- 27) 日本化学会編 (大井和彦), 機器ガス分析法, 63 (1963), 共立出版.
- 28) 梶府直大, 早川順子: 未発表.
- 29) 梶府直大, 早川順子: 未発表.
- 30) 梶府直大, 早川順子, 山田益生: 食衛誌, **5**, 194, (1964).
- 31) 梶府直大, 早川順子, 高橋弘明: *ibid*, 投稿中.
- 32) 梶府直大, 早川順子, 高橋弘明, 石田康雄: *ibid*, 投稿中.
- 33) J. T. Walsh, C. Merritt jr.: Anal. chem., **32**, 1378 (1960).
- 34) 雨宮良三: ガスクロマトグラフィー, 28 (1962), 共立出版.
- 35) 高山雄二, 武内次夫: 入門 ガスクロマトグラフィー, 156 (1961), 南江堂.
- 36) A. I. M. Keulemans: ガスクロマトグラフィー, 31 (1962), 丸善.
- 37) 井口定男, 山本孫兵衛, 青山敏信: 薬誌, **83**, 721 (1963).

比素が検出された学校水道における衛生化学的調査^{*1}

熊谷昭輔, 佐藤彰, 高橋正直, 中野弥 (岩手県衛生研究所^{*2})

Hygienic and Chemical Investigation of a School Water-works containing Arsenic over Permissible Quantity^{*1}

Syonosuke Kumagai, Akira Sato, Masanao Takahashi,
Wataru Nakano (Iwata Institute of Public Health^{*2})

Arsenic over permissible quantity was detected in water supplied from water-works of a primary school at Esashi, Iwate. The content of arsenic in surrounding soil water source was higher than that of other places. It was considered that the school water has been contaminated with arsenic dissolved out of surrounding soil, since gushed and oozed water was utilized as the water source.

The contents of arsenic in urine, hair and nail of pupils in the school were determined.

Urine: 46 pupils of 6th year (primary school) 0.048 ± 0.023 mg/L (As)

43 pupils of 3rd year (junior high school) 0.054 ± 0.019 mg/L (As)

Hair: 140 pupils of the primary and junior high school 0.31 ± 0.12 μ g/g (As)

Nail: 136 pupils of the primary and junior high school 0.95 ± 0.24 μ g/g (As)

These values were almost same as normal arsenic content.

(Received July 12, 1965)

学校における給水は, 市街地の上水道によるものを除いて, 従来よりいわゆる簡易水道として特別の浄化装置も取付けないままで, 地下水を直接利用する形で行なわれてきている。しかしこの場合, 児童が主な対象であるだけに, 十分な衛生化学的配慮の下に給水が行なわれなければならない。

最近はこの意味において, 水道法を基にした県条例を設けるなどして, 給水設備の改善指導を行ない, 良質の

水が給水されるようになってきている。

昭和38年12月上旬, 県南に位置する江刺市のうち, 山間部の一小学校より水質試験の依頼を受けた簡易水道水から, 基準 (0.05ppm)¹⁾を上廻る量の比素を検出した。再検査の結果などから特殊な事情が見出されたので, 当該学校水道の水源および学童について衛生化学的調査を行なった。

材料および方法

現地調査 昭和39年1月上旬に, 江刺保健所立合の下に現地調査ならびに必要な試料の採集を行なった。

試料 貯水槽水, 源水, 滲出水などの水および土

^{*1} 第20回日本薬学大会 (福岡) で発表 (1965)。

^{*2} 岩手県盛岡市上の橋町 1-15; Kaminohashi, Morioka, Iwate-ken.

Table I Qualities of Water supplied from the School Water-works

Date of sampling	Dec. 5th, 1963	Aug. 7th, 1959	Sep. 23rd, 1959
Appearance	Colorless & Transparent	C. & Nearly T.	C. & T.
Order	Normal	Normal	Normal
pH value	7.5	7.3	6.2
NH ₃ -N	-	-	-
NO ₂ ⁻ -N	-	-	-
NO ₃ ⁻ -N	0.92ppm	-	2.38ppm
Cl ⁻	9.61 //	10.00ppm	25.70 //
Consumed KMnO ₄	0.36 //	1.15 //	1.29 //
CN ⁻ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺	-	-	-
Fe	0.03ppm	0.10ppm	0.05ppm
As	0.07 //	0.08ppm	-
Total hardness (CaCO ₃)	62.06 //	55.20 //	83.30ppm
Residue on Evap.	141.5 //	94.5 //	190.0 //
Result of Reexamination on As	0.11ppm (Dec. 27th, 1963)	-	-

Fig.1 Sketch Map of the School Water-works

壤を対象として試料の採集を行なった。また学童の尿、頭髪および瓜は、現地調査より約1カ月以内に保健所を経由して入手した。

水質検査 水道法の水質基準に関する省令¹⁾に従って分析を行なった。ただし比素の定量は以下の方法を準用した。

比素分析方法 水平形グートツァイト法²⁾³⁾により得られた円形呈色スポットを、ただちに反射率測定装置³⁾⁴⁾によって測定した(測定機器:AKA コタキ光電管比色計, 反射率測定装置附属)。ただし前処理を必要とする土壤、頭髪などについては次のようにした。

土壤: 試料をよく混合し 100°C 以下で乾燥後, その適量を採取し, 塩酸(1:1)で加温浸出(空気冷却管付)をくり返し, 浸出液を合して一定量としたものにつ

いて上記グートツァイト法を実施した。

尿: 全尿を集めその 25ml について, 飽和硝酸マグネシウム液を添加⁴⁾⁵⁾後蒸発乾固して, 500~600°Cで灰化し⁴⁾⁵⁾, 以下塩酸で温浸溶解したろ液を一定量にしたものについて, 上記グートツァイト法を実施した。

頭髪: 学童数名分の頭髪約 2g について, 尿と同様に飽和硝酸マグネシウム液添加による灰化法で検液調製を行ない, 同様にグートツァイト法を実施した。

瓜: 学童数名分の約 0.5g について同様に灰化法で検液を調製し, グートツァイト法を実施した。

結 果

1. 水質試験 調査を行なった小学校水道の水質を Table I に示す。昭和 38 年 12 月上旬の依頼試験において, 比素が基準の 0.05ppm を上廻る 0.07ppm 検出

Table II-1 Arsenic in Water (1)

Sampling* places	Arsenic(as As) ppm
End of service pipe (Stagnant water)	0.101
End of service pipe (After release for 5 min.)	0.083
Reservoir, No. 1	0.075
Reservoir, No. 2	0.113
Reservoir, No. 3	0.089
Junior high school(Water-works)	-
Dwelling house A in neighboring ground (Well water)	-
Dwelling house B in neighboring ground (Well water)	-

* Sampling date: Jan. 1st, 1964.

Table II-2 Arsenic in Water (2)

Sampling* places	Arsenic (as As) ppm
Source of the water-works	0.084
Reservoir, No.2 (Oozed water)	0.075
Surrounding place of reservoir (Oozed water)	0.042
Reservoir, No.1 (Replaced fresh water)	0.075
Reservoir, No.2 (Replaced fresh water)	0.059
Reservoir, No.3 (Replaced fresh water)	0.055

* Sampling date: Jan. 10th, 1964.

された。この学校水道の水質については、4年前の昭和34年8月および9月に試験を行なっているので Table I に併記した。

2. 現地調査 調査した小学校の水源略図を Fig. 1 に示した。図に示したように、水源は「がけ」下に設置されており、源水は湧水および滲出水であった。貯水槽が3槽設けられており、約100m先の校舎内にポンプアップして給水していたものである。付近一帯は湿潤地帯であり、滲出水が貯水槽内へ若干の影響を与えているものようであった。なお同系の中学校は校庭をはさんで反対側の場所に建っている。比素汚染を与えるものとして、鉱山あるいは工場などの汚染源は全く見あたらなかった。

3. 源水、貯水槽水、給水などの比素 源水、貯水槽水、給水および貯水槽周辺の滲出水についての比素量を Table II-1 および Table II-2 に示す。すなわち、源水においてすでに比素が基準以上含有されている。沢水を利用している中学校簡易水道や近接地の民家が利用し

Table III-1 Arsenic in Soils
(Surroundings the Source)

Sampling* places	Arsenic(as As) ppm
Surrounding place of the source	26.6
Surrounding place of well in the primary school	40.0
Surrounding place of pump room	59.9
Inside of pump room	33.3

* Sampling date: Jan. 15th, 1964.

Table III-2 Arsenic in Soils
(Other places)

Sampling places	Arsenic(as As) ppm
Road in Morioka-shi	4.7
Farm fields in Esashi-shi	3.5*
Farm fields in Morioka-shi	2.0*

* Investigated in 1960.

ている井戸水からは、比素は検出されなかった。貯水槽周辺の滲出水は一部貯水槽内にも流入する傾向がみられたが、いずれにしても滲出水からも比素が検出された。この場合源水よりも若干低い値が得られた。なお、貯水槽内の水をかい出して入れ換えてみると、滲出水の影響があるため、入れ換え後の水は若干低い値を示した (Table II-2)。

4. 土壌の比素 水源附近の土壌、校舎内井戸附近の土壌およびポンプ室内外の土壌についての成績を Table III-1 に示す。これは対照の盛岡市の道路上の土壌や、われわれが昭和35年に調査したとき⁶⁷⁾の江刺市の畑地および盛岡市内の畑地と比べかなり高い値を示す (Table III-2)。

5. 学童の尿、頭髮および爪の比素 この水道水は昭和34年設置以来、昭和38年の再試験にいたるまで飲用されたので学童に対する比素の影響を調査した。すなわち、この間の長期飲用が疑われる学童として小学校5、6年および近接関係にある中学校3年をえらび、それらの尿、頭髮および爪について比素量を調査した。

尿についての結果を Table IV に示す。すなわち小学校6年の男女計46名についての平均比素量 (As) は 0.048mg/L (標準偏差 0.023) で、これは中学校3年および対照として調査した他の小学校6年の平均比素量と比較して特に差異は認められなかった。またこれらの値はいずれも文献⁸⁹⁾にみる正常値の範囲内にある。なおいずれの場合も男女間では男子の方が若干高い値を示している。

Table IV Arsenic in Urine (Pupils)

School year	Sex	Numbers	Arsenic as As mg/L (Standard deviation)
6th year of the primary school	♂	18	0.051 (0.024)
	♀	38	0.046 (0.023)
	Total	46	0.048 (0.023)
3rd year of the junior high school	♂	23	0.057 (0.019)
	♀	20	0.052 (0.019)
	Total	43	0.054 (0.019)
6th year of other primary school (Morioka-shi)	♂	23	0.053 (0.016)
	♀	18	0.052 (0.017)
	Total	41	0.053 (0.016)

Table V-1 Arsenic in Hair (Pupils)

School year	Sex	Numbers	Numbers of sample*	Arsenic as As $\mu\text{g/g}$ (Standard deviation)
5th year of the primary school	♂, ♀	49	21	0.23 (0.09)
6th year of the primary school	♂, ♀	47	22	0.31 (0.08)
3rd year of the junior high school	♂, ♀	44	19	0.39 (0.12)
Total	♂, ♀	140	62	0.31 (0.12)

* One sample consist of about 2 gram of hair obtained from some pupils.

Table V-2 Arsenic in Hair (People, drinking well water contaminated with Iron, Manganese and Arsenic)*

Age	Sex	Numbers	Arsenic (as As) $\mu\text{g/g}$ (Mean)
0—60	♂	32	1.10
0—60	♀	38	0.60

* Investigated in 1960.

Table VI Arsenic in Nails (Pupils)

School year	Sex	Numbers	Number of sample*	Arsenic as As $\mu\text{g/g}$ (Standard deviation)
5th year of the primary school	♂, ♀	48	4	0.97 (0.26)
6th year of the primary school	♂, ♀	47	7	1.08 (0.19)
3rd year of the junior high school	♂, ♀	41	8	0.81 (0.22)
Total	♂, ♀	136	19	0.95 (0.24)

* One sample consists of about 0.5 gram of nails obtained from some pupils.

Table V-1 は学童の頭髪についての比素量を示す。小学校5, 6年および中学校3年の男女総計140名(試料62群)についての平均比素量(As)は $0.31\mu\text{g/g}$ (標準偏差0.12)であった。これはわれわれが昭和35年に調査したとき¹⁰⁾¹¹⁾の紫波町水分地区住民の頭髪比素量と比べ低い値を示している(Table V-2)。またこれらの値はいずれも文献^{8)9)11)13)~16)}にみる正常値の範囲内にある。

Table VI に学童の爪の比素量を示す。小学校5, 6年および中学校3年の男女総計136名(試料19群)についての平均比素量(As)は $0.95\mu\text{g/g}$ (標準偏差 ± 0.24)で、これらの値も文献⁸⁾にみる正常値の範囲内であった。

考 察

比素中毒で特に国内で目立ったものとしては、昭和30年のドライミルクによる乳幼児の比素中毒¹²⁾があげられ

るが、飲料水による比素中毒の例も稀ではない¹⁴⁾¹⁷⁾。

岩手県では特に飲料水による比素中毒症の発生は見あたらないが、紫波郡地方の水田稲作地帯の井戸水が特に外観の混濁が強く、鉄、マンガンおよび比素により汚染されており¹⁰⁾、その地域の住民の頭髮中の比素量が対照地域（盛岡市）住民のそれよりかなり高い値を示していた例がある¹¹⁾。

調査した小学校の簡易水道の水質については、昭和38年12月の試験をさかのぼること4年前の昭和34年8月において、すでに比素が基準量以上含有ということで不合格となっていた。それが同じ昭和34年の9月においては、比素不検出ということで合格していたのであるが、試験成績を比較してみると、昭和34年の8月と9月の水質が大きく相違していることがわかる（Table I）。もちろん滲出水、湧水利用の源水であるので、ある程度の成分変動は考えられないこともないが、むしろ全く別の水を試験依頼のために提出したことの方がより強く考慮されるものであった。

この点は人員不足による県衛生行政の欠陥の現われでもあり、将来このようなことのないよう、保健所立合による採水を行なうなどの万全の注意がなされるべきであると考えられる。

比素の除去に関しては特に文献的には見あたらないが、通常の混濁水あるいは比較的少量の鉄を含む水に共存する形で含有されることから、ろ過法によって除去効果が充分認められるものである¹⁰⁾。しかし調査した小学校水道の水は、外観が無色澄明でしかも鉄の含有が微量であり、その他の金属成分がほとんど検出されていないにもかかわらず、比素を含有するという特異的な状態であって（Table I）、簡単なろ過装置では比素除去は行なわれないので、給水停止のうえ水源変更の処置をとり、新しい水源が約1年後に設置された（Fig. 1, new source）。

なお本水の比素除去に関しては、実験的にはイオン交換樹脂（アニオン樹脂、アンバーライト IR 45）により痕跡程度にまで減少が可能であった。

土壌の比素量については、特に文献を見つけ得なかったが、われわれの調査経験では通常2～10ppmと思われる⁶⁾⁷⁾。調査した学校水道の水源附近の土壌は、いずれも対照の土壌に比べ10～20倍の比素含量を示しており（Table III-1）、周囲の状況などから本水は土壌の影響を受けて比素を含むものと考えられる。

比素を含む水を飲用することにより、中毒症を発現した場合あるいは発現しない場合のいずれにおいても、頭髮中の比素量が高い値を示す事が知られている¹¹⁾¹⁴⁾¹⁶⁾。

調査した小学校の学童が、昭和34年の水質試験から昭和38年の再度の試験にいたるまで、基準以上の比素を含む水を飲用してきたものと考えられ、その影響を調査する必要があった。尿、頭髮および爪についての調査結果は、いずれも文献上にみる正常値の範囲内の比素含量であり、中毒症の発現もみられないことから、特に実害はなかったものと考えられる。

総 括

比素を基準量（0.05ppm）以上含有する某小学校簡易水道について衛生化学的調査を行なった。

水源附近の土壌について比素量を調査したところ、他地区の土壌に比べ高い値を示した。水源は湧出水および滲出水を利用しており、近辺には鉱山、工場などの汚染源がないことから、比素含有は地質的なものと考えられる。

簡単で安価なろ過装置による比素の除去効果は期待されず、水源変更の処置をとった。

長期飲用が疑われた学童を対象として、尿、頭髮および爪について比素量を調査したが、いずれも文献上にみる正常値の範囲内にあり、実害はなかったものと考えられる。

終りに本調査にあたって協力を頂いた江刺保健所に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 厚生省：水質基準に関する省令（1958）：改正（1960）。
- 2) 厚生省：“食品添加物公定書”（1960）。
- 3) 川越巖，岡田太郎，加藤三郎：衛生化学，5（1），11（1957）。
- 4) 米一亨，小坂菊枝，沢田英夫；三雲隆三郎；川越巖，岡田太郎：第10回日本薬学会（講演要旨），衛生化学・分析化学部会シンポジウム2（April, 1957）。
- 5) 三雲隆三郎，松井多一，西垣進：衛生化学5，（1），9（1957）。
- 6) 佐藤彰，熊谷昭輔，鎌田博，飯岡邦夫：岩手県衛生研究所年報 第4号，30（1961）。
- 7) 佐藤彰，熊谷昭輔，鎌田博，飯岡邦夫：岩手県衛生研究所年報，第4号，24（1962）。
- 8) G. N. Monier-Williams：“Trace Elements In Food 2nd ed.”, Chapman & Hall Ltd., London（1950）。
- 9) 奥井誠一，中沢泰男，島崎克巳：衛生化学，4，40（1956）。
- 10) 佐藤彰，熊谷昭輔，鎌田博，飯岡邦夫：岩手県衛

- 生研究所年報, 第3号, 16 (1960).
- 11) 佐藤彰, 熊谷昭輔, 鎌田博, 飯岡邦夫: 岩手県衛生研究所年報, 第4号, 30 (1961).
- 12) 岡山県: “岡山県における粉乳砒素中毒症発生記録” (1957).
- 13) 張間博, 梶本好二, 松岡澄, 鈴木卯一, 割石憲一, 大恵正博, 片岡哲: 衛正化学, 4, 6 (1956).
- 14) 神久雄, 清水三男, 武田信四郎, 西川文雄, 富士裏, 鵜飼恒: 弘前医学, 10, 401 (1959).
- 15) 佐藤彰: 日本公衆衛生学雑誌, 8(5), 487(1961).
- 16) 佐藤彰: 同誌, 496 (1961).
- 17) 石井隆一郎, 宇野源太, 寒川寿助: 大阪市立衛生研究所事業成績概要, 昭和37年度, 110 (1963).

クマリン系殺鼠剤の実地応用試験

岩城利一郎, 斎藤晴夫 (富山大学薬学部*¹), 竹田隆昌 (富士薬品工業株式会社*²)
今村弘, 種谷泰治 (富山保健所*³), 望月正巳, 守田美典 (富山農業試験場*⁴)

Field Test on Rodenticides of Coumarin Derivatives

Riichiro Iwaki, Haruo Saito (*Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Toyama**¹),
Ryusho Takeda (*Fuji Chemical Industry Ltd.**²),
Hiroshi Imamura, Taizi Tanetani (*Toyama Public Health Office**³),
Masami Motizuki, Yoshinori Morita (*Toyama Agricultural Experiment Station**⁴)

Rodenticidal effect, suitable concentration, repellency and taste of some rodenticides, i.e., G-100 (coumarin-3-carboxylate), Ti_2SO_4 and Warfarin [3-(α -Acetonyl benzyl)-4-hydroxycoumarin], etc., were examined in houses, store house cafe and so on, where the wild rat lived or stole in.

It was found that G-100 and the mixture [G-22 (6-coumarinylamine-coumarin-3-carboxylate) : G-100=2 : 1] had relatively good rodenticidal effect and that suitable concentration of the drugs to gain the rodenticidal effect within 2 or 3 days were 0.3% with solid type, 3% with paste type and 3% with powder type.

Then it was found that simultaneous control at whole place was necessary for rodenticidal procedure.

(Received February 19, 1965)

著者らは一連のクマリン系殺鼠剤の開発研究^{1)~7)}にあたって、その実際面への応用の必要性を感じ、半家住性ネズミすなわち主としてドブネズミの大量に棲息または侵入する飲食関係の場所を中心に殺鼠効果、濃度、忌避性および嗜好性などを検討したところ、若干の知見を得たので報告する。本報告の概要についての予報⁴⁾はすでに公表した。なお殺鼠剤の喫食性および殺鼠効果の判定は既報の方法にしたがっておこなった。すなわち日本環境衛生協会によるネズミ駆除効果判定基準のなかの摂食量からの推定方法を参考とし、あらかじめ毒餌と同型の

無毒餌を1~2日間設置し、次に毒餌を設置し、さらにその後同型の無毒餌を設置し、前後の無毒餌の摂食率を比較するとともに調査場所の意見および状況を考慮し効果を判定した。

実験結果と考察

1) 殺鼠剤の忌避性について

ネズミ類はヒトおよび他の動物と同様にその嗜好に不適なものには喫食しないことはもちろんであるが、たとえその嗜好に適したものであろうとも、そのなかに異物あるいは毒物があることを感ずればもちろん忌避する。

(i) 殺鼠剤の化学構造による影響

実地応用試験のため選んだ化合物は Thallium-coumarin-3-carboxylate(G-100), 6-coumarinylamine-coumarin-3-carboxylate(G-22) および coumarin-3-

*1 富山市五福; Gofuku, Toyama.

*2 高岡市羽広; Habiro, Takaoka.

*3 富山市大手町; Ote-cho, Toyama.

*4 富山市太郎丸; Tarōmaru, Toyama.