

長 崎 県 衛 生 公 害 研 究 所 報

ANNUAL REPORT OF NAGASAKI PREFECTURAL INSTITUTE
OF PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENTAL SCIENCES

— 2 0 0 5 —

(平成17年度業績集)

第51号

長 崎 県 衛 生 公 害 研 究 所
NAGASAKI-KEN EISEI KOGAI KENKYUSHO

ま え が き

衛生公害研究所は、平成16年3月に策定された新衛生公害研究所「長崎県環境保健研究センター（仮称）整備計画」に基づき、取り組むべき研究・業務の基本的方向を見据えつつ事業を推進しています。また、施設整備の面からは、新センターの建設を平成18年1月に着工し、平成19年4月の開設に向けて工事は順調に進んでいます。

同整備計画に則した取り組むべき研究・業務の方向性は、①調査研究の重点化 ②試験検査の見直し ③企画機能の整備 ④情報発信・教育研修の充実強化 などであり、その実現に向けて必要な諸準備を着々と行っているところです。

現在、既に着手している調査研究のうち、環境分野での重点的な取り組みとしては、大村湾など閉鎖性水域の環境浄化に関する取り組み、廃棄物の再利用などを通じた循環型社会づくりに寄与する取り組み、酸性雨・オキシダントなど本県の大気観測を通じた地球規模の環境問題への取り組み、また保健衛生分野では、食の安全・安心の確保への取り組み、新興感染症などの究明・拡大防止への取り組みなどがあります。

その中でも、新たな視点・特徴的な研究課題としては、（1）海底からの曝気とカキ養殖により、水産業の振興と両立する水環境浄化手法による内湾環境修復に関する研究 （2）規格外農産物の有効利用による生ゴミ・家畜排泄物の堆肥化技術、土壌環境改良等への利活用に繋がる炭化技術、飼料化による高品質豚肉の生産技術開発など バイオマスを有効利用した循環型モデル地域づくりの研究 （3）抗菌活性や防臭作用等を持つポリフェノールなどの天然物資源を利用し、長期間その効果を維持する生理活性ナノシート材料の開発と応用研究 （4）遺伝子増幅法を用いたレジオネラ属菌の検査技術の開発と商品化を目指した迅速検査方法の開発などの研究に取り組んでいます。これらの研究推進体制としては、国の研究機関や他の県研究機関、民間企業など産学官連携による各分野の技術を融合した形で進めており、連携研究が新技術開発、新産業興しに繋がる可能性も考えられるなど、徐々に一定の成果も得られつつある状況にあります。

今後は、当所の強みとも言える環境・保健衛生分野における分析技術や解析力、更には健康危機管理への対応能力などを十分に確保しながら、連携研究にも積極的に取り組むことにより真に地域振興に寄与し、貢献する地方自治体の研究所を目指して、機関としての能力を効果的に発揮するための努力を続けてまいりたいと考えておりますので、皆様のますますのご支援、ご鞭撻をお願い致します。

平成18年11月

長崎県衛生公害研究所長 仁位 敏明

目 次

I 報文

1. 生ごみ分別収集実証試験における住民意識調査
2. イボニシに関する有機スズ化合物の影響
3. LC/MS/MSを用いた動物用医薬品の一斉分析法の検討
4. LC/MS/MSを用いた痩身及び強壯用医薬品の一斉分析法の検討
5. ATP法を用いた循環浴槽水の清浄度評価

II 資料

1. 長崎県における大気汚染常時測定局の測定結果（2005年度）
2. 長崎県における酸性雨調査（2005年度）
3. 長崎県地域防災計画に係る環境放射能調査（2005年度）
4. 廃棄物の活用による排水中窒素・リン削減に関する研究
5. 諫早湾干拓調整池等水質調査結果（2004, 2005年度）
6. 諫早湾干拓調整池の植物プランクトン及び底生生物調査結果（2005年度）
7. 養殖カキを用いた内湾環境修復に関する研究（その5）
8. LC/MS/MSを用いたマダイ中のクロラムフェニコールの分析事例
9. 長崎県の河川における内分泌かく乱化学物質調査（2003～2005年度）
10. 長崎県の事業場排水中における内分泌かく乱化学物質調査（2003～2005年度）
11. 農産物中の残留農薬調査（2005年度）
12. 食品残留農薬一日摂取量実態調査
13. 長崎県における日本脳炎の疫学調査（2005年度）
14. 長崎県におけるインフルエンザの疫学調査（2005年度）
15. 感染症サーベイランスにおけるウイルス分離（2005年度）

III 資料（データ）

1. 長崎県における放射能調査結果（2005年度）
2. 産業廃棄物最終処分場における浸透水等調査結果（2005年度）
3. 環境中ダイオキシン類測定結果（2005年度）
4. 発生源ダイオキシン類測定結果（2005年度）
5. 油症検診者の血液中PCB、PCQ濃度（2005年度）
6. 食品、陶磁器などの収去検査結果（2005年度）
7. 畜水産食品中の合成抗菌剤などの検査結果（2005年度）
8. 健康食品中医薬品検査結果（2005年度）

IV 学会等発表・他誌掲載論文抄録

1. 学会等発表
2. 他誌掲載論文抄録

CONTENTS

I RESEACHES AND STUDIES

1. A questionnaire survey on garbage separation treatment(2005)
2. Effect of Organotin Compounds in *Thais clavigera*
3. Study of Simultaneous Analytical Method of Veterinary Drugs Using Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry
4. Study of Simultaneous Analytical Method of Drugs Using for Slimming and Tonic by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry
5. Hygienic Inspection of the Whirlpool Baths by Using ATP Bioluminescence Method

II TECHNICAL REPORTS

1. Measurement of Air Pollution by Monitoring Stations in 2005
2. Acidity and Ion Concentrations in Rain Water (2005)
3. Radioactivity Survey Data in Nagasaki Prefectural Disaster Prevention Plan (2005)
4. Examination of Nitrogen and Phosphorous Removal from Nutrient Rich Water Industrial Wastes
5. Water Quality of the Detention Pond Originated from Isahaya-bay Land Reclamation(2004,2005)
6. Phytoplankton and Benthos of The Detention Pond Originated from Isahaya-bay Land Reclamation
7. Inner Bay Environmental Restoration by Oyster Culture(No.5)
8. Analysis of Chloramphenicol Using Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry in Sea Bream
9. Survey of Environmental Endocrine Disruptors in River Water in Nagasaki Prefecture (2003~2005)
10. Survey of Environmental Endocrine Disruptors in Effluent of Establishments in Nagasaki Prefecture(2003~2005)
11. Pesticide Residues in Agricultural Products(2005)
12. Daily Intake Investigation of Pesticide Residues in Foods
13. Epidemic of Japanese Encephalitis in Nagasaki Prefecture(2005)
14. Epidemic of Influenza in Nagasaki Prefecture(2005)
15. Virus Isolation on Surveillance of Infection Disease(2005)

III TECHNICAL REPORTS(DATA)

1. Radioactivity Survey Data in Nagasaki Prefecture (2005)
2. Results of an Investigation,as Osmosis Water in the Waste Reclamation last Disposal Place (2005)
3. Survey Data of Dioxins in Environmental Media (2004)
4. Survey Data of Dioxins in Stationary Source Emission and Waste Water(2005)
5. PCB and PCQ Concentration in Human blood on Yusho Examinations(2005)
6. Survey Data on Random Examination of Foods and Porcelains(2005)
7. Survey Data of Synthetic Antibacterials in Livestock and Marine Products(2005)
8. Survey Data of Medical Supply in Health Foods (2005)

IV ABSTRACTS IN OTHER PUBLICATIONS

I 報 文

生ごみ分別収集実証試験における住民意識調査

竹野 大志 ・山口 智士*

A questionnaire survey on garbage separation treatment(2005)

Taiji TAKENO and Satoshi YAMAGUCHI

Although garbage has been incinerated in almost all the area, the separation treatment has been increasing to prevent global warming or to recycle wasted biomass in recent years.

So we had a test concerning the effect of mixed compost made from livestock excretions and garbage in Iimori-cho, Isahaya city. Separated kitchen garbage with bio-degradable plastic bag was collected at garbage dump and carried them to adjacent compost center by garbage track.

Then, we did questionnaire survey to investigate the intention of residents and the problems with garbage separation treatment. About 80% of residents participated in garbage separation treatment and intend to be in favorable to continuous participation. But the other 20% of them feels too inconvenient to participate in because of the troublesome work and the unpleasant smells in keeping.

In addition, the bio-degradable bag is so expensive for almost all the residents that the price of the bags will considerably affect the percentage of participation when the project will be started.

Key words: garbage separation treatment, questionnaire survey

キーワード: 生ごみ分別収集, アンケート調査

はじめに

一般廃棄物中に含まれる生ごみの多くは自治体の焼却施設によって処理されているが、地球温暖化の防止策、廃棄系バイオマスの利活用を目的として分別収集に取り組む自治体が全国的に増加している。長崎県においても家畜排せつ物等に生ごみを混合して堆肥化する施設の整備が進み、分別収集に取り組む地域も増加している。

しかしながら生ごみ分別収集リサイクルは、住民の参加率が最も事業の有効性を左右する重要な要素であり、参加率が低下することによって当初目的とした事業効果が得られなくなるケースも少なくない。

これらのことから、平成 16 年度から県研究機関連携プロジェクト研究「バイオマスを有効利用した循環型モデル地域づくり」のサブテーマとして、既存堆肥センターを用いた生ごみの混合堆肥化を事業化することを目的として実証試験を行っている。

本報では、特に生ごみ分別収集への参加意向、問題点等を明らかにすることを目的としてアンケート調査を行ったので報告する。

1 調査概要

1) 調査範囲と目的

調査範囲は、プロジェクトの試験対象地域としている諫早市飯盛町のうち小島自治会をモニター地区として実施した。小島自治会は、世帯数 253、人口 735 人であり、1～10 組に分けられている組織で、飯盛町内の代表的な住宅団地である。また小島自治会は、諫早市飯盛町全体の人口数と世帯数の約 1/10 に相当する。

生ごみの分別収集は、住民説明会を開催した後、対象とする自治会の組を順次拡大する手順で平成 17 年 8 月から開始した。生ごみの分別は、事前に配布した正味 7 リットルの生分解性プラスチック袋によって分別して、回収日までは併せて配布したポリバケツで保管する方法で実施した。収集は、ごみステーションに専用の 70 リットルペールバケツを設置して集積する方法で行った。なお、ごみステーションのペールバケツの清掃は、従来から行われていた自治会の輪番制による清掃当番に依頼する方法で行った。

2) 調査方法

アンケート調査は分別収集を開始して約2ヶ月半経過した小島自治会1~4組の90世帯の全てを対象とした。調査票は、平成17年10月19日に自治会を通じて配布し、回収は5日後の10月24日に生ごみ袋の追加配布の際に併せて回収する留め置き方法で行った。回答は、日頃生ごみの分別に関わっている者に依頼し、調査の内容は表1の内容で構成した。回答者属性は、表2に示したとおりでほとんどが女性であり、68%が50歳代以上であった。回収数は78世帯、回収率は87%であった。

表1 調査項目の概要

・生ごみ分別収集の参加度合い
・生ごみ分別収集の今後の意向
・分別収集への慣れ
・分別収集の負担
・生分解性プラスチック袋の価格
・分別収集方法

表2 回答者属性

	回答数	構成率
性別 男	6	8
女	72	94
年齢構成 30歳未満	3	4
30歳代	9	12
40歳代	13	17
50歳代	53	71
配布枚数	93世帯	78
		84

2 調査結果と考察

1) 分別回収への参加

生ごみの分別収集に関して、どの程度参加しているかを質問した結果が図1である。「特別なことがなければ毎回出している」「だいたい出している」という回答を合わせれば、約8割の世帯が参加しているという結果であった。生ごみ分別収集に参加していない世帯の処理状況の内訳は表3に示した。「もやすぐみとして出している」と回答したのは8世帯であった。「電気式生ごみ処理機を利用している」と回答したのは6世帯であった。電気式生ごみ処理機の使用は、この試験が契機となって購入した世帯が多いことが自由回答欄から明らかとなっている。

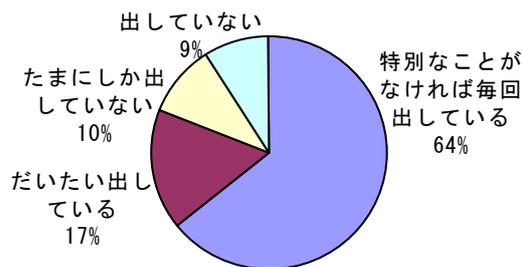


図1 生ごみ分別収集の参加程度 (回答数: 78)

表3 分別収集していない理由(複数選択可)

もやすぐみとして出している	8
電気式生ごみ処理機を用いている	5
自分の畑や庭で処理している	5
回答世帯数	16

2) 生ごみ分別収集についての実施意向と課題

生ごみの分別収集・堆肥化について、今後の実施の意向について質問した結果が図2である。83%の回答が「今後も実施した方がよい」または「どちらかというを実施した方がよい」という肯定的な意見であった。図3にはその肯定的な回答の理由を示した。最も多かった理由は「資源の有効利用ができるから」が34%であった。否定的な回答の理由を質問した結果が表4である。「生ごみを分別するのが面倒だから」が8世帯で最も多かった。その他の理由には、生ごみ保管時の臭気に関することと虫がわいたことによる不快感が理由として記されていた。生ごみ保管時の臭気については自由回答欄にも4世帯が負担であったと記されていた。

また、生ごみ分別収集試験が始まって感じたことを選択する設問の結果を図4に示した。ここでも最も多かった回答は保管時の臭気に関するもので34%が「保管時の臭いが負担と感じた」との回答であった。

試験を開始した時期が夏場であったことから、保管時の臭気に関する負担が強く、阻害要因となっていたことが示唆される。回収日までの保管には、市販の一般的な蓋付きバケツを配布したが密閉性が十分でなかったことや専用袋を掛けにくいことが原因で臭気が漏れやすかった可能性がある。また、バケツ内部での液だれも現場立ち会い調査時によく見られた。

全国的に有名な生ごみの堆肥化事業である山形県長井市のレインボープランでは、バケツによる直接分別収集法が実践されているが、このアンケート調

査でも夏の保管時やごみステーションの臭気に関する負担感が強いことが明らかとなっている。¹⁾

また、ごみステーション当番時のペールバケツの洗浄も負担要因となっていることが明らかとなった。輪番制での清掃当番は、夏場に自宅まで複数個のペールバケツを運搬して庭先で洗浄を強いられたことが負担感を強めたと考えられる。

これを受けて自治会では、バケツ洗浄のためにごみステーションに水道栓を設ける要望を市に行ったが、洗浄水の排水経路の確保が難しいとして設置には至っていない。レインボープランでは、ごみステーション用のバケツは収集運搬の過程で洗浄して再びごみステーションに戻す方法が採られているが、それでもなお家庭用バケツの洗浄のためにごみステーションに水道栓の設置を求める意見も多くあったと報告がある。

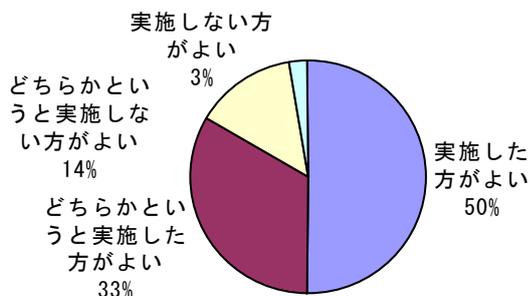


図2 生ごみ分別収集の意向 (回答数: 78)

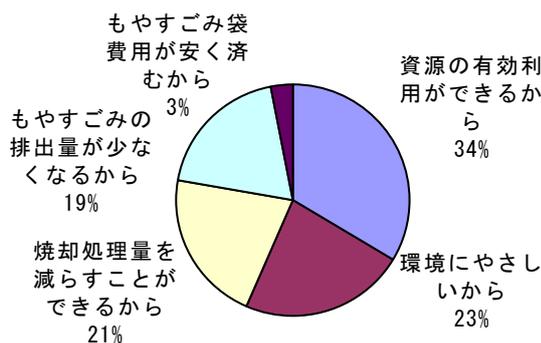


図3 生ごみ分別収集を実施した方がよい理由 (回答数: 63)

表4 分別収集を実施しない方がよい理由(複数選択可)

生ごみを分別するのが面倒だから	8
生ごみをほとんど出さないから	1
その他	3
回答世帯数	10

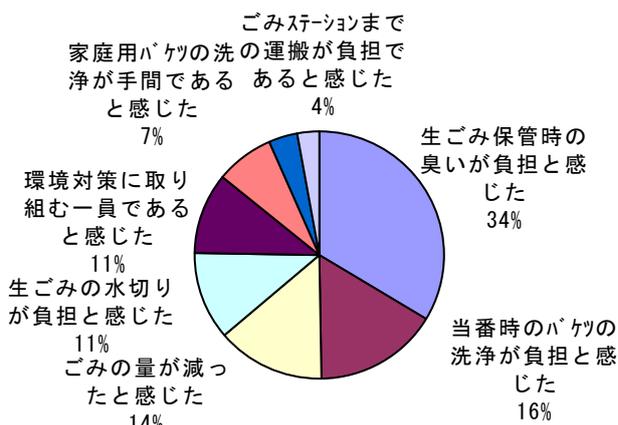


図4 生ごみ分別収集試験の感想 (回答数: 67)

3) 生ごみ分別収集についての慣れ

分別収集についての慣れを質問した結果では、87%が「慣れた」または「どちらかというとも慣れた」と回答している。先行研究では、生ごみの分別作業は2~3ヶ月で約9割が慣れるという報告があり今回の調査も同様の結果となった。

4) 生分解性プラスチックの価格と分別方法について

今回、無償配布した生分解性プラスチック袋の代金は現在約1枚約20円であるという情報を与え、この価格についてどう感じるか質問した結果は、ほぼ全ての世帯が「高い」または「どちらかというとも高い」という回答であった。

次に生分解性プラスチック袋による分別収集方法と直接バケツに分別する方法とではどちらが分別収集しやすいかと質問した結果は、57件の回答のうち77%(44世帯)が現在の生分解性プラスチック袋による方法がよいという回答であった。

まとめ

生ごみの分別収集の参加率と今後の参加意向については、ともに約8割の世帯が肯定的な意見であった。しかし、残りの2割は分別の手間や保管時の臭気の不快感等が分別収集参加への妨げとなっていることが明らかとなった。冬場は、この臭気への不快感は低減されると予想されるが、今後事業化への展開を考慮すると家庭用バケツは密閉性があり生分解性プラスチック袋を使用しやすい構造のバケツを導入または開発することを検討する必要があると思われる。

また、課題となったごみステーションのペールバケ

ツの洗浄は、大型の生分解性プラスチック袋を掛けて、その袋ごと生ごみを回収し洗浄作業を不要とすることにした。これによって清掃当番の負担を軽減することが可能となった。ただし、70 リットルタイプの生分解性プラスチック袋は約 60 円/枚と比較的高価であり、分別収集にかかる経費増を招く要因となる。

分別収集の方法については、これらの調査結果から生分解性プラスチック袋を用いる方法が協力を得られやすいと考えられるが、この方法では生ごみ 1 トンあたり 10,000 円程度が生分解性プラスチック袋の購入費用として必要になる。よって、生ごみ分別収集に今まで以上の経費がかかり、焼却処理費用の削減を期待することが困難となる。また、生分解性プラスチック袋を単純に住民に販売して、分別収集事業を行うことは、住民にとってごみ処理費用の負担額を増加させることになり、反発が予想される。

分別収集法は、福岡県大木町で実施されているようなバケツによる直接収集もあり、この場合は分別収集に係る経費は生分解性プラスチックを用いる方法と比較して小さくなるが、収集バケツの持ち帰り等、住民に不便を強いる部分もある。分別収集法の選択は地域のライフスタイルや住宅とごみステーションとの距離に大きく関係すると考えられ、いずれも一長一短があるため、一概に決定できない(表 5)。

実証試験は平成 18 年度まで継続し、事業化に関する費用対効果、堆肥の有用性と施用マニュアル等を整備し、事業化を目指すこととしている。

謝 辞

本研究の遂行には、諫早市飯盛町小島自治会の川井三次会長に多大なご協力を頂いた。また、小島自治会の住民の方々には、長期にわたり生ごみの分別収集にご協力頂いた。諫早市飯盛支所住民環境課渋谷主任には、実証試験にあたり様々な御配慮を頂いた。深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1)三浦秀一:生ごみ分別回収実施地区における市民の取り組み実態と意識に関する調査研究—長井市レインボープランにおける取り組み—廃棄物学会研究発表会講演論文集,p66-68,2000
- 2)福岡県大木町役場:生ごみ等有機廃棄物のバイオガスシステム及び液肥利用システム実証研究,福岡県リサイクル総合研究センター研究開発事業,p9-14,2001
- 3)中村修,和田真理:自治体における家庭系生ゴミの資源化状況について—社会的技術の視点から—,長崎大学総合環境研究第 6 巻第 1 号,p17-30
- 4)廃棄物研究財団:平成 14 年度廃棄物研究財団年次報告会—堆肥化施設等における有機性廃棄物の適正処理に関する調査

表5 生ごみ分別方式の比較

	生分解性プラスチック袋方式	小型バケツ→大型生分解プラスチック袋掛けバケツ方式	小型バケツ→大型バケツ方式
保管排出時の長所	○バケツの洗浄が不要 ○バケツと比較して臭気を抑えられる ○家庭用バケツの持ち帰りが不要	○水漏れの心配がない ○資源の節約	○水漏れの心配がない ○資源の節約
保管排出時の短所	△穴あきや水漏れがおこる	△家庭用バケツの持ち帰りが必要 △出勤途中等でのステーション持ち込み不可能	△家庭用バケツの持ち帰りが必要 △出勤途中等でのステーション持ち込み不可能
経費	△袋代が高価	○家庭用袋代は必要ない △ごみステーション用大型袋代が必要	○家庭用とステーション用の袋代は不必要 △大型バケツの洗浄施設運転コストが必要
堆肥化不適物	△バケツ方式と比較して多い	○少ない	○少ない
収集形状	○従来の塵芥車で収集可能	○従来の塵芥車で収集可能	△大型バケツを積む平荷台のトラックが必要
搬入先施設での付帯設備	○堆肥化後の篩い機が必要	○堆肥化後の篩い機が必要	△大型バケツの洗浄施設が必要

イボニシに関する有機スズ化合物の影響(2001 ~ 2005)

浦 伸孝 ・ 田中 良徳 ・ 石崎 修造

Effects of Organotin Compounds in *Thais clavigera*

Nobutaka URA , Yoshinori TANAKA , Syuzo ISHIZAKI

Organotin compounds (TBT and TPT) are known to cause in rock shells, *Thais clavigera*.

Then, a local survey on organotin pollution and its effect to *Thais clavigera* was carried out at whole area in Nagasaki prefecture from 2001 to 2005. The results were summarized as follows.

1. The rock shells samples were collected at 38 stations along the Nagasaki prefecture coast from 2001 to 2002.
2. Imposex was found in 36 stations whereas no appearance of imposex was found in only two stations.
3. The relation was not admitted between the density of organotin in seawater and the imposex appearance rate.
4. It was confirmed that there was a positive correlation between the density of organotin in the inside of *Thais clavigera* and the imposex appearance rate, and between the density of organotin in the bottom mud and the imposex appearance rate.
5. While the secular distortion of the imposex appearance rate in its low rate point when beginning to investigate was in the decreasing tendency, it didn't change so much in its high rate point.
6. The severity of symptoms, by RPL Index, showed the tendency to lighten in the point that was the serious illness when beginning to investigate.
7. It was confirmed that *Thais claviger* of non-polluted area was also influenced sexually (as an appearance of disease of the imposex) by the exposure to organotin in the system of open.

Key Words : *Thais clavigera*, Imposex, Organotin compounds

キーワード: イボニシ, インボセックス, 有機スズ化合物

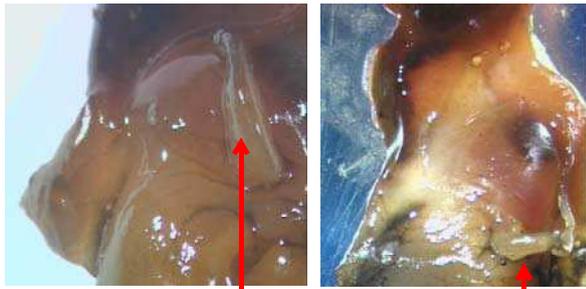
ま え が き

船底や漁網へのフジツボ類、ホヤ類等の付着・成長を防止するために、1960年代から、有機スズ化合物が、塗料として用いられてきた。有機スズ化合物は、それまで使用されてきた亜酸化銅などに比べて安価で、効果が絶大であったため、全世界で主流の防汚塗料となっていた。しかし、塗料としての防汚効果の高さは、そのまま水生生物への毒性の高さを表すもので、近年、この有機スズ化合物による生態系への影響が現れてきている。図1は、日本全国の岩礁海岸に広く分布しているイボニシ (*Thais clavigera*) という海産巻き貝であるが、通常オスとメスは別々 (雌雄異体)



図1 イボニシ

で性転換もしない。ところが、殻をむいてオスとメスの軟体部を観察してみると、本来オスにのみ存在する生殖器官 (ペニスと輸精管) が、メスにも形成され発達している個体 (図2) が見られる



オス ペニス インボセックスのメス ペニス
 図2 イボニシのインボセックス

ようになった。このように、巻貝類のメスがオス化する現象及びその個体は、インボセックスと呼ばれ、重症になると産卵障害をも引き起こす。このような現象が見られるようになったため、1990年から堀口（独）国立環境研究所）らによる全国規模調査が行われたが、97地点の内94地点でイボニシのインボセックスが確認され、その出現率は、ほぼ100%という結果であった。この際、長崎県内では、長崎港、佐世保港、対馬で調査が実施され、全国とほぼ同様の結果であった^{1)~3)}。イボニシのインボセックスに参与しているのは、トリブチルスズ(TBT)やトリフェニルスズ(TPT)等の有機スズ化合物だということが、室内実験で確認されており^{4)~5)}、これは、内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)と生態への影響との因果関係が明確になっている数少ない事例の一つである。そのため、イボニシのインボセックス状況を調査することにより、生息地域の有機スズ汚染の程度を推測することが出来ると考えられている。

1990年に、14種類あるTBT化合物の一つビストリブチルスズ-オキド(TBTO)は、化審法(化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律)で第1種特定化学物質に指定され、国内での製造・輸入・使用が禁止されている。また、その他の13種類のTBT化合物と7種類のTPT化合物も2種指定で、製造、輸入の事前届出までの規制が行われている。しかし、規制が開始されて10年以上経過した現在でも、有機スズによる汚染が全国的に残存していることが、各種調査で明らかになっている。

環境ホルモン問題は、特定地域の問題ではなく、不特定多数の人に影響するものであるので、基礎的知見を集積しておくことは重要である。先述の堀口らの調査で、長崎県にもイボニシのインボセックスが、

高率で存在する地点があることはわかったが、県下全域の現況及び経年動向は不明である。そこで本研究では、イボニシの形態調査、体内有機スズ濃度調査及び生息海域の水質・底質調査等を行い、これらを指標とし、県下全域の有機スズ汚染の実態を明らかにすることを目的として、調査を行ったので報告する。

調査概要

1 概況調査

県下全域でイボニシを採取し、形態調査及び水質調査を行った。

1-1 調査地点

長崎県内で、本土14地点、離島24地点、計38地点(図3)

1-2 調査項目

形態調査:性別、殻長、殻径、重量(殻付き、むき身)、ペニスの有無、ペニス長、相対ペニス長指数(RPL Index*)^{1)~3)}

$$* \text{RPL Index} = \frac{(\text{雌の平均ペニス長})}{(\text{雄の平均ペニス長})} \times 100$$

インボセックスの重症度を表す数値で、大きくなるほど重症であることを示す。

水質調査:トリブチルスズ(TBT)、トリフェニルスズ(TPT)

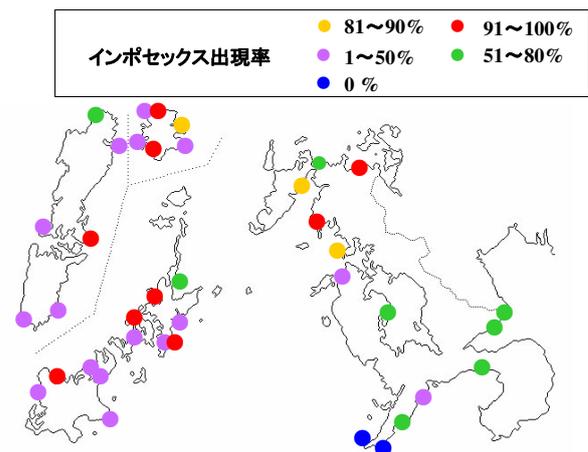


図3 概況調査地点及びインボセックス出現率

1-3 分析方法

形態調査

イボニシの殻を、万力、ピンセットを使用してむき、軟体部のみにする。軟体部の外套膜を切

開し、実態顕微鏡でペニスの有無を確認した後、ペニスのあるものについては、その長さを測定した。

有機スズ分析方法(水質)

試料 1L
 ↓
 ← 0.1mg/l サロゲート(MBT-d、DBT-d、TBT-d、MPT-d、DPT-d、TPT-d、ジオクチルスズ) 100 μ l
 ↓
 ← NaCl 100g
 ↓
 ← 2M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH5) 2ml
 ↓
 ← 2% NaBEt₄ 0.5ml
 ↓
 振とう 10 分間
 ↓
 ←ヘキサンで抽出 (1回目 100ml、2回目 50ml)
 ↓
 振とう 10 分間
 ↓
 無水硫酸ナトリウムで脱水
 ↓
 濃縮(約 2ml ロータリエバポレータ、40℃、240hPa)
 ↓
 フロリジルカラムクロマトグラフィー
 (未活性フロリジル 2g、Na₂SO₄ 重層、φ 10mm × 30cm カラム)
 ↓
 ヘキサン層を負荷し、2%エーテル-ヘキサン 30ml で溶出
 ↓
 濃縮(約 2ml ロータリエバポレータ、40℃、240hPa)
 ↓
 窒素パージ(40℃、約 0.2ml)
 ↓
 ←内部標準 20 μ l (TeBT-d、TePT-d 各 1mg/l)
 ↓
 GC/MS (磁場型 HP5890-JEOL AX505)

2 詳細調査

概況調査で、インボセックスが高率に発生していることが確認された地点について調査を行った。

2-1 調査地点

壱岐市、対馬市、新上五島町、松浦市について、1 地点ずつ 4 地点を選定し、各地点において、直線距離 1km 以内でイボニシの採取が可能な場所を、さらに 2 ヶ所ずつ加えて、計 12 ヶ所で調査を行った。また、対照地点として、長崎市野母崎町の 1 地点(2 ヶ所)でも調査を行った。ただし、体内有機スズ濃度

調査では、対照地点は 1 ヶ所のみで実施した。(図 4)

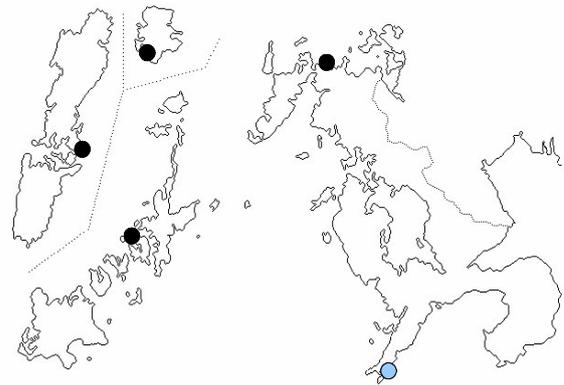


図 4 詳細調査地点(斜線のある場所は対照地点)

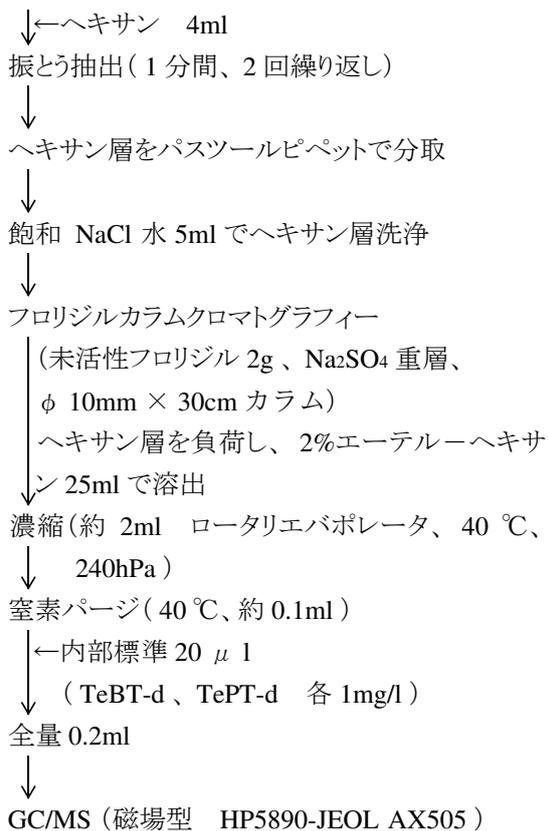
2-2 調査項目

形態調査:性別、殻長、殻径、重量(殻付き、むき身)、ペニスの有無、ペニス長
 体内有機スズ濃度調査:ジブチルスズ(DBT)、トリブチルスズ(TBT)、ジフェニルスズ(DPT)、トリフェニルスズ(TPT)

2-3 分析方法

有機スズ分析方法(イボニシ体内)

イボニシ 約 5g
 ↓
 ← 1MHCl・MeOH : 酢酸エチル=1:1 で抽出 (1回目 30ml、2回目 15ml)
 ↓
 ホモジナイズ
 ↓
 遠心分離(2,500rpm、5 分間)
 ↓
 上清
 ↓
 1MHCl・MeOH : 酢酸エチル=1:1 で全量 50ml にした後 1ml 分取。
 ↓
 ← 0.1mg/l サロゲート(TBT-d、DBT-d、TPT-d、DPT-d) 100 μ l
 ↓
 窒素パージ(約 0.2ml)
 ↓
 ← 2M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH5) 3ml
 ↓
 ← NaCl 0.5g
 ↓
 ← 2%NaBEt₄ 0.5ml
 ↓
 振とう 1 分間、静置 10 分間(誘導体化)
 ↓
 ← 1MKOH・EtOH 10ml
 ↓
 アルカリ分解(振とう 1 分、静置 1 時間)
 ↓
 ←飽和 NaCl 6ml



3 底質の有機スズ濃度調査

詳細調査地点の近傍で底質を採取し、有機スズ濃度を調査した。

3-1 調査地点

詳細調査地点の近傍で、底質の採取が可能であった 11 地点。(図 5)

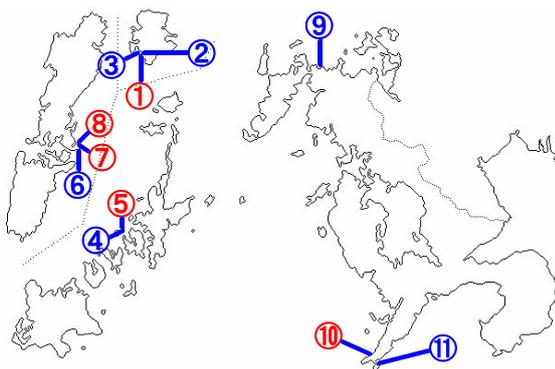


図 5 底質の有機スズ濃度調査地点
 (赤数字の地点の結果を解析に使用)

3-2 調査項目

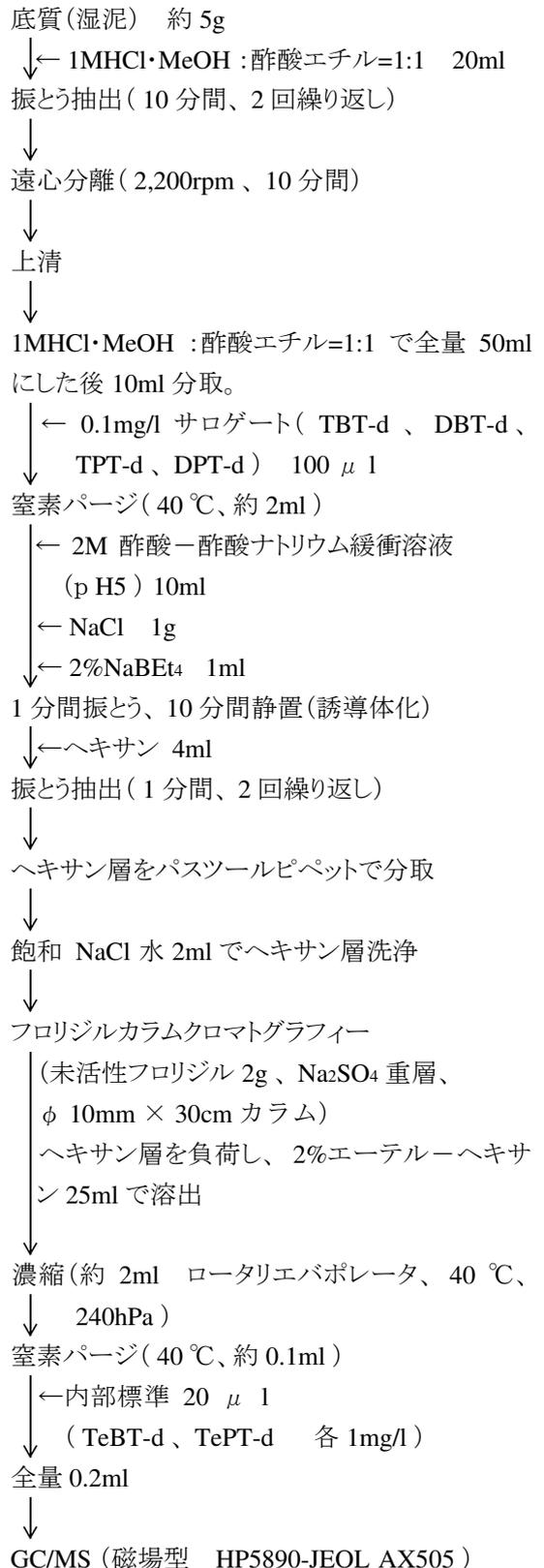
底質の有機スズ濃度調査:ジブチルスズ(DBT)、
 トリブチルスズ(TBT)、ジフェニルスズ(DPT)、
 トリフェニルスズ(TPT)

3-3 底質採取方法

船上より、エクマンバージ採泥器を用いて底質を採取した。

3-4 分析方法

有機スズ分析方法(底質)



4 イボニシの移植実験

非汚染地域のイボニシを、インポセックスが高率に発生している地域へ移植し、有機スズに曝露することで、形態へ、どの程度の影響があるかを調査した。

非汚染地点として、詳細調査時の対照地点を選定し、この地点のイボニシで、殻長が 20 ～ 30mm の大きさのものを 100 個体採取した。この 100 個体を、50 個体ずつ 2 つのケージに入れ、インポセックス高率発生地点にて 6 及び 12 週間飼育を行い、その後形態調査を行った。飼育ケージ内には、図 6 のように石等を入れ、潮間帯に設置し、通常のイボニシの生息環境に近づけた。なお、飼育期間中には約 2 週間に 1 度、現地のムラサキイガイやマガキを、餌としてケージ内に与えた。



図 6 飼育ケージの設置状況及び内部の様子

5 インポセックス状況の経年変化調査

本調査が開始された平成 13 ～ 14 年度の概況調査時と、最終年度である平成 17 年度では、県内のイボニシのインポセックスの状況は、どのように変化したのかを調査するために、概況調査でインポセックス出現率が 50 %を超えた地点について、再度形態調査を行った。

殻長 20 ～ 30mm 程度のイボニシを、1 地点につき 50 個体採取し、形態調査を行った。

なお、50 匹の個体数が得られなかった地点については、採取できた分についてのみ形態調査及び解析を行った。

5-1 調査地点

長崎県内で、本土 10 地点、離島 10 地点の計 20 地点と汚染の無い対照地点 2 地点。(図 7)

5-2 調査項目

形態調査:性別、ペニスの有無、ペニス長、相対ペニス長指数 (RPL Index)

5-3 分析方法

形態調査: 1-3 と同様の方法で実施。

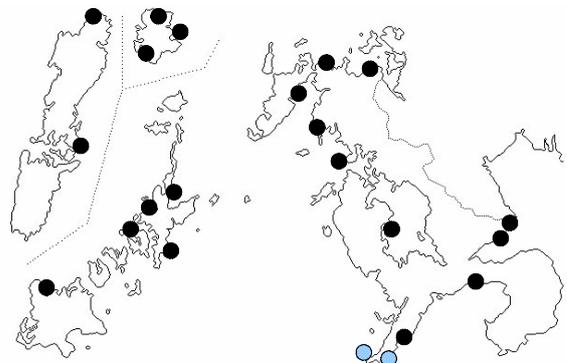


図 7 平成 17 年度イボニシ形態調査地点 (斜線のある場所は対照地点)

調査結果及び考察

1 概況調査^{(6)～(8)}

概況調査時の形態調査の結果を、表 1 及び図 3 に示す。調査 38 地点の内、36 地点でインポセックスが確認され、長崎県においても、広範囲にわたり有機スズ汚染が存在することが確認された。また、本調査結果では、インポセックス出現率 50 %以上の地点が 20 地点、その内 100 %の地点が 6 地点あるなど、汚染度が高い地点がみられた。ただし、インポセックス出現率は 5.6 %から 100 %まで幅があり、本県の中でも、有機スズによる汚染度には、地域ごとに差があることが明らかになった。

インポセックスの状況を把握する際に、出現率と共に考慮しなければならないのは、インポセックスの重症度であるが、本研究においては、相対ペニス長指数 (RPL Index) を用いて解析を行った。RPL Index とインポセックス出現率との関係は図 8 のようになり、

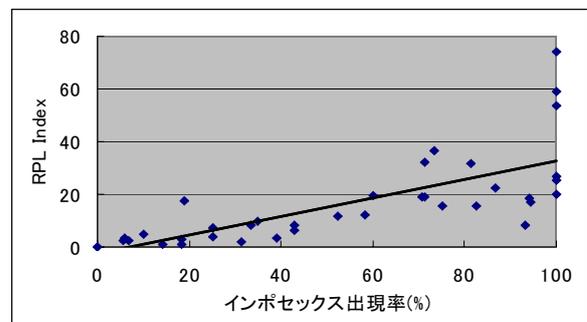


図 8 インポセックス出現率と RPL Index の関係 (概況調査)

重症度と出現率の間に正の相関があることが確認された。

また、形態調査と同時に行った、海水の有機スズ濃度調査の結果、38 地点の内 5 地点で TBT (0.8 ~ 3.1ng/l) が、また 4 地点で TPT (0.2 ~ 0.5ng/l) が検出された。この結果から、県内の海水にも、有機スズ汚染が存在していることが確認された。水槽内での曝露実験においては、1ng/l の TBT でインボセックスが誘導されるという報告⁴⁾があり、本調査でも、海水から有機スズが検出された地点においては、

71 ~ 100 %という高い出現率でインボセックスが確認された。しかし、逆にインボセックスが観察された地点において、特に出現率 100 %の地点でも、有機スズが検出されなかった地点があり、海水の有機スズ濃度とインボセックス出現率の関係は明瞭にならなかった。この原因としては、開放系の水には様々な一過性のバイアス加わることから、採取した検水が、その海域の通常時の平均的な有機スズ濃度でなかったこと等が考えられる。

表1 概況調査結果

	番号	地点名	殻高 (mm)	殻幅 (mm)	体重 (g)	軟体部 (g)	検体数	オス	メス	インボセックス (個体数)	インボセックス (%)	RPL Index	海水中の TBT濃度 (ng/l)	海水中の TPT濃度 (ng/l)
平成13年度	1	西海町・大田和	21	14	1.9	0.4	30	10	20	7	35.0	10.0	ND	ND
	2	三和町・為石	22	15	2.0	0.5	30	10	20	12	60.0	19.6	ND	ND
	3	琴海町・尾戸郷	24	16	3.1	0.6	30	13	17	12	70.6	19.1	ND	ND
	4	佐世保市・俵ヶ浦	23	15	2.0	0.6	30	15	15	13	86.7	22.4	ND	ND
	5	福江市・上崎山	23	15	2.5	0.5	30	16	14	6	42.9	6.4	ND	ND
	6	玉之浦町・丹奈郷	22	15	2.2	0.5	30	14	16	3	18.8	17.5	ND	ND
	7	新魚目町・榎津郷	25	16	2.7	0.7	30	18	12	7	58.3	12.3	ND	ND
	8	有川町・神ノ浦郷	24	17	3.0	0.7	30	8	22	4	18.2	3.1	ND	ND
	9	上五島町・続浜の浦郷	21	14	1.7	0.4	30	18	12	12	100	53.9	ND	ND
	10	勝本町・坂本触	26	17	3.6	0.9	30	13	17	1	5.9	3.5	ND	ND
	11	石田町・筒城仲触	24	17	2.9	0.7	30	7	23	9	39.1	3.3	ND	ND
	12	郷ノ浦町・片原触	24	16	2.5	0.7	30	12	18	17	94.4	17.0	1.1	0.2
	13	厳原町・尾浦	25	17	3.3	0.7	30	14	16	4	25.0	7.4	ND	ND
	14	美津島町・鴨居瀬	27	18	4.2	1.1	30	12	18	18	100	25.6	0.2	ND
	15	上対馬町・五根緒	26	18	3.5	1.1	30	14	16	4	25.0	3.9	ND	ND
平成14年度	16	上県町・西津屋	25	16	2.7	0.8	31	16	15	11	73.3	36.5	ND	ND
	17	豊玉町・廻	23	15	2.6	0.7	30	12	18	6	33.3	8.3	ND	ND
	18	厳原町・豆殻	25	16	3.1	0.7	30	15	15	1	6.7	2.5	ND	ND
	19	勝本町・仲触	22	15	2.5	0.5	30	13	17	16	94.1	18.7	ND	ND
	20	芦辺町・諸吉東触	22	15	2.4	0.5	30	14	16	13	81.3	31.6	ND	ND
	21	郷ノ浦町・渡良東触	24	16	2.5	0.6	31	17	14	6	42.9	8.5	ND	ND
	22	若松町・日島郷	25	17	3.3	0.8	30	12	18	18	100	26.6	1.1	0.5
	23	若松町・間伏郷	24	17	3.2	0.7	30	14	16	5	31.3	1.8	ND	ND
	24	奈良尾町・岩瀬浦郷1	23	16	3.0	0.6	30	8	22	4	18.2	0.9	ND	ND
	25	奈良尾町・岩瀬浦郷2	24	16	3.2	0.6	30	15	15	15	100	20.0	ND	ND
	26	松浦市・調川	28	17	3.8	0.8	25	11	14	14	100	58.9	—	—
	27	田平町・野田免	25	16	2.7	0.7	30	18	12	9	75	15.5	ND	ND
	28	平戸市・宝亀	22	14	2.1	0.5	30	13	17	14	82.4	15.8	0.8	0.2
	29	小佐々町・楠泊免	23	16	2.4	0.5	30	6	24	24	100	74.2	ND	ND
	30	小長井町・小川原浦名1	22	13	1.9	0.5	21	14	7	5	71.4	32.3	ND	ND
	31	小長井町・小川原浦名2	25	15	2.8	0.7	30	16	14	10	71.4	19.0	3.1	0.3
	32	森山町・唐比西名	20	14	1.7	0.4	30	9	21	11	52.4	11.6	ND	ND
	33	野母崎町・野母	23	15	2.4	0.6	30	11	19	0	0	0	ND	ND
	34	野母崎町・樺島	22	15	2.1	0.4	30	15	15	0	0	0	ND	ND
	35	長崎市・飯香浦	23	15	2.1	0.4	14	4	10	1	10.0	5.0	—	—
	36	福江市・奥浦	23	16	2.5	0.5	30	23	7	1	14.3	1.1	ND	ND
	37	福江市・戸岐	23	15	2.6	0.5	30	12	18	1	5.6	2.3	ND	ND
	38	三井楽町・浜の畔郷	24	15	2.8	0.5	30	15	15	14	93.3	8.5	ND	ND

2 詳細調査⁹⁾

概況調査において、有機スズ汚染が顕著であると思われる地点について、より詳しく調査を行った。概況調査時に汚染が顕著であった4地点(別に対照1地点)を選び、それぞれの地点近傍3ヶ所(対照のみ2ヶ所)ずつ計12ヶ所(対照を含めると14ヶ所)で形態調査を行った。(図7)

形態調査の結果は表2に示す。この結果、インボセックス出現率は、12ヶ所中10ヶ所で70%以上、内7ヶ所では90%以上、3ヶ所では100%であった。

詳細調査では、直線距離的に近い3ヶ所ずつで調査を行ったが、その中には、対馬2や上五島3のように、他の2ヶ所に比べ、1ヶ所のみ出現率が低い地点があった。これらの地点の周辺状況を調査したところ、図9及び図10で示すように、出現率の高い場所の数百メートル以内には、船底塗料の使用実績がある事業所があり、出現率が低かった地点は、地理的にこれらの事業所排水の影響を受けにくいと思われる地点(岬の反対側など)だった。

表2より、RPL Indexは、概況調査を含めて0～39の間にあり、産卵不能とされる40を超えたところはないが、概況調査時に比べ、増加している地点もあった。また、RPL Indexと出現率の間には、図11に示すように、概況調査時と同程度の正の相関があることが確認された。



図9 詳細調査地点(対馬)



図10 詳細調査地点(上五島)

表2 詳細調査結果

地点名	殻高 (mm)	殻幅 (mm)	体重 (g)	軟体部 (g)	検体数	オス	メス	インボセックス		RPL Index	概況調査時の RPL Index
								個体数	(%)		
壱岐1 (郷ノ浦町・片原触)	20.9	13.6	1.93	0.53	62	41	21	19	90.5	21.2	17.0
壱岐2	19.6	13.2	1.74	0.43	60	38	22	22	100	37.8	—
壱岐3	21.5	14.4	2.42	0.63	63	45	18	17	94.4	20.8	—
対馬1 (美津島町・鴨居瀬)	21.9	14.8	2.33	0.65	39	16	23	22	95.7	20.9	25.6
対馬2	26.1	17.1	3.52	0.97	30	14	16	9	56.3	19.4	—
対馬3	24.7	16.2	2.76	0.89	30	16	14	14	100	39.1	—
上五島1 (若松町・日島郷)	26.4	17.8	3.58	0.77	40	17	23	23	100	14.6	26.6
上五島2	26.5	17.8	3.86	0.92	40	13	27	19	70.4	8.7	—
上五島3	24.6	16.7	3.18	0.70	40	19	21	8	38.1	17.4	—
松浦1 (田平町・野田免)	24.7	16.0	2.69	0.71	40	19	21	19	90.5	22.5	15.5
松浦2	26.6	17.3	3.18	0.92	40	15	25	18	72.0	18.3	—
松浦3	25.2	16.4	2.83	0.78	40	23	17	12	70.6	27.8	—
野母崎1 (野母崎町・野母)	22.8	15.5	2.22	0.57	40	17	23	0	0	0	0
野母崎2	24.3	16.7	2.93	0.70	40	15	25	0	0	0	—

インポセックスの誘導を行った報告⁵⁾ともよく合致する。インポセックス誘導濃度も、TBT でおおよそ 20ng/g·wet という結果⁴⁾とほぼ同傾向を示している。

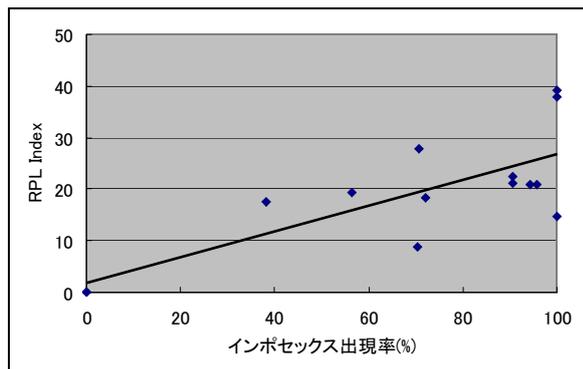


図 11 インポセックス出現率と RPL Index の関係 (詳細調査)

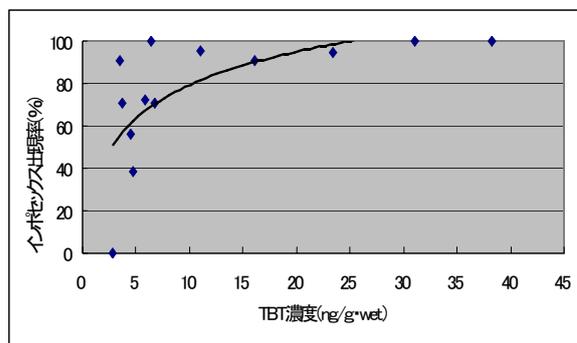


図 12 体内 TBT 濃度に対するインポセックス出現率

有機スズ汚染とインポセックス状況との関連を調べるために、海水の有機スズ濃度を測定したが、インポセックス出現率との関係が明瞭にならなかった。そこで、水質よりも、イボニシの生存中の有機スズへの曝露程度を、より反映していると考えられる、体内有機スズ濃度について測定を行った。その結果は、表 3 に示す。また、体内有機スズ濃度とインポセックス出現率の関係は、図 12～図 16 に示す。図 12 より、体内 TBT 濃度とインポセックス出現率の間には、正の相関があることが確認された。また図 13 より、体内 TPT 濃度と出現率の間にも同様の関係が確認された。この結果は、有機スズ化合物をイボニシに直接注入し、

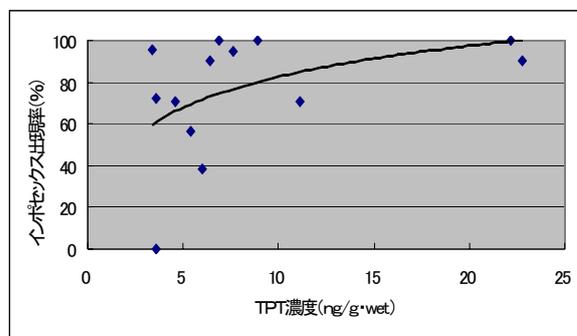


図 13 体内 TPT 濃度に対するインポセックス出現率

表 3 体内有機スズ濃度調査結果

地点名	DBT (mg/g·wet)	TBT (mg/g·wet)	DPT (mg/g·wet)	TPT (mg/g·wet)	計 (mg/g·wet)
壱岐 1	17.3	16.1	ND	22.8	56.2
壱岐 2	28	31	ND	8.9	67.9
壱岐 3	19.5	23.4	ND	7.6	50.5
対馬 1	17.1	11	ND	3.4	31.5
対馬 2	0.6	4.5	ND	5.4	10.5
対馬 3	25.8	38.2	ND	6.9	70.9
上五島 1	5	6.4	2.7	22.2	36.3
上五島 2	2.2	3.7	2.4	11.1	19.4
上五島 3	3.9	4.7	ND	6	14.6
松浦 1	6.4	3.5	ND	6.4	16.3
松浦 2	4.4	5.8	ND	3.6	13.8
松浦 3	5.6	6.8	ND	4.6	17
野母崎 1	8.3	2.8	ND	3.6	14.7

図 14 の DBT においても、出現率との間に正の相関が見られる。しかし、DBT のみの直接注入では、顕著なインポセックスの誘導が確認されなかった報告⁵⁾から考えると、体内 TBT 濃度が高いイボニシにおいては、代謝産物でもある DBT が、結果的に高濃度蓄積していたと推察される。図 15 より、体内 DPT 濃度と出現率の間には、他の三種の有機スズ化合物のような相関は見られなかった。さらに、DPT が不検出でも、インポセックスが高率に発生している地点があることも併せて考えると、DPT のインポセックス発生への寄与は、小さいと思われる。また、他の3つの有機スズ化合物に比べ、検出濃度が低かった。これらの結果は、DPT のみではインポセックスが誘導されず、また、体内の DPT は MPT へ非常に代謝されやすいという報告⁵⁾とも合っている。最後に、今回調査した 4 種の有機スズ化合物濃度の合計と出現率の関係を調べたところ、図 16 のようになり、正相関の関係にあることがわかった。

この結果から、本県のイボニシにおいても、一定濃度以上の有機スズ化合物の体内蓄積により、インポセックスが発生していることが確認された。

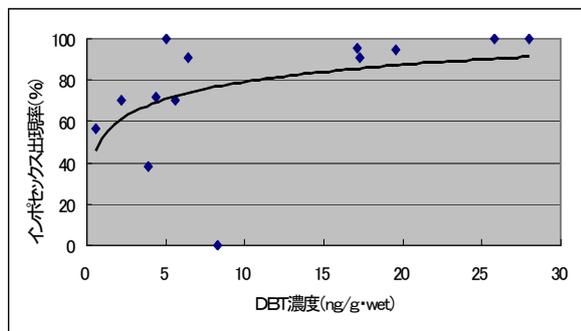


図 14 体内 DBT 濃度に対するインポセックス出現率

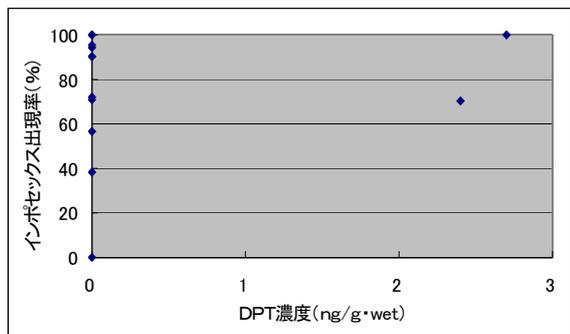


図 15 体内 DPT 濃度に対するインポセックス出現率

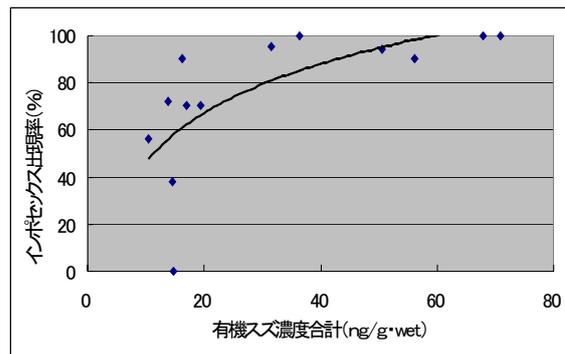


図 16 体内有機スズ濃度合計に対するインポセックス出現率

3 底質有機スズ濃度調査¹⁰⁾

イボニシ体内有機スズ濃度調査により、体内有機スズ濃度と、インポセックス出現率の関係については確認できた。しかし、イボニシの体内有機スズの蓄積度が、生息環境中の有機スズ濃度を反映しているものなのか、まず海水について調査したが、前述したとおり明瞭な結果を得られなかった。そこで次に、底質の有機スズ濃度について調査を行った。

平成 15 年度までの形態調査の結果、インポセックスが高率で発生し、有機スズ汚染が顕著と思われる地域の近傍 9 地点と、対照となる 2 地点の計 11 地点(図 5)で底質を採取し、有機スズ濃度を調査した。このうち、平成 15 年度実施の詳細調査地点と底質採取地点が離れているため、インポセックス出現率との関係が考察出来ない地点を除いた 5 地点(地点 1、5、7、8、10)について解析を行った。

底質有機スズ濃度の調査結果は表 4 のとおりで、TBT 濃度とインポセックス出現率の間には、正の相関があることが確認された。また、DPT とインポセックス出現率の間にも、同様に正の相関が見られた。しかし、DBT や TPT とインポセックス出現率の間には、このような関係は見られなかった。この原因としては、調査地点が 5 地点と少なくなってしまったこと、地点ごとに検体の性状の違い(砂状、泥状)があったこと等が考えられる。また、測定した 4 種類の有機スズ濃度の合計と、インポセックス出現率の関係を図示すると、図 17 のようになり正の相関が見られるが、より明確な結論を得るためには、地点数を増やす等の改善を行う必要がある。

底質有機スズ濃度調査により、底質有機スズ (TBT) 濃度とインポセックス出現率との間に、イボニシ体内有機スズ (TBT) 濃度とインポセックス出現率

表4 底質有機スズ濃度調査結果

地点名	DBT (ng/g·dry)	TBT (ng/g·dry)	DPT (ng/g·dry)	TPT (ng/g·dry)	有機スズ合計 (ng/g·dry)	インボセックス 出現率 (%)
1	225	44	10	10	289	90.5
5	4	1	2	62	69	38.1
7	19	29	1	2	51	100
8	6	2	ND	ND	8	56.3
10	9	1	ND	ND	10	0

との関係と同様な傾向(正の相関)が見られることがわかった。しかし、インボセックス発生に関与していると思われる、イボニシ体内への有機スズの蓄積経路を、より詳細に考察するためには、前述したように、調査地点を増加させると共に、イボニシの餌とされているムラサキイガイやマガキ等を介した、食物連鎖・濃縮についても考える必要があると思われる。

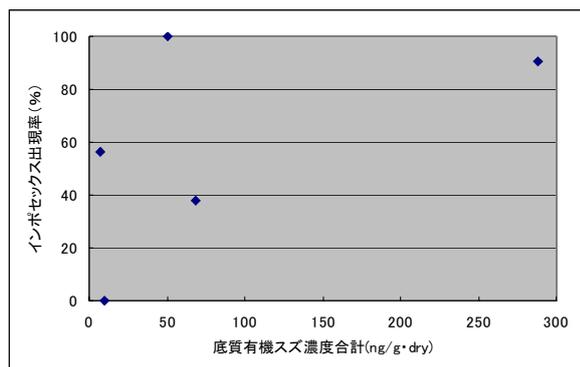


図 17 底質有機スズ濃度合計に対するインボセックス出現率

4 イボニシの移植実験

室内実験により、TBT や TPT の直接注入でイボニシのインボセックスが誘導されることは報告⁵⁾されているが、実際に正常なイボニシが、有機スズ汚染下の環境で生活を続けた場合、形態的な影響を受けるのかを調査するため、移植による調査を行った。結果を表5に示す。

実験を行った地点のイボニシ(実験区個体群)のインボセックス出現率は 100 %で、有機スズ汚染が存在していることが確認された。また、非汚染地点のイボニシについて、実験検体採取時に同時に採取したイボニシについて形態調査を行ったところ、インボセックス出現率 3.6 %とわずかに発生が確認されたが、

本調査を行う上での個体群としては問題ないと判断した。

6 週間後の形態調査の結果、インボセックス出現率で 9.4 %、RPL Index で 12.4 の増加が確認された。また、生残率も 96 %と良好であった。次に、もう1つのケージについて、12 週間後に形態調査を行ったところ、インボセックス出現率、RPL Index 共に、実験開始時よりは増加していたものの、6 週間後の結果よりも減少していた。この原因としては、12 週間という長期間の飼育により、生残率が 64 %まで落ちてしまい、死亡個体中にインボセックス発生個体を、多く含んでいたのではないかと考えられる。しかし、いずれにしても、これらの調査結果より、正常なイボニシが、自然界の有機スズに曝露されることにより、形態的な影響を受けることが確認された。

表5 移植調査結果

	インボセックス 出現率 (%)	RPL Index	生残率 (%)
実験開始時	3.6	6.1	—
6週間後	13.0	18.5	96
12週間後	4.8	10.1	64
実験区個体群	100	24.1	—

5 インボセックス状況の経年変化調査

現在、有機スズ化合物に関しては、化審法により規制が行われていることは前述したが、この規制の下、本県のインボセックス状況が、5 年間の本調査実施期間中に、どのように変化しているかを調べることで、本県の有機スズ汚染の動向について考察を行った。

概況調査において、インポセックス出現率が 50 % を超えた地点(表 6、図 18)で、イボニシを採取し、形態調査を行い、インポセックス出現率及び RPL Index について解析した。

まず、インポセックス出現率については表 6 に示す。この結果を地図上に表すと、図 18 のようになった。図 18 から、概況調査時インポセックス出現率が低率だったところほど、平成 17 年度の形態調査時の出現率が低下しており、高率なところは、あまり変化していない様子わかる。さらに、インポセックス出現率の減少値と概況調査時のインポセックス出現率の関係を図 19 に示すが、近似直線が右下がりになっているこの結果からも、先に述べた傾向がわかる。

この傾向に関する 1 つの考察として、図 20 に示すような閾値によるものが考えられる。ここで用いる閾値とは、イボニシが、インポセックスという形態異常を発

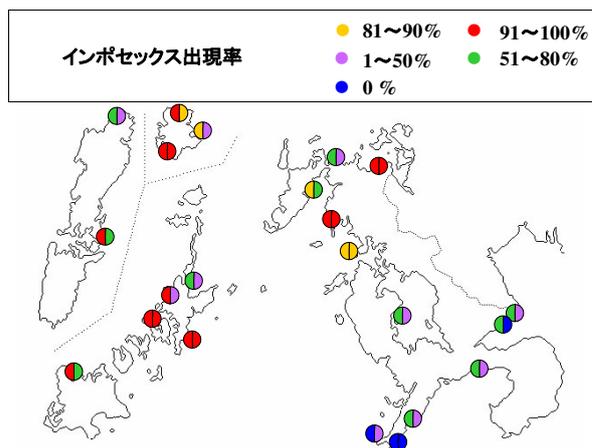


図 18 インポセックス出現率の経年変化 (丸印の左半分の色が概況調査時の、右半分の色が平成 17 年度のインポセックス出現率の結果を表している)

表 6 形態調査結果の経年変化

地点名	インポセックス出現率 (%)		RPL Index	
	概況調査	平成17年度	概況調査	平成17年度
三和町	60.0	24.1	19.6	20.6
琴海町	70.6	29.2	19.1	35.6
佐世保市	86.7	88.5	22.4	7.6
新魚目町	58.3	25.8	12.3	23.8
上五島町(1)	100	10.0	53.9	9.4
上五島町(2)	100	91.7	26.6	7.6
郷ノ浦町	94.4	100	17.0	19.3
美津島町	100	64.5	25.6	7.3
上県町	73.3	37.5	36.5	7.7
勝本町	94.1	88.9	18.7	9.8
芦辺町	81.3	25.8	31.6	7.3
奈良尾町	100	90.6	20.0	10.4
松浦市	100	100	58.9	20.3
田平町	75.0	36.4	15.5	69.6
平戸市	82.4	72.4	15.8	33.3
小佐々町	100	96.3	74.2	39.3
小長井町(1)	71.4	7.7	32.3	5.5
小長井町(2)	71.4	0.0	19.0	0.0
森山町	52.4	15.6	11.6	33.1
三井楽町	93.3	56.5	8.5	8.0
野母崎町(1)	0.0	3.6	0.0	6.1
野母崎町(2)	0.0	0.0	0.0	0.0

生するのに必要な環境中の有機スズ濃度のことである。概況調査時に出現率が高率だった地点は、汚染が高濃度であったと推測されるので、浄化が進んでも、形態変化を促す濃度、すなわち閾値をなかなか下回れず、結果として出現率の減少幅が小さくなっている。一方、概況調査時に低率であった地点は、最初の汚染が低濃度であったため、浄化の進行に伴い、閾値を下回る個体が数多く現れ、減少傾向が顕著になったのではないかと考えられる。

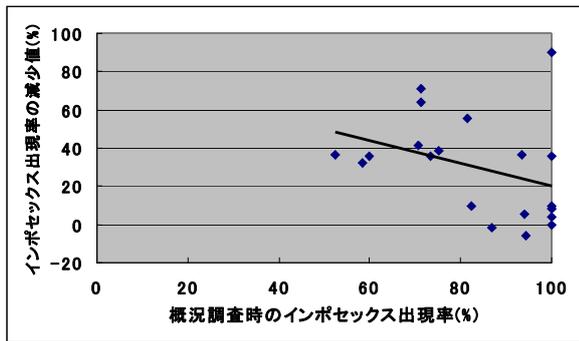


図 19 インポセックス出現率の調査開始時値と減少値の関係

いて見てみる。RPL Index については、表 6 のような結果となり、概況調査時の RPL Index と、その地点の平成 17 年度までの RPL Index の減少値の関係は、図 21 のようになった。この分散図の近似直線が右上がりになっているので、概況調査時に重症度が高かった、すなわち有機スズ汚染度が高かったと推察される地点ほど、平成 17 年度までに、インポセックス症状の軽快傾向が強いことがわかる。この結果から、有機スズの汚染が激しいと思われる地点でも、浄化は進んでいたことが確認された。

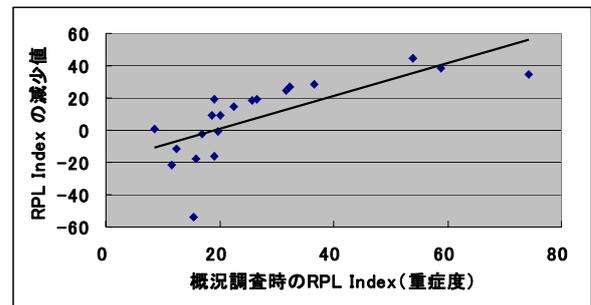


図 21 RPL Index の調査開始時値と減少値の関係

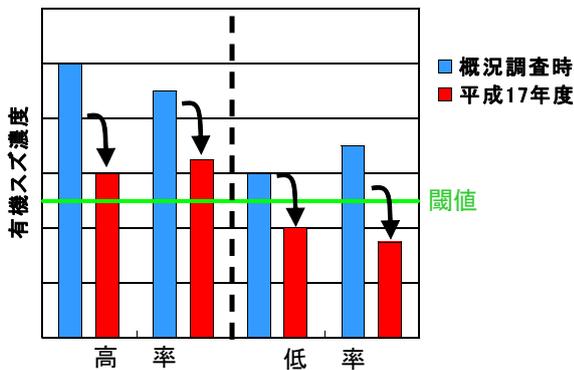


図 20 インポセックス出現率の減少傾向の差異に対する閾値を用いた考察

しかしここで、概況調査時のインポセックス出現率が高率であった地点において、有機スズの浄化が進んでいなかったとすると、出現率の変化が少なかったのは当然ということになる。つまり、今述べた閾値による考察が成立するためには、浄化が進んでいるということが必要条件となってくる。そこで、浄化が進んでいるかを確認するために、RPL Index の経年変化につ

まとめ

本調査結果をまとめると、以下のとおりである。

- ・長崎県下沿岸域でも、広範囲にわたり、インポセックス現象(有機スズ汚染)が確認された。
- ・海水の有機スズ濃度と、インポセックス出現率には、関連性が認められなかった。
- ・イボニシ体内の有機スズ濃度と、インポセックス出現率の間には、正の相関があることが確認された。
- ・底質の有機スズ濃度と、インポセックス出現率の間には、正の相関があることが確認された。
- ・インポセックス出現率の経年変化では、本調査開始時に低率であった地点では、減少する傾向にあり、高率な地点では、あまり変化していなかった。
- ・RPL Index を指標としたインポセックスの重症度は、本調査開始時に重症であった地点ほど、減少幅が大きい傾向にあった。
- ・非汚染地域のイボニシも、開放系での有機スズへの曝露により、形態的影響(インポセックスの発症)を受けることが確認された。

有機スズについては、既に法規制が行われているが、本県におけるインポセックス現象は、その出現率が、順調に減少している場所がある反面、高い値を維持している地点があることもわかった。

1998年に策定された SPEED'98 (環境ホルモン戦略計画)の取り組みを踏まえ、今後の環境ホルモンへの対応を、環境省が2005年3月に ExTEND2005(Enhanced Tack on Endocrine Disruption)として取りまとめたが、その中では、継続的に野生生物の観察を行い、観察された事象が、正常か異常かを判断することが必要で、そのための基礎生物学的な知見の収集が、極めて重要とされている。

環境ホルモンに関しては、曝露経路、作用形態が非常に複雑であるため、不明な部分が多い。しかし、そうだからこそ、環境ホルモンが作用し、発生している形態異常という現象が、今後、きちんと自然減衰していくかを、適宜モニタリングを行い確認していくことが、重要と考えられる。

参 考 文 献

1)堀口敏広、清水誠:貝類及びその他の生物 有機スズ汚染と水生生物影響, 恒星社厚生閣刊, pp.99-135,(1992)

2)堀口敏広:インポセックスー巻き貝における雌の雄化現象, 海洋と生物 117 vol.20, No.4, pp283-288,(1998)

3)堀口敏広、他:有機スズ汚染と腹足類のインポセックスの経年変化と現状, 沿岸海洋研究, 第37巻, 第2号, pp7-13,(2000)

4) Horiguchi, T. : Imposex Induced by Organotin Compounds in Gastropods in Japan. PhD Thesis, University of Tokyo.(1993)

5) Horiguchi, T. et al : Effects of triphenyltin chloride and five other organotin compounds on the development of imposex in the rock shell, *Thais clavigera*. Environ Pollut., 95, 85-91.(1997)

6)田中良徳, 石崎修造:イボニシに関する環境ホルモンの影響調査(予備調査), 長崎県衛生公害研究所報, 46, pp.66-67 ,(2000)

7)田中良徳, 赤澤貴光, 石崎修造:イボニシに関する環境ホルモンの影響調査(2001年度), 長崎県衛生公害研究所報, 47, pp.73-75 ,(2001)

8)田中良徳, 赤澤貴光, 石崎修造:イボニシに関する環境ホルモンの影響調査, 長崎県衛生公害研究所報, 48, pp.18-22 ,(2002)

9)浦伸孝, 田中良徳, 赤澤貴光, 石崎修造:イボニシに関する有機スズ化合物の影響調査, 長崎県衛生公害研究所報, 49, pp.92-96 ,(2003)

10)浦伸孝, 石崎修造:イボニシに関する有機スズ化合物の影響調査, 長崎県衛生公害研究所報, 50, pp.79-82 ,(2004)

LC/MS/MS を用いた動物用医薬品の一斉分析法の検討

西川 徹・馬場 強三・村上 正文

Study of Simultaneous Analytical Method of Veterinary Drugs Using Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry

Toru NISHIKAWA, Tsuyomi BABA, Masafumi MURAKAMI

A simple method using liquid chromatography/tandem mass for simultaneous determination of veterinary drugs and their metabolites in livestock products and seafoods (bovine muscle, egg, milk and shrimp) was studied. Mass spectral acquisition was done by applying multiple reaction monitoring (MRM).

The veterinary drug was extracted by acetonitrile-methanol (70:30, v/v), and the extracts defatted by n-hexane with saturated acetonitrile. The extracts were evaporated, dissolved with acetonitrile-water (10:90) for analysis by liquid chromatography / tandem mass. The veterinary drugs were separated by reversed-phase LC using Mightsil RP-18GP column and determined by electrospray ionization tandem mass spectrometry.

The detection limits were range from 0.02 ng/g to 5.25 ng /g .The recoveries of veterinary drugs and their metabolites were almost 60 ~ 120 % from livestock products and seafood respectively.

Key words: liquid chromatography/tandem mass, Simultaneous analytical method, Veterinary drugs, Livestock products, Seafoods

キーワード: 高速液体クロマトグラフータンデム質量分析、一斉分析法、動物用医薬品、畜産食品、水産物

はじめに

抗生物質や合成抗菌剤、寄生虫駆除薬などの動物用医薬品は畜水産動物の疾病予防及び治療を目的として使用されており、畜水産物の生産性に大きく寄与している。しかし、一方ではこれらの動物用医薬品の食品中への残留が食品衛生法上強く危惧されており、現在までに31種の動物用医薬品に残留基準値が設けられ、そのほとんどに個別に分析法が示されている。また、2006年5月よりポジティブリスト制度が施行され、平成17年6月に示された暫定基準(最終案)において、244種類の動物用医薬品について暫定基準が提示されている。そのため、今後このポジティブリスト制度に対応するためには高感度な多成分同時分析法が不可欠である。

HPLC による分析法では感度が不十分なことが多く、一斉分析できる医薬品の数にも限度があるため、近年では LC/MS/MS を用いた動物用医薬品のスクリーニング法について報告がされている¹⁾³⁾。

そこで今回、LC/MS/MSを用いて簡易で高感度なスクリーニング手法を動物用医薬品及びその代謝物 20 種類について検討したので報告する。

調査方法

1 試料及び試薬

① 試料

県内産の牛筋肉、乳、卵、エビを用いた。

② 標準品及び標準原液

動物用医薬品については表1に示すとおりで、厚生労働省が実施している「畜水産食品の残留有害物質モニタリング検査」のなかで検査項目となっている動物用医薬品を中心に合成抗菌剤(ピリメタミン、ナイカルバジン、オルメトプリム、トリメトプリム、チアンフェニコール、オキシリン酸、スルファメラジン、スルファジミジン、スルファモノメトキシ、スルファジメトキシ、スルファキノキサリン)、テトラサイクリン系抗生物質(オキシテトラサイクリン、テトラサイクリン、クロルテトラサイクリン)、マクロライド系抗生物質(スピラマイシン、ネオスピラマイシン)、ベンズイミダゾール系寄生虫駆除薬(チアベンダゾール、5-ヒドロキシチアベンダゾール、フルベンダゾール)、抗生物質(クロラムフェニコール)を分析対象とした。

これらの各標準品 10mg をメタノール又はアセトニトリルに溶解して 100ml とし、標準原液とした。さらに各標準

原液をアセトニトリル-水(10:90)で希釈して、混合標準溶液を調整した。

③ 試薬

蒸留水、メタノール、アセトニトリルは関東化学社(株)製の高速液体クロマトグラフ用を、ヘキサンは関東化学(株)社製の残留農薬用(5000倍濃縮品)を用いた。

その他の試薬は特級品を用いた。

2 分析装置及び条件

(1) 高速液体クロマトグラフ(HPLC)

高速液体クロマトグラフには島津製作所製LC-VPシステムを使用し、分析カラムは関東化学(株)社製 Mightysil RP-18GP (2.0mm i.d.×150mm、粒子径3 μ m)を用いた。カラム温度は40 $^{\circ}$ Cとし、移動相はA液に0.1%ギ酸溶液、B液にアセトニトリルを用い、A液95%(0min)→A液5%(25min)→A液95%(25.1min~35min)でグラジエント分析を行なった。

また、流速は0.2 ml/min、試料注入量は5 μ lとした。

(2) 質量分析装置

Applide Biosystems 社製 API2000 を用いた。イオン化

はエレクトロスプレー(ESI)によるポジティブ及びネガティブイオン化法により行った。ポジティブモードではイオンスプレー電圧は5.0kv、イオン源温度は500 $^{\circ}$ Cに設定し、ネガティブモードではイオンスプレー電圧は-3.5kv、イオン源温度は450 $^{\circ}$ Cに設定した。

化合物ごとの条件についてはTable1に示した。

3 分析方法

試料5gを50ml遠沈管に入れ、アセトニトリル-メタノール(70:30, v/v)30ml及び無水硫酸ナトリウム10gを加えてホモジナイズを行い、3,000rpm、5分間遠心分離した。上清を100ml分液ロートに移し、遠心分離した残留物にアセトニトリル-メタノール(70:30, v/v)20mlを加え、5分間超音波抽出を行い、3,000rpm、5分間遠心分離した。この上清をさきほどの上清と合わせた後、アセトニトリル飽和ヘキサン30mlを加えて5分間振とうして、アセトニトリル-メタノール層を200mlナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターにより減圧濃縮した(38 $^{\circ}$ C)。残留物にアセトニトリル-水(10:90)10mlを加えて溶解し、0.2 μ mフィルターでろ過し、試験液とした。

Table1. Retention time and compound-specific ESI-MS/MS parameters.

Compound	RT (min)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Declustering Potential(V)	Collision Energy(V)
5-hydroxythiabendazole (5-OH TBZ)	5.6	218.2	191.2	31	33
tiabendazole (TBZ)	6.3	202.1	175.3	26	35
trimethoprim (TMP)	6.6	291.2	230.3	26	31
ormetoprim (OMP)	7.1	275.1	123.4	31	35
oxytetracycline (OTC)	7.2	461.1	426.1	16	25
tetracycline (TC)	7.6	445.1	410.1	11	25
sulfamerazine (SMR)	7.8	265.1	92.3	21	39
neospiramycin (nSPM)	8.2	699.3	174.4	21	47
thiamphenicol (TP)	8.4	355.9	78.8	-61	-52
sulfadimidine (SDD)	8.8	279.1	186.0	21	25
spiramycin (SPM)	8.8	843.4	174.4	66	45
chlortetracycline (CTC)	9.2	479.2	444.0	21	25
pyrimethamine (PYR)	9.4	248.9	178.2	31	39
sulfamonomethoxine (SMMX)	9.7	281.0	92.3	21	41
oxolinic acid (OXA)	11.4	262.1	216.3	16	41
chloramphenicol (CAP)	11.6	322.9	120.9	-60	-38
sulfadimethoxine (SDMX)	12.2	311.1	156.3	26	29
sulfaquinoxaline (SQX)	12.2	301.1	156.2	21	23
flubendazole (FBZ)	13.6	314.1	282.3	26	33
nicarbazin (NCZ)	18.1	300.9	136.9	-11	-40

上記方法によって調整された各ブランク溶液に、各試料 0.5g あたり 5ng、10ng、20ng、50ng に相当する量の検査対象物質を添加し、この標準液によって作成した検量線により定量を行った。

また、同様に各試料 0.5g あたり 50ng の検査対象物質を添加して標準液を作成し、標準溶液のみの場合のイオン化と比較することにより、上記の試験法によって得られた試験液中のマトリックス成分が ESI によるイオン化に及ぼす影響について調査した。

添加回収試験は各試料に最終試験溶液濃度が 20ppb(40ng/g)になるように添加して行なった(n=3)。

結果と考察

1 分析条件の検討

① 液体クロマトグラフ条件の検討

動物用医薬品は種類によって極性が異なるため、幅広い極性に対応できる ODS 系のカラムについて検討を行なった。東ソー(株)社製 TSK-gel Super ODS (2.0mm i.d. × 100mm、粒子径 2 μm) と関東化学(株)社製 Mightysil RP-18GP (2.0mm i.d. × 150mm、粒子径 3 μm) で検討したところ、テトラサイクリン系抗生物質やオキシソリン酸は TSK-gel Super ODS カラムではピーク形状が悪く、分離も Mightysil RP-18 GP の方が良かったため、カラムは Mightysil RP-18 GP を選択した。

移動相を検討する際、イオン化の促進を促す目的で移動相に添加するギ酸、酢酸、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウムなどの揮発性酸(塩)について検討した。その結果、0.1%ギ酸溶液とアセトニトリルを用いたグラジエント分析が、感度及び分離が一番良好であった。1 回の分析時間は 25 分としたが、機器を安定させる為に A 液の割合を 95%にして 10 分間安定化した。

② 質量分析計の条件の検討

イオン化は ESI によるポジティブイオン化とネガティブイオン化によって行い、イオンスプレー電圧やイオン源温度等のイオンソースのパラメーターは、感度の低いテトラサイクリン系抗生物質やクロラムフェニコールやチアンフェニコールの感度が最大になるようフローインジェクションアナリシス(FIA)により最適な条件を決定した。また化合物ごとの最適条件については、インフュージョンポンプを用いた MRM 法により決定した(Table1)。

クロラムフェニコールやチアンフェニコール、ナイカルバジンはネガティブイオン化の方が高感度であったため、これら3種はネガティブイオン化によりイオン化を行うこととした。また、ナイカルバジンは N,N'-Bis(4-nitrophenyl)urea を分析対象化合物とした。

2 前処理法の検討

動物用医薬品の一斉分析において、通知法⁴⁾ではアセトニトリルで抽出となっているが、テトラサイクリン系抗生物質はアセトニトリルではほとんど抽出できないという報告がされている⁵⁾。そこでテトラサイクリン系抗生物質の抽出効率を上げる目的で、抽出溶媒はアセトニトリル-メタノール混液を用いた。メタノールの含量について検討したところ、メタノールの割合を 30%とすることで全体的に良好な回収率が得られた。

抽出後はアセトニトリル飽和ヘキサンによる脱脂を行い、濃縮した後、アセトニトリル-水(10:90)で 10ml にメスアップを行なった。本来ならば、更にここからカラム等で精製し、試料中の夾雑物を除く必要があるが、動物用医薬品はその種類によって物性が大きく異なり、20種類を同時に精製するのは困難であるため、LC/MS/MS が非常に選択性に優れているという点を考慮し、カラムによる精製は行わなかった。各動物用医薬品の検出感度次第では最終試験液量は考慮すべきであるが、サンプル中のマトリックス成分の割合を出来るだけ少なくするため、最後のメスアップ量は 10ml とした。

LC/MS/MS で分析を行なう際、試料由来のマトリックス成分がイオン化を促進または抑制し、定量を阻害することが知られている。そこで、本法により調製したブランク溶液に標準を添加した時のイオン強度と、標準溶液のみのイオン強度について比較したところ、マトリックス成分によるイオン化の促進が、スピラマイシン、ネオスピラマイシンを中心にサルファ剤を除いた動物用医薬品で多くみられ、またイオン化の抑制も一部のサンプルでみられた。

そこで、定量は試験液中のマトリックスの影響を避けるため、本法によって調整された各ブランク溶液に各サンプル 0.5g(/1ml)あたり 5ng、10ng、20ng、50ng に相当する量の動物用医薬品を添加して作成した検量線により定量を行った。すべての動物用医薬品で相関係数 0.990 以上と良好な検量線が得られた。

3 検出下限値

各サンプルのブランク溶液に動物用医薬品を添加して検出下限値(S/N=3)を求めたところ、各サンプルでの検出下限値は 0.02~5.3 ng/g であった(Table2)。サルファ剤やトリメトプリム、オルメトプリム、ベンズイミダゾール系寄生虫駆除薬などは高感度であったが、チアンフェニコールやクロラムフェニコール、テトラサイクリン系抗生物質については感度がやや低かった。しかし、ほとんどの動物用医薬品においてポジティブリスト制度の一律基準値である 0.01ppm 以下の濃度で検出することは可能であ

Table 2. The detection limits of veterinary drugs in each test solution.

Compound	detection limit (ng /g)			
	bovine muscle	milk	egg	Shrimp
5-hydroxythiabendazole (5-OH TBZ)	0.04	0.05	0.05	0.04
tiabendazole (TBZ)	0.06	0.05	0.05	0.05
trimethoprim (TMP)	0.04	0.02	0.04	0.04
ormetoprim (OMP)	0.06	0.07	0.07	0.08
oxytetracycline (OTC)	0.42	0.50	0.60	1.1
tetracycline (TC)	0.45	0.50	0.40	0.50
sulfamerazine (SMR)	0.15	0.10	0.08	0.10
neospiramycin (nSPM)	0.60	1.9	0.90	1.6
thiamphenicol (TP)	4.8	5.3	5.3	4.6
sulfadimidine (SDD)	0.15	0.20	0.15	0.20
spiramycin (SPM)	0.60	1.8	0.60	2.3
chlortetracycline (CTC)	1.1	0.90	1.8	3.7
pyrimethamine (PYR)	0.10	0.07	0.08	0.07
sulfamonomethoxine (SMMX)	0.70	0.60	0.60	0.60
oxolinic acid (OXA)	0.40	0.30	0.40	0.90
chloramphenicol (CAP)	1.9	2.0	1.6	2.1
sulfadimethoxine (SDMX)	0.02	0.10	0.02	0.03
sulfaquinoxaline (SQX)	0.12	0.08	0.06	0.05
flubendazole (FBZ)	0.06	0.07	0.04	0.09
nicarbazin (NCZ)	0.05	0.20	0.03	0.04

った。

4 回収試験

回収試験の結果について Table3に示す。アセトニトリルとメタノール(70:30) 混合液を抽出溶媒とすることにより、ほとんどの動物用医薬品で回収率は60%以上と良好であった。また、変動係数(CV)もほとんどにおいて20%以下であり、再現性も確認された。アセトニトリルでは抽出されないテトラサイクリン系抗生物質も卵以外の検体では良好に回収された。一方、4 検体の回収率を中央値でみると、テトラサイクリン系3種類は約55%~67%、フルベンダゾールは155%であったが、これら以外の16種類については70%~120%であった。卵でのテトラサイクリン系抗生物質の回収については、抽出溶媒の検討、若しくはテトラサイクリン系抗生物質の個別分析法を考える必要があった。

本法は無水硫酸ナトリウムで水溶性夾雑物を除いた後、アセトニトリルとメタノール(70:30) 混合液で2回抽出しているが、精製はヘキサンによる脱脂を行なうのみという非常にシンプルな方法であるため、スルファモノメキシ

ンやチアンフェニコールで、クロマトグラム上に一部のサンプルからピークが確認されたが、定量を阻害するような妨害ピークはみられなかった。

まとめ

合成抗菌剤や抗生物質及び寄生虫駆除薬等の動物用医薬品20種類について、牛肉、乳、卵、エビを用いて簡易で迅速な一斉分析法を検討したところ、アセトニトリル-メタノール(70:30)混合液を抽出溶媒として使用することにより、一部のサンプルを除いて、回収率60%以上と良好な結果であった。また、テトラサイクリン系抗生物質やスピラマイシンなど、通知法で一斉分析の対象となっていない動物用医薬品についても一部のサンプルを除いて適応可能であった。本試験法による検出下限値は0.02~5.3 ng/gであり、平成18年5月に施行されるポジティブリスト制度の一律基準値である0.01ppm以下の濃度で検出することが可能であった。

以上により、今回検討した本試験法は畜水産食品中に含まれる動物用医薬品のスクリーニング法として有用であると考えられる。

Table 3. The recoveries of veterinary drugs from bovine muscle, egg, milk and shrimp.

Compound	Recovery (%)							
	bovine muscle	CV (%)	milk	CV (%)	egg	CV (%)	shrimp	CV (%)
5-hydroxythiabendazole (5-OH TBZ)	71.8	19.1	73.7	29.4	88.7	5.7	60.2	25.7
tiabendazole (TBZ)	89.7	6.7	84.0	3.1	85.7	10.0	90.7	4.1
trimethoprim (TMP)	86.8	4.6	88.5	3.7	86.2	3.9	89.5	4.8
ormetoprim (OMP)	85.7	8.3	89.7	1.8	93.0	1.9	87.2	9.0
oxytetracycline (OTC)	69.2	10.9	70.2	12.6	27.4	3.2	58.4	14.4
tetracycline (TC)	81.2	2.3	85.3	6.5	21.1	4.7	78.5	5.1
sulfamerazine (SMR)	88.2	2.7	86.2	1.2	96.0	3.4	88.8	2.3
teospiramycin (nSPM)	96.2	5.2	109.7	16.4	117.8	5.5	65.0	6.7
thiamphenicol (TP)	97.8	4.9	92.5	10.8	99.3	4.5	91.3	14.9
sulfadimidine (SDD)	87.8	3.3	91.2	5.8	96.2	4.7	89.7	1.7
spiramycin (SPM)	104.5	4.3	104.5	23.2	118.8	6.0	63.2	6.0
chlortetracycline (CTC)	56.5	24.7	78.0	1.1	14.2	9.3	70.2	5.3
pyrimethamine (PYR)	84.8	7.1	89.0	2.0	87.0	5.7	89.2	3.7
sulfamonomethoxine (SMMX)	88.5	4.3	86.8	6.3	94.3	0.8	89.7	0.6
oxolinic acid (OXA)	82.8	4.0	89.2	10.0	54.2	4.4	129.0	5.2
chloramphenicol (CAP)	97.3	6.5	96.7	7.3	92.7	9.4	104.2	7.0
sulfadimethoxine (SDMX)	85.3	3.0	85.0	4.6	96.2	1.8	91.0	0.5
sulfaquinoxaline (SQX)	86.5	1.2	86.3	4.3	94.3	2.7	89.5	2.0
flubendazole (FBZ)	152.5	1.5	139.2	12.5	174.0	0.3	155.7	5.5
nicarbazin (NCZ)	86.2	3.5	94.2	2.0	84.5	6.6	101.2	10.6

参 考 文 献

- 1) 中尾朱美:LC/MS/MSによる畜水産食品中の残留動物用医薬品及び合成抗菌剤の迅速一斉分析, 福岡市保健環境研究所報, **29**, 80~85, (2004)
- 2) 山田良司, 他 :LC/MS/MS を用いた筋肉中の残留動物医薬品の多成分同時分析, 生活衛生, **49(3)**, 152~160, (2005)
- 3) Khong SP, Hammel YA, Guy PA : Analysis of tetracyclines in honey by high-performance liquid chromatography/ tandem mass spectrometry, Rapid Commun Mass Spectrom, **19(4)**, 493~502, (2005)
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」平成 17 年 1 月 24 日、食安発第 0124001 号(2005)
- 5) 中尾朱美、畑野和宏:LC/MS/MSによる畜水産食品中の残留動物用医薬品及び合成抗菌剤の迅速一斉分析(II), 福岡市保健環境研究所報, **30**, 167~169, (2005)

LC/MS/MS を用いた痩身及び強壯用医薬品の一斉分析法の検討

西川 徹・馬場 強三・村上 正文

Study of Simultaneous Analytical Method of Drugs Using for Slimming and Tonic by
Liquid Chromatography / Tandem Mass Spectrometry

Toru NISHIKAWA, Tsuyomi BABA, Masafumi MURAKAMI

A simple method using liquid chromatography/tandem mass spectrometry for simultaneous determination of 8 drugs using for slimming and tonic in health foods was studied. Mass spectral acquisition was done by applying multiple reaction monitoring (MRM).

The slimming and tonic drugs were extracted by acetonitrile-methanol (50:50, v/v) using ultrasound, and the extracts were clarified for centrifugation. The supernatant was analyzed by liquid chromatography tandem mass spectrometry. The slimming and tonic drugs were separated by reversed-phase LC using Super ODS column and determined by electrospray ionization tandem mass spectrometry.

The recoveries of 8 drugs spiked to commercially available health foods using for slimming and tonic were more than 90 %, and each coefficient of variation was less than 10 %, respectively.

We investigated commercially 10 health foods by this analytical method, no drugs was detected in any samples.

Key words: liquid chromatography / tandem mass spectrometry (LC/MS/MS), Simultaneous analytical method, Health food, Slimming drugs, Tonic drugs

キーワード: 高速液体クロマトグラフータンデム質量分析、一斉分析法、健康食品、痩身用医薬品、強壯用医薬品

はじめに

近年の健康ブーム・健康志向の高まりから、国民の健康に対する関心は高くなっている。なかでも健康食品は手軽に購入できることから、店頭販売だけでなく、新聞やインターネット、テレビ等を介した通信販売により広く流通している。

健康食品には国が安全性や有効性等を設定した規格基準を満たした食品である「保健機能食品」と、一般的に普通の食品よりも健康に良いと称されている「いわゆる健康食品」があるが、痩身及び強壯効果を標榜した「いわゆる健康食品」に医薬品成分が混入されているケースがしばしば報告され、その医薬品成分の副作用による重大な健康被害が問題となっている。特に中国製ダイエット用健康食品による健康被害事例では、死者が 4 人を含み約 800 名に健康被害が報告されている。また平成 17 年 5 月に発生した「天天素」という健康食品に医薬品(シブトラミン、マジンドール)が含まれており、「天天素」の服用により 33 都道府県で死亡 1 人を含み 100 人以上に健康被害が生じた例も報告されている。

また一方で、滋養強壯効果を目的とした健康食品に医薬品及び医薬品類似物質が混入されているパターンも最近増加しており、平成 17 年だけで 36 件の事例が報告されている。今のところ重大な健康被害は発生していないものの、今後も注意が必要である。

そこで、いわゆる健康食品に混入された医薬品等による健康被害に対応するために、代表的な痩身用医薬品 4 種及び強壯用医薬品 4 種について、LC/MS/MS を用いた簡易で高感度・高選択性のある分析法の検討を行なったので報告する。

調査方法

1 試料及び試薬

① 試料

長崎県内で流通している痩身用医薬品 5 検体及び、強壯用医薬品 5 検体を用いた。

② 標準品及び標準原液

痩身用医薬品はシブトラミン、マジンドール、フェンブ

ルラミン、N-ニトロソフェンフルラミンを、強壯用医薬品としてはシルデナフィル、ホンデナフィル、タダラフィル、バルデナフィルを検査対象物質とした。強壯用医薬品4種については国立医薬品食品衛生研究所より分与していただいた。これらの各標準品10mgをメタノールに溶解して20mlとし、標準原液とした。さらに各標準原液をアセトニトリル-水(10:90)で希釈して、混合標準溶液を調整した。

③ 試薬

蒸留水、メタノール、アセトニトリルは関東化学社(株)製の高速液体クロマトグラフ用を用いた。

2 分析装置及び条件

(1) 高速液体クロマトグラフ

高速液体クロマトグラフには島津製作所製LC-VPシステムを使用し、分析カラムは東ソー(株)社製 TSK-gel Super ODS(2.0mm i.d.×100mm、粒子径 2 μ m)を用いた。

カラム温度は室温とし、移動相はA液に 0.1%ギ酸溶液、B液にアセトニトリルのグラジエント分析を以下の条件で行った。また、流速は 0.2 ml/min、試料注入量は 5 μ l とした。

Time (min)	A 液(%)	B 液(%)
0	90	10
3	90	10
10	30	70
15	30	70
15.1	90	10
20	90	10

(2) 質量分析装置

Applide Biosystems 社製 API2000 を用いた。イオン化はエレクトロスプレー (ESI) によるポジティブイオン化法により行った。イオンスプレー電圧は 3.5kv、イオン源温度は 500°C に設定した。

各医薬品の条件については Table1 に示した。

3 分析方法

錠剤及び散剤については乳鉢で粉末にしたものを、カプセル剤についてはその中身を 200mg 採取し、これにアセトニトリル-メタノール(50:50)10mlを加え、超音波により10分間抽出した。これを 3000rpm、5分間遠心分離した後、上清をとりアセトニトリルで 20ml にメスアップし、0.2 μ m のフィルターでろ過して試験液とした。

また、回収試験は各医薬品 10 μ g をそれぞれの健康食品に添加し、溶媒を窒素パーージにより留去してから上記方法により行った。

定量は各医薬品 0.1、0.25、0.5、1.0 μ g/ml の濃度で検量線を作成し、絶対検量線法により行った。

結果と考察

1 分析条件の検討

① 液体クロマトグラフ条件の検討

カラムについては幅広い極性に対応できる ODS 系のカラムである東ソー(株)社製 TSK-gel Super ODS(2.0mm i.d.×100mm、粒子径 2 μ m)を用い、0.1%ギ酸-アセトニトリル系でグラジエント分析したところ、ピーク形状は良好であった。1回の分析時間は15分としたが、機器を安定させるため、5分間安定化した。

② 質量分析計の条件の検討

イオン化はESIによるポジティブイオン化によって行い、イオンスプレー電圧やイオン源温度等のイオンソースの

Table1. Retention time and compound-specific ESI-MS/MS parameters.

Compound	RT (min)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Declustering Potential(V)	Collision Energy(V)
vardeafil	8.4	489.3	72.4	66	63
hongdenafil	8.5	467.3	111.1	31	43
mazindol	8.6	285.1	242	11	29
fenfluramine	8.6	232.2	159	26	33
sildenafil	8.9	475.0	58.1	46	63
tadarafil	9.9	390.1	268.1	26	19
sibutramine	10.3	280.3	125.1	21	21
N-nitrosofenfluramine	11.7	261.2	159.0	21	27

パラメーターは、比較的感度の低いソバルデナフィルやホンデンナフィルの感度が最大になるようフローインジェクションアナリシス(FIA)により最適な条件を決定した。また化合物ごとの最適条件については、インフュージョンポンプを用いたMRM法により決定した。Table1に化合物ごとの条件を示す。

Fig1に本条件で得られた痩身用医薬品のマススペクトルを、Fig2に強壯用医薬品のマススペクトルを示す。

各医薬品 0.1、0.25、0.5、1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度で検量線を作成したところ、すべて相関係数 0.999 以上と良好な検量線を得た。

本条件による各医薬品の検出下限値(S/N=3)及び定量下限値(S/N=10)は Table2 のとおりであり、検出下限値は 2ppb 以下と高感度であった。

Table2 Detection limit and Quantitation limit of drugs.

Drugs	Detection Limit(ng/g)	Quantitation limit (ng/g)
vardeafil	1.5	5.0
hongdenafil	2.0	6.7
mazindol	0.2	0.7
fenfluramine	0.02	0.07
sildenafil	0.05	0.17
tadarafil	0.4	1.4
sibutramine	0.06	0.2
N-nitrosofenfluramine	0.15	0.50

2 前処理法の検討

痩身及び強壯用の各医薬品の分析において、通知法ではアセトニトリル-水(50:50)溶液による抽出、メタノール溶液による抽出、0.1%ギ酸-アセトニトリル(1:4)溶液による抽出、28%アンモニア水混和後の酢酸エチル抽出、他にも 0.1%リン酸-メタノール(50:50)溶液による抽出などが報告されているが¹⁴⁾、各医薬品によって抽出法が大きく異なっている。そこで、各医薬品を同時に抽出するために、水、メタノール、アセトニトリル溶液又はこれら 2 種類若しくは 3 種類の混合液での各医薬品の抽出状況を検討したところ、アセトニトリル-メタノール(50:50)により各医薬品とも良好な回収を得たので、抽出溶媒はアセトニトリル-メタノール(50:50)とした。

また、本法では精製を省略しているが、試料 200mg を 20ml にメスアップしているため、マトリクス成分のイオン化に及ぼす影響はほとんどみられなかった。よって絶対

検量線法により定量を行なった。

3 回収試験

各医薬品 10 μg をそれぞれの健康食品に添加し、回収試験を行なったところ、本法における各医薬品の回収率は 90~116%であり、変動係数も 10%未満と良好であった(Table3)。

Table3 The recoveries of 8 drugs from health foods.

Drugs	Recovery (%)	CV (%)
vardeafil	96.0	4.0
hongdenafil	99.9	9.4
mazindol	90.1	3.3
fenfluramine	108.0	2.7
sildenafil	96.6	2.6
tadarafil	115.9	2.4
sibutramine	102.4	2.8
N-nitrosofenfluramine	102.6	2.8

4 市販の健康食品調査

県内で流通している痩身用健康食品 5 検体及び強壯用健康食品 5 検体について、本法を用いて検査したところ、今回検討した医薬品は含まれていなかった。

また、妨害ピークもみられなかった。

まとめ

今回、LC/MS/MS を用いて、いわゆる健康食品に混入されるおそれのある痩身及び強壯用医薬品 8 種類の一斉分析法を検討した。

前処理法では、アセトニトリル-メタノールの(50:50)混合液により抽出し、遠心分離後上清を LC/MS/MS で測定した。測定条件は ESI ポジティブモードを採用し、移動相には 0.1%ギ酸-アセトニトリル系を用いてグラジエント分析により行なった。また、カラムは TSK-gel Super ODS を用いた。

本法による検出下限値(S/N=3)は 0.02~2 ng/g、定量下限値(S/N=10)は 0.07~6.7 ng/g と高感度であり、添加回収率も 90%~116%と良好であった。また、マトリクス成分のイオン化に及ぼす影響はほとんどみられなかった。

以上により、今回検討した分析法は簡易で高感度であり、健康食品中の痩身及び強壯用医薬品の分析法として有用であると考えられる。

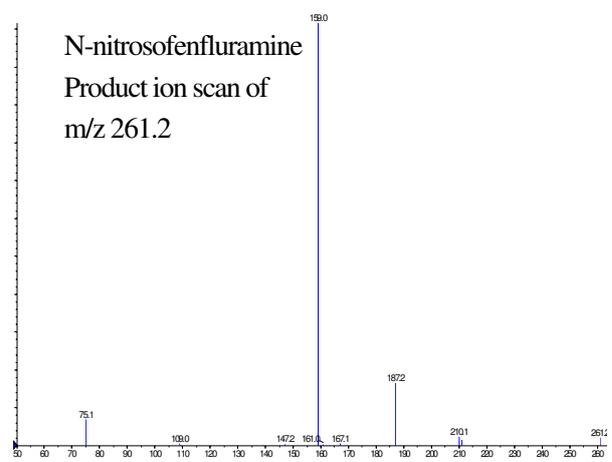
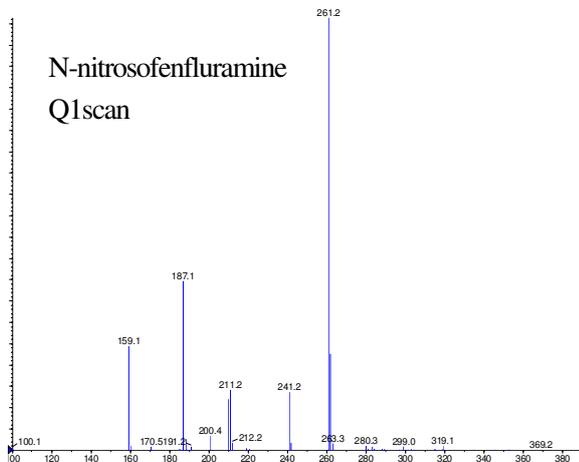
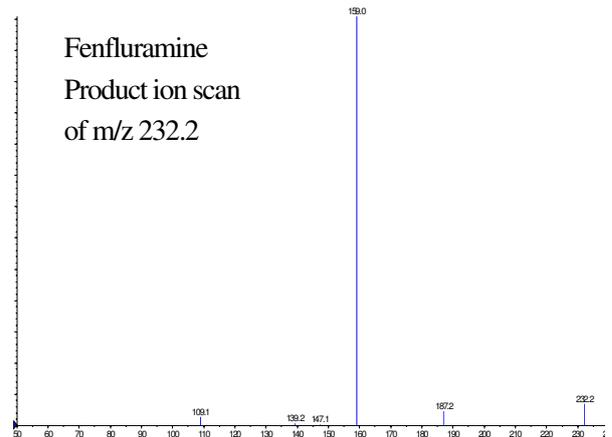
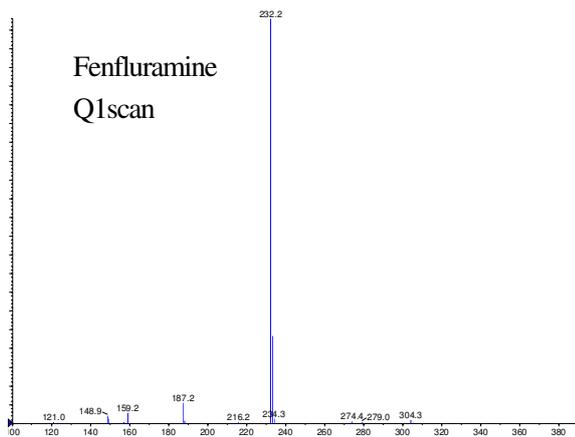
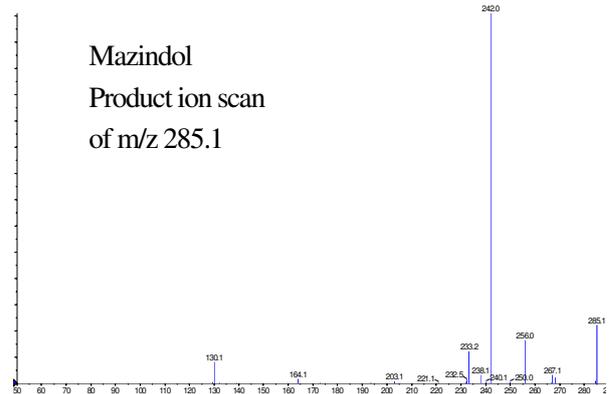
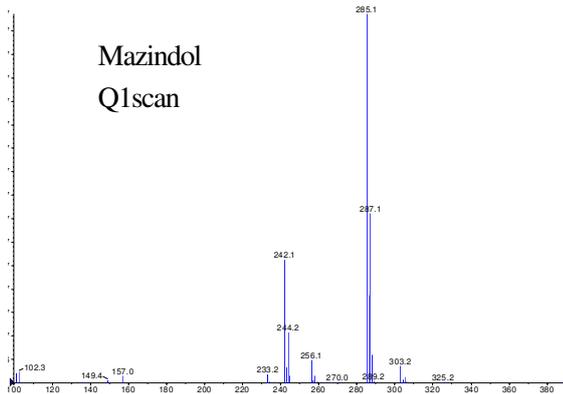
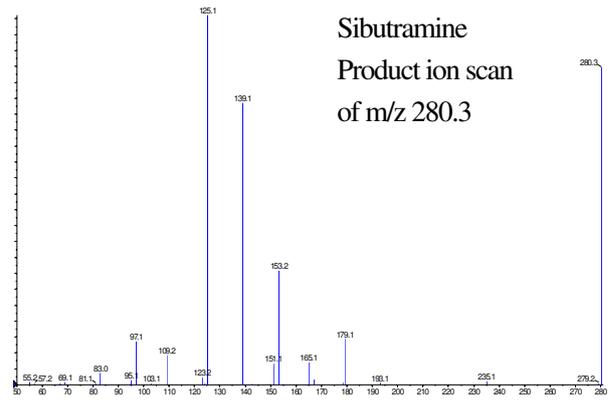
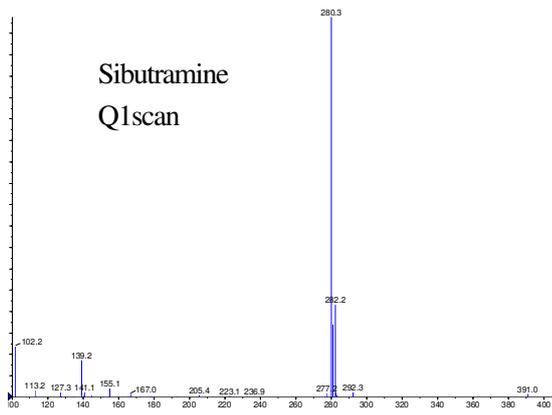


Fig1: Full scan mass spectra and product ion spectra of slimming drugs.

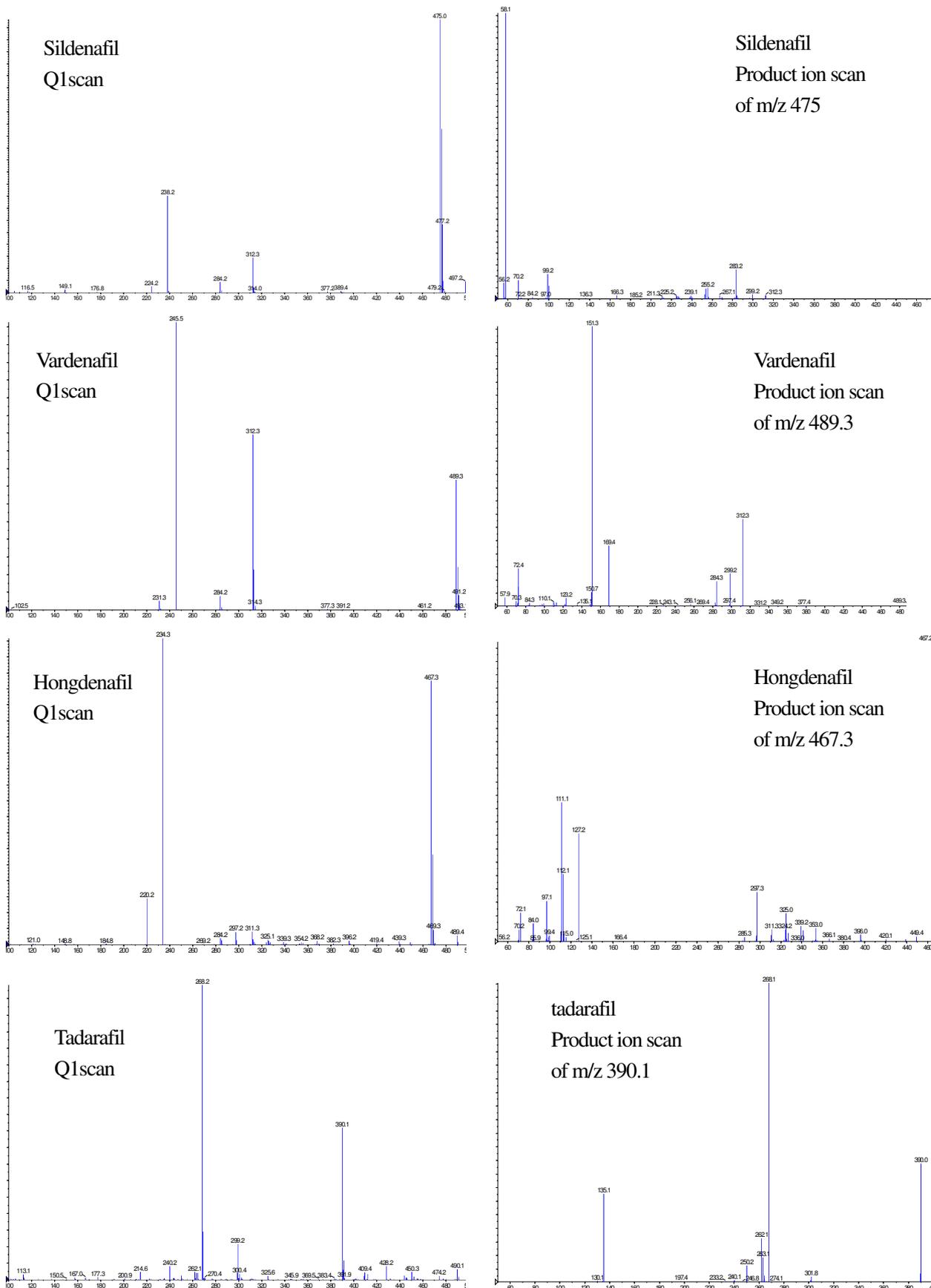


Fig2: Full scan mass spectra and product ion spectra of tonic drugs.

参 考 文 献

- 1) 厚生労働省医薬局監視指導・麻薬対策課長通知「いわゆる健康食品と称する無承認無許可医薬品の監視指導について」平成 14 年7月29日、医薬監麻発第0729009号
- 2) 厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長通知「シルデナフィル、バルデナフィル及びタダラフィルの迅速分析法について」平成 17年8月25日、薬食監麻発第0825002号
- 3) 岐阜県保健環境研究所報「健康食品中のフェンフルラミン等 12 物質の固相抽出法による分析について」第 12 号、25～33,(2004)
- 4) Liang Q, et al: Rapid and reliable determination of illegal adulterant in herbal medicines and dietary supplements by LC/MS/MS. J Pharm Biomed Anal, 40(2),305～311,(2006)

ATP 法を用いた循環式浴槽水の清浄度評価

田栗利紹・山崎省吾・原 健志・山口明雄^{*1}・田中暢子^{*1}・藤山恵津子^{*1}・入江賢治^{*1}
大串潤一郎^{*1}・寺崎敬太^{*1}・入江 太^{*1}・佐々野恵美^{*1}・益田宣弘・村上正文

Hygienic Inspection of the Whirlpool Baths by Using
ATP Bioluminescence Method

Toshitsugu TAGURI, Shogo YAMASAKI, Kenshi HARA, Akio YAMAGUCHI^{*1}
Nobuko TANAKA^{*1}, Etsuko FUJIYAMA^{*1}, Kenji IRIE^{*1}, Junichiro OGUSHI^{*1}
Keita TERASAKI^{*1}, Futoshi IRIE^{*1}, Emi SASANO^{*1}, Nobuhiro MASUDA
and Masafumi MURAKAMI

For the *Legionella* control, the ATP bioluminescence method used as a biological screening test of the whirlpool baths in Nagasaki prefecture was investigated. The provisional threshold value, which was fixed from mean+2SD of the ATP bioluminescence value = Relative Light Unit (RLU) among samples under the minimum RLU sample with bacterial contaminant, could clearly divide low-contaminant water into the high-risk baths, which was contaminated with *Legionella spp.* and/or naked amoeba, at 4.07 logRLU/ml ($P < 0.01$). This value was therefore showed to be the utility as the administrative standard of the whirlpool baths with simultaneously testing of free available chlorine concentration.

Key words : *Legionella spp.* (レジオネラ属菌) / whirlpool baths (循環浴槽水) / ATP bioluminescence method (ATP 生物発光法) / Relative Light Unit (相対発光量)

はじめに

レジオネラ症は、近年の集団感染事故^{1,2)}により世間の注目を浴びることとなったが、日本人が好む温泉の歴史、文化および観光といった背景と複雑に絡み合っ、社会に大きな影響を及ぼしている。浴用施設のレジオネラ汚染は、主に循環式浴槽において重要な意味を持つことが知られており^{3,4)}、大畑らは、実験用に設置した循環式浴槽モデルにおいて、健康人の入浴からレジオネラ属菌が自然発生することを実証した⁵⁾。このことは、おそらく入浴者などを經由して外部環境から持ち込まれたレジオネラ属菌が浴槽内で循環されるうちに増幅して汚染源となることを示唆しており、このような施設では適切な管理がなされない限り常時レジオネラ汚染の危険がつきまとうことを意味している。

公衆浴場施設の衛生管理については、保健所の

環境衛生監視員により法律や各自治体の条例に基づく指導が行われている。公衆浴場における衛生管理要領⁶⁾には、浴槽水の消毒基準として遊離塩素濃度が明記されており、その測定が日常的な衛生管理手段の一つとなっている。塩素系薬剤による消毒は強い殺菌作用の反面で、泉質、pHおよび入浴者数などの様々な阻害要因との関係から測定濃度が必ずしも効果と直結しないことも予想される。例えば、最も汎用される次亜塩素酸ナトリウムでは、泉質が持つ高いpHや多数の入浴者により溶出する有機物との反応により阻害され効果を維持できないことなども考えられる。

最近、ATP 生物発光法 (以下 ATP 法) の衛生管理に対する有用性が食品製造分野で多数報告され⁷⁻⁸⁾、我が国においても広く利用されている⁹⁻¹⁰⁾。この方法は、ルシフェリン-ルシフェラーゼ発光反応により食品残渣や細菌の持つ ATP を感知させ

で数値化し、施設や作業従事者に対する清浄度の指標として衛生管理に利用するというものである。本方法は上水試験法解説編にも培養によらない検出法の一つとして紹介されており¹¹⁾、水の衛生管理に対する応用例も報告されている¹²⁻¹³⁾。

ATP を微生物汚染の指標として考えるならば、この汚染防止に直接使用される遊離塩素との間に関連があるはずである。著者らは、浴槽水内の ATP 濃度と微生物汚染および遊離塩素濃度との関係が解明できれば、迅速・簡便に浴槽水の消毒効果を微生物学的に確認することができ塩素剤の適正使用につながると考えた。本研究の目的は、浴槽水に対する衛生管理手段としての ATP 法の有用性を証明することにある。

方 法

1. 泉質および検体数

長崎県内の公衆浴場および旅館の 38 施設から採取した 73 検体（非温泉水 39 検体、温泉水 34 検体）を試験に供した。温泉水の内訳は、単純温泉 8 検体、リチウム泉 2 検体、炭酸水素塩泉 8 検体、塩化物泉 13 検体および含鉄塩化物塩泉 3 検体である。

2. 理化学検査

採水時に、水温、pH およびジエチル-P-フェニレンジアミン (N, N-diethyl-P-phenylenediamine; DPD) を用いた比色法により遊離塩素濃度を測定した。

3. 微生物検査

(1) レジオネラ属菌検査

レジオネラ属菌数の測定方法は新版レジオネラ症防止指針¹⁴⁾に準拠した。即ち、検水 500ml を 25% チオ硫酸ナトリウム 1ml 入り滅菌ポリビン（アズワン）に採取し、冷蔵で運搬した。直径 47mm、孔径 0.45・ μ m のメンブランフィルター（ADVANTEC、A045H047A）で吸引ろ過した後、滅菌蒸留水 5ml に浮遊させてフィルターを粉碎し、50°C、20 分間加温した上清の 0.1ml を GVPC 培地（日本ビオメリュー）に接種した。35°C で数日間好気培養し、レジオネラ属菌を疑うコロニーが検出された場合は血清型別試験および PCR 試験を用いて同定した。最終的に 10 日間まで培養して発育しなかったものを検出限界以下と判定した。

(2) アメーバ検査

アメーバ検査は新版レジオネラ症防止指針¹⁵⁾

に準拠した。簡潔に記すと、供試大腸菌株は国立感染症研究所から分与された DH1 株を用い、保存培地（ドルセット卵培地、ニッスイ）から普通寒天培地に移植して 35°C、48 時間培養した。滅菌蒸留水を用いて O. D. =3.0~5.0 程度の濃厚懸濁液を調製し、60°C、1 時間加温処理後急冷した。本懸濁液の菌量は約 10⁹CFU/mL であり、滅菌蒸留水を用いて 10 倍希釈した再懸濁液の 0.5ml を 1.5% 寒天平板（Bacto-Agar, BBL）の表面に均一に塗布した後十分に乾燥させて大腸菌塗布寒天平板培地（以下アメーバ培地）とした。

検水は 50ml 滅菌遠心ポリビン（岩城硝子）に採取し、常温で研究所に搬送した。検水 1ml をアメーバ培地に均一に塗布すると共に、残りを 3000rpm、5 分間遠心濃縮した残渣を別のアメーバ培地に接種した。表面を乾燥させた後に、30°C の孵卵器に移して 2 週間アメーバ由来のプラークを観察した。観察は肉眼および倒立型顕微鏡により毎日実施し、プラークを確認したものは、光学顕微鏡にて形態学的に同定した。

(3) 一般生菌数の検査

上水試験法¹⁶⁾に準拠した。即ち、適切に希釈した検水 1ml を滅菌シャーレ（岩城硝子）に挿入し、予め 121°C、15 分間高温加熱滅菌後 50°C で保温した標準寒天培地（栄研化学）15ml を加えて十分に混釈した。静置固化後に同じ培地 5ml を重層して平板に固め、37°C、48 時間培養後に、計数対象集落が平板 1 枚あたり 30~300CFU (Colony Forming Unit) 形成された平板について計数した。

4. 相対発光量の測定

ATP 検出装置および自動分注器は、AF-100 および DF-10（東亜電波工業）を用い、測定方法は羽田¹⁷⁾の方法に準拠した。即ち、レジオネラ検査用に採取した浴槽水 0.1ml をよく攪拌した後、口径 13mm 測定容器（AF-2S1, 東亜電波工業）に接種して AF-100 にセットし、DF-10 により微生物抽出試薬 0.1ml（AF-2K1, 東亜電波工業）と発光試薬 0.1ml（AF-2L1, 東亜電波工業）を自動注入して得られた発光量を相対発光量 (Relative Light Unit; RLU) とした。得られた RLU は 1ml あたりの対数値 (logRLU/ml) で表記した。

5. データの解析

(1) ATP 濃度と微生物数の相関

ATP 濃度は大腸菌数などとの相関が知られており、微生物定量に適用できる可能性がある。ATP

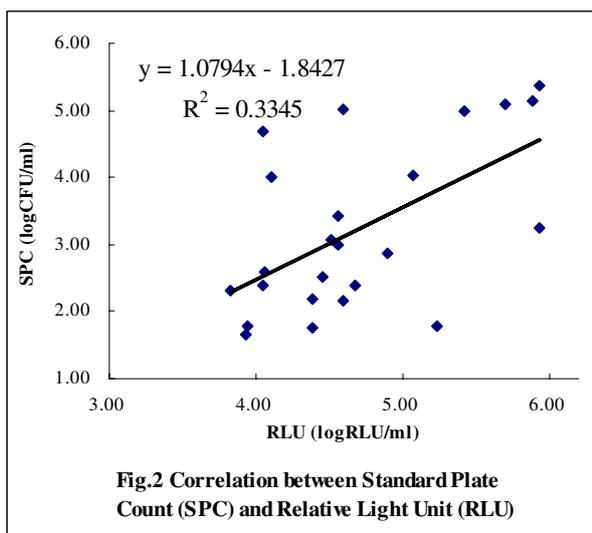
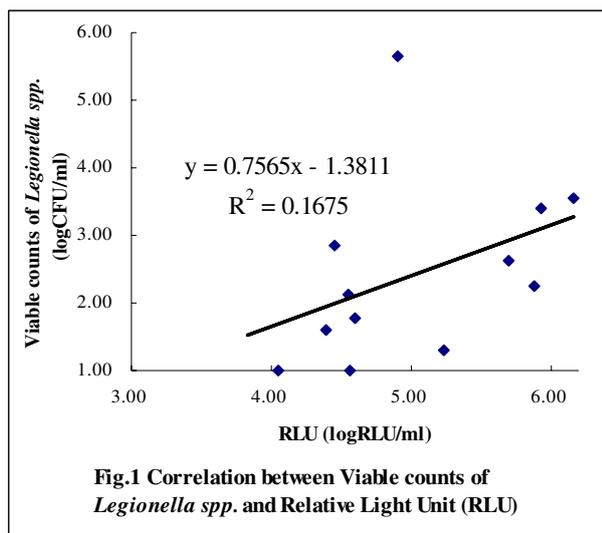
濃度と微生物数との関係の評価するために RLU と
レジオネラ属菌数および一般生菌数の相関をみた。
(2)遊離塩素濃度と ATP 濃度の相互関係に基づ

く微生物汚染の評価
遊離塩素濃度と ATP 濃度との相関図にレジオネ
ラ属菌数や一般生菌数データを追加して解析した。

Table 1. Result of Whirlpool baths tested.

Sample number	Water quality of spa	Temperature (°C)	pH	Free available chlorine concentration (mg/L)	Relative lights unit (logRLU/ml)	Standard plate counts (CFU/ml)	Viable counts of <i>Legionella</i> spp. (CFU/100ml)	Viable counts of naked amoeba (PFU/50ml)
1	Simple spa	42.5	8.4	1.0	3.12	30>		
2	Simple spa	41.2	8.4	1.0	3.85	30>		
3	Simple spa	41.0	8.7	1.4	4.08	30>		
4	Simple spa	41.5	8.6	0.3	4.39	5.80E+01		
5	Simple spa	42.0	8.4	0.6	4.07	30>		
6	Simple spa	42.5	9.0	1.6	3.39	30>		
7	Simple spa	43.5	8.5	2.0<	4.57	30>		
8	Simple spa	42.5	8.6	0.7	4.01	30>		
9	Lithium	40.0	8.2	0.4	4.57	30>		
10	Lithium	40.4	8.6	0.0	3.93	4.60E+01		
11	Iron(II)-Na/Mg/Ca-Chloride	39.5	6.6	0.0	4.59	1.02E+05	6.00E+01	1
12	Iron(II)-Na/Mg/Ca-Chloride	42.0	6.9	0.0	3.83	2.10E+02		
13	Iron(II)-Na/Mg/Ca-Chloride	39.0	6.9	0.0	4.05	2.40E+02	1.00E+01	
14	Na/Ca-Chloride	40.5	7.0	0.9	3.83	30>		
15	Na/Ca-Chloride	42.5	7.0	0.7	4.29	30>		
16	Na/Ca-Chloride	42.0	6.8	0.2	3.62	30>		
17	Na-Chloride	39.8	8.2	0.0	5.02	30>		
18	Na-Chloride	43.0	8.4	0.5	4.17	30>		
19	Na-Chloride	40.0	7.4	0.2	3.46	30>		
20	Na-Chloride	38.1	6.6	1.0	3.56	30>		
21	Na-Chloride	40.6	7.6	0.4	4.66	30>		
22	Na-Chloride	37.4	6.2	0.5	ND ^a	30>		
23	Na-Chloride	41.2	7.6	0.3	5.08	1.10E+04		
24	Na-Chloride	41.6	7.0	1.8	3.84	30>		
25	Na-Chloride	38.5	7.2	0.0	3.42	30>		
26	Na-Chloride	39.5	8.4	0.0	4.06	3.90E+02		
27	Na-Chloride/Hydrogencarbonate	43.3	8.4	0.6	6.17	30>	3.61E+03	
28	Na-Chloride/Hydrogencarbonate	41.7	8.6	0.1	4.90	7.50E+02	4.50E+05	2
29	Na/Mg-Hydrogencarbonate	44.1	7.0	1.0	3.66	30>		
30	Na/Mg-Hydrogencarbonate	41.7	7.2	0.0	4.39	1.50E+02	4.00E+01	
31	Na-Hydrogencarbonate	30.5	8.4	0.0	5.93	1.82E+03		
32	Na-Hydrogencarbonate	40.5	8.4	0.3	4.72	30>		
33	Na-Hydrogencarbonate	34.5	8.4	0.0	4.05	5.00E+04		
34	Na-Hydrogencarbonate	40.0	8.6	0.2	4.56	1.00E+03	1.00E+01	
35	Not spa baths	41.7	7.0	2.0<	5.17	30>		
36	Not spa baths	37.0	8.3	0.1	5.70	1.25E+05	4.20E+02	1
37	Not spa baths	40.0	8.4	0.1	5.88	1.36E+05	1.80E+02	4(NL ^b ,Pt ^c)
38	Not spa baths	23.0	8.2	2.0<	4.50	30>		
39	Not spa baths	35.0	8.5	0.1	5.93	2.35E+05	2.52E+03	5(NL)
40	Not spa baths	42.0	7.7	0.1	5.23	6.00E+01	2.00E+01	5(Ht ^d ,Pt)
41	Not spa baths	40.3	7.4	1.5	3.93	30>		
42	Not spa baths	39.6	7.0	0.1	4.83	30>		
43	Not spa baths	38.3	6.9	0.1	5.42	9.50E+04		1(NL)
44	Not spa baths	40.3	6.8	1.5	4.25	30>		
45	Not spa baths	41.0	7.6	1.1	3.98	30>		
46	Not spa baths	44.3	7.0	0.4	3.78	30>		
47	Not spa baths	39.5	6.8	0.8	3.93	30>		
48	Not spa baths	42.0	7.2	1.1	4.59	1.45E+02		
49	Not spa baths	41.5	8.8	2.0<	4.51	1.20E+03		
50	Not spa baths	43.0	7.8	0.0	4.45	3.20E+02	7.00E+02	
51	Not spa baths	41.4	7.2	0.3	3.51	30>		
52	Not spa baths	40.8	7.0	2.0<	4.51	30>		
53	Not spa baths	40.5	7.6	0.3	4.67	2.38E+02		
54	Not spa baths	42.3	7.8	0.3	ND ^a	30>		
55	Not spa baths	40.3	7.4	2.0<	4.77	30>		
56	Not spa baths	40.3	7.6	0.0	4.55	2.70E+03	1.30E+02	4
57	Not spa baths	40.4	7.0	2.0<	4.86	30>		
58	Not spa baths	39.0	7.0	0.8	4.89	30>		
59	Not spa baths	36.5	7.6	0.6	3.77	30>		
60	Not spa baths	41.5	7.2	2.0<	4.16	30>		
61	Not spa baths	41.0	7.2	1.3	4.68	30>		
62	Not spa baths	42.5	7.2	0.3	3.00	30>		
63	Not spa baths	43.0	7.2	1.8	2.68	30>		
64	Not spa baths	29.5	8.6	2.0<	4.72	30>		
65	Not spa baths	42.0	8.9	0.2	2.93	30>		
66	Not spa baths	16.5	8.4	2.0<	4.65	30>		
67	Not spa baths	25.5	8.7	2.0<	4.53	30>		
68	Not spa baths	42.0	8.9	0.6	3.95	6.00E+01		
69	Not spa baths	40.4	7.7	0.6	3.66	30>		
70	Not spa baths	41.5	6.8	0.4	4.11	1.00E+04		
71	Not spa baths	41.0	7.2	1.5	4.24	30>		
72	Not spa baths	41.0	7.6	2.0<	4.05	30>		
73	Not spa baths	43.0	7.8	0.5	2.89	30>		

^anot detectable. ^bGenus *Naegleria*. ^cGenus *Platyamoeba*. ^dGenus *Hartmannella*.



同じ手法で遊離塩素濃度と水温および pH との関係を評価した。

結 果

1. 理化学検査結果

水温および pH の範囲と平均±標準偏差は、それぞれ 16.5～44.3℃と 39.7±4.6℃および 6.2～9.0と 7.72±0.72 であった。測定した浴槽水の 43% は 0.2～1.0・g/ml の範囲に収まっていたが、30% は 1.0・g/ml を越え、26% は 0.2・g/ml を下回っていた (Table1)。含鉄塩化物泉の 3 検体は高濃度塩素を添加しているにも関わらず遊離塩素濃度が計測できなかった。

2. 微生物検査結果

Table1 に微生物検査の結果を示した。レジオネラ属菌は 10～4.50×10⁵ CFU/100ml の範囲で 16% の検体が陽性を示した。含鉄塩化物泉と塩化物・炭酸水素塩泉においてレジオネラ属菌の陽性率が高い傾向を認めた。裸アメーバは 1～5 PFU (Plaque Forming Unit) /50ml の範囲で 11% の検体が陽性を示した。レジオネラ属菌の宿主となると報告されている属で同定できたのはハルトマネラ属、ネグレリア属およびプラッティアメーバ属であった。一般生菌数は 23% の検体が 30 CFU/ml 以上を計測し、最大値は 2.35×10⁵ CFU/ml を示した。全般的に 0.2・g/ml を上回る塩素濃度を維持している施設では各種微生物は検出されない傾向にあった。

3. 相対発光量の測定

RLU 対数値は 2.08～6.17 の範囲で、平均±標準偏差 4.31±0.73 (logRLU/ml) を示した (Table1)。塩化物泉で 1 検体、非温泉水で 1 検体が検出され

なかった。

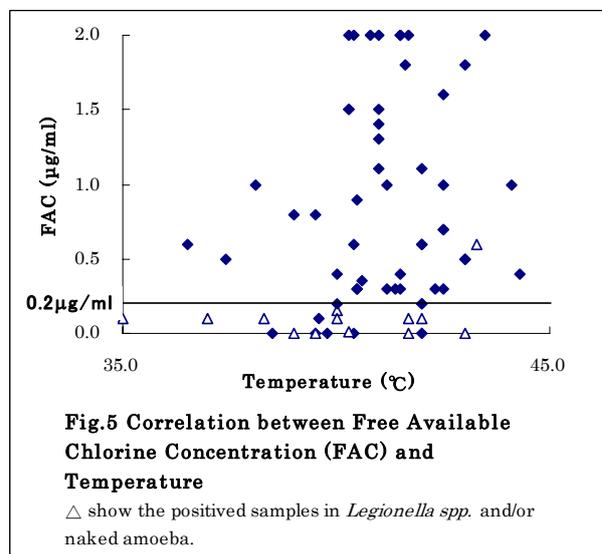
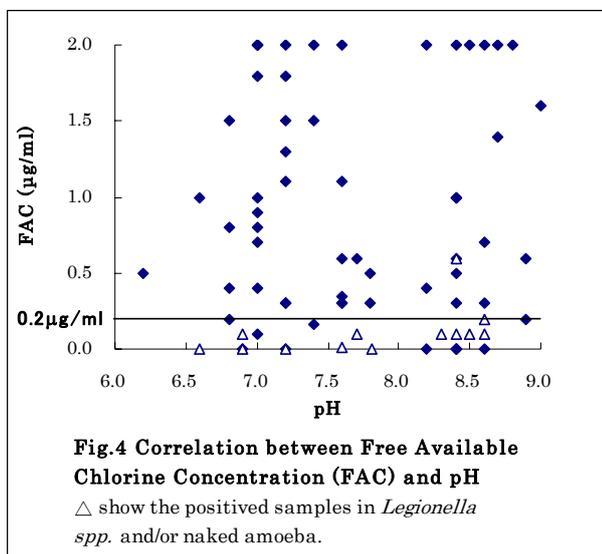
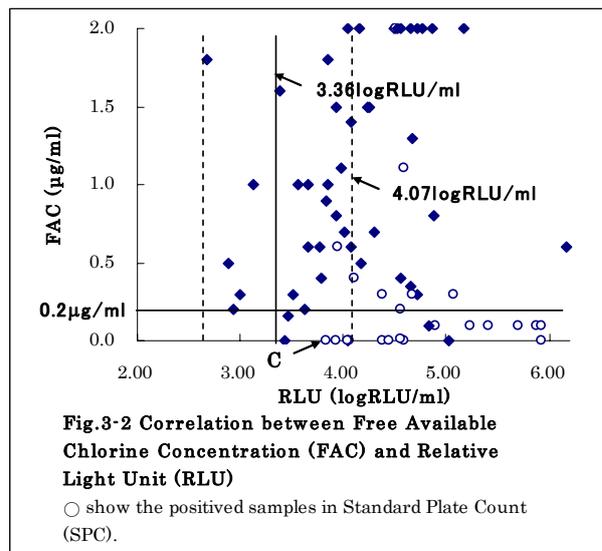
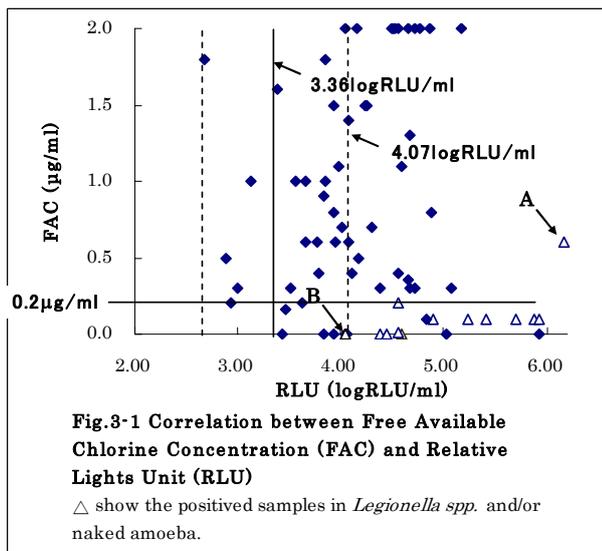
4. ATP 濃度と微生物量の相関

ATP 濃度とレジオネラ属菌数および一般生菌数との相関図をそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示した。各々の相関係数はそれぞれ R²=0.1675 および R²=0.3345 で両者ともに相関を認めなかった。

5. 遊離残留塩素濃度と ATP 濃度、水温および pH の相関に基づく微生物汚染の評価

Fig. 3-1 に、遊離塩素濃度と ATP 濃度との相関図を示した。本図はレジオネラ属菌か裸アメーバが検出された検体を区別したもので、陽性検体を△で示した。A は遊離塩素濃度が維持されているにも関わらずレジオネラ属菌が高濃度に検出された検体である。陽性検体は高濃度 RLU 側に偏在する傾向にあった。

Fig. 3-2 は Fig. 3-1 と同じく遊離塩素濃度と ATP 濃度との相関図であるが、一般細菌数が計測された検体 (○) を区別したものである。C はこれらの中での最小 RLU を示した検体であり、検体 (C) を下回る検体群を用いて平均と標準偏差 (mean±2SD (Standard Deviation)) を計算すると 3.36±0.7 logRLU/ml であり、上限値の 4.07 logRLU/ml を管理基準値として設定した。管理基準値はレジオネラ属菌が検出された検体の最低 RLU (4.06 logRLU/ml) とほぼ一致し、これを境界として値が高い検体群と低い検体群の RLU に対して student の t 検定を実施したところ両者の間に有意差を認めた (P<0.01)。Fig. 4 と Fig. 5 には、それぞれ遊離塩素濃度と pH および水温との相関図を示した。両者ともに Fig. 3-1, 2 のような汚染検体の偏在は認めなかった。



考 察

生物発光法は、生体の保持するATPにルシフェリン-ルシフェラーゼを反応させて発光量を測定することにより、試料中のATPを定量する方法である⁷⁻¹⁰⁾。検査時間が数分で携帯用の測定器も開発されていることから、食品工場などの衛生管理に応用されている。本来生物の持つATP量は生物種に固有のもので、コントロールした細菌に限って定量も可能であり様々な応用がなされてきたが^{12,17,18)}、環境に生息する微生物は多種多様である上に、VNC¹⁹⁾状態の微生物のことを考慮せねばならず、ATP濃度と微生物数の関係で検量線を引くのは非常に困難であるとされる^{10,12)}。

今回の試験において、ATP濃度とレジオネラ属菌数および一般生菌数との間には相関を認めな

った (Fig.1, Fig.2)。しかし、遊離塩素濃度とATP量との相関図に微生物数データを追加すると、レジオネラ属菌、裸アメーバおよび一般生菌数を検出した検体が局在することが明らかとなった (Fig. 3-1, 3-2)。図のとおり、遊離塩素濃度はほぼ0.2・g/mlで区分され、RLUは微生物汚染を認めない浴槽水の平均RLU+2SD (4.07 logRLU/ml)からなる境界線により区分された。後者においてATP法の大腸菌や黄色ブドウ球菌に対する検出下限はほぼ10³CFU/mlであることと^{17,18)}、今回の調査が保健所を介した事前通達後に実施したため予め清掃していた施設が多かったことから、この値は調査施設における最も清浄な浴槽水の上限を表すと考えられた。また、本基準値の高低に位置する検体群におけるt検定の結果によっても、清浄度の

境界線としての有効性が支持された。

Fig. 3-1 に示したように、条例等²⁰⁾で規定されている遊離塩素濃度基準値の有効性(0.2～1.0・g/ml)が確認されたが、検体 A のように0.6・g/ml であるにもかかわらずレジオネラ属菌が高濃度に検出された例も認められた。本浴槽水のRLUは6.17 logRLU/ml と非常に高い値を示しており、ATP 濃度を測定にしていれば改善措置などの対応が可能であったと考えられた。この原因として浴槽水を取り巻く施設環境汚染との関係が疑われるが、詳細は不明である。一方で、検体 B のようにATP 濃度が4.05 logRLU/ml と比較的低い値であるにもかかわらず、一般生菌数およびレジオネラ属菌を検出した例があった。当該浴槽水の泉質は含鉄(Ⅱ価)塩化物塩泉で還元による阻害などが原因と考えられるが、これも詳細不明で今後の説明が待たれる。

遊離塩素濃度と pH および水温との相関図(Fig. 4, 5)において、レジオネラ属菌は各々の検出範囲全般にわたって検出され、衛生管理の指標としては適切でないと考えられた。

これらのことから、ATP 濃度は、遊離塩素濃度と共に浴槽水清浄度の管理指標として有効であることが示唆された。

遊離塩素濃度と ATP 量との相関図(Fig. 3-1, 3-2)において、レジオネラ属菌よりも一般生菌数の方が比較的低濃度で検出されたことから清浄度の基準という点に関しては前者よりも後者で求めた数値の方が適切であると考えられ、実施数を増やすことによりさらに的確な数値が設定できると予想される。これらの一方で、ATP 濃度と微生物数との相関が認められなかったことから、汚染度という観点から見ると ATP 法だけで浴槽水の評価することに問題が残っており、定量性を向上させるさらなる検討が期待される。

現在、公衆浴場等において浴槽水の清浄度を測る有効な指標は遊離塩素濃度測定以外になく、生物学的に評価するためには検査機関で試験するほかない。近年のレジオネラ症事件発生を契機として^{1,2)}、条例に基づく公衆浴場等への管理指導も厳しくなり衛生管理が徹底されたが^{6,20)}、レジオネラの自然発生メカニズムを考慮すると当該施設のレジオネラリスクが完全に払拭されたとは言えない。実際に本研究の中で実施したアンケート(データ未掲載)では、ほぼ 100%の施設が塩素剤を

利用し条例を遵守していたにも関わらず、26%の検体がレジオネラ属菌陽性を示した。このような矛盾点を考えると、日常的に実施できる塩素効力確認の手段あるいは生物学的汚染評価の手段がないことが浴槽水管理において大きな悪影響をおよぼしているように思えてならない。

ATP 法を利用した清浄度という指標が食品衛生分野で盛んに利用されている^{9,10)}。手指や器具などの衛生に関与する様々なサンプルに対して予め清浄時 RLU を測定しておき、これらを基にして管理基準値を設定する。作業工程の中で頻りに RLU を測定し、基準値を逸脱した場合は汚染とみなして手洗いや消毒を励行することで事故発生を未然に防止する。これまでに様々な実用例が報告され、今や清浄度検査法は HACCP(Hazard Analysis and Critical Control Point)実践のための必需品として高い認知を得ている¹⁰⁾。レジオネラ問題においても一定の基準値あるいは基準目標値を設定して管理に反映させる HACCP 方式が有効であることは明白であり、ATP 法はこの方式導入の一手段になりうると考えられる。

文 献

- 1) 国立感染症研究所(2003)レジオネラ症, 病原微生物検出情報, 24, 29-32.
- 2) 藪内英子, 縣 邦雄(2005)日向市の新設温泉施設を感染源とするレジオネラ症集団発生, 感染症誌, 78, 90-98.
- 3) 黒木俊郎, 佐多 辰, 山井志朗, 八木田健司, 勝部泰次, 遠藤卓郎(1998)循環式浴槽のアメーバと Legionella 属菌の生息状況, 感染症誌, 72, 1056-1063.
- 4) 野知啓子, 川本克也, 川村達雄, 稲葉克哉(1998)24 時間循環式浴槽システムにおけるレジオネラ属菌の挙動とその対策, 用水と廃水, 40, 967-973.
- 5) 大畑克彦, 鈴木光彰, 江塚安伸, 曾布川尚民, 杉山寛治(2004)実験用循環式浴槽水浄化装置を用いた自然汚染, 無殺菌条件下におけるレジオネラ属菌の消長, 防菌防黴, 32, 593-600.
- 6) 厚生労働省健康局長通知(2003)公衆浴場における衛生等管理要領等の改正について, 健発第 0214004 号
- 7) Poullis J. A., Pijper M., Mossel D. A. A., Dekkers P. Ph. A.(1993) Assessment of cleaning and disinfection in the food industry with the

rapid ATP-bioluminescence technique combined with the tissue fluid contamination test and a conventional microbiological method, International Journal of Food Microbiology, 20, 109-116.

8) Gracias K. S., McKillip J. L. (2004) A review of conventional detection and enumeration methods for pathogenic bacteria in food, Canadian Journal of Microbiology, 50, 883-890.

9) 本間茂 (1996) 清浄度管理指標としての ATP の利用, 食品と開発, 31, 22-25.

10) 本間茂 (2002) ATP 法による清浄度の迅速検査技術-認知から活用段階に入った ATP ふき取り検査-, 食品と開発, 37, 16-18.

11) (社) 日本水道協会 (2001) 微生物試験共通事項, 上水試験方法解説編, 821-822.

12) Lee J., Deininger R. A., Fleece R. M. (2001) Rapid determination of bacteria in pools, J Environ Health., 64, 9-14.

13) Parker A., Wilfred A., Hidel B. (2003) Environmental Monitoring: The Key to Effective Sanitation, Lab Animal 32(5), 26-29.

14) (財) ビル管理教育センター, 厚生省生活衛生局企画課監修(1999) 新版レジオネラ症防止指針, 環境水のレジオネラ属菌検査方法, 85-94.

15) (財) ビル管理教育センター, 厚生省生活衛生局企画課監修(1999) 新版レジオネラ症防止指針, レジオネラ属菌宿主アメーバの検出方法, 95-98.

16) (社) 日本水道協会 (2001) 微生物試験 (現存量指標, 一般細菌), 上水試験方法, 605-606.

17) 羽毛田靖 (1997) ATP 法による細菌数測定装置の基礎と応用, 防菌防黴誌, 25, No. 8, 457-466.

18) 田栗利紹, 阿部久雄, 右田雄二, 上田成一 (2001) 銀系抗菌加工陶磁器製品の ATP 法による迅速抗菌力試験, 防菌防黴誌, 29, No. 8, 489-495.

19) 山本啓之, 木暮一啓 (1999) Viable but Non-Culturable (VNC) の概念による細菌感染症へのアプローチ, 日本細菌学雑誌, 54, 631-638.

20) 長崎県 (2003) 公衆浴場法施行条例, 平成 15 年条例第 18 条追加分

II 資料

長崎県における大気汚染常時測定局の測定結果 (2005年度)

森 淳子 横瀬 健 八並 誠

Measurement of Air Pollution by Monitoring Stations in 2005

Atsuko MORI, Takeshi YOKOSE, Makoto YATSUNAMI

Key words: Air pollution, Monitoring station

はじめに

本県では、大気汚染防止法に基づき1970年度から自動測定機による大気汚染の常時観測を開始している。その後、大型火力発電所の立地等に伴い、順次観測体制を充実し今日に至っている。表 1に主な経緯を示した。

2005年度の大気汚染常時監視測定局は、一般環境大気測定局 (以下：一般環境局) 45局、自

動車排出ガス測定局 (以下：自排局) 5局、煙源観測局 7局、気象局 1局、計58局である。このうち県が管理する測定局は14局、長崎市7局 (内自排局3局)、佐世保市7局 (内自排局2局)、九州電力、電源開発が管理する局は合計23局である。本報では、2005年度の測定結果について報告する。

表 1 長崎県大気汚染テレメータシステムにかかる主な経緯

西暦年度	内容
1970	自動測定機による大気汚染の常時観測を開始
1973	九州電力相浦発電所 1号機発電開始 (37.5万KW)
1976	九州電力相浦発電所 2号機発電開始 (50万KW)
	佐世保市大気汚染監視網がテレメータ化される
1979	長崎県、長崎市大気汚染監視網がテレメータ化される
	九州電力相浦発電所、佐世保市「俵ヶ浦」局他 5局で大気常時監視開始
	電源開発松島火力発電所周辺局11局で大気常時監視開始 (県局 4、企業局 7)
1981	電源開発松島火力発電所 1号機発電開始 (50万KW)
	電源開発松島火力発電所 2号機発電開始 (50万KW)
1987	中央監視センター設置機器等の全面的な更新 (汎用機)
	松浦火力発電所周辺局として、10局が新設され測定開始 (県局 2、企業局 8)
1989	九州電力松浦発電所 1号機発電開始 (70万KW)
1990	電源開発松浦火力発電所 1号機発電開始 (100万KW)
1991	雲仙普賢岳災害 移動測定車による測定、国設「雲仙北」、「雲仙南」局設置
1993	環境基本法 (平成 5年11月19日法律第91号)
	九州電力苓北発電所設置に伴い、九州電力「口之津」局新設
	国設「雲仙北」、「雲仙南」局廃止
1996	長崎県、長崎市大気汚染常時監視テレメータシステム更新
～1997	汎用機からワークステーションへ、無線通信からISDN回線使用へ
1997	電源開発松浦火力発電所 2号機発電開始 (100万KW)
1998	県管理局へ乾式測定装置導入
2003	佐世保市大気汚染常時監視テレメータシステム更新
2004	市町村合併により吉井局が県から佐世保市管理局となる

測定結果

項目別の有効測定局及び環境基準の長期的評価を表2に、大気汚染に係る環境基準を表3、非メタン炭化水素に係る濃度指針を表4に示した。年間の測定結果は、大気環境測定局を表5-1、一般環境局(非メタン炭化水素)を表5-2に、自動車排出ガス測定局を表6-1、表6-2に、経年変化の状況は、大気環境測定局を表7-1、表7-2に、自動車排出ガス測定局を表8-1、表8-2に示した。測定結果の状況は、以下のとおりである。

1 二酸化硫黄(SO₂)

すべての局で短期的評価、長期的評価ともに環境基準を達成した。各測定局の年平均値は0.001~0.008ppmの範囲にあった(表5-1)。

2 二酸化窒素(NO₂)

一般環境局ではすべての局で環境基準を達成した。年平均値は、0.002~0.017ppmの範囲にあり、1時間値の最高値は0.014~0.077ppmの範囲であった。環境基準の長期的評価における年間の日平均値の98%値は、0.004~0.032ppmの範囲であった(表5-1)。

自動車排出ガス測定局5局では、年平均値は0.020~0.038ppmの範囲にあり、1時間値の最高値は0.011~0.108ppmの範囲であった。年間の日平均値の98%値では、環境基準の0.04~0.06ppmの範囲を全ての局で達成した。(表6-1)。

3 浮遊粒子状物質(SPM)

一般環境局の年平均値は、0.022~0.039mg/m³の範囲にあり、1時間値の最高値は、0.132~0.296mg/m³の範囲にあった。環境基準の長期的評価において、日平均値が0.10mg/m³を超え、かつ2日以上連続した局が2局あった(相浦、口之津)。短期的評価では33局で1時間値の最高値が0.20mg/m³を超えた(表5-1)。このうち26局は3月28日に黄砂が観測された際の値であった。

自動車排出ガスでは、2局(長崎市役所、福石)で長期的評価及び短期的評価双方で基準を満足しなかった。また残り2局も短期的評価において環境基準を満足しなかった(表6-2)。

4 光化学オキシダント(O_x)

各測定局の1時間値の最高値は、0.070~0.114ppmの範囲にあり、全ての局において環境基準0.06ppmを超過したが、注意報発令基準値(1時間値0.120ppm)を超えることはなかった。

1時間値の最高値が0.10ppm以上になった局が11局、0.08ppm以上0.10ppm未満の局が13局、0.0

6ppm以上0.08ppm未満の局が6局あり、環境基準を超過した日数が100日以上になった局が9局、50日以上100日未満の局が13局、50日未満の局が8局あった(表5-1)。

5 一酸化炭素(CO)

自動車排出ガス測定局で測定している一酸化炭素の年平均値は0.7~0.9ppmの範囲にあった。1時間値の最高値は、2.8~6.0ppmの範囲にあったが、環境基準を超過することはなかった(表6-1)。

6 非メタン炭化水素(NMHC)

一般環境局(2局)の年平均値は0.10、0.12ppmC、自動車排出ガス測定局(4局)の年平均値は0.28~0.31ppmCの範囲にあった(表5-2、6-1)。6~9時における年平均値は一般環境大気測定局0.14ppmC、自動車排出ガス測定局0.36~0.42ppmCであった。すべての局で6~9時の3時間平均値が指針値の上限を超えたが、超過日数は一般環境局では1日(松浦志佐)9日(村松)であったのに対し、自動車排出ガス測定局では177(福石)~204(長崎駅前)日であった。

7 煙源観測局の測定結果(表9)

(1) 九州電力松浦発電所(1号機)

硫酸化物排出量及び濃度、窒素酸化物排出量及び濃度におけるすべての環境保全協定値を超過することはなかった。

(2) 電源開発松浦火力発電所(1、2号機)

硫酸化物排出量及び濃度、窒素酸化物排出量及び濃度におけるすべての環境保全協定値を超過することはなかった。

(3) 電源開発松島火力発電所(1、2号機)

1号、2号機合計の硫酸化物排出量は1時間値の最高値が496Nm³/h、1号、2号機の窒素酸化物濃度(換算値)は日平均値の最高値が255ppm、254ppmであり、それぞれ環境保全協定値の804Nm³/h、300ppmを超えることはなかった。

(4) 九州電力相浦発電所(1、2号機)

1号、2号機の合計の硫酸化物排出量は1時間値の最高値が219Nm³/h、窒素酸化物濃度(換算値)については1時間値の最高値がそれぞれ、152ppm、108ppmであり、環境保全協定値の828Nm³/h、170ppm、150ppmを超えることはなかった。

(表中の市町村区分は平成17年4月現在)

表2 有効測定局及び環境基準の達成状況 (2005年度)

測定項目	測定局数	有効局数 ¹	環境基準の達成状況			
			達成局数		非達成局数	
			長期的評価	短期的評価	長期的評価	短期的評価
二酸化硫黄	46	46	46	46	0	0
浮遊粒子状物質	49	49	45	9	4	40
一酸化炭素	5	5	5	5	0	0
二酸化窒素	48	48	48		0	
オキシダント	30	30	0		30	
炭化水素	6	6	—		—	

表3 大気汚染に係る環境基準

物質	環境基準	環境基準による評価方法	
		短期的評価	長期的評価
二酸化硫黄	1時間値の1日平均値が0.04ppm以下であり、かつ1時間値が0.1ppmであること	短期的評価	1時間値、日平均値のどちらか一方が基準を超えれば環境基準非達成
		長期的評価	年間の日平均値の2%除外値 ² が0.04ppm以下 年間の日平均値が0.04ppmを超える日が2日以上連続したときは上記に関係なく環境基準非達成
浮遊粒子状物質	1時間値の1日平均値が0.10mg/m ³ 以下であり、かつ1時間値が0.20mg/m ³ 以下であること	短期的評価	1時間値、日平均値のどちらか一方が基準を超えれば環境基準非達成
		長期的評価	年間の日平均値の2%除外値 ² が0.10mg/m ³ 以下 年間の日平均値が0.10mg/m ³ を超える日が2日以上連続したときは上記に関係なく環境基準非達成
一酸化炭素	1時間値の1日平均値が10ppm以下であり、かつ1時間値の8時間平均値が20ppm以下であること	短期的評価	平均値、8時間のどちらか一方が基準を超えれば環境基準超過
		長期的評価	年間の日平均値の2%除外値 ² が10ppm以下であれば環境基準達成 年間の日平均値の2%除外値 ² が10ppmを超える日が2日以上連続したときは上記に関係なく環境基準非達成
二酸化窒素	1時間値の1日平均値が0.04ppmから0.06ppmまでのゾーン内又はそれ以下であること	日平均値の年間98%値 ³ が0.06ppmを超えれば環境基準非達成	
光化学オキシダント	1時間値が0.06ppm以下であること	昼間(5時~20時)の時間帯において、1時間値が0.06ppm以下であれば環境基準達成	

表4 大気汚染物質に係る濃度指針⁴

物質	濃度指針
非メタン炭化水素	午前6時から9時までの非メタン炭化水素の3時間平均値は0.20ppmCから0.31ppmCの範囲にあること

¹ 有効測定局数：年間測定時間が6,000時間以上に達した局

² 2%除外値：1年間に得られた日平均値を整理し、数値の高い方から2%の範囲にあるもの(365日分の日平均値が得られた場合は365×0.02≒7日分)を除外した残りの日平均値の最高値をいう。

³ 98%値：1年間の日平均値を数値の低い方から並べて98%に相当するものをいう。(365日分の日平均値が得られた場合は、365×0.98≒358番目の値)

⁴ 非メタン炭化水素の濃度指針：非メタン炭化水素は光化学オキシダントの生成に関与している。環境省は光化学オキシダント濃度を環境基準である日最高1時間値0.06ppmにするための非メタン炭化水素の指針値を定めている。

表5-1 大気環境測定局測定結果(年間値)

市町村	測定局	用途地域	二酸化硫黄 (SO ₂)			一酸化窒素 (NO)			二酸化窒素 (NO ₂)		
			年	1時間	日平均	年	1時間	日平均	年	1時間	日平均
			平均値	値の 最高値	値の2% 除外値	平均値	値の 最高値	の年間 98%値	平均値	値の 最高値	の年間 98%値
			ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
長崎市	小ヶ倉支所	工	0.002	0.023	0.006	0.005	0.090	0.013	0.008	0.054	0.017
	稲佐小学校	住	0.003	0.030	0.008	0.002	0.067	0.006	0.010	0.056	0.022
	北消防署	商	0.002	0.019	0.004	0.005	0.172	0.020	0.017	0.070	0.032
	東長崎支所	商	0.004	0.020	0.007	0.004	0.102	0.011	0.009	0.052	0.017
	三重檜山	未	0.001	0.033	0.004	0.001	0.018	0.001	0.002	0.014	0.005
	黒崎中学校	未	0.001	0.024	0.005	0.001	0.019	0.001	0.003	0.044	0.006
佐世保市	神浦	未	0.003	0.018	0.007	0.001	0.008	0.001	0.002	0.026	0.005
	相浦	商	0.006	0.024	0.010	0.007	0.341	0.020	0.008	0.077	0.018
	大野	商	0.008	0.028	0.012	0.007	0.114	0.018	0.010	0.048	0.020
	早岐	商	0.008	0.028	0.012	0.006	0.108	0.020	0.010	0.043	0.021
	大塔	準	0.005	0.031	0.010	0.007	0.134	0.025	0.014	0.053	0.027
	吉井	未	0.003	0.015	0.005	0.002	0.221	0.006	0.005	0.048	0.011
	俵ヶ浦	未	0.002	0.029	0.007	0.000	0.021	0.001	0.005	0.054	0.011
	石岳	未	0.002	0.027	0.006	-	-	-	-	-	-
	柚木	未	0.001	0.018	0.004	0.001	0.029	0.003	0.003	0.035	0.007
	世知原	未	0.001	0.020	0.005	0.001	0.017	0.002	0.003	0.022	0.006
諫早市	諫早市役所	商	0.004	0.057	0.008	0.003	0.096	0.015	0.011	0.046	0.022
	多良見町役場	準	0.002	0.029	0.005	0.004	0.183	0.021	0.012	0.061	0.026
島原市	島原市役所	商	0.005	0.051	0.010	0.003	0.106	0.009	0.011	0.059	0.021
	平戸	未	0.002	0.022	0.006	0.002	0.016	0.003	0.003	0.035	0.010
松浦市	紐差	未	0.001	0.024	0.005	0.001	0.045	0.002	0.002	0.025	0.007
	松浦志佐	住	0.003	0.017	0.006	0.001	0.021	0.003	0.005	0.038	0.011
	御厨	未	0.001	0.017	0.004	0.000	0.009	0.001	0.003	0.024	0.007
	上志佐	未	0.001	0.020	0.004	0.001	0.013	0.003	0.002	0.022	0.006
川棚町	今福	住	0.001	0.019	0.005	0.001	0.011	0.002	0.004	0.027	0.009
	川棚	住	0.002	0.013	0.004	0.002	0.045	0.005	0.007	0.033	0.014
	時津小学校	住	0.003	0.019	0.007	0.003	0.129	0.013	0.009	0.071	0.025
	琴海村	未	0.002	0.016	0.004	0.003	0.129	0.015	0.006	0.063	0.014
	西海	未	0.001	0.015	0.003	0.001	0.057	0.005	0.005	0.031	0.013
	伊佐浦	未	0.001	0.017	0.004	0.000	0.021	0.001	0.003	0.024	0.006
	面高	未	0.001	0.011	0.003	0.001	0.026	0.002	0.003	0.037	0.008
	大島	未	0.001	0.016	0.004	0.001	0.016	0.001	0.003	0.032	0.008
	雪浦	未	0.001	0.018	0.004	0.000	0.092	0.001	0.002	0.029	0.004
	多良見	未	0.001	0.017	0.005	0.000	0.053	0.001	0.003	0.036	0.007
大村市	遠見岳	未	0.001	0.016	0.005	0.000	0.013	0.002	0.002	0.020	0.006
	大村	商	0.001	0.026	0.003	0.003	0.127	0.012	0.008	0.045	0.020
	口之津	未	0.005	0.020	0.009	0.001	0.014	0.002	0.003	0.025	0.006
	田平	未	0.002	0.019	0.006	0.001	0.018	0.002	0.004	0.035	0.010
	福島	未	0.003	0.020	0.006	0.001	0.017	0.002	0.003	0.029	0.008
	鷹島	未	0.001	0.019	0.006	0.001	0.009	0.002	0.004	0.031	0.010
	江迎	未	0.001	0.019	0.003	0.001	0.012	0.002	0.003	0.023	0.007
	鹿町	未	0.002	0.026	0.006	0.001	0.019	0.002	0.003	0.024	0.007
	小佐々	未	0.001	0.018	0.004	0.001	0.040	0.005	0.004	0.025	0.010
	佐々	未	0.003	0.018	0.006	0.002	0.113	0.006	0.008	0.053	0.016
環境基準値			-	0.10	0.04	-	-	-	-	-	0.06

窒素酸化物(NO _x)				浮遊粒子状物質 (S P M)			オキシダント(O _x)			設置主体
年 平均値	1時間 値の 最高値	日平均値 の年間 98%値	NO ₂ / NO+NO ₂ 年平均値	年 平均値	1時間 値の 最高値	日平均 値の2% 除外値	昼間の1時間値			
							基準超 過日数	最高値	最高値 年平均	
							日	ppm	ppm	
ppm	ppm	ppm	%	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	日	ppm	ppm	
0.013	0.099	0.023	59.9	0.027	0.213	0.065	17	0.074	0.029	長崎市
0.012	0.108	0.028	84.7	0.026	0.167	0.065	47	0.080	0.040	"
0.023	0.224	0.051	76.1	0.028	0.132	0.067	15	0.077	0.034	"
0.013	0.135	0.028	70.4	0.026	0.240	0.063	110	0.103	0.052	"
0.003	0.030	0.006	79.2	0.030	0.260	0.066	-	-	-	電源開発松島
0.004	0.063	0.007	73.1	0.029	0.248	0.065	78	0.106	0.049	"
0.003	0.029	0.006	81.5	0.027	0.220	0.061	-	-	-	"
0.015	0.406	0.036	53.3	0.036	0.296	0.079	55	0.085	0.045	佐世保市
0.017	0.142	0.039	57.1	0.033	0.247	0.066	12	0.078	0.034	"
0.016	0.148	0.039	64.4	0.032	0.214	0.070	71	0.088	0.046	"
0.021	0.164	0.052	68.0	0.030	0.220	0.068	1	0.071	0.032	"
0.007	0.265	0.017	75.9	0.022	0.158	0.055	54	0.082	0.044	九州電力松浦
0.005	0.075	0.012	94.8	0.029	0.252	0.067	149	0.111	0.058	"
-	-	-	-	0.029	0.290	0.073	139	0.110	0.057	"
0.004	0.056	0.008	83.0	0.027	0.275	0.067	140	0.114	0.057	"
0.004	0.038	0.008	71.2	0.028	0.229	0.056	-	-	-	九州電力相浦
0.014	0.123	0.039	76.8	0.033	0.231	0.072	94	0.099	0.049	県
0.016	0.244	0.044	72.7	0.030	0.181	0.073	-	-	-	"
0.013	0.141	0.028	79.9	0.033	0.183	0.078	-	-	-	"
0.005	0.041	0.013	66.5	0.039	0.255	0.073	-	-	-	九州電力松浦
0.003	0.058	0.009	76.5	0.036	0.200	0.071	86	0.087	0.050	"
0.007	0.051	0.013	83.1	0.025	0.221	0.057	54	0.081	0.046	県
0.003	0.028	0.008	90.7	0.027	0.254	0.058	-	-	-	九州電力松浦
0.004	0.029	0.008	62.9	0.032	0.256	0.063	91	0.090	0.050	"
0.005	0.035	0.011	78.0	0.031	0.221	0.062	-	-	-	"
0.009	0.072	0.019	82.3	0.032	0.248	0.069	83	0.096	0.048	県
0.012	0.178	0.038	76.7	0.023	0.196	0.062	-	-	-	"
0.009	0.190	0.029	64.8	0.030	0.168	0.064	92	0.108	0.049	"
0.007	0.081	0.017	78.6	0.024	0.191	0.063	137	0.111	0.056	"
0.003	0.033	0.006	93.9	0.028	0.256	0.060	71	0.097	0.047	電源開発松島
0.004	0.056	0.009	85.0	0.031	0.260	0.070	63	0.101	0.046	"
0.004	0.047	0.008	82.4	0.030	0.240	0.069	-	-	-	"
0.002	0.113	0.005	91.8	0.027	0.232	0.072	104	0.095	0.052	県
0.004	0.089	0.008	89.7	0.025	0.286	0.067	102	0.100	0.051	"
0.002	0.024	0.007	87.6	0.027	0.235	0.060	-	-	-	電源開発松島
0.011	0.160	0.031	73.2	0.032	0.158	0.076	111	0.110	0.052	県
0.004	0.028	0.008	76.2	0.031	0.174	0.075	-	-	-	九州電力苓北
0.005	0.048	0.012	77.7	0.023	0.244	0.059	35	0.079	0.043	県
0.004	0.036	0.010	78.2	0.025	0.261	0.069	48	0.080	0.047	"
0.005	0.036	0.012	77.5	0.034	0.286	0.066	-	-	-	電源開発松浦
0.004	0.033	0.009	72.0	0.029	0.210	0.060	-	-	-	"
0.004	0.034	0.009	75.1	0.032	0.196	0.068	94	0.092	0.051	"
0.005	0.054	0.013	82.1	0.026	0.212	0.066	139	0.102	0.057	九州電力相浦
0.010	0.138	0.021	77.3	0.025	0.252	0.069	33	0.070	0.042	県
-	-	-	-	0.031	0.241	0.062	-	-	-	九州電力相浦
-	-	-	-	-	0.20	0.10	-	0.06	-	

表5-2 一般環境大気測定局測定結果（2005年度）

市 町	測定局名	用途地域	非メタン炭化水素（NMHC）			
			年平均値	6～9時3時間平均値		
				年平均値	最高値	最低値
(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)		
琴海町 松浦市	村松 松浦志佐	未	0.10	0.14	0.71	0
		住	0.12	0.14	0.32	0.05

表6-1 自動車排出ガス測定局測定結果（2005年度）

市 町	測定局名	用途地域	一酸化窒素（NO）			二酸化窒素（NO ₂ ）			窒素酸化物（NO + NO ₂ ）				一酸化炭素（CO）			非メタン炭化水素（NMHC）			
			年平均値	1時間値の最高値	日平均値の年間98%値	年平均値	1時間値の最高値	日平均値の年間98%値	年平均値	1時間値の最高値	日平均値の年間98%値	年平均NO ₂ +NO _x	年平均値	1時間値の最高値	日平均値の2%除外値	6～9時3時間平均値			年平均値
																年平均値	最高値	最低値	
			(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppmC)	(ppmC)	(ppmC)
長崎市	長崎駅前	商	0.066	0.496	0.148	0.038	0.011	0.060	0.104	0.609	0.200	36.7	0.80	4.10	1.60	0.42	2.91	0.06	0.31
	中央橋	商	0.021	0.170	0.047	0.033	0.095	0.050	0.053	0.232	0.087	61	0.80	2.80	1.30				
佐世保市	長崎市役所	商	0.057	0.496	0.122	0.031	0.100	0.049	0.088	0.596	0.168	34.9	0.90	6.00	1.70	0.38	0.91	0.03	0.28
	福石	商	0.025	0.177	0.046	0.028	0.102	0.047	0.054	0.252	0.082	52.9	0.70	2.90	1.20	0.36	1.05	0.12	0.31
	日宇	商	0.016	0.389	0.053	0.020	0.108	0.041	0.037	0.474	0.093	55.3	0.80	3.90	1.40	0.041	1.07	0.08	0.29

表6-2 自動車排出ガス測定局測定結果（2005年度）

市 町	測定局名	用途地域	浮遊粒子状物質（SPM）		
			年平均値	1時間値の最高値	日平均値の2%除外値
			mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
長崎市	長崎駅前	商	0.041	0.324	0.088
	長崎市役所	商	0.042	0.584	0.095
	中央橋	商	0.045	0.278	0.092
佐世保市	福石	商	0.033	0.273	0.079

表7-1 大気環境測定局経年変化

市町村	測定局	用途地域	二酸化硫黄 (ppm)					二酸化窒素 (ppm)					浮遊粒子状物質 (mg/m ³)				
			2001年度	2002年度	2003年度	2004年度	2005年度	2001年度	2002年度	2003年度	2004年度	2005年度	2001年度	2002年度	2003年度	2004年度	2005年度
長崎市	小ヶ倉支所	工	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.017	0.016	0.014	0.011	0.008	0.036	0.031	0.029	0.025	0.027
	稲佐小学校	住	0.003	0.004	0.004	0.002	0.003	0.011	0.010	0.011	0.011	0.010	0.029	0.028	0.025	0.024	0.026
	北消防署	商	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.018	0.020	0.018	0.017	0.017	0.031	0.028	0.039	0.026	0.028
	東長崎支所	商	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.011	0.009	0.011	0.009	0.009	0.032	0.029	0.025	0.025	0.026
	三重檜山	未	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.031	0.032	0.028	0.028	0.030
外海町	黒崎中学校	未	0.003	0.003	0.003	0.002	0.001	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.029	0.028	0.025	0.027	0.029
	神浦	未	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.028	0.029	0.026	0.024	0.027
佐世保市	相浦	商	0.003	0.003	0.003	0.004	0.006	0.011	0.012	0.008	0.008	0.008	0.027	0.031	0.035	0.030	0.036
	大野	商	0.004	0.003	0.003	0.005	0.008	0.012	0.011	0.012	0.010	0.010	0.022	0.023	0.024	0.028	0.033
	早岐	商	0.004	0.006	0.004	0.004	0.008	0.013	0.014	0.013	0.010	0.010	0.028	0.027	0.026	0.031	0.032
	大塔	準	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.017	0.015	0.016	0.015	0.014	0.034	0.032	0.029	0.032	0.030
	俵ヶ浦	未	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.005	0.005	0.005	0.006	0.005	0.028	0.026	0.022	0.024	0.029
	石岳	未	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	-	-	-	-	-	0.029	0.027	0.022	0.025	0.029
	柚木	未	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.027	0.024	0.022	0.023	0.027
	吉井	未	0.002	0.002	0.003	0.002	0.003	0.005	0.005	0.006	0.005	0.005	0.021	0.020	0.019	0.020	0.022
	世知原	未	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.024	0.025	0.024	0.025	0.028
	諫早市	諫早市役所	商	0.006	0.005	0.005	0.006	0.004	0.015	0.015	0.016	0.015	0.011	0.033	0.032	0.028	0.030
多良見町役場		準	0.004	0.003	0.004	0.004	0.002	0.013	0.013	0.013	0.015	0.012	0.030	0.031	0.027	0.028	0.030
島原市	島原市役所	商	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.014	0.012	0.013	0.012	0.011	0.037	0.034	0.033	0.030	0.033
	平戸	未	0.004	0.001	0.002	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.028	0.032	0.033	0.036	0.039
松浦市	紐差	未	0.003	0.000	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.023	0.028	0.029	0.030	0.036
	松浦志佐	住	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.006	0.006	0.006	0.005	0.005	0.025	0.023	0.022	0.025	0.025
	御厨	未	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.026	0.027	0.023	0.025	0.027
	上志佐	未	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.026	0.027	0.027	0.029	0.032
川棚町	今福	住	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.027	0.028	0.026	0.028	0.031
	川棚	住	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.008	0.009	0.007	0.006	0.007	0.032	0.035	0.038	0.040	0.032
	時津小学校	住	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.011	0.010	0.011	0.011	0.009	0.030	0.024	0.020	0.021	0.023
琴海町	村松	未	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.036	0.033	0.028	0.031	0.030
	大串	未	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.005	0.004	0.005	0.005	0.005	0.024	0.024	0.021	0.025	0.024
	伊佐浦	未	0.003	0.003	0.003	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.026	0.025	0.022	0.025	0.028
	面高	未	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	0.005	0.004	0.003	0.003	0.003	0.033	0.031	0.029	0.029	0.031
	小島	未	0.003	0.002	0.003	0.002	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.031	0.029	0.028	0.029	0.030
	雪浦	未	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.026	0.020	0.023	0.024	0.027
	多以良	未	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.027	0.025	0.023	0.023	0.025
遠見岳	未	0.003	0.003	0.002	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002	0.032	0.027	0.024	0.025	0.027	

大村市	大口津町	田平町	福島町	鷹島町	江迎町	鹿町	小佐々町	佐々町	大村	之津	田平	福島	鷹島	江迎	鹿	小佐々	佐々	商未未未未未未未未	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.010	0.010	0.008	0.006	0.008	0.026	0.025	0.028	0.028	0.032
口之津町	田平町	福島町	鷹島町	江迎町	鹿町	小佐々町	佐々町	大村	之津	田平	福島	鷹島	江迎	鹿	小佐々	佐々	大村	商未未未未未未未未	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.003	0.003	0.003	0.003	0.032	0.029	0.028	0.026	0.031	
田平町	福島町	鷹島町	江迎町	鹿町	小佐々町	佐々町	大村	之津	田平	福島	鷹島	江迎	鹿	小佐々	佐々	大村	商未未未未未未未未	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.023	0.023	0.022	0.024	0.023	
福島町	鷹島町	江迎町	鹿町	小佐々町	佐々町	大村	之津	田平	福島	鷹島	江迎	鹿	小佐々	佐々	大村	商未未未未未未未未	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.003	0.019	0.018	0.017	0.014	0.025	
鷹島町	江迎町	鹿町	小佐々町	佐々町	大村	之津	田平	福島	鷹島	江迎	鹿	小佐々	佐々	大村	商未未未未未未未未	0.004	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.029	0.032	0.031	0.027	0.034	
江迎町	鹿町	小佐々町	佐々町	大村	之津	田平	福島	鷹島	江迎	鹿	小佐々	佐々	大村	商未未未未未未未未	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.025	0.030	0.023	0.024	0.029	
鹿町	小佐々町	佐々町	大村	之津	田平	福島	鷹島	江迎	鹿	小佐々	佐々	大村	商未未未未未未未未	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.025	0.028	0.027	0.028	0.032		
小佐々町	佐々町	大村	之津	田平	福島	鷹島	江迎	鹿	小佐々	佐々	大村	商未未未未未未未未	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.027	0.028	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023	0.026		
佐々町	大村	之津	田平	福島	鷹島	江迎	鹿	小佐々	佐々	大村	商未未未未未未未未	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.009	0.008	0.009	0.008	0.008	0.008	0.018	0.023	0.019	0.020	0.020	0.020	0.020	0.025			
大村市	大口津町	田平町	福島町	鷹島町	江迎町	鹿町	小佐々町	佐々町	大村	之津	田平	福島	鷹島	江迎	鹿	小佐々	佐々	商未未未未未未未未	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002	-	-	-	-	-	0.027	0.028	0.027	0.027	0.031

表7-2 一般環境大気測定局経年変化

市町村	測定局	用途地域	非メタン炭化水素 (NMHC)										測定方法
			年平均値 (ppmC)					6~9時3時間平均値 (ppmC)					
			2001年度	2002年度	2003年度	2004年度	2005年度	2001年度	2002年度	2003年度	2004年度	2005年度	
琴海町	村松	未住	0.10	0.09	0.10	0.10	0.10	0.15	0.13	0.14	0.13	0.14	直
松浦市	松浦志佐	住	0.17	0.06	0.13	0.12	0.12	0.06	0.07	0.13	0.12	0.14	直

直：直接法測定方式

表8-1 自動車排出ガス測定局経年変化

市町村	測定局	用途地域	二酸化窒素 (ppm)										一酸化炭素 (ppm)				
			年平均値					日平均値の年間98%値					年平均値				
			2001年度	2002年度	2003年度	2004年度	2005年度	2001年度	2002年度	2003年度	2004年度	2005年度	2001年度	2002年度	2003年度	2004年度	2005年度
長崎市	長崎駅	商	0.048	0.045	0.043	0.044	0.038	0.073	0.073	0.070	0.073	0.060	1.2	1.0	1.0	0.9	0.8
	中央橋	商	0.037	0.035	0.033	0.033	0.033	0.052	0.052	0.052	0.049	0.050	1.0	0.9	0.9	0.8	0.8
	長崎市役所	商	0.036	0.031	0.029	0.031	0.031	0.054	0.051	0.049	0.049	0.049	1.3	1.1	1.1	1.0	0.9
佐世保市	福石	商	0.033	0.038	0.033	0.023	0.028	0.049	0.061	0.063	0.038	0.047	1.0	0.9	0.8	0.7	0.7
	日宇	商	0.031	0.021	0.029	0.024	0.020	0.047	0.037	0.052	0.050	0.041	1.3	1.1	1.1	1.0	0.8

表8-2 自動車排出ガス測定局経年変化

市町村	測定局	用途地域	非メタン炭化水素 (NMHC)										測定方法
			年平均値 (ppmC)					6～9時3時間平均値 (ppmC)					
			2001年度	2002年度	2003年度	2004年度	2005年度	2001年度	2002年度	2003年度	2004年度	2005年度	
長崎市	長崎駅前	商	0.44	0.37	0.36	0.33	0.31	0.53	0.43	0.44	0.41	0.42	直
	長崎市役所	商	0.41	0.37	0.36	0.33	0.28	0.54	0.47	0.48	0.44	0.38	直
佐世保市	福石	商	0.55	0.38	0.32	0.31	0.31	0.69	0.42	0.37	0.37	0.36	直
	日宇	商	0.26	0.38	0.22	0.24	0.29	0.34	0.44	0.29	0.32	0.41	直

直：直接法測定方式

表9 火力発電所煙源排出基準対比表(2005年度)

事業所名	硫黄酸化物排出量 (Nm ³ /h)		硫黄酸化物濃度 (ppm)		窒素酸化物排出量 (Nm ³ /h)		窒素酸化物濃度 (ppm)	
	1時間値最高値	環境保全協定値	1時間値最高値	環境保全協定値	1時間値最高値	環境保全協定値	最高値	環境保全協定値
九州電力相浦1号機							152 (1時間値)	170 (1時間値)
九州電力相浦2号機							108 (1時間値)	150 (1時間値)
九州電力相浦合計値	219	828						
電源開発松島1号機							255 (日平均値)	300 (日平均値)
電源開発松島2号機							254 (日平均値)	300 (日平均値)
電源開発松島合計値	496	804						
九州電力松浦1号機	116	221	55	100	115	139	54 (1時間値)	60 (1時間値)
九州電力松浦2号機	-	123	-	42	-	111	-	36 (1時間値)
電源開発松浦1号機	134	305	47	100	159	191	55 (1時間値)	60 (1時間値)
電源開発松浦2号機	113	235	40	80	158	186	56 (1時間値)	60 (1時間値)

長崎県における酸性雨調査(2005 年度)

横瀬 健・森 淳子

Acidity and Ion Concentrations in Rain Water (2005)

Takeshi Yokose and Atsuko MORI

Key words: acid rain, pH, non sea salt sulfate
 キーワード: 酸性雨, pH, 非海塩性硫酸イオン

ている。東側は 12 時間交通量が約 13, 000 台である
 国道 34 号線を経て田園地帯となっている。

はじめに

化石燃料の燃焼により大気中に排出された硫黄酸化物や窒素酸化物は直接大気汚染の原因となるばかりでなく、それらの一部は大気中で硫酸および硝酸等の二次生成物質に酸化される。これらの二次生成物質(ガス, エアロゾル)は雨滴生成過程で核として捕捉された後、レインアウトやウォッシュアウト等により降水に取り込まれ、酸性雨の原因となっている。

このような酸性雨問題に対処するため、長崎県においては昭和 58 年から長崎市式見及び旧大村保健所で酸性雨調査を開始した^{1)~10)}。平成 9 年度からは旧大村保健所の測定点は、諫早市の県央保健所に移動して調査を継続している。平成 17 年度からは長崎市式見及び県央保健所での機器保守管理、酸性雨分析は民間委託されている。また、環境省の委託を受けて離島の国設対馬酸性雨測定所及び国設五島酸性雨測定所においても酸性雨調査を実施している。

本報告では、長崎市式見及び県央保健所における平成 16 年度の酸性雨調査結果について報告する。

調査地点の概要

県内の酸性雨測定地点を図 1 に示す。各測定地点の概要は以下に示すとおりである。

1,長崎市式見

長崎市の中心部から北西の郊外に位置し、周囲は山林及び田園地帯であり、測定地点の北東3km及び南東約 4 kmには住宅地が存在する。Na⁺や Cl⁻等の海塩粒子濃度の大きな要因となる海岸までの距離は西方約 1 kmである。

2,県央保健所

平成10年1月から測定を開始した。諫早市中心部の北方に位置し、調査地点の西側は住宅地が広がっ

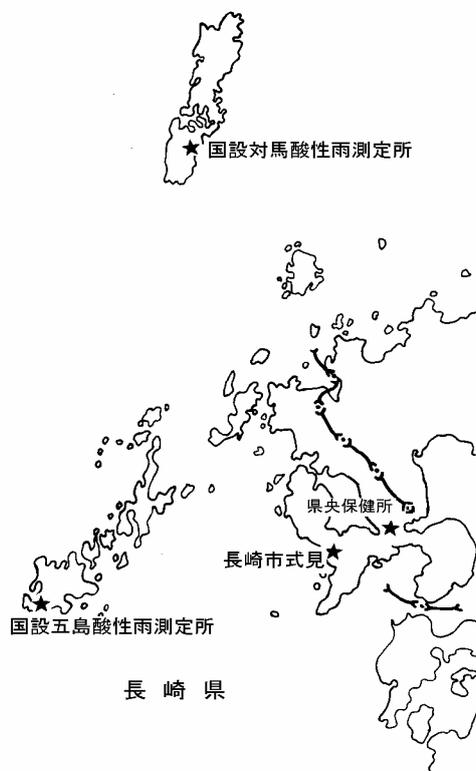


図 1 酸性雨測定地点

調査方法

雨水の採取は小笠原計器(株)製 US-400 をベースとして、10 検体の一降雨試料が連続して採取できるように改造した雨水採取器により実施した。

雨水の採取、分析は民間委託されており、測定項目は貯水量, pH, 電気伝導率(EC), SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺の 11 項目である。測定方法は湿性沈着モニタリング手引き書(第 2 版)¹¹⁾に準じた。なお、降水量については、貯水量から計算した。

調査結果

1,pH及び酸性雨出現頻度

pHの出現頻度及び便宜上、酸性雨の定義をpH5.6以下とした酸性雨出現率を表1に示す。式見における平成17年度の酸性雨出現率は92.5%、県央保健所では93.0%であった。なお、16年度は式見で97.8%、県央保健所で100%であった。

平成17年度pHの年平均値は式見4.59、県央保健所4.65であり、16年度より若干低い値であった。

降水を中和する要因となる黄砂について、平成16,17年度における黄砂観測日を表2に示す。平成17年度は13日間、16年度は5日間観測され、例年よりも多く黄砂が観測された。

2,pHの経月変化

平成17年度の降水量の経月変化を図2に、pHの月別平均値の経月変化を図3に示す。例年、pHの加重平均値は雨の多い夏季に高く、雨の少ない冬季には低い傾向を示す。平成17年度の式見、県央保健所での調査の結果、おおむね雨の多い夏季に高く、雨の少ない冬季には低い傾向を示した。

3,イオン成分濃度

平成16,17年度におけるイオン成分年平均値を表3に、イオン成分月平均値を表4に示す。年平均値ではすべての項目において、式見が県央保健所よりも高い値を示した。特に海岸に近い式見においてCl⁻,Na⁺といった海塩由来成分が県央保健所に比べ高い結果となっていた。

Na⁺のすべてが海塩由来であると仮定し、海水中の濃度比を用いてnss-SO₄²⁻及びnss-Ca²⁺を計算してSO₄²⁻及びCa²⁺に占める非海塩性成分の割合を求めると各々、17年度の年平均値は式見81%、72%、県央保健所85%、81%であり、16年度よりも高い値を示した。

人為的汚染の指標となるnss-SO₄²⁻及びNO₃⁻の計月変化を図4,5に示す。イオン成分は雨の多い夏季に低く、雨の少ない冬季に高い傾向を示す。平成17年度の式見、県央保健所での調査の結果、おおむね雨の多い夏季にnss-SO₄²⁻及びNO₃⁻は低くなり、雨の多い時期に高くなる傾向を示した。また、年平均値では式見、県央保健所ともに17年度は16年度よりも高い値を示した。

表1 pHの出現頻度及び酸性雨出現率

pH階級	式見		県央保健所	
	H16	H17	H16	H17
2.61~2.99	0	0	0	0
3.00~3.59	0	0	0	0
3.60~3.99	9	1	4	3
4.00~4.59	38	31	16	30
4.60~4.99	23	19	26	23
5.00~5.60	19	11	17	10
5.61~5.99	2	4	0	3
6.00~6.59	0	1	0	2
6.60~6.99	0	0	0	0
7.00~	0	0	0	0
サンプル数	91	67	63	71
酸性雨出現率(%)	97.8	92.5	100	93.0
pH<4.00(%)	9.9	1.5	6.3	4.2
最低pH	3.69	3.83	3.72	3.90
最高pH	5.70	6.35	5.44	6.58
加重平均pH	4.69	4.59	4.80	4.65

表2 平成16,17年度の黄砂観測日

	平成16年度	H17年度
黄砂発生日	4月2日	4月13日
	4月3日	4月14日
	4月21日	4月15日
	4月22日	4月16日
	4月23日	4月20日
		4月21日
		4月22日
		5月12日
		5月13日
		11月7日
		11月8日
		3月23日
		3月28日
	合計	5日間

※長崎海洋気象台調べ

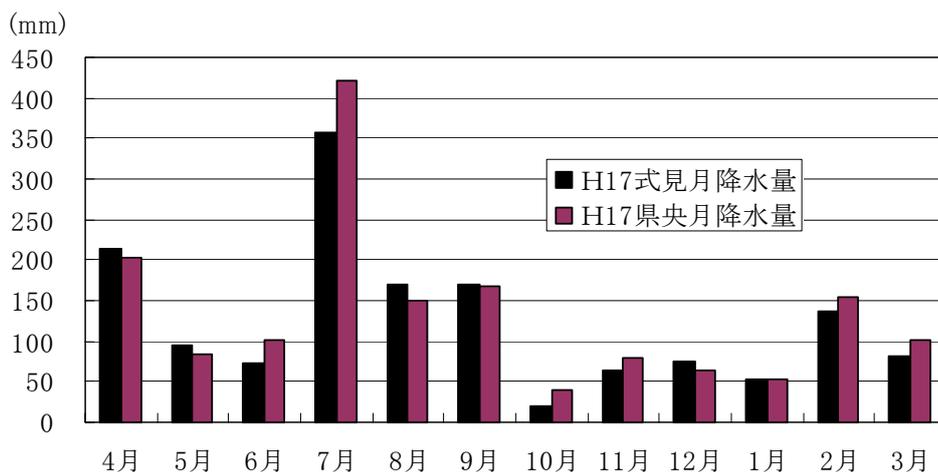


図2 平成17年度における降水量の経月変化

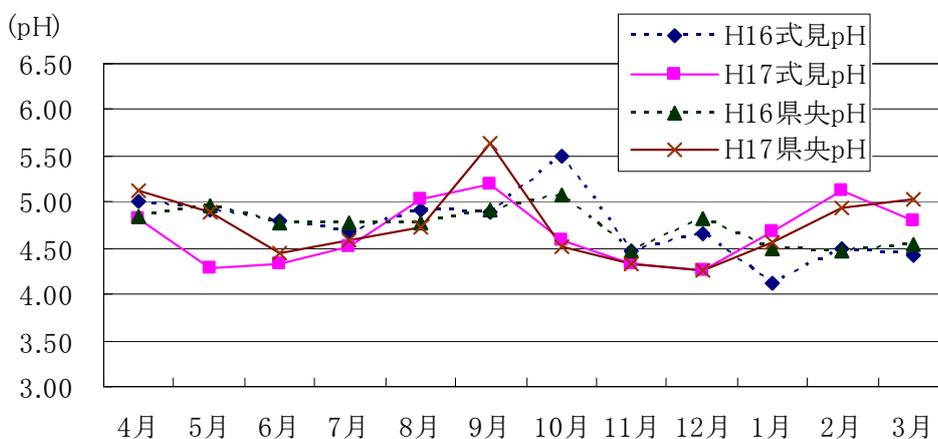


図3 平成16, 17年度におけるpHの経月変化

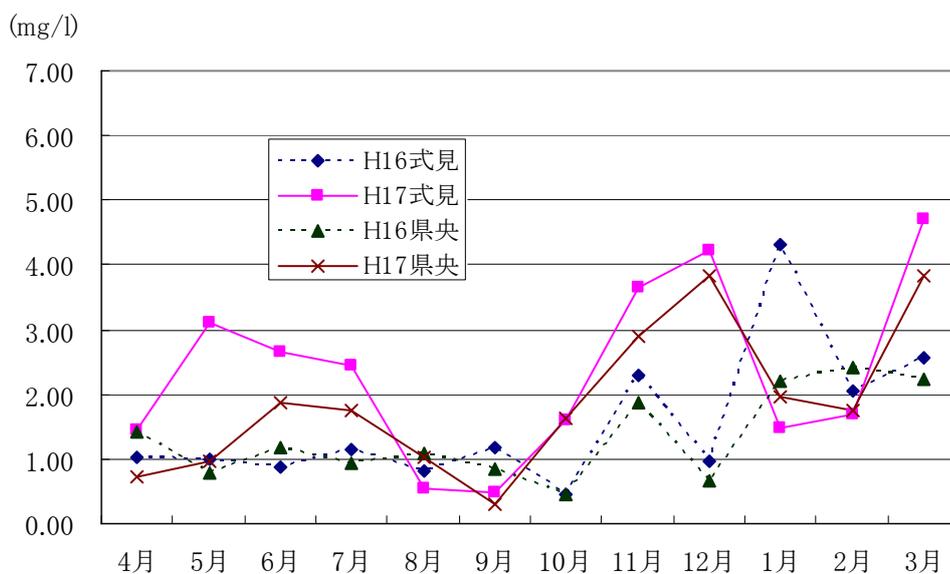


図4 平成16, 17年度におけるnss-SO₄²⁻濃度の経月変化

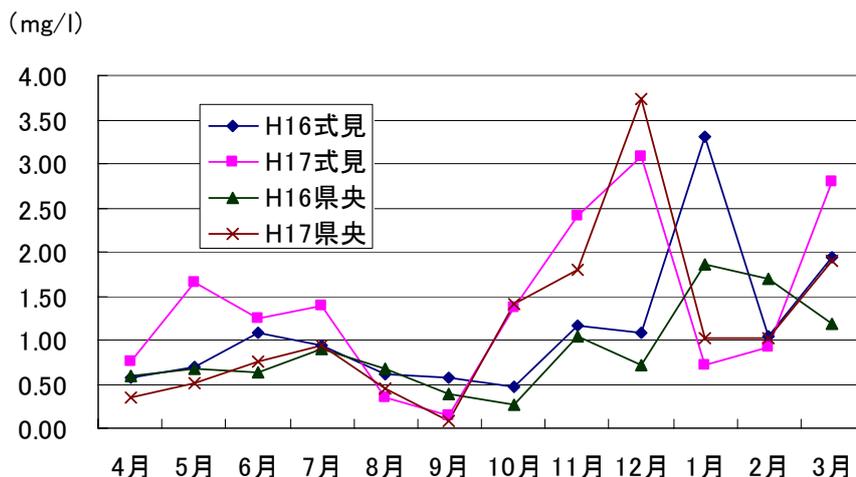


図4 平成16, 17年度におけるNO₃⁻濃度の経月変化

4, イオン成分沈着量

表5にイオン成分年沈着量を、表6に月別のイオン成分沈着量を示す。式見における年沈着量は海塩粒子の影響を受けCl⁻が最も多く、次いでSO₄²⁻, Na⁺の順であった。県央保健所における年沈着量も式見と同様にCl⁻, SO₄²⁻, Na⁺の順であった。

まとめ

1, 平成17年度における酸性雨の出現頻度は式見, 県央保健所ともに16年度よりも低くなっていた。これは17年度に黄砂が多く観測されたためと思われる。実際黄砂に多く含まれるCa²⁺年間沈着量は16年度よりも高かった。しかし、pHの加重平均値は16年度よりも低くなっており、17年度は16年度よりも降水中に酸成分が多く含まれていたことが分かった。

2, pHの加重平均値は式見で4.59、県央保健所で4.65であり、両測定地点で近い値が得られた。全国の降水のpHは4.4から5.0の間に集中している¹²⁾ことと照らし合わせると、いずれも全国の降水pHの範囲内であった。

3, 平成17年度における降水のpHが4.00より小さい強酸性雨の出現頻度は、県央保健所の方が式見よりも多かった。しかし、pHの加重平均値は式見の方が低くなっており、全体的には式見の方が酸性度の高い降水が観測された。

参考文献

1) 吉村 賢一郎, 他:酸性雨調査(第1報), 長崎県衛生公害研究所報, 25, 91~96(1983)
 2) 吉村 賢一郎, 他:酸性雨調査(第2報), 長崎県衛

生公害研究所報, 26, 130~134(1984)

3) 吉村 賢一郎, 他:酸性雨調査(第3報), 長崎県衛生公害研究所報, 27, 29~36(1985)
 4) 吉村 賢一郎, 他:酸性雨調査(第4報), 長崎県衛生公害研究所報, 28, 15~24(1986)
 5) 釜谷 剛, 他:長崎県における酸性雨調査(1999年度), 長崎県衛生公害研究所報, 45, 37~39(1999)
 6) 釜谷 剛, 他:長崎県における酸性雨調査(2000年度), 長崎県衛生公害研究所報, 46, 32~36(2000)
 7) 山口 顕徳, 他:長崎県における酸性雨調査(2001年度), 長崎県衛生公害研究所報, 47, 41~46(2001)
 8) 山口 顕徳, 他:長崎県における酸性雨調査(2002年度), 長崎県衛生公害研究所報, 48, 66~70(2002)
 9) 山口 顕徳, 他:長崎県における酸性雨調査(2003年度), 長崎県衛生公害研究所報, 49, 52~57(2003)
 10) 横瀬 健, 他:長崎県における酸性雨調査(2004年度), 長崎県衛生公害研究所報, 50, 38~43(2004)
 11) 環境省地球環境局環境保全対策課酸性雨研究センター:第2章 各論,湿性沈着モニタリング手引き書(第2版),28~53(2001)
 12) 酸性雨対策検討会:総合とりまとめ結果の評価と残された課題, 酸性雨対策調査総合とりまとめ, 202~219(2004年6月)

表3 平成 16,17 年度におけるイオン成分年平均値

単位:mg/l

調査地点	年度	SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	b/a*100	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	d/c*100	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	H ⁺
		(a)	(b)	(%)				(c)	(d)	(%)				
式見	H16	1.89	1.38	73	1.01	3.56	0.22	0.22	0.15	66	2.04	0.25	0.13	0.021
	H17	2.57	2.07	81	1.19	4.09	0.33	0.27	0.20	72	1.98	0.27	0.12	0.024
県央保健所	H16	1.47	1.12	76	0.71	2.45	0.21	0.15	0.09	64	1.41	0.18	0.09	0.016
	H17	1.93	1.65	85	0.93	1.99	0.26	0.23	0.18	81	1.12	0.15	0.07	0.020

表4 平成 16,17 年度におけるイオン成分月平均値

単位:mg/l

調査地点	年度	項目	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	イオン成分 年平均値及 び年降水量
			式見	H16	SO ₄ ²⁻	1.45	1.13	1.09	1.62	2.13	1.35	0.52	2.56	1.13	
		nss-SO ₄ ²⁻	1.03	1.00	0.88	1.16	0.83	1.17	0.44	2.29	0.97	4.32	2.04	2.58	1.38
		NO ₃ ⁻	0.58	0.70	1.08	0.95	0.62	0.57	0.47	1.16	1.08	3.30	1.05	1.95	1.01
		Cl ⁻	2.79	0.92	1.34	2.98	9.07	1.37	0.61	1.99	1.16	22.11	1.55	3.97	3.56
		NH ₄ ⁺	0.16	0.19	0.25	0.23	0.18	0.12	0.06	0.19	0.11	0.55	0.22	0.43	0.22
		Ca ²⁺	0.22	0.15	0.15	0.18	0.26	0.13	0.08	0.23	0.15	0.78	0.23	0.37	0.22
		nss-Ca ²⁺	0.16	0.13	0.12	0.11	0.07	0.11	0.07	0.19	0.13	0.29	0.19	0.29	0.15
		Na ⁺	1.70	0.54	0.84	1.83	5.18	0.71	0.30	1.08	0.62	12.78	0.91	2.09	2.04
		Mg ²⁺	0.21	0.09	0.13	0.24	0.56	0.13	0.05	0.17	0.09	1.43	0.14	0.25	0.25
		K ⁺	0.13	0.09	0.10	0.12	0.18	0.22	0.06	0.09	0.04	0.50	0.07	0.09	0.13
		H ⁺	0.010	0.012	0.016	0.021	0.012	0.013	0.003	0.034	0.022	0.074	0.032	0.038	0.021
		降水量mm	144	343	101	94	185	118	40	33	144	64	98	164	1528
	H17	SO ₄ ²⁻	1.66	3.29	2.87	2.59	0.63	1.66	1.71	4.16	8.09	1.56	1.86	5.46	2.57
		nss-SO ₄ ²⁻	1.44	3.12	2.67	2.46	0.53	0.47	1.60	3.65	4.23	1.48	1.70	4.71	2.07
		NO ₃ ⁻	0.75	1.65	1.24	1.40	0.34	0.15	1.36	2.41	3.09	0.72	0.91	2.79	1.19
		Cl ⁻	1.49	1.20	1.37	1.95	0.62	9.03	0.78	3.78	29.10	0.68	2.98	5.26	4.09
		NH ₄ ⁺	0.27	0.49	0.30	0.51	0.07	0.03	0.14	0.57	0.56	0.18	0.16	0.78	0.33
		Ca ²⁺	0.16	0.13	0.06	0.19	0.04	0.21	0.13	0.49	1.11	0.32	0.09	1.21	0.27
		nss-Ca ²⁺	0.13	0.11	0.02	0.17	0.03	0.03	0.11	0.42	0.53	0.31	0.07	1.10	0.20
		Na ⁺	0.88	0.67	0.83	0.52	0.37	4.71	0.44	2.04	15.35	0.32	0.63	2.97	1.98
		Mg ²⁺	0.13	0.08	0.09	0.15	0.06	0.54	0.06	0.29	1.81	0.06	0.08	0.47	0.27
		K ⁺	0.08	0.08	0.12	0.09	0.01	0.19	0.05	0.17	0.64	0.03	0.07	0.21	0.12
		H ⁺	0.015	0.053	0.046	0.030	0.009	0.007	0.026	0.046	0.054	0.021	0.007	0.016	0.024
		降水量mm	214	94	72	357	170	169	19	65	75	53	138	81	1506
県央保健所	H16	SO ₄ ²⁻	1.56	0.84	1.27	1.13	1.66	1.71	0.48	2.11	0.73	5.13	2.73	2.47	1.47
		nss-SO ₄ ²⁻	1.42	0.77	1.17	0.93	1.08	0.85	0.46	1.87	0.66	2.20	2.43	2.23	1.12
		NO ₃ ⁻	0.59	0.68	0.64	0.89	0.66	0.39	0.26	1.05	0.72	1.85	1.70	1.19	0.71
		Cl ⁻	1.05	0.42	0.66	1.38	4.03	6.08	0.30	1.76	0.55	19.05	1.98	1.69	2.45
		NH ₄ ⁺	0.24	0.17	0.22	0.17	0.26	0.16	0.09	0.24	0.11	0.36	0.53	0.36	0.21
		Ca ²⁺	0.21	0.10	0.10	0.10	0.12	0.16	0.06	0.15	0.10	0.60	0.23	0.23	0.15
		nss-Ca ²⁺	0.19	0.09	0.09	0.07	0.03	0.03	0.05	0.11	0.09	0.15	0.18	0.19	0.09
		Na ⁺	0.56	0.27	0.38	0.81	2.32	3.44	0.07	0.99	0.29	11.68	1.22	0.97	1.41
		Mg ²⁺	0.09	0.06	0.06	0.11	0.28	0.41	0.03	0.13	0.05	1.30	0.16	0.14	0.18
		K ⁺	0.09	0.07	0.08	0.10	0.09	0.12	0.01	0.04	0.02	0.47	0.12	0.08	0.09
		H ⁺	0.014	0.011	0.017	0.017	0.017	0.012	0.008	0.034	0.015	0.031	0.034	0.028	0.016
		降水量mm	229	409	146	156	192	349	140	45	122	44	47	180	2059
	H17	SO ₄ ²⁻	0.85	1.07	2.07	1.89	1.11	0.36	1.69	3.18	7.61	2.05	1.88	4.15	1.93
		nss-SO ₄ ²⁻	0.71	0.96	1.88	1.76	1.03	0.30	1.62	2.89	3.83	1.97	1.76	3.84	1.65
		NO ₃ ⁻	0.34	0.51	0.76	0.94	0.44	0.08	1.40	1.80	3.74	1.02	1.01	1.90	0.93
		Cl ⁻	0.89	0.68	1.19	0.83	0.50	0.39	0.49	1.95	25.68	0.72	1.98	2.24	1.99
		NH ₄ ⁺	0.10	0.17	0.16	0.28	0.10	0.03	0.33	0.55	0.79	0.43	0.27	0.60	0.26
		Ca ²⁺	0.11	0.06	0.07	0.21	0.04	0.07	0.13	0.22	1.16	0.31	0.10	0.97	0.23
		nss-Ca ²⁺	0.09	0.05	0.04	0.19	0.03	0.06	0.12	0.17	0.59	0.30	0.08	0.92	0.18
		Na ⁺	0.56	0.41	0.76	0.52	0.32	0.25	0.25	1.14	15.07	0.32	0.51	1.22	1.12
		Mg ²⁺	0.08	0.05	0.08	0.06	0.04	0.04	0.04	0.15	1.88	0.06	0.06	0.23	0.15
		K ⁺	0.06	0.03	0.10	0.04	0.01	0.03	0.02	0.08	0.61	0.04	0.04	0.11	0.07
		H ⁺	0.007	0.013	0.037	0.025	0.019	0.002	0.030	0.047	0.054	0.028	0.011	0.009	0.020
		降水量mm	202	84	102	420	150	167	40	79	63	52	155	101	1616

表5 平成 16,17 年度におけるイオン成分年沈着量

調査地点	年度	単位:mg/m ² /年											
		年降水量 (mm)	SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	H ⁺
式見	H16	1528	2895	2113	1551	5447	333	344	225	3117	383	198	31.5
	H17	1506	3871	3121	1791	6167	503	408	295	2988	403	187	36.0
県央保健所	H16	2059	3031	2303	1458	5041	432	304	193	2900	375	185	32.9
	H17	1616	3116	2662	1504	3222	420	366	297	1808	236	112	32.7

表 6 平成 16,17 年度におけるイオン成分月別沈着量

調査地点	年度	項目	単位:mg/m ² /月												イオン成分 年沈着量及 び年降水量
			4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	
式見	H16	SO ₄ ²⁻	209.8	388.6	110.2	151.5	392.9	158.5	21.1	85.3	162.6	481.7	223.3	509.4	2894.9
		nss-SO ₄ ²⁻	148.1	341.9	89.0	108.4	152.7	137.5	18.0	76.3	140.1	276.4	200.9	423.4	2112.6
		NO ₃ ⁻	83.3	240.1	109.3	88.4	114.5	67.3	19.2	38.7	156.6	211.5	102.8	319.8	1551.4
		Cl ⁻	402.1	315.4	135.9	279.2	1674.8	161.4	24.5	66.4	167.8	1415.4	152.5	651.2	5446.6
		NH ₄ ⁺	22.4	64.4	25.7	21.7	32.4	13.9	2.3	6.4	16.2	34.9	21.7	70.8	333.0
		Ca ²⁺	31.7	50.1	15.0	16.7	48.7	15.6	3.2	7.7	22.1	49.8	22.5	60.4	343.7
		nss-Ca ²⁺	22.4	43.0	11.8	10.2	12.4	12.4	2.7	6.3	18.7	18.7	19.1	47.4	225.3
		Na ⁺	245.6	186.0	84.7	171.6	956.9	83.6	12.3	36.0	89.6	818.0	89.4	342.8	3116.5
		Mg ²⁺	30.0	30.3	12.7	22.5	103.7	14.9	2.2	5.8	13.6	91.6	14.2	41.2	382.8
	K ⁺	18.9	31.0	10.4	11.5	33.3	26.3	2.5	3.0	6.1	32.2	7.1	15.5	197.6	
	H ⁺	1.4	4.1	1.6	2.0	2.3	1.6	0.1	1.1	3.1	4.8	3.2	6.3	31.5	
	降水量mm	144	343	101	94	185	118	40	33	144	64	98	164	1528	
	H17	SO ₄ ²⁻	355.4	310.2	208.2	923.3	106.3	280.1	33.0	270.3	603.6	82.4	256.1	442.2	3871.1
		nss-SO ₄ ²⁻	308.3	294.2	193.2	876.5	90.7	80.1	30.9	237.1	316.0	78.2	234.2	381.8	3121.1
		NO ₃ ⁻	161.4	155.4	90.0	498.1	57.6	25.1	26.3	156.6	230.5	38.0	125.7	226.0	1790.7
		Cl ⁻	319.1	112.8	99.4	697.3	105.8	1527.0	15.1	245.8	2172.0	35.8	411.0	425.7	6166.8
		NH ₄ ⁺	58.3	45.8	21.8	183.2	11.1	5.5	2.6	37.2	42.1	9.6	21.9	63.4	502.6
		Ca ²⁺	35.1	12.7	4.0	67.7	7.4	35.7	2.5	32.1	83.0	17.1	13.0	97.9	408.3
		nss-Ca ²⁺	28.0	10.3	1.7	60.6	5.1	5.4	2.2	27.1	39.5	16.5	9.7	88.8	294.8
Na ⁺		187.7	63.6	59.8	186.4	62.1	797.0	8.5	132.4	1146.0	16.9	87.1	240.3	2987.7	
Mg ²⁺		27.5	7.6	6.7	52.1	9.4	92.0	1.2	18.6	135.1	3.4	10.9	38.1	402.5	
K ⁺	17.8	7.1	8.6	32.3	1.1	32.2	0.9	10.9	47.9	1.8	9.4	17.2	187.1		
H ⁺	3.3	5.0	3.3	10.8	1.6	1.1	0.5	3.0	4.0	1.1	1.0	1.3	36.0		
降水量mm	214	94	72	357	170	169	19	65	75	53	138	81	1506		
県央保健所	H16	SO ₄ ²⁻	358.2	343.0	185.3	175.8	319.2	596.6	67.2	95.5	89.2	225.3	129.0	446.6	3031.0
		nss-SO ₄ ²⁻	325.9	315.6	171.2	144.2	207.2	295.7	64.9	84.2	80.2	96.5	114.6	402.8	2303.1
		NO ₃ ⁻	134.2	277.9	93.3	138.8	127.6	136.6	36.9	47.2	88.5	81.5	80.5	215.0	1458.0
		Cl ⁻	239.7	170.4	96.5	214.5	774.7	2121.5	42.0	79.4	67.5	837.2	93.7	304.3	5041.3
		NH ₄ ⁺	56.0	70.8	32.7	26.5	49.6	54.2	13.1	11.0	12.8	15.6	25.0	64.5	431.9
		Ca ²⁺	48.4	39.9	14.6	15.5	23.4	56.0	8.0	6.7	12.7	26.3	10.7	41.4	303.5
		nss-Ca ²⁺	43.5	35.8	12.5	10.7	6.4	10.5	7.6	5.0	11.3	6.8	8.5	34.8	193.3
		Na ⁺	128.6	109.2	56.1	125.9	446.1	1199.2	9.1	44.9	35.8	513.1	57.7	174.4	2900.0
		Mg ²⁺	19.8	24.7	9.3	16.6	54.0	144.6	3.7	5.8	6.0	57.2	7.6	25.7	374.9
	K ⁺	21.1	30.4	12.1	15.6	18.1	41.8	0.9	2.0	2.7	20.8	5.8	14.1	185.4	
	H ⁺	3.3	4.5	2.5	2.6	3.3	4.2	1.1	1.5	1.9	1.4	1.6	5.1	32.9	
	降水量mm	229	409	146	156	192	349	140	45	122	44	47	180	2059	
	H17	SO ₄ ²⁻	172.2	89.2	211.4	794.4	166.4	60.3	68.0	252.3	482.9	106.9	291.6	420.4	3116.0
		nss-SO ₄ ²⁻	143.9	80.6	191.8	740.0	154.2	49.8	65.5	229.7	242.9	102.7	271.8	389.4	2662.2
		NO ₃ ⁻	69.5	42.6	77.7	394.5	66.6	13.7	56.6	142.7	237.1	53.4	157.1	192.4	1503.9
		Cl ⁻	180.6	56.6	121.9	347.5	75.5	65.1	19.9	154.6	1629.0	37.3	307.4	226.8	3222.2
		NH ₄ ⁺	19.9	14.0	16.3	116.9	15.0	5.8	13.3	43.8	50.1	22.3	42.3	60.6	420.2
		Ca ²⁺	21.9	5.3	6.9	88.8	5.8	11.2	5.4	17.2	73.8	16.1	15.6	98.1	365.9
		nss-Ca ²⁺	17.6	4.0	3.9	80.6	3.9	9.6	5.0	13.8	37.5	15.5	12.6	93.4	297.2
Na ⁺		112.7	34.2	78.1	216.9	48.6	42.0	10.1	90.2	956.0	16.7	78.8	123.4	1807.7	
Mg ²⁺		16.2	4.2	8.3	26.3	6.0	6.7	1.6	11.6	119.0	3.1	9.9	23.7	236.4	
K ⁺	11.2	2.7	9.9	16.8	1.7	5.8	0.8	6.5	38.4	2.1	5.8	10.9	112.5		
H ⁺	1.5	1.1	3.8	10.7	2.8	0.4	1.2	3.7	3.4	1.4	1.8	0.9	32.7		
降水量mm	202	84	102	420	150	167	40	79	63	52	155	101	1616		

長崎県地域防災計画に係る環境放射能調査(2005年度)

平良文亨・谷村義則

Radioactivity Survey Data in Nagasaki Prefectural Disaster Prevention Plan (2005)

Yasuyuki TAIRA and Yoshinori TANIMURA

Key Words: radioactivity, air dose rate, γ -ray spectrometerキーワード: 放射能, 空間線量率, γ 線スペクトロメータ

はじめに

「長崎県地域防災計画(原子力災害対策編)」(平成13年5月策定、平成16年5月修正)に基づき原子力施設からの放射性物質又は放射線の放出による周辺環境への影響評価に資する観点から、平成13年度より平常時の環境放射能(線)モニタリング(平成14年度から積算線量測定を追加)を開始した。

本報では、平成17年度の調査結果について報告する。

調査内容及び測定方法

1 調査内容

調査内容について表1に示す。

表1 調査内容について

測定区分	試料名	試料数	採取場所
空間線量率		70	鷹島町阿翁、阿翁浦、日比地区
積算線量		12	鷹島町阿翁、阿翁浦、日比地区
Ge半導体検出器による核種分析	浮遊じん	2	鷹島町阿翁地区
	蛇口水	1	鷹島町阿翁浦地区
	原水	1	鷹島町日比地区
	土壌	1	鷹島町阿翁地区
	精米	1	鷹島町里免
	トラフグ	1	鷹島町阿翁浦地区(購入地)
	カジメ	1	鷹島町阿翁浦地区(購入地)

2 試料の調製及び測定方法

積算線量測定に用いるガラス素子は、400°C、1時間加熱処理し(再生処理)、設置前に70°C、1時間乾燥後、室温で初期値を登録した。

核種分析に用いる浮遊じんは、ハイドロリウムエアサンプラーでろ紙上に採取し、U-8容器の底の内径に合わせて切り取り、浮遊じん付着面を底に向けて詰め、測定用試料とした。

蛇口水は阿翁浦漁協の水道水を、原水は鷹島ダムから各々約20ℓ採取し、濃縮してU-8容器

に詰め、測定用試料とした。

土壌は、上層(0~5cm)について採取し、乾燥後篩にかけてU-8容器に詰め、測定用試料とした。

精米は、2ℓのマリネリ容器に詰め、測定用試料とした。

トラフグ、カジメは可食部を灰化してU-8容器に詰め、測定用試料とした。

測定条件

1 空間放射線測定

サーベイメータ(下記)により測定

シンチレーションサーベイメータ: ALOKA 製 TCS-171
 検出器: NaI(Tl)シンチレタ 25.4φ×25.4mm
 基準線源: Cs-137 No. 2591, Ba-133 No. 452

2 積算線量測定

蛍光ガラス線量計リーダ(下記)により測定

蛍光ガラス線量計システム: 旭テクノガラス製 FGD-201
 ガラス線量計: SC-1
 線量表示範囲: 1μGy~10Gy/1μSv~10Sv

3 核種分析

ゲルマニウム半導体検出器(下記)により測定

多重波高分析装置: SEIKO EG&G 製 MCA7800
 Ge半導体検出器: ORTEC 製 GEM-15180-P
 遮蔽体: 鉛ブロック製 検出部 115mm
 分解能: FWHM=1.65keV

調査結果

平成17年度の調査結果を表2~表8に示す。

1 空間線量率

松浦市鷹島町(阿翁、阿翁浦、日比地区)の10地点における線量率範囲は30~76nGy/h、年間平均値は41~59nGy/hで過去の測定値と同じ水準であった(図1、表2)。

2 積算線量

調査地域内の3地点(阿翁地区集会所、阿翁浦地区集会所、日比地区鷹島ダム)における測定値は0.14~0.17mGy/92日であった(表3)。

3 核種 (^{131}I 、 ^{137}Cs) 分析

(1) 浮遊じん

阿翁地区で年2回採取し測定したが、人工核種の ^{131}I と ^{137}Cs は検出されなかった(表4)。

(2) 陸水 (蛇口水、原水)

新松浦漁協の蛇口水と鷹島ダムの原水をそれぞれ約20ℓを採取し測定したが、人工核種の ^{131}I と ^{137}Cs は検出されなかった(表5)。

(3) 土壌

阿翁地区モンゴル村の丘の頂上で上層(0~5cm)を採取し測定したが、人工核種の ^{137}Cs が $1.51 \pm 0.47\text{Bq/kg}$ 乾土検出されたが、 ^{131}I は検出されなかった(表6)。

(4) 精米

松浦市鷹島町里免で収穫されたものを購入し測定したが、人工核種の ^{131}I と ^{137}Cs は検出

されなかった(表7)。

(5) 水産生物 (トラフグ、カジメ)

阿翁浦漁協で購入したトラフグとカジメを測定したが、トラフグでは ^{137}Cs が $0.10 \pm 0.02\text{Bq/kg}$ 生検出されたが、 ^{131}I は検出されなかった。カジメは、いずれの人工核種も検出されなかった(表8)。

ま と め

平成13年度から実施している長崎県地域防災計画に基づく平常時環境放射能(線)モニタリングの平成17年度結果は、いずれも昨年度と同程度の濃度レベルであった。

図1 長崎県北松浦郡鷹島町の測定地点

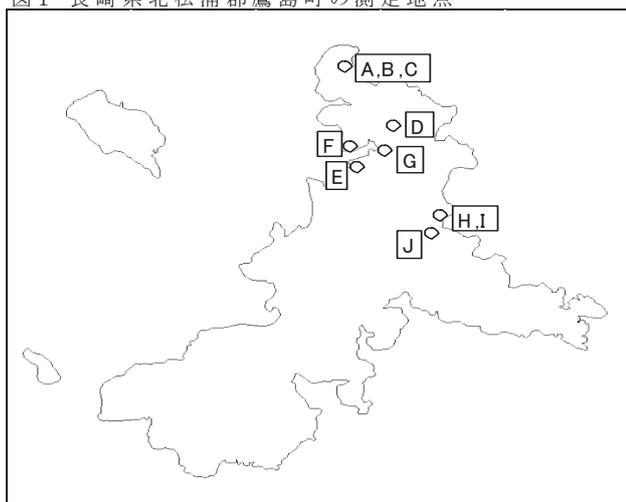


表2 空間線量率測定結果(単位:nGy/h)

地点名	測定値							平均値	線量率範囲	平成16年度の範囲
	6月	9月	11月	12月	1月	2月	3月			
A	42	42	42	38	64	54	30	45	30~64	30~48
B	40	50	44	54	70	62	50	53	40~70	38~54
C	44	50	52	52	68	64	46	54	44~68	46~60
D	48	50	52	48	66	50	52	52	48~66	40~60
E	66	50	56	50	76	66	46	59	46~76	54~62
F	30	36	36	46	60	48	30	41	30~60	26~42
G	52	54	56	52	74	58	56	57	52~74	50~70
H	32	38	36	42	58	52	46	43	32~58	36~50
I	44	40	38	48	58	48	40	45	38~58	32~46
J	44	50	44	54	68	50	56	52	44~68	42~58
線量率範囲	30~66	36~54	36~56	38~54	58~76	48~66	30~56	41~59	30~76	26~70

※地点: 阿翁地区⇒ A(モンゴル村芝生頂上), B(モンゴル村上段駐車場), C(モンゴル村下段駐車場), D(阿翁地区集会所)
 阿翁浦地区⇒ E(新松浦漁協), F(新松浦漁協対岸), G(阿翁浦地区集会所)
 日比地区⇒ H(日比漁協先船揚場), I(日比地区集会所前), J(鷹島ダム)

表3 蛍光ガラス線量計による測定結果 (単位: mGy)

測定地点	積算線量(92日換算値)				年平均積算値	平成16年度の年平均積算値
	4~6月	7~9月	10~12月	1~3月		
阿翁地区集会所	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
阿翁浦地区集会所	0.17	0.17	0.17	0.16	0.17	0.17
日比地区鷹島ダム	0.14	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14

表4 浮遊じんのGe半導体検出器を用いた核種分析結果

採取年月日	採取場所	採取量(g)	吸引量(m ³)	測定重量(g)	測定時間(sec)	測定年月日	¹³¹ I (Bq/m ³)	¹³⁷ Cs (Bq/m ³)
2005. 6. 28~6. 29	モンゴル村	0.0452	1439.9	3.0676	70,000	2005. 7. 4	N. D	N. D
2006. 2. 22~2. 23	モンゴル村	0.0093	1440.4	3.0395	70,000	2006. 2. 27	N. D	N. D

表5 陸水(蛇口水、原水)のGe半導体検出器を用いた核種分析結果

検体名	採取年月日	採取場所	気温(°C)	水温(°C)	採取量(L)	蒸発残留物(mg/L)	測定時間(sec)	測定年月日	¹³¹ I (Bq/L)	¹³⁷ Cs (Bq/L)
蛇口水	2005. 11. 2	新松浦漁協	18.0	21.0	20	260.5	70,000	2005. 11. 16	N. D	N. D
原水	2005. 11. 2	鷹島ダム	18.5	19.0	20	134.2	70,000	2005. 11. 17	N. D	N. D

表6 土壌のGe半導体検出器を用いた核種分析結果

採取年月日	採取場所(状況)	深さ(cm)	採取面積(cm ²)	採取量(g)	乾燥細土(<2mm)(g)	測定重量(g)	測定時間(sec)	測定年月日	¹³¹ I (Bq/kg 乾土)	¹³⁷ Cs (Bq/kg 乾土)
2005. 6. 28	モンゴル村(芝生上層)	0~5	435	1,347	824	76.2957	70,000	2005. 7. 1	N. D	1.51±0.47

表7 精米(生)のGe半導体検出器を用いた核種分析結果

採取年月日	採取場所	測定試料の重量(kg)	測定時間(sec)	測定年月日	¹³¹ I (Bq/kg 生)	¹³⁷ Cs (Bq/kg 生)
2005. 9. 22	鷹島町里免	1.872	70,000	2005. 9. 22	N. D	N. D

表8 水産生物(魚貝藻類)のGe半導体検出器を用いた核種分析結果

検体名	採取年月日	採取場所	除去部位	測定重量(g)	灰分(%)	測定時間(sec)	測定年月日	¹³¹ I (Bq/kg 生)	¹³⁷ Cs (Bq/kg 生)
トラフグ	2006. 2. 23	新松浦漁協	頭・骨・内臓 皮・エラ・ヒレ・ウロコ	30.5841	2.264	70,000	2006. 2. 28	N. D	0.10±0.02
カジメ	2006. 1. 17	新松浦漁協	根・茎	58.8686	4.260	70,000	2006. 1. 25	N. D	N. D

廃棄物の活用による排水中の窒素・リン削減に関する研究 (2001～2005)

川井 仁 ・ 赤澤 貴光 ・ 吉原 直樹 ・ 濱邊 聖 ・ 山口 仁士

Examination of Nitrogen and Phosphorous Removal from Nutrient Rich Water using Industrial Wastes

Hitoshi KAWAI , Takamitsu AKAZAWA , Naoki YOSHIHARA , Masashi HAMABE
and Hitoshi YAMAGUCHI

Key Words : Industrial wastes 、 Nitrogen removal 、 Phosphorous removal

キーワード: 廃棄物 窒素除去 リン除去

まえがき

大村湾は、図1に示すとおり非常に閉鎖性が強い内湾であることから、水質汚濁や富栄養化に陥りやすい。

長崎県では、大村湾の汚濁防止に関して、昭和47年12月23日に施行された長崎県条例第64号「水質汚濁防止法第3条第3項の規定に基づく排水基準を定める条例」(別表第2)によって工場・事業場に対する上乘せ排水規制を行っており、生活系排水対策に関しても、長崎県告示第677号「生活排水対策重点地域活動促進事業補助金交付要綱」(平成7年7月25日)を定めている。その結果、工場及び事業場排水由来の汚濁負荷が減少し、さらに生活系排水に関しても公共下水道の整備や合併処理浄化槽などの整備が進められ、成果が得られている。

しかし、これまで行われてきた施策はCOD負荷の総量抑制が主対策とされており、富栄養化の原因となる窒素及びリンに関する排出抑制の実施は、環境基準の類型指定が行われた平成12年以降であり、今後の人口増加や産業の発展によって、窒素及びリン負荷量が増大することが十分に予想されることから、窒素及びリン除去に関する対策が重要な課題となっている。

一方、環境負荷の軽減並びに循環型社会形成の観点から、廃棄物を利用可能な資源として再利用することが求められており、長崎県では、「長崎県長期総合計画」において廃棄物資源化を推進している。

そこで、大村湾に流入する窒素及びリン除去への対策、並びに、廃棄物の再資源化という2つの重要

な課題について取り組むため、廃棄物を再利用した浄化資材の開発と窒素及びリン処理方法の開発が同時に要求されるに至った。

なお、本研究は、大村湾環境保全・活性化行動計画の一端を担っており、民間企業、大学、県試験研究機関など産学官の連携によって、牡蠣殻や陶磁器産業廃棄物などの廃棄物を利用した窒素及びリン除去処理方法の開発を目的として2001～2005年度の5ヶ年計画で取り組んだものである。



図1: 大村湾地図

浄化資材の開発

活用する廃棄物として、長崎県には陶磁器産業廃棄物、水産業廃棄物の牡蠣殻あるいは高純度珪石粉などの無機系廃棄物がリサイクル可能な資源として存在している。(図2)、(図3)



図2:牡蠣殻



図3:陶磁器産業廃棄物

牡蠣殻、陶磁器産業廃棄物及び廃珪石粉を原料にした浄化資材は、長崎県窯業技術センターにおいて開発された。^{*1}

長崎県窯業技術センターではこれまでに、①牡蠣殻に陶磁器廃棄物、粘土を混ぜて 600℃付近の温度で熱処理し、牡蠣殻を炭酸塩のままリン除去に用いる方法(以下炭酸塩法)と、②牡蠣殻に粘土、廃珪石粉を配合し、800℃で一度熱処理した後に、180℃で水熱処理を施して珪酸カルシウム水和物として活用する方法(以下珪酸塩法)の2方法に取り組んでいる。^{1), 2), 3)}

開発された浄化資材の中で、管型及び球型(図4)については、①の方法で作成されており、発泡型(図5)は②の方法で作成されている。



図4:①の方法で作成された浄化資材

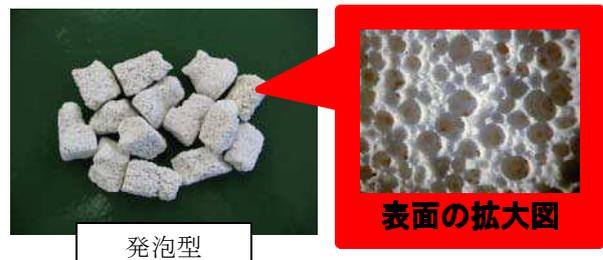


図5:②の方法で作成された浄化資材

浄化資材用いた窒素及びリンの処理方法の開発

窒素の除去方法

排水中の窒素化合物の処理技術としてはランニングコストの低い、微生物による硝化、脱窒素機能を利用した生物処理法が最も広く利用されている。

微生物による硝化には二つのグループの細菌が関与しており、まず、亜硝酸菌によってアンモニア態窒素が亜硝酸に酸化され、さらに硝酸菌によって硝酸まで酸化される。このようなアンモニア態の窒素を硝酸態へ酸化する細菌グループを硝化菌と呼んでおり、好氣的な条件下で生育する。他方、硝酸態の窒素は嫌氣的(還元的)条件下では脱窒菌によって亜硝酸、亜酸化窒素を経て窒素ガスへ還元され、大気中へ放出される。(図6)

*1 特許公開番号：2006-26616 (P2006-26616A)

特許公開日：平成18年2月2日(2006. 2. 2)

発明の名称：水浄化材、および水浄化材の製造方法

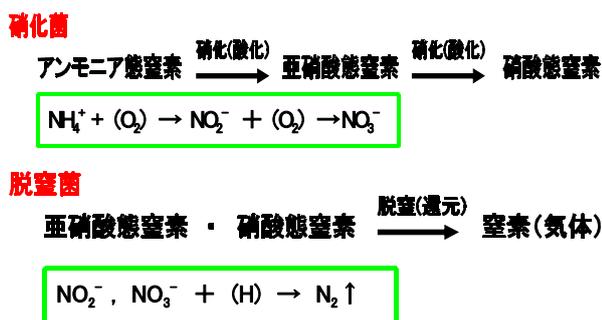


図6: 窒素除去の原理

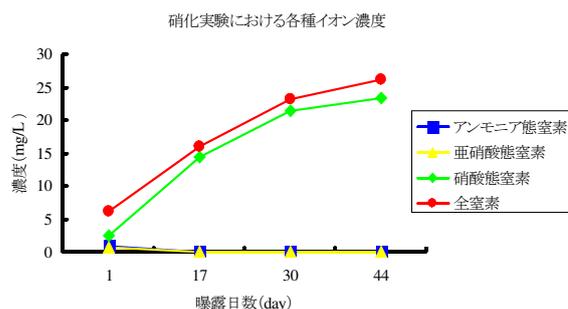


図8: 硝化実験結果

そこで、硝化菌及び脱窒菌による硝化及び脱窒を安定させるため、細菌が着生し、増殖するための担持体として浄化資材を活用し、窒素の除去を行った。実験には細菌が着生しやすい形状という理由から、発泡型の浄化資材を用いた。

硝化菌及び脱窒菌の着生実験

硝化菌及び脱窒菌の着生実験においては、硝化菌及び脱窒菌共に浄化資材への着生が確認された。また、細菌の着生状況は既存の担持体(市販品)と同等の結果が得られた。

浄化資材を用いた硝化・脱窒実験

水槽に硝化槽及び脱窒槽を連結した実験装置(図7)において、硝化槽及び脱窒槽にそれぞれ浄化資材を担持体として用いて実験を行った結果、図8及び図9に示すとおり、硝化並びに脱窒共に効果が確認された。



実験装置 (水槽, 脱窒槽および硝化槽)

図7: 実験装置

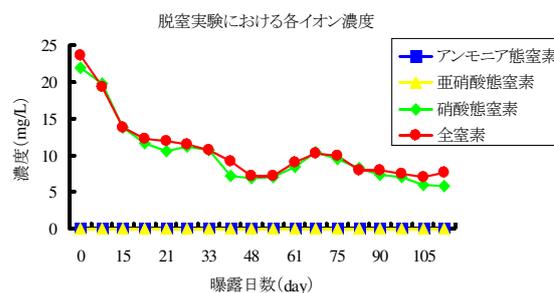


図9: 脱窒実験結果

リンの除去方法

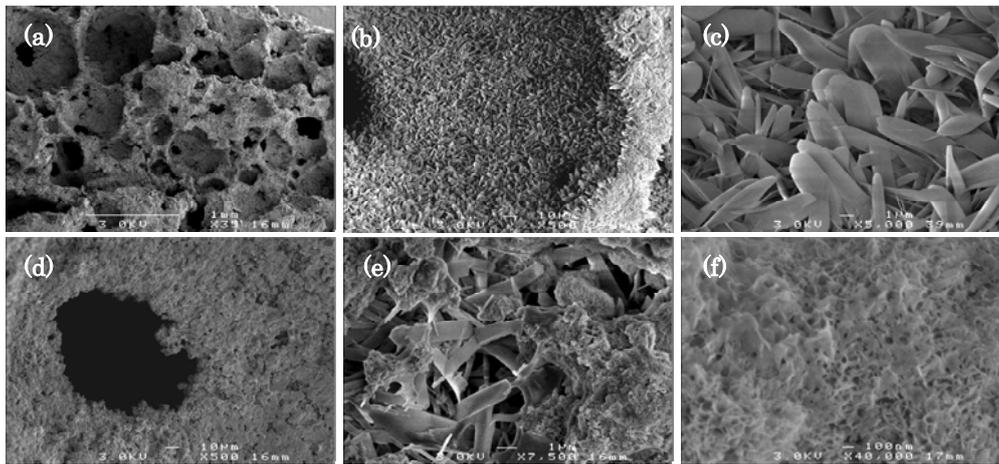
リンの除去については、最もリン除去率が高い発泡型の浄化資材をリン除去方法の検討に用いることとした。³⁾

発泡型の浄化資材は、800℃以上で熱処理してその配合中の牡蠣殻を生石灰(やがて消化により消石灰)とし、これを水熱処理することにより珪酸と反応させて、牡蠣殻をトバモライト($\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)へと変化させて作られる。水中のリン酸イオンは浄化資材から溶出する Ca^{2+} イオンと反応して、トバモライト結晶上に水酸アパタイトとして析出することにより固定化される。このように浄化材中のトバモライトは、水酸アパタイトが生成する際の結晶成長の場として機能する。一旦、生成した水酸アパタイト結晶の表面に新たに水酸アパタイトが析出するため、リンの固定化は持続的である。

発泡型浄化資材の顕微鏡写真

リン除去実験前後における浄化資材の走査型電子顕微鏡写真を以下に示す。発泡型浄化資材は泡状の大気孔が連結して構成されているが、この大気孔内部には数 μ m幅の短冊状結晶(b),(c)が一面に生成していることが分かる。X線回折の所見から、この短冊状結晶は1.1nmトバモライトであると考えられる。次にリン除去実験後の気孔内組織(d)を見ると、前

記の短冊状結晶は一見消失したかに見えるが、さらに拡大すると、短冊状結晶の上に、より小さな組織の物質が沈積していることが分かる(e)。これをさらに拡大すると、沈積物は100nm程度の薄片状の物質がカードハウス状に重なっていることが分かる(f)。この物質はX線回折の所見から水酸アパタイト($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$)であろうと考えられる。(写真7)



リン除去前後における浄化資材の組織変化(走査型電子顕微鏡写真)
 (a)浄化資材の泡状組織、(b)気孔内組織(使用前)、(c)短冊状結晶(使用前)
 (d)気孔内組織(使用后)、(e)短冊状結晶上の沈積物、(f)沈積物(拡大)

図10:発泡型浄化資材の顕微鏡写真

浄化資材のリン除去原理

発泡型浄化資材のリン除去の原理は、浄化資材内からのカルシウム溶出が起り、次いで溶出したカルシウムが排水中のリンと反応し、最終的に生成した水酸アパタイトが浄化資材内のトバモライト結晶上に析出する。(図11)

浄化資材からカルシウムが溶出し、排水中のリンと反応する

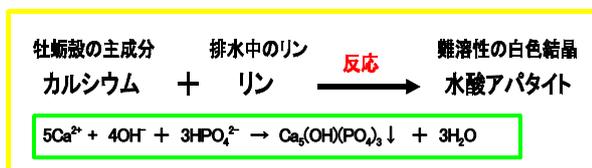


図11:リンの除去原理

返送法の導入

浄化資材を充填した脱リン槽に排水を通水するリン処理方法の場合は、槽の前半と後半で溶出したカルシウムの濃度が異なるため、浄化資材の利用率が前半は低くなる。そのため、脱リン槽からの流出水の一部を流入水に戻す「返送法」(図12)を導入するこ

ととした。

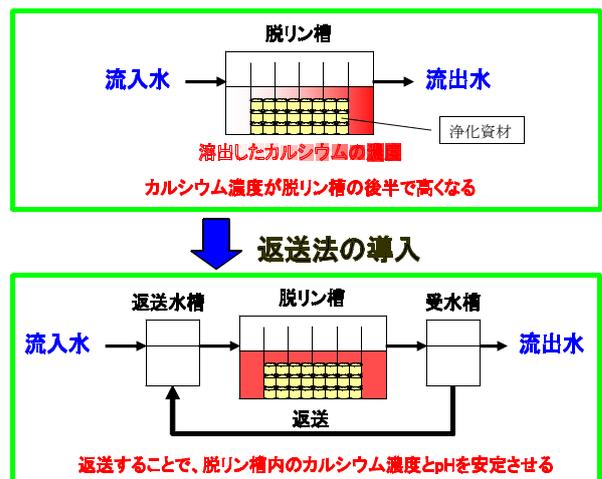


図12:返送法のイメージ図

浄化資材のリン除去能力

一定量の排水を脱リン槽に循環通水した場合、浄化資材のリン除去率は排水の滞留時間に依存することが確認された。(図13)

このことから、滞留時間は浄化資材の充填量と流速に依存するため、浄化資材の充填量と流速を調整することで、必要とするリン除去率が得られるとの結論を得た。

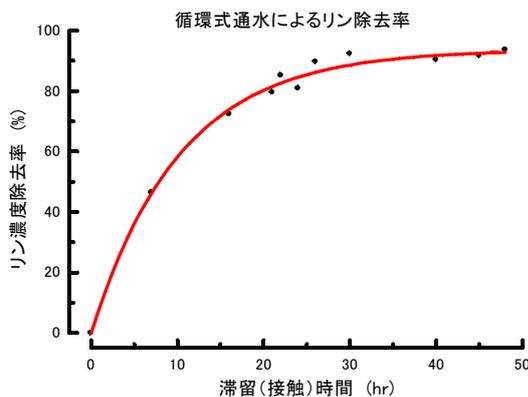


図13: 滞留時間とリン除去率の関係図

滞留時間によるリン除去率の算出

滞留時間は浄化資材充填量と流速に依存するため、以下の式が成り立つ。

$$\text{滞留時間(hr)} = \frac{\text{浄化資材充填量(L)}}{\text{流速(L/hr)}}$$

リン除去率が滞留時間に依存することから、浄化資材充填量と流速によるリン除去率の相関関係を図14に示す。

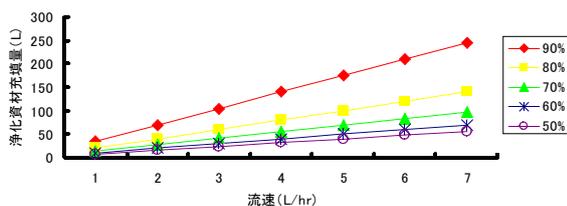


図14: 浄化資材充填量と流速によるリン除去率の相関関係

浄化資材充填量及び流速の調整によるリン除去効果

リン除去率が浄化資材充填量及び流速に依存することから、浄化資材充填量を 30L にし、流速を 1.5L/hr に設定した場合のリン除去率は 80%となるため、この条件で実験を行ったところ、図15のとおり80%程度の除去率が確認された。

このことから、必要とするリン除去率が得られるリン処理設備の設計が可能であるとの成果を得た。

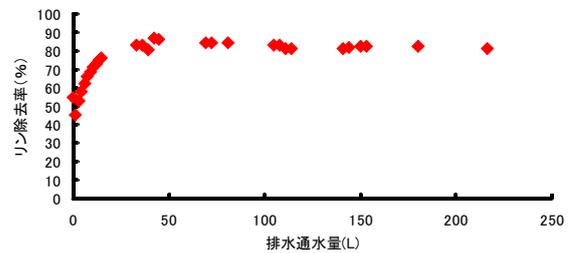


図15: 返送法によるリン除去率

使用済み浄化資材の再利用方法の検討

使用済み浄化資材の土壌改良材としての期待

無機質系土壌改良資材には特殊鉱物を主体にしたものがある。そのうち、パーライトのように、天然ガラス質(非結晶質)の岩石である黒曜石、真珠岩、松脂岩を原料にして約 1,000 °Cで焼成発泡させたものがあり、その多孔質構造から土壌の通気性、保水性、透水性などの物理性の改良に有効であるとされている。

今回、開発された浄化資材も、牡蠣殻や廃珪石粉、粘土等を原料として高温で焼成発泡させたものであり、前述のパーライトのような土壌改良効果が期待できると考えられる。

しかし、開発された浄化資材を排水処理の使用後に土壌改良材として再利用する場合には、それによる作物への影響について検証が必要である。今回は作物への生育障害の有無についてのみ実施した。

生育試験

下水処理使用済み浄化資材における作物への影響を確認するため、生育試験を表1に示す5つの試験区に分けて実施した結果、重量比で 10 %の浄化資材を牛糞堆肥に混合しても、小松菜を用いた生育試験では特に問題は認められなかった(図16)。浄化資材の多孔質構造という特性を考慮すると、土壌改良材として再利用する可能性が期待できる

表1:生育試験における各試験区内容

試験区番号	試験区内容
1	下水処理水使用済み非加熱浄化資材+混合堆肥
2	下水処理水使用済み加熱浄化資材+混合堆肥
3	未使用非加熱浄化資材+混合堆肥
4	混合堆肥のみ、但し灌水が下水処理水
5	混合堆肥のみ(対照区)

生育試験状況

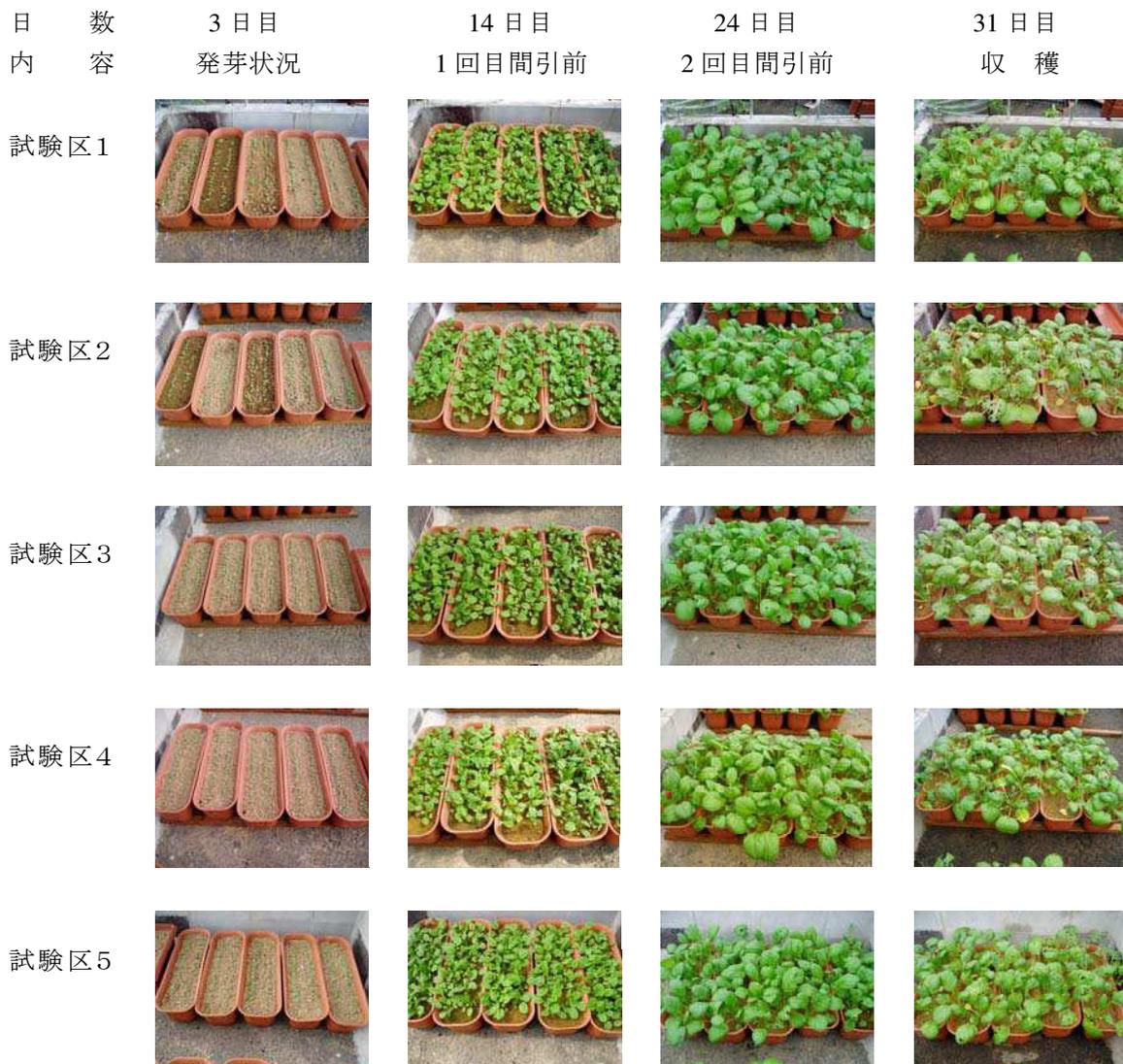


図16:生育試験結果

LCA評価による環境負荷の比較

商品が生産されてから廃棄されるまでの一生(ライフサイクル)にわたっての環境負荷を定量的に評価する方法は、ライフサイクルアセスメント(以下、LCAと記載する。)と呼ばれ、環境影響評価手法の1つの

ツールとして活用されている。

資源及び環境面から「ものの流れ」に沿って製品及び商品を見直すことは、環境負荷低減のための重要な方策のひとつである。

設定条件

排水処理において、浄化資材を利用したリン除去施設の有無による LCA 評価を実施し、環境への負荷をコスト(環境負荷によって発生する損害額)換算して評価を行った。^{*2}

対象施設

対象施設としては、大村湾周辺に所在する 1 日の平均排水量が 50m³ 未満であり、さらに排水中のリン濃度が比較的高めである小規模事業所 626 施設に対して、浄化資材によるリン除去を適用した場合と、適用しなかった場合(現状のまま)について、比較を行うこととし、ここでは、小規模事業所からの 1 日平均排水量及び排水中のリン濃度について、小規模事業場 626 施設の平均値 4.3mg/L を用いて比較を行った。

さらに、浄化資材によるリン除去に関しては、除去率を 60% に設定した場合と 80% に設定した場合においてそれぞれ比較を行った。

LCAの結果

LCA 評価の結果、表2に示すとおり、リン除去を 60% で行った場合の環境負荷コストは、16,532 円であり、リン除去を行わなかった場合の環境負荷コスト 37,700 円よりも半分以下であり、80% で行った場合の環境負荷コストは 9,518 円であり、未処理の場合に比べて、4分の1程度にまで環境負荷を軽減できることが示唆された。

表2: 浄化資材の適用による環境負荷コストの LCA 評価結果

検討条件	建屋の負荷	資材作製の負荷	水域への負荷	合計
未処理(現状のまま)	—	—	37,700	37,700
リン処理(60%除去)	926	526	15,080	16,532
リン処理(80%除去)	926	1,052	7,540	9,518

※1事業所1年間あたりの環境負荷コスト(円)

浄化資材の寿命

浄化資材の脱リン能力は、浄化資材 100g あたり 2.8g のリンを除去できる。³⁾ このことから、大村湾周辺に所在する小規模事業所に適用した場合の寿命は、各施設の平均排水量から以下のとおりとなる。

- リン除去率 80%の場合: おおよそ 1800 日
- リン除去率 60%の場合: おおよそ 1200 日

脱リン槽の設計

大村湾周辺に所在する小規模事業所に適用した場合に必要となる脱リン槽設計図

リン除去率を 80% とするために必要となる浄化資材充填量を、小規模事業所の平均排水量 25m³ から計算すると、約 20m³ となり、設置する脱リン槽の大きさは図17のようになる。

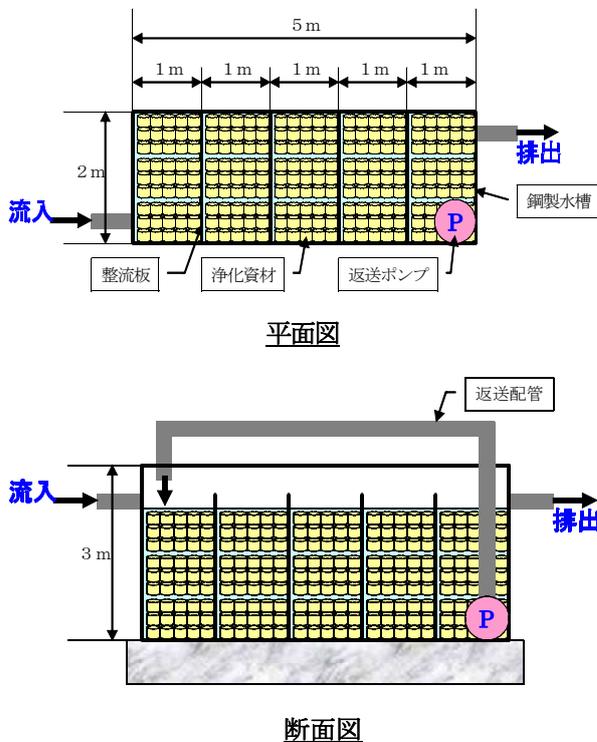


図5: リン除去に必要な脱リン槽の設計図

*2 日本版被害算定評価手法(Life Cycle Impact Assessment Method Based on Endpoint Modeling)

ま と め

今回検討に用いた浄化資材は、窒素除去に関しては、担持体として有用であることが確認された。また、リン除去に関しては、浄化資材充填量と流速を調整することによって、リン除去率のコントロールが可能であることが認められた。さらに、使用済みの浄化資材は、たい肥との混合によって、植物の生育に影響しないことが確認されたため、土壌改良材としての可能性が示された。また、環境への負荷を対象とした LCA 評価の結果からは、浄化資材によるリン除去を行った場合、リン除去処理を行わない現在の状況よりも環境負荷を大きく軽減できることが示された。さらに、使用済み浄化資材の再利用に関しても、廃棄物とせず、土壌改良材として再利用できることが明らかとなった。

実用化に関しては、実用段階における検討がさらに必要であることはもちろんであるが、実験結果から得られた浄化資材の有効性から、全排水に対する窒素及びリン除去の処理方法として、十分に期待できる。

今後の課題としては、浄化資材の製造方法の簡便化や浄化能力の向上などが挙げられる。

参考文献

- 1) 阿部久雄, 福永昭夫, 香月幸一郎, 本多邦隆, 松尾征吾, 平成 8 年度長崎県窯業技術センター研究報告, 60-66(1997)
- 2) 阿部久雄, 福永昭夫, 本多邦隆, 坂本文秀, 平成 10 年度長崎県窯業技術センター研究報告, 11-16(1999)
- 3) 阿部久雄, 平成 15 年度長崎県窯業技術センター研究報告, 5-10(2004)