

片山病発生地域の地表水の化学的研究（其の2）

岡山大学温泉研究所 化学部

杉原 健, 明石 務, 横井 信

緒 言

先きに片山病の発生している、広島県、深安郡、神辺町附近の水の化学成分について報告したが¹⁾、本報に於ては、更に他の発生地即ち、山梨県並びに筑後川流域の河水の採水を行い分析を行つたのでこれらの結果について報告する。本邦に於ける片山病の発生地域は上述の外に千葉県、静岡県、岡山県が知られている。

片山病は寄生虫病の一種で日本住血吸虫病とも云われ、宮入貝がその病原体の中間宿主である事は既によく知られている。そこで宮入貝の棲息に重要な意義をもつであろうと考えられる水について調査を行つた。

採水時期が宮入貝の繁殖時期とは少し季節がずれてはいるが、1951年の4月並びに8月に於て採水したものの分析結果について述べ

る。採水方法並びに採水場所は次の通りである。

採 水 方 法

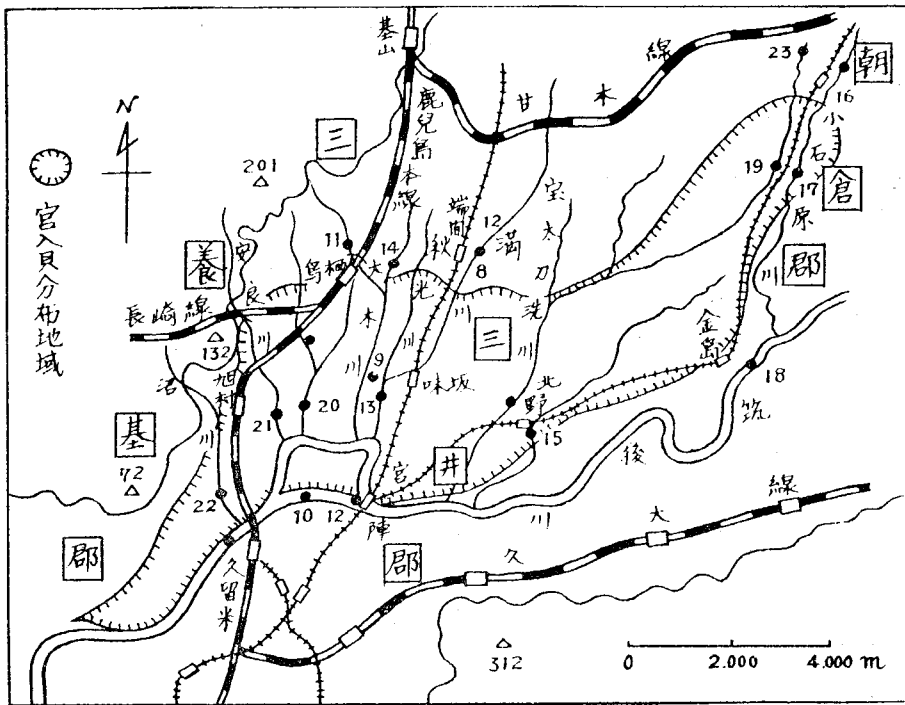
容量約500ccの硬質共栓瓶をクロム硫酸で洗滌し、乾燥したものを現地に携行し、表面水の採水を行つた。川幅の広い河に於ては何れか一方の対岸に於て採水した。採水の終つた瓶は密栓をして箱詰にして実験室まで持帰つた後に分析を行つた。採水場所の選定は、橋本氏²⁾並びに山梨県に於ては山梨県庁の小見山氏の意見を参考にして選定を行つたが、次に見られる様に、筑後川流域並びに山梨県に於ても大きい河川を選定したため、上流からの影響が大きく、現地のみ影響が殆ど表われないかの様な状態であつた。採水場所並びにその畧図を第1表及び第1、第2図に示す。

第 1 表

| No. | 河 川 名 | 場 所 |
|-----|--------|-------------------------|
| 1 | 塩 川 | 山梨県 北巨摩郡 塩崎村 滝澤 |
| 2 | 釜 無 川 | " " 清哲村 青木 |
| 3 | 勝 沼 川 | " 東八代 一宮村 古城 |
| 4 | 金 川 | " " 英 村 中川 |
| 5 | 笛 吹 川 | " 西八代郡 上野村 |
| 6 | 芦 川 | " " " 川浦 |
| 7 | 富 士 川 | 静岡県 身延線 芝川駅附近 |
| 8 | 宝 満 川 | 福岡県 三井郡 御原村 端間 |
| 9 | 宝満川静止水 | 佐賀県 三養基郡 基里村 宝満川、大木川の間水 |
| 10 | 筑 後 川 | 久留米市 久留米医大裏 |
| 11 | 大 木 川 | 佐賀県 三養基郡 基里村 |
| 12 | 筑 後 川 | 久留米市 千歳橋附近 |
| 13 | 味 坂 川 | 福岡県 三井郡 味坂村 |

| | | |
|----|------|-------------------|
| 14 | 大木川 | 佐賀県 三養基郡 基里村 |
| 15 | 陣屋川 | 福岡県 三井郡 千代島町 千代島橋 |
| 16 | 小石原川 | " 朝倉郡 馬田村 東田橋 |
| 17 | " " | " " 本郷村 栄田橋 |
| 18 | 筑後川 | " " 金島村 高島 |
| 19 | 本郷西川 | " " 本郷村 端井橋 |
| 20 | 眞木川 | 佐賀県 三養基郡 烏栖町 |
| 21 | 安良川 | " " 旭村 |
| 22 | 筑後川 | 久留米市 長門石町 |
| 23 | 沼川 | " " |
| 24 | 西郷橋川 | 福岡県 朝倉郡 馬田村 西郷橋 |

第 1 図



分析 方法

分析法はすべて微量分析法によつた³⁾.

pH は現地に於て東洋水素イオン濃度試験紙によつて測定を行つた.

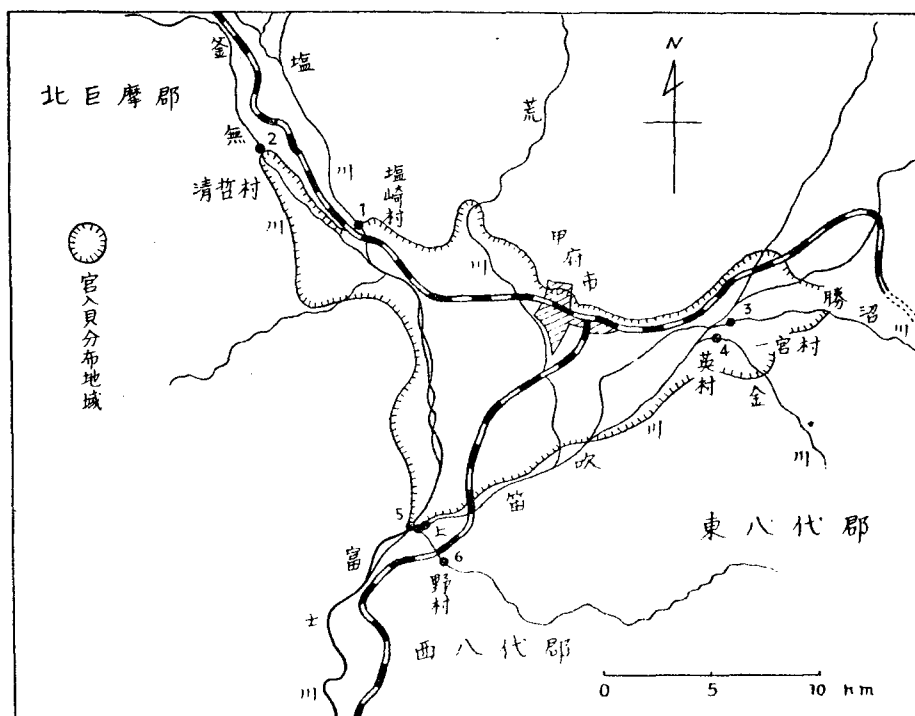
カルシウム: 試水 50~100cc を取り, 蒸発乾涸して, 珪酸を分離した後, 修酸アンモニウム溶液により, 修酸カルシウムの沈澱を生ぜしめ, 沈澱を更に熱稀硫酸に溶解し, これ

を過マンガン酸カリウム溶液によつて滴定を行つた.

マグネシウム: 0.1% Titan yellowo 溶液を加え, これに 4N. 水酸化ナトリウム溶液を更に加えて, 赤色を呈せしめたものを標準液と比色を行つた.

ナトリウム: 酢酸ウラニル亜鉛溶液により沈澱を生ぜしめ, 重量法によつて定量を行つ

第 2 図



た。

カリウム: 塩化白金法に従つた。即ち試水 50cc を取り、蒸発乾涸し、濃硝酸を滴下した後加熱して有機物を完全に分解を行つて、更に塩酸を滴下し、加熱して硝酸を完全に追出した試料に塩化白金の塩酸溶液を加えて沈澱を生ぜしめ、シロツブ状になるまで濃縮した後 95% アルコールで洗滌する。得られた沈澱を熱水に溶解し、68°C にて沃化カリウム溶液を加えてブドー酒様に発色したものを、濃度既知のチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定を行つた。

鉄: 塩酸酸性にて過酸化水素水を加えて、酸化後、ロダン アンモニウム溶液にて、赤色に発色せしめ、一定時間後標準液と比色を行つた。

亜鉛並びに銅: 試水を分液ロートに取りロ

シエル塩を加えて後、アンモニヤ水にて pH を 8~9 に調節し、ヂチゾン四塩化炭素溶液で銅、亜鉛の抽出を行い、銅、亜鉛の抽出されたヂチゾン四塩化炭素溶液は他の分液ロートに取出して後、0.01N. の塩酸溶液を加えて振盪する事により、亜鉛は四塩化炭素溶液から塩酸溶液に移るから分離する。そして銅を含むヂチゾン四塩化炭素溶液を pH 3.0 の酢酸酸性溶液と数滴の稀薄臭素水を加えて振盪すると、銅は水溶液に移つて来るから、四塩化炭素溶液を除去した後、臭素を完全に分解して追出して、再びヂチゾン四塩化炭素溶液で抽出滴定を行う。

亜鉛を含む 0.01 N. の塩酸酸性溶液は pH 5.5 の酢酸塩緩衝液とチオ硫酸ナトリウム溶液とを加えた後、ヂチゾン四塩化炭素溶液で抽出滴定を行つた。

重炭酸塩: メチルオレンジアルカリ度を滴定に要した硫酸の量から計算により求めた。

塩化物: 10%クロム酸カリウム溶液一滴を加えて指示薬とし, 硝酸銀溶液にて滴定を行った。

磷酸塩: 硫酸モリブデン酸アンモニウム溶液を加えた後, 塩化第一錫溶液にて還元し, 発色する青色を標準溶液と比色した。

アンモニウム塩: ロシエル塩溶液を加えて後, ネスラー試薬により発色する黄色を標準溶液と比色を行った。

珪酸塩: 試水 20cc に濃硫酸 2 滴を滴下した後, 10%モリブデン酸アンモニウム溶液を加えて発色する黄色を, ピクリン酸の標準液と比色した。純ピクリン酸 0.410g を水にかして 1ℓ にしたものは 800mg/ℓ SiO₂ に相等しい。

第 2 表 (p. p. m.)

| No. | 河川名 | 年月日 | 気温 | 水温 | pH | Ca | Mg | Na | K | NH ₄ | Fe | Zn* | Cu* |
|-----|--------|---------|------|------|-----|------|-----|------|-----|-----------------|------|-----|-----|
| 1 | 塩川 | 26.4.10 | 16.5 | 12.3 | 6.6 | 7.8 | 1.6 | 7.4 | — | 0.1 | 0.3 | 2 | 12 |
| 2 | 釜無川 | 〃 | 18.6 | 10.5 | 6.6 | 11.3 | 1.6 | 9.9 | 0.5 | 0.9 | 0.2 | 80 | 16 |
| 3 | 勝沼川 | 4.11 | 11.5 | 11.0 | 5.9 | 9.5 | 1.4 | 9.7 | 0.7 | 1.3 | 1.2 | 26 | 14 |
| 4 | 金川 | 〃 | 11.0 | 10.3 | 6.0 | 7.8 | 2.3 | 9.0 | 0.5 | 0.7 | 0.2 | 50 | 18 |
| 5 | 笛吹川 | 〃 | 9.5 | 10.5 | 6.0 | 7.4 | 2.3 | 10.7 | 0.6 | 1.0 | 1.2 | 7 | 6 |
| 6 | 芦川 | 〃 | 8.7 | 10.2 | 6.2 | 7.3 | 1.7 | 8.3 | 0.2 | 0.1 | 0.3 | 130 | 10 |
| 7 | 富士川 | 〃 | 11.0 | 9.0 | 5.9 | 12.1 | 2.0 | 12.5 | — | 0.7 | 1.3 | 28 | 9 |
| | | 平均 | 11.7 | 10.5 | 6.2 | 9.8 | 1.8 | 9.6 | 0.5 | 0.7 | 0.7 | 46 | 12 |
| 8 | 宝満川 | 26.8.7 | 32.0 | 28.0 | 6.4 | 9.8 | 1.9 | 8.6 | 0.7 | 1.0 | 0.3 | 1 | 4 |
| 9 | 宝満川静止水 | 〃 | 32.0 | 32.0 | 6.4 | 19.6 | 2.1 | 12.5 | 1.2 | 3.6 | 2.8 | 1 | 8 |
| 10 | 筑後川 | 〃 | 31.5 | 28.0 | 6.6 | 8.0 | 2.1 | 10.3 | 2.2 | 0.9 | 0.9 | 1 | 8 |
| 11 | 大木川 | 〃 | 33.0 | 29.5 | 6.6 | 12.6 | 2.0 | 13.1 | 0.9 | 1.4 | 3.7 | 1 | 6 |
| 12 | 筑後川 | 〃 | 34.0 | 30.0 | 6.4 | 13.8 | 1.9 | 10.9 | 0.8 | 1.3 | 2.4 | 1 | 16 |
| 13 | 味坂川 | 〃 | — | 30.0 | 6.4 | 15.2 | 1.9 | 9.1 | 0.7 | 2.0 | 0.2 | 1 | 18 |
| 14 | 大木川 | 〃 | 33.0 | 28.0 | 6.6 | 17.0 | 2.9 | 10.4 | 0.9 | 0.05 | 0.4 | 2 | 18 |
| 15 | 陣屋川 | 〃 | 29.5 | 29.0 | 6.2 | 7.7 | 2.3 | 9.7 | 0.2 | 0.05 | 2.2 | 0 | 4 |
| 16 | 小石原川 | 〃 | 37.0 | 27.5 | 6.4 | 10.1 | 2.9 | 7.6 | 1.9 | 0.05 | 0.07 | 2 | 4 |
| 17 | 〃 | 〃 | 28.0 | 28.5 | 6.3 | 10.0 | 2.9 | 8.1 | 0.3 | 0.03 | 0.02 | 4 | 12 |
| 18 | 筑後川 | 〃 | 30.5 | 28.0 | 6.1 | 8.9 | 2.2 | 9.4 | 2.1 | 0.08 | 0.3 | 1 | 10 |
| 19 | 本郷西川 | 〃 | 33.0 | 31.8 | 6.2 | 22.2 | 2.3 | 9.7 | 1.3 | 4.0 | 0.7 | 5 | 4 |
| 20 | 真木川 | 〃 | 33.0 | 20.0 | 6.4 | 8.0 | 2.5 | 10.7 | 0.9 | 0.9 | 2.1 | 3 | 5 |
| 21 | 安良川 | 〃 | 34.0 | 22.0 | 6.2 | 10.8 | 2.8 | 10.7 | 0.3 | 1.3 | 1.2 | 8 | 10 |
| 22 | 筑後川 | 〃 | 34.5 | 27.0 | 6.4 | 11.0 | 3.0 | 12.1 | 0.2 | 0.09 | 0.2 | 2 | 10 |
| 23 | 沼川 | 〃 | 33.5 | 24.0 | 6.4 | 10.8 | 1.6 | 9.7 | 0.1 | 5.2 | 1.1 | 6 | 6 |
| 24 | 西郷橋川 | 〃 | 28.5 | 32.0 | 6.2 | 10.6 | 2.6 | 11.7 | 0.2 | 4.3 | 0.3 | 3 | 10 |
| | | 平均 | 32.3 | 27.9 | 6.4 | 12.1 | 2.3 | 10.3 | 0.9 | 1.5 | 1.1 | 2 | 9 |

* r/ℓ を示す

過マンガン酸カリウム消費量: 試水50ccを取り, 0.01 N. 過マンガン酸カリウム溶液10ccと, 10%水酸化ナトリウム溶液5ccとを加えて沸とう湯煎鍋に15分間保つた後取出し, 硫酸(1:3)5ccを加え更に0.01 N. 修酸溶液10ccを加え標準過マンガン酸カリウム溶液で過剰の修酸の滴定を行った.

蒸発残渣は試水100ccを取り, 蒸発乾涸して110°Cにて乾燥したものである.

結果の考察

山梨県並びに筑後川流域の片山病発生地^の主要河川の水を4月及び8月に採水を行つたものの分析結果を第2表に示す. 山梨県に於ては雪解けの水が相当に入つて来る時期であつたためか, 全般的に各成分は稀薄であつた.

山梨県の河川に於ては前報¹⁾に指摘するほどのカルシウム含量は見られなかつたが, 銅亜鉛はかなり多量見出されている. 過マンガン酸カリウム消費量は

笛吹川にかなり見られる.

筑後川流域に於ては, 本郷西川の如く, 比較的小さい河川に於ては, カルシウム含量にかなりな量が見出されるが, 大きい河川に於てはこれらの関係は明らかに見出されない. 宝満川静止水は宝満川と大木川の間の溝水であつてカルシウムは相当大きい値を示している.

その他の河川に於ては山梨県の河川よりは多いが, 他の地域の河川との差異は殆ど認められないほどである. 筑後川の流域の河川には亜鉛含量は極めて少いが, 銅含量は多い. 過マンガン酸カリ消費

| HCO ₃ | Cl | PO ₄ | SiO ₂ | KMnO ₄ 消費量 | 蒸発残渣 | 備 考 |
|------------------|-----|-----------------|------------------|-----------------------|------|---------------|
| 35.2 | 6.1 | 0.3 | 10.3 | — | 73 | |
| 49.6 | 2.8 | 0.4 | 5.4 | — | 62 | |
| 50.3 | 3.6 | 0.3 | 9.6 | 15.7 | 74 | |
| 37.2 | 2.2 | 0 | 11.0 | 5.1 | 66 | |
| 39.3 | 3.2 | 0.3 | 4.1 | 60.8 | 53 | |
| 39.6 | 1.8 | 0.4 | 8.9 | — | 50 | |
| 56.2 | 3.6 | 0.3 | 7.7 | — | 120 | |
| 43.9 | 3.3 | 0.3 | 8.1 | 27.2 | 71 | |
| 61.2 | 5.1 | 0.4 | 11.3 | 23.0 | 83 | |
| 91.0 | 8.6 | 0.8 | 16.5 | 37.8 | 123 | 寶満川, 大木川の間の溝水 |
| 63.8 | 6.2 | 1.4 | 22.4 | 19.1 | 97 | |
| 61.4 | 8.5 | 1.3 | 15.7 | 26.8 | 118 | |
| 71.7 | 6.1 | 2.1 | 18.4 | 26.3 | 122 | |
| 68.3 | 5.4 | 1.4 | 15.0 | 13.6 | 118 | |
| 85.5 | 6.7 | 1.9 | 12.9 | 34.5 | 120 | |
| 60.7 | 6.2 | 2.6 | 21.8 | 19.0 | 101 | |
| 59.4 | 4.9 | 0.4 | 11.8 | 12.6 | 100 | |
| 56.5 | 4.5 | 0.5 | 14.2 | 24.1 | 88 | |
| 57.2 | 6.1 | 1.6 | 22.6 | 18.5 | 113 | |
| 96.8 | 6.8 | 2.3 | 132 | 21.8 | 146 | |
| 64.8 | 7.0 | 1.4 | 21.7 | 77.5 | 114 | |
| 60.8 | 7.5 | 1.9 | 15.1 | 64.7 | 117 | |
| 64.8 | 9.4 | 0.2 | 23.4 | 77.8 | 113 | |
| 42.7 | 4.6 | 1.9 | 12.5 | 65.8 | 95 | |
| 73.1 | 6.8 | 1.8 | 10.6 | 25.4 | 115 | |
| 67.0 | 6.5 | 1.4 | 16.5 | 34.6 | 111 | |

量は極めて多い。

以上の結果から宮入貝の繁殖並びに生育に必要と考えられる成分中特にカルシウム, 銅, 過マンガン酸カリウム消費量に於て, カルシウム含量については今一度調査の必要を認められるが, 過マンガン酸カリウム消費量並びに銅含量の比較的多い事は前報¹⁾に指摘

したと同様な結果が認められた。

本稿を終るにあたり, 東大教授 木村健二郎先生, 並びに名大教授 菅原健先生に深く感謝の意を表する次第である。猶山梨県の採水にあたり, 種々援助下さつた小見山正助氏にその労を謝す。本研究費の一部は文部省科学研究費によつた事を附記する。

- 明石務, 岡山県阿哲郡福永中学校教諭.
- 横井信, 広島大学教育学部.

文 献

- 1) 杉原 健, 日化 **73** : 358, (1952.)
- 2) 橋本美智雄外, 久留米医学会雑誌 **13** : 241, (1950.)
- 3) 杉原 健, 日化 **72** : 239, (1951.)

CHEMICAL STUDIES ON THE RIVER WATERS IN THE INFECTED LOCALITIES WITH KATAYAMA-DISEASE (II)

Takeshi SUGIHARA, Tsutomu AKASHI, and Shin YOKOI
(CHEMICAL DIVISION, BALNEOLOGICAL LABORATORY,
OKAYAMA UNIVERSITY)

In the previous report, one of the authors, T. Sugihara, discussed the results of chemical analysis of waters in the infected localities with Katayama-disease in the whole neighbourhood of Kannabe-chō, Fukuyasu-district, Hiroshima-Prefecture.

In this report, the authors discussed the results obtained in Yamanashi prefecture, and in the area drained by Chikugo River, and found the following facts:

- 1) The amount of KMnO_4 consumed and the copper content were high as in the previous report.
- 2) The calcium content was 7.3~22.2 mg/l in the river waters of this report, but it was 18.7~38.2 mg/l in the waters in the places of the previous paper. And in the previous report the author pointed out that the calcium content was fairly higher in the waters in the infected localities with Katayama disease than in the non-infected localities. But as the calcium content was relatively lower this time than in the previous investigation, more research is intended to reach definite conclusion.