

ISSN 0914-0395
CODEN:KEKKEK

熊本県衛生公害研究所報

平成4年度

Annual Report of Kumamoto Prefectural
Institute of Public Health

No.22 1992

熊本県衛生公害研究所

目 次

1	運 営	
1・1	施設及び主要備品	1
1・2	組織機構	4
1・3	職員の構成	4
1・4	職員一覧表, 人事異動等	5
1・5	予 算	6
1・6	会議研修等	7
1・7	購入雑誌	11
2	検 査 業 務	
2・1	試験年報	12
2・2	業務概要	14
3	調 査 研 究	
3・1	報 文	
1)	揮発性有機塩素化合物による地下水汚染の実態 — 汚染地区における原因物質と分解生成物質との関係 —	23
2)	新規吸着樹脂を用いる河川水中非イオン性界面活性剤の定量	27
3・2	資 料	
1)	伝染病流行予測調査 (平成4年度)	30
2)	インフルエンザの流行調査 (平成4年度)	32
3)	日本脳炎調査 (平成4年度)	34
4)	熊本県における百日咳調査とワクチンの有効性評価	36
5)	農産物中の残留農薬分析の簡易クリーンアップ法の検討 (第2報)	38
6)	熊本県下の酸性雨について (第4報) — 降水ごとの分割採取結果 —	41
7)	熊本県下の酸性雨について (第5報) — ろ過式採取結果 —	46
8)	ゴルフ場における大気中の農薬調査 — 農薬散布後の大気中濃度及び濃度減衰 —	49
9)	デポジットゲージ貯留水のpH値の変遷	52
10)	熊本県における放射能調査 (平成3年度)	57
11)	熊本市内の湧水, 伏流水の水質の特徴について	59
12)	木炭を利用した家庭用簡易排水処理装置の開発	62
3・3	誌上発表論文抄録	68
3・4	学会・研究会発表抄録	69
4	抄 読 談 話 会	75
5	「熊本県衛生公害研究所報」編集要領	77

**Annual Report of Kumamoto Prefectural
Institute of Public Health**

No.22 1992

Contents (Research)

Regular Articles

- 1) Condition of Groundwater Contamination with
Volatile Chlorinated Hydrocarbons 23
— Relationships between the Contaminants and
the Degradated Products in Contaminated Area —
Yasuhito OZASA, Hideki MORIYAMA,
Itsusei FUJITA, Hajime UEKI
and Kiyoshi KUBO

- 2) Determination of Nonionic Surfactants in River Water Using
Adsorbent Resin 27
Itsusei FUJITA

Reports

- 1) Epidemiological Surveillance of Infectious Diseases
in Kumamoto Prefecture (1992) 30
Ryuichi NAKASHIMA*, Hiroshi MURAKAWA,
Toshiaki YANO, Kazuko KATSUKI
and Akira TANAKA
* : Present Address, Minamata Public Health Center,
Kumamoto
- 2) Epidemiological Surveillance of Influenza Virus Infection
in Kumamoto Prefecture (1992) 32
Ryuichi NAKASHIMA*, Hiroshi MURAKAWA,
Toshiaki YANO, Kazuko KATSUKI
and Akira TANAKA
* : Present Address, Minamata Public Health Center,
Kumamoto
- 3) Epidemiological Surveillance of Japanese Encephalitis Virus Infection
in Kumamoto Prefecture (1992) 34
Hiroshi MURAKAWA, Ryuichi NAKASHIMA*,
Toshiaki YANO, Kazuko KATSUKI
and Akira TANAKA
* : Present Address, Minamata Public Health Center,
Kumamoto
- 4) Surveillance of *bordetella pertussis* and Evaluation Efficacy
of Japanese Acellular Pertussis Vaccine in Kumamoto 36
Seiya HARADA and Yoshie KOGA
- 5) Study on Simple Clean-up for the Determination of Residual Pesticides
in Agricultural Products 38
Keiko KOIDE, Ruriko HIMEI, Tetsuya NAGAMURA,
Rie KATO and Isao TSUJI*
* : Present Address, the Kumamoto Prefectural
Fisheries Research Center
- 6) Studies on Acid Rain in Kumamoto Prefecture (4) 41
— Samples Collected by each Rainfall —
Osamu IMAMURA and Hajime UEKI
- 7) Studies on Acid Rain in Kumamoto Prefecture (5) 46
— Samples Collected by Filtrating Bulk Sampler —
Osamu IMAMURA and Hajime UEKI

- 8) Measurement of Pesticides in Atmosphere over Golf Courses 49
 — Attenuation of Pesticides after Spray —
 Jyo TOMOOKA, Osamu IMAMURA, Hajime UEKI,
 Yoshihiro IMURA*, Sigeru NODA, Yasuhito
 OZASA and Kiyoshi KUBO
 * : Present Address, Environmental Protection Division,
 Kumamoto Prefectural Government
- 9) pH Variations of Rain Water Collected by the Deposit Gauge Method 52
 Hajime UEKI and Shigeru NODA
- 10) Radioactivity Survey Data in Kumamoto Prefecture (1991) 57
 Jyo TOMOOKA, Kazunori UENO*, Hajime UEKI
 and Osamu IMAMURA
 * : Present Address, Environmental Protection Division,
 Kumamoto Prefectural Government
- 11) Quality of Spring Water in Kumamoto City 59
 Toshiyuki YOSHINAGA, Hiromichi KITAOKA
 and Kiyoshi KUBO
- 12) Development of Domestic Wastewater Treatment Plant Utilizing Charcoal 62
 Toshiyuki YOSHINAGA, Kiyohide FUKUDOME
 and Kiyoshi KUBO

3 調 査 研 究

3・1 報 文

3・2 資 料

3・3 誌上発表論文抄録

3・4 学会・研究会発表抄録

3・1 報 文

1) 揮発性有機塩素化合物による地下水汚染の実態 —— 汚染地区における原因物質と分解生成物との関係 ——

小笹 康人 森山 秀樹 藤田 一城 植木 肇 久保 清

はじめに

熊本県においては、昭和57年度のトリクロロエチレン等有機塩素化合物使用事業場及びその周辺を対象とした地下水汚染実態調査を始めとして、これまで揮発性有機塩素化合物に関する各種の調査を実施している。

平成元年度からは県下全域を1 Kmメッシュに区切り、各メッシュごとの地下水調査を開始した。平成元年度から3年度までに2,900地点余りの地下水を調査した結果、トリクロロエチレン (TCE) が128地点、テトラクロロエチレン (PCE) が186地点、1,1,1-トリクロロエタン (MC) が33地点でそれぞれ検出された。そのうち TCE が41地点で、PCE が90地点で基準を超過していた。

昭和57年度以降の各種の調査で発見された汚染井戸対策として、現在数地点の汚染井戸で汚染土壌の除去、揚水曝気処理等の改善対策が行われている。

これまでの汚染井戸監視調査及び対策事業は、主として汚染源事業場が使用していた原因物質を継続的、経年的にモニターしており、それらの分解生成物はほとんど注目されていなかった。

しかし、最近になって土壤中で PCE, TCE, MC の微生物学的分解、化学的分解過程によってジクロロエチレン (DEC) 類、ジクロロエタン (DCA) 類が生成されることが報告され¹⁻⁴⁾、また実験室レベルの研究によって分解速度定数についても報告されている^{5,6)}。

環境においても汚染状況が変化し、分解生成物濃度が汚染原因物質を上回ることが予想され、毒性も変化するため、これらの物質を同時にモニターすることは、汚染状況をより正確に把握し改善対策を進める上で重要である。

平成元年度から4年度までの汚染地区におけるモニタリング調査の結果等を検討し、これらの汚染原因物質と分解生成物との関係及びその推移が明らかになったので報告する。

調査地点及び調査時期

これまでの調査から、揮発性有機塩素化合物 (Volatile Chlorinated Hydrocarbon: VCH) に汚染されて

いる井戸及びその周辺井戸 (12市町村44井戸) について、季節による変動をできるだけ小さくするため、毎年11月～1月の間に調査期間を設定し、4年間調査(うち26地点については3年間調査)を継続した。平成4年度については1,1-ジクロロエタン (1,1-DCA) を追加測定した。

分析方法

TCE等3物質 (TCE, PCE, MC) はヘッドスペース法により GC-ECD で、DCE 類及び1,1-DCA はヘッドスペース法により GC/MS-SIM で定量した。それぞれの測定条件は既報⁷⁾ のとおりである。

この調査における各物質の検出下限値は、TCE: 0.5 $\mu\text{g/l}$, PCE: 0.1 $\mu\text{g/l}$, MC: 0.1 $\mu\text{g/l}$, DCE 類: 0.03 $\mu\text{g/l}$, 1,1-DCA: 0.05 $\mu\text{g/l}$ である。

汚染型の分類

今回の調査では、DCE 類のみが検出された地下水はなく、すべて TCE 等3物質のうち少なくとも1物質以上と共に検出された。TCE 等3物質の経年調査データの検出状況を基にして、汚染型を次の三つの型に分類した。

① MC が検出されず、PCE が検出されたものを PCE 型汚染とした。この場合、多くは TCE が同時に検出されており、TCE のみの汚染 (仮に TCE 型汚染とする) は見られなかった。

② MC のみが検出されたものを MC 型汚染とした。

③ MC が検出され、TCE 又は TCE と PCE が同時に検出されたものを MC 混合型汚染とした。

結果と考察

PCE 型汚染の水質

今回の調査範囲では、PCE 型汚染が最も多く26地点であった。いずれもクリーニング事業場及びその周辺井戸であった。最高濃度はクリーニング事業場内の井戸の2400 $\mu\text{g/l}$ (14.4 $\mu\text{mol/l}$) であった。

通常各地点とも PCE の濃度が cis-DCE 等の濃度よりも高かった。なお、4地点で異なる年度で1回ずつ

PCE と cis-DCE の濃度が逆転した例があった。

PCE は TCE を経て cis-DCE 及び trans-DCE に分解されると報告されているとおり、この型の地下水には PCE, TCE, cis-DCE, trans-DCE が検出された。

各物質の平均値は PCE の $1.17\mu\text{mol/l}$ が最も高く、以下 cis-DCE の $0.362\mu\text{mol/l}$, TCE の $0.199\mu\text{mol/l}$, trans-DCE の $0.006\mu\text{mol/l}$ の順であった。

PCE を除くこの順序は、PCE を原因物質とした場合の分解速度定数から予想される順序と同じであった。

また、現在も引続き PCE が最も高い濃度で検出されている状況は、原因物質としての PCE がいまだに地下水中に供給されていることをうかがわせる。

図 1, 2, 3 に PCE 型汚染地下水における PCE と TCE, PCE と cis-DCE, TCE と cis-DCE の濃度の関係をそれぞれ示した。汚染源とされる S クリーニングの地下水中の PCE がかなり高濃度で検出され、回帰直線から大きくはずれ、他の PCE 型の汚染の地下水質と明らかな違いを見せていた。この S クリーニングを除いて相関係数(r)を求めると、PCE と TCE で $r=0.89$, PCE と cis-DCE で $r=0.89$, TCE と cis-DCE で $r=0.95$ となり、相互にすべて高い正の相関関係を示していた。このことから、PCE, TCE, cis-DCE に至る分解系列が推測される。

次に図 4 に cis-DCE と trans-DCE の関係を示した。

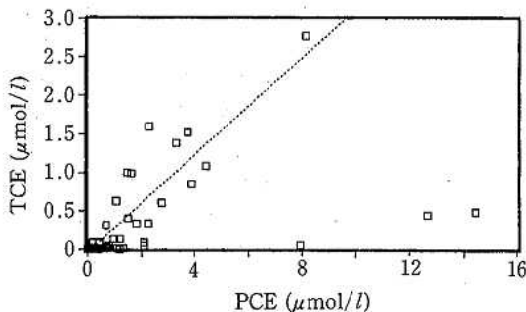


図 1 PCE と TCE の濃度の関係

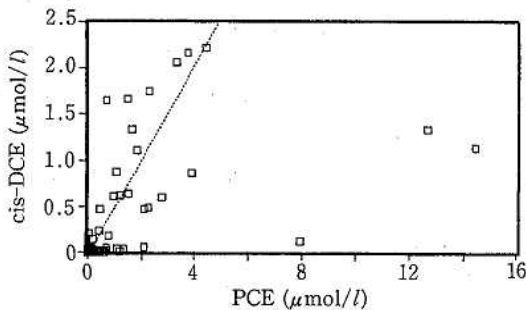


図 2 PCE と cis-DCE の濃度の関係

二宮ら³⁾は cis-DCE に対する trans-DCE の生成比は cis-DCE 1000モルに対し約 5モル (trans-DCE/cis-DCE ≈ 0.005) と報告している。そこで、これら PCE 型汚染73試料における両者の濃度比を求めたところ、0~0.066の範囲で平均0.007とほぼ同程度であった。

しかし、I クリーニングの地下水は PCE, TCE, cis-DCE の関係に特異的な違いはなかったが、trans-DCE はいずれも $0.07\mu\text{mol/l}$ を超えており (図中左上), trans-DCE が他の水質より高い濃度比 (平均 0.059) で検出された。

また、この汚染型においては、1,1-DCE は PCE がおよそ $1.2\mu\text{mol/l}$ 以上 (4年間の平均値) の高濃度地点に多く検出された。両者の関係を図 5 に示した。

一方、1,1-DCA は 1 回の測定ではあるが、この PCE

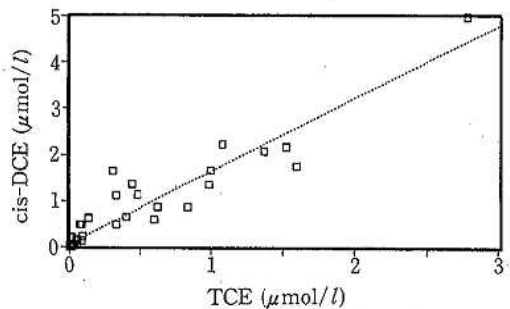


図 3 TCE と cis-DCE の濃度の関係

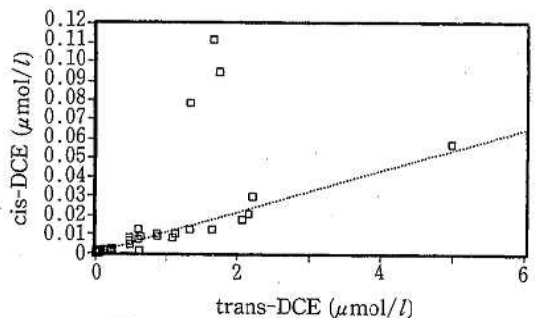


図 4 cis-DCE と trans-DCE の濃度の関係

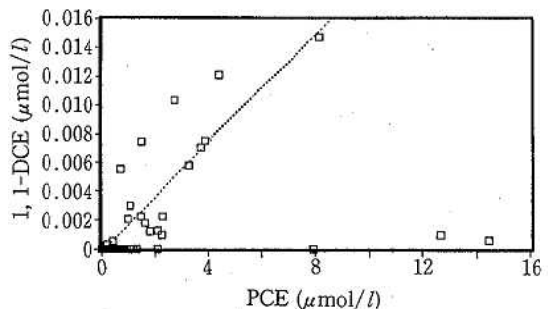


図 5 PCE と 1,1-DCE の濃度の関係

型においてはいずれの地点でも検出されなかった。

MC 型及び MC 混合型汚染の水質

MC 型汚染は IC 部品組み立て事業場周辺に、MC 混合型汚染はクリーニング及び電気部品組み立て事業場周辺に見られた。これらの型に属する地点は10地点あった。

MC が検出された地下水試料のすべてから1,1-DCE が検出された。また1回の測定ではあるが、1,1-DCA が80%の試料から検出された。

図6にMC型及びMC混合型汚染におけるMCと1,1-DCEとの関係を示した。特にこの両者の相関は高く $r=0.95$ であった。1,1-DCAについてはデータ不足のためMCとの相関関係は求めなかった。しかし、相関係数及び検出率から考えて、1,1-DCE及び1,1-DCAがMCの分解生成物であると推測された。

PCE, TCE を含まないMC型汚染では、cis-DCE, trans-DCE は検出されなかった。

全調査地点の年度ごとの総VCH濃度を求めたが、総濃度は一定ではなかった。総VCH濃度の経年変化の一例を図7に示した。図中のVCH濃度の顕著な減少地点は、地下水の使用中止と少雨による地下水位の低下が重なったためと推測されているが、今後も引き続き注目しておきたい。また、他の地点の濃度につい

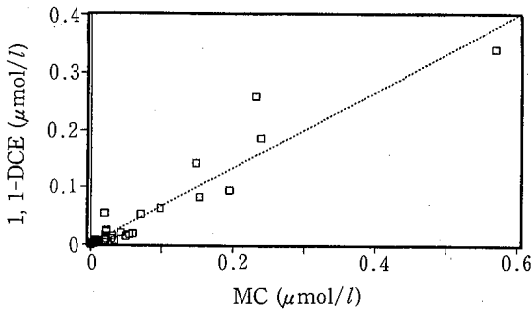


図6 MCと1,1-DCEの濃度の関係

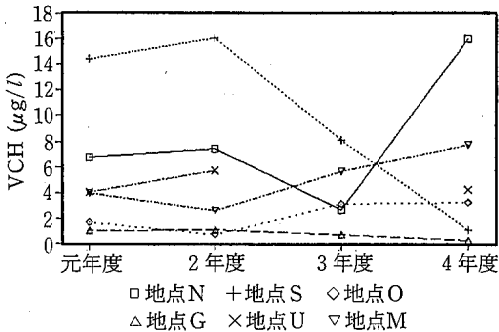


図7 VCHの経年変化の一例

てはほぼ横ばいかわずかな増加傾向を示しており、本格的な浄化対策がまだ実施されていない現状のままでは、汚染の軽減には長い年月が必要である。

調査したすべてのPCE型汚染地点について総VCH/PCEを求めると1~6.7, 平均1.5であった。また、MC型汚染地点における総VCH/MCの値は1.2~3.8, 平均1.8であった。例として図8, 9, 10にPCE型汚染地点M, N, Oにおいて検出された各物質と総VCH濃度の関係を示した。このことからPCE等によって汚染された地下水中の総VCH濃度は、汚染原因物質としてのPCE濃度、MC濃度のそれぞれ平

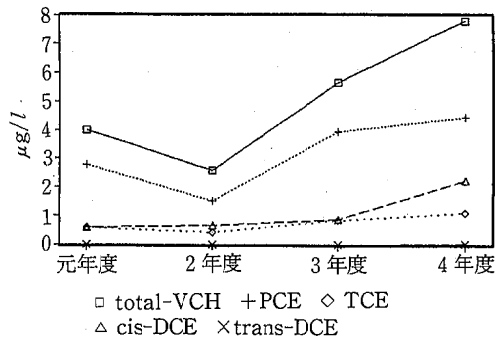


図8 地点Mにおける各物質と総VCHの関係

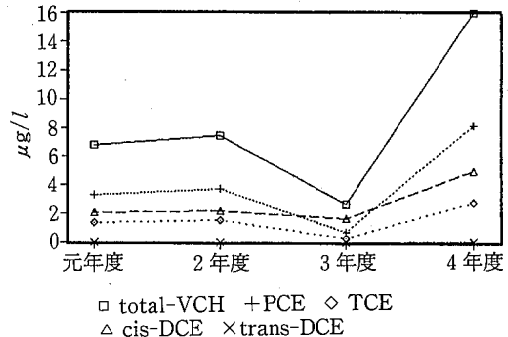


図9 地点Nにおける各物質と総VCHの関係

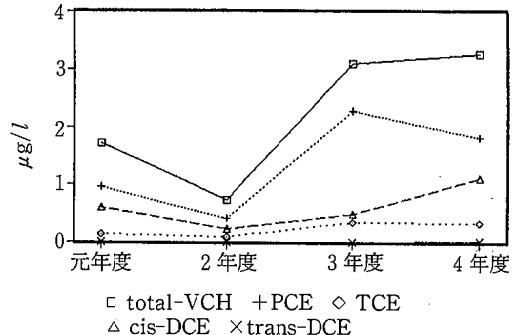


図10 地点Oにおける各物質と総VCHの関係

均1.5倍, 1.8倍の濃度になることが分った。このことは地下水の汚染状況をより正確に把握するためには, 原因物質だけでなくその分解生成物等にも留意し, それらを含めた評価が重要であることを示している。

ま と め

VCH に汚染されている井戸及びその周辺井戸44地点の地下水の測定データを解析し, VCH 相互の濃度の相関性を検討した。

高い正の相関関係が得られた PCE と TCE と cis-DCE 及び trans-DCE, そして MC と 1,1-DCE の間には微生物分解等による分解系列の存在が推測された。

PCE 型汚染地下水では, PCE が他の物質よりも高濃度に検出され, 原因物質としての PCE が引き続き地下水に供給されていると考えられた。

総 VCH 濃度の減少傾向を示す地点は少なく, ほぼ横ばいかわずかな増加傾向を示す地点があり, 本格的な浄化対策がまだ実施されていない現状のままでは, 汚染の軽減には長い年月が必要である。

PCE 等によって汚染された地下水中の総 VCH 濃度は汚染原因物質としての PCE 濃度, MC 濃度のそれぞれ平均1.5倍, 1.8倍になることが分った。このことは地下水の汚染状況を正確に把握するためには, 原因物質だけでなくその分解生成物等にも留意し, それらを含めた評価が重要であることを示している。

謝 辞

このデータは, 熊本県環境保全課及び本県各保健所の公害担当者の方々により採水, 搬入された試料を基にしたものです。ここに担当者の方々に深謝いたします。

文 献

- 1) 矢木修身, 内山裕夫: 水環境学会誌, 15, 493 (1992).
- 2) 森山登, 寺尾通徳, 川田邦明, 上村達夫, 白井文夫: 衛生化学, 34, 366 (1988).
- 3) 二宮勝幸, 大場栄次, 酒井学, 山口敬義: 横浜市公害研究所報, 15, 143 (1991).
- 4) 中杉修身: “平成4年度(社)日本水環境学会九州支部セミナー講演要旨集”, P.6, (平成5年1月).
- 5) 二宮勝幸, 酒井学: 横浜市公害研究所報, 15, 151 (1991).
- 6) 二宮勝幸, 酒井学: 横浜市環境科学研究所報, 16, 105 (1992).
- 7) 小笹康人, 森山秀樹, 植木肇: 熊本県衛生公害研究所報, 21, 35 (1991).

2) 新規吸着樹脂を用いる河川水中非イオン性界面活性剤の定量

藤田 一城

緒 言

家庭用洗剤の成分として利用されている合成界面活性剤は、衛生的で文化的な生活の向上に役立っている半面、使用後は大部分が水中等に排出されるため、自然環境に与える影響も大きく、様々な問題が生じている^{1,2)}。そのため、環境水中に残存する界面活性剤の量を正確に把握することは、汚染実態の解明及びその処理のために必要である。また、合成界面活性剤は自然界には存在せず、人の生活に伴い排出される化学物質であり、河川水の生活排水による汚濁の把握のための指標性も有している³⁾。そのため、これまで多くの測定法が開発されて来たが⁴⁻⁹⁾、その中で、検出器に紫外外部吸収又は蛍光発光を利用した高速液体クロマトグラフィー (HPLC) は有用性の高い方法である^{7,8)}。しかし、環境水中で問題となる界面活性剤の濃度は低濃度で、しかも試料水には複雑な他成分が共存している場合が多く、定量に先立って前処理及び前濃縮が不可欠である。この前処理及び前濃縮には、吸着剤の利用が簡便であると考えられる。

一方、著者は既に、疎水性スチレン-ジビニルベンゼン樹脂に非イオン性界面活性剤の疎水部との相互作用に加え親水部との相互作用も期待して、親水部を有する官能基 (α -オキソアルキル基及び α -ヒドロキシアルキル基) を導入した新規非イオン性界面活性剤の吸着剤を開発した^{9,10)}。そこで、得られた樹脂の中で最も高い吸着性を示した α -ヒドロキシエチル樹脂を、非イオン性界面活性剤の前濃縮剤として応用するための基礎的検討を行い、さらに実際の河川水試料中の界面活性剤の定量に応用した。

実 験

装置及び試薬

高速液体クロマトグラフは、日立製作所製 Liquid Chromatograph 665A-12ポンプと蛍光検出器 F-1050を使用した。スチレン-ジビニルベンゼン (St-DVB) 樹脂 (10.0% DVB, MR型, 100~200 ムッシュ) は、懸濁重合法¹¹⁾により合成し、化学修飾のための基体樹脂として使用した。水素化ホウ素ナトリウム, 9-アントロイルニトリル及び標準の界面活性剤であるヘプタオキシエチレンドデシルエーテル (HOE) は和光純薬製を使用した。その他の試薬は市販の特級あるいは1級を使用した。 α -ヒドロキシエチル樹脂は、以前に報

告した論文に従って St-DVB 樹脂¹¹⁾より合成した^{9,10)}。

非イオン性界面活性剤の濃縮及び定量

ガラスカラム (内径10mm) に α -ヒドロキシエチル樹脂1.0gを充填し、マイクロチューブポンプ (東京理化学社製, MP-3) を用い界面活性剤溶液を0.3ml/minで流下させ、界面活性剤を樹脂充填カラムに吸着させた。水洗後、吸着した界面活性剤を10mlのエタノール (流速0.3ml/min) で溶離した。エタノールを減圧溜去し、1mlのトリエチルアミン含有アセトニトリル溶液 (0.2%) に再溶解し、9-アントロイルニトリル (1mg) を加え45°Cで2時間反応して蛍光誘導体化した¹²⁾。LiChrosorb RP-18カラム (Merk社製) を用いる HPLC法により定量した。移動相としては、アセトニトリルの80%水溶液を流速1.5ml/minで流し、検出は励起波長395nm, 蛍光波長450nmの蛍光検出により行った。

環境試料水の調製

環境試料は、ガラスろ紙 (GF/C Whatman社製) でろ過後の河川水 (熊本県内, 数箇所) を用いた。

結果および考察

非イオン性界面活性剤に対する前濃縮法の検討

前濃縮は、複雑な成分を含む試料から目的の物質を分離し、使用する検出器の測定感度の濃度にまで濃縮するための処理法である。濃縮剤を使用する前濃縮法では、通常、試料溶液を吸着剤充填カラムに流し、目的物質を吸着させた後、少量の溶媒で溶離し検液とする方法がとられている。そのための前濃縮剤の選択は、超微量成分を定量する場合には特に重要である。

カラムは、バッチ法及びカラム法で良い結果が得られた α -ヒドロキシエチル樹脂充填カラムを用いた。

さらに、非イオン性界面活性剤は、環境試料への応用⁹⁾を考慮し、JIS法¹³⁾の標準物質である HOEを用いた。操作は図1に従い、HOE溶液を樹脂カラムに流下させ、これを水洗後エタノールで HOEを溶離させ、エタノール溶液は減圧乾固し、9-アントロイルニトリルで蛍光ラベル化後 HPLCにより定量した¹²⁾。

蒸留水100mlに HOEを2.5, 5.0, 10.0 μ gを添加した試料溶液を測定した結果を表1に示す。回収率はすべて96%以上で、また、C.V.も7%以下であった。

次に、吸着のための試料溶液をカラムに流通する際の流速の影響を検討した。流速を0.3, 0.5, 0.8, 1.0

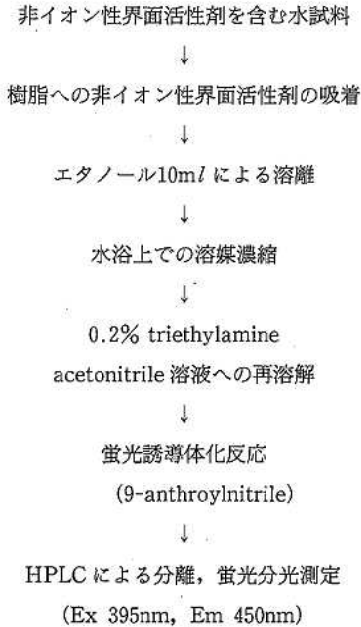


図1 水中非イオン性界面活性剤の前濃縮法

表1 HOEの測定精度及び添加回収

添加量 μg	検出値 μg						回収率 %
2.5	2.34	2.30	2.49	2.51	2.43		96.5±3.2
5.0	4.88	4.71	5.50	4.81	4.82		98.8±5.6
10.0	9.98	9.82	9.25	10.07	9.88		98.0±2.8

添加溶液容量: 100ml

表2 HOE添加回収操作における樹脂吸着カラムへの流下速度の影響

流速 ml/min	HOE %回収率 (n=3)
0.3	96.5±3.2
0.5	97.6±8.4
0.8	94.5±5.3
1.0	90.2±6.7

試料 HOE 濃度: 25μg/l

ml/minと変化させたときの回収率を表2に示す。

回収率は流速を速くした場合には若干低下する傾向が見られるが、1 ml/minの流速でも十分に実用分析に適用可能である。迅速性は実用分析では極めて重要であり、短時間に多数の試料を測定することが可能になる。

一方、本操作の繰り返しで、樹脂は多数回の膨潤収縮を繰り返すことになり樹脂の耐久性に考慮を払う必要があるが、数十回の使用回数では樹脂に変化は全く

表3 HOEの添加回収への他の物質の共存の影響

共存物質	添加量	HOE %回収率 (n=3)
DBS	10μg	102.1±9.2
	100μg	96.4±6.5
Humic acid	5μg	93.7±4.0
	10μg	95.9±3.2

試料溶液容量: 100ml

試料 HOE 濃度: 25μg/l

認められず、十分に耐久性は高いと考えられる。

次に、共存物質の影響を、回収率を測定することによって検討した。環境試料中には、界面活性剤としては陰イオン性界面活性剤が存在するために、その共存はHOEの吸着を競合阻害する可能性が考えられる。しかし、表3に示すように、本実験では、ほとんど影響がみられなかった。

また、環境試料中で、界面活性剤同様に親水部を有する有機物であるフミン酸についてもその共存の影響を検討したが、陰イオン性界面活性剤と同様に回収にほとんど影響はみられなかった。このように、本法は環境試料水の非イオン性界面活性剤の前濃縮法として、十分に応用できる可能性があることが判った。

環境試料の測定

既述のように、本α-ヒドロキシエチル樹脂を用いる前濃縮法は、環境試料水中の非イオン性界面活性剤の定量に応用可能であると考えられる。そこで、この樹脂充填カラムを用いて、さらに数個の河川水試料水中の非イオン性界面活性剤の添加回収実験及び定量を行った結果を表4に示す。このことから、本前濃縮法は河川水に対しても高い回収率が得られることが分かった。一例ではあるが、健軍川で採集した試料では、JIS法(チオシアン酸コバルト法¹³⁾)では定量感度(0.1 μg/ml)以下であったが、本測定法では極微量の非イオン性界面活性剤の存在を明らかにできた。

表4 河川水中のHOEの測定

採水地点	添加量 μg	検出値 μg/100ml (n=3)	回収率 %
明午橋(白川)	0	<0.1	
	2.5	2.30±0.11	92.0±4.4
城南橋(緑川)	0	<0.1	
	2.5	2.51±0.09	100.4±3.7
六工橋(坪井川)	0	<0.1	
	2.5	2.43±0.08	9.72±3.5
新外(健軍川)	0	1.10±0.01	
	2.5	3.52±0.09	96.8±3.9

試料容量: 100ml

通常、河川に対する界面活性剤の負荷源は家庭用洗剤である。この家庭用洗剤の主成分は陰イオン性界面活性剤であるが、POE系非イオン性界面活性剤も少量ではあるが含まれている。また、本測定で非イオン性界面活性剤が検出された健軍川は¹⁴⁾、上流域が熊本市の人口集中地ではあるが、いまだ下水道の未整備地域で、さらに本来の河川自流水の少ない、生活排水の占める割合の大きい河川である。そのため、当然非イオン性界面活性剤の存在が考えられる。しかし、従来法では、家庭用洗剤の主成分の陰イオン性界面活性剤により妨害を受け、しかも測定感度が低いため測定困難であった。ただし、測定した他の河川水では非イオン性界面活性剤は定量されなかった。これらの河川の試料採取上流部にも、健軍川同様に下水道未整備地域があり界面活性剤は排出されているが、健軍川に比べ河川流量が多く、生活排水の影響が薄められているため、本方法でも測定できない程に極低濃度になっていると考えられる。しかし、本 α -ヒドロキシエチル樹脂を前濃縮剤に使用する蛍光誘導体化HPLC法は、生活排水の影響が大きい河川水では、家庭用洗剤由来と考えられる微量の非イオン性界面活性剤が測定されることが明らかになった。

結 論

α -ヒドロキシエチル樹脂を、非イオン性界面活性剤の前濃縮剤として応用するための基礎的検討を行った。添加回収実験では90%以上の良好な結果が得られた。また、妨害物質共存下においても、同様の高い回収率が得られた。さらに、河川水試料中については、公定法(JIS法(チオシアン酸コバルト法))の定量限界値以下の非イオン性界面活性剤が定量可能であった。

文 献

- 1) 北原文雄, 玉井康勝, 原野茂雄, 原 一郎: “界面活性剤”, P.19, (講談社).
- 2) 吉田時行, 進藤信一, 大垣忠義, 山中樹好: “新版界面活性剤ハンドブック”, P.544~561, (工学図書).
- 3) 須藤降一: “界面活性剤の水環境に及ぼす影響等に関する調査報告”, P.29~33, (社団法人 日本水質汚濁研究協会).
- 4) 辻 和郎: ぶんせき, 1982, 374 (1982).
- 5) 辻 和郎: ぶんせき, 1985, 178~185 (1985).
- 6) 鈴木雄二, 辻 和郎: ぶんせき, 1989, 121~127 (1989).
- 7) 刈米孝夫: “新版 界面活性剤分析法”, P.32~35, (幸書房).
- 8) N. Narkis and H. Weinberg: *Tenside Surf. Det.*, **26**, 400~405(1989).
- 9) I. Fujita, Y. Nagano, K. Harada, M. Nakayama and A. Sugii: *Sepa. Sci. Technol.*, **26**, 1395~1402(1991).
- 10) I. Fujita, Y. Nagano, K. Harada, M. Nakayama and A. Sugii: *Die Angew. Makromo. Chemie.*, **200**, 183~192(1992).
- 11) A. Sugii, N. Ogawa and H. Hashizume: *Talanta*, **27**, 627~631(1980).
- 12) M. Kudoh, H. Ozawa, S. Fudano and K. Tsuji: *J. Chromatogr.*, **287**, 337~344(1984).
- 13) 日本工業規格 K0102 (1986).
- 14) 熊本市: “熊本市公害白書”, 1991, P.74

3. 2 資 料

1) 伝染病流行予測調査 (平成4年度)

中島 龍一 村川 弘 矢野 俊昭 甲木 和子 田中 明

はじめに

厚生省の平成4年度伝染病流行予測調査の中で、熊本県はポリオ、日本脳炎、麻疹、インフルエンザの感染源調査及び感受性調査を実施したので調査結果を報告する。

価を測定した。検体は熊本市、菊水町、嘉島町、御船町で採取した。中和抗体は鶏胎児細胞を用いてブランク減少法により測定した。抗原はJaGAR-01株を用いた。検査結果を表2に示した。

ポリオの感染源調査

9月～10月にかけて、八代市及び芦北町で採取した糞便135検体について調査した結果、23株のウイルスが分離された。同定した結果、コクサッキーA9(3株)、エコー6(20株)であった。ポリオウイルスは分離されなかった(表1)。なお、細胞はRD-18Sを用いた。

表1 ウイルス分離成績

年齢区分(歳)	八代市			芦北町			合計		
	検体	ポリオ	非ポリオ	検体	ポリオ	非ポリオ	検体	ポリオ	非ポリオ
0～1	19	0	14	19	0	2	38	0	16
2～3	21	0	4	28	0	0	49	0	4
4～6	20	0	2	28	0	1	48	0	3
合計	60	0	20	75	0	3	135	0	23

日本脳炎感受性調査

8月～11月に採取した血清343検体について中和抗

表2 年齢別日本脳炎中和抗体保有状況

年齢区分(歳)	中和抗体価								計	抗体陽性率 ≥10 (%)
	<10	10	20	40	80	160	320	≥640		
0～4	15	19	27	9	1	1	2		74	79.7
5～9	5	2	4	4	7	6	8	15	51	90.2
10～14		1	2	3	3	8	7	2	26	100.0
15～19	1	2	3	7	7	7	5	3	35	97.1
20～29	2	2	8	14	7	4	5	1	43	95.3
30～39	2	7	16	5	1	1	1		33	93.9
40～49	4	5	4	4	9	7	2	2	37	89.2
50～59	1	2	1	6	6		1	1	18	94.4
60以上	2	2	2	3	5	6	4	2	26	92.3
計	32	42	67	55	46	40	35	26	343	90.7

表3 年齢別麻疹HI抗体保有状況

年齢区分(歳)	HI抗体価							計	抗体陽性率 ≥8 (%)
	<8	8	16	32	64	128	≥256		
0～1	13	2	2	5	1	1		24	45.8
2～3	5		5	8	7	3	3	31	83.9
4～6	8	4	7	21	4	1	1	46	82.6
7～9	14	7	17	14	10	5		67	79.1
10～12	2	3	5	3	2			15	86.7
13～14	1	2	2	4	2			11	90.9
計	43	18	38	55	26	10	4	194	77.8

麻疹の感受性調査

8月～10月にかけて、熊本市内の病院、菊水町の病院、保育園、小学校で採取した194検体についてHI抗体価を測定した。検査結果を表3に示した。

インフルエンザの感受性調査

日本脳炎及び麻疹の感受性調査で用いた320検体について、インフルエンザのHI抗体価を測定した。検査結果を表4に示した。

表4 年齢別インフルエンザHI抗体保有状況

使用抗原 A/山形/32/89

年齢 区分(歳)	H I 抗体価							計	抗体陽性率 ≥16(%)
	<16	16	32	64	128	256	≥512		
0～4	33	2	1	2	7	6	3	54	38.9
5～9	4		3	8	21	16	1	53	92.5
10～14		1	1	8	10	2		22	100.0
15～19	2	2	9	12	7	2	1	35	94.3
20～29	8	7	5	10	7	5	1	43	81.4
30～39	7	4	12	6	1	3		33	78.8
40～49	16	1	6	3	4			36	55.6
50～59	9	2	3	1	3			18	50.0
60以上	7	4	4	7	2	2		26	73.1
計	86	29	44	57	62	36	6	320	73.1

使用抗原 A/北京/352/89

年齢 区分(歳)	H I 抗体価							計	抗体陽性率 ≥16(%)
	<16	16	32	64	128	256	≥512		
0～4				36	10	7	1	54	100.0
5～9	1			6	22	14	10	53	98.1
10～14				1	10	7	4	22	100.0
15～19				8	24	3		35	100.0
20～29				11	27	4	1	43	100.0
30～39				21	8	4		33	100.0
40～49			1	17	16	2		36	100.0
50～59				9	9			18	100.0
60以上				6	13	5	2	26	100.0
計	1		1	115	139	46	18	320	99.7

使用抗原 B/バンコク/163/90

年齢 区分(歳)	H I 抗体価							計	抗体陽性率 ≥16(%)
	<16	16	32	64	128	256	≥512		
0～4	44	2	3	3	2			54	18.5
5～9	25	3	10	5	9	1		53	52.8
10～14	2	1	2	7	7	2	1	22	90.9
15～19	6	2	9	9	9			35	82.9
20～29	9	5	10	11	8			43	79.1
30～39	13	5	9	4	1	1		33	60.6
40～49	21	6		6	2	1		36	41.7
50～59	16		1		1			18	11.1
60以上	8	4	7	3	1	2	1	26	69.2
計	144	28	51	48	40	7	2	320	55.0

2) インフルエンザの流行調査 (平成4年度)

中島 龍一 村川 弘 矢野 俊昭 甲木 和子 田中 明

はじめに

本年度のインフルエンザの全国における集団発生は、平成4年10月から平成5年2月までで20,873施設、患者数813,349名の大きな流行となった。またウイルスの種類はA 香港型(H3N2)とB型であった¹⁾。熊本県においては、平成4年12月に集団発生の初発があり、平成5年3月までで18,776名の患者数となり、昨年度を大きく上回る流行となった²⁾。県下の流行状況を把握するために、集団発生状況、患者からのウイルス分離、同定及び血清抗体価の調査を実施したので、その概要を報告する。

材料及び方法

1 ウイルス分離、同定

集団発生施設の患者から各保健所で咽頭拭い液を採取し、当所においてMDCK細胞を用いてウイルス分離を行った。分離された株については、予研から分与された抗血清を用いて同定を行った。

2 血清抗体価の調査

咽頭拭い液を採取した患者から急性期及び回復期に採血し、これらペア血清について、予研分与抗原を用いてHI抗体価を測定した。

結果及び考察

熊本県における週別の集団発生患者数の状況を図1及び表1に示した。平成4年12月8日に西合志町の小学校から学級閉鎖が報告され、前年度より50日ほど早い初発であった。その後、平成5年の1月中旬まで集団発生はなかったが、1月17日からの週に9,677名、次の週に6,925名と急激に患者数が上昇し、一気にピークを示し、3月中旬に終息した。集団発生状況を施設別にみると、届け出施設は保育園1、幼稚園15、小学校

232、中学校37、高校1、合計293施設であった。届け出患者数は保育園児56名、幼稚園児1,430名、小学生11,773名、中学生4,402名、高校生1,115名、合計18,776名であり、前年度の届け出施設数66、患者数2,825名に比べて大きく増加した²⁾。

県下の集団発生校12校の罹患者からのウイルス分離、同定及び血清抗体価の検査結果を表2に示した。患者57名の咽頭拭い液からウイルス分離を行い、23株のウイルスを分離した。予研分与抗血清を用いて同定を行った結果、20株がA 香港型、8株がB型であった。上記罹患者のうち51名からペア血清が得られ、HI抗体価を測定した。抗原は予研から分与されたワクチン株

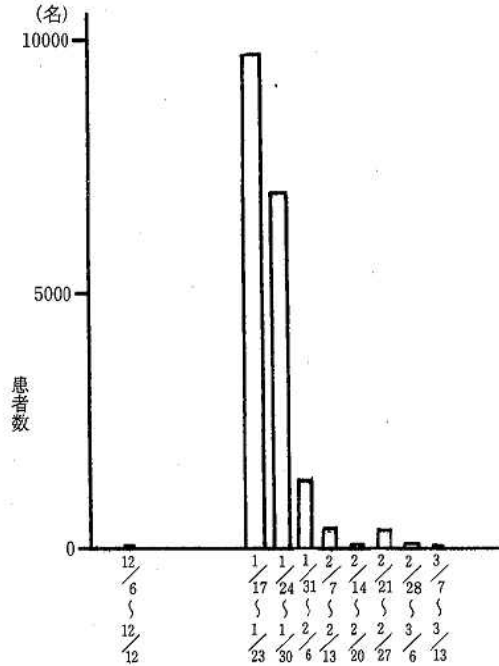


図1 週別患者発生状況

表1 インフルエンザ施設別発生状況

	休校数	学年閉鎖校数	学級閉鎖校数	計	在籍者数(人)	患者数(人)	欠席者数(人)
保育園	1			1	143	56	53
幼稚園	14		1	15	2,534	1,430	918
小学校	20	65	147	232	18,839	11,773	5,203
中学校	5	22	10	37	6,559	4,402	1,246
高校	1	5	2	8	1,518	1,115	381
計	41	92	160	293	29,593	18,776	7,801

表2 集団発生患者からのウイルス分離, 同定及び血清学的検査結果

検体採取日	発生場所	ウイルス分離			血清学的検査		
		分離数/検体数	No.	ウイルスの種類	抗体上昇数/検体数	No.	
1/19	植木町	3/4	② ③ ④	A/香港 (H3N2) A/香港 (H3N2) A/香港 (H3N2)	2/4	③ ④	A/香港 A/香港
1/19	白水村	3/4	② ③ ④	B B B	3/4	② ③ ④	B B B
1/19	荒尾市	2/5	① ②	A/香港 (H3N2) B	1/3	②	B
1/20	富合町	4/5	① ② ④ ⑤	A/香港 (H3N2) A/香港 (H3N2) A/香港 (H3N2) A/香港 (H3N2)	2/4	④	A/香港
1/20	熊本市 (御幸)	4/5	① ② ③ ④	A/香港 (H3N2) A/香港 (H3N2) A/香港 (H3N2) A/香港 (H3N2)	2/5	① ③	A/香港 A/香港
1/20	熊本市 (城南)	4/5	① ③ ④ ⑤	B A/香港 (H3N2) A/香港 (H3N2) A/香港 (H3N2)	4/5	① ③ ④ ⑤	B A/香港 A/香港 A/香港
1/21	河浦町	4/5	② ③ ④ ⑤	A/香港 (H3N2) A/香港 (H3N2) A/香港 (H3N2) A/香港 (H3N2)	0/5	-	—
1/22	嘉島町	2/5	① ③	B B	2/4	① ③	A/香港、B B
1/22	本渡市	0/4	-	—	0/2	-	—
1/25	玉名市	1/5	②	B	2/5	② ⑤	B A/香港
2/1	水俣市	0/5	-	—	1/5	②	A/香港
2/3	大矢野町	1/5	⑤	A/香港 (H3N2)	2/5	③ ④	A/香港 A/香港
合計		28/57			21/51		

である A/山形/32/89 (H1N1), A/北京/352/89 (H3N2), A/ブラジル/02/91 (H3N2), B/バンコク/163/90/を使用した。A/香港型 (H3N2) 株に対して13名, B型株に対して7名が有意の抗体上昇を示し, A/香港型株, B型株の両方に有意の抗体上昇を示した患者が1名認められた。表2で示すとおり, 分離ウイルスの同定結果と血清学的検査結果は一致した。また, 同一施設で2種類の型のウイルスが同時に浸淫したと推測された例が4件あった。本年度の熊本県におけるイン

フルエンザの流行は全国の傾向と同じで, A/香港型とB型であり, 両者が同時に流行した地域もあった。

文 献

- 1) 厚生省：インフルエンザ様疾患発生報告, 第1報～第16報 (1992～1993)。
- 2) 熊本県：インフルエンザ様疾患施設別発生状況, 第1報～第9報 (1992～1993)。

3) 日本脳炎調査 (平成4年度)

村川 弘 中島 龍一 矢野 俊昭 甲木 和子 田中 明

はじめに

近年の日本脳炎(以下日脳と略す)の患者発生数は年間数十名と減少してきており、発生地域も局限化の傾向にある。熊本県においても患者発生数は前年度が1名、本年度も1名と少数になってきているが、ウイルスは依然として活動している状況である。本年度の県下のコガタアカイエカの発生消長、ウイルス分離、豚の抗体保有状況、患者発生状況の調査結果を報告する。

調査方法

1 コガタアカイエカの発生消長

前年同様熊本市南部に位置する豚舎を調査定点とし、ライトトラップを設置した。6月上旬から9月下旬にかけて毎週1回日没時から翌朝まで終夜作動させ、捕獲した蚊の分類を行って発生消長を調べた。

2 ウイルス分離

捕獲したコガタアカイエカから未吸血のものを100匹ずつプールし、7月上旬から9月中旬まで合計132プールを検査した。分離にはC6/36細胞を用いた。

3 豚の抗体保有状況

7月上旬から9月下旬にかけて毎週1回、県下の日脳ワクチン接種地区、非接種地区から搬入された肥育豚について各々20頭を目標に採血し、HI抗体価を測定した。

4 日脳患者の調査

日脳患者として届け出があった者の血清について血清学的検査を行った。

結果及び考察

1 コガタアカイエカの発生消長

本年度の発生消長を図1に示した。捕獲数のピーク

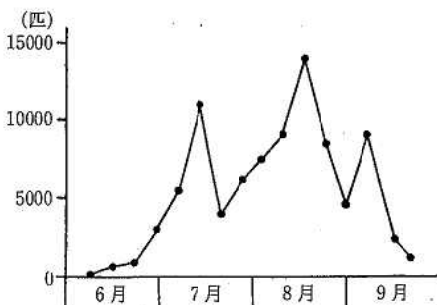


図1 コガタアカイエカの発生消長

は7月中旬及び8月中旬にあった。ピーク時の最大捕獲数は前年度の約半数であり、全体的に減少した。

2 ウイルスの分離

本年度はウイルスは分離できなかった。

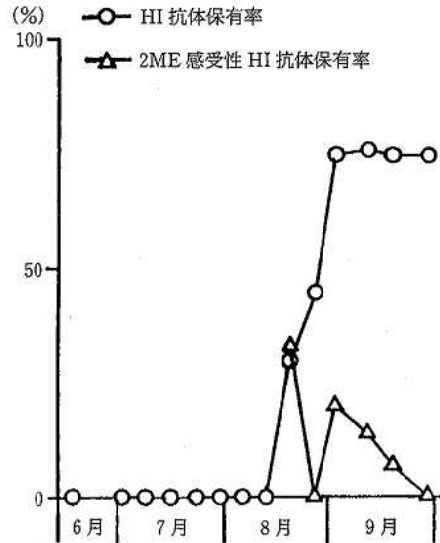


図2 豚のHI抗体保有状況(ワクチン非接種地区)

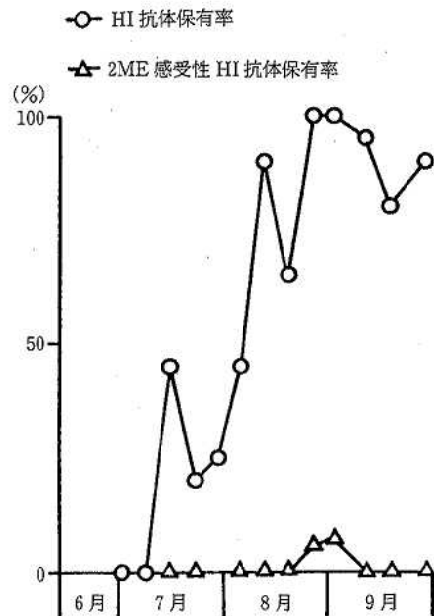


図3 豚のHI抗体保有状況(ワクチン接種地区)

表1 豚の日本脳炎HI抗体保有状況 (ワクチン非接種地区)

採血月日	検査頭数	HI抗体価							陽性率 (%)	2ME感受性抗体保有率 (%)
		<10	10	20	40	80	160	320		
6. 17	20	20							0	
7. 1	20	20							0	
7. 8	16	16							0	
7. 15	20	20							0	
7. 22	20	20							0	
7. 29	20	20							0	
8. 5	20	20							0	
8. 12	20	20							0	
8. 19	20	14					2	3	30	33.3
8. 26	20	11		1	4	4			45	0
9. 2	20	5				3	10	2	75	20
9. 11	29	7				3	8	10	75.9	13.6
9. 18	20	5				6	4	5	75	6.7
9. 28	20	5			1	7	5	2	75	0

表2 豚の日本脳炎HI抗体保有状況 (ワクチン接種地区)

採血月日	検査頭数	HI抗体価							陽性率 (%)	2ME感受性抗体保有率 (%)
		<10	10	20	40	80	160	320		
7. 1	20	20							0	
7. 8	20	20							0	
7. 15	20	11	1	3	2	3			45	0
7. 22	20	16	1	1		1	1		20	0
7. 29	20	15	1	4					25	
8. 5	20	11	3	3	3				45	0
8. 12	20	2	2	7	5	3	1		90	0
8. 19	20	7	5	3	2	1			65	0
8. 26	20			2	2	6	7	1	100	5.6
9. 2	20		2	1	1	5	4	4	100	5.9
9. 11	20	1	1		1	2	2	8	95	0
9. 18	20	4			2	2	4	6	80	0
9. 28	20	2	1		1	6	6	2	90	0

3 豚の抗体保有状況

豚のHI抗体保有状況を図2, 3及び表1, 2に示した。ワクチン非接種地区における豚の抗体保有率は例年に比べて立ち上がりが遅かった。前年度は7月上旬から上昇し, 8月中旬には抗体保有率は100%であったが, 本年度8月中旬まで0%, 8月下旬に30%となり, 9月上旬になってから75%のピークが続き, 9月下旬までに100%に至らなかった。ワクチン接種地区では抗体保有率は例年どおりワクチン接種から約1カ月後の7月中旬には立ち上がり, 8月下旬に100%となった。また2ME感受性もほとんどなかった。これらの結果から, 本年度も豚に対するワクチンの効果はあったと推測された。

4 日脳患者の調査

本年度の県下の日脳患者は9月10日に高森町で1名

発生した。40代の男性でワクチン未接種であった。

ま と め

コガタアカイエカの発生消長, ウイルス分離, 豚の抗体保有状況及び患者発生数の調査結果から, 本年度は例年に比べて環境中への日脳ウイルスの浸淫度が低かったのではないかと推測された。しかし蚊を媒介とし, その生態については不明な点の多い日脳ウイルスを根絶することは非常に困難であり, 最善の予防対策は中高年齢層へのワクチンの徹底化であると思われる。

謝 辞

本調査を実施するにあたり, 豚の採血に御協力いただきました熊本県食肉衛生検査所の皆様へ深く感謝致します。

4) 熊本県における百日咳調査とワクチンの有効性評価

原田 誠也 古賀 由恵

はじめに

百日咳は、数週間に及ぶ特徴的な痙攣性の咳を主症状とする乳幼児に多い急性呼吸器性疾患である。原因は百日咳菌の感染であるが、パラ百日咳菌の感染でも同様の症状をひき起こすことが知られている。

わが国における百日咳患者報告数は、昭和49年、50年のDPTワクチン接種事故を契機とした予防接種の中止に伴い急増したが、昭和56年からの改良型ワクチン接種再開により減少してきている。

改良型ワクチンは日本で開発されたもので、臨床診断では十分な有効性があると考えられている。しかし、菌分離に基づいた確定診断による有効性の評価報告は極めて少ない。そこで、昭和63年に『百日咳の疫学およびワクチンの有効性の評価に関する研究班(班長:木村三生夫東海大学教授)』が組織され、国立予防衛生研究所と全国20の地方衛生研究所の協力で、菌分離を指標としたワクチンの有効性評価が開始された。

当所ではこの研究班の一員になったのを機に、熊本市内数か所の小児科医院に協力を依頼し、菌分離に基づく流行状況調査とワクチンの有効性を検討したのでその概要を報告する。

材料及び方法

1 検査材料

昭和63年7月から平成4年12月までに、協力を依頼した小児科医院で採取された百日咳様患者180名の鼻咽腔粘液を検査材料とした。

2 検査方法

分離培地にCyclodextrin Solid Medium(CSM)^{1,2)}、Bordet-Gengou培地(BG)又はChacoal Agar(CA)を用いた。なお、雑菌の発育を抑えるため、CSMとBGには5 μ g/ml、CAには40 μ g/mlの濃度にセファレキシンを加え、CSMとBG又はCSMとCAの組み合わせで協力医院に配布しておいた。各医院で、百日咳様患者の鼻咽腔粘液を直接各分離培地に接種してもらい、それを回収して37 $^{\circ}$ Cで、3~7日間培養した。出現した定型的集落について純培養後、グラム染色と百日咳I相菌免疫血清によるスライド凝集反応などを行って同定した。

3 血清型別

百日咳菌と同定された分離株は国立予防衛生研究所に依頼して血清型別を行った。

4 アンケート調査

研究班から配布された調査表を使用し、検体を採取した患者の年齢、性別、ワクチン歴、臨床症状、家族の発症状況などを調査した。

結 果

1 検査成績と県内の百日咳様疾患報告数

昭和63年~平成4年の間に、180名を検査し、百日咳菌が43名(23.9%)、パラ百日咳菌が3名(1.7%)計46名(25.6%)から原因菌が分離された。年次別の検査件数、菌陽性者数と熊本県結核・感染症サーベイランスによる百日咳様疾患報告数を表1に示した。三者ともほぼ同様の傾向で増減がみられ、平成3年が最も多かった。

2 分離菌の血清型

分離菌の血清型を表2に示した。百日咳菌43株のうち33株(76.7%)が最近流行している(1,3,6)型であった。しかし、平成3年は、分離された31株のうち8株(25.8%)が(1,3,4,6)型であった。

3 アンケート調査結果

検体採取時に行ったアンケート調査の結果を百日咳菌陽性、陰性及びパラ百日咳菌陽性に分類して表3に示した。三者とも調査したほとんどの項目ではほぼ同様の結果を示した。性別は男女ともほぼ同数で性差はみられなかった。ただし、パラ百日咳菌陽性者は全例女児であった。年齢別では0歳が約50%、1歳が約25%で1歳以下が約75%を占め、検査した患者のほとんどがワクチン接種を受けていなかった。臨床症状は夜間

表1 百日咳菌検査成績(パラ百日咳菌陽性者数を含む)

区 分	S.63	H.1	H.2	H.3	H.4	計
サーベイ報告数	144	60	219	299	92	814
検査件数	23	8	25	104	20	180
菌陽性者数	6	0	6	34(3)	0	46(3)

(): パラ百日咳菌陽性者数

表2 分離された百日咳菌の血清型

血清型	S.63	H.1	H.2	H.3	H.4	計
(1,2,4)			1			1
(1,3,6)	6		5	22		33
(1,3,4,6)				8		8
(1,2,3,4,5,6)				1		1
計	6	0	6	31	0	43

表3 百日咳様患者180人のアンケート調査結果 (%)

アンケート調査項目		百日咳菌陽性者 (n=43)	百日咳菌陰性者 (n=135)	パラ百日咳菌陽性者 (n=3)
性別	男	20(46.5)	64(47.4)	0
	女	23(53.5)	71(52.6)	3(100)
年齢(歳)	0	22(51.2)	66(48.9)	1(33.3)
	1	12(27.9)	34(25.2)	1(33.3)
	2	3(7.0)	8(5.9)	1(33.3)
	3	2(4.7)	2(1.5)	0
	4	0	1(0.7)	0
	5~9	3(7.0)	1(0.7)	0
	10~14	1(2.3)	1(0.7)	0
	不明	0	22	0
ワクチン	未接種	38(88.4)	103(76.3)	3(100)
	1回のみ	5(11.6)	5(3.7)	0
	2回以上	0	5(3.7)	0
	不明	0	22	0
臨床症状	定型的咳発作	23(53.5)	60(44.4)	2(66.7)
	無呼吸発作	6(14.0)	7(5.2)	1(33.3)
	夜間の咳	41(95.3)	102(75.6)	3(100)
	百日咳様顔貌	14(32.6)	22(16.3)	1(33.3)
	呼吸障害	9(20.9)	12(8.9)	0
	チアノーゼ	3(7.0)	8(5.9)	0
	嘔吐	23(53.5)	54(40.0)	1(33.3)
不明	1	31	0	
咳の期間(日)	<7	9(20.9)	40(29.6)	1(33.3)
	~14	16(37.2)	40(29.6)	2(66.7)
	~21	11(25.6)	17(12.6)	0
	>21	6(14.0)	13(9.6)	0
	不明	1	25	0
白血球数	<10,000	2(4.7)	5(3.7)	0
	~15,000	6(14.0)	21(15.6)	2(66.7)
	~20,000	6(14.0)	28(20.7)	0
	~30,000	20(46.5)	42(31.1)	1(33.3)
	>30,000	8(18.6)	12(8.9)	0
不明	1	27	0	
リンパ球(%)	<50	4(9.3)	12(8.9)	1(33.3)
	~60	4(9.3)	10(7.4)	2(66.7)
	~70	9(20.9)	13(9.6)	0
	~80	13(30.2)	18(13.3)	0
	~90	9(20.9)	12(8.9)	0
	>90	3(7.0)	0	0
	不明	1	70	0

の咳が最も高率に認められ、定型的咳発作や嘔吐も目立っていた。咳の持続期間は大半が14日以内であったが、1か月以上に及ぶ患者も数名いた。血液所見では白血球数1万5千から3万、リンパ球60~80%台が多く、白血球数とリンパ球の増加が認められた。しかし、例外も少々あり、特にパラ百日咳菌陽性者では全例ともリンパ球が60%未満であった。

次に、百日咳菌陽性者同胞(兄弟)の発症状況を表4に示した。調査表に記載されていた同胞36名のうち、臨床診断による百日咳発症者は3名、非発症者は33名であった。検査が実施できたのは発症者3名のみであったが、ワクチン未接種の2名から百日咳菌とパラ百日咳菌がそれぞれ分離され、ワクチン接種を完了していた残りの1名からは分離されなかった。一方、非発

表4 同胞の発症状況とワクチン歴

ワクチン歴	発症者	非発症者	計
未接種	2(2*)	9	11
1回のみ		2	2
2回のみ	1(0)	20	21
不明		2	2
計	3(2*)	33	36

(): 菌陽性者, * : 1名はパラ百日咳菌陽性

症者33名のうち、20名(60.6%)は2回以上のワクチン歴があり、9名(27.3%)はワクチン未接種であった。

考 察

百日咳菌は臨床分離が難しいと言われている。そのため百日咳の診断は患者の臨床症状、血液所見などが中心であり、結核・感染症サーベイランスでは百日咳様疾患として分類されている。しかし、疫学やワクチン効果を評価する場合、菌分離による確定診断の方が信頼性に優れていることは言うまでもない。今回の調査では分離率を向上させるため、採取した鼻咽腔粘液をその場で分離培地に接種する方法を採用した。

調査した5年間では、平成3年に最も菌陽性者が多かった。加えて一部の地域で血清型の異なった菌が約26%分離されたことから、この年には二つの血清型の菌による百日咳の小流行が推定された。

また、菌陽性者を含む患者の75%が1歳以下であり、大半がワクチン未接種者であることが判明した。菌陽性者同胞の調査も含めて判断すると、改良型ワクチンは少なくとも発症防止には有効であろうと思われた。

現在、改良型ワクチンは生後3か月から接種可能であるが、本県ではほとんどの自治体が1歳以上を対象として実施している。百日咳患者を無くすために、ワクチン接種年齢の引き下げに関する、各自治体の迅速な対応が望まれる。

謝 辞

検体採取に御協力いただいた江上小児科医院、末藤小児科医院、平田小児科医院、菅医院の各先生方に深謝します。

文 献

- 1) A. Imaizumi, Y. Suzuki, S. Ono, H. Sato and Y. Sato: "J. Clin. Microbiol.", 17, 781 (1983).
- 2) T. Aoyama, Y. Sato, T. Iwata, A. Imaizumi, Y. Suzuki and Y. sato: "J. Clin. Microbiol.", 23, 1046 (1983).

5) 農産物中の残留農薬分析の簡易クリーンアップ法の検討 (第2報)

小出 圭子 姫井るり子 永村 哲也 加藤 利江 辻 功*

はじめに

農産物中の農薬の残留基準値は盛んに見直しが行われ、平成4年10月、約130種の農産物に55農薬の基準値が設定され、平成5年5月から適用、監視業務が開始された。分析者にとって、激増している分析対象農産物及び農薬を効率よく測定するには、試験法の多成分分析化及び簡素化は重要な課題である。

農産物中の残留農薬分析の際の簡易クリーンアップ法の一つとして、前報で凝固法を報告した¹⁾。今回は繰り返し使用可能なゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いたクリーンアップ法について検討した。この方法は、自動化システムでの報告^{2,3)}や畜産物中の有機塩素系農薬での報告⁴⁾があるが、いずれも使用溶媒量は200mlと多い。そこで樹脂及び溶媒量を減少し、クリーンアップ効果の有無を検討した。さらに前報の方法¹⁾に若干改良を加えた凝固法で測定を行った農薬の回収率と比較検討した。

実 験

1 試薬、農薬標準品

アセトン、ジクロロメタン、ベンゼン、無水硫酸ナトリウム：残留農薬分析用

飽和塩化ナトリウム溶液：塩化ナトリウム(特級)を蒸留水に飽和させ、n-ヘキサンで洗浄した。

GPC樹脂：バイオ・ビーズ S-X4 (Bio-Rad社)

農薬標準溶液：農薬標準品から200ppmの原液を調製後、アセトンで適宜希釈混合して用いた。

2 装置及びガスクロマトグラフィー条件

装置

ガスクロマトグラフ：Shimadzu GC-9A (FPD)
Shimadzu GC-14A (FTD)

ロータリーエバポレーター

ガスクロマトグラフィー条件

GC-FPD (Shimadzu GC-9A)

Column: G-250 (1.2mm × 20m)

(化学品検査協会)

Inj. temp.: 260°C

Col. temp.: 150°C (2min) - 10°C/min -

240°C (15min)

Carrier gas: N₂30ml/min

GC-FTD (Shimadzu GC-14A)

Column: Shimadzu HiCap-CBPI-M-25-025

Det. temp.: 260°C

Inj. temp.: 260°C

Col. temp.: 50°C (2min) - 15°C/min -
230°C (20min)

Carrier gas: He 1.0Kg/cm²

Make-up gas: He 1.0Kg/cm²

3 試料溶液の調製

細切した試料20gを分液ロートにとり、アセトン70mlと50mlで2回抽出し、抽出液は濃縮せずに300ml分液ロートに合わせ、飽和塩化ナトリウム溶液100mlを加え、ジクロロメタン-ベンゼン(1:1)の混液50mlで2回抽出した。有機溶媒層は無水硫酸ナトリウム20gで脱水し2ml以下に濃縮した。GPCカラムとしてはS-X4 10gをベンゼンで膨潤させ、径15mm、長さ30cmのガラスクロマト管に充填したものをを用いた。先の抽出濃縮液をこのカラムに負荷し、ベンゼンで溶出した。最初の22mlはすて、次の13mlを分取し、濃縮後窒素気流下で乾固した。アセトンで2mlにメスアップし、ガスクロ検液とした。

結果及び考察

1 抽出溶媒と塩濃度の検討

前報¹⁾では液-液抽出溶媒としてn-ヘキサンを用い、塩化ナトリウム濃度は10%で検討した。その結果フォスファミドン、メピンフォス等の回収率が低く、特にモノクロトホスは回収されなかった。そこで抽出溶媒

表1 抽出溶媒及び塩濃度の影響

	Hexane		CH ₂ Cl ₂ : Benzene(1:1)	
	10%NaCl	25%NaCl	10%NaCl	25%NaCl
Mevinphos	26%	80%	95%	91%
Diazinon	88	92	90	78
Monocrotophos	0	0	61	90
Phosphamidon	11	63	103	91
Bromophos-methyl	105	106	106	97
Fenamiphos	84	76	84	86
Ethion	97	101	101	100
EPN	99	109	109	113
Phosalone	121	112	113	116

CAP

をジクロロメタン-ベンゼン (1:1) の混液で検討した。さらに塩化ナトリウムの濃度も、モノクロトホスが水和性の農薬であることを考慮して、10%と飽和に近い25%濃度を検討した。その結果 (表1) 回収率は78%以上に上昇した。そこで液-液抽出溶媒にはジクロロメタン-ベンゼン (1:1) 混液を、塩化ナトリウムは飽和濃度を用いた。

2 GPC カラムの検討

GPC 法は自動化システムが販売されているが^{2,3)}、送液ポンプやフラクションコレクター等の組合わせでシステムを組むことも可能である⁴⁾。しかし今回はガラスクロマト管を用い、少ない樹脂及び溶媒量でクリーンアップを行う方法を検討した。

2-1 溶出溶媒の検討

最初に溶出溶媒について検討した。自動化システムではシクロヘキサン-ジクロロメタンの混液 (1:1) が用いられている。そこでこの混液とベンゼン単独の2種類を検討した。GPC 用樹脂としてはバイオ・ラッド社のパイオビーズ S-X4を用いた。これは分子量排除限界が1,400の多孔性スチレンジビニルベンゼン共重合体ビーズである。カラム径10mm, 樹脂量2.5gを用い、農薬8種類について検討した。その結果を表2に示す。それぞれの溶媒で膨潤後の樹脂の容積は混液で10.3ml, ベンゼンでは11mlであった。農薬は混液では4ml から10ml に、ベンゼン単独では6ml から12ml に溶出し、回収率はいずれも92%以上であった。クリーンアップを主に濃厚な色素の除去を目的とし、大根葉抽出液及びハーブ抽出液を同様にこのカラムに負荷した。色素は混液では4ml から8ml までに、ベンゼン単独では5ml から9ml に溶出し、農薬との分離は困難であった。混液とベンゼン単独ではそれほど差が認められなかったが、色素との分離の度合い、取り扱いを考慮し溶出溶媒はベンゼンを用いた。

2-2 カラムの径及び樹脂量の検討

次にカラムの径及び樹脂量を検討した。樹脂量を5gとし、10mm と15mm 径のカラムにベンゼンを用いて充填し農薬及び色素の溶出パターンをみた。10mm 径のカラムでは8~14ml に、15mm では10~16ml に90%以上の回収率で農薬は溶出したが、農産物からの色素も8~13ml に溶出し分離が不十分であった。また10mm 径では充填高が25cm にもなり、自然落下では時間がかかり過ぎ、実用的ではなかった。

そこで、15mm のカラムを用いて樹脂量を10g で検討した。その結果を表3に示す。大部分の農薬は24~30ml に、大根葉及びハーブ抽出液の色素は15~25ml に溶出しており、色素の90%以上が分離可能であった。樹脂量を増やせばさらに分離すると考えられるが、使用する溶媒量や時間的なものを考慮すると、樹脂量は10g でも可能と考える。

2-3 GPC カラムの再現性

GPC カラムの再現性について検討した。

α -CVP, ピリミホスメチルについて回収率を求めた。3回の平均値及び変動係数はそれぞれ α -CVP で88.4%, 2.8%, ピリミホスメチルで94.1%, 2.7%であった。このように GPC 法は変動係数は小さく、精度が高い方法であると考えられる。

3 GPC カラムからの農薬の回収率及び凝固法での農薬の回収率との比較

30種の農薬について GPC カラムからの回収率を求めた。さらに前報で報告した凝固法¹⁾を若干改良した方法で求めた回収率と比較した。すなわち、前報での方法はn-ヘキサン抽出、塩濃度も10%で測定したものであったが、今回の凝固法の回収率はGPC法と同様にジクロロメタン-ベンゼン混液、塩濃度も飽和で測定した値である。その結果を表4に示す。GPC法ではモノクロトホスだけが53%と悪かったが、それ以外は

表2 GPC カラム溶出パターンに及ぼす溶媒の影響

	Cyclohexane-CH ₂ Cl ₂					Benzene						
	~4(ml)	~6	~8	~10	~12	Total	~6(ml)	~8	~10	~12	~14	Total
Diazinon		3%	87%	7%		97%		14%	83%			97%
IBP		5	88	4		97		9	89			98
Pirimiphos-methyl			79	18		97			96	Tr.		96
Parathion			69	31		100			86	12%		98
PAP			70	28		98			84	9		93
Ethion		Tr.	88	8		96		19	78			97
EPN			60	39		99			86	12		98
Phosmet			40	55		95			67	25		92
pigment	~~~~~						~~~~~					

Polymer for GPC: Bio-Beads S-X4 2.5g
Column diameter: 10mm

表3 GPC カラムによる農薬の溶出パターン

	~22(ml)	~24	~26	~28	~30	~32	~34	Total
Mevinphos			8%	42%	29%			79%
Diazinon		16%	49	27				92
Monocrotophos			5	20	28			53
Phosphamidon		6	40	40				86
Bromophos			4	31	43	8%		86
Fenamiphos				37	49			86
Ethion		26	56	15				97
Fensulfotion			34	66				100
EPN			19	62	16			97
Phosmet		5	48	43	4			100
Phosalone			41	59				100
pigment	~~~~~ (15ml)							

Elution solvent: Benzene
 Polymer for GPC: Bio-Beads S-X4 10g
 Column diameter: 15mm

GPC 法及び凝固法での農薬の回収率

	GPC 法	凝固法
Mevinphos	79%	91%
Diazinon	92	78
Monocrotophos	53	90
Phosphamidon	86	91
Bromophos-methyl	86	97
Fenamiphos	86	86
Ethion	97	100
Fensulfotion	100	125
EPN	91	100
Phosalone	101	116
Thiometon	92	100
Sulprofos	100	85
IBP	91	112
Pirimiphos-methyl	94	104
Parathion	92	118
PAP	92	105
Phosmet	100	107
Chlorpyrifos-methyl	86	61
Chlorpyrifos-ethyl	85	29
α-CVP	88	110
β-CVP	87	112
Oxamyl	118	120
Edifenphos	103	100
Chloro-IPC	94	99
Pirimicarb	100	45
Methyl-parathion	96	98
Malathion	104	109
Ethiofencarb	82	110
Amitraz	84	0

いずれも79%以上の回収率であった。特に凝固法で悪かったアミトラズ(0%), クロルピリホスメチル(61%), クロルピリホスエチル(29%), ピリミカーブ(45%)も84%以上の良好な回収率が得られた。

ま と め

GPC カラムを農産物中の農薬分析のクリーンアップに応用した。バイオ・ビーズ S-X4 10g をベンゼンに膨潤させ15mm 径のクロマト管に充填し、ベンゼンで溶出させ、30種の農薬について検討した。その結果22~35ml の画分13ml 中に回収率良く溶出した。しかも凝固法よりも適応性が高かった。

活性炭やフロリジルカラムでは負荷量に影響され、一定以上の負荷量があると脱色等のクリーンアップ効果が発揮されない。しかしこの GPC カラムでは粘稠性のある濃厚な着色抽出液も、通常の着色液と同一の色素画分に濃厚に溶出した。その際バンド幅が若干広がるが、全体の着色濃度に比較すると、農薬溶出画分への色素の溶出はほとんど無視できる量であった。このように GPC カラムは濃厚な色素の除去に非常に効果があった。

また GPC 法は同一カラムを繰り返し使用できるので、カラムを充填する手間が省け、使用する溶媒量も少なくすむ。また固相抽出法のように使い捨てではないので、時間的・経済的にも優れており、簡便で良好なクリーンアップ法と考える。

文 献

- 1) 小出 圭子, 姫井 るり子, 辻 功: 熊本県衛生公害研究所報, 21, 54 (1991).
- 2) James A. Ault, C. Michael Schofield, Lyle D. Johnson and R. H. Waltz: *J. Agric. Food Chem.*, 27, 825 (1979).
- 3) 石井 康雄, 足立 教好, 谷内 純一, 阪本 剛: 日本農薬学会誌, 15, 225 (1990).
- 4) 平間 祐志, 中野 道晴: 北海道立衛生研究所報, 42, 54 (1992).

6) 熊本県下の酸性雨について (第4報)
 —— 降水ごと分割採取結果 ——

今村 修 植木 肇

はじめに

熊本県下における酸性雨の状況を把握するため、1988年10月から天草郡苓北町と八代市において分割採取による調査を開始した¹⁾。1989年度からは、両地点で1年間を通して降水ごとの分割採取及び一降水全量採取調査を行い、その結果については既に報告した^{2,3)}。本報では1991年度の両地点での分割採取結果を中心に報告する。

調査方法

調査地点、降水採取方法、分析項目及び分析方法は既報¹⁾のとおりである。

調査結果及び考察

1 一降水全量の調査結果

表1に1991年度の一降水全量中の降水成分を示す。なお、イタリック体の数値は1990年度の平均値である。

る。

また、表2に1991年度のイオン成分降下量を、1989年度及び1990年度のイオン成分降下量と共に示す。

降水採取回数は、苓北町で70回、八代市で73回であった。調査期間中の降水量は、苓北町が2678.1mm (1990年度2215.1mm)、八代市が3004.9mm (同1784.9mm)であり、両地点とも前年度に比べ著しく増加していた。

pHの平均値は、苓北町で4.58、八代市で4.51であり、それぞれ前年度との差は見られなかった。

EC(導電率)の平均値は、苓北町で55.2 μ S/cmと前年度の28.3 μ S/cmより非常に高い値を示したが、八代市では24.1 μ S/cmと前年度と同程度であった。

イオン成分降下量で苓北町と八代市とを比較すると、前年度までも、Cl⁻、Na⁺、Mg²⁺については苓北町の方が多かったが、本年度はその差が著しかった。

また、成分濃度も、苓北町では上記のCl⁻、Na⁺、

表1 1991年度採取降水水中の成分総括表 (一降水全量)

調査地点	降水量合計 mm		pH	EC μ S/cm	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
					μ g/ml								
苓北町	2678.1	平均*	4.58	55.2	10.87	0.67	2.97	0.03	6.00	0.23	0.24	0.82	0.37
		<i>4.61</i>	<i>28.3</i>	<i>3.70</i>	<i>0.60</i>	<i>1.89</i>	<i>0.02</i>	<i>1.91</i>	<i>0.19</i>	<i>0.09</i>	<i>0.26</i>	<i>0.20</i>	
		最高	6.13	320.0	84.66	15.78	16.24	0.45	47.76	2.99	1.76	6.58	6.39
		最低	3.35	7.3	0.19	0.11	0.52	0.00	0.08	0.00	0.01	0.00	0.00
八代市	3004.9	平均*	4.51	24.1	1.64	0.69	2.32	0.03	0.69	0.43	0.08	0.09	0.19
		<i>4.48</i>	<i>25.2</i>	<i>1.44</i>	<i>0.70</i>	<i>2.59</i>	<i>0.03</i>	<i>0.57</i>	<i>0.48</i>	<i>0.07</i>	<i>0.08</i>	<i>0.21</i>	
		最高	5.49	246.0	16.07	12.75	17.49	0.44	6.97	5.57	0.84	0.97	5.02
		最低	3.36	6.4	0.17	0.15	0.59	0.00	0.05	0.06	0.01	0.00	0.00

*イタリック体の数値は1990年度の平均値である。

表2 イオン成分降下量の推移 (1989~1991年度)

地点	年度	降水量 mm	pH	EC μ S/cm	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
					g/m^2							
苓北町	1989	2349.8	4.60	21.6	4.74	1.29	3.82	2.33	0.46	0.12	0.35	0.42
	1990	2215.1	4.61	28.3	8.19	1.32	4.18	4.24	0.42	0.19	0.58	0.44
	1991	2678.1	4.58	55.2	29.11	1.78	7.94	16.08	0.62	0.65	2.19	0.98
	1991*	2314.6	4.55	24.5	5.41	1.72	4.47	2.68	0.62	0.15	0.35	0.36
八代市	1989	2106.2	4.50	22.1	2.11	1.36	4.71	0.77	0.93	0.09	0.15	0.49
	1990	1784.9	4.48	25.2	2.57	1.25	4.63	1.02	0.86	0.12	0.14	0.38
	1991	3004.9	4.51	24.1	4.92	2.08	6.98	2.08	1.30	0.23	0.27	0.56
	1991*	2677.3	4.49	23.1	2.96	2.01	6.29	1.11	1.26	0.11	0.14	0.41

*苓北町及び八代市の1991*は、台風が影響したと思われる降水を除いて計算した結果

表3 苓北町における一降水全量中月別成分濃度及び降水量 (1991年度)

月	降水量 mm	データ 数	成分濃度 $\mu\text{g/ml}$											
			pH	EC $\mu\text{S/cm}$	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
4	243.3	7	平均	4.34	25.5	1.02	0.80	2.39	0.05	0.42	0.29	0.05	0.06	0.07
			最高	4.42	55.2	6.85	4.90	4.47	0.07	3.73	1.66	0.32	0.48	0.69
			最低	4.18	19.5	0.52	0.40	1.86	0.04	0.09	0.12	0.02	0.02	0.02
			降水量	g/m^2		0.247	0.194	0.581	0.011	0.103	0.071	0.011	0.015	0.017
5	309.3	6	平均	4.73	15.2	0.69	0.77	1.79	0.02	0.32	0.47	0.04	0.05	0.16
			最高	5.98	40.3	6.89	2.44	4.21	0.03	3.60	1.24	0.17	0.45	2.02
			最低	4.52	7.6	0.19	0.41	0.95	0.00	0.08	0.24	0.02	0.00	0.05
			降水量	g/m^2		0.214	0.239	0.554	0.006	0.099	0.145	0.012	0.014	0.049
6	640.6	9	平均	4.77	13.2	1.06	0.39	1.05	0.02	0.59	0.10	0.03	0.08	0.03
			最高	5.01	22.2	3.83	0.80	1.64	0.03	2.18	0.25	0.11	0.23	0.27
			最低	4.48	7.3	0.35	0.12	0.52	0.01	0.09	0.00	0.01	0.02	0.00
			降水量	g/m^2		0.679	0.252	0.672	0.011	0.377	0.065	0.019	0.049	0.021
7	272.7	6	平均	4.84	25.1	4.49	0.32	1.49	0.01	2.42	0.06	0.09	0.31	0.17
			最高	4.97	59.8	11.43	1.57	3.75	0.02	6.49	0.31	0.21	0.64	0.33
			最低	4.66	11.0	1.13	0.16	0.68	0.01	0.54	0.00	0.03	0.09	0.04
			降水量	g/m^2		1.224	0.088	0.407	0.004	0.659	0.018	0.024	0.084	0.047
8	146.8	4	平均	4.56	26.6	2.79	0.72	2.19	0.03	1.36	0.37	0.07	0.18	0.15
			最高	5.03	45.1	5.70	1.43	2.76	0.06	3.16	1.02	0.12	0.40	0.25
			最低	4.25	22.1	1.64	0.43	1.30	0.01	0.83	0.09	0.06	0.13	0.12
			降水量	g/m^2		0.410	0.106	0.322	0.004	0.200	0.054	0.010	0.026	0.022
9	383.8	6	平均	4.81	240.7	62.08	0.24	9.33	0.02	35.04	0.01	1.30	4.79	1.64
			最高	5.08	320.0	84.66	1.86	12.01	0.39	47.76	0.86	1.76	6.58	2.16
			最低	3.41	22.3	1.36	0.11	1.75	0.01	0.36	0.00	0.05	0.06	0.31
			降水量	g/m^2		23.828	0.091	3.581	0.006	13.450	0.005	0.500	1.839	0.630
10	32.5	3	平均	4.03	81.7	9.48	2.85	4.92	0.09	4.16	0.38	0.22	0.54	0.49
			最高	4.36	126.8	20.03	3.45	7.32	0.15	9.63	0.47	0.44	1.20	0.71
			最低	3.83	29.1	1.31	1.99	1.90	0.04	0.34	0.28	0.04	0.07	0.18
			降水量	g/m^2		0.308	0.093	0.160	0.003	0.135	0.012	0.007	0.018	0.160
11	82.1	3	平均	4.31	59.0	2.69	1.01	1.92	0.05	0.98	0.31	0.04	0.12	0.16
			最高	4.58	33.7	8.29	4.26	4.03	0.08	4.06	1.10	0.34	0.56	1.53
			最低	4.11	25.3	1.70	0.82	1.55	0.03	0.62	0.26	0.02	0.07	0.06
			降水量	g/m^2		0.221	0.083	0.157	0.004	0.080	0.025	0.004	0.010	0.013
12	67.2	6	平均	4.24	62.9	8.30	1.54	4.08	0.06	4.06	0.53	0.19	0.52	0.28
			最高	4.47	90.0	17.44	2.21	5.00	0.13	9.39	0.86	0.36	1.21	0.47
			最低	3.89	33.8	1.27	0.98	3.48	0.03	0.54	0.21	0.05	0.07	0.04
			降水量	g/m^2		0.558	0.103	0.274	0.004	0.273	0.036	0.012	0.035	0.019
1	21.9	7	平均	4.07	76.8	6.90	2.75	6.20	0.09	3.30	1.07	0.23	0.42	0.21
			最高	4.22	264.0	16.88	15.78	10.87	0.45	8.83	1.97	0.56	1.08	0.41
			最低	3.35	49.7	3.53	1.26	4.01	0.06	1.53	0.34	0.08	0.20	0.09
			降水量	g/m^2		0.151	0.060	135.8	0.002	0.072	0.023	0.005	0.009	0.005
2	133.3	4	平均	4.67	39.1	5.77	1.10	3.04	0.02	3.08	0.40	0.16	0.43	0.66
			最高	6.13	184.3	35.41	6.69	16.24	0.07	19.67	2.99	1.12	2.85	6.39
			最低	4.13	21.9	2.77	0.55	1.54	0.00	1.09	0.14	0.07	0.14	0.23
			降水量	g/m^2		0.770	0.147	0.405	0.003	0.410	0.054	0.022	0.057	0.088
3	344.6	9	平均	4.44	25.2	1.44	0.95	2.02	0.04	0.63	0.32	0.06	0.09	0.15
			最高	4.58	51.7	7.77	1.70	3.51	0.07	4.50	0.54	0.20	0.57	0.69
			最低	4.19	18.4	0.50	0.45	1.44	0.03	0.16	0.14	0.02	0.03	0.02
			降水量	g/m^2		0.497	0.328	0.695	0.013	0.219	0.111	0.021	0.030	0.252

表4 八代市における一降水全量中月別成分濃度及び降水量 (1991年度)

月	降水量 mm	データ 数		pH	EC μS/cm	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	成 分	濃 度	μg/ml	Mg ²⁺	Ca ²⁺		
								SO ₄ ²⁻	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺		
4	229.1	5	平均	4.24	31.0	0.84	0.76	3.30	0.06	0.22	0.54	0.04	0.03	0.15
			最高	4.56	41.9	2.41	1.24	4.07	0.08	1.16	0.70	0.12	0.17	0.32
			最低	4.10	26.6	0.47	0.53	2.42	0.03	0.07	0.46	0.02	0.01	0.07
			降水量	g/m ²		0.193	0.174	0.756	0.013	0.051	0.124	0.009	0.007	0.034
5	266.1	7	平均	4.47	21.9	0.47	0.73	2.79	0.03	0.14	0.54	0.03	0.02	0.21
			最高	4.88	142.5	5.92	3.63	13.15	0.25	0.98	2.75	0.15	0.16	1.25
			最低	3.61	17.2	0.17	0.50	2.29	0.01	0.06	0.32	0.01	0.00	0.09
			降水量	g/m ²		0.125	0.194	0.741	0.009	0.037	0.143	0.008	0.005	0.055
6	872.5	10	平均	4.77	12.5	0.54	0.43	1.29	0.02	0.24	0.26	0.02	0.03	0.04
			最高	5.16	43.2	2.20	1.55	5.91	0.07	1.18	1.31	0.09	0.13	0.33
			最低	4.16	6.4	0.19	0.21	0.59	0.01	0.05	0.10	0.01	0.01	0.00
			降水量	g/m ²		0.472	0.374	1.129	0.015	0.210	0.224	0.018	0.030	0.034
7	337.6	9	平均	4.74	15.7	1.35	0.51	1.51	0.02	0.68	0.25	0.04	0.09	0.08
			最高	5.06	52.7	7.31	1.70	4.49	0.03	3.98	0.91	0.19	0.49	0.55
			最低	4.46	10.2	0.41	0.36	0.99	0.01	0.17	0.19	0.02	0.02	0.01
			降水量	g/m ²		0.456	0.172	0.510	0.006	0.228	0.086	0.014	0.029	0.028
8	74.0	4	平均	4.58	24.6	1.13	1.12	3.29	0.03	0.51	0.79	0.06	0.08	0.35
			最高	5.49	39.3	2.69	1.94	7.85	0.03	1.37	1.84	0.24	0.20	2.20
			最低	4.48	21.3	0.84	0.66	2.35	0.00	0.27	0.37	0.03	0.05	0.20
			降水量	g/m ²		0.083	0.083	0.243	0.002	0.038	0.058	0.004	0.006	0.026
9	398.8	6	平均	4.62	34.0	5.15	0.35	2.47	0.02	2.47	0.16	0.31	0.31	0.40
			最高	5.05	72.8	6.25	1.71	6.13	0.10	3.04	0.96	0.38	0.38	1.29
			最低	4.02	30.0	1.02	0.15	1.87	0.01	0.14	0.06	0.03	0.03	0.16
			降水量	g/m ²		2.054	0.139	0.986	0.010	0.983	0.065	0.122	0.124	0.160
10	39.2	4	平均	4.23	48.9	3.24	1.85	4.81	0.06	0.91	1.30	0.13	0.13	0.70
			最高	4.43	246.0	13.48	7.78	17.49	0.44	1.61	2.83	0.31	0.22	2.17
			最低	3.36	33.8	1.62	1.11	3.71	0.04	0.27	0.92	0.10	0.04	0.45
			降水量	g/m ²		0.127	0.073	0.188	0.002	0.036	0.051	0.005	0.005	0.027
11	155.4	3	平均	4.30	29.1	1.13	0.54	2.20	0.05	0.22	0.36	0.02	0.02	0.13
			最高	4.48	141.2	16.07	12.75	17.12	0.05	6.97	5.57	0.84	0.97	5.02
			最低	4.29	27.8	0.83	0.40	2.10	0.03	0.12	0.27	0.01	0.01	0.06
			降水量	g/m ²		0.176	0.084	0.342	0.008	0.034	0.056	0.003	0.004	0.020
12	36.1	6	平均	4.12	72.6	5.84	2.54	7.65	0.08	2.19	2.12	0.24	0.27	0.59
			最高	4.21	125.5	13.23	4.79	16.68	0.11	5.18	3.55	0.37	0.62	1.05
			最低	3.95	51.8	1.94	1.90	5.35	0.06	0.47	1.62	0.10	0.05	0.15
			降水量	g/m ²		0.211	0.092	0.276	0.003	0.079	0.077	0.009	0.010	0.021
1	55.9	6	平均	4.04	79.8	7.31	2.43	5.69	0.09	2.57	1.77	0.20	0.27	0.54
			最高	4.21	117.6	11.11	4.59	9.82	0.15	4.63	3.59	0.41	0.54	1.12
			最低	3.83	44.9	2.29	1.07	2.72	0.06	0.72	1.07	0.07	0.06	0.07
			降水量	g/m ²		0.409	0.136	0.318	0.005	0.144	0.099	0.011	0.015	0.030
2	163.0	4	平均	4.81	20.2	2.05	0.71	1.86	0.02	0.95	0.41	0.07	0.14	0.40
			最高	5.22	79.1	10.86	4.07	9.24	0.09	5.38	2.47	0.48	0.80	2.91
			最低	4.04	9.9	0.90	0.33	0.82	0.01	0.45	0.17	0.03	0.07	0.14
			降水量	g/m ²		0.334	0.016	0.304	0.003	0.155	0.067	0.012	0.022	0.064
3	377.2	9	平均	4.35	29.5	0.75	1.18	3.15	0.04	0.22	0.66	0.05	0.03	0.15
			最高	4.64	69.5	4.19	2.48	7.25	0.09	0.70	2.26	0.09	0.10	0.98
			最低	4.07	20.8	0.37	0.51	2.53	0.02	0.09	0.46	0.02	0.00	0.02
			降水量	g/m ²		0.283	0.446	1.187	0.017	0.083	0.250	0.018	0.010	0.056

Mg²⁺のほか SO₄²⁻, K⁺, Ca²⁺ が前年度より極めて高い値を示したのをはじめ他の濃度も高かった。特に、海洋由来が多いと言われる Cl⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ の成分濃度は前年度の約3倍を示し、ECも前年度の約2倍の値を示した。このことについては後述する。一方、八代市では Cl⁻ と Na⁺ が前年度より高くなったが、SO₄²⁻, NH₄⁺, Ca²⁺ は少し低くなった。

2 一降水全量中の月別の成分濃度及び降水量変化

苓北町と八代市における一降水全量中の月別成分濃度及び降水量をそれぞれ表3, 4に示す。両地点とも10, 12, 1月の降水量が少ない時期に低pH, 高ECの雨が観測された。また、前年度と同様に5, 6, 7月の比較的降水量の多い時期と8月に高pH, 低ECとなった。熊本県下の各気象官署で観測開始以来最高の月間降水量を記録した3月には、苓北町(344.6mm), 八代市(377.2mm)でも多量の降水量があったが、降水量が多い割には比較的低いpHであった。9月には台風の影響で降水量も多かったが、それ以上に、海洋由来が多い成分で極めて多量の降水量を示した。

特に苓北町で顕著であり、成分濃度も極めて高く、その結果、月間の平均ECも240.7μS/cmを示した。

3 1mmごと分割採取調査結果

1989~1991年度の1mmごと分割採取のpH及びECの頻度分布を図1に示す。

pH及びECのそれぞれの頻度分布は苓北町も八代市もほぼ同様の傾向を示した。1mm目ではpH4未満が苓北町で28.8%, 八代市で26.9%を占めたが、2mm目以降減少し、代わって6mm目以降の後続降水では、pH4.50~4.99の降水が苓北町、八代市でそれぞれ約47%を占め、降水初期に低pHの雨が多いことが分かる。しかしながら、pH5.6以上の酸性度の弱い降水も、1mm目では苓北町で8.0%, 八代市で5.7%を占めたが、2mm目以降出現割合は減少し、pH4.00~4.99の降水に収束して行くようである。

ECは、1mm目で100μS/cm以上の降水が苓北町で24.1%, 八代市で22.6%を占めたのに対し、後続降水では、それぞれ2.1%(3回)と0%と明らかに清浄な雨への移行が見られた。なお、苓北町の後続降水で

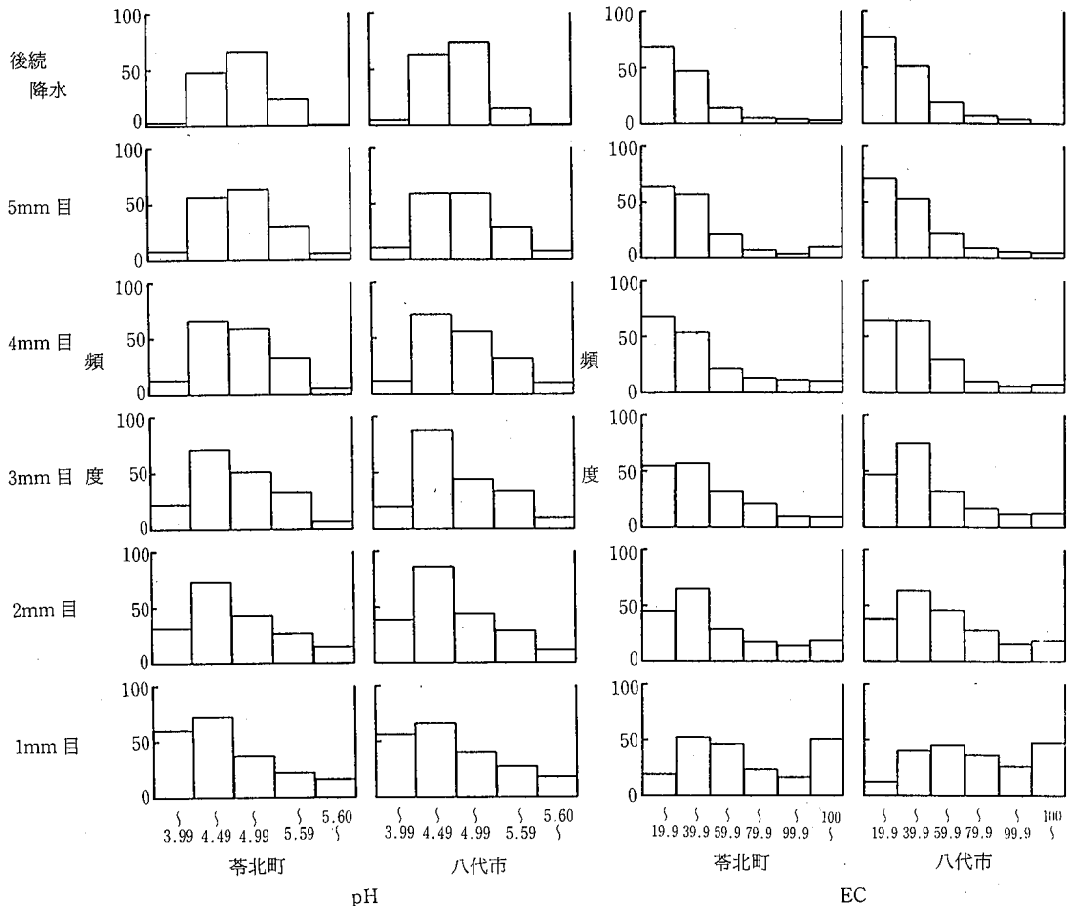


図1 分割採取降水のpH及びECの頻度分布

の3回の高EC降水は、いずれも Na^+ , Cl^- 濃度が高く海洋の影響と思われる。

4 降水成分に及ぼした台風の影響⁴⁾

表2に示すように、本年度のイオン成分降下量は、前年度までに比べ増加している成分が多い。特に苓北町の、 Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} 等の海洋由来が多い成分では1989, 1990両年度の平均値の約5倍に達した。これは例年に比べ、降水量が増加したことだけでは説明できない。表3, 4の各月ごとのイオン成分降下量の変化から明らかなように、1991年9月にこれらの成分の降下量が著しく増加していた。そのため、県下各地に大きな被害をもたらした台風17号と19号の影響によるものと考えられた。

そこで、台風17号と19号が影響したと思われる降水を除いてイオン成分降下量を再計算した(表2)。その結果、 Cl^- , Na^+ , K^+ 及び Mg^{2+} のイオン成分降下量は八代市で約40%, 苓北町では約80%が減少, SO_4^{2-} , Ca^{2+} もそれぞれ減少し、前年度までとほぼ同様の降下量となった。このことから、1991年度の極めて多量の

イオン成分降下量は、台風の影響により多量の海塩を含んだ降水が一度にもたらされたことが原因と考えられる。

本調査において、多大な御協力をいただいた苓北町企画課、八代市生活環境課、熊本県本渡保健所、熊本県八代保健所並びに熊本県環境保全課の皆様には深謝いたします。

文 献

- 1) 今村 修, 久保 清: 熊本県衛生公害研究所報, 19, 53 (1989).
- 2) 今村 修, 久保 清: 熊本県衛生公害研究所報, 20, 57 (1990).
- 3) 今村 修, 矢澤吉邦: 熊本県衛生公害研究所報, 21, 59 (1991).
- 4) 九州衛生公害技術協議会大気分科会: 平成3年度九州・沖縄地方酸性雨共同調査報告書 (1993).

た九州28調査地点の年間平均降水量⁹⁾(以下、九州の平均と記す)を示す。

阿蘇町と人吉市の降水を九州の平均と比較すると、pH はほぼ同程度、EC は低めであった。イオン成分降水量は阿蘇町で、 H^+ 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} が九州の平均より多かった。阿蘇町の Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の各成分及び人吉市の全成分のイオン降水量はそれぞれ九州の平均と同程度かそれ以下であった。また、両地点とも海洋由来が多いと言われる Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- の成分が九州の平均と比べて極めて少なく、内陸部の特徴が現れていた。

3 月ごとのイオン成分降水量

表2、3には阿蘇町と人吉市での、ろ過式採取のろ液による月ごとのイオン成分降水量を示す。

降水量は5、6、7及び3月に多く、これらの月は比較的pHが高く、ECは低い傾向があった。逆に10月から2月には降水量は少なくECがやや高い傾向があった。

阿蘇町における大部分のイオン成分降水量は、9月

と降水量が多かった5、6、7、3月に多量であった。しかし、 Ca^{2+} の挙動は他の成分と若干異なっていた。人吉市でもほぼ同様の傾向が見られたが、阿蘇町と異なり12月～2月にも Cl^- の降水量が比較的多かった。

4 火山灰の降水に及ぼす影響

阿蘇町では1990年5月、6月にも今回と同じ場所で酸性雨共同調査の一環として降水の採取を行った⁹⁾。1991年度は NH_4^+ は高い値を示したが、阿蘇中岳の活動が穏やかだったため、他のイオン成分降水量等に異常に高い値は見られなかった。表4に1990年度の同時期に採取した降水中のイオン成分降水量との比較を示す。なお、1990年9月のデータは、酸性雨共同調査とは別に同地点で降水を採取した結果である。

1991年5月には、前年度非常に高かった Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} が激減した。これは、前年度のような多量の降灰がなく⁹⁾、火山灰からの溶出が少なかったため⁹⁾と思われる。また、6月も5月とほぼ同様の傾向を示した。しかし、9月では各イオン成分降水量とも前年度と大差はなく低い値を示した。これは、前年

表2 ろ過式採取のろ液によるイオン成分降水量 (阿蘇町, 1991年度)

採取期間	降水量 mm	pH	EC μS/cm	イオン成分降水量 meq/m ²									
				H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
91. 4. 1~91. 4. 30	206.0	4.57	16.9	5.58	1.39	4.13	0.58	0.97	0.36	1.79	1.94	9.49	
91. 4. 30~91. 6. 3	507.0	4.93	11.5	6.01	3.33	10.36	0.98	3.31	0.62	4.09	3.80	16.98	
91. 6. 3~91. 7. 1	1030.3	4.54	18.4	29.46	7.41	21.31	1.50	0.81	1.03	10.04	9.15	47.98	
91. 7. 1~91. 7. 29	475.6	4.70	16.1	9.50	8.68	6.82	0.57	1.72	2.49	12.73	4.02	15.79	
91. 7. 29~91. 9. 2	274.1	4.96	12.3	2.98	3.67	4.92	0.63	2.11	0.94	5.09	1.91	8.13	
91. 9. 2~91. 9. 30	218.9	4.46	25.6	7.51	4.70	1.32	1.33	5.32	1.36	9.54	1.59	12.23	
91. 9. 30~91.10.28	103.8	4.54	20.5	2.97	1.76	0.41	0.81	2.44	0.53	3.32	0.68	4.49	
91.10.28~91.11.25	37.4	4.53	37.3	1.10	2.09	1.74	0.45	1.96	0.57	3.19	1.02	3.61	
91.11.25~91.12.24	109.9	4.52	23.6	3.31	1.93	2.84	0.24	0.80	0.45	3.80	0.92	5.70	
91.12.24~92. 1.27	110.2	4.20	42.6	6.93	3.77	3.26	0.26	1.43	0.85	8.73	1.49	6.87	
92. 1.27~92. 2.24	110.8	4.67	26.5	2.39	3.61	4.12	0.34	3.97	1.09	4.98	1.96	7.25	
92. 2.24~92. 3.30	545.9	4.63	18.1	12.83	5.01	8.80	0.92	6.46	1.16	9.80	5.53	21.78	

表3 ろ過式採取のろ液によるイオン成分降水量 (人吉市, 1991年度)

採取期間	降水量 mm	pH	EC μS/cm	イオン成分降水量 meq/m ²									
				H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
91. 4. 1~91. 4. 30	234.3	4.33	24.8	10.97	1.22	4.06	0.58	1.48	0.41	4.57	2.06	12.05	
91. 4. 30~91. 6. 3	324.9	4.83	14.8	4.86	3.68	5.01	0.37	7.19	0.73	4.58	2.72	13.74	
91. 6. 3~91. 7. 1	680.6	4.75	10.3	12.08	3.87	4.50	0.35	0.97	0.68	5.99	2.80	15.43	
91. 7. 1~91. 7. 29	391.3	4.60	17.9	9.93	6.38	3.90	0.40	2.34	1.57	14.04	1.81	11.67	
91. 7. 29~91. 9. 2	290.5	4.79	16.3	4.71	7.15	4.93	0.48	1.82	1.90	9.63	2.03	10.27	
91. 9. 2~91. 9. 30	196.0	4.33	31.9	9.07	9.28	1.45	1.33	2.02	2.05	14.29	1.01	10.73	
91. 9. 30~91.10.28	192.2	4.90	9.6	2.43	0.89	0.55	0.14	3.47	0.23	1.87	0.48	4.81	
91.10.28~91.11.25	53.4	4.87	19.6	0.73	2.05	1.00	0.16	1.63	0.49	2.59	0.71	2.38	
91.11.25~91.12.24	61.8	4.00	60.8	6.20	2.44	1.74	0.21	0.83	0.59	7.43	0.79	4.80	
91.12.24~92. 1.27	64.5	4.55	31.1	1.82	2.90	2.46	0.32	1.51	0.65	4.79	0.95	4.12	
92. 1.27~92. 2.24	65.6	4.56	42.7	1.81	3.90	4.20	0.50	5.35	0.99	6.82	1.89	6.41	
92. 2.24~92. 3.30	412.9	4.55	19.9	11.67	3.11	8.66	0.74	4.32	0.41	6.85	4.81	17.62	

表4 阿蘇町における1990年度と1991年度のイオン成分降下量比較

月	年度	降水量 mm	pH	EC μS/cm	H ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	非海洋由来成分					降下物量 mg
														K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
5	1990	184.5	4.43	102.0	3.0	4.6	1.7	1.0	79.2	22.2	20.6	1.3	114.9	0.9	79.0	21.2	15.2	114.3	2400
	1991	507.0	4.93	11.5	6.0	3.3	10.4	1.0	3.3	0.6	4.1	3.8	17.0	0.9	3.2	-0.1	0.2	16.6	77
6	1990	1013.6	5.00	11.0	4.0	9.6	6.1	1.0	20.9	11.0	13.5	3.3	43.0	0.8	20.5	8.8	2.3	41.9	818
	1991	1030.3	4.54	18.4	29.5	7.4	21.3	1.5	0.8	1.0	10.0	9.2	48.0	1.4	0.5	-0.7	1.4	47.1	76
9	1990	221.8	4.69	16.3	4.7	3.6	1.2	0.6	2.4	1.6	5.8	1.0	6.9	0.5	2.2	0.8	1.7	6.5	50
	1991	218.9	4.46	25.6	7.5	4.7	1.3	1.3	5.3	1.4	9.5	1.6	12.2	1.2	5.1	0.3	4.1	11.7	50

表5 火山灰からの化学成分溶出量 (ろ過方式)³⁾

	採取地点	採取年月日	溶出条件 ²⁾ 火山灰量	pH	EC μS/cm	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
						μg/ml								
阿蘇中岳	高森町役場	1989.10.26 ^{*1}	102.3mg	5.41	144.1	3.28	0.01	50.35	0.44	0.98	0.00	0.10	0.94	22.77
	阿蘇山測候所	1989.10.26 ^{*1}	96.3mg	5.31	155.2	5.32	0.01	53.44	0.56	0.86	0.00	0.30	1.82	21.84
	阿蘇火山博物館	1989.10.27	101.7mg	4.73	184.3	3.51	0.00	69.63	0.22	0.29	0.00	0.00	1.38	29.67
	阿蘇山測候所	1993.1.24	98.9mg	5.32	11.7	0.92	0.00	1.22	0.97	0.23	0.00	0.09	0.25	0.94
	阿蘇中岳火口縁	1993.1.22	105.3mg	5.17	8.2	0.57	0.03	0.90	0.38	0.20	0.00	0.05	0.10	0.46
桜島 ^{*2}	鹿児島市	1989.7.30	102.7mg	5.37	9.5	1.65	0.01	0.41	0.16	0.28	0.00	0.03	0.02	0.89
雲仙普賢岳	国見町	1992.4.8	103.1mg	5.89	2.6	0.24	0.06	0.14	0.01	0.20	0.01	0.03	0.00	0.16

*1 1989年10月26日に採取した阿蘇中岳の火山灰は、降下直後の試料ではない。

*2 1989年7月30日に鹿児島市内で採取した桜島の火山灰は、降下直後の試料ではない。

度の9月は既に火山活動が穏やかになり、降灰がなかったためと思われる。

表5に、ろ過方式による火山灰からの化学成分溶出量³⁾を示す。1993年1月に中岳火口縁及び阿蘇山測候所で採取した新鮮な火山灰からの溶出量は極めて少なく、1989年10月頃の火山灰とは明らかに異なっていた。このことから、阿蘇中岳の火山灰からの化学成分溶出量も、桜島⁷⁾と同様にその時の活動状態で大きく異なるものと思われる。

本調査において、多大な御協力をいただいた熊本県阿蘇保健所、熊本県人吉保健所、火山灰の試料を提供いただいた阿蘇火山博物館の池辺伸一郎氏、長崎県衛生公害研究所、阿蘇山測候所並びに熊本県環境保全課の皆様へ深謝いたします。

文 献

- 1) 今村 修, 久保 清: 熊本県衛生公害研究所報, 19, 53 (1989).
- 2) 今村 修, 久保 清: 熊本県衛生公害研究所報, 20, 57 (1990).
- 3) 今村 修, 矢澤吉邦: 熊本県衛生公害研究所報, 21, 59 (1991).
- 4) 熊本地方気象台: 熊本県気象月報.
- 5) 九州衛生公害技術協議会大気分科会: 平成3年度九州・沖縄地方酸性雨共同調査報告書 (1993).
- 6) 九州衛生公害技術協議会大気分科会: 平成2年度九州・沖縄地方酸性雨共同調査報告書 (1991).
- 7) 大津睦夫, 宝来俊一, 柳川民雄: 鹿児島県環境センター所報, 4, 59 (1988).

8) ゴルフ場における大気中の農薬調査 —— 農薬散布後の大気中濃度及び濃度減衰 ——

塘岡 稔 今村 修 植木 肇 井村 義弘* 野田 茂
小笹 康人 久保 清

はじめに

ゴルフ場においては、その用途に応じて多種の農薬が使用されているが、今回6種類の農薬について、大気中農薬濃度及び農薬散布後の減衰の状況を把握する目的で調査を行ったので報告する。

調査方法

1 採取期間及び採取地点

ゴルフ場の通常の農薬散布作業に合わせて調査した。採取期間は平成4年10月26日から11月4日までの9日間であり、期間中に散布前日を含めて6日採取した。採取地点はフェアウェイ上に2地点(A, B地点とする)を設けた。

2 散布農薬

散布農薬(殺虫剤, 除草剤)を表1に示した。なお、散布後、約1時間経過してから採取を開始した。

3 採取方法

採取方法については、種々考案されているが、今回は川崎市公害研究所の方法¹⁾に準じて行った。補集剤として、活性炭繊維ろ紙及び石英繊維ろ紙(いずれも直径47mm)を用いた。図1のように、活性炭繊維ろ紙2枚を石英繊維ろ紙2枚ではさみ、ステンレス製ホルダーに装着した。地上高約1.5m, 採気速度20l/minで約5m³を吸引し、目的物質を採取した。採取期間中はほぼ10時~15時の間に採取を行った。また、同時に気温、湿度、風向及び風速を測定した。

4 試薬及び機器

(1) 農薬標準品及び試薬類

ペンディメタリン, ダイアジノン, プタミホス, シマジン(CAT), フェニトロチオン(MEP), 残農用ジクロロメタン: 和光純薬工業(株)製

ベンフルラリン(ペスロジン): GLサイエンス(株)製

フェナンスレン d₁₀, ターフェニル d₁₄: MSD ISOTOPES 社製

(2) 超音波発生装置

シャープ製 UT-204

発振周波数39KHz (20w 最大)

表1 散布農薬の種類及び散布量 (g/m²)

A 地点		B 地点	
ペンディメタリン*	0.6	プタミホス*	0.8
ベンフルラリン*	0.7	シマジン**	0.1
ダイアジノン**	0.6	フェニトロチオン*	0.2

*: 水和剤 **: 粒剤

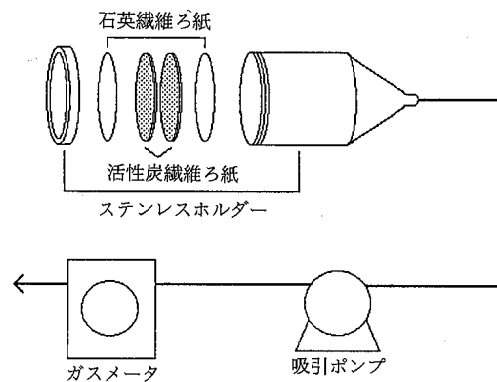


図1 捕集装置

(3) GC/MS 分析装置

日本電子製 JMS-DX-303

5 分析方法

(1) 試料の抽出

補集剤を共栓付試験管に入れ、ジクロロメタン35mlで10分間超音波抽出を3回繰り返した。ロータリエバポレーターで約5mlまで濃縮し、内部標準液を添加した。その後、再び窒素気流で濃縮し、GC/MS分析に供した。

(2) 分析条件

GC/MS: HP-5890/JMS DX-303

カラム: HP-ULTRA 2

25m × 内径0.32mm, 膜厚0.52μm

カラム温度: 50°C (2min) — 16°C/min — 100°C

— 2°C/min — 150°C — 4°C/min — 260°C

ページ時間: 2min

注入口温度: 250°C

インレット温度: 250°C

ヘリウムガス流量: 16ml/min

SIM モニターイオン: 表2のとおり

* 現熊本県環境保全課

表2 SIM モニターイオン

物質名	モニターイオン (m/z)
ベンフルラリン(ベスロジン)	298, 264
シマジン (CAT)	201, 186
ダイアジノン	137, 179
フェニトロチオン (MEP)	109, 125, 277
ベンディメタリン	252, 162
ブタミホス	200, 286
フェナンスレン d ₁₀	188
ターフェニル d ₁₄	244

(3) 添加回収率及び定量限界値

いずれの農薬においても、添加回収率は80%以上であった。また定量限界値は0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

結果及び考察

A 地点及び B 地点の分析結果をそれぞれ表3, 表4に示した。気温、湿度及び風速は採取時間中の平均値である。採取期間中は8日目(11/6)に小雨が降った程度で天候には恵まれた。また、気温、湿度及び風速の平均値は、A 地点でそれぞれ21.0 $^{\circ}\text{C}$ (18.7~25.2 $^{\circ}\text{C}$)、49% (38~68%) 及び2.2m/s (0.5 ~6.4m/s) であった。B 地点ではそれぞれ21.2 $^{\circ}\text{C}$ (19.0~23.5 $^{\circ}\text{C}$)、48% (32~71%) 及び2.5m/s (0.2 ~6.0m/s) であった。以上のように気温はあまり高くはなかったが、フェアウェイには木陰になるような所はなく、地表温度はかなり高くなっていると思われる。またゴルフ場内は起伏が大きく地形が複雑なためか、時折6m/s 程度

の風が吹くこともあった。

表3, 表4からわかるように、散布日前日(10/26)においてはA, B 両地点とも調査対象とする農薬は検出されていない。散布日当日になると、A 地点では散布されたベンディメタリン、ベンフルラリンが検出されたが、ダイアジノンは検出されなかった。またB 地点ではブタミホスは検出されたが、シマジン、フェニトロチオンについてはともに検出されなかった。

ダイアジノンの散布量はベンディメタリン、ベンフルラリンとほぼ同程度であり、地表温度も高いと思われるが、粒剤であるため揮散速度が遅く、大気中濃度が低いため検出されなかったと考えられる。同じように、シマジン、フェニトロチオンについては散布濃度が低濃度、粒状あるいは蒸気圧の関係で検出されなかったと考えられる。この他、補集剤の設置位置が地上高1.5mのため風の影響を受けやすく、地表近くも測定している岸田等²⁾の結果では、地表近くの位置が明らかに高い濃度になっていることから、採取位置については検討する必要がある。

A, B 地点における経時変化をそれぞれ図2, 3, 4に示した。検出された散布農薬は図2, 3, 4からわかるように、散布後の経過時間に対して指数関数的に減少している。このことは長野県が行った調査結果³⁾と同じ傾向であった。ベンディメタリンについては、2日目では散布当日の濃度の約44%、3日目では約30%、さらに8日目では約15%に減少している。ベンフルラリンについては、2日目が一番高いが、3日目

表3 A 地点測定結果

採取年月日	気温 (°C)	湿度 (%)	風速 (m/s)	採気量 (m ³)	ベンディメタリン ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ベンフルラリン ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ダイアジノン ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
92/10/26(前日)	20.2	42	2.5	5.13	ND	ND	ND
92/10/27(散布日)	20.3	46	2.0	2.47	2.5	9.2	ND
92/10/28(1日目)	21.6	43	1.5	4.64	1.5	9.3	ND
92/10/29(2日目)	23.5	52	2.5	4.73	1.1	11.5	ND
92/10/30(3日目)	19.8	43	3.3	4.62	0.7	2.1	ND
92/11/4(8日目)	20.7	65	1.3	4.65	0.4	0.4	ND

* ND : 定量限界値以下

表4 B 地点測定結果

採取年月日	気温 (°C)	湿度 (%)	風速 (m/s)	採気量 (m ³)	ブタミホス ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	シマジン ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	フェニトロチオン ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
92/10/26(前日)	20.5	43	2.4	5.34	ND	ND	ND
92/10/27(散布日)	21.9	40	2.5	2.67	1.4	ND	ND
92/10/28(1日目)	21.6	41	3.7	4.90	0.3	ND	ND
92/10/29(2日目)	22.6	55	3.3	4.78	0.2	ND	ND
92/10/30(3日目)	19.8	44	2.4	4.84	ND	ND	ND
92/11/4(8日目)	20.7	65	0.7	4.91	ND	ND	ND

* ND : 定量限界値以下

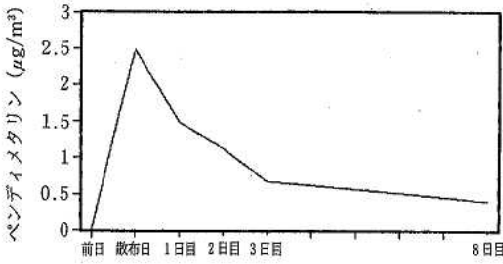


図2 ペンディメタリンの濃度変化

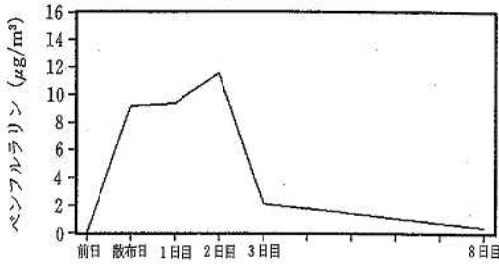


図3 ベンフルラリンの濃度変化

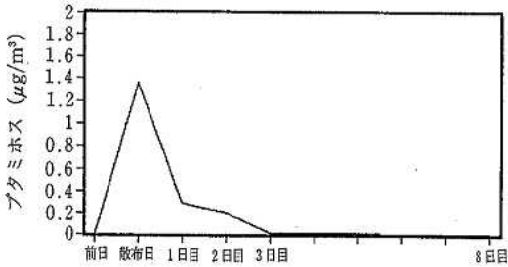


図4 ブタミホスの濃度変化

では散布日に比べて約20%に、さらに8日目になると約4%に減少している。また、散布当日より2日目(10/29)が高い原因については現在のところはっきりとしない。ペンディメタリン、ベンフルラリンのいずれも濃度は減少しているものの散布前の状態には戻っていない。

B地点のブタミホスは2日目で約15%になり、3日目には検出されなかった。また、ブタミホスの散布量はペンディメタリン、ベンフルラリンより多いにもかかわらず3日目には検出されていないことから、蒸散、土壌吸着あるいは分解等が関与しているものと思われる。

まとめ

6種類の農薬を散布したゴルフ場で大気中の農薬濃度を8日間調査した。散布後にペンディメタリン(0.4~2.5µg/m³)、ベンフルラリン(0.4~11.5µg/m³)及びブタミホス(N.D~1.4µg/m³)の3種類の農薬が検出された。

A, B地点にそれぞれ1種類の粒状農薬を散布したが、調査期間を通じて検出されなかった。これらの粒状農薬は、その性状により長期間効果を持続させるため蒸散しにくいものと思われる。

これらのことから農薬の種類、性状、散布量等の違いにより、検出されやすいものと、検出されにくいものがあることがわかった。また気象、特に風の影響、地上からの採取設定位置等の違いにより、検出濃度に差がでてくるとと思われる。

散布農薬のペンディメタリンとベンフルラリンの経時的減少は、予想していた以上に長期間を要している。散布後数日~1週間程度は検出されるのではないかと考えられる。

この調査に御協力頂いたゴルフ場、熊本県環境保全課及び水保全対策室に深謝致します。

文献

- 1) 環境庁環境保健部保健調査室：平成3年度化学物質分析法開発調査報告書(平成4年6月), p223.
- 2) 岸田澄江, 有馬康夫, 馬場和彦, 尹 順子：環境と測定技術, 19, 10, p21 (1992).
- 3) 長野県：環境影響評価フォロー調査(ゴルフ場農薬等の環境影響調査)報告書(平成2年度).

9) デポジットゲージ貯留水の pH 値の変遷

植木 肇 野田 茂

はじめに

最近酸性雨の問題が広域的な環境汚染としてクローズアップされるに伴い、我が国でも各地で pH 値をはじめ主要成分の測定が行われている^{1)~6)}。しかしながら、多数の地点を対象として、降水を常時監視し、連続的に pH 値等を測定し始めたのは、多くは最近のことである。熊本県でも、酸性雨の状況を把握するため昭和63年10月から2地点で調査を開始した。その後逐次調査地点を増やし、平成3年度現在、県内8地点で降水の調査を行っているが、調査開始後の期間も短く、まだデータの蓄積量は十分ではない。しかし、酸性雨の問題を解明するためには、過去から現在までの長期間にわたる降水の pH 値の変化を知ることが重要である。

著者らは長期間の降水の pH 値の変化を知る一つの手段として、降下ばいじん量等を測定するためのデポジットゲージ容器内の貯留水の過去と現在の pH 値を比較することを考えた。すなわち、継続的に同一方法で採取、測定されたデータは、ある程度数が集まれば、長期間の変動、傾向を推定するのに大きな意味があるものと思われる。この採取方法はバルク採取法と呼ばれ、降水現象も含めた種々の大気浄化過程を経由して地表面に降下した汚染質による総合的な影響が評価されると言われている⁷⁾。しかし、1ヶ月間近く放置されている貯留水の pH 値の測定値が、実際にはいかなる意味を有するのか明瞭でなく、その評価が懸念されたこともあって、これまで全国的に見てもデポジットゲージ貯留水の pH 値に関する報告は少ない^{7,8)}。

著者らは、熊本県内の各調査地点でのデポジットゲージ容器内の貯留水の pH 値の変遷について、昭和43年以後の測定結果を基に検討したので、その概要を報告する。

調査地点及び調査方法

熊本県は昭和39年6月にデポジットゲージ法による降下ばいじん量の調査を開始した⁹⁾が、その後調査地点の移設、廃止などの変遷を経て、昭和63年度に現在の18地点となり、引続き調査を行っている。平成3年度における熊本県の調査地点の位置を図1に示した。地域別では荒尾市5地点、長洲町2地点、玉名市1地点、宇土市2地点、八代市3地点、田浦町2地点及び水俣市3地点の、合計7市町18地点である。玉名市を

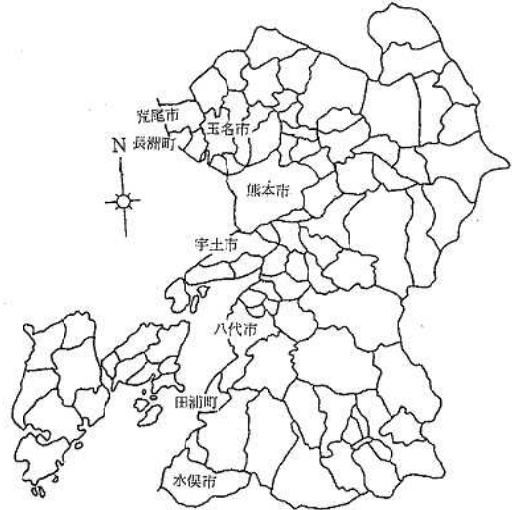


図1 デポジットゲージ設置地点

除き、いずれも沿岸部に位置している。これは当初主要工場地帯が立地している地区に調査地点が設置されたためである。

各調査地点に、降下ばいじん採取容器(デポジットゲージ)を設置し、関係する市町・保健所等の協力により、毎月一回これらの貯留水を回収し、降下ばいじん総量等を測定している^{9,10)}。この時同時にこれらの容器内の貯留水の pH 値を測定している。pH 値の測定はいずれもガラス電極 pH 計による。

長期にわたる熊本県内の貯留水の pH 値の動向を検討するには、全地点を対象として検討するのが最良であるが、前述のように調査期間中に幾多の変遷があったため、移動がなく長期間にわたって測定が継続されている地点を優先的に代表地点とした。すなわち、荒尾市役所、宇土市浦田団地(昭和62年度から宇土市役所)、八代保健所及び水俣保健所の4地点を選定した。なお、その他の地点も必要に応じて検討対象とした。

結果及び考察

1 デポジットゲージ貯留水の pH 値の推移

熊本市のデポジットゲージ貯留水の pH 値(全市平均値)は、昭和38年~昭和42年頃は pH 7 程度であったのが、次第に変動が著しくなるとともに酸性化が進み、現在は pH 5 前後⁷⁾と言われている。

そのため、県内でも長期間にわたって測定が継続されている代表的な各調査地点でのデポジットゲージ貯留水の各月のpH値の推移を検討した。図2に代表4地点の昭和43年～平成3年度までの結果を示した。また図2には、昭和47年以降に調査を開始した長洲町水源地、玉名女子高校(昭和55年度から玉名総合庁舎)の結果を同時に示した。

その結果、いずれの地点でも昭和40年代前半の各月のpH値は7前後の値が多数測定されていたが、50年代後半～60年代になると、次第に5～6のpH値が多くなるという一般的な傾向が認められた。

図2に示した各地点の測定開始時から平成3年度までのpH値を整理し、その算術平均値、標準偏差及び変動係数を地点ごとに求めた結果を表1に示した。

平均値は水俣保健所が最も高く、pH値5.9であり、他の地点のpH値は5.3～5.5の範囲であった。水俣保健所は40年代初期にpH7を超えることが多かったためと考えられる。

表1 デポジットゲージ貯留水のpH値の統計値

調査地点	測定開始	N	X_A	SD	CV
荒尾市役所	(S.43.1～)	271	5.5	0.7	0.13
長洲町水源地	(S.47.5～)	221	5.4	0.7	0.13
玉名女子高校	(S.47.5～)	223	5.4	0.7	0.13
宇土浦田団地	(S.43.1～)	272	5.3	0.8	0.15
八代保健所	(S.43.7～)	272	5.5	0.8	0.14
水俣保健所	(S.43.1～)	278	5.9	0.8	0.14

N: 測定試料数, X_A : 算術平均値, SD: 標準偏差, CV: 変動係数

2 貯留水のpH値の経年変化

このように各月の測定値に変動があることがわかったので、次に荒尾市役所、宇土市浦田団地、八代保健所及び水俣保健所の4地点について、各年度ごとのpH値の算術平均値と標準偏差を求め、図3に示した。宇土浦田団地が他の3地点とは少し異なる挙動を示しているが、いずれの地点でもpH値は年ごとに増減を

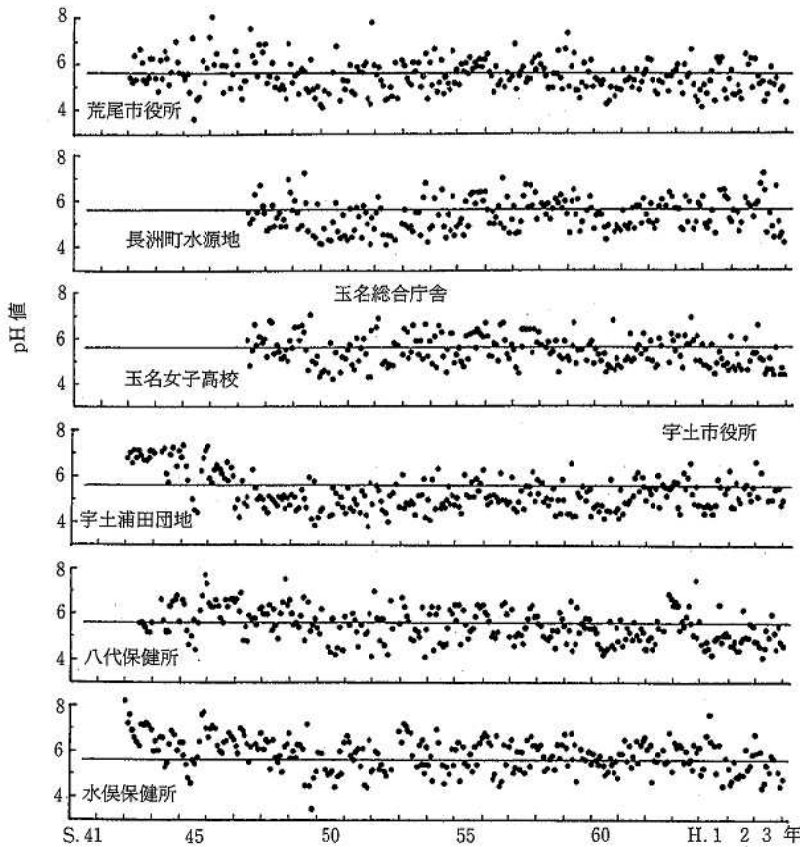


図2 デポジットゲージ貯留水のpH値の推移 (図中の細線はpH5.6)

繰り返し、徐々に酸性化が進行していることを示唆する結果であった。

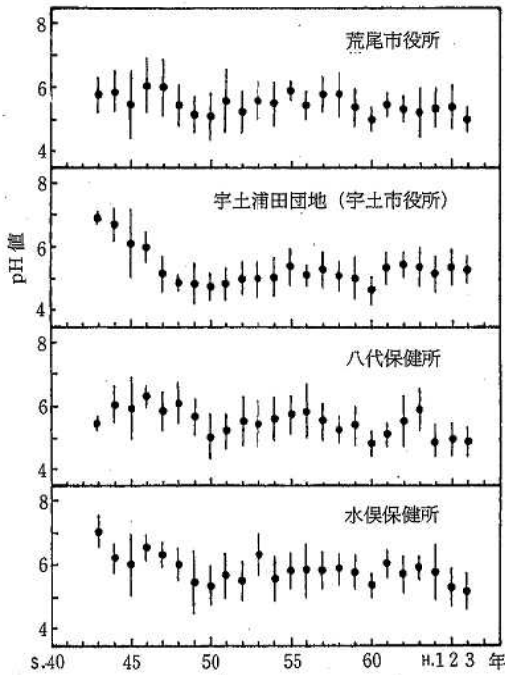


図3 デポジットゲージ貯留水の pH 値の年平均値 ±標準偏差の経年変化

ここで昭和43年度を初年度として、その後の経過年数と pH 値の各年度の平均値との相関係数を各地点ごとに求めた。その結果、荒尾市役所が-0.46、宇土浦田団地が-0.42で、それぞれ5%の危険率で有意であり、八代保健所が-0.62、水俣保健所が-0.57で、いずれも1%の危険率で有意であった。

3 デポジットゲージ貯留水の pH 値の出現頻度の分布

次に、経年的にどの程度 pH 値が変化しているかを検討するために、昭和43年~46年の4年間と、その後20年経過した昭和63年~平成3年の4年間の各月の測定値を用いて、それぞれの pH 値の出現頻度を比較した。その結果、図4に示すように、20年経過後の昭和63年~平成3年の4年間の pH 値は、各地点とも明らかに酸性側にシフトしていた。荒尾市役所を除く3地点の出現頻度の分布は、両時期で異なるパターンを示していた。また各地点における pH 値の分布パターンもかなり特徴的であった。とくに宇土浦田団地及び水俣保健所はほぼ同様のパターンを示し、いずれも当初は中性近くの pH 値が多数出現していたのに対し、20年後は pH 5 前後の出現頻度が多くなっていた。

表2に各調査地点別の、両時期の pH 値の算術平均値 ±標準偏差をまとめて示した。明らかに20年後の

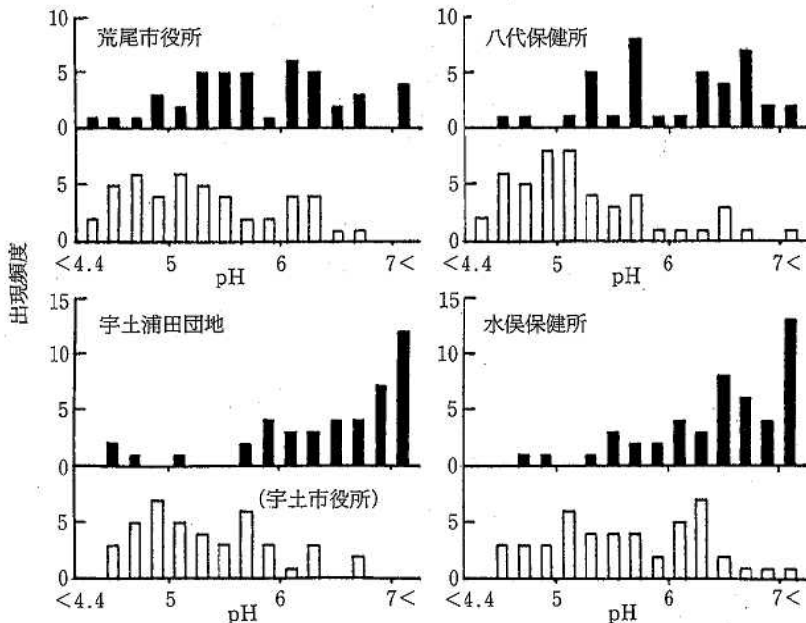


図4 デポジットゲージ貯留水の pH 値の地点別出現頻度

■：昭和43年~46年，□：昭和63年~平成3年

pH 値は0.5~1.1の範囲で酸性側に移り、各地点で酸性化が進行している。

表2 調査期間別のデポジットゲージ貯留水の pH 値 (算術平均値±標準偏差) の比較

調査地点	調査期間	
	S.43~S.46	S.63~H.3
荒尾市役所	5.8±0.8(44)	5.3±0.7(46)
宇土浦田団地	6.4±0.7(43)	5.3±0.6(42)
八代保健所	6.0±0.7(39)	5.2±0.7(48)
水俣保健所	6.5±0.7(48)	5.6±0.7(46)

次に、調査期間別の pH 値の出現傾向を見るため、これら 4 地点での各期間の全測定値をまとめて、各期間における pH 値の出現頻度の分布状況を検討した。図 5 に各調査期間ごとに結果を示した。両者の分布型は明らかに異なっていた。しかもその最大の出現頻度のピークは地点別の項でも述べたように、酸性側に大きくシフトしていた。例えば、昭和43年からの 4 年間では pH 値 6.0 以上が全体の約 65% を占めていたのに対し、昭和63年からの 4 年間では pH 値 4.5~5.4 で全体の約 52% を占める状況であった。そのため pH 値の平均値で比較しても、昭和43年~46年の 4 地点延べ 174 測定値の平均値は 6.2 であり、昭和63年~平成 3 年の延べ 182 測定値の平均値は 5.3 であった。また明らかに後者の期間中の pH 7 以上の出現例は急減していた。すなわち、これらの pH 値の濃度分布の割合を見ると、pH 7 以上は前者で 174 例中 31 例 (17.8%) であったのが、20年後の 4 年間では 182 例中わずか 2 例 (1.1%) にすぎなかった。

一方、近年問題となっている酸性雨の定義^{1,4,5)}の一つである pH 値が 5.6 以下の雨水も急激に増加してお

り、昭和43年当時の 21.3% が、20年後の昭和63年からの 4 年間では実に 70.3% となっていた。このことから次第に酸性化が進行していると考えられた。

ま と め

熊本県内の降下ばいじん量の調査地点におけるデポジットゲージ容器内の貯留水について、昭和43年から平成 3 年までの pH 値の変遷について検討した。その結果、次のことが明らかとなった。

- 1) デポジットゲージ容器内の貯留水の pH 値は、40 年代前半には 7 前後の値が多数出現していた。しかし、50 年代以降になると、次第に 5~6 の pH 値が多く出現するようになった。調査期間中の 6 地点のデポジットゲージ容器内の貯留水の pH 値の平均値は、宇土浦田団地の 5.3 を最低に、水俣保健所の 5.9 が最高であった。
- 2) 各地点の pH 値の経年変化を見ると、年ごとに増減を繰り返す、経年的な低下傾向が認められ、酸性化が進行していることを示唆していた。昭和63年から平成 3 年までの 4 年間の pH 値の平均値を 20 年前のそれに比較すると、0.5~1.1 程度低下していた (表 2)。
- 3) pH 値の頻度分布を見ると、20 年前には 6.0 以上が約 65% を占めていたが、最近では 4.5~5.4 の範囲が約 52% を占める状況であった。

デポジットゲージ容器内の貯留水の pH 値は、純粹に雨水のデータとは言えないものの、以上のことから、昭和50年代以降、全県下に雨水を中心とした酸性降下物が、昼夜を問わず降下していると言える。これが植生その他の生態系に与える影響については今後さらに研究を進めなければならない。現在県内各地に酸性雨測定用の試料採取器を設置し、各降雨ごとの調査等を継続しており、今後、より詳細な知見が得られるものと期待している。

筆者は、デポジットゲージ容器内の貯留水の pH 値の測定値をまとめる機会を得たものであり、本報での主張、解釈は著者の責任であることを付記します。

これらの pH 値の測定値の多くは、長年にわたり、業務として降下ばいじん量等の測定を担当された、当所化学試験課・理化学部・公害部・大気部の職員の方々によるものです。関係者一人ひとりの名前は記しませんが、ここに深く感謝します。

調査開始以来、長年にわたり、毎月の調査試料の回収、運搬等にご協力いただいております関係市町及び関係保健所の担当者各位に深謝します。

(本報は、平成 4 年 12 月 第 4 回 熊本県試験研究

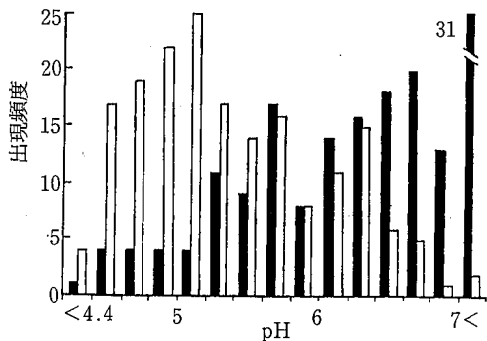


図5 デポジットゲージ貯留水の pH 値の期間別出現頻度
 ■：昭和43年~46年，□：昭和63年~平成 3 年

機関研究発表会で発表 (一部) した。)

文 献

- 1) 玉置元則, 小山 功: 大気汚染学会誌, 26, 1 (1991).
- 2) 玉置元則, 加藤拓紀, 関口恭一ら: 日化, 1991, 667 (1991).
- 3) 玉置元則: 環境技術, 12, 841 (1983).
- 4) 平木隆年, 玉置元則, 堀口光章, 光田 寧: 京都大学防災研究所年報, 32B-1, 1 (1989).
- 5) 玉置元則: 環境技術, 15, 1 (1986).
- 6) 玉置元則: 現代化学, 232, 44 (1990).
- 7) 熊本市: 熊本市公害白書(平成2年版), 39(1990).
- 8) 井内陽子, 向井宏美, 村上憲司: 徳島県保健環境センター年報, 10, 59 (1992).
- 9) 熊本県: 大気調査報告書等(第1報~第18報), 大気・騒音調査結果(第19報~第27報).
- 10) 熊本県: 公害白書(昭和47年版~61年版), 環境白書(昭和62年版~平成3年版).

10) 熊本県における放射能調査 (平成3年度)

塘岡 稷 上野 一憲* 植木 肇 今村 修

はじめに

熊本県では平成元年10月から科学技術庁の委託¹⁾を受け、放射能調査を実施している。

本資料では平成3年度の放射能調査の結果について報告する。

調査方法

調査方法、測定方法及び測定装置は既報²⁾に準じた。

調査結果

降水 (定時降水) 試料中の全β放射能調査結果を表1に、ゲルマニウム半導体検出器による核種分析測定結果を表2に示した。また、空間放射線量率測定結果を表3に示した。

まとめ

平成3年度の熊本県における放射能調査結果は、環境試料中の放射能及び空間放射線量率ともに全国のレ

表1 定時降水中の全β放射能調査結果

採取年月日	降水量 (mm)	測定数 (回)	放射能濃度		月間降下量 (MBq/km ²)
			最低値 (Bq/l)	最高値	
平成 3年 4月	138.2	9	N. D	N. D	N. D
5月	240.7	12	N. D	N. D	N. D
6月	700.6	18	N. D	N. D	N. D
7月	269.0	14	N. D	N. D	N. D
8月	128.1	4	N. D	N. D	N. D
9月	153.2	9	N. D	N. D	N. D
10月	21.0	6	N. D	N. D	N. D
11月	94.5	5	N. D	2.7	7
12月	57.9	5	N. D	N. D	N. D
平成 4年 1月	50.1	7	N. D	N. D	N. D
2月	85.3	4	N. D	3.5	32
3月	291.7	14	N. D	N. D	N. D
年間値	2230.3	107	N. D	3.5	N. D~32

(注) N. D: 不検出 (測定値が計数誤差の3倍未満)

表2 ゲルマニウム半導体検出器による核種分析測定調査結果

試料名	採取場所	採取年月日	検体数	¹³⁷ Cs		単位
				最低値	最高値	
大気浮遊じん	熊本市	3年 4月~4年 3月	4	N. D	N. D	mBq/m ³
降下物	熊本市	3年 4月~4年 3月	12	N. D	0.36	MBq/km ²
陰水(上水, 蛇口水)	熊本市	3年 6月, 3年12月	2	N. D	N. D	mBq/l
土壌(0~5cm)	西原村	3年 7月	1		78	Bq/kg 乾土
(5~20cm)	西原村	3年 7月	1		19	Bq/kg 乾土
					(1300)	(MBq/km ²)
精米	合志町	3年10月	1	N. D		Bq/kg 精米
野菜(大根)	合志町	3年11月	1	N. D		Bq/kg 生
(ホウレン草)	合志町	3年11月	1	N. D		Bq/kg 生
茶	御船町, 上村	3年 5月	2	0.22	0.41	Bq/kg 乾物
牛乳	合志町	3年 8月, 4月 2月	2	N. D	N. D	Bq/l
日常食	熊本市, 阿蘇町	3年 6月, 3年12月	4	0.037	0.14	Bq/人・日

(注) N. D: 不検出 (測定値が計数誤差の3倍未満)

* 現熊本県環境保全課

表3 空間放射線量率測定結果

測定年月	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 3年 4月	11.6	16.9	12.6	42
5月	11.6	20.5	12.6	42
6月	11.4	20.1	12.6	43
7月	11.5	18.1	12.1	39
8月	11.5	16.9	12.2	37
9月	11.7	15.1	12.6	39
10月	11.7	15.3	12.8	39
11月	11.9	18.4	13.0	41
12月	11.6	20.4	13.2	42
平成 4年 1月	11.8	16.6	12.9	44
2月	11.6	17.2	12.7	45
3月	11.7	18.6	13.1	44
年間値	11.4	20.5	12.7	37~45

ベル内にあった²⁾。

本調査にあたり、試料提供に御協力いただきました熊本県農業研究センターの農産園芸研究所、茶業研究所、球磨農業研究所及び畜産研究所並びに熊本県阿蘇保健所職員の関係各位に深謝いたします。

文 献

- 1) 科学技術庁：放射能測定調査委託実施計画書（平成3年度）。
- 2) 上野一憲，塘岡 稔，久保 清：熊本県衛生公害研究所報，20，55（1990）。
- 3) 科学技術庁：第34回環境放射能調査研究成果論文抄録集（平成3年度）。

11) 熊本市内の湧水、伏流水の水質の特徴について

吉永 敏之 北岡 宏道 久保 清

はじめに

熊本市内のいくつかの河川、湧水などの天然水の主要成分について、水域ごとの特徴を把握するため、著者は主として無機イオンについて調査を行ってきた¹⁾。その結果、河川水では、主要成分となるカチオン、アニオンのイオンバランスはほぼとれていたが、湧水、伏流水では、(総カチオン)/(総アニオン)の当量比がやや高めを示すなど問題点も残されていた。また、河川水は直接流域の人為汚濁源の影響を受けるが、湧水、伏流水では自然の地質、地形的要素あるいは地表からの人為汚濁の影響なども受ける。そのような問題点も含めて、熊本市西部の湧水、伏流水についてはあまり調査例がないので、上江津湧水と比較しながらさらに詳しく調査したのでその結果を報告する。

調査方法

1 調査地点

今回は湧水、伏流水について詳しく調査検討を行った。調査した3地点については、図1に略図を示し、その概要を記述する。

- (1) 上江津湧水 前報¹⁾と同地点。熊本市東部の浅層地下水で、熊本市上水道水源とはほぼ同じ水質。
- (2) 三賢堂伏流水 前報¹⁾と同地点。井芹川支流の麴川の浅い伏流水で、熊本市西部の金峰山から流下する水系。地元では古くから親しまれ、利用されているが、近年、わずかながら細菌汚染などがみられる。
- (3) 西山閣湧水 熊本市西部の丘陵地で、三賢堂と近い位置にあるが、直接同じ水系ではなく、安定して湧出する湧水。



図1 調査地点

2 調査時期及び分析方法

採水は平成4年度に各調査地点において、雨の影響の少ない水質の安定している時期に行った。検水は直接試料瓶に採取した。分析項目については、BOD、COD、SSなどの一般の有機汚濁指標及び NH_4^+ 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} などについては前報¹⁾で把握されたので割愛し、天然陸水の主要項目について実施した。

分析項目及び方法は次のとおりである。

pH及びR-pH：ガラス電極法。ここで、R-pHは、検水を室内でしばらく空気を吹き込み、溶存炭酸ガスを追い出した後のpHである。電気伝導度(EC)：JIS K0102。 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} ：中和滴定法によるpH4.3アルカリ度から計算²⁾。 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 及び K^+ ：イオンクロマトグラフ法、 SiO_2 ：モリブデン黄比色法³⁾。なお、使用したイオンクロマトグラフは、横河アナリティカルシステムズ(株)製のIC7000D型(サブレッサー式)で、カチオン、アニオン分離カラムは、それぞれ同社製のExelpax ICS-A23、ICS-C25を使用した。

結果及び考察

1 水質分析結果の概要

水質分析結果を表1に示す。これは各調査地点について6～8回調査した結果の総括表である。湧水、伏流水については、地下で炭酸ガスを溶解し、表流水に相当するpHが低くなっていることが多いので、R-pHを測定し、そのときの HCO_3^- 、 CO_3^{2-} をそれぞれ HCO_3^- (バッキ)、 CO_3^{2-} (バッキ)とした。

各調査地点の水質の概要は次のとおりである。

(1) 上江津湧水

前回の報告¹⁾とはほぼ同様の結果であった。

(2) 三賢堂伏流水

前回の報告¹⁾とはほぼ同様の結果であった。上江津湧水と比較すると、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ などが高く、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 SiO_2 などが低かった。

(3) 西山閣湧水

三賢堂伏流水と似かよった傾向にあるが、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ は、これよりさらに高く、 HCO_3^- はこれよりさらに低かった。一方、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} は、上江津より低いものの、三賢堂伏流水よりやや高めであった。

表1 水質分析結果表

調査地点 項目	上江津湧水 Ave (Min~Max)	三賢堂伏流水 Ave (Min~Max)	西山閣湧水 Ave (Min~Max)
pH	6.84(6.68~ 7.05)	6.54(6.31~ 6.95)	6.53(6.25~ 6.90)
R-pH	7.97(7.72~ 8.14)	7.81(7.62~ 7.97)	7.82(7.62~ 7.92)
NO ₃ ⁻ (mg/l)	11.0 (10.6 ~ 11.6)	18.0 (15.9 ~ 21.1)	23.6 (20.8 ~ 27.3)
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	48.6 (42.9 ~ 54.2)	28.1 (17.5 ~ 39.7)	25.2 (16.5 ~ 33.4)
HCO ₃ ⁻ (mg/l) (バッキ)	65.1 (63.0 ~ 69.4)	45.3 (36.5 ~ 53.8)	44.7 (34.6 ~ 66.2)
CO ₃ ²⁻ (mg/l)	0.0 (0.0 ~ 0.0)	0.0 (0.0 ~ 0.0)	0.0 (0.0 ~ 0.0)
CO ₃ ²⁻ (mg/l) (バッキ)	0.1 (0.0 ~ 0.1)	0.1 (0.0 ~ 0.1)	0.1 (0.0 ~ 0.1)
Cl ⁻ (mg/l)	9.2 (8.5 ~ 9.7)	16.3 (12.4 ~ 20.1)	19.3 (17.0 ~ 21.5)
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	19.8 (19.5 ~ 20.5)	9.3 (8.3 ~ 10.8)	13.4 (12.9 ~ 14.0)
Ca ²⁺ (mg/l)	15.7 (15.3 ~ 15.9)	12.5 (10.5 ~ 13.5)	13.5 (12.6 ~ 14.7)
Mg ²⁺ (mg/l)	7.4 (7.3 ~ 7.5)	4.8 (3.9 ~ 5.3)	5.0 (4.7 ~ 5.5)
Na ⁺ (mg/l)	12.5 (11.9 ~ 14.2)	15.8 (14.1 ~ 17.8)	19.5 (17.7 ~ 20.5)
K ⁺ (mg/l)	4.3 (4.1 ~ 4.6)	3.1 (2.4 ~ 3.8)	3.1 (2.1 ~ 3.6)
SiO ₂ (mg/l)	49.1 (45.3 ~ 52.8)	41.3 (32.4 ~ 49.6)	35.4 (32.1 ~ 38.2)
EC (μS/cm)	196 (186 ~ 205)	174 (141 ~ 204)	203 (184 ~ 223)

2 考察

結果を要約すると、

(1) pH, R-pH は、3地点とも大きな差異は認められない。

(2) NO₃⁻については、上江津湧水では平均が11.0 mg/lで安定しているが、三賢堂伏流水及び西山閣湧水ではそれぞれ平均が18.0mg/l, 23.6mg/lで最高最低の範囲も広い。

Cl⁻においては、上江津湧水の平均が9.2mg/l, 三賢堂伏流水及び西山閣湧水ではそれぞれ平均が16.3 mg/l, 19.3mg/lで最高最低の範囲も広く、HCO₃⁻と同様の傾向にある。

(3) HCO₃⁻は、3地点とも空気を吹き込み、炭酸ガスを追い出すことにより高くなるが、上江津湧水は他の2地点より大幅に高く、SO₄²⁻も同様の傾向である。

(4) Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺は、上江津湧水が他の2地点よりやや高い傾向にあるが、Na⁺は三賢堂伏流水、西山閣湧水の方が大幅に高い。

以上の結果を総合すると、熊本県東部の阿蘇地域や北部の台地を涵養域とする上江津湧水と、熊本市西部金峰山を源とする三賢堂伏流水、西山閣湧水では成分が非常に異なっている。大きな違いは、金峰山水系の湧水、伏流水ではNO₃⁻, Cl⁻, Na⁺が高く、上江津湧水でHCO₃⁻, SO₄²⁻が高いことである。

また、ばっきすることにより、HCO₃⁻が増加し、Ca(HCO₃)₂などの形態をとっていることが推定される。

一般に、天然陸水ではNa⁺とK⁺はほぼ比例関係になっているが、三賢堂伏流水、西山閣湧水は上江津湧水に比べてK⁺, Ca²⁺, Mg²⁺は低く、Na⁺だけが強く

なっている。

成分の自然由来要因として、海岸に近い地方では海水の影響が考えられる。湧水を涵養する陸水中のCl⁻は海塩粒子に由来し、陸水中のCl⁻については海岸線からの距離と反比例直線関係を有する例が報告されている³⁾。三賢堂伏流水、西山閣湧水は金峰山を越えた反対側であるが有明海に近く、海岸線から直線距離で約6.6kmであり、Cl⁻, Na⁺は、海塩の影響を受けるのに十分近い距離である。しかし、Cl⁻, Na⁺のみならず、NO₃⁻が高いことは海岸線に近いことからだけでは説明できない。地下水中のNO₃⁻は人間活動の影響の指標とも言われている。上江津湧水の水質は最近NO₃⁻が多少増加の傾向にあるなどとも言われているが、他の2地点より大幅に低い。一方、金峰山水系では熊本市近郊で、森林も多いもののその丘陵地帯では果樹園など農耕活動も盛んである。Cl⁻, Na⁺も人間活動などによる汚染の一つの指標とも言われているが、海からの影響に加えて人間活動の影響を受けて、NO₃⁻, Cl⁻, Na⁺が高くなったものと推定される。

次に、調査した3地点について、全溶解性物質(総カチオン、総アニオン及びSiO₂の合計量(mg/l): T-Solと略記)及び全イオン量(総カチオン、総アニオンの合計量(mg/l): T-Ionと略記)とECの比を求めたものを表2に示す。前報¹⁾同様その値はほぼ一定で、変動係数は10%未満でばっきも少ない。このことから、ECを測定することにより、その地点の全イオン量又は全溶解性物質量を推定することができる。また、(総カチオン)/(総アニオン)の当量比を求めたものを表2に示している。ばっき後の欄は、しばらく空気を吹き込み炭酸ガスを追い出した後のもので、この操

表2 各調査地点ごと主要項目間の関連

項目	調査地点		上江津湧水		三賢堂伏流水		西山閣湧水	
	そのまま	ばっき後	そのまま	ばっき後	そのまま	ばっき後	そのまま	ばっき後
(T-Sol)/EC								
平均 (Ave)	0.91	0.99	0.86	0.96	0.78	0.88		
標準偏差 (SD)	0.032	0.016	0.058	0.055	0.054	0.042		
変動係数 (CV%)	3.51	2.13	6.70	5.72	6.96	4.82		
(T-Ion)/EC								
平均 (Ave)	0.66	0.74	0.62	0.72	0.61	0.70		
標準偏差 (SD)	0.021	0.035	0.038	0.037	0.045	0.038		
変動係数 (CV%)	3.14	3.55	6.10	5.16	7.35	5.36		
総カチオン/総アニオン (当量比)	1.24	1.06	1.28	1.06	1.25	1.04		
EC calc/EC	0.89	0.94	0.90	0.95	0.90	0.95		

作の後 HCO_3^- を求めて当量比を算出したときの方が、その値は理論値1に近づき、この方法でのイオンバランスはとれていた。そのままの状態では、溶存炭酸ガスによって HCO_3^- が少なくなっている状態であったと思われる。また、前報¹⁾と同様の手法で、水溶液中の当量電導度から電気電導度を計算によって求め (ECcalc)、実測電気電導度 (EC) との比を求めたものを表2に示しているが、炭酸ガスを追いだした後の値の方が、当量電導度から推定された値と実測電気電導度の値がよく一致していた。

結 論

1 熊本市内の湧水、伏流水3地点の主要成分について水質分析を行った。熊本市西部の金峰山を源とする湧水、伏流水は、上江津湧水と比較すると、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ などが高く、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 SiO_2 などが低かった。 Cl^- 、 Na^+ 及び NO_3^- の高い原因として、海岸に近い海塩の影響と人間活動の影響などが推定される。

2 それぞれの地点で、全イオン量と電気電導度及び

全溶解性物質質量と電気電導度は、それぞれほぼ一定の比であり、電気電導度を測定することにより全イオン量と全溶解性物質質量の推定が可能である。

3 調査した湧水、伏流水では、空気を吹き込み、溶存炭酸ガスを追いだした場合の方が、カチオン、アニオンの実測当量濃度のバランスがとれ、さらに、水溶液の当量電導度とイオン濃度から計算して求めた電気伝導度と、実測電気伝導度の比がほぼ1となり、実測値が理論値と一致した。

文 献

- 1) 吉永敏之, 小田泰史, 北岡宏道: 熊本県衛生公害研究所報, 21, 70 (1991).
- 2) 半谷高久, 小倉紀雄: “水質調査法” p.247, (丸善).
- 3) 金沢良昭, 中野貴彦: 用水と廃水, 34, 1025 (1992).
- 4) 日本分析化学会北海道支部: “水の分析”, p. 236, (化学同人).

12) 木炭を利用した家庭用簡易排水処理装置の開発

吉永 敏之 福留 清秀 久保 清

はじめに

河川水の汚濁原因はその大部分が一般家庭からの雑排水と言われており、河川水質改善には、家庭雑排水をどのように処理するかが課題である。この家庭雑排水を処理する方法として、木炭の利用による水質浄化が注目されている。本県でも、直接河川に木炭を設置することにより、家庭雑排水により汚染された小河川を浄化する実験が試みられたことがあるが、直接河川に設置することは、装置の保守管理や汚濁物質の除去効果の面からさまざまな問題があった。そこで、主要汚濁発生源である一般家庭からの生活雑排水を個々に処理することによる水質の改善を目的として、木炭を利用した家庭用簡易排水処理装置の試作とその効果の検討を行ったのでその結果を報告する。

調査方法

1 実験方法

(1) 予備実験

各家庭に処理装置を取り付ける前に、次の方法で実験室内で予備実験を行った。

ア 予備実験①：ガラスカラムを用い、中に木炭を充填し、検水を通し、その前後の水質を分析した。

イ 予備実験②：本実験を想定し、スケールを小さくした方法。検水を、ステンレス網籠に木炭を入れたプラスチック容器中に入れ、木炭と接触させ、エアレーションを行いながら循環させ、所定時間ごと検水の一部を取り、分析に供した。

(2) 本実験

ア 装置

3種類の異なる装置を組み立て、各家庭の排水ますに取り付けて行った。装置の概要は、表1に示すとおりである。

なお、予備実験及び本実験において使用した木炭については、800°Cで炭化したものを用いた。木炭は、中高温で炭化したものがタール分などが除かれ、ミクロ孔が増大し、親水性となるので、微生物も付着し易く、水質浄化に適していると思われる。

2 採水及び水質分析

あらかじめ予備実験を行い、本実験として家庭雑排水処理装置を稼働させ採水分析を行った。本実験は平成5年1月から3月まで合計15回採水分析を行った。採水時刻は各回午後8時頃とした。

分析項目及び方法は次のとおりである。

pH, COD, BOD, SS, Cl⁻, 電気伝導度(EC) : JIS K0102 (ただしCODは100°CにおけるKMnO₄消費量, Cl⁻はモール法) 総窒素(T-N), 総りん(T-P) : ペルオキシニ硫酸カリウム分解法 (昭和46年12月28日環境庁告示第59号)

結果及び考察

1 水質分析結果の概要

(1) 予備実験

ア 予備実験①

充填した木炭はスギ、ヒノキ及び竹の三種類とし、9~20メッシュのものを親水状態で約50cm³とした。検水はグルコース水溶液 (1g/l) 及び家庭排水を使用した。検水をカラムに通過させた前後のCOD分析結果を図1-1及び図1-2に示す。図1-1は、グルコース水溶液を使用したときの結果である。スギ、ヒノキ、竹いずれの木炭でも多少のCOD削減効果がみられるが、流量18ml/充填剤ml (本条件では900ml 検水流下) になるとCOD除去効果はほとんどみられなかった。また、木炭の種類別では、スギ、ヒノキではほとんど同程度であるが竹では多少効果が低かった。図1-2は、グルコース水溶液と家庭排水について比較したものの結果である。検水は、1μm目のろ紙でろ過した家庭排水及びグルコース溶液で、それぞれCODで初濃度を約50mg/lに調整したもので、木炭はスギ炭である。

この結果、COD削減効果は、グルコース水溶液よりも家庭排水の方が高いことが分かった。また、流速を1/2に落として150ml/hrとすると、充填剤との接触時間が長くなるが、それによる顕著な効果は認められなかった。

イ 予備実験②

実験容器は、直径約27cm 容量約20lのプラスチック製円筒型容器を使用した。容器中に、試料水として、家庭排水を水道水で希釈して適当な濃度にしたもの約16l入れ、ステンレス製網籠にスギ炭約400gを浸漬し、ポンプで試料水を循環させながらエアレーションを行い、所定時間経過後試料水の一部を検水として取り、COD及び溶解性COD (1μmろ紙のろ液) の分析を行った。その結果を図2-1及び図2-2に示す。木炭を使用しない空試験では、COD及び溶解性CODは

表1 家庭用簡易排水処理装置の概要

区分	処理能力	型 式	木炭種	対 象 排 水	概 略 図
装置1	200l/Day	散水型	竹	台所、浴場、洗濯等混合排水	下図のとおり
装置2	200l/Day	浸水エアレーション型 (横置き)	ヒノキ	//	
装置3	200l/Day	浸水エアレーション型 (縦置き)	スギ	台所専用排水	

装置の概略図

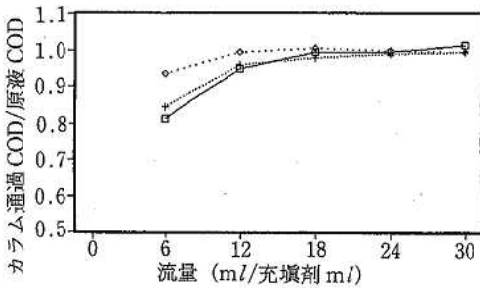
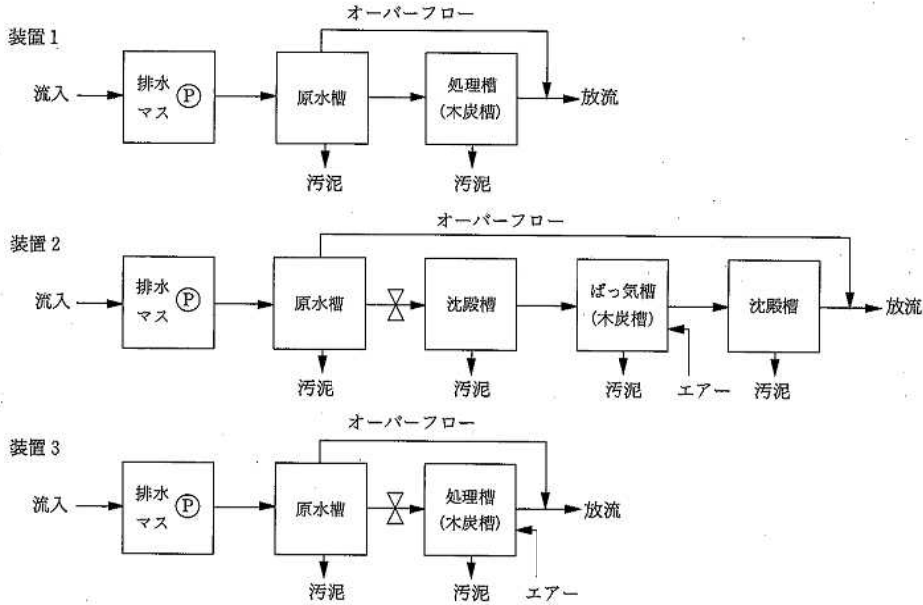


図1-1 木炭充填カラムによるCOD削減効果 (予備実験①)

検水：グルコース1g/l COD500mg/l flow rate 0.3l/hr

□ スギ + ヒノキ ◇ 竹

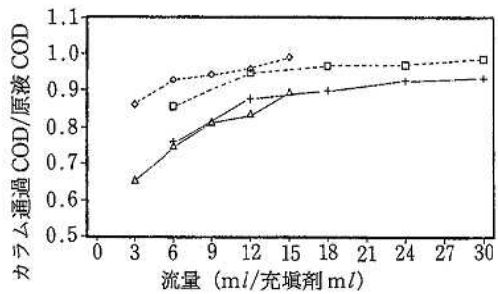


図1-2 木炭充填カラムによるCOD削減効果 (予備実験①)

検水 COD約50mg/l

□ グルコース溶液0.3l/hr + 家庭排水0.3l/hr
◇ グルコース溶液0.15l/hr △ 家庭排水0.15l/hr

それぞれ21.2mg/l, 12.3mg/lから24時間経過後、13.1mg/l, 6.8mg/lと減少し、その後はわずかな減少であった。木炭使用の場合は、COD及び溶解性CODはそれぞれ21.5mg/l, 12.1mg/lから、24時間経過後

で13.1mg/l, 3.7mg/lに、46時間後でCODは8.1mg/lに減少した。SSの減少などを考慮すると、不溶性CODの減少は、検水の循環に伴い不溶性物質の木炭への吸着などによるものと思われる。この結果か

ら、木炭を使用しない単純ばっきでも、ある程度の効果がみられるが、木炭を使用すればその効果が高まる事が確認できた。また、どちらの場合でも1~2日間でCOD除去効果がみられ、その後はほぼ平衡状態になった。

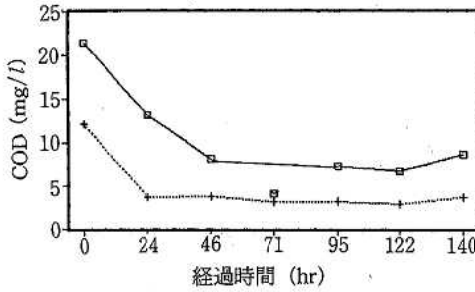


図2-1 COD経時変化(予備実験②)
□ COD + 溶解性COD

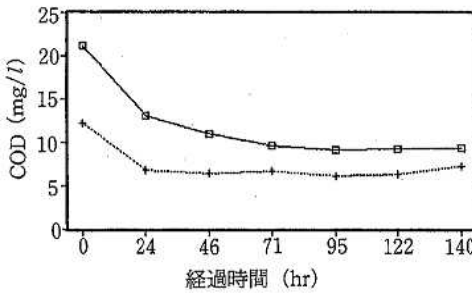


図2-2 COD経時変化(予備実験②空試験)
□ COD + 溶解性COD

(2) 本実験(木炭処理装置による家庭雑排水処理) 予備実験に引き続き、家庭排水を対象とした処理装置を一般家庭に設置し、その効果について、水質分析を行うことにより、検討を行った。

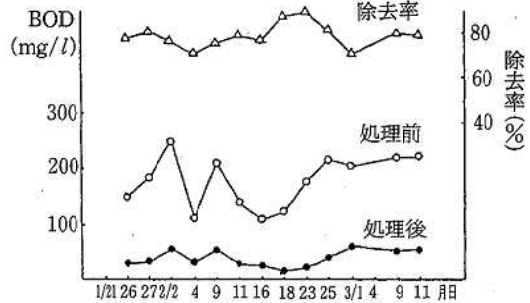
水質分析の結果から、項目ごとの除去率を総括表として表2に、全水質分析結果を表3に、また、BODについては図3にも併せて示した。処理前と処理後の測定結果は、原水の水質変動及び処理後流出までの時間差を考慮し、全測定結果の総括により評価した。

その結果、項目ごとではBOD及びSSが最も除去効果が高いが、除去率のバラツキが大きいため中央値で評価すると、BODで64.5~79.2%、SSで60.7~81.0%の除去率が得られた。CODについては、除去率はやや低く、47.6~64.7%で、T-N、T-Pは、余り除去されず、それぞれ9.3~25.5%、38.5~45.6%の除去率であった。装置別では、装置1(散水接触方式)がBOD除去率79.2%などと高く、装置2、装置3

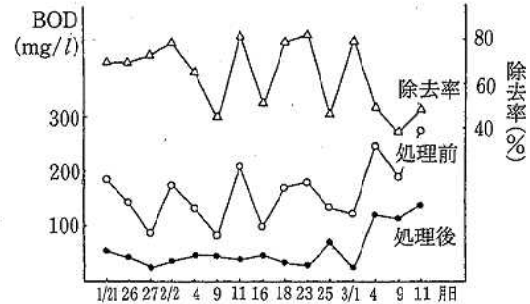
表2 装置別項目ごと除去率総括表(除去率%)

項目	BOD	COD	SS	T-N	T-P
装置1 平均値	79.0	58.4	70.9	-	19.4
装置1 中央値	79.2	64.7	81.0	14.0	45.6
装置2 平均値	63.5	46.0	66.8	17.7	18.9
装置2 中央値	69.0	48.9	72.1	9.3	34.1
装置3 平均値	62.8	44.0	56.6	27.7	28.2
装置3 中央値	64.5	47.6	60.7	25.5	38.5

装置1



装置2



装置3

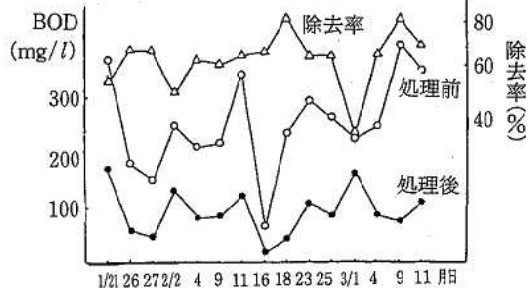


図3 各装置における水質変動(BOD)

ではやや低い傾向がみられた。なお、EC、Cl⁻についてはほとんど除去効果は認められなかった。pHについては、家庭雑排水が弱酸性のものや多少の変動のあったものも処理後は安定して7前後の中性になっており、pHの緩衝作用も認められた。なお、調査期間中では、いずれの装置も、長期間使用によるBOD等の除去効果の顕著な低下は認めなかった。

2 考察

予備実験結果から、スギ、ヒノキ炭が竹炭より優れたCOD除去効果があるのは、木炭炭化においてマクロ孔の大きい針葉樹木炭が軟質木炭となり吸着能力が優れているためと思われる。また、グルコース水溶液よりも家庭排水の方がCODがよく除去されるのは、グルコース溶液が単なる物理吸着によるものに対して、家庭排水の場合は排水中の微生物と木炭との相互作用が複雑に作用しているものと思われる。予備実験②の結果から、エアレーション及び木炭との接触時間が1～2日間あれば十分な時間と判断されるので、本実験では処理量1日200l、滞留時間を約1日になるよう設計した。本実験で、BOD、CODについてみると、装置1が他の2つよりやや除去効果に優れていた。予備実験の結果からは竹炭使用の装置はあまり期待できなかったが、竹炭使用の装置1で良い結果が得られたのは、構造上の特徴で、散水式接触ばっき及びろ過効果が有効であったためではないかと思われる。

これら木炭を利用した排水処理装置は、木炭の吸着作用、付着する微生物の作用を利用したものであり、BODの削減に最も効果が高いことが判明した。T-N、T-Pについては、多少の除去効果がみられたが、これは排水が木炭層を通過するときSSが除去されることに伴って除去されたものと思われる。

今回の実験装置では、家庭雑排水の処理を目的としたもので、BODで60%以上の除去効果を得た。一般家庭の1日のし尿を除く排水量を150l/人・日、BOD負荷量を30.5g/人・日（うち台所排水は排水量30l/人・日、BOD負荷量16.8g/人・日）とすると、標準的な世帯（4人家族）の1日のし尿を除く排水量は150l×4=600lで、処理可能雑排水水量の割合は(200/600)×100=33%、雑排水のBOD負荷量の削減率は[(30.5×

4)×200/600×0.6]/(30.5×4)=0.20となり、この装置ではBODについては、1日の全家庭雑排水負荷量の20%の削減が可能である。また、汚濁負荷の大きい台所排水のみの処理を考えた場合は、同様の考えて、処理水は30l×4=120lでその全量処理可能、BOD負荷量の削減率は台所排水の60%、全雑排水に対しては(16.8×4×0.6)/(30.5×4)=0.33で、33%のBOD負荷量削減が可能である。

木炭を利用した排水処理法には水中接触式と散水接触方式があり、今回両方式について比較検討実験を行ったが、BODなどの除去効果及び木炭目づまり等に対する維持管理の簡便さから散水式の方が優れている。

今回の実験では、木炭の処理能力予備実験や試作処理装置のサイズを200l/日の処理能力を想定して処理効率実験を行ったが、流入水のSS除去、さらには原水貯留槽からの汚泥抜き等を行い、スギまたはヒノキ炭を使用し、散水方式を用いればBOD負荷量の除去率をさらに高めることが可能である。今回の実験は冬季に行ったため、水温はほとんど0～10℃であったが、水温の上昇とともに微生物の活動も活発になり、BOD負荷量の削減が期待できるとと思われる。

また、今回製作した簡易型排水処理装置は、埋め込み式でなく据置型であるため、どんな場所にも取り付けられ、設置及び取り外し工事が簡単であった。

結 論

木炭を利用して家庭雑排水の処理を目的として排水処理装置を設置し、その効果についての検討を行った。その結果は、次のように結論づけられる。

- 1 木炭は竹よりも、スギ、ヒノキなどの針葉樹が適しており、家庭雑排水を処理する場合、1日間以上の接触滞留が望ましい。
- 2 処理装置の構造は、散水接触方式の方が水中接触方式よりもBOD除去効果が高いが、どちらの場合でも60%以上の削減効果が認められた。しかし、T-N、T-Pの除去はあまり期待できない。
- 3 処理装置の能力が200l/日程度の場合、台所排水などのBOD負荷量の大きい排水専用にした方が、処理効果を高めるには有利である。

表3 本実験水質分析結果

装置	条件	項目	年月日		93.1.21	93.1.26	93.1.27	93.2.2	93.2.4	93.2.9	93.2.11
			93.1.21	93.1.26							
装置1	竹炭による散水接触 処理対象：台所、浴場等排水 (処理前)	pH			6.5	6.2	6.9	6.7	6.3	6.5	
		BOD(mg/l)			146.0	180.0	244.0	107.0	209.0	135.0	
		COD(mg/l)			77.0	108.0	104.0	62.8	160.0	70.4	
		SS(mg/l)			64	73	105	24	81	34	
		T-N(mg/l)			14.60	14.10	7.90	4.80	13.30	6.71	
		T-P(mg/l)			2.250	2.400	1.430	0.877	2.510	1.550	
		Cl ⁻ (mg/l)			37.2	52.3	59.4	20.1	59.4	24.1	
		EC(μS/cm)			260	305	347	202	406	228	
	(処理後)	pH			7.7	7.6	7.2	7.1	7.0	7.1	
		BOD(mg/l)			30.8	34.0	56.0	30.7	51.3	27.3	
		COD(mg/l)			25.6	34.5	41.0	46.0	43.3	48.1	
		SS(mg/l)			5	11	20	19	21	21	
		T-N(mg/l)			7.00	8.83	7.05	12.20	11.00	10.40	
		T-P(mg/l)			1.500	1.300	0.780	2.220	1.800	2.250	
Cl ⁻ (mg/l)				79.5	54.7	43.3	23.1	32.2	36.2		
EC(μS/cm)				551	461	347	287	293	311		

装置	条件	項目	年月日		93.1.21	93.1.26	93.1.27	93.2.2	93.2.4	93.2.9	93.2.11
			93.1.21	93.1.26							
装置2	ヒノキ炭による水中接触 ばっき 処理対象：台所、浴場等排水 (処理前)	pH			6.9	6.6	6.9	6.4	6.5	7.0	5.9
		BOD(mg/l)			186.0	145.0	85.6	175.0	134.0	84.1	212.0
		COD(mg/l)			96.2	79.8	45.7	84.4	63.3	42.2	146.0
		SS(mg/l)			69	61	47	86	33	62	83
		T-N(mg/l)			8.53	9.48	6.54	8.10	7.38	6.51	24.30
		T-P(mg/l)			1.088	0.861	0.667	1.180	0.778	0.315	2.240
		Cl ⁻ (mg/l)			84.5	29.2	22.1	29.2	23.1	32.2	61.4
		EC(μS/cm)			365	284	234	317	255	296	380
	(処理後)	pH			7.2	7.1	7.4	7.1	7.0	7.1	7.0
		BOD(mg/l)			57.6	44.3	23.6	39.5	47.0	46.7	40.9
		COD(mg/l)			34.1	35.9	30.0	34.0	42.0	34.2	37.0
		SS(mg/l)			26	7	9	24	25	32	21
		T-N(mg/l)			4.79	7.75	8.02	7.35	9.56	7.56	7.86
		T-P(mg/l)			0.458	1.160	0.744	0.669	1.140	0.592	0.728
Cl ⁻ (mg/l)				36.6	42.3	38.2	31.2	23.1	72.4	23.1	
EC(μS/cm)				246	337	303	351	284	433	322	

装置	条件	項目	年月日		93.1.21	93.1.26	93.1.27	93.2.2	93.2.4	93.2.9	93.2.11
			93.1.21	93.1.26							
装置3	スギ炭による水中接触 ばっき 処理対象：台所排水 (処理前)	pH			5.4	6.2	6.0	5.6	5.9	6.0	5.6
		BOD(mg/l)			364.0	180.0	154.0	249.0	214.0	218.0	341.0
		COD(mg/l)			146.0	76.4	83.3	110.0	76.0	89.0	138.0
		SS(mg/l)			143	68	92	121	88	84	168
		T-N(mg/l)			9.83	7.73	7.08	7.62	7.54	6.68	11.50
		T-P(mg/l)			4.010	1.110	1.970	3.300	2.790	1.920	3.400
		Cl ⁻ (mg/l)			41.2	34.2	25.2	27.1	29.2	28.2	27.6
		EC(μS/cm)			217	211	206	241	200	210	239
	(処理後)	pH			7.1	7.1	7.0	6.8	6.8	6.8	6.7
		BOD(mg/l)			171.0	59.0	51.2	130.0	81.0	86.6	121.0
		COD(mg/l)			71.4	48.8	41.8	59.7	47.5	47.9	69.8
		SS(mg/l)			43	25	15	73	22	44	70
		T-N(mg/l)			4.95	4.20	3.98	5.84	4.82	4.22	7.05
		T-P(mg/l)			0.810	0.673	0.574	1.900	1.630	1.180	1.120
Cl ⁻ (mg/l)				30.2	34.2	39.2	30.2	33.2	22.1	33.2	
EC(μS/cm)				202	256	228	260	231	201	249	

熊本県衛生公害研究所報第22号 (1992)

93.2.16	93.2.18	93.2.23	93.2.25	93.3.2	93.3.4	93.3.9	93.3.11	平均值	中央値
6.5	6.3	6.5	6.8	6.3		6.1	6.2	6.4	6.5
106.0	140.0	172.0	213.0	201.0		219.0	220.0	176.3	180.0
49.9	70.6	81.4	152.0	88.5		105.0	87.1	93.6	87.1
53	57	51	57	100		108	81	68.3	64
	7.19	11.00	13.90	9.94		9.68	10.80	10.33	10.37
	1.360	1.830	1.830	1.810		1.380	1.450	1.723	1.680
22.1	27.2	56.3	50.3	38.2		34.2	60.4	41.6	38.2
267	286	332	342	269		276	356	298	286
6.9	7.2	7.3	7.2	7.2		6.8	7.0	7.2	7.2
23.7	17.2	20.8	39.4	60.1		44.6	45.8	37.1	34.0
34.6	30.2	22.6	36.0	31.2		39.7	27.1	35.4	34.0
25	10	4	31	7		14	18	15.8	18
	10.00	9.84	8.78	10.30		4.62	8.30	9.03	9.34
	1.210	0.940	0.867	0.930		0.670	0.502	1.247	1.675
21.1	32.2	47.3	68.4	40.2		33.2	35.2	42.0	36.2
282	363	332	389	297		280	322	347	322

93.2.16	93.2.18	93.2.23	93.2.25	93.3.2	93.3.4	93.3.9	93.3.11	平均值	中央値
6.3	6.9	6.8	6.8	7.0	6.2	7.0	6.4	6.6	6.8
99.2	172.0	180.0	137.0	124.0	247.0	190.0	276.0	163.1	172.0
47.3	81.4	90.6	77.3	61.1	134.0	81.5	119.0	83.3	81.4
45	146	146	81	80	159	104	156	90.5	81
7.38	15.80	5.92	7.24	9.89	11.30	12.90	18.50	10.65	8.53
1.090	1.900	0.660	1.000	1.100	0.920	1.650	2.310	1.184	1.088
32.2	46.3	24.1	61.4	26.2	51.9	33.2	114.0	44.7	32.2
229	444	278	409	252	362	336	562	334	317
7.0	7.1	7.1	7.0	7.0	6.9	7.0	7.0	7.1	7.0
48.5	37.5	33.9	72.7	25.9	125.0	116.0	141.0	60.0	46.7
42.1	37.5	29.7	45.5	22.6	68.5	61.3	73.1	41.8	37.0
31	18	15	39	9	64	25	52	26.5	25
7.43	7.08	6.10	8.17	4.99	10.30	5.66	10.90	7.57	7.56
0.718	0.617	0.482	1.230	0.260	1.100	0.470	0.897	0.751	0.718
24.1	39.2	24.1	27.2	21.1	44.4	36.2	46.3	35.3	36.2
330	387	292	339	200	339	323	372	324	330

93.2.16	93.2.18	93.2.23	93.2.25	93.3.2	93.3.4	93.3.9	93.3.11	平均值	中央値
6.2	5.7	5.5	5.5	6.0	5.5	5.2	5.0	5.7	5.6
64.9	238.0	298.0	265.0	231.0	251.0	394.0	356.0	254.5	249.0
33.4	94.0	120.0	140.0	108.0	92.1	164.0	156.0	108.4	108.0
47	90	78	126	142	89	135	137	107.2	92
2.66	6.90	6.52	8.38	7.11	7.69	10.60	9.41	7.82	7.62
0.315	2.720	1.450	2.690	2.010	2.510	4.230	3.510	2.529	2.690
7.0	39.2	57.3	42.3	22.1	59.2	34.2	39.2	34.2	34.2
69.9	285	312	291	182	279	244	271	231	239
6.8	6.8	6.9	6.9	6.7	6.8	7.0	6.8	6.9	6.8
21.9	43.0	107.0	94.3	164.0	87.8	75.8	110.0	93.6	87.8
25.4	43.5	61.2	73.3	79.3	56.1	85.1	69.7	58.7	59.7
16	34	24	83	102	43	53	83	48.7	43
2.20	4.99	6.18	7.00	6.42	5.89	8.88	7.01	5.58	5.84
0.591	1.650	1.700	1.760	1.980	2.180	3.030	2.410	1.546	1.650
10.1	32.6	41.2	57.3	28.2	33.5	39.2	33.2	33.2	33.2
107.4	237	285	338	192	227	262	252	235	237

3・3 誌上発表論文抄録

Preparation of Modified Styrene-Divinylbenzene Copolymers Having Different Physical Structures and Their Adsorption Characteristics of Nonionic Surfactants

Itsusei Fujita, Yuko Nagano¹⁾, Kumiko Harada¹⁾, Morio Nakayama¹⁾ and Atsushi Sugii¹⁾

Die Angewandte Makromolekulare Chemie, **200**, 183-192 (1992).

架橋スチレンージビニルベンゼン共重合体 (St-DVB 樹脂) への α -オキソアルキル基又は α -ヒドロキシア
ルキル基の導入が、非イオン性界面活性剤の吸着性の向上に寄与することを報告した。これら化学修飾樹脂の吸着
特性を明らかにするために、今回橋かけ度の異なる化学修飾樹脂及び多孔度の異なる化学修飾樹脂を合成し、こ
の2系列の化学修飾樹脂の諸特性と、ポリオキシエチレン系非イオン性界面活性剤に対する吸着性について比較
検討した。

1) 熊本大学薬学部

平成4年度編集委員

田中 明 上村英寛 矢澤吉邦 菊川浩一郎
甲木和子 田北成樹 植木 肇 久保 清
吉田 潮 村川 弘 姫井るり子 塘岡 穰
那須義則

熊本県衛生公害研究所報

平成4年度 第22号

1992

平成5年10月1日発行

編集兼
発行所

熊本県衛生公害研究所

〒860 熊本市南千反畑町4番33号

TEL (096)355-2351(代)

FAX (096)359-8696

印刷所

岡下 田 印 刷

熊本市南熊本3丁目1-3

TEL (096)362-7171