

カネミライスオイル中毒（油症）事件に関する研究

1968年10月西日本一帯で皮膚疾患を主徴とする多数の患者が続出した。当初から、患者の発生は家族性があり、男女の別なく発生している等の特徴から食中毒が疑われていた。その後、患者が共通してカネミ倉庫製造のライスオイルを摂食していることから、これが原因食品と判明した。のちに、1968年2月上旬製造のライスオイル中に製造過程で熱媒体として使用されていたカネクロール400（四塩化 PCB の製品名）が大量に混入していることが明らかにされた。当初、中毒原因物質は PCB と考えられていたが、その後の研究で、PCB が熱媒体として使用されている間に生成した強毒性の PCDF が主な原因物質であることが解明された。原因ライスオイル中には PCDF の他にも PCB とほぼ同量、ないしは3倍程度の PCQ、極微量の PCDD、さらには、コプラナー PCB（Co-PCB）、PCT、PCN 等が混在していた。これらの汚染物質の中で中毒原因となったのは PCDF、PCDD および Co-PCB であるが、その中でも比較的多く生成した強毒性の PCDF が主な原因であり、それに極微量の強毒性の PCDD および Co-PCB の毒性が加わった複合汚染による中毒であると考えられる。

油症事件発生当時、16000人が被害を届け出たといわれているが1984年までに1864人が認定患者とされた。当所は1968年の事件発生時、油症原因究明に参画しており、当時の真子所長と中村専門研究員（後に保健科学部長）の名前が油症原因物質究明分析班の報告書の中に見られる。その後、油症研究は九大油症治療研究班を中心に進められており、当所は数年間、油症研究に関与していなかった。

一方、PCB による地球規模の汚染が油症発生と相前後して報告された。PCB はその優れた物性のために、ノンカーボン紙、電気絶縁油、金属研磨油、熱媒体、塗料、農薬の展着剤等広範な用途に用いられていた。わが国でも、PCB による母乳汚染や食品（特に魚介類）汚染が報告され、古紙再生汚泥、土壌、工場廃水等の環境汚染も報告された。当所においても母乳、食品、土壌、水等の PCB 汚染実態調査を行った。

愛媛大学立川教授はヒトの血液から PCB を検出し、広範な人々が PCB で汚染されていることを報告した。次いで、第一薬科大学増田教授は油症患者の血中 PCB を測定し、患者は一般人に比べて PCB 濃度が高く、そのガスクロマトグラムパターンに特徴があることを示した。油症発生から数年経過しており、患者の他覚的症状

はかなり消失し、油症診断に困難をきたしていたため、血中 PCB 分析（PCB 濃度及びガスクロマトグラムパターン解析）は有力な診断根拠とされた。事件発生直後より毎年油症一斉検診が行われており、血中 PCB 分析は重要な検診項目として油症診断基準に採用されている。当時、数百名の患者の血中 PCB 分析は到底、一機関のみでは対応不可能であった。増田教授をチーフに福岡県（衛生公害センター）、福岡市（衛生試験所）、北九州市（衛生研究所）及び久留米大学医学部（環境衛生学教室）の5機関で受診者の血中 PCB 分析を行った。かくして、当所は事件発生から7年にして再び油症に関与することとなった。ヒト血中 PCB 分析は、一般環境試料や母乳、食品の分析と比べて供試し得る試料量が約10g と少なく、再試験は出来ない。加えて、濃度が非常に低いため極めて困難な分析であった。しかも、現在のような高純度の試薬や溶媒は入手できず、分析中に混入する妨害物質に悩まされるという悪条件もあった。これらの困難を克服して、毎年100件から200件の患者及び対照として一般人30名程度の血中 PCB を測定した。

1978年大阪府立公衆衛生研究所の樫本は油症の原因ライスオイルから PCB の二量体である PCQ を検出し、次いで患者脂肪組織及び肝臓からも検出した。さらに、PCQ は患者血液から検出され、一般人からはほとんど検出されないため（検出限界値0.02ppb 以下）、油症原因ライスオイルを摂取したかどうかの判定にきわめて有用であると報告した。当所は、九大油症研究班の依頼により血中 PCQ 検査を油症検診に応用するため、患者と一般人各数十名の血中 PCQ 測定を行った。その結果、血中ガスクロマトグラムパターン別の血中 PCQ 濃度は、A パターンが0.1ppb 以上（典型的な油症患者の濃度）、B パターンが0.03～0.09ppb（油症と一般人の境界領域）、C パターンが0.02ppb 以下（一般人濃度）であることが明らかになった。以上の検討結果は油症診断基準の重要項目として追加され、毎年の一斉検診で定常的な検査項目となった。血中 PCQ 濃度は油症診断項目として極めて有用な項目であるが、複雑でしかも完全塩素化という困難な操作を含む分析法で0.02ppb という超低濃度まで正確に定量することは非常な熟練と細心の注意を必要とした。そのため試薬の精製や使用するガラス器具の徹底的な洗浄等に多大の労力と時間を要する仕事であった。当所では PCQ を構成する6つの骨格を合成し、骨格異性体別の PCQ の正確で簡易な分析法が検討された。折か

らキャピラリーガスクロマトグラフが開発され、一般的に使用され始められており、これを使用した PCQ 完全塩素化物の個別分析法が確立された。この分析法により血中 PCQ 濃度は妨害物質の影響なしに毎年の定常的分析が確実に出来るようになった。

一方、先に述べたように、油症の主たる原因物質は PCDF であり、すでに、原因ライスオイルや死亡患者組織から検出されていた。1986年当時の高橋所長は油症の治療のためには患者体内の PCDF の残留量を正確に把握することが必須であるとして、患者に皮下脂肪の提供を要請し、自らも夫人と共に対照として皮下脂肪を提供した。所長の呼びかけで当所職員 9 名も皮下脂肪の提供に応じた。患者のために研究者が外科手術による自らの皮下脂肪の提供をしたことは患者にとって大きな驚きであり、非常な感謝を持って受け止められた。ともすれば患者から不信の声が聞かれることもあった油症研究班はこれを契機に患者の信頼を得て、この後の排泄促進の臨床研究が円滑に進むことになった。かくて、患者18名、対照者11名のボランティアの皮下脂肪組織中の PCQ, PCDF, PCDD, Co-PCB の分析を行った。その結果、患者では主要な原因物質である PCDF が対照者（平均16 pg/g）と比べ、最高100倍（1900pg/g）も高濃度で残留していることが明らかになった。さらに、患者糞便試料から PCDF 等が検出され、腸管経由で PCDF 等の毒物が排泄されていることも明らかになった。これらの知見から患者体内に残留する PCDF 等の毒物の排泄促進が油症の治療として有効であると考えられた。1991年九大油症治療研究班は PCDF 等の毒物排泄促進による臨床治療試験を開始することにした。皮下脂肪中の PCDF を測定された18名の患者ボランティアのうち PCDF 濃度の高い3組の夫婦 6 名の血中 PCDF と糞便中 PCDF 排泄量が調べられた。その結果、PCDF は（体内残留量を反映する）脂肪中及び血中 PCDF 濃度に対応して糞中に排泄されていることが分かった。これら 6 名の患者ボランティアに対し、高コレステロール治療薬として安全性が確立されていたコレステラミンを 6 ヶ月間服用してもらい、服用前、服用 2 ヶ月、4 ヶ月、6 ヶ月時点の血液と糞便試料中の PCDF を測定した。その結果は、1 名については排泄促進傾向が認められたものの、他はコレステラミンの有効性は認められなかった。次いで、動物実験で米ぬか繊維または米ぬか繊維とコレステラミンの併用投与が PCB の排泄を顕著に促進することを見出し、この知見に基づいて、患者ボランティア 4 名に対して米ぬか繊維とコレステラミンの併用投与による PCDF 等の排泄促進実験が 2 回行われたが、結果は 2 名の患者で

は排泄促進傾向が見られたものの、他の 2 名では効果は認められなかった。

油症と同様の中毒事件が日本の事件から11年後の1979年台湾の中部で発生した。これは Yucheng と呼ばれ、日本の油症は Yusho と呼ばれており、共に国際的に通用する言葉となっている。台湾の Yucheng 患者は血中 PCDF 濃度が高いため、これらの患者に対して排泄促進治療を行えば効果が明らかに出来ると考え、1993年九大油症治療研究班と台湾の成功大学の研究グループは共同して台湾の Yucheng 患者の PCDF の排泄促進実験を臨床的に行うことにした。まず、台湾の患者31名の血中 PCDF を調査した。予想通り多くの患者で高い血中 PCDF 濃度を認め、それは日本の油症患者の最高レベルの血中 PCDF 濃度と同程度であった。これらの患者のうち半数の15名に米ぬか繊維とコレステラミンを服用してもらい、残りの半数の患者は対照群とし、投与前 1 週間及び 2 週間の投与期間中の糞便試料を毎回採取し PCDF を測定した。また、投与終了時点で採血し、血中 PCDF 濃度の増減を調べた。実験途中で服用を中断した患者や糞便試料が採取できなかった患者を除いた治療群は最終的には 6 名となった。これらの患者の実験結果では 6 名中 4 名で排泄促進効果が認められた。また、投与後の血中 PCDF 濃度は投与前に比べて減少していた。以上の結果から米ぬか繊維とコレステラミンの服用による PCDF の糞便中排泄促進効果が臨床的にも実証された。台湾の研究グループにより30名の患者に対してコレステラミン単独での PCDF 排泄促進実験が行われ、投与前と投与後の血中 PCDF 濃度が測定された。しかし、残念ながら血中濃度の減少は見られず、治療効果は認められなかった。

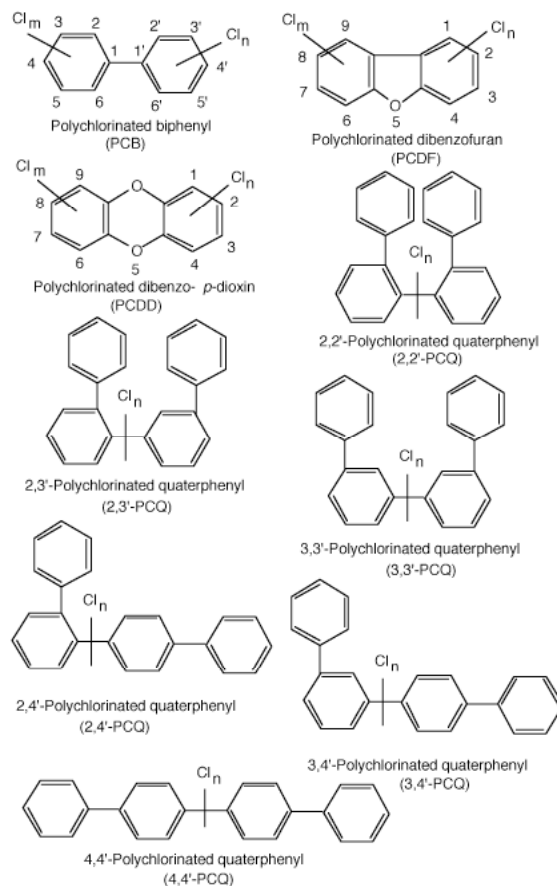
体内に残留している PCDF 等の有機塩素化合物は糞便中に排泄されるが、一方、皮脂等を介しても体外に排出されていると考えられた。そこで、1994年油症患者と一般人各数十名について皮脂中ダイオキシン類（PCDD, PCDF, Co-PCB）の血中濃度を調べた。その結果、大部分のダイオキシン類異性体は皮脂中濃度と血中濃度が相関することが分かった。台湾の60名の患者について、皮脂中ダイオキシン類濃度も調べられ、台湾の患者においても皮脂中濃度と血中濃度は相関するという結果が得られた。すなわち、これらの化合物は体内残留量に応じて皮脂を介して排出されることが明らかになり、その量は糞中への排泄量に匹敵するものと推定された。これは皮脂がダイオキシン類の排泄経路として重要なものであることを示すとともに、皮脂中のダイオキシン類を調べることによってその体内残留を推定出来ることが示唆された。油症事件発生まもなくから毎年行われている患者

の一斉検診では、内科、皮膚科、眼科、歯科及び小児科検診と血液生化学検査項目、血中 PCB および PCQ 濃度が追跡調査されてきた。油症の主原因物質 PCDF の血中濃度検査は残念ながら、その技術的困難さゆえに定常的検査が不可能であった。その後、個々の患者の血中 PCDF 追跡調査は油症研究にとって大きな意義があり、分析機器の発達と排泄促進研究で培われた高度な技術的熟練はこれを可能にした。1995年に福岡県の油症一斉検診を受診した患者のほぼ全員にあたる83名の患者の血中ダイオキシン類濃度を調査した。その結果、典型的油症患者では高濃度の血中 PCDF が検出され、PCDD および Co-PCB は一般人とほぼ同程度であることが分かった。さらに、1996年および1997年についても福岡県の油症一斉検診受診者のほぼ全員について調査した結果、典型的油症患者では血中 PCDF 濃度がしだいに減少している事が分かった。この血中ダイオキシン類濃度調査は現在も継続されている。その後の油症治療研究の一環としては、ラットを用いた動物実験で食物繊維や葉緑素がダイオキシン類を排泄促進することを報告した。油症患者が食物繊維や葉緑素を多く含む食事をすることは長期的には有効と考えられる。

油症研究の中で対照試料として多数の一般人母乳、脂肪組織、血液、皮脂、人体臓器（脂肪組織・肝臓・腎臓・脳・脾臓他）等のダイオキシン類を調査した。これらは日本におけるダイオキシン類による人体汚染を示す貴重データである。1997年ころからごみ焼却場から排出されるダイオキシン類による環境汚染が明らかにされ、日本における母乳をはじめとする人体汚染に大きな社会的関心が集まった。最近、ダイオキシン類は環境ホルモン作用をもつことが明らかにされ、胎児や乳児に対する健康影響が懸念されている。ダイオキシン類による環境汚染、人体汚染の早急な実態調査が必要となり、国を挙げてこれに取り組むこととなった。油症とそれに関連するダイオキシン類のデータはまとまった人体汚染のデータとして高く評価されることとなった。また、油症研究で培った当所の技術と知見はダイオキシン類の研究に大いに役立ち、食品のダイオキシン類汚染実態調査、ヒト血中ダイオキシン類調査等、国のダイオキシン類研究にも参加している。一方、従来より、ダイオキシン類による大気、土壌、水等の環境汚染に関する研究も環境部門で行われており、当所の研究レベルは高く評価されている。

（参考文献）

- 1) 飯田隆雄，深町和美，竹中重幸，中川礼子，高橋克巳：分析化学，37，230-235．1988．
- 2) S. Takenaka, K. Fukamachi, R. Nakagawa, T. Iida and K. Takahashi：Chemosphere, 17, 319-330, 1988．
- 3) S. Takenaka, K. Morita, H. Tokiwa and K. Takahashi：Xenobiotica, 21, 351 - 357．1991．
- 4) 森田邦正，平川博仙，松枝隆彦，飯田隆雄，常盤寛：福岡医学雑誌，84，273 - 281，1993．
- 5) T. Iida, H. Hirakawa, T. Matsueda, R. Nakagawa, S. Takenaka, K. Morita, Y. Narazaki, K. Fukamachi and K. Takahashi：Toxicol. Environ. Chem., 35, 17 - 24, 1992．
- 6) 小栗一太，赤峰昭文，古江博隆 編，油症研究 - 30年の歩み - ，九州大学出版会，2000．



ダイオキシン類とその近縁化合物の構造

概要

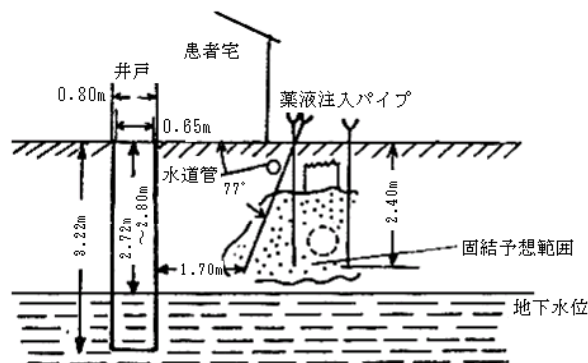
従来、アクリルアミド中毒は製造工場、作業現場等における作業従事者の産業中毒に限られていたが、本事例は一般市民が罹患した希有な例であり、さらに化学物質による環境汚染と、健康被害として注目すべきものであった。

昭和49年3月に福岡県粕屋郡新宮町において、不明疾患の報告があった。疾患は一家族5名全員に、ほぼ同時に歩行障害、記憶障害、幻覚、言語障害、四肢のしびれと知覚異常などの症状が現れた。患者を診察した開業医から、その発病状況から判断して、この疾患は特殊な原因によるものと考えられる旨、粕屋保健所に届け出があった。患者家族の構成は、成人3名(男性1名、女性2名)、児童2名(男性1名、女性1名)からなり、このうち症状の重い成人3名が九大病院に入院した。その後の経過は一般に良好で、約2ヶ月後に退院した。

届け出があった後、直ちに新宮町、粕屋保健所、県環境整備局整備課及び衛生公害センターは現地調査を開始した。この疾患の原因として、当初、食中毒あるいは医薬品中毒などが考えられたが、調査の結果いずれについても否定的であった。一方、患者宅が面する道路で下水管理設工事に伴う地盤強化のための薬液注入工事（ケミカルグラウト施工）が実施されており、患者宅の井戸は施工箇所が一番近かった。また、施工の約1ヶ月後に患者の発生がみられた。これらから、井戸水の飲用が最も疑わしい要因と考えられたので、この点について重点的に調査を行った。

戸水の水質が良好なことから炊事、飲用に井戸水を使用していた。患者宅及び近隣井戸水について一般水質分析及び水質精密分析を行った結果、患者宅の井戸水のみに、アンモニア性窒素、亜硝酸性窒素が多く、特に有機性窒素、過マンガン酸カリウム消費量及び全有機炭素が異常に多かった。しかし、重金属類、農薬その他の項目については水質基準値以下であった。近隣の井戸水については、全く異常は認められなかった。また、薬液注入工事前に施工業者が患者宅の井戸水について飲料水の簡易試験を福岡市衛生試験所に依頼していたが、水質は正常であった。さらに、薬液注入工事に用いられたケミカルグラウトの主成分は水溶性のアクリルアミド（モノマー）であり、患者の症状はアクリルアミド中毒症に酷似していることが判明した。

付近一帯の地質は、海岸に近く河口部に位置するため、深層部まで砂質であり、実測調査の結果、図のように患者宅井戸に最も近い地下水面まで30 - 40cmの所に薬液注入口があったことが判明した。用いられた工法におけるアクリルアミドの硬化範囲は50cm程度であり、硬化前に地下水に混入したと推察された。



以上の所見を総合すると、原因物質として最も可能性が高いのはアクリルアミド(モノマー)であるので、衛生公害センターにおいてその確認定量を、a)末端メチレン基の確認試験、b)臭素化反応、c)FID付ガスクロマトグラフ法、d)ガスクロマトグラフ-質量分析法の各方法によって行った。その結果、患者宅井戸水の汚染原因物質がアクリルアミド(モノマー)であることが確認され、500ppm 前後の高い濃度が検出された。

- 124 -

ミカルグラウト施工)において、不適切な施工によって薬剤の主成分であるアクリルアミド(モノマー)が完全には重合せず、砂質である地層をその一部が透過し、患者宅井戸水を汚染し、その飲用によって中毒した特異な事例と考えられた。

3. 対応

患者が発生して以降の関係各機関の対応は、新宮町では、汚染地域一帯の井戸水使用者に対して上水道を敷設し、井戸水を飲用、浴用に使用しないよう指導した。このことによって、アクリルアミドによる地下水汚染が地域住民の健康に影響を与える可能性は一応排除された。

県は、環境調査を行いつつ、汚染物質除去対策を実施した。患者宅井戸水を約1ヶ月揚水排除することにより、地下水の汚染は著しく減少した。また、ボーリングによる地下汚染調査を実施した。その結果、地点によっては汚染が顕著であったが、揚水排除後は徐々に減衰することが判明した。衛生公害センターは、事件発生直後から所内に研究班を組織し、全力をあげて原因究明に努め、その後の調査研究を進めることで一貫して関与した。水質課ではボーリング調査による地下水汚染状況の把握、中毒原因物質の化学・機器分析による解明、無害無毒化処理実験及びヒメダカを用いた生息試験を行った。管理課中央分析室ではガスクロマトグラフ・質量分析計によるアクリルアミド(モノマー)の同定・確認を行った。疫学課及び細菌課ではアクリルアミド(モノマー)の毒性、生体内代謝、病理組織学的変化について検討した。その結果、中毒の発生は、平均800ppm程度と考えられる高濃度のアクリルアミド(モノマー)を含んだ井戸水を10-15日間程度飲用し、累積摂取量が200mg/kgに達したため亜急性中毒症状としての中脳性幻覚を伴った脳神経障害をもたらしたものと考えられた。さらに、実験動物体内に投与されたアクリルアミド(モノマー)は極めて迅速な消長挙動を示し、その大部分が体内組織と急速に結合あるいは分解するものと推定された。本事例は、井戸水を介した化学物質による中毒例であったので、水質分析、化学物質の同定等の理化学分析が決定的な役割を果たしたが、その多くを当センターが担った。特に、当時設置されたばかりの大型分析機器であるガスクロマトグラフ・質量分析計は原因物質の同定に威力を発揮した。さらに、疫学的調査及び動物実験によるアクリルアミドの毒性研究は、中毒機序の解明に大

きな役割を果たした。

本事例の発生と、その後の原因究明を契機として、事態を重視した建設省は、5月2日、急きょ各種グラウトの一斉使用禁止処置をとり、その毒性、工法などの総点検を行い、7月10日にケミカルグラウトの暫定指針を定めた。

一方、厚生省は5月24日に毒物及び劇物指定令の一部を改正してアクリルアミドを劇物に指定し、7月10日に飲料水の判定基準にアクリルアミドは検出されないことが追加された。このような一連の緊急行政措置が迅速に決定実行された。

4. まとめ

本事例は、土木工事に使用された化学物質であるアクリルアミドが井戸水を汚染し、それを摂取した一般市民が中毒を起こして入院するという事態が発端であったが、関係機関が迅速に対応し、原因を究明したためそれ以上の被害は防止された。また、国も一連の行政措置をとったため、その後はアクリルアミドによる一般市民の健康被害は報告されていない。各種行政機関の不祥事がいろいろと報道されている昨今であるが、本事例は、緊急事態が起こった場合に、関係する行政機関がその責務を迅速に果たすことの重要性を示す良い例ではないかと思われる。衛生公害センターも科学的調査研究において主要な役割を果たせたのではないかと、密かに自負している。

(参考文献)

- 1) 森本昌宏、森 彬、中村周三、深町和美、高尾真一、森田邦正、永淵義孝、森木弘樹、江崎義憲、岸川昭夫、田上四郎、木藤壽正、高橋克己、猿田南海雄、松尾和彦：福岡県におけるアクリルアミド混入井戸水に起因する中毒患者の発生(1)、用水と廃水、17(10)、51-62、1975。
- 2) 福岡県衛生公害センター：アクリルアミドによる環境汚染及び毒性に関する調査研究(昭和49年度環境庁調査研究委託)昭和50年3月、p154、1975。
- 3) 福岡県衛生公害センター年報2 昭和49年度、p27-28、p39-45、1976。
- 4) 8382の化学商品、化学工業日報社、p231-232、1982。
- 5) 内藤裕史：中毒百科-事例・病態・治療-、南江堂、p36-37、1991。

地下水汚染

1. はじめに

地下水は、昔から貴重な水資源として広く利用されてきたが、近年、人間活動の影響を受けて地下水汚染がしばしば生じるようになった。福岡県においても水質汚濁防止法及び福岡県飲用井戸等衛生対策実施要領に基づき、地下水汚染の対策や未然防止を図るために実施している概況調査及び苦情調査等によって、地盤安定強化剤アクリルアミドの井戸水への混入や道路舗装工事に伴う井戸水のマンガン汚染等、様々な物質による地下水汚染が明らかになり、周辺の地下水や土壌の調査により原因の究明、対策が講じられた。そのなかで当研究所は、地下水や土壌の化学分析およびデータの解析等科学的裏付けを行う重要な役割を担っており、数多くの調査に関わってきた。これらのなかでも代表的な調査事例であるトリクロロエチレン等及びヒ素による地下水汚染について簡単に紹介する。

2. トリクロロエチレン等による地下水汚染

1980年代、トリクロロエチレン等低沸点有機塩素化合物による地下水汚染が、全国的に顕在化してきた。福岡県が実施した調査において、1984年度から1991年度の間の検出状況は、30地域で汚染が発見され、調査件数1381件のうち現在の環境基準値を超えた井戸は、テトラクロロエチレンが14.6%、トリクロロエチレンが1.7%であった。このように、福岡県の汚染の特徴は、主にクリーニング業等で使用されていたテトラクロロエチレンによる汚染が多いことで、以前は、毒性が明らかでなく、規制が無かったテトラクロロエチレンが十分な処理設備を設置せずに使用されていたためであると考えられる。比較的規模が大きく、汚染原因調査及び対策を実施した1989年の K 町の事例では、5井戸中1井戸からテトラクロロエチレンが現在の環境基準の2倍の濃度で検出された。このため、福岡県は汚染源の特定、原因究明及び対策を行うため、調査を実施し、当研究所は地下水及び土壌の分析を担当した。その後の3回にわたる周辺調査の結果、調査井戸34件のうち17件が基準を越えていることがわかり、山間の川に沿った長さ1kmの範囲で汚染が認められた。汚染源は、汚染地域の上流部に位置する編み物工場で、以前に製品のクリーニングのためテトラクロロエチレンを使用していた。汚染源判断の決め手は、検知管を使用した工場敷地内の土壌調査で、クリーニング機械を設置していた周辺で最も高い土壌ガス濃度を検出したことであった。この検知管を使用した方法

は、この後いくつかの調査ですぐれた効果を発揮した。この手順はまず直径1cm程度深さ80cmの穴を地面にあけ、ガス採取器に検知管をつけて穴の中の空気を一気に100ml吸入して検知管内の薬品の色の変わった部分の目盛りを読みとるというものであり、単純な作業ではあるが、地下深くの汚染土壌の平面的位置を確実に知ることができ、汚染原因究明及び汚染源除去のための重要な情報が得られる。しかし、穴をあける作業が場合によっては大変で、踏み固められた駐車場で調査を行ったときは、一本の穴をあけるのに交代で手にまめを作りながらの作業であった。しかも、夏の炎天下に何十本もの穴をあけなければならず大変な思いをしたことは今も忘れられない。K町の事例では、調査後対策として汚染土壌を除去して適正処分し、汚染された地下水を揚水、ばっ気して放流するなどの処置がとられたが、その後のモニタリング調査でもテトラクロロエチレン濃度は、なかなか基準値までは低下せず、汚染物質は除去できない深い地層に既に吸着されているのではないかと考えられる。テトラクロロエチレンは土壌に吸着されやすく、水に溶けにくいので、じわじわと地下水に出てきているのであろう。この汚染は、典型的な人為的汚染であり、今後もこのような汚染が発生しないようにするために、不注意の事故や不適正処理などによる環境への負荷を減らす努力が必要であることは言うまでもなく、今後も地下水質の監視を行う必要がある。また、このような汚染が発生し、水道が未整備であるなど飲用水の確保が困難な場合に、一般家庭で行うことができる簡易浄化法についての研究を実施した。その結果、テトラクロロエチレン等の低沸点化合物に対しては、活性炭が使用されているタイプの家庭用浄水器は活性炭が新しいうちは効果があるが、吸着容量が水質によっても差があり、徐々に吸着効率が低下することなどから、一般家庭において除去効率の維持が困難であるため、煮沸して空気中に追い出す方法が確実であった。実験では、一般家庭を想定し、3.3リットルのやかんとガスコンロ（最大熱量2800kcal/h）のものを使用した。その結果、沸騰状態で5分以上加熱すれば、99.8%除去できることを確認した。ただし、この方法は汚染物質を空気中に放出するため、やむを得ない場合の手段である。

3. ヒ素による地下水汚染

1994年2月に福岡県大川市が、定期飲用井戸調査で水道法に基づく水質検査を実施した結果、調査井戸

12件中10件からヒ素が水道水の水質基準を超えて検出された。このため、当時の県環境整備局公害課は、地域住民の自主的検査や大川市周辺市町の協力を得て汚染範囲確定のため周辺調査を実施した。検査した井戸数は11673件に及び、そのうちヒ素の基準値0.01mg/lを越えた件数は2635件であり、その汚染範囲は県南地域の7市9町の広範囲に及んだ。そこで、県は、その汚染原因の科学的解明と井戸水飲用者の健康被害が危惧されたため、地質、農業、医学等の専門家9名で構成される“福岡県県南地域地下水汚染検討委員会”を設置し、ボーリング調査、土壌調査、健康影響調査等についてそれぞれの専門的分野から約1年にわたる調査検討を行った。このなかで、当研究所は、水質調査、ヒ素の形態分析、土壌及びボーリングコアの金属含有量の分析及びヒ素の水中への溶出挙動の検討を行った。その概要を次に示す。水質調査：77件の水質調査を実施し、分析値を解析した結果、ヒ素が検出される井戸水は、アルカリ炭酸塩型であること、pH及びリン酸イオンと相関があること、フミン質等有機物による色度が高いことがわかった。形態分析：水田の表層土壌でメタンアルソン酸が検出された（全ヒ素濃度の5.5%以下）が、その他の地下水、ボーリングコア等からはメタンアルソン酸やカコシル酸の有機ヒ素は検出されず、3価及び5価の無機ヒ素として存在していた。土壌及びボーリングコアの金属含有量：ヒ素等の金属含有量は表層が下層に比べて高い傾向があったがその値は一般的土壌と同程度であり、特異性は認められなかった。水中への溶出挙動：ボーリングコア等ヒ素含有土壌からのヒ素の溶出量を調べたもので、県南地域の典型的地下水が蒸留水よりもヒ素を溶出しやすい傾向があることがわかった。以上の結果から、県南地域のヒ素による地下水汚染は、農業あるいは事故等による表層からの人為的汚染ではなく、この地域の地下水が被圧停滞性、アルカリ炭酸塩型水質という特殊な性状を有するために、長年の間に地層中のヒ素が地下水中へ溶出したために発生したと考えられた。

このようにして、県南地域のヒ素による地下水汚染は、その地域の地下水の水質特性による自然的要因による汚染であったが、その汚染機構については不明な点が多く、その解明を目的として、また、水道施設がない地域の飲用水確保のため、簡便かつ安価な除去技術の開発を目的として、“ヒ素等有害金属の地下水汚染機構の解明及びその浄化に関する研究”を行った。当時、ヒ素の溶出機構解明のためのデータは少なく、必要な水質データを得るため、環境水として地下水、

温泉水、河川水、ダム湖水を新たに採取し、分析項目としてヒ素をはじめ地下水の主要溶存イオン等20項目の分析を行い、総合的に解析し、その結果をもとにいくつかの検証実験を行った。その結果、ヒ素の溶出に関わる要因は、次に示す項目にまとめられる。地質中のヒ素化合物がAs(Ⅲ)やAs(Ⅴ)に酸化されること、水質がアルカリ性であること、電解質を多く含むこと、停滞性のアルカリ炭酸塩型でカルシウムイオンが少ないこと、還元性であること、有機物を多く含むこと等であった。特にこれらの要因のうち、As(Ⅲ)については検証のための基礎実験から確認された。また、簡易浄化に関する研究では、精密ろ過膜、市販浄水器及びカキ殻による除去効果について実験を行い、精密ろ過膜による除去法は有効であることが確認された。また、市販の家庭用浄水器は、据え置き型のタイプであれば比較的ヒ素除去能があることが分かった。

4. 最後に

これまで述べたように、地下水は重要な資源であるにもかかわらず、現在の人間活動によって、汚染されつつある。見ることができないために状態を把握することが困難であり、汚染を見逃しやすい。トリクロロエチレン等の化学物質による人為的な地下水汚染は、局所的で原因究明も容易であるし、汚染初期であれば対策も比較的可能である。したがって地下水質測定計画に基づいた調査は、今後も重要であり、さらに、汚染の浄化方法の開発も望まれる。また、元来地質に存在するヒ素、水銀など有害金属あるいはフッ素、ホウ素などが地下の特異な条件下で高濃度で溶解し検出される可能性は高く、これらの汚染原因を究明し、簡易除去法の検討を行うことは、今後求められる重要な課題である。

(参考文献)

- 1) 鳥羽峰樹，北森成治，石黒靖尚，近藤紘之：全国公害研究会誌，19(1)，40-44，1994。
- 2) 鳥羽峰樹，田中義人，石黒靖尚，近藤紘之：福岡県保健環境研究所年報第25号，51-54，1998。
- 3) 近藤紘之，石黒靖尚，大野健治，永瀬誠，鳥羽峰樹：福岡県県南地域のヒ素による地下水汚染原因調査報告書，1-62，1995。
- 4) 近藤紘之，石黒靖尚，大野健治，鳥羽峰樹：ヒ素等有害金属の地下水汚染機構の解明及びその浄化に関する研究（平成8年度 - 平成10年度地域密着型環境研究），1-63，1999。