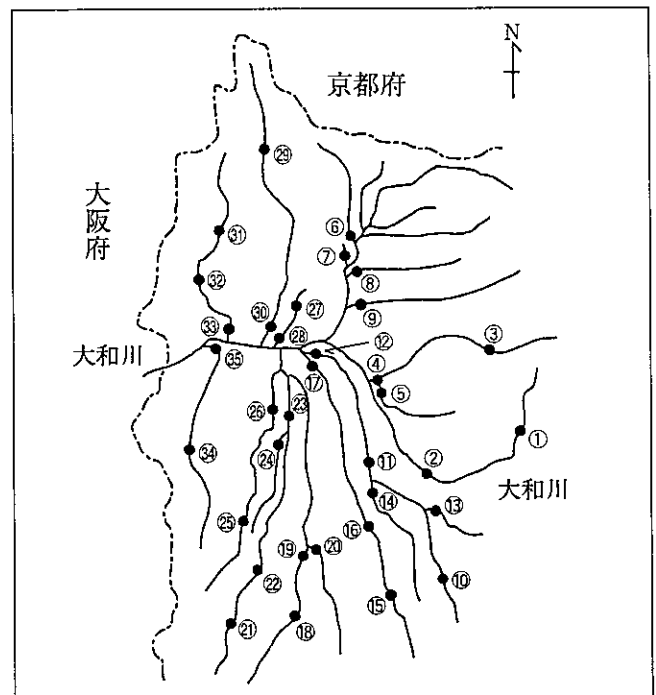


図-2(1) 大和川水系の調査地点

点の計 9 1 地点で行った。各水系の概要を次に示した。

大和川水系：奈良盆地の東南隅より流出する初瀬川を主流とし、周辺の河川を合して生駒金剛山脈の中央に位置する王寺町藤井から大阪府を経て大阪湾に注いでいる。大和川水系における調査は本川 2 地点および支川 3 3 地点の合計 3 5 地点で実施した。

淀川（木津川）水系：木津川は、桂川・宇治川と並ぶ淀川水系の代表的な河川であり、伊賀上野盆地（三重県）を流下する木津川本流と大台ヶ原山系に続く三峰山を源とした名張川に大別され、奈良県、三重県、京

都府にまたがる河川である。この木津川に流入する河川で淀川水系を構成している。すなわち、宇陀郡の中央部を流れる宇陀川の流域、御杖村を流れ三重県で宇陀川と合流して山添村・月ヶ瀬村を流れ京都府で木津川に流入する名張川の流域、木津川に流入する河川の流域がこれにあたる。宇陀川は、紀の川（吉野川）と並ぶ県営上水道源である室生ダムを有し、また木津川支川である布目川等が奈良市の上水道源であるなど、当水域はその利水上、特に重要である。淀川水系における調査は宇陀川流域 2 5 地点及びその他の流域 5 地点の合計 2 9 地点で実施した。

紀の川（吉野川）水系：県のほぼ中央に位置し、地質学上の中央構造線に沿って西行し、和歌山県を経て紀伊水道に流れ、流域の多くは山間部であるため、水量に恵まれ比較的良好な水質を保っている。紀の川水系における調査は本川 2 地点及び支川 1 2 地点の合計 1 4 地点で実施した。

新宮川（熊野川）水系：山上ヶ岳に端を発して南下する熊野川（十津川）と伯母峰峠を源とする北上川が合流し、和歌山県新宮市において熊野灘に注ぐ、近畿でも有数の流路延長の長い河川である。流域のほとんどが山間部で多雨地帯であることから、発電用のダムが多い。新宮川水系における調査は河川 7 地点、湖沼 6 地点の合計 1 3 地点で実施した。

2. 採水方法

各採水地点で表流水または表層水を 2 L のペットボトルに取り、実験室に持ち込み後、直ちに測定した。

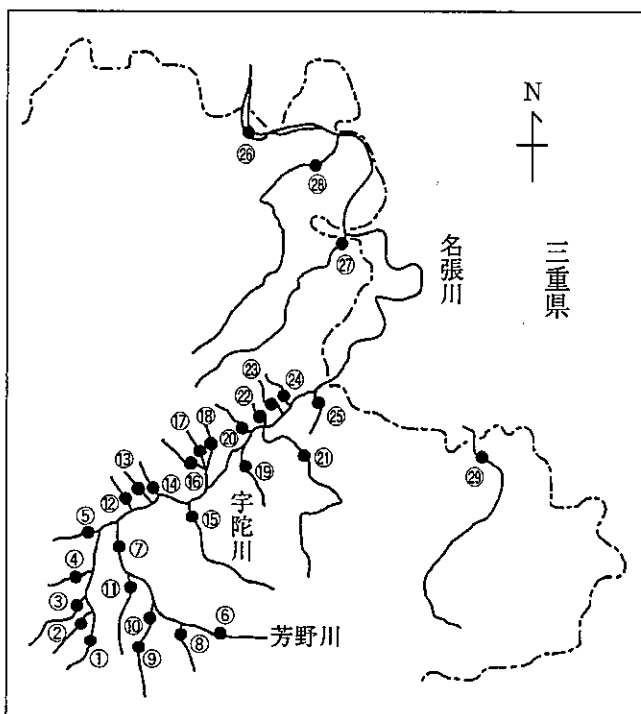


図-2(2) 淀川(木津川)水系の調査地点

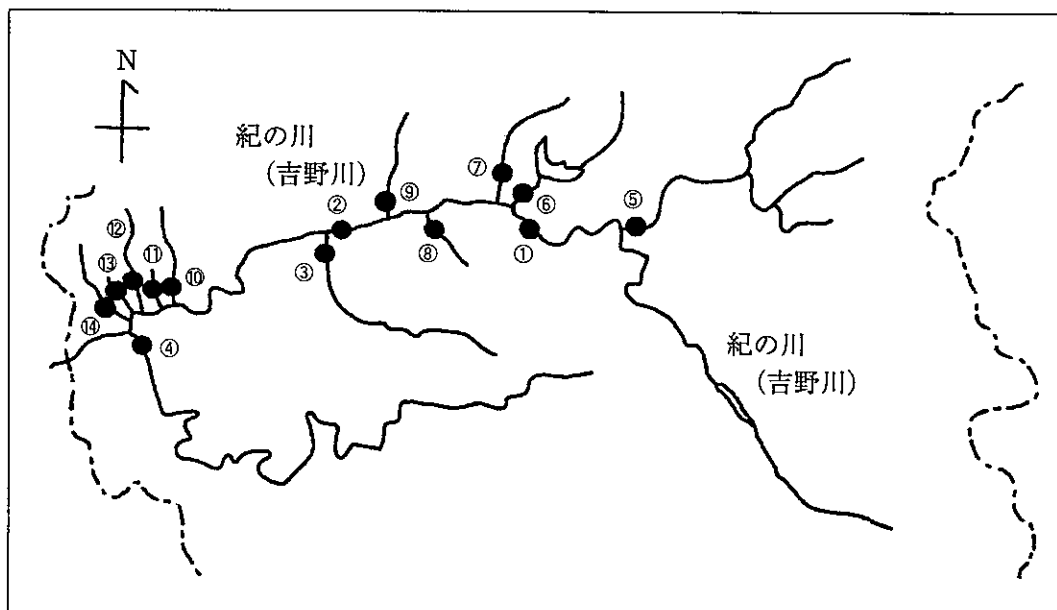


図-2(3) 紀の川(吉野川)水系の調査地点

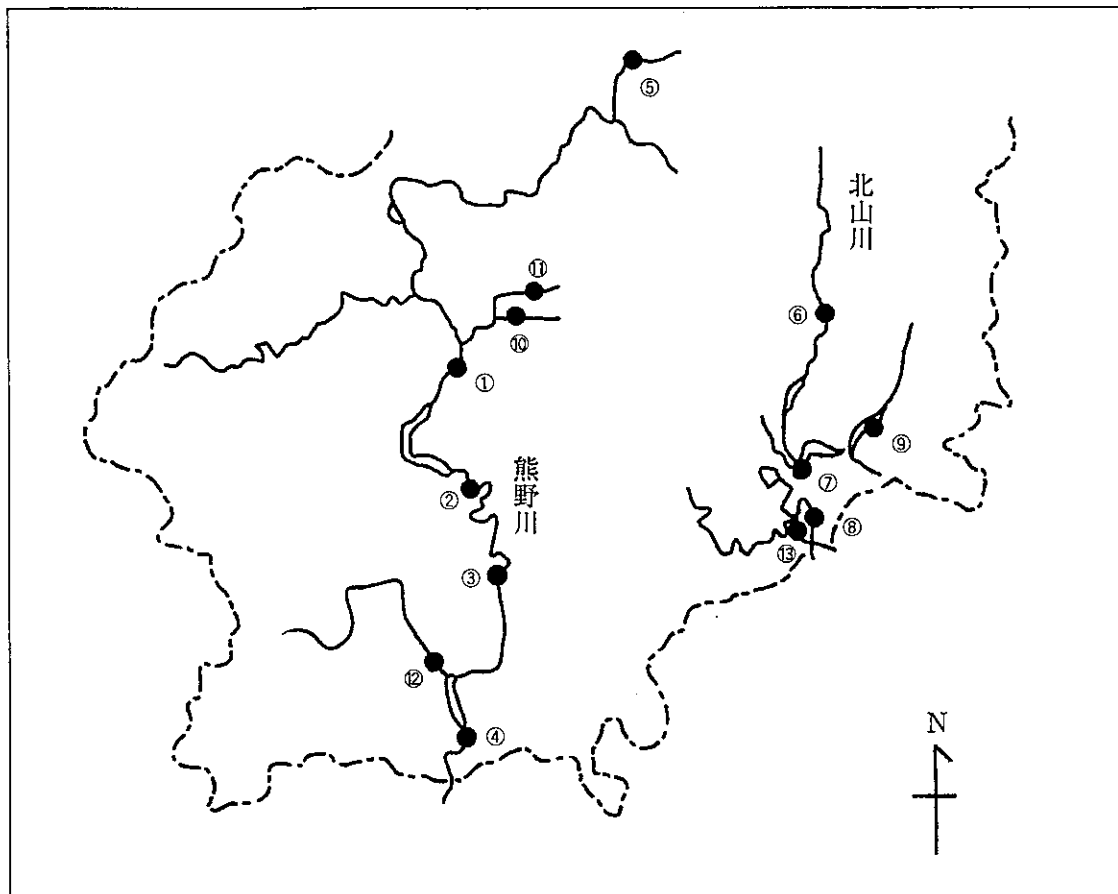


図-2(4) 新宮川(熊野川)水系の調査地点

3. 試料の分析

測定項目はpH、導電率(以下、E.C.と略)、アルカリ度、陰イオン(F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}), 陽イオン(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})の15項目であり、pHはガラス電極法、E.C.はE.C.計による方法、アルカリ度は滴定法、陰イオンおよび陽イオンはイオンクロマトグラフ法で行った。なお、用いたpH計は東亜電波工業社製MODEL HM-60S、E.C.計は東亜電波工業社製MODEL CM-5B、イオンクロマトグラフはDionex社製MODEL DX-320で行った。

4. データの信頼性の確認

測定により得られた一連のデータの信頼性の確認は酸性雨等調査マニュアルの精度管理で用いられているイオンバランス法および導電率比較法の2法で行った。

結果と考察

1. 各水系におけるpH、E.C.、アルカリ度およびイオン成分濃度

県内の4水系における各調査地点のpH、E.C.、アルカリ度およびイオン成分濃度の年平均値を表-1に示すと共に、4水系における上記項目の平均値を表-2に示した。また、4水系における各調査地点のpH、E.C.

およびアルカリ度の頻度分布を図-3に示した。

pHについては、各水系の平均値と最多頻度数が大和川水系では7.8と7.5-8.0、淀川水系では7.7と7.5-8.0、紀の川水系では7.9と7.5-8.0、新宮川水系では7.5と7.0-7.5であり、新宮川水系が他の水系に比べてやや低い傾向が見られた。pHに関しては、奈良県内の4水系では酸性化は認められなかった。

E.C.については、各水系の平均値と最多頻度数が大和川水系では $310 \mu S/cm$ (以下、 $\mu S/cm$ を略)と250-300、淀川水系では160と100-150、紀の川水系では199と100-150、新宮川水系では60と50-100であり、新宮川水系が他の水系に比べて小さかった。酸性雨の影響を受けやすい^{8), 9)}とされるE.C.が50以下の頻度数(累積地点)は大和川水系では0、淀川水系では7(地点No.19×4, No.24×2, No.25)、紀ノ川水系では0、新宮川水系では16(地点No.7×4, No.8×4, No.9×4, No.13×4)あり、大和川水系および紀ノ川水系では酸性雨の影響は受けにくいと考えられるが、淀川水系および新宮川水系では酸性雨の影響を受けやすい地点があった。

アルカリ度については、各水系の平均値と最多頻度数が大和川水系では1.58meq/L(以下、meq/Lを略)

表-1(1) 大和川水系における各調査地点のpH, E.C., アルカリ度およびイオン成分濃度の年平均値

地点番号	地点名	pH	E.C. μS/cm	アルカリ度 meq/L	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	平成13年度 河川コード																	
																		1	2	7	8	9	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	初瀬取水口	8.3	130	0.8	0.1	6.4	0.1	<0.1	4.1	<0.1	8.1	6.2	<0.1	2.2	2.7	14.9	1																	
2	出口橋	7.4	183	1.3	0.2	8.6	0.1	<0.1	4.3	<0.1	10.5	9.0	0.1	2.2	4.3	20.9	2																	
3	みどり橋	7.8	124	0.7	0.1	6.5	0.1	<0.1	5.2	<0.1	10.0	7.8	<0.1	2.3	2.2	13.6	7																	
4	布留川	7.7	235	1.3	0.2	16.9	0.5	<0.1	5.4	0.4	16.3	14.3	0.7	4.1	3.9	23.6	8																	
5	西門川流末	8.0	257	1.5	0.2	16.0	0.4	<0.1	6.2	0.3	21.0	13.2	0.3	5.3	4.9	26.9	9																	
6	秋篠川流末	8.1	280	1.6	0.1	23.6	0.6	<0.1	6.4	0.4	16.3	22.2	1.8	6.2	3.2	24.4	19																	
7	蟹川流末	8.1	316	1.9	0.2	25.5	0.6	<0.1	1.7	1.4	12.2	25.6	2.9	7.2	4.6	20.5	20																	
8	地蔵院川流末	7.5	377	1.8	0.2	31.6	1.0	0.1	2.7	0.5	38.8	28.5	2.5	7.1	5.7	30.6	21																	
9	高瀬川流末	8.0	821	1.2	0.7	47.7	1.0	1.1	17.6	0.2	161.6	71.0	0.6	5.8	5.5	71.6	22																	
10	立石橋	8.1	205	1.3	0.1	13.5	0.2	0.1	8.1	0.2	10.6	10.2	0.1	1.8	5.4	22.6	23																	
11	興仁橋	7.7	268	1.6	0.2	21.8	0.5	0.1	5.9	0.2	15.7	18.4	1.2	3.8	5.3	25.7	24																	
12	吐田橋	8.1	269	1.5	0.2	22.2	0.6	<0.1	5.8	0.2	15.7	18.9	0.8	4.0	4.9	25.3	25																	
13	栗原川流末	7.9	238	1.2	0.1	17.0	0.4	0.1	5.5	0.2	11.7	14.7	0.3	3.5	4.1	21.3	26																	
14	米川流末	7.5	343	2.0	0.1	21.2	0.6	<0.1	4.8	0.7	23.5	21.3	2.0	4.3	5.5	28.4	27																	
15	甘樫橋	7.9	220	1.6	0.2	8.3	0.2	<0.1	5.8	<0.1	13.7	9.3	0.1	1.8	5.6	27.7	28																	
16	神追橋	8.0	227	1.5	0.1	8.9	0.3	<0.1	6.0	0.1	15.4	9.3	0.1	1.8	5.7	28.2	29																	
17	保田橋	7.7	285	1.6	0.2	23.9	0.7	<0.1	5.8	0.3	16.2	20.0	1.1	4.2	5.3	26.9	30																	
18	東橋	7.9	333	1.5	0.2	39.8	0.7	0.2	7.9	0.2	17.0	24.1	0.4	4.2	5.5	30.7	31																	
19	智我川橋	7.8	368	1.5	0.2	47.2	0.8	0.2	7.2	0.2	18.6	29.0	0.7	4.4	5.8	31.3	32																	
20	高取橋	7.7	281	1.7	0.1	16.7	0.6	<0.1	6.3	0.5	18.0	15.5	1.6	3.4	4.7	27.1	35																	
21	桜橋	8.0	225	1.6	0.2	10.2	0.2	<0.1	5.2	0.2	12.5	11.1	0.1	2.4	5.6	26.7	36																	
22	田井川	8.0	413	2.1	0.3	30.8	0.8	<0.1	6.1	0.7	47.7	31.0	1.1	6.5	6.6	40.7	37																	
23	枯木橋	7.8	382	2.0	0.2	32.6	0.7	<0.1	5.0	0.9	36.7	34.5	1.5	5.4	5.9	31.9	38																	
24	土庫川流末	7.6	616	2.8	0.2	48.5	0.9	0.1	1.5	1.8	54.6	56.8	3.6	7.3	6.8	31.7	39																	
25	細井戸橋	7.9	340	2.0	0.2	29.2	0.8	<0.1	4.8	2.0	16.5	25.1	3.5	5.8	5.0	29.7	40																	
26	里谷橋	7.9	341	1.9	0.2	28.1	0.8	<0.1	5.5	1.3	22.4	25.4	1.8	5.8	5.3	31.6	41																	
27	昭和大桥	7.9	260	1.6	0.2	19.8	0.5	<0.1	5.5	0.6	14.4	21.7	0.7	5.0	4.3	22.2	42																	
28	岡崎川流末	7.8	315	1.6	0.2	36.4	0.7	<0.1	4.8	1.7	15.8	32.2	1.2	6.0	4.3	22.4	43																	
29	芝	7.3	211	1.1	0.1	15.9	0.4	<0.1	4.5	0.1	16.8	13.8	0.6	4.4	3.7	20.5	44																	
30	大島橋	8.3	305	1.4	0.1	32.7	0.6	<0.1	4.9	0.8	20.3	24.2	0.9	7.0	4.0	25.3	46																	
31	一分橋	7.4	340	1.7	0.2	29.5	1.5	0.1	6.7	2.5	18.9	27.2	7.5	7.4	3.7	21.6	47																	
32	平群橋	7.8	305	1.4	0.2	25.0	1.5	<0.1	11.6	1.6	20.8	25.3	2.5	6.5	3.9	23.1	48																	
33	菟田大桥	7.9	365	1.4	0.1	44.2	1.6	0.1	13.0	1.5	24.8	36.3	1.7	6.7	4.4	24.4	49																	
34	新橋	7.5	330	1.9	0.3	25.2	0.5	<0.1	2.9	1.4	19.3	26.3	5.5	5.8	4.1	25.5	50																	
35	だるま橋	7.7	345	1.8	0.2	33.4	0.9	<0.1	4.6	0.8	21.6	28.8	2.6	5.6	4.7	27.6	51																	
	平均値	7.8	310	1.6	0.2	24.6	0.6	0.1	6.0	0.7	23.8	23.1	1.5	4.8	4.8	27.1																		
	最大値	8.3	821	2.8	0.7	47.7	1.6	1.1	17.6	2.5	161.6	71.0	7.5	7.4	6.8	71.6																		
	最小値	7.3	124	0.7	0.1	6.4	0.1	<0.1	1.5	<0.1	8.1	6.2	<0.1	1.8	2.2	13.6																		
	標準偏差	0.2	125	0.4	0.1	11.8	0.4	0.2	3.0	0.7	26.0	13.2	1.6	1.8	1.0	9.3																		

年4回(春、夏、秋、冬)測定

表-1(2) 淀川(木津川)水系における各調査地点のpH, E.C., アルカリ度およびイオン成分濃度の年平均値

地点番号	地点名	pH	E.C. μS/cm	アルカリ度 meq/L	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	平成13年度 河川コード
1	新大英橋	7.5	133	0.9	0.1	5.8	0.1	<0.1	3.0	<0.1	8.2	6.2	0.1	1.4	2.9	15.8	68
2	黒木川流末	7.6	189	1.4	0.1	8.3	0.2	0.1	2.7	<0.1	10.0	10.2	0.2	1.4	4.4	23.6	74
3	本郷川流末	7.8	146	1.0	0.1	5.1	0.1	<0.1	3.5	<0.1	11.3	6.5	<0.1	0.9	3.3	18.4	75
4	中山川流末	7.5	148	1.0	0.1	7.3	0.2	<0.1	3.4	<0.1	7.5	6.4	<0.1	1.9	3.3	17.4	76
5	笠間川(宇)流末	7.6	228	1.5	0.1	9.9	0.3	<0.1	6.0	0.1	13.7	9.4	0.1	2.9	6.8	25.1	77
6	岩屋橋	7.3	129	0.9	0.1	5.1	0.0	<0.1	3.7	<0.1	6.8	5.6	<0.1	1.4	2.8	15.6	78
7	宇賀菟川流末	7.6	203	1.4	0.1	9.1	0.1	<0.1	2.6	<0.1	14.0	9.2	<0.1	2.4	4.7	23.7	79
8	宇賀菟川流末	7.5	193	1.4	0.1	7.4	0.1	<0.1	3.0	<0.1	11.3	8.4	<0.1	1.3	4.4	24.0	80
9	和田井堰	7.5	195	1.4	0.1	7.6	0.0	<0.1	3.7	0.1	11.3	8.2	<0.1	1.9	4.6	24.1	81
10	岩崎橋	7.7	215	1.5	0.2	11.1	0.3	<0.1	3.4	0.1	14.2	11.5	0.1	2.6	4.5	23.6	82
11	母里川流末	7.5	340	1.7	0.4	30.4	0.3	0.2	5.2	0.2	15.8	26.4	0.2	4.0	6.0	29.3	83
12	舟の谷川流末	7.5	387	2.8	0.1	11.7	0.2	<0.1	3.4	<0.1	31.2	14.4	0.1	2.2	11.5	34.0	84
13	町並川流末	9.4	196	1.1	0.1	12.3	0.2	<0.1	3.9	<0.1	14.0	13.5	<0.1	2.4	2.9	19.1	85
14	池谷川流末	8.3	176	1.2	0.1	8.0	0.1	<0.1	2.4	<0.1	12.7	9.7	<0.1	2.3	4.0	21.6	86
15	内牧川流末	7.8	92	0.5	<0.1	5.2	0.1	<0.1	2.9	<0.1	6.4	5.4	0.1	1.6	1.8	9.7	87
16	天満川流末	7.8	305	0.9	0.1	10.0	0.1	<0.1	4.7	0.1	16.7	13.7	0.1	3.9	5.2	35.9	88
17	鎌守川流末	8.2	143	0.8	0.1	6.5	0.1	<0.1	2.9	0.1	81.2	8.2	<0.1	3.3	2.5	15.7	89
18	深谷川流末	7.7	112	0.6	<0.1	5.5	0.1	<0.1	3.6	0.1	12.2	6.1	<0.1	2.3	1.9	12.5	90
19	大野川流末	6.9	34	0.1	<0.1	3.3	0.1	<0.1	2.1	<0.1	3.6	3.7	<0.1	1.1	0.5	1.6	91
20	鳥谷取水口	7.7	124	0.7	0.1	6.6	0.0	<0.1	4.5	0.1	10.9	7.9	<0.1	3.5	2.2	12.2	92
21	北川流末	7.5	68	0.3	0.1	4.9	0.0	<0.1	2.1	<0.1	3.5	4.5	<0.1	1.5	1.2	6.1	93
22	高寺川流末	7.6	145	0.7	0.1	10.0	0.4	<0.1	5.9	0.4	10.3	11.4	0.4	3.5	2.6	13.1	94
23	飯屋川流末	7.6	91	0.4	<0.1	6.0	0.1	<0.1	4.5	0.1	6.4	6.8	<0.1	4.4	1.0	7.0	95
24	高谷川流末	7.3	56	0.3	<0.1	3.4	0.1	<0.1	2.9	0.1	3.9	5.4	<0.1	2.4	0.6	4.2	96
25	高谷川流末	7.3	61	0.3	<0.1	4.0	0.1	<0.1	2.2	<0.1	4.5	4.9	<0.1	1.9	0.8	4.8	97
26	高山夕△湖	8.4	133	0.6	0.1	11.6	0.2	0.1	4.5	<0.1	10.5	9.7	<0.1	3.1	2.0	11.5	98
27	笠間川(木)流末	7.6	140	0.5	0.1	16.5	0.1	0.1	4.7	0.1	10.8	10.5	0.1	3.5	1.8	11.8	99
28	金毘羅橋	7.9	153	0.8	0.1	11.1	0.0	<0.1	8.4	<0.1	15.2	9.8	<0.1	2.4	2.3	15.5	100
29	青蓮寺川	7.8	116	0.6	0.1	8.9	0.1	0.1	4.0	<0.1	6.6	4.8	<0.1	1.4	2.7	12.9	105
	平均値	7.7	160	0.9	0.1	8.7	0.1	<0.1	3.8	0.1	13.3	8.9	0.1	2.4	3.3	16.9	
	最大値	9.4	367	2.8	0.4	30.4	0.4	0.1	8.4	0.4	81.2	26.4	0.4	4.4	11.5	35.9	
	最小値	6.9	34	0.1	<0.1	3.3	0.0	<0.1	2.1	<0.1	3.5	3.7	<0.1	0.9	0.5	1.6	
	標準偏差	0.4	79	0.6	0.1	5.2	0.1	<0.1	1.4	0.1	14.1	4.4	0.1	0.9	2.3	8.6	

年4回(春、夏、秋、冬)測定

表-1(3) 紀の川 (吉野川) 水系における各調査地点のpH, E.C., アルカリ度およびイオン成分濃度の年平均値

地点番号	地点名	pH	E.C.		F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	平成13年度 河川コード
			μS/cm	meq/L													
1	榑井不動橋	7.8	143	0.9	<0.1	10.8	0.1	<0.1	2.8	<0.1	7.6	8.4	<0.1	0.7	1.7	18.9	52
2	千石橋	8.1	107	0.9	<0.1	3.8	0.1	<0.1	2.6	<0.1	6.9	4.8	<0.1	0.7	1.6	15.7	53
3	秋野川流末	7.9	150	0.8	<0.1	8.7	0.3	<0.1	5.0	0.2	14.2	9.9	0.2	2.1	3.1	15.6	56
4	丹生川流末	7.6	84	0.5	<0.1	3.8	0.1	<0.1	2.6	<0.1	7.9	4.9	<0.1	0.8	1.6	9.5	57
5	高見川流末	7.8	96	0.7	<0.1	3.5	0.1	<0.1	2.7	<0.1	6.0	4.3	<0.1	0.4	1.6	12.9	58
6	津風呂川流末	7.7	121	0.7	0.1	5.5	0.1	<0.1	2.2	<0.1	12.4	6.6	0.1	1.2	2.9	13.4	59
7	黄門川流末	7.9	160	1.0	0.2	6.4	0.1	<0.1	4.7	<0.1	12.2	8.4	0.1	1.3	3.2	20.1	60
8	丹治川流末	7.8	167	1.0	0.1	10.0	0.3	<0.1	6.0	0.2	12.7	12.1	0.2	2.3	3.0	17.0	61
9	鳳佐川流末	8.1	487	3.4	0.1	30.2	1.1	<0.1	9.0	1.5	24.4	52.4	1.5	26.0	8.8	27.3	62
10	宇智川流末	8.0	228	1.4	0.1	13.2	0.3	<0.1	7.7	0.2	18.7	11.7	0.1	3.6	4.9	26.9	63
11	内川流末	8.3	241	1.3	0.1	14.4	1.1	<0.1	9.1	0.5	18.8	15.0	0.4	4.5	4.1	26.6	64
12	西川(紀)流末	8.2	263	1.6	0.1	13.3	1.0	<0.1	9.0	0.4	20.5	15.9	0.5	4.1	3.5	32.4	65
13	東浄川流末	7.9	263	1.4	0.1	16.9	0.6	<0.1	8.7	0.3	22.4	18.0	0.3	4.3	4.5	28.3	66
14	寿命川流末	8.1	271	1.6	0.2	13.4	0.3	<0.1	7.9	0.2	26.3	14.5	0.2	3.5	5.0	33.5	67
	平均値	7.9	199	1.2	0.1	11.0	0.4	<0.1	5.7	0.3	15.2	13.3	0.3	4.0	3.5	21.3	
	最大値	8.3	487	3.4	0.2	30.2	1.1	<0.1	9.1	1.5	28.3	52.4	1.5	26.0	8.8	33.5	
	最小値	7.6	84	0.5	<0.1	3.5	0.1	<0.1	2.2	<0.1	6.0	4.3	<0.1	0.4	1.6	9.5	
	標準偏差	0.2	106	0.7	0.1	7.1	0.4	<0.1	2.8	0.4	7.1	12.1	0.4	6.5	1.9	7.7	

年4回(春、夏、秋、冬)測定

表-1(4) 新宮川 (熊野川) 水系における各調査地点のpH, E.C., アルカリ度およびイオン成分濃度の年平均値

地点番号	地点名	pH	E.C.		F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	平成13年度 河川コード
			μS/cm	meq/L													
1	上野地	7.4	74	0.4	0.1	2.8	<0.1	<0.1	1.5	<0.1	5.9	3.6	<0.1	0.5	1.1	8.7	107
2	小原橋	7.5	73	0.4	0.1	1.6	<0.1	<0.1	0.6	<0.1	8.1	4.3	<0.1	0.8	1.2	7.6	108
3	二津野ダム	7.5	67	0.4	0.1	2.0	0.1	<0.1	0.8	<0.1	6.4	4.0	<0.1	0.6	1.1	6.9	109
4	持影橋	8.2	83	0.6	0.1	2.9	0.3	<0.1	2.1	<0.1	3.8	2.8	<0.1	0.4	0.9	12.3	110
5	北山大橋	7.8	62	0.4	0.1	1.4	<0.1	<0.1	1.0	<0.1	4.6	3.0	<0.1	0.4	0.8	7.7	111
6	小口橋	7.2	36	0.2	0.1	1.5	<0.1	<0.1	0.7	<0.1	3.0	2.5	<0.1	0.3	0.4	3.1	113
7	風屋ダム湖	7.6	67	0.4	<0.1	2.8	<0.1	<0.1	0.9	<0.1	5.7	3.6	<0.1	0.5	1.1	7.4	114
8	池原ダム湖	7.3	37	0.3	0.1	1.3	<0.1	<0.1	0.6	<0.1	2.9	2.4	<0.1	0.3	0.4	3.8	115
9	坂本ダム湖	7.3	25	0.1	0.1	1.4	<0.1	<0.1	0.7	<0.1	2.5	2.1	<0.1	0.3	0.3	1.9	116
10	旭ダム湖	7.5	62	0.4	<0.1	1.5	<0.1	<0.1	1.1	<0.1	5.8	2.7	<0.1	0.5	1.0	7.5	117
11	瀬戸ダム湖	7.4	62	0.4	0.1	1.5	<0.1	<0.1	1.1	<0.1	5.9	2.7	<0.1	0.5	1.0	7.4	118
12	西川(新)流末	7.6	89	0.6	0.1	2.5	<0.1	<0.1	0.8	<0.1	9.6	9.2	<0.1	0.7	1.4	6.4	119
13	西川流末	7.3	46	0.2	0.1	1.8	<0.1	<0.1	0.9	<0.1	5.0	4.7	<0.1	0.5	0.8	3.5	120
	平均値	7.5	60	0.4	0.1	1.9	<0.1	<0.1	1.0	<0.1	5.3	3.7	<0.1	0.5	0.9	6.5	
	最大値	8.2	89	0.6	0.1	2.9	0.3	<0.1	2.1	<0.1	9.6	9.2	<0.1	0.7	1.4	12.3	
	最小値	7.2	25	0.1	<0.1	1.3	<0.1	<0.1	0.6	<0.1	2.5	2.1	<0.1	0.3	0.3	1.9	
	標準偏差	0.2	19	0.1	<0.1	0.6	0.1	<0.1	0.4	<0.1	2.1	1.8	<0.1	0.1	0.3	2.8	

年4回(春、夏、秋、冬)測定

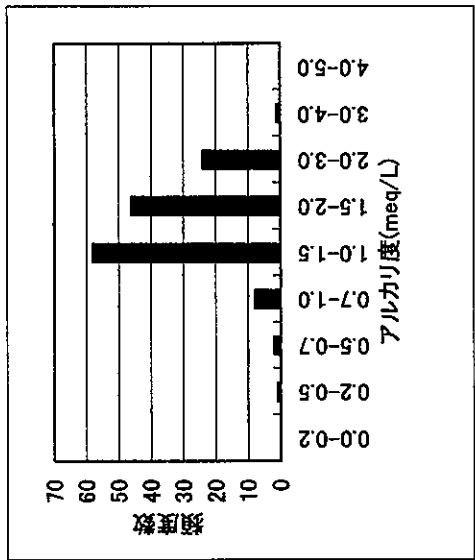
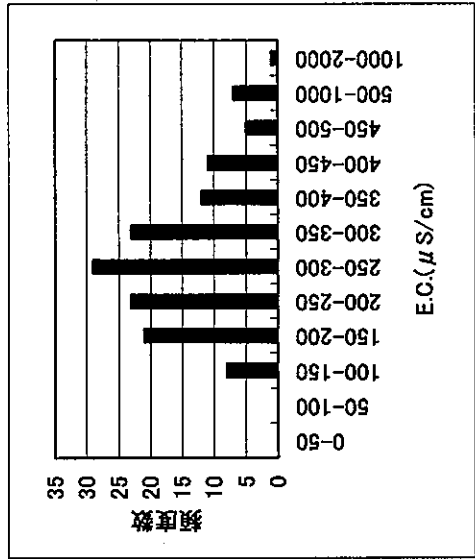
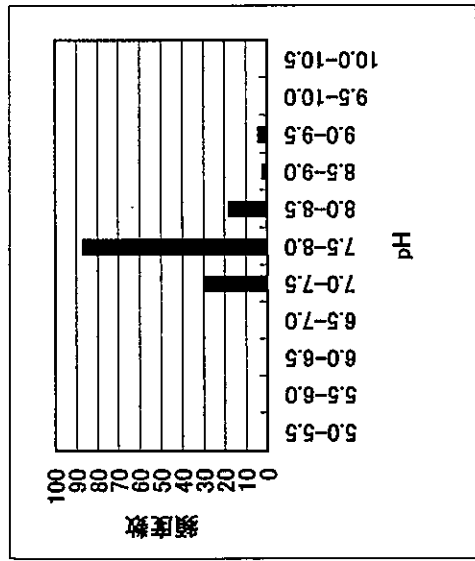


図-3(1) 大和川水系におけるpH, E.C. およびアルカリ度の頻度分布

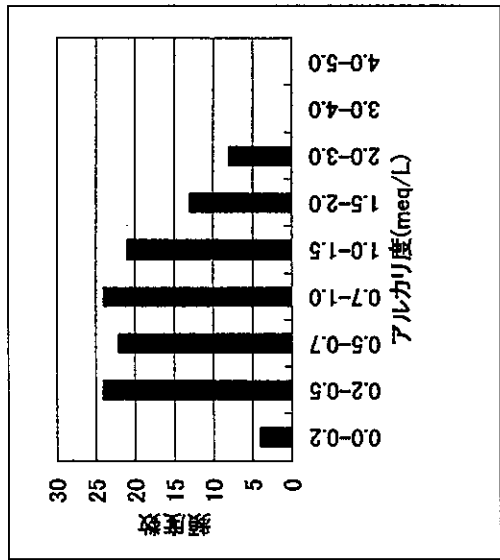
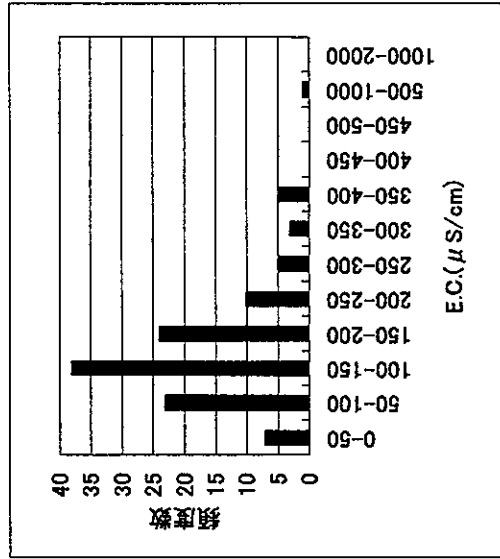
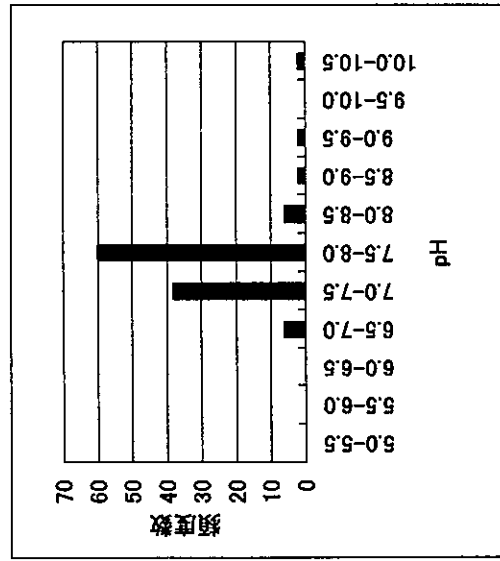


図-3(2) 淀川(木津川)水系におけるpH, E.C. およびアルカリ度の頻度分布

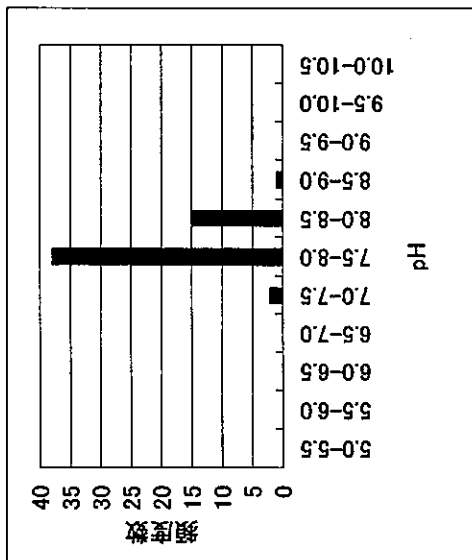
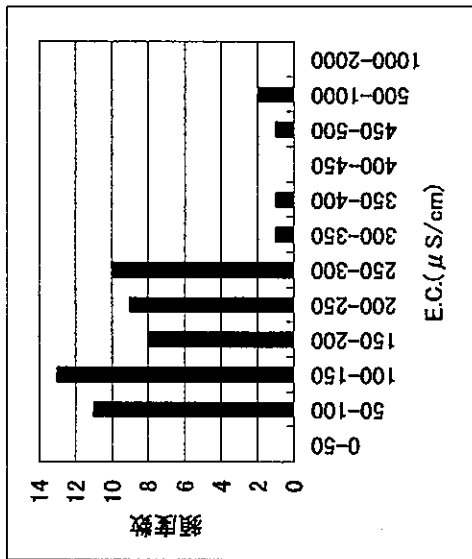
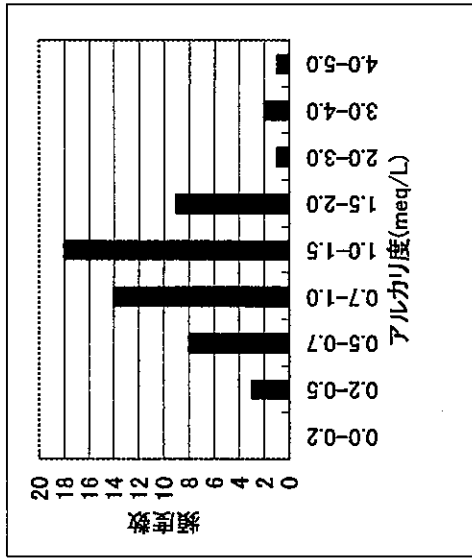


図-3(3) 紀の川(吉野川)水系におけるpH, E.C. およびアルカリ度の頻度分布

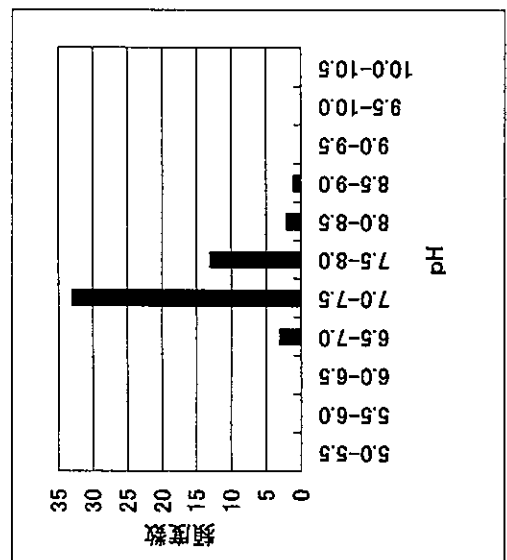
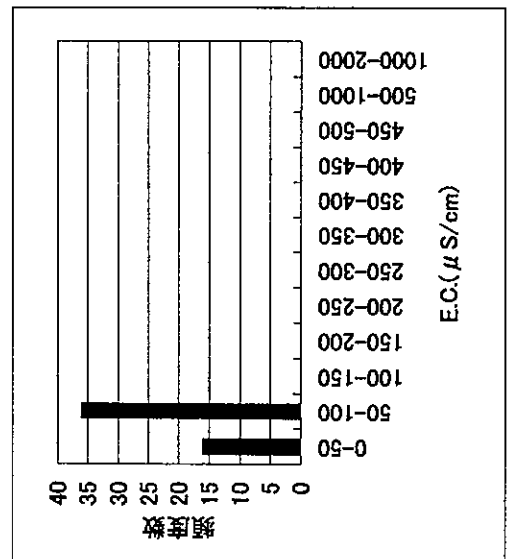
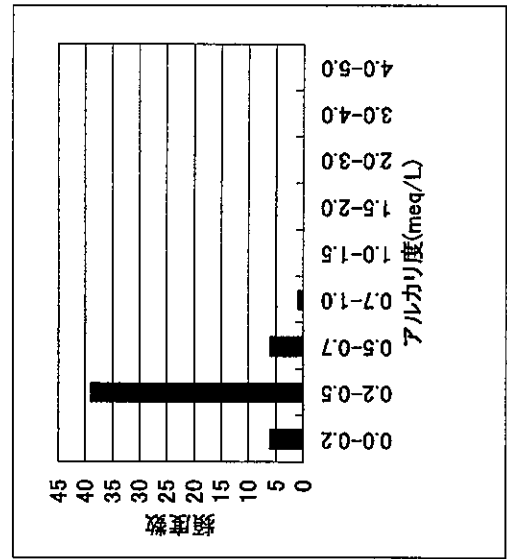


図-3(4) 新宮川(熊野川)水系におけるpH, E.C. およびアルカリ度の頻度分布

表-2 各水系におけるpH, E.C., アルカリ度およびイオン成分濃度の年平均値

水系	pH	E.C.	アルカリ度	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
		μS/cm	meq/L												
大和川	7.8	310	1.6	0.2	24.5	0.6	0.1	6.0	0.7	22.7	22.6	1.5	4.7	4.7	26.8
紀の川	7.9	199	1.2	0.1	11.0	0.4	0.0	5.7	0.3	15.2	13.3	0.3	4.0	3.5	21.3
淀川	7.7	180	0.9	0.1	8.7	0.1	0.0	3.8	0.1	13.3	8.9	0.1	2.4	3.3	16.9
新宮川	7.5	60	0.4	0.1	1.9	<0.1	0.0	1.0	0.0	5.3	3.7	0.0	0.5	0.9	6.5

と1.0-1.5, 淀川水系では0.93と0.2-0.5と0.7-1.0に2極化しており, 紀ノ川水系では1.23と1.0-1.5, 新宮川水系では0.39と0.2-0.5であり, 他の水系に比べて小さかった. 酸性雨の影響を受けやすい^{8, 9)}とされるアルカリ度が0.2以下の頻度数(累積地点)は大和川水系では0, 淀川水系では4(地点No.19×4), 紀ノ川水系では0, 新宮川水系では6(地点No.8, No.9×4, No.13)であり, 上記のE.C.の場合と同様に大和川水系と紀ノ川水系では酸性雨の影響は受けにくいと考えられるが, 淀川水系および新宮川水系では酸性雨の影響を受けやすい地点があった.

また, 図-4にアルカリ度とpHとの関係を, 図-5にアルカリ度とE.C.との関係を示した. アルカリ度とpHとは関係はみられなかったが, アルカリ度とE.C.には相関がみられ, アルカリ度が低いところはE.C.も低かった.

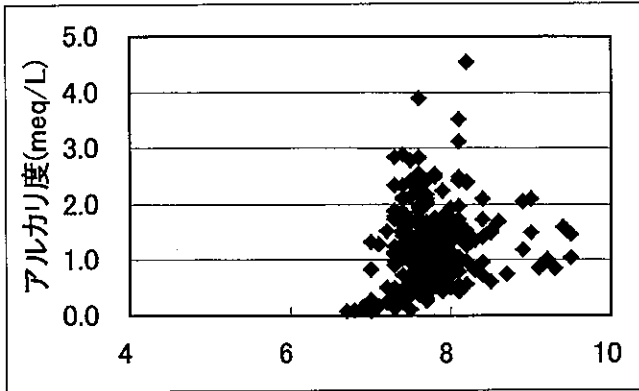


図-4 アルカリ度とpHの関係

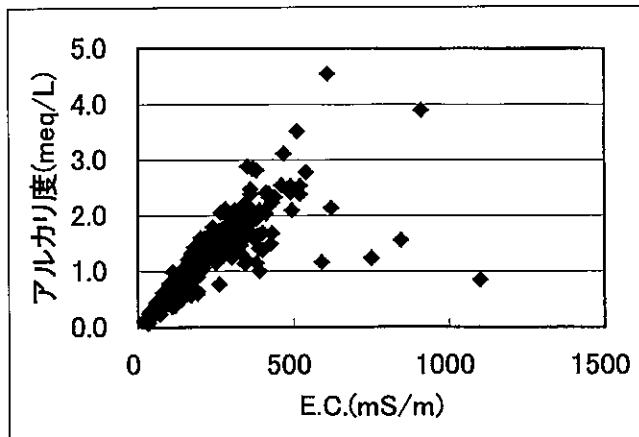


図-5 アルカリ度とE.C.との関係

2. 段階別酸緩衝能測定

佐竹ら^{10), 11)}は, 直接pHの値で示す酸中和能力評価方法(段階別酸緩衝能測定)を提唱している. この方法は, 降雨時にpHが低下することを, 晴天時に試料を用いて実験室で再現するような手法である. すなわち, 晴天時の試料に降雨に相当する酸を加えた場合のpHの変化を測定して試料の緩衝能を測定する方法である. 佐竹らは, 100mlの河川水にpH3, pH2, pH1のH₂SO₄(各々0.001N, 0.01N, 0.1NのH₂SO₄)1mlを添加し, これらのpH変化より緩衝能を推定した. 試料100mlにpH3の酸1mlを添加することはpH4.3の酸が20%, pH4.7の酸が50%, pH4.9の酸が80%混合することと同様である. 試料100mlにpH2の酸1mlを添加することは, 同様にpH3.3の酸が20%, pH3.7の酸が50%, pH3.9の酸が80%混合することと同様である. また, 試料100mlにpH1の酸1mlを添加することはpH2.3の酸が20%, pH2.7の酸が50%, pH2.9の酸が80%混合することと同様である.

今回, これらの方法の予備試験として試料100mlにpH1の酸1mlを添加してそのpH変化を測定した. 図-6にアルカリ度と酸添加によるpHの変化(ΔpH)を示した. その結果, アルカリ度が1meq/L超では緩衝能があるために酸を添加してもpHの大きな変化が認められなかったが, アルカリ度が1meq/L前後から酸添加により急激に変化し, 酸性雨に対して影響を受けやすいとされるアルカリ度が0.2meq/L以下では大きく影響を受けることが明らかになった.

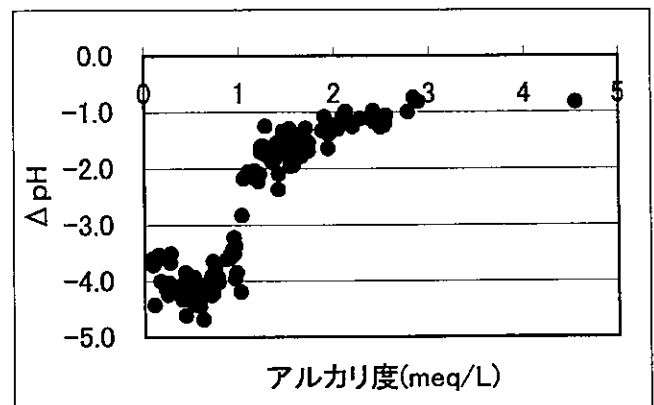


図-6 アルカリ度と酸添加によるpHの変化(ΔpH)

結 語

平成13年4月から1年間にわたり、奈良県内の4水系91地点（大和川水系：35地点、淀川水系：29地点、紀ノ川水系：14地点、新宮川水系：13地点）で年4回河川の酸性化調査を行った。この結果、pHについてはいずれの水系においても酸性化は見られなかった。しかし、酸性雨の影響を受けやすいとされるE.C.が50 μ S/cm以下の頻度数（累積地点）は大和川水系と紀の川水系で0、淀川水系では7（3地点）、新宮川水系では16（4地点）であり、淀川水系および新宮川水系では酸性雨の影響を受けやすい地点があった。同様に、酸性雨の影響を受けやすいとされるアルカリ度が0.2meq/L以下の頻度数（累積地点）は大和川水系と紀の川水系では0、淀川水系では4（1地点）、新宮川水系では6（3地点）あり、淀川水系および新宮川水系では酸性雨の影響を受けやすい地点があった。また、模擬酸性雨を用いて、pHの低下測定を行ったところ、アルカリ度が1meq/L以上の河川については酸性雨の影響を受けやすいことが確認できた。

参考文献

- 1) C. L. Schofield : Acid precipitation-effects on fish, *Ambio*, 5, 228-230 (1976)
- 2) H. Leivestad and I. P. Muniz : Fish kill at low pH in a Norwegian river, *Nature*, 259, 391-392 (1976)
- 3) R. J. Beamish : Long-term acidification of a lake and resulting effects on fishes, *Ambio*, 4, 98-102 (1975)
- 4) 松本光弘, 板野龍光:都市部の後背地にあたる田園地域における雨水の性状, *大気汚染学会誌*,20, 12-22 (1985)
- 5) 奈良県酸性雨問題検討会:第1次酸性雨総合モニタリング調査報告書 (平成3~7年度・5ヵ年調査), 平成8年12月
- 6) 栗田秀實, 堀 順一, 浜田安雄, 他:中部山岳地域河川上流域における河川・湖沼pHの経年的低下と酸性雨の関係について, *大気汚染学会誌*, 28, 308-315(1993)
- 7) 森 淳子, 近藤幸憲, 竹野大志, 他:長崎県における河川の酸性化, *長崎県衛生公害研究所報*, 46,37-43(2000)
- 8) D. W. Schindler : Effect of acid rain on freshwater ecosystems, *Science*, 239, 149-157(1988)
- 9) G. R. Hendrey et al : Geological and hydrochemical sensitivity of the eastern United States to acid precipitation, USEPA-600/3-81-204 (1980)
- 10) 佐竹研一編 :酸性雨研究と環境試料分析 - 環境試料の採取・前処理・分析の実際 -, p.81-91, 愛智出版, 1版 (2000年3月)
- 11) K. Satake, K. Shibata and Y. Band : Aquatic Botany, 36, 325-341 (1990)

素麺の貯蔵による油脂と香気成分の変化について

山本圭吾・田中健・森居京美・山本徹・大橋正孝・玉置守人

Changes of Oils and Volatile Flavor Components in Somen during Storage

Keigo YAMAMOTO・Takeshi TANAKA・Kyomi MORII・Toru YAMAMOTO・Masataka OOHASHI
and Morito TAMAKI

手延素麺10種類を室温で2年間貯蔵し、油脂及び香気成分の変化を観察した。素麺に含まれる油脂の酸価は貯蔵期間とともに増加し、製造所による違いがみられた。脂肪酸組成が変化する素麺もあり、脂肪酸組成の変化とともに過酸化物質にも変化がみられた。香気成分としては、ヘキサナール、ペンチルフラン、ノナナール、ノネナール、ヘキサン酸等が主に検出された。貯蔵により、吉草酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸の強い臭気をもつカルボン酸が検出される麺もあったが、官能試験では異臭とは感じられなかった。

緒 言

手延素麺は千年以上の歴史を持つ奈良県の特産品であり、三輪素麺として出荷され冬期に天候と湿度を見計らって小麦粉、塩、水を原料として製造される。生産された素麺は、厄を過ごす（貯蔵倉庫の中で高温多湿の梅雨期を越すこと）ことにより茹でてもコシが強く、茹でのびしにくい麺に変化する。

手延素麺の主な産地としては、三輪、小豆島、播州、島原等が挙げられる。どの産地も小麦粉、塩、水と植物油を用いて製造される。使用する小麦粉と植物油の種類は産地により異なり、小麦粉は強力粉又は中力粉、植物油は綿実油又はごま油が用いられる。三輪では、小麦粉は強力粉、植物油は綿実油を用いる。三輪素麺の歴史は約1300年といわれ、小豆島、播州、島原は350～600年であり、三輪から各地に製法が伝わり、素麺発祥の地と言われている。

三輪素麺は冬期に2日間工程で製造され、途中綿実油を塗布し撚りをかけながら延ばされ、いくつかの作業を経た後、箱詰めされ倉庫で保管されて出荷を待つ。製造後1回梅雨を越して出荷されるものは新物、2回梅雨を越して出荷されるものは古物（ひねもの）、3回梅雨を越して出荷されるものは大古物（おおひねもの）とよばれ、一番の食べ頃は製造から2～3年といわれている。

製造は冬期であるが主に夏期に食されるため貯蔵期間が長く、かびの発生、異物混入、油臭等の苦情が保健所等によせられている。油臭の原因として、屋内乾燥時のヒーター使用による灯油成分の付着、素麺に含まれる油脂の変化、人による臭覚の違い等が考えられ

ている。そこで、油臭の原因解明の一助とするために、素麺に含まれる油脂および香気成分について貯蔵による変化を調査した。

方 法

1. 試料

(1) 新物素麺8種類（平成12年3月製造、素麺①～⑧）、古物素麺（平成11年3月製造、素麺⑨）、大古物素麺（平成10年3月製造、素麺⑩）、計10種類各9Kg箱入りを室温で2年間貯蔵した。素麺⑤と⑧は木箱入り、他は紙箱入りで素麺①～⑩の製造所はそれぞれ異なる。
(2) 新物素麺①～⑧の製造に用いた綿実油8種類（綿実油①～⑧）

2. 測定項目

(1) 素麺抽出油脂の酸価(AV)、過酸化物質価(POV)、脂肪酸組成、素麺の臭気強度、香気成分（平成12年4月中旬、5月下旬、9月上旬、平成13年3月上旬、9月上旬、平成14年3月上旬測定）及び粗脂肪（平成12年5月、平成13年9月測定）

(2) 綿実油のAV、POV、脂肪酸組成

3. 測定方法

(1) AV、POV、粗脂肪：油脂で処理した菓子の指導要領¹⁾に準ずる。

(2) 脂肪酸組成：新・食品分析法²⁾アルカリ分解法に準ずる。

測定機器：HP5890 II (GC)

カラム：DB-WAX 60 m × 0.25 mm(0.25 μm)

キャリアー：He 30 cm/sec 定流量制御

オープン温度：150℃(1分)-10℃/分-200℃(15分)

-5℃/分-220℃(4分)

注入口：220℃，注入量：1 μl スプリット (50:1)

検出器：FID 240℃

(3) 臭気強度：7段階臭気強度表示による官能試験 (6段階臭気強度表示法での3と4の間に1段階追加)

(4) 香気成分：ヘッドスペース固相マイクロ抽出法

SPME Fiber：PDMS/DVB 65 μm

抽出条件：30 mmに切断した素麺14 gを40 mlスクリュウキャップバイアルに入れ，60℃のオープン中で30分間抽出

測定機器：Perkin Elmer Q-MASS910 (GC/MS)

オートシステム GC PSS 注入口

カラム：DB-WAX 30 m × 0.25 mm(0.25 μm)

キャリアー：He 55KPa 定圧制御

オープン温度：40℃(2分)-20℃/分-120℃-5℃/分-

180℃-30℃/分-220℃(4分)

注入口温度：50℃(0.1分)-200℃/分-220℃(14分)

パージオフ：2分間 手動注入

インターフェイス温度：220℃

イオン源温度：200℃

測定法：スキャン法 (EI) m/z=25 ~ 300

結果及び考察

1. 新物素麺8種類の製造に用いられた綿実油のAVは0.4~0.5, POVは2~12 meq/Kgであり(表1), 脂肪酸組成はパルミチン酸を100とした相対比で, 1価不飽和脂肪酸のオレイン酸が62~86, 2価不飽和脂肪酸のリノール酸が160~280, 3価不飽和脂肪酸のリノレン酸が0.7~1.5と綿実油により異なっていた(図1). 不飽和脂肪酸量が多いほど液体になりやすいが, 5℃と25℃における液体部分と固体部分の体積比を求めたところ, 綿実油により異なっていた(図2). 液体部分と固体部分の体積比及び脂肪酸組成から, 使用している綿実油の組成は同一ではないと考えられる.

2. 素麺抽出油脂のAVは1~7(12年4月), 5~19(12年9月), 7~29(13年3月), 14~44(13年9月), 17~48(14年3月)と全ての麺で貯蔵期間とともに増加し, 加水分解が進行していることが窺えた(図3). 変化の程度は製造所による違いがみられ, AVの初期値と増加の程度及びその製造に用いた綿実油のAVには関連はみられなかった. 綿実油のAVは0.4~0.5と低い値であり, 製造後測定までの期間で加水分解が進行していたと考えられる.

3. 素麺抽出油脂のPOVの初期値は, 6~35 meq/Kg(12年4月)であり, その製造に用いた綿実油のPOVとの間に関連はみられなかった. 貯蔵によりPOVにはどの

表1 綿実油のAV, POV

綿実油	AV	POV(meq/Kg)
①	0.5	2.8
②	0.4	3.0
③	0.4	7.5
④	0.5	3.0
⑤	0.4	4.1
⑥	0.4	12.0
⑦	0.4	3.3
⑧	0.5	1.9

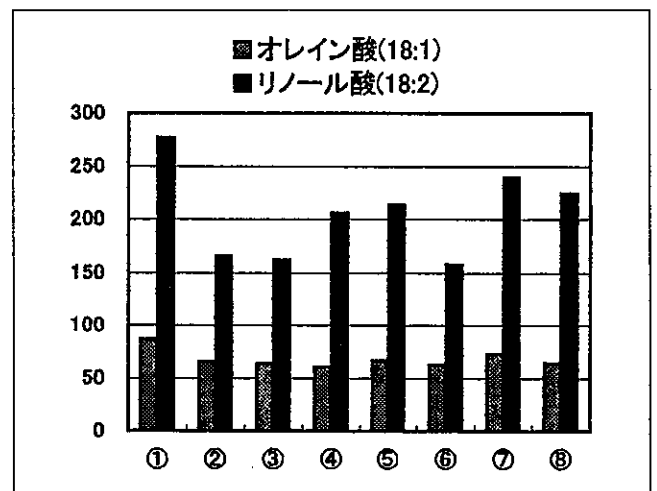


図1 綿実油の脂肪酸組成
パルミチン酸を100としたときの相対比

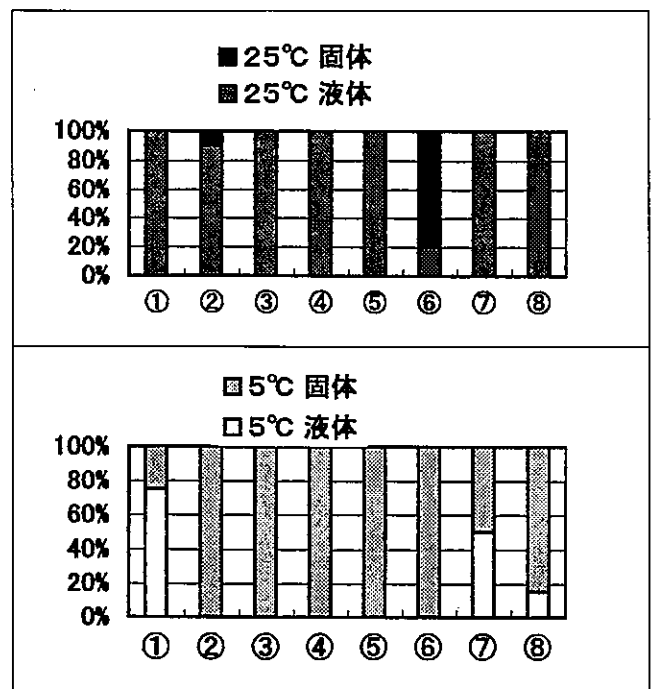


図2 綿実油の状態
全体積を100%としたときの固体と液体の体積

麺にも変化はみられ、2年間には増加する期間も観察された(図4)。⑤⑦⑧は特に変化が大きく、200 meq/Kgを越える値を示すときがあった。⑤はその後減少し酸化される脂肪酸中の不飽和結合の減少が推測された。

4. 素麺の粗脂肪は約0.5~1%(12年5月)であったが、約1年半貯蔵することにより、殆どの素麺では粗脂肪が約0.02~0.17%減少していた(表2)。貯蔵により粗脂肪が減少するといわれており、AVの増加に伴い油脂が分解され粗脂肪が減少したと考えられる。

5. 抽出油脂中の脂肪酸量の測定をヘプタデカン酸を内標準物質として行った(12年9月、13年3月、9月、14年3月)ところ、脂肪酸量は当初約80 g/100 gであり、その内訳はミリスチン酸が約0.5 g/100g、パルミチン酸が約20 g/100 g、パルミトレイン酸が約0.4 g/100 g、ステアリン酸が約1.8 g/100 g、オレイン酸が約14 g/100 g、リノール酸が約43 g/100 g、リノレン酸が約0.6 g/100 g、アラキジン酸が約0.2 g/100 gであった。この脂肪酸組成は日本食品脂溶性成分表³⁾による綿実油の脂肪酸組成とほぼ同じであり、塗布された綿実油が主に抽出されたと考えられる。

6. 抽出油脂中の脂肪酸組成に変化が見られる素麺もあり、そのような麺は貯蔵期間とともに不飽和脂肪酸が変化した。貯蔵期間中どの素麺もパルミチン酸は約20 g/100 gと一定で殆ど変化しなかった。不飽和脂肪酸のリノール酸は当初40~50 g/100 gであったが、脂肪酸組成に変化が見られる素麺はリノール酸に大きな変化が現れ、2年後には約5 g/100 gまで減少する麺もみられた(図5)。また、1価と3価の不飽和脂肪酸であるオレイン酸、リノレン酸にも変化がみられ、不飽和脂肪酸の減少とともに抽出油脂中の脂肪酸量も減少した。

脂肪酸組成に変化がみられる素麺には、POVにも変化がみられ、POVの増加時にはリノール酸が減少した。POVの変化と不飽和脂肪酸量の変化には、POVの増加と不飽和脂肪酸量の減少という関連が観察され、自動酸化の進行が窺えた。

7. 素麺の臭気は、臭気強度を7段階で評価した官能試験を行い、5~7人の平均値で表した(図6)。数値表示だけでなく、臭気の質についても評価をおこなった。

殆どの麺は貯蔵期間中には強度、質とも大きな変化がみられず、いわゆる素麺の臭いであった。⑧は当初他の素麺とは異なる強い臭いが感じられたが、梅雨を越して厄を過ごすことにより強い臭いは感じられなくなった。また、⑤は1年半後から強い臭いが感じられるようになり、POVの大きな変化と不飽和脂肪酸量の減少が観察された。不飽和脂肪酸の酸化によりPOVの

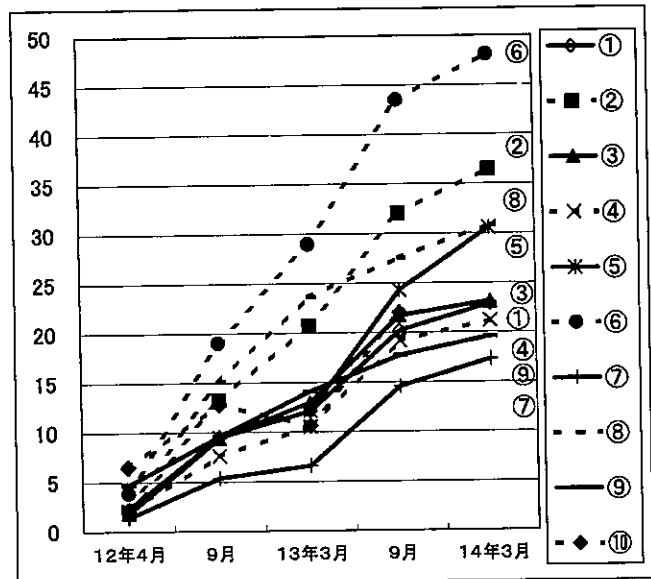


図3 素麺抽出油脂のAVの変化

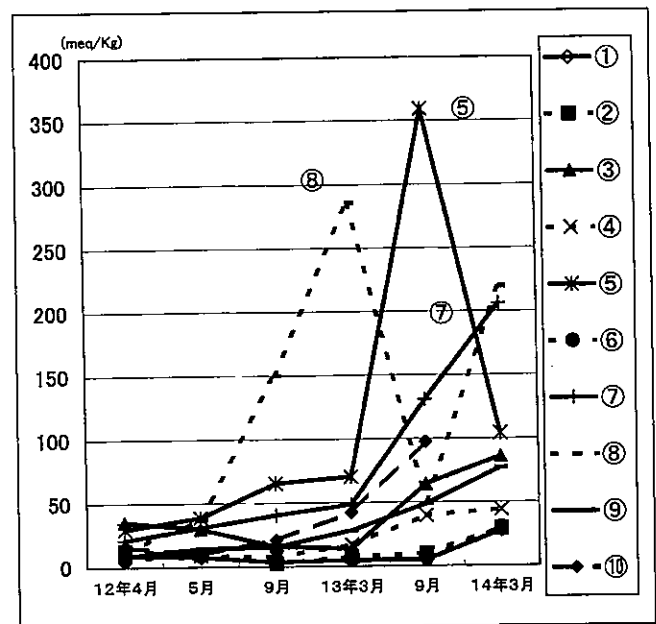


図4 素麺抽出油脂のPOVの変化

表2 素麺の粗脂肪

素麺	平成12年5月	平成13年9月
①	0.92%	0.75%
②	0.71%	0.61%
③	0.49%	0.45%
④	0.64%	0.67%
⑤	1.01%	0.94%
⑥	0.78%	0.71%
⑦	0.91%	0.68%
⑧	0.63%	0.62%
⑨	1.02%	0.96%
⑩	0.51%	0.48%

変化とともに強い臭いが観察されたと考えられる。

8. 香気成分の測定法には、ヘッドスペース法、パーティトラップ法、溶媒抽出法、水蒸気蒸留法、吸着溶出法等多くの方法があるが、今回比較的簡単に行える測定法であるヘッドスペース固相マイクロ抽出法を用いた。ファイバーは低極性化合物と中極性化合物に適したPDMS/DVBを使用した。

香気成分の同定は表3に示す38物質について、保持時間とマススペクトルにより行った。例として図7に素麺⑧のクロマトグラムを示した。香気成分としては、

ヘキサナール、ペンチルフラン、ノナナール、ノネナール、ヘキサン酸がどの麺からも検出された。これらの標準品の臭気はいわゆる素麺の臭いとよく似ており、この成分が素麺の臭いを形成していると考えられる。

貯蔵期間とともに不飽和脂肪酸量が減少し、POVが上昇した麺は、吉草酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸の強い臭気を持つカルボン酸が検出された。2年後はどの麺からも吉草酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸が検出されるとともに、当初よりPOVが増加した。不飽和脂肪酸の酸化によりこれらのカルボン酸が生成したと考えられる。

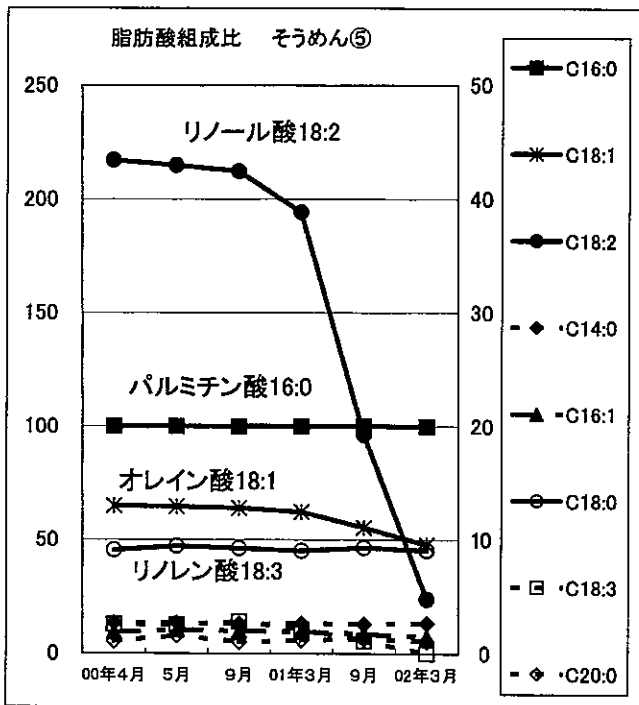


図5 脂肪酸組成が変化した素麺の例
 パルミチン酸を100としたときの相対比
 パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸は左目盛
 その他5種類の脂肪酸は右目盛

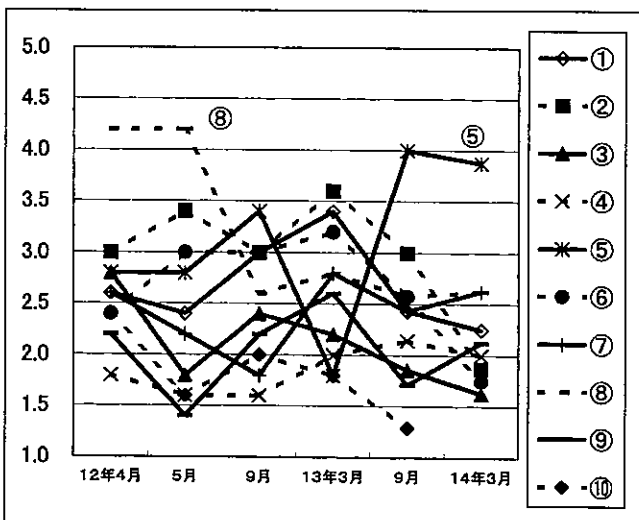


図6 素麺の臭気強度の変化

表3 香気成分の標準物質

物質名	分子量	R.T. (min)
1-Pentanol	88.15	5.39
trans-2-Hexene-1-ol	100.16	6.70
1-Octen-3-ol	128.21	6.96
1-Undecanol	172.31	11.62
2-Methyl pentanal	100.16	2.93
1-Hexanal	100.16	3.64
n-Heptanal	114.19	4.60
1-Octanal	128.21	5.57
n-Nonanal	142.24	6.44
trans-2-Nonene-1-al	140.22	7.83
trans-2-Decene-1-al	154.25	8.96
1-Decanal	156.27	7.43
Acetic acid	60.05	6.91
Propanoic acid	74.08	7.69
n-Pentanoic acid	102.13	10.01
iso-Pentanoic acid	102.13	9.13
n-Butanoic acid	88.11	8.67
iso-Butanoic acid	88.11	8.00
n-Hexanoic acid	116.16	11.51
Heptanoic acid	130.19	13.23
Octanoic acid	144.21	14.97
Nonanoic acid	158.24	16.83
Decanoic acid	172.27	18.56
n-Decane	142.28	2.98
Undecane	156.31	3.94
Dodecane	170.33	4.88
Tridecane	184.37	5.75
Tetradecane	198.39	6.54
Pentadecane	212.42	7.35
Hexadecane	226.44	8.27
Heptadecane	240.47	9.41
Octadecane	254.5	10.84
(R)-Limonene	136.23	4.70
Cubebene	204.36	7.02
1, 2, 4-Trichlorobenzene	181.45	8.82
1, 2, 3-Trichlorobenzene	181.45	9.89
2-n-Pentylfuran	138.21	4.97
Butylhydroxytoluene	220.35	12.43

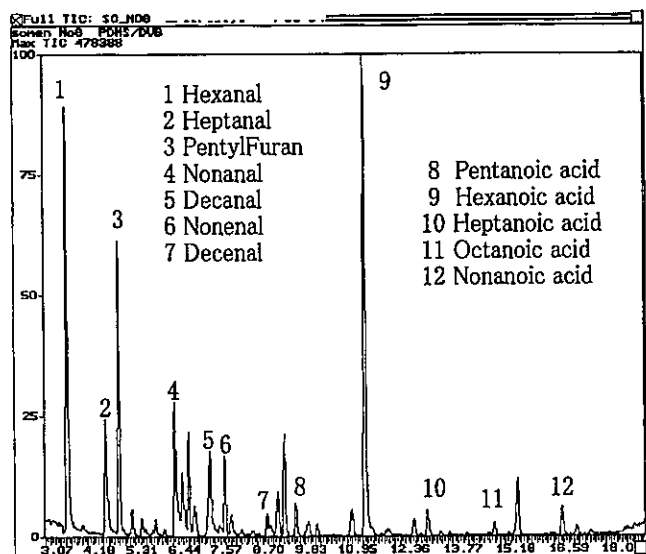


図7 香気成分のクロマトグラムの例(TIC)

ま と め

素麺に含まれる油脂のAVは貯蔵期間とともに増加し、脂肪酸エステル等の加水分解が進行していることが窺えた。POVもどの麺にも変化がみられ、30 meq/Kgから350 meq/Kgまで増加しその後減少する麺もみられた。AV、POVの変化とその初期値や粗脂肪の量に関連は見られず、製造所によって油脂の変化の程度は異なった。使用している綿実油の相違がその一因であることも考えられ、また、小麦粉加工品の品質には付着している微生物が関与することが知られており、製造所毎に素麺に付着する微生物の違いの影響も考えられる。素麺の香気成分にはC6・C9のアルデヒドやC6のカルボン酸が検出され、貯蔵によりC5・C7・C8・C9の強い臭気をもつカルボン酸の生成が見られる試料もあった。官能試験では異臭とは感じられなかったが、さらに生成量が増加すれば異臭の原因になることも考えられる。

文 献

- 1) 厚生省環境衛生局長通知:菓子等の製造・取扱いに関する衛生上の指導について、昭和52年11月16日環食第248号
- 2) (社)日本食品科学工学会 新・食品分析法編集委員会:新・食品分析法, 521-526(1996), 光琳

- 3) 科学技術庁資源調査会編:五訂食品成分表, 382-383, 第一出版(2001)
- 4) 山中克人:日本食品科学工学会誌, 43, 603-609(1996)
- 5) 山中克人, 前川季義, 新井祥文:兵庫県立工業試験場昭和63年度業務報告, 95-96(1987)
- 6) 新原立子:高知大学教育学部研究報告第3部, 40, 1-6
- 7) 菅原悦子:日本食品工業学会誌, 38, 1093-1097(1991)
- 8) 菅原悦子, 雑賀優, 小林彰夫:日本食品工業学会誌, 39, 1098-1104(1992)
- 9) 小林彰夫:日本食品工業学会誌, 44, 169-176(1997)
- 10) 積山幸枝, 石井清仕, 窪田正彦, 他:食品衛生研究, 35, 65-69(1985)
- 11) A. J. Matich, D. D. Rowan: *Anal. Chem.*, 68, 4114-4118(1996)
- 12) M. E. Miller, J. D. Stuart: *Anal. Chem.*, 71, 23-27(1999)
- 13) R. A. Murray: *Anal. Chem.*, 73, 1646-1649(2001)
- 14) X. Yang, T. Peppard: *J. Agric. Food Chem.*, 42, 1925-1930(1994)
- 15) T. J. Clark, J. E. bunch: *J. Agric. Food Chem.*, 45, 844-849(1997)
- 16) H. H. Jelen, K. Wlazly, E. Wasowicz, et al.: *J. Agric. Food Chem.*, 46, 1469-1473(1998)
- 17) L. Vergnais, F. Masson, M. C. Montel, et al.: *J. Agric. Food Chem.*, 46, 228-234(1998)
- 18) M. Jia, H. Zang, D. B. Min: *J. Agric. Food Chem.*, 46, 2744-2747(1998)
- 19) H. D. Deigler, T. E. Acree, E. H. Lavin: *J. Agric. Food Chem.*, 47, 1616-1618(1999)
- 20) H. H. Jelen, M. Obuchowaska, Rentana Zawirska-Wojtasiak, et al.: *J. Agric. Food Chem.*, 48, 2360-2367(2000)
- 21) D. D. Roberts, P. Pollien, C. Milo: *J. Agric. Food Chem.*, 48, 2430-2437(2000)
- 22) T. Sostaric, M. C. Boyce, E. E. Spickett: *J. Agric. Food Chem.*, 48, 5802-5807(2000)
- 23) C. P. Harris, R. F. McFeeters, H. P. Fleming: *J. Agric. Food Chem.*, 49, 4203-4207(2001)

水蒸気蒸留—高速液体クロマトグラフ法による食品中の保存料8種の一斉分析

森居京美・田中 健・山本圭吾・山本 徹・大橋正孝・玉置守人

Simultaneous Liquid Chromatographic Determination of Eight Kinds of Preservatives in Foods
Using Simple and Rapid Steam Distillation MethodKyomi MORII・Takeshi TANAKA・Keigo YAMAMOTO・Toru YAMAMOTO・Masataka OOHASHI
and Morito TAMAKI

食品中の8種類の保存料(ソルビン酸(SoA), デヒドロ酢酸(DHA), 安息香酸(BA)及びパラオキシ安息香酸エステル類(PHBA-Es) 5種類)について, 窒素蒸留装置を用いて抽出した後, 高速液体クロマトグラフ(HPLC)で一斉分析する方法を検討した. その結果, SoA, DHA, BAでは蒸留時間7分で96%以上の回収率が, PHBA-Esでは19分で93%以上の回収率が得られた. また, HPLCのカウンターイオンとして臭化セチルトリメチルアンモニウムを用いたイオンペア法を検討したところ, 8成分が良好に分離した.

緒 言

食品中の保存料の分析に当たって, 厚生労働省がまとめた食品中の食品添加物分析法¹⁾では前処理として水蒸気蒸留を採用しているが, 当所では従来から透析液を溶媒で抽出する方法を採用しており, 定量はガスクロマトグラフ(GC)法を中心に行ってきた. この方法は多数の検体を一斉に処理する場合には有効であるが, 透析と抽出操作に多くの時間と労力を必要とするため, 少数の検体を迅速に測定するには不向きである. また, 抽出溶媒としてジエチルエーテルを用いるため, 職員の健康上の問題と火災の危険性がある.

そこで, 水蒸気蒸留と原理を同じくした窒素蒸留装置を利用して, 留液をそのままHPLCで測定する方法を検討した. 兎本ら²⁾は食品中の保存料3物質(SoA, DHA, BA)の分析法として窒素蒸留装置を用いて抽出した後, GCで分析する方法を報告している. 今回, これら保存料3種類に加えてPHBA-Es 5種類を含む計8種類について窒素蒸留装置で蒸留し, HPLCで一斉に分析する方法を検討したので報告する.

方 法

1. 試料

市販のしょう油, ソース, 清涼飲料水, 生姜漬け, 奈良漬け, ウィンナーソーセージを用いた.

2. 試薬

標準品: SoA, BA, パラオキシ安息香酸ブチル(*n*-Bu-PHBA), パラオキシ安息香酸エチル(Et-PHBA)は和光純薬工業製を, DHA, パラオキシ安息香酸イソブ

チル(*iso*-Bu-PHBA), パラオキシ安息香酸プロピル(*n*-Pr-PHBA), パラオキシ安息香酸イソプロピル(*iso*-Pr-PHBA)は東京化成工業製を用いた.

イオンペア試薬: 臭化セチルトリメチルアンモニウムは和光純薬工業製を用いた.

その他の試薬はすべて特級品またはHPLC用を用いた.

3. 装置

窒素蒸留装置: BÜCHI社製 BÜCHI 323

HPLC: ウォーターズ製 Module 1型ポンプ, 996型PDA, Millenium 2010型データ処理装置.

GC: 高津製作所製 GC-14A型, CR-7A型データ処理装置.

4. 試験溶液の調製

(1) 蒸留-HPLC法

固形試料は細切または同量の水とホモジナイズした後, 液体試料はそのまま試料管に採取し, 酒石酸溶液(15→100) 5 mlと食塩 40 gを加えて窒素蒸留装置にセットし, 19分間蒸留する. 得られた留液を500 mlとし, これを試験溶液とした.

(2) 透析-GC法

固形試料は細切または同量の水とホモジナイズした後, 液体試料はそのまま水40 mlとともに透析膜に流し込み, 透析外液として水200 mlを入れたビーカーに一晩浸けておく. 翌日透析外液75 mlをとり, 10%硫酸で酸性にし, ジエチルエーテル50 mlずつで2回抽出する. 得られた上層を無水硫酸ナトリウムで脱水し, 減圧下溶媒を留去した後, アセトンで10 mlとし, こ

れを試験溶液とした。

5. HPLC の条件

カラム: Inertsil ODS-3V(4.6 mm × 150 mm, GLサイエンス製), 移動相: 50 mMリン酸二水素一ナトリウム-アセトニトリル(2:1)+2.5 mM臭化セチルトリメチルアンモニウム, カラム温度: 50℃, 流速: 0.8 ml/min, 検出波長: UV240 nm (DHAのみ 305 nm), 注入量: 20 μl.

6. GC の条件

(1) SoA,DHA,BA

カラム: DEGS-H₃PO₄(5+1%) (3 mm × 2 m), カラム温度: 180℃, 注入口温度 220℃, キャリアーガス: He 40 ml/min, 注入量: 3 μl, 検出器: FID.

(2) PHBA-Es

カラム: HiCap CBP1 (0.53 mm id × 25 m), カラム温度: 100℃-8℃/min-220℃ (0.5 min), 注入口温度 200℃, キャリアーガス: He 20 ml/min, 注入量: 2 μl, 検出器: FID.

結果及び考察

1. 抽出条件の検討

兎本ら²⁾は窒素蒸留装置による蒸留時間と留液量の関係を調べ、両者に直線関係があり、約19分で留液500 mlが得られることを報告している。今回、著者らも同様の実験を行ったところ、蒸留時間と留液の間に良好な直線関係が得られ、約20分で500 mlの留液が得ら

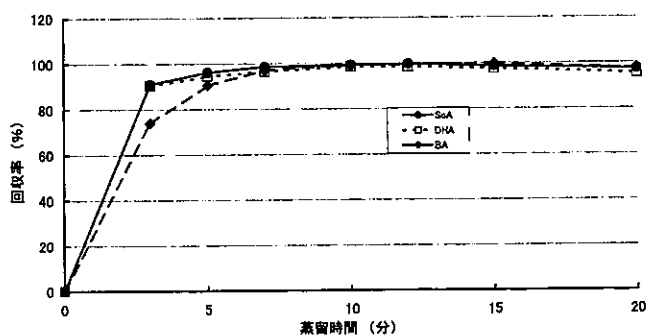


図1 SoA, DHA, BA の蒸留時間と回収率

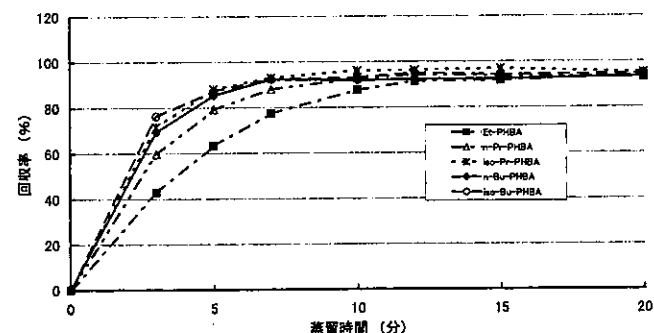


図2 PHBA-Es の蒸留時間と回収率

れた。厚生省がまとめた食品中の食品添加物分析法¹⁾の中で、水蒸気蒸留は1分間に10 mlの速度で500 mlになるまで蒸留することになっている。この方法では1検体におよそ1時間近くかかることになるが、今回著者らが開発した方法では、大幅に時間短縮を図ることができた。

次に、あらかじめ保存料が入っていないことを確認したしょう油に、それぞれ0.125 g/kgとなるように標準品を添加し、蒸留時間と回収率の関係を調べた。SoA,DHA,BAを図1に、PHBA-Esを図2に示した。SoA,DHA,BAではBAが遅れる傾向にあったが、約7分で96.5~98.5%の回収率が得られた。従って、SoA,DHA,BAのみの分析では蒸留時間10分、留液にして約250 mlで良好な回収率が得られることが明らかになった。また、PHBA-Esについてはすべて回収されにくい傾向にあり、特にEt-PHBAにおいて顕著であった。しかし、蒸留時間が15分で91.7~96.9%の回収率が、19分で93%以上の回収率が得られた。

2. HPLC 条件の検討

岡山ら³⁾の方法に準じカウンターイオンとして臭化セチルトリメチルアンモニウムを用いたイオンペア法を検討したところ、50 mMリン酸二水素一ナトリウム溶液とアセトニトリルを2:1に混合し、2.5 mMとなるように臭化セチルトリメチルアンモニウムを加えたとき8成分は良好に分離した。図3に標準品のクロマトグラムを示した。なお、しょう油の場合波長240 nmで検出したとき、DHAと同じ溶出時間に妨害ピークが見られたため、検出波長をDHAの吸収極大波長である305 nmに変えたところ、妨害ピークは検出されなくなった。

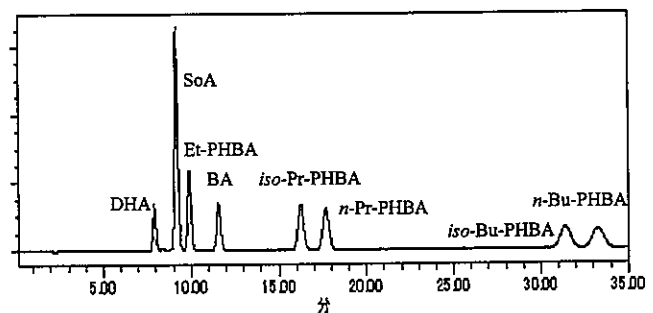


図3 保存料8種の液体クロマトグラム

カラム: Inertsil ODS-3V, 移動相: 50mMリン酸二水素一ナトリウム-アセトニトリル(2:1)+2.5mM臭化セチルトリメチルアンモニウム: カラム温度: 50℃, 流速: 0.8ml/min, 検出器: PDA240nm, 注入料: 20 μl (濃度各 5 μg/ml)

3. 繰り返し精度

PHBAの表示のあったしょう油を用いて繰り返し実験を行い、その結果を表1に示した。使用されていた

表1 市販しょう油を用いたPHBA-Esの繰り返し精度
(n=5)

しょう油	平均値±標準偏差(g/L)	変動係数(%)
iso-Pr-PHBA	0.079±0.002	2.5
iso-Bu-PHBA	0.048±0.001	2.1
n-Bu-PHBA	0.048±0.001	2.1

3種類のPHBA-Esの変動係数は、いずれも3%未満と良好であった。

4. GC法との比較

今回開発した蒸留-HPLC法と透析-GC法とを比較した。しょう油6検体、ソース1検体、清涼飲料水7検体、生姜漬け7検体、奈良漬け2検体、ウインナーソーセージ2検体の計25検体を試料に供した。液体試料についてはそのまま、生姜漬け、奈良漬けについては細切、ウインナーソーセージについては同重量の水とホモジナイズしたものを試料とした。SoA, BA及びPHBAの比較を図4～6に示したが、いずれも良好な相関が得られた。なお、PHBAの濃度はPHBA-Esに係数を掛けて求めた。

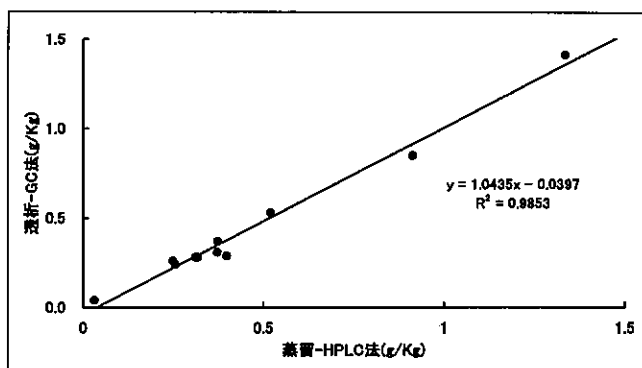


図4 蒸留-HPLC法と透析-GC法によるSoAの比較

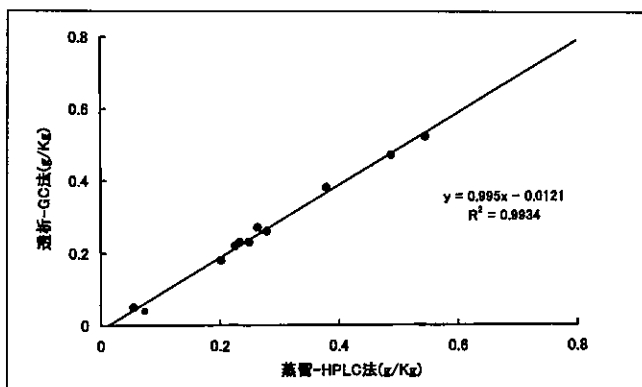


図5 蒸留-HPLC法と透析-GC法によるBAの比較

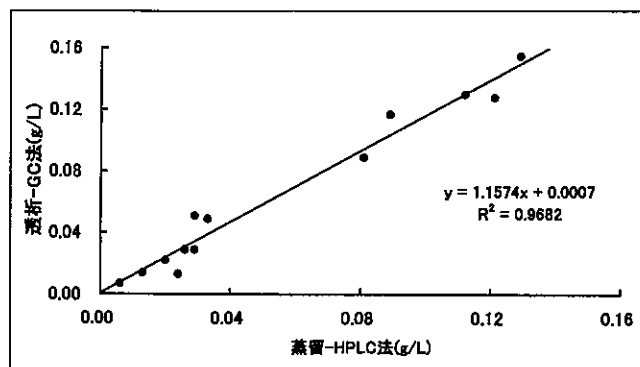


図6 蒸留-HPLC法と透析-GC法によるPHBAの比較

まとめ

保存料8種類について、窒素蒸留装置で抽出した後、HPLCで一斉分析する方法について検討した。その結果、SoA,DHA,BAでは7分で96%以上の回収率が、PHBA-Esでは19分で93%以上の回収率が得られた。また、市販の食品を用いた透析-GC法との比較でも良好な相関が得られた。

今回開発した方法は、透析法に比べ抽出時間が大幅に短縮され、しかも留液をそのままHPLCで分析できるため、ジエチルエーテル等の溶媒を使用することもなく、労働安全衛生上も望ましい方法といえる。

文献

- 1) 厚生省生活衛生局食品化学課編:第2版 食品中の食品添加物分析法, 12 - 20, 2000.
- 2) 兎本文昭, 大林英之, 岡山明子他:奈良県衛生研究所年報, 25, 131 - 134(1991).
- 3) 岡山明子, 田中 健, 玉置守人:日食化誌, 5, 153 - 158(1998).

牛乳中の残留抗生物質の微生物学的試験法について

岡山明子・安村浩平・陰地義樹・玉置守人

Biological Method for Determination of Residual Antibiotics in Milk

Akiko OKAYAMA・Kouhei YASUMURA・Yoshiki ONJI and Morito TAMAKI

食品衛生法で残留基準値及び検出下限値の定められた抗生物質8種類について、固相抽出法と微生物学的分析法を組み合わせスクリーニングする方法を開発した。まず標準品による最小発育阻止濃度を調べたところ、乳の検出下限値を満足するためには前処理で10倍に濃縮しなければならないことがわかった。また、除タンパク液には0.01 M EDTA含有マキルベン緩衝液が適していた。さらに、被験菌を3種類用い、ペニシリナーゼを併用することで、抗生物質の系統を同定することができた。

緒言

食品衛生法(昭和22年12月24日、法律第233号)における食品の規格及び基準(昭和34年12月28日、厚告第370号)には、食品は抗生物質及び化学的合成品たる抗菌性物質を含有してはならない、と記載されている。また乳及び乳製品についても、乳及び乳製品の成分規格等に関する省令(昭和26年12月27日、厚令第52号)において同様に記載されている。畜水産物中の残留物質検査法(昭和52年9月11日、環乳第40号)が定められてから分析法は逐次追加され、食品中の抗生物質及び化学的合成品たる抗菌性物質はこれらの方法に従って検出しないことが要求されてきた。

しかし、食品衛生分野において同様に残留分析を行っている農業については、残留基準値及び検出下限値が設定されていることから、抗生物質及び合成抗菌剤の「無残留」は科学的合理性に欠ける。また食品の流通が国際的となるに伴い、CODEX規格と整合性を持たせる必要も生じてきている。そこで食品衛生法の例外規定として、平成7年にはオキシテトラサイクリン等6物質の化学的分析法による残留基準値が設定され、さらに平成8年にはこれらの分析法による定量下限値も設定された。この後、抗生物質分析法の内容は微生物学的方法から化学的方法に推移し、現在抗生物質5物質、合成抗菌剤2物質、内寄生虫用剤12物質及びホルモン剤2物質について残留基準値及び定量下限値が定められている。これらの試験方法はいずれも個別分析法によるもので、多数の検体を扱う日常的分析業務には不向きである。

そこで、抗生物質の残留基準値設定数の最も多い乳を対象に、化学的手法を用いて抗生物質の抽出と濃縮

を行い、微生物学的手法の利点を有効に活用することを目的とし、種々検討した結果を報告する。

方法

1. 標準品

オキシテトラサイクリン(OTC)、テトラサイクリン(TC)及びベンジルペニシリンナトリウム(PCG)はSigma社製、クロルテトラサイクリン(CTC)はCALBIOCHEM社製、セフチオフル(CTF)、スピラマイシン I (SPM)、ネオスピラマイシン I (NSPM)及びチルミコシン(TMS)は畜水産品残留安全協議会配布品を使用した。

2. 標準溶液

(1) 各標準原液(1000 µg/ml)

OTCは10.78 mg、CTCは10.76 mg、TC、CTF、SPM、NSPM及びTMSは10.00 mgをそれぞれ精密に量り、それぞれメタノールで正確に10 mlとした。

PCGは精密に10.00 mg量り、精製水で正確に10 mlとした。

(2) 各標準溶液

各標準溶液は、各標準原液を適宜35%アセトン溶液で希釈して使用した。

3. 試験菌株

- (1) *Bacillus cereus* ATCC 11778 (以後S1と称する)
- (2) *Micrococcus luteus* ATCC 9341 (以後S3と称する)
- (3) *Bacillus stearothermophilus* var. *Calidolactis* C-953 (以後S13と称する)

4. 試薬等

- (1) ペニシリナーゼ(50000 IU/ml):Difco社製を使用した。

- (2) 0.01 M EDTA含有マキルベン緩衝液: EDTA・2Na 1.86 g, クエン酸(無水) 5.90 g及びリン酸二ナトリウム(無水) 5.47 gを500 mlの精製水に溶解した。
- (3) 固相抽出カートリッジ: Waters製OASIS HLBカートリッジ(P/N WAT094226, 60 mg)を使用し、予めメタノール10 ml及び精製水10 mlでコンディショニングした。
- (4) ディスク: 直径10 mm, 厚さ1.1~1.2 mmのペーパーディスクを121℃で15分間高圧滅菌し、十分乾燥させてから用いた。
- (5) 培地
- 保存及び継代用寒天培地: 普通寒天培地(日水製)
 - S3増殖用液体培地: 感受性測定用ブイヨン(日水製)
 - S13増殖用液体培地: トリプトン20.0 g, 酵母エキス10.0 g及びブドウ糖0.5 gを精製水1000 mlに溶解し、滅菌後のpHが8.0±0.1となるように調整した。
 - 試験菌混合用培地: Antibiotic Medium 5, Antibiotic Medium 8, Heart Infusion Agar (Difco社製)

5. 試験菌液の調製

- (1) S3: 継代保存した菌株を感受性測定用ブイヨンに接種し、30℃18時間の培養を3代継代し、3代目の培養液を試験菌液とした。
- (2) S13: 継代保存した菌株をS13増殖用液体培地に接種し、55℃18時間の培養を2代継代し、2代目の接種菌液を55℃で6時間振とう培養したものを試験菌液とした。

6. 検査用平板の調製

- (1) S1用平板: 121℃で15分間高圧滅菌した後、約50℃に保持したAntibiotic Medium 8にS1芽胞液(10^7 /ml)を培地の1%量加え、十分混和した後シャーレに8 mlずつ分注し、水平に保って凝固させた。
- (2) S3用平板: 121℃で15分間高圧滅菌した後、約50℃に保持したAntibiotic Medium 5にS3試験菌液を培地の20%量加え、十分混和した後シャーレに8 mlずつ分注し、水平に保って凝固させた。
- (3) S13用平板: 121℃で15分間高圧滅菌した後、約50℃に保持したHeart Infusion AgarにS13試験菌液を培地の0.5%量加え、十分混和した後シャーレに8 mlずつ分注し、水平に保って凝固させた。

7. 試験方法

(1) 試験溶液の調製

牛乳10 gを80 mlの遠心管に正確に量り、約10℃

に冷却した0.01 M EDTA含有マキルベン緩衝液約50 mlを加えて5分間振とうする。10℃, 5000 rpmで10分間遠心分離し、上清液をNo.5Aでろ過する。ろ紙は0.01 M EDTA含有マキルベン緩衝液5 mlずつ2回洗浄し、ろ液とあわせる。ろ液は、予めメタノール10 ml及び精製水10 mlでコンディショニングしたOASIS HLBカートリッジに負荷する。カートリッジは精製水10 mlで洗浄し、メタノール15 mlで溶出する。溶出液は40℃で減圧乾固し、35%アセトン溶液を加え1 mlとする。超音波照射下溶解し、試験溶液とする。

(2) 検出方法

試験溶液に浸漬したディスクは3種類の検査用平板に置き軽く圧着させる。S1平板, S3平板は30℃で18時間, S13平板は55℃で5時間以上培養し阻止円を測定する。

各標準溶液についても同様に行う。

結果及び考察

1. 各抗生物質の最小発育阻止濃度

対象の抗生物質はテトラサイクリン系, ペニシリン系, セフェム系及びマクロライド系であるので, 菌株はそれぞれに感受性の高い*Bacillus cereus* ATCC 11778, *Bacillus stearothermophilus* var. *Calidolactis* C-953及び*Micrococcus luteus* ATCC 9341を使用した。

抗生物質の最小発育阻止濃度を求める際には, 標準品を溶解する緩衝液が個々に定められ, 重層平板を用いた円筒法で行うことになっている。しかし今回は牛乳から8種類の抗生物質を単一の前処理により抽出及び濃縮することが目的であるので, マクロライド系抗生物質の溶解性を考慮し, 標準品は最終的に35%アセトン溶液に溶解して検査用平板に供した。また日常分析における操作性を向上させるために, 単層平板を用いてディスク法で行うことにした。

表1に示すように, S1平板ではOTC 0.1 µg/ml, TC 0.2 µg/ml, CTC 0.1 µg/mlで阻止円の直径が12 mm以上を示した。これらの濃度は, 食品衛生法で定められたそれぞれの検出下限値の5倍, 10倍, 3倍未満に相当する。同様にS3平板において12 mm以上の阻止円を示す濃度は, SPM, NSPM, TMSそれぞれ検出下限値の5倍, 10倍, 10倍に相当する。またS13平板においてもPCG, CTFは検出下限値の5倍未満に相当する。これらのことから, 微生物学的試験方法で食品衛生法の検出下限値を確認するためには, 前処理によって10倍濃縮すればよいことがわかった。また, 3菌株における阻止パターンとペニシリナーゼの併用により

テトラサイクリン系、マクロライド系、ペニシリン系及びセフェム系の区別が可能であった。

テトラサイクリン系をUV吸収や蛍光検出によるHPLCで測定するとき、CTCはOTCやTCに比べて検出感度が悪いが、同濃度における阻止円はCTCが最も大きく、生物学的活性と物理化学的性質との違いを明らかに示している。またSPMの代謝物であるNSPMはSPMよりも抗菌活性が低いことがわかった。

2. CTFについて

CTFは食品衛生法では、CTFの代謝物すなわちデスフロイルCTFについて残留基準値を設定している。デスフロイルCTF標準品は測定の都度CTF標準品をデスフロイル化して作成し、試料もまたデスフロイル化してHPLCで測定することとなっている。これは機器分析に適した物質への変換が目的だと考えられたので、今回はデスフロイルCTFではなくCTFの阻止円を測定した。デスフロイルCTFの抗菌活性の有無について

は今後調査する予定である。

3. 除タンパク液について

畜水産食品から動物用医薬品を抽出する方法には、クエン酸-アセトン緩衝液²⁾、0.01 M EDTA含有マキルベン緩衝液³⁾⁵⁾、メタリン酸-メタノール-アセトニトリル混液⁶⁾⁸⁾などの報告がある。緩衝液と有機溶媒の混液は多くの動物用医薬品の抽出効率を高める効果がある。しかし、抗生物質のように極性の高い物質では固相への負荷前に有機溶媒を除去する必要がある。また水系抽出液で十分抽出可能である。そこで我々が日常用いているメタリン酸について濃度を0.25%、0.6%及び1.2%に変えて牛乳と混和したところ、pHはそれぞれ7.0、4.0及び1.0であった。0.25%では遠心上清が白濁しており、除タンパクが完全に行われていないと考えられた。そしてペニシリン系抗生物質を安定に抽出するにはpHが4から5にあることが望ましいことから、メタリン酸の濃度は0.6%とし、さらに0.01 M EDTA

表1 抗生物質標準品各濃度における阻止円

Standard soln. (µg/ml)	阻止円(mm)			残留基準値 (µg/g)	食品衛生法における検出下限値 (µg/g)
	S1	S3	S13		
OTC	0.1	12	-	0.1*	0.02
	0.2	15	-		
	0.5	20	-		
TC	0.1	11	-		0.02
	0.2	13	-		
	0.5	19	-		
CTC	0.1	21	-		0.03
	0.2	25	-		
	0.5	28	-		
SPM	0.25	-	13	0.2**	0.05**
	0.5	-	15		
	1.25	-	18		
NSPM	0.25	-	11	0.05	0.02
	0.5	-	14		
	1.25	-	16		
TMS	0.1	-	11	0.004	0.001
	0.2	-	14		
	0.5	-	16		
PCG	0.005	-	-	0.1***	0.05***
	0.01	-	12		
	0.025	-	16		
CTF	0.25	-	18	-	-
	0.5	-	21		
	1.25	-	24		
PCG (0.025) + Penicillinase	-	-	-	-	-
CTF (1.25) + Penicillinase	-	-	24	21	-
35% Acetone	-	-	-	-	-

*: OTC, TC, CTCの和として

** : SPM, NSPMの和として

***: Desfuroylceftiofurとして

含有マキルベン緩衝液と比較した。

それぞれの標準溶液を検出下限値及び残留基準値となるように添加した牛乳を0.6%メタリン酸または0.01 M EDTA含有マキルベン緩衝液で除タンパクし、7. 試験方法(1)試験溶液の調製に従って作成した試験溶液について得られた結果を表2に示した。0.6%メタリン酸ではPCGのS3平板における阻止円は確認できず、S13平板においても表1の結果よりも低い値しか得られなかった。0.01 M EDTA含有マキルベン緩衝液では良好な結果が得られたことから、強力なキレート剤であるEDTAの作用が関与していると考えられる。メタリン酸による結果がよくなかったのは、牛乳中のCaがPCGと結合しやすいため、除タンパク沈殿にPCGが移行したことによるのではないかと考えている。以上の理由により0.01 M EDTA含有マキルベン緩衝液を用いることにした。

4. スクリーニング法としての有用性

(1) 検出下限値の判定

微生物学的分析法は抗菌活性のある物質を広く検出でき、一度に多数の試料を処理できる優れた方法である。しかし畜水産食品中の動物用医薬品の検査で従来行っていた簡易検査法²⁾は、試料液がもとの試料の4倍に希釈されるため、検出下限値の示された抗生物質に適用できないことは表1の結果から明らかである。また阻止円を生じた原因が抗生物質であるとは限らない。以上のことから、精製と濃縮を兼ねて牛乳の除タンパク抽出液を親水性ポリマーの固相で処理することにした。なお、EDTAは菌の発育を抑制するため、固相にEDTAが残らないように精製水で洗浄することとした。

が、固相の容量が60 mgと少量であるので10 mlで十分であった。この親水性ポリマーによる10倍濃縮は、表2の結果から判断して概ね達成され、そして一連の前処理は約2時間で終了した。この固相抽出を組み合わせた微生物学的分析法では、検出下限値付近の判定がUV-HPLC法よりはるかに明瞭であった。

(2) 系統の同定

3種類の検査用平板を用いることによって、その阻止パターンとペニシリナーゼの併用によりテトラサイクリン系、マクロライド系、ペニシリン系及びセフェム系の区別が可能であった。すなわち、表1の結果よりS1平板にのみ、またはS1とS13平板に阻止円を認めた場合はOTC、TC、CTCについて、S3平板にのみ阻止円を認めた場合はSPM、NSPM、TMSについて食品衛生法に基づき再検査を行う。S3及びS13平板に阻止円を認めた場合は、試料溶液にペニシリナーゼ50 mlを添加し、再度S3及びS13平板で培養を行う。両平板で阻止円が消失すればPCGについて再検査を行う。阻止円が消失しなければCTFについて再検査を行うこととした。

謝 辞

微生物の取り扱いに関してご協力いただいた青木喜也予防衛生課長、細菌担当の井上凡巳副主幹兼総括研究員、山本安純主任研究員、橋田みさを主任研究員にお礼申し上げます。

文 献

1) “日本抗生物質医薬品基準解説1982”，厚生省薬務

表2 除タンパク液の比較

Standard soln. (µg/ml)	阻止円(mm)					
	0.6%メタリン酸			0.01M EDTA含有マキルベン緩衝液		
	S1	S3	S13	S1	S3	S13
OTC	0.2	19	/	14	/	/
	0.5	21	/	18	/	/
TC	0.2	17	/	15	/	/
	0.5	21	/	18	/	/
CTC	0.2	25	/	23	/	/
	0.5	30	/	28	/	/
SPM	0.5	/	14	/	12	/
	1.0	/	15	/	15	/
NSPM	0.5	/	14	/	12	/
	1.0	/	15	/	12	/
TMS	0.2	/	11	/	15	/
	0.25	/	13	/	20	/
PCG	0.01	/	-	12	15	15
	0.02	/	-	14	20	22
CTF	0.5	/	19	18	18	18

- 局監修, p.628-p.633, 日本抗生物質学術協議会
- 2) “畜水産食品中の残留抗生物質簡易検査法(改訂)”
厚生省生活衛生局乳肉衛生課長通知, 平成6年7月
1日, 衛乳第107号
 - 3) H. Oka, Y. Ikai, J. Ito, *et al.*: *J. Chromatogr. B*, 693,
337(1997)
 - 4) H. Oka, H. Matsumoto, K. Uno, *et al.*: *J.*
Chromatogr., 325, 265(1985)
 - 5) H. Nakazawa, S. Ino, K. Kato, *et al.*: *J. Chromatogr.*
B, 732, 55-64(1999)
 - 6) 堀江正一, 吉田栄充, 斉藤貢一, 他:食衛誌, 39,
383-389(1998)
 - 7) M. Horie, K. Kouichi, H. Nakazawa, *et al.*: *J.*
Chromatogr., 538, 484-491(1991)
 - 8) 堀江正一, 斉藤貢一, 能勢憲英, 他: *Chromatog-*
raphy, 15, 147-452(1994)

コクサッキー B 群 5 型ウイルスを原因とする無菌性髄膜炎の地域流行と 散在流行における遺伝子型の差異に関する検討

北堀吉映, 丸橋欣之*, 松山郁子*, 足立 修, 田口和子, 立本行江, 吉澤弘行*, 青木喜也

Genetically Investigation of Focal and Sporadic Aseptic Meningitis due to Coxsackie B5 Virus

Yoshiteru KITAHORI · Yoshiyuki MARUHASHI · Ikuko MATSUYAMA · Osamu ADACHI ·
Kazuko TAGUCHI · Yukie TATSUMOTO · Yoshinari AOKI · Hiroyuki YOSHIZAWA
and Hisakatsu TAKEBE

2001年6月末から11月初旬にかけて、奈良県中・南部で無菌性髄膜炎と診断された34名の患者髄液からコクサッキーB群5型ウイルス(CB5)を分離・同定した。20名の患者は限局した地域での発生で7月中旬から8月初旬にかけての短期集中的流行であった。また、他の14名の患者は6月末から11月初旬までの長期間で散発的に発生し、多くは上記に近接する地域に居住するものであった。患者の好発年齢は1歳および4~6歳であった。臨床的特徴としては、髄液所見で多核球優位が約20%にみられ強い炎症反応を伴う傾向であった。ウイルス遺伝子学的検索では、VP1から2C領域を遺伝子増幅し4種の制限酵素切断によるRFLP解析を行った結果、全症例が同一切断部位を有していた。以上のことから、地域流行と散発流行事例の無菌性髄膜炎を誘発したCB5ウイルスは、同一遺伝子による連続的感染であった可能性が明らかとなった。

緒 言

2001年、奈良県中・南部でCB5を原因とした無菌性髄膜炎、肺炎を含む上気道炎、胃腸炎およびヘルパンギーナが多発した。最終的にウイルス分離が成立した症例数は117名にも達し、その内訳は無菌性髄膜炎48%、上気道炎30%、胃腸炎11%、ヘルパンギーナ7%およびその他としてリンパ節炎等4%であった。特に、注目される点として無菌性髄膜炎患者の発生様式で、短期集中的流行と長期散発的流行が観察された。

近年、エンテロウイルス属の構造解析に分子生物学的手法の導入がなされたことで、飛躍的に遺伝子解析が進み、従来の血清学的中和反応に関連する領域の解明が進みつつある¹⁻⁵⁾。しかしながら、PCR産物を得るためのエンテロウイルス属に共通なsiteが極めて乏しく、また、変異頻度が比較的高いため解析には困難を強いられている。現状では、遺伝子配列の判読より簡便な方法による遺伝子解析法の開発が強く望まれている。

本報では、2001年奈良県で発生した無菌性髄膜炎患者の髄液から分離した34名のCB5について、臨床的特徴ならびにRFLP (Restriction fragment length

polymorphism)による多型性解析を行いウイルス学的に地域流行と散発流行事例についての疫学的検討を行ったので、その概要を報告する。

材料と方法

1. 対象と標準株

2001年6月25日から11月9日の間に、県内の医療機関で無菌性髄膜炎と診断された生後11ヶ月児から10歳児までの患者髄液からウイルス分離・同定を試み、CB5と判定された34例を検索対象とした。尚、標準株Faulknerは国立感染症研究所から提供を受けた。

2. ウイルス分離と中和試験

ウイルス分離はMA-104, HEp-2およびRD-18S細胞を用い、形態学的に細胞変性をきたした培養上清から血清学的にウイルス種および型別を決定した。中和試験に用いた混合抗血清は市販抗血清(デンカ生研株式会社, 東京)および各型の単味抗血清(デンカ生研株式会社)を用い常法に従って行った。

3. RNA抽出, PCR および RFLP

RNA抽出はRNAzol (Tel-Tese Inc., TX)を用いた。cDNAの合成はSuperScript RNase H逆転写酵素(Gibco BRL)で42°C, 1時間の反応を行った。PCRの方法はCaro V¹⁾らの方法に従って遺伝子増幅(約1470

* 済生会中和病院小児科 桜井市大字阿部 323

bp) を行った。なお、Taq DNA polymerase は TAKARA Ex Taq を使用した。RFLP は標準株 Faulkner および DBGET database に登録される CB5 の塩基配列から、米山ら²⁾が報告したポリオウイルスの RFLP 法を参考に Dde I (C ↓ TNAG), Hpa II (C ↓ CGG), Hae III (GG ↓ CC) および Sma I (CCC ↓ GGG) の 4 種制限酵素による多型性解析を行った。

結 果

1. ウイルス分離

患者髄液は MA-104, HEp-2 および RD-18S 細胞に接種を行い、ウイルス分離培養をおこなった。その結果、HEp-2 細胞が最も感受性が高く、細胞変性効果は接種後 1~2 日目まで明瞭であった。また、混合抗血清ならびに単味抗血清による中和試験は、いずれの検体も良好な結果であった。

2. 患者発生、発病日および年齢

患者発生とその地域分布は、最も多く観察されたの

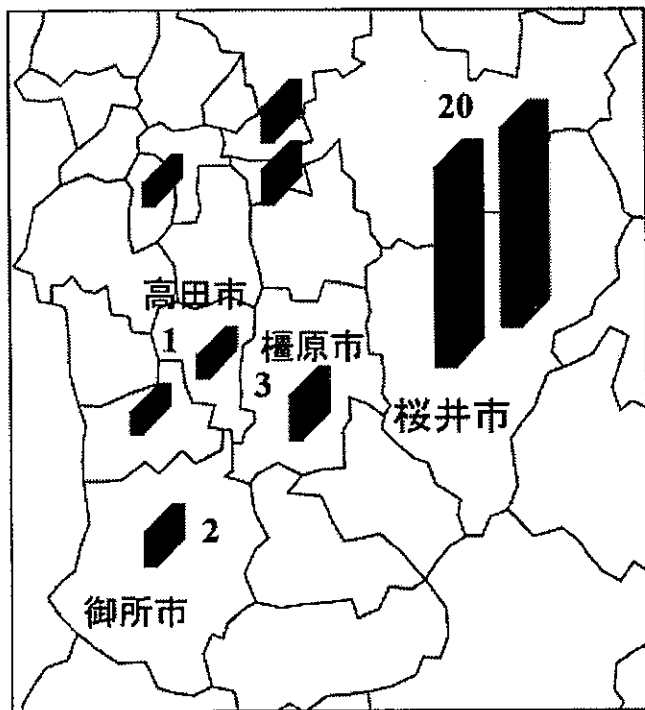


図 1 患者発生数

ウイルス分離数

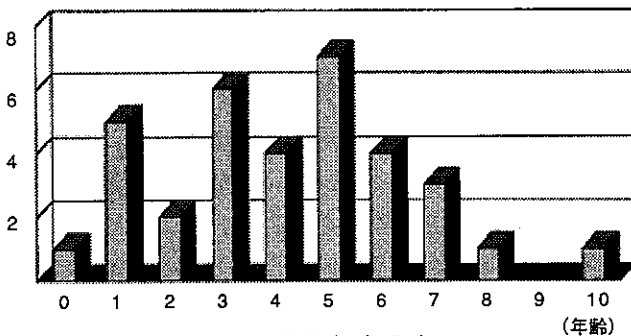


図 2 患者年齢分布

が桜井市在住者で 3 組の兄弟を含む 20 名の発生であった。桜井市は本県中央東南部に位置し、東部から南部の一部周囲は山間部で西部から北部周囲が他の市町村と隣接する。他の 14 名の発生分布は、榎原市 3 名、御所市 2 名、三宅町 2 名、川西町 2 名および新庄町、高田市、上牧町、斑鳩町でそれぞれ 1 名が観察され 8 市町におよぶもので、比較的桜井市に隣接する位置にあった。初発患者は榎原市在住で 6 月 25 日に発症し、およそ 2 週後に桜井市在住の患者が 2 週間 (7 月 17 日~8 月 5 日) の短期間で多発した。その後、8 月 10 日から 11 月 9 日の間に 8 名の患者が発生地域を異にして散発的に観察された (図 1)。患者の年齢分布は図 2 に示した。好発年齢はおおむね 5 歳をピークとするもので、1 歳児でも 5 名の患者が観察された。

3. 臨床症状および髄液所見

臨床症状ならびに髄液所見で還元情報が得られた症例は 29 名で、うち発熱 29 名 (100%)、嘔吐 21 名 (72%)、頭痛 15 名 (52%) および項部強直 7 名 (24%) であった。発熱の持続期間は平均 5.9 日で、この 4 症状がすべて観察された症例は 7 名 (24%) であった。また、予後は良好で心筋炎、側胸痛など筋肉炎は報告されていない (図 3)。髄液所見は図 4 に示した。特記すべきは、髄液細胞で好中球様細胞が 1 μ 中 100 個以上の症例が 6 名 (21%) に観察され、リンパ球様細胞の 10 個以下

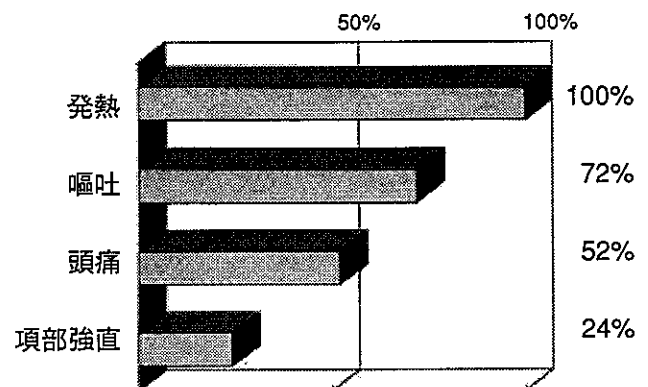


図 3 臨床症状

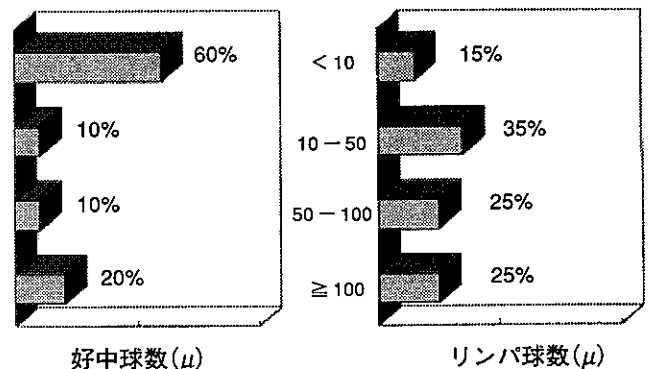


図 4 髄液細胞所見

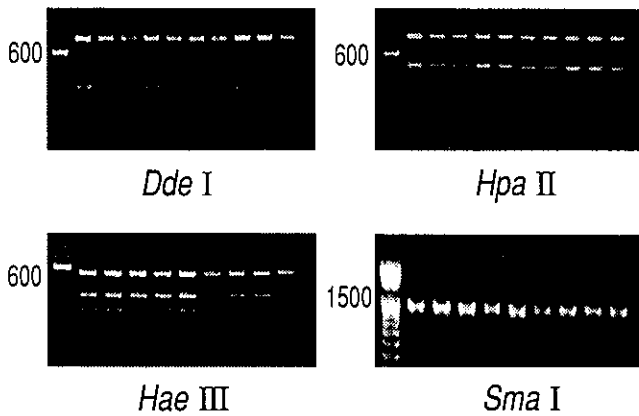


図5 制限酵素処理による多型性解析

が5名(17%)に観察された。好中球ならびにリンパ球ともに顕著(>100個)な増加は4名であった。尚、髄液蛋白、糖およびクロールは、それぞれ 25.1 ± 10.8 mg/dl, 54.4 ± 6.7 mg/dl および 125.2 ± 2.9 mEq/l であった。

4. 制限酵素切断によるPCR産物の多型性解析

遺伝子増幅はDBGET databaseに登録される標準株 Faulkner (AF114383) を参考に、Caro Vらの報告するプライマーを用いPCRを行った場合、約1466 bpの増幅産物が期待される。PCRの結果は細胞変性が明瞭であったすべて検体で、期待されるサイズのシングルバンドが得られた。それらの遺伝子産物の一部から、制限酵素 *Dde* I, *Hpa* II, *Hae* III および *Sma* I による多型性解析を行ったところ、*Dde* I および *Hpa* II では3断片、*Hae* III では4断片が得られた。しかし、*Sma* I では断片は観察されなかった。いずれにおいても、その多型性はすべての症例で同様な解析結果であった(図5)。尚、標準株 Faulkner は約650 bpの遺伝子産物が優先的に増幅された為、期待される1466 bpの遺伝子産物は得られなかった。

考 察

エンテロウイルスの血清型と遺伝子配列との関連性に関する研究は、ポリオウイルスで重点的に検討がなされた結果、血清型を反映する遺伝子領域としてVP1領域の重要性が指摘されている。現在、多くのエンテロウイルス属の遺伝子配列が判読されつつあり、VP4-VP2 junctionあるいは5'-nontranslated region (NTR) 3, 4より、VP1領域がより血清型と相関することを支持する多くの報告がなされてきつつある¹⁾。しかし、エンテロウイルスに共通な遺伝子増幅が可能なプライマーの報告は極めて乏しく(5'-nontranslated region (NTR)), 配列判読の障害となっていた。2001年、Caro Vらは、VP1から2C領域のエンテロウイルスに共通なプライマー

領域を発表した。

本報では、血清学的にCB5と同定した地域流行と散发流行の原因ウイルスが、同一遺伝子ウイルスによる流行であるのか、あるいは異なる遺伝子型によるダブル流行であるのかについての疑問に、Caro Vらのプライマーを用い遺伝子増幅を行い4種の制限酵素切断による多型性解析を行った。解析結果は、いずれの分離ウイルスにおいても切断パターンは同様で、両者の流行は同一ウイルス遺伝子が原因であった可能性が強く疑われるものであった。しかし、6月25日を初発とし散発的に発症していたものが、如何なる原因で限局地域・桜井市で爆発的な流行を生じさせたのかは疑問に残るところである。地域流行を経験した主治医は発症前の行動について聞き取り調査の結果から、多くの患者が数日前に数ヶ所の公共および私設プールを利用していた事実を重要視している。しかし、プール水からのウイルス分離は行われておらず、その原因は明らかとなっていない。

今回の、CB5による無菌性髄膜炎の臨床的特徴として、髄液細胞所見で好中球優位(1 μ 当たり100個以上)が20%に、リンパ球様細胞の10個以下が17%に観察され、また好中球、リンパ球ともに増加(>100個)した症例が14%にみられるなど、細菌感染との鑑別が困難な症例もみられた。同様な報告例はエコーウイルス30型⁵⁾などでも知られており、比較的強い炎症性反応を伴う可能性が示唆される結果であった。

最後に、わが国でのコクサッキーB群5型の流行は、感染症発生動向調査結果から1984年、1989年および1994年に大流行を記録しており、本県でも1994年に同ウイルスによる流行を観察している。無菌性髄膜炎は種および型を異にして、毎年エンテロウイルスによる発症が報告されている。今後、これらの疫学的調査に我々が示した新たな遺伝子解析法が導入されることは、より正確で重要な調査結果が得られるものと期待されると考えている。

文 献

1. V. Caro, S. Guillot, F. Delpeyroux, et al.: *J. General Viro.*, 82, 79-91 (2001)
2. J. Li, T. Yoneyama, H. Yoshida, et al.: *Res. Virology*, 146, 415-422 (1995)
3. M.S. Oberste, K. Maher and M.A. Pallansch: *Virus Res.*, 58, 35-43 (1998)
4. M.S. Oberste, K. Maher, D.R. Kilpatrick, et al.: *J. Virol.*, 73, 1941-1948 (1999)
5. 瀧上達夫, 清水達也, 橋本光司, 他5名: *臨床とウイルス*, 29, 138-141 (2001)

奈良県のインフルエンザ抗体保有状況および2001/2002シーズンの流行

田口和子・立本行江・足立 修・北堀吉映・木本聖子・青木喜也

Analysis of Influenza Virus Antibodies and Prevalence of Influenza in Nara Prefecture
(between 2001 and 2002)

Kazuko TAGUCHI・Yukie TATSUMOTO・Osamu ADACHI・Yoshiteru KITAHORI・
Seiko KIMOTO and Yoshinari AOKI

本報では、インフルエンザ流行予測株に対する各年齢層の抗体保有状況と、2001/2002シーズンの流行様式について総括する。抗体保有調査はA型2株(New Caledonia, Panama), B型2株(Johannesburg, Akita)に対し検討した。調査の結果、昨シーズンに流行したNew Caledonia, PanamaおよびJohannesburg株に対する抗体価は、いずれも5～19歳の年齢層で感染防御能の指標とされる抗体価40倍以上の高い保有状況(51～73%)を示した。しかし、乳幼児、成人および高齢層では低い保有状況(7～25%)であった。本シーズンの流行で特記すべきは3種混合流行(A/ソ連型, 香港型およびB型)で、その主流はA/ソ連型(New Caledonia類似株)であった。また、北・中・南部でそれぞれ特異な流行様式がみられたことである。特に、北部のみ3種混合で、他の地域ではA型2種による流行であった。以上の結果から、本シーズンの流行が比較的小規模であった要因として、主流株が昨年と類似株であり学童児らがそれらの抗体を高頻度に保有したことが重要であったと考えられる。また、地域的に明らかに流行種および様式が異なったことは、本県の地理的要因を伴う人口流動による伝播の違いによる可能性を示唆させるものと考えている。

緒 言

インフルエンザウイルスは、毎年緩やかな抗原変異を起こしながら多種多様な流行様式を形成し繰り返し発生している。一方、多くの研究者が近い将来遺伝子的に著しく変異した新型ウイルスの出現を危惧している。1997年、香港でトリ型インフルエンザウイルス(A・H5N1)からヒトへの直接感染による脳炎患者の死亡例が確認された¹⁾。その後1999年、同じく香港でトリ型(A・H9N2)の感染例が報告された²⁾。幸い何れも早期の適切な対応により新型ウイルスによる大流行には至らなかったが、これらの事例は我々に衝撃的な事実として報じられた。

我が国では、先の事例等から抗体保有の低い乳幼児から高齢者まで幅広い年齢層でのインフルエンザ発生状況ならびに抗体保有状況からの流行予測事業の強化がはかられてきている。また、昨年度からは予防接種法の改正により高齢者へのワクチン接種の推奨が開始されその成果が期待されている。

本報では、奈良県の流行予測抗原に対する抗体保有状況と2001/2002シーズンの流行様式について興味ある所見を得たので、その概要を報告する。

材料および方法

1. インフルエンザ抗体保有状況調査

(1) 被検対象

被検対象は2001年7月に奈良県内の病院で採取された血清を用いた。採取された検体は、0～4歳、5～9、10～14、15～19、20～29、30～39、40～49、50～59および60歳以上の9区分で各々25検体、総計225検体について抗体価の測定を行った。

(2) ウイルス抗体保有調査

抗原は市販のウイルス検査試薬A/New Caledonia/20/99(H1N1), A/Panama/2007/99(H3N2), B/Johannesburg/82/96(デンカ生研)および国立感染症研究所より分与されたB/Akita/27/2001の4種抗原を用いた。そのうちA/New Caledonia/20/99(H1N1), A/Panama/2007/99(H3N2), B/Johannesburg/82/96の3種抗原は、2001/2002シーズンのワクチン株である。

測定は“伝染病流行予測調査検査術式”に従い、被検対象者のHI抗体価をモルモット赤血球を用いて測定した。結果は抗体価10倍以上を陽性とした。また感染防御能があると考えられている抗体価40倍以上の保有頻度についても評価を行った。

2. ウイルス分離と同定

2001年11月から2002年5月迄に県内の感染症発生病患調査事業協力医療機関においてインフルエンザ様患者の咽頭ぬぐい液および集団発生時の患者のうがい液を材料として、ウイルス分離を行った。

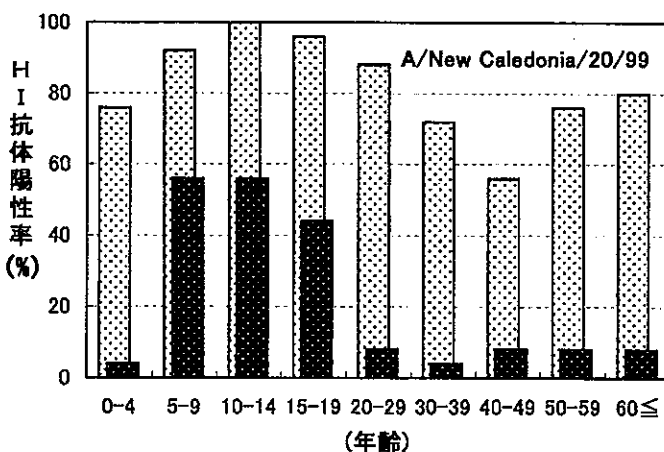
ウイルス分離はMDCK細胞で2代目まで継代培養し、インフルエンザウイルス特有のCPEが観察されたものについて、国立感染症研究所から分与されたフェレット抗血清を用いてHI法による同定を行った。また、HI法で同定困難な分離株についてはRT-PCR法で型識別を行った。

結 果

1. A型インフルエンザウイルスに対する抗体保有状況

(1) A/New Caledonia/20/99 (H1N1) (図1-1)

1999/2000, 2000/01シーズン流行のA/ソ連型の代表株である³⁾。抗体価10倍以上の保有率はすべての年齢層で高率に観察したが、抗体価40倍以上の保有率は5～19歳の年齢層で平均50～60%であったが、0～4歳、および20歳以上の年齢層では10%以下と極めて低い結果であった。



(2) A/Panama/2007/99 (H3N2) (図1-2)

2000/01シーズン流行のA/香港型の代表株である。抗体価10倍以上の保有率は0～4歳を除く全ての年齢層において高い保有率を示した。抗体価40倍以上では5～19歳で80%以上、それ以外の年齢層では中程度(8～36%)であった。

2. B型インフルエンザウイルスに対する抗体保有状況

(1) B/Johannesburg/82/96 (図1-3)

B/Sichuan (四川) /379/99とともに2000/01シーズン流行の代表株である。10倍以上の保有率は15～19歳をピークとした山形のカーブを示し40倍以上では5～19歳の年齢層で30～60%みられたが、他の年齢層では低く0～4歳、50歳以上では10%以下であった。

(2) B/Akita/27/2001 (図1-4)

この株はJohannesburgとは異なるビクトリア系統に属する株である。抗体価10倍以上、40倍以上ともにすべての年齢層で極めて低率であった。

3. 2001/2002シーズンのインフルエンザ流行

本シーズンの流行は昨シーズン同様A/ソ連型(H1N1), A/香港型(H3N2), B型の3種類の混合流行で当所で分離された総数は144株、規模的には昨年

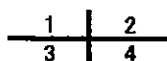
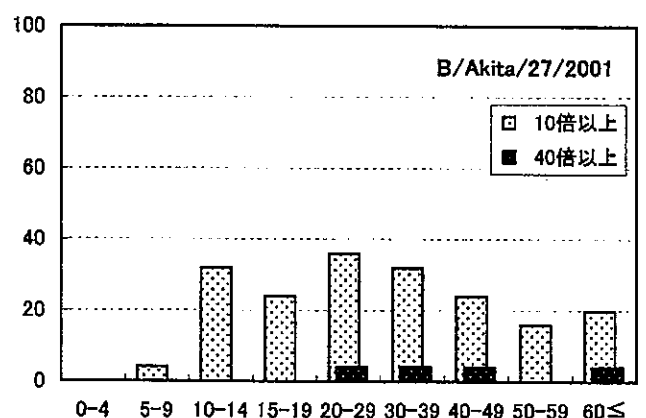
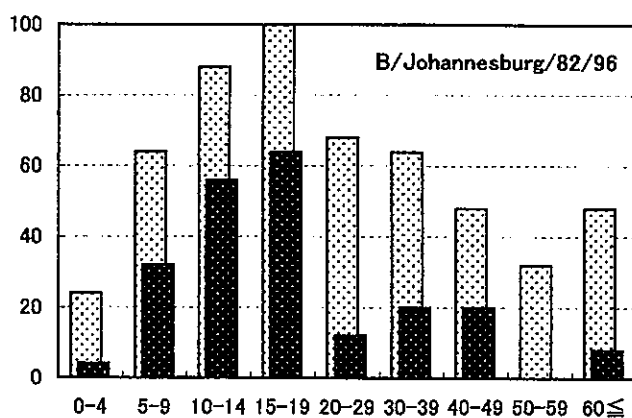
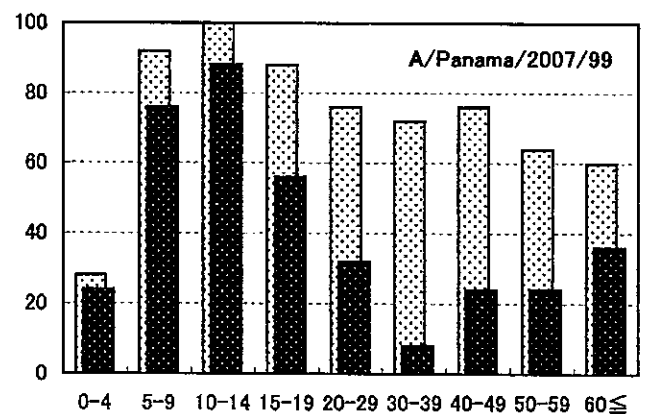


図1 年齢別 HI 抗体保有状況

同様に小規模であった。AH1:AH3:Bの検出比は各々10:4:1であった。

本県で初めての分離症例は例年よりやや遅れて、2002年1月上旬（第1週）奈良市内の病院から搬入された患者検体からA/ソ連型を分離した。その後、第4週にはA/香港型、第5週にB型を分離した。県全体としては第5週と、第10週にピークを示す2峰性を形成し、終息期は4月下旬（第15週）であった。

図2は北和・中和および南和地区毎の流行を示したものである。北和地区では4～5週目をピークとするA/ソ連型が先行しその後、A/香港およびB型が加わる3種混合様式を形成した。一方、中和および南和地区では、南和で分離された1例のB型を除きA/ソ連型および香港型の2種混合であった。中和では5週目および10週目をピークとする2極性の流行をみた。南和では明らかなピークは形成せず、散発的な発生であった。県全体の流行様式としては、5週および10週目をピークとする2峰性で終息は15週目で、前半はA/ソ連型主体で、後半はA/ソ連および香港がほぼ同程度の頻度で発生していた。B型は前半のピーク時および後半での散発的発生であった。

考 察

本県での2001/02シーズンのインフルエンザ流行の特徴は、A/ソ連型、A/香港型、B型の3種混合で、2つのピークを形成する二峰性様式であった。当所で分離された3種類の株の割合は、ソ連株68%、香港株24%、B型株8%でソ連株が主流で、流行規模は患者届け出数ならびにウイルス分離数から例年と比べ大差なく、比較的小規模であった。

小規模流行の主要因として、一昨年来、A/ソ連型であるNew Caledonia/20/29 (H1) 類似株が繰り返し流行したことから、既にこの株に対する抗体を獲得している頻度および年齢層の広がりが増していたことが想像される。事実、今回実施した抗体保有状況調査からはNew Caledonia抗原に対する抗体価40倍以上の保有は5～19歳の就学層で約50%以上に達しており、集団生活を原因とする流行伝播を抑制したものと理解できる。また、A/香港型 (H3) についても我々の調査からA/Panama/2007/99株との抗原性が類似する結果を得ており、これは、昨シーズンに本県で流行した株と近似しており、また、一昨年に流行したA/Sydney/5/97株とも感染症研究所の抗原解析結果からは類似性が高く、ここ数年間抗原性の大きな変化は生じていないことが判明した⁴⁾。以上の、要因が結果的に就学層での高頻度の抗体価獲得が流行抑制に大きく寄与した

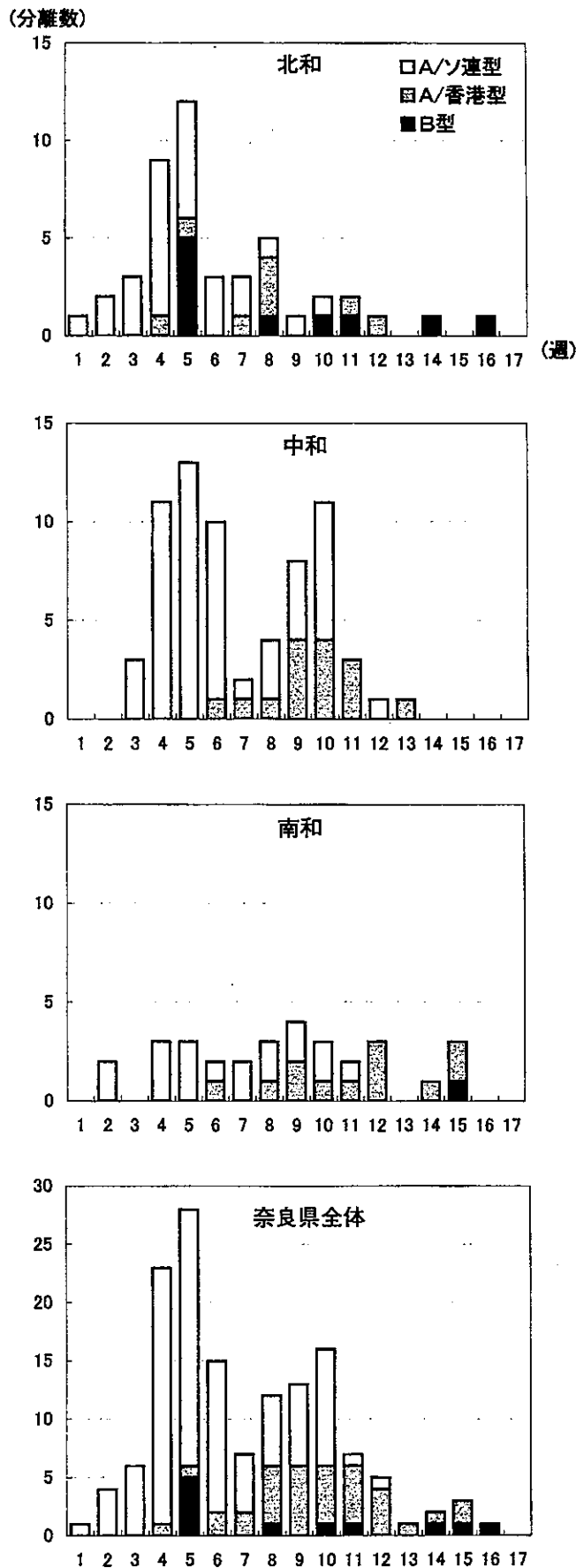


図2 2001/2002シーズンの地域別インフルエンザウイルス分離数

ものと理解される。

当所で分離されたB型(11例)は、感染症研究所から分与されたJohannesburg/5/99(山形系)およびAkita/27/2001(ビクトリア系)抗原に対する抗体はいずれも反応性は乏しく、詳細は解析結果をまたねばならないが、幸いにして大きな流行とはならず極めて少数例で終息に至った。一般的に、B型はA型と比較し感染力が低く、また、免疫産生も乏しいとされている。今回の分離株が小規模流行であった要因として、昨シーズン本県で主に流行したSichuan /379/99(山形系)に抗原性が類似していた可能性が考えられる。事実、抗体価調査ではSichuan /379/99に類似するJohannesburg/5/99(山形系)に対する抗体価40倍以上の保有頻度は、学童児で30~60%以上を有していたことから、その可能性を強く示唆できるものと思われる。また、我々の過去数年来の抗体保有調査でも、山形系に属するYamanashi/166/98に対する抗体獲得は、学童児で比較的高頻度に保有していることが判明している。一方、昨年、非流行期に秋田県および堺市でビクトリア系のウイルスが分離・報告されている⁵⁾。このグループに属するウイルス群についての本県での抗体調査では全年齢層で著しく低く、今後、ビクトリア系ウイルスの動向には特に注視する必要があると考えられる。

2000/01シーズンの総括で、我々は本県の流行を地区別に詳細に解析し流行様式が人口流動と深く関わっていることを指摘した⁶⁾。本シーズンにおいても、北和地区では3種混合様式を形成し、明らかに中和および南和地区と異なる様式の展開を示した。また、北和地区では一極性、中和地区では二峰性および南和地区では明らかなピークの見られない散発性の広がりには違いがあったことが判明した。これらの様式の違いは、昨年度と同様に人口流動と深く関わっている可能性が考

えられる。その検証のため感染症研究所のホームページ(<http://idsc.nih.go.jp/index-j.html>)から近府県のウイルス分離情報を入手すると、京都府と奈良県北部の比較では共に3種混合流行で、その多くはA/ソ連型が占めるという極めて同様な傾向が観察された。また、和歌山県では本県南部と類似するもので、初期にA/ソ連型が主体となり、その後、A/香港型への移行が確認された。

本報を終えるにあたり、インフルエンザの流行予測には我々が如何なる抗体を保有しているかの正確な情報と、本県が衛星都市としての人口流動および地理的要因からの人口流動と深く関わっていることを理解することで、より正確な流行予測と流行対策が可能となると考えられる。

謝 辞

この調査を行うにあたり、検体採取にご協力くださった先生方に深謝いたします。

文 献

- 1) KY Yuen, PKS Chan, M Peiris, et al, Lancet, 351, 467-471 (1998)
- 2) 国立感染症研究所, 厚生省保健医療局結核感染症課; 病原微生物検出情報, 20, 144 (1999)
- 3) 国立感染症研究所, 厚生省保健医療局結核感染症課; 病原微生物検出情報, 22, 252-258 (2001)
- 4) 厚生労働省健康局結核感染症課, 国立感染症情報センター; 感染症流行予測調査報告書, 平成12年度版, 15-81 (2000)
- 5) 小田切孝人, 西藤岳彦, 斉藤利憲, 他8名; 病原微生物検出情報, 22, 112-114 (2001)
- 6) 立本行江, 田口和子, 足立 修, 他3名; 奈良県衛生研究所年報, 34, 77-79 (2001)

奈良県内の食鳥肉のサルモネラ汚染状況と分離株の血清型および薬剤耐性 (平成4年～平成13年)

橋田みさを・山本安純・井上凡巳・青木善也

Salmonella Contamination in Raw Chickens in Nara, and Serovar or Drug-Resistance of Isolates

Misawo HASHIDA・Yasuzumi YAMAMOTO・Tuneki INOUE・Yoshinari AOKI

緒言

近年、サルモネラを原因菌とする食中毒が急増しており、厚生省の発表している年次別食中毒発生状況においても原因菌別発生率は、1位もしくは2位であり、平成4年以降は20%以上の高検出率である。県内においても過去10年間に発生した食中毒事件109件のうち33件(30.3%)が、サルモネラを原因菌とした食中毒であった。

一方、鶏肉のサルモネラ汚染度は、他の食肉と比べて非常に高く、食中毒の原因に関与する可能性が高いことが知られている。こうした状況下において、平成4年「食鳥処理の事業の規則および食鳥検査に関する法律」が施行され¹⁾、食鳥肉の衛生指導が強化されたが、依然としてサルモネラの汚染は続いている。

今回我々は、平成4年から平成13年までの10年間に各保健所より収去された県内販売の食鳥肉のサルモネラ汚染状況を調査すると共に、分離されたサルモネラの血清型別及び、薬剤耐性を行ったので報告する。

材料および方法

1. 被検食鳥肉

検査に使用された食鳥肉は、平成4年から平成13年の10年間に、県内各保健所の食品衛生監視員によって収去搬入された計157検体である。

2. サルモネラ検査方法

食鳥肉25gにEEMブイオンを225ml加え、35℃、18時間、前増菌培養を行う。その培養液1mlをSBG増菌培地に接種して、42℃、18時間選択培養する。培養液から1白金耳採取して、MLCB平板培地にて35℃、18時間、分離培養する。平板上に發育した疑わしいコロニーを釣菌して、TSI寒天培地、及びLIM寒天培地に接種して35℃、18時間、確認培養を行う。更に、簡易同定キットを用いて典型的な性状を示したものをサルモネラと同定した。

3. 分離菌株の血清型試験

分離したサルモネラの血清型は、デンカ生研の診断用免疫血清を用いて行い、Kaufmann-Whiteの抗原構造表により決定した。

4. 薬剤感受性試験

分離したサルモネラの薬剤耐性は、米国臨床検査標準委員会(NCCLS)の抗菌薬ディスク感受性試験実施基準に基づいて行った。対照株は、平成8年から13年の6年間に検出された58株について試験を実施し、供試薬剤はABPC、CTX、GM、KM、SM、TC、CPFX、NA、ST、CP、TMP、FOMの12剤を対照とした。

結果と考察

1. サルモネラ検出状況

平成4年から平成13年の10年間の調査において、被検食鳥肉157件体中89検体(56.7%)からサルモネラが検出された。年次別検出率では、最低である平成4年の33.3%から、最高である平成11年の84.2%の範囲内であるが、ここ3カ年は60%以上という高い検出率である。

鶏肉がサルモネラの汚染を受けやすいのには、次の様なことが考えられる。まず最大要因として、鶏はPullorumとGallinarumの2菌型以外の多くの血清型を保菌しているにもかかわらず家畜伝染病菌でないため放置されていることである。感染はまず養鶏場にてふ化時、環境及びエサ、水が原因で起こる。次に食鳥処理場にて、作業者の手指、器具による交差汚染が起こり、更に、と体の区別分け作業、解体、内臓分類により拡散されていく。次の販売店の段階においても、ミンチ、スライス時の機械、包丁、まな板、作業者の手指が汚染を増幅させている²⁾。当県においては、他府県と比べても高い数値を示しており、その一連の過程において、養鶏場、食鳥処理業者及び販売店等へHACCP等を導入して、衛生指導の見直しを十分に強化する必要を感じた。

2. 分離菌株の血清型

サルモネラ陽性の89検体から92株が分離された。表1の通り、O群別には5種に型別され最も多いO群はO7群の52株(56.5%)で、次いでO4群の28株(30.4%)と両株だけで全体の86%を越えている。

分離サルモネラ92株は、型別不能も含め、17種の血清型に型別された。その内訳は、表1の通りであるが、O4群は、5種の血清型に型別され、最も多かったのはS II (Sofia)の16株であった。O7群も、5種の血清型に型別され、最も多かったのはS.Infantisの47株であった。S.Infantisは、平成6年より毎年検出され、特に、平成11年には、検出された16検体のうち14株(87.5%)も検出され、平成8年からは毎年80%以上という高い検出率である。この汚染がどのようにして起こっているかは今後の重要な課題である。O8群は、4種の血清型に型別され、多かったのはS.Hadarの5株であった。O3群は、1種類のみでS.Muensterの2株であっ

た。O9群も、1種類のみでS.Enteritidisの2株であった。

3. 分離菌株の薬剤感受性

平成8年から平成13年に分離した58株について薬剤感受性試験を行った。このうち何らかの薬剤に耐性を示したのは、44株(75.9%)で、6年間の耐性率は、62.5%～93.8%と高頻度で推移している。

薬剤別では、TC, SM, KMと耐性が多く全て50%以上であった。耐性菌はすべて多剤耐性菌で、耐性パターンは9種類あり、表2の通りで最も多かったパターンは3剤耐性の17株(29.3%)で、その中でも特に多かったのは、KM・SM・TCが13株(22.4%)であった。次いで多かったのは、2剤耐性の13株(22.4%)で、その中でも特に多かったのがSM・TCの9株(15.5%)であった。これと並んで多かったのが5剤耐性の9株(15.5%)でKM・SM・TC・ST・TMPであった。

血清型別では耐性を認めたのは、S.Typhimurium,

表1 過去10年間の血清型別 (H4～H13年度)

O群	血清型	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	合計
O3 N=2 (2.2%)	S.Muenster			1							1	2
O4 N=28 (30.4%)	S.Typhimurium		1					1	1	1		4
	S.Schwarzengrund			1				1		2		4
	S.Bredeney							1				1
	S.Agona			1	1		1					3
	S II (Sofia)	2	2		3	3	4		1		1	16
O7 N=52 (56.5%)	S.Infantis			2	2	5	8	4	14	6	6	47
	S.Montevideo		1					1				2
	S.Thompson		1									1
	S.Virchow				1							1
	不明(O7)						1					1
O8 N=8 (8.7%)	S.Hadar			1	3					1		5
	S.Manhattan										1	1
	S.Muenchen	1										1
	不明(O8)	1										1
O9 N=2 (2.2%)	S.Enteritidis						2					2
	合計	4	5	5	10	8	16	8	16	10	8	90

表2 薬剤耐性パターン

	薬剤名	S.Typhimurium	S.Schwarzengrund	S.Agona	S II (Sofia)	S.Infantis	S.Hadar	その他	合計
6剤 N=1 (1.7%)	ABPC.KM.SM.TC.ST.TMP					1			1
5剤 N=9 (15.5%)	K.M.SM.TC.ST.TMP					9			9
4剤 N=4 (6.9%)	K.M.SM.TC.ST					3			3
	ABPC.SM.TC.CP	1							1
3剤 N=17 (29.3%)	KM.SM.TC					13			13
	SM.TC.NA					2			2
	SM.TC.ST					2			2
2剤 N=13 (22.4%)	K.M.TC	2				1		1	4
	SM.TC					7	1	1	9
O剤 N=14 (24.1%)				3	1	6	2	2	14
合計		3	3	1	6	40	1	4	58

S.Hadar, S.Manhattan, S.Muenster, S.Infantisの5種類である。S.Infantisのパターンは8種類にも分かれ、この内最も多いパターンは、3剤耐性KM・SM・TCの13株(32.5%)、次いで5剤耐性KM・SM・TC・ST・TMPの9株(22.5%)で、これだけで50%以上占めた。S.Typhimuriumは2種類に分かれ、2剤耐性KM・TCの2株(66.6%)、4剤耐性ABPC・SM・TC・CPの1株(33.3%)であった。

このような耐性率や、パターンの相違がどのような理由で起こりえるのかは今後の課題ではあるが、養鶏

場及び、食鳥処理場の違い、飼料中の使用抗菌剤の状況等が考えられる。また、近年外国からの輸入ヒナあるいは、輸入飼料の影響も無視できず、今後の動向を継続して監視していく必要がある。

文 献

- 1) 高谷幸：獣医畜産新報，44，141 - 146 (1991)
- 2) “HACCPにおける微生物危害と対策” 春田三佐夫 監修，P162 (2000)

第 3 章 調查研究報告

第 2 節 短 報

奈良県における環境放射能調査（第10報） （2001年4月～2002年3月）

岡田 作・岩本サカエ・玉瀬喜久雄・溝淵鷹彦

Environmental Radioactivity Survey Data in Nara Prefecture(10)
(Apr.2001-Mar.2002)

Tukuru OKADA・Sakae IWAMOTO・Kikuo TAMASE and Munehiko MIZOBUTI

緒 言

平成11年のJCO被ばく事故以降も環境放射能に関わるモナザイト鉱石問題、放射性物質の金属スクラップへの混入問題やばらまき事件などが相次いで発生している。これらの事故、事件のたびに放射能や原子力安全に対する国民の関心がますます高くなり、環境放射能対策の一環としての環境放射能モニタリング調査の果たす役割が再認識されることとなっている。

本県においては平成元年度から科学技術庁（平成13年1月から文部科学省）の環境放射能観測体制に参加し、放射能測定調査事業を継続実施している。このたび平成13年度に実施した調査結果について取りまとめたのでその概要を報告する。

調査方法

1. 調査対象

定時降水の全β放射能、大気浮遊じん、降下物、土壌、陸水、牛乳、精米、野菜類、茶及び日常食の核種分析ならびに環境中の空間放射線量率を調査対象とした。なお、この調査の試料採取にあたり農業技術センター、茶業振興センター、高原農業振興センターの協力を得た。

2. 測定方法

試料の採取、前処理及び全β放射能測定、核種分析及び線量率測定は、文部科学省の「放射能測定調査委託実施計画書」(平成13年度)¹⁾、「全β放射能測定法」、「Ge半導体検出器を用いた機器分析方法」²⁾等に従って実施した。

3. 測定装置

全β放射能は、全βGM自動測定装置(アロカ JDC163型)、γ核種分析はGe半導体核種分析装置(東芝NAIG IGC 16180SD型)、空間放射線量率は、NaI (TI) シンチレーションサーベイメーター(アロカ TCS-151型)、モニタリングポスト(アロカ MGR-15型、機器更新に

より2月以降はアロカMAR-21型)によりそれぞれ測定を行った。

結果及び考察

1. 全β放射能調査

表1に定時降水試料中の全β放射能測定結果を示した。一年間に89検体の測定を行い、うち1検体(2月)で検出された。検出濃度は3.1 Bq/l、月間降下量は10.0 MBq/km²であった。

2. γ線核種分析調査

表2に測定結果を示した。土壌の表層、下層からそれぞれ1.8, 2.4 Bq/kg乾土が、また茶から0.14～0.74 Bq/kg乾物そして日常食からND～0.040 Bq/人・日の¹³⁷Csが検出された。しかし、それらの値は前年度までのデータ³⁾及び全国の測定結果⁴⁾と比較して大きな差はみられなかった。

¹³¹Iはいずれの試料からも検出されなかった。

3. 空間放射線量率調査

表3に各月におけるモニタリングポストとサーベイメータによる測定結果を示した。いずれも前年度と同程度であった。モニタリングポストによる空間放射線量率は17.7～23.8 cpsの範囲にあり平均値は18.7 cpsであった。降雨時に若干高い傾向はみられるが全体として月間に大きな差はみられなかった。3月の値は更新機器による測定値で単位はnGy/hである。

サーベイメータによる測定結果は58～68 nGy/h、年平均62 nGy/hであり、前年度までのデータと大差はなかった。

結 論

いずれの調査項目においても前年度とほぼ同程度の値を示し、特に異常な値は認められなかった。

文 献

- 1) 文部科学省防災環境対策室：放射能測定調査委託実施計画書（平成13年度）
- 2) 文部科学省編「放射能測定法シリーズ」昭和51年～58年

- 3) 玉瀬 喜久雄, 岩本 サカエ, 北田 善三: 奈良県衛研年報, 35,67-71 (2001)
- 4) 文部科学省: 第43回環境放射能調査研究成果論文抄録集 (平成12年度)

表1 定時降水試料中の全β放射能調査結果

採取年月	降水量 (mm)	降水の定時採取(定時降水)			
		放射濃度(Bq/l)			月間降下量 (MBq/km ²)
		測定数	最低値	最高値	
平成13年4月	49.7	7	ND	ND	ND
5月	147.1	10	ND	ND	ND
6月	288.9	8	ND	ND	ND
7月	80.5	7	ND	ND	ND
8月	193.8	7	ND	ND	ND
9月	161.7	7	ND	ND	ND
10月	231.2	10	ND	ND	ND
11月	95.4	5	ND	ND	ND
12月	56.5	7	ND	ND	ND
平成14年1月	90.3	9	ND	ND	ND
2月	59.2	6	ND	3.1	10.0
3月	103.0	6	ND	ND	ND
年間値	1557.3	89	ND	3.1	ND～10.0
前年度までの過去3年間の値		257	ND	6.5	ND～74.0

表3 空間放射線量率調査結果

	モニタリングポスト(cps)			サーベイメータ (nGy/h)
	最低値	最高値	平均値	
平成13年 4月	17.9	20.4	18.6	59
5月	17.8	23.0	18.7	65
6月	17.7	21.8	18.5	58
7月	17.8	20.5	18.5	59
8月	17.8	20.8	18.6	63
9月	17.8	20.1	18.5	66
10月	17.8	22.1	18.7	62
11月	17.9	22.7	18.8	58
12月	17.9	22.9	18.8	63
平成14年 1月	18.0	23.8	18.8	62
2月	18.0*1	22.3*1	18.8*1	68
3月	48 *2	67 *2	50 *2	65
年間値	17.7*3	23.8*3	18.7*3	58～68
前年度までの過去3年間の値	17.0	26.6	18.5	52～62

(注)

- *1: モニタリングポスト機器更新により2月18日までの値を示す
- *2: 3月は機器更新により単位はnGy/hとなる
- *3: モニタリングポスト機器更新後の3月の値を除く

表2 γ線核種分析調査

試料名	採取場所	採取年月	検体数	セシウム137		前年度までの過去3年間の値		単位	
				最低値	最高値	最低値	最高値		
大気浮遊じん	奈良市	13.4～14.3	4	ND	ND	ND	ND	mBq/m ³	
降下物	奈良市	13.4～14.3	12	ND	ND	ND	ND	MBq/km ²	
陸水(蛇口水)	奈良市	13.6, 13.12	2	ND	ND	ND	ND	mBq/l	
土壌	表層 (0～5cm)	橿原市	1	1	1.8		3.6	6.4	Bq/kg乾土
					64.6		171	756	MBq/km ²
	下層 (5～20cm)	橿原市	13.7	1	2.4		4.6	5.1	Bq/kg乾土
					305		394	988	MBq/km ²
精米	橿原市	13.11	1	ND	ND	ND	ND	Bq/kg精米	
野菜	大根	榛原町	13.12	1	ND	ND	ND	ND	Bq/kg生
	ほうれん草	榛原町	13.12	1	ND	ND	ND	ND	
茶	奈良市	13.5	2	0.14	0.74	ND	0.87	Bq/kg乾物	
牛乳	大宇陀町	13.7, 14.2	2	ND	ND	ND	ND	Bq/l	
日常食	橿原市	13.6, 13.11	2	ND	0.040	ND	0.035	Bq/人・日	
	室生村	13.6, 13.11	2	ND	0.029	ND	0.035		

奈良県内における地下水のイオンバランスとイオン成分濃度調査

浅野勝佳・氏家英司・松本光弘・北田善三

Study on Ion Balance and Ionic Species Concentration of Ground Water in Nara Prefecture

Katsuyoshi ASANO・Eiji UJIKE・Mitsuhiro MATSUMOTO・Yoshimi KITADA

緒言

本県では地下水の水質状況を常時監視するため「公共用水域及び地下水の水質測定計画」に基づいてカドミウム、シアン等の健康項目25項目とクロロホルム等の要監視項目24項目を測定しているが、これまで地下水のイオン成分については、 F^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- を除いて測定していない。そこで、地下水の全イオン成分を測定しイオンバランス等を検討した結果、若干の知見が得られたので報告する。

方法

「平成13年度公共用水域及び地下水の水質測定計画」に基づく地下水73試料について、 H^+ をpHから、 HCO_3^- をアルカリ度から、その他のカチオン(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})及びアニオン(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{2-} 、 SO_4^{2-})をIC法により測定した。pHはガラス電極法¹⁾(東亜電波工業社製HM-30S型)を、アルカリ度(pH4.8)は滴定法¹⁾を、ICは「Dionex社製Model DX-320」を使用し、電気伝導率(E.C.)はE.C.計(東亜電波工業社製WM-50EG型)により測定した。

なお、地下水は100mlアルカリ度測定用ピーカーに採り、スターラーで3時間攪拌し、過飽和に溶解していると推測される炭酸ガスを脱気した後測定に供した。

結果と考察

アルカリ度は、pH8.3以下の場合には HCO_3^- を示すことより²⁾アルカリ度を HCO_3^- として求めた。カチオン総量(meq/L)(C)とアニオン総量(meq/L)(A)のイオンバランスを調査した結果、イオンバランスが大きく崩れている地下水が見られた。そこで試料を脱気後測定したところ、pHは上昇し、アルカリ度は低下し、イオンバランスは0.99と良好な結果を示した(表1)。従って、pH、アルカリ度及びイオンバランスは試料を脱気後測定した。

次に、今回採取した地下水試料の測定結果を表2に

表1 脱気の有無によるアルカリ度とイオンバランス

	脱気無し			脱気有り		
	pH	アルカリ度	C/A	pH	アルカリ度	C/A
平均	6.78	2.46	0.83	8.07	1.57	0.99

アルカリ度の単位はmeq/L
C=カチオン総量(meq/L)、A=アニオン総量(meq/L)

表2 地下水のイオンバランス

	C	A	C/A	E.C(計算)	EC(実測)	計算/実測
	(meq/L)	(meq/L)		($\mu S/cm$)	($\mu S/cm$)	
平均値	3.037	2.973	1.03	350.2	325.8	1.07
標準偏差			0.06			0.08

示したが、カチオンとアニオンが良好なバランスを保っていることが確認された。また、実測定のイオン総量から計算で得たE.C.と実測E.C.の関係も良好であった。このことは、イオン分析をする際の精度管理の面でも、今回の測定方法に問題がなかったことを示す結果となった。

今回測定した各種イオンについて相互の相関係数を求めた。その結果を表3に示したが、イオン成分相互の相関係数が高い($r > 0.60$)ものは、 Na^+ と Cl^- 、 Na^+ と HCO_3^- 、 Mg^{2+} と SO_4^{2-} であった。また、同種のイオンに限って見ると NO_3^- と SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} と Ca^{2+} に高い相関($r > 0.50$)が見られた。地下水試料のイオン組成割合をわかりやすく示すために、図1にトリリニア・ダイアグラムを示した。その結果、陰イオン組成割合では HCO_3^- と $Cl^- + SO_4^{2-}$ に逆の関係が認められ、 $Cl^- + SO_4^{2-}$ が多い地下水ほど HCO_3^- が少ないことが明らかになった。また、陽イオンの組成では Mg^{2+} はほぼ一定の割合で存在するが、 Ca^{2+} と $Na^+ + K^+$ には逆の関係が認められた。これは、 $Na^+ + K^+$ が多い地下水ほど、 Ca^{2+} が少ないことを示している。一般的に $Cl^- + SO_4^{2-} + NO_3^-$ の濃度上昇は人為的影響を、 $Na^+ + K^+$ の濃度上昇は自然的由来と言われている³⁾。図1から人為的影響、または自然的影響を受けた地下水が存在することが推測された。また、今回調査した地下水の多くはアルカリ土類重炭酸塩型及び中

表3 各イオン成分相互の相関係数

	pH	アルカリ度	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
pH (H ⁺)		0.607	0.305	-0.176	-0.098	0.433	0.250	0.143	0.253
アルカリ度 (HCO ₃ ⁻)			0.457	-0.177	-0.022	0.677	0.250	0.433	0.525
Cl ⁻				0.208	0.266	0.766	0.447	0.534	0.448
NO ₃ ⁻					0.542	0.038	0.315	0.559	0.593
SO ₄ ²⁻						0.125	0.427	0.658	0.555
Na ⁺							0.284	0.351	0.300
K ⁺								0.372	0.425
Mg ²⁺									0.783
Ca ²⁺									

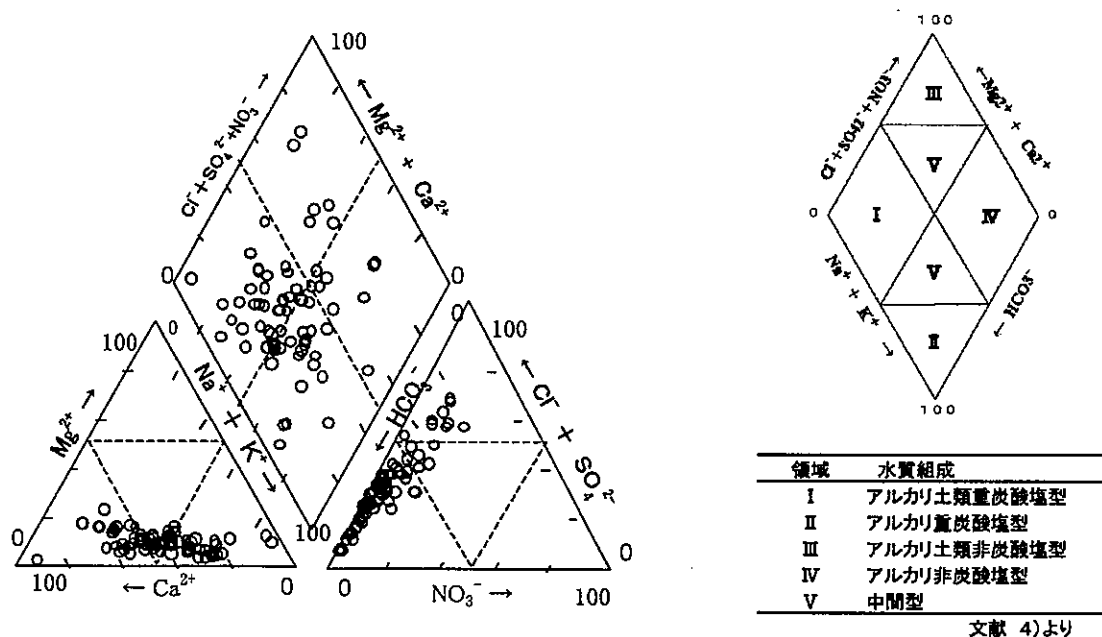


図1 トリリニア・ダイアグラム(%)とキーダイアグラムにおける水質組成の分類(イオン組成割合)

間型⁴⁾に属することも認められた。

次に、イオン成分濃度の平均値を表4に示した。アニオンに関してはHCO₃⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻が20mg/L以上の高い濃度を示し、NO₃⁻については、河川水(大和川中流藤井の平均)⁵⁾に比べて高い値を示した。また、カチオンに関してはCa²⁺、Na⁺の順であり、K⁺とMg²⁺は同程度であった。

表4 地下水のイオン成分濃度

平均値	アルカリ度	E.C.													
	meq/L	μS/L	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
	1.43	326	23.9	0.1	6.2	6.5	26.1	87.2	0.19	21.2	0.03	0.04	27.2	0.73	22.5

各イオンの単位は、mg/L

結 論

奈良県内の地下水の水質状況をイオン成分の面から調査し、カチオン総量とアニオン総量のイオンバランスを求めた結果、良好であった。今回得られたイオンバランスの結果から、地下水試料の多くがアルカリ土類重炭酸塩型及び中間型に属していた。また、各イオン成分相互の相関係数やイオン組成割合から、人為的影響を受けていると見られるものもあった。

文 献

- 1) 工場排水試験法 JIS K0102-1998, 日本工業規格
- 2) 衛生試験法・注解, 938-940(1990)
- 3) 環境省水環境部地下水・地盤環境室, 硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引き, 37-39(2002)
- 4) 熊本県保健環境科学研究所, 硝酸性窒素による地下水汚染機構解明調査報告書, 5-7(2000)
- 5) 奈良県, 平成12年度環境調査報告書(水質編), 128-133(2001)

飛鳥川の水質調査 —農薬について—

伊吹幸代・兎本文昭・中山義博・荒堀康史・桐山秀樹・北田善三

Water Quality in Asuka River - Agricultural Chemicals -

Sachiyo IBUKI・Fumiaki UMOTO・Yoshihiro NAKAYAMA・Yasushi ARAHORI・Hideki KIRIYAMA
and Yoshimi KITADA

大和川へ流入する一河川である飛鳥川は山間部に源流を發し、農村部、市街地を流下する。この飛鳥川の農薬について水質調査を一年間にわたって定期的に行った。

調査地点は図1に示した6地点で、平成13年4月から平成14年3月まで毎月1回調査した。調査項目は環境基準項目、監視項目、ゴルフ場使用農薬の暫定指針項目を中心に、殺虫剤10項目、殺菌剤14項目、除草剤19項目、計43項目とした。

分析は、試料1Lを採り硝酸でpH3.5に調整し、あらかじめアセトニトリル-水でコンディショニングした固相抽出カートリッジ(GL-Pak PLS-2)に通水し、脱水後アセトニトリル3mlで溶出、濃縮しHPLC移動相で1mlに定容したものをHPLC用試料とした。溶出まで同様の操作を行い、濃縮後アセトン1mlに溶解したものをGC/MS用試料とした。また、GC/MS用試料にメタノール0.1ml、10%トリメチルシリルジアゾメタン(ヘキサン溶液)0.1mlを加え、メチル誘導体化したものを誘導体化GC/MS用試料とした。なお、HPLCの検出にはPhotodiode Array(PDA)を用い、GC/MSの定量はSIMにより、SCANでスペクトルを確認して同定した。

調査の結果、検出された農薬は、殺虫剤ではフェノブカルブ、ダイアジノン、フェニトロチオン、カルボフラン、ジクロールボス、EPNの6種類、殺菌剤ではイソプロチオラン、フルトラニル、イプロベンホス、メプロニルの4種類、除草剤ではベンタゾン、チオベンカルブ、2,4-ジフェノキシ酢酸(2,4-Dと略)、メフェナセット、ピリブチカルブ、ナプロバミド、ブタミホスの7種類、計17種類であった。

表1に地点別の農薬検出数と濃度範囲を示す。本調査最上流部のNo.1では全く検出されず、下流へ向かうにつれて検出される農薬数が増加した。

表2に月別の農薬の検出数を示す。殺虫剤は6月の田植え以後に多くが検出された。4月、5月に多く検出されたフェニトロチオンは家庭用にも使用頻度の高い

殺虫剤であることから、公衆衛生を目的とした使用からの由来の可能性もある。殺菌剤は6月から9月にかけての夏季に多く検出され、検出頻度も増加した。気温の増加とともに病原菌対策として散布される農薬の使用時期と一致した傾向を示した。除草剤はメフェナセットに代表される水田防除初期散布薬剤が6月に、後期に散布されるベンタゾンが9月以降にそれぞれ検出され使用時期と一致していた。しかし、冬季においても検出される除草剤については公園等での使用など農業由来以外の可能性もある。

表3に1 μ g/L以上の濃度で検出された農薬を示す。5月の地点5においてイソプロチオランを2.3 μ g/Lを検出したのが最高であった。検出されたいずれの農薬も基準値、指針値より低濃度であった。全体的に6月における検出が顕著であった。

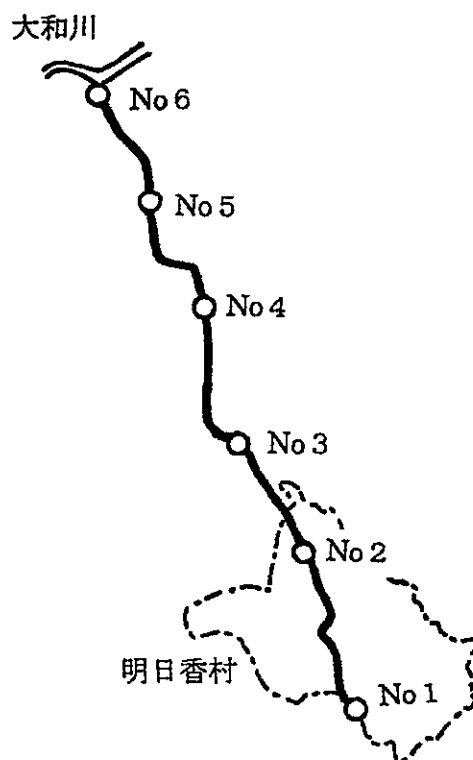


図1 調査地点

表1 地点別農薬検出数と濃度範囲

上段 検出数 下段 検出濃度範囲 (単位: $\mu\text{g/L}$)

		地点 1	地点 2	地点 3	地点 4	地点 5	地点 6	計
殺虫剤	フェノピカルブ				3 0.2~0.3	4 0.2~0.5	4 0.1~1.2	11 0.1~0.5
	ダイアジノン			1 0.1	3 0.1~0.3	2 0.1~0.3	1 0.4	7 0.1~0.4
	フェニトロチオン		1 0.1		2 0.1~0.2	1 1.0	1 0.1	5 0.1~1.0
	カルボフラン			1 0.3	2 0.3~1.2	1 1.4	1 1.4	5 0.3~1.4
	ジクロロボス			1 0.2	1 0.1			2 0.1~0.2
	EPN				1 0.1			1 0.1
殺菌剤	イソプロチオラン			1 0.3	2 0.1~0.6	5 0.4~2.3	5 0.2~2.0	13 0.1~2.3
	フルトラニル				2 0.1~0.6	3 0.2~1.1	3 0.1~1.2	8 0.1~1.2
	イプロベンホス				2 0.1~1.7	2 0.2~0.5	2 0.2~0.5	6 0.1~1.7
	メプロニル					1 0.1	1 0.2	2 0.1~0.2
殺草剤	ベンタゾン		1 0.1	1 0.1	3 0.1	5 0.1~0.5	5 0.1~0.3	15 0.1~0.5
	チオベンカルブ		1 0.1	1 0.9	1 1.1	1 1.3	2 0.1~1.1	6 0.1~1.3
	2,4-D				1 0.1	2 0.1	1 0.1	4 0.1
	メフェナセット			1 0.3	1 0.9	1 1.3	1 1.2	4 0.3~1.3
	ピリブチカルブ				1 0.1	1 0.5	1 0.3	3 0.1~0.5
	ナプロバミド			1 0.1				1 0.1
	ブタミホス			1 0.1				1 0.1
検出数 計		0	3	9	25	29	28	94

表2 月別農薬検出数

		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	計
殺虫剤	フェノピカルブ			3	3	3	2							11
	ダイアジノン			1	1	4	1							7
	フェニトロチオン	3	2											5
	カルボフラン			4	1									5
	ジクロロボス	1		1										2
	EPN	1												1
殺菌剤	イソプロチオラン		2	3	2	4	2							13
	フルトラニル			1	2	3	2							8
	イプロベンホス				3	3								6
	メプロニル					2								2
殺草剤	ベンタゾン		5				2	3	2		3			15
	チオベンカルブ			5									1	6
	2,4-D	3			1									4
	メフェナセット			4										4
	ピリブチカルブ			3										3
	ナプロバミド			1										1
	ブタミホス			1										1
計	8	9	27	13	19	9	3	2	0	3	0	1	94	

表3 濃度 $1 \mu\text{g/L}$ を超えて検出された農薬単位: $\mu\text{g/L}$

月		5			6			7			8		
地点 No.		4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6
殺虫剤	フェノピカルブ						1.2						
	フェニトロチオン		1.0										
	カルボフラン				1.2	1.4	1.4						
殺菌剤	イソプロチオラン		2.3									2.0	2.0
	フルトラニル											1.1	1.1
	イプロベンホス							1.7					
殺草剤	チオベンカルブ				1.1	1.3	1.1						
	メフェナセット					1.3	1.2						

酸性化によるダム湖周辺土壌の影響調査

松本光弘・浅野勝佳・氏家英司・北田善三

Study on Effects of Soils around the Dam Lakes by Acidification

Mitsuhiro MATSUMOTO・Katsuyoshi ASANO・Eiji UJIKE and Yoshimi KITADA

土壌の酸性雨に対する緩衝能力は、陸水の水質や生態系における植物の生長に大きく寄与しており、酸性雨の陸水や生態系に及ぼす影響を考えると最も重要な要素の一つである。土壌は酸に対しても、アルカリに対しても、それらの影響を和らげる緩衝材として働いている。我々は、過去数年にわたり4つのダム湖(津風呂ダム湖、大迫ダム湖、池原ダム湖、坂本ダム湖)の酸性化の調査を行ってきたが、今回は、ダム湖周辺土壌の緩衝能等の予備的な調査を行ったので報告する。

方 法

各ダム湖周辺の土壌を取り、1週間程度風乾し、きょう雑物を取り除いた後19メッシュのふるいにかけて測定試料とした。測定項目は、pH(H₂O)、pH(KCl)、陽イオン交換容量(CEC)、交換性-Alおよび交換性-陽イオン(Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺)とした。土壌pHは風乾土20gに50mlの精製水(pH(H₂O))と1N KCl溶液(pH(KCl))を加え30分間振とうし、懸濁液のpHを測定した。CECの測定はセミマイクロ Schollenberg法¹⁾によった。交換性-陽イオンの測定は、セミマイクロSchollenberg法による1N酢酸アンモニウム溶出溶液中のCa、Na、Mg、KをICPにより測定した。交換性-Alの測定は、1N KCl溶液による抽出液中のAlをICPにより測定した。

また、土壌カラム(内径12mm、長さ8cm)に定量ポンプにより模擬酸性雨(0.001N H₂SO₄、pH3)を送液し、その溶出液をフラクションコレクターによっ

て20mlずつ分画捕集した。各分画捕集した溶出液毎のpH、Al、Mn、Ca²⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺を各々ICPとイオンクロマトグラフで測定した。

結 果

表-1に各ダム湖周辺土壌の測定結果を示した。土壌のpH(H₂O)とpH(KCl)は各々活酸性と潜酸性と呼ばれ、酸性沈着の負荷により塩基が溶脱し、土壌の酸性化が進めばpH(H₂O)とpH(KCl)の差(ΔpH)が大きくなると予想される。今回の調査においてΔpHは大迫ダム湖周辺土壌が最も大きく、津風呂ダム湖周辺土壌が最も小さいため、大迫ダム湖周辺土壌の酸性化が進んでいるものと予想される。CECについても酸性沈着の影響が土壌中の粘土鉱物を破壊するまでになれば、土壌のCECは低下する。今回の調査において大迫ダム湖周辺土壌のCECが低かった。また、交換性-Alについては大迫ダム湖周辺土壌が最も大きく、交換性-陽イオンについては大迫ダム湖が最も小さかった。以上の測定結果より、大迫ダム湖周辺土壌の酸性化が進んでいると予想される。しかしながら、今回の調査は予備的なものであり、土壌の採取についても周辺を1箇所採取したため代表性を示しているかどうかは明らかでない。

また、図-1に津風呂ダム湖周辺土壌の模擬酸性雨による溶出曲線を示した。この結果、pHは、はじめから15区画までは緩衝能力によりpH6程度を保っているが、その後徐々に低下していった。Al、MnはpHの低下に伴い徐々に溶出し濃度が高くなった。一方、Na⁺、

表-1 各ダム湖周辺土壌の緩衝能調査

調査地点	pH(H ₂ O)	pH(KCl)	ΔpH	交換性-陽イオン					
				CEC	交換性-Al	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺
				meq/100g					
津風呂ダム湖	6.58	5.81	0.77	114.3	0.001	19.10	0.07	0.83	0.28
大迫ダム湖	6.74	5.41	1.33	55.1	0.014	5.73	0.06	0.45	0.13
池原ダム湖	7.85	6.93	0.92	69.2	0.000	33.11	0.06	0.25	0.07
坂本ダム湖	6.61	5.65	0.96	147.8	0.002	21.43	0.09	1.34	0.49

NH_4^+ , K^+ は最初に急激に溶出したが⁸, Ca^{2+} , Mg^{2+} は溶出スピードが遅く, 特に Ca^{2+} は遅かった. このように, 模擬酸性雨を用いて土壤中の金属およびイオン成分の溶出をシミュレートすることができた. 今後, 今回の方法を用いてその他の地域(大迫ダム湖, 池原ダム湖, 坂本ダム湖)についても, 土壤の緩衝能を推定する予定である.

参考文献

- 1) 環境庁水質保全局土壤農薬課監修:酸性雨 土壤・植生への影響, 公害研究対策センター, p.19 (平成2年5月)

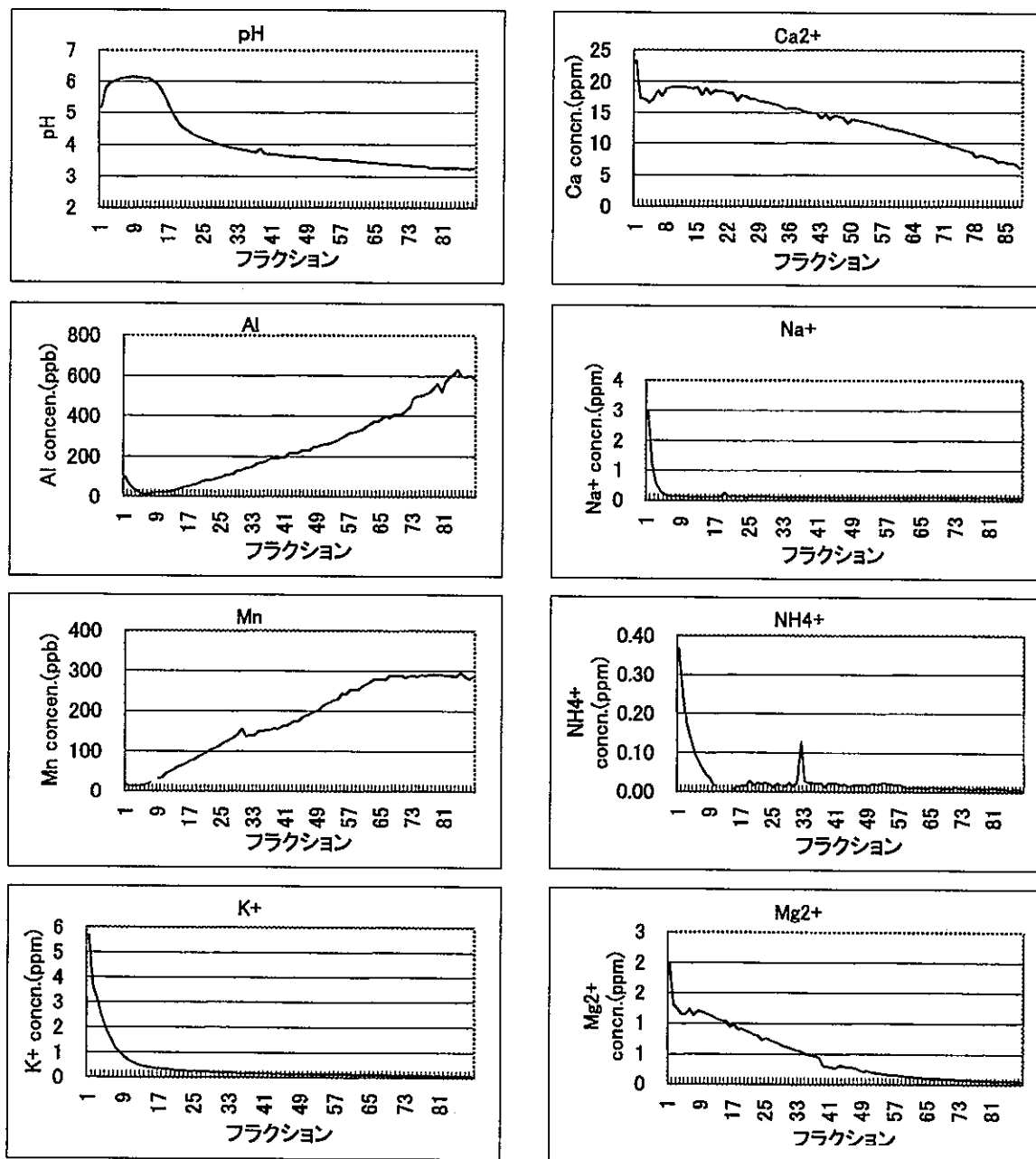


図-1 津風呂ダム湖周辺土壤の模擬酸性雨による溶出測定

第3章 調査研究報告

第3節 他誌掲載論文の抄録

他誌掲載論文の要旨

乾性沈着モニタリングにおける4段ろ紙法の技術評価

玉置元則, 平木隆年, 藍川昌秀 (兵庫県立公害研究所),
西川嘉範, 田口圭介 (大阪府公害監視センター), 松本光弘

大気環境学会誌, 36, 308 - 317 (2001)

酸性雨の生態系への影響などを評価する際に不可欠である乾性沈着量を見積もるため, 大気汚染物質濃度を把握する手法の一つである4段ろ紙法を改良するとともに技術的な評価を行った. 詳細な測定マニュアルを作成し, 精度管理を的確に行えば, 4段ろ紙法は乾性沈着量の面的な広がりなどの把握のために使用できる.

ヘルパンギーナ患者からのウイルス分離状況—奈良県

足立 修, 北堀吉映, 田口和子, 立本行江, 青木喜也 (奈良県衛生研究所)

病原微生物検出情報, 22, 219 (2001)

ヘルパンギーナと診断された患者の咽頭ぬぐい液33件(検体採取5月7日~7月12日)から, コクサッキーウイルスA2型10株, A10型4株, A6型2株, B5型4株, B4型1株を分離同定した. ウイルス分離は, RD-18S, HE p-2, MA-104細胞と乳のみマウスを使用した. 同定は, デンカ生研製の抗血清による中和試験及び国立感染症研究所分与の免疫マウス腹水による補体結合反応試験により行なった. CA型は乳のみマウス(接種後4~5日で麻痺発症), CB型はHE p-2, MA-104細胞で分離された. CA10型は県北部, CA2型は県中部を中心に分離される傾向にあった. 分離同定された患者の発熱は全例にみられ, 38℃台3名, 39℃台15名, 40℃台3名であった. なお, 本県の感染症発生動向調査によるヘルパンギーナ発生状況は, 5月末の第22週(1.29人/1定点あたり)から増加がみられ, 6月末の第26週(6.29人)より急増し, 7月中旬の28週(8.51人)をピークに以後減少傾向にある.

B群コクサッキーウイルス5型を原因とする無菌性髄膜炎の地域流行—奈良県

北堀吉映, 足立 修, 田口和子, 立本行江, 青木喜也 (奈良県衛生研究所)
松山郁子, 丸橋欣之, 吉澤弘行 (済生会中和病院・小児科)

病原微生物検出情報, 22, 220-221 (2001)

7月末, 本県の中部に位置する非定点医療機関で無菌性髄膜炎と診断された15名中12名からコクサッキーB5を分離(髄液8株/13例, 便8株/9例, 咽頭ぬぐい液10株/15例)した. 分離細胞はHEp-2細胞が最も感受性がよく細胞変性効果は検体接種後1~2日目で明瞭であった. 中和試験はいずれの検体も良好な結果であった. 患者は11ヶ月児から13歳児で14名が同市内で居住し, 残り1名についても

近隣に位置していた。発病日は7月15日から23日の間に集中し（18日が最多）、臨床症状は発熱が全例（37.5から40.5℃）、発熱期間は平均7.2日（5から10日）、嘔吐9名、頭痛10名、項部強直3名であった。髄液の臨床検査はリンパ球、好中球および単球様細胞を含む総細胞数の強度増加（50～<1000 cells/ μ l）が14名、リンパ球を主とする強度増加は8名が ≥ 50 cells/ μ l以上であった。

本県の感染症発生動向調査によると、1989年（平成元年）以降では1994年に同タイプのウイルスを原因とする無菌性髄膜炎が20株分離されており、それ以来の流行である。

第3章 調査研究報告

第4節 研究発表の抄録

研究発表抄録

飛鳥川の水質調査 ―無機イオン等の変動について―

兎本文昭・桐山秀樹・荒堀康史・伊吹幸代・中山義博・北田善三

平成14年2月21日（大阪市） 第16回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部「支部研究会」

平成13年4月から12月までの飛鳥川の水質について汚濁とイオン成分の関係を調べるために調査を行ったところ次のような結果であった。① Na^+ - K^+ - Cl^- はグループ内で強い正の相関を示し、CODとの相関は強かった。② Ca^{2+} - Mg^{2+} - SO_4^{2-} はグループ内で強い正の相関を示したが、CODとの相関は強くなかった。③ NO_3^- は他の項目との相関係数が負を示し、pH、DO%、CODとの関係から藻類等の発生によって生体内に取り込まれるためと考えられた。④飛鳥川は、小河川のため、天候・排水等による水量の増減を受けやすく、水質の変動が見られた。

全国酸性雨調査（34）―乾性沈着量の評価―

松本光弘・野口 泉（北海道環境科学研究センター）・北瀬 勝（名古屋市環境科学研究所）・平木隆年（兵庫県立公害研究所）・古明地哲人（東京都環境科学研究所）・村野健太郎（国立環境研究所）

平成13年10月6日（北九州市） 第42回大気環境学会年会

全国環境研協議会（全環研）酸性雨調査研究部会は平成11年度から3ヵ年計画で、第3次共同調査を始め、2つのテーマ（湿性沈着量と乾性沈着量の把握）で調査研究を進めている。本報告では、平成11年における乾性沈着量の把握について報告した。本調査は大気中のガス/粒子状物質濃度の測定により乾性沈着量の見積を行い、日本国内における乾性沈着成分に関して、量的な空間分布を把握することを目的としている。

6段ろ紙法による大気中のガス成分および粒子状物質の測定

松本光弘・下村恵勇・北田善三

平成13年6月8日（大坂） 第1回環境技術研究協会研究発表会

乾性沈着量を評価するために普及している4段ろ紙法の前に粒子状物質を $10\mu\text{m}$ と $2.5\mu\text{m}$ に分ける2個のカスケードインパクターと2枚の捕集ろ紙を付け、粒子状物質を粒径別に3段階に分ける6段ろ紙法による測定の検討を行った。この結果、ガス成分(SO_2 、 HNO_3 、 HCl 、 NH_3)濃度の測定と同時に、粒径別（ $10\mu\text{m}$ 以上、 $2.5\text{--}10\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 以下）の粒子状物質のイオン成分(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})濃度を測定できた。

奈良県におけるダム湖の酸性化調査

松本光弘・浅野佳勝・氏家英司・北田善三

平成14年2月21日（大阪市） 第16回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部〔支部研究会〕

平成8年度から平成12年度までの5年間にわたり、奈良県内のダム湖4ヶ所（津風呂ダム湖、大迫ダム湖、池原ダム湖、坂本ダム湖）で酸性化のモニタリング調査を行った。その結果、ダム湖の酸性化は見られなかったが、各ダム湖の導電率と緩衝能を示すアルカリ度より判断して、池原ダム湖と坂本ダム湖について酸性化の影響を受けやすいと考えられる。

飛鳥川の水質調査 ―無機イオン等の変動について―

兔本文昭，桐山秀樹，荒堀康史，伊吹幸代，中山義博，北田善三

平成14年2月21日（大阪市） 第16回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部〔支部研究会〕

平成13年4月から12月までの飛鳥川の水質について汚濁とイオン成分の関係を調べるために調査を行ったところ次のような結果であった。① $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^-$ はグループ内で強い正の相関を示し、CODとの相関は強かった。② $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ はグループ内で強い正の相関を示したが、CODとの相関は強くなかった。③ NO_3^- は他の項目との相関係数が負を示し、pH、DO%、CODとの関係から藻類等の発生によって生体内に取り込まれるためと考えられた。④飛鳥川は、小河川のため、天候・排水等による水量の増減を受けやすく、水質の変動が見られた。

奈良県水道水質精度管理について

伊吹幸代，兔本文昭，中山義博，荒堀康史，桐山秀樹，北田善三

平成13年11月8日～9日（千葉市） 第38回全国衛生化学技術協議会年会

奈良県内の水道事業体・保健所・衛生研究所を対象に、塩素イオンと鉄について外部精度管理を実施した。調査は2回実施し、第1回目は各分析機関が日常行っている方法で、第2回目は標準液等を配付し、標準液の作成方法、検量線標準液作成点数を指定する方法で配付試料の分析を行った。第1回調査より第2回調査の方がばらつきは小さく、精度が向上した。これは、検量線標準液作成点数の増加が精度向上に寄与したためと考えられる。外部精度管理を行った結果、ほとんどの参加機関において、日常業務での分析方法の見直しが行われ、内部精度管理の充実等の一定の成果が得られた。

腸管出血性大腸菌 O157 ヘモリジンの病原因子としての役割

芳川伸治*, 岡山明子, 西川文子*, 喜多英二* (*奈良医大, 細菌)

第74回日本細菌学会総会, 平成13年4月2日~4月4日 (岡山市)

精製 enterohemolysin (Ehx) とベロ毒素 (VT) の大腸上皮細胞 (Caco 2) 及び血管内皮細胞 (HUVEC) に対する協同作用を解析した. Ehx, VT共に単独では100 ng/ml迄Caco 2に対し毒性を示さなかったが, Ehx 20 ng/ml以上の前処理でVTのCaco 2に対する毒性が著しく亢進した. この亢進効果は, Ehx処理によるVTの細胞内取り込み量と相関した. Ehx 5 ng/ml以上で, Caco 2のサイトカイン産生誘導がみられた. また, Ehx 5 ng/mlで白血球からのCD14 releaseを誘発し, CD14とO157 LPSとの共存で, HUVECからの顕著なサイトカイン(TNF- α , IL-1 β)産生を誘導した. 以上の結果からEhxはVTとの共存下で大腸上皮細胞を通過しうること, 血中移行した両毒素は血管内皮に対する強い炎症性サイトカイン産生を誘導すると考えられた.

そうめんの貯蔵における油脂の変化と香気成分

山本圭吾, 田中 健, 森居京美, 山本 徹, 大橋正孝, 玉置守人

奈良県衛生関係職員協議会, 平成13年6月21日 (大和郡山市)

三輪素麺10種類(新物8種類, 古物1種類, 大古物1種類)を室温で1年半貯蔵し, 油脂及び香気成分の変化を観察した. 素麺に含まれる油脂の酸価は貯蔵期間と共に増加し, 製造所による違いがみられた. 脂肪酸組成に変化が見られる素麺もあり, 脂肪酸組成の変化とともに過酸化物価にも変化がみられた. 過酸化物価は半数に変化がみられた. 香気成分としては, ヘキサナール, ペンチルフラン, ノナナール, ノネナール, ヘキサノ酸等酸素を含む物質が主に検出された. 貯蔵により, 吉草酸, ヘプタン酸, オクタン酸, ノナン酸の強い臭気をもつカルボン酸が検出される麺もあったが, 官能試験で異臭とは感じられなかった. 当初他の素麺とは異なる強い臭いが感じられる麺があったが, 厄を過ごすことにより強い臭いは感じられなくなった. また, 貯蔵後強い臭いが感じられるようになった麺もあった.

蛍光検出高速液体クロマトグラフィーによるキサントニン系食用タール色素の分析

大橋正孝, 田中 健, 玉置守人

第7回食品化学学会, 平成13年6月22日 (岡山市)

高タンパク食品であるかまぼこ中の微量なキサントニン系食用タール色素(R3, R104, R105, R106)を, 3%トリクロロ酢酸エタノール:水(2:1)により抽出し, OasisHLBの下部にSep-pak QMAを連結させたカラムに負荷した後, 水で洗浄後3%塩酸エタノール溶液にて溶出し, 蛍光検出HPLCにより分析を行ったところ, 回収率はR106で81.8%であったが, 他の3種は90%以上と良好であった.

High-performance liquid chromatographic determination of serum nicotine and cotinine levels in cigarette-smoked rats

T. Tanaka, T. Kita, S. Imai, T. Nakashima

The 12th Annual Meeting of The Japanese Chromatography Science Society,
September 10, 2001 (Kyoto)

A simple and rapid high-performance liquid chromatographic method is described for the simultaneous detection and quantification of serum nicotine and cotinine levels in cigarette-smoked rats. The assay was used a liquid-liquid extraction with chloroform in alkaline environment. After addition 0.1 N hydrochloric acid to chloroform layer, 150 μ l aliquot of the hydrochloric acid was injected to HPLC-UV (260 nm). Internal standard was employed 5-aminoquinoline. Average recoveries were 99-104% for nicotine and 99.7-104% for cotinine. The detection limits of nicotine and cotinine in the samples were 2 and 1 ng/ml, respectively.

そうめんの貯蔵における油脂の変化と香気成分

山本圭吾, 田中 健, 森居京美, 山本 徹, 大橋正孝, 玉置守人

第38回全国衛生技術協議会年会, 平成13年11月9日(千葉市)

三輪素麺10種類(新物8種類, 古物1種類, 大古物1種類)を室温で1年半貯蔵し, 油脂及び香気成分の変化を観察した。素麺に含まれる油脂の酸価は貯蔵期間と共に増加し, 製造所による違いがみられた。脂肪酸組成に変化が見られる素麺もあり, 脂肪酸組成の変化とともに過酸化物質にも変化がみられた。過酸化物質は半数に変化がみられた。香気成分としては, ヘキサナール, ペンチルフラン, ノナナール, ノネナール, ヘキサノ酸等酸素を含む物質が主に検出された。貯蔵により, 吉草酸, ヘプタン酸, オクタン酸, ノナン酸の強い臭気をもつカルボン酸が検出される麺もあったが, 官能試験で異臭とは感じられなかった。当初他の素麺とは異なる強い臭いが感じられる麺があったが, 厄を過ごすことにより強い臭いは感じられなくなった。また, 貯蔵後強い臭いが感じられるようになった麺もあった。

香辛料中アフラトキシンの2次元高速液体クロマトグラフィー

陰地義樹, 岡山明子, 安村浩平, 玉置守人

第52回マイコトキシン研究会, 平成14年1月4日(東京都)

TLC2次元展開と同等以上の確認方法と検出感度の改善を目的としたアフラトキシン(AF)の2次元HPLCの検討を行った。プレカラムにはInertsil DIOL (3 x 150 mm, または4.6 x 250 mm), メインカラムにはInertsil ODS-3 (2.1 x 150 mm)を使用した。プレカラムでTFA化AFの分離とハートカットを行い, メインカラムに導入フォーカシング後グラジェント溶出を行った。実試料における定量下限値は, 5~10 ng/gであった。またDavisの統計理論に基づく単成分ピークの出現確率は, 4成分ハートカットで

は77～90%であるのに対し、シングルピークハートカットではタイムで87%、その他の香辛料で97%であった。さらに検液250 ml注入しても明瞭なクロマトグラムが得られ、AFB₁及びAFG₁では1 ng/gまで測定が可能であった。

そうめんの貯蔵における油脂の変化と香気成分

山本圭吾

平成13年度地研全国協議会近畿支部理化学部会，平成14年2月8日（大阪市）

三輪素麺10種類（新物8種類，古物1種類，大古物1種類）を室温で1年半貯蔵し，油脂及び香気成分の変化を観察した。素麺に含まれる油脂の酸価は貯蔵期間と共に増加し，製造所による違いがみられた。脂肪酸組成に変化が見られる素麺もあり，脂肪酸組成の変化とともに過酸化物価にも変化がみられた。過酸化物価は半数に変化がみられた。香気成分としては，ヘキサナール，ペンチルフラン，ノナナール，ノネナール，ヘキサノ酸等酸素を含む物質が主に検出された。貯蔵により，吉草酸，ヘプタン酸，オクタン酸，ノナン酸の強い臭気をもつカルボン酸が検出される麺もあったが，官能試験で異臭とは感じられなかった。当初他の素麺とは異なる強い臭いが感じられる麺があったが，厄を過ごすことにより強い臭いは感じられなくなった。また，貯蔵後強い臭いが感じられるようになった麺もあった。

タバコアルカロイド（ニコチン）について

田中 健

第11回マリントキシン研究会，平成14年2月22日（和歌山市）

我が国の高血圧人口は2000万人，その内医療機関で受療している患者数は640万人である。また，喫煙は高血圧とともに3大生活習慣病であるがん，脳血管疾患，心臓病とも深い関係がある。特に，高血圧は脳血管疾患，心臓病の危険因子である。そこで，喫煙が高血圧症にどのような影響を与えるか循環動態の面から検討した。

キャピラリー電気泳動によるパラコート及びジクワットの分析—危機管理対策の一環として—

岡山明子，安村浩平，陰地義樹，玉置守人

日本薬学会第122年会，平成14年3月26日（千葉市）

薬毒物事件において飲料にPQ及びDQが混入されたことを想定し，機器の平衡化に時間のかからないキャピラリー電気泳動装置を用いた迅速な試験方法について検討した。泳動液添加剤としてテトラプロピルアンモニウム(TPA)を使用したところ，PQ及びDQの面積値及びピーク高さはTPAの濃度とともに増加し，30 mM以上ではほぼ一定となった。また内部標準物質(IS)を使用しないときMigration timeのR.S.D. (%) (n=9)は，PQで1.00及びDQで1.35であったのに対し，ISを使用することによって，それぞれ0.80及び0.73と改善した。市販飲料にPQ及びDQを1000 mg/mlの濃度になるように添加し回収率を求めたところ，いずれも90%以上の値が得られた。

CB5 を原因とする無菌性髄膜炎の地域流行事例と散発事例における遺伝子型の差異に関する検討

北堀吉映、足立 修、田口和子、立本行江、青木喜也

第38回近畿地区ウイルス疾患協議会研究会、平成14年1月24日（京都）

2001年、6月末から11月にかけてコクサッキーB群5型による無菌性髄膜炎の地域流行と散発的流行を経験した。両者には流行様式が異なることから、臨床的所見およびウイルス学的差異をVP1から2C領域の遺伝子配列について4種の制限酵素によるRFLP解析を行い比較検討した。結果、臨床的に本ウイルスは細菌性髄膜炎との鑑別の困難な症例が同程度の頻度で含まれることが明らかとなった。また、RFLP解析の結果からは両者間に差異はみられず、すべてのウイルスが同一の遺伝子配列で構成されている可能性を示唆させるものであった。

沿道におけるベンゼン濃度について

植田直隆、阿井敏通、松浦洋文、北田善三

第28回環境保全・公害防止研究発表会

自排櫃原局で大気中のベンゼン濃度を測定し、常時監視の窒素酸化物のデータおよび計算値とを比較検討した。測定および計算方法は、ベンゼンは容器採取-GC/MS法で測定し、窒素酸化物はVOCs測定時の常時監視のデータの平均値を用いた。また濃度計算にはパフ式を基本として求めた簡易式を用いた。

その結果、ベンゼンおよび窒素酸化物ともに初夏から初秋にかけて低く、晩秋から冬季に高い傾向がみられた。またベンゼンおよび窒素酸化物濃度の実測値と計算値の経月変化を比較すると、両物質とも平成12年12月までの値は概ね一致していた。平成13年1月以降は窒素酸化物については計算値と実測値はほぼ一致したが、ベンゼンについては実測値は計算値よりもかなり低かった。環境省は平成12年からガソリン中に含まれるベンゼンの許容限度を「5体積%以下」から「1体積%以下」に改めたが、このことが自排櫃原局でのベンゼン濃度減少の原因と思われる。

生駒山頂及び奈良市内におけるVOCsの濃度変化について

井上ゆみ子・植田直隆・溝渕脩彦

第16回全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部「支部研究会」

過去の調査から、生駒山頂では奈良市内に比べ夏期にオキシダント濃度が高いことが知られている。今回、40種の揮発性有機化合物(VOCs)濃度の季節及び日内変動を詳細に調査した。その結果、約540mの高度差にもかかわらず7月にトルエン、エチルベンゼン及び α -キシレンが生駒山頂では奈良市内に比べ2倍以上の高値で検出され、11時をピークとする日内変動が観察された。1月にも生駒山頂で高い濃度が測定されたが、測定開始時を最高としてその後低下する傾向が見られた。9月及び11月には両地点間に明らかな濃度差や顕著な日内変動は見られなかった。以上の結果から、7月及び1月に生駒山頂ではトルエン、エチルベンゼン及び α -キシレンが奈良市内に比べ高濃度であることが明らかとなった。また、7月の日内変動は、西風による生駒山頂から奈良市内への大気の移流を示すものであった。

奈良県保健環境研究センター年報投稿規定

1. 奈良県保健環境研究センター年報は、研究センターにおいて行った研究・調査の業績を掲載する。
2. 投稿者は、本研究センター職員ならびに本研究センター兼務職員とする。ただし、共同研究者はこの制限を受けない。

3. 原稿の種類と内容

(1) 論文

獨創性に富み、新知見を含むまとまったもの及び試験検査・調査研究などで新知見が得られたものは、論文として投稿できる。記述の順は、表題(和文, 欧文), 著者名(和文, 欧文), 要旨(200字程度), 緒言, 方法, 結果, 考察, 文献とする。

(2) 短報

試験検査・調査研究でとりまとめておく必要のあるものは、短報として投稿できる。記述の順は、表題(和文, 欧文), 著者名(和文, 欧文), 本文とする。本文には緒言, 方法, 結果, 考察に相当する内容を含め、体裁にとらわれず自由に記述することができる。短報の長さは刷り上り2ページを超えない。

(3) 他誌掲載論文の要旨

他誌に掲載した論文の内容を紹介する。記述の順は、表題, 著者名, 掲載誌名, 要旨(欧文も可)とする。

(4) 研究発表の抄録

学会(研究会を含む)に発表した内容を紹介する。記述の順は、表題, 発表者名, 学会名(研究会名), 抄録(欧文も可)とする。抄録の内容は400字以内(欧文は10行以内)にまとめる。

4. 原稿作成要領

(1) 執筆要領

- i) 本文は日本語を用いる。
- ii) すべての原稿はワープロソフトで作成し、句読点は「,」「.」とする。
- iii) 原稿はA4版用紙を使用する。表題(和文, 欧文), 著者名(和文, 欧文), 要旨は、1行46文字1頁46行とする。緒言以下は、1行24文字, 1頁46行で2段組とする。
- iv) 見出しおよび小見出しはゴシック体を用いる。小見出しには「1., 2., …」を、細文見出しには「(1), (2), …」を、さらなる細文見出しには「i), ii) …」の番号をつける。

(2) 表題, 著者名, 所属機関名

- i) 表題の和文はゴシック体とし、欧文は冠詞, 前置詞・副詞, 接続詞以外の単語は第1字目を大文字にする。
- ii) 著者名の欧文は、名は最初の1文字のみを大文字とし、姓はすべて大文字とする。
- iii) 本研究センター職員以外の著者名については、その右肩に「*, **」の記号をつけ、それぞれの所属機関名をその頁の最下段に脚注として記載する。

(3) 図・表および写真

- i) 図・表および写真は原則として白黒とする。
- ii) 図・写真では下にタイトルと説明を、表では上にタイトル, 下に説明を記載する。
- iii) 図はそのまま写真印刷されるので、線の太さ, 文字の大きさなど縮尺を考慮し作成する。
- iv) 本文中に図・表及び写真の挿入箇所を示す。

(4) 脚注および引用文献

- i) 脚注は「*」を用い、欄外に入れる。
- ii) 引用文献は¹⁾, ²⁾, …のように一画をあたえて右肩に示し、最後に一括して番号順に列記する。
- iii) 文献は下記のように著者名(3名まで), 雑誌名, 巻, ページ, 年号(西暦)の順に記載し、巻数はゴシック体, 欧文雑誌名はイタリック体とする。以下に例を示す。
 - 1) 佐藤恭子, 山田隆, 義平邦利, 他: 食衛誌, 27, 619-623(1986)

2) J. Hine, A. Dowell, J. E. Singley, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 479-483(1956)

3) “食品衛生検査指針 理化学編”厚生省生活衛生局監修, 212-216(1991), (社)日本食品衛生協会

5. 原稿の提出について

- (1) A4 版用紙に印字した原稿（フロッピーディスク）及び図・表を各1部とする。
- (2) 原稿は所属担当統括主任研究員を経て編集委員に提出する。
- (3) 提出期限は編集委員会で定める。

6. 審査

原稿は編集委員会において審査し、採否を決定する。また編集委員会は必要に応じて内容の変更を求めることができる。

7. 校正

校正はすべて著者の責任とするが、編集委員会は編集の都合上変更を求めることができる。

8. その他

- (1) 年報編集に関し必要な事項は、すべて編集委員会において決定する。なお編集委員会はセンター所長（編集委員長）、副所長及び各担当1名の編集委員で構成する。
- (2) 編集委員の任期は2年とし、業務は年報の発送をもって終了する。なお、再任を認める。
- (3) 編集委員は上記の業務終了後、速やかに次期編集委員に業務の引継ぎを行う。

9. 附則

- (1) この奈良県保健環境研究センター年報投稿規定は、平成14年4月1日から施行する。

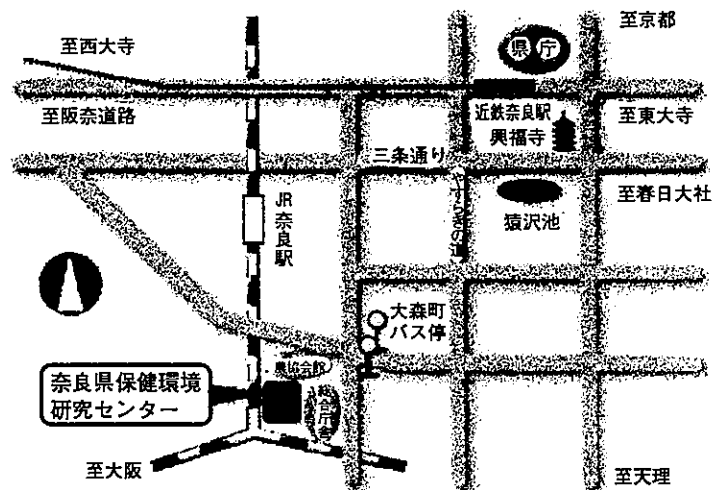
〒630-8131 奈良市大森町 57-6

TEL 0742-23-6175

FAX 0742-27-0634

E-mail kikaku@ihe.pref.nara.jp

Http://www.pref.nara.jp/hokanken/



編 集 委 員

今 井 俊 介 (委員長)

齊 藤 和 夫

松 浦 洋 文

桐 山 秀 樹

岡 山 明 子

北 堀 吉 映

奈良県保健環境研究センター年報

第 36 号 平成13年度 (2001年)

発行年 2002年12月1日

編集発行人 奈良県保健環境研究センター

〒630-8131 奈良市大森町57-6

電 話 0742-23-6175(代)

F A X 0742-27-0634

印刷所 株式会社 天理時報社

〒632-0083 天理市市稲葉町80番地

電 話 0743-64-1411(代)