

青森県環境保健センター研究報告

Bulletin

of

Aomori Prefectural Institute of Public Health and Environment

No. 1 1990

青森県環境保健センター

ま え が き

当センターは、昨年4月、従来の衛生研究所、公害センター、公害調査事務所の3つを統合のうえ、新しい名称のもとに発足した機関です。統合に到った経緯の詳細は省きますが、その背景には、現在、本県内に建設中の、いわゆる原子燃料サイクル施設の問題がありました。そのサイクル施設のうち、ウラン濃縮施設の操業開始を間近に控えて、県として、環境放射線監視体制の確立を求められていたということです。

そのため、本センターの組織も、以前の衛生研究所部門である微生物部と理化学部、公害部門では本所に公害部、そして今まで八戸市にあった公害センターを八戸公害事務所とし支所として位置づけたうえ、新たに放射能部と、サイクル施設建設地である六ヶ所村に放射線監視局を設けることにしました。

以上の態勢で仕事を始めたわけですが、従来の3施設が県行政上、同一部局に属していたとはいえ、かなり性格の異なったものでもあったわけですから、各種問題含みの出発であったことも確かです。本来であれば、これら問題に対する答えの1つがこの研究報告なはずですが、今回お届けするものの内容は、昨年度の業績のため、従来の3施設がそれぞれ所報として刊行していたものの合冊といったものになりました。研究報告の真の統合は次号を待つとでもいうべきでしょうか。

以上「青森県環境保健センター研究報告」の創刊にさいし、一言申し上げるとともに今後のご指導、ご支援をお願いする次第です。

1991年3月

青森県環境保健センター所長

秋 山 有

目 次

1. 青森市における Cocksackie A群 ウイルスの血清疫学

— 次期侵襲ウイルス型の検討：その追跡調査 —

佐藤 允武 野呂キョウ 三上 稔之 1

2. 平成元年度の青森県における恙虫病の発生状況

佐藤 允武 三上 稔之 4

3. 1989年青森県三沢市で流行したCocksackie B 5 型

ウイルスによる無菌性髄膜炎と青森市における侵襲状況

三上 稔之 佐藤 允武 7

4. 陸奥湾におけるムラサキイガイを用いた環境化学物質調査

高橋 政教 村上 淳子 小林 英一 11

5. 健康茶に含まれる無機成分および残留農薬について

秋山由美子 小林 英一 16

6. 下痢性貝毒測定法及び毒力値の比較検討（第二報）

古川 章子 木村 淳子 村上 淳子

高橋 政教 小林 英一 21

7. 青森県における貝毒調査結果（平成元年）

古川 章子 村上 淳子 高橋 政教

小林 英一 31

8. むつ湾産ホタテガイの部位別重金属含有量について

村上 淳子 小林 英一 36

9. 青森県の温泉泉質経年変化（第八報）

— 小川原湖周辺地域温泉群の泉質経年変化の検討 —

石塚 伸一 木村 淳子 野村 真美

高橋 政教 小林 英一 44

10. 温泉水中蒸発残留物質に関する考察

石塚 伸一 小林 英一 61

11. 温泉水中メタケイ酸の比色定量

石塚 伸一 小林 英一 67

12. 酸性湖の陸水学的調査研究（Ⅱ）

— 宇曾利山湖（恐山湖）の底質環境 —

三上 一 小林 繁樹 角田 智子

奈良 忠明 田澤 良基 70

13. 公共用水域の水質評価 — 七戸川水系 —

対馬 和浩 工藤 精一 84

14. 小川原湖湖心部栄養塩類の挙動

柞木田むつみ 工藤 精一 奈良 忠明 根岸 勝信

沢山 修悦 早狩 敏男 対馬 和浩 90

15. アルカリろ紙法による硫黄酸化物測定法の検討

— 重量法からイオンクロマトグラフ法へ —

工藤 隆治 鈴木 実 今 武純 93

CONTENTS

1. Seroepidemiology of Coxsackie Virus A Group in Aomori City
— Studies of the Next Epidemic Virus
Types : The Follow up Survey —
Nobutake SATO, Kyo NORO and Toshiyuki MIKAMI 1
2. Outbreaks of Tsutsugamusi Disease in Aomori Prefecture
in 1989. 4 ~ 1990. 3
Nobutake SATO and Toshiyuki MIKAMI 4
3. An Epidemic of Aseptic Meningitis by Coxsackie B5 Virus Type
in Misawa City (1989) and Invasion to Aomori City
Toshiyuki MIKAMI and Nobutake SATO 7
4. A Monitoring for Enviromental Pollutants in Mussels at Mutsu Bay
Masanori TAKAHASHI, Atsuko MURAKAMI
and Eiichi KOBAYASHI 11
5. Content of Minerals and Pesticide Residues in “ Health tea ”
Yumiko AKIYAMA, Eiichi KOBAYASHI 16
6. Studies on Determination of Diarrhetic
Shellfish Poison and its Toxicity (II)
Akiko KOGAWA, Junko KIMURA, Atsuko MURAKAMI
Masanori TAKAHASHI and Eiichi KOBAYASHI 21

7. Findings on Shellfish Poison in Aomori Prefecture (1989)	
Akiko KOGAWA, Atsuko MURAKAMI	
Masanori TAKAHASHI and Eiichi KOBAYASHI	31
8. Distribution of Heavy Metals in Scallops at Mutsu Bay	
Atsuko MURAKAMI, Eiichi KOBAYASHI	36
9. Investigation on Hot Springs in Aomori Prefecture (VIII)	
— Variations of Chemical Components with Lapse	
of Years in Hot Springs near Lake Ogawara —	
Shin-ichi ISHIZUKA, Junko KIMURA, Masami NOMURA	
Masanori TAKAHASHI and Eiichi KOBAYASHI	44
10. On the Evaporated Residues of Hot Spring Water	
Shin-ichi ISHIZUKA and Eiichi KOBAYASHI	61
11. Spectrophotometric Determination of Metasilicicacid	
in Hot Spring Water	
Shin-ichi ISHIZUKA and Eiichi KOBAYASHI	67
12. Limnological Studies on the Acid Lake (II)	
— Characteristics of Sediments	
in Lake Usoriyama (Osoresanko) —	
Hajime MIKAMI, Shigeki KOBAYASHI, Tomoko KAKUTA	
Tadaaki NARA and Yoshiki TAZAWA	70

13. Estimation of Environmental Water Quality — Sitchinohe River —	
Kazuhiro TSUSHIMA and Seiichi KUDOU	84
14. Behavior of Nutrients at the Center of Lake Ogawara	
Mutsumi TARAKITA, Seiich KUDOU, Tadaaki NARA	
Katsunobu NEGISHI, Syuuetsu SAWAYAMA	
Toshio HAYAKARI and Kazuhiro TSUSHIMA	90
15. Improved Measurement of Atmospheric Sulfer Oxides	
by Alkaline Filter Paper	
— Comparison between Ion Chromatography	
and Weighing Method by Lead Dioxide —	
Ryuzi KUDOU, Minoru SUZUKI and Takezumi KON	93

青森市における Coxsackie A群 ウイルスの血清疫学 — 次期侵襲ウイルス型の検討：その追跡調査 —

佐藤 允武 野呂キョウ 三上 稔之

Seroepidemiology of Coxsackie Virus A Group in Aomori City — Studies of the Next Epidemic Virus Types : The Follow up Survey —

Nobutake SATO, Kyo NORO and Toshiyuki MIKAMI

1. 緒 言

Cox.A群ウイルスの次期侵襲型の事前の予測に、中和抗体保有状況調査が有用であることを我々は先に報告した¹⁾。今回、この結論がはたしてどの程度妥当であったかについて、その後の4年間の血清で追跡を試みた。

その結果、成績は前回と全く合致し、先の結論はほぼ満足できるものであった。

2. 材料と方法

1) 中和試験

(1) 細胞と培養液

中和試験に用いた細胞及び培養液は前報¹⁾のとおりである。すなわち、人胎児由来のRD細胞を2倍量のアミノ酸とビタミンを添加したMEMハンクス液にウシ胎児血清を10%の割合で加えた液を増殖用として、1 wellあたり10万/mlの細胞を0.2mlずつ接種し、35°CのCO₂ Incubatorで6～7日間培養したものを実験に供した。また、維持液には日本製イーグルMEM培養液にウシ胎児血清を2%の割合に添加した液を用いた。

(2) 被検血清

検査に供した4ケ年の血清は、1986年から1989年のいずれも4月から6月初旬に県立中央病院を訪れた一般外来及び入院患者の臨床検査に使用されたものの残余血清を使用した。

これらの血清は前回と同様に7ヶ月～2才未満、2～3才未満など1才きざみで7才未満まで7段階区分とし、各年齢層の目標検体数をそれぞれ20例とした。また、これら血清は-20°Cに凍結保存しておいたもので使用に際してはMEM液で2倍希釈し、56°Cの恒温槽で30分間加熱した。

(3) 術 式

中和試験に用いた7ウイルスは既報²⁾の培養法によって

RD細胞で3代以上継代、馴化したもので、それぞれ100 TCID₅₀/0.025mlを使用した。中和試験はトランスファープレートを用いた赤尾らの方法³⁾に準拠して行い、抗体価4倍以上を陽性と判定した。

2) 調査方法

前回と全く同様の方法によった。すなわち、同一年齢層の抗体保有率の経年的変動を知るために、例えば1986年の2才未満層が1987年には2～3才未満層となった時点での保有率を比較することとし、前報¹⁾で示した暫定的な基準(表1)に従って解析した。

3. 結果及び考察

1) Cox. Aウイルス型の4年間における抗体保有率の変動と侵襲規模

表1には1986年から1989年までの7ウイルス型の年令別抗体保有率と調査方法で述べた基準に従って判別した侵襲規模等を示した。

大規模侵襲と判定されたウイルスは1987年のCox. A3型の1ウイルスの1区分、中規模侵襲は同じく1987年のA5, A8型の2ウイルスの2区分であった。また、小規模侵襲は1986年のA3, A4, A6, A10, 1987年のA2, A4, A6, A10型, 1988年のA2, A3, A6型の5ウイルスの11区分で、侵襲規模を判別した21区分中、14区分が小規模以上の侵襲を示し、基準以下の侵襲は7区分であった。この結果は前回とほぼ同様な状況と言えるが(図1参照)、表2の3才未満及び7才未満のみ7ウイルス型の平均抗体保有率はいずれも前回に比べ低下の傾向を示しており、侵襲は前回より希薄であったように推測される。図1に今回の年次別侵襲規模と前回のそれを一括して示した。

今調査における中規模以上の侵襲は1987年の3ウイルスでみられた。そして、これらウイルスの翌年の侵襲は

表1 Cox. A群ウィルスの4年間における抗体保有率の変動

年次 年令	Cox. A 2				Cox. A 3				Cox. A 4				Cox. A 5			
	'86	'87	'88	'89	'86	'87	'88	'89	'86	'87	'88	'89	'86	'87	'88	'89
0.7-<2				15				⇒ 35				15				15
0.7-<2			20	— 31				⇒ 30 — 0			⇒ 50	— 25				10 — 13
0.7-<2			15	— 5 — 25			15	— 35 — 25			⇒ 40	— 65 — 50			0	⇒ 30 — 15
0.7-<2	⇒ 40	— 18	— 25	⇒ 55	⇒ 35	— 12	— 30	— 30	⇒ 35	— 41	— 50	— 50	15	— 12	— 25	— 20
2-<3	40	— 25	— 25	— 45	20	— 15	⇒ 65	— 45	20	— 30	— 50	— 65	27	— 15	— 40	— 55
3-<4	50	— 20	⇒ 65	— 75	15	— 15	⇒ 65	— 30	30	— 45	— 70	— 85	45	— 40	⇒ 75	— 60
4-<5	40	— 65	— 65	40	— 10	⇒ 70		70	— 45	— 55		65	— 35	⇒ 65		
5-<6	45	— 60			35	⇒ 87			55	— 80		65	— 80			
6-<7	54				54				69				62			
保有率	0.7-<3				0.7-<3				0.7-<3				0.7-<3			
	40	16	13	22	29	14	33	19	29	41	58	19	20	5	20	14
	0.7-<7				0.7-<7				0.7-<7				0.7-<7			
	40	33	33	41	32	23	49	28	47	46	57	49	44	29	41	30
分離数	4															
侵襲	—	小	小		小	大	小		小	小	—		—	中	—	

年次 年令	Cox. A 6				Cox. A 8				Cox. A10				保有率の変動 ⇒ 30-<50 → ≥50
	'86	'87	'88	'89	'86	'87	'88	'89	'86	'87	'88	'89	
0.7-<2				25				15				5	
0.7-<2			15	— 19				10 — 0				5 — 6	
0.7-<2			⇒ 35	— 30 — 35			5	— 20 — 25			⇒ 45	— 25 — 15	
0.7-<2	10	— 29	— 30	— 45	10	— 5	⇒ 35	— 35	15	— 41	— 15	— 30	
2-<3	13	— 35	— 15	⇒ 45	13	— 15	— 30	— 55	7	— 20	— 35	— 50	
3-<4	25	— 25	⇒ 65	— 80	30	— 10	⇒ 40	— 55	15	— 15	⇒ 60	— 75	
4-<5	45	— 35	— 55	45	— 30	⇒ 60		35	— 20	⇒ 60			
5-<6	65	— 73			25	— 53		45	— 27				
6-<7	46				54				23				
保有率	0.7-<3				0.7-<3				0.7-<3				侵襲規模基準 (大規模侵襲) → 2以上 (1) → 1 ⇒ 2以上 (2) ⇒ 4以上 (3) (中規模侵襲) → 1 ⇒ 1 (1) ⇒ 3 (2) (小規模侵襲) → 1 (1) ⇒ 1~2 (2)
	11	30	23	22	11	5	15	8	11	43	15	6	
	0.7-<7				0.7-<7				0.7-<7				
	34	34	30	42	29	19	33	32	24	28	33	31	
分離数									2				
侵襲	小	小	小		—	中	—		小	小	—		

すべて前回と同様に小規模以下を示して、同一ウィルスの2年連続による侵襲はみられなかった。前回につづく、この成績は次期侵襲ウィルス型を検討する上で有用な要素になり得ると判断する。

表2 7 ウィルス型の平均中和抗体保有率

年令層	保有率	
	1981-1985	1986-1989
0-<3	27	21
0-<7	45	36

2) 各型ウィルス型の3才未満における中和抗体保有率の変動

1986年以降の各ウィルス型の保有率と保有状況から判

別した年次別侵襲規模を前回の結果と併せて図2に示した。

1986年以降で唯一大規模侵襲と判定された1987年のCox. A 3型の侵襲直前の保有率は14%、中規模の1987年のCox. A 5型及びCox. A 8型はどちらも5%を示した。このパーセンテージは大きな侵襲の直前の保有率は35%未満と推定した前回の結果に沿うものであった。一方、大きな侵襲から免れると推定した保有率35%以上を示す年次区分の数はCox. A 2型の1986年、Cox. A 4型の1987、1988年、Cox. A10型の1987年の3ウィルスの4区分であった。その侵襲規模はすべて小規模以下を示し、前回の結果と合致した。

これは前回の調査方法がほぼ妥当であったことを意味する。

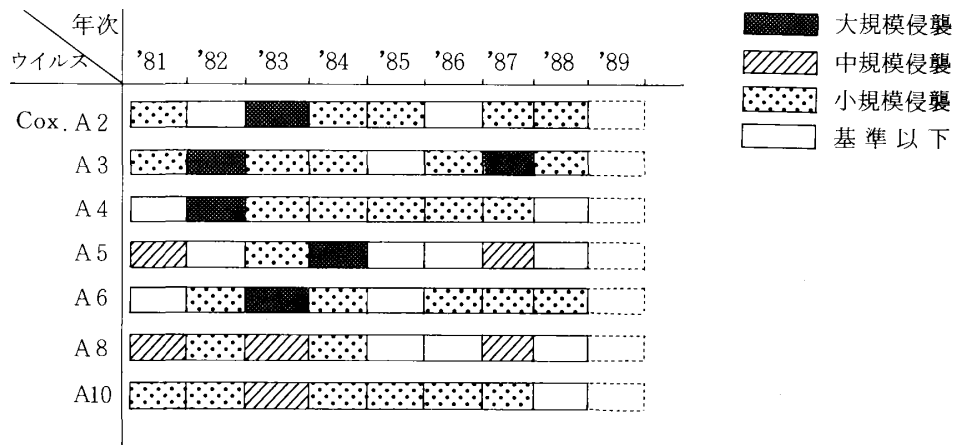


図1 年次別、ウイルス別侵襲規模

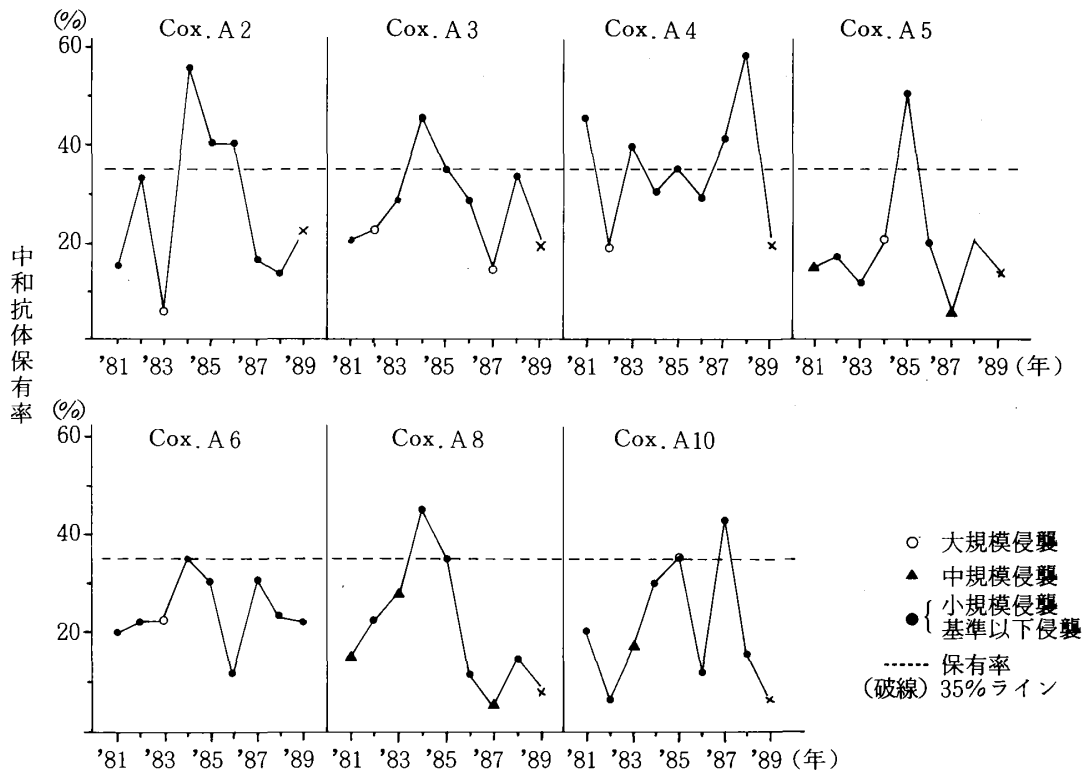


図2 3才未満層における各型ウイルスの中和抗体保有率

まとめ

前回の調査方法から得た結論がどの程度妥当であったかについて、その後の4年間の血清で追跡調査をおこなった。

その結果、下記の2点が前回の結果と完全に合致した。このことは前回の調査方法及び結論がほぼ妥当であったことを示唆している。

- 1) 3才未満の保有率が35%以上の場合、そのウイルスのシーズンにおける侵襲は小規模以下である。
- 2) 中規模以上の大きな侵襲を起したウイルスの翌年の侵襲規模は必ず小規模以下に留まる。

以上のことを考え併せるとシーズン前の7才未満の保

有率と侵襲の規模を精査することによって次期侵襲ウイルス型をかなり絞り込んで予測することが可能である。

文 献

- 1) 佐藤允武, 他: 青森市におけるCoxsackie A群ウイルスの血清疫学——次期侵襲ウイルス型の検討——臨床とウイルス, **15** (2) : 269-273, 1987
- 2) 佐藤允武: 他: 青森におけるCox. A群ウイルスの血清疫学 (第一報) ——17ウイルス型の中和抗体保有状況——青森県衛生研究所報, **22**, 18-23, 1985
- 3) 赤尾頼幸, 志賀定詞: マイクロタイターによる微量中和反応, 臨床検査**16**; 9-20, 1972

平成元年度の青森県における恙虫病の発生状況

佐藤 允武 三上 稔之

Outbreaks of Tsutsugamusi Disease in Aomori Prefecture in 1989. 4 ~ 1990. 3

Nobutake SATO and Toshiyuki MIKAMI

まえがき

全国の恙虫病の実態把握と防疫対策の資料を得ることを目的とした地研全国協議会の調査事業が予研に事務局を設置して平成元年より発足した。本事業の情報収集の範囲は保健所及び地研において収集し得る恙虫病が疑われるすべての患者を対象としたもので届出患者は無論のこと、血清学的に陰性と診断された患者をも含めたもので、裾野の広い調査である。

平成元年度に当センターで把握した本県の患者発生及び検査状況は次のとおりであった。

1. 調査方法

恙虫病は伝染病予防法に基づき届出を必要とする13疾患の中の1つであり、県に届出された場合にはその届出病院あてに、また、当センターへの血清検査依頼の場合には結果（成績）の如何を問わず依頼病院へ表1に示す調査票を送付し、調査事項を記入のうえ回収した。送付した調査票16枚の中、回収できたのは14枚でいずれも届出患者であった。

2. 調査結果

(1) 届出患者の年齢、性別、職業

年齢の分布は37才から80才で、30代後半が4名、40代後半が2名、50代3名、60代4名、80才1名であった。男女比は11：3で男性が多かった。職業別では不明3名と会社員1名を除いてはすべて農業及び林業関係の従事者であった（表2）。

表2 届出患者の年齢、性別、職業

区分	年 令					性 別		職 業		
	30代	40代	50代	60代	80以上	♂	♀	農林業	不明	会社員
人数	4	2	3	4	1	11	3	10	3	1

(2) 推定感染地域及び発生季節

図1に示すとおり、浪岡町の3名を初めとして新郷村、横浜町、七戸町、青森市がそれぞれ2名、田子町、倉石村、十和田市が各1名の発生で、下北、南部地区が東青、津軽地区より多い傾向を示した。季節的にはは4～6月4名、10～11月10名で秋の発生が多かった。

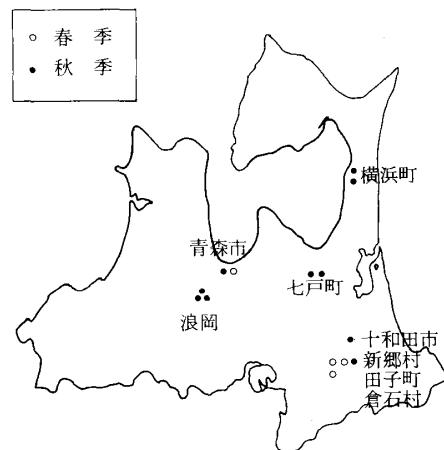


図1 推定感染地域と発生季節

(3) 推定感染場所と作業内容

表3に示すとおり山地での感染が10例、農地3例で山地が多かった。作業内容ではレクリエーションとしてのワラビ採りとキノコ狩りの2例の他は日常業務における感染であった。

表3 推定感染場所と作業内容

感染場所	作業内容	発 生 数
山 地	山 作 業	8
	行 楽	2
農 地	農 作 業	3

(4) 臨床所見

刺し口、発熱は全員にみられた（図2）。前者の所在部位は図3のとおりで背面よりも前面に、また、四肢より体部の方が多い傾向を示した。後者の最高体温は37.8℃

症 状	発 現 率	
	50	100
刺 し 口	100	100
発 熱	100	100
発 疹	84.6	100
リンパ節腫脹	50	100

図2 症状の発現率

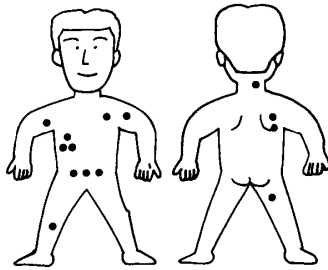


図3 刺し口の所在部位

から40.0℃の範囲にあり、38℃台以上の発熱者が最も多かった。有熱期間は2日から11日と幅がみられた。これは治療開始時期にも関連するが、平均では5～6日であった。また、発疹は13例中11例84.6%（無記入1）にみられ、うち全身に及んだ例は53.6%であった。リンパ節の腫脹は主症状4つの中では最も低く50%であった。

その他、全身の倦怠78.6%、頭痛64.3%、また、髄膜炎、嘔吐は1例の7.1%であった。

(5) 臨床検査所見

白血球数は罹患により一般に減少傾向を示すと言われるが、本調査では6例が5,000以下であった。逆に、9,200, 18,600と高い値を示したのが2例みられた（表4）。

また、必発所見と考えられているCRP上昇は無記入を除いた12例中11例に認められた。

さらに、必発とは言えないまでも上昇がよくみられるGOT、GPT、LDHはそれぞれ13例中12例、13例中10例、12例中10例に認められた。尿蛋白の出現は15例中4例であった。

(6) 血清検査状況と結果

平成元年度に当センターが依頼を受けた件数は6例で、

表4 臨床検査所見

	白 血 球 数		
	<5,000	≥5000~<8,000	≥8,000
例 数	6	6	2

検 査 項 目	数値の異常又は検出数		
	有	無	無記入
C R P	11	1	2
D I C	1	12	1
G O T	12	1	1
G P T	10	3	1
L D H	10	2	2
尿 蛋 白	5	9	0

そのうち、4例がIP（免疫ペルオキシダーゼ）法で陽性と判定された。そして、このすべてが診断病院から県へ届出された。他の届出患者のうち、秋田大学医学部微生物学教室、BML、SRLで検査がおこなわれたのが5（初回と2回目検査が別々の施設で実施された例1）で、残りの5例は臨床所見及び臨床検査所見からの診断による届出であった。当センター及び他の施設における検査結果を表5に示した。

11例中、7例からペア血清が得られたが、そのうち、5例（番5、6、7、8、10）については発病後6～10月の間に採血した初回血清から、感染早期に出現するIgM抗体を検出した。その検査法は番号5の不明以外はすべてIP法であった。本抗体不検出の2例中、7病日に採血した番号1は感染早期では一般に感度が劣ると言われるCF法を使用していること、また、番号9では3病日と採血日が余りにも早すぎたことが不検出の原因と考えられる。しかし、この2例は2回目の採血ではいずれも抗体の上昇がみられ、感染が証明された。

他、単一血清による検査では番号2、3の20倍以下を除き、番号4、11からはIgM抗体が検出され、診断が確定した。

以上のように、血清検査では各検査法の特徴を常に念頭に置いて検査を実施する必要がある。

表5 抗原別、抗体別検査結果

番号	名 前	発病月日	病 日	検 査		Gilliam		Karp		Kato	
				方 法	機 関	I g G	I g M	I g G	IgM	I g G	I g M
1	M.T	4-20	7 15	CF	BML	<8 512		<8 64		<8 128	
2	S.M	5-9	3	IP	環保セ	<20	<20	<20	<20	<20	<20
3	M.S	5-13	不明	IP	環保セ	<20	<20	<20	<20	<20	<20
4	Y.M	5-24	9	不明	BML	160	640	128	1,280	320	1,280
5	K.Y	6-10	8 18	不明	BML	10 320	10 80	20 10,240	40 2,560	40 1,280	40 1,280
6	S.M	10-7	10 14	IP	環保セ	640 5,120	1,280 5,120	2,560 20,480	2,560 20,480	640 5,120	1,280 5,120
7	H.S	10-14	8 27	IP	環保セ	20 320	40 2,560	40 640	320 5,120	40 320	160 2,560
8	M.S	10-16	8 12	IP	環保セ	320 640	40 80	640 1,280	160 640	320 640	80 320
9	T.N	11-5	3 9	IP	秋大微	<10 20	<10 80	<10 160	<10 320	<10 20	<10 80
10	T.H	11-6	6 15	IP	環保セ	40 5,120	80 5,120	320 20,480	1,280 20,480	80 1,024	320 1,024
11	S.O	11-9	10	IP	秋大微	40	40	320	1,280	40	40

表1 つつが虫病様患者調査票

秘

つつが虫病様患者調査票

地研記入欄

医療機関記入欄

主治医名 _____
 機関名 _____

届出 地研名	地研コード <input type="text"/>
再提出 の場合	検体番号 <input type="text"/>
1. 追加 採血 <input type="checkbox"/> 回目	2. 変更
	再提出 <input type="checkbox"/>

患者	氏名	性別	1. 男、2. 女	年齢	歳
	住所	都道府県	市区町村	職業	
調査事項	発病日	19 <input type="text"/> 年 <input type="text"/> 月 <input type="text"/> 日 (初診日 <input type="text"/> 年 <input type="text"/> 月 <input type="text"/> 日)			
	採血日	19 <input type="text"/> 年 <input type="text"/> 月 <input type="text"/> 日 (初回)			
臨床所見	感染推定日	19 <input type="text"/> 年 <input type="text"/> 月 <input type="text"/> 日頃			
	感染地域	市町村 付近			
	感染場所	1. 山地、2. 農地、3. 野原、4. 河川敷、5. その他()			
	作業内容	1. 山作業、2. 農作業、3. 行楽、4. その他()			
臨床所見	刺し口	1. 有 <input type="checkbox"/> 2. 無 <input type="checkbox"/>	刺し口の部位 (C印で記入)		
	部位	1. 頭、2. 顔、3. 頸、4. 胸、 5. 背、6. 腹、7. 腎、8. 陰部 9. 左手、10. 右手、11. 右足 12. 左足			
	状態	1. 水疱、2. 潰瘍、3. 痂皮			
	発熱	1. 有 <input type="checkbox"/> 2. 無 <input type="checkbox"/>	期間 <input type="text"/> 日間 (<input type="text"/> 月 <input type="text"/> 日 ~ <input type="text"/> 月 <input type="text"/> 日)		
	発疹	1. 有 <input type="checkbox"/> 2. 無 <input type="checkbox"/>	部位 1. 全身、2. 顔、3. 背、4. 腹、5. 右手、6. 左手、 7. 右足、8. 左足、9. その他()		
	リンパ節腫脹	1. 有 <input type="checkbox"/> 2. 無 <input type="checkbox"/>	部位 1. 右顎下、2. 右腋下、3. 右鼠径 4. 左顎下、5. 左腋下、6. 左鼠径		
臨床検査所見	その他	1. 全身倦怠、2. 頭痛、3. 髄膜炎、4. 嘔吐、5. 他()			
	血液所見	白血球数 <input type="text"/> , <input type="text"/> 00	AST(GOT)上昇	1. 有、2. 無	
		CRP上昇	ALT(GPT)上昇	1. 有、2. 無	
		DIC	L D H 上昇	1. 有、2. 無	
処置	尿検査	蛋白	円柱	1. 有、2. 無	
	その他	1. ()			
連絡事項	抗生物質投与	1. TC 2. その他()			
連絡事項	1.				

1	<input type="checkbox"/>	2	<input type="checkbox"/>
3	<input type="checkbox"/>		
4	<input type="checkbox"/>	年	<input type="checkbox"/>
5	<input type="checkbox"/>	年	<input type="checkbox"/>
6	<input type="checkbox"/>	年	<input type="checkbox"/>
7	<input type="checkbox"/>	年	<input type="checkbox"/>
8	<input type="checkbox"/>		
9	<input type="checkbox"/>		
10	<input type="checkbox"/>		
11	<input type="checkbox"/>		
12	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
13	<input type="checkbox"/>		
14	<input type="checkbox"/>		
15	<input type="checkbox"/>	日間	
16	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	°C
17	<input type="checkbox"/>		
18	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
19	<input type="checkbox"/>		
20	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
21	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
22	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	23 <input type="checkbox"/>
24	<input type="checkbox"/>		25 <input type="checkbox"/>
26	<input type="checkbox"/>		27 <input type="checkbox"/>
28	<input type="checkbox"/>		29 <input type="checkbox"/>
30	<input type="checkbox"/>		
31	<input type="checkbox"/>		
32	<input type="checkbox"/>		

記入法：医療機関は太枠線内を記入して下さい。該当番号、または語句に○印して下さい。

血清検査成績

実施機関名 ()

検査法	1. IF		2. IP		3. CF			4. Weil-Felix			
抗原	Kato	Karp	Gilliam ()	Kato	Karp	Gilliam ()	OXK	OX2	OX19		
抗体価	初回	IgG									
		IgM									
	<input type="checkbox"/> 回	IgG									
		IgM									
判定	1. 血清学的につつが虫病と診断されました。						結果				
	2. 抗体 (IgM、IgG) 未上昇と思われるので()日後に再採血して下さい。							検査法		判定	
	3. 過去の感染による残存抗体と思われます。						初回	33	<input type="checkbox"/>	34	<input type="checkbox"/>
	4. つつが虫病ではないと思われます。						<input type="checkbox"/> 回	35	<input type="checkbox"/>	36	<input type="checkbox"/>
連絡事項	1.										

本調査票は地研(原本)および予研(写し)に保管します(地方衛生研究所全国協議会)

1989年青森県三沢市で流行したCoxsackie B5型 ウィルスによる無菌性髄膜炎と青森市における侵襲状況

三上 稔之 佐藤 允武

An Epidemic of Aseptic Meningitis by Coxsackie B5 Virus Type in Misawa City (1989) and Invasion to Aomori City

Toshiyuki MIKAMI and Nobutake SATO

1. はじめに

1989年6月から11月にかけて三沢市で無菌性髄膜炎が流行し、病原検索の結果、本症はCoxsackie B5型(以下CB-5と略)ウィルスの感染によるものであった。

本稿ではウィルス分離および血清学的検査成績に加え青森市における血清疫学について報告する。

青森市の被検血清は年令0~6才までを1才刻み、7~10才までを2才刻みで区分し、1988年の160例(4, 5月採取), 1989年は157(4, 5月採取), および160例(10月採取)の中和抗体価を測定した。

抗原にはCB-5標準株を用い、測定はマイクロプレート法により行った。

2. 材料と方法

1) 検査材料

7月に発症した8例の髄液, 糞便, ペア血清を検査の対象とした。

2) ウィルス分離および同定

ウィルスの分離にRD, GMK, Hep#2培養細胞を用いた。

分離株の同定にはシュミットプール血清とシングル抗血清を用いた。

3) 疫学調査に使用した被検血清

3. 結果および考察

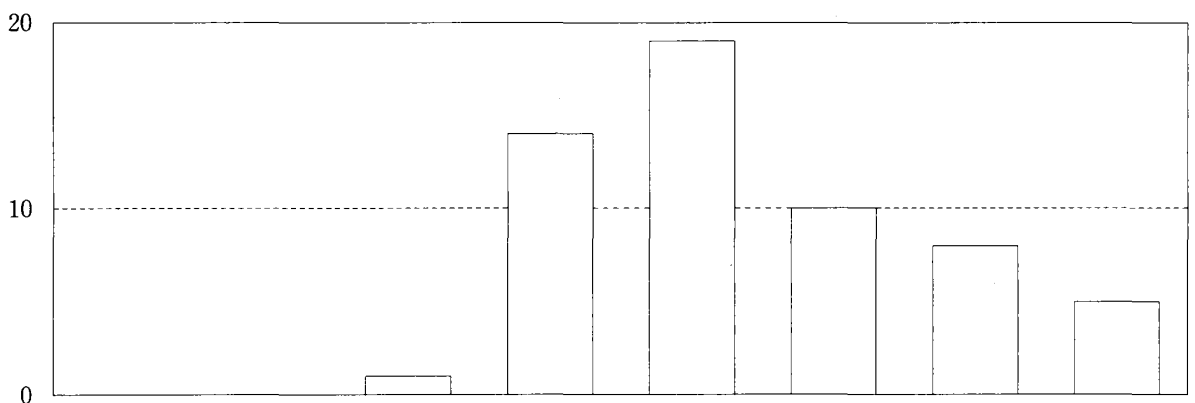
1) 発生状況

三沢市における無菌性髄膜炎患者の発生は図1に示すように、6月の2名を初発とし、以降7月14名, 8月19名, 9月10名, 10月8名, 11月5名で8月をピークとした状況であった。

11月現在の患者総数は58名を数えた。

年令的には4・5才層が最も多く、男女比では、35対23で男子が幾分多い傾向を示した。

2) ウィルス分離成績



月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月
人数	0	0	2	14	19	10	8	5

図1 無菌性髄膜炎患者発生状況

使用細胞3種のうちウィルスはHep#2とGMK細胞で分離した。

同定および中和抗体価の測定には感受性が良好であったHep#2細胞を用いた。結果は表1に示すように8例中3例から4株のウィルスを分離し、すべてCB-5であっ

た。

4株の内訳はNo.89039(以下039と略)の髄液および糞便から各1株、No.89037(以下037と略)およびNo.89041(以下041と略)の糞便から各1株である。

表1 無菌性髄膜炎患者のウィルスおよび血清学的検査成績

名前 (Code No.)	年齢	発病年月日	検体採取 月 日	*1 検体	ウィルス 分離	*2 中和抗体価			
						急性期	病日	回復期	病日
Y.K (89036)	4	7-2-'89	7/3	S F F C	(-) (-)	16倍 128倍	2日	16倍 128倍	19日
M.S (89037)	5	7-2-'89	7/6	S F F C	(-) Cox. B-5	32倍 64倍	5日	128倍 ≥512倍	19日
Y.M (89038)	1	7-4-'89	7/5	S F F C	(-) (-)	32倍 64倍	2日	64倍 ≥512倍	14日
K.K (89039)	0	7-7-'89	7/8	S F F C	Cox. B-5 Cox. B-5	<4倍 <4倍	2日	256倍 ≥512倍	14日
K.S (89040)	3	7-3-'89	7/4	S F F C	(-) (-)	128倍 ≥512倍	2日	≥512倍 ≥512倍	16日
T.T (89041)	6	7-2-'89	7/7	S F F C	(-) Cox. B-5	32倍 128倍	5日	32倍 128倍	18日
T.Y (89042)	2	7-1-'89	7/6	S F F C	(-) (-)	<4倍 <4倍	6日	<4倍 <4倍	18日
K.T (89043)	4	6-28-'89	7/5	S F F C	(-) (-)	64倍 256倍	8日	64倍 256倍	22日

*1 S F : 髄液
F C : 糞便

*2 上段 Cox. B-5 標準株(Faulkner)
下段 Code No.89039 S F 分離株

3) 血清学的成績

患者ペア血清の中和抗体価は表1に示すように039髄液由来の分離代表株と標準株(Faulkner)の2株を用いて測定した。

抗体価が4倍またはそれ以上の有意上昇を示したのは、標準株では037, 039, No.89040(以下040と略)の3例、分離代表株では037, No.89038(以下038と略)039の3例、そのうち、040が標準株に038が分離代表株にだけ有意差を示した。有意上昇の4症例のうちウィルスが分離されたのは037, 039の2例、他の2例は分離陰性であった。一方、041はウィルス分離が陽性にもかかわらず抗体価に有意差が認められなかった。

総体的には042の1例を除いて、いずれも標準株より分離代表株が2倍から8倍程度高い反応を示しており、ウィルスが分離されなかった患者でもCB-5の感染による発症であると推定することができる。

4) CB-5標準株と分離代表株の交差反応

モルモット免疫血清を用いた標準株と分離代表株の交差中和抗体価を表2に示した。標準株のホモタイターが512倍のとき、分離代表株は128倍、また、分離代表株の

ホモタイターが2048倍に対し標準株は512倍と交差し、患者ペア血清の反応性からも推測されるように若干の抗原の相違がみられた。

表2 分離代表株とCox. B-5標準株の交差中和反応

抗原	中和抗体価	
	抗Faulkner	抗89039
Faulkner	<u>512</u>	512
89039	128	<u>2048</u>

5) 青森市におけるCB-5の中和抗体保有状況

1989年三沢市で流行したCB-5は、同年4, 5月に青森市のカゼ様疾患からも分離されており、同市の侵襲状況を知るために抗体の保有調査を実施した。

a) 中和抗体保有率の推移

結果は表3に示したとおり4倍スクリーニングでは1988

表3 Cox. B-5 ウィルスの中和抗体保有率の推移

(青森市)

保有率	血清採取年月		
	1988 (4, 5月)	1989 (4, 5月)	1989 (10月)
4倍以上	22.5 (36/160)*	33.8 (53/157)	37.5 (60/160)
64倍以上	5.6 (9/160)	14.0 (22/157)	21.3 (34/160)

*(陽性数/検体数)

年4・5月の保有率22.5%, 1989年4・5月33.8%, 1989年10月37.5%と上昇し, また64倍スクリーニングでも各々5.6%, 14%, 21.3%と4倍スクリーニング同様に上昇傾向がみられた。

b) 年齢層からみた中和抗体保有状況

4倍, 64倍スクリーニングによる年齢層別の抗体保有の動向を図2に示した。

同一年令の保有率の変動を知るために7才以上を除いて1988年の保有率と1989年のそれぞれ1才上の年齢の保有率と対比して示した。図の年齢は1988年で表示した。

1988年の血清の1才から3才の抗体保有率は4倍, 64倍スクリーニングともに非常に低く, 1988年以前の3年間にはほとんど侵襲はなかったものと推察される。それが, 翌1989年4・5月の血清では4倍スクリーニングの1才, 2才が約30%上昇, さらに, 1989年10月の血清でも2才を中心として約25%程度の上昇がみられた。また, この6才前後でも上昇の程度は全般に低いものと同じ傾向を示した。この保有率のパターンは64倍スクリーニングにおいても同様であった。以上の成績はウィルスが分離された1989年ばかりではなく, その前年の1988年から,

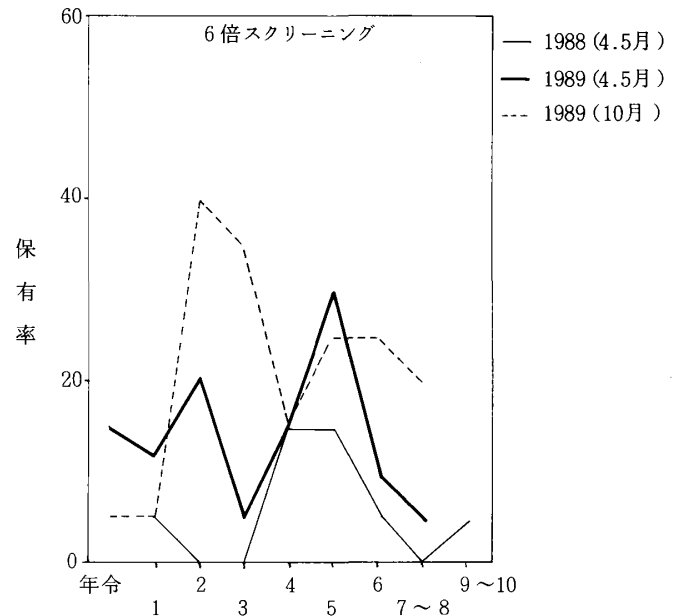
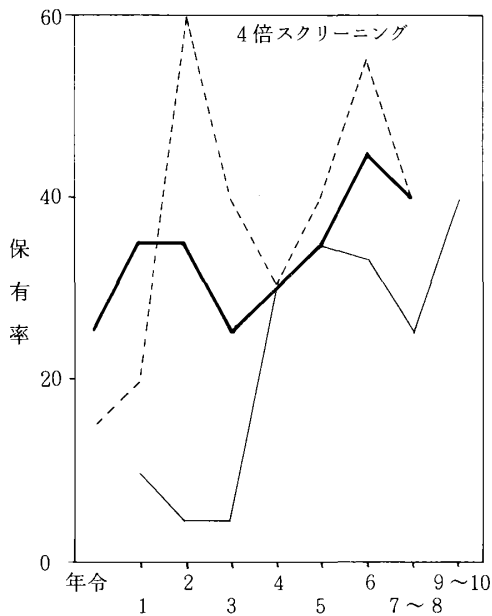


図2 Cox. B-5 の中和抗体保有状況 (青森市)

2~3才及び5~6才を主な感染の対象として2年連続で侵襲していたことを示唆するものである。

しかも, その規模は比較的大きかったと推測される。

本ウィルスは無菌性髄膜炎や夏カゼ等の病原として知られ, 過去には図3に示すように何度か流行も引き起こしている。全国微生物検出情報及び東北・新潟・北海道ブロックのエンテロウィルス情報によると, 1989年の分離報告例は本県の他, 関東, 中国, 東北地方及び北海道等の全国20余りの都道府県にも及んでいる。そして, 分離のウィルス数も200余株に達していることから考えると1989年の侵襲はかなり大きな規模であったと推察される。

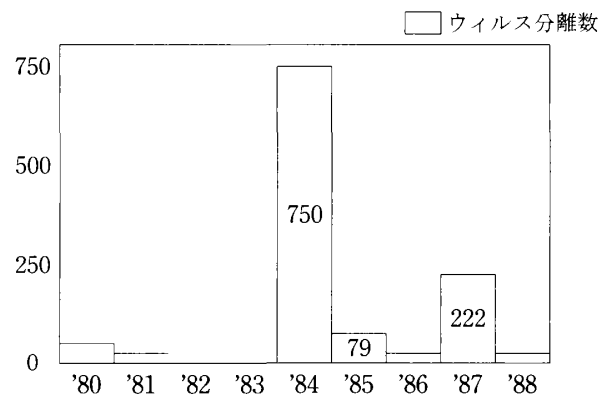


図3 Cox. B-5 年別分離状況(全国) 微生物検出情報転載

ま と め

1989年6月から11月にかけて三沢市で流行した無菌性髄膜炎をウイルス、血清学的に調査した結果、次の成績を得た。

- 1) 本流行はCB-5 ウイルスの感染によるものと推察した。
- 2) 中和交差試験の結果、流行株は標準株とは若干抗原性が異なっていた。
- 3) 青森市における抗体の保有調査により、三沢市以外での本ウイルスの侵襲を確認した。

稿を終えるにあたり、本調査に御協力いただいた三沢市立三沢病院ならびに三沢保健所の方々に、厚く謝意を表します。

文 献

- 1) 国立予防衛生研究所学友会編ウイルス実験学各論，改訂2版，丸善，東京，1982，P127-151
- 2) 病原微生物検出情報，第9巻第8号（1988）

陸奥湾におけるムラサキイガイを用いた環境化学物質調査

高橋 政教 村上 淳子 小林 英一

A Monitoring for Environmental Pollutants in Mussels at Mutsu Bay

Masanori TAKAHASHI, Atsuko MURAKAMI
and Eiichi KOBAYASHI

はじめに

ムラサキイガイ、カキ、アサリなどの二枚貝は環境汚染物質のモニタリングの指標性があると言われている。特にムラサキイガイは世界各地に生息していることから、指標生物として最も有用とされている¹⁾。すでにヨーロッパ海域におけるDDT、PCBの調査²⁾、三陸海岸における重金属調査³⁾などはいずれもムラサキイガイが用いられている。

今回我々は陸奥湾に広く生息しているムラサキイガイを用いて、2、3の環境汚染物質の残留調査を行ったので、その結果について報告する。

調査方法

1. 試料

陸奥湾海域の野内、奥内2地点より採取した3~10cmのムラサキイガイ (*Mytilus edulis*) 20~30個をむき身にして粉碎し、試料とした。なお、野内地点は水深20m前後の海域に養殖している。一方、奥内地点は水深20m前後の海域のホタテ養殖籠、ロープに付着しているのを採取し試料とした。

2. 調査地点

図1に調査地点を示した。

3. 調査期間

平成元年4月~平成2年1月

4. 調査項目

1) 有機塩素系農薬

BHC (α , β , γ , δ -BHC), DDT (op'-DDT, pp'-DDT, op'-DDE, pp'-DDE, op'-DDD, pp'-DDD), ディルドリン, アルドリン, エンドリン。

2) PCB

3) 除草剤

CNP, クロメトキシニル, ベンチオカーブ, モリネート。

4) 有機スズ化合物

ビストリブチルスズ化合物 (以下TBTOと略)

5) 重金属

Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn, As, T-Hg

5. 測定方法

1) 有機塩素系農薬及び除草剤

有機塩素系農薬及び除草剤は石川⁴⁾らおよび佐藤⁵⁾らの方法に準じて抽出し、硝酸フロリジルカラムを用いて鈴木⁶⁾らの方法で分離、定量した。BHC, DDT, ディルドリン, アルドリン, エンドリン, CNP, クロメトキシニルはECD-GC, ベンチオカーブ, モリネートはFPD-GCを用いて測定した。

2) PCB

厚生省環境衛生局PCB研究班「分析方法に関する研究」に準拠した。すなわち検体をアルカリ分解し、ヘキ

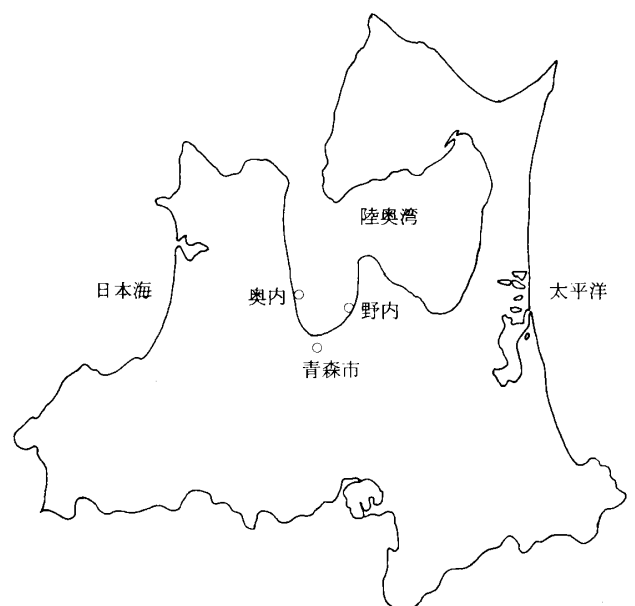


図1 ムラサキイガイの調査地点

サン抽出, カラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ後, ECD-GCを用いて測定した。

吸光法で測定した。

3) TBTO

佐藤⁷⁾らの方法に準じた, TBT化合物を塩酸酸性下でTBTCとし, 塩酸処理シリカゲルで精製し, ECD-GC定量した。

4) 重金属

硝酸, 過塩素酸による湿式灰化し, MIBK抽出後原子

調査結果

表1にムラサキイガイ中の残留有機塩素系農薬を示した。DDTは野内地点の4, 6月, 奥内地点の4月に採取した検体から0.001 µg/gと微量認められた。これらはいずれもpp'-DDTであった。一方, BHC, ディルドリン, アルドリン, エンドリンはすべて不検出であった。

表1 ムラサキイガイ中の有機塩素系農薬

採取地	農薬	µg/g (湿重量)									
		採取月 (平成元年4月~平成2年1月)									
		4	5	6	7	8	9	10	1		
野内	B H C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	D D T	0.001	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ディルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	アルドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	エンドリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
奥内	B H C	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	ND
	D D T	0.001	—	—	—	—	—	—	—	—	ND
	ディルドリン	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	ND
	アルドリン	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	ND
	エンドリン	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	ND

ND: <0.001 —: 採取出来なかった

表2にPCB含有量を示した。PCBはすべての検体において不検出であった。

表2 ムラサキイガイ中のPCB含有量

採取地	µg/g (湿重量)								
	採取月 (平成元年4月~平成2年1月)								
	4	5	6	7	8	9	10	1	
野内	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
奥内	ND	—	—	—	—	—	—	—	ND

ND: <0.001 —: 採取出来なかった

表3に除草剤含有量を示した。CNPは野内地点の5月に採取した検体から0.006 µg/g認められた。一方, 他の

クロメトキシニル, ベンチオカーブ, モリネートはすべての検体において不検出であった。

表3 ムラサキイガイ中の除草剤含有量

採取地	農薬	µg/g (湿重量)									
		採取月 (平成元年4月~平成2年1月)									
		4	5	6	7	8	9	10	1		
野内	C N P	ND	0.006	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	クロメトキシニル	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ベンチオカーブ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	モリネート	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
奥内	C N P	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	ND
	クロメトキシニル	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	ND
	ベンチオカーブ	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	ND
	モリネート	ND	—	—	—	—	—	—	—	—	ND

ND: CNP, クロメトキシニル<0.001 モリネート, ベンチオカーブ<0.01

—: 採取出来なかった

表4にTBTO含有量を示した。TBTOは野内、奥内両地点すべての検体から検出された。野内地点の平均値の0.12 µg/g, 奥内地点での平均値は0.11 µg/gであった。

一方、季節による変化、地域による差は特に認められなかった。

表4 ムラサキイガイ中のビストリブチルスズオキシド含有量

採取地	採取月(平成元年4月~平成2年1月)								平均値
	4	5	6	7	8	9	10	1	
野内	0.12	0.13	0.12	0.10	0.09	0.12	0.10	0.15	0.12
奥内	0.12	—	—	—	—	—	—	0.10	0.11

ND: <0.01 —: 採取出来なかった

表5に重金属含有量を示した。Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn, As, T-Hgはすべての検体から検出された。しかし、

産業廃水その他による重金属汚染は認められなかった。

表5 ムラサキイガイ中の重金属含有量

採取地	重金属	採取月(平成元年4月~平成2年1月)								平均値
		4	5	6	7	8	9	10	1	
野内	Cd	0.52	0.33	0.40	0.30	0.43	0.37	0.35	0.29	0.37
	Pb	0.08	0.20	0.29	0.04	0.14	0.11	0.26	0.07	0.15
	Cu	1.06	1.02	0.81	0.72	0.71	0.53	0.50	1.07	1.16
	Fe	35.8	29.6	27.3	15.6	19.0	13.8	14.4	27.6	22.9
	Mn	1.47	0.89	1.51	0.98	0.87	0.78	0.99	1.76	1.16
	Zn	22.8	23.5	19.3	15.5	19.4	21.1	21.7	26.3	21.2
	As	1.74	0.64	0.30	0.53	0.33	0.55	0.49	0.61	0.64
	T-Hg	0.014	0.016	0.014	0.011	0.006	0.006	0.009	0.019	0.012
奥内	Cd	0.19	—	—	—	—	—	—	0.25	0.22
	Pb	0.15	—	—	—	—	—	—	0.16	0.16
	Cu	0.55	—	—	—	—	—	—	0.65	0.59
	Fe	28.3	—	—	—	—	—	—	24.0	26.2
	Mn	0.95	—	—	—	—	—	—	1.06	1.01
	Zn	17.8	—	—	—	—	—	—	23.6	20.7
	As	0.43	—	—	—	—	—	—	0.86	0.65
	T-Hg	0.008	—	—	—	—	—	—	0.009	0.009

Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn, As: <0.01 T-Hg: <0.001 —: 採取出来なかった

考 察

1. 有機塩素系農薬について

BHC, DDTは1971年に使用禁止されているが、現在でも分解されず環境に残存している。加藤⁸⁾らは東京湾のムラサキガイ中のBHC平均値は0.002 µg/g, DDTは0.002 µg/gと報告しており、これが東京湾沿岸に生息しているムラサキガイのバックグランド値としている。一方、ディルドリン, エンドリン, アルドリンは不検出であるとのべている。他方、東京都は1978年以来東京湾の環境汚染モニタリング調査を実施しており、スズキ, ウミネコを用いて化学物質濃度の経年変化を報告⁹⁾している。それによるとBHC, DDT, ディルドリンによる汚染は減少傾向が見られるが、依然としてスズキ, ウミネコに検出されている。

本調査ではDDTが数例に微量認められたが、他の有機塩素系農薬はすべて不検出であり、陸奥湾においては有機塩素系農薬による影響は無いものと考えられる。

2. PCBについて

PCBは昭和49年6月に第一種特定化学物質に指定され、その使用は全面的に禁止されている。しかし未だに分解されずに環境中に残留している。東京湾においてはハゼではND~0.33 µg/g¹⁰⁾, スズキ0.12~0.27 µg/g, ウミネコ1.8~3.6 µg/gと報告され⁹⁾, 依然として高濃度に残留している。

本調査においてはPCBは検出されず、陸奥湾において

はPCBによる汚染は認められなかった。

3. 除草剤について

除草剤, 特に水田に用いられる除草剤は, 5~6月に散布期間が集中するため, 一時的に河川に流出し, 一時基底質, 魚介類に残留することはすでに多くの報告^{11)~14)}がなされている。特にCNPは魚介類への蓄積性が最も高いといわれて, 八郎潟のシジミの半減期は16日であったと報告¹⁵⁾されている。山岸¹⁶⁾らは東京湾のアサリの生物学的半減期は33.8±8.4日であり, 貝類のCNP排泄速度は比較的遅いとのべている。一方, CNPは底質では還元代謝物であるアミノ体となって土壌成分と結合し, 長期間残留するといわれ, そのCNPアミノ体の分解生成物に変異原性があるといわれ¹⁷⁾懸念されている。

本調査ではCNPが野内地点の5月に採取した検体に0.006 µg/g認められた。しかしそれ以外の検体はすべて不検出であった。一方他のクロメトキシニル, ベンチオカーブ, モリネートは不検出であった。加藤⁸⁾らは東京湾産ムラサキガイ中のCNPは4~5月でtr~0.20 µg/g, モリネートは6~7月で0.01~0.04 µg/gベンチオカーブは8~9月でtr~0.01 µg/gの範囲で検出され, 検出時期は水田に散布された時期と一致すると報告されている。除草剤の残留量は種々の要因によって決定されるが, 一番の要因は使用量である。表6に本県において主に使用されている水田除草剤の使用状況を示した。

表6 青森県における水田除草剤使用状況*

			(t)		
除 草 剤			昭和62年度	昭和63年度	平成元年度
初 期 除 草 剤	C	N P	96.5	86.6	88.3
	ダ イ ム ロ ン		30.1	27.9	25.9
	プ ロ テ ラ ク ロ ール		26.3	23.7	17.0
	ブ タ ク ロ ール		14.3	15.8	9.9
	ク ロ メ ト キ シ ニ ル		6.7	5.4	3.4
中 期 除 草 剤	ベ ン チ オ カ ー ブ		53.8	60.9	71.8
	モ リ ネ ー ト		73.4	61.9	49.5
	シ メ ト リ ン		21.7	17.2	13.8

*青森県農林部農業指導課資料

CNPが検出されたのは使用量が多いのと濃縮係数が高いためと考えられ, クロメトキシニル不検出なのは使用量が少ないためと思われる。一方, 使用量の多いベンチオカーブ, モリネートが検出されなかったのは濃縮係数が低いためと考えられる。Watanabe¹⁸⁾らは濃縮係数はCNP2750, クロメトキシニル500, ベンチオカーブ150, モリネート10であると報告している。また, 陸奥沿岸に水田地帯が少ないことも不検出の要因の一つであると思われる。ただ, CNPの使用量は全国的に年々減少してお

り, 本県においても昭和59年度の使用量は117.6tであった¹⁹⁾が, 平成元年度には88.3tとなっている。従って, CNPによる汚染は今後減少するものと考えられる。

4. 有機スズ化合物について

有機スズ化合物は防汚剤として船底塗料や漁網等に広く用いられている, しかし最近になって有機スズ化合物のTBTOが養殖魚への移向及び蓄積が問題になっており, 汚染は養殖魚のみならず天然魚にも広がっているといわれている。

厚生省は昭和60年にTBTOの1日許容摂取量(ADI)を暫定的に1.6 µg/kg/日と定めた。また、全国漁業協同組合及び全国かん水養魚組合も昭和62年に自主的に使用禁止措置をとったが、船底塗料については低減化が指導されているだけである。

本調査では野内、奥内両地点のすべての検体からTBTOが検出された。野内地点の平均値0.12 µg/g、奥内地点の平均値0.11 µg/gであった。一方、東京湾におけるムラサキイガイ²⁰⁾は0.09~0.22 µg/g、スズキ⁹⁾では0.22~0.40 µg/gと報告されている。東京都では東京湾におけるTBTO汚染の主な原因は船底塗料に由来していると推定している。陸奥湾では東京湾に比較して低レベルであるが、TBTOに汚染が認められた。この原因はかつてホタテ養殖の際魚網防汚剤として使用されたためと推測される。ただしこの程度含有量ではADIから推察すると、人体に対する影響は考えられない。ただ、TBTOは自然界では極めて分解されにくい物質であり、また生物濃縮が高いことから今後とも環境調査を継続する必要がある。

5. 重金属について

佐藤³⁾らはイガイ中の重金属(Cu, Zn, Cd, Pb, Fe)を測定したところ、得られた値はこの地域の重金属汚染の実態をよく反映しているとし、全国の沿岸に生息するムラサキイガイの重金属を分析すれば、重金属の汚染源と汚染実態の解明に役立つと報告している。また、千葉県²⁰⁾も東京湾のムラサキイガイ中の重金属について調査している。それらの成績と本調査結果とを比較検討したところ、陸奥湾においては産業廃水その他による重金属汚染は認められなかった。

今後は調査地点、調査項目を増やしてさらに検討したい。

ま と め

陸奥湾に生息しているムラサキイガイを用いて、有機塩素系農薬、PCB、除草剤、TBTO、重金属等の環境汚染物質調査を行なった。さらに最も汚染が進行しているといわれている東京湾の実態と比較検討したところ、陸奥湾においては低レベルのTBTOの汚染が認められた。しかしそれ以外の物質は微量又は不検出であり、現時点では陸奥湾は良好な環境を保っているものと考えられる。

文 献

- 1) 山根登編：生物濃縮—環境科学特論—，産業図書，東京，1978
- 2) March and M., 他：Levels of PCBs and DDTs in Mussels from the N. W. Mediterranean, Marine Pollution Bulletin, 65~69, 1976
- 3) 佐藤良裕，他：イガイによる沿岸海域の重金属汚

染の標値，用水と廃水，20，325-334，1978

- 4) 石川潔，他：魚介類中のジフェニールエーテル系除草剤の分析法，食衛誌，22，56-59，1981
- 5) 佐藤信俊，他：魚介類からのMolinate, Benthicarb及びButachlorの検出及び定量法の検討，食衛誌 23, 456-461, 1981
- 6) Suzuki, T., 他：Determination of Chlorinated Pesticides Residues in Foods. III. Simultaneous Analysis Chlorinated Pesticide and phthalate Ester Residues by Using AgNO₃⁻ Coated Floussil Colum Chromatography for Cleanup of Various Samples, J. Assoc. off. And. Chem, 62, 689-694, 1979
- 7) 佐藤真貴子他：ガスクロマトグラフィーによる魚介類中のトリブチルスズ化合物の分析法，宮城県保環センター所報，7，84-87，1989
- 8) 加藤嘉久，他：東京湾産ムラサキイガイ中の残留農薬，千葉県衛研報告，9，47-53，1985
- 9) 大久保智子，他：東京湾の環境汚染モニタリング(第8報)，東京都衛研年報，41，220~222，1990
- 10) 吉岡 康，他：房総半島沿岸におけるハゼを用いた環境化学物質調査，千葉県衛研報告，9，43-46，1995
- 11) 佐藤信俊，他：シジミからのCNP, ChloromethoxynilおよびTCNPの同定，食衛誌，22(1)，50-55，1981
- 12) 大崎清彦他：環境における農薬に関する研究(第一報)—有明海産魚介類，海水，底質への除草剤NIP, CNP, クロメトキシニルの残留—，全国公害誌，8(2)，24-34，1983
- 13) 鈴木滋，他：水田除草剤の魚介類の残留，宮城県保環センター，1，53-54，1983
- 14) 伏脇裕一，他：除草剤CNPによる環境汚染，用水と廃水，27(5)，13-19，1985
- 15) 高井透，他：貝類中ジフェニール系除草剤，第42回日本公衆衛生学会総会公演集，6，614，1983
- 16) 山岸達典，他：1，3，5-Trichloro-2-(4-Nitrophenoxy) Benzene (CNP) の東京湾産アサリ，底質，海水中での残留濃度の推移，東京都衛研所報，30(1)，123-132，1977
- 17) 渡辺美智江，他：第10回環境汚染物質とトキシコロジー講演要旨集，29，1983
- 18) Watanabe, S., 他：Investigation on the Comtamination of Freshwater Fish with Herbicides (CNP, Chlorothoxynil, Benthicarb and Molinate), J. Pesticide, Sci, 8, 47-53, 1983
- 19) 高橋政教，他：青森県における水道水中の有機ハロゲン化合物について(第三報)，青森県衛研報，23，14-21，1986
- 20) 千葉県衛研年報，63，1988

健康茶に含まれる無機成分および残留農薬について

秋山由美子 小林 英一

Content of Minerals and Pesticide Residues in "Health tea"

Yumiko AKIYAMA, Eiichi KOBAYASHI

はじめに

近年、わが国の食生活は高度化し、消費者もカロリー志向型から健康志向へと変化してきている。そして、様々な形態のいわゆる健康食品が数多く市販されるようになった。これらは、一般に食品と言われるものの概念とは異なったものが多く、健康に対する薬理的な効果を期待させ購入させる場合が多い。

このため過剰摂取の危険性があり、保健衛生上の問題が懸念される。

一方、最近、生体内での微量無機成分の生理作用が数多く研究されており、これらに高い関心が集まっている。

当所では、昭和62年度より、クロレラ、小麦はい芽油、ビタミンE含有植物油、EPA含有精製魚油加工食品等健康食品の衛生学的調査を実施してきたが^{1,2)}、今回は健康食品として広く愛用されている健康茶について、無機成分と残留農薬含有量および茶葉からの無機成分、残留農薬溶出量について調査したのでその結果を報告する。

調査方法

1. 試料

青森市内の薬局、薬店で販売されている健康茶12種を購入し試料とした。ハトムギ、ハブ、クコ、あまちゃづる等を原料としているものが多く、表-1に各々の原材料を示した。

2. 分析項目

・無機成分

ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、鉄、銅、カドミウム、鉛、総水銀、マンガン、亜鉛

・残留農薬

有機塩素系農薬

α -、 β -、 γ -、 δ -BHC, pp'-DDT, pp'-DDE, pp'-DDD', ディルドリン, エンドリン

・有機リン系農薬

ダイアジノン, パラチオン, マラチオン, EPN

表1 健康茶の原材料

No.	健康茶の原材料	No.	健康茶の原材料
1	プアール茶, あまちゃづる, 月見草, 根昆布, ハトムギ, ハブ茶, カキ, キダチアロエ, 食物セイン, 大豆	2	キダチアロエ, シイタケ, 昆布
3	発芽ハトムギ, 発芽, ハブ茶, クコ, クマ笹	4	ハトムギ, ハブ茶, カキ, ウーロン
5	金針茶, クコ, コンフリー, ハトムギ, クマ笹, カキ, ハブ茶, 玄米茶	6	大豆, アズキ, 黒豆, ハブ茶, くるごま, ソバ, アルファルファ, 発芽大麦, 根昆布
7	ウーロン茶, 大豆, アズキ, 月見草, 高麗人參, ハブ茶, カキ, プアール茶, ハトムギ, 根昆布, キダチアロエファイバー, あまちゃづる	8	ハトムギ, ハブ茶, 根昆布, そば, 大豆, カキ, ヒジキ, シイタケ, プアール, 松, クマ笹, イチジク
9	ハブ茶, ハトムギ, ムギ茶, ウーロン茶, 緑茶, 玄米, カキ, 月見草, 根昆布, あまちゃづる, クマ笹, 高麗人參, ダイエタリーファイバー	10	玄米, ハトムギ, 食物セイン (ポリデキストロース), 緑茶, ハブ茶
11	ハトムギ, ウーロン茶, ハブ (エビスグサ), エゾウコギ, クコ, 麦芽, アルファルファ, 昆布	12	ウーロン茶, プアール茶, 根昆布, シイタケ, 大豆, アズキ, 高麗人參, ハトムギ, ハブ茶, カキ, ミカンの皮, クマ笹, クコ, あまちゃづる, 茶

3. 分析方法

(1) 無機成分

衛生試験法注解³⁾に準じて、茶葉を硝酸・過塩素酸で湿式灰化後、銅、鉛、カドミウム、亜鉛はDDTC-MIBK抽出、フレイム原子吸光法、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、鉄、マンガンは直接あるいは希

釈してフレイム原子吸光法、総水銀は硫硝酸還流法で分解後、還元気化フレイムレス原子吸光法により測定を行った。また、茶葉の溶出液については各々の健康茶に添付されている説明書にしたがって溶出した液について直接法原子吸光法で測定した。なお、溶出条件を表-2に示した。

表2 溶出液中の試料量、溶出条件及び原産国

No.	試料量	溶出条件	原産国	No.	試料量	溶出条件	原産国
1	15g	沸騰水中で3~5分煮出	日本	7	15g	沸騰水中で4分以上煮出	中国, 日本, 米国
2	6g	冷水中で1時間	日本	8	12g	沸騰水中で4分以上煮出	中国, 日本
3	6g	沸騰水中で3~5分煮出	中国, 日本	9	5g	沸騰水中で4分以上煮出	中国, 日本, 米国
4	10g	沸騰水中で2分煮出	日本	10	10g	沸騰水中で5~10分煮出	中国, 日本, 米国
5	10g	沸騰水中で2~3分煮出	日本	11	8g	沸騰水中で2~3分煮出	日本
6	6g	沸騰水中で3~5分煮出	中国, 日本	12	15g	沸騰水中で4分以上煮出	中国, 日本

(2) 残留農薬

茶葉、溶出液ともにベンゼン・アセトン混液で抽出後、有機塩素系農薬はフロリジルカラムによりクリーンアップし、ECD-GCへ、有機リン系農薬はセライト、活性炭カラムによりクリーンアップしFPD-GCにより測定を行った⁴⁾。

ガスクロマトグラフ測定条件

a 有機塩素系農薬

カラム温度：170~190℃

注入口温度：210~230℃

検出器温度：250~270℃

カラム充てん剤：①2%DEGS-0.5% H_3PO_4
(Chromosorb W AW DMCS)

②2%OV-17 (GaschromQ)

b 有機リン系農薬

カラム温度：200℃

注入口温度：230℃

検出器温度：250℃

カラム充てん剤：10%DC-200 (GaschromQ)

4. 装置

(1) 原子吸光度計

日本ジャーレルアッシュ社製 AA-855型

AA-780型(T-Hg)

(2) ガスクロマトグラフ

バリアン社製 3700型 (^{63}Ni)

日立製作所製 663-50型

結果および考察

1. 茶葉の無機成分

表-3に茶葉に含まれる無機成分量を示した。12試料中無機成分が多く含有されているのはNo.2, 8, 12, 5, 7, 6であった。各成分中カリウムが20800~3000 $\mu g/g$ と最も多く、ついでカルシウム9800~1000 $\mu g/g$ 、マグネシウム4500~1700 $\mu g/g$ 、ナトリウム3400~200 $\mu g/g$ の順となっていた。これは、以前調査⁵⁾した緑茶、ほうじ茶、玄米茶のカリウム18200~9650 $\mu g/g$ 、カルシウム5000~2260 $\mu g/g$ 、マグネシウム2150~1480 $\mu g/g$ 、ナトリウム980~607 $\mu g/g$ と同じ傾向を示している。また、マンガンが670~200 $\mu g/g$ と高い値を示したが、マンガンは汎用される紅茶、緑茶、ほうじ茶に多く、紅茶では650 $\mu g/g$ ~

290 $\mu g/g$ 含まれているという報告⁶⁾があり、また、当所の調査⁵⁾でも1450~761 $\mu g/g$ 検出された。

鉄は製品により2000~40 $\mu g/g$ と含有量の範囲が広く、No.7が2000 $\mu g/g$ 、No.8が1000 $\mu g/g$ と特に高い値であった。これらは原材料が単一でないので、その原因となる原材料は判明しないが、しかし、鉄の多いお茶類として、くこ茶1000ppm、ウーロン茶740ppm、おぼこ茶730ppmという報告⁷⁾がある。

亜鉛はNo.2が188 $\mu g/g$ で最も多く、その他は48~33 $\mu g/g$ ではほぼ同じ範囲であった。

カドミウムは0.16~0.02 $\mu g/g$ と微量ではあるが全試料から検出された。一方、鉛、総水銀はいずれからも検出されなかった。

表3 茶葉に含まれる無機成分

											($\mu\text{g/g}$)
	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Zn	Cu	Cd	Pb	T-Hg
1	200	9200	6000	2760	300	120	38	0.22	0.02	ND	ND
2	600	19400	9800	4500	86	600	188	0.30	0.02	ND	ND
3	260	3000	1000	1900	20	40	35	ND	0.02	ND	ND
4	400	5800	1600	2000	125	200	40	ND	0.04	ND	ND
5	400	14200	7600	3400	670	310	39	0.50	0.16	ND	ND
6	560	10200	6300	2500	200	136	42	ND	0.02	ND	ND
7	700	11200	6500	3300	320	2000	40	ND	0.02	ND	ND
8	3400	20800	6400	3000	214	1000	48	0.50	0.02	ND	ND
9	700	9000	4900	1700	240	80	38	ND	0.04	ND	ND
10	600	8300	4300	2400	154	360	48	0.08	0.02	ND	ND
11	260	6600	2200	2000	280	150	33	0.24	0.04	ND	ND
12	1200	14000	9400	2200	270	240	42	0.32	0.02	ND	ND

2. 残留農薬

表-4に茶葉中の残留農薬の調査結果を示した。12試料中4試料から0.04~0.002ppmのBHCが検出された。また、ディルドリンも2試料から0.005ppm検出された。

No.1が α -、 γ -、 δ -BHC, No.2が α -BHC, No.4が γ -BHC, No.6が β -BHC,そしてNo.7とNo.9からディルドリンが検出された。特にNo.2が α -BHC.04ppmと最も高い数値を示した。

表-1に示したごとく、これら茶葉は多種多様な原料が混合されており、かつ、個々の配合割合が不明のため、検出された農薬がどの原料に由来するかは確定できない。ただ、ディルドリンが検出されたNo.7とNo.9は他の試料に含まれずに両者だけに共通している原料はないが、よ

りそれに近いものは月見草と高麗人参である。ただし、月見草はNo.1に、高麗人参はNo.12にも含まれている。

これら農薬の検出された6試料の原産国は次のごとくである。3試料は日本だけのもの、中国・日本・米国が2試料、中国・日本が1試料となっている。

日本ではBHCの使用は昭和46年から禁止されているが、原材料が日本だけのものからも検出されていることから、以前に多量に使用されたBHCが、現在も土壌中に残留している結果ではないかと推察される。

有機リン系農薬は全試料から検出されなかった。

3. 溶出液中の無機成分と残留農薬

表-2に溶出条件を示し、溶出率を表-5に示した。

残留農薬は有機塩素系農薬も有機リン系農薬も検出さ

表4 残留農薬

										(ppm)
No.	B H C				D D T			ディルドリン	エンドリン	
	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	pp'-DDT	pp'-DDE	pp'-DDD			
1	0.002	ND	0.002	0.002	ND	ND	ND	ND	ND	
2	0.04	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
4	ND	ND	0.002	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
6	ND	0.002	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.005	ND	
8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.005	ND	
10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

※NDは0.001ppm未満

表5 健康茶の溶出率

(%)

No.	Na	K	Ca	Mg	Mn	Zn	Fe	Cu	Cd
1	1.5	4.9	0.72	16.9	0.72	0.26	ND	ND	ND
2	22.2	15.0	2.38	66.6	1.93	1.99	ND	ND	ND
3	3.8	11.1	3.00	3.1	ND	0.49	ND	ND	ND
4	1.5	2.6	0.94	0.7	0.60	0.25	ND	ND	ND
5	3.4	10.2	0.64	32.3	1.49	0.90	ND	ND	ND
6	5.9	6.2	1.06	14.6	1.45	0.31	ND	ND	ND
7	7.6	9.5	0.67	20.2	1.56	0.43	ND	ND	ND
8	9.2	6.3	0.72	16.6	1.04	0.44	ND	ND	ND
9	1.0	4.6	0.82	21.5	0.80	0.34	ND	ND	ND
10	1.8	4.1	0.77	1.3	0.86	0.21	ND	ND	ND
11	3.2	8.1	0.85	2.1	1.16	0.76	0.62	ND	ND
12	3.3	3.3	0.46	1.3	0.68	0.17	ND	ND	ND

表6 表2の溶出条件と逆の場合の溶出率

(%)

	Na	K	Ca	Mg	Mn	Zn	Fe	Cu	Cd
1	2.0	5.4	0.47	24.1	1.33	0.61	ND	ND	ND
2	21.1	13.3	2.38	63.0	2.42	2.43	ND	ND	ND
3	2.8	10.0	1.80	2.3	ND	0.48	ND	ND	ND
4	1.2	2.9	0.75	0.8	0.60	0.25	ND	ND	ND
5	2.8	9.1	0.34	29.4	1.42	1.02	ND	ND	ND
6	7.3	7.0	1.70	20.0	2.06	0.79	ND	ND	ND
7	8.0	10.3	0.47	20.3	1.41	0.67	ND	ND	ND
8	9.5	6.8	0.55	27.7	1.75	0.95	ND	ND	ND
9	0.8	4.3	0.86	20.8	1.54	0.32	ND	ND	ND
10	2.7	5.2	0.62	3.8	0.81	0.31	ND	ND	ND
11	3.8	7.2	0.50	2.5	1.17	0.38	ND	ND	ND
12	0.4	0.4	0.39	1.1	0.87	0.24	ND	ND	ND

れなかった。

無機成分については、表-5で明らかなごとく、溶出率は一般に低かった。しかし、冷水で溶出したNo.2のナ

トリウム、亜鉛、およびNo.1, 2, 5, 6, 7, 8, 9のマグネシウムの溶出率が他に比較して高い値を示した。ただ、マグネシウム等にもみられる溶出率の違いは、溶出

表7 溶出された無機成分

(μg/g)

	Na	K	Ca	Mg	Mn	Zn	Fe	Cu	Cd
1	3	453	43	466	2.16	0.10	ND	ND	ND
2	133	2916	233	3000	1.66	3.75	ND	ND	ND
3	10	333	30	58	ND	0.16	ND	ND	ND
4	6	150	15	13	0.75	0.10	ND	ND	ND
5	14	1450	49	1100	10.0	0.35	ND	ND	ND
6	83	1575	166	916	7.25	0.33	ND	ND	ND
7	53	1066	43	666	5.00	0.16	ND	ND	ND
8	208	1625	46	625	2.79	0.16	ND	ND	ND
9	22	1250	120	1100	5.80	0.40	ND	ND	ND
10	16	510	50	46	2.00	0.15	ND	ND	ND
11	9	537	19	42	3.25	0.25	0.93	ND	ND
12	40	466	43	30	1.83	0.06	ND	ND	ND

条件によるものかを確認するため、表-2に示されている溶出条件とは逆に、No.2は熱湯で、その他のものは冷水で溶出した。表-6に溶出率を示した。

その結果、No.2は熱湯でも各々の無機成分の溶出率にほとんど違いはみられなかった。その他の試料は、No.9とNo.12が多少溶出率が落ちたが、その他は大きな変化が認められなかった。

嗜好飲料のコーヒー豆の場合も浸出液中の無機成分は低い値を示したとの報告がある⁴⁾。

これら健康茶の溶出液に含有される無機成分は表-7に示したがカリウムが最も多く、ついでマグネシウム、カルシウム、ナトリウムとなっていた。茶葉の場合は、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムの順であったが、溶出液の場合はカルシウムとマグネシウムが入れ替っていた。これは、マグネシウムの溶出率が比較的高かったのに対して、カルシウムの溶出率は3%のものもあるが、ほとんど1%に満たないためである。同じく鉄の溶出も非常に悪かった。緑茶、ほうじ茶、玄米茶の場合もカルシウム、鉄の溶出率が低かった⁵⁾。

無機成分については、以前調査⁵⁾した緑茶、ほうじ茶、玄米茶とこれら健康茶との間に顕著な違いは認められなかった。

これら健康茶は、有益な面だけを取りあげて、大量に連続して引用されることが多い。今回の調査で、微量ながらも有害元素であるカドミウムや、BHC、ディルドリンが検出された事を考えると、各関係機関へ働きかけるとともに、これらの調査を今後も行う必要がある。

ま と め

健康茶と言われるもの12試料について、残留農薬、無機成分の調査をした。また、溶出液についても同様の調査をした。

その結果、有機塩素系農薬は12試料中、4試料から0.002~0.04ppm、2試料からディルドリンが0.005ppm検出された。溶出液からは、これらの残留農薬は検出されなかった。有機リン系農薬は、茶葉、溶出液ともに検出されなかった。

無機成分は、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、マンガンが多く、鉄は試料による差が大きかった。

鉛、総水銀は検出されなかったが、カドミウムは微量ながら全試料から検出された。

鉄、カルシウムの溶出は悪く、マグネシウムの溶出率は高かった。溶出率は1~30%前後であった。

文 献

1) 秋山由美子, 他: 青森県衛生研究所報, 25, 23-

27, (1988)

2) 秋山由美子, 他: 青森県衛生研究所報, 26, 59-64 (1989)

3) 日本薬学会編: 衛生試験法注解, 金原出版株式会社

4) 厚生省: 食品衛生法, 厚生省告示第370号

5) 村上淳子, 他: 青森県衛生研究所報, 22, (1985)

6) 田中之雄, 他: 食衛誌, 14, 196-201 (1973)

7) 安田和男, 他: 食衛誌, 29, 302-310 (1984)

8) 佐々木理喜子訳: 食品の無機質含量表, 第一出版株式会社

下痢性貝毒測定法及び毒力値の比較検討（第二報）

古川 章子 木村 淳子 村上 淳子
高橋 政教 小林 英一

Studies on Determination of Diarrhetic Shellfish Poison and its Toxicity (II)

Akiko KOGAWA, Junko KIMURA, Atsuko MURAKAMI
Masanori TAKAHASHI and Eiichi KOBAYASHI

はじめに

現在、下痢性貝毒の測定には、公定法¹⁾としてマウス試験が用いられているが、マウスの管理、検出感度及び精度等で問題がある。

若者らは、さきに、公定法、高速液体クロマトグラフ法²⁾（以下、HPLC法とする）、酵素免疫法³⁾（以下、ELISA法とする）の三方法によるホタテガイの毒力値について検討した結果、下痢原性成分のみを対象に毒力をモニタリングする場合は、操作が簡単で高感度なELISA法(DSP-Check法)³⁾の利用が可能である旨報告した⁴⁾。

今回、更に、ムラサキイガイを用いて三法により毒力を測定し、ELISA法実用化の可能性を検討するとともに、ムラサキイガイと同地点より採取したホタテガイ毒力との比較も行った。

また、ホタテガイの毒成分が採取時期、場所により異なるといわれている⁵⁾ことから、昨年⁴⁾に引き続き、陸奥湾内2定点のホタテガイについて下痢原性成分を測定し、昨年の結果と比較したので報告する。



図1 調査定点

調査方法

1. 試料

陸奥湾海域の野内定点、野辺地定点の垂下20mより採取した養殖ホタテガイ中腸腺（各17検体）及び野内定点より採取したムラサキイガイ中腸腺（8検体）を用いた。

2. 調査地点

図1に調査地点を示す。

3. 調査期間

平成元年1月～平成2年1月

4. 方法

試薬、装置、測定条件は前報⁴⁾と同じ。

(1) 公定法

下痢性貝毒検査法（厚生省環境衛生局乳肉衛生課）に準じ、マウス試験により毒力を測定した。

(2) HPLC法

a. OA、DTX₁毒力値

測定方法を図2に示した。測定値については安元の報告^{6,7)}に従った。すなわち、DTX₁については測定値の3.2 μg、OAについては4 μgを1 MUとして毒力値に換算した。

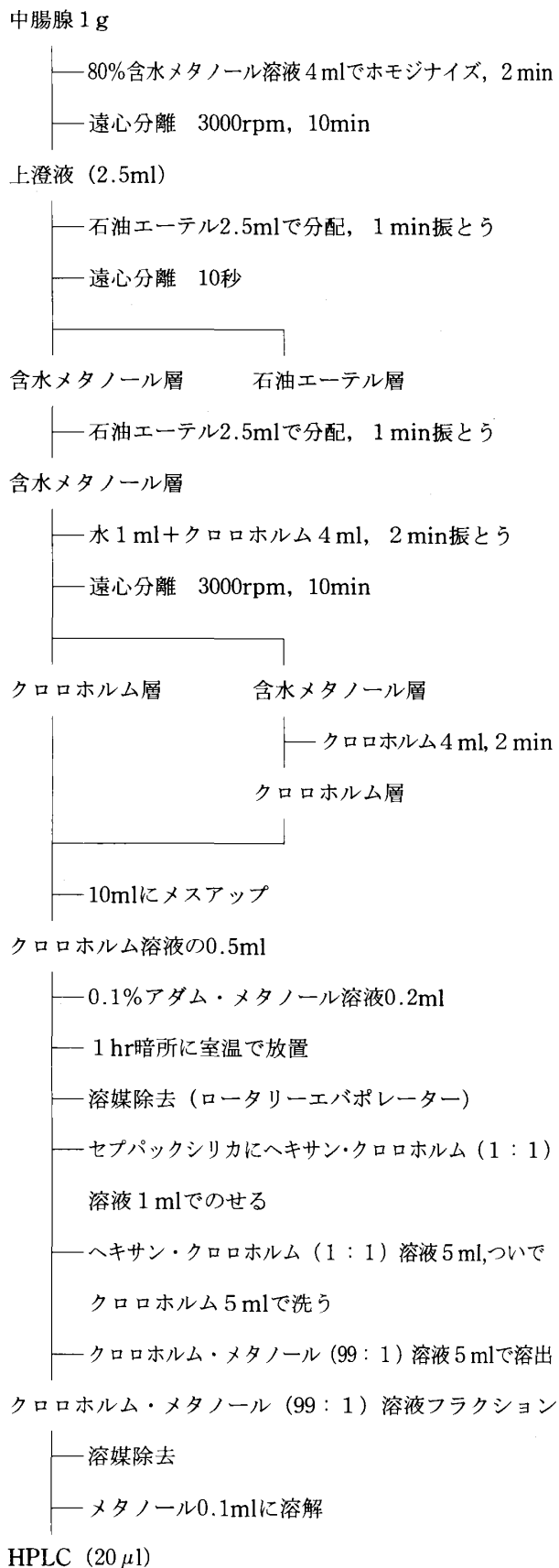


図2 OA, DTX₁濃度の測定方法

b. DTX₁+DTX₃毒力値

前報で報告した方法によりDTX₁濃度を測定し, 毒力値に換算した。

(3) ELISA法 (DSP-Check法)

前報で報告した方法によりOA濃度を測定し, 毒力値に換算した。

結果及び考察

1. 野内定点におけるムラサキイガイ及びホタテガイ毒力値の比較

野内定点におけるムラサキイガイ及びホタテガイの公定法, HPLC法, ELISA法による毒力値を表1, 2に, また, ムラサキイガイ, ホタテガイの公定法及びHPLC法による毒力値の比較を図3, 4に示した。但し, 図3のHPLC法はDTX₁+DTX₃毒力値, 図4のそれはDTX₁毒力値を示す。

(1) 公定法による毒力値の比較

公定法による毒力の推移をみると, 4, 5月はムラサキイガイが1.5MU/gと高毒化しているにもかかわらず, ホタテガイでは毒化がみられなかった。6月に入るとホタテガイに毒化が認められたが, ムラサキイガイは逆に毒力が低下, 7月にホタテガイとともにピークに達した後, 8月になって低下した。しかし, ムラサキイガイは, 1月には再び毒化している。

同じ棲息環境におけるこの毒力の違いは, 貝の種類による毒の取り込み量の違いによるものと考えられる。因みに, ムラサキイガイは, ホタテガイに比べ毒の蓄積が高いと報告されている⁸⁾。

(2) HPLC法による毒力値の比較

HPLC法によるムラサキイガイの毒力(DTX₁+DTX₃)は, 6~1月は公定法に近い値を示し, この時期, 下痢原性成分が毒力の大半を占めていることが示唆された。しかし, 4, 5月の毒力は公定法の約30%と低くこの差は, 下痢原性以外の毒成分等に由来するものと考えられる。

ムラサキイガイとホタテガイを比較すると公定法による毒力が類似している7~10月はDTX₁+DTX₃についても類似した値を示したが, その他では差がみられた。

次に, HPLC法のDTX₁毒力値を公定法による毒力と比較すると, ムラサキイガイでは公定法の8~36%で, DTX₁+DTX₃毒力値に比べ低い値を示した。

日本産ムラサキイガイの毒の主成分はDTX₁と報告されているが⁹⁾, 今回の調査ではDTX₃の存在が認められ, 同時にDTX₁より高い値を示した。因みに, DTX₁+DTX₃に対するDTX₃の比率は0~70%で, 6検体が52~70%, 2検体は0~41%であった。

ムラサキイガイとホタテガイのDTX₁毒力値を比較すると, 7月24日はムラサキイガイがホタテガイの約2倍の

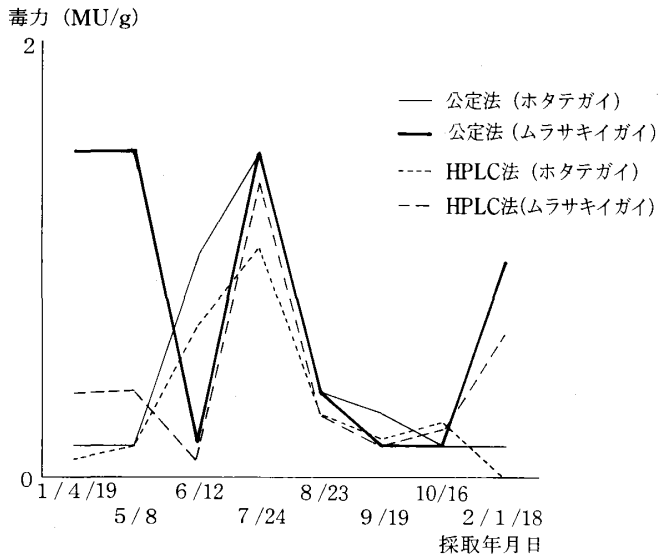


図3 ホタテガイとムラサキガイ毒力 (DTX₁+DTX₃)

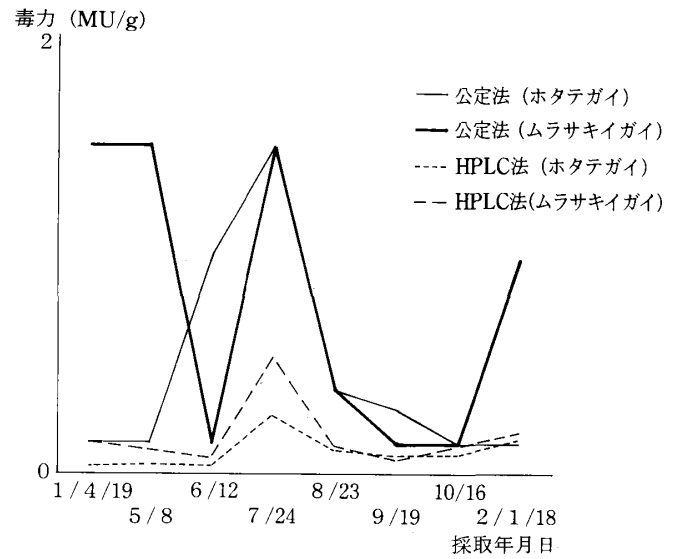


図4 ホタテガイとムラサキガイ毒力 (DTX₁)

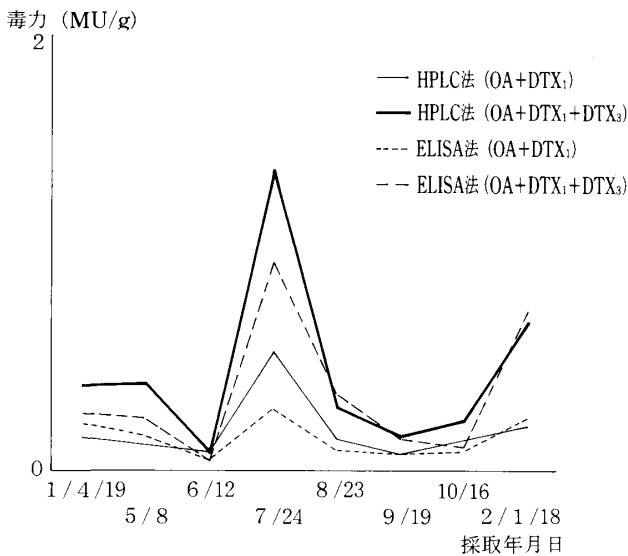


図5 ムラサキガイ毒力

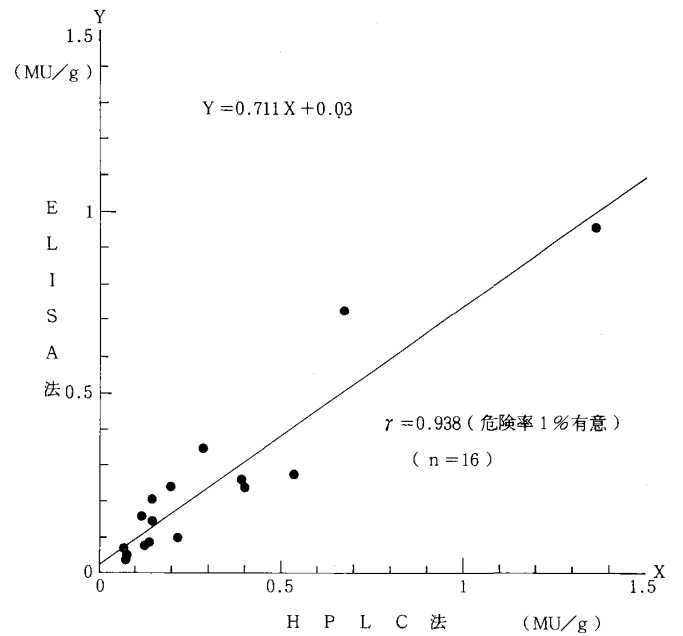


図6 HPLC法とELISA法の相関関係

値を示しているものの、両種とも全体に類似した値を示し、貝による大きな違いは見られなかった。

OAについては、類似ピークが検出されたが、明確な同定が出来なかった。

(3) ELISA法、HPLC法による毒力値の比較

ムラサキガイのELISA法及びHPLC法による毒力値の比較を図5に示す。

ELISA法の結果をみると、OA+DTX₁毒力値に比べてOA+DTX₁+DTX₃毒力値が高い値を示し、HPLC法と同様、DTX₃の存在が認められた。ムラサキガイにおいて

も、ホタテガイと同様、DTX₁→DTX₃の変換¹⁰⁾が行われているものと推定される。

ELISA法とHPLC法を比較すると、OA+DTX₁+DTX₃、OA+DTX₁とも類似したパターンを示しているが、総じて、HPLC法がELISA法より高い値を示した。

(4) HPLC法とELISA法の毒力値の相関

ムラサキガイ8検体のOA+DTX₁+DTX₃及びOA+DTX₁について、HPLC法とELISA法の毒力値の相関を図6に示す。両法による毒力値の相関係数は0.938 (危険率 1% 有意) であった。

表1 野内定点におけるムラサキイガイの下痢性貝毒値

単位：MU/g

No.	採取年月日	公定法	H P L C 法							E L I S A 法				
			OA	DTX ₁	OA+DTX ₁	DTX ₁ +DTX ₃	DTX ₃	OA+DTX ₁ +DTX ₃	$\frac{DTX_3}{OA+DTX_1+DTX_3}(\%)$	OA+DTX ₁	OA+DTX ₁ +DTX ₃	DTX ₃	$\frac{DTX_3}{OA+DTX_1+DTX_3}(\%)$	
1	1/4/19	1.5	ND	0.15	0.15	0.39	0.24	0.39	61.5	0.21	0.26	0.05	19.2	
2	5/8	1.5	ND	0.12	0.12	0.40	0.28	0.40	70.0	0.16	0.24	0.08	33.3	
3	6/12	<0.3	ND	0.08	0.08	0.08	0	0.08	0	0.05	0.04	-0.01	0	
4	7/24	1.5	ND	0.54	0.54	1.36	0.82	1.36	60.3	0.28	0.95	0.67	70.5	
5	8/23	0.4	ND	0.14	0.14	0.29	0.15	0.29	51.7	0.09	0.35	0.26	74.3	
6	9/19	<0.3	ND	0.07	0.07	0.15	0.08	0.15	53.3	0.07	0.14	0.07	50.0	
7	10/16	<0.3	ND	0.13	0.13	0.22	0.09	0.22	40.9	0.08	0.10	0.02	20.0	
8	2/1/18	1.0	ND	0.20	0.20	0.67	0.47	0.67	70.1	0.24	0.72	0.48	66.7	

ND：0.02MU/g未満

表2 野内定点におけるホタテガイの下痢性貝毒値

単位：MU/g

No.	採取年月日	公定法	H P L C 法							E L I S A 法				
			OA	DTX ₁	OA+DTX ₁	DTX ₁ +DTX ₃	DTX ₃	OA+DTX ₁ +DTX ₃	$\frac{DTX_3}{OA+DTX_1+DTX_3}(\%)$	OA+DTX ₁	OA+DTX ₁ +DTX ₃	DTX ₃	$\frac{DTX_3}{OA+DTX_1+DTX_3}(\%)$	
1	1/4/19	<0.3	ND	0.04	0.04	0.09	0.05	0.09	55.6	0.01	0.14	0.13	92.8	
2	5/8	<0.3	ND	0.05	0.05	0.15	0.10	0.15	66.7	0.05	0.08	0.03	37.5	
3	6/12	1.0	ND	0.04	0.04	0.70	0.66	0.70	94.3	0.02	0.40	0.38	95.0	
4	7/24	1.5	ND	0.28	0.28	1.06	0.78	1.06	73.6	0.22	0.80	0.58	72.5	
5	8/23	0.4	ND	0.12	0.12	0.30	0.18	0.30	60.0	0.10	0.14	0.04	28.6	
6	9/19	0.3	ND	0.09	0.09	0.18	0.09	0.18	50.0	0.12	0.11	-0.01	0	
7	10/16	<0.3	ND	0.10	0.10	0.26	0.16	0.26	61.5	0.12	0.34	0.22	64.7	
8	2/1/18	<0.3	ND	0.17	0.17	ND	-0.17	ND	—	0.03	0.06	0.03	50.0	

ND：0.02MU/g未満

2. 野内及び野辺地定点のホタテガイ毒力

野内及び野辺地定点におけるホタテガイの公定法, HPLC法, ELISA法による毒力値を表3, 4に示した。また, 両定点の公定法及びHPLC法による毒力値の比較を図7, 8に, HPLC法及びELISA法による毒力値の比較を図9, 10に示した。

野内と野辺地定点では, 毒化の時期, 期間及び毒力に差がみられた。高毒時の毒力は昨年に比べ低下しているものの, この傾向はここ数年みられている。

また, 両定点とも, 夏から秋にかけての毒力の大半は下痢原性成分であり, 中でもDTX₃の割合が高かった。この傾向は, 高毒時に一部例外はあるが, 昨年と類似して

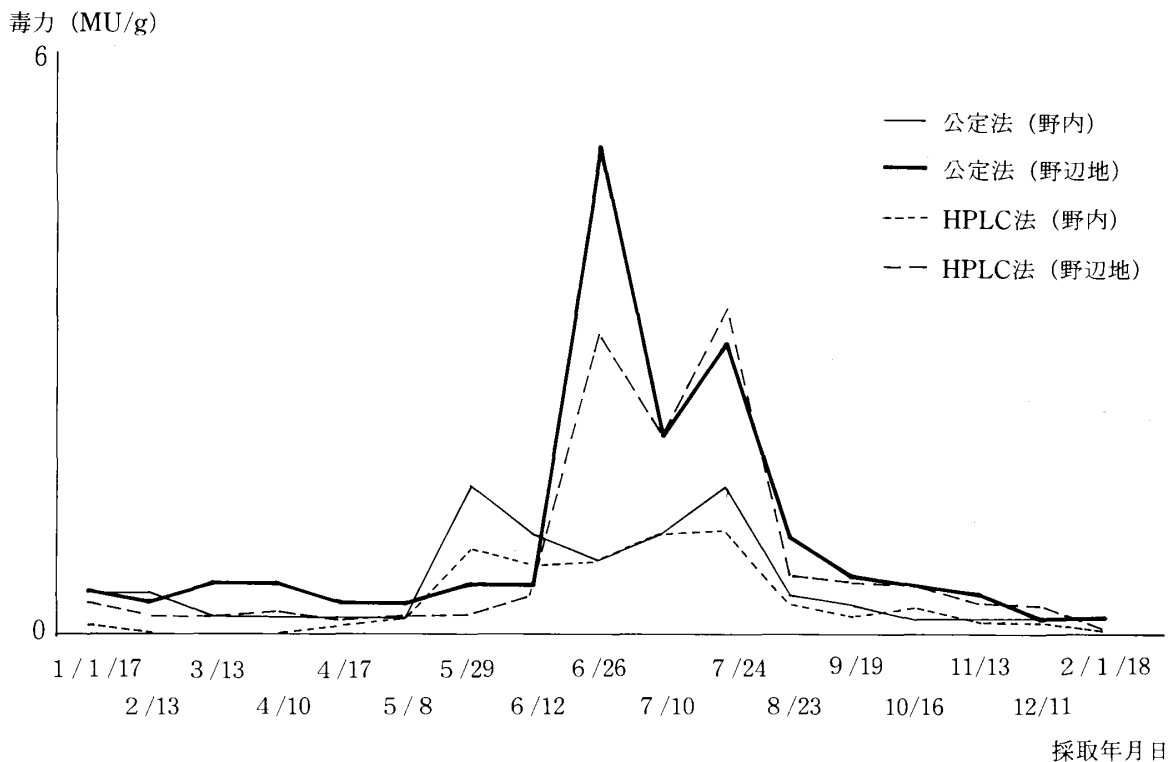


図7 ホタテガイ毒力 (DTX₁+DTX₃)

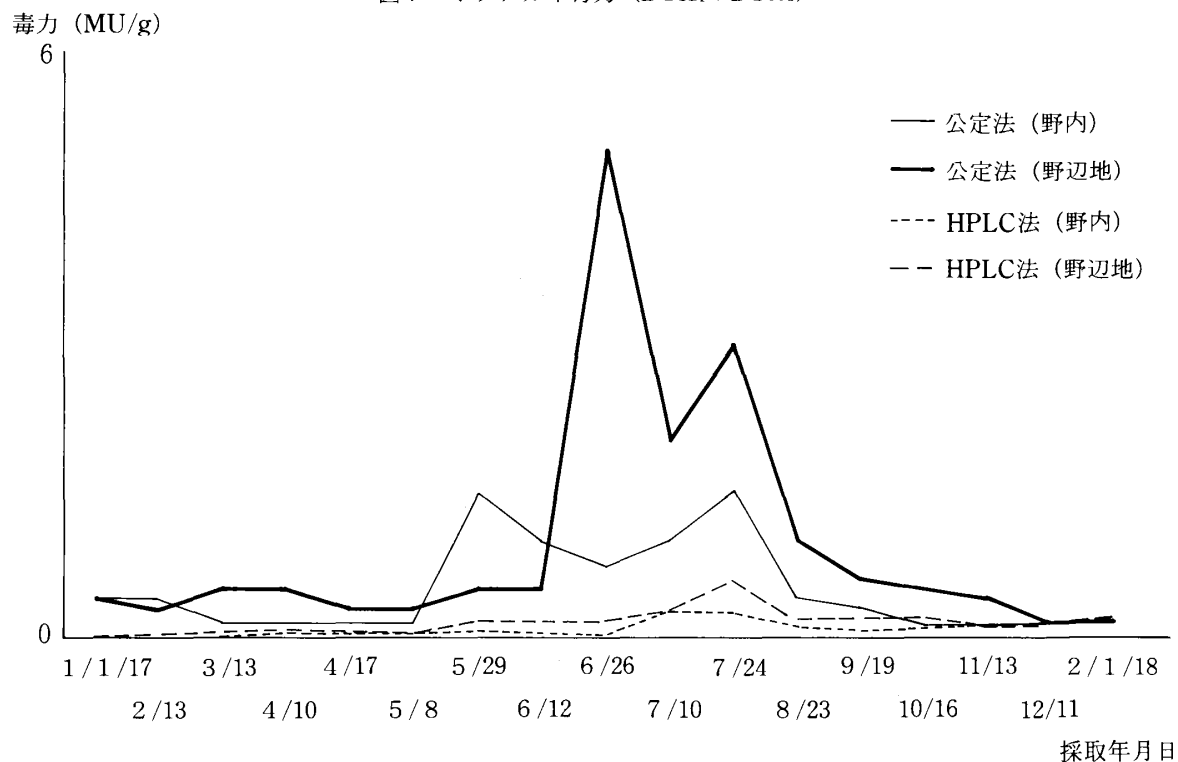


図8 ホタテガイ毒力 (DTX₁)

いる。

さらに、ELISA法とHPLC法による毒力値を比較すると、両定点とも、春、秋の低毒力期ではELISA法がHPLC法より高く、夏場の高毒力期では、逆にHPLC法がELISA法よりも高い値を示した。しかし、全体としては類似したパターンを示した。春、秋の低毒力期に、ELISA法が

HPLC法よりも高い値を示す現象は昨年もみられている。

3. 公定法、HPLC法及びELISA法の毒力値の相関

ムラサキガイ（8検体）とホタテガイ（野内、野辺地定点各17検体）あわせて42検体のOA+DTX₁+DTX₃についての、公定法、HPLC法及びELISA法の毒力値の相関を図11～13に示した。

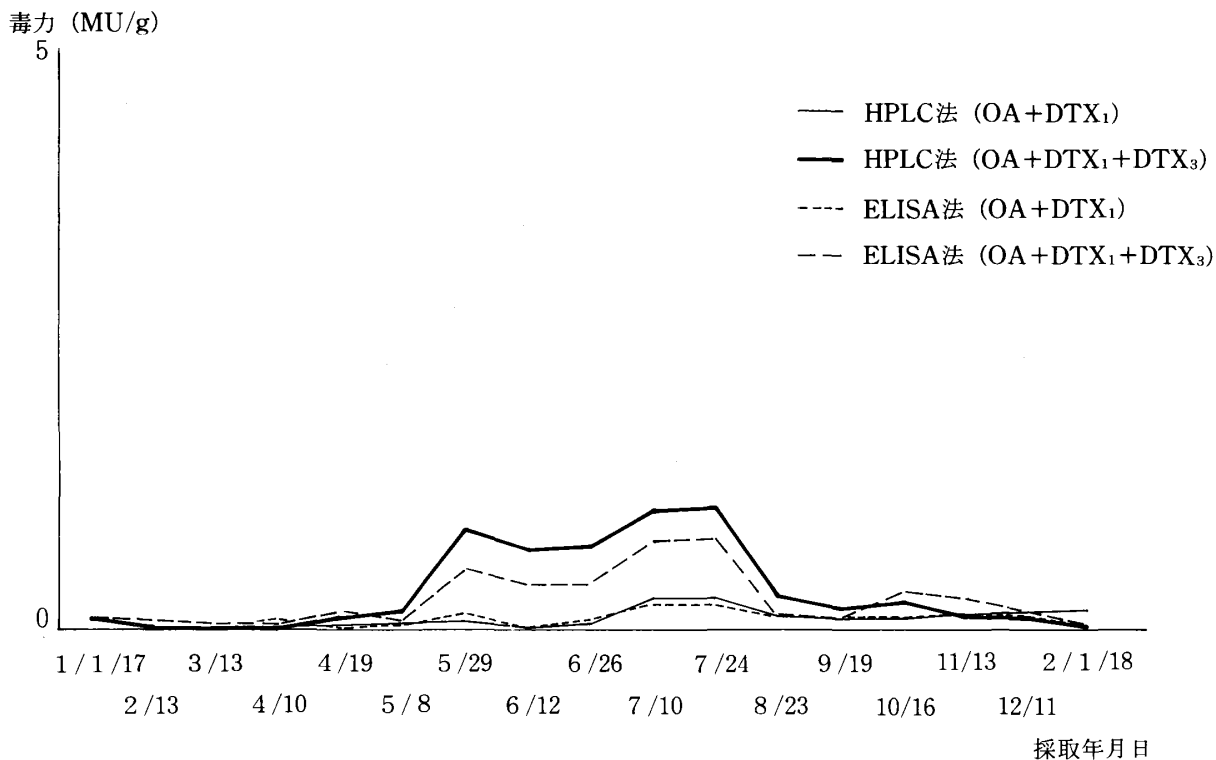


図9 ホタテガイ毒力 (野内)

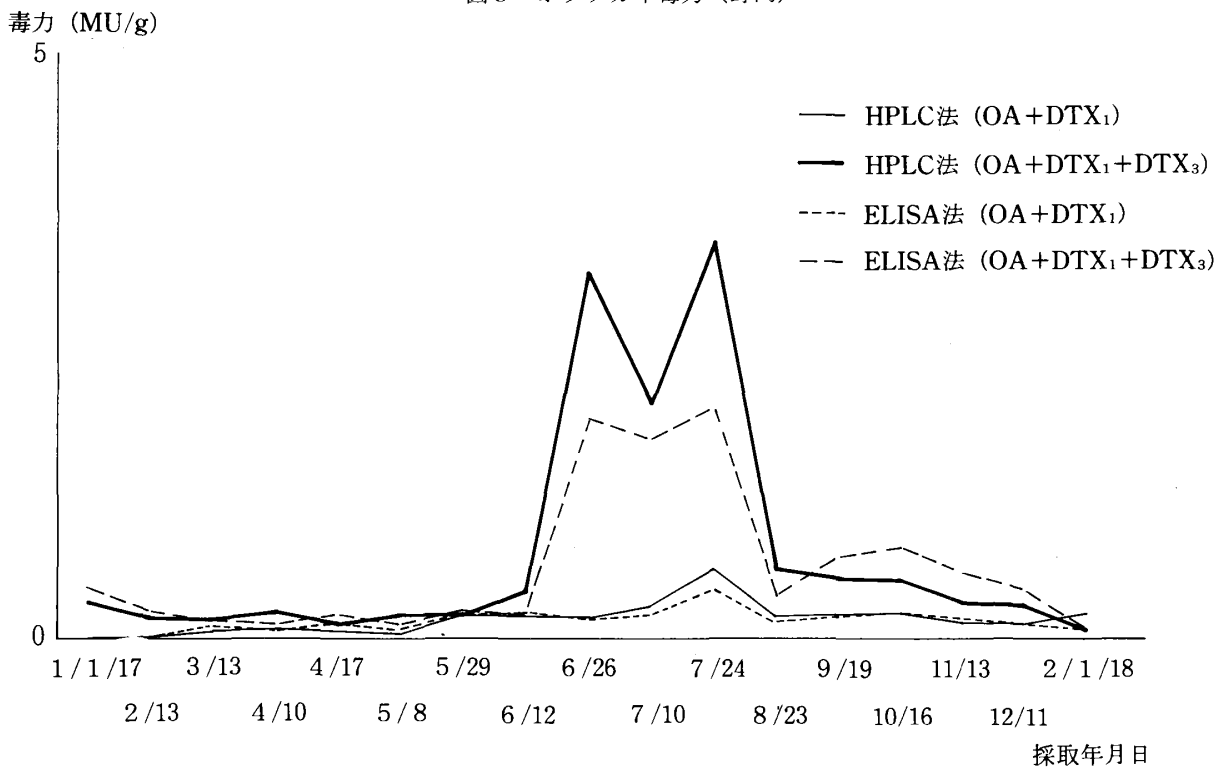


図10 ホタテガイ毒力 (野辺地)

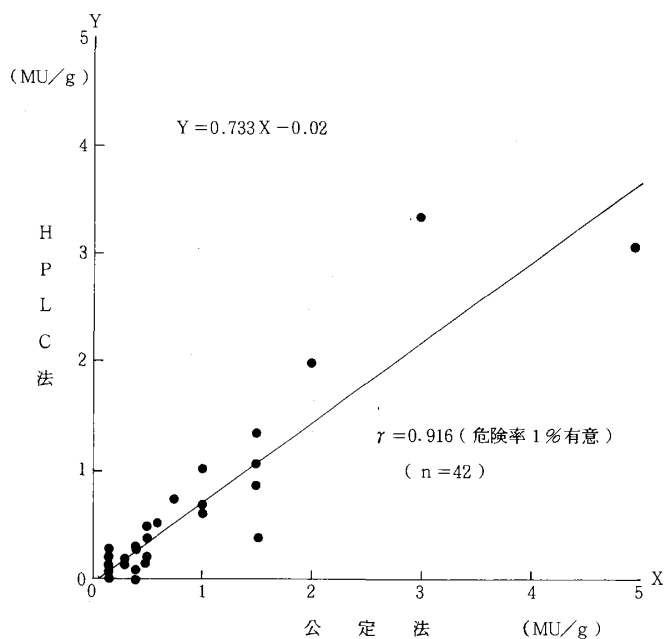


図11 公定法とHPLC法の相関関係

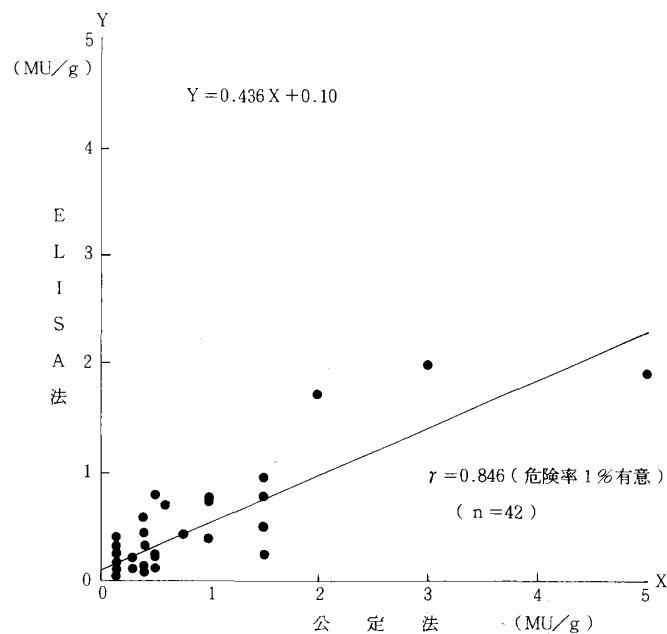


図12 公定法とELISA法の相関関係

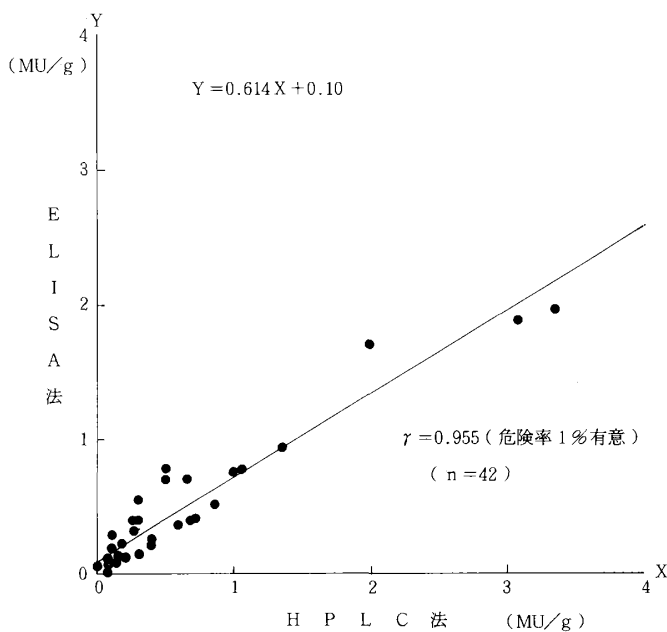


図13 HPLC法とELISA法の相関関係

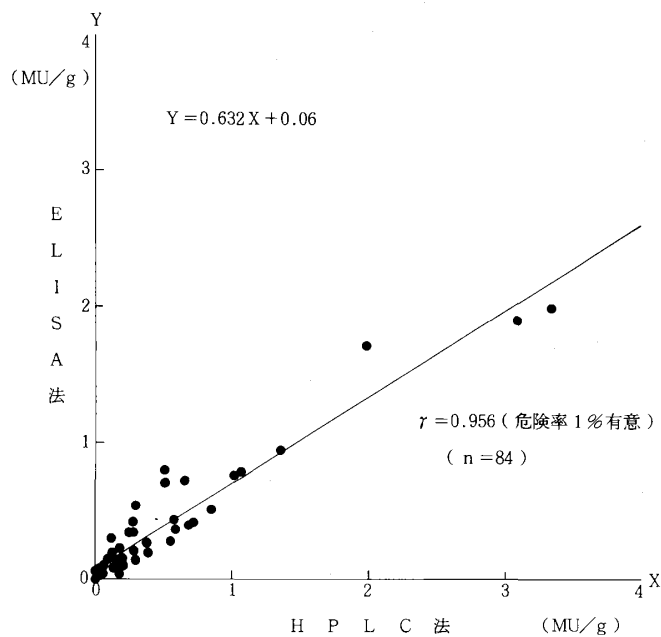


図14 HPLC法とELISA法の相関関係

公定法とHPLC法, 公定法とELISA法, HPLC法とELISA法との相関係数は各々0.916, 0.846, 0.955 (危険率 1% 有意) であった。

HPLC法とELISA法, HPLC法と公定法には高い相関がみられた。

また, ムラサキイガイとホタテガイのOA+DTX₁+DTX₃及びOA+DTX₁についてのHPLC法, ELISA法の毒力値の相関を図14に示した。

両法による毒力値の相関係数は0.956(危険率 1% 有意)であり, ムラサキイガイ及びホタテガイでは, 下痢原性

成分に関して, ELISA法の利用が可能であると考えられた。

表3 野内定点におけるホタテガイの下痢性貝毒値

単位：MU/g

No.	採取年月日	公定法	H P L C 法							E L I S A 法			
			OA	DTX ₁	OA+DTX ₁	DTX ₁ +DTX ₃	DTX ₃	OA+DTX ₁ +DTX ₃	$\frac{DTX_3}{OA+DTX_1+DTX_3}(\%)$	OA+DTX ₁	OA+DTX ₁ +DTX ₃	DTX ₃	$\frac{DTX_3}{OA+DTX_1+DTX_3}(\%)$
1	1 / 1 / 17	0.4	ND	ND	ND	0.08	0.08	0.08	100.0	0.06	0.10	0.04	40.0
2	2 / 13	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	0.03	0.08	0.05	62.5
3	3 / 13	<0.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	0.01	0.05	0.04	80.0
4	4 / 10	<0.3	ND	0.04	0.04	ND	-0.04	ND	—	0.09	0.05	-0.04	0
5	4 / 19	<0.3	ND	0.04	0.04	0.09	0.05	0.09	55.6	0.01	0.14	0.13	92.8
6	5 / 8	<0.3	ND	0.05	0.05	0.15	0.10	0.15	66.7	0.05	0.08	0.03	37.5
7	5 / 29	1.5	ND	0.08	0.08	0.87	0.79	0.87	90.8	0.13	0.52	0.39	75.0
8	6 / 12	1.0	ND	0.04	0.04	0.70	0.66	0.70	94.3	0.02	0.40	0.38	95.0
9	6 / 26	0.75	ND	0.05	0.05	0.73	0.68	0.73	93.2	0.09	0.41	0.32	78.0
10	7 / 10	1.0	ND	0.28	0.28	1.03	0.75	1.03	72.8	0.22	0.77	0.55	71.4
11	7 / 24	1.5	ND	0.28	0.28	1.06	0.78	1.06	73.6	0.22	0.80	0.58	72.5
12	8 / 23	0.4	ND	0.12	0.12	0.30	0.18	0.30	60.0	0.10	0.14	0.04	28.6
13	9 / 19	0.3	ND	0.09	0.09	0.18	0.09	0.18	50.0	0.12	0.11	-0.01	0
14	10 / 16	<0.3	ND	0.10	0.10	0.26	0.16	0.26	61.5	0.12	0.34	0.22	64.7
15	11 / 13	<0.3	ND	0.15	0.15	0.12	-0.03	0.12	0	0.14	0.29	0.15	51.7
16	12 / 11	<0.3	ND	0.14	0.14	0.10	-0.04	0.10	0	0.13	0.16	0.03	18.8
17	2 / 1 / 18	<0.3	ND	0.17	0.17	ND	-0.17	ND	—	0.03	0.06	0.03	50.0

ND：0.02MU/g未満

表4 野辺地定点におけるホタテガイの下痢性貝毒値

単位：MU/g

No.	採取年月日	公定法	H P L C 法							E L I S A 法			
			OA	DTX ₁	OA+DTX ₁	DTX ₁ +DTX ₃	DTX ₃	OA+DTX ₁ +DTX ₃	$\frac{DTX_3}{OA+DTX_1+DTX_3}(\%)$	OA+DTX ₁	OA+DTX ₁ +DTX ₃	DTX ₃	$\frac{DTX_3}{OA+DTX_1+DTX_3}(\%)$
1	1/1/17	0.4	ND	0.02	0.02	0.31	0.29	0.31	93.5	0.02	0.43	0.41	95.3
2	2/13	0.3	ND	0.03	0.03	0.17	0.14	0.17	82.4	0.02	0.24	0.22	91.7
3	3/13	0.5	ND	0.06	0.06	0.15	0.09	0.15	60.0	0.10	0.13	0.03	23.1
4	4/10	0.5	ND	0.08	0.08	0.21	0.13	0.21	61.9	0.06	0.12	0.06	50.0
5	4/17	0.3	ND	0.06	0.06	0.12	0.06	0.12	50.0	0.12	0.20	0.08	40.0
6	5/8	0.3	ND	0.04	0.04	0.19	0.15	0.19	78.9	0.08	0.13	0.05	38.5
7	5/29	0.5	ND	0.18	0.18	0.20	0.02	0.20	10.0	0.20	0.24	0.04	16.7
8	6/12	0.5	ND	0.18	0.18	0.40	0.22	0.40	55.0	0.24	0.20	-0.04	0
9	6/26	5.0	ND	0.18	0.18	3.09	2.91	3.09	94.2	0.16	1.88	1.72	91.5
10	7/10	2.0	ND	0.28	0.28	1.99	1.71	1.99	85.9	0.20	1.70	1.50	88.2
11	7/24	3.0	ND	0.59	0.59	3.34	2.75	3.34	82.3	0.42	1.98	1.56	78.8
12	8/23	1.0	ND	0.19	0.19	0.60	0.41	0.60	68.3	0.13	0.37	0.24	64.9
13	9/19	0.6	ND	0.21	0.21	0.52	0.31	0.52	59.6	0.19	0.70	0.51	72.8
14	10/16	0.5	ND	0.21	0.21	0.50	0.29	0.50	58.0	0.22	0.78	0.56	71.8
15	11/13	0.4	ND	0.13	0.13	0.31	0.18	0.31	58.1	0.16	0.56	0.40	71.4
16	12/11	<0.3	ND	0.12	0.12	0.28	0.16	0.28	57.1	0.12	0.41	0.29	70.7
17	2/1/18	<0.3	ND	0.20	0.20	0.06	-0.14	0.06	0	0.05	0.08	0.03	37.5

ND：0.02MU/g未満

ま と め

下痢性貝毒の下痢原性成分のみを対象に毒力をモニタリングする場合は、ELISA法(DSP-Check法)を利用することにより簡便で迅速、かつ高感度な測定が可能である。

前報では、公定法、HPLC法、ELISA法の三方法によるホタテガイの毒力値について検討した結果、ELISA法の利用が可能である旨報告したが、今回は、ホタテガイに加えムラサキイガイについても検討を行った。

1. ムラサキイガイのOA+DTX₁+DTX₃及びOA+DTX₁については、ELISA法とHPLC法による毒力値には高い相関が見られ、相関係数は0.938であった。

さらに、ムラサキイガイ及びホタテガイのOA+DTX₁+DTX₃、OA+DTX₁についても、ELISA法とHPLC法による毒力値には同様な相関がみられ($\gamma=0.956$)、ムラサキイガイ及びホタテガイでは、下痢原性成分に関してELISA法の利用が可能であると考えられた。

2. ムラサキイガイとホタテガイでは、同時期に、同地点より採取したにもかかわらず、毒力に差がみられ、ムラサキイガイが先に毒化した。

3. ホタテガイでは、野内及び野辺地定点で毒化の時期、期間、毒力に差がみられたが、この傾向はここ数年みられている。

4. 夏から秋にかけての毒力は、下痢原性成分がその大半を占め、中でもDTX₃の割合が高かった。この傾向は昨年もみられている。

文 献

1) 厚生省環境衛生局乳肉衛生課：下痢性貝毒検査法、昭和56年5月

2) Lee, J. S. et al. : Agric. Biol. Chem. , 51, 877-881, 1987

3) 宇田泰三, 安元健：モノクローナル抗体を利用した下痢性貝毒の検査, BIO INDUSTRY, 5, 671-678, 1988

4) 古川章子, 他：ホタテガイ下痢性貝毒測定法及び毒力値の比較検討, 青森県衛生研究所報, 26, 45-52, 1989

5) 李鍾壽：下痢性貝毒の定量, 毒組成, 毒化機構に関する研究(博士論文要旨), 東北大学大学院農学研究科, 昭和63年度

6) Tachibana, K. et al. : J. Am. Chem. Soc. , 103, 2469, 1981

7) 安元健：下痢性貝毒, 海洋科学, 16, 600-604, 1984

8) 宮城県気仙沼水産試験場：生鮮貝類有効利用技術開発研究報告書(昭和57年度から61年度の5ヶ年分とり

まとめ), 1-37, 1987

9) 安元健：海洋植物プランクトンの有毒成分, 北川勲(編)：海洋天然物化学, 化学増刊111, 3-11, 化学同人, 京都, 1987

10) 安元健：昭和62年度重要貝類毒化対策事業中間報告, 昭和63年3月30日

青森県における貝毒調査結果（平成元年）

古川 章子 村上 淳子 高橋 政教 小林 英一

Findings on Shellfish Poison in Aomori Prefecture (1989)

Akiko KOGAWA, Atsuko MURAKAMI

Masanori TAKAHASHI and Eiichi KOBAYASHI

本県では、ホタテガイの毒化状況の把握、毒化機構の解明等を目的として、昭和53年度から、水産部を中心に「赤潮防止対策事業」および「貝毒安全対策事業」を実施している。当所でも、本事業の一環として、昭和53年度から継続して下痢性および麻痺性貝毒の毒力調査を行ってきた。今回は、平成元年の調査結果について報告する。

1. 試料

陸奥湾、津軽海峡西部、津軽海峡東部3海域の定点から採取したホタテガイを試料とした。

2. 調査期間

平成元年1月～平成元年12月

3. 検査方法

下痢性および麻痺性貝毒検査は、厚生省の定めた公定法に準じて行った。

4. 結果

(1) 平成元年は、陸奥湾海域において、1月中旬に毒化が始まり、11月下旬に毒化が終了した。また、前年より10日早く規制値を超えたが9月下旬には規制値以下となり、ここ数年長期化の傾向にあった規制期間が短縮された。

(2) 陸奥湾海域の養殖貝における毒力の最高値は、青森定点1.5MU/g、野辺地定点5.0MU/gであり、5.0MU/gは今年度陸奥湾海域における最高値であった。

(3) 陸奥湾海域の地まき貝における毒力の最高値は、青森定点0.3MU/g、野辺地定点1.5MU/gであった。

(4) 津軽海峡西部海域の今別では、平成元年も麻痺性貝毒が検出された。

(5) 流通貝の調査では、依然として規制値を超えた貝が認められることから、今後も厳重な監視体制が望まれる。



図1 調査定点

(6) 東通村尻労で、ムラサキイガイの麻痺性貝毒による食中毒が発生し、1名が死亡した。毒力は250MU/g(可食部)で規制値の約60倍であった。

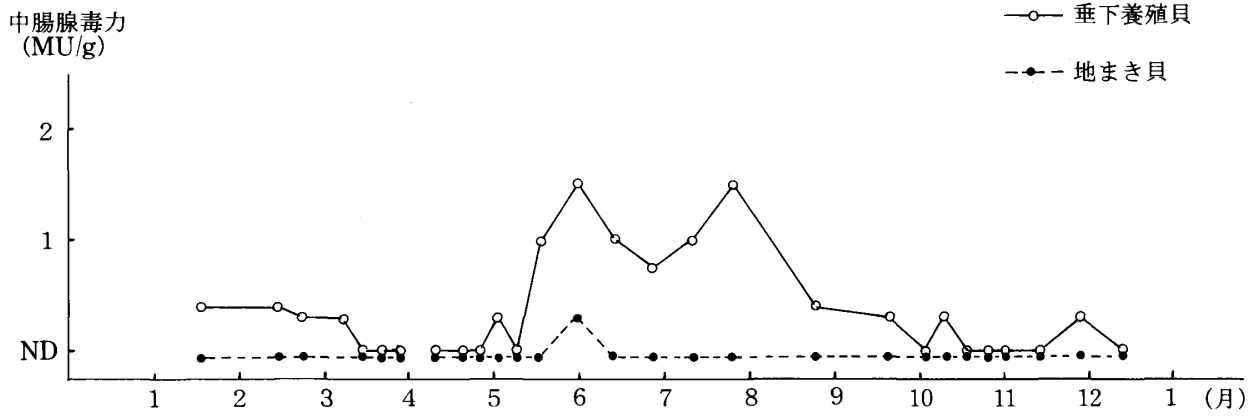


図2 青森定点における毒力の推移 (下痢性)

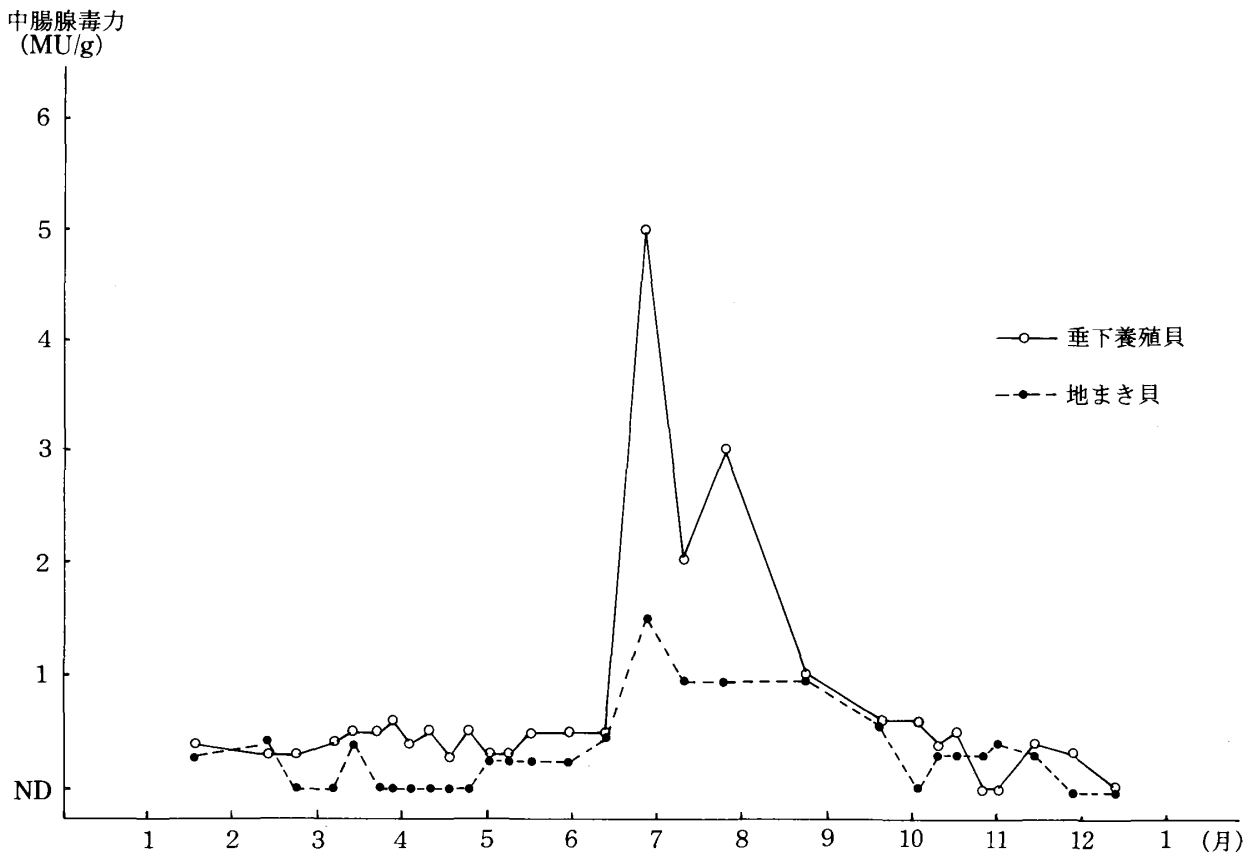


図3 野辺地定点における毒力の推移 (下痢性)

表1 陸奥湾定点における下痢性貝毒調査結果

(MU/g)

青 森 定 点			野 辺 地 定 点		
調 査 年 月 日	垂 下 20 m 貝	地 ま き 貝	調 査 年 月 日	垂 下 20 m 貝	地 ま き 貝
1. 1. 17	0.4 (0.03)	ND (ND)	1. 1. 17	0.4 (0.02)	0.3 (0.02)
2. 13	0.4 (0.03)	ND (ND)	2. 13	0.3 (0.02)	0.4 (0.03)
2. 22	0.3 (0.03)	ND (ND)	2. 22	0.3 (0.03)	ND (ND)
3. 6	0.3 (0.03)	ND (ND)	3. 6	0.4 (0.04)	ND (ND)
3. 13	ND (ND)	ND (ND)	3. 13	0.5 (0.05 ₂)	0.4 (0.4)
3. 20	ND (ND)	ND (ND)	3. 22	0.5 (0.04 ₆)	ND (ND)
3. 27	ND (ND)	ND (ND)	3. 27	0.6 (0.06)	ND (ND)
			4. 3	0.4 (0.04)	ND (ND)
4. 10	ND (ND)	ND (ND)	4. 10	0.5 (0.05)	ND (ND)
4. 19	ND (ND)	ND (ND)	4. 17	0.3 (0.03)	ND (ND)
4. 24	ND (ND)	ND (ND)	4. 24	0.5 (0.05)	ND (ND)
5. 1	0.3 (0.04)	ND (ND)	5. 1	0.3 (0.03)	0.3 (0.03)
5. 8	ND (ND)	ND (ND)	5. 8	0.3 (0.03)	0.3 (0.03)
5. 16	1.0 (0.12)	ND (ND)	5. 16	0.5 (0.06)	0.3 (0.03)
5. 29	1.5 (0.17)	0.3 (0.03)	5. 29	0.5 (0.06)	0.3 (0.03)
6. 12	1.0 (0.10)	ND (ND)	6. 12	0.5 (0.05)	0.5 (0.04 ₆)
6. 26	0.75 (0.08)	ND (ND)	6. 26	5.0 (0.53)	1.5 (0.13)
7. 10	1.0 (0.09)	ND (ND)	7. 10	2.0 (0.18)	1.0 (0.08)
7. 24	1.5 (0.14)	ND (ND)	7. 24	3.0 (0.28)	1.0 (0.07)
8. 23	0.4 (0.03)	ND (ND)	8. 23	1.0 (0.08)	1.0 (0.08)
9. 19	0.3 (0.02)	ND (ND)	9. 19	0.6 (0.04)	0.6 (0.04)
10. 2	ND (ND)	ND (ND)	10. 2	0.6 (0.04)	ND (ND)
10. 9	0.3 (0.02)	ND (ND)	10. 9	0.4 (0.03)	0.3 (0.02)
10. 16	ND (ND)	ND (ND)	10. 16	0.5 (0.03)	0.3 (0.02)
10. 24	ND (ND)	ND (ND)	10. 25	ND (ND)	0.3 (0.02)
10. 31	ND (ND)	ND (ND)	10. 31	ND (ND)	0.4 (0.03)
11. 13	ND (ND)	ND (ND)	11. 13	0.4 (0.03)	0.3 (0.02)
11. 27	0.3 (0.02)	ND (ND)	11. 27	0.3 (0.02)	ND (ND)
12. 11	ND (ND)	ND (ND)	12. 11	ND (ND)	ND (ND)

ND : 0.3MU/g未満 (中腸腺)

() : 可食部

表2 外海における貝毒調査結果

(MU/g)				
海 域	調 査 定 点	調 査 年 月 日	下 痢 性 貝 毒	麻 痺 性 貝 毒
津 軽 海 峡 西 部	今 別 (垂下養殖貝)	1. 4. 13	ND (ND)	ND (ND)
		5. 17	0.4 (0.04)	1.92 (ND)
		6. 15	ND (ND)	2.11 (ND)
		7. 19	ND (ND)	2.48 (ND)
津 軽 海 峡 東 部	野 牛 (地 ま き 貝)	1. 5. 23	ND (ND)	2.26 (ND)
		6. 21	ND (ND)	ND (ND)
		7. 18	ND (ND)	222.88 (27.02)
石 持 (地 ま き 貝)				

ND：下痢性貝毒は0.3MU/g未満（中腸腺）

麻痺性貝毒は0.875MU/g未満

()：可食部

表3 出荷自主規制解除のための下痢性貝毒調査結果

(1) 垂下養殖貝

(MU/g)								
採取地点	採 取 月 日							
	10. 2	10. 3	10. 9	10. 10	10. 11	10. 16	10. 18	10. 19
青 森	ND (ND)		0.3 (0.02)			ND (ND)		
野 辺 地	0.6 (0.04)		0.4 (0.03)			0.5 (0.03)		
川 内	0.3 (0.02)			ND (ND)				0.3 (0.02)
後 潟	ND (ND)				ND (ND)		ND (ND)	
東 田 沢		0.3 (0.02)			ND (ND)			ND (ND)

(2) 地まき貝

(MU/g)								
採取地点	採 取 月 日							
	10. 2	10. 3	10. 9	10. 10	10. 11	10. 16	10. 18	10. 19
青 森	ND (ND)		ND (ND)			ND (ND)		
野 辺 地	ND (ND)		0.3 (0.02)			0.3 (0.02)		
川 内	ND (ND)			ND (ND)				ND (ND)
蟹 田	ND (ND)				ND (ND)		ND (ND)	
東 田 沢		ND (ND)			ND (ND)			ND (ND)

ND：0.3MU/g未満（中腸腺）

()：可食部

表4 ホタテガイ出荷自主規制期間

海 域	養殖法	貝毒の種類	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	(月)
陸奥湾	垂下養殖	下痢性				3/16							10/22		(221日間)
	地まき						5/12						10/22		(164日間)
津軽海峡東部	地まき	麻痺性							7/19			9/28			(72日間)

表5 流通貝（ホタテガイ）の貝毒調査結果

No.	ボイル・生貝の別	収去先	製造年月日	下痢性貝毒		採捕場所	採捕年月日
				中腸腺	可食部		
1	生	青森市		0.6未満	0.05未満	津軽海峡東部	
2	生	青森市		0.6未満	0.05未満	津軽海峡東部	
3	生	青森市		0.6未満	0.05未満	陸奥湾	
4	生	青森市		0.75未満	0.05未満	津軽海峡東部	
5	生	青森市		0.6未満	0.05未満	津軽海峡東部	1. 7. 9
6	ボイル	青森市	1. 7. 10	1.5	0.17		
7	ボイル	青森市	63. 2. 28	0.4未満	0.05未満	噴火湾西部	63. 2. 25
8	生	七戸町		0.75未満	0.05未満	津軽海峡東部	1. 7. 9
9	生	七戸町		0.6未満	0.05未満	津軽海峡東部	1. 7. 9
10	生	七戸町		0.6未満	0.05未満	津軽海峡東部	1. 7. 9
11	生	野辺地町		0.75未満	0.05未満	津軽海峡東部	1. 7. 9
12	生	野辺地町		0.75未満	0.05未満	津軽海峡東部	1. 7. 9
13	ボイル	弘前市	1. 7. 7	0.4未満	0.05未満		
14	ボイル (貝柱のみ)	弘前市			0.05未満		
15	ボイル	黒石市	1. 7. 11	2.0	0.24	陸奥湾	
16	ボイル	八戸市	1. 7. 11	1.5	0.18		
17	ボイル	八戸市	1. 7. 11	1.0	0.11		

表6 食中毒に係る貝毒調査結果（可食部あたりの毒力）

貝の種類	採捕場所	収去年月日	下痢性貝毒	麻痺性貝毒	検査目的
ムラサキガイ (煮たもの)	東通村	1. 7. 13	0.1	250	東通村で食中毒（1名死亡）が発生したため残置食品のムラサキガイの貝毒値を調査
ムラサキガイ	東通村尻労	1. 8. 2		50.4	食中毒事件に関連してムラサキガイの貝毒値を把握する
エソバカガイ	階上	1. 7. 31	0.05未満	2.13	食中毒事件に関連してムラサキガイ以外の貝についても貝毒値を把握する
ビノスガイ	階上	1. 7. 31	0.05	6.06	
サラガイ	階上	1. 7. 31	0.05未満	10.23	

むつ湾産ホタテガイの部位別重金属含有量について

村上 淳子 小林 英一

Distribution of Heavy Metals in Scallops at Mutsu Bay

Atsuko MURAKAMI, Eiichi KOBAYASHI

はじめに

青森県のホタテガイは漁獲高100億円以上で本県の主要産業の一つであるが、毎年春から夏にかけて発生する下痢性貝毒は食品衛生上の問題となり、ホタテ産業振興上のマイナスの一要因となっている。このことから当所では、その毒化状況の把握、毒力測定法の改良等を目的として1978年以来貝毒の毒力調査を行なっている。しかし、食品としてのホタテガイの衛生学的調査のうち、重金属含有量については、総水銀含有量¹⁾以外ほとんど調査がなされていない。そこで今回、成貝ホタテ中の重金属含有量のバックグラウンド値を把握するため、本県産の99%を占めるむつ湾産ホタテガイについて、部位別、地域別、地まき養殖別、各々の重金属含有量を調査したので、その結果を報告する。

方 法

(1) 試 料：平成元年4月から平成2年3月までの1年間貝毒検査のため当所に搬入された、青森、野辺地地点の地まき及び養殖ホタテガイについて、毎月1回（但しT-Hgについては6月と3月の2回）貝柱、外套膜（ヒモ）、鰓、生殖巣（卵巣、精巣）、中腸腺（ウロ）の各部位及びむき身全体を採取し試料とした。調査地点は図1に示した。

各試料は軽く水洗し、ゴミ、砂を落とし、水切りした

後、むき身全体は3～4個を、各部位は10～30個分をホモジナイザーで均一にしたものを分析試料とした。

(2) 調査項目：Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn, As, T-Hg

(3) 分析方法：分析法の概略を図2に示した。

試料10gを硝酸、過塩素酸で湿式分解した後水で100mlにメスアップし試験溶液とした。

Asはその20mlを用い、ジエチルジチオカルバミン酸銀による比色法で、Pb, Cu, Mnはその50mlを用い、DDTC-MIBK抽出法原子吸光法で、又Cd, Fe, Znは直接原子吸



図1 調査地点

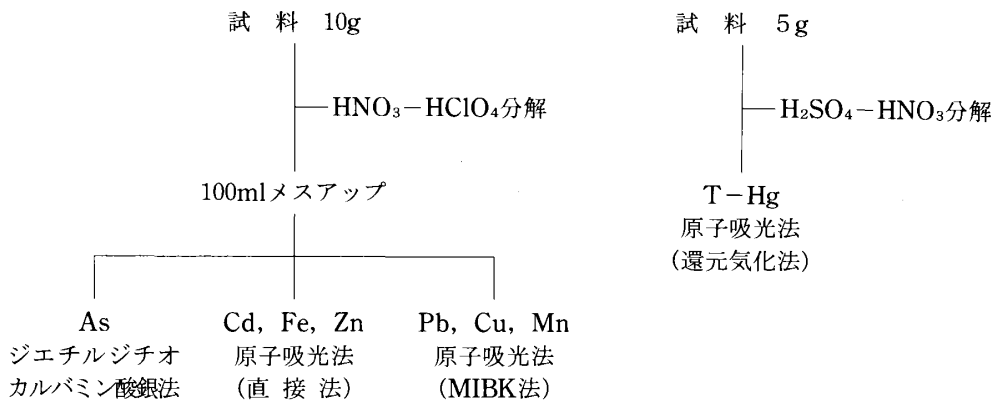


図2 分析方法フローシート

光法で測定した。

T-Hgは試料5gを硫酸還元法で分解した後還元気化法による原子吸光法で測定した。

(4) 試薬：有害金属測定用及び原子吸光分析用試薬を用いた。

(5) 装置：NIPPON Jarrell Ash AA-855
HITACHI Model 100-60 Spectrophotometer

結果及び考察

(1) ホタテガイの形態

ホタテガイは図3に示すような構造をしており、貝柱、外套膜、鰓、生殖巣、中腸腺に大別される。

表1に9月、1月、3月の各部位の、むき身全体に占める割合を示した。

各部位のむき身全体に占める割合は季節により異なり、生殖巣や中腸腺は産卵直前の3月頃最も大きい。しかし生殖巣は夏から秋にかけて、雌雄の区別がつかなくなる程形が小さくなる。貝柱は逆に夏場に割合が大きくなり、産卵前に最も小さくなる。

外套膜や鰓は変化が少なくほぼ一定の割合を示している。

(2) 部位別重金属含有量

表2～8に各重金属の年平均値(N=12, T-HgはN=2)及び最小、最大値を部位別に示した。

貝柱はZnが最も多く(14.8~15.2mg/kg)次いでFe(2.81~6.66mg/kg) As(0.34~0.44mg/kg)の順に含有されていた。

外套膜、鰓は地まきと養殖で順位が異なり、外套膜は、地まきでFeが(19.0, 33.2mg/kg) Zn(22.7, 23.8mg/kg) Mn(0.49, 0.69mg/kg) Cu(0.26, 0.29mg/kg)の順、養殖ではZn(26.6, 27.7mg/kg) Fe(9.41, 9.54mg/kg) Mn(0.50, 0.52mg/kg) As(0.42, 0.51mg/kg)の順となっており、鰓は地まきでFe(69.9, 98.1mg/kg) Zn(34.3, 35.0mg/kg) Mn(0.97, 1.27mg/kg) Cd(0.67, 0.69mg/kg)の順、養殖ではZn(43.4, 47.7mg/kg) Fe(21.3, 25.8mg/kg) Mn(0.92, 1.36mg/kg) Cu(0.66, 0.67mg/kg)の順となっていた。

生殖巣はFe(40.1~138mg/kg) Zn(18.6~23.9mg/kg) Mn(1.36~2.60mg/kg) Cd(0.65~1.68mg/kg)の順、中腸腺ではFe(93.9~194mg/kg) Zn(22.0~24.5mg/kg) Cd(14.5~22.7mg/kg) Cu(6.66~9.42mg/kg)の順と部位により重金属含有量の順位に若干の違いはあるが、どの部位においてもFe、Znが多く、PbやT-Hgは少なかった。

生殖巣の卵巣と精巣を比較すると、Cu、Znは10~20%、Mnは20~70%も卵巣に多く、又Asは20%~3倍、T-Hg

は5~6倍精巣に多いという特徴が認められた。

むき身全体では、中腸腺と同じ含有量の順位を示し、Fe(28.6~83.4mg/kg) Zn(21.2~24.8mg/kg) Cd(1.73~2.37mg/kg) Cu(1.11~1.46mg/kg)となっていた。

部位別の相関係数を表9に示した。むき身全体は、Fe、Mn、Cd、Cuで中腸腺と高い相関を示した。又、卵巣と精巣、外套膜と鰓にもFe、Mn、Cd、Cuで高い相関が見られた。

貝柱と鰓ではZnで-0.4816という負の相関が見られた。

一般に貝類にはCuやMnが多いと言われているが、ホタテガイと同じ二枚貝のカキでは、Zn(111~180mg/kg) Cu(13.2~16.3mg/kg) Mn(5.8~6.6mg/kg)の順に多く、アサリではFe(70.7~79.7mg/kg) Zn(9.8~14.6mg/kg) Cu(0.99~1.9mg/kg) しじみはMn(45.8mg/kg) Zn(19.8mg/kg) Cu(4.6mg/kg)という報告^{2)~6)}がなされており、貝の種類によっても含有量の順位が異なっていた。

又、ホタテガイのむき身全体の含有量と他の二枚貝の含有量を比較すると、Cuはカキの $\frac{1}{10}$ 、しじみの $\frac{1}{3}$ 、Mnはカキの $\frac{1}{5}$ 、しじみの $\frac{1}{30} \sim \frac{1}{50}$ 、Znはカキの $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{8}$ とCu、Mn、Znの含有量は少ないが、Cdはカキの3~10倍、しじみの6~8倍多く、順位とともに含有量も、貝の種類により差があることがわかった。

Cdは有害金属とされ、食品では米に1mg/kgという基準が定められているが、この値をあてはめると1個50gのホタテガイを4~5個毎日食べ続けても大丈夫ということになる。しかも、ホタテガイのCdは中腸腺に局在しており他の部位にはほとんど存在しないので、中腸腺を取り除けば全く問題はない。又貝毒も中腸腺に局在し、規制期間中は、中腸腺を取り除いて出荷することになっており、中腸腺は食べられない部分として、消費者に啓蒙することにより、生産者の出荷規制に伴う手間や経済的損失をおさえることができるのではないかと考えられる。

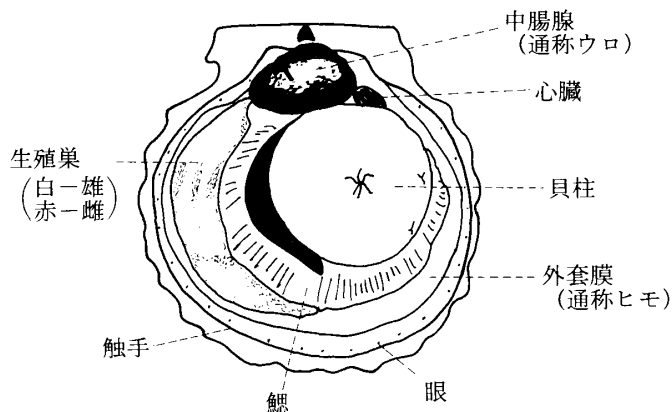


図3 ホタテガイ解剖略図

(3) 重金属別含有量

図4～11に重金属毎の含有量の平均値を示した。

Cdは中腸腺部に局在し(14.5～22.7mg/kg)、通常食用する貝柱(0.02～0.07mg/kg)や外套膜(0.07～0.14mg/kg)にはほとんど含有されていない。

Cuも中腸腺部に局在していた。PbやFe, As, T-Hg等も中腸腺部に多く次いで生殖巣、鰓、外套膜に多く、貝柱には少ない傾向が認められた。しかし、Zn, Mnは、それら重金属とは異なり、Znは鰓に最も多く(34.3～47.7mg/kg)、次いで外套膜、生殖巣、中腸腺に多い。Mnは卵巣に最も多く(1.72～2.60mg/kg)、次いで精巣、中腸腺に多かった。また、Znは、他の重金属とは異なり貝柱にも同じオーダーで含まれ(14.8～15.2mg/kg)部位による差が少なかった。

Asも部位による差が少なかった。

北海道衛研が行なったT-Hgの部位別含有量調査によれば中腸腺には他の部位の2～6倍も多いと報告されている⁷⁾。

今回の調査では、6月と3月しか測定できなかったが、6月は先の報告と同様中腸腺が、他の部位より2～6倍多い結果が得られたが、産卵直前の3月では他の部位との差が少なく、特に精巣では中腸腺と同程度になっていた。又卵巣と精巣を比較すると6月ではほとんど差が認められないが、3月では精巣の方が卵巣の2～3倍高い値を示した。

今後更に他の時期や検体数を多くして検討してみる必要があると思われる。

(4) 地まき、養殖別含有量

地まきの環境の海底土や、養殖の環境の海水中の重金属濃度を表10⁸⁾⁹⁾に示した。

海水は全ての重金属が検出限界以下であった。海底土については、Cd, Pb, Cu, Zn, T-Hgが青森地点の方が高く、Fe, Mn, Asは野辺地地点の方が高くなっていた。

表11に年間のむき身全体の平均重量を示してあるが、青森の地まき貝は野辺地の地まき貝の $\frac{1}{2}$ 程度しかない

め、単純に比較できないが、むき身全体では、Pb, Cu, T-Hgは青森の方が高く、As, Mnは野辺地が高くなっており、海底土の濃度に影響されていると考えられる値が得られた。

Feについては青森の方が高い値となっているが、鰓等に付着した泥等の影響が出たためではないかと考えられる。

総じてFeは地まきの方がどの部位においても養殖より2～3倍高い値を示し、特に環境の影響を直接受けやすい鰓や外套膜では4～5倍も高い値となっていた。

Mn, Pbも地まきの方が2～3倍高い値を示し、海底土の影響を受けていると考えられた。しかし、ZnやCu, Asは地まきより養殖の方がやや高い値となっており、環境とは異なる要因が作用していることがうかがわれた。

又Cdの含有量は青森では養殖の方が高く、野辺地では地まきの方が高い逆の結果が得られた。しかし、表11や図4から、貝の重量が多い程Cdの含有量が多く、中腸腺でその傾向が著しいことがわかる。これは個体の湿重量の増加に伴ってCdやZnの含有量が多くなるという上村の報告¹⁰⁾¹¹⁾と一致する。

養殖ホタテガイについては、生育環境の海水中にはいずれの重金属も検出されていないが、Fe, Mn, Pb等は地まき貝より少ないものの、他の重金属は同程度、あるいはそれよりやや多い含有量を示している。これは生長に伴って、必要な重金属を特異的に体内にとりこみ、濃縮、蓄積する生体機構があるためと思われる。

その濃縮係数も、重金属の種類や、部位、生長度等によっても異なっているため、Cdが中腸腺に局在したり、湿重量の増加に伴って多くなったり、Znが地まき、養殖、部位による差が少ない等の特徴が生ずるものと思われる。

(5) 地域別重金属含有量

青森、野辺地の地域差は、同じ湾内であるということもあり、養殖では、ほとんど差は認められず、地まきのFe, Pbに若干差が認められただけであった。

表10 海水及び海底土中の重金属

		Cd	Pb	Cu	Fe	Mn	Zn	As	T-Hg
海水	青森	<0.001	<0.01	<0.005	<0.01	<0.02	<0.01	<0.001	<0.0005
	野辺地	<0.001	<0.01	<0.005	<0.01	<0.02	<0.01	<0.001	<0.0005
海底土	青森	<0.05	17	19	37500	110	94	15	0.05
	野辺地	<0.05	18	24	49900	200	110	26	0.07

表11 むき身の年平均重量

	青森養殖	野辺地養殖	青森地まき	野辺地地まき
むき身重量 (g)	47.1	54.4	33.3	57.1

ま と め

むつ湾産のホタテガイを、貝柱、外套膜、鰓、生殖巣(卵巣、精巣)、中腸腺の部位に分けたもの及びむき身全体について、重金属含有量を調査したところ、次の結果が得られた。

- 1 各部位ともFe, Znが多くPb, T-Hgは少なかった。
- 2 Fe, Zn以外の重金属含有量の順位は、部位により異なっていた。
- 3 部位別では、Zn, Mnを除き中腸腺に最も多く、次いで生殖巣に多くの重金属が含有されていた。特にCdは中腸腺

表1 部位別重量比及びむき身平均重量

(単位 %)

	青 森 養 殖			野 辺 地 養 殖			青 森 地 ま き			野 辺 地 ま き		
	9月	1月	3月	9月	1月	3月	9月	1月	3月	9月	1月	3月
貝 柱	53.7	35.4	31.7	50.6	37.7	32.8	49.7	41.4	31.4	51.3	40.6	32.5
外 套 膜	19.2	16.2	15.2	19.2	16.0	13.3	19.3	17.2	15.6	19.4	15.1	12.8
鰓	9.4	15.0	14.9	10.0	11.8	11.6	11.6	10.2	15.1	11.5	13.6	11.6
生 殖 巣	4.9	12.4	11.4	6.0	15.3	15.4	6.0	7.6	9.7	5.9	10.2	15.2
中 腸 腺	7.2	6.6	10.4	7.0	5.8	11.4	6.6	7.2	10.6	6.4	5.5	10.3
むき身平均重量(g)	55.0	37.4	43.4	69.2	59.7	55.7	29.2	23.9	34.8	58.5	63.0	68.7

表2 貝柱中の重金属含有量

(mg/kg)

		Cd	Pb	Cu	Fe	Mn	Zn	As	T-Hg
養 殖	青 森	ND-0.14 0.04	ND-0.06 0.01	0.07-0.53 0.19	ND-4.93 3.05	ND-0.62 0.24	11.3-18.3 14.9	ND-1.08 0.44	0.006 0.008 0.007
	野辺地	ND-0.08 0.02	ND-0.20 0.02	0.09-0.60 0.19	ND-5.18 2.81	ND-0.37 0.17	12.4-22.0 14.8	ND-0.92 0.41	0.007 0.029 0.018
地 ま き	青 森	ND-0.19 0.07	ND-0.54 0.07	0.09-0.68 0.21	1.06-15.1 6.66	ND-0.54 0.23	12.0-18.5 15.0	ND-0.88 0.34	0.005 0.017 0.011
	野辺地	ND-0.12 0.03	ND-0.76 0.07	ND-0.98 0.21	0.65-6.39 3.87	ND-0.67 0.20	8.8-20.7 15.2	ND-0.98 0.38	0.011 0.027 0.019

表3 外套膜中の重金属含有量

(mg/kg)

		Cd	Pb	Cu	Fe	Mn	Zn	As	T-Hg
養 殖	青 森	ND-0.49 0.14	ND-0.04 0.01	0.20-0.54 0.34	1.98-25.8 9.54	0.23-0.81 0.52	18.3-32.5 26.6	0.11-0.77 0.42	0.005 0.030 0.017
	野辺地	ND-0.19 0.07	ND-0.53 0.10	0.22-0.52 0.28	3.27-15.6 9.41	0.18-0.97 0.50	19.8-34.5 27.7	ND-0.91 0.51	0.006 0.031 0.018
地 ま き	青 森	ND-0.23 0.10	ND-0.27 0.04	0.16-0.54 0.29	8.88-99.5 33.2	0.33-1.06 0.69	19.0-34.3 22.7	ND-0.60 0.17	0.005 0.009 0.007
	野辺地	ND-0.19 0.09	ND ND	0.19-0.53 0.26	11.6-23.9 19.0	0.17-0.87 0.49	17.2-31.6 23.8	ND-0.91 0.24	0.003 0.009 0.006

表4 鰓中の重金属含有量

(mg/kg)

		Cd	Pb	Cu	Fe	Mn	Zn	As	T-Hg
養 殖	青 森	0.35-1.51 0.66	ND-0.30 0.08	0.46-1.22 0.66	10.4-40.3 21.3	0.50-1.54 0.92	28.9-69.8 47.7	ND-0.47 0.21	0.008 0.022 0.015
	野辺地	0.03-1.21 0.50	ND-0.54 0.16	0.46-1.20 0.67	6.78-38.7 25.8	0.40-3.90 1.36	27.1-62.6 43.4	ND-1.01 0.49	0.016 0.042 0.029
地 ま き	青 森	0.36-0.99 0.69	ND-0.46 0.24	0.41-1.03 0.62	9.26-266 98.1	0.46-2.59 1.27	21.9-47.4 34.3	ND-1.03 0.24	0.011 0.050 0.030
	野辺地	0.27-0.98 0.67	ND-0.37 0.09	0.38-0.88 0.54	24.2-140 69.9	0.35-2.08 0.97	23.9-54.3 35.0	0.03-0.57 0.22	0.012 0.015 0.014

に局在し、貝柱や外套膜にはほとんど存在しなかった。

4 Znは鰓に最も多く、貝柱にも同じオーダーで含まれていた。又Mnは卵巣に最も多かった。

5 卵巣と精巣ではCu, Mn, Znは卵巣に多くAs, T-Hgは精巣に多いという特徴が見られた。

6 地まき、養殖別では、Fe, Mn, Pbは地まきの方が高い値を示したが、Cd, Cu, Znはホタテガイの生長度に左右されていると思われる値を示した。

7 青森、野辺地の地域差は、地まきで若干認められただけで、養殖では、ほとんど差は認められなかった。

表5 卵巣中の重金属含有量

		(mg/kg)							
		Cd	Pb	Cu	Fe	Mn	Zn	As	T-Hg
養殖	青森	0.35-3.44 1.11	ND-0.45 0.07	0.78-1.58 1.16	15.7-93.9 40.1	0.93-5.17 2.32	14.4-30.6 23.9	0.09-1.03 0.40	0.002 0.009 0.005
	野辺地	ND-2.18 0.76	ND-0.48 0.14	0.64-1.75 1.14	13.8-122 51.5	0.79-5.33 2.60	13.4-28.6 21.7	0.07-0.94 0.34	ND 0.008 0.004
地まき	青森	0.63-3.29 1.62	ND-0.55 0.22	0.68-1.65 1.12	73.4-162 111	0.81-3.07 2.03	16.6-30.8 22.2	ND-0.59 0.18	0.008 0.030 0.019
	野辺地	0.15-3.16 1.31	ND-0.16 0.07	0.59-1.40 0.98	42.8-127 71.7	0.38-3.48 1.92	17.0-29.4 20.8	ND-0.31 0.12	ND 0.007 0.004

表6 精巣中の重金属含有量

		(mg/kg)							
		Cd	Pb	Cu	Fe	Mn	Zn	As	T-Hg
養殖	青森	0.52-3.12 1.21	ND-0.92 0.14	0.75-1.19 0.95	17.8-131 53.6	0.59-3.47 1.36	10.8-31.9 20.2	0.06-1.43 0.61	0.010 0.039 0.024
	野辺地	0.09-1.37 0.65	ND-0.60 0.11	0.74-2.03 0.97	12.4-109 53.1	0.35-3.27 1.68	12.4-32.6 21.0	ND-0.97 0.38	0.008 0.028 0.018
地まき	青森	0.56-2.71 1.68	ND-0.63 0.26	0.70-1.15 0.96	77.9-220 138	0.92-2.40 1.72	14.2-27.0 20.5	ND-0.79 0.32	0.013 0.025 0.019
	野辺地	0.12-2.58 1.30	ND-0.36 0.06	0.60-1.18 0.83	46.9-115 81.6	0.66-3.63 1.55	13.4-24.3 18.6	ND-1.66 0.41	0.010 0.039 0.024

表7 中腸腺中の重金属含有量

		(mg/kg)							
		Cd	Pb	Cu	Fe	Mn	Zn	As	T-Hg
養殖	青森	7.13-34.4 19.0	ND-0.43 0.11	3.74-10.1 7.00	48.2-168 96.3	0.63-2.46 1.43	16.8-32.2 24.0	ND-2.63 0.72	0.031 0.035 0.033
	野辺地	10.7-31.6 20.7	ND-0.41 0.13	6.12-15.7 9.42	39.0-168 93.9	0.58-4.38 1.99	21.9-27.7 24.5	ND-2.13 0.91	0.006 0.025 0.015
地まき	青森	6.45-19.6 14.5	ND-0.91 0.48	5.17-12.2 8.02	112-266 194	0.78-2.41 1.73	15.7-28.1 22.0	0.07-2.84 1.06	0.005 0.040 0.022
	野辺地	9.29-36.6 22.7	ND-0.42 0.13	3.94-14.5 6.66	79.4-180 121	0.67-3.48 1.80	19.3-33.7 23.4	0.10-2.79 0.79	0.021 0.029 0.025

表8 むき身全体中の重金属含有量

		(mg/kg)							
		Cd	Pb	Cu	Fe	Mn	Zn	As	T-Hg
養殖	青森	1.24-4.44 2.37	ND-0.60 0.13	0.65-1.97 1.25	10.1-102 28.6	0.27-1.33 0.84	18.6-33.7 24.8	0.17-1.82 0.51	0.010 0.016 0.013
	野辺地	1.65-2.95 2.09	ND-0.33 0.05	0.84-2.14 1.46	11.8-71.7 27.5	0.31-2.13 1.04	19.9-30.7 24.3	0.09-1.59 0.66	0.009 0.015 0.012
地まき	青森	1.20-2.36 1.73	ND-0.90 0.26	0.60-1.94 1.32	22.3-152 83.4	0.37-1.96 1.11	17.5-27.6 21.2	ND-1.41 0.40	0.014 0.024 0.019
	野辺地	1.42-3.41 2.26	ND-0.23 0.06	0.58-2.14 1.11	25.3-79.8 51.2	0.26-1.58 1.03	16.4-33.4 22.2	ND-1.58 0.46	0.012 0.018 0.015

表9 部位別相関係数

	むき身全体	貝柱	外套膜	鰓	卵巣	精巣	中腸腺
むき身全体							
貝柱	Fe 0.6523 Zn 0.4202 Cu 0.4090						
外套膜	Pb 0.8926 Fe 0.6366 Zn 0.5561 Mn 0.4871	Fe 0.7417 Cd 0.6616					
鰓	Fe 0.8100 Mn 0.5087	Fe 0.6546 Cd 0.5200 Mn 0.4816 Zn -0.4816 Pb 0.4777	Fe 0.8256 Cu 0.6847 Cd 0.6646 Mn 0.5459 As 0.4026				
卵巣	Hg 0.7901 Mn 0.4662	Fe 0.5588		Zn 0.6468 Mn 0.5035 Cd 0.4703 Pb 0.4589			
精巣	Mn 0.7388 Fe 0.3986	Fe 0.6559	Hg 0.8639 Cu 0.5516 Fe 0.4820 Mn 0.4713	Mn 0.6916 Cu 0.5412 Cd 0.5159	Fe 0.8752 Cd 0.8651 Cu 0.5415 Mn 0.5175		
中腸腺	Fe 0.7965 Mn 0.6712 Cd 0.6437 Cu 0.5704	Fe 0.7988 Pb 0.3911	Fe 0.6259 Mn 0.5501	Fe 0.6510 Mn 0.5913 Pb 0.5700 Zn 0.4306	Fe 0.5604 Pb 0.3994	Mn 0.7522 Fe 0.6395 As 0.4502	

(N=48 危険率1%で有意)

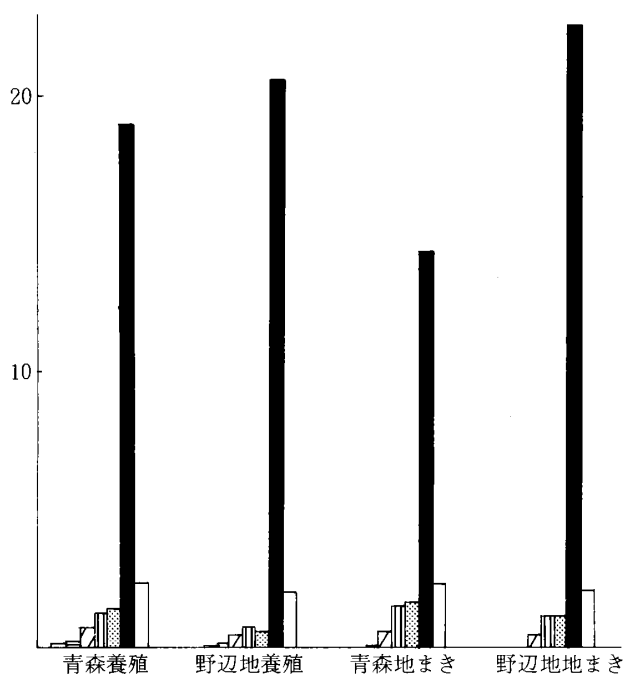
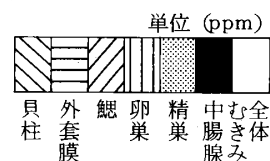


図4 Cdの含有量

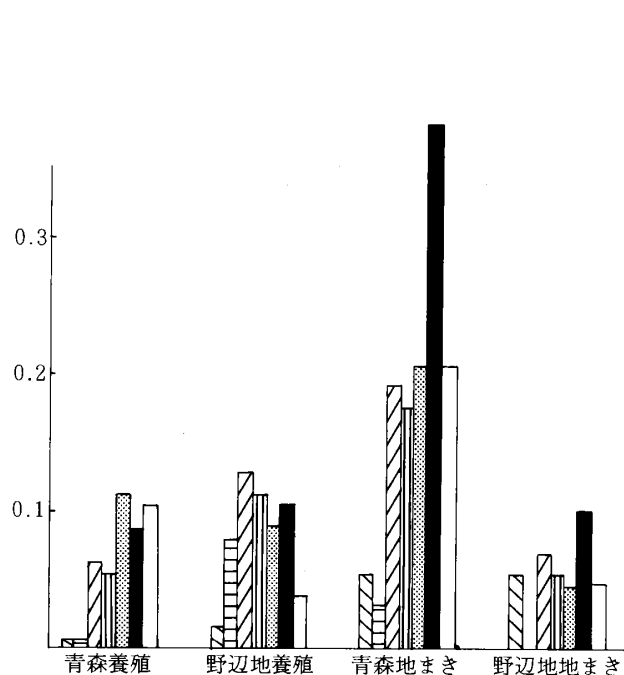


図5 Pbの含有量

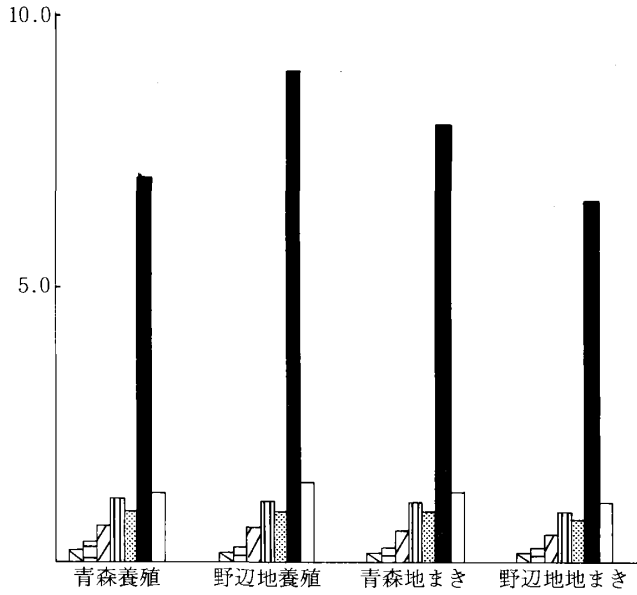
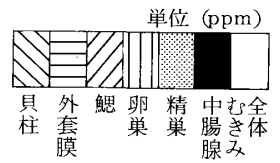


図6 Cuの含有量

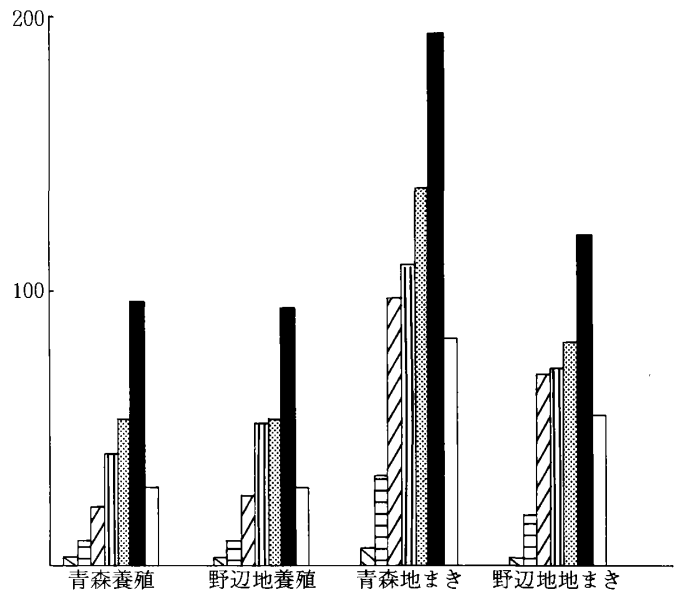


図7 Feの含有量

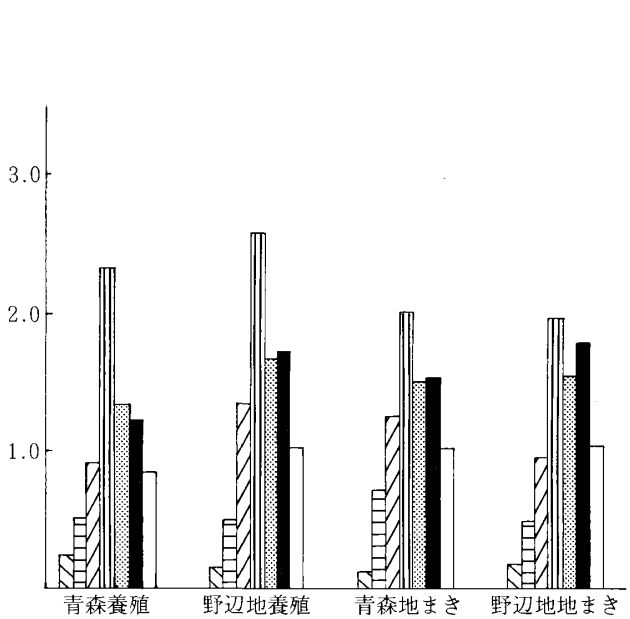
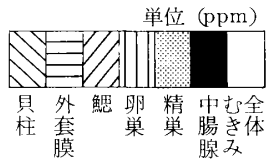


図8 Mnの含有量

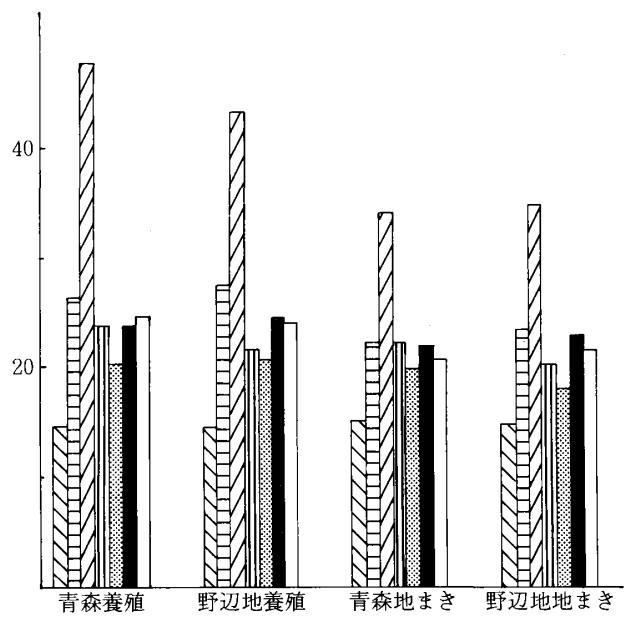


図9 Znの含有量

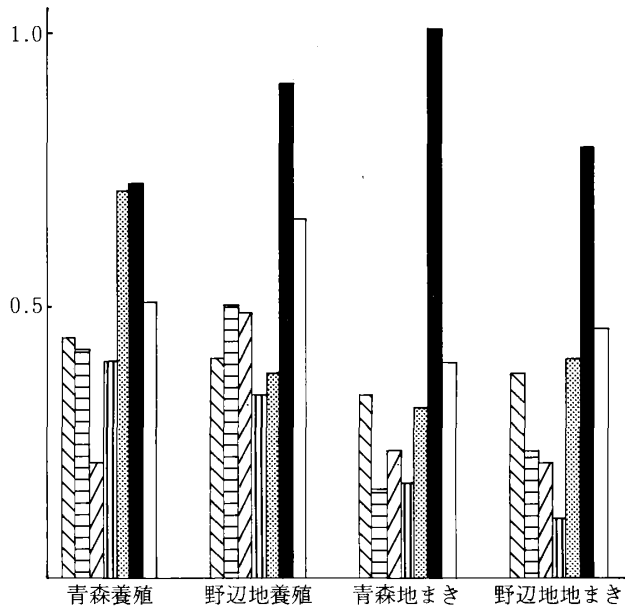
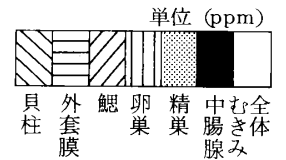


図10 Asの含有量

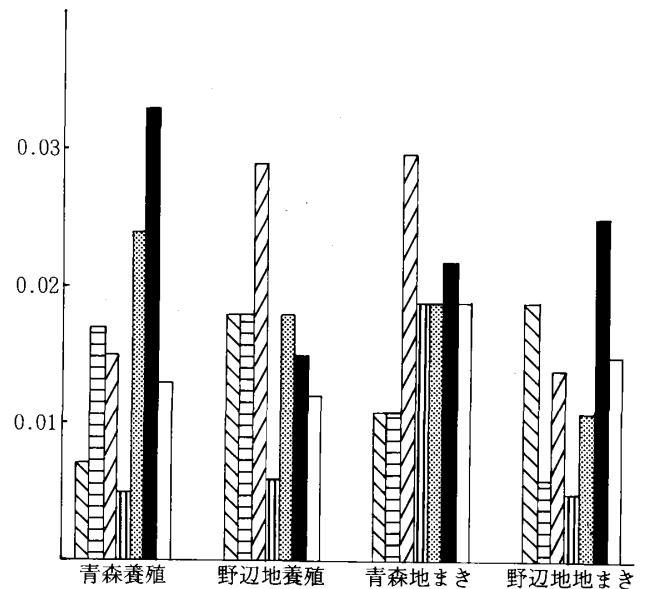


図11 T-Hgの含有量

文 献

- 1) 小林英一他：青森県産魚介類の水銀含有量，青森県衛生研究所報，12，50～55 (1973)
- 2) 岡 威等：魚介類中のHg, Cd, Zn, Mn, Cr, Pb, Cu, Asの含有量と一日重金属摂取量，大阪府立公衛研所報，18，47～57 (1987)
- 3) 川口喜之等：食品中の重金属の分析について（第1報），長崎衛研所報，15，121～125 (1975)
- 4) 川口喜之等：食品中の重金属の分析について（第2報），長崎衛研所報，16，92～95 (1976)
- 5) 川口喜之等：食品中の重金属の分析について（第3報），長崎衛研所報，17，95～100 (1977)
- 6) 篠原楷等：東京湾産魚介類中の重金属に関する調査，食品衛生研究，29(4)，83～91 (1979)
- 7) 新山和人等：ホタテガイの部位別水銀含有量について，道衛研所報，39，84～85 (1989)
- 8) 青森県：公共用水域水質測定結果 昭和63年度 596
- 9) 底質調査結果，青森県公害調査事務所々報，9，120，1988
- 10) 上村俊一：主要貝類の生成度と重金属濃度との関係，日水誌，46(1)，79～82 (1980)
- 11) 上村俊一：環境モニタリングのためのホタテガイ

中腸腺における重金属蓄積の様相の解析，日水誌，46(10) 1245～1248 (1980)

青森県の温泉泉質経年変化（第八報）

— 小川原湖周辺地域温泉群の泉質経年変化の検討 —

石塚 伸一 木村 淳子 野村 真美
高橋 政教 小林 英一

Investigation on Hot Springs in Aomori Prefecture (VIII)

— Variations of Chemical Components with Lapse of Years in Hot Springs near Lake Ogawara —

Shin-ichi ISHIZUKA, Junko KIMURA, Masami NOMURA
Masanori TAKAHASHI and Eiichi KOBAYASHI

はじめに

青森県は全国でも有数の温泉県であり、県内温泉の化学的、地質学的特性については、すでに多くの調査が行われている。

温泉は、その複雑な湧出機構等により、泉質が変化する可能性があるため、当所では、昭和55年度より県内温泉の泉質経年変化を調査している¹⁻⁷⁾。

今回、小川原湖周辺地域温泉群について、因子分析等を用い、泉質経年変化の状況を検討したので、その結果を報告する。

調査方法

1. 調査地域の概要⁸⁾

本県東部に位置する小川原湖周辺地域では、昭和44、

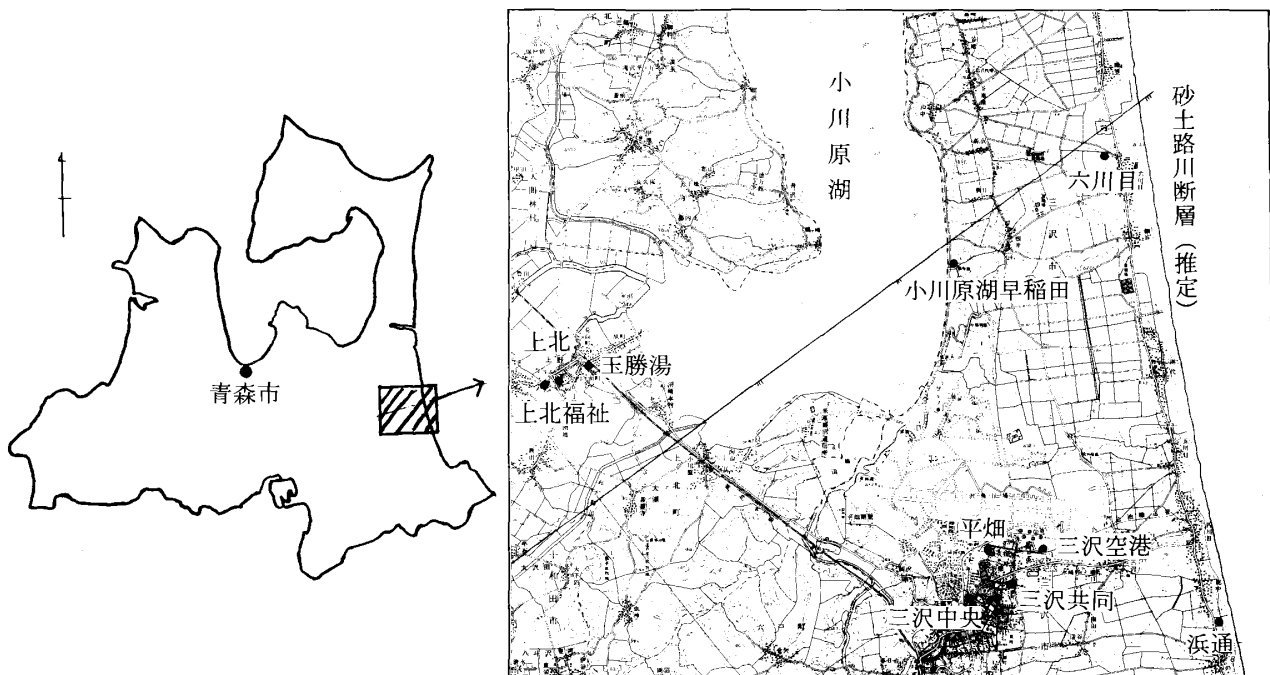


図1 調査対象地域

45年頃から次々と温泉開発が行われ、現在では東北町、上北町、三沢市内に約50の源泉が存在している。

小川原湖周辺地域は、東部丘陵・台地地域とよばれている地域であり、平坦な地形で、地表は十和田・八甲田火山の噴出物である火山灰によって厚く覆われている。

本地域の地下には、地表地質で認められる各地層が発達しており、これらの地層は、三沢市及び下田町付近を中心とする一つの盆状構造をなしているものと考えられている。

この盆状構造は、姉沼付近を通る、東西方向で、南落ちの砂土路川断層によって切断されている。

盆状構造の基盤をなすものは、泊安山岩類で、この盆状凹地を埋めるように下から鷹架層、甲地層及び野辺地層が埋積し、これらが含水層となっている。

温泉水は、この地下水盆の中心に近い深度約500m以下に包蔵され、熱供給は、砂土路川断層に沿って行われているものと考えられている。

2. 調査対象源泉

小川原湖周辺に存在する源泉で、現在、利用に供されているものの中から10源泉を選定し、調査を行った。

調査対象源泉は、上北町内3源泉、三沢市内7源泉であり、そそれを図1に示す。

3. 調査時期

平成元年度

4. 調査項目及び調査方法

調査項目は、pH、蒸発残留物質、陽イオンとして、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、陰イオンとして、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、遊離成分として、H₂SiO₃、HBO₂である。なお、泉温については、湧出箇所が密閉されているため、測定できなかった。

分析方法は、鉱泉分析法指針⁹⁾に準拠した。

泉質の比較、経年変化の検討には、因子分析法¹⁰⁾、クラスター分析法¹⁰⁾等を用いた。これらの数値処理には、NEC-PC9801RAを用いた。

泉質経年変化の検討にあたって、次の方針をたて、解析を行った。

現在の泉質の把握

↓
経年変化の実態把握

↓
経年変化の説明因子の推定

調査結果及び考察

泉質調査結果は、表1のとおりである。

表2 基礎統計量 (10源泉の平成元年度調査結果)

No.	変数	(単位 蒸残：g/l, pHを除くその他：mg/l)			
		平均値	最大値	最小値	標準偏差
1	pH	7.74	8.2	7.4	0.28
2	蒸残	1163.8	3567.0	263.0	1125.7
3	Na ⁺	367.37	1238.0	58.8	393.42
4	K ⁺	20.43	56.3	3.3	19.20
5	Mg ²⁺	2.89	23.0	0.0	7.10
6	Ca ²⁺	12.26	44.5	0.3	17.11
7	Cl ⁻	517.60	1861.0	22.9	622.06
8	SO ₄ ²⁻	45.79	162.2	10.8	45.93
9	HCO ₃ ⁻	83.61	164.8	39.7	36.37
10	メタケイ酸	145.65	190.6	126.1	18.94
11	メタホウ酸	5.52	13.7	1.2	4.40
					変動係数 (%)
					3.66
					96.73
					107.09
					93.97
					245.84
					139.60
					120.18
					100.31
					43.49
					13.01
					79.76

表1 小川原湖周辺地域温泉群の泉質調査結果

(単位 蒸残：g/l, pHを除くその他：mg/l)

No.	サンプル名	pH	蒸残	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	メタケイ酸	メタホウ酸
1	平畑温泉 '79	8.3	1650	538.0	21.9	7.3	27.2	785.2	91.3	115.8	151.2	5.2
2	平畑温泉 '89	7.8	883	273.1	16.5	1.2	7.9	359.5	45.8	82.4	143.8	12.1
3	三沢空港温泉 '78	8.7	244	40.4	3.1	1.0	1.6	9.6	11.4	87.2	151.7	4.4
4	三沢空港温泉 '89	8.0	292	58.8	4.1	0.0	0.3	22.9	14.0	54.9	152.5	2.2
5	三沢共同温泉 '77	8.4	811	261.9	12.1	1.0	4.8	297.6	41.9	170.2	128.6	5.3
6	三沢共同温泉 '89	8.0	323	72.6	5.2	0.1	0.9	39.1	12.7	51.9	154.2	4.4
7	上北福祉センター'72	7.5	425	113.0	5.0	0.7	0.4	112.8	19.6	99.5	130.5	0.9
8	上北福祉センター'89	7.8	263	61.4	3.3	0.1	0.4	48.6	10.8	39.7	128.7	1.2
9	上北温泉 '74	7.2	599	31.8	7.5	8.5	30.0	20.5	8.6	206.9	129.9	0.4
10	上北温泉 '89	7.4	711	219.7	12.2	0.3	1.4	289.0	23.9	73.2	130.4	2.7
11	玉勝湯温泉 '74	7.6	514	146.0	7.8	0.7	0.1	170.2	19.8	94.5	136.8	2.5
12	玉勝湯温泉 '89	7.6	426	115.7	6.9	0.1	0.5	126.9	15.4	70.2	133.5	1.9
13	六川目温泉 '79	7.2	13160	4368.0	140.8	232.4	294.6	7730.0	315.3	311.5	162.1	28.5
14	六川目温泉 '89	7.4	2703	865.2	48.4	23.0	44.5	1353.0	70.6	164.8	126.1	8.4
15	小川原湖早稲田 '77	8.2	2160	759.1	35.2	6.8	34.4	1135.0	114.4	121.7	143.0	6.6
16	小川原湖早稲田 '89	8.2	1503	476.3	33.9	2.4	18.1	704.8	47.5	82.4	190.6	3.6
17	浜通温泉 '78	7.6	4545	1659.0	52.9	8.8	60.1	2486.0	237.9	140.2	132.8	16.8
18	浜通温泉 '89	7.4	3567	1238.0	56.3	0.7	41.4	1861.0	162.2	112.9	151.6	13.7
19	三沢中央温泉 '79	8.2	967	294.4	13.7	3.4	12.8	371.6	51.6	170.5	156.4	6.1
20	三沢中央温泉 '89	7.8	967	292.9	17.5	1.0	7.2	371.2	55.0	103.7	145.1	5.0

(注. サンプル名の末尾の数字は調査西暦年度)

1. 最近の泉質の概要

調査対象源泉の平成元年度調査結果の平均値等基礎統計量を表2に示す。

蒸発残留物質は、250～3500mg/lであり、蒸発残留物質の少ない源泉と多い源泉があった。

蒸発残留物質の多い源泉は、六川目温泉、浜通温泉、小川原湖早稲田温泉である。これらは、太平洋岸、小川原湖岸にあり、 Na^+ 、 Cl^- 濃度が高い。

なお、小川原湖は、汽水湖であり、小川原湖早稲田温泉近くの湖底の Cl^- は、約5000mg/lである¹¹⁾。

蒸発残留物質が500mg/l未満の源泉の HCO_3^- mval%は、20～50%であり、蒸発残留物質が500mg/l以上の源泉の HCO_3^- mval%は、3～13%であった。

Cl^- と蒸発残留物質 (0.999**), Na^+ (0.999**), K^+ (0.983**), Mg^{2+} (0.505), Ca^{2+} (0.966**), SO_4^{2-} (0.937**), HCO_3^- (0.795**), H_2SiO_3 (0.086), HBO_2 (0.744*)との相関係数は、()内に示したとおりである。

(** : 危険率1%有意, * : 危険率5%有意)

療養泉泉質分類では、単純温泉が6源泉、 $\text{Na}-\text{Cl}$ 泉が4源泉であった。

液性は、弱アルカリ性が7源泉、中性が3源泉であった。

陽イオンの主成分は、全源泉で Na^+ であり、陰イオンの主成分は、9源泉で Cl^- 、1源泉(三沢空港温泉)で HCO_3^- であった。

また、 H_2SiO_3 が150mg/l程度含まれており、 CO_2 、 H_2S は含まれていなかった。

2. 泉質経年変化の状況

(1) 療養泉泉質分類による泉質の経年変化

療養泉泉質分類による泉質の変化の状況を表3に示す。調査対象10源泉のうち、平畑温泉において泉質名の変化が認められ、 $\text{Na}-\text{Cl}$ 泉から単純温泉になった。

液性については、全体的な傾向として、アルカリ性側から中性側に変化していた。

三沢空港温泉では、アルカリ性から弱アルカリ性に、浜通温泉では、弱アルカリ性から中性に変化していた。

溶存物質質量については、全体的に減少の傾向にあり、中でも六川目温泉では、著しく減少していた。一方、上北温泉、三沢空港温泉では、逆に増加していた。溶存物質質量の増減は、主として Na^+ 、 Cl^- の増減によるものである。

陽イオン、陰イオンの主成分については、上北温泉において、次のとおり変化が認められた。



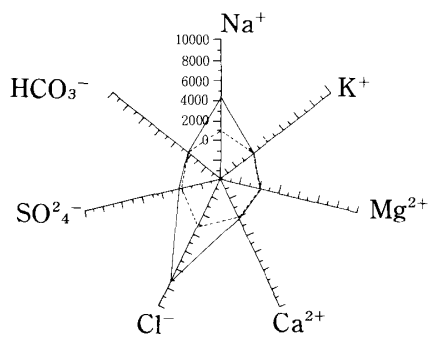
(2) 七角ダイアグラムによる泉質変化の検討

主要陽イオン (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ,) と陰イオン (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) の含有量、組成パターンの変化をみるため、図2に示すように七角ダイアグラムを作成した。比較のために、海水及び地下水(上北町の井戸水、深度150m、水温16度)についても作成した。

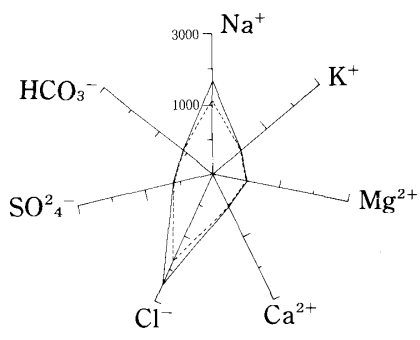
図2より、調査対象源泉は、海水のパターンに似ているもの(海水型)と、井戸水のパターンに似ているもの(地下水型)、及びそれらの中間のもの(中間型)に大別できる。

表3 療養泉泉質分類による変化の内容

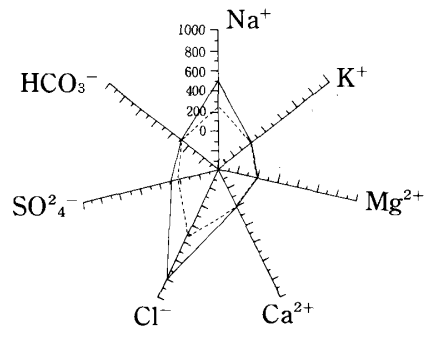
No.	源泉名	液性, 主成分, 泉質名の変化	溶存物質質量比 (今回 / 前回)
1	平畑温泉	$\text{Na}-\text{Cl}$ →単純温泉	0.5
2	三沢空港温泉	アルカリ性→弱アルカリ性	1.1
3	三沢共同温泉		0.4
4	上北福祉センター		0.6
5	上北温泉	$\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+, \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$	1.7
6	玉勝湯温泉		0.8
7	六川目温泉		0.2
8	小川原湖早稲田		0.7
9	浜通温泉	弱アルカリ性→中性	0.8
10	三沢中央温泉		0.9



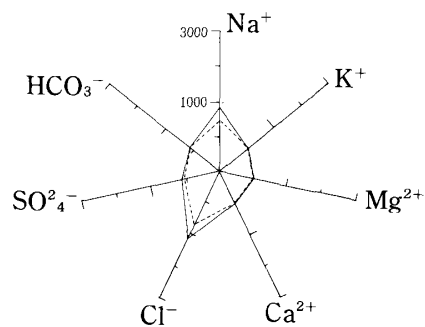
六川目温泉



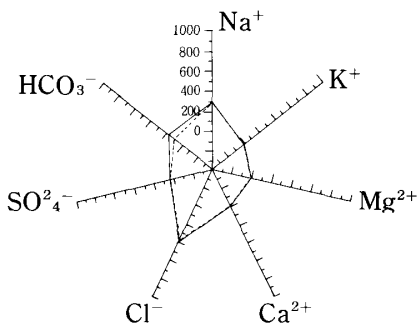
浜通温泉



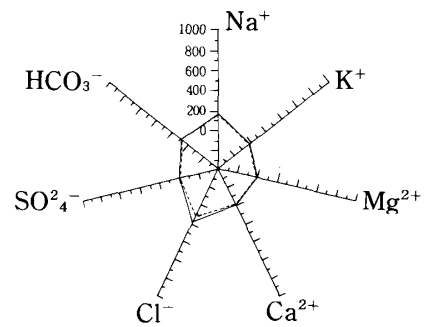
平畑温泉



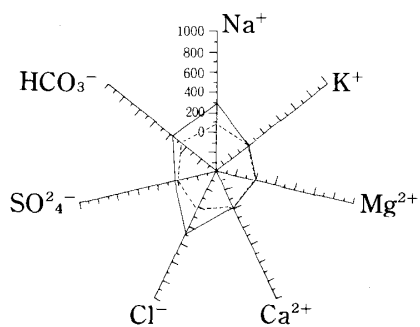
小川原湖早稲田温泉



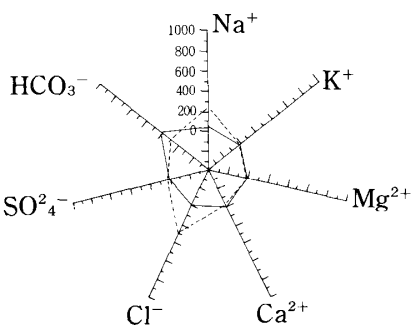
三沢中央温泉



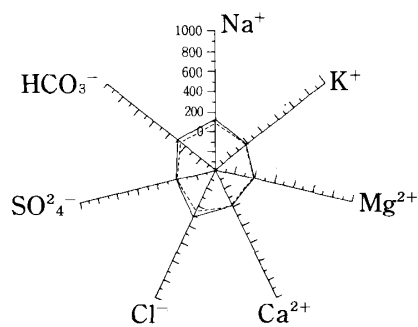
玉勝湯温泉



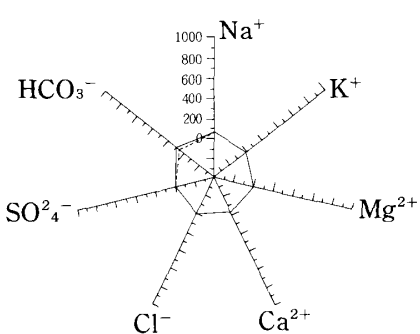
三沢共同温泉



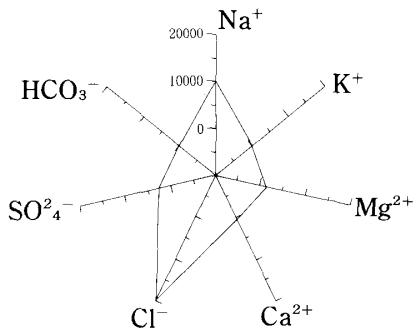
上北温泉



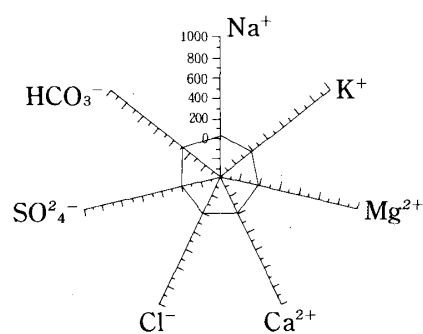
上北福祉センター



三沢空港温泉



海水



井戸水（上北町、深さ150m）

（注1. 単位：mg/l
注2. 一：前回測定値，---：平成元年度測定値）

図2 調査対象源泉、海水及び井戸水の七角ダイヤグラム

表4 七角ダイアグラムによる経年変化状況

No.	源泉名	最近のパターン	過去のパターン	NaClの増減
1	平畑温泉	○	○	-
2	三沢空港温泉	●	●	+
3	三沢共同温泉	● ←	○	-
4	上北福祉センター	●	▲	-
5	上北温泉	○ ←	●	+
6	玉勝湯温泉	▲	▲	-
7	六川目温泉	○	○	-
8	小川原湖早稲田	○	○	-
9	浜通温泉	○	○	-
10	三沢中央温泉	○	○	±

(注. ○：海水型，●：地下水型，▲：中間型，+：増加，-：減少)

表4にパターン分類結果と変化の状況を示す。

三沢共同温泉では、海水型から地下水型に、上北温泉では、地下水型から海水型に変化していた。

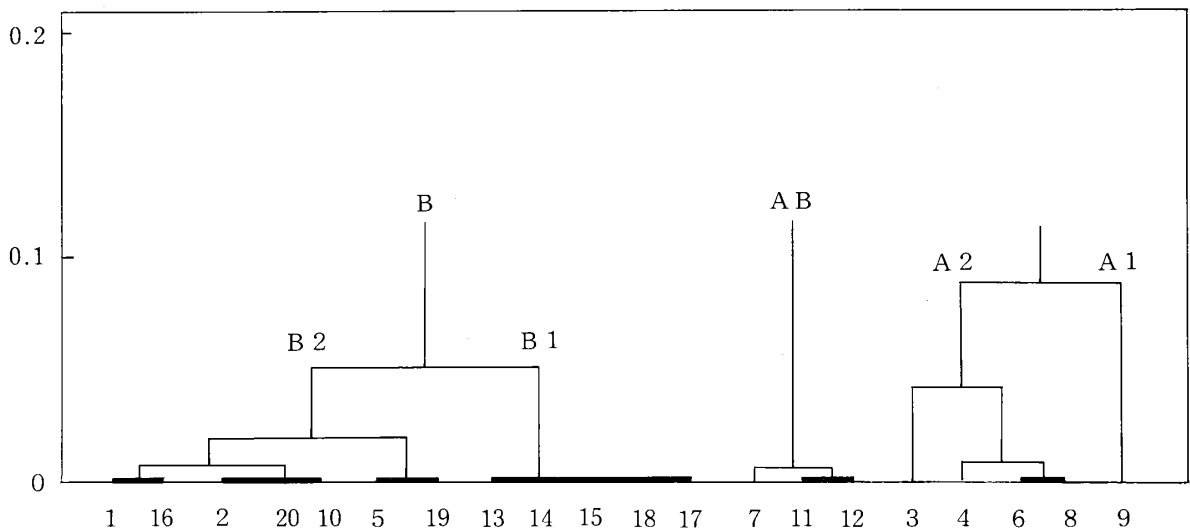
Na⁺、Cl⁻の増減状況を見ると、増加したのは、三沢空港温泉と上北温泉の2源泉であり、減少したのは、平畑温泉、三沢共同温泉、上北福祉センター温泉、玉勝湯温泉、六川目温泉、小川原湖早稲田温泉、浜通温泉の7源泉であった。三沢中央温泉では、ほとんど同じであった。

HCO₃⁻、Mg²⁺は、全源泉で減少していた。

Ca²⁺については、玉勝湯温泉で増加、それ以外の源泉では減少していた。

(3) クラスター分析法による検討

調査対象10源泉(20試料)、10変数(蒸発残留物質、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、H₂SiO₃、HBO₂)の相関係数をもとに、クラスター分析(類似度=1-相関係数の絶対値、最長距離法)を行ったところ、図3のデンドログラムが得られた。



(注. 番号：表1のサンプルNo.)

図3 源泉のデンドログラム

図3より、調査対象源泉は、A型、B型、AB型の3つのタイプに分類される。この分類結果は、七角ダイヤグラムによる分類結果と一致し、それぞれ地下水型、海水型、中間型に対応している。

また、この分類結果は、後述のパイパーダイヤグラムによる分類結果とも一致している。

A型は、更に、 HCO_3^- 濃度の大きいA1型と HCO_3^- 濃度の小さいA2型に細区分されている。

また、B型は、更に、 Cl^- 濃度の大きいB1型と Cl^- 濃度の小さいB2型に細区分されている。

ここで、 Cl^- 濃度に着目すると、 Cl^- 濃度が100未満、100～200、200～1000、1000mg/l以上のものが、それぞれ、A、AB、B2、B1型になっている。

変化の様子をみると、三沢共同温泉では、海水型から地下水型に、上北温泉では、地下水型から海水型に変わっている。

(4) 陽イオン、陰イオン組成比の変化

次に、主要陽イオン、陰イオンの組成比をみるため、各イオンのミリバール値をもとに、Ca%と $\text{HCO}_3\%$ の関係を図4に示した。

ここで、Ca%と $\text{HCO}_3\%$ の算定式は、次のとおりである。

$$\text{Ca}\% = \frac{(\text{Ca} + \text{Mg}) \text{ mval}}{(\text{Na} + \text{K} + \text{Mg} + \text{Ca}) \text{ mval}} \times 100$$

$$\text{HCO}_3\% = \frac{\text{HCO}_3 \text{ mval}}{(\text{Cl} + \text{SO}_4 + \text{HCO}_3) \text{ mval}} \times 100$$

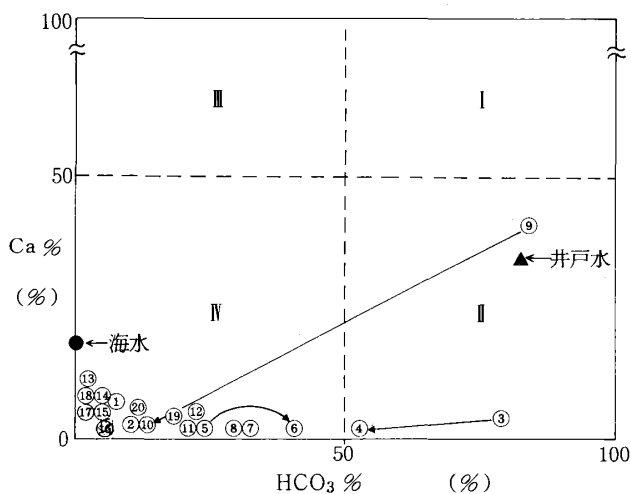


図4 $\text{HCO}_3\%$ とCa%の関係

なお、調査対象源泉における K^+ mval%、 SO_4^{2-} mval%が小さいことから、 $\text{HCO}_3\%$ の減少は、 $\text{Cl}\%$ の増加と同じであり、Ca%の減少は、Na%の増加と同じである。

図4は、パイパーダイヤグラム¹²⁻¹³⁾を変形して示したものと考えることができ、I、II、III、IVの領域は、それぞれ次のとおりである。

I : $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 型；河川水、浅い地下水

II : NaHCO_3 型；淡水性被圧地下水、被圧性深層地下水

III : CaSO_4 、 CaCl_2 型

IV : NaCl 、 Na_2SO_4 型；海水、化石海水、温泉水

図4よりNo.3、4、9は、II型、それ以外は、IV型に分類された。特に、No.9は、井戸水に極めて近い泉質であった。

各源泉の変化の様子は、次のとおりであった。

- 上北温泉では、 $\text{HCO}_3\%$ とCa%が減少（換言すれば $\text{Cl}\%$ とNa%が増加）し、II型からIV型へ変化した。
- 三沢空港温泉では、 $\text{HCO}_3\%$ が減少（ $\text{Cl}\%$ が増加）し、三沢共同温泉では、 $\text{HCO}_3\%$ が増加（ $\text{Cl}\%$ が減少）した。
- これら以外の7源泉では、組成比に大きな変化は認められなかった。

(5) 濃縮係数による検討¹⁴⁾

これまでの検討結果から、調査対象源泉の泉質は、海水型のものが多いことから、表5のとおり濃縮係数を算出した。濃縮係数が1に近い程、組成比は海水に近く、海水が蒸留水で希釈された場合は、濃縮係数が1となる。

$$\text{濃縮係数 (EF)} = \frac{[(\text{M}) / \text{Cl}^-] \text{ 温泉水}}{[(\text{M}) / \text{Cl}^-] \text{ 海水}}$$

$$\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^-$$

得られた濃縮係数を地下水型と海水型のタイプ別に整理したものが表6である。

表6より次のことがわかった。

- EF (Na^+)、EF (K^+)、EF (SO_4^{2-})、EF (HCO_3^-)は、地下水型の方が、海水型よりかなり大きく、タイプにより濃縮係数に大きな違いがみられる。
- EF (Mg^{2+})、EF (Ca^{2+})、EF (SO_4^{2-})に1より小さいものがみられる。
- EF (Ca^{2+})は、海水型は1～2であり、中間型は0.03～0.2と非常に小さい。
- EF (Mg^{2+})は、前回調査時の方が今回よりかなり大きい。
- 各成分の濃縮係数の中で HCO_3^- が最も大きい値を示

表5 濃 縮 係 数

No.	源 泉 名	EF (Na ⁺)	EF (K ⁺)	EF (Mg ²⁺)	EF (Ca ²⁺)	EF (SO ₄ ²⁻)	EF (HCO ₃ ⁻)
1	平 畑 温 泉 '79	1.23	1.39	0.14	1.64	0.83	20.0
2	平 畑 温 泉 '89	1.37	2.29	0.05	1.04	0.91	31.1
3	三 沢 空 港 温 泉 '78	7.49	16.13	1.55	7.91	8.51	1231.5
4	三 沢 空 港 温 泉 '89	4.62	8.94	0.00	0.62	4.38	325.0
5	三 沢 共 同 温 泉 '77	1.58	2.03	0.05	0.77	1.01	77.5
6	三 沢 共 同 温 泉 '89	3.34	6.64	0.04	1.09	2.33	180.0
7	上北福祉センター'72	1.80	2.21	0.09	0.17	1.24	119.6
8	上北福祉センター'89	2.27	3.39	0.03	0.39	1.59	110.7
9	上 北 温 泉 '74	2.79	18.27	6.19	69.44	3.01	1368.3
10	上 北 温 泉 '89	1.37	2.11	0.02	0.23	0.59	34.3
11	玉 勝 湯 温 泉 '74	1.54	2.29	0.06	0.03	0.83	75.3
12	玉 勝 湯 温 泉 '89	1.64	2.72	0.01	0.19	0.87	75.0
13	六 川 目 温 泉 '79	1.02	0.91	0.45	1.81	0.29	5.5
14	六 川 目 温 泉 '89	1.15	1.79	0.25	1.56	0.37	16.5
15	小川原湖早稲田'77	1.20	1.55	0.09	1.44	0.72	14.5
16	小川原湖早稲田'89	1.22	2.40	0.05	1.22	0.48	15.9
17	浜 通 温 泉 '78	1.20	1.06	0.05	1.15	0.69	7.6
18	浜 通 温 泉 '89	1.20	1.51	0.01	1.06	0.62	8.2
19	三 沢 中 央 温 泉 '79	1.42	1.84	0.14	1.63	0.99	62.2
20	三 沢 中 央 温 泉 '89	1.42	2.35	0.04	0.92	1.06	37.9
21	上北町井戸 (150m)	4.24	21.85	9.09	65.24	8.17	1677.7

(注 EF : 濃縮係数)

表6 温泉タイプ別の濃縮係数の特徴

濃縮係数	地下水型	海水型 (中間型も含む)
EF (Na ⁺)	2~7.5	1~2
EF (K ⁺)	3~18	1~3
EF (Mg ²⁺)	{ 0~0.04 (今回) 1.5~6 (前回)	0.01~0.45
EF (Ca ²⁺)	{ 0.4~1 (今回) 8~69 (前回)	{ 0.03~0.2 (中間型に多い) 0.8~1.8
EF (SO ₄ ²⁻)	1.5~4.4	{ 0.3~0.9 1~1.06
EF (HCO ₃ ⁻)	110~1300	5~80

(注 今回：平成元年度調査時の濃縮係数)
前回：前回調査時の濃縮係数)

している。

f. Mg²⁺, Ca²⁺には、濃縮係数の非常に小さいものと大きいものがある。

g. EF(HCO₃⁻)の大きいものは、EF(Na⁺), EF (K⁺) ,EF (Ca²⁺) も大きい。

h. No.3, 4, 6, 7, 8, 9は、海水の組成比に似ていない。

i. No.9は、井戸水の組成比と非常に似ている。

j. No.1, 2, 5, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17,

18, 19, 20は、海水の組成比と似ている。

k. Mg²⁺の濃縮係数に1よりかなり小さいものがみられる。井戸水のEF (Mg²⁺) は、1より大きいので、Mg²⁺の塩基交換による減少が推察される。

l. 経年変化の様子をみると、三沢空港温泉と上北温泉では、海水の組成比に近くなり、一方、三沢共同温泉では、井戸水の組成比に近づいている。

表7 Mg²⁺とNa⁺の塩基交換の状況

No.	源泉名	Na mval 増加分	Mg mval 減少分	源泉の分類
1	平畑温泉 '79	4.4	3.7	○
2	平畑温泉 '89	3.2	1.9	○
3	三沢空港温泉 '78	1.5	0.0	
4	三沢空港温泉 '89	2.0	0.1	
5	三沢共同温泉 '77	4.2	1.6	○
6	三沢共同温泉 '89	2.2	0.2	
7	上北福祉センター '72	2.2	0.6	
8	上北福祉センター '89	1.5	0.3	
9	上北温泉 '74	0.9	-0.6	
10	上北温泉 '89	2.6	1.6	○
11	玉勝湯温泉 '74	2.2	0.9	
12	玉勝湯温泉 '89	2.0	0.7	
13	六川目温泉 '79	3.0	23.5	○
14	六川目温泉 '89	4.9	5.6	○
15	小川原湖早稲田 '77	5.6	5.7	○
16	小川原湖早稲田 '89	3.7	3.7	○
17	浜通温泉 '78	12.0	13.0	○
18	浜通温泉 '89	8.8	10.2	○
19	三沢中央温泉 '79	3.8	1.8	○
20	三沢中央温泉 '89	3.8	2.0	○

(注 ○：海水型)

(6) 塩基交換¹⁵⁻¹⁶⁾

一般に地下水が土壤中を通過する時は、塩基交換が起こって、 Mg^{2+} や Ca^{2+} に変わって Na^+ が多くなる。また、 Mg^{2+} については、一旦交換すると、浸出しにくい性質がある。

2.(5)で海水型のものに Mg^{2+} の塩基交換が推察されたことから、次式により、その状況を検討した。

Mg^{2+} と Na^+ の塩基交換があれば、塩基交換によるMgmvalの減少分と塩基交換によるNa mvalの増加分が等しくなるはずである。

$$\left(\frac{Mg\ mval}{\text{海水由来}} \right) - \left(\frac{Mg\ mval}{\text{温泉水}} \right) = \text{塩基交換によるMgmvalの減少分}$$

$$\left(\frac{Na\ mval}{\text{温泉水}} \right) - \left(\frac{Na\ mval}{\text{海水由来}} \right) = \text{塩基交換によるNa mvalの増加分}$$

$$\left(\frac{Mg}{\text{海水由来}} \right) = \left(\frac{Cl}{\text{温泉水}} \right) \times \left(\frac{Mg/Cl}{\text{海水}} \right)$$

$$\left(\frac{Na}{\text{海水由来}} \right) = \left(\frac{Cl}{\text{温泉水}} \right) \times \left(\frac{Na/Cl}{\text{海水}} \right)$$

計算の結果、表7に示すように、海水型のものではMg mvalの減少分とNa mvalの増加分がほぼ等しく、 Mg^{2+} と Na^+ の塩基交換が推定される。

(7) Dittomer's ratio¹⁷⁾

Dittomer's ratio等を算出し、現在の海水と化石海水の区別を試みた。ここでは、Dittomer's ratioを更に海水の(SO_4^{2-}/Cl^-)で割ったものを示す。

結果は表8に示すとおりである。

これらの値が1より小さいほど、化石海水的とされている¹⁷⁻¹⁸⁾。

ただし、表8より、 Mg^{2+}/Ca^{2+} は、井戸水も1より小さいので、ここでは、 SO_4^{2-}/Cl^- 、 K^+/Na^+ が1より小さいものを化石海水的とすると、六川目温泉'79、浜通温泉'78が化石海水的と考えられる。

換言すれば、六川目温泉、浜通温泉は、源泉掘削当時は、化石海水的であったと考えられる。

(8) HCO_3^- と Cl^- 等の関係¹⁹⁻²⁰⁾

a. HCO_3^- 濃度と Cl^- 濃度

HCO_3^- 濃度と Cl^- 濃度の関係を、図5に示す。図5より、次のことが分かった。

表8 Dittomer's ratio等の海水組成比に対する比率

No.	源泉名	温泉の(SO_4^{2-}/Cl^-) 海水の(SO_4^{2-}/Cl^-)	温泉の(K^+/Na^+) 海水の(K^+/Na^+)	温泉の(Mg^{2+}/Ca^{2+}) 海水の(Mg^{2+}/Ca^{2+})
1	平畑温泉'79	0.83	1.13	0.08
2	平畑温泉'89	0.91	1.68	0.05
3	三沢空港温泉'78	8.51	2.15	0.20
4	三沢空港温泉'89	4.38	1.94	0.00
5	三沢共同温泉'77	1.01	1.28	0.07
6	三沢共同温泉'89	2.33	1.99	0.03
7	上北福祉センター'72	1.24	1.23	0.55
8	上北福祉センター'89	1.59	1.49	0.08
9	上北温泉'74	3.01	6.55	0.09
10	上北温泉'89	0.59	1.54	0.07
11	玉勝湯温泉'74	0.83	1.48	2.20
12	玉勝湯温泉'89	0.87	1.66	0.06
13	六川目温泉'79	0.29	0.90	0.25
14	六川目温泉'89	0.37	1.55	0.16
15	小川原湖早稲田'77	0.72	1.29	0.06
16	小川原湖早稲田'89	0.48	1.98	0.04
17	浜通温泉'78	0.69	0.89	0.05
18	浜通温泉'89	0.62	1.26	0.01
19	三沢中央温泉'79	0.99	1.29	0.08
20	三沢中央温泉'89	1.06	1.66	0.04
21	上北町井戸(150m)	8.17	5.15	0.14

(注 Dittomer's ratio = SO_4^{2-}/Cl^-)

- i 海水は、上北町の井戸水より HCO_3^- 濃度が高い。
- ii 前回測定したものの中に (No.5, 9, 13, 17, 19), 海水の HCO_3^- 濃度より高いものがある。源泉掘削当時は、 HCO_3^- 濃度が非常に高かったものと考えられる。
- iii 今回測定したものの中に (No.4, 6, 8, 10, 12), 上北町の井戸水より HCO_3^- 濃度が低いものがある。
- iv HCO_3^- 濃度と Cl^- 濃度に正の相関関係がみられる。
- v 変化の様子をみると、 HCO_3^- 濃度と Cl^- 濃度がともに減少している源泉と、 HCO_3^- 濃度が減少して Cl^- 濃度が増加している源泉の2つのタイプがある。

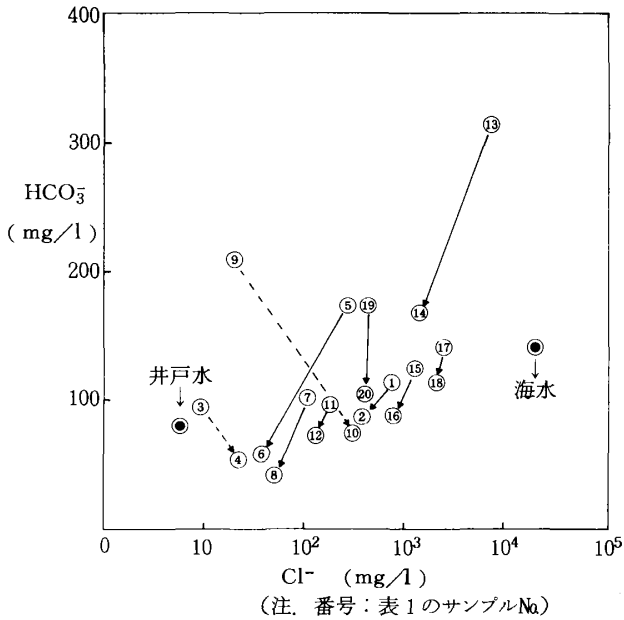


図5 Cl^- 濃度と HCO_3^- 濃度の関係

b. $\text{HCO}_3\%$ と Cl^- 濃度

$\text{HCO}_3\%$ と Cl^- 濃度の関係を図6に示す。

図6をみると、 Cl^- 濃度と、 $\text{HCO}_3\%$ に逆相関がみられる。調査対象源泉は、井戸水と海水にはさまれた線上にある。変化の様子をみると、 Cl^- 濃度が減少し、 $\text{HCO}_3\%$ が増加している源泉と、 Cl^- 濃度が増加し、 $\text{HCO}_3\%$ が減少している源泉の2つのタイプがある。

三沢空港温泉と上北温泉では、 Cl^- 濃度が増加し、 $\text{HCO}_3\%$ が減少しており、それ以外の源泉では、 Cl^- 濃度が減少し、 $\text{HCO}_3\%$ が増加していた。

c. $\text{HCO}_3\%$ と Na^+/Cl^-

$\text{HCO}_3\%$ と Na^+/Cl^- の関係を、図7に示す。 $\text{HCO}_3\%$ と

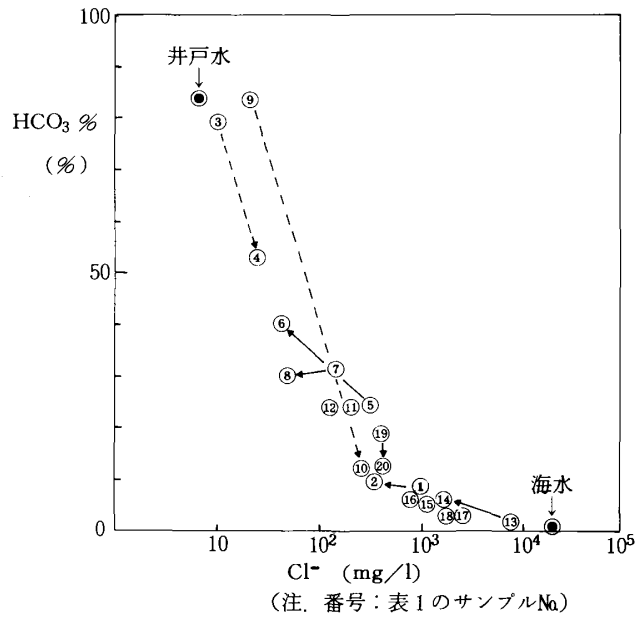


図6 Cl^- 濃度と $\text{HCO}_3\%$ の関係

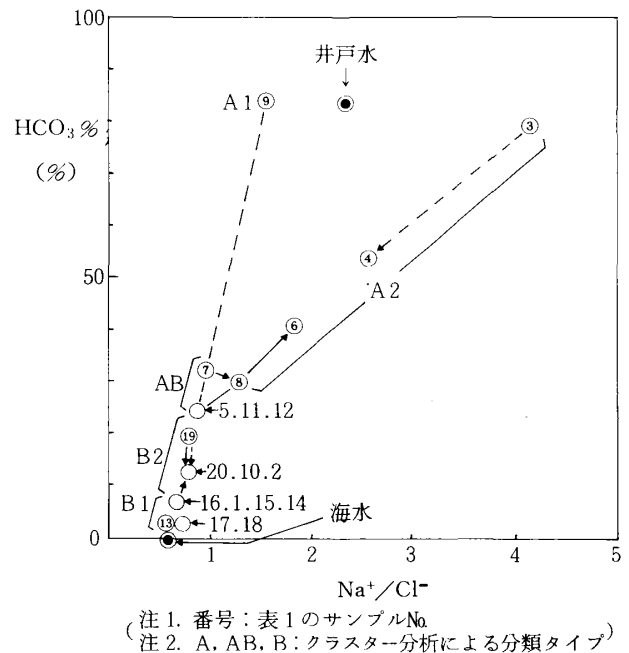


図7 Na^+/Cl^- と $\text{HCO}_3\%$ の関係

Na⁺/Cl⁻には、順相関がみられる。

変化の様子をみると、Na⁺/Cl⁻が増加し、HCO₃⁻%が増加している源泉と、Na⁺/Cl⁻が減少し、HCO₃⁻%が減少している源泉の2つのタイプがみられる。前者は、Na-Cl泉にNaHCO₃を主成分とする地下水が混入している源泉であり、後者は、海水が混入しているか、又は、NaHCO₃を主成分とする地下水の混入が減少している源泉である。

ここで、2. (1)~(8)の検討結果を考え合わせると、調査対象源泉の泉質は、化石海水的な源温泉水にNaHCO₃を主成分とする地下水が種々の割合で混入してできているものと考えられる。

経年変化の様子をみると、ほとんどの源泉では地下水の混入が増加し、淡水化しているが、三沢空港温泉と上北温泉では塩水化している。

3. 因子分析法による経年変化要因の検討

これまでの検討結果から、調査対象源泉の泉質経年変化は、少数の共通因子により説明できるのではないかと考え、因子分析法により検討を行った。

(1) 化学成分の分類

因子分析を行うにあたって、まず、化学成分間の関係を見るため、調査対象10源泉 (20試料)、10変数 (蒸発残留物質、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、H₂SiO₃、HBO₂) の相関係数をもとに、クラスター分析 (類似度 = 1 - 相関係数の絶対値、最長距離法) を行ったところ、図8のデンドログラムが得られた。

図8より、10変数は、次の3グループに分けられた。

A : 蒸発残留物質、Na⁺、K⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HBO₂

B : Mg²⁺、Ca²⁺、HCO₃⁻

C : H₂SiO₃

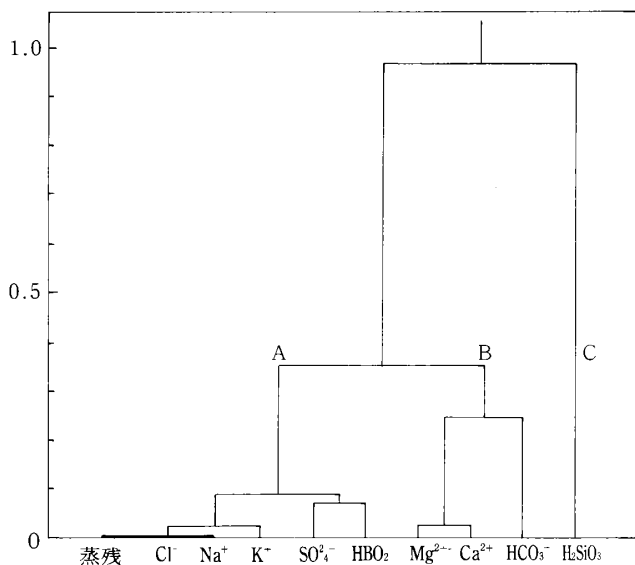


図8 化学成分のデンドログラム

表9 基礎統計量 (10源泉, 20試料)

No.	変数	平均値	最大値	最小値	(単位 蒸残: g/l, pHを除くその他: mg/l)	
					標準偏差	変動係数 (%)
1	pH	7.82	8.7	7.2	0.42	5.40
2	蒸残	1835.7	13160.0	244.0	2913.2	158.70
3	Na ⁺	594.27	4368.0	31.8	988.59	166.36
4	K ⁺	25.22	140.8	3.1	32.12	127.39
5	Mg ²⁺	14.98	232.4	0.0	51.47	343.68
6	Ca ²⁺	29.43	294.6	0.1	64.98	220.80
7	Cl ⁻	914.73	7730.0	9.6	1740.15	190.24
8	SO ₄ ²⁻	68.49	315.3	8.6	82.39	120.31
9	HCO ₃ ⁻	117.71	311.5	39.7	63.62	54.05
10	メタケイ酸	143.98	190.6	126.1	15.64	10.86
11	メタホウ酸	6.60	28.5	0.4	6.75	102.38

表10 相関係数行列(1) (10源泉, 20試料)

No.	変数	pH	蒸残	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
1	pH	1.0000	-0.3987	-0.3865	-0.3973	-0.3647	-0.3962
2	蒸残	-0.3987	1.0000	0.9986**	0.9808**	0.9324**	0.9827**
3	Na ⁺	-0.3865	0.9986**	1.0000	0.9821**	0.9157**	0.9722**
4	K ⁺	-0.3973	0.9808**	0.9821**	1.0000	0.8738**	0.9449**
5	Mg ²⁺	-0.3647	0.9324**	0.9157**	0.8738**	1.0000	0.9762**
6	Ca ²⁺	-0.3962	0.9827**	0.9722**	0.9449**	0.9762**	1.0000
7	Cl ⁻	-0.3897	0.9994**	0.9983**	0.9774**	0.9372**	0.9828**
8	SO ₄ ²⁻	-0.3121	0.9195**	0.9359**	0.9241**	0.7274**	0.8452**
9	HCO ₃ ⁻	-0.3289	0.7606**	0.7422**	0.7338**	0.7568**	0.7989**
10	メタケイ酸	0.3606	0.2527	0.2495	0.2961	0.2460	0.2513
11	メタホウ酸	-0.2986	0.9175**	0.9278**	0.9171**	0.7796**	0.8592**

表10 相関係数行列(2) (10源泉, 20試料)

No.	変数	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	メタケイ酸	メタホウ酸
1	pH	-0.3897	-0.3121	-0.3289	0.3606	-0.2986
2	蒸残	0.9994**	0.9195**	0.7606**	0.2527	0.9175**
3	Na ⁺	0.9983**	0.9359**	0.7422**	0.2495	0.9278**
4	K ⁺	0.9774**	0.9241**	0.7338**	0.2961	0.9171**
5	Mg ²⁺	0.9372**	0.7274**	0.7568**	0.2460	0.7796**
6	Ca ²⁺	0.9828**	0.8452**	0.7989**	0.2513	0.8592**
7	Cl ⁻	1.0000	0.9151**	0.7478**	0.2549	0.9152**
8	SO ₄ ²⁻	0.9151**	1.0000	0.6566**	0.2044	0.9315**
9	HCO ₃ ⁻	0.7478**	0.6566**	1.0000	0.0298	0.6516**
10	メタケイ酸	0.2549	0.2044	0.0298	1.0000	0.2328
11	メタホウ酸	0.9152**	0.9315**	0.6516**	0.2328	1.0000

(注 * : |r| > 0.4437は, 危険率5%で有意
 ** : |r| > 0.5614は, 危険率1%で有意)

(2) 因子分析法による検討²¹⁾

表9に調査対象10源泉(20試料), 11変数(pH, 蒸発残留物質, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, H₂SiO₃, HBO₂)の基礎統計量, 表10にそれらの相関行列を示す。

まず, 表10の相関行列の対角要素を, 共通度の推定値におきかえたものについて反復主因子法による因子分析を行い, 次に抽出された因子負荷の構造を単純化するため, バリマックス法により, 座標軸の直交回転を行った。

因子分析の結果を表11に示す。

因子分析の結果より, 第1因子~第4因子の固有値は, 1より大きく, また, 第5因子と第6因子の固有値の落差が大きくなっていった。

第1因子から第5因子までの5つの因子で, 蒸発残留物質, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻については, 約100%, HCO₃⁻とHBO₂については約90%, pHについては, 約80%, H₂SiO₃については, 約70%の変動を説明する。

第1因子は, 蒸発残留物質, Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HBO₂に対し大きな因子負荷量を与えている。これらは, 主として海水(現海水及び化石海水)に起源を持つものと考えられる。

第2因子はHCO₃⁻に対し大きな因子負荷量を与えている。HCO₃⁻は, 主として地下水に起源を持つものと考えられる。第3因子はMg²⁺, Ca²⁺に, 第4因子はpHに,

第5因子はH₂SiO₃に対し大きな因子負荷量を与えている。

3. (1)のクラスター分析による分類結果のAグループが第1因子, Bグループが第2因子と第3因子, Cが第5因子に対応している。

因子分析の結果と2. (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8)の検討結果から, 第1因子は, 塩分濃度に関する因子, 換言すれば, 塩水化, 淡水化に関する因子, 第2因子は, HCO₃⁻濃度に関する因子, すなわち, 温泉水に混入する地下水の涵養の度合によるHCO₃⁻進化に関する因子, 第3因子は, Mg²⁺, Ca²⁺の塩基交換等に関する因子, 第4因子は, 液性に関する因子, 第5因子は, メタケイ酸に関する因子と考えられる。

第1因子は, 全変動の57.9%, 第2因子は, 14.9%, 第3因子は, 10.9%を説明し, この3つの因子で, 約84%を説明している。

図9に第1因子と第2因子に対するスコア散布図を示す。

第1因子のスコアが増加の方向に変化するときは, 塩水化が進んでおり, 減少の方向に変化するときは, 淡水化が進んでいることを示している。

第2因子のスコアが, 減少の方向に変化するときは, 温泉水に混入している地下水が, 相対的に, 十分涵養され, HCO₃⁻濃度の多い比較的古い地下水からまだ進化の進んでいない比較的新鮮な地下水に変わったことを意味しているのではないかと考えられる。

表11 因子分析による固有値, 因子負荷量(バリマックス回転後)

成分	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5	因子 6
固有値	5.7898	1.4929	1.0915	1.0018	0.9025	0.0207
pH	-0.2362	-0.1054	-0.1109	0.7825	0.3107	-0.0010
蒸残	0.8310	0.3408	0.3430	-0.2261	0.1573	-0.0055
Na ⁺	0.8597	0.3070	0.3221	-0.2044	0.1430	0.0025
K ⁺	0.8415	0.3354	0.2021	-0.2741	0.2383	0.1071
Mg ²⁺	0.6056	0.4093	0.6315	-0.2058	0.1689	0.0217
Ca ²⁺	0.7235	0.4308	0.4511	-0.2348	0.1737	-0.0499
Cl ⁻	0.8315	0.3198	0.3691	-0.2134	0.1547	0.0018
SO ₄ ²⁻	0.9643	0.2106	0.0464	-0.0955	0.0567	-0.0676
HCO ₃ ⁻	0.4934	0.7827	0.1986	-0.1124	-0.0642	0.0035
メタケイ酸	0.1849	-0.0029	0.0774	0.2184	0.7777	0.0014
メタホウ酸	0.8984	0.2158	0.1755	-0.0945	0.0957	0.0410

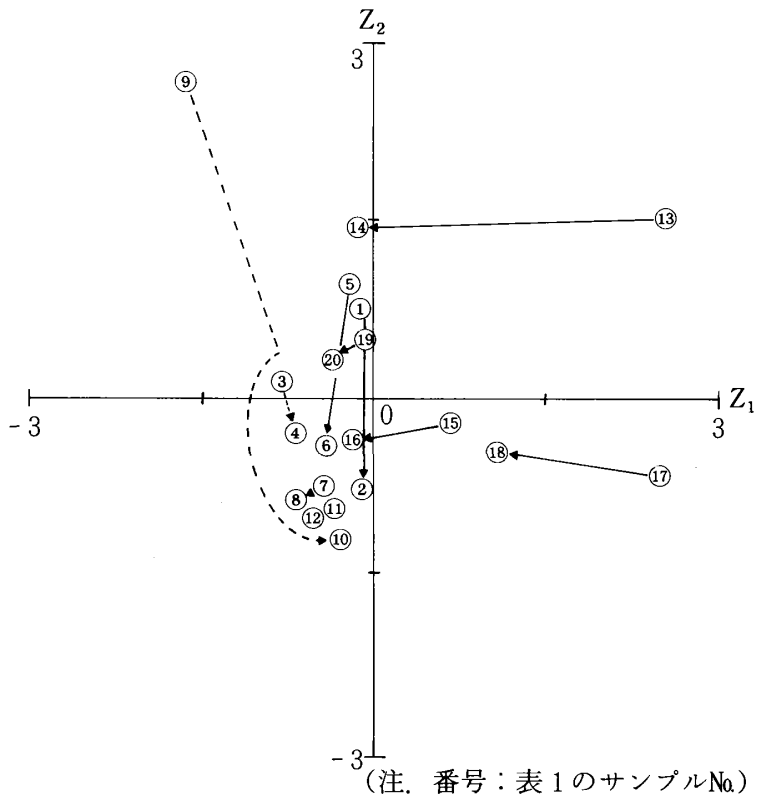


図9 第1因子と第2因子に対するスコア散布図

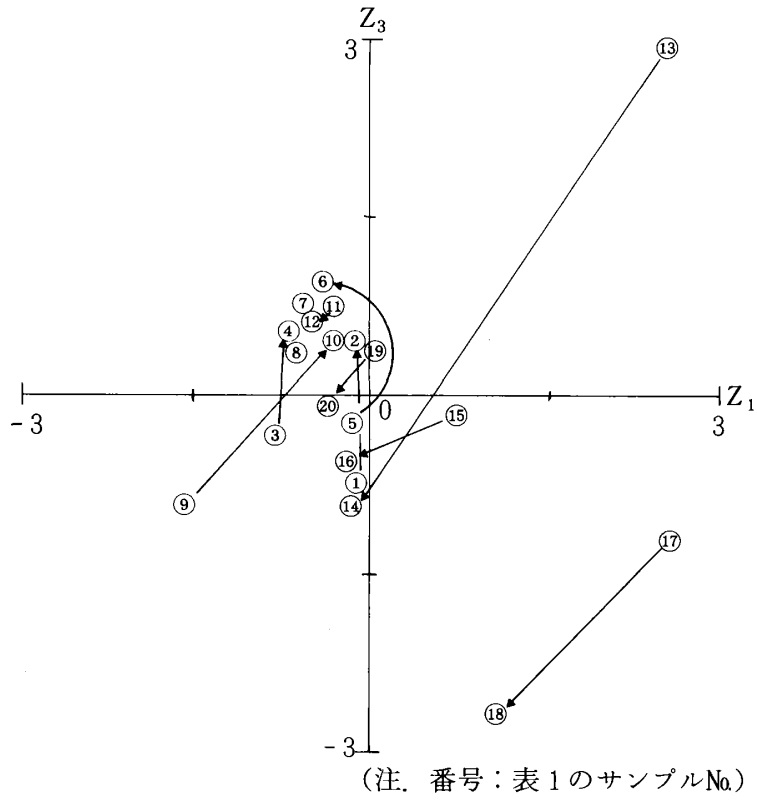
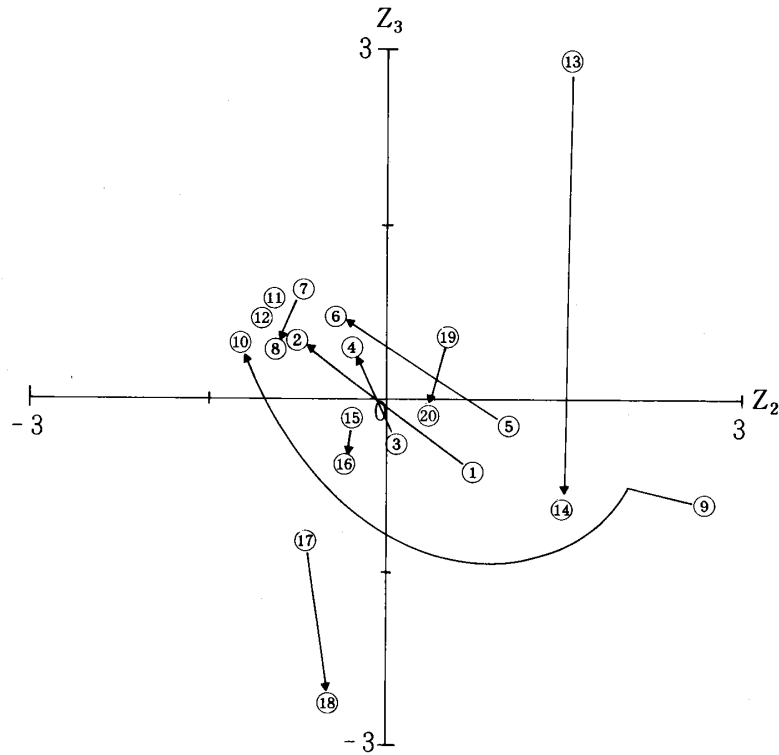


図10 第1因子と第3因子に対するスコア散布図



(注. 番号: 表1のサンプルNo.)

図11 第2因子と第3因子に対するスコア散布図

経年変化の様子をみると、第1因子については、No.3、5を除いては、スコア減少の方向に変化している。

すなわち、調査対象源泉は、全体的に淡水化の傾向にあるが、三沢空港温泉と上北温泉では、逆に、塩水化が進んでいる。

第2因子については、全て、スコア減少の方向に変化している。地下水は、流動に伴う進化によって HCO_3^- が増加する²²⁾ことから、調査対象源泉では、長年わたる温泉水の汲み上げに伴い、温泉水に混入している地下水が、十分涵養された地下水から、比較的新しい地下水に変わってきたのではないかと考えられる。

第1因子と第3因子に対するスコア散布図を図10に示す。

経年変化の様子をみると、次の2つのタイプがある。

a. 第1因子のスコアの大きいもの、すなわち、海水型の源泉では、第3因子のスコアが減少している。

b. 一方、第1因子のスコアの小さいもの、すなわち、地下水型の源泉では、第3因子のスコアが増大している。

第2因子と第3因子のスコア散布図を図11に示す。

変化の状況を見ると、海水型と地下水型のもので、変化のパターンが違っている。

海水型では、第2因子のスコアに大きな変化はなく、第3因子のスコアが減少しているのに対し、地下水型で

は第2因子のスコアが減少し、第3因子のスコアが増加している。

これは、海水型の源泉に Mg^{2+} の塩基交換が推定されることに加え、海水には、 Mg^{2+} が Ca^{2+} に比してかなり多いのに対し、地下水では、 Ca^{2+} が Mg^{2+} よりも多いということなどに関連があるように思われる。

しかし、第3因子のスコアの意味については、現在のところ、かなりあいまいなところがある。

ま と め

小川原湖周辺地域温泉群の泉質経年変化を調査した結果、次の知見を得た。

1. 調査対象源泉の泉質には、Na-Cl泉と単純温泉の二種類が認められた。

陽イオンの主成分は全源泉で Na^+ であった。陰イオンの主成分は大部分の源泉で Cl^- 、一部の源泉(現在及び過去の三沢空港温泉、過去の上北温泉)で HCO_3^- であった。

液性は、アルカリ性から中性であった。

H_2SiO_3 が150mg/l程度含まれており、 CO_2 、 H_2S は含まれていなかった。

2. 調査対象源泉は、七角ダイアグラムによる分類及び、クラスター分析により、海水の成分組成に似ている海

水型と、井戸水の成分組成に似ている地下水型の二つのタイプに分けられ、それぞれの特徴は、次のとおりである。

○海水型：溶存物質質量が多く、その主成分は Na^+ と Cl^- である。 HCO_3^- の質量%が小さい。

○地下水型：溶存物質質量が少ない。主成分・副主成分は、 $\text{Na}-\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Na}-\text{HCO}_3^- \cdot \text{Cl}$ 、 $\text{Na}-\text{Cl} \cdot \text{HCO}_3^-$ であり、 HCO_3^- の質量%が大きい。

3. 調査対象地域における各源泉は、化石海水的な源泉温泉水に地下水が混入してできていると考えられ、地下水の混入比率の違いによって、様々な泉質のものができていると考えられる。

4. 調査対象源泉の泉質経年変化の状況は、次のとおりである。

(1) 平畑温泉は、 $\text{Na}-\text{Cl}$ 泉から単純温泉に変わった。

(2) 三沢空港温泉は、アルカリ性から弱アルカリ性になり、浜通温泉では、弱アルカリ性から中性に変わった。

(3) 上北温泉では、陽イオン、陰イオンの主成分が Ca^{2+} → Na^+ 、 HCO_3^- → Cl^- に変わった。

(4) 溶存物質質量は、全体的に減少の傾向が認められた。これは、主に Na^+ 、 Cl^- の減少によるものである。中でも、六川目温泉では、著しく減少していた。

一方、三沢空港温泉と上北温泉では、溶存物質質量が増加していた。この2源泉では、 Na^+ 、 Cl^- が増加し、 HCO_3^- が減少していた。

(5) クラスタ分析により、三沢共同温泉は、海水型から地下水型に、上北温泉は、地下水型から海水型に変化していた。

(6) 海水型の源泉に Mg^{2+} と Na^+ の塩基交換が推定された。

5. 因子分析法により、泉質経年変化の要因を検討したところ次のとおりであった。

(1) 調査対象源泉における、泉質経年変化をみる場合の重要な指標は、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 Mg^{2+} 、 pH 、 H_2SiO_3 の5項目である。このうち、特に、 Cl^- と HCO_3^- が重要である。

(2) 塩分濃度に関する因子で全変動の約58%、 HCO_3^- に関する因子で約15%を説明する。

(3) ほとんどの調査対象源泉は、地下水の混入が多くなり、塩分濃度が低くなって淡水化の傾向にあった。

一方、三沢空港温泉と上北温泉は、逆に、塩分濃度が高くなって塩水化していた。

(4) 全調査対象源泉は、長年にわたる温泉水の汲み上げに伴い、温泉水に混入している地下水が、十分涵養されて HCO_3^- を多く含む地下水から、比較的新しい地下水に変わってきたのではないかと考えられる。

文 献

1) 高橋政教, 他: 青森県の温泉経年変化について(第一報), 青森県衛生研究所, **18**, 33-37, 1981

2) 高橋政教, 他: 青森県の温泉経年変化について(第二報), 青森県衛生研究所, **19**, 28-32, 1982

3) 野村真美, 他: 青森県の温泉経年変化について(第三報), 青森県衛生研究所, **21**, 28-33, 1984

4) 秋山由美子, 他: 青森県の温泉経年変化について(第四報), 青森県衛生研究所, **23**, 22-26, 1986

5) 小林繁樹, 他: 青森県の温泉経年変化について(第五報), 百沢地域温泉の現状と経年変化, 青森県衛生研究所, **24**, 18-23, 1987

6) 小林繁樹, 他: 青森県の温泉経年変化について(第六報), 青森県衛生研究所, **25**, 28-33, 1988

7) 石塚伸一, 他: 青森県の温泉泉質経年変化(第七報), 一多変量解析法による八甲田山地域温泉群の比較及び経年変化の検討—青森県衛生研究所, **26**, 11-34, 1989

8) 青森県・三沢市・上北町・東北町: 小川原湖畔地域における温泉群の研究, 1975

9) 環境庁自然保護局監修: 鉱泉分析法指針(改訂), 温泉工学会, 1978

10) 奥野忠一, 他: (改訂版) 多変量解析法, 日科技連, 東京, 1985

11) 青森県公害センター: 昭和63年度業務年報, 125, 1990

12) 山本莊毅: (新版) 地下水調査法, 380, 古今書院, 東京, 1989

13) 酒井軍治郎: 地下水学, 368, 朝倉書店, 東京, 1965

14) 半谷高久, 他: (改訂2版) 水質調査法, 350, 丸善, 東京, 1987

15) 酒井軍治郎: 地下水学, 359, 朝倉書店, 東京, 1965

16) 半谷高久, 他: (改訂2版) 水質調査法, 37-38, 丸善, 東京, 1987

17) 山本莊毅: (新版) 地下水調査法, 442, 古今書院, 東京, 1989

18) 酒井軍治郎: 地下水学, 364, 朝倉書店, 東京, 1965

19) 湯原浩三, 他: 温泉学, 171-177, 地人書館, 東京, 1977

20) 室住正世, 他: 温泉水溶存成分の起源に関して, 温泉工学会誌, 3(1), 9-18, 1965

21) 武藤倫子, 他: 多変量解析による温泉の分類の試み, 地球化学, **22**, 29-37, 1988

22) 酒井軍治郎: 地下水学, 355-356, 朝倉書店, 東京, 1965

温泉水中蒸発残留物質に関する考察

石塚 伸一 小林 英一

On the Evaporated Residues of Hot Spring Water

Shin-ichi ISHIZUKA and Eiichi KOBAYASHI

はじめに

温泉分析において、蒸発残留物質は、溶存物質量の目安になるなど重要な項目である。

そこで、今回、蒸発残留物質の分析における乾燥温度、蒸発残留物質と溶存物質量との関係について検討を行ったので報告する。

調査方法

1. 装置、試薬、分析方法

乾燥機：Yamato DS-43

試薬は、特級品を用いた。

分析方法は、鉱泉分析法指針¹⁾に準拠した。

表1 NaHCO₃の110度における加熱分解状況

No.	A NaHCO ₃ (g)	B 30分後の重量(g)	C 1時間後の重量(g)	D (A-B)/A	E (A-C)/A	F D/0.3692	G E/0.3692
1	0.2072	0.1317	0.1307	0.3644	0.3692	0.9870	1.0000
2	0.2035	0.1287	0.1287	0.3676	0.3676	0.9957	0.9957
3	0.2074	0.1314	0.1311	0.3664	0.3679	0.9924	0.9965
平均						0.9917	0.9974

(注 F : 110度30分加熱後の分解率
G : 110度1時間加熱後の分解率)

表2 NaHCO₃の180度における加熱分解状況

No.	A NaHCO ₃ (g)	B 1時間後の重量(g)	C (A-B)/A	D C/0.3692
1	0.2048	0.1292	0.3691	0.9997
2	0.2151	0.1357	0.3691	0.9997
3	0.2121	0.1338	0.3692	1.0000
平均				0.9998

(注 D : 180度1時間後加熱後の分解率)

2. 試料温泉水

昭和63年度から平成元年度に当所が採取した温泉水

結果及び考察

1. 乾燥温度の検討

鉱泉分析法指針によれば、蒸発残留物質の乾燥温度は、110度とされ、それで恒量を得がたい場合は、180度で乾燥することと規定されている。

乾燥により、炭酸水素塩の加熱分解反応や、結晶水の放出等が行われることが考えられるので²⁾、次の検討を行った。

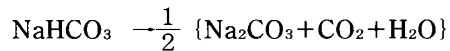
(1) 炭酸水素塩の加熱分解状況

乾燥機の中に炭酸水素塩の結晶を入れ、110度及び180度で加熱を行い、分解の状況を調べた。

a. 乾燥温度110度における分解の状況

NaHCO₃を110度で加熱したところ、表1に示すとおりとなった。

NaHCO₃は、次式のとおり分解することから、加熱による減量は、理論的には、次のとおりとなる。



$$\text{加熱減量係数} = \frac{1}{2} \{ [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{O}] \} / [\text{NaHCO}_3] = 0.3692$$

30分後及び1時間後の分解反応進行率は、それぞれ99.2%、99.7%であった。

表3 110度加熱による結晶水放出状況

(加熱時間：1時間)

No.	物質名	A 試料量(g)	B Aのうちの結晶水重量(g)	C 加熱による減量(g)	D C/B
1	CaCl ₂ · 2H ₂ O	1.0999	0.2696	0.2696	1.000
2	CaSO ₄ · 2H ₂ O	1.0061	0.2106	0.1881	0.893
3	MgCl ₂ · 6H ₂ O	1.0311	0.5482	0.1779	0.325
4	MgSO ₄ · 7H ₂ O	1.0807	0.5530	0.4234	0.766
5	K ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄ · 24H ₂ O	1.0653	0.4855	0.3289	0.677
6	FeSO ₄ · 7H ₂ O	1.0738	0.4871	0.3761	0.772

(注 D：110度における結晶水放出率)

表4 180度加熱による結晶水放出状況

(加熱時間：1時間)

No.	物質名	A 試料量(g)	B Aのうちの結晶水重量(g)	C 加熱による減量(g)	D C/B
1	CaCl ₂ · 2H ₂ O	1.0192	0.2498	0.2498	1.000
2	CaSO ₄ · 2H ₂ O	1.0782	0.2257	0.2121	0.940
3	MgCl ₂ · 6H ₂ O	1.0370	0.5670	0.4859	0.857
4	MgSO ₄ · 7H ₂ O	1.0029	0.5132	0.4344	0.846
5	K ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄ · 24H ₂ O	1.1000	0.5013	0.4297	0.857
6	FeSO ₄ · 7H ₂ O	1.0003	0.4537	0.3608	0.795

(注 D：180度における結晶水放出率)

b. 加熱温度180度における分解の状況
次に180度で1時間加熱したところ、結果は表2に示すとおり、分解反応進行率は、99.98%であった。

以上、1. (1). a. bより、 NaHCO_3 は、180度、1時間加熱により定量的に分解反応が進行していることが確認された。

表5 NaHCO_3 加熱分解における共存物質の影響

No.	A NaHCO_3 量(g)	B 共存物質	量(g)	C 加熱後の重量(g)	D 理論値(g)	E C/D
1	1.0214	なし		0.6452	0.6443	1.0014
2	1.0110	NaCl	1.0510	1.6880	1.6888	0.9995
3	1.0070	Na_2SO_4	1.0253	1.6450	1.6605	0.9907
4	1.0667	KCl	1.0592	1.7316	1.7321	0.9997
5	1.0839	K_2SO_4	1.0140	1.6981	1.6978	1.0002
6	0.9990	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.0506	1.4252	1.4233	1.0013
7	1.0250	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.1201	0.7431	0.7416	1.0020
8	1.0053	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.0600	1.1663	1.1306	1.0316
9	1.0337	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1.0487	1.1881	1.1642	1.0205

(注 D: 理論値は、炭酸水素塩の加熱分解と共存物質の結晶水の放出が100%進行した時の値である。)
(注 操作: 各物質を蒸留水200mlに溶解し、蒸発乾固後、180度1時間加熱)

表6 模擬温泉水による NaHCO_3 の分解状況、結晶水の放出状況

No.	タイプ	物質	A 加熱後の重量(g)	B 理論値(g)	C A/B
1	食塩泉 [関根]	NaHCO_3 (1.0108), NaCl (4.0139) KCl (0.2111), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.6081)	5.3136	5.3435	0.9944
2	芒硝泉 [葛]	NaHCO_3 (1.0685), Na_2SO_4 (1.0035) NaCl (0.2068), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.2082)	2.0498	2.0490	1.0004
3	石膏泉 [浜館]	NaHCO_3 (1.0577), NaCl (0.1050) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5051)	1.1719	1.1716	1.0003
4	明ばん泉 [酸ヶ湯]	NaHCO_3 (1.0281), $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (5.0356) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.0579), NaCl (0.1097)	4.1023	4.0772	1.0062

(注1. [] 内は参考にした温泉名)
(注2. () 内は重量, 単位: g)
(注3. B: 理論値は炭酸水素塩の加熱分解と各物質の結晶水の放出が100%進行した時の値である。)
(注4. 操作: 各物質を蒸留水200mlに溶解し、蒸発乾固後、180度1時間加熱)

(2) 結晶水の放出状況

次に、加熱による結晶水の放出状況を検討した。

各種物質を乾燥機に入れ、110度及び180度で1時間加熱した結果を表3及び表4に示す。

180度においては、約80%以上の結晶水が放出されているのに対し、110度では結晶水放出率が、それより低い。

1. (1). (2)より、蒸発残留物質と溶存物質との関係を定量的に調べる場合、乾燥温度は、180度の方が良いことが分かった。

(3) 模擬温泉水による加熱減量実験

これまで、炭酸水素塩の加熱分解、各種物質の結晶水の放出状況について検討を行ってきた。これらの変化が、温泉水のような複雑な組成を有する溶液でも同様に進行するのか否かを確認するため、いくつかの模擬温泉水を調製し、検討を行った。

a. NaHCO₃の加熱分解における共存物質の影響

蒸発皿に、NaHCO₃約1g、各共存物質約1g、蒸留水200mlを入れ、ウォーターバスで蒸発乾固後、乾燥機で180度1時間乾燥し、重量の減量を調べた。

結果は、表5に示すとおり、NaHCO₃の分解率、各物質の結晶水の放出率は、理論値と良く一致し、共存物質の影響は認められなかった。

b. 模擬温泉水による実験

次に、実在の温泉水を参考に模擬温泉水を調製し実験を行った。

蒸発皿に各物質を表6に示すように入れ、蒸留水200mlに溶解し、ウォーターバスで蒸発乾固後、乾燥機で180度、1時間乾燥した。

結果を表6に示す。

温泉水と同様な複雑な組成においても、NaHCO₃の加熱分解反応、結晶水の放出は、定量的に行われていることが確認された。

2. 蒸発残留物質と溶存物質との関係

(1) 溶存物質量の推定式

1の検討結果により、蒸発残留物質と溶存物質との関係を定量的に調べる場合、蒸発残留物質の乾燥温度は、110度より180度の方が良いことが分かった。

また、水中のHCO₃⁻の分解は、蒸発乾固、180度、1時間加熱により、次のように定量的に進行することが分かった。

$$\text{HCO}_3^- \rightarrow \frac{1}{2} \{ \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \}$$

$$\frac{1}{2} \{ [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{O}] \} / [\text{HCO}_3^-] = 0.508$$

更に、メタケイ酸については、蒸発残留物質分析の時

には、SiO₂として秤量し、溶存物質量の計算の時には、H₂SiO₃として算定しているの、見かけ上、次のような減量がおこっていることになる。

$$\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] / [\text{H}_2\text{SiO}_3] = 0.231$$

そこで、蒸発残留物質と溶存物質の間には、次の関係式(溶存物質量推定式)が成立するものと考えられる。

$$[\text{溶存物質量推定値}] =$$

$$[\text{蒸発残留物質}] + 0.508 [\text{HCO}_3^-] + 0.231 [\text{H}_2\text{SiO}_3]$$

(2) 溶存物質量の実測値と推定値

昭和63年度から平成元年度に当所で分析された59試料について、溶存物質量推定式による推定値と実測値を比較すると、図1に示すとおり、良く一致していた。

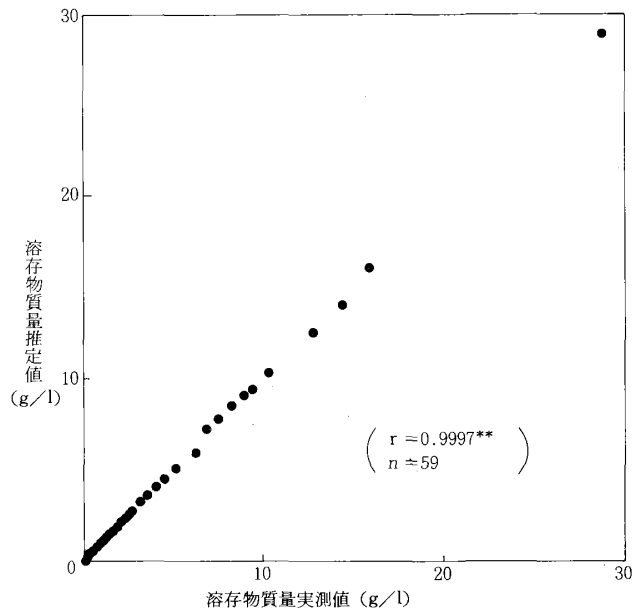


図1 溶存物質量の実測値と推定値

(3) 重回帰分析³⁾

次に、目的変数を溶存物質量とし、説明変数を蒸発残留物質、HCO₃⁻、H₂SiO₃として変数増減法による段階的重回帰分析を行った。重回帰分析に用いたデータを表7に、結果を表8に示す。

その結果、説明変数は、蒸発残留物質、HCO₃⁻、H₂SiO₃の順に導入され、次の重回帰式が得られた。

$$[\text{溶存物質量}] =$$

$$1.01 [\text{蒸残}] + 0.326 [\text{HCO}_3^-] + 0.522 [\text{H}_2\text{SiO}_3] - 24.4$$

(重相関係数=0.9998, 決定係数=0.9997)

表7 溶存物質、蒸発残留物質等の測定値

(単位: mg/l)

No.	溶存物質量	HCO ₃ ⁻	メタケイ酸	蒸 残
1	208	56.1	70.2	173
2	1684	74.4	130.4	1680
3	7495	277.6	155.5	7483
4	1444	64.7	115.7	1361
5	2982	12.2	70.6	2962
6	1017	277.1	188.9	829
7	12890	291.1	254.3	12400
8	7461	2085.0	212.7	6830
9	9455	530.9	107.9	9097
10	1545	97.6	55.5	1458
11	2101	735.3	127.8	1739
12	199	54.9	30.3	196
13	2272	474.4	93.2	2001
14	5245	0.0	51.1	5159
15	639	189.2	126.5	599
16	4115	0.0	182.8	4069
17	76	24.4	16.5	55
18	60	0.0	3.5	48
19	2952	404.0	83.6	2775
20	497	54.9	60.7	473
21	1032	219.7	46.8	992
22	1249	274.6	45.5	1185
23	1183	268.5	92.3	1074
24	256	82.4	32.1	244
25	333	152.6	13.9	267
26	16020	439.3	98.4	15900
27	1353	109.8	45.9	1344
28	2237	76.3	120.0	2128
29	750	103.7	169.4	648
30	203	120.8	23.8	129
31	5110	186.7	109.6	5024
32	1391	183.1	146.0	1285
33	1171	112.3	78.4	1067
34	10360	186.7	39.4	10250
35	9005	377.7	165.1	8913
36	2064	140.3	89.7	1983
37	1608	140.3	66.7	1551
38	1335	631.6	148.2	1135
39	1537	366.1	101.0	1374
40	3304	1635.0	139.1	2445
41	6161	189.2	55.0	5883
42	2028	448.5	202.3	1820
43	14510	94.6	192.8	14010
44	8320	1739.0	132.6	7569
45	4557	277.6	40.3	4473
46	971	122.0	103.1	900
47	28920	183.1	19.5	28820
48	6915	1544.0	141.7	6469
49	195	36.6	101.0	170
50	959	82.4	143.8	883
51	334	54.9	152.5	292
52	375	51.9	154.2	323
53	313	39.7	128.7	263
54	763	73.2	130.4	711
55	481	70.2	133.5	426
56	2726	164.8	126.1	2703
57	1576	82.4	190.6	1503
58	3641	112.9	151.6	3567
59	1015	103.7	145.1	967

表8 重回帰分析結果

(目的変数：溶存物質質量)

説明変数	回帰係数	偏相関係数	標準誤差	偏F値
1 蒸発残留物質	1.0055	0.9998	0.0025	162971.247
2 HCO ₃ ⁻	0.3262	0.8273	0.0299	119.325
3 メタケイ酸	0.5217	0.3020	0.2221	5.519
定数	-24.4280			

(注. 導入・除去水準：2.0)

溶存物質質量の変動の99.97%がこれら3変数で説明づけられた。

分析誤差を考慮すれば、重回帰式と2.(1)で得られた推定式は、比較的一致していると考えられる。

ま と め

温泉水中蒸発残留物質の乾燥温度の検討、蒸発残留物質と溶存物質質量との関係について検討を行ったところ、次の知見を得た。

1. 温泉水のような複雑な組成においても、180度1時間加熱で、HCO₃⁻の分解反応は、定量的に進行している。
2. HCO₃⁻の分解状況、結晶水の放出状況から、蒸発残留物質と溶存物質質量の関係を定量的に調べる場合、蒸発残留物質の乾燥温度は、110度より180度の方が良い。
3. 溶存物質質量推定式による推定値と実測値は、良く一致していた。(相関係数=0.9997)

$$[\text{溶存物質質量推定値}] = [\text{蒸発残留物質}] + 0.508 [\text{HCO}_3^-] + 0.231 [\text{H}_2\text{SiO}_3]$$

4. 目的変数を溶存物質質量とし、説明変数を蒸発残留物質、HCO₃⁻、H₂SiO₃として変数増減法による段階的重回帰分析を行ったところ、次の重回帰式が得られた。

$$[\text{溶存物質質量}] = 1.01 [\text{蒸残}] + 0.326 [\text{HCO}_3^-] + 0.522 [\text{H}_2\text{SiO}_3] - 24.4$$

(重相関係数=0.9998, 決定係数=0.9997)

文 献

- 1) 環境庁自然保護局監修：鉱泉分析法指針（改訂）、温泉工学会、1978
- 2) 半谷高久，他：（改訂2版）水質調査法，222-225，丸善，東京，1987
- 3) 奥野忠一，他：（改訂版）多変量解析法，日科技連，東京，1985

温泉水中メタケイ酸の比色定量

石塚 伸一 小林 英一

Spectrophotometric Determination of Metasilicicacid in Hot Spring Water

Shin-ichi ISHIZUKA and Eiichi KOBAYASHI

はじめに

メタケイ酸は温泉水の主要な成分の一つであり、温泉法第2条の規定により、メタケイ酸が50mg/kg以上含まれている水は、常水と区別されて温泉水となる。

また、メタケイ酸には、次のような特徴があり¹⁾、温泉の泉質を考察する上で重要な指標となる。

- ① 活火山地帯に極めて大きな含有量が見いだされる。
- ② 地下水に多く、地表で河川となって流下するに従い減少する。
- ③ アルミニウム、水酸化物と共沈する。
- ④ 陸水に比べて海水の含量が極めて少ない。

メタケイ酸の定量法としては、鉱泉分析法指針²⁾に重量法が採用されている。重量法は、分析に時間を要するため、今回、迅速、簡便に定量できる比色法を用いて定量し、重量法との比較を行ったので、その結果を報告する。

調査方法

1. 試薬

(1) 標準ケイ酸溶液 Na_2SiF_6 0.313gを水に溶かし正確に1000mlとして標準ケイ酸を作成する(0.1mg SiO_2 /ml)。

(2) モリブデン酸アンモニウム溶液

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 20gに水約150mlを加えて水浴上で温め、モリブデン酸アンモニウムの塊がなくなったら、直ちに(2+3) NH_4OH を滴下してpHを7~8とする。

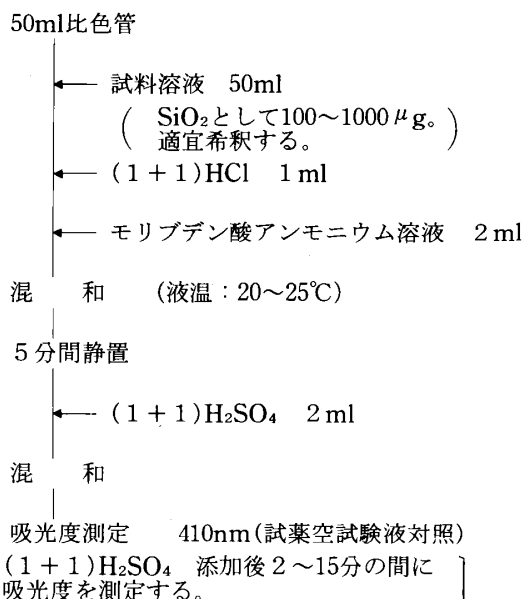
冷後、水を加えて200mlとし、濾過する。

(1週間程度は保存可能である。結晶が析出したものは用いない。用時調製が望ましい。)

(3) (1+1) HCl

(4) (1+1) H_2SO_4

試薬は特級品を用いた。



同時に標準ケイ酸溶液を数段階正確にとり、試料溶液の場合と同一条件で操作して作成した検量線からケイ酸の量を求める。

図1 分析フローシート

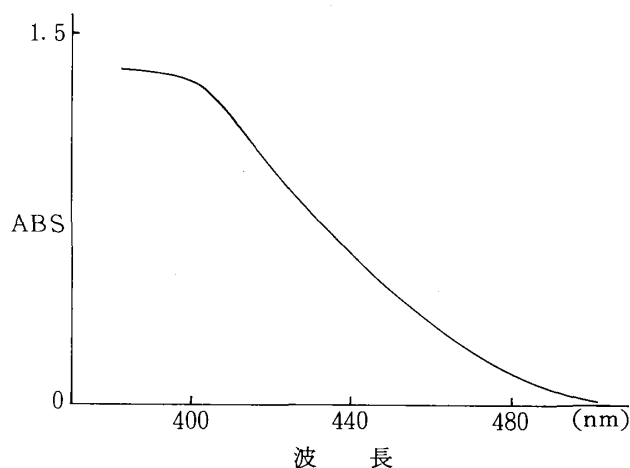


図2 ケイモリブデン酸の吸収曲線

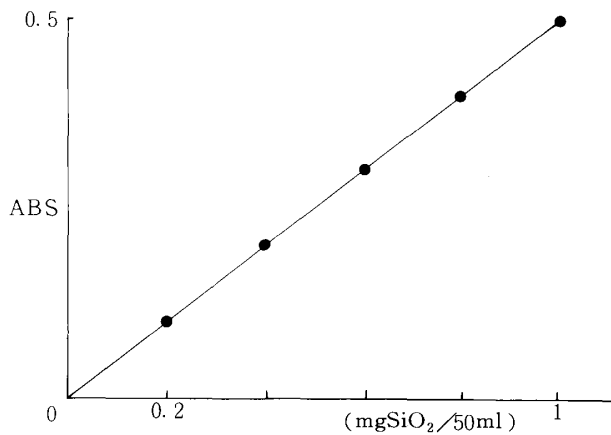


図3 検量線

水は蒸留水を用いた。(イオン交換水はコロイド状のケイ酸を含むことがあるので用いない³⁾。)

ガラス容器は器壁からケイ酸が溶出するので³⁾、保存容器には、ポリエチレン製容器を用いた。

2. 装置

日立製作所製 U-2000型 分光光度計

3. 定量操作

(1) 比色法⁴⁻⁵⁾

上水試験方法⁵⁾を参考にした。

分析フローシートを図1に、吸収曲線を図2に、検量線の例を図3に示す。

(2) 重量法

鉱泉分析法指針に準拠した。

4. 試験温泉水

平成元年度に当所で採取した温泉水

結果及び考察

1. モリブデンイエロー法による定量

ケイ酸の主な比色定量法として、モリブデンイエロー法とモリブデンブルー法の二つがある。

両法の定量範囲と、温泉水中にはメタケイ酸が約100mg/l程度含まれていることを考え合わせ、モリブデンイエロー法により定量することとした。

比色法及び重量法によるメタケイ酸定量結果を表1に示す。

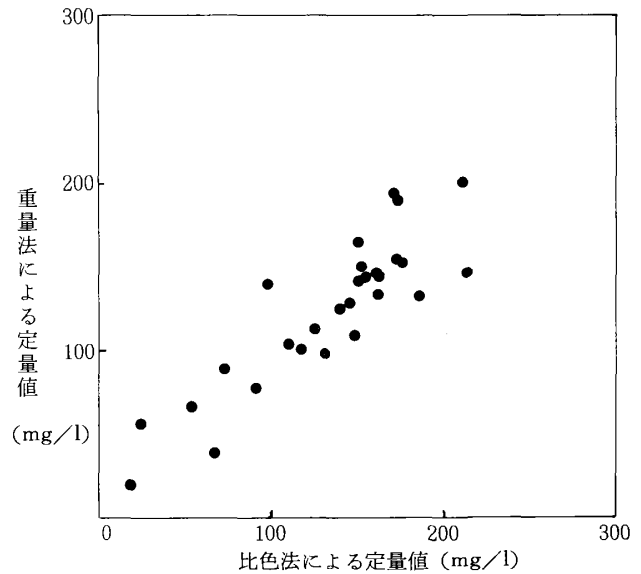


図4 比色法と重量法によるメタケイ酸定量値

両法による定量値の散布図は、図4のとおりであった。相関係数及び回帰式は次のとおりであった。

$$r = 0.884 \text{ (危険率 } 1\% \text{ 有意, } n = 29)$$

$$P = 1.01 \times G + 8.63$$

(P : 比色法による定量値, G : 重量法による定量値)

2. 比色法定量値と重量法定量値の平均値の差の検定

両法による定量値は、対応のあるデータであるから、t検定を用い平均値の差の検定を行った。

その結果、危険率1%で、両法による定量値に有意差が認められなかった。

$$t_0 = 2.30, \quad t(28, 0.01) = 2.763$$

$$t_0 < t(28, 0.01)$$

ケイ酸は、図5に示すように、不溶性と溶解性のものに分類できる¹⁾。

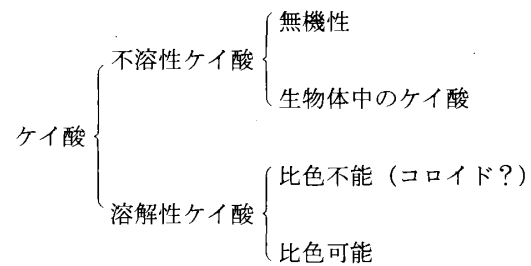


図5 ケイ酸の水中における存在状態

表1 比色法と重量法によるメタケイ酸定量値

(単位: mg/l)

No.	比色法	重量法
1	148.2	109.6
2	161.6	146.0
3	91.0	78.4
4	67.6	39.4
5	151.2	165.1
6	73.4	89.7
7	54.3	66.7
8	212.4	148.2
9	116.7	101.0
10	97.5	139.1
11	24.0	55.0
12	123.7	113.5
13	211.0	202.3
14	172.2	192.8
15	186.0	132.6
16	110.1	103.1
17	18.2	19.5
18	150.5	141.7
19	130.6	101.0
20	154.8	143.8
21	177.3	152.5
22	174.2	154.2
23	145.7	128.7
24	146.4	130.4
25	161.1	133.5
26	140.0	126.1
27	173.9	190.6
28	152.8	151.6
29	163.3	145.1

重量法による定量値 \geq 比色法による定量値

今回の検討結果では、両法による定量値の差に有意差が認められなかったことから、今回の試料温泉水中の全ケイ酸のほとんどは、比色可能ケイ酸であったと考えられる。換言すれば、コロイド状ケイ酸は、含まれていなかったと考えられる。

ま と め

比色法（モリブデンイエロー法）により、温泉水中のメタケイ酸を定量し、重量法との比較検討を行った。

その結果、両法による定量値に有意差は、認められなかった。

また、今回定量した試料温泉水中には、コロイド状ケイ酸が含まれていなかった。

比色法は、迅速、簡便な方法であることから、今後、メタケイ酸のおおよその含有量の推定に用いることが可能と考えられる。

文 献

- 1) 半谷高久, 他: (改訂2版) 水質調査法, 253-256, 丸善, 東京
- 2) 環境庁自然保護局監修: 鉱泉分析法指針 (改訂), 温泉工学会, 1978
- 3) 日本分析化学会北海道支部編: 水の分析 (第3版) 198-201, 化学同人, 京都
- 4) 無機応用比色分析編集委員会編: 無機応用比色分析, 5, 34-43, 共立出版, 東京
- 5) 厚生省生活衛生局水道環境部監修: 上水試験方法, 日本水道協会, 1985

鉱泉分析法指針に採用されている酸性蒸発乾固重量法は、溶液中のケイ酸を、塩酸酸性で蒸発乾固を繰り返すことによって、難溶性の $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ として析出させ、これを濾過して秤量するものである。

従って、重量法は、溶解性全ケイ酸を定量しているものと考えられる。

今回検討した比色法は、溶解性ケイ酸のうちコロイド等比色不可能なものを除く、比色可能ケイ酸を定量しているものである。

従って、理論的には、次式が成立するはずである。

酸性湖の陸水学的調査研究 (Ⅱ) — 宇曾利山湖 (恐山湖) の底質環境 —

三上 一 小林 繁樹 角田 智子*
奈良 忠明** 田澤 良基

Limnological Studies on the Acid Lake (Ⅱ) — Characteristics of Sediments in Lake Usoriyama (Osoresanko) —

Hajime MIKAMI, Shigeki KOBAYASHI, Tomoko KAKUTA
Tadaaki NARA and Yoshiki TAZAWA

1. はじめに

北海道・東北地方を中心とする東日本の天然湖沼には、火山活動に起因する無機酸性湖が比較的多く点在していることが特徴で(図1)、世界的にみても僅かに数湖沼が確認されているのみであることから、火山性無機酸性湖は日本に特異な湖沼といわれている^{1),2)}。

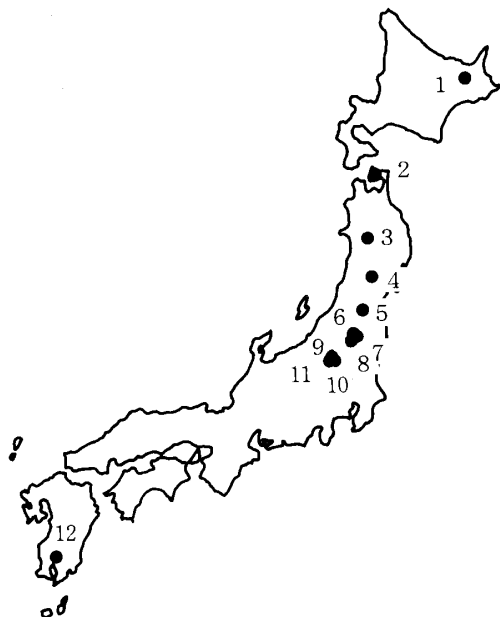
通例、酸性湖では生物活動に乏しいとされているが、下北半島のほぼ中央に位置する恐山山頂部に形成された宇曾利山湖(恐山湖)はpH3.4~3.8の火山性無機酸性のカルデラ湖にもかかわらず、コイ科ウグイ *Tribolodon hakonensis* をはじめとするプランクトン、ベントス等の生物活動が盛んで、湖内では固有の生態系が形成されていることから1930年代初頭から陸水生物学的調査^{3),4),5)}が

行われている。

著者等は同湖での水質及び生物環境について調査した結果、湖内では植物プランクトンをはじめとする生物活動や水質の物質循環がさかんであり、季節的な遷移が認められる^{6),7),8)}ことを報告した。

また、これまで宇曾利山湖に関連した調査、研究として、土壌、底泥中のヒ素^{9),10),11)}、そして、近年は鉱物資源としての金の存在が確認され、地化学的^{12),13),14)}にも関心がもたれているが、同湖及びその周辺地域をめぐる総合的な調査はなされていないようである。

今回、酸性湖沼における物質代謝や生態系を解明するため、宇曾利山湖及び流入河川の底泥調査を実施したので報告する。



- 1) 屈斜路湖 (pH4.0~4.4)
- 2) 宇曾利山湖 (pH3.4~3.8)
- 3) 田 沢 湖 (pH5.5)
- 4) 瀧 沼 (pH1.8~2.1)
- 5) 御 釜 (pH2.9)
- 6) 赤 沼 (pH3.8) 及び五色沼湖沼群
- 7) 赤 泥 沼 (pH3.0)
- 8) 猪 苗 代 湖 (pH5.3~5.6)
- 9) 大 沼 池 (pH4.3)
- 10) 三 角 池 (pH4.4)
- 11) 湯 釜 (pH0.9~1.1)
- 12) 不 動 池 (pH3.8) 及び霧島湖沼群

図1 日本における火山性無機酸性湖の分布 (佐竹より転記¹⁾)

*: 県立つくしが丘病院 ** : 公害課

2. 調査方法

2.1 調査地点及び試料調整

湖内は最深部 (St-1) 及び湖心 (St-2) で、1988年6月26日エックマンバージ採泥器により、流出入河川 (St-3~21) は1989年6月28日に試料を採取した。

19流出入河川のうち、湖岸北東部に位置する正津川 (St-4) は湖内からの唯一の流出河川で、残り18河川は流入河川である。

18流入河川中、湖岸北東部に位置するSt-3, 5には円通寺境内及び鬼石温泉から一部温泉排水が流入していた。湖岸北西部から南部に位置するSt-6~21の16流入河川中、St-16, 17, 19の3河川は酸性河川で、残りは中性河川であった。

今回、調査対象とした19河川のうち、河川名が断定できたものはおよそ半分の10河川で、残りは不明であった (図2)。

底泥の調整は室温にて風乾後、2mmフルイを通し、メノウ粉碎器で粉碎、均一にし、分析試料に供した。

2.2 分析方法

2.2.1 水質

pH JISK0102 (1986)

EC (25°C換算) 導電率計

流量 微流速計

2.2.2 底泥

強熱減量 (IL) 底質調査法¹⁵⁾

有機体炭素 Tyurin法¹⁶⁾

Fe, Mn, Cd 硝酸-過塩素酸分解後、原子吸光法

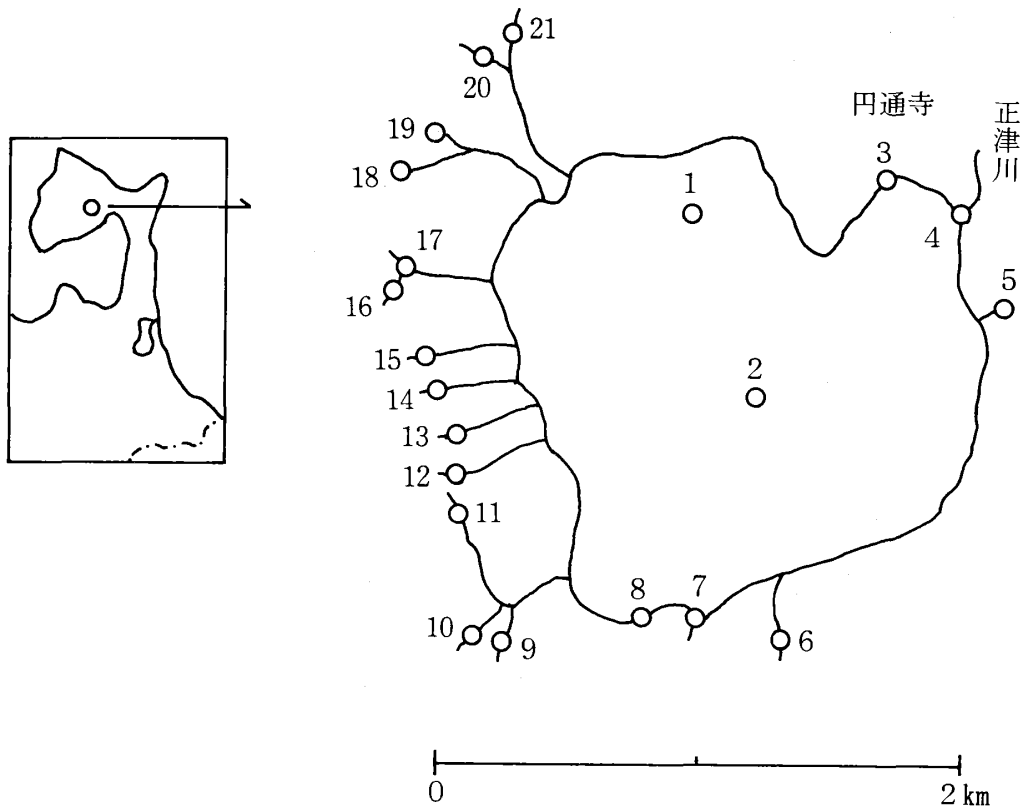
Pb, Cu, Zn, As 底質調査法¹⁵⁾

T-Hg 過酸化ナトリウム融解後、ジフェニルカルバジド吸光光度法

T-Cr 硝酸-過塩素酸-フッ酸分解後、原子吸光法

Al クロロフィル 90%アセトン抽出後、吸光光度¹⁷⁾

S 硫酸バリウム法



() の数字はpH

1 最深部 (3.6)	2 湖心 (3.6)	3 円通寺境内流入水 (3.1)
4 正津川 (3.6)	5 笹流川 (5.4)	6 丸山橋 (7.2)
7 一ノ渡沢 (7.0)	8 小蓋川 (6.9)	9 湯ノ沢 (6.8)
10 無名川 (7.0)	11 大蓋川 (6.8)	12 無名川 (6.4)
13 荒川 (6.7)	14 無名川 (6.6)	15 無名川 (6.3)
16 無名川 (5.0)	17 無名川 (4.5)	18 無名川 (6.3)
19 頭無川 (4.4)	20 鳥ノ沢 (?) (5.6)	21 無名川 (6.9)

図2 調査地点

表1 水質及び底泥の総括表

	変数	平均	最大値	最小値	標準偏差	変数係数(%)
水質	pH	5.7	7.2	3.1	0.31	5.38
	EC (μs/cm)	278	3000	65.1	141	50.6
底泥	IL (%)	11.1	46.5	3.6	2.51	22.5
	Org-C (%)	2.58	18.0	0.21	1.00	38.8
	クロロフィル分解物*	448	5350	0.2	308	68.7
	Fe (mg/kg乾泥)	39900	103000	5600	5250	13.1
	Mn (mg/kg乾泥)	1260	16700	44.1	796	63.0
	Cd (mg/kg乾泥)	1.09	11.7	0.13	0.567	51.8
	Pb (mg/kg乾泥)	14.0	44.3	0.50	2.48	17.6
	Cu (mg/kg乾泥)	29.0	48.4	6.85	2.56	8.81
	Zn (mg/kg乾泥)	122	548	15.0	25.3	20.7
	Cr (mg/kg乾泥)	34.8	57.1	13.3	3.00	8.62
	Hg (mg/kg乾泥)	13.2	100	0.13	6.11	46.1
	As (mg/kg乾泥)	1600	19100	9.22	980	60.9
	Al (mg/kg乾泥)	69300	99700	30300	3970	5.73
	S (mg/g)	16.1	166	0.30	10.0	62.5

* : SCDP/100g : Sedimentary Chlorophyll Degradation Unit

表2 相関図表

	pH	EC	IL	Org-C	Chl*	Fe	Mn	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr	Hg	As	Al	S
pH	1.000	○			○	◎		○					◎	◎	◎	
EC	-0.534	1.000						◎					○		◎	
IL	-0.083	-0.080	1.000	◎	○		◎		◎		◎			○		○
Org-C	-0.119	-0.005	0.851	1.000			◎	○			◎					
Chl	-0.504	0.003	0.477	0.305	1.000	○			◎				◎	◎		
Fe	0.710	-0.342	-0.359	-0.301	-0.471	1.000							○	○		
Mn	0.192	-0.098	0.685	0.754	-0.084	0.089	1.000				◎					
Cd	-0.506	0.965	0.007	0.047	-0.033	-0.313	0.080	1.000					○		○	
Pb	-0.376	-0.231	0.734	0.484	0.842	-0.353	0.285	-0.183	1.000				○	◎		
Cu	0.255	0.003	0.032	-0.128	0.004	0.254	-0.017	-0.011	0.060	1.000					○	
Zn	0.352	-0.240	0.603	0.572	-0.115	0.294	0.889	-0.069	0.270	0.114	1.000					
Cr	-0.035	0.118	0.269	0.056	0.229	-0.055	-0.034	0.152	0.194	0.207	-0.003	1.000				
Hg	-0.702	0.487	0.306	0.006	0.551	-0.547	-0.166	0.458	0.495	0.074	-0.213	0.251	1.000	◎	○	○
As	-0.578	0.286	0.471	0.071	0.728	-0.492	-0.126	0.290	0.663	0.071	-0.081	0.393	0.857	1.000		◎
Al	0.659	-0.569	-0.100	-0.196	-0.204	0.375	0.051	-0.518	-0.076	0.525	0.183	0.233	-0.474	-0.352	1.000	
S	-0.313	0.101	0.501	0.282	0.307	-0.454	-0.117	0.028	0.278	-0.110	-0.095	0.340	0.475	0.608	-0.382	1.000

* : クロロフィル分解物 ○ : r > 0.432は、危険率5%で有意
◎ : r > 0.548は、危険率1%で有意

3. 結果と考察

3.1 水収支

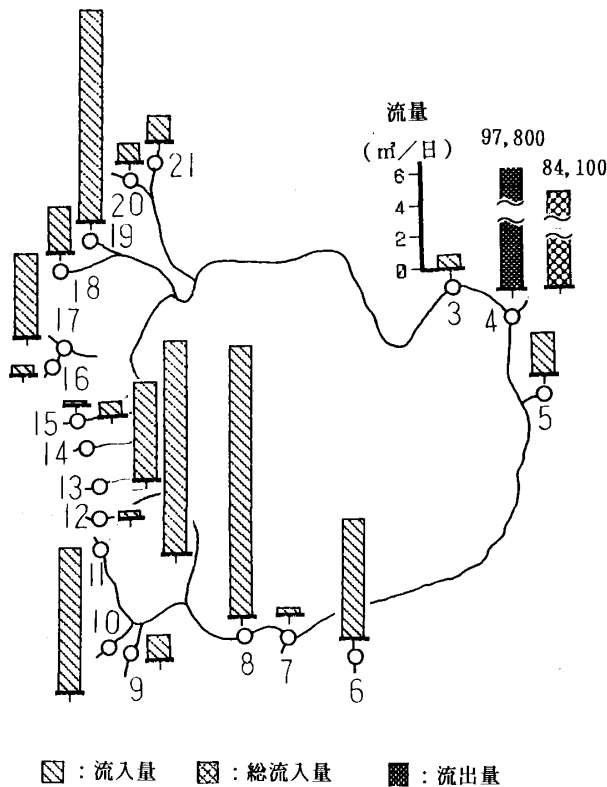


図3 宇曾利山湖における流量の分布

湖沼の物質収支を把握するうえで流出入河川における流量測定は重要な項目の一つである。宇曾利山湖には乾河川を含め、おおよそ大小40の河川が流入しているといわれているが、今回の調査では林道沿いにおおよそ半分の20河川ほどを認め、そのうち、19河川について流量の測定を実施した(図3)。

各々の流入量は245~17,000m³/日で、流入量に大きな差が認められた。

湖岸北西から南部に位置するSt-8(小壺川)、11(大壺川)及び19(頭無川)の流入量は10,000m³/日以上で、宇曾利山湖に流入する河川としては比較的大きく、これら3河川による流入量は測定した総流入量の約52%であることから湖内に及ぼす負荷はかなり大きいものと考えられる。残り15河川の流量は少なく、特に、湖岸北東部に位置する酸性河川であるSt-3、5の流量が少なかった。

流入18河川の総流入量は84,100m³/日で、唯一の流出河川である正津川の流量は97,800m³/日で、総流入量に占める流出量は115%となっていることから、今後、湧水量を把握することにより同湖における水収支は可能と思

われる。

3.2 水質のpH及びEC

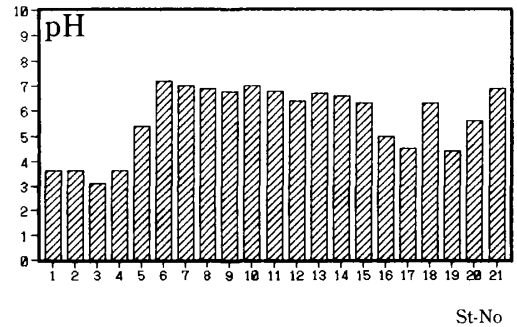
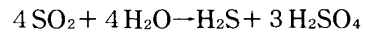


図4-a pHの分布

pHは3.1から7.2まで幅広く分布していた(表1)。湖内、湖岸北東部の円通寺境内からの流入水(St-3)及び流出河川(St-4)のpHは低く、pH4.0以下であった。また、St-5、16、17、19のpHは4.4~5.4の弱酸性で、残りは中性河川であった(図2)。

pHが強酸性から中性域まで幅広く分布し、pHと底泥中の重金属との間に相関が認められることから(表2)、pHの成因に興味もたれる。

青木等は火山活動に由来するマグマからの塩化水素や亜硫酸ガスに富む高温火山ガスは地表部に上昇し、雨雪に起因する地表水と反応して、硫酸酸性水を生成する。



ここで生成した硫酸酸性水は地表水として湧出し、円通寺境内を中心とする湖岸北部ではこの酸性水の影響を受け、底泥は酸性変質帯を形成するとしている¹²⁾。

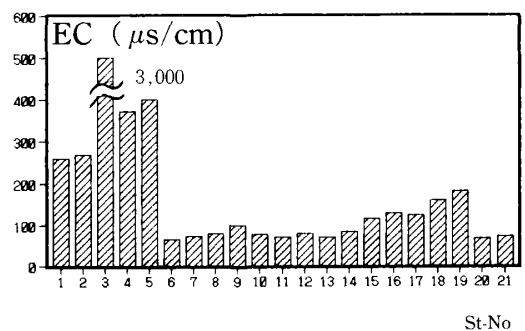


図4-b ECの分布

総イオンの指数であるECはpHが最も低いSt-3で最大で、次いで、北東部の河川(St-4、5)、湖水(St-1、2)の順であり、西部に位置する河川(St-6~21)のECが低い傾向にあった。

ECはほぼ地域毎に区分されることから地質の影響がうかがえる(図4-b)。

3・3 底泥中の有機物量

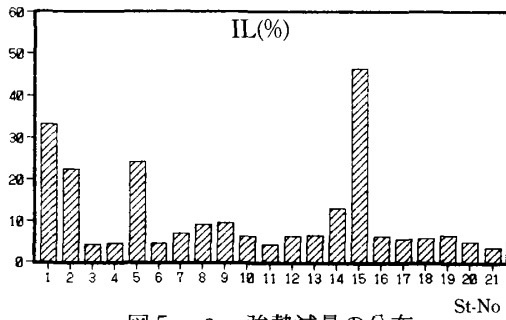


図5-a 強熱減量の分布

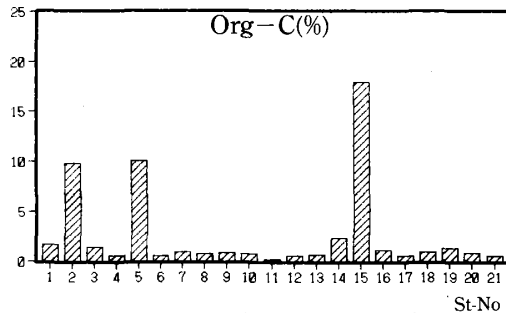


図5-b 有機体炭素の分布

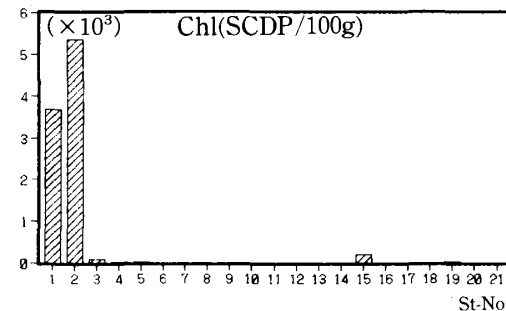


図5-c クロロフィル分解物の分布

底泥中の有機物の指標である強熱減量 (IL), 有機体炭素 (Org-C) 及びクロロフィル分解物の分布をみると、湖内では最深部 (St-1) の有機体炭素が低い傾向にあるほかは、湖心では3者とも高いことから、湖内では生物活動が盛んであることが示唆された。

河川では腐植質に富むSt-15は強熱減量と有機体炭素の両者が著しく高く、他の河川とは異なっていた (図5-a, b, c)。

生物活動に由来する底泥の堆積状況を知るため、クロロフィル分解物を測定した結果、湖心で最も高く、そのアセトン抽出物の吸収スペクトルはクロロフィル-a分解物であるフィオフィチンと同じ665nm付近に吸収のピーク¹⁸⁾をもっていることから、藻類の枯死体のほかに、河川が多く流入する湖内西北~南部にかけて湖底の数10%を覆っている蘚苔類ウカミカマゴケ *Drepanocladus*

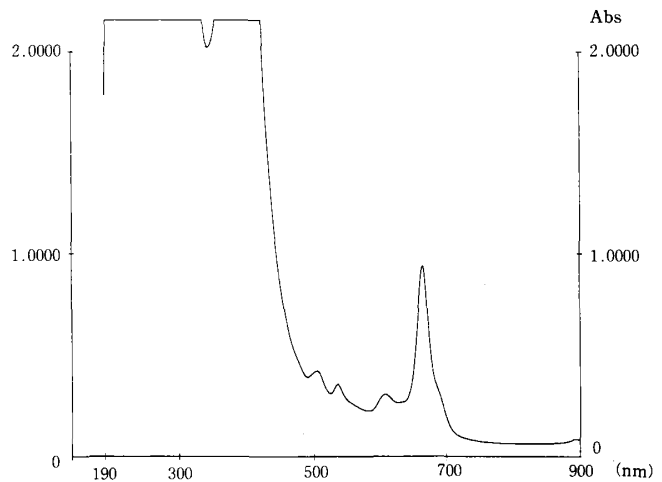


図6-a 湖沼底泥の吸収曲線
(St-1: 最深部)

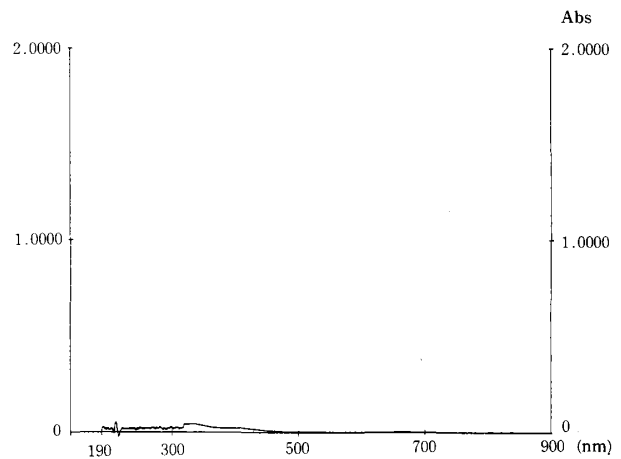


図6-b 河川底泥の吸収曲線
(St-19: 頭無川)

*Fluitans*¹⁹⁾の関与が考えられる。

河川の底泥のアセトン抽出物の吸収スペクトルは腐植質に富み、強熱減量と有機体炭素が高いSt-15を除いては、クロロフィル分解物に由来すると思われる665nm付近での吸収は小さく、湖内の吸収スペクトルとは著しく異なっていた (図6-b)。

県内での富栄養化しやすい湖沼ではクロロフィル分解物量は21~1,280 SCDP/100gであるが²⁰⁾、宇曽利山湖では3,690~5,350 SCDP/100gとなり、県内の湖沼と比較して数倍高く、湖内では藻類等の増殖が活発に行われているものと思われる。

3.4 底泥中の重金属

宇曽利山湖が強酸性湖で、河川のpHは強酸性～中性域まで幅広く分布することからpHに着目して底泥中の重金属類の分布状況をみた。その結果、

- (1) 酸性水域で、ヒ素及び水銀の含有量が著しく高い群：
- (2) 酸性水域で鉄、アルミニウム及びマンガンの含有量が低い群：
- (3) その他：

のおおよそ3群に分類されるようであり、以下に考察を示す。

3.4.1 ヒ素及び水銀

湖内及び湖岸北東部の温泉排水が流入する酸性河川では底泥中のヒ素及び水銀の含有量は著しく高く（図7-a, b）、通常の底泥と比較して、両者ともその含有量は数百～数千倍で、環境中における存在量としては最も高いレベルにあると考えられる（表1）^{21)・22)}。

ヒ素は9.2～19,100mg/kg乾泥で、最深部（St-1）が最も高く、次いで、湖心（St-2）及び円通寺境内（St-3）、鬼石（St-5）の順となり、湖内及び湖岸北東部の酸性変質帯に位置する流入河川では著しく高かった（図8-a）。

花田等はヒ素が高濃度に蓄積されている円通寺境内に位置する霊場付近の底質のX線分析を行ない、ヒ素の含有量が高い底質ではヒ素は硫化物である雄黄（As₂S₃）の形態で存在していることを認めている⁹⁾。

また、青木による恐山熱水系鉱化モデルでは、金属と錯体形成能力が大きい塩化物と硫黄に富み、酸性物質を高濃度に含むマグマ性流体は金、ヒ素、水銀等の金属を溶解し、地表部にこれら金属を運搬する。そして、雨雪に起因する浅所天水循環系に入り込んだマグマ性流体は液温度低下等により硫化物の形で不溶化し、沈殿濃縮するといわれている^{12)・13)・14)}。

湖内及び湖岸北東部の酸性変質帯に位置し、ヒ素が高い地点では硫黄濃度が高い傾向にあり、また、雄黄の存在⁹⁾が確認されていることから、ヒ素は熱水鉱化作用により雄黄等の硫化物の形で、不溶化し、堆積しているものと考えられる。

一方、湖心では硫黄濃度が比較的低いにもかかわらずヒ素が6,050mg/kg乾泥で最深部に次いで高く、他のヒ素が高濃度にみられる地点とは異なる挙動を示していた（図8-b）。

ある種の生物は特定の物質を生体濃縮することが知られており、ヒ素では海藻による高濃度の生体濃縮が認められていることから²³⁾、湖内に繁茂している耐酸性の水生藻類ウカミカゴケ *Drepanocladus Fluitans* 中のヒ素を測定した結果、総ヒ素として1,800mg/kg乾物と高濃

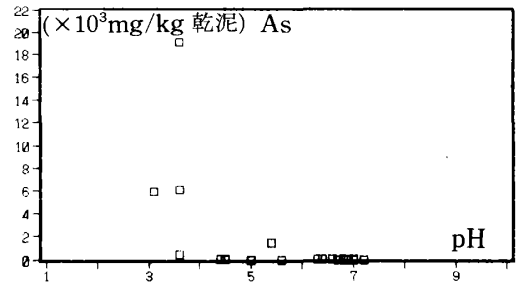


図7-a pHとヒ素の関係

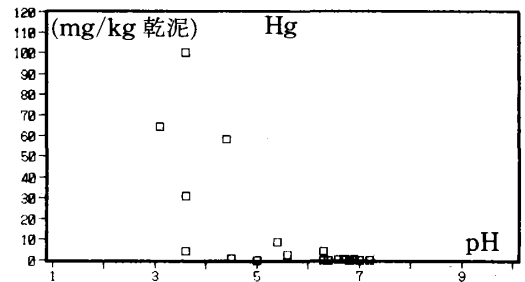


図7-b pHと水銀の関係

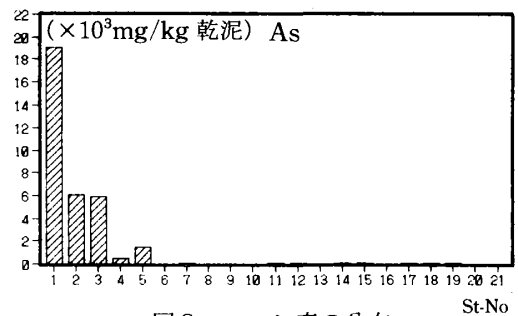


図8-a ヒ素の分布

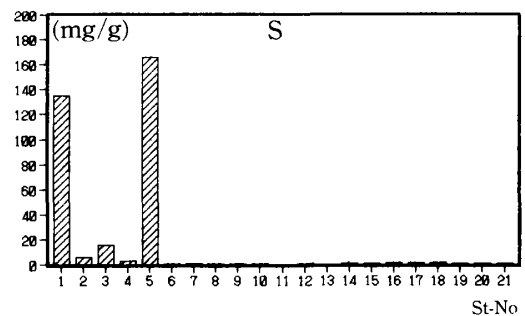


図8-b 硫黄の分布

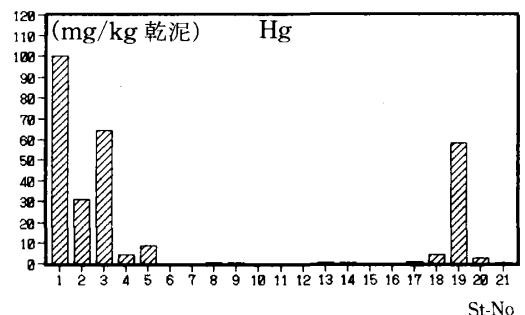


図8-c 水銀の分布

度の蓄積が認められた（未発表）。

ヒ素を生体濃縮する海藻ではヒ素は通例、ND~100mg/kg乾物の範囲で、多くは有機態ヒ素の形で存在しているといわれており²³⁾、ウカミカマゴケ中のヒ素の存在形態とともに、底泥中のヒ素の堆積や循環機構に大きな役割を担っていることが予測され²⁴⁾、興味をもたれる。

水銀は0.13~100mg/kg乾泥で、湖内及び湖岸北東部の酸性変質帯に位置する流入河川では円通寺境内(St-3)と湖心(St-2)で差がみられるほかはヒ素とほぼ同じ挙動を示していた(図8-c)。

宇曾利山湖では水銀はヒ素と同じく熱水鉱化作用により生成されることから、ヒ素と同様に硫化物の形で不溶化しているものと考えられる。

pH4.4の酸性河川である頭無川(St-19)はヒ素濃度が112mg/lで、同湖周辺としては比較的ヒ素が低く、河川水中には水銀が認められないにもかかわらず、水銀濃度が

58mg/lで、湖内及び湖岸北東部の河川と同様に高く、他の流入河川とは異なった挙動を示した。

佐竹等は頭無川には酸性水域に棲息し、高濃度に水銀を蓄積する蘚苔類チャツボミゴケ*Jungermannia vulcanicola* Steph. の存在を報告しており、その茎葉体中には最高で12,00ppmの水銀が細胞壁に硫化物の形で蓄積していることを認めていることから²⁵⁾²⁶⁾、頭無川で水銀が高い要因として、枯死したチャツボミゴケ中の水銀は硫化物の形で不溶化し、堆積していることが推定される。

正津川の水質は湖内と同じpH3.6の強酸性であるにもかかわらず、底泥中のヒ素496mg/kg乾泥、水銀4.6mg/kg乾泥で湖内と比較して、1/10~1/20と著しく少ないことから宇曾利山湖は両者の沈殿池として機能しているものと考えられる。

3.4.2 鉄、アルミニウム及びマンガン

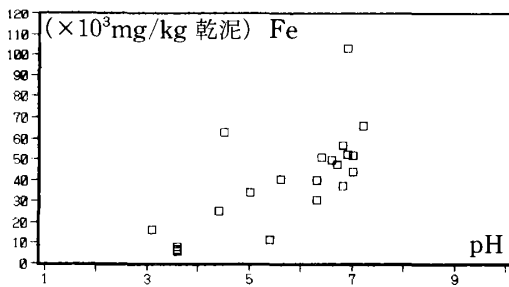


図9-a pHと鉄の関係

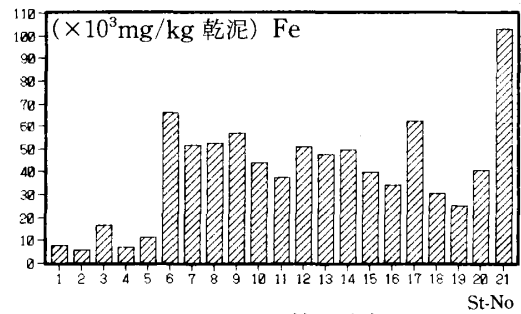


図10-a 鉄の分布

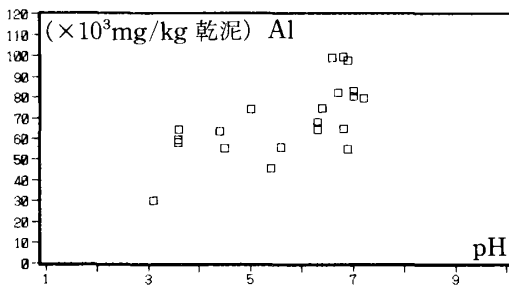


図9-b pHとアルミニウムの関係

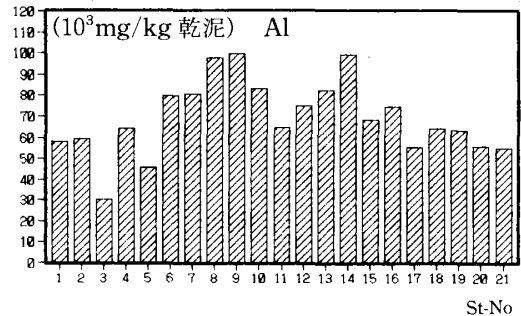


図10-b アルミニウムの分布

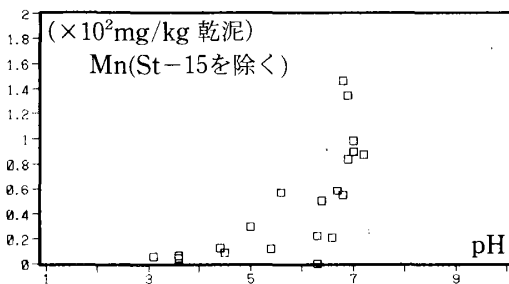


図9-c pHとマンガンとの関係

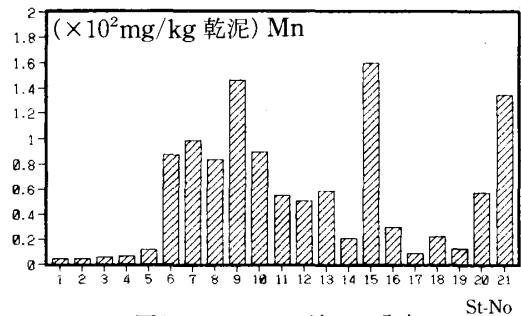


図10-c マンガンの分布

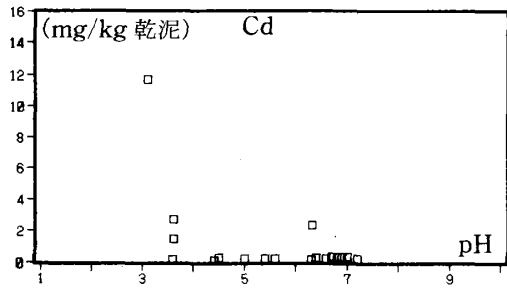


図11-a pHとカドミウムの関係

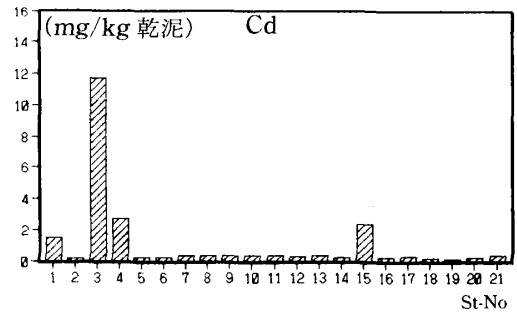


図12-a カドミウムの分布

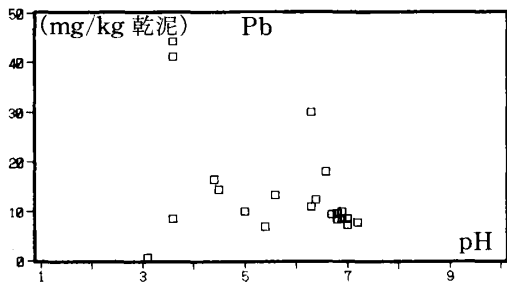


図11-b pHと鉛の関係

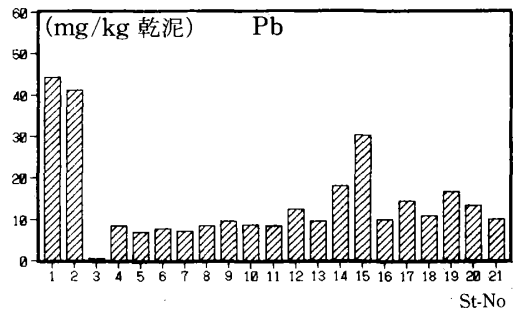


図12-b 鉛の分布

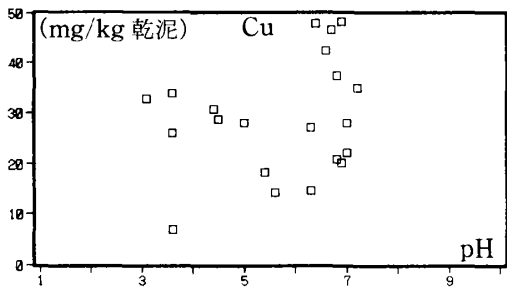


図11-c pHと銅の関係

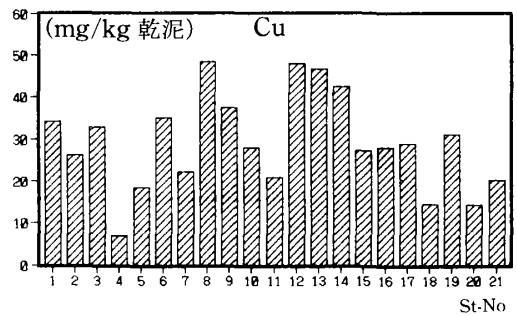


図12-c 銅の分布

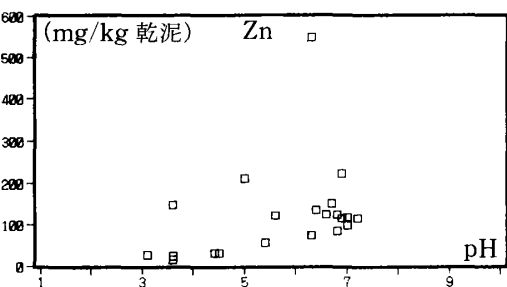


図11-d pHと亜鉛の関係

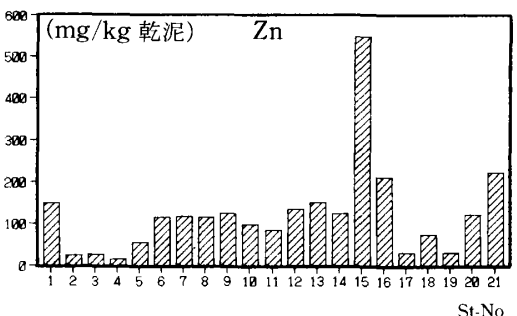


図12-d 亜鉛の分布

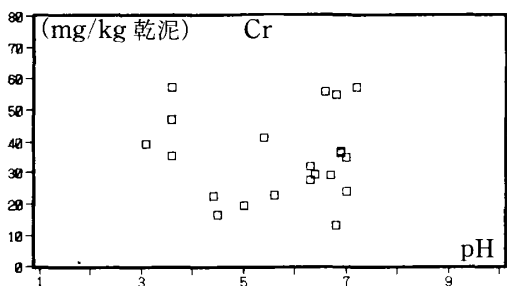


図11-e pHとクロムの関係

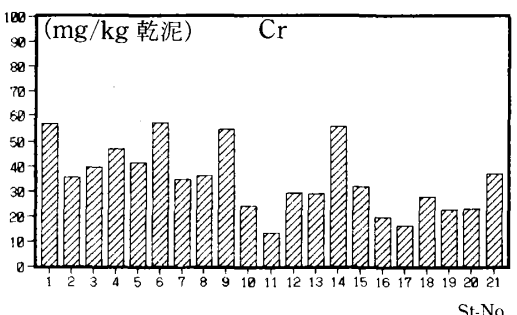


図12-e クロムの分布

pHと鉄、アルミニウム及びマンガンとの関係をみると、3者ともにpHの低下とともに含有量は低下する傾向が認められ(図9-a, b, c)、特に、酸性変質帯に位置する湖内及び湖岸北東部の酸性水域では鉄、マンガンが顕著であった(図10-a, b, c)^{27)・28)}。

一方、pHとこれら3者の相関をみると、鉄とアルミニウムの両者はpHと良好な正の相関が認められるものの、pHとマンガンとの間には相関がみられなかった(表2)。

St-15を除くと、pHと3者の間の相関は
マンガン>鉄>アルミニウム
の順となり、3者の間では良好な相関がみられた。

St-15は腐植質に富み、マンガンが16,700mg/kg乾泥と他の地点と比較して著しく高いためである。

更に、3者のほかに亜鉛との間にも比較的良好な正の相関が認められた。

pHと底泥中の上記の4者の間に正の相関が得られたことは、pHの低下に従い、これら重金属が底泥から溶出し、含有量が減少したためと考えられ、Schindler等の湖沼の

酸性化実験結果^{29)・30)}を裏付けるものであり、pHが底泥中の重金属に影響を及ぼすことが示唆された。

一方、水質のpHが6.3のほぼ中性であるSt-15は腐植質に富み、マンガン、亜鉛、カドミウム等の重金属濃度が高いことから、これら重金属の高濃度蓄積に植物性成分が関与する特異な地点であることが推察され、検討が必要と思われる。

3.4.3 その他

カドミウム、鉛、銅、亜鉛及びクロムの分布をみると、カドミウムは円通寺境内から流入するSt-3では11.7mg/kg乾泥で調査の中では最も高く、河川では腐植質に富むSt-15でカドミウム、亜鉛が高い傾向にあるほかは、概ね、通常のレベルであった(図12-a~e)。

pHとカドミウムの間に負の相関がみられるが、これはSt-3の影響を受けているため、これを除くとpHの間には明瞭な関係はみられず、ヒ素及び水銀、鉄、アルミニウム及びマンガンのグループとは異なっていた(図11-a~e)。

4.5 主成分分析

表3 宇曾利山湖底泥の主成分分析結果(因子負荷量)

成分	Z ₁	Z ₂	Z ₃
固 有 値	5.38	3.61	2.21
寄 与 率 (%)	33.6	56.2	70.0
pH	-0.345	-0.800	-0.190
EC	0.198	0.461	0.284
IL	0.259	0.601	-0.406
Org-C	0.173	0.403	-0.379
Chl*	0.312	0.724	-0.095
Fe	-0.318	-0.739	-0.077
Mn	0.017	0.041	-0.423
Cd	0.194	0.451	0.218
Pb	0.281	0.653	-0.286
Cu	-0.058	-0.134	-0.072
Zn	-0.034	-0.080	-0.437
Cr	0.124	0.288	-0.056
Hg	0.363	0.843	0.122
As	0.371	0.862	0.011
Al	-0.255	-0.592	-0.182
S	0.268	0.623	-0.028

*: クロロフィル分解物

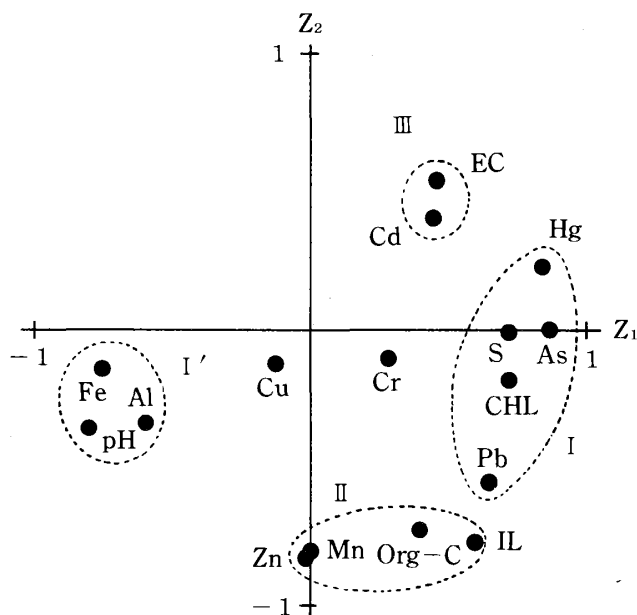


図13-a Z₁とZ₂の因子負荷量 (全地点)

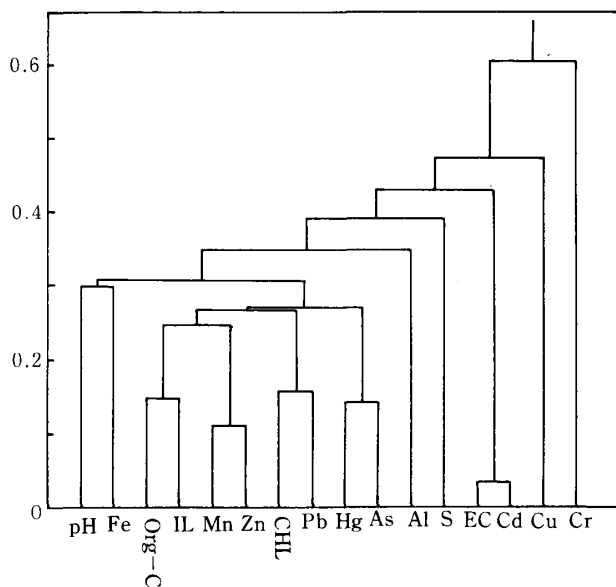


図13-b 項目間のデンドログラム (全地点)

宇曾利山湖及び流出入河川における底泥中の有機物及び重金属の分布特性を総合的に把握³¹⁾するため、主成分分析を実施した。

今回、主成分分析を行なうにあたり、水質のpHが底泥中の鉄をはじめとする重金属の含有量に多大な影響を及ぼしていることが認められたため、水質のpH及びECを含む16項目を用いて解析した。

項目間の特性を表す因子負荷量は第1主成分(Z₁)はヒ素、水銀、クロロフィル分解物、鉛、硫黄及び強熱減量の6項目は負荷量大きい値(>0.6)で抽出され、逆に、pH、鉄及びアルミニウムの3項目が負の大きい値で

抽出され、Z₁の寄与率は33.6%であった。

第2主成分(Z₂)は底泥中の有機物量の指標では強熱減量、有機体炭素が、重金属では亜鉛、マンガン及び鉛は負荷量大きい負の値で抽出され、Z₂による寄与率は22.6%で、Z₁とZ₂による累積寄与率は56.2%であった。

第3主成分(Z₃)はカドミウムとマンガン及びECが負の値(<-0.5)で抽出され、Z₁、Z₂及びZ₃による累積寄与率は70.0%であることから、第1主成分から第3主成分により宇曾利山湖の底泥が有している総合特性を70%まで説明できることになる(表3)。

次いで、再短距離法によるクラスター分析を用いて各項目間の類似度をデンドログラムで示すと(図12-b)、アルミニウムと硫黄が主成分分析結果とは異なる挙動を示すほかは、概ね、同一の結果が得られた。

ここで、クラスター分析による分類を参考にし、Z₁及びZ₂の散布図をグループ分けをし、各主成分を解釈した(図13-a)。

第1主成分は湖内及び湖岸北東部の酸性変質帯に位置する河川での高濃度蓄積に関する成分がZ₁軸の正の方向にI群として、pH、鉄及びアルミニウムがZ₁軸の負の方向にI'群としてグループ化された。

クロロフィル分解物を除くヒ素をはじめとするI群の成分は熱水鉱化作用により生成される成分であり、鉄及びアルミニウムのI'群は酸性水により底泥から溶出する成分である。このことから、第1主成分は熱水鉱化作用に起因する重金属類の生成、沈殿と火山性ガスと地表水の反応により生成する酸性水による重金属の溶脱を意味する因子とみなされ、宇曾利山湖に特有な因子を考慮される。

また、I群に生物活動に由来するクロロフィル分解物が高い値で抽出されたことは、湖内でのヒ素、水銀の蓄積はウカミカマゴケをはじめとする生物活動と密接に関連していることを示唆している。

第2主成分は有機物による重金属の濃縮に関連し、主に、St-15における植物性成分による蓄積を意味するものと考えられる。

第3主成分はECとカドミウムが負の値であり、ECは水質中におけるイオンの総量を表すことから、第3主成分は地質の影響を示す因子と考えられる。

一方、銅とクロムの両者はそれぞれ単独に抽出され、他の成分とは異なる挙動を示していた。

宇曾利山湖周辺では銅鉱物については熱水鉱化作用を伴わないこと^{12)・13)・14)}が要因と考えられる。

次に、地点間の特性を把握するためクラスター分析結果を参考にし、第1主成分と第2主成分のスコア(表4)をプロットし、地点間の特性を検討した(図13-c, d)。

表4 主成分分析結果(スコア)

No.	地点名	Z ₁	Z ₂	Z ₃
1	最深部	29.67	-4.03	13.15
2	湖心	17.88	-4.44	6.88
3	円通寺	16.41	19.74	-15.84
4	正津川	3.11	8.23	-2.84
5	鬼石	9.11	-0.98	-2.84
6	丸山橋	-7.73	-0.31	3.80
7	一ノ渡沢	-7.00	0.28	0.58
8	小盡川	-8.24	-1.59	4.66
9	湯ノ沢	-7.28	-2.37	4.81
10	無名川	-7.23	0.72	0.93
11	大盡川	-6.00	3.11	-1.65
12	無名川	-6.31	-0.13	2.60
13	荒川	-7.24	-0.63	2.51
14	無名川	-5.19	-3.80	6.26
15	無名川	5.41	-29.19	-16.24
16	無名川	-3.89	0.68	-1.48
17	無名川	-3.34	4.56	-0.77
18	無名川	-3.35	3.23	-1.13
19	頭無川	2.65	5.10	1.17
20	鳥ノ沢	-2.96	2.69	-2.50
21	無名川	-8.45	-0.89	-2.12

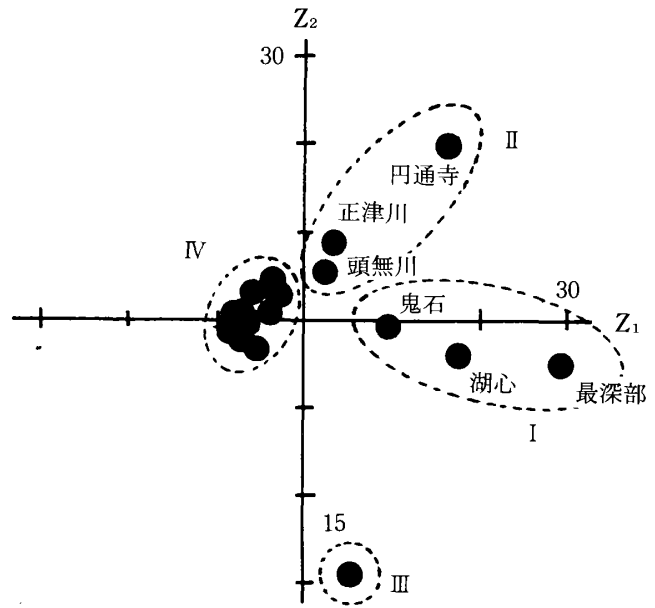


図13-c Z₁とZ₂のスコア散布図(全地点)

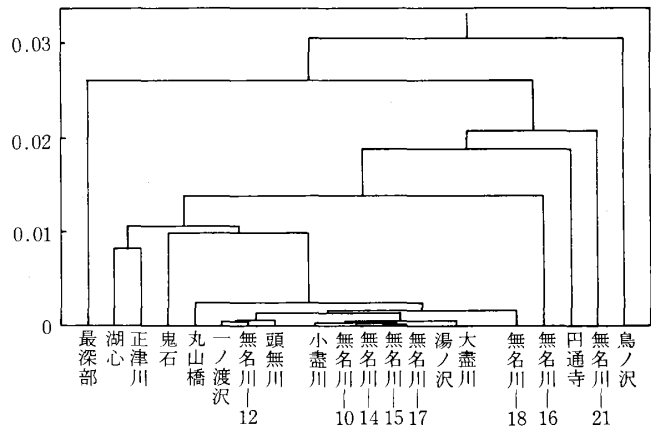


図13-d 地点間のデンドログラム(全地点)

その結果、湖内最深部、湖心及び鬼石（I群）、円通寺、正津川及び頭無川（II群）、St-15（III群）及び残り（IV群）の4群に分類された。

I群はヒ素、水銀のほかに鉛等、II群はヒ素と水銀の両者、もしくは水銀の高濃度蓄積地帯とみなすことができる。有機物に富み、マンガン等が高いSt-15のみがIII群に位置することからIII群は特異な地点であることがわかる。IV群に分類される残り13の流入河川は極めて類似した分布を示し、これまでの結果を反映していた。

マンガンの高いSt-15を除く20地点のpHと重金属の関係はSchindler等の湖沼の酸性化実験結果をより反映していたことから、酸性化が底泥に及ぼす影響をみるため、St-15を除いて主成分分析を試みた。

第1主成分（Z₁）と第2主成分（Z₂）の因子負荷量をプロットし、項目間での特性を検討した。

先にII群に分類された垂鉛とマンガンのZ₁方向は負に移行し、pHの影響を受ける鉄、アルミニウムと同じI'群に分類され、クラスター分析による類似度とは近似した結果となった（図13-e, f）

一方、第1主成分（Z₁）と第2主成分（Z₂）のスコアの散布図では、先の散布図とほぼ同じ傾向であったが、クラスターでは地域での特性をより反映する結果となった（図13-g, h）。

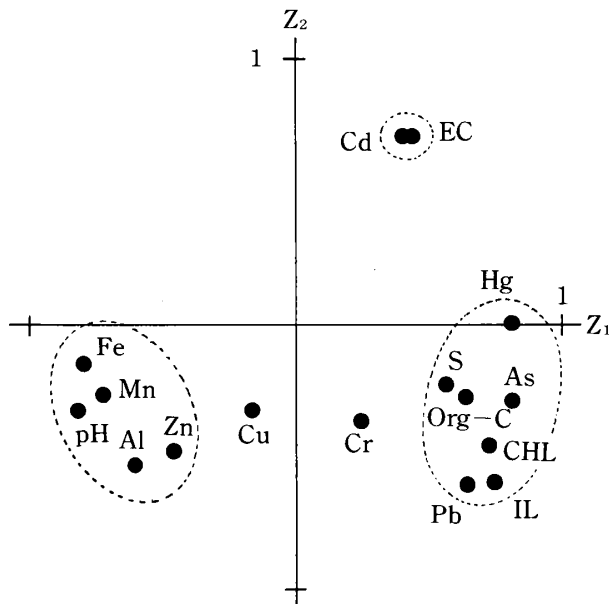


図13-e Z₁とZ₂の因子負荷量 (St-15を除く)

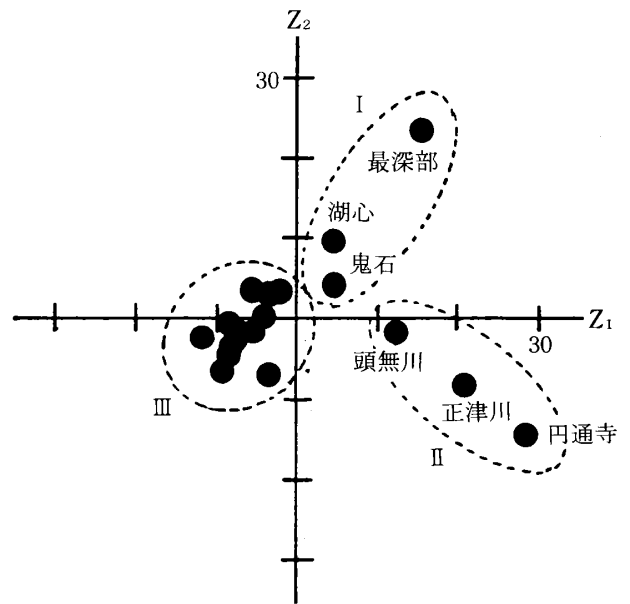


図13-g Z₁とZ₂のスコア散布図 (St-15を除く)

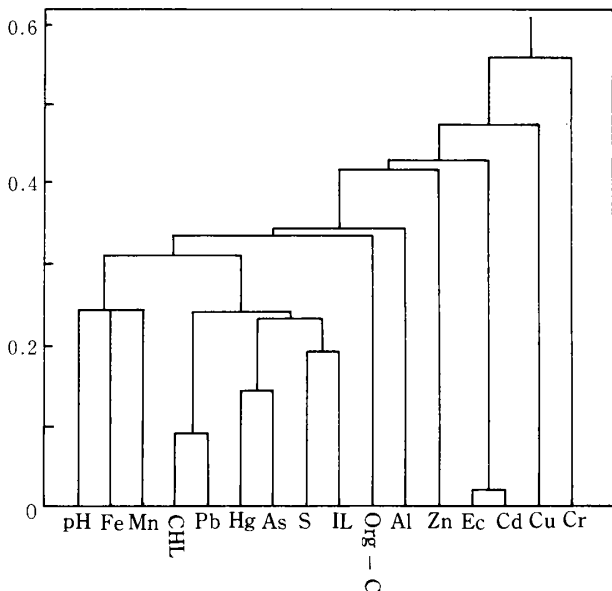


図13-f 項目間のデンドログラム (St-15を除く)

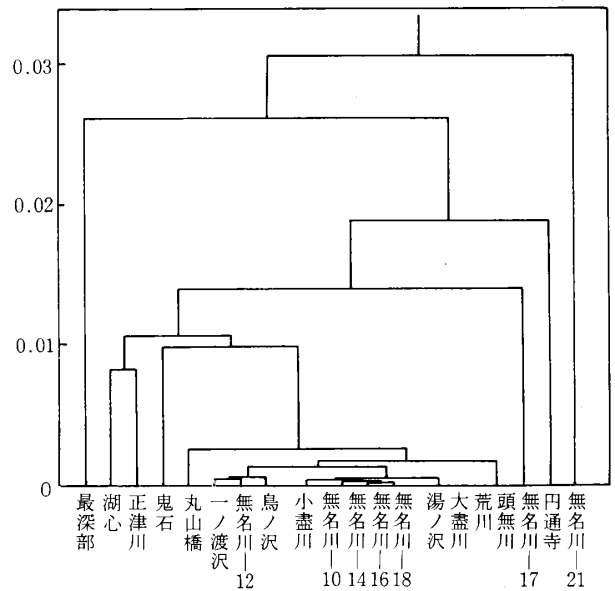


図13-h 地点間のデンドログラム (St-15を除く)

4.6 重回帰分析

宇曾利山湖及び流入河川の水質はpH3.1~7.2で、強酸性から中性域まで幅広く分布し、更に、pHと底泥中の成分とは比較的良好な相関をもつ項目が多く(表2)、更に、pHの低下に伴い、鉄、アルミニウム、マンガン等の重金属含有量が低くなることから、重金属をはじめとする成分に及ぼす影響を考察する上で宇曾利山湖は貴重な知見が得られると考えられる。

ここでは、pHを目的変数とし、今回、調査対象とした残り15項目を用いて重回帰分析(変数増減法)により、pHが各項目に及ぼす効果を検討してみた(表5)。

その結果、鉄、アルミニウム、水銀及び硫黄の順で相関が認められ、特に、重相関係数がステップ2で高くな

ることから、鉄及びアルミニウムの含有量にpHが大きく関与することがわかる。

両者がpHの低下により底泥から溶出し、含有量が低下したため、鉄及びアルミニウムが底泥中の主要成分であることからpHが底泥に及ぼす効果を知るうえで不可欠な項目の一つであると考えられる。

マンガンは酸性水域で鉄及びアルミニウムと似た挙動を示すにもかかわらず、相関が低かった。

この要因として前述したとおり、腐植質に富むSt-15ではマンガンが16,700mg/kg乾泥と高濃度に含有されているため、同地点を棄却後の重回帰分析ではマンガンが最も強い重相関が得られた。

表5 重回帰分析結果(変数増減法)

項目	ステップ1	ステップ2	ステップ3	ステップ4
	回帰係数	回帰係数	回帰係数	回帰係数
Fe	0.0415	0.0315	0.0237	0.0270
Al		0.0353	0.0278	0.0306
Hg			-0.0155	-0.0185
S				0.0068
定数	4.041	1.997	3.033	2.633
R	0.710	0.827	0.862	0.882
R*	0.674	0.785	0.810	0.819

注-1) R: 重相関係数 R*: 自由度二重調整済重相関係数

目的変数: pH 導入基準値: 2.0

注-1) Fe及びAlはg/kg乾泥に換算

4. ま と め

今回、pH 3.4～3.8の火山性の無機強酸性湖である宇曾利山湖及び流入河川の底泥調査を実施し、以下の知見を得た。

- (1) 底泥中の有機物汚濁の指標である強熱減量、有機体炭素及びクロロフィル分解物は湖内で高く、湖内では生物活動が盛んなことが示唆された。
- (2) pHにより底泥中の重金属類は以下の3群に分類された。

①湖内及び湖岸北東部の酸性変質帯でヒ素及び水銀の濃度は著しく高い群は熱水鉱化作用により生成されるものと推察される。

②湖内及び湖岸北東部の酸性変質帯で鉄、アルミニウム及びマンガンを低い群は熱水鉱化作用により生成される酸性水により溶脱されるものと推察される。

③その他の群

- (3) 湖内では水性蘚苔類ウカミカマゴケがヒ素と、頭無川では蘚苔類チャツボミゴケが水銀の蓄積にその生育環境と密接に関連していることが推察される。

(4) 主成分分析の結果、

①項目間では、以下の5群に区分された。

I群: ヒ素, 水銀, クロロフィル分解物, 鉛及び硫黄

I'群: pH, 鉄, アルミニウム

II群: 強熱減量, マンガン, 亜鉛

III群: EC, カドミウム

IV群: クロム

V群: 銅

②地点間では、以下の4群に区分された。

I群: 最深部, 湖心, 鬼石

II群: 円通寺, 正津川, 頭無川

III群: St-15

IV群: その他

- (5) 重回帰分析の結果、底泥中の鉄及びアルミニウムが水質のpHと強く係わっていることから、酸性化の影響を考慮するうえで重要と考えられた。

文 献

- 1) 佐竹研一: 日本の無機酸性湖研究, 陸水雑, 41, 1, 41-50 (1980)
- 2) 佐竹研一: 自然酸性湖沼の生態系, 日本陸水学会第55回大会講演要旨集, 148-149 (1990)
- 3) 渡辺仁治 上条裕規 森下郁子 新谷 力 益子帰来也: 無機酸性湖恐山湖の富栄養化に関する研究, 能登臨海実験所年報 第13巻 (1973)
- 4) 田中 正明: 宇曾利山湖(恐山湖)の陸水生物学的調査, 水処理技術 vol. 25 No.6 (1984)
- 5) 田中 正明: プランクトンから見た本邦湖沼の富栄養化の現状-総集版I, 水 第32巻 第2号 (1990)
- 6) 三上 一 和泉四郎: 宇曾利山湖(恐山湖)の水質について, 青森県公害調査事務所報, No.8, 84-88 (1986)
- 7) 三上 一 奈良忠明 高井秀子 角田智子 珍田雅

- 隆 四方田夏喜：酸性湖の陸水学的調査研究—宇曾利山湖（恐山湖）の生物環境—，第22回水質汚濁学会講演集，179—180（1987）
- 8) 三上 一 奈良忠明 工藤孝宣 小林繁樹 高井秀子 角田智子 珍田雅隆 中村 稔 田澤良基：酸性湖の陸水学的調査研究—宇曾利山湖（恐山湖）の水質環境—，青森県公害調査事務所報，No.9，80—90（1988）
- 9) 青森県：正津川土壌汚染調査報告書，昭和53～54年
- 10) 原子 明 橋本康孝 白谷三郎：恐山火山地域を中心とした自然環境における砒素の挙動（その1）陸水中の砒素，日本公衛誌 第25巻 第7号（昭和53年）
- 11) 原子 明 橋本康孝 白谷三郎：恐山火山地域を中心とした自然環境における砒素の挙動（その2）底質中の砒素，日本公衛誌 第25巻 第8号（昭和53年）
- 12) 青森県：平成元年度恐山周辺地域金鉱床賦存状況調査報告書（要約版），平成2年2月
- 13) 青木正博：マグマ性流体と金鉱化作用—恐山熱水系を例として，日本鉱山地質学会秋季講習会資料，日本鉱山地質学会（1990年12月）
- 14) Masahiro Aoki (1989) : Active Gold Mineralization in an Evolving Volcanogenic Hydrothermal system at Osorezan, 1—10, 日本鉱山地質学会秋季講習会資料，日本鉱山地質学会
- 15) 環境庁水質保全局水質管理課監修 日本環境測定分析協会編：改訂版 底質調査法とその解説，丸善(1988)
- 16) 土壌養分測定委員会編：土壌養分分析法，養賢堂(1978)
- 17) 環境庁水質保全局水質管理課監修 日本環境測定分析協会編：環境測定分析法注解 第3巻 水質汚濁物質及び底質の測定分析法（1980）
- 18) 沢田保夫 上野福三：海底泥およびアコヤガイの排泄物のアセトン抽出部について I—アセトン抽出物の吸収曲線，国立真珠研報，1298—1307（昭和41年11月）
- 19) 佐竹研一 大矢木 昭 高松武次郎 巖 靖子 西川雅高 柴田康行：宇曾利湖の水質と水性植物，日本陸水学会第54回大会講演要旨集，68（1989）
- 20) 三上 一 角田智子 阪崎俊璽 奈良忠明：湖沼の富栄養化に関する調査研究(2)—湖沼底泥中の栄養塩類—，青森県公害調査事務所報 No.10（1989）
- 21) National Research Council 編 久永 明 石西 伸訳：環境汚染物質の生体への影響16—ヒ素，東京化学同人（1985）
- 22) 喜田村正次 近藤雅臣 滝澤行雄 藤井正美 藤木素士共著：水銀，講談社サイエンティフィック（1976）
- 23) 石西 伸 岡部史郎 菊池武昭監修：ヒ素—化学・代謝・毒性，恒星社厚生閣（1985）
- 24) 高松武次郎 武内誠治 吉田富男 伊藤裕康 佐竹研一：宇曾利湖底泥中の有機ヒ素について，日本陸水学会第54回大会講演要旨集，69（1989）
- 25) 佐竹研一：水性苔類における重金属の蓄積—水銀の蓄積—シンポジウム「水域における生物指標の問題点と将来」報告集，1987
- 26) Kenichi Satake, Mitsuyuki Soma, Haruhiko Seyama and Takashi Uehiro : Accumulation of mercury in the liverwort *Jungermannia vulcanicola* Steph. in an acid stream Kashiranashigawa in Japan , Arch. Hydro biol. 99, 1, 80—92(1983)
- 27) 田中 敦 佐竹研一 高松武次郎：宇曾利湖湖底堆積物の堆積速度と元素組成，日本陸水学会第54回大会講演要旨集，70（1989）
- 28) 富樫茂子：恐山火山の岩石学的研究，岩石鉱物学会誌，72，45—60（1977）
- 29) 細見正明 須藤隆一：陸水域に及ぼす酸性雨の影響(1)，用水と廃水，vol. 25, No.9，3—12（1983）
- 30) D. W. Schindler, R. Wagemann, R. B. Cook, T. Ruszczynski and J. Prokopowich : Experimental Acidification of Lake 223, Experimental Lakes : Background Data and the First Three Years of Acidification, CAN. J. FISH. AQUAT. SCI., VOL. 37, 1980
- 31) 近藤邦男 清家 泰 伊達善夫：汽水湖中海底質中の重金属および有機物の分布特性，水質汚濁研究，第9巻 第4号 215—224（1986）

公共用水域の水質評価 — 七戸川水系 —

対馬 和浩 工藤 精一*

Estimation of Environmental Water Quality — Sitchinohe River —

Kazuhiro TSUSHIMA and Seiichi KUDOU

はじめに

七戸川水系は東北町を流れる赤川と天間林村を流れる坪川・中野川、さらに七戸町を流れる七戸川が天間林村と上北町の境界で合流し小川原湖に流入する一級河川である(図1)。流域に大規模な事業場は少なく河川の水質は安定しているが、小川原湖に流入する主水系として重要であり、今後の水質監視の資料とするため公共用水域水質測定結果¹⁾をもとに検討を加えたので報告する。

七戸川水系の概要

東北町千曳付近を水源とする赤川は、同町夫雑原・千

代畑付近の袖沢をあわせ、乙供地区を貫流し甲田橋上流で七戸川と合流する。赤川流域に日間平均排水量 50m^3 を超える特定事業場は3ヶ所あり、その合計排水量は $830\text{m}^3/\text{day}$ である。坪川は三角岳・折紙山・七十森山・高森山の山間を水源とし、天間ダム下流で八幡岳北麓を水源とする小坪川と合流している。さらに榎林橋上流で屋形森を水源とする中野川とあわせ上野で七戸川に合流する。この流域に日間平均排水量 50m^3 を超える特定事業場は2ヶ所で、その合計排水量は $250\text{m}^3/\text{day}$ である。七戸川は八幡岳東麓を水源とする作田川と和田川(七戸川)が七戸町内で合流し、これに支川の道地川・大林川・川去川が

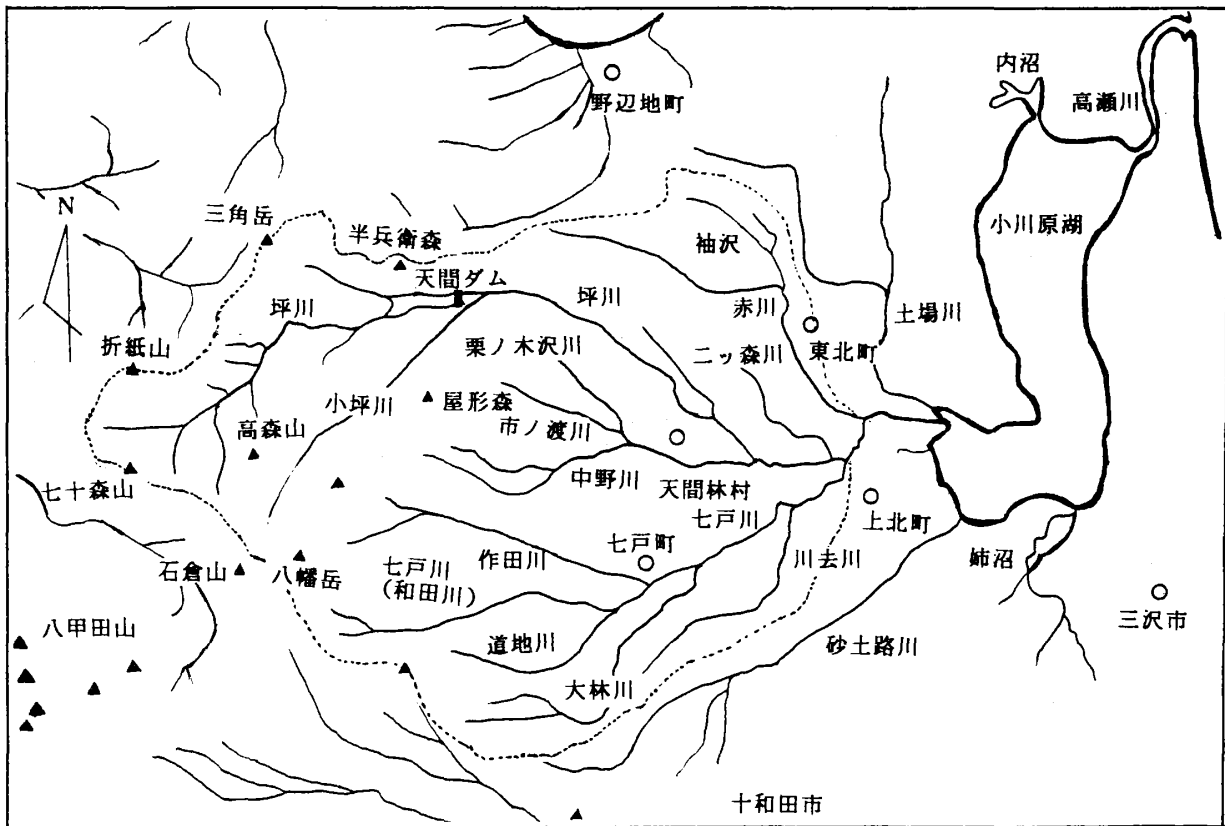


図1 七戸川水系の概要と流域

*現公害課

流入している。この流域に日間平均排水量 50m^3 を超える特定事業場は1ヶ所、この排水量は $54\text{m}^3/\text{day}$ である。七戸川水系流域の特定事業場届出数は排水量 $10\text{m}^3/\text{day}$ 以下の小規模事業所が多く、これにくわえ生活系の負荷と農地等による非点源負荷も重要であり、これらの因子が七戸川水系の水質を特長づけるものと考えられる。

流量の季節変化

昭和59年度から63年度の流量平均値は赤川橋で $1.2\text{m}^3/\text{s}$ 、榎林橋で $11.7\text{m}^3/\text{s}$ 、大浦橋で $3.4\text{m}^3/\text{s}$ であった。七戸川水系の総流量の7割程度が坪川と中野川の水であることがわかる。

流量の季節変化は地点により多少異なるものの、4月と5月に融雪の影響がみられる(図2)。他の月は降雨の影響をうけた測定日もあるが、平水時の流量を見積もると赤川橋で $0.5\sim 1\text{m}^3/\text{s}$ 、榎林橋で $3\sim 10\text{m}^3/\text{s}$ であると推定される。大浦橋では水田のかんがい期に流量が減少するものの、平水時流量はおおむね $1\sim 3\text{m}^3/\text{s}$ である。また、赤川と大浦橋では冬期の気象条件によるものと推定される流量の減少傾向がみられる。

水質の経年変化と季節変動

1. pH

坪川上流には休止鉱山(上北鉱山)があり、この影響をうける立石沢、鉱山終のpHは変動が大きく酸性側に傾くものの近年安定する傾向がみられる²⁾。他の地点はpHの変動が少なく環境基準に適合している。

2. DO

七戸川水系は比較的汚濁負荷が少なく、河川の延長も短いため、DOは飽和に近い状態を保ち、水温に応じ変化している。

3. BOD

BODは有機汚濁指標として長年使用され、最もポピュラーなものである。昭和54年度から63年度のBOD最大値、75%値、最小値の経年変化(図3)と昭和59年度から63年度のBOD月別平均値(図4)を確認した。

坪川上流・小坪川・作田川水道取水口上流では人為的BOD負荷がほとんどなく、西野橋においても負荷は少ないため、BODは低く安定している。河川の中流では汚濁負荷が増加しBODも上昇するが、水量の多い榎林橋のような地点では環境基準を超過することはない。むしろ負荷量に比べ流量の少ない支派川と水田かんがい期や冬期間に流量が顕著に減少する河川ではBODが上昇することがあるので注意を要する。

八幡橋では昭和63年度に環境基準を大きく超えている。この原因は冬期の流量減少と七戸町の生活排水等の流入によるものである。また、大浦橋では水田のかんがい期に流量の減少することがあるが、この区間に流入する汚濁負荷が少ないため環境基準を超えることは少ないものと考えられる。赤川橋は東北町の生活排水や事業場排水の影響が比較的大きく、環境基準を超えるデータが測定されているものの、75%値は環境基準に適合している。また、上野では昭和55・56年度と58年度に環境基準を超えるデータが測定されているものの、流量が比較的多い

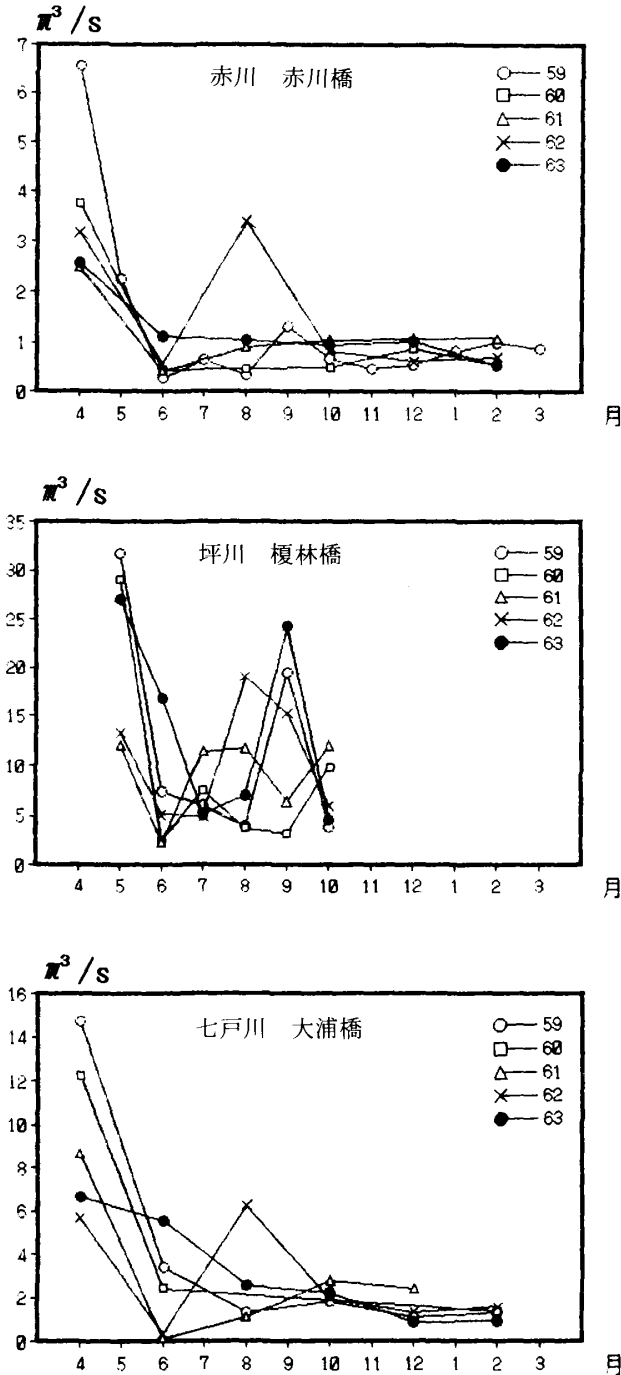


図2 流量の季節変化(昭和59~63年度)

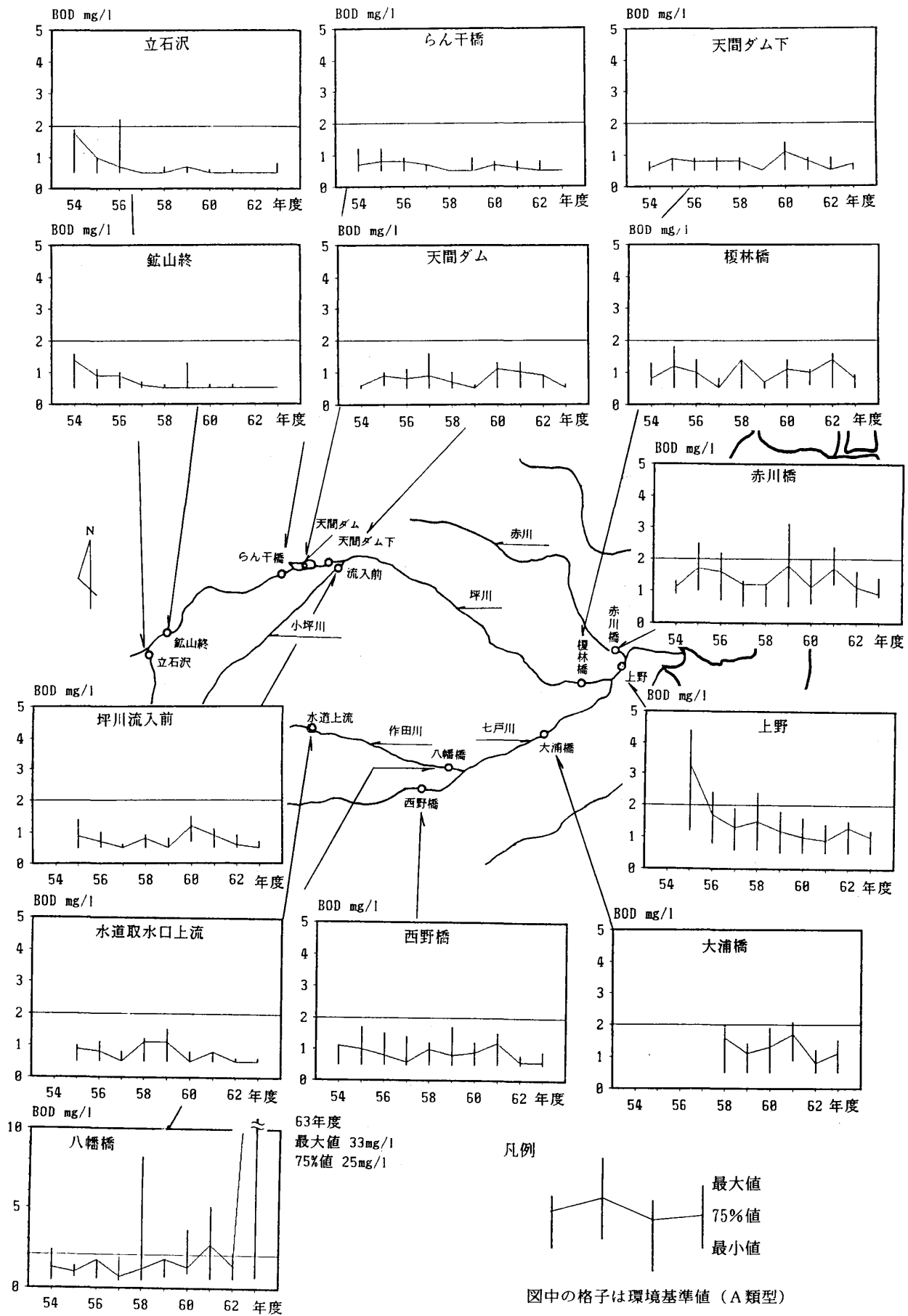


図3 BODの経年変化 (昭和54~63年度)

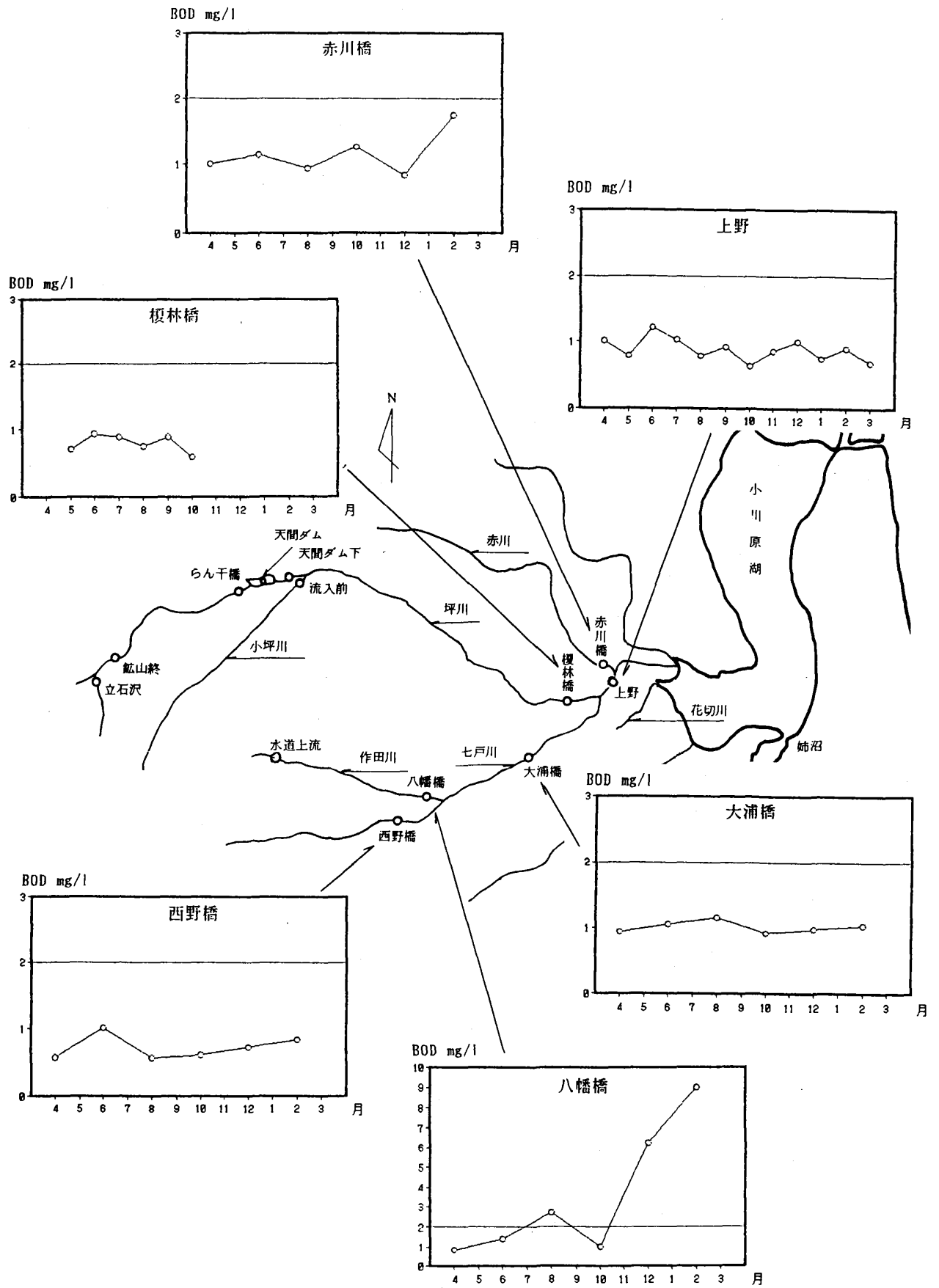


図4 BODの季節変化（昭和59～63年度平均値）

ため昭和59年度以後はすべて環境基準に適合している。

4. SS

SSは降雨等の影響で大きく変動するが、平水時はほぼ全地点で環境基準値である25mg/lを達成している。しかし、立石沢では鉱山廃水（処理水）の影響を受け、若干高い値を示している。

5. 大腸菌群数

大腸菌群数もBODと同様に上流部で低く下流部で高い傾向がある。このため、上流部では環境基準を達成しているが、下流では環境基準が達成されていない。

水質の解析

水質の総合特性と類似性を評価するために主成分分析とクラスター分析を実施した。河川により測定されている項目が異なり、より有効な評価をするため、坪川と他の河川は別々に解析した。ここで解析項目はpH, DO, BOD, SS, 大腸菌群数を使用し、坪川ではSO₄, 銅, 亜鉛, マンガンを追加した。また、データは昭和59年度から63年度の平均値を使用し、大腸菌群数は常用対数に変換した。

1. 七戸川・作田川・赤川

(1) 主成分分析

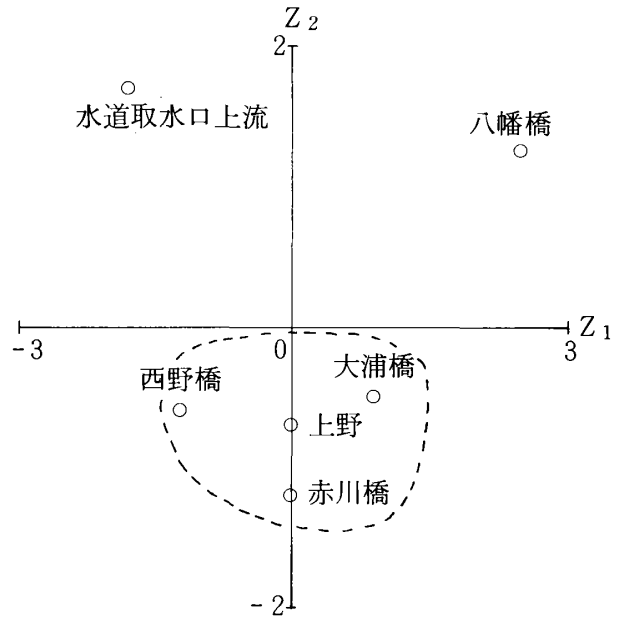
第一主成分 (Z₁) に高い因子負荷量の変量はpH, BODと大腸菌群数で、Z₁の寄与率は51.2%であった。よってZ₁は生活排水など人間の活動による汚濁を示す成分であると考えられる。第2主成分 (Z₂) はSSの因子負荷量が高く、土地利用・植生等による懸濁性汚濁を示す成分であると推定される (図5)。

Z₁とZ₂のスコア散布図から、作田川水道取水口上流は生活排水や懸濁性汚濁の両者の影響が小さく、八幡橋では生活排水等の影響が大きくなっている。また、西野橋・大浦橋・上野及び赤川橋は懸濁性汚濁の傾向が認められ、周辺の水田、畑地や裸地からの影響がうかがわれる。

(2) クラスター分析

類似度計算方法は [1 - (相関係数の絶対値)] の最短距離法を適用した。テンドログラムから地点間の結びつきをみると、西野橋・上野・赤川橋と大浦橋が1グループになっている (図6)。

【Z₁とZ₂に対するスコア散布図】



【固有値・寄与率・固有ベクトル*・負荷量**】

成分	合成変数Z ₁	合成変数Z ₂
固有値	2.5636	1.2564
寄与率	0.5127	0.7640
1 pH	-0.5291*	-0.8472**
2 DO	0.3466	0.5550
3 BOD	0.5465	0.8750
4 SS	-0.1040	-0.1665
5 Coli	0.5389	0.8629

図5 主成分分析解析結果 (七戸川・作田川・赤川)

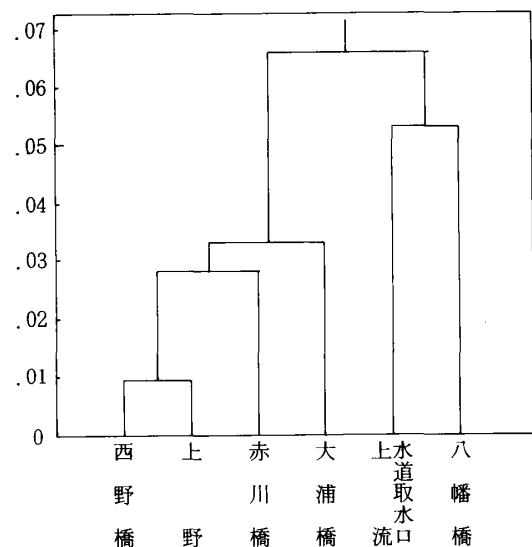


図6 クラスター分析解析結果 (七戸川・作田川・赤川)

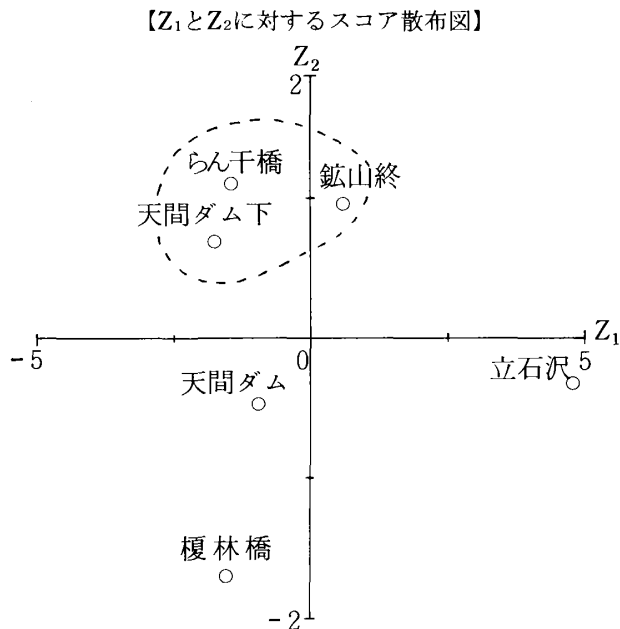
2. 坪川

(1) 主成分分析

Z_1 に高い因子負荷量の変量はpH, SS, SO_4 , 銅, 亜鉛とマンガンで, Z_1 の寄与率は69%であった。 Z_1 は鉱山の影響による重金属汚染を示す成分と考えられる。 Z_2 はBODと大腸菌群数の因子負荷量が高く, 生活排水等の影響を示す成分と考えられる。 Z_1 と Z_2 のスコア散布図から立石沢が最も鉱山の影響が大きい地点であり, 榎林橋では生活排水等の影響をうけていることが推定される。また, 鉱山終では多少重金属汚染の傾向がみとめられるが, らん干橋, 天間ダム下と同様に生活排水等の影響はほとんど認められない(図7)。

(2) クラスタ分析

類似度計算方法は七戸川と同様である。テンドログラムから, 3グループに分類される。立石沢と鉱山終, らん干橋～天間ダム下がそれぞれ類似しており, 榎林橋は他の地点と区別される(図8)。



【固有値・寄与率・固有ベクトル*・負荷量**】

成分	固有値	寄与率	合成変数 Z_1	合成変数 Z_2
	6.2099	0.6900		1.2144
1 pH	-0.3996*	-0.9959**	0.0232	0.0256
2 DO	-0.1525	-0.3799	0.2054	0.2264
3 BOD	-0.0787	-0.1961	-0.8527	-0.9397
4 SS	0.3935	0.9807	0.0085	0.0093
5 Coli	-0.1517	-0.3781	-0.4575	-0.5042
6 SO_4	0.3981	0.9919	-0.0421	-0.0464
7 Cu	0.3992	0.9948	-0.0343	-0.0378
8 Zn	0.3976	0.9909	-0.0496	-0.0546
9 Mn	0.3963	0.9875	-0.1239	-0.1366

図7 主成分分析解析結果(坪川)

ま と め

七戸川全水域は一般的に汚濁負荷が少なく, 清浄な水質を保ち環境基準に適合している地点が多い。しかし, 八幡橋では生活排水等による有機汚濁が一時的に生じ, 立石沢などでは鉱山廃水による影響が認められた。現状ではこれらの地点を除けば水質汚濁が問題になることは少ないと考えられる。むしろ, 七戸川水系の流域は小川原湖集水域の半分程度の面積であるため, 湖沼の水質保全の観点から汚濁負荷の増加に注意する必要があると考えられる。

参 考 文 献

1) 青森県: 公共用水域測定結果, 昭和54年度～昭和63年度

2) 沢山修悦, 他: 坪川の重金属の経年変化, 青森県公害センター所報, 第9号, 87-90 (1989)

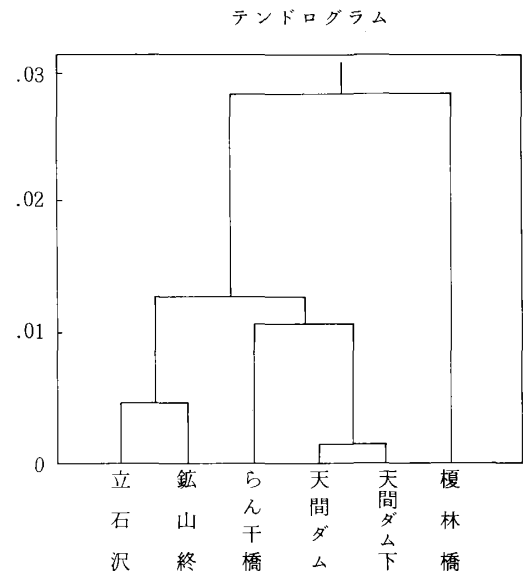


図8 クラスタ分析解析結果(坪川)

小川原湖湖心部栄養塩類の挙動

柞木田むつみ 工藤 精一* 奈良 忠明*
根岸 勝信 沢山 修悦 早狩 敏男 対馬 和浩

Behavior of Nutrients at the Center of Lake Ogawara

Mutsumi TARAKITA, Seiich KUDOU, Tadaaki NARA
Katsunobu NEGISHI, Syuuetsu SAWAYAMA
Toshio HAYAKARI and Kazuhiro TSUSHIMA

はじめに

湖沼の富栄養化に大きく関与している因子の一つに、栄養塩類がある。小川原湖は汽水湖であり、停滞性の窪地がある湖心部では貧酸素水塊を形成していることから底質からの溶出をも含む栄養塩類の垂直分布を把握することは、富栄養化の機構を解明する上で重要である。

今回は、平成元年度の小川原湖水質保全対策調査の一環として行った小川原湖湖心部での湖水中の栄養塩類の挙動について報告する。

調査方法

- 1 調査期間 1989年7月11日・1989年12月12日
- 2 調査地点 小川原湖湖心部(図1)
- 3 採水方法 北原式採水器による。
- 4 測定方法 (表1)

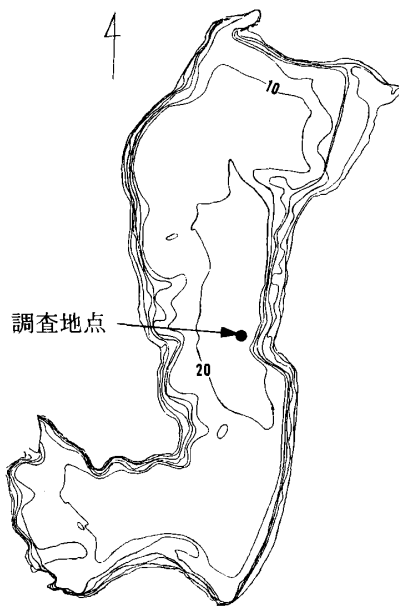


図1 調査地点

結果と考察

1 水 温 (図2)

7月では水深が大きくなるに従い水温が低下し、12月には19~20m層に躍層が見られた。

また、水深20mで、7月と12月の垂直分布に温度交叉が見られた。

下層(21~24m層)で、海水の影響による停滞性水塊の存在が考えられる。

2 溶存酸素 (図3)

7月は20m以深、12月には21m以深で、検出限度(0.5 mg/l)未満の貧酸素状態になった。

3 塩素イオンと硫酸イオン (図4・図5)

両者とも、7月は16~21m、12月は19~21mに躍層があり、上層(0~14m層)・中層(14~21m層)で同型の挙動を示し、下層では、幾分異なった挙動を示した。

また、 SO_4^{2-}/Cl^- 重量比の平均値は、0.1395であり、海水の SO_4^{2-}/Cl^- 重量比が0.1396¹⁾であることから、主に

表1 測定方法

項 目	分 析 方 法
水 温	電気温度計
溶 存 酸 素	ウィンクラーアジ化ナトリウム変法 (JIS K0101)
塩 素 イ オ ン	硫酸第二水銀による滴定法
硫 酸 イ オ ン	塩化バリウムによる比濁法
アンモニア性窒素	インドフェノール法
亜硝酸性窒素	N-ナフチルエチレンジアミン・スルファニルアミド発色法
硝 酸 性 窒 素	カドミウム銅カラム還元法
磷 酸 性 磷	GPFフィルター濾液のアスコルビン酸還元法
溶 解 性 鉄	GPFフィルター濾液の酸分解・溶媒抽出・原子吸光法
溶 解 性 マ ン ガ ン	GPFフィルター濾液の酸分解・溶媒抽出・原子吸光法

*青森県公害課

海水由来であると考えられる。

下層では 10^2 個MPN/mlのオーダーで、硫酸塩還元細菌を検出し、湖底1m上で最大39mg/lの硫化物イオンを検出したことから、湖底付近での $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$ の変換が考えられる。

4 硝酸・亜硫酸・アンモニア性窒素 (図6・7・8)

硝酸性窒素は、7月・12月共上層で高く下層で低く、7月には16~20m層に、12月には18~20m層に躍層があり、16m若しくは18m層から21m層に向かい減少した。

亜硝酸性窒素は、7月にのみ10~20m層で大きな変動が見られ、下層では上層の濃度より減少した。

アンモニア性窒素は、上層では7月に0.02mg/l未満、12月に0.03mg/lと、微量濃度であったが、貧酸素水塊中では、7mg/lのオーダーまで急増した。これは、有機物の分解に因る溶出のためと考えられる。

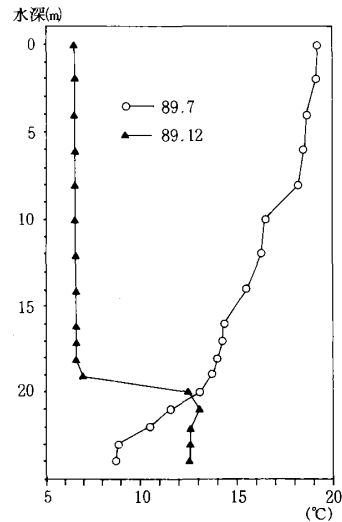


図2 水温

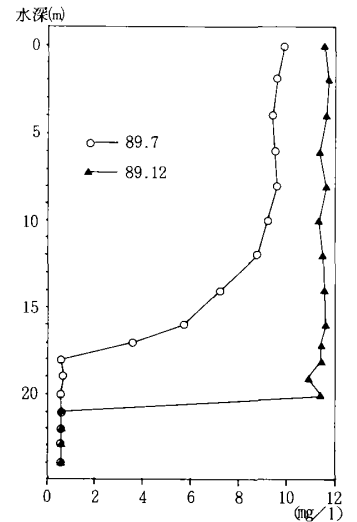


図3 溶存酸素

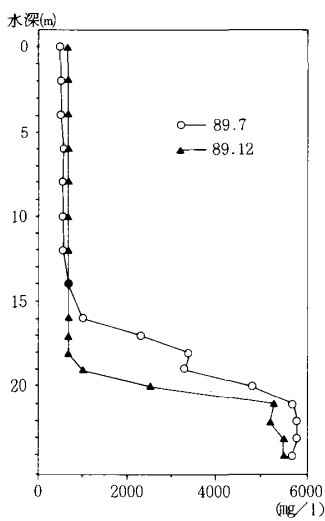


図4 塩素イオン

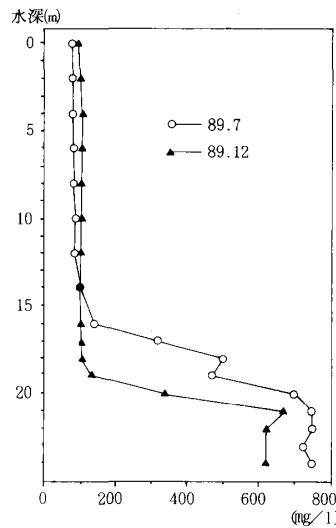


図5 硫酸イオン

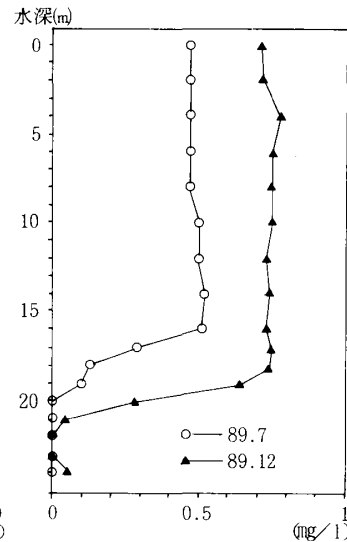


図6 硝酸性窒素

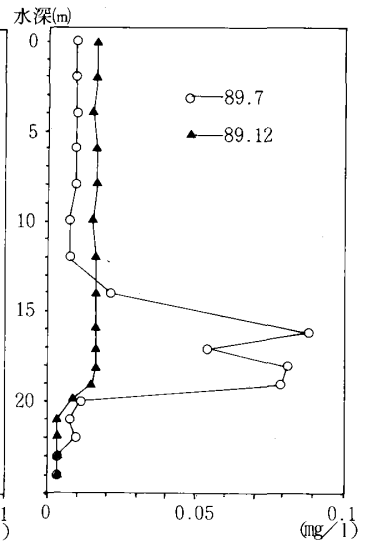


図7 亜硝酸性窒素

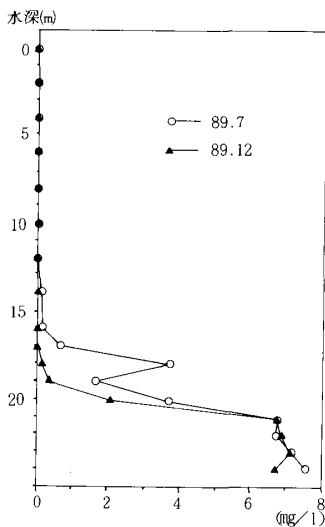


図8 アンモニア性窒素

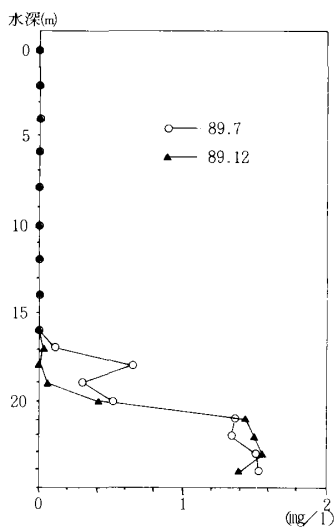


図9 リン酸性リン

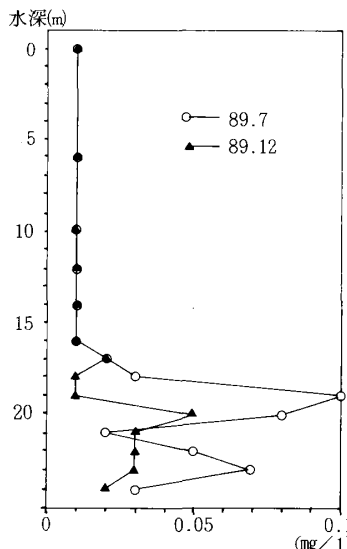


図10 溶解性鉄

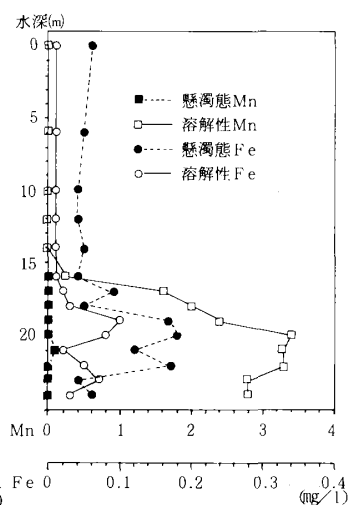


図11 7月の鉄とマンガン

上層では、三者とも7月よりも12月に多かった。

三つのグラフを対比してみると、14m層を境として、上層では亜硝酸性窒素と硫酸性窒素が、下層では亜硝酸性窒素とアンモニア性窒素が互いに逆の挙動を示した。

また、三者の窒素量を合計した無機態窒素の最大濃度は、下層で7月に7.6mg/l、12月に7.1mg/lまで昇り、7月は上層の約15倍、12月は約9倍になった。

このことから、20m層以深でのアンモニアの溶出が考えられる。

5 リン酸性リンと溶解性鉄 (図9・図10)

リン酸性リンは、上層で7月に0.05mg/l未満、12月に0.015~0.016mg/lであった。下層では7月、12月共に1.48mg/l付近であり、アンモニア性窒素と類似する挙動を示した。

また、溶解性鉄は、上層で7月に0.01mg/l未満、12月に0.01mg/lであり、中層では16m層までは増減が見られないが、7月・12月共に17m層から増加し、19~20m層に極大を示した。下層では、7月・12月共に24m層で減少が見られた。最大値は0.1mg/l (全鉄0.27mg/l) であり、中栄養湖としては低い値を示した。

これは、調査時のpHは7.2~8.2であり、上層では Fe^{3+} で存在していると考えられる。また、中層で一時的に Fe^{2+} となるが、硫化物イオンとリン酸鉄との反応による硫化鉄の生成が考えられ²⁾、同時に、小川原湖の植物プランクトンの制限因子であるリン酸性リン³⁾を溶出していると考えられる。

6 7月の鉄とマンガン (図11)

溶解性鉄が少なく、溶解性マンガンが多い傾向は、水月湖⁴⁾のそれに類似しているが、7月の懸濁態の鉄は明確な挙動が見られたが、懸濁態マンガンは14m層で0.02mg/l、21m層で0.1mg/l検出されただけであった。

ま と め

- 1 7月と12月の水温に、温度交差が見られた。
- 2 下層に貧酸素水塊があった。
- 3 塩素イオンと硫酸イオンは同型の挙動を示し、21m層で急増した。
- 4 無機態窒素は下層に多く、湖底からの NH_4^+ の溶出が考えられる。
- 5 鉄は殆どが懸濁態であり、下層では PO_4^{3-} の溶出に関与していると考えられる。
- 6 7月のマンガンの殆どが溶解性マンガンであった。
- 7 今回調査した塩類および栄養塩類はすべて、上層では7月よりも12月に高い値を示した。中層では7月よりも12月に高いのは溶存酸素との関連で硝酸性窒素だけであった。下層では Cl^- と SO_4^{2-} が7月に高い以外には、優位差は見られなかった。

文 献

- 1) 半谷高久：水質調査法，丸善，69，(1960)
- 2) 笠井和平，堤充紀，中島郁子，庄司元和，田中正二郎：富士五湖の水質と富栄養価 (II)，用水と排水，18，7，51-65
- 3) 奈良忠明，小山田久美子，野田正志，庄司博光，野呂幸男，早狩敏男，田中稔，山崎喜三郎，佐藤信博：汽水小川原湖の水質環境と植物プランクトン，青森県公害センター所報，7，46-54，(1985)
- 4) 青木啓子，磯松幸貞：三方五湖の富栄養価に関する研究 (第6報) 水月湖，日向湖の鉄，マンガンの挙動，福井県公害センター年報，12，191-195 (1982)

アルカリろ紙法による硫黄酸化物測定法の検討 — 重量法からイオンクロマトグラフ法へ —

工藤 隆治 鈴木 実 今 武純

Improved Measurement of Atmospheric Sulfur Oxides by Alkaline Filter Paper — Comparison between Ion Chromatography and Weighing Method by Lead Dioxide —

Ryuzi KUDOU, Minoru SUZUKI and Takezumi KON

はじめに

当所では、環境大気中の硫黄酸化物捕集法を昭和63年度より二酸化鉛法¹⁾²⁾から円筒型アルカリろ紙法³⁾(以下、円筒ろ紙)へ切り替えたが、分析には従来通り塩化バリウム重量法(以下、重量法)を用いている。

今回、イオンクロマト装置が導入されたので、分析にイオンクロマトグラフ法(以下、IC法)を、また捕集法を窒素酸化物等の捕集に用いられている、(短冊型)アルカリろ紙法⁵⁾(以下、短冊ろ紙)を適用できないか検討し、若干の知見が得られたので報告する。

調査方法

1. 調査期間

平成2年4月～8月

2. 調査地点

八戸市内9地点、十和田市内1地点
三沢市内2地点、計12地点

3. 捕集方法

東洋ろ紙No.526を用い、円筒ろ紙(外側の測定有効面積が100cm²(高さ10cm×円周10cm)になるように円筒状にしたろ紙)と、短冊ろ紙(測定有効面積が裏表両側で100cm²(2×高さ10cm×幅5cm)になるように短冊状にしたろ紙)を、それぞれ炭酸ナトリウム10水塩の30%水溶液に浸潤し、一昼夜風乾したものを百葉箱中に約1ヶ月間放置し、回収後分析に供した。

4. 分析方法

回収したろ紙に水を加え、沸騰水浴中で煮沸後ろ過し、100mlにメスアップし検液とした。

- (1) 円筒ろ紙—重量法: 円筒ろ紙による検液99mlを用い重量法により分析

- (2) 円筒ろ紙—IC法: 円筒ろ紙による検液1mlを希釈しIC法により分析

- (3) 短冊ろ紙—IC法: 短冊ろ紙による検液2mlを希釈しIC法により分析

5. イオンクロマト使用機器及び使用条件

機器名 Dioncx 2000i/SP

カラム HPIC (AG 4 A) — IonPac (AS 4 A)

溶離液 1.4mM—Na₂CO₃+1.4mM—NaHCO₃

レンジ 30μS

結果及び考察

1. IC法への炭酸ナトリウムの影響

検液を希釈しないで分析した結果、検量線の上限(50ppm)を超えるものがいくつかあったので、SO₄²⁻濃度が50ppm以下なるよう希釈し分析したところ、希釈前の値より低い値を示すものがあった。

その理由として検液中の炭酸ナトリウムの影響が考えられた(Na⁺濃度は、短冊ろ紙の検液で2000ppm前後であった。)ので、炭酸ナトリウムを用い、Na⁺濃度を段階的に変化させたSO₄²⁻既知濃度の溶液を作成し分析した。その結果、

SO₄²⁻濃度0.2～20ppmではNa⁺濃度400ppm以下

(図1, 図2, 図3),

SO₄²⁻濃度20～33.3ppmではNa⁺濃度200ppm以下

(図1),

SO₄²⁻濃度33.3～50ppmではNa⁺濃度100ppm以下

(図1),

に相当する炭酸ナトリウムが検液中に存在してもSO₄²⁻濃度の分析に影響しないことが分かった。

また、検液中のSO₄²⁻濃度は最近の環境大気中の硫黄酸

化物測定結果より計算すると300ppm程度以下に収まり、多くは10~50ppmの間にあることを併せて考えると、検液を10倍希釈すれば炭酸ナトリウムの影響を受けずに分析可能であると考えられる。

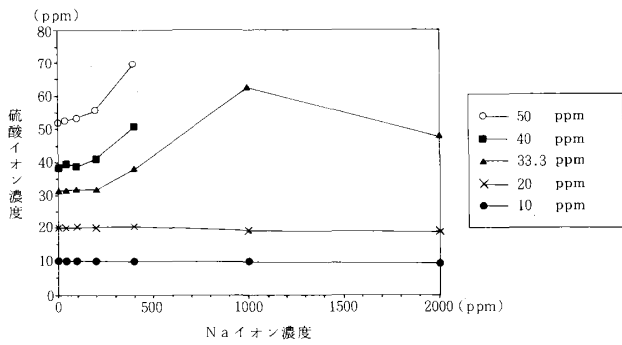


図 1

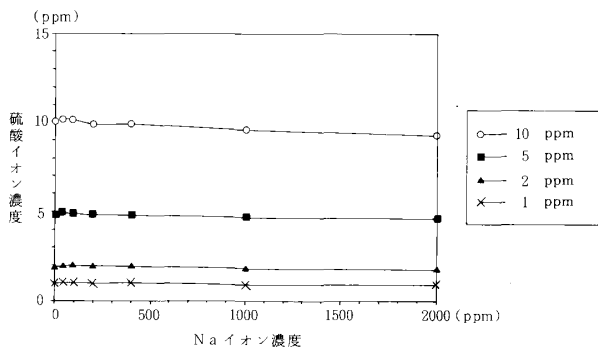


図 2

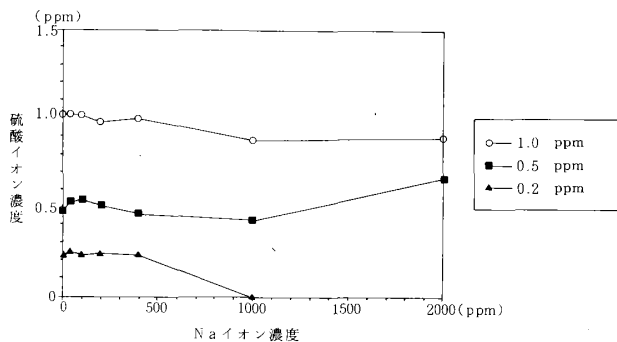


図 3

2. 円筒ろ紙-重量法と円筒ろ紙-IC法との比較

重量法は沈殿物の重量, IC法は SO_4^{2-} 濃度より換算した BaSO_4 の重量で比較した(図4)。

$$\text{回帰式は } Y = 1.05X - 0.41$$

相関係数 0.983と重量法とIC法はよく一致していた。

また、伊東らも同様の報告⁵⁾をしており、重量法からIC法へ分析に変更が可能であると思われる。

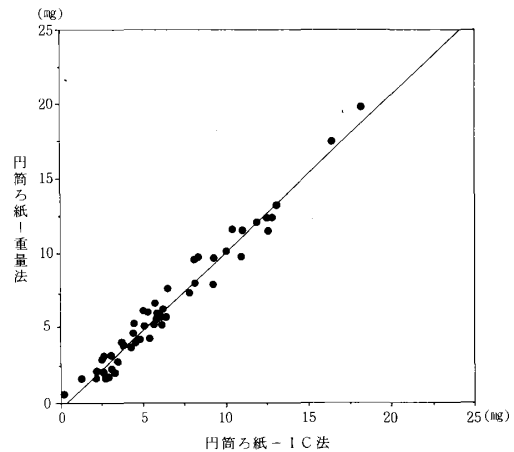


図 4

3. 円筒ろ紙-重量法と短冊ろ紙-IC法との比較

SO_4^{2-} 濃度より換算した BaSO_4 の重量で比較した(図5)。

$$\text{回帰式は } Y = 0.907X + 0.52$$

相関係数 0.920とよい相関を示した。

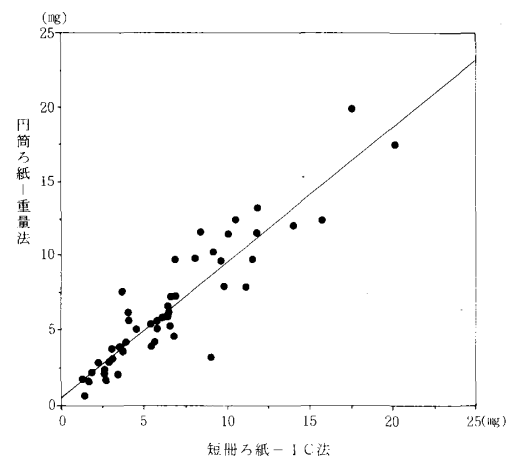


図 5

ま と め

環境大気中の硫黄酸化物簡易測定法として行っているアルカリ円筒型ろ紙-塩化バリウム重量法から、(短冊型)アルカリろ紙-イオンクロマトグラフ法へ切り替えができるかを検討した。

1. 炭酸ナトリウムの濃度を考慮して検液を希釈することにより、イオンクロマトで硫酸イオンの分析ができることが分かった。
2. 円筒型アルカリろ紙において、塩化バリウム重量法とイオンクロマトグラフ法は相関がよかった。
3. 円筒型アルカリろ紙-塩化バリウム重量法と、(短冊型)アルカリろ紙-イオンクロマトグラフ法は相関がよかった。

以上のことより、塩化バリウム重量法からイオンクロマトグラフ法への分析法の変更は、可能であると考えられる。また、円筒型アルカリろ紙から(短冊型)アルカリろ紙への捕集法の変更については、さらに継続して調査したいと思う。

文 献

- 1) 寺部本次：大気汚染測定法の実際，74～83技報堂(1969)
- 2) 日本薬学会編：衛生試験法注解，1081(1980)
- 3) 鶴飼広晃・野田正志・斉藤輝夫：有害物質を用いない分析方法の検討(2)，青森県公害センター所報No.8 43～46(1987)
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法注解，1082(1980)
- 5) 伊東功・野沢勝徳・酢谷恭子・鶴野慶吉・山本健：アルカリろ紙法における硫黄酸化物測定法の検討，栃木県公害研究所年報 第十一号 69～72(1987)

編集委員

関野 正義 大友 良光 古川 章子
石塚 伸一 外崎久美子 阪崎 俊璽
今 武純

青森県環境保健センター研究報告

(平成二年度)

平成 3 年 3 月 発行

編 集 〒030 青森市造道字磯野108の2
 TEL 0177-(36)-5411
発 行 青 森 県 環 境 保 健 セ ン タ ー
 所 長 秋 山 有
印 刷 所在地 青森市石江字三好120の20
 名 称 (有) こ が わ 印 刷
 TEL 0177-(66)-2345(代)
